

(技術資料)

# 機能性セラミックス・炭素系材料の成膜・装置技術の展開

高橋哲也\*<sup>1</sup>(工学博士)・久次米 進\*<sup>1</sup>・磯村良幸\*<sup>1</sup>・二井裕瑛\*<sup>1</sup>

## Evolution of Coating Technology for Functional Ceramics and Carbon-based Materials

Dr.Tetsuya TAKAHASHI・Susumu KUJIME・Yoshiyuki ISOMURA・Hiroaki NII

### 要旨

真空成膜技術の代表的手法の一つであるAIP (Arc Ion Plating) 法で形成される皮膜の特性は、アーク蒸発源で生成されるプラズマ特性に依存する。最新の蒸発源では、優れた表面粗度を有する窒化物系皮膜の形成が可能であり、皮膜の応力制御範囲が広いと、厚膜化にも適している。本稿では、最近の装置技術の展開として、少量多品種の成膜処理に適した小型成膜装置の機能と基本性能について概説する。また、AIP法による水素フリーDLC (Diamond-Like Carbon) 専用のカーボン蒸発源に関して、その特徴と膜質におよぼす成膜条件の影響についても紹介する。

### Abstract

The property of coatings deposited by the arc ion plating (AIP) method, which is one of the typical methods of vacuum coating technology, depends on the characteristics of plasma generated by the arc evaporation source. The newly developed evaporation source enables the formation of nitride coating with excellent surface quality, and its wide range of residual stress control in coating makes it suitable for thick coating. This paper outlines the recent evolution of vacuum coating equipment technology, focusing on the basic functionality and performance of a small coating system suitable for the high-mix low-volume deposition process. Also described are the features of a carbon evaporation source for the AIP method dedicated to deposition for hydrogen-free diamond-like carbon (DLC), and the effect of deposition conditions on the coating property.

### 検索用キーワード

表面処理, 真空成膜, 物理蒸着法, プラズマ成膜, アークイオンプレーティング, スパッタリング, 窒化膜, DLC, 耐摩耗性, しゅう動特性

まえがき = 物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition, 以下PVDという) や化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, 以下CVDという) に代表される真空成膜によって形成される硬質膜は、切削工具や金型など工業的に広く利用されている。工具母材表面に耐摩耗性、耐熱酸化性、耐凝着性などの新たな機能を付与することにより、切削・成型加工の高効率化ならびに長寿命化が図られている。そのいっぽうで、ものづくりにおける環境負荷低減の観点から、切削油の削減やドライ加工化も進んでおり、工具に対する使用環境はますます過酷になっている。さらに近年では、被削材の多様化と加工精度の厳格化に対する要求もますます厳しくなっている。とくに、ステンレス鋼、チタン合金、Ni基耐熱合金、炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics, 以下CFRPという) など、いわゆる難切削材の加工需要の増大と併せて、切削工具の皮膜性能の向上が求められている。

真空成膜で形成されるCrN系皮膜やDLC (Diamond-Like Carbon, 以下DLCという) 膜などは、自動車産業において、エンジン部品やトランスミッションの摩擦低減や耐焼付き性を向上させることにより、燃費向上とCO<sub>2</sub>排出量の削減に貢献してきた。昨今、世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが一層進むなかで、ガソリン燃料を主体とした内燃機関から電気自動車や燃料電

池自動車への置き換えが加速する動きも見受けられ、さらなる省エネルギー化に向けて真空成膜技術によるフリクションロス低減の役割は継続すると思われる<sup>1)</sup>。また、従来のしゅう動や耐摩耗用途での切削工具や自動車部品への適用に加えて、モータ、半導体、センサさらには燃料電池用セパレータへの適用など今後も真空成膜処理の適用範囲はますます広がっていくものと期待される。

