

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4010201号

(P4010201)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 14/48 (2006.01)	C 2 3 C 14/48 Z
C 2 3 C 8/38 (2006.01)	C 2 3 C 8/38

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-217831 (P2002-217831)	(73) 特許権者	000214191
(22) 出願日	平成14年7月26日(2002.7.26)		長崎県
(65) 公開番号	特開2004-59972 (P2004-59972A)		長崎県長崎市江戸町2番13号
(43) 公開日	平成16年2月26日(2004.2.26)	(74) 代理人	100090088
審査請求日	平成16年10月19日(2004.10.19)		弁理士 原崎 正
		(72) 発明者	馬場 恒明
			長崎県大村市池田2丁目1303-8 長崎県工業技術センター内
		審査官	吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空体内外両表面へのイオン注入法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

減圧状態のプラズマ発生用原料ガス雰囲気中に、少なくとも一端が開口された導電性の中空体を設置し、該中空体の内部及び外部にグロー放電励起用のアンテナを中空体と絶縁状態で放電を生じない間隔をあけてそれぞれ設置し、高周波放電或いはマイクロ波放電によって上記中空体の内外部にプラズマを発生させると共に、上記中空体に接地電位に対し負の高電圧パルスを印加し、プラズマ雰囲気中のイオンを中空体の内部表面及び外部表面に注入させることを特徴とする中空体内外両表面へのイオン注入法。

【請求項2】

炭化水素系有機化合物ガスを含む減圧状態のプラズマ発生用原料ガス雰囲気中に、少なくとも一端が開口された導電性の中空体を設置し、該中空体の内部及び外部にグロー放電励起用のアンテナを中空体と絶縁状態で放電を生じない間隔をあけてそれぞれ設置し、高周波放電或いはマイクロ波放電によって上記中空体の内外部にプラズマを発生させると共に、上記中空体に接地電位に対し負の高電圧パルスを印加し、プラズマ雰囲気中の炭素イオンを中空体の内部表面及び外部表面に注入させることを特徴とする中空体内外両表面へのイオン注入法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、イオン注入法を用いて中空体の内部表面と外部表面の改質を同時に行う中空

10

20

体内外両表面へのイオン注入法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シリンダーなどの中空体内壁面に対し、耐摩耗性、摺動性などの機械的表面特性を付与すること、あるいは、中空体内壁面に優れた機能性を付与する技術開発は産業界から求められていた。

一方、プラズマに曝した被処理材に負の高電圧パルスを印加することを基本原理としたプラズマソースイオン注入法は、立体物全面へのイオン注入法および薄膜作製法として最近注目されている方法である。

プラズマソースイオン注入法は、数10keV～MeVに加速した粒子（イオン）を固体に照射し、固体内部に打ち込む技術である。イオンは、固体表面原子をスパッタリング効果によって弾き飛ばす作用もあるが、多くは固体内部につきささる。このような大きな運動エネルギーを持ったイオンが固体表面に衝突し侵入する際に、様々な物理的現象及び化学的現象が起こり、これを利用して固体表面の表層改質を図ることができるのである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、イオン注入法を用いて中空体の内部表面と外部表面の改質を別々に行うと、例えば中空体の内部表面の改質を先に行うと、内部表面の改質は良好に行えるが、外部表面の一部も少し改質されることがあり、しかもこの外部表面の一部改質は中途半端で不十分であるため、その後、中空体の外部表面の改質を行う場合には、この中途半端に改質された部分の表面を一度スパッタクリーニングする必要がある、二重手間になる不都合があった。

【0004】

この発明は、上記のような課題に鑑み、その課題を解決すべく創案されたものであって、その目的とするところは、中空体の内部表面及び外部表面の改質を同時に行って別々に行う場合に生じる二重手間を回避し、また、密着性に優れた膜を中空体の内部表面及び外部表面に同時に形成することのできる中空体内外両表面へのイオン注入法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

以上の目的を達成するために、請求項1の発明は、減圧状態のプラズマ発生用原料ガス雰囲気中に、少なくとも一端が開口された導電性の中空体を設置し、該中空体の内部及び外部にグロー放電励起用のアンテナを中空体と絶縁状態で放電を生じない間隔をあけてそれぞれ設置し、高周波放電或いはマイクロ波放電によって上記中空体の内外部にプラズマを発生させると共に、上記中空体に接地電位に対し負の高電圧パルスを印加し、プラズマ雰囲気中のイオンを中空体の内部表面及び外部表面に注入させる手段よりなるものである。

