

先進プラズマイオンプロセスによる 高機能金型コーティング被膜の低温・高精度形成技術

茨城大学大学院理工学研究科 応用粒子線科学専攻

教授 池畑 隆

(平成 16 年度研究開発助成 AF-2004009)

キーワード：硬質コーティング，プラズマイオンプロセス，TiN 薄膜

1. 研究の目的と背景

自動車用鋼板に代表される被加工材の高強度化（軟鋼からハイテン、超ハイテンへ）に伴い、金型、特にプレス金型にはこれまで以上の耐久性が求められている。同時に、金型コーティングへの要求も格段に厳しくなっている。従来法での対応が困難になってきており、次世代の金型コーティング技術の開拓が求められている。

金型コーティング被膜は、耐摩耗性、耐焼き付き性、基材との密着性に優れた上、高圧縮負荷に対して十分な耐久性が必要である。同時に高い仕上がり精度（ネットシェイプ）の要請から、薄い皮膜が理想とされる。さらに、成膜プロセスは、品質管理の観点から、組成や厚さを高度に制御でき、熱ひずみを避けるために低温で成膜できるものが望ましい。

現行法に熱CVD法とPVD法がある。熱CVD法は、1000°C程度の高温下で傾斜層を有する密着性に優れたコーティング被膜を形成できる。しかし高温のため、金型に熱歪みを生じ、再加工、再熱処理が必要になる。一方、PVD法は、400-500°Cと比較的低温のプロセスなので熱歪みを生じないが、傾斜層を形成しないので被膜の付着力が小さい。被膜の付まわりも悪い。結局、傾斜層を有する密着性に優れた被膜を低温下で形成し、同時に省エネルギー・環境調和性にも優れた金型コーティング技術は、現状では存在しない。

そこで、本研究では、プラズマイオン注入(PBII)とイオン支援成膜(Deposition)を複合させたPBII&Dプロセスによって、密着性に優れた傾斜化コーティング皮膜を、金型表面に低温下で形成する技術を確認することを目的とした。特に、先進プラズマイオンプロセス法として筆者らが提案している正パルスバイアス法^{1,2)}を試験することとした。これはプラズマに正パルスバ

イアスを加え、基材を接地電位に保持するものである。基材が常に接地電位にあると、処理中に基材を操作したり、基材付近あるいは基材上に測定器を置いてプロセスのモニタリングができるメリットがある。

そして、実際の金型（例えばSKD11パンチブランク）の硬質コーティングに適用し、被膜（TiN, TiC, DLC）の硬さ試験、スクラッチ試験、圧縮試験等を通じて、密着性、耐久性に優れたコーティング被膜が形成できることを実証する。

2. 実験装置および方法

図1(a)に実験装置の内部の写真を示す。真空容器(Φ300×300mm)の内側に正バイアスを印加するためのライナー型陽極が見える。容器壁との距離は20mmでテフロン碍子により容器から電氣的に絶縁されている。図1(b)にライナー型陽極の写真を示す。容器の奥側には直径50mmの小柄石英ベルジャーに外部ヘリカルアンテナを巻いたICPプラズマ源が見える。今回、Ar, N₂マスフローコントローラーを備えたガス導入システムを設置した。さらに直径1インチのTiマグネトロンスパッタ装置を装置側面に取り付けた(図1(a)の真空容器内の左手に見える)。これによってTiスパッタ用のArガスと窒化、TiN成膜で必要となるN₂ガスの流量を独立に制御可能になり、TiN硬質コーティングが実施できるようになった。

スパッタターゲットのTiは大気に触れると直ちに酸化するため、まずTiO₂層をスパッタクリーニングしてからTiN成膜に移る必要がある。そのためにマグネトロンスパッタ装置はシャッター機構を備えている。また、窒素イオン注入のためのパルスモジュレータ(15kV/2A/1kHz, ハイデン研究所製)をレンタルで導入した(図2)。作動ガス圧、高周波電力を変化させて

