表面設計基礎講座 (第X講)

色材, 68 [11], 710-718 (1995)

P V D

武井 厚*

1. はじめに

PVD (物理蒸着) は Physical Vapor Deposition の略で, 別稿の CVD (化学蒸着, Chemical Vapor Deposition) と対比して用いられている。しかし, 最近ではそれぞれの技術の進歩にともなって, 物理的な手法と化学的な手法が合わさってきており, たとえば, 活性化反応蒸着などのような化学反応を伴った PVD がある。一方, プラズマやレーザの助けを借りた CVD などが現れており, 両者を明確に分類することはできなくなっている。一般的には, コーティング材の蒸発方法が, 物理的かあるいは化学的かによって分類されている。

PVD は, 具体的には (1) 真空蒸発, (2) イオンプレーティング, (3) スパッタリングの 3 種類の技術の総称である。これらの PVD のうち現在多用されているイオンプレーティングとスパッタリングは真空技術とプラズマ発生技術を組合せたものである¹⁾。

PVD 法は, 本誌の「表面設計基礎講座」の中で今までに掲載された湿式法に対して, 比較的新しい技術であり, 大きな特徴をもっているために, 新しい分野で, 機能膜の作製に用いられている。主な用途としては, 真空蒸着はレンズの反射防止膜などの光学的応用に, スパッタリングは複雑組成の皮膜が形成可能なことから, 超伝導膜などの非常に広い範囲の電磁氣的機能膜の作製に, そしてイオンプレーティングは窒素, 炭素や酸素などの反応性ガスとの化学反応を利用して, 硬質セラミック膜などの作製に用いられている²⁾。

2. PVD の原理

前述のように PVD は真空技術とプラズマ発生技術を組合わせた薄膜作製技術であるが, なぜ真空とプラズマが必要なのかについて, PVD の基礎として最初に簡単に記述する。

2.1 真空中で製膜する理由

PVD は真空中で固体を気化し, その蒸気を基板上に凝縮させ, 皮膜を形成させるものであるが, 真空中で製膜する理由はいくつかある。第 1 の理由は, 真空度を高くすることによって, 蒸発粒子の平均自由行程 (気体分子が衝突して次にまた衝突するまでに飛行する平均の距離) を大きくして, 蒸発粒子どうしの衝突による散乱を避け, 皮膜を基板上に早い速度で形成させることである。

第 2 の理由は, 純度の高い膜を作るためには, 残留ガスすなわち不純物として皮膜中に取り込まれる可能性のある気体分子を, なるべく少なくしておくためである。また, 残留ガスが酸素や窒素のような反応性のガスであれば, 酸化物や窒化物などの化合物を形成してしまうこともある。水分や他の不純物ガス分子が基板上に吸着されている場合には, 皮膜の密着性や特性を悪くする。そこで, 後述のアルゴンガスを導入して行うスパッタリングでも, 酸素, 窒素, アセチレンガスを導入して行う反応性イオンプレーティングにおいても, 初期の真空

〔氏名〕 たけい あつし

〔現職〕 科学技術庁金属材料技術研究所
客員研究官, 関東学院大学, 芝浦工業大学非常勤講師

〔経歴〕 昭和 33 年日本大学理工学部工業化学科卒業, 同年金属材料技術研究所入所, 昭和 56 年北海道大学工学博士

〔趣味〕 テニス, サッカー, 読書, 囲碁, 麻雀, 物書き, その他

平成 7.5.16 受理
Physical Vapor Deposition
Atsushi TAKEI

*金属材料技術研究所 (客員研究官)
茨城県つくば市千現 1-2-1 (〒305)

図-1 PVDにおける蒸発粒子の運動エネルギーと基板表面での諸現象

度は可能な限り高くしておく必要がある。

第3の理由としては、スパッタリングやイオンプレーティングなど放電現象を利用して製膜を行う場合、方式によって異なるが、放電が起る圧力範囲は限られており、一般的には中真空あるいは高真空の範囲 ($10^1 \sim 10^{-2}$ Pa) である。

現在の真空技術は、真空ポンプ、真空容器、真空計の進歩とあいまって、長足の進歩を遂げており、極高真空と呼ばれる範囲では、 10^{-15} atm (10^{-10} Pa) の真空度まで得られるようになってきている³⁾。

