総 説

イオンプレーティング装置の概説

岡 田 雅 年*

Introduction to Ion Plating Apparatus

Masatoshi OKADA*

1. ま え が き

イオンプレーティング法は1963年に D.M. Mattox¹⁾によって報告されている。それ以前にも同様な方法はあったが、Mattox の成果によって、はじめてそれ以後の技術的な開発が進み、また実用への関心を持たれるものになった。Mattox は、皮膜と基材が相互に溶解しない場合でも密着性に優れたコーティング法であることに開発の主眼を置いていた。また“つき回り”が良いこと、鋭い角に堆積せず均一な膜を得ることにこの技術は優れていた。その後20年の間に実に多くの研究者によって、オリジナル Mattox 法の改良が行なわれ、現在では、金属、絶縁物基板上に純金属、合金、セラミックス等をコーティングし、優れた密着性を有する材料を得る技術として多方面に応用されている。本小文ではイオンプレーティング技術の概要を述べると共に、特に最近よく用いられている二、三の方法について少し詳しく述べ、今後この方面に関心を持たれる方々の一助にと願うものである。既にイオンプレーティングに関する解説は各学協会誌等^{2)~5)}に掲げられているが、最近では Bunshah による成書も刊行されている⁶⁾。参考にされたい。

2. 物理蒸着(Physical Vapor Deposition, PVD 法)とイオンプレーティング

蒸着によるプレーティング過程は次のように大別できる。

- (1) 蒸着物質の合成
 - (a) 凝集相(液体又は固体)から気相への相転移
 - (b) 化合物蒸着の場合は、成分ガス相互の反応
- (2) 蒸発源と基板の間の蒸気の輸送
- (3) 蒸気の凝集(蒸着)と膜の核生成及び成長

* 金属材料技術研究所筑波支所(〒305 茨城県新治郡桜村千現1-2-1)
National Research Institute for Metals, Tsukuba Lab. (2-1 Sengen, 1-chome, Sakuramura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

PVD 法の特徴は CVD 法(化学蒸着法)に比べて、この三段階(特に(1)と(3))を独立に制御でき、従って膜の組織、性質、蒸着速度をかなり自由に調節できることにある。CVD 法では(1)~(3)の段階がほとんど基板上で起こるため、基板温度を決めると膜特性が決まってしまう。この利点が PVD 法を、種々の分野で微妙な膜特性を得るための重要な方法とならしめているが、このことは同時にある特性を得るためにはプレーティングプロセスの最適操業条件を求める難かしさがあることを示している。

イオンプレーティングは、このような特徴をもった PVD 法の1つであり、他に真空蒸着、スパッタリングが PVD 法として通常あげられている。PVD 法の中でも、イオンプレーティングのもつ特徴を明らかにするためこの三者について簡単に触れよう。

2-1 真空蒸着(Evaporation)

真空蒸着では、種々の方法で加熱された蒸発源から蒸発した原子は、通常 10^{-5} ~ 10^{-6} Torr の真空中で十分大きい平均自由行程をもち互いに衝突することなく直線的に基板に達しそこで凝集相となる。基板には通常バイアス電圧をかけない。直線的に蒸発原子が基板に向うために、蒸着膜厚は蒸発源直上で厚く、直上からずれる程減少する。これを防ぐには基板面全体に均一な原子束が入射されるよう基板を駆動するが、 5×10^{-3} ~ 2×10^{-1} Torr のガスを導入し蒸発原子の平均自由行程を短かくし衝突回数を増加させ散乱させる方法がとられる。後者をガス散乱蒸着法という。

2-2 イオンプレーティング法(Ion Plating)

イオンプレーティング法では、真空蒸着と同様な方法で蒸発した原子は基板へ達する前にグロー放電ガス中を通過することによってその幾らかがイオン化される。通常 5×10^{-3} ~ 2×10^{-1} Torr のアルゴンを導入し蒸発源に対して基板に2~5kVの負バイアス電圧を印加することによってグロー放電を生じさせる。図1に、この種の単純なイオンプレーティング装置(通常、直流(DC)型イ

