

兵庫県立工業技術センター

技術ニーズ

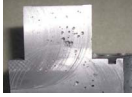
株式会社 MORESCO

アルミニウムダイカスト用離型剤の製造

技術課題

離型剤使用量の削減

- ガス欠陥 (鑄巣) の抑制
- 作業環境の改善
- 環境負荷の軽減



成型が困難な組成、形状への対応



- 薄肉・大面積形状の成型
- 高純度アルミニウムの成型
- 国際市場への展開を強化

連携

技術シーズ

神港精機 株式会社

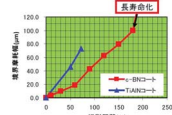
真空・成膜装置の製造・販売

保有技術

切削工具向け硬質被膜の成膜技術 **世界初**



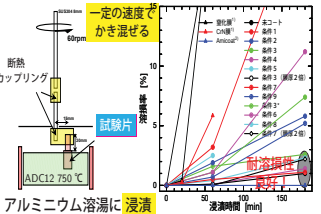
- 化学的に安定な窒化ホウ素
- 高い密着性
- 高速成膜 (高効率・高生産性)
- 切削工具の耐久性向上



- 硬質被膜の新たな用途の開拓
- 硬質被膜の構造物性の評価・解析に基づく膜質の安定化



産学インキュベート事業 (平成22年度)



アルミニウム溶湯に浸漬 ⇒ 耐溶損性能の試験
静的試験から、アルミニウム溶湯に対する窒化ホウ素膜の優れた化学的安定性を確認。

産学インキュベート事業 (平成22年度)

アルミニウム溶湯に対する静的試験

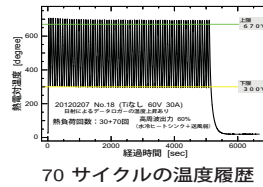
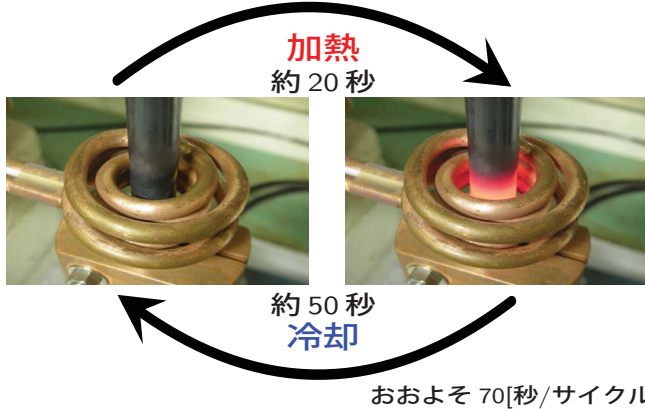
本格的な研究開発

兵庫県 COE プログラム推進事業 (平成23年度~24年度)

プロセスを模した熱負荷試験 ⇒ 動的試験

目標値	平成23年度	平成24年度
耐ヒートショック電圧	100回クリア	1000回クリア
離型剤使用量の削減	20%削減	50%削減
純アルミニウムへ展開	-	溶着の抑制

窒化ホウ素コーティング被膜の耐久性評価



1000 サイクルクリアを目指す (おおよそ 20 時間)

検討項目

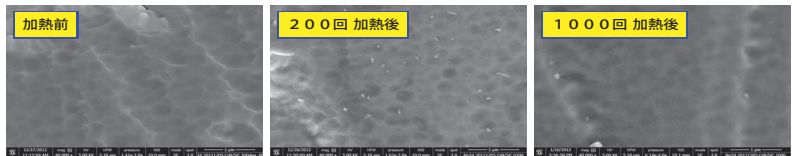
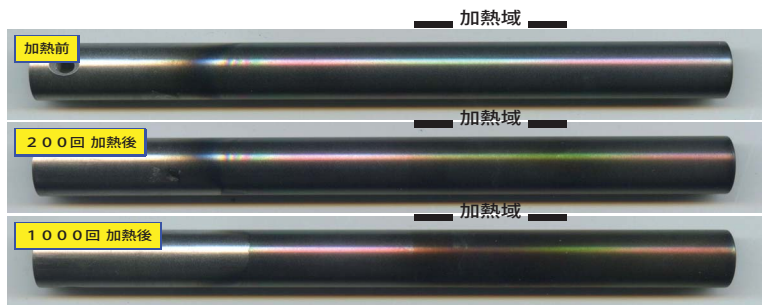
- 成膜プロセスの多重化 ⇒ ピンホール発生を抑制
- TiN/BN 界面の成膜条件の最適化 ⇒ 熱負荷による剥離を抑制

