



T. Shimizu

## 大電力パルススパッタ法による精密プレス 金型内側面への高耐久性硬質膜の形成

清水 徹英\*

### 1. 研究背景と目的

サブ mm オーダーの微細部品の量産技術として活躍する精密プレス加工分野においても、加工寸法の微小化に伴う潤滑機能の低下、製品のハンドリング性や製品清浄度の観点から、プロセスのドライ化が求められている<sup>1)</sup>。精密プレス加工では、サブ mm~ $\mu\text{m}$  オーダーの極小寸法を対象としており、その製品精度はさらに一桁下のサブ  $\mu\text{m}$  オーダーの精密性が要求される。特に金型の僅かな摩耗現象は、急激な精度の劣化を引き起こすため、現状の実生産現場では、約 1 万ショットの成形がその要求精度を確保するための金型寿命とされている。特に、抜き加工やしごき加工等のダイ内側面は過酷な接触条件下にあり、より高い耐摩耗性、耐剥離性が要求される。

しかし、精密プレス加工が対象とする金型のダイ内径は、サブ mm オーダーの微細穴であり、成膜プロセスにおける蒸着粒子が入り込みにくく、オープン形状への成膜と比較して膜質が劣化し、その制御も困難となる。しかしこれまで、微細穴内側面の膜質向上に着目し、その制御性に関して系統的に検討した研究例は少ない。

一方、トライボコーティングを目的とした硬質膜形成技術として、既にアークイオンプレーティング(AIP)やアンバランスドマグネトロンスパッタリング(UBMS)等のイオン化物物理蒸着法(I-PVD)が各種工業製品に応用される中<sup>2)</sup>、これらに次ぐ新しいスパッタリング技術として、大電力パルスマグネトロンスパッタリング(High Power Impulse Magnetron Sputtering, 以下 HiPIMS)が着目されている<sup>3)</sup>。

HiPIMS プロセスでは、従来の直流(以下 DC)電源に変わり、パルス電源を用いて、数 10~数 100  $\mu\text{sec}$  程度のパルス幅で 1kHz 以下の比較的低い周波数のパルス電力を付与することにより、ピーク値にして数  $\text{kW}/\text{cm}^2$  (従来の DC マグネトロンスパッタリング(以下 dcMS)の約 1000 倍)にも達する大電力を投入する<sup>4)</sup>。これによりスパッタリングガスおよびターゲット材料のイオン化率が著しく向上し、より緻密で平滑性の高い膜が得られることが多く報告されてきている<sup>5)</sup>。

そこで本研究では、マイクロ精密プレス特有の接触環境に対応した膜構造設計に基づいて、微細穴内側面の膜質を精密に制御し、その耐久性向上を図ることを研究目的とした。特にその成膜手法として、高いイオン化率による蒸着

粒子の流れの制御が期待される HiPIMS 技術の適用可能性を検証した。

本報告では、助成期間中における代表的な研究成果<sup>6),7)</sup>として、微細穴内側面における HiPIMS 薄膜特性に関する研究成果を述べた後、その膜の密着性・耐摩耗性および実加工試験としての精密円筒絞り加工への適用事例について、従来の成膜法である dcMS により形成した薄膜との比較検討結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置の概要

HiPIMS 成膜装置として、(地独)東京都立産業技術研究センター所有の HiPIMS 用パルス電源システム SIPP2000 (Melec 社製)を装備した半産業用 PVD コーティングシステム DominoMini (Sulzer Metaplas 社製)を用いた。HiPIMS プロセスの比較対象として、同 HiPIMS 用電源を dcMS モードに切り替え、同一成膜チャンパー内で成膜実験を実施した。成膜材料としては、金型用硬質膜として汎用的な TiAlN 膜を対象とした。HiPIMS および dcMS の成膜条件を表 1 に示す。ターゲット材料には、耐酸化性の向上を目的として、Al 含有率の高い  $\text{Ti}_{33}\text{Al}_{67}\text{at}\%$  合金を用いた。基板-カソード間距離を 70 mm として、アルゴン(Ar)ガスおよび窒素( $\text{N}_2$ )ガスを導入する事により、TiAlN 膜を形成した。ターゲットへの時間平均出力は、8kW 一定とした。基板バイアス電圧は-50V とした。