当社は1986年に真空成膜装置事業に参入して以来、PVD法の一つであるAIP (Arc Ion Plating, 以下AIPという) 法およびスパッタリング法による成膜装置の開発・販売を行ってきた。主に切削工具分野や自動車部品分野を中心に、窒化物系硬質膜やDLC膜をはじめとする各種金属・セラミックス皮膜の成膜プロセスの技術開発を行っている。AIP法は真空アーク放電のエネルギーを利用し、アーク蒸発源と呼ばれるプラズマ源でターゲット材料を気化・イオン化させ、基材表面に皮膜として堆積させる手法である。形成される皮膜の組成、結晶構造、微細組織、欠陥密度などはアーク蒸発源で生成されるプラズマの特性に大きく左右される。蒸発源はAIP装置を構成する極めて重要な要素技術の一つである。皮膜の膜質・特性制御では、皮膜材料設計だけでなく、各種アーク蒸発源の特徴を活かしたプラズマ制御技術により、用途に応じた成膜プロセスの作りこみと最適化が

\*<sup>1</sup> 機械事業部門 産業機械事業部 高機能商品部 (現 機械事業部門 新事業推進本部 技術部)

有効と考えられる。また生産現場においては、多種多様化する成膜処理品に柔軟に対応するために、成膜処理プロセスにおける高い膜質制御性のほか、高効率化と作業性をより重視した成膜装置へのニーズも高まっている。

本稿では、当社の真空成膜技術を支えるアーク蒸発源のこれまでの開発経緯に触れ、窒化物硬質膜および水素フリーのDLC（またはtetrahedral amorphous Carbon, 以下ta-Cという）膜用の最新蒸発源の特徴について、その成膜技術とともに紹介する。また、切削工具および自動車部品向けに新たに開発した小ロット・高効率生産向け真空成膜装置についても触れる。

## 1. 各種アーク蒸発源の開発

1986年にバッチ式AIP装置を実用化した際のアーク蒸発源が当社の第一世代のアーク蒸発源（以下、ノーマルカソード（NC）という）となる。放電領域（アーク電流やガス圧力など）の広さがNCの特徴ではあるものの、マクロパーティクルの量が多く、サイズも大きいなどの課題があった。マクロパーティクルとは真空アーク放電の非常に高いエネルギーによってターゲットの一部が溶解し、マイクロメートルサイズの溶滴となって飛散するものである。マクロパーティクルを積極的に活用し、特性改善につなげた例もあるが<sup>2)</sup>、皮膜の面粗度や結晶性の観点から一般にデメリットであると考えられている。とくに近年、主流となっている高Al組成の窒化膜において、低融点金属であるAlを高濃度で含有するターゲットではマクロパーティクルが大量に発生しやすく、当社ではマクロパーティクル発生を抑制する蒸発源の研究開発を行ってきた。

マクロパーティクルを抑制する方法として、蒸発源に機械的なフィルタを設ける、もしくは蒸発源に強磁場を印加して放電時のターゲット表面のアークスポットの動きを高速化する手法が用いられている<sup>3)</sup>。前者を採用した蒸発源が第二世代の蒸発源（以下、スーパーカソード（SC）という）であるが、マクロパーティクルの多くを蒸発源内部に捕獲することで非常に平滑な皮膜が得られるいっぽう、成膜レートがNCよりも約50%低下すると

いう生産性の問題があった。

そこで、第三世代以降はフィルタ無しで強磁場を印加した蒸発源の開発に取り組んだが、単純に強磁場を印加すればよい訳ではなく、磁場解析を用いて放電の安定性、ターゲットの歩留なども考慮しながら開発を進め、2000年には第三世代の蒸着源（以下、ファインカソード（FC）という）を搭載したAIP-Sシリーズを上市し、切削工具、部品、金型向け用途で多くのユーザーにご使用いただいている<sup>4)</sup>。

2010年には第四世代の蒸着源（以下、スーパーファインカソード1（SFC1）という）を上市した<sup>5)</sup>。SFC1はFCとは異なる磁場印加方式を採用しており、ターゲット表面の磁場を最適化することによりターゲット表面に現れるアークスポットの移動速度がさらに高速化され、マクロパーティクルの発生を抑制できる（図1）。加えて、皮膜中の残留圧縮応力を従来蒸発源（FC）よりも低減させることができ、後述するように数十 $\mu\text{m}$ という厚膜化を可能とした特徴も持ち合わせている。いっぽう、ターゲットの利用効率が悪いというデメリットもあり、これを改善したSFC2も開発した。

