

表面技術

Journal of The Surface Finishing Society of Japan



HYGIEX 71 (2) 55-198 (2020)

創立70周年記念号

はばたこう! 新たな時代に



一般社団法人 表面技術協会

<https://www.sfj.or.jp/>

1.3	その他・周辺技術		
1.3.1	複合めっき	松原 浩	(112)
1.3.2	表面改質	田代 雄彦	(114)
1.3.3	触媒技術	姜 俊行	(116)
1.4	熔融めっき		
1.4.1	合金化熔融亜鉛めっき鋼板	宮田 麻衣	(117)
1.4.2	ホットスタンプ用めっき鋼板	竹林 浩史	(118)
1.4.3	Zn-Al-Mg系めっき鋼板	野村 広正	(119)
1.5	有機溶媒系	平藤 哲司	(120)
1.6	イオン液体系	津田 哲哉	(121)
1.7	高温熔融塩系	安田 幸司	(124)
1.8	溶液プロセス		
1.8.1	ゾル-ゲル法	幸塚 広光	(125)
1.8.2	ナノクリスタル・ナノシート	長田 実	(126)
1.8.3	MOD	土屋 哲男	(128)
1.8.4	酸化物電析	笹野 順司, 伊崎 昌伸	(128)
1.9	PVD		
1.9.1	イオンプレーティング	滝川 浩史	(130)
1.9.2	スパッタリング	小島 啓安	(131)
1.9.3	レーザアブレーション	西川 博昭	(132)
1.9.4	複合化技術	川名 淳雄	(133)
1.10	CVD		
1.10.1	プラズマCVD	坂本 幸弘	(134)
1.10.2	熱CVD	竹内 貞雄	(136)
1.10.3	MOCVD	斎藤 秀俊	(137)
1.10.4	プラズマ重合	矢嶋 龍彦	(139)
1.11	溶射	鈴木 雅人	(140)
2.	アノード酸化		
2.1	アルミニウムのアノード酸化	菊地 竜也	(141)
2.2	チタンのアノード酸化	近藤 敏彰	(143)
2.3	アルミニウムおよびチタンのプラズマ電解酸化	岩崎 光伸	(144)
2.4	マグネシウムのアノード酸化	阿相 英孝	(145)
2.5	その他バルブ金属 (Zr, Nb, Ta, W) のアノード酸化	土谷 博昭	(146)
2.6	非バルブ金属のアノード酸化	幅崎 浩樹	(148)
2.7	半導体のアノード酸化	松本 歩, 八重 真治	(150)
3.	化成処理 (りん酸塩化成処理, ジルコニウム化成処理, クロメート処理, クロムフリー処理)		
		小崎 匠	(151)
4.	塗料・塗装		
4.1	粉体塗装	木口 忠広	(154)
4.2	電着塗装	印部 俊雄	(155)
4.3	活性エネルギー線硬化によるコーティング技術	遠藤 幸典	(156)
4.4	重防食塗覆法	太田 伶美	(157)
4.5	機能性塗装	奴間 伸茂	(159)
5.	表面改質		
5.1	イオン注入法	鷹野 一朗	(160)
5.2	レーザー処理	新納 弘之	(162)

1. 9 PVD

1. 9. 1 イオンプレーティング

物理蒸着法(PVD: Physical Vapor Deposition)に分類される主要な手法は、真空蒸着法(抵抗蒸着法, 電子ビーム蒸着法), スパッタリング法, およびイオンプレーティング法である。これらは、主に固体を原料とする蒸着法である。真空蒸着法やスパッタリング法では中性粒子(主に原子)が膜を形成するが、イオンプレーティング法ではイオンやラジカルも利用して膜を形成する。膜形成に寄与する粒子のエネルギーは、真空蒸着法(抵抗加熱蒸着法, 電子ビーム蒸着法), スパッタリング法, およびイオンプレーティング法において、それぞれ、0.1 eV 程度, 1 eV 程度, 数~100 eV という違いがある。このように、イオンプレーティングは高エネルギーのイオン(およびラジカル)を利用して膜を形成するため、基板との密着性が高い、膜密度が高い、結晶性がよい、膜形成時の反応性が高い、などの特徴がある。このため、耐久性、密着性、耐摩耗性、耐腐食性、摺動性、緻密性などが要求される表面処理分野(光学薄膜, 装飾コーティング, 切削工具・機械部品・金型などの保護膜)で利用されている。

