



プラズマイオン注入・堆積法の新しい展開

行村 建, WEI Ronghua¹⁾

(同志社大学工学部電気工学科,

¹⁾Surface Engineering Section, Materials Engineering Department, Southwest Research Institute)

A New Trend of Plasma-Based Ion Implantation and Deposition

YUKIMURA Ken and WEI Ronghua¹⁾

Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321, Japan

¹⁾Surface Engineering Section, Materials Engineering Department, Southwest Research Institute, USA

(Received 12 February 2004)

Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D) has been developed for surface modification of three dimensional materials immersed in plasma. The ions are implanted into the material to which a train of pulsed voltage are directly applied so as to make an ion sheath around the surface of the material. During the ion implantation, plasma species and their compound materials are simultaneously deposited on the materials. This is a cost-effective and simple surface modification system. Conformal ion implantation can be carried out by this method. Metallic arcs such as cathodic arc and gas discharges using organic metallic gas have been used. In addition to the negative bias application system for extracting positive ions, positive pulse application system to extract electrons to heat the materials and positive pulsed bias method have been also developed. As industrial applications, the surface modification of inside pipes by PBII&D is introduced.

Keywords:

Plasma-based ion implantation and deposition, ion sheath, surface modification, cathodic arc, PBII, PBII&D, ion implantation, nitriding, ceramics

1. はじめに

プラズマイオン注入法(PBII)は, 1980年代, Adler らによってパルス真空アークによる金属イオン注入に端を発したのが最初とされる. 直後, J. Conrad らによって注入は金属のみならずガスイオンも可能であることが見出され, 三次元基材への均一, 一様な注入実験とともに大きく発展した. イオン注入はプラズマ中に浸された基材に負極性のパルス電圧を印加し, 基材の周囲に形成されるイオンシース内でイオンを加速, 注入される. 従来は基材を設置する真空容器と別に設けた容器内にて発生したイオン源からのイオンを輸送して注入を行う方式であり, イオンの流れは一次元である. これを視線(line of sight)入力という. プラズマイオン注入の場合, 基材の周囲にイオンシースが形成され, 三次元形状の基材が一括して表面処理される.

1990年代において, 高電圧の印加による注入のみでなく, 堆積を伴う複合プロセスが注目された. たとえば, 基材を金属プラズマあるいはカーボンプラズマ中に浸し, 堆積とともにイオン注入を併せ持つ技術として提案され, 三次元基材への一括堆積・注入システムとしての簡易性および有効性が示された. さらに, 基材を加熱して拡散を用いる低電圧深部注入も併せて提案された. その後, プロセスのシステム化が促進された.

author's e-mail: kyukimur@mail.doshisha.ac.jp, ronghua.wei@swri.org

プラズマイオン注入と堆積を行うシステムをプラズマイオン注入・堆積法(PBII&D, Plasma-Based Ion Implantation and Deposition)と称することにする. 本解説では, 前報[1]のイオン注入を目的とするPBII法に引き続いて, 堆積を伴うプラズマイオン注入・堆積法における技術を紹介し, さらに堆積・注入の両者を持つ複合プロセスについての技術の展開, 応用の一端を述べる.

2. 高エネルギー表面改質と低エネルギー深部注入

本節ではPBIIによる高エネルギーイオン注入および低エネルギーイオン注入による材料プロセス技術の2, 3の例を紹介し, プラズマイオン注入・堆積法プロセスの有効性を見ることにする.

Fig. 1[2]は, 高エネルギーイオン注入による工具用ドリルの耐摩耗性の改善例であり, 注入電圧(イオンエネルギー)により改善が進展する. 注入電圧は50~300 kVであり, 従来の視線入力およびPBII(図中PIIと表記)法による比較が行われた. 図より, 従来のイオンビーム法によっても同様の改善結果が得られるのがわかる.

50 kVでは従来のイオン注入およびPBIIの両者において, 窒素イオンの注入ドーズは 5×10^{16} N/cm²であり, 耐摩耗時間の改善はみられない. 100 kVの印加電圧では窒素イ

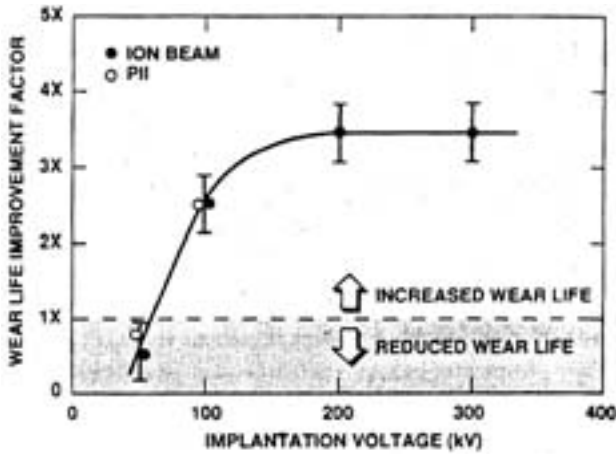


Fig. 1 Variation of drill bit wear life with implantation voltage for PBI and ion-beam implantation [2].

