

クロムイオンプレーティング膜の初期結晶
成長と膜特性に及ぼす基板前処理の影響

安江良彦*・木部 洋*・兵藤知明*・影近 博*

Effects of Substrate Pretreatments on Initial Crystal Growth and Film
Performance of Ion Plated Chromium Films

Yoshihiko YASUE, Hiroshi KIBE, Tomoaki HYODO and Hiroshi KAGECHIKA

Synopsis:

Effects of pretreatments such as argon ion bombardment and preheating of steel substrates on adhesion and formability of ion plated films were studied. The chromium film formed on the steel substrate with preheating at 200°C and argon ion bombardment (proper pretreatment) provided the excellent adhesion and formability compared with that formed without preheating or argon ion bombardment. The compositional depth profiles of chromium films on steels obtained by AES showed that the chromium film formed on the steel pretreated properly had no oxide and carbonaceous contamination at the interface, with much broader mixing zone than that of the chromium film formed without argon ion bombardment or preheating. It was suggested that the good adhesion of the chromium film formed on the steel with proper pretreatment was attributed to both the sputter cleaning effect before deposition and the formation of mixing zone.

The growth and orientation of the chromium films formed on the steels with various pretreatments were investigated using TEM. Plate-like grains grew epitaxially on the steel with proper pretreatment, whereas very small grains that didn't grow epitaxially were observed in the films formed with improper pretreatment. It was considered that the inferior formability of the chromium film formed without argon ion bombardment or preheating was caused by the high probability of the crack formation in grain boundaries among many small grains.

Key words: chromium film; ion plating; adhesion; formability; pretreatment; preheating; argon ion bombardment; epitaxy.

1. 緒 言

電析によって形成されるクロム膜は下地材料を保護する効果が高いことから、容器用材料や装飾用材料の分野で、鋼板上への耐食皮膜として利用されている。近年、真空蒸着やスパッタリング等の気相めっきによるクロム膜の利用が電子材料や磁性材料等の分野で試みられているが、十分な膜質が得られていない。これに対して、イオンプレーティングによるクロム膜は、他の方法によるものに比べて均一被覆性や密着性、加工性に優れていることが報告されている¹⁾。

イオンプレーティングは、蒸発した粒子の一部を種々の方法でイオン化する一方、基板に負の電圧を印加することによってイオンを加速して基板に付着させる成膜方法である。この方法の場合、真空蒸着に比べて基板に入射する粒子のエネルギーが大きいので、スパッターによ

る不純物、酸化層の除去効果や結晶成長への影響等があることが知られている²⁾。皮膜の密着性や加工性は、クロム膜と下地鉄との界面での結合状態や組成変化、結晶構造によって決まるものと考えられる。特に成膜初期における下地鉄との結晶方位関係や結晶成長状態は、皮膜の特性を性格づけるものであり、成膜方法や基板前処理、基板の表面状態により大きな影響を受けると考えられる。低炭素鋼板上でのクロム膜の初期の成長状態に関しては、近藤ら³⁾⁴⁾と松林ら⁵⁾の電析クロム膜について透過電子顕微鏡を用いて調べた例がある。しかし、鋼板上のクロムイオンプレーティング膜の初期成長について詳細に調べた報告は見うけられない。

本研究では、アーク放電型イオンプレーティングによるクロム膜の膜質（密着性、加工性）と結晶成長に及ぼす基板前処理の影響について調査を行い、特にクロム膜の成膜初期での結晶成長について着目し、膜成長に及ぼ

平成2年11月14日受付 (Received Nov. 14, 1990)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

す基板表面状態の影響について考察した。

2. 実験方法

2.1 アーク放電型イオンプレーティング装置の概略

本実験で用いた真空器械(株)製のアーク放電型イオンプレーティング装置の概略を Fig. 1 に示す。蒸発源は、日本電子(株)製の 203UA 型電子銃(加速電圧: 10 kV, 出力: 16 kW)と水冷式の銅のつばを組み合わせたものである。本方式では、蒸発粒子をイオン化するのに放電用ガスを使用せず、 1×10^{-3} Pa 以下の高真空下で蒸発粒子を直接イオン化する。蒸発源に対して正電圧を印加したイオン化電極によって、蒸発源から発生する熱電子や二次電子を蒸発粒子に衝突させてイオン化を促進し、アーク放電を誘起する。クロムは蒸気圧の高い昇華性金属であるため、本実験の蒸発温度領域(1400~1600°C)では蒸発面からの熱電子の放出はきわめて少ない。そこで、熱電子放射電極(タングステン製フィラメント)を用いて熱電子を供給し、非自続型アーク放電を発生および安定化させた。

2.2 クロムイオンプレーティング膜の成膜条件

本実験では、低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延材を成膜用基板として用いた。Table 1 にその鋼中化学成分を示す。基板は、有機溶剤(ヘキサン)中で 10 min 超音波脱脂後、真空チャンバー内に装着して 9×10^{-4} Pa まで排気した。成膜工程を Fig. 2 に示す。本実験では前処理条件の膜成長に及ぼす影響を調べるため、成膜前

