表面処理

稲川 幸之助*

Surface Treatments in Vacuum

Kōnosuke INAGAWA

表面処理には広義の意味ではエッチングも含まれるが、大きくは素材への成膜による改善と、素材そのものの性質を変える表面改質の2つとみてよい。両方法とも真空技術が利用され、処理することによる付加価値の増大を伴い、工業的に広く応用されている。成膜にはPVD（物理蒸着）とCVD（化学蒸着）とがある。PVDは真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタに大別され、さらにそれらの中で個々の手法に枝分れしている。CVDも高温CVD、プラズマCVD、レーザCVD、MO CVDなどがある。表面改質としてはイオン窒化、イオン浸炭、イオン注入などに真空技術が応用されている。ここでは、いわゆる構造材料への応用を中心とした表面処理技術の進歩について眺めてみたい。

1. 成膜による表面処理

1.1 PVD

真空を利用した成膜工業は、真空技術の応用において最も目覚ましい発展を遂げた分野といってよいであろう。その中でもPVDは、CVDに比べ処理温度が低くてよく、基材の制限がほとんどないため広範囲な産業分野に活用されている。PVDのうち、光学、エレクトロニクス、プラスチック関係は本特集号の別項で解説されているので、本稿ではそれらを除いた構造材料分野について述べる。それに該当する応用例を、黄と小宮によりまとめられているものから抜粋し、少し加えると表1のようになる^{1,2)}。これらはエレクトロニクスや光学に利用される薄膜の機能性を活かすこととは異なり、数～数十 μm の厚膜をコーティングして主に基材を保護する役目をはたす。この分野における先駆的な仕事をした研究者としてMattoxとBunshahの2人があげられる。プロセスの提唱はこうに米国でなされたが、その後の発展、実用化への道は日本において開かれていった。

1963年Mattoxによって始められたイオンプレーティングは^{3,4)}、従来の真空蒸着に比べ被膜の密着性が極めて強く、一方密着性では比較的優れているスパッタに比べ被膜の析出速度が格段にはよいという特長により、各方向から強い関心が寄せられた。また、1972年Bunshahによって発表されたARE（活性化反応性蒸着）法は^{5,6)}、炭化物や窒化物の高速成膜技術の隆盛の引き金となった。数多くの新展開と実用化試験が日本においてなされ、PVDの応用分野を光学工業や電子工業の分野のみならず、広く機械工業の分野にまで拡大していった。イオンプレーティングの迎ってきた過程を図1に示す⁷⁾。

直流方式イオンプレーティング、いわゆるMattox法で得られる膜は、①イオン衝撃の影響により密着性が極めて優れている、②平均自由行程が短いめつきまわりが良好であるの2つが大きな特長である。当初の実用化試験はNASAで行われ、人工衛星に搭載する機械部材の軸受にAu、Agなどがイオンプレーティングされた⁸⁾。

わが国における研究は、1969年から1970年初頭にかけて起った電起めつきによる公害問題を契機として、イオンプレーティングが無公害めつきとして注目を集め、さかんに行われるようになった。1972～3年にかけて機械技術研究所、航空宇宙技術研究所を中心として摩擦特性の研究がなされ⁹⁾、現在では真空中で使用されるベアリングにこの技術が生かされている。この他にも厚膜をコーティングして耐食性などの目的によくこの手法が用いられている。またMattox法における基材温度の上昇を抑制するために1973年に多陰極法¹⁰⁾、高周波励起法¹¹⁾、クラスティオンビーム法¹²⁾が開発されている。

Bunshah法は、わが国におけるイオンプレーティング熱が高まりつつある時期にタイミング良く提案され、さらに拍車をかけることになった。それによれば化合物膜が非常にはよい析出速度で生成でき、例えば Y_2O_3 、TiC、ZrC、VC、NbC、TaC、TiNなどの超硬質被膜が1.5～13 $\mu\text{m}/\text{min}$ の驚異的なはやさで析出された。これ