それぞれのアーク蒸発源は異なる特徴を持っており、当社標準のAIP-Sシリーズ装置では、当初はFCが標準搭載するアーク蒸発源であったが、現在では用途に応じてアーク蒸発源の種類を選択でき、さまざまな組合せの仕様でユーザーへ納入している。

## 2. 新型アーク蒸発源SFCの特徴と厚膜の形成

まえがきに記載したとおり、AIP法による皮膜は主として耐摩耗性が求められる切削工具や金型などの用途に使用されている。これらのアプリケーションでは皮膜が摩耗・損傷して基材が露出すると急激に損傷が大きくなるため、基材露出までの使用時間を寿命とすることが多い。したがって、皮膜の厚膜化は長寿命化を実現する有効な方法の一つである。ここでいう厚膜は、一般的なPVD皮膜の厚みである5 $\mu\text{m}$ よりも大きい厚みの膜を指す。従来の蒸発源であるFCにおいても成膜時間を長くすることにより厚膜化は可能であったが、皮膜自身の

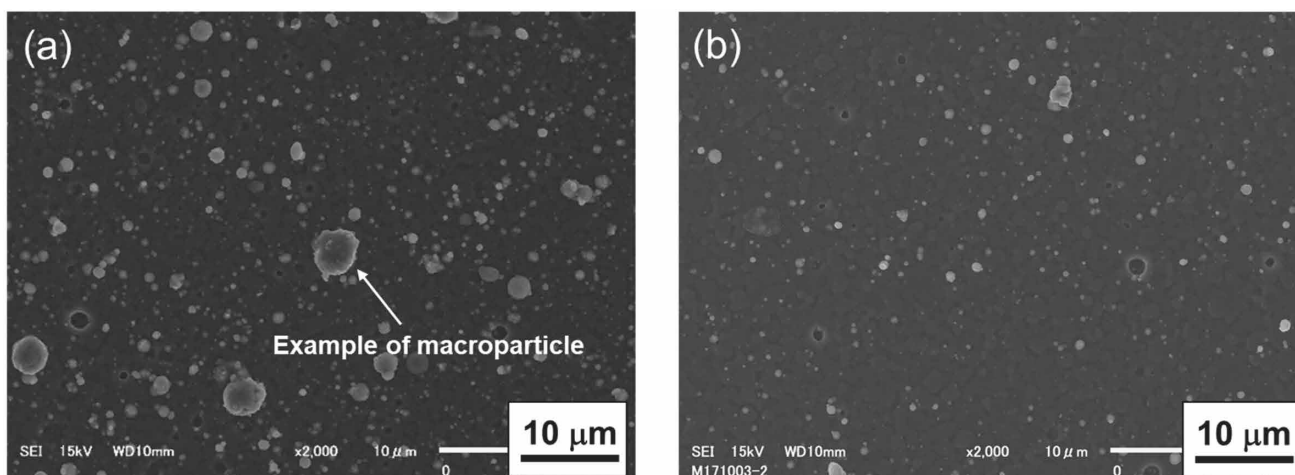


図1 (a) FCおよび (b) SFC1で形成したAlTiN皮膜の表面SEM像  
Fig.1 SEM micrographs showing surface morphology of AlTiN coating deposited by (a) FC and (b) SFC1

高い残留圧縮応力によってチッピング（皮膜の欠け）や剥離が生じ、かえって製品寿命を縮め、また適用製品の品質を下げってしまう問題があった。チッピング／剥離無しに厚膜化を達成するためには皮膜形成時の圧縮応力を制御する必要があり、蒸発源の磁場構成と本体構造、プラズマ特性を見直したSFCを開発した。