【0006】

また、請求項2の発明は、炭化水素系有機化合物ガスを含む減圧状態のプラズマ発生用原料ガス雰囲気中に、少なくとも一端が開口された導電性の中空体を設置し、該中空体の内部及び外部にグロー放電励起用のアンテナを中空体と絶縁状態で放電を生じない間隔をあけてそれぞれ設置し、高周波放電或いはマイクロ波放電によって上記中空体の内外部にプラズマを発生させると共に、上記中空体に接地電位に対し負の高電圧パルスを印加し、プラズマ雰囲気中の炭素イオンを中空体の内部表面及び外部表面に注入させる手段よりなるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、図面に記載の発明の実施の形態に基づいて、この発明をより具体的に説明する。ここで、図1は装置の概略構成図、図2は中空体の内部表面及び外部表面にイオンが注入される概念図である。

【0008】

10

20

30

40

50

図において、イオン注入装置 1 は、減圧状態のプラズマ発生用原料ガス雰囲気中の導電性の例えばステンレス管などの中空体 2 の内部表面及び外部表面に同時にイオンを注入させる装置である。中空体 2 は一端又は両端が開口されていて、中空体 2 の内部と外部とは開口された端部を通じて連通状態になっている。この実施の形態では、中空体 2 は両端が開口した円筒形の形状からなる。

【0009】

このイオン注入装置 1 は、真空状態となる真空容器 3、真空容器 3 の内部の中空体 2 の内部及び外部に非接触状態で設置されたアンテナ 4、真空容器 3 の内部に設置され中空体 2 を保持する中空体ホルダー 5、真空容器 3 内部の中空体 2 にマイナス電位のパルス電圧を印加する高電圧パルス電源 6、真空容器 3 の内部にプラズマ発生用原料ガスを供給するプラズマ発生用原料ガス供給装置 7、真空容器 3 の空気を排出して真空状態にする真空排気装置 8 などから構成されている。

10

【0010】

真空容器 3 は、内部の空気を排出して真空状態にして、内部でプラズマ a が発生する環境を造り出す場所である。真空容器 3 の内部には、プラズマ雰囲気 of のイオンが中空体 2 の内部表面及び外部表面に注入し易いように、中空体 2 の内部及び外部に内部表面及び外部表面と非接触状態で放電を生じない間隔をあけてアンテナ 4 が各々平行に設置されている。

【0011】

中空体 2 の内部に設置される内部のアンテナ 4 は、円筒形中空体 2 の中心軸上に非接触状態で放電を生じない間隔をあけて設置され、その両端は中空体 2 の内部両端から外部に一部突出している。また、中空体 2 の外部に設置される外部のアンテナ 4 は、内部のアンテナ 4 を中心として円筒形中空体 2 の外周の円周方向に非接触状態で放電を生じない間隔をあけて等間隔で複数設置され、その両端は中空体 2 の両端から外部に一部突出している。

20

【0012】

この円周方向に設置された複数の外部のアンテナ 4 はその一端が円形のリングホルダー 4 a に接続され、リングホルダー 4 a 及び内部のアンテナ 4 の一端はアンテナホルダー 4 b に接続されている。このアンテナホルダー 4 b は真空容器 3 の外部の高周波電源 4 c に電氣的に接続されており、中空体 2 の内部及び外部に設置された各アンテナ 4 はリングホルダー 4 a 及びアンテナホルダー 4 b を介して高周波電源 4 c に電氣的に接続されている。また、内部のアンテナ 4 は絶縁材の例えばセラミック管 4 d によって被覆されていて、高電圧を印加したときに内部のアンテナ 4 と中空体 2 との間で放電を生じるのを防ぐためである。

30

【0013】

中空体ホルダー 5 は、中空体 2 を保持するもので、真空容器 3 の内部に設置されている。中空体ホルダー 5 は真空容器 3 の内部壁面に例えばアルミナ絶縁板 5 a を介して支持部材 5 b によって支持されている。中空体ホルダー 5 は中空体 2 の内部表面及び外部表面が内部及び外部に各々設置されたアンテナに平行になるように保持して、プラズマ雰囲気 of のイオンが内部表面及び外部表面に注入し易いようにしている。中空体ホルダー 5 は導電性の材料から造られている。

