

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

中井拉男

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蓮醇の付着特性	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

目

次

	番4章	: イォ .其.	トンプレ- 反の組象	ーティング法による薄膜,付着界面および マ	4.9
		1 \$	メシーディ	₹	43
		2. 5	官 駼 눜	· 注	43
		3.	ブロー放 き界面 -	電形イオンプレーティング法による薄膜,付 によび基板の細密	44
		3-1	事 晴 で	D み O 巫 似 O 観 余 D 細 変	40
		3-1-	-1 ►	の既示	40
		3-1-	-9 去 a		40
		30	4 龙 1	ミル 电 丁 典 仮 現 に よ る 海 朕 の 観 祭 思 五 の 知 废	48
		3_2 2_2	刊相ク	ト回り観奈 の知変	49
		33 4	– – – – – – – – – – – – – – – – – – –		50
		4. 1	1 ス ノ ヒ `禾 `R II	ームノレーティンクはによる海膜, 基权の観祭	53
		4-1	迈迥几	ジ电士	53
		4-2	透週♯	ジ電士顕微鏡による基板の観祭 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	54
		4-2-	-l 付者	雪イオンエネルギ依存性 トロサビュアトリリーナリ	54
		4-2-	七 里希	吉晶基权の面万位依存性	56
		4-2-	-3 多新	皆晶の場合	58
		4-2-	-4 イヌ	+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. ž	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. 糸	吉	言	64
	第5章	結	3 4	<u>کم</u>	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	Ť	<u>.</u> स	70
	第2章	トラ	ライボロ	ジ現象への応用	72
		1. 緒	z H	言	72
		2. 盾	壓擦 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腰	英 79
	2-3	イオンビ	-ムプレーティング法	による薄膜	80
	3.	耐摩耗特性			81
	3-1	実験装龍	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-	ー2 グロー	故電形 イオンプレー	ティング法による分子材料薄勝	美···· 87
	3-3	反応性イ	オンプレーティング注	こによる薄膜	
	4.	結 言			
	n. untr				
弗 3 罩	1 波	刃特性改善 	への応用	······	
	1. ;	储 言			96
	2.	実験装置お	よび方法		
	3. 7	大気中にお	ける疲労試験		97
	4. 3	結 言			102
第4章		ドバンスト・	フィラメント作成と	復合材料への応用	104
	1.肴	者 言			101
	2. 9	実験 方 法			105
	3.	アドバンスト	・ • フィラメントの引引	長試験	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・こ	7ょうメントの引張試験	
	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. 友	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	110
	C	D摩擦特性			113
	5。新	吉 討		·····	114
第5音	<u>終</u> 士	- <u>-</u>			
↗ ♥ 早	松口	而 17			117
	心	石			119
	动	矸			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 2)~4) 付着特性が非常にすぐれていること, 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, 前 絶縁体や半導体にも 応用可能で、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 8) 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 9) きるイオンビームプレーティング装置ならびに同一電荷、同一エネルギ、同

-1-

ー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 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

-2-

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 11)~14) ついて考察を加えた。

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。

最後に本研究で得られた結果を総括した。

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.

-3-

- 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.
- 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.
- N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe : Proc. JSLE ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143
- 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 | 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^(9)~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^(9)~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 ー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

-5-

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).
- 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.
- 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.
- 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.

-6-

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 -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 eV²⁾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 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 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 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 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 eV5)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 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 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

-8-

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、→ 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、 $10^2 \sim 10^{-3}$ 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 cm⁹⁾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10²~10⁻³ 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

-9-

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 ィ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



図 1-2-2 膜厚のバイアス電圧依存性

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 kV¹⁾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¹⁹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。

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



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17kV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20kV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

-11 -

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



Vacuum

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

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

-12-



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Aisenberg¹⁷⁾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 -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 イ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

-1.5-

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, ji) 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, jv) 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-ドよりしみ出すが。アノ-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。

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

ここでU(2)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'(2)、U''(2) 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(- ∞) = 1, r'(- ∞) = 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

-17-

表 1-2-1 収束用静電レンズの性能

Focal Length	Location of the Principal Plane	Magnification	Spherical Aberration	Spot Size
fp	Zh	м	ΔYs	S
1.5 x10 ⁻¹ m	3.2 x-10 ⁻³ m	. 3	2.7 x10 ⁻³ m	1.0 x10 ⁻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 $l_1 = 2 \times 10^{-1}$ 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= 1.5×10^{-1} mとなる。

