

博士論文

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

平田 祐樹

目次

| | | |
|------------|--------------------------------------|-----------|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| 1.1 | 非晶質炭素膜の構造・機械的特性 | 1 |
| 1.2 | 非晶質炭素膜の作成 | 3 |
| 1.2.1 | 非晶質炭素膜の成膜手法とその問題点 | 4 |
| 1.2.2 | プラズマ粒子挙動と非晶質炭素膜の成膜プロセス | 8 |
| 1.3 | プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析 | 10 |
| 1.4 | 研究目的 | 11 |
| 1.5 | 本論文の構成 | 13 |
| 第2章 | 実験装置 | 15 |
| 2.1 | 複雑形状被コーティングパターンの作製装置 | 15 |
| 2.1.1 | マクロトレンチの作製 | 15 |
| 2.1.2 | マイクロ・ナノトレンチの作製：電子線リソグラフィ | 15 |
| 2.1.3 | マイクロチャネルの作製 | 16 |
| 2.2 | 非晶質炭素膜の作成装置 | 16 |
| 2.2.1 | 非晶質炭素膜の成膜：バイポーラパルス型プラズマイオン注入・成膜装置 | 16 |
| 2.2.2 | バイポーラPBII&D法におけるプラズマ状態の計測：ラングミュアプローブ | 16 |
| 2.3 | 非晶質炭素膜の膜質評価装置 | 20 |
| 2.3.1 | 膜厚測定 | 20 |
| 2.3.2 | 硬さ測定：超微小硬さ試験機 | 20 |
| 2.3.3 | 表面粗さ測定：原子間力顕微鏡 | 21 |
| 2.3.4 | 構造評価：ラマン分光分析装置 | 21 |
| 第3章 | プラズマ粒子挙動解析手法 | 29 |
| 3.1 | 粒子挙動解析モデル：支配方程式の導出 | 29 |
| 3.1.1 | 粒子間ポテンシャル作用モデル：PP法 | 29 |
| 3.1.2 | 粒子間ポテンシャル非作用モデル：PM法 | 31 |
| 3.2 | 荷電粒子の挙動解析：PIC-MCC法 | 32 |
| 3.2.1 | PIC法による電磁場中での粒子の運動の取り扱い | 33 |
| 3.2.2 | MCC法による粒子の衝突の取り扱い | 39 |
| 3.3 | ラジカルの挙動解析：DSMC法 | 41 |
| 3.3.1 | 分離の原理 | 41 |
| 3.3.2 | 分子間衝突：最大衝突法による衝突対選択 | 42 |
| 3.4 | カップリング計算：PIC-MCC法+DSMC法 | 46 |
| 第4章 | マクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜 | 47 |
| 4.1 | 実験方法 | 47 |
| 4.2 | プラズマ計算条件 | 49 |
| 4.3 | 結果および考察 | 50 |
| 4.3.1 | マクロトレンチ上に作成したa-C:H膜の特性評価 | 50 |
| 4.3.2 | プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果 | 57 |
| 4.4 | 小結 | 66 |

| | | |
|--------------|--------------------------------------|------------|
| 第 5 章 | マイクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜 | 67 |
| 5.1 | 実験方法 | 67 |
| 5.2 | プラズマ計算条件 | 68 |
| 5.2.1 | Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算 | 68 |
| 5.2.2 | Step 2: マイクロ空間内でのプラズマ計算 | 68 |
| 5.3 | 結果および考察 | 70 |
| 5.3.1 | マイクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜の特性評価 | 70 |
| 5.3.2 | プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果 | 75 |
| 5.4 | 小 結 | 84 |
| 第 6 章 | ナノトレンチへの非晶質炭素膜の成膜 | 85 |
| 6.1 | 実験方法 | 85 |
| 6.2 | プラズマ計算条件 | 87 |
| 6.2.1 | Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算 | 87 |
| 6.2.2 | Step 2: ナノ空間内でのプラズマ計算 | 87 |
| 6.3 | 結果および考察 | 88 |
| 6.3.1 | ナノトレンチ上に作成した非晶質炭素膜の特性評価 | 88 |
| 6.3.2 | プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果 | 91 |
| 6.4 | 小 結 | 102 |
| 第 7 章 | 膜質へのトレンチ形状物のスケール依存性 | 103 |
| 7.1 | マクロスケールとマイクロスケールの比較 | 103 |
| 7.2 | マイクロスケールとナノスケールの比較 | 106 |
| 7.3 | 小 結 | 109 |
| 第 8 章 | マイクロチャネルへの非晶質炭素膜の成膜 | 111 |
| 8.1 | 実験方法 | 111 |
| 8.2 | プラズマ計算条件 | 112 |
| 8.2.1 | Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算 | 112 |
| 8.2.2 | Step 2: マイクロ空間内でのプラズマ計算 | 112 |
| 8.3 | 結果および考察 | 114 |
| 8.3.1 | マイクロチャネル上に作成した a-C:H 膜の特性評価 | 114 |
| 8.3.2 | プラズマシミュレーション | 120 |
| 8.3.3 | 膜構造へのスケールおよびアスペクト比依存性 | 124 |
| 8.4 | 小 結 | 126 |
| 第 9 章 | 結 論 | 127 |
| 付 録 A | プラズマシミュレーション結果と理論的整合性および収束性評価 | 133 |
| A.1 | 理論的整合性評価 | 133 |
| A.2 | 収束性評価 | 134 |
| A.2.1 | 時間依存性 | 134 |
| A.2.2 | メッシュのスケール依存性 | 136 |

| | | |
|-------|--------------------|-----|
| 付録B | イオンアシスト法による膜の均一性改善 | 137 |
| B.1 | イオンアシスト法 | 137 |
| B.2 | 実験方法 | 138 |
| B.3 | 結果および考察 | 139 |
| B.3.1 | 機械的特性評価 | 139 |
| B.3.2 | 構造評価 | 143 |
| B.4 | 小結 | 149 |
| | 参考文献 | 150 |
| | 謝辞 | 158 |

目 次

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Ternary phase diagram for various films with respect to their sp^2 , sp^3 and hydrogen contents[1]. | 2 |
| 1.2 | SEM images of micro gear (a, b) before or (c) after driving. (b) and (c) are detail views of pin joint hole[12]. | 3 |
| 1.3 | Schematic diagram of PECVD or PVD. | 5 |
| 1.4 | Plasma molding over a trench-shaped pattern with width D and depth H . (a) $d \ll D$, (b) $d \sim D$, (c) $d \gg D$ | 5 |
| 1.5 | Schematic diagram of potential and density curves when negative pulse voltage is applied. | 7 |
| 1.6 | Schematic diagram of bipolar PBII&D. | 7 |
| 1.7 | (a) Schematic of the basic processes in subplantation; direct penetration, penetration by knock-on of a surface atom, and relaxation of a densified region, (b) Subplantation by a molecular ion. The ion fragments on impact, and has separate penetration and combined relaxation stages[1]. | 9 |
| 1.8 | Comparison of calculated sp^3 fraction of ta-C according to subplantation model, with experimental data of Fallon et al. [1][25]. | 9 |
| 2.1 | Schematic diagram of EB lithography. | 16 |
| 2.2 | Schematic diagram of Langmuir probe. | 17 |
| 2.3 | Typical correlation of Current-Voltage measured by Langmuir probe. | 19 |
| 2.4 | Load-Displacement curve of nanoindentation. | 21 |
| 2.5 | Typical shape of Raman spectrum of a-C:H film. | 22 |
| 2.6 | Comparison of typical Raman spectra of carbons[1]. | 23 |
| 2.7 | (a) Density and (b) Young's modulus as a function of FWHM(G) measured at 244 nm[56][57]. | 24 |
| 2.8 | Raman spectra of template a-C:H films at (a) 514.5 and (b) 244 nm[58]. | 25 |
| 2.9 | PL slope background $m/I(G)$, as a function of H content. The lines are fit to the data. Note that for $H < 20$ at.%, the spectra do not show PL. For $H > 45$ at.%, the spectra become featureless, so $I(G)$ cannot be properly defined[56] | 26 |
| 2.10 | Hardness and hydrogen content of a-C:H film with respect to the G peak position[60]. | 27 |
| 2.11 | Hardness with respect to the FWHM(G)[60]. | 27 |
| 2.12 | FWHM(G) as function of G peak position[60]. | 28 |
| 3.1 | Calculation procedure of PIC-MCC method. | 33 |
| 3.2 | Buneman-Boris method. | 35 |
| 3.3 | Shape of super particle in 2-dimensional calculation. | 36 |
| 3.4 | Shape of super particle (a) and weighting function (b, c) in 1-dimensional calculation. | 38 |
| 3.5 | Calculation procedure of DSMC method. | 41 |
| 3.6 | Calculation procedure of coupling method. | 46 |
| 4.1 | Schematic diagram of macrotrench and assignment of silicon plate. | 48 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.2 | Plasma generation conditions of bipolar PBII&D for plasma measurement by using Langmuir probe | 48 |
| 4.3 | Schematic diagram of plasma simulation. | 49 |
| 4.4 | Plasma density and electron temperature measured by Langmuir probe | 51 |
| 4.5 | Ion sheath length when the plasma density is 10^{16}m^{-3} and electron temperature is 0.8 eV, respectively. | 51 |
| 4.6 | (a) a-C:H film thickness and (b) thickness ratio deposited on the trench surfaces. | 52 |
| 4.7 | Indentation hardness of a-C:H films deposited on the trench surfaces. | 53 |
| 4.8 | Raman spectra of a-C:H films deposited on the top, bottom, and sidewall surfaces of the trench at negative pulse voltages of -2, -5, and -10 kV. | 54 |
| 4.9 | Raman spectroscopy measurements: (a) G-peak position, (b) FWHM(G). | 55 |
| 4.10 | FWHM(G) as function of G-peak position. | 56 |
| 4.11 | Ion density (a)-(c) and radical density (d)-(f) contours around the macro trench under negative voltages of -2, -5, and -10 kV. | 57 |
| 4.12 | Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $13 \mu\text{s}$ | 58 |
| 4.13 | Electric field vector and strength (V/m) contours around the macro trench under negative voltages of -2 and -5 and -10 kV. | 59 |
| 4.14 | Impact angles of ions for overall trench surfaces. | 60 |
| 4.15 | Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time. | 62 |
| 4.16 | (a) ion and (b) radical flux on each trench surface. | 63 |
| 4.17 | Total flux (a)-(c) and incident ratio of radicals (d)-(f) on overall trench surfaces under negative pulse voltages of -2, -5, and -10 kV. | 63 |
| 4.18 | Average impact energy of ions on overall trench surfaces. | 64 |
| 4.19 | G peak position and FWHM(G) with respect to the sputtering time. | 65 |
| 5.1 | Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation. | 69 |
| 5.2 | Cross-sectional SEM images of microtrench after a-C:H coating at a negative pulse voltage of -2 kV. | 70 |
| 5.3 | a-C:H film thickness on the bottom and sidewall surfaces normalized by the values of the top surface of the trench. | 71 |
| 5.4 | Raman spectra of a-C:H films deposited on the top, bottom, and sidewall surfaces of the trench at negative pulse voltages of -1, -5, and -15 kV. | 72 |
| 5.5 | G-peak position and FWHM(G) as a function of negative pulse voltage. | 73 |
| 5.6 | FWHM(G) as a function of G-peak position. | 74 |
| 5.7 | Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $13 \mu\text{s}$ | 75 |
| 5.8 | Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time. | 76 |
| 5.9 | Flux and incident ratio of ions and radicals. | 77 |
| 5.10 | Electric field vector and strength (V/m) contours around the macro trench under negative voltages of -1 and -15 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the microtrench are different. | 78 |
| 5.11 | Impact angle of ions for overall trench surfaces. | 79 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.12 | (a) Radical flux and (b) ion flux on each trench surface. | 80 |
| 5.13 | (a) Radical flux and (b) ion flux on each trench surface. | 80 |
| 5.14 | Total flux (a)-(c) and incident ratio of radicals (d)-(f) on overall trench surfaces under negative pulse voltages of -1, -5, and -15 kV. | 81 |
| 5.15 | Normalized flux and film thickness on the bottom and sidewall surfaces of the trench as a function of negative pulse voltage. | 82 |
| 5.16 | Average impact energy of ions on overall trench surfaces. | 83 |
| 6.1 | Schematic diagram of thermal nanoimprint. | 86 |
| 6.2 | Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation. | 88 |
| 6.3 | Cross-sectional SEM images of nano trench (a) before or after a-C:H coating at a positive and negative voltages of (b, f)+2.5/-5.0, (c)+2.5/-1.0, (d)+1.0/-5.0, and (e)+1.0/-1.0 kV. Deposition time was set as 3 min. ((b)-(e)) and 15 min. ((f)) respectively[77][78]. | 89 |
| 6.4 | Surface roughness on (a) top and (b) bottom surfaces of nanotrench[77][78]. | 89 |
| 6.5 | SEM images of transferred film after nanoimprint was conducted using by a-C:H film coated mold ((a) and (b): after nano imprint was conducted 30 times) and uncoated mold ((c) and (d): detail view of (c))[77][78]. | 90 |
| 6.6 | Releasing force under each imprinting condition of using a mold without or with a-C:H film[77][78]. | 91 |
| 6.7 | Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time. | 92 |
| 6.8 | Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of 3 μ s. | 93 |
| 6.9 | Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of 13 μ s. | 94 |
| 6.10 | Distribution of electron temperature around nanotrench. | 95 |
| 6.11 | Electric field vector and strength (V/m) contours around the nanotrench under positive and negative voltages of +2.5/-5.0, +2.5/-1.0, +1.0/-5.0, and +1.0/-1.0 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the nanotrench are different. | 97 |
| 6.12 | Impact angle of ions for overall trench surfaces. | 98 |
| 6.13 | Radical flux on each trench surface. | 98 |
| 6.14 | Ion flux on each trench surface. | 99 |
| 6.15 | Total flux (a)-(d) and incident ratio of radicals (e)-(h) on overall trench surfaces under positive and negative voltages of +2.5/-5.0, +2.5/-1.0, +1.0/-5.0, and +1.0/-1.0 kV.. . . . | 101 |
| 7.1 | Average impact angle and energy of ion. | 104 |
| 7.2 | Flux and incident ratio of ions and radicals. | 104 |
| 7.3 | a-C:H film thickness on the bottom and sidewall surfaces normalized by the values of the top surface of the macro- or micro-trench, respectively. | 105 |
| 7.4 | Comparison of average impact angle of ion (a), (b) and energy (c), (d) on overall micro or nanotrench surfaces under positive and negative voltages of -1.0 and -5.0 kV. | 107 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.5 | Comparison of electric field vector and strength (V/m) contours around the micro or nanotrench under negative voltages of -1.0 and -5.0 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the nanotrench are different. . . . | 107 |
| 7.6 | Comparison of total flux (a), (b) and incident ratio of radicals (c), (d) on overall micro or nanotrench surfaces under negative voltages of -1.0 and -5.0 kV. | 108 |
| 8.1 | Schematic diagrams of micro channel (a) without or (b) with bottom. | 111 |
| 8.2 | Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation. | 113 |
| 8.3 | Cross sectional SEM image of microchannel with bottom (a)-(d) at a negative pulse voltage of -3 kV or without bottom (e)-(f) at a negative pulse voltage of -1 kV after a-C:H film coating. | 114 |
| 8.4 | Film thickness with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV. | 115 |
| 8.5 | Film hardness with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV. | 116 |
| 8.6 | Raman spectra of a-C:H films deposited on the microchannel in a depth direction with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV. | 118 |
| 8.7 | G peak position and FWHM(G) of a-C:H film deposited on a microchannel with bottom as a function of aspect ratio at a negative pulse voltage of -1, -2, and -3 kV. | 119 |
| 8.8 | G peak position and FWHM(G) of a-C:H film deposited on a microchannel without bottom as a function of aspect ratio at a negative pulse voltage of -1 kV. | 119 |
| 8.9 | Total flux of ion and radical on a microchannel with bottom at a negative pulse voltage of -1, -2, and -3 kV. | 121 |
| 8.10 | Average impact energy of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV. | 122 |
| 8.11 | Total flux of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV. | 123 |
| 8.12 | Average impact energy of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV. | 123 |
| 8.13 | Comparison of G peak position with respect to the FWHM(G) for microtrench, nanotrench or micro channel under negative voltages of -2.0 kV. | 125 |
| A.1 | Comparison of theoretical and analytical ion sheath length with respect to the applied pulse time. | 134 |
| A.2 | Number of super particle with respect to the progress of time. Initial time is set at start time of 2 step calculation (13 μ s). | 135 |
| A.3 | Scale dependance of mesh on the analytical result of incident ion flux. | 136 |
| B.1 | a-C:H film thickness and thickness ratio of deposited on the trench surface with respect to the Ar flow ratio. | 139 |
| B.2 | Indentation hardness of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio. | 140 |

| | | |
|------|---|-----|
| B.3 | Internal stress of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio. | 141 |
| B.4 | Indentation hardness as a function of internal stress. | 141 |
| B.5 | Critical load of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio. | 142 |
| B.6 | Raman spectra of a-C:H film deposited on Si plate or macrotrench with respect to the Ar flow ratio (a) 0 %, (b) 40 % and (c) 80 %, respectively. (d) is showing the dependance of Ar flow rate on the shape of Raman spectra of a-C:H film on the sidewall. | 144 |
| B.7 | FTIR spectra of a-C:H film deposited on sidewall surface of macrotrench with respect to the Ar flow ratio (a) 0 %, (b) 40 % and (c) 80 %, respectively. | 145 |
| B.8 | G-peak position as a function of Ar flow rate. | 146 |
| B.9 | FWHM(G) as a function of Ar flow rate. | 147 |
| B.10 | FWHM(G) as a function of G-peak position. | 148 |

表 目 次

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.1 | Coating conditions of a-C:H film on the macrotrench | 47 |
| 4.2 | Plasma calculation conditions | 50 |
| 5.1 | Coating conditions of a-C:H film on the microtrench | 67 |
| 5.2 | Plasma calculation conditions | 69 |
| 6.1 | Coating conditions of a-C:H film on the nanootrench[77][78] | 86 |
| 6.2 | Thermal nanoimprint conditions[77][78] | 86 |
| 6.3 | Plasma calculation conditions | 87 |
| 8.1 | Coating conditions of a-C:H film on the microchannel | 112 |
| 8.2 | Plasma calculation conditions | 113 |
| 8.3 | Scale dependance on the sputtering yield ($Y(E, \theta)$) and incident ratio of radical ($I.R.R$) | 124 |
| B.1 | Coating conditions of a-C:H film on the macrotrench by using ion assist deposition. | 138 |

第1章 序論

本章では本論文の研究背景について述べる。

炭素はあらゆる元素の中で最も優れた特性を持っており、同位体まで含めれば炭素を含む身の回りの化学物質は90%にも及ぶとされる。また炭素には、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンナノファイバーなど非常に多種多様で優れた機能を有する同素体が存在することも知られており、とくにフラーレンタイプの炭素同素体は革新的機能を有する材料として、現在マイクロ・ナノスケールのデバイスへの応用の可能性が探求されている。このように、炭素はその優れた特性と多様性から最も注目を浴びている元素であり、科学技術の中においても非常に大きな礎を担ってきた。さらに、炭素はそれ単体のみならず優れた材料を合成するための重要な構成要素ともなりうる。炭素を主成分とする多くの材料の中でもとくに非晶質炭素膜は高硬度性、耐摩耗性あるいは高い熱伝導性、低摩擦性等、ダイヤモンドあるいはグラファイトに似た優れた構造・機械的特性あるいはトライボジック的特性を有しており、広く産業界で応用されている。そこで本章においては以下1.1, 1.2節においてはまず非晶質炭素膜の特性および成膜法について述べ、その後1.3節において、非晶質炭素膜の膜の特性を支配する重要な要因であるプラズマ粒子挙動を解析するために使用した計算機シミュレーション法について記した。そして1.4節において、1.1節から1.3節まで述べられた非晶質炭素膜に関する現在に至るまでの研究の潮流の中で、本研究の特色・独創的な点を打ち出し、研究の目的を明らかにした。最後に1.5節において本論文の構成を記した。

1.1 非晶質炭素膜の構造・機械的特性

非晶質炭素膜は、Figure 1.1の三元図に示すようにC-C sp^3 , C-C sp^2 , C-H sp^3 結合といった、さまざまな結合がランダムにはりめぐされたアモルファス構造を有しており [1],[2], こうした非晶質炭素膜の構造は、それ自身の機械的特性にとって非常に重要な意味を持っている。この三元図は主に三つの領域からなっており、それぞれが違うタイプの非晶質炭素膜に対応している。第一の領域は、三元図の左端に位置する水素フリーな非晶質炭素膜 (Amorphous carbon film: 以下、a-C 膜) 領域である。a-C 膜はおもに、炭化水素ポリマーの熱分解や蒸発によって作成され、その中でも特に sp^2 結合が主となり構成される a-C 膜は glassy carbon と呼ばれる。近年では、Mass Selected Ion Beam (MSIB) 法, Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) 法あるいは Pulsed Laser Ablation Deposition (PLD) 法 [3][4][5][6] のような高い混合比と高いエネルギーを有するイオンビームを用いることで、非常に多くの C-C sp^3 結合を有する a-C をつくるのが可能になっており、こうした a-C はとくに tetrahedral amorphous carbon (以下、ta-C) と呼ばれている。そして第二の領域は、図の右下に位置する領域であるが、この領域内では水素の割合が非常に大きく、C の sp^3 結合が水素によって末端化されてしまうため、各炭素原子は結合できず膜を形成することができないとされている [7]。そしてこれら第一、第二の領域の中間、第三の領域に位置するのが水素を含む非晶質炭素膜 (Hydrogenated amorphous carbon film: 以下、a-C:H 膜) であり、本論文中

で以下、「非晶質炭素膜」と記すときにはこの a-C:H を指すとする。a-C:H は、20-25 % もの水素を含むものから 60 % もの多量の水素を含むものまで非常に多種多様な構造を有している。

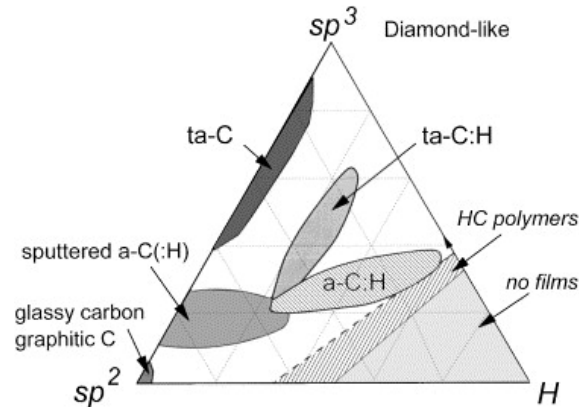


Figure 1.1: Ternary phase diagram for various films with respect to their sp^2 , sp^3 and hydrogen contents[1].

一般的に a-C:H は水素含有量に応じて次の 3 つのタイプに分類することができる [8].

1. 40-60 at. % もの多量の水素を含む a-C:H 膜であり, Polymer-Like Carbon (PLC) と呼ばれる. PLC は, 70 % もの sp^3 結合を有しているとされるが, ほとんどの sp^3 結合は水素で終端化された C-H sp^3 結合であり, そのため膜は比較的低硬度, 低密度である.
2. 20-40 at. % 程度の水素を含む a-C:H 膜であり, Diamond-Like Carbon (DLC) と呼ばれる. DLC は膜中に多量な C-C sp^3 結合を含むため, 高硬度性, 低摩擦性, 耐摩耗性, 耐腐食性, 耐浸食性等の優れた機械的特性を有している.

また DLC の中でも最も大きい C-C sp^3 結合を有する (~70 %) 膜は Hydrogenated tetrahedral amorphous carbon films (ta-C:H) と呼ばれ, 一般的な DLC に比べさらに一層高い硬度とヤング率を有している [9][10][11].

3. 20 at. % 以下の最も水素含有量が小さい a-C:H 膜であり, Graphite-Like Carbon (GLC) と呼ばれる. GLC は多量の C-C sp^2 結合と sp^2 クラスタを有しており, PLC 同様, 膜は比較的低硬度, 低密度である.

こうした a-C:H 膜の構造特性の評価については, 先行研究の多くではラマン分光分析法が用いられてきた. さらに近年では, ラマン分光分析によって評価した a-C:H 膜の構造と機械的特性を結びつけた研究が多くなされている. 本論文においてもラマン分光分析法を膜の構造を評価するのみならず機械的特性評価手法としても応用した. これらに関しては第 2 章において記述する.

1.2 非晶質炭素膜の作成

a-C:H 膜は DLC 膜に代表されるよう高硬度性、低摩擦性、耐摩耗性、耐腐食性、耐浸食性等、優れた機械的特性を有するため産業界から非常に大きな関心を浴びており、自動車のエンジン部品、工具、金型などに至るまで様々な機械部品の表面改質に応用されている。そのため現在では a-C:H 膜はトライボロジーに関わる材料の中で最も興味深い材料としての地位を獲得し、応用の範囲はいまやエレクトロニクス、光学、生体医療分野まで含めた数多くの産業領域に及んでいる。

さらに近年ではナノテクノロジーの進展とともに、マイクロからナノメートルサイズのナノ・マイクロマシンを実用化する試みが多くなされており、これらマイクロ機械要素の表面上に a-C:H 膜を付与することによるマイクロ部品の機械特性、物理特性、電気特性および光学特性など様々な機能に対する高性能化が期待されている。中でも特に遊星歯車減速機の内歯車はマシンの小型化を推進する上でのキーパーツであるとされ、ステンレス鋼などで作られる歯車の摩耗・腐食は大きい問題であり a-C:H 膜コーティングへの需要は大きい。一例として、Figure 1.2(a) にフォトリソグラフィプロセスを用いて制作されたマイクロギヤの SEM 画像を示す [12]。この静電力を用いて高速で駆動するマイクロギヤードモータにおいて、モータの駆動の軸となるピンジョイント部分の駆動前後の SEM 画像を Figure 1.2(b) と (c) に示すが、マイクロギヤの材質であるシリコン表面は軟らかく、しかも親水性が高いため凝着力が増し摩擦の増加とともに激しい摩耗が生じていることがわかる。このような問題を解決する方法として、高硬度、低摩擦、耐腐食性、疎水性を有する a-C:H 膜による表面改質は非常に有効であると考えられている。そして今後さらに、こうしたマイクロアクチュエータのように機械部品の大きさが小さくなればなるほど体積に対する表面の割合が大きくなる「サイズ効果」により、a-C:H 膜コーティングによる表面性質の制御は一層重要になっていくものと考えられる。

こうしたナノテクノロジーをはじめとする科学技術の進展は、超微視的レベルでの材料の合成や機能性の制御を可能にしたが、それは同時に、a-C:H 膜のコーティングによる表面改質技術がより厳格な要求機能を求められるようになってきていることを意味している。しかしながら、マイクロ・ナノレベルでの a-C:H 膜の作成に関しては大きな問題が孕んでおり、コーティング技術が応用される領域は未だマクロスケールの領域にとどまっているのが現状である。以下の 1.2.1 節において a-C:H 膜のコーティング技術が抱える問題について、1.2.2 節において a-C:H 膜の特性を支配する要因となるプラズマ粒子挙動と成膜プロセスについて述べることにする。

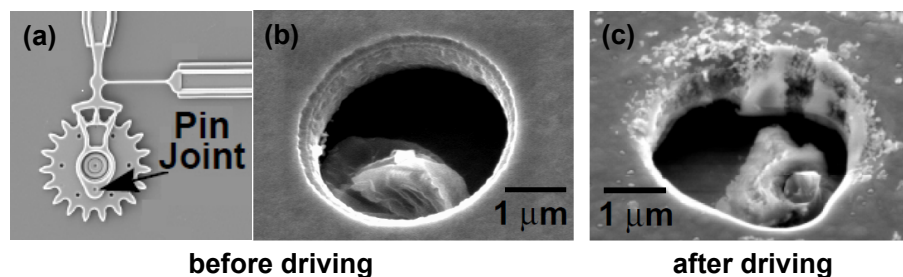


Figure 1.2: SEM images of micro gear (a, b) before or (c) after driving. (b) and (c) are detail views of pin joint hole [12].

1.2.1 非晶質炭素膜の成膜手法とその問題点

(1) 成膜装置機構上の問題点

a-C:H膜は多くの場合、炭化水素分子を原料ガスとするプラズマプロセスで作成される [13]-[18]. プラズマ状態では、気体原子あるいは分子は外部からのエネルギーにより励起した状態にあり、イオンおよびラジカルが存在しており、これら活性なプラズマ粒子種とプラズマに曝された材料表面とが化学的な相互作用を行うことにより a-C:H 膜が作成される。こうしたプラズマを用いた成膜手法の中でも Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 法, Physical Vapor Deposition (PVD) 法に代表されるイオン化蒸着法は、引き出し電極および加速電極からなるイオン源によりプラズマ中のイオンを高速イオンビームにして材料に照射し、高エネルギーの荷電粒子が材料表面と衝突した際の相互作用を a-C:H 膜の作成に利用した成膜手法であり、従来 a-C:H 膜の多くは当該手法で作成されてきた。

Figure 1.3 に PECVD 法, PVD 法の成膜装置の概念図を示す。イオン化蒸着法では、Radio Frequency (RF), Electron Cyclotron Resonance (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被コーティング物に対して直線的かつ一様な入射挙動形態を有しており、結果として a-C:H 膜は二次元的に成膜されるのが一般的であった。しかしながら先述したように a-C:H 膜の成膜が必要とされる機械部品等とは多くの場合、複雑な三次元形状を有しているため、イオン化蒸着法を用いてこうした三次元形状物上に a-C:H 膜を作成するには装置に複雑な回転機構を設けるなどの工夫が必要であり、三次元的なコーティングが難しいとされている。

(2) 成膜プロセスにおける物理的現象論的観点からの問題点：イオンシース

イオン化蒸着法をはじめとするプラズマプロセスによる a-C:H 膜の成膜プロセスにおいては、多くの場合、被コーティング物に負の高電圧パルスを印加することにより被コーティング物近傍にイオンシースと呼ばれるポテンシャルの傾斜層を形成し、これに沿ってイオンが加速され、表面に入射することで成膜がなされる。このように被コーティング物に向かってイオンを加速させるためにはイオンシースが重要な役割を担うため、複雑形状物に対して一様に a-C:H を成膜するには、イオンシース厚さと被コーティング物のスケール間の関係が非常に重要であるとされる。Figure 1.4 にイオンシース厚さと被コーティング物のスケールの関係性を表す概念図を示す。つまり Figure 1.4(a) のように、被コーティング物のスケールがイオンシース厚さに比べて非常に大きい場合には、イオンシースが被コーティング物の形状に沿って形成されるため各面に対してイオンが垂直に入射し、均一なコーティングが期待できが、Figure 1.4(b),(c) のように、被コーティング物のスケールがイオンシース厚さと同程度あるいは非常に小さい場合には、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い、被コーティング物各面に入射するイオンのフラックス・エネルギー・入射角等の粒子挙動に不均一性が生じてしまうため、a-C:H 膜の均一な三次元成膜は成膜はもはや期待できなくなる。以下では、このように均一な三次元コーティング技術にとって重要な技術的課題となるイオンシースについて記述する。

まず、接地電位 (0V) の真空容器内に $n_i = n_e = n$ のプラズマを満たした極初期の状態を考えると、イオンと電子はどちらも熱運動しているが、熱平均速度を比べると電子の方がイオンに比べて圧倒的に速く動くため、バルクプラズマ空間から電子が失われ、プラズマはイオンが取り残された状態となり、全体が正に帯電する。その結果、プラズマと容器壁との間には局所電界が

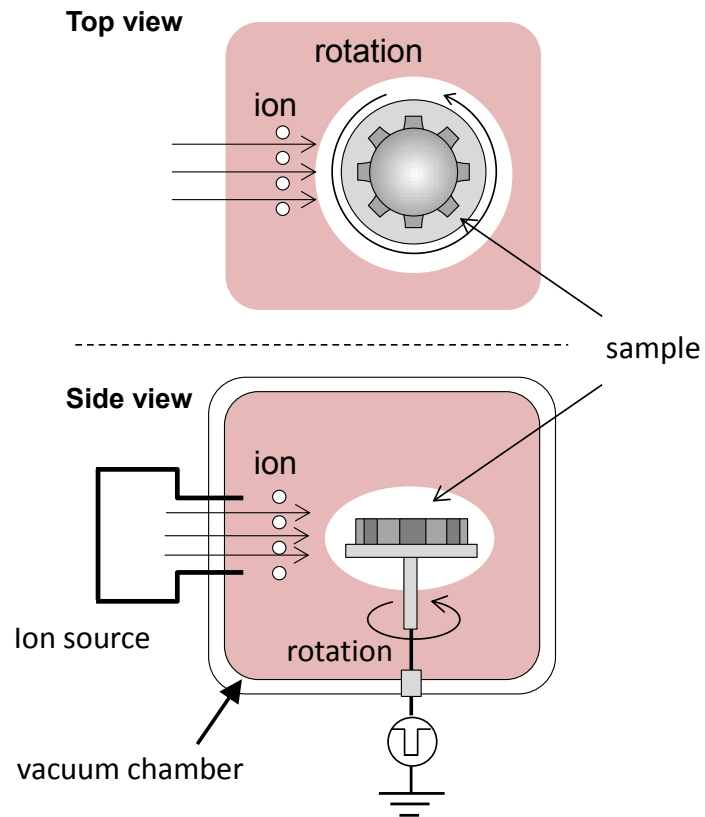
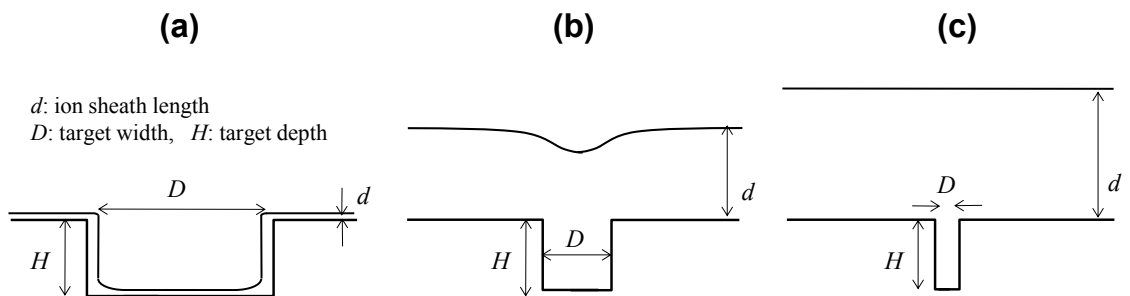


Figure 1.3: Schematic diagram of PECVD or PVD.

Figure 1.4: Plasma molding over a trench-shaped pattern with width D and depth H . (a) $d \ll D$, (b) $d \sim D$, (c) $d \gg D$.

発生し、この局所電界は電子をプラズマ内に引き戻す一方で、イオンを容器壁に向かって加速・衝突させることで、イオンの損失を助長するように作用する。その後プラズマ状態は最終的に正味の電流 $I = I_e = I_i$ がゼロになるように遷移し、電気的中性が定常的に維持されるようになる。このときのプラズマの電位をプラズマ空間電位 V_s といい次式で与えられる。

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \left\{ 1 + \frac{m_i}{2\pi m_e} \right\} \quad (1.1)$$

ここで k はボルツマン定数、 T_e は電子温度、 m_e は電子質量、 m_i はイオン質量である。この容器壁近傍に形成される電子を反射しイオンを引き込む局所電界領域がイオンシースである。イオンシースはイオン電荷によって正に帯電している。そしてこのイオンシース厚さは、印可する電圧値と相関関係があり、とくに負のパルス電圧値印加時のイオンシース厚さと印加するバイアス電圧の関係は Child-Langmuir の理論より説明される。

Figure 1.5 に負のパルス電圧値印加時のイオンあるいは電子の密度分布、ポテンシャル分布の模式図を示す。プラズマから見て基材の電圧は $-V_0 + V_s$ ($V_0 < V_s$) であるので、イオンシース内で残留ガス分子と衝突することがなければ、正イオンは最大エネルギー $e(-V_0 + V_s)$ ($V_0 < V_s$) を持って基材表面に入射する。 $V_0 \ll V_s$, ($|V_0| \gg |V_s|$) の範囲であれば基材に入射するイオンの挙動はバイアス電圧 V_0 で制御でき、このとき定常状態のイオンシース厚さ d は以下の Child-Langmuir の関係式で (1.2) のように与えられる。

$$d = \lambda_D \left[\frac{e(V_0 + V_s)}{kT_e} \right]^{\frac{3}{4}} \quad (1.2)$$

ここで λ_D はデバイ長といい、イオンシースの大きさを決定するスケール長であり、次式で与えられる。

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_0}} \quad (1.3)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 n_0 はプラズマ密度である。イオンシース厚さは a-C:H 膜の複雑三次元形状物上への成膜に際して、均一性に非常に重要な要素となるため、その評価は重要である。Child-Langmuir の理論によればイオンシース厚さの決定要素となるのは電子温度、バルクプラズマ密度とバイアス電圧である。その中でもバイアス電圧は成膜条件として制御可能であるが、電子温度、バルクプラズマ密度に関しては測定によって定量化する必要があるといえる。本研究ではこれらのパラメータをラングミュアプローブ法によって実験的に、あるいはプラズマシミュレーションによって解析的に評価した。それぞれ2章、3章にて記述する。

(3) 問題点の解決法：バイポーラ PBII&D 法

上述した問題点の解決に対し、近年、Bipolar-type Plasma Based Ion Implantation and Deposition (以下、バイポーラ PBII&D) 法が注目を浴びている。バイポーラ PBII&D 法では、Figure 1.6 に示すよう、被コーティング物に直接正の高電圧パルスを直接印加することにより、その周囲に高密度なプラズマを生成する。そしてその直後に負の高電圧パルスを印加することにより、被コーティング物の形状に沿ったイオンシースを形成し三次元的な均一成膜が可能となる。とくにバイポーラ PBII&D 法では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マイクロ・ナノスケールの極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むことが可能となる。こうしたバイポーラ PBII&D 法の優れた機能特性を応用することにより、これまでコーティングが不可能とされきたマイクロ・ナノスケールをはじめとするあらゆる複雑三次元形状物への均一なコーティングが期待できるようになると考えられている。

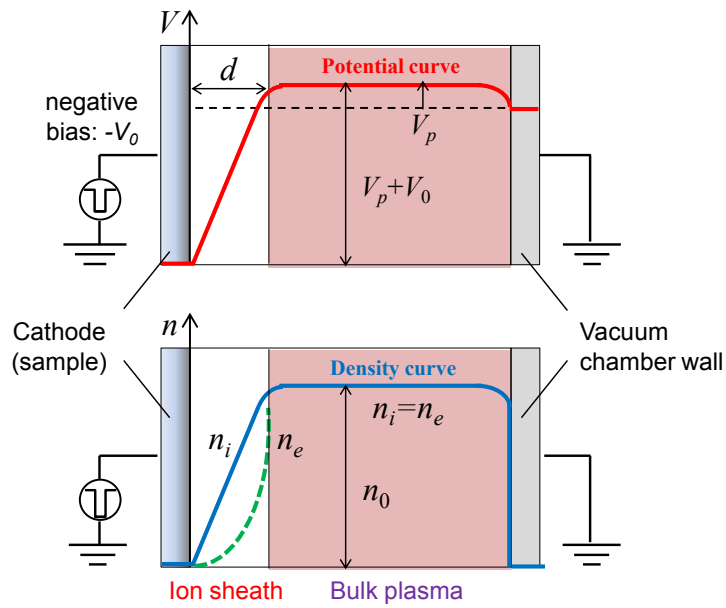


Figure 1.5: Schematic diagram of potential and density curves when negative pulse voltage is applied.

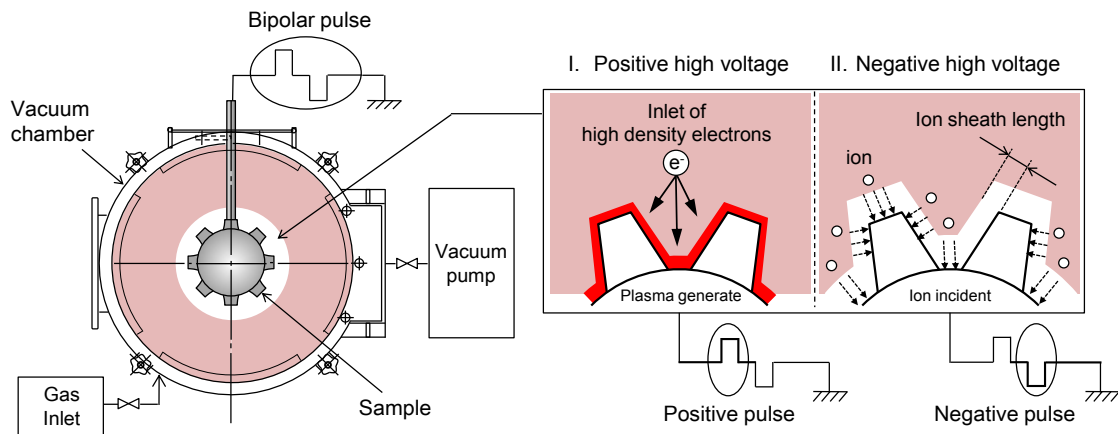


Figure 1.6: Schematic diagram of bipolar PBII&D.

1.2.2 プラズマ粒子挙動と非晶質炭素膜の成膜プロセス

Figure 1.1 で示したように、a-C:H 膜は C-C sp^3 , C-C sp^2 , C-H sp^3 結合が混在した構造を有しており、構造によってそれぞれ異なる特性を示す。その中でも硬さをはじめとする a-C:H 膜の機械的特性はおもに C-C の sp^3 結合によって特徴付けられるとされているが、同時に Robertson らによって C-C sp^3 結合とイオンの入射エネルギー間には相関関係があることが報告されており、その意味でつまり a-C:H 膜の特性は成膜プロセス中のイオンの入射エネルギーに依存しているといえる [19][20][21]。ここで、イオンの入射エネルギーとは、より厳密には、炭素イオン一個あたりのエネルギーであり [22]、それゆえ、a-C:H の成膜プロセスにとっては、導入ガス分子 C_nH_m の選択もまた重要な要素であるといえる。

通常、低バイアス条件下の非常に低いエネルギーで表面に入射したイオンは、一旦表面上にとどまり、最も表面エネルギーが低い位置に向かって拡散した後、その位置で最も低くかつ安定的なエネルギー準位を有する C-C sp^2 結合を形成する。そのため、a-C 膜の場合には C-C sp^2 結合が多過なグラファイトライクな構造になるが、水素を多分に含む導入ガスを原料として作成した a-C:H 膜の場合には、C-C sp^2 結合が水素付加によって切断・終端化されるため、C-H sp^3 結合が多過なポリマーライクな構造になる。一方で、高バイアス条件下のより高いエネルギーで入射したイオンは膜内へ注入され、膜内部に高密度なイオン集団を形成し内部からの成長を引き起こすようになる。こうした膜内部へのイオンの注入によって C-C 間の sp^2 結合の多くは C-C sp^3 結合へと変化し、膜の構造もまたグラファイトライクな構造からダイヤモンドライクな構造へと遷移していく。しかしながら、入射エネルギーがここからさらに大きくなると、注入されたイオンによる C-C sp^3 結合の応力緩和が起こり、より安定的な C-C sp^2 結合へと転換し、a-C:H 膜は再びグラファイトライクな構造を有するようになる。また、高エネルギーでのイオンの入射は C-H sp^3 結合を切断し、水素の脱離を引き起こすことでグラファイト化の進展を招くともされている [23][24]。そのため、a-C:H 中の C-C sp^3 結合の量は、イオンエネルギーの増大とともに増加し (PLC → DLC)、その後、減少していく (DLC → GLC) といえる。Robertson らによれば、a-C:H 膜中の C-C sp^3 結合比は C イオン一個あたりの入射エネルギーが 100 eV 付近で最大値をとるとされており (Figure 1.8)、一般的には C-C sp^3 結合と膜の硬さには相関関係があるため、結果として当該入射エネルギー条件下において硬さも最大となる。

また一方で、入射エネルギーが a-C:H 膜の機械的特性に及ぼしうる大きな欠点としては、それらが膜内に大きな圧縮性内部応力を生じさせ、それが剥離を引き起こす原因となりうることである。この剥離を防ぐため、これまで厚膜化には限界があるとされてきた [26]。こうした問題に対しては、高エネルギーでのイオンの入射によって、膜内における内部応力を局所的に緩和する成膜モデルが提案されており [27][28]、近年では付録 B に示したようなイオンアシスト法などの成膜手法が考案されている。一方、当該モデルにおいて膜内の内部応力を減少させるためには C イオン一個あたり 500 eV 以上の高エネルギーで成膜する必要があるとされているが、a-C:H 膜を表面保護膜として応用する場合、多くの産業分野では最大限の硬さを要求するため、イオンエネルギーが 100 eV 程度で成膜されるのが一般的であり、100 eV を超えるイオンエネルギーの入射はヤング率の低下を招くため望ましくないと考えられる。こうした問題に対しても、バイポーラ PBII&D 法は 10 μ s 程度の非常に短いパルス高電圧を印加することによりイオンの注入を行う成膜プロセスであるため、平均イオンエネルギーを 100 eV 以下に維持しつつ、同時に 500 eV 以上の高エネルギーでの成膜を行うことで、高いヤング率と密着性を有した膜の作成を可能にする。

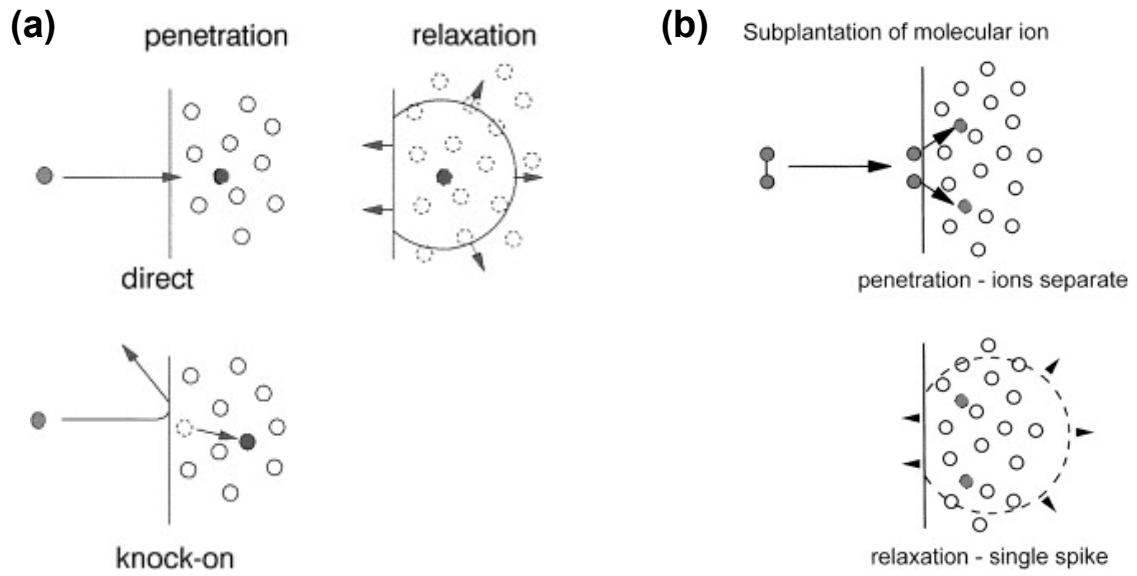


Figure 1.7: (a) Schematic of the basic processes in subplantation; direct penetration, penetration by knock-on of a surface atom, and relaxation of a densified region, (b) Subplantation by a molecular ion. The ion fragments on impact, and has separate penetration and combined relaxation stages[1].

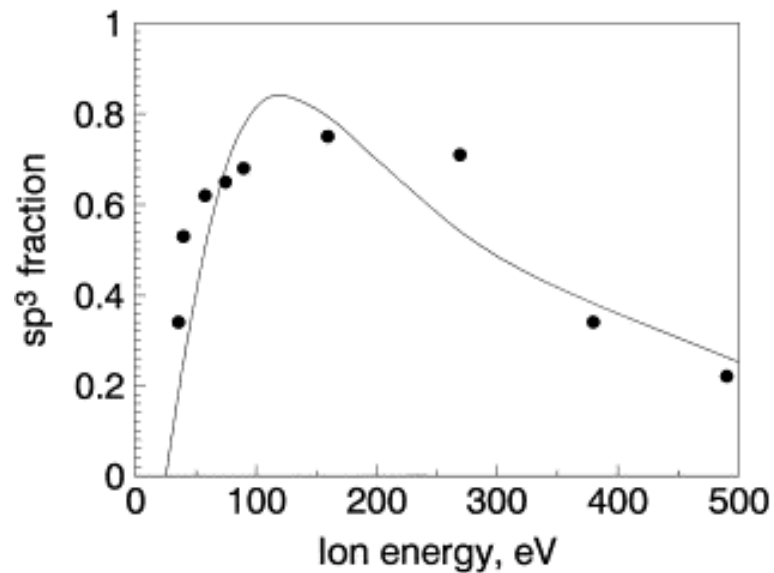


Figure 1.8: Comparison of calculated sp^3 fraction of ta-C according to subplantation model, with experimental data of Fallon et al. [1][25].

1.3 プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析

a-C:H 膜の構造は機械的あるいはトライボロジー特性にとって重要な意味を持つため、その構造特性を把握することは非常に重要であるが、1.2.2 節で述べたように a-C:H 膜の構造は成膜手法やそれに付随するプラズマ粒子挙動に依存しているため、当該粒子挙動解析を行う必要性は大きい。たとえば a-C:H 膜の作成にとってイオンシースは重要な役割を担っており、このイオンシースの形状は、試料表面に入射するイオンのフラックスおよびエネルギーの均一性に強く影響し、表面組成の深さ分布あるいはコーティングの均一性や密着性に対しても大きく影響するため、コーティングの最適条件を見出す上で、サンプル周囲のイオンシース形状を算出しイオンの入射フラックス、エネルギーなどを解析する必要がある。理論的にはこうしたプラズマ粒子挙動は非線形かつ高い自由度(粒子数)を有する Boltzmann 方程式によって支配されているが、これを理論的に解析することは不可能である。一方、実験的にはラングミュアプローブを用いたプラズマ計測によりプラズマ粒子挙動を解析することが可能であるが、複雑形状物周囲(マイクロ・ナノ空間)におけるプラズマの正確な計測あるいは被コーティング物表面に入射する実際のプラズマ粒子挙動を解析することは不可能である。そのため、プラズマシミュレーションによってプラズマ中の電磁場の空間分布を求め、イオン、電子、中性原子の動きを解釈し、ナノ空間でのイオン密度・電子密度・イオンエネルギー・イオンシースの形状およびその時間に対する広がり方を求めることは非常に重要な解析手法であるといえる。Boltzmann 方程式を解くための具体的な計算アルゴリズムについては第3章にて取り扱う。

一般的に、これまで実験的研究の意義は現象論的事実の蓄積にあると捉えられ、そして理論的研究の意義は主に実験的研究から導かれた事実を論理的に説明付ける予測法則を導きだすことにあるとされ、互いに依存しあってきた。しかしながら、昨今では科学技術の著しい進歩により科学技術を取り巻く現象はますます複雑化しており、結果のばらつきや不確かさは実験・理論双方において重大な関心事となり、その結果、実験的あるいは理論的研究のみで相互依存しあいながら問題を解決するのは非常に難しい状況にある。こうした状況の中で、いまやプラズマシミュレーションをはじめとする計算機解析は、理論的に評価しきれない非線形性、多自由度系、非対称性に関する重大な知見を補填し、実験では扱いきれない複雑な解析対象に対しする知見を補填することによって、理論と実験の間を橋渡しをするための大きな役割を担っているといえる。そのため本研究ではプラズマシミュレーション結果をプラズマ粒子挙動を解析するための第一義的手法として使用し、同時に実験的あるいは理論的に比較検討することで計算結果の整合性を評価した。そして最終的にシミュレーション結果から得られた知見を実験にフィードバックすることでコーティング条件の最適化を目指した。プラズマシミュレーションの理論的、実験的整合性については、付録 A において理論値との比較および計算結果の収束性を同時に評価することで保証した。

1.4 研究目的

現在、a-C:H膜はその優れた特性からさまざまな産業領域において応用されており、昨今ではそのコーティング対象は複雑な三次元形状物あるいはマイクロナノスケール形状物にまで及んでいる。その一方で、これら複雑形状物へのa-C:H膜の成膜技術はいまだ確立されておらず、こうした複雑形状物上へのa-C:H膜の三次元コーティング技術への需要の高まりも相まって、a-C:H膜の三次元コーティングに関してはこれまで多くの研究がなされている。たとえば、PBII&D法を用いた研究としては、球状型、円柱型あるいはくさび型といった単純な形状を有する被コーティング物をターゲットとした研究 [29][30][31][32][33][34] からさらには側面が重要なファクターとなるトレンチ型や管型といった複雑な形状を有する被コーティング物をターゲットとした研究 [35][36][37][38] まで多岐にわたる。しかしながら、こういった三次元コーティングに関する多くの研究は比較的マクロなスケール（ミリメートルスケール程度）の被コーティング物を対象としており、かつ研究の主眼もおもにコーティングの成否にのみ向けられており、膜質の評価までは踏み込めていないのが現状である。これに対し、OkaはPBII&D法を用いてトレンチ上にa-C:H膜を作成し、ナノインデンテーション試験によりその膜の硬さを評価しているが、スケールはやはりミリメートルスケールにとどまっている [39]。一方で、半導体分野では、マイクロトレンチに関するイオンプロセスについて多くの研究報告があるが、これらの研究は成膜よりもむしろイオンミリングやイオン注入などに関する研究であり、コーティングおよびその膜構造や機械的特性を評価した研究はやはりなされていないのが現状である。

また、プラズマシミュレーションによって、被コーティング物周囲でのプラズマ挙動を解析し、コーティングメカニズムを明らかにすることを目指した研究も多くなされている。その中でも特に三次元成膜にとってキーファクターであるプラズマシースの厚さに関する研究が盛んに行われている [40][41][42][43][44][45][46]。プラズマ粒子挙動を解析するための計算手法としてはBirdsallが開発したParticle In Cell-Monte Carlo Collision (PIC-MCC) 法とBirdやNambuによって開発されたDirect Simulation Monte Carlo (DSMC) 法が最も代表的な計算手法であり、当該手法を用いた多くの研究がこれまでなされている [47][48]。しかしながら、実験的研究動向と同様にしてこれまでの多くの研究は、マクロなスケールの被コーティング物周囲でのプラズマ解析にとどまっており、ナノ・マイクロスケールでのプラズマ挙動解析は行われていない。これに対してParkは、マイクロ空間内でのプラズマシミュレーションを可能にする計算手法を考案し解析を行っているが、ナノ空間にまで踏み込めていない点、解析対象がイオンのみでありラジカルを考量できていないなどの点において未だ不十分である [49]。

このようにa-C:H膜の三次元コーティングに関して実験・シミュレーション両面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る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。

a-C:H膜の成膜手法として本研究ではバイポーラPBII&D法を用いた。バイポーラPBII&D法では被コーティング物に直接、正または負の高電圧パルスを印加することで、被コーティング物周囲に高密度なグロー放電プラズマを生成し引き込むことで三次元的なコーティングが期待できる。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複雑形状物上への a-C:H 膜の作成は非常に難しい。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知られている [50]。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、複雑形状物所への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 μm , 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。そしてその後、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考察した。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。ラマン分光分析法はレーザーを物体表面に照射し、得られるラマンスペクトルを解析することで構造を評価することができる非破壊な計測手法であり、さらに解析対象の表面形状を選ばないため三次元形状物上に作成した a-C:H 膜に対しても適用可能であるとされるが、一方で、最小のレーザー径はおおよそ 1 μm 程度であるため、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ない。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新たな評価システムを構築することが必要である。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た。また、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、二段階計算を行い、マイクロ・ナノ空間内でのプラズマ挙動を明らかにした。

1.5 本論文の構成

本論文は全9章より構成されている。以下に本論文の各章の構成について記す。

「第1章 序論」では、本研究を実施するに至った背景と非晶質炭素膜の三次元コーティングにおける物理的限界、三次元コーティングおよびプラズマ計算の現状および研究の目的について記した。

「第2章 実験装置」では、三次元部材として使用するトレンチおよびマイクロチャンネルの作製、非晶質炭素膜の作成、非晶質炭素膜の膜質・膜構造の評価のそれぞれに使用した装置および手法について記した。

「第3章 プラズマ粒子挙動解析手法」では、イオンとラジカル挙動の解析に用いたプラズマ計算手法である PIC-MCC 法および DSMC 法の理論的背景と具体的な計算アルゴリズムおよび PIC-MCC 法と DSMC 法のカップリング計算について記した。

「第4章 マクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜」, 「第5章 マイクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜」および「第6章 ナノトレンチへの非晶質炭素膜の成膜」では、それぞれ、マクロ (ピッチ 20 μm)、マイクロ (ピッチ 4 μm)、ナノ (ピッチ 300 nm) スケールのトレンチに作成した a-C:H 膜の膜厚・膜構造についてラマン分光分析による膜構造の評価およびプラズマシミュレーションを行った結果について記した。

「第7章 膜質へのトレンチ形状物のスケール依存性」では、異なるスケールのトレンチ部材、特にトレンチ側面において非晶質炭素膜の膜構造の違いを示し、スケールの違いが膜構造に与える影響について考察した結果を記した。

「第8章 マイクロチャンネルへの非晶質炭素膜の成膜」では、トレンチ形状物への a-C:H コーティングの研究から得られた知見を応用することで、アスペクト比 20 のマイクロチャンネル (溝幅: 100 μm , 深さ: 2.0 mm) 上への非晶質炭素膜の作成と膜質の評価およびプラズマシミュレーションを行った結果について記した。

「第9章 結論」では、本論文の総括を記した。

第2章 実験装置

本章では実験に使用した装置および手法について記述する。まず、2.1節において複雑形状被コーティング物の作成方法および作成に使用した装置について述べる。とくに電子線リソグラフィーによるマイクロ・ナノトレンチ作成時に使用した装置について記述した。2.2節では非晶質炭素薄膜(a-C:H膜)の作成に使用した装置について記述した。また、第1章で述べたようにa-C:H膜の作成時にはプラズマ粒子挙動解析が重要であるため、本研究でも実際にこれを実験的に解析評価した。そこで本2.2節においては当該装置内でのプラズマ計測に使用した装置および解析手法についても記述した。2.3節では作成したa-C:H膜の膜質の評価装置と評価手法について記述した。

2.1 複雑形状被コーティングパターンの作製装置

2.1.1 マクロトレンチの作製

アルミニウム合金の削り加工により溝幅 10 mm, 深さ 10 mm のマクロトレンチ (ピッチ: 20 mm, アスペクト比: 1.0) を作製した。加工端部の影響を抑えるため、サンドブラストによる表面処理を行った。このマクロトレンチ上にシリコン基板を貼付け成膜を行うことで、マクロトレンチ各面上の a-C:H 膜の膜質を評価した。

2.1.2 マイクロ・ナノトレンチの作製：電子線リソグラフィー

電子線リソグラフィーによってマイクロトレンチ (ピッチ: 4 μm , アスペクト比: 2.0) およびナノトレンチ (ピッチ: 300 nm, アスペクト比: 2.0) を作製した。電子線リソグラフィーによるパターン作製手順は以下の通り。

1. レジスト塗布：基板上に感光性レジストを塗布する。
2. 露光：露光用形状データに従い電子線を走査することで、レジスト上に露光を行う。
3. 現像：現像溶液に一定時間浸すことで、不要なレジストを取り除く。
4. エッチング：反応性のイオンエッチングにより露出部分の掘り下げを行う。
5. 基板洗浄：基板上に残ったレジストを除去する。

(1) 電子線描画装置

電子線リソグラフィにおける電子線描画過程は、東京大学の大规模集積システム設計教育研究センター (VLSI Design and Education Center: VDEC) の電子線描画システム F5112+VD01 (ADVANTEST 製) で行った。最小線幅は 100 nm, パターン寸法打度は 15 nm(3σ)。フィールド接合精度は $|\text{平均値}| + 3\sigma \leq 40 \text{ nm}$ で描画方式は可変矩形ならびにブロック露光である。

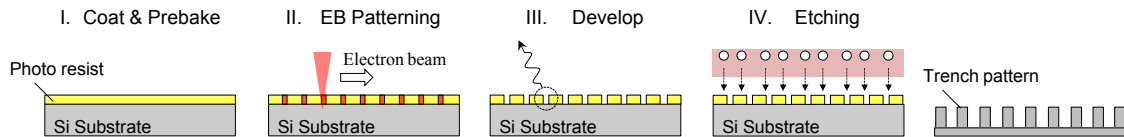


Figure 2.1: Schematic diagram of EB lithography.

