

# 変調磁界を用いたスパッタリング成膜法を用いた円筒棒外壁成膜\*

川崎仁晴\*\* 柴原克樹\*\*\* 須田義昭\*\* 大島多美子\*\* 柳生義人\*\*

## Preparation of the film on cylinder rod surface by sputtering deposition method using modulated magnetic field

Hiroharu Kawasaki, Katsuki Shibahara, Yoshiaki Suda, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu

### 1. はじめに

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<sup>(1)</sup>。これを克服するため現在までに種々の表面改質法の適用が検討されてきたが、十分な効果は得られていない<sup>(2)</sup>。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。そのため、酸やアルカリなどで頻繁に洗浄する必要があるが、現状の材質は医療用ポリウレタン等、これらに十分に強いものではなく、劣化が激しい。また、大きな曲げ応力がかかるため破断等の事故も起こる可能性がある。最近、この部分に酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）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<sup>(3)</sup>。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<sup>(4)</sup>。また、外部磁界を用いたプラズマの制御法を開発し、1 m × 2 mの超大面积均一薄膜の作製を行ってきた<sup>(5)(6)</sup>。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<sup>(7)-(15)</sup>。

本研究では、これまで研究してきたプラズマプロセス（スパッタリング法）を応用し、かつ変調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・高速かつ密着性良く機能性薄膜を形成することを目的とする。具体的には、図1に示すように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面に薄膜を作製する。このとき、反応容器外部に、ソレノイド型の外部コイルを設け、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、長軸方向の薄膜の均一性を確保するため三相交流磁界を利用する。これは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つ設置す

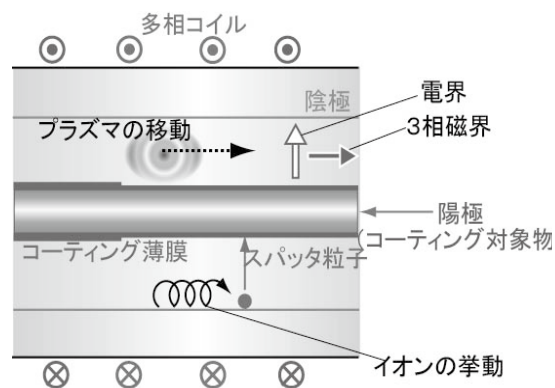


図1 外壁コーティングの概要図

\* 原稿受付 平成21年9月24日

\*\* 佐世保工業高等専門学校 電気電子工学科

\*\*\* 佐世保工業高等専門学校 本校専攻科

る。これに三相交流電流を加えることで細管内に発生する磁界が長軸方向に移動する。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。

## 2. 実験装置

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（ $4.0 \times 10^{-4}$  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、 $\alpha$ -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。

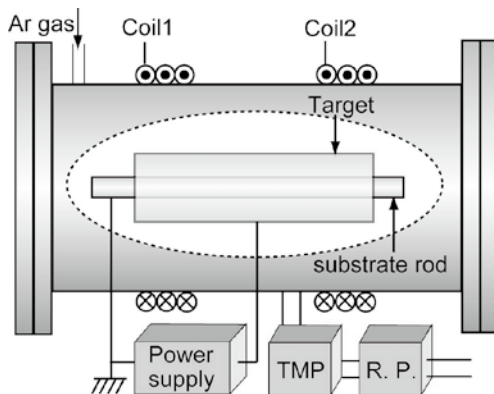
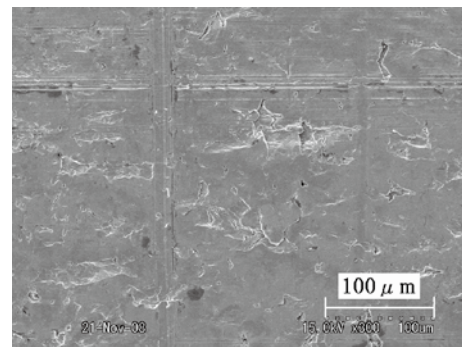


