イオンビームスパタリングと酸素イオン 照射併用法による結晶質 Al_2O_3 膜の 作製とその耐摩耗特性[†]

松村直巳^{††} 林 常昭^{†††}

株式会社ライムズ第4研究室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 6 (1997), pp. 528-534

Preparation of Crystalline Al_2O_3 Films by Ion Beam Sputtering Combined with Oxygen Ion-Irradiation and Their Wear Resistance Properties

Naomi Matsumura^{††} and Tsuneaki Hayashi^{†††}

4th Research Group, Research Institute for Metal Surface of High Performance, Ltd., Minato-ku, Tokyo 105

Fabrication of crystalline Al_2O_3 films by the method consisting of ion beam sputtering of the Al target in an oxygen atmosphere and a simultaneous oxygen ion-irradiation toward the specimen surface was carried out.

At 573 K, the simultaneous oxygen ion-irradiation under 120 kV-0.077 A/m² conditions formed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal films, whereas amorphous Al_2O_3 was produced without oxygen ion-irradiation. At 1073 K, the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal was produced without oxygen ion-irradiation. On the other hand, ion-irradiation under 150 kV-0.103 A/m² conditions created the $(\alpha+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystal.

The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $(\alpha+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals were produced at low temperatures as compared with the conventional procedures such as PVD and CVD. Therefore the enhancement of crystallization of Al_2O_3 film by oxygen ion-irradiation was clarified.

Wear resistance tests using the ball-on-disk method showed that disks coated with crystallized Al_2O_3 films had higher resistance than the amorphous Al_2O_3 -coated and non-coated disks with increasing hardness number.

(Received September 30, 1996)

Keywords: Al_2O_3 film, amorphous, crystallization, ion beam sputtering, ion beam irradiation, X-ray diffraction, rutherford backscattering spectrometry, transmission electron microscopy, wear resistance

I. 緒 言

真空蒸着あるいはイオンビームスパタリングによる製膜とイオンビーム照射を併用した、いわゆる IBED (Ion Beam Enhanced Deposition) 法, IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法あるいは DIBD (Dual Ion Beam Deposition) 法による製膜が、機械的特性の改善、機能性薄膜の作製、デバイス関連の新材料開発さらには組成を連続的に変化させる傾斜膜の作製等の手段として近年注目されている。この手法の特徴として①イオン照射量と蒸着量を独立に制御できる、②膜と基板との境界部にミクシング層が形成される、③比較的低温

度で製膜できる、④非熱平衡相の生成も可能などがあげられる。

一方、 Al_2O_3 膜は、耐摩耗性、耐熱性、耐食性、および耐酸化性に優れ、さらに TiN, TiC に比べて原料価格が低廉であるという実用化に際して大きな利点を有している。この Al_2O_3 膜は熱 CVD で 1273 K 以上の温度で作製すれば、安定な結晶相である α 相が生成される⁽¹⁾⁽²⁾。

しかしながら、通常の真空蒸着、PVD, CVD などの、数百℃という基板に与える熱的影響が比較的少ない処理温度で行うドライプロセス法においては、アモルファス状態の Al_2O_3 薄膜しか生成されない。著者らは以前より比較的低い製膜温度で結晶質の Al_2O_3 膜の作製を試みてきており、その関連実験としてアモルファス状態の Al_2O_3 薄膜に種々のイオンを照射し結晶相への変態を誘起するイオン種の探索を行い、それにより $\text{Ar}^+ < \text{B}^+ < \text{Al}^+ < \text{O}^+$ イオンの順で γ 相への変態率は大きく、 He^+ , Ti^+ , Zr^+ , Xe^+ イオンでは変態は観察されないという結果が得られた⁽³⁾。

今回、真空中容器内を O_2 雰囲気とし Al の供給をイオンビ

[†] 1991年4月日本金属学会春期大会において一部発表

^{††} 現在：舞鶴工業高等専門学校機械工学科(Present address: Department of Mechanical Engineering, Maizuru National College of Technology, Maizuru-shi, Kyoto)

^{†††} 現在：知財サービス㈱(Present address: IP Service Corporation, Chiyoda-ku, Tokyo)

ームスパタリングで行い、製膜中同時に O^+ イオンの照射を行う方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾で、従来法よりも低い処理温度で γ 結晶質の Al_2O_3 膜の作製を試みた。さらに処理温度を高温にし Al_2O_3 の他の結晶相についても調査した。得られた膜の特性評価として、アモルファス状態の膜を含め耐摩耗性試験を実施した。