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



図 1-2-10 収束用静電レンズ形状

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 mo [kg], 電荷 e [Coulomb],速度 ¹⁰ [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 am[m],扇形一様磁場の磁束密度をB[Wb/m²]磁石の開き角を Øm とす ると次の関係式が成立する。

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

ここでV 〔V〕で加速した陽イオンの中心軌道半径は

$$a_{\rm m} = \frac{\sqrt{2 \, \rm em_0 V}}{\rm eB}$$

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

-19-

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 gm (焦点位置), hm (主点位置), fm (焦点距離), Dm (r) v (質量分散), Gm (倍率) は次式で与えられる。

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

$$g_m = a_m \cot \phi_m$$

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

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

$$G_{\rm m} = \frac{f_{\rm m}}{\ell' - g_{\rm m}}$$

$$D_{m}(r) = \frac{r}{2} a_{m} (1 + G_{m})$$

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 $r = \frac{mo - m}{mo}$ 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 $r = \frac{mo - m}{mo} = 0.48$ 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東密度は約 0.3Wb/m^e であるが, 安全係数 0.7 を乗じ 0.2 Wb/m^e 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



図 1-2-12 分析用電磁石形状

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

表 1-2-2 質量分析器の性能

Focal Length	Focal Point	Principal Point	Magnification	Mass Dispersion
fm	gm	hm	Gm	Dm
28.54m	28.61m	-0.6 x10 ⁻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/m²)	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 减速用静電レンズ形状 (Adams ら^{あ)}による)

-22-

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、V₁、 V₂、V₃ はそれぞれの電極に印加される電圧、R は Reference Plane, PF₁、 PF₂ 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 ϕ 。(z-zo)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 o 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 ϕ (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。

この軌道方程式により Adams²⁵⁾ 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、3 keV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 1×10⁻⁸ m と本研

-23-

表 1-2-4 減速用静電レンズの性能

Focal Length	Magnification	Spherical Aberration	Spot Size
fp	M	Δγs	S
9.3 x10 ⁻² m	3	3.5 x10 ⁻³ m	1.8 x10 ⁻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。

との減速レンズにより, イオンエネルギ $30 \sim 300$ 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



図 1-2-15 化学加速器の電極形状

やすい。したがって減速レンズの後方1cm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。

Plate Number	Aperture Diam. (x10 ⁻³ m)	Thickness (x10 ⁻³ m)	Plate Potentials (kV)
1	17.8	2.1	-2.86
2	17.8	7.0	-2.86
3	7.0	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

表1-2-5 化学加速器の電極寸法と電極電圧

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10⁻⁶Torr に、付 着室は10⁻⁹Torr 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 500 V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

-25-



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 15 kV 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、蒸発り付着熱さの装間印のなりです。素発り付加きたと置に加ったる。素基圧した。素基正でです。ためにしたで、ないのです。



-28-

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

-29-

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 $1 \sim 5 \times 10^{-2}$ 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1500Å/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 10⁻⁴~10⁻⁵ 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。

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

-30--
- 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.
- R. G. Willson and G. R. Brewer: Ion Beams, Awiley Intersciense, N. Y. (1973) 20.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

-31-

- 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 Mattox¹⁾ 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 Spalvins³⁾ 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

-33-

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 度厚 3000 Å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。



b)

bonded by Hi-Super Cemedine plated film

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

-34-

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 92kg ⁄cm² であるため、最も付着



図 1-3-2 金薄膜の法線方向の付着特性

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 0V 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")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,

-35-

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 - 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 イオンブレーティング膜

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



図 1-3-4 銀薄膜の法線方向の付着特性

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 1-34 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 1-3-6 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

Adhesion (kg/cm²) 0 0 0 0 0 合および金をアルミニ ウム板に付着させた場 Substrate Aluminum 合, グロー放電形イオ 4 Strength 10 ンプレーティング法に よる薄膜の付着力が接 10 着剤の付着力(40kg / cm²) Vacuum 100 200 300 Evaporation **Bias Voltage** (V)よりすぐれていたた 図 1-3-7 銀薄膜の接線方向の付着特性 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。

