

Adhesion Between Sputter-Deposited Polymer Films and Metal Substrates

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Yamada, Yoshinori メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/48198

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



高分子スパッタ膜と金属との付着性に関する研究

(課題番号01550056)

平成2年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書

平成3年3月

研究代表者 山田 良穂

； (金沢大学工学部講師)

高分子スパッタ膜と金属との付着性に関する研究

(課題番号01550056)

平成2年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書

平成3年3月

研究代表者 山田 良徳
; (金沢大学工学部講師)

算 号

8000-12802-0

金沢大学工学部

は し が き

研究組織

研究代表者： 山田 良穂 （金沢大学工学部講師）

研究分担者： 黒部 利次 （金沢大学工学部教授）

研究経費

平成元年度	1800千円
平成2年度	200千円
計	2000千円

研究発表

(1) 学会誌等

Y. YAMADA, K. TANAKA, & K. SAITO : FRICTION AND DAMAGE OF COATINGS FORMED BY POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND POLYIMIDE, Surface and Coatings Technology, 43/44, (1990)

(2) 口頭発表

- ①山田 良穂、永山 祐一、黒部 利次：ポリ四ふっ化エチレン（PTFE）のRFスパッタにより作成した膜のXPS、第38回応用物理関係連合講演会、平成3年3月28-31日発表予定
- ②山田 良穂、永山 祐一、田中 久一郎：PTFEスパッタ膜の摩擦耐久性に及ぼす成膜条件の影響、トライボロジー会議'90、平成3年5月13-15日発表予定

目 次

第1章 緒 言

1. 1	はじめに	1
1. 2	本研究の意義と目的	2

第2章 高分子材料とその薄膜の作成

2. 1	高分子材料	4
2. 2	高周波スパッタリング法	5
	〔1〕 高周波スパッタリング装置	5
	〔2〕 成膜方法	7
2. 3	真空蒸着法	8
	〔1〕 真空蒸着装置	8
	〔2〕 成膜方法	9

第3章 薄膜の生成過程と膜質の検討

3. 1	はじめに	10
3. 2	実験方法	11
	3. 2. 1 膜厚の測定および表面状態の観察	11
	3. 3. 2 ESCAスペクトルの測定	13
3. 3	実験結果および考察	14
	3. 3. 1 膜の生成速度の検討	14
	〔1〕 各種高分子材料のスパッタ膜の生成速度	14
	〔2〕 スパッタ膜の生成速度におよぼす成膜条件の影響	17

[3] 真空蒸着膜の生成速度	-----	19
3.3.2 生成膜の表面状態の検討	-----	23
[1] スパッタ膜	-----	23
[2] 真空蒸着膜	-----	29
3.3.3 PTFEスパッタ膜の分子構造の分析		
[1] バルク材とスパッタ膜における分子構造の異同	-	33
[2] 膜の分子構造におよぼす作成条件の影響	-----	39
3.4 本章のまとめ	-----	49

第4章 引っかき法によるPTFEスパッタ膜の 付着性および耐久性の検討

4.1 はじめに	-----	51
4.2 実験方法	-----	52
4.2.1 試料	-----	52
4.2.2 試験装置および実験方法	-----	53
[1] 繰り返し引っかき試験	-----	53
〔1〕 試験装置	-----	53
〔2〕 実験方法	-----	56
[2] 単一引っかき試験	-----	57
〔1〕 試験装置	-----	57
〔2〕 実験方法	-----	59
4.3 実験結果及び考察	-----	59
4.3.1 繰り返し引っかき試験	-----	59
[1] 膜の損傷とAEの検出状況及び摩擦力の変動状況		59
[2] 膜の耐久性におよぼす基板種の影響	-----	71

[3] 膜の耐久性におよぼす膜の作成条件の影響	----	74
4.3.2 単一引っかき試験	-----	76
[1] 膜の損傷過程とA Eの発生の対応	-----	76
[2] 膜の破断剝離強度におよぼす作成条件の影響	--	84
4.4 本章のまとめ	-----	87

第5章 引っ張り法によるP T F Eスパッタ膜と 金属蒸着膜との付着性の検討

5.1 はじめに	-----	89
5.2 実験方法	-----	90
5.2.1 実験試料	-----	90
5.2.2 装置および実験方法	-----	91
5.3 実験結果および考察	-----	92
5.3.1 スパッタ膜と金属蒸着膜との付着力	-----	92
5.3.2 バルク材とスパッタ膜における付着性の異同	-----	97
5.3.3 スパッタ膜の付着力におよぼす作成条件の影響	-----	100
5.4 本章のまとめ	-----	102

第6章 総 括

参考文献

第1章 緒 言

1. 1 はじめに

近年、機能性材料を目指す開発研究が盛んに推進されており、薄膜化も新しい機能性材料の創造の手法として注目されている。物質の薄膜化は、バルク状態では実現されない、またバルク状態とは異なった薄膜固有の物性の発現、さらにその物性を有効な機能として利用することの可能性、ひいては意図する機能の創造の可能性を有しているからである。このことは、薄膜化の過程が、原子、分子、微粒子から成長していくという微視的レベルの素過程にもとづいていることに起因しており、この素過程の適切な制御による分子構造制御と新機能の創造の可能性があることによる。今日、様々な材料の薄膜が、耐摩耗、耐腐食などのコーティングとしての利用といったバッシブな機能応用にくわえ、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの分野において a-Si 薄膜太陽電池、薄膜磁気ヘッド、SiC 薄膜高温センサー、薄膜 EL といった、高機能を利用した数多くのデバイスが考案、実用化されている⁽¹⁾⁽²⁾。

これまでは金属やセラックス材料の薄膜が主な研究、開発の対象であったが、近年では有機材料を素材とするものも注目されている。その理由の一つは、高分子は化学結合の仕方によってきわめて多様な分子構造（1次構造）をとりうるという無機材料にはない特徴があり、くわえて高次構造の多様性もあり、その特性や機能も多様なものとなることが期待されているからである。薄膜化プロセスにおいて高分子材料の分子構造の制御ができ、機能的分子設計が可能となれば、機能性材料の分野に革新的な影響をもたらすものと思われ、高分子材料の薄膜も機材の単なる保護膜、絶縁膜、固体潤滑膜といったバッシブな機能にとどまらずアクティブな高機能性を利用することとなるであろう。すでに有

機材料の導電体、半導体、超電導体を薄膜として利用する応用素子が提案され研究されている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

高分子材料の薄膜の作成方法には種々の手法があり、ウェットプロセスとしてはキャスト法、ディップ法、スピコート法、電解重合法、LB法が、またドライプロセスとしては、化学的気相重合法(CVD)、真空蒸着法やスパッタリング法などの物理的気相成長法(PVD)などがある。これらの中でデバイスの作成や分子構造制御の可能性を考慮するときウェットプロセスではLB法が、またドライプロセスではPVDやCVDが注目されるものである。しかしながら、これらの手法の有機薄膜の成膜への適用の研究報告はまだ少なく、したがって生成する膜の構造自身が十分に知られておらず、他の成膜法においても同様であるが、分子構造を制御できるような成膜手法の確立はこれからの問題であり、新しい種々の成膜法の提案、開発研究が進められているのが今日の状況である。

1. 2 本研究の意義と目的

本研究では、無機材料の成膜技術として広く利用されている、スパッタリング法を取り上げ、とくに絶縁材料の成膜が可能な高周波スパッタリング法によって有機材料(ポリ四ふっ化エチレン、ポリエチレン、メチルメタクリレート、ナイロン)薄膜の成膜を試み、主にポリ四ふっ化エチレン(PTFE)の薄膜について、その分子構造、機械的強度特性を検討したものである。バルクのPTFEは、優れた潤滑性、耐熱性、耐薬品性を有し、また電氣的絶縁性にも優れており、これの被膜は、固体潤滑膜や機材の化学薬品に対する保護膜、酸化防止膜、電氣的絶縁膜等の応用が、さらにはエレクトロニクス分野においては薄膜多層構造素子における絶縁膜としての応用も期待できるものである。

スパッタリング法によるP T F Eの薄膜化は、Harropらが初期に行っており、その後もP T F Eスパッタ膜の誘電特性や、潤滑特性を研究した報告が2,3なされており⁽⁶⁾⁽⁷⁾、固体潤滑膜としての応用を意図し摩擦特性、摩擦耐久性、およびこれらの特性の改善のための研究がなされている。しかしながら、スパッタリングによって、そもそもいかなる膜質、分子構造を有する膜が生成するののかについてはほとんど調べられていない。この点については、構造制御の可能性を追求する上でも、まず第1に検討されねばならないと考える。さらには摩擦耐久性の改善、向上の観点からも、膜質、分子構造と機械的強度特性との関連について検討しておくことが必要である。

以上のことを踏まえて本研究では、高周波スパッタリング法により成膜することを行い（第2章）、続いてこの手法により生成する膜の膜質の検討のために、膜の表面形状の測定及び、P T F Eのスパッタ膜とバルク材との分子構造の異同をE S C Aにより詳細に検討することを行い（第3章）、さらに膜の剝離破断強度（単一引っかき試験）、摩擦耐久性（繰返し引っかき試験）の検討（第4章）、また引っ張り法によって膜と各種の金属蒸着膜との付着強度の検討（第5章）を行うことにより、これらの機械的強度特性と分子構造との関係、分子構造と成膜条件（スパッタリング条件）との関係を統一的に明らかにすることを目的としている。なお本研究では、スパッタリング法における成膜速度、膜質との比較のために真空蒸着法による成膜も試みている。

第2章 高分子材料とその薄膜の作成

2.1 高分子材料

本研究で薄膜作成に使用した高分子材料は、低密度ポリエチレン (LDPE) 高密度ポリエチレン (HDPE)、メチルメタクリレート (PMMA)、6-ナイロン (6-Nylon)、66-ナイロン (66-Nylon)、ポリ四ふっ化エチレン (PTFE)、の6種類の汎用熱可塑性高分子である。PMMAは典型的な無定形高分子であり、他は結晶性高分子であり、LDPE、HDPE、6-Nylon、66-Nylonは球晶構造を、PTFEはバンド構造をとっている。HDPEはLDPEより高結晶性、高密度である。それぞれの高分子材料の化学構造式を図2.1に示す。

PTFEは、電気的絶縁性がよく、融点が327℃と高く300℃の高温でも安定した性質を示す。耐薬品性も優れており、熔融アルカリ金属、高温下のフッ素ガスに侵される以外は、全ての酸、アルカリ及び有機溶剤に耐える。これらの優れた性質のため、電気絶縁材料、腐食性薬品の導管など広く利用されている。

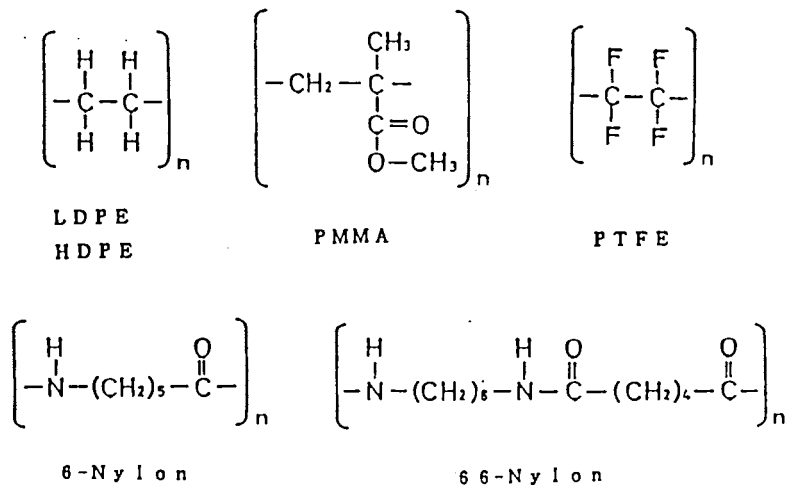


図 2.1 高分子材料の化学構造

また、非粘着性にも優れ、耐熱性もよいことから家庭用フライパン、オープン皿などにも利用されている。P T F Eの際だった特性の一つは摩擦係数が非常に小さいこと、この特性を利用して耐薬品性の要求される化学機械用のドライベアリングなどに用いられるが、耐摩耗性に劣ることが欠点である。さらに、これの被膜を固体潤滑剤として利用することも試みられている。

P M M Aは、あらゆるプラスチックの中で最高の透明性を持っており、電氣的絶縁性が良好であり、各種成形品として広く利用されているが、ガラス転移点が140℃で耐熱性に劣る。H D P E、L D P EもP M M A同様各種プラスチック成形品として広く利用されており、強靱で電氣的絶縁性、誘電特性にも優れているが、融点は120℃～130℃であり、耐熱性に劣る。

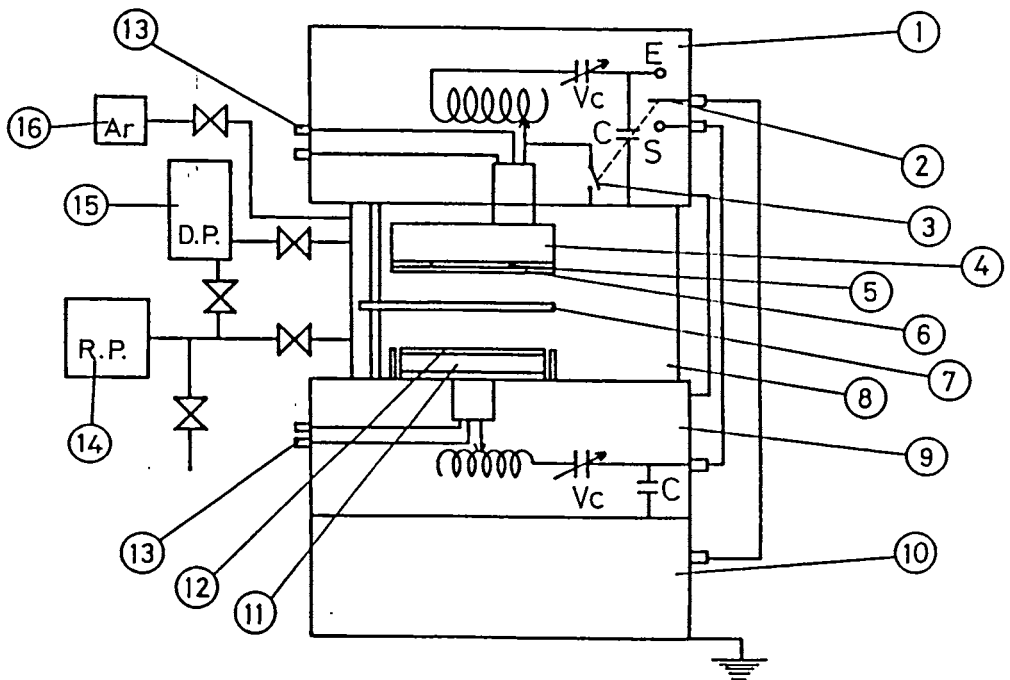
6-Nylonは、比較的耐熱性（融点215℃）があり、機械的強度、振動吸収性がよく、比較的low摩擦で自己潤滑性があり耐摩耗性にも優れることから、ギヤ、ボルトなどの各種機械要素のほか、耐熱性、耐薬品性もよいことから、燃料、排気の配管、高温耐薬品用パッキングなどにも利用されている。

2. 2 高周波スパッタリング法

〔1〕 高周波スパッタリング装置

本研究で使用した高周波スパッタリング装置の概略は図2.2の日本真空技術株式会社製の高周波スパッタリング装置S B R - 1 1 0 4 Eである。装置の概略を図2.2に示した。高周波電源の周波数は約13.56MHzで、最高高周波電力500Wである。真空槽（スパッタ室）の排気には、ロータリーポンプとディフュージョンポンプを使用しており、最高到達圧力は 10^{-6} Torr台である。上部電極④及び下部電極①は通常水冷されている。また必要に応じて基板の加熱も可能となっ

ている。下部電極は直径100mm、厚さ12mmの銅円板であり、本実験ではこの銅電極面に、スパッタリングする高分子試料を接着してターゲット⑫とした。上部電極面上に、ホルダー⑥によって基板⑤を設置する。両部電極間の距離は約60mmである。なお、本装置はスパッタエッチング機構を備えており、図の②のスイッチの切り換えによって基板側を逆スパッタリングすることができる。



- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| ① Matching box for etching | ⑨ Matching box for sputtering |
| ② R. F. change-over switch | ⑩ R. F. power supply |
| ③ Ground switch | ⑪ Lower electrode |
| ④ Upper electrode | ⑫ Target |
| ⑤ Substrate | ⑬ Cooling water |
| ⑥ Substrate holder | ⑭ Rotary pump |
| ⑦ Shutter | ⑮ Diffusion pump |
| ⑧ Vacuum chamber | ⑯ Ar gas bomb |

図 2.2 高周波スパッタリング装置

〔2〕 成膜方法

ターゲットの作成は以下に述べるようにして行った。P T F Eについては、ターゲットボンドによってP T F Eのシート（厚さ0.1mm）を電極面に接着したものをターゲットとした。ボンドの硬化は恒温槽中にて150℃、約5時間保持して行った。PMMAなど他の材料の場合、これらの融点がターゲットボンドの硬化温度に近いためボンドによって接着できない。このため適当な溶媒に溶かした溶液を電極面に薄く塗布し乾燥してターゲットを作成した。また基板にはスライドガラスを流水中で指洗後、アセトン中で15min超音波洗浄して用いた。

これらの基板とターゲットとをスパッタ室内に設置した後、スパッタ室を 5×10^{-6} Torrまで排気する。排気完了後、A r ガス（純度99.99%）を導入して圧力が 2×10^{-3} Torrになるよう保ち、続いてメインバルブを操作し所定の作成圧力（ $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ ）に調節した後、所定の放電出力（50W～150W）にてスパッタリングを開始する。スパッタリング開始直後には、高分子ターゲットの分解ガスの発生のため圧力が上昇するので、再度メインバルブを操作することによって放電時圧力を所定圧力に保持した。なおスパッタリングに先立ち、シャッターを閉じてターゲット表面を30秒程度スパッタクリーニングした。

スパッタリングによりターゲットが加熱するのでスパッタリングは10分おきに10分間の休止を入れこれを繰り返すことによって所定の時間スパッタリングを行った。P T F Eのターゲットのほかは、いずれも耐熱性に劣るため長時間のスパッタリングには耐えられなかった。このため、スパッタリングを20分ないし30分行うごとに新しいターゲットと交換した。P T F Eの場合には、ターゲット作成時に銅電極とP T F Eのシートとの間に細かい気泡の入るのを避けられず、スパッタリング中にこの気泡部分から穴があくことから、スパッタリング時間10分あるいは5分おきにターゲットを交換した。

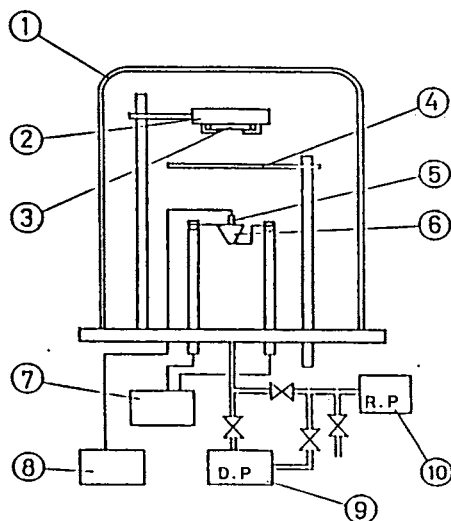
なお、膜作成のスputタリングに先だって、投入電力100W、圧力 5×10^{-3} Torrで基板を3分間スputタエチングしクリーニングした。

2. 3 真空蒸着法

〔1〕 真空蒸着装置

真空蒸着装置の概略図を図2.4に示した。排気はロータリーポンプとディフュージョンポンプによって行い、 10^{-6} Torr台の高真空に達する。

蒸着室（ベルジャー①）内には蒸着源⑥、基板ホルダー②、シャッター④が設置されている。蒸着源にはタングステン線をアルミナによってコートした、る壺（容量 1cm^3 ）である。



- | | |
|--------------------|----------------------|
| ① Bell Jar | ⑥ Evaporation source |
| ② Substrate holder | ⑦ Transformer |
| ③ Substrate | ⑧ Millivoltmeter |
| ④ Shutter | ⑨ Diffusion pump |
| ⑤ Thermo-couple | ⑩ Rotary pump |

図 2.4 真空蒸着装置

〔2〕 成膜方法

スパッタ膜との比較検討のために真空蒸着法による高分子薄膜の成膜も試みたが、成膜手順は以下のようである。

高分子材料のペレットを細かく刻んだものを蒸着バスケットに入れ蒸着源とした。基板（スライドガラス）を中性洗剤を用い流水中で洗浄後、アセトン中にて10分間超音波洗浄し、これを蒸着源上60mmの距離に設置した。排気は、ロータリーポンプで 10^{-2} Torr台まで粗排気後、ディフュージョンポンプで 10^{-6} Torr台の圧力まで排気した。スライダックを介して蒸着バスケットに通電し蒸発が開始し、所定の圧力に達した時点でシャッターを除いて所定の時間蒸着を行った。蒸着源の温度の測定は、る壺内に入れたクロメル-アルメルの熱電対により行った。蒸着源温度はスライダックを調節して行った。

第3章 薄膜の生成過程と膜質の検討

3.1 はじめに

これまでの研究報告では⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、一般に真空蒸着法で薄膜を作成する場合、良質の膜を得るには真空度、蒸着源温度、基板温度などの蒸着条件の厳密な条件設定が必要であるが、結晶性は比較的良いとされている。一方、高分子材料のスputタリングの例は少ないが、一般に膜質の再現性が比較的良くピンホールの少ない緊密な膜となるが、結晶性が極めて悪くなるとされている。高分子材料をスputタリング法や真空蒸着法によって成膜する場合、膜の生成過程で高分子鎖の切断が起こり、これらの切断分子鎖（セグメント）が基板上で再結合するものと考えられる。そのため、生成する薄膜の分子構造はバルク材のそれとは異なるとともに、作成条件によっても異なることが考えられる。

この章では、その他各種高分子材料の高周波スputタリングにより作成した膜について、膜の生成速度、及び膜質について検討した結果を述べる。このために、作成した高分子スputタ膜の表面状態を、SEM（走査型電子顕微鏡）および非接表面形状測定器によって詳細に観察することを行った。また比較のために真空蒸着法によっても、HDPE、66-Nylonの薄膜を作成し、同様の表面状態の観察と検討を行った。さらにPTFEのスputタ膜については、ESCAによって分子構造の分析を行い、バルク材の構造との異同および分子構造と成膜条件との関係について検討した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 膜厚測定および表面状態の観察

本実験での膜厚測定は非接触の表面形状測定器を用いた形状膜厚測定法によるものであり、基板の粗さを平均した平面と、膜の粗さを平均した平面との段差を膜厚とするものである。この方法には、通常、触針式の粗さ計が使われることが多いが、本実験では膜が高分子材料であるため、触針式では針が膜を破壊する恐れがあるので、レーザー光をプローブとする非接触変位計（ハイボス）を用いて構成した表面形状測定器（図3.1）を使用した。実際の膜厚測定では、ガラス基板上の膜の一部を粘着テープを用いて剥ぎ取り、膜面とガラス基板面との段差を測定した。その際に、適当な反射率を付与するため試料全面に金蒸着を施した。図3.3に測定結果の記録例を示す。

また膜の表面状態の検討は、SEMによる膜表面の観察および非接触変位計による膜の表面形状の測定によって行った。

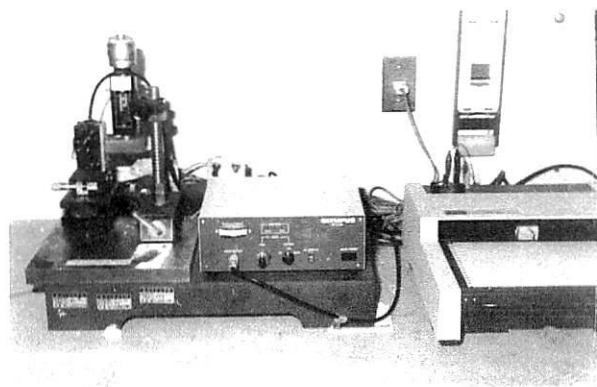


図 3.1 非接触表面形状測定器

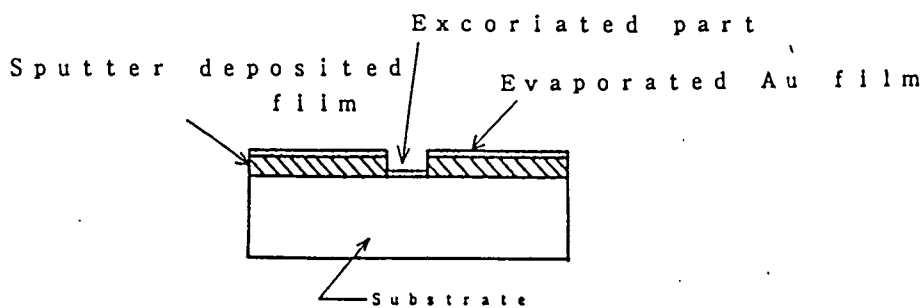


図 3.2 膜厚測定用試験片

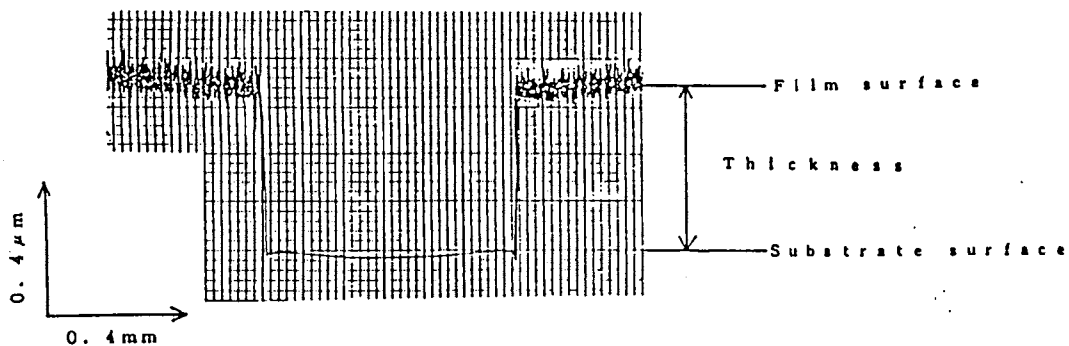


図 3.3 膜厚測定の記録例 (試料 PMMA : 膜厚 $0.59 \mu\text{m}$)

3. 2. 2 ESCAスペクトルの測定

スパッタリング法により成膜する場合、生成する膜の分子構造はターゲット材の分子構造とはかなり違ったものとなることが予想される。そこでこれに関する知見を得るために、PTFEスパッタ膜の場合について、ESCAによって膜の分子構造を調べ、ターゲット材（バルク材）のそれとの異同、分子構造への成膜条件の影響について詳細に検討した。

ESCAに用いた膜試料はガラス基板上に作成した膜厚 $0.45\mu\text{m}$ の膜であり、作成圧力の影響の検討のためには、投入電力 100W で作成圧力を 5×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 5×10^{-2} Torrとし、また投入電力の影響の検討のためには、作成圧力 1×10^{-2} で投入電力を 50W 、 100W 、 150W として作成し、作成直後のものをそのまま分析試料とした。またバルク材の分析試料は 0.1mm のPTFEシートをアセトンの中に 15min 間超音波洗浄したものである。

分析はESCA/AES複合分析装置（アルバックーフアイKK製Model-255）によって行った。分析条件およびデータ解析条件は以下に示すようである。

(1) 分析条件

Pass Energy E_p : 25 eV
Volt/step : 0.125 eV
Time/step : 250 ms
Repeat No. of Scanning : 10

(2) データ解析条件

Smoothing : 15
Deconvolution : none
Base : line
Curve fitting : gaussian

組成F/Cの算出は次式によって求める。 C^{1s} 原子感度係数は 0.205 である。

$$F/C = \frac{F^{1s}\text{スペクトルのピーク面積}}{C^{1s}\text{スペクトルのピーク面積} \times F^{1s}\text{基準の}C^{1s}\text{原子感度係数}}$$

3.3 実験結果および考察

3.3.1 膜の生成速度の検討

[1] 各種高分子材料のスバッタ膜の生成速度

作成圧力 1×10^{-2} Torr、投入電力100Wと一定の成膜条件においてLDPE、HDPE、PMMA、6-Nylon、PTFEの5種類の高分子材料の膜をガラス基板上に作成して、各々の膜の生成速度を求めた結果を表3.1及び図3.4に整理してある。各試料とも測定値に多少のばらつきが見られるが、スバッタリング時間と膜厚との間には図に示すようなほぼ比例関係のあることがわかる。各々の高分子材料の膜の生成速度について見るとLDPEが4.0nm/min、HDPEが4.2nm/min、PMMA及び6-Nylonが3.5nm/minであるのに対し、PTFEの成膜速度が、45nm/minと他の場合に比べて10倍程度であり著しく大きいことがわかる。

斉藤らはスバッタリング法による高分子薄膜の成膜において膜の生成速度と高分子材料の凝集エネルギー密度との間に相関関係のあることを報告している⁽⁷⁾。本実験の結果を凝集エネルギー密度と膜の生成速度の関係として整理して図3.5に示した。図より凝集エネルギー密度が小さいほど膜の生成速度が大きくなる傾向があり、この点は先の斉藤らの研究と同様である。しかしながら、PTFEの膜の生成速度が他に比べて著しく大きい。

本実験の結果によれば高周波スバッタリング法においては、膜厚の制御は比較的容易で、作成圧力、投入電力を設定すれば、スバッタリング時間を変えるのみで所定の膜厚の膜を作成できることがわかる。

表 3.1 各種高分子材料のスputタ膜の膜厚測定結果

(投入電力 100W : 作成圧力 10×10^{-2})

Material	Time (min)	Thickness (μm)	Deposition rate (nm/min)
LDPE	30	0.10	4.0
	60	0.29	
	120	0.41	
HDPE	60	0.28	4.2
	90	0.41	
	120	0.52	
	150	0.63~0.59	
PMMA	20	0.10	3.5
	60	0.26	
	90	0.28	
	110	0.34	
	150	0.55	
	170	0.59	
6-Nylon	20	0.07	3.5
	30	0.10	
	60	0.21	
PTFE	10	0.50, 0.60	4.5
	20	0.80, 0.83	
	30	1.25	
	40	1.80, 1.90	

