

フィルタードアーク蒸着装置と ガラスモールドプレス離型用DLC膜の開発

豊橋技術科学大学大学院
電気・電子情報工学系 教授

たきかわ ひろふみ
滝川 浩史

<http://pes.ee.tut.ac.jp/>

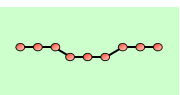
第32回学術講演会 無機材料に関する最近の研究成果発表会 ―材料研究に新しい風を―
 平成27年(2015)年1月26日@住友会館(泉ガーデンタワー42階)
 主催:公益財団法人 日本板硝子材料工学会

カーボン(炭素)の結合

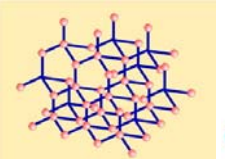
●カルピン(sp混成軌道の一次元構造)

=C=C=C=C=

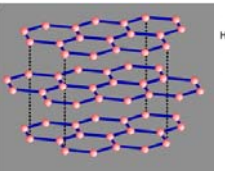
-C≡C-C≡C-



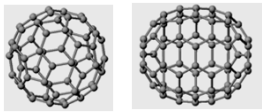
●ダイヤモンド(sp³混成軌道の三次元構造)



●グラファイト(sp²混成軌道の二次元構造)
(黒鉛)



●フラーレン(sp²混成軌道の三次元)
C₆₀ C₇₀ クロトーのWebから

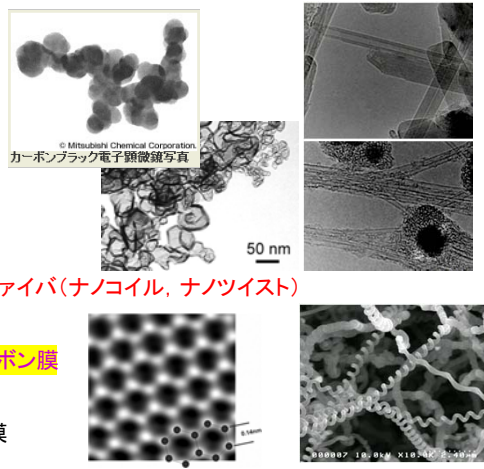


●アモルファス(非晶質)カーボン (sp²・sp³混成軌道)
◆ダイヤモンドライクカーボン(DLC)

ナノカーボン材料

- 粉体状
 1. カーボンブラック
 2. カーボンナノホーン
 3. カーボンナノバルーン
 4. ナノダイヤモンド
 5. フラーレン
 6. グラフェン

※アークブラック
- 繊維状
 1. カーボンナノファイバ
 2. カーボンナノチューブ
 3. ヘリカルカーボンナノファイバ(ナノコイル, ナノツイスト)
- 膜状
 1. ダイヤモンド膜
 2. **ダイヤモンドライクカーボン膜**
 3. カーボン膜
 4. フラーレン膜
 5. カーボンナノウォール膜
 6. グラフェン




ダイヤモンドライクカーボン(DLC)とは

アモルファス(長距離秩序がなく, 結晶粒界を持たない)
sp²混成とsp³混成とが混じっている

スーパーハードDLC

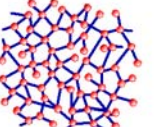
水素フリーDLC

Diamond



●ダイヤモンド(sp³)

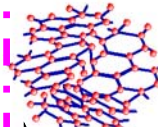
ta-C



sp³成分50%以上

ta-C:H

a-C

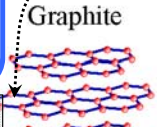


sp²成分50%以下

a-C:H

(sp²-100%アモルファス)
グラッシーカーボン
μC-グラファイト

Graphite



●グラファイト(sp²)

水素含有DLC

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

機能性膜(硬質膜)コーティング

特徴

- ◆ 耐摩耗性
- ◆ 高摺動性
- ◆ 硬質性
- ◆ 耐食性
- ◆ 耐熱性, など

応用例

- ◆ 金型
- ◆ 切削工具
- ◆ 一般機械部品
- ◆ 自動車部品など




SKYLINE

日本ITF




開発技術の 日立ツール

日本アイ・ティ・エフ株式会社

	TiN	DLC	TiAlN
硬度Hv	2200	3500	2600
摩擦係数	0.55	0.10	0.55
酸化温度	500°C	400°C	800°C

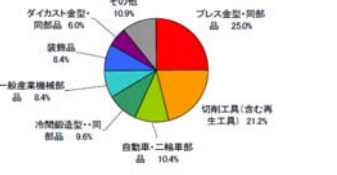
オンワード技研

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

PVD・CVD・TD の市場

受託市場規模：2007年度約331億円→2010年度約379億円(見込み)


