

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月28日(28.08.2014)



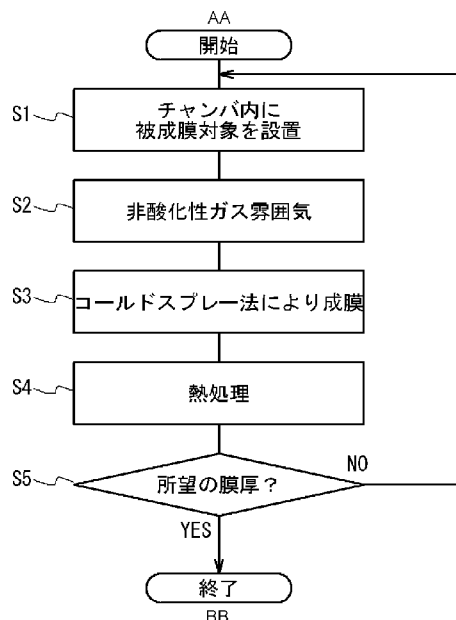
(10) 国際公開番号
WO 2014/128984 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 24/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063901
- (22) 国際出願日: 2013年5月20日(20.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-030378 2013年2月19日(19.02.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 誠 (SAITO Makoto); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 平松 範之 (HIRAMATSU Noriyuki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 福島 明 (FUKUSHIMA Akira); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 工藤 実 (KUDOH Minoru); 〒1400013 東京都品川区南大井六丁目24番10号カドヤビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜方法



- S1 FILM-FORMING TARGET PLACED INSIDE CHAMBER
- S2 NON-OXIDIZING GAS ATMOSPHERE
- S3 FILM FORMATION USING COLD SPRAYING
- S4 HEAT TREATMENT
- S5 DESIRED FILM THICKNESS?
- AA START
- BB END

(57) Abstract: A film forming method having a step in which a unit film forming process is repeated until the thickness of a film formed upon a film-forming target reaches a desired film thickness. The unit film forming process includes: a step (A) in which the film-forming target is placed inside a chamber; a step (B) in which the atmosphere inside the chamber is set to a non-oxidizing gas atmosphere or a vacuum atmosphere; a step (C) in which a film is formed on the film-forming target, by cold spraying in said atmosphere; and a step (D) in which the film-forming target that has had a film formed thereupon is heat treated.

(57) 要約: 成膜方法は、被成膜対象上に形成される膜の厚さが所望の膜厚になるまで、単位成膜処理を繰り返し実行するステップを有する。単位成膜処理は、(A) チャンバ内に被成膜対象を設置するステップと、(B) チャンバ内の雰囲気为非酸化性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気に設定するステップと、(C) 上記の雰囲気中でコールドスプレー法により被成膜対象に対して成膜を行うステップと、(D) 成膜後の被成膜対象に対して熱処理を施すステップと、を含む。

WO 2014/128984 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、コールドスプレーを利用した成膜技術に関する。

背景技術

[0002] 構造体を製造するために、基材上に厚膜を形成する必要がある場合がある。例えば、そのような構造体として、航空宇宙用のロケットエンジンの燃焼室が挙げられる。ロケットエンジンの燃焼室を製造する場合、例えば、銅基材上に10mm以上の銅膜を形成する必要がある。

[0003] そのような金属厚膜を形成するための一手法として、「電鍍法」が挙げられる。しかしながら、電鍍法による膜成長速度は極めて遅く、例えば10mm程度の目標膜厚を達成するためには数ヶ月を要する。

[0004] このような問題を解決するため、本願出願人は、特許文献1において、「コールドスプレー法」を利用することにより金属厚膜を成膜する技術を提案している。コールドスプレー法は、材料粉末の融点または軟化温度よりも低い温度のガスを高速流にし、そのガス流中に材料粒子を投入し加速させ、固相状態のまま基材に衝突させて皮膜を形成する方法である。このコールドスプレー法による成膜速度は、電鍍法の場合と比較して極めて速い。従って、コールドスプレー法を利用することにより、構造体の製造に要する期間を大幅に短縮することが可能となる。

[0005] 但し、コールドスプレーで薄い酸化被膜等を成膜するような場合とは異なり、コールドスプレーで10mm程度の厚膜を成膜する場合には、次の点に留意する必要がある。それは、生成膜の膜厚がある程度に達した段階で、残留応力が密着力よりも強くなり、生成膜の剥離が発生してしまうということである。そのような生成膜の剥離が発生する限界は、以下、「剥離限界」と参照される。生成膜の剥離を防止するためには、特許文献1に記載の通り、剥離限界の前に、熱処理を行って残留応力を除去する必要がある。

[0006] 図1は、生成膜の膜厚と残留応力（内部応力）との関係を概念的に示している。図1に示されるように、コールドスプレーにより成膜を行うと、膜厚が時間的に増加していくが、それに伴い、残留応力も増加していく。残留応力が剥離限界ラインを超えると生成膜が剥離してしまうため、その前に、コールドスプレーによる成膜処理が一旦止められる。そして、被成膜対象に対して別途、「熱処理」が実施される。この熱処理により、生成膜の残留応力が除去される。その後、コールドスプレーによる成膜処理が再度開始する。

[0007] このように、コールドスプレーによって10mm程度の厚膜を形成するためには、成膜処理と熱処理を繰り返し実施する必要がある。繰り返しの単位となる処理は、以下、「単位成膜処理」と参照される。単位成膜処理は、（1）残留応力が剥離限界ラインを超えないように、コールドスプレーにより成膜する工程と、（2）その残留応力を除去するために熱処理を実施する工程と、を含む。

[0008] コールドスプレーに関連する他の技術として、次のものが知られている。

[0009] 特許文献2は、400 μ m程度の皮膜をコールドスプレー法により成膜する方法を開示している。当該方法は、（A）金属粉末の表面に酸化物が形成されている皮膜原料粉末の表面の酸化物を水素還元処理または酸洗処理によって減少させるまたは除去する工程と、（B）酸化物を減少させたまたは除去した皮膜原料粉末を、コールドスプレー法によって、被覆対象物に衝突させて皮膜を形成する工程と、を含む。

[0010] 特許文献3は、1.5mm程度の皮膜をコールドスプレー法により成膜する方法を開示している。当該方法は、基材表面に、コールドスプレー法により金属からなる非球状の異形粒子を投射し、基材表面に金属皮膜を形成する工程を含む。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2012-57203号公報

