解 説

色材, 65 (9), 558-564 (1992)

プラズマを利用したコイル連続コーティング技術

酒見 俊之*・粟井 清*・科野 邦藏*

1. プラズマとは

プラズマとは、固体、液体、気体につぐ第四の物質の相状態である。自由運動する正電荷（イオン）と負電荷（電子）がほぼ同量混在し、巨視的にみて全体が電氣的に中性となっている状態をいう。室温で固体や液体の物質でも所定の温度まで加熱すれば、気体状態になる。気体を加熱していくと、その分子・原子の熱エネルギーが高まり、原子の外周に拘束されている電子が上位のエネルギー準位に遷移したり（励起）、さらにその電子が放出され（電離）、プラズマ状態が実現できる。

単純に言えば、いかなる相状態にある物質でもエネルギーを加えることによりプラズマ状態に変えられる。自然界にはプラズマ状態が多く存在し、地球を囲む電離層、太陽に代表される恒星、惑星間空間、星間空間や銀河系の中心部などの宇宙の物質の 99% 以上がプラズマ状態にあるといわれている。

宇宙におけるプラズマ状態を実現しているエネルギー源は主として万有引力である。太陽を例にとれば、宇宙空間に存在した水素原子が万有引力のもとに集塊し、集塊の重量に比例して増加する引力作用で重力収縮・圧縮され中心部は温度が一千万度以上のプラズマ状態となっている¹⁾。その中心密度は固体水素のそれを三桁も上回り、イオン状態の水素原子の運動エネルギーは大きいいため、クーロンの反発力に打ち勝って相互に衝突し融合反応を引き起こす。この融合反応による膨脹力と引力とが釣り合って半径約 70 万 Km の球を形成している。太陽外周では原子が励起され発光している。星間や銀河系中心部のプラズマは、太陽のような高電離状態ではなく電離度の低い低温プラズマである。

プラズマ状態は電気エネルギーを用いた放電により人為的に発生させることが可能であり、その工業的利用は

表-1 に示す通り広範囲にわたっている。同表では、発生する放電方式との関係もあり、便宜上低温、熱および高温プラズマに分類し、主要な現象とそれに基づく用途をまとめている。

低温プラズマは、主にグロー放電により発生され、電離度は低く電子温度は数千度に達するが、イオン、分子および原子は室温程度である。しかし、この低い温度でも高温電子の衝突による励起発光を利用したレーザー、低密度のイオンを有効に利用したイオンプレーティング、窒化および浸炭まで、さらに低温のガス反応やそれにも関係する極性基の発生および付加等いろいろな形で活用され、関係する業界も電子から機械さらに化学工業界と広範囲に及んでいる²⁾。

大電流のアーク放電で発生する熱プラズマでは、電離

〔氏名〕 さけみ としゆき
〔現職〕 住友重機械工業(株)新居浜研究所
〔趣味〕 ハンググライダー
〔経歴〕 昭和59年北海道大学大学院理学研究科(物理学)修士課程終了, 同年住友重機械工業(株)入社

〔氏名〕 あわい きよし
〔現職〕 住友重機械工業(株)新居浜研究所主任研究員
〔趣味〕 テニス
〔経歴〕 昭和46年神戸大学大学院工学研究科(機械工学)修士課程終了, 同年住友重機械工業(株)入社

〔氏名〕 しなの くにとし
〔現職〕 住友重機械工業(株)事業開発室部長
〔趣味〕 読書
〔経歴〕 昭和42年大阪大学工学研究科(応用物理学)博士課程終了, 同年住友重機械工業(株)入社

平成 4.1.20 受理
Continuous Deposition Process by Plasma Technology
Toshiyuki SAKEMI, Kiyoshi AWAI, KUNIZO SHINANO

* 住友重機械工業(株)

愛媛県新居浜市惣開町 5-5 (〒792)

表-1 プラズマの用途

	主要な現象	用 途
低温 プラズマ	電子による分子・原子の励起	ガスレーザー
	反応ガス・蒸発物質の電離	イオンプレーティング
	イオンによるスパッタリング	スパッタリング
	各種イオンの引き出し・加速	イオン源
	窒素・炭素イオンの注入	窒化・浸炭
	化学反応の低温化	CVD
	極性基の付加	高分子の表面改質
熱 プラズマ	高エネルギー密度 クリーンなエネルギー源	溶接・溶射・溶解 表面改質・高温風洞
高温 プラズマ	重水素・三重水素の融合反応	核融合