に基板予備加熱(200°C)と Ar イオンボンバード処理の両方を行う A 条件(基準条件)の他に、基板予備加熱(200°C)のみを行う B 条件と Ar イオンボンバード処理のみを行う C 条件の 3 条件で膜厚 20~3000 Å のクロム膜を作製した。

Ar イオンボンバード処理は、高周波放電を利用してアルゴンガス圧力: 0.13 Pa, 高周波出力: 300 W, 基板電圧: -1000 V の条件で 10 min 行った。クロムのイオンプレーティングは、成膜速度: 20 Å/s (EB 出力: 約 0.6 kW, 水晶発振式膜厚計によって制御), イオン化電圧: 30 V, 基板電圧: -500 V の条件で行った。なお、この条件での基板に入射する全粒子中のイオンの占める割合は、成膜速度と基板電流値より 5~10% と見積もられた。

2.3 クロム膜の特性評価

(1) 折曲げ密着性

Fig. 3(a) に例示するように試料の 180° 曲げを行った後、テープ剥離試験を行ってクロム膜の剥離の有無を目視で調べた。

(2) 折曲げ加工性

Fig. 3(b) に例示するように試料を 0 t 曲げ加工し、加工部でのクロム膜のき裂発生の有無を走査型電子顕微鏡(SEM)観察によって評価した。

2.4 オージェ分光分析によるクロム膜と基板との界面の組成分析

クロム膜と基板との界面での組成変化を調べるため、

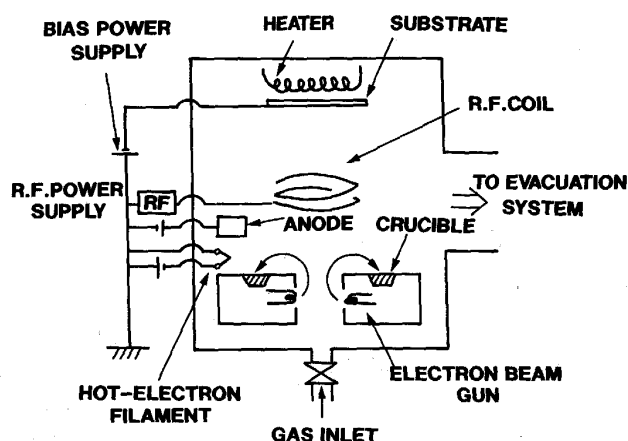


Fig. 1. Schematic diagram of arc-discharge ion plating system.

Table 1. Chemical composition of low carbon Al-killed steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
0.045	0.03	0.31	0.015	0.015	0.045

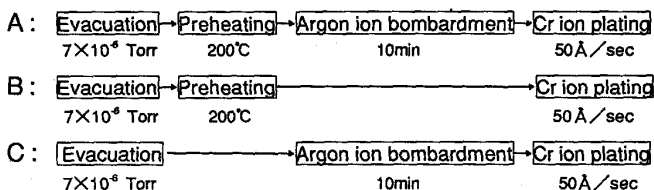
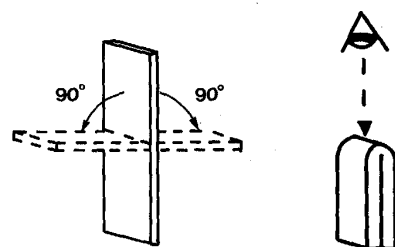


Fig. 2. Coating processes of chromium ion plating.



(a) 180° bending

(b) SEM observation

(a) 180° bending for the evaluation of adhesion

(b) Scanning Electron Microscope (SEM) observation for the evaluation of formability

Fig. 3. Evaluation methods of adhesion and formability of chromium plated steels.

Physical Electronics 社製オージェ分光 (AES) 分析装置 PHI モデル 11-500 A を用いて、作製したクロムめっき鋼板の深さ方向分析を行った。深さ方向分析は、Ar イオンを用いて、表面から原子をスパッターしながら行った。

2.5 透過電子顕微鏡観察・電子線回折

作製した試料の基板である下地鉄を 10% 硝酸メタノール溶液で溶解してクロム膜のみとした後、カーボン蒸着して透過電子顕微鏡用試料とした。なお、下地鉄とクロム膜の結晶方位関係 (エピタキシー) を調べるため、クロム膜の下に基板の鉄が残存した試料も作製した。この場合、最終仕上げとして電子線が透過する試料厚さまでイオンミリングを行った。透過電子顕微鏡観察および電子線回折は、Philips 社製 EM420T と日本電子 (株) 製 JEM200CX を用いて、それぞれ加速電圧が 120 kV および 200 kV の条件で行った。また、必要に応じて EDAX 社製エネルギー分散分光 (EDX) 分析システム PV9000 と Gatan 社製電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析システムを用いて元素の定性分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 クロムイオンプレーティング膜の特性に及ぼす基板前処理の影響

基板の前処理条件を変えた膜厚 3000 Å の 3 種の材料の密着性・加工性の評価結果を Table 2 に、折曲げ部の表面 SEM 像を Photo. 1 に示す。基板予備加熱 (200°C) と Ar イオンボンバード処理を行った A 条件の材料では、皮膜の剥離やき裂の発生はみられず、加工部でも基板が露出していない。これに対して、基板予備加熱あるいは Ar イオンボンバード処理を行わなかった B と C 条件の材料の場合、皮膜の剥離やき裂発生によ

Table 2. Results of bending test of chromium plated steels under various pretreatment conditions.

