

平成 2 6 年 6 月 6 日現在

機関番号： 8 7 1 0 4

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2011 ~ 2013

課題番号： 2 3 7 6 0 1 2 5

研究課題名（和文）クラスタープラズマによるコーティング除去技術：ガラスレンズ成型金型への展開

研究課題名（英文）The coating removal technology by cluster plasma:Expansion into glass lens mold

研究代表者

池田 健一（Ikeda, Ken-ichi）

福岡県工業技術センター・機械電子研究所・研究員

研究者番号： 3 0 4 1 6 5 1 5

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円、（間接経費） 990,000 円

研究成果の概要（和文）： 金型の再利用のため、劣化したコーティングを下地を粗くせずに除去する方法が求められている。そこで平滑化作用があるクラスターイオンをプラズマ状にして、金型全体に照射することで、均一で下地を粗くしないコーティング除去方法の開発を実施した。適切な条件を選択すれば、ガラスレンズ成型金型のコーティングを下地を粗くせずに、ほぼ均一に除去できることを実験で明らかにした。

研究成果の概要（英文）： For reuse of the mold, a method of removing damaged coating without roughening the mold is required. Therefore, for the purpose of developing a uniform coating removal process which does not rough mold, using cluster ions having a smoothing effect, in order to irradiate the entire mold, techniques of cluster ions in the plasma state was studied. It was found experimentally that if the appropriate conditions is selected, it is possible to remove coating on glass lens mold substantially uniformly without roughening the mold.

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 機械工学 生産工学・加工学

キーワード： プラズマ加工 クラスターイオン コーティング 金型 超硬合金 粗さ DLC Siドープ

## 1. 研究開始当初の背景

ガラス製品用の金型では、DLC をコーティングし、耐久性や離型性を向上させるのが一般的である。ただし、いかに優れた DLC であっても、成型回数が多くなると劣化する。DLC が劣化すると、DLC の種類によって、「金型の再製作」や「DLC 除去→再コーティング」を行う必要がある。

普通の DLC は、炭素原子と水素原子のみで形成されているので、酸素プラズマで容易に除去できる。一方、密着性向上のために中間層として SiC コーティングをしたものや、金属元素などをドーピングして機能性を付与したものが現在の主流である。これらは、酸素プラズマを強力にすることで除去することは可能ではあるが、金型素材である超硬合金（低融点・普通のガラス用）および SiC セラミックス（高融点ガラス用）の結合材が侵食されて、面が粗くなるという欠点がある。

近年、平滑化加工を目的として、クラスターイオンビームが普及しつつある。クラスターイオンとは、図 1[上]のように、複数の原子で構成されたイオンのことである。クラスターと固体との衝突では、横方向への運動が顕著になり、平滑化が進行する（ラテラルスパッタ）。また、図 1[下]のように、分子動力学シミュレーションによって、凸部が大きくスパッタされ、平滑化されることが報告されている。しかし、イオンビームであるため、加工に時間がかかるだけでなく、3次元形状の被加工物を均一に加工するには複雑な制御機構を必要とすることが欠点である。

そこで著者は、クラスターイオンの利点を活かしつつ、イオンビームの欠点を無くすため、プラズマ状態にしたクラスターイオンによる表面加工技術の開発を行ってきた。この

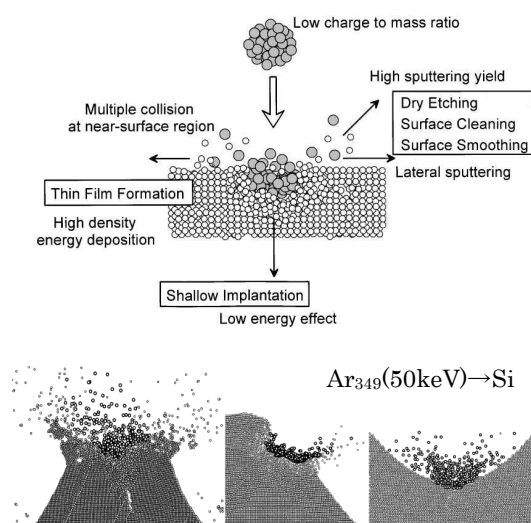


図1 クラスターイオンによる加工模式図

I. Yamada et al.: Mater. Sci. Eng. R, 34, pp. 231-295(2001) より

方法では図2のように、プラズマ中で被加工物に負電圧を印加すると、イオンは面に垂直に入射される為に、3次元形状を有する被加工物であっても均一に加工することが容易であるという利点がある。

