The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イオンプレーティング法とその工学的応用に関する研究
Author(s)	中井, 哲男
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/474
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

イオンプレーティング法と
その工学的応用に関する研究

昭和51年11月

中　井　　哲　男

イオンプレーティング法とその工学的応用に関する研究

昭和51年11月

中井哲男

目　　次

序　　論 …… 1

第1編　イオンプレーティング法と薄膜の付着機構 …… 5

第1章　緒　　論 …… 5

第2章　イオンプレーティング法 …… 7

1．グロー放電形イオンプレーティング法 …… 7

1−1　グロー放電形イオンプレーティング法の原理 …… 7

1−2　実験装置および方法 …… 10

2．イオンビームプレーティング法 …… 13

2−1　イオンビームプレーティング法の原理と設計 …… 13

2−1−1　イオン銃 …… 15

2−1−2　収束用静電レンズ …… 16

2−1−3　質量分析器 …… 19

2−1−4　減速レンズ系 …… 22

2−2　実験装置および方法 …… 25

2−2−1　超高真空イオンビームプレーティング装置 …… 25

2−2−2　質量分析器を有するイオンビームプレーティング装置 …… 26

3．反応性イオンプレーティング法 …… 28

3−1　反応性イオンプレーティング法の原理 …… 28

3−2　実験装置および方法 …… 29

第3章　イオンプレーティング法による薄膜の付着特性 …… 33

1．緒　　言 …… 33

2．実験方法 …… 34

3．グロー放電形イオンプレーティング膜の付着特性 …… 35

3−1　法線方向引張試験 …… 35

3−2　接線方向引張試験 …… 38

4．イオンビームプレーティング膜の付着特性 …… 39

5．結　　言 …… 40

番4章　イオンプレーティング法による薄膜，付着界面および基板の観察 …… 43
1．緒　　言 …… 43
2．実験方法 …… 44
3．グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜，付着界面および基板の観察 …… 46
3−1　薄膜の観察 …… 46
3−1−1　透過形電子顕微鏡による薄膜の観察 …… 46
3−1−2　走査形電子顕微鏡による薄膜の観察 …… 48
3−2　付着界面の観察 …… 49
3−3　基板の観察 …… 50
4．イオンビームプレーティング法による薄膜，基板の観察 …… 53
4−1　透過形電子顕微鏡による薄膜の観察 …… 53
4−2　透過形電子顕微鏡による基板の観察 …… 54
4−2−1　付着イオンエネルギ依存性 …… 54
4−2−2　単結晶基板の面方位依存性 …… 56
4−2−3　多結晶の場合 …… 58
4−2−4　イオンの種類による基板の構造変化 …… 60
5．イオンビームプレーティング法による付着界面の濃度分布測定 …… 61
5−1　二次イオンマススペクトロメータによる測定 …… 61
5−2　オージェ電子スペクトロメータによる測定 …… 62
6．透過形電子顕微鏡による反応性イオンプレーティング膜の観察 …… 64
7．結　　言 …… 64

第5章　結　　論 …… 68

第2編　イオンプレーティング法の工学的応用 …… 70

第1章　緒　　論 …… 70

第2章　トライボロジ現象への応用 …… 72
1．緒　　言 …… 72
2．摩擦特性 …… 73
2−1　実験装置および方法 …… 73

2−2　グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜 …… 74
2−2−1　グロー放電形イオンプレーティング法による金属薄膜 …… 74
2−2−2　グロー放電形イオンプレーティング法による分子材料薄膜 …… 79
2−3　イオンビームプレーティング法による薄膜 …… 80
3．耐摩耗特性 …… 81
3−1　実験装置および方法 …… 81
3−2　グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜 …… 82
3−2−1　グロー放電形イオンプレーティング法による金属薄膜 …… 82
3−2−2　グロー放電形イオンプレーティング法による分子材料薄膜 …… 87
3−3　反応性イオンプレーティング法による薄膜 …… 92
4．結　　言 …… 93

第3章　疲労特性改善への応用 …… 96
1．緒　　言 …… 96
2．実験装置および方法 …… 96
3．大気中における疲労試験 …… 97
4．結　　言 …… 102

第4章　アドバンスト・フィラメント作成と複合材料への応用 …… 104
1．緒　　言 …… 104
2．実験方法 …… 105
3．アドバンスト・フィラメントの引張試験 …… 106
3−1　ステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの引張試験 …… 106
3−2　タングステン線アドバンスト・フィラメントの引張試験 …… 112
3−3　炭素繊維アドバンスト・フィラメントの引張試験 …… 113
4．炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化した複合材料の摩擦特性 …… 113
5．結　　言 …… 114

第5章　結　　論 …… 117
総　　括 …… 119
謝　　辞 …… 121

序　　論

イオンプレーティング法は真空中で付着物質をイオン化し電界あるいは磁界で制御を行って基板上に付着させる方法で1963年 Mattox により開発された新しい表面被覆法[1]である。イオンプレーティング法の特徴としては i) イオンが高運動エネルギを有して基板に衝突して付着するため，薄膜の付着特性が非常にすぐれていること[2)～4)]，ii) イオンが電気力線に沿って運動したり，他の分子と衝突し散乱するためまわりこみが良好で基板を回転，傾斜させずに全面に薄膜を作成することができること[5),6)]，iii) 絶縁体や半導体にも応用可能で[7)]，かつ iv) 廃液を生じないことなどが挙げられる。したがって工学的な応用範囲も広いと考えられるが，イオンプレーティング膜の付着機構はいまだ明確に解明されておらず，イオンプレーティング法の工学的応用も開発，発展の途上にあるのが現状である。本研究では，イオンプレーティング膜の付着機構を解明していっそうすぐれた薄膜の付着特性あるいは薄膜強度を有するイオンプレーティング法を開発するとともに，イオンプレーティング法を広く工学的用途に応用しようと試みた。特に固体接触面間に生じる摩擦，摩耗などのトライボロジ現象の緩和と防止，疲労特性の改善，超複合材料の作成などの問題をとりあげた。

第1編はイオンプレーティング膜の付着機構を明らかにしようとするものである。

本編第2章では分子材料あるいは高融点材料の薄膜をも作成することのできるスパタリング法を利用した新しいイオンプレーティング装置[8)]の開発を行い，その作動原理を示すとともに超高真空中でイオンを付着させることのできるイオンビームプレーティング装置[9)]ならびに同一電荷，同一エネルギ，同

一質量を持ったイオンのみを低エネルギ領域で付着させることが可能である質量分析器を組み込んだイオンビームプレーティング装置[10]の作動原理と設計について述べ，さらに比較的簡単に化合物の薄膜を付着させることのできる反応性イオンプレーティング装置を紹介した。

第3章ではグロー放電形イオンプレーティング薄膜ならびにイオンビームプレーティング薄膜の付着特性に影響を及ぼすと考えられる因子として，イオンエネルギ，薄膜と基板の組み合せなどに注目して，インストロン万能試験機を用いて薄膜の付着特性を調べ，かつ破面を走査形電子顕微鏡で観察してイオンプレーティング膜の付着特性について検討を加えた。[2),11)]

第4章ではグロー放電形イオンプレーティング法ならびにイオンビームプレーティング法により付着させた薄膜，付着界面および基板を微視的に観察し，イオンプレーティング膜の付着機構を解明しようとしている。すなわち薄膜を透過形電子顕微鏡および走査形電子顕微鏡で観察し，薄膜の付着状態，構造，成長過程を調べ，付着界面を走査形電子顕微鏡，EDP パターンアナライザなどを用いて観察し，かつイオンエネルギ，基板面方位，基板材料およびイオンの種類による基板構造の変化を透過形電子顕微鏡を用いて観察した。さらに二次イオンマススペクトロメータ，オージェ電子スペクトロメータを用いて付着界面の濃度分布を測定しイオンプレーティング膜の付着機構に考察を加えた。[8)～14)]

第2編はイオンプレーティング法を工学的に応用しようとするものである。

第2章ではイオンプレーティング法の工学的応用として固体接触面間において必ず生じる摩擦，摩耗などのトライボロジ現象の防止と緩和を行った。摩擦特性試験としては引っかき摩擦を行い薄膜の耐久性ならびに摩擦係数を調べ，かつ引っかき摩擦面を走査形電子顕微鏡などを用いて観察しイオンプレーティング膜の摩擦特性について検討を加えた。また耐摩耗特性試験と

してはいまだ有効な防止対策がなされていないフレッティングをとりあげ，種々の金属薄膜あるいは分子材料薄膜の耐久性を調べて，比較，整理しさらに摩耗面を走査形電子顕微鏡で観察しイオンプレーティング膜の耐摩耗性について考察を加えた。[11)～14)]

第3章では材料の疲労強度を改善するため炭素鋼に金薄膜などをグロー放電形イオンプレーティング法，湿式メッキ法で付着させ，回転曲げ疲労試験を行い，かつ破断面をレプリカ法電子顕微鏡で観察しイオンプレーティング法の疲労強度改善への応用について検討を加えた。

第4章ではグロー放電形イオンプレーティング法を用いて作成したステンレス鋼アドバンスト・フィラメント，タングステンアドバンスト・フィラメント，炭素繊維アドバンスト・フィラメントの引張試験を行い，破面を走査形電子顕微鏡で観察して繊維強化という観点からイオンプレーティング法の応用についての一面に検討を加えるとともに二硫化モリブデンで被覆した炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化した複合材料を作成し摩擦試験を行いイオンプレーティング法の複合材料への応用について吟味した。[15),16)]

最後に本研究で得られた結果を総括した。

参　考　文　献

1) D. M.Mattox : Electrochem. Technol., **2**, (1964) 295.

2) 築添正，中井哲男; 潤滑，**19**，11 (1974) 838.

3) T. Spalvins : Lubric. Eng., **27**, 2 (1971) 40.

4) D. M.Mattox : Sandia Laboratories Rept., SAL −73−0619 (1973).

5) T. Spalvins : Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 436.

6) D. M.Mattox : Trans. SAE, **78**, (1969) 2175.

7) H. R. Harker and R. J. Hill : J. Vac. Sci. Technol., **9**, 6 (1972) 1395.

8) T. Nakai, N. Ohmae and T. Tsukizoe : Bull JSPE, **8**, 1 (1974) 17.

9) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Technol. Rept. Osaka Univ. **26**, 1302 (1976) 295.

10) T. Tsukizoe, T. Nakai and N. Ohmae : J. Appl. Phys., to be published.

11) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Wear, **30**, 3 (1974) 299.

12) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **2**, Pt. 1 (1974) 451.

13) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Proc. JSLE –ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143

14) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : International Conference on Wear of Materials – 1977, to be published.

15) 中井哲男，大前伸夫，築添正; 精密機械，投稿中.

16) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Wear, **38**, 1 (1976) 181.

第 I 編　イオンプレーティング法と薄膜の付着機構

第 1 章　緒　　論

イオンプレーティング法は高運動エネルギを持った付着物質イオンを真空中で付着させる方法[1)〜3)]である。したがって薄膜の付着機構に影響を及ぼす因子としてイオンエネルギ，基板温度，放電維持ガス圧，基板表面の汚れ，および基板材料と薄膜材料の組み合せなどを列挙[4)〜6)]することができる。イオンプレーティング膜の付着機構を解明するにはイオンプレーティング時における付着特性に最も影響する因子を見つけ出す必要がある。しかしながら現在までになされている報告[7)〜9)]には個々の因子について基礎的に薄膜の付着機構を観察することの可能なイオンプレーティング法は開発されておらず，種々の因子の混在する中で実験が行われているため，薄膜の付着機構を正確に把握することが困難である。

本編においては種々の薄膜を付着させることのできるグロー放電形イオンプレーティング法[10),11)]を示すとともに，薄膜の付着機構に影響を及ぼすと考えられる個々の因子の効果を別々に観察するため，残留ガス，放電維持ガスの影響を排除した超高真空イオンビームプレーティング法[12)]や同一電荷，同一質量，同一エネルギを持った付着物質イオンのみを高真空中で付着させることの可能な質量分析器を有したイオンビームプレーティング法とこれらの装置の設計と試作について述べた。さらにこれらのイオンプレーティング装置を用いて種々の薄膜を付着させイオンプレーティング膜の最も重要な長所の一つである基板への付着特性について調べ，イオンプレーティング法に影響を及ぼすいくつかの因子を見つけ出した。これら因子の薄膜，付着界面，基板への影響

を走査形電子顕微鏡，透過形電子顕微鏡，二次イオンマススペクトロメータ，オージェ電子スペクトロメータなどを用いて調べ薄膜の付着機構を解明[13]しようとした。

参　考　文　献

1) D. M. Mattox : Sandia Laboratories Rept, SAL－73－0619 (1973).

2) D. L. Chambers and D. C. Carmichael : Research /Development, **22**, 5 (1971) 32.

3) D. M. Mattox : J. Vac. Sci. Technol., **10**, 1 (1973) 47.

4) D. M. Mattox : Electrochem. Technol., **2**, (1964) 295.

5) D. F. O'kane and K. L. Mittal: J. Vac. Sci. Technol., **11**, 3 (1974) 567.

6) K. E. Steube and L. E. McCrary: J. Vac. Sci. Technol., **11**, 1 (1974) 362.

7) T. Spalvins : Lubric. Eng., **27**, 2 (1971) 40.

8) B. Swaroop and I. Adler: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 4 (1973) 503.

9) D. M. Mattox and G. J. Kominiak: J. Electrochem. Soc., **120**, (1973) 1535.

10) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **30**, 3 (1974) 299.

11) T. Nakai, N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, **8**, 1 (1974) 17.

12) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Technol. Rept. Osaka Univ., **26**, 1302 (1976) 295.

13) T. Tsukizoe, T. Nakai and N. Ohmae: J. Appl. Phys., to be published.

第２章　イオンプレーティング法

1　グロー放電形イオンプレーティング法

1−1　グロー放電形イオンプレーティング法の原理

グロー放電形イオンプレーティング法は真空中でグロー放電を生じさせ，付着物質をイオン化し，電界で制御して付着させる方法で1963年Mattox

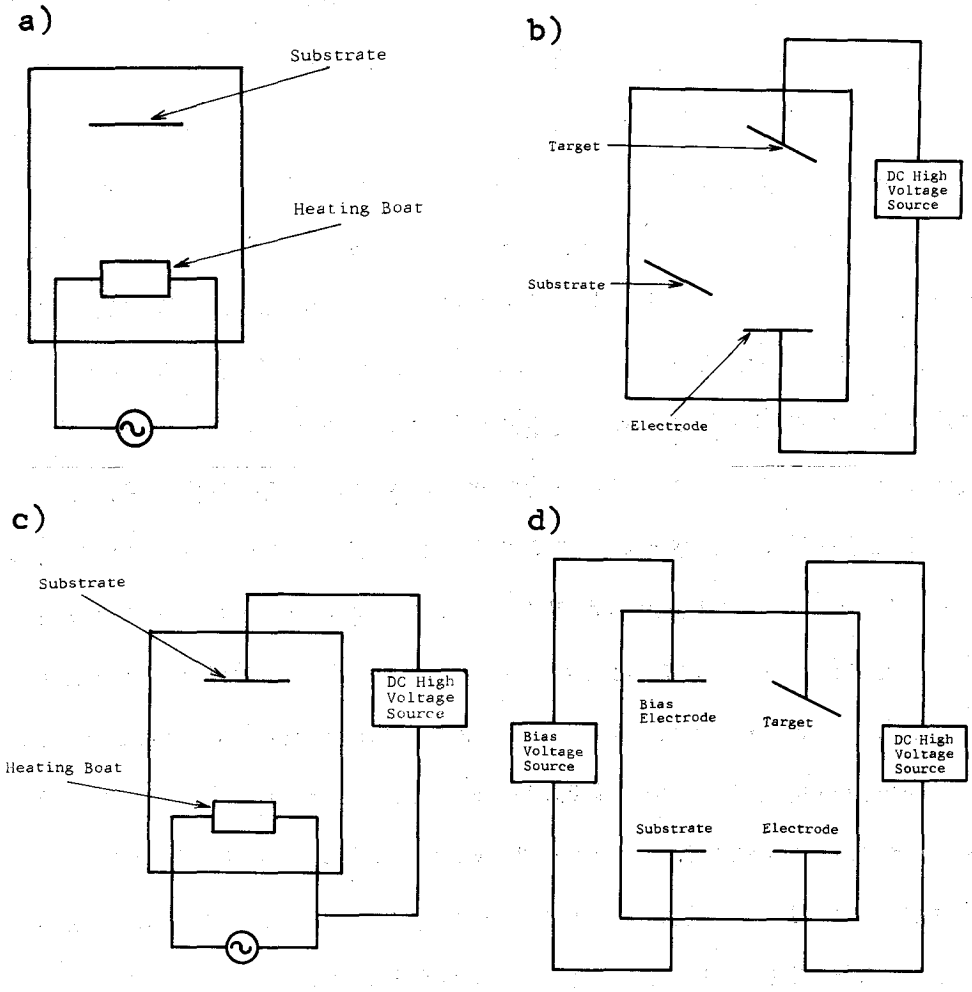


図１−2−1　真空薄膜生成法　a) 真空蒸着法，b) スパタリング法，c) 真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法，d) スパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法

により開発された代表的なイオンプレーティング法[1]である。ここでグロー放電形イオンプレーティング法の原理をわかりやすくするため，他の真空薄膜生成法（真空蒸着法，スパタリング法）と比較して説明する。図 1−2−1 a), b),c),d) はそれぞれ真空蒸着法，スパタリング法，真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法（Mattox 方式），本研究に用いたスパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法を示したものである。a) の真空蒸着法は約 10^{-5} ～ 10^{-6} Torr の高真空中において加熱用ボートで付着させるべき物質を蒸発させて基板上に薄膜を作成する方法である。したがって蒸発分子の有する運動エネルギは 0.1～1 eV[2] と非常に低い値である。b) は最も簡単なスパタリング法で直流二極スパタリング法[3]と称されるものであるが，他に交流スパタリング法，四極スパタリング法，高周波スパタリング法[4] などがある。直流二極スパタリング法は希ガス雰囲気中（通常 10^{-2}～10^{-3} Torr のアルゴンガス圧）でターゲット（負）と電極（正）間に直流高電圧を印加してグロー放電を起こさせ，希ガスイオンをターゲット表面に衝突させると，ターゲット物質がスパタされ任意の方向に飛んでいくが，これを基板に付着させる方法である。したがってスパタリング法の特徴としては 10^{-2}～10^{-3} Torr の真空でスパタされた分子が飛行するため分子の平均自由行程は 0.5～5 cm となり，希ガス分子あるいは希ガスイオンと衝突して散乱し，まわり込み現象が生じ，さらに真空蒸着法では付着させることのできない高融点材料，分子材料にも応用可能であるという点を挙げることができる。またスパタされた分子は 20 ～ 30 eV[5] の運動エネルギをもって基板に付着するので真空蒸着膜より基板に強く付着する[6]。一方 c) はMattox が開発した真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法であるが，これは希ガス雰囲気中（通常 10^{-2}～10^{-3} Torr のアルゴンガス圧）で加熱用ボート（正）と基板間に直流高電圧を印加してグロー放電を起こさせ，この

雰囲気内で蒸着を行うものである。蒸発した分子はグロー放電中に入り，一部アルゴンイオンや電子と衝突してイオン化され陰極暗部で加速[7),8)]されて基板に衝突し付着する。ここで希ガスイオンや電子と蒸発分子が衝突するためには基板と加熱用ボートの距離は分子の平均自由行程以上でなければならないが，10^{-2}～10^{-3} Torr の真空度においては平均自由行程は 0.5～5 cm であるので一般にこの間隔は 6～12 cm[9)] とする場合が多い。真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法では高融点材料あるいは 分子材料を付着させることが非常に困難である。本研究においてはd) に示したように高融点材料や分子材料をも付着させることができるスパタリング法を用いたグロー放電形イオンプレーティング法[10)] の開発を行った。この方法は 10^{-2}～10^{-3} Torrのアルゴン雰囲気中でターゲット（負）と電極間に直流高電圧を印加してグロー放電を起こし，アルゴンイオンをターゲットに衝突させてターゲット物質をスパタさせる。スパタされた分子あるいは原子はグロー放電中を通過するとき希ガスイオン，電子らと衝突してイオン化され，バイアス電圧で基板（負）方向に加速されて付着するものである。c),d) のグロー放電形イオンプレーティング法の場合もまわり込み現象が生じるがこれは前述したようにイオンと原子，分子との衝突，散乱による効果とイオンが電気力線に沿って運動する[11)] ためと考えられる。その他，グロー放電形イオンプレーティング法にはイオンの供給法により種々の方法[12)] が存在する。たとえば電子ビーム蒸着法[13)] を利用したもの，プラズマ噴射を利用したものなどが挙げられるが，本質的にはc),d) で述べたように希ガス雰囲気中でイオン化して基板に付着させることに変わりない。このようにグロー放電形イオンプレーティング法は付着物質イオンや希ガスイオンが高運動エネルギを持って基板に衝突するため，付着と同時にスパタリング現象[9)] も生じる。したがってイオンエネルギが高すぎると薄膜物質のスパタリング率が 1 以上となり薄膜が付

着しても，すぐにスパタされ取り去られて付着しないという結果を生じる。たとえば図 1−2−2 はスパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法によりアルミニウム基板に金，銀を付着させた場合の膜厚とバイアス電圧の関係を示した図である。バイアス電圧の増加に従ってイオン化率が高くなり，イオンが電気力線に沿って運動するため膜厚は増加するが，ある一定以上ではバイアス電圧を増加すると逆に膜厚は減少する。これはバイアス電圧が高くなるとスパタリング率が急激に増加[14), 15)]するため付着した物質がスパタされてしまうからであろう。また真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法の場合，1〜5 kV[1)]で付着物質イオンや希ガスイオンを加速して付着させているが，1〜5 keV の運動エネルギを持ったイオンで金，銀をスパタさせると，スパタリング率は 1 以上[14)]となり付着しないことになる。これは真空蒸着を利用したグロー放電形イオンプレーティング法によると蒸発速度が非常に速いためイオン化率も低く約 1 %[16)]程度であるから付着するのであろう。これに対してスパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング法ではバイアス電圧 500 V〜600V で付着しなくなるので相当量がイオン化して付着しているのであろうと考えられる。

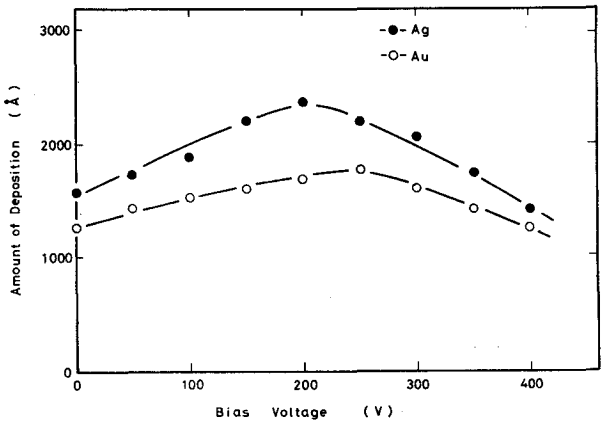


図 1−2−2 膜厚のバイアス電圧依存性

1−2 実験装置および方法

図 1−2−3 は本研究に用いたグロー放電形イオンプレーティング装置を模

式的に示した図であるが，付着物質イオンの供給方法としては直流二極スパタリング法を使用している。この実験装置は真空容器，ターゲット①，電極②，基板③，バイアス電極④，ターゲット角度調節器，試料台，排気系，直流高電圧発生装置，バイアス電圧発生装置より成り立っており，1×10^{-5} Torrまで排気することが可能である。薄膜を作成するには真空容器内を油拡散ポンプで 10^{-5} Torr に排気した後，アルゴン導入口より可変バルブを調節して真空容器内にアルゴンガスを流入させ 3×10^{-2} Torr とする。次に基板③（負）とバイアス電極④の間に直流高電圧約 17 kV を負荷すると，グロー放電が生じアルゴンイオンが発生し，これが基板に衝突して，基板表面の汚れがスパタされる。このスパタエッチングによる表面清浄化を 15～20 分間施した後，ターゲット①と電極②に直流高電圧 20 kV を印加してグロー放電を起こして，ターゲット物質をスパタさせる。スパタされた分子や原子はバイアス電圧によるグロー放電中を通過することによりアルゴンイオンや電子と衝突してイオン化し，基板③（負）とバイアス電極④間に負荷してい

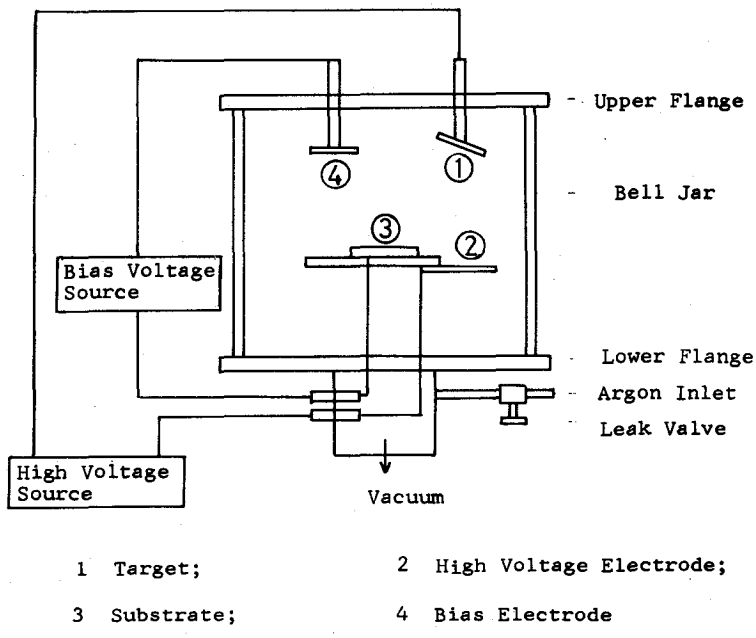


図 1–2–3 グロー放電形イオンプレーティング装置

るバイアス電圧で基板方向に加速されて付着する。付着量はターゲットと基板との距離あるいはターゲットの角度により変化するので最大付着量を得ることのできる条件で実験を行った。なおこの実験装置は金，銀，ボロンカーバイドなどの薄膜の付着特性試験，摩擦特性試験および耐摩耗試験の試料作成に用いたが，スパタリング法を利用しているため付着速度が非常に遅いという欠点を持っている。この欠点を是正するため，ターゲットの面積を広くしてスパタ量を増加させ，付着速度の改善を行った。図1−2−4 にその実験装置の模式図を示してあるが，ターゲット面積を広くするためターゲットの数を複数にし，ターゲット間に交流高電圧 10kV を印加してターゲット物質をスパタさせ，イオンの供給を行っている。この装置を用いて耐摩耗試験用試験片とアドバンスト・フィラメントの作成を行った。また疲労試験に用いる試料を作成するため 図 1−2−5 に示すようにターゲット数は 2 枚であるが，面積を広くして交流スパタリング法を利用することにより，広い範囲に薄膜を付着させることが可能なグロー放電形イオンプレーティング装置の設計を行

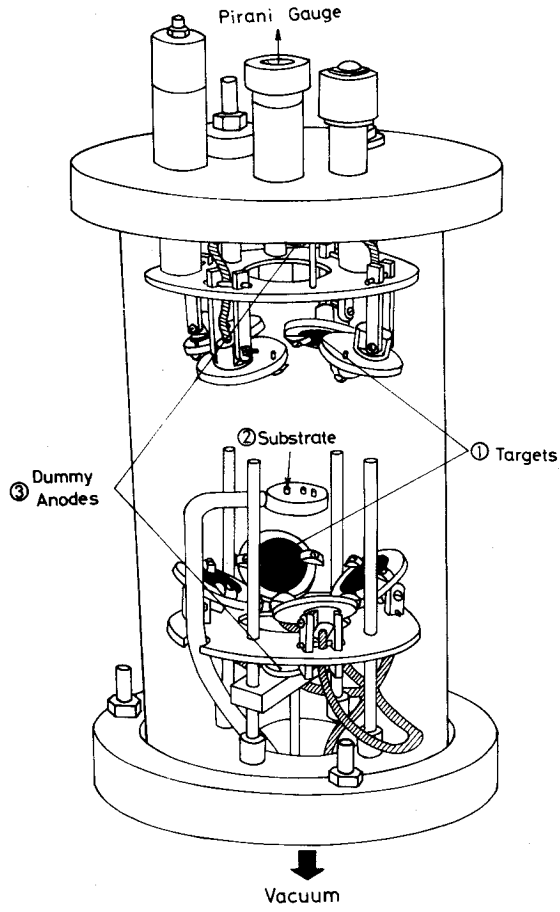


図 1−2−4 複ターゲットを有したグロー放電形イオンプレーティング装置

った。これらの装置はいずれも所定の場所以外でグロー放電が生じるのを防ぐために配線らはすべてセラミック管，ガラス管に封入し，絶縁を施してある。

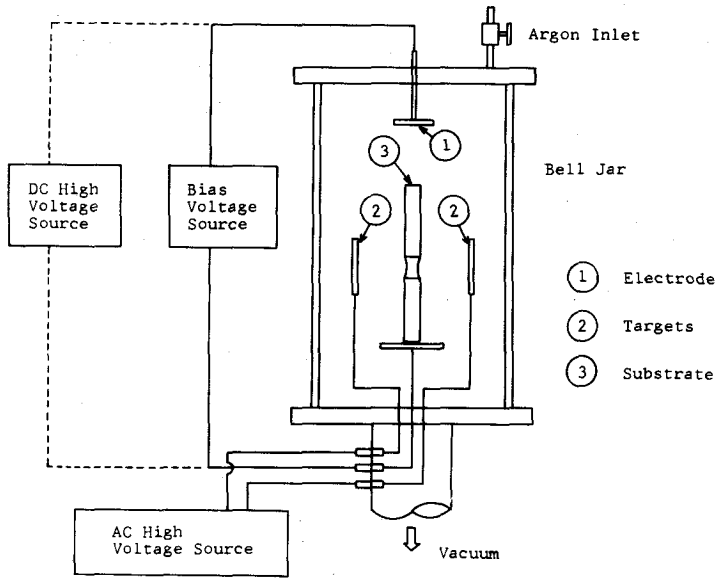


図 1-2-5 ターゲット面積を広くしたグロー放電形イオンプレーティング装置

2. イオンビームプレーティング法

2-1 イオンビームプレーティング法の原理と設計

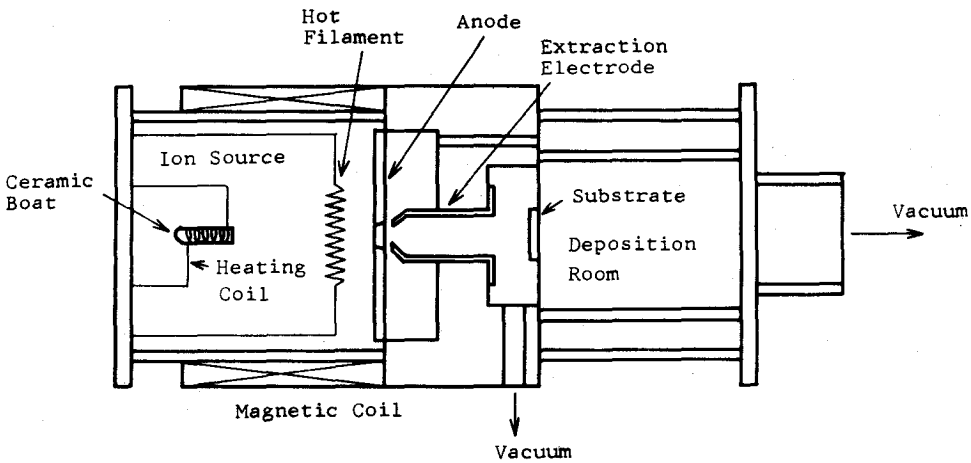


図 1-2-6 超高真空イオンビームプレーティング法

イオンビームプレーティング法とはイオン化室で発生させた付着物質イオンを電界あるいは磁界で高真空中に引き出し，減速を行って基板に付着させる方法である。したがって残留ガスや放電維持ガスの影響がなく，付着物質イオンのエネルギを一定にして，薄膜を作成することが可能である。またこの装置に質量分析器と減速レンズ系を組み込むことにより，同一電荷，同一質量，同一エネルギを持った付着物質イオンのみの薄膜を作成することができ，付着物質イオンの基板への影響を基礎的に解析することができる。現在までイオンビームプレーティング装置を用いて薄膜を作成した例は非常に少ない。たとえばAisenberg[17]はスパタリング法を利用したイオン銃を用いて炭素イオンを発生させ，磁界で引き出しダイアモンド構造を持った炭素薄膜を付着させている。またFairら[18]は大電流イオンビームを発生させることの可能な装置を用いてビーム径と電流の関係について発表しているが，付着物質イオンの薄膜や基板に及ぼす影響などイオンプレーティング法の付着機構を基礎的に解析するための装置の設計に関する報告は皆無である。本研究においては二種類のイオンビームプレーティング装置[19]の開発を行ったが，

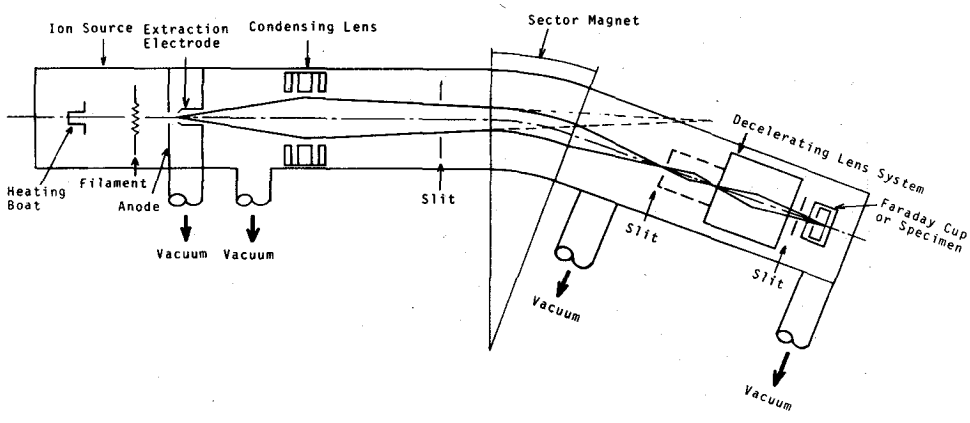


図 1-2-7 質量分析器を有するイオンビームプレーティング法

その原理図を 図 1−2−6，図 1−2−7 に示す。 図 1−2−6 は超高真空イオンビームプレーティング装置で，付着物質イオンを発生させるイオン化室と，イオンを減速して付着させる付着室とから成り立っており，この間はイオンを高真空中に導き出すための引き出し電極で接続されている。この引き出し電極のコンダクタンスを利用して差動排気系を形成し，イオンを残留ガスの影響のない超高真空中で付着させることが可能である。また 図 1−2−7 は収束用静電レンズ，質量分析器および減速レンズ系を組み込んだイオンビームプレーティング装置である。この装置はイオン化室で付着物質イオンを発生させ引き出すまでは超高真空イオンビームプレーティング装置と同様であるが，その後静電レンズでイオンビームを収束させて質量分析器に導入し，同一質量，同一電荷を有した付着物質イオンのみを選択し，減速レンズ系で所定のイオンエネルギにして付着させることが可能である。以下個々の部分の原理と設計について示す。