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

-39-

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



薄膜の法線方向の付着特性

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。

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

-40-

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.
- 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.
- 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Spalvins¹⁾, Swaroop ら²⁾, あるいは Mattox³⁾ はグロ - 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⁽⁾が、これは Trillat⁵⁾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。

-43-

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

表1-4-1 鉄化学研摩条件

有介面を足 査形電子顕	Etchant	H202 HF H20	85cc 5cc 10cc	Temperature	20°C
微鏡とEDP	L				

パターンアナライザで観察した。

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

	Aluminum	Copper	Steel	Stainless Steel
Electrolyte	HC104 50cc C2H50H 450cc	HN03 50cc CH30H 25cc H20 425cc	HC104 100cc CzHs0H 400cc	HC104 250cc C₂Hs0H 250cc
Voltage (V)	70	20	50	40
Current Density (A/cm)	0.8	0.05	1	1
Temperature	Room Temp.	Room Temp,	Room Temp.	Room Temp.

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	HC104 50cc C2H50H 450cc	H ₃ PO4 150cc C ₂ H ₅ OH 150cc H ₂ O 200cc	HC104 50cc CH3COOH 450cc	HC104 60cc CH3C00H 440cc
Voltage (V)	27	12	25	25
Current 2 Density (A/cm)	0.15	0.2	0.1	0.1
Temperature (°C)	5	5	5	10

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

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3mm^Ø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

リグロイ

エチルア

表 1-4-4 アルミニウム切り出し研摩条件

Electrolyte	HC104 5	iOcc Volta	ge 20V
Temperature	-20°C	Curre Densi	nt ty 0.05A/cm ²

ールで洗浄し

表 1-4-5 ステンレス鋼切り出し研摩条

	Etchant	H2 02	30cc	Temperature	20°C
孔を有した試		HC1 HF	17.5cc 5cc		
片にグロー放		H ₂ 0	42.5cc		

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。

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100A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 Habit¹⁵⁾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1000[°]A), b),c)a)のEDP バターンアナライザ写真, d) 透過形電子顕微鏡写真

-47-

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



図 1-4-3 ポロンカーバイド薄膜の透過形電子 顕微鏡写真

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。

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 eV¹⁷⁾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100A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 ーンアナラィザ写真

H300A

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



図1-4-6 スパタエッチングを行った純鉄基板

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 1-4-7 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で付着させると疑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**

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/cm² で照射したときの透 過形電子顕微



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

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 1-4-11 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2×10¹⁶ 個/cm², イオンエネル ギがそれぞれ 70 eV と 200 eVで照射した場合の基板の透過形電子顕微鏡写真 である。70 eVの低エネルギでも転位が基板内に生じるが、転位密度は 1×10³/cm²と非常に低い値である。一方 b) のイオンエネルギが 200 eV の場合, a) と比較して転位密度は 5×10⁸/cm² 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

-54-

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 b) 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 2×10¹⁶ 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),



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) 70 eV,b) 200eV

c) はそれぞれイオンエネルギが 70 eV、100 eV、200 eVの場合であるが, 亜鉛



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,イオンエネルギュ)70eV,b)100 eV, c)200 eV

Ion	Dislocation D	ensity (/cm²)
Energy (eV)	{ 310 }	{211}
30	4.7 x10 ⁸	
70	6.1 x10 ⁸	1.2 ×10 ⁹
100	7.8 x10 ⁸	1.9 ×10 ⁹
200		3.7 x10 ⁹

表 1-4-6 転位密度のイオンエネルギ依存性

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

が非常に薄い

した基板では<110>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 Ham¹⁹⁾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。

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100 eV 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 2×10¹⁶ 個 /c㎡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)

	Angle	(Deg.)	Dislocation
{hk1}	{110}	{111}	Density (/cm²)
{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

表 1-4-7 転位密度の面方位依存性

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2×10¹⁶個/cm², 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<101>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ー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ュ) 200 eV, b) 300 eV



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, 70 eV, 100 eV, 200 eV, 300 eV のイオンエネルギで亜鉛イオンを 2×10^{16} 個 ℓ m⁴ 照射した場合である。 30 eV の極低エネルギでは< 011 > 2 < 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 100 eV 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。c 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

-61-

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, 100 eV 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 素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

-62-



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 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⁽³⁵⁾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



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

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。

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

-65 -

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

-66-
- 8) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Proc. JSLE-AS LE 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.
- 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 kotopes, Springer --Verlag, Berlin, (1960) 227.
- 22) T. Nakai, T. Miyawaki, N. Ohmae and T. Tsukizoe: Bull. JSPE, 9, 5 (1976) 157.
- F.R. N. Nabarro: Theory of Crystal Dislocations, Oxford Univ., Lond., (1967) 404
- 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.