図2 実験装置

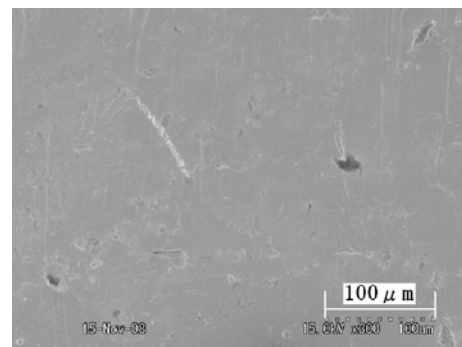
## 3. 実験結果

### 3.1 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、表面形状が平滑化されていることを示している。



(a)基板（成膜前）



(b)基板（成膜後）

図3 表面形状

### 3.2 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ROWS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TiO<sub>2</sub>によるピーク（458eV）よりやや高い事がわかる。このことは、作製された薄膜

## 変調磁界を用いたスパッタリング成膜法を用いた円筒棒外壁成膜

はTiO<sub>2</sub>に近いものであり、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。

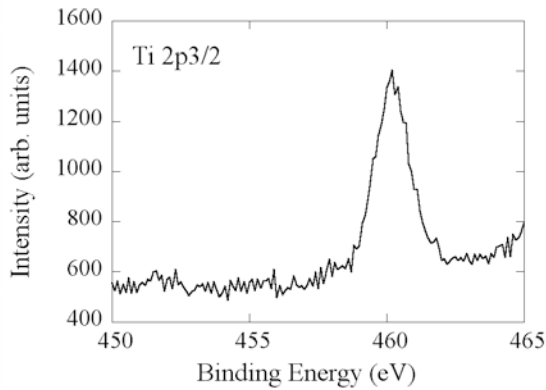


図4 XPS 分析結果

### 3.3 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。

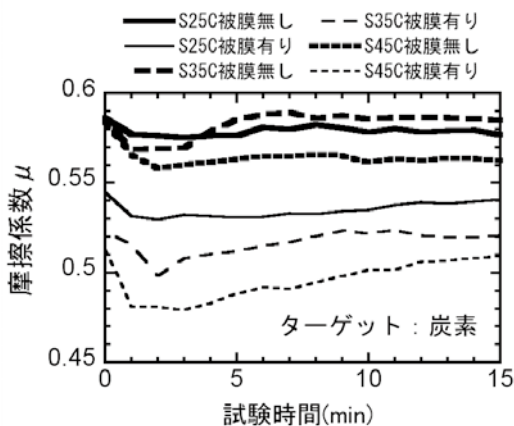


図5 薄膜の摩擦係数の基板に対する依存性

### 3.4 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ですが、今回の結果はTi薄膜が小さい。これは、できた薄膜が酸化し、TiO<sub>2</sub>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が、詳細は不明であるため、今後検討する予定である。

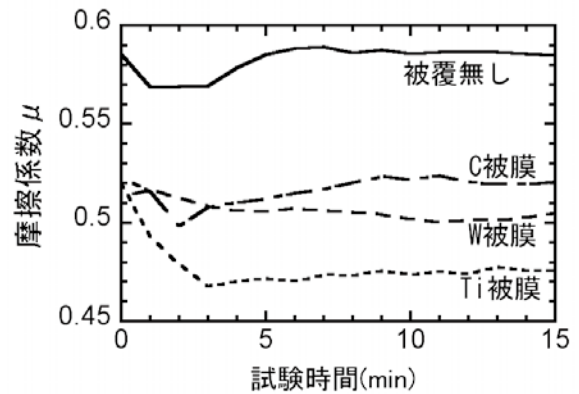


図6 薄膜の摩擦係数の被膜材料に対する依存性

### 3.5 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、最も膜厚の厚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、最も膜厚の厚い部分 (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、最も膜厚の厚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。このことから、変調磁界によって成膜速度の向上と膜厚の均一化が可能である事