2−1−1　イオン銃

イオン銃の機能は原子，分子を電離するイオン発生機構と，イオンを特定の方向に導き出す引き出し機構により成り立っており，イオンビームプレーティング装置において最も重要な役割りをする部分の一つである。イオン銃は電離させる原子，分子の種類，エネルギ幅，イオン電流によって異なったものを用いる。すなわち　i)気中放電による電子，イオンの衝突電離を利用した放電

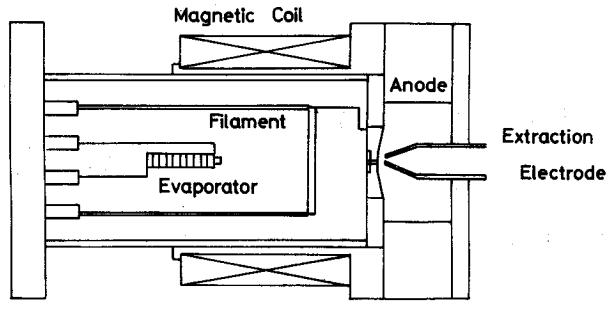


図 1−2−8 PIGイオン銃

電離形, ii) 強電界中の原子がその量子力学的トンネル効果によって空間に放出して，電離することを利用する電界電離形， iii) 電離電圧の低い気体が固体表面の仕事関数の大きな表面に衝突する際に起きる表面電離を利用した表面電離形， iv) 高温固体表面からの熱イオン放出を利用した熱イオン放出形などが挙げられる[20]。本研究におけるイオン銃はエネルギ分布が少なく，高電流密度を得ることができ，放電維持ガスを用いない熱陰極 PIG（Penning Ionization Gauge ）形イオン銃[21]を改良したものを用いた。このイオン銃の原理図を 図 1−2−8 に示したが，付着物質のイオン化を行うのに電子との衝突を利用したものである。すなわち熱電子放出用のフィラメントを加熱して豊富な熱電子を放出させ，フィラメントとセラミックボート（正）間に電圧を印加すると電子はセラミックボートの方向へ飛行する。このときセラミックボートを加熱して付着させるべき物質を蒸発させると，イオン化室の真空度は付着物質の蒸気圧となりグロー放電が開始し，蒸発分子は電子あるいはすでに形成されている付着物質イオンと衝突してイオン化する。なおコイルに電流を通じて中心軸上に数百ガウスの磁場を作り，イオン，電子の飛行距離を長くし，かつ中心軸上にこれらを収束させてプラズマ密度を高くすることによりイオン化効率の向上を行っている。このようにして生成したプラズマはアノードよりしみ出すが，アノードと引き出し電極間に高圧を印加してイオンビームを高真空中に導き出している。

2−1−2 収束用静電レンズ

引き出したイオンビームはある開き角を持っており，また空間電荷効果も存在するので発散していく傾向にあるが，質量分析器を用いたイオンビームプレーティング装置の場合，3 枚の円板から成る静電レンズを使用してイオンビームを収束させイオン電流密度を高めている。この静電レンズは両端の

電位を等しくして使用するので，イオンエネルギを変えないでイオンビームを収束させることが可能である。荷電粒子が回転対称な静電場中を運動する場合，荷電粒子の軌道方程式は次式[22]で与えられる。

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{U'(z)}{2U(z)} \cdot \frac{dr}{dz} + \frac{U''(z)}{4U(z)} \cdot r = 0$$

ここでU(z)はz 軸に沿ってのポテンシャルでGlaserが報告[23]している鐘形ポテンシャル分布とし，U′(z), U″(z) はそれぞれzに関しての1回，2回微分である。また入射ビームの初期条件は$r(-\infty)=1$，$r'(-\infty)=0$ で表わされるが，これらの式の条件を満足して運動するイオンの軌道を図1−2−9に示す。ここで焦点距離fpと，主面位置 Zh は計算による出射ビームの軌道を図のように外そうして得ることができる。以上のことを基本にしてShimizuら[24]は，静電レンズの形状や中央電極電圧と焦点距離，主面位置，球面収差係数らの関係をコンピュータ解析を用いて計算している。その結果を利用して静電レンズを設計する場合，真空度を低下させないように静電レンズと静電レンズ納入管の表面積を小さくしなければならない。しかしながら引き出し電極より出射したイオンビーム半径は 1.5×10^{-3} m，開き角は 0.1 rad であり，イオン銃と静電レンズとが相互作用を起こさないためイオン銃と静電レンズはイオン

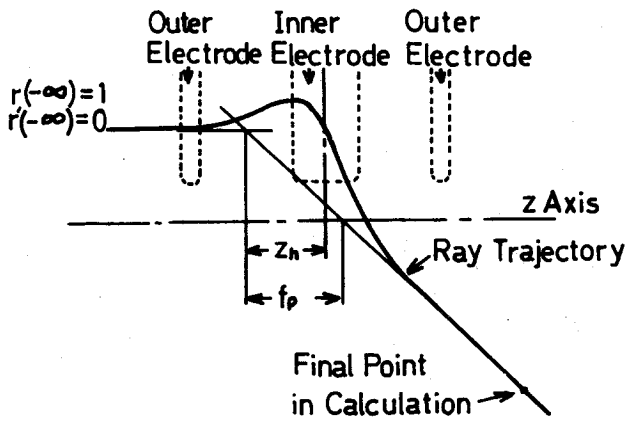


図1−2−9 収束用静電レンズにおけるイオン軌道
（Shimizuら[24]による）

表 1−2−1 収束用静電レンズの性能

Focal Length fp	Location of the Principal Plane Zh	Magnification M	Spherical Aberration ΔY_s	Spot Size S
1.5×10^{-1} m	3.2×10^{-3} m	3	2.7×10^{-3} m	1.0×10^{-2} m

銃に用いている電磁石用コイルの直径と静電レンズ径の和以上離す必要がある。また静電レンズより出射したイオンビームを結像させてから質量分析器内に導入させるか，あるいは結像される前に導入させるかが問題となる。前者の場合焦点距離の短かいレンズを用いるので収差は小さいが，結像後のイオンビームの開き角が増加し，装置が大きくなり真空容器内の表面積も増大するので真空度が低下し,さらに減速レンズ系の前にあるスリットで結像させることが困難なため後者を選択した。以上のことを考慮して静電レンズの半径 $R = 2 \times 10^{-2}$m，引き出し電極からレンズ主平面までの距離 $\ell_1 = 2 \times 10^{-1}$ m とした。

このときの静電レンズと質量分析器の間隔は静電レンズ径と分析用電磁石の間隔の和以上にしなければならないので，この間隔を 1.9×10^{-1} m とした。このとき静電レンズ主平面と静電レンズによるイオンビーム結像位置との距離 ℓ_2 を 6×10^{-1} m とするのが適当である。また静電レンズの焦点距離は次式で決定され fp $= 1.5 \times 10^{-1}$ m となる。

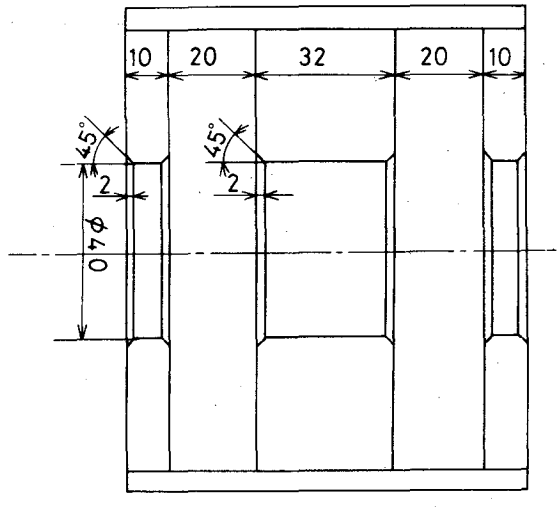


図 1−2−10 収束用静電レンズ形状

$$\frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} = \frac{1}{fp}$$

以上の条件を用いて設計を行った静電レンズ形状を図1−2−10に，また静電レンズの性能を表1−2−1に示す。

2−1−3　質量分析器

イオン化室で発生，引き出されたイオンの中には少量の残留ガスイオンやイオン銃内でスパタされた物質のイオンなども含まれている可能性がある。したがって付着物質イオンのみの基板への影響を観察する場合，質量分析を行って付着物質イオンを選択して基板に照射しなければならない。図1−2−11は質量分析器の原理図である。ここで境界面を境として物界Ⅰおよび像界Ⅱは磁場の強さが不連続にゼロになると仮定する。いま質量m_0〔kg〕，電荷e〔Coulomb〕，速度v_0〔m/sec.〕で陽イオンがX′ O′の軌道を通って入射し，磁場の中心軌道を走行した後 O″から出射するとする。中心軌道半径をa_m〔m〕,扇形一様磁場の磁束密度をB〔Wb/m²〕磁石の開き角をϕ_mとすると次の関係式が成立する。

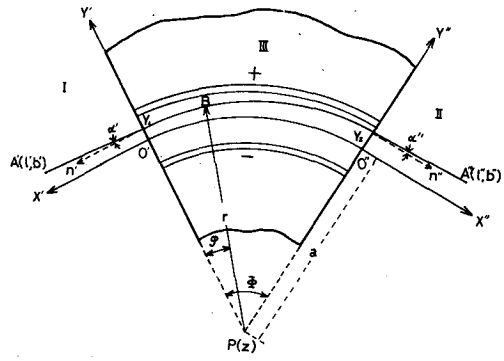


図1−2−11　扇形一様磁場によるイオンの近軸軌道

$$a_m = \frac{m_0 v_0}{eB}$$

ここでV〔V〕で加速した陽イオンの中心軌道半径は

$$a_m = \sqrt{\frac{2\,em_0V}{eB}}$$

となり，質量変化によって軌道半径が変わり，この原理を応用すればある一定の質量を持ったイオンのみを取り出すことができる。またこの条件下に

おいて陽イオンが磁場内に垂直入射，垂直出射した場合の質量分析器の諸因子 g_m（焦点位置），h_m（主点位置），f_m（焦点距離），$D_m(\gamma)_V$（質量分散），G_m（倍率）は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\ell' - h_m} + \frac{1}{\ell'' - h_m} = \frac{1}{f_m}$$

$$g_m = a_m \cot\phi_m$$

$$h_m = -a_m \tan\frac{\phi_m}{2}$$

$$f_m = \frac{a_m}{\sin\phi_m}$$

$$G_m = \frac{f_m}{\ell' - g_m}$$

$$D_m(\gamma)_V = \frac{\gamma}{2} a_m (1 + G_m)$$

ここで ℓ' は物点までの距離で -4.1×10^{-1} m，ℓ'' は像点までの距離である。分散 $\gamma = \frac{m_o - m}{m_o}$ で表わされ，m は不純物の質量で質量分析器設計においては，イオン銃内で作成されるイオンのうち銀と最も近い質量を有する鉄の質量を示す。したがって $\gamma = \frac{m_o - m}{m_o} = 0.48$ となる。また磁石の開き角 ϕ_m は質量分散や磁石の大きさを考慮して 3.7° とした。本研究に使用した分析用電磁石の形状を図 1−2−12 に示したが，コイルは 1000 ターンで許容電流 5 A のものを 2 個用い，磁場内を通過するイオンビーム径を考慮して磁石間隔 D を 4×10^{-2} m とした。よって得られる最大磁束密度は約 0.3Wb/m² であるが，安全係数 0.7 を乗じ 0.2 Wb/m² とした。以上のことを考慮して設計を行った結果を 表 1−2−2 に示す。また 表 1−2−3 には 10 kV，

20 kV, 30 kVで銀，亜鉛イオンを加速したときの質量分析に必要な磁束密度（イオン半径が 1.85 m となる磁束密度）を示す。この条件下で質量分析を行った場合，銀，亜鉛以外に残留ガスイオンや，イオン銃構成物質のイオンなどが含まれることは前述した通りであるが，表 1−2−3 にこれらの不純物イオン半径を示した。本研究ではイオン半径1.85mであるので表 1−2−3 から

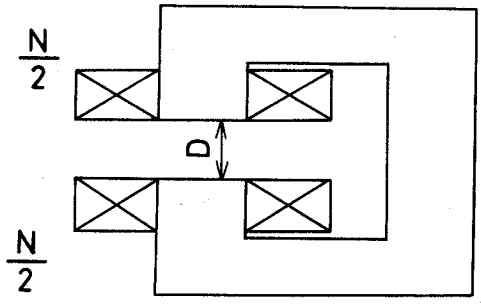


図 1−2−12 分析用電磁石形状

表 1−2−2 質量分析器の性能

Focal Length f_m	Focal Point g_m	Principal Point h_m	Magnification G_m	Mass Dispersion D_m
28.54m	28.61m	-0.6×10^{-1} m	-0.989	0.92m

表 1−2−3 付着物質イオン半径が 1.85 mとなる場合の磁束密度とコイル電流

Material	Ag			Zn		
Accelerating Voltage (kV)	10	15	20	10	15	20
Magnetic Flux Density (Wb/m^2)	0.0809	0.0990	0.1143	0.0631	0.0771	0.0892
Current (A)	1.280	1.575	1.819	1.004	1.227	1.420

明らかなように不純物質中で問題となるのは一価の鉄である。図 1−2−13 a), b) はそれぞれ銀−一価の鉄，あるいは亜鉛−一価の鉄の結像位置の作図を行った結果であるが，銀，亜鉛イオンの結像位置に半径 3×10^{-3} m 以下のスリットを置けば，すべての不純物質を取り除くことができる。

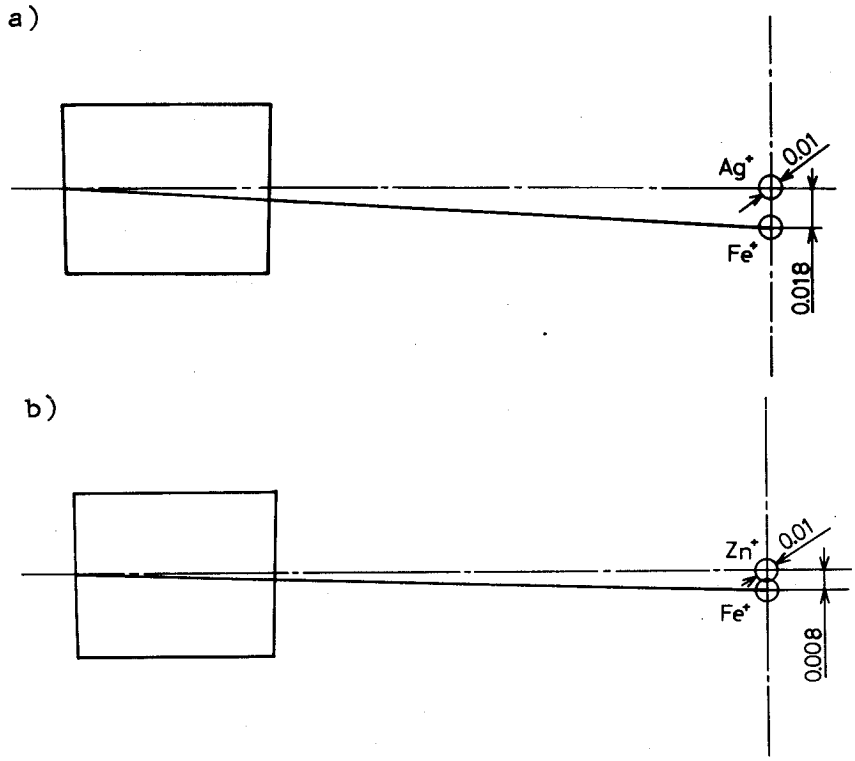


図 1−2−13　質量分析によるイオン結像位置　a) 銀　b) 亜鉛

2−1−4　減速レンズ系

本研究においては数＋〜数百eVのイオンエネルギ領域におけるイオンの基板への影響について観察するため空間電荷効果を少なくし，効率よくイオンを減速しなければならない。そこで，焦点距離の短かい3個の円筒電極より

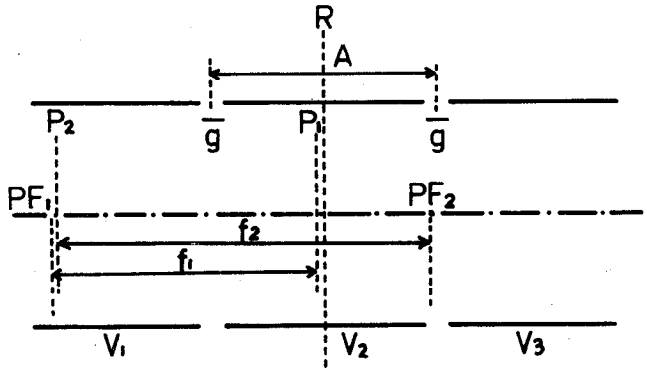


図 1−2−14 減速用静電レンズ形状
（Adams ら[25] による）

成る静電レンズ[25]とHermanらが報告している化学加速器[26]を接続して，イオンを極低速まで減速した。図1−2−14は静電レンズの形状を示した図であるが，これによりイオンエネルギを15 keVから3 keVまで減速可能にしている。ここでAは円筒電極の長さと円筒間隙gの和，Dは円筒直径，V_1，V_2，V_3はそれぞれの電極に印加される電圧，RはReference Plane, PF_1，PF_2は主焦点とする。イオンは左から右の方向へ移動すると仮定する。ここで$\phi_0(z-z_0)$を2個の円筒から成る静電レンズにそれぞれ−1V，+1Vの電圧を負荷した場合の軸上のポテンシャル分布とし，z_0を円筒電極の中心点とすると3個の円筒電極から成る静電レンズの中心軸z上でのポテンシャル$\phi(z)$は次式で表わされる。

$$\phi(z) = \frac{1}{2}(V_1+V_2) + \frac{1}{2}(V_2-V_1)\phi_0(z+\frac{1}{2}A) + \frac{1}{2}(V_3-V_2)\phi_0(z-\frac{1}{2}A)$$

この式を用いてGrivetら[27]は次の軌道方式を得ている。

$$\frac{d^2\rho}{dz^2} + \frac{3}{16}\left(\frac{\phi'}{\phi}\right)^2\rho = 0 \qquad ここで\ \rho = r\phi^{\frac{1}{4}}$$

この軌道方程式によりAdams[25]は$g/D=0.1$，$A/D=1$の場合の焦点距離，球面収差らとレンズ形状，印加電圧V_1，V_2，V_3との関係をコンピュータを使用して計算し図示しているが，これを用いてレンズ形状，印加電圧の決定を行った。その結果を表1−2−4に示す。このように収差の非常に小さな静電レンズを設計したが，本研究においては，3keVではイオンエネルギが高すぎるのでHermanらの報告している化学加速器の形状を模倣して減速レンズを設計した。すなわち図1−2−15はHermanらの報告している電極形状を示したものであるが，電極3のアパーチャ直径が1×10^{-3}mと本研

表 1-2-4 減速用静電レンズの性能

Focal Length fp	Magnification M	Spherical Aberration $\Delta\gamma_s$	Spot Size S
9.3×10^{-2} m	3	3.5×10^{-3} m	1.8×10^{-2} m

究でのイオンビーム径に対し非常に小さいため，この直径を 7×10^{-3} m とし，化学加速器と同じ性能が得ることができるように各電極を拡大した。その結果を表 1-2-5 に示す。

この減速レンズにより，イオンエネルギ30～300 eV，イオンビーム径 約 1.8×10^{-2} mのイオンビームを得ることができるが，減速レンズより出射したイオンビームは低エネルギであるため空間電荷効果の影響を受けやすい。したがって減速レンズの後方 1 cm の位置に試料台を設置して，イオンを付着させこの影響を少なくした。

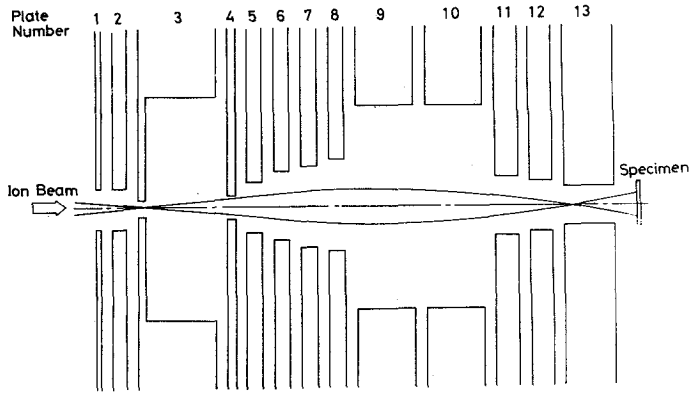


図 1-2-15 化学加速器の電極形状

表1-2-5 化学加速器の電極寸法と電極電圧

Plate Number	Aperture Diam. ($\times 10^{-3}$ m)	Thickness ($\times 10^{-3}$ m)	Plate Potentials (kV)
1	17.8	2.1	-2.86
2	17.8	7.0	-2.86
3	7.o	3.5	-4.07
4	10.5	3.5	-4.90
5	21.4	7.0	-0.49
6	28.4	7.0	-2.06
7	35.6	7.0	-0.83
8	42.7	7.0	-0.69
9	66.5	24.9	-0.42
10	66.5	24.9	-0.32
11	24.9	10.5	-0.25
12	21.4	10.5	-0.16
13	17.5	22.3	-2.86

2-2 実験装置および方法

2-2-1 超高真空イオンビームプレーティング装置

図1-2-16は超高真空イオンビームプレーティング装置の模式図であるが，これはイオン化室と付着室から成り立っており，両室はスリット状をした引き出し電極でつながれ，引き出し電極のコンダクタンスを利用して差動排気系を形成している。薄膜を付着させる場合，イオン化室，付着室をそれぞれ油拡散ポンプ，イオンポンプで排気してイオン化室は10^{-6}Torr に，付着室は10^{-9}Torr の真空度にする。その後ホット・フィラメントを加熱して豊富な熱電子を放出させ，セラミックボート内の物質間に直流電圧500Vを印加して電子を付着物質方向に運動させると同時に加熱用コイルでセラミックボートを加熱し，付着物質を蒸発させる。このときイオン化室内では付着物質の蒸気圧となりグロー放電が起こり付着物質がイオン化されるが，マ

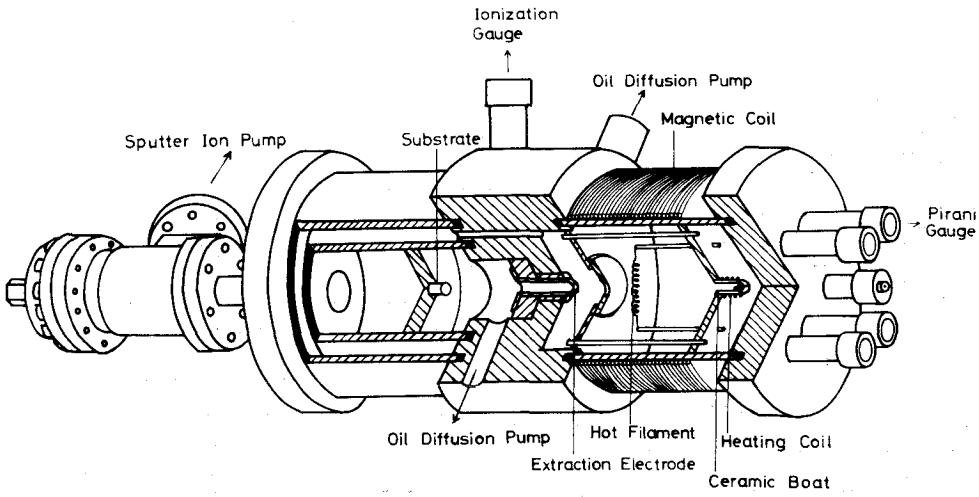


図 1–2–16　超高真空イオンビームプレーティング装置

グネティクコイルに電流を通じ中心軸上に磁場を作りイオン化効率を高めている。このように発生させたイオンを引き出し電極に高圧 10 kVを印加して付着室にイオンビームを導入し，基板に電圧を負荷してイオンを減速し付着させている。なお付着時においてはイオン化室の真空度が低下するため，付着室の真空度は約 10^{-8} Torr である。

2–2–2　質量分析器を有するイオンビームプレーティング装置

図 1–2–17 は前節の設計に基づいて作成した設計図である。本実験装置の到達真空度は理論上 2.0×10^{-7} Torr である。また 図1–2–18 は，電圧を印加するための配線図を示している。イオンビームを発生させて付着させるには，加熱用ボートに 6 V， 20 A の電流を通じて付着物質を蒸発させ，同時に熱電子放出用フィラメントに 4 V， 15 A の電流を通じ加熱して熱電子を放出させる。このとき加熱用ボートとフィラメント間に 0.5 kV の電圧を印加してグロー放電を生じさせ，イオンを発生させて引き出し電極に 15kV を印加して，イオンビームを高真空中に導入した。なおイオン化効率を高

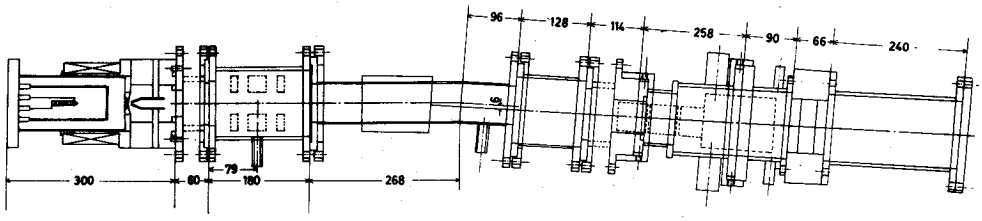


図 1-2-17 質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置の組立図

めるため，イオン銃の中心軸上に数十ガウスの磁場を電磁石によりかけた。このように発生したイオンビームを静電レンズの中央電極に 12 kVを印加して収束させ，質量分析器内に導き，銀を付着させる場合は，B＝0.0990 Wb/m² 亜鉛の場合は　0.0771 Wb/m² で，イオン半径が 1.85m になるようコイ

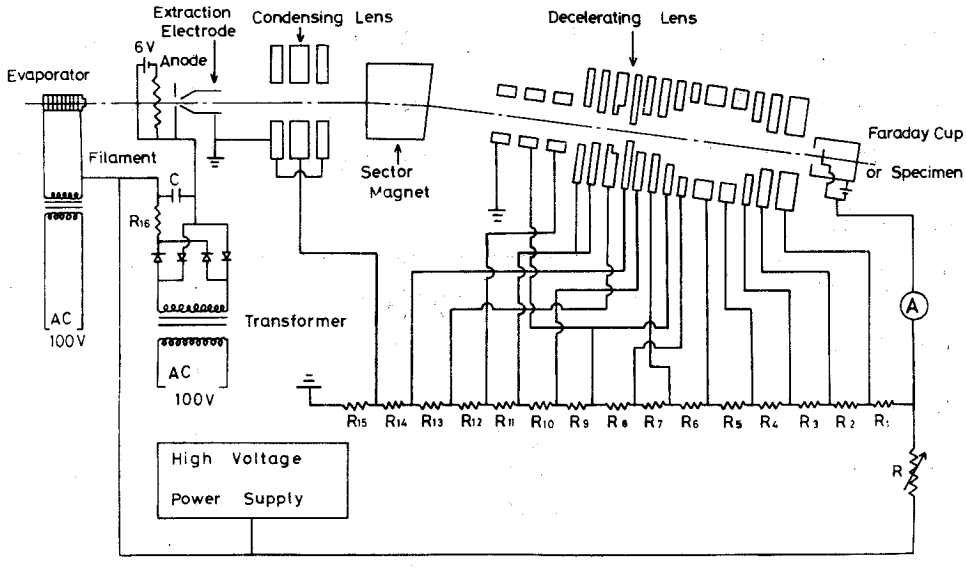


図 1－2－18 質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置の配線図

ルに電流を通じ，付着イオンのみの選択を行った。この後イオンビーム減速レンズ系に入れ各電極に表 1－2－5 で示した電圧を印加して減速し，基板を任意の電位にして付着させた。なお銀薄膜生成時におけるイオン化室，

収束用静電レンズ内，質量分析器内，減速レンズ系内，付着室での真空度はそれぞれ 3×10^{-4} Torr ，8×10^{-5} Torr ，5×10^{-5} Torr，　2×10^{-5} Torr，7×10^{-6} Torr，また亜鉛薄膜生成時にはそれぞれ，1×10^{-3} Torr，2×10^{-4} Torr，6×10^{-5} Torr，3×10^{-5} Torr，8×10^{-6} Torr　であり，分子の平均自由行程が非常に長くなるので，付着物質イオンは残留ガスの衝突をほとんど起こさずに付着していると思われる。

3. 反応性イオンプレーティング法

3-1　反応性イオンプレーティング法の原理

反応性イオンプレーティング法とは真空中において2種類あるいはそれ以上の物質を反応させて，基板に付着させる方法である。したがって高融点分子材料などの化合物の薄膜を比較的容易に作成することができると思われる。図1-2-19は反応性イオンプレーティング法の原理を示したものである。化合物の薄膜を作成するには反応させるガスを真空容器内に導入して約 10^{-2} Torr のガス圧にし，蒸発装置により付着物質を加熱して蒸発させる。このとき蒸発装置と基板間に電圧を印加してグロー放電を

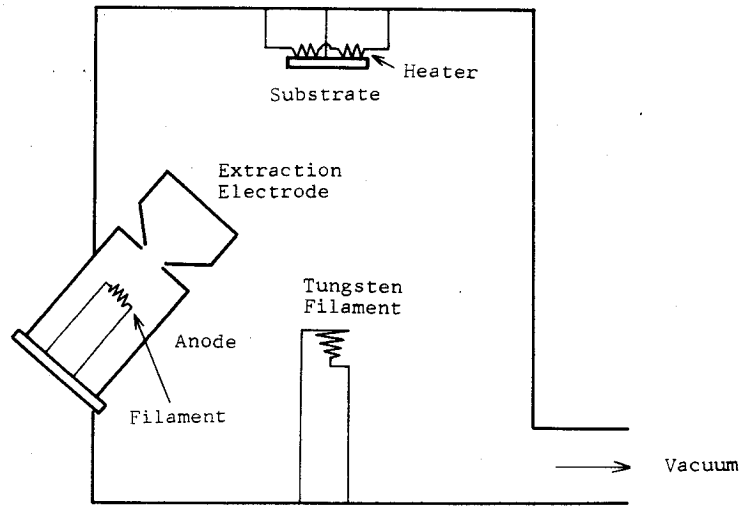


図 1-2-19　反応性イオンプレーティング法

起こさせると，ガスがイオン化し蒸発物質と衝突して蒸発物質がイオン化され，ガスイオンと反応し付着するものであるが，前節で述べたように分子の平均自由行程を蒸発装置と基板の距離以下にしなければならない。しかし蒸発物質が反応せずにそのまま付着する場合もあるので，ヒータで基板を加熱して基板温度を上昇させたり，あるいは薄膜作成後，イオン銃により反応ガスイオンビームを発生させて基板に照射して，基板上での反応を促進させている。

3−2　実験装置および方法

図 1−2−20 は反応性イオンプレーティング装置を模式的に示したものである。この装置は蒸発用タングステンフィラメント，イオン銃，基板，ガス導入口，真空容器，排気系より成り立っている。なおイオン銃としては，電子

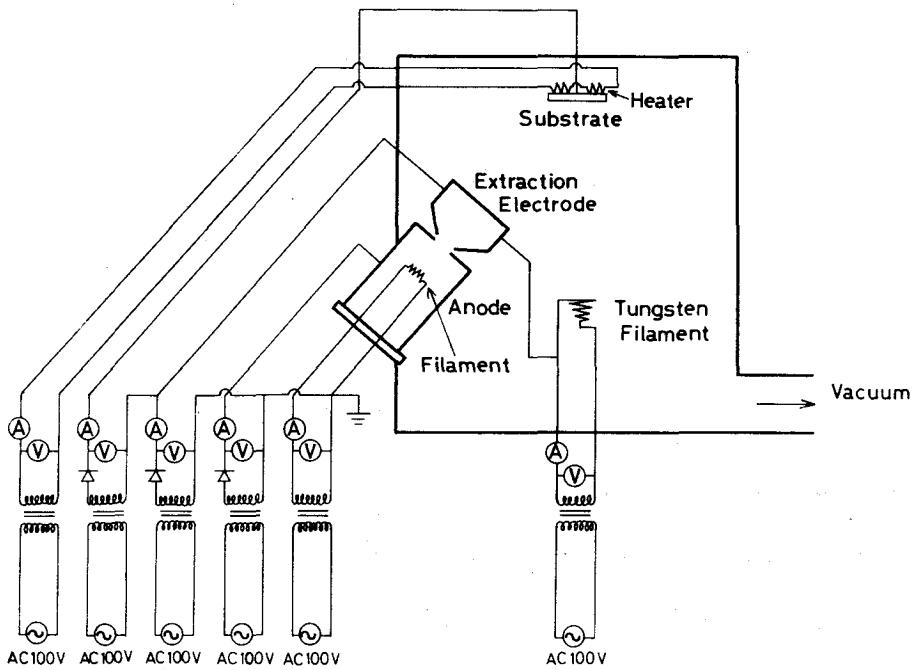


図 1−2−20　反応性イオンプレーティング装置

との衝突電離を利用したホローカソード形のイオン銃を用いた。化合物の薄膜として酸化アルミニウムを付着させたが，薄膜を作成するには真空容器内の真空度を 10^{-6} Torr に排気し，アルゴンガスを封入して 10^{-2} Torr のガス圧にし，蒸発用タングステン・フィラメントと基板間に直流電圧 500V を印加することによりグロー放電を行わせスパタエッチングによる基板表面清浄化を 20～30 分間施す。その後真空容器を再度排気して 10^{-6} Torr にし，アルゴンと酸素の割合いが $\frac{1}{4}$ の混合気体を流入し，真空度を $1\sim5\times10^{-2}$ Torr にして，蒸発用タングステンフィラメントと基板間に直流電圧 500 V を印加することによりグロー放電を起こさせる。この操作と同時にアルミニウムを蒸発させるとアルゴンイオン，酸素イオン，あるいは電子とアルミニウムが衝突してイオン化し，一部は真空容器内で，または基板上で反応して酸化アルミニウムを形成するが，薄膜の付着速度は 1500 Å／min．である。しかしアルミニウムのまま基板に付着するものもあるので，イオンプレーティング時にもヒータで基板を加熱して基板温度を約 300～400 ℃ にしたり，あるいはイオンプレーティング後，真空容器内を $10^{-4}\sim10^{-5}$ Torr にし，イオン銃により酸素イオンビームを発生させ，15 分間基板に照射して，反応を促進させようと試みた。

参　考　文　献

1) D. M. Mattox: Electrochem. Technol., **2**, (1964) 295.

2) T. Spalvins: Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 436.

3) 三宅清司: 薄膜の基礎技術，朝倉書店，(1968) 165.

4) T. Lawrence, Jr. Lamont and T. T. Frederich: J. Vac. Sci. Technol., **11**, 1 (1974) 47.

5) G. Carter and J. S. Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann Lond. (1968) 310.

6) 築添正，中井哲男，潤滑，**19**, 11 (1974) 838.

7) T. Spalvins: Lubric. Eng., **27**, 2 (1971) 40.

8) R. G. Willson and G. R. Brewer: Ion Beams, Awiley – Intersciense, N. Y. (1973) 20.