-67-

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 -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 10⁸ 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 /cm², スポット径約 10² 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

-68-

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。

- 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。

-69-

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、D 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⁰~4, D 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⁾、 D 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^{18),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

-70-

-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. Watan abe 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. J SLE-ASLE Internl. Lubric. Conf., (1975) 143.
- 8) N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Wear, 30, 3 (1974) 299.
- 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.
- N. Ohmae, T. Nakai and T. Tsukizoe: Proc. J SLE-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。

-72-

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 -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。 摩擦動台①上に固定さ れた平面試験片®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



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; (3) deduction gear box;
(14) motor

図 2-2-1 摩擦試験装置

-73-

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③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1µm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(0.2~0.3Rmax)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3cm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

-74-



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



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 は S25C 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 200 V 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



-76-



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 2-2-6 摩擦痕の走査形電子顕微鏡写真

-77-



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 Ka 線 像,c) 金の Ka 線像, d) 銅基板のチャンネリング・バターン,e) 金薄膜を付着させた面のチャンネリ ング・バターン,f) 摩擦痕近傍のチャンネリング・バターン

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 Ka 線像,c) は金の Ka 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

-79-



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。

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

-80-



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。

耐摩耗特性 З.

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 ; (a) holder of lower specimen ; (a) upper specimen ; (b) lower specimen ; ① clamp screw ; ② adjust screw ; ③ load 図 2-2-10 フレッティング試験機

-81-

ガラス平面(表面あらさ 0.01 μ m Rmax 以下)を用いこれを上部ホルダー① 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⑲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、45 μ m,60 μ m,85 μ m,110 μ m,145 μ m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^{TO)}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。

-82-



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 200 V 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



-83-



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 プレーティンク膜

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

-84-



呈する。また銀 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 薄膜は 10² ~10³

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

-85-



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。

 $\sum_{\substack{i \in 3 \\ 1 \leq i, j \leq 3}} a_{ij} x_i x_j + \sum_{\substack{j \leq i \leq 3 \\ 1 \leq j \leq 3}} b_j x_j = c$

ここで xi, x; は座標を表わし、a, b, cは定数である。

-86-



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

-87-

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 2-2-18 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 ブレーティング膜

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 -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

--89-



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ブ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



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

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 2-2-22 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



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

-92-

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.
- 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.
- 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.
- 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, ii) 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 - 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

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



-97-

グ法や混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5000 Å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

-98-



図 2-3-3 すべり線のレプリカ法電子顕微鏡 写真 a) 課材 , 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



め母材のすべ 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

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



二次き裂

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 a) は裸材の破面である



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 イオンブレーティング材

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

-101 -

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



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 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。

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復合材料へ 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。

-104-

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 の炭素繊維を用いた。アドバ



図 2-4-1 細線ホルダ

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 53 μ m ϕ のステ ンレス鋼線と100μm[♥]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 **a)** 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。



b)



図 2-4-2 引張試験片 a) 53µm∅ ステンレス鋼線,100µm Øタングステン線 に使用,b) 30 µm Øステンレス鋼線,10 μm \$ タンクステン線,炭素繊維に使用

-105-

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



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。

-106-

特にボロンカーバ a) Stress(kg/mm²) イド薄膜の強化が 100 最大で,ついでチ 50 タン,銅の順にな 0 10 20 っている。また熱 処理を加えること c) Stress (kg/mm²) により素材自体の 100 強度の変化は認 50 められないが、 0 10 20 薄膜を被覆した 細線,特にボロ ンカーバイド薄 ・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 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")が, 熱処理の時間の 経過につれて界 面で拡散が促進



ィラメントの応力---歪曲線 a)素材,b)ポロンカーバイド ・アドパンスト・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)。り 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。またり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、のでは 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。

-109-



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。 53µm⁽⁾ 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%



の比例限と引張強さ

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

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



線アドバンスト・フィラメントの引張 試験

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

-112-

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。



スト・フィラメントの引張試験



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





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。

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。

- 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.

-116-

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。

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)) 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, ii) 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

-119-

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。

-120-

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。