* 日本真空技術(株)超材料研究所筑波研究所（つくば市東光台5-9-7）

表1 PVDの構造材料への応用分野

応 用	被 膜	目 的 用 途
潤 滑	Au, Ag, Pb, Al, Cu, MoS ₂ , PTFE	宇宙機器, 軸受
耐 食	Al, Si, Mn, Zn, Cd	航空機, 船舶 一般構造用材料
耐 熱	Al, W, Ti, Ta	排気ガス管, 耐火材料 自動車, 航空機エンジン
装 飾	Au, Ag TiC, TiN Al Cr, SUS ガラス	装身具, 時計など 装身具, 時計などの表面硬化 着色コーティング 玩具, インテリア ガラスコーテッドプラスチックレンズ
表面硬化	Cr, CrNx, CrCx TiN, TaN TiC, TiN	金型, 機械部品 時計のケースなどの着色コーティング 切削工具, 金型, 機械部品
原 子 力	Al Mo, Nb, TiC Au	原子炉 核融合実験装置 加速器, 核融合実験装置

図1 イオンプレーティングの進展

は通常の反応性蒸着に比べ二桁大きい値であり、随所で追試が行われた。Bunshah法そのものは工業的応用はなされるまでには至らなかったが、その波及効果は大きく、新しい展開を求めた研究開発がわが国において競って行われた。その結果、化合物イオンプレーティングとしてHCD（ホローカソード放電）法^{13,14}やアーク放電法¹⁵などが工業的に活用されるようになった。HCDでは、1977年頃より耐食・耐摩耗・装飾を目的としてスプーンや時計側、メガネフレームにTiNやCrNがコーティングされた。またホブやフォームダイトをはじめ多数の高速度鋼（SKH）工具にTiNがコーティングされ現在に至っている。数 μm のコーティングにより工具寿命は2～9倍に延び、金型についても2～10倍の寿命の

向上が得られている。このように鉄系工具へのイオンプレーティングによるTiNコーティングは現在定着した技術となっている。装飾用としては純TiNによる金色の他に、茶、紫、ピンク、青色などが実現されている。その他特殊な使用例としては、Al合金製超高真空装置部品へのTiNコーティングや、核融合炉第一壁へのTiCの厚膜（20 μm ）コーティングなどがある¹⁶。

スパッタについては、TiC、TiN、SiC、Al₂O₃、MoS₂などについて機械的特性が調べられているが、わが国においてはまだ工業的規模での応用までには至っていない。実用例としては、現在の米国製人工衛星の軸受にMoS₂膜と高分子系複合材料保持器を併用して潤滑膜として利用されている¹⁷。また欧州の一部の工具メーカーでマグネ

トロンスパッタによる高速度鋼工具へのTiNコーティングがなされているにすぎない。スパッタは半導体関連の成膜プロセスへの応用は急激な増加をみたが、構造材料分野での使用は少ない。

新しい超硬質膜の動向としては、ダイヤモンド膜とc-BN膜がある¹⁸⁾。ダイヤモンド状炭素膜は既にスピーカー振動板として市販されている。c-BN膜はまだ実験室レベルであるが、実用化されれば非常に有用な材料として期待されている。

1.2 CVD

CVDが表面処理技術の一つとして実用化されたのは古く1930年代であるが、広く工業にとり入れられたのは1963年以後の半導体分野である¹⁹⁾。耐摩耗性向上の応用としては、1969年欧州のKrupp-Widia社とSandvik社よりTiCコーティング超硬スローアウェイチップが発売され、同時期に米国と日本でも同様チップが販売されるようになった。現在ではTiC、Ti(C, N)、HfN、Al₂O₃系の各種CVDコーティング工具が大量に使われている²⁰⁾。切削工具のほか金型、機械部材にも応用され、適用材質も超硬合金のほか鋼種にも行われている。ただしTiCの処理温度は900~1100℃であるため、鋼に対してはコーティング後の熱処理が必要である。

