イオンプレーティング法の工学的応用に関する研究*

—アドバンストフィラメントの作成—

中 井 哲 男** 大 前 伸 夫*** 築 添 正***

Application of Ion Plating Technique to Technology

—Development of the Advanced Filaments—

Tetsuo NAKAI, Nobuo OHMAE, Tadasu TSUKIZOE

Ion plated film has good properties, that is, a good adherence onto the substrate, a high strength of the film and a film formation all over the surface without rotation or inclination of the substrate, because ion plating is the new technique by which ions are deposited onto the substrate under the electric field in vacuum. So, it is easily imagined that ion plating technique can be applied to technology at wide region, e.g. application to tribology and strengthening of the materials. In the present research, an ion plating apparatus with the sputtering technique, which can be applied to refractory materials and chemical compounds, was developed, and tensile tests of the advanced filaments covered with B_4C , Cu, and Ti films were performed with an Instoron tensile testing machine. The results of the tensile tests reveal that the proportional limit and tensile strength of the stainless steel covered with B_4C increased up to about 133% and 126% respectively. Also discussions were made about disruption of advanced filaments with a SEM.

1. 緒 言

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、電界で加速して基板上に付着させる方法で1963年Mattox¹⁾により開発された新しい薄膜生成法である。イオンプレーティングの長所として、基板上への付着性能が優れており²⁾、膜自体の強度が高く、基板を回転あるいは傾斜させることなく全面に薄膜を作成することができ、湿式めっき法では不可能である絶縁物あるいは半導体にも応用できるという点を挙げることができる^{3)~5)}が、ほかに廃液による公害を生じないという長所も有しているので、近年湿式めっきに代わる技術として非常に注目をあびている。したがってイオンプレーティング法の工学的応用も広く、固体潤滑剤、耐摩耗材料、耐腐食材料などのトライボロジーへの用途、あるいは材料の強化など考えられるが、このような問題についての詳細な報告^{6)~11)}はあまり見られない。

本研究においては、材料自体の長所をそこなくことなく材料の欠点を補うため、高融点材料、分子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イオンプレーティング装置の開発¹²⁾を行い、この装置を用

い工学的応用の一例として金属細線にボロンカーバイド、銅、チタン膜を付着させ、いわゆるアドバンストフィラメントの製作を行い、金属細線強化に着目して引張試験をした。かつアドバンストフィラメントの破断状態を走査型電子顕微鏡で観察し、イオンプレーティング膜による金属細線強化について検討を加えた。

2. 実験装置および方法

図1にイオンプレーティング装置の概略を示す。アド

図1 実験装置

* 原稿受付 昭和51年4月18日。昭和50年度精機学会春季大会学術講演会(昭和50年4月5日)にて発表。

** 学生会員 大阪大学工学部(吹田市宇山田上)

*** 正会員 大阪大学工学部

バンストフィラメントを作成するに際して, 真空容器内の真空度を約 10^{-5} Torr に排気した後, アルゴンガスを注入して $2 \sim 3 \times 10^{-2}$ Torr にする. このとき電極(正)③と金属細線(負)②に7kVの直流電圧を印加してグロー放電を発生させアルゴンイオンによる金属細線表面清浄化を15min間施す. その後ターゲット①間に交流高圧電圧10kVを負荷してターゲット物質をスパタさせ, グロー放電中でイオン化を行わせて電極(正)③と金属細線(負)間のバイアス電圧で加速して付着させる. なお本実験装置は上述したようにスパタリング法を利用しているので, 金属のみならず高融点材料あるいは分子材料にも応用することが可能であるが, 付着速度が遅いという欠点を有している. これに対しては, ターゲットを複数にしてスパタリングの生じる表面積を広くし, 付着速度の増大を図ることにより問題を解決している.