2.2 プラズマの利用

真空中で蒸発された粒子は、プラズマ化すること、すなわちイオン化することによって、運動エネルギーが大きくなる。粒子が基板に到達すると、その振舞は粒子のもつ運動エネルギーによって大きく異なる。その様子を模式的に図-1に示す²⁾。

運動エネルギーが小さい粒子は、基板に到達すると、ちょうど雪が降り積もるように堆積し、皮膜を形成する(1)。もう少し運動エネルギーが大きくなると、基板に到達した粒子は表面を激しく動き回り最も安定した位置に落ち着き、良質な皮膜を形成する(2)。このような現象は、真空蒸着で起る。更に運動エネルギーが大きくなると、夕立のような激しい雨に地面がたたかれ、泥水が跳ねとばされるときのように、イオンの衝突によって基板を構成している原子や分子を飛び出させる(3)。これがスパッタリング現象である。更に運動エネルギーを大きくすると、イオンは基板の中にもぐり込んでいく(4)。これがイオン注入である。

PVDはこのような現象をそれぞれ利用したものである。真空蒸着では(1)と(2)の現象が起り、スパッタリングでは(3)の現象を固体の気化に利用している。一方、イオンプレーティングでは、上述の(1)から(4)までの現象を同時に起こしながら皮膜を形成し

図-2 イオンプレーティングとスパッタリングの原理図

ている。イオンプレーティングといっても、蒸発粒子がすべてイオンとなって基板に到達するものではない。イオン化率はイオン化の方法によって異なり、1%以下から数10%の範囲にわたっている。すなわち蒸発粒子には、イオン、ラジカル(励起状態粒子)、中性粒子が含まれ、それぞれの運動エネルギーが異なり、それに対応した現象が基材表面で起っている。このことがイオンプレーティングで形成された皮膜が、単なる真空蒸着の皮膜よりも膜特性や密着性が優れている原因となっている。

このようにプラズマの利用法においては、イオンプレーティングとスパッタリングでは大きく異なっている。

2.3 3種類のPVDの原理の比較

3種類のPVDの原理を、図-2にイオンプレーティング(含む真空蒸着)とスパッタリングの模式図を対比させて説明する。

真空蒸着は古くからの技術で、薄膜形成のための原材料を、真空槽内 ($10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa) で抵抗加熱あるいは電子ビーム(EB)加熱などによって蒸発させ、基板上に凝縮させ、堆積させて皮膜を形成させるものである。

それに対して、イオンプレーティングは真空蒸着を改良したもので、原材料を蒸発させる方法は同じであるが、蒸発粒子をイオン化することによって、運動エネルギーを増大させて、基板との密着性や膜質を高めたものである。

一方、スパッタリングの原理は、上記の真空蒸着やイオンプレーティングとは大きく異なる。 $10^{-1} \sim 1$ PaのArなどの不活性ガス雰囲気中で、皮膜形成原材料のターゲットに負のバイアス電圧を掛け、グロー放電を起こさせて、その不活性ガスイオンのボンバードによって、ターゲット構成粒子を飛び出させて、対極に置かれ

た基板上に堆積させ、薄膜を形成させるものである。

以下に、各種 PVD について説明する。

3. 真空蒸着

3.1 一般的な真空蒸着

真空蒸着は、他の PVD 法に比較して、装置が簡単であることが大きな特徴である。古くから電子顕微鏡のレプリカ試料の作製などに使われていた。このような装置は、ガラスの真空容器（ベルジャー）に油回転ポンプと拡散ポンプを組合せた排気系を接続し、中に抵抗加熱体を接続する数本の電極が取り付けられており、場合によっては基板の加熱を可能にしてある。

抵抗加熱体としては、W、Mo や Ta などの高融点で電気抵抗の高い金属の線材が用いられ、フィラメント状あるいはバスケット状などにして、直接通電して使われる。原料はその中に入れ蒸発させる。また上記抵抗体材料の薄板をボート状に成型して使われる場合もある。