図1 DC型イオンプレーティング型装置⁶⁾ 図2 基本的なスパッタリング装置⁶⁾

オンプレーティングと呼ばれている)を示す。他の型式の装置(高周波型, ホーカソード型等)についてもこのように基板バイアスをかける場合は, 基板表面が常にイオンボンバードメントによって清浄化され, 膜の密着性が向上する利点の反面, 蒸着膜がスパッターされるために蒸着速度が低下する欠点も併せもっている。しかしDC型では, グロー放電を誘起するために高バイアスをかけるので両効果とも大きくなる。これを抑制するにはWなどの熱電子放射電極を挿入し電子濃度を高めることによって放電を容易にし, 基板バイアスを小さくする方法も一法である(補助放電法⁷⁾)。いずれにせよ, イオンプレーティング法は真空蒸着法に比べて作動ガス圧が高く膜の均一性, つき回りは良い。

2-3 スパッタリング法(Sputtering)

スパッタリング法では図2に示すように, 通常アルゴンガスを $1.5 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-2}$ Torr でグロー放電化させ正に荷電したアルゴンイオンでターゲット材(陰極)をボンバードしてターゲット構成原子をスパッターさせ基板上に蒸着させる。気相の原子の生成速度はスパッタ率とボンバードアルゴンの流束に依存することになるが, その値は真空蒸着法, イオンプレーティング法に比べてかなり小さい。一般的に, 後2者の蒸着速度は, $100 \sim 250,000 \text{ \AA}/\text{min}$, スパッタリング法のそれは $25 \sim 10,000 \text{ \AA}/\text{min}$ である⁸⁾。スパッタリング法及びイオンプレーティング法に関しては文献⁹⁾を参考にされたい。

PVDを構成している種の蒸着法について概略を述べたが, 各々の方法に目的に応じ多少技術的な改良を加える等して, 現在用いられているPVD法は多岐に亘っている。表1に黄⁴⁾によるPVDの分類表を示した。反応性は単体原子の蒸着ではなく, 例えば $\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{TiC}$ などの化合物蒸着をTi蒸気と C_2H_2 ガスの化学反応によって行なわせることを意味している。

さて上述したように, イオンプレーティング法は, 真空蒸着よりも, つき回りが良く, スパッタリング法よりも蒸着速度が大きく, 基板との密着性の良い皮膜を形成できる長所を有している。表1には種々の方法があげられているが, 総体的な比較を行ったのちに2, 3の方法についてその特徴を記すことにする。表中“通常のMattox法”は前述のDC法を指している。

表1 PVD法の分類⁴⁾

基本型	モディファイドプロセス
蒸着 (プラズマを媒介としない)	蒸着(通常の) 反応性蒸着 電界蒸着 反応性電界蒸着 フラッシュ蒸着 ガス散乱蒸着 イオンビーム蒸着
イオンプレーティング (プラズマを媒介とする)	イオンプレーティング (通常の Mattox 法) 反応性イオンプレーティング 反応性 HCD 法 ARE 法 高周波イオンプレーティング クラスターイオンプレーティング アーク放電型イオンプレーティング*
スパッタリング (プラズマを媒介とする)	スパッタリング 反応性スパッタリング RF スパッタリング 反応性 RF スパッタリング 高速スパッタリング

* 黄⁹⁾による表に追加

3. 各種のイオンプレーティングの派生

表1にみられる種々のイオンプレーティング法が、基本的なDC法からどのように分派して発展してきたかについて述べる。

3-1 蒸着方法の分類

問題を広げないために、ここでは実用上関心がもたれる酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物などの高融点化合物を蒸着する場合に限りたい。実際にイオンプレーティングの対象となる物質もこれらの化合物が多い。蒸着法は大別すると直接蒸着法と反応性蒸着法がある。直接蒸着法(Direct Evaporation)は化合物を直接加熱して主として固体状態での蒸発を利用する。一般には固体化合物が分解して気化するので蒸着物と原料の化学量論的な組成比に違いがみられる。主要な化合物に関する蒸発種、蒸発条件等については文献⁸⁾を参考にされたい。直接蒸着法では基板が電氣的に浮いている場合、アース電位の場合、バイアスが負荷されている場合等がある。反応性蒸着法(Reactive Evaporation)では、金属または合金を反応性ガス中で蒸発させ反応生成物を基板上に蒸着させる。この時、プラズマによる励起は用いない。

