

# 金型微小欠損部オンデマンド補修のための 大気圧微小プラズマ PCVD 技術

(独) 産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

研究員 清水禎樹

(平成 20 年度奨励研究助成 AF-2008034)

キーワード：大気圧プラズマ、PVD、局所堆積技術

## 1. 研究の背景と目的

### 1.1 研究の背景

塑性加工用の金型は高温・高圧力という過酷な環境下で使用されるために消耗が激しく、応力が集中する部分には欠損が生じる場合が多い。一般的に、金型の再作製には多大な費用を要するため、現場では金型の修復再利用への要望が高く、これまでに Tungsten Inert Gas(TIG) 法による肉盛溶射修復法などが開発されてきた。TIG 法は、高速での肉盛が可能であり、極めて有用な修復法の一つである。

その一方、近年では TIG 法では対応できない程の極微小領域への薄盛技術のニーズが高まっている。これは、マイクロ部品作製の小型金型修復現場からの要望であり、顕微鏡で確認される程の微小欠損部への薄盛修復が望まれている。その一つの手段に、YAG レーザー溶接機を利用した修復法がある。これは顕微鏡下で微小領域への肉盛りが可能であり、TIG 法以上の優れた効果が実証されている。しかしながら、高価で大掛かりな装置を要するため、限られた専門業者への外部委託修復となる場合が多い。また、委託期間中は製造ラインがストップしてしまうという問題も生じている。したがって、シンプルな小型装置を利用して、誰もが微小領域に精度良く薄盛修復できる技術および装置の開発が望まれる。

### 1.2 大気圧微小プラズマ法による修復技術の開発

上記ニーズに応えられる可能性を秘めた技術の一つに、大気圧（大気開放型）微小プラズマ法がある。これは、内径が最大で数 mm の放電管で発生させるプラズマであり、よく知られたパッシュェンの法則に従い、大気圧などの高気圧領域での安定発生が可能である。また、発生装置もコンパクトで操作性も良いため、誰もが簡単に取り扱うことができる。

大気開放型微小プラズマは、プラズマの励起法（直流

放電、高周波放電、パルス放電など）を選択することで種々の特性のプラズマを比較的容易に発生させることが可能である。金型の肉盛および薄盛修復への応用を考えた場合、溶射に近いプロセスが想定されるため、熱源としての役割を果たす微小プラズマの利用が適していると考えられる。

### 1.3 研究の目的

本研究開発では、大気開放型微小プラズマを利用して誰もが簡単に金型の微小欠損部（数mmの領域）を精度良く修復できる技術の開発を目指し、その萌芽となり得る次のような研究開発を実施した。

- ① 硬質材料であるモリブデン、また窒化チタンなどを、数mmの領域に大気中で堆積させる技術の開発
- ② 上気技術を卓上で、安全に、オンデマンドで行えるような小型装置の開発

## 2. 研究方法

### 2.1 本研究開発の基盤技術

本研究開発の基盤となる堆積法の模式図を図 1 に示す。プラズマ発生器は、内径が最大数 mm の石英ガラスやアルミナ製の放電管、ガス導入機構、高周波印加アンテナで構成されており、放電管内に流量制御されたアルゴン（Ar）ガスを供給しながらアンテナに高周波（450 MHz）を印加すると、放電管内で高輝度のプラズマが発生し、開口端からジェットが大気中に噴出する。同様のセットアップを利用した薄膜の局所堆積では、ガス原料を利用した CVD 法によるものが多数報告されているが、本研究開発で用いた手法は、主原料に金属ワイヤーを用いた点が特徴的である。ワイヤーは放電管内に設置しておき、発生させたプラズマの熱で加熱蒸発させる。生成した化学種は放電管下流に設置した基板の局所領域に凝縮・堆積させる。

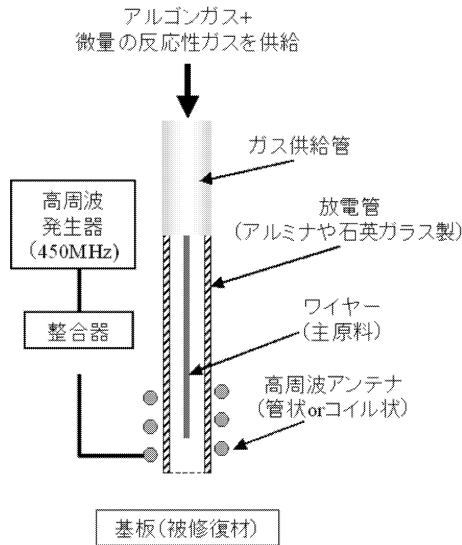


図1 大気開放型微小プラズマ PCVD 法の模式図

### 2.2 本研究で使用したプラズマのガス温度特性

このようなワイヤーの加熱蒸発で重要なパラメータは、プラズマのガス温度である。使用する金属ワイヤーの熱的性質（融点や沸点）に合わせたガス温度の制御がポイントであり、本研究開発で用いたモリブデンやチタンのワイヤーを蒸発させる際には、ガス温度が 1000K 以上の高温に達したプラズマの発生が必須である。