表 1 各種成膜条件

成膜ユニット	Domino mini (Sulzer Metaplas 社製)	
	HiPIMS	dcMS
成膜モード	HiPIMS	dcMS
ターゲット材料(寸法)	TiAl 33/67at%, (45x7.5 [ $\text{cm}^2$ ])	
T-S 間距離	70 [mm]	
プロセス圧力	0.5 [Pa]	
基板温度	450 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	
バイアス電圧	-50 [V]	
平均出力	8 [kW]	
ガス流量 (Ar/ $\text{N}_2$ )	100/30 [sccm]	70/70 [sccm]
印加パルス条件	$t_{\text{on}}$ : 50 [ $\mu\text{s}$ ], $f$ =1 [kHz]	-

\* 首都大学東京大学院システムデザイン研究科 助教

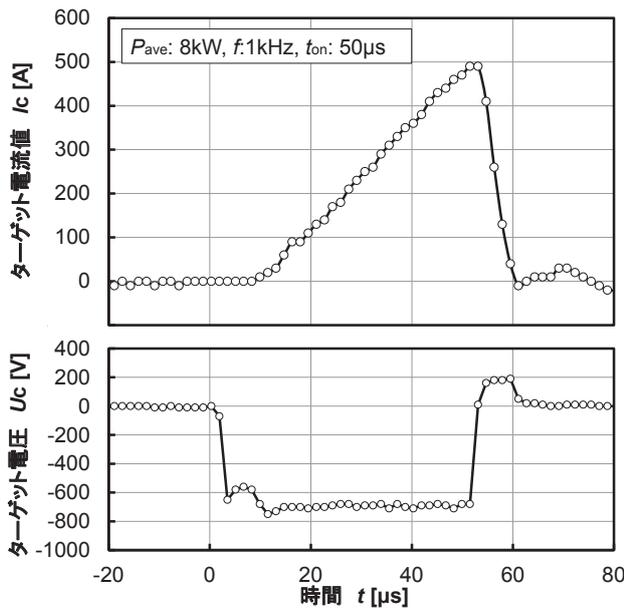


図1 パルス on 時間中におけるターゲット電流値および電圧値の時間推移

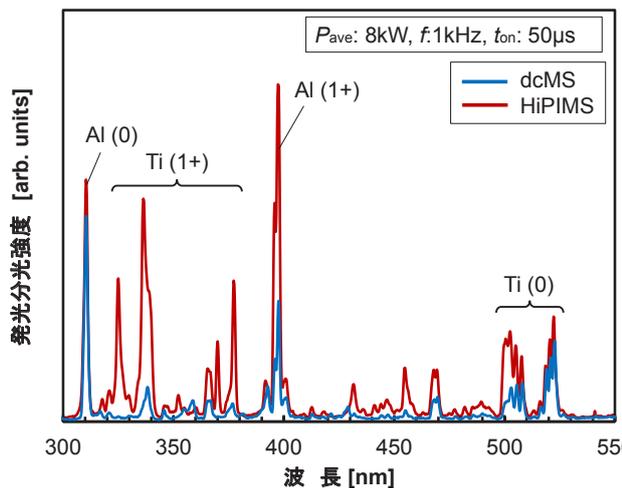


図2 HiPIMS および dcMS プラズマ中におけるプラズマ発光分光スペクトルの比較<sup>7)</sup>

図1にHiPIMS成膜プロセス中のターゲット出力電流および電圧値をオシロスコープによって測定した代表的な波形図を示す。電流値は、約50 $\mu$ sという短パルス負荷時間内にピーク値にして約500Aという大電流値に達していることが分かる。また図2に示した同条件におけるプラズマ発光分光分析結果から、HiPIMSプラズマ中におけるチタンイオン(Ti(1+))およびアルミニウムイオン(Al(1+))等金属イオン種の鋭いピーク強度が得られていることが分かる。この際のターゲットの電力密度は、1.1 kW/cm<sup>2</sup> (ピーク値)にも達することから、従来のdcMSと比較して、大きく異なるプラズマ特性(スパッタ粒子のイオン化率やイオンエネルギー分布)が得られていることが推察される。

TiAlN膜を形成する基板としては、直径 $\phi$ 15mm×厚さ5mmの高速工具鋼(HSS, JIS:SKH51)サンプルを用いた。特に微細孔内面における成膜後の膜評価を実現させるた

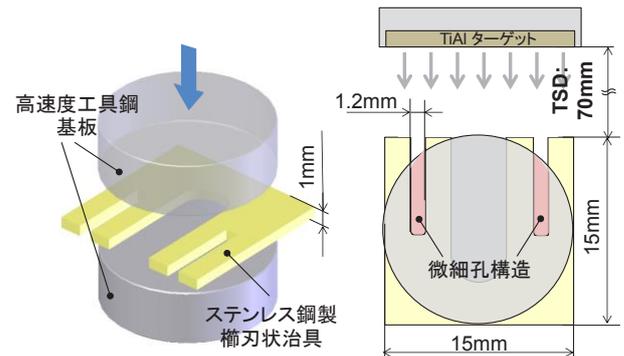


