小特集/PVDおよびCVDの新しい展開

PVD および CVD による
最近のセラミックコーティング

高 井 治*

Recent Ceramic Coatings by PVD and CVD

Osamu TAKAI*

Key Words: PVD, CVD, Ceramic Coatings

PVDおよびCVDによるセラミックコーティングは現在、産業界のいろいろな分野で用いられている。最近の研究・開発の動向につき、コーティング技術とコーティング材料の2つの面から検討する。

1. ドライブプロセスとセラミックコーティング

PVD(物理蒸着), CVD(化学蒸着)をはじめとしたドライブプロセスによる表面処理技術は、産業界のいろいろな分野で使用され、発展している^{1)~6)}。このためドライブプロセスに関する日本工業規格(JIS)も制定されるようになった。現在、(社)表面技術協会がとりまとめ、「ドライブプロセス表面処理用語」JIS H 0211-1992⁷⁾と「ドライブプロセス窒化チタンコーティング」JIS H 8690-1993⁸⁾の2種類が制定されている。

JIS H 0211によると、ドライブプロセスは、「材料表面を気相または溶融状態を用いて処理すること」と、またウェットプロセスは、「水溶液または非水溶液を用いて処理すること」と定義される。

ドライブプロセスは、ウェットプロセスとくらべ、次のような利点がある。

- (1) 酸化物、窒化物、炭化物、硼化物といった化合物の膜を作製することが可能である。
- (2) 原子レベルでの膜の成長の制御が容易である。
- (3) 多層膜の作製が容易である。
- (4) 傾斜機能コーティングが容易である。
- (5) 基板温度を極低温から高温まで、広範囲に変化させることが可能である。
- (6) 廃ガスの処理が容易である。

このような特長から、ドライブプロセスはセラミックコーティングに多く応用されている。

セラミックコーティングは、現在、電子工業、光学工業、機械工業、エネルギー関連工業、プラスチック工業、

装飾工業など数多くの分野で用いられている。硬質で金色を示す窒化チタン膜は、切削工具、金型、機械部品、シェーバー、時計ケース・ベルト、カメラケース、スプーンといった種々の分野で使われている。窒化インジウム・スズ(ITO)、窒化スズといった透明導電膜は、液晶ディスプレイ(LCD)、太陽電池などに、二酸化シリコンと二酸化チタンの多層膜は、レンズや照明器具などに使用されている。このように各種のセラミックコーティングが多分野で応用されているが、コーティング膜の高性能化、新機能化についての要求も多い。最近では、表1に示すような機能をもったコーティング膜の開発をめざして、活発に研究が進められている。

本稿では、PVDおよびCVDによるセラミックコーティングについて、コーティング技術とコーティング材料の2つの面から、最近の動向を見てみよう。

表1 最近のセラミックコーティングの分野別開発目的

分 野	目 的
半導体・LSI	高性能絶縁・保護膜、高誘電体膜、低誘電体膜
液晶ディスプレイ	低抵抗透明導電膜、TFT・MIM用膜
切削工具・精密金型	高硬度膜、耐摩耗膜、高潤滑膜
自動車・産業機械部品	耐摩耗膜、高潤滑膜
光 学	高性能反射防止膜、赤外線反射防止膜、赤外線遮へい膜、紫外線遮へい膜、X線透過膜、高撥水膜
プラスチックフィルム	酸素バリアー膜、低抵抗透明導電膜
極高真空用部品	水素の拡散放出・透過防止膜
エネルギー	耐食膜、耐熱膜、高性能エネルギー変換膜
超電導	高臨界温度膜、高臨界磁界膜
医 療	耐摩耗膜、生体適合膜、耐食膜

*名古屋大学 工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
School of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

