技術解説

アーク放電型高真空イオンプレーティングの応用

川 下 安 司*

Application of Arc Discharge Type High Vacuum Ion Plating

Yasushi KAWASHIMO*

1. ま え が き

イオンプレーティング法には D.M. Mattox の 2 極式¹⁾をはじめ種々の方式^{2)~7)}がある。これらの方式はそれぞれ特徴があり、用途によって使い分けられているのが現状である。ここではアーク放電形高真空イオンプレーティング法⁸⁾の原理と応用例について述べ、さらに、将来の展望にふれる。本方式は蒸発物の蒸気圧と熱電子を利用して、蒸発源の近傍に配置されたイオン化電極によって蒸発物をイオン化する。蒸発温度の高い物質は熱電子供給源が蒸発源にあり、蒸発温度の低い物質の熱電子供給源は熱電子放射電極によって与えられる。従って放電を起こさせるのに Ar のような特別なガスを使わないので、真空蒸着と同じ高真空領域で放電を起こさせることができる。

高真空中でイオン化した粒子を用いて薄膜を作製すると、基板電圧と付着速度の条件を変えることによって緻密な膜や結晶の良い膜を得ることができる。アーク放電形高真空イオンプレーティング法は、蒸発粒子のイオン化率が非常に高い。例えば、Ti の場合、80%以上のイオン化率が得られている。これは蒸発粒子が空間に広く拡散する前に、蒸発源のすぐ近くで蒸発粒子をイオン化させるために得られるものである。この蒸発粒子のイオン化率の高さを利用して、ガスとの反応による反応生成膜が作製されやすい。一般に、反応生成膜の作製は高い温度が必要になる。しかし、イオン化率が高いと成膜温度は低くなる。イオン化した蒸発粒子によって反応ガスも幾分イオン化するが、これらが活性化されているためか、あるいはイオン化されたものが基板へ衝突するときの温度が高いためか、そのどちらが支配的になっているのかははっきりしていないが、反応生成物の温度は確実に低くなる。

2. 高真空中における蒸発粒子のイオン化

アーク放電形高真空イオンプレーティング法の構成は図 1 のようになっている。基板電源とガス源は蒸発物のイオン化には必要なく、膜質改善、反応生成膜作製に使用する。排気系は油拡散ポンプ系を用い、真空槽を 10^{-4} Pa まで排気し、イオン化電極には 100V 以下の正電圧をバイアスし、蒸発源は 10kW の電子ビームによって蒸発する。この実験では Ti, Mo, Ta 以外はすべて熱電子放射電極のフィラメントを加熱し、熱電子を 0.5mA 前後放射した。蒸発物のイオン化電極電圧とイオン化電極電流の関係を図 2⁹⁾ に示す。ここで、物質によって異なるが、イオン化電極電圧が 10~30V の間で急にイオン化電極電流が流れ出す。このとき、真空槽内は蒸発物のイオン化による発色で彩られる。イオン化電極電圧が高くなるとイオン化電極電流が大きくなり、やがて一定になる

図 1 イオンプレーティング装置

*神港精機(株) (〒524 滋賀県守山市三宅町30)
Shinko Seiki Co., Ltd.
(30 Miyake-cho, Moriyama-shi, Shiga 524)

図2 イオン化電圧と電流の関係

- Ta (9kV×600mA) × Ti (130mA)
 △ Ti (200mA) ◇ Cr (70mA)
 ● Al (500mA) ▲ Si (400mA)
 □ Ti (150mA) ◆ Co (200mA)

図3 Tiのイオン化

傾向を示しているが、これはイオン化が促進してやがて飽和状態に達することを意味している。() 内の数字は電子ビームの出力を表わしている。Tiの場合、電子ビームの電流が大きいのは、蒸発速度が大きいことを意味している。蒸発速度が大きいとイオン化電極電流が大きくなる。このことは図3⁸⁾をみると、一定のイオン化電極電圧では蒸発速度とイオン化電極電流はほぼ直線的な比例関係にあることからわかる。さらに、図3ではイオン化電極に流れる電子数が蒸発原子数の何倍になっているかも表わしている。この比が大きいほどイオン化状態が安定する。図4⁹⁾に各元素のイオン化されるイオン化電極電圧の最小値を示す。ほとんどの元素が第1電離電圧と第2電離電圧の間にあることがわかる。即ち、効率の良いイオン化が起きていることがうかがえる。図5⁸⁾では各元素のイオン化の難易度を、イオン化電極に流れ

