

ハイブリッド型パルス・プラズマ・コーティング (HPPC)システムの研究開発

粟津薫* 安井治之* 作道訓之**a) 佐治栄治**b) 長谷川祐史**c)
人母岳**d) 池永訓昭**e) 佐藤貴之**f) 南保幸男**g) 斎藤和雄**h)

三次元形状の複雑な製品(金型, 工具や機械部品等)の表面にドライコーティングにより, 均一で密着性の高いダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜やセラミック膜を形成する新表面改質システムの研究開発を北陸三県の産学官プロジェクトで行った。研究成果の概要を以下に示す。(1)開発した新表面改質システムは, 原料ガス導入, プラズマ生成, パルス電圧印加をすべてパルス制御で行うもので, 高周波とマイクロ波の重畳により 1m^3 の大容積中に均一で高密度なプラズマを生成することができた。(2)DLC膜の付き回り性試験により, 複雑形状部(アスペクト比: ~5まで)へのコーティングが可能になった。(3)200 以下の低温でのDLCコーティングが可能になり, DLC膜の膜質向上が図られた。また, TiO_x 及び SiO_x 膜を150以下の低温で有機材料(ポリエステル繊維, PET樹脂製品等)表面へ機能性膜のコーティングが可能になった。

キーワード: ハイブリッド, 複雑形状, パルスプラズマ, コーティング, DLC膜, TiO_x 膜, SiO_x 膜

Research and Development of Hybrid Pulse Plasma Coating (HPPC) System

Kaoru AWAZU, Haruyuki YASUI, Noriyuki SAKUDO, Eiji SAJI, Yuushi HASEGAWA
Takeshi HITOBO, Noriaki IKENAGA, Takayuki SATO, Yukio NAMBO and Kazuo SAITOH

A project team of this R & D work comprises the researchers from one university and three institutes, and the engineers of five enterprises in a Hokuriku district, by which a goal of this work was achieved. Obtained results are as follows: (1) Hybrid pulse plasma coating (HPPC) system is constructed which consisted all pulse control system with gases pulse introduction, pulse plasma generation, pulse high-voltage application. Uniform plasma was found to be generated over in a large chamber (1m^3) by absorption of RF and microwave. (2) In order to examine the uniformity of coating films of diamond like carbon (DLC), DLC films were able to coat at the parts of complex shape (aspect ratio: ~5). (3) DLC films were able to coat at lower temperature than 200 and ceramic films (TiO_x and SiO_x) were coated at lower temperature than 150 on the organic materials (polyester texture, PET resin and etc.).

Keywords : hybrid, complex shape, pulse plasma, coating, DLC film, TiO_x film, SiO_x film.

1. 緒言

湿式めっきに代替するドライコーティングでは, 膜のコーティング・コストばかりでなく, 付き回り性や密着性が課題になる。従来のドライコーティングでは, 真空容器中に配置された被加工品に比べ, 生成されるプラズマの領域が狭く, 均一な成膜を行うためには被加工物を自公転させる必要がある。また, 被加工物の外面にはコーティングが可能である

が, 内面や深い溝部等へのコーティングは, 被加工物の保持や回転の工夫だけでは均一で高密着性の膜は得られない。一方, イオン注入は母材表面の改質であり剥離に関する問題は生じないが, 注入装置が非常に高価であり, また三次元形状部への改質では真空中で三次元的に回転させる必要がある。

そのような中で, 1986年ウィスコンシン大学(米国)で「プラズマ中に置かれた物体に高電圧パルスを印加することにより三次元形状の物体表面にイオン注入する技術」(Plasma Source Ion Implantation: PSII)¹⁻³⁾が

*製品科学部 **地域コンソーシアムプロジェクト^{a)~h)}の所属は 2.1 節中に表記

開発された。この技術は、1993年9月金沢市で開催されたSMMIB93国際会議(議長：理化学研究所岩木正哉氏、石川県工業試験場と共催)の招待講演でJ.R.Conrad博士により初めて日本に紹介された⁴⁾。その後、日本でもPSIIに関する研究が開始され、いくつかの報告がなされている。

我々は、プラズマとイオン注入を利用した表面改質技術に関する調査・研究を行う表面創製技術研究会(設立：1992年11月)で、PSII技術に関する研究の動向調査を行った。そうした中で、三次元複雑形状部へのコーティングを可能にする新しい表面改質システムの開発が要望された。そこで、地域コンソーシアム研究開発事業に「ハイブリッド型パルス・プラズマ・コーティング(HPPC)システムの研究開発」を提案し、平成10～12年度に渡り北陸三県の産学官プロジェクトで実施した。ここでは、その研究開発の内容を報告する。