Film Performance	Pretreatment conditions		
	A	B	C
Adhesion	Good	Poor	Poor
Formability	No Crack	Cracks	Cracks

A) Evacuation → Preheating → Argon ion bombardment → Cr ion plating

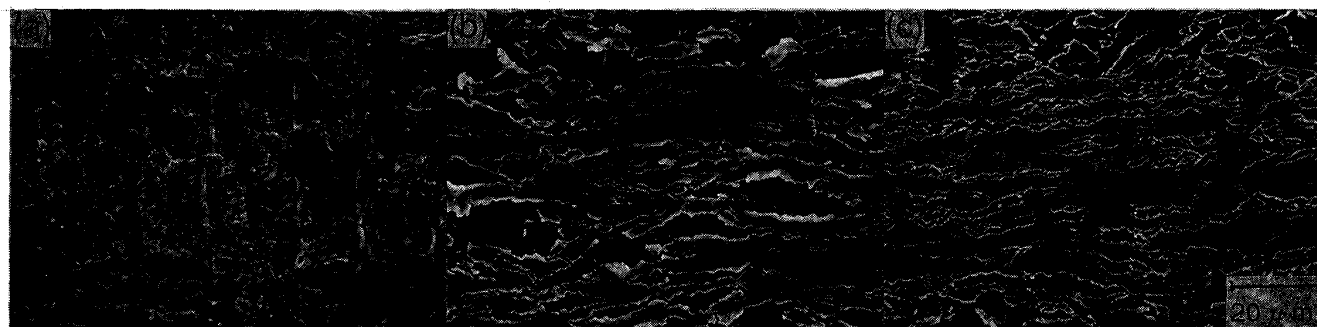
B) Evacuation → Preheating → Cr ion plating

C) Evacuation → Argon ion bombardment → Cr ion plating

る基板の露出がみられた。以上の結果は、基板である鋼板の表面状態やクロム膜の成長状態に大きな影響を受けたものと考えられ、次節以下でこれらの影響について考察する。

3.2 クロム皮膜と基板との界面の組成分布

基板前処理条件は、基板である鋼板の表面状態に大きな影響を与えることが予想される。そこで、オージェ分光分析 (AES) によって前述の各条件で作製した、膜厚 500 Å のクロムめっき鋼板の深さ方向分析を行い、クロム膜と基板の界面付近での組成変化を調べた。なお、Ar スパッターはいずれの場合も加速電圧: 2 kV, 試料電流: 20 μA/cm² の条件で行った。その結果を Fig. 4 (a)(b)(c) に示す。基板予備加熱のみを行った B 条件の材料では、基板とクロム皮膜の界面付近で酸素ピークと炭素ピークが観察され、また、Ar イオンボンバード処理のみを行った C 条件の材料では、酸素ピークがみられた。酸素ピークは、鋼板表面の酸化層によるものであり、一方、炭素ピークは冷間圧延油が焼鈍時に燃焼揮発せず残留したものや鋼中の炭化物、大気中での汚染によるもの等に起因すると考えられる。これに対して、基板予備加熱 (200°C) と Ar イオンボンバード処理を行った A 条件の材料では、界面付近に酸素や炭素等の不純物ピークはみられなかった。この場合には、基板加



(a) Condition A (Preheating at 200°C) → (Argon ion bombardment for 10 min) → (Cr ion plating)

(b) Condition B (Preheating at 200°C) → (Cr ion plating)

(c) Condition C (Argon ion bombardment for 10 min) → (Cr ion plating)

Photo. 1. Scanning electron micrographs after 0t bending of chromium films formed on the steel with various pretreatments.