2. c-BN膜の中間層の検討

基本	組み合わせ1 ヒートショックテスト200回クリア	組み合わせ2 基礎試験材料
c-BN 熱膨張率 $4 \sim 5 \times 10^{-6}$	c-BN 熱膨張率 $4 \sim 5 \times 10^{-6}$	c-BN 熱膨張率 $4 \sim 5 \times 10^{-6}$
t-BN	t-BN	t-BN
a-BN	a-BN	a-BN
B	B	B
TiN 1.0 μm 熱膨張率 9.4×10^{-6}	CrN1.0 μm 熱膨張率 7.5×10^{-6}	SiC1.0 μm 熱膨張率 3.5×10^{-6}
Ti	Cr	Si
SKD61 熱膨張率 12.6×10^{-6}	SKD61 熱膨張率 12.6×10^{-6}	SKD61 熱膨張率 12.6×10^{-6}
成膜可能 密着性 OK 耐衝撃性 △	成膜可能 密着性 OK 耐衝撃性 ○	成膜可能 密着性 NG 大気取り出し剥離

熱膨張率の違い
中間層を変更

SiCの耐熱性試験構造とこの中間層のBN応用	
SiC2.0 μm 熱膨張率 3.5×10^{-6}	BN1.5 μm 熱膨張率 $4 \sim 5 \times 10^{-6}$
Si	Cr
CrN1.0 μm 熱膨張率 7.5×10^{-6}	CrN1.0 μm 熱膨張率 7.5×10^{-6}
Cr	Cr
SiC2.0 μm 熱膨張率 3.5×10^{-6}	SiC2.0 μm 熱膨張率 3.5×10^{-6}
Si	Cr
CrN1.0 μm 熱膨張率 7.5×10^{-6}	CrN1.0 μm 熱膨張率 7.5×10^{-6}
Cr	Cr
SKD61 熱膨張率 12.6×10^{-6}	SKD61 熱膨張率 12.6×10^{-6}



SKD61/Cr/CrN/Cr/Si/SiC 膜で熱負荷試験をクリア

学会報告

- 『磁界励起型イオンプレーティング装置により成膜した窒化ホウ素硬質膜の構造解析』 第47回 X線分析討論会
- 『窒化ホウ素膜を施したダイカスト金型を用いての離型剤少量化の研究』 型技術ワークショップ in 岐阜
- 『c-BN 膜の耐熱特性』 精密工学会 2012年 春季大会
- 『c-BN 膜の耐熱特性II』 精密工学会 2012年 秋季大会 (九州工業大学)

磁界励起型イオンプレーティング装置により成膜した窒化ホウ素硬質被膜の構造解析

A structural study of hard coating Boron-Nitride layers synthesized by magnetically enhanced plasma ion plating.

(兵庫県立工業技術センター¹, 神港精機株式会社²) ○山下満¹, 野間正男²

¹Hyogo Prefectural Institute of Technology, ²Shinko Seiki Co., Ltd. Michiru Yamashita¹, Masao Noma²

☆ 研究の背景

立方晶窒化ホウ素 (c-BN) は、ホウ素 (B) と窒素 (N) の sp^3 結合の結晶体で、ダイヤモンドに次ぐ硬さを持つ高絶縁性材料である。ダイヤモンドと比較すると鉄と反応しない点や耐熱性が優れているため、工業的には切削工具として利用されている。従来は高温で焼き固める焼結体を利用されていたため、脆く欠けやすい欠点を有していたが、近年、低温低圧下での気相成法の開発により耐久性が向上し、幅広い用途への利用拡大が期待されている。本報告では、神港精機 (株) の**磁界励起型イオンプレーティング装置**で成膜した窒化ホウ素膜を対象に、**インプレーンX線回折測定 (In-Plane XRD)** および**透過型電子顕微鏡 (TEM)** により窒化ホウ素コーティング被膜の構造を評価した結果について報告する。

表 1: 磁界励起型イオンプレーティングの成膜条件

Process	EB-gun power[kW]	Heating[°C]	Anode[V, A]	substrate voltage[V]	Ar:N ₂ ratio	time[min]
Bombard	non	350	30, 30	-100	60:0	30
Ti layer a	4.5	300	45, 70	-5	60:0	2
Ti N	4.5	300	45, 70	-10 → -50	50:可変	60
Ti layer b	4.5	300	45, 70	-5	50:0	2
B	4.5	300	50, 30	-5	60:0	1
c-BN	4.5 → 4.0	300	50, 45	-120	70:55	119

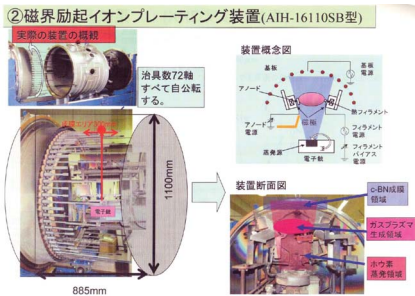


図 1: 神港精機 (株) が開発した磁界励起型イオンプレーティング装置

☆ 実験

シリコンウェハ表面に表 1 の条件で成膜 (窒化チタンは密着性向上のため)。

インプレーンX線回折の測定条件

SmartLab. (リガク) 回転対陰極 Cu K α (45kV, 200mA)
 多層膜ミラー/平行ビーム X線入射角度 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1deg
 連続スキャン (15deg~95deg) 0.04deg/step, 2deg/min