【0014】

高電圧パルス電源 6 は、例えば、電圧 -12 kV 、周波数 200 Hz 、パルスオン時間 $20\text{ }\mu\text{s}$ のパルス電圧を導電性の中空体ホルダー 5 を介して中空体 2 に印加するものであり、通常の電圧に比べて、少ない電気エネルギーで大きな電圧を得ることができる。高電圧パルス電源 6 の一端は真空容器 3 内に延設されて中空体ホルダー 5 に接続されている。高電圧パルス電源 6 には低電圧パルス電源 6 a やオシロスコープ 6 b が接続されている

40

【0015】

プラズマ発生用原料ガス供給装置 7 は、真空容器 3 の内部にプラズマ発生用原料ガスを供給する装置で、真空容器 3 に一端が接続されている。プラズマ発生用原料ガス供給装置 7 は複数の流量調整器 (MFC) 7 a の切り替えを通じて、プラズマ発生用原料ガスとしての例えば窒素ガス、炭化水素系有機化合物ガスとしての例えばアセチレンガス等を適宜、

50

真空容器 3 に供給することができるようになっている。

【0016】

真空排気装置 8 は、真空容器 3 の内部の空気を排出して真空状態にする装置で、図示しない真空ポンプを装備している。真空排気装置 8 は真空容器 3 の内部を真空に近い状態まで減圧してプラズマ a が発生し易い状態にする。

【0017】

次に、上記発明の実施の形態の構成に基づく中空体内外両表面へのイオンの注入方法について以下説明する。

真空容器 3 に中空体 2 及びアンテナ 4 を入れ、中空体 2 の内部の中心軸上に内部のアンテナ 4 を設置し、円筒形中空体 2 の外部の円周方向に等間隔で複数のアンテナ 4 を設置する。そして中空体 2 を中空体ホルダー 5 に取り付けて保持させる。同様に内部のアンテナ 4 をアンテナホルダー 4 b に外部のアンテナ 4 をリングホルダー 4 a を介してアンテナホルダー 4 b に取り付けて保持させる。この場合、中空体 2 と内部及び外部のアンテナ 4 とは、非接触状態でしかも放電しない距離に離してそれぞれ平行に設置する。

10

【0018】

その後、真空排気装置 8 を作動して、真空容器 3 の空気を排出する。真空容器 3 の内部の空気は真空排気装置 8 の図示しない真空ポンプの作動により排出されて内部は真空状態になる。真空状態としては例えば 10^{-2} パスカルの真空度である。

【0019】

真空容器 3 を真空状態にした後、プラズマ発生用原料ガス供給装置 7 の流量調整器 (MFC) 7 a を切り替え調整してプラズマ発生用原料ガスとしての例えば窒素ガスと炭化水素系有機化合物ガスの例えばアセチレンガスを真空容器 3 内に導入して、高周波電源 4 c から高周波電力を中空体 2 の内部及び外部に設置された各アンテナ 4 に給電して作動させると、内部及び外部に設置された各アンテナ 4 はプラズマ発生源となり、アンテナ 4 の周辺の窒素ガス及びアセチレンガスからプラズマ a が発生する。発生したプラズマ a は中空体 2 の内部及び外部をプラズマ雰囲気にする。

20

【0020】

そして、中空体 2 の内部及び外部がプラズマ雰囲気になった後、高電圧パルス電源 6 により、接地電位に対してマイナスの電圧をかけて中空体 2 をマイナスの電位状態にする。

【0021】

中空体 2 がマイナスの電位状態になると、中空体 2 と内部アンテナ 4 との間の内部のアセチレンガスのプラズマ雰囲気からプラスの電位状態のイオンは、マイナスの電位状態の中空体 2 の内部表面に吸引加速され、運動エネルギーを持ち中空体 2 の内部表面に衝突して、中空体 2 の内部表面に炭素が注入されて、中空体 2 の内部表面を炭素膜でコーティングする。

30

【0022】

同様に、中空体 2 と外部アンテナ 4 との間の外部のアセチレンガスのプラズマ雰囲気からプラスの電位状態のイオンは、マイナスの電位状態の中空体 2 の外部表面に吸引加速され、運動エネルギーを持ち中空体 2 の外部表面に衝突して、中空体 2 の外部表面に炭素が注入されて、中空体 2 の外部表面を炭素膜でコーティングする。