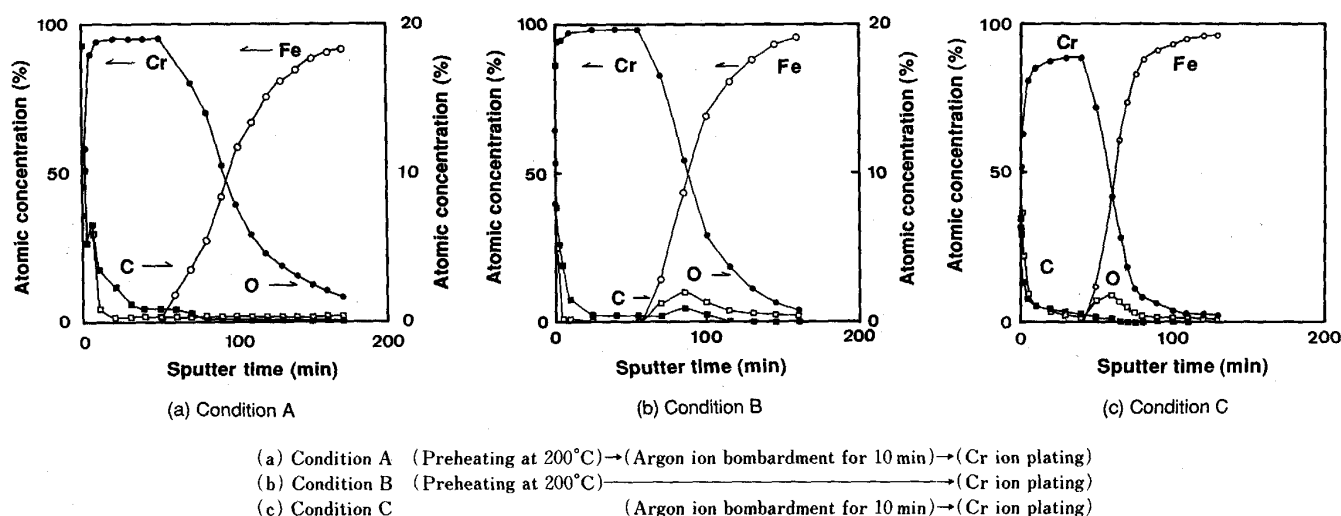


Fig. 4. Compositional depth profiles of the chromium films on steels with various pretreatment.

熱による鋼板表面の水分や汚れの分解、蒸発と Ar イオンボンバード処理による表面の酸化物や汚れのスパッター洗浄によって、鋼板表面が清浄化されたものと考えられる。Ar イオンボンバード処理を行った C の条件でも、酸素ピークがみられることから、完全に表面を清浄化するためには Ar イオンボンバード処理だけでは不十分で、基板加熱によって水分や汚れを分解、蒸発する必要があると考えられる。なお、焼鈍後の冷延鋼板表面には、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ の 2 層構造からなる厚さ約 100 Å の酸化層が存在し、200~300°C で加熱すると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変態が起こる一方、内層に Fe_3O_4 が成長することが知られているが⁶⁾、本実験では特に酸化層の組成については調べていない。

以上の結果から、イオンプレーティング時には、基板に入射する Cr イオンのスパッター効果による基板表面の洗浄が期待できるが、基板が鋼板の場合には不十分で、基板予備加熱や Ar イオンボンバード処理等の前処理による表面洗浄の効果が顕著に現れることがわかった。また、いずれの条件でもクロムと下地鉄の界面付近でクロムと鉄ピークのプロードニングがみられた。このプロードニングは、成膜時に生成したクロムと鉄の混在層によるものに加え、Ar スパッター時のロックオン効果や選択スパッターに起因するものとみられるが、A の基準条件の場合 (a) には、他の B と C の条件 (b), (c) のものと比べて明らかに幅広い界面を呈しており、A 条件では成膜時に他の 2 条件に比べて厚い混在層が生成したことを示唆しているものと考えられる。

MARTINSON ら⁷⁾ は、ニッケル基板上へのクロムイオンプレーティング膜について AES 深さ方向分析を行い、この場合も成膜前に Ar イオンボンバード処理を行わな

い場合には、ニッケル下地とクロム膜との界面付近に酸素ピークと炭素ピークがみられることを報告している。また綱沢ら⁸⁾ は、銅のイオンプレーティング膜の密着性に及ぼす Ar イオンボンバード処理の効果について調べ、成膜前に Ar イオンボンバード処理によるスパッター洗浄を行わないと密着性が十分でないことを報告している。彼らは、X 線電子分光 (XPS) によって Ar イオンボンバード処理を行った鋼板表面と無処理の表面とを比較し、処理材の場合には酸化鉄のみが存在するのに対して、無処理の場合には酸化鉄 (Fe_2O_3) の皮膜の上に OH あるいは H_2O が吸着しており、この残存している OH 系の汚染層 (FeOOH や H_2O) が密着性に大きく影響しているものと推察している。また、酸化鉄はイオンボンバード処理によって組成の変化が起き、高次の酸化状態から低次のそれに移行 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) するといわれている⁹⁾¹⁰⁾。さらに、MATTOX ら¹¹⁾ は、イオンボンバードによる①基板表面での微視的な温度上昇と②空孔、転位等の格子欠陥の生成とが拡散や化学反応を促進することを示唆している。

以上の見解から類推すると、今回のように基板が鋼板の場合には、基板予備加熱と Ar イオンボンバード処理を組み合わせることによって、基板表面の OH 系や炭素系の汚染層の除去と酸化層のスパッター除去とが十分達成できているとみられる。特に今回の AES 分析結果では、界面付近の酸素は 0.5 mol% 以下であり、オージェ電子の放出領域が約 50 Å であることから判断すると、基板表面にはほとんど酸化層は存在していないと結論できる。したがって、クロムイオンプレーティング時には、Cr 原子とともに高いエネルギーを持つ Cr イオンが前処理後の清浄な鋼板表面に入射して、Cr と鋼板表面と

