

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340164

研究課題名(和文) 三相変調交流磁界を用いた円筒外壁均一コーティング

研究課題名(英文) Cylinder rod surface coating using sputtering deposition method with modulated magnetic field

研究代表者

川崎 仁晴 (KAWASAKI HIROHARU)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：10253494

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマプロセス(スパッタリング法)と変調磁界によるプラズマの制御を利用して、円筒形棒(管)外壁に均一・高速かつ密着性良くの機能性薄膜を形成することを目的とする。具体的には、スパッタリング用のターゲットを筒状に加工し、それをコーティング対象の周りを覆うように設置する。これを真空容器内に挿入し、コーティング対象外壁に薄膜を作製した。その結果、TiやC、Wなどの薄膜の作製に成功した。成膜することで摩擦係数が減少することがわかった。また、外部磁界を加えることにより円筒形基板により均一かつ膜厚に成膜することができた。

研究成果の概要(英文)：Tungsten, carbon and titanium thin films were prepared on the carbide steel cylinder rod using new magnetron sputtering deposition method to prevent their corrosion and/or increasing friction resistance. In the deposition, plasmas were generated between cylinder rod anode substrate and cylinder pipe targets. Experimental results suggest that plasma density distribution move to the axial direction using modulated magnetic field generated by low frequency alternating coil current. Deposition rate and film uniformity increased using modulated magnetic field, and corrosion resistance and friction resistance were increased by this hard coating.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	8,400,000	2,520,000	10,920,000

研究分野：プラズマ理工学

科研費の分科・細目：プラズマ化学・プラズマ化学

キーワード：マグネトロンスパッタリング、ハードコーティング、変調磁界

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な分野で円筒形棒(管)外壁への薄膜のコーティングが望まれている。機械工学の分野においては、Ti-6Al-4V合金などの $\alpha+\beta$ 型チタン合金が機械製品の高硬度・軽量化・高効率化を図る上で極めて魅力的な材料として、航空宇宙産業を中心に世界中で使用されているが、耐摩耗性に著しく劣ると

いうチタン固有の問題を有する。生体医療分野では、マイクロピペットや内視鏡などの外面へのコーティングが望まれている。この部分は、人体と直接接触するため、人体に害のある菌を除去する必要がある。最近、この部分に酸化チタン(TiO_2)等の光触媒薄膜や銀などをコーティングし、劣化と殺菌を効率的に行う試みがなされつつあるが、実用化には

至っていない。これらの薄膜が十分に機能しない原因として考えられるのは、これらの被覆対象物に高速で、密着性良く、かつ均一に薄膜が付着しない事が考えられる。

我々はこれまでに、DC放電を用いたプラズマCVD法によって、円筒管内壁への高速コーティングに成功している。また、外部磁界を用いたプラズマの制御法を開発し、1m×2mの超大面積均一薄膜の作製を行ってきた。これらはいずれもプラズマの磁界による制御を応用しており、ユニークな方法として高く評価された。これ以外にもスパッタリング法やPLD法を用いて様々な機能性薄膜の作製を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究では、これまで研究してきたスパッタリング法を応用し、かつ磁界によるプラズマの制御を利用して、コーティング対象である円筒形棒（管）外壁に均一・高速かつ密着性良きの機能性薄膜を形成する技術を開発する。具体的には、スパッタリング用のターゲットを筒状に加工し、それをコーティング対象の周りを覆うように設置する。これを真空容器内に挿入し、コーティング対象外周に薄膜を作製する。このとき、反応容器外部に、外部コイルを設け、容器の長軸方向に磁界を発生させる。これによって生じる電界と磁界の関係から、プラズマ中の荷電粒子はE×Bドリフトによる切れ目のないサイクロイド運動を起こすことになり、いわゆるマグネトロンスパッタリング成膜法となる。このマグネトロンスパッタ法は、低気圧でも高いプラズマ密度となるため高速・高密着性薄膜の作製が期待できる。また、超軸方向の薄膜の均一性を確保するため、薄膜作製容器外部にソレノイド型の外部コイルを対称に3つ設置、これに三相交流電流を加えて、磁界を長軸方向に移動させる。プラズマは磁界の強度の強いところで発生しやすいため、一般的なスパッタリング法では膜厚の不均一性が生じやすいが、この方法を利用することで、時間空間的に均一な薄膜が作製できると考えられる。