2. 研究開発の体制と目標

2.1 研究体制

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の地域コンソーシアム研究開発事業として、(財)北陸産業活性化センターが管理法人となり、北陸地域の産学官で構成した研究共同体(石川県工業試験場、^{a)}金沢工業大学、^{b)}福井県工業技術センター、^{c)}株オンワード技研、^{d)}フジタ技研(株)、^{e)}澁谷工業(株)、^{f)}株不二越、^{g)}日華化学(株)、^{h)}名古屋工業技術研究所)を形成して推進してきた。図1に北陸の地域コンソーシアム参加機関の配置を示す。

研究開発の実施は、管理法人である(財)北陸産業活性化センターが石川県工業試験場の実験場所を石

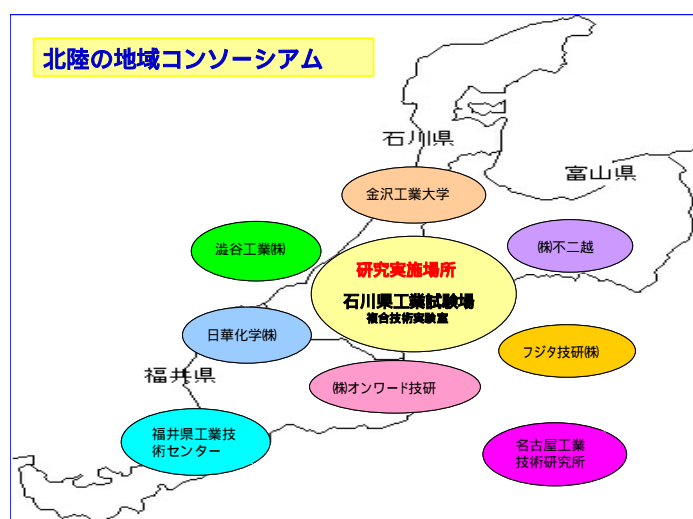


図1 研究開発体制

川県から借り受け、この場所で主な研究開発を実施した。

なお、研究開発の実施においては、(財)北陸産業活性化センター・地域コンソーシアム室が研究管理を行うとともに、研究開発の遂行状況の把握と調整を行った。

2.2 研究開発の目的

本研究開発の目標は、これまでのドライコーティングでは不可能であった複雑形状の金型、工具や摺動部品などの被加工物表面に均一で密着性に優れたDLCやセラミック膜等を形成する表面改質システムを開発することである。そのために、金沢工業大学の技術シーズである高密度なプラズマ生成技術を活用して⁵⁾、金属、炭素や窒素などの各イオン種を三次元複雑形状の被加工物表面に効率よく均一に注入して被膜形成を行うハイブリッド型パルス・プラズマ・コーティング・システムの研究開発を行う。

技術課題として、

原料をガス状態で効率的に導入させる原料ガスのパルス導入技術

高密度なプラズマ生成技術およびパルスプラズマ生成技術

複雑形状の被加工物表面に各種イオンを垂直に注入させる負のパルス電圧印加技術

前述の技術シーズと技術課題を統合化して、イオン種、注入量や成膜速度などの制御を可能とする高度ハイブリッド制御技術

があるが、これらの課題はプロジェクトで分担して解決する。

これにより、北陸地域のものづくり基盤技術の高度化を図るとともに、新規成長分野への高品質で低価格の部品供給能力を向上させ、新規産業創造に寄与する。

3. 研究開発の内容

3.1 開発したHPPC装置

ハイブリッド型パルス・プラズマ・コーティング(HPPC)装置は、2機(1号機と2号機)製作した。HPPC1号機は、図2に示すように、真空容器(1m×1m×1m)に多数のフランジを設け、プラズマ状態の目視観察やプラズマ密度の測定(ラングミュア・プローブ法とマイクロ波干渉計)、プラズマフラグメント測定等によるプラズマ状態をモニターでき