2007年度 PVD・CVD・DLC の受託加工市場の需要分野別構成



ダイカスト金型-同部品	6.0%	その他	10.9%	プレス金型-同部品	25.0%
裝飾品	8.4%	切削工具(含む再生物)	21.2%	一般産業機械部品	8.4%
冷間鍛造型-同部品	9.6%	自動車-二輪車部品	10.4%		

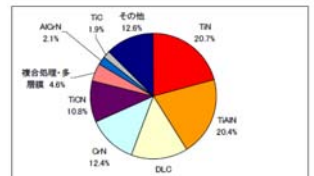
2007年度材料別市場規模

DLC: 55億円 (22億円@2003)	TiN: 51億円 (41億円@2003)
CrN: 30億円 (13億円@2003)	TiAlN: 50億円 (26億円@2003)
TiC: 27億円 (29億円@2003)	



近いうちに100億円市場に成長!

2007年度 PVD・CVD・DLC の受託加工市場の総額材料別構成



AGH	2.1%	TiC	1.9%	その他	12.6%	TiN	20.7%
複合処理-多層膜	4.6%	TiCN	10.8%	DLC	14.6%	TiAlN	20.4%
GH	12.4%						

有限会社デジタルリサーチ:「2009年度版 PVD・CVD・TD-DLC受託加工市場の現状と展望」より

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLC膜の実用例

切削工具



日本ITF

剃刀の刃



ジレット

HDD磁気ヘッド&メディア



写真 三菱電機磁気ヘッド

リング



オリンパス (日新電機, 日本ITF)

クルマ部品



カヤバ KYB

装飾品等



シチズン時計

水洗バルブ



東陶(←日新電機)

ペットボトル



国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLCの応用例(a-C:H?) ~腕時計~

シチズン時計株式会社 ATTESA

ATD53-3083 ¥136,500

1層~2層程度

DLC	Ti/Si	基材
-----	-------	----

MR-G The G MRG-7500BJ-1AJF ¥122,500

MRG-8100B-1AJF ¥300,000 (税別)

ジェットセッター 157,500円(税込)

ROLEX

セイコーさんは?

耐摩耗性と美しい黒を実現する デュラテクトDLC

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLCの応用例(a-C:H) ~PETバリア膜~

ガスバリア膜

干渉縞があることが明瞭にわかる

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

光学ガラスレンズ産業

光学ガラスレンズ

	球面ガラスレンズ	非球面ガラスレンズ
長所	加工が容易	機器の小型化・軽量化
短所	機器の小型化・軽量化劣	加工が難しい

球面収差大 除去 3枚必要 1枚でO.K.

焦点スリ

ガラスレンズはプラスチックレンズと比べ
 ☺ 屈折率範囲が広い
 ☺ 耐環境性に優れる

非球面ガラスレンズの世界市場の需要と予測

市場予測: ガラスモールド非球面レンズの需要予測, pp.6-7 (2007.6) 富士キメラ総研

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

非球面ガラスレンズの製造工程

研削・研磨法

ガラス材料 → 第一研削 → 第二研削 → 洗浄 → 第一研磨 → 第二研磨 → 芯取り → 完成

6工程!!

プレス成形

成型温度: 400~700°C 高温・高圧 プレス
 雰囲気: 窒素 or 真空

研削・研磨法に比べ、
 ① 工程単純
 ② 工程時間短縮
 ③ 産業廃棄物削減
 製造コストが安価、環境にやさしい

モールドプレス法

金型保護膜
 ■ DLC膜
 ■ 金属系膜

金型 → レンズ → 金型

東芝機械ホームページより抜粋

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLC種のトライアングル

DLCの分類

Diamond sp^3

真空アークだけ!
 (H-free tetrahedral DLC)

すべてのDLCを形成できるのは、真空アーク蒸着法のみ!

スパッタ, etc.