9) D. L. Chambers and D. C. Carmichael: Research/Development, **22**, 5 (1971) 32.

10) T. Nakai, N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, **8**, 1 (1974) 17.

11) D. M. Mattox: Trans. SAE, **78**, (1969) 2175.

12) D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 1 (1973) 47.

13) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael: J. Vac. Sci.. Technol **8**, 6 (1971) VM 99.

14) G. Carter and J. S. Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann, Lond. (1968) 314.

15) D. M. Mattox: J. Electrochem. Soc., **12**, (1968) 1255.

16) D. M. Mattox: J. Electrochem. Soc., **12**, (1968) 1255.

17) S. Aisenberg and R. W. Chabot: J. Appl. Phys., **42**, (1971) 2953.

18) R. B. Fair: J. Appl. Phys., **42**, (1971) 3176.

19) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Technol. Rept. Osaka Univ., **26**, 1032 (1976) 295.

20) 菅田栄治ら；電子イオンビームハンドブック，日刊工業新聞社，(1973) 74.

21) J. D. Gow and J. S. Foster: Rev. Sci. Instrum., **24**, 8 (1953) 606.

22) K. Kanaya, H. Kawakatsu, H. Yamazaki and S. Shibata: J. Sci. Instrum., **43**, (1966) 416.

23) W. Glaser: Glundlangene der Electronenoptik, Springer, Wien, (1952) 125.

24) K. Shimizu and H. Kawakatsu: J. Phys. E; Sci. Instrum., 7, (1974) 472.

25) A. Adams and F. H. Read: J. Phys. E; Sci. Instrum., 5, (1972) 156.

26) Z. Herman, J. D. Kerstetter, T. L. Rose and R. Wolfgang: Rev. Sci. Instrum., 40, (1969) 548.

27) P. Grivet: Electron Optics, Pergamon, Lond., (1965).

第3章　イオンプレーティング法による薄膜の付着特性

1. 緒　言

イオンプレーティング法の第一の特徴として，付着イオンが高運動エネルギを有して基板に衝突するため，薄膜の基板への付着特性は他の真空薄膜生成法（スパタリング法，真空蒸着法）に比べ非常にすぐれているという点を挙げることができる。イオンプレーティング膜の付着特性に関する研究は二，三ある。たとえば Mattox[1] や Chambers ら[2]は付着物質イオンや希ガスイオンが高運動エネルギを持って基板に衝突するため，付着と同時に薄膜物質がスパタされ常に清浄化された面を得ることができたり，スパタされた物質が再付着したり，イオンが基板に変形を与えたりして強く付着するが，付着特性は薄膜と基板材料との組み合せによっても影響を受けると述べている。また Spalvins[3]や Swaroop ら[4] は高運動エネルギを有するイオンが基板内部に注入され，濃度分布にゆるやかな傾斜を持った"Graded Interface" と呼ばれる付着界面ができるので付着特性が良好になると報告しているが，イオンプレーティング膜の基板への付着力を実際に測定した結果はほとんど報告されていない。

本章においては，イオンプレーティング法による薄膜や他の真空薄膜生成法による薄膜の基板への付着力を測定[5),6)] することにより，イオンプレーティング膜の付着特性に影響を及ぼす主因子を見つけ出し，付着機構解明へのアプローチを試みるとともに，イオンプレーティング膜の工学的応用への可能性について検討を加えようとした。すなわち イオンプレーティング膜の付着特性に影響を与える主な因子として，イオンエネルギ，イオン化率，薄膜と基板材料の組み合せ，基板温度などを考え，グロー放電形イオンプレーティング装置や質量分析器を組み込んだイオンビームプレーティング装

置を用いて薄膜を付着させ，法線方向，接線方向の引張試験をインストロン万能試験機で行った。さらに破面を走査形電子顕微鏡で観察し，イオンプレーティング膜の付着機構について考察を加えるとともに，イオンプレーティング法による薄膜の工学的応用の可能性について検討を加えた。

2。実　験　方　法

薄膜の付着特性を調べるための試験片形状を図 1−3−1 に示す。a), b)はそれぞれ法線方向引張試験片と接線方向の引張試験片である。基板としては #2000 のエメリー紙で平面に仕上げた後，電解研摩を行ったアルミニウム板とステンレス鋼板を用い，これに金属薄膜の場合膜厚 3000Å で，また分子材料薄膜の場合 1 μm 以下の膜厚で種々の真空薄膜生成法により付着させた。薄膜を規定の面積で破断させるため基板に 10 mm × 10 mm の正方形をけがいてこの部分にハイスーパ・セメダインを塗布した。薄膜が基板に対して直角あるいは水平方向にはく離するように自由継手を応用した試料台にこの試験片を取付けインストロン万能試験機（TT−CM−L）を用いてひずみ速度 0.2 cm/min で引張試験を行った。また薄膜破断後における破面近傍でのはく離状態を走査形電子顕微鏡で観察した。

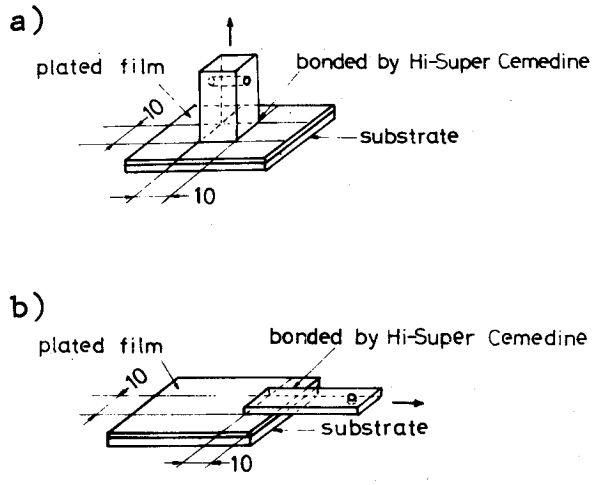


図 1−3−1　引張試験片
a) 法線方向引張試験片，
b) 接線方向引張試験片

3. グロー放電形イオンプレーティング膜の付着特性

3−1 法線方向引張試験

イオンプレーティング膜の付着機構を考える場合も，イオンプレーティング膜の工学的応用についての可能性を検討する場合にもこの薄膜の基板への付着特性を調べる必要がある。図 1−3−2 は金薄膜の法線方向引張試験結果で，横軸にはグロー放電形イオンプレーティング時のバイアス電圧値をとった。なお接着剤の法線方向の引張強さが 92 kg/cm² であるため，最も付着性能が優秀であると思われるバイアス電圧 300 V のグロー放電形イオンプレーティング膜をステンレス鋼に付着させた場合，付着力を測定することができなかった。本グロー放電形イオンプレーティング方式はスパタリング法を利用しているので，バイアス電圧 0 V の場合がスパタリング法による薄膜の付着力となっている。また真空蒸着法に関しては該当するバイアス電圧値が存在しないので，グロー放電形イオンプレーティング法，スパッタリング法の実験値を外そうして記入した。この結果から薄膜の付着特性はバイアス電圧値に比例して直線的に増加していることがわかり，このことよりかなりの割合で金がイオン化しているものと推察できる。Spalvins の報告[7] によれば真空蒸着膜の場合，蒸発した分子の有する運動エネルギは 0.1〜1eV，スパタリング膜の場合は 100 eV 以下（Carter ら[8] によれば 10〜20 eV）としているが，

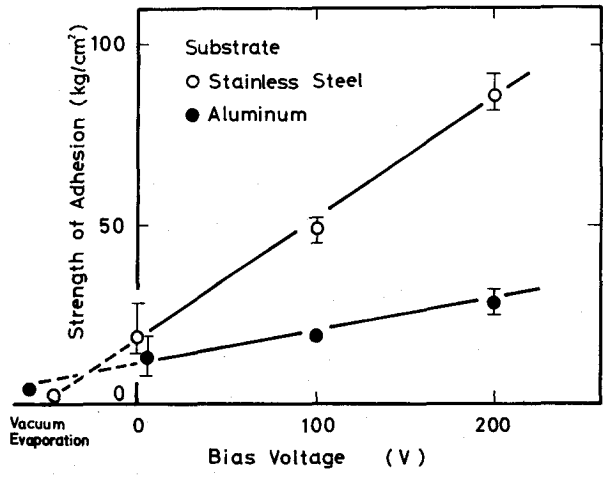


図 1−3−2 金薄膜の法線方向の付着特性

これらは本実験結果とよく対応している。真空蒸着膜およびスパタリング膜の場合には基板材料の差異による付着特性の相違は認められないが，グロー放電形イオンプレーティング膜の場合はバイアス電圧の増加とともに，この差が顕著となり，アルミニウム板よりステンレス鋼板上に付着させた金薄膜の方が良好な付着特性を示している。良好な付着力が得られた原因としては第1編第4章で述べるように高運動エネルギを持った付着イオンが基板表面に衝突し，その結果熱スパイク[9]やチャネリング[10]により基板に格子欠陥を作り[11]，かつイオンプレーティング時においては基板温度が上昇しているので付着イオンが基板内部に拡散するのを促進したり，あるいはイオン注入らの効果により濃度勾配をもった付着界面を形成するからであろう。したがって金属間化合物を作りやすいアルミニウムよりもニッケルと固溶しやすいステンレス鋼[12]に強く付着するものと考えられる。またグロー放電形イオンプレーティング法においては薄膜を作成する際，付着と同時にスパタリングによる表面清浄化が常に行われていることも強い付着力を得る一つの要因であろうと思われる。このようにグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜の付着特性はすぐれていることがわかったが，薄膜の付着状態を調べるため走査形電子顕微鏡を用いて破断後の破面近傍の観察を行った。その結果を図1−3−3に示す。a), b) はスパタリング膜の立体写真であるが，破断面

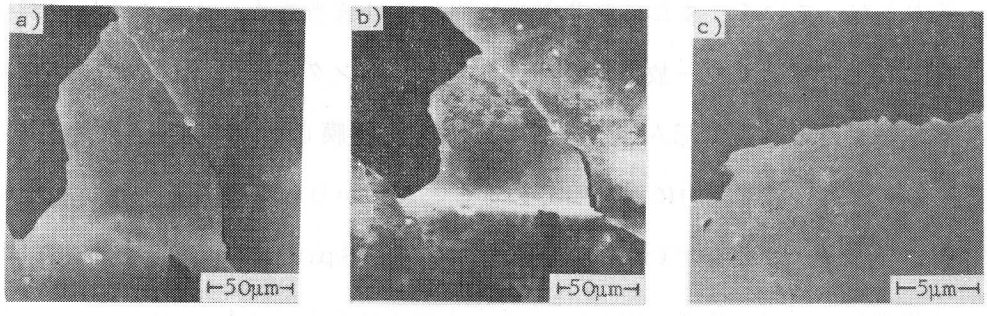


図1−3−3 金薄膜の破面 a) スパタリング膜，b) a)を45° 傾斜，c) グロー放電形イオンプレーティング膜

近傍においても巨視的なまくれが生じており付着力は劣っていることがわかる。一方 c) のグロー放電形イオンプレーティング膜はかなりの高倍率で観察しても膜のはく離は認められず非常にすぐれた付着特性を有している。次に銀薄膜の法線方向引張試験結果を図 1-3-4 に示す。図の全体的な傾向は金薄膜の場合と類似しているが，金薄膜の結果と比較すると付着特性はやや劣っているようである。これは銀がアルミニウムあるいはステンレス鋼に固溶しにくいからであろうと考えられる。また図 1-3-5はボロンカーバイド薄膜をアルミニウム基板に付着させた場合の法線方向引張試験結果である。ボロンカーバイドは高融点分子材料であるため真空蒸着法により薄膜を作成することは不可能であった。金，銀薄膜の場合と同様バイアス電圧の増加に伴って付着力は直線的に増していくが，金，銀薄膜よりも付着特性は劣っている。これはボロンカーバイドが分子材料であり，イオン化されにくく，本編第4章3節で述べるよう

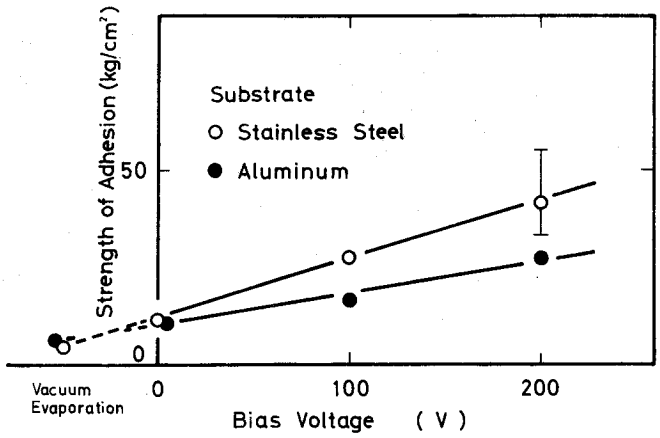


図 1-3-4 銀薄膜の法線方向の付着特性

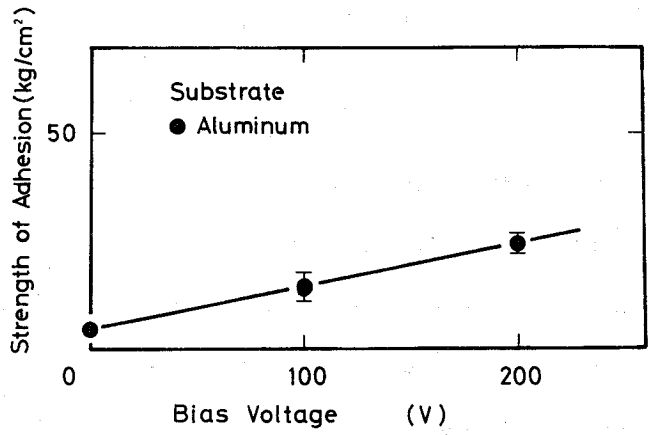


図 1-3-5 ボロンカーバイド膜の法線方向の付着特性

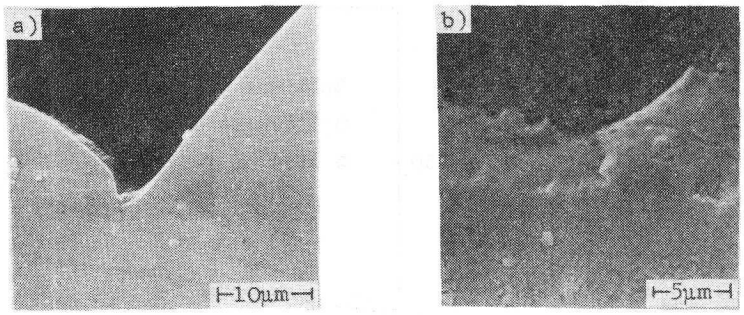


図 1−3−6　ボロンカーバイド膜の破面 a) スパタリング膜, b) グロー放電形イオンプレーティング膜

に微粒子の状態でスパタされて付着するので電価を帯びた微粒子が基板に到達するときの単位質量あたりの運動エネルギが低いため基板に格子欠陥を作成する割合が低いので拡散が起こりにくく，さらにボロンカーバイドの基板への注入量も少ないからであろうと考えられる。また図 1−3−6 はボロンカーバイド膜の破断面近傍の走査形電子顕微鏡写真である。a) はスパタリング膜であるが，基板との付着特性が劣っており，ボロンカーバイド自体が脆性材料であるため薄膜は直線的に割れ，浮き上がっている。一方 b) のグロー放電形イオンプレーティング膜では基板への付着特性はスパタリング膜よりすぐれているのでボロンカーバイドがもろいにもかかわらず直線的に破断していない箇所も存在しており，膜のはく離現象は観察されない。

3−2　接線方向引張試験

接線方向の付着特性はせん断力を受ける条件下で薄膜を使用する場合，特に摩擦，摩耗などのトライボロジ現象に応用するとき重要となる。本研究においては金，銀薄膜をアルミニウム基板，ステンレス鋼基板に付着させ，接線方向引張試験を行ったが，金，銀薄膜をステンレス鋼基板に付着させた場

合および金をアルミニウム板に付着させた場合，グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜の付着力が接着剤の付着力(40kg/cm²)よりすぐれていたため測定不可能であった。したがって本節では銀薄膜をアルミニウム基板に付着させ接線方向引張試験を行ったが，その結果を図 1−3−7 に示す。この場合も真空蒸着法に該当するバイアス電圧値は −50〜−60 V と法線方向の結果とよく一致する。接線方向の付着特性も法線方向の付着特性と同様，バイアス電圧値の増加に伴って直線的に増加しており，付着力もほぼ同程度であることがわかる。したがってグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜中でも，特にバイアス電圧を高くすれば付着特性は良好となり，この薄膜はトライボロジ現象に応用できる可能性を持ち，その効果は十分期待できるものである。

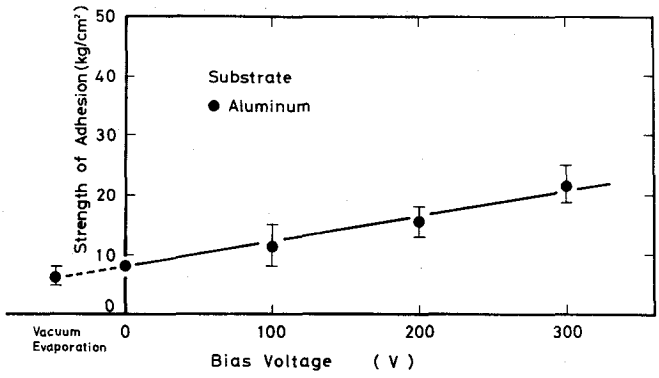


図 1−3−7 銀薄膜の接線方向の付着特性

4. イオンビームプレーティング膜の付着特性

グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜は低真空の希ガス雰囲気中で付着させるため，薄膜は付着物質イオンだけでなく中性分子によっても形成されており，放電維持ガスや基板の温度上昇の影響も現われてくると思われる。したがって純粋な付着物質イオンのみの付着力に及ぼす効果を調べることは非常に困難である。本研究においては高真空中で付着物質イオンビームのみを基板に照射して薄膜を作成することが可能である質量分析器を組み込んだイオンビームプレーティング装置を用い，アルミニウム基板上

に銀薄膜を作成し，その法線方向の引張試験を行った。その結果を 図 1−3−8 に示す。イオンビームプレーティング膜の付着特性はグロー放電形イオンプレーティング膜の付着特性と比較すると，イオンエネルギの増加に伴って付着力は直線的に増加しているという傾向は類似しているが，直線の勾配が急になっている。イオンビームプレーティング法により薄膜を付着させた場合，ほとんど基板の温度上昇がないにもかかわらず付着特性が良好になっているのは，イオンビームプレーティング法では中性分子がほとんど含まれず純粋な付着物質イオンのみが付着する，すなわちイオン化率が 100% であるために基板に作用する付着イオンの運動エネルギの和がグロー放電形イオンプレーティング法の場合より高くなるためであろうと考えられる。また高真空中で付着させるため放電維持ガスや残留ガスの混入が非常に少ないのもすぐれた付着特性を得る要因となっていると思われる。以上の結果，イオンプレーティング法の付着特性に最も大きな影響を及ぼす因子はイオンエネルギであることが判明したが，イオンプレーティング法によりすぐれた付着特性を有する薄膜を得るにはイオン化率を高くし，高運動エネルギイオンを高真空中で付着させれば良いと思われる。

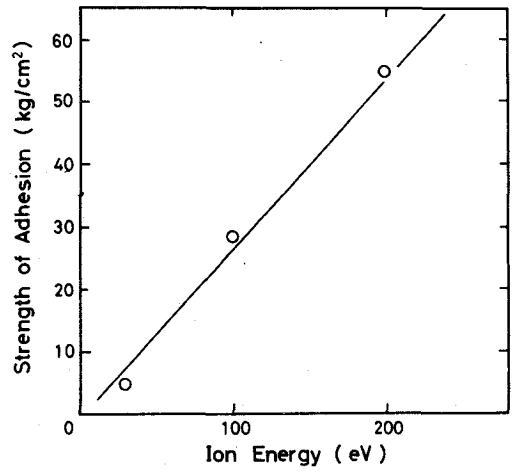


図 1−3−8 イオンビームプレーティング銀薄膜の法線方向の付着特性

5. 結　言

本章ではイオンプレーティング法の特徴である付着特性の優秀さに注目し

て，イオンプレーティング法による薄膜の法線方向あるいは接線方向の付着力を測定するとともに破断面近傍を走査形電子顕微鏡で観察を行い，イオンプレーティング膜の付着機構について考察を行い，かつイオンプレーティング法の工学的応用の可能性に検討を加えた。その結果次の事が明白になった。

1）法線方向引張試験結果より，付着力はイオンエネルギの増加に伴って直線的に増加することが明白となった。金をステンレス鋼に付着させた場合，他の薄膜－基板の材料の組み合せよりもすぐれた付着特性を有しており，この結果より，固溶しやすい材料の組み合せが強い付着力を与えると思われる。分子状で付着するボロンカーバイドの付着特性は単位質量あたりの運動エネルギが低いので劣っている。また走査形電子顕微鏡により破断面近傍を観察した結果，スパタリング膜ははく離現象が認められるが，グロー放電形イオンプレーティング膜は非常に強く付着しており，高倍率で観察してもはく離は生じていないことがわかった。

2）接線方向引張試験結果より，接線方向の付着特性は法線方向の付着特性と類似していることが明らかになった。このことから，グロー放電形イオンプレーティング法により付着力のすぐれた薄膜を作成すれば，せん断力が作用する摩擦，摩耗などのトライボロジ現象に十分応用できると思われる。

3）イオンビームプレーティング膜の引張試験結果より，イオンビームプレーティング膜の付着特性はグロー放電形イオンプレーティング膜の付着特性よりもすぐれている。

以上の結果より，イオンプレーティング法による薄膜の付着特性に関係する因子は，イオンエネルギ，薄膜と基板材料の組み合せ，基板温度，表面清浄，雰囲気など多数考えられるが，最も影響を与える因子はイオンエネルギであると思われる。

参　考　文　献

1) D. M. Mattox: Trans. SAE, **78**, (1969) 2175.

2) D. L. Chambers and D. C. Carmichael: Research/Development, **22**, 5 (1971) 32.

3) T. Spalvins: Lubric. Eng., **27**, 2 (1971) 40.

4) B. Swaroop and I. Adler: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 4 (1973) 503.

5) 築添正，中井哲男；潤滑，**19**, 11 (1974) 838.

6) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **30**, 3 (1974) 299.

7) T. Spalvins: Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 436.

8) G. Carter and J. S. Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann, Lond., (1968) 310.

9) 山本美喜雄ら；転位論，日本金属学会，(1971) 457.

10) G. Carter and J. S. Colligon; Ion Bombardment of Solids, Heinemann, Lond., (1968) 204

11) T. Tsukizoe, T. Nakai and N. Ohmae: J. Appl. Phys., to be published.

12) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, N. Y., (1958) 601.

第4章　イオンプレーティング法による薄膜，付着界面および基板の観察

1. 緒　言

イオンプレーティング法は高運動エネルギを持った付着物質イオンが基板に衝突して付着するという点において他の真空薄膜生成法と異なることは既知の事実である。したがってイオンプレーティング膜の付着機構について検討を加える場合，付着物質イオンの薄膜成長，付着界面形成，基板変形に与える影響について総合的に調べる必要があるが，これらに関する報告はきわめて少ない。たとえばSpalvins[1]，Swaroopら[2]，あるいはMattox[3]はグロー放電形イオンプレーティング法により薄膜を付着させた基板の切断面をレプリカ法電子顕微鏡やX線マイクロアナライザで観察し，イオンプレーティング法においては付着物質イオンが高運動エネルギを有して基板に衝突するため，基板内に侵入し濃度勾配を持った付着界面が形成されて強く付着すると報告している。また薄膜観察に関しては，グロー放電形イオンプレーティング膜は非常に結晶性が良いと述べられている[4]が，これはTrillat[5]が示しているイオン衝突による結晶の微細化に反する結果である。このように付着界面や薄膜は観察されているが，満足される結果は少なく，イオンプレーティング膜の付着機構については不明な点が多い。本章ではグロー放電形イオンプレーティング法やイオンビームプレーティング法により薄膜を作成し，付着物質イオン，放電維持ガスイオンあるいは残留ガスの薄膜成長，付着界面形成，基板変形に及ぼす影響を透過形電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡，EDPパターンアナライザを用いて観察を行った[6)〜12)]。さらに二次イオンスペクトロメータやオージェ電子スペクトロメータにより付着界面における濃度分布を測定[10]し，イオンプレーティング膜の付着機構解明にアプローチを試みた。

2. 実 験 方 法

透過形電子顕微鏡あるいは走査形電子顕微鏡を用いて薄膜，付着界面，基板の観察を行ったが，これに用いた試料の作成方法を以下に示す。

1）薄膜－透過形電子顕微鏡により薄膜を観察する場合，ビオデン膜やアルミニウム基板に薄膜を付着させ，ビオデン膜は酢酸メチルで，アルミニウムは10％水酸化ナトリウム溶液で基板を溶かし，薄膜をアセトン，エチルアルコール，リグロインで洗浄した後，銅製#150メッシュにすくいとり観察を行った。また走査形電子顕微鏡用試料は，S25C平面（電解研摩後 900℃1時間真空焼鈍）に付着させて薄膜の付着状態を調べた。

2）付着界面－金薄膜をスパタリング法やグロー放電形イオンプレーティング法により純鉄基板に付着させた後，表1-4-1に示す成分の化学研摩液で切断し，付着界面を走査形電子顕微鏡とEDPパターンアナライザで観察した。

表1-4-1　鉄化学研摩条件

Etchant	H_2O_2 85cc HF 5cc H_2O 10cc	Temperature	20℃

3）基板－透過形電子顕微鏡観察用基板材料としてはアルミニウム，銅，純鉄単結晶および1100℃，30分間溶体化処理を施したステンレス鋼を用いた。検鏡用試料を作成するにはアルミニウム，銅，鉄，ステンレス鋼基板をそれぞれ表1-4-2に示す電解液を用いてジェット研摩を行い試料を薄く

表1-4-2　アルミニウム，銅，鉄，ステンレス鋼の予備研摩条件

	Aluminum	Copper	Steel	Stainless Steel
Electrolyte	$HClO_4$ 50cc C_2H_5OH 450cc	HNO_3 50cc CH_3OH 25cc H_2O 425cc	$HClO_4$ 100cc C_2H_5OH 400cc	$HClO_4$ 250cc C_2H_5OH 250cc
Voltage (V)	70	20	50	40
Current Density (A/cm^2)	0.8	0.05	1	1
Temperature	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.

表 1−4−3　アルミニウム，銅，鉄，ステンレス鋼の仕上げ研摩条件

	Aluminum	Copper	Steel	Stainless Steel
Electrolyte	$HClO_4$ 50cc C_2H_5OH 450cc	H_3PO_4 150cc C_2H_5OH 150cc H_2O 200cc	$HClO_4$ 50cc CH_3COOH 450cc	$HClO_4$ 60cc CH_3COOH 440cc
Voltage (V)	27	12	25	25
Current Density (A/cm^2)	0.15	0.2	0.1	0.1
Temperature (°C)	5	5	5	10

した後，Bollmann 法[13] により基板材料に小孔を作成した。Bollmann 法に用いた電解研摩条件を表 1−4−3 に示す。次に小孔の付近をワセリンあるいはパラフィンで覆い小孔を中心にして直径が約 3 mm$^{\phi}$ になるように試料上のワセリンやパラフィンを取り除き化学研摩や電解研摩により切り出しを行ったが，アルミニウムやステンレス鋼基板材料の切り出し条件をそれぞれ表 1−4−4 と表 1−4−5 に示す。また銅と鉄はそれぞれ表 1−4−3，表 1−4−1 に示した条件で切り出しを行い，リグロイン，エチルアルコールで洗浄した。その後小孔を有した試片にグロー放電形イオンプレーティング法，イオンビームプレーティング法により金，銀，亜鉛を付着させて基板の観察を行った。

表 1−4−4　アルミニウム切り出し研摩条件

Electrolyte	$HClO_4$ 50cc CH_3OH 450cc	Voltage	20V
Temperature	-20°C	Current Density	0.05A/cm^2

表 1−4−5　ステンレス鋼切り出し研摩条件

Etchant	H_2O_2 30cc HCl 17.5cc HF 5cc H_2O 42.5cc	Temperature	20°C

3. グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜，付着界面および基板の観察

3−1 薄膜の観察

3−1−1 透過形電子顕微鏡による薄膜の観察

グロー放電形イオンプレーティング法においては付着物質や放電維持ガスが低真空中でイオン化され基板に衝突しながら薄膜が形成されるので，薄膜の構造は他の真空薄膜生成法により得られた場合と異なってくると考えられる。図 1−4−1 a), b) はそれぞれスパタリング膜とグロー放電形イオンプレーティング法による金薄膜の透過形電子顕微鏡写真である。回折写真よりグロー放電形イオンプレーティング膜はスパタリング膜より結晶粒は微細化していることがわかるが，これは付着物質イオンや放電維持ガスイオンが高運動エネルギを有してすでに付着している金薄膜に衝突して薄膜を変形[14]させる

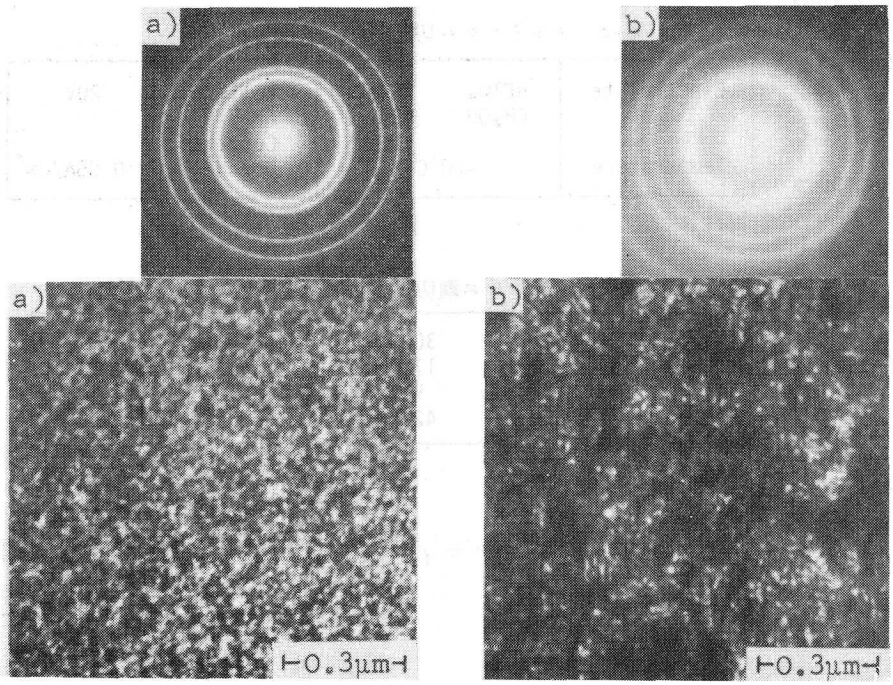


図 1−4−1金薄膜の透過形電子顕微鏡写真　a) スパタリング膜，
b) グロー放電形イオンプレーティング膜

からであろうと考えられる。また薄膜の構造はスパタリング膜と異なりファイバ状になっているが，この構造を詳しく観察するためEDPパターンアナライザを用いて拡大した写真を図1−4−2に示す。b), c) がEDPパターンアナライザにより拡大した写真であるが，一本のファイバは直径が約100Åの結晶であるが，真空蒸着法により厚く付着させたときに生じるColumner Habit[15]とは異なっている。このファイバは薄膜の作成時において基板に電圧が印加されているので，付着した薄膜が分極作用を起こすために形成されるものと思われる。またグロー放電形イオンプレーティング膜を厚く付着させると，金イオンが高運動エネルギを有して基板や薄膜に衝突し，ファイバの間隙に入り込むためファイバ構造が消失し，d) に示すような均一な薄膜になったものと思われる。銀薄膜の

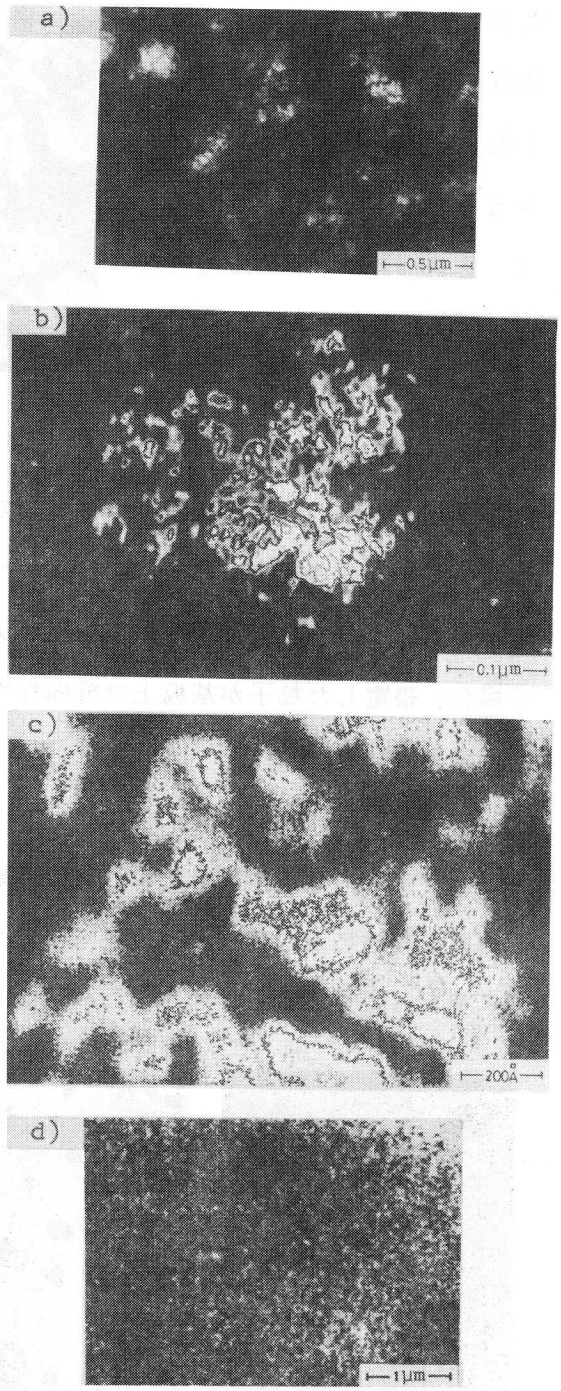


図1−4−2 金薄膜
a) 透過形電子顕微鏡写真（膜厚1000Å），
b), c) a)のEDPパターンアナライザ写真，
d) 透過形電子顕微鏡写真

場合も金薄膜と同様膜厚 1000Å 程度ではファイバ構造を有していた。次に分子材料であるボロンカーバイドのグロー放電形イオンプレーティング膜の透過形電子顕微鏡写真を図 1-4-3 に示す。ボロンカーバイド膜の場合，金薄膜のようにファイバ構造は観察されないが，分子が鎖状につながって薄膜が成長し，膜厚が増すと均一になっていくのが認められる。これはスパタリング膜では生じていない現象であるが，グロー放電形イオンプレーティング法によるボロンカーバイド膜の場合，帯電した粒子が基板上で分極作用[16]を起こして付着するためであろうと考えられる。