特許文献2：特許第5017675号

特許文献3：特開2010-47825号公報

発明の概要

- [0012] 本願発明者は、次の点に着目した。上述の通り、コールドスプレー法を用いて厚膜化を実現するためには、成膜途中に熱処理を実施する必要がある。しかしながら、熱処理の回数が増加するにつれ、全体としての成膜時間も増大してしまう。それは、熱処理そのものがある程度の時間を要するからだけでなく、熱処理の度にコールドスプレー装置を停止し、成膜処理を再開する度にコールドスプレー装置を再度起動及び調整する必要があるからである。すなわち、熱処理の回数が増加するにつれ、成膜コストが増大してしまう。よって、熱処理（単位成膜処理）の回数は少なければ少ないほどよい。
- [0013] 本発明の1つの目的は、コールドスプレーを利用した厚膜化において、熱処理（単位成膜処理）の回数を低減することができる技術を提供することにある。
- [0014] 本発明の1つの観点において、成膜方法が提供される。その成膜方法は、被成膜対象上に形成される膜の厚さが所望の膜厚になるまで、単位成膜処理を繰り返し実行するステップを有する。単位成膜処理は、（A）チャンバ内に被成膜対象を設置するステップと、（B）チャンバ内の雰囲気为非酸化性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気に設定するステップと、（C）上記の雰囲気中でコールドスプレー法により被成膜対象に対して成膜を行うステップと、（D）成膜後の被成膜対象に対して熱処理を施すステップと、を含む。
- [0015] 本発明の他の観点において、成膜方法が提供される。その成膜方法は、（a）チャンバ内に被成膜対象を設置するステップと、（b）チャンバ内の雰囲気为非酸化性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気に設定するステップと、（c）雰囲気中でコールドスプレー法により被成膜対象に対して成膜を行い、被成膜対象上に膜厚1mm以上の膜を形成するステップと、を含む。
- [0016] 本発明によれば、コールドスプレーを利用した厚膜化において、熱処理（単位成膜処理）の回数を低減することが可能となる。その結果、成膜コストが削減される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、コールドスプレーによる厚膜形成時の、生成膜の膜厚と残留応力（内部応力）との関係を概念的に示す図である。

[図2]図2は、本発明の第1の実施の形態に係る成膜システムの構成を示す概略図である。

[図3]図3は、本発明の第1の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

[図4]図4は、本発明の第1の実施の形態による効果を説明するための概念図である。

[図5]図5は、本発明の第2の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

[図6]図6は、本発明の第3の実施の形態に係る成膜システムの構成を示す概略図である。

[図7]図7は、本発明の第3の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

[図8]図8は、本発明の第3の実施の形態による効果を説明するための概念図である。

[図9]図9は、本発明の第4の実施の形態に係る成膜システムの構成を示す概略図である。

[図10]図10は、本発明の第4の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

[図11]図11は、本発明の第5の実施の形態におけるロケットエンジンの燃焼室の構成を示す概略断面図である。

[図12]図12は、本発明の第5の実施の形態におけるロケットエンジンの燃焼室の構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 添付図面を参照して、本発明の実施の形態に係る成膜技術を説明する。

[0019] 1. 第1の実施の形態

図2は、第1の実施の形態に係る成膜システム1の構成を概略的に示している。成膜システム1は、チャンバ2、コールドスプレー装置4、及び雰囲気制御装置5を備えている。チャンバ2（成膜室）内には、被成膜対象3が設置される。コールドスプレー装置4は、その被成膜対象3に対してコールドスプレー法によって成膜を行うことができるように設置されている。

[0020] 雰囲気制御装置5は、チャンバ2内の雰囲気を制御するために設けられている。第1の実施の形態では、雰囲気制御装置5は、チャンバ2に「非酸化性ガス」を供給するガス供給装置である。非酸化性ガスとしては、ArやHeといった希ガスやN₂などが例示される。

[0021] 図3は、第1の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。図2及び図3を参照して、第1の実施の形態に係る成膜方法を説明する。

[0022] ステップS1：

まず、チャンバ2内に被成膜対象3が設置される。

[0023] ステップS2：

続いて、雰囲気制御装置5が作動し、チャンバ2内に非酸化性ガスを供給する。その結果、チャンバ2内の雰囲気は非酸化性ガス雰囲気に設定される。非酸化性ガスとしては、ArやHeといった希ガスやN₂などが例示される。

[0024] ステップS3：

次に、コールドスプレー装置4が作動し、被成膜対象3に対してコールドスプレー法により成膜を行う。ここで、その成膜処理は、上記ステップS2で設定された非酸化性ガス雰囲気中で行われることに留意されたい。従って、成膜処理途中における酸化が防止される。

[0025] コールドスプレー法では、被成膜対象3の表面に材料粉末を吹き付けることにより、成膜が行われる。ロケットエンジンの燃焼室といった構造体を製造する場合、典型的には、金属材料粉末の吹き付けにより金属膜の成膜が行われる。例えば、銅粉末の吹き付けにより銅膜を形成する場合のコールドスプレー条件の一例は、次の通りである。

- [0026] コールドスプレーの作動ガス：ヘリウム、窒素
銅粉末供給量：20g/min－300g/min
ガス圧力：2MPa－10MPa
成膜前加熱炉内の粉末及びガス温度：200℃－950℃
- [0027] また、生成膜厚が大きくなるにつれ、生成膜の残留応力も大きくなる。そのような残留応力による生成膜の剥離が発生しないように、コールドスプレーによる1回の成膜処理は、生成膜厚が剥離限界膜厚を超える前に止められる。そして、生成膜の残留応力を除去するために、次に説明されるように熱処理が実施される。
- [0028] ステップS4：
1回の成膜処理が完了すると、成膜後の被成膜対象3はチャンバ2から取り出され、熱処理装置（図示されない）に設置される。そして、その被成膜対象3に対して熱処理が実施される。その結果、生成膜の残留応力が除去される。
- [0029] ステップS5：
以上に説明されたステップS1～S4が、「単位成膜処理」である。1回の単位成膜処理が完了した際、生成膜厚が所望の膜厚に達していない場合（ステップS5；No）、処理はステップS1に戻る。一方、生成膜厚が所望の膜厚に達した場合（ステップS5；Yes）、処理は終了する。すなわち、被成膜対象3上に形成される膜の厚さが所望の膜厚になるまで、単位成膜処理が繰り返し実行される。
- [0030] 単なる皮膜ではなく構造体の製造を念頭においた場合、所望の膜厚は、典型的には1mm以上である。ロケットエンジンの燃焼室の製造の場合、所望の膜厚は、典型的には10mm以上である。このような厚膜であっても、熱処理を実施して残留応力を除去することにより、コールドスプレー法を利用した成膜が可能である。
- [0031] 以上に説明されたように、本実施の形態によれば、コールドスプレーによる成膜処理は、非酸化性ガス雰囲気中で行われる。比較例として、従来によ

うに大気中でコールドスプレーによる成膜処理を行うことを考える。そのような比較例の場合、成膜処理途中に形成された酸化物が熱処理によって顕在化し、生成膜中にクラックが発生することが観測された。そのような生成膜中のクラックは、生成膜の密着力を低下させる。