イオンプレーティング法では、原料の蒸発と、イオンを形成するためのプラズマの発生とが必要である。この観点から、表面処理目的で工業的に利用されている主な手法^{1)~3)}を分類すると、次のようになる。

(1) 蒸発とプラズマ化が別々の手法

- ・ 直流または高周波励起法: 真空蒸発法で蒸発させた粒子を直流または高周波放電でプラズマ化させる方法
- ・ イオンまたはプラズマ照射法: 真空蒸発法で蒸発させた粒子を、イオン銃またはプラズマ銃を用いてプラズマ化する方法 (IBAD (IAD) 法, URD 法, ARE 法, RLVIP 法)

(2) 蒸発とプラズマ化が同時の方法

- ・ ホローカソード放電(HCD)法: 中空陰極の電子銃を用いてアーク放電を発生させ、るつぼ陽極内の材料を蒸発させると同時にプラズマ化する方法
- ・ 真空アーク法(陰極アーク法): 真空アーク放電を利用して、陰極材料を蒸発させると同時にプラズマ化する方法。
- ・ EBEP 法(圧力勾配型を含む): 直流プラズマから引き出した電子ビームを用いて原料を蒸発させると同時にプラズマ化する方法。
- ・ アンバランストマグネトロンスパッタリング法(UBMS: Unbalanced Magnetron Sputtering): 非平衡磁場を用いてプ

ラズマを基板方向へ輸送することで、イオン化を促進する方法。

- ・大電力パルススパッタリング法(HiPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering): 大電力パルスパワーによって、強烈なスパッタ蒸発を伴うマグネトロンプラズマを形成する方法。

これらの手法において、炭化水素ガスや他元素蒸気を雰囲気導入することもできる。その場合、CVD (Chemical Vapor Deposition) 的な成膜も同時に進み、PVD/CVD ハイブリッド成膜となる。このような手法が年々増えてきている。

(3)原料が気体または液体蒸気で、蒸発なし、プラズマ化のみの方法

- ・イオン化蒸着法: 熱フィラメント陰極直流放電を用いて、ガス原料をプラズマ化する方法
- ・PBII&D (Plasma Based Ion Implantation and Deposition): ガスプラズマを発生させ、高電圧パルス印加によって基板へイオン注入と膜形成とを行う方法。
- ・その他、各種ガスプラズマ法

これらのうち、(1)は古い技術であるが、現在も主に光学薄膜・装飾膜分野で利用されている。(2)は機械的応用分野(金型・切削工具・機械部品保護膜、装飾)で利用されている。(3)は主に DLC 膜形成を対象としている。(2)のうち、現在の工業的主流は、HCD 法と真空アーク蒸着法である。真空アーク蒸着は、カソードイック(陰極)アーク蒸着法、アークイオンプレーティング法(AIP 法: 神戸製鋼)、アーク PVD 法(日新電機)とも呼ばれ、よく知られている。

受託加工市場(出展: デジタルリサーチ)を見てみると、2007 年度において、PVD 市場および CVD 市場は、それぞれ、約 250 億円および約 50 億であり、PVD 市場は増加傾向にあると見込まれた。被膜材料別では、TiN, TiAlN, TiC, CrN がそれぞれ、51 億円, 50 億円, 27 億円, 30 億円であった。また、DLC (diamond-like carbon)⁴⁾は 55 億円とトップに躍り出た。DLC に関しては、その後も市場が増加すると予想された。

このような状況のなか、真空アーク蒸着法の市場利用率はますます高まってきている。真空アーク蒸着法では、真空アーク放電の陰極点(蒸発点)から数十 eV もの高エネルギーイオンが放出される。同手法の特徴を以下に示す。

①<メリット>

- ①イオンエネルギーが高い
- ②イオン化率が高い
- ③蒸発源取り付けの自由度が高い
- ④ガス導入不要(高真空で動作可能)
- ⑤導入ガスとの反応性が高い
- ⑥低温基板への蒸着可能
- ⑦膜付着力が高い
- ⑧膜質がよい