本研究において, ターゲット物質としてはボロンカーバイド, 銅, チタンを用い, 金属細線は $53 \mu\text{m}\phi$, $30 \mu\text{m}\phi$ のステンレス鋼線, $100 \mu\text{m}\phi$, $10 \mu\text{m}\phi$ のタングステン線を用い, 膜厚約 $3000 \text{ \AA}$ で付着させた. このようにして作成したアドバンストフィラメントの引張試験片形状を図2に示す. (a)は $100 \mu\text{m}\phi$, $53 \mu\text{m}\phi$ の細線の引張試験に用いた場合, (b)は $30 \mu\text{m}\phi$, $10 \mu\text{m}\phi$ の細線の引張試験に用いた場合であるが, 双方の試験片をインストロン万能試験機に取付け, ひずみ速度 1 cm/min で引張試験を行った.

3. 実験結果および考察

図3は引張試験より得られた応力-ひずみ曲線から比例限または引張強さに注目し, 比例限や引張強さと薄膜材料あるいは熱処理との関係について整理した図である. また応力-ひずみ曲線の一例を図4,5に示す. 図4は直径 $53 \mu\text{m}$ のステンレス鋼線素材と種々のイオンプレATING膜を付着させた場合, 図5はこれらに 300°C 10hの熱処理を施した場合の応力-ひずみ曲線である. 双方とも(a), (b), (c), (d)はそれぞれステンレス鋼線素材およびステンレス鋼線素材にボロンカーバイド, 銅, チタンをイオンプレATINGしたものである. 図3, 4, 5

図3 アドバンストフィラメント(素材材料 $53 \mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼)の比例限と引張強さ

図4 アドバンストフィラメント(素材材料 $53 \mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼)の応力-ひずみ曲線

図5 300°C , 10h 熱処理を施したアドバンストフィラメント(素材材料 $53 \mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼)の応力-ひずみ曲線

図6 53 μm ϕ ステンレス鋼線素材破断後の SEM 写真 図7 ボロンカーバイド・アドバンスドフィラメント (素材材料 53 μm ϕ ステンレス鋼) 破断後の SEM 写真

より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が破断に至るまでの伸びは減少しているが、比例限、引張強さとも上昇していることがわかる。特にボロンカーバイド薄膜による強化が最大で、次いでチタン、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、イオンプレーティングを行った細線、特にボロンカーバイド膜を被覆した細線の比例限、引張強さの増加は著しい。これは通常ボロンカーバイドの基板への付着性能はボロンカーバイドが分子状であるためチタンや銅より劣るが²⁾、熱処理時間の経過につれて界面で拡散が促進され付着性能が良好になるとともに固溶体硬化層が厚くなるので徐々に比例限や引張強さが増加すると考えられる。またこれらのアドバンスドフィラメントの破断状態を調べるため走査型電子顕微鏡を用いて破断面および破断面近傍の観察を行った写真を図6、図7、図8、図9に示す。図6(a)、(b)はそれぞれ直径53 μm 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約25 μm 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)の破断面近傍においては転位が細線表面から抜けてできるスリップステップの形成が観察される。これに対し図7(a)、(b)、(c)は直径が53 μm のステンレス鋼線にボロンカーバイドをイオンプレーティングした写真である。(a)で見られるよ

うに破断面においては素材の場合と同様延性材料特有の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ものと思われる。また細線は局部収縮して破断しており、直径は約25 μm 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3で見られる見かけの引張強さの増加率とほぼ同じ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膜の剝離している箇所も存在する。この箇所では素材同様スリップステップの形成が観察されるが、この量は素材よりも少ない。また膜が強く付着して剝離し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くなっていることがわかる。これはイオンプレーティングボロンカーバイド膜や固溶体硬化層の存在により細線表面から転位が抜けにくくなるからであろうと考えられる。すなわち薄膜が強く細線に付着している箇所や固溶体硬化層の存在している箇所では転位の運動が妨げられるため細線は塑性変形しにくくなり、比例限や引張強さが上昇すると思われる。次に図8(a)、(b)、(c)はそれぞれ直径53 μm のステンレス鋼線にチタンを付着させた場合の破断面および破断面近傍のSEM写真である。(a)から破断面は素材と同様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剝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)では膜が付着して

