

# イオンプレーティング法による水晶振動子への銀皮膜形成の効果

生野 静男

Effects of Ag Films on Quartz Oscillator by RF Ion Plating Method

Shizuo IKUNO

## 1. はじめに

水晶振動子の素子である種々の水晶片への皮膜形成は、現在真空蒸着法により行われている。これらの振動子は、電子技術の進歩にともない、年々高い周波数のものが要求され、そのために水晶片は極度に薄く(100 $\mu$ m以下)、また発振周波数の精度、安定性の面から表面は鏡面仕上げをしなければならない。したがって真空蒸着法では、単なる金属の蒸発による付着のため、水晶片と皮膜との密着性が充分得られなく、専ら水晶片の表面を薬品処理して皮膜形成を行い、密着性を補っているのが現状である。蒸着物質には、銀を用いているので薬品処理後の蒸着銀皮膜を大気中にさらすと銀が空気と反応して変色する。このために皮膜形成後の全工程を窒素ガス雰囲気中で行わなくてはならない不合理さがあり、また薬品処理による振動子への極めて長期にわたる精度等の影響も未知である。

そこで、最近のセラミックコーティング技術として、特に密着性の優れた皮膜を形成するイオンプレーティング装置を使用して、水晶振動子への皮膜形成を行い、性能向上が得られるか実験を試みた。

## 2. 方 法

### 2-1 装置

皮膜形成に使用した装置は、日本真空機製DRP-6Dの高周波励起方式のイオンプレーティング装置である。

### 2-2 被蒸着物及び前処理

被蒸着物は、ガラス、水晶片を使用した。

ガラスは、15×15×2mmの一般の市販ガラスを

用い、これを界面活性剤(奥野製薬)溶液(60°C)で20分間超音波洗浄、水洗乾燥後、さらにエチルアルコール中で超音波洗浄した後、再度エチルアルコールに浸漬して乾燥した。

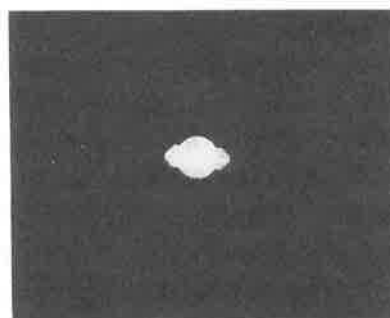


写真1 水晶片(試料)

水晶片は、3.0×5.0mm厚さ90 $\mu$ m(写真1)の形状のものを、これをアセトンで20分間超音波洗浄、乾燥後さらにエチルアルコール中で超音波洗浄した後、再度エチルアルコールに浸漬して乾燥した。

### 2-3 蒸着金属及び雰囲気ガス

蒸着金属は、市販の銀を電解精錬し、高周波溶解炉で溶解後、水中でささ吹して約2mm $\phi$ の粒状にした。これを希硫酸中に24時間浸漬して水洗し、さらにエチルアルコールで超音波洗浄したものを使用した。

雰囲気ガスは、市販のアルゴンガスをそのまま使用した。

### 2-4 測定方法

膜厚は、蛍光X線膜厚計(セイコー電子工業機SFT-7200)で測定した。

基板装置は、本装置に組み込まれた熱電対で測定した。

エイジング特性は、(株)三菱電子で行った。

### 2-5 操作条件

試料への皮膜生成時の条件は、表1に示す。

表1 イオンプレーティング条件

基板試料	ガラス板、水晶片
蒸発金属	銀 >99.99%
基板温度	200°C
温調時間	30 min
治具回転数	10 rpm
B.G	$9.0 \times 10^{-6}$ Torr
E.B電流	400 mA
R.F	100 W
D.C	current 25mA, volt 2000V
DEPOの圧力	$6.0 \times 10^{-6}$ Torr

## 3. 実験結果と考察

### 3-1 基板温度

イオンプレーティング方式は、H.C.D法、電界蒸着法等種々あるが、いずれにせよ操作時の基板(被蒸着物)温度は、ガス分子イオンの衝撃、蒸発源(ハース)からの副射熱等により上昇する<sup>1)</sup>。基板温度は、被蒸着物と成膜との密着性の条件でもあるが<sup>2)</sup>、現在行われている真空蒸着法による水晶振動子への蒸着温度(基板温度)は、温度による水晶片への影響(周波数特性)、また水晶片を保持する治具の変形を考慮して200°Cで行っている。このことから、イオンプレーティングを用いた成膜時の基板温度は前記理由から200°Cで