図3 基板材料と櫛刃状治具による微細孔構造の形成<sup>6)</sup>

め、図3に示すよう板厚1mmのステンレス鋼製櫛刃状治具を用いた。上記HSS基板の成膜面を向かい合わせその間に同櫛刃状治具を挟み込むことで、断面形状が幅1mm×1.2mm、孔深さ7mmの微細穴を実現した。孔入口部をTiAl合金ターゲット面に対向させ設置し、成膜実験を行った。成膜後に両HSS鋼基板の成膜部を評価することで微細孔内側面の評価を実現した。HSS基板は、チャンバ導入前にダイヤモンドによる鏡面研磨を行い、その後アセトンおよびエタノール溶媒を用いて超音波洗浄を行った。さらに1PaのArガス雰囲気中で高密度プラズマアッシング処理(AEGD処理<sup>8)</sup>)による基板洗浄を行った後、成膜を行った。

## 2.2 HiPIMS コーティング膜の各種特性評価

微細孔側面に成膜されたHiPIMSコーティング膜の評価として、孔深さ1mmおよび2mm部における膜の断面形態を電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察を行った。薄膜の断面試料の作製は、SII XVISION 200TBを用いて集束イオンビーム(FIB)加工によって実施した。上記各種孔深さにおける表面形態は、SEM観察と併せて、原子間力顕微鏡(AFM: Veeco社製)により表面粗さの定量評価を行った。また各種孔深さにおける機械的特性を評価するため、マイクロピッカース硬さ試験を実施した。測定時の垂直荷重は0.49Nとした。

さらに形成したTiAlN膜の密着性評価として、スクラッチ試験を行った。先端半径200 $\mu$ mのダイヤモンド圧子を用いて、圧子摺動距離5mm、摺動速度5mm/minの条件で試験を行った。負荷荷重は、初期荷重0.03Nから100Nまで線形的に増加させ、摩擦係数が急激に上昇した点および膜の完全な剥離が観察された点における負荷荷重を臨界荷重 $L_c$ として、その密着性を評価した。

また摩耗特性評価としては、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験を行った。相手材として、直径6mmのJIS:SUS304ステンレス鋼製ボールを使用した。精密プレス加工における面圧負荷条件を模擬するため、ヘルツの最大接触面圧300MPaに相当する荷重として、0.5Nを垂直荷重として負荷した。摺動速度は50mm/sとし、摺動回転数2000回を試験の終了条件とした。摺動環境として、室温・無潤滑条