II. 実験方法

1. Al_2O_3 薄膜の作製と O^+ イオン照射

Fig. 1 は本研究で用いた実験装置図を示す。試料の作製は、まず真空容器中にて鏡面仕上げをした Al 合金 ($\text{Al-10.8Si-0.23Fe-2.73Cu-0.32Mg}(\text{mass}\%)$) ならびに SUS304 ($\text{Fe-19.0Cr-9.0Ni}(\text{mass}\%)$) 基板を加熱機構を備えた試料台 I に固定し、 6.7×10^{-4} Pa まで真空引きした後、バケットイオン源からの Ar イオンビーム照射 ($2 \text{ kV-13.0 A/m}^2\text{-10 min}$) により表面クリーニングを実施した。 Al_2O_3 薄膜は、ガス供給管から O_2 を分圧 1.9×10^{-2} Pa で導入しながら、スパッタイオン源より Ar イオンビームをターゲット Al (5 N) に対し $2.6 \text{ kV-31.0 A/m}^2$ の条件で照射することで作製した。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

この場合、一部の試料では、製膜中同時に質量分離された O^+ イオンを照射した。照射条件は加速電圧 $120, 150 \text{ kV}$ 、電流密度 $0.077 \sim 0.103 \text{ A/m}^2$ とした。この場合、 O_2^+ の混入が考えられるが、その存在比が極少と想定されること、混入した場合でも O^+ と同一の入射速度をもち製膜層に対する注入深さは同じであること、またドーズ量が考慮されなければならない場合であってもイオン電流値から正確にその値が算定できることから、本実験の遂行上問題はないと判断した。作製した試料の一覧を Table 1 に示す。試験片の温度は基板に直接固定した熱電対により測定し、室温から 1073 K まで変化させた。この場合、イオンビーム照射の有無によって基板温度が設定値からずれないように、加熱機構のヒータ電流値を調整した。基板として処理温度が 573 K 以下の場合には Al 合金を、 973 K 以上の場合には SUS304 を用いた。膜厚は膜の一部に付けた段差を接触式膜厚計により測定することにより求めた。その際、各供試材の製膜層の厚さを同一にするため処理時間を調整した。すなわち、 O^+ イオンを照射しない場合の堆積速度は 0.22 nm/s であるが、 O^+ イオンを照射した場合は製膜層のスパタリングにより堆積速度が遅くなる。そこであらかじめ各条件における堆積速度を求め (Table 1)、これをもとにすべてのサンプルで $4 \mu\text{m}$ の膜厚となるようにした。

2. X 線回折測定

作製された Al_2O_3 薄膜の結晶型は薄膜 X 線回折結果により同定した。X 線回折は入射角 3° 一定の条件で測定した。

3. 硬さ測定

硬さ測定は微小ビッカース硬度計を用い、測定荷重 0.098 N (10 gf) で行った。圧痕が小さく読み取りが困難な場合は、偏光顕微鏡で写真撮影をした後、圧痕幅を測定した。

4. 走査電子顕微鏡観察

イオン照射の有無による表面および断面性状の違いを見る

Table 1 Summary of experimental conditions for the prepared specimens.

Sample Name	Substrate	Condition of Al supply sputtering Accelerated voltage (kV)- current density (A/m^2)	O_2 gas partial pressure (Pa)	Irradiating condition of single charged Oxygen ion Accelerated voltage (kV)- current density (A/m^2)	Deposition rate (nm/s)	Substrate temperature (K)
Sample A	Al alloy (Reference)	—	—	—	0.22	—
Sample B	Al alloy	2.3-12.8	1.9×10^{-2}	—	0.22	313
Sample C	Al alloy	2.3-12.8	1.9×10^{-2}	—	0.22	573
Sample D	Al alloy	2.3-12.8	1.9×10^{-2}	120-0.077	0.20	573
Sample E	SUS304 (Reference)	—	—	—	0.22	—
Sample F	SUS304	3.0-17.7	1.9×10^{-2}	150-0.103	0.19	973
Sample G	SUS304	3.0-17.7	1.9×10^{-2}	—	0.21	1073
Sample H	SUS304	3.0-17.7	1.9×10^{-2}	150-0.103	0.19	1073

— not treated.