オンの注入ドーズ量は 1.0×10^{17} N/cm² であり、ドリルの耐摩耗時間が 2 - 3 倍改善される。一方、印加電圧を 200 kV にすると、耐摩耗時間は 3 - 4 倍とより改善されるが、300 kV では 200 kV の場合とそれほどの違いはみられない。いずれにしても電圧を高電圧化し、加速エネルギーを増加させることによって磨耗特性が改善される。

同様に、ポリマーにおける耐摩耗性および硬度が高エネルギー (300 kV)、低ドーズにおいて著しい改善が見られた [3]。また、成膜により工具用ドリルの表面特性が改善された。95 kV の印加電圧によりあらかじめ TiN コーティング (厚さ 5 μm) が施されたドリルに 2.5×10^{17} N/cm² の窒素イオンをドーズすることにより耐摩耗性が改善された。未処理材の寿命を 1 とすると、TiN コーティングにより 4 - 5 倍の寿命の改善が認められ、さらにイオン注入をすることにより、22 - 32 倍の寿命の改善が確認された。

このように種々の材料において高エネルギーイオン注入あるいは成膜にイオン注入を付加することにより耐摩耗性や硬度などのトライボロジー特性が改善される。

一方、高エネルギーイオンを扱うことによるいくつかの課題も生じる。第一に高電圧モジュレータ技術が上げられる。たとえば 100 kV のモジュレータでは電流容量や立ち上がり時間の問題も生じるが、絶縁の保持は重要である。第二に絶縁体にパルス電圧を印加することにより、電荷が蓄積し、基材周囲へのアーク放電の発生による絶縁破壊の問題がある。絶縁破壊は素材そのものを損傷させるのみでなく、設備機器への損傷ももたらす。第三に、高エネルギーイオンの基材への衝突により二次電子が発生し、X 線が発生する。X 線シールドの方策も提案されている [3] が、実際のところ、システムの大きさや X 線の発生源の位置がそれぞれにおいて異なり解決は容易ではない。

高電圧印加による高エネルギーイオン注入の長所および短所を考えた場合、低電圧においても同等の改善効果が得られることが望ましい。1990 年代の初頭より加熱された素材での低エネルギーイオン注入が実施された [2, 4, 6]。Wei らはステンレスを加熱しておき、低エネルギーにより窒素イオン注入した場合、ステンレス素材の微小構造やトライ

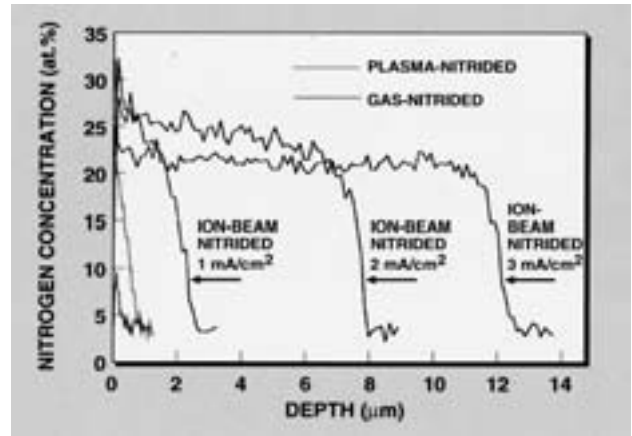


Fig. 2 AES (Auger Electron Spectroscopy) depth profiles of nitrogen-implanted (1 keV), gas-nitrided plasma-nitrided AISI 304 SS at 400 °C all for 1hr [7].

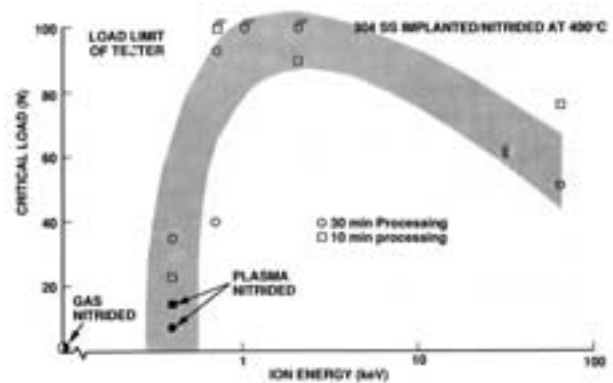


Fig. 3 Wear resistance as a function of ion energy for AISI 304 SS implanted and nitrided at 400 °C [8].

ボロジー特性が、高エネルギー注入の場合に得られた結果ときわめて類似することを見出した [7, 8]。室温で、1 keV によりイオン注入を行った場合、注入深さは 2 - 3 nm に過ぎない。この値は表面改質の深さとしては不十分である。しかしながら、素材の温度を上げることにより熱拡散が起こり、高ドーズ量において窒素イオン注入すると 1 時間程度のプロセス時間によっても窒化層の深さは Fig. 2 [7] に示すように 10 μm にも達することが示された。Fig. 3 [8] は耐摩耗特性とイオンエネルギーの関係を示す。特性は 1 keV の方が 60 keV の場合より優れている。

基材の加熱を伴う低エネルギーイオンによる深部注入層の形成機構は次のように考えられる [9]。低エネルギーイオン注入における窒素イオンの多くは N₂⁺ であるが、イオン同士の衝突により 2 つの原子に解離する。基材への衝突に伴い、窒素原子は表面から 1 - 2 nm の非常に薄い層にとどまるが、高温下では速やかに基材の内部に拡散する。また、1 keV のエネルギーを持つイオンは表面にある酸化層を除去するため多くの窒素イオンが基材に直接衝突し、素材内に多くの欠陥部 - 空格子点 (Vacancy) - が作られ、窒素の拡散は欠陥部を通して促進されると考えられる。従来