3. 研究の方法

実験原理を図1に、実験装置を図2に示す。ステンレス製の真空容器内に同軸の円筒ターゲットと、基板となる円筒棒（炭化鉄鋼）の間に直流放電を起こし、プラズマを発生させる。円筒ターゲット内部をスパッタさせ基板外壁に薄膜を作製する。ターゲット材料には炭素（内径20mm）、タングステン（内径22mm）、チタン（内径27mm）を使用した。基板は直径5mmの炭化鉄鋼（S25C、S35C、S45C）とした。容器内はターボ分子ポンプとロータリーポンプにより基底真空（ 4.0×10^{-4} Pa）まで排気で

き、基底真空にした後、アルゴンガス（Ar）を20 Paまで封入した。その後、基板とターゲットの間に500Vの電圧を加えて基板表面にそれぞれの薄膜を作製した。変調磁界は、本実験では容器外部に設置された2つのコイルに非常に低い周波数の正弦波交流電流を、位相を変えて加えることで発生させた。薄膜の特性は、走査型電子顕微鏡（SEM：日立ハイテック：N-3400）で表面の観察を、X線光電子分光分析装置（XPS：日本電子：JPS9010）で表面付近の元素及び化学結合状態の分析を、 α -step（Veeco社製：Dektak）で膜厚（成膜速度）を、摩擦試験機で摩擦係数をそれぞれ調べた。また、外部磁界なしの場合と外部磁界ありの場合でそれぞれ評価し、比較した。

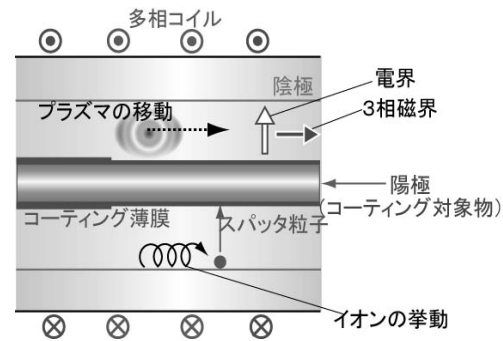


図1 外壁コーティングの概要図

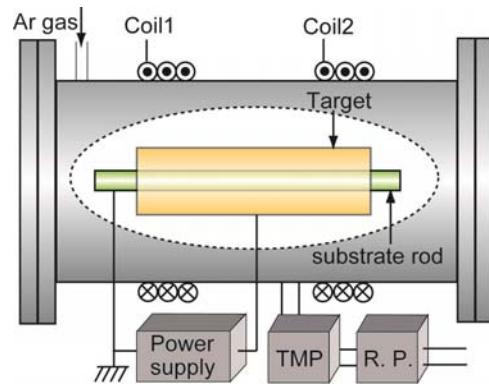


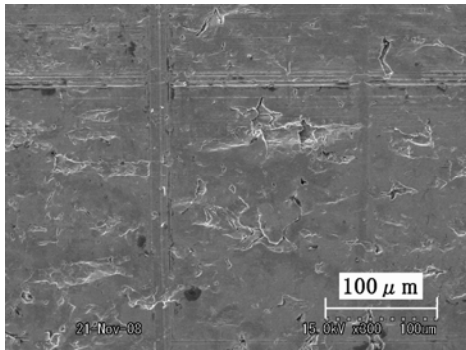
図2 実験装置

4. 研究成果

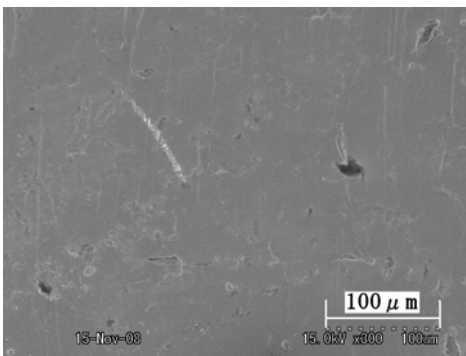
(1) SEMによる表面形状の観測

炭化鉄鋼（S45C）基板上に、上記の方法でTi薄膜を作製し、表面の状態をSEMを用いて観測した。この場合、磁界は加えていない。結果を図3に示す。成膜前の炭化鉄鋼は表面が粗く、傷が多く見えるのに対し、成膜後はなめらかになっていることが見て取れる。なお、成膜前後に原子間力顕微鏡（日本電子製：JSTM-4100）をもちいて表面荒さを計測したが、成膜前には測定できなかった2乗平均表面荒さRaが成膜後には数十nm程度に下がってい