の金属結合を容易ならしめるとともに界面での相互拡散を促進する結果、優れた密着性が得られたものと考えられる。

3.3 クロムイオンプレーティング膜の結晶方位と成長状態に及ぼす基板前処理の影響

3.3.1 下地鉄とクロム膜の結晶方位関係

皮膜の加工性は、主にその結晶構造、特に結晶方位と成長状態によって大きな影響を受ける。Photo. 2(a)(b)(c)は、前処理条件の異なる3種のクロムイオンプレーティング材料の基板である下地鉄を溶解およびイオンミリングによって薄膜化し、クロム膜と下地鉄を同時に電子線回折したものである。なお本実験では、金属クロムと下地鉄の存在をあらかじめEDX分析とEELS分析によって確認した。Photo. 2(a)は、基準条件であるA条件で成膜した20 Åおよび100 Å膜厚の試料の電子線回折像で、それぞれ格子定数2.83 Åの体心立方晶の(111)面と(001)面を示す回折パターンのみからなり、他の結晶面を示す回折パターンは存在しない。金属クロムと鉄は、ともに体心立方晶であり、格子定数の差はわずかに0.02 Åであることを考慮すると、これらの回折像は金属クロムと下地鉄とが同一結晶面・同一方位で重なっていることを示している。その整合関係は、Fe(001)面//Cr(001)面かつFe[110]方位//Cr[110]方位とFe(111)面//Cr(111)面かつFe[110]方位//Cr[110]方位である。このように、Aの基準条件の場合には、成膜初期において金属クロムが下地鉄の結晶方位を引き写して成長することがわかった。

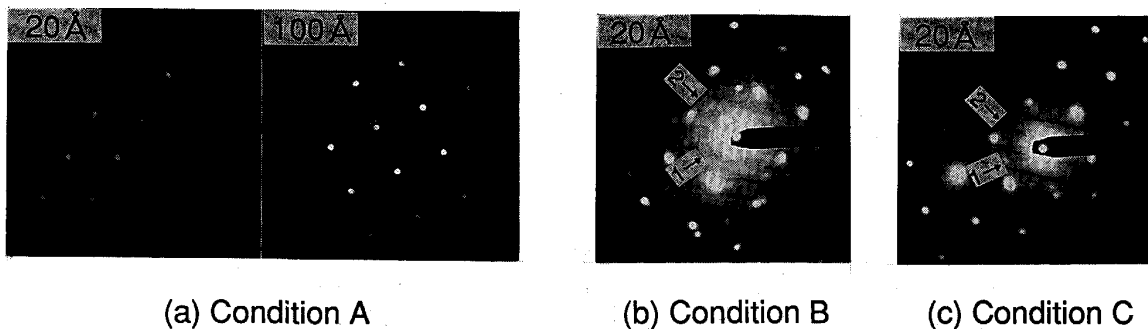
Photo. 2(b)(c)は、それぞれBとCの前処理条件の薄膜試料の電子線回折像を示す。ともに2種類以上の回折パターンが存在しており、(b)には下地鉄のFe

(001)面を示す回折パターンに加えて、格子定数8.34 Åの γ -Fe₂O₃の微細結晶とみられるリングパターン(矢印1)およびクロムの微細結晶によるものとみられるリングパターン(矢印2)が観察された。(c)の場合も同様で、下地鉄のFe(111)面を示す回折パターンの他に γ -Fe₂O₃の微細結晶によるリングパターン(矢印1)とクロムの微細結晶によるリングパターン(矢印2)が観察された。このように、基板前処理が不完全なBとCの条件では、クロム膜と下地鉄との間に酸化層が残存しているため、金属クロム膜が下地鉄の結晶面や方位を引き写した状態では初期成長していないことがわかった。

低炭素鋼上へのクロム膜の初期成長についての報告はあまり多くなく、近藤ら³⁾⁴⁾と松林ら⁵⁾による電析クロムの電着初期状態に関する報告が見うけられる程度である。近藤ら³⁾⁴⁾は、低炭素鋼上での電析クロム膜の初期状態、特に核生成と成長について透過型電子顕微鏡を用いて調べ、①クロムは下地鉄の方位をそのまま引き写して成長すること、②成長速度は結晶方位に依存すること、③鋼板表面に厚い酸化膜が存在する場合には下地の鉄の結晶方位を写し取らないが、酸洗で除去される程度の薄い膜の場合には下地鉄の方位を写しとって成長すること等を報告している。今回のイオンプレーティングの結果、クロム膜が下地鉄の方位を引き写して成長した点で酸洗された鋼板表面での電析クロム膜のエピタキシャル成長と一致している。

3.3.2 クロムイオンプレーティング膜の成長状態

次に、下地鉄を完全に溶解あるいは剥離してクロム膜のみにした試料を用いて、20 Å~500 Åの膜厚範囲で成長状態について調べた。



(a) Condition A

(b) Condition B

(c) Condition C

20 Å and 100 Å in Photo. 2(a)(b)(c) show the thickness of only chromium films.