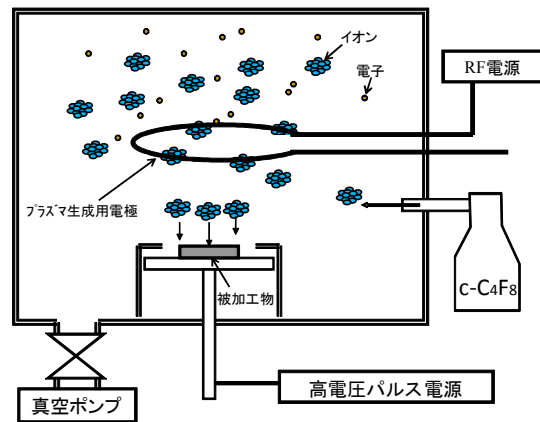


図2 装置の概略図

一方、実用化へ発展させるには次の2点が必要である。

### (1) 金型素材に対する課題

近年、高融点ガラス用として、耐熱性の高い SiC セラミックス製（絶縁体）の金型が増加している。被加工物が絶縁体の場合は、表面に正電荷が蓄積し、エッチングが進展しない。したがって、被加工物が絶縁体の場合は、新手法を開発する必要がある。

### (2) レンズ形状に対する課題

著者は、レンズ形状の超硬合金製金型の DLC 除去実験を行ったが、形状などの条件によっては中央部に付着物が生じる場合があった。これは、スパッタ粒子が再付着したのが原因だと考えられる。したがって、再付着過程を明らかにし、再付着が生じない条件を導出する必要がある。

## 2. 研究の目的

(1) 絶縁体上のコーティング除去技術を確認する。

(2) プラズマの状態（ガス圧力、パルス電源設定など）と加工結果（除去速度、粗さ）の相関関係を明らかにする。

(3) 被加工物の形状（開口径、深さ）に応じた除去方法を確認する。

## 3. 研究の方法

基本的な実験方法は以下の通りである。

真空槽は、真空ポンプで  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下に到達するまで排気した。その後、プラズマ原料ガスを供給し、導入流量と排気系で圧力を調節した。所定の圧力に調節後、RF 電源（13.56MHz）を作動させ、プラズマ化させた。次に、プラズマを生成した状態で、負の高電圧パルス電源を作動させ、正イオンを被加工物に照射した。

### (1) 絶縁体上のコーティング除去

被加工物が絶縁体の場合は、図 3[上]のように表面に正電荷が蓄積するため、イオンが衝突できなくなるだけでなく、異常放電が発生して加工が進展しない。そこで、負の高電圧が出力されていないときに、正電圧を重畳させることで、プラズマ中の電子を入射させ、電荷を中和させる実験を行った(図 3[下])。サンプルは、絶縁体である SiC セラミックスに DLC をコーティングしたものを用意した。

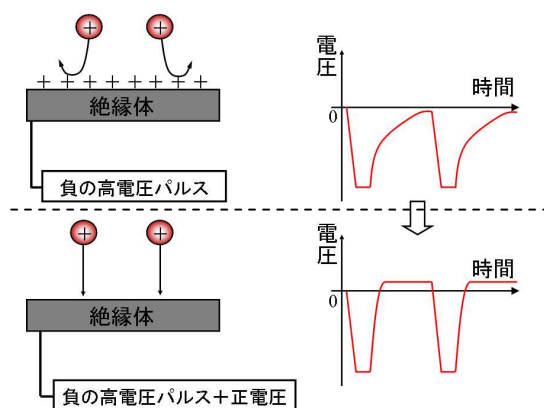


図 3 電荷蓄積防止方法

### (2) プラズマ状態と加工結果の相関

金型素材は超硬合金と SiC セラミックスを用意した。表面は研磨し、超硬合金は 5nmRa 以下、SiC セラミックスは 8nmRa 以下の粗さにした。レンズ成型金型の DLC コーティングとしては、様々な元素をドーピングしたものが存在するが、多く利用されている Si をドーピングした DLC を対象とした。金型素材 2 種類に対し、コーティングの有無のサンプルを用意し、合計 4 個のサンプルを同時に真空槽に入れて実験した。