新しい蒸発源であるSFCの特徴は下記の4点にある。

- ①異なる磁場形状を持つ「SFC1」と「SFC2」を、磁石ユニットの入れ替えにより実現でき、用途に応じて成膜プロセスの変更が可能である。
- ②成膜条件を変化させることによる皮膜の応力制御範囲が従来蒸発源より広い。（SFC1）
- ③低ガス圧力下で安定したアーク放電が可能であり、膜の密着性を向上させるメタルイオンによるエッチング工程でも使用できる。（SFC2）
- ④従来蒸発源よりもターゲット交換が容易な設計となっており、操業における作業効率の改善が図られる。

厚膜化では上記②を積極的に活用し、従来以上の厚膜化を実現した。SFC1と同様の磁場形状を持つ蒸発源で切削工具に成膜し、刃先の断面を観察した結果を図2に示す。いずれの刃先も60°の鋭角であるが、20 $\mu$ m超の皮膜が刃先先端部にチッピング無く成膜できていることがわかる。

このような厚膜形成可能な新型蒸発源SFCの特徴を活かし、切削工具・金型以外へのAIP法の適用先として、硬質粒子エロージョン用途を見出している。エロージョンは気体や液体の流れに含まれた粒子によって生じる機械的な摩耗現象である。航空機のジェットエンジンや発電用のタービンなどのアプリケーションにおいては、エロージョンによる減肉、それに伴う機器性能の低下や機器損傷は大きな損害をもたらす。このため、従来は拡

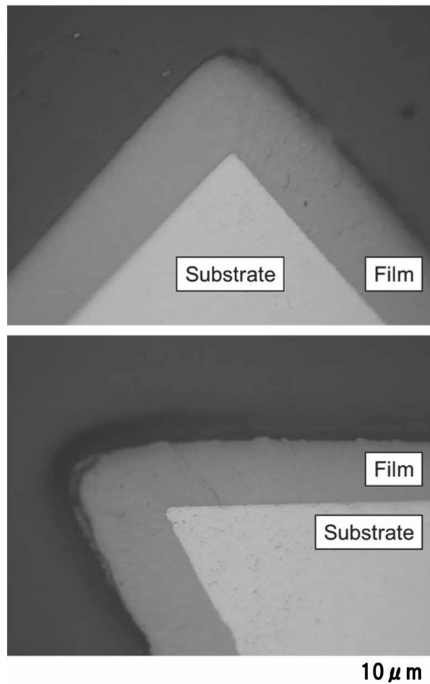


図2 TiAlN厚膜を形成した工具刃先の断面

Fig.2 Cross-sectional images of cutting edge with a thick TiAlN film

散浸透処理や溶射のような表面処理を施して対応してきた<sup>6)</sup>。AIPによる厚膜はこれら従来の表面処理よりも優れた耐エロージョン性能を有しており、実製品への適用を目指して取り組みを継続している。

### 3. ta-C成膜用アーク蒸発源

自動車をはじめとする機械類部品に使用されるしゅう動部品の動作環境は、高面圧化や潤滑油の低粘度化により過酷さを増している。このため、これまで適用されてきたスパッタリング法によるDLCやプラズマCVD-DLCに代わり、AIP法によるDLC（ta-C）膜の需要が高まっている。また、輸送機器の軽量化のためにアルミ系材料の切削需要も高まっており、これに伴い耐アルミ凝着性の高いta-Cの適用が切削工具に広がっている。

ta-CはAIP法により成膜した水素を含まない硬質炭素膜の一般的な呼称である。カーボントargetを従来のアーク蒸発源で放電すると、放電挙動が純金属とは大きく異なる。アーク放電時にはターゲット上にアークスポットが発生し、金属の場合は高速でアークスポットが移動するが、カーボンの場合は移動速度が遅く、ターゲットの偏消耗が課題であった。アークスポットの動きをレーザー光によって誘導する手法もあるが<sup>7)</sup>、装置構成が複雑で高価となる。

そこで当社では、図3に示すカーボントarget専用のアーク蒸発源（以下、カーボン蒸発源という）を開発した<sup>8)</sup>。これまでの蒸発源開発で培った磁場設計技術を活用し、カーボントargetに最適化した磁場構造となっている。また、小径の棒状ターゲットを自動で押し出しながら成膜する形態としたことで、長時間運転にお