1→ Ring pattern of small γ -Fe₂O₃ grains

2→ Ring pattern of small chromium grains

(a) Condition A (Preheating at 200°C)→(Argon ion bombardment for 10 min)→(Cr ion plating)

(b) Condition B (Preheating at 200°C)→(Cr ion plating)

(c) Condition C (Argon ion bombardment for 10 min)→(Cr ion plating)

Photo. 2. Electron diffraction patterns obtained simultaneously from the chromium films and the steels with various pretreatments.

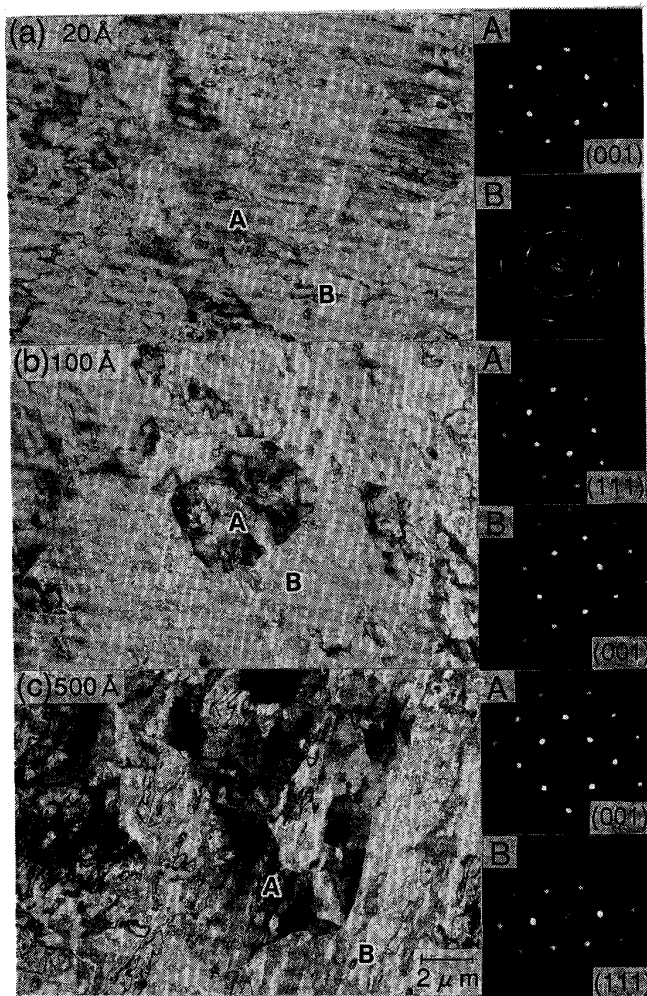


Photo. 3. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of the 20 Å, 100 Å and 500 Å thick chromium films on the steel with pretreatment of condition A.

Photo. 3 に、基準である A 条件の試料の透過電子顕微鏡像と電子線回折像を示す。膜厚 20 Å の場合には、Cr (001) 面、Cr (111) 面および Cr (311) 面の単結晶パターンが明瞭に観察され、その他に多結晶状のリングパターンがみられた。このリングパターンは、膜厚 20 Å の段階ではクロム膜の連続性が十分でないことを示すものと考えられる。100 Å, 500 Å の厚さまで成長した試料では、いずれの結晶粒も板状に成長しており、電子線回折像上では金属クロムの体心立方晶特有の Cr (001) 面、Cr (111) 面、Cr (311) 面、Cr (110) 面および Cr (120) 面を示す単結晶パターンが得られ、リングパターンは認められなかった。次に、この基準条件の皮膜の結晶粒径を評価するため各膜厚の試料について詳細に調べた。膜厚 500 Å の試料について得られた透過電子顕微鏡像と電子線回折像を Photo. 4 に示す。Cr (001) 面、Cr (111) 面および Cr (311) 面の粒径は、膜厚 20 Å ~ 500 Å の範囲ではほとんど変わらず 5~13 μm 程度、一方、100 Å 以上の膜厚で観察された Cr (110) 面と Cr (120) 面は 0.2~2.0 μm 程度の粒径を持ち、ほぼ冷延鋼板（フェライト鋼）表面の各結晶粒の粒径 (0.2~15 μm) に匹敵するものであった。松林ら⁵⁾は、低濃度クロム酸溶液から電解析出する皮膜について、Cr (001) 面と Cr (111) 面の結晶粒に注目して成長速度・均一性について調べ、Cr (111) 面の結晶粒は板状に成長するのに対して、Cr (001) 面の結晶粒は連続電解時にはピラミッド状に、断続電解時には粒状に成長することを報告している。これに対して今回の A の基準条件のイオンプレーティング膜では、Cr (001) 面と Cr (111) 面との間に明瞭な結晶形態の差はみられず、いずれの面方

