

表面技術

Journal of The Surface Finishing Society of Japan

No. **07**
2024 Vol.75

HYGIEX 75 (7) 297-350 (2024)

小特集

ドライプロセスの最新動向



一般社団法人 表面技術協会

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

目 次

巻 頭 言

伝えるための学会誌

..... 伊藤 智博 (297)

小特集：ドライプロセスの最新動向

総 説 ドライプロセスの最新動向

..... 上坂 裕之 (298)

解 説 直流アーク放電反応性プラズマ蒸着法

..... 山本 哲也, 北見 尚久, 前原 誠, 岡田 悠悟, 木下 公男 (304)

真空アーク蒸着：ステアド法およびフィルタード法

..... 滝川 浩史, 坂東 隆宏 (310)

平滑性に優れた高 Al 含有 AlCrN 膜の開発について

..... 中村 克 (314)

炭素イオン流成膜法による 3 次元 DLC 成膜技術の開発

..... 黒崎 裕介, 平田 祐樹 (319)

金型用 DLC コーティング

..... 瀬戸山 誠 (324)

PVD コーティングによる樹脂成形金型機能の向上

..... 山田 章博 (329)

研究論文

水系泳動電着と無電解めっきの二段階法による Ni-P/ 黒鉛複合めっきの作製

..... 中野 賢三, 奥田龍之介, 芦江 伸之, 山元 亮平, 松尾 知紘, 中野 寛文 (334)

アノード酸化による高密着性アルミニウム表面の作製

..... 中島 大希, 斉藤 聡平, 京 良彦 (339)

真空アーク蒸着：ステアド法およびフィルタード法

滝川 浩史^a, 坂東 隆宏^a

^a 豊橋技術科学大学(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

Vacuum Arc Deposition: Steered and Filtered Methods

Hirofumi TAKIKAWA^a and Takahiro BANDO^a

^a Toyohashi University of Technology (1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan)

Keywords : Vacuum Arc Deposition, Cathode Spot, Droplet, Steered Arc, Filtered Arc

1. はじめに

表面加工の一つであるコーティング法には乾式法と湿式法があるが、比較的薄くても高い性能を発揮する機能成膜を形成するにはもっぱら乾式法が用いられる。乾式法に化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition) と物理気相堆積法 (Physical Vapor Deposition) とがある。どちらも有用であるが、例えば、水素フリーのダイヤモンドモンドライクカーボン (DLC; Diamond-Like Carbon) 膜は、物理気相堆積法でしか形成できない。中でも、高硬度の水素フリー DLC 膜である ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) の工業的形成には、真空アークを用いた方法、いわゆる真空アーク蒸着法が必要であることが知られている。

真空アーク蒸着法は、詳しくは後述するが、真空アーク放電によってその陰極である陰極材料を高温の陰極点で蒸発させ、高エネルギーのイオンを得て、対象物の表面にイオンを含む蒸発物を蒸着させて機能性膜を形成する方法である。他の物理堆積 (蒸着) 法である真空蒸着法 (抵抗蒸着法) や電子ビーム蒸着法と異なる点は、高エネルギーのイオンが成膜に寄与することである。マグネトロンスパッタリング法と比較しても、イオン化率が高くイオンエネルギーも高いことから、より緻密な機能成膜の形成や反応性プロセスが容易である。工業的には、工具や金型への保護膜形成ツールとして、TiN や TiAlN などの窒化物機能性膜や DLC 膜の形成に利用されている。真空アーク蒸着法 (Vacuum Arc Deposition) は、海外では陰極アーク蒸着法 (Cathodic Arc Deposition) という表現もよく利用される。また、国内業界では、AIP (Arc Ion Plating) とかアーク PVD (Arc PVD) という呼称もよくみる。