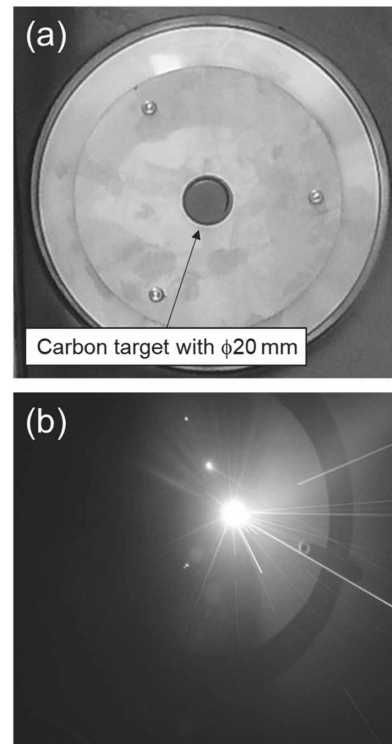


図3 AIP法によるカーボン蒸発源の(a)外観と(b)アーク放電時の様子<sup>8)</sup>

Fig.3 (a) Appearance of AIP carbon cathode and (b) carbon cathode under arc discharge<sup>8)</sup>

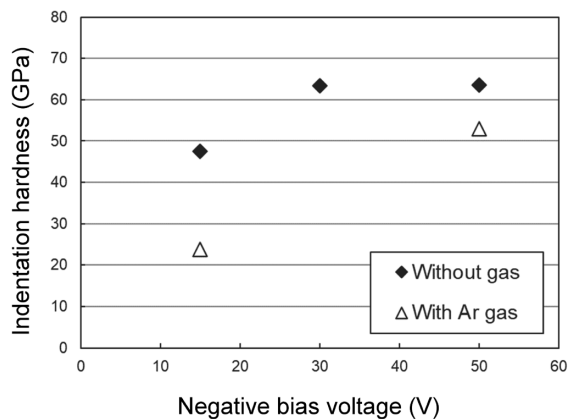


図4 AIP法で成膜したta-C皮膜のバイアス電圧と硬さの関係

Fig.4 Influence of bias voltage on indentation hardness of ta-C coating deposited by AIP

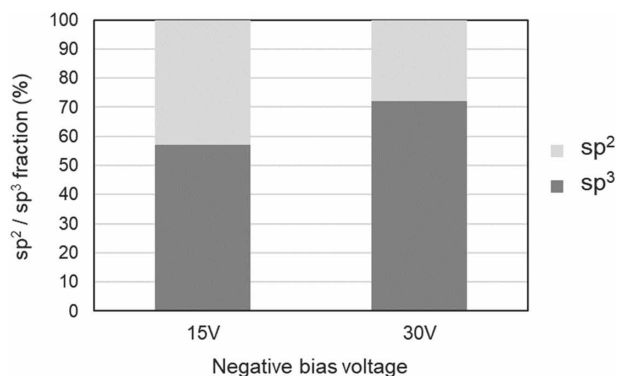


図5 AIP法で成膜したta-C皮膜のEELS分析結果

Fig.5 Results of EELS analysis of ta-C coating deposited by AIP

いても放電中のターゲット表面形状の変化が極めて少ない。これにより、一定の成膜レートで長時間安定放電が可能であり、20  $\mu\text{m}$ 以上の厚膜化が実現できる。本蒸発源でのターゲットはボルトで固定されていないため、差し込み、引き抜きによる交換が可能であり、メンテナンスも容易で作業性の向上を図っている。