[0032] 一方、本実施の形態によれば、成膜処理は非酸化性ガス雰囲気中で行われるため、成膜処理途中の酸化は防止される。その結果、生成膜中のクラックの発生が防止される。このことは、本願発明者による実験を通して確認されている。クラックの発生が防止されるということは、生成膜が緻密となり、生成膜の密着力が増加することを意味する。剥離限界ラインは生成膜の密着力と残留応力から決まるため、密着力が増加すると、剥離限界ラインも上昇する。

[0033] 剥離限界ラインが上昇すると、図4に示されるように、1回の単位成膜処理で形成可能な膜厚が増加する。従って、所望の膜厚を得るために必要な単位成膜処理の繰り返し回数が減少する。すなわち、実施すべき熱処理の回数が低減される。その結果、成膜コストが削減される。

[0034] 所望の膜厚が大きくなるにつれ、単位成膜処理の繰り返し回数は増える傾向にある。よって、所望の膜厚が大きくなるにつれ、本実施の形態を適用することがより好ましくなると言える。

[0035] また、例えばロケットエンジンの燃焼室といった構造体の場合、クラックの発生は、信頼性の観点から問題となる。その点、クラックの発生を抑制することができる本実施の形態は、構造体の金属膜の厚膜化に好適である。

[0036] 2. 第2の実施の形態

上述の第1の実施の形態では、チャンバ2内の雰囲気は非酸化性ガス雰囲気に設定された。しかし、酸化が抑制されるのであれば、雰囲気はそれに限られない。第2の実施の形態では、非酸化性ガス雰囲気の代わりに、真空雰囲気が用いられる。その場合、雰囲気制御装置5は、チャンバ2を真空状態にする減圧装置である。真空は、例えば、圧力が 1×10^{-3} Pa以下の状態である。

[0037] 図5は、第2の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。第2の実施の形態では、上述のステップS2の代わりに、ステップS2'が実行される。ステップS2'において、雰囲気制御装置5が作動し、チャンバ2内の雰囲気を真空雰囲気に設定する。その他は、第1の実施の形態と同じである。

[0038] 第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同じ効果が得られる。

[0039] 3. 第3の実施の形態

図6は、第3の実施の形態に係る成膜システム1の構成を概略的に示している。成膜システム1は、コールドスプレー装置4とヒータ6を備えている。ヒータ6は、被成膜対象3を熱することができるように設けられており、典型的には、被成膜対象3に接触するように設けられている。コールドスプレー装置4は、その被成膜対象3に対してコールドスプレー法によって成膜を行うことができるように設置されている。

[0040] 図7は、第1の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。図6及び図7を参照して、第3の実施の形態に係る成膜方法を説明する。尚、第1の実施の形態と重複する説明は、適宜省略される。

[0041] ステップS3' :

ヒータ6が作動し、被成膜対象3を熱する。その結果、被成膜対象3の温度は、室温よりも高くなる。そして、この状態で、コールドスプレー装置4が作動し、被成膜対象3に対してコールドスプレー法により成膜を行う。つまり、被成膜対象3がヒータ6で熱せられながら、被成膜対象3に対して成膜が行われる。コールドスプレー条件は、第1の実施の形態の場合と同様である。

[0042] ステップS4 :

1回の成膜処理が完了すると、第1の実施の形態の場合と同様に、被成膜対象3に対して熱処理が実施される。その結果、生成膜の残留応力が除去される。

[0043] ステップS5 :

以上に説明されたステップS3'～S4が、「単位成膜処理」である。1回の単位成膜処理が完了した際、生成膜厚が所望の膜厚に達していない場合（ステップS5；No）、処理はステップS3'に戻る。一方、生成膜厚が所望の膜厚に達した場合（ステップS5；Yes）、処理は終了する。すなわち、被成膜対象3上に形成される膜の厚さが所望の膜厚になるまで、単位成膜処理が繰り返し実行される。

[0044] 単なる皮膜ではなく構造体の製造を念頭においた場合、所望の膜厚は、典型的には1mm以上である。ロケットエンジンの燃焼室の製造の場合、所望の膜厚は、典型的には10mm以上である。このような厚膜であっても、熱処理を実施して残留応力を除去することにより、コールドスプレー法を利用した成膜が可能である。

[0045] 以上に説明されたように、本実施の形態によれば、コールドスプレーによる成膜処理は、被成膜対象3をヒータ6で熱しつつ行われる。これによる効果を、図8を参照して説明する。

[0046] 比較例として、従来のように室温でコールドスプレーによる成膜処理を行うことを考える。そのような比較例の場合、被成膜対象3と生成膜との界面において剥離が発生することがしばしば観測された。つまり、多くの場合、生成膜は、最も被成膜対象3に近い側から剥離することが観測された。その原因について、本願発明者は次のように考えた。

[0047] コールドスプレー法は、材料粉末を露出表面に衝突させて成膜を行う方法である。そのような性質上、成膜処理が繰り返されるにつれ、どんどん露出表面が加熱される（表面温度は、200℃程度にまで達する）。つまり、膜厚が大きくなればなるほど、加熱された状態で新たな膜が形成されることになる。逆に、成膜の初期段階では、ほぼ室温で新たな膜が形成される。本願発明者は、このような膜形成時の温度差が生成膜の密着力に影響を与えると考えた。つまり、最も被成膜対象3に近い側では、成膜時の温度がほぼ室温であるため、生成膜の密着力が弱く、剥離が発生しやすくなると考えた。

[0048] そこで、本実施の形態では、ヒータ6を用いることにより被成膜対象3が

“積極的”に加熱され、その温度が室温よりも高く設定される。その加熱温度は、例えば、コールドスプレーによって表面温度が達する温度である200℃程度に設定される。これにより、成膜の初期段階であっても、成膜面は十分熱くなる。このことが、原子の拡散を促し、生成膜の密着力を向上させると考えられる。実際に、図8に示されるように、本実施の形態の方法によって剥離限界膜厚が格段に増加することが、本願発明者が行った実験により確認されている。

[0049] このように、本実施の形態によれば、生成膜の密着力が増加し、それにより、剥離限界ラインも上昇する。従って、第1の実施の形態の場合と同様に、所望の膜厚を得るために必要な単位成膜処理の繰り返し回数が減少する（図4参照）。すなわち、実施すべき熱処理の回数が低減される。その結果、成膜コストが削減される。

[0050] 所望の膜厚が大きくなるにつれ、単位成膜処理の繰り返し回数は増える傾向にある。よって、所望の膜厚が大きくなるにつれ、本実施の形態を適用することがより好ましくなると言える。

[0051] 4. 第4の実施の形態

第4の実施の形態は、第1あるいは第2の実施の形態と第3の実施の形態の組み合わせである。

[0052] 図9は、第4の実施の形態に係る成膜システム1の構成を概略的に示している。成膜システム1は、既出の図2で示された構成に加えて、図6で示されたヒータ6を備えている。