が高まり、電子とイオンの温度は同程度であり数千度を上回る。通常大電流自身による発生磁界のプラズマ収縮作用（ピンチ効果）によって発生するプラズマの径は絞られるため、その高いエネルギー密度を積極的に活用して溶接をはじめとして工業的に利用されている。

核融合は、工業利用というより研究・開発段階であり、将来のクリーンな電力発生技術として注目されている。プラズマの電離度は一層高く、数千度以上の高温で、イオンはクーロンの反撥力に打ち勝って衝突し核融合反応を起こすに十分なほど高い運動エネルギーを持たねばならない。反応頻度の面からプラズマの高密度化が

必要であり、低温プラズマから加熱過程を経て磁界中で閉じ込めて高温化する磁界トラップ方式がその代表例である³⁾⁴⁾。またレーザー等の高エネルギー・ビームを固体重水素ターゲットに照射して、先に述べたような太陽現象を衝突的に起こさせる慣性核融合方式もある⁵⁾。

以上プラズマの利用・研究状況の一端を述べたが、近年プラズマを利用した表面処理プロセスは、材料の高機能化、高付加価値化さらには環境問題の観点から、ドライプロセスの採用が注目され、その重要性が増している。特に新素材、機能性材料創成の主要技術になりつつあるともいわれている⁶⁾。

本解説では、今後のプラズマプロセスの重要な課題の一つである、コイル連続コーティング技術について、装置を構成する上で重要な要素技術に関し、国内で行われている開発現状をまとめると共に鉄鋼、繊維における実施例を紹介する。

2. プラズマを利用したコイル連続ライン

2.1 装置の全体概要

通常、連続ラインはプラズマによる前処理、膜形成さらに熱処理等の処理工程に分けられる。

プラズマを大気下で発生させる技術⁷⁾が報告されているが、ここでは減圧下でプラズマを発生させる場合を考える。プラズマ発生部は所定の真空度に保っておくことが必要となる。またコーティング過程も減圧下の場合が多く連続ラインプロセスは減圧下に処理物を保持する技術が必須となる。その方法としてライン全体を減圧下に閉じ込めるインライン方式と、巻出しおよび巻取り用のコイルリール部分を大気に置き、プラズマ発生部は真空

図-1 コイル連続コーティングラインの全体構成

シール装置により所定の減圧状態に維持するエアーツーエア方式とがある。

インライン方式とエアーツーエア方式との大きな違いは、後者は、コイルリール部は大気にあるためコイルのハンドリングが大気中で行え、前者に比してコイル交換に伴う作業が容易かつ短時間（運転中に次コイルの準備を並行して行えるため）に処理出来る点にある。ただし後者は、後述のように差動排気装置を必要とするため、設備費が高くなる欠点がある。生産条件を想定しインライン方式とエアーツーエア方式との経済性比較を行った結果、後者は前者に比し大量生産に適した方式との指摘がなされている⁸⁾。

エアーツーエア方式のコイル連続ラインのレイアウトの概要図を図-1に示す。本ラインは鋼板上に薄膜を形成する際のライン構成を示しており、前処理で鋼板表面上の酸化膜を除去した後、薄膜形成を行い、冷却を行うものである。

前処理と膜形成で使用するガスが異なることを考慮し、両者の間には、ガスが混合しないように一段のシール装置を設けている。

なお図-1のラインでは、前処理、薄膜形成とも、後述の圧力勾配型プラズマ銃によるシートプラズマを利用する場合を想定している。

以下では、装置を構成する主要な要素技術として、真空シール技術、プラズマ発生技術および加熱冷却技術について述べる。

2.2 真空シール装置

上述のエアーツーエア方式は、大気圧側からプラズマ処理室までをいくつかの真空室に分割し各室を真空ポンプにより排気する差動排気システムによって実現される。この真空室の分割数および圧力は、基本的にはプラズマ処理室の真空度に対し、真空ポンプの動力エネルギーを最小にする条件から求められる。