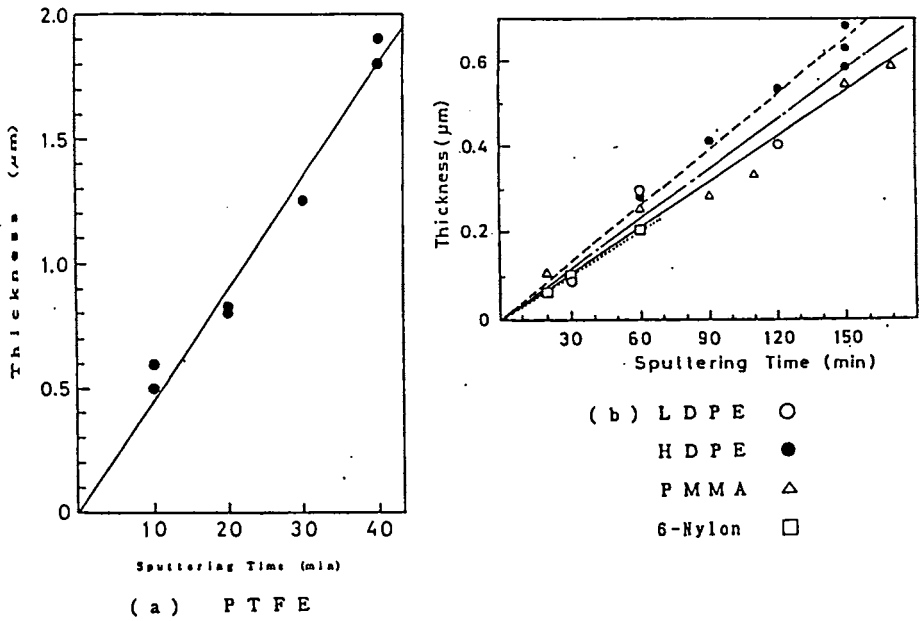


図 3.4 膜厚と時間との関係

(投入電力: 100W, 作成圧力: 1×10^{-2} Torr)

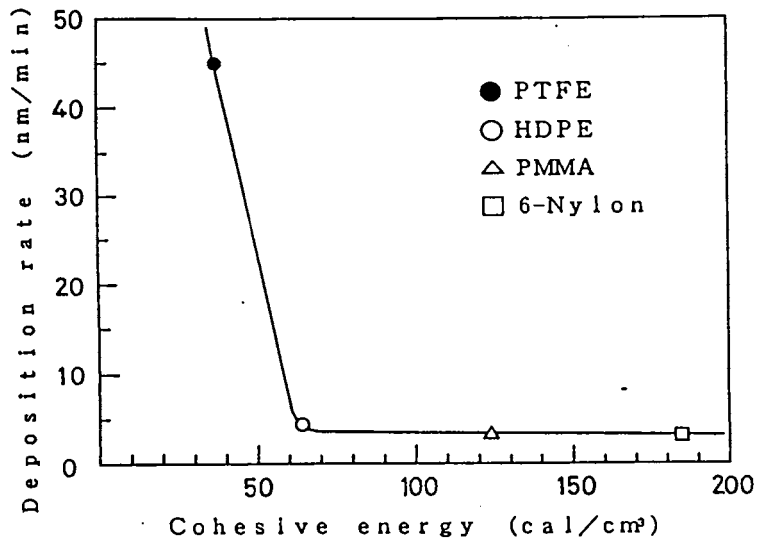


図 3.5 成膜速度と凝集エネルギーとの関係

(投入電力: 100W, 作成圧力: 1×10^{-2} Torr)

[2] スパッタ膜の生成速度におよぼす成膜条件の影響

PTFEスパッタ膜について作成圧力、投入電力の膜の生成速度への影響について検討した。作成圧力と投入電力を種々に変えて、一定時間(40分間)スパッタリングして膜を作成し、その膜厚を測定した。その結果を図3.6及び図3.7に示す。生成速度は、投入電力の増加によってわずかながら増加し、作成圧力の増加によってはわずかながら減少することが見いだされた⁽¹⁾。

スパッタリング中には、 Ar^+ がターゲットをスパッタエッチングしているが、このときのイオン電流密度 i_+ はつぎの式で与えられる⁽¹⁾。

$$i_+ = -C dV / dt \quad (3.1)$$

ここにCはプラズマとターゲット間の単位静電容量、 dV/dt はターゲット表面電位の時間変化を示す。イオン電流密度(単位時間、単位面積当りにターゲットに衝突する Ar^+ の数に相当する)の増加はターゲットに流入するスパッタ粒子(Ar^+)を増加を意味し、これによってターゲットからたたき出される蒸発粒子の数が増加することになる。また表面電位差の増加は、 Ar^+ の運動エネルギーも増加するであろうから、スパッタ率(ターゲットへの入射イオン1個当りのスパッタ蒸発原子の数)も増加することが考えられる。したがって投入電力の増加が表面電位の増加を結果するならば、スパッタリングに参与する Ar^+ の数およびスパッタ率が増加することになり、これにともなって生成速度も増加することになる。この点に関しては、ランゲミュア探針を用いて、Vを測定するなどの放電状態そのもの詳細な検討が必要である。

しかし、作成圧力を下げることは、式の単位静電容量Cの低下、つまりはイオン電流密度 i_+ の減少につながるようにも思われる。つまりは、作成圧力の

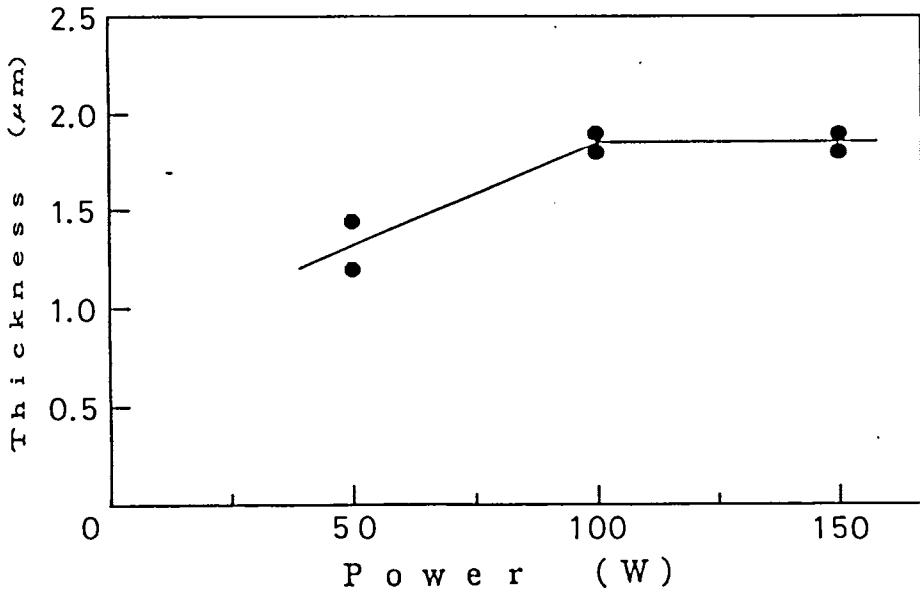


図 3.6 膜厚と投入電力との関係

(試料：P T F E，作成圧力： 1×10^{-2} Torr)

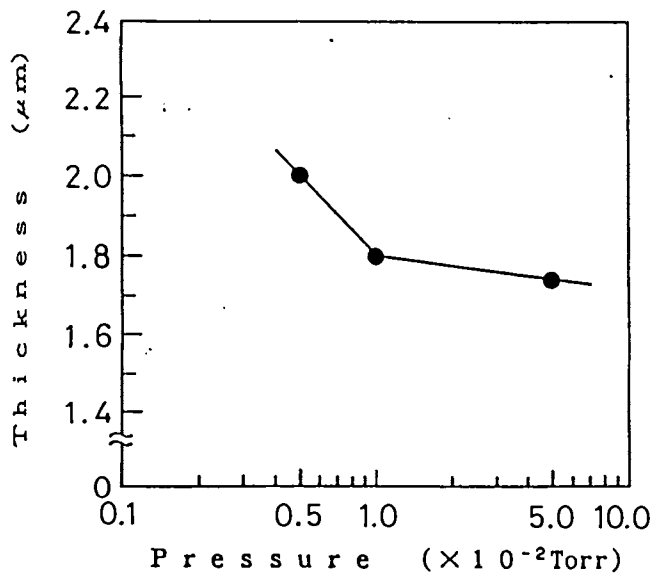


図 3.7 膜厚と作成圧力との関係

(試料：P T F E，投入電力：100W)

減少は成膜速度を減少するようにも思われるが、圧力の低いときには、セグメント粒子間での衝突、散乱が減り、スパッタエッチングによりたたき出されたセグメント鎖のうち基板へ到着するものの割合が大きくなり、このことは成膜速度を増加する効果をもつことが考えられる。

上述のことは、ターゲットから一定分子量のセグメント粒子が生成し、それがそのまま基板に到達し付着堆積するものとしているが、生成速度を考える場合、セグメント粒子の分子量も影響すると考えられ、放電時における成分ガスの組成も重要な因子である。この点については今後の検討課題と考える。後に述べるが、成膜条件によって膜の分子構造が変化することがわかるが、このことは放電ガスの組成が成膜条件に依存することを示唆していると考えられる。

なお図3.6と図3.7を比較するとき、投入電力の変化による成膜速度の変化は、圧力を変えた場合の成膜速度の変化より大きくことがわかり、成膜速度の操作にあっては、投入電力の方を操作するのが有効である。しかし、高分子材料は一般に熱に弱いので、投入電力を過度に上げることはターゲットの温度上昇を生じターゲット材の熱損傷をひき起こるので、投入電力を一概に大きくすることはできない。この点は十分に考慮されねばならない。

[3] 真空蒸着膜の生成速度

真空蒸着法により、HDPE及び66-Nylonの薄膜を作成した。なおPTFEについては蒸着が困難であった。本実験の真空蒸着装置では、蒸着中の圧力と蒸発源の温度を独立に設定することができなかつたので蒸着中の圧力と蒸発源の温度を適当に設定して、一定時間(60min)蒸着を行い、生成した膜の膜厚を測定した。その結果を表3.2に整理して示してある。蒸着過程には、蒸着中の圧力と蒸発源の温度が大きく影響し、蒸発速度の理論式はヘルツ・クヌー

センの式と呼ばれる次式で与えられる⁽¹²⁾。

$$dN/dt = \alpha (P_0 - P_1) / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (3.2)$$

この式で、 N は蒸発分子数、 t は時間で、 P_0 は蒸発試料の平衡蒸気圧、 P_1 は蒸発している蒸気分圧、 m は分子量、 k はボルツマン定数、 T は蒸発源温度である。 α は蒸発係数で、蒸発源の形状や蒸発試料の種類に関係している。蒸発源の試料表面がその蒸気と平衡状態にあると考え、近似的に P_0 を蒸着中の圧力 P_1 で、 P_0 を蒸着前の圧力 P_2 であるとする。 $P = P_0 - P_1$ とすると、(3.2)式より蒸発速度は $P T^{-1/2}$ に比例することになる。ここで膜の付着堆積速度は蒸発源からの蒸発速度に比例するものと考え、表3.2の結果を基に $P T^{-1/2}$ と成膜速度(膜厚/蒸着時間)との関係を整理して図3.8に示す。

HDP E、66-Ny l o nとも、図に示すような直線関係が得られるが、HDP Eでは、 $P T^{-1/2} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr/K}^{1/2}$ 付近に折点を持つ2本の直線関係となることがわかり、折点の前後で蒸発係数 α や蒸発セグメント鎖の分子量が変化することが考えられる。HDP Eでは高温、高圧(P の値が大きい)下では、かなり大きな分子量の粒子が蒸発することが報告されている⁽¹³⁾。後に述べるが、本実験においても、この折点付近の前後から表面形状の粗さの増加や膜の色が無色から白色に変化することが観察され、蒸発粒子の分子量の違いが成膜速度に影響しているものと考えられる。

図(3.8)の結果からわかるように、蒸着前と蒸着中の圧力、そして蒸発源の温度を定めれば、蒸着時間のみの制御によって所定の膜厚の膜を作成できることになる。図より膜の生成速度は、同じ作成条件では、HDP Eのほうが66-Ny l o nより速いことがわかり、材料の飽和蒸気圧、融点、凝集エネルギー密度などの材料自身の物性の違いによるものと思われる。

表 3.2 蒸着膜の膜厚測定の結果

P_1 , 蒸着前の圧力 : P_2 , 蒸着後の圧力

Color: ○, 無色; △, 薄い白; W, 白

(a) HDPE

No	P_1 ($\times 10^{-5}$ Torr) P_2 ($\times 10^{-5}$ Torr)	$P = P_2 - P_1$ ($\times 10^{-5}$ Torr)	Temperature	Thickness	Color
1	0.5 0.8	0.3	315	0.15	○
2	0.5 2.0	1.5	360	0.3	○
3	0.6 3.0	2.4	380	0.25~0.45	△
4	0.5 3.0	2.5	380	0.3~0.45	△
5	0.6 4.0	3.4	390	0.9	△
6	0.6 5.0	4.4	400	0.8~1.1	W
7	0.8 6.0	5.2	360	1.5	W

(b) 66-Nylon

No	P_1 ($\times 10^{-5}$ Torr) P_2 ($\times 10^{-5}$ Torr)	$P = P_2 - P_1$ ($\times 10^{-5}$ Torr)	Temperature	Thickness	Color
1	0.8 2.0	1.2	330	—	○
2	0.8 5.0	4.2	370	0.25	○
3	0.8 5.0	4.2	350	0.09	△
4	0.6 8.0	7.4	380	0.25	△

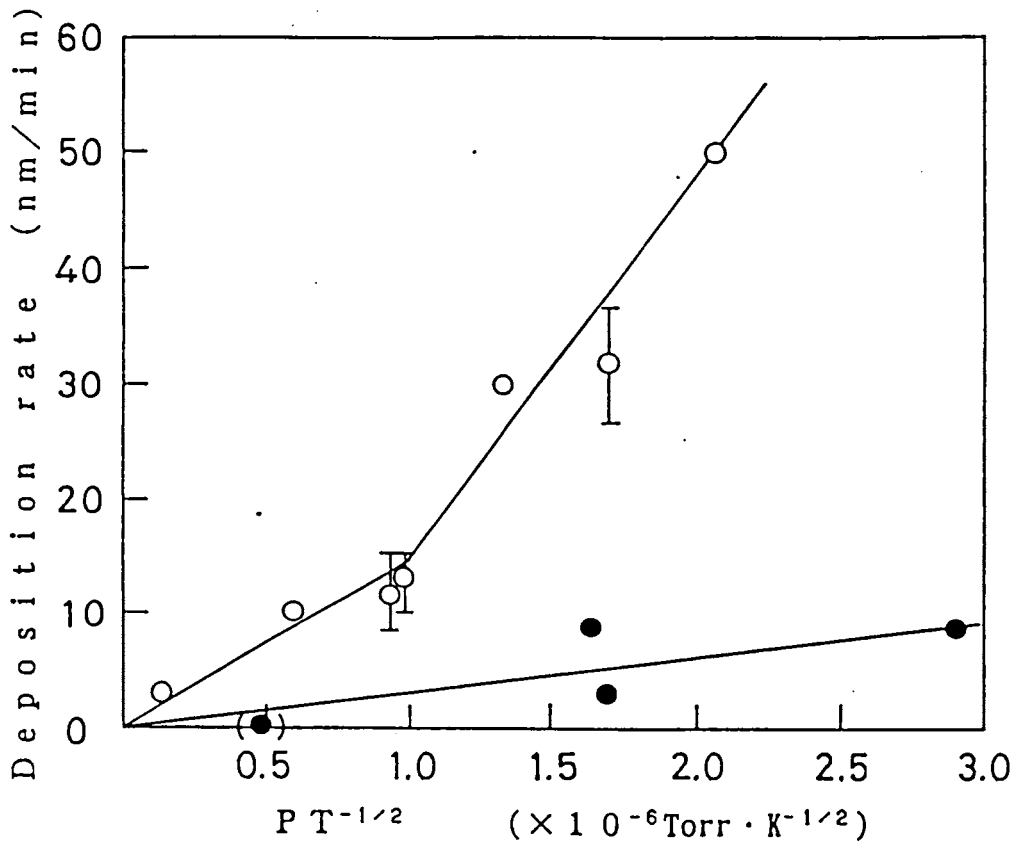


図 3.8 成膜速度と $P T^{-1/2}$ との関係 (○, HDPE : ●, 66-Nylon)

以上のように、蒸着法によっても高分子材料の成膜は可能であり、成膜速度の点ではスパッタリング法よりも比較的大きいといえる。

3.3.2 生成膜の表面形状

[1] スパッタ膜

HDPE、PMMA、6-Nylon、PTFEについて、SEM、非接触変表面形状測定器による膜の表面形状の観察の結果を図3.9～図3.12に示してある。

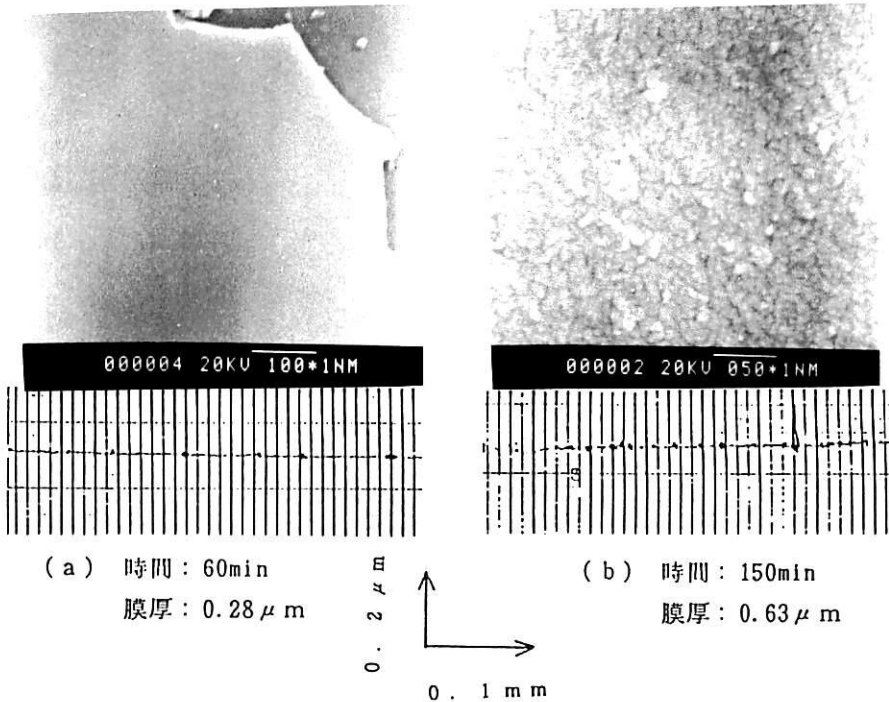


図 3.9 HDPE スパッタ膜の表面形状

(投入電力,100W：作成圧力, 1×10^{-2} Torr)

HDPE スパッタ膜は膜の生成初期（スパッタ時間60分）から非常に平滑であり、スパッタ時間150分で $0.63 \mu\text{m}$ の膜厚まで成長した膜の表面でも非常に平滑である。しかしSEM観察により膜の成長にともないその表面には割れのように見える網目状のパターンが観察されるようになる。

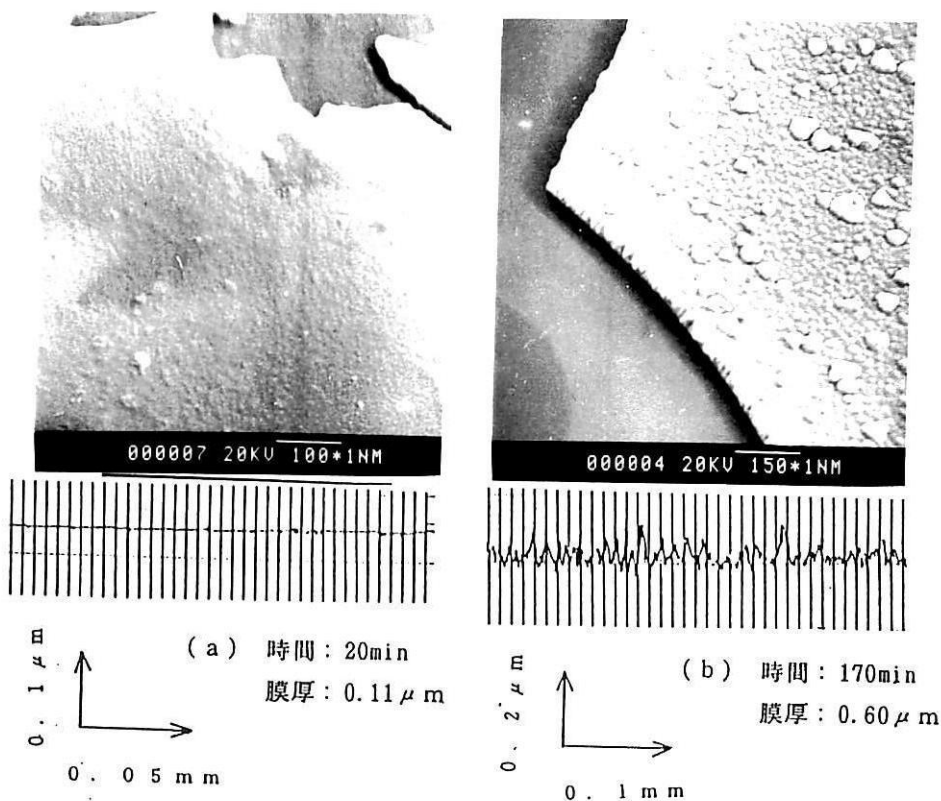


図 3.10 PMMAスパッタ膜の表面形状

(投入電力,100W : 作成圧力, 1×10^{-2} Torr)

PMMAスパッタ膜では、膜の成長にともなって細かい粒状の構造が目だってくる。6-Nylonスパッタ膜では、同様な粒状の構造が比較的初期から見られる。またPMMA、6-Nylonのスパッタ膜では、細かい粒状物が付着生成しさらにこれら自身が成長するとともに粒子同士も凝集成長し、膜が成長していく様子がよくわかる。

ハイボスによる表面粗さの測定においてもPMMA、6-Nylonスパッタ膜は、膜の生成初期にはHDPE同様非常に平滑であるが、膜の成長にともない次第に膜の表面が荒れてくるのがわかる。膜の表面粗さを十点平均粗さ

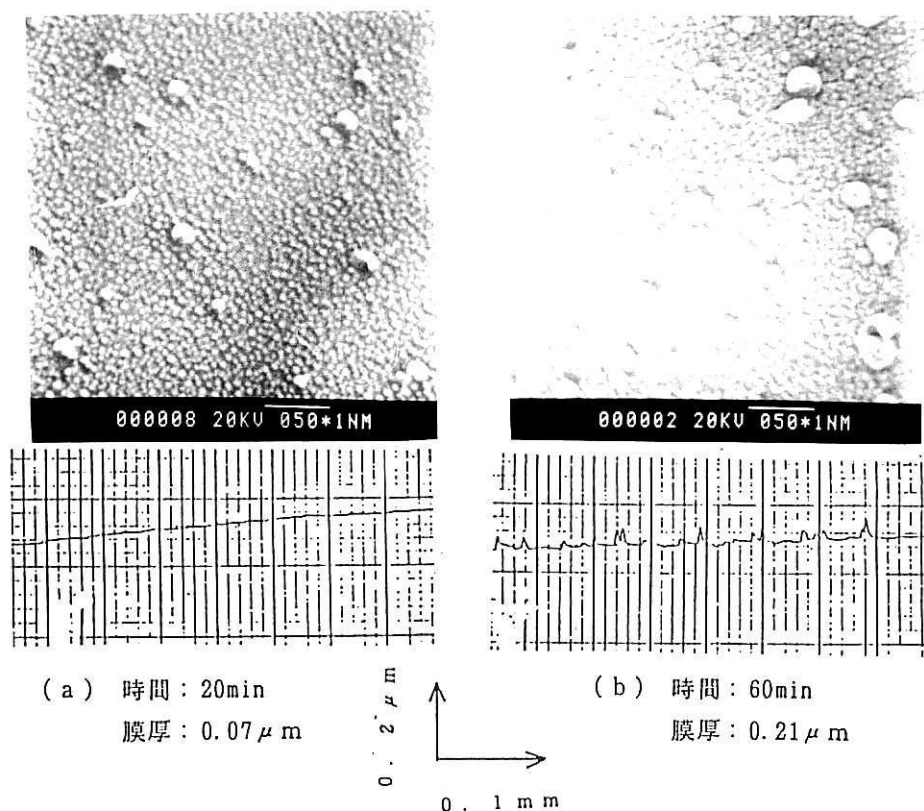


図 3.11 6-Nylon スパッタ膜の表面構造
(投入電力, 100W : 作成圧力, 1×10^{-2} Torr)

の手順で求めた結果、PMMAの $0.6 \mu\text{m}$ の膜で $0.06 \mu\text{m}$ 、6-Nylonの $0.21 \mu\text{m}$ の膜で $0.03 \mu\text{m}$ である。

PTFE スパッタ膜では、SEM観察では大変滑らかで、緻密な膜となっているが、よく観察してみると大きな粒とその周りに小さな粒状の構造が観察される⁽⁶⁾⁽¹⁴⁾。また表面粗さの測定によっても、膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ の膜では $0.1 \mu\text{m}$ 、膜厚 $1.8 \mu\text{m}$ の膜では $0.8 \mu\text{m}$ の平均粗さであり、膜の成長とともに表面粗さは増加する。また、PTFEについては作成条件（投入電力、作成圧力）を変えて成膜し、表面形状におよぼす作成条件の影響を検討した。表面形状の観察

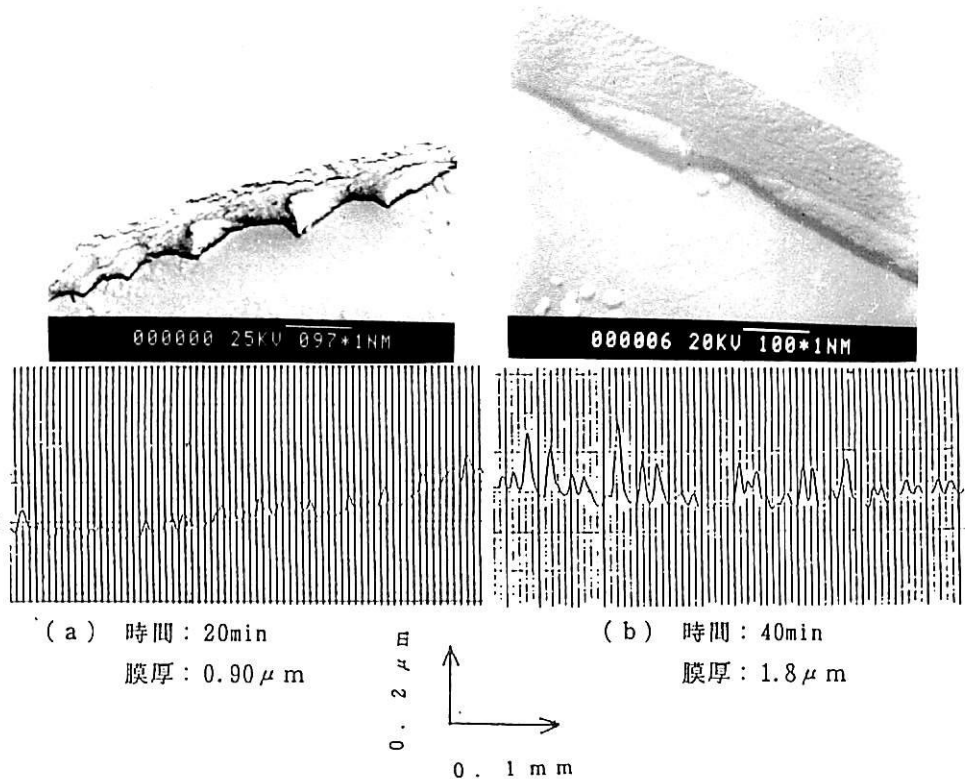


図 3.12 P T F Eスパッタ膜の表面構造

(投入電力,100W : 作成圧力, 1×10^{-2} Torr)

の結果を図3.13及び図3.14に示してあるが、作成条件の違いは膜の表面形状にはあまり影響しないことがわかる。

膜の表面粗さについては、同一基板上の膜であっても場所によって、また同一条件で成膜しても膜によって粗さに違いがあり、その再現性はあまり良くない。図に示した例は比較的滑らかな部分を示したものである。しかしながら、膜の表面粗さは粗い場合を合わせても、最大でも膜厚の10分の1以下であり、非常に平滑な面であるといえる。なお、作成した高分子スパッタ膜の色はいずれの場合でも黄色か緑がかった薄茶色の半透明な膜であり、各々のターゲット材の色とは著しく異なる。

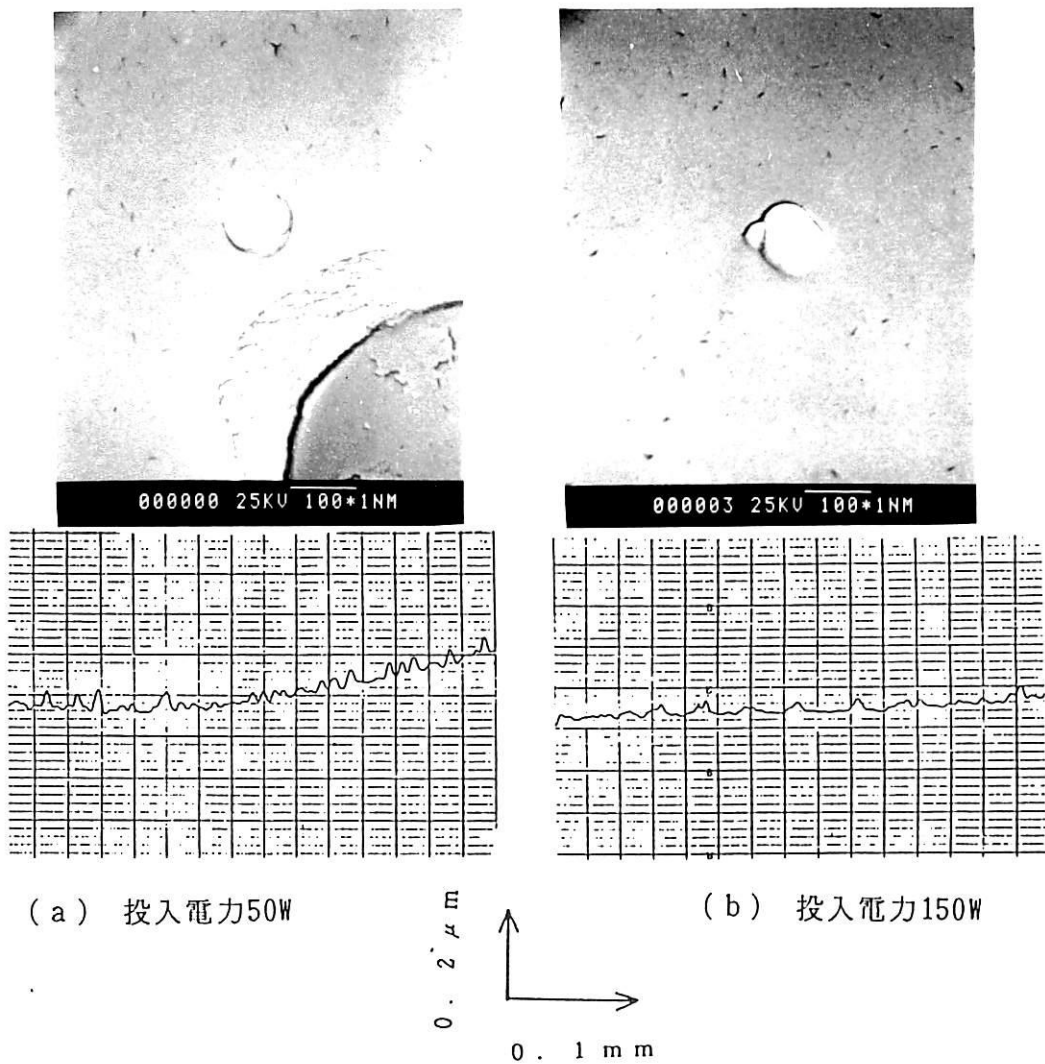
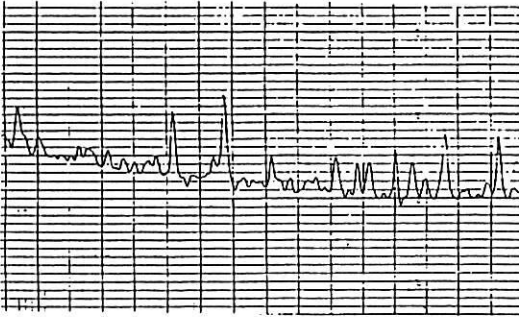
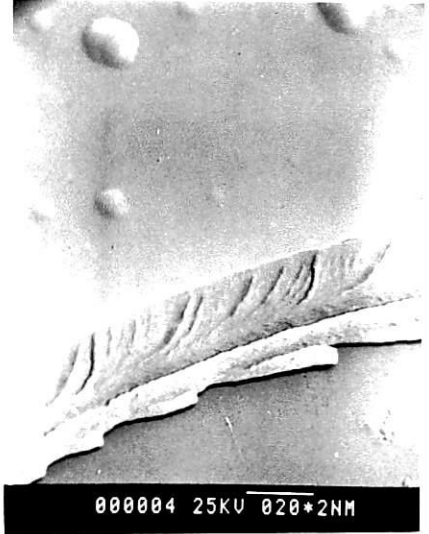