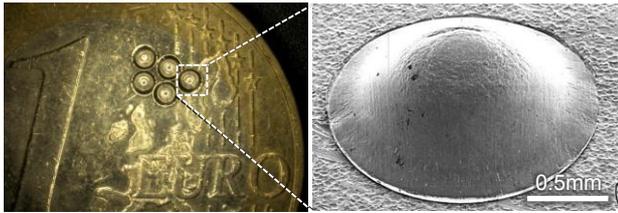


図4 ドーム型ボタン部品の円筒絞り成形後の外観図<sup>6)</sup>

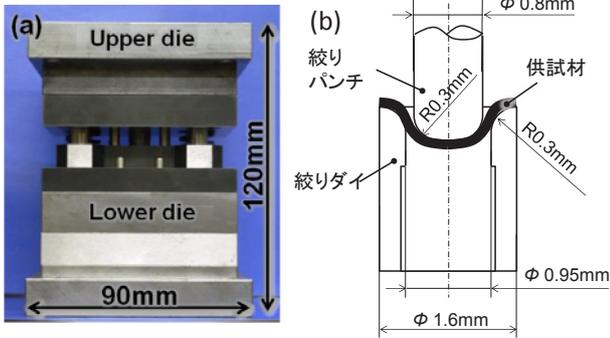


図5 精密円筒絞り金型ダイセット(a)外観写真, (b)絞りダイおよびパンチ外形寸法概要図<sup>6)</sup>

件で行った。試験後の摺動痕を共焦点レーザー顕微鏡により表面プロファイルを取得し、摩耗体積を算出することで、比摩耗量  $w_s$  を評価した。

### 2.3 精密円筒絞り試験による実加工性評価

HiPIMS コーティング膜の実加工性の評価を行うため、精密円筒絞り加工試験を行った。同加工試験では、図3に示すようなドーム型のボタン部品の製造を試みた。同形状を実現するための抜き絞り型の外観写真および各種寸法を示した概略図を図4に示す。供試材には板厚  $50\mu\text{m}$  のステンレス鋼 SUS304-H 箔材を用いた。金型材料には、タングステンカーバイド(WC)とコバルトによる超硬合金を用いた。成膜条件としては表1に示す条件による成膜を行った。絞り速度は、 $0.1\text{mm/s}$ 、無潤滑条件で加工試験を行い、絞り性の比較として絞りパンチ荷重および加工後の金型表面形態の変化を評価した。

## 3. 研究成果

### 3.1 微細孔内面におけるHiPIMS膜特性の解明

図5は、微細孔内側面における穴入口から1mmおよび2mm深さにおけるdcMSおよびHiPIMSにより成膜したTiAlN膜の膜断面SEM観察像である。微細孔内面において、dcMS膜では特に膜質が劣化し、柱状晶間にポーラス状の欠陥が存在する密度の低い構造が観察されるのに対し、HiPIMS膜では、何れの細孔内側面深さにおいても緻密な膜が得られている。観察像より算出された成膜速度は、dcMSでは深さ1mmで $1.77\mu\text{m/h}$ 、深さ2mmで $0.93\mu\text{m/h}$ で、HiPIMSでは、深さ1mmで $1.47\mu\text{m/h}$ 、深さ2mmで $0.91\mu\text{m/h}$ であった。1mm部での成膜速度はdcMSとの比