[0053] 図10は、第4の実施の形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。図3（第1の実施の形態）あるいは図5（第2の実施の形態）で示された成膜方法において、ステップS3が、第3の実施の形態のステップS3'で置換されている。

[0054] 第4の実施の形態によれば、第1あるいは第2の実施の形態と第3の実施の形態の組み合わせの効果が得られる。生成膜の密着力の更なる増加が期待され、好適である。

[0055] 5. 第5の実施の形態

一例として、上述の実施の形態に係る成膜方法を、ロケットエンジンの燃焼室の製造に適用する場合を考える。尚、本願出願人による先願（特開2012-57203号公報）も参照されたい。

[0056] 図11は、ロケットエンジンの燃焼室25を概略的に示している。この燃焼室25では、使用時に高温高圧の流体が燃焼し流通する。また、燃焼室25は、冷媒が通過する複数の冷却流路14を有しており、その冷媒による冷却により燃焼室25の温度を抑制することができる。より詳細には、燃焼室25は、同心円状に配置された内筒10と外筒15とを備えており、それら内筒10と外筒15との間に冷却流路14が形成されている。尚、内筒10及び外筒15の材料としては、冷却効率や強度や延びの面から銅又は銅を主成分とする合金が好ましい。

[0057] 図12は、内筒10、冷却流路14及び外筒15の関係を示している。内筒10には、複数の冷却流路14が形成されている。この内筒10を基材として、その上に外筒15が形成されている。より詳細には、外筒15は、第1層12と第2層13の積層構造を有している。第1層12は、内筒10側に、内筒10上に層状に形成されている。第2層13は、第1層12の外側の表面に層状に形成されている。

[0058] 図12で示されたような「構造体」の製造方法は、次の通りである。まず、基材部としての内筒10の表面に複数の溝が形成される。その溝は、最終的に流体流路14となるものである。続いて、ワックスのような充填剤が複数の溝に充填される。ここで、充填剤は、その露出面と基材部の表面（露出面）とが概ね同一の平面を成すように充填される。

[0059] 次に、充填剤及び内筒10（基材部）の露出面に銀粉のような導電層が形成される。すなわち、電鍍法において、電鍍皮膜を形成する領域に導電処理を施す。そして、電鍍法により、導電処理を施された充填剤及び内筒10の表面に、電鍍皮膜として第1層12が形成される。

[0060] 次に、上述の実施の形態で説明された方法により、第1層12上に、コー

ルドスプレー膜として第2層13が形成される。例えば、銅のコールドスプレー膜を10mm程度積層する。この第1層12と第2層13とを合わせた膜厚が、外筒15として所望の膜厚となるようにする。

[0061] その後、複数の溝から充填剤を溶融等の方法により除去する。それにより、外筒15と内筒10とで囲まれた複数の冷却流路14を有する構造体を製造することができる。

[0062] このように、本実施の形態では、電鍍法とコールドスプレー法を組み合わせることで外筒15を成膜している。ここで、コールドスプレー法の成膜速度は電鍍法の成膜速度と比較して極めて速い。そのため、電鍍法とコールドスプレー法を組み合わせることで外筒15の膜（例：銅膜）を成膜する場合の方が、電鍍法だけで成膜する場合と比較して、極めて短期間に成膜を終了させることができる。それにより、膜の強度や伸びなどの力学的特性を維持しながら、構造体の製造期間を短縮できる。

[0063] また、第1層12を電鍍法で、第2層13をコールドスプレー法でそれぞれ形成する場合、第1層12を相対的に薄くし、第2層13を相対的に厚くすることが好ましい。それにより、製造期間の短縮や製造コストや製造の手間の削減を図ることができる。

[0064] 以上、本発明の実施の形態が添付の図面を参照することにより説明された。但し、本発明は、上述の実施の形態に限定されず、要旨を逸脱しない範囲で当業者により適宜変更され得る。

[0065] 本出願は、2013年2月19日に提出された日本国特許出願2013-030378を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

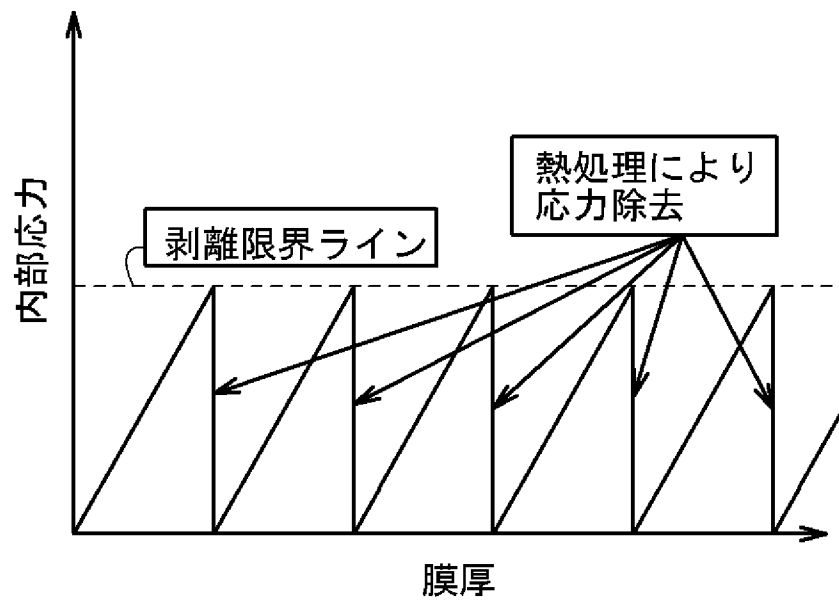
- [請求項1] 被成膜対象上に形成される膜の厚さが所望の膜厚になるまで、単位成膜処理を繰り返し実行するステップを有し、
前記単位成膜処理は、
チャンバ内に前記被成膜対象を設置するステップと、
前記チャンバ内の雰囲気为非酸化性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気に設定するステップと、
前記雰囲気中でコールドスプレー法により前記被成膜対象に対して成膜を行うステップと、
前記成膜後の前記被成膜対象に対して熱処理を施すステップとを含む
成膜方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の成膜方法であって、
前記コールドスプレー法により金属膜の成膜が行われる
成膜方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の成膜方法であって、
前記所望の膜厚は1mm以上である
成膜方法。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の成膜方法であって、
前記所望の膜厚は10mm以上である
成膜方法。
- [請求項5] チャンバ内に被成膜対象を設置するステップと、
前記チャンバ内の雰囲気为非酸化性ガス雰囲気あるいは真空雰囲気に設定するステップと、
前記雰囲気中でコールドスプレー法により前記被成膜対象に対して成膜を行い、前記被成膜対象上に膜厚1mm以上の膜を形成するステップと
を含む