本稿では、真空アーク蒸着法^{1)~7)}を概説し、最近の筆者らの開発例について紹介する。

2. 真空アーク蒸着

2.1 真空アークと陰極点現象

蒸着に利用される真空アークは、圧力 10^{-3} ~数 Pa の間の放電であり、直流アークの場合、電流は 30~150 A 程度であ

る。この時のアーク電圧は 20~60 V の範囲であることが多い。一般的なアーク溶接と同様な電流・電圧範囲であるため、市販のアーク溶接用電源を利用できる。また、蒸着用の真空アーク放電の場合、陰極表面上に陰極点が形成されるが、大気圧でのアーク放電とは異なり、陽極表面上には陽極点は形成されない。これが、海外では陰極アークとよく呼ばれる所以である。陽極が不活性であるため、一般的工業装置では、真空容器全体を陽極としている。真空アーク放電の開始には、一般に機械式の発弧方式が用いられる。これは、次のように動作させるものである。電流制限抵抗を接続したトリガ電極を一旦陰極に接触させ、つまり、電気的にはトリガ電極と陰極とを短絡させて電流を流し、その状態からトリガ電極を引き離すことで、トリガ電極-陰極間にスパーク放電を発生させる。その後、トリガ電極が陰極から離れ、トリガ電極-陰極間の放電抵抗が高くなると、より抵抗の低い陰極-陽極間の放電に移行する、というものである。図1に最も単純な真空アーク蒸着装置の線図およびイメージ図を示す。真空アーク蒸着法の場合、イオンが成膜に寄与するため、基板 (被蒸着物) に負バイアスを印加する。

真空アークの陰極点は放電を維持するための十分な量の熱電子を放出しなければならないため、極めて高温である。そのため、陰極材料を蒸発することができる。陰極点から蒸発物は、熱電子との衝突によって、多くのものが電離、イオン化する。その結果、陰極点近傍にはイオンが集積し、イオン雲を形成する。このイオン雲は、イオンハンプと呼ばれる電位 (ポテンシャル) を形成する。イオン雲に存在するイオンは陰極側と陰極と離れる方向、つまり陽極側の双方向にドリフトする。陰極側にドリフトするイオンは陰極表面に衝突し、陰極面を加熱する。陽極側にドリフトするイオンは、イオンハンプの電界によって、アーク電圧以上の運動エネルギーを得て、運動する方向に固体物があればその表面に凝着する。これが真空アーク蒸着である。

ところが、陰極点は極めて矮小であり高温すぎるため、陰極点から陰極材料の微粒子も同時の放出してしまう。これがドロップレット (または、マクロパーティクル) と呼ばれるも

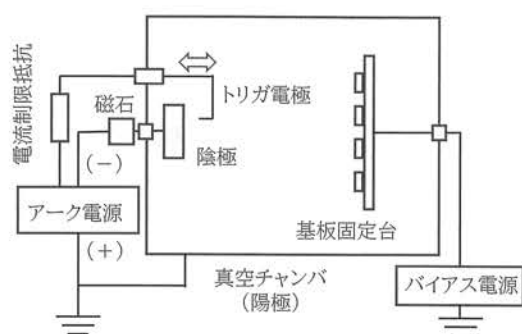
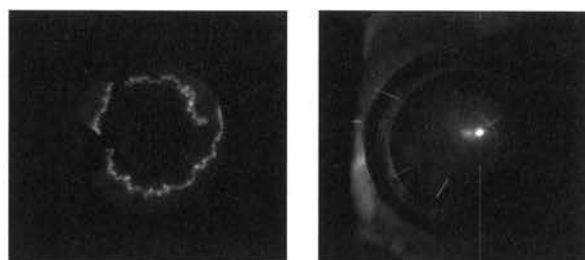


図1 真空アーク蒸着装置



(a) TiN成膜中のTi陰極点

(b) DLC成膜中の黒鉛陰極点

図2 アーク陰極点

のである。ドロップレットの大きさは、サブミクロンから数十ミクロンである。

陰極点の様子の写真を図2に示す。図(a)はTiN膜形成時のTi陰極の場合であり、撮影のシャッター開放時間の間に陰極点が運動した様子を示している。Tiの陰極点は高速に運動するため、肉眼では追えない。図(b)はta-C膜形成時の黒鉛陰極の様子である。陰極点の動きは極めて遅く、肉眼で十分追える。ただし、極めてまぶしい。また、特徴的なことは、黒鉛陰極の場合、ドロップレットの放出状況がはっきり視認できるということである。これは、ドロップレットサイズ自体は視認サイズではないものの、高温に発光しているためである。一方、Ti陰極などのように、黒鉛以外の陰極の場合、ドロップレット放出は視認できない。

陰極点から放出されたドロップレットも被蒸着物方向へ飛行するため、それが被蒸着物に付着する。一般的な真空アーク蒸着での蒸着膜の表面様相を図3に示す。TiN膜とta-C膜とである。TiN膜の場合、表面にドロップレットが付着していたり、それが脱離して、クレータができていたりすることがわかる。断面観察すると、ドロップレットが生成膜にめり込んでいる場合もあることがわかる。ta-C膜の場合にも、多くのドロップレットが膜表面に付着していることがわかる。金属陰極のドロップレットの多くは液体状であるため、何らかの固体に到達するとその表面に固着する。一方、黒鉛陰極のドロップレットは、装置内で反射を繰り返すため、固体的性質が強いと考えられるが、高倍率像からは表面が一旦溶融したような状況であることがわかる。