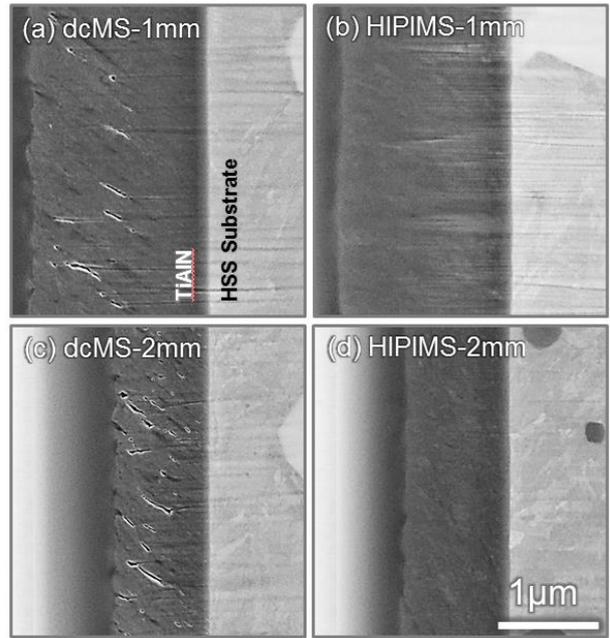


図6 微細孔入口より1mmおよび2mmの内側面におけるTiAlN膜断面SEM観察像<sup>6)</sup>

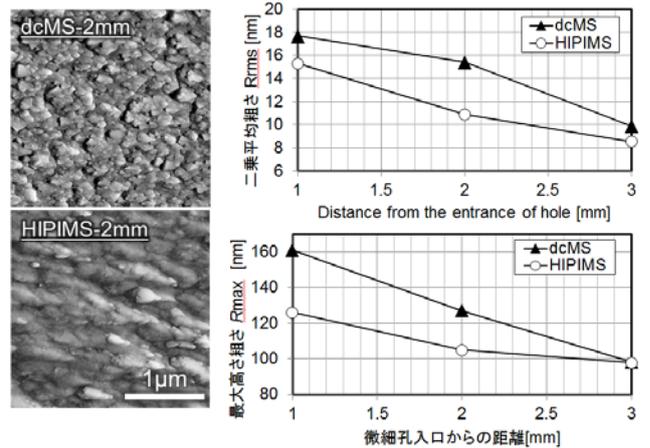


図7 微細孔内側面におけるdcMSおよびHiPIMSにより形成したTiAlN膜の表面形態観察(左)SEM観察像(右)各種表面粗さデータ<sup>6)</sup>

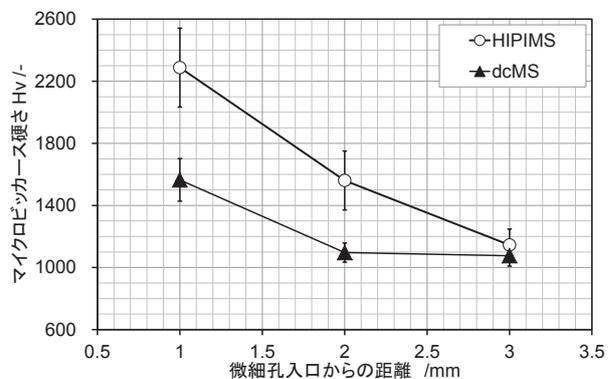


図8 微細孔内側面におけるdcMSおよびHiPIMSにより形成したTiAlN膜のビッカース硬さの比較<sup>6)</sup>

較で劣る一方で、よりスパッタ粒子が侵入しにくい穴深さの深い2mm部では、ほとんど差異が見られないことから、HiPIMSプロセスにより形成された薄膜の3次元形状に対する良好な付き回り性が得られている。以上より、HiPIMSコーティング膜の微細孔内側面における緻密性と良好な付き回り性が示された。

図6にHiPIMSおよびdcMSによって孔内側面深さ2mm部位に形成されたTiAlN薄膜の表面形態をSEMにより観察した像およびAFMにより検証した算術平均粗さおよび最大高さ粗さの値を示す。両プロセスの比較において、表面形態の明確な差異が観察される。特にdcMSでは、結晶粒が散在し粗い表面を構成しているのに対し、HiPIMS成膜表面では、10nmスケールの微細な結晶粒が密に存在している様子が観察される。測定された表面粗さは、孔深さ3mm付近ではほぼ同一の値だが、より膜成長が得られている他の孔深さでは、HiPIMS膜の方がより低い測定値が得られている。以上より、上記膜の緻密性とも関連して、HiPIMS膜においてより平滑な面が得られていることが確認された。