Plasma CVD

Polymer DLC

HC polymers

HC Liquids

HC Gases

H Gas

Glassy C

Evap. C

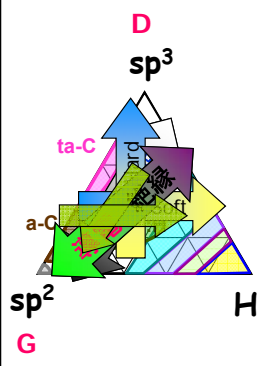
Graphite sp^2

J. Robertson, Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop. UK 76 (1997) 335.

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLCの特性変化



項目	変化
色	透明 ← ta-C, ta-C:H, a-C:H, a-C → 黒 (sp ² が多いほど黒い; G点に近いほど黒)
硬度/弾性係数	高 ← ta-C, [ta-C:H, a-C], a-C:H → 低 (sp ³ が多いほど硬い, H含有量大で軟化)
摩擦係数	条件による
緻密性	高 ← ta-C, a-C, a-C:H, a-C:H → 低
密着性	低 ← ta-C, [ta-C:H, a-C], a-C:H → 高 (硬いほど密着性悪い; 内部応力が高い)
耐熱性 (酸化温度)	高 ← ta-C, [a-C, ta-C:H ?], a-C:H → 低
電導性	絶縁性 ← ta-C, a-C → 導電性 H含有量大で絶縁性(or G点から離れるほど)

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLC(ta-C)の応用例

切削工具



オーロラコート®

自動車部品

2006年3月15日



DLCコーティング
バルブリフター

ハードディスク



豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

DLC膜形成シミュレーション

N. A. Marks, et al. (2003) **アモルファスカarbon膜形成モデル**

(a) 1 eV (b) 70 eV

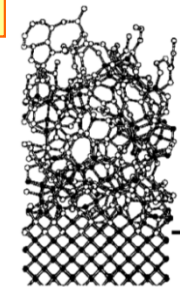
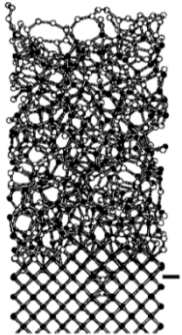
分子動力学シミュレーション

個々の原子の運動を、ニュートン方程式を解く事で求める方法

イオンエネルギー

(a) 1 eV
sp²結合を最も多く含む膜を形成

(b) 70 eV
sp³結合を最も多く含む膜を形成

N. A. Marks et al., Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

成膜法の分類

CVD

- 熱CVD
- 光CVD
- プラズマCVD
 - 直流プラズマ
 - ホローカソードプラズマ
 - EBEP
 - RFプラズマ
 - マイクロ波プラズマ
 - パルスプラズマ
 - ECRプラズマ
 - 表面波プラズマ
 - その他

原料: 炭化水素ガス 有機溶液蒸気

a-C:H

ドライプロセス (真空気相プロセス)

- イオンビーム支援 (ミッシング, IBAD, PBII&D, 照射), クラスタービーム支援
- イオンプレーティング
 - イオン化蒸着
 - ホローカソードアーク
 - 電子ビーム励起プラズマ
 - 真空アーク蒸着

原料: 固体黒鉛

ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H

ウェットプロセス (大気圧液相プロセス)

- 各種メンキ
- ロールコート法
- ディップコート
- スピンコート
- スプレーコート
- 液中プラズマ

原料: 固体黒鉛

a-C, a-C:H

PVD

- スパッタ
 - 各種スパッタ
 - アンバランスマグネトロン
- プラズマ昇華
 - シャントングアーク
 - 表面波励起
 - 誘導
- パルスレーザーアブレーション: PLD
- 真空蒸着 (抵抗蒸発)
- 電子ビーム蒸着

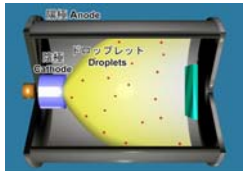
原料: 固体黒鉛

Glassy carbon, μ C-Graphite

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

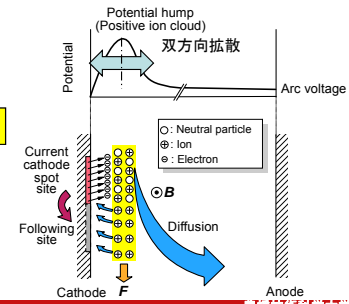
真空アーク陰極点の現象と陰極点駆動



陰極点を高速に運動させて、特定箇所の過熱を防ぎ、ドロップレットの発生を抑制

イオンの動きで律則されるため、フレミング左手の法則で予測される方向とは逆に運動。

逆駆動 (Retrograde motion)



永久磁石 電磁コイル 駆動 磁界 電流 Cu陰極

Ti陰極

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

真空アークの陰極点運動

黒鉛陰極

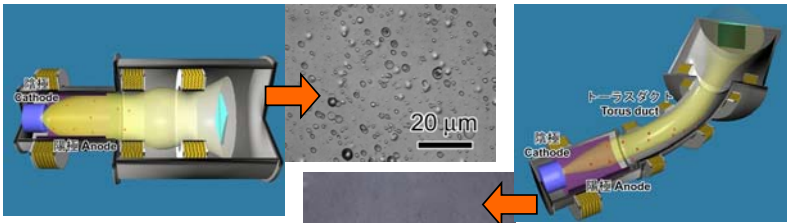


豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

FADを用いた成膜例

直線状FAD Straight-FAD Al薄膜 トーラスFAD Torus-FAD



20 μm

20 μm

(45 degree bend)

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

黒鉛ドロップレットの除去方法

金属陰極 ドロップレット: 液体状 → 壁にくっつく 黒鉛陰極 ドロップレット: 固体 → 壁で反射

視線からずれていれればOK

視線からずれていてもダメ!