図 3.13 P T F E スパッタ膜の表面形状と投入電力との関係.
 (膜厚, $0.9 \mu\text{m}$: 作成圧力, $1 \times 10^{-2} \text{Torr}$)



(a) 作成圧力 5×10^{-2} Torr

(b) 作成圧力 5×10^{-3} Torr

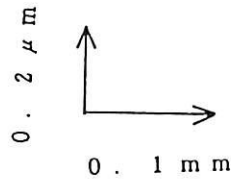


図 3.14 PTFEスパッタ膜の表面形状と作成圧力との関係
(膜厚, $0.9 \mu\text{m}$: 投入電力, 100W)

[2] 真空蒸着膜

HDP E及び66-Nylonの蒸着膜の表面形状をSEMで観察した。その結果を、作成条件ごとに整理して図3.15、図3.16にまとめた。また、各々の膜の表面形状を測定した結果を図3.17、に示した。

HDP Eでは、高温高压下で作成した膜と、低温低压下で作成した膜とではその表面形状がかなり違っていることがSEMの観察からわかり、これに対応して表面形状測定によっても、表面粗さの違いが認められる。高温高压下で作成した膜の表面が荒れていることがわかる。高温高压下で作成した膜の表面形状は、細長い繊維形状のものが集合した構造をしている。逆に低温低压下で作成した膜の表面は非常に平滑で、緻密な膜であることがわかり、微小な粒子が基板上で凝集して成長していったものと考えられる。この違いは肉眼によってもはっきり認められ、先にも述べたが $P T^{-1/2} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr/k}^{1/2}$ 付近を境に、それ以下では無色透明な膜であり、それ以上では白色な膜であり、これは単に膜が厚いためではなく、表面の粗さによる光の散乱のためである。このような表面形状の変化は、HDP Eの場合には、高温高压下ではかなり大きな分子量の粒子が蒸発し、比較的低温低压の条件下ではパラフィン程度の小さい分子量の粒子となって蒸発するとされている()ことと対応する結果であると考えられる。

66-NylonについてはSEM観察及び、非接触変表面形状測定器による表面形状の測定においても、作成条件によらず非常に平滑で緻密な膜である。

以上の様に、高分子材の種類によって、また作成条件によって膜の表面形状は影響を受けるが、本実験の範囲では蒸着法よりもスパッタ法による方が、平滑、緻密な膜の作成が容易のように思われる。

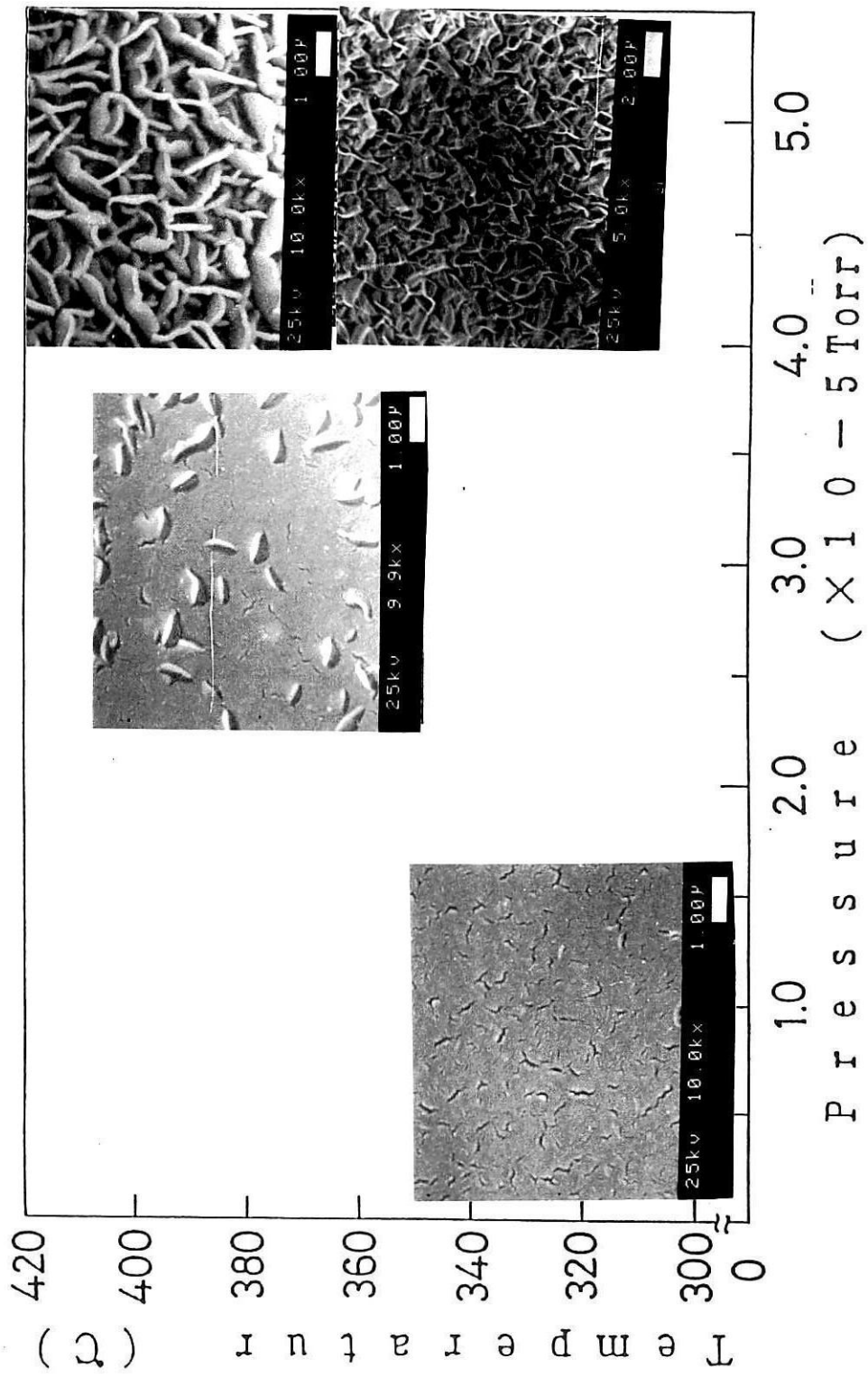


図 3.15 HDPE 蒸着膜の表面形状

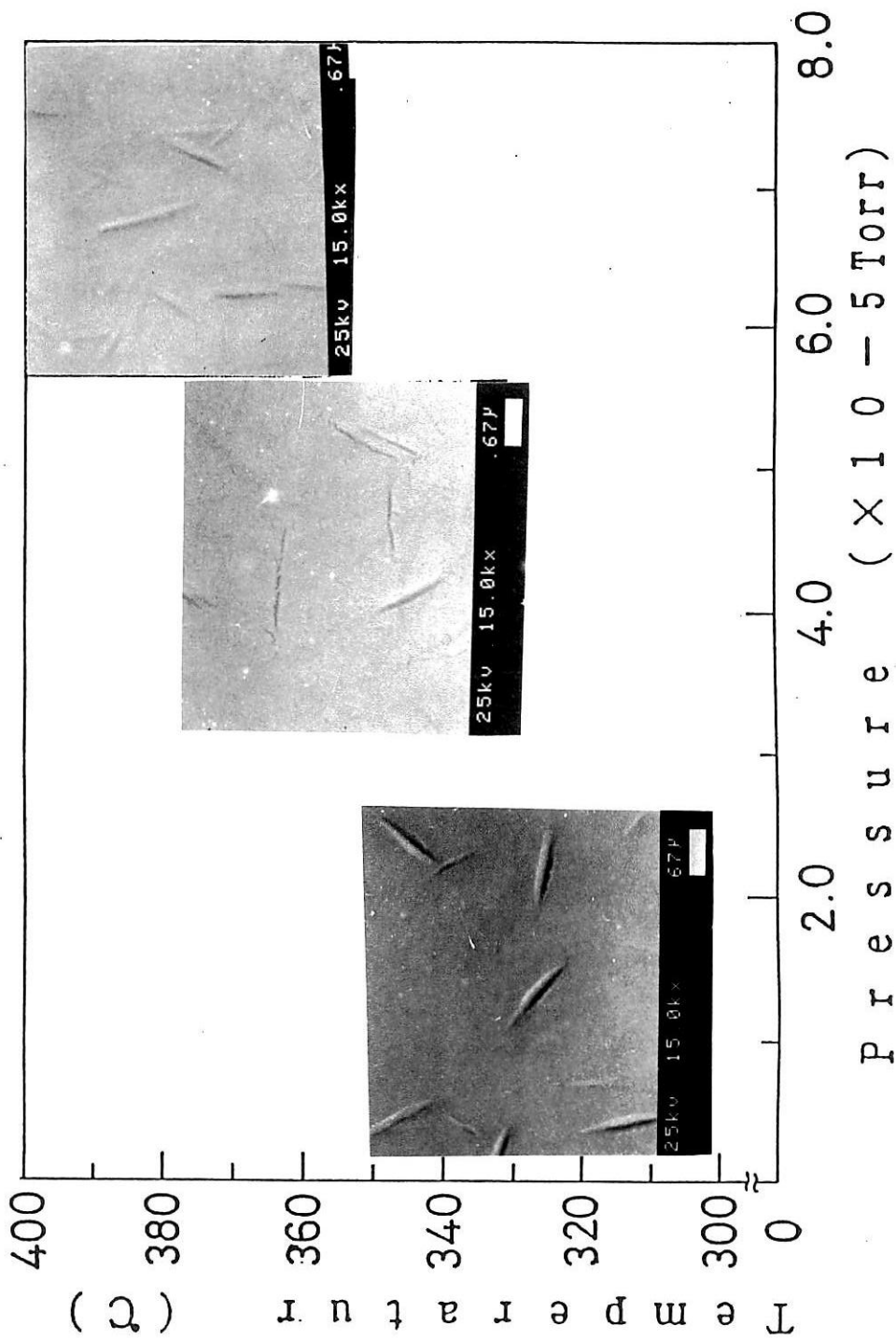
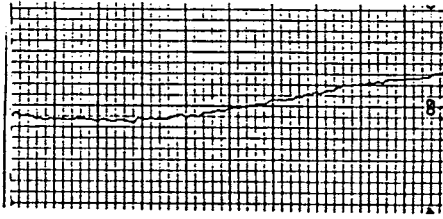
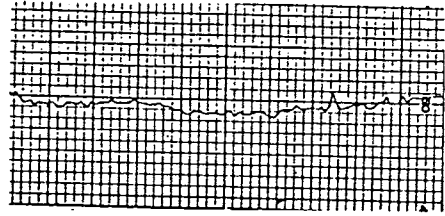


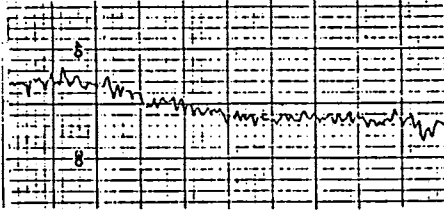
図 3.16 66-Nylon 蒸着膜の表面形状



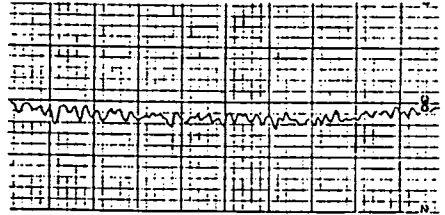
0.8×10^{-5} Torr ; 315°C



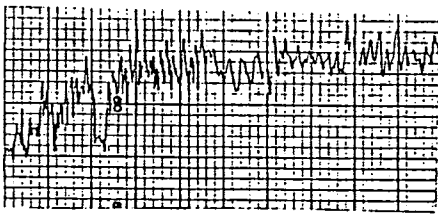
2.0×10^{-5} Torr ; 330°C



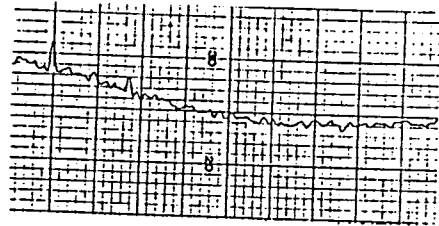
3.0×10^{-5} Torr ; 380°C



5.0×10^{-5} Torr ; 350°C

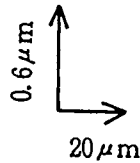


5.0×10^{-5} Torr ; 400°C



5.0×10^{-5} Torr ; 380°C

(a) HDPE



(b) 66-Nylon

図 3.17 蒸着膜の表面形状と蒸着条件との関係

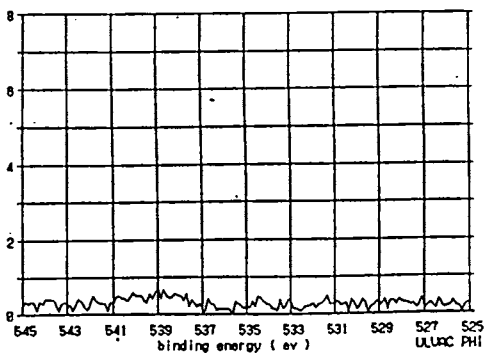
3. 3. 3 PTFEスパッタ膜の分子構造の分析

[1] バルク材とスパッタ膜における分子構造の異同

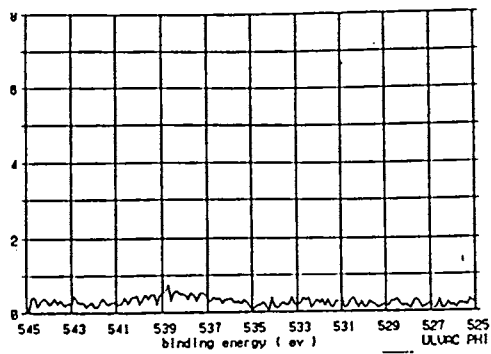
スパッタリング法により成膜する場合、生成する膜の分子構造はターゲット材（バルク材）のそれとはかなり違ったものとなることが予想される。これに関する知見を得るために、PTFEスパッタ膜の場合について、ESCAによって膜の分子構造およびターゲット材のそれとの異同について詳細に検討した。

ESCAに用いた膜試料は、投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torrでガラス基板上に作成した膜厚 $0.45 \mu\text{m}$ の膜であり、作成直後のものをそのまま分析試料とした。またバルク材の分析試料は 0.1mm のPTFEシートを15min間アセトンに浸して超音波洗浄したものである。

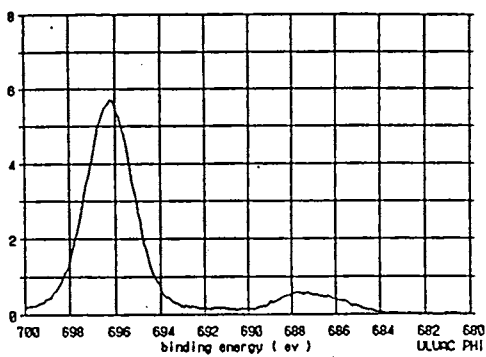
図3.18に分析結果として各々の C_{1s} 、 F_{1s} 、 O_{1s} の各スペクトルを示す。スパッタ膜、バルク材とも O の存在はほとんど認められない。 F_{1s} スペクトルについては、バルク材で 696eV 、スパッタ膜では 694eV 付近に左右対称な単一のピークとして観測されるのみで、スペクトル形状において違いは見られない。これに対し、 C_{1s} スペクトルを見てみると、バルク材とスパッタ膜とではスペクトルの形状が著しく異なることがわかる。バルク材では 299eV に単一の値幅 1.9eV とシャープでかつ左右対称なピークが観測されるのみなのに対して、スパッタ膜では、 $289\text{eV} \sim 300\text{eV}$ に渡る非常にブロードなスペクトルとして観測される。スパッタ膜におけるこのようなブロードな C_{1s} スペクトルは、同じC原子であっても種々の化学結合状態のC原子の存在による、いわゆるケミカ・ルシフトが生じている結果、複数の C_{1s} スペクトルが重畳したスペクトルの多重構造が観測されているものと考えられる。そこでこれをスペクトル解析して詳細に検討した結果を図3.19及び表3.3、に示した。



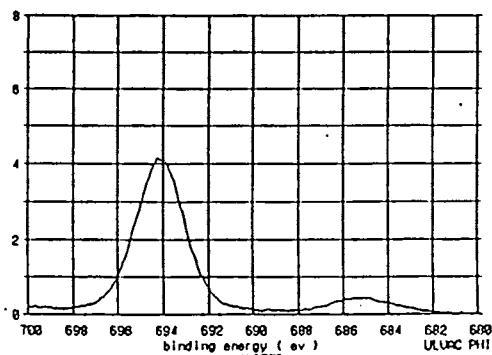
(O 1s)



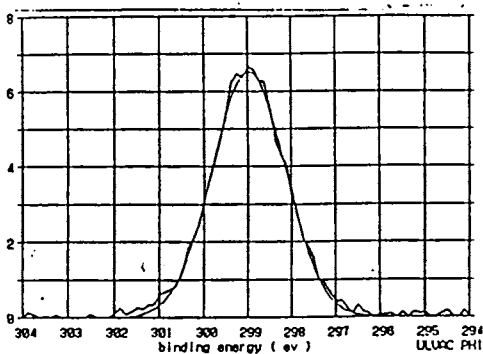
(O 1s)



(F 1s)

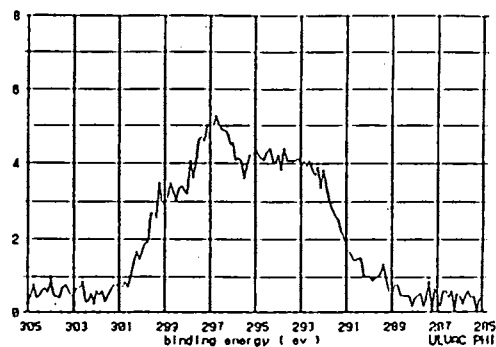


(F 1s)



(C 1s)

(a) バルク材



(C 1s)

(b) スパッタ膜

(100W ; 1×10^{-2} Torr)

図 3.18 ESCAスペクトル

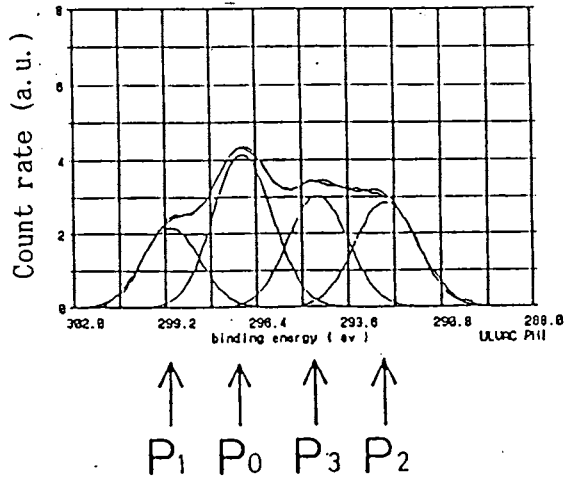


図 3.19 C_{1s}スペクトルの多重構造

表 3.3 C_{1s}スペクトルの分離結果

(a) スパッタ膜 (100W ; 1×10⁻²Torr)

atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width	Ratio P _i /P _{tot} (%)
C _{1s}	P ₂	190592.75	296.79	10415.00	2.15	34.0
	P ₁	97416.19	299.02	5451.00	2.10	17.4
	P ₃	132786.18	292.45	7182.00	2.17	23.7
	P ₀	139539.96	294.50	762.00	2.15	24.9
	P ₁₊₃	560395.08	—	—	—	—
F _{1s}	P ₂	194678.05	694.13	9732.00	2.35	—
F/C = (194678.05/560395.08) × 20 × 0.205 = 1.42						

(b) バルク材

atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width
C _{1s}	P ₁	271746.45	298.98	16340.00	1.95
F _{1s}	P ₂	272021.96	696.24	13591.00	2.35
F/C = (272021.96/271746.45) × 10 × 0.205 = 2.05					

分析の結果、図3.19に示すように、296.8eV付近のメインピークの他に299.0eV、292.5eV、294.5eVにそれぞれ別のピークがあり、スパッタ膜のC_{1s}スペクトルは、4つのスペクトルの重畳した多重構造を示すことがわかる。

ここで各々の成分を図に示すようにP₀、P₁、P₂、P₃と名づけることにする。ここで、最大強度を持つメインピーク成分P₀が、バルク材料において単一ピークとして観測されるものと、同一の化学構造に起因するものと考えてよいだろう。実際、バルクPTFEのESCAスペクトルの研究において、C_{1s}スペクトルとF_{1s}スペクトルの結合エネルギー差ΔEは、チャージアップの影響を受けず397~397.7eVであると報告されており、本実験の結果ではC_{1s}スペクトルのP₀ピークとF_{1s}スペクトルのΔEが397.1~397.8eVとなり、スパッタ膜で観測されるメインピークP₀が、バルクPTFEにおける単一スペクトル(-CF₂-CF₂-の化学結合に起因)と同様のものとしてよい。しかし、その他の三つのピークがいかなる分子構造によるものなのかはESCA分析のみからは明確にすることはできない。しかし、ここでD.T.Clark⁽¹⁵⁾やD.R.Wheeler⁽¹⁶⁾らがESCAによって、バルクPTFEなどの高分子材料の分子構造の解析をした例があるので、こそれらを参考に新たに見いだされたP₁、P₂、P₃三つのピークの由来する分子構造について考察することにする。

それらによると、PTFEの-CF₂-CF₂-構造のFを一つHに置き換えて-CHF-CF₂-とする一次置換の構造中のCでは、-CF₂-CF₂-構造中のCに起因するメインピークから平均+2.9eVのケミカルシフトが起こり、-CF₂-CHF-といった二次置換では平均0.7eVのシフトが起こるとされている。さらに、CとHの電気陰性度はほぼ等しいことからHとCとはケミカルシフトに関して同等の効果を示すと考え、HをCに置き換えた化学構造についてもケミカルシフトの大きさは、同じであると考えられている。要約すれば、一次置換でFが一つ増えれば+2.9eV、減れば-2.9eVメインピークからシフトし、二次置換

でFが一つ増えれば+0.7eV、減れば-0.7eVメインピークからシフトすることになる。

以上のことにより、 P_2 はメインピークから-4.5eVシフトしているので、一次置換でFが2つ減って、二次置換でFが2つ増えた状態が考えられる。 P_3 はメインピークから-2.5eVシフトしているので一次置換でFが一つ減り二次置換でFが一つ増えた構造が考えられる。これらのことから、 P_2 、 P_3 のピークが起因する分子構造としてそれぞれ図3.20、図3.21に示す架橋構造が、また P_1 のピークが起因する分子構造として図3.22に示した構造（分枝鎖や分子鎖の末端）が考えられる。図中のCとしたC原子の1s軌道の電子の結合エネルギーがESCAにより検出されたものである。なお、絶縁性材料のESCAでは、チャー

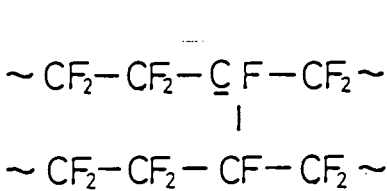


図 3.20 架橋構造 (P_3 成分)

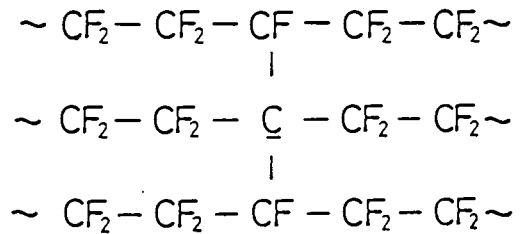


図 3.21 架橋構造 (P_2 成分)

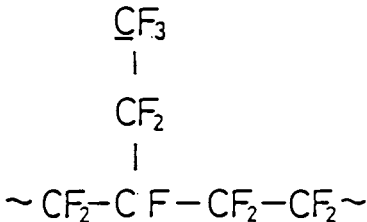


図 3.22 分枝構造 (P_1 成分)

ジアップの影響により、見かけ上結合エネルギーのシフトが生じるもので、バルク材とスパッタ膜でのメインピークのずれは、この影響によると考えられる。

スパッタ膜では上述のように P_1 、 P_2 、 P_3 成分が存在することは、スパッタ膜の分子構造がバルク材と異なることを意味するが、 P_1 の存在は、 CF_3- が多いことに対応することになり、スパッタ膜がバルク材に比べて分子鎖が短くなっていることや、図3.22の様な枝分かれが多い分子構造となっていることが考えられる。また、 P_2 、 P_3 の全体に占める割合が比較的大きいことは、図の様な架橋構造が多数存在しているものと考えられる。このことは、F/Cの割合がスパッタ膜では1.42と、バルク材のその値2.05に比べてかなり小さくなっており、Fが減少しC同士の結合が増えることとも対応するものである。

これまでに述べたように、PTFEのスパッタ膜は、分子鎖が多数枝分かれして、分子鎖同士の架橋構造が多数存在した構造で、一つ一つの分子鎖もバルク材のものよりも短いものと考えられ、バルク材の構造とは大きく違っていることが明かとなった。このような分子構造の変化が生じるのは、薄膜の生成のプロセスに起因していると考えられる。スパッタリング法では、スパッタエッチングにより高分子鎖の細かい切断が起こる。さらに蒸発粒子はFが離脱して、ラジカル状態になっている可能性が高い。PTFEのスパッタエッチングによる放電ガス成分の分析については、山本らが詳しく調べている⁽¹⁷⁾。参考のためにそれを表3.4に示した。これによると放電ガスの組成は、 C_2F_4 、 C_2F_6 が8割がた占めており、さらにその中で、 C_2F_4 といったラジカル状態のセグメント分子鎖がその半分を占めている。この値は、スパッタリング装置、スパッタリング条件に依存するであろうが、本実験においても、多くのラジカル状態の低分子量のセグメント分子鎖が蒸発していることは同様と考えてよいであろう。PTFEスパッタ膜は、これらのセグメント分子鎖が放電ガス中や基板上で再重合する過程で、多くの架橋や分枝かれの構造を生成すると考えられる。

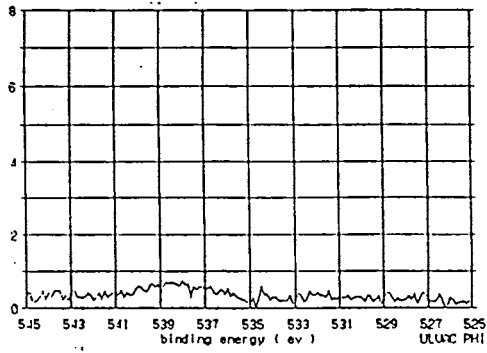
表 3.4 P T F E のスパッタエッチング時の放電ガスの組成
(200W ; 5.2×10^{-3} Torr)

Gas	Composition (wt%)
C_2F_4 (radical)	43.4
C_2F_6	33.0
C_3F_8	2.3
C_3F_6 (radical)	1.3
C_4F_{10}	1.1
others & unknown	18.5

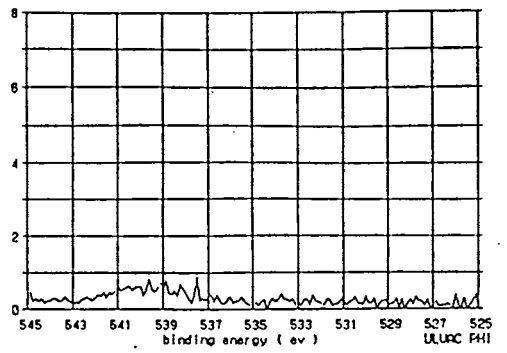
[2] 膜の分子構造におよぼす作成条件の影響

前項で述べたように、P T F E スパッタ膜の構造がバルク材の分子構造とはかなり異なることが明らかになったが、ここでは、スパッタ膜の分子構造について成膜条件の影響を調べた結果を述べる。

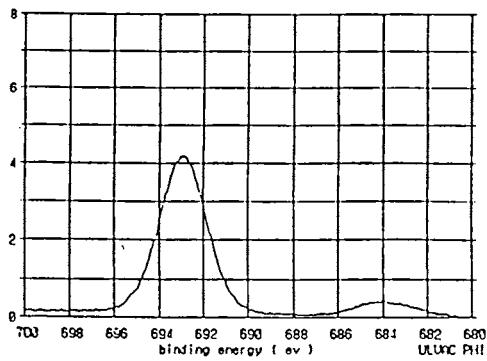
膜の構造変化におよぼす投入電力の影響を調べるために、一定作成圧力 (1×10^{-2} Torr) において、投入電力を50W、100W、150Wと変えた場合について膜を作成し、E S C Aによって分析した。分析結果を O_{1s} 、 F_{1s} 、 C_{1s} の各スペクトルについて図3.23に示した。図よりいずれの場合にもOの存在は認められず、Fについても693eV付近に単一の左右対称なピークが観測されるのみで、投入電力によるスペクトル形状の違いは認められない。また C_{1s} スペクトルの多重構造と投入電力との関係を図3.24に、さらに C_{1s} 、 F_{1s} についてのスペクトルの解析結果を表3.5と図3.25に整理して示した。



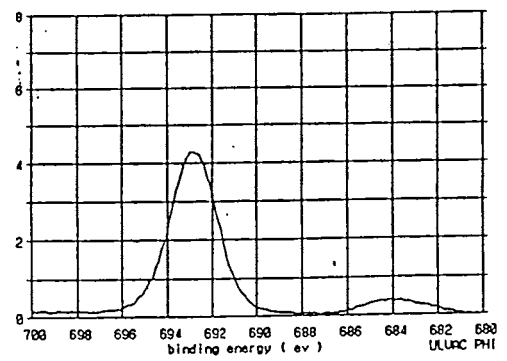
(O _{1s})