のプラズマ窒化では圧力の高い領域にて処理されるため、 N_2 イオンのエネルギーが低く窒素原子へ解離しないこと、注入はもとより酸化層の除去も行われないこと、加えて窒素分子の拡散速度は原子の場合に比べて遅いことから、結果として、表面改質が十分に行われないことになる。

イオンエネルギーが熱拡散に重要な因子であれば、高電圧イオン注入のほうが有利なように思える。確かに高電圧によるイオン注入は注入深さが大きくなるが、その深さは、50 - 100 keV においてもたかだか 0.1 μm 程度であり、熱拡散深さに比べてはるかに小さい値である。一方、高電圧とすることにより、低電圧の場合に比べてモジュレータの電流容量を小さくせざるを得ないため、基材に到達するイオンフラックスが少なくなり、拡散に寄与する窒素原子密度が低下する。結果として Fig. 3 に示すように高電圧下(例 60 kV)での耐摩耗特性がイオンフラックスの低下により 1 kV 印加の場合より低くなる。

以上のように、原子への解離による拡散の進展、酸化層の除去による基材の直接的な改質、欠陥部の形成による熱拡散の促進、多量のイオンフラックスによる緻密な改質が行われ、低電圧深部注入による優位性が発揮される。

1 keV 付近のエネルギー領域ではイオンによるスパッタリング効果は著しい。スパッタリングは表面酸化層の除去に有効であるが、窒化層の厚さを減少させる効果も持つ [10, 13]。

結果として拡散係数とスパッタ速度との比で注入の深さが決まることが示された。

3. 金属プラズマ源と成膜

窒素イオン注入による表面改質のみでなく、カーボンやボロンなど多様な金属種の注入および成膜法 [14, 15] 提案された。真空アーク(陰極アーク)などの金属プラズマあるいは金属成分を含むガスプラズマとイオン注入の組み合わせによる複合プロセスである。次いでPBIIをシステム化し、(1)注入と堆積を行うハイブリッド化を行うこと、(2)酸化層やプロセスの間に生成される不要な成膜層の除去をプロセス中に行うことがあげられる。

イオン注入プロセスでは、トライボロジー特性の改善に用いられるイオン種は窒素や炭素などに限られ、それ程多くない。この点から考えると、成膜は多目的の応用が考えられ、数ミクロンから数十ミクロンの膜厚が得られ、適用の範囲がひろくなる。また、成膜は多くの機能性を付加することができることより、プラズマイオン注入・堆積法が精力的に研究された。

プラズマイオン注入・堆積法による成膜はプラズマ強化化学蒸着法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)のひとつの手法として考えられ、非視線入力(non-line of sight)方式であること、スケーリングが容易であることが特徴として上げられる。

堆積をもたらすためには固体種が必要であり、Al, Ti, Y, Er などを含む有機金属ガスが用いられる [16]。陰極アークは陰極材料の突沸的な気化とイオン化により、金属種が提供される。陰極アークの特徴は、金属種の直接的

な電離による。金属イオン種はスポット部ではほぼ完全電離の状態にあり、引き出されるイオン電流密度は 10^{12} A/m² に達する。50種類近くの素材のプラズマ化が確認され、イオン価数は 2 ~ 3 価が多く、1 価 ~ 6 価に分布する [17]。陰極アークは 10^{-6} Torr の真空はもとより、 10^{-4} Torr 程度の低真空中にても発生させることができるので窒素や酸素などの反応性ガスを用いることにより窒化チタンや酸化チタンなどのセラミックス膜も生成される。

金属イオン注入・堆積法により密着性に優れた成膜が可能である。磁気フィルタをもつエルビウム陰極アークをもちいたスチール上へのエルビアの高密着皮膜プロセスが行われた [18]。標準的な手順は、スパッタによるクリーニング、2 回のイオン注入プロセス(注入 A, 注入 B)、成膜である。スパッタクリーニングは 13.56 MHz 信号を基材に印加してアルゴンプラズマを形成し、基材の不純物や表面酸化層が除去される。注入 A はパルス幅 20 μs の基材バイアスによる注入プロセスであり、陰極アーク(継続時間 50 μs)により生成されたイオンが引き出される。エルビウムイオンの電荷は + 2 および + 3 であるので、注入エネルギーは 20 kV の印加電圧にて 40 keV および 60 keV のエネルギーをもつ。このステップはアークの安定な発生を意図してアルゴン中にて行われた。注入 B は継続時間 500 μs の 100 A パルスアークから引き出されたエルビウムイオンを高エネルギーにて注入し、稠密度の高い薄膜(厚さ 25 nm)を生成する。ここでは背後ガスとして酸素を用いており、注入および堆積が同時に行われた。成膜プロセスでは液滴の抑制を直線型磁気フィルタにて行いながら、パルスアーク(電流値 60 A, パルス幅 4 ms)により成膜が行われた。

金属を蒸発させるためにプラズマ中にある電子を用い、金属プラズマが生成された。MPEES (Metal Plasma Electron Evaporation Source) と称される。MPEES の構造およびシステムの概要をそれぞれ Fig. 4 と Fig. 5 に示す。背後ガスとしてはアルゴンが用いられる。従来のイオン源と同様の高温のフィラメントと陽極がプロセス容器内に設置されている。周囲に設けられたソレノイドはアルゴンプラズマの発生を促進する。ここで、固体金属が入れられたるつばに正バイアスを印加すると、電子はるつばに引き込まれ、加熱により蒸発が起こる。この段階でアルゴンの流れを遮断する。金属プラズマはサンプル台の上方におかれた RF 電源により点弧、維持される。円盤状のサンプル台をプラズマ源の周囲に設置し、負バイアスの印加によりイオンを引き出し、注入する。結果として、テーブルから高さ 250 mm, 半径 450 mm の範囲と同じ、きわめて均一なチタン成膜が観測される。