ために走査電顕観察を実施した。断面観察の場合は試料を基板ごと破断し、その破面を観察した。なおいずれもチャージアップを避けたためにあらかじめPt-Pdコーティングを施した。

5. 透過電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察はTable 1に示すC材について行った。基板を $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=1:9$ の液による化学研磨で取り除き、 Al_2O_3 層のみを観察した。加速電圧は200 kVとした。

6. ラザフォード後方散乱法(RBS)による定量測定

573 Kで製膜したC材、D材についてRBSによりAl:Oの量比を測定した。測定条件は、入射イオン $^4\text{He}^+$ 、入射エネルギー 3.68×10^2 fJ (2.3 MeV)、入射量10 μC 、入射角 0° 、散乱角 160° 、ビーム直径1 mmとした。

7. 耐摩耗試験方法

耐摩耗試験は、ボールオンディスク法で実施した。すなわち、 Al_2O_3 層をコーティングしたディスク(直径5 cm、厚さ2 mmの円板)を試験片とし、その上方から固定されたボールを一定荷重で押し付け、同一円周上をボールが移動するようにディスクを等速回転させる方式である。ボールには直径6 mmのルビー(α 結晶相 Al_2O_3 、硬さ2850 Hv)を用い4.9 N (500 gf)を負荷した。他の条件は摺動速度1 cm/s、大気中湿度30~50%、無潤滑とし、走行距離69.1 mまで試験した。試験後、ディスクならびにボールの摩耗面を光顕観察し、耐摩耗性は光顕写真をもとにそれぞれの損耗体積を算出して評価した。

III. 実験結果および考察

1. X線回折結果

X線回折測定した結果をFig. 2に示す。B材では基板であるAl合金のピークのみ見られ、低角度側には緩慢な極大が存在することから Al_2O_3 薄膜はアモルファス状態にあると判断された。

製膜温度を573 KとしたC材の場合も、同様に Al_2O_3 薄膜はアモルファス状態であったが、製膜と同時に O^+ イオン照射を行ったD材では γ 相が生成された。 O^+ イオン照射をしながら973 Kで製膜したF材は γ 相、イオン照射なしで1073 K製膜のG材についても γ 相であった。G材の作製条件にさらに O^+ イオン照射を併用したH材では、 $(\alpha+\theta)$ 相が生成していた。このように同一処理温度であっても、 O^+ イオンを照射した場合に結晶化が起りやすいことについては、著者ら⁽³⁾によって考察されている。

アモルファス状態の Al_2O_3 を加熱した場合の熱転移系列は、アモルファス $\rightarrow\gamma\rightarrow\delta\rightarrow\theta\rightarrow\alpha$ の順であり、 γ 以上の結晶相の生成には873 K程度以上、 α 単相の生成には1473 K程度以上での熱処理が必要とされている⁽⁶⁾。

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of Al_2O_3 films under various conditions.

本法によれば、すなわちイオンビームスパタリングによる製膜にイオン照射を併用すれば、従来報告されている温度よりも低温で結晶質 Al_2O_3 が合成されることが示された。

2. 硬さ試験結果

硬さ試験結果をFig. 3に示す。基板温度573 Kでイオン照射を施さないC材では、アモルファス状態で硬さは約1000 Hvであったが、イオン照射したD材の場合は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相で2550 Hvと約2.5倍の硬さを示した。973 Kでイオン照射併用により製膜したF材の硬さは、D材とはほぼ同程度であった。1073 Kで製膜した場合はイオン照射のないG材では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相で2700 Hvであったが、イオン照射したH材では $(\alpha+\theta)$ 相となりその硬さは約3600 Hvであった。なお硬さが1000~3600 Hvで変化するとダイヤモンド圧子の侵入深さは0.6~0.3 μm となり、4 μm の膜厚に対して7.5~15%であることから、基板の種類による影響、あるいは加熱による軟化の影響は少ないと思われる。桑野ら⁽⁷⁾は、反応性イオンプレATINGによる Al_2O_3 膜のヌープ硬さ測定の結果を示しており、本実験結果との直接比較は困難であるが、基板温度を室温から793 Kまで加熱することにより1700 Hkから3600 Hkまで増加するとしている。また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は一般に~2800 Hvと知られている⁽⁸⁾。

3. 走査電子顕微鏡観察

表面観察の結果を Fig. 4 に示す。基板温度 573 K で製膜した C 材の表面は平滑であるのに対し(粒状の領域は Al 合

Fig. 3 Variation in hardness of the Al_2O_3 films prepared at various temperatures.