た。この結果は、本方法で薄膜が形成され、表面形状がよくなっていることをしめしている。



(a)基板 (成膜前)



(b)基板 (成膜後)

図3 表面形状

(2) 作製された薄膜の膜質

図4にはTiターゲットを用いて作製した薄膜のXPSによる分析結果を示す。図には最表面からArイオンで60秒間エッチングしたときのTi 2pのナローズペクトルを示す。結果から作製された薄膜は、Tiの金属ではなく酸化されていることがわかる。また、ピークは460eVにあり、純粋なTiO₂によるピーク(458eV)よりやや高い事がわかる。このことから、作製された薄膜はTiO₂に近いもので

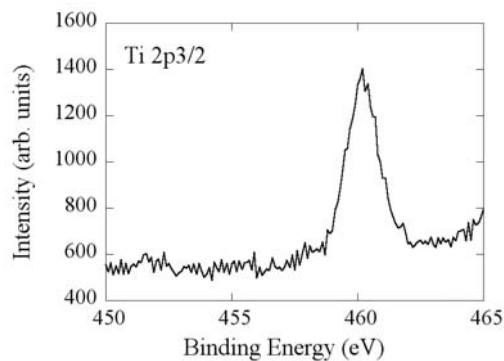


図4 XPS分析結果

あり、加えて微量の窒素が存在している可能性があることを示唆している。

(3) 基板の種類に対する摩擦係数の変化

薄膜の摩擦係数の基板に対する依存性を図5に示す。基板は、3種類の炭化鉄鋼(S25C、S35C、S45C)を用い、ターゲットには炭素を用いた。図からわかるように、すべての基板において、摩擦係数が減少していることがわかる。また、炭化鉄鋼基板はS25C→S35C→S45Cの順で炭素含有量が大きくなるが、摩擦係数の減少割合もこの順序で増加していることがわかる。このことから、C薄膜を作製する場合は、基板中の炭素含有量が高い方が耐摩耗性の向上に効果的であることがわかった。

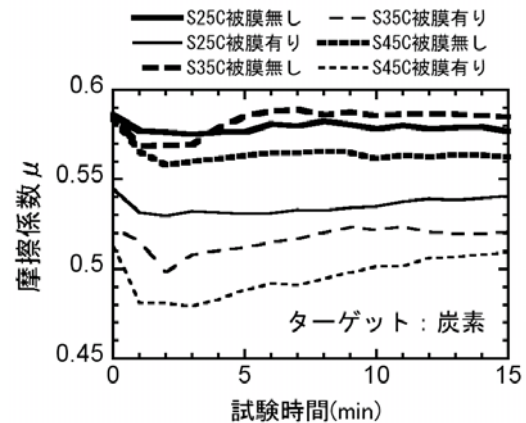


図5 薄膜の摩擦係数の基板に対する依存性

(4) ターゲットの種類と摩擦係数

薄膜の摩擦係数の被膜材料(ターゲット材)に対する依存性を図6に示す。基板は、炭化鉄鋼(S35C)を用い、ターゲットには炭素、W、Tiを用いた。図からわかるように、摩擦係数は、Ti、W、Cの順番で小さくなることがわかった。バルクの摩擦は、Cグラファイトがもっとも小さいことがわかっているが、今回の成膜結果ではそれほど大きく減少していない。このことは今回作製したC薄膜がグラファイトではなく単なるアモルファスカーボン膜であることを示唆している。また、Tiは理論上WやCよりも摩擦係数が大きい、今回の結果はTi薄膜が小さい。これは、薄膜できた薄膜が酸化し、TiO₂となっていることや、結晶性が向上しているためだと考えられる。

(5) 磁界による均一薄膜の作製とその効果

作製した薄膜の膜厚分布と磁界との関係を図7に示す。本実験ではターゲットとしてTiを用い、加えた磁界の最大値は最大100Gで、変調周波数は5Hzの正弦波とした。磁界を加えていない場合、180分の成膜時間で、平均の膜厚が約650nm、最も膜厚の高い中心部分と膜厚の薄い両端部分の膜厚の差は300nmである。直