実験の条件は、表 1 に示す基本設定の条件で、1 つのパラメータだけを変化させた。

プラズマの原料は、クラスターとしてはオクタフルオロシクロブタン( $c-C_4F_8$ )、化学的作用が期待できる  $O_2$ 、一般的なものとして Ar を使用した。なお、気圧が高いとイオンの平均自由行程(気体分子に 1 度衝突してから次に衝突するまでの平均距離)が小さくなり、スパッタ現象が生じるのに十分な速度が得られなくなるため、0.1Pa を基本として実験を行った。

パルス電源の条件は、研究実績から加工面が粗くならない条件である電圧-4kV、周波数 1kHz、デューティ比(パルス幅/周期)1%を基本とした。また、プラズマ化する RF 電源の出力は 30W とした。

評価値は、加工速度(加工深さ/加工時間)および粗さ(Ra: 算術平均粗さ)とした。

### (3) 形状と加工結果の相関

現在の金型によるガラスレンズ成型では、アスペクト比が 1/4 以下のものが大多数であ

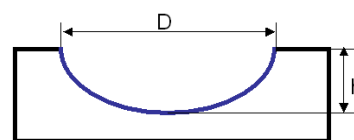
表 1 実験条件

| パラメータ      |            | 範囲                    | 基本設定       |
|------------|------------|-----------------------|------------|
| パルス電源      | 電圧(kV)     | -0.5~-4               | -4         |
|            | 周波数(kHz)   | 0.5~2                 | 1          |
|            | デューティ比*(%) | 0.5~2                 | 1          |
| 原料ガス       | 種類         | $c-C_4F_8$ 、Ar、 $O_2$ | $c-C_4F_8$ |
|            | 圧力(Pa)     | 0.1~0.5               | 0.1        |
| RF 電源出力(W) |            | 30~120                | 30         |

\*デューティ比=パルス幅/パルス周期

る。そこで、金型の形状は球とし、アスペクト比は 1/4 に固定した。大きさは、開口径で 2、4、8 および 16mm の 4 種類とした。(図 4 参照)

プラズマ等の条件は、前項(2)の結果から、粗さが大きくなり、除去速度が最大となる条件を選択し、次の条件とした。プラズマの原料ガスは  $c-C_4F_8$ 、パルス電源条件は電圧:-4kV、パルス周波数:1kHz およびデューティ比:1%、プラズマ化する RF 電源の出力:30W とした。この条件でガス圧力をパラメータとして除去実験を行うと、最深部に再付着が発生しなかったのは 0.1Pa であったため、この圧力を選択した。



アスペクト比:h/D=1/4

|         |     |   |   |    |
|---------|-----|---|---|----|
| 開口径(mm) | 2   | 4 | 8 | 16 |
| 深さ(mm)  | 0.5 | 1 | 2 | 4  |
| アスペクト比  | 1/4 |   |   |    |

図 4 実験対象の金型

## 4. 研究成果

### (1) 絶縁体上のコーティング除去

負の高電圧を印加していない時に、正電圧を重畳させることで、プラズマ中の電子を入射させ、電荷を中和させる方法を試みた。正電圧を重畳しない場合は、異常放電が多発したが、正電圧を重畳した場合は、異常放電が発生せずに除去加工が可能だと分かった。また、正電圧の大きさ(〜100V)や時間(〜50  $\mu$ s)を変更したが、依存性は無かったため、以下の実験では、5V、10  $\mu$ s で固定した。