(2) 高密度プラズマエッチング装置

現像後のドライエッチングは東京大学 山本研究室が所有するプラズマエッチング装置 CE-300I (ULVAC 製) を使用した。CE-300I では、磁場アシストにより、低圧、低電子温度条件下において高密度のプラズマの生成が可能であり、イオン性エッチングからラジカル性エッチングまで様々なプラズマ制御を行うことができる。操作圧力は 0.07~13.3 Pa, 面内・面間均一性は $\pm 5\%$ 以下で基板温度制御は静電チャックにより行っている。

2.1.3 マイクロチャネルの作製

2 mm の短冊型に切断したシリコンウエハ同士を厚さ 100 μm のカーボンテープで張り合わせるにより、溝幅 100 μm , 深さ 2 mm のマイクロチャネルを作製した。さらにマイクロチャネルの形状の違いを明らかにするために、シリコンウエハによる底面を設けた片側開口のサンプル (アスペクト比: 20) と両端開口のサンプル (アスペクト比: 10) の二種類のサンプルを作製した。

2.2 非晶質炭素膜の作成装置

2.2.1 非晶質炭素膜の成膜: バイポーラパルス型プラズマイオン注入・成膜装置

栗田製作所社製のバイポーラパルス型プラズマイオン注入・成膜装置 KJ08-3696 を使用した。KJ08-3696 では真空チャンバー内に設置した電極が正負の高圧電源に接続されており、これに直接被コーティング物を取り付けることで、バイポーラ PBII&D 法による a-C:H 膜の作成が可能である。KJ08-3696 ではパルス波形, ガス種, 圧力などの成膜因子を制御することで a-C:H 膜の特性を制御することができる。正の高電圧パルス波は最大 10 kV, 負の高電圧パルス波は最大 20 kV まで出力可能である。最大出力電流は 80 A で繰り返し周波数は 1~10 kpps, 最大出力 Duty は 3% である。

2.2.2 バイポーラ PBII&D 法におけるプラズマ状態の計測: ラングミュアプローブ

HIDEN 社製のラングミュアプローブ ESPION を使用した。ESPION を用いたラングミュアプローブ法のプラズマ診断により、電子密度, 電子温度および電子エネルギー分布などのプラズマパラメータを解析することができる。ラングミュアプローブは、プローブ印加電源に接続されており、プローブ電圧と電流-電圧変換されたプローブ電流は、コンピュータに入力され記録される。電圧値の測定範囲は -200V から 100V, 電流値の測定範囲は 20 μA から 1A である。データ採取スペックとして、分解能が 12 ビット, 最小サンプリング時間は 15 スキャン/秒, 採取速度は 69,000 ポイント/秒である。Figure 2.2 にプローブ先端の模式図を示す。

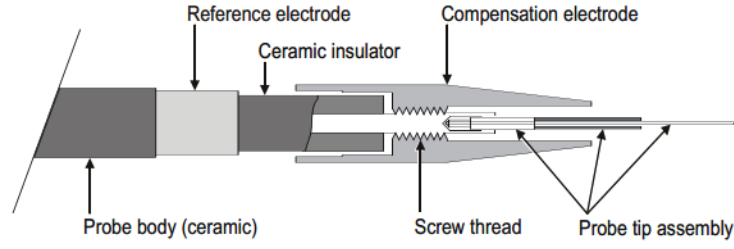


Figure 2.2: Schematic diagram of Langmuir probe.

(1) プローブ電流電圧曲線

ラングミュアプローブによるプラズマパラメータの測定方法は、探針法と呼ばれ、プラズマ中に微小な電極を挿入し、そこから電流を取ることによってプラズマ中の荷電粒子密度・温度、エネルギー分布等のプラズマ状態を計測することができる。このプラズマ中のプローブに外部から電圧を印加すると、プローブに流れるプローブ電流 I_p はプローブ電圧 V_p と V_s との差 ($\Delta V = V_s - V_p$) によって変化する。このとき、プローブ電流 I_p の振る舞いはおおよそ Figure 2.3 に示すように3つの領域に分類される。プローブには電子電流とイオン電流が同時に流入するが、 $m_i \gg m_e$ のために T_i が T_e に比べてはるかに大きくない限り $\langle v_e \rangle \gg \langle v_i \rangle$ が成立する。そのため $I_{e0} \gg I_{i0}$ となり、プローブには電子電流が多く流れる。そこで、プローブ測定においては電子電流の方向を便宜上正の方向としている。

まずプローブに印加される電圧が空間電位 V_s にある、そなわち $\Delta V = 0$ のときは周囲のプラズマと全く同電位であるので、プローブにはプラズマ粒子の熱運動による熱拡散電流のみが流入する。プローブ表面の単位面積を単位時間内に通過する電子の個数を Γ_e とし、また、電子の速度がマクスウェル分布則に従うとすれば Γ_e は、

$$\Gamma_e = \int_0^{\infty} v dn(v) = n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} = \frac{1}{4} n_e \langle v_e \rangle \quad (2.1)$$

となる。ここで n_e : 電子密度, k : ボルツマン定数, T_e : 電子温度, m_e : 電子質量である。 $\langle v_e \rangle$ は電子の熱運動平均速度で、

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad (2.2)$$

と表される。よって、プローブに流れ込む電子の電流は

$$I_{es} = \frac{1}{4} e S n_e \langle v_e \rangle = \frac{1}{4} e S n_e \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad (2.3)$$

となり、正イオンについても同様の仮定をすると

$$I_{is} = \frac{1}{4} e S n_i \langle v_i \rangle = \frac{1}{4} e S n_i \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi m_i}} \quad (2.4)$$

となる。ここで、 e は素電荷, S はプローブ表面積, n_i はイオン密度, m_i はイオン質量, $\langle v_i \rangle$ は正イオンの熱運動平均速度である。これら I_{es}, I_{is} がラングミュアプローブ法によるプラズマ計測における理論的基準値となり、電子密度 n_e , イオン密度 n_i の算出時に使用される。

次に、プローブの電位が周りのプラズマの電位よりも正、すなわち $\Delta V < 0$ の領域ではプラズマに対してプローブはプラスのポテンシャルとなるため、正に帯電しているイオンは流入しない。逆に電子はプローブ表面に電子シースが形成されることで引き寄せられるため正電圧の増加に伴い電子電流は増大する。これが Figure. 2.2 の (I) の領域であり、飽和電子電流領域という。

一方、プローブの電位が周りのプラズマの電位よりも負、すなわち $\Delta V > 0$ の領域ではプラズマに対してプローブはマイナスのポテンシャルとなるため、負に帯電している電子は減速される。結果として、 $e\Delta V$ 以上の十分高い運動エネルギーを持つ電子のみがプローブ表面に流れ込むため電子電流が減少する。一方で、正に帯電しているイオンはプローブに引き寄せられ、イオン電流は増加する。しかしながら電子電流 I_e とイオン電流 I_i を比較したとき $I_e \gg I_i$ であるため、見かけ上依然として電子電流が支配的となっている。これが Figure. 2.2 の (II) の領域であり、減速電界領域という。つまりこの領域において角度 θ でプローブに入射する電子の速度を v とすると、

$$v \cos \theta \geq v_{min} = \sqrt{\frac{2e\Delta V}{m_e}} \quad (2.5)$$

となる。さらにまた、電子が統計的に等方的な速度分布 $f(v)$ に従って運動しているとする、プローブに流れ込む電流 I_e はプローブ表面積 S 、速度 $v \sim v+dv$ を有する電子密度 $N_e f(v) dv$ 、プローブに対する垂直な速度成分 $v \cos \theta$ をそれぞれ乗じ、 $0 < \theta < \cos^{-1}(v_{min}/v) = \theta_{max}$ 、 $v_{min} < v < \infty$ の範囲で積分することによって求まり、

$$\begin{aligned} I_e(\Delta V) &= eN_e S \int_{v_{min}}^{\infty} 2\pi v^3 f(v) dv \int_0^{\theta_{max}} \cos \theta \sin \theta \\ &= \pi e N_e S \int_{v_{min}}^{\infty} v^3 \left(1 - \frac{v_{min}^2}{v^2}\right) f(v) dv \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。実際の粒子は様々な向きに運動するため、速度の大きさを検討する際には異なった向きの粒子を全て考慮する必要がある。 N_e 個の電子うち速度の絶対値が $v \sim v + dv$ である電子の粒子数は、速度空間内で原点を中心とする半径 v 厚さ dv の球殻中に存在する粒子数に等しいと考えられるため、球殻要素 $4\pi v^2$ を乗じた新たな速度分布 $F(v) = 4\pi v^2 f(v)$ を導入し、(2.6) 式に代入することにより

$$I_e(\Delta V) = \frac{1}{4} e N_e S \int_{v_{min}}^{\infty} v \left(1 - \frac{v_{min}^2}{v^2}\right) F(v) dv \quad (2.7)$$

を得る。これが領域 (II) における電子電流の方程式である。また、電子のエネルギー分布関数をマクスウェル分布と仮定すると $F(v)$ は、

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k T_e}\right) \quad (2.8)$$

であるから、 $1/2 m_e v^2 = E$ とおくと $I_e(\Delta V)$ は

$$\begin{aligned} I_e(\Delta V) &= \frac{1}{4} e N_e S \sqrt{\frac{8k T_e}{m_e \pi}} \int_{e\Delta V}^{\infty} \left(1 - \frac{e\Delta V}{E}\right) \left(\frac{E}{k T_e}\right) \exp\left(-\frac{E}{k T_e}\right) dE \\ &= \frac{1}{4} e N_e S \sqrt{\frac{8k T_e}{m_e \pi}} \exp\left(-\frac{e\Delta V}{k T_e}\right) = I_{es} \exp\left(-\frac{E}{k T_e}\right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。Figure. 2.2 の (II) の領域で示されるように、プローブ電位 V_p が小さくなるほど電子電流は減少し、そして浮動電位 V_f の点においてプローブ電流は0になる。これはこの点においてイオン電流と電子電流が釣り合っていることを意味している。

そして、ここからさらにプラズマ電位が小さくなると電子電流はさらに減少し、プローブには正のイオン電流のみが流れるようになる。これが Figure. 2.2 の (III) の領域であり、飽和イオン電流領域という。プローブ電位 V_p が十分に小さいこの領域においては、(2.5) に示す流入に必要な最小電子速度 v_{min} が大きくなり電子はプローブに流れ込むことは困難となるため、プローブ電流 I_p はほぼ I_i に等しいと見なしてよい。

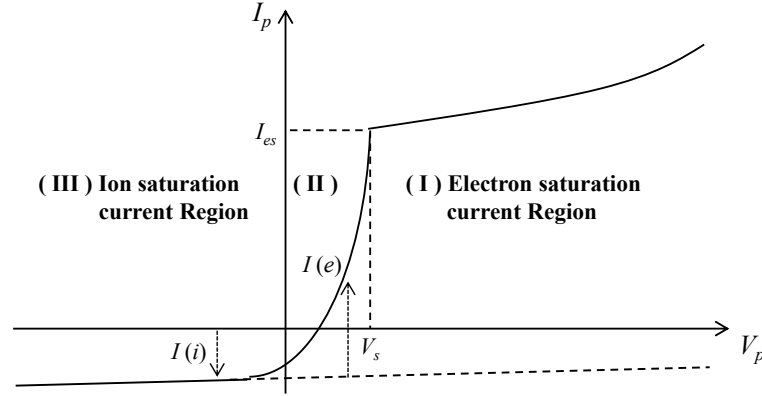


Figure 2.3: Typical correlation of Current-Voltage measured by Langmuir probe.

(2) プラズマ物理量の算出

式 (2.9) の両辺で自然対数を取り、さらに V_p で微分すると

$$\frac{d}{dV_p} \ln I_e = \frac{e}{kT_e} \quad (2.10)$$

となる。つまり電子温度 T_e は測定されたプローブ電流値から電子電流値のみを算出し、この対数値を電圧 V_p で微分することにより算出可能である。そのためまず、プローブ電流から電子電流を算出する必要があるがプローブ電圧 V_p が十分小さい領域 (Figure 2.2 中、(III) の領域) においては、プローブ電流はイオン電流に等しいと見なせることから、当該領域におけるプローブ電流電圧曲線に対し接線を引き、これをイオン電流 I_i とすることで、 I_p と I_i の差から I_e を求めることができる。そしてまた、(2.10) から T_e の値は、 $V_p < V_s$ における電子電流 I_e の対数曲線の勾配より求めることができるが、 T_e は一般的に最小になるように決定されるため、 I_e の値が大きい、すなわち $V_p \sim V_s$ の位置において引いた接線の勾配から算出される。しかしながら、実際のプローブ電流電圧特性は (II) の電子が減速される減速電界領域から (I) の電子飽和電流領域において Figure 2.3 に示すような折れ曲がりが生じず緩やかな曲線を描くため、正確な空間電位 V_s を求めるのは非常に困難である。そこで実際の計測においては、おおよその空間電位を知るために減速電界領域の電子電流の近似曲線と飽和電子電流部分に接線を引き、2本の接線が交わる点を V_s と定義している。そしてその後、電子密度 n_e は、式 (2.3) を用いて算出される。イオン温度 T_i およびイオン密度 n_i についても同様の手順により算出可能である。

2.3 非晶質炭素膜の膜質評価装置

2.3.1 膜厚測定

(1) 表面粗さ計測計

小坂製作所社製の表面粗さ計測計を使用した。表面粗さ計測計ではサンプルの表面上をダイヤモンドの針が接触しながら走査することにより、サンプルの表面粗さや表面形状を測定することができる。ダイヤモンド針の上下変位量は増幅されそのまま記録されるため、被コーティング物をあらかじめマスクングし、段差を測定することで膜厚の算出が可能である。また、サンプルのたわみを測定することで Storney の式から内部応力の算出の際にも使用した。測定データ取得縦倍率は 50~200,000 倍、横倍率は 2~1,000 倍で、ダイヤモンドの送り速さは 0.05~2 mm/s である。

(2) 走査型電子顕微鏡

日立ハイテクノロジーズ社製の S-4800 を用いた。加速電圧は 0.5 kV~30 kV , 引き出し電圧は 0~6.5 kV , 試料室内真空度は $7 \times 10^{-4} Pa$ 以下まで下げることができる。倍率は 20 倍 ~800000 倍 で分解能は加速電圧 1kV, 倍率 12 万倍で 2.0 nm である。

2.3.2 硬さ測定：超微小硬さ試験機

エリオニクス社製の ENT2100 を用いた。本研究では ENT2100 を用いたナノインデンテーション試験法 [8] により、薄膜の硬さおよびヤング率を測定した。ナノインデンテーション試験法では試料にダイヤモンドの圧子を押し込み、そのときに得られる荷重-変位曲線から硬さを算出することができる。Figure. 2.4 に荷重-変位曲線の概念図を示す。除荷曲線の勾配 S は (2.11) 式のように表すことができる。

$$S = 2E^* \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (2.11)$$

ここで E^* は試料の複合ヤング率、 A は圧子の接触投影面積である。 E^* および A は (2.12),(2.13) 式のように表すことができる。

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_I^2}{E_I} \quad (2.12)$$

$$A(h_A) = 3\sqrt{3}(\tan 65.03) \cdot h_A^2 \quad (2.13)$$

ここで、 ν_s は試料のポアソン比、 E_I は圧子のヤング率、 ν_I は圧子のポアソン比、 h_A は接触深さである。また h_A は最大押し込み深さ h_{max} と除荷曲線の勾配と変位軸との交点 h_s とで (2.14) 式のように表すことができる。

$$h_A = h_{max} - 0.75(h_{max} - h_s) \quad (2.14)$$

(2.13) 式と (2.14) 式を用いて決定した A と、除荷曲線の勾配 S を使って (2.12) 式から複合ヤング率 E^* が算出される。試料のヤング率は E^* を (2.12) 式に代入して算出する。また、インデンテーション硬さ H_{IT} は最大荷重時の圧子の平均接触面圧と定義できるため、(2.15) 式のように表すことで求めることができる。

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A(h_A)} \quad (2.15)$$

ここで P_{max} は最大荷重である. 今回の測定の荷重はすべて $1000 \mu\text{N}$ で測定した. 結果については, 4点で試験した結果の平均値を採用した. ENT2100 の荷重レンジは $0.005\sim 100 \text{ mN}$, 荷重分解能は $4, 80, 1600 \text{ nN}$, 圧子変位測定範囲は $0\sim 4, 0\sim 20, 0\sim 100 \mu\text{m}$, 圧子変位分解能は $0.06, 0.3, 1.5 \text{ nm}$ である. ただし荷重分解能, 圧子変位測定範囲, 圧子変位分解能は測定荷重に依存しており本研究の荷重 $1000 \mu\text{N}$ においてはそれぞれ 80 nN , $0\sim 20 \mu\text{m}$, 0.3 nm である.

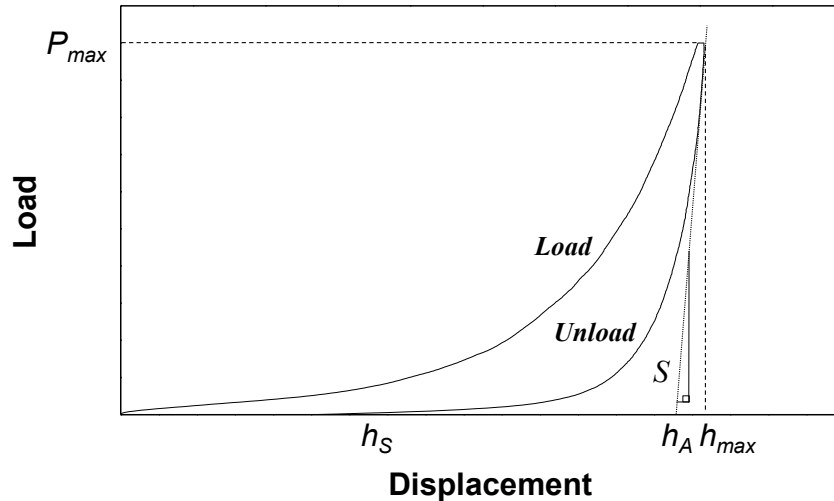


Figure 2.4: Load-Displacement curve of nanoindentation.

2.3.3 表面粗さ測定：原子間力顕微鏡

表面形状の測定方法はいくつかあるが, SEMによる観察では高さなどの情報が正確には得られず, 分解能自体にも限界がある. そこで, 本研究では株式会社 日本 Veeco の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, 以下 AFM) Nanoscope III a を表面形状の測定のために用いた. Nanoscope III a のカンチレバーは Veeco 製の Model:RTESP7 で, 型式は RTESP7, 材質は Si 単結晶である. また, カンチレバー長さは $125 \mu\text{m}$, 共振周波数は 300 kHz , バネ定数は $20\sim 100 \text{ N/m}$, 探針の高さは $10\sim 15 \mu\text{m}$, 曲率半径は $5\sim 10 \text{ nm}$ であり, 測定は Tapping mode で行った. 原子間相互作用は試料とカンチレバーの先についた探針間に働くため, Tapping mode AFM ではこの作用を検出するために, カンチレバー上にレーザーを当て, 反射したレーザー光強度を 4 分割フォトダイオードで検出することにより, 相互作用による針のたわみやねじれ等を感じ, 表面形状を計測している.

2.3.4 構造評価：ラマン分光分析装置

inVia RENISHAW 社製のラマン分光分析装置を用いた. 計測に使用したレーザーは波長が 532 nm のアルゴンレーザーで, ビーム強度は 0.32 mW である. ラマン分光分析では振動数 ν_0 の単色光を物質に照射したとき, 元の振動数 ν_0 の入射光と異なる振動数 $\nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2, \nu_0 \pm \nu_3 \dots$ を持つ散乱光が観測される. この現象をラマン散乱と呼び, 入射光とラマン散乱光の振動数の差 ν_R をラマンシフトと呼ぶ. そして横軸をラマンシフトとし散乱光の強度をプロットして得られるスペ

クトル分布がラマンスペクトルであり、ラマン分光分析法とはこのラマンスペクトルを解析することにより、a-C:H 膜の分子レベルの構造を解析する手法である。Figure 2.5 に a-C:H 膜の典型的なラマンスペクトルの形状を示す。a-C:H 膜のラマンスペクトルには 1350 cm^{-1} 付近および 1550 cm^{-1} 付近に2つの大きなピークが見られる。 1550 cm^{-1} に見られるピークは G ピークと呼ばれ、環状、鎖状すべての C-C sp^2 結合対の伸縮振動 (Stretching mode) に由来し、また 1355 cm^{-1} 付近のブロードなピークは D ピークと呼ばれ、炭素原子の六員環の振動 (Breathing mode) に由来している [51][52][53][54][55]。これまでの多くの研究によりラマンスペクトルのピークフィットにより得られるラマンパラメータと膜特性には相関関係があることが知られており、本研究においては、G ピークと D ピークはそれぞれガウシアン関数でフィッティングを行い、膜の構造解析を行う際に必要となるラマンパラメータを得た。以下に各種ラマンパラメータについて膜特性との相関関係について記す。

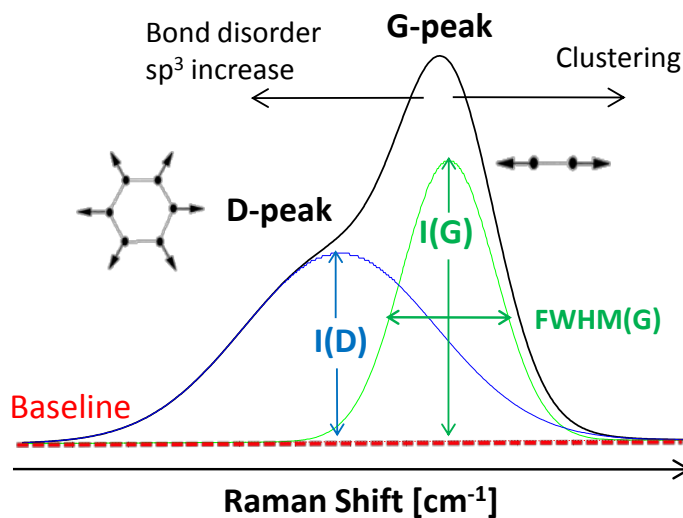


Figure 2.5: Typical shape of Raman spectrum of a-C:H film.

(1) G ピーク中心位置 : G-peak position

a-C:H の膜の構造と G ピーク中心位置の相関については、G ピーク中心位置が低波数側から高波数側にシフトするにつれて a-C:H 膜中の sp^3 結合の割合と水素含有量が減少していくこと示されており、これはつまり a-C:H 膜の構造が PLC \rightarrow DLC \rightarrow GLC と遷移することを意味する。G ピーク中心位置に対応するラマンシフトは入射光とラマン散乱光間の振動数のずれ $\Delta\nu$ を表し、そしてこのラマン散乱は入射光が原子間の振動によってエネルギーを受け取り (あるいは失い) エネルギー準位が変化する ($\Delta h\nu$) ことによって発現する。そのため G ピーク中心位置が高波数側へのシフトすることは、a-C:H 膜中の原子間の結合状態においてより高い振動数有する C-C sp^2 結合の割合が増加することを意味し、その結果、a-C:H 膜のグラファイト化は進展してしまうものと考えられる。

(2) G ピーク半値幅 : FWHM(G)

G ピーク半値幅は結合距離や結合角度等の結合状態のばらつきに対応している。そのため、Figure 2.6 に示すようにグラファイトやダイヤモンドのような結晶性の材料では G ピーク半値幅が小さい非常に鋭い G ピークが観測される [1]。また、非結晶性のポリマー性の材料のラマンスペクトルからも G ピーク半値幅が小さい非常に鋭い G ピークが観測される。結晶性の構造あるいはポリマー性の構造においては、ある特定の振動モードのみがスペクトルに反映され、結合状態のばらつきが小さくなるためである。一方で一般の a-C:H のようアモルファスな構造については、結合距離や結合角等の結合状態にばらつきが生じるため、G ピーク半値幅は大きくなり、結果 G ピークはブロードとなる。そのため G ピーク半値幅はアモルファス化の進行度合いの指標となり、C-C sp^3 結合量と正の相関を有していると考えられている。第 1 章で述べたように、a-C:H 膜の機械的特性は C-C sp^3 結合に依存しているため、G ピーク半値幅と膜の機械的特性についても多くの研究がなされており、実際、Figure 2.7 に示すようにヤング率、密度は G ピーク半値幅に対して正の相関を有していることが知られている [56][57]。

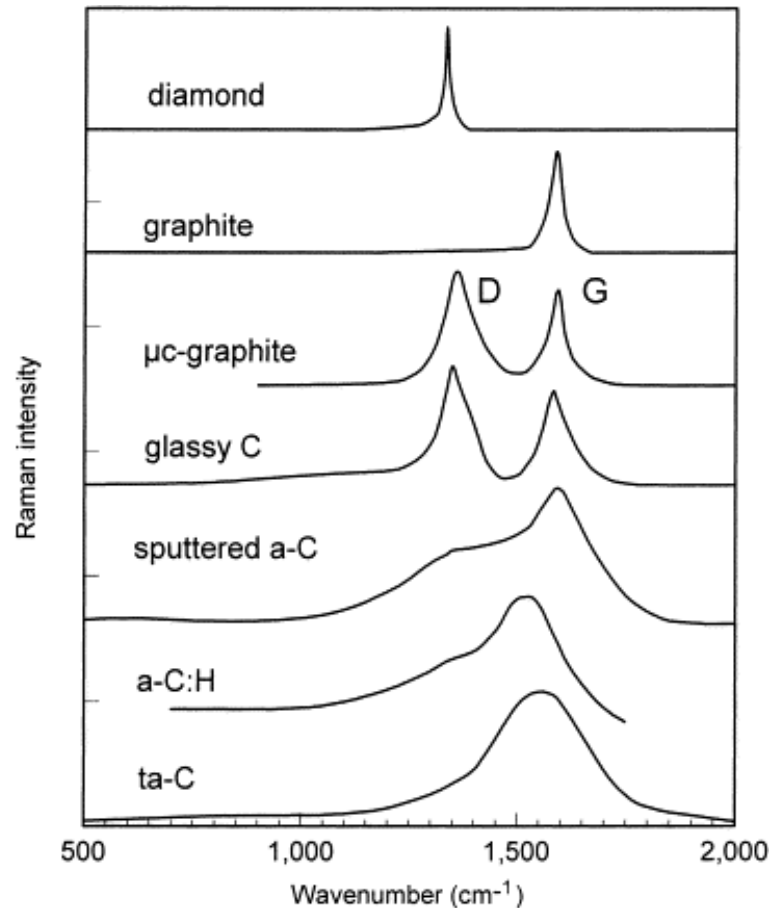


Figure 2.6: Comparison of typical Raman spectra of carbons[1].

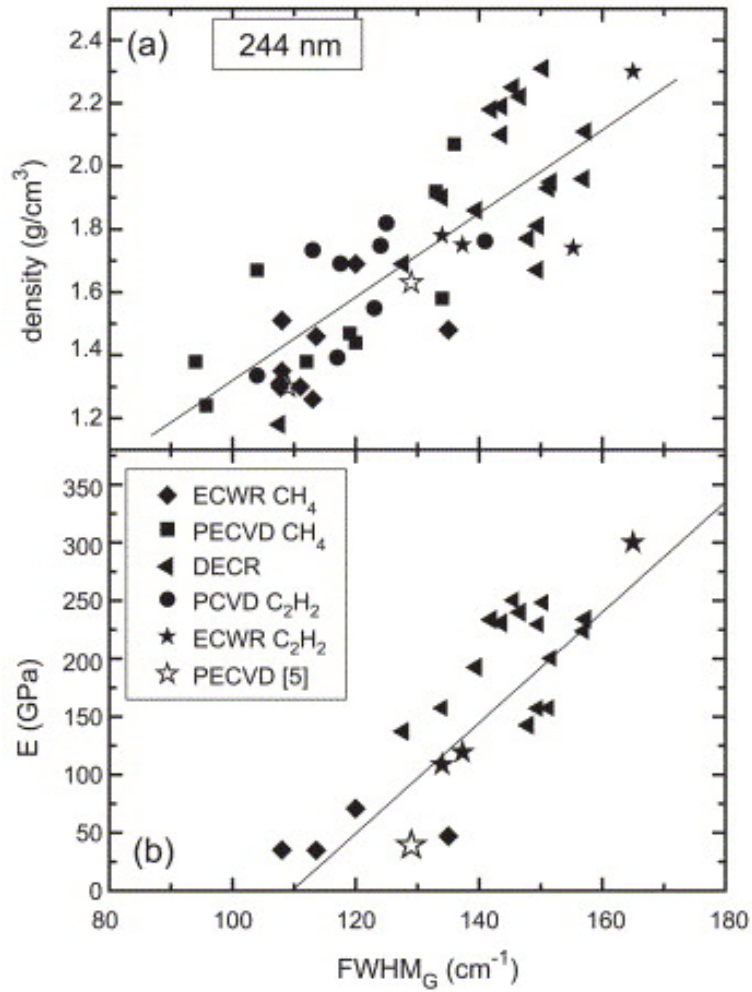


Figure 2.7: (a) Density and (b) Young's modulus as a function of $\text{FWHM}(G)$ measured at 244 nm[56][57].

(3) バックグラウンド成分

Figure 2.8 に示すように, a-C:H 膜のスペクトルにはバックグラウンド成分が存在する [58]. このバックグラウンド成分は膜中の水素原子由来の蛍光 (Photoluminescence, PL) 成分であり, GLC → DLC → PLC と膜中の水素濃度が増加すると蛍光成分も大きくなる. 物質が光学的に励起され電子正孔対が形成されると, 一部はフォノンや熱へと変化するが, 別のもう一部が再結合を行う. この再結合の過程において発現する現象が蛍光であり, 水素を多く含む物質がより大きな蛍光を発するのは光学バンドギャップが大きく, 再結合を行う正孔対の割合が増加するためである [59]. そのため a-C:H 膜の水素含有量を推定する際には, バックグラウンド成分の傾きと G ピーク強度の比である $m/I(G)$ がパラメータとして多く用いられる. Figure 2.9 に, Cashiragi らがまとめた膜中の水素含有量と $m/I(G)$ との相関を示すが, 水素含有量 (%) と $m/I(G)$ の対数が正の線形関係にあることが分かる [56].

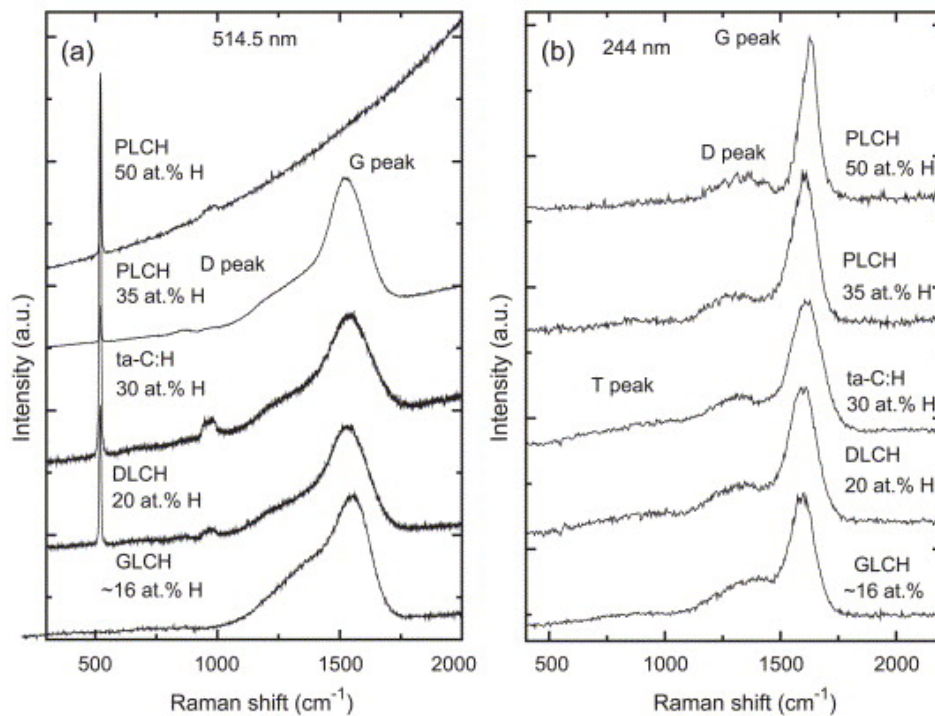


Figure 2.8: Raman spectra of template a-C:H films at (a) 514.5 and (b) 244 nm [58].

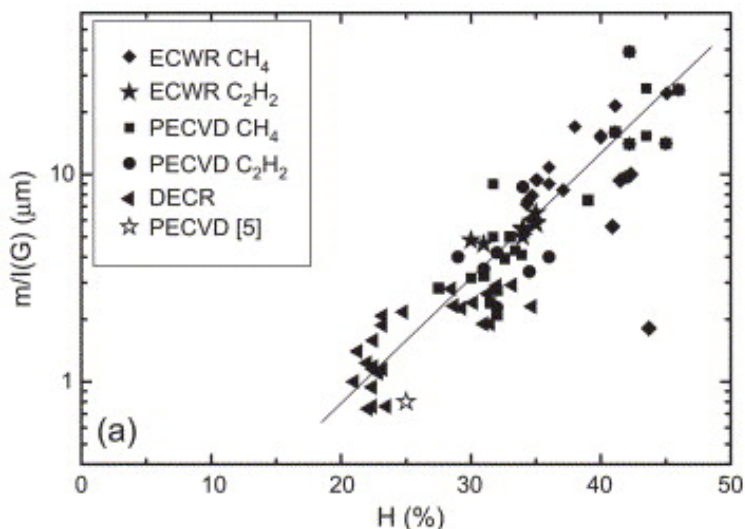


Figure 2.9: PL slope background $m/I(G)$, as a function of H content. The lines are fit to the data. Note that for $H < 20$ at.%, the spectra do not show PL. For $H > 45$ at.%, the spectra become featureless, so $I(G)$ cannot be properly defined[56]

2.3節でこれまで述べてきたように a-C:H 膜の特性は様々な手法で評価されうるが、その多くは平板上に作成した a-C:H 膜についてのみ適用可能であり、三次元形状物上に作成した a-C:H 膜への適用は難しい。これに対し、ラマン分光分析法は三次元形状物上に作成した a-C:H 膜の特性評価に対しても適用可能であり、かつ非破壊的な計測法であるため現在注目を浴びている。そしてラマン分光分析法は直接的には膜の構造を評価するための手法であるが、Figure 2.7, 2.9 で示すようにラマンスペクトルから得られるラマンパラメータと a-C:H 膜の特性の間には相関関係があることが見い出されており、こうした知見を応用することでラマン分光分析から直接膜の特性評価が可能になるものと考えられる。そうした研究背景を受け、Choi らは KJ08-3696 を使用したバイポーラ PBII&D 法によって様々な成膜条件において a-C:H 膜をシリコン基板上に作成し、当該膜の組成および機械的特性とラマンパラメータの相関関係を導いている (Figure 2.10, 2.11)[60]。

Figure 2.10(a) に G ピーク中心位置と水素濃度の相関関係を (b) に硬さとの相関関係をプロットした結果を示す。(a) に示す結果から G ピーク中心位置が高波数側にシフトするにつれて水素濃度が単調に減少しており、そして (b) に示す結果から $1540\text{cm}^{-1} \sim 1550\text{cm}^{-1}$ 付近においてもっとも高い硬度を示すことがわかる。このことから a-C:H 膜の膜質は G ピーク位置の低波数側から PLC \rightarrow DLC \rightarrow GLC と遷移しており、そして $1540\text{cm}^{-1} \sim 1550\text{cm}^{-1}$ 付近のもっとも高い硬度を示す位置での a-C:H が DLC に対応し、それより低波数側で PLC、高波数側が GLC に対応していることが導かれる。さらに Figure 2.11 に G ピーク半値幅と硬度の相関関係を示す。Figure 2.10 と Figure 2.11 中での結果は同一のデータ群に対応するため、Figure 2.10 から推定される a-C:H 膜の構造を併記すれば、DLC が最も G ピーク半値幅および硬度が大きいことがわかる。そして PLC, GLC になるにつれて G ピーク半値幅および硬度は減少していく傾向が見られた。これは PLC, GLC は DLC に比べて C-C sp^3 結合が少なく G ピーク半値幅が小さくなるため、硬度が低下するという結果を整合的に示しているといえる。これより確かに KJ08-3696 を使用したバイポーラ PBII&D 法によって作成した a-C:H 膜についても G ピーク中心位置あるいは G ピーク半値幅といったラマンパラメータと膜の特性間には強い相関関係があることが確認された。

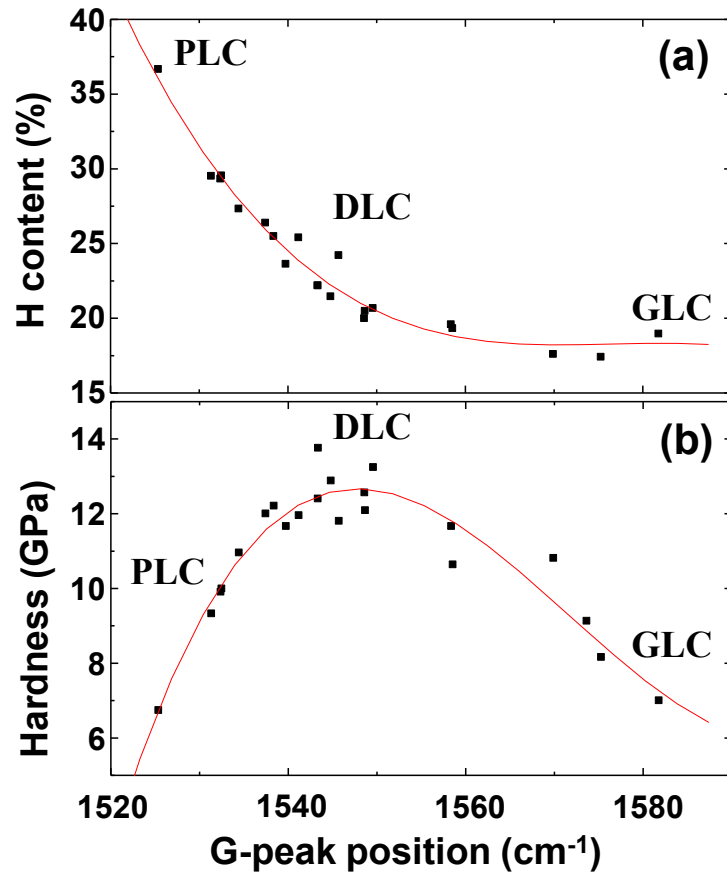


Figure 2.10: Hardness and hydrogen content of a-C:H film with respect to the G peak position[60].

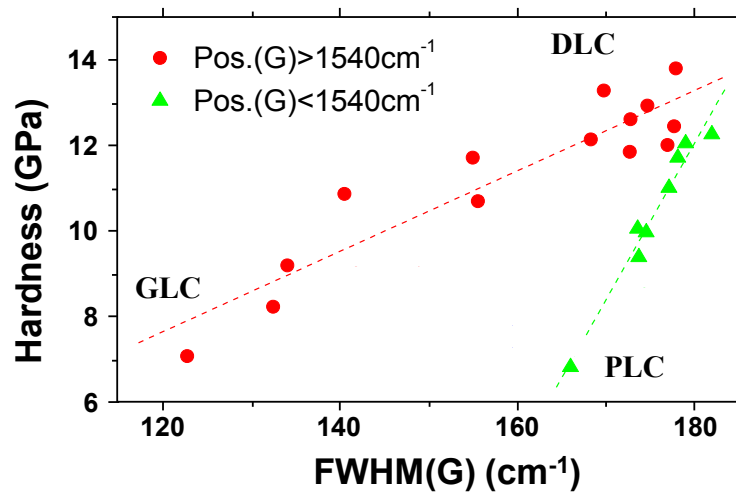


Figure 2.11: Hardness with respect to the FWHM(G)[60].

さらに、これらラマンパラメータ間の相関関係を導くため、横軸に G ピーク中心位置と縦軸に G ピーク半値幅をプロットした結果を Figure 2.12 に示す。その結果、G ピーク半値幅は G ピーク中心位置に対して低波数側から高波数側にシフトするにつれておおよそ 1540cm^{-1} で極大を取り、かつおおよそ同一の曲線状にプロットされる。そして Figure 2.10 と Figure 2.11 中で示した a-C:H 膜の構造を併記すれば、この極大の位置は DLC 構造に対応していることがわかる。以上より、G ピーク中心位置と G ピーク半値幅というラマンパラメータ間にも強い相関関係を有しており、そのため以後、本研究では Figure 2.12 のプロット群に対して、三次元形状物上に作成した a-C:H 膜のラマン分光分析結果を同時にプロットすることによりその膜質を評価していくこととする。

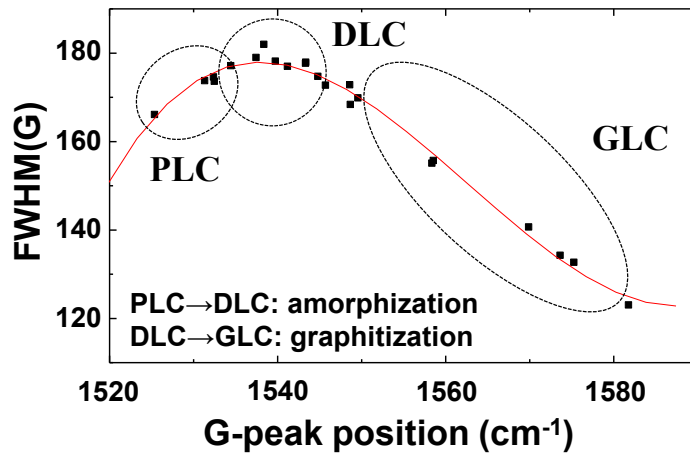


Figure 2.12: FWHM(G) as function of G peak position[60].

第3章 プラズマ粒子挙動解析手法

本章ではプラズマ粒子挙動解析手法について述べる。プラズマシミュレーションをはじめとする計算機解析の出発点は対象としている物理現象の数学的モデル化にあり、対象としている物理現象の挙動を正確に記述するためには最適なモデル化が必要である。その後、 $t = 0$ の時間において与えられた物理状態に対する初期条件のもと、境界条件が設定された空間内で微小な時間差分 Δt において時間更新していくことにより現象の解析が可能である。本研究で使用する「粒子法」とは、シミュレーションモデルのひとつの総称であり、粒子法の中で扱われる各粒子は実際の物理システムと同様に質量、電荷、渦度、位置、運動量などの物理量を有しており、「粒子」のように振る舞うようにモデル化されている。また粒子法の中でも、解析対象の大きさ、現象に対する時間スケール、モデルによって、それぞれ解析のためのアプローチが異なる。そのため3.1節においては解析モデルの選択と数学的モデル化について説明し、支配方程式の導出を行う。3.2、3.3節において、3.1節で導入したモデルと支配方程式を解く具体的な解析アルゴリズムについて述べる。本研究では荷電粒子の挙動解析には Particle-In-Cell (PIC-MCC) 法を、非荷電粒子の挙動解析には Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法を用いたため、詳細を3.2、3.3節それぞれに記す。そして3.4節において PIC-MCC 法と DSMC 法のカップリング計算法について述べる。

3.1 粒子挙動解析モデル：支配方程式の導出

粒子法では、計算機上において取り扱われる「粒子」が質量、位置、運動量を持った物理上の実粒子のように振る舞うことから、古典力学に従う物理現象は総じて粒子法によって解析されうる。粒子法はこのように強い汎用性を持っているがゆえに、解析対象の大きさと時間スケールを考慮した最適なモデルを設定しなければ、物理現象を正確に記述することはできない。そのため、解析対象となる現象モデルを把握し、いかなる粒子モデルで体現すべきか選定する必要がある。一般的に粒子法の解析モデルとして、2つの解析アルゴリズムが存在している。一つは粒子間の相互作用を考慮して解析を進める Particle-Particle (PP) 法、もう一つは粒子間の相互作用を無視し、粒子と空間上のグリッド間の相互作用を考慮して解析を進める Particle-Mesh (PM) 法である。PP 法では粒子間距離の関数としての力の概念を導入し、粒子間にポテンシャルが作用するようなモデルを取り扱う。PM 法では粒子に作用する力を場の量としてのみ取り扱い、粒子間ポテンシャルは考慮しない。こうしたモデルの選択性はおもに、解析対象の大きさと時間スケールに依存しており、PP 法と PM 法の最適なモデルの選定の後には最終的に古典統計力学を形式的な基礎とした数学的解析を実行することによって解析解が得られる。以下3.1.1節、3.1.2節においてそれぞれの解析法について記す。

3.1.1 粒子間ポテンシャル作用モデル：PP 法

粒子間ポテンシャル作用モデル (PP 法) は、粒子同士が非常に近接しており、粒子間ポテンシャルが運動エネルギーに対して無視できない程度に大きい場合に用いられる。そのため PP 法にお

いて粒子の駆動力を担うのは粒子間のポテンシャル力であり、解析のための時間スケール (Δt) は非常に小さい。

PP法の数学的モデル化と支配方程式の導出のため、 s 個の自由度を持つ N 個の粒子に対する、 sN 位相空間 (Γ 空間)における物理モデルを考える。まず、初期条件として時刻 $t = 0$ での、位置と速度の組み合わせ $\{\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i; i = 1, N\}$ を定義する。このとき i 番目の粒子に働く力 \mathbf{F}_i は残りの $N - 1$ 個の粒子から受ける力と、外力 \mathbf{F}^{ext} を足し合わせる事により (3.1) のように記述できる。

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}^{\text{ext}} \quad (3.1)$$

\mathbf{F}_{ij} は j 番目の粒子の i 番目の粒子に作用する力である。Coulombの法則によれば、二つの荷電粒子間に働く静電力は (3.2) のように記述することができる。

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|^3} \quad (3.2)$$

$\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j$ と q_i, q_j はそれぞれ i, j 番目の粒子の位置、電荷である。統計力学的表現を用いることにより支配方程式は形式的には Γ 空間での粒子の存在確率密度 ρ に対し、Liouvilleの保存方程式で与えられ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{v}_i} = 0 \quad (3.3)$$

となる。ここで $\rho(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1 \dots \mathbf{v}_N, t) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_1 \dots d\mathbf{v}_N$ は粒子が時間 t において位相空間 $\Gamma = [(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1) \dots (\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_N + d\mathbf{x}_N), (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1) \dots (\mathbf{v}_N, \mathbf{v}_N + d\mathbf{v}_N)]$ に存在する確率密度である。しかしながら (3.3)を解き進めるためには、簡略化の必要がある。

時刻 t における N 粒子アンサンブルの状態は一粒子分布関数によって (3.4) のように表すことができる。

$$F(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)) \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i(t)) \quad (3.4)$$

(\mathbf{x}, \mathbf{v}) は一粒子の六次元 μ 空間内での点を現す。このとき一粒子のアンサンブル平均は (3.5) のように表される。

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) &= \langle F(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \rangle = \int \dots \int \rho F \overbrace{d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_1 \dots d\mathbf{v}_N}^{2 \times N} \\ &= N \int \dots \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}, \mathbf{v}_2 \dots \mathbf{v}_N) \overbrace{d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_2 \dots d\mathbf{v}_N}^{2 \times (N-1)} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$f_1(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{v}$ は時刻 t での μ 空間中での位置 (\mathbf{x}, \mathbf{v}) における体積 $(d\mathbf{x} d\mathbf{v})$ での粒子の平均の数を現す。同様に、二粒子の分布関数のアンサンブル平均は (3.6) のように表される。

$$f_2(\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{x}', \mathbf{v}', t) = N(N-1) \int \dots \int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{v}, \mathbf{v}' \dots \mathbf{v}_N) \overbrace{d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{v}_3 \dots d\mathbf{v}_N}^{2 \times (N-2)} \quad (3.6)$$

$f_2(\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{x}', \mathbf{v}', t)$ は時刻 t での μ 空間中での位置 (\mathbf{x}, \mathbf{v}) における微小体積 $(d\mathbf{x} d\mathbf{v})$ 中、あるいは $(\mathbf{x}', \mathbf{v}')$ における微小体積 $(d\mathbf{x}' d\mathbf{v}')$ 中での粒子の平均の数の積を表している。

分布関数 f_s の進展を記述する微分方程式は、Liouville 方程式 (3.3) で与えられるが、時刻 t での μ 空間中での位置 (\mathbf{x}, \mathbf{v}) によって積分し、(3.5) と (3.6) を用いることで (3.3) の方程式は f_1 の方程式として (3.7) のように簡略化できる。

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{x}_1} + \frac{\mathbf{F}_1^{\text{ext}}}{m_1} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}_1} + \int \frac{\mathbf{F}_{12}}{m_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{v}_1} d\mathbf{x}_2 d\mathbf{v}_2 = 0 \quad (3.7)$$

このようにして本来 i に関する無限に大きいプログラムの連鎖を f_1 と f_2 のみの方程式として記述することが可能になる。

3.1.2 粒子間ポテンシャル非作用モデル：PM 法

3.1.1 節で述べた PP 法で用いられる数学的モデルは非常に厳密であり粒子法の基礎とされるが、解析に多くの時間を費やしてしまうため、対象となる解析時間スケールが非常に微小な時間オーダーになってしまい本研究のような数 μs にわたるプラズマ粒子挙動解析には適さない。そのため、あらたな近似的な数学的モデルの設定と解法モデルの構築が必要となり、提案されているのが粒子間相互作用を無視することにより解法を進める粒子ポテンシャル非作用モデル (PM 法) である。本研究で取り扱うプラズマ粒子は荷電粒子であり粒子間ポテンシャルによる相互作用を内在しているものの、一方でバイアス電圧印加によって駆動される粒子の運動エネルギーは非常に大きく無視されうするため、PM 法による解析は十分な近似と見なしうる。

粒子間ポテンシャルが作用しないと想定する近似において、二粒子の分布関数は一つの粒子の分布関数のかけ算として (3.8) のように記述される。

$$f_2(\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{x}', \mathbf{v}', t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) f_1(\mathbf{x}', \mathbf{v}', t) \quad (3.8)$$

$f_2 d\tau d\tau'$ は、粒子を (\mathbf{x}, \mathbf{v}) における微小空間 $d\tau = d\mathbf{x} d\mathbf{v}$ 中あるいは $(\mathbf{x}', \mathbf{v}')$ における微小空間 $d\tau' = d\mathbf{x}' d\mathbf{v}'$ 中の μ 空間で同時に見つけ出す確率として解釈される。この (3.8) を (3.7) に代入することにより、(3.9) を得る。

$$\frac{df}{dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \left\{ \frac{\mathbf{F}^{\text{ext}}}{m} + \iint \frac{\mathbf{F}}{m} f(\mathbf{x}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{x}' d\mathbf{v}' \right\} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (3.9)$$

(3.9) は無衝突かつ粒子間相互作用を無視した Liouville 方程式であり Vlasov 方程式という。さらに \mathbf{F} については、(3.2) 式を代入することにより (3.9) は簡略化され、(3.10) のようになる。

$$\iint \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 m} \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^3} f(\mathbf{x}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{x}' d\mathbf{v}' = \frac{q}{m} \mathbf{E} = -\frac{q}{m} \nabla\phi \quad (3.10)$$

またはこれを微分して整理することによって

$$\nabla^2 \phi = -\frac{q}{\epsilon_0} \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (3.11)$$

となる。(3.11) は PM 法の重要な支配方程式のひとつである Poisson 方程式である。ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 \mathbf{E} と ϕ はそれぞれ電荷密度のアンサンブル平均 $\rho = q \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}$ から生じた、電場、または静電ポテンシャルである。

一方で (3.9) に示す Vlasov 方程式では粒子間の衝突の効果を考慮していないため、補正項として相互関連関数 g を (3.8) に加えることで分布関数を (3.12) のように修正を行う必要がある。

$$f_2(\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{x}', \mathbf{v}', t) = f_1(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) f_2(\mathbf{x}', \mathbf{v}', t) + g(\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{x}', \mathbf{v}', t) \quad (3.12)$$

これにより (3.9) は次のように書き換えられる.

$$\frac{df}{dt} = - \int \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} g d\mathbf{x}' d\mathbf{v}' = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (3.13)$$

この (3.13) は Boltzmann 方程式と呼ばれ, 粒子間非相互作用モデルで衝突の効果を加味した解析モデルの支配方程式である. 左辺は Vlasov 方程式と同じ表現で, 右辺は f の衝突による変化として形式的には表現されている. 本研究においてはこの Boltzmann 方程式を支配方程式とする計算モデルの解析を行った.

しかしながら, Boltzmann 方程式は非線形な積分微分方程式でありその取り扱い是非常に難しい. 本研究で使用した PIC-MCC 法と DSMC 法はいずれも Boltzmann 方程式を直接解くのではなく Boltzmann 方程式の基になっているそれぞれの粒子の衝突過程を確率的に取り扱うことによって流れ場を解析する方法である. 以下の 3.2, 3.3 節においてそれぞれの具体的な解析アルゴリズムについて記述する.

3.2 荷電粒子の挙動解析: PIC-MCC 法

本研究では荷電粒子の挙動を計算する手法として Particle-in-cell 法と Monte Carlo Collision 法を組み合わせた PIC-MCC 法 [61][62][63][64] を用いた. Figure 3.1 に PIC-MCC 法の解析アルゴリズムの概念図を示す. PIC-MCC 法では以下の計算手順を踏む.