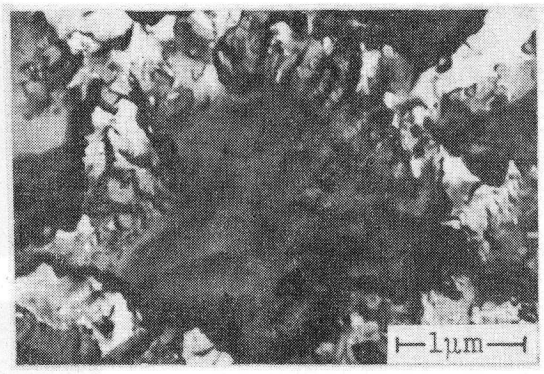


図 1-4-3　ボロンカーバイド薄膜の透過形電子顕微鏡写真

3-1-2　走査形電子顕微鏡による薄膜の観察

薄膜の構造においてグロー放電形イオンプレーティング膜とスパタリング膜は非常に異なっていることがわかったが，金薄膜の表面形状や付着状態を走査形

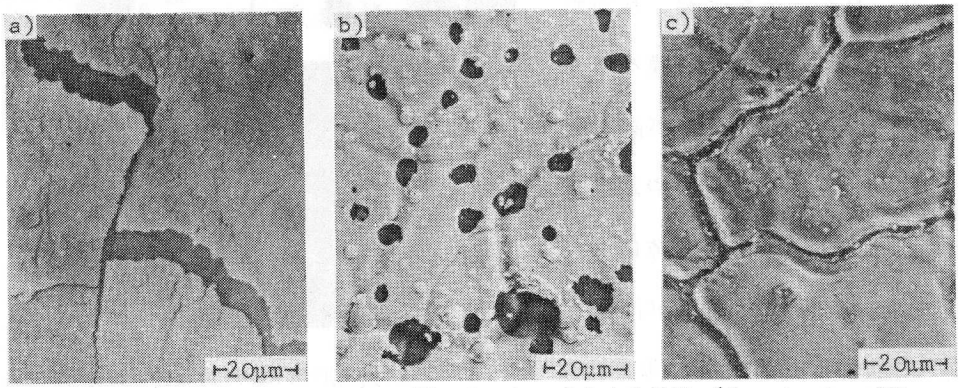


図 1-4-4　金薄膜の走査形電子顕微鏡写真　a) 真空蒸着膜，b) スパタリング膜，c) グロー放電形イオンプレーティング膜

電子顕微鏡を用いて観察を行った。その結果を図 1−4−4 に示す。a) は真空蒸着膜であるが，薄膜は局部的に破れてはく離しており付着力は弱いことがわかる。b) はスパタリング膜で a) の真空蒸着膜のようなはく離現象は観察されないが，膜内には残留ガスや放電維持ガスの混入により生じたと思われるピットやポアが多数存在しており，膜の密度は非常に低い。これらの薄膜に対し c) に示すグロー放電形イオンプレーティング膜は付着物質イオンが高運動エネルギを持って基板に衝突して付着するため，結晶粒界内にも金イオンが侵入して薄膜が形成されており，残留ガスや放電維持ガスによるピットやポアも観察されない。このようにグロー放電形イオンプレーティング膜は密度が高く付着特性も良好である。

3−2　付着界面の観察

付着界面の形成はイオンプレーティング法による薄膜の付着機構やイオンプレーティング法の工学的応用について検討を加える場合，重要な問題となる。図 1−4−5 は金薄膜を純鉄基板にグロー放電形イオンプレーティング法とスパタリング法により付着させた界面の走査形電子顕微鏡写真と EDP パターンアナライザ写真である。a),b) の 走査形電子顕微鏡写真だけでは付着界面における明確な相違を認めることはできないが，c),d) のEDP パターンアナライザにより付着界面を拡大した写真からは，その相違が明らかに認められる。すなわち d) のスパタリング膜の付着界面は比較的直線的であるのに対し，c) のグロー放電形イオンプレーティング膜の付着界面は微小な入り込みが数多く存在している。この原因としてはスパタリング膜の場合，付着物質の有する運動エネルギは高々 100 eV[17] であるのに対し，グロー放電形イオンプレーティング法による場合，付着物質は高運動エネルギを有しているので，基板表面の物質をスパタして微小なおうとつを形成し付着するからであろう。この

微小なくぼみが存在するために，薄膜物質と基板物質がかみ合い接触面積が増加することも薄膜が基板に強く付着する一つの要因であろうと考えられる。

3−3　基板の観察

イオンプレーティング法による薄膜の付着機構を解明するには薄膜や付着界面の観察と同様イオンの基板への挙動を調べる必要がある。図 1−4−6，図 1−4−7 はそれぞれアルゴンイオンによるスパタエッチングを施した純鉄基板とバイアス電圧 200V のグロー放電形イオンプレーティング法により金薄膜を膜厚 100Å で付着させた（100）面方位を持つ純鉄単結晶基板の透過形電子顕微鏡写真である。スパタエッチング時のように比較的質量の軽いアルゴ

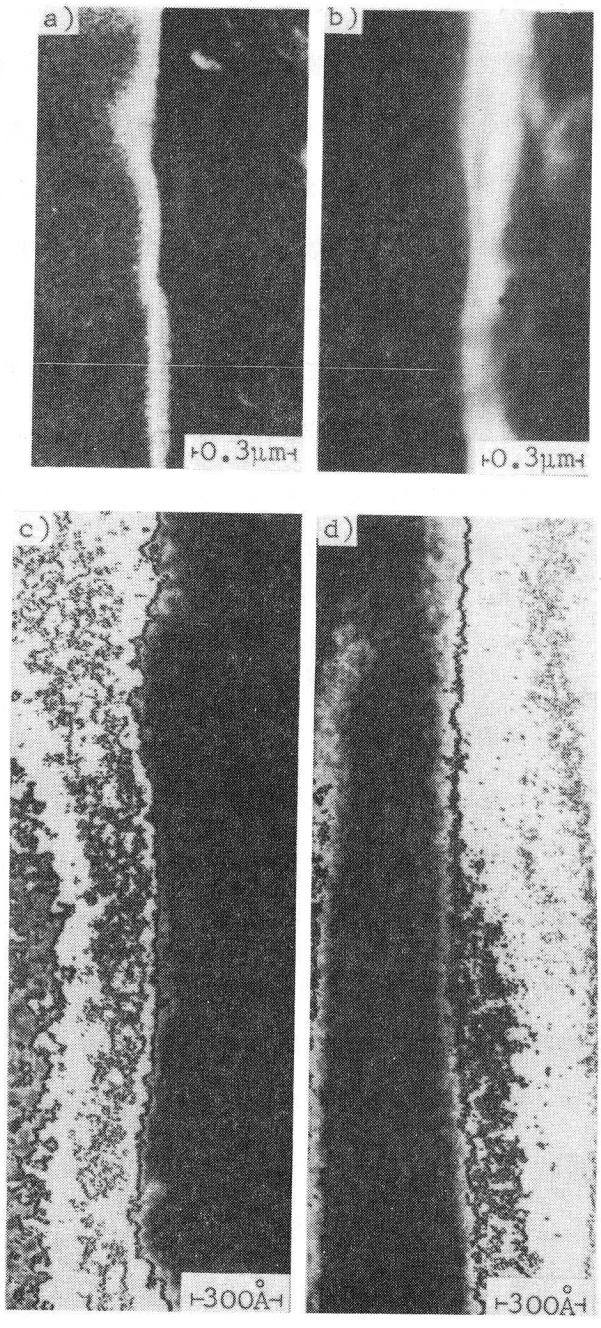


図 1−4−5　付着界面　a) グロー放電形イオンプレーティング膜の走査形電子顕微鏡写真，b) スパタリング膜の走査形電子顕微鏡写真　c) a) のEDPパターンアナライザ写真，　d) b) EDPのパターンアナライザ写真

ンイオンが基板に衝突した場合，基板内に導入される格子欠陥の密度は低いが，グロー放電形イオンプレーティング時に観察されるように重イオンが基板に衝突すれば直線的な転位が多数認められる。しかし転位がタングルした状態は観察されない。また図 1−4−8 a), b) は（100）面方位を有する銅単結晶基板にそれぞれアルゴンイオンによるスパタエッチングを施した場合と，グロー放電形イオンプレーティング法により金薄膜を付着させた場合の基板の透過形電子顕微鏡写真である。アルゴンイオンによるスパタエッチング時にも転位は観察されるがその密度は非常に低く，金を付着させると転位密度は上昇しフレンケル欠陥[18]と思われる多数の点欠陥も現われてくる。この転位密度や点欠陥の増加の原因はグロー放電形イオンプレーティング時のように重イオンが衝突した方がスパタエッチング時におけるアルゴンイオン衝突よりも基板原子との衝突や熱スパイクが生じる割合いが高いためであろうと考えられる。また SEM チャネ

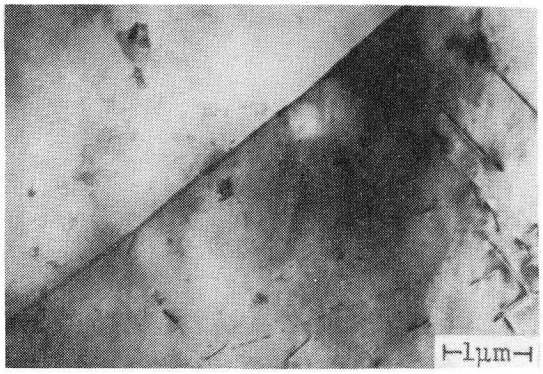


図 1−4−6　スパタエッチングを行った純鉄基板

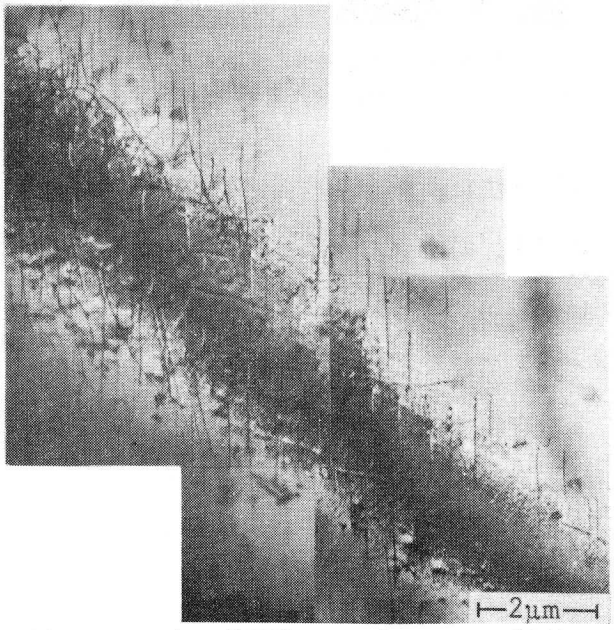


図 1−4−7　グロー放電形イオンプレーティングを行った純鉄単結晶基板

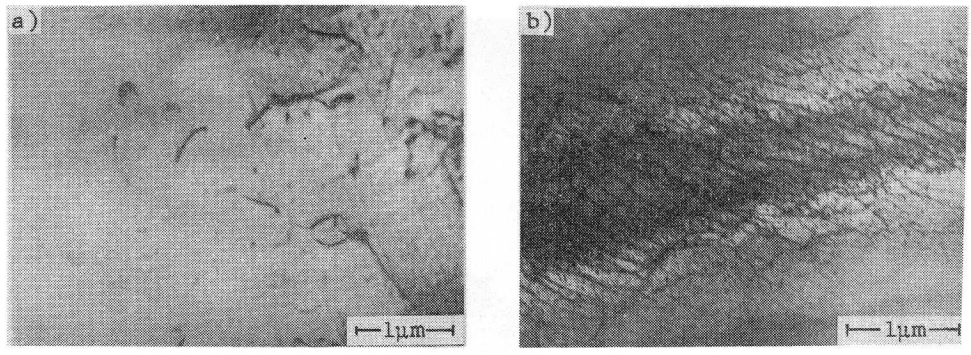


図 1−4−8 銅単結晶 a) スパタエッチング, b) グロー放電形イオンプレーティング

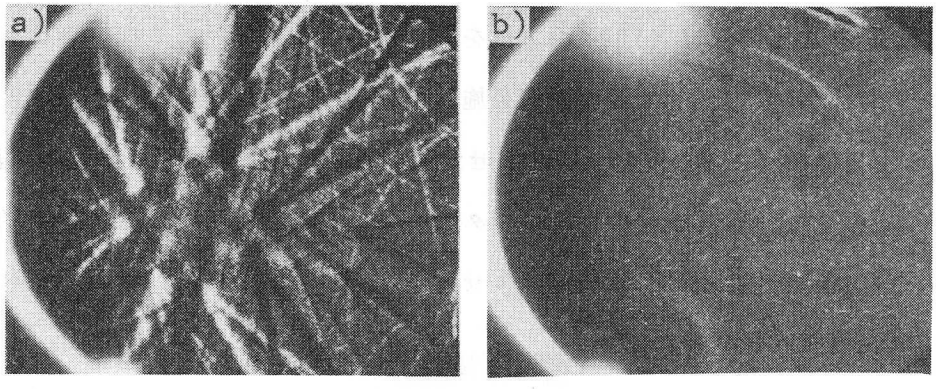


図 1−4−9 純鉄基板のチャネリング・パターン a) スパタエッチング, b) グロー放電形イオンプレーティング

リング法により (100) 面方位を有する純鉄基板を観察した結果を図 1−4−9 に示す。a) のスパタエッチングを行った場合はほとんど基板の像と変わらないが, b) のようにグロー放電形イオンプレーティング法により金薄膜を膜厚 100Å で付着させると凝似菊池線は消滅して基板が変形を受け格子欠陥が多数存在することがわかる。この結果は透過形電子顕微鏡による観察結果とよく一致する。

4。イオンビームプレーティング法による薄膜，基板の観察

4−1　透過形電子顕微鏡による薄膜の観察

イオンビームプレーティング法は高真空中あるいは超高真空中で薄膜を付着させることができるので，残留ガスや放電維持ガスイオンの影響がなく質量分析器を用いることにより，付着物質イオンのみの挙動を調べることが可能である。図 1−4−10，図 1−4−11 は質量分析器を有するイオンビームプレーティング装置により銀イオンビームを(110) アルミニウム単結晶基板にイオンエネルギ 100eV，イオン電流密度8μA/cm^{2}で照射したときの透過形電子顕微鏡写真である。図 1−4−10 の電子線回折像には二重回折が現われているが，アルミニウムの(110)面の回折パターン

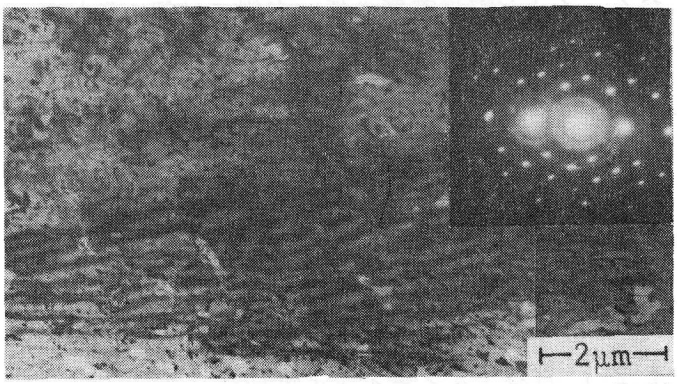


図 1−4−10 イオンビームプレーティング銀薄膜の透過形電子顕微鏡写真

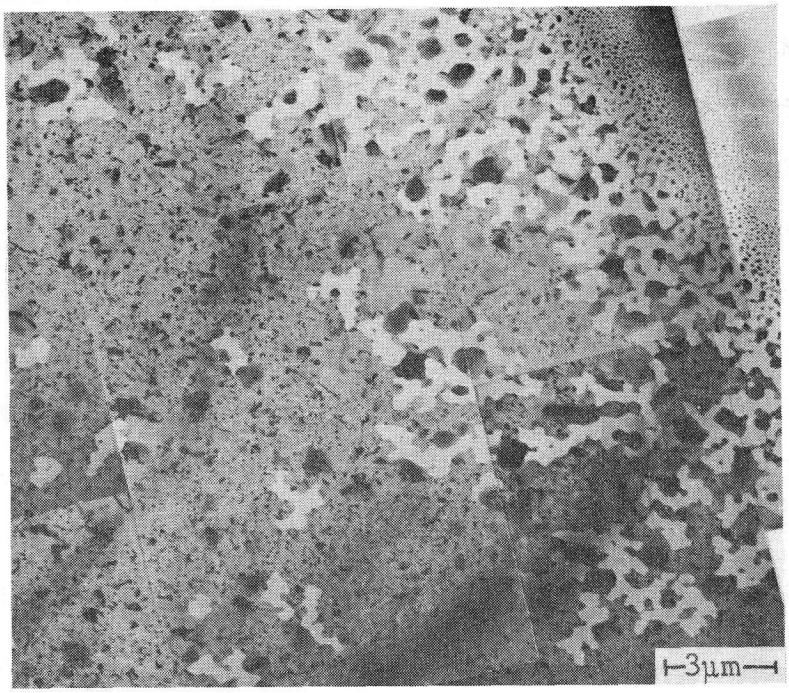


図 1−4−11 イオンビームプレーティング銀薄膜の成長過程

と金薄膜の Debye–Scherrer 環が観察でき，銀薄膜はイオンビームプレーティング時において常にイオン衝撃を受けるため結晶が微細化し基板に付着していると思われる。明視野像にはアルミニウム基板の転位と均一に付着した銀薄膜の双方が認められる。また図 1–4–11 には銀薄膜の成長過程がよく現われているが，写真の左方向になるにしたがってイオンビームの中心に近くなる。イオン電流密度の低い右側では銀の微粒子が付着しているだけであるのに対し，イオン電流密度が高く付着量の多いイオンビームの中心に近い箇所では，粒子が融合して island が形成され，これがさらにつながって均一な薄膜になっているものと思われる。

4–2　透過形電子顕微鏡による基板の観察

4–2–1　付着イオンエネルギ依存性

イオンプレーティング法においては第 1 編第 3 章第 4 節で述べたようにイオンエネルギが薄膜の付着機構に最も影響を与える因子であると考えられる。そこでイオンエネルギのばらつきが少なく，かつ付着物質イオンの挙動を見ることが可能であるイオンビームプレーティング装置を用いて銀と亜鉛イオンビームをアルミニウム単結晶基板に照射して基板の構造を観察した。図 1–4–12 a), b) は残留ガスや基板表面の汚れの影響をなくすため超高真空イオンビームプレーティング装置により銀イオンを 2×10^{16} 個／cm^2，イオンエネルギがそれぞれ 70eV と 200eV で照射した場合の基板の透過形電子顕微鏡写真である。70eV の低エネルギでも転位が基板内に生じるが，転位密度は $1\times10^8/cm^2$ と非常に低い値である。一方 b) のイオンエネルギが 200eV の場合，a) と比較して転位密度は $5\times10^8/cm^2$ と高くなっており，イオンエネルギの増加に伴って基板内に導入される転位の量は増すことがわかる。しかしながら超高真空イオンビームプレーティング装置では付着物質以外のイオンも少

し含まれる可能性があり，さらに面方位によってスパタリング率が変化するように，基板に生じる格子欠陥の量も変化してくると思われる。図 1−4−13 は質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置を用いることにより，亜鉛イオンのみを(211)面方位を持つアルミニウム単結晶に 2×10^{16} 個/cm² 照射した場合の基板の透過形電子顕微鏡写真である。a), b), c) はそれぞれイオンエネルギが 70eV, 100eV, 200 eVの場合であるが，亜鉛

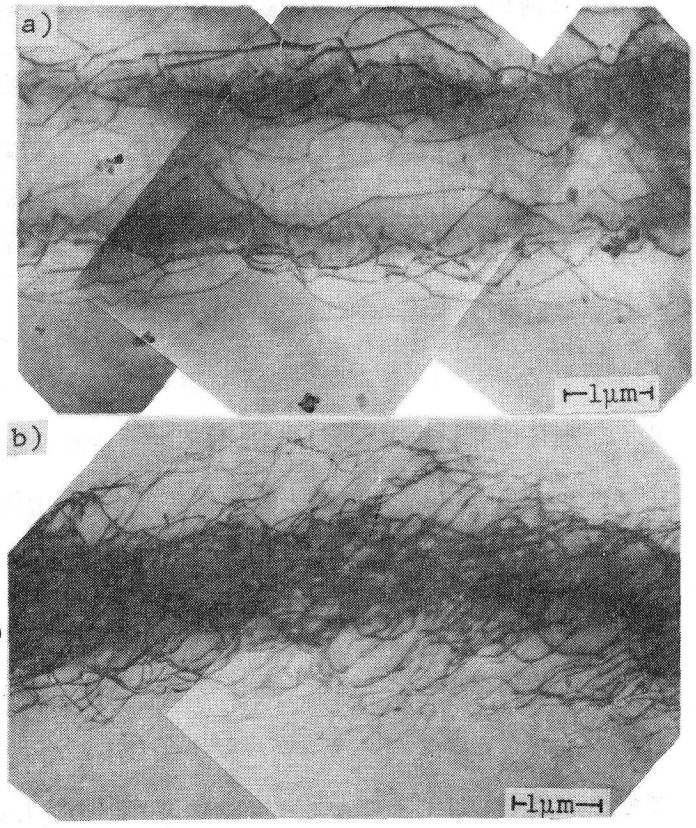


図 1−4−12 超高真空イオンビームプレーティング法により銀イオンビームを照射したアルミニウム単結晶基板，イオンエネルギ a) 70eV, b) 200eV

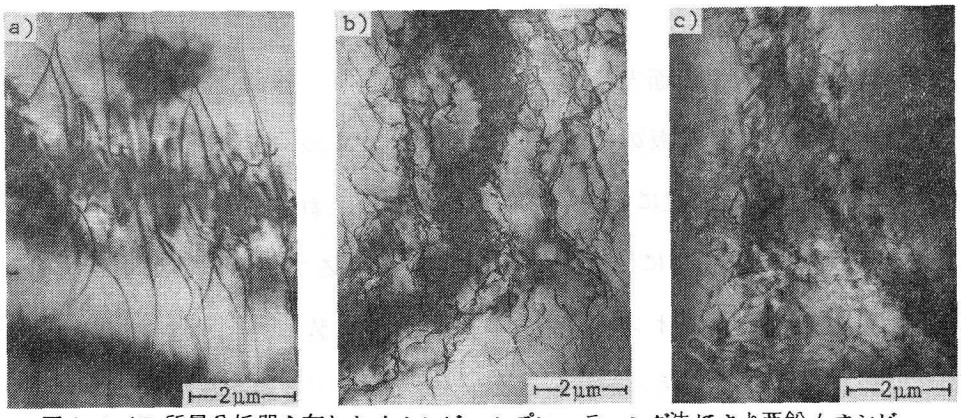


図 1−4−13 質量分析器を有したイオンビームプレーティング法により亜鉛イオンビームを照射した (211) アルミニウム単結晶基板，イオンエネルギ a) 70eV, b) 100 eV, c) 200 eV

が非常に薄いため基板がはっきりと観察できる。イオンエネルギ70eVで照射した基板では<1$\bar{1}$0>方向に並んだ直線的な転位が見られるが，100eV の場合，転位は互いにタングルしはじめ転位密度も高くなっている。一方イオンエネルギが200eVになると転位密度はさらに増加し転位のタングルが著しくなる。このようにイオンエネルギの増加に伴って転位密度は上昇し，転位の状態も変化してくるが，表1−4−6にHam[19]の方法を用いて転位密度を計算した結果を示す。(310)面に垂直に亜鉛イオンビームを照射した場合もアルミニウムがスパタリング現象を生じる最小エネルギである20〜30eVで転位が発生しはじめるが，イオンエネルギの増加に伴って転位密度は上昇する。これはイオンエネルギが増加するとイオンが基板に衝突したときに生じる熱スパイクやチャネリング効果が増し，熱応力やイオン注入による格子間の歪[20]が増大するからであろうと考えられる。

表 1−4−6 転位密度のイオンエネルギ依存性

Ion Energy (eV)	Dislocation Density (/cm^2)	
	{310}	{211}
30	4.7 x10^8	
70	6.1 x10^8	1.2 x10^9
100	7.8 x10^8	1.9 x10^9
200		3.7 x10^9

4−2−2 単結晶基板の面方位依存性

イオン衝撃による基板の構造変化はイオンエネルギのみならずスパタリング現象[21]と同様，面方位にも依存するものと考えられる。したがってイオンエネルギを100eVと一定にし，種々の面方位を有するアルミニウム単結晶基板に質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置を用いて亜鉛イオンを基板に垂直に2×10^{16}個/cm^{2}照射した。その基板の透過形電子顕微鏡写真を図1−4−14に示す。a), b), c), d)はそれぞれ面方位(111), (211), (100)および

(110) 面のアルミニウム単結晶であるが，(111) 面の転位密度が最も高く，(110) 面の転位密度が一番低いことがわかる。これは面心立方晶のスパタリング率が (111) 面で最大になり(110) 面で最小になるという結果とよく一致する。またそれぞれの基板面方位における転位密度を表 1−4−7 に示してあるが，(111) 面からの角度が小さくなるほど，(110) 面からの角度が大きくなるほど基板の転位密度は高くなる。この原因としては付着物質イオンの入射が面心立方晶の最稠密面である (111) 面に垂直になるにしたがって，イオンと基板原子との衝突の割合いが高くなり熱スパイクの生じる範囲が広くなるからであり，原子密度の少ない (110) 面に垂直になるにつれてイオンの基板原子に衝突する割合いが少なく，チャネリング現象などが生じて基板内部にイオンが容易に侵入してしまい格子変形が少なくなるからであろうと考えられる。

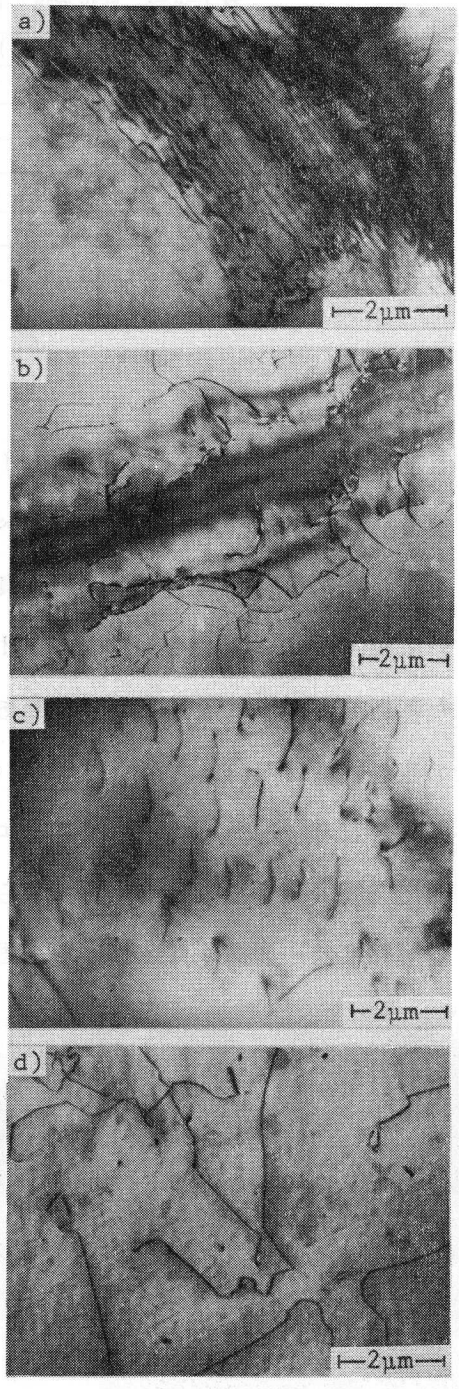


図 1−4−14　アルミニウム単結晶基板の透過形電子顕微鏡写真，面方位 a)(111)，b)(211)，c)(100)，d)(110)

表 1−4−7　転位密度の面方位依存性

{hkl}	Angle (Deg.) {110}	Angle (Deg.) {111}	Dislocation Density (/cm^2)
{310}	28	35	7.8 x10^8
{211}	25	20	1.9 x10^9
{210}	26	35	7.8 x10^8
{100}	34	40	9.7 x10^8
{110}	0	35	2.6 x10^8
{111}	35	0	5.1 x10^9

4−2−3　多結晶の場合

前節までは純金属単結晶基板のイオン衝突による変形を観察したが，合金の多結晶体における基板構造も調べる必要がある。図 1−4−15 は溶体化処理を行ったステンレス鋼基板に超高真空イオンビームプレーティング装置を用いて銀イオンを 2×10^{16} 個/cm^2，イオンエネルギ 200eV と 300eV で照射した基板の透過形電子顕微鏡写真である。a) の 200eV で照射した場合は基板の変形程度はそれほど高くなく＜10$\bar{1}$＞方向に並んだ積層欠陥や拡張転位が観察される。しかしながらイオンエネルギが 300eV と高くなると，転位が運動して基板表面から抜け出たと考えられるスリップ−ステップもみられ基板の変形程度は一層高くなっていると思われる。また質量分析器を有したイオン

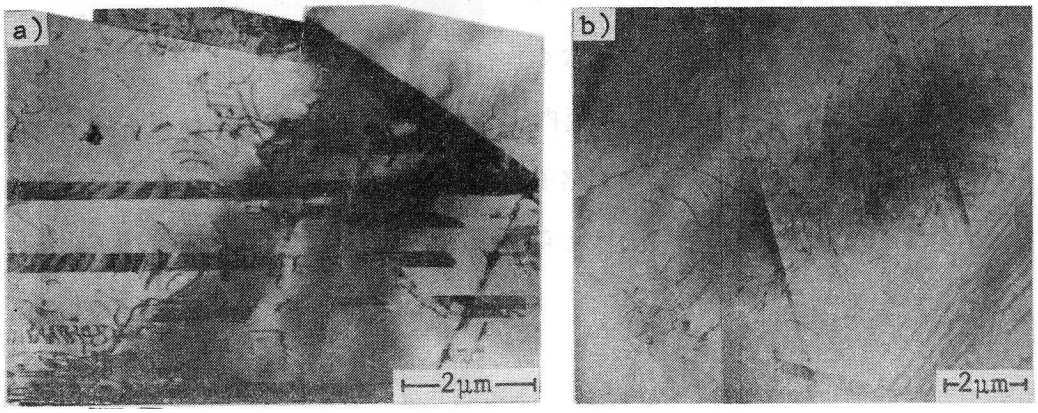


図 1−4−15　超高真空イオンビームプレーティング法により銀イオンビームを照射したステンレス鋼基板，イオンエネルギ a) 200 eV，b) 300 eV

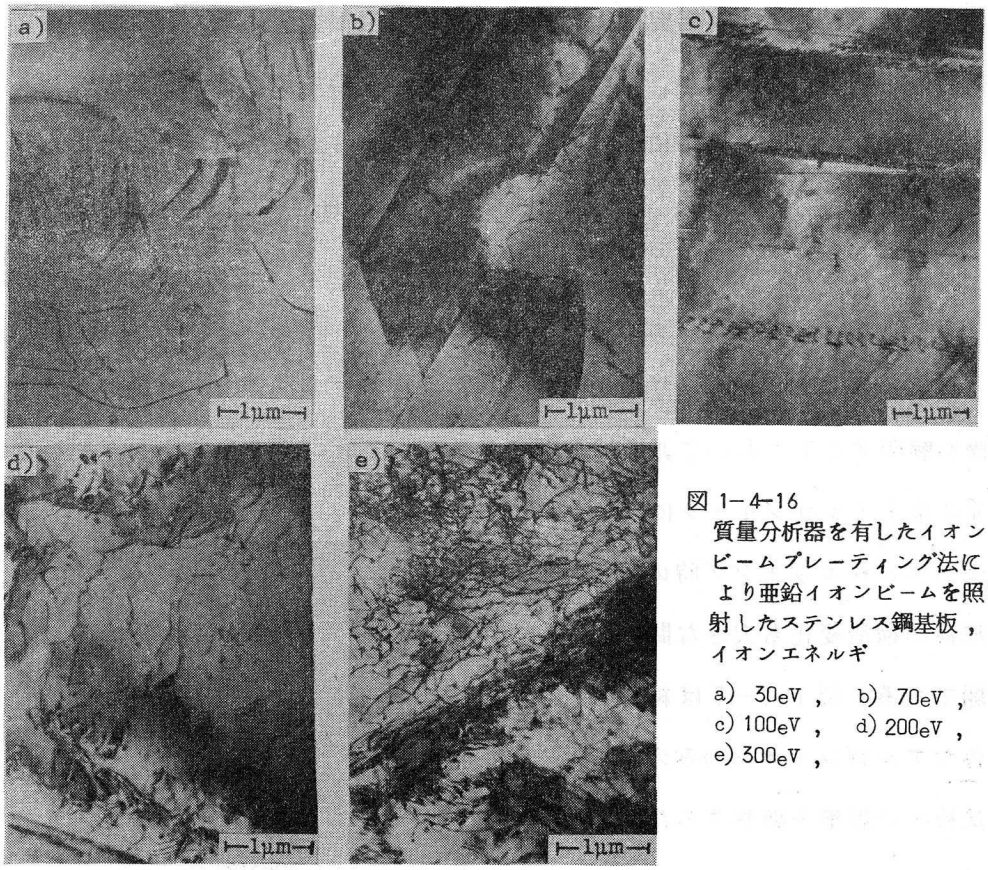


図 1−4−16
質量分析器を有したイオンビームプレーティング法により亜鉛イオンビームを照射したステンレス鋼基板，イオンエネルギ
a) 30eV，b) 70eV，c) 100eV，d) 200eV，e) 300eV，

ビームプレーティング装置により亜鉛イオンビームを照射したときの基板の透過形電子顕微鏡写真を図 1−4−16 に示す。a), b), c), d), e) はそれぞれ 30 eV, 70eV, 100eV, 200eV, 300eV のイオンエネルギで亜鉛イオンを 2×10^{16} 個/cm² 照射した場合である。30 eV の極低エネルギでは＜011＞と＜112＞方向に並んだ拡張転位が観察できる。b) の 70 eV では直線的な転位とともに双晶の形成が認められる。c) の 100eV のイオンエネルギでは双晶が大きくはっきり現われてきており，拡張転位もみられる。d) はイオンエネルギ 200 eV で照射した基板の構造であるが，転位密度は非常に高くなっており転位がタングルしはじめている。一方 e) の 300 eV でイオンを衝突させた場合は転位密度が最も高く，転位がタングルしている様子がはっきりうかがえる。こ

のように亜鉛のイオン衝突により基板内には転位が発生したり，双晶や積層欠陥の形成がなされるが，これはイオンエネルギの増加に比例して熱スパイクやイオン注入らの効果により格子欠陥が増加するからであろうと考えられる。

4−2−4　イオンの種類による基板の構造変化

付着物質イオンによる基板の構造変化はイオンプレーティング膜の付着機構を解明する上において非常に重要であるが，イオンプレーティングを行う前に施すアルゴンイオンによるスパタエッチング時の基板の構造変化も大きな問題である。図 1−4−17 は純粋なアルゴンイオンのみの基板への影響を観察するため，質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置によりアルゴンイオンを