金基板中の Si 析出物の形態を反映したものと思われる), 同一温度で照射を併用した D 材の方は微小な起伏が形成されていた。基板温度を 1073 K とした G 材では表面の起伏が激しくなっている。同温度で O^+ イオンを照射した H 材では, やや粗大化した粒状の下地中に一部柱状晶が形成されていた。この試料の場合, X 線回折の結果 (Fig. 2) では α 型と θ 型結晶との混合であることが示されたが, 下地と柱状晶が別の相であるかどうかの確認はなされなかった。

Fig. 5 には断面観察の結果を示すが, 組織はいずれも緻密な膜質であり, イオンビーム照射の有無による顕著な相違は観察されない。

4. 透過電子顕微鏡観察

処理温度 573 K で O^+ イオン照射した D 材の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の透過電顕観察の結果を Fig. 6 に示す。回折像がシャープなリング状であることから微結晶の集合体であり, また $\{400\}$ リングの一部より結像した暗視野像により $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の粒径は数十 nm と判断される。

Fig. 4 Scanning electron microscopic surface images of the Al_2O_3 films. (a) Sample C, (b) Sample D, (c) Sample G, (d) Sample H.

Fig. 5 Scanning electron microscopic images of the cross-sections in the Al₂O₃ films. (a) Sample C, (b) Sample D, (c) Sample G, (d) Sample H.

Fig. 6 Transmission electron microscopic images of Sample C. (a) Bright field image, (b) Dark field image taken by a part of the {400} ring, (c) Corresponding diffraction Pattern.

5. RBS による定量測定結果

573 K で製膜した C 材, D 材について RBS による Al 対 O の定量を行った. C 材では $\text{Al}:\text{O}=1:1.63$ であり, イオンビーム照射を併用した D 材では $\text{Al}:\text{O}=1:1.53$ であった. いずれもほぼストイキオメトリを満す値であり, イオンビーム照射を施したことにより, O が過剰に取り込まれるということではなかった.

イオンプレーティング法によれば, イオン化電流が小から大になるにつれ O 過剰からストイキオメトリ比を通り越し Al 過剰になることが報告されている⁽⁷⁾. O の過剰については, これは膜質のポーラス性により表面積が大きくなり, そこに吸着する O によることが一因としている. 本方法では Fig. 5 で示したように緻密な膜質であり, このような影響は少ないと考えられる.

6. 耐摩耗試験結果

Fig. 7 には各サンプルの耐摩耗試験後のディスクならびにボール摩耗痕の顕微鏡写真を示す. A 材は無被覆の Al 合金であり比較材としたものである. アモルファス状態の Al_2O_3 で被覆された B, C 材では, コーティング層下部の基板にまで損耗が及んでいる. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層で被覆された D 材では, いまだに Al_2O_3 層が残存している. なお A, B, C および D 材の場合にはルビーボール表面の損耗はほとんど観察されな

った. A~D 材について, ディスク損耗体積を算出した結果を Fig. 8 に示す. 損耗体積の量により耐摩耗性の評価とすると, 摺動距離 69.1 m の時点で B, C 材では, 無被覆の Al 合金(A 材)に比べて約 2.9 倍の耐摩耗性を有しており, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相で被覆された D 材では A 材に比べて約 14.6 倍の耐摩耗性を有していた. B, C 材では製膜温度が異なるにもかかわらず, Fig. 3 で示したように硬さの値がほぼ同じであることから, 耐摩耗性の評価に差がなかったと言える.

Fig. 8 The relation between disk wear volume and sliding distance after wear resistance testing.

Fig. 7 Optical microscopic images of the specimen disk and ruby ball after wear resistance testing.