プラズマのガス温度は、投入エネルギーやガス流速と深く関係する。本研究開発の実施にあたり、本研究で使用するプラズマの、種々の条件におけるガス温度を算出した。アルゴンで発生させたプラズマ中に微量（約 1 vol%）の窒素ガスを導入し、得られた窒素の発光スペクトルと、ある温度を仮定したシュミレーションによるスペクトルとをフィッティングさせて、ガス温度を推定した。

図2は、Ar ガス流量固定（1000sccm）条件下での UHF 出力とプラズマガス温度との関係を示したグラフである。一方図3は、高周波出力固定（10W）条件下での、ガス流量とプラズマガス温度との関係を示したグラフである。これらの結果から、このプラズマのガス温度が定常的に 1000～2000K 程の高温に達しているのが示された。2000K 以上の高温が得られる条件では、耐熱性に優れたアルミナ製の放電管を用いた場合でも放電管は破損した。

後述する微小皮膜堆積では、2000K 付近のガス温度が得られる近傍の条件でプラズマを発生させた。

## 3. 各種実験および考察

### 3.1 モリブデンの局所堆積技術開発

#### 3.1.1 実験

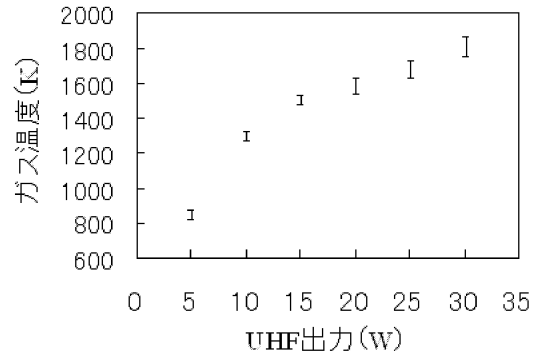


図2 プラズマガス温度の UHF 出力依存性 (Ar ガス流量=1000sccm に固定)

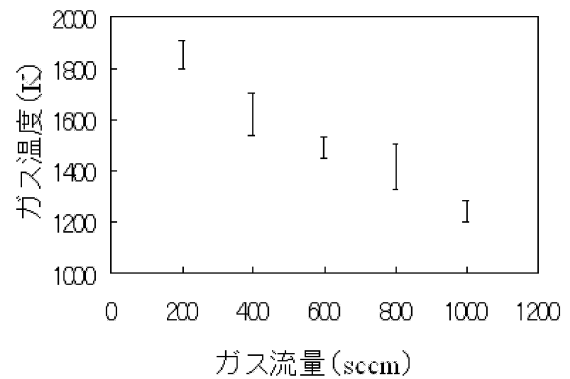


図3 プラズマガス温度のガス出力依存性 (UHF 出力=10 W に固定)

図1に示した発生器を用いて、直径約 1mm の領域へのモリブデン堆積を試みた。この実験では、直径 200～300 μm のモリブデンワイヤーが挿入された内径 0.8 mm のアルミナ製の放電管でプラズマを発生させた。ガスには Ar もしくは H<sub>2</sub>/Ar 混合ガス（H<sub>2</sub> 混合量=3.9vol%（爆発下限界））を用いた。堆積基板には、堆積材料と同じモリブデン基板を用いた。

堆積物は、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）、X 線光電子分光法などを用いて評価した。

#### 3.1.2 結果と考察

モリブデンは融点沸点共に高温であり（融点:約 3000K、沸点:約 5000K）、2.2 節で述べたようなガス温度が最高で 2000K 付近の Ar プラズマでモリブデンワイヤーを蒸発させるのは困難であった。一方、H<sub>2</sub>/Ar 混合ガスでプ

ラズマを発生させた場合は、放電管を損傷させる事なく、モリブデンの連続的な蒸発が達成された。これは、プラズマ下流域の発光スペクトルに、モリブデンの原子スペクトルが明瞭に観察されたことや、後述するような堆積が実現されたことで確認された。当初、大気からプラズマ中に混入する酸素の還元を目的とした  $H_2$  ガスの導入であったが、還元効果以外に、プラズマの熱伝導率上昇や原子状水素再結合熱などが金属の蒸発を促進したよう