上記2方法は蒸着法の基本となるものである(表1参照)。これに対して、イオンプレーティング法は上記の各蒸着法において、プラズマを用いることによって蒸発種、反応ガス種等の活性化を行って化合物蒸着を行うものである。基板は電氣的に浮いているか、アース電位又はバイアス電位に保たれるいずれの場合もありうる。直接蒸着法に対して活性化蒸着法(Activated Evaporation)が、また反応性蒸着法に対して活性化反応性蒸着法(ARE法, Activated Reactive Evaporation)が対応している。図1に示したMattoxのイオンプレーティング法は作動ガス(working gas)にアルゴンを用いてプラズマを発生させた活性化蒸着法であった。

3-2 反応蒸発物の供給源の違い

図3は、イオンプレーティングで蒸着物質の原料とな

る気相反応物質の種々の供給源を示している⁹⁾。それぞれに長所、短所を有しそれに応じた用途をもっている。抵抗加熱源は最も簡便である。化学イオンプレーティング(CIP)は通常プラズマCVDと呼ばれるもので、原料をガス状化学物質(例えば TiCl_4 と C_2H_2)で送り低圧でプラズマによる活性化を利用している(CVDに分類されることが多い)。イオンプレーティングの蒸発源としてスパッタターゲットを用いる場合、基本的にはバイアススパッタ法(表1のスパッタリングに属する)と同じであるが、バイアスの大きさはイオンプレーティングの方が大きいことが多い。融体の蒸発源を用いる場合は、図中下段のホローカソード、電子ビーム及び高周波による加熱方式が用いられている。図にあげられていないものとして、フラッシュ蒸発、着空アーク放電による溶融などがある。中でも高木ら¹⁰⁾によるクラスター原子蒸発源は蒸発セルからの蒸気の断熱膨脹を利用したもので既に実用に至っていることはよく知られている。

3-3 反応蒸気のイオン化方法

気相反応物質の原子は運動エネルギーをもった電子と衝突してイオン化される。作動ガス(アルゴン又は反応ガス)プラズマ中の電子がその役割を果たしている。従って局部的に電子濃度を高め、原子と電子の衝突回数を増大させるためにプラズマに磁場をかける方法、熱陰極プラズマを蒸着方向を横切って発生させる方法、蒸発源と基板の間に熱電子放射用フィラメントを挿入する方法、また電子ビーム溶解源の場合は、蒸発源から発生する2次電子を蒸発源上の陽極に引きつけプラズマ領域を広げるなどの方法がとられる。図4はMattoxによってまとめられた各種の方法を示す⁹⁾。一般に金属蒸気だけの放電は不安定であり作動ガスの助けを借りることが多い。

4. ARE法

2-1で述べた定義に従えば化合物膜を蒸着させるイオンプレーティング法は原理的にはARE法と言うことができる。現在、超硬工具などのTiC, TiN耐摩耗コーテ

図3 イオンプレーティングの蒸発源⁸⁾

図4 イオンプレーティングにおけるいくつかのイオン促進法⁹⁾

図5 ARE法の概略図⁸⁾

ィング, 装飾品用の金色TiNコーティング, 耐熱用TiCコーティングなど実用化されている技術はほとんどこの方法の改良型ということができる。従ってここで特にBunshaによって提された基本的なARE法及びその範ちゅうに属し最近実用的な実績をあげつつある2, 3の方法についてもう少し詳しく述べることにしたい。