以上のように、真空アーク蒸着法においては、ドロップレットの発生と付着が問題になる場合がある。このドロップレットの発生を抑制する方法と付着を防止する方法を次に紹介する。

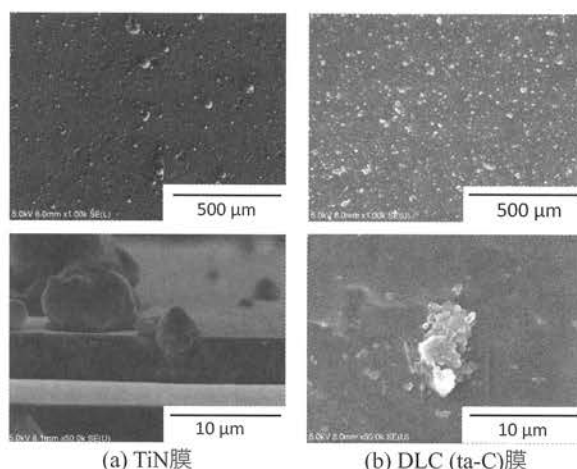


図3 生成膜の表面様相とドロップレット

2.2 ステアド法

ドロップレットの発生を抑制するには、陰極点が過加熱されないようにすればいい、というのが一つの考え方である。何も外力を加えない場合、真空アークの陰極点は陰極表面上をランダム運動する。そこで、陰極点に磁界を作用させ、陰極点を強制的に高速運動させることで、過加熱を防ぎ、ドロップレットの放出量を抑制する、という方法が考案された。これがステアド(Steered)法である。具体には、陰極の後方や周囲に永久磁石や電磁コイルを配置し、陰極表面に磁界を形成する方法である。

陰極表面の印加された磁界の作用により、陰極点はローレンツ力による外力を受ける。このとき、陰極表面と平行の磁界によって、陰極点はフレミングの法則に従う方向とは逆方向に運動する。これを逆駆動とか逆行運動(Retrograde Motion)と呼ぶ。これは、陰極点の運動が電子でなくイオンの挙動に支配されるためである。また、陰極点が移動する現象は、陰極点の移動方向に電流が流れたとみることができる。従って、その移動に伴って、移動運動と垂直の磁界、すなわち、陰極表面に垂直な磁界成分が外力を及ぼす。この場合はフレミングの法則に従う方向である。従って、陰極点は陰極面と水平方向磁界と垂直な方向から少しずつずれながら、つまりドリフトしながら運動する。この現象はロブソンドリフトとして知られている。このような陰極点の運動を図4に示す。円形の陰極の背後に陰極より半径の小さいN極の棒磁石を配置した場合のものである。この場合、陰極点は、半径方向

の磁界成分によって逆駆動され、陰極表面上を半時計方向に回転する。一方、軸方向成分によって外向力が及ぼされる。同図の場合、この外向力によって陰極点が陰極から逸脱しないように陰極外周に壁が設けられている。また、陰極点を陰極正面に閉じ込めるために、内向力を生じる磁界構成を用いる場合もある。

2.3 フィルタード法

ステアド法は金属陰極に対しては有効な方法であるが、ta-C 膜の形成を狙う黒鉛陰極の場合はさほど有効ではない。そこで、ドロップレットの発生そのものを抑制するのではなく、ドロップレットが被加工物に付着しないようにする方法が考案された。その一つがフィルタード法である。フィルタード法で、一般的な真空アーク蒸着法と異なり、真空チャンバを陽極とするのではなく、独立した陽極を陰極近傍に備えている。陰極-陽極間で発生した真空アークプラズマを外部印加磁界によって被加工物方向へ輸送する。発生部とプロセスチャンバとをダクトで接続し、そのダクトの外周に電磁コイルを配置する方法が一般的である。ダクトにはバイアスを印加し、静電界的にも輸送効率を上げる場合も多い。

