微細孔 PVD 硬質膜形成のための 硫酸銅めっき浴中での電析と溶解による Cu 微粒子形成

三浦 健一^{a,*}, 森河 務^a, 横井 昌幸^a

^a大阪府立産業技術総合研究所(〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

Fabrication of Copper Microparticles by Copper Deposition and Dissolution in Copper Sulfate Bath for Micropored PVD Hard Coating

Ken-ichi MIURA^{a,*}, Tsutomu MORIKAWA^a and Masayuki YOKOI^a

^aTechnology Research Institute of Osaka Prefecture(2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

In an earlier study, PVD hard coatings with micropores formed by polymer microparticles were confirmed to have superior tribological properties. However, the polymer microparticles that were used were too expensive to put the process to practical use. Therefore, in this work, fabrication of copper microparticles on Ni-plated SKD11 substrate by copper deposition and dissolution in acid copper sulfate bath was investigated for use instead of polymer microparticles. The number of copper microparticles by nucleation on the Ni plated substrate by square-wave current for 1 s occurred only at the current density of a wave higher than 0.1 A/dm^2 . Their number increased with current density from ca. $10^5/\text{mm}^2$ to more than $10^8/\text{mm}^2$. However, by continuing electrolysis at lower current density of ca. -0.05 A/dm^2 after the square-wave current pulse, only copper microparticles, as many as $10^4/\text{mm}^2$, grew exclusively. The number of them were constant independent of the initial current density. Furthermore, by application of anodic current, non-growth microparticles dissolved to disappear and the growing particles became globular. Using the Ni-plated SKD11 substrate on which Cu microparticles were formed using this method, a CrN hard coating with micropores was achieved by cathodic vacuum arc ion plating.

Keywords : Deposition, Dissolution, Microparticles, PVD, Micropore

1. 緒 言

今日、物理蒸着(PVD)法や化学蒸着(CVD)法に代表されるドライコーティング技術は、切削工具や各種金型の寿命延長を図るための表面処理技術として確固たる地位を確立している。これら硬質膜に要求される性能は、耐摩耗性を主としたものであったが、最近では、潤滑性も同時に要求されるようになってきた。これは、材料の高強度化によって難加工が急増していることに加え、環境負荷低減の観点から潤滑油中の極圧添加剤を低減・削減しようとする動きが加速しているためである。

摩擦特性を向上させる表面処理技術としては、湿式めっきでは、炭素や PTFE などの固体潤滑剤^{1),2)}や油含有のマイクロカプセル^{3),4)}を共析させる複合めっき技術が知られている。いずれも、潤滑剤を膜に複合させる技術であるが、ドライコーティング硬質膜の場合は、より過酷な環境で使用されることが多く、もともと潤滑環境での使用が殆どである。このため、硬質膜に潤滑油を作用させるための微細パターンなどを形成することができれば、膜の優れた耐摩耗性を確保しながら、潤滑油や極圧添加剤の低減に対応できる可能性がある。

このような背景から、我々は、硬質膜の潤滑環境下での摩擦特性向上を目的として、硬質膜に潤滑油を保持させるための微細孔を形成する技術を開発した⁵⁾。本技術は、鉄鋼基板上に真球状の高分子微粒子を複合めっきで付着させ、PVD法により硬質膜を形成した後、高分子微粒子を除去することにより微細孔を形成するものである。硬質膜に微細パターンを形成する技術としては、ダイヤモンドライクカーボン膜をセグメント化する技術⁶⁾が知られているが、潤滑環境下での摩擦特性向上を目的として、硬質膜に微細孔などを形成する技術は、我々の知る限り他に存在しない。本技術により形成した微細孔硬質膜については、これまで、試験片レベルでの摩擦特性の調査および試作品レベルでの塑性加工実験などを検討し、摩擦特性における微細孔形成の優位性および潤滑油中の極圧添加剤の削減が可能などことを明らかにした^{7)~9)}。しかし、本技術では、複合めっきにおいて、粒径が一樣かつ耐熱性を有する微粒子が必要となる。このような微粒子として、高価かつ耐熱性も不十分なもの(積水化学株式会社製ミクロパール・価格:約6万円/10g・熱分解温度:330℃)しか見出せておらず、これが本技術の実用化の障害となっていた。