るようにしている。図3にその構成図を示す。原料ガスをエアバルブにより1Hzで開閉させ、炭化水素系ガス(メタン、トルエン等)をパルスで導入する。プラズマの生成は、高周波電源(13.56MHz)により誘導結合型プラズマ(ICP)を生成させ、マイクロ波(2.45GHz)を吸収させることにより、高密度プラズマを生成する。高電圧パルス印加は、パルス幅5~20 μ s、電圧-1~-20kV、周波数1~3kHzをパルスで印加する。また、真空バルブの開閉もパルス駆動している。真空系は油拡散・回転ポンプとしている。主な用途は、プラズマ実験、成膜条件等の選定、ハイブリッド制御等の基礎実験と、DLC膜のコーティング実験である⁶⁾。

HPPC2号機では、高電圧パルス電源は1号機とつなぎ替えて使用し、プラズマ生成は1号機と同様に高周波プラズマにマイクロ波を吸収させることによる高密度プラズマを生成できる。真空容器は1m \times 1.2mで、ガス導入系は、常温で液体の有機金属TEOS[Si(OC₂H₅)₄]及びチタンイソプロパキシド[Ti-(iC₃H₇O)₄]を液体マスフローで制御後気化させ、エアバルブの開閉により、ガスをパルスで導入する。真空系は、有機金属ガスを使うため、ドライポンプ、ターボ分子ポンプとし、排ガス処理装置を設けている。

3.2 プラズマの測定とモニター

HPPC1号機内にアルゴンガスを導入し、高周波プラズマを生成して、ラングミュア・プローブ(長さ:0.5m)により、真空容器内のプラズマ密度の空間分布を測定した。また、アルゴンガス及びトルエンガスを導入し、1Hzでon/offする高周波プラズマの点火時のプラズマ密度を10GHzマイクロ波干渉計(日本高周波製)を用いて測定した。図4は、その測定結果である。不活性ガスのアルゴンでは、プラズマ



図2 開発したHPPC装置の外観

密度は一定であるが、トルエンでは、500ms間でもプラズマ密度が変化していることがわかる⁷⁾。

図5は、トルエンガスをプラズマ化して、プラズマ中から直接イオンを引き出し、4重極質量分析装置(Qマス)の分析管中で質量分離を行うプラズマフラグメントイオン測定装置(日本真空製)により測定したプラズマフラグメントの分布の一例である。高周波電力が50Wから200Wに大きくなると質量数の小さいフラグメントが多くなっている。また、マイクロ波を吸収させ、高密度プラズマを生成すると、その傾向がさらに大きくなることが明らかになった。

3.3 高電圧パルスの印加

高電圧パルス印加装置(山菱電機製)は、最大電圧40kV、電流20Aと、正負電圧の切り替え可能であり、量産化とコスト評価のために最大電圧10kV、電流50A、定電圧及びパルス波形を重畳できる重畳電源 \pm 2kVを製作した。パルス電圧の印加は、通常のバイアス電位からの負電圧印加の他、負の定電圧電位から負の高電圧パルス印加、正の定電圧電位から負の高電圧パルス印加、正の高電圧パルス印加などの各種のパルス波形の重畳が可能である。図6は、通常の