数多くのフィルタード法が考案されているが、工業的に用いられているのは、トーラス型、ダブルバンド型、T 型など

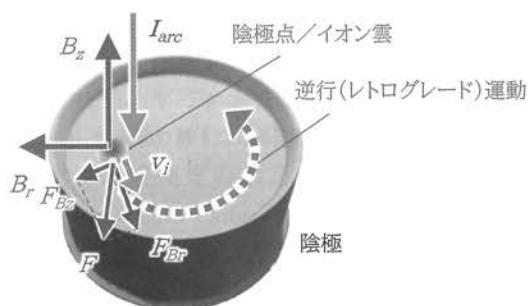


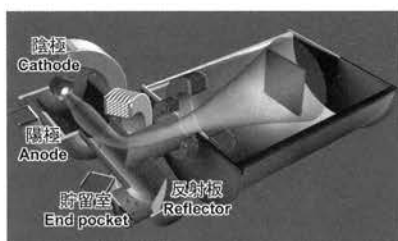
図4 磁界を用いた陰極点駆動
(レトログレード運動とロブソンドリフト)

である。多くの書籍や論文で紹介されているのでそちらを参照されたい^{1)~7)}。ダブルバンド式のフィルタード法は FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc) と呼ばれている。T 型⁸⁾のものは筆者らが開発したもので、T-FAD (T-shaped Filtered Arc Deposition) と呼んでいる。特に黒鉛陰極を用いてドロップレットフリーの ta-C 膜を形成するために開発したものである。この装置のイメージ図と実際の装置を図5に示す。アルミ切削工具などへの ta-C コーティングにも利用されている。精密性が必要なガラスレンズ金型の離型膜としても利用されている。これらも同図に示す。

3. 最近の開発事例

前述したトーラス型、ダブルバンド型、T 型のフィルタードアーク蒸着システムは、真空チャンバへの外付け装置であるため、装置構成上、陰極-基板間距離が長くなってしまふ。もちろん、同距離を長くした方がドロップレットの除去効果が高くなるため、その意味では好都合である。しかし、一方で、成膜速度を犠牲にしてしまうというデメリットがある。生産的には高い成膜速度を確保したい。このような背景から、筆者らは、高速成膜を実現するフィルタードアーク蒸着装置の開発に取り組んだ。

図6に最近開発した真空アーク蒸発源を示す。まず、従来の直線状(リニア型)FADに関し、陰極-基板間距離を短くするため、陰極-陽極-プラズマ輸送ダクトを真空チャンバ外部に設置するのでなく、プラズマ輸送ダクトをなくし、陽極を真空チャンバ内に設置した。この陽極は陰極-外周コイル部と一体接続されているため、蒸発源モジュールとして既存の装置にレトロフィット可能である。これを図(a)に示す。これに対し、高いフィルタ効果を持たせ、かつプラズマを輸送することを目的に、C 字状の銅板で陽極を組み上げた、屈曲型 FAD、同図(b)を作成した。比較的厚く、幅広の C 字状リングであるため、空冷でよい、というメリットがある。この装置の結果としては、比較的高いフィルタ効果が得られた