4. 気体プラズマと複合型成膜および注入システム

ガスプラズマの場合、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、モノシラン(SiH_4)やトリメチルシラン(3MS)や混合ガスが反応の前段階ガスとして用いられ、イオン化により堆積される。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、シリコン、炭化シリコン(SiC)や窒化シリコン(SiNx)が成膜される。

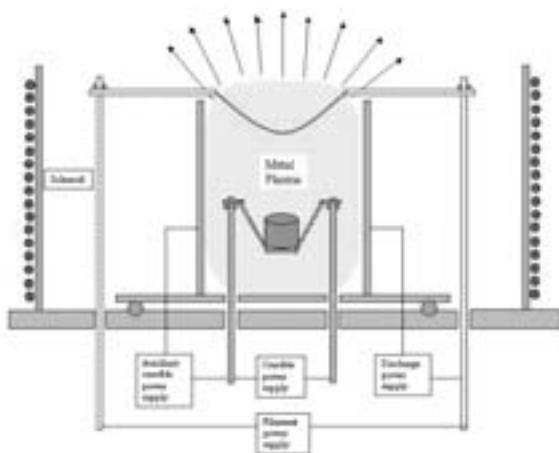


Fig. 4 Metal plasma electron evaporation source (MPEES) for MePBII. Plasma source is about 150 cm in dia. × 150 cm tall.

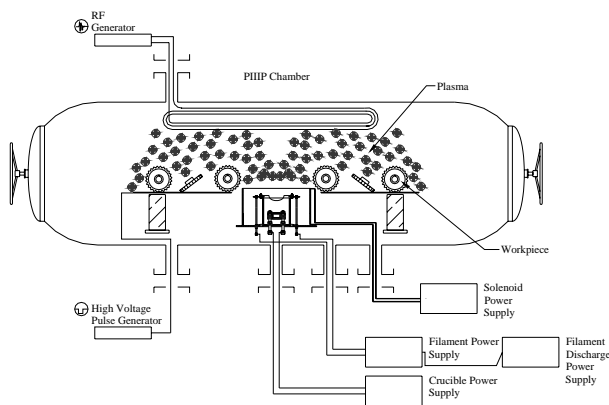


Fig. 5 MePBII schematic using the MPEES. Vacuum system is 1.2 m in dia. × 2.5 m long.

PBIIと同様にプラズマイオン注入・堆積法においても、プラズマ発生用の電源はRF、マイクロ波、フィラメントを用いた熱電子放出源がみられる。

プラズマイオン注入・堆積法では自己点弧型であるパルスグロー放電(Pulsed Glow Discharge, PGD) [18, 19] が成膜源として利用される。PBIIでは自己点弧型のプラズマ源は用いられない。数～数十 mTorr の高い圧力下において点弧が可能であり、応用の範囲が広がる。基材にパルス電圧を印加することにより真空容器内の自由電子とガス分子との衝突をもたらし基材の周囲にプラズマを形成する。自らの電圧により基材の周囲にプラズマが形成される。プラズマの発生条件は真空容器の大きさが電子の平均自由行程より大きいことである。大面積あるいは大量の基材の処理に適しているが、イオン注入も同一の電源により行うため、ある程度パルス幅が必要である。ウィスコンシン大学においても同様の方式 [20] によりパイプ内外への DLC 成膜法が提案されている。

DLC は堆積が容易なことや優れたトライボロジー特性を有する。アセチレン (C_2H_2) やメタン (CH_4) などのカーボンを含むガスのプラズマ化により成膜される。特徴として 10～25 GPa の高硬度であり、摩擦抵抗が低いことや耐摩

耗性に優れることがあげられる。また、潤滑性にも優れる。摩擦係数は 0.01 以下であり [21, 22]、テフロンより優れる。さらに、DLC フィルムは多くの環境において不活性であり、反応しない点も特質としてあげられる。このように高硬度、低摩擦係数、不活性の性質も見られ、プラズマイオン注入・堆積法による DLC 薄膜の生成に期待が寄せられている。すでに 2,000 個のピストンへの一括成膜が試みられた [23]。

ガスプラズマ源を用いてパルスバイアスにより堆積された DLC 皮膜は密着力に欠ける。これはグラファイト層の形成が原因である。低エネルギーアルゴン衝撃を行い、グラファイト層を取りのぞくことにより密着力の改善が示された。プロセスは(1)アルゴンプラズマによる表面酸化層の除去、(2)高エネルギーカーボンイオン注入による中間層の生成、(3)表面グラファイト層の除去、(4)低電圧によるアモルファスカーボン膜の成膜である [24]。この方式によりアルミニウムやスチール上に厚さ 10 μm の DLC が皮膜された。