さらに、上記のより緻密なHiPIMS膜における機械的特性を評価するため、各種孔深さにおけるマイクロビッカース硬度を測定した。図7にその結果を示す。全ての孔深さにおいて同様の押し込み荷重で測定を行ったため、より膜厚の薄い3mm深さでは、基材のHSS鋼の硬度とほぼ同等の830HvがHiPIMSおよびdcMS共に得られているのに対し、孔深さ1mm, 2mmではHiPIMS膜においてより高い硬さが得られていることが分かる。特に1mm穴深さでは、dcMS膜で1565Hv, HiPIMS膜で、2288Hvが得られており、約30%以上の硬さの増大傾向が示された。これらは、金型への応用を考えた場合、優れた耐摩耗性を実現する上で大きな利点となりうる。

以上より、微細孔内側面におけるTiAlN膜の詳細な分析により、従来法のdcMSにより形成した膜と比較して、HiPIMS膜で膜断面構造、表面形態、機械的特性において優れた特徴を有することを実験的に明らかにした。

### 3.2 膜の密着性および耐摩耗性

図8にHiPIMSおよびdcMSによって形成されたTiAlN薄膜のスクラッチ試験後の光学顕微鏡画像を示す。図に示したように、dcMSによって成膜されたTiAlN膜では、密着性が低い膜特有の凝集破壊及びバックリングを伴う膜の破壊形態が観察される。これに対しHiPIMSによって成膜されたTiAlN膜では、膜の塑性変形を伴う連続的な膜の貫通が観察され、その高い密着性が伺える。横軸に示した負荷荷重から分かるように、dcMSでは、臨界荷重値 $L_c=44\text{N}$ が得られたのに対し、HiPIMS膜では、 $L_c=60\text{N}$ が得られた。このように、HiPIMSによって形成されたTiAlN膜のより高い密着性が確認された。