⑨<デメリット>

- ①ドロップレットの発生
- ②蒸発源材料に制限あり
- ③微粒子・粉体原料の利用不可

④これまで、真空アーク蒸着法は、先に挙げた TiN, TiAlN,

CrN 膜の製造に利用されてきている。また、今後ますます需要増加が見込まれる DLC 膜の製造にも応用が始まっている。DLC には、H を含まず sp^3 構造リッチの ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) と H を含まず sp^2 構造リッチの a-C, およびそれらに H を含む ta-C:H と a-C:H とがある。このうち、ta-C は、他の DLC と比べて次のような特徴がある。

- ・膜密度および硬さが最も高い。
- ・耐熱性・耐酸化性が最も高い。
- ・Al やガラスと融着しない。
- ・エステル系潤滑油で超低摩擦を示す。

これらの特徴から、Al 合金の切削工具保護膜、ガラスレンズ成型用金型保護膜、エンジン部品摺動膜としての利用が進んでいる。特にエンジン関係では、バルブリフターへのコーティングの実用化の後、ピストンリングへのコーティングが始まっている。しかしながら、真空アーク蒸着法は、陰極点(蒸発点)からドロップレットと呼ばれる微粒子が放出される。これが膜に付着すると、膜の平坦性、均質性、均一性を失うとともに、剥離や劣化の起点となる。そこで、真空アーク蒸着法の新潮流として、真空アークプラズマからドロップレットを分離したクリーンプラズマビームを用いて成膜を行うフィルタードアーク方式⁵⁾が提案された。これまで、フィルター形状の異なるいくつかタイプの装置は実用化され、工具製造メーカ、レンズ製造メーカ、自動車部品製造メーカや、受託加工企業での導入が進んでいる。

文 献

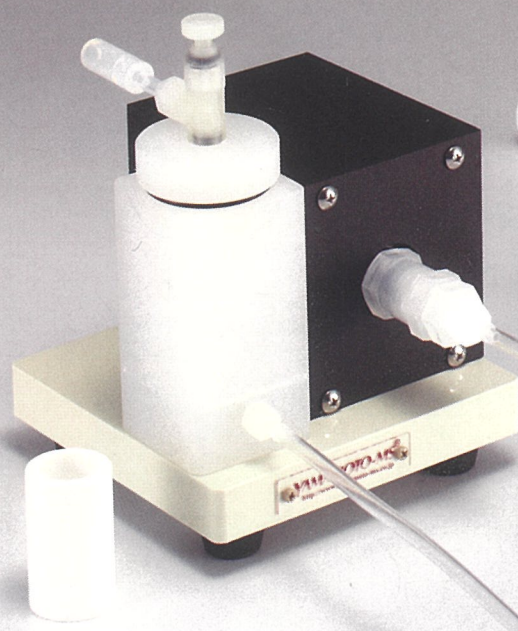
- 1) 小倉繁太郎(監修); 生産現場における光学薄膜の設計・作製・評価技術, p.69 (技術情報協会, 2001).
- 2) 表面技術協会編; PVD・CVD 皮膜の基礎と応用(横書店, 1994).
- 3) 市村博司, 池永 勝; プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用 (日刊工業新聞社, 2005).
- 4) 大竹尚登(監修); DLC の応用技術(シーエムシー出版, 2007).
- 5) H. Takikawa, H. Tanoue; *IEEE Tran. Plasma Sci.*, 35, 992 (2007).

(豊橋技術科学大学 滝川 浩史)



ご希望の装置、お作りします。

多種多様な標準品に加え、特注品も1つからお作りいたします。
また、めっきに限らずバイオ・医工学等様々な分野の実験器具も製作いたします。



300ml

程度のビーカーサイズの
液量でも使用可能なろ過
器です

1 μ m カートリッジ使用

表 .2L 水中のパーティクル量 (比率) 変化
(最大流量: 0.6L/分)

処理 時間	0分	5分後	15分後	30分後
0.5 μ m	100%	36%	8.5%	2.1%
1 μ m	100%	1.5%	0.3%	0.1%

てのフィルター 05APF 型