金属素材上に異なる金属を析出させた場合、素材によっては金属層を形成せず疎らな微粒子として析出する場合があります。

* E-mail : kenmiura@tri-osaka.jp

例えば、低電流密度でのスズめっきにおいて粒径の小さい微粒子と大きい微粒子が生成すること¹⁰⁾、Ni-P 合金めっき上における Cu めっきの析出形態が微粒子状であること¹¹⁾が報告されている。また、最近、Łukomska ら¹²⁾は微小電極上での銅析出微粒子の形状とサイズについて検討を行い、ステンレス素地上では球状の微粒子が形成され、析出と溶解を連続したパルス電解によりほぼ同じサイズの微粒子を形成できること、その原因として析出原子は素地との相互作用が弱く、表面拡散速度が速いため核生成ににくいことを挙げている。

本研究では、金型などの基材上に数 μm 程度の球状金属微粒子を直接析出させ、これを高分子微粒子の代わりに利用する新しい微細孔硬質膜の形成プロセスの開発に取り組んだ。具体的にはウッド Ni めっきをした鉄鋼基材上にパルス電析法を利用して球状の Cu 微粒子を析出させるためのめっき条件を探索した。

2. 実験方法

2. 1 Cu めっきによる微粒子生成

めっき用鉄鋼基材は、ロックウェル硬さ 60HRC に調質した形状約 $15 \times 15 \times 6 \text{ mm}$ の合金工具鋼鋼材 SKD11 であり、被めっき面にはダイヤモンドラッピングを施した。表 1 に、下地めっきに用いたウッド Ni 浴および Cu 電析に用いた硫酸銅めっき浴の組成を示す。基材を電解脱脂、酸活性化した後、下地ウッド Ni めっきを形成し、これを乾燥させた後に Cu 電析に供した。ウッド Ni めっき条件は 5 A/dm^2 -180s とした。この条件で形成されるめっき厚さは約 $0.37 \mu\text{m}$ であった。Cu 電析は、バイトン製のパッキンを用いて $\phi 1 \text{ cm}$ の Ni めっき表面のみを露出させて、定電流制御下で行った。矩形波パルス電流の印加には、ポテンショ・ガルバノスタット(北斗電工株式会社製 HA-501G)を用い、パーソナルコンピュー

ターを介して、めっき時の電流制御を行った。

生成した Cu 微粒子の観察には走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。Cu 微粒子の大きさと数については、領域 $\phi 1 \text{ cm}$ のめっき領域の中央直径部を 0.5 mm 間隔で 10 箇所撮影し、画像解析ソフト(Image J)を用いて調べた。

2. 2 微細孔硬質膜の形成

PVD 硬質膜として、カソーディック真空アーク法により CrN 膜を形成した。用いた装置は株式会社神戸製鋼所製 UBMS202 であり、同機に搭載されているファインカソード蒸発源を使用した。表 2 に成膜条件を示す。本条件で形成した CrN 膜の膜厚は約 $1.5 \mu\text{m}$ であった。

3. 実験結果および考察

当初、既報¹¹⁾にもとづき、下地めっきとして Ni-P 合金めっきを行い、その上への Cu 微粒子生成の検討を進めた¹³⁾。しかし、Ni-P 合金めっきを下地めっきとした場合には、後工程で形成する PVD 硬質膜との密着性を全く確保できなかった¹⁴⁾。一方、ウッド Ni めっきを下地めっきとした場合、逆に PVD 硬質膜との密着性が向上した。そこで、Cu 微粒子生成のための下地めっきとしてはウッド Ni めっきを採用することとした。

3. 1 Cu 微粒子発生密度に及ぼす初期パルス電流密度の影響

図 1 に、 -3 A/dm^2 および -0.5 A/dm^2 で 1 s 間のパルス電流印加によって発生した Cu 微粒子の SEM 写真を示す。なお、これらが Cu であることは EDX 分析により確認した。いずれも、 50 nm 程度の微粒子がほぼ全面に均一に析出したが、 -3 A/dm^2 の場合に比べて -0.5 A/dm^2 の方が発生した微粒子