基材温度の低下をはかるためプラズマCVDが試みられ、TiCの厚膜として実用化した²¹⁾。また硬いSi₃N₄、Al₂O₃膜も生成されるようになった²²⁾。

CVDによるダイヤモンド膜についてもスピーカー振動板として実用に供せられている¹⁸⁾。切削工具への適用もなされ、焼結ダイヤモンドと同程度の耐摩耗性が得られるまでになった。c-BNについてはPVDと同様にまだ成膜段階であり、今後の進展が望まれる。

2. 表面改質

鉄鋼の表面に耐摩耗性を付与するための表面硬化法としてのガス窒化法は1923年に開発された^{23,24)}。一方イオン窒化は低圧放電プラズマの応用としては最も古い例に属し、1932年に発明された。西ドイツで1967年に企業化され、日本における工業的規模での実施は1973年以後である。応用としては、自動車、二輪車の部品での耐摩耗性向上、金型、工具類の寿命延長に活用されている。

イオン浸炭は、イオン窒化と比較すると実用化が遅れているものの、種々の技術改良が行われ、工業化の可能性も高まってきている。

イオン注入の半導体以外の材料への利用、特に金属の表面改質への活用は1970年初頭から欧米を中心に進められた²⁵⁾。日本においても1973年に、イオン注入によるAlの表面硬化、その他が報告されている。しかしいろ

いろな事情により半導体工業でみられたような急速な進展はみられず、まだ工業化規模での利用はなされていない。しかし低温非平衡プロセスにより、従来法ではできないような特性も得られ、大きな期待が寄せられている。事実イオン注入により、鉄鋼の硬さ、摩擦係数、耐摩耗性、耐食性が大幅に改善されており、成膜による表面処理では達成できない分野での実用化が望まれる。

新しい動きとしては、真空蒸着とイオン注入とを組合せた、いわゆるイオンビームミキシングがある。まだ実験段階であるが、c-BN、AlN、TiNなどの超硬質被膜が形成され^{25,26)}、新しい表面処理技術の分野が拓かれつつある。

〔文 献〕

- 1) 黄 燕清：日本金属学会会報 **23** (1984) 812.
- 2) 小宮宗治：日本金属学会会報 **15** (1976) 735.
- 3) D. M. Mattox and J. E. McDonald: J. Appl. Phys. **34** (1963) 2493.
- 4) D. M. Mattox: Electrochem. Tech. **9** (1964) 295.
- 5) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 1385.
- 6) A. C. Raghuram and R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 1389.
- 7) 小宮宗治：精密工学会誌 **52** (1986) 1681.
- 8) T. Spalvins and T. S. Przbyszewski: NASA TN, D-3707 (1966).
- 9) 松原 清：滑滑 **18** (1973) 714.
- 10) 松原 清：新技術開発事業団説明資料 (1973) 4月13日.
- 11) 村山洋一：真空協会研究例会予稿集 (1973) 2月26日.
- 12) 高木俊宜：学振132委第54回研究会資料 (1973) 5月16日.
- 13) S. Komiya and K. Tsuruoka: Japan. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 1 (1974) 415.
- 14) K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka and S. Komiya: Thin Solid Films **40** (1977) 155.
- 15) 川下安司：金属表面技術 **35** (1984) 10.
- 16) 稲川幸之助、伊藤昭夫：化学工業 **30** (1984) 573.
- 17) 西村 允：潤滑 **31** (1986) 573.
- 18) 伊藤昭夫、稲川幸之助：工業材料 **35** No. 9 (1987) 26.
- 19) 杉山幸三：金属表面技術 **35** (1984) 538.
- 20) 高津宗吉：材料技術 **1** (1983) 78.
- 21) 土居 陽、村上義夫：真空 **28** (1985) 213.
- 22) A. Doi, T. Yoshioka and N. Fujimori: Proc. 10th Symp. on ISIAT '86 (イオン工業懇談会, 1986) p. 353.
- 23) 山中久彦：日本金属学会会報 **14** (1975) 111.
- 24) 明石和夫：鉄と鋼 No. 8 (1986) 172.
- 25) 岩木正哉：応用物理 **53** (1984) 700.
- 26) 朝日直達、萩野谷三男、佐藤 忠、橋本 勲：金属表面技術 **38** (1987) 329.