1. セル境界上の電界, 磁界を粒子位置に内挿し粒子の速度と位置を計算する.
2. 壁面での粒子の吸収, スパッタリング, 2次電子放出など境界上での粒子の計算を行う.
3. 荷電粒子と中性原子・分子間の衝突の種類, 衝突後の速度を計算する.
4. ポテンシャル計算のために各セルの電荷密度を求める.
5. 各セルのポテンシャルと電界の計算を行う

このうち, 1,4,5 が PIC 法と呼ばれ, 電磁場中での粒子の挙動を解析する計算手法である. また, バイポーラ PBII&D 法によるプラズマ生成方法の場合, カソードからの2次電子放出がプラズマの生成・維持あるいは状態に重要な影響を及ぼすため境界条件を含んだモデリングが必要となる. そのため本研究では PIC 法に2の粒子-壁面間反応を加えることにより粒子に関する境界条件を含んだ解析を行った.

また, 荷電粒子と中性原子・分子間の衝突に関しては3の MCC 法で取り扱った. MCC 法では電離の維持に不可欠な電離衝突をはじめ励起, 電荷交換などの非弾性衝突や弾性衝突も考慮した. Figure 3.1 に解析アルゴリズム図を示す.

本節ではまず 3.2.1 節において PIC 法について記述しその後 3.2.2 節で MCC 法について記述する.

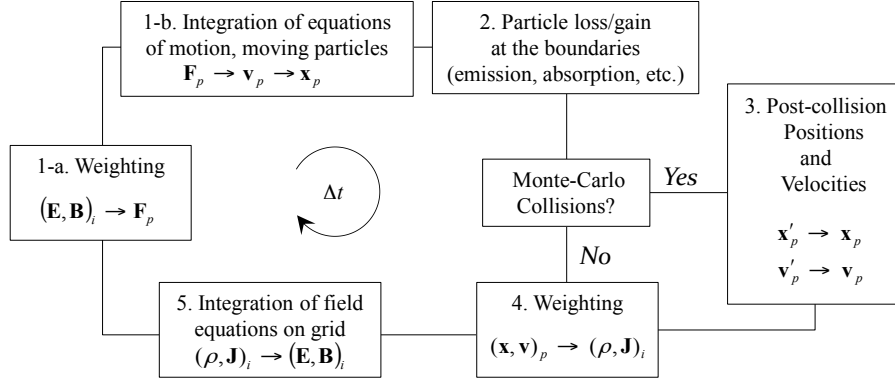


Figure 3.1: Calculation procedure of PIC-MCC method.

3.2.1 PIC 法による電磁場中での粒子の運動の取り扱い

(1) 荷電粒子の運動方程式：粒子挙動の追跡

荷電粒子の速度と位置を計算するために必要な、運動を記述する基礎方程式は以下の通り。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.14)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v} \quad (3.15)$$

ここで、 m は荷電粒子の質量、 \mathbf{v} は荷電粒子の速度、 \mathbf{E} は電界、 \mathbf{B} は磁界 (本計算では \mathbf{B} は静磁場を仮定)、 q は荷電粒子の電荷、 \mathbf{x} は荷電粒子の位置座標であり、各物理量の上の添字 t は時間を表し、下の添字は粒子の位置座標 $\mathbf{x} = (p, q)$ を表すとする。

(3.14), (3.15) を中心差分式であらわすと

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t+\frac{\Delta t}{2}} - \mathbf{v}_{p,q}^{t-\frac{\Delta t}{2}} = \frac{q_{p,q}^t}{m_{p,q}^t} (\mathbf{E}_{p,q}^t + \mathbf{v}_{p,q}^t \times \mathbf{B}_{p,q}^t) \Delta t \quad (3.16)$$

$$\mathbf{x}_{p,q}^{t+\Delta t} - \mathbf{x}_{p,q}^{t-\Delta t} = \mathbf{v}_{p,q}^{t+\frac{\Delta t}{2}} \Delta t \quad (3.17)$$

となる。(3.16), (3.17) は電場による加速と磁場による回転の項が混在するため解析は非常に困難であるため、本研究では簡略化のため粒子の電場による加速を $(t - \Delta t/2 \sim t^-, t^+ \sim t + \Delta t/2)$ と、磁場による回転 $(t^- \sim t^+)$ に分けて取り扱う Buneman-Boris 法 [67] を用いた。Buneman-Boris 法によれば時刻 t^- における速度 $\mathbf{v}_{p,q}^{t^-}$ は時刻 $t - \Delta t/2$ における速度 $\mathbf{v}_{p,q}^{t-\frac{\Delta t}{2}}$ を、時刻 $t + \Delta t/2$ における速度 $\mathbf{v}_{p,q}^{t+\frac{\Delta t}{2}}$ は時刻 t^+ における速度 $\mathbf{v}_{p,q}^{t^+}$ をそれぞれ加速度 $\frac{q_{p,q}^t}{m_{p,q}^t}$ のもと $\Delta t/2$ だけ加速して得られる速度であるとし、

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t^-} = \mathbf{v}_{p,q}^{t-\frac{\Delta t}{2}} + \frac{q_{p,q}^t}{m_{p,q}^t} \mathbf{E}_{p,q}^t \frac{\Delta t}{2} \quad (3.18)$$

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t^+} = \mathbf{v}_{p,q}^{t+\frac{\Delta t}{2}} - \frac{q_{p,q}^t}{m_{p,q}^t} \mathbf{E}_{p,q}^t \frac{\Delta t}{2} \quad (3.19)$$

とする。これを用いて (3.16) を書き表すと

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t+} - \mathbf{v}_{p,q}^{t-} = \frac{q_{p,q}^t}{2m_{p,q}^t} \left(\mathbf{v}_{p,q}^{t+} - \mathbf{v}_{p,q}^{t-} \right) \times \mathbf{B}_{p,q}^t \Delta t \quad (3.20)$$

となる。式 (3.20) と $(\mathbf{v}_{p,q}^{t+} - \mathbf{v}_{p,q}^{t-})$ との内積を取ると、右辺は 0 になるので、その結果 $|\mathbf{v}_{p,q}^{t+}| = |\mathbf{v}_{p,q}^{t-}|$ の関係が得られる。このことから Figure 3.2 のように $\mathbf{v}_{p,q}^{t-}$ から $\mathbf{v}_{p,q}^{t+}$ を求めるには、 $\mathbf{B}_{p,q}^t$ を軸として、 $\mathbf{v}_{p,q}^{t-}$ を角度 θ だけ回転させればよいことがわかる。角度 θ は Figure 3.2 より、

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{|\mathbf{v}_{p,q}^{t+} - \mathbf{v}_{p,q}^{t-}|}{|\mathbf{v}_{p,q}^{t+} + \mathbf{v}_{p,q}^{t-}|} = \frac{q_{p,q}^t B_{p,q}^t \Delta t}{m_{p,q}^t} \frac{1}{2} \quad (3.21)$$

で与えられる。Buneman-Boris 法の実際の計算では四則演算数を少なくするため、一度に θ の回転を行わず、Figure 3.2 に示すように新たに \mathbf{v}^* を定義し

$$\mathbf{v}_{p,q}^* = \mathbf{v}_{p,q}^{t-} + \mathbf{v}_{p,q}^{t-} \times \mathbf{t} \quad (3.22)$$

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t+} = \mathbf{v}_{p,q}^{t-} + \mathbf{v}_{p,q}^* \times \mathbf{s} \quad (3.23)$$

の二段階に分けて解く。ここで \mathbf{t} と \mathbf{s} はそれぞれ

$$\mathbf{t} = -\frac{\mathbf{B}_{p,q}^t}{|\mathbf{B}_{p,q}^t|} \tan \frac{\theta}{2} = \frac{q_{p,q}^t \mathbf{B}_{p,q}^t \Delta t}{m_{p,q}^t} \frac{1}{2} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{s} = \frac{2\mathbf{t}}{1+t^2} \quad (3.25)$$

で与えられる。

以上をまとめると、Buneman-Boris 法では (3.14), (3.15) を解くために

1. 電場による加速

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t-} = \mathbf{v}_{p,q}^{t-\frac{\Delta t}{2}} + \frac{q_{p,q}^t \mathbf{E}_{p,q}^t \Delta t}{m_{p,q}^t} \frac{1}{2} \quad (3.26)$$

2. 磁場による加速 (回転)

$$\mathbf{v}_{p,q}^* = \mathbf{v}_{p,q}^{t-} + \mathbf{v}_{p,q}^{t-} \times \mathbf{t} \quad (3.27)$$

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t+} = \mathbf{v}_{p,q}^{t-} + \mathbf{v}_{p,q}^* \times \mathbf{s} \quad (3.28)$$

3. 電場による加速

$$\mathbf{v}_{p,q}^{t-\frac{\Delta t}{2}} = \mathbf{v}_{p,q}^{t+} + \frac{q_{p,q}^t \mathbf{E}_{p,q}^t \Delta t}{m_{p,q}^t} \frac{1}{2} \quad (3.29)$$

の三段階で解析が行われている。なお、粒子の位置の更新は、式 (3.17) を

$$\mathbf{x}_{p,q}^{t+\Delta t} = \mathbf{x}_{p,q}^t + \mathbf{v}_{p,q}^{t+\frac{\Delta t}{2}} \Delta t \quad (3.30)$$

によって解くことにより行われる。

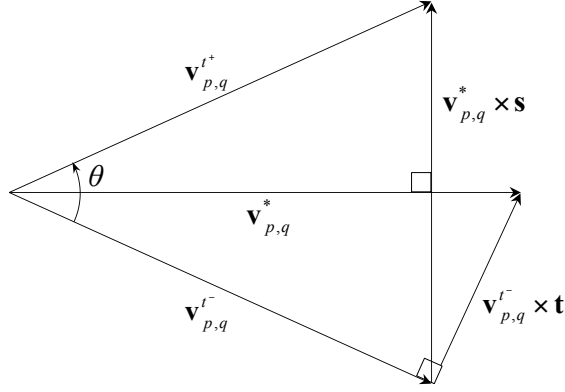


Figure 3.2: Buneman-Boris method.

(2) Poisson 方程式：電磁力の導出

ポテンシャルおよび電界の計算は Poisson 方程式により行う。誘電率が一定でない場合の Poisson 方程式は、

$$\nabla \cdot \epsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

である。これをグリッド (i, j) 回りで有限差分法を適用すれば、グリッド間隔（セルのスケール） H を用いて

$$\frac{\epsilon_{i-\frac{1}{2},j} (\phi_{i-1,j} - \phi_{i,j}) - \epsilon_{i+\frac{1}{2},j} (\phi_{i,j} - \phi_{i+1,j}) + \epsilon_{i,j-\frac{1}{2}} (\phi_{i,j-1} - \phi_{i,j}) - \epsilon_{i,j+\frac{1}{2}} (\phi_{i,j} - \phi_{i,j+1})}{H^2} = \phi_{i,j} \quad (3.32)$$

となり、上式においてそれぞれ

$$\frac{\epsilon_{i-\frac{1}{2},j}}{H^2} \equiv A_{i-1,j}, \quad -\frac{\epsilon_{i+\frac{1}{2},j}}{H^2} \equiv A_{i+1,j}, \quad \frac{\epsilon_{i,j-\frac{1}{2}}}{H^2} \equiv A_{i,j-1}, \quad -\frac{\epsilon_{i,j+\frac{1}{2}}}{H^2} \equiv A_{i,j+1} \quad (3.33)$$

とおけば、 $\phi_{i,j}$ を求めるための式として、

$$A_{i-1,j} \phi_{i-1,j} + A_{i+1,j} \phi_{i+1,j} + A_{i,j-1} \phi_{i,j-1} + A_{i,j+1} \phi_{i,j+1} - (A_{i-1,j} + A_{i+1,j} + A_{i,j-1} + A_{i,j+1}) \phi_{i,j} = -\rho_{i,j} \quad (3.34)$$

が得られる。同様にすべての $\phi_{i,j}$ についてこの式を作り、連立方程式を解けば $\phi_{i,j}$ を求めることができる。

電界については

$$E = -\nabla \phi \quad (3.35)$$

であるため、これをグリッド (i, j) 回りで有限差分法を適用すれば、

$$E_{x,i,j} = \frac{\phi_{i-1,j} - \phi_{i+1,j}}{2H} \quad (3.36)$$

$$E_{y,i,j} = \frac{\phi_{i,j-1} - \phi_{i,j+1}}{2H} \quad (3.37)$$

となる。

(3) 電荷の配分 $(p, q) \rightarrow (i, j)$ / 電磁力の内挿 $(i, j) \rightarrow (p, q)$

本節(1), (2)で見たように位置座標 (p, q) 上に定義される粒子の運動方程式を解くためには, グリッド座標 (i, j) 上に定義される電界力を粒子位置 (p, q) に内挿する必要があり, また同じように, グリッド座標 (p, q) 上に定義される場の方程式を解くためには, 位置座標 (p, q) 上に定義される粒子の電界密度をグリッド位置 (i, j) に配分する必要がある. このように粒子位置 (p, q) とグリッド位置 (i, j) 間で適宜物理量の内挿/配分を行うため, 本研究では粒子をセルと同一のスケールの広がりを持った大きさを有するものと仮定し, そしてさらに粒子の位置座標 (p, q) とグリッド座標 (i, j) の近接度に応じて内挿/配分の度合いを決定する. このような粒子は実際の粒子と区別し, 「超粒子」と呼ばれる. また, 超粒子はさらに数万~数百万もの粒子を一つの粒子としてひとまとめにして取り扱うため, 計算の簡略化を図ることも可能になる. 二次元超粒子モデルの簡略図を Figure 3.3 に示す.

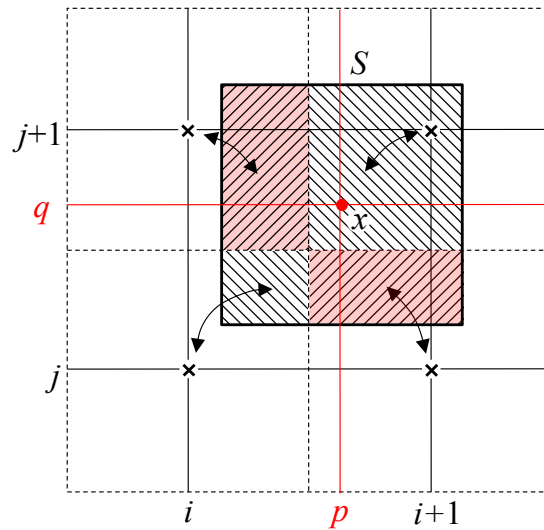


Figure 3.3: Shape of super particle in 2-dimensional calculation.

Figure 3.4 には単純化のため一次元超粒子モデルを使用した粒子位置 (p, q) とグリッド位置 (i, j) 間での物理量の内挿/配分法概念図を示す。本計算における超粒子の形状関数を $S(x)$ としたとき、 $x_p (X_i < x_p < X_{i+1})$ に位置する超粒子の形状関数は $S(x - x_p)$ となる。ここで、グリッド間隔を $X_{i+1} - X_i (= H)$ とすれば、グリッド i に配分される超粒子の電荷密度 ρ_i は、 i 番目のグリッド X_i を中心とする幅 H のセルに属する超粒子の面積比で表わすことができるため、(3.38) のように表すことができる。

$$\rho_i = \frac{1}{H} \int_{X_i - \frac{H}{2}}^{X_i + \frac{H}{2}} q_p S(x' - x_p) dx' \quad (3.38)$$

これを一般化すれば x 上の電荷密度は、

$$\frac{1}{H} \int_{x - \frac{H}{2}}^{x + \frac{H}{2}} q S(x' - x_p) dx' = \frac{q}{H} W_p(x) \quad (3.39)$$

となる。 $W_p(x)$ は超粒子 $S(x - x_p)$ の重み付け関数とよび、(3.40) のように表される。

$$W_p(x) = \begin{cases} 1 - \frac{|x - x_p|}{H} & \text{if } \frac{|x - x_p|}{H} \leq 1 \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (3.40)$$

この重み付け関数 $W_p(x)$ を用いることにより $\rho_i = \frac{q_p}{H} W_p(X_i)$ となり、同様に、グリッド位置 X_i, X_{i+1} 上の電界 E_i, E_{i+1} をそれぞれ粒子位置 x_p に内挿して得られる電界 E_p についても Figure 3.4 (c) に示すように

$$E_p = E_i W_p(X_i) + E_{i+1} W_p(X_{i+1}) \quad (3.41)$$

のように表すことができる。

二次元超粒子モデルの場合には、重み付け関数 $W_{p,q}(\mathbf{x})$ は

$$W_{p,q}(\mathbf{x}) = W_p(x) W_q(y) \quad (3.42)$$

のように、一次元の重み関数を掛け合わせることで求めることができるため、グリッド位置 $\mathbf{X}_{i,j}$ での電荷密度 $\rho_{i,j}$ および粒子位置 $\mathbf{x}_{p,q}$ での電界 $\mathbf{E}_{p,q}$ はそれぞれ全粒子、全グリッドについて足し合わせることにより

$$\rho_{i,j} = \frac{1}{H^2} \sum_{p,q} q_{p,q} W_{p,q}(\mathbf{X}_{i,j}) \quad (3.43)$$

$$\mathbf{E}_{p,q} = \sum_{i,j} \mathbf{E}_{i,j} W_{p,q}(\mathbf{X}_{i,j}) \quad (3.44)$$

となる。

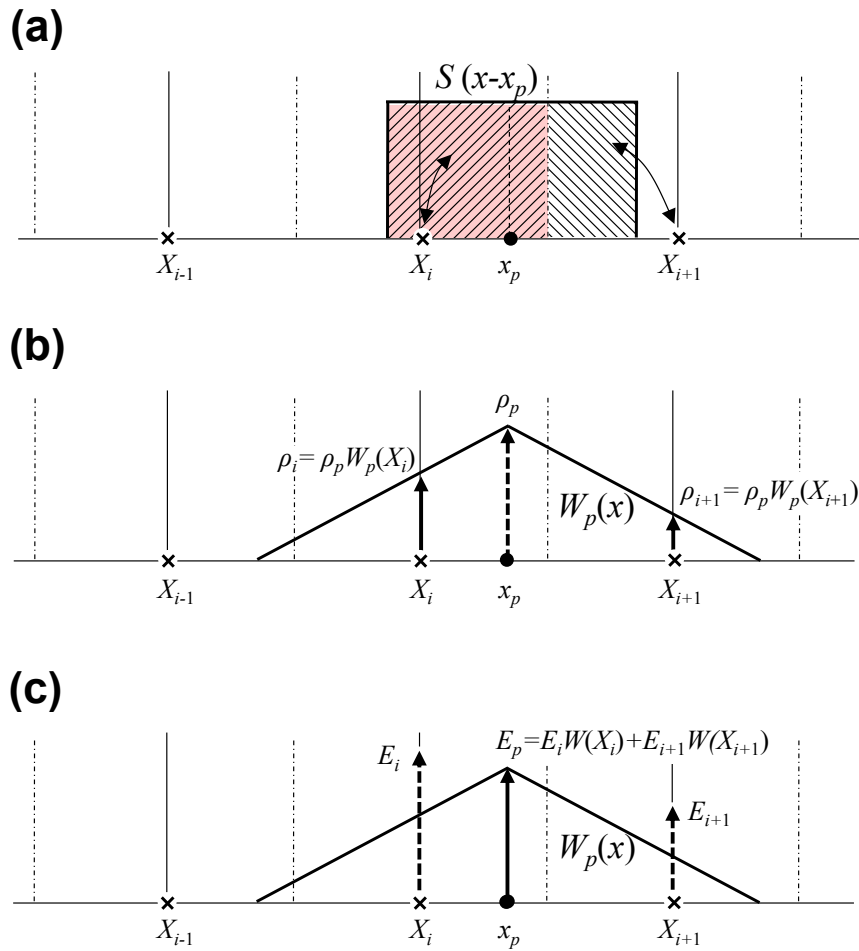


Figure 3.4: Shape of super particle (a) and weighting function (b, c) in 1-dimensional calculation.

3.2.2 MCC 法よる粒子の衝突の取り扱い

PIC-MCC 法では荷電粒子と中性原子・分子間の衝突は MCC 法によって取り扱う。理論的に時間間隔 $[t, t + \Delta t]$ 内で粒子同士が衝突を起こす確率は、粒子の運動エネルギー ϵ_k に依存した衝突断面積 $\sigma_t(\epsilon_k)$ 、および k 番目の粒子の相対速度 v_k 、ガス密度 N_{gas} を用いて (3.45) のように表される。

$$P_{coll} = 1 - \exp[-\sigma_t(\epsilon_k) v_k N_{gas} \Delta t] \quad (3.45)$$

衝突は一様乱数 $R_1 (R_1 \in [0, 1])$ が

$$R_1 < P_{coll,k} \quad (3.46)$$

を満足した場合に起こる。

しかしながら (3.45) をそのまま用いて衝突の判定を行おうとすると各時間ステップ毎に全ての粒子について運動エネルギーや衝突断面積を計算する必要があり演算量が増えてしまう。これを避けるため、本計算では Null collision 法を採用している。Null collision 法では粒子種ごとに人為的な衝突周波数

$$\nu_{null} = N_{gas} \max_{\epsilon} \{\sigma_t(\epsilon) v\} \quad (3.47)$$

を用いて衝突確率の計算を行う。(3.47) はエネルギーや位置に依存しない定数になっているから ϵ_k や $\sigma_t(\epsilon_k)$ を計算する必要がなく、衝突の判定に費やす演算量を減らすことができる。このような衝突過程のことを実際の衝突と区別して Null collision と呼ぶ。Null collision は一様乱数 $R_2 (R_2 \in [0, 1])$

$$R_2 < P_{null} = 1 - \exp[-\nu_{null} \Delta t] \quad (3.48)$$

を満足した場合に起こる。

Null collision が発生すると次に衝突の種類を一様乱数 $R_3 (R_3 \in [0, 1])$ を用いて次式により決定される。

$$\begin{aligned} R_3 &\leq \nu_1(\epsilon_k) / \nu_{null} && \text{(Collisiontype1)} \\ \nu_1(\epsilon_k) / \nu_{null} &< R_3 \leq (\nu_1(\epsilon_k) + \nu_2(\epsilon_k)) / \nu_{null} && \text{(Collisiontype2)} \\ &\vdots && \vdots \\ &\sum_{n_r=1}^N \nu_{n_r}(\epsilon_k) / \nu_{null} < R_3 && \text{(Nullcollision)} \end{aligned} \quad (3.49)$$

ここで $\nu_{n_r}(\epsilon_k)$ は collision type n_r のエネルギー依存の衝突周波数である。

(1) 電子と原子・分子の衝突過程

電子は原子・分子に比べ非常に小さいため、これら二粒子間の衝突過程において、原子・分子は衝突前後で運動の挙動に変化は生じず、電子のみが衝突によって散乱し運動の挙動に変化が生ずるものと仮定する。電子の衝突後の散乱角 (χ, ϕ) は微分散乱断面積を用いることによって決定できる。本計算では Surendra ら [68] が採用している微分散乱断面積の解析表示をもとに衝突後の角度方向を決定した。Surendra らによると散乱角 χ に対してとすると微分散乱断面積は電子の入射エネルギー ϵ を用いて (3.50) のようになる。

$$\frac{\sigma(\epsilon, \chi)}{\sigma(\epsilon)} = \frac{\epsilon}{4\pi [1 + \epsilon \sin^2 \frac{\chi}{2}] \ln(1 + \epsilon)} \quad (3.50)$$

これを散乱角 χ について積分しは全衝突断面積との比をとることにより,

$$R_4 = \frac{2\pi}{\sigma(\epsilon)} \int_0^\chi \sigma(\epsilon, \chi) \sin \chi d\chi \quad (3.51)$$

となる. ここで R_4 は一様乱数 $R_4 \in [0, 1]$ である. これを χ について解くと (3.52) のようになる.

$$\cos \chi = \frac{2 + \epsilon - 2(1 + \epsilon)^{R_2}}{\epsilon} \quad (3.52)$$

一方, 方位角 ϕ は $[0, 2\pi]$ の範囲に一様に分布するものとすれば, 一様乱数 ($R_5 \in [0, 1]$) を用いることにより

$$\phi = 2\pi R_5 \quad (3.53)$$

となる. こうして散乱角 (χ, ϕ) が求めれば, 衝突前の速度成分 (v_x, v_y, v_z) から衝突後の速度成分 (v'_x, v'_y, v'_z) を次式のように求めることができる.

$$v'_x = v_x \cos \chi - \sqrt{1 - v_x^2} \sin \chi \cos \phi \quad (3.54)$$

$$v'_y = v_y \cos \chi + \frac{v_x v_y}{\sqrt{1 - v_x^2}} \cos \phi \sin \chi - \frac{v_z}{\sqrt{1 - v_x^2}} \sin \chi \sin \phi \quad (3.55)$$

$$v'_z = v_z \cos \chi + \frac{v_x v_y}{\sqrt{1 - v_x^2}} \cos \phi \sin \chi + \frac{v_y}{\sqrt{1 - v_x^2}} \sin \chi \sin \phi \quad (3.56)$$

(2) イオンと原子・分子の衝突過程

イオンと原子・分子間の衝突は質量の等しい剛体球同士の衝突と仮定する. 衝突後のイオンのエネルギー $\epsilon_{scat,i}$ はイオンの入射エネルギー $\epsilon_{inc,i}$ および散乱角の余弦 $\cos \chi$ を用いて (3.57) のように与えられる.

$$\epsilon_{scat,i} = \epsilon_{inc,i} \cos^2 \chi \quad (3.57)$$

ここで散乱角 χ は衝突散乱が衝突二粒子間の重心系において等方的であると仮定すると, 重心系における散乱角 Θ の余弦は一様乱数 $R_6 (R_6 \in [0, 1])$ を用いる事により

$$\cos \Theta = 1 - 2R_6 \quad (3.58)$$

のように表すことができる. そしてさらに

$$\Theta = 2\chi \quad (3.59)$$

であるから散乱角 χ は

$$\cos \chi = \sqrt{1 - R_6} \quad (3.60)$$

によって求めることができる. 一方, 方位角 ϕ は $[0, 2\pi]$ の範囲に一様に分布するものとすれば, 一様乱数 $R_7 \in [0, 1]$ を用いることにより

$$\phi = 2\pi R_7 \quad (3.61)$$

となる.

3.3 ラジカルの挙動解析：DSMC 法

本研究では非荷電粒子であるラジカルの挙動を計算する手法として Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法 [69][70][71][72][73] を用いた。DSMC 法の基本的なアルゴリズムは PIC-MCC 法と同一である。つまり、DSMC 法は速度分布関数 f から抽出したサンプル集合を用いるボルツマン方程式の確率解法であり、これらのサンプル粒子は現実の体系内の非常に多数の粒子の集合、「超粒子」として考える。そして各超粒子の位置、速度、内部状態等を解析し、衝突や境界の影響によってその挙動を解析していく。超粒子の衝突過程についても同様に衝突断面積に従って確率的に引き起こし、衝突後の 2 粒子の速度もその衝突物理モデルに従って確率的に決定する。一方で DSMC 法では PIC-MCC 法とは異なり衝突後の粒子対の速度はエネルギー、運動量等が保存するように決定される。Figure 3.5 に解析アルゴリズムの概念図を示す。本節では DSMC 法の基礎理論について述べる。

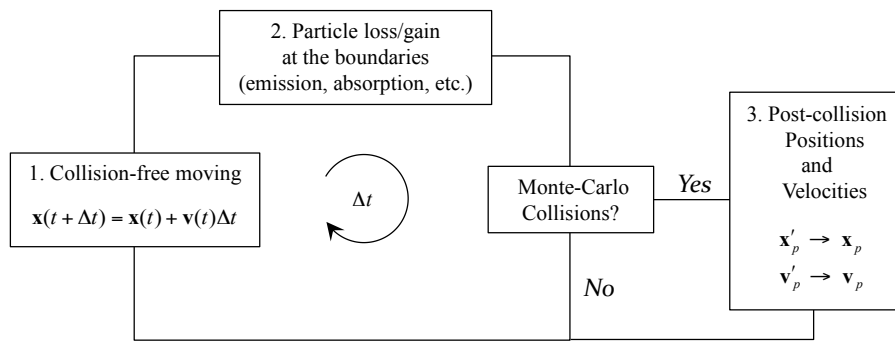


Figure 3.5: Calculation procedure of DSMC method.

3.3.1 分離の原理

以下、 s, t は粒子種を表す添え字として用い、 i, j は各粒子種の粒子番号として用いる。ふたつの添え字を続けて書くことにより (s_i, t_j 等)、それぞれの粒子は完全に識別される。複成分のガス中の s 種についての Boltzmann 方程式は

$$\frac{\partial \{n_s f_s(c_s)\}}{\partial t} + c_s \cdot \nabla \{n_s f_s(c_s)\} = \sum_t n_s n_t \iint \{f_s(c'_s) f_t(c'_t) - f_s(c_s) f_t(c_t)\} g \sigma_{st} \Omega dc_t \quad (3.62)$$

となる。ここで、 f_s, n_s はそれぞれ s 種の色速度分布関数、密度であり、 σ_{st} は微分断面積、 $d\Omega$ は立体角要素、 g はベクトル $(c_t - c_s)$ の絶対値である

DSMC 法では初期条件 $f_s(c, x, 0)$ を用いて $f_s(c, x, \Delta t)$ を求め、次にこれを用いて $f_s(c, x, 2\Delta t)$ を求めるというように、時間を Δt ずつ進めて解を求めていく。 $F_s = n_s f_s$ とおくと Δt が十分小さいとき

$$F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, \Delta t) = F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, 0) + \Delta t \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{t=0} \quad (3.63)$$

となる。(3.62) を用いると

$$F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, \Delta t) = (1 - \Delta t D + \Delta t J) F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, 0) \quad (3.64)$$

ただし $D = \mathbf{c} \cdot (\partial/\partial \mathbf{x})$ であり, また

$$JF(\mathbf{c}_s) = \sum_t \iint \{F_s(\mathbf{c}'_s)F_t(\mathbf{c}'_t) - F_s(\mathbf{c}_s)F_t(\mathbf{c}_t)\} g\sigma_{st} d\Omega d\mathbf{c}_t \quad (3.65)$$

である. D は線形, J は非線形演算子である. $(\Delta t)^2$ を無視すると (3.64) は

$$F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, \Delta t) = (1 - \Delta t D)(1 + \Delta t J)F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, 0) \quad (3.66)$$

と変形できる. つまり $F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, \Delta t)$ を求めるにはまず,

$$F_s^*(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = (1 + \Delta t J)F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, 0) \quad (3.67)$$

を求め, ついで

$$F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, \Delta t) = (1 - \Delta t D)F_s^*(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \quad (3.68)$$

を求めればよい. 式 (3.68) の解析解は単純な計算から求めることができ

$$F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x} + \Delta t \mathbf{c}, \Delta t) = F_s^*(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \quad (3.69)$$

となる. 式 (3.67) はつまり点 \mathbf{x} に位置する \mathbf{x} 中の分子の速度分布関数が, Δt 時間に起こる分子衝突により $F_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}, 0)$ から $F_s^*(\mathbf{c}, \mathbf{x})$ に変化することを表す. 一方, 式 (3.69) はこれらの分子が無衝突で \mathbf{x} から $\mathbf{x} + \mathbf{c}\Delta t$ へ移動することを表す. つまり Δt を十分小さくとると, まず分子間衝突によって分子は速度が変化し, その後, 衝突後の速度において Δt の時間ステップだけ運動すると考えられる. 分子の衝突と移動とを分離できるこの原理を分離の原理という.

DSMC 法では確率密度である f の代わりにランダムにサンプリングした $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_N$ を用いる. N をサンプルの大きさという. 両者の関係は

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{c} - \mathbf{c}_i) \quad (3.70)$$

である. ここで \mathbf{c}_i は分子 i の速度である. DSMC 法は各セルに対して $\{(\mathbf{c}_i, \mathbf{x}_i); i = 1, 2, \dots, N\}$ を時間 t の関数として求める方法といえる.

3.3.2 分子間衝突：最大衝突法による衝突対選択

DSMC 法の中核をなすのは (3.67) 式の F_s^* を以下に求めるかということである. 以下, (3.67) の F_s^* を求める方法について述べる. 流れ場を分割したあるセルに着目すると式 (3.67) の \mathbf{x} は一定と考えてよい. またセル内の気体を一様と見なすため, 数密度 n_s は一定となり, $F_s^* = F_s(\mathbf{c}, \Delta t)$ としよ. 式 (3.67) は

$$F_s^*(\mathbf{c}, \Delta t) = F_s(\mathbf{c}, t) + \Delta t J F_s(\mathbf{c}, t) \quad (3.71)$$

となりこの式の右辺を計算し $F_s^*(\mathbf{c}, \Delta t)$ を求める. 時刻 $t = 0$ であるセル中の s 種についてのサンプルの粒子数が N_s 個あり, その速度は $\mathbf{c}_s i; i = 1, 2, \dots, N_s$ であるとする. 速度分布関数は

$$F_s(\mathbf{c}_s, 0) = \frac{n_s}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \delta^3(\mathbf{c}_s - \mathbf{c}_s i) \quad (3.72)$$

となる。ここで n_s とは実体系におけるセル中の数密度、 δ はディラックのデルタ関数であり n_s, N_s は $t=0$ における初期値である。式 (3.72) を式 (3.71) の $JF_s(\mathbf{c}_s, 0)$ に代入すると

$$JF_s(\mathbf{c}_s, 0) = \sum_t \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_t} \frac{n_s n_t}{N_s N_t} \left(S_{si}^{tj} - T_{si}^{tj} \right) \quad (3.73)$$

となる。ここで

$$S_{si}^{tj} = \iint \delta^3(\mathbf{c}'_s - \mathbf{c}_{si}) \delta^3(\mathbf{c}'_t - \mathbf{c}_{tj}) g \sigma_{st} d\Omega d\mathbf{c}_t \quad (3.74)$$

$$T_{si}^{tj} = \iint \delta^3(\mathbf{c}'_s - \mathbf{c}_{si}) \delta^3(\mathbf{c}'_t - \mathbf{c}_{tj}) g \sigma_{st} d\Omega d\mathbf{c}_t \quad (3.75)$$

であり、さらに (3.75) を書き換えると、

$$T_{si}^{tj} = g_{si}^{tj} \sigma_{si}^T \delta^3(\mathbf{c}_s - \mathbf{c}_{si}) \quad (3.76)$$

となる。ここで、 $g_{si}^{tj} = |\mathbf{c}_{tj} - \mathbf{c}_{si}|$ であり、 σ_{si}^T は (3.77) で定義される全断面積である。

$$\sigma_{si}^T = \int \sigma_{st}(g, \Omega) d\Omega \quad (3.77)$$

式 (3.74) 中の衝突後の速度 $\mathbf{c}'_s, \mathbf{c}'_t$ は衝突後の相対速度の方向の単位ベクトル Ω を用いて

$$\mathbf{c}'_s = \mu_s \mathbf{c}_s + \mu_t \mathbf{c}_t - \mu_t g \Omega \quad (3.78)$$

$$\mathbf{c}'_t = \mu_s \mathbf{c}_s + \mu_t \mathbf{c}_t + \mu_s g \Omega \quad (3.79)$$

となる。また、 $\mu_s = m_s / (m_s + m_t), \mu_t = m_t / (m_s + m_t)$ である。さらに式 (3.78)、式 (3.79) を式 (3.74) に代入すると、

$$S_{si}^{tj} = \left(g_{si}^{tj} \right)^{-1} \int \delta^3(\mu_s \mathbf{c}_s + \mu_t \mathbf{c}_t - \mu_s \mathbf{c}_{si} - \mu_t \mathbf{c}_{tj}) \delta(g - g_{si}^{tj}) \sigma_{st}(g, \chi) d\mathbf{c}_t \quad (3.80)$$

となる。ここでの χ は \mathbf{g} と $(\mathbf{c}_{tj} - \mathbf{c}_{si})$ のなす角である。今、 \mathbf{c}_s^* を

$$\mathbf{c}_s^* = \mathbf{c}_s - (\mu_s \mathbf{c}_{si} + \mu_t \mathbf{c}_{tj}) \quad (3.81)$$

と定義すれば、式 (3.80) は

$$S_{si}^{tj} = \left(\mu_t g_{si}^{tj} \right)^{-1} \delta(|\mathbf{c}_s^*| - \mu_t g_{si}^{tj}) \sigma_{st}(g_{si}^{tj}, \chi) \quad (3.82)$$

となる。 χ は $(\mathbf{c}_{tj} - \mathbf{c}_{si})$ と \mathbf{c}_s^* のなす角であり、 S_{si}^{tj} は \mathbf{c}_s が中心 $(\mu_s \mathbf{c}_{si} + \mu_t \mathbf{c}_{tj})$ 、半径 $\mu_t g_{si}^{tj}$ の特定の球面上にない限り 0 となる。式 (3.73)、(3.76)、(3.82) を用い、式 (3.71) から時刻 Δt での速度分布関数 $F_s(\mathbf{c}_s, \Delta t)$ は (3.83) のように求めることができる。

$$F_s(\mathbf{c}_s, \Delta t) = \frac{n_s}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} [(1 - P_{si}) \delta^3(\mathbf{c}_s - \mathbf{c}_{si}) + Q_{si}] \quad (3.83)$$

ここで、

$$P_{si} = \Delta t \sum_t \sum_{j=1}^{n_t} \frac{n_t}{N_t} g_{si}^{tj} \sigma_{st}^T(g_{si}^{tj}) \quad (3.84)$$

$$Q_{si} = \Delta t \sum_t \sum_{j=1}^{n_t} \delta(|\mathbf{c}_s^*| - \mu_t g_{si}^{tj}) \sigma_{st} (g_{si}^{tj}, \chi) \quad (3.85)$$

である。式(3.83)の[]の中は粒子 si の時刻 Δt での速度の確率密度であり、以下の条件を満たす。

$$\int [(1 - P_{si}) \delta^3(\mathbf{c}_s - \mathbf{c}_{si}) + Q_{si}] d\mathbf{c}_s = 1 \quad (3.86)$$

これはさらに

$$P_{si} = \int Q_{si} d\mathbf{c}_s \quad (3.87)$$

と表すことができる。式(3.86), (3.87)は si の時刻 Δt での速度が \mathbf{c}_{si} である確率が $(1 - P_{si})$ であり、 Q_{si} の分布に従う確率が P_{si} であることを示している。すなわち si が衝突せずに時刻 $t = \Delta t$ での速度が時刻 $t = 0$ の速度 \mathbf{c}_{si} のままである確率が $(1 - P_{si})$ であり、他のいずれかの粒子と衝突を起こして速度が変化する確率が P_{si} であると解釈することができる。ここで式(3.84)を

$$P_{si} = \sum_t \sum_{j=1}^{N_t} P_{si}^{tj} \quad (3.88)$$

とすれば、 P_{si}^{tj} は

$$P_{si}^{tj} = \frac{n_t \Delta t}{N_t} g_{si}^{tj} \sigma_{st}^T (g_{si}^{tj}) \quad (3.89)$$

となる。 P_{si}^{tj} は、 si が tj と Δt 間に衝突する確率と考えることができる。なお P_{si}^{tj}/P_{si} は、 si が衝突するときその相手が tj である条件付き確率であり、これは計算アルゴリズムの中で衝突相手を決定するときに用いられる。

本研究ではこの衝突対の決定に最大衝突法と呼ばれる手法を用いている。時間ステップ Δt 間に気体 s と気体 s 間、気体 t と気体 t 間あるいは気体 s と気体 t で衝突する粒子数 N_{ss}, N_{tt}, N_{st} は(3.89)を用いてその期待値をとることにより

$$N_{ss} = \sum_{i=1}^{N_s-1} \sum_{j=i+1}^{N_s} P_{si}^{sj} \quad (3.90)$$

$$N_{tt} = \sum_{i=1}^{N_t-1} \sum_{j=i+1}^{N_t} P_{ti}^{tj} \quad (3.91)$$

$$N_{ss} = \sum_{i=1}^{N_s-1} \sum_{j=i+1}^{N_t} P_{si}^{tj} \quad (3.92)$$

のように書き表される。そのため、 Δt における全衝突数 N_c は

$$N_c = N_{ss} + N_{tt} + N_{st} \quad (3.93)$$

となるが、これら(3.90), (3.91), (3.92)から全衝突数 N_c を求めるためにはすべての粒子対について g_{si}^{tj} を求める必要があり、非常に大規模な計算量を有する。この計算量の増大を回避する方法が最大衝突法である。最大衝突法とはまずすべての分子対について最大衝突確率 P_{max} において仮衝突が発生すると仮定し、その後仮衝突が発生するとされたこれら粒子について、実衝突判定を行う手法である。

最大衝突法ではまず G_{si}^{tj} を (3.94) のように定義し、すべての分子対に対する G_{si}^{tj} 中で最大のものを G_{max} とする。

$$G_{si}^{tj} \equiv g_{si}^{tj} \sigma_{st}^T \quad (3.94)$$

そして式 (3.89) で $g_{si}^{tj} \sigma_{st}^T$ を G_{max} に置き換えたものを $P_{max_{si}}^{tj}$ とおけば

$$P_{max_{si}}^{tj} = \frac{n_t}{N_t} G_{max} \Delta t \quad (3.95)$$

となる。これが最大衝突確率（仮衝突の確率）である。(3.95) はエネルギーや位置に依存しない定数になっているため、衝突の判定に費やす演算量を減らすことができる。式 (3.93) で $P_{max_{si}}^{tj}$ ($P_{max_{si}}^{sj}, P_{max_{ti}}^{tj}$) を用いて求めた場合の最大衝突数（仮衝突する粒子数）を N_{max} とおくと、

$$N_{max} = \left[\frac{1}{2} (N_s - 1) N_s + \frac{1}{2} (N_t - 1) N_t + N_s N_t \right] P_{max} \Delta t \quad (3.96)$$

となり、単純な定数値として表すことが可能である。ここで $P_{max} = P_{max_{si}}^{tj} = P_{max_{si}}^{sj} = P_{max_{ti}}^{tj}$ であることを利用している。しかしながらこの衝突数 N_{max} はあくまでも仮衝突する粒子数であって、実際の衝突粒子数とは異なる。実衝突の数は (3.93) を変形することにより、

$$N_c = \sum_{i=1}^{N_s-1} \sum_{j=i+1}^{N_s} P_{max} \left[\frac{G_{si}^{sj}}{G_{max}} \right] + \sum_{i=1}^{N_t-1} \sum_{j=i+1}^{N_t} P_{max} \left[\frac{G_{ti}^{tj}}{G_{max}} \right] + \sum_{i=1}^{N_s-1} \sum_{j=i+1}^{N_t} P_{max} \left[\frac{G_{si}^{tj}}{G_{max}} \right] \quad (3.97)$$

となる。これは最大衝突確率 P_{max} のベルヌーイ試行をすべての粒子対について試行する代わりに、 N_{max} 個の分子対をランダムに取り出し、 G_{si}^{tj}/G_{max} の確率においてで実衝突判定を行うことを意味している。最大衝突法ではこのような解析手順をとることにより、相対速度 g_{si}^{tj} の計算を行う粒子対は N_{max} 対のみに限定し、全粒子対についての相対速度等を計算する必要性を排除している。

3.4 カップリング計算：PIC-MCC 法 + DSMC 法

本研究では、PIC-MCC 法で電磁場中の荷電粒子の挙動を解析し、DSMC 法でラジカルの挙動を解析している。いずれ計算手法においても、例えば 10^8 あるいは 10^9 個程度の荷電粒子をひとまとめにして一個の超粒子として定義し、粒子挙動を追跡している。これまで多くのプラズマ挙動解析は解析対象を荷電粒子にのみ限定し、PIC 法あるいは PIC-MCC 法のみによってなされてきたが、成膜にはラジカルの影響も荷電粒子と同程度に大きいことが知られており [27, 29]、DSMC 法によるラジカル挙動解析も必須である。そこで本研究では、荷電粒子の挙動を解析する PIC-MCC 法とラジカルの挙動を解析する DSMC 法 (PIC-MCCM and DSMCM modules, PEGASUS Software Inc.) とを互いにカップリングしながら計算を行うことでプラズマ挙動解析を行った。PIC-MCC 法では 10^{-7} s ごとに荷電粒子の挙動追跡結果から確率的に Boltzmann 方程式を解いて速度分布関数を導出することで密度分布、フラックス分布、エネルギー分布等の空間的なプラズマ物理量を算出し、その後再び荷電粒子の挙動を追跡する作業を繰り返していく。そして PIC-MCC 法のこの速度分布関数を導出するプロセスが 5 回 (5×10^{-7} s) 繰り返された後、当該荷電粒子の速度分布関数を初期条件として固定した状態において DSMC 法の計算が開始される。DSMC 法においても非荷電粒子の挙動追跡結果から確率的に Boltzmann 方程式を解いて速度分布関数を導出することで、非荷電粒子の密度分布、フラックス分布、エネルギー分布等の空間的なプラズマ物理量を算出していく。そしてこの DSMC 法の計算の後、今度は当該非荷電粒子の速度分布関数を初期条件とし PIC-MCC 法の計算が再び開始されることとなる。下に PIC-MCC 法と DSMC 法で扱ったプラズマ反応式を示す。また、Figure 3.6 にカップリング計算の解析アルゴリズム図を示す。

| | |
|---------------------|---|
| elastic scattering | $e^- + e^- \rightarrow e^- + e^-$ |
| elastic scattering | $e^- + Ar \rightarrow Ar + e^-$ |
| ionization | $e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + e^- + e^-$ |
| electron attachment | $e^- + Ar^+ \rightarrow Ar$ |
| excitation | $e^- + Ar \rightarrow Ar^* + e^-$ |
| charge transfer | $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$ |
| other reaction | $e^- + Ar^* \rightarrow Ar^+ + e^- + e^-$ |
| other reaction | $Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar^+ + Ar + e^-$ |

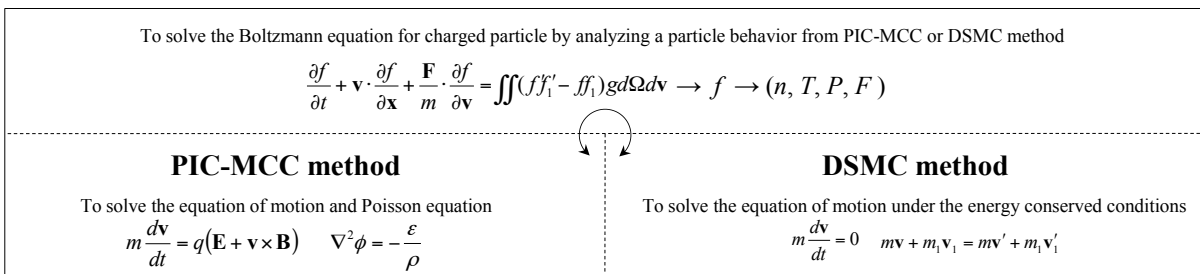


Figure 3.6: Calculation procedure of coupling method.

第4章 マクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜

本章ではバイポーラPBII&D法を用いたマクロトレンチ（ピッチ: 20 mm, アスペクト比: 1.0）上への非晶質炭素膜（以下, a-C:H膜）の作成およびその膜質を評価した結果について記す。

膜の機械的特性として, 表面粗さ計で膜厚, 超微小硬さ試験機で硬さをそれぞれ測定した。膜の構造はラマン分光分析法により測定した。

そしてまた, ラングミュアプローブ法, プラズマシミュレーションを用いたプラズマ挙動解析によって, マクロトレンチ周囲のシース形状, マクロトレンチ表面各位置におけるイオンあるいはラジカルのフラックス, エネルギー等を解析しコーティングメカニズムの解明を行った。

4.1 実験方法

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）を用意し, バイポーラPBII&D法を用いて 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。バイポーラPBII&D法ではパルス波形, ガス種, 圧力などの成膜因子を制御することで a-C:H膜の特性を制御することが可能であるが, 本実験においては成膜因子を負のパルス電圧値 (-2kV, -5kV, -10kV) にのみ限定し, a-C:H膜を作成・評価した。成膜条件の詳細は Table 4.1 に示す。マクロトレンチはアルミニウム合金製で, 各表面にシリコン基板を貼り付け成膜を行った。マクロトレンチ上に貼り付けるシリコン基板およびマクロトレンチはコーティング前にアセトンで10分間の超音波洗浄と, アルゴンスパッタによる表面の洗浄を行った。また, マクロトレンチ上への三次元コーティングと同時に二次元的なシリコン基板上へのコーティングを行い, それぞれ膜質を比較した。

a-C:H膜の膜厚は表面粗さ計, 硬さは超微小硬さ試験機を用いたナノインデンテーション試験によって計測した。ナノインデンテーション試験における試験荷重は 1 mN で各計測点につき 4 点の平均をとった。膜の構造はラマン分光分析法 (Ar laser: 532 nm) により評価した。

Figure 4.1 には成膜に使用したシリコン基板の配置方法と各サンプルの名称, 膜厚・インデンテーション硬さ・ラマン分光分析時の計測ポイントを示した。計測ポイントは, 上面および, 底面のサンプルについては, 中心から側面側まで 3 点, 側面のサンプルについては上面側から底面側まで 5 点である。

Table 4.1: Coating conditions of a-C:H film on the macrotrench

| | |
|------------------------|--|
| Precursor gas | Toluene |
| Deposition pressure | 0.4 Pa |
| Positive pulse voltage | +1.5 kV |
| Negative pulse voltage | -2.0, -5.0, -10 kV |
| Pulse frequency | 4kHz (one bipolar pulse cycle=250 μ s) |

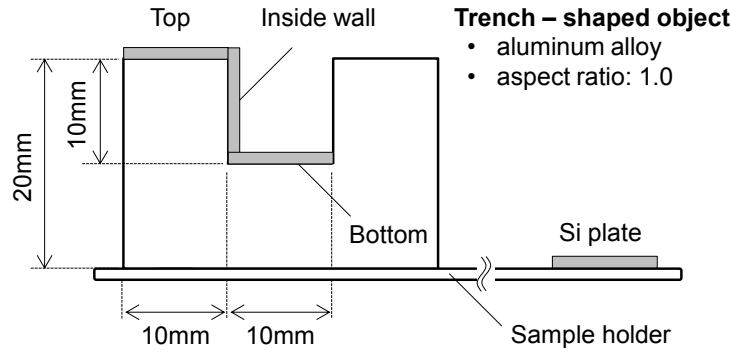


Figure 4.1: Schematic diagram of macro-trench and assignment of silicon plate.

また、トレンチ形状物へのコーティングはイオンシースの厚さと深く関係がある。Figure 1.4 にトレンチ形状物とその周囲に形成されるイオンシースの関係を示すが、Figure 1.4(a)のようにトレンチ幅がイオンシース厚さに比べて充分大きい場合、イオンシースがパターンに沿って形成され均一なイオン導入がなされるが、(b)または(c)のようにトレンチ幅がイオンシース厚さと同程度あるいはそれより小さい場合、トレンチ形状物のパターンがイオンシース内に埋もれてしまい、均一なイオン導入はもはや期待できないためである。

そのため、実際にコーティングを行う前の予備実験として、ラングミュアプローブを用いたプラズマ計測実験を行った。これにより、トレンチ形状物周囲のプラズマ状態を掌握し、イオンシースの厚さを定量化することが可能になる。バイポーラ PBII&D 法で発生させたプラズマ状態を計測した系の模式図を Figure 4.2 に示す。ラングミュアプローブはサンプルホルダ面に対して垂直に内挿し、適宜この方向に移動させ空間的に計測した。本計測においてもプラズマ生成因子は負のパルス電圧値 (-0.5, -5, -10kV) にのみ限定し計測を行った。原料ガスはアルゴンである。

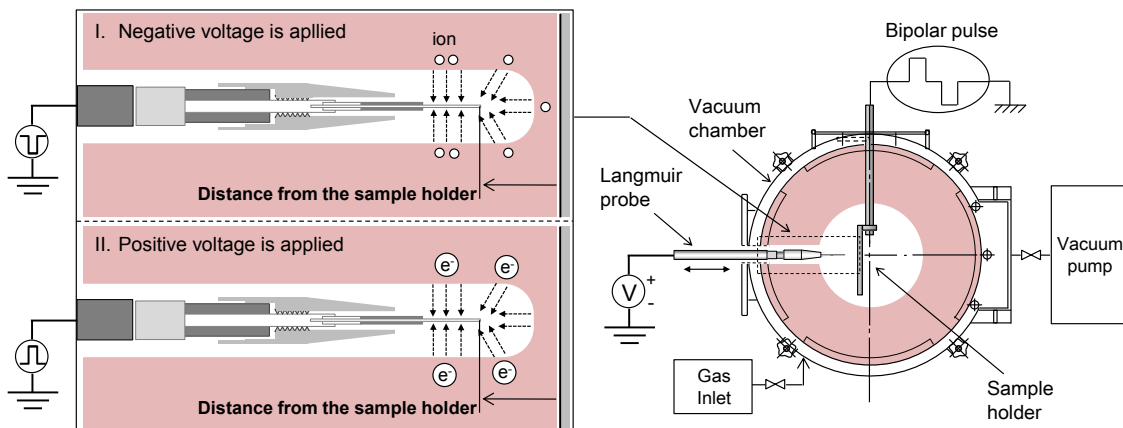


Figure 4.2: Plasma generation conditions of bipolar PBII&D for plasma measurement by using Langmuir probe

4.2 プラズマ計算条件

マクロ空間でのプラズマシミュレーションの計算領域は $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ で、成膜に使用したバイポーラパルス型プラズマイオン注入・成膜装置 KJ08-3696 のチャンバー径に対応する。当該計算領域を $0.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ のセルにより 36,000 個に分割して解析を行った。計算領域の左端と下端は対称境界で上端と右端はチャンバー壁に対応するグラウンド (0 V) とした。また、計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度はラングミュアプローブ法の計測により求めた 10^{15} m^{-3} とした。各計算ステップ Δt は 10^{-11} s オーダーで計算開始から $20\text{ }\mu\text{s}$ 後 ($0\text{ }\mu\text{s} \sim 20\text{ }\mu\text{s}$) まで、およそ 10^6 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 4.3 および Table 4.2 に示す。

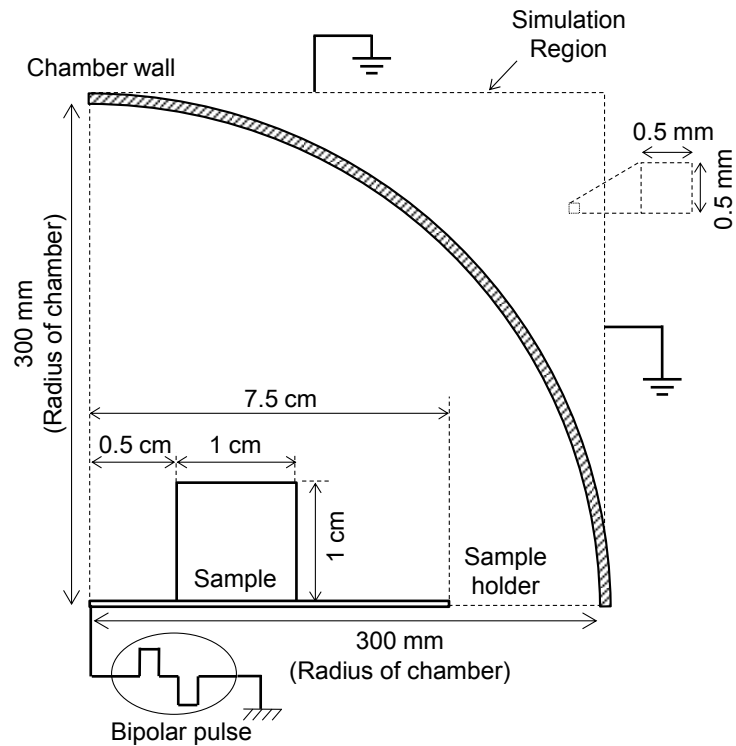
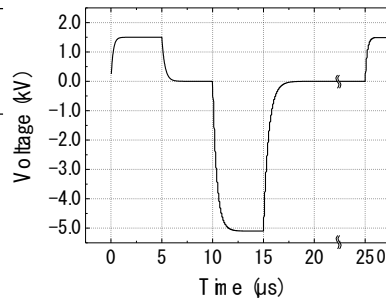


Figure 4.3: Schematic diagram of plasma simulation.