Table 1 Bath conditions for Ni and Cu plating

Wood's Ni bath	
NiCl ₂ ·6H ₂ O	240 g/L
HCl (35 ~ 37% reagent)	125 mL/L
Bath temperature	300 K
Anode	Electrolytic Ni plate
Copper sulfate bath	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	210 g/L
H ₂ SO ₄ (97% reagent)	53 g/L
Cl ⁻	35 mg/L
Bath temperature	303 K
Anode	Electrolytic Cu plate

Table 2 Deposition conditions of CrN coating

Base pressure	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
Deposition temperature	645 K (using Cu particles) 571 K (using polymer particles)
Substrate bias voltage	50 V
Arc current	70 A
N ₂ gas pressure	3.3 Pa
Deposition time	1.41 ks

Fig. 1 SEM micrographs of Cu particles on Ni plated SKD11 substrate by applying a square-wave current pulse (a) -3 A/dm^2 and (b) -0.5 A/dm^2 for 1 s.

の数が少なかった。図 2 に、1 s 間のパルス電流を印加した場合の電流密度と Cu 微粒子発生密度の関係を示す。微粒子発生密度の対数と電流密度の対数の間にはほぼ直線関係がある。微粒子発生密度は、 -3 A/dm^2 のとき約 $1.4 \times 10^8/\text{mm}^2$ で、電流密度の低下とともに減少し、電流密度 -0.1 A/dm^2 より低い電流密度では微粒子の発生は認められなかった。なお、この最低電流密度での微粒子発生密度は $6.7 \times 10^5/\text{mm}^2$ であった。この傾向は Ni-P 合金めっき基材を用いた森河らによる報告¹¹⁾と同様であった。また、グラッシーカーボン基材上でも、カソード電位の増加とともに Cu の微粒子発生密度が増加することが報告されている¹⁵⁾。

微粒子発生密度と電流密度の間にはほぼ直線関係が認められたが、これは電析反応の三次元核生成モデルによれば核生成数の対数と析出過電圧の間に比例関係があること¹⁶⁾、また、電流密度の対数と析出過電圧の間にもターフェル式で表される関係があることから容易に理解される。本実験では、めっき液の Cu 濃度が高くかつパルス幅も 1 s 間で、測定電流密度領域では析出反応はほぼ反応律速下にあると考えられ、これらのモデルを適用できる。なお、図 2 の直線関係は、微粒子密度を N 、初期パルス電流密度を i として、

$$\log N = 1.60 \log i + 7.46 \quad \cdots \cdots (1)$$

であった。

従来プロセスでは、粒径 $3 \mu\text{m}$ の単分散の高分子微粒子を利用し、その被覆面積率は十数%であった。今回、この高分子微粒子に替わる微粒子として、粒径 $3 \mu\text{m}$ 程度の Cu 微粒子を基材表面に形成し、その被覆面積率を十数%とするには、析出微粒子密度を $10^4/\text{mm}^2$ 程度にする必要がある。図 2 に示した微粒子発生密度は、それをはるかに上回っている。

3. 2 発生した Cu 微粒子の成長挙動

微粒子発生後の成長挙動を検討するため、1 s 間の初期パルス電流を印加した後、 -0.05 A/dm^2 で 300 s 間通電して発生微粒子を成長させた。図 3 に、初期パルス電流密度 -3 A/dm^2 および -0.5 A/dm^2 の場合の成長処理後の Cu 微粒子の SEM 写真を示す。前述したように、初期パルス電流密度が低い方が Cu 微粒子の密度は少ないが、両者とも発生した初期微粒子の全てが成長するわけではなかった。そこで、 -0.1 A/dm^2 から -3 A/dm^2 の各初期パルス電流印加後、 -0.05 A/dm^2 で 300 s

間微粒子成長させた場合の Cu 微粒子の粒径分布を解析した。図 4 に、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上に成長した微粒子密度と初期パルス電流密度の関係について調べた結果を示す。粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上に成長した微粒子の密度は、初期パルス電流密度の影響をほとんど受けず、すなわち、初期微粒子の密度に関係なく、その値は $10^4/\text{mm}^2$ 程度のほぼ一定となった。したがって、この成長微粒子のみを利用すれば、最適な微細孔硬質膜を形成できる可能性がある。