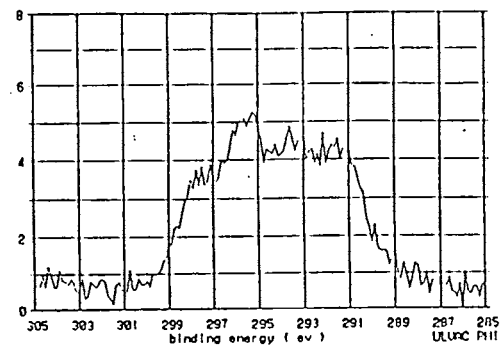
(O _{1s})



(F _{1s})

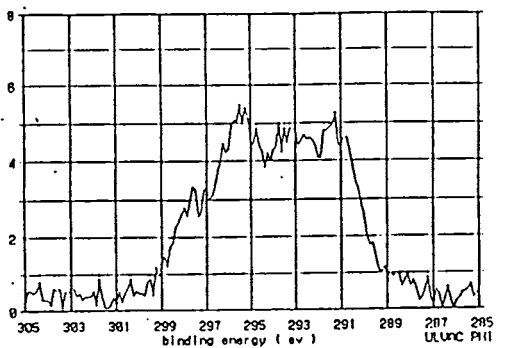


(F _{1s})



(C _{1s})

(a) 投入電力50W



(C _{1s})

(b) 投入電力150W

図 3.23 ESCAスペクトル

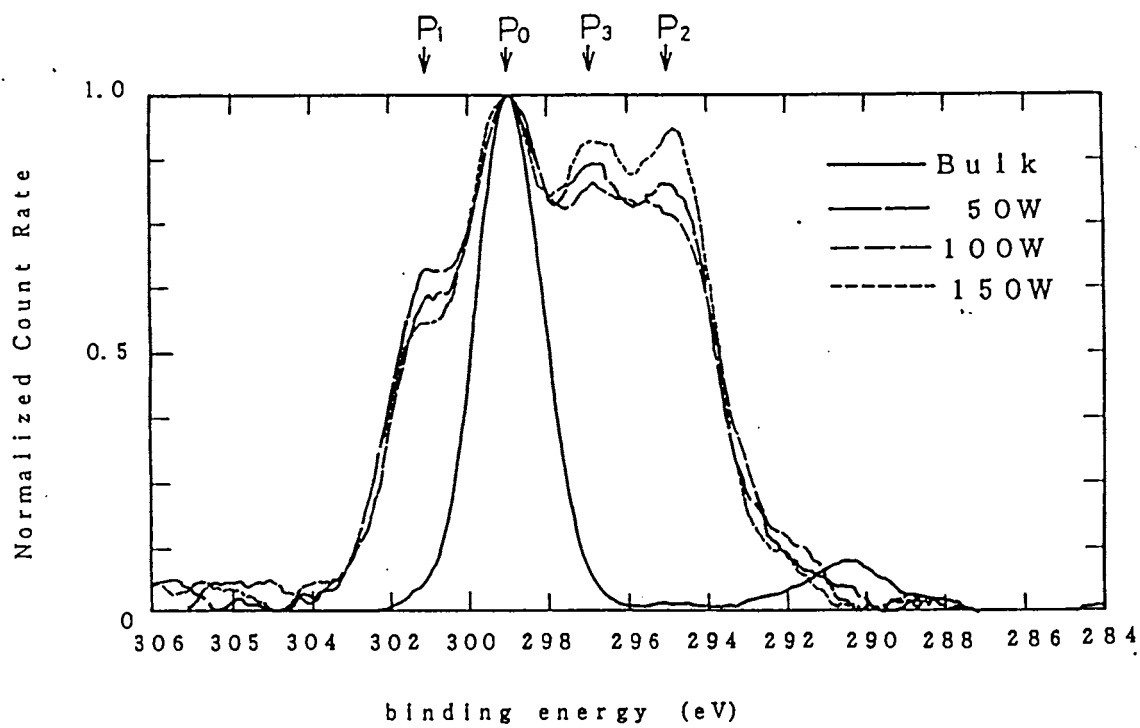


図 3.24 C_{1s}スペクトルの多重構造と投入電力との関係

表 3.3 C_{1s}スペクトルの分離結果

(a) 投入電力,100W ; 作成圧力,1×10⁻²Torr

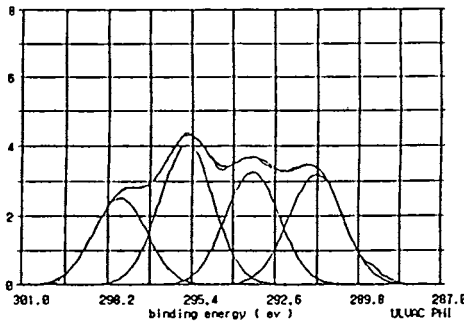
atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width	Ratio P _i /P _{tot} (%)
C _{1s}	P ₀	187640.43	295.56	10268.00	2.15	30.3
	P ₁	116395.13	297.81	6410.00	2.13	18.8
	P ₂	157382.16	291.20	8547.00	2.16	25.4
	P ₃	158595.39	293.36	8657.00	2.15	25.6
	P _{tot}	620013.11	-	-	-	-
F _{1s}	P ₀	207497.23	692.03	10183.00	2.39	-

F/C = (207497.23/544351.48) × 20 × 0.205 = 1.56

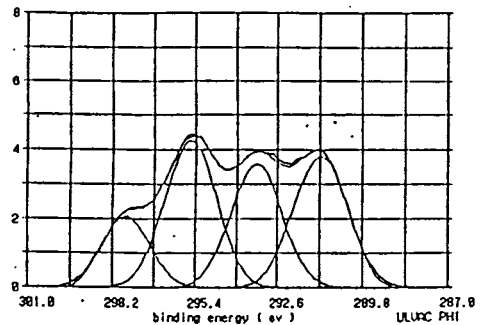
(b) 投入電力,150W ; 作成圧力,1×10⁻²Torrバルク材

atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width	Ratio P _i /P _{tot} (%)
C _{1s}	P ₀	186581.61	295.54	10685.00	2.05	31.2
	P ₁	83953.82	297.72	5194.00	1.90	14.0
	P ₂	170048.12	291.15	9508.00	2.10	28.4
	P ₃	157312.57	293.30	9008.00	2.05	28.3
	P _{tot}	597906.12	-	-	-	-
F _{1s}	P ₀	212776.43	692.84	10449.00	2.39	-

F/C = (212776.43/597906.12) × 20 × 0.205 = 1.46



(a) 投入電力50W



(b) 投入電力150W

図 3.25 C_{1s}スペクトルの多重構造

解析の結果、 C_{1s} スペクトルについては図3.24, 3.25に示す様に、それぞれ P_0 、 P_1 、 P_2 、 P_3 の四つのスペクトル成分が観測される。これら各成分の全体に占める割合を試料ごとに整理した結果を図3.26に示した。図より高い投入電力で作成した膜の方が、低い投入電力で作成した膜よりも、 P_2 、 P_3 成分が増え、 P_1 成分が小さいことがわかる。このことは前項の考察より、高投入電力で作成した膜の方が、低投入電力で作成した膜よりも架橋構造が多く、枝分かれが少ないこと、あるいは分子末端が少ない（分子鎖が長い）ことを意味しており、投入電力が生成膜の分子構造に影響することが明かとなった。

また組成 C/F に注目した場合、高い投入電力で成膜したほうが、低い投入電力で成膜するよりも、 F の割合が幾分減少する傾向が見られる。この F の減少は C 同士の結合が増加していることと対応するものであり、このことから、高投入電力で成膜するとき、架橋構造が増加しているものと予想される。

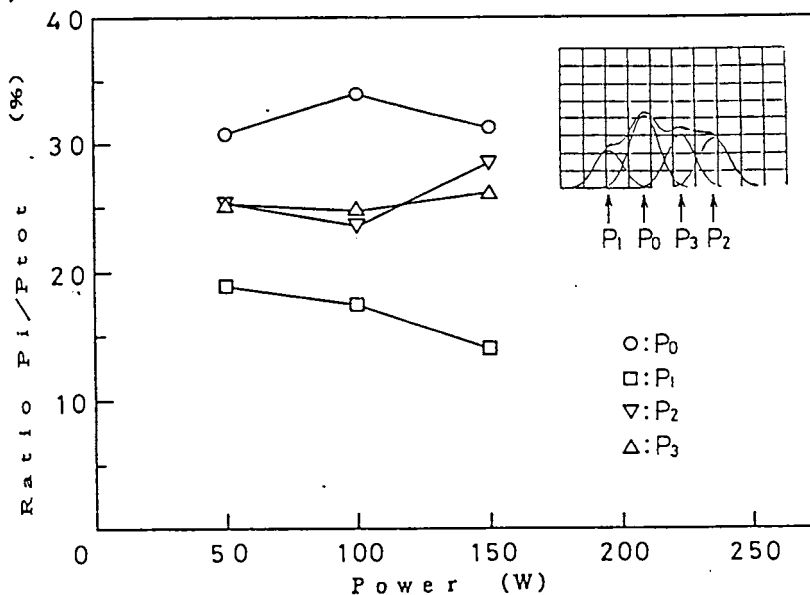
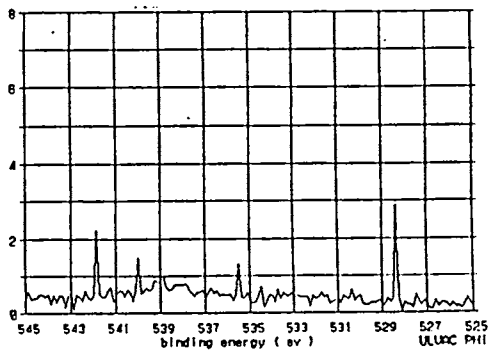


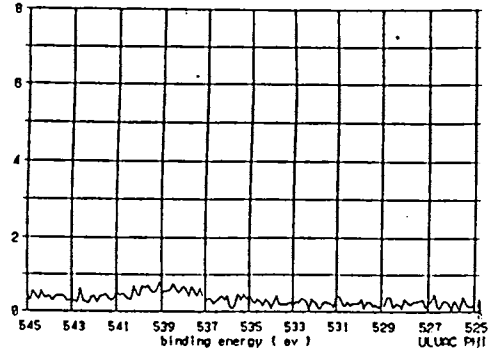
図 3.26 各スペクトル成分の割合と投入電力との関係
(膜厚 $0.45\mu\text{m}$; 作成圧力 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$)

このような構造の変化が起こる理由は、本実験のみでは明確にはできないが、スパッタリング法の原理的な要因があると思われる。アルミニウムのスパッタリングにおいて、入射イオンエネルギーを高くすると、蒸発粒子一個当りに含まれる原子数が増加することが、Harogらによって報告されている⁽¹⁾。本実験でも投入電力を大きくすることは、Ar⁺一つ当りの持つ運動エネルギーを増加すると思われ、このことは高い投入電力でスパッタリングする方が、分子量の大きい粒子が生成され、また分子鎖の切断によるラジカルの増加にもつながると考えられる。このために高投入電力でのスパッタリングでは、分子量の大きい多数のラジカル粒子の再重合を通じて膜が成長していき、架橋や分枝構造が多く、分子鎖の長い分子構造となるとも考えられる。

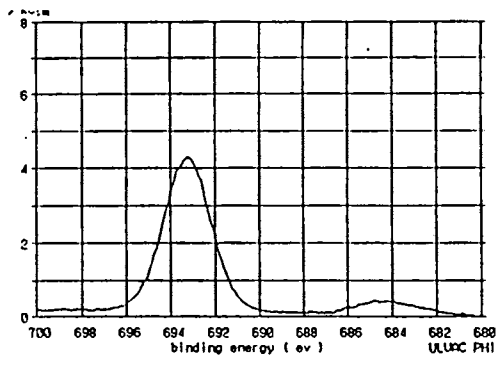
次に、膜の分子構造に及ぼす作成圧力の影響を調べるため、一定投入電力（100W）において、作成圧力を 5×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 5×10^{-2} Torrと変えて作成した膜について行ったESCAの分析結果を図3.27に示した。図よりいずれの作成圧力の場合ともOの存在は認められず、F_{1s}についても、693eV～694eV付近に単一の左右対称なピークが観測されるのみで、スペクトルの形状の違いは認められない。また図3.28にC_{1s}スペクトルの多重構造と作成圧力との関係を、さらにC_{1s}、F_{1s}についてのスペクトルの解析結果が表3.6、図3.29に整理してある。C_{1s}については、いずれの作成圧力の場合ともP₀、P₁、P₂、P₃の4つのピークが重畳して観測されることは、投入電力を変えた場合と同様である。各成分の全体に占める割合を作成圧力について整理した結果を図3.30に示した。図より低圧力で作成した膜は高圧力で作成した膜に比べて、P₂、P₃の成分が増え、P₁成分が減少することがわかる。このことは低圧力で作成した膜の方が、高圧力で作成した膜よりも架橋構造が多く、枝分かれが少なく分子鎖が長いことを意味している。



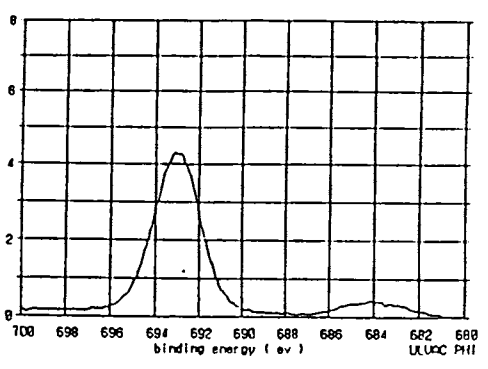
(O 1s)



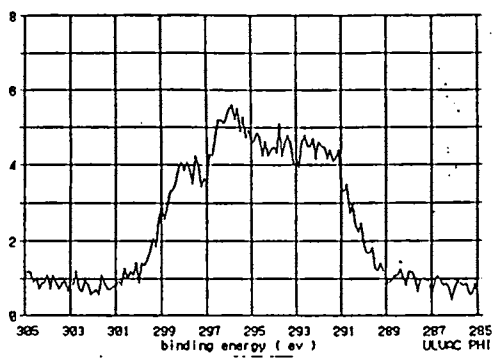
(O 1s)



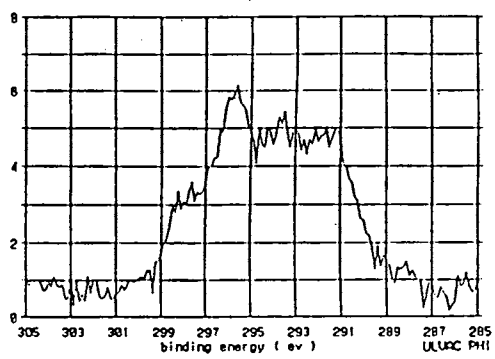
(F 1s)



(F 1s)



(C 1s)



(C 1s)

(a) 作成圧力 5×10^{-2} Torr

(b) 作成圧力 5×10^{-3} Torr

図 3.27 ESCAスペクトル

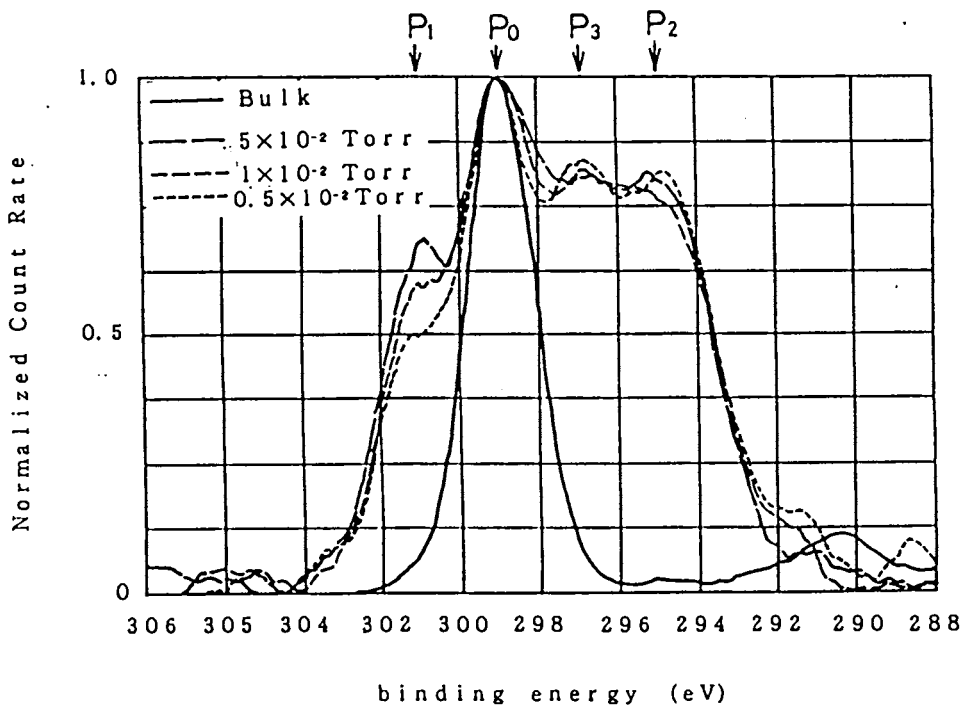


図 3.28 C_{1s}スペクトルの多重構造と作成圧力との関係

表 3.4 C_{1s}スペクトルの分離結果

(a) 投入電力,100W ; 作成圧力, 5×10^{-2} Torr

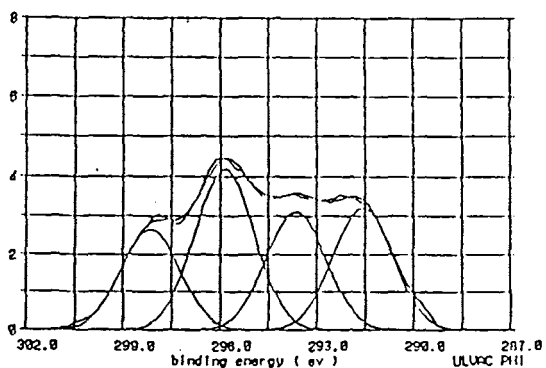
atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width	Ratio P _i /P _{tot} (%)
C _{1s}	P ₁	193336.58	295.86	10507.00	2.16	31.9
	P ₁	119486.36	298.15	6678.00	2.10	19.7
	P ₂	148229.27	291.58	8020.00	2.17	24.5
	P ₂	144390.25	293.65	7816.00	2.17	23.8
	P _{tot}	605442.46	-	-	-	-
F _{1s}	P ₂	210805.57	693.27	10361.00	2.39	-

$F/C = (210805.57/605442.46) \times 20 \times 0.205 = 1.43$

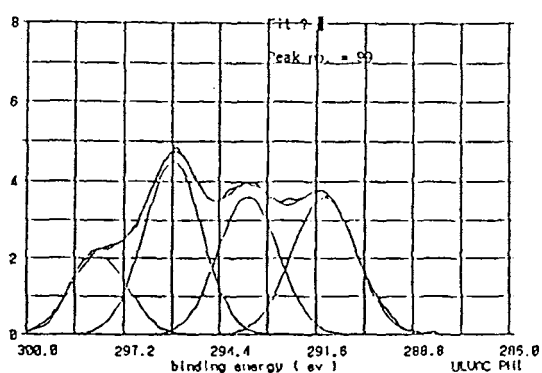
(b) 投入電力,100W ; 作成圧力, 5×10^{-3} Torrバルク材

atom	Band no	Area	Position (eV)	Height	width	Ratio P _i /P _{tot} (%)
C _{1s}	P ₁	200732.33	295.75	11811.00	2.00	33.3
	P ₁	86890.12	297.93	5288.00	1.94	14.4
	P ₂	164050.18	291.35	8955.00	2.15	27.2
	P ₂	159023.29	293.53	9099.00	2.05	26.4
	P _{tot}	602695.95	-	-	-	-
F _{1s}	P ₂	211327.62	693.02	10422.00	2.38	-

$F/C = (211327.62/602695.95) \times 20 \times 0.205 = 1.44$



(a) 作成圧力 5×10^{-2} Torr



(b) 作成圧力 5×10^{-2} Torr

図 3.29 C_{1s}スペクトルの多重構造

生成膜の分子構造に関して、作成圧力を増加することは、投入電力を減少することと同じ影響を示すことが注目される。膜生成時の再重合のプロセスの詳細は現状では不明であり、分子構造に与える作成条件の影響の原因も明確にはできないが、低圧、高投入電力において、成膜速度が大きく、この時に架橋構造の増加、分子鎖長の増加が生じることは注目される。

なお組成 F/C 比は、作成圧力を変えても大きな変化は認められず、いずれの場合でもその値は 1.4 程度である。

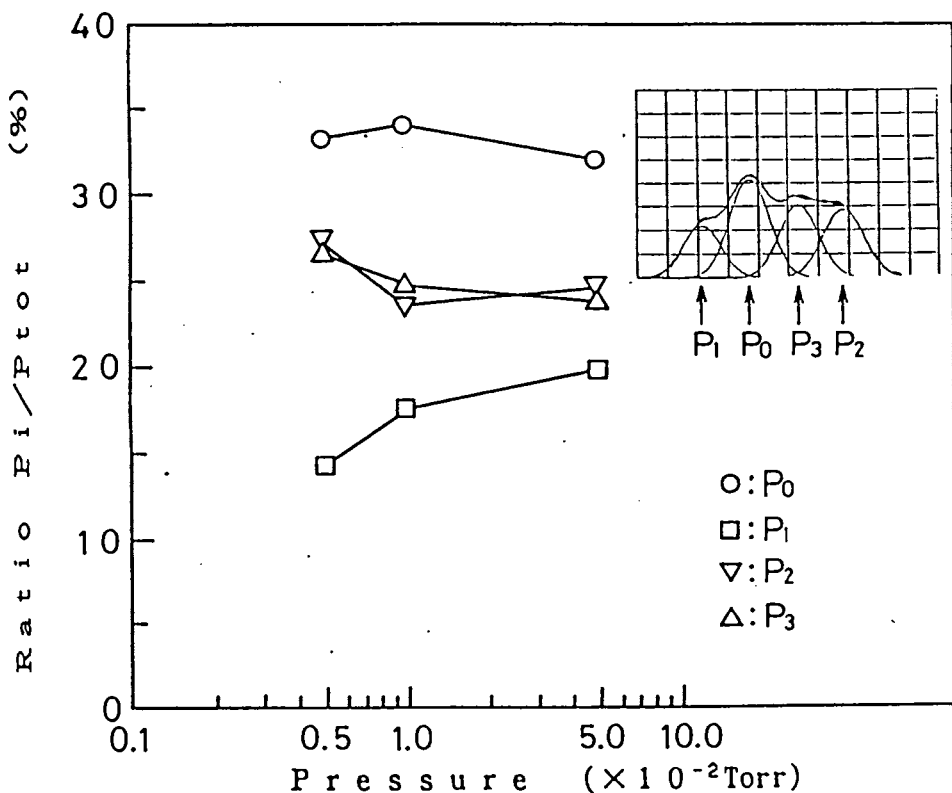


図 3.30 各スペクトル成分の割合と作成圧力との関係

3. 4 本章のまとめ

本章の第一の目的は、高周波スパッタリング法と、真空蒸着法によって、成膜を行い、生成膜の膜質及び成膜速度を検討することであった。この目的のために、SEM観察と非接触表面形状測定とによって表面状態を、またESCAによって膜の分子構造を検討することを行った。特に膜質に及ぼす作成条件の影響について実験的に詳細な検討を行った。本章の実験によって得た知見を以下にまとめた。

- (1) 高周波スパッタリング法により各種高分子薄膜を作成することができ、膜の生成速度はLDPEが4.0nm/min、HDPEが4.2nm/min、PMMAと6-Nylonが3.5nm/minであるが、PTFEについては45nm/minと他に比べて10倍程大きい。
- (2) 高周波スパッタリング法では、成膜速度は作成条件により影響を受け投入電力が大きく、作成圧力が低い方が大きい傾向が、PTFEスパッタ膜の場合に認められる。
- (3) 高周波スパッタリング法により作成した膜の表面は非常に平滑であり、膜質はピンホールの無い均質なものである。PMMAと6-Nylonでは、細かい粒状構造が認められた。また、このような表面形状はPTFEスパッタ膜の場合の例では成膜条件によってほとんど影響を受けないことがわかる。
- (4) PTFEスパッタ膜とターゲットPTFEをESCAによって分析した結果、組成F原子/C原子はスパッタ膜において約1.46、ターゲット材PTFEにおいて2.05であり、スパッタ膜ではF原子が減少することが明らかとなった。また、ターゲットPTFEのC_{1s}は単一のピークであるが、スパッタ膜のスペクトルは4つの成分の重畳したスペクトル構造を示す。こ

の結果はスパッタ膜とバルク材との分子構造が著しく異なることを意味し、スパッタ膜は多数の架橋、分枝、分子鎖末端を有すると推測できる。また、このようなスパッタ膜の分子構造は成膜条件によって影響を受け、高投入電力、低作成圧力で成膜するとき、架橋、分枝、分子鎖末端が増加する。

- (5) 真空蒸着法でも高分子薄膜を成膜ことができ、成膜条件（蒸発源の温度、蒸着圧力）によって膜生成速度が影響を受けること、また、同一成膜条件でも高分子材種によって成膜速度が異なり、66-NylonよりもHDPEの方が成膜速度が大きいことがわかった。また、真空蒸着法ではHDPEの場合には、成膜条件によって表面形状が影響を受け、蒸発源温度が高く、高作成圧力で作成した膜は繊維状物の集積した非常に粗れた表面構造を示し、66-Nylonの場合は作成条件を変えても全体的に平滑な膜面であった。このように蒸着法による膜の膜質は、成膜条件や高分子材種の影響を受けやすいことがわかった。

第4章 引っかき法によるP T F Eスパッタ膜の付着性および耐久性の検討

4. 1 はじめに

3章において、P T F Eスパッタ膜の構造がバルク材のそれとは著しく異なること、さらにその分子構造には成膜成条件が影響することを明らかにした。このような化学構造の違いのために、P T F Eスパッタ膜がバルク状態のP T F Eの示す機械的、電気的な特性とは異なる特性を示すとともに、またこういった特性が成膜条件に依存して変わることが予想される。本章ではP T F Eスパッタ膜の機械的強度として、各種金属基板上のP T F Eスパッタ膜について引っかき法によって膜の摩擦耐久性及び付着性を実験的に検討した結果について述べる。

これまで、P T F Eスパッタ膜について繰り返し摩擦して摩擦特性や摩擦耐久性を調べた研究は、2、3なされているが⁽⁷⁾、生成する膜の膜質を検討し、これとの関係においては十分に検討されていない。また、膜の摩擦耐久性には、膜自身の強度および膜と基板間の付着性が大きく影響すると考えられるが、こういった基礎的特性もまた十分に調べられていない。

本研究では、P T F Eスパッタ膜について、単一引っかき試験、及び繰り返し引っかき試験によって膜の摩擦耐久性の検討を行った。単一引っかき試験は、硬質な被膜の場合には、膜と基板間の付着強度を調べる方法として、これまで多くの研究者が採用し試みている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。本研究においても、この試験を膜と基板との付着強度を測定する方法として用いるが、高分子膜のような超軟質被膜についての実施例はないので、まず、この測定法自身の適用について検討する必要がある。また引っかき試験によって膜の耐久性及び基板との付着強度を測定する場合に、膜の破断剥離が生じる臨界回転数なり、臨界荷重をいかに正確に決定するかが重要な問題となる。本研究での臨界回転数、及び臨界荷重

を、A E (Acoustic Emission) の検出状況と摩擦力の変動を観測することによって決定している。A E を検出して臨界荷重を測定することは、セラミックスなどの硬質膜の場合によく用いられているが⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾、高分子材料のような超軟質の膜についてはこれまでに報告がない。

以上のことを踏まえて、本章では以下の実験を行った。

- (1) 繰り返し引っかかり試験によって、P T F E スパッタ膜の摩擦耐久性を調べる手法について検討し、これによって、摩擦耐久性に及ぼす基板種、膜の作成条件の影響について実験的に明らかにする。
- (2) 通常、薄膜の破断剝離強度の測定に用いられる単一引っかかり試験法の P T F E スパッタ膜への適用について検討し、これによって膜の破断剝離強度に及ぼす基板種、膜の作成条件の影響について検討する。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

本実験で使用した試料は、銅、ニッケルの金属基板（24mm四方の正方形で厚さ2mm）に P T F E スパッタ膜をコーティングしたものである。基板表面を、 $1.0\mu\text{m}$ の純アルミナ砥粒によって平均粗さで $0.05\mu\text{m}$ 程度の平滑面に仕上げた。ついで、これを中性洗剤を用いて流水中にて洗浄した後、アセトン中にて10分間超音波洗浄した。さらに成膜のためのスパッタリングに先立って、投入電力100W、 5×10^{-3} Torrの圧力で基板表面を3分間スパッタエッチングした。これらの作業の後、所定の作成圧力、投入電力で所定の時間スパッタリングし、所定の膜厚の膜を作成しこれを試料とした。なお、実験中の雰囲気や経時変化の影響も考えられるので、この点を考慮して膜作成後からおおよそ一昼夜デシケータ中にて保存したものを試験片として使用した。

4. 2. 2 試験装置および実験方法

〔1〕繰り返し引っかかり試験

〔1〕試験装置

繰り返し引っかかり試験装置の概略図を図4.1に示した。本装置は天秤機構を利用したもので、支点にはベアリングを使用した。負荷は所定の分銅③を天秤のアーム上の負荷に載置して行う。スライダ①は直径1mmのベアリング用鋼球（精密球）である。試料台であるターンテーブル⑩の回転はモーター⑫によるベルト駆動方式である。手動によるZテーブル⑧の微小移動により、スライダと試料とを衝突せず静かに接触させることができる。引っかかり時の摩擦力は天秤のアームを構成する板バネ④に貼りつけた歪ゲージ⑤で測定する。

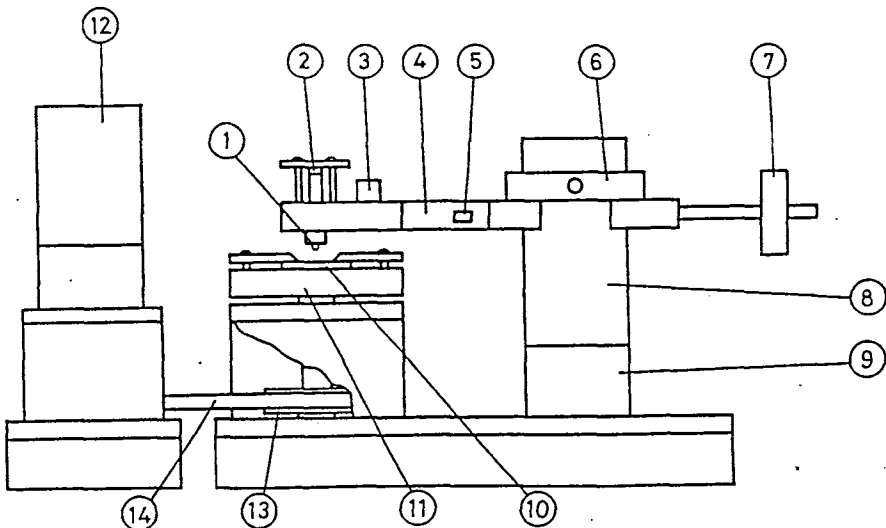


図4.1 繰り返し引っかかり試験装置

- ①Slider ②AEsensor ③Load ④Plate spring ⑤Strain gauge
⑥Balance ⑦Adjustable weight ⑧Z-stage ⑨X-Y stage ⑩Specimen
⑪Turn table ⑫Motor ⑬Pulley ⑭Belt