(a) T-FAD モデル図と実機例



(b) 成膜例：工具とレンズ成型用精密金型



図5 T-FAD とその利用例

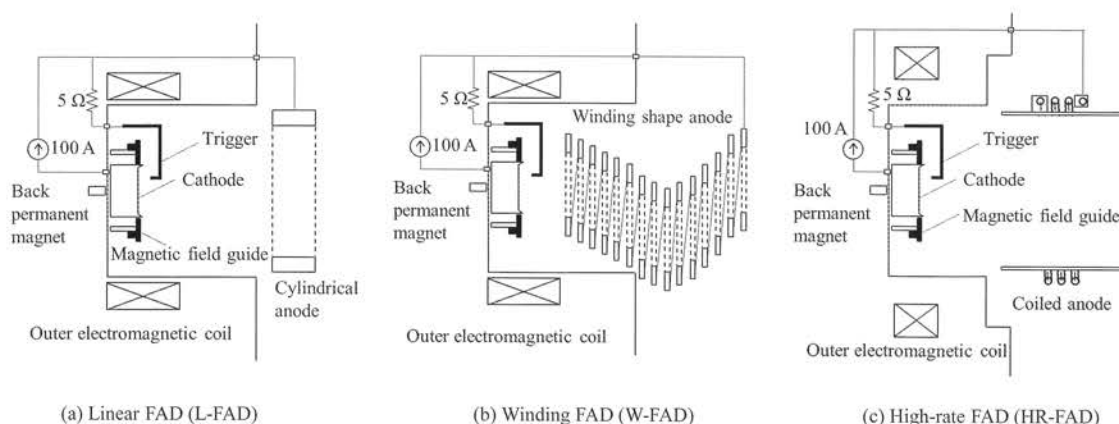


図6 コイル状陽極を用いた直流フィルタードアーク法
(a)リニア型(比較例), (b)屈曲型, (c)直線型

が、短い距離で極端に屈曲しているため、プラズマ輸送の損失が大きく、また、中性粒子も成膜に寄与できないため、成膜速度が期待値に及ばないという課題が残った。この後開発したのが、同図(c)のタイプである。これは陽極外部の水冷コイルを配置し、アーク自身の電流によって、円筒陽極内に磁界を発生させ、プラズマ輸送効率を上げようというものである。

図7に、図6(c)の装置で成膜したTiN膜を示す。図3のTiN膜と比較すると、ドロップレットがほぼ付着していないことがわかる。陰極後方磁石のサイズ・強度・位置、外周磁石で発生する磁束密度、磁界の極性などで、陰極点のステアド条件も最適化したものである。成膜速度は400 nm/minを超えた。このことから、同装置をHR-FAD (High deposition Rate FAD)と名付けた。十分実用に耐える成膜速度であることから、今後実機への展開を図る。

4. おわりに

真空アーク蒸着法に関し、蒸発源である陰極点現象、および、陰極点において副生するドロップレットに対処するステアド法およびフィルタード法について概説した。真空アーク蒸着法が登場し、実用化されてからすでに長い歴史があるものの、更なる改善が望まれている。またまだ開発要素が残されており、装置開発・機能性膜開発者としては、更に期待してほしいところである。現在、最近開発したHR-FADを用い、TiN膜以外の窒化物への適用やチューニングも試みている。また、HR-FADをベースにしたta-C膜の高速形成装置の開発も進めており、別の機会にご紹介できれば幸いである。

謝 辞

執筆にあたり、研究室の皆さんに改めてのデータ取り・図面作成等の協力を得た。ここに謝意を表します。修士2年 渡辺聖也さん、修士1年 大根田みらのさん、修士1年 佐野絃貴さん、技術補佐員 宮原由紀さん、ありがとうございました。なお、W-FAD、HR-FADの開発は、科学研究費およびオーエスジー株式会社との共同研究の成果であり、また、令

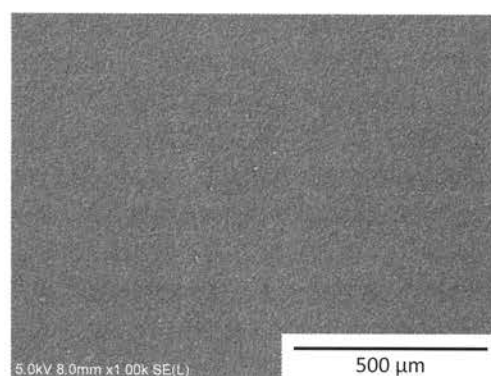


図7 成膜例(TiN膜)

Film thickness: 1,600 nm, Deposition rate: 410 nm/min

和6年3月修士修了鬼頭純平氏の多大なる貢献によるものである。

(Received May 1, 2024)

文 献

- 1) R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin (Eds.); Handbook of Vacuum Arc Science and Technology - Fundamentals and Applications (Noyes Publications, 1996).
- 2) H. Takikawa, H. Tanoue; *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 902 (2007).
- 3) A. Anders; Cathodic Arcs - From Fractal Spots to Energetic Condensation (Springer, 2008).
- 4) J. Vetter; *Surf. Coat. Technol.*, **257**, 213 (2014).
- 5) 滝川浩史; プラズマ・核融合学会誌, **92**, 466 (2016).
- 6) B. Schultrich; Tetrahedrally bonded amorphous carbon films I - Basics, Structure and Preparation (Springer, 2018).
- 7) I. Beilis; Plasma and Spot Phenomena in Electrical Arcs (Springer, 2021).
- 8) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, T. Sakakibara; *Surf. Coat. Technol.*, **163**, 368 (2003).
- 9) T. Bando, Y. Saiki, J. Kito, Y. Hashimoto, T. Harigai, H. Takikawa, H. Gima, H. Sugita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, 030901 (2023).
- 10) J. Kito, Y. Saiki, K. Homma, S. Watanabe, T. Bando, T. Harigai, H. Takikawa, H. Gima, H. Gugita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, S11012 (2023).