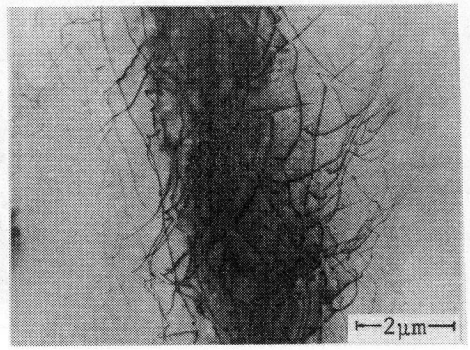


図 1−4−17　アルゴンイオンビームを照射したアルミニウム単結晶基板

(321) 面方位のアルミニウム単結晶基板にイオンエネルギ 100eV で照射したときの透過形電子顕微鏡写真である。アルゴンイオンによっても基板内にに転位やフレンケル欠陥[18] などの点欠陥が導入されるが，亜鉛イオンを100 eV で(321) 面に照射した場合よりも転位密度は低くなっている。しかしイオンプレーティング時におけるスパタエッチングは高イオンエネルギを有したアルゴンイオンで行うため転位密度はこれ以上に高い[22] ものと考えられるが，図 1−4−6, 図 1−4−8 a) に示したグロー放電によるスパタエッチング時の基板と比較すると，100 eV の低いイオンエネルギにもかかわらず高い転

位密度を有している。これはグロー放電中においてアルゴンイオンは低真空中で運動しているため,他の物質と衝突してエネルギが減衰し基板に衝突するからであろうと思われる。

5. イオンビームプレーティング法による付着界面の濃度分布測定

5−1 二次イオンマススペクトロメータによる測定

高い運動エネルギを持った付着物質イオンが基板に衝突することにより形成される付着界面は，イオンプレーティング膜の付着を特徴づけるもので，これを調べることにより付着機構解明の足がかりとなることは明白である。図1−4−18は質量分析器を有したイオンビームプレーティング装置により亜鉛をアルミニウム単結晶に付着させたときの付着界面における亜鉛の濃度分布を二次イオンマススペクトロメータを用いて測定した結果である。縦軸には亜鉛の濃度を横軸にはアルゴンイオンによるスパタリング時間を示してあるが，1分間に 100 Å スパタされる。基板面方位を(111)と一定にした場合

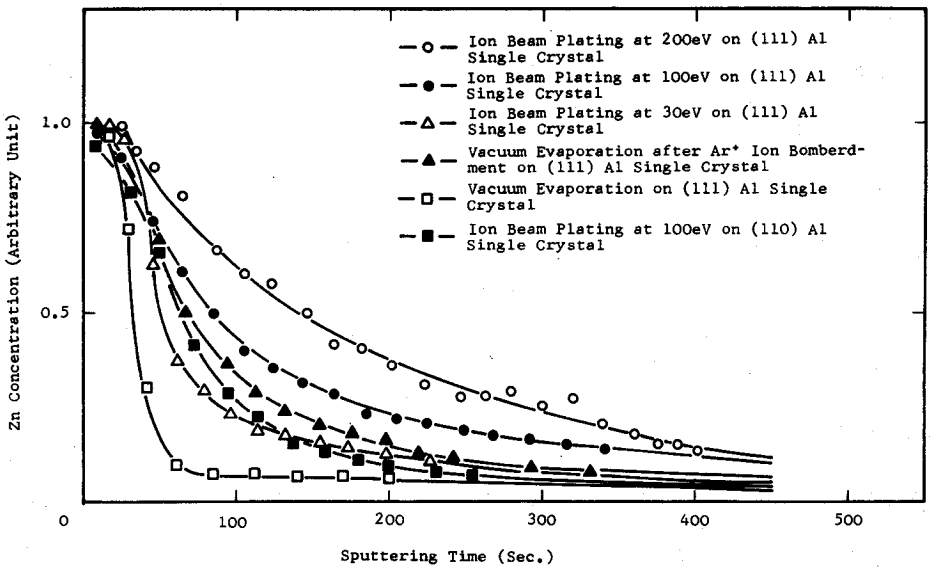


図1−4−18 付着界面における亜鉛の濃度分布

に注目すると，イオンエネルギが30eV, 100eV, 200eVと高くなるに伴って亜鉛の濃度勾配はゆるやかになり，基板内部に侵入する亜鉛の量は増加している。この原因としてはイオンエネルギが高くなるにしたがって前節に述べたように基板に生じる転位や点欠陥が増加し，これらの格子欠陥を通して生じるパイプ拡散[23]などの高速拡散やイオン注入[24]が増すからであろうと考えられる。次に基板の面方位による亜鉛濃度分布の相違をみると，100eVで亜鉛イオンビームを照射しているが，(111)面方位を有する基板の方が(100)面より転位密度は上昇しているため,(111)面基板の方が内部にまで多くの亜鉛が存在していると思われる。また真空蒸着膜は亜鉛がほとんど基板内部に侵入していないのに対し，イオンエネルギ100eVでアルゴンイオンにより基板内に欠陥を与えた後，真空蒸着法により亜鉛薄膜を付着させた場合，パイプ拡散らの効果により基板内部にまで亜鉛が侵入していることがわかる。このようにイオンプレーティングにおいては付着物質イオンが高運動エネルギを有して基板に衝突し転位などの格子欠陥を作り，この格子欠陥を利用した高速拡散やイオン注入により濃度勾配を持った付着界面を形成するので，基板内の格子欠陥密度が高いほど濃度勾配はゆるやかになると思われる。さらにイオンプレーティング法により薄膜を作成するとき，アルゴンイオンによるスパタエッチングを行うが，これにより生じる転位も薄膜物質の濃度勾配を作る原因となっていると考えられる。

5−2 オージェ電子スペクトロメータによる測定

図1−4−19は質量分析器を有するイオンビームプレーティング装置と真空蒸着装置により銀薄膜を膜厚500Åで(111)面方位の銅単結晶基板に付着させた試料をオージェ電子スペクトロメータを用いて，付着界面での銀と銅の濃度分布を測定した結果である。高真空中に常に存在する不純物として炭素

が検出されたが，これも図中に記入してある。この結果より，イオンエネルギが高くなるに伴って基板内部まで多くの銀が存在することがわかるが，これは二次イオンマス スペクトロメータの結果とよく一致する。この原因としては，イオンエネルギの増加に伴う基板の転位密度の上昇がパイプ拡散を促進することやイオン注入が考えられる。また最表面付近において基板物質の濃度が増加しているが，これは基板物質の薄膜内への拡散と付着時に生じる表面からスパタされた物質の再付着によるものと思われる。以上のようにイオンプレーティング法においてはイオンエネルギが高くなるにつれて基板内に侵入する付着物質の量は増加

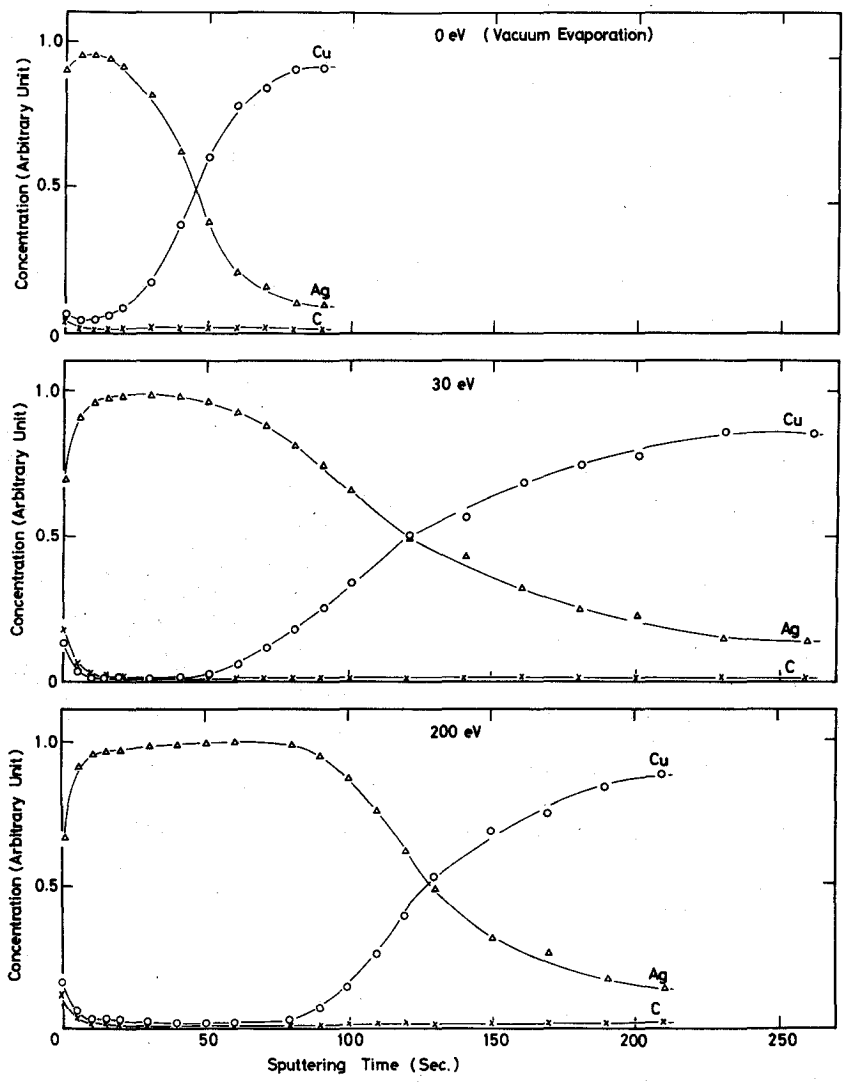


図 1−4−19 付着界面における銀と銅の濃度分布

するが，この濃度勾配を有した付着界面を形成することにより薄膜は基板に強く付着する[25]ものと考えられる。したがって基板物質と薄膜物質が固溶体を作るように組み合わせた場合，付着特性はさらに優秀になるであろうと思われる。

6．透過形電子顕微鏡による反応性イオンプレーティング膜の観察

反応性イオンプレーティング法は真空中で複数の単体物質をイオン化して反応させ，基板上に薄膜を作成する方法である。したがってグロー放電形イオンプレーティング法により付着させた分子材料の薄膜と構造や成長のしかたは変わると思われる。図 1−4−20 は真空容器内でアルミニウムと酸素を反応させて作成した薄膜の透過形電子顕微鏡写真である。電子線回折像より薄膜物質は酸化アルミニウムであることがわかる。また薄膜はグロー放電形イオンプレーティング法により分子材料（ボロンカーバイド）を付着させたときのように粒子状で付着するのではなく，もっと小さな分子となって付着するため単位電荷あたりの質量が小さいので，ボロンカーバイド薄膜より基板に強く付着すると考えられる。

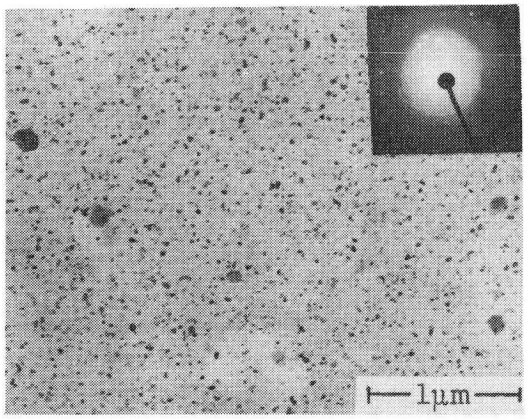


図 1−4−20　反応性イオンプレーティング法による酸化アルミニウム薄膜

7．結　　言

本章ではイオンプレーティング膜の付着機構を解明するため，グロー放電形イオンプレーティング法，イオンビームプレーティング法らにより金，銀，亜鉛薄膜を，鉄，アルミニウム，銅単結晶やステンレス鋼基板上に付着させ，

透過形電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡，EDPパターンアナライザを用いて薄膜，付着界面，基板の観察を行った。さらに付着界面の濃度分布を二次イオンマススペクトロメータやオージェ電子スペクトロメータを用いて調べ，イオンプレーティング膜の付着機構を解明しようと試みた。その結果次の事が明らかとなった。

1) 薄膜の観察結果より，グロー放電形イオンプレーティング膜はスパタリング膜や真空蒸着膜と異なっており，薄膜成長初期においては微小な結晶粒からなるファイバ構造をしているが，薄膜を厚く付着させると均一な薄膜となることがわかった。また基板の結晶粒内などの間隙にも薄膜は入り込んで付着する。イオンビームプレーティング膜は微小な粒子が融合してisland を形成し，さらに寄り集まって均一な薄膜と成長していくが，いずれの場合の薄膜も付着物質イオンによる衝突により変形を受けるため,微細な結晶粒より成り立っている。

2) 付着界面観察の結果より，グロー放電形イオンプレーティング法により付着させた場合，付着界面では微小なおうとつが形成され薄膜はこの内部に入り込んで薄膜と基板の接触面積を増加させることがわかった。

3) 基板の観察結果より，グロー放電形イオンプレーティング法やイオンビームプレーティング法により薄膜を付着させた場合，イオンエネルギの増加に伴って熱スパイクの生じる範囲が増大し，かつイオン注入が増すため基板内に導入される格子欠陥の密度は上昇することが明白となった。基板が面心立方晶の場合，最稠密面である(111)面にイオンビームが垂直に入射したとき,イオンと基板原子との衝突する割合いが高いため，基板の転位密度は最大となり，(111)面からの角度が大きくなるにしたがって転位密度は減少する。また最も原子密度の低い(110)面にイオンビームを垂直入射させるとチャネリング効果らによってイオンと基板原子との衝突の割合いが

低くなるため転位密度は最少となり，(110)面からの角度が増加するにつれて転位密度は上昇する。

4) 付着界面の濃度分布測定結果より，イオンエネルギが高くなるにしたがって基板内部に侵入する薄膜物質の量は増加し，また面心立方晶基板の(111)面と(110)面にイオンを垂直に照射した場合を比較すると，転位密度の高い(111)面の方が基板内部に侵入する薄膜物質は多く，かつアルゴンイオンで表面清浄化を行うことにより基板内に格子欠陥が生じ拡散が促進されることがわかった。

以上の結果，イオンプレーティングにおいては付着物質イオンが高運動エネルギを持って基板に衝突するため，熱スパイクやチャネリング効果により基板内に転位などの格子欠陥を生じ，この格子欠陥を通して薄膜物質の高速拡散がなされるとともに，イオン注入らの効果も伴って基板内部にまで薄膜物質が侵入し，ゆるやかな濃度勾配を有した付着界面が形成されて，薄膜は基板に強く付着するものと考えられる。

参　考　文　献

1) T. Spalvins: Lubric. Eng., **27**, 2 (1971) 40.

2) B. Swaroop and I. Adler: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 4 (1973) 503.

3) D. M. Mattox: Trans. SAE, **78**, (1969) 2175.

4) Y. Murayama: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 459

5) J. J. Trillat and L. Tertian: J. Chim. Phys., **53**, (1956) 570.

6) T. Nakai, N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, **8**, 1 (1974) 17.

7) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 451.

8) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Proc. JSLE–ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143.

9) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: International Conference on Wear of Materials –1977, to be published.

10) T. Tsukizoe, T. Nakai and N. Ohmae: J. Appl. Phys., to be published.

11) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **30**, 3 (1974) 299.

12) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Technol. Rept. Osaka Univ., **26**, 1302 (1976) 295.

13) 上村正雄; 大阪大学博士論文, (1972).

14) J. J. Trillat, N. Terao, L. Tertian and H. Gervais: Jpn. J. Phys. Soc., **11**, (1956) 406.

15) D. M. Mattox: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 443.

16) G. Zebel: Staub, **23**, 5 (1963) 263.

17) T. Spalvins: Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 437.

18) H. B. Huntington and F. Seitz: Phys. Rev., **61**, (1942) 315.

19) 幸田成康; 金属物理学序論, コロナ社, (1975) 268.

20) 山本美喜雄ら; 転位論, 日本金属学会, (1971) 457.

21) O. Almen and G. Bruce: Electromagnetic Separation of Radioactive Isotopes, Springer –Verlag, Berlin, (1960) 227.

22) T. Nakai, T. Miyawaki, N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, **9**, 5 (1976) 157.

23) F. R. N. Nabarro: Theory of Crystal Dislocations, Oxford Univ., Lond., (1967) 404.

24) G. Carter and J. S. Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann, Lond., (1968) 97.

25) 築添正, 中井哲男; 潤滑, **19**, 11 (1974) 838.

第5章　結　　論

本編では新しいイオンプレーティング法の開発を行い装置を設計，試作して付着特性のすぐれた薄膜を得るとともにイオンプレーティング膜の付着機構を解明しようと試みた。すなわち金属材料のみならず分子材料の薄膜をも付着させることの可能なグロー放電形イオンプレーティング法，残留ガスや放電維持ガスの影響を排除することのできる超高真空イオンビームプレーティング法，同一電荷，同一質量を有した付着物質イオンを選択的に取り出し，低エネルギ状態で付着させることの可能な質量分析器を用いたイオンビームプレーティング法，あるいは比較的容易に分子材料などの化合物の薄膜を作成できる反応性イオンプレーティング法を開発し，装置の設計と試作を行った。またこれらの装置を用いて種々の基板に薄膜を付着させ，付着特性を調べることにより，イオンプレーティング膜の付着に最も影響を及ぼす因子としてイオンエネルギ，薄膜材料と基板材料の組み合せなどを見つけ出した。さらにイオンエネルギの変化による薄膜，付着界面，基板の相違を透過形電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡，二次イオンマススペクトロメータおよびオージェ電子スペクトロメータを用いて調べた結果次の事項を結論として挙げることができる。

1) スパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング装置により，種々の金属のみならず高融点分子材料であるボロンカーバイドの薄膜も作成することができ，超高真空イオンビームプレーティング装置を用いて 10^{-8} Torr の超高真空中で薄膜を作成することが可能である。また質量分析器を用いたイオンビームプレーティング装置では，銀や亜鉛イオンビームをイオンエネルギ 30～300eV の低エネルギ範囲でイオン電流密度 8 μA/cm^2，スポット径約 10^{-2} m で基板に付着させることができる。さらに反応性イオンプ

レーティング装置により酸化アルミニウムの薄膜を作成することが可能である。

2) イオンプレーティング膜の付着に最も影響を及ぼす因子はイオンエネルギであり，イオンエネルギの増加に伴って付着特性は良好になる。また基板と薄膜材料の組み合せも付着特性に大きく影響を及ぼす。

3) イオンプレーティング膜は付着イオンの衝突により結晶粒は微細化し，グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜は成長初期の段階においてはファイバ構造を有している。またイオンビームプレーティング法による薄膜は小さな粒子が集合してisland を形成し，さらに融合して薄膜が成長する。これら両薄膜とも膜厚の増加にともなって均一なものとなる。基板は付着物質のイオンエネルギの増加につれて発生する転位や点欠陥の密度が高くなり，基板が面心立方晶金属の場合，基板の面方位が(111)面に近くなるほど(110)面から遠くなるほど格子欠陥の密度は増す。さらに格子欠陥の密度が高くなれば付着界面において基板内部まで薄膜物質は存在する。また付着界面においてはイオンプレーティング膜の場合，微細なおうとつを生じる。

以上のようにイオンプレーティング膜の付着機構としては高運動エネルギを持った付着物質イオンが基板に衝突して格子欠陥を生じさせ，この格子欠陥を通しての高速拡散やイオン注入により基板内部まで付着物質が入り込んで付着する。したがって基板に固溶しやすい薄膜材料の付着特性は非常にすぐれていると思われる。

第 2 編　イオンプレーティング法の工学的応用

第 1 章　緒　　論

イオンプレーティング膜の長所として，第 1 編で示したように付着界面で濃度勾配を有した層を形成するため法線方向のみならず接線方向の付着特性も非常にすぐれており，かつ薄膜の作成も比較的容易であることを挙げることができる。したがってイオンプレーティング法の工学的応用も幅広く，その効果は十分期待できると考えられる。現在までに報告されているイオンプレーティング法の工学的応用例としては，i) 摩擦，摩耗などのトライボロジ現象の生じる固体接触面間にイオンプレーティング膜を用いることによる摩擦，摩耗の軽減[1)～4)]，ii) 機械部品の破壊の原因の大半を占める疲労現象への応用による材料の疲労特性改善[5)]，iii) 半導体への応用による電気特性改良[6)] などが挙げられる。しかしながらイオンプレーティング法は通常グロー放電中で行われるため，放電維持ガスの薄膜内への混入[7)] などがあり薄膜作成時における最適条件を見つけ出すことが非常に困難で，すぐれた付着特性や強度を持つ薄膜を得た例は少ない。

本編では第 1 編第 2 章で述べたイオンプレーティング装置の薄膜付着に関しての最適条件を見つけ出して薄膜を作成し，イオンプレーティング法の工学的応用としてトライボロジ現象の緩和[8)～12)]，疲労特性の改善，およびアドバンスト・フィラメントとそれで強化した複合材料の作成[13),14)] を行った。すなわちトライボロジへの応用としては種々の金属薄膜や分子材料薄膜の引っかき摩擦試験とフレッティング試験を行い，摩擦，摩耗面を走査形電子顕微鏡を用いて観察してトライボロジへの応用について検討を加えた。また疲労特性改善への応用として金，鉄，ニッケルなどをグロー放電形イオンプレ

ーティング法により作成し，薄膜の付着による材料の疲労強度を調べるとともに，レプリカ法電子顕微鏡を用いてすべり線や破面の観察を行った。さらにアドバンスト・フィラメント作成と複合材料への応用としては，種々の薄膜を付着させて作成したアドバンスト・フィラメントの引張試験を行うとともに，炭素アドバンスト・フィラメントで強化した複合材料を作成し，摩擦試験を行った。

参　考　文　献

1) T. Spalvins: Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 436.

2) K. Matsubara, Y. Enomoto, G. Yamaguchi, M. Watanabe and R. Yamazaki: Jpn, J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 455.

3) D.G. Teer: Tribology Int., **8**, (1975) 247

4) T. Spalvins, J. S. Przybyszewski and D. H. Buckley: NASA TND−3707 (1966).

5) B. Swaroop and I. Adler: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 4 (1973) 503.

6) S. Aisenberg and R. W. Chabot: J. Appl. Phys.. **42**, 7 (1971) 2953.

7) Y. Miyagawa, M. Nishimura and M. Nosaka: Proc. JSLE−ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143.

8) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **30**, 3 (1974) 299.

9) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 451.

10) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: International Lubrication Conference on Wear of Materials − 1977 to be published.

11) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Proc. JSLE−ASLE Internl. Lubric Conf., (1975) 143.

12) 築添正，中井哲男；潤滑，**19**, 11 (1974) 838.

13) 中井哲男，大前伸夫，築添正；精密機械，投稿中.

14) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **38**, 1 (1976) 181.

第2章　トライボロジ現象への応用

1. 緒　　言

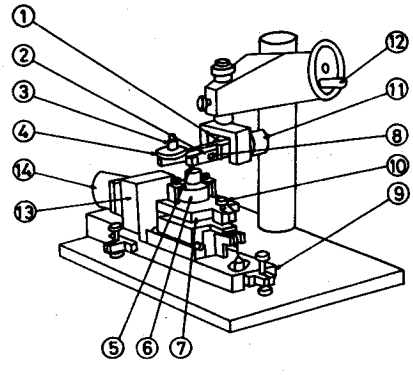
数千オングストロームの膜厚を持つ薄膜が，摩擦，摩耗などのトライボロジ現象を軽減，防止する事実は工学者のみならず一般の人々にとっても真に興味深いことである。特に真空中など潤滑油の使用が不可能である箇所に応用すると非常に有用であると考えられる[1]が，薄膜をトライボロジ現象に応用する場合，薄膜の基板への付着特性，薄膜の強度，薄膜作成の容易さなどが問題となる。これらの条件を満足した薄膜作成法にイオンプレーティング法があり，トライボロジ現象への応用例も二・三報告[2)〜4)]されている。たとえばSpalvins は真空蒸着法を利用したグロー放電形イオンプレーティング装置で金薄膜を付着させ，高真空中で摩擦試験を行い，イオンプレーティング膜は固体潤滑剤としての特性が真空蒸着膜より良好で，かつ耐久性もすぐれていると報告[1]している。また彼は二硫化モリブデン薄膜を高周波スパタリング法により作成し，高真空中で摩擦試験を行った結果，非常に有効であると報告[5),6)]している。しかし，宮川らは Mattox 方式のグロー放電形イオンプレーティング装置で付着させた金薄膜は，薄膜内への希ガスの混入があるため，真空蒸着法により作成した薄膜に比しトライボロジ特性が劣ると報告[7)]しているが，グロー放電形イオンプレーティングの場合，薄膜の付着力，薄膜強度に影響を及ぼす因子が多く（たとえば，放電維持ガス圧，加速電圧，付着速度，基板温度など）最適条件を得ることが非常に困難である。もし最適条件で薄膜を作成しなければ，薄膜内に放電維持ガスや汚染物質が含まれたり，基板に付着分子がイオン化せずに付着し薄膜が作成されるので真空蒸着法による薄膜のほうが，グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜よりトライボロジ特性が勝るという結果になるであろう。

本章では，イオンプレーティング法のトライボロジへの応用として，グロー放電形イオンプレーティング装置，イオンビームプレーティング装置，反応性イオンプレーティング装置を用いて最適条件で薄膜を作成し，最も簡単な摩擦形態である引っかき摩擦試験を行った[8),9)]。さらにいまだ有効な防止対策がなされておらず，種々の摩耗形態（引っかき摩耗，凝着摩耗，腐食摩耗，まだら摩耗）を含むフレッティング[10)]をとりあげ，この摩耗実験を実施した[11),12)]。また摩擦，摩耗面を走査形電子顕微鏡（二次電子像，チャンネリングパターン，X線像）を用いて観察[8)]を行い，イオンプレーティング薄膜のトライボロジ現象への応用について評価した。

2. 摩擦特性

2−1 実験装置および方法

実験に用いた摩擦試験機[13)]の概要を図2−2−1に示す。本装置は主として圧子を取り付け摩擦力を測定する摩擦力検出部と，平面試験片を取り付けて移動させる試験片送り台より成り立っている。摩擦試験を行うには，移動台⑦上に固定された平面試験片⑥に球面圧子が垂直に接するように設定し，分銅受け④上に分銅



① bearing ; ② cantilever beam ; ③ weight ;
④ pan for weight ; ⑤ slider ; ⑥ specimen ;
⑦ traversing table ; ⑧ strain gages ; ⑨ bed ;
⑩ adjust screw ; ⑪ balance weight ;
⑫ vertical feed handle ; ⑬ deduction gear box ;
⑭ motor

図2−2−1 摩擦試験装置

③を置いて所定の垂直荷重を接触部に与え，移動台を一定の速度で水平に移動させ，圧子と平面の摩擦を起こさせた。このときの摩擦力は②の板バネにはり付けてある歪ゲージによって検出した。圧子試験片としては# 2000のエメリー紙で仕上げた後，電解研摩を施して900℃，1時間真空焼鈍を行った曲率半径15mmのS25C球面圧子にグロー放電形イオンプレーティング法，イオンビームプレーティング法，スパタリング法，真空蒸着法を用いて種々の薄膜を膜厚3000Å(ボロンカーバイドの場合1 μm 以下）で付着させたもの，あるいは100° の頂角を持つダイヤモンド圧子を用いた。また平面試験片としては，平面研削を施したS25C平面（0.2～0.3 Rmax）試験片900℃，1時間真空焼鈍したもの，あるいはこの平面や銅単結晶にグロー放電形イオンプレーティング法で薄膜を付着させたものを用いた。本研究における摩擦形態としては，一定のすべり速度500μm/sec. で垂直初荷重155g を加え，一定摩擦距離3 cmすべらせた後，垂直荷重を一段階155g 増加して，平面上の別の箇所において同じ摩擦距離をすべらせる方式をとっている。なお摩擦試験時の温度，湿度はそれぞれ20±1℃，60±2% に制御した。

2-2　グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜

2-2-1　グロー放電形イオンプレーティング法による金属薄膜

航空宇宙機器あるいは真空中で用いる機械要素には潤滑油などの液体は使用することは不可能である。そこで潤滑油の代わりとして金，銀のような軟質金属を固体潤滑剤として用いる方法がある。本節では金属薄膜の摩擦特性を調べ，固体潤滑剤としての特性も合わせて評価した。図2-2-2 は金薄膜の摩擦特性を調べるために引っかき摩擦試験を行った実験結果である。この図の傾向として，薄膜が破断するまでは摩擦係数は約0.15と低く，十分固体潤滑剤としての効果を発揮しているが，薄膜が破断すると摩擦係数は上昇

し，S25C同士の摩擦係数である約0.2となる。また薄膜生成法について注目すると，第1編第3，4章で述べたように真空蒸着膜，スパタリング膜は基板への付着力が弱く薄膜の密度も低いので，グロー放電形イオンプレーティング膜と比較すると低荷重で破断している。しかしながらグロー放電形イオンプレーティング膜においては，バイアス電圧が高くなると薄膜の付着特性ならびに薄膜強度が良好になるため摩擦特性が良くなる。特にバイアス電圧200Vの場合，摩擦係数の上昇は他と比べるとゆるやかであるが，これは薄膜が付着界面より一気に取り去られるのではなく，徐々に摩耗していくので，薄膜の一部分が破断してもまだ基板に強く付着して残存している箇所もあり，その薄膜が潤滑作用するからであろうと考えられる。図2−2−3

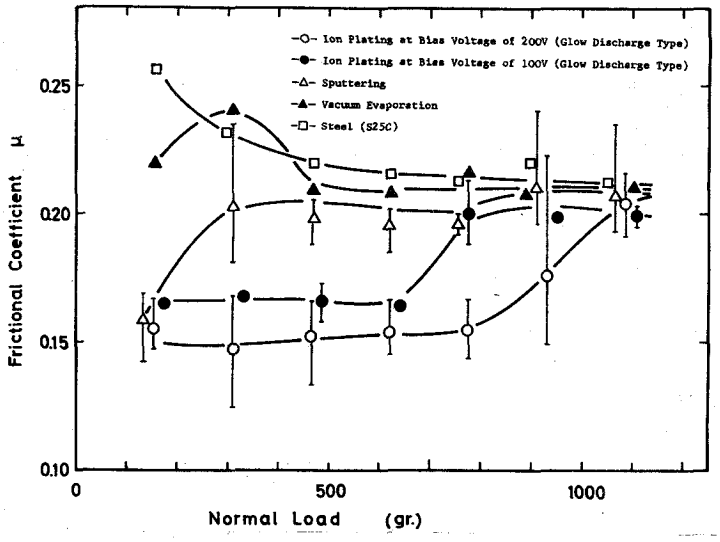


図2−2−2　金薄膜の摩擦特性（金とS25C）

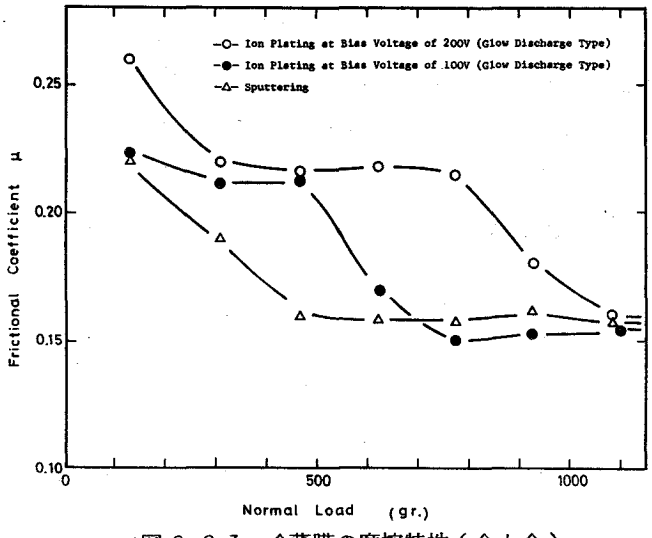


図2−2−3　金薄膜の摩擦特性（金と金）

はS25C　平面試験片の代わりに，これにグロー放電形イオンプレーティング法により金薄膜を付着させた試験片を用いた場合の摩擦試験結果である。この場合，最大荷重の1085g　で摩擦試験を行った後も平面試験片の薄膜は破断していない。図2−2−2　の場合と異なり垂直荷重が増加して球面圧子の薄膜が破断すると摩擦係数が低下して約0.15となる。これは低荷重においては球面圧子の金薄膜が存在し，金と金の同種金属が摩擦されるため，凝着しやすく[14]なり摩擦係数が高くなるのに対し，高荷重において球面圧子の金薄膜が破断するとS25Cと金が摩擦し，凝着しにくくなり金薄膜の固体潤滑剤の効果が現われてくるからであると思われる。また薄膜生成法の相違による摩擦特性に注目すると，前図と同様，スパタリング膜は付着特性も悪く薄膜の強度も劣るため，低荷重で破断しているが，グロー放電形イオンプレーティング法のバイアス電圧200Vで付着させた薄膜は非常に耐久性に富んでいることがわかる。以上の結果，金薄膜を固体潤滑剤として用いる場合，接触面の両方に薄膜を作成するよりも，片方にグロー放電形イオンプレーティング法により強く付着させた方が有効であると考えられる。金薄膜と同様，銀薄膜も軟質金属であり一般に固体潤滑剤として使用されている。図2−2−4に銀薄膜の摩擦試験結果を示す。この場合も金薄膜と同様，グロー放電形イオンプレー

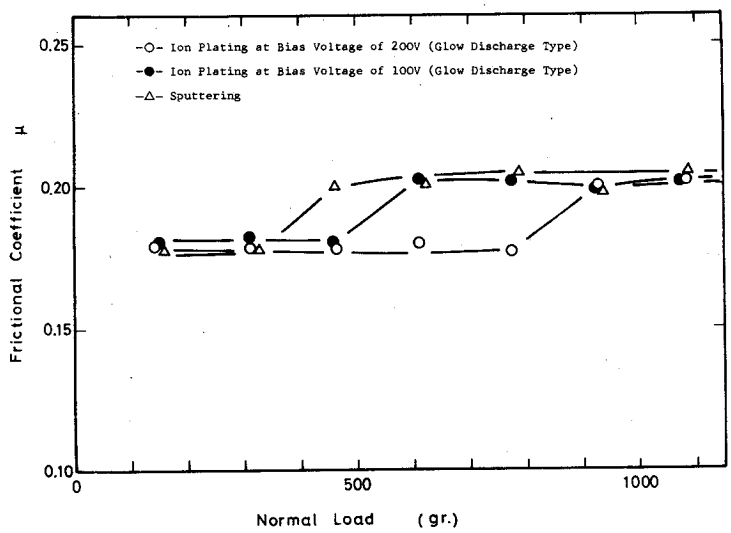


図2−2−4　銀薄膜の摩擦特性

ティング法のバイアス電圧200Vで付着させた薄膜の耐久性が，他の真空薄膜生成法による薄膜よりすぐれていることがわかる。しかし銀の場合，金より剪断力が高いため金薄膜より少し高い摩擦係数を示し，固体潤滑剤としての特性は金薄膜より劣っていると思われる。また摩擦による基板の変形程度を調べるため，頂角100°の円錐形ダイヤモンド圧子で(001)銅単結晶あるいわこれにグロー放電形イオンプレーティング法により金薄膜を付着させた平面を<011>方向に引っかき試験を施した。図2-2-5には摩擦係数を，図2-2-6,図2-2-7には摩擦痕あるいは摩擦痕近傍を走査形電子顕微鏡で観察した結果を示す。図2-2-5より，金薄膜が存在するとこれが固体潤滑剤として作用しているため，摩擦係数は0.3～0.4と低い値を示しているが，金薄膜の存在していない箇所では摩擦係数は高くなり0.5～0.6である。また図2-2-6は垂直荷重155gで引っか