表2 ドライブプロセスセラミックコーティング法の種類

方 法	名 称
PVD	真空蒸着, レーザアブレーション, 分子線エビタキシ (MBE), イオンプレーティング, スパッタリング, ジェット蒸着, 溶射
CVD	熱CVD, プラズマCVD, ランプCVD, レーザCVD, MOCVD, 原子層エビタキシ (ALE)

2. コーティング技術

PVDおよびCVDによるセラミックコーティングは、現在、表2に示すような方法により行われている。

コーティング技術について、産業界では以下の点を指して開発が進んでいる。

2.1 大面積形成技術

最近のビルの窓（あるいは壁）には、昔のように単に無色透明ではなく、コーティングされ着色して見えるガラス板が省エネルギーとデザインの見地から使用されることが多い。こういったガラス板は、太陽光の可視光を透過し、熱線（近赤外光）を反射または吸収する。このガラス板には、スパッタリングにより二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化スズ、窒化チタン、銀などが多層膜としてコーティングされており、1枚のガラス板の大きさは増大している。

このように近年、大面積ガラス板、大面積プラスチック板、大面積プラスチックフィルム、大型鋼板、大型パイプ、大容量微粒子などへのコーティングが種々の目的から要求されており、大面積形成技術の開発が進められている。真空蒸着装置やスパッタリング装置では、従来から大型の装置が開発されてきた。

最近、直流（DC）マグネトロンスパッタリング装置では、微粒子のコーティング用に、ターゲットを二つ使用し、一つのターゲットの大きさが800mm×2000mm、電力が150kWという大型装置が試作されている。スパッタリングでは、DC方式のほうが、高周波（RF）方式と比べ、電源が安価のため大型化がしやすい点があげられる。DC放電の場合、異常放電に対する対策も、パルス技術の採用、防止電源の開発などにより、十分に行われるようになった。

イオンプレーティングやCVDの分野でも大面積成膜が進んでいる。プラズマCVDでは、直径が1200mm、高さが1500mmの反応器をもったDC放電による装置も開発された。この際、複雑形状基板への均一コーティングも要求され、可能となっている。

2.2 高速・連続成膜技術

透明導電膜、薄膜トランジスタ（TFT）などを用いたLCD、ハードディスク、光磁気ディスクなどの磁気記録媒体、光ディスク、レーザディスクをはじめとし

た光記録媒体、アモルファスシリコンを用いた太陽電池などの大量生産がなされるようになり、高速成膜や連続成膜の必要性は高まっている。従来、スパッタリングは、真空蒸着、イオンプレーティング、CVDと比較すると、高速成膜性に劣っていたが、この点を改善しようとする研究が進んでいる。

プラスチックフィルム、薄鋼板などにはロールコート技術、ガラス板、プラスチック板、小型部品などにはインライン技術、マルチチャンバ枚葉技術などによる連続成膜技術が使用されている。

2.3 高平滑性成膜技術

使用する基板の平滑性の向上、精密微細成膜の要求、優れたステップカバレッジ性の要求などにともない、平滑性に優れた成膜技術が、産業分野によっては要求されている。

一例を示すと、従来マルチアーク方式のイオンプレーティングでは、生産性に優れている反面、ドロップレットとよばれるマクロパーティクルによる平滑性に劣る問題があった。この点は、磁界制御（エンハンスドアーク方式など）、ターゲット（アーク放電による蒸発源）回転などの工夫により改善されるようになった。このようにマルチアークイオンプレーティングシステムではマクロパーティクルの防止技術も進んでいる。また、他のコーティング技術においても、平滑性はより向上している。

2.4 低温形成技術

軽量化、高機能化を目的として、近年基板に、プラスチックの板やフィルムを使用することが多くなった。一般に、プラスチックは耐熱性に劣るため、低温で成膜する必要がある。

CVDの分野においては比較的高温が必要とされてきた。最近、原料に各種の有機金属化合物を使用し、プラズマCVD、光CVD（ランプCVD、レーザCVD）などにより、優れた性質の酸化物膜を100℃以下の低温で形成することが可能となった。このようなCVDの方法や真空蒸着、スパッタリングなどはプラスチック基板への成膜に適している。一般に、機能追求の点からも低温成膜が要求され、より低温なプロセスの開発が進んでいる。