無被覆の SUS304 基板(E 材)と、973 K で処理し γ - Al_2O_3 層を被覆した F 材では、ルビーボールに基板の SUS304 が付着し損耗体積の正確な算出はできなかった。1073 K で製膜した G, H 材では段差計によってもディスクの損耗はほとんど検出されず、ルビーボール側に損耗が観察された(Fig. 7)。ボールの損耗体積は G 材で $2.4 \times 10^4 \mu\text{m}^3$, H 材で $2.3 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ であり、耐摩耗性の評価をボールの損耗体積で行うと、 $(\alpha+\theta)$ 結晶相である H 材の方が G 材の γ - Al_2O_3 よりも約10倍耐摩耗性が優れていたといえる。

摺動距離に対する摩擦係数の変化は、1073 K で製膜した G, H 材では0.2~0.3の範囲の低い値を示したが、G 材と同じ γ - Al_2O_3 結晶相であってもより低温で作製した場合には0.7→0.55で変化した。アモルファス状態 Al_2O_3 は0.4~0.5の間で変化した。

Lux ら⁽⁹⁾は耐摩耗の用途には α - Al_2O_3 か κ - Al_2O_3 が用いられており、 γ - Al_2O_3 やアモルファスでは軟質すぎるとしている。本研究の耐摩耗試験条件では、 γ - Al_2O_3 とアモルファス Al_2O_3 では耐摩耗性に差があり、また摩擦係数に関しては高温で作製した方がより低い値を示すことが明らかとなった。

IV. 結 言

今回、 O_2 雰囲気中で Al の供給をイオンビームスパタリングで行いながら、 O^+ イオンビーム照射を行うことで、従来法よりも低い製膜温度で結晶質の Al_2O_3 膜の作製を試みた。また、アモルファス膜を含め種々の結晶形の耐摩耗特性比較を行った。

(1) 製膜温度が 573 K の場合はアモルファス状態の Al_2O_3 が生成されるが、これに O^+ イオン照射を行った場合では γ 相が生成された。1073 K 製膜の場合は γ 相が生成するが、これに O^+ イオン照射を併用すると $(\alpha+\theta)$ 相の膜が得られた。これらにより、イオン照射による Al_2O_3 の結晶化促進作用が確認された。

(2) 硬さ測定の結果、573 K 製膜のアモルファス状態のものは 1053Hv であったが、 O^+ イオンを照射して γ - Al_2O_3 に

した場合は 2550Hv と約2.5倍の硬さを示した。1073 K で製膜した場合は γ - Al_2O_3 相で 2700Hv であったが、これに O^+ イオン照射をした $(\alpha+\theta)$ 相の場合は約 3600Hv を示した。

(3) Al_2O_3 膜の断面を走査電子顕微鏡観察した結果、組織はいずれも緻密であり、イオンビーム照射の有無による顕著な相違は観察されなかった。処理温度 573 K で O^+ イオン照射し γ - Al_2O_3 相とした膜を透過電顕観察した結果、微結晶の集合体でありその粒径は数十 nm 程度であった。

(4) RBS 測定により、 O^+ イオン照射を行った場合であっても、照射を行っていない場合に比較し O が過剰に取り込まれているということはなかった。

(5) 本研究で行った耐摩耗試験の結果、無被覆の Al 合金に比べてアモルファス Al_2O_3 膜で被覆された場合は約2.9倍の耐摩耗性を有しており、 γ - Al_2O_3 相で被覆された場合では約14.6倍の耐摩耗性を有していた。 $(\alpha+\theta)$ - Al_2O_3 相で被覆された SUS304 は、 γ - Al_2O_3 相で被覆されたものよりも10倍ほど耐摩耗性に優れていた。摺動距離に対する摩擦係数の変化は、1073 K 製膜した場合は $(\alpha+\theta)$ 型でも γ 型でも 0.2~0.3 の値で変化した。573 K で製膜した γ 相の場合には約0.5という値を示した。

文 献

- (1) C. S. Park, J. G. Kim and J. S. Chun: J. Electrochem. Soc., **130**(1983), 1611.
- (2) T. Maniyla, P. Vuorisio and P. Kellunen: Thin. Sol. Films., **118**(1984), 437.
- (3) 松村直巳, 林 常昭: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1.
- (4) G. Emiliani and S. Scaglione: J. Vac. Sci. Technol., **A5**(1987), 1824.
- (5) J. K. G. Panitz, C. R. Hills and D. R. Tallant: J. Vac. Sci. Technol., **A8**(1990), 1313.
- (6) A. L. Dragoo and J. J. Diamond: J. Amer. Ceram. Soc., **50**(1967), 568.
- (7) 桑野三郎, 杉山匡宏, 渋谷佳男, 大竹輝徳, 沖 猛雄: 金属表面技術, **36**(1985), 458.
- (8) 例えば作花済夫編: セラミックスを知る事典, アグネ, (1985), 2.
- (9) B. Lux, C. Colombier and H. Altena: Thin Solid Films, **138**(1986), 49.