

論文の内容の要旨

論文題目 複雑形状物上に作成した非晶質炭素膜の膜構造と
機械的特性に関する研究

氏 名 平田 祐樹

非晶質炭素膜 (Hydrogenated amorphous carbon film, 以下, a-C:H膜) は, 高硬度なダイヤモンドに似た物性を持つ硬質炭素膜の総称である. a-C:H膜はダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合とグラファイト構造に対応する sp^2 結合や水素との結合を含み, 特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっている. そのため, ダイヤモンドとグラファイトの中間的性質を広く有しており, 低摩擦性, 耐摩耗性, 離型性, 耐腐食性に優れ, 自動車のエンジン部品, 工具, 金型などの表面処理に広く使われている. 従来までa-C:H膜の成膜手法として, Chemical Vapor Deposition (CVD) 法あるいはPhysical Vapor Deposition (PVD) 法といったプラズマプロセスを用いた手法がよく利用されてきた. これらCVD, PVD法では, RF, ECR, アーク, グロー放電などの外部プラズマ源で生成したプラズマ中のイオンを成膜部に向かって直線的に加速させることで被コーティング物表面への入射を促しa-C:H膜の成膜がなされる. そのためこれらの成膜手法では, 成膜因子となるイオンやラジカルは直線的かつ一様な挙動形態を有しているため, a-C:H膜は平板上に二次元的に成膜されるのが一般的である. しかしながらa-C:H膜の成膜が必要とされる機械部品等は多くの場合, 複雑な三次元形状を有しているため, 三次元的にa-C:H膜を成膜する技術の開発が必須であるといえる.

こうしたa-C:H膜の三次元コーティング技術への需要の高まりから, これまで多くの研究がなされているが, いまだ十分とはいえず, 三次元コーティング技術を開発する目的で, 複雑形状物上に作成したa-C:H膜の膜質を評価し, さらにプラズマシミュレーション

オンによりコーティングメカニズムを解明した研究は皆無である。そこで本研究では、マイクロ・ナノスケールにまでおよぶ複雑な三次元形状物へのa-C:H膜の成膜とその膜質評価、およびその周囲でのプラズマ挙動解析によってコーティングメカニズムを解明し最適な三次元コーティングに関する知見を提供することを研究目的とした。

近年、a-C:H膜の三次元的なコーティングを可能にする手法としてPlasma Based Ion Implantation and Deposition (以下、PBII&D) 法が注目を浴びている。PBII&D 法では、高密度のプラズマ中に被コーティング物を配置し、これに負の高電圧パルス是直接印加することにより、被コーティング物の周囲にイオンシースを形成する。このイオンシース境界と被コーティング物間の電界に沿ってイオンが加速され、被コーティング物表面に垂直に入射することで三次元的な均一成膜が可能となる。

しかしながら、被コーティング物のスケールが微小になり、被コーティング物自体がイオンシース内に埋もれてしまうような場合においては、各表面へのイオンの垂直な入射は困難になり三次元的な均一成膜は難しくなる。特にトレンチ側面や細孔内壁では、イオンやラジカルの入射量・入射エネルギーが減少し、不均一性が生じてしまうことが報告されている。こうしたイオンやラジカルの入射量・入射エネルギーの不均一性はa-C:H膜の構造、膜質にも大きく影響するため、均一な三次元コーティング技術を開発するためには様々な形状・スケールを有する複雑な三次元形状物上に作成したa-C:H膜の構造や膜質の均一性を評価する必要がある。そこで本研究では被コーティング物としてマクロトレンチ (ピッチ: 20 mm, アスペクト比: 1.0) , マイクロトレンチ (ピッチ: 4 μm , アスペクト比: 2.0) , ナノトレンチ (ピッチ: 300 nm, アスペクト比: 2.0) , マイクロチャネル (幅: 100 μm , アスペクト比: 20) といったスケール、形状の違う三次元形状物を用意し、a-C:H膜の成膜を行い、膜の構造と機械的特性を評価した。そして本研究では被コーティング物のスケールや形状の違いが膜の特性に与える影響についても同時に考察した。

a-C:H膜の成膜手法として本研究ではbipolar Plasma Based Ion Implantation and Deposition (以下、バイポーラPBII&D) 法を用いた。バイポーラPBII&D法では、通常のPBII&D法の成膜プロセスに加え、被コーティング物に直接、正の高電圧パルスも印加することにより、被コーティング物近傍の局所的空間においても高いエネルギーを有する電子を引き込み高密度なプラズマの生成を可能にする。とくに近年はナノテクノロジーの進展により、a-C:H膜コーティングの対象となるべき被コーティング物はより一層、複雑微細化しており、バイポーラPBII&D法を用いることでこれまでコーティングが不可能とされてきたマイクロ・ナノスケールの複雑三次元形状物への均一なコーティングも期待できる。そしてバイポーラPBII&D法で作成したa-C:H膜の膜厚は表面粗さ計または走査型顕微鏡で断面を観察することにより計測し、a-C:H膜の硬さはインデンテーション試験により、そしてa-C:H膜の構造はラマン分光分析により評価した。本研究ではさらにラマン分光分析によって得られるラマンパラメータと機械的特性を相関づ

