気相による表面硬化法

—CVDとPVD法について—

Hard Films on Metals by CVD and PVD Processes

気相による表面硬化法は化学蒸着法と物理蒸着法に大別される。前者は処理に約1000°Cの高温を要し、後者は処理温度は低いがつきまわりに難点がある。両者の長所を生かしたプラズマCVD法などの開発が要望されている。

河 野 昌*

Akira Kono

1. 化学蒸着法(CVD法)と物理蒸着法(PVD法)

物質を真空中で蒸発させ、蒸発源に対向して置かれた物体の表面に被覆する方法は“真空蒸着法”として三十年来広く行われてきた。

これに対して、真空中で蒸発させる代わりに、熱分解または還元されやすい金属化合物の蒸気を系に導入し、高温に加熱した物体の表面で熱分解あるいは還元して金属膜あるいは金属化合物膜を形成する方法は化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition)と名づけられ、ここ十数年来特殊な表面被覆法として半導体の製造、宇宙や原子力の開発過程で広く利用されてきた。

一方、従来の真空蒸着法も新しい蒸着法としてスパッタ法(Sputtering)やイオンプレーティング法(Ion plating)などが開発され、従来の“真空蒸着法”という言葉だけから

は蒸着過程や形成された皮膜の特性などが理解できなくなってきた。このために最近では上述の新しい蒸着法を含めた広義の蒸着法を物理蒸着法(Physical Vapor Deposition)と呼び、従来の狭義の蒸着法と区別されることが多い。

ここではCVD法、PVD法を概説し、これらの技法の表面硬化への応用の現状について述べる。

2. CVD法

2-1 CVD法の原理

CVD法は、低温で気化した揮発性の金属化合物(気相)と高温に加熱された物体(固相)との接触による高温不均質反応によって目的とする物体の表面に金属または金属化合物層を析出させる方法である。

CVD法の析出機構は複雑であるが、その典型的な例を表1に示した。このうち、置換反応型は均一な被覆を得るのが困難なために

* 日本真空技術(株)、第一事業部プロダクトマネージャ、技術士

〒253 茅ヶ崎市萩園2500 ☎0467 (83) 1151

* ULVAC Corporation

2500 Hagazono, Chigasaki, Kanagawa 253

表1 CVDの反応

反応型	典型的な反応例
固相拡散	$\text{Ti(s)} + 2\text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{TiB}_2(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$
熱分解	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3(\text{g}) \xrightarrow{1400^\circ\text{C}} \text{SiC(s)} + 3\text{HCl}(\text{g})$
水素還元	$\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{W(s)} + 6\text{HF}(\text{g})$
反応蒸着	$2\text{TaCl}_5(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2\text{TaN(s)} + 10\text{HCl}(\text{g})$
置換反応	$4\text{Fe(s)} + 2\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{N}_2(\text{s}) \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 2\text{TiN(s)} + 4\text{FeCl}_2(\text{g})$

ほとんど実用化されず、水素還元型および熱分解型は主として純金属の表面被覆を得るのに利用され、表面硬化法としては有機金属の熱分解による化合物の被覆などの特殊な例を除いてあまり利用されていない。TiCやTiNなどの耐摩耗性被覆として最も広く利用されているのが反応蒸着法である。

2-2 CVD法のプロセス

CVD法の一般的なプロセスをTiCの例で図1に示した。

使用ガスは純度の高いものを使用し、不純物、水分、外気などの混入は被覆の性質に大きな影響を及ぼすだけではなく、爆発の危険

もあるために細心の注意が必要である。

CVD被覆の性質に影響する因子は、(a)系に導入されるガスの圧力と流量、(b)母材の加熱温度が主要なものであるが、表面硬化膜として利用される場合には被覆の均一性、密着性、ち密性が特に厳しく要求される。これらの実現のためにガスの流し方には特に注意が払われ、数 Torr の減

圧下で行われる“減圧CVD法”なども試みられている。

また密着性の改善を計るために母材と被覆層の境界に意図的に中間層を形成するなどの工夫が払われている。

CVD法による表面硬化膜として最も広く実用化されているのがTiCおよびTiN皮膜である。

超硬合金(WC-Co合金)製の切削用のスローアウェイチップにはここ数年来広く実用化され、その寿命を数倍伸ばしているほか、高温加熱による歪が問題にならない切削工具、プレス工具などにも応用されている。

図1 CVDの基本フローシート

3. PVD法

狭義の真空蒸着法ではすぐれた表面硬化膜（化合物膜）を得ることは困難であり、これには主としてイオンプレーティング法とスパッタリング法が利用される。

3-1 スパッタ法

スパッタ法の原理図を図2に示した。不活性の Ar ガスふん囲気中で、陰極（ターゲッ

図2 スパッタリングの原理図

ト)に相対して被覆すべき物体を置き、陰極の近傍においた陽極（被覆母材が陽極とされる場合も多い）との間に数 100V の直流を印加して放電を行わせる。放電空間で形成され