Table 4.2: Plasma calculation conditions

| Precursor gas | | Ar |
|------------------------|-----------|--------------------------|
| Positive pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Voltage | 1.5 kV |
| Negative pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Delay | 10 μs |
| | Voltage | -2.0 |
| | | -5.0 |
| | | -10 kV |
| Gas pressure | | 0.4 Pa |
| Initial plasma density | | 10^{15} m^{-3} |



Example of bipolar pulse voltage used for the simulation

4.3 結果および考察

4.3.1 マクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜の特性評価

(1) プラズマ計測

Figure 4.4 にプラズマの計測結果を示す。サンプルホルダから十分遠方でのプラズマ密度は、パルス負電圧値にかかわらずなおおよそ 10^{16} m^{-3} であった。一方で、電子温度は 0.1 eV から 1 eV の範囲で、負のパルス電圧値の大きさと正の相関がみられた。

またイオンシースの厚さ d は (1.2) 式で示したように、Child-Langmuir の式により、バルクプラズマ密度 n_0 と電子温度 T_e を用いて、理論的に求めることができた。Figure 4.4 からプラズマ密度 n_0 は 10^{16} m^{-3} であり、また、電子温度 T_e は、各電圧値間で簡単な算術平均をとった $T_e \sim 0.8 \text{ eV}$ であるとすれば、これらをそれぞれ (1.2) に代入することにより、各印加負電圧値に対するイオンシースの厚さは Figure 4.5 のように定量化することができる。Figure 4.5 に示す結果はつまり、本実験の成膜条件である負のパルス電圧値 -2, -5, -10 kV 印加時には約 2.5, 5, 8 cm の厚さのイオンシースがそれぞれマクロトレンチ周囲に形成されていることを意味している。用意したマクロトレンチのピッチは 20 mm であるため、イオンシースはマクロトレンチの形状に沿って形成されていない (Figure 1.4(b), (c)) ことがわかる。

(2) 機械的特性評価

Figure 4.6 にトレンチ形状物に成膜した a-C:H 膜の膜厚と膜厚比の測定結果を示す。膜厚比とは、各測定位置における膜厚をその中の最大膜厚値で除したものである。膜厚は負のパルス電圧値の大きさと正の相関があり、さらに、負のパルス電圧値の大きさを小さくするにしたがって成膜量の均一性は向上していることがわかる。負のパルス電圧値の大きさが小さくなれば、サンプルに入射するイオンの慣性力が小さくなり、側面へイオンを引き込もうとする電界分布にイオンが電界に追随しやすくなるためであると考えられる。しかしながら、側面の膜厚は、上面・底面に比べて小さくなり、膜厚比についても大きな開きがあった。

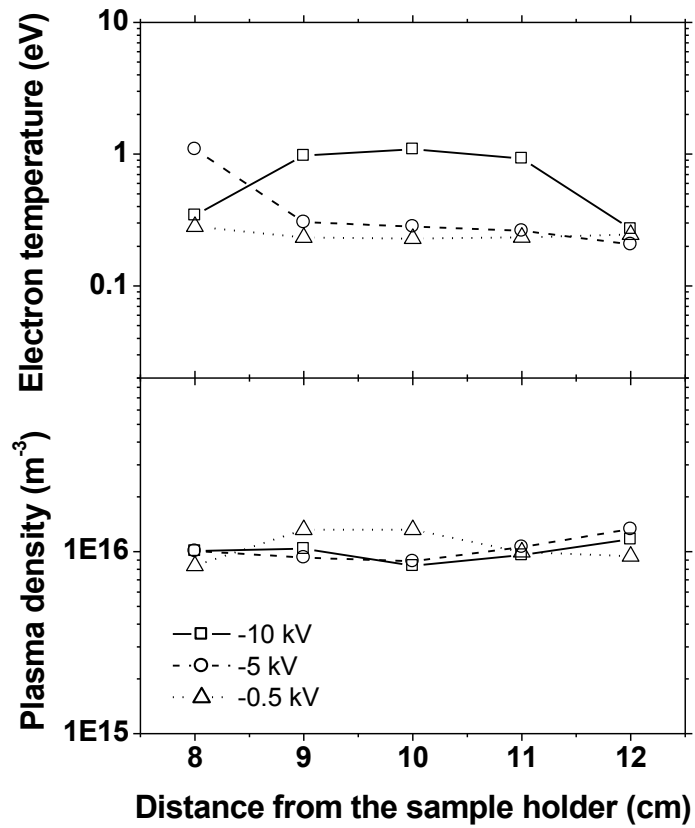


Figure 4.4: Plasma density and electron temperature measured by Langmuir probe

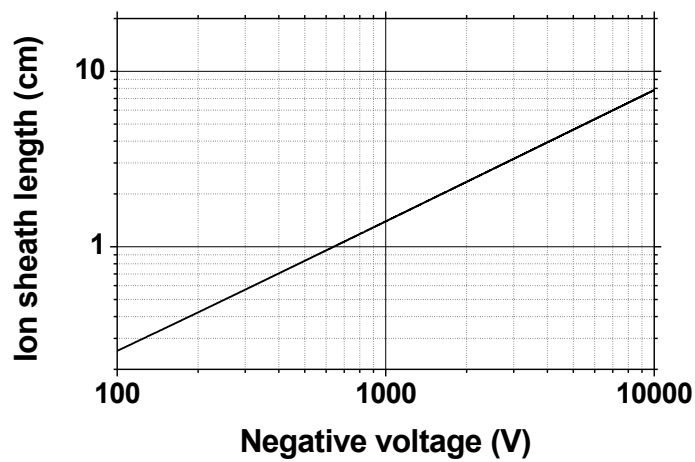


Figure 4.5: Ion sheath length when the plasma density is 10^{16}m^{-3} and electron temperature is 0.8 eV, respectively.

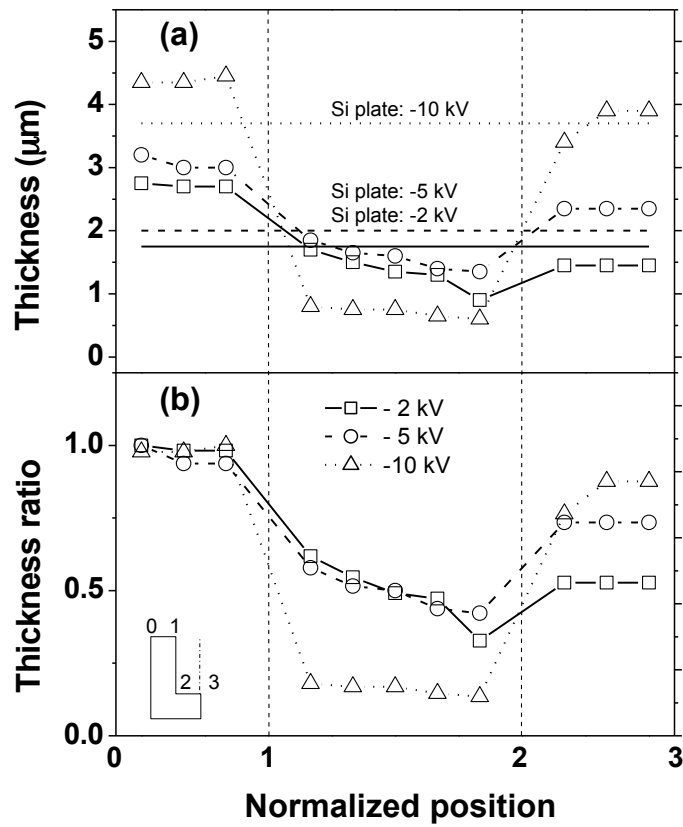


Figure 4.6: (a) a-C:H film thickness and (b) thickness ratio deposited on the trench surfaces.

また、Figure 4.7にマクロトレンチ上の a-C:H 膜に対するインデンテーション硬さの測定結果を示すが、成膜位置の違いに注目すると、いずれの負のパルス電圧値においても側面のインデンテーション硬さは、上面・底面に比べ著しく低い値を示していた。このように、側面において膜厚・硬さが上面・底面に比べて著しく低下してしまうのは、Figure 1.4, 4.5で示すよう、マクロトレンチがイオンシース内に浸漬してしまうことが原因である。つまり、側面での膜厚が小さくなってしまふのは、トレンチパターンの形状に沿ってイオンシースが形成されず側面に入射するイオンフラックスが小さくなってしまふためであり、硬さの低下の原因についても同様の理由から、高いエネルギーでのイオンの入射がなされず緻密な膜の形成が阻害されたためであるといえる。硬さについてはさらに、上面と底面については、同時に成膜を行ったシリコン平板上の膜よりもより高い硬度を示し、そして底面は上面よりもより一層高い硬度を示した。この原因についてはシミュレーションによる粒子挙動解析の観点から考察する。

また、負のパルス電圧値の違いに注目すると、上面では-5 kV の場合がもっとも硬く、その後-10, -2 kV の順に小さくなっていき、底面では-2 kV の場合がもっとも硬く、その後-5, -10 kV の順に小さくなっていった。先述したように、一般的に膜の硬度にはイオンの入射エネルギーとそれに起因する膜の構造が大きな影響を持つ。たとえば、水素を多分に内包するポリマーライクな膜の状態から、イオンが高いエネルギーで入射し水素が脱離することで、アモルファス化が進展すれば、膜中の C-C sp^3 結合が増大しそれとともに硬度も増大する。しかしながら、更なる水素の脱離が起これば、膜中の C-C sp^2 結合の割合は増加しグラファイト化が進むため硬度は低下してしまうためである。Figure 2.8, 2.9 に示す先行研究によれば、バイポーラ PBII&D 法を用いて a-C:H 膜を平板上にコーティングした場合には、負のパルス電圧が-5 kV の場合がもっとも高い硬度を示し [60]、-5 kV よりも負のパルス電圧値が小さい場合には a-C:H はポリマーライクな膜になり、-5 kV よりも負のパルス電圧値が大きい場合には a-C:H はグラファイトライクな膜になり、それぞれ硬度が低下する傾向があった。つまり上面上の a-C:H 膜の硬度と印加負電圧の関連性は通常の平板上に作成した a-C:H 膜の持つ傾向と類似しているが、底面上に作成した a-C:H 膜については特有の傾向を有していることがわかる。この原因についてもやはり、シミュレーションによる粒子挙動解析の観点から考察する。

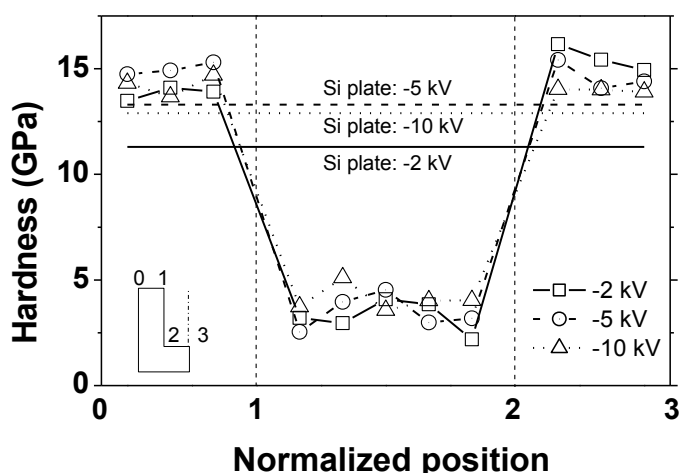


Figure 4.7: Indentation hardness of a-C:H films deposited on the trench surfaces.

(3) 構造評価

Figure 4.8 にラマンスペクトル結果を示す。その結果、側面上に作成した a-C:H 膜のラマンスペクトルは上面・底面上の a-C:H 膜に比べバックグラウンド成分の傾斜が大きく、かつ G ピーク中心位置が高波数側にシフトしており著しく違った形状を示していた。また、印加負電圧値が大きくなればなるほど D ピーク強度が大きくなっており、これはグラファイト化の進行に伴う C-C sp^2 結合の増大を示唆している。

Figure 4.9 (a) G ピーク中心位置の計測結果を、(b) に FWHM(G) の計測結果を示す。負のパルス電圧値の違いに注目すると、負のパルス電圧値の大きさとグラファイトの進行度を表す G ピーク中心位置には正の相関が見られた。この結果から、膜の硬さ同様、イオンの入射エネルギーの大きさが膜の構造の決定に影響を与えているといえる。-2kV, -5kV, -10kV の順に膜のグラファイト化が進展するのは、高いエネルギーで入射したイオンが膜中の水素を脱離させてしまい、その結果、 sp^2 結合の割合が増加するためである。一方で、成膜位置の違いに注目すると、上面・底面上の a-C:H 膜に比べ、側面上の a-C:H 膜は G ピーク中心位置は確かにより高波数側にシフトしており、グラファイト化への進行を示唆している。Figure 4.9 (b) に示す結果もまた、側面上の a-C:H 膜の FWHM(G) が上面、底面上の a-C:H 膜に比べ低下しており、側面上の a-C:H 膜が高い結晶性を有していることを同様に示唆している。

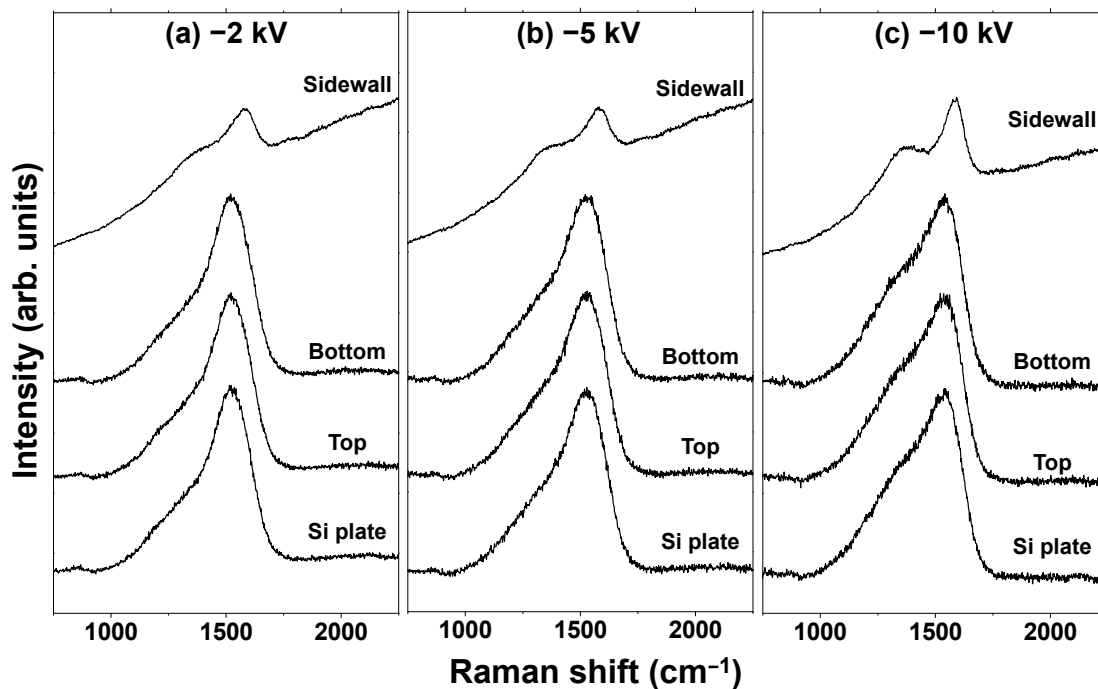


Figure 4.8: Raman spectra of a-C:H films deposited on the top, bottom, and sidewall surfaces of the trench at negative pulse voltages of -2, -5, and -10 kV.

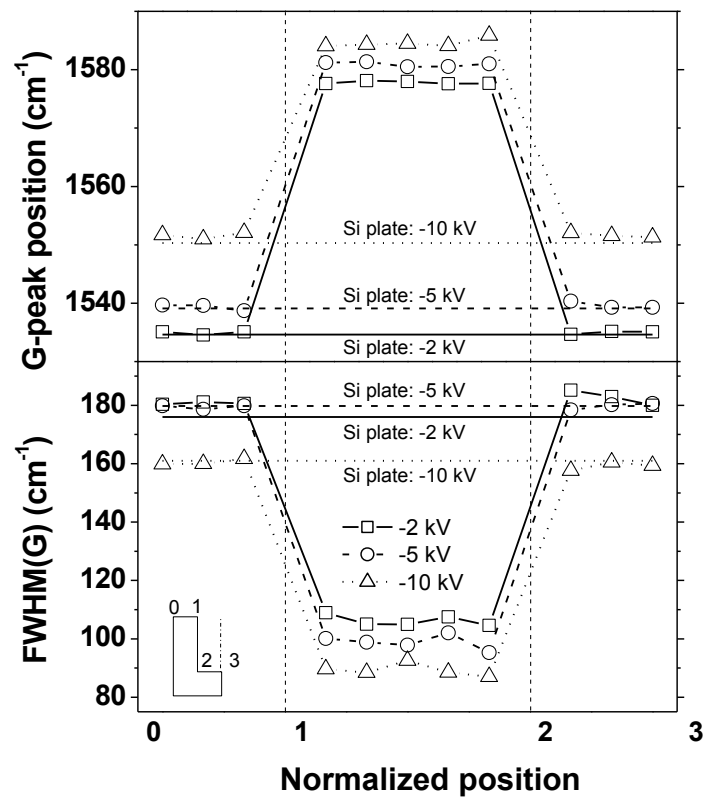


Figure 4.9: Raman spectroscopy measurements: (a) G-peak position, (b) FWHM(G).

また、Figure 2.10 で示したように、バイポーラ PBII&D 法で作成した a-C:H 膜の FWHM(G) は G ピーク中心位置に対して、ある同一の曲線状を 1540 cm^{-1} 付近で極大値を持つように変化し、 1540 cm^{-1} 以下 (PLC, Polymer-Like Carbon \Rightarrow DLC, Diamond-Like Carbon) と 1540 cm^{-1} 以上 (DLC \Rightarrow GLC, Graphite-Like Carbon) とで、膜の構造変化の傾向は二分化することができた [60]. 当該データ群上に Figure 4.9 の結果をプロットした結果を Figure 4.10 に示す. データ (■) は先行研究において、さまざまな成膜条件のもと、シリコン基板上に作成した膜に対して得られたラマン分光分析結果を示している [60]. その結果、上面・底面上の a-C:H 膜はいずれの負電圧値で成膜した場合でも、先行研究で得た G ピーク中心位置と FWHM(G) の相関関係を示した曲線上から大きく外れることはなかった. さらに先行研究同様、負のパルス電圧値を大きくすればするほど入射するイオンのエネルギーが大きくなるためグラファイト化の方向 (高 G ピーク中心位置側) へと膜質が遷移している傾向も観察された. しかしながら、側面上の膜についてはやはり、同条件で成膜したトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜に対する解析結果から大きく外れていた. いずれの負のパルス電圧においても G ピーク中心位置はより高波数側に、そして FWHM(G) はより小さくなり、同条件で成膜したトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜に対する解析結果から右下に大きく外れている. このようにトレンチ側面上の a-C:H 膜がトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜と異なる膜質挙動を示す結果は、通常のバイポーラ PBII&D 法によるコーティングとは全く異なる成膜メカニズムによって a-C:H 膜が作成されたことを示唆している.

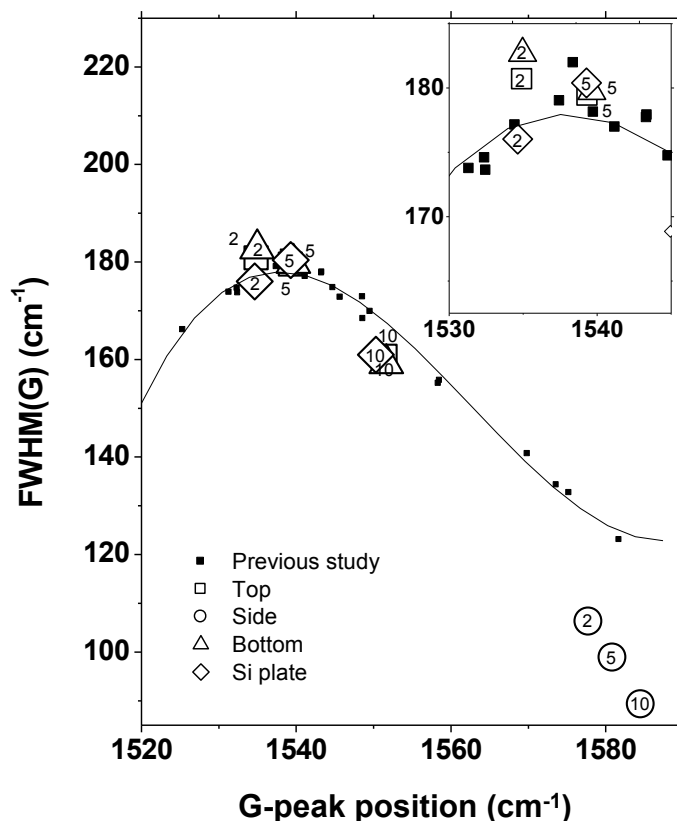


Figure 4.10: FWHM(G) as function of G-peak position.

4.3.2 プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果

(1) マクロトレンチ周囲でのプラズマ分布挙動

Figure 4.11 にマクロトレンチ周囲でのイオン密度の分布結果を示す。マクロトレンチはプラズマシース内に埋もれてしまっているため、トレンチ周囲でのプラズマ密度は小さく、ポテンシャルもトレンチの形状に沿って形成されていないことが分かる。Figure 4.12 に示す左端境界に沿ったポテンシャルおよびプラズマ密度の分布結果も、印加する負のパルス電圧に比例してポテンシャルの傾斜領域およびプラズマ密度の希薄領域がそれぞれ広がっていき、イオンシースが拡大していることを示している。こうした希薄層が形成されるのは、電極付近に形成されるポテンシャルに沿ってイオンが電極に向かって加速され、衝突・消滅するためであり、希薄領域の拡大する傾向は Child-Langmuir の式による理論的解釈と整合性を有しているといえる。

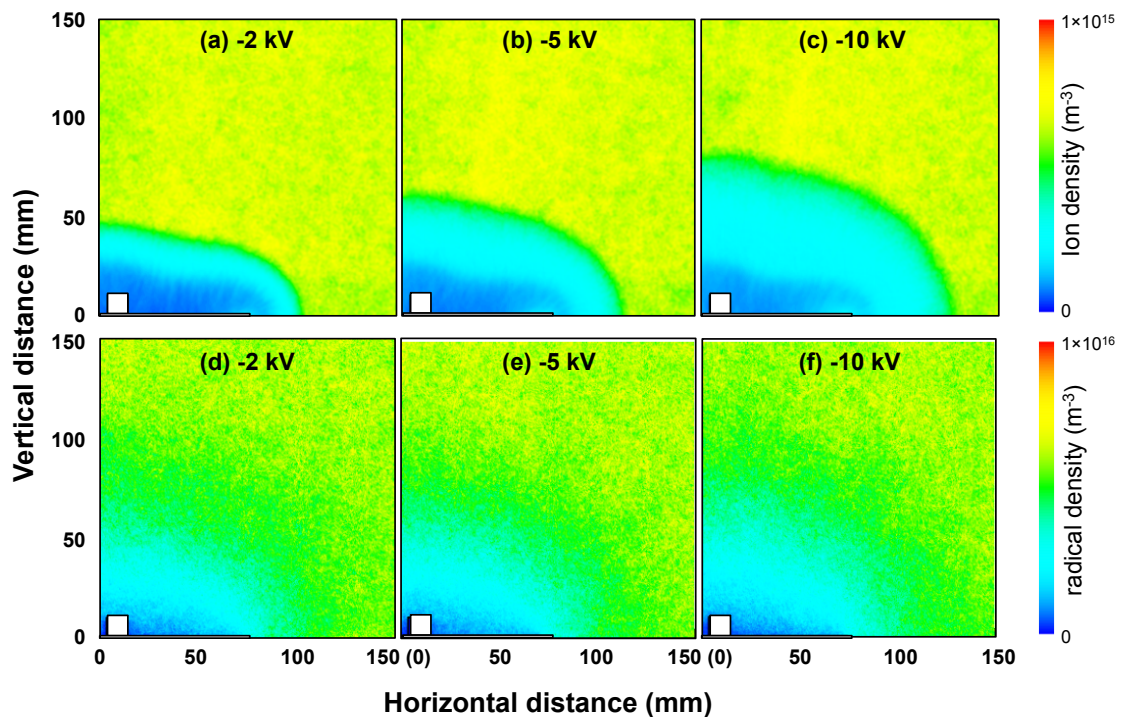


Figure 4.11: Ion density (a)-(c) and radical density (d)-(f) contours around the macro-trench under negative voltages of -2, -5, and -10 kV.

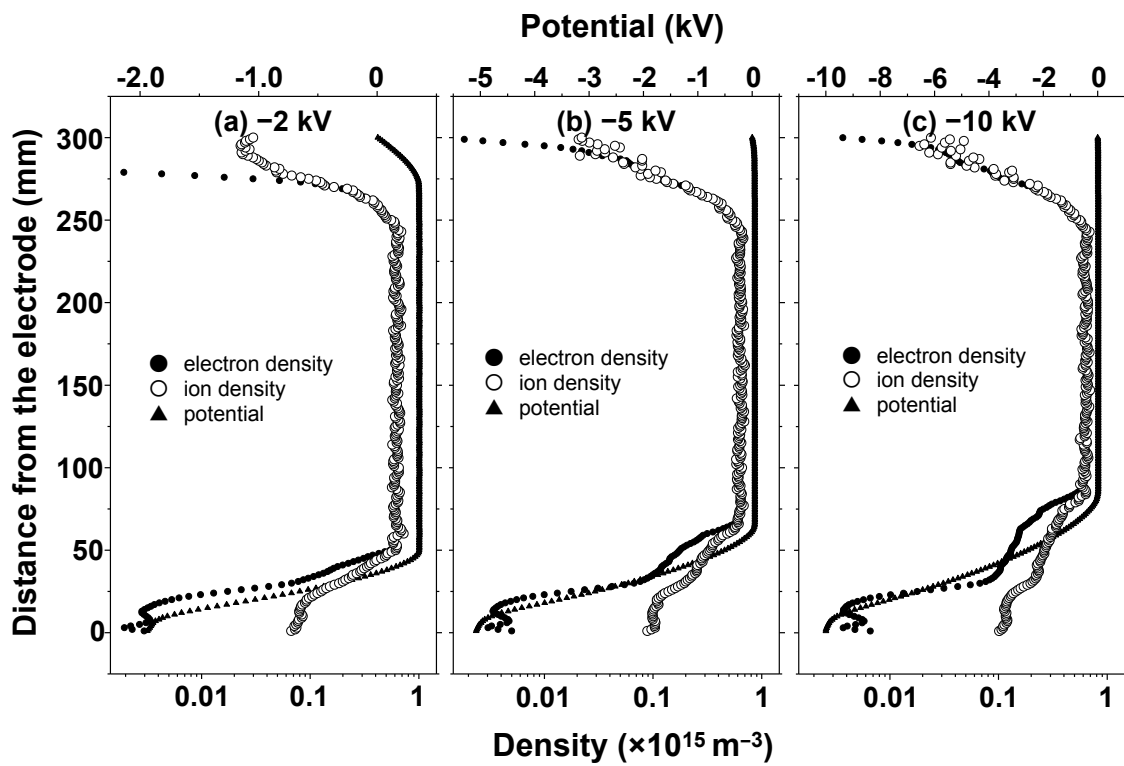


Figure 4.12: Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $13 \mu\text{s}$

Figure 4.13 に負のパルス電圧値-2, -5 あるいは-10 kV 印加時 (13 μ s) のマクロトレンチ周囲での電界のベクトル分布と電界の等強度線の分布結果を示す. Figure 4.11, 4.12 に示すようにマクロトレンチはイオンシース内に埋もれてしまっているため, 側面から離れた位置では鉛直方向のみに電界が形成されていることがわかる. 側面の近傍において側面に引き込もうとする水平成分の電界も形成されているが, 鉛直方向成分の大きさに比べ非常に小さく, そのためトレンチ開口部から鉛直方向に入射したイオンがこの水平方向成分の電界の影響により側面へ引きつけられる効果はそれほど大きくはないと考えられる. これによってトレンチ側面上に形成される a-C:H 膜は Figure 4.6, 4.7 で示すよう, 膜厚が薄くかつ低硬度となってしまったものといえる. 一方で, 上面付近にはその形状に沿った形で非常に強い電界が形成されている. この電界により, 高エネルギーなイオンの入射が高頻度で起こるため, Figure 4.7 で示すような通常の平板の成膜時よりも硬い膜が得られたと考えられる.

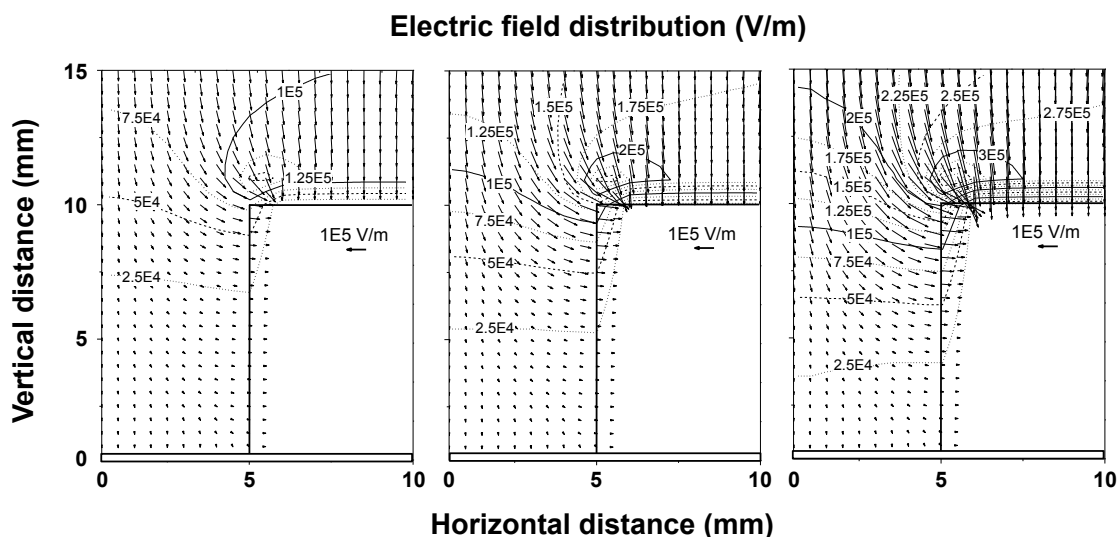


Figure 4.13: Electric field vector and strength (V/m) contours around the macro trench under negative voltages of -2 and -5 and -10 kV.

(2) マクロトレンチ各表面へ入射するプラズマの粒子挙動解析

Figure 4.14 に負のパルス電圧印加時 ($13 \mu\text{s}$) にマクロトレンチ各面に入射するイオンの入射角の結果を示す。ここでの入射角 θ は各トレンチ面と入射するイオンがなす角度であるとする。上面・底面の場合、イオンは入射面に対してほぼ垂直 ($\sim 90^\circ$) に入射しているが、側面に対してはおおよそ $25\sim 50^\circ$ 程度で入射しており、そしてこの入射角 θ は印加する負のパルス電圧が小さい場合に大きくなる傾向が見られた。マクロトレンチ開口部から入射してくるイオンは鉛直下向きの運動量を有しているが、Figure 4.13 で示したようにトレンチ内部において形成される電界の水平成分によって偏向され側面へと入射する。側面へのイオンの入射角が小さいのは、イオンの鉛直下向き成分の慣性力はトレンチ内部における水平成分の電界力に対して非常に大きいため、イオンの側面への偏向の影響は制限された結果である。また、こうした慣性力の影響はイオンの入射エネルギーに比例するため、印加する負のパルス電圧値の増大に伴い側面への入射角は小さくなっていったものといえる。さらに底面付近の側面ではより入射角が大きくなっており、これは、トレンチ側面の上面側から底面側にかけて、電界の水平成分の力を受ける区間が長ければ長いほどより側面に引き込まれていることを表している。

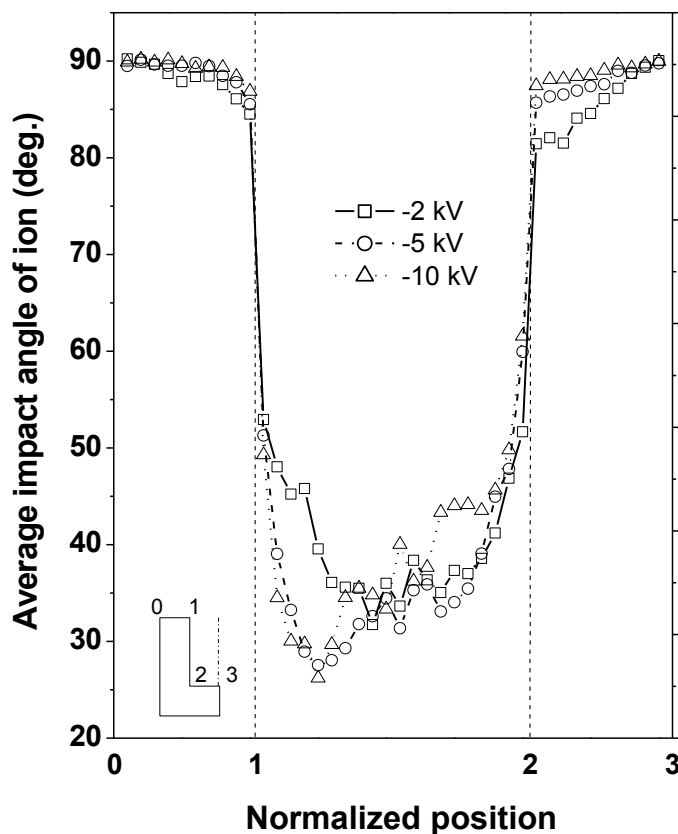


Figure 4.14: Impact angles of ions for overall trench surfaces.

Figure 4.15 にマクロトレンチ上面・側面・底面へ入射するイオンおよびラジカルの入射フラックス, エネルギーの時間進展結果を示す. 正のパルス印加から負のパルス電圧印加直前まで (0~10 μs) イオンはおおよそ $1 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ のオーダーで入射しているが, この間の入射エネルギーは数十 eV 以下と非常に小さい. その後, 負のパルス電圧印加時 (10 ~ 15 μs) に入射フラックス, エネルギーともに増大していき, そして印加負電圧の減少とともに, 入射フラックス, 入射エネルギーは再び減少していく. この負のパルス電圧を印加している間の入射フラックス, 入射エネルギーそれぞれの大きさは印加する負電圧の大きさに比例して大きくなる. また, 膜の特性を決定づける要素となりうるのは高いエネルギーを有するイオンの入射であるため, 本研究においてイオンフラックスとは負のパルス電圧印加時 (10 ~ 15 μs) のイオンの入射挙動のみを指すものとする. 一方でラジカルは非荷電粒子であるため, その挙動は印加するパルス電圧に影響されず, おおよそ時間依存性を持たずに入射している. しかし, 負のパルス電圧印加時 (10~15 μs) には印加負電圧値の大きさと入射フラックス間にはわずかに負の相関が見られた. Figure 4.11 に示すように, 印加負電圧が大きければ大きいほど, プラズマ密度が希薄なイオンシース層が広がり, 粒子間の励起衝突によるラジカルの生成が抑えられるためであると考えられる.

Figure 4.16 に上面・側面・底面へ 1 パルス間 (0~250 μs) に入射する (a) イオンおよび (b) ラジカルのフラックスの総量を示すが, イオンのフラックス総量は負のパルス電圧印加時 (10 ~ 15 μs) の総量, ラジカルの場合には 0 ~ 20 μs でのフラックスの平均値に 250 を乗じることにより算出した. その結果, 上面・底面でのイオンの入射フラックスは負のパルス電圧値に比例して増大していき, 側面へのイオンフラックスは上面・底面に比べ非常に低下していた. 一方でラジカルの入射フラックスはイオンフラックスと同様, 側面への入射フラックスの低下が見られたものの, 印加負電圧の違いの影響を受けずマクロトレンチ各面に入射している. これはラジカルが非荷電粒子であるためであり, 側面への入射量が低下したのはトレンチ内部においてラジカルの拡散が制限されたためである.

Figure 4.17 はイオンとラジカルのフラックスの合算により得られたフラックス総量 (Figure 4.17 (a) ~ (c)) とラジカルの入射比率 (Figure 4.17 (d) ~ (f)) の結果である. トレンチの各面へのトータルフラックスは負のパルス電圧値に比例して大きくなり, そして側面へのフラックスが上面・底面に対して非常に低下していた. この結果は Figure 4.6 に示す, 膜厚分布結果と整合的であった. また, 側面へのラジカルの入射比率は上面・底面に比べ非常に大きく, ラジカルの入射が成膜に支配的になっているといえる. さらに, イオンの平均入射エネルギー結果を Figure 4.18 に示すと, 入射エネルギーは印加する負のパルス電圧値に比例して増大していくが, 側面での入射エネルギーは上面・底面に比べて非常に小さくなっている. こうした上面・底面に対する側面上への入射角度, 入射粒子構成比および入射エネルギーといった不均一性が原因となり, 側面上の a-C:H 膜に構造的変化 (Figure 4.9, 4.10) が生じたものと考えられる.

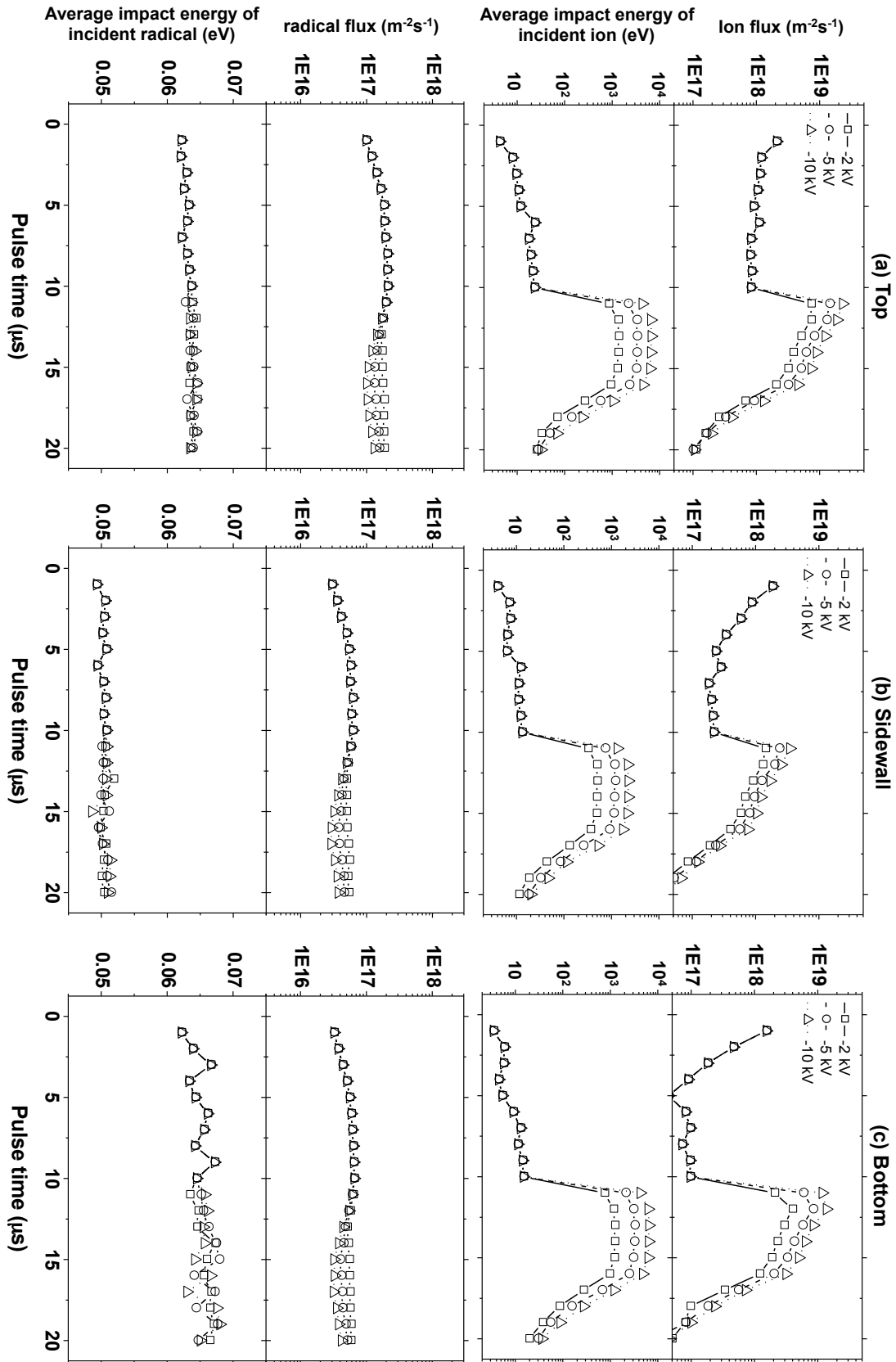


Figure 4.15: Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time.

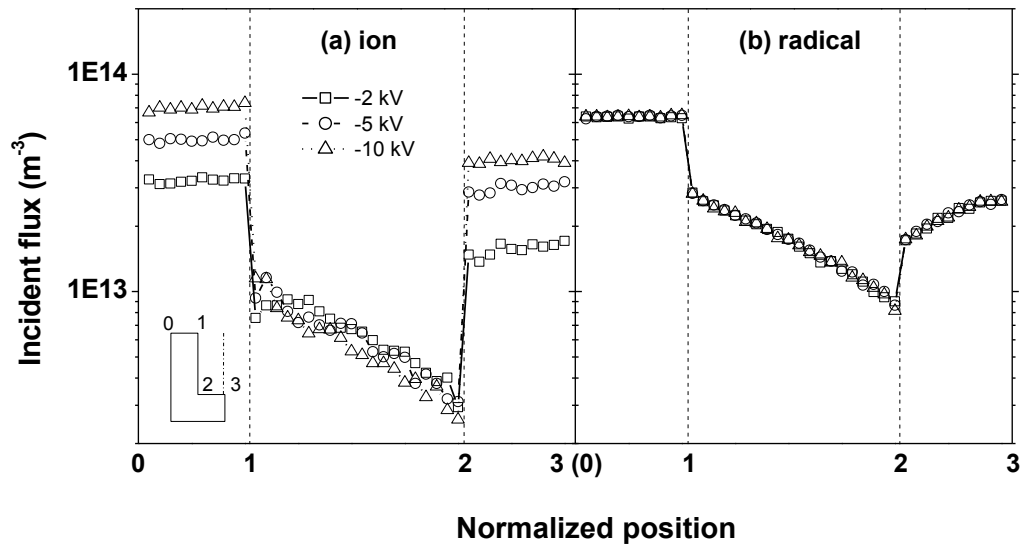


Figure 4.16: (a) ion and (b) radical flux on each trench surface.

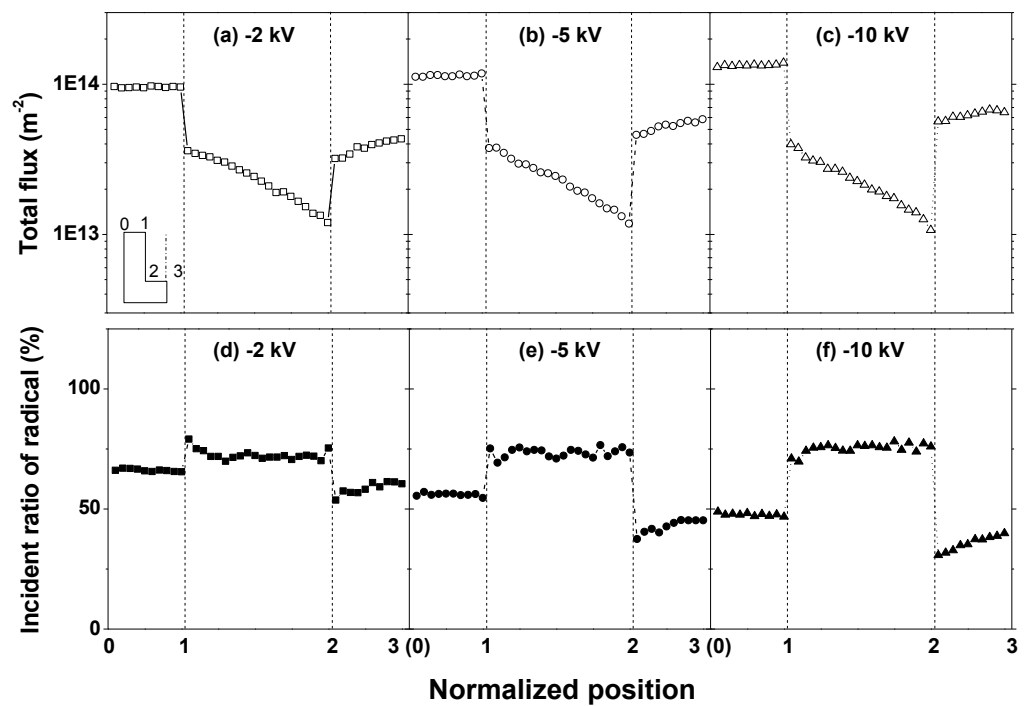


Figure 4.17: Total flux (a)-(c) and incident ratio of radicals (d)-(f) on overall trench surfaces under negative pulse voltages of -2, -5, and -10 kV.

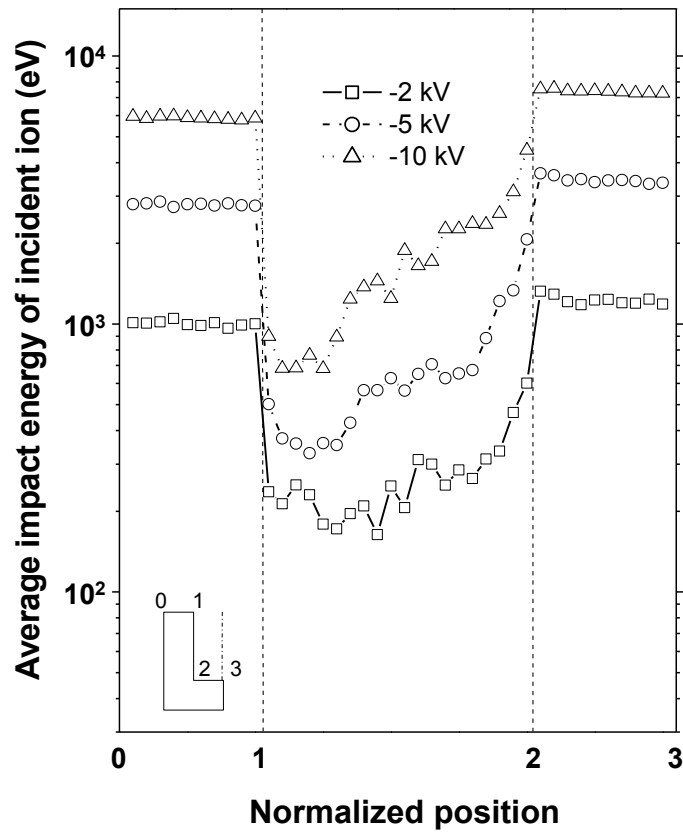


Figure 4.18: Average impact energy of ions on overall trench surfaces.

側面上に作成した a-C:H 膜の膜質の不均一性の別の要因として考えられるのがスパッタリングの影響である。入射角と入射エネルギーはスパッタ率にも関連しているため、これらの違いはスパッタ率の不均一性としても同時に発現されることとなる。一般的にスパッタ率は入射エネルギーの大きさに比例するため [74], 印加する負のパルス電圧が $-2\text{ kV} \rightarrow -5\text{ kV} \rightarrow -10\text{ kV}$ の順にスパッタ率が大きくなる。Figure 4.17 で示すように印加する負のパルス電圧値が -10 kV の場合の方が $-2, -5\text{ kV}$ の場合よりも入射するトータルフラックスが大きいにもかかわらず膜厚が小さくなってしまったのは (Figure 4.6), -10 kV 印加時にもっともスパッタ率が大きいためであるといえる。また、スパッタ率はイオンが入射面の法線となす角 θ (Figure 4.14 の θ に対し, $\Theta = 90 - \theta$) の大きさにも依存し, 0 から大きくなるに従いスパッタ率も増大し, そしてある角度で極大を迎えその後減少していく [75][76]。イオンの入射角 θ が 0 から大きくなるに従いスパッタ率が増大するのは, 衝突連鎖がより表面で発達し, 入射イオン一つに対してスパッタリングではじき出される標的原子の数が増えるためである。こうした入射角 θ の影響により, 側面上でのスパッタ率は上面・底面上よりも大きくなりそして, 側面上の a-C:H 膜中の水素が脱離し, グラファイト化が進展したものと考えられる。こうしたスパッタリングが膜質に及ぼす影響について考察するため, 平板上に作成した a-C:H 膜に対してアルゴンスパッタを行いその後ラマン分光分析により膜の構造解析を行った。a-C:H 膜は Table 4.1 に示す印加負電圧値 -5 kV で作成したサンプルであり, またアルゴンスパッタはこれと同じ条件で行った。スパッタリングによる膜質の変質挙動を探るため, スパッタ時間は $10\text{ min.}, 20\text{ min.}, 30\text{ min.}$ と設定した。その結果を Figure 4.19 に示す。スパッタリング時間に対して, G ピーク中心位置は増大, FWHM(G) は減少していくグラファイト化の傾向を示しており, こうした膜の構造変化の挙動は側面上に作成した a-C:H 膜の膜質挙動に類似するものであった。

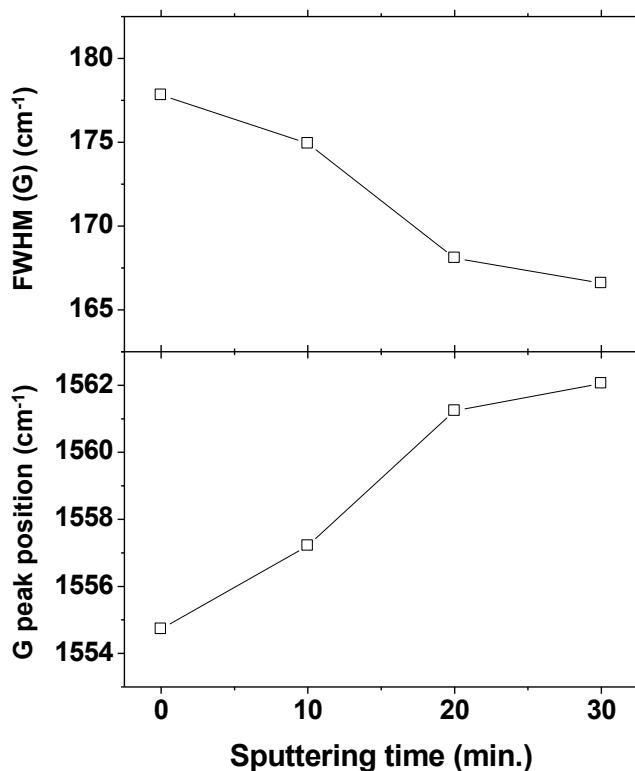


Figure 4.19: G peak position and FWHM(G) with respect to the sputtering time.

4.4 小 結

本章ではバイポーラ PBII&D 法を用いてマクロトレンチ表面への a-C:H 膜の三次元コーティングおよび膜特性の評価を行った。そして PIC-MCC 法と DSMC 法をカップリングして行ったプラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの挙動解析を行いコーティングメカニズムの解明を行った。以下にその結論を記す。

1. マクロトレンチ上にコーティングした a-C:H 膜の膜厚を評価した結果、負のパルス電圧値の増加とともに膜厚は増大するが、膜厚の均一性とは負の相関があることがわかった。とくに側面での膜厚は上面・底面に比べて著しく小さく、かつナノインデンテーション試験を行った結果、硬さも低下していた。こうした側面での膜厚、硬さの低下の原因は、トレンチ周囲において形状に沿ったイオンシースが形成されず、側面へのイオンの入射フラックスおよびエネルギーが小さくなっているためであるといえる。
2. ラマン分光分析によって膜の構造を解析した結果、マクロトレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜の G ピーク中心位置と FWHM(G) は、いずれの負電圧値で成膜した場合でも先行研究で得られたデータの相関関係を示した曲線上から大きく外れることはないが、側面上に作成した a-C:H 膜についてはこれらラマンデータプロット位置から大きく外れた。つまり a-C:H 膜の G ピーク中心位置は高波数側に、FWHM(G) は減少する方向にそれぞれシフトしており、側面上の膜のグラファイト化を示唆していた。
3. プラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの挙動を解析した結果、上面・底面に比べ側面への入射挙動は著しく異なっており、イオンの入射角および入射エネルギーは小さくなり、一方でラジカルの入射比率は大きくなっていた。こうした側面のみに見られる入射挙動の不均一性によって側面上の a-C:H 膜の膜質により大きな違いが生じてしまったと考えられる。原因の一つとして考えられるのがラジカルの入射比率の違いによる膜の組成変化の影響である。そしてもう一つ別の要因として考えられるのがスパッタリングの影響である。上面・底面とは異なりイオンは側面へ傾斜して入射してくるため、よりスパッタリングの効果が発現しやすいといえる。実際、平板上に通常通り作成した a-C:H 膜に対してアルゴンスパッタを行うことにより G ピーク位置の高波数側へのシフトと FWHM(G) は減少する方向へのシフトがそれぞれ確認できた。

第5章 マイクロトレンチへの非晶質炭素膜の成膜

本章ではバイポーラPBII&D法を用いたマイクロトレンチ(ピッチ: $4\ \mu\text{m}$, アスペクト比: 2.0)上への非晶質炭素膜(以下, a-C:H膜)の作成および膜質を評価した結果について記す。

5.1 実験方法

被コーティング物としてマイクロトレンチ(ピッチ: $4\ \mu\text{m}$, アスペクト比: 2.0)を用意し, バイポーラPBII&D法を用いて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。バイポーラPBII&D法ではパルス波形, ガス種, 圧力などの成膜因子を制御することでa-C:H膜の特性を制御することが可能であるが, 本実験においては成膜因子を負のパルス電圧値(-1 kV, -2kV, -5kV, -10kV, -15 kV)にのみ限定し, a-C:H膜を作成・評価した。成膜条件の詳細はTable 5.1に示す。マイクロトレンチはシリコンウエハ(Si (100))上に電子線リソグラフィーによって作成した。マイクロトレンチはコーティング前にアセトンで10分間の超音波洗浄と, アルゴンスパッタによる表面の洗浄を行った。

a-C:H膜の膜厚はSEMによってコーティング断面を観察することにより計測し, 膜の構造はラマン分光分析法(Ar laser: 532 nm)により評価した。

Table 5.1: Coating conditions of a-C:H film on the microtrench

| | |
|------------------------|---|
| Precursor gas | Toluene |
| Deposition pressure | 0.4 Pa |
| Positive pulse voltage | +1.5 kV |
| Negative pulse voltage | -1.0, -2.0, -5.0, -10, -15 kV |
| Pulse frequency | 4kHz (one bipolar pulse cycle=250 μs) |

5.2 プラズマ計算条件

マイクロ空間内ではプラズマを生成・維持することが難しいため、マイクロトレンチ周囲でのプラズマシミュレーションは困難を極める。そこで本章ではマイクロトレンチ周囲での粒子挙動を解析するために二段階計算手法を導入した [49]。二段階計算においては、まず第一段階目の計算としてバルク空間におけるプラズマ粒子挙動の解析を行い (Figure 5.1, Step 1), その後、第一段階目の計算により得られた電極に入射するイオンおよびラジカル の速度分布関数・速度・フラックス・密度・電子温度を、第二段階目のマイクロ空間内におけるプラズマシミュレーションの計算領域上端の初期条件として導入する (Figure 5.1, Step 2) ことによって計算を進める。

5.2.1 Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算

計算領域は $300 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ で $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ のセルにより 3,000 個に分割した (Figure 5.1)。計算領域における上端の境界条件はチャンバーの壁に対応するグラウンド (0 V) とし、下端の境界条件は電極であるマイクロトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度はラングミュアプローブ法の計測により求めた 10^{15} m^{-3} とし、各計算ステップ Δt は 10^{-11} s オーダーで計算開始から $20 \mu\text{s}$ 後 ($0 \mu\text{s} \sim 20 \mu\text{s}$) まで、およそ 10^6 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 5.1(Step 1) および Table 5.2 に示す。

5.2.2 Step 2: マイクロ空間内でのプラズマ計算

マイクロ空間での計算領域は $6 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ で $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ のセルにより 2,400 個に分割した。計算領域における上端の境界条件として、第一段階目のバルクプラズマ計算により算出したイオンおよびラジカル の速度分布関数・速度・フラックス・密度・電子温度を初期条件として設定した。下端の境界条件は電極であるマイクロトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。また、計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度は第一段階目のバルクプラズマ計算により算出した値とした。二段階計算を開始するパルス時刻は負のパルス電圧が印加されているタイミング ($13 \mu\text{s}$) とし、各計算ステップ Δt は 10^{-14} s オーダーで計算開始から 10^{-7} s 後 ($13.0 \mu\text{s} \sim 13.1 \mu\text{s}$) まで、およそ 10^7 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 5.1(Step 2) に示す。

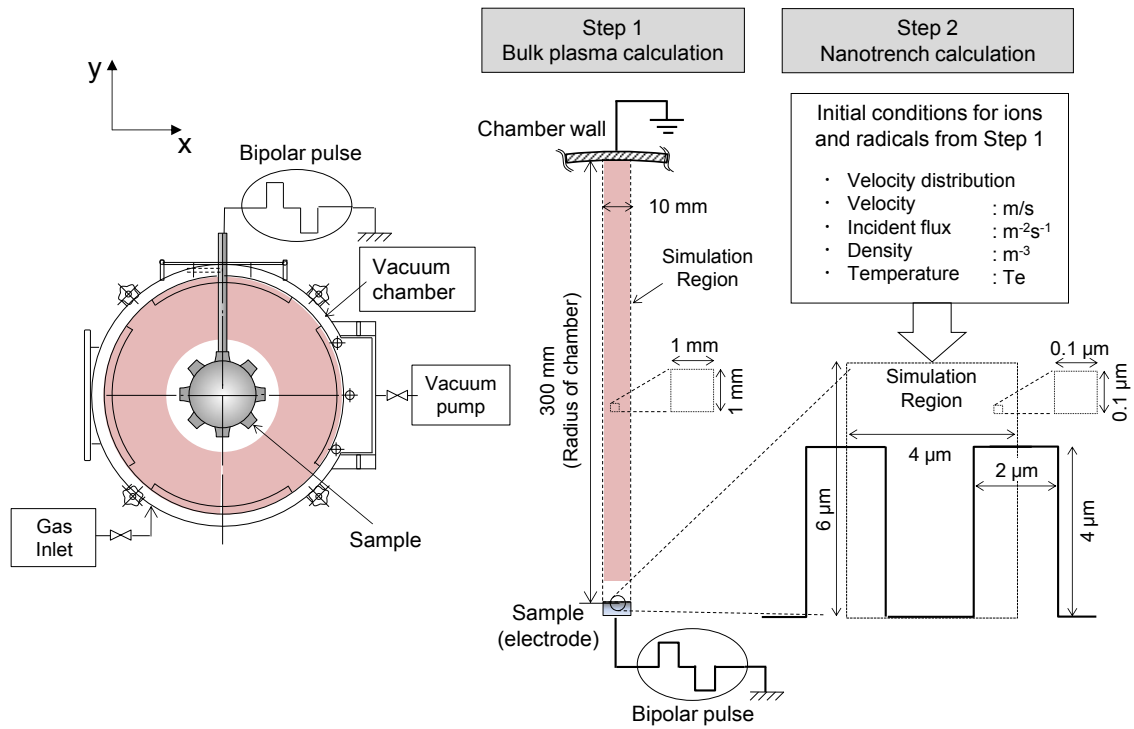
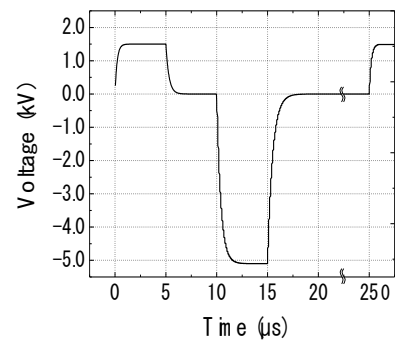


Figure 5.1: Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation.