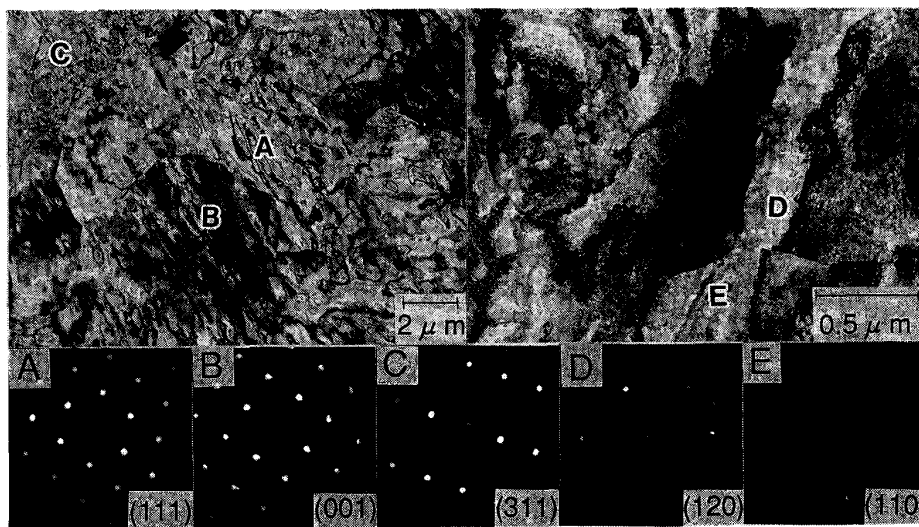


Photo. 4. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of the 500 Å thick chromium film on the steel with pretreatment of condition A.

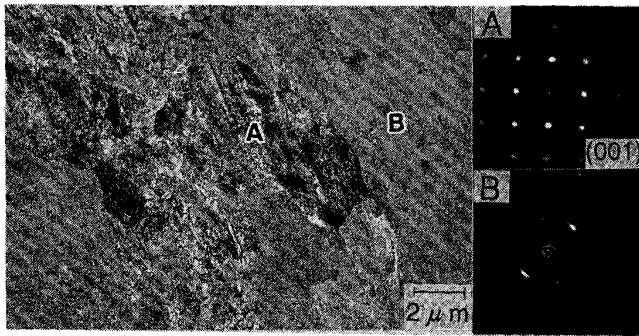


Photo. 5. Transmission electron micrograph and electron diffraction patterns of the 500 Å thick chromium film on the steel with pretreatment of condition B.

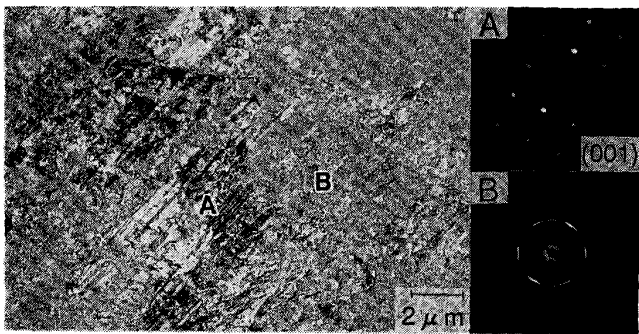


Photo. 6. Transmission electron micrograph and electron diffraction patterns of the 500 Å thick chromium film on the steel with pretreatment of condition C.

位の結晶も初期段階から板状に成長していることがわかった。このように、イオンプレーティングによるクロム膜の成長は、電析の場合と比べ、Cr (001) 面と Cr (111) 面の優先成長の傾向は同じであるが、成長形態の異なることがわかった。

Photo. 5 および Photo. 6 に、B と C 条件による膜厚 500 Å の試料の透過電子顕微鏡像と電子線回折像をそれぞれ示す。B と C 条件の皮膜 (膜厚 500 Å) において、5~13 μm 程度の大きさの板状に成長した粒を分析すると Cr (001) 面が認められ、その他の皮膜部分からは微細結晶からなることを示す多結晶状のリングパターンが得られた。膜厚 20 Å および 100 Å の場合にも同様の結果が得られた。Photo. 7 に膜厚 500 Å の試料中に存在する微細結晶部分の高倍率 (100 000 倍) の透過電子顕微鏡像を示す。この像から、微細な結晶の粒径は 100~300 Å 程度で、Cr (001) 面の他に Cr (111) 面、Cr (311) 面、Cr (120) 面および Cr (110) 面を示すものが存在することがわかった。このように、基板前処理が不十分な場合にはエピタキシャルな成長が起きにくく、微細な

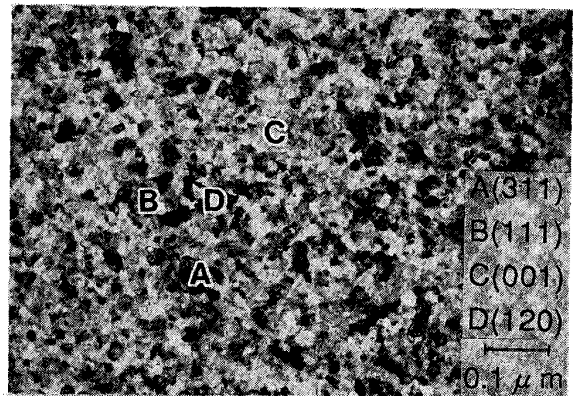


Photo. 7. Transmission electron micrograph of the small grains observed in Fig. 10 at a higher magnification.