各真空空間は、シール装置によって仕切られており、シール装置と板との隙間は、通過流量と比例関係にあり、いかにこの隙間を管理するかが重要な技術である。この隙間を小さくする方法としては、板をロールで両側

図-2 真空シール装置⁹⁾

よりピンチする方式が最も基本的であるが、板端面のシール性および板表面の押傷発生の問題点がある。これらを解決する手段として、いくつかの方法が提示されているが、例えば図-2⁹⁾は、一対のゴムロールの他に、一対の金属ロールを用いることによってこれらの問題点の解決を図っている。

シール装置は、図-1（前述）のようにプラズマ処理室（図-1の前処理室、成膜室）の前後に設ける必要があるが、図-3¹⁰⁾は、入側出側のシール装置を共用タイプとしたもので設備のコンパクト化が可能となった。

ここでは、プラズマ処理室の真空度を達成する手段として、真空シール装置について述べた。実際の成膜に際しては、真空度の制御は当然のこととして、成膜の要求品質に応じたプラズマ発生室内の残留ガス成分（例えば酸素、水素等）の量を制御することがさらに重要なポイントとなる。

これには基板のみでなく、真空室の構成材料、排気系、ガス導入系、プラズマ発生系、基板加熱および冷却系、および基板ハンドリング系等いろいろな要素について吟味することが必要であり経済性を加味したバランスのよい対策を講じることが必要となる。

2.3 前処理および成膜装置

連続コイルコーティングでは、緻密で欠陥が少なく、密着性の良い膜を全幅にわたって均一に、かつ高速で被覆する必要がある。これには、適切な前処理がなされ、成膜分子の蒸気が対象面に均一に供給されることが必須であり、さらにその分子が電離していることが望ましい。

前処理はイオン照射により表面酸化膜等を除去し、成膜に適した表面状態を作るものである。高周波放電を用いる場合が多く、原理的には 10^{-2} Pa の減圧下で板幅全体に均一なプラズマが発生でき、適切なバイアス電圧のもとにコイル面をイオン照射することが望ましい⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

成膜には、イオンプレーティング、スパッタリング、

図-3 真空シール装置¹⁰⁾

プラズマ CVD 等適用技術は多いが、一般には要求される成膜の種類および品質により選定される¹³⁾¹⁴⁾。

イオンプレーティングでは、物質の蒸発割合を増加し

図-4 高周波イオンプレーティング装置¹⁵⁾

図-5 広幅用 EB 銃¹⁸⁾

図-6 広幅スパッタリング装置回転カソードの基本構成¹⁹⁾

て成膜速度を向上したり、緻密な膜生成のための反応ガスも含め膜成分の電離度を高めることなどが考慮された装置の開発が進んでいる。図-4 に示すようにアンテナコイルを介して高周波により成膜成分の電離を行う高周波イオンプレーティング法が広く利用されている¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。

広幅用の成膜装置としては、図-5 の電子ビームのスキャン方式¹⁸⁾や図-6 の回転カソードを採用したスパッタリング装置なども開発されている¹⁹⁾。

また酸素などを反応性ガスとして用いる酸化膜を被膜するイオンプレーティング¹⁷⁾では、蒸発エネルギー源の電極材の酸化消耗を配慮せねばならない。

この消耗対策を施した例として圧力勾配型プラズマ源を紹介する²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾。このプラズマ源を採用したイオンプレーティング装置の概念図とプラズマ発生部であるガンの構造を、それぞれ図-7 と図-8 に示す。ガンに導入されたアルゴンガスは陰極から放出される熱電子により電離され、プラズマ流のようにガンより放出され、電磁コイルで発生する弱い磁場で誘導され、陽極のハースに向かう。プラズマ処理室の圧力は 10^{-4} Torr 程度である。

プラズマ処理室とガン陰極部との間には中間電極(図-7 の 3 および 4 の磁石が組み込まれたケース)が設けられている。これによりガン陰極部の圧力は数トルに保たれ、プラズマ処理室とガン陰極部との間には圧力勾配

1. 放電用キャリアガス	2. 陰極
3. 環状永久磁石	4. 電磁コイル
5. 放電用電源	6. 真空容器
7. ハース	8. 永久磁石
9. 真空ポンプ	10. 反応ガス
11. バイアス電源	12. 被処理物
13. 偏向プラズマ流	14. 大直径電磁コイル

