

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 発表1: 研究背景

研究課題名: 次世代プロセス・材料調製・評価技術の開発研究

発表1: ドロップレットフリーな蒸着を用いた直流フィルターアーク蒸着によるTiN膜形成

発表2: HF-CVDによるダイヤモンド膜形成における未処理基板のCo挙動観察

滝川・針谷研究室  
滝川 浩史, 針谷 達, 坂東 隆宏  
令和4年度 エレクトロニクス先端融合研究プロジェクト  
2023年2月27日(月)@豊橋技術科学大学 A棟101講義室

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 発表1: 研究背景

### 窒化チタン(TiN)コーティング

- 耐摩耗性
- 耐食性
- 耐熱性
- 刃具への一般的なコーティング膜
- 極薄膜(約2μm)を形成
- 刃形状を損なうことなく耐久性の向上

### 直流真空アーク蒸着法

陰極点から放出される陰極物質のイオンと中性粒子を利用同時にドロップレットも放出

### フィルターアーク蒸着 (FAD)

フィルターアーク蒸着 (FAD) は、ドロップレットの付着を抑制し、プラズマによってプラズマを基板上に輸送する。ドロップレットは電荷的中性のため直進する。曲げると成膜速度が減少する(中性粒子が成膜に寄与しなくなる)

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 成膜装置 研究背景・コンセプト

### ドロップレットフリー(高品質)なDLC成膜手法

T-Shape Filtered Arc Deposition (T-FAD)

原理: 磁界によってプラズマを輸送。ドロップレットは電荷的中性のため、直進する。曲げるとドロップレットフリーな膜の形成

### 成膜装置を小型化し金属窒化物膜形成へ適用

目的: ドロップレットフリーな金属窒化物膜の形成

Linear-type FAD (L-FAD) アーク形状: コイル線線コイル

期待: ドロップレットフリーな膜形成。スパッタと同様な膜形成。広成膜範囲

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 成膜方式の比較

成膜方式	ノーマルアーク	スパッタ	L-FAD	W-FAD	T-FAD
層厚-基板間距離	約200mm	約150mm	360mm	410mm	830mm
成膜速度	○	○	○	△	×
成膜範囲	○	○	○	△	×
量産性	△	○	○	△	×
ドロップレット少なさ	△	○	○	△	△
平滑性	×	○	○	○	△

金属材料に2種類のFADを開発

- 成膜速度重視 ⇒ L-FAD
- 平滑性重視 ⇒ W-FAD

それぞれでTiN膜を作製・評価

特徴: 磁界によってプラズマを基板上に輸送。ドロップレットは電荷的中性のため直進する。曲げると成膜速度が減少する(中性粒子が成膜に寄与しなくなる)

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## L-FADおよびW-FADの構成

### L-FAD

陰極-基板間距離: 360mm

特徴: 独立コイル状陰極によるドロップレットシールド。アーク電流によりフィラメント生成(プラズマ輸送)。イオンのみでの成膜のため膜が高密度。追加の外部電源・電磁コイル不要。装置の小型化。陰極が独立。

### W-FAD

陰極-基板間距離: 410mm

特徴: 独立コイル状陰極によるドロップレットシールド。アーク電流によりフィラメント生成(プラズマ輸送)。イオンのみでの成膜のため膜が高密度。追加の外部電源・電磁コイル不要。装置の小型化。陰極が独立。

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 実験条件

### 前処理

① 加熱による基板脱ガス  
目的: クラック、アーキの防止

ワーク温度 (°C)	400
加熱時間 (min)	60

② Arガスエッチング  
目的: 剥離の防止

プロセスガス	Ar
基板バイアス (V)	DC -400
処理時間 (min)	5

### 成膜

プロセスガス	N <sub>2</sub> (30 sccm)
プロセス圧力 (Pa)	0.3
陰極	Ti
アーク電流 (A)	110
基板バイアス (V)	DC -100
陰極位置	フレット電石φ17L3
アークオフ	中心極度位置φ17L3
成膜時間 (min)	L-FAD: 3×1セット W-FAD: 5×1セット

### 分析手法

表面形状/粗度比	FE-SEM (日立ハイテック, SU8000TypeII)
組成分析	ナノイオン顕微鏡 (島津製作所, SFT-3500)
結晶性	XRD/ラジク, RINT-2500
膜厚	ナノインデントレーション試験