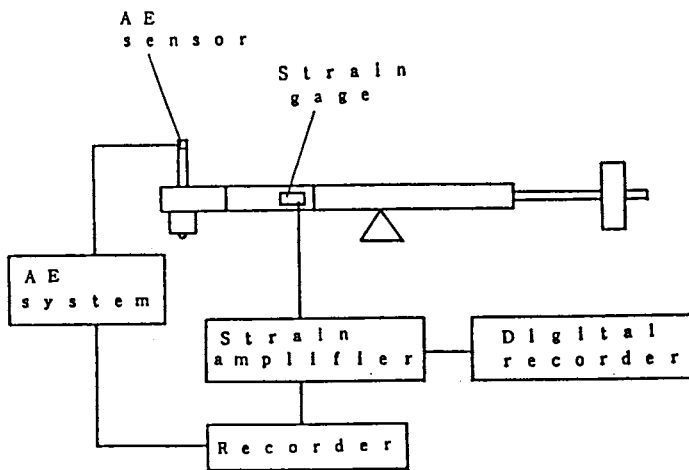


図4.2 繰り返し引っかけ試験装置ブロック図

AEセンサ②は図に示すようにスライダの端面上にジグで固定してある。なお本装置のAE検出システムの構成を図4.3に示した。

AE検出部の構成は、エヌエフ回路設計ブロックKK製の、ディスクリミネータ(AE-922)、デュアルカウンタ(AE-932)、及びプリアンプ(AE-912)からなっている。本装置における信号の流れを図4.4に示すようであって、AEセンサで変換された電気信号は、プリアンプで40dB増幅後、ディスクリミネータに送られて、ここで包絡線検波され、振幅弁別器を介してデュアルカウンタにて計測される。ディスクリミネータに送られた信号は、メインアンプで増幅される。その利得は-20dB~+60dBの範囲で可変である。ディスクリミネータには、ハイパスフィルタ(HPF)とローパスフィルタ(LPF)があり、各々のフィルタについて遮断周波数を独立に設定することができ、HPFではTHRU~500KHZ、LPFでは200KHZ~THRUの間で段階的に設定できる。ディスクリミネータは、メインアンプで増幅後、包絡線検波した信号が振幅弁別器で設定した V_H レベルを越えて V_L レベルに下がるまでを1イベントとするデジタル信号を出力する。オシレーションは1イベントの期間のAE原信号の振動

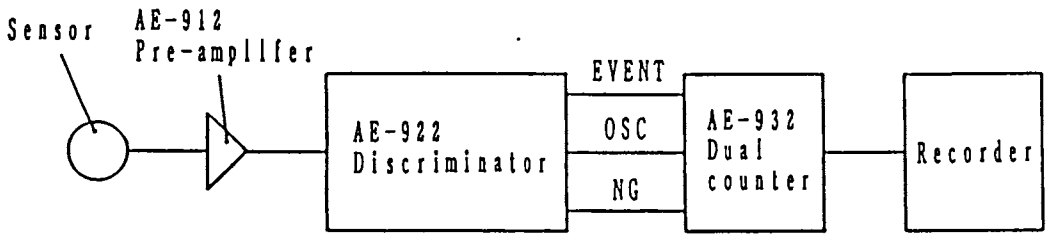


図4.3 AE検出システムの構成

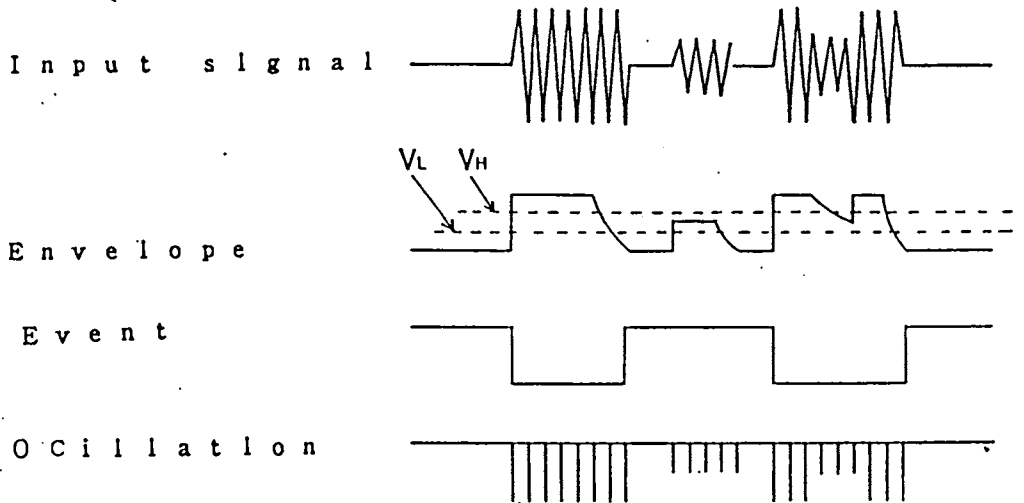


図4.4 AE信号の波形模式図

数に対応する。各信号の波形の模式図を図4.4に示した。 ディスクリミネータからのデジタル信号はデュアルカウンターに送られ、カウント機能の選定により、AEイベントの発生率、累積数として計測される。さらにオシレーションについては1イベント及び100イベントあたりの発生数、累積を計測できる。これらの計測値はカウンタ上にデジタル表示されるとともに、アナログ電圧としても出力され、レコーダ上に記録することができる。

〔2〕 実験方法

回転テーブルに固定した試験片上の直径4mmの円軌道上を回転テーブルの回転速度1/12rps（周速度約1.0mm/s）、一定荷重（0.12~0.64N）の条件でスライダ鋼球（ ϕ 0.1mm）を繰り返すべらし、AEイベント発生率と摩擦力の経時変化を測定した。膜の耐久性の評価は、1秒間あたりのAE発生率及び摩擦力の変動の経時変化を観測し、これらと引っかき痕の光学顕微鏡、SEM観察による膜の損傷状態との対応を詳細に検討して行った。後に実験結果の項で詳細に述べるが、本実験の引っかき試験において、AEが連続的に検出され始める荷重が、引っかき痕の観察による膜の剝離損傷とよく対応するので、この時の回転数を臨界回転数（寿命）として求めることとした。

AE発生率及び摩擦力変動の経時変化はレコーダに記録した。また摩擦力の変動については、ターンテーブル1回転分の摩擦力信号を、3回転おきにサンプリング周波数5kHz（TEAC製 DR-F1）でデータレコーダにも記録し、これをコンピューター処理して平均摩擦力とその分散を算出して摩擦力の変動の経時変化を調べた。AE信号は、プリアンプで40dB、ディスクリミネータのメインアンプで30dB増幅した。フィルターは0.1~1.0MHzに設定した。ディスクリミネータの閾値 V_H 、 V_L は、 $V_H = V_L = 20mV$ と雑音レベルをわずかに越える程度に設定した。

[2] 単一引っかかり試験

[1] 実験装置

単一引っかかり試験装置の概略図を図4.5に示す。本装置も天秤機構を採用したものであり、その支点にはベアリングを使用している。本装置では、負荷が連続的に一定速度で増減できるようになっており、図の送りネジ⑪をタイミングベルトを介してモーター⑧によって回転し、コイルバネ⑩を一定速度で圧縮することによってコイルバネの圧縮力が荷重として負荷されるようになっている。この荷重負荷機構では、ベアリングの摩擦抵抗の影響のため、駆動時から負荷50gまでは精度に欠けるが、50g以上においては十分な精度があり、最高負荷1Kgまで数gの精度である。荷重増加速度はモーターの回転数に応じて容易に設定することができる。移動テーブル⑦はベルトを介してモーター⑧によって駆動し、移動速度もモーターの速度を変えることで変化できる。スライダ④は天秤のアーム先端に取り付けてあり、このテーブルの移動により引っかかり試験を行う。

スライダには直径1mmのベアリング用鋼球（精密球）を使用した。Zステージ⑦によって試験開始時に、試料とスライダとを衝突せず静かに接触させることができる。負荷荷重の測定は、天秤のアーム端に設置したロードセル⑫によって連続的に行うことができる。引っかかり時の摩擦力は、天秤のアームを構成している板バネ⑬に貼った歪ゲージ②で検出できるようになっている。AEセンサー③は、スライダの端面にジグで固定した。なお本装置の電気信号の流れを図4.6に示した。

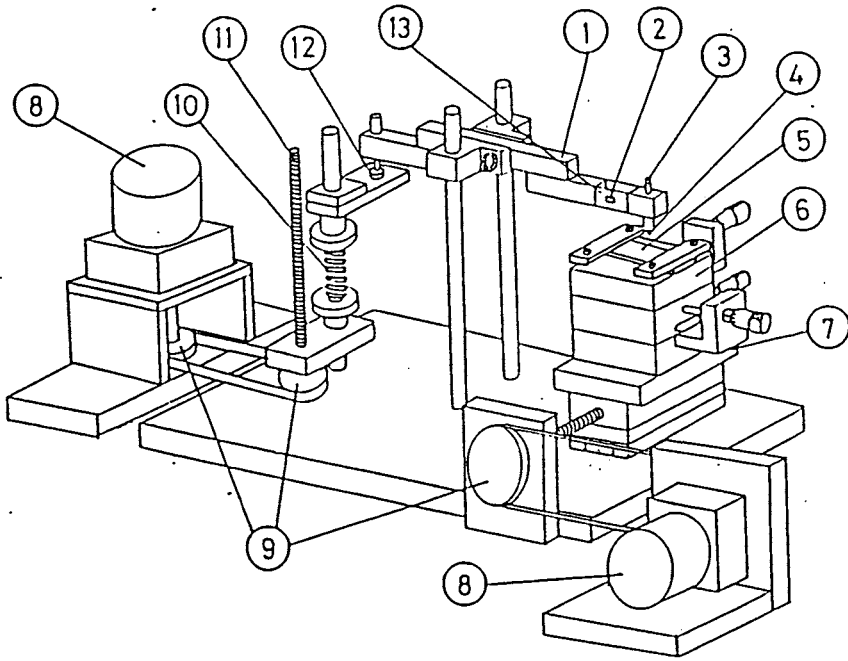


図4.5 単一引っかき試験装置

- ①Balance ②Strain gauge ③AE sensor ④Slider ⑤Specimen
 ⑥X-Y-Z stage ⑦Moving table ⑧Motor ⑨Pulley ⑩Coil spring
 ⑪Feed screw ⑫Load cell ⑬Plate spring

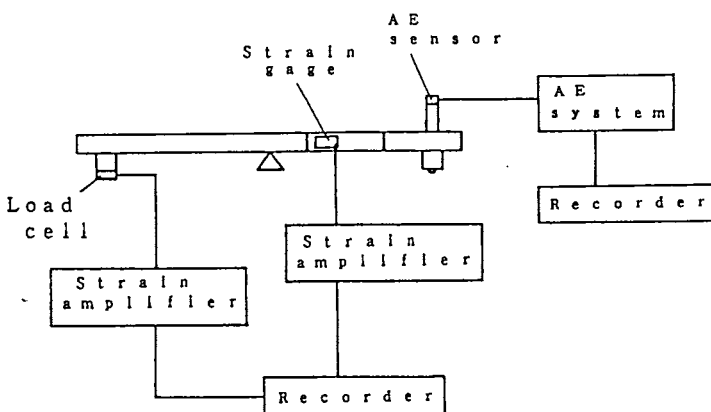


図4.6 単一引っかき試験装置ブロック図

〔2〕 実験方法

荷重増加速度0.4N/s、引っかかり速度（テーブルの移動速度）20mm/minの条件で引っかかり試験を行い、A E イベントの発生率、摩擦力を測定した。膜の破断剝離強度の検討は、繰り返し引っかかり試験の場合と同様であり、試験片上の引っかかり痕の光学顕微鏡、SEMによる膜損傷の観察、A E イベントの発生状況、摩擦力の変動の3者を比較検討して行った。A E イベントの検出は、1秒間あたりのA E イベント発生数の計測値をレコーダに記録して行った。後に実験結果の項で詳細に述べるが、本実験の引っかかり試験においてA E が連続的に検出され始める荷重が、引っかかり痕の観察による膜の損傷とよく対応するので、この時の荷重を臨界荷重（破断剝離荷重）として求めた。

A E 信号検出のための各種パラメータの設定は、先の繰り返し引っかかり試験の場合と同様である。なおスライダ鋼球の摩耗することが考えられるので、数十回のスライディング後に新しいものと交換した。

4. 3 実験結果及び考察

4. 3. 1 繰り返し引っかかり試験

〔1〕 膜の損傷とA E の検出状況及び摩擦力の変動状況

銅基板上に投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torrで膜厚0.9 μ mの膜を作成した。そして、荷重0.4Nで繰り返し引っかかり試験をした結果例を図4.7に示した。図より引っかかり回転開始から330秒後、つまり27回転目からA E を連続的に検出している。そこで、このA E の検出と膜の損傷の対応関係を検討するために、A E の検出のないところ、A E が散発的に検出されるところ、A E が連続的に検出されるところの、各々の膜の損傷状況を図4.8に示した。これらの観察から、A E の検出がないときには、膜には光学顕微鏡でも確認しづらい薄い引っかかり

痕が見られる程度で、ほとんど損傷していないが、A Eの散発的に検出される
ところでは、全体的に引っかき痕がかなりはっきりしてきており、部分的にク
ラックのようなものも確認できるようになるが、引っかき痕全面に渡る剝離破
断損傷には到っていない。これに対しA Eが連続的に検出されるようになると、
図に示したように膜が引っかき痕のほぼ全面に渡って剝離しているのがわかる。

ニッケル基板上に銅基板の時と同じ作成条件でP T F Eスパッタ膜を作成し、
同じく荷重0.4Nで繰り返し引っかき試験をした結果例を図4.9に、また膜の損傷
の様子を図4.10にそれぞれ示した。図4.9より、回転開始から160秒後つまり13
回転目からA Eが連続的に検出されるようになっている。図4.10より銅基板の
時と同様にニッケル基板においても、A Eの検出と膜の損傷の対応関係が認め
られることがわかる。また、図4.11にはA Eが連続的に検出されている時と、
散発的に検出されている時の膜の引っかき痕の表面形状を、非接触表面形状測
定器で測定した結果を示した。図よりA Eが散発的に検出されている時には膜
の表面形状は変形によると思われる荒れが認められるが、基板まで達する程の
膜の損傷は無いといえる。これに対してA Eが連続的に検出されている時には、
引っかき痕の深さは膜厚に相当する大きさとなっており、膜が完全に剝離して
いることがわかる。このことから考えると、膜は回転数の増加にともなって徐
々に変形や損傷するというよりも、ある回転数に達すると急激に剝離し、この
時にA Eが検出されるように思われる。このことから考え、膜と基板との付着
性はP T F Eスパッタ膜の摩擦耐久性に影響する重要な因子であることが考え
られる。

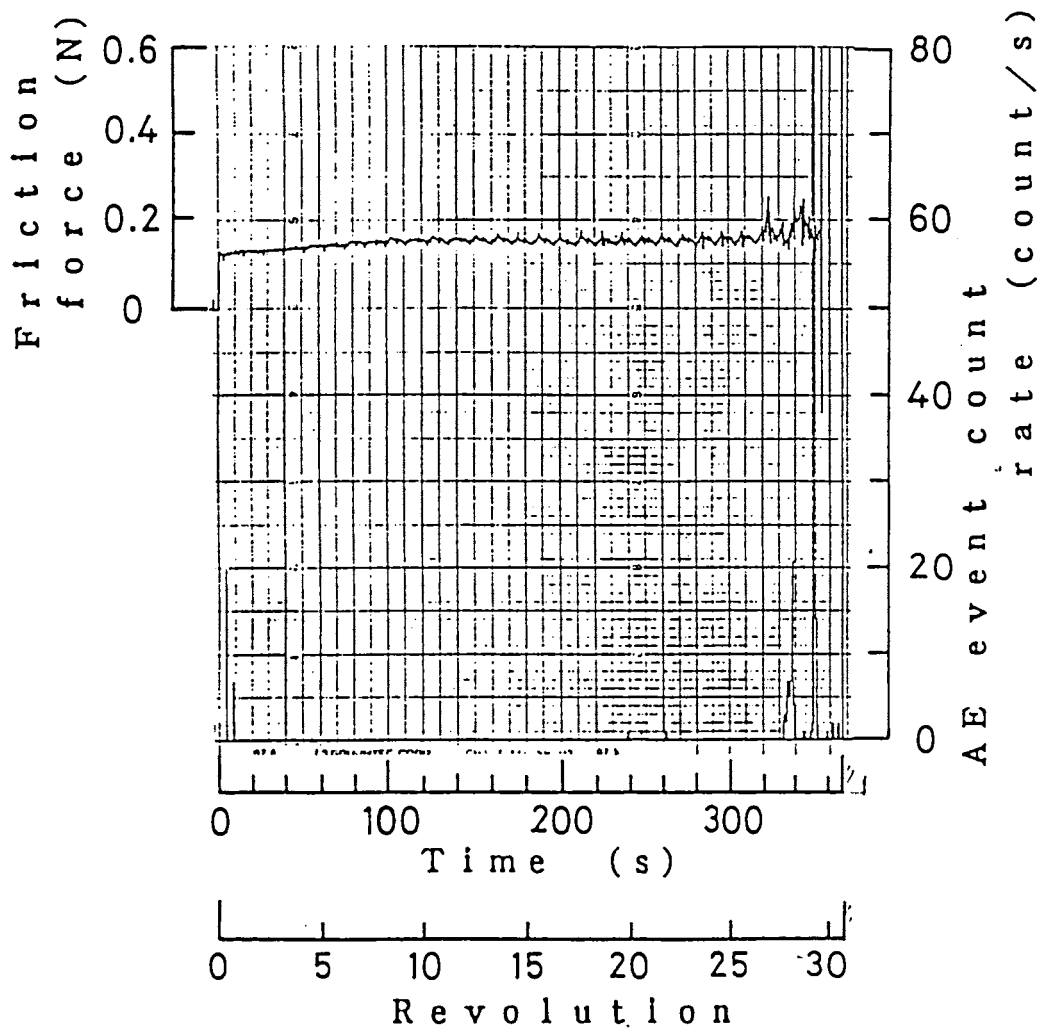
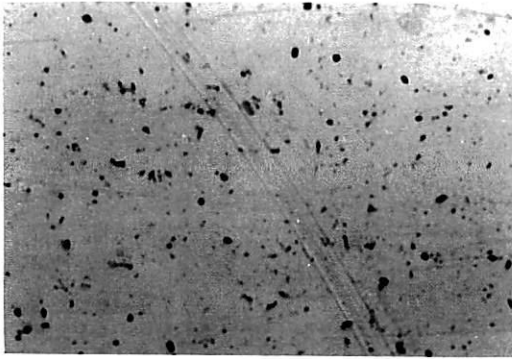


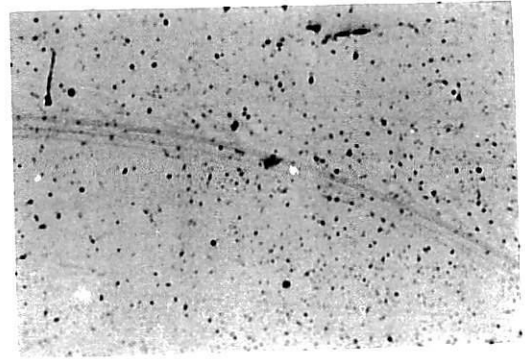
図4.7 繰り返し引っかき試験測定結果

(銅基板, 荷重 0.4N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件; 投入電力100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)



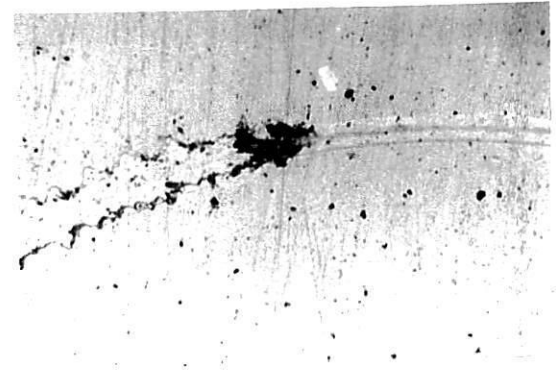
(a) 回転数：5
{A Eの検出無し}



(b) 回転数：10
{A Eの検出無し}



(c) 回転数：20
{A Eが散発的に検出}



(d) 回転数：25
{A Eが連続的に検出}

図4.8 膜の損傷の観察

(銅基板, 荷重 0.4N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$: 回転方向 右周り:
成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

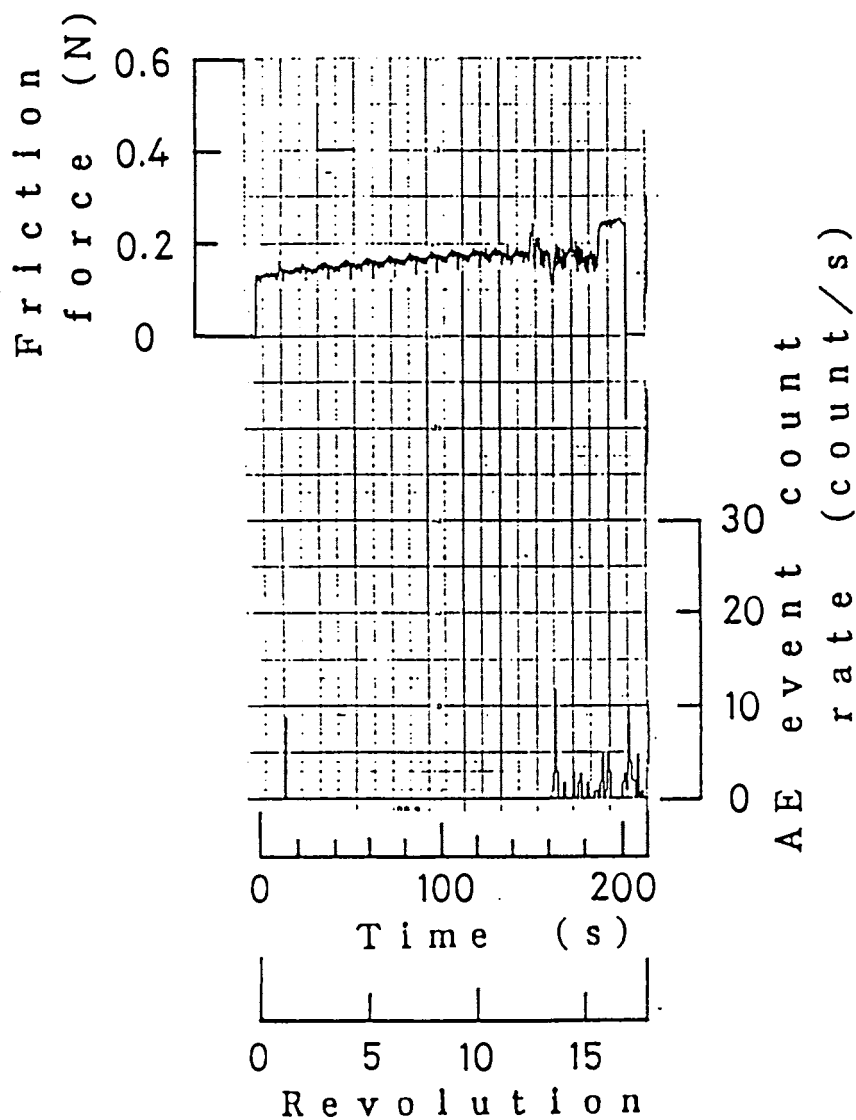
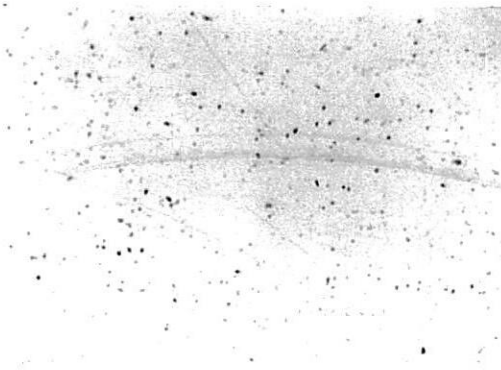


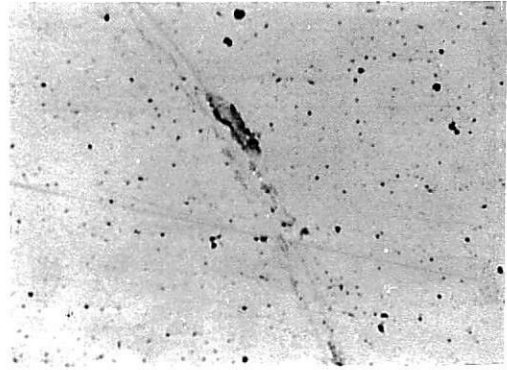
図4.9 繰り返し引っかけ試験測定結果
 (ニッケル基板, 荷重 0.4N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$: 回転方向 右周り:
 成膜条件; 投入電力 100W, 作成条件 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)



0.4mm

(a) 回転数：5

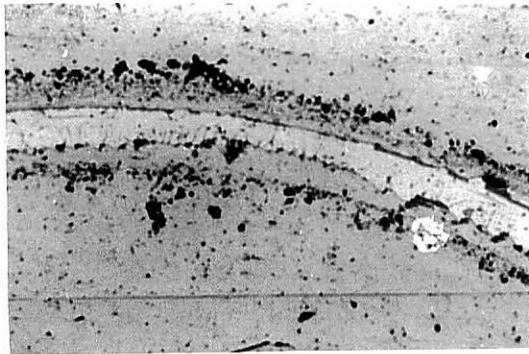
{A E の検出無し}



0.4mm

(b) 回転数：10

{A E が散発的に検出}



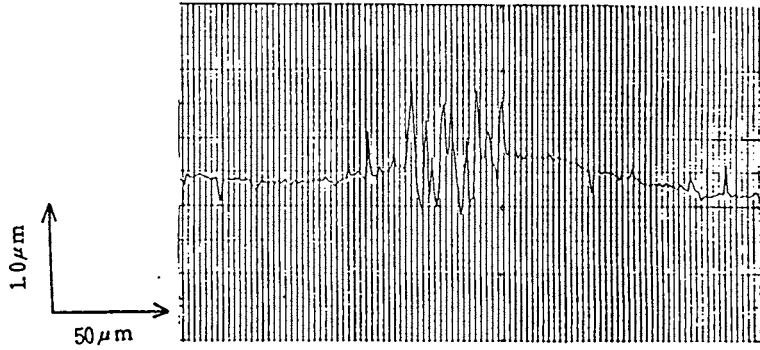
0.4mm

(c) 回転数：15

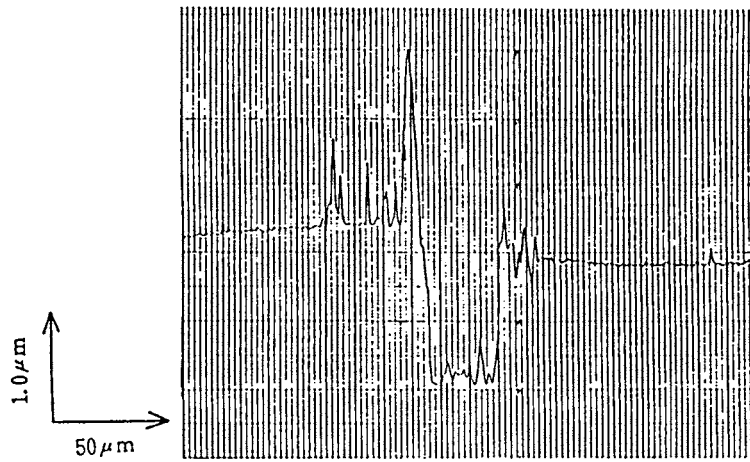
{A E が連続的に検出}

図4.10 膜の損傷の様子

(ニッケル基板, 荷重 0.4N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$, 回転方向 右周り:
成膜成条件; 投入電力100w, 作成圧力: $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)



(a) 回転数：29 {A Eが散発的に検出}



(b) 回転数：59 {A Eが連続的に検出}

図4.11 引っかき痕の表面形状

(ニッケル基板，荷重 0.4N，膜厚 $0.9\mu\text{m}$ ，回転方向 右周り：
成膜条件；投入電力 100W，作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$ ，)

次に、繰り返し引っかき試験における、摩擦力の変動の様子を詳しく調べるため、摩擦力の変動をデータレコーダに記録してコンピューターで平均摩擦力、分散を計算し、回転数の増加にともなうそれらの変動の様子を、A E の検出状況との対応を検討した結果を図4.12～図4.15に示した。この実験に使用した試験片は、銅基板上とニッケル基板にそれぞれ投入電力100w、作成圧力 1×10^{-2} Torr、投入電力100Wで作成した膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ のPTFEスパッタ膜である。繰り返し引っかき荷重は0.27Nである。

銅基板上の結果（図4.12）では、回転数の増加にともなう平均摩擦力の変化は小さく平均の摩擦係数は0.45である。一方摩擦力の分散は、34回転付近（回転開始から400秒後）から急激に大きくなっていくことがわかる。A E のカウント数も34回転付近から急増していくことがわかる。つまり、先のA E の検出と膜の損傷の対応から、回転開始から34回転付近から摩擦痕全体に及ぶ大規模な膜の破断剝離が生じていることが予想され、摩擦力の分散の変動からも膜の損傷状況を知ることができることがわかる。

また銅基板で、回転開始から50回転以降では、平均摩擦力が低下し、分散も急激に小さくなっている。また、単位時間当りのA E の検出数も減少してくることがグラフの傾きからわかる。これは、50回転以降では膜が剝離して、摩擦痕内部から完全に除去されてしまったことを示していると思える。これらの結果は膜の繰り返し引っかき試験における、部分的な破断剝離が発生し、膜の完全な剝離に至るまでの膜の損傷過程とよく対応している。ニッケル基板では図4.14より、34回転付近からA E のイベントのカウント数が急増しているが、摩擦力の分散の急増は54回転付近からである。このように摩擦力の分散の急増は、A E のイベントのカウント数の急増よりも遅れ気味になる傾向があるように思われる。以上に述べたように、A E の検出によって膜の損傷を簡便迅速に捕らえることができ、A E が連続的に検出され始める回転数を臨界回転数として、膜の摩擦耐久性（寿命）を決定できることわかる。