けることにより、ラマン分光法から直接、膜質を推定する手法を構築し適用・評価した。しかしながらラマン分光分析で使用するレーザー径は小さくとも $1\ \mu\text{m}$ 程度であり、解析の対象がナノスケールになるとラマン分光分析さえも適用できず、ナノスケールの三次元形状物にコーティングされたa-C:H膜の特性を評価することはできず、測定対象には限界があるといえる。

そのため、プラズマシミュレーションによってバイポーラPBII&D法のプラズマプロセスにおけるイオンやラジカルの挙動を解析することで、膜のコーティングメカニズムを明らかにし、実験的には評価できないa-C:H膜の膜質の評価を可能にすることは重要である。本研究では、電磁場の解析と荷電粒子の挙動解析にはParticle-In-Cell/Monte Carlo Collision (以下、PIC-MCC)法を用い、また、ラジカルの挙動解析にはDirect Simulation Monte Carlo (以下、DSMC)法を用いることによって様々な成膜条件下での、試料周囲のイオンシース形状、表面各位置におけるイオンあるいはラジカルの入射フラックス、入射エネルギー等を求めた。そしてその結果を元に、三次元複雑形状物上のa-C:H膜のコーティングに影響を及ぼすパラメータを明らかにしていった。一方で、マイクロ・ナノスケールの計算空間内でPIC-MCC法やDSMC法を適用しようとする、安定的なプラズマを生成・維持することができず、現象を正しくシミュレーションすることができない。そこで本研究では、第一段階目の計算としてまずマクロスケールでの計算空間内でのプラズマ挙動をPIC-MCC法とDSMC法を用いて解析し、そこから得られた電極境界面での解析結果(イオン・ラジカルの速度分布関数、速度、入射フラックス、密度、温度)を第二段階目のマイクロ・ナノ空間内での初期境界条件として導入し計算をすすめる、二段階計算を行った。

実験の結果、バイポーラPBII&D法を用いることで、被コーティング物が完全にイオンシース内に埋もれてしまうようなコーティング条件においても、マクロスケールからマイクロ・ナノスケールの複雑三次元形状物に対して非晶質炭素膜をコーティングすることができたが、とくにトレンチ側面での膜厚が薄くなり、硬さも非常に低下し、膜質の不均一性が見られた。これはイオンシースが側面に沿って形成されないため、高いエネルギーでのイオンの入射がなされないためであると考えられるが、印加する負電圧値の設定により均一性の向上は可能である。実際、マクロあるいはマイクロ・ナノトレンチのように低アスペクト比の形状物に対しては印加する負のパルス電圧値を小さくすることにより均一性は向上することが膜厚計測結果から示されている。これは印加する負のパルス電圧値を小さくすることにより、開口部から鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力が小さくなり、側面により引き付けられやすくなるためである。一方でマイクロチャンネルのような高アスペクト比の形状物に対しては印加する負電圧値が大きい方が均一性は向上した。印加する負のパルス電圧値を小さくすると、開口部から鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力が小さくなるため深部までイオンが到達しないためであると考えられる。

また、ラマン分光分析法により膜の構造を評価した結果、トレンチ上面・底面上に作成されたa-C:H膜は平板上に成膜した通常のa-C:H膜と同じ膜質挙動に従うが、側面上のa-C:H膜は、G ピーク位置が高波数に大きくシフトし、かつ、G ピーク半値幅が減少しており、全く異なった膜質挙動を示していた。原因のひとつとして考えられるのはイオンとラジカル入射比率の違いである。側面では上面、底面に比べ、ラジカル入射比率が大きく、そして、この違いは印加する負電圧が大きくなるに従い増大していく。この入射比率の違いが原因で構造的な差異を生んだといえる。高いアスペクト比を有するマイクロチャネル内壁上のa-C:H膜について、より深い内壁上のa-C:H膜の方がよりすぐれた膜質を示すのもこうしたラジカルの影響が無視できるためであるといえる。もう一つの原因として考えられるのがスパッタによる水素脱離の影響である。側面へはイオンが垂直ではなくある程度の傾斜角度を持って入射してくるため、上面、底面に比べてスパッタ効果が発現しやすい。またこのスパッタ効果はマイクロ以下のより小さいスケールになると、イオンは入射面に対してほぼ水平に入射してくるため発現しない、いわばマクロスケール独自の効果であり、マクロトレンチ側面上のa-C:H膜の構造に特に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

このように本研究で得られた、スケールの違い、アスペクト比の違いといった被コーティング物の形状の違いに応じた膜質やコーティングメカニズムに関する知見を導入し成膜条件を設定することで、最適な三次元コーティングの実現が期待できる。