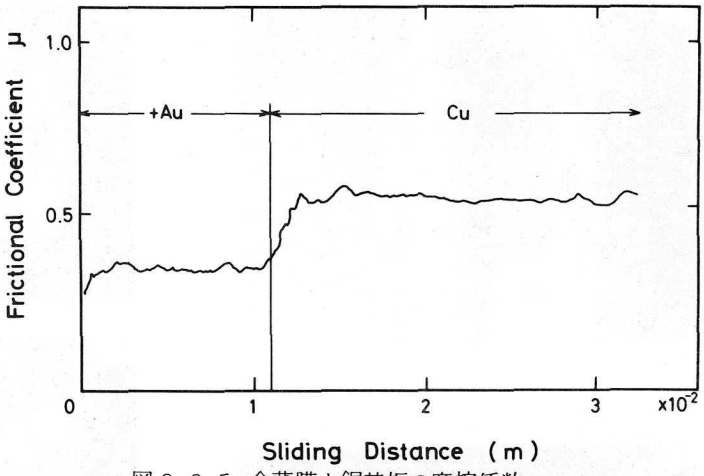


図2-2-5 金薄膜と銅基板の摩擦係数

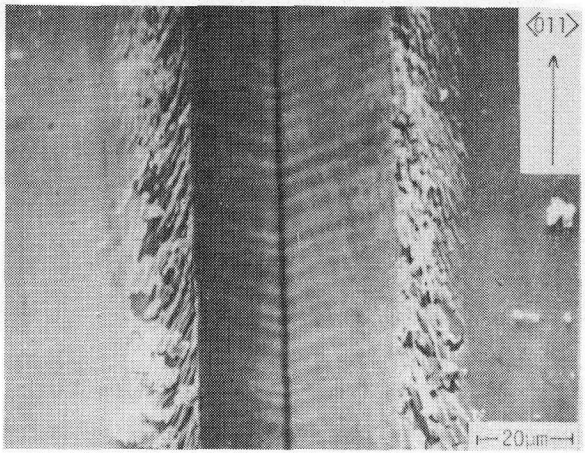


図2-2-6 摩擦痕の走査形電子顕微鏡写真

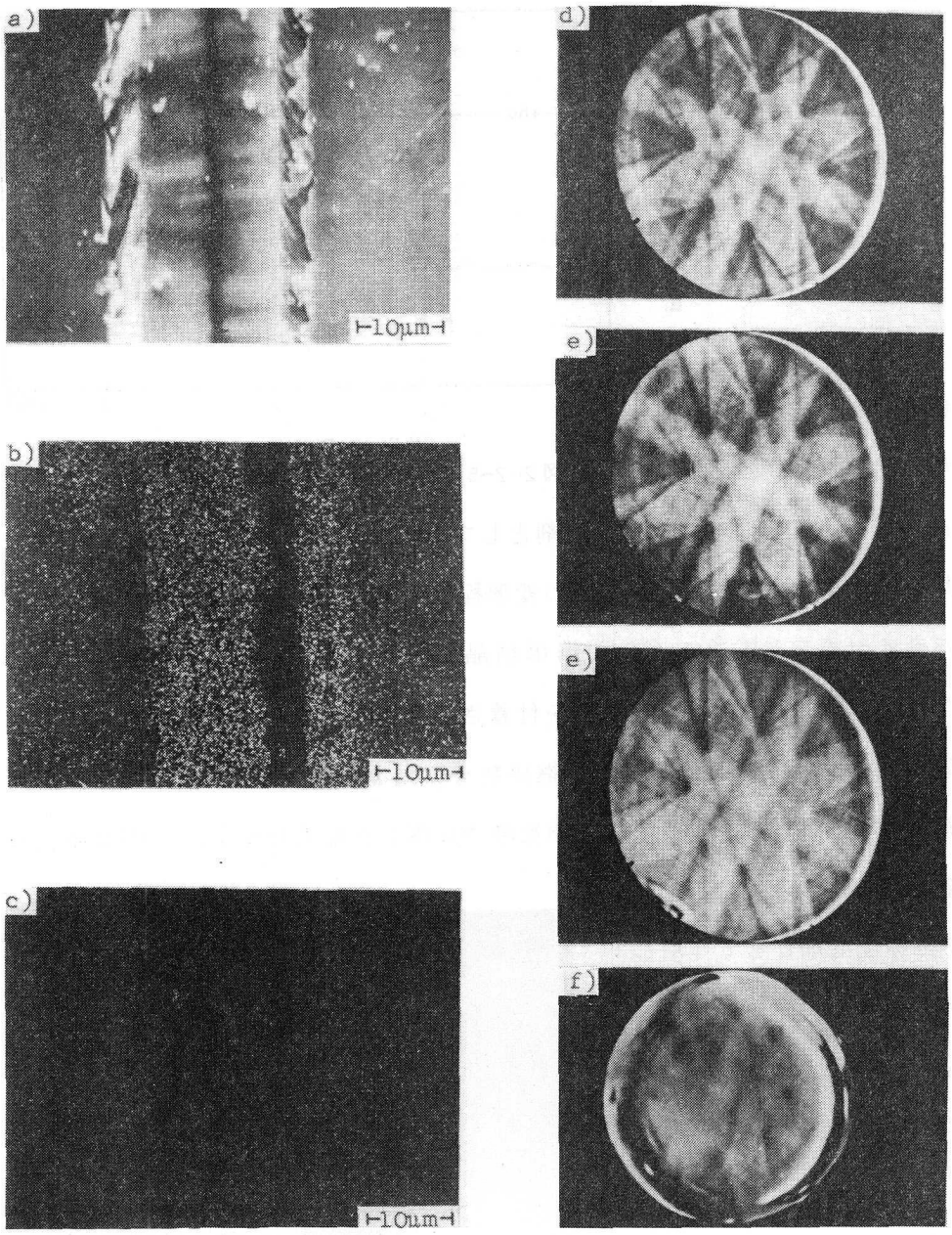


図 2-2-7　摩擦痕の走査形電子顕微鏡　a) 二次電子像，b) 銅のKα線像，c) 金のKα線像，d) 銅基板のチャンネリング・パターン，e) 金薄膜を付着させた面のチャンネリング・パターン，f) 摩擦痕近傍のチャンネリング・パターン

き摩擦試験を行った場合の摩擦痕あるいは摩擦痕近傍であるが，グロー放電

形イオンプレーティング法による金薄膜を通り抜けてスリップ・ステップが形成されており，摩耗痕のまわりでは金薄膜がはく離し始めていることがわかる。しかしながら摩擦痕近傍においては薄膜内にクラックは伝幡されていない。これは銅基板に金薄膜が強く付着しているためと考えられる。図2−2−7は垂直荷重72.5gで引っかき摩擦試験を行った場合の走査形電子顕微鏡写真である。a)は二次電子像，b)は銅の$K\alpha$線像，c)は金の$K\alpha$線像，d), e), f)はそれぞれ銅基板，金薄膜を付着させた箇所と摩擦痕近傍のチャンネリング・パターンである。a), b), c)より金は摩擦痕内部にまで存在していることがわかるが，この金薄膜が固体潤滑剤として作用し，図2−2−5に示したように摩擦係数が低下したと考えられる。またd)は変形を受けていない銅表面のチャンネリング・パターンであり，e)は金をグロー放電形イオンプレーティング法により付着させた表面であるが，イオンが高運動エネルギを持って基板に衝突するため熱スパイクやチャンネリングを生じて基板が変形しチャンネリング・パターンがわずかであるがぼけている。一方f)は金薄膜を付着させた箇所の引っかき痕の近傍で（001）菊池線が二，三本観察されるが，薄膜の存在していない箇所での引っかき痕近傍では菊池線はほとんど見ることができなかった。よってグロー放電形イオンプレーティング法による金薄膜により基板の変形はかなり抑制されていると思われる。

2−2−2 グロー放電形イオンプレーティング法による分子材料薄膜

本研究においてはスパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング装置により，今まで作成することが不可能であったボロンカーバイドを薄膜として付着させることに成功した。図2−2−8はボロンカーバイド膜の引っかき摩擦試験結果である。グロー放電形イオンプレーティング薄膜はス

パタリング薄膜より摩擦特性はすぐれているが，ボロンカーバイド膜は金，銀薄膜より低い荷重で破断している。また摩擦係数の上昇は急激であるが，この場合，金薄膜のように薄膜が徐々に除去されるのではなく，第1編第3章に示したように付着特性が劣り，脆性材料であるので，引っかき摩擦によりボロンカーバイド膜が脆性破壊すると付着界面から一気に取り去られるからであろうと考えられる。

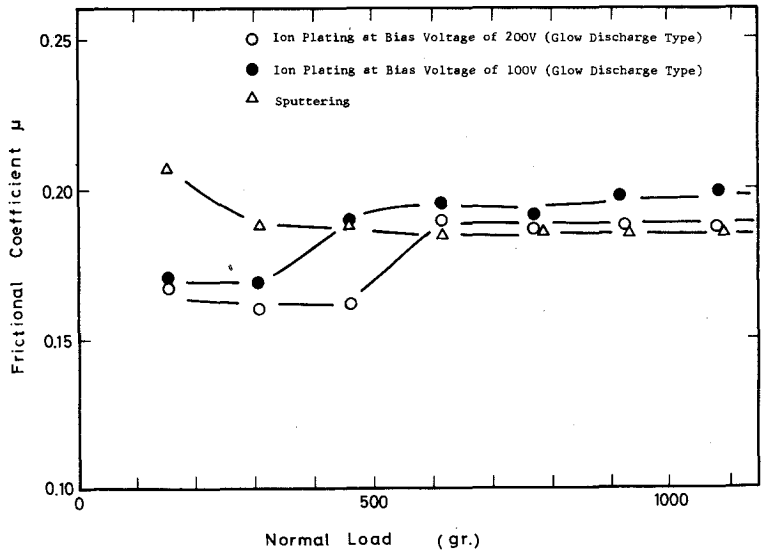


図2-2-8　ボロンカーバイド膜の摩擦特性

2-3　イオンビームプレーティング法による薄膜

グロー放電形イオンプレーティング法は通常 10^{-2}～10^{-3} torr の希ガス雰囲気中で薄膜を付着させるので，希ガスや残留ガスあるいは付着物質以外の物質の影響[15]があると考えられる。したがって超高真空イオンビームプレーティング装置，質量分析器を有するイオンビームプレーティング装置を用いて銀薄膜を作成し，引っかき摩擦試験を行った。その結果を図2-2-9に示す。両イオンビームプレーティング膜もイオンプレーティング膜より低い摩擦係数を示しており，摩擦係数の上昇もゆるやかである。これはイオンプレーティング法では中性原子などを含まない付着物質イオンのみを高真空中で付着させることができ，付着物質の単位質量あたりの運動エネルギ

がグロー放電形イオンプレーティング法に比べ高いので，第1編第3章で述べたように基板への付着特性がグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜よりすぐれており，さらに残留ガスを含まない薄膜を得ることができたからであろうと考えられる。したがってより摩擦特性のすぐれた薄膜を得るには，高真空中でイオン化率を良くして，高エネルギで付着させれば良いと思われる。

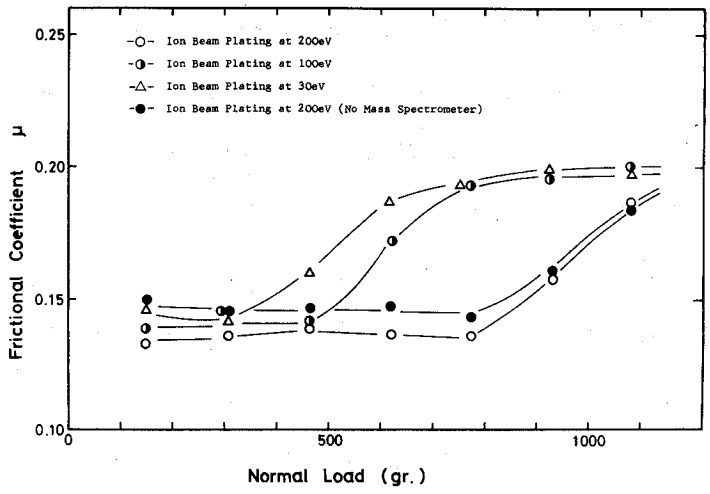
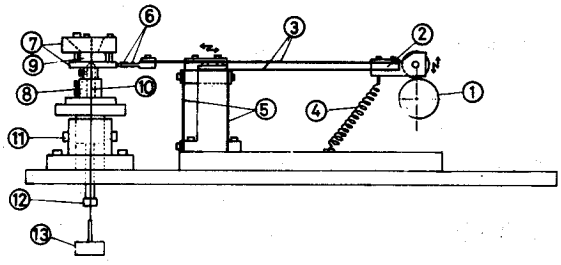


図 2–2–9　イオンビームプレーティング銀薄膜の摩擦特性

3. 耐摩耗特性

3–1　実験装置および方法

図 2–2–10 にフレッティング試験機[16]の概要を示す。この装置の作動原理は①の偏心カムの上下運動を③に示してある2枚の平行な水平バネにより，水平な微小往復運動に変換したものである。上部試験片⑨としては，



① eccentric cam ; ② spacer ; ③ horizontal plate springs ; ④ coiled spring ; ⑤ vertical plate springs ; ⑥ strain gauges ; ⑦ holder of upper specimen ; ⑧ holder of lower specimen ; ⑨ upper specimen ; ⑩ lower specimen ; ⑪ clamp screw ; ⑫ adjust screw ; ⑬ load

図 2–2–10　フレッティング試験機

ガラス平面（表面あらさ 0.01μm Rmax 以下）を用いこれを上部ホルダー⑦に取り付け，摩耗過程を直接光学顕微鏡により観察することができるようになっている。下部試験片としては摩擦試験に用いたのと同じ球面圧子や反応性イオンプレーティング法により酸化アルミニウムを付着させた球面圧子を使用し，これを支持台にネジどめしているが，この支持台はボルト⑫によって上下できるようになっており，下部試験片の試料面が上部試験片と同じ高さに調節することができる。フレッティング試験時の摩擦力は⑥の歪ゲージを用いて測定した。また相対すべり量は②のスペーサの厚さを変えて調節することができ，45μm，60μm，85μm，110μm，145μm の値をとった。振動数は 6 Hz, 荷重 1 kg, 温度，湿度はそれぞれ 20 ± 1℃，60 ± 3% に制御して実験を行った。さらに摩擦試験後の接触面を走査形電子顕微鏡で観察した。

3–2　グロー放電形イオンプレーティング法による薄膜

3–2–1　グロー放電形イオンプレーティング法による金属薄膜

固体表面上に金属薄膜を付着させることにより，摩擦，摩耗が緩和，軽減されることは良く知られている。図 2–2–11 は種々の真空薄膜生成法により付着させた金薄膜のフレッティング試験における摩擦係数とくり返し数 N の関係を示したものである。摩擦係数は初期の段階では低く 0.2～0.4 となり，金薄膜は固体潤滑剤としての役割りもしているが，金薄膜が破断すると，ガラス平面と S 25C球面圧子がフレッティングを起こし，鉄酸化物が生成するため，摩擦係数は急激に上昇し 約 0.8[17] となる。摩擦係数の上昇時は光学顕微鏡での摩耗過程の直接観察による薄膜破断時とかなり良く一致する。またバイアス電圧 200V のグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜がフレッティングに対して最も耐久性がすぐれており，ついでバイアス電圧 100 V のグロー放電形イオンプレーティング膜，スパタリング膜，真空蒸着膜の順になっている。

これはグロー放電形イオンプレーティング膜が基板に強く付着していることと，ならびに薄膜自体の構造によるものと考えられる。図2−2−12は種々の相対すべり量についてフレッティグ試験を行い，金薄膜の耐久性を調べた結果である。薄膜の寿命は光学顕微鏡による直接観察と摩擦係数上昇時との両者から判断した。バイアス電圧200Vのグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜は耐フレッティング特性が最もすぐれており，相対すべり量が45μmでは50万回以上のくり返し数においても破断しておらず，他の薄膜より長時間にわたってフレッティングを防止していることがわかる。これらの薄膜のフレッティング後の摩耗面の走査形電子顕微鏡写真を図2−2−13に示す。a)は真空蒸着法により作成した薄膜の摩

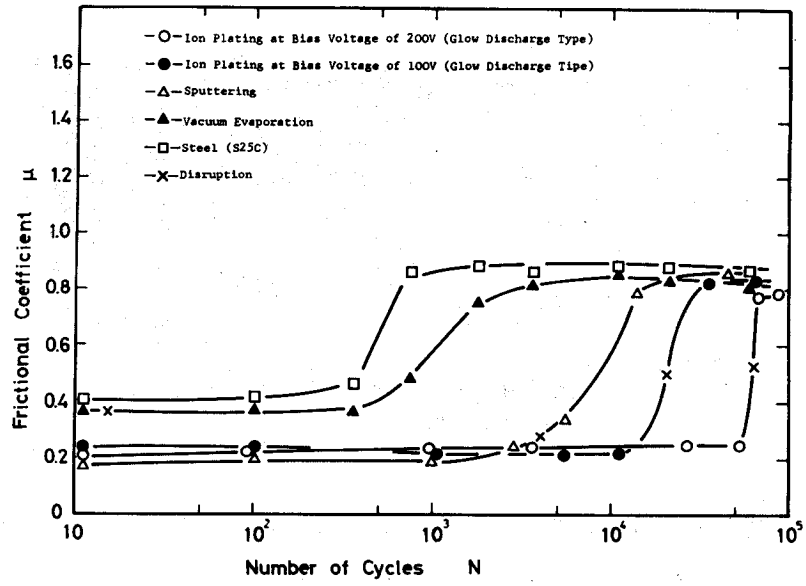


図2−2−11 金薄膜の摩擦係数とくり返し数の関係

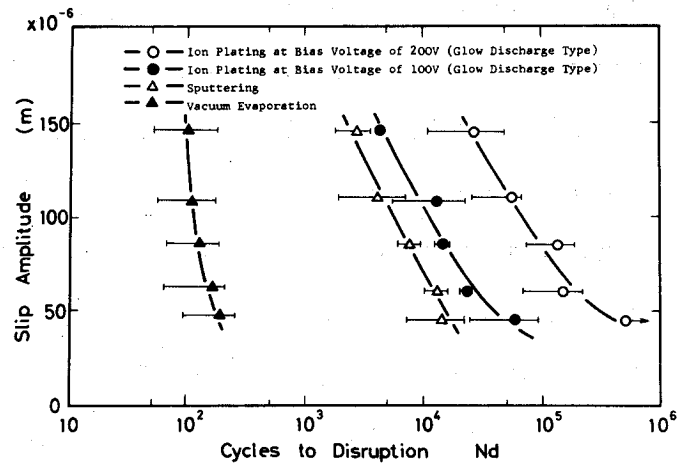


図2−2−12 金薄膜の耐フレッティング特性

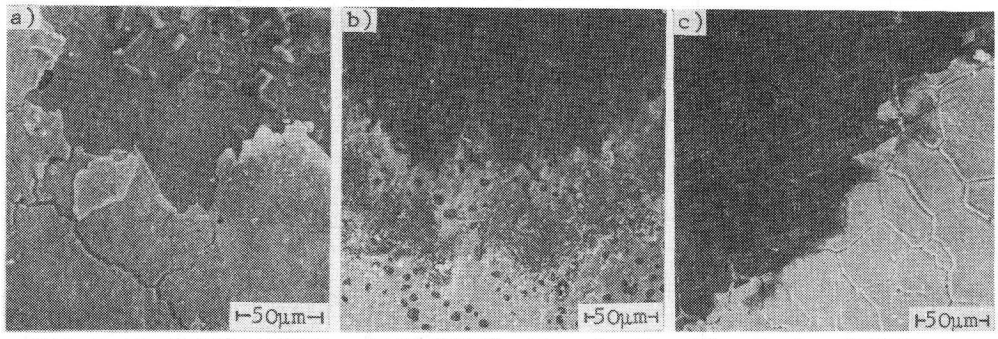


図 2-2-13　金薄膜の摩耗面　a) 真空蒸着膜，b) スパタリング膜，c) グロー放電形イオンプレーティング膜

耗面で，薄膜は基板上への付着特性が非常に劣っているため，接触部のみならず非接触部でもはく離している。b) はスパタリング法により作成した場合で，薄膜にはピットやポアが多く存在し，膜の密度は低く，接触部近傍においても膜は破砕している。一方 c) はグロー放電形イオンプレーティング法により付着させた薄膜であるが，接触部において鉄酸化摩耗粉により引っかかれても引っかき傷が見られるだけで破断していない箇所があり，膜の巨視的なはく離現象は観察されない。これはグロー放電形イオンプレーティング法により作成した膜は他の真空薄膜生成法により作成した薄膜より強く基板に付着しており，かつ膜が緻密であることに起因するものと考えられる。また光学顕微鏡によるフレッティング過程の直接観察と走査形電子顕微鏡観察より，真空蒸着膜は薄膜が摩耗する前に界面よりはく離してしまうので，基板をフレッティングから保護できないことがわかる。スパタリング膜はフレッティング過程中において界面よりはく離する現象は観察されないが，金薄膜の摩耗速度が大きく，もろい片状となって破砕していく。これらに対しグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜はガラス面に移着したり，ガラス面で引っかかれ徐々に摩耗していくが，腐食摩耗やまだら摩耗は生じておらず，またはく離現象も観察されない。ところが金薄膜が摩耗して基板が露出する

とS25Cとガラス平面のフレッティングが起こり，表面は特徴ある赤かっ色の鉄酸化物でおおわれ，摩擦係数の急激な上昇を呈する。また銀薄膜は 10^2～10^3 のくり返しで破断してしまう。このようにグロー放電形イオンプレーティング法による金薄膜をフレッティングに応用することにより摩耗を減少あるいは緩和できることが明らかとなったが，本研究においては種々の薄膜をバイアス電圧200Vのグロー放電形イオンプレーティング法により付着させ，耐フレッティング特性を調べた。その結果を図2-2-14に示す。各金属薄膜とも破断に至るまでのくり返し数は相対すべり量に対して同等の傾きを持った直線上にあるが，これはフレッティングの特徴に起因するもので，相対すべり量の大小によって摩耗形態が変化しているからである。すなわち相対すべり量の小さな場合は酸化摩耗が主体であり，摩耗量が少ないのに対し，相対すべり量の増大に伴って凝着摩耗や引っかき摩耗などの摩耗形態が混入して摩耗量も増加するため，図のような傾きを持った曲線になったものと考えられる。薄膜の耐フレッティング特性について注目してみると，クロム，金，カドミウム，ジルコニウムはフレッティングを防止するのに非常に有効であるが，鉄，ニッケル，スズは劣っていることがわかる。一般に耐摩耗特性の観点から材料をみた場合，材料の有するかたさが大きな因子となる。図2-2-15

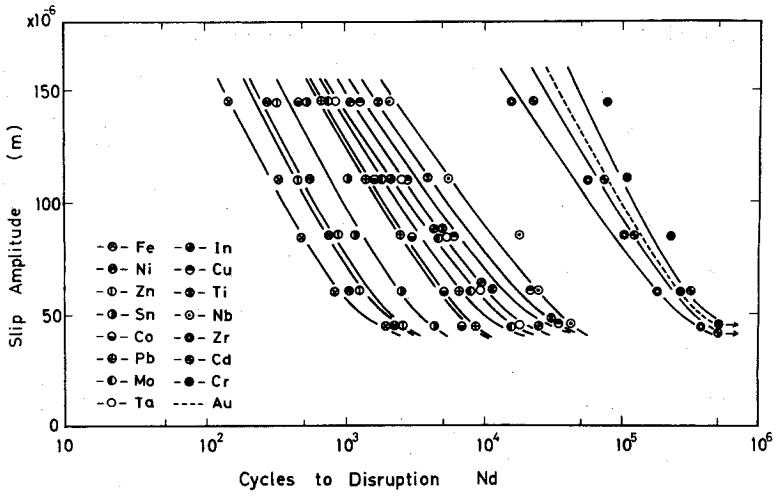


図2-2-14 種々のグロー放電形イオンプレーティング金属薄膜の耐フレッティング特性

は薄膜材料のかたさと耐久性（薄膜が破断に至るまでの全すべり距離）についての関係をそれぞれの結晶系について示したものである。図よりかたさが増加すれば耐フレッティング特性が良好になり，薄膜の耐久性は増しているが，薄膜の結晶系の影響はあまり認められない。しかしながらフレッティングについての薄膜の耐久性を考える場合，酸化摩耗が重要な働きをするため，薄膜材料の耐酸化性も問題となってくると思われる。そこで薄膜材料の耐酸化性を薄膜材料のイオン半径と酸素のイオン半径の比を用いて表わし，これとかたさ（薄膜材料のかたさとガラスのかたさの比）を関数にして薄膜の破断に至るまでの全すべり距離の平均値を3次元的に表わした。その結果を図2−2−16に示す。この結果より薄膜のフレッティングに対する耐久性を表わす曲面が次の2次方程式で与えられるとして，図のような曲面が求められた。

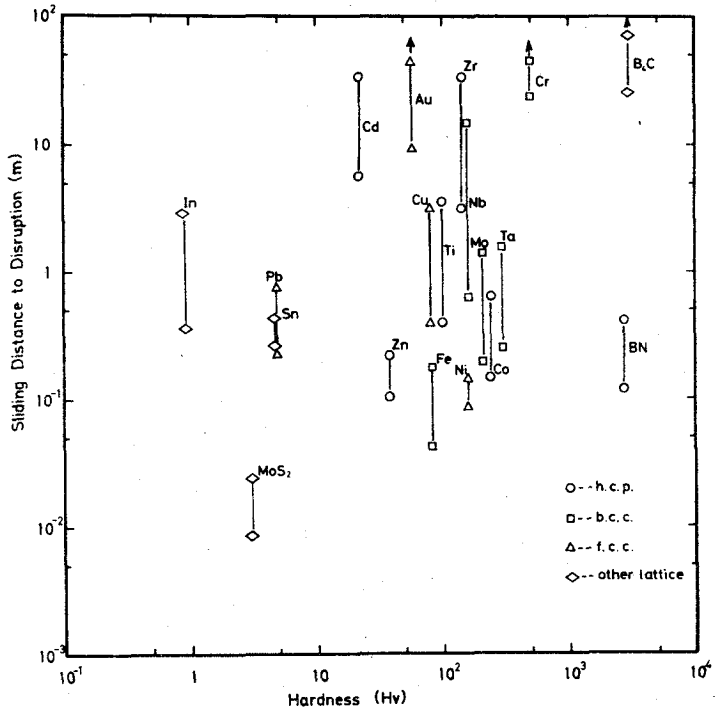


図 2−2−15　金属薄膜材料の耐久性とかたさの関係

$$\sum_{1\leqq i,\ j\leqq 3} a_{ij}x_ix_j + \sum_{1\leqq j\leqq 3} b_jx_j = c$$

ここで x_i，x_j は座標を表わし，a，b，c は定数である。

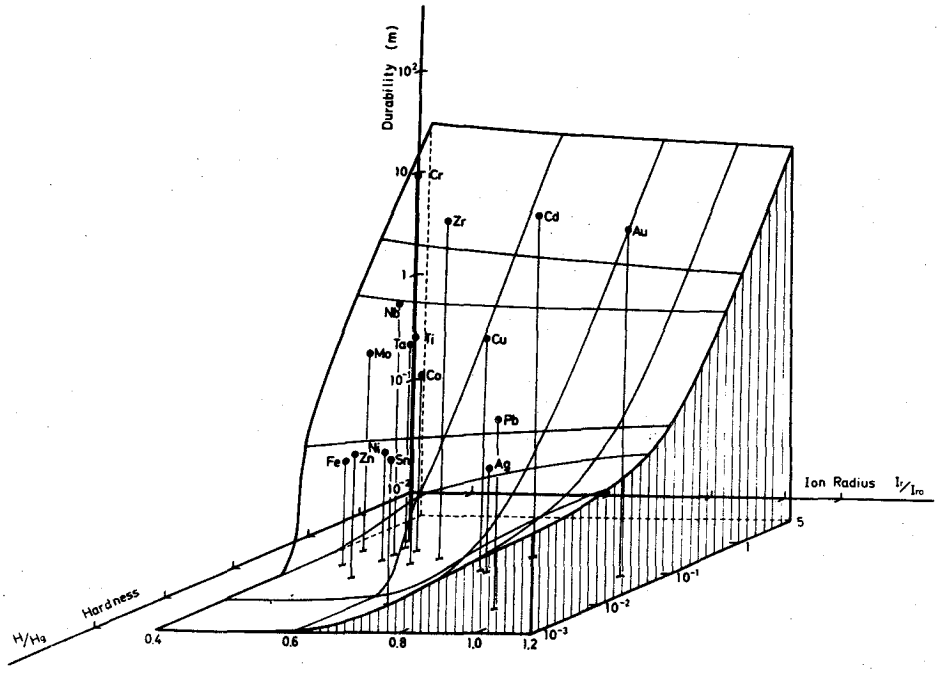


図2−2−16　かたさとイオン半径を関数にして表わした耐フレッティング摩耗特性
（Hg：ガラスの硬さ，　　Iro：酸素のイオン半径）

グラフよりイオン半径が大きい程，硬度が高い程，薄膜の耐フレッティング特性は良好であることがわかる。これはイオン半径が大きくなれば空気中におけるフレッティング時に薄膜が酸化しにくくなり，硬度が高ければ耐摩耗特性が向上するからであろう。したがってイオン半径の大きい硬度の高い物質，たとえばハフニウム，ルビジウム，白金，オスミウムの薄膜をグロー放電形イオンプレーティング法により付着させれば，非常に耐フレッティング特性のすぐれた薄膜となるであろう。

3−2−2　グロー放電形イオンプレーティング法による分子材料薄膜

スパタリング法を用いたグロー放電形イオンプレーティング法は金属のみならず分子材料や高融点材料の薄膜も作成することができる。本研究ではダイアモンドに次ぐ硬度を有し，非常に耐摩耗特性のすぐれたボロンカーバイド

あるいは固体潤滑剤として用いられている二硫化モリブデン，ボロンナイトライドの薄膜を付着させ，フレッティング試験を行った。図2−2−17はボロンカーバイド薄膜の耐フレッティング特性を示したものがあるが，ボロンカーバイドは高融点材料であるので真空蒸着法により得ることができなかったため，真空蒸着膜は図示していない。図より金薄膜の場合と同様，バイアス電圧200Vのグロー放電形イオンプレーティング薄膜の耐久性が最もすぐれており，低い相対すべり量においては50万回以上のフレッティングに耐えることができる。またバイアス電圧100Vのグロー放電形イオンプレーティング膜でさえ，相対すべり量60μmでは50万回以上基板のフレッティングを防止している。しかしスパタリング膜の耐

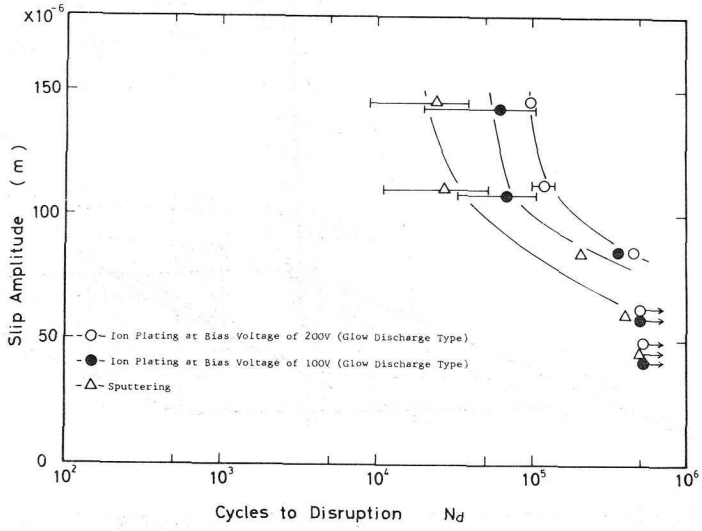


図2−2−17 ボロンカーバイド薄膜の耐フレッティング特性

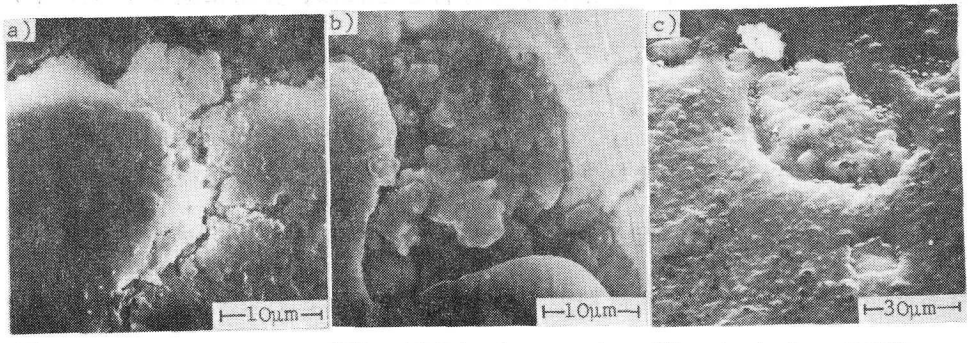


図2−2−18 ボロンカーバイド薄膜の摩耗面 a) スパタリング膜，b),c) グロー放電形イオンプレーティング膜

フレッティング特性はイオンプレーティング膜に比べ劣っていることがわかる。これらのボロンカーバイド膜の摩耗状態を調べるため図2－2－18にフレッティング試験後の摩耗面の走査形電子顕微鏡写真を示す。

a)のスパタリング膜は大きなクラックを生じて破壊し付着界面より取り去られていくものと思われる。b)のグロー放電形イオンプレーティング膜はa)の場合と異なり，ボロンカーバイド薄膜の損傷も少なく，小さく破砕して取り除かれて摩耗すると考えられる。またc)の50万回以上のフレッティングに耐えたグロー放電形イオンプレーティング膜は，表面層のみ少し損傷を受けている程度で，薄膜内部においてはほとんど無傷の状態である。以上のようにグロー放電形イオンプレーティング法によるボロンカーバイド薄膜が非常によくフレッティングを防止することがわかったが，これはイオンプレーティング膜の基板への付着特性の優秀さ，薄膜自体の強度およびボロンカーバイド自体の耐摩耗特性の良さに起因すると考えられる。また図2－2－11に示した金薄膜の場合と比較すると，ボロンカーバイド薄膜は金薄膜より基板への付着特性が劣っているにもかかわらず耐久性は良好である。これは金薄膜は徐々に削り取られて摩耗していくのに対し，ボロンカーバイド薄膜は硬度が高く耐摩耗特性が優秀であるので，ガラス面に移着して徐々に摩耗するのではなく，任意のくり返し数において付着界面あるいは薄膜内にクラックが発生し，その箇所から破壊して取り去られるので，一定以上の付着力を有しておれば付着界面でのクラックの発生が少なくなり，薄膜の耐フレッティング特性が向上するものと考えられる。