2.5 複合処理技術

表2に示す単一のコーティング技術だけではなく、いくつかの技術を複合化した方法が行われている。

基板が鋼の場合、プラズマCVD、イオンプレーティングなどでコーティングする前にラジカル窒化、イオン窒化などで、窒化を行わせてから成膜を行う方式が用いられている。また、アーク型放電で基板の前処理を行ってから、アンバランス型のマグネトロンスパッタリングで成膜する方式、イオンビームで前処理を行ってから、あるいは成膜中にイオンビーム照射を行いながら、真空

蒸着，イオンプレーティングなどを行う方式などが開発されている。コーティング層と基板との密着性を向上させるために有効になっている。

2. 6 プラズマ制御技術

イオンプレーティング，スパッタリング，プラズマ CVD など，最近の PVD・CVD 技術では，プラズマを使用することが多い。特に，窒化物，炭化物，酸化膜などのセラミックス膜を形成する場合には，ラジカル，イオン，高エネルギー電子など反応性に富んだ粒子の助けを必要とする。反応性プラズマのモニタリング技術，制御技術は，成膜過程に使用されるようになった。各種の，その場測定法の発展が期待されている。

3. コーティング材料

現在セラミックコーティングに使われている材料は，窒化物，炭化物，酸化物など，大きく表 3 のように分類される。これらの材料は，化学結合様式から見ると，

- (1) 金属的な性質を示す材料（例：遷移金属の窒化物，炭化物，硼化物），
 - (2) 共有結合的な性質を示す材料（例：Al，Si，B などの窒化物，炭化物，硼化物：ダイヤモンド），
 - (3) イオン結合性を示す材料（例：Al，Zr，Ti などの酸化物）
- にわかれる。

結晶性からは，

- (1) 単結晶膜（エピタキシャル膜），
 - (2) 多結晶膜，
 - (3) アモルファス膜
- にわかれ，目的に応じて各種結晶状態がとられる。

現在，コーティング材料については，以下のような開発傾向が見られる。

3. 1 2 元系物質から，多元系物質に

今までは表 3 に示すように，2 元系で使用されていた材料が，より高性能化を目指し，3 元系，4 元系など多元系材料に発展している。

（例）3 元系：(Ti, Al)N, (Ti, Cr)N, Ti(C, N),

表 3 代表的なセラミックコーティング材料（1 元系，2 元系）

材料の種類	材 料 名
窒化物	TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, c-BN, AlN, GaN, InN, Si ₃ N ₄ , Ge ₃ N ₄ , SnN _x
炭化物	C(diamond), DLC(a-C, a-C:H), TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr ₃ C ₂ , Mo ₂ C, WC, B ₄ C, SiC
酸化物	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , ThO ₂ , BeO, MgO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ , SiO ₂ , SiO, GeO ₂ , ZnO, V ₂ O ₅
硼化物	TiB ₂ , ZrB ₂ , VB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , CrB ₂ , Mo ₂ B ₅ , W ₂ B ₅ , LaB ₆ , AlB ₁₂ , SiB ₆

Cr(N, C), Ti(C, B), Ti(C, O), Al(N, O), B(C, N)

4 元系：(Ti, Al, V)N, (Ti, Al, Zr)N, (Hf, Nb, V)C, (Hf, Nb, Ti)C

3. 2 単体層構造から多層構造へ

切削工具などでは，以前は TiN, TiC, Al₂O₃ など単一の層として使用していたが，現在は 2 層以上の多層構造に発展している。また，MBE, ALE, レーザアブレーションなどの方法により，原子層レベルで成長を制御し，セラミックスの人工格子を作製し，新しい機能を見いだそうとしている。