図3 イオンプレーティング中に起こるプロセス

図4 イオンプレーティングの改良法の概念図

た Ar イオンは陰極を激しく衝撃して陰極の分子をはじき飛ばし(スパッタ), 相対した被覆母材の表面に付着させる。

陰極からスパッタされた分子の持つエネルギーは、従来の真空蒸着の蒸発分子の持つエネルギーの約10倍であり、これが付着膜の母材への密着性をすぐれたものになっている。

化合物のスパッタは、ターゲットに金属を使用して放電空間にこれと反応するガスを導入して化合物を被覆する方法と、化合物をターゲットしてこれを直接母材にスパッタする方法がある。

スパッタ法は化合物の被覆を得る有効な方法であり、エレクトロニクス分野では SiO_2 や Si_3N_4 などの被覆に広く利用されているが、次に述べるイオンプレーティング法に較べると母材との密着性が悪く、今のところ、耐摩耗性の表面被覆としてはあまり実用化が進んでいない。

3-2 イオンプレーティング法

イオンプレーティング法は、不活性ガスのグロー放電中で蒸発金属をイオン化し、負に印加した被蒸着物に衝撃的に蒸着する方法である。この原理図を図3に示した。通常は不活性ガスとしては Ar が $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr で、印加電圧は 500~2kV が使用される。

イオンプレーティングは、イオン化された分子(正確には Ar イオンも共に)が加速されて激しく被蒸着物表面を衝撃するために、蒸着面は局部的に加熱されて合金層が形成され、したがって従来の真空蒸着法では得られなかった密着性の高い被覆を得ることができる。従来の真空蒸着法ではさけられなかった樹枝状晶の生成は、イオン衝撃のために妨げられて、均質で密度の高い等方晶的な蒸着膜を容易に得ることができる。また放電空間に蒸発金属と反応するガス(窒素、炭化水素、酸素など)を導入し、放電の化学反応促進効果によって化学量論的に均質な化合物膜を低

温で得ることができる。これはち密で密着性のよい膜が得られることと相まって、厳しい条件で使用される耐摩耗性の表面硬化膜としては極めて望ましいものである。その他、導入された Ar ガスによる蒸発分子の散乱効果によって“つきまわり”が比較的良好なこと、無公害プロセスで、CVD 法のように爆発の心配がないことなどがこの方法の利点である。

イオンプレーティング法はすでに述べたご

無コーティングホブとTiNコーティングホブとの摩耗量比較(摩耗量の多いほうから20点をとった)

ホブの切削条件

使用機械: 篠原機械製 ホブ盤
 ワーク材質: S45C鍛造材 ($H_R C18 \sim 25$)
 切削剤: 油性切削剤
 切削速度: 40m/分
 送り: 1 mm/work·rev
 ホブ形状: $\phi 75 \times 75 \times \phi 31.75$
 歯車: m 2 PA20°, z=14, 100mm切上げ
 シフト量: 6 mm, 1個所, 10本切削

図5 TiN 被覆ホブの切削テストの例

とく、放電中でイオン化された分子が重要な役割を界すために、イオン化率を高めて被覆の特性を一層秀れたものにする努力が重ねられ、さまざまな改良法が試みられている。このいくつかを図4に示した。

4. CVD 法と PVD 法の比較

CVD 法と PVD 法で得られた被覆層の組成や特性は大差はないが、プロセスの違いはその特徴をいちじるしく異ったものにしていく。

CVD 法は被覆の原料がガス状で供給されるために“まわり込み”がよく、比較的複雑な形状の母材の表面にも被覆できるのに対して、PVD 法では蒸発源が点状、あるいは面状(スパッタ法)であるために複雑な形状のものに均一に被覆することは困難であり、蒸着空間で母材を回転させるなどの操作が必要となる。

PVD 法の利点は被覆温度が CVD 法の約 1000°C に較べるといちじるしく低いこと (500°C 以下)である。このために母材の変形や変質(軟化など)の心配なしに処理できることである。

これらの特徴のために、CVD 法は高温加熱による歪の発生が大きな問題とならない単純な形状で、精度のあまり要求されない切削工具、プレス工具、機械部品などへの密着性のよい表面被覆として実用化され(高温加熱

による母材の軟化は被覆後の再熱処理で逃げている)、PVD 法、特にイオンプレーティング法は精度の高い精密工具や機械部品への“後加工不要”の耐摩耗性被覆として実用化している。

イオンプレーティングによるホブカッターへの TiN 被覆の実用例を図5に示した。

5. PVD と CVD の将来

現在の PVD 法での実用可能な耐摩耗性被覆の処理温度; $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ を普通鋼の焼戻温度である 200°C まで下げる努力と、CVD 法の処理温度; 1000°C を 500°C に下げる努力——有機金属の熱分解法や CVD プロセスに放電を導入するプラズマ CVD 法などの開発努力が続けられている。

現時点ではまだ母材との密着性などに問題が残され、今後の開発努力が要請されている。

参 考 文 献

CVD 法に関して…金属材料, 1976年 12月号(CVD 特集号)

スパッタ法に関して…IONICS, No.9(1976年 7月号)

イオンプレーティングに関して…河野; 金属, '78年秋の臨時増刊号, p. 93, 小宮; 日本金属学会報, Vol. 17, No. 2, p. 117