☆ 実験結果

TEM 観察 報告 (X45-p22) の観察結果を再度検討。

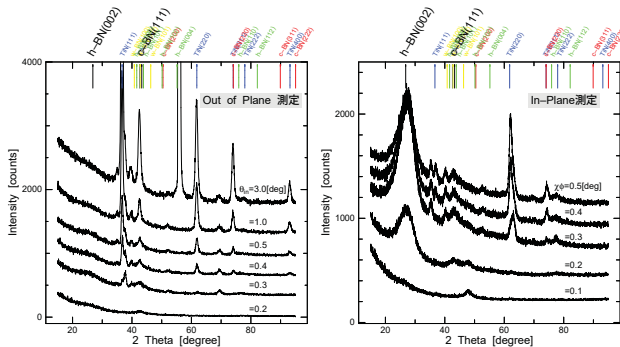
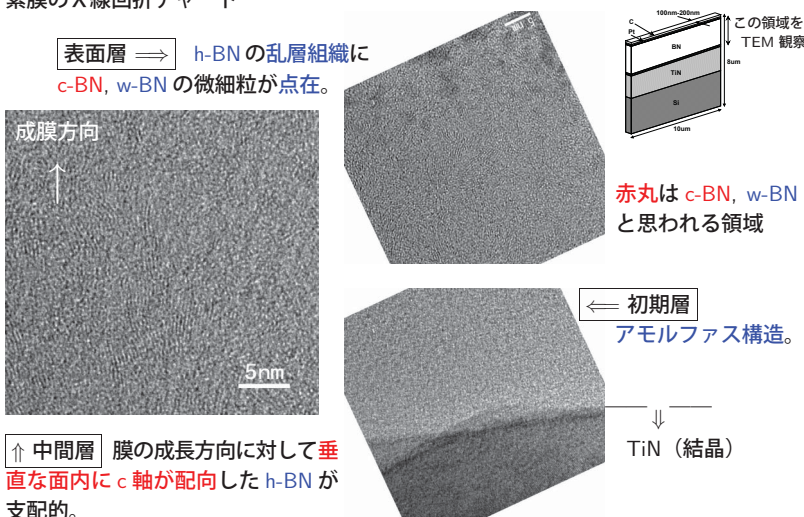


図 3: 磁界励起型イオンプレーティング装置で成膜した窒化ホウ素膜のX線回折チャート

日本電子 JEM-3000F 300kV (若狭湾エネルギー研究センター)
 電子線源 サーマル型電界放出型電子銃
 検出器 CCD 検出器
 導電処理 なし (無蒸着)
 試料前処理 FIB による薄片化

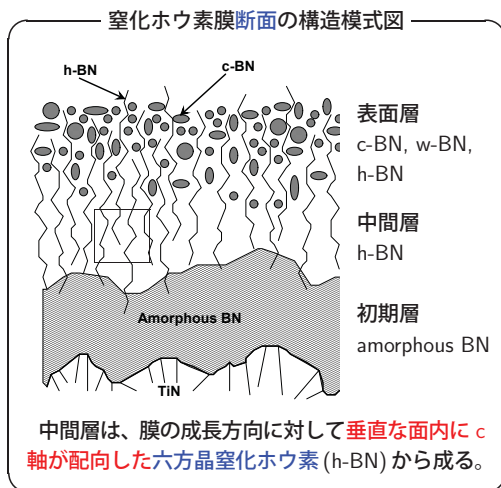
X線回折の結果

斜入射 X線回折測定 \Rightarrow h-BN(002) を明確には確認できない。
 インプレーンX線回折 \Rightarrow h-BN(002) が明瞭に見られる。
c軸が成膜方向と垂直な面内に配向した
六方晶窒化ホウ素の存在を示唆。



↑ 中間層 膜の成長方向に対して垂直な面内に c 軸が配向した h-BN が支配的。

図 4: 磁界励起型イオンプレーティング装置で成膜した窒化ホウ素膜断面の高分解能透過型電子顕微鏡像 (順に表面層、中間層、初期層)。



参考資料 第 45 回 X線分析討論会 要旨集 X45-p22, "立方晶窒化ホウ素薄膜の構造評価"

☆ まとめ

切削工具向けの超硬質被膜として開発された窒化ホウ素膜の構造解析を行い、初期層、中間層、表面層からなる膜の構造モデルを提案した。成膜の初期層はアモルファス状態で、中間層は膜の成長方向に対して垂直な面内に c 軸が配向した六方晶窒化ホウ素 (h-BN) が支配的となる構造を成していることを確認した。表面層は六方晶窒化ホウ素の乱層構造の中に立方晶 (c-BN) およびワルツ鋸型 (w-BN) の窒化ホウ素の微細な粒が点在した構造であると推察される。これら傾斜構造が優れた耐離性能を有する硬質被膜の実現の鍵を握っていると考えている。