

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760258

研究課題名(和文)高温耐久低摩擦多元素金属窒化物膜形成に向けた小型フィルタードアーク蒸着装置の開発

研究課題名(英文)Development of micro filtered-arc-deposition system for preparation of metal nitride film with heat resistance

研究代表者

田上 英人(TANOUE, HIDETO)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50580578

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)：本研究では、多元素金属窒化物膜形成に向けた小型フィルタードアーク蒸着(FAD)装置を開発することにした。金属を用いた放電において、放電継続時間が短く、熱に関する問題が発生した。新規に設計・開発し、問題を解決することができた。膜形成において、窒化クロムおよびアルミクロムの2種類の薄膜形成を実施した。CrN膜は、従来のFADとほぼ同じ膜を得たが、AlCrN膜は、膜に窒素が含有されていないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, micro filtered-arc-deposition (FAD) system was developed for the preparation of multi-element metal nitride film. However, problems which electric discharge duration was short, and heating using the metal cathode were occurred. These problems were solved. The problem was solved by design and developing of new arc source. In the film preparation, chromium and nitride (CrN) aluminium-chromium nitride (AlCrN) films were prepared using new arc-source. In the results, the properties of CrN film prepared FAD with new arc-source was same using conventional FAD. Though, AlCrN film was not included nitrogen into the film. So, the film prepared using FAD with new arc-source was not nitrided.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気機器 真空アーク蒸着 フィルタードアーク蒸着 金属窒化物膜

1. 研究開始当初の背景

真空中で発生する直流アーク放電プラズマは、電力保護機器である真空バルブ内のみならず、主に機械的機能(耐摩耗性, 耐熱性など)保護膜を形成する手法(真空アーク蒸着法)として、工業的に利用されている。しかしながら、蒸発源である陰極から、陰極材料の突佛粒子(ミクロンサイズの微粒子; 以下, ドロップレット)が放出され、これが生成膜に付着すると膜の平坦性や組成均一性が失われ、膜の剥離等の原因になり(図1)、高機能な膜の形成法としての普及が進まなかった。申請者はこれまでにドロップレットを除去する機構を備えた様々なフィルタードアーク蒸着装置を開発している。これまでの研究で、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜では、ドロップレットを除去すると耐熱性が600 から700 に向上した。申請者は、この特徴を有しつつ、操作性等が簡易になった小型 T 字状フィルタードアーク蒸着( $\mu$ T-FAD)装置を考案、装置開発を行ってきた。

2. 研究の目的

小型化のメリットは、安価、メンテナンスが容易、実験タクトタイムが早い、などあげることができる。

しかしながら、これまでに、黒鉛陰極を用いた DLC 膜形成用として開発を進めてきたが、金属陰極でも同様に膜形成を試みたところ、放電が持続せず膜形成に至らなかった。金属の切削加工技術はものづくりの基本であり、切削加工の際、主に潤滑と冷却を目的として切削油が用いられる。使用後の油は焼却処理されるため、大量の二酸化炭素を放出している。そのため、近年、切削油を用いないドライ加工といった環境へ配慮した加工技術への期待が高まっている。そこで、切削油を用いない過酷な環境下で工具を利用するために、工具表面への高摺動・耐酸化コーティングが注目されている。現在多く利用されているのは、2種類以上の金属と窒素からなる多元素金属窒化物膜である。

以上の経緯から、新型アークソースを接続した  $\mu$ T-FAD 装置を用いて、低摩擦かつ耐酸化温度の高いドロップレットフリー AlCrN 膜の形成を実施することとした。

3. 研究の方法

金属陰極を用いた時の FAD 装置における問題点を表1に示す(各部品名称は図1参照)。黒鉛陰極ではほとんど問題にならなかったが、金属陰極を用いた場合には新しい問題が生じている。そこで、各項目について、装置改良・作製を行うとともに、多元素金属窒化物膜の一つである AlCrN 膜の形成し耐熱性の評価を行う。

- (1) アークソースの改良(放電の安定化)
  - 磁界最適化(シミュレーション)
  - 陰極部分の改良

- 冷却水量増量, 陰極直接冷却
- トリガユニットの改良
- 発熱しない構造に改良

- (2) AlCr 膜および AlCrN 膜成膜と膜分析
  - AlCr 陰極を用いた時の放電制御および装置条件の探索
  - AlCr 膜および AlCrN 膜の分析
  - 基礎特性: 組成, 結晶性, 密度
  - 機械的特性: 摩擦摩耗特性, 硬さ, 弾性率, 耐酸化性
  - その他: ドロップレット数