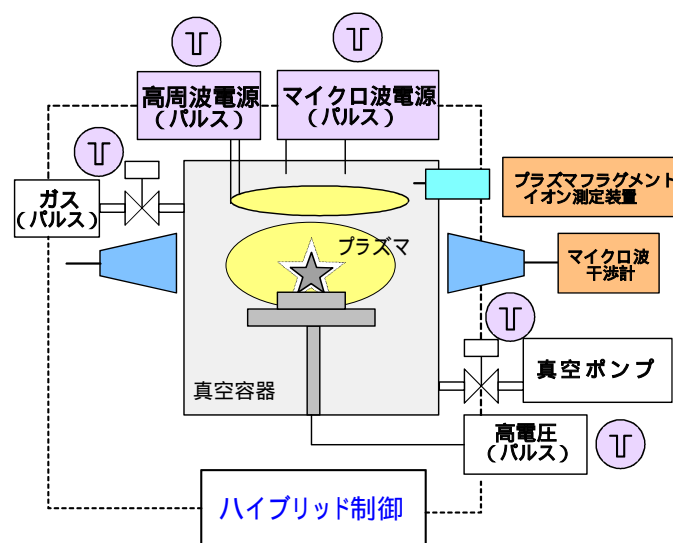


図3 HPPCシステムの構成図

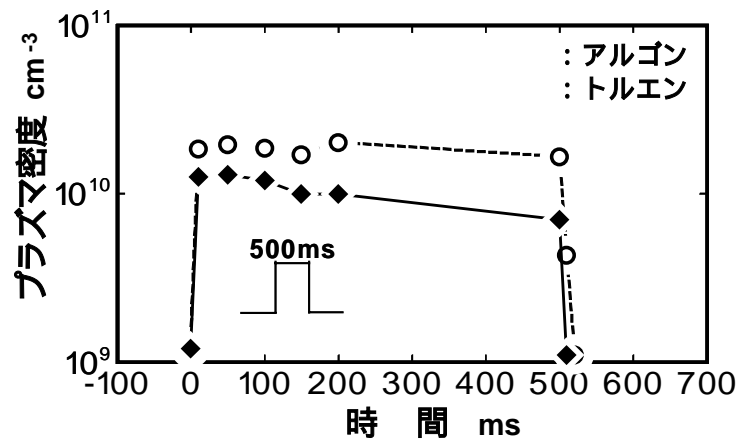


図4 パルスプラズマのプラズマ密度

場合の高電圧パルスを印加した場合の電圧波形と電流波形の一例を示す。パルス電圧の立ち上がりは、 $1\mu\text{s}/5\text{kV}$ で、ピーク電圧 20kV 、パルス幅 $20\mu\text{s}$ となっている。

3.4 ハイブリッド制御

原料ガス導入、真空排気系開閉、プラズマ点火、高電圧パルス印加をハイブリッド制御するシステムを開発した。図7はそれぞれのタイミングを示したハイブリッド制御システムの一例である。