ta-Cは成膜条件の違いにより炭素の結合状態比率( $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ 比率)が変化し、硬さが変化する。代表的なプロセス条件として成膜時の雰囲気ガス圧力やバイアス電圧が挙げられ、図4に示すように変化する。バイアス電圧が高いとイオン bombard の効果により硬さは増加し、Arガスを導入すると雰囲気ガス圧力上昇によりカーボンイオンのエネルギーが低下し、それに伴って硬さも低下する。ta-Cに求められる硬さは用途によって異なるため、バイアス電圧や雰囲気ガス圧力により制御している。しゅう動部品では相手攻撃性の低さや密着性の観点からスパッタリング法やプラズマCVD法で成膜したDLCと同程度の硬さが適しているが、潤滑油中の添加物への反応性の低さから水素フリーの低硬度ta-Cが適用されている。いっぽう、切削工具では高い耐摩耗性が求められるため、高硬度ta-Cが適用されている。ガスなし放電で成膜したta-C膜の反射法による電子エネルギー損失分光分析( Electron Energy Loss Spectroscopy, 以下 EELS という)の結果を図5に示す。バイアス電圧15Vより30Vの方が $\text{sp}^3$ 比率は高く、硬さと $\text{sp}^3$ 比率の間に相関性があることがわかる。

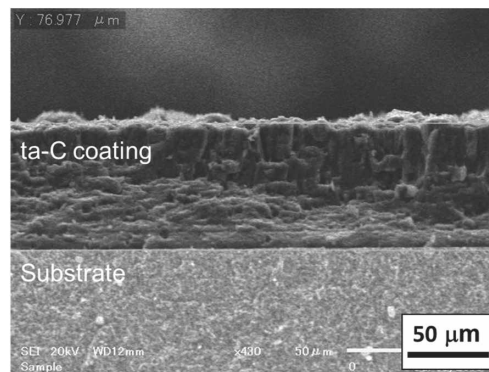


図6 AIP法で成膜したta-C皮膜の断面SEM像

Fig.6 Cross-sectional SEM image for ta-C coating deposited by AIP

前述したように、当社カーボン蒸発源はta-Cの厚膜形成も得意としている。ta-C厚膜の断面SEM像を図6に示す。緻密な皮膜が形成されており、厚膜にもかかわらず密着性が確保されている。

#### 4. 小ロット生産向け小型成膜装置の開発

成膜装置のチャンバサイズを大きくすることにより、1バッチあたりの処理量すなわちスループットを大きくすることが可能であり、一般的に生産性は向上する。同種製品を大量に成膜処理する場合には、装置サイズの大型化により、生産効率を向上させるスケールメリットが見出しやすい。当社では、AIP-S70やUBMS707などAIPおよびスパッタリング方式で成膜処理空間 $\phi$ 700mm×高さ700mmを有する大型装置を標準ラインアップしている。また、ピストンリング向けの成膜に代表されるように、膜厚20~30  $\mu\text{m}$ を有する窒化膜をAIP法で効率のかつ安定処理できるAIP-Gシリーズも大量生産機として提供している<sup>9)</sup>。これら標準的な装置のほか、処理空間 $\phi$ 900mm×高さ800mmを有するAIP装置や処理空間 $\phi$ 1,200mm×高さ1,200mmを有するスパッタ装置など、処理空間を拡張したバッチ型生産機もユーザーの用途やニーズに応じて設計・製造・販売を行っている。

いっぽう、近年、成膜処理品の基材材質、形状、サイズ、使用環境などが多種多様化している。それぞれの用途で要求される皮膜性能を発揮させるためには、組成・結晶構造・微細組織・残留応力・表面性状・密着性などの膜質制御とその最適化が必要であり、成膜プロセスも複雑化かつ多様化する傾向がある。少量多品種の製品を効率的に生産するためには、上記のような大型装置は必ずしも適しておらず、少ロットでバッチあたりのサイクルタイムが可能な限り短い成膜プロセスが望ましい。このような少量多品種に適したコンパクトで「使いやすい」装置として、当社ではAIPocket<sup>TM</sup>注1) およびUBMS-D30をそれぞれ開発している。

AIPocket<sup>TM</sup>の装置外観を図7に示す。装置構成はワンフレーム型を採用しており、設置面積の最小化と設置作業の省力・短時間化を図っている。処理空間は $\phi$ 360mm