図-7 偏向型プラズマ流を用いたイオンプレーティング装置²⁰⁾

を生じる。この圧力勾配によって、プラズマ処理室のガス成分がガン陰極部へ流入することを防止でき、酸素等の活性の高いガスを用いたプラズマ処理において陰極材の酸素消費を生じない利点がある。このガンの標準仕様は 80 V, 250 A, 陰極の寿命は 2,000 時間以上である。またガン出口に、図-9 に示すように一対の永久磁石を対向に配置することにより、プラズマはシート状に変形できる。シートプラズマの電子密度、温度の空間分布をダ

図-8 Ta 補助陰極をそなえた円盤状 LaB₆ 陰極システム²⁰⁾

図-9 シートプラズマ生成²¹⁾

図-10 シートプラズマの幅方向のプラズマ特性の分布

ブルプローブを用いて測定した例を図-10 に示す。この図から密度 10^{11} コ/cc の均一なプラズマが発生できることがわかる。一方電子温度は数 eV はあり、このプラズマは電子の原子に対するイオン化断面積の大きいエネルギー域になっている²⁴⁾。つまり、電子は電離を促進しやすいエネルギー範囲にあり、高電離のプラズマが発生できる。

この圧力勾配型プラズマ源を広幅のコイルコーティングに適用するに当たり、前述のシートプラズマは前処理、薄膜形成、表面改質の手段として広範囲の利用が可能である。特に、酸素などの活性の高いガスを用いるプラズマ処理では、その電極消耗が極めて少なく長寿命であり、さらに大電流のプラズマ源であることから高速処理にも適応が可能である。

2.4 加熱冷却装置

基板の加熱昇温手段として、大気処理のコイル連続ラインで通常用いられるガスオープン炉は、真空内での加熱手段としては用いることはできない。従って抵抗線ヒーター、赤外線ヒーターが一般的に用いられる。

高周波誘導加熱方式については、図-11²⁵⁾ に示す誘導加熱装置が開発され、特に非磁性体の急速加熱手段として有効である。

プラズマを加熱手段として利用することも有効な方法である。

一方冷却に関しては、真空内で基板の熱を除去する手段は、加熱に比して工業的に有効な手段がなく、基板にロールを接触させ熱伝達に頼るしかない。この場合基板とロールとの接触状態が基板の温度分布に微妙に影響するためいろいろな工夫がなされているのが現状である。

図-11 誘導加熱装置²⁵⁾

図-12 コイル連続コーティングライン (鉄鋼の例)²⁶⁾

3. 工業適用例

プラズマを利用したコイル連続処理ラインに関する報告は、極めて少なく、工業用実生産装置としてどのように稼働され、どのような問題点があるのか、極めて情報が乏しい。ここでは、文献および特許で紹介されている鉄鋼、繊維での例を紹介する。

3.1 鉄鋼における例

図-12²⁶⁾ は、鉄鋼におけるプラズマ処理ラインの全体概要図を示している。本ラインは、パイロットラインとして位置づけられ設置されたものでイオンプレーティング、スパッタリング、およびプラズマ CVD の3種類のコーティングを連続化したものであり、基板表面の清浄化から多層膜のコーティングを1プロセスで処理可能なものとなっている。コイルリールは減圧下に設置したインライン方式を採用している。基板としては、ステンレス鋼ストリップコイル (板厚: 0.1~0.5 mm, 最大板幅:

370 mm, 最大板長: 300 m) を用いている。

各処理室間は、作動圧力が異なるので、シール装置が設置されている。

3.2 繊維における例

図-13²⁷⁾ は、繊維の長尺物に低温プラズマを連続的に処理するラインのプラズマ処理室を示している。本図では、特にプラズマ処理室前に、繊維内に含まれている空気等の附着性物質 (プラズマの発生状態が不安定になりかつプラズマとの反応による加工効果の低下をもたらす) を除去するための真空シール装置で仕切られた前処理室 (図中7, 8) を用いた方式をとっている。