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## L-FAD 基礎特性

### 成膜有効範囲

T-S距離 360mm, 陰極出口径 φ100mm

### 成膜速度・色味

360 nm/min, 1.8 μm

### 磁界輸送によるドロップレットの低減効果

光学顕微鏡(明視野) 成膜時間 0.5min

光学顕微鏡(暗視野) 成膜時間 0.5min

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## W-FAD 基礎特性

### 成膜有効範囲

T-S距離 410mm, 陰極出口径 φ100mm

### 成膜速度・色味

28 nm/min, 1.7 μm

### 磁界輸送によるドロップレットの低減効果

光学顕微鏡(明視野) 成膜時間 0.5min

光学顕微鏡(暗視野) 成膜時間 0.5min

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## ドロップレット数, 硬さの比較

### ドロップレット数

① L-FAD: ドロップレット数: 4.0個/μm<sup>2</sup>, 膜厚 1.8 μm

② W-FAD: ドロップレット数: 4.0個/μm<sup>2</sup>, 膜厚 1.7 μm

### 硬さ

Normal arc	2.8
Sputter	1.0
L-FAD	1.5
W-FAD	1.7

ノーマルアーク・スパッタ品より20%硬い。W-FADではイオンのみで成膜するため膜密度が上昇した結果

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 発表2: 研究背景

### 研究背景

CFRP...炭素繊維と樹脂の複合材 (Carbon Fiber Reinforced Plastics)

軽量化かつ高強度な素材

自動車、航空機の材料として使用量増

軽量化 ⇒ 燃料消費量 ↓, CO<sub>2</sub>排出量 ↓

一方で、加工時にPAや層間剥離が生じやすい

### ダイヤモンド薄膜

軽さかつ高強度な素材

CFRP切削工具用コート材として最適

結晶の微細化 ⇒ 滑らかなコート面 ⇒ 良好な加工精度

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## ダイヤモンド成膜方法と課題

### ダイヤモンド成膜方法

CVD法 (Chemical vapor deposition)

原料ガスを分解し、ダイヤモンド合成

熱フィラメントCVD法 (HF-CVD)

原料: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

Substrate (700-1000°C)

### 成膜時の課題

工具母材: WC粒, Coバインディング

成膜基板: 超硬 (WC-Cn)

硬さ・粘性に優れる

Coの影響を必要す前処理が必要

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## Coの影響と除去前処理

### 現行手法: 薬品によるCoエッチング

基板表面近傍のCoバインディングを溶解除去 ⇒ 基板表面が脆くなる

廃液処理が必要。環境負荷 大 (SDGsに不適合)

### 不均一形成メカニズム

核形成時、基板内部から表面へCoの浮き出し

Coが弱りながら結晶成長する

Coによってダイヤモンド合成抑制 ⇒ 不均一な結晶成長

本研究の目的: 1. NCDでの不均一形成メカニズムの追究, 2. ダイア合成各過程でのCo挙動の追究, 3. 不均一形成箇所(断面)の様子を捉えることによるメカニズムの追究

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## 実験方法

### ダイヤモンド成膜手順

(#0) 基板洗浄

(#1) シード処理

(#2) フィラメント炭化処理

H<sub>2</sub> 1500 sccm, CH<sub>4</sub> 100 sccm, 到達温度 660°C, 処理時間 30 min

共通成膜条件

導入ガス	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
フィラメント材料	Tungsten, φ0.3 mm
フィラメント電流	100 A
フィラメント温度	約2000°C
基板-フィラメント距離	15 mm
プロセス圧力	1.0 kPa
使用基板	WC-Tv7%Co

時分解(各過程)で表面・断面を観察

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## ダイヤモンド成膜後表面 (30分・100分)

### 30 min

90 min MCD, 630 nm NCD

### 100 min

90 min MCD, 630 nm NCD

核からの結晶成長によってMCD膜形成

浮き出しCo粒サイズ 0.2~0.5 μm (30 min) → 1 μm (100 min)

多くの二次核形成によってNCD膜形成

浮き出しCo粒サイズ 0.1~0.3 μm (30 min)と100 minで変化なし

WC粒の凝結が進行

豊橋技術科学大学  
豊橋技術科学大学

## NCD不均一膜形成メカニズム

In MCD ⇒ 先行研究と一致	In NCD
浮き出したCo粒の大きさ Large (~1 μm)	Small (~400 nm)
表面WC粒凝結現象 少ない	多い
不均一形成の主原因 Co粒がダイア形成を阻害するため	WC基板変形のため

### NCD 100 min

炭素フィラメントが形成

炭素が熱酸化化する現象 高温 (400-800°C) の浸炭性ガス中で発生

メタルダストと同時にカーボンフィラメントが形成

カーボンフィラメントは金属を押し上げる方向に成長

考察: カーボンフィラメントの形成がWC粒凝結の駆動力として作用している可能性