Table 5.2: Plasma calculation conditions

| | | |
|------------------------|--------------------------|-------------------|
| Precursor gas | Ar | |
| Positive pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Voltage | 1.5 kV |
| Negative pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Delay | 10 μs |
| | Voltage | -1.0 |
| | | -2.0 |
| | -5.0 | |
| | -10. | |
| | -15 kV | |
| Gas pressure | 0.4 Pa | |
| Initial plasma density | 10^{15} m^{-3} | |



Example of bipolar pulse voltage used for the simulation

5.3 結果および考察

5.3.1 マイクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜の特性評価

(1) 機械的特性評価

Figure 5.2 に負のパルス電圧値-2 kV のもとマイクロトレンチ上に a-C:H 膜を作成した後のトレンチ断面の SEM 画像を示す。a-C:H 膜は上面・側面・底面のトレンチ全面に対しコーティングが行われているが、マイクロトレンチ周囲に均一なイオンシースを形成することが難しいため、側面での膜厚が上面・底面に比べて非常に小さく膜厚に不均一性が生じていることがわかる。

側面と底面での膜厚を上面での膜厚で除することにより標準化した膜厚結果を Figure 5.3 に示す。Figure 5.2 で示すように、トレンチの側面上にコーティングされた膜は上面・底面に比べ小さくなる傾向があったが、Figure 5.3 を見れば側面上に作成した a-C:H 膜の標準化膜厚は印加する負のパルス電圧値が増大していくに従い単調に減少していくことがわかる。これはマクロトレンチ側面へのコーティングにおいても同様に確認された、開口部からトレンチ内部に鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力の影響であると考えられる。これについてはプラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果から考察していく。一方で、底面上に作成した a-C:H 膜の標準化膜厚は、印加する負のパルス電圧値が増大に伴い、はじめ低い負のパルス電圧下 (-2~4 kV) では増加していくが、それより大きい負のパルス電圧下 (-5 kV~) では最終的におよそ 0.8 に漸近していく傾向があった。トレンチ開口部から内部へ鉛直下向きに入射したイオンはトレンチ側面か底面に入射するが、印加する負のパルス電圧値が増大するに従い、慣性力の影響により側面に入射する割合は小さくなる。そのため、底面上の標準化膜厚は、印加する負のパルス電圧値の大きさと正の相関を持ちながら増大していく傾向があったものといえる。実際、Figure 5.3 に示すように各印加負電圧値条件下において側面、底面上の標準化された膜厚の和はおよそ 1.0 になっていることが確認できる。

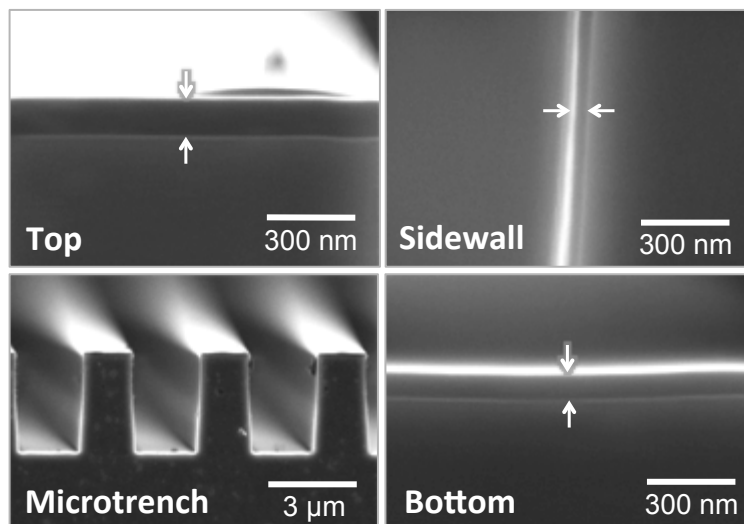


Figure 5.2: Cross-sectional SEM images of microtrench after a-C:H coating at a negative pulse voltage of -2 kV.

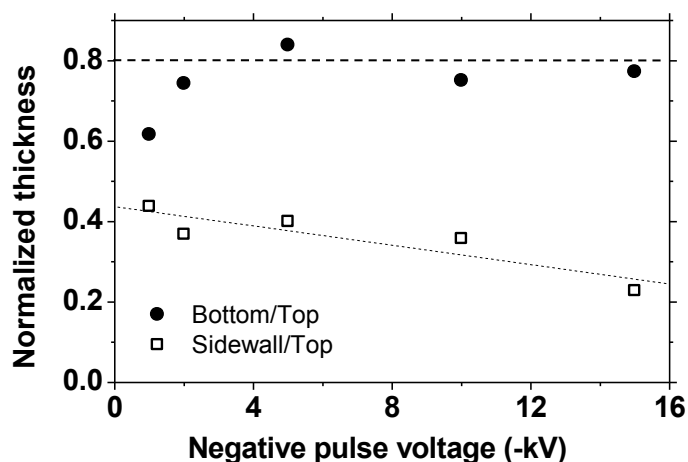


Figure 5.3: a-C:H film thickness on the bottom and sidewall surfaces normalized by the values of the top surface of the trench.

(2) 構造評価

Figure 5.4 に上面，側面，底面のトレンチ各面に負のパルス電圧値-1, -5, -15 kV で作成した a-C:H 膜のラマンスペクトル結果を示す．比較のために二次元的にシリコン基板上にコーティングした膜についてのラマンスペクトル結果も同時に示している．上面と底面上に作成した a-C:H 膜のラマンスペクトルの形状は-1, -5, -15 kV のいかなる条件下において作成した場合においても形状は類似しており，それぞれ印加する負のパルス電圧値が大きくなればなるほど，G ピーク中心位置が右にシフトし，かつ D ピーク強度比が大きくなりグラファイト化の傾向を示していた．Figure 5.5 に負のパルス電圧値と G ピーク中心位置と FWHM(G) の結果を示すと，印加する負のパルス電圧値が増大するに従い，G ピーク中心位置は高波数側にシフトし FWHM(G) は小さくなる傾向があった．

一方で側面上に作成した a-C:H 膜に対するラマンスペクトルは，バックグラウンド成分の傾斜が大きいなど著しく違った形状を有していた．またこのバックグラウンド成分の傾斜は，印加する負のパルス電圧値が増大するに従い減少していくことがわかる．一般的に，ラマンスペクトルにおいてベースラインの傾斜は水素含有量と強く関連があるとされており，そのためこうしたバックグラウンド成分の傾斜挙動は，側面上に作成した a-C:H 膜は上面・底面上の a-C:H 膜に比べて多くの水素を含有していることを示唆しているといえる．つまり，側面上の a-C:H 膜は PLC に近い構造になっていると考えられ，これはイオンシースがマイクロトレンチの形状に沿って形成されず側面へ高エネルギーでのイオンの入射がなされないことを踏まえれば，整合的な帰結であるといえる．しかしながら，Figure 5.5 に示すように，特に高負電圧条件下においては，上面・底面上の a-C:H 膜に比べ G ピーク中心位置が高波数側にシフトし，かつ FWHM(G) が小さいグラファイトライクな構造を有しているといえる．

Figure 5.6 は，膜の機械的特性と構造的特性を相関関係を導くためにマイクロトレンチの上面・側面・底面上の a-C:H 膜の FWHM(G) と G ピーク中心位置の関連性について，先行研究におけるデータ郡とともにプロットした結果である．Figure 5.6 中のデータ (■) は先行研究において，さまざまな成膜条件のもと，シリコン基板上に作成した膜に対して得られたラマン分光分析結果

を示している [60]. Figure 5.6 に示されているように, マイクロレンチの上面・底面上の a-C:H 膜の G ピーク中心位置と FWHM(G) にはそれほど大きな違いが生じておらず膜質には大きな違いがないことを示唆している. しかしながら, 側面上の a-C:H 膜の場合には上面・底面と比較して全く異なった位置にプロットされ, これは著しく異なる膜質を有していることを示唆している. 上面・底面上の a-C:H 膜のデータに対し, -1 kV の場合にはやや PLC 側に, -2 kV の場合にはほぼ同一の位置に, -5~-15 kV の場合には GLC 側に外れていることがわかる. こうしたマイクロレンチ側面上の a-C:H 膜の構造特性を論ずるには, イオンの入射エネルギーに加えた別の考察が必要であるといえる. これについてはプラズマシミュレーションにおいて考察する.

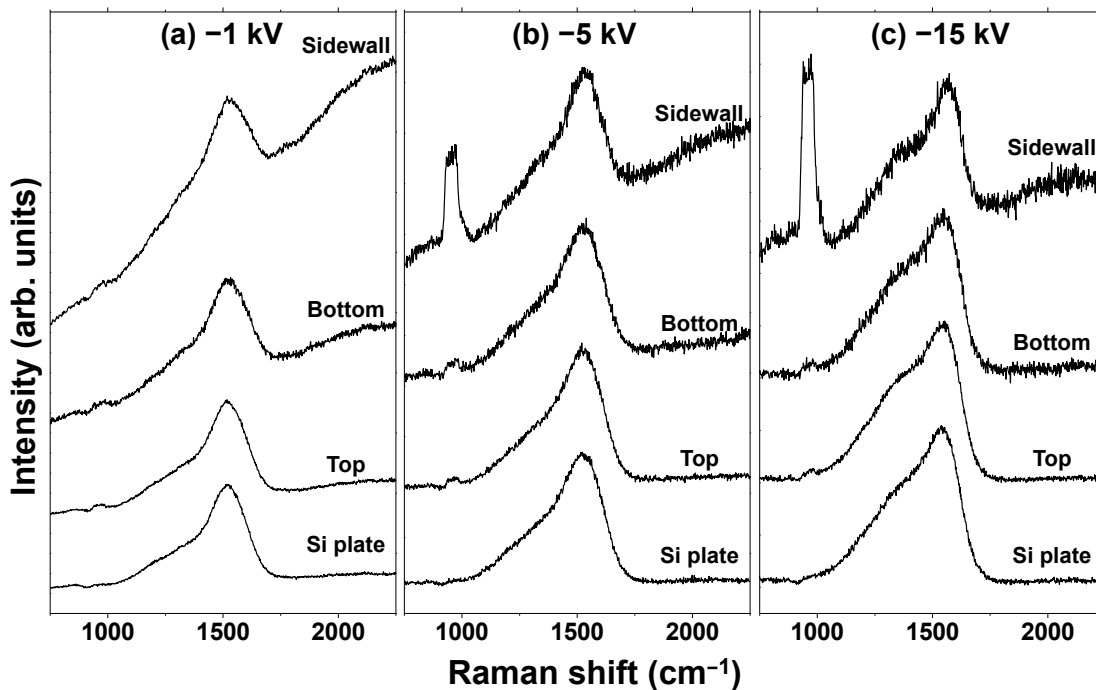


Figure 5.4: Raman spectra of a-C:H films deposited on the top, bottom, and sidewall surfaces of the trench at negative pulse voltages of -1, -5, and -15 kV.

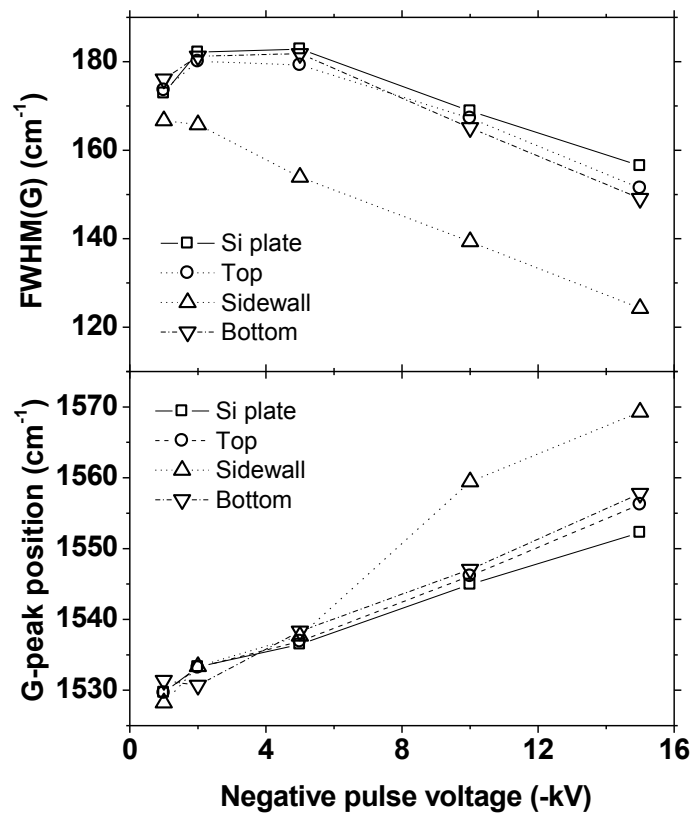


Figure 5.5: G-peak position and FWHM(G) as a function of negative pulse voltage.

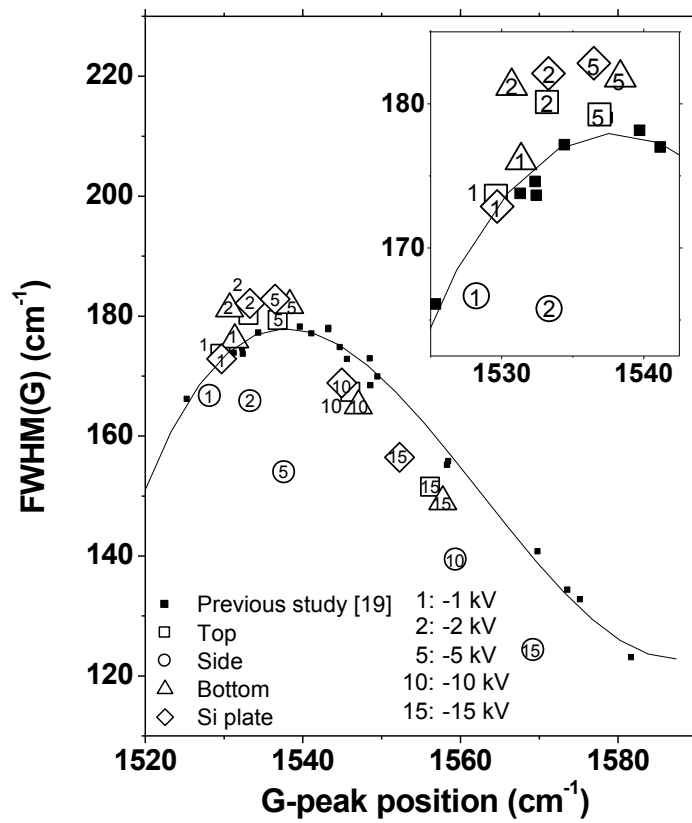


Figure 5.6: FWHM(G) as a function of G-peak position.

5.3.2 プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果

(1) バルクプラズマシミュレーション

Figure 5.7 に負のパルス電圧値-1, -5, -15 kV 印加時 ($13 \mu\text{s}$) における電位分布および電子・イオン密度分布結果を示す。印加する負のパルス電圧に比例してプラズマ密度の希薄領域, ポテンシャルの傾斜領域は印加する大きくなっており, Child-Langmuir の式によって説明されるようにイオンシースが拡大していることを示している。Figure 5.8 にイオンおよびラジカルの入射フラックスとエネルギーについてのバルクプラズマシミュレーション結果を示す。ラジカルは非荷電粒子であり, 電圧の影響を受けないため, 入射フラックス, エネルギーの印加パルスに対する時間依存性は見られずほぼ一定であるが, イオンは負のパルス電圧印加とともに入射フラックスおよびエネルギーが増大していくことがわかる。そのため, 本章においても前第4章の場合と同様に, 1パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) のイオンフラックスとは負のパルス電圧印加時 ($10 \sim 15 \mu\text{s}$) の総和を指し, ラジカルフラックスは1パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) の総和を指すものとする。Figure 5.9 にイオンとラジカルの1パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) の入射フラックスの総和と入射粒子比率結果を示す。ラジカルフラックスは印加負電圧に対して一定であるが, イオンのトータルフラックスは負のパルス電圧値が増大すればする程, 徐々に増大していく。その結果, 低負電圧下では80%程度まで達していたラジカルフラックスが印加負電圧を-15 kV にまで上げていくと50%程度に減少していくことがわかる。Figure 5.7, 5.9 に示されるこうしたマイクロトレンチ (電極) 近傍での電位, イオンあるいは電子の密度分布・フラックスといったバルクプラズマデータを第二段階目のマイクロ空間内におけるプラズマシミュレーションの初期条件として導入していく。

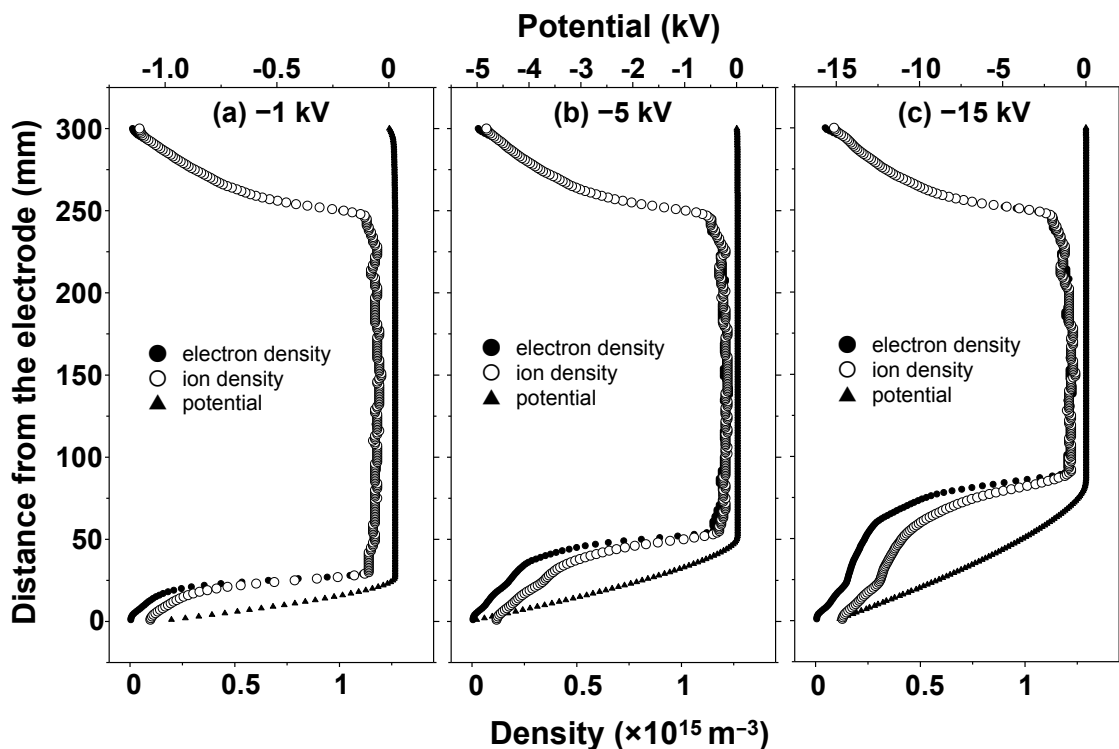


Figure 5.7: Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $13 \mu\text{s}$

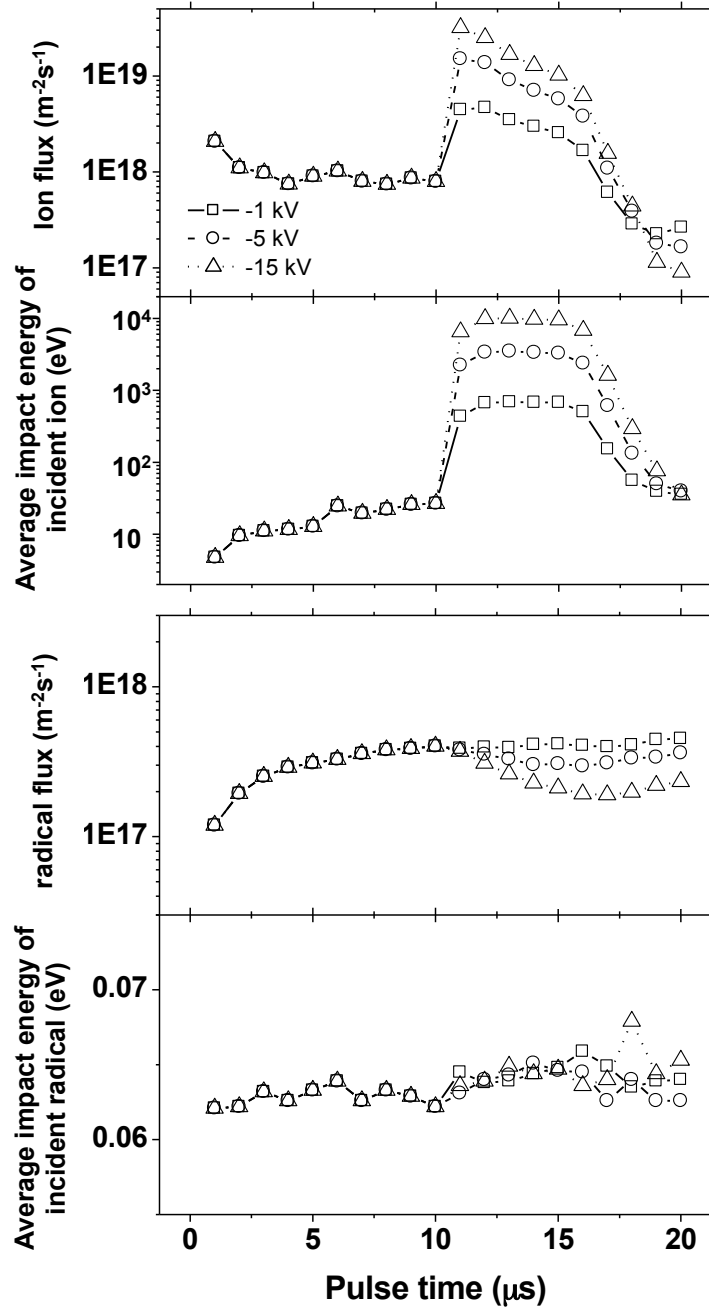


Figure 5.8: Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time.

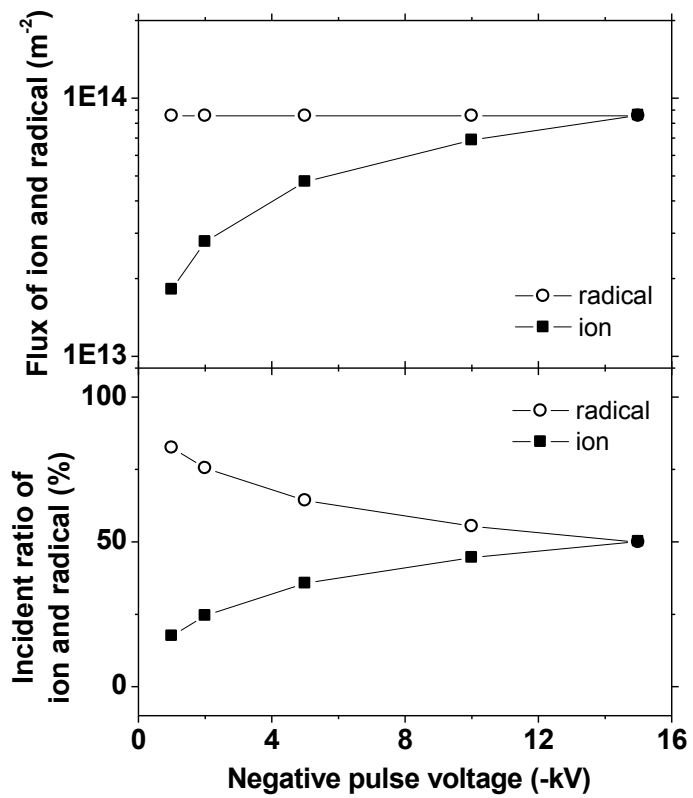


Figure 5.9: Flux and incident ratio of ions and radicals.

(2) マイクロトレンチ周囲でのプラズマ挙動

Figure 5.10 に負のパルス電圧値-1あるいは-15 kV印加時 (13 μ s) のマイクロトレンチ周囲での電界のベクトル分布と電界の等強度線の分布結果を示す。これら印加負電圧においてはシース厚さは数 cm オーダーにもなるため、マイクロトレンチは完全にイオンシース中に浸漬している。その結果、前第4章の場合と同様に-1あるいは-15 kVのどちらにおいても電界ベクトルは側面から離れた位置においてはやはり垂直の成分でのみ構成されており、そして側面に近くなると水平成分が大きくなる。トレンチ側面に近い開口部から入射してくるイオンはこの水平成分の電界によって偏向され側面に入射する。垂直成分の運動量はトレンチ内部において水平成分の電界に大きな影響を受けないため、Figure 5.11 に示すように側面へのイオンの入射角は電界ベクトルが側面となす角度に比べて非常に小さくなる。そして側面へのイオンの入射角は印加する負のパルス電圧値が増大すればする程、慣性力の影響により小さくなる。

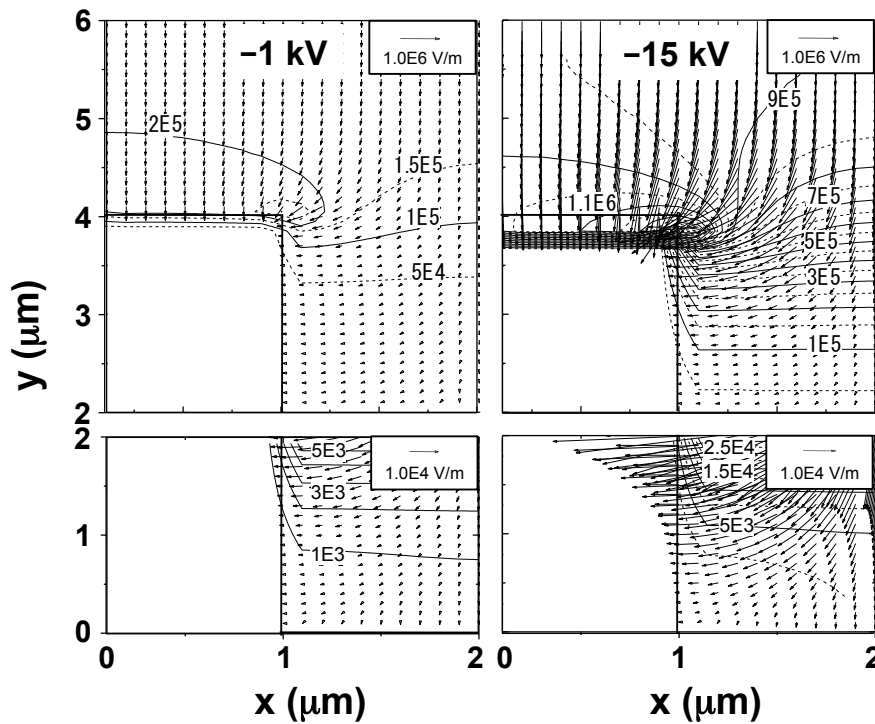


Figure 5.10: Electric field vector and strength (V/m) contours around the macro trench under negative voltages of -1 and -15 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the microrench are different.

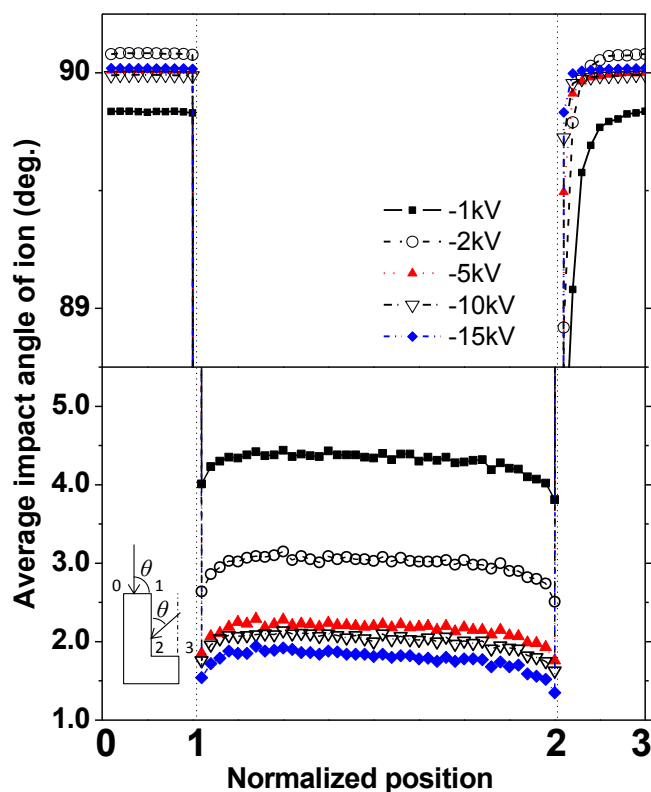


Figure 5.11: Impact angle of ions for overall trench surfaces.

Figure 5.12 にマイクロトレンチの上面・側面・底面への 1 パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) に入射するラジカルのトータルフラックスを示す。ラジカルのフラックスは印加負電圧の影響を受けないことがわかる。そして、側面へのフラックスは深さ方向に従って減少していった。これはやはり空間的にラジカルの拡散が制限されるためであり、マクロトレンチ上へのラジカルの入射挙動に類似していた。Figure 5.13 にマイクロトレンチの上面・側面・底面への 1 パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) に入射するイオンのトータルフラックスを示す。上面・底面へのイオンの入射フラックスは印加する負のパルス電圧値に比例して増大していく。しかしながら一方で、印加負電圧値に対する側面へ入射フラックスの傾向は著しく異なり、負のパルス電圧値が 5 kV より大きい場合には入射フラックスは負のパルス電圧値とともに増大するが、負のパルス電圧値が 2 kV よりも小さい (-1 kV) の場合には、負のパルス電圧値の大きさと入射フラックスは逆の傾向にある。高負電圧条件下では Figure 5.9 に示すようにマイクロトレンチ開口部から入射するフラックスの総量自体が比例して大きくなるためであり、低負電圧条件下ではマイクロトレンチ開口部から鉛直下向きに入射するイオンの慣性力が小さくなり、トレンチ側面に引き込もうとする水平成分の電界力に追従しやすくなるためである。

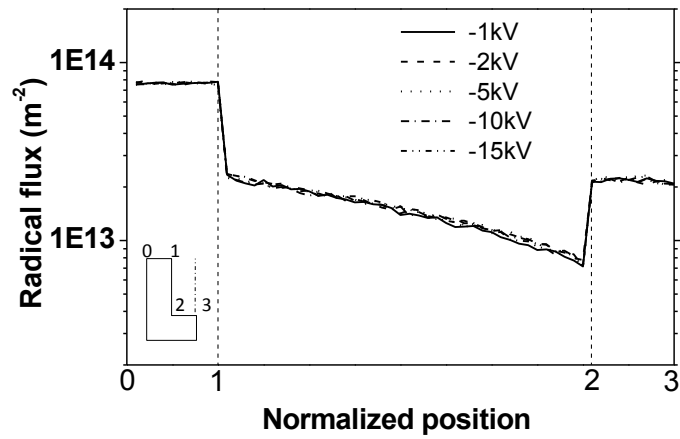


Figure 5.12: (a) Radical flux and (b) ion flux on each trench surface.

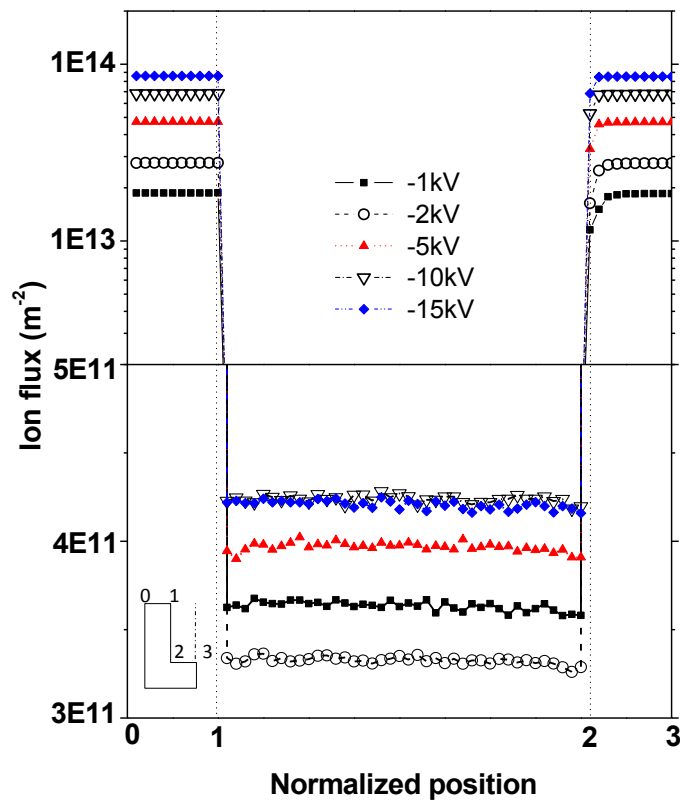


Figure 5.13: (a) Radical flux and (b) ion flux on each trench surface.

Figure 5.14 に負のパルス電圧値-1-5-15 kV 条件下における、イオンとラジカルのフラックスの合算により得られた 1 パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) に入射するフラックスの総和 ((a), (b), (c)) とラジカルの入射比率 ((d), (e), (f)) の結果を示す。フラックスの総和およびラジカルの入射比率の結果のグラフ中の破線はバルクシミュレーション (Figure 5.9) から得られた結果でありで比較のために同時に示している。Figure 5.14 (a), (b), (c) からマイクロレンチ各面へのフラックスの総和は、上面→底面→側面の順に減少していき、マイクロレンチ全面にわたるフラックス分布は Figure 5.12 で示されているようにラジカルフラックスによって支配されていることがわかる。Figure 5.14 (d), (e), (f) から側面でのラジカルの入射比率は上面・底面に比べて非常に大きくなっており、そして印加する負のパルス電圧値が大きくなる程、両者の違いは拡大していくことがわかる。これが側面上に成膜された a-C:H 膜の構造的変化 (Figure 5.6) を生じさせた一因であると考えられる。つまり、-1 kV の低負電圧条件下で側面上に作成した a-C:H 膜のラマンデータ (①) は上面・底面のデータとともにほぼ同一の曲線状にプロットされているが、当該条件下では Figure 5.14 (d) で示されているように、マイクロレンチの上面・側面・底面間におけるラジカルの入射比率の違いは小さいため、膜の構造は大きくは変わることはなかったといえる。一方で、-15 kV といった高負電圧条件下では Figure 5.14 (f) に示すようにマイクロレンチの上面・側面・底面間におけるラジカルの入射比率に大きな違いが生じるため、側面上の a-C:H 膜の構造は大きくは変わってしまったといえる。また、底面上への、ラジカルの入射比率は印加する負のパルス電圧値が大きくなればなるほど小さくなっていき、高エネルギーを有するイオンの入射による成膜が支配的になっていくことがわかる。これにより Figure 5.6 に示すように底面上の a-C:H 膜が上面上の a-C:H 膜により G ピーク中心位置が高波数側にシフトしているものといえる。

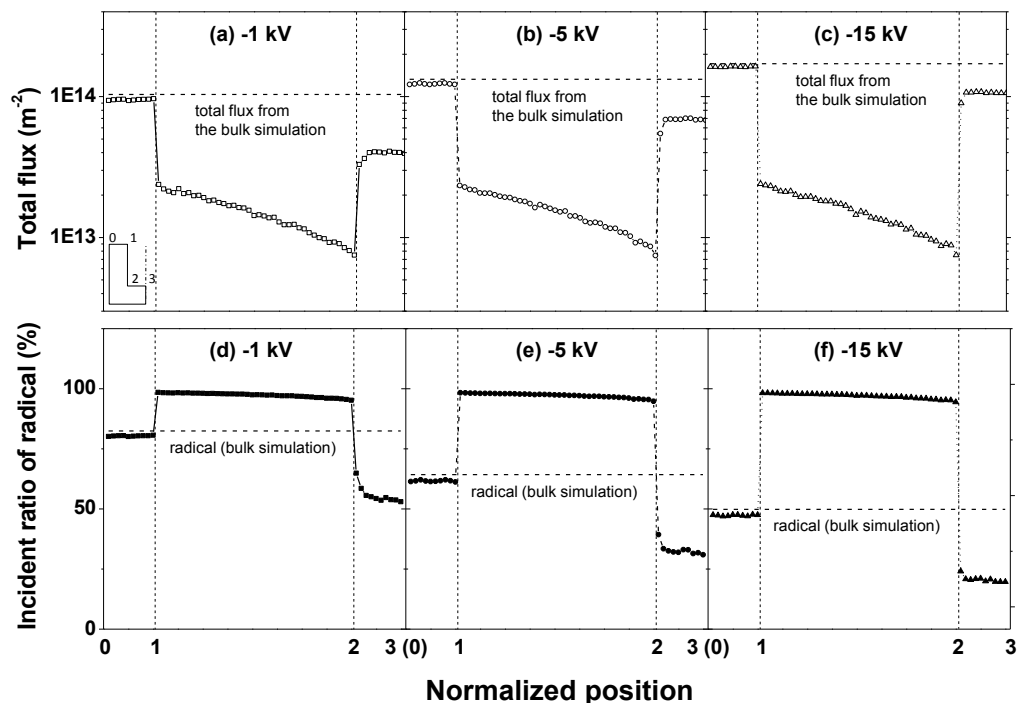


Figure 5.14: Total flux (a)-(c) and incident ratio of radicals (d)-(f) on overall trench surfaces under negative pulse voltages of -1, -5, and -15 kV.

Figure 5.15 にフラックスの総和と Figure 5.3 において実験的に算出した a-C:H 膜の標準化膜厚について結果を示す。なお Figure 5.15 中に示すフラックスの総和は上面での総和によって除することにより標準化してある。その結果、底面での標準化フラックスおよび膜厚は印加する負のパルス電圧値の増大とともに増加し、その後ある値に漸近していくが、側面の場合には印加負電圧の増大に対して単調に減少していく互いに類似した傾向を示した。

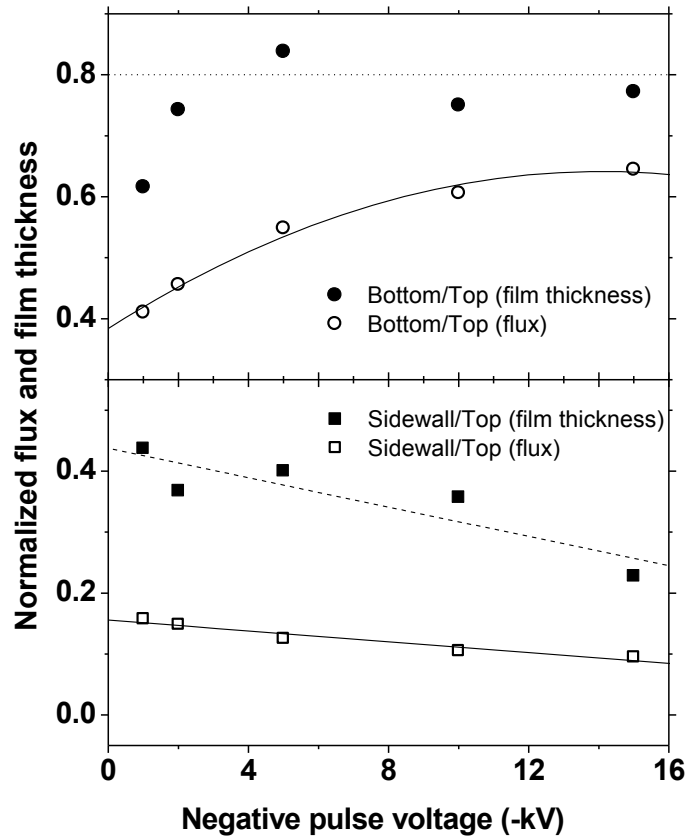


Figure 5.15: Normalized flux and film thickness on the bottom and sidewall surfaces of the trench as a function of negative pulse voltage.

Figure 5.16 にマイクロトレンチ各面へのイオンの平均入射エネルギーの分布結果を示す。トレンチ各面におけるイオンの平均入射エネルギーは印加する負のパルス電圧値の増大とともに増大していく傾向が見られた。Figure 5.6 に示すように印加負電圧が増大するに従い、側面でのラマンデータが右下にシフトし (②→⑤→⑩→⑮), より GLC に似た構造を有するのは側面への入射イオンのエネルギーが増大するためであると考えられる。

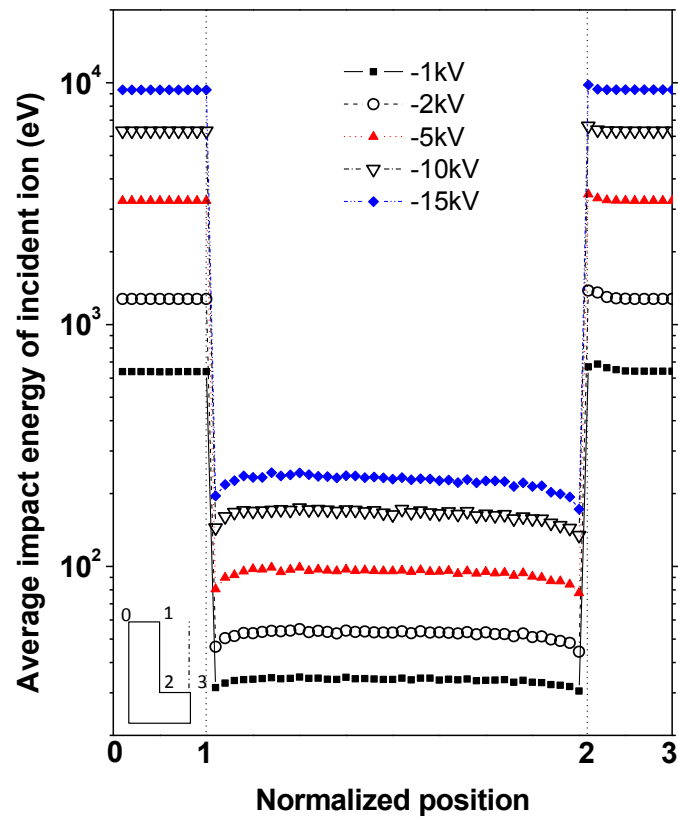


Figure 5.16: Average impact energy of ions on overall trench surfaces.

5.4 小 結

本章ではバイポーラ PBII&D 法を用いてマイクロトレンチ表面への a-C:H 膜の三次元コーティングおよび膜特性の評価を行った。そして PIC-MCC 法と DSMC 法をカップリングして行ったプラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの挙動解析を行いコーティングメカニズムの解明を行った。以下にその結論を記す。

1. マイクロトレンチ上にコーティングした a-C:H 膜の膜厚を評価した結果、負のパルス電圧値の増加とともに膜厚は増大するが、膜厚の均一性とは負の相関があることがわかった。マイクロトレンチの場合と同様に、形状に沿ったイオンシースが形成されないためである。また、トレンチ上面の膜厚で除することにより算出した側面での標準化膜厚は印加負電圧値に対して単調に減少し、底面での標準化膜厚ははじめ増大した後に収束していく傾向があった。トレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力は印加する負のパルス電圧値に比例するため、それに伴い側面へ引き込む電界の影響が小さくなっていくためである。
2. ラマン分光分析によって膜の構造を解析した結果、マイクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜同様、トレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜の G ピーク中心位置と FWHM(G) は、いずれの負電圧値で成膜した場合でも先行研究で得られたデータの相関関係を示した曲線上から大きく外れることはないが、側面上に作成した a-C:H 膜についてはこれらラマンデータプロット位置から大きく外れた。つまり a-C:H 膜の G ピーク中心位置は高波数側に、FWHM(G) は減少する方向にそれぞれシフトしており、側面上の膜のグラファイト化を示唆していた。
3. プラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの入射比率を解析した結果、マイクロトレンチにおいても上面・底面に比べ側面への入射挙動はやはり著しく異なっており、イオンの入射角および入射エネルギーは小さくなり、一方でラジカルの入射比率は大きくなっていった。マイクロトレンチ側面上の a-C:H 膜についてもやはり、こうした側面のみに見られる入射挙動の不均一性によって側面上の a-C:H 膜の膜質により大きな違いが生じてしまったと考えられる。しかしながらマイクロトレンチ側面上にはマイクロトレンチの場合とは異なり、イオンが入射面に対してほぼ水平に入射してくるためスパッタリングの影響は無視できる程小さい。そのため、この場合に原因として考えられるのはラジカルの入射比率の違いによる膜の組成変化の影響である。ラジカルは電界に作用されることなく空間中を拡散し、表面に入射するため入射エネルギーが非常に小さい。こうしたラジカルの入射比率の不均一性が原因となり入射エネルギーの不均一性および組成の不均一性を生じさせ、結果、側面の膜質に大きな変質を生じさせてしまったと考えられる。実際、側面に入射するラジカルの入射比率は上面・底面への入射比率よりも大きく、そしてこのラジカルの入射比率の不均一性はさらに印加する負のパルス電圧に比例して大きくなっていった。こうしたラジカルの入射比率の不均一性が印加する負のパルス電圧値に比例して拡大していく傾向は、膜質の変質度合いが負のパルス電圧値に比例して同様に拡大していく傾向と非常に類似しており、膜質の決定と強い相関を有しているといえる。

第6章 ナノトレンチへの非晶質炭素膜の成膜

本章ではバイポーラ PBII&D 法を用いたマイクロトレンチ (ピッチ: 300 nm, アスペクト比: 2.0) 上への非晶質炭素膜 (以下, a-C:H 膜) の作成および膜質を評価した結果について記す。

ただし, 以下に示す本章の内容のうち, ナノトレンチへの a-C:H 膜の成膜実験および AFM による表面計測, 熱ナノインプリントによる離型特性評価は先行研究として Nakahara らにより行われたものであるが [77][78], 本研究との関連性が非常に大きいため合わせて記述した。

6.1 実験方法

被コーティング物としてナノトレンチ (ピッチ: 300 nm, アスペクト比: 2.0) を用意し, バイポーラ PBII&D 法を用いて a-C:H 膜の成膜を行い, 膜の特性を評価した。バイポーラ PBII&D 法ではパルス波形, ガス種, 圧力などの成膜因子を制御することで a-C:H 膜の特性を制御することが可能であるため最適な a-C:H 膜の作成条件を見いだすために, 本実験においてはバイポーラパルス電圧 (+2.5/-5 kV, +2.5/-1 kV, +1.0/-5 kV, +1/0/-1 kV) を成膜パラメータとして設定し, a-C:H 膜を作成・評価した。成膜条件の詳細は Table 6.1 に示す。ナノトレンチはシリコンウエハ (Si (100)) 上に電子線リソグラフィーによって作成した。ナノトレンチはコーティング前にアセトンで 10 分間の超音波洗浄と, アルゴンスパッタによる表面の洗浄を行った。

a-C:H 膜の膜厚は SEM によってコーティング断面を観察することにより計測した。また, AFM 用いてコーティング前後のナノトレンチ表面上の Ra (算術平均表面粗さ) の算出を行った。AFM 測定はピッチ 600 nm, 800 nm, 1000 nm の 3 種類のサンプルに対して上面・底面上をそれぞれ Tapping mode により行った。AFM 測定のスキャン面積は 100 nm × 25 nm であり, 各パターンにつき 3 回ずつ測定を行い平均値をとった。さらに, a-C:H 膜をコーティングしたパターンと a-C:H 膜をコーティングしていないパターンを熱ナノインプリントのモールドとして用いることで転写性能, 離型特性を比較した。熱ナノインプリント実験の装置概略図を Figure 6.1 に示す。転写膜としてパターン上に配置したポリマー膜 (Cyclo Olefin Polymer; COP) に加えられるインプリント圧力は 5 MPa で成型温度は 150 °C, 成型時間は 120 s. とし, 転写後には 30 min. に渡って冷却し, その後 75 °C で圧力を除荷した。熱ナノインプリント条件の詳細を Table 6.2 に示す。

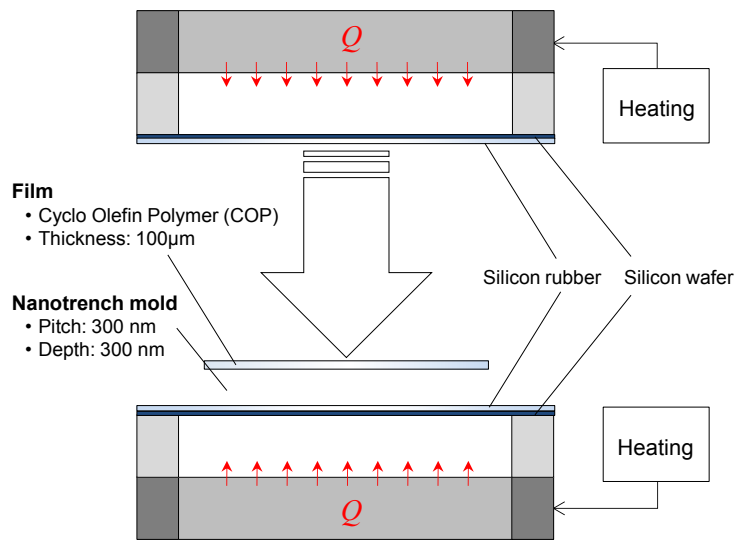


Figure 6.1: Schematic diagram of thermal nanoimprint.

Table 6.1: Coating conditions of a-C:H film on the nanotrench[77][78]

| Sample name | A | B | C | D |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Precursor gas | toluene | | | |
| Positive pulse voltage | +2.5 kV | +2.5 kV | +1.0 kV | +1.0 kV |
| Negative pulse voltage | -5.0 kV | -1.0 kV | -5.0 kV | -1.0 kV |
| Pulse frequency | 4kHz | | | |
| Deposition pressure | 0.2 Pa | | | |
| Deposition time | 180 s. | | | |

Table 6.2: Thermal nanoimprint conditions[77][78]

| | |
|-----------------------|---------|
| Molding temperature | 150 °C |
| Molding pressure | 5 MPa |
| Molding time | 120 s. |
| Releasing temperature | 75 °C |
| Cooling time | 30 min. |

6.2 プラズマ計算条件

ナノ空間内でのプラズマシミュレーションはマイクロ空間内での計算同様、困難を極めるため、本章においてもナノトレンチ周囲での粒子挙動を解析するために第5章において導入した二段階計算手法を用いて解析を行った [49]. ただし、前第5章で行った二段階計算とは異なり、本章の二段階計算では正の高電圧パルスの効果も加えてより総合的な考察を行った。

6.2.1 Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算

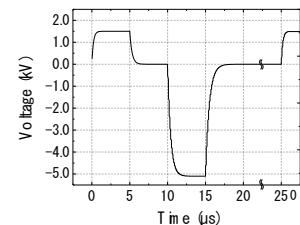
印加するバイポーラパルス電圧以外の計算条件は第5章に示したバルク空間内でのプラズマ計算条件と同一である。計算領域は $300 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ で $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ のセルにより 3,000 個に分割した (Figure 6.2)。計算領域における上端の境界条件はチャンバーの壁に対応するグラウンド (0 V) とし、下端の境界条件は電極であるマイクロトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度はラングミュアプローブ法の計測により求めた 10^{15} m^{-3} とし、各計算ステップ Δt は 10^{-11} s オーダーで計算開始から $20 \text{ }\mu\text{s}$ 後 ($0 \text{ }\mu\text{s} \sim 20 \text{ }\mu\text{s}$) まで、およそ 10^6 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 6.2(Step 1) および Table 6.3 に示す。

6.2.2 Step 2: ナノ空間内でのプラズマ計算

ナノ空間での計算領域は $450 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ で $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ のセルにより 5,400 個に分割した。計算領域における上端の境界条件として、第一段階目のバルクプラズマ計算により算出したイオンおよびラジカル速度分布関数・速度・フラックス・密度・電子温度を初期条件として設定した。下端の境界条件は電極であるナノトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。また、計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度は第一段階目のバルクプラズマ計算により算出した値とした。二段階計算を開始するパルス時刻は正のパルス電圧が印加されているタイミング ($3 \text{ }\mu\text{s}$) と、負のパルス電圧が印加されているタイミング ($13 \text{ }\mu\text{s}$) とし、各計算ステップ Δt は 10^{-15} s オーダーで計算開始から 10^{-8} s 後 ($3.00 \text{ }\mu\text{s} \sim 3.01 \text{ }\mu\text{s}$, $13.00 \text{ }\mu\text{s} \sim 13.01 \text{ }\mu\text{s}$) まで、およそ 10^7 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 6.2(Step 2) および Table 6.4 に示す。

Table 6.3: Plasma calculation conditions

| Sample name | A B C D | | | |
|------------------------|-----------|--------------------------|---------|---------|
| Precursor gas | Ar | | | |
| Positive pulse | Rise time | 0.5 μs | | |
| | Duration | 5.0 μs | | |
| | Voltage | 2.5 kV | 2.5 kV | 1.0 kV |
| Negative pulse | Rise time | 0.5 μs | | |
| | Duration | 5.0 μs | | |
| | Delay | 10 μs | | |
| | Voltage | -5.0 kV | -1.0 kV | -5.0 kV |
| Frequency | 4 kHz | | | |
| Gas pressure | 0.2 Pa | | | |
| Initial plasma density | ion | 10^{15} m^{-3} | | |
| | electron | 10^{15} m^{-3} | | |
| | radical | 10^{15} m^{-3} | | |



Example of bipolar pulse used for the simulation (positive pulse voltage: 1.0 kV, negative pulse voltage: -5.0 kV)

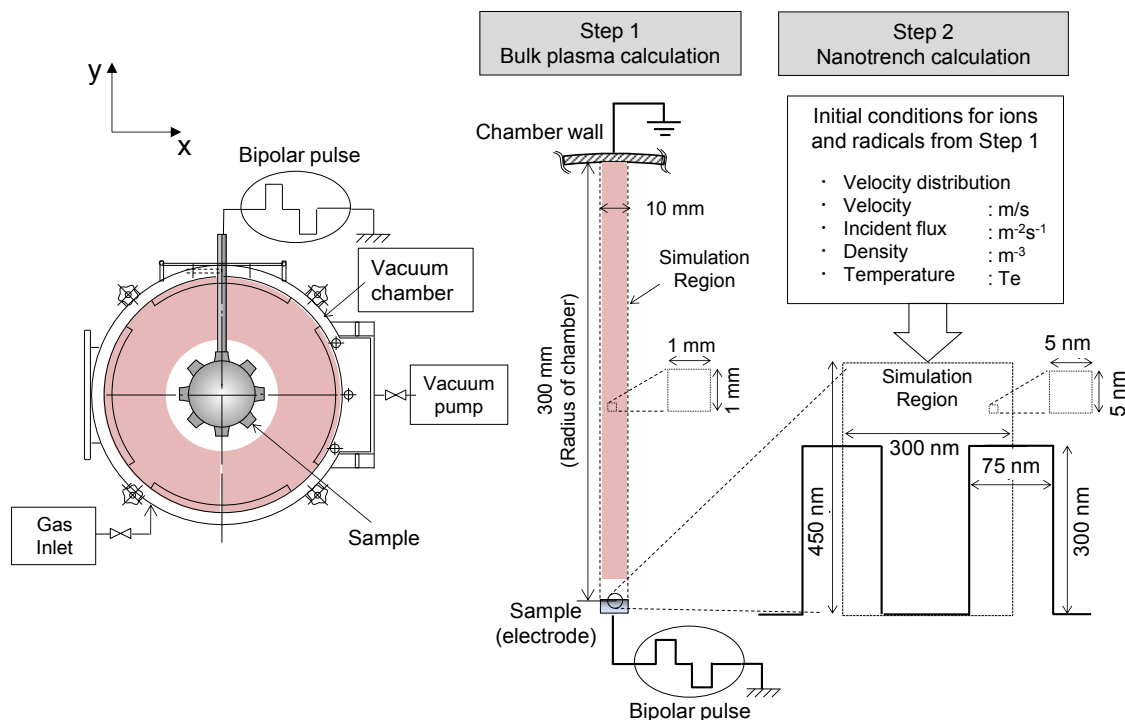


Figure 6.2: Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation.