発生した初期微粒子の一部しか成長しない理由としては、Cu の析出反応が次の 3 つの連続する素反応からなり^{17),18)}、素反応 (3) と (4) が素反応 (2) と比較して著しく速いことが関係していると考えられる。特に、素反応 (3) は速く、その交換電流密度は素反応 (2) のその 1000 倍以上であることが報告されている¹⁹⁾。そして、素反応 (4) は素反応 (3) で生成し

Fig. 3 SEM micrographs of Cu particles grown by cathodic electrolysis at -0.05 A/dm^2 for 300 s following the square-wave pulse of (a) -3 A/dm^2 and (b) -0.5 A/dm^2 for 1 s.

Fig. 2 Relationship between the number of Cu particles and current density of square-wave pulse for 1 s.

Fig. 4 Relationship between the number of Cu particles over $1 \mu\text{m}$ in size and current density of square-wave pulse for 1 s.

た銅原子が結晶に組み込まれる、あるいは新たな核、微粒子を形成する反応である。

前述したように、 -0.1 A/dm^2 以下の電流密度では Cu 微粒子の発生は認められなかった。このことは、 -0.05 A/dm^2 という低い電流密度では初期パルスで形成された Cu 微粒子の大部分が、逆方向に進む素反応(4)および(3)により溶解するところを示唆している。すなわち、初期パルスで一定サイズ以上に成長していた微粒子のみが -0.05 A/dm^2 の析出速度で成長したものと考えられる。

次に、初期パルス電流密度 -0.1 A/dm^2 を1s間印加後、 -0.05 A/dm^2 で微粒子成長させた場合の微粒子径に及ぼす成長時間の影響について調べた。図5に、PVD硬質膜の膜厚(想定 $1.5 \mu\text{m}$)以上の粒径の微粒子を計数して得られた微粒子の被覆面積率と成長時間の関係を示す。微粒子の体積は成長時間に比例するため、微粒子による被覆面積 S は成長時間 t の $2/3$ 乗に比例し、比例定数 k を用いて次式で表される。

$$S = kt^{2/3} \cdots \cdots (5)$$

図中に示した曲線はこの関係から回帰したものであるが、被覆面積率は概ね成長時間の $2/3$ 乗に比例して増加している。なお、これら $1.5 \mu\text{m}$ 以上に成長した微粒子の数は、成長時間に関係なく、 $10^4/\text{mm}^2$ 程度のほぼ一定であった。したがって、成長時間1500s以上で、約10%以上の被覆面積率を確保できることがわかった。

3. 3 未成長微粒子の溶解除去と微粒子の球状化

前述したように、初期パルス電流の印加によって発生した Cu 微粒子は、その後の低電流印加によって、微細孔硬質膜の形成に適した数の微粒子のみを成長させることが可能である。したがって、未成長の微粒子を除去することができれば、微細孔硬質膜形成のための新しい下地処理工程となり得る。そこで、負電流の印加による微粒子の生成・成長後、同一浴内において正電流を印加することによる未成長微粒子の溶解の可能性について検討した。

硫酸銅めっき浴中における Cu めっきおよびウッド Ni

めっきの陽極処理による溶解性を検討するために、SKD11 基材上に各めっきを施し、硫酸銅めっき浴中におけるアノード分極曲線を調べた。図6にその結果を示す。Cu めっき基材は、自然電位(+120 mV)から正方向への電位掃引により電流が急激に上昇したが、ウッド Ni めっきした SKD11 基材(自然電位+155 mV)ではほとんどアノード電流ピークが認められなかった。これは、硫酸銅めっき浴中での正電流の印加によって、Cu めっきは容易に溶解するがウッド Ni めっきはほとんど溶解しないことを示している。