図9にHiPIMSおよびdcMSによって形成されたTiAlN薄膜のボールオンディスク試験後のサンプル摺動後表面

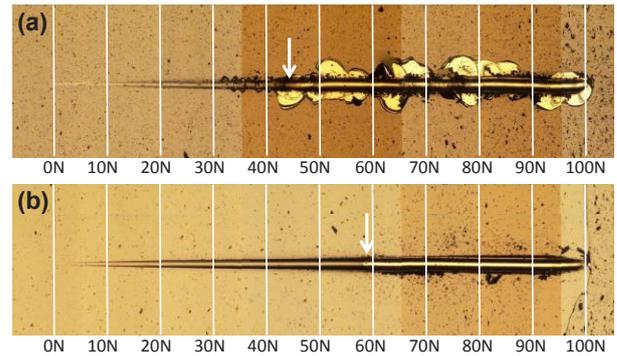


図9 スクラッチ試験後のTiAlN表面スクラッチ摺動痕の光学顕微鏡観察像, (a) dcMS膜, (b)HiPIMS膜<sup>6)</sup>

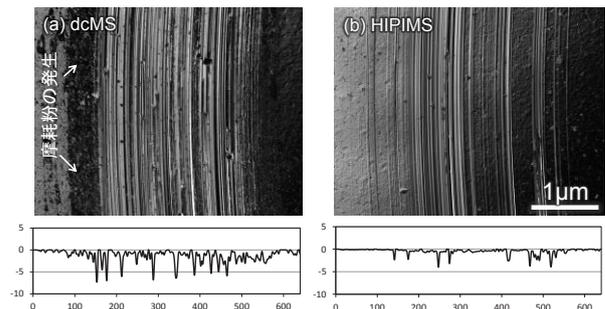


図10 ボールオンディスク試験後のTiAlN膜の摩耗摺動痕の共焦点レーザー顕微鏡画像(a) dcMS膜, (b)HiPIMS膜

の共焦点レーザー顕微鏡観察画像および表面プロファイル曲線を示す。HiPIMSによって成膜されたTiAlN膜では、dcMSによって成膜されたものよりも、その摺動痕が浅く、摩耗量が少ないことが観察される。またdcMSによって成膜されたTiAlN膜では、摺動痕周辺部に摩耗によって発生した摩耗粉が大量に堆積している様子が分かる。SEM-EDXによる分析結果より、Fe及びO成分が多く検出されたことから、相手材のSUS304より発生した摩耗粉であることが分かる。表面プロファイルより算出された比摩耗量 $w_s$ は、dcMS膜では、 $w_s=1.63 \times 10^{-13} \text{m}^3/\text{Nm}$ , HiPIMS膜では、 $w_s=5.74 \times 10^{-14} \text{m}^3/\text{Nm}$ となった。以上のように、上記の高い密着性と併せて、より低い比摩耗量が得られ、HiPIMSによって成膜されたTiAlN膜のより高い耐久性が実験的に示された。

### 3.3 HiPIMSコーテッド金型における精密円筒絞り性

図10にdcMSおよびHiPIMSコーテッド金型を用いた円筒絞り成形中の荷重-ストローク線図を示す。図中のエラーバーはそれぞれ10回のプロセス中における荷重のバラつきを示している。本荷重値の比較において、dcMSおよびHiPIMSコーテッド金型ともに、同じ供試材を用いて金型寸法も同じであることから、ここでの荷重の差異は、全体の成形荷重に対する成形中の被加工材と金型表面との摺動における摩擦抵抗に起因しているものといえる。つまり、HiPIMSコーテッド金型におけるより低い成形荷重が得られていることが分かる。さらにそのバラつきにおい

でも、HiPIMS コーテッド金型では dcMS と比較してより安定した成形荷重が得られている。

これらの荷重の差異を検証するため、各種金型において成形後の金型表面性状を評価した。図 11 に両金型における初期表面と 10 回加工後の表面性状を示す。ここに示すように成形試験後の金型内面において、dcMS 膜では被加工材の焼付きが生じたのに対し、HiPIMS 膜ではそのような被加工材の凝着は観察されていない。これらは、HiPIMS 膜による絞りダイの摺動面および内側面の高硬度化および平滑化に起因して、その耐焼付き性が向上したものと考えられる。またそれにより加工の繰り返しに伴う安定性も向上したものと考えられる。以上より、HiPIMS コーテッド金型における実加工試験におけるその有効性を明らかにした。

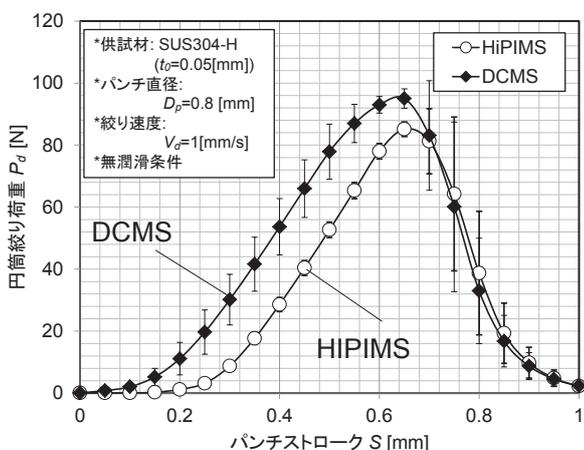


図 11 dcMS および HiPIMS により TiAlN 膜を形成した金型による精密円筒絞り加工におけるパンチ荷重—ストローク線図の比較<sup>6)</sup>