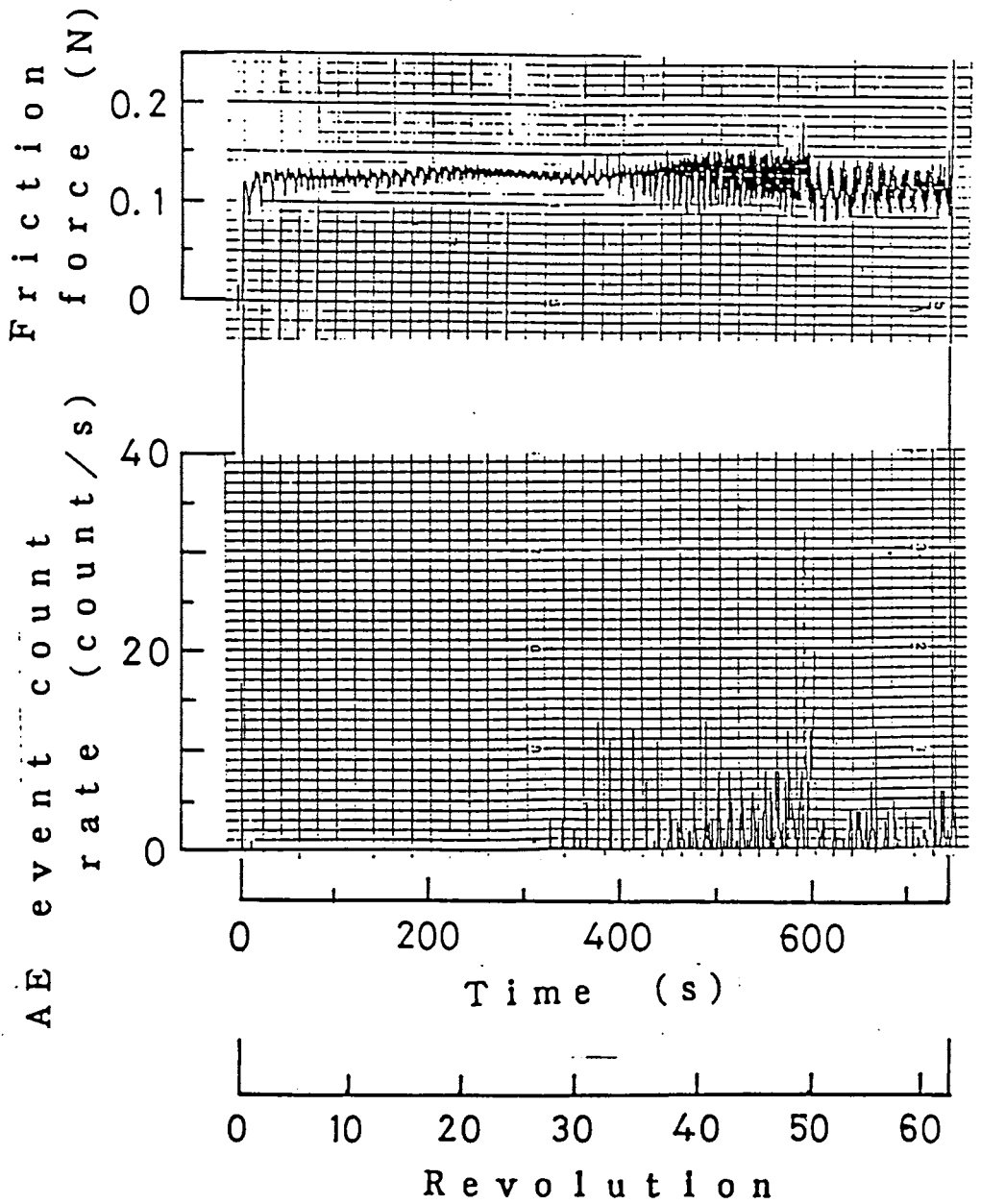


図4.12 繰り返し引っかけ試験測定結果

(銅基, 荷重 0.27N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

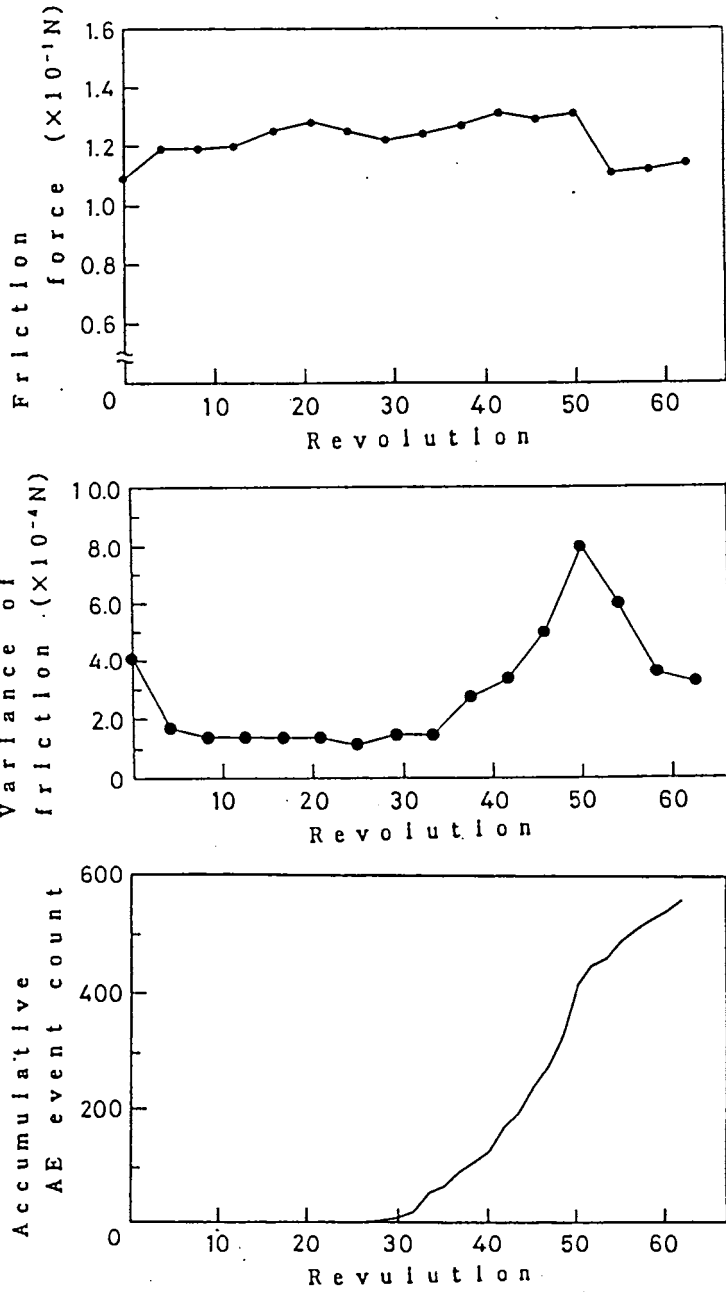


図4.13 摩擦力の変動及びAEの検出状況と回転数との関係
 (銅基板, 荷重 0.27N, 膜厚 $0.9\mu m$:
 成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 1×10^{-2} Torr)

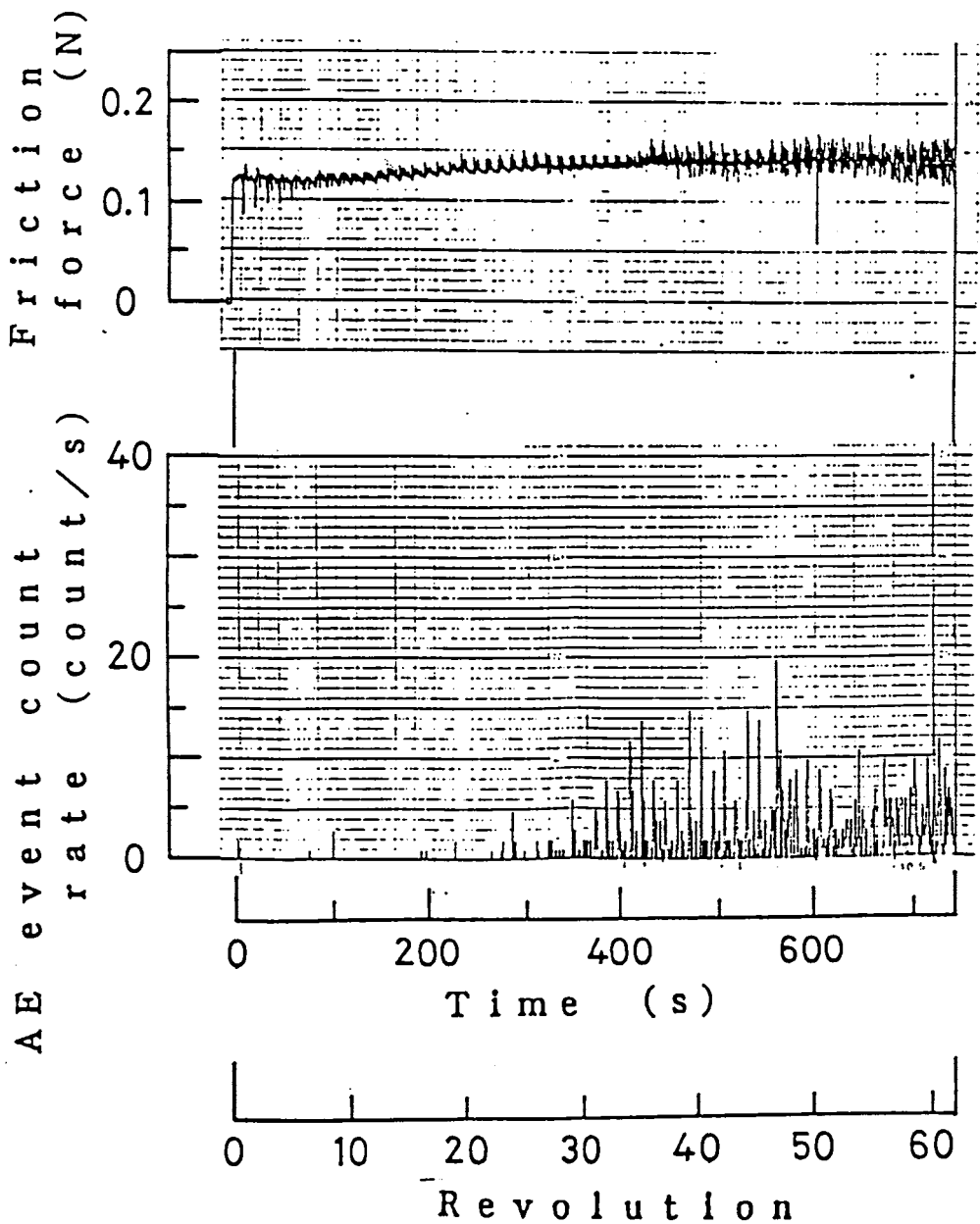


図4.14 繰り返し引っかき試験測定結果

(ニッケル基板, 荷重 0.27N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件 ; 投入電力 100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

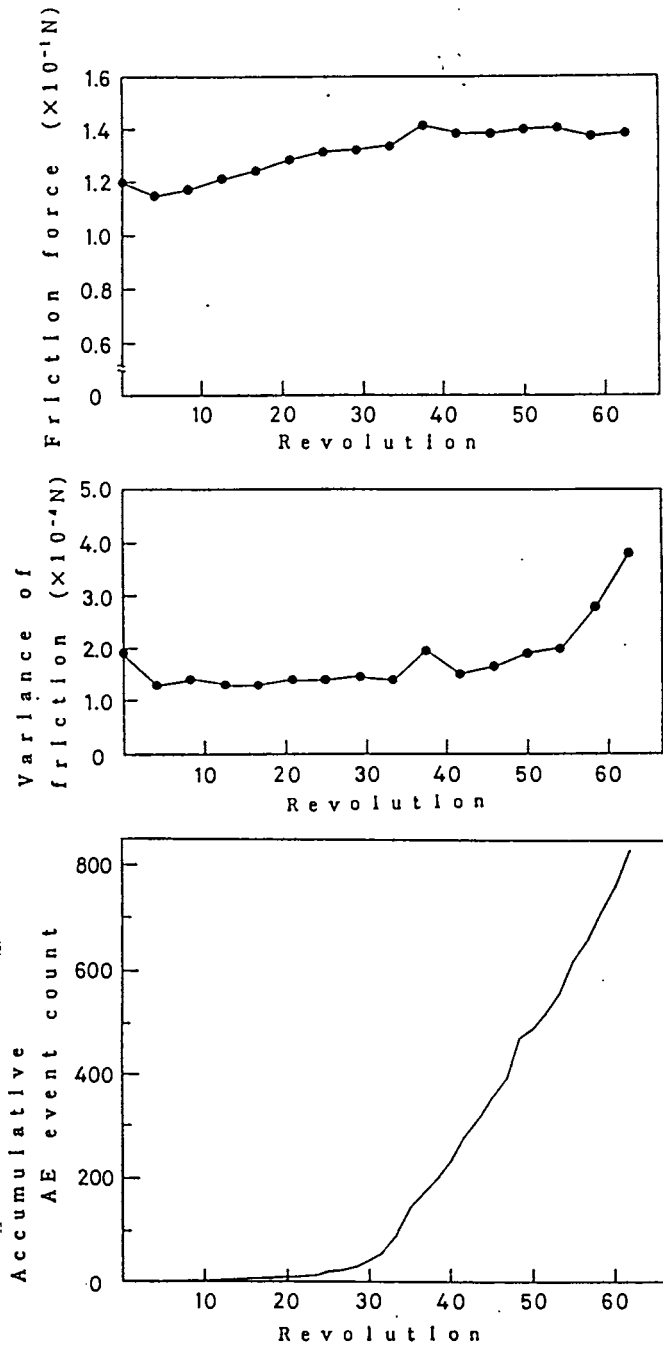


図4.15 摩擦力の変動及びA Eの検出状況と回転数との関係
 (ニッケル基板, 荷重 0.27N, 膜厚 $0.9\mu m$:
 成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 $1 \times 10^{-2} Torr$)

[2] 膜の耐久性におよぼす基板種の影響

銅基板とニッケル基板上に作成圧力 1×10^{-2} Torr、投入電力100Wで作成したPTFEスパッタ膜（膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ ）を試験片とし、荷重を変えて繰り返し引っかき試験を行った結果を図4.16に示す。図において横軸は荷重で、縦軸は膜の寿命の回転数である。

測定結果にはばらつきがあるが、銅基板、ニッケル基板とも、荷重の増加とともに単調に寿命が減少することがわかる。同一荷重では、銅基板の方がニッケル基板よりも寿命が長いことがわかる。しかし、この耐久性の違いが基板と膜との付着性の違いによるものであるかは速断はできない。銅基板とニッケル

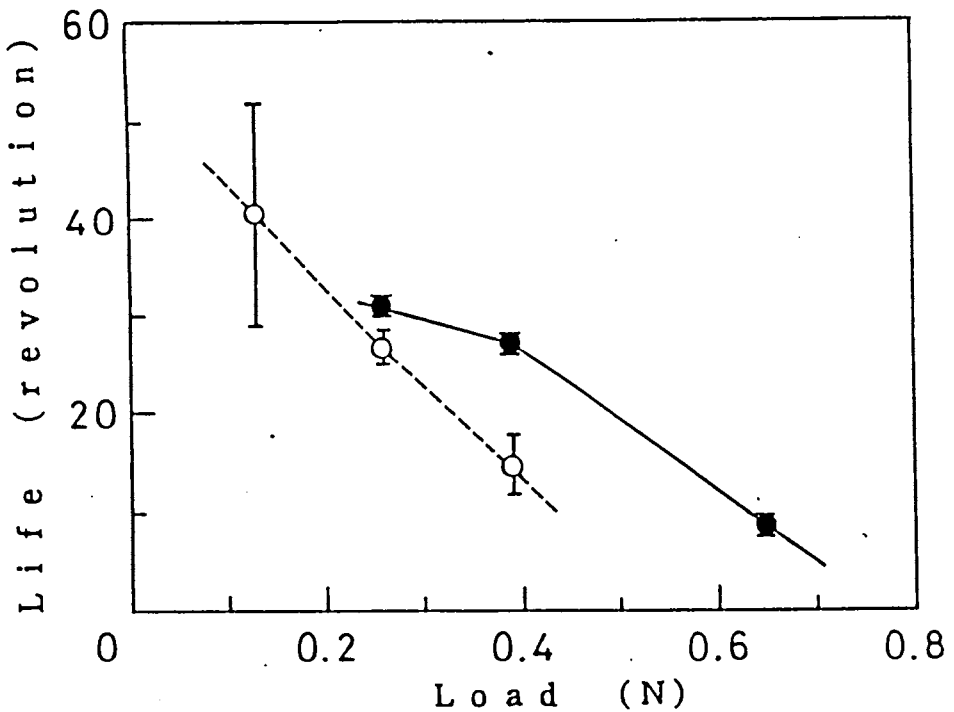


図4.16 膜の耐久性と荷重との関係

(● 銅基板, ○ ニッケル基板; 膜厚 $0.9 \mu\text{m}$;

成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 1×10^{-2} Torr)

基板とでは弾性率、硬度が著しくことなり、同一荷重であっても基板の変形量が異なる。この基板の変形量（つまりは膜の変形量）の違いといった力学的因子が膜の摩擦耐久性に影響してくることが考えられる。この点については、引っかけ時のスライダ周辺部の応力状態についての詳細な理論的解析をする必要がある。

ここで、スライダが基板と弾性接触していると仮定して、スライダと基板との接触面積をHertzの式(4.1)から計算し⁽²³⁾、スライダと基板間との平均接触

$$a = \left\{ \frac{3}{4} WR \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right\}^{1/3} \quad (4.1)$$

a：接触円半径，W：荷重，R：圧子半径

ν ：ポアソン比，E：ヤング率

圧力を求め、これについてで膜の耐久性を整理した結果を図4.17に示す。図で同一接触圧力では銅基板よりも、ニッケル基板の方が若干寿命が長くなる。しかし、本試験の荷重範囲においては、スライダと基板との接触状態について以下の式にもとづいて弾性接触の臨界圧力を求めてみた。

$$P = 1.1 Y \quad (4.2)$$

ここでPは臨界圧力で、Yは基板の降伏応力であり、降伏応力については文献値（銅：70～300N/mm²，ニッケル：810N/mm²）を用いた。その結果、銅基板で77～330N/mm²、ニッケル基板で890Kgf/mm²となり、Hertzの式により計算した接触圧力と比較してみると、ニッケル基板では主に弾性接触であると考えられるが、銅基板では主に塑性接触である可能性があるように思われる。

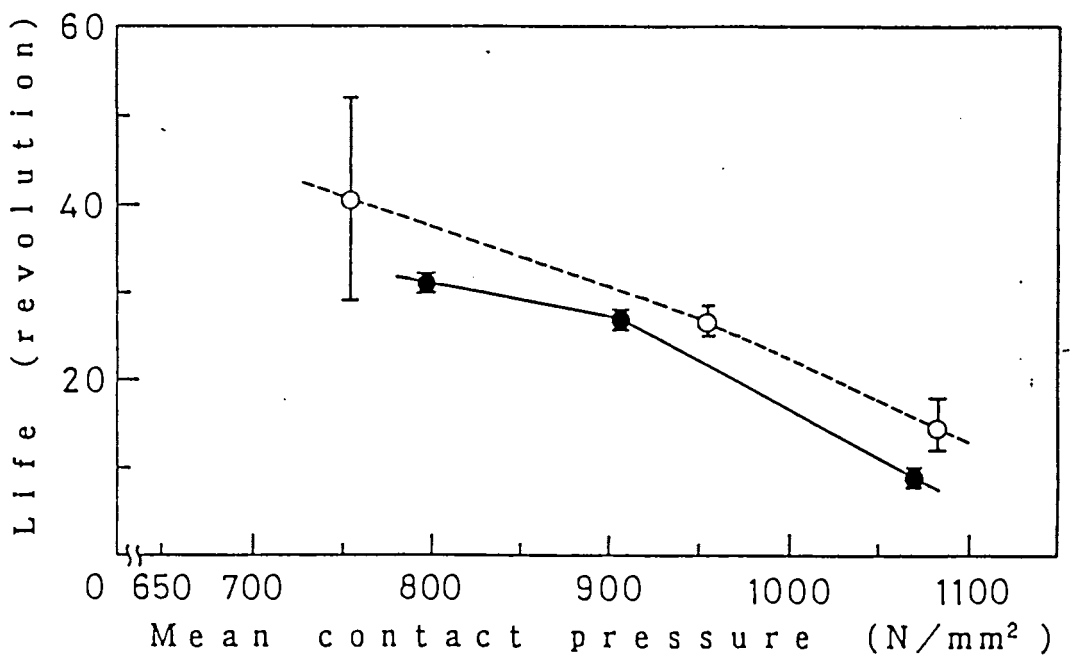


図4.17 膜の耐久性と接触圧力との関係

(● 銅基板, ○ ニッケル基板; 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件: 投入電力 100w , 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

したがって、力学的要因をのぞいた、基板種による膜の付着性の違いの有無については、次の単一引っかかり試験及び第5章での引っ張り法によってさらに検討していくことにする。

[3] 膜の耐久性におよぼす成膜条件の影響

ニッケル基板上に、作成圧力と投入電力を変えて作成した膜（膜厚 $0.9\mu\text{m}$ ）について、一定荷重 0.27N で繰り返し引っかけ試験を行い、膜の摩擦耐久性におよぼす膜の作成条件の影響を調べた。その結果を図4.18及び図4.19に示す。図より低作成圧力、高投入電力で作成した膜の方が、高作成圧力、低投入電力で作成した膜よりも摩擦耐久性がよく、繰り返し引っかけによる寿命が長いこと

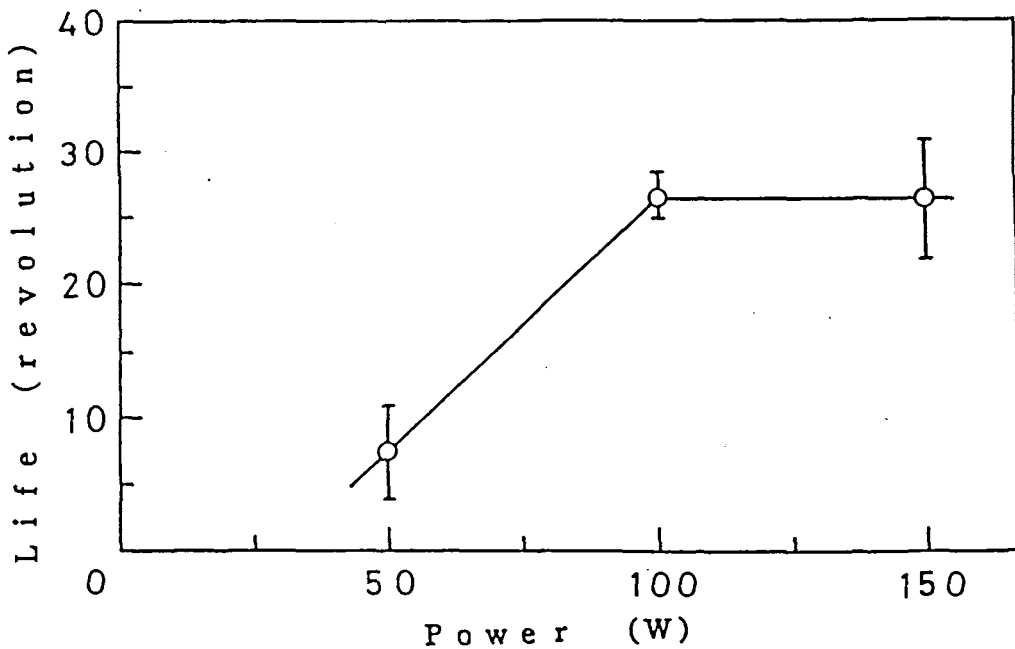


図4.18 膜の耐久性と投入電力との関係

基板：ニッケル，荷重： 0.27N

（成膜条件：作成圧力 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$ ，膜厚 $0.9\mu\text{m}$ ）

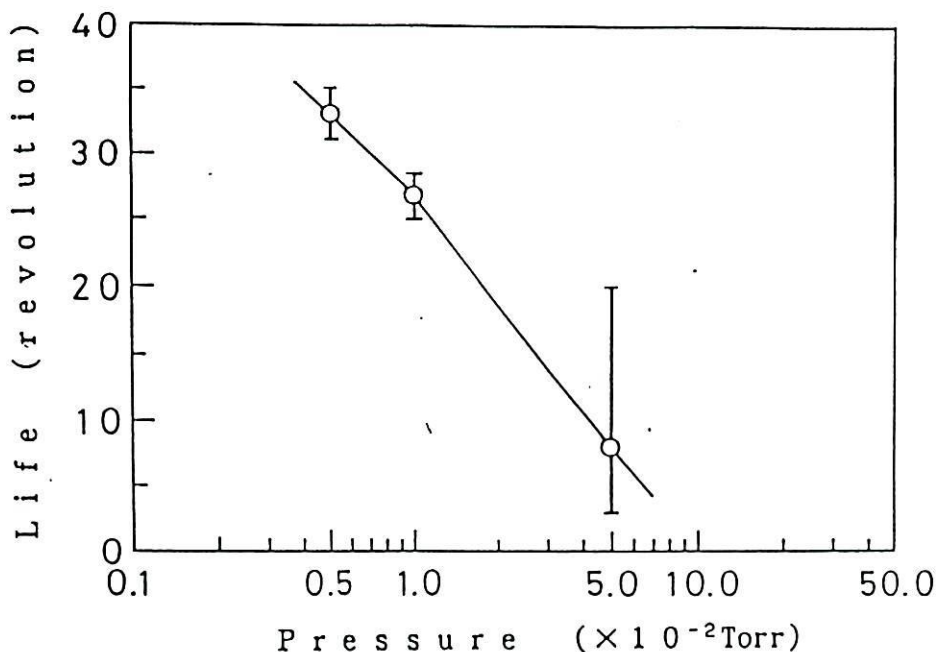


図4.19 膜の耐久性と作成圧力との関係

(ニッケル基板, 荷重 0.27N, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:
成膜条件; 投入電力 100W)

がわかる。この結果には、第3章で考察した、作成条件の変化による膜の分子構造変化による影響が関係したと考えられる。低作成圧力、高投入電力で作成した膜は、架橋構造が多く緻密で強靱な膜となっていると考えられる。この作成条件による膜自身の機械的強度変化が膜の摩擦耐久性に影響したと思われる。膜自身の機械的強度については、次の単一引っかき試験で詳細に検討する。また、本実験での摩擦耐久性には基板と膜との付着性が重要な影響因子となっていると予想される。そこで、付着の観点でこの摩擦耐久性を検討すれば、高投入電力、低作成圧力で成膜した方が基板との付着性が良くなっているように思われるが、これについては、第5章でさらに検討していくことにする。

4. 3. 2 単一引っかき試験

〔1〕 膜の損傷過程とA Eの発生の対応

ニッケル基板及び銅基板上にそれぞれ、作成圧力 1×10^{-2} Torr、投入電力100Wで作成した膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ （スパッタリング時間20min）のP T F Eスパッタ膜について、単一引っかき試験を行った。その結果を図4.20、図4.21に示した。図4.20において、ニッケル基板では荷重1.5Nに達したときからA Eが連続的に検出されることがわかる。また、摩擦力の測定曲線においても、この付近から摩擦力の増加曲線に微小振動が見られる。銅基板においても、一度2.0NでA Eを検出した後荷重が4.0Nに達したときからA Eが連続的に検出されるようになる。

これらのA Eの発生がいかなる膜の損傷によるものなのかを調べるため、引っかき痕を光学顕微鏡、及びSEMで観察した。これらの引っかき痕の様子を図4.22～図4.24に示した。ニッケル基板（図4.22）においては荷重1.0N付近から膜上に摩擦痕が認められるようになるが、膜の破断剝離は認められない。しかし、さらに荷重が増加して、荷重1.5N付近からは膜が破断が始まっているのがわかる。A Eが検出され始めたこの荷重1.5N付近をSEMで詳細に観察してみると、図4.25(b)の様に引っかき痕の縁には、膜の激しい破断が認められる。これ以前では図4.25(b)のような膜が破断剝離した大きな損傷は見られない。しかし、より高倍率で観察すると図4.25(a)の様な細かい筋状のクラックが見られる。一方この荷重1.5N以降では、膜の破断が急激に激しくなり、ついには膜が完全に剝離してしまうのが図4.25(d)、(e)よりわかる。しかもその剝離幅は、ニッケル基板の硬さから推定されるスライダとの接触幅（荷重5.0Nで 0.064mm ）の約3倍（ 0.2mm ）にも及んでいる。実験で検出されたA Eは、膜の破断及び剝離に対応することがわかった。

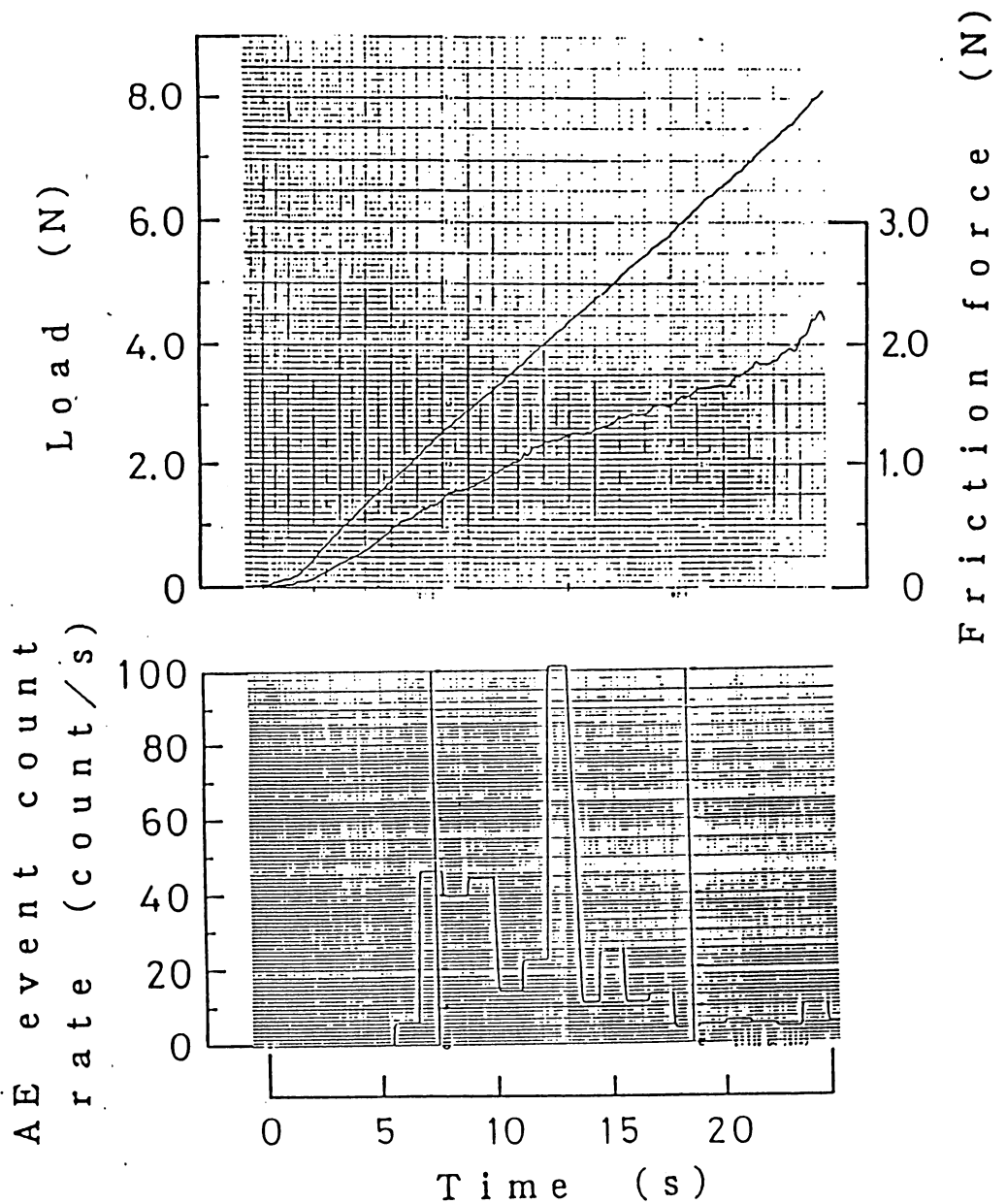


図4.20 単一引っかき試験測定結果

(ニッケル基板, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件; 投入電力 100W , 作成圧力 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$)