まず、真空容器中を高真空にした後、原料ガス用エアバルブをonにし、ガスが拡散するまでの間、真空排気系バルブをoffにしておく。次に、高周波とマイクロ波電源をon

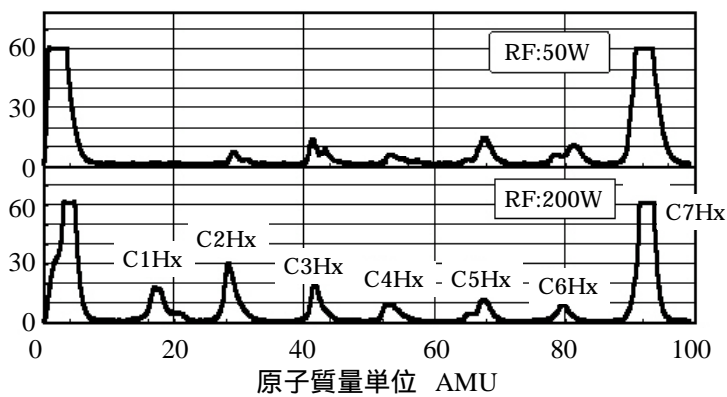


図5 プラズマフラグメントの分布

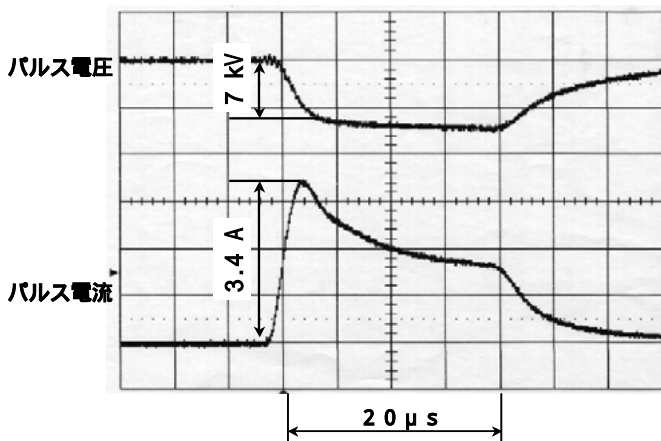


図6 高電圧パルス波形の一例

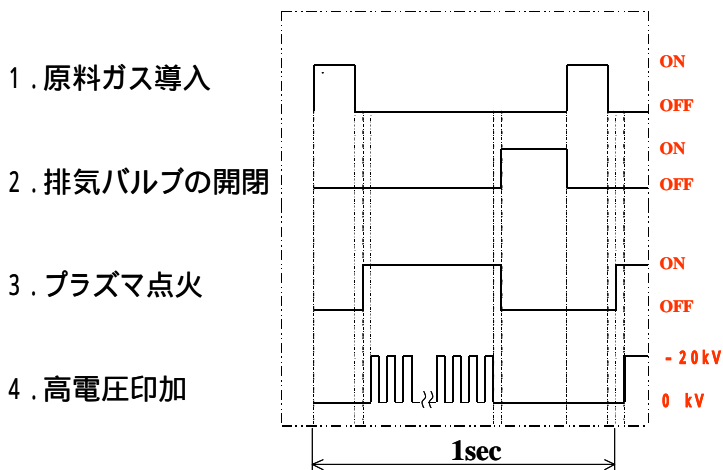


図7 ハイブリッド制御システム

にし、プラズマを生成する。このプラズマ生成中に負の高電圧パルスを印加する。その後、負の高電圧パルスとプラズマをoffにして、真空容器中の残留ガスを入れ替えのため、真空排気バルブを開け排気後、原料ガスのエアバルブをonにする。これを1サイクルとするハイブリッド制御システムを構築した。

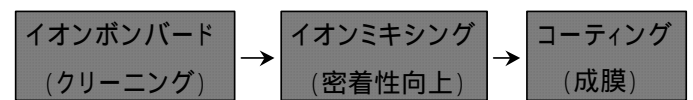
3.5 成膜プロセスの開発

完成したHPPCシステムを使って、高密着性のDLC膜を得るための成膜プロセスを検討した。

図8に、これまで得られた最適な成膜プロセスを示す。まず、サンプルを洗浄後、真空容器中にセットし、アルゴンガスを導入し、サンプル表面のボンバード処理(真空圧 0.05Pa 、パルス電圧 -10kV 、15分程度)後、アルゴンガスをトルエンガスにかえて、界面ミキシング処理(真空圧 0.05Pa 、パルス電圧 -15kV 、15分程度)、DLC膜の成膜(真空圧 0.5Pa 、パルス電圧 -10kV 、2時間程度)である。この成膜プロセスにおける界面ミキシング電圧がDLC膜の密着性に関与するものと思われる。そのため、当初、このミキシング電圧を 5kV 、 10kV 、 15kV とし、他は同一条件でDLC膜を成膜して、スクラッチ試験により密着性の評価を行った。

図9は、定荷重方式のスクラッチ試験機を用いてスクラッチ試験を行い、臨界剥離荷重を測定した結果である。図10はその臨界剥離荷重前後のスクラッチ痕を示す。DLC膜の成膜の前に行う界面ミキシング時のパルス電圧を大きくすると膜の密着性が高くなることが分かる。DLC膜の密着性は、サンプル表面の洗浄等の処理条件により大きく影響されることが知られており、本実験ではいくつかのサンプルで 100N 以上の高密着性のDLC膜も得られている。

また、DLC膜との密着性の良くないアルミニウム合金やステンレス鋼製品に対してもDLC膜の成膜条件の検討を行った。通常の界面ミキシングだけでは、アルミやステンレス表面の酸化層の除去や改質がなされないようであり、有機金属TEOS [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]を使ったHPPCシステムによ



	イオンボンバード (クリーニング)	イオンミキシング (密着性向上)	コーティング (成膜)
ガス種:	Ar	C_7H_8	C_7H_8
電圧:	-10kV	-15kV	-10kV
時間:	15min	15min	60~120min
ガス圧:	0.05Pa	0.05Pa	0.5Pa
RF、MW:	50、200W	200、500W	50、200W

図8 DLC膜の成膜プロセス

り、アルミとステンレス材表面にSi系酸化膜をミキシング層として形成した後、DLC膜を積層、成膜した。このプロセスにより、従来成膜が困難であったアルミニウム合金やステンレス鋼製品への高密着性のDLC膜の成膜が可能になった。

3.6 複雑形状物の成膜

図11は、複雑形状を模した付き回り性試験用のモデル金型の模式図である。Dは溝の深さ、dは開口部の幅であり、D/dをアスペクト比として、D/d=4までの付き回り性の試験を行った。図12は、溝底部(a)と側面部(b)に設置した試験片の膜厚を測定した結果である。イオンプレーティング等の従来法では、D/d=1程度が限界であるが、HPPCシステムでは、深い溝底面やその側面でも成膜されることが分かる。さらなる条件選定により付き回り性の改善が可能となる⁸⁾。また、パイプ内面でのプラズマ生成実験により、D/d=5までの成膜実験を行い、DLC膜の成膜が可能であることを確認している。