図4 各元素の放電電圧

図5 各元素の蒸発原子数とイオン化電極へ流れる電子数の割合、但しイオン化電極電圧50V

る電子数が蒸発原子数の何倍になっているかによって見分けることができる。周期表で見ると、同じ族では周の大きいものはイオン化がしやすいといえる。また、イオン化すると中性のときに比べて、蒸発分布が大きく変化する。この様子を図6⁹⁾に示す。電子ビームによる蒸発の場合、蒸発源に立てた法線に対する開き角を θ とおいたとき蒸発分布を $\cos\theta$ とおけば、中性のとき $n=2\sim3$ の間にあるが、イオン化したら $n=1$ となる。これは抵抗加熱方式のボートから蒸発させるときと同じく、平面蒸発源からの蒸発分布となる。

3. TiC, TiN 膜の作製と応用

Tiを電子ビームで蒸発させ、イオン化させながら反応性ガスを導入してTi化合物を作製した。このとき反応式は次のようになる。

Tiのイオン化率が高いと反応生成膜は低い温度で得られる。TiC, TiNのいずれもCVDでは反応温度が1100~1200℃と高いが、Tiのイオン化率が80%以上と高いアーク放電型高真空イオンプレーティングは、150℃以

図6 イオン化による付着速度の変化

図7 TiN, TiC の膜厚と測定荷重による硬度依存性

下で成膜できる。低温での成膜は母材の硬度、強度、耐食性の劣化を防ぎ、高硬度、耐摩耗性、耐食性に秀れたTiC、TiN膜の特性を十分に発揮することができる。現在、花形となっているTiN膜は、前記の特性以外にすばらしい黄金色と秀れた非溶着性がある。従って、時計部品、筆記具、眼鏡などの装飾用として盛んに利用されている。TiC膜はTiN膜と並んで切削工具や金型に使われる。これらの特性を図7に硬度の測定荷重に対する依存性として示す。母材は高速度鋼SKH9(マイクロビッカース硬度Hv870)で、その上にそれぞれ5, 10 μ mの膜を形成した。測定荷重および膜厚の違いによる硬度の差異は母材の影響が大きいことを表わしているが、真の皮膜硬度は母材には影響しない。西原式回転摩耗試験機によるベアリング鋼に対する摩耗テストの結果を図8に示す。このときの膜厚は1.5 μ mである。窒化処理されたものは母材へ深く浸透し、皮膜としては150 μ m程度であるが、耐摩耗性としてはTiC、TiN、Agに比べて劣って

図8 摩耗テスト

試験片 $\phi 30 \times T7$, 荷重5kg, 回転数800rpm

摩擦面の相手側は、すべてSUJ₂である。

×: TiC(S45C), Δ : TiN(SUJ₂),

○: TiC(SUJ₂), $\diamond$: Ag(S45C),

∇ : タフトライド(SUJ₂),

□: タフトライド(S45C)

いる。ベアリング鋼SUJ₂にTiCを皮膜したものは非常に良い結果が得られている。実験を始める前にはTiNがTiCと同等以上の特性を示すものと考えていたが、結果はTiCの優秀さが目立った。ここで摩耗量として重さで表わしているが、実際には厚みが問題となる。そうすると比重がTiCの2倍強あるAgはTiCに匹敵するような特性が出ていることがわかる。また、母材がS45Cとベアリング鋼では、ベアリング鋼の方が良い結果が得られている。高速度鋼SKH57へ4 μ m被膜して切削工具に使用した場合の寿命の伸びは、苛酷な条件であればあるほど無処理のものに対して著しい効果があることが図9によってわかる。このような傾向はAlダイカスト金型用鋳抜きピンとして使ったときにも見られる(表1)。ステンレス鋼の切削速度を上げるために超硬チップへTiNを1.5 μ m被膜すると、非常に大きな効果が得られる。超硬チップへは通常5 μ m前後の皮膜が適当である。このときの寿命は5倍前後伸びる。高速度鋼への皮膜は2 μ m程度のものが良い結果を得ている。Alダイカスト金型鋳抜きピンの膜厚は1.5 μ mであった。Alの噴き出し口近くにある鋳抜きピンはAlとの反応により寿命が短くなる。従って、皮膜にピンホールがないような膜厚3 μ mぐらいになるともっと飛躍的に寿命は伸びる。真空蒸着でAlを抵抗加熱方式で蒸発させる場合、Wポート

図9 TiC, TiN 被膜処理工具と無処理工具の寿命
条件：被削材 SCM4($\phi 195 \times L 500$) 乾式切削
送り 0.4mm/rev (連続切削)
0.2mm/rev (断続切削)
切込み 1.5mm
——：連続切削 ---断続切削