このような抵抗加熱体の蒸発源は、非常に簡単であるという大きな長所を持っているが、反面次に示すような欠点も多い。1) 高融点の物質は蒸着できない。2) 抵抗体と直接接しているため、合金化するような物質は蒸着できない。3) 高温が得られず、蒸着速度が非常に遅く、また蒸気圧の低い材料は蒸着できない。

これらの欠点のいくつかは、電子線（EB）加熱を用いることによって解決できる。PVD 法は EB の出現によって大きく進歩したともいえる。この EB 加熱源については、イオンプレーティングの項で詳細に説明する。

抵抗加熱であっても EB 加熱であっても、それが単一蒸発源である場合には、合金あるいは化合物のような 2 種類以上の元素が含まれている組成の原料から、一定組成の皮膜を形成することは非常に難しい。たとえば多元合金を蒸発させた場合、各元素の蒸発量の比は、単純にはその組成比と各元素の蒸気圧の積によって決まる。そこで蒸気圧の高い元素がより多く蒸発し、残った原料の組成が変化し、その結果、形成される膜の組成も変化する。しかし EB 加熱のような場合、融体と固体が平衡しているので、ある範囲では一定組成の皮膜を形成することができる⁴⁾。

上記のような、単一蒸発源による膜組成の制御の困難さは、複数の蒸発源を用いることによって解決できる。独立した蒸発源から、それぞれの元素を必要な速度で蒸発させ、一定組成の合金あるいは化合物の薄膜を形成させることができる。

3.2 特殊な真空蒸着

1) 分子線エピタキシ（MBE）法

分子線エピタキシ（MBE）法も真空蒸着法の一つである。この方法は超高真空（ $10^{-5} \sim 10^{-10}$ Pa）中で加熱された基板上に、分子線または原子線を入射させ、エピタキシャルに膜を形成させるもので、GaAs などの化合物半導体の作製に用いられている。特徴としては、単原子層レベルに制御された高純度の膜が形成できることである。

2) フラッシュ蒸着法

蒸発材と同一組成の膜を得る方法の一つとして、フラッシュ蒸着法がある。蒸気圧の異なった元素の合金などを細かい粉末状にして、加熱された容器に少量ずつ落下させ、瞬間的に蒸発させる。そのため蒸気圧の差は問題にならない。この方法で最も注意すべき点は、蒸発材の粒子を連続的に均一に加熱体の上に落下させることにある。

3) レーザアブレーション

蒸発原材料からなるターゲットにエネルギー密度の大きいレーザを照射すると、発光を伴って物質が蒸発する。この現象はアブレーションと呼ばれ、アルミナ、ダイヤモンドなど絶縁性の高融点材料の蒸発が可能であることから、レーザの発明当初から応用が考えられていた。最近、大出力レーザが比較的容易に入手できるようになり、特に酸化物超伝導薄膜の作製について、注目を集めるようになってきた。

レーザ分光技術の発展と共に、アブレーション機構の解析、応用技術の研究が盛んに行われるようになっていく。それらの結果によると、機構としては、レーザ光が蒸発材料の内部へある程度進入し、表面の一部が瞬間的に飛散することがわかってきた。このことから、ターゲット材料の組成をくずさずに蒸発させることができ、一種のフラッシュ蒸着法として、化合物や合金などの蒸気圧の異なる多成分系の材料の皮膜形成に注目されている。欠点としては、皮膜形成速度が遅いこと、蒸発時にクラスター粒子が飛ぶことに起因すると思われる表面の粗さ、また装置が高価なことなどである。

4. イオンプレーティング

4.1 イオンプレーティングの原理

イオンプレーティングは、蒸発粒子の一部をイオン化し運動エネルギーを大きくすることによって、形成された薄膜の密着性や膜質を良くし、また N、C、O などの

図-3 イオンプレーティングの種類

元素との反応性を高めたものである。現在、最も利用されている分野は、工具への適用である。TiN や TiC に代表される超硬質皮膜を、切削工具や磨耗工具に被覆して、寿命の延長や加工精度の向上を図っている^{5), 6)}。

図-2 にイオンプレーティングの原理をスパッタリングと比較して示したが、この方法は 1963 年に Mattox⁷⁾ によって初めて考えられたもので、 $1 \sim 10^{-1}$ Pa 程度の Ar ガス雰囲気中で、基板に負のバイアスを印加しグロー