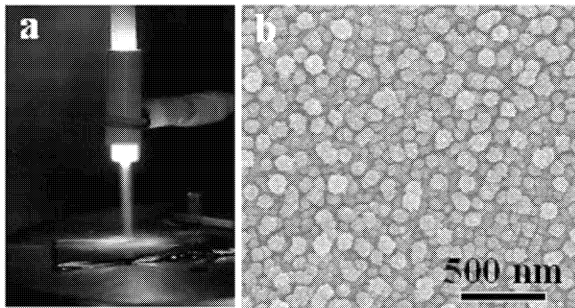


図 4 (a)堆積プロセス実施時の様子 (b)プラズマ照射部に堆積されたモリブデン粒子の SEM 像

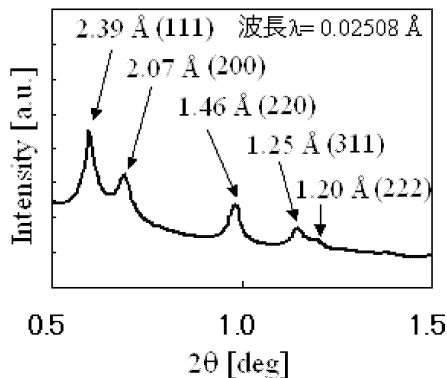


図 5 堆積物の電子線回折解析結果。fcc 構造モリブデンに対応している。

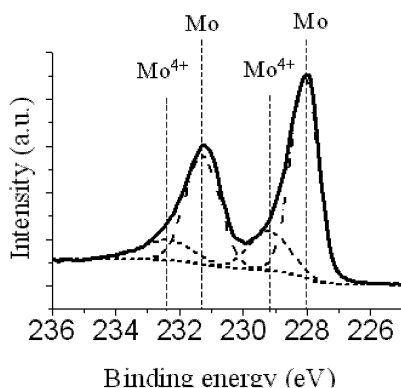


図 6 堆積物から得られた XPS スペクトル。酸素の混入が示唆される。

である。<sup>1)</sup>

生成した化学種を、プラズマ下流の大気中に設置した基板に凝縮・堆積させるのと同時に、図 4 (a)のようにプラズマで照射加熱した結果、照射部を中心とした直径 1 mm ほどの領域に、図 4 (b)に見られるような粒子が密に堆積された。これらの粒子は、X 線回折や電子線回折 (図 5) による解析では面心立方格子 (fcc) 構造のモリブデンと特定されたが、その格子面間隔は、現在報告されている fcc 構造モリブデンの格子面間隔 (JCPDS No.88-2331) よりも数%膨張したものであった。この格子膨張の原因として、粒子中に混入した酸素の影響が考えられる。X 線光電子分光法 (XPS) による解析では、粒子内部に酸化相が形成されているのが確認されている (図 6)。これは、プロセス中に水素で還元できなかったプラズマ中の酸素によるものであり、粒子中に散在する酸化相がモリブデンの結晶格子に歪みを生じさせ、格子を膨張させた可能性が考えられる。

以上のように作製したモリブデン微小皮膜の基板への密着強度は極めて弱く、スコッチテープで容易に剥離した。今後はプラズマ照射領域へのスポット加熱法などを併用し、強固な密着強度が得られるよう改善していく必要がある。

## 3.2 窒化チタン微小皮膜作製の試み

### 3.2.1 実験方法

本研究で用いた大気開放型微小プラズマシステムの模式図を図 7 に示す。当初、図 1 と同様のセットアップを用い、Ti ワイヤが挿入された放電管内で  $N_2/Ar$  および  $N_2/H_2/Ar$  プラズマを発生させての堆積を試みたが、Ti ワイヤを効率よく蒸発させることが不可能であった。したがって図 7 のような二重構造ノズルによる堆積を試みた。中央の管は、プラズマを発生させる放電管であり、その周囲に配置された管 (外管) は、窒素源となるガスを供給する管である。Ti 源となる Ti-wire ( $\phi 200\mu m$ ) は放電管内部に挿入し、3.9%  $H_2/Ar$  ガスを導入しながら (流量: 数百 sccm ~ 数 slm)、管先端部周囲の電極に高周波 (450 MHz、20~30W) を印加してプラズマを発生させた。同時に外管には数 slm の流量で窒素を供給し、プラズマ下流でチタン源と窒素源とをミキシングさせながら、基板に凝縮堆積させた。得られた微小皮膜は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)、X 線光電子分光法などで評価した。

