連続イオンプレーティング装置で形成した TiN 薄膜の予熱処理による密着性向上

井口 征夫*・鈴木 一弘*・大久保 治**・高橋 夏木**

(受理1997年11月10日, 掲載決定1998年7月6日)

Improvement of The Adhesion of TiN Thin Film Deposited by
Air-to-Air Continuous Ion Plating Apparatus

Yukio INOKUTI*, Kazuhiro SUZUKI*,
Osamu OHKUBO** and Natsuki TAKAHASHI**

*(Kawasaki Steel Corp., Research Laboratories)

** (ULVAC JAPAN, Ltd., Industrial Equipment Division)

(Received November 10, 1997, Accepted July 6, 1998)

Pre-heating apparatus of the air-to-air continuous plasma ion plating apparatus performs step-by-step pre-heating by the combination of two hotrollers and two electron beam irradiation apparatuses that are controlled automatically.

In order to establish a good adhesion between the steel substrate and the evaporant (TiN), it is essential to pre-heat the steel sheet prior to plasma coating and to do free it from any deformations caused by pre-heating.

The results of the 180° bend test performed after TiN coating reveal that pre-heating results in good adhesion between the stainless steel sheet and TiN overcoated layer. The importance of controlling the pre-heating apparatus such that there is no deformation of the steel sheet in the width-direction is also described.

1. 緒 言

別報¹⁾では, Air-to-Air 方式の連続 HCD (Hollow Cathode Discharge) イオンプレーティング装置の差動排気装置について報告した. 安定した高真空の達成に加えて, イオンプレーティング装置の前には, コーティング膜と基板(鋼板)との間で良好な密着性を得るために, 走行中の鋼板表面を清浄にしておくこと, 鋼板を予熱して置くことが不可欠の条件²⁾である. その際鋼板表面への急激な予熱において起こる鋼板の形状不良を解消することが重要課題となる. 通常コーティング前の予熱処理として, エレクトロンビーム (EB) を鋼板表面上に照

射する方法が一般的に採用されている. しかしながら, 大表面積を有する鋼板で, しかも鋼板の板厚が 1 mm 以下の薄鋼板に連続走行中の表面上に EB 予熱処理を行った場合, 鋼板表面の局部における急激な温度上昇による鋼板の局部変形, 例えば, 鋼板の走行中鋼板の中央部に比べて両端部の温度低下による“腹伸び”, あるいは反対に鋼板中央部に比べて両端部の温度上昇による“耳伸び”が生じるため, これらの鋼板の形状不良の解消が重要課題であった. 特に, 磁気特性が品質の良否を左右する一方向性珪素鋼板²⁾のような高機能材料へのイオンプレーティングによる成膜において, このような鋼板の形状不良の発生は, 極めて有害で磁束密度の低下を招く等製品特性を著しく劣化させる. 従って, 走行中の薄鋼板がプラズマコーティング室に入る前段階で, 鋼板の形状不良の解決を図ることが大表面積を有する薄鋼板のセラ

* 川崎製鉄技術研究所 (千葉市中央区川崎町 1)

** 日本真空技術(株)産業機器事業部 (茅ヶ崎市萩園2500)

Fig. 1 Schematic diagram of pre-heating mechanism of the air-to-air continuous ion plating apparatus.

Fig. 2 Schematic diagram of (A) hotroller used in pre-heating and (B) enlarged view of the corner of the hotroller.

ミックコーティングにとって重要課題であることが指摘されていた。

そこで、我々は Air-to-Air 方式の連続 HCD イオンプレーティング装置用に、ステンレス鋼の形状変形の発生が少ない EB 照射装置とホットローラーを組み合わせた予熱装置を開発した。さらに、この予熱装置を適用することで、TiN 薄膜の密着性が改善されたので、開発した予熱装置の概要とあわせその結果を報告する。

2. 予熱装置の概要

Fig. 1 に予熱機能の概略図を示す。(b-1)のホットローラーにより鋼板を予熱し、次に鋼板の上面と下面を予熱する 2 台の(b-2)と(b-3)の EB ガン(最大出力 30 kW)で予熱され、鋼板の温度は(b-4)の温度計(放射型)で測定(鋼板の中央部と両端部の 3 カ所に設置)される。その後、この予熱された鋼板は、ホットローラー(b-5)により所定の温度を有し、且つ鋼板の変形を伴わない状態でコーティング室にまで搬送される。2 台の

Experimental run	Result	
	With preheat	Without preheat
First run	○	×
Second run	○	△
Third run	○	×

○ No peel off
△ Slight peel off
× Peel off

Fig. 3 Schematic diagrams showing details of the adhesive experiment performed by conducting the 180° bend test. The table shows the results of experimental evaluation.

