技術資料

既存材料の新素材化シリーズ

PVD による表面改質技術とその応用*

橋 本 陽 一**, 町 田 一 道***

Surface Modification Technology by PVD and its Applications*

by Youichi Hashimoto** and Kazumichi Machida***

キーワード: PVD, 表面改質, 真空蒸着, スパッタ, イオンプレーティング,
分子線エピタキシー, クラスタイオンビーム

1. は じ め に

PVD (Physical Vapor Deposition) を利用した材料表面の改質技術, とくに薄膜形成技術はここ数年来めざましい進展をとげている。この理由は, PVD が製品を微細化・高密度化する, 各種薄膜の組み合わせまたは人工の格子を形成した機能表面を創成して製品に新機能を付加する, と言った時代の要請に対して応えうる技術のためである。例えば, 光学工業においては, ミラー, レンズ等に耐摩耗性耐熱性などの表面特性が要求され, また電子産業における半導体素子, 磁気記録媒体などでは電気伝導性, 絶縁特性などの表面機能が要求されている。このような要請に対し, 一方で真空排気装置, イオン源, などの PVD 装置の基本構成要素となるハードウェアの面で改良がさかんに進められ, 他方被加工物(以下基板と呼ぶ)の上に飛来する粒子の運動エネルギー及び電荷が薄膜の核形成・成長過程, 膜物性, 付着力等に及ぼす効果についてのいわゆるソフトウェアの面の研究がさかんにおこなわれている。

ここでは, PVD による表面改質技術というテーマについて, 記述を次の範囲に限定したい。すなわち加工雰囲気として真空を用い, 加工単位である原子・分子およびそれらのクラスタ*¹)を基板上に堆積あるいは注入して所望の表面特性を確保する手段とする。

*原稿受付 昭和61年10月1日

** 三菱電機(株)生産技術研究所
Mitsubishi Electric Corp.
Manufacturing Development Lab.***正 員 三菱電機(株)生産技術研究所
Member, Mitsubishi Electric Corp.
Manufacturing Development Lab.

クラスタ: ファンデルワールス力にもとづき約1000個の原子がお互いに緩く結合してできる塊状原子集団

以下に各種の PVD の特徴を概説するとともに最近の新しい方法についてその適用例を示しながら紹介する。

2. 代表的な PVD 法の原理

PVD の代表例である, 真空蒸着, スパッタ, 及びイオンプレーティングの原理を図1に示す。

真空蒸着法では, 10^{-3} Pa 程度の真空中で蒸着材料を加熱蒸発させ, これを基板上に堆積させる。この方法は現在最も普及しており PVD 法の母体とも言える。ただし最近では, この基本概念をもとに先端機能部品の要求に対応して, 分子線エピタキシー法, アーク蒸着法, レーザ蒸着法などにその姿を発展させつつある。

スパッタ法は, 数 Pa 程度の比較的低い真空中でグロー放電を発生し, 蒸着材料(一般的にはターゲットと呼ぶ)を放電ガスの衝突によりはじき飛ばし, 基板上に堆積させる方法である¹⁾。スパッタ法で得られる膜は真空蒸着法によるそれよりも付着力, 膜特性*²⁾ともに優れており, また技術的にもほぼ完成されていて, 自動化された大規模な生産装置が半導体や磁性体などの先端製品の生産に広く用いられている。同種の新しい手法としては, イオンビームを高真空中に設置されたターゲットに衝突・スパッタするイオンビームスパッタ法が研究されている²⁾。従来のスパッタ法の欠点であった放電ガスの巻き込みのない高純度な膜が得られることから, 今後の開発動向が注目される。

また, イオンプレーティング法では, 抵抗加熱などで蒸発させた原子をイオン化し, 電界によってそのイオンを加速・制御して堆積させる。加速された粒子を堆積させることにより緻密でしかも付着力の高い膜を得ることが可能なため, 現在すでに耐食性や装飾性が要求される治工具類や時計バンドなどに適用されている³⁾。イオン膜特性: 例えば稠密性・結晶性など。

図1 代表的な各種の PVD 法

プレーティング法の発展形態としては、クラスティオンビーム法がありこれについては後に応用もまじえて紹介する。

3. PVD による表面改質の特徴

現在実用されている表面改質技術は、めっきや CVD*などの化学的な方法と、PVD や溶射などの物理的な方法とに大別される。

化学的な方法では、めっきに代表されるように、高価な成膜設備を必要とせずに低廉なコストで比較的能率よく成膜できる。またドライプロセスとして最近各種の CVD 法が注目され、半導体製造工程などに適用されている。しかしながら化学物質を利用するこれらの方法では、環境保全上の処理設備も併せて必要となる。