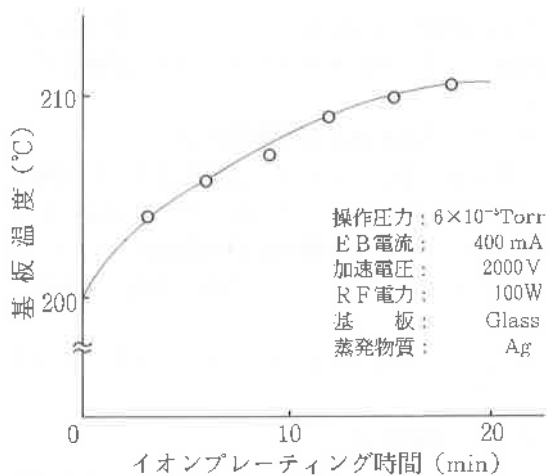


図1 操作時間と基板温度の関係

行うことが必要である。本装置における基板温度を200°Cに設定後の操作時間と温度上昇の関係を図1に示す。この結果より、操作時間10分以内においては、温度上昇は10°C以下であり、必要とされる水晶片への膜厚(0.03~0.05 μm)形成時間範囲(図2より1分前後)では、温度上昇は約2°Cと少ないことが分かった。また高周波励起方式のイオンプレーティングにおいては、これらの操作時間内では基板温度上昇率が少ないことがいえる。

### 3-2 操作時間と膜厚の関係

密着性の良い皮膜の形成には、条件として、基板表面の前処理、蒸発粒子の運動エネルギー及び基板温度といわれている<sup>3)</sup>。これらのことを考慮して表1の条件で行った皮膜形成時の操作時間と膜厚との関係を図2に示す。

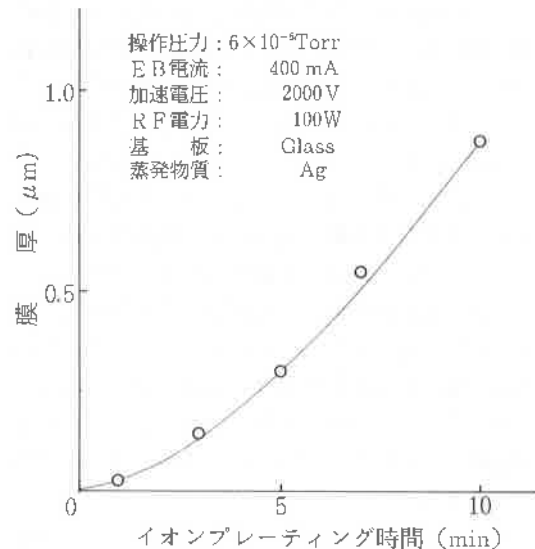


図2 操作時間と膜厚の関係

時間と膜厚との関係は、時間の経過にともない成膜速度は増加する。5分間蒸着後の膜厚は、1分間蒸着時の約6倍の数値となった。この原因は、ハース内の蒸発物である約4 ccの銀試料が、時間の経過にともない全体的に温度上昇して蒸発量が増加し、ベルジャー内の銀蒸気密度が増大するためと考えられる。成膜速度は、膜質に関係するといわれ<sup>2)</sup>、この皮膜もおそらく成膜速度の変化にともない皮膜積層構造が異なるものが形成されていると推察される。今後皮膜構造について検討していきたい。

### 3-3 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜

写真2は、真空蒸着とイオンプレーティングにより水晶片に $0.1\mu\text{m}$ の銀皮膜を形成し、エチルアルコール、硝酸の混合液で1分間エッチングしたときの顕微鏡写真を示す。



写真2 エッチングされた成膜の顕微鏡写真  
左イオンプレーティング膜、右真空蒸着膜

イオンプレーティング膜のエッチング面は、真空蒸着膜にくらべてきめ細かい粒子の状態が観察できる。このことから、イオンプレーティング膜は、蒸発粒子の中にイオンが存在してできた膜のため、方位性を有する結晶が混在すること<sup>3)</sup>、さらに真空蒸着膜にくらべてイオンプレーティング膜は、高い粒子密度の状態で成膜されていることが推測される。

写真3は、真空蒸着とイオンプレーティングにより、水晶片へ $0.1\mu\text{m}$ の銀皮膜を形成し、20日間大気中に放置した時の表面変化の写真を示す。

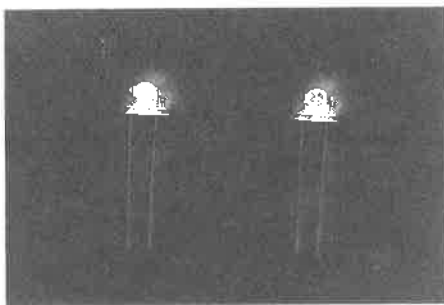


写真3 大気中に放置した時の皮膜の変化  
左イオンプレーティング膜、右真空蒸着膜

金属銀は、空気と接すると硫化水素等硫黄化合物と反応して簡単に硫化銀を生成して褐色化する。真空蒸着皮膜は、表面に褐色の斑点状の模様が見られたが、イオンプレーティング膜は、 $\square$ 視的に何の変化も見られなかった。このことから、イオ

ンプレーティング膜は、粒子密度が高いため粒子間の間隙が少なく耐蝕性が優れていることが分かる。

皮膜の密着性については、非晶質で付着力の悪いガラス板に $0.1\mu\text{m}$ の銀皮膜を蒸着し、蒸着膜の反対側のガラス面にガラス切りでキズを付け切断した。その結果、真空蒸着皮膜は、切断面から完全にはく離したが、イオンプレーティング皮膜は、ガラス板に付着されたままであった。このことから、イオンプレーティングの銀皮膜は、真空蒸着銀皮膜にくらべて相当密着力が大きいことが推定され、水晶振動子への適用性が見いだされた。したがって、水晶片へのイオンプレーティングを使用しての皮膜形成は、真空蒸着皮膜にくらべて高い粒子密度と、密着力が大きいことから水晶片の表面に薬品処理なしで銀皮膜形成ができるので水晶振動子製造作業を窒素ガス雰囲気中で行わなくてもすむ可能性があるといえる。