アセチレンガスによる PGD により三次元基材への DLC 皮膜が行われた [25]。基材への印加電圧は -4 ~ -8 kV (パルス幅 15 ~ 75 μs)、繰り返し数 0.6 ~ 4 kHz である。840 cm^2 のステージ上に置かれたシリコン基板 (20) にプラズマイオン注入・堆積法により成膜された。アセチレンの圧力は 0.67 ~ 4 Pa である。皮膜の厚さは 60 nm ~ 1.3 μm (成膜速度 0.07 ~ 3.9 $\mu m/h$) である。水素含有量は 20 - 40% であり、-8 kV ではスパッタリングが発生するため -4 kV のほうが成膜速度はより大きい。

5. いろいろなプラズマイオン注入システム

2つの示唆にとんだプロセスを紹介する。ひとつは Plasma-Based Electron Bombardment (PBEB) [26] であり、もうひとつは Positive Pulse Bias Method (PPB) [27, 28] である。

PBEB では三次元基材の均一な加熱が達成される。基材はプラズマ中にあり、正バイアスされ、PBII におけるイオンの代わりに電子が基材の表面に引き出される。スチールの焼きなまし (annealing) のような真空熱処理に用いられる。Fig. 6 はギヤの半加工品の PBEB 処理を表す。30 - 50 keV のエネルギーにより効率よく短時間 (30 - 60 s) のうちに高温に達する。さらに高いエネルギーあるいは高周波による動作では基材は溶融し、合金が生成される。窒素あるいはアルゴンガスプラズマが用いられる。ガス圧力はアーキングを防止するために 0.1 Pa 以下である。PBEB では加熱のエネルギー密度により 3つのモードにわけられる。(1)短パルスで高電力密度 (パルス時間 1 - 10 μs , 電力密度 $10^5 - 10^6 W cm^{-2}$)、(2)バーストモードで中庸の電力密度 (バースト時間 0.5 - 5 μs , 電力密度 $10^3 - 10^5 W cm^{-2}$)、(3)連続モードで低電力密度 (電力密度 1 - $10^2 W cm^{-2}$) である。(1)では急速な表面の溶融と合金化、(2)では溶融と合金化および局所的な加熱や硬化、(3)では素材のアニール、溶融、合金化の表面全体への均一な処理が目的である。主に自動車パーツでは後二者が用いられる。最大印加電圧は 100 kV, 100 kW モジュールが使用された。PBEB プロセ



Fig. 6 Plasma electron annealing of gear blanks. The gear blanks are about 5 cm in dia. x 3 cm tall.

ス単独使用のみならず PBII や従来の熱処理との組み合わせも可能である。

第二は正パルス電圧印加によるイオン注入法の提案である [27, 28]。従来のPBIIでは基材に負パルス電圧を印加し、正イオンが基材に抽出される。提案されている方法では基材は接地されており、基材周囲のプラズマのポテンシャルを正バイアスにする。

プラスバイアス法は、接地した基材に対してプラズマに正電圧パルスを加える。この結果、基材に負バイアスする従来法と同等の表面処理効果が得られる。基材が接地されているので、基材周囲における入射イオン束やエネルギーの *in-situ* な測定が可能であり、制御性に優れることや成膜条件によっては基材の回転や移動機構の設置も容易である。結果として表面処理のスループットも向上する。

プラズマを基材に対し正バイアスするために新たに面積 S_A の陽極を挿入する。陽極電位を V 、基材と容器壁の面積をそれぞれ S_T, S_W 、プラズマ電位を V_P とすると、面積が $S_A, S_K = S_T + S_W$ の非対称ダブルプローブにおける現象に類似する。この場合のプラズマバイアスの条件は、プラズマ電位が陽極電位以上になること、すなわち、 $V_P \geq V$ から、式 (1) が成り立つ。

$$\frac{S_K}{S_A} \leq \frac{0.66\sqrt{m_i/m_e}}{1+\gamma} \equiv \sigma_c \quad (1)$$

ここで、 γ : イオン衝撃による 2 次電子放出係数である。これを満たすように S_K, S_A を選ぶ必要がある。 S_A を過度に大きくするとプラズマを乱し、またバイアス電流を抑制するため S_K は極力小さくする。容器壁の一部 ($\alpha \leq 1$) をセラミックなどの絶縁物で覆うことにより、式 (1) は $[(1-\alpha) \cdot S_W + S_T] / S_A \leq \sigma_c$ と緩和される。高周波アルゴンプラズマを用いて、面積比 S_K/S_A とプラズマ電位、プラズマ電位分布とイオンシース形成、基材に入射するイオンのエネルギー等が検討され上述の動作原理を支持する結果が得られている。

6. パイプへの注入・堆積

プラズマイオン注入・堆積法を用いたパイプ内面への堆

積が行われた。最も簡単な方法はパイプ自体をバイアスし、媒質の圧力、バイアス電圧、印加パルス周波数などの放電パラメータを調整し成膜を行う。アスペクト比 (パイプの長ささと直径の比) が小さいときにはホロー陰極放電がパイプ内で発生する。このときの様子を Fig. 7 に示す。しかし、アスペクト比が大きくなると、電子 - 中性ガスの衝突回数が減少し、プラズマはパイプ内では発生せず、プラズマの維持が困難となる。パイプ内に接地金属ロッドを挿入することによりこの問題は軽減される [20]。