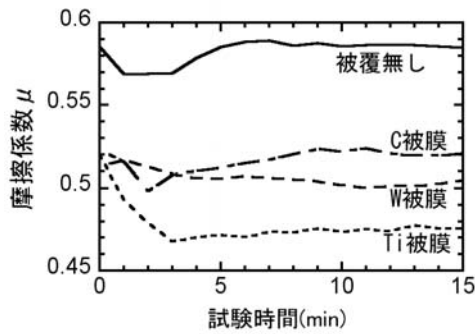


図6 摩擦係数の被膜材料に対する依存性

流磁界を加えた場合は、磁界の強い部分で膜厚が厚い分布となり、最も膜厚の高い部分(50mm:1200nm)と膜厚の薄い部分(-100mm:450nm)の膜厚の差は750nmである。これに対し、変調交流磁界を加えた場合は同じ180分の成膜時間で、平均の膜厚が約1150nm、最も膜厚の高い中心部分と膜厚の薄い両端部分の膜厚の差は150nmであった。すなわち、変調磁界によって成膜速度が約1.8倍になり、かつ不均一度が0.23から0.065まで小さくなった。また、膜厚が均一である場合には、摩擦係数の値が全体に向上する。このことは、変調磁界によって成膜速度の向上と膜厚の均一化が同時に可能である事がわかる。なお、ここには示していないが、三層磁界を用いて同様の実験を行った結果、成膜速度は、1.1倍程度の向上したが、不均一度が0.1程度となり、今回の条件では大きな膜厚均一化の効果は得られなかった。これは、今回皮膜対象の金属棒の長さが50cmと比較的短かったためだと考えられる。

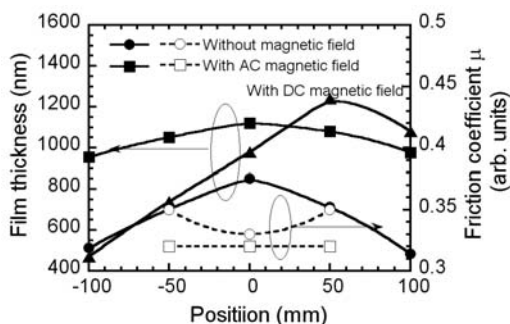


図7 薄膜の膜厚分布と磁界との関係

(6) 放電形態による成膜の違い。

これまででは直流放電による薄膜作成の結果を示してきたが、成膜速度が0.05nm/s程度と非常に小さい。これを向上させるために、放電形態をパルス放電およびRF放電を用いて同様な成膜を行った。結果から、成膜速度は高周波放電の場合、DCの5倍以上と向上することがわかった。これは実質的な投入電力が向上し、プラズマ中の電子密度が増加したためで

あると考えられる。しかしながら、薄膜の硬度や付着力は逆に低下した。よって、今後はRF放電にバイアスを加えるなどの工夫を行う事が必要となると考えられる。

(7) 結論および今後の課題

変調磁界を利用した同軸型スパッタリング成膜法を用いて円筒型の炭素鉄鋼の外壁のコーティングを行った。その結果、TiやC、Wなどの薄膜の作製に成功した。成膜することで摩擦係数が減少することがわかった。また、外部磁界を加えることにより円筒形基板により均一かつ膜厚に成膜することができた。また放電形態と成膜速度の関係を調べた。今後は作製した薄膜の分析をさらに詳細に行い、より高品質な薄膜の作製を行うとともに、変調磁界の条件を詳細に解析することにより、最適な薄膜作製条件を見いだす予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Yoshihito YAGYU, Akira HIKITA, Nobuya HAYASHI, Hiroharu KAWASAKI, Tamiko OHSHIMA and Yoshiaki SUDA, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.35[1] pp.119-122 (2010). (査読有)
- ② Takeaki Matsunaga, Tamiko Ohshima, Hiroharu Kawasaki, Tatsuya Kaneko, Yoshihito Yagyuu, Yoshiaki Suda, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JF04. (査読有)
- ③ Hiroharu KAWASAKI, Katsuki SHIBAHARA, Tamiko OHSHIMA, Yoshihito YAGYU, Yoshiaki SUDA, Cylinder rod surface coating using sputtering deposition method with modulated magnetic field, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 08JF01. (査読有)