成膜方法。

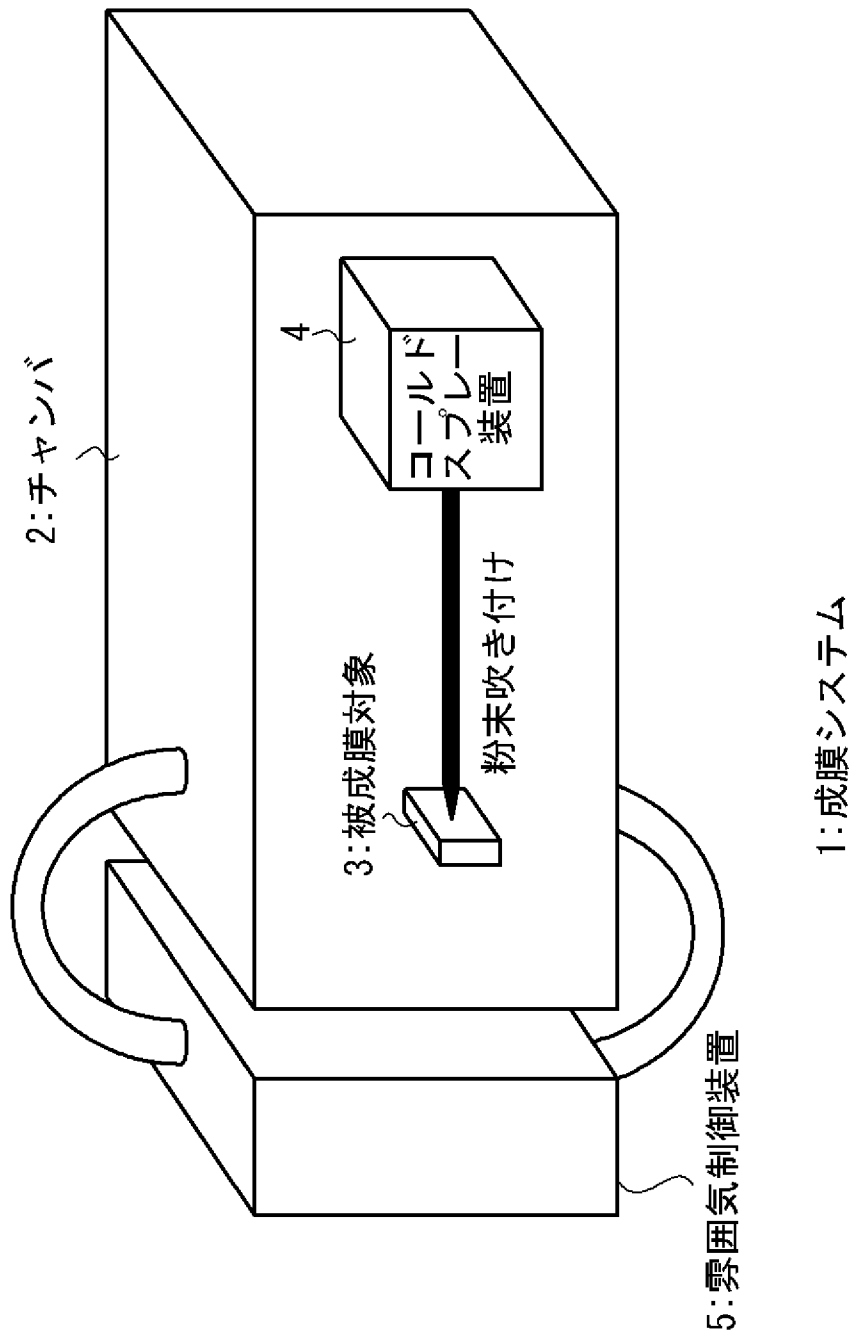
[請求項6]

請求項5に記載の成膜方法であって、
前記コールドスプレー法により金属膜の成膜が行われる
成膜方法。

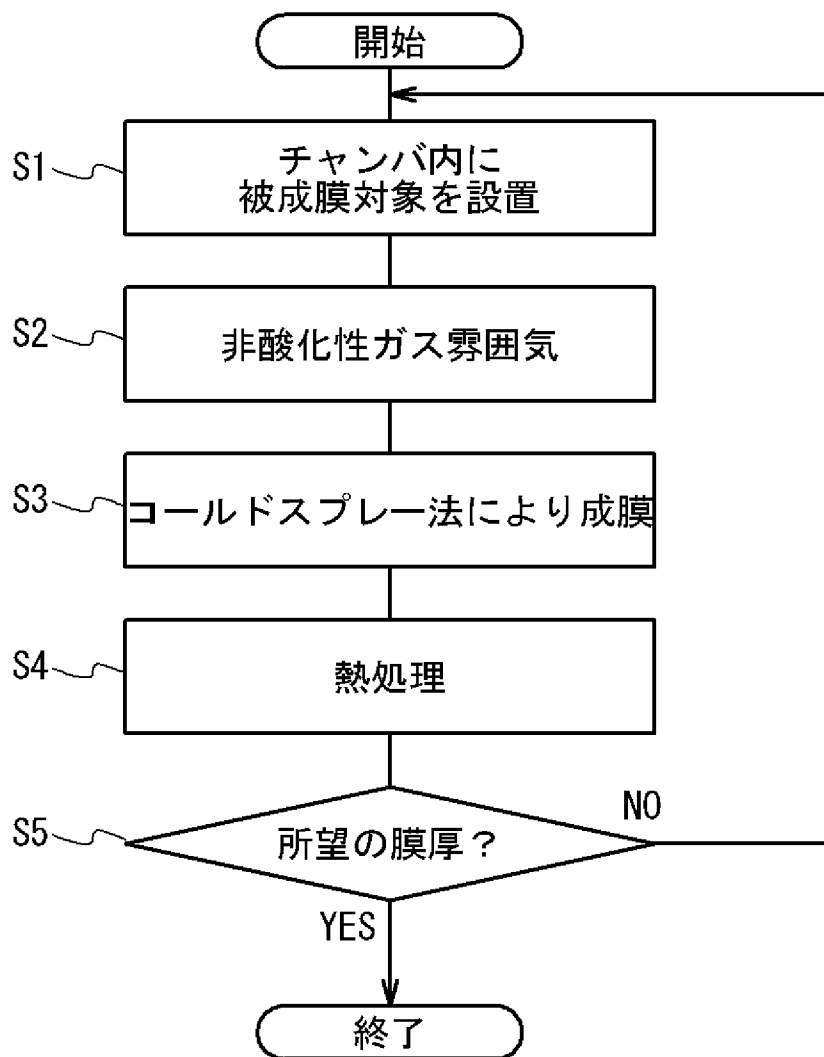
[図1]