放電を起こさせて、電離した Ar イオンと電子によって、蒸発粒子を励起してイオン化するものである。

4.2 イオンプレーティングの種類

当時この Mattox 法は、真空蒸着膜に比較して、密着性の良いこと、蒸発粒子の回り込みの良いことなどによって注目を集めた。しかしこの方法は、イオン化率が低いこと、比較的高い Ar 圧の下で行われるために製膜速度が低いなどの欠点を持っていた。そこで、これらの欠点の改良のための研究が活発に行われた。

現在では、非常に多くのイオン化の方法が考えられ、実際に使われている。その代表的な方法をまとめて図-3に示す。

1) 多陰極熱電子照射法

松原らによるもので、蒸発源上に複数の熱陰極を設けて、発生する熱電子を蒸発粒子に衝突させ、イオン化を促進させ、プラズマを維持させる方法である⁸⁾。

2) 高周波励起法

東洋大学の村山ら⁹⁾によるもので、蒸発源の直上に高周波コイルを置き、高周波電界を印加することによって、蒸発粒子をイオン化する方法である。イオン化率の高いことが特徴とされている。

3) HCD 法 (ホローカソード法)

一般的なイオンプレーティングは、蒸発源に EB を用いているが、この方法は、HCD (中空陰極) が蒸発源とイオン化源をつとめ、イオン化率が非常に高く、コーティング速度が高いことが特徴である¹⁰⁾。HCD の原理については後述する。

4) クラスターイオンプレーティング

京都大学の高木によって考案された方法であるが¹¹⁾、 $10^2 \sim 10^3$ 個程度のお互いにゆるく結合した原子集団からなるクラスターをイオン化し、加速して薄膜形成を行うものである。

5) 活性化反応蒸着法 (ARE 法)

カルホルニア大学の Bunshah によって考案されたもので¹²⁾、蒸発源上にリング状のプローブ電極が設置され、そこに正の電圧を印加することによって、蒸発粒子をイオン化する。ARE (Activated Reactive Evaporation) 法とは、金属を蒸発させ、反応ガスを導入することによって、窒化物、炭化物、酸化物、硫化物などのセラミック皮膜を形成させることができることから、命名されている。しかし現在では、ほとんどのイオンプレーティング装置が、反応性ガスを導入してセラミック皮膜を形成することができる。

図-4 イオンプレーティング装置 (ARE 法)

著者らも図-4 に示すような ARE 法の装置を用いて、TiC 皮膜の形成について、アセチレン (C_2H_2) ガス圧、EB エミッションの影響¹³⁾、イオン化率の影響¹⁴⁾などを調べ、さらには、結晶粒がナノメートルオーダーの微結晶の Ni-TiC 複合皮膜の作製に成功している¹⁵⁾。この皮膜は金属とセラミックスの長所、すなわち靱性と硬さを兼ね備え、かつ密着性の良い特性をもっている¹⁶⁾。

6) マルチアーク方式

放電領域が広いところから、最近盛んに使われ始めている。蒸発方式が他のものと異なり、蒸発源を陰極として、真空中でのアーク放電によって蒸発させる方式である。基板に負のバイアスを掛け、金属イオンを加速させるものである¹⁷⁾。この方法の欠点はドロップレットといわれている未反応の金属粒子が表面に付着することである。

この他にもいくつかの方式のイオンプレーティング装置が作られている。これらの方法はそれぞれ一長一短があるので、目的によって使い分ける必要がある。

4.3 イオンプレーティングの蒸発源

イオンプレーティングの性能に大きく影響するものに蒸発源がある。古くは抵抗加熱が用いられていたが、簡便ではあるがあまり気化点の高い物質は蒸発できず、蒸発速度も遅く、またコーティング材と抵抗体との反応の問題もある。しかし、電子銃 (EB) を用いることによって、大幅にコーティング材の範囲が広がり、セラミックスのような高融点のものまで蒸発することができるようになった。また、大きな蒸発速度を得ることができるようになり、ものによっては $50 \mu m/min$ 程度の高い皮膜の形成速度を得ることができる。EB には熱電子方式と中空陰極方式 (HCD) の2通りがある。

