チタンイオン注入による 単結晶 SiO₂ 上への高密着性銀皮膜の作製

馬 場 恒 明*, 畑 田 留 理 子*

Adhesion Improvement of Silver on SiO₂ Single Crystal Using Titanium Ion Implantation

Koumei BABA* and Ruriko HATADA*

Key Words : Silver, Titanium, Ion Implantation, Adhesion, SiO₂

1. 緒 言

セラミックス表面のメタライズはセラミックスの接合あるいは電子部品における電極形成など幅広い応用がある。しかしながらセラミックスとの親和性に乏しい金属では、密着強度が低く容易にはく離する。最近イオン注入法がこれの改善のため検討されてきているが、イオン種としてはアルゴン、酸素などの気体イオンが多く用いられており^{1)~5)} 金属イオンを用いた例は少ない^{6), 6)}。そこで本研究では比較的活性なチタンイオンを用い、銀を蒸着した単結晶 SiO₂ の密着強度に及ぼすチタンイオン注入の効果について検討した。

2. 実験方法

基板には #8000 でポリッシュ加工した単結晶 SiO₂ をアセトン中で超音波洗浄した後用いた。真空蒸着には高周波イオンプレーティング装置 (日本電子㈱製 SGC-8 M-II 型) を用いて、SiO₂ 基板上に銀皮膜を作製した。作製方法は次のとおりである。

イオンプレーティング装置内を 5×10^{-3} Pa 以下に真空排気した後、アルゴンガスを 6.7×10^{-2} Pa まで導入し、基板に -400V のバイアス電圧を印加し、高周波出力 400W でプラズマを発生させ、10min イオンボンバード処理により基板のクリーニングを行った。その後再排気し、電子ビームにより金属 Ag を加熱蒸発させ、基板表面へのコーティングを行った。コーティング条件として、基板温度は室温、蒸着速度は 0.4 nm s^{-1} で膜厚は 40, 70, 100 及び 130nm である。

真空蒸着により作製した種々の銀膜厚の試料に、金属イオン注入装置 (新日本製鐵㈱製 MEVVA IV 型) を用いてチタンイオンを注入した。注入条件は、次のとおりである。注入時の真空度は 4×10^{-5} Pa 以下であり、加速電圧は 70kV、注入量は 3×10^{15} 、 1×10^{16} 及び 3×10^{18}

個 cm^{-2} である。なおチタンイオンの質量分離は行っていない。

作製した皮膜の表面形態の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また加速エネルギー 2 keV のアルゴンスパッタリングを併用した X 線光電子分析装置 (㈱島津製作所製, ESCA-1000) により、皮膜の深さ方向の組成を分析した。X 線源には MgK α 線 (10kV, 30 mA) を用い結合エネルギーの補正には炭素の結合エネルギー (285eV) を基準として用いた。皮膜の基板に対する密着強度測定には、pull test (Quad Group 社製, Sebastian V 型) を用いた。

3. 結果と考察

図 1 には作製した銀皮膜の表面の SEM 写真を示している。図 1 (a) は注入量 1×10^{15} 個 cm^{-2} , (b) は注入量 3×10^{15} 個 cm^{-2} である。銀と SiO₂ は、濡れ性すなわち密着性が悪く、加熱あるいはイオン注入により皮膜がアイランドになることが知られており¹⁾、本研究においては、注入量 1×10^{15} 個 cm^{-2} の試料ではアイランドの生成が見られなかったが、注入量 3×10^{15} 個 cm^{-2} の試料ではアイランドが観察された。このことはイオンの注入量が多いためにイオンのエネルギーによる加熱、あるいはイオンによるスパッタのため皮膜が薄くなったことによるものと考えられる。

図 2 には ESCA による深さ組成分析の結果を示す。各元素の原子パーセントは各元素に由来する光電子のピーク面積から光イオン化断面積を考慮して計算したものである。膜厚 70nm で注入量 1×10^{15} 個 cm^{-2} の試料では、表面には銀のみが存在し、ケイ素は現れていない。また、注入された Ti は Ag 皮膜及び界面近傍に広く分布していることがわかる。一方、注入量 3×10^{15} 個 cm^{-2} とイオン注入量の多い試料では、注入時に銀がスパッタされたことと、アイランドの形成のために基板のケイ素が表面に現れている。

光電子の結合エネルギーについては、Ag は Ag₂O あるいは AgO 生成に伴う結合エネルギーの変化がほとんど

* 長崎県工業技術センター (〒856 長崎県大村市池田2-1303-8) Tech. Center of Nagasaki Pref. (1303-8, Ikeda 2-chome, Omura-shi, Nagasaki 856)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of Ag (70nm)/SiO₂ specimens Ti implanted with 70kV.
(a) 1×10^{16} ions cm⁻², (b) 3×10^{16} ions cm⁻²

Fig. 2 ESCA depth profiles of Ag (70nm)/SiO₂ specimens Ti implanted with 70kV.
(a) 1×10^{16} ions cm⁻², (b) 3×10^{16} ions cm⁻²

どないため化合物の同定ができなかったが、TiについてはTi 2p光電子の化学シフトから、皮膜及び界面近傍のTiは酸化物TiO₂として存在していることがわかった。

図3に種々の条件で作製した試料について pull test

Fig. 3 Adhesion between the Ag film and SiO₂ as a function of fluence.

により測定した密着強度の注入量依存性を示す。蒸着したままの試料では、いずれの膜厚の試料についても密着強度は約100kg cm⁻²程度であった。チタンイオンを注入した試料では、注入量 3×10^{16} 個 cm⁻² においていずれの膜厚の試料についても注入効果が見られた。また膜厚40及び70nmの試料では注入量 1×10^{16} 個 cm⁻² においても密着強度はかなり高く、pull testに用いたエポキシ接着剤より高い強度が得られSiO₂基板から破壊した。これらのことと注入されたチタンは、ESCA分析結果が示すように銀及びSiO₂基板に分布していることから、基板SiO₂の酸素と親和力の強いチタンによる界面ミキシングのため、銀/SiO₂界面の密着強度が向上したものと考えられる。

4. 結 言

SiO₂に100nm程度のAgを蒸着した後、加速電圧70kVでチタンイオンを注入することにより皮膜の密着強度が大きく改善されることが分かった。

(平成4年3月表面技術協会第85回講演大会にて発表)

(1993-6-16 受理)

文 献

- 1) L. Romana, P. Thevenard, G. Massouras, G. Fuchs, R. Brenier and B. Canut; Structure-Property Relationships in Surface-Modified Ceramics, p.181 (Kluwer Academic Publishers, 1989)
- 2) E. Abonneau, A. Perez, G. Fuchs and M. Treilleux; Nucl. Instr. and Meth., B59/60, 1183 (1991)
- 3) E. Abonneau, G. Fuchs, M. Treilleux and A. Perez; Nucl. Instr. and Meth., B46, 111 (1990)
- 4) A. Perez, E. Abonneau, G. Fuchs, M. Treilleux, C. J. McHargue and D. L. Joslin; Nucl. Instr. and Meth., B65, 129 (1992)
- 5) A. A. Galuska; Nucl. Instr. and Meth., B59/60, 487 (1991)
- 6) Chen Zhengyuan and Liu Jiarui; Nucl. Instr. and Meth., B36, 173 (1989)