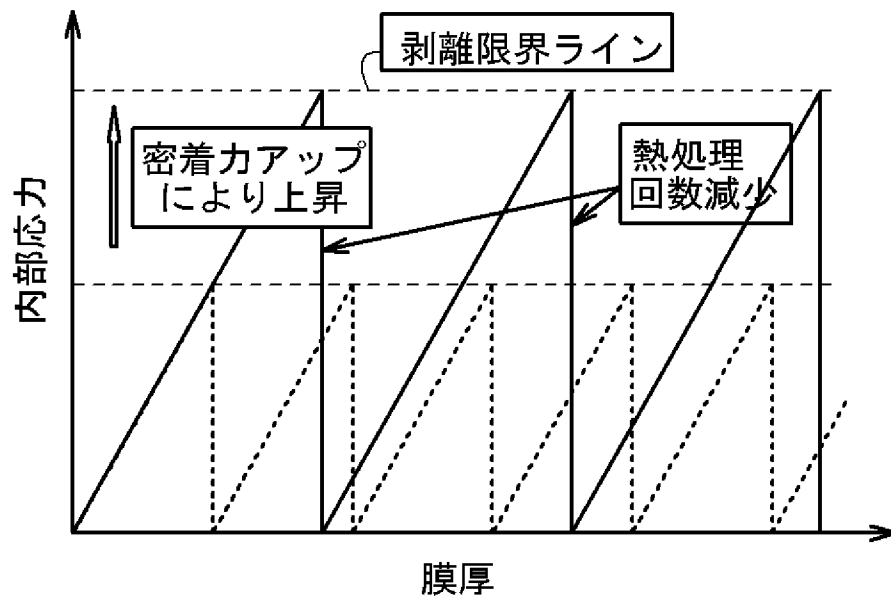
[図2]



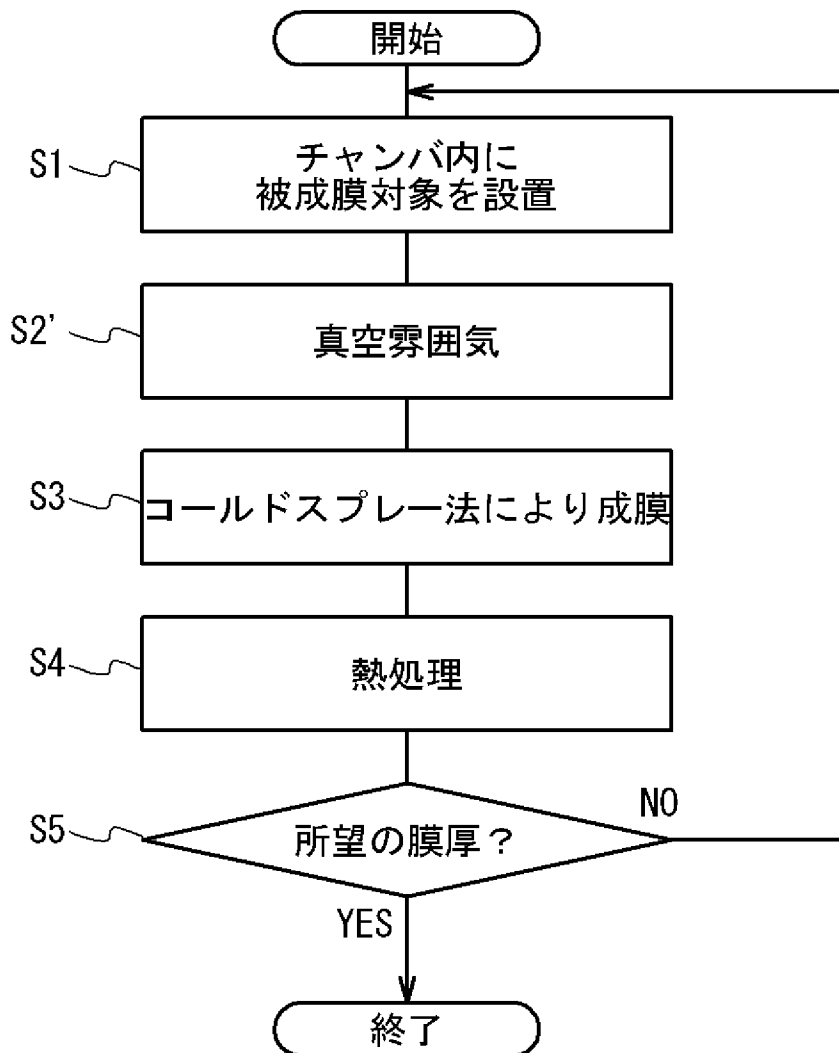
[図3]



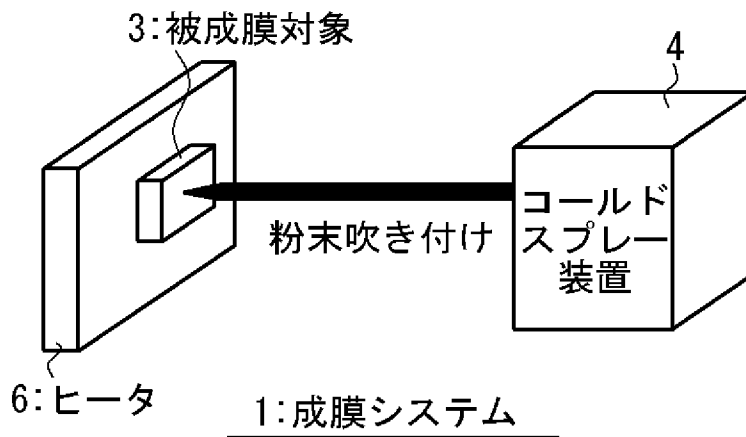
[図4]



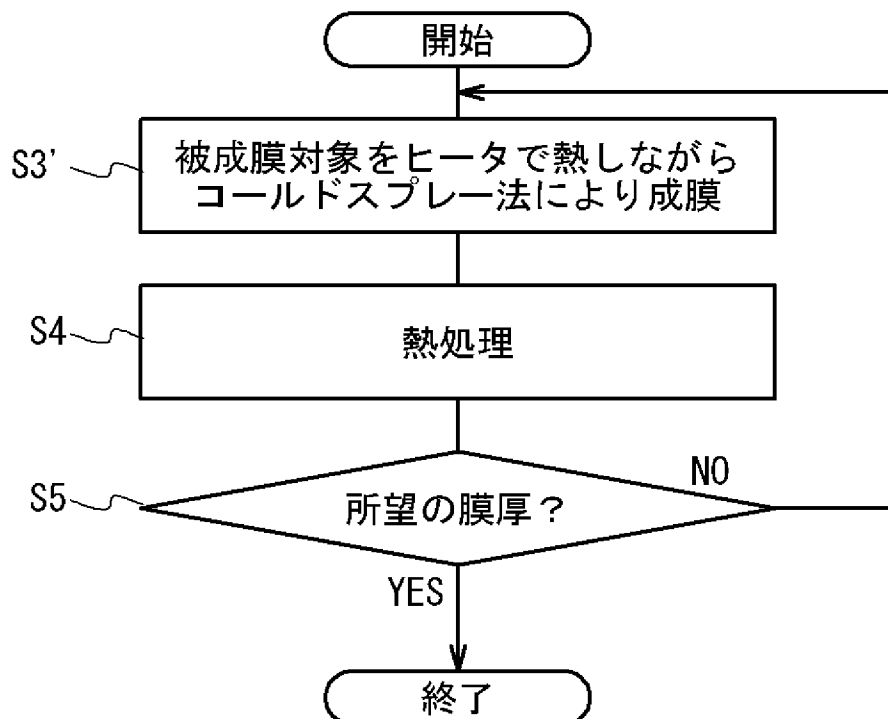
[図5]