図-5 熱電子式 EB 蒸発源

図-6 HCD 方式蒸発源

熱電子式 EB 蒸発源の模式図を図-5 に示すが、水冷銅ハースの中にコーティング材を入れ、EB は通常 180 あるいは 270 度の偏向で当てられる。ビームは磁場によって、XY に移動したりスイープすることができる。このような EB によっても、2 次電子放出のため僅かに蒸発粒子のイオン化が起こる。また高温が得られることが、熱電子方式 EB ガンの特徴である。一般にいわれている EB とはこの方式を指している。

よりイオン化を高めるためには、HCD 方式 EB ガンが用いられる。その原理図を図-6 に示す。あらかじめ、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa に排気した槽内に、HCD をコーティング材の入った加熱体である陽極と相対する位置に置き、この間に高周波を重畳させた直流電源をつなぐ。HCD 内に $10^{-1} \sim 1$ Pa 程度の Ar をプラズマソースガスとして流し通電すると、陰極内部のガス分子は高周波電場によってイオン化される。このようにして発生したプラズマは、電子、陽イオンおよび中性ガス分子が混在する高温混合気体で、いわゆる低圧ガスプラズマと呼ば

れている。この中の陽イオンは HCD の内面をボンバードして、HCD 自身の温度を $2,000^{\circ}\text{C}$ まで上昇させ、ついに熱電子を飛び出させる。さらにプラズマ自身の増殖作用によって、HCD 内の電子密度は急速に増加する。このようにして陰極内のプラズマと陰極自身が電子源として働き、電子の濃度勾配によって加速されて加熱面に到達する。この方法は HCD からの電子線が物質に照射され熱源となり蒸発させると同時に、蒸発粒子をも照射して、イオン化するものである。つまり HCD によって蒸発とイオン化が同時に行われる¹⁸⁾。

HCD 法の最大の特徴は低電圧大電流によって、イオン化率の高いことである。また大口径ビームが得られるので、大きな蒸発速度が得られる。構造が簡単のために取扱が容易で、例えばフィラメントの損傷の心配がない。しかし、あまり高温は得られず、せいぜい $2,000^{\circ}\text{C}$ 止りであるので、高融点物質を蒸発させることはできない。

4.4 イオンプレーティングの特徴

上記のように、現在では非常に多くの種類のイオンプレーティングが開発され、実用化されているが、それぞれに特徴を持っている。しかし、イオンプレーティングに共通したいくつかの特徴を、他の真空蒸着などに比較して、次のように示すことができる。

1) 皮膜形成の直前に、Ar ボンバードによって基板表面を清浄にすることができる。その後、真空を破ることなくまさに清浄表面基板上に、イオンプレーティングによって皮膜が形成される。

2) 蒸発粒子のイオン化によって、運動エネルギーを高め、膜の密着性や特性を高める。これがイオンプレーティングの本来の目的である。

3) 皮膜の形成中においても、イオン化された蒸発粒子によって基板のボンバードが行われている。この作用は、初期においては基材とコーティング材とのミキシング層を界面に形成し、後期においては皮膜を緻密化し、特性を高める効果がある。イオン化を大きくし過ぎると、ボンバード効果が大きくなり、皮膜形成速度が小さくなってしまう。

4) 蒸発粒子のイオン化によって、ガスとの反応性が高まり、セラミック皮膜などの化合物皮膜を形成することができる。たとえば反応性イオンプレーティングによって、Ti を蒸発させ、 N_2 あるいは C_2H_2 を導入し、TiN あるいは TiC 皮膜を形成させる。

5. スパッタリング

5.1 スパッタリングの原理

スパッタリングの原理は前にも述べたように、高エネルギーのイオンをターゲットに衝突させることにより、ターゲットを構成している中性の原子、分子を飛び出させて、対極の基盤上に堆積させ、皮膜を形成させるものである。このスパッタリング現象は1952年にW. R. Groveが最初に観察した¹⁹⁾。

スパッターの大きさを定量的に示す値として、スパッター率 (Sputter yield) があるが、これは1個の入射イオンによって、ターゲットから飛び出す原子の数を表したものである。