40

【0023】

また、中空体 2 の内外両表面の炭素膜の膜厚の調整は、炭化水素系有機化合物ガスの導入量を調整したり、作業時間で調整する。炭素の膜厚を厚くしたい場合には作業時間を長くする。中空体 2 の内外両表面に窒素イオンなどガスイオンのみを導入したい場合には窒素ガスのみを導入する。

【0024】

本願発明は、真空容器 3 内に絶縁された中空体 2 を設置し、真空容器 3 内に所望のプラズマ発生用原料ガスを導入すると同時に減圧状態に維持し、高周波電力を中空体 2 の内部及び外部に設置した各アンテナ 4 に給電することによりプラズマを生成し、中空体 2 にマイナス電位のパルス電圧を繰り返し印加することによって中空体 2 の内部表面及び外部表面

50

にプラズマ中の正イオンを引き込み、照射する手段よりなる。これにより中空体 2 の内外両表面にイオンを注入して内外両表面の改質を同時に達成すること、および原料ガスの一部として炭化水素を用いた場合、中空体 2 の内外両表面を同時に炭素膜のコーティングを行うことができる。

【0025】

【実験例】

中空体 2 として両端開口の円筒形のステンレス管を使用した。

〔実験条件〕

ステンレス管サイズ：内径 100 mm、長さ 300 mm

導入ガス：窒素ガス

窒素ガス圧力：2.5 パスカル

高周波電力：40 W

パルス電圧：-12 kV

パルス周波数：200 Hz

パルス幅：20 μ s

処理時間：1 時間

〔実験結果〕

図 4 に、図 3 で図示する中空体 2（ステンレス管）の内部表面の 3 箇所（A、B、C）、中空体 2（ステンレス管）の外部表面の 3 箇所（D、E、F）にシリコン基板を設置し、それぞれの窒素イオン注入深さ分布を AES（オージェ電子分光分析）で測定した結果を示す。繰り返し窒素イオンが注入されることにより、中空体 2（ステンレス管）の内部表面及び外部表面の全面に均一に注入されていることが図 4 からわかる。

【0026】

なお、本願発明は上記発明の実施の形態に限定されるものではなく、本願発明の精神を逸脱しない範囲で種々の改変をなし得ることは勿論である。例えば前記発明の実施の形態では、高周波放電によって中空体 2 の内部及び外部にプラズマを発生させる場合で説明したが、高周波に代えてマイクロ波を使用してもよい。

【0027】

【発明の効果】

以上の記載より明らかなように、請求項 1、請求項 2 の発明に係る中空体内外両表面へのイオン注入法によれば、高周波放電或いはマイクロ波放電によって上記中空体の内外部にプラズマを発生させると共に、中空体に接地電位に対し負の高電圧パルスを繰り返し印加することによって、中空体の内部表面及び外部表面に同時にイオンを注入させることができ、中空体の内部表面及び外部表面の表層改質を同時に達成することができる。これにより、中空体の内部表面と外部表面との改質を別々に行う場合に比べて二重手間を回避することができる。また、本技術の応用としては、内燃機関などのシリンダー、機械金属部品、金型などが想定される。

また、請求項 2 の発明にあっては、中空体の内部表面及び外部表面へのイオン注入を併用した薄膜作製が可能になる等、極めて新規的有益なる効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施の形態を示す装置の概略構成図である。