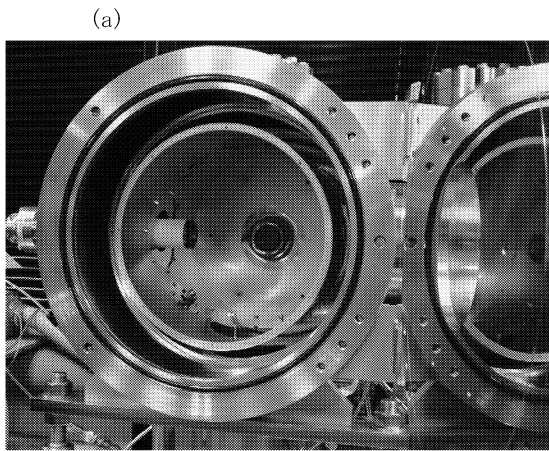


図1 (a)真空容器内部。奥側に ICP プラズマ源，左側にマグネトロンスパッタ源。(b) ライナー型陽極とテフロン碍子。

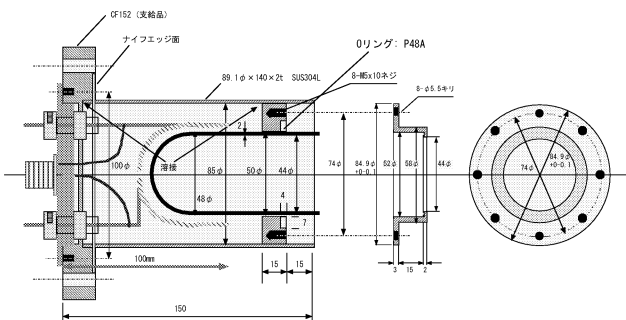


図2 ICP プラズマ源の構造

誘導結合プラズマ発生最適条件を探索した。図2にプラズマを発生する誘導結合プラズマ源の設計図を示す。実験項目は以下の2つに分けられる。

(1) プラズマ発生とイオン注入基礎特性

ライナー型陽極による正パルスバイアス実験を行い、プラズマ電位の時間変化とイオンエネルギーの関係を

調べた。マグネトロンプラズマの電子密度分布、Ti フラックスの分布を測定した。TiN 成膜に必要な Ti フラックスの空間分布とスパッタ電力，作動ガス圧依存性を調査した。

(2) イオン注入による窒化層形成実験，TiN 成膜実験
正パルスバイアスイオン注入によって窒化層を形成し。その深さ分布を高分解 RBS 法で解析した。またマグネトロンスパッタで Ti 成膜を行い，膜厚や膜質とスパッタ電力，作動ガス圧の関係を調査した。この膜に N+イオンを注入し，金色の TiN 膜を得た。

3. 実験結果

3.1 プラズマ発生とイオン注入基礎特性

0.2Pa の Ar ガス中で 40W@140MHz の ICP 放電を行い，電子密度 10^{19}cm^{-3} のアルゴンプラズマを発生した。ライナー型陽極に加える正パルスバイアスを 2kV から 10kV まで変化させて，プラズマ中の電位の変化と接地された基材（ターゲット）に入射するイオンのエネルギースペクトルを測定した。イオン種は 1 価のアルゴンイオンである。測定結果を図3に示す。陽極電圧と共にプラズマ電位とイオンエネルギーが直線的に上昇し，イオンがプラズマと基材との間に形成されるシースの電位差で加速されていることが明白になった。

図4(a)は静電偏向エネルギーアナライザーで測定された Ar+イオンのエネルギースペクトル，図4(b)は平均イオンエネルギーとプラズマ電位の時間変化を比較したものである。モジュレータ電源電圧は 5kV である。イオンエネルギーは時間変化するプラズマ電位に追従して変化していることがわかる。このことから正パルスバイアスによってイオンエネルギーを自由に制御できることが証明された。