### 3-4 イオンプレーティング皮膜形成による水晶振動子の特性

イオンプレーティング法による厚さ $0.04\mu\text{m}$ の銀皮膜を形成した30個の振動子の周波数特性およびC1特性について7日間のエイジング試験の結果を図3に、また現在製造している真空蒸着法に

周波数=76.55250MHz

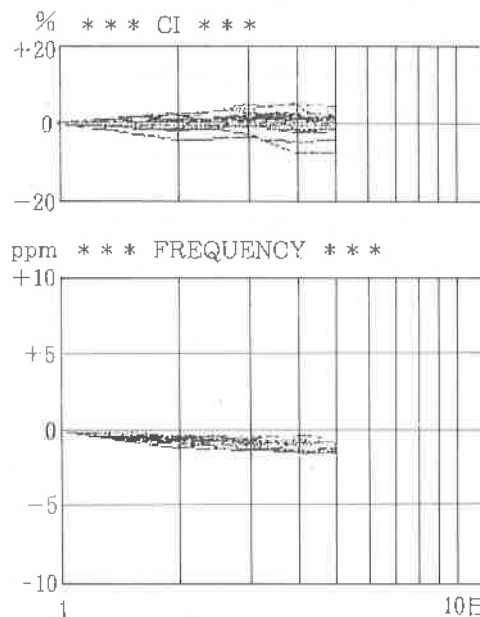


図3 イオンプレーティング膜による水晶振動子のエイジング特性

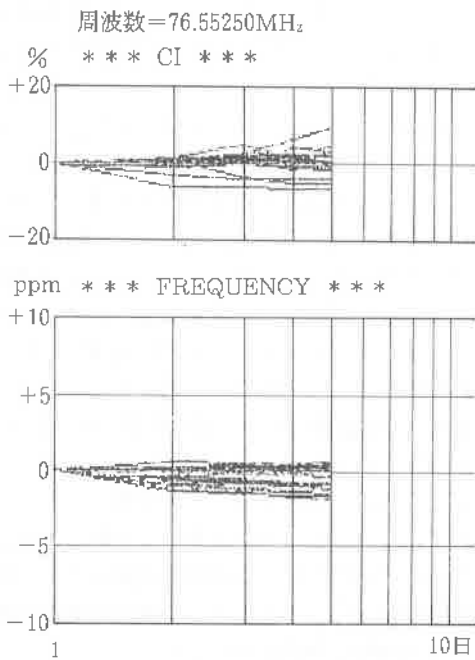


図4 真空蒸着膜による水晶振動子のエイジング特性

より銀皮膜を形成した30個の振動子の周波数特性およびCI特性についての試験の結果を図4に示す。(イオンプレーティング法の振動子は、発振周波数76.55MHzにするために膜厚調整を真空蒸着法で行った。)

図3よりイオンプレーティング法による振動子の周波数変化は、初期設定周波数よりマイナスの方向に約0.5~2 ppmの範囲で変化してきている。すなわちいずれの振動子もほぼ同一の周波数特性をもっていることがいえる。図4より真空蒸着法による振動子は、初期設定周波数よりプラスの方向に約1 ppm、マイナスの方向に約2 ppm変化してきているため周波数変化が幅広く、イオンプレー

ティング法にくらべて振動子の周波数特性の幅が広いことがいえる。このことからイオンプレーティング法は、真空蒸着法にくらべて比較的均一な周波数特性の振動子をつくることができると考えられる。今後イオンプレーティング法により、さらに周波数変化の小さい振動子をつくるために、イオンプレーティング条件、水晶片への銀皮膜面積等を検討する必要がある。

CI特性については、イオンプレーティング法と真空蒸着法とがほとんど同一の特性を示した。CI特性変化についても、水晶片のイオンプレーティング前処理等を検討することにより向上を図っていきたい。

#### 4. 結 論

イオンプレーティング法による水晶片への銀皮膜は、真空蒸着法によるものにくらべて耐蝕性、密着力が優れていることが分かった。特に密着力の優れていることは、水晶片へ薬品処理なしで蒸着が可能になるため、作業操作を窒素ガス雰囲気中で行わなくてもよいと考えられる。

エイジング試験による周波数特性変化は、真空蒸着法にくらべて変化幅が小さく、また同一方向への変化を示すため特性の均一な振動子をつくることが可能であることが分かった。

#### 文 献

- 1) 大塚 寿次: "金属表面技術" 35, No. 1, 28 (1984)
- 2) 桑野三郎他: "金属表面技術" 38, No. 6, 230 (1987)
- 3) 柏木邦宏, 村山洋一: "金属表面技術" 35, No. 1, 34 (1984)