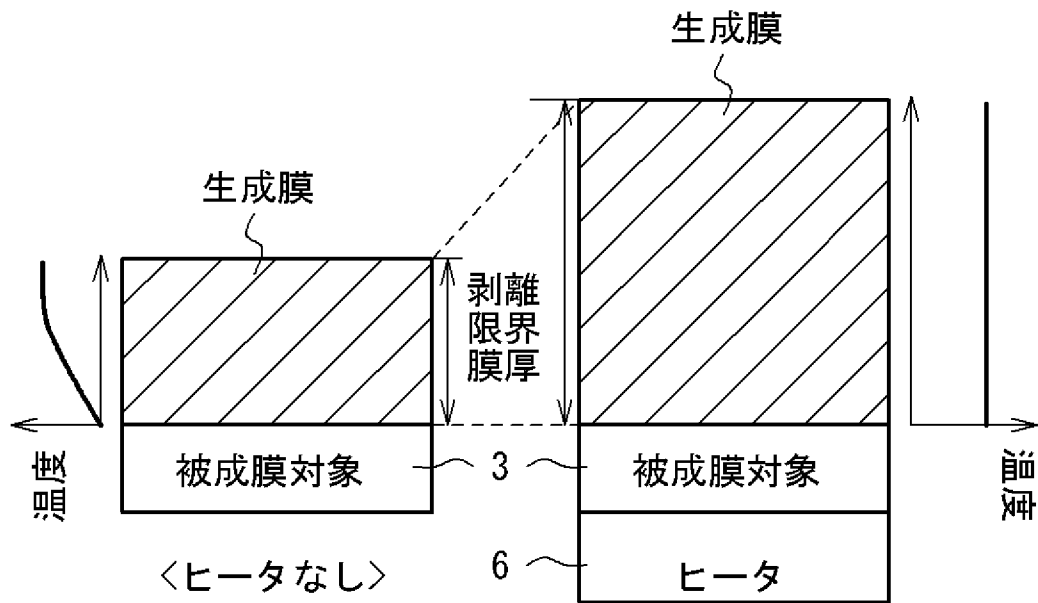
[図6]



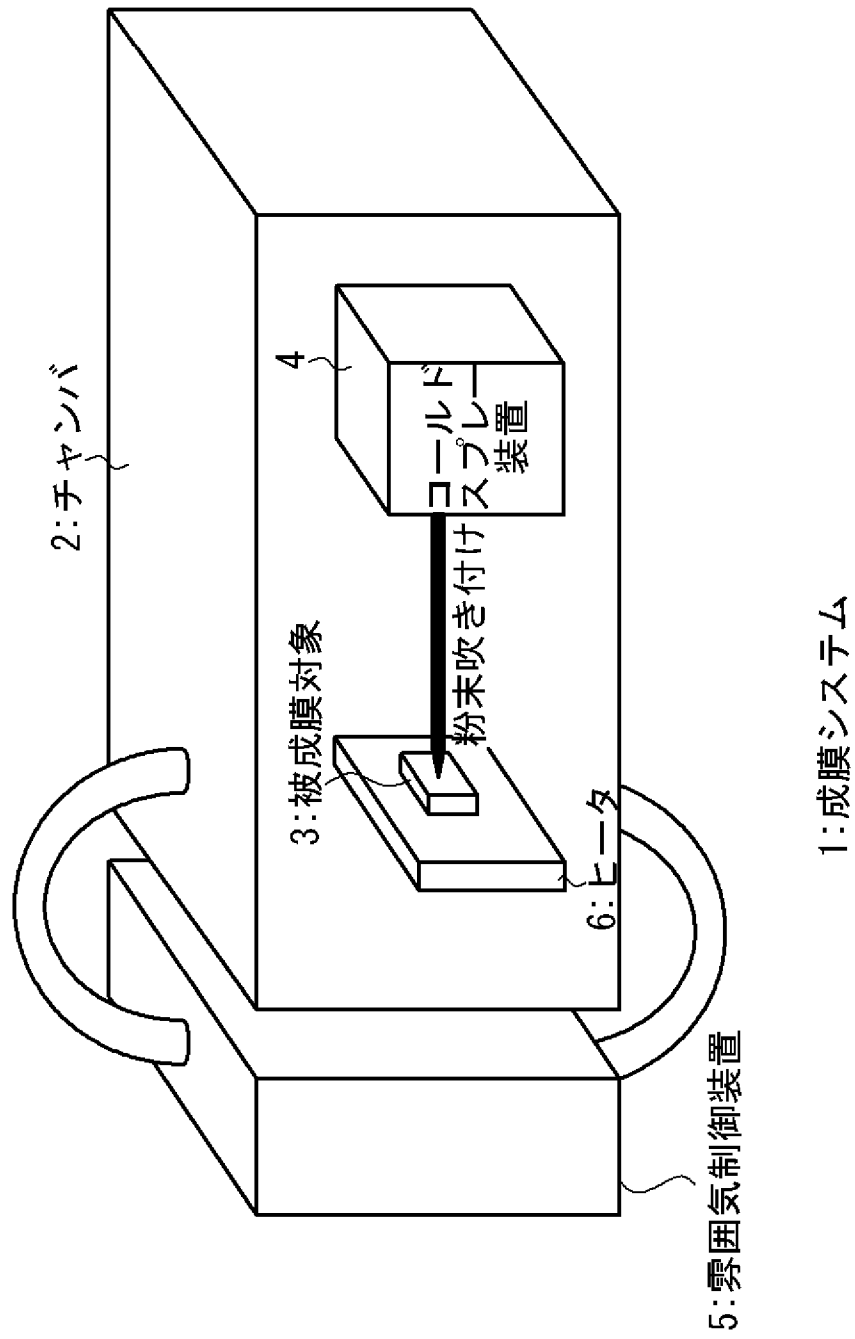
[図7]