次に種々の分子材料の薄膜を付着させ，フレッティング試験を行った。図2－2－19は二硫化モリブデン，ボロンナイトライド，ボロンカーバイドのグロー放電形イオンプレーティング膜（バイアス電圧200V）の摩擦係数測定結果である。二硫化モリブテンやボロンナイトライド膜の摩擦係数は約0.08と非常に低い値を示し，固体潤滑剤としては有効であるが，薄膜が破断すると

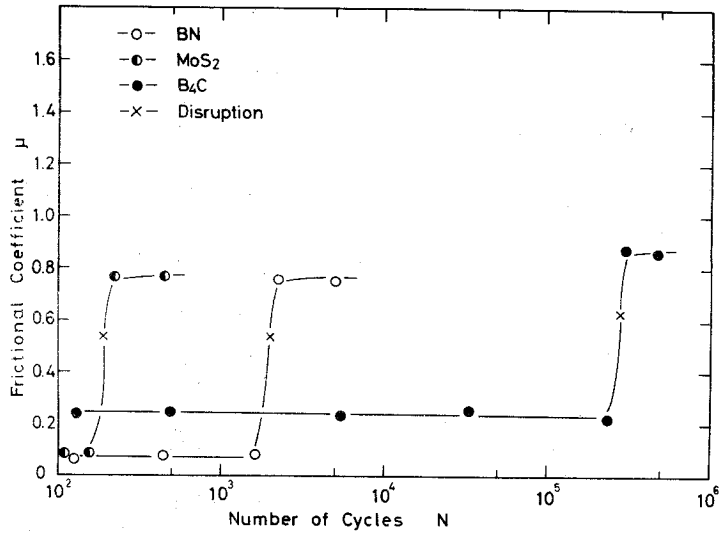


図 2-2-19 種々のグロー放電形イオンプレーティング分子材料薄膜の摩擦係数とくり返し数の関係

他の薄膜と同様，摩耗面では赤かっ色の鉄酸化摩耗粉が生じ，摩擦係数は急激に上昇して約 0.8 となる。これらの薄膜の種々の相対すべり量に対する耐久性について整理したのが図 2-2-20 であるが，ボロンナイトライドや二硫化モリブデンの耐フレッティング特性は劣っていることがわかる。特にボロンナイトライドの場合，ボロンカーバイドとほぼ同程度の硬度を有するにも

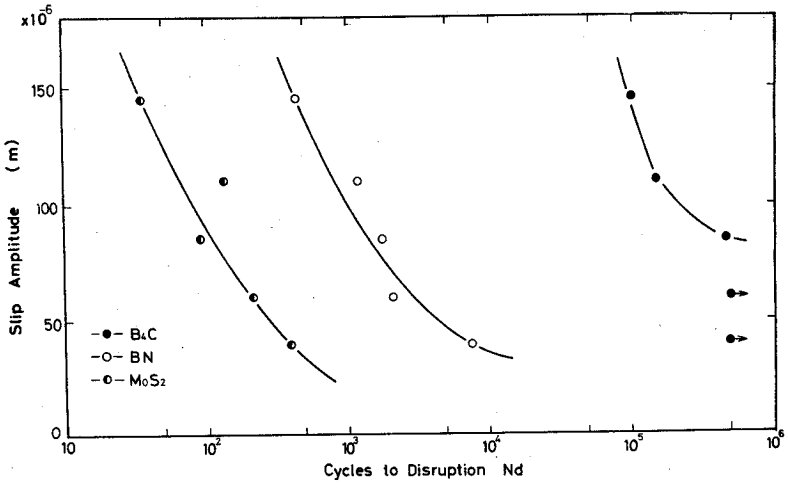


図 2-2-20 種々のグロー放電形イオンプレーティング分子材料薄膜の耐フレッティング特性

かかわらず薄膜の耐久性が劣っている。この原因を検討するため図2−2−21にボロンナイトライド薄膜の透過形電子顕微鏡写真を，また図2−2−22にフレッティング面の走査形電子顕微鏡写真を示す。透過形電子顕微鏡写真より，ボロンナイトライド薄膜は層状構造を有していることがわかるが，この層間の結合力が弱いためフレッティング時のせん断力により層状となって摩耗していくので低摩擦係数を示すが，膜厚が約3000Åと非常に薄く，さらに層状に摩耗して形成された摩耗粉はすぐに接触部外に排出されるため，基板をフレッティングからあまり保護することができないのであろうと思われる。また走査形電子顕微鏡写真より，摩耗粉は直径数μm以下の球状となっているが，この球がころの役割りをしてボロンナイトライド薄膜が低摩擦係数を示すとも考えられる。二硫化モリブデン薄膜の場合，SpalvinsはR,Fスパタリング法により薄膜を作成し，この薄膜は真空中ですぐれた摩擦特性を示すと報告[5),6)]しているが，ボロンナイトライド薄膜と同様，層状構造をしているために低摩擦係数を呈する。しかし膜厚が薄く，フレッティングによ

図2−2−21　ボロンナイトライド薄膜の透過電子顕微鏡写真

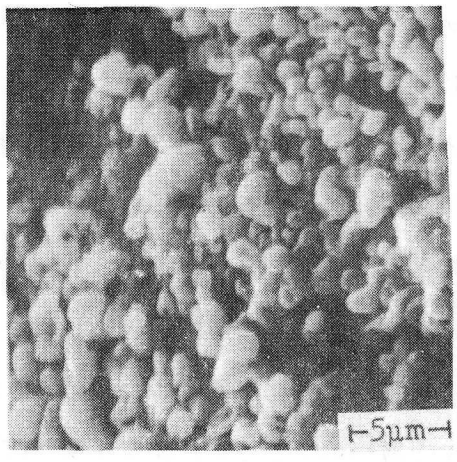


図2−2−22　ボロンナイトライド薄膜の摩耗面の走査形電子顕微鏡写真

って薄膜はすぐに削除されるので耐フレッティング特性は劣っている。

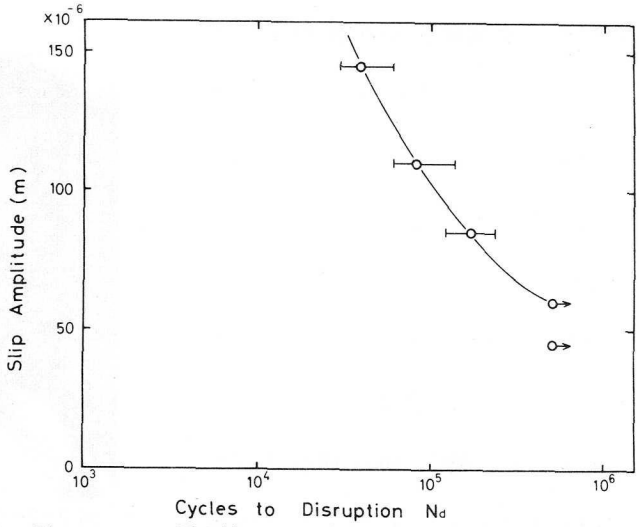


図 2−2−23 反応性イオンプレーティング法による酸化アルミニウム薄膜の耐フレッティング特性

3−3 反応性イオンプレーティング法による薄膜

ボロンカーバイド薄膜は耐フレッティング特性がすぐれていることがわかったが，反応性イオンプレーティング法を用いるとこれらの分子材料の薄膜を比較的容易に作成[18]でき非常に有用であると思われる。図 2−2−23 は反応性イオンプレーティング法により，酸化アルミニウムを S25C 球面圧子に付着させてフレッティング試験を行った結果である。曲線の傾向は前節で述べた他の材料と類以しており，相対すべり量の減少に伴って薄膜の耐久性は増加するが，比較的耐フレッティング特性はすぐれており，60 μm 以下の相対すべり量では 50 万回以上のフレッティングに耐えていることがわかる。この原因としては酸化アルミニウムは硬度が高く耐摩耗特性も良好であるからと考えられる。また図 2−2−24 は薄膜破断後の摩耗面の走査形電子顕微鏡写真である。摩耗面はボロンカーバイドの場合と同様，クラックが生じて薄膜は破砕し取り去られているが，酸化アルミニウムの膜厚が 3000 Å と薄いので，さらに膜厚を増せばより耐フレッティング特性は向上するものと思わ

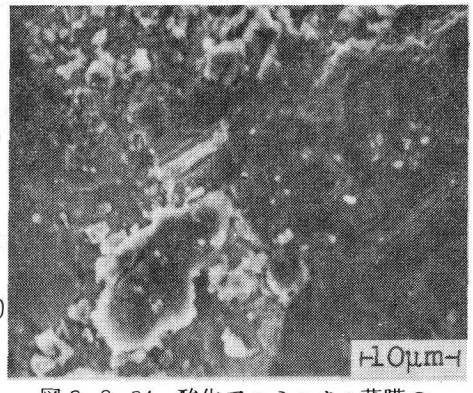


図 2−2−24 酸化アルミニウム薄膜の摩耗面

れる。

4. 結　　言

本章ではイオンプレーティング法による薄膜のトライボロジ現象への応用として，引っかき摩擦試験とフレティング試験を行い，かつ摩擦，摩耗面を走査形電子顕微鏡で観察し検討を加えた結果次の事が明らかとなった。

1) 引っかき摩擦試験の結果，グロー放電形イオンプレーティング法により作成した金属薄膜は，固体潤滑剤としての効果が十分発揮され，摩擦係数を低下させたり基板の変形を少なくすることがわかった。さらに薄膜の耐久性も非常にすぐれており，特に金薄膜の引っかき摩擦特性は優秀である。またイオンビームプレーティング法により付着させた銀薄膜は，グロー放電形イオンプレーティング法で付着させた場合より低摩擦係数を示す。しかしグロー放電形イオンプレーティング法によるボロンカーバイド薄膜は，スパタリング法により付着させた薄膜よりも摩擦特性はすぐれているが，付着特性が劣っているため，金属薄膜よりも耐久性に乏しい。

2) フレッティング試験の結果，グロー放電形イオンプレーティング法による金属薄膜は固体潤滑剤としても非常に有用で，他の真空薄膜生成法によるものよりすぐれた耐フレッティング特性を示すことがわかった。さらに種々の金属薄膜の耐フレッティング特性に注目した場合，硬度が高くイオン半径が大きい程その特性は良好である。また分子材料の耐フレッティング特性においてはグロー放電形イオンプレーティング法により得たボロンカーバイド薄膜がすぐれており，低い相対すべり量では50万回以上のフレッティングを防止する。しかし二硫化モリブデン薄膜やボロンナイトライド薄膜は層状構造で，層間の結合力が弱いため低い摩擦係数を呈するが耐久性は劣っている。摩耗面の走査形電子顕微鏡観察あるいは摩耗過程の直接観察より，

金などの軟質金属は相手平面に移着して徐々に摩耗が進行していくのに対し，ボロンカーバイド薄膜は硬度の高い物質であるので，付着界面や膜内にクラックが発生して，細かく破砕して取り去られ摩耗することが明白となった。さらに反応性イオンプレーティング法による酸化アルミニウムはすぐれた耐フレッティング特性を示す。

以上の結果，イオンプレーティング膜をトライボロジ現象の起こる固体接触面間に用いれば摩擦，摩耗を十分防止軽減することが可能であると思われる。

参　考　文　献

1) T. Spalvins: Lubric. Eng., **25**, 11 (1969) 436.

2) D. G. Teer: Tribology Int., **8**, (1975) 247.

3) N. Ohmae: J. Vac. Sci. Technol., **13**, 1 (1976) 82.

4) S. Aisenberg and R. W. Chabot: J. Vac. Sci. Technol., **10**, 1 (1973) 104

5) T. Spalvins: ASLE Trans., **14**, 4 (1971) 267.

6) T. Spalvins: ASLE Trans., **12**, 1 (1969) 36.

7) Y. Miyagawa, M. Nishimura and M. Nosaka: Proc. JSLE-ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143

8) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Proc. JSLE-ASLE Internl. Lubric Conf., (1975) 133.

9) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1, (1974), 451.

10) R. B. Waterhouse: Fretting Corrosion, Pergamon, Oxford, (1972) 197.

11) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **30**, 3 (1974) 299.

12) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: International Conference on Wear of Materials-1977, to be published.

13) T. Tsukizoe and T. Hisakado : Trans. ASME Ser. F, **92**, 2 (1970) 264.

14) F. P. Bowden and D. Taber: Friction and Lubrication of Solid, Oxford, Lond., (1954).

15) D. M. Mattox: Thin Solid Films, **18**, (1973) 173.

16) N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, **7**, 4 (1973) 83.

17) N. Ohmae: Dr. Dissertation Osaka Univ., (1973) 37.

18) N. Agarwal, N. Kane and R. H. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 1 (1975) 593.

第3章　疲労特性改善への応用

1. 緒　　言

近年，機械工業の発展に伴い，種々の条件下での金属材料の強度が問題となってきている。特に静的破壊応力以下のくりかえし応力を負荷することによって生じる疲労破壊が機械部品の破壊原因の80%以上を占めている[1]。疲労過程は i) 疲労硬化，ii) 微き裂の発生，iii) き裂の伝幡の3段階[2),3)]から成っているが，工業上重要な疲労強度については微き裂の発生が非常に大きな影響を与えるものと考えられ，このような微き裂の発生を阻止あるいは遅延させるため各種表面処理が行われてきている[4),5)]。しかしながらこのような表面処理法には一長一短がある。たとえば浸炭などは大気中での疲労強度を上昇させるが，腐食環境中での強度を低下させる。湿式メッキは腐食環境中での疲労強度を改善するが，薄膜内にピットやポアが存在し集中応力源となるため，大気中において未処理材よりも疲労特性を低下させる。本章ではピットやポアが少なく，付着特性の非常にすぐれたグロー放電形イオンプレーティング膜を付着させ，材料の疲労特性を改善しようと試みた。すなわち金，ニッケル，鉄を試料表面にグロー放電形イオンプレーティング法や湿式メッキ法により付着させ，材料の疲労強度を測定するとともに，試料表面や破断面をレプリカ法電子顕微鏡および走査形電子顕微鏡を用いて観察し，イオンプレーティング法の疲労特性改善に及ぼす影響について検討を加えた。

2. 実　験　方　法

図2−3−1に用いた試験片の形状を示す。試験片の作成方法は直径15mm，長さ120mmのS25C丸棒を図に示すような形状に機械加工し#40～#1000のエメリー紙で研摩して950°C，1時間真空焼鈍を施して機械加工による

歪を除去した後，約15分間電解研摩を行い，グロー放電形イオンプレーテ

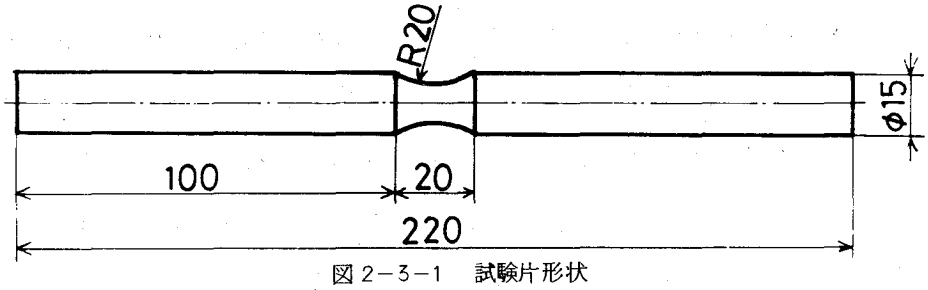


図2−3−1　試験片形状

ィング法あるいは湿式メッキ法により種々の薄膜を膜厚3000〜5000Åで付着させた。大気中での疲労試験は小野式回転曲げ疲労試験機を用い，回転数1500r.p.m.で実験を行った。

3．大気中における疲労試験

グロー放電形イオンプレーティング膜はピットやポアが少なく基板に強く付着しているので，その工学的応用も幅広いということは前編で述べた通りである。したがって材料の疲労強度改善という立場から，イオンプレーティング膜を疲労試験に応用した。図2−3−2は金，鉄，ニッケルをグロー放電形イオンプレーティン

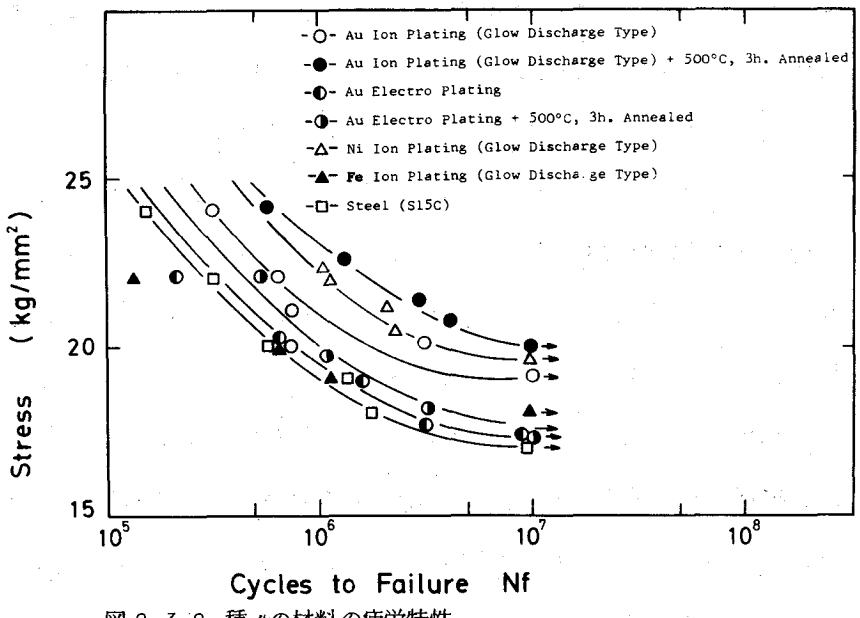
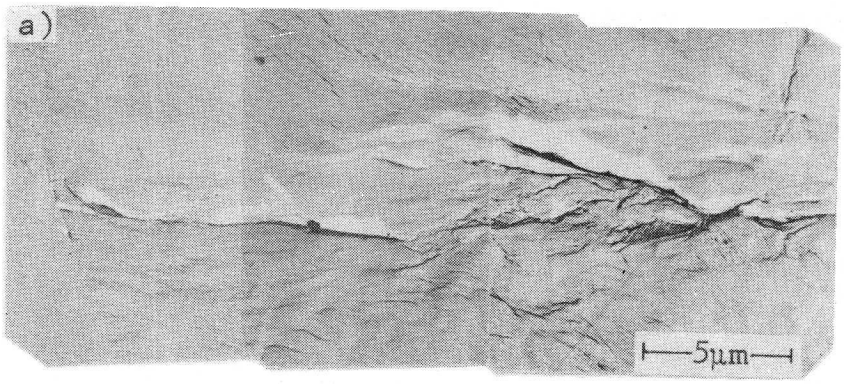
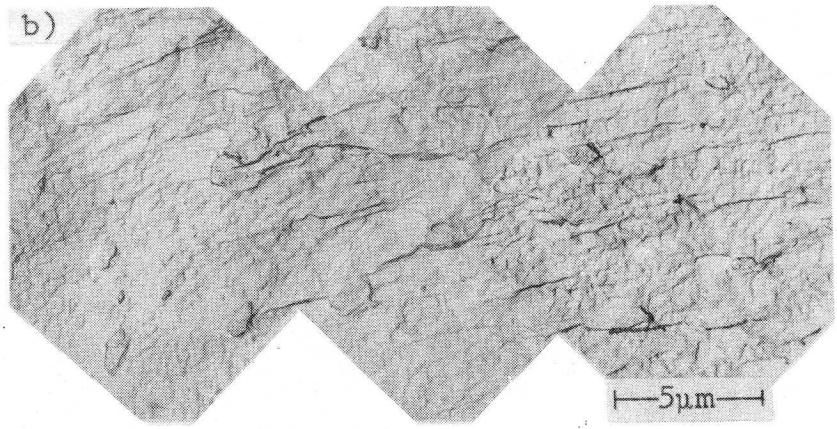


図2−3−2　種々の材料の疲労特性

グ法や湿式メッキ法で付着させた試料，あるいはこれらの試料に熱処理を施した場合のS－N曲線である。薄膜作成方法による疲労強度の相違について注目すると，グロー放電形イオンプレーティング法による金薄膜は湿式メッキ法による金薄膜よりも疲労特性を改善しているが，湿式メッキ法による金薄膜の効果はほとんど現われていない。通常，湿式メッキを行った試験片はメッキ層内に多数存在するポアが応力集中源として働き，またメッキ層と母材との材料定数の相違による付着界面での応力状態の不均一性によりき裂が形成されやすく，裸材と比較して大気中での疲労強度が低下すると報告[6]されているが，本研究における湿式メッキ膜の膜厚は5000Åと非常に薄いため，これらの影響が現われなかったと考えられる。次にグロー放電形イオンプレーティング法による薄膜材料の疲労特性の相違をみると，ニッケルは金よりもすぐれており，鉄はほとんど疲労強度に影響を及ぼさない。これは金よりもニッケルの方が鉄に固溶しやすく合金に成りやすい[7]ので，膜の付着力が増し，さらに表面に固溶体硬化層ができ疲労強度が上昇するものと考えられる。またグロー放電形金イオンプレーティング材や湿式メッキ材も熱処理を加えることにより疲労特性は改善される。この結果は，銀を拡散焼鈍すると表面に合金層を形成し，疲労強度が上昇すると報告しているDoverらの結果[8]とよく一致しているが，本研究においても，拡散の効果が現われ，表面に固溶体硬化層が形成され，薄膜の付着力も増加して疲労強度をさらに改善すると考えられる。これはまたニッケルのように鉄に固溶しやすい材料が合金効果らによって疲労強度を改善するという前述の結果とよく対応すると思われる。これらの材料の疲労強度改善の機構をさらに詳しく調べるため，試料表面と破断表面をレプリカ法電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡を用いて観察を行った。図2－3－3は試料表面のすべり線のレプリカ法電子顕微鏡写真である。a)は裸材であるが，試験片全体にすべり帯が現われており，これら





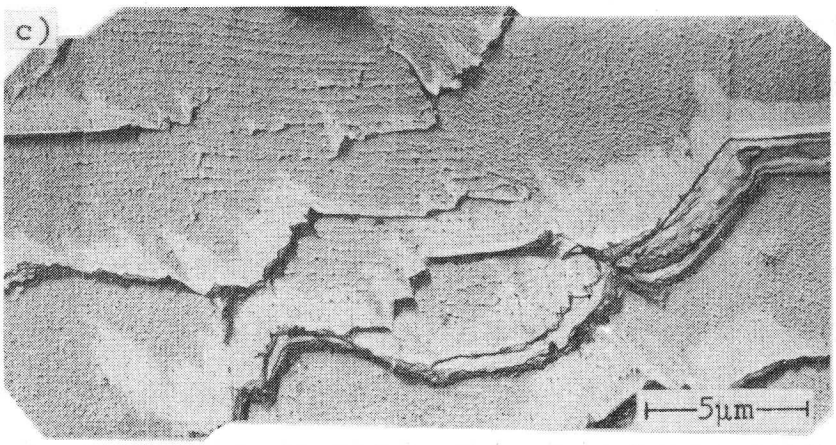


図 2−3−3　すべり線のレプリカ法電子顕微鏡写真　a) 裸材，b) 金の湿式メッキ材，c) 金のグロー放電形イオンプレーティング材

のすべり帯にはすべり帯き裂が形成されている。主き裂は最終的にはこのようなすべり帯き裂を重ねて伝幡し，破断に至ると考えられる。b)は金の湿式メッキ材であるが，母材は金で被覆されているため母材のすべり帯は観察されないが，金メッキ層のすべり帯が観察され，メッキ層も疲労変形を受けている。ところがc)のグロー放電形金イオンプレーティング膜にはすべり帯は全く観察されず，母材の変形の激しい箇所で金薄膜が割れており，この部分でのみ母材のすべり帯が観察され，グロー放電形イオンプレーティング膜がかたく塑性変形しにくい層であることを示している。このような硬化層が表面に存在する場合の内部のき裂伝幡挙動を明らかにするため，図2−3−4，図2−3−5にそれぞれ破面のレプリカ法電子顕微鏡写真と走査形電子顕微鏡写真を示す。図2−3−4 a)の裸材は細かいストライエーションが破面全体

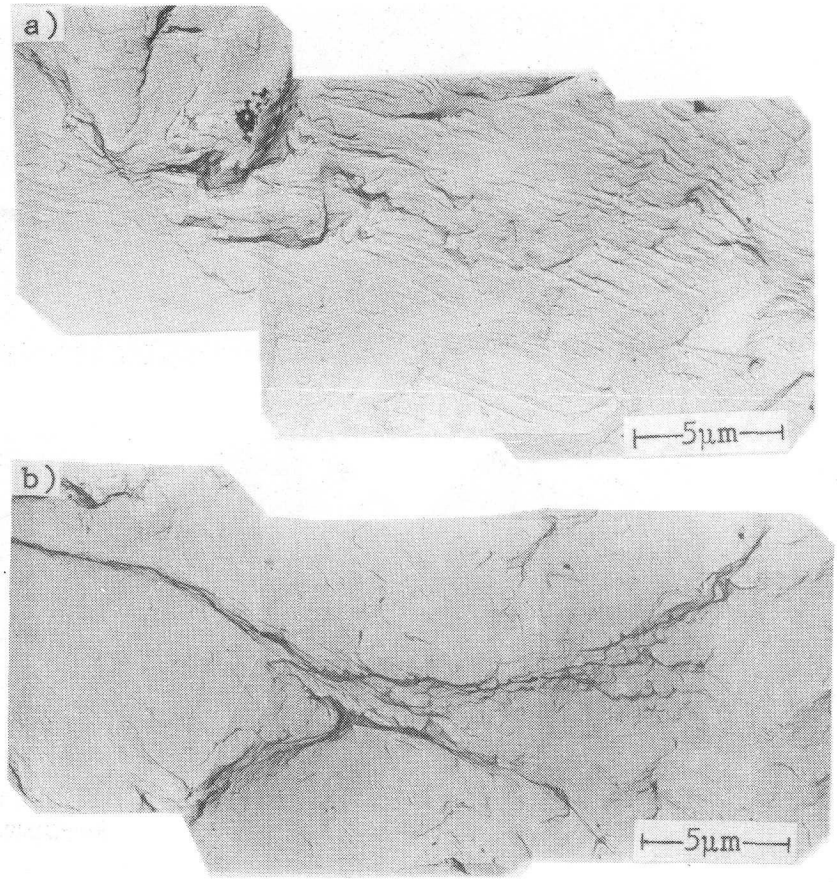
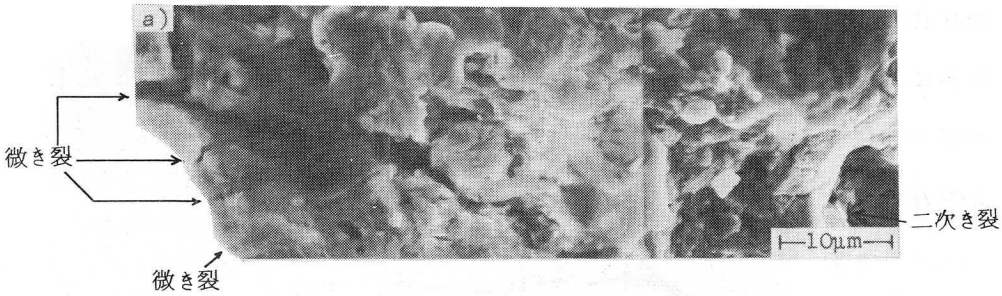


図2−3−4 破面のレプリカ法電子顕微鏡写真　a)裸材，b)グロー放電形イオンプレーティング材



に観察され，多数のき裂発生および伝幡を示す破面の様相を呈している。しかし b) のグロー放電形金イオンプレーティング材は裸材に比べて細かいストライエーションやき裂の割合いが少なく，平担な破面の様子を示している。

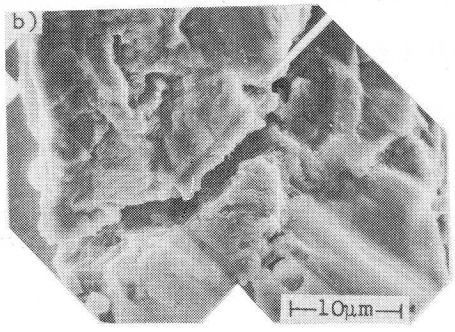


図 2−3−5 破面の走査形電子顕微鏡写真　a) 裸材，b)グロー放電形イオンプレーティング材

図 2−3−5 a) は裸材の破面であるが，破面の端に小さなき裂が多数形成されており，破面は延性材料特有のディンプルの形成や二次き裂も観察できる。一方 b) のグロー放電形金イオンプレーティング材の場合は a) と異なり，破面に発生しているき裂は非常に少なく，へき開によって形成されたと思われるような箇所も存在する。これらの破面の巨視的な様子をみると，裸材の場合多方向から数多くのき裂が発生伝幡した結果形成されたと考えられるノコギリ状のおうとつの激しい破面状態であるのに対し，グロー放電形金イオンプレーティング材は数少ないき裂のうち，一部だけが伝幡した結果形成されたと思われる平坦な破断状態を示している。また図 2−3−6 にはグロー放電形金イオンプレーティング焼鈍材の破面のレプリカ法電子顕微鏡写真を示した。破断面は平面的な様相を示し発生するき裂の数は非常に少ない。

このようにグロー放電形イオンプレーティング材の場合，表面にかたい層

が存在し，薄膜内にピットやポアがほとんど存在しないので，き裂の形成が阻止されるかあるいは遅延されるため表面に形成されるき裂が少なく，疲労強度が上昇するものと考えられる。

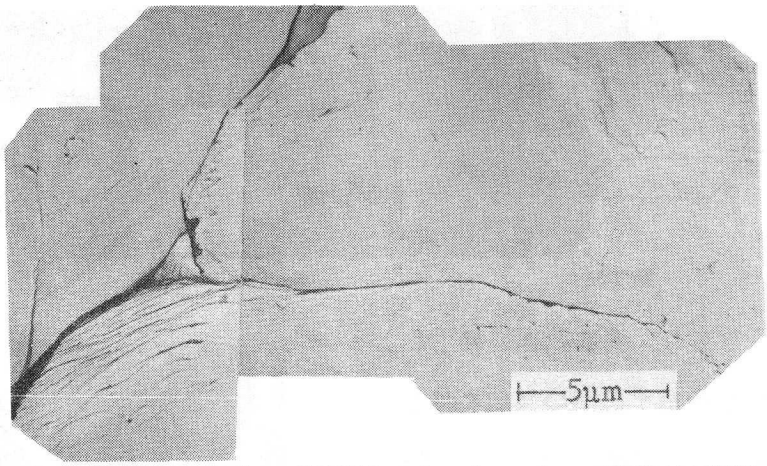


図 2-3-6　グロー放電形金イオンプレーティング焼鈍材の破面

4. 結　　言

本章ではグロー放電形イオンプレーティング法や湿式メッキ法により金，ニッケル，鉄の薄膜を付着させた試料とこれに熱処理を施した試料の疲労強度を測定し，かつレプリカ法電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡で観察を行い検討を加えた結果，次の事を結言として挙げることができる。

1) グロー放電形金イオンプレーティング材は，大気中で10～20%疲労強度が上昇し，金湿式メッキ材よりすぐれている。またニッケルのグロー放電形イオンプレーティング膜は金のグロー放電形イオンプレーティング膜以上に疲労強度を改善するが，鉄のグロー放電形イオンプレーティング材の疲労特性はほとんど裸材と変わらない。金薄膜を付着させた試験片を焼鈍して拡散を促進すれば表面に固溶体硬化層が形成されて疲労特性はさらに向上する。

2) レプリカ法電子顕微鏡，走査形電子顕微鏡観察より，裸材は表面全体にすべり帯が生じて，すべり帯き裂が現われており，破断面は多数のき裂発

生と細かいストライエーションが認められるが，グロー放電形イオンプレーティング材の表面は硬度の高い金属膜や固溶体硬化層が存在するため，薄膜の破断した箇所においてすべり線が観察される程度であり，破断面はき裂やストライエーションの割合いが非常に少なく，材料の破断を遅延させている。

参　考　文　献

1) 石橋正; 金属の疲労と破壊の防止，養賢堂，(1967).

2) C.E. Feltner and M. Klesnil: Trans. ALME, **242**, (1968) 1253.

3) N. Thampson, N. J. Wadsworth and N. Lout: Phil. Mag., **1**, (1956) 113.

4) 中村宏，甘粕達雄，上田四郎; 機械学会論文集，**24**, 143 (1957) 472.

5) 平修二，村上裕則; 材料試験，**8**, (1959) 607.

6) R. Weil; Plating, **58**, (1971) 137.

7) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGrow-Hill, N. Y. (1958) 677.

8) W.D. Dover and W. J. P. Jones: Brit. J. Appl Phys; J. Phys. D, **2**, (1969) 669.