(b-2)と(b-3)の両面の EB 照射の方法は自動制御で行った。また、Fig. 2 は(b-1)のホットローラーの模式図を示す。

この EB 予熱は、①鋼板を所定の温度にまで予熱するとともに、EB 照射により鋼板の両面を照射して表面を清浄にすること、②鋼板の変形をともなわないことである。EB 照射で予熱をする際にアウトガスのため圧力が上昇すると、鋼表面の酸化の原因となるので、本装置では加熱時のアウトガスが圧力上昇とならないように考慮した真空系を設計した。また、この EB ガンによる予熱は、片面照射のみでも十分に余熱が可能であるが、上面と下面に 2 台の EB ガンを設置した理由は、両面の EB 照射により TiN と鋼板との密着性を向上させるためである。

Fig. 2 のホットローラーは、両端部と中央部の 3 分割にし、鋼板の板幅方向にわたって均一加熱をするためである。さらに、これらのホットローラーは 673 K を越えるような高温に保持された場合、長時間の連続安定操作のためガスケットの酸化を防止⁵⁾させることが重要である。

Fig. 4 Deformation in the width-direction of the stainless steel sheet after pre-heating.

3. 実験結果

Fig. 3は、板厚0.25 mm、板幅500 mmのステンレスコイル〔BA (Bright Annealing) 処理で、この素材組成 (mass%で表示) は C: 0.03, Si: 0.25, Mn: 0.16, P: 0.012, S: 0.011, Cr: 16.7, 残り Fe であった。〕表面上に①予熱処理を施した場合と、②予熱処理を施さない場合について、鋼板中央部より採取した TiN 被覆ステンレス鋼板の $\phi 1.5$ mm の 180° の曲げ密着性の試験結果を示す。この密着性の試験は、Fig. 3 の上の模式図に示すように、TiN 被覆ステンレス鋼板上に (a) セロテープを張りつけ、(b) のように $\phi 1.5$ mm の丸棒を用いて 180° 曲げを行った後、(c) で示すようにセロテープを取り除いてセロテープ上の TiN の付着量の状況から剝離判定を行う方法である。なお、この予熱実験は、コーティング室へ入る際の鋼板の温度を 523 K に制御し、ラインスピード 10 m/min で、 $0.35 \mu\text{m}$ の TiN 被覆した後の三回の (実験期日を変えた場合) 実験結果を纏めて示したものである。Fig. 3 から明らかなように、①の予熱処理を施した試料においては、 180° の曲げ密着性の試験において TiN の剝離は全く起こらない。これに対して、②の予熱処理を行わない試料の曲げ密着性の試験では、試料により剝離の程度に差が見られるものの剝離試験を行った全ての試料において剝離を示した。

Fig. 4は、予熱処理を行った後の鋼板の板幅方向にわたっての鋼板の曲がりの状況を測定した結果の一例を示すが、①の条件は良好な予熱を行った場合で、鋼板の板幅方向にわたっての鋼板は、鋼板の曲がりが 2 mm 以内である。しかしながら、②および③の予熱条件において

Fig. 5 Comparison of three-dimensional roughness after ① pre-heating of electron beam irradiation and ② no irradiation.

は、鋼板の板幅方向にわたって 6 mm 程度鋼板が曲がっている。すなわち、②の条件では、鋼板の中央部の異常予熱によって、この中央部のみ鋼板の伸びが起こり盛り上がった状態で鋼板が曲がった“腹伸び”の現象である。また、③の条件では、鋼板の端部の異常予熱によって鋼板が伸びた“耳伸び”の現象である。なお、この③の条件の左側の鋼板の曲がりが 4 mm で、右側が 6-7 mm の左右の非対称は予熱方法が左側と右側で異なったために起こったものである。

Fig. 5は、①予熱処理した後鋼板表面と②予熱しない鋼板の表面の電顕観察結果を示すが、三次元形状観察において EB 予熱処理した方がわずかに平滑である。鋼板表面への EB 照射は、表面の微細な凸部のマイクロメルトの作用があるため鋼板表面の平滑化と清浄化に効果的とも考えられる。しかし、本実験結果からこのマイクロメルトの作用であるとは直ちに断定できない。

本実験の予熱処理において TiN, CrN 等のセラミックコーティングの際に常用されている Ar ボンバードメントの前処理を用いなく、EB 予熱を採用した理由は、Ar ボンバードメント処理を行うと①表面凹凸のため TiN コーティング後のヒステリシス損⁶⁾ (具体的事例とし

て、一方向性珪素鋼板の TiN コーティング) が改善されないこと, ②表面の酸化のため TiN の密着性が低下すること, の 2 点が指摘されているためである。

4. 結 論

Air-to-Air 方式の連続 HCD イオンプレーティング装置に設置した予熱装置, およびこの装置使用による TiN コーティング膜の密着性の改善とステンレス鋼板の形状について調査した。その結果, 次のような結果が得られた。

(1) 電子ビームとホットローラーを組み合わせた予熱機構を開発した。

(2) 本装置により, 鋼板の変形を防止するとともに, 密着性の良好な TiN 薄膜を連続的にステンレス鋼板に

形成することができた。

〔文 献〕

- 1) 井口征夫, 鈴木一弘, 大久保 治, 高橋夏木: 真空, 41 (1998) 703.
- 2) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏, 西池氏裕: 特許公報平3-27632号.
- 3) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 特許公報平6-47717号.
- 4) 井口征夫, 小林康宏, 鈴木一弘, 鈴木文仁: 特許公開公報平2-54753号.
- 5) 小林康宏, 井口征夫, 鈴木一弘, 鈴木文仁, 長嶺恒夫: 特許公報平5-57470号.
- 6) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 日本金属学会誌, 60 (1996) 212.