4-1 BunshaによるオリジナルなARE法及びARE法に対するBunshaの見解

ARE法は1972年UCLAのBunshaによって提案された方法であり, 図5に装置の概要¹¹⁾を示す。例えばTiC蒸着の場合には, $2\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{TiC} + \text{H}_2$ の反応は, Ti金属蒸気及び C_2H_2 ガスの両者を活性化させ, イオン化させることによって反応を促進できる。図の方法では, Tiは加速された電子ビーム(数kV~10kV)によって加熱熔融され, その表面に薄いプラズマシース層を形成する。プラズマシースからの低エネルギー2次電子は直上の陽極(蒸着源に対して20~100Vの正電位バイアスがかかっている)に引かれ, 中間にプラズマ領域を形成する。低エネルギー電子はイオン化断面積が大きく, Ti及び C_2H_2 の活性化, イオン化をがし両者が衝突した時の反応確率を高めることになる。正イオンの中性原子の荷電交換反応や励起された遷移状態の化合物の形成がおこる。最終的には基板上でTiCの形成が完了されると考えられている。

Bunshaの基本的なARE法以後, 種々の反応性イオンプレーティングが開発されてきたが, Bunshaの見解によれば多くは基本的ARE法からの派生としている⁸⁾, ¹²⁾。図6¹²⁾は彼が派生した方法として示したものである。(A)は基本的なARE法である。(B)はLPPD(Low Pressure Plasma Deposition)と呼ばれ, “ARE電極”の代りに基板を陽極とするものである¹³⁾。(C)は通常の電子ビームを用いたARE法に熱電子放射電極(Wフィラメ

図6 基本的なARE法とその後派生した諸法⁸⁾

基本はいずれもバイアス電位負荷状態または電氣的に浮いているかアース電位の状態にある。

ントなど)を挿入したもので**励起型ARE法(Enhanced ARE)**¹⁴⁾とも呼ばれるべきものである。フィラメントからの低エネルギー電子によって放電が維持され, 蒸着速度はARE法よりも小さい。(d)は通常の電子ビーム銃に代ってプラズマ電子ビーム銃を用いたものである。**ホローカソード放電法(HCD法, Hollow Cathode Discharge Process)**¹⁵⁾, **陰極極法(Cold Cathode Discharge Process)**¹⁶⁾がある。HCD法は50~100Vの低エネルギー, 高密度の電子が得られ高いイオン化効率をもたらすことができる。(e)は**BARE法(Biased ARE)**¹⁷⁾または**RIP法(Reactive Ion Plating)**¹⁸⁾と呼ばれる。BARE法では通常, 基板バイアスを負にして, プラズマ中の正イオンを引きつける。RIP法はDC法では放電しないガス圧力(10^{-4} ~ 10^{-5} Torr)の高真空中で蒸発物質の蒸気の放電を起こすために補助陽極を挿入している。基板に負バイアスをかけていること, 補助陽極を用いていることで両者は結果的に同じ形式となっているため, BunshaはRIP法はBARE法との相違がないと主張している¹²⁾。ARE法は反応性蒸着法に放電による活性化を導入した概念を表わすものであれば, いわゆるイオンプレーティングのほとんどの方法を包括してしまうものと筆者には思える。図7にはあげられていないが高周波を用いて放電を行う**RF-活性イオンプレーティング法**¹⁹⁾もこのような意味でARE法にあげられている⁸⁾。

4-2 RIP法の例

RIP法の例として, 小林, 土井らによって開発されたゴールドエースプロセス^{18), 20)}についてまず紹介する。図7に装置をしめした。MattoxのDC法では, 1×10^{-3} Torr~ 1×10^{-2} Torr 台のアルゴンを導入して蒸発源に対して基板に2~5kVの負バイアスを印加させ直流グロー放電を生じさせる。この方法では, 金や白金等の貴金属