図7に、ウッド Ni めっきを施した SKD11 基材の硫酸銅めっき浴中のサイクリックボルタモグラムを示す。電位掃引速度を 1 mV/s とし、自然電位から負方向へ、それぞれ+40 mV および 0 mV まで掃引後、折り返して+300 mV まで掃引し、それぞれ再び折り返して自然電位まで掃引した2種類の結果である。いずれも、開始電位である自然電位(それぞれ+154 mV および+146 mV)から負方向への電位掃引により Cu 析出と考えられる負電流が、そして、それぞれの折返し電位から正方向への掃引により、析出した Cu の溶解と考えられる正電流が認められる。折返し電位が+40 mV の場合より 0 mV の方が Cu の析出量は多いと考えられるが、それに対応して、Cu の溶解と考えられる正電流も+40 mV の場合より 0 mV で折り返した方が大きくなっている。その後、+300 mV までの掃引で、いずれの正電流も急激に減少しほぼ0となり、析出した Cu がすべてが溶解したと考えられ、+300 mV から折り返して開始電位までの掃引で電流は

Fig. 6 Anodic polarization curves of Cu plated SKD11 substrate and Ni plated SKD11 substrate in copper sulfate bath at 303 K.

Fig. 7 Cyclic voltammograms of Ni plated SKD11 substrate in copper sulfate bath at 303 K.

Fig. 5 Relationship between surface coverage of Cu particles over $1.5 \mu\text{m}$ in size and particle growth time at -0.05 A/dm^2 after applying square-wave pulse of -0.1 A/dm^2 for 1 s. The line is a regression curve calculated from eq. (5).

ほとんど認められなかった。

これらの実験結果から、硫酸銅めっき浴中において、負電流の印加によってウッド Ni めっき上に析出させた Cu 微粒子を、そのまま同一浴内において正電流を印加することにより、ウッド Ni めっき下地をほとんど溶解させることなく除去できることがわかった。

図 8 に、初期パルス電流 -0.1 A/dm^2 を 1 s 間印加した後、 -0.05 A/dm^2 で 1800 s 間微粒子成長させた場合と、その後、

Fig. 8 SEM micrographs of Cu particles (a) without any applied anode current and (b) with anodic electrolysis at $+1 \text{ A/dm}^2$ for 15 s. The particles were formed by square-wave pulse of -0.1 A/dm^2 for 1 s and the following cathodic electrolysis at -0.05 A/dm^2 for 1800 s.

さらに $+1 \text{ A/dm}^2$ を 15 s 間印加して未成長微粒子を溶解させた場合の微粒子の SEM 写真を示す。正電流を印加することによって未成長の微粒子のほとんどが溶解除去された。

図 9 に、いくつかの陽極処理条件で溶解した場合の Cu 微粒子の SEM 写真を示す。溶解前の微粒子 (0 C/dm^2) は表面が角張っているが、 $+15 \text{ C/dm}^2$ を印加して溶解した微粒子は球状化している。さらに、過剰の電気量 $+60 \text{ C/dm}^2$ を印加した場合は異形となった。このことにより、微粒子を成長させた後、同一浴内で正電流を印加することによって、未成長の微粒子を溶解除去できるだけでなく、成長した微粒子の形態をある程度球状化できることがわかった。

前述したように、銅の析出溶解反応の素反応 (3) と (4) は速い反応であり、特に (3) は擬似平衡の状態にある¹⁹⁾。このため正電流負荷時には Cu 微粒子上で特に微粒子のエッジ部で溶解が起こるとともに微粒子全体では析出反応も起こっており、表面エネルギーを最小にする方向で微粒子形状の変化、すなわち球状化が起こるのではないかと考えられる。

図 10 に各溶解電流を印加した場合における溶解電気量に

Fig. 10 Relationship between surface coverage of Cu particles over $1.5 \mu\text{m}$ in size and quantity of electricity applied for dissolving non-growth particles.

Fig. 9 Typical SEM micrographs showing changes in the morphology of Cu particles with applied quantity of electricity after growth of particles.