アスペクト比がさらに大きくなると、放電の発生は困難となる。Wei らは磁場強化プラズマ (Magnetic Field Enhanced Plasma, MFEP) による堆積法を開発した [16]。Fig. 8 に概要を示す。パイプの内部に適当に配された磁場によりプラズマの生成を促進する。磁場はパイプ内で回転する。MFEP を用いることにより、Si, SiC, DLC がアスペクト比 37 のパイプの内面に成膜された。Fig. 9(a) は回転機構を持つ MFEP を示す。直径 1.9 cm x 長さ 71 cm のパイプ内に DLC が成膜された。Fig. 9(b) は半分に切断された内面を示す。Fig. 10 は走査型顕微鏡による成膜の断面図である。成膜は非常に密で、ピンホールも見られず基材への密着性もよい。

パイプ内への注入および堆積が行われたのは J. Conrad の率いるウイスコンシン大学で行われた例 [20] が最初であろう。パイプの中心に円筒ロッドを挿入し、アンテナに RF (13.56 MHz) 信号を印加し、外筒に負極性の高電圧パルスを印加する方法がとられた。ロッド材にチタンを採用し、窒素とアルゴンの混合ガス (94% Ar, 6% N₂) プラズマを



Fig. 7 Deposition of inner diameter of tubular structure using PBII & D technology. The tube size is about 5 cm in dia. x 30 cm long.

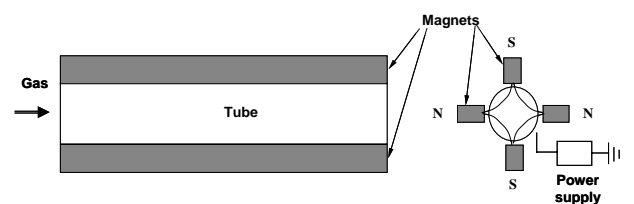


Fig. 8 Schematic of magnetic field enhancement plasma deposition of bore of tubes.

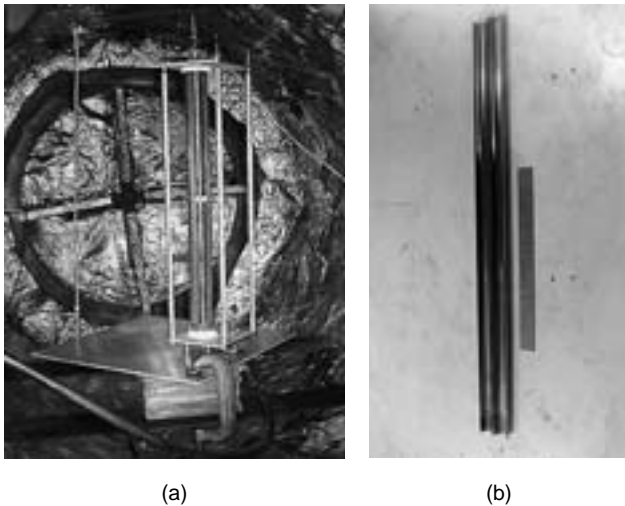


Fig. 9 Magnetic field enhanced plasma deposition of large aspect ratio of tube bores. (a) MFEP device (~ 75 cm tall), (b) DLC-coated tube (Tube ID ~ 1.9 cm, length ~ 70 cm).

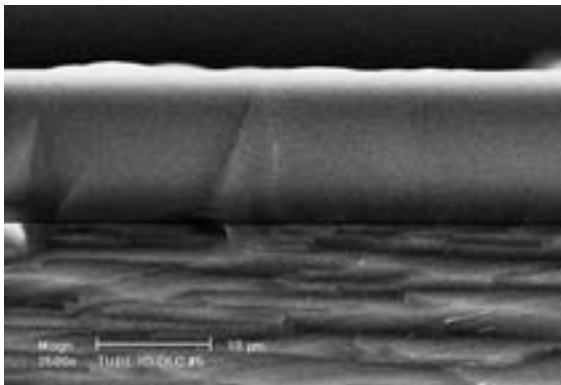


Fig. 10 Cross-sectional SEM (Scanning Electron Microscope) image of DLC coating on inner diameter of a tube.

生成し、両種のイオンを形成する。アルゴンイオンによってチタンロッドがスパッタされ、パイプの内面に窒化チタン (TiN) が成膜された。アセチレンガスを用いることにより、内直径 10 mm、長さ 50 mm のパイプ内面に DLC が一様に成膜された。成膜速度は約 $1 \mu\text{m}/\text{h}$ である。中心ロッドは接地した場合、パイプに印加される高電圧パルスにより、ターゲットの内面に PGD を生成し、成膜される。接地導体を同軸形にしてパイプの外側に設置し、パイプ外面の成膜が行われた。

パイプ内に中心ロッドとは別に同軸にて接地メッシュ電極が挿入され、ロッドには RF 電源が接続され、ロッドの近傍に生成されたプラズマは接地メッシュ電極を通過して管内を埋め尽くす [29]。

マイクロ波プラズマによってパイプ内面へのアモルファスカーボンが成膜された [30]。パイプは内径 35 mm、長さ 1 m であり、真空容器内に収められている。マイクロ波 (周波数 2.45 GHz) はパイプ内に設置されたアンテナに供給され、真空容器外に設けられたコイルの発生する磁場によりパイプ内に ECR 条件を満足させ、アセチレンプラズマを作り、成膜された。パイプ全体への一様成膜のためにコイル