脚注1) AIPocketは当社の登録商標(第5752110)である。



図7 小規模生産向け成膜装置 AIPocket™ の外観イメージ  
 Fig.7 Schematic image of AIPocket™ system designed for small lot production batch

×高さ300 mmであり、小ロット生産に適したサイズとしている。アーク蒸発源には前述したSFCを搭載しており、良好な表面性状を有する成膜処理が可能である。標準的なTiAlNの場合、成膜レートは4 μm/h程度(φ130 mm×4軸自公転パイプ上での評価)であり、一般的な2~3 μmの成膜処理では、真空排気や予熱工程などを含むバッチ間のサイクルタイムを3 h以下にすることもできる。

UBMS-D30は主に自動車部品向けDLC成膜を目的として開発された小型スパッタ/プラズマCVD併用装置である(図8)。本装置はφ300 mm×高さ300 mmの成膜処理空間を有し、DLC膜は炭化水素系ガスを原料にしたプラズマCVDによって形成される。基材とDLC間の高い密着性を確保するために、中間層形成用としてスパッタ源が用いられている。DLC成膜はプラズマCVD方式で行う。DLC層の成膜レートや膜質はバイアス電圧、成膜ガス圧力、基材の形状などに大きく依存するが、標準的な硬さ20 GPa程度のDLCでは、膜厚2 μmを成膜するためのバッチ間のサイクルタイムは2~3 hである。

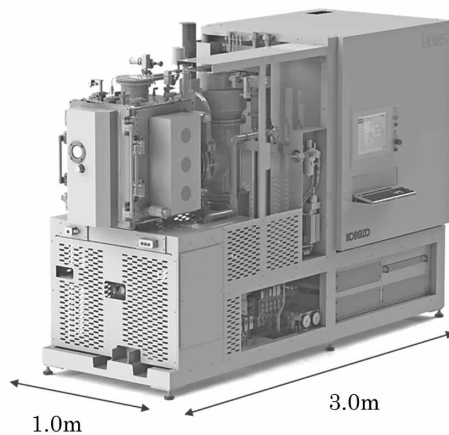


図8 小規模生産向け成膜装置 UBMS-D30 の外観イメージ  
 Fig.8 Schematic image of UBMS-D30 system designed for small lot production batch

むすび=当社は、真空成膜事業を開始して以来、国内外で累計600台以上の成膜装置を納入してきた。近年、生産活動における地球規模でのCO<sub>2</sub>削減、省資源化、省エネルギー化の社会的要請への対応が求められている。工業製品や社会インフラに対するより一層の高効率化と長寿命化の要求とともに、部材の耐久性向上やフリクションロスの低減を狙った真空成膜技術へのニーズと期待はますます高まっていくと考えられる。これまで培った真空装置設計、要素技術、プラズマ制御、皮膜設計のコア技術を今後も深化させ、持続可能な社会の実現に向けた取り組みに真空成膜技術で応えていきたい。

#### 参考文献

- 1) 吉田 聡. MECHANICAL SURFACE TECH. 2021, Vol.10, No.64, p.20-22.
- 2) 増田道彦ほか. 自動車技術会学術講演前刷集964. 自動車技術会, 1996, p.165.
- 3) P. D. Swift. J. Phys. D: Appl. Phys. 1996, Vol.29, p.2025-2031.
- 4) 高原一樹ほか. R&D 神戸製鋼技報. 2000, Vol.50, No.2, p.53-57.
- 5) 谷藤信一ほか. 表面技術協会講演大会講演要旨集. 表面技術協会, 2010, p.167-168.
- 6) 小野泰規ほか. 東芝レビュー. 2019, Vol.74, No.3, p.22-25.
- 7) F. Kaulfuss et al. Materials. 2021, Vol.14, Issue9, Article2176.
- 8) 沖本忠雄. MECHANICAL SURFACE TECH. 2016, Vol.12, No.35, p.30-32.
- 9) 谷藤信一. 月刊潤滑経済. 2015, Vol.5, No.600, p.39-43.