さらに、有機金属ガスによるセラミック膜の均一成膜性を試験評価するため、立方体ジグ(5面)に貼り付けた試

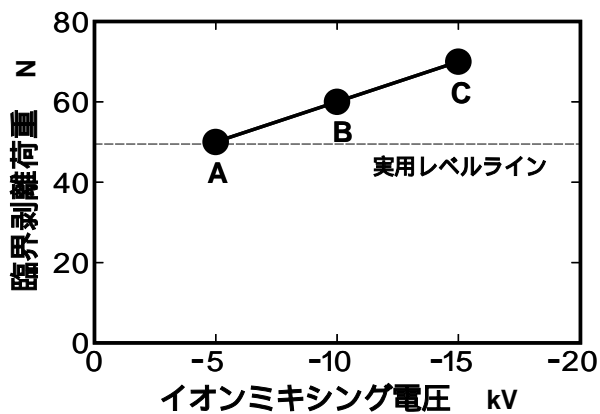


図9 スクラッチ試験によるDLC膜の成膜時のミキシング電圧を変化させた場合の臨界剥離荷重

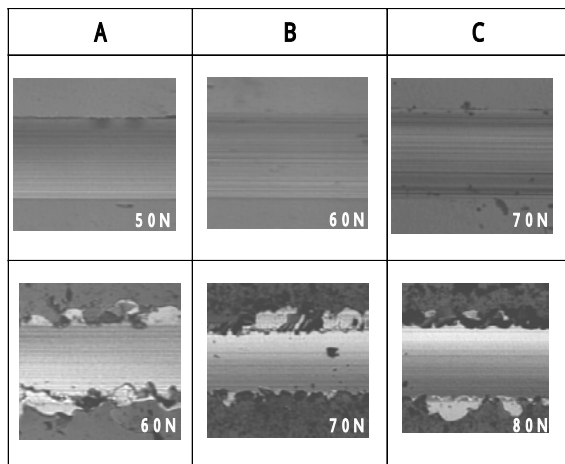


図10 臨界剥離荷重前後のスクラッチ痕

験片の膜厚比を測定した。プラズマCVD法では、膜厚比は2.0であり、HPPCシステムでは、膜厚比は1.3となり、HPPCシステムの方が膜の均一性に優れることが分かった。

3.7 成膜時の低温化

DLC膜の成膜では、処理温度が高温(400 以上)になるとグラファイト化する⁹⁾ため、処理温度をより低温にする必要がある。プラズマ生成、パルス電圧、ガス流量などの条件選定により、低温(200 以下)でDLC膜の成膜が可能になり、市販の高品質DLC膜と同等のものが得られた。また、HPPC2号機を使って、常温で液体である有機金属を原料に用いて、膜中にカーボンを含まないSiO_x、TiO_xの非晶質膜を繊維(ナイロン、PET等)表面に成膜する条件を見出した。成膜時の温度は150 以下であり、有機材

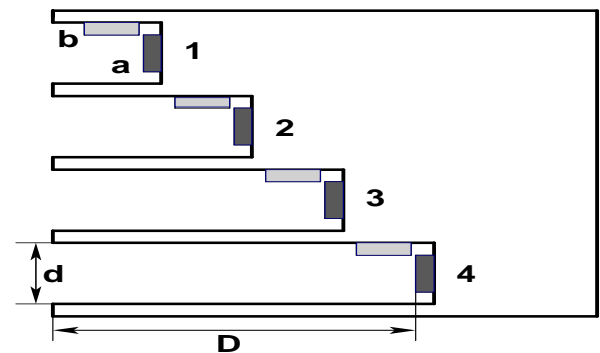


図11 付き回り性試験用モデル金型

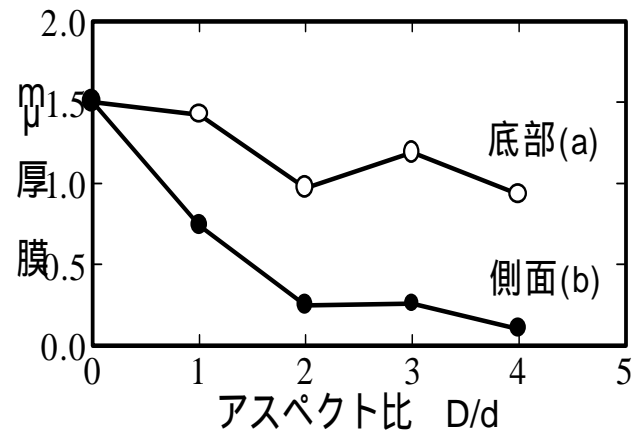


図12 付き回り性試験結果

表1 メチレンブルーによる光分解率の比較

	HPPC	ゾルゲル:アタセ
30 min	15 %	14 %
60 min	28 %	28 %
90 min	36 %	34 %

(成膜条件)