6.3 結果および考察

6.3.1 ナノトレンチ上に作成した非晶質炭素膜の特性評価

(1) 膜厚およびコーティング断面評価

a-C:H 膜のコーティング前後におけるナノトレンチ断面の SEM 画像を Figure 6.3 に示す。成膜前のナノトレンチの表面上には細かい起伏が確認できるが、a-C:H 膜の成膜後にはその細かい起伏が覆われて表面が滑らかになっていることがわかる。また、SEM 画像で観察する限り、正のパルス電圧値および負のパルス電圧値の違いは a-C:H 膜の断面形状には大きな影響を与えないことがわかった ((b) (e))。しかしながら、成膜時間が長くなりすぎると上面に膜が厚くコーティングされすぎてしまい、被コーティングパターンの形状が維持されない (f)。そのため、被コーティングパターンの形状を維持したコーティングを行うためには成膜時間を適切に設定する必要があるといえる。そしてまた、第 4,5 章で示したマクロ、マイクロトレンチ側面と同様、ナノトレンチ側面上の a-C:H 膜の膜厚はやはり上面・底面に比べて小さくなっていた。被コーティング物がナノスケールであるためイオンシースが側面に沿って形成されないためである。

Table 6.1 に示す 4 つの成膜条件 A~D に対する表面特性の違いを調べるために行った AFM による表面粗さ測定の結果を Figure 6.4 に示す。Figure 6.4(a) にナノトレンチ上面の表面粗さを、(b) に底面の表面粗さをそれぞれ示す。その結果、正パルス電圧が大きい成膜条件 (A, B : +2.5 kV) の方が表面がより滑らかになる傾向が見られた。その中でも成膜条件 B(+2.5/-1 kV) がもっとも表面が滑らかになった。さらにまた、トレンチ上面よりも底のほうが滑らかになることがわかった。これについては、ナノトレンチ表面上に入射するプラズマ粒子挙動解析の結果から考察する。

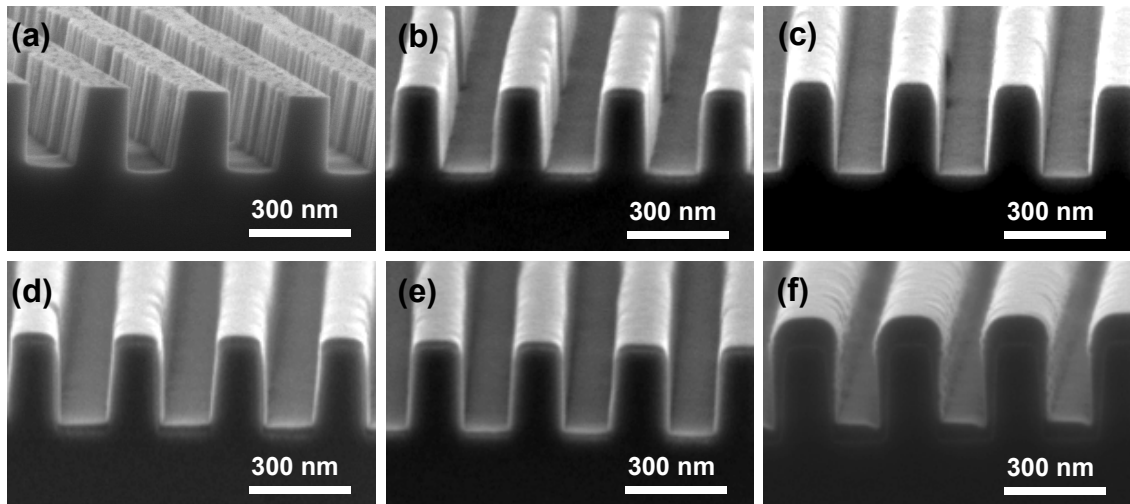


Figure 6.3: Cross-sectional SEM images of nano trench (a) before or after a-C:H coating at a positive and negative voltages of (b, f)+2.5/-5.0, (c)+2.5/-1.0, (d)+1.0/-5.0, and (e)+1.0/-1.0 kV. Deposition time was set as 3 min. ((b)-(e)) and 15 min. ((f)) respectively[77][78].

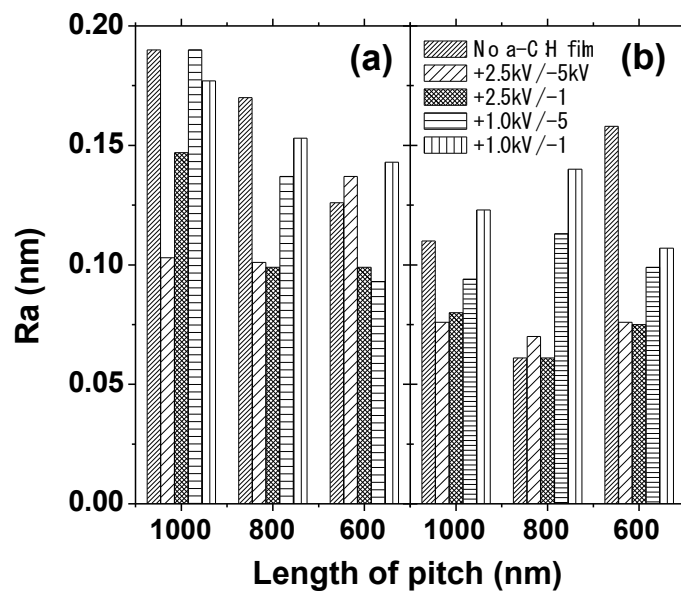


Figure 6.4: Surface roughness on (a) top and (b) bottom surfaces of nanotrench[77][78].

(2) 離型特性評価

Figure 6.4 から、最も表面が滑らかであった条件 B でコーティングしたパターンを、熱ナノインプリント用のモールドとして使用し離型特性を評価した。熱ナノインプリント後の転写パターンの表面形状を Figure 6.5 に示す。a-C:H 膜なしのモールドを用いて転写されたパターンは転写膜のラインが太く波打って見える。これはモールドの離型時に転写パターンのラインが千切れたり倒れたりすることにより転写が失敗したためである。それに対して a-C:H 膜が成膜されたモールドを用いて熱ナノインプリントを行った場合、転写膜の表面形状は破壊されておらず転写性能が大きく改善されることがわかった。そしてまた、同じ条件で 30 回転写を行ってもなおこの優れた転写性能が維持されることも確認された。パターン表面に a-C:H 膜をコーティングすることで、表面がより滑らかになり表面エネルギーが低下し、引き離しに要する力（離型力）が低減したためであると考えられる。実際、離型力を測定した結果、Figure 6.6 に示すようにパターン表面上に a-C:H 膜をコーティングすることにより約 40 % もの離型力の低減が確認できた。

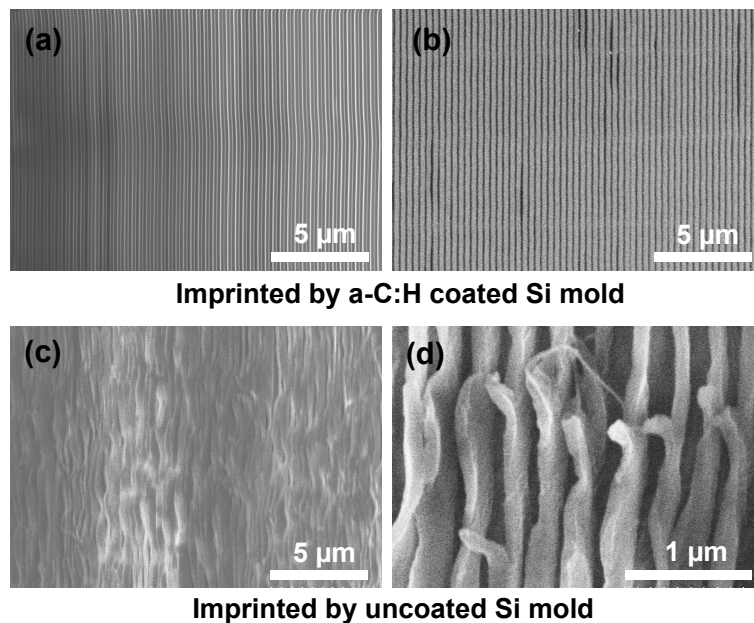


Figure 6.5: SEM images of transferred film after nanoimprint was conducted using by a-C:H film coated mold ((a) and (b): after nano imprint was conducted 30 times) and uncoated mold ((c) and (d): detail view of (c))[77][78].

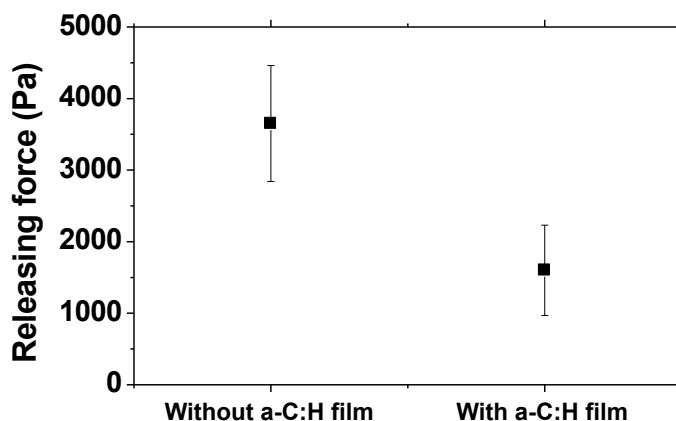


Figure 6.6: Releasing force under each imprinting condition of using a mold without or with a-C:H film[77][78].

6.3.2 プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果

(1) バルクプラズマシミュレーション

Figure 6.7 にイオンおよびラジカルの入射フラックスとエネルギーについてのバルクプラズマシミュレーション結果を示す。ラジカルは非荷電粒子であり、電圧の影響を受けないため、入射フラックス、エネルギーの印加パルスに対する時間依存性は見られずほぼ一定であるが、イオンは負のパルス電圧印加とともに入射フラックスおよびエネルギーが増大していくことがわかる。そのため、本章においても前第4, 5章の場合と同様に、1パルス間 (0~250 μs) のイオンフラックスとは負のパルス電圧印加時 (10 ~ 15 μs) の総和を指し、ラジカルフラックスは1パルス間 (0 ~ 250 μs) の総和を指すものとする。また、印加する負のパルス電圧値に注目すればラジカルフラックスは印加負電圧に対して一定であるが、イオンの入射フラックスは負のパルス電圧値に比例して増大していく。一方で、正のパルス電圧値については、イオンの入射フラックスおよびエネルギーともわずかではあるが印加電圧値の大きさに関して減少する傾向があった。たとえば 13 μs におけるバルクプラズマ計算によれば、イオンの入射フラックスは、印加するバイポーラパルス条件が +2.5 / -5 kV の場合には $9.3 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ であるのに対して、+1.0 / -5 kV の場合には $9.8 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ であり、また、+2.5 / -1 kV の場合には $3.6 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ であるのに対して +1.0 / -5 kV の場合には $3.8 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ である。イオンの入射エネルギーについては印加するバイポーラパルス条件が +2.5 / -5 kV の場合には 3403.5 eV であるのに対して、+1.0 / -5 kV の場合には 3413.5 eV であり、また、+2.5 / 1 kV の場合には 689.5 eV であるのに対して +1.0 / -5 kV の場合には 698.4 eV となっている。このように同じ負の印加電圧に対しても、正の高電圧が大きい方が入射フラックスおよびエネルギーが小さくなるのは、正の高電圧を印加した際にイオンが電極とは逆の向きにより大きな慣性をもってしまうためであると考えられる。

また、Figure 6.8 に正のパルス電圧印加時 (3 μs) における電位分布および電子・イオン密度分布結果を、Figure 6.9 に負のパルス電圧印加時 (13 μs) の電位分布および電子・イオン密度分布結果を示す。印加する負のパルス電圧に比例してプラズマ密度の希薄領域、ポテンシャルの傾斜領域は印加する大きくなっており、Child-Langmuir の式によって説明されるようにイオンシースが拡大していることを示している。Figure 6.8 に示す正の高電圧パルス印加時のバルクプラズマ密

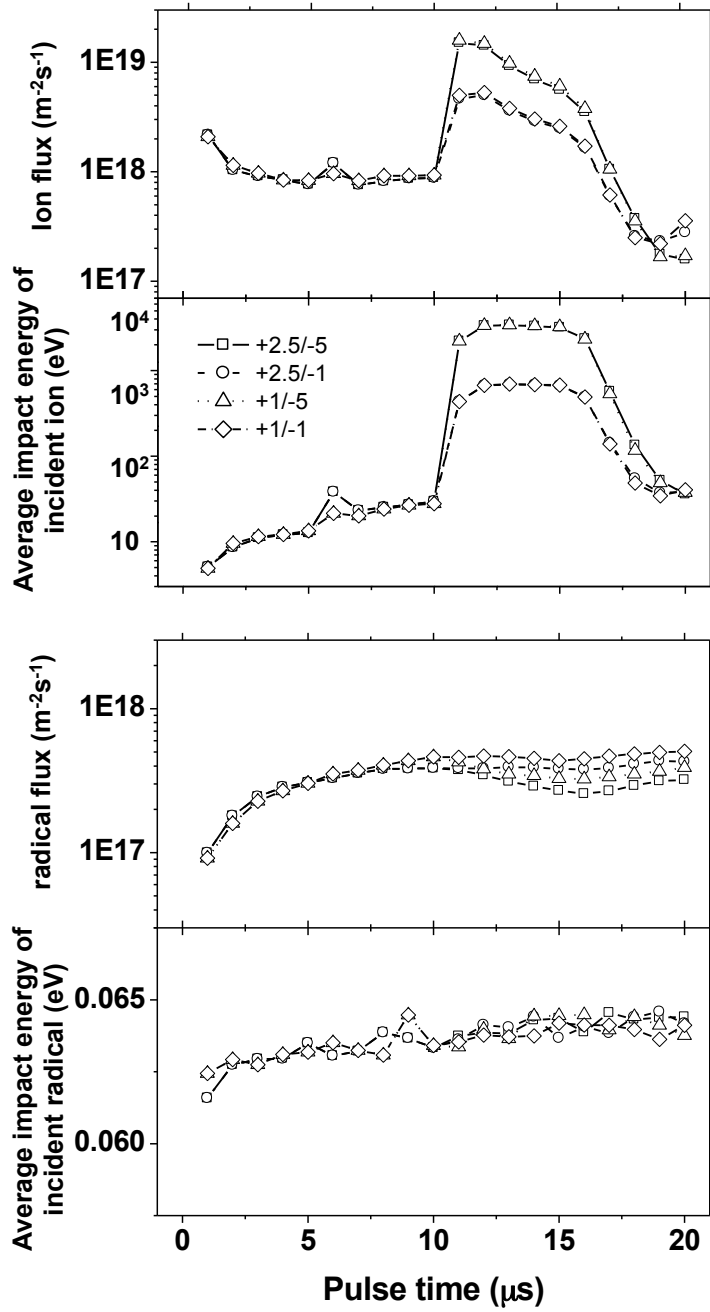


Figure 6.7: Flux and average impact energy of incident ion with respect to the pulse time.

度分布を見ると、電極と反対側（チャンバー壁側）に形成されるイオンシースは、印加する正の電圧値に比例して大きくなっており、イオンの電極と逆の向きへのより強い流動を示している。さらに、Figure 6.9 に示す負の高電圧パルス印加時のバルクプラズマ密度を見ると、印加する正の高電圧が+2.5 kV の場合（Figure 6.9(a), (b)）の方が+1.0 kV の場合（Figure 6.9(c), (d)）よりも減少しており、これはイオンの電極と逆の向きへの慣性効果により、より多くのイオンがチャンバー（電子が電極）に衝突して消滅したためであると考えられる。Figure 6.7, 6.8, 6.9 に示されるこうしたナノトレンチ（電極）近傍での電位、イオンあるいは電子の密度分布・フラックスといったバルクプラズマデータを第二段階目のナノ空間内におけるプラズマシミュレーションの初期条件として導入していく。

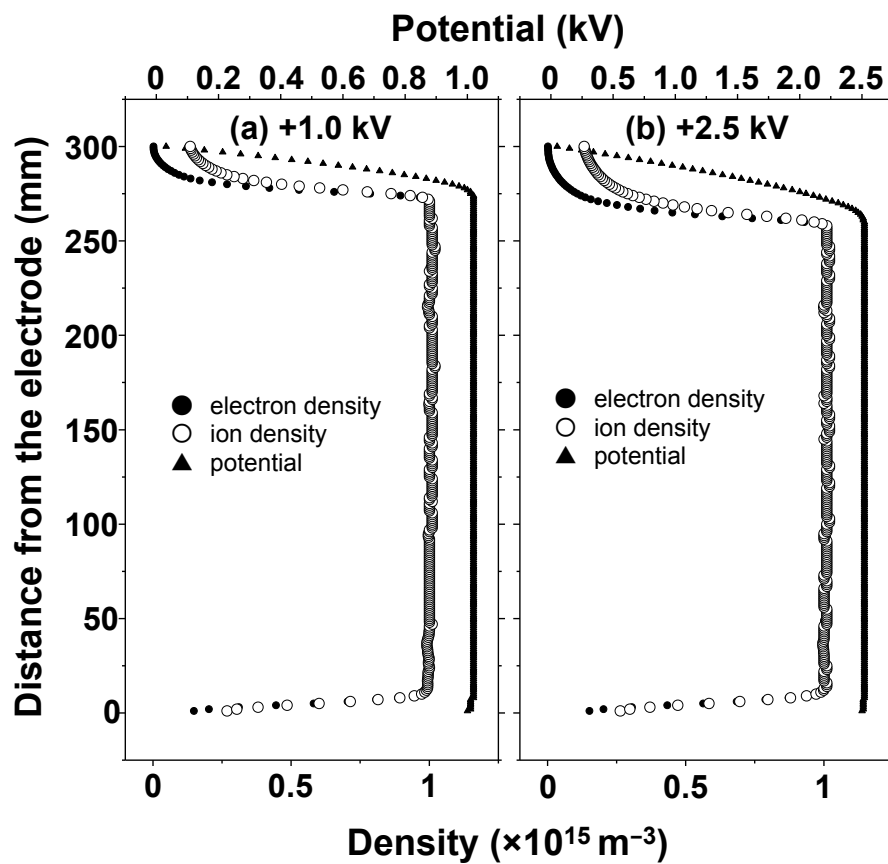


Figure 6.8: Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $3 \mu\text{s}$.

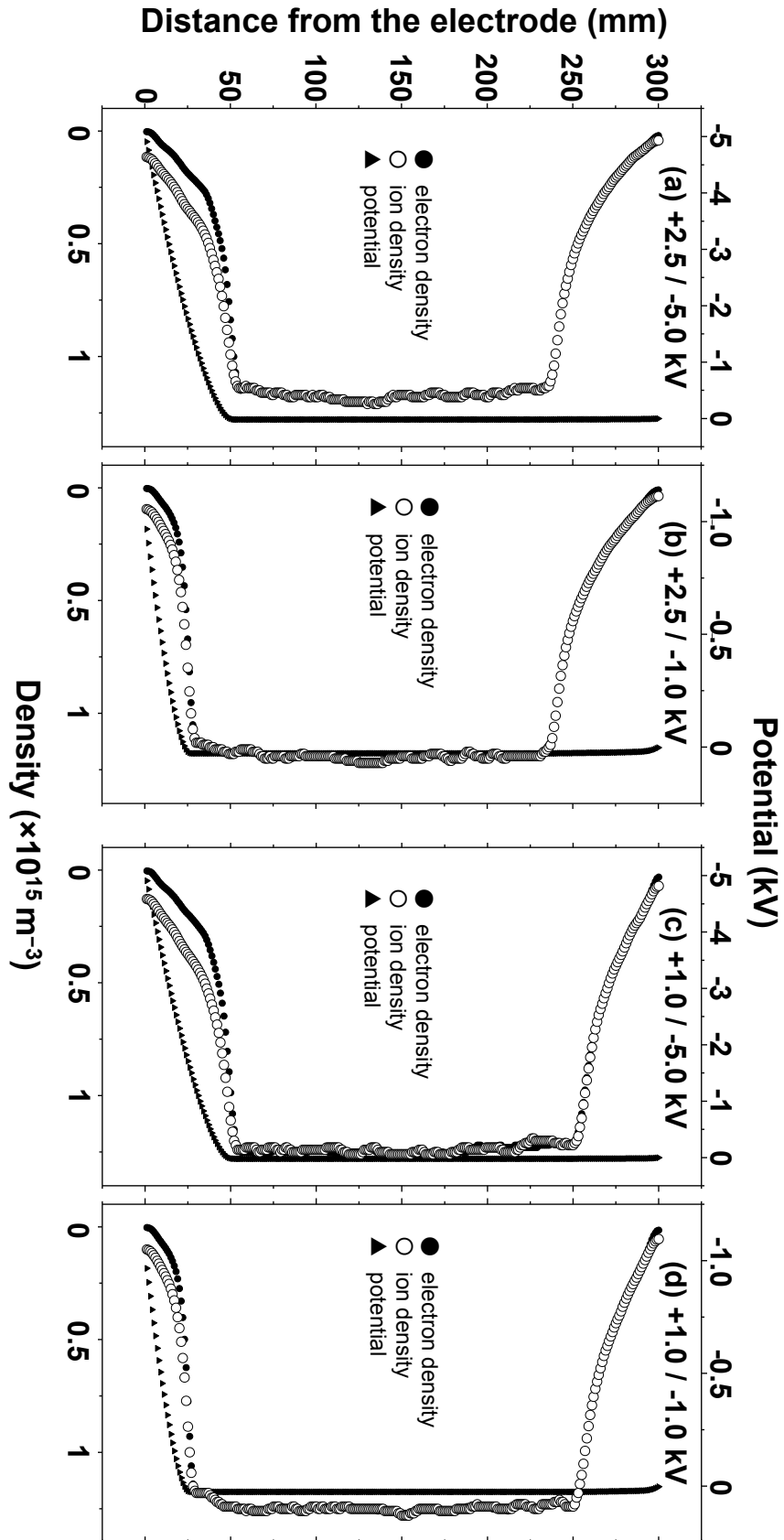


Figure 6.9: Distributions of electric potential, electron density and ion density at a pulse time of $13 \mu\text{s}$.

(2) ナノトレンチ周囲でのプラズマ挙動

Figure 6.10 に正のパルス電圧印加時 ($3 \mu\text{s}$) におけるナノトレンチ周囲での空間電子温度分布の結果を示す。正のパルス電圧が大きい方がナノトレンチパターン表面および周囲での空間電子温度が大きくなる。正のパルス電圧値に比例して、電子はターゲット近傍の極局所的な空間にまでより大きい入射フラックスおよびエネルギーで入射するため、ナノトレンチ表面での加熱効果を生み出していると考えられる [79]。そして、基板温度が高くなることにより膜中の水素が脱離し、入射したイオンの表面拡散効果を促進するため、Figure 6.4 で示すよう膜の表面粗さがより滑らかになったものと考えられる [80][81][82][83]。しかしながら一方で、基板温度の上昇は粗さの増大をも招くことが知られている [82][84]。たとえば高エネルギーでのイオン入射に伴う基板温度の上昇は、局所的な核の形成とグラファイトクラスターの形成を招き表面粗さを増大させてしまう [85]。これに加えさらに、入射角度も増大すると、スパッタ効果が発現し、表面の粗さをより一層増大させてしまう [86][87]。そのため、表面粗さには、パターン表面付近での空間的電子温度のみならずイオン、ラジカルの挙動をも考慮する必要がある。

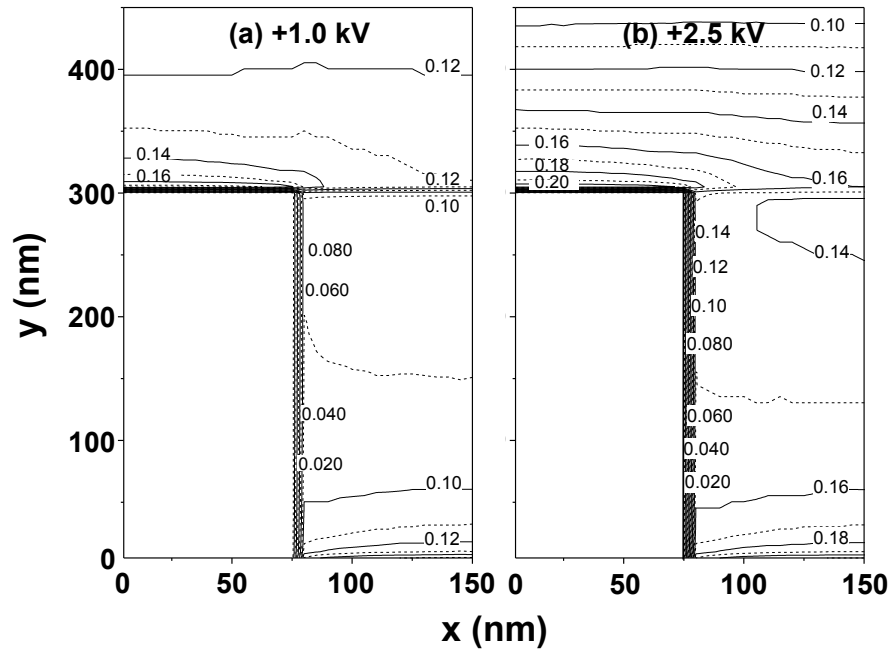


Figure 6.10: Distribution of electron temperature around nanotrench.

Figure 6.11 に負のパルス電圧印加時 ($13 \mu\text{s}$) のナノトレンチ周囲での電界のベクトル分布と電界の等強度線の分布結果を示す。これら印加負電圧においてはシース厚さは数 cm オーダーにもなるため、ナノトレンチは完全にイオンシース中に浸漬している。その結果、前第 4,5 章の場合と同様に電界ベクトルは側面から離れた位置においてはやはり垂直の成分でのみ構成されており、そして側面に近くなると水平成分が大きくなる。トレンチ側面に近い開口部から入射してくるイオンはこの水平成分の電界によって偏向され側面に入射する。そのため垂直成分の運動量はトレンチ内部において水平成分の電界に大きな影響を受けないため側面へのイオンの入射角度は Figure 6.12 に示すように非常に小さく、とくに印加負電圧が大きければ大きいほど慣性力の影響が大きくなるため入射角度はさらに小さくなる傾向がある。しかしながら、同じ印加負電圧下では印加正電圧が大きければ大きいほど側面に入射するイオンの入射角度が大きくなる傾向がある。これは印加する正の高電圧が大きければ Figure 6.7 に示すようにトレンチ内面に垂直に入射してくるイオンのエネルギーが小さく、慣性力の影響がより小さくなるためである。

Figure 6.13 にナノトレンチの上面・側面・底面への 1 パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) に入射するラジカルのトータルフラックスを示す。ラジカルのフラックスは印加負電圧の影響を受けないことがわかる。そして、側面へのフラックスは深さ方向に従って減少していった。これはやはり空間的にラジカルの拡散が制限されるためであり、マクロトレンチおよびマイクロトレンチ上へのラジカルの入射挙動に類似していた。Figure 6.14 に 1 パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) にトレンチ上面、側面、底面に入射するイオンの入射量を示す。上面、側面および底面に入射するイオンフラックスは負の電圧値に比例して増大する。上面・底面上のフラックスに関しては負のパルス電圧のみに依存し正電圧の影響をほぼ受けないが、側面上へのイオンフラックスは正のパルス電圧にも依存し、負のパルス電圧が -1 kV の場合には正の高電圧が $+2.5 \text{ kV}$ の方が $+1.0 \text{ kV}$ の場合よりもフラックスは小さくなる。これは Figure 6.7 に示すようにナノトレンチ開口部からのイオンフラックスが $+2.5 \text{ kV}$ の方が小さくなるためである。一方で負のパルス電圧が -5 kV の場合には正のパルス電圧が $+2.5 \text{ kV}$ の方が $+1.0 \text{ kV}$ の場合よりもフラックスは大きくなる。これは Figure 6.7 に示すようにナノトレンチ開口部からのイオンの入射エネルギーが $+2.5 \text{ kV}$ の方が小さくなり慣性力の影響が小さくなるためである。

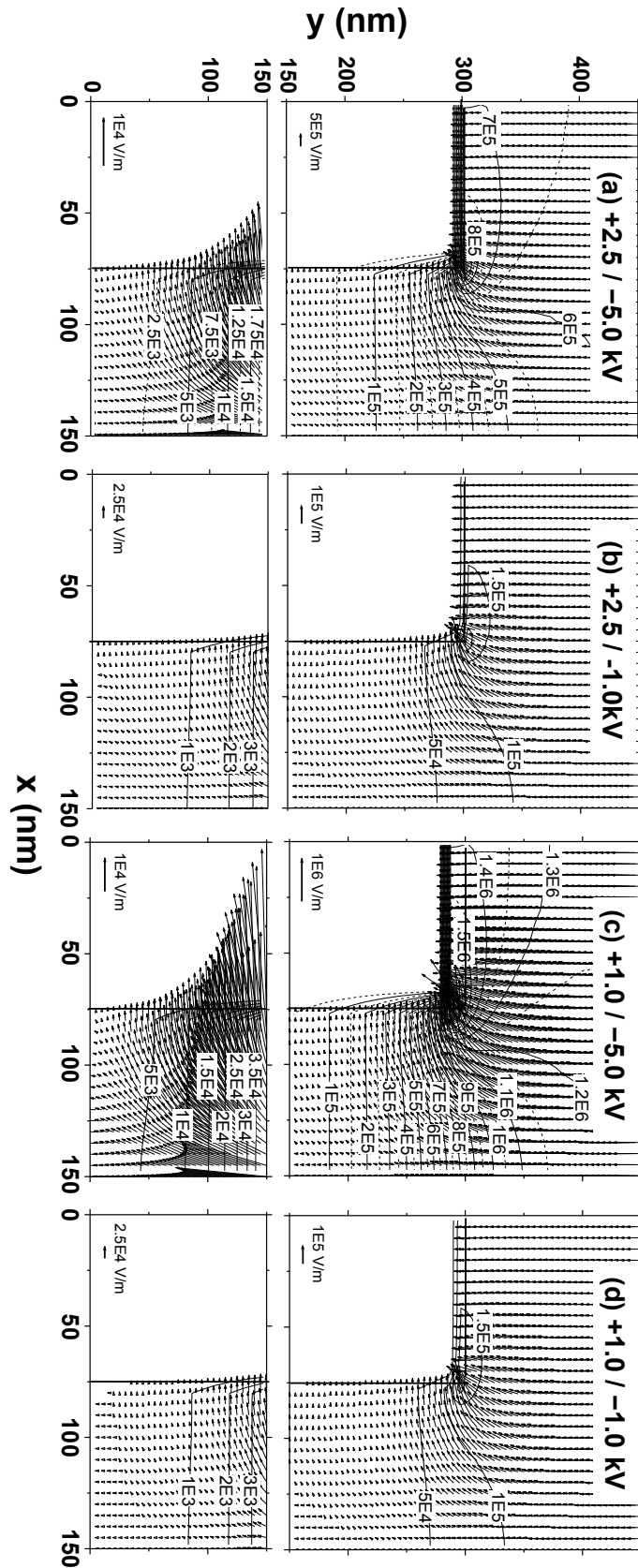


Figure 6.11: Electric field vector and strength (V/m) contours around the nanotrench under positive and negative voltages of +2.5/-5.0, +2.5/-1.0, +1.0/-5.0, and +1.0/-1.0 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the nanotrench are different.

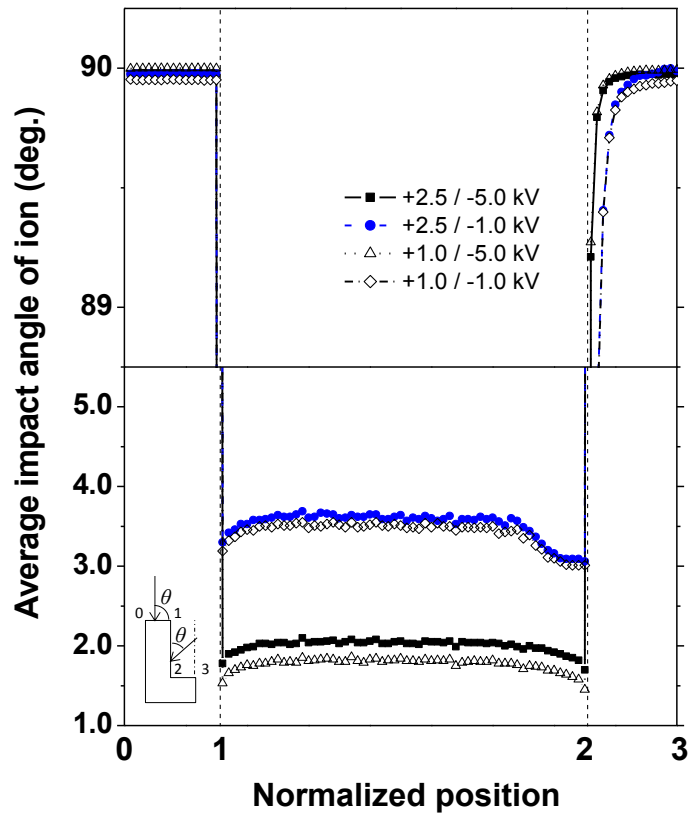


Figure 6.12: Impact angle of ions for overall trench surfaces.

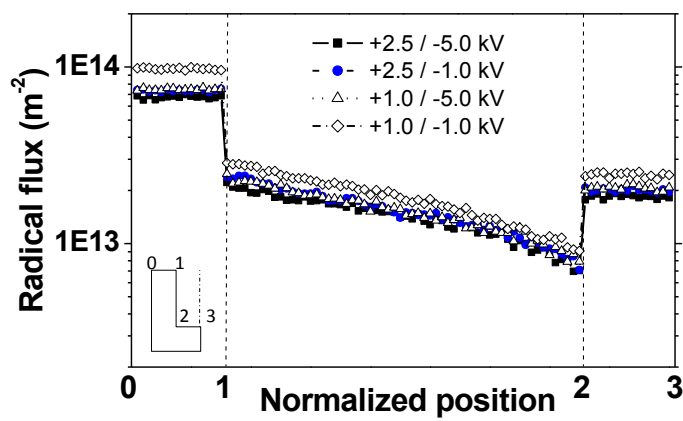


Figure 6.13: Radical flux on each trench surface.

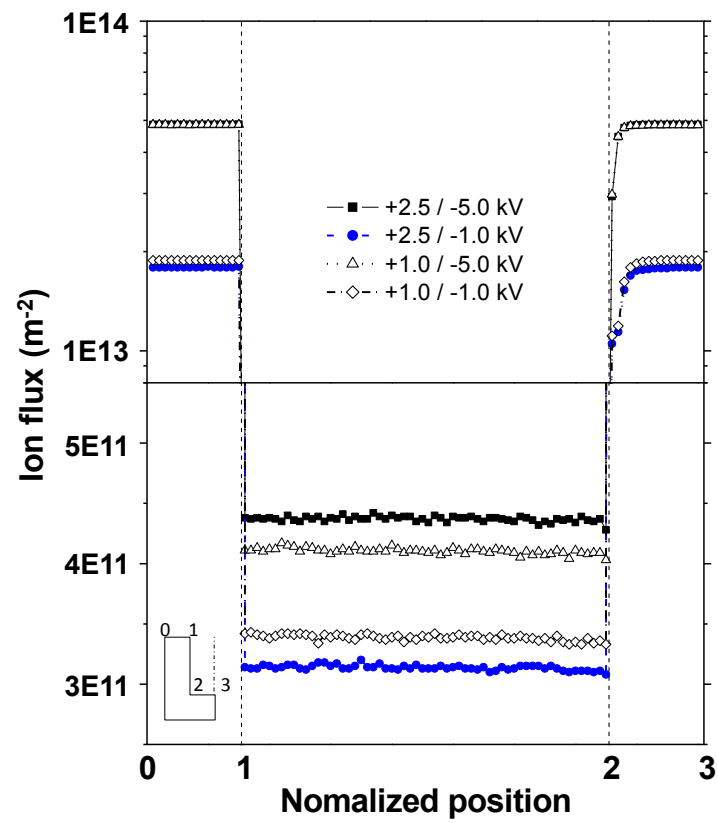


Figure 6.14: Ion flux on each trench surface.

Figure 6.15 に、イオンとラジカルのフラックスの合算により得られた1パルス間 ($0 \sim 250 \mu\text{s}$) に入射するフラックスの総和 ((a), (b), (c), (d)) とラジカルの入射比率 ((e), (f), (g), (h)) の結果を示す。グラフ中の破線はバルクシミュレーション (Figure 5.9) から得られた結果でありで比較のために同時に示している。Figure 6.15 (a), (b), (c), (d) からマイクロトレンチ各面へのフラックスの総和は、上面 \rightarrow 底面 (\rightarrow 側面) の順に減少している。そしてラジカルの入射比率は、(側面 \rightarrow) 上面 [D (+1.0 / -1 kV) \rightarrow B (+2.5 / -1 kV) \rightarrow C (+1.0 / -5 kV) \rightarrow A (+2.5 / -5 kV)] \rightarrow 底面 [D (+1.0 / -1 kV) \rightarrow B (+2.5 / -1 kV) \rightarrow C (+1.0 / -5 kV) \rightarrow A (+2.5 / -5 kV)] の順に小さくなっている。膜の表面粗さは入射したイオンが表面上を拡散する効果 (表面マイグレーション効果) に支配されており、これは前述したように基板温度およびイオンエネルギーだけでなく、成膜率や膜の組成 (ラジカルの入射比率) にも依存することが知られている [32,39]。小さい成膜率 (入射フラックス) で a-C:H 膜を作成することにより表面上を拡散するイオンのインターバルが長くなるため、またはラジカルの入射比率が低下すれば高いエネルギーを有するイオンによる選択的な入射が実現されるため、それぞれ表面マイグレーション効果が大きくなり、結果、表面はより滑らかになるといえる。こうした知見をもとに、Figure 6.4, 6.15 に示す結果を考察すれば、底面が上面がより滑らかになるのはラジカルの入射比率が小さくなるためであり、さらに +2.5 / -1 kV の場合がもっとも滑らかになるのは高い電子温度を維持しつつも成膜率 (入射フラックス) が小さくなるためであるといえる。

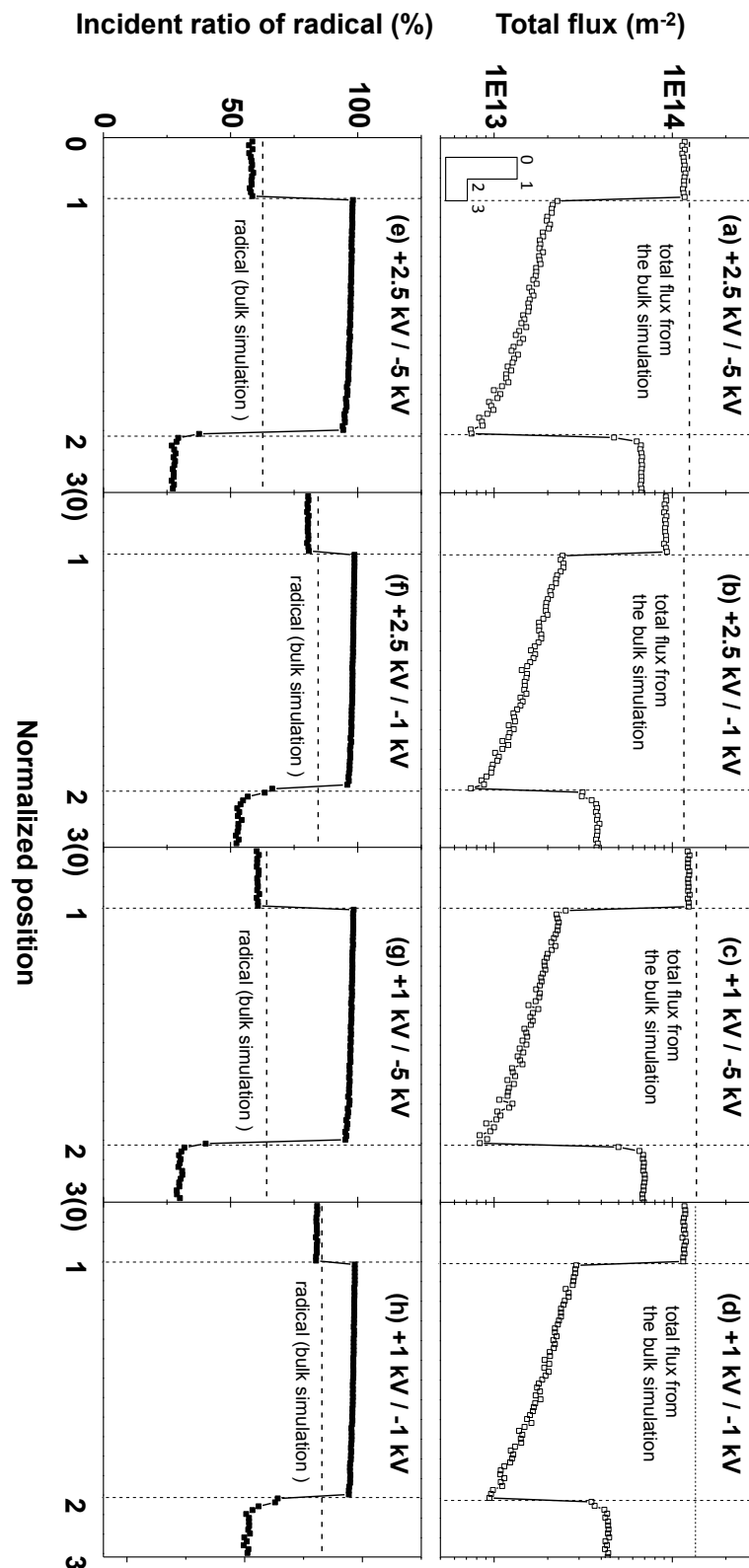


Figure 6.15: Total flux (a)-(d) and incident ratio of radicals (e)-(h) on overall trench surfaces under positive and negative voltages of +2.5/-5.0, +2.5/-1.0, +1.0/-5.0, and +1.0/-1.0 kV..

6.4 小 結

本章ではバイポーラPBII&D法を用いてナノトレンチ表面へのa-C:H膜の三次元コーティングおよび膜特性の評価を行った。そしてPIC-MCC法とDSMC法をカップリングして行ったプラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの挙動解析を行いコーティングメカニズムの解明を行った。以下にその結論を記す。

1. a-C:H膜作成後のナノトレンチ断面をSEMで観察した結果、いずれのバイポーラパルス条件下においても、ナノトレンチ全面に対してa-C:H膜が作成されていることが確認できた。また、a-C:H膜のコーティングによりナノトレンチ表面は滑らかになっていることが確認できた。
2. Nakaharaらの先行研究によれば、トレンチ上面および底面の表面粗さをAFMにより測定した結果、印加する正電圧が大きければ大きいほど、また、上面に比べ底面の方がより表面は滑らかになっていくことが確認されている。そして本研究におけるプラズマシミュレーションの結果、印加する正のパルス電圧値に比例してトレンチ周囲での空間電子温度および表面温度は大きくなることがわかった。これにより、表面のマイグレーション効果が高まり、印加する正の高電圧値が大きい方がより滑らかな表面が得られたものと考えられる。また、上面に比べ底面に入射するフラックスおよびラジカルの入射比率は減少することもわかった。表面のマイグレーション効果は入射面の電子温度のみならず、粒子が表面上を拡散するのに必要な時間間隔と入射エネルギーにも依存している。そのため、これが要因となり入射した粒子の表面拡散時間の増大とラジカルに比べ高いエネルギーを有するイオンの選択的な入射を促し、底面が上面に比べより滑らかになったといえる。
3. a-C:H膜をコーティングしたナノトレンチパターンを熱ナノインプリントのモールドとして使用した場合、転写性能は大きく向上した。a-C:H膜のコーティングによりナノトレンチパターンの表面が滑らかになり、表面エネルギーが低下することでモールド引き離す際に要する力（離型力）が低減したためである。そしてNakaharaらによる先行研究ではさらにこの離型力を測定しており、a-C:H膜をコーティングしたパターンを熱ナノインプリントのモールドとして使用した場合、シリコン製のナノトレンチをモールドとして用いた場合に比べて離型力が40%低下するという結果が得られている。

第7章 膜質へのトレンチ形状物のスケール依存性

第4, 5, 6章ではスケールの異なるトレンチ形状物上に a-C:H 膜を作成し, 膜質を評価した. 本章ではこれらトレンチ形状物のスケールが側面の膜質に与える影響について考察する.

7.1 マクロスケールとマイクロスケールの比較

Figure 7.1 にマクロトレンチ, マイクロトレンチ各面へ入射するイオンの入射角 ((a), (b), (c)) と入射エネルギー ((d), (e), (f)) の結果を示す. ここでの入射角 θ は各トレンチ面と入射するイオンがなす角度であるとする. 第4, 5章で示したように側面での入射角および入射エネルギーは上面・底面に比べて小さくなっている. また, マクロからマイクロスケールへスケールダウンするに従い入射角はさらに小さくなる傾向があった. そしてマクロトレンチの場合にはさらに底面付近の側面ではより入射角が大きくなっている. これはトレンチ側面の上面側から底面側にかけて, 電界の水平成分の力を受ける区間が長ければ長いほどより側面に引き込まれることを表している. その結果, 入射エネルギーについてもマクロからマイクロスケールへスケールダウンするに従い入射角はさらに小さくなる傾向があった.

Figure 7.2 にマクロトレンチ, マイクロトレンチの各面に入射するイオンとラジカルのトータルの入射フラックス ((a), (b), (c)) とラジカルの入射比率 ((d), (e), (f)) の結果を示す. 第4, 5章で示したようにマクロトレンチ, マイクロトレンチともに側面へのフラックスは上面・底面に比べて小さく, またラジカルの入射比率は大きくなる. そしてマクロからマイクロスケールへスケールダウンするに従い入射フラックスおよびラジカルの入射比率はさらに小さくなる傾向があった. これはやはり, Figure 7.1((d), (e), (f)) に示すようにマクロスケールの方がマイクロスケールに比べて電界の水平成分の力を受ける区間が長くなりイオンがより側面に引き込まれるためである. Figure 7.3 に, マクロトレンチとマイクロトレンチそれぞれの側面, 底面での標準化膜厚の結果を示すが, -2 kV, -5 kV の場合にはトレンチのスケールが大きいマクロトレンチの場合の方が側面の膜厚比は大きく, かつ, 底面の膜厚比は小さくなっており, これはイオンの水平方向への加速区間の長さの影響を表しているといえる. また, さらに Figure 7.2((d), (e), (f)) に示すように側面へのラジカルの入射比率はマクロからマイクロスケールへスケールダウンするに従い大きくなっている. 第4章における Figure 4.10 および第5章における Figure 5.6 の結果が示すように, 側面上での a-C:H 膜の膜質は上面・底面上の a-C:H 膜の膜質とは大きく異なっており, その原因は入射角およびラジカルの入射比率の不均一性によるスパッタリングおよび膜の組成によるものと考えられた. しかしながら, Figure 7.2 の結果が示すように, マクロトレンチに比べてマイクロトレンチの場合の方が側面でのラジカルの入射比の不均一性は大きいにもかかわらず, Figure 4.10 および 5.6 に示すラマン分光分析によるとマイクロトレンチの場合に比べマクロトレンチの場合の方が, 側面上のラマンデータが上面あるいは底面のラマンデータから外れる度合いは大きくなっている. これより, 確かにラジカルの入射比率の違いは膜の構造の違いを生む要因の一つとして考えられるが, マクロスケールとマイクロスケール間の比較ではさほど大きな影響を持たないといえる.

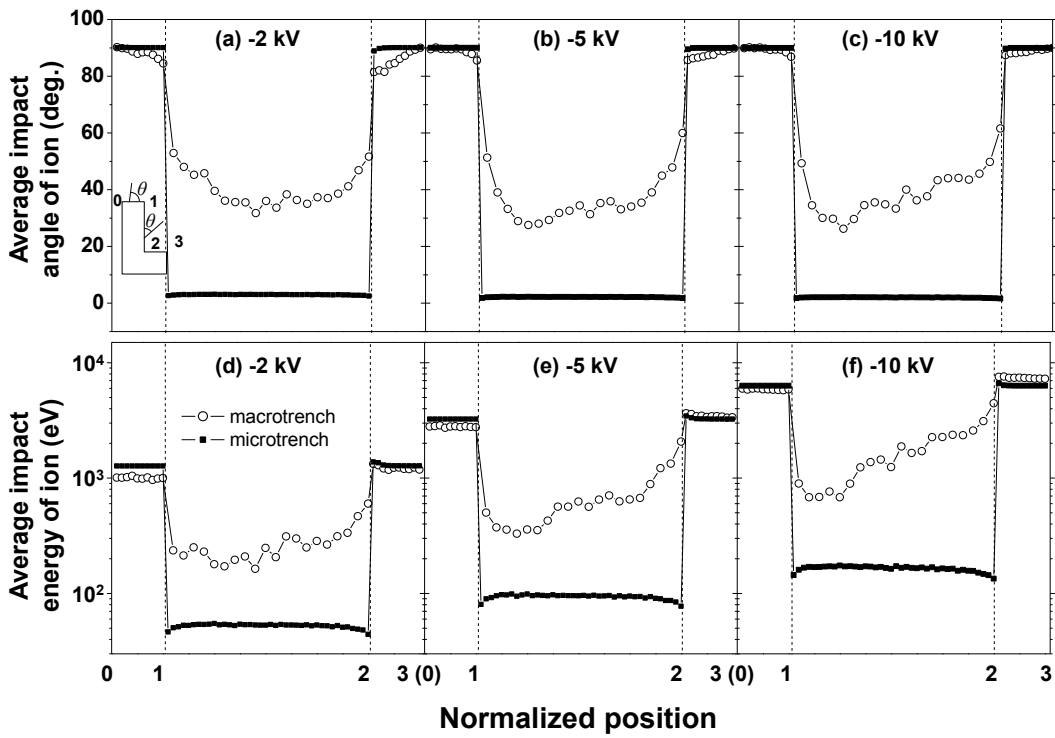


Figure 7.1: Average impact angle and energy of ion.

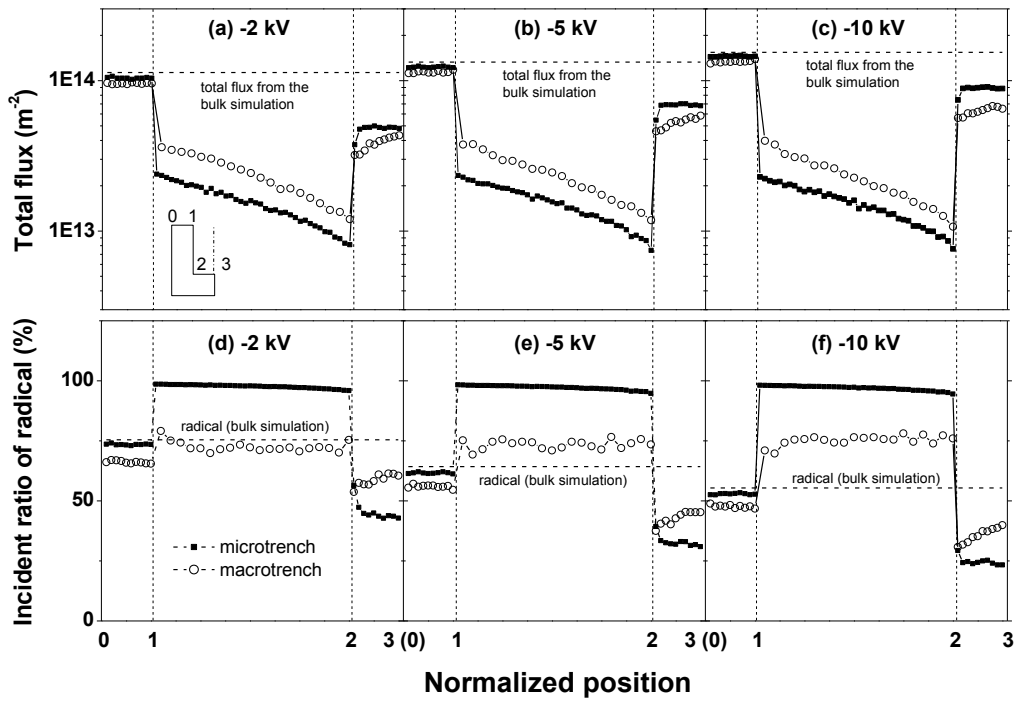


Figure 7.2: Flux and incident ratio of ions and radicals.

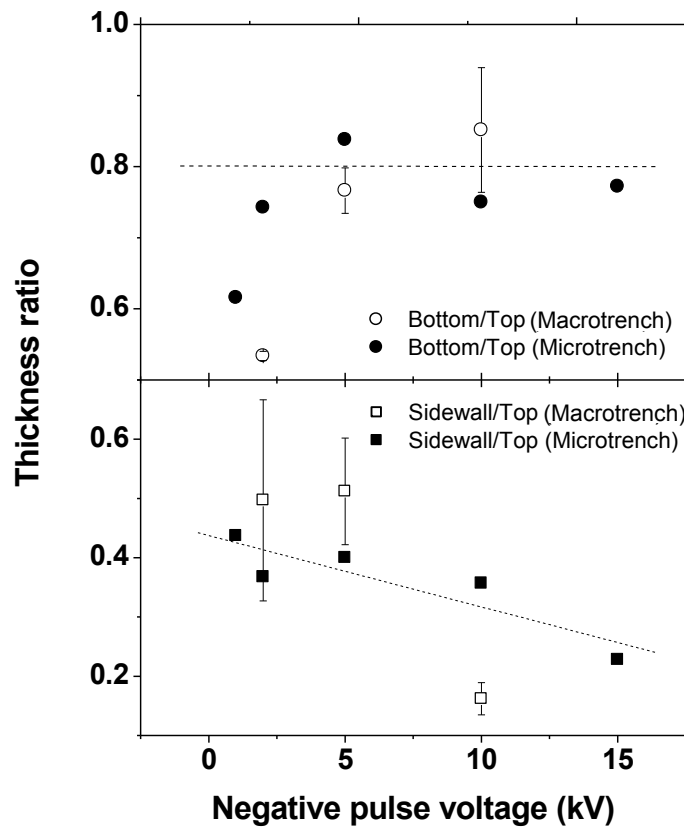


Figure 7.3: a-C:H film thickness on the bottom and sidewall surfaces normalized by the values of the top surface of the macro- or micro-trench, respectively.

第4章で述べたように一般的にスパッタ率は入射エネルギーの大きさに比例するため [74], マクロトレンチ側面の方がマイクロトレンチ側面に比べスパッタが発現しやすいといえる. またスパッタ率はイオンが入射面の法線となす角 Θ (Figure 7.1 の θ に対し, $\Theta = 90 - \theta$) に対しても依存しており [75][76], 入射角 Θ については, はじめ0から大きくなるに従いスパッタ率も増大するが, ある角度で極大を迎え, その後減少していく傾向がある. イオンの入射角 Θ が0から大きくなるに従いスパッタ率が増大するのは, 衝突連鎖がより表面で発達し, 入射イオン一つに対してスパッタリングではじき出される標的原子の数が多くなるためであり, 一方で Θ がある角度を過ぎ, イオンが表面に対しほぼ平行に入射するような場合にスパッタ率が減少するのは, 原子をはじき出す連鎖衝突領域が表面の極近傍に集中し, 表面にある隣接する原子の遮蔽効果によりイオンが表面層を通過しにくくなるためである. つまり, Figure 7.1 に示すようなマイクロトレンチの入射角の場合には, 入射角 Θ が大きくなりすぎてしまい, マクロトレンチの側面上に比べスパッタ率が低下してしまうことが推察される.

以上より, マクロトレンチおよびマイクロトレンチ側面ではスパッタリングとラジカルの入射比率の不均一性が側面上の膜質を変質させてしまうがマクロトレンチ側面ではスパッタリングがより支配的であり, 一方でマイクロトレンチ側面ではスパッタリングがほとんど起こらずほぼラジカルの入射比率の不均一性のみによって膜質の変質が生じている. このようにマクロトレンチ側面ではスパッタリングとラジカルの入射比率の不均一性の二つの膜質変質の要因が重畳的に発現するため, マイクロトレンチ側面に比べより変質の度合いが大きかったものといえる.