（例）TiN/TiC, TiN/TiC/Al₂O₃, ……

3. 3 深さ方向均一組成構造から傾斜組成構造へ

従来の単一層あるいは多層構造の，各層における組成が一定であったのを，組成をゆるやかに変化させ傾斜をつけ，性質の変化，接合性などを改善しようとする傾斜機能コーティングが検討され，一部実用化されている。

（例）シャープな TiN/TiC 構造から，組成・機能が傾斜した TiN……Ti(C, N)……TiC 構造へ

3. 4 新規材料の探索

気相合成ダイヤモンド膜，ダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)膜，c-BN 膜などに続く，新しい材料の合成の試みがなされている。特に，1989 年，A. Y. Liu と M. L. Cohen により，β-C₃N₄ がダイヤモンドに匹敵するかそれ以上に大きな体積弾性率を持つ物質として計算的に予測されたため，窒化炭素膜の研究は活発に進められている^{9)~11)}。計算通りに実現すれば，ダイヤモンドより硬い材料が誕生することになる。

この窒化炭素を含め，Ⅲ族，Ⅳ族，Ⅴ族の軽元素間の主要な化合物としては，図 1 に示す化合物が知られている。これらの化合物は共有結合で，硬質材料である。？印のついた材料のように，合成や物性が明らかでない材料もあり，興味深い。

このほか，例えば，同じ窒化チタンでも，δ-TiN_{1-x} のような単一相ではない，α-Ti(N) + δ-TiN_{1-x}，α-Ti(N) + Ti₂N などの混相が作製されている。このような混相構造の性質は不明な点が多く，研究課題となっている。また，基板との密着性に関連して，セラミックス膜／基板界面についての微細構造に関する研究も進められている。

4. 現在の課題

- PVD および CVD によるセラミックコーティングは，
- (1) 廃ガス処理が容易である，
 - (2) コーティング膜自身が薄く，より少量で有効な結果が得られる，
 - (3) 原料の有効利用がはかれる，
- などの見地から，環境に優しい表面処理技術といえよう。

図1 III族, IV族, V族, 軽元素間の主要な化合物

セラミックコーティングにおける現在の課題は、コーティング技術開発の見地からは図2のように、またコーティング材料開発の見地からは図3のようにまとめられる。こういった課題の解決により、PVD・CVDによるセラミックコーティングが、産業界でさらに一層使用されていくであろう。今後、環境調和性を十分に考えてコーティングの技術や材料を発展させることが特に重要である。

(1995-6-8 受理)

文 献

- 1) 堂山昌男, 高井治編; 表面改質データハンドブック (サイエンスフォーラム, 1991)
- 2) ㈱表面技術協会編; PVD・CVD皮膜の基礎と応用 (横書店, 1994)
- 3) 竹田博光編; セラミックコーティング (日刊工業新聞社, 1988年)
- 4) R. F. Bunshah (ed.); Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed (Noyes, Park Ridge, 1994)
- 5) J. B. Wachtman, R. A. Haber (eds.); Ceramic Films and Coatings (Noyes, Park Ridge, 1993)
- 6) J. Musil, J. Vyskocil, S. Kadlec; Physics of Thin Films,

図2 セラミックコーティング技術開発の課題

図3 セラミックコーティング材料開発の課題

- Vol.17 (edited by M. H. Francombe, J. L. Vossen), p.79 (Academic Press, San Diego, 1993)
- 7) 日本工業規格; ドライブプロセス表面処理用語 (日本規格協会, 1993)
 - 8) 日本工業規格; ドライブプロセス窒化チタンコーティング (日本規格協会, 1993)
 - 9) A. Y. Liu, M. L. Cohen; *Science*, **245**, 841 (1989)
 - 10) A. Y. Liu, M. L. Cohen; *Phys. Rev.*, **B42**, 10727 (1990)
 - 11) C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Liber; *Science*, **261**, 334 (1993)