## (2) パルス電源の電圧依存性

除去速度の電圧依存性を図 5 に示す。

ガスクラスターイオンビームでは、この程度の加速電圧では、除去速度は加速電圧に対して単調増加の傾向を示すことが報告されているが、本研究のクラスターイオンでも同じ傾向になることが分かった。また、0.5kV の場合は、膜が付着しており、全く除去されていなかった。

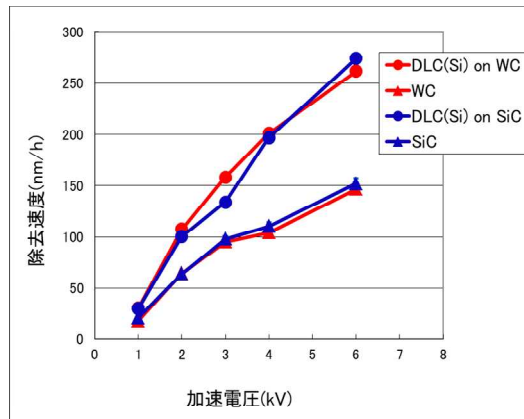


図 5 電圧依存性

[加工条件は、パルス周波数:1kHz、デューティ比:1%、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$  の圧力:0.1Pa、RF 出力:30W である。]

## (3) パルス電源の周波数依存性およびデューティ比依存性

除去速度の周波数依存性を図 6、デューティ比依存性を図 7 に示す。

周波数に対して大きな依存性を示しているのに対し、デューティ比に比べ周波数対しては小さな依存性を示した。これは、パルス印加の初期に入射するイオンが集中しているためだと考えられる。

## (4) ガス種依存性

除去速度のガス種に対する依存性を図 8 に示す。

$\text{O}_2$  は、化学的スパッタにより Si ドープ DLC の除去速度が大きくなった。

$c\text{-C}_4\text{F}_8$  は、物理的スパッタが支配的であると考えられるが、Ar に比べ 2 倍以上の除去速度になった。これは、総運動エネルギーが同一の場合は、クラスターの原子数が多いほどスパッタ率が大きくなるクラスター効果によるためだと考えられる。

## (5) ガスの圧力依存性

$c\text{-C}_4\text{F}_8$  および  $\text{O}_2$  において、ガス圧力を変化させて除去実験を行った。

ガス圧力が高くなると、加速されたイオンの雰囲気ガスとの衝突頻度は高くなる。衝突すると、イオンや雰囲気ガスが解離したり、雰囲気ガスがイオン化されたりする。したがって、ガス圧力を高くすると被加工物に入射するイオン数が増加し、パルス電源の電流は大きくなることが予測された。

除去速度の  $c\text{-C}_4\text{F}_8$  圧力に対する依存性を図

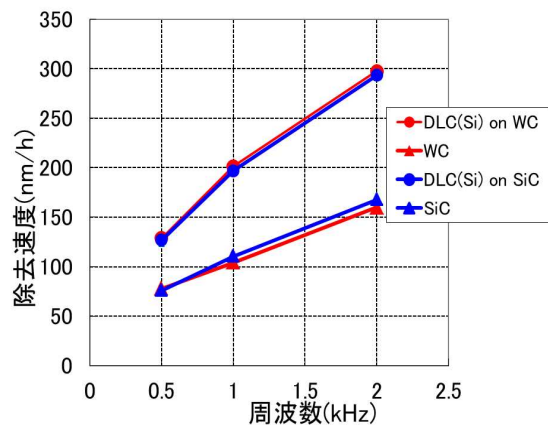


図 6 周波数依存性

[加工条件は、電圧:4kV、デューティ比:1%、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$  の圧力:0.1Pa、RF 出力:30W である。]