7.2 マイクロスケールとナノスケールの比較

Figure 7.4 にマイクロトレンチ, ナノトレンチ各面へ入射するイオンの入射角 ((a), (b)) と入射エネルギー ((c), (d)) の結果を示す. ここでの入射角 θ は各トレンチ面と入射するイオンがなす角度であるとする. 第5, 6章で示したように側面での入射角および入射エネルギーは上面・底面に比べて小さくなっている. また, マイクロからナノスケールへスケールダウンするに従い入射角はさらに小さくなる傾向があった. これはやはり, 7.1節においてマクロトレンチとマイクロトレンチを比較し考察したように, トレンチ側面の上面側から底面側にかけて, 電界の水平成分の力を受ける区間が長ければ長いほどより側面に引き込まれることを表している. つまり, トレンチがナノスケールになるとマイクロスケールの場合に比べ, より一層, 側面の影響が小さくなるためであると考えられる. Figure 7.5 にマイクロトレンチおよびナノトレンチ周囲での電界とその等強度線の分布結果を示す. ナノトレンチ周囲に形成される電界の大きさはマイクロトレンチ周囲に形成される電界の大きさとほぼ同程度であり, かつトレンチの位置 (アスペクト比) に対する分布もそれぞれ類似している. つまりトレンチ側面の上面側では 10^5V/m のオーダー, 中心付近では 10^4V/m のオーダー, 底面側では 10^3V/m のオーダーで分布している. しかしながら, スケールは10分の1にまで縮小していることから, ナノトレンチ内部の方が鉛直下向きに加速する電界が密に形成されており, 慣性力の影響により大きくなっていると見える. この慣性力の違いにより, ナノトレンチ側面への入射角がさらに減少したものと見える. またその結果として, 入射エネルギーについてもやはりマイクロからナノスケールへスケールダウンするに従い入射角はさらに小さくなる傾向があった.

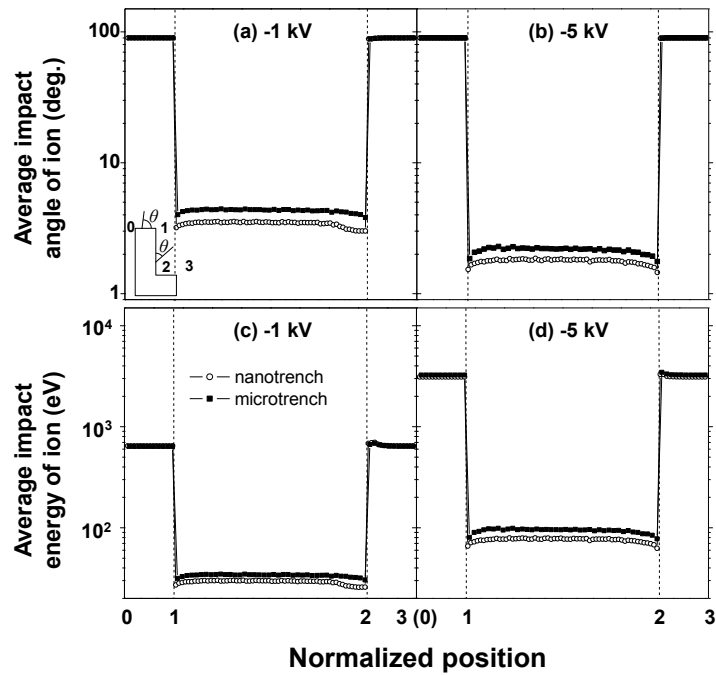


Figure 7.4: Comparison of average impact angle of ion (a), (b) and energy (c), (d) on overall micro or nanotrench surfaces under positive and negative voltages of -1.0 and -5.0 kV.

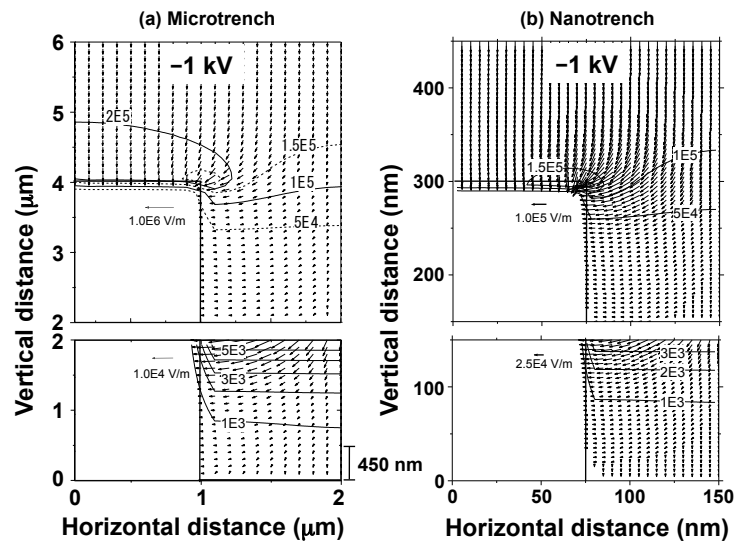


Figure 7.5: Comparison of electric field vector and strength (V/m) contours around the micro or nanotrench under negative voltages of -1.0 and -5.0 kV. The scales of electric field vectors at the upper and bottom region of the nanotrench are different.

Figure 7.6 にマイクロトレンチ，ナノトレンチの各面に入射するイオンとラジカルのトータルの入射フラックス ((a), (b)) とラジカルの入射比率 ((c), (d)) の結果を示す．第5, 6章で示したようにマイクロトレンチ，ナノトレンチともに側面へのフラックスは上面・底面に比べて小さく，またラジカルの入射比率は大きくなる．しかしながらマイクロからナノスケールへのスケールダウンに伴う，入射フラックスおよびラジカルの入射比率に関する違いは見られなかった．確かに，Figure 7.4, 7.5 で示すように，側面の影響が小さくなる分，ナノトレンチの方が慣性力の影響は大きくなると考えられるが，一方で，Figure 7.6(c), (d) で示したように，マイクロ以下のスケールになると，側面の成膜はほぼラジカルによって支配されてしまう．そのため，マイクロスケール，ナノスケールそれぞれのスケールでのイオンの慣性力の差が入射フラックスやラジカルの入射比率には影響を及ぼさなかったといえる．

以上より，ナノスケール側面への入射フラックス，ラジカルの入射比率はマイクロスケール，ナノスケールの場合とを比較して変化することはなく，入射角およびエネルギーのみが低下していくことがわかる．入射角およびエネルギーの低下はスパッタ率の低下を意味するため，ナノトレンチ側面上の a-C:H 膜の膜質の変質の度合いはマイクロトレンチ側面に比べさらに小さくなるものと考えられる．

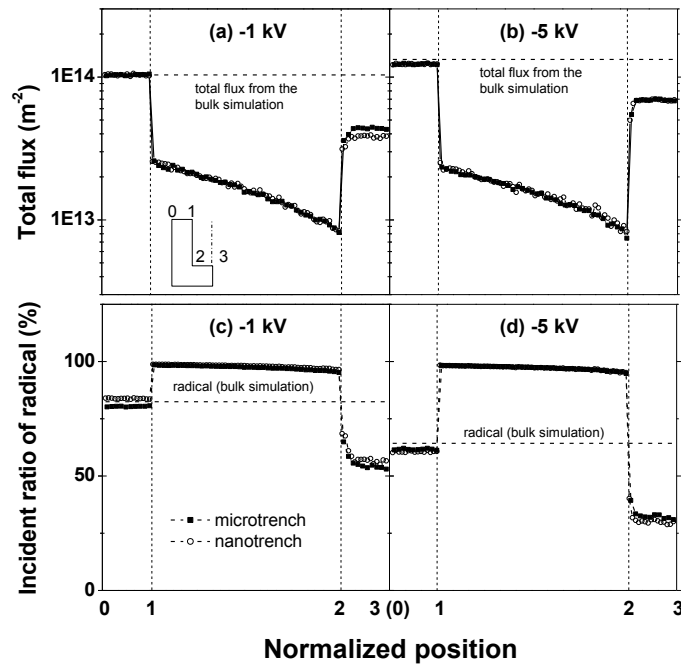


Figure 7.6: Comparison of total flux (a), (b) and incident ratio of radicals (c), (d) on overall micro or nanotrench surfaces under negative voltages of -1.0 and -5.0 kV.

7.3 小 結

本章では第 4, 5, 6 章で取り扱ったそれぞれスケールの違うトレンチ形状物上に作成した a-C:H 膜の膜質についてスケール依存性を評価した。以下に結論を記す。

1. マクロスケールとマイクロスケールの比較を行った結果、マクロからマイクロスケールへスケールダウンするにつれて側面への入射角度、エネルギー、フラックスおよびラジカルの入射比率の不均一性は拡大していった。これはスケールダウンに伴いトレンチ側面の影響が小さくなっていき、トレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射する粒子の慣性力の影響が大きくなるためである。また、第 4, 5 章に示すラマン分光分析によれば側面上の a-C:H 膜は上面・底面に比べて変質しており、そしてプラズマシミュレーションによりその原因は、スパッタリングとラジカルの入射比率の違いによるものと考察した。しかしながら、ラジカルの入射比率はマイクロトレンチの場合の方がマクロトレンチの場合に比べて大きいにも関わらず、膜質の変質の度合いは小さい。そのため、マクロトレンチ側面とマイクロトレンチ側面上の膜質の比較においては、ラジカルの入射比率の違いよりもスパッタリングの影響がより支配的であると考えられ、これはつまりスケールに応じた膜質変質のための支配要因があることを示唆している。
2. マイクロスケールとナノスケールの比較を行った結果、マイクロからナノスケールへスケールダウンするにつれて側面への入射角度、エネルギーは低下し、上面・底面との不均一性は拡大した。これはマクロスケールとマイクロスケール間での比較時と同様、スケールダウンに伴いトレンチ側面の影響が小さくなっていき、トレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射する粒子の慣性力の影響が大きくなるためである。こうした入射角度、エネルギーの低下はつまりスパッタ率の低下を意味するため、ナノトレンチ側面上の a-C:H 膜の膜質はマイクロトレンチ側面上の a-C:H 膜と同様の膜質の変質要因を有しており、互いに類似した膜質を有しているものと考えられる。しかしながらフラックスおよびラジカルの入射比率にマイクロスケール、ナノスケール間では大きな違いは見られなかった。これはマイクロトレンチおよびナノトレンチのどちらについても側面への入射はほぼラジカルによって支配されているため、慣性力の影響を受けることはないためである。

第8章 マイクロチャネルへの非晶質炭素膜の成膜

本章ではバイポーラ PBII&D 法を用いたマイクロチャネル (溝幅: $100\ \mu\text{m}$, 深さ: $2.0\ \text{mm}$) 上への非晶質炭素膜 (以下, a-C:H 膜) の作成および膜質を評価した結果について記す。

8.1 実験方法

被コーティング物としてマイクロチャネル (溝幅: $100\ \mu\text{m}$, 深さ: $2.0\ \text{mm}$) を用意し, バイポーラ PBII&D 法を用いて 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。マイクロチャネルは片端開口のサンプル (アスペクト比: 20) と両端開口のサンプル (アスペクト比: 10) の二種類用意した。バイポーラ PBII&D 法ではパルス波形, ガス種, 圧力などの成膜因子を制御することで a-C:H 膜の特性を制御することが可能であるが, 本実験においては成膜因子を負のパルス電圧値 ($-1\ \text{kV}$, $-2\ \text{kV}$, $-3\ \text{kV}$) にのみ限定し, a-C:H 膜を作成・評価した。成膜条件の詳細は Table 8.1 に示す。マイクロチャネルは $2\ \text{mm}$ の短冊型に切断したシリコンウエハ (Si (100)) 同士を厚さ $100\ \mu\text{m}$ で張り合わせるにより作成した。マイクロチャネルはコーティング前にアセトンで10分間の超音波洗浄と, アルゴンスパッタによる表面の洗浄を行い, さらに開口端の影響を無視するため, サンプルを厚さ $2\ \text{mm}$ のサンプルホルダー内に埋め込んで成膜を行った。サンプルの形状およびコーティング時のサンプルの配置方法について Figure 8.1 に示す。

a-C:H 膜の膜厚は SEM によってコーティング断面を観察することにより計測し, 膜の構造はラマン分光分析法 (Ar laser: $532\ \text{nm}$) により評価した。

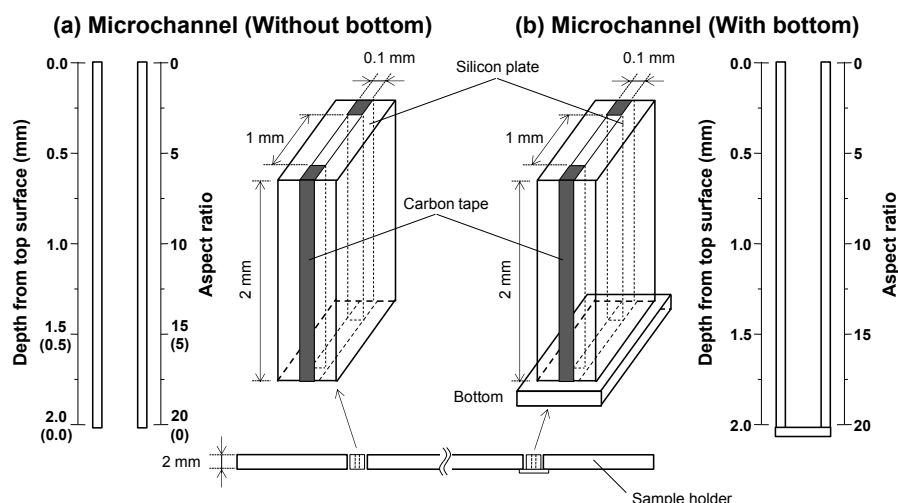


Figure 8.1: Schematic diagrams of micro channel (a) without or (b) with bottom.

Table 8.1: Coating conditions of a-C:H film on the microchannel

| | |
|------------------------|--|
| Precursor gas | Toluene |
| Deposition pressure | 0.4 Pa |
| Positive pulse voltage | +1.5 kV |
| Negative pulse voltage | -1.0, -2.0, -3 kV |
| Pulse frequency | 4kHz (one bipolar pulse cycle=250 μ s) |

8.2 プラズマ計算条件

マイクロ空間内ではプラズマを生成・維持することが難しいため、マイクロチャネル周囲でのプラズマシミュレーションは困難を極める。そこで本章ではマイクロトレンチ周囲での粒子挙動を解析するために二段階計算手法を導入した [49]。二段階計算においては、まず第一段階目の計算としてバルク空間におけるプラズマ粒子挙動の解析を行い (Figure 8.2, Step 1), その後、第一段階目の計算により得られた電極に入射するイオンおよびラジカル の速度分布関数・速度・フラックス・密度・電子温度を、第二段階目のマイクロ空間内におけるプラズマシミュレーションの計算領域上端の初期条件として導入する (Figure 8.2, Step 2) ことによって計算を進める。

8.2.1 Step 1: バルク空間内でのプラズマ計算

計算領域は 300 mm \times 10 mm で 1 mm \times 1 mm のセルにより 3,000 個に分割した (Figure 8.2)。計算領域における上端の境界条件はチャンバーの壁に対応するグラウンド (0 V) とし、下端の境界条件は電極であるマイクロトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度はラングミュアプローブ法の計測により求めた 10^{15}m^{-3} とし、各計算ステップ Δt は 10^{-11} s オーダーで計算開始から 20 μ s 後 (0 μ s \sim 20 μ s) まで、およそ 10^6 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 8.2(Step 1) および Table 8.2 に示す。

8.2.2 Step 2: マイクロ空間内でのプラズマ計算

マイクロ空間での計算領域は 300 mm \times 110 μ m で 5 μ m \times 5 μ m のセルにより 13,200 個に分割した。計算領域における上端の境界条件として、第一段階目のバルクプラズマ計算により算出したイオンおよびラジカル の速度分布関数・速度・フラックス・密度・電子温度を初期条件として設定した。下端の境界条件は電極であるマイクロトレンチの表面に対応しており、バイポーラパルスが印加されている。左右の境界は周期境界条件を設定した。計算の初期条件として用いたプラズマ初期密度は第一段階目のバルクプラズマ計算により算出した値とした。二段階計算を開始するパルス時刻は負のパルス電圧が印加されているタイミング (13 μ s) とし、各計算ステップ Δt は 10^{-13} s オーダーで計算開始から 10^{-6} s 後 (13.0 μ s \sim 14.0 μ s) まで、およそ 10^7 ステップにわたって計算を行った。計算条件の詳細を Figure 8.2(Step 2) に示す。

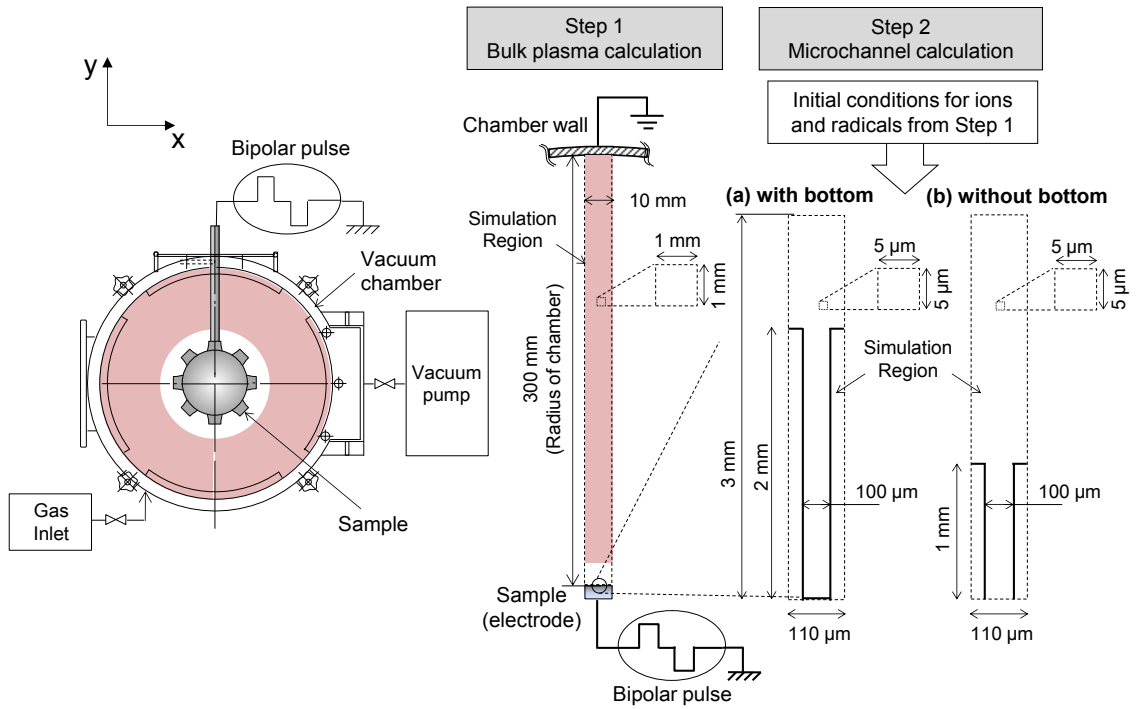
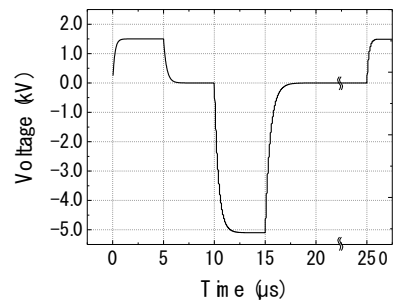


Figure 8.2: Schematic diagrams of bipolar PBII&D and two-step simulation.

Table 8.2: Plasma calculation conditions

| | | |
|------------------------|--------------------------|--------|
| Precursor gas | Ar | |
| Positive pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Voltage | 1.5 kV |
| Negative pulse | Rise time | 0.5 μs |
| | Duration | 5.0 μs |
| | Delay | 10 μs |
| | Voltage | -1.0 |
| | | -2.0 |
| | -3.0 kV | |
| Gas pressure | 0.4 Pa | |
| Initial plasma density | 10^{15} m^{-3} | |



Example of bipolar pulse voltage used for the simulation

8.3 結果および考察

8.3.1 マイクロチャネル上に作成した a-C:H 膜の特性評価

(1) 機械的特性評価

Figure 8.3 に負のパルス電圧値-3 kV のもとマイクロチャネル上に a-C:H 膜を作成した後のマイクロチャネル断面の SEM 画像を示す。片端開口のマイクロチャネル上に作成した a-C:H 膜は深さ方向に対して膜厚は減少していき、斜め方向に膜の筋が形成されている。そしてこの膜の筋の向きはコーティング位置 ((a), (b), (c), (d)) に対して常に同一であり、これは開口部から鉛直下向きに垂直に入射したイオンが、チャネル内部で側面方向への電界に引きつけられて成膜が行われたことを示唆している。

一方で両端開口のマイクロチャネル上に作成した a-C:H 膜の場合には、開口端から中心に向け深さ方向に対して膜厚は減少していき、斜め方向に膜の筋が形成されている。この場合にもやはり、開口部から深さ方向に対して斜め方向に膜の筋が形成されており、さらに両端開口であるため中心を境に膜の筋の方向にも対称性が見られた。

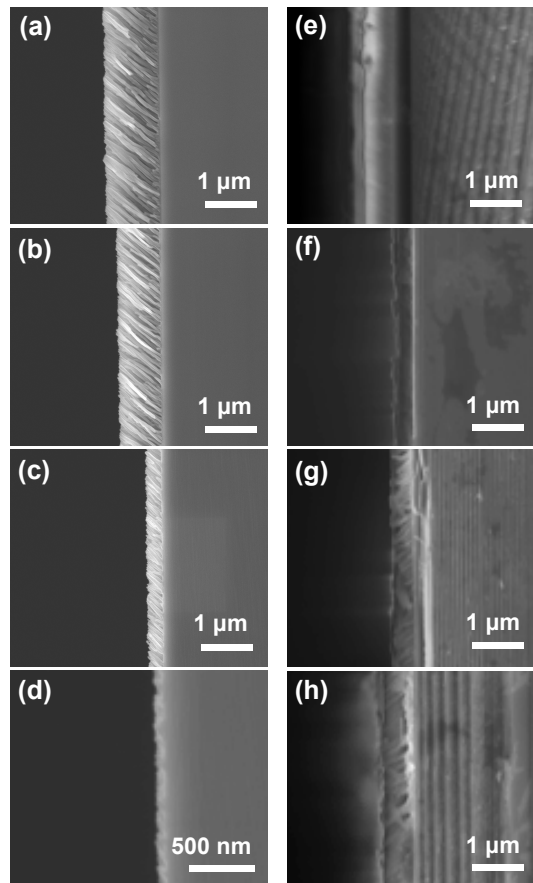


Figure 8.3: Cross sectional SEM image of microchannel with bottom (a)-(d) at a negative pulse voltage of -3 kV or without bottom (e)-(f) at a negative pulse voltage of -1 kV after a-C:H film coating.

Figure 8.4 に SEM による a-C:H 膜の断面観察から求めた a-C:H 膜の膜厚分布結果を示す。片側開口のサンプル場合には深さ方向に対して膜厚が単調に減少していった。そして特に印加負電圧値が-1 kV の場合にその傾向が強く、アスペクト比 10 程度を境に膜厚が著しく低下した。このことからマイクロチャネル内面へのコーティングが可能な最大アスペクト比には各印加電圧値に応じた限界があることがわかる。小さいエネルギーではイオンをチャネル深部へと引き込むことができないためである。一方でマイクロチャネルを両端開口にすることで膜厚の均一性は非常に向上した。両端開口とすることで結果的にアスペクト比が半分になったためであるといえる。

Figure 8.5 にインデンテーション試験による a-C:H 膜の硬さ分布結果を示す。基板の影響を極力無視するため、膜厚が $100 \mu\text{m}$ 以上の箇所のみ測定を行った。片側開口のサンプル場合には深さ方向に対して硬さが単調に増加していった。この原因についてはプラズマシミュレーションで説明する。一方でマイクロチャネルを両端開口にすることでアスペクト比が半分になるため硬さの均一性は向上した。

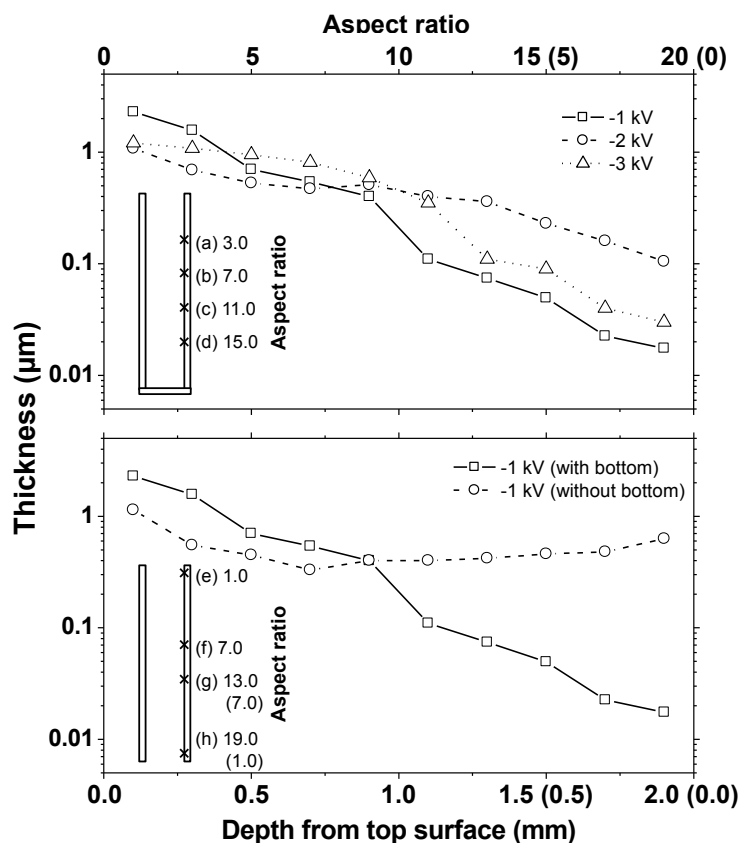


Figure 8.4: Film thickness with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV.

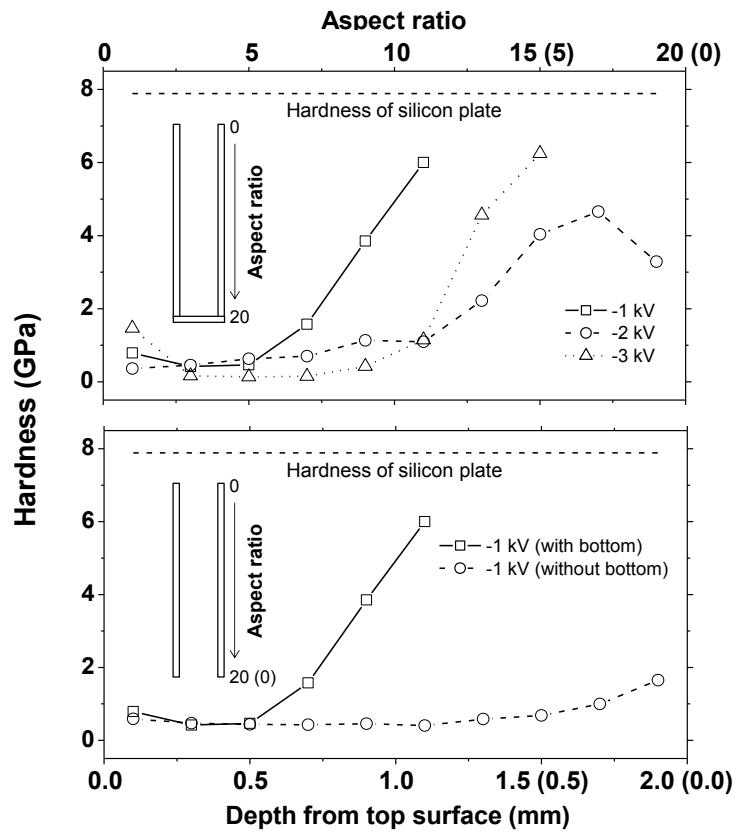


Figure 8.5: Film hardness with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV.

(2) 構造評価

Figure 8.6 に各成膜条件, アスペクト比別のラマンスペクトルを示す. 片端開口のサンプルの場合には a-C:H 膜のコーティング位置が深くなるにつれてラマンスペクトルのピークが小さくなっていくことがわかる. これは Figure 8.4 の膜厚分布結果で示したように, 深さ方向に対して膜厚が非常に薄くなっていくためであるといえる. 両端開口の場合には膜厚分布結果と同じようにやはり中心を境にスペクトルの対称性が見られた.

さらに Figure 8.7 に片側開口サンプル, Figure 8.8 に両端開口サンプル上に作成した a-C:H 膜について, ラマンパラメータ (G ピーク中心位置, FWHM(G)) の深さ方向の分布結果を示す. 片端開口の場合には開口端から深さ方向に向かって, G ピーク中心位置は非常に高い位置から減少し, かつ FWHM(G) は増加していった. これは a-C:H 膜がアモルファス化 (GLC \rightarrow DLC) していることを示唆しており, 硬さ試験結果と非常に整合的であった. 一方で両端開口の場合には, 開口端から中心位置に向かって, G ピーク中心位置は非常に高い位置から減少し, かつ FWHM(G) は増加していった. そして中心位置から他方開口端に向かって G ピーク中心位置は増加, FWHM(G) は減少していき, やはり中心位置から対称性が見られた. こうした膜質の変質についてはプラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果から説明する.

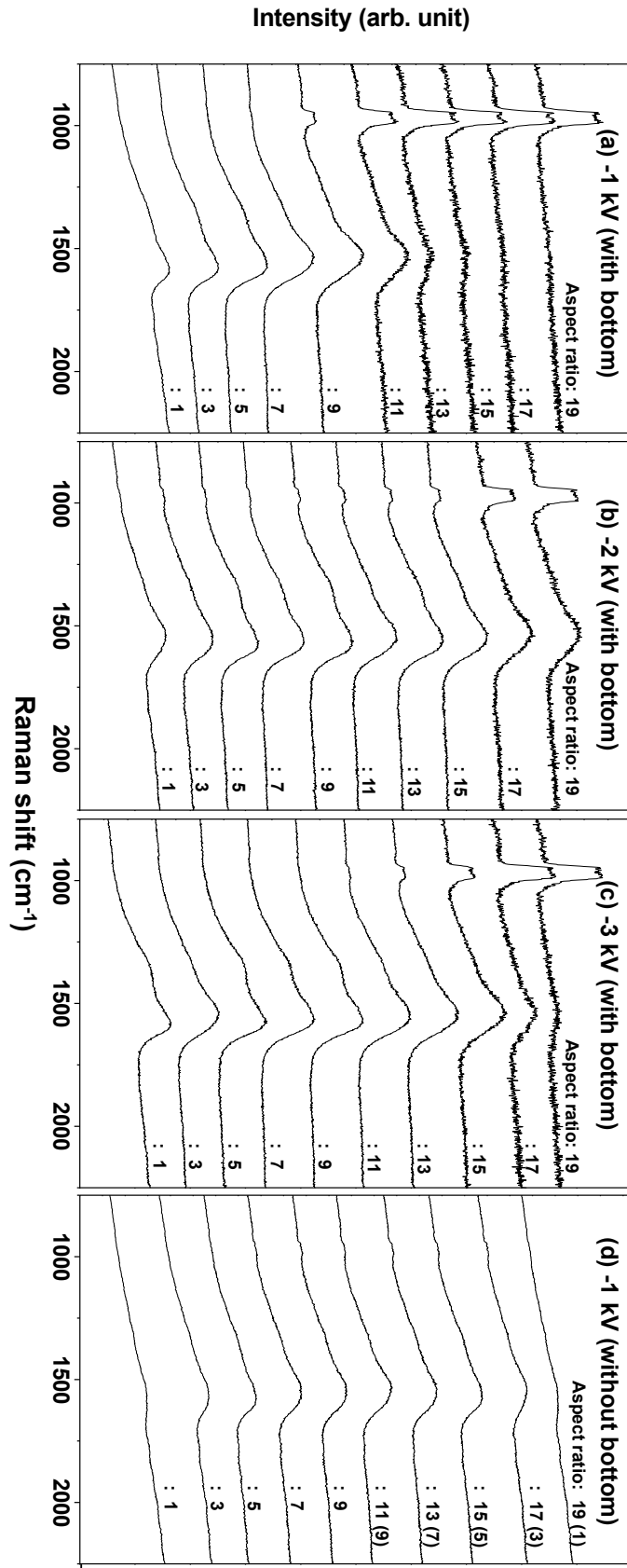


Figure 8.6: Raman spectra of a-C:H films deposited on the microchannel in a depth direction with bottom (a)-(c) at a negative voltage of -1, -2, -3 kV or without bottom (d) at a negative pulse voltage of -1 kV.

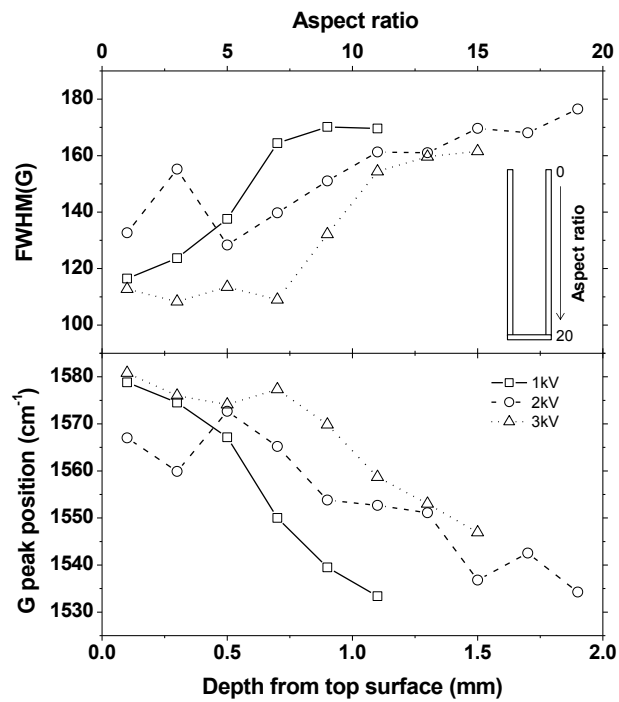


Figure 8.7: G peak position and FWHM(G) of a-C:H film deposited on a microchannel with bottom as a function of aspect ratio at a negative pulse voltage of -1, -2, and -3 kV.

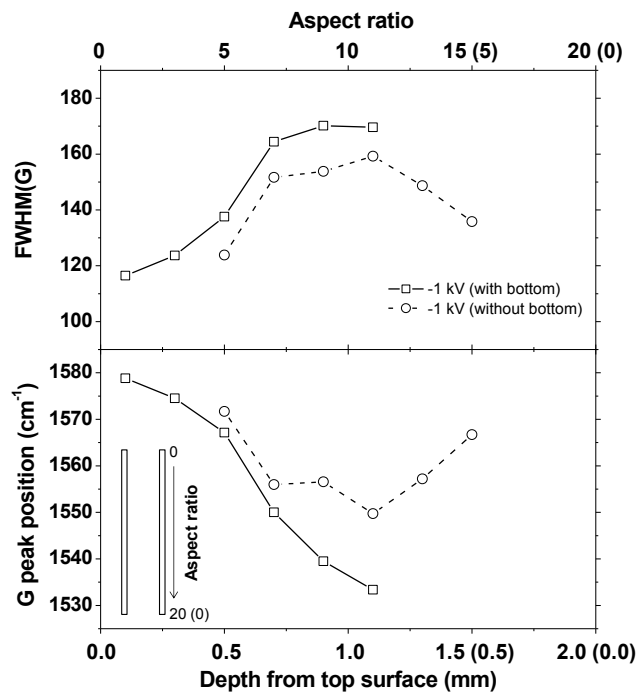


Figure 8.8: G peak position and FWHM(G) of a-C:H film deposited on a microchannel without bottom as a function of aspect ratio at a negative pulse voltage of -1 kV.

8.3.2 プラズマシミュレーション

Figure 8.9 に片端開口サンプルへのイオンおよびラジカルの入射フラックス結果を示す。アスペクト比が非常に小さい開口端付近では、入射フラックスはラジカルにおもに支配されており、イオンの影響は非常に小さい。しかしながら、ラジカルは電界の影響を受けず空間を拡散している非荷電粒子であるため、マイクロ空間内で拡散できる深さには限界がある。そのため、アスペクト比が10程度ではラジカルの入射はほぼ無視できるようになる。一方でイオンは電界によって深さ方向に加速されるため、あるアスペクト比 (~ 7.5) を境に入射フラックスではイオンの方がラジカルに対し支配的になっている。そしてまたイオンはラジカルよりも高い入射エネルギーを有しているため、イオンの入射が支配的になるチャンネル深部においてより高い硬度性を有する a-C:H 膜が作成されるようになると考えられる。また、印加負電圧に比例してイオンの入射エネルギーは増大していくため、イオンフラックスの深さ方向への分布の均一性は向上していることがわかる。また Figure 8.10 に片端開口サンプルへ入射するイオンエネルギーの分布結果を示すが、各印加負電圧において開口部付近において最もエネルギーが大きくなっている。

トレンチ形状物上に a-C:H 膜を作成・評価した知見によれば、通常の a-C:H 膜の特性から膜質がこのように (G ピーク中心位置が非常に高波数側にシフトし、かつ FWHM(G) が非常に小さい) 大きく変質する原因は、スパッタリングとラジカルの入射比率の不均一性にある。そして第7章で示したように、マイクロ ($\sim 4\mu\text{m}$) \sim マクロスケール (20 mm) におけるトレンチ側面は、こうしたどちらの効果も同時に発現するため大きく膜質は変質してしまう。本マイクロチャネルの場合においても、こうした知見を導入することにより、膜質の変質が説明可能であるといえる。つまり開口部付近で最もラジカルの入射比率が高く、かつ最もスパッタが発現しやすいため膜の変質が生じてしまったものと考えられる。

両端開口の場合には、Figure 8.11 に示すようにラジカルおよびイオンの入射フラックスが中心位置を境に対称性を有しているため、膜厚分布にも対称性が見られたといえる。また、片端開口の場合に比べラジカルの拡散領域が片側開口の場合に比べ拡大している。そのため膜厚の均一性は向上した一方で、チャンネル全体にわたってラジカルの影響があまり無視できず全体的に硬度が低下したものと見える。Figure 8.12 に両端開口サンプルへ入射するイオンエネルギーの分布結果を示すが、中心位置を境にやはり対称性が見られた。

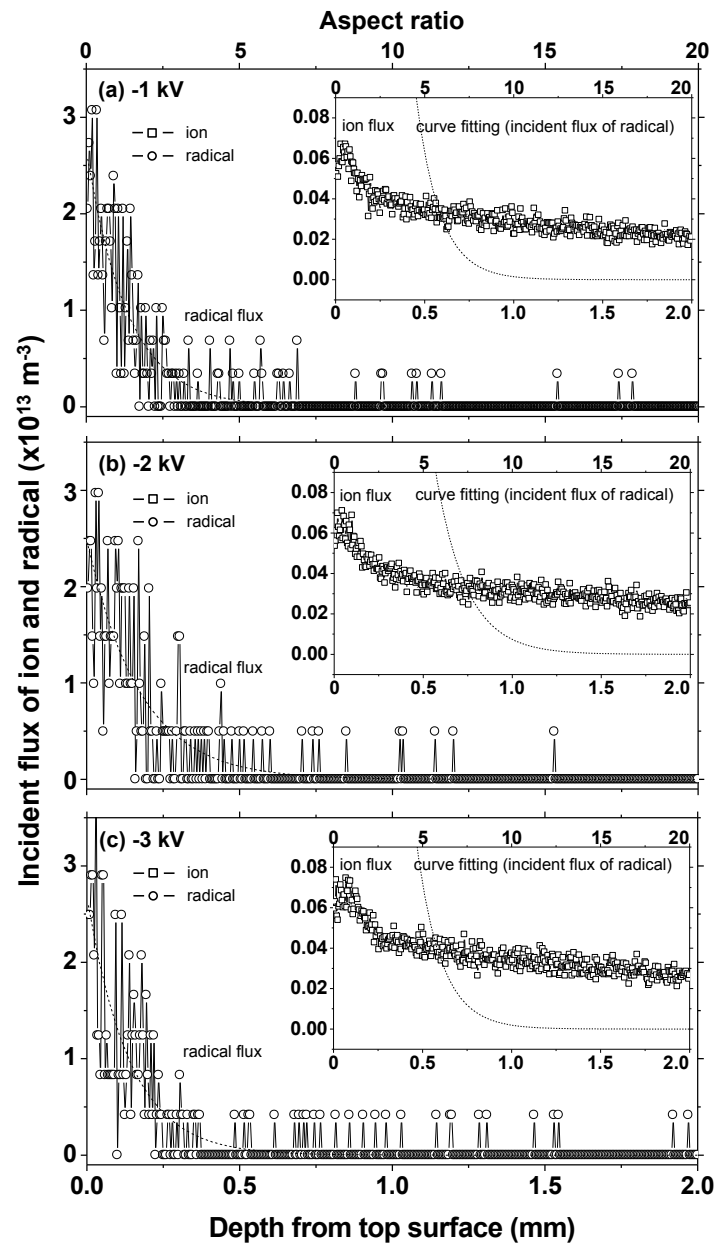


Figure 8.9: Total flux of ion and radical on a microchannel with bottom at a negative pulse voltage of -1, -2, and -3 kV.

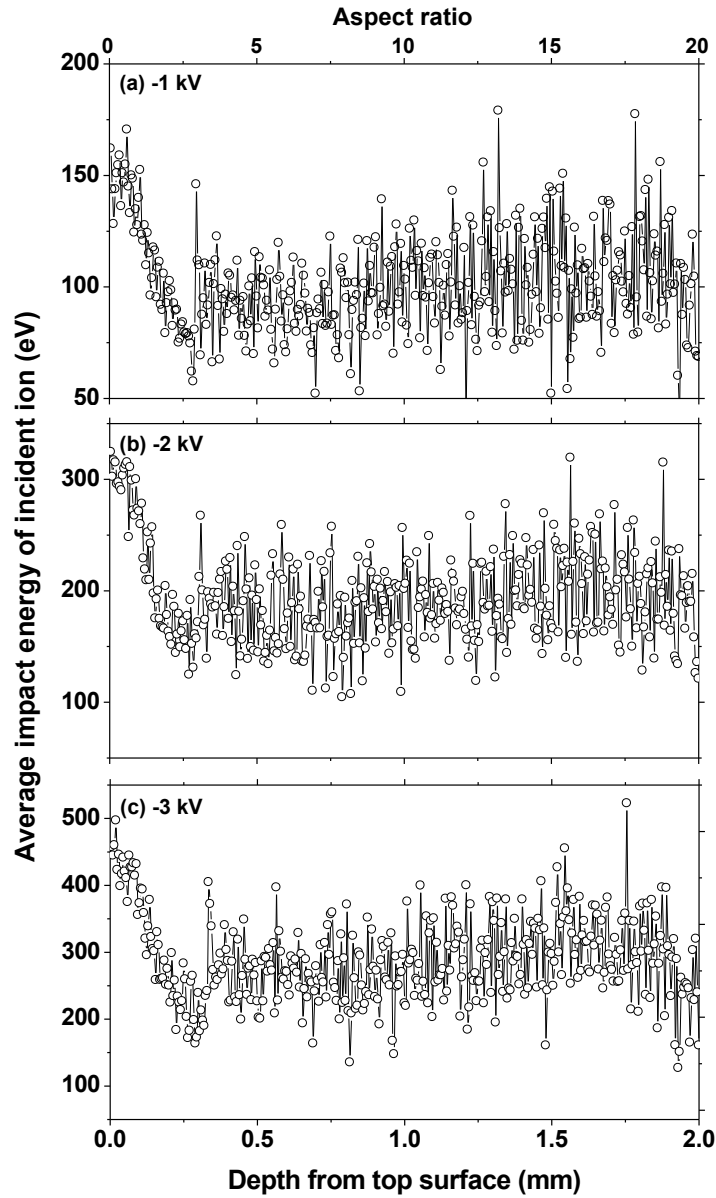


Figure 8.10: Average impact energy of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV.

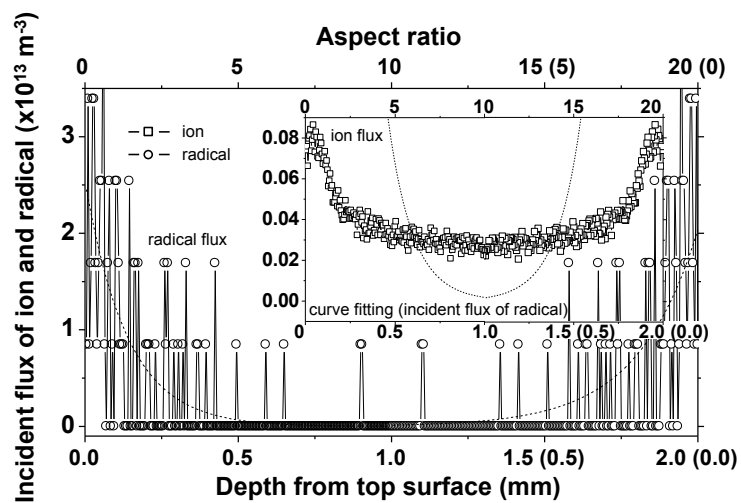


Figure 8.11: Total flux of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV.

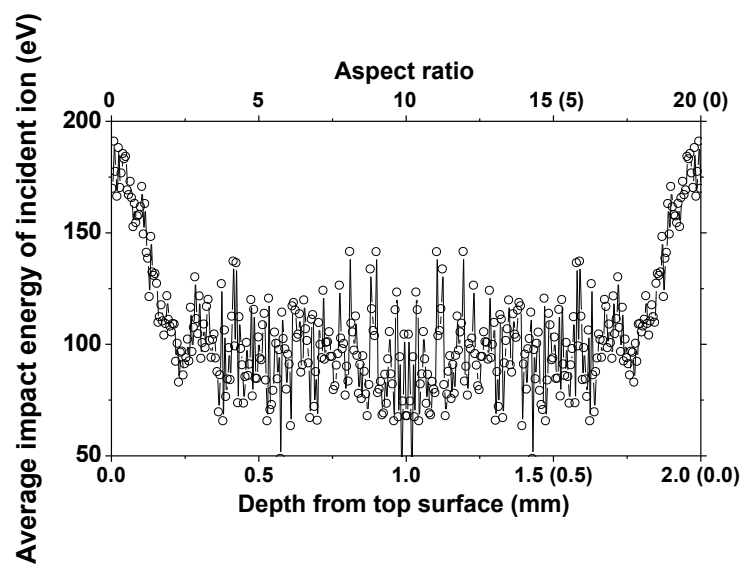


Figure 8.12: Average impact energy of ion and radical on a microchannel without bottom at a negative pulse voltage of -1 kV.

8.3.3 膜構造へのスケールおよびアスペクト比依存性

第7章で論じたように、側面の膜質の変質を生む要因としてスパッタリングとラジカルの入射率の不均一性が要因として考えられ、そしてそれらについてどちらが支配的かはスケールに対する依存性があった。つまり、マクロトレンチ側面ではスパッタが支配的であり、同時にかつ、ラジカルの入射比率の不均一性も重畳的に起こるため、膜質の変質の度合いは非常に大きくなる。一方でマイクロトレンチの場合にはスパッタはほとんど発現せず、ラジカルの入射比率の不均一性のみが発現し支配的となるため、膜質の変質の度合いは比較的小さい。そうしたスケールの違いが与える影響についてより詳細に考察するために、マイクロチャネル上に作成した a-C:H 膜のラマンデータをマクロトレンチおよびマイクロトレンチのデータとともにプロットした結果を Figure 8.13 に示す。なお Figure 8.7, 8.8 に示すようにマイクロチャネルは深さ方向に対してラマンデータが変化するため、ここでは上面側のデータとしてアスペクト比 2~8, 中心側のデータとしてアスペクト比 8~14, 底面側のデータとしてアスペクト比 14~20 の平均を取った。その結果、G ピーク中心位置は高波数側から低波数側に向かって、マクロトレンチ側面→マイクロチャネル上面側→マイクロチャネル中心側→マイクロチャネル底面側→マクロトレンチ側面の順にならび、通常の a-C:H 膜のデータ (Figure 8.13 の Si plate) へと近づいていった。ここで Table 8.3 に G ピーク中心位置およびプラズマシミュレーションにより得られた入射エネルギー、入射角度、ラジカルの入射比率の結果を示す。これまで述べてきたようにスパッタ率 Y は入射角と入射エネルギーに比例するため $Y(E, \theta)$ と書くことができ、このとき $Y(E, \theta; \text{macrotrench}) \gg Y(E, \theta; \text{microchannel}_{\text{top}}) \sim Y(E, \theta; \text{microchannel}_{\text{bottom}}) \sim Y(E, \theta; \text{microchannel}_{\text{middle}}) \gg Y(E, \theta; \text{microtrench})$ となり、G ピーク中心位置もおおよそ高波数側からこの順に並んでいる。一方で、ラジカルの入射率 (Incident Ratio of Radical: $I.R.R$) と G ピーク中心位置には相関性は見られない。そのため、スパッタリングが膜質の変質のための第一義的要因として作用しているといえる。しかしながら、マイクロチャネル上のスパッタ率は同程度であるため、これのみではマイクロチャネル間の膜質の違いについて説明できない。ここで、マイクロチャネルの $I.R.R$ について着目すると、 $I.R.R(\text{microchannel}_{\text{top}}) > I.R.R(\text{microchannel}_{\text{middle}}) > I.R.R(\text{microchannel}_{\text{bottom}})$ となっており、G ピーク中心位置も高波数側からこの順に並んでいることがわかる。そのため、スパッタ率が同程度の際にはラジカルの入射比率が膜質の変質にとって支配的な要素となり作用しているといえる。つまり、側面上の a-C:H 膜の膜質の変質の度合いを推測する際には第一義的にスパッタの効果を考慮し、そしてスパッタ効果が同程度の場合に限り、第二義的にラジカルの入射比率の違いを考慮する必要があるといえる。

Table 8.3: Scale dependance on the sputtering yield ($Y(E, \theta)$) and incident ratio of radical ($I.R.R$)

| | macrotrench | microchannel | | | microtrench | |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------|--------|-------------|------|
| | | top | middle | bottom | | |
| G peak position (cm^{-1}) | 1577.9 | 1566.2 | 1555.7 | 1541.2 | 1533.4 | |
| $Y(E, \theta)$ | energy (eV) | 271.6 | 199.9 | 182.8 | 199.9 | 52.4 |
| | angle (deg.) | 40.1 | 10.5 | 8.4 | 9.1 | 3.0 |
| Incident ratio of radical (%) | 72.5 | 49.1 | 5.6 | 0.7 | 97.6 | |

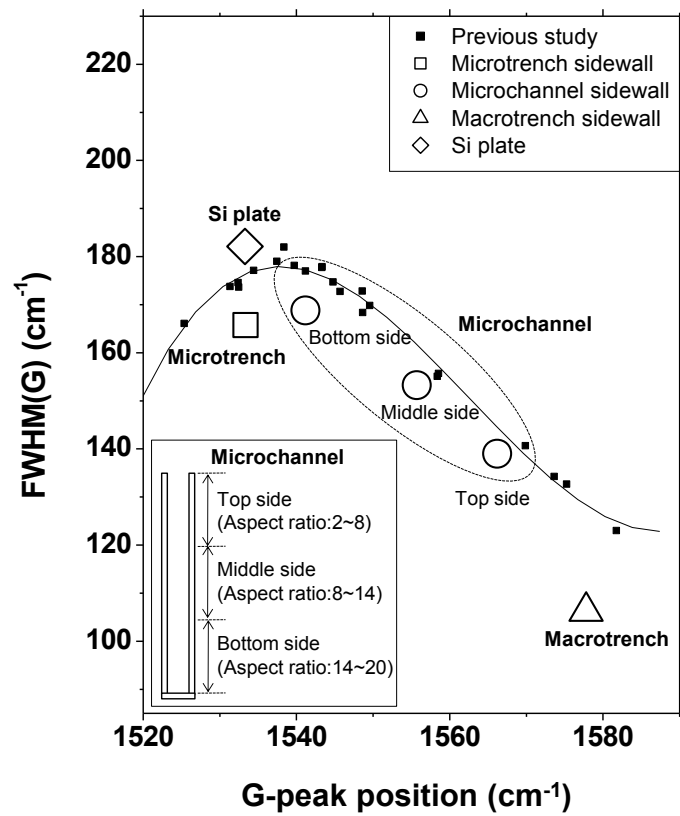


Figure 8.13: Comparison of G peak position with respect to the FWHM(G) for microtrench, nanotrench or micro channel under negative voltages of -2.0 kV.