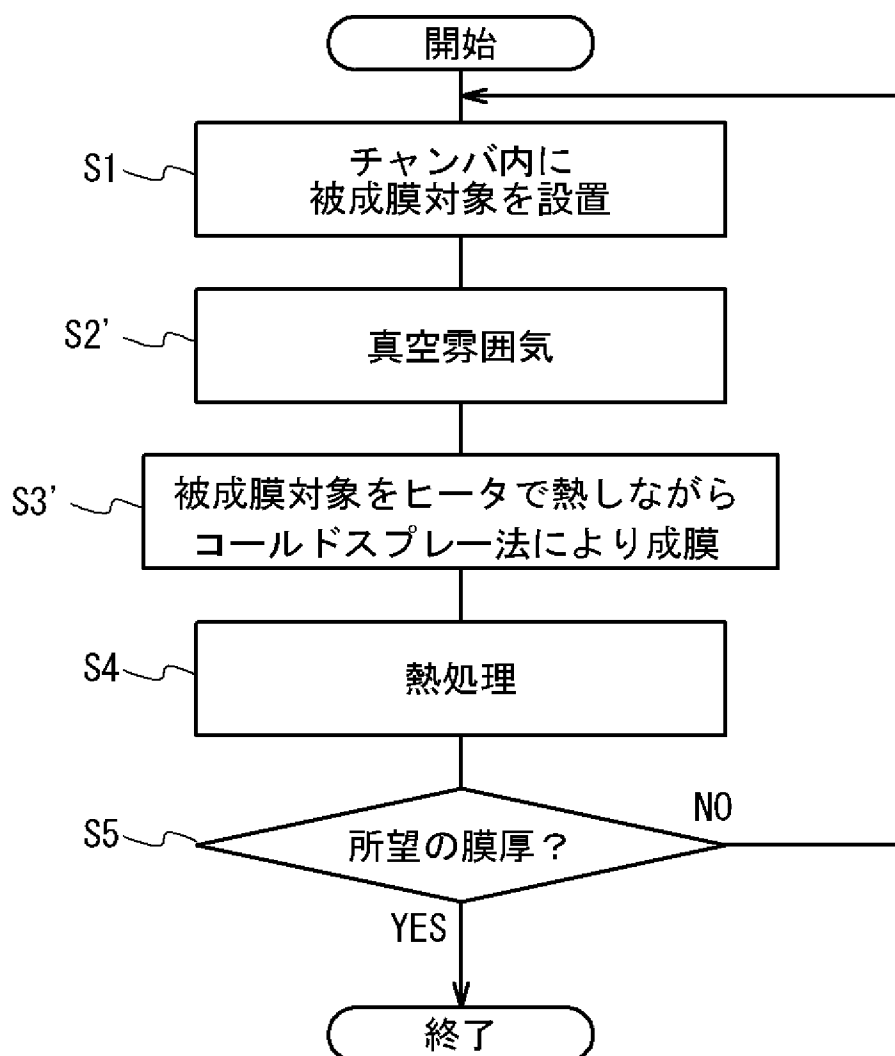
[図8]



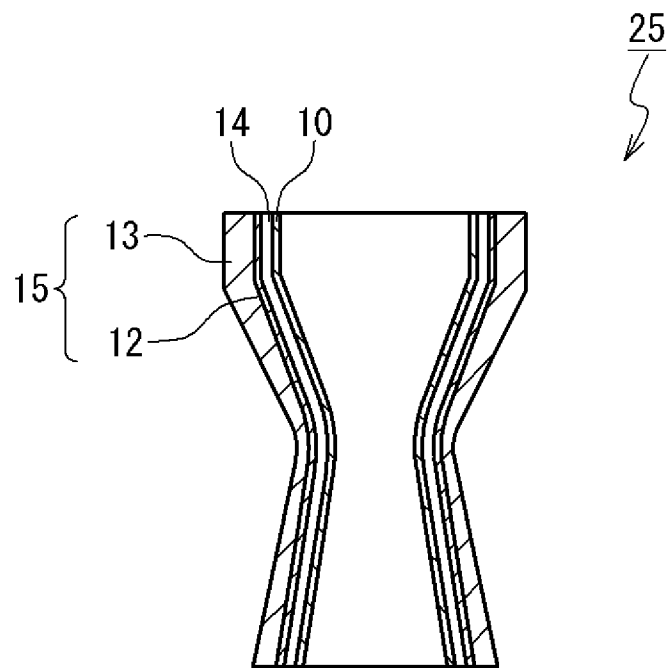
[図9]



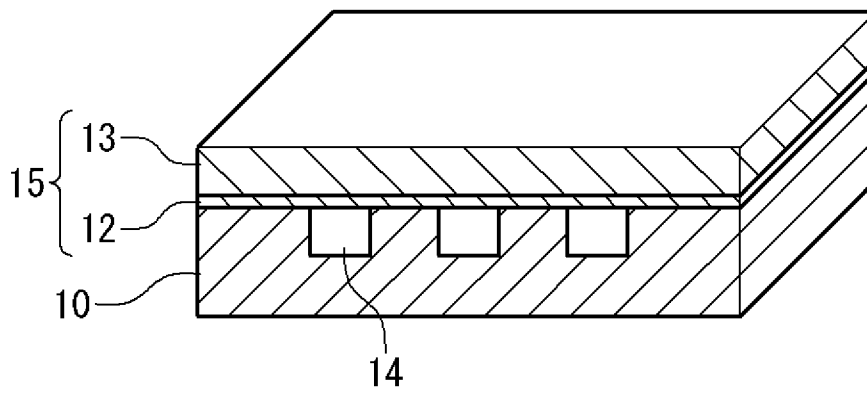
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C24/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C24/00-30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-161161 A (United Technologies Corp.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims 1, 2; paragraphs [0012] to [0030] & US 2006/0121187 A1 & EP 1666636 A1 & KR 10-2006-0063639 A & CN 1782127 A & SG 122923 A & MX PA05013017 A	5, 6 1-6
Y	JP 2009-191349 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claim 1; paragraphs [0008], [0020], [0026], [0027] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2013 (30.05.13)

Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C24/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C24/00-30/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-161161 A (ユニテッド テクノロジーズ コーポレイション) 2006.06.22, 請求項 1, 2, 【0012】 - 【0030】 & US 2006/0121187 A1 & EP 1666636 A1 & KR 10-2006-0063639 A & CN 1782127 A & SG 122923 A & MX PA05013017 A	5, 6 1-6
Y	JP 2009-191349 A (本田技研工業株式会社) 2009.08.27, 請求項 1, 【0008】, 【0020】, 【0026】, 【0027】 (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.05.2013	国際調査報告の発送日 11.06.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 寿美 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 4143