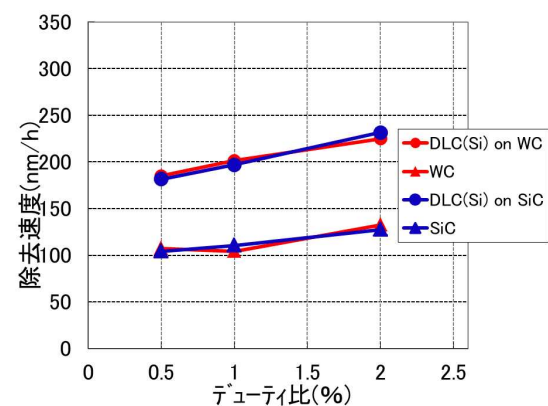


図 7 デューティ比依存性

[加工条件は、電圧:4kV、パルス周波数:1kHz、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$  の圧力:0.1Pa、RF 出力:30W である。]

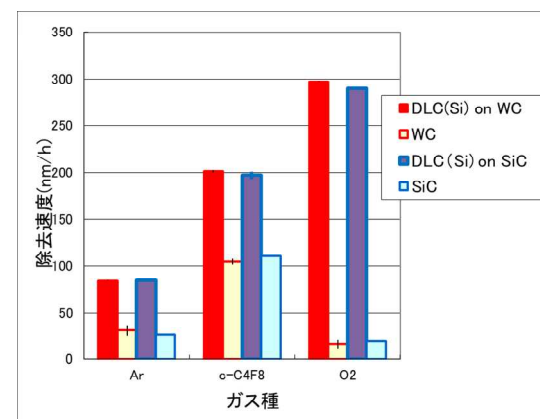


図 8 ガス種依存性

[加工条件は、電圧:4kV、パルス周波数:1kHz、デューティ比:1%、ガスの圧力:0.1Pa、RF 出力:30W である。]

9 に示す。また、同図に各圧力時のパルス電源のピーク電流も示している。予測通り、圧力が高いほどピーク電流は大きくなっている。しかし、除去速度に関しては、明確な増加傾向はなかった。

ピーク電流と除去速度に明確な相関関係がない理由は、以下の 2 つが考えられる。

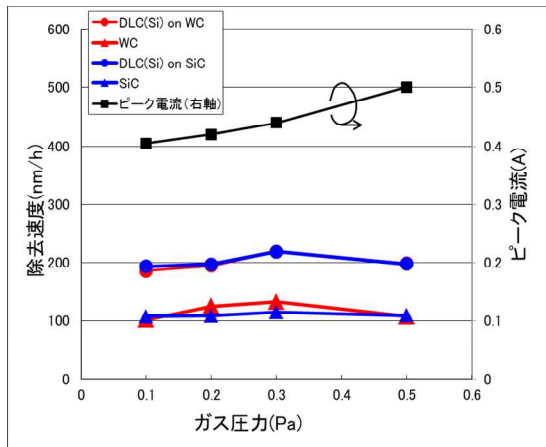


図9 ガス圧力依存性  
[加工条件は、電圧：4kV、パルス周波数：1kHz、  
デューティ比：1%、RF出力：30Wである。]

#### ①c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> イオンの減速

c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> イオンが雰囲気ガスと衝突すると減速される。図5から明らかなように、被加工物への衝突エネルギーが小さいと、除去速度は小さくなる。

#### ②クラスターサイズの減少

c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> イオンと雰囲気ガスとの衝突で、解離することがある。数kVの加速電圧では、数百個のクラスターサイズで除去速度が最大となるという報告があり、クラスターサイズの減少は、除去速度の減少につながる。ただし、分光測定や除去速度の結果に大きな変化が無いことから、化学的スパッタが生じにくい形に解離していると考えられる。

#### (6) プラズマ生成用 RF 電力依存性

除去速度の RF 電力に対する依存性を図10に示す。F ラジカルの影響を見るため、F ラジカルによる化学的スパッタ作用(Si→SiF<sub>4</sub>)が大きいSiの除去速度も示している。また、同図にパルス電源のピーク電流も示している。