対する $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の Cu 微粒子の被覆面積率の変化を示す。いずれの溶解電流密度でも、溶解電気量の増加に伴い被覆面積率が低下する傾向が認められ、溶解電気量を約 30 C/dm^2 以下とすることで、未成長な粒子の溶解除去と被覆面積率約 10 % 以上を達成できることがわかった。

3. 4 微細孔 CrN 膜の形成

本方法による Cu 微粒子の生成条件として、微粒子生成には $-0.1\text{ A/dm}^2\cdot 1\text{ s}$ 、微粒子成長には $-0.05\text{ A/dm}^2\cdot 1800\text{ s}$ 、未成長粒子の溶解と成長粒子の球状化には $0.5\text{ A/dm}^2\cdot 30\text{ s}$ を採用した。図 11 に、ウッド Ni めっきした SKD11 材上に本条件で Cu 微粒子を生成し、続いて CrN 膜を形成した後に微粒子を除去することによって作製した微細孔 CrN 膜の表面 SEM 写真を示す。比較のために、従来プロセスである高分子微粒子を利用して形成した微細孔 CrN 膜の写真も示した。なお、両者ともに綿布による簡易なワイプ処理にて微粒子を除去した後の状態である。従来プロセスではほぼ完全に微粒子が除去されているが、今回開発した Cu 微粒子による膜では、一部、微粒子が残留している。微粒子の残留率は約 34 % であった。

微粒子が綿布による簡易なワイプ操作で除去できる理由は以下のとおりである。まず、高分子微粒子および Cu 微粒子ともに、基材に付着および生成させた状態、すなわち、CrN 膜を形成する前の状態では、綿布による簡易なワイプ操作ですべて除去することができた。これは、高分子微粒子の場合は、複合めっき工程でのウッド Ni めっきの厚さを $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度とし、粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ である微粒子の一部しか埋没させていないため付着力が乏しく、Cu 微粒子の場合は、Cu 電析の前にウッド Ni めっき基材を乾燥させていることから、表面に不動態皮膜が形成されているため、Cu との密着性が乏しいこ

とが原因と考えられる。次に、ドライコーティング膜の成長形態は、通常、柱状晶構造を呈するが²⁰⁾、膜の成長過程において粒状の物質が存在する場合、粒状物質上の膜はそれを中心としてノズル状に成長する。このような成長形態は、今回適用した CVA 法により形成した膜に取り込まれるマクロパーティクルの周辺に生じる成長形態として良く知られている²¹⁾。従来プロセスでは、高分子微粒子を付着させた基材に対して CrN 膜を形成した場合、微粒子にも膜が被覆されることを確認しているが、今回の Cu 微粒子の場合も同じように CrN 膜が被覆された。このため、微粒子上に成長したノズル状の膜と基材平面上に成長した膜の界面はボイド等の欠陥が多く、機械的強度は弱い。

以上のようなことから、CrN 膜が被覆された微粒子は、綿布による簡易なワイプ操作により除去できるものと考えられる。ただし、粒径がきわめて良く揃った真球の高分子微粒子を使用している従来プロセスの場合でも、CrN 膜の厚さが粒径を超えると、微粒子が除去できないことを確認している。すなわち、微粒子が完全に埋没するような場合、微粒子を除去することは困難となる。今回生成した Cu 微粒子は、ある程度の球形ではあるものの真球ではないことに加えて、粒径にもある程度の分布がある。埋没するような粒径、形状の微粒子については、ワイプ処理では除去されず残留したと考えられる。

Cu 微粒子を利用した場合の CrN 被覆微粒子の除去方法として、その他、機械研磨と硫酸溶液中でのアノード溶解を試みたが、前者は、ある程度微粒子除去率を向上できるものの、過度の操作は膜の平坦部分も研磨することになり、後者は、Cu 微粒子が CrN 被覆されていることから、溶解除去は不可能であった。

今回開発した Cu 微粒子を用いる場合、残留微粒子、すなわち、膜に埋没した Cu 微粒子の存在が摩擦特性に与える影響については次報に譲るが、微細孔の分布状態においては、両者間に大きな違いはなく、今回開発した Cu 電析微粒子生成技術によって、微細孔を有する硬質 CrN 膜を形成することができた。