このように実ラインでは、前処理をいかに行うかが、プラズマ処理を安定に行う上で重要なポイントとなる。

プラズマ発生は、対向電極間に (25 と 26 との間) 1 KHz~300 MHz の高周波グロー放電によっている。

4. あとがき

プラズマを利用した連続コイルコーティングラインを構成する要素技術のうち、ハード面を主体に、最近の国内で開発されているいくつかの新しい技術についてその概要を紹介した。

冒頭で述べたように、プラズマは大変魅力に富みいろいろな可能性を持っているが、これを利用した連続ライン技術は開発段階にある。今後要素技術の改良、開発ともあいまって実用化が展開すると期待できる。しかし現在公開されている情報は極めて限られており、また筆者らの狭い領域での技術知識を中心に記述したため、十分な解説とはいいがたく、お詫びする次第である。

なお表面改質、成膜品質および界面に関しては、研究開発、解説等いずれも数多く報告されているので、それを参考にされたい。

この解説記事に一人でも多くの方が興味を持って頂き、積極的に本分野の工業化を試みる契機となれば、筆

1. 反応室	11, 12. 布帛導入口
2. 布帛	13, 14. 布帛導出口
3. 導入口	15, 16, 17, 18. シール機構
4. 導出口	19, 20, 21, 22. 減圧パイプ
5. シール機構	23. 布帛ガイドドラム
7. 第1の処理室	24. 拡布ドラム
8. 第2の処理室	25, 26, 25', 26'. 電極板
9. 第3の処理室	27. モノマーガス供給口
10. 第4の処理室	28. 減圧パイプ

図-13 コイル連続コーティングライン (繊維の例)²⁷⁾

者らの望外の喜びである。

参考文献

- 1) A. B. Byalko : Our Planet-The Earth, Moscow (Nauka), 96 (1989).
- 2) 薄膜ハンドブック : 日本学術振興会・薄膜第 131 委員会編, オーム社.
- 3) 氷見正幸 : 日本物理学会誌, 46〔3〕, 195 (1991).
- 4) 宮 健三, 井上信幸, 他 : 日本原子力学会誌, 33〔1〕, 2 (1991).
- 5) 中井貞雄, 三間圀興 : 日本原子力学会誌, 31〔10〕, 1076 (1989).
- 6) 村山洋一 : 静電気学会誌, 13〔6〕, 470 (1989).
- 7) 特開平 1-306569.
- 8) E. Hartwig : 34th Annu. Tech. Conf. Proc., 152 (1991).
- 9) 夷公平 2-4125.
- 10) 高橋恭郎, 田口俊夫, 沖田 肇ら : 三菱重工技報, 27〔3〕, 201 (1990).
- 11) 吉原一紘 : 表面科学, 10〔10〕, 726 (1989).
- 12) 柏木邦宏, 村山洋一 : 金属表面技術, 35〔1〕, 32 (1984).
- 13) R. F. Bunshah : *IEEE Transactions*, 18〔6〕, 846 (1990).
- 14) D. Mattox : *Plasma Surface Interactions and Processing of Materials*, Kluwer Academic Publisher, 337 (1990).
- 15) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏 : 応用物理, 43〔7〕, 687 (1974).
- 16) 柏木邦宏 : 金属表面技術, 30〔5〕, 232 (1979).
- 17) 村山洋一 : 表面技術, 41〔5〕, 471 (1990).
- 18) A. Feuerstein, H. Lämmermann : "Vacuum Coating of Steel Strip", LEYBOLD AG, Hanau (1991).
- 19) J. J. Hofman : Proc. of 32nd Soc. Vac. Coaters Tech. Conf., St Louis, U.S.A. (1989).
- 20) 浦本上進 : 溶融塩, 31〔2〕, 147 (1988).
- 21) 浦本上進 : 真空, 25〔11〕, 719 (1982).
- 22) 浦本上進 : 真空, 27〔2〕, 64 (1984).
- 23) 浦本上進 : 真空, 26〔1〕, 15 (1983).
- 24) L. A. アルチモビッチ著 (伊藤 博, 科野邦藏訳) : "プラズマ物理学入門", 共立全書 536, 56.
- 25) 奥 勇, 猪熊正臣, 栗井 清 : 軽金属, 40〔8〕, 633 (1990).
- 26) 長島祥司, 才田誠四郎, 細井義郎ら : 製鉄研究, 336, 12 (1990).
- 27) 特開昭 60-134061.