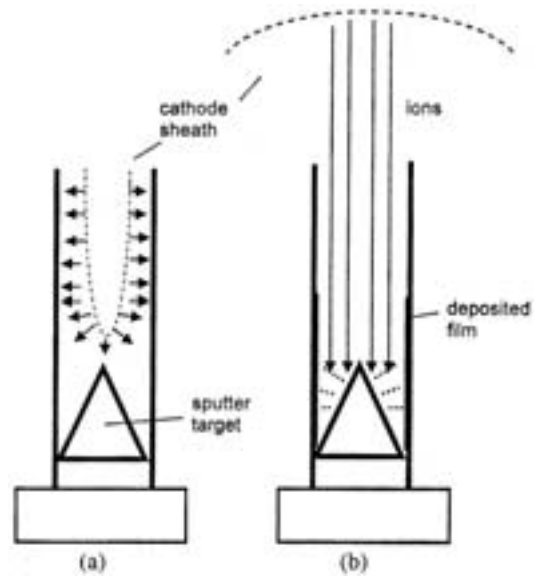


Fig. 11 Schematic presentation of the PBII coating process [35].

はパイプに沿って移動された。この場合、パイプには 20 kV (パルス幅 $50 \mu\text{s}$) が印加され、管内にほぼ一様に成膜され、窒素イオンの注入も各部にわたり確認された。

パイプの外部において発生されたプラズマ種も導入される。プラズマ密度分布の大幅な改善と密度の増加が達成された。また、ロッド材はスパッタされるので、金属イオンの供給も可能である。スパッタ現象により、自動車のピストンを想定した TiN コーティングが行われた [29]。

窒素プラズマによる窒化 [31, 32] やチタン陰極アークによる TiN 成膜 [33] が行われた。いずれもパイプの中心に接地された導体が挿入されている。これはパイプにパルス電圧を印加した場合、パイプの内空間の半径方向に電界を発生させイオンを径方向に駆動する。また、外部プラズマから電子を引き込み、パイプの内部で電離が促進された [32]。外部にてプラズマを生成させた場合には、パイプ内においてプラズマ密度が大きく減少することが上げられ、密度の測定があわせて行われた [29] [34]。成膜分布の改善策としては、上述のメッシュ電極の設置 [29] や複数のプラズマ源の設置も有効であることが示された [32]。

シースの広がりを利用した成膜実験がみられる。パイプ内面への堆積である。パイプ内に堆積材 (ターゲット) を置き、イオンをシース内で加速し、パイプ内のターゲットに衝突させ、スパッタにより堆積される [35]。基本構成図を Fig. 11 に示す。ターゲットに負極性のパルス電圧 (最大 - 50 kV) が印加された。イオンシースの発展が抑制された状態 (Fig. 11(a)) ではプラズマからのイオンはターゲットに衝突をせず、スパッタ現象は起こらない [35, 36]。RF メタンプラズマ (周波数 13.56 MHz, ガス圧力 0.1 Pa) 中に内径 12 ~ 20 mm、長さ 50 ~ 150 mm のパイプを浸し、ターゲットはパイプの底面に置かれ、広がったシースからのイオンによりターゲットがスパッタされる。もともとの発想はイオン源からのイオンビームをパイプ内に誘導し、ターゲットに衝突させてスパッタを行うことからスタートしている。ターゲットをパイプ内で移動 (移動速度 5 mm/s) させ、

一様な成膜が目的とされた[37].

7. むすび

プラズマ・イオン注入体積法は、イオン注入から発展し、低エネルギー深部注入、成膜とイオン注入の併用へと進み、プロセス化が進んでおり、総合的な工学・学際領域にある開発課題を持つ。パイプのような比較的シンプルな形状を持つ基材に対してもいろいろな方法により均一な成膜に対する試みがなされている。これらの例からもわかるように対象とする基材に対する最適な方式を組み立てる必要がある。派生して、電子ビーム応用を含めたビーム応用も近未来的に多く展開すると考えられる。

応用については半導体におけるドーピング、医療応用として人工骨、生体融和材料、自動車や工業用駆動部品をはじめとする産業用部品など多岐にわたる。また素材についても、絶縁体から導体にいたるほぼすべてが対象となる。紙面の都合上、これらの詳細については割愛した。先達の多くの研究例があるので、参照いただきたい。