4. 研究成果

- (1) アークソースの改良(放電の安定化)
  - 放電の安定化

図2に示すような思想でアークソースを新規に設計・開発した。アーク放電発生部である陰極と陽極上において、印加できる磁界が金属アーク放電に適していないことが明らかとなった。真空アーク放電は、陰極点と呼ばれる部分から発生するが、その陰極点の運動を磁界で制御するため、陰極部に磁界を印加するためのコイルの配置が重要となる。新規に作製したアークソースにおいては、陰極の前後にコイルを配置することでフレキシブルに磁界を制御できるように改良した。加えて、磁石等も陰極裏に仕込むことができるようにした。

陰極発熱防止

陰極の発熱において、当初は、陰極と冷却部の間に O リングを用いてシールを行い、直接冷却を行う予定であったが、想定以上に発熱した際に、O リングが溶融してしまい、水が真空装置内に漏れだす危険性が生じた。そ

表1 金属陰極放電時  $\mu$ T-FAD 装置問題点

問題点	原因
放電が不安定	陰極部磁界分布不適切
陰極の発熱	冷却不足
トリガの発熱	アークが常に照射

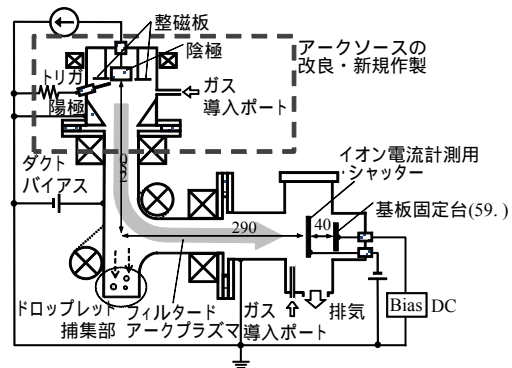


図1  $\mu$ T-FAD 装置

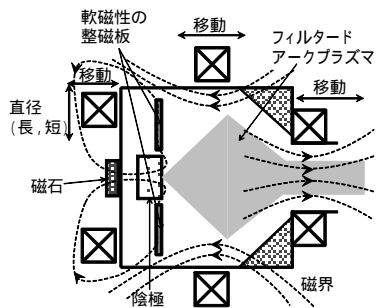


図2 陰極部コイル配置

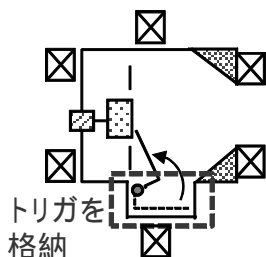


図3 回転型ストライカートリガ構造

表2 各CrN膜の硬さおよび元素比

	硬さ (GPa)	元素比 Cr/N (at.%)
従来のアークソース	21	1.1
新規のアークソース	25	1.05

のため、黒鉛陰極の時と同様に間接冷却とすることとしたが、そのままの機構では冷却不足であるため、これまでより流量を確保できるように、水流路の改良をした。また、陰極裏に熱伝導の良いバックプレートを用いることで冷却効果を高め、陰極の温度上昇を防ぐことができた。

#### トリガの発熱防止

図3に示すように、トリガユニットは収納できる回転型ストライカータイプにし、トリガユニットが直接プラズマに晒されることを防止し、トリガの発熱でトリガユニット部のXリングが溶融することを防止でき、熱による問題を解決した。

#### (2) 新規アークソースのプラズマ安定化

新規アークソースにおいて、各部の磁界を最適化することで、従来放電継続時間が10秒程度であったが、アーク電流100Aにおいて、それ以上の5分以上継続して放電することが可能となった。また、陰極およびトリガについても装置故障の原因となるまでの温度上昇がみられず良好であった。

#### (3) 金属窒化物膜の合成

金属窒化物膜形成のために、CrおよびAlCrの陰極を用いて単元素金属窒化物膜と多元

素金属窒化物膜の形成を試みた。Crを用いてCrNの形成をまず試みた。実験条件は以下のとおりである。

- ・アーク電流：50 A
- ・陰極：Cr
- ・N<sub>2</sub>流量：20 ml/min
- ・ベース圧力：5 × 10<sup>-3</sup> Pa 以下
- ・プロセス圧力：0.01 Pa