とその上に TiN を 1.5 μm 被覆したものでは、処理したものは無処理品の3倍以上の寿命が得られる。これらのことから、TiC, TiN 膜の特徴が十分に発揮されるような使い方をすれば、経費節減に大きな役割を果たすことができる。金型へ適用される場合には、金型の寸法精度を落さないように皮膜処理温度を低くおさえなければならない。大抵のものが窒化処理のような表面硬化を施してある金型は、そのときの処理の仕方によって表面が清浄なときとそうでないときがある。表面が清浄で放出ガスが少ないようなものでなければ、付着強度の大きな硬い膜を作製することは困難である。窒化処理の場合、イオン窒化と大気中で処理されたものを比較すると、イオン窒化処理のものは確実に所望の皮膜を得ることができるが、大気中で窒化処理されたものは、処理面をきれいにした後イオンプレーティングしなければ付着強度の弱い膜しか得られない。すなわち、母材との結合が弱い窒化処理が最表面に出ていると、その上にイオンプレーティングされた膜が乗ってしまうという状態になるからである。放出ガスが大きい場合には、イオンプレーティングする前のイオンボンバードの時点で、異常放電を頻繁にくり返しているうちに表面に稲妻のような異常放電痕が発生する。この異常放電痕ができてしまうと面が変質してしまうため、その上に皮膜をつけようとしてもうまく着かない。従って、精度の高い金型の寿命を長く伸ばそうとすれば、イオンプレーティングする前の表面処理に細心の注意を払わなければならない。装飾用としての TiN は N/Ti の比によって金色の濃淡が決定する。通常使用される範囲は N/Ti が 0.6~0.9 であり、1 というのはほとんどない。この値が小さい方が淡い色で大きくなるほど濃くなっていく。色の濃淡と明るさは全く別物であり、明るさを増すにはできる限り圧力の低いところで

表1 Al ダイカスト金型用鍍抜きピン
(適用皮膜に○印)

会社名	未処理品寿命	処理品寿命	TiC	TiN
A	120~130ショット	2,500ショット	○	
B	200	2,500	○	○
C	900~1,000	5,700		○
D	4,420	17,000	○	

処理した方がよい。圧力が高いと結晶成長時に余分なガスが膜面に衝突し、膜中にガスをまき込んだり、あるいは、結晶成長そのものを妨害する。そのために粗い結晶が膜面に出てしまう。その結果、はなはだしいときには黒っぽい感じの金色となる。本来、TiN は金色ではあるが、トレーシングペーパーを通してみるとどうしても淡い緑色の反射が表われる。この反射色が見られる限り金めっきと同等の明るさを得ることはできない。そこで他のガスを導入する必要が生じてくる。C₂H₂ を N₂ ガスに適当量まで Ti と反応させると、TiN と TiC の比が任意の混合膜をつくることができる。このとき得られた膜は TiN のみで起こる淡い緑色の反射は消えて明るくなる。TiC/TiN の比が大きくなるに従ってピンクを帯びた色が濃くなっていく。すなわち、色調そのものを変えることができる。このようにして得られた膜の色調を分光計で測定し、金めっきと比較したものを図10に示す。金めっき SG2.5 を目標にして色出しを行なうと、非常に近似の色が得られることがわかる。ここで一つ注意しなければならないのは、色差計で測定した値が金めっきとほとんど同じであったとしても、人の目で比較した場合、かなり感じが違うことがある。従って、最終的にはトレーシングペーパーなどを使って色出しの条件をつかまなければならない。時計部品がイオンプレーティングされ始めた頃は、母材に Ti とステンレス鋼を使用するケースが多かったが、最近では Zn ダイカストや真鍮に Cr めっきしたものへ、TiN+TiC の皮膜作製を施すケースが増えてきている。この場合、注意しなければならないのは、Zn ダイカストも真鍮も母材からの放出ガスが多いので、処理中の温度が高くなるときれいな色は出ない。いわゆる、くすんだ色となることである。また、処理温度を 200℃ 以下にしなければ、母材の変形や耐食性の劣化が起り実用に耐えない。温度を下げるためには Ti のイオン化率が高くなければならないし、さらに、蒸発源からの輻射熱の影響をできるだけ少なくしなければならない。一般に、Cr の表面は酸化物になっている。酸化膜の上に TiN, TiC をイオンプレーティングしても、酸化膜が弱いので付着強度は良くない。この場合には真空中でイオンボンバードをして酸化膜を除去し、基板電

図10 TiN の金めっき SG2.5 との色差

圧を高くして付着時の衝突エネルギーを大きくすれば、付着強度そのものは母材と付着膜の界面で決定するので処理中ずっと基板電圧を高く維持する必要はない。基板電圧を高いまままで処理すると母材温度は上昇し、良品を得ることはできない。例えば、数 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ の膜厚になるまで基板電圧を $400 \sim 600 \text{ V}$ までバイアスし、その後は $0 \sim 50 \text{ V}$ まで下げると、大きな付着強度で所望の品質の皮膜を得ることができる。