参考文献

- [1] 行村 建：プラズマ・核融合学会誌 75, 370 (1999).
- [2] J.N. Matossian, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 850 (1994).
- [3] J.N. Matossian and R. Wei, Surf. Coat. Technol. 85, 111 (1996).
- [4] B.P. Wood, I. Henins, R.J. Gribble, W.A. Reass, R.J. Faehl, M.A. Nastasi and D.J. Rej, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 870 (1994).
- [5] J.N. Matossian, J.J. Vajo, J.A. Wysocki and M. Bellon, Surf. Coat. Technol. 62, 595 (1993).
- [6] J.A. Conrad, J. Radtke, R. Dodd and F. Worzala, J. Appl. Phys. 62, 4591 (1987).
- [7] D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur, J.J. Vajo, R. Wei and J.N. Matossian, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res., B 127/128, 930 (1997).
- [8] R. Wei, B. Shogrin, P.J. Wilbur, O. Ozturk and D.L. Williamson, ASM. J. Trib. 116, 870 (1994).
- [9] R. Wei, Surf. Coat. Technol. 83, 218 (1996).
- [10] V.I. Dimitrov, J. D'Haan, G. Knuyt, C. Quasyhaegens and L.M. Stals, Appl. Phys. A 63, 475 (1996).
- [11] V.I. Dimitrov, J. D'Haan, G. Knuyt, C. Quasyhaegens and L.M. Stals, Surf. Coat. Technol. 99, 234 (1998).
- [12] W. Möller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Gunzel and E. Richter, Surf. Coat. Technol. 136, 73 (2001).
- [13] D.L. Williamson, P.J. Wilbur, F.R. Fickett and S. Parascandola, *Role of Ion-Beam Processing Time in the Formation of Growth of the High-Nitrogen Phase in Austenite Stainless Steel* in Stainless Steel 2000, edited by Tom Bell and K. Akamatsu (Maney Publishing).
- [14] I.G. Brown, X. Godechot and K.M. Yu, Appl. Phys. Lett. 58, 1392 (1991).
- [15] A. Anders, S. Anders, I.G. Brown, M.R. Dickinson and R. A. Macgill, J. Vac. Sci. Technol. B 12, 815 (1994).
- [16] R. Wei, C. Rincon and J. Arps, US Patent Application No. 10/167, 189, 2001.
- [17] I.G. Brown, Rev. Sci. Instrum. 65, 3061 (1994).
- [18] J.N. Matossian and R. Wei, Surf. Coat. Technol. 85, 92 (1996).
- [19] A. Anders, Ed., *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (John Wiley & Sons, New York, 2000) p.393.
- [20] S.M. Malik, R.P. Fetherston and J.R. Conrad, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 2875 (1997).
- [21] A. Erdemire *et al.*, Surf. Coat. Technol. 94-5, 525 (1997).
- [22] J. Hershberger *et al.*, on <http://www.et.anl.gov/publications/SIDI.pdf>
- [23] J. Mantese, I.G. Brown, N.W. Cheung and G.A. Collins, MRS Bulletin/ August (1996) p.52.
- [24] K.C. Walter, M. Nastasi, N.P. Baker, C.P. Munson, W.K. Scarborough, J.T. Scheuer, B.P. Wood, J.R. Conrad, K. Sridharan, S. Malik and R.A. Bruen, Surf. Coat. Technol. 103-104, 205 (1998).
- [25] K.C. Walter and M. Nastasi, Surf. Coat. Technol. 156, 306 (2002).
- [26] J.N. Matossian, R. Wei and J.D. Williams, Surf. Coat. Technol. 96, 58 (2002).
- [27] T. Ikehata, K. Shimadzu, N.Y. Sato and H. Mase, Nucl. Instrum. Methods B, 206, 782 (2003).
- [28] T. Ikehata, K. Shioya, N.Y. Sato and K. Yukimura, *7th Int. Conf. Plasma-Based Ion Implantation* (PBI2003, San Antonio, 2003), (*submitted to Surf. Coat. Technol.*).
- [29] B. Liu, G. Zhang, D. Cheng, C. Liu, R. He and S.Z. Yang, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 2958 (2001).
- [30] K. Baba and R. Hatada, Nucl. Instrum. Methods B 148, 69 (1999).
- [31] A. Liu, X. Wang, Q. Chen, B. Tang and P.K. Chu, Nucl. Instrum. Methods B 143, 306 (1998).
- [32] M. Sun, S.Z. Yang and W.Q. Yao, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 2718 (1998).
- [33] K. Yukimura, E. Kuze, M. Kumagai, M. Kohata, K. Numata, H. Saito, T. Maruyama and X.X. Ma, Surf. Coat. Technol. 169-170, 411 (2003).
- [34] X.X. Ma, K. Yukimura, T. Ikehata and Y. Miyagawa, Nucl. Instrum. Methods B 206, 813 (2003).
- [35] W. Ensinger and K. Volz, Surf. Coat. Technol. 128-129, 270 (2000).
- [36] W. Ensinger, K. Voltz and B. Enders, Surf. Coat. Technol. 136, 202 (2001).
- [37] T. Kraus, R. Kern, B. Strizker and W. Ensinger, Nucl. Instrum. Methods B 148, 912 (1999).



ゆきむら けん
行村 建

1977年同志社大学大学院博士課程修了とともに工学博士(同志社大学), 1992年同志社大学工学部教授, 現在に至る。現在, 固体材料のプラズマ源の開発, それを用いた三次元イオン注入・堆積技術, パルス電源による NO_x の処理などパルスパワー技術の研究に従事。その間, 電気学会プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会委員長などに従事するとともに, 2002年度日本燃焼学会技術賞を受賞。プラズマ・核融合学会, 電気学会, 応用物理学会, アメリカ電気学会, 放電学会会員。



WEI Ronghua

Ronghua Wei received his Ph.D. from Colorado State University (Colorado, US) in Mechanical Engineering in 1990, M.S. from Graduate School of University of Science and Technology of China (Beijing, China) in Electrical Engineering in 1981, and B.S. from Shenyang Polytechnical University (Shenyang, China) in Electrical Engineering in 1976. He is a Staff Scientist at Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, US. His current research interests include materials science and engineering, plasma science and engineering, surface engineering and tribology. His research is in the areas of plasma immersion ion implantation and deposition, magnetron sputtering, ion beam sputtering, high current density low pressure nitriding, and tribological evaluation of various materials and coatings. Before joining Southwest Research Institute, he was a Senior Scientist at Hughes Research Laboratories conducting research in the areas of plasma immersion ion implantation, magnetron sputtering, plasma electron heat treatment and tribology. Before he came to the US, he worked at the Space Science and Technology Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China as a Research Associate, where he conducted research on pulsed plasma thrusters, ion beam implantation and dynamic mixing.