図8 チタン・アドバンスドフィラメント (素材材料 $53\mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼) 破断後の SEM 写真

図9 銅・アドバンスドフィラメント (素材材料 $53\mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼) 破断後の SEM 写真

図10 比例限内応力での引張試験におけるアドバンスドフィラメント (素材材料 $53\mu\text{m}\phi$ ステンレス鋼) の SEM 写真

いるのでボロンカーバイドと同様スリップステップの形成が妨げられている。また図3に示したようにボロンカーバイドを付着させた場合とチタンを付着させた場合の比例限、引張強さもほぼ同程度上昇している。しかしボロンカーバイドとチタンとは全く性質を異にする。すなわちボロンカーバイドはダイヤモンドに次いで硬度の高いぜい性材料であるのに対し、チタンは延性材料である。ところがチタンに微量の炭素、窒素、酸素を添加すると硬度は高くなりもろい物質となる。よって本研究においては試料作成中に残留ガス中に存在する微量の炭素、窒素、酸素が混入しボロンカーバイドに類似した性質の薄膜ができたのであろうと考えられる。一方、図9は銅をステンレス鋼線に付着させたときの破断面、破断

面近傍の SEM 写真である。(a)の破断面においてはディンプルパターンが観察できるが、(b)の破断面近傍では図7、図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剝離現象は生じていないが、図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表面から抜け出すため、比例限、引張強さがあまり上昇しなかったと考えられる。またアドバンスドフィラメントの破断に至るまでの様子をより詳細に調べるため、比例限内の応力で引張試験を行った後の細線の SEM 写真を図10に示す。(a)、(b)、(c)はそ

図 11 アドバンストフィラメント (素材材料 30 μm ステンレス鋼) の比例限と引張強さ

れぞれボロンカーバイド、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分が降伏して破断、剝離を起こし、その箇所から転位が抜け出して細線の降伏が生じ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。これに対し銅の場合はボロンカーバイドやチタンの場合と異なり、剝離現象は観察されず、一見欠陥のない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て細線は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強化の割合の変化について実験を行った結果を図 11 に示す。これは直径 30 μm 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あるいはこれに熱処理を施した細線の引張試験結果であるが、53 μm のステンレス鋼線の場合と同様、素材に熱処理を施しても比例限や引張強さには影響は見られないが、イオンプレーティング薄膜を付着させたり熱処理を施すと比例限、引張強さは大きく増す。イオンプレーティングボロンカーバイド薄膜で細線を被覆した場合の比例限、引張強さの増加率は直径 53 μm のステンレス鋼線でそれぞれ 33%、26%、直径 30 μm のステンレス鋼線でそれぞれ 34%、32% で細いアドバンストフィラメントの方が高い強化率を示している。この原因としてイオンプレーティング薄膜により転位が細線表面から抜け出すのが阻止されるだけで細線が強化されるならば、線径の相違によりあまり強化率は変わらないと思われるが、これに付け加えイオンプレーティング法においては付着物質

図 12 アドバンストフィラメント (素材材料 100 μm タングステン) の引張強さ

図 13 アドバンストフィラメント (素材材料 10 μm タングステン) の引張強さ

が高運動エネルギーを有して細線に付着するので、細線の温度上昇による拡散やイオン注入等の効果が生じ、細線内部に付着物質が入り込み固溶体硬化層を形成して転位の運動を妨害するからであろう。したがって線径の割合に対し固溶体硬化層の割合の高い細いアドバンストフィラメントにおいて高い強化率を示すのであらうと考えられる。