T-FAD

Cathode

ダクトは径違い

それぞれのパスを分離する必要あり!

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

T-FADにおけるプラズマビームの様子

(a) Cathode surface: Cathode spot, Droplet

(b) T-duct (front): Droplet

(c) T-duct exit (Tilt angle): Droplet, Plasma

Labels in diagram: 陰極 Cathode, 陽極 Anode, 貯留室 End pocket, 反射板 Reflector

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

T字状フィルタードアーカ蒸着(T-FAD)

† ドロップレットをプラズマから分離
 † 中性粒子も分離
 † リアルイオンプレーティング

Labels in schematic: 基板 Substrate, アライナー Aligner, スキャナー Scanner, 静電トラップ Electrostatic trap, 陰極 Cathode, ドロップレット Droplets, 陽極 Anode

真空アークプラズマの発生技術
プラズマの磁界+電界制御技術

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

T-FADを用いた均一膜厚成膜

T-FADのビームスキャンニング

回路図

```

      graph LR
      FG[Function generator] --> X[PWM-DC amplifier]
      FG --> Y[PWM-DC amplifier]
      X --> Xcoil[X軸スキャナコイル対]
      Y --> Ycoil[Y軸スキャナコイル対]
      
```

波形成 増幅 磁界印加

マルチモーション基板固定台

複雑なワークに対応 **開発**

回転 振子 公転

ビームモーション制御 → 均一膜厚ta-C膜形成

基板固定台制御

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

半球面金型への成膜の様子

*撮影の都合上反転

振子運動 回転運動 Plasma beam ダクト出口

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

In-situ膜厚モニタリング

● これまでの膜厚測定方法
チャンバから取り出し、膜厚を計測

● 今回のシステム
チャンバから取り出さず、膜厚を計測

In-situ膜厚モニタリングシステム

反射率を測定

光学膜厚推定法

反射率測定結果

膜厚 $d = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m-1}}{4n(\lambda_m - \lambda_{m-1})}$

DLCの色と膜厚の関係から算出
In-situ膜厚モニタが可能に!

M. Kamiya, et al., Journal of IAPS, 17, 2, pp.125-132 (2009) in Japanese.

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

高品質スーパーDLC成膜・除膜プロセス

基板にあわせたプロセス

基板洗浄

- 研削・研磨
- 超音波洗浄
- 蒸気洗浄

基板を装置内へ搬入

基板前処理

- Ar-RFプラズマ処理
- イオンガンエッチング
- C/Ar フラズマビームエッチング

目的のDLCを成膜

- 雰囲気ガス
- 圧力
- 基板バイアス
- 基板温度

DLC成膜

基板の取り出し

基板表面の調整

表面粗さ 50 nm以下
異物(ダスト等)除去
有機物除去

基板表面のクリーニング・酸化層除去

DLC除膜

- 酸素プラズマアッシング
- C/O₂ フラズマビームアッシング

基板の再利用

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

最後に...

ブラックDLCから、カラフルDLCへ! DLCは更に進化する!
(スーパーDLC)

分野	スーパーハードDLCの応用	備考
精密機械	HDDスライダ保護膜	実用中
工具	アルミ合金ドライ切削用加工具	販売中
	銅合金ドライ切削用加工具	機能OK
	アクリル樹脂用仕上げ加工具	機能OK
	リードフレーム/パンチ・曲げ具	販売中
自動車部品	バルブリフタ、ピストンリング/ピン	実用中
	その他	開発中
金型	ガラスレンズ用金型	実用中
	樹脂用金型	今後に期待
電子材料	絶縁埋め込み膜 (SOD)	今後に期待
	電子・光学・磁気デバイスベース膜	今後に期待
その他	各種記録ディスク保護膜	今後に期待
	装飾品	一部販売中
	樹脂・ゴム保護膜	開発中
	木材切削工具	開発中

豊橋技術科学大学

国立大学法人 豊橋技術科学大学 TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Plasma Energy System Lab.

お礼

ご支援ありがとうございました。

豊橋技術科学大学