スパッター率に影響する因子としては次のものがある。

- (1) 入射イオンのエネルギー：数10～数keV。
- (2) 入射イオンの種類：不活性ガス (Ne, Ar)。
- (3) 入射角度：約40度。
- (4) タゲット材料：貴金属。

スパッター率は元素によって異なるが、その大きさを視覚的に示したスペクトル表示が「表面技術誌」²⁰⁾に掲載

されているので参照されたい。

5.2 スパッタリング装置の種類

最近では、スパッタリングによる製膜技術の研究が、超電導薄膜や各種の機能性膜に関連して、盛んになっている¹⁾。その結果、いろいろな種類の装置が、目的に応じて改良が加えられ開発されており、それらをまとめて図-7と表-1に示す²¹⁾。補助電極を加えプラズマの範囲を広げた多極(3, 4極)スパッタ、高周波によってイオン化を高めたもの、プラズマを磁場で閉じ込め堆積速度の高速化を図った高速マグネトロンスパッタ²²⁾、また窒素や酸素などの反応性ガスを導入して行う反応性スパッタなどがある。

現在は製膜速度の大きいことから、もっぱらマグネトロンスパッタリング装置が使われているが、電源としては目的によって、直流であったり高周波であったりする。

5.3 ターゲットの種類

スパッタリングの最も大きな長所は、皮膜組成の制御が容易なことである。すなわち、多元系の合金や複雑組成の化合物なども、その組成のターゲットさえできれば皮膜の形成が可能である。そこで、目的に応じて、次のようないろいろなターゲットが用いられている。

(1) 単一ターゲット：合金や焼結体などの組成が均一な材料で作られた最も一般的なもの。

(2) 粉末ターゲット：粉末をステンレスなどの容器に入れて用いる。組成を簡単に变化されることができる。しかし不純物の影響が大きい。

(3) 複合ターゲット：合金などの薄膜作成に用いる。一つのターゲットの中で、合金の構成元素の材料を並べ方や面積比を変えて、組成の比率や均一性を制御する。

(4) 複数ターゲット：複数のターゲットを用いて、多層膜、合金膜、化合物膜などを作成する。この場合、ターゲットあるいは試料を回転する。

図-7 スパッタ装置の種類

表-1 スパッタ装置の種類と特徴

方式	Ar 圧 (Pa)	特徴
2極スパッタ	10^0	構造簡単, 大面積
多極スパッタ	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	熱電子によるプラズマ励起
高周波スパッタ	10^0	絶縁物膜, 石英膜の作製
マグネトロンスパッタ	10^{-1}	高速製膜, 低温処理
反応性スパッタ	Ar + N ₂	化合物膜の作製, TaN, SiN など

表-2 各種 PVD の主な特徴と用途

種類	長所	欠点	用途
真空蒸着	簡便	密着性	光学材料
スパッタリング	組成制御	蒸着速度	電磁気材料薄膜
イオンプレーティング	密着性 化合物膜作製	ピンホール	耐摩耗性硬質膜 セラミック薄膜

装置の構造にも工夫が凝らされたものが作られている。一般的な装置は基板とターゲットを上下に置いた平行平板型のものであるが、これらを垂直に平行させたものも作られている。長所としては皮膜形成中に発生するダストがターゲットあるいは基板を汚すこと無く、下に落ちることである。また複数のターゲットと基板ホルダーを円筒型に対抗させて作られたカールセルタイプのものである。これらは外周にターゲットが（最高 6 基）、内側に複数の基板ホルダーが設置されている。外側のターゲットの出力の調整によって組成が制御でき、内側の基板ホルダーの回転数を変えることによって、高速での合金から、低速での積層膜まで自由に形成することができる。

上記のような各種のスパッタリング装置やターゲットを用いて、各種の機能膜の形成が試みられている。たとえば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ のように非常に複雑な組成の高温酸化物超伝導皮膜も作られている²³⁾。著者らもスパッタリングを用いて、マイクロマシン用の駆動源としての形状記憶薄膜の作製の研究を行っている²⁴⁾。