### 3.2.2 結果

代表的な結果として、3.9%  $H_2/Ar$  ガス = 1 slm、窒素ガス = 4 slm、プロセス時間 30min. の条件で得られた微小

皮膜の光学顕微鏡観察結果を図8に示す。プラズマ照射部に対応する直径約1.5mmの領域には僅かに銅光沢を帯びた物質が堆積された。SEMによる詳細な観察によれば、皮膜の所々には亀裂が観察されたものの、基本構造は連続膜であることが分った(図9(a))。図9(b)は連続部の高倍率観察像であり、連続膜は密に堆積された径数十nmのナノ粒子で構成されていることが分かる。XPSやEDSによる組成分析では、この微小皮膜中には、チタンと窒素以外に、多量の酸素も混入していることが判明した。現在までも、酸素を完全に除去することには成功していないが、本実験で設置した放電管周囲の外管に供給したN<sub>2</sub>ガスが、プラズマ中への大気混入を遮蔽する効

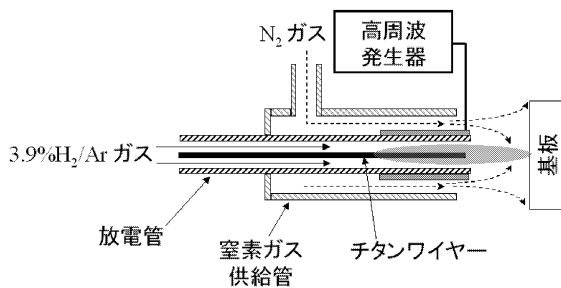


図7 二重ノズルによるTiN堆積の模式図

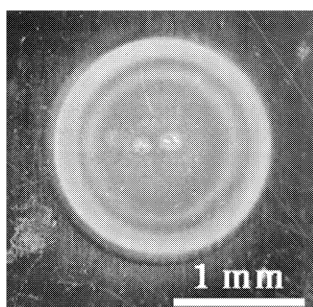


図8 堆積物の光学顕微鏡観察像

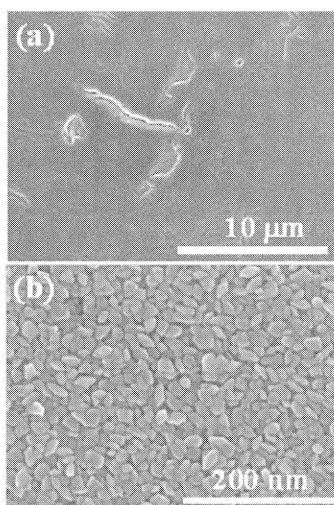


図9 堆積物のSEM像

果が見出されており、より効果的に外気をシールするための外管形状の改善等を鋭意実施中である。

### 3.3 卓上型小型プラズマデポジションシステムの開発

肉眼もしくは光学顕微鏡などで見つけられるサイズの微小欠損部の修復を、誰もが簡単に施せるような装置を開発した(図10)。微小欠損部の修復では、①修復箇所を顕微鏡などで決定し、②その箇所に微小放電管を近づけ、③プラズマを発生させて皮膜堆積を実施 というプロセスが想定される。図10に示した装置は、高周波源も含めた全てのシステムを卓上に設置できる。また、マニピュレーターでプラズマノズルおよび被加工物の位置を移動させることや、長焦点距離の内視鏡を介して、被処理箇所の正確な位置決めが可能であるため、①～③の一連の作業を効率よく行うことが可能である。プロセスを行う際には、発生器周囲の枠上に電磁波漏洩シールドクロスを被せられるようになっている。

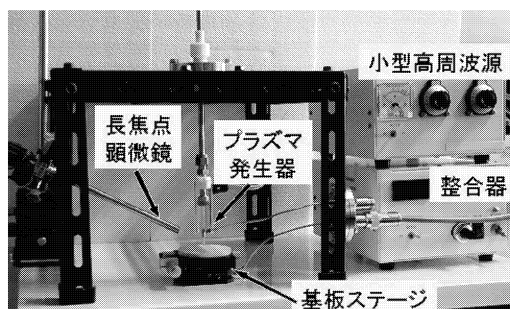


図10 卓上型小型プラズマデポジションシステム

## 4. 結言

大気開放型微小プラズマを利用し、硬質皮膜を微小領域に堆積させる技術の開発を試みた。未だ課題が山積しており、特に①密着強度の改善 ②大気中から混入する酸素の除去 が課題として残されている。②は徐々に解決の方向に向かっているが、①も含めて今後更なる改良を進めていく所存である。

## 謝辞

本研究の一部を遂行するにあたり、(財)天田金属加工機械技術振興財団から研究助成をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 4) S. Ohno and S. Uda: J. Jpn. Inst. Metals, 48 (1984), 640-646.