がわかる。

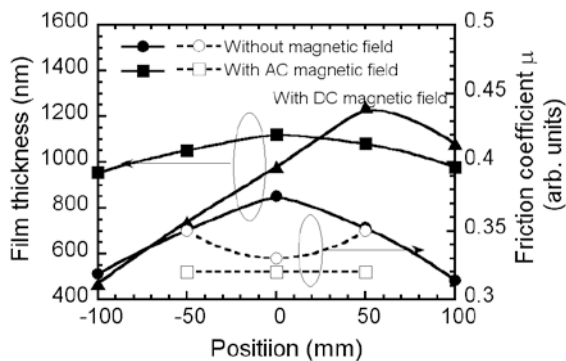


図7 薄膜の膜厚分布と磁界との関係

#### 4. 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厚い膜を成膜することができた。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。

#### 参考文献

- 1) G. Lutjering, "Titanium", p.7 (2003).
- 2) T. Morita, "Fatigue strength of nitrided high-strength titanium alloys", Ti-2003 Science and Technology, Vol.II, pp.941-948 (2004).
- 3) 関口 由紀, "酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)コーティングセルフカテーテルの実用化の検討", 社団法人日本泌尿器科学会, Vol.93, p. 232 (2002).
- 4) H. Kawasaki, High Speed Pipe Inner Coating Using Hollow-Cathode Discharge in a Magnetic Field, Materials Science and Engineering, Vol.A140, pp.682-686 (1993).
- 5) Y. Suda, Effects of Cross-magnetic Field on Thin Film Preparation by Pulsed Nd: YAG Laser Deposition, Thin Solid Films, Vol. 374, pp.278-281 (2000).
- 6) H. Kawasaki, Averaging Effect of Radical Particle Profile by the Scanning Plasma Method in SiH<sub>4</sub>-Ar Plasmas Materials Science and Engineering, Vol. A140 pp.569-575 (1993).
- 7) Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima and Yoshihito Yagyuu, Characteristics of tungsten oxide thin films prepared on the flexible substrates using pulsed laser deposition, Thin Solid Films Vol.516, No.13, pp.4397-4401 (2008).
- 8) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyuu, Y. Suda, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, TiO<sub>2</sub>/TiN/TiO<sub>2</sub> heat mirrors by laser ablation of single TiN target, Journal of Physics: Conference Series Vol.100, p.012038 (2008).
- 9) D. Dzibrou, A.M. Grishin, H. Kawasaki, Y. Suda, V. Pankov, Tailoring optical properties of pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> films, Journal of Physics: Conference Series Vol.100, p.082035 (2008).
- 10) Y. Yagyuu, N. Hayashi, H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Suda and S. Baba, Fundamental Studies on Effect of Ozone Injection to the Internal-Combustion Engine- FTIR Spectrum of Hydrocarbon Compound Reformulated by Ozone -, Journal of Physics: Conference Series Vol.100 p.062015 (2008).
- 11) D. Dzibrou, A.M. Grishin, H. Kawasaki, Pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> films, Tailoring optical properties, Thin Solid Films Vol.516, p.8697 (2008).
- 12) Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyuu, Yoshiaki Suda, Study on the behavior of the Plasma Plume and Film Quality using Pulsed Laser Deposition with Tungsten Target, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.33[3] pp.655-658 (2008).
- 13) T. Shigematsu, T. Nishimoto, H. Kawasaki, Y. Johno, T. Ohshima, S. Suetake, Experiments of Creating Carbon Nanotubes in Liquid Helium Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.33[4] pp.961-964 (2008).
- 14) Y. Johno, T. Shigematsu, H. Kawasaki, K. Nakashima, T. Ohshima, Y. Yagyuu, Y. Suda, Growth Simulation of Carbon Nanotubes in liquid Helium using Molecular Dynamics, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.33[4] pp.965-968 (2008).