ピーク電流は、被加工物に入射するイオンおよびそれにより被加工物から生成される2次電子などで決まる。一般的には、物理的ス

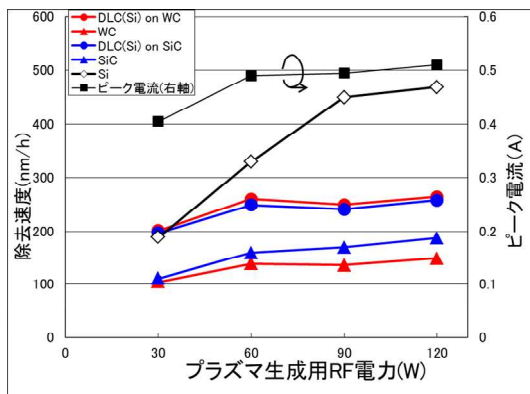


図10 RF電力依存性  
[加工条件は、電圧：4kV、パルス周波数：1kHz、  
デューティ比：1%、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の圧力：0.1Paである。]

パッタの量が大きくなると2次電子放出量も大きくなる。

RF出力が60Wまでは、ピーク電流が明確な増加傾向を示し、SiドープDLC、超硬合金およびSiCセラミックスの除去速度は、ほぼ同一の傾きで増加した。このことから、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> イオンが増加し、物理的スパッタが増加したと考えられる。

RF出力が60～120Wでは、ピーク電流は僅かに増加し、SiドープDLC、超硬合金およびSiCセラミックスの除去速度は殆ど増加しなかった。一方、Siの除去速度は、RF出力が90Wまでは大きく増加し、90～120Wでは殆ど増加しなかった。このことから、RF出力が90Wまでは、Fラジカルが増加していると考えられる。

#### (7) レンズ成型金型での実験

##### ①条件の選択

前項までの結果から、超硬合金の算術平均粗さの増加が0.1nmRa以下で、SiドープDLCの除去速度が最大となる条件を選択した。例えば、パルス電源の電圧の場合は、SiドープDLCの除去速度と超硬合金の粗さの増減の関係は図11のようになり、4kVを条件として選択した。その結果として、選択された条件は

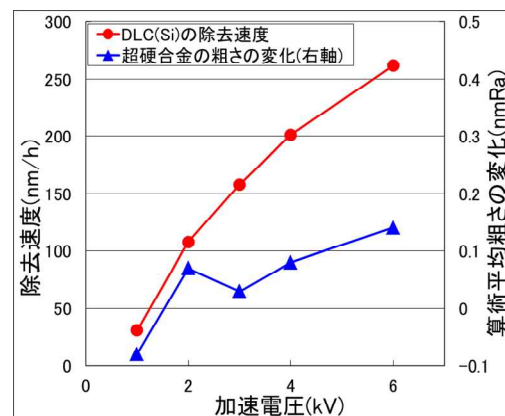


図11 電圧と除去速度・粗さの関係  
[加工条件は、パルス周波数：1kHz、デューティ比：1%、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の圧力：0.1Pa、RF出力：30Wである。]

表2 レンズ成型金型での実験条件

|            |            |                                 |
|------------|------------|---------------------------------|
| パルス電源      | 電圧 (kV)    | 4                               |
|            | 周波数 (kHz)  | 1                               |
|            | デューティ比 (%) | 1                               |
| 原料ガス       | 種類         | c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> |
|            | 圧力 (Pa)    | 0.1                             |
| RF電源出力 (W) |            | 30                              |

表 2 の通りになった。

ただし、ガス圧力は除去速度および粗さに対して依存性が無かったため、レンズ成型金型で実験を行って条件を選択した。図 12 のように、ガス圧力が高い場合 (0.5Pa)、最深部に再付着が発生することが分かった。圧力が高いと、スパッタ粒子の雰囲気ガスとの衝突頻度が高くなり、減速して金型の外部に出にくくなっているためだと考えられる。このことから、ガス圧力は 0.1Pa を選択した。

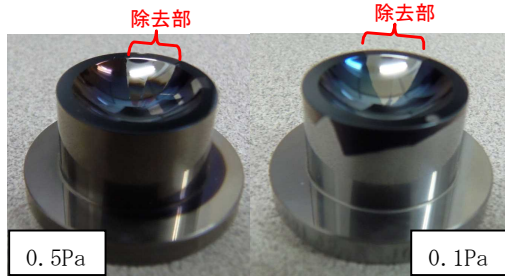


図 12 レンズ成型金型の DLC 除去実験

[加工条件は、電圧:4kV、パルス周波数:1kHz、デューティ比:1%、RF 出力:30W である。金型の形状は、開口径:16mm、深さ:4mm である。]