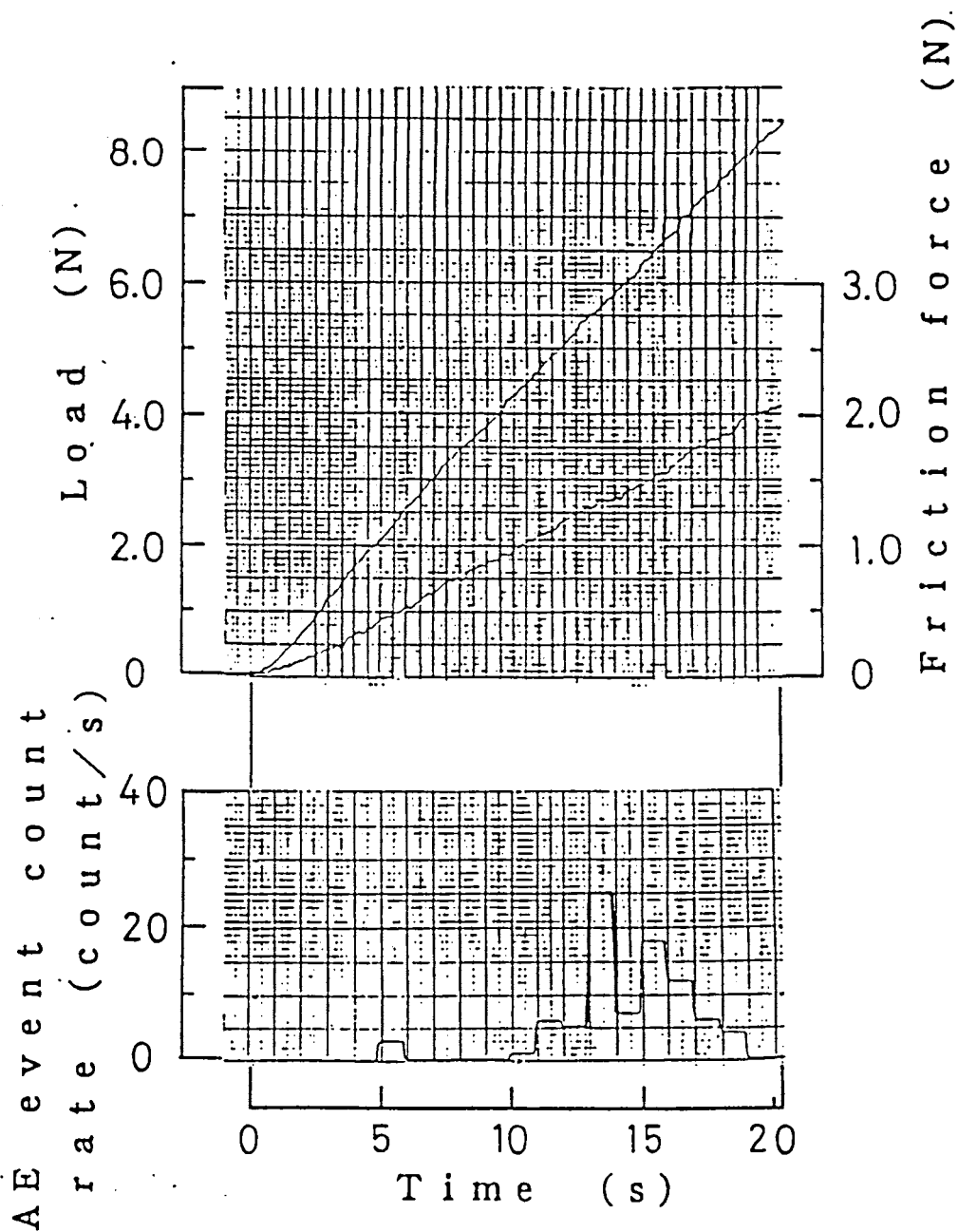


図4.21 単一引っかき試験測定結果

(銅基板, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:

成膜条件 ; 投入電力 100W, 作成圧力 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$)

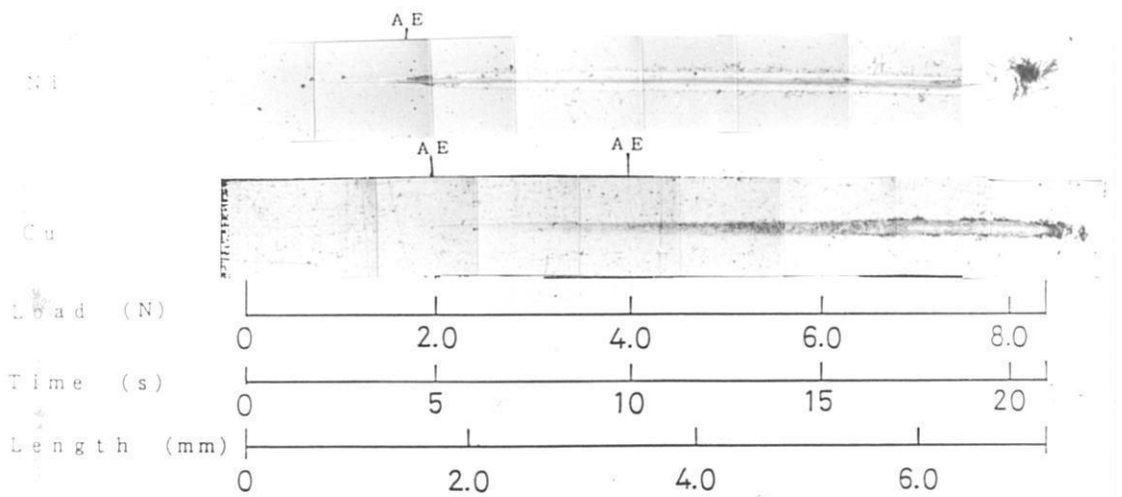
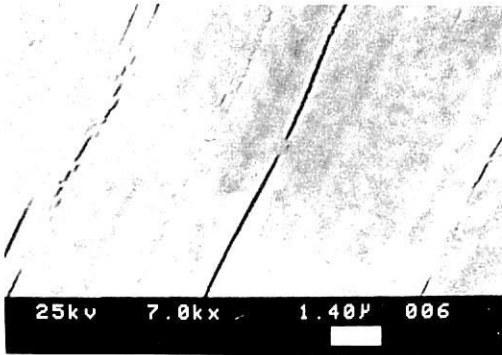
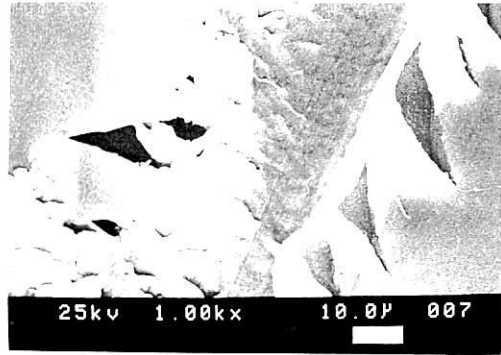


図4.22 引っかき痕の観察

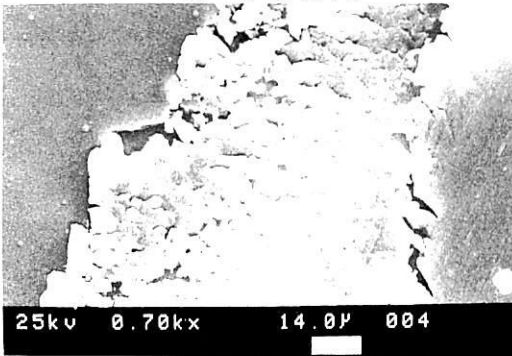
(成膜条件；投入電力 100W，作成圧力 1×10^{-2} Torr，膜厚 $0.9 \mu\text{m}$)



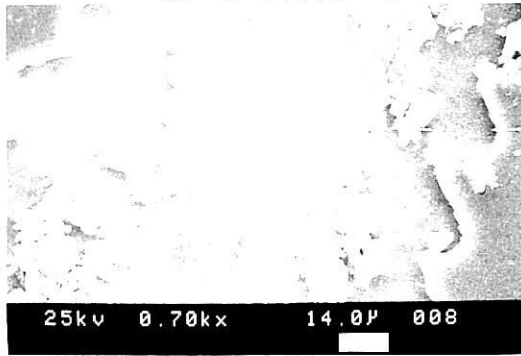
(a) 1.0N付近 {A E 検出無し}
 <引っかかり方向：↑>



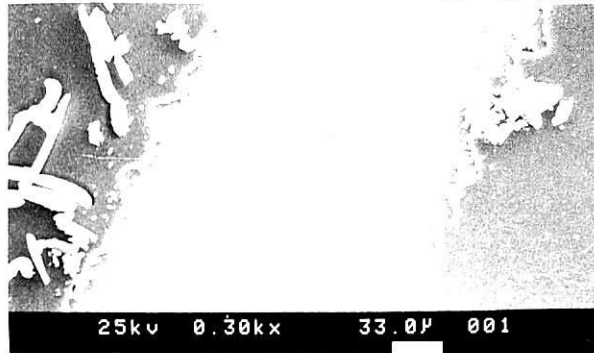
(b) 1.5N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↑>



(c) 1.5N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>

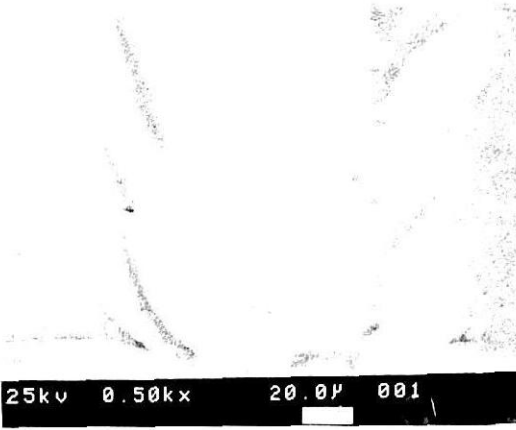


(d) 2.0N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>

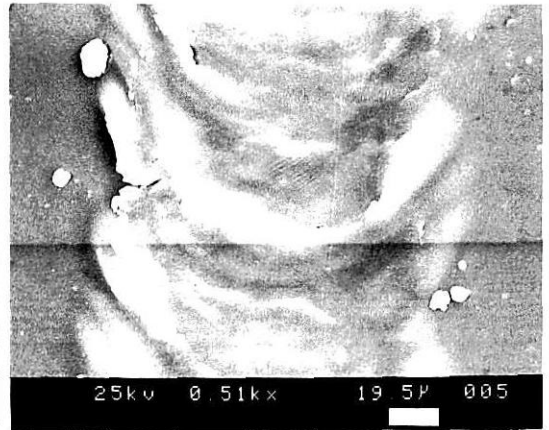


(e) 3.0N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>

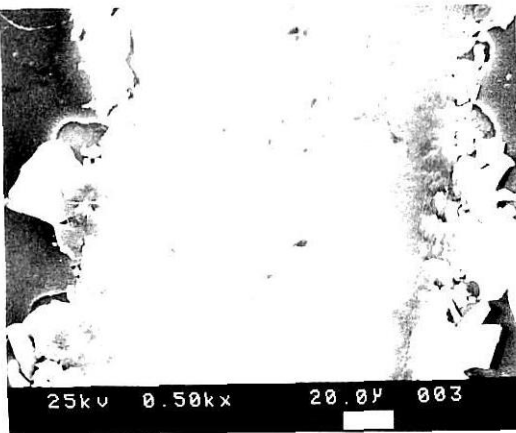
図4.23 ニッケル基板上の膜の引っかかり痕SEM観察



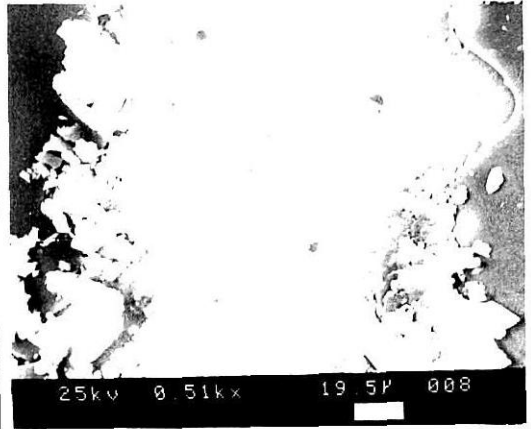
(a) 1.5N付近 {A E 検出無し}
 <引っかかり方向：↓>



(b) 2.0N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>



(c) 4.0N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>



(d) 6.0N付近 {A E 検出}
 <引っかかり方向：↓>

図4.24 銅基板上の膜の引っかかり痕SEM観察

一方銅基板では、図4.22の光学顕微鏡写真からもわかるように、引っかき痕の様相がニッケル基板の様相とはかなり異なり、ニッケル基板の時のような膜の破断剝離は確認が難しい。しかしSEM観察によって、図4.24(b)のように荷重2.0N付近では、膜が引っかき方向に向かって円弧上に盛り上がり塑性変形していて、所々微小なクラックが存在しているのがわかる。実験で検出されたAEはこの微小クラックによるものと思われる。また、図4.24(c)、(d)より荷重4.0N付近以降では、膜の大規模な破断が起こり、破断片が引っかき痕の縁にみられるようになる。しかし、銅基板ではニッケル基板の時のように、剝離した膜は完全に排除されず、引っかき痕の中に膜が押しつぶされたように残っているように見える。AEは、このように膜が大規模に破断している時には連続的に検出されるものと思われる。

本実験の単一引っかき試験で、AEの検出荷重で膜の破断剝離強度を評価する場合、今回銅基板で測定されたような、微小クラックによる散発的に検出されるAEは、検出される場合とされない場合があるので、大規模な破断剝離による連続的なAEの検出荷重を膜の損傷発生の臨界荷重とし、これによって膜の破断剝離強度とする。

なお、ニッケル基板と銅基板とで、膜の引っかき痕の様相が異なったのは、基板の硬さによるものと考えられる。本研究で使用したニッケル基板と銅基板のブリネル硬さを、引っかき痕の幅より計算したスライダの接触面積と、その時の荷重との比より求めてみた。その結果、ニッケル基板が148H_B、銅基板が52H_Bでニッケル基板の方が銅基板よりも3倍近く硬いことがわかった。この違いのため、本実験で銅基板において荷重を8.0Nまで上げて得られる平均せん断応力（荷重を接触面積で割って求めた）は、160N/mm²程度で、ニッケル基板で荷重2.0Nで得られる平均せん断応力350N/mm²の半分にも満たない。また、スライダの食い込み量はスライダの接触面積より計算して、荷重4.0Nで、銅基板が約2.5μm、ニッケル基板で約0.5μmで銅基板の約1/5になっている。

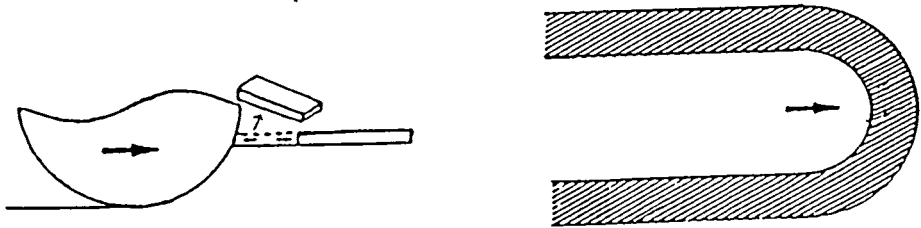


図4.25 ニッケル基板上的膜の破断剝離モード

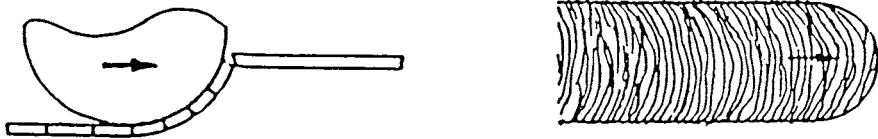


図4.26 銅基板上的膜の破断剝離モード

このようにニッケル基板では、膜の変形は小さいが、せん断応力が大きいので膜と基板間での剝離が起こりやすく、銅基板では、せん断応力は小さいが膜の変形が大きいため、スライダ周辺での膜に対する圧縮曲げ応力や、膜厚方向のせん断応力が大きくなり、膜の剝離よりもさきに膜の破断が起きやすく破断剝離モードが必ずしも同じではないと考えられる。図4.25、図4.26にニッケル基板上、及び銅基板上で膜が破断剝離する様子を模式的に示した。こういったことを考えると、本実験では、ニッケル基板のような硬い基板上的膜の引っかかり試験では、膜と基板との付着力に相当する引っかかり荷重が、銅基板のような軟らかい基板上的膜の引っかかり試験では、主に膜自身の曲げ強さや、せん断強さなどに相当する機械的強度が測定されるものと考えられる。

以上に述べたように、通常の引っかかり試験法を適用すると、本実験の場合、破断剝離モードに関しては、基板硬度の影響が現れる。従って基板の違いによ

る、膜との相互作用の影響は隠れてしまう。従って、基板種の付着性の影響のみを抽出することはできない。しかし、同一基板種の膜においては、力学的条件を一定にしておけば、作成条件の影響等を検討することは可能と思われる。

〔2〕 膜の破断剝離強度におよぼす作成条件の影響

作成条件の影響の検討に先立って、膜の破断剝離強度について膜厚の影響を調べた。試料は銅、ニッケルの各種基板上に、作成条件を投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torr と一定にして作成したPTFEスパッタ膜である。実験結果を図4.27に示した。図の横軸は試料の膜厚で、縦軸はAEが連続的に検出され始めた荷重を示した。ニッケル基板では、膜厚が $0.45 \mu\text{m}$ の膜の破断剝離荷重が極端に小さく、しかしながら膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ と $1.80 \mu\text{m}$ では、膜の破断剝離荷重は、ほぼ同じで、この程度の膜厚においては、膜厚は影響しないと考えられる。

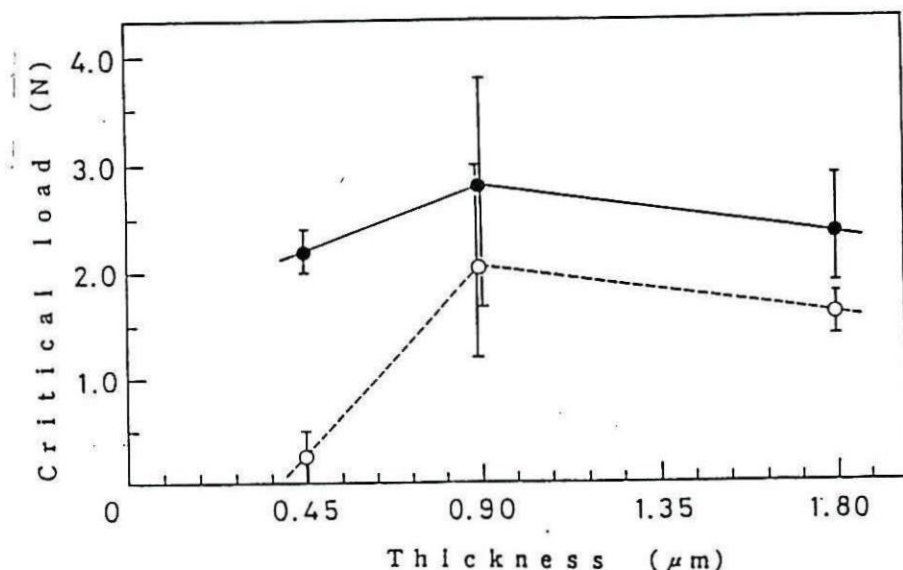


図4.27 膜の破断剝離荷重と膜厚との関係

(● 銅基板, ○ ニッケル)

成膜条件; 投入電力 100W, 作成圧力 1×10^{-2} Torr)

なお、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ の膜に比べて若干小さいようにも見えるが、セラミックスなどの膜の引っかき試験による膜の剝離強度の測定においては、膜厚が厚くなるにしたがって、膜が剝離する荷重が次第に大きくなるが、ある膜厚に達すると、膜自身の内部応力の影響で、逆に剝離荷重が小さくなることが報告されている。本実験では、測定した膜厚が3種類と少ないので断定はできないが、作成時に発生する内部応力の影響が現れたのかもしれない。

銅基板においても、ニッケル基板と同様の傾向となっているが、膜の破断剝離強度に及ぼす膜厚の影響は、ニッケル基板より小さくなっている。なお、膜厚が薄いとAEが検出しづらく、計測されるAEのイベント数が減少する傾向がみられた。

単一引っかき試験における膜の破断剝離強度が、膜の作成条件の違いによってどう変化するかを調べた。投入電力、作成圧力の違いの影響についてそれぞれ図4.28及び図4.29に示した。図の横軸はそれぞれ投入電力、作成圧力を、縦軸はAEが連続的に検出し始めた荷重（臨界荷重）を示した。図より、ニッケル基板、銅基板いずれも高投入電力で、低圧力で作成した膜の方が、低投入電力、高圧力で作成した膜よりも強い破断剝離強度を有しており膜の強度が投入電力や作成圧力の影響を受けることがわかる。特に、図4.30の投入電力と膜の破断剝離荷重の関係において著しい影響が見られ、50Wと100Wではその荷重差は銅、ニッケル基板とも平均で約1.0Nにもなっている。この結果もまた、膜の分子構造状態の違いにもとづくものと考えられる。膜の構造分析でも述べたように、高投入電力、低圧力で作成した膜は、架橋構造が多くなっていると考えられる。架橋構造が多くなれば、膜が緻密で頑強になってくることが予想されるので、高投入電力、低作成圧力で作成した膜の方が膜の破断剝離強度は強くなったと考えられる。

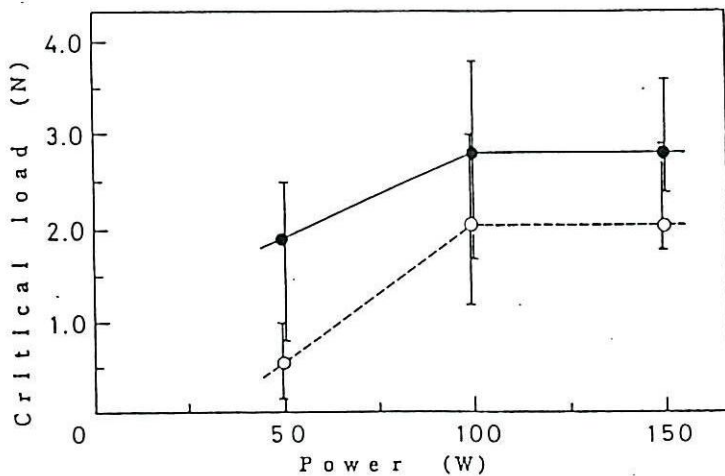


図4.28 膜の破断剝離荷重と投入電力との関係

(● 銅, ○ ニッケル, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:
成膜条件 ; 作成圧力 $1 \times 10^{-2}\text{Torr}$)

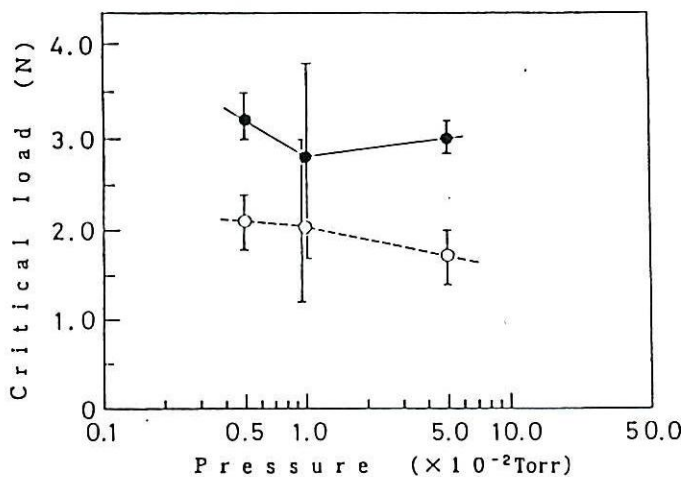


図4.29 膜の破断剝離荷重と作成圧力との関係

(● 銅, ○ ニッケル, 膜厚 $0.9\mu\text{m}$:
成膜条件 ; 投入電力 100W)

4. 4 本章のまとめ

本章ではまず、膜の機械的強度として、繰り返し引っかき試験によって膜の摩擦耐久性を検討した。本実験で作成したP T F Eスパッタ膜の摩擦耐久性には、基板と膜との付着性が強く影響しているようにも思われた。そして次に、単一引っかき試験によって、膜の破断剝離強度を検討した。一般に単一引っかき試験は、硬質膜の付着力を測定する方法として用いられているが、本実験では、金属基板の硬度の違いの影響で、銅基板上とニッケル基板上とでは、膜の破断剝離モードが異なり、付着力に関して2つの基板間の差を明らかにすることができなかった。付着力に関しては、次の第5章で引き続き検討することにし、本章の実験で得られた結果を以下に示し、本章のまとめとした。

- (1) 繰り返し引っかき試験、及び単一引っかき試験において、膜の損傷過程とA E信号、摩擦力の変動との対応関係を明かにし、A E信号の検出によって、簡単迅速に損傷を検出し、膜の摩擦耐久性や破断剝離強度を決定することができることがわかった。
- (2) P T F Eスパッタ膜の耐久性を、繰り返し引っかき試験で調べた。その結果、同一荷重では銅基板上の膜はニッケル基板上の膜よりも耐久性が良かった。両基板の弾性率の違いを考慮し、同一接触圧力にて比較すると、ニッケル基板上の膜の方が耐久性がよく、この結果は、基板種の影響があることを示唆している。

P T F Eスパッタ膜の耐久性への、膜の作成条件の影響として、高投入電力、低作成圧力で作成した膜の方が耐久性は良いことが見いだされた。このことは、架橋構造の増加などの膜の構造変化によるものと考えられる。

- (3) 単一引っかき試験で測定したP T F Eスパッタ膜の破断剝離荷重は、銅基板上の膜の方がニッケル基板上の膜よりも大きい破断剝離荷重であった。

これには、両基板の硬度の違いとこれによる破断モードの違いが影響すると考えられる。

PTFEスパッタ膜の破断剝離強度についての、膜の作成条件の影響を調べたその結果、高投入電力、低作成圧力で作成した膜の方が破断剝離強度は強くなった。これは、架橋構造の増加などの膜の構造変化によると考えられる。

第5章 引っ張り法によるP T F Eスパッタ膜と金属との付着性の検討

5. 1 はじめに

前章における繰り返し引っかかり試験により、膜の摩擦耐久性には基板と膜との付着性の影響があることが示唆された。また、前章での単一引っかかり試験では各基板種の硬度の違いにより剝離モードが異なり、このことが剝離強度（付着強度）に大きく影響する。すなわち、引っかかり法では膜の破断強度をも含む剝離強度が測定されるが、その際、基板硬度に応じて膜の変形量が異なり、スパッタ膜と金属基板間の純粹の付着性についての基板種の影響を明らかにすることが困難であった。そこで本章では、付着力測定法として一般的である引っ張り法によって金属基板とP T F Eスパッタ膜間の付着力を測定し、これによらず金属材種、成膜条件の影響を検討することを目的とした。

予備実験として、銅基板、及びニッケル基板上に作成したP T F Eスパッタ膜の膜面に接着したスタッドを引っ張り、膜を引き剝すことを試みたが、膜と基板との付着が非常に強く、接着部全面にわたって一様に膜を引き剝すことが困難であった。そこで本実験では、ニッケル基板上に作成したP T F Eスパッタ膜面上に各種金属の蒸着膜を作成し、金属蒸着膜面にスタッドを接着し、金属蒸着膜を引き剝して、金属蒸着膜とP T F Eスパッタ膜との付着力を測定することによって、スパッタ膜と各種金属との付着性について検討することを行った。

以上のことを踏まえて、本章では以下の実験と検討を行った。

- (1) P T F Eスパッタ膜と、各種金属蒸着膜との付着力を測定して、比較検討する。
- (2) バルクのP T F E板と、各種金属蒸着膜との付着力を測定して、スパッタ

タ膜の時の付着力と比較検討する。

- (3) P T F Eスパッタ膜と銅の蒸着膜との付着力への、スパッタ膜の作成条件の影響を検討する。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 実験試料

P T F Eスパッタ膜と金属蒸着膜との付着力の測定用の試料は、ニッケル基板上のP T F Eスパッタ膜上に、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の金属蒸着膜を作成したものである。P T F Eスパッタ膜は作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$ 、投入電力100Wで作成した膜厚 $0.45\mu\text{m}$ の膜である。また、膜の経時変化、及び第4章での引っかき試験との対応を考えて、P T F Eスパッタ膜の作成からおおよそ1日経過した後に、金属蒸着膜を作成した。金属蒸着膜の種類は、金、銅、ニッケル、クロム、アルミニウムの5種類である。また、スパッタ膜の作成条件の付着力への影響を調べるための試料は、作成圧力、投入電力を変えて作成したスパッタ膜上に銅の蒸着膜を作成したものである。

バルクのP T F Eと金属蒸着膜との付着力の測定用の試料は、縦20mm、横12mm、厚さ5mmのP T F E板上に膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の金属蒸着膜を作成したものである。P T F E板は金属蒸着に先駆けて、その表面をガラス板上に置いた上質紙面上で軽く磨いて、ニッケル基板の表面粗さ程度（平均粗さ $0.05\mu\text{m}$ ）に仕上げた。そして、アセトンに浸して10分間超音波洗浄した。金属蒸着膜の種類は、金、銅、ニッケル、アルミニウム、クロムの5種類である。

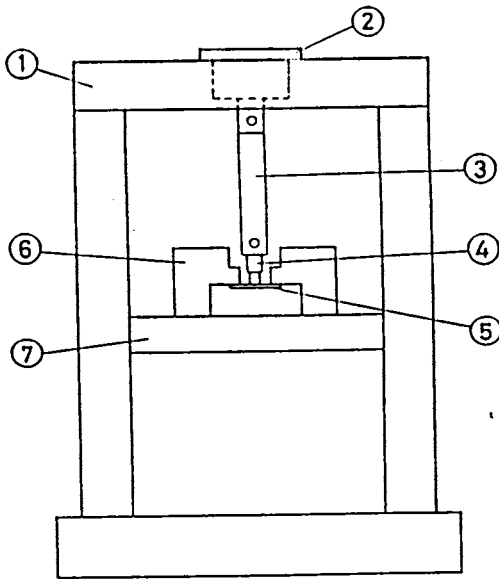
室温硬化タイプのエポキシ系接着剤を用いてスタッドを金属蒸着面に接着した。スタッドは直径は6mmの円柱状であり、接着面部は接着剤を溜めるために円