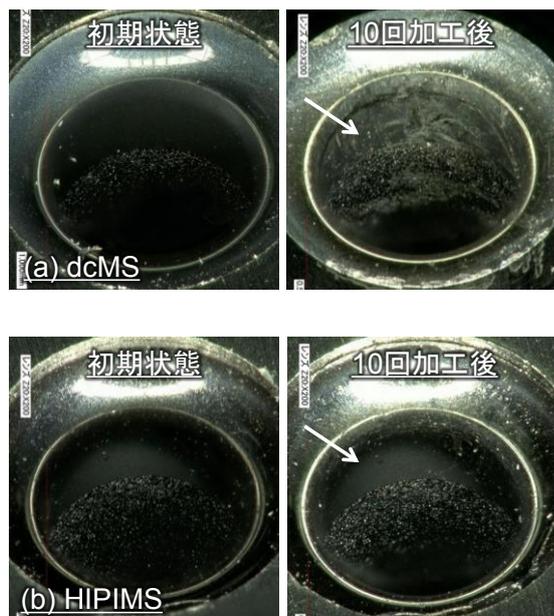


図 12 精密円筒絞り加工試験前および試験後の絞りダイ穴内面光学顕微鏡観察像(a) dcMS 膜 (b) HiPIMS 膜<sup>6)</sup>

#### 4. まとめと展望

本研究では、精密微細プレス用金型を対象とした高耐久性を有する高硬質膜開発を念頭に、HiPIMS 成膜技術の適用可能性を検証することを目的として、従来の dcMS との比較検討を行った。その結果、サブ mm スケールの微細孔内面においても、HiPIMS 膜では緻密な膜構造が得られ、表面粗さにして  $R_{max}=126\text{nm}$ 、マイクロビッカース硬度 2288Hv の優れた膜特性、高い密着性( $L_c=60\text{N}$ )および優れた耐摩耗性(比摩耗量  $w_s=5.74 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ )を示し、高耐久性膜に対する HiPIMS 成膜技術の有効性を明らかにした。さらに精密円筒絞り加工における実加工性として、より低い成形荷重が実現され、その適用可能性が示された。

本助成期間中におけるその他の検討事項として、製膜時の印加パルス幅の影響の検討により、膜の機械的特性、内部応力、結晶構造の制御が実現されている<sup>9)</sup>。これらの知見により膜の傾斜構造化が実現されることで、より高い靱性を有する高耐久硬質膜の開発が期待される。今後はこれら開発した HiPIMS 膜の実耐久性試験を実施することで、その実用化が期待される。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2013 年度一般研究開発助成の支援を受けて行われたものであり、同財団に深甚の謝意を表す。また本研究の遂行に当たり多大なるご尽力をいただいた(地独)東京都立産業技術研究センター森河和雄氏、寺西義一氏、長坂浩志氏、本学小宮英敏氏各位にこの場を借りて深く感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 清水徹英：塑性と加工, 54-626 (2013), 235.
- 2) 野村博郎：塑性と加工, 56-650 (2015), 163.
- 3) V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov: Surface and Coatings Technology, Vol. 122 (1999), 290.
- 4) U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian J.T. Gudmundsson: Thin Solid Films, Vol. 513 (2006), 1.
- 5) K.Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis: Surface and Coatings Technology, Vol. 204 (2010), 1662.
- 6) T. Shimizu, H. Komiya, T. Watanabe, Y. Teranishi, H. Nagasaka, K. Morikawa, M. Yang : Surface and Coatings Technology, Vol. 250 (2014), 44.
- 7) T. Shimizu, H. Komiya, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Nagasaka, M. Yang: Thin Solid Films, In Press (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.041>
- 8) J. Vetter, W. Burgmer, A.J. Perry: Surface and Coatings Technology, Vol. 59 (1993), 152
- 9) T. Shimizu Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Komiya, T. Watanabe, H. Nagasaka, M. Yang: Thin Solid Films, Vol. 379-1-2 (2015), 39.