4. その他の反応生成物

一般に、 SiC 、 Si_3N_4 の Si 化合物は耐絶縁性、耐摩耗性、耐食性に秀れているため弱電関係によく使われている。

アーク放電型高真空イオンプレーティングでは、Si を電子ビームで一定速度で蒸発させながらイオン化し、 C_2H_2 あるいは N_2 ガスを導入して成膜する。ここで、ノウハウを必要とするのは Si の蒸発のさせ方である。Si をうまく蒸発させるにはるつぼの大きいものを使わなければならない。るつぼが小さいと電子ビームにて加熱された Si が溶融し、さらに、熱伝導によって溶融面が広がっていく。こうして水冷されたるつぼに到達すると急に突沸を起こし、溶融した Si が飛び出してしまう。この現象を避けるとうまく成膜することができる。また、 AlN も Si 化合物と同様な方法で作製する。つまり Al を蒸発させてイオン化しながら N_2 ガスを導入する。こうして得られた膜は圧電特性が良い。成膜温度は 200°C で成膜速度は $300 \sim 500 \text{ \AA}/\text{min}$ で、Si 化合物と大体同じような条件である。

5. 酸化物

SiO_2 はフェライトあるいはパーマロイへ皮膜してオ

図11 条件：膜のみ $5500 \text{ \AA}$ の波長にて測定

ーディオ、ビデオの磁気ヘッドのギャップ出しに使われる。真空蒸着やスパッタリングが使われることもあるが、ギャップの精度をよく出そうとすればどうしても母材との付着強度が大きく、しかも、硬い膜が必要となる。真空蒸着では良質の磁気ヘッド作製は困難であり、スパッタリングがかなり使われているが、量産性に欠けるので数多くの装置を必要とする。アーク放電形高真空イオンプレーティングを用いても SiO_2 のイオン化率は 1% 以下であるが非常に良質の皮膜を形成することができる。例えばパルクのガラスの硬さと通常の真空蒸着膜の硬さの間を A～E までの 5 クラスに分けたとき、いろいろな条件出して真空蒸着ではやっと D クラスに達する。イオンプレーティングでは基板電圧 0 V 、基板加熱温度 350°C で C クラスが得られ、基板電圧 700 V 、基板加熱温度 150°C で B クラスか A と B の中間の AB クラスのものが得られる。スパッタリングでは C クラスか B と C の中間の BC クラスである。通常使用されているのは C クラス以上のもので、高級品の磁気ヘッドとして販売されている。最近、透明導電膜として $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2)$ がアーク放電形高真空イオンプレーティングで作製されている。この場合には、ITO を電子ビームにて蒸発させて、イオン化しながら O_2 ガスを 10^{-2} Pa の一定圧力になるように連続的に供給する。成膜速度は $10 \text{ \AA}/\text{s}$ で、基板電圧 0 V 、基板加熱温度 340°C 、膜厚 $2000 \text{ \AA}$ のときに得られた光の透過率とシート抵抗を図11に示す。蒸発物をイオン化させることによって成膜速度は2倍以上大きくとれるし、透過率の向上とシート抵抗を小さくすることができる。このような膜は太陽電池や表示板の透明電極として利用される。

6. 将来の用途

アーク放電形真空イオンプレーティングは TiN を主体として切削工具、金型、時計・眼鏡・筆記具などの装飾関係に利用されてきたが、真空蒸着と全く同じ高真空中でイオンプレーティングできることの利点を生かし、

膜質改善が要求される弱電関係へ応用されるだろう。イオン化させるのに DC100V 以下でよく、基板へのダメージも少ない。イオン化率が高いのでまわり込みが良いといった特徴を利用できる。

7. 謝 辞

イオンプレーティングの開発に当って助言と激励を頂いた当社の松沢功部長、共同開発を進めてきた中曽根正美主任と本方式の発展に寄与して頂いた榊山産の長光秀夫東京支店長、谷脇哲司課長、河野清幸氏に感謝します。

文 献

- 1) D.M. Mottox; *Electrochem. Technol.*, Sept.-Oct. 295 (1964)
- 2) 村山洋一, 柏木邦宏, 知久哲己; 第34回応用物理学会学術講演会予稿集 (1973秋) 17P-B-16
- 3) 高木俊宜, 山田 公, 九里聖敏, 小檜山重美; 第20回応用物理学会学術講演会予稿集 (1973春) 31a-N-10
- 4) 松原 清; 真空 **6**, 200 (1973)
- 5) 鶴岡一侑, 梅津乃布夫, 小宮宗治; 第34回応用物理学会学術講演会予稿集 (1973秋) 18a-S-13
- 6) 難波義捷, 松井 勉; 第16回真空に関する連合講演会予稿集 (1975) 15P-4
- 7) R.F. Bunshah and A.C. Raghuram; *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 1385 (1972)
- 8) 川下安司, 中曽根正美, 鈴木 明; 真空, **5**, 511 (1983)
- 9) 川下安司, 中曽根正美, 寺山暢之; 日本真空協会関西支部昭和58年度第2回研究例会