3.2 イオン注入による窒化層形成実験

正パルスバイアス法を用いてシリコン基板に窒素のイオン注入を試みた。実験条件は，以下の通りである。

ガス圧	0.5Pa, N ₂
高周波電力	60W/140MHz
パルスバイアス電圧	10kV/20 μs
繰り返し	30Hz
処理時間	50分

シリコン基板内部の元素組成を高分解ラザフォード後方散乱(RBS)測定装置 (KOBELCO, HRBS500) で測定した。

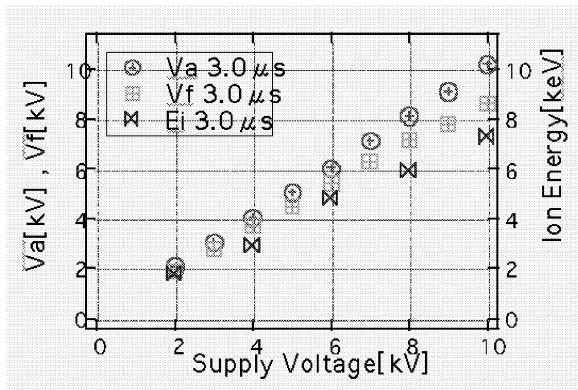


図3 正パルスバイアス法における陽極電圧 V_a 、浮遊電位 V_f 、イオンエネルギーの電源電圧依存性

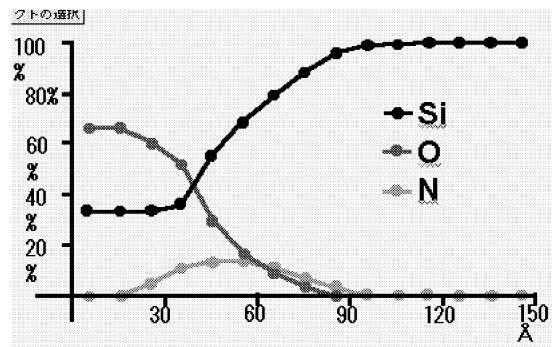


図5 高分解能RBSによるSi基板中の不純物元素濃度の深さ分布. 正パルスバイアス法により8keV窒素イオンを注入. 酸素の層は自然酸化によるものと思われる.

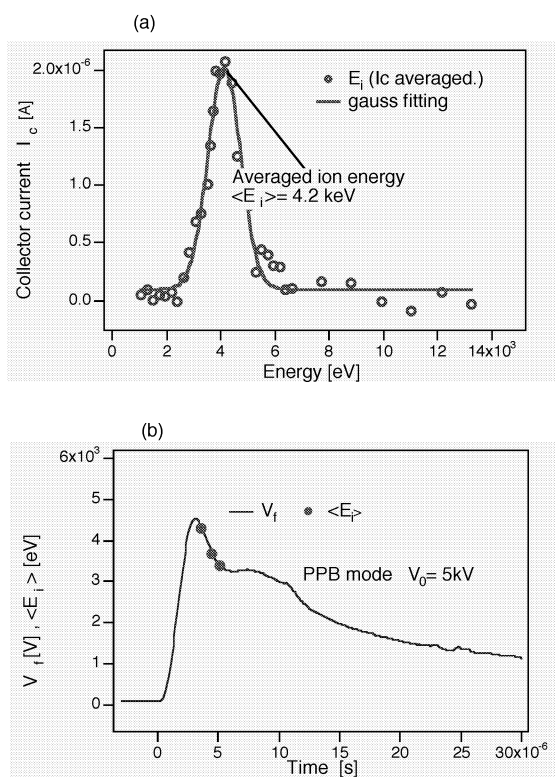


図4 (a) 基材に入射するAr+イオンのエネルギースペクトル (正パルスバイアス, $V_0=5kV$). (b) Ar+イオンの平均エネルギーの時間変化とプラズマ浮遊電位 V_f の時間変化の比較. V_f は基材表面のシース電圧に等しいので, Ar+イオンのエネルギーはシース電圧の時間変化に対応していることがわかる.



図6 正パルスバイアスPBII&D法によるTiNコーティングの様子. Ar/ N_2 混合プラズマ. 基材はSKD11パンチブランクで上部から懸架されている.

結果を図5に示す. 窒素が深さ3-9nmまで注入されている. 注入ドーズ量は約 4×10^{15} atoms/cm²であった. 理論的には13nmの深さまで注入されるはずであるが若干浅い. これはモジュレータの電源電圧は10kVであるが図3, 図4に見られるように, イオンエネルギーが時間的に変化し, 大部分のイオンは8keV程度のエネルギーを持つことに帰因すると考えている. またN+イオンだけでなく N_2^+ イオンの寄与も考えられる. しかし, エネルギー計測では分子イオンの寄与は評価できないので, 今後, 質量分析によりイオン種を特定する必要がある. なお, 表層の酸素(O)の信号は自然酸化に依るもので, これも今後は, フッ酸処理, スパッタ処理等で事前のクリーニングが必要と思われる. いずれにして