第4章　アドバンスト・フィラメント作成と複合材料への応用

1. 緒　　言

繊維により強化した複合材料は近年目ざましい発展を遂げているが，その中の有力な流れとしてFRP (Fibre Reinforced Plastics)[1),2)] がある。繊維としてはガラス繊維や炭素繊維がよく用いられており，比強度が非常に高いことは周知の事実であるが，これらの繊維のかわりに金属繊維を用いたFRPの開発が行われている。金属繊維を用いる場合，繊維のぬれ性，界面での反応が問題となるが，これらの特性を改善するための有効な手段としてコーティングがある。コーティングは繊維とマトリックスの接着を仲介し良好な付着特性をもたらし，また同時にFRPを成形する時生じる機械的損傷を阻止する役割りを果たす。繊維へのコーティングは各種メッキ法の応用として，真空蒸着法，スパタリング法，湿式メッキ法などが挙げられる。これらの場合のコーティングは主としてマトリックスと繊維の接着性の向上に使用されているが，タングステン線にボロンを被覆して繊維を補強[3)] し，繊維の特性を向上させるために使用することもある。しかしながら後者の目的で薄膜を利用する例は非常に少ない。本章では他の真空薄膜生成法よりすぐれた付着特性を有するグロー放電形イオンプレーティング法を用いて，金属細線や炭素繊維に種々の薄膜を付着させて，アドバンスト・フィラメントの作成を行うとともに，繊維の強化に着目して，インストロン万能試験機を用いて引張試験を実施[4)] し，かつ破面を走査形電子顕微鏡で観察した。さらに炭素繊維に二硫化モリブデンを被覆したアドバンスト・フィラメントで強化した複合材料を作成し，摩擦試験を行い[5)]，イオンプレーティング法の複合材料への応用について検討を加えた。

2. 実 験 方 法

アドバンスト・フィラメントを作成するには図 2−4−1 に示すように細線を巻取り，グロー放電形イオンプレーティング法により種々の物質を付着させた。なお細線としては線径が 30μm と50μm のステンレス鋼線，線径 10μm と 100μm のタングステン線，線径 8μm$^{\phi}$ の炭素繊維を用いた。アドバンスト・フィラメント引張試験は図 2−4−2 の試験片をインストロン万能試験機に取り付け，歪速度 1 cm/min.で実験を行ったが，a) は 53μm$^{\phi}$ のステンレス鋼線と 100μm$^{\phi}$ のタングステン線の引張試験に用いた試験片で細線の両端は接着剤でアルミニウム板に固定してある。また b) は他のアドバンスト・フィラメントの引張試験に用いた試験片で，繊維のはりつけである紙を切り取って実験を行った。かつ破断面や破断面近傍を走査形電子顕微鏡を用いて観察した。さらに二硫化モリブデンで被覆した炭素繊維をLeaky Mould 法[6] を用いてエポキシ樹脂で成形し FRP を作成し，図 2−2−1 に示した引っかき摩擦試験装置を用いて S25C 圧子との摩擦係数の測定を行った。

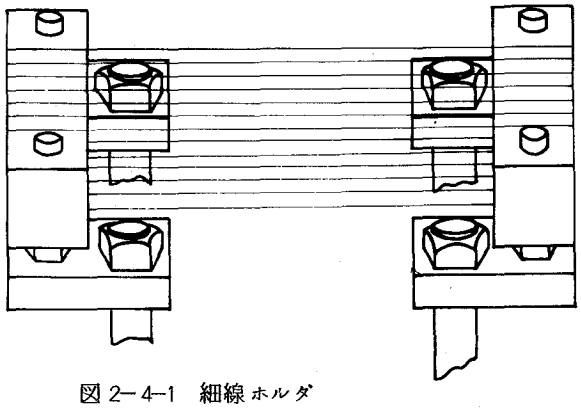


図 2−4−1 細線ホルダ

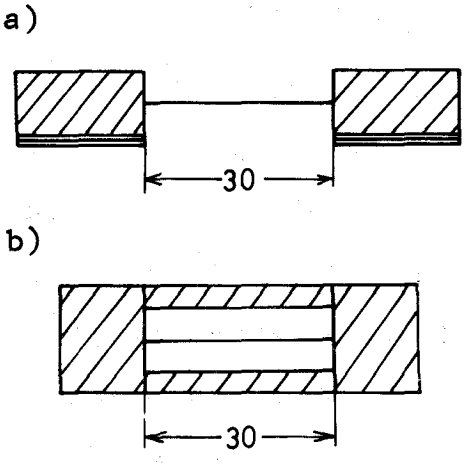


図 2−4−2 引張試験片 a) 53μm$^{\phi}$ ステンレス鋼線，100μm$^{\phi}$ タングステン線に使用，b) 30μm$^{\phi}$ ステンレス鋼線，10μm$^{\phi}$ タングステン線，炭素繊維に使用

3. アドバンスト・フィラメントの引張試験

3-1 ステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの引張試験

ステンレス鋼線は現在，複合材料用繊維としてよく用いられているが，本節ではこのステンレス鋼線の強化について示す。図 2-4-3 は種々のステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの引張試験により得られた応力－歪曲線から比例限と引張強さに注目し，これらの値と薄膜材料や熱処理との関係について整理した図である。また応力－歪曲線の一例を図 2-4-4, 図 2-4-5 に示す。図 2-4-4 は直径 53μm のステンレス鋼線素材と，これに種々のイオンプレーティング膜を付着させた場合，図 2-4-5 は，これらのステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントに 300℃，10 時間の熱処理を施した場合の応力－歪曲線である。双方とも a), b), c), d) はそれぞれステンレス鋼線素材と，これにボロンカーバイド，銅，チタンを被覆したアドバンスト・フィラメントの引張試験結果である。グロー放電形イオンプレーティング法により薄膜を付着させたときは，細線の破断に至るまでの伸びは減少しているが，比例限と引張強さは上昇していることがわかる。

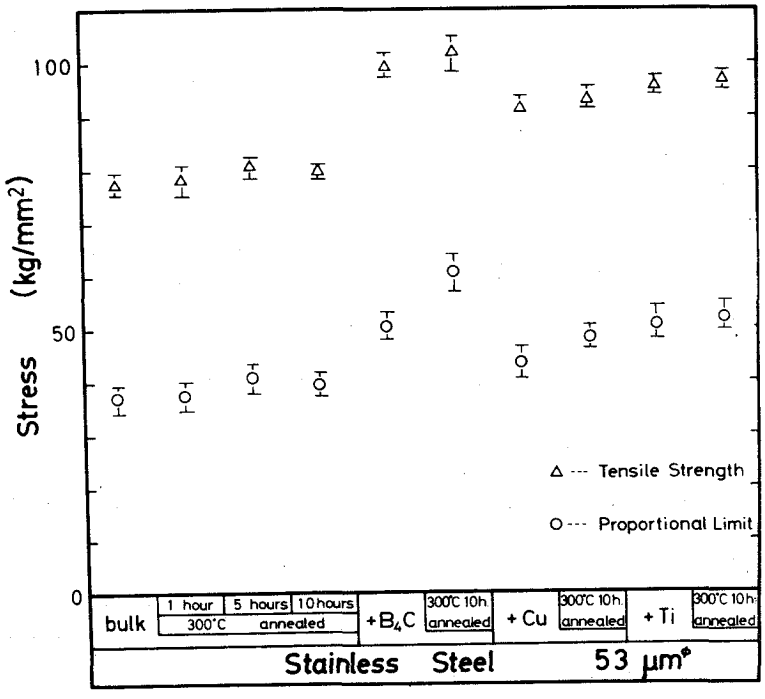


図 2-4-3 線径 53μm のステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの比例限と引張強さ

特にボロンカーバイド薄膜の強化が最大で，ついでチタン，銅の順になっている。また熱処理を加えることにより素材自体の強度の変化は認められないが，薄膜を被覆した細線，特にボロンカーバイド薄膜を付着させた細線の比例限や引張強さの増加は著しいことがわかる。これは通常ボロンカーバイドの基板への付着特性は，ボロンカーバイドが第1編第4章で述べたように分子状であるため，チタンや銅より劣る[7]が，熱処理の時間の経過につれて界面で拡散が促進

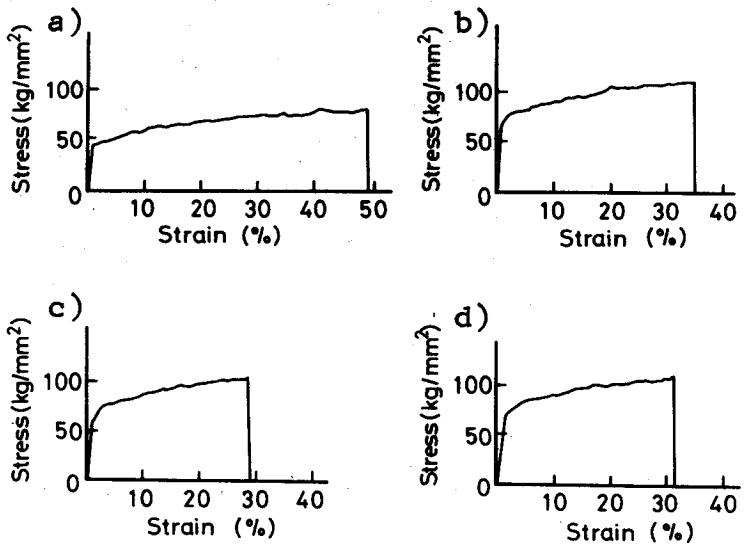


図2-4-4 線径53μmのステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの応力一歪曲線　a) 素材，b) ボロンカーバイド・アドバンスト・フィラメント，c) 銅アドバンスト・フィラメント，d) チタン・アドバンスト・フィラメント

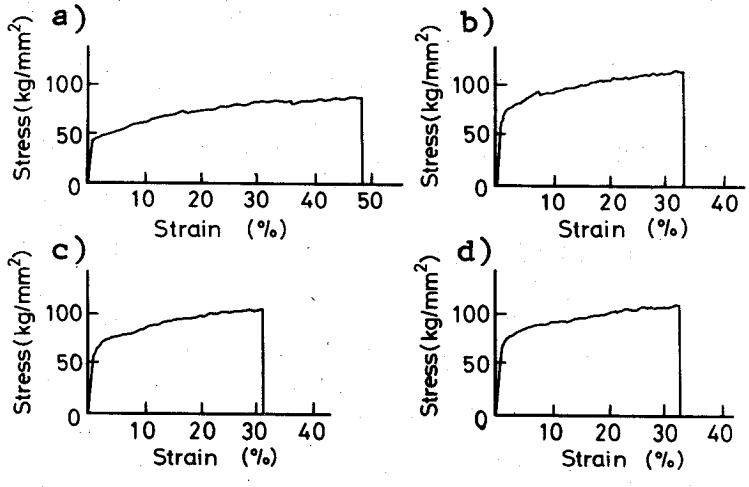


図2-4-5 熱処理を加えた線径53μmステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの応力一歪曲線　a) 素材，b) ボロンカーバイド・アドバンスト・フィラメント，c) 銅アドバンスト・フィラメント，d) チタン・アドバンスト・フィラメント

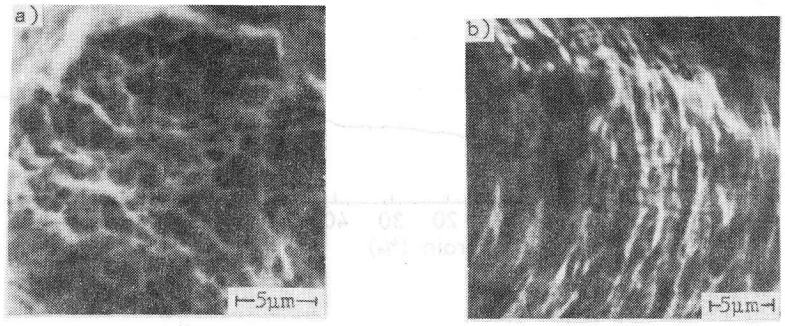


図 2−4−6　ステンレス鋼線素材　a) 破断面，b) 破断面近傍

され，ステンレス鋼線内に固溶するため，付着特性が良好になるとともに固溶体効果も現われて，徐々に強度が増加するからであろうと思われる。またこれらのアドバンスト・フイラメントの破断状態を走査形電子顕微鏡で観察した結果を図 2−4−6, 図 2−4−7, 図 2−4−8, 図 2−4−9 に示す。図 2−4−6 a), b) はそれぞれ直径 53μm のステンレス鋼線素材の破断面と破断面近傍の写真であるが，破断面は局部収縮して直径は約 25μm となっており，延性材料特有のディンプル・パターンを示している。また b) の破面近傍においては，転位が細線表面から抜け出してできるスリップ・ステップが観察される。これに対し図 2−4−7a), b), c) は直径が 53μm のステンレス鋼線にボロンカーバイドを

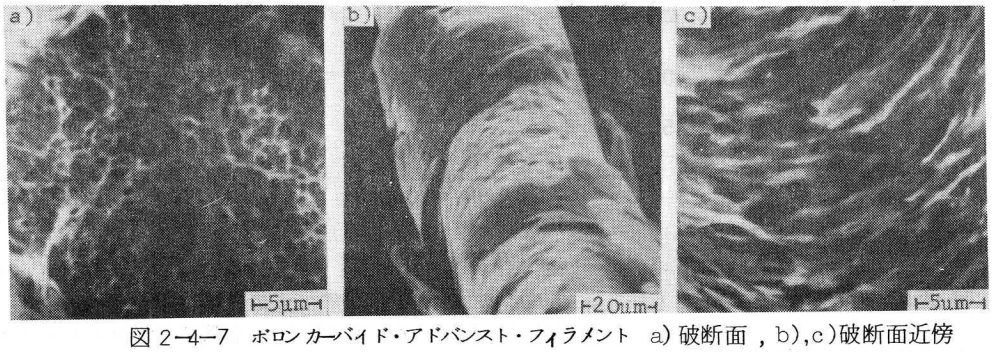


図 2−4−7　ボロンカーバイド・アドバンスト・フィラメント　a) 破断面，b), c) 破断面近傍

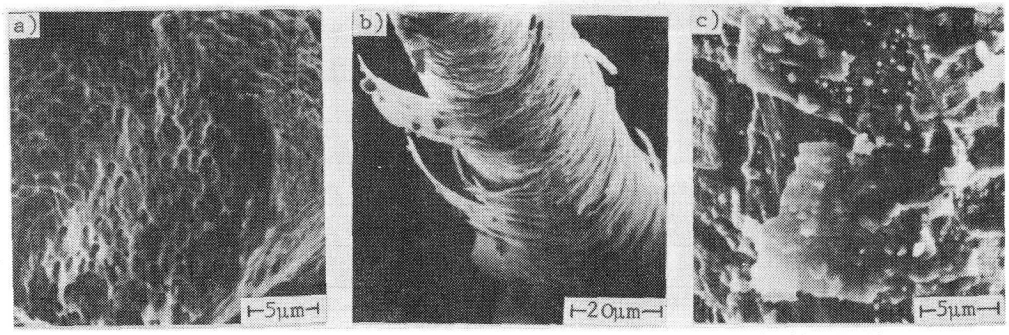


図 2−4−8　チタン・アドバンスト・フィラメント　a) 破断面，b),c) 破断面近傍

被覆した場合の破断後の写真である。a)で認められるように破断面においては，素材の場合と同様ディンプル・パターンが形成されており，破断はステンレス鋼線素材の延性特性に依存している。また細線は局部収縮して破断しているが，直径は約 25μm で素材の場合と変わらない。これにより破断時における真の引張強さの増加率も図 2−4−3 で見られる見かけの引張強さの増加率とほぼ同程度であることがわかる。一方 b),c) の破断面近傍においては，ボロンカーバイド薄膜ははく離している箇所も存在する。この箇所は素材同様，スリップ・ステップの形成が観察されるが，素材の場合よりも少ないと思われる。しかしながら薄膜が強く付着してはく離が生じていない箇所ではスリップ・ステップの形成が非常に少ない。これはボロンカーバイド薄膜や固溶体硬化層の存在により，転位が細線表面から抜けにくくなるからであろうと考えられる。図 2−4−8 a),b),c) はそれぞれ直径 53μm のステンレス鋼線にチタンを付着させた場合の破断面と破断面近傍の走査形電子顕微鏡写真である。a)から破断面はディンプル・パターンを示しており，b) の破断面近傍における薄膜のはく離状態はボロンカーバイドの場合と非常に良く類似しており，c)では薄膜が付着しているのでスリップ・ステップの形成が妨げられていることがわかる。一方図 2−4−9 は銅薄膜を付着させたときのステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの破断面と破断面近傍の走査形電子顕微鏡写真である。

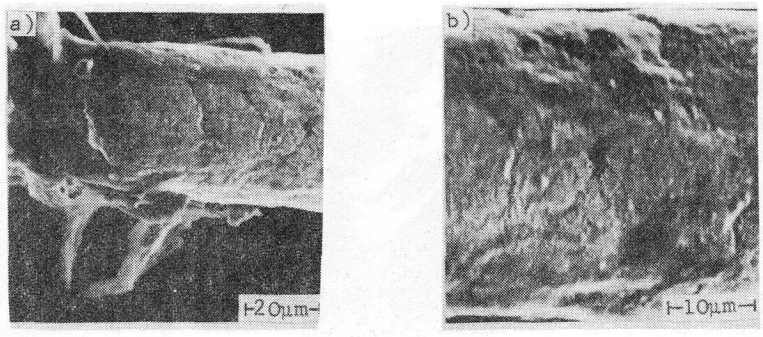


図 2−4−9 銅・アドバンスト・フィラメント a) 破断面，b) 破断面近傍

a)の破断面においてはディンプル・パターンが観察されるが，b)の破断面近傍では図 2−4−7，図 2−4−8 とは全く異なっている。すなわち薄膜は破断後も強く細線に付着しており，大きなはく離現象は生じていないが，図 2−4−3 において銅による細線強化はボロンカーバイドやチタンより劣っている。この原因としては b) に示されているように銅薄膜は強度が低く，細線の変形により銅薄膜内にクラックが容易に発生して，このクラックを通して転位が抜け出すため，比例限や引張強さがあまり上昇しなかったものと考えられる。またアドバンスト・フィラメントの破断に至るまでの様子を詳細に調べるため，ステンレス鋼線の比例限内の応力で引張試験を行った後のアドバンスト

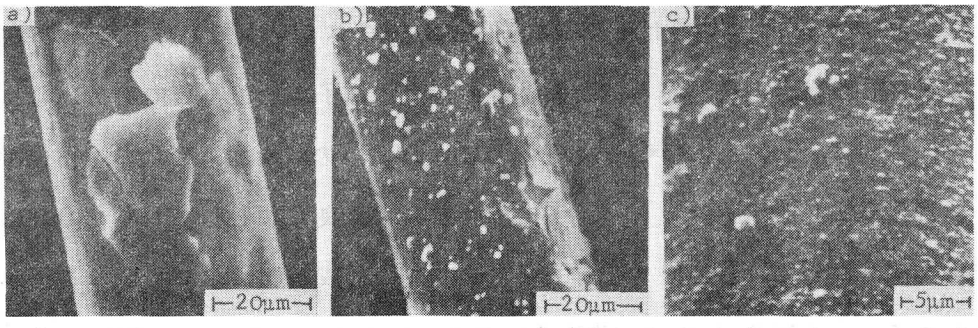


図 2−4−10 比例限内の応力で引張試験を行ったアドバンスト・フィラメント a) ボロンカーバイド，b) チタン，c) 銅

・フィラメントの走査形電子顕微鏡写真を図 2−4−10 に示す。a), b), c) はボロンカーバイド，チタン，銅を付着させた細線であるが，ボロンカーバイド，チタンの場合は薄膜の一部が降伏して破断とはく離を生じて，その箇所から転位が抜け出して細線の降伏が起こり破断に至るようである。したがってアドバンスト・フィラメント全体の伸びが少なくなると考えられる。これに対して銅の場合はボロンカーバイドやチタンの場合と異なり，はく離現象は観察されず，一見欠陥のない一様な薄膜が強く付着しているように思われるが，高倍率で観察すると微小なクラックが薄膜表面に生じている。このクラックを通して転位が表面に抜け出し，アドバンスト・フィラメントが降伏していくと考えられる。

次に細線の直径の相違による細線の強化について実験を行った結果を図 2−4−11 に示す。これは直径 30μm のステンレス鋼線にボロンカーバイドを付着させた細線やこれに熱処理を施した細線の引張試験結果である。53μmϕ のステンレス鋼線の場合と同様，素線に熱処理を加えても比例限や引張強さには影響は認められないが，薄膜を付着させたり熱処理を施すと，比例限や引張強さは大きく増加する。ボロンカーバイド薄膜で細線を被覆した場合の比例限と引張強さの増加率は直径 53μm のステンレス鋼線でそれぞれ 33% と 26%，直径 30μm のステンレス鋼線でそれぞれ 34% と 32% で，細いステンレス鋼線アドバンスト・フイラメントの方が高い強化率を示している。この原因としては薄膜に

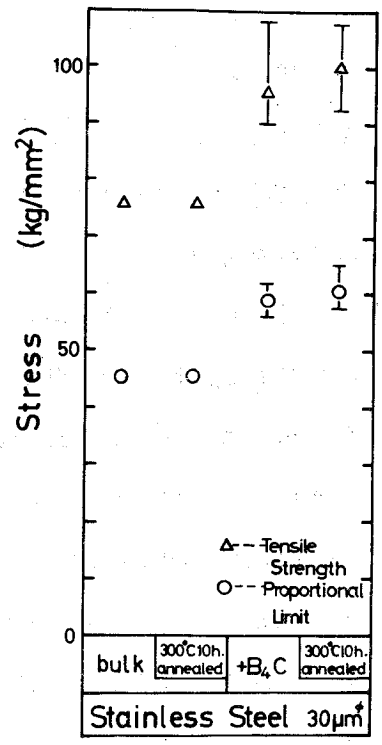


図 2−4−11 線径 30μm のステンレス鋼線アドバンスト・フィラメントの比例限と引張強さ

より転位が細線表面から抜けるのが阻止されるのにつけ加え，グロー放電形イオンプレーティング時においては付着物質が高運動エネルギを持って細線に付着するので，細線温度上昇による拡散やイオン注入らの効果により細線内部に付着物質やそれを形成する個々の原子が入り込んで固溶体硬化が生じ，転位の運動が防げられるからであろうと考えられる。すなわち細線の直径の割合いに対して固溶体硬化層の割合いが高いと考えられる細いアドバンスト・フィラメントにおいて強化率が高くなったものと思われる。

3-2　タングステン線・アドバンスト・フィラメントの引張試験

タングステン線は非常に強度が高い材料で，複合材料の繊維として用いると，強度の高い複合材料を作成することができる。図 2-4-12 は直径 100μm のタングステン線素材とこれにボロンカーバイドを付着させた細線，あるいはこれに熱処理を加えた細線の引張試験結果である。比例限や引張強さとも減少はしないが，ステンレス鋼線の場合のように著しく増加していないことがわかる。また図 2-4-13 は直径 10μm のタングステン線素材とこれにボロンカーバイドを付着させた細線あるいは熱処理を加えた細線の引張試験結果であるが，図 2-4-12 と同様引張強さの上昇は認められない。この原因としてはタングステン線はステンレス鋼線と異なり引張強さが非常に高く，タングステン線内において転位が運動しにくいので，薄膜や固溶体硬化層による転位の運動の阻止の効果が現われなかっ

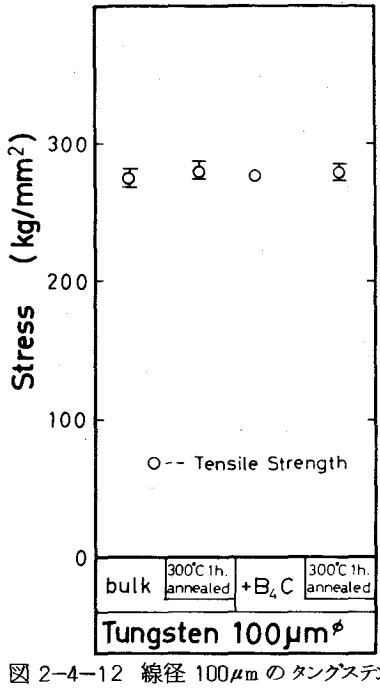


図 2-4-12　線径 100μm のタングステン線アドバンスト・フィラメントの引張試験

たからであろうと考えられる。

3−3　炭素繊維アドバンスト・フィラメントの引張試験

炭素繊維は現在複合材料の繊維としてガラス繊維とともに広く用いられているが，本研究ではさらにすぐれた複合材料の開発を行うために，グロー放電形イオンプレーティング膜を用いて炭素繊維の強化を試みた。その結果を図 2−4−14 に示す。ボロンカーバイドで被覆すると引張強さは少し上昇するが，二硫化モリブデンを付着させてもほとんど強化されていないことがわかる。この原因としては，ボロンカーバイドは非常にかたい材料であるのに対し，二硫化モリブデンは層状構造を有した材料であるからと考えられる。

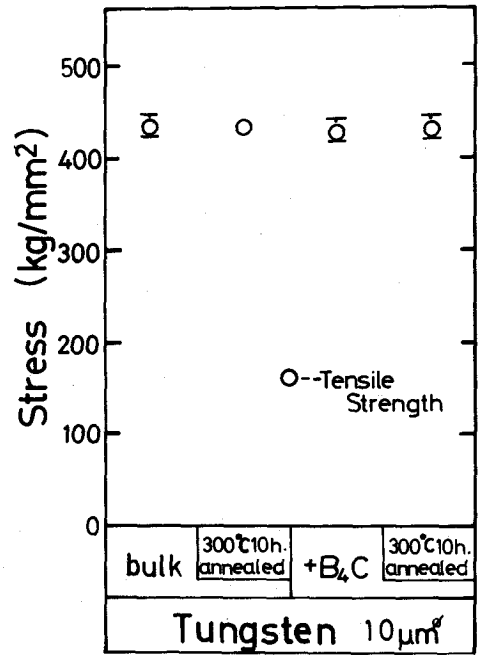


図 2−4−13　線径 10μm のタングステン線アドバンスト・フィラメントの引張試験

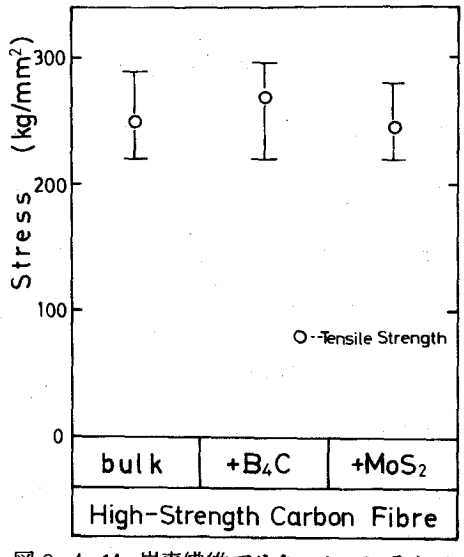


図 2−4−14　炭素繊維アドバンスト・フィラメントの引張強さ

4．炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化した複合材料の摩擦特性

C. F. R. P (Carbon Fibre Reinforced Plastics)の摩擦特性がすぐれている

ことは周知の事実[8]であるが，固体潤滑剤としてよく用いられる二硫化モリブデンを炭素繊維に被覆して，アドバンスト・フィラメントを作成し，これで強化した新しい複合材料を作成した。図 2−4−15 は摩擦特性を測定した結果であるが，通常のCFRP の摩擦係数が約 0.15 であるのに対し，二硫化モリブデンを付着させた炭素繊維で強化したFRP は二硫化モリブデンが摩擦面間に常に存在し，固体潤滑剤として作用するため摩擦係数は約 0.08と非常に低い値を示すと考えられる。

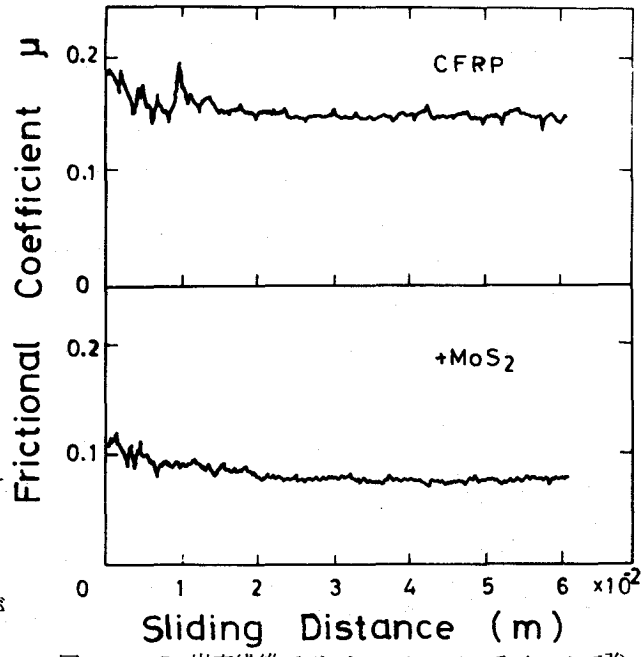


図 2−4−15 炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化したＦＲＰの摩擦特性

5. 結　　言

イオンプレーティング法の工学的応用例として，本章ではアドバンスト・フィラメント作成と複合材料への応用に関する実験を行った。すなわち種々の薄膜をグロー放電形イオンプレーティング法により金属細線や炭素繊維に付着させてアドバンスト・フィラメントを作成し，細線の強化に注目して引張試験を行い，かつ破断面や破断面近傍を走査形電子顕微鏡を用いて観察した。さらに複合材料への応用として，二硫化モリブデンを付着させた炭素繊維で強化したFRP を作成し摩擦試験を行った。その結果次の事が明らかとなった。

1) ステンレス鋼線に種々の薄膜を付着させたステンレス鋼線のアドバンスト・フィラメントは，素材よりも比例限や引張強さが増加する。特にボロンカーバイド薄膜で被覆した場合の比例限や引張強さの上昇は著しい。またタングステン線のように非常に引張強さの高い細線のアドバンスト・フィラメントはほとんど強化させることができない。さらに炭素繊維にボロンカーバイドを付着させた場合はわずかであるが引張強さが増加することがわかった。

2) 二硫化モリブデンで被覆した炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化したFRP の摩擦係数は通常のCFRP の摩擦係数よりも低く，約 0.08 である。

以上の結果，イオンプレーティング法により細線にボロンカーバイドのようなかたくて，かつ原子半径の小さな物質を付着させることにより，細線を十分強化することができるが，細線としては比較的引張強さの低い材料の方が効果的である。また潤滑性のすぐれた薄膜を付着させたアドバンスト・フィラメントで強化した複合材料を作成することにより，摩擦特性を改善することができ，工学的に十分応用できるものと考えられる。

参　考　文　献

1) 山田恵彦：金属材料，**9**，11 (1971) 29.

2) 酒谷芳秋，山田恵彦：日本機械学会誌，71−598 (1972) 1509.

3) 森田幹郎：工業材料，**21**，5 (1973) 117.

4) 中井哲男，大前伸夫，築添正：精密機械，投稿中.

5) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, **38**, 1 (1976) 181.

6) 大谷杉郎，木村真：炭素繊維，近代編集社，(1972) 286.

7) 築添正，中井哲男；潤滑，19, 11 (1974) 838.

8) T. Tsukizoe and N. Ohmae: Tribology Int., 8, (1975) 171.

第5章　結　　論

本編では付着特性のすぐれたイオンプレーティング法の工学的応用としてトライボロジ現象の生じる固体接触面間，静的破壊応力以下のくり返し応力で破壊する疲労現象の生じる部分および複合材料に用いられる金属細線や炭素繊維にイオンプレーティング法を用いて薄膜を作成し，摩擦，摩耗特性，疲労特性，細線の強度などを調べ，さらに摩擦，摩耗面，破断面らを走査形電子顕微鏡で観察しイオンプレーティング法の工学的応用について評価を行った。その結果次の事項を結論として挙げることができる。

1) 金，銀などの軟質金属薄膜の摩擦特性は良好で固体潤滑剤として効果が発揮され摩擦を軽減し，また摩擦による母材の変形が緩和される。特にイオンエネルギを高くして高真空中で付着させると非常に摩擦係数は低下する。また金属薄膜における耐フレッティング特性は硬度が高くイオン半径の大きい材料をイオンエネルギを高くして付着させるほど優秀になる。分子材料であるボロンカーバイドは非常に硬度が高く耐摩耗性のすぐれた材料であるので，この薄膜は最もフレッティングの防止に効果がある。さらに反応性イオンプレーティング法により得られた酸化アルミニウムはすぐれた耐フレッティング特性を示す。

2) 大気中の疲労においては鉄に金を付着させるよりもニッケルを被覆する場合のように固溶体硬化を生じやすい材料の薄膜を付着させるとイオンプレーティング膜や固溶体硬化層により微き裂の発生が抑制されて疲労特性が向上する。また拡散焼鈍を行うと疲労特性はさらに良好となる。

3) ステンレス鋼線のように強度の高くない材料にイオンプレーティング膜を付着させると薄膜や固溶体硬化層により転位の運動が防害されて比例限や引張強さが増加する。特にボロンカーバイドで被覆した場合の強化率

は高い。また素材細線の直径が小さくなるほど固溶体硬化層の割合いが高くなるため強化されやすい。タングステン線のように強度の高い細線を使用した場合，引張強度を増加させることが困難である。さらに二硫化モリブデンを被覆した炭素繊維アドバンスト・フィラメントで強化した複合材料は低摩擦係数を示す。

以上のように用途に応じて薄膜材料や基板材料を選択することによりイオンプレーティング法を広い範囲で工学的に応用することが可能であり，その効果は十分期待できるものである。

総　　括

本論文は新しいイオンプレーティング法の開発とイオンプレーティング膜の付着機構解明ならびにイオンプレーティング法の工学的応用について検討を加えたものである。本研究の結果明白になった事項は各編の結論で述べているので，ここでは得られた結果を要約して以下に述べる。

第1編ではイオンプレーティング法の開発と薄膜の付着機構について吟味した。

第1編第2章ではイオンプレーティング法の原理を示すとともに新しいイオンプレーティング法の開発として i) スパタリング法を利用したグロー放電形イオンプレーティング装置，ii) 超高真空イオンビームプレーティング装置ならびに質量分析器を用いたイオンビームプレーティング装置，iii) 反応性イオンプレーティング装置の設計と試作について述べた。

第1編第3章ではイオンプレーティング法により薄膜を種々の基板に付着させ薄膜の付着特性を調べた結果，イオンプレーティング膜の付着特性は他の真空薄膜生成法により付着させた薄膜よりもすぐれており，薄膜の付着特性に最も影響を与える因子は付着イオンエネルギであることがわかった。また薄膜材料と基板材料の組み合せも付着特性に影響を及ぼす。

第1編第3章ではイオンプレーティング膜の付着機構に最も影響する因子として第3章で示したイオンエネルギに注目し，イオンエネルギによる薄膜，基板や付着界面の構造変化を観察するとともに，照射イオンや基板面方位の相違による基板，付着界面の変化も調べた。その結果スパタエッチング時やイオンプレーティング時においてはイオンエネルギの増加に伴って基板内に生じる転位や点欠陥の密度が上昇し，これらの格子欠陥を通して薄膜材料が基板内に高速拡散したり，あるいはイオン注入されたりして濃度勾配を有した

付着界面を形成するとともに，薄膜もイオン衝突により結晶が微細化して付着することがわかった。さらに基板が面心立方晶金属の場合，(111) 面に垂直にイオンが入射したときの転位密度が最大で，(110) 面に近づくにつれて転位密度は減少することが明白となった。

第2編はイオンプレーティング法の工学的応用について検討を加えた。

第2編第2章ではイオンプレーティング法をトライボロジ現象に応用しイオンプレーティング膜の摩擦特性，耐摩耗特性を調べた。その結果イオンエネルギを高くして付着させた薄膜は摩擦特性，耐摩耗特性が非常にすぐれており，特にイオン半径が大きく硬度の高い金属薄膜やボロンカーバイド，酸化アルミニウムのように硬度の高い高融点分子材料薄膜の耐フレッティング特性は良好で，イオンプレーティング膜が摩擦，摩耗の緩和や防止に非常に役立つことがわかった。

第2編第3章ではグロー放電形イオンプレーティング膜を用いて疲労特性の改善を行った。その結果試験片材料と固溶しやすい材料の薄膜を付着させると疲労破壊を遅延させ，拡散焼鈍を行うことによりさらに疲労特性は改善され，イオンプレーティング膜の付着させた効果は十分認められた。

第2編第4章では種々の薄膜をグロー放電形イオンプレーティング法により金属細線や炭素繊維に付着させ，アドバンスト・フィラメントを作成し引張強さを調べるとともに，炭素繊維アドバンスト・フィラメントにより強化した複合材料を作成し摩擦試験を行った。その結果強度の高い薄膜を線径の細い引張強さの低い細線に付着させると比例限や引張強さが著しく増加することがわかった。また二硫化モリブデンを付着させた炭素繊維で強化した複合材料は非常に低い摩擦係数を示し，工学的に有用であることが明らかになった。

謝　　辞

本論文の終りに臨み本研究の遂行にあたり終始懇切な御指導，御鞭撻を賜わりました築添正教授に対し心から謝意を表わすとともに，しばしば有益なる御教示をいただきました川辺秀昭教授，津和秀夫教授，山田朝治教授，井川直哉教授，牧之内三郎教授，中川憲治教授，藤田広志教授，菊川真教授，久門輝正助教授をはじめ精密工学教室の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

またイオンビームプレーティング装置を設計するにあたり色々と御教授下さった電子工学科の裏克巳教授ならびに松田甚一先生に深く感謝致します。さらに日頃からいろいろ御指導を頂いた大前伸夫先生，上村正雄先生ならびに実験に協力して頂いた山崎昭彦氏，川上浩二氏，行本正雄氏，岡本耕一氏，横田克也氏，田中俊一氏に厚く感謝する次第です。