結晶のまま存在する粒が多いことがわかった。

前処理として基板予備加熱と Ar イオンボンバード処理を行った場合には、鋼板表面が清浄化されるとともに、イオンプレーティング時の Cr イオンの衝撃による微視的な温度上昇やマイグレーション効果によって蒸着粒子の表面拡散や結晶成長が促進されるため、エピタキシーの良い成長が起こったものと推察できる。これに対して、基板温度が低い場合や Ar イオンボンバード処理を行わなかった場合には、①表面拡散が不十分であることと②鋼板表面の酸化層や不純物の残存によって、下地の方位を完全に引き写した結晶成長が起きず、微細な結晶が成長しやすかったものと考えられる。なお、Cr (001) 面が優先的に成長した現象は、結晶面による表面エネルギーの差に寄因したものと考えられる。すなわち、一般に表面エネルギーの大きな面ほど成長が速いことが知られており¹²⁾、他の面より大きな表面エネルギーを有する Cr (001) 面が初期において優先的に出現したものと考えられる。

以上の初期の結晶成長についての結果を基に、クロム皮膜の加工性についてき裂発生とその伝播に分けて考えてみる。き裂の発生は粒界や欠陥から発生すると考えられる。したがって、前処理を十分に行わずに成膜した皮膜のように結晶粒が細かい場合には、粒界が多くなるためき裂の発生確率が高い。また粒径が小さい場合、き裂開口がわずかでもき裂が粒界を伝播しやすく粒界がき裂伝播の障害にならない。したがって、加工部に大きなき裂が生じやすいものと考えられる。これに対して、前処理として基板予備加熱と Ar イオンボンバード処理を行った場合には、クロムが下地鉄上でエピタキシャル成長して、大きな板状の結晶が生成するため、クロム膜中にき裂が生じにくく、かつ伝播しにくいと考えられる¹⁾。

4. 結 言

クロムイオンプレーティング膜の特性に及ぼす基板前処理の影響について、界面での組成変化と初期の結晶成長に注目して調査を行った。以下にその結果を示す。

(1) Ar イオンボンバード処理は、銅板表面の不純物や酸化物を除去する効果を持ち、Ar イオンボンバード処理と基板予備加熱を組み合わせた前処理によって、優れた密着性と加工性を有するクロムイオンプレーティング膜が得られることがわかった。

(2) 前処理として、200°C の基板予備加熱と Ar イオンボンバード処理を行ったクロムイオンプレーティング膜は、初期において下地鉄の結晶方位を引き写してエピタキシャル成長する。これに対して前処理を行わなかった場合には、エピタキシャル成長しないことがわかった。

(3) 基板温度が低い場合あるいは Ar イオンボンバード処理を行わなかった場合には、大きな板状の結晶は成長しにくく、微細な結晶となる。しかし、Cr (001) 面のみは前処理条件にかかわらず、板状の大きな粒に成長することがわかった。これに対して、200°C の基板予備加熱と Ar イオンボンバード処理を行った場合には膜成長初期から大きな板状の結晶が成長することがわかった。

(4) 前処理として、200°C の基板予備加熱と Ar イオ

ンボンバード処理を行ったクロムイオンプレーティング膜の優れた密着性は、クロム膜と基板との界面でのクロムと鉄の混在層の生成に起因しており、また木材料の優れた加工性は、金属クロムが下地鉄と同じ結晶方位を持って成長し、大きな板状の結晶が生成することに起因していると考えられる。

文 献

- 1) H. KAGECHIKA and H. KIBE: 11 th International Vacuum Congress (Köln), TF2-TuM3, (1989 年 9 月)
- 2) 薄膜ハンドブック (日本学術振興会編) (1983), p. 121 [オーム社]
- 3) 近藤嘉一, 岡田 毅, 橋田 坦: 金属表面技術, **24** (1973), p. 491
- 4) 近藤嘉一, 岡田 毅, 橋田 坦: 金属表面技術, **24** (1973), p. 495
- 5) 松林 宏, 黒川 亘, 佐野広喜: 金属表面技術, **35** (1984), p. 354
- 6) 最新表面処理技術総覧 (1987), p. 10 [産業技術サービスセンター]
- 7) C. W. B. MARTINSON, P. J. NORDLANDER and S.-E. KARLSSON: Vacuum, **27** (1977), p. 119
- 8) 網沢栄二, 山中久彦: 金属表面技術, **32** (1981), p. 172
- 9) T. J. CHAUNG, C. R. BRUNDLE and K. WANDEL: Thin Solid Films, **53** (1978), p. 19
- 10) N. S. MCINTYRE and D. G. ZETARUK: Anal. Chem., **49** (1977), p. 1521
- 11) D. M. MATTOX: Sandia Corp monograph Sc-R-65 (1965), p. 852
- 12) 王 東冬, 沖 猛雄: 表面技術, **41** (1990), p. 823