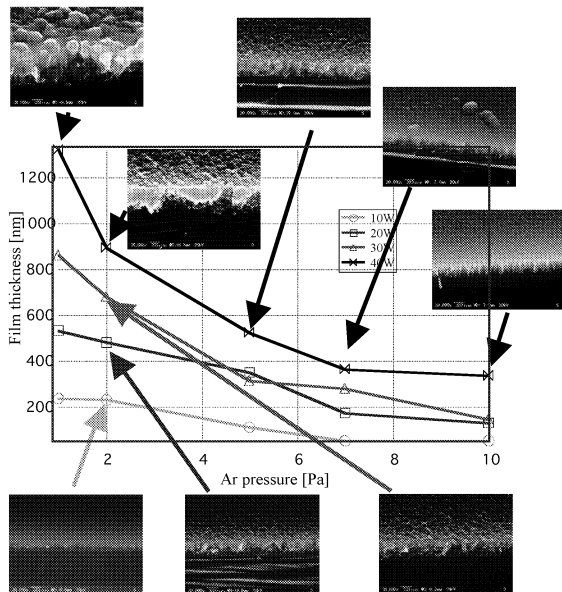


図7 Ar、N₂ 混合ガス圧とスパッタ電力を変化させた場合の Si ウェーハ上の TiN 膜（成膜時間 60 分、距離 50mm）の SEM 写真と、段差計で評価した膜厚

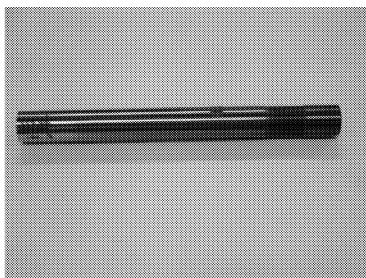


図8 TiN コーティングされた SKD11 パンチブランク。

も、図5から、正パルスバイアス法でもイオン注入、窒化が可能であることがわかった。

3.3 TiN 成膜実験

正パルスバイアス法を応用して、TiN 成膜を試みた。成膜中の放電プラズマの写真を図6に示す。図7は動作ガス圧とスパッタ電力を変化させた場合の Si ウェーハ上の TiN 膜（成膜時間 60 分、距離 50mm）の電子顕微鏡写真(SEM)と、段差計で評価した膜厚のデータである。アルゴンと窒素のガス流量比は 20sccm/5sccm 一定とした。成膜速度はスパッタ電力に比例し、圧力に反比例することがわかる。最大成膜速度は 40W、1Pa のとき 20nm/min である。次に、TiN 膜の破断面の SEM 像を見ると、Ti の粒子 (Ti 原子の集合体) サイズが電力と圧力によって敏感に変化し、電力が低く圧力が高いほど、成膜速度は小さいが、粒子が小さく、緻密な膜が形成

されている。これに関して、成膜速度と圧力のどちらが本質的な因子かは現在のところ明確でない。

上記の結果から 40W/10Pa の条件で緻密な TiN 膜が 6nm/min の速度で形成できることがわかったので、この条件でパンチ金型である工具鋼 SKD11 にコーティングを施した。Ti 成膜を 60 分、N₂ 注入を 30 分行った結果、図8に見られるような少し暗い金色の膜が得られた。得られたコーティング膜の硬さ試験、圧縮試験等の評価については、期間内に実施することができず、今後継続することにした。ただし、試験を実施するには膜が薄すぎるので、今後はより長い時間成膜を行うか、プラズマ密度を増加させて堆積速度を上げることが必要と思われる。

4. 結論

硬質コーティングのための先進プラズマイオンプロセス法として、正パルスバイアス PBII&D 法を提案し、その基礎特性と TiN コーティング実験の概要を報告した。容器内に設置したライナー型陽極にパルスバイアスを与え、プラズマ電位を 2kV から 9kV まで変化させることができた。このとき接地された基材表面にシースが形成され、イオンが概ね 2keV から 9keV のエネルギーで基材入射していることがわかった。さらにシリコン基板への窒素イオン注入を試み RBS 測定で窒素が注入されていることを確認した。以上の成果は、正パルスバイアス PBII&D 法が先進コーティング法として利用できることを明らかにしたものである。さらに、TiN 皮膜の形成にも成功したが、まだ膜厚が薄く、膜の機械的性質の評価については今後の課題となった。

謝辞

本研究をご支援いただいた(財)天田金属加工機械技術振興財団に感謝申し上げます。段差計による膜厚測定では、本学の山内智準教授、SEM 観察では(株)キーエンスの藍原氏のご協力をいただきました。付して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Ikehata, R. Nakao, N.Y. Sato, K. Azuma, K. Yukimura, Surf. Coat. Technol., 201, pp.6561-6564 (2007).
- 2) 野中裕彌, 中尾領揮, 諸岡正人, 池畑隆, 佐藤直幸, 行村建, 東欣吾, 電気学会プラズマ研究会資料, PST-06-53, pp. 43-48 (2006).