図 12 には素材の材質を変えた場合のアドバンストフィラメントの引張試験結果を示す。細線素材としては直径 100 μm のタングステン線を使用し、これにボロンカーバイド、銅およびチタンを付着させて引張試験を行ったが、引張強さは減少しないが、ステンレス鋼線アドバンストフィラメントの場合のように著しく増加しないことがわかる。また図 13 は直径 10 μm のタングステン線素材とこれにボロンカーバイドをイオンプレーティング法により付着させたアドバンストフィラメントあるいは素材やアドバンストフィラメントに熱処理を加えた細線の引張試験結果である。図 12 と同様イオンプレーティング膜の付着による細線の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いので、タングステン線内において転位が運動しにくく、薄膜の付着や固溶体硬化による転位の運動阻止の効果が現れなかったからであらうと考えられる。したがってイオンプレーティング膜により細線の強化を行おうとするならば、線径の細い引張強さの低い細線に対して非常に有効であり、細線の性質を劣化させることなく比例限や引張強さを上昇させることが可能である。よって細線の材料を選択することにより工学的に十分応用できるものと思われる。

4. 結 言

アドバンストフィラメントの引張試験結果および走査型電子顕微鏡観察から次のことを結論として挙げる事ができる。

- (1) イオンプレーティング法によりステンレス鋼線に種々の物質を付着させて作成したアドバンストフィラメントは比例限、引張強さとも素材より上昇させることができる。特にボロンカーバイドで被覆した場合、 $53\mu\text{m}\phi$ のステンレス鋼線で比例限、引張強さはそれぞれ 33%, 26% 上昇する。
- (2) アドバンストフィラメントに熱処理を加えると、さらに比例限、引張強さは上昇する。また強化の割合は直径の小さな細線の方が高い。
- (3) タングステン線のアドバンストフィラメントはタングステン線自体の強度が高いため引張強さは減少しないが、強化することが困難である。
- (4) ステンレス鋼線のアドバンストフィラメントは細線の変形により先に薄膜が降伏し、その箇所から素材の降伏が生じ破断に至る。

最後に実験に協力された当時の本学学生山崎昭彦君に深謝致します。

文 献

- 1) D.M. Mattox: Film Deposition Using Accelerated Ions, *J. Electrochem. Technol.*, **2**, (1964) 295.
- 2) 築添 正, 中井哲男: イオンプレーティング金属膜のト

- ライボロジ, 潤滑, **19**, 11 (1974) 64.
- 3) D.M. Mattox: Fundamental of Ion Plating, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1, (1973) 47.
- 4) D. L. Chamber & D. C. Carmichael: Electron Beam Techniques for Ion Plating, *Research/Development*, May, **22**, 5, (1971) 32.
- 5) S. Aisenberg & R.W. Chabot: Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1, (1973) 104.
- 6) T. Spalvins: Bonding of Metal Lubricant Films by Ion Plating, *Lubric. Engg.*, **27**, 2, (1971) 40.
- 7) N. Ohmae, T. Nakai & T. Tsukizoe: Prevention of Fretting by Ion Plated Film, *Wear*, **30**, 3, (1974) 299.
- 8) N. Ohmae, T. Nakai & T. Tsukizoe: On the Application of Ion Plating Technique to Tribology, *Proc. 6th Int. Vac. Congr.*, (Kyoto, 1974), *Japan. Appl. Phys.*, Suppl. 2, pt. 1, (1974) 451.
- 9) N. Ohmae, T. Nakai & T. Tsukizoe: Ion Plated Film and Its Properties against Friction and Wear, *Proc. JSLE-ASLE Int. Lubric. Conf.*, (Tokyo, 1975), *Prepr. Int. Lubric. Conf.*, (June 10, 1975) 25.
- 10) N. Ohmae: Recent Work on Tribology of Ion Plated Thin Film, *Proc. 22nd Nat. Vac. Symp.*, (Philadelphia, 1975), *Amer. Vac. Soc.*, (1976) in the press.
- 11) N. Ohmae, T. Nakai & T. Tsukizoe: MoS Ion-Plated Carbon-Fibre-Reinforced Resin as an Advanced Self-lubricating Composite, *Wear*, **32**, (1976) in the press.
- 12) T. Nakai, N. Ohmae & T. Tsukizoe: Some Comments on New Technique of Ion Plating, *Bull. JSPE*, **8**, 1, (1974) 17.