原料:Ti(OC₃H₇)₄, 高周波:1000W, 真空度:0.46Pa, 酸素分圧:200sccm, 時間:90min

料等へのセラミック膜の成膜が可能になった。この非晶質TiO_x膜の光触媒効果を調べた結果、ゾルゲル法で作製したアナターゼ型TiO₂膜と比較し、表1に示すように、同程度の光分解効果が認められた。

3.8 事業化検討

開発したHPPC装置によるコーティング製品の事業化検討のため、真空容器内にドリルを高密度に充填してDLC膜の成膜実験を行い、膜厚の均一性及び高密着性が得られることを確認した。また、DLC膜の量産化時の試算により、クロムめっきに代替が可能なコストで処理が可能であることを示した。さらに、光分解効果のある非晶質TiO_x膜の低温成膜が可能になり、これまで成膜できなかった有機材料への展開を調査している。

4. 結 言

複雑形状物の表面に硬質クロムめっきに代替可能なコストでDLC膜やセラミック膜を成膜するためには、大容積で、かつ均一な高密度プラズマを発生させる技術の開発が必要になる。本プロジェクトでは、技術シーズである原料ガスのパルス導入、パルス・プラズマ生成、パルス電圧印加の3大要素技術開発に関わる課題を分担して、ブレイクスルーし、これらをハイブリッド制御するHPPCシステムを構築した。このシステムを用いて、複雑形状を模した金型やパイプ状の内面にDLC膜の成膜を可能とした。これにより、これまで困難であった複雑な形状物に適用可能となり、クロムめっき代替の目的を達成した。また、PSIIを利用したイオンミキシング法による高密着性DLC膜の成膜法開発やSi系及びTi系の有機金属を使った非晶質セラミック膜の低温での成膜法開発などの研究成果は、新事業への進出や展開が期待される。

謝 辞

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の地域コンソーシアム研究開発事業として、(財)北陸産業活性化センターが管理法人となり実施したものです。記して感謝の意を表します。

参考文献

1) J.R.Conrad, J.L.Radtke, R.A.Dodd, F.J.Worzala and N.C.Tran: Plasma Source Ion-Implantation Technique for Surface Modification of Materials, J. Appl. Phys., Vol.62, p.4591-4596 (1987)

- 2) J.V.Mantese, I.G.Brown, N.W.Cheung and G.A.Collins: Plasma-Immersion Ion Implantation, MRS BULLETIN, p.52-56 (1996)
- 3) 鈴木泰雄: 三次元イオン注入による立体形状物の表面改質, 応用物理, Vol.67, p.664-667 (1998)
- 4) J.R.Conrad: Recent Results in Plasma Source Ion Implantation, SMMIB93, Abstracts I-21, p.45 (1993)
- 5) 作道, 栗津: 特開平11-297493.
- 6) N. Sakudo, K. Awazu, H. Yasui, E. Saji, K. Okazaki, Y. Hasegawa, N. Ikenaga, K. Kanda, Y. Nambo, K. Saitoh: Development of Hybrid Pulse Plasma Coating System, Surf. Coat. Technol., Vol.136, p.23-27 (2001)
- 7) K. Awazu, N. Sakudo, H. Yasui, E. Saji, K. Okazaki, Y. Hasegawa, N. Ikenaga, K. Kanda, Y. Nambo, K. Saitoh: DLC Films Formed by Hybrid Pulse Plasma Coating (HPPC) System, Surf. Coat. Technol., Vol.136, p.172-175 (2001)
- 8) 岡崎, 長谷川, 栗津, 作道, 安井, 佐治, 池永: ハイブリッド型パルス・プラズマ・コーティング(HPPC)システムによるDLC膜の創製, 第16回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, p.35-39 (2000年11月: 東京)
- 9) Y. Funada, K. Awazu, K. Shimamura, M. Iwaki: Thermal Properties of DLC Thin Films Bombarded with Ion Beams, Surf. Coat. Technol., Vol.103/104, p.389-394 (1998)