これに対し PVD においては、真空中で原子または分子単位で蒸発させ、基板上に堆積あるいは注入するという手段を用いる。このため、真空排気系、蒸発熱源、電界発生源等が必要となり、装置構成は一般にやや複雑化するという欠点を持つ。反面、加工雰囲気が真空中なので不純物の混入が少なく、またパラメータの制御によって所望の膜特性を再現性よく得ることが可能でありさらに環境対策も不要である。

PVD において、制御可能なパラメータとして利用する電荷と運動エネルギーの役割については次のように説明されている⁴⁾。すなわち、イオンの有する電荷の効果は核形成・成長の促進と基板活性化、及び化合物形成等の化学反応の促進である。また、運動エネルギーについては基板表面のスパッタリングによる清浄・活性化、及び結晶形成のための適度な格子欠陥の形成、さらにイオンの注入効果による中間層（接合層）形成などが挙げられる。この運動エネルギーの大きさの目安としては、基

板上に蒸着物質を残存させる確率（通常スパッタ率 < 1 ）と、基板上的吸着物質をとり除く効果の相反する作用を考慮して、数 eV～数百 eV の範囲が適正とされている。ただし、これらの効果は基板と膜との組み合わせにより大きく異なるのでこの範囲の中で最適条件が選ばれる。さらに、PVD では中性粒子とイオンまたはラジカル*の混合比や加速電圧あるいは真空度、基板温度などを制御することも可能で、これによりさらに他の効果を付加してさまざまな表面物性を得ることができる。

図2に運動エネルギーの大小から見た各種 PVD 法の位置づけを示す。従来のスパッタ法、イオンプレーティング法などは見かけ上印加電圧が数 kV であっても実際に膜形成にあずかる粒子のエネルギーはいずれも先に述べたように数 eV～数百 eV 程度である。ただしイオン注入蒸着法だけは注入に大きなエネルギーが必要であるが、他の方法では達成できない新物質創成の可能性が高く注目を集めている⁵⁾。

図2 運動エネルギー的に見た PVD 法の分類

ラジカル：活性な状態にある化学的遊離基

4. 最近の PVD とその応用例

PVD に限らず各種の表面改質の手法では、新機能・新材料の形成に加えて付着力の向上、加工時間の短縮化(成膜の高速化)、膜厚の高精度制御(あるいは極薄膜化)などが共通的な課題となっている。しかしこれらの要求に対して、全てを同時に満たす PVD は現在のところまだない。ここではそれぞれの要求に対応して研究開発が進んでいる成膜法の具体例を紹介する。

4.1 成膜の高速化

成膜速度の高速化を図りうる手法としては、レーザ蒸着、アーク蒸着、マグネトロン方式のスパッタなどが挙げられる。ここではレーザ蒸着を紹介する。

レーザ蒸着の概念を図3に示す。真空チャンバのガラス窓を通してレーザ光を入射し、次いでレンズ、凹面鏡などによりビームを集光して蒸着材料に照射する。これにより蒸着材料が気化蒸発して堆積する。この方法では、集光された高エネルギーのレーザを照射することにより、従来高速成膜が困難であったセラミックス等の高融点材料でも効率よく成膜することができる。熱源が外部にあるためチャンバ内を超高真空化でき、また反応性のガスを用いる場合には、その濃度を自由に制御できる。などが主な特徴として挙げられる。

成膜速度と照射パワーとの関係を図4に示す²⁾。成膜速度が照射パワーにはほぼ比例して高速化できることがわかる。参考のためスパッタ法で得られる SiO_2 の成膜速

図3 レーザ真空蒸着法の装置構成

図4 成膜速度とレーザ照射パワーとの関係

度を示したが、レーザ蒸着法が成膜の高速化に有利なことがわかる。前述の理由から、現在 Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiC などのセラミックスの成膜がレーザ蒸着の主な適用の対象として検討されている。これらセラミックスは、耐摩耗性、耐熱性、耐食性に優れているため、摺動部材や各種化学容器の内壁などへの巾広い適用が期待される。

4.2 膜厚及び膜質の高精度制御

膜厚の高精度制御を達成しうる代表的な方法として分子線エピタキシー法が注目されている。この方法は高度な膜厚制御性を活かして、次世代半導体などで要求される新機能・新材料創成のキーテクノロジーの一つとして位置づけられている。