[学会発表] (計15件)

- ① Ikuta Muramoto, Shin-ichi Aouki, Hiroharu Kawasaki, Fumiaki Mitsugi, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyuu, Yoshiaki Suda, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (March 6-9, 2011 Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan)
- ② 村上雄紀、大島多美子、川崎仁晴、須田義昭、柳生義人、プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部 第14回 支部大会 C4、九州大学、平成22年12月18日)
- ③ 坂本翔太、柳生義人、山崎隆志、川崎仁晴、大島多美子、須田義昭、林信哉、プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部 第14

回 支部大会 B3、九州大学、平成22年
12月18日)

- ④ Hiroharu Kawasaki, Yoshiaki Suda, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyū, TENCON2010 (Fukuoka, Japan, November, 21-24, 2010)
- ⑤ Hiroharu Kawasaki, Toshinobu Shigematsu, Yoshiro Terasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyū, Yoshiaki Suda, ICRP-7/SPP-28/GEC-63 CPT-I-9 (Maison de la Chimie, Paris, France, 2010/10/5)
- ⑥ Takeru Kanazawa, Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyū, Yoshiaki Suda, ICRP-7/SPP-28/GEC-63 CPT-I-10 (Maison de la Chimie, Paris, France, 2010/10/5)
- ⑦ Tamiko Ohshima, Yuuki Murakami, Hiroharu Kawasaki, Yoshiaki Suda, Yoshihito Yagyū, ICRP-7/SPP-28/GEC-63 (Maison de la Chimie, Paris, France, 2010/10/5)
- ⑧ 吉富 創, 大島多美子, 川崎仁晴, 須田義昭, 柳生義人, H22電気関係学会九州支部大会 06-1P-15 (平成22年9月25日、九州産業大学)
- ⑨ 田島由衣, 川崎仁晴, 須田義昭, 大島多美子, 柳生義人, 青木振一、H22電気関係学会九州支部大会 06-1P-14 (平成22年9月25日、九州産業大学)
- ⑩ 川島明慎, 大島多美子, 川崎仁晴, 須田義昭, 柳生義人, H22電気関係学会九州支部大会 06-1P-06 (平成22年9月25日、九州産業大学)
- ⑪ 村上雄紀, 大島多美子, 川崎仁晴, 須田義昭, 柳生義人, H22電気関係学会九州支部大会 06-1P-05 (平成22年9月25日、九州産業大学)
- ⑫ 柳生義人, 坂本翔太, 山崎隆志, 林信哉, 川崎仁晴, 大島多美子, 須田義昭, 平成22年度第71回応用物理学学術講演会 16a-ZH-6 (平成22年9月17日、長崎大学)
- ⑬ 大島多美子, 村上雄紀, 川崎仁晴, 須田義昭, 柳生義人, 平成22年度第71回応用物理学学術講演会 17a-NE-5 (平成22年9月17日、長崎大学)
- ⑭ 川崎仁晴, 重松利信, 大島多美子, 柳生義人, 須田義昭, 平成22年度第71回応用物理学学術講演会 14a-P2-17 (平成22年9月14日、長崎大学)
- ⑮ 吉富創, 川崎仁晴, 大島多美子, 須田善行 平成21年度高専連携教育研究プロジェクト学生成果報告会 (平成22年8月20日 (金)、豊橋技術科学大学講義棟)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 仁晴 (Hiroharu Kawasaki)
佐世保工業高等専門学校・
電気電子工学科・教授
研究者番号：10253494

(2) 研究分担者 無し
()

研究者番号：

(3) 連携研究者

大島 多美子 (Tamiko Ohshima)
佐世保工業高等専門学校・
電気電子工学科・准教授
研究者番号：00370049

柳生 義人 (Yoshihito Yagyū)
佐世保工業高等専門学校・
電気電子工学科・准教授
研究者番号：40435483

須田 義昭 (Yoshiaki Suda)
佐世保工業高等専門学校・
電気電子工学科・教授
研究者番号：20124141

城野 祐生 (Yuuki Johno)
佐世保工業高等専門学校・
物質工学科・准教授
研究者番号：80353233