4. 結 論

下地処理としてウッド Ni めっきを施した基材に対して、パルス電析法により Cu 微粒子を生成する技術を開発した。硫酸銅めっき浴を用いてパルス電流印加により発生する Cu 微粒子の数は $10^5/\text{mm}^2$ 以上であり、微細孔硬質膜の下地処理として利用するには非常に多いものであった。パルス電流の印加によって発生した微粒子を、低電流を印加して成長させたところ、初期微粒子がすべて成長するのではなく、約 $10^4/\text{mm}^2$ 程度の微粒子のみが成長し、その数は初期のパルス電流密度に依存せず、ほぼ一定となることがわかった。同一浴内で、微粒子成長後に正電流印加による溶解処理を試みたところ、下地めっきであるウッド Ni めっきを溶解させることなく、未成長微粒子の溶解除去と、成長微粒子のある程度の球状化を達成できることがわかった。微粒子発生、成長、溶解処理の最適条件は、それぞれ、 $-0.1\text{ A/dm}^2\cdot 1\text{ s}$ 、 $-0.05\text{ A/dm}^2\cdot 1800\text{ s}$ 、 $+0.5\text{ A/dm}^2\cdot 30\text{ s}$ であった。この処理条件により生成した Cu

Fig. 11 SEM micrographs showing surface of CrN coatings with micropores fabricated by using (a) polymer particles and (b) Cu particles.

微粒子を利用して、微細孔硬質膜の形成を試みたところ、微細孔の分布状態において、従来プロセスである高分子微粒子を用いた場合と同程度の硬質 CrN 膜を形成することができた。

今回開発した技術を利用した新規微細孔硬質膜形成プロセスは、高分子微粒子を用いた従来プロセスに比べて処理コストを大幅に削減できるだけでなく、PVD 硬質膜の高温処理を可能としたものであり、CrN 膜以外のあらゆる PVD 硬質膜の形成に応用できると期待される。

謝 辞

本研究は、「平成 20 年度財団法人天田金属加工機械技術振興財団」の助成により実施したものです。関係者各位に深く感謝いたします。

(Received September 20, 2011 ; Accepted January 27, 2012)

文 献

- 1) H. Iwasaki, E. Shorakui ; *Kinzoku Homen Gijutsu*, **39**, 813 (1988).
- 2) S. Matsumura ; *Kinzoku Homen Gijutsu*, **36**, 442 (1985).
- 3) S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Franser, J. P. Celis ; *Surf. Coat. Tech.*, **71**, 267 (1995).
- 4) M. Itagaki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Koyano ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 230 (2003).
- 5) K. Miura, I. Ishigami, H. Hoshino, M. Egawa, N. Omori, K. Hatanaka ; JP3504930 (2003).
- 6) N. Ohtake ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 587 (2005).
- 7) 三浦健一, 出水 敬, 石神逸男 ; 第54回日本熱処理技術協会講演概要集, p.9 (2002).
- 8) 三浦健一, 出水 敬, 白川信彦, 石神逸男 ; 平成15年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, p.16 (2003).
- 9) 白川信彦, 三浦健一, 出水 敬, 大西 潔, 辻村映規, 原 一也 ; 第56回塑性加工連合講演会講演論文集, p.307 (2005).
- 10) Y. Miyamoto ; *Kinzoku Hyomen Gijyutsu*, **17**, 207 (1967).
- 11) T. Morikawa, M. Yokoi ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 963 (1998).
- 12) A. Łukomska, A. Plewka, P. Łoś ; *J. Electroanal. Chem.*, **637**, 50 (2009).
- 13) K. Miura, T. Morikawa, M. Yokoi ; Abst. 121th Meet., p.188 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 2010).
- 14) K. Miura, T. Morikawa, M. Yokoi ; Abst. 123th Meet., p.262 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 2011).
- 15) D. Grujicic, B. Pesic ; *Electrochim. Acta*, **47**, 2901 (2002).
- 16) 吉沢四郎編 ; 電気化学Ⅲ, p. 146 (共立出版株式会社, 1974).
- 17) H. Schweickert, A. A. El Miligy, A. Melendez, W. J. Lorenz ; *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 19 (1976).
- 18) M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi ; *DENKI KAGAKU*, **50**, 941 (1982).
- 19) M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi ; *DENKI KAGAKU*, **51**, 310 (1983).
- 20) J. A. Thornton ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 830 (1975).
- 21) M. Egawa, K. Miura, M. Yokoi, I. Ishigami ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 4873 (2007).