図9 90°偏向型 HCD 電子銃を用いたホーローカソード法²⁴⁾

図10 イオン化率比較のために用いた RF 法および RIP 法²⁰⁾

特徴がありコーティングの目的、用途に応じて方法を選択することが必要である。1例として、福富²⁵⁾によって報告された耐熱性 TiCコーティングに適用した RF 法、RIP 法の場合の Ti, C₂H₂ の反応種のイオン化傾向の相違及び蒸着した TiC膜特性の比較について述べる。いずれの場合も基板は Mo である。装置の概略を 図10 に示す。便宜上、RF コイルの活性化のための補助陽極を同時に示してあるが、同一チャンバー、蒸発源を利用し、RF または活性化陽極の何れかを用いて実験している。図11に RF 法の場合の基板バイアスと基板の電流密度の関係を、また 図13 に RIP 法の場合の同様な結果をしめす。図12には、RF の入力及び蒸発源の電子ビーム入力が見されている。また活性化を促進させるために、RF コイル上方に弾力なマグネットを取付けた場合の結果も併せてしめた。図12中では、活性化陽極の電流値と電子ビーム銃の入力パラメータを示した。両方法ともに反応ガス C₂H₂ が存在しない場合とガス導入を行った場合の比較をしている。この結果、RF 法に対して RIP 法は数倍イオン化率が高いことが認められる。また RF 法で

図11 基板電圧-電流の関係が及ぼす RF 入力の影響²⁵⁾

図12 基板電圧-電流の関係に及ぼすアーク放電補助電流値の影響²⁵⁾

は反応ガスを導入すると数倍イオン化率が増加するが、RIP 法では極くわずしか増加しないという明瞭な差がみられる。これは高周波エネルギーが反応ガスの活性化に効果的であるのに対して、RIP 法では Ti 蒸気のイオン化が支配的であることを示唆している。また RF 法で、磁場によるイオン化促進の効果は認められるが、その程度は高バイアス側で大きくなる傾向にある。

両法で蒸着した TiC膜の化学組成と、原料として単位時間に供給した C₂H₂ ガスのモル数と Ti 蒸気のグラム原子数の比 C₂H₂/Ti の関係を 図13 にあげた。RIP 法では、TiC 生成に対応する C₂H₂/Ti が約 0.5 から炭素供給過剰の広い範囲に亘って化学量論的組成を有する TiC が得られる。これに対して RF 法では組成は原料中の炭素増加と共に炭素過剰側に偏り、x の値が 1 を越えて増加し続ける。このような膜は構造的にも欠陥が導入され

図13 C_2H_2/Ti 供給比と蒸着 TiC 膜の組成の関係²⁵⁾

ていると思われる。化学量論組成の TiC 膜を作る条件制御は RIP 法に比べて遙かに難しい。逆に見掛け上幅広い量論比の $TiCx$ を蒸着することができる利点を持っているといえる。

図14は高真空中($\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr) 各温度に加熱したときの蒸発速度から被膜の高温での安定性を比べた結果である。HCD 法で得た TiC コーティング材の実験結果も併せて示した。RIP 法, DC 法では容易に化学量論組成の TiC 膜が得られその安定性は良好である。1800°C までほとんど蒸発は認められない。RF 法では、特に Ti 過剰膜の耐蒸発性は顕著に劣っている。したがって真空中耐熱性に優れた TiC コーティングを行うには RIP 法, HCD 法が適している。

以上、概略であるがイオンプレーティングを、PVD の立場から、および化合物をコーティングする場合に最も有効な放電による活性化を伴った反応蒸着の基本方法である ARE 法を中心に説明した。最初に述べたようにイオンプレーティングについては既に多くの解説がなされている。また各方法の詳細はそれぞれの研究者の原報に触れることによって知ることができる。しかし、イオンプレーティング法の主要な構成は、蒸発源、蒸発種と反応ガスの活性化、基板バイアス印加などであるので、その構成要素毎に目的に応じた技術を取り入れると、派生する方法のバリエーションの数は非常に多い。そのような工夫がこれまでも試みられ、その結果を Bunsha は ARE 法という表現で本文のように総括したといえる。今後もレーザビーム、イオンビームなどを取り入れた技術など更に発展すると期待される。第1表のイオンプレーティング(ARE 法が主要な概念となっている)の範ちゅうにこだわらず、異種の PVD の組合せ、CVD と PVD の組合せなどの開発が予想される。実際に立方晶窒化ほう素(CBN)の蒸着膜をイオン注入法と真空蒸着法の組合せによって作ることに成功したことが報告されている^{26), 27)}。またプラズマ CVD においても RF 放電の