## ② レンズ成型金型での除去実験結果

超硬合金上に、厚さ約 500nm の Si ドープ DLC をコーティングして、図 12 のように扇形に除去した。除去深さの評価方法は、図 13 のように、金型を 2.5° 毎に傾斜させて、除去部と非除去部の境界を通過するように測定し、そこから円弧形状を除去して、図 14 のように段差を算出した。

2.5° 毎に測定した段差から、レンズ成型金型の開口径ごとの除去深さの平均値と標準偏差の結果、および除去深さの最大差を表 3 に示す。また、2.5° 毎の段差測定データから Si ドープ DLC および膜除去後の超硬合金の算術平均粗さを求め、平均値と標準偏差を表 3 に示した。この結果から、どの形状に対しても、ほぼ均一に除去できることが分かった。また、粗さは殆ど変わらずに除去できることが分かった。

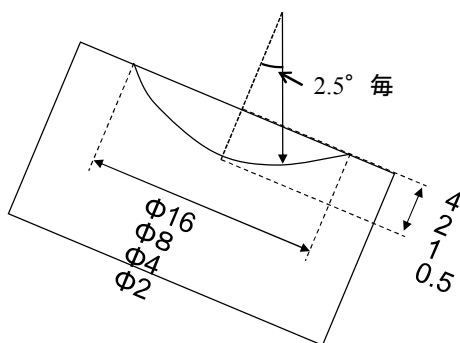


図 13 レンズ成型金型の測定説明図

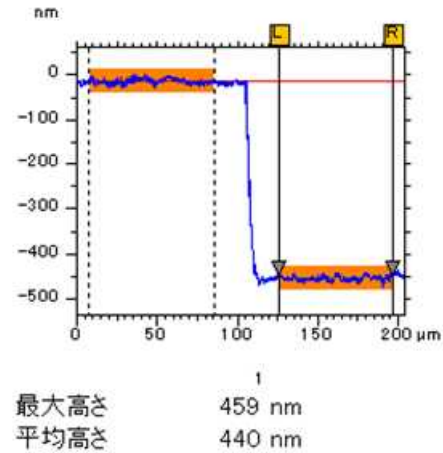


図 14 段差測定例

表 3 レンズ成型金型の DLC 除去結果

| 開口径<br>(mm) | 除去深さ<br>±<br>標準偏差<br>(nm) | 除去深さ<br>の<br>最大差<br>(nm) | 粗さ±標準偏差 (nmRa) |         |
|-------------|---------------------------|--------------------------|----------------|---------|
|             |                           |                          | DLC(Si)        | 超硬合金    |
| Φ 16        | 439±10                    | 33                       | 3.3±0.2        | 3.2±0.2 |
| Φ 8         | 495±9                     | 26                       | 3.6±0.3        | 3.3±0.4 |
| Φ 4         | 494±13                    | 37                       | 2.7±0.3        | 2.8±0.2 |
| Φ 2         | 494±14                    | 48                       | 5.6±1.6        | 4.3±1.2 |

\*DLC コート前の超硬の粗さ: 3.5±1.0

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ①池田 健一、クラスタープラズマによるコーティング除去技術、2012 年秋季応用物理学会講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学
- ②池田 健一、クラスタープラズマによる Si ドープ DLC の除去技術、精密工学会 2013 年度春季大会、2013 年 3 月 15 日、東京工業大学
- ③池田 健一、クラスタープラズマによるコーティング除去技術Ⅱ、2013 年秋季応用物理学会講演会、2013 年 9 月 17 日、同志社大学京田辺キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 健一 (IKEDA, Kenichi)  
福岡県工業技術センター・  
機械電子研究所・研究員  
研究者番号: 30416515