分子線エピタキシーの装置構成を図5に示す。真空蒸着法の発展形態であるが、従来のそれとは異なって、超高真空中で蒸着材料を分子線あるいは原子線に近い形態で照射する点が特徴である。このため従来の真空蒸着法では実現しえなかった完全な結晶性を有する薄膜を成長させることができる。すなわち分子線エピタキシー法によれば、膜厚を原子単位で制御できる(1~10 Å/S)。さらに、低温で成膜できるため熱拡散に起因する膜組成の拡散が防げ、急峻な組成変化が可能であり、真空度が高いので分析装置によるその場観察^{*)}が可能である。これらの特徴を実際のデバイスに利用するため、超格子や量子井戸の研究などが近年盛んである。今のところ、適用対象分野としては半導体、磁性体、超電導体に限定されているが、有機物質及び、金属同志の人工格子もさかんに研究されている。分子線エピタキシーの欠点は、成膜速度が遅いことであるが、この高速成膜制御技術がPVDの共通的な命題でもある。

4.3 付着力の向上

高い付着力を確保する上で有利と考えられるPVDとしては、クラスタイオンビーム法、イオンプレーティング法、及びイオン注入蒸着法などが挙げられる。最も

図5 分子線エピタキシー法の装置構成

その場観察: In Situ monitoring. 加工後大気外にもち出さずそのまま分析・評価する。

高い付着力が得られるのは、注入現象を積極的に利用するイオン注入蒸着法と言われているがここでは、膜特性の制御性が高く、今後各分野での要求に対応しようと期待されるクラスティオンビーム法について解説する。

クラスティオンビーム法の原理を図6に示す。蒸着材料を、小孔を設けたるつぼ内に充填する。次いで蒸着材料の蒸気圧を 100 Pa 程度とするようにするつぼを加熱すると、小孔から蒸発粒子が高真空中に噴出し断熱膨張に基づく過冷却状態となってクラスタと呼ばれる 500~2000 個の原子集団を形成し基板方向に射撃する。クラスタのうちの一部はイオン化部を通過する際、電子シャワーによってイオン化される。イオン化されたクラスタは、その先に設けられた加速電界によって運動エネルギーを付加され、基板に衝突・堆積する。この方法の特徴としては、原子1個あたりエネルギーを数 eV~数百 eV の間で制御できるので、合金も含めた各種の材料に対して結晶性を制御することができる。クラスタが基板に衝突すると同時にばらばらに壊れて個々の原子となって基板上を広がるため^{*}、均質で平滑な膜が得られる。同時にイオン化したクラスタが持つ電荷及び運動エネルギーの効果によって基板の清浄・活性化が図られるので、膜の高付着力・高密度化が達成できる。

このような特徴を活かして、メモリデバイス、半導体、オプトデバイス等への適用を目的とした研究が進んでいる。ここでは光学部品のコーティングを例にとって付着力について紹介する。

クラスティオンビーム法により、Cu 基板上に Au を蒸着した全反射ミラーと、Ge 基板上に ZnS を蒸着した全透過レンズの付着力特性を図7に示す。これらの光学部品はいずれも赤外域で用いられるもので、従来は真

空蒸着法で作製されていたが、付着力、耐熱性などの点で問題があった。図7に見るように、Au, ZnS 膜いずれの場合も加速電圧の増加に伴って付着力は上昇し、加速電圧がそれぞれ 2 kV, 1 kV 以上で接着材の強度を越えて実用上の十分な付着力となる。加速電圧の増加に伴って、クラスティオンに付与される運動エネルギーが大きくなり、基板の清浄・活性化と蒸着中の不純物のスパッタが付着力の増加に有効に作用しているものと考えられる。

図7 クラスティオンビーム法による成膜の付着力

5. おわりに

PVD による表面改質に関し、その基本技術と先端的方法をまとめた。ここに紹介した各種の PVD はそれぞれ長所と短所があり、今後は複数の PVD 技術が互いの短所を補う形で複合化した方法や、化学反応を併用した PVD 法の研究開発が加速されるものと思われる。

参考文献

- 1) 早川, 和佐: 薄膜化技術, 共立出版, 昭和57年発行
- 2) H. Nakahara, H. Fujisawa and S. Tanaka: Deposition of superconducting Mo and Mo-Re films by Ion Beam Sputtering, Proc. 10th Sympo. on ISIAT'86, Tokyo (1986) 405
- 3) Y. Enomoto: イオンプレーティングによる改質, 潤滑, 31 (1986) 566
- 4) T. Takagi: Role of ions in ion-based film deposition, Thin Solid Films, 92(1982) 1
- 5) M. Satou: Thin film formation with dynamic mixing method, Proc. 10th Sympo. on ISIAT'86, Tokyo (1986) 525
- 6) 峰田, 安永他: CO₂ レーザによるセラミックスコーティングの研究, 昭和57年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, 853

図6 クラスティオンビーム法の原理

…広がる: マイグレーション効果とされている。