錐状にくぼめてある。接着剤は室温にて1昼夜保持して硬化させた。

5. 2. 2 装置および実験方法

本実験では、引張法によって膜の付着力を測定した。その引張試験に使用した引張試験装置の概略図を図5.2 に示した。本装置は、通常の引張試験装置（島津製作所KK製 オートグラフS形）に付着力測定用のジグを作製し取り付けたものである。エポキシ系接着剤でスタッドを接着した試験片のスタッドを図の引張用ロッドに取り付け、このロッドはユニヴァーサルジョイントを介してロードセルに取り付けられる。移動台が降下するとき試験片が移動台に取り付けられたジグの爪に引っかかり固定されることによって引張試験を行うことができる。

この引張法では、膜面に対して垂直な力を正確に与えることが重要である。本装置はきわめて簡単な機構であるが、試験片が重いロッドの自重によって鉛直に釣り下がるようにすること、またスタッドの接着についてもスタッドが膜面に対して垂直となるように固定ジグを用いて行なうことなどの配慮をした。移動台の降下速度は可変で、5mm/min～50mm/minまで連続的に変えることができる。引張試験の引張速度は5mm/minである。



- | | |
|-----------------------------|----------------|
| ① Tensile testing apparatus | ④ Stud |
| ② Load cell | ⑤ Specimen |
| ③ Tension rod | ⑥ Hook |
| | ⑦ Moving stage |

図5.1 引張試験装置

5. 3 実験結果及び考察

5. 3. 1 スパッタ膜と金属蒸着膜との付着力

付着力の測定結果の記録例を図5.2に、また図5.3に試験後の試験片とスタッドを示してある。図5.3に示すように金属膜はスタッドの接着部全面できれいに剥ぎとられている。このときの引っ張り力をスタッドの接着面積で割って付着強度を求めた結果を図5.4に示す。

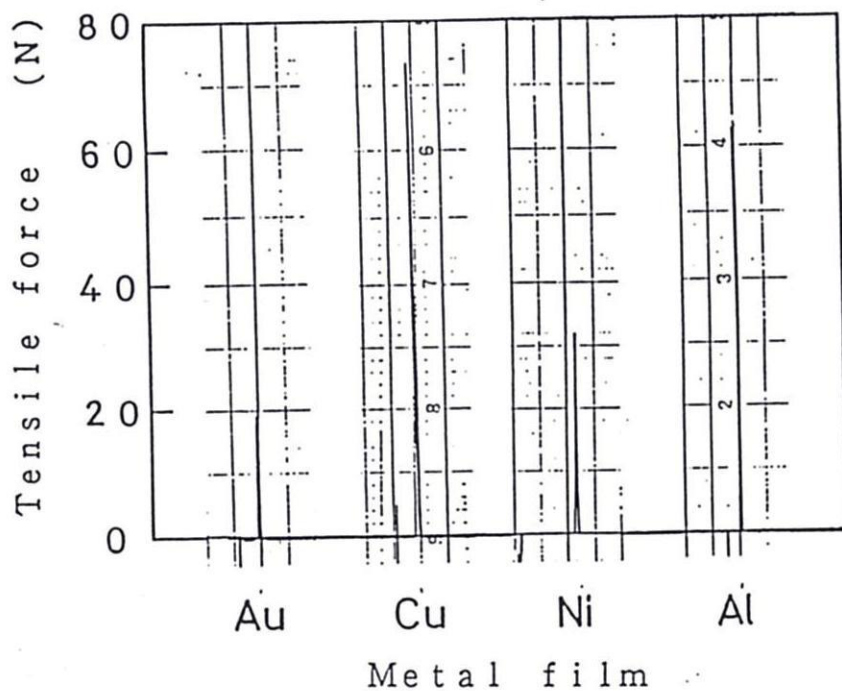


図5.2 付着力測定記録例

(PTFEスパッタ膜(膜厚 $0.45\mu\text{m}$) / 金属蒸着膜(膜厚 $0.3\mu\text{m}$))

: 投入電力100W, 作成圧力 1×10^{-2} Torr)



図5.3 引張試験後の試験片とスタッド

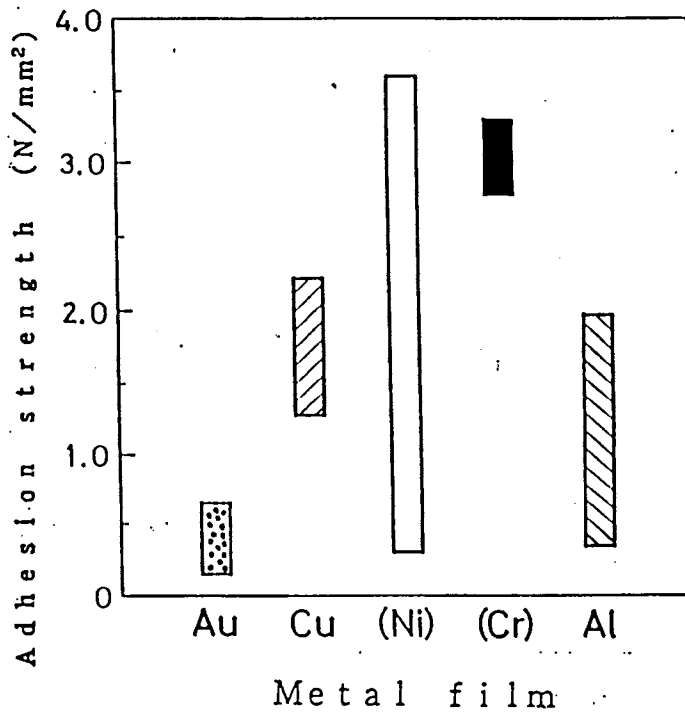


図5.4 付着力と金属蒸着膜種との関係

(P T F E スパッタ膜(膜厚 $0.45\mu\text{m}$) / 金属蒸着膜(膜厚 $0.3\mu\text{m}$)

: 投入電力100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

図より、金の付着強度が他の金属に比べて小さいことがわかるが、他の4種類の金属については測定値のばらつきが大きいため付着強度の定量的な比較は難しい。しかしながら、ニッケルとクロムの膜は非常に剥がれずらく接着剤の部分で破断することが多く、特にクロムの蒸着膜ではこのことが顕著であった。図のニッケル、クロムについての結果は、膜が一様に剥がれ付着力の測定ができた場合について整理したものである。このことを考慮すると、ニッケルとクロムの付着力強度は他の金属に比べて大きいものと考えられる。ここで各試料の場合の測定値の最大値が、スパッタ膜面の汚れのなどの影響を受けていない付着状態の試験片を理想的な引張状態のもとで測定できた値に最も近いものと

考えることができる。図5.4の結果を測定値の最大値について検討してみると、金、アルミニウム、銅、クロム、ニッケルの順に付着力が大きいことがわかる。

付着力の原因には多くのものがあるが、近接原子間に作用するファンデルワールス力（分散力）にもとづく検討はBenjamin以来多くの研究報告がある⁽²⁴⁾。

Londonによれば、無限に広い基板面と単一の原子間における分散エネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{N\pi}{6r^3} C \quad (5.1)$$

ここでNは、基板の単位体積中の、結合に関与している原子数、rは原子間の平衡距離、Cは分散定数であり、Cは次式で近似できる。

$$C = \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (5.2)$$

ここで I_A 、 I_B は各々の原子のイオン化エネルギーであり、 α_A 、 α_B は各々の原子の分極率であり次式で近似できる。

$$\alpha = \frac{e^2 h^2}{4 \pi^2 m I^2} \quad (5.3)$$

ここでeは電子の素電荷、hはプランク定数、mは原子量、Iはイオン化エネルギーである。(5.3)式より分散定数CはmとIがわかれば近似的に次式で求められることになる。

$$C = \frac{3 e^4 h^4}{32 \pi^4 m_A m_B} \cdot \frac{1}{I_A I_B (I_A + I_B)} \quad (5.4)$$

分散エネルギー E は分散定数 C に比例し、原子間距離 r の3乗に反比例する。

基板側に相当するスパッタ膜が同一であるので、付着金属原子の原子量やイオン化エネルギーが大きいほど、また接触原子間距離が大きいほど分散エネルギーが小さくなるので付着力は小さくなると考えられる。表5.1に各種金属元素の主な物理定数の文献値を示した。これらをもとに分散力の大きさについて定性的に考察してみると、図5.5で右側の金属ほど付着力が大きくなることが予想される。

原子間距離 r については不明であるが、 r の近似的目安として表5.1に記載した各種金属の結晶の格子定数の値を用いて考えると、表に示したように金とアルミニウムの r の値は他に比して大きく、このことのためにアルミニウムの場合の分散力はより小さくなることが考えられる。

表5.1 各種金属元素の主な物理定数

Atom	Atomic weight	Lattice constant	Ionization potential (eV)	Electronegativity (between C and metal)	Electron affinity (eV)	Melting point (°C)
Al	26.981	4.049	5.97	1.0	0.2	660.37
Cr	51.996	2.885	6.74	0.9	—	1857
Ni	58.69	3.524	7.63	0.7	0.3	1453
Cu	63.54	3.615	7.72	0.6	1.2	1083
Au	196.97	4.078	9.23	0.1	2.4	1064

以上述べた様に、P T F Eスパッタ膜と各種金属蒸着膜との間の付着力と分散力との間には定性的には対応関係があるといえる。しかし、上述の議論は非常に単純化したモデルにもとづいて分散力のみを扱ったものであが、このような分散力の他にも膜間の様々な相互作用があり、またスパッタ膜の構造なども考慮せねばならないものと思われる。

5. 3. 2 バルク材とスパッタ膜における付着性の異同

バルクのP T F E板上の各種金属蒸着膜の付着力の測定結果を、スパッタ膜上の場合と比較して図5.5に示してある。銅、ニッケル、アルミニウムにおいて、スパッタ膜の付着力がバルク材のものより著しく大きいことがわかる。金においては、スパッタ膜とバルク材とでの違いはほとんど無い。

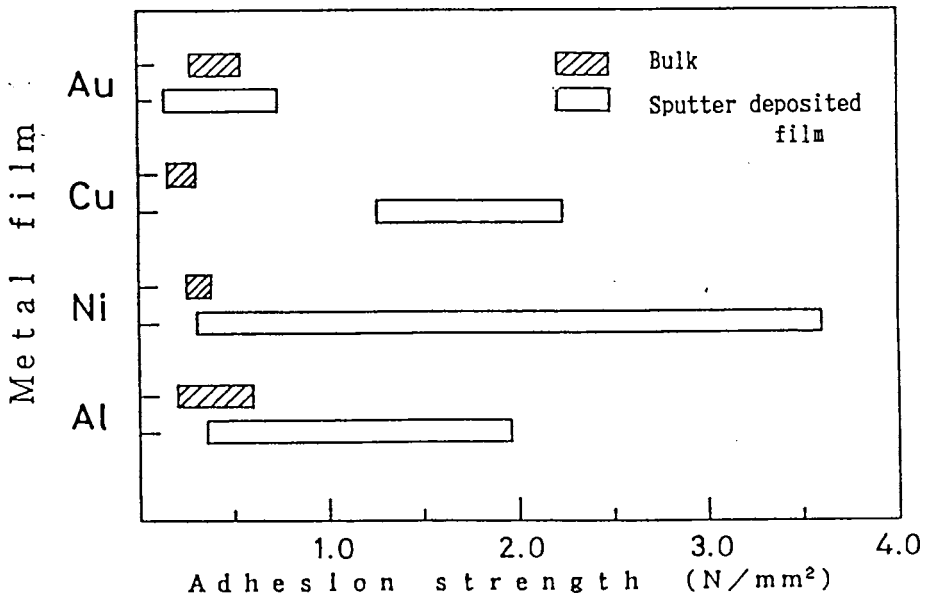


図5.5 バルク材およびスパッタ膜と各種金属蒸着膜との付着強度膜
(P T F Eスパッタ膜 膜厚 $0.45\mu\text{m}$:投入電力100W, 作成圧力 $1\times 10^{-2}\text{Torr}$)

スパッタ膜はバルク材の分子構造とは著しく異なることはすでに述べたが、このことが各種の金属の場合にどの程度影響を及ぼすかを分散力にもとづいて定性的に検討してみる。

スパッタ膜およびバルク材の組成（F原子：C原子）は、それぞれ約5：7、1：2であった。ここで、各々の原子間の分散力を加算することで全体の分散力が計算でき、単位体積中の総原子数はバルク材とスパッタ膜とで等しいとするならば、バルクとスパッタ膜との組成の違いのみを考慮して先の分散定数の式(5.4)から次式が導かれる。

$$C_B = \frac{3 e^4 h^4}{32 \pi^4 m_H I_H} \left(\frac{1}{3 m_C I_C (I_H + I_C)} + \frac{2}{3 m_F I_F (I_H + I_F)} \right) \quad (5.5)$$

$$C_S = \frac{3 e^4 h^4}{32 \pi^4 m_H I_H} \left(\frac{5}{12 m_C I_C (I_H + I_C)} + \frac{7}{12 m_F I_F (I_H + I_F)} \right) \quad (5.6)$$

ここで m_H 、 m_C 、 m_F 及び I_H 、 I_C 、 I_F はそれぞれ各種金属原子、炭素原子、フッ素原子の原子量及びイオン化エネルギーである。

バルク材の時の分散定数 C_B と、スパッタ膜の時の分散定数 C_S を求め、その比 C_S/C_B を求めた結果を表5.2に示してある。 C_S/C_B の値はいずれも1.1程度で、バルク材の場合とスパッタ膜の場合の分散定数 C の違いは10%程度に過ぎないことがわかり、スパッタ膜での付着力の著しい増加を両者の場合の組成の違いに伴う分散定数の違いのみによるとは考えがたい。

表5.2 C_S/C_B

Metal	Au	Cu	Ni	Cr	Al
C_S/C_B	1.105	1.107	1.107	1.108	1.109

Yong-kilらは、Polytetrafluoroethylen-polyhexafluoropropylene copolymer (FEP)の方が、PTFEよりも金属蒸着膜との付着性がよいことを報告している⁽²⁶⁾。FEPはPTFEと同様、炭素原子とフッ素原子のみからなる高分子であるが、図5.6に示す様に分子鎖は多数のCF₃基(分枝)をもった構造をしている。つまりPTFEスパッタ膜は、CF₃が多いという点でFEPにの分子構造に類似しており、CF₃の増加が付着力の増加に関係することが考えられるが、その理由は明かではない。

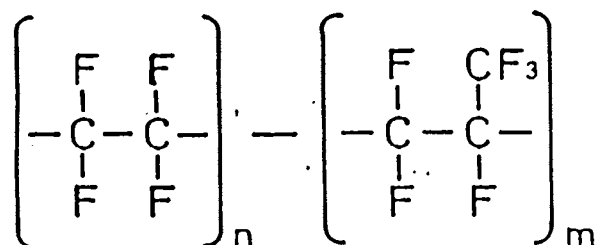


図5.6 FEPの分子構造

Wheelerらは⁽²⁵⁾、X-線を照射したPTFEやPEP表面に蒸着したニッケルはポリマーの炭素原子との間に化学結合を形成することをESCAの結果から示唆している。またYong-Kilらは、バルクのPTFEでもチタンやクロムなどの活性な金属蒸着膜においては、炭素原子と金属原子との間に化学結合が存在することを報告している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。本実験においても、PTFEスパッタ膜と金属蒸着膜との付着力に化学結合による寄与もあるかも知れない。このような化学結合の存在の可能性について検討すると、本実験結果では銅、ニッケル、アルミニウムは、金に比して化学結合しやすい活性な金属であり、これら

の金属は炭素原子と化学結合を形成しやすいのに対し、金では化学結合が存在しておらず、さらにスパッタ膜はバルク材よりも化学結合を形成しやすいと考えるならば、金の場合にはバルク材とスパッタ膜とでの付着力の違いがほとんど見られないこと、またスパッタ膜での付着力の増加が両者の場合の組成の違いに伴う分散定数の増加よりも大きいこと、付着力の増加割合が活性な金属ほど大きい傾向が認められることも理解できる。そうであるならば逆にスパッタ膜がバルク材に比して化学的にかなり活性な状態であることが示唆される。

5. 3. 3 スパッタ膜の付着力におよぼす成膜条件の影響

作成条件（投入電力、作成圧力）を変えて、ニッケル基板に作成したPTFEスパッタ膜（膜厚 $0.45\mu\text{m}$ ）上に銅を蒸着し、引っ張り試験片を作成した。スパッタ膜と銅蒸着膜との付着力に及ぼす作成条件の影響を調べた結果を図5.7、図5.8に示してある。図5.7の投入電力の影響においては、測定値のばらつきが大きく、投入電力の付着力への影響は明確ではない。一方図5.8に示す作成圧力の影響については、低作成圧力で作成の膜の付着力が幾分大きく、作成圧力の減少するとき付着力が増加する傾向が見られる。この傾向は、第4章での機械的強度特性への成膜条件の影響の実験結果と対応するものと考えられ、成膜条件の違いによるスパッタ膜の分子構造の変化が付着力に影響をもたらしているものと考えられる。

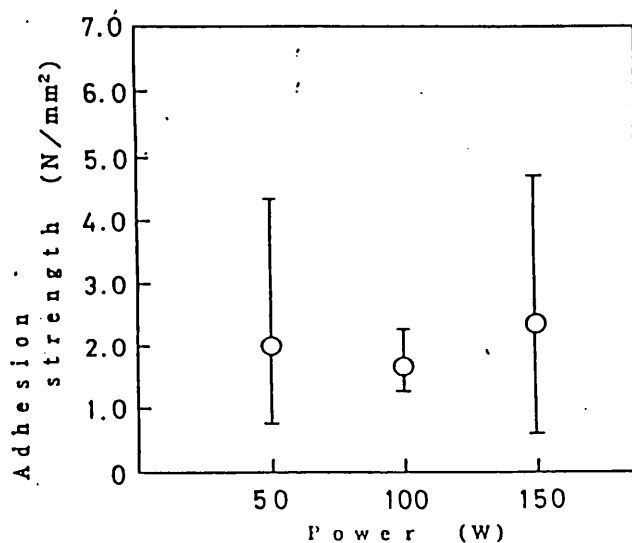


図5.8 付着力と投入電力との関係

金属蒸着膜：銅

(PTFEスパッタ膜：作成圧力 1×10^{-2} Torr, 膜厚 $0.45 \mu\text{m}$)

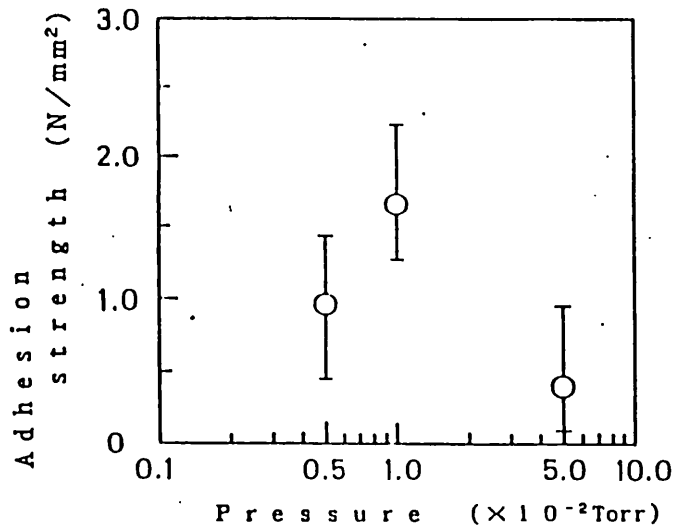


図5.9 付着力と作成圧力との関係

金属蒸着膜：銅

(PTFEスパッタ膜：投入電力100W, 膜厚 $0.45 \mu\text{m}$)

5. 4 本章のまとめ

本章において、引張法によるスパッタ膜と各種金属蒸着膜との付着力の検討の結果、第4章で示唆された、基板と膜との付着力への金属基板種、及び作成条件の影響と、対応する実験的傾向が確認された。また、P T F Eのバルク材よりもスパッタ膜の方が、金属蒸着膜（特に活性な金属）との付着性が良くなることを見いだされた。これらの結果はP T F Eスパッタ膜の応用を考慮するとき有益な知見を与えるものと思われる。

以下に本章で得た実験結果とその検討の結果を要約する。

- (1) スパッタ膜と各種金属蒸着膜との付着力を測定した結果、金、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、の順に付着力が大きく、この付着力と分散力との間には、ある程度の定性的対応関係が認められる。
- (2) バルク材表面と各種金属蒸着膜との付着力を測定し、P T F Eスパッタ膜の場合の付着力と比較した結果、銅、ニッケル、アルミニウムといった金属において、付着力が著しく増加した。また、バルク材に比してのスパッタ膜での付着強度の増加は両者の分子構造の違いにともなう分散力の違いから予想されるよりも大きく、さらにこのことはスパッタ膜がバルク材よりも活性な状態になっていることを示唆している。付着力に化学結合の関与が示唆される。
- (3) 付着力についてへのスパッタ膜の成膜条件の影響を検討した結果、投入電力の違いの影響は明確にはないが、作成圧力の影響としては、低作成圧力で作成する方が、付着力が増加する傾向があることが認められる。

第6章 結 言

スパッタリング法は、高分子材料の薄膜化技術としてはいまだ研究段階であり、この手法を高分子材料の成膜技術として工業的に活用するためには、生成する膜の分子構造についての知見、また分子構造と機械的、電気的特性との関連を把握しておくことが必要である。本研究のPTFEスパッタ膜についての諸実験によって、PTFEスパッタ膜の分子構造の解明、PTFEスパッタ膜と金属との付着性を評価することができ、さらに両者の関係について明らかになった。以下に本研究で得た知見をまとめて示し、本研究の総括とする。

- (1) 高周波スパッタリング法により、PTFEスパッタ膜を作成し、その成膜速度を測定し、膜の表面形状を観察した。その結果、成膜速度は45nm/min（投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torr）と求まり、この成膜速度は、作成条件の影響を受け、高投入電力、低作成圧力の方が成膜速度は大きくなる傾向があった。生成した膜は、ピンホールの無い非常に滑らかな膜面となり、その表面形状は、作成条件によって影響されないことが明らかになった。

また比較のために、LDPE、HDPE、PMMA、6-Nylonのスパッタ膜を作成し、それらの成膜速度を測定し、表面形状を観察した。成膜速度（投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torr）はそれぞれ、LDPEが4.0nm/min、HDPEが4.2nm/min、PMMA及び6-Nylonが3.5nm/minと求まり、いずれの成膜速度も、PTFEの成膜速度に比べて1/10以下になった。膜の表面は、いずれもPTFEと同様に非常に滑らかであったが、PMMA、及び6-Nylonにおいては細かい粒状構造が顕著にみられた。

さらに、高周波スパッタリング法との比較のために、真空蒸着法により

HDPE、66-Nylonの蒸着膜を作成した。成膜速度は同一条件では、HDPEの方が66-Nylonよりも大きくなった。膜の生成速度は、材料や作成条件にもよるが、通常、高周波スパッタリング法に比べて大きいようにも思われる。HDPE蒸着膜の表面形状は、作成条件に影響され、蒸着源温度が高く、高作成圧力で作成した膜では、繊維状物の集積した表面構造となることが明らかになった。このように蒸着法では、膜の膜質は作成条件や、高分子材料の影響を受けやすいことがわかった。

- (2) PTFEスパッタ膜（投入電力100W、作成圧力 1×10^{-2} Torr）とターゲットPTFEをESCAによって分析し、各々の分子構造を比較した。その結果、F原子/C原子の比はスパッタ膜において1.46、ターゲットPTFEにおいて2.05であり、スパッタ膜ではF原子が減少することが明らかになった。また、ターゲットPTFEの C_{1s} は単一のピークであるが、スパッタ膜のスペクトルは4つの成分が重畳したスペクトル構造を示すことを見いだした。その結果、スパッタ膜はバルク材とは分子構造が大きく異なっており、多数の架橋、分子鎖末端を有すると推測できることがわかった。また、このようなスパッタ膜の分子構造は、作成条件によって影響を受け、高投入電力、低作成圧力で成膜するとき、架橋が増加し、分子鎖末端や分枝が減少することが明かとなった。
- (3) PTFEスパッタ膜の繰り返し引っかき試験、及び単一引っかき試験において、膜の損傷過程とAE信号、摩擦力の変動との対応関係が明らかになり、AE信号の検出によって、簡単迅速に膜の損傷を検出し、膜の摩擦耐久性を決定することができることがわかった。
- (4) 銅基板、及びとニッケル基板上のPTFEスパッタ膜の摩擦耐久性を、繰り返し引っかき試験で調べた。その結果、同一荷重では銅基板上の膜はニッケル基板上の膜よりも耐久性が良かった。両基板の弾性率の違いを考慮

し、同一接触圧力にて比較すると、ニッケル基板上の膜の方が耐久性が良く、この結果は、膜と基板との付着性などの基板種の影響があることを示唆している。

また、この摩擦耐久性は作成条件の影響を受け、高投入電力、低作成圧力で作成した膜の方が耐久性は良いことが見いだされた。このことは、架橋構造の増加などの膜の分子構造変化によるものと考えられる。

- (5) 銅基板、及びニッケル基板上のP T F Eスパッタ膜の破断剝離強度を、単一引っかき試験によって調べた。その結果、銅基板上の膜の方がニッケル基板上の膜よりも大きい破断剝離荷重であった。この結果には、両基板の硬度の違いと、これによる破断モードの違いが影響すると考えられる。

また、この破断剝離強度は両基板とも作成条件の影響を受け、高投入電力、低作成圧力で作成した膜の方が、破断剝離強度は強くなった。これもまた、架橋構造の増加などの膜の分子構造変化によると考えられる。

- (6) 引っかき試験によるP T F Eスパッタ膜の摩擦耐久性、及び膜の破断剝離強度には、基板と膜との付着力が影響しているように思われた。そこで、基板と膜との付着力の推測の意味も含めて、ニッケル基板上に作成したP T F Eスパッタ膜と各種金属蒸着膜との付着力を、引張法によって測定した。その結果、金、アルミニウム、銅、クロム、ニッケルの順に付着力が大きくなった。この各種金属蒸着膜の付着力の大きさと分散力の間には、定性的対応関係が見られた。

また、P T F Eスパッタ膜と金属蒸着膜との付着力は、P T F Eがバルク材の場合よりも大きくなる傾向があり、特に銅やニッケル、アルミニウムのような活性な金属でその傾向が顕著に現れた。このことは、P T F Eスパッタ膜と金属蒸着膜との間の付着力に、化学結合も関与するとを示唆しており、スパッタ膜がバルク材よりも活性な状態になっていると予想さ

れる。

さらに、スパッタ膜の付着力についての作成条件の影響を検討した結果、投入電力の影響は明確ではないが、作成圧力の影響については、低作成圧力で作成した膜の方が、付着力が増加する傾向が認められ、付着力にも成膜条件が影響することが明かとなった。

参考文献

- (1) 早川茂 和佐清孝：薄膜化技術 共立出版株式会社(1982).
- (2) ニューケラス編集委員会：セラミック機能性膜とその応用 学献社(1989).
- (3) 北田正弘 入戸野修 大坂敏明：薄膜材料工学 海文堂出版社(1989).
- (4) 山下和男：導電性有機薄膜の機能と設計 共立出版(1988).
- (5) 水谷眞 唐橋浩 省部博之：光センサ用高分子スパッタ超薄膜の光電変換特性, 高分子論文集 No4(1984) 189-196.
- (6) H.Biederman: The properties of films prepared by the RF-sputtering of PTFE and plasma polymerization of some freons: Vacuum, Vol.31, No.7 (1981)285-289.
- (7) 斉藤潔 上田誠一 田中久一郎：高分子スパッタ膜の摩擦摩耗の基礎特性 日本潤滑学会第33期全国大会(岡山) 予稿集(1988)485-488.
- (8) 金原 : 薄膜の基本技術 東京大学出版会(1976).
- (9) 服部幸和 芦田道夫 渡部禎三：低分子量ポリエチレン蒸着膜の配向成長 日本化学会誌, No3(1975)495-500.
- (10) 省部博之：高分子超薄膜の作成と電気物性 応用物理第56巻第2号(1987) 727-732.
- (11) 鬼頭諒：プラズマを用いた有機薄膜 表面化学第52巻4号(1984)78-84.
- (12) 日本学術振興会薄膜第131委員会編：薄膜ハンドブック オーム社(1983).
- (13) R.P.LUFF M.WHITE: Thin Solid Films 6(1970)175-195.
- (14) 山田良穂 上田誠一 田中久一郎：高分子スパッタ膜の摩擦耐久性と付着強度 日本潤滑学会第32期全国大会(大坂) 予稿集 (1987)441-444.
- (15) D.T.Clark: The Application of ESCA to studies of structure and Bonding in Polymers,
- (16) D.R.Wheeler, S.V.Pepper: Effect of X-ray flux on polytetrafluoroethylene in X-ray photoelectron spectroscopy, J. Vac. Sci. Technol , 20(2) (1982)226-232

- (17) 山本英 田畑晴夫 佐々和明 森内孝彦：R.F.グロー放電による高分子表面のスputタエッチング機構，応用物理第53巻第8号(1984)727-732.
- (18) P.J.BURRNETT D.S.RICKERBY：THE RELATIONSHIP BETWEEN HARDNESS AND SCRATCH ADHESION, Thin Solid Films 154(1987) 403-416
- (19) 山田昭政 峰田進栄 小原明 小梶好隆：表面改質膜の機械的な方法による付着強度に関する一考察，精密工学春季大会学術講演会講演論文集(1989).
- (20) 杉村竹三 四方篤 水流徹アコースティック・エミッション(AE)の計数および波形解析による塗膜剝離の評価：(19)85-88.
- (21) Zhang Hongtian：アコースティック・エミッションによる基材と被膜の付着力の研究，アルミニウム研究会誌 通巻231号8号(1988)6-12.
- (23) 田中久一郎：摩擦のおはなし 日本規格協会(1985)
- (24) Yoshinori Yamada, Donald R. Wheeler and Donald H Buckley：
Adhesion Between Polymers and Evaporated Gold and Nickel Films,
N A S A Technical paper No2360 (1984)1-8.
- (25) D.R.Wheeler and S.V.pepper：Improved adhesion of Ni films on X-ray damaged polytetrafluoroethylene, J. Vac. Sci. Technol. 203 (3) (1982)
- (26) Yong-kil Kim, Chin-Am Chang and G.Schroti：Adhesion of metals to spin-coated fluorocarbon polymer films, J. Appl. Phys. 67(1) (1990).
- (27) P.Bodo and J.E.Sundgren：The Adhesion of Evaporated Metal Films to Polyethylene Substrates, SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 9(1986) 437-440 (1986)
- (28) J.M.Burkstrand：Chemical interactions at polymer-metal interfaces and the correlation with adhesion, J. Vac. Sci. Technol., 20(3) (1982).