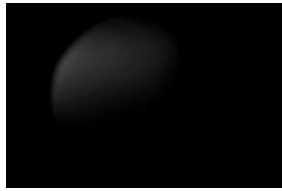
表2に従来のフィルタードアーク蒸着装置と新規に作製したフィルタードアーク蒸着装置とで作製したCr膜の硬さ、元素比を比較したものを示す。従来のアーク蒸着装置と比較すると、硬さは25 GPaとあまり異なることなく、元素比においても大きくは異なっていないことから、従来どおり成膜できることがわかった。表面にはドロップレットが付着していないため、平坦であることを確認した。以上から、新規に作製したアークソースにおいても従来と同様に、単元素金属窒化物膜であるCrNの成膜は成功したといえ、またアーク放電継続時間が長いことから、これまでのアークソースより安定した成膜を実現できている。しかしながら、アーク電流50Aにおいて、成膜速度が炭素陰極の場合は10 nm/min程度であったが、Cr陰極では、5 nm/minと半分程度であった。ソース内およびダクト内を観察すると、金属陰極の場合、ダクト内へCrが多く成膜されていることがわかった。つまり、プラズマが輸送中に拡散していることが言える。今後更なる輸送条件の最適化が必要であることがわかった。

次に、AlCr陰極を用いてAlCrN膜の形成を試みた。実験条件は以下のとおりである。

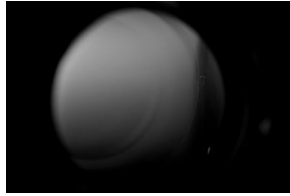
- ・アーク電流：50 A
- ・陰極：AlCr
- ・N<sub>2</sub>流量：20 ml/min
- ・ベース圧力：5 × 10<sup>-3</sup> Pa 以下
- ・プロセス圧力：0.01 Pa

実験条件は、CrNが形成できる条件と同じことにした。しかしながら、SEM-EDX(??)で元素分析を行ったが、Nが検出されず、膜内部にNが含有していないことがわかった。その後、アーク電流の値や、プラズマ輸送条件、N<sub>2</sub>流量等を変化し成膜を実施したが、膜内部に含有されるN量は0 at.%であった。今回、計画には入れていたが実施できなかった条件として、N<sub>2</sub>ガスの導入部分を変えることがまだ未達成である。現在は、Tダクトとチャンバとの境界から導入しているが、アークソース部からN<sub>2</sub>ガスを導入することで違う結果を得ることができるのではないかとこの指針は得ることができている。その理由としては、Arを用いてアークプラズマを発生させた際に、図4に示すように、ガスの導入箇所の違いでプラズマが異なっていることがわかっている。つまり、CrNでは問題にはならなかったが、AlCrNにおいては、ガスの導入箇所も重要なパラメータではないかということが推測できる。

今後の実施課題としては、ガスの導入部の



(a) 陰極付近



(b) 基板固定台付近

図4 ガス導入位置の違いによるチャンバへ輸送されるプラズマの違い(Arガス導入時)

違いにおけるプラズマ状態の観察・分析およびAlCrNの形成である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

田上英人, 柳田太一郎, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, 石川剛史, ガスプラズマ銃支援フィルタードアーク蒸着装置を用いた窒化クロム膜の作製, プラズマ応用科学, 査読有, Vol.19-2, 2011, pp.107-112

S.Kiyohara, T.Ikegaki, C.Ito, I.Ishikawa, H.Tanoue, H.Takikawa, Y.Taguchi, Y.Sugiyama, Y.Omata, Y.Kurashima, Fabrication of DLC-based Micro-Gear Patterns by Room-temperature, MRS Online Proceedings Library, 査読有, Vol.1511, 2013

田上英人, 滝川浩史, 須田善行, ピュアカーボンプラズマビームを用いた超硬質DLC膜の合成と応用, 化学工業, 査読有, Vol.63, 2013, pp.34-40

[学会発表](計 19 件)

角口公章, 柏木大幸, 奥田浩史, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川裕史, 辻信広, 石川剛史, 水素含有ダイヤモンドライクカーボン膜の昇温脱離質量分析と熱処理による特性変化, 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会(2011.09.26)

柏木大幸, 奥田浩史, 角口公章, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川裕史, 辻信広, 石川剛史, 清原修二, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, フィルタードアーク蒸着で形成した

DLC膜の酸素イオンエッチング, 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会(2011.09.26)

田上英人, 柏木大幸, 奥田浩史, 角口公章, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川裕史, 辻信広, 石川剛史, 水素フリーダイヤモンドライクカーボン膜の半導体性評価, 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会(2011.09.26)

奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川裕史, 辻信広, 石川剛史, フィルタードアークプラズマビームを用いた半球面状金型へのta-C均一成膜, 平成23年度電気関係学会東海支部連合大会(2011.09.27)

H.Okuda, T.Kashiwagi, H.Tanoue, Y.Suda, H.Takikawa, M.Kamiya, Y.Hasegawa, M.Taki, N.Tsuji, T.Ishikawa, Uniform Coating of High-Quality Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) film on Si Wafer by Carbon Plasma Beam, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011(2011.11.18)

T.Kashiwagi, H.Okuda, H.Tanoue, Y.Suda, H.Takikawa, M.Kamiya, S.Kiyohara, T.Kawashima, T.Shibata, Y.Taguchi, Y.Sugiyama, Y.Omata, M.Taki, Y.Hasegawa, N.Tsuji and T.Ishikawa, Patterning of Tetrahedral Amorphous Carbon Film by Electron Beam Lithography, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011(2011.11.18)

H.Tanoue, T.Kashiwagi, H.Okuda, Y.Suda, H.Takikawa, M.Kamiya, S.Kiyohara, T.Kawashima, T.Shibata, Y.Taguchi, Y.Sugiyama, Y.Omata, M.Taki, Y.Hasegawa, N.Tsuji, T.Ishikawa, Patterning of Tetrahedral Amorphous-Carbon Film by Electron Beam Lithography and Pick Up from Si-Wafer in Focused Ion Beam System, ISPlasma2012(2012.03.05)

田上英人, 柏木大幸, 奥田浩史, 須田善行, 滝川浩史, 川島貴弘, 柴田隆行, 清原修二, 田口佳男, 杉山嘉也, 小俣有紀子, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, 石川剛史, 水素含有および水素フリーDLC膜の加熱に伴う構造変化, 第59回応用物理学関係連合講演会(2012.03.17)

角口公章, 奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 石川剛史, 辻信広, 水素フリー高密度DLC膜のパターニング, 単離およびハンドリング, 第59回応用物理学関係連合講演会(2012.03.17)

森田悠介, 細尾倫成, 柏木大幸, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, フィルタードアーク蒸着法における細孔底面への水素フリーDLC膜の形成, 平成24年度電気関係学会東海支部大会(2012.09.24)

角口公章, 田上英人, 須田善行, 滝川浩

史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, 石川剛史, 水素含有 DLC 膜の昇温脱離質量分析における昇温速度の影響, 平成 24 年度電気関係学会東海支部大会 (2012.09.24)

細尾倫成, 奥田浩史, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 長谷川祐史, 瀧真, 辻信広, 石川剛史, カーボンアークプラズマビームを用いた 4 インチ Si ウェハへの DLC 膜の均一成膜, 平成 24 年度電気関係学会東海支部大会 (2012.09.24)

森田悠介, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, サーレ アブスアイリキ, 細孔底面への水素フリーDLC 膜の成膜速度の向上, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013.03.27)

細尾倫成, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 川島貴弘, 柴田隆行, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, サーレ アブスアイリキ, 辻信広, Si ウェハ上への水素フリーDLC 膜の均一形成と微細パターン加工, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013.03.27)

田上英人, 角口公章, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, サーレ アブスアイリキ, 水素含有 DLC(ta-C:H および a-C:H)膜の TDS 分析, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013.03.27)

H.Tanoue, H.Okuda, M.Hosoo, Y.Suda, H.Takikawa, M.Kamiya, M.Taki, Y.Hasegawa, N.Tsuji, A.Saleh, Development of Uniform Coating Technique of Tetrahedral Amorphous-Carbon Film by T-shape Filtered-Arc-Deposition with Deflected Plasma beam and Multi-Motion Substrate Holder for Semispherical Object, ICMCTF2013 (2013.05.02)

細尾倫成, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, アブスアイリキサーレ, スーパーDLC コーティング銘板彫刻用カッターを用いたドライ切削, プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM26) (2013.09.23)

田上英人, 細尾倫成, 藤井裕真, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, アブスアイリキサーレ, 水素フリー高密度 DLC 膜コーティングカッターを用いたアルミ銘板彫刻, トライボロジー会議 2013 春 (2013.05.20)

細尾倫成, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, サーレ アブスアイリキ, スーパーDLC コーティングカッターの AI ドライ加工切削評価, 2013 年表面技術協会第 128 回講演大会 (2013.09.24)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田上 英人 (TANOUE, Hideto)

豊橋技術科学大学大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50580578