図14 各種方法でつくられた TiC 膜の蒸発率と温度の関係

代りに直流グロー放電法を用いた TiN 膜が作られている²⁸⁾。これまでのイオンプレーティングの概念にとられない新技術によって斬新な素材が発掘されることを期待したい。

終わりに本稿を草するに当り、当研究所福富勝夫主任研究官の助力があったことを記したい。

文 献

- 1) D.M. Mattox; *J. Appl. Phys.*, **34**, 2493 (1963)
- 2) 西村允; 潤滑, **26**, 390 (1981)
- 3) 高木俊宜; 表面処理ジャーナル, 特集号1970年9月
- 4) 黄燕清; 本協会イオンプレーティング分科会資料, 1983年9月
- 5) 南二郎; 金属, 臨時増刊, 60 (1981)
- 6) R.F. Bunshah, J.M. Blocher, Jr., D.M. Mattox, T.D. Bonifield, G.E. McGuire, J.G. Fish, M. Schwartz, P.B. Ghathe, J.A. Thornton, B.E. Jacobson and R.C. Tucker, Jr; "Deposition Technologies for Films and Coatings" (1982, Noyes Publications.)
- 7) C.T. Wan, D.L. Chambers, and D.C. Carmichael; Proc. 4th Int. Conf. on Vac Met. Tokyo (1973) Published by ISI Japan, p. 231
- 8) Ref. 6) p.83, 245
- 9) "Sputtering and Ion Plating", NASA SP-511, 1972
- 10) T. Takagi, I. Yamada, and A. Sasaki; *Thin Solid Films*, **39**, 207 (1979)
- 11) R.F. Bunsha and A.C. Raghuram; *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1385 (1972)
- 12) R.E. Bunsha; *Thin Solid Films*, **80**, 255 (1981)
- 13) K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka, and S. Komiya; *ibid.* **40**, 155 (1977)
- 14) H. Yoshihara, H. Mori; *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1007 (1979)
- 15) S. Komiya, N. Umezumi, and T. Narusawa; *Thin Solid Films*, **54**, 51 (1978)

- 16) B. Zega, M. Kornman, and J. Amiguet; *ibid.* **45**, 577 (1977)
- 17) R. F. Bunsha and H.A. Beale; Final Rep. 1974 (AFOSR Contract F44620-74-C-0444)
- 18) M. Kobayashi, Y. Doi; *Thin Solid Films*, **54**, 57 (1978)
- 19) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 応用物理, **43**, 687 (1974)
- 20) 広松良男, 土井良彦, 小林暁徳, 高橋宣裕; 住友電気, **113**, 191 (昭和53年8月号)
- 21) 川下安司, 本協会イオンブレーティング分科会資料, 1983年9月
- 22) 川下安司, 中曽根正美, 鈴木明; 真空, **5**, 511 (1983)
- 23) 小宮宗治; 金表誌, **29**, 166 (1978)
- 24) 小宮宗治; 金属材料, **15**, 27 (1975)
- 25) 福富勝夫; 本協会第67回学術講演大会要旨集, p.110, 昭和58年3月, 東京
- 26) “CBN”, 日刊工業新聞, 58年5月9日
- 27) “高速で密着性良い新装置”, 日刊工業新聞, 58年9月12日
- 28) “直流グロー放電によるTiN膜生成”, 日刊工業新聞, 58年8月9日