6. 各種 PVD の比較

イオンプレーティングとスパッタリングは真空の場でのプラズマ利用という共通点はあるが、その原理や形成される皮膜の種類は大きく異なる。ここで真空蒸着を含めた 3 種類の PVD の主な特徴と用途を比較して表-2 に示す。

真空蒸着は、他のものと比較して、装置的に簡単であるという大きな利点があるが、形成できる皮膜の種類が限定され、密着性にも問題がある。しかし、密着性に改良が加えられ、光学材料に広く適用されている²⁵⁾。

スパッタリングの特徴は、今まで述べてきたように、組成の制御に自由度があり、どんな複雑組成のものでも、ターゲットとして供給できれば、それが非平衡相であっても、製膜が可能である。欠点は他のものに比較し

て製膜速度が低いことである。しかし最近ではマグネトロンスパッタリングなど、プラズマ密度を大きくすることによって、成膜速度の改善が図られている。用途としては、非常に多種類の機能膜の形成が試みられているが、電子材料への適用例が最も多い。

一方、イオンプレーティングは蒸発粒子のイオン化によって、密着性の改善が図られ、反応性を高めている。その結果、窒化物や炭化物などのセラミックコーティングを得意としており、これは耐摩耗性を目的とした硬質皮膜として用いられているが、欠点としては膜中にピンホールを多く含むこと、また膜組成の制御が難しいことが挙げられる。

7. おわりに

本稿で述べた PVD は、他の製膜技術に対して、比較的新しいもので、それらとは大きく異なった特徴をもっている。たとえば、スパッタリングによる組成制御の自由度、イオンプレーティングによる化合物膜の作製などである。これらのことから、PVD による各種機能膜の作製についての研究と実用化が、活発に行われている。これらについては最近多くの成書が上梓されており^{1)~3)}、参考文献として示してあるので、より詳細に知りたい方は参考にされたい。

文 献

- 1) 武井厚編：「身近な機能膜のはなし—ドライプロセステクノロジー—」，日刊工業新聞社（1994）。
- 2) 表面技術協会編：「PVD と CVD の基礎と応用」，槇書店（1994）。
- 3) 佐々木良夫，尾形幹夫，武井厚：「表面処理—化学と技術」，大日本図書（1994）。
- 4) 増井孝実，辻裕一郎，石田章，武井厚：表面技術，**43**，227（1992）。
- 5) 土居陽，土井良彦：日本金属学会会報，**22**，8（1983）。
- 6) 高津宗吉：実務表面技術，**32**，212（1985）。
- 7) D. M. Mattox：J. Appl. Phys.，**34**，2493

- (1963).
- 8) Y. Emoto and K. Matsubara : *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 827 (1975).
 - 9) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏 : 応用物理, **47**, 485 (1978).
 - 10) 小宮宗次 : 金属表面技術, **29**, 166 (1978).
 - 11) A. Takagi and I. Yamada : *Jap. Appl. Phys.*, **12**, 315 (1973).
 - 12) R. F. Bunshah and A. C. Raghram : *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1385 (1972).
 - 13) 武井厚, 石田章 : 金属表面技術, **37**, 239 (1986).
 - 14) 石田章, 武井厚 : 表面技術, **40**, 100 (1989).
 - 15) A. Ishida, K. Ogawa, T. Kimura and A. Takei : *Thin Solid Films*, **191**, 69 (1990).
 - 16) 石田章, 武井厚 : 鉄と鋼, **77**, 613 (1991).
 - 17) 新野仁, 福富勝夫 : 溶接学会誌, **54**, 352 (1985).
 - 18) 高橋夏木 : 金属表面技術, **35**, 16 (1984).
 - 19) 金原繁編 : 「スパッタリング現象」, 東京大学出版会 (1984).
 - 20) 澤井秀夫 : 表面技術, **41**, 507 (1990).
 - 21) 権田俊一編 : 「薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック」, フジ・テクノシステム (1986).
 - 22) 高橋隆一, 吉田順作 : 新材料ドライプロセッシング専門部会第4回例会資料, (1987).
 - 23) 中村恵吉 : 表面技術, **42**, 486 (1991).
 - 24) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki : *Thin Solid Films*, **228**, 210 (1990).
 - 25) 杉村博之 : 溶接学会誌, **61** (1992), 207.
-