【図 2】この発明の実施の形態を示す中空体の内部表面及び外部表面にイオンが注入される概念図である。

【図 3】この発明の実験例における中空体（ステンレス管）の内部表面 3 箇所と外部表面 3 箇所の各測定個所を示す模式図である。

【図 4】図 3 の内部表面 3 箇所と外部表面 3 箇所の各測定個所におけるイオン注入深さ分布図である。

【符号の説明】

1 イオン注入装置

2 中空体

10

20

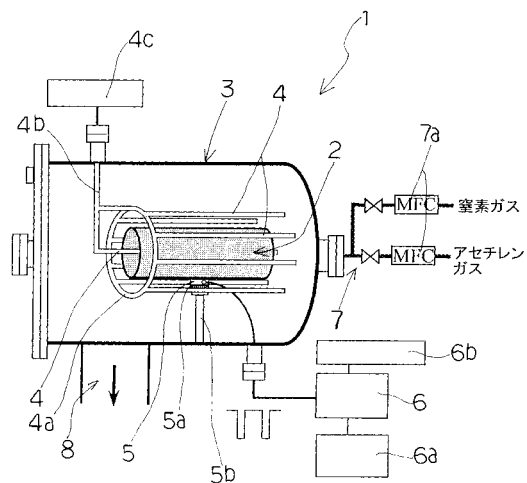
30

40

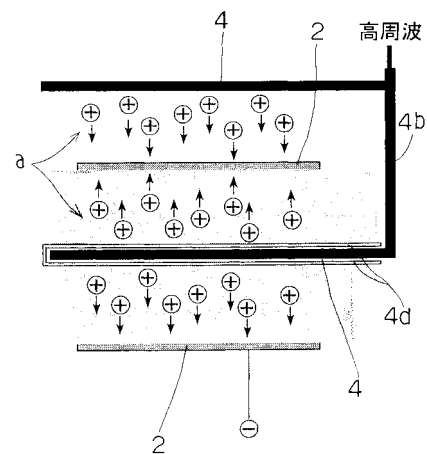
50

- 3 真空容器
- 4 アンテナ
- 4 a リングホルダー
- 4 b アンテナホルダー
- 4 c 高周波電源
- 4 d セラミック管
- 5 中空体ホルダー
- 5 a アルミナ絶縁板
- 5 b 支持部材
- 6 高電圧パルス電源
- 6 a 低電圧パルス電源
- 6 b オシロスコープ
- 7 プラズマ発生用原料ガス供給装置
- 7 a 流量調整器 (MFC)
- 8 真空排気装置
- a プラズマ

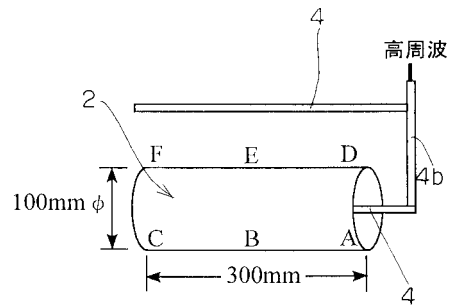
【図 1】



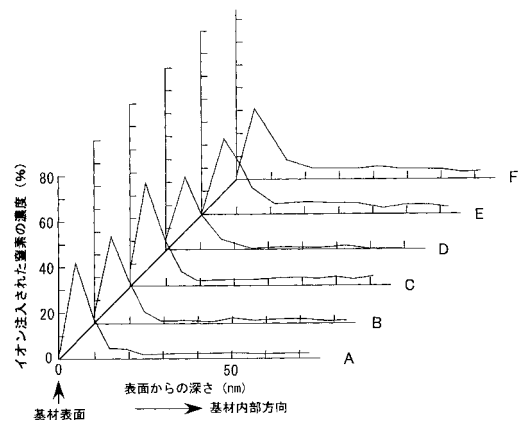
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-064040 (JP, A)

馬場恒明, プラズマとイオンを複合した表層改質技術開発と応用化に関する研究, 長崎県工業技術センター研究報告, 2001年 9月 1日, No.29, Page.1-11

MA X, YUKIMURA K, MARUYAMA T, KUMAGAI M, SAITO H, KOHATA M, Preparation of TiN film on an $\Phi 80\text{mm}$ pipe by DC vacuum cathodic arc deposition and PBII, 電気学会パルスパワー研究会資料, 2002年 3月14日, Vol.PPT-02, No.1-10, Page.35-39

S. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama and Y. Miyagawa, Deposition of diamond-like carbon films using plasma based ion implantation with bipolar pulses, Surface and Coatings Technology, 2002年 7月 1日, Volume 156, Issues 1-3, Pages 322-327

馬場恒明, 畑田留理子, PSII法による細管内壁へのDLCコーティング, New Diamond, 2002年 7月25日, Vol.18, No.3, Page.36-37

馬場恒明, 畑田留理子, 3次元イオン注入による表面改質 PSII法による表面改質と薄膜形成, 表面技術, 2001年 6月 1日, Vol.52, No.6, Page.449-452

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00-14/58

JSTPlus(JDream2)

Science Direct