8.4 小 結

本章では前第7章までのトレンチ表面上に作成した a-C:H 膜の特性評価とプラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果に関する知見をもとに、バイポーラ PBII&D 法を用いてマイクロチャネル表面への a-C:H 膜の三次元コーティングおよび膜特性の評価を行った。そして PIC-MCC 法と DSMC 法をカップリングして行ったプラズマシミュレーションによりイオンとラジカルの挙動解析を行いコーティングメカニズムの解明を行った。さらに本章では前章において明らかにされた、膜質の変質要因のスケール依存性についてマイクロチャネル上の a-C:H 膜の知見から総合的に評価した。以下に結論を記す。

1. マイクロチャネルサンプルとして片側開口・両端開口の二種類のサンプルを用意し実験を行った結果、片側開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど膜厚が小さくなりコーティングの不均一性が顕著に見られた。しかしながら、印加する負のパルス電圧値を大きくすることで不均一性は向上した。開口部から鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力は印加する負のパルス電圧値に比例するため、よりマイクロチャネルのより深部までイオンが到達するようになるためである。また、膜の断面には開口部に向かって斜めに筋が形成されており、開口部から鉛直下向きに入射してきたイオンがマイクロチャネル内部で電界によって引きつけられて斜めに入射し膜が形成されたことを示唆している。一方で、両端開口サンプルの場合、片側開口サンプルに比べアスペクト比が半分になるためコーティングの不均一性は向上し、膜厚のみならず膜断面の筋の形成向きについても中心位置に対して対称性が見られた。
2. ナノインデンテーション法によって膜の硬さを測定した結果、片側開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど硬度が向上した。プラズマシミュレーションの結果、マイクロチャネル深部には非荷電粒子であるラジカルがほぼ入射しないため、高いエネルギーを有するイオンのみの入射による成膜が実現される。これにより膜の高密度化が進み硬度が向上したものと考えられる。また両端開口サンプルの場合には膜厚同様、中心位置に対して対称性が見られた。
3. ラマン分光分析によって膜の構造を解析した結果、片側開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど G ピーク中心位置は非常に高い位置から減少し、かつ FWHM(G) は増大していき、膜の構造はアモルファス化していく。前第7章までの知見であるプラズマシミュレーション結果とトレンチ側面上の膜質の変質挙動、および本マイクロチャネルのラマン分光分析結果を総合的に勘案すると、膜質の変質の度合いに第一義的に影響を持つのはスパッタリングの効果であることがわかった。ラジカルの入射比率の不均一性はスパッタリング効果が同程度の場合に影響となって現れる第二義的要素であり、このときラジカルの入射比率が大きい程 G ピーク中心位置は高波数側にシフトする。

第9章 結論

本研究ではバイポーラ PBII&D 法を用いて、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 a-C:H 膜のコーティングを行い、そしてプラズマシミュレーションにより膜の粒子挙動解析を行いコーティングメカニズムの解明を行った。以下に本研究によって得られた結論を示す。

1. トレンチ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

(a) 膜の構造および機械的特性評価

- i. バイポーラ PBII&D 法を用いて a-C:H 膜作成後のトレンチ断面を SEM で観察した結果、マクロからマイクロ、ナノスケールに至るまでいかなるスケールのトレンチ形状物に対してもトレンチ全面に a-C:H 膜が作成されていることが確認できた。そしてまた、a-C:H 膜のコーティングによりトレンチの表面は滑らかになっていた。実際、先行研究において a-C:H 膜をコーティングしたナノトレンチパターンを熱ナノインプリントのモールドとして使用した場合、転写性能は大きく向上することが確認されている。これは a-C:H 膜のコーティングによりナノトレンチパターンの表面が滑らかになり、表面エネルギーが低下することでモールド引き離す際に要する力（離型力）が低下したためである。
- ii. トレンチ形状物上にコーティングした a-C:H 膜の膜厚を評価した結果、負のパルス電圧値の増加とともに膜厚は増大するが、膜厚の均一性とは負の相関があることがわかった。実際、マイクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜について、トレンチ上面の膜厚で除することにより算出した側面の標準化膜厚は印加負電圧値に対して単調に減少し、底面の標準化膜厚ははじめ増大した後に収束していく傾向があった。これはトレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力は印加する負のパルス電圧値に比例するため、それに伴い側面へ引き込む電界の影響が小さくなっていくためである。またさらに、マイクロトレンチ側面上の a-C:H 膜についてナノインデンテーション試験を行った結果、上面・底面に比べ硬さも低下していた。こうした側面での膜厚、硬さの低下の原因は、トレンチの形状に沿ったイオンシースが形成されず、側面へのイオンの入射フラックスおよびエネルギーが小さくなっているためである。
- iii. ラマン分光分析によってマイクロトレンチあるいはマイクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜の構造を解析した結果、G ピーク中心位置と FWHM(G) はいずれの負電圧値で成膜した場合でも先行研究で得られたデータの相関関係を示した曲線上から大きく外れることはないが、側面上に作成した a-C:H 膜についてはこれらラマンデータプロット位置から大きく外れた。G ピーク中心位置は高波数側に、FWHM(G) は減少する方向にそれぞれシフトしており、側面上に作成した a-C:H の膜のグラフアイト化を示唆していた。

(b) プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果

- i. トレンチ周囲での電界分布を解析した結果、本研究で使用したトレンチ形状物はいずれもイオンシース内に埋もれてしまうスケールであるため、トレンチ開口部から内部にかけては電界はおもに鉛直下向きの成分のみで形成されていた。一方で、側面の近傍においては側面に引き込もうとする水平成分の電界も形成されてはいるが、鉛直方向成分の大きさに比べ非常に小さく、そのためトレンチ開口部から鉛直下向きに入射したイオンがこの水平方向成分の電界の影響により側面へ引きつけられる効果は非常に小さいといえる。これにより、上面・底面に比べ側面への入射挙動は著しく異なってしまい、イオンの入射フラックス、入射角および入射エネルギー、ラジカルの入射比率は大きくなってしまったといえる。
- ii. 先行研究によれば、トレンチ上面および底面の表面粗さをAFMにより測定した結果、印加する正電圧が大きければ大きいほど、また、上面に比べ底面の方がより表面は滑らかになっていくことが確認されている。そして本研究におけるプラズマシミュレーションの結果、印加する正のパルス電圧値に比例してトレンチ周囲での空間電子温度および表面温度は大きくなることがわかった。これにより、表面のマイグレーション効果が高まり、印加する正の高電圧値が大きい方がより滑らかな表面が得られたものと考えられる。また、上面に比べ底面に入射するフラックスおよびラジカルの入射比率は減少することもわかった。表面のマイグレーション効果は入射面の電子温度のみならず、粒子が表面上を拡散するのに必要な時間間隔と入射エネルギーにも依存している。そのため、これが要因となり入射した粒子の表面拡散時間の増大とラジカルに比べ高いエネルギーを有するイオンの選択的な入射を促し、底面が上面に比べより滑らかになったといえる。

(c) 膜質へのトレンチ形状物のスケール依存性

- i. マクロスケールとマイクロスケールの比較を行った結果、マクロスケールからマイクロスケールへスケールダウンするにつれて上面・底面に対する側面への入射角度、エネルギー、フラックスおよびラジカルの入射比率の不均一性は拡大していった。これはスケールダウンに伴いトレンチ側面の影響が小さくなっていき、トレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射する粒子の慣性力の影響が大きくなるためである。
- ii. マイクロスケールとナノスケールの比較を行った結果、マイクロスケールからナノスケールへスケールダウンするにつれて側面への入射角度、エネルギーは低下し、上面・底面との不均一性は拡大した。これはマクロスケールとマイクロスケール間での比較時と同様、スケールダウンに伴いトレンチ側面の影響が小さくなっていき、トレンチ開口部から内部に鉛直下向きに入射する粒子の慣性力の影響が大きくなるためである。しかしながら上面・底面に対する側面へのフラックスおよびラジカルの入射比率にマイクロスケール、ナノスケール間では大きな違いは見られなかった。これはマイクロトレンチおよびナノトレンチのどちらについても側面への入射は非荷電粒子であり電界分布に挙動を作用されないラジカルによってほぼ支配されており、慣性力の影響を受けることはないためである。

2. マイクロチャネル上に作成した非晶質炭素膜の膜構造と機械的特性

(a) 膜の構造および機械的特性評価

- i. 片端開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど膜厚が小さくなりコーティングの不均一性が顕著に見られたが、印加する負のパルス電圧値を大きくすることで均一性は向上した。開口部から鉛直下向きに入射してくるイオンの慣性力は印加する負のパルス電圧値に比例するため、印加する負のパルス電圧値を大きくすることでマイクロチャネルのより深部までイオンが到達するようになるためである。
- ii. 膜の断面には開口部に向かって斜めに筋が形成されており、開口部から鉛直下向きに入射してきたイオンがマイクロチャネル内部に形成される水平成分の電界によって引きつけられ、表面に対し斜めに入射することで膜が形成されたことを示唆している。一方で、両端開口サンプルの場合、片端開口サンプルに対してアスペクト比が半分になるためコーティングの均一性は向上し、膜厚のみならず膜断面の筋の形成向きについても中心位置に対して対称性が見られた。
- iii. ナノインデンテーション法によって膜の硬さを測定した結果、片端開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど硬度が向上した。また両端開口サンプルの場合には片端開口サンプルに比べて全面的に低硬度であり、硬さの分布結果については中心位置に対して対称性が見られた。
- iv. ラマン分光分析によって膜の構造を解析した結果、片端開口サンプルの場合、コーティング位置が深くなればなるほど G ピーク中心位置は非常に高い位置から減少し、かつ FWHM(G) は増大していき、膜の構造はアモルファス化していく。また両端開口サンプルの場合には片端開口サンプルと同様の傾向を示し、分布結果についても中心位置に対して対称性が見られた。

(b) プラズマシミュレーションによる粒子挙動解析結果

- i. アスペクト比が大きくなるにつれて、入射フラックスは減少していく傾向が見られた。しかしながら、印加負電圧に比例してイオンの入射エネルギーは増大していくため、イオンフラックスの深さ方向への分布の均一性は向上していった。その結果、膜厚の均一性も向上したといえる。両端開口の場合には、入射フラックスが中心位置を境に対称性を有しており、膜厚分布にも対称性が見られたといえる。
- ii. アスペクト比が小さい開口端付近では、入射フラックスはラジカルにおもに支配されており、イオンの影響は非常に小さい。しかしながら、ラジカルは電界の影響を受けず空間を拡散している非荷電粒子であるため、マイクロ空間内で拡散できる深さには限界がある。イオンは電界によって深さ方向に加速されるため、アスペクト比が 10 程度ではラジカルの入射はほぼ無視できるようになり、高いエネルギーを有するイオンの入射が支配的になる。これにより高いアスペクト比の位置において膜の高密度化が進み、硬度が向上したものと考えられる。一方で両端開口の場合には、ラジカルの拡散領域が片側開口の場合に比べ拡大している。そのため膜厚の均一性は向上した一方で、チャネル全体にわたってラジカルの影響が無視できず全体的に硬度が低下したものといえる。

3. 側面上に作成した a-C:H 膜の膜質変質の要因

- (a) プラズマシミュレーションによりトレンチ各面へのイオンとラジカルの入射挙動を解析した結果、上面・底面に比べ側面への入射挙動は著しく異なっており、イオンの入射角および入射エネルギーは小さくなり、一方でラジカルの入射比率は大きくなっていった。こうした側面のみで見られる入射挙動の不均一性によって側面上の a-C:H 膜の膜質により大きな違いが生じてまったと考えられる。原因の一つとして考えられるのがスパッタリングの影響であり、そしてもう一つ別の要因として考えられるのがラジカルの入射比率の違いによる膜の組成変化の影響である。
- i. スパッタリング：上面・底面とは異なりイオンは側面へ傾斜して入射してくるため、よりスパッタリングの効果が発現しやすいといえる。実際、平板上に作成した a-C:H 膜に対してアルゴンスパッタを行った結果、G ピーク位置の高波数側へのシフトと FWHM(G) は減少する方向へのシフトがそれぞれ確認できた。
 - ii. ラジカルの入射比率の不均一性：マイクロトレンチ側面上の a-C:H 膜についてもやはり、こうした側面のみで見られる入射挙動の不均一性によって側面上の a-C:H 膜の膜質により大きな違いが生じてまったと考えられる。しかしながらマイクロトレンチ側面上にはマクロトレンチの場合とは異なり、イオンが入射面に対してほぼ水平に入射してくるためスパッタリングの影響は無視できる程小さい。そのため、この場合に原因として考えられるのはラジカルの入射比率の違いによる膜の組成変化の影響である。ラジカルは電界に作用されことなく空間中を拡散し、表面に入射するため入射エネルギーが非常に小さい。こうしたラジカルの入射比率の不均一性が原因となり入射エネルギーの不均一性および組成の不均一性を生じさせ、結果、側面の膜質に大きな変質を生じさせてしまったと考えられる。実際、側面に入射するラジカルの入射比率は上面・底面への入射比率に対して非常に大きく、そしてこのラジカルの入射比率の不均一性は印加する負のパルス電圧に比例して大きくなっていった。こうしたラジカルの入射比率の不均一性が印加する負のパルス電圧値に比例して拡大していく傾向は、膜質の変質度合いが負のパルス電圧値に比例して同様に拡大していく傾向と非常に類似しており、膜質の決定と強い相関を有しているといえる。
- (b) 側面の膜質の変質を生む要因としてスパッタリングとラジカルの入射率の不均一性が要因として考えられ、そしてそれらについてどちらが支配的かはスケールに対する依存性がある。
- i. 膜質変質のための第一義的要因：プラズマシミュレーションにより得られたイオンの入射角と入射エネルギーの解析結果をもとに、マクロトレンチ、マイクロトレンチ、マイクロチャネル側面上でのスパッタ率 $Y(E, \theta)$ を算出すると、 $Y(E, \theta; \text{macro-trench}) \gg Y(E, \theta; \text{micro-channel}) \gg Y(E, \theta; \text{micro-trench})$ となり、G ピーク中心位置もおおよそ高波数側からこの順に並んでいる。しかしながらその一方で、ラジカルの入射率 (Incident Ratio of Radical: $I.R.R$) と G ピーク中心位置には相関性は見られない。そのため、スパッタリングが膜質の変質のための第一義的要因として作用しているといえる。
 - ii. 膜質変質のための第二義的要因：マイクロチャネル上の a-C:H 膜はアスペクト比に依存して膜質が変質していくが、一方で算出したマイクロチャネル側面でのスパッタ率はアスペクト比に対して明確な依存性がないため、膜質とアスペクト比の相関につ

いて説明できない。そこで、マイクロチャネルのアスペクト比に対する $I.R.R$ の違いについて着目すると、 $I.R.R(\text{microchannel}_{\text{top}}) > I.R.R(\text{microchannel}_{\text{middle}}) > I.R.R(\text{microchannel}_{\text{bottom}})$ となっており、G ピーク中心位置も高波数側からこの順に並んでいることがわかる。そのため、スパッタ率が同程度の際にはラジカルの入射比率が第二義的に膜質の変質にとって支配的な要素となり作用しているといえる。

付録A プラズマシミュレーション結果と理論的 整合性および収束性評価

A.1 理論的整合性評価

プラズマシミュレーション結果の理論的整合性を評価するため、負のパルス電圧値印加時 (-5 kV: 10~15 μ s) にける理論的なイオンシース長とプラズマシミュレーション結果から算出されるイオンシース長の時間進展結果を比較した。

イオンシース電場によって被コーティング物に垂直に加速されるイオン電流密度 J_1 は Child-Langmuir の式により

$$J_1 = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2q}{m_i}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{r^2} \quad (\text{A.1})$$

で与えられる [8-10]. ここで ϵ_0 は真空の誘電率, q はイオンの電荷, m_i はイオンの質量, V_0 は印加電圧, r はシース半径である. また, プラズマ密度を n_0 , 電子温度を T_e とすると, シース端におけるイオン電流密度 J_2 はイオンシースの進展速度 dr/dt を用いて

$$J_2 = 0.61nq \left(\frac{dr}{dt} + \sqrt{\frac{T_e}{m_i}} \right) \quad (\text{A.2})$$

と表される [11]. ここで $J_1 = J_2$ とすることにより, イオンシースの進展速度は (A.3) のように求めることができる.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{4\epsilon_0}{9 \times 0.61n_0} \sqrt{\frac{2}{m_i}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{r^2} - \sqrt{\frac{T_e}{m_i}} \quad (\text{A.3})$$

なお, (A.3) のイオンシースの進展速度 $dr/dt = 0$ によって導出されるのが (1.3) で表されるイオンシースの定常長である. 初期シース半径 $t = 0$ での初期シース半径 r_0 を用いて (A.3) を積分することによりイオンシース長の理論的な時間進展式を求めることができる. ここで r_0 は (A.4) のように表すことができる.

$$r_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 V}{en_0}} \quad (\text{A.4})$$

また, 比較対象としたプラズマシミュレーション結果は第5章に示す-5 kV 印加時のバルクシミュレーション結果で計算条件は Figure 5.1 および Table 5.2 に示してある. イオンシース端における電位 V は電子温度 T_e によって求まり, その値は理論的に

$$V = \frac{kT_e}{2e} \quad (\text{A.5})$$

であることが知られているため, この (A.5) を用いてプラズマシミュレーション結果からイオンシース端を定義した.

Figure A.1 に両者を比較した結果を示す. 理論的なイオンシース長とプラズマシミュレーション結果から算出したイオンシース長は, ほぼ同一の挙動を示しており, つまりプラズマシミュレーション結果の理論的整合性を保証しているといえる.

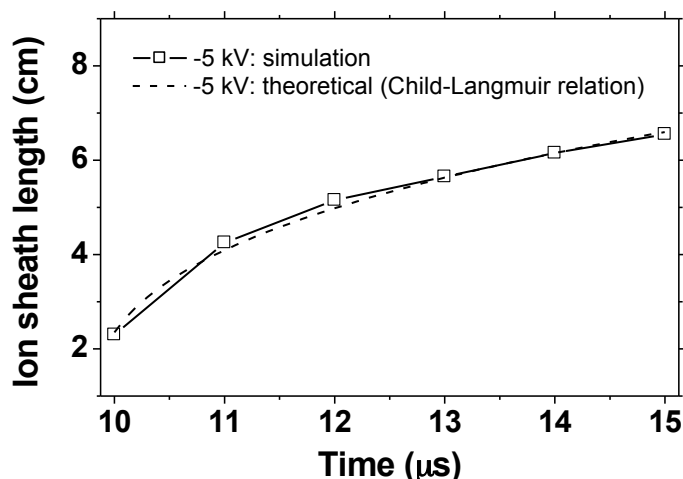


Figure A.1: Comparison of theoretical and analytical ion sheath length with respect to the applied pulse time.

A.2 収束性評価

本研究ではマイクロ・ナノ空間でのプラズマシミュレーションを可能にするため二段階計算を行った。二段階計算においては A.1 で論じたように、既に理論的整合性が保証されたバルク空間内でのプラズマシミュレーション結果を初期条件として用いて、第二段階目のマイクロ・ナノ空間でのプラズマ挙動解析を行う。そのためバルク空間でのプラズマ挙動からマイクロ・ナノ空間でのプラズマ挙動へとシミュレーションプロセスに不連続性が生じており、この整合性を評価する必要があるといえる。しかしながら、プラズマ挙動を理論的に体現する代表的な物理量の次元のスケールのほとんどはミリスケール以上であるため、マイクロ・ナノ空間内でのプラズマ挙動を理論的に評価することは非常に難しい。そこで本研究では、マイクロ・ナノ空間内でのシミュレーション結果の整合性を評価するために計算結果自体の収束性を評価した。評価対象としたのは、A.2.1 に記す超粒子数の時間進展結果と A.2.2 に記すメッシュスケールである。

A.2.1 時間依存性

評価対象としたプラズマシミュレーション結果は-5 kV 印加時のマイクロ空間内でのシミュレーション結果で計算条件は Figure 5.1 および Table 5.2 に示してある。第 5 章におけるマイクロプラズマ計算では 13.0~13.1 μs まで計算を進めることにより得られた解析結果から入射フラックス、入射エネルギー、入射角、入射粒子比率等の結果を算出した。そこで本節ではイオン、電子およびラジカルそれぞれの超粒子数の時間進展挙動を評価することにより、13.0~13.1 μs におけるプラズマ挙動に収束性について考察した。

Figure A.2 にイオン、電子およびラジカルそれぞれの超粒子数の時間進展挙動結果について示す。横軸は二段階目のマイクロプラズマ解析開始時間 (13.0 μs) からの計算終了まで (13.1 μs) の時間進展を表す。その結果、電子の超粒子数は時間進展によらずほぼ一定であるのに対し、イオンとラジカルの超粒子数は初期超粒子数から減少していきその後収束していく傾向が見られた。イオンとラジカルの粒子数が減少していくのは、それぞれトレンチ表面に入射することにより粒子が

消滅するためである。一方で電子の超粒子数が一定なのは、電界によるマイクロ計算領域空間における上端境界から外側へのフラックスによる電子の減少と、トレンチ表面へのイオン入射に伴う二次電子放出による電子の生成が釣り合うためである。また、この結果は解析時間の進展に伴うプラズマ挙動の収束性を示しており、 $13.1 \mu\text{s}$ におけるプラズマ解析結果から入射フラックス、入射エネルギー、入射角、入射粒子比率等の結果を算出した本研究におけるシミュレーション結果の妥当性を保証しているといえる。

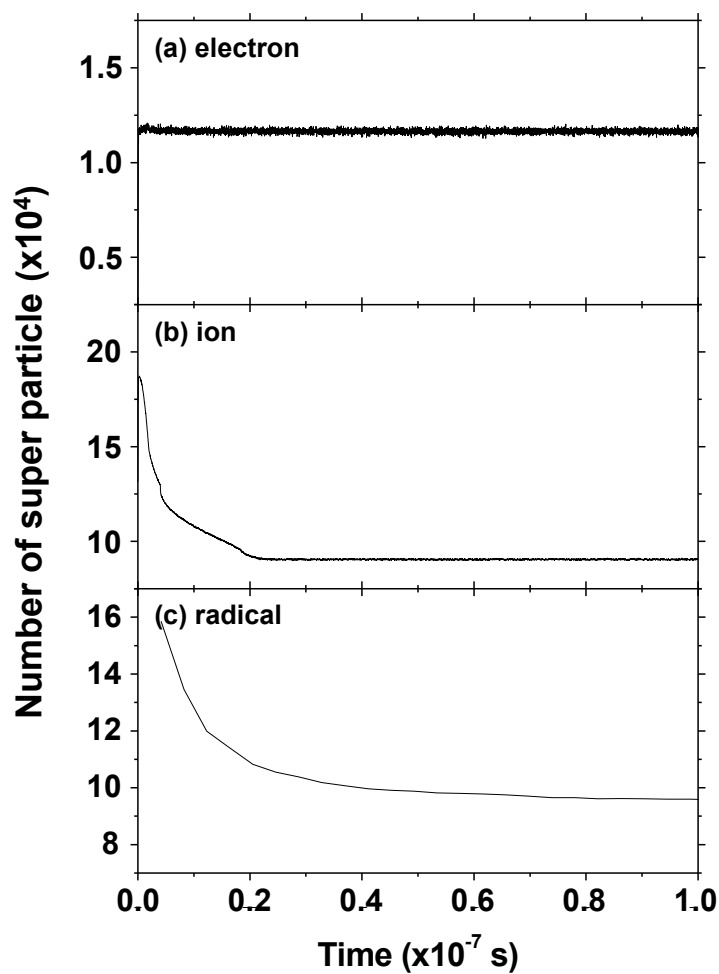


Figure A.2: Number of super particle with respect to the progress of time. Initial time is set at start time of 2 step calculation ($13 \mu\text{s}$).

A.2.2 メッシュのスケール依存性

評価対象としたプラズマシミュレーション結果は第5章に示す-5 kV印加時のマイクロ空間内のシミュレーション結果で計算条件は Figure 5.1 および Table 5.2 に示してある。第5章の計算においてはメッシュのスケールとして $0.1 \times 0.1 (\mu\text{m})^2$ としたが比較のためここではメッシュスケールが $0.2 \times 0.2 (\mu\text{m})^2$ の場合および $0.25 \times 0.25 (\mu\text{m})^2$ の場合においても計算を行い解析結果をそれぞれ比較した。Figure A.2 にイオンフラックス結果を示す。A.2.1 で示したように、 $13.1 \mu\text{s}$ のプラズマ挙動には収束性が見られたため、ここでも $13.1 \mu\text{s}$ におけるプラズマ解析結果からイオンフラックスを算出した。その結果、メッシュスケールに対するイオンフラックス結果には収束性があることが確認された。これはつまり $0.1 \times 0.1 (\mu\text{m})^2$ のメッシュスケールで計算を進めた本研究におけるシミュレーション結果の妥当性を保証しているといえる。

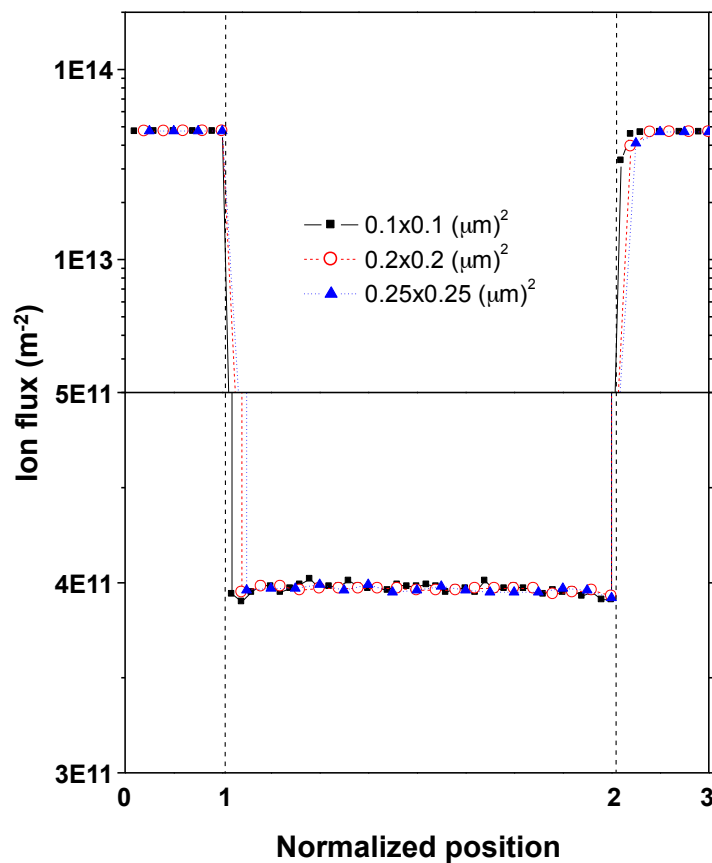


Figure A.3: Scale dependence of mesh on the analytical result of incident ion flux.

付録B イオンアシスト法による膜の均一性改善

バイポーラ PBII法は被コーティング物に直接、正または負の高電圧を印加することでプラズマの生成・注入が可能となる三次元的なコーティング手法として近年注目を浴びているが、第4章に示したようにピッチ: 20 mm, アスペクト比:1.0のマクロトレンチ側面上に作成した a-C:H 膜は、入射フラックスあるいはエネルギーの低下により膜質の不均一性が生じてしまう事が明らかになった。そこで本章ではバイポーラ PBII 法&D 法によるマクロトレンチへの a-C:H 膜の作成に際し、原料ガスのトルエンに加え不活性ガスであるアルゴンを同時に添加することでイオンアシスト効果による膜の均一性改善への効果を評価した。

B.1 イオンアシスト法

バイポーラ PBII&D 法ではまず、被コーティング物に直接、正の高電圧パルス印加することにより高密度なグロー放電プラズマを周囲に形成する。そして、その直後に負の高電圧パルスを直接被コーティング物に印加し、その周囲にイオンシースと呼ばれるイオンを加速する電界を形成する。このイオンシースにより加速されたイオンが被コーティング物の各面に垂直に入射することで、複雑な三次元形状物への成膜が可能となるため、均一なコーティングを実現するためにはイオンシースの長さや被コーティング物のスケールとの関係性は非常に重要である。実際第4章では、バイポーラ PBII 法を用いてピッチ: 20 mm, アスペクト比:1.0のマクロトレンチ上への a-C:H 膜のコーティングを行ったが、トレンチ側面での膜厚は上面・底面に比べ小さく、硬度も低下してしまい均一な成膜はなされなかった。その原因として、プラズマシミュレーションによるイオン・ラジカルの粒子挙動解析により、イオンシースの長さがマクロトレンチのスケールに比べて大きいため側面に沿ったイオンシースの形成がなされず、イオンの入射量の低下と入射エネルギーの低下に起因するためであることがわかった。このように複雑形状物上に a-C:H 膜を作成する際には不均一性が生じてしまうが、これを解消する手段として a-C:H 成膜時のイオンアシスト効果の利用が考えられる。

イオンアシストとは、a-C:H 膜の作成時に原料ガスである炭化水素イオンに加え不活性なアシストイオンを同時に添加して成膜を行う手法であり、アシストイオンのエネルギー輸送によって炭化水素イオンのより高エネルギーでの入射を促し、膜質の向上を図ることができる。こうしたイオンアシスト効果には、基板と堆積膜の間に混合層の形成する効果（くさび効果）、アシストイオンが堆積膜を押し込み膜の緻密化を促す効果（押し込み効果）、アシストイオンと原料である炭化水素イオンの衝突によって入射エネルギーを増加させる効果などがあるとされている。従来イオンアシストは、CVD 法の入射エネルギーの低さを補うために、アシストイオンをイオンビームとして照射する手法で用いられ、近年では IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法と呼ばれている。IBAD 法においては主に Ar^+ イオンを照射することによって a-C:H 膜の硬度や密着性を向上させることが可能である [88][89]。また、こうしたイオンビームを利用したイオンアシストだけでなく、イオン注入法においても原料ガスに不活性ガスを混合することによってイオンアシス

ト効果の発現を目的とした研究も報告されており [90], バイポーラ PBII&D 法においてもイオンアシスト効果を利用した膜の均一性の改善が期待できるといえる。

B.2 実験方法

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) を用意し, バイポーラ PBII&D 法を用いて 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. それによって a-C:H 成膜時にアルゴンガスを混合することによる, アルゴンイオンアシスト効果の有用性について明らかにする.

本実験においてはバイポーラ PBII&D 法の負のパルス電圧値を -2kV とし a-C:H 膜を作成した. アルゴンガスはアシスト効果のみならず, エッチングによる成膜率の低下を招いてしまうことから, 流入量は重要な指標であることから, 本実験においてはアルゴンを原料ガスのトルエンに対して流量比 0, 5, 10, 20, 40, 80 % と適宜変化させながら成膜を行った. 成膜条件の詳細は Table B.1 に示す.

マクロトレンチはアルミニウム合金製で, 各表面にシリコン基板を貼り付け成膜を行った. マクロトレンチ上に貼り付けるシリコン基板およびマクロトレンチはコーティング前にアセトンで 10 分間の超音波洗浄と, アルゴンスパッタによる表面の洗浄を行った. 成膜に使用したシリコン基板の配置方法と各サンプルの名称は Figure 4.1 示した通りである. 作成した a-C:H 膜の膜厚と内部応力の算出には表面粗さ計, 硬さは超微小硬さ試験機を用いたナノインデンテーション試験によってそして膜の密着性についてはスクラッチ試験を用いて計測した. 内部応力算出時には (B.1) に示す Stoney の式を用いた.

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{3(1 - \nu_s) R t_F} \quad (\text{B.1})$$

ここで E_s は基板のヤング率, ν_s は基板のポアソン比, t_s は基板の厚さ, t_F は薄膜の厚さである. 表面粗さ計により基板の反りの曲率半径 R を測定すれば (B.1) から内部応力の算出が可能である. また, ナノインデンテーション試験における試験荷重は 1 mN で各計測点につき 4 点の平均をとった. そして膜の構造についてはラマン分光分析法 (Ar laser: 532 nm) により評価した. さらに, とくに側面上の膜については FTIR 測定を行い, より詳細な構造分析を行った. ラマン分光法では, 試料にある波長のレーザー光を照射したときに試料で散乱される光を測定するのに対し, FTIR 法においては試料に赤外光を照射し, 照射光の波長 (波数) の吸収特性を解析・測定することで結合に関する情報を反映した吸収スペクトルを得ることができる. FTIR 法ではこうして得られた吸収スペクトルに対し, 結合に関する豊富なスペクトルライブラリを活用することにより, 詳細な構造評価が可能である.

Table B.1: Coating conditions of a-C:H film on the macrotrench by using ion assist deposition.

| Precursor gas | Toluene | Ar |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Flow rate ratio | — | 0, 5, 10, 20, 40, 80 % |
| Deposition pressure | 0.4 Pa | |
| Positive pulse voltage | +1.5 kV | |
| Negative pulse voltage | -2.0 kV | |
| Pulse frequency | 4kHz (one bipolar pulse cycle=250μs) | |

B.3 結果および考察

B.3.1 機械的特性評価

Figure.B.1 にアルゴンの流入量変化に伴う、マクロトレンチ上に作成した a-C:H 膜の膜厚・膜厚比の計測結果を示す。膜厚結果を見るとアルゴンの流入量の増大に伴い成膜率は減少するが、膜厚の均一性は向上する事がわかる。さらに膜厚比の結果を見れば、80 %の流量比でアルゴンを添加し成膜を行った場合の側面の膜厚比は、それ以外の場合 (0, 5, 10, 20, 40 %) の場合に比べ約 10 %ほど向上している事がわかる。このように多量にアルゴンを添加する事で特にトレンチ上面への過度なイオンの入射を押さえる事ができたためであると考えられる。

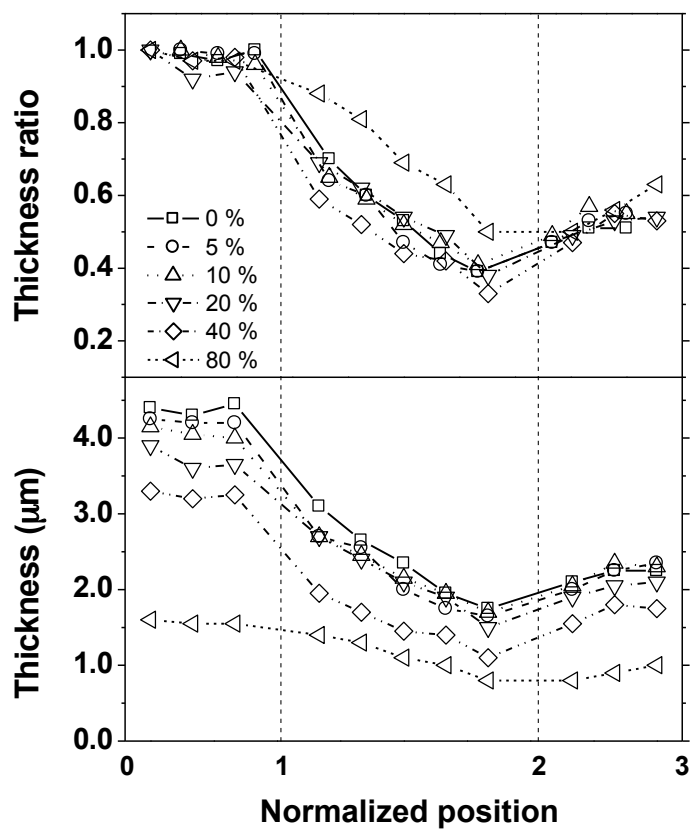


Figure B.1: a-C:H film thickness and thickness ratio of deposited on the trench surface with respect to the Ar flow ratio.

Figure.B.2 にアルゴン流入量に対する平板上あるいはマクロトレンチ各面上に作成した a-C:H 膜の硬さ試験結果を示す。平板あるいはトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜についてはアルゴンの流入量の増大に比例して硬さは増大した。これはアルゴンイオンの押し込み効果により、より緻密な膜の形成がなされたためであると考えられる。また、Figure B.1 の膜厚結果が示すように、アルゴンイオンを添加すればするほど成膜率が小さくなる。低い成膜率でのコーティングはまた、より緻密な膜の形成を可能にする。これらの効果が相まってアルゴンの流量比と硬さの間に正の相関を見出す事ができたものといえる。さらにまた底面→上面→平板の順に硬さが増大していくこともわかった。第1章で触れたように一般的に膜の硬さは C-C sp^3 結合に依存しており、そしてそれはまたイオンの入射エネルギーと正の相関があるとされている。そのため、高いエネルギーでのイオンの入射がなければ、C-C sp^3 結合が形成されず低硬度な PLC 膜となってしまう。底面へのイオンの入射過程においては、エネルギーの小さいイオンは途中で側面にトラップされるため、結果的に底面へは平板あるいは上面に比べ選択的により大きいエネルギーを持ったイオンのみが入射することになる。さらに、上面は凸の形状を有しているため、これに沿って形成される電界によってイオンが引きつけられることで平板に比べ高いエネルギーを有したイオンの入射頻度が高くなる。これを受けて、底面→上面→平板の順に硬さが増大していったと考えられる。一方で側面上の膜については、もともと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ず、結果、上面・底面に比べ硬さが非常に低下していたが、この傾向はアルゴンを添加しても変わらなかった。

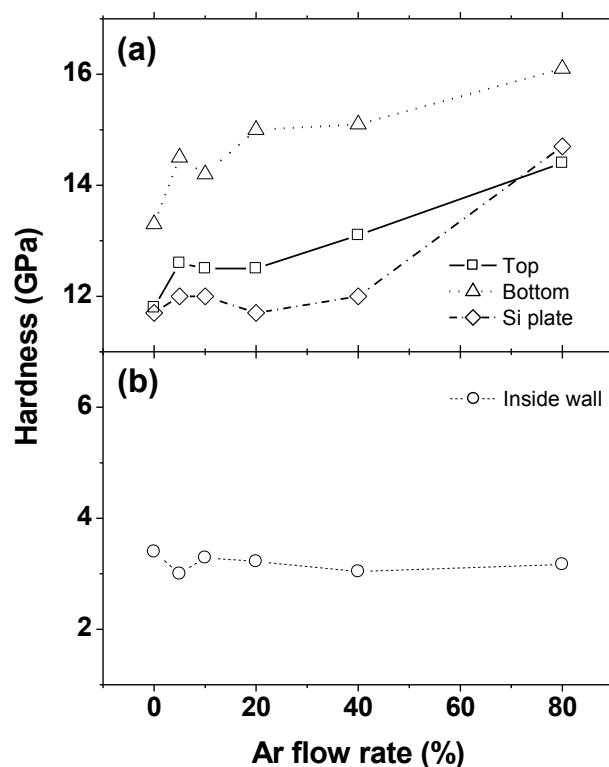


Figure B.2: Indentation hardness of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio.

Figure B.3 に (B.1) の Stoney の式から算出した内部応力の算出結果を示す。a-C:H 膜内部に生じる内部応力は圧縮応力であるため、硬さとは正の相関があるとされている。実際、平板あるいは上面・底面上に作成した a-C:H 膜の内部応力はアルゴンガスの流入量の増大とともに増加しており、また、各流入量において内部応力は底面→上面→平板の順に大きくなっており、硬さ試験の結果と同様の傾向を示した。これらは Figure B.4 に示す、硬さと内部応力の相関関係を示した結果からも確かに確認できた。また、側面上に作成した a-C:H 膜の内部応力はやはり硬さ同様、平板あるいはトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜の内部応力に比べ小さくなった。

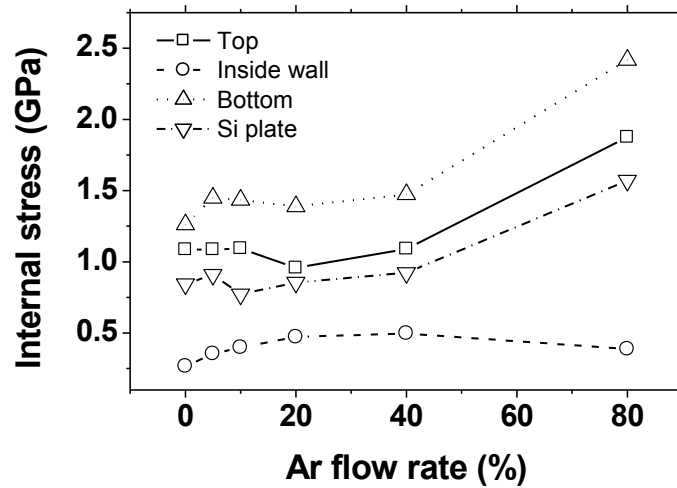


Figure B.3: Internal stress of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio.

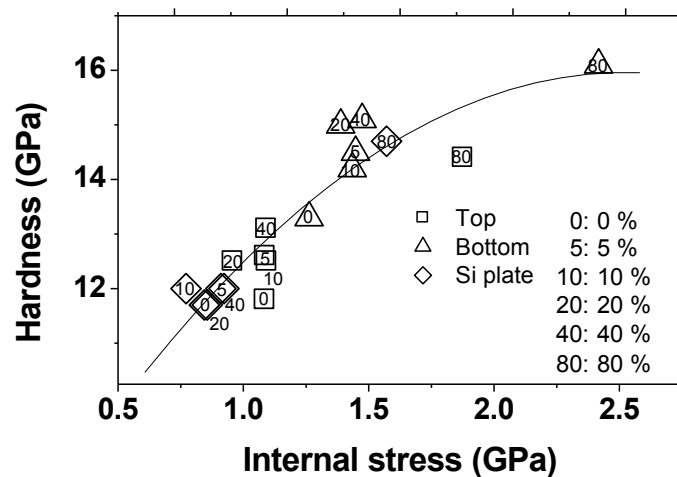


Figure B.4: Indentation hardness as a function of internal stress.

Figure B.5 にスクラッチ試験による密着力測定結果を示す。平板あるいはトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜についてはアルゴンの流入量の増大に伴い密着性は増大する傾向があった。アルゴンイオンのアシスト効果により、膜とシリコン基板の間に混合層の形成がなされた(くさび効果)ためであると考えられる。a-C:H 膜の形成の初期段階においては、基板表面上の蒸着原子は高いエネルギーを有するイオンから衝突によって強い衝撃と同時にエネルギーを受けとり、基板中にノックオンされる。こうして基板と a-C:H 膜間の界面には基板原子と蒸着原子の混合層(ミキシング層)が形成され、この基板へ侵入した蒸着原子をアンカーとして a-C:H 膜が形成されると、基板にくさびを打つような構造となり非常に強い密着力を得るようになる。こうしたくさび効果による混合層の形成には押し込み効果と同様、高いエネルギーでのアルゴンイオンの入射が必須である。しかしながら、アルゴンの流入量 10~20% においては、底面に比べ上面の密着力の上昇がより著しいことから、アルゴンイオンの入射エネルギーのみならず、入射頻度がより大きな因子になっているものと考えられる。また、側面での密着力がアルゴンの添加とともに逆にやや減衰しているのは、スパッタ等のアシスト以外のアルゴンの効果が発現し、構造的な欠陥を含む膜が形成されてしまったためであると考えられる。このことについては次節以降、ラマン分光分析法、FTIR 法による膜の構造分析によって明らかにしていく。

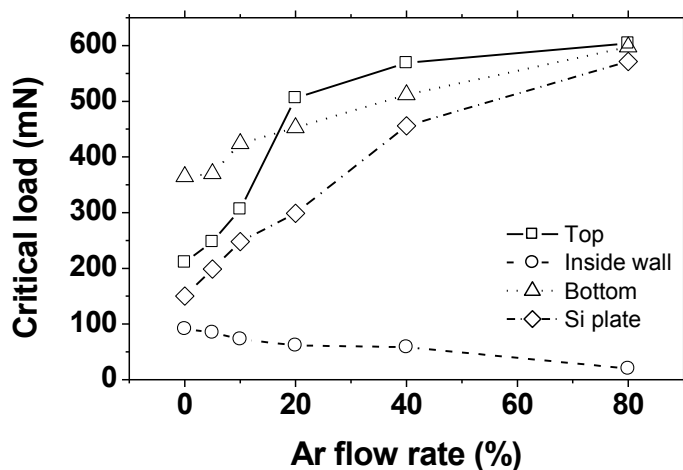


Figure B.5: Critical load of a-C:H films deposited on the trench surfaces with respect to the Ar flow ratio.

B.3.2 構造評価

Figure B.6 にアルゴンを (a) 0, (b) 40, (c) 80 %それぞれ添加したときの平板およびトレンチ各面上に作成した a-C:H 膜のラマンスペクトルを示す。平板およびトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜に対するラマンスペクトルについてはいずれのアルゴン流入量に対してもほぼ同一の挙動を示した。しかしながら側面上の a-C:H 膜に対するラマンスペクトルについてはこれらと著しく異なる形状を示した。アルゴン流入比 0 % の場合には、平板あるいはトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜のスペクトルに比べ、D ピークの G ピークに対する強度比が大きいスペクトルが得られるが、これにさらにアルゴンを 40, 80 % と添加していくと、ベースラインである蛍光成分の傾きが急なスペクトル形状になっていく (Figure B.6 (d))。a-C:H 膜のラマンスペクトルの蛍光成分についてはこれまで多くの研究がなされており [91][92][93][94][95]、一般的にはバンドギャップよりも大きなエネルギーを照射することで発生した過剰キャリアが再結合時に発現する蛍光であるとされる。しかしながら、水素が飽和している場合や膜中に欠陥がある場合には、キャリアの tunneling あるいは hopping による非励起再結合が起こりうることもされており [96]、側面でのこうした特異なラマンスペクトル挙動を説明するためにはより詳細な構造分析の必要があるといえる。

そこで側面上の膜に対し FTIR 分析による、さらなる構造評価を行った。Figure B.7 に FTIR 分析の結果を示す。2900 cm^{-1} 付近に現れるピークは、炭素・水素間の結合に対応し [97]、アルゴンを添加すればするほどこのピークが小さくなっていくことがわかる。これはつまりアルゴンイオンのスパッタ効果により水素脱離が起こったことが原因であると考えられる。また、1370 cm^{-1} ~1450 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 付近に現れるピークはそれぞれ炭素間結合、炭素間二重結合に対応し [97]、アルゴンを添加すればするほどこのピークもまた小さくなっていくことがわかる。原因として考えられるのがラジカル入射の影響である。

バイポーラ PBII&D 法に特徴的なこととして、気相中でさまざまな粒子種が生成されるため、表面に入射する粒子種も非常に多様であるという点がある。これはつまり膜の構成要素となるべき望ましい粒子種だけでなく、膜特性を劣化させる不純物の要因となる粒子種も入射してくるということを意味する。入射した粒子はその後、表面に物理吸着した状態で、自らがもつ余剰のエネルギーを消費しながら表面上を動き回る (表面マイグレーション)。その間、エネルギー的に安定な位置に出くわすと、粒子はそれ以上動き回ることなく、安定な化学結合を形成し (化学吸着状態)、膜の一部となる。一般的にはエネルギー的に安定な位置とは、表面ダングリングボンドが存在する場であり、表面マイグレーション距離は入射時にその化学種がもつ運動エネルギー、基板温度、および表面状態 (特にダングリングボンド密度) に依存する。これまで議論してきたように、特にトレンチ側面においてはラジカル入射が支配的であるが、非荷電粒子であるラジカルは電界によって加速されることがなく表面に入射するエネルギーが非常に小さい。そのため、ラジカルが主体となる側面上の成膜では表面マイグレーションによる効果が乏しく、膜の構造的欠陥が生じやすくなるため特異なラマン挙動を示したものと考えられる。また、アルゴンを添加すればするほど、イオンに対するラジカル入射比率がより大きくなるため、1370 cm^{-1} ~1450 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 付近に現れる炭素間結合、炭素間二重結合のピークが減少したのと考えられる。

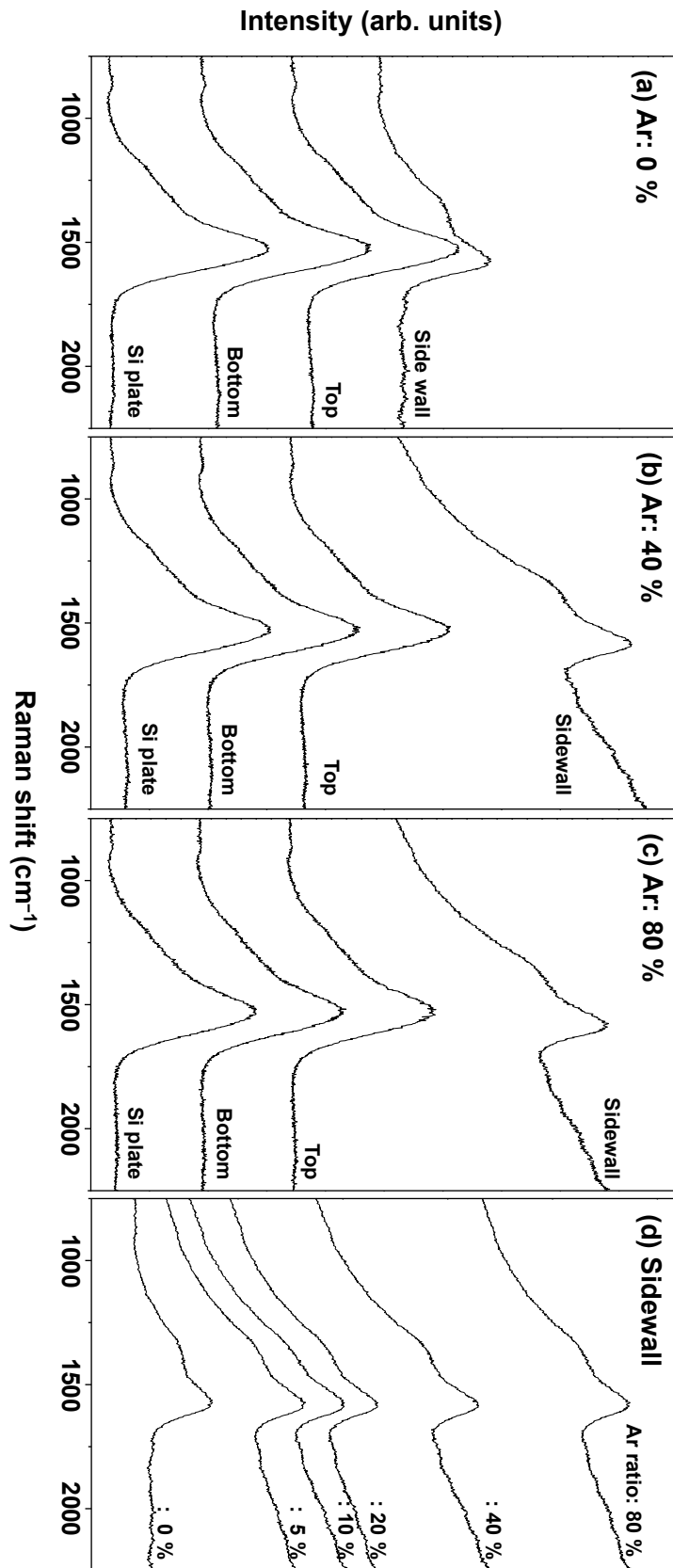


Figure B.6: Raman spectra of a-C:H film deposited on Si plate or macro trench with respect to the Ar flow ratio (a) 0 %, (b) 40 % and (c) 80 %, respectively. (d) is showing the dependance of Ar flow rate on the shape of Raman spectra of a-C:H film on the sidewall.

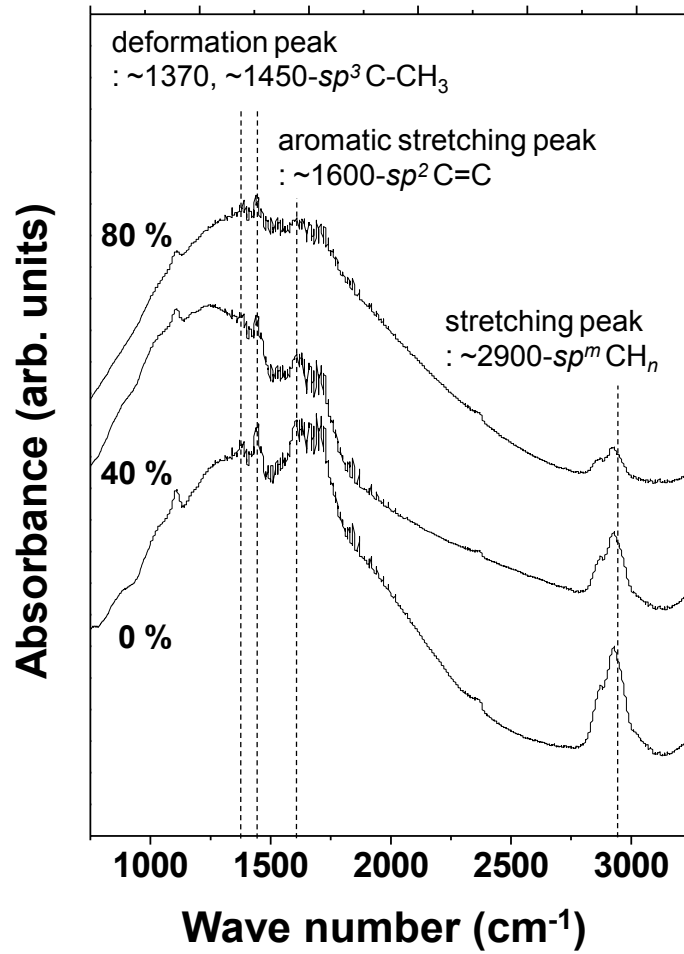


Figure B.7: FTIR spectra of a-C:H film deposited on sidewall surface of macrotrench with respect to the Ar flow ratio (a) 0 %, (b) 40 % and (c) 80 %, respectively.

Figure B.8 に G ピーク中心位置とアルゴン流量比の結果を示す。平板およびトレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜についてはアルゴンを添加すればするほど、G ピーク中心位置は高波数側にシフトしていることがわかる。また、Figure B.9 に FWHM(G) とアルゴン流量比の結果を示す。平板およびトレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜についてはやはりアルゴンを添加すればするほど大きくなっていく傾向が見られた。これはつまり a-C:H 膜の構造が PLC → DLC へと変遷していることを示唆しており、Figure B.2, B.3 に示すインデンテーション硬さや内部応力結果と非常に整合性があるといえる。また Figure 10 に先行研究で得られた a-C:H 膜による G ピーク中心位置と FWHM(G) の相関関係 (■) を表した結果を示す。当該データ上に本研究で得た、平板およびトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜に対するラマンデータをプロットすると 1535 cm^{-1} ~ 1540 cm^{-1} の位置において、先行研究のデータ群とほぼ同一の曲線状にプロットされた。そしてまた、同一曲線上において、G ピーク中心位置が低波数側から高波数側にシフトしていくことが確認できる。本研究の成膜条件である、負のパルス電圧値 -2 kV で作成した a-C:H 膜は本来、 1540 cm^{-1} 以下のやや PLC 側にプロットされる。このことから、Figure 8 および Figure 9 で示された G ピーク中心位置と FWHM(G) のアルゴン流量比に対する挙動は膜質が PLC から DLC 側にシフトしたことを示唆しているといえる。

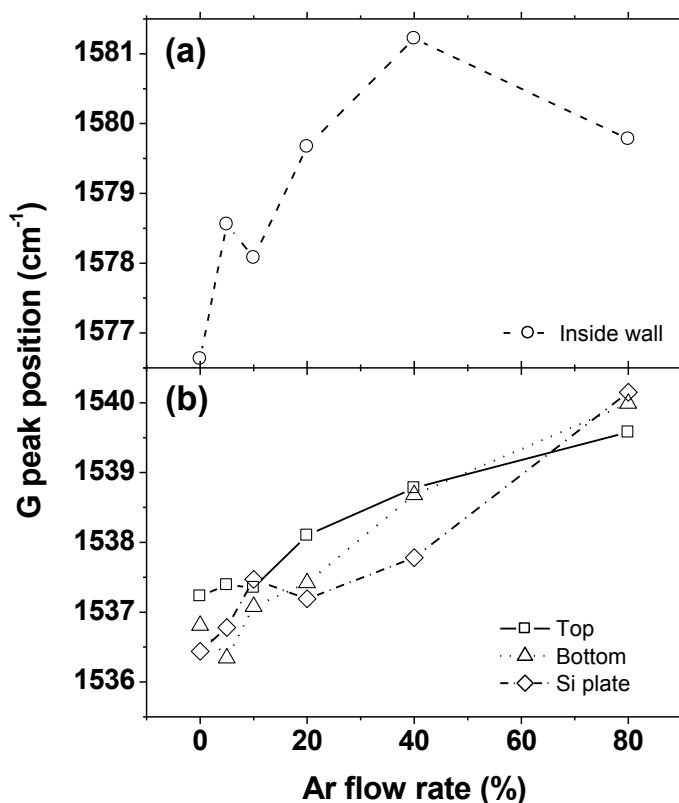


Figure B.8: G-peak position as a function of Ar flow rate.

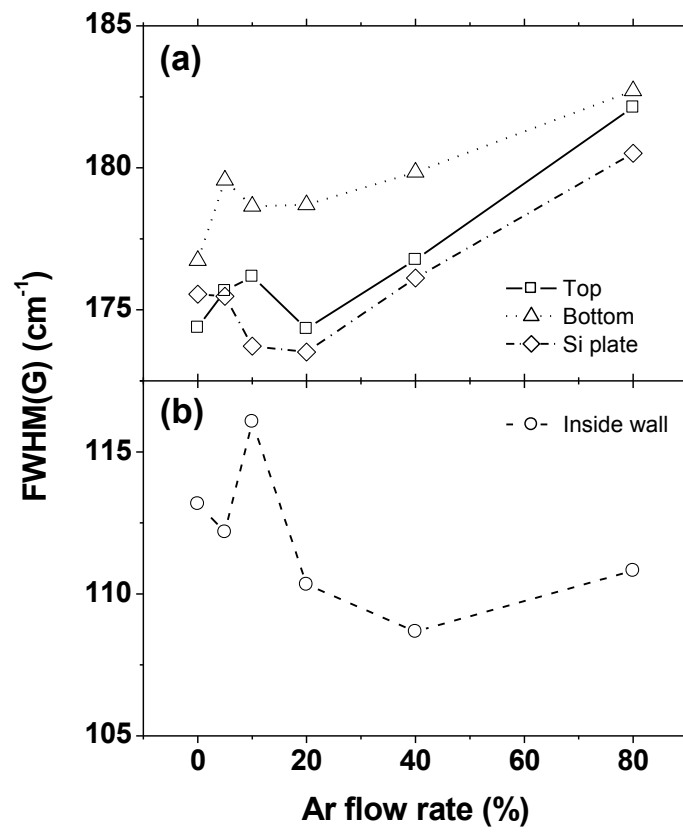


Figure B.9: FWHM(G) as a function of Ar flow rate.

一方で側面上にコーティングした a-C:H 膜については Figure B.8, B.9 に示すよう、アルゴンの添加量の増大とともに G ピーク中心位置は増加、G ピーク半値幅は減少していく傾向がみられた。これは平板あるいはトレンチ上面・底面上の a-C:H 膜の挙動とは異なり、もともとグラファイトライクな構造を有していた a-C:H 膜の構造がさらにグラファイト化していることを示唆している。この結果を Figure 10 に同時にプロットすると、通常の a-C:H 膜のプロット群から大きく外れた。このことは側面の a-C:H 膜は通常の PBII プロセスとは違うプロセスでコーティングされたことを示唆している。

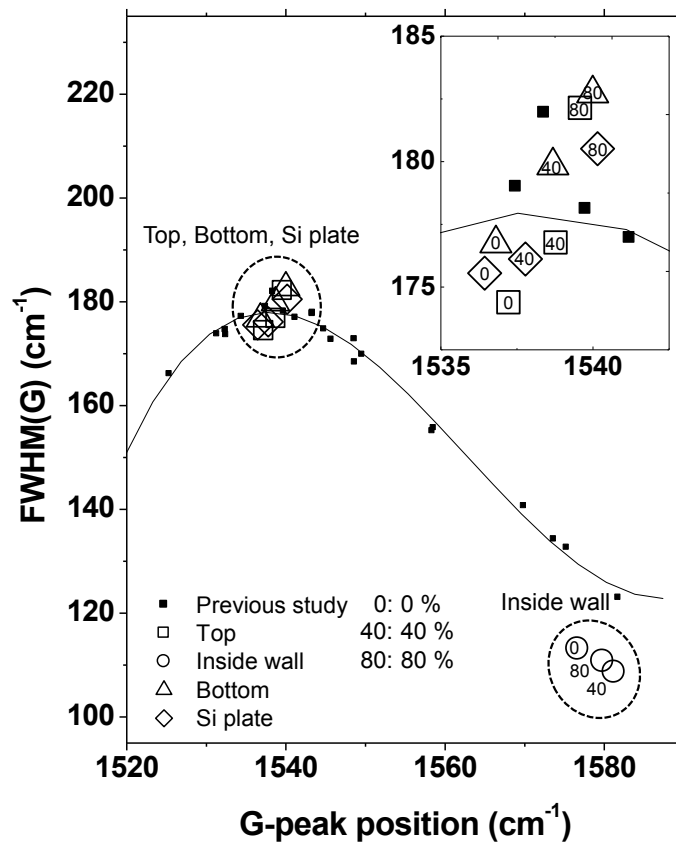


Figure B.10: FWHM(G) as a function of G-peak position.

B.4 小 結

バイポーラ PBII&D 法においてアルゴンガスをアシストイオンとして添加し、トレンチ形状物上への a-C:H 膜のコーティングを行うことで膜の均一性の改善を図った。以下に結論を示す。

1. 平板およびトレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜については、アルゴンイオンの添加とともに硬さ、内部応力、密着性が増し機械的特性が向上した。アルゴンイオンの押し込み効果、くさび効果によるものと考えられる。一方で側面上の a-C:H 膜についてはアルゴンイオンのアシストによるこれら機械的特性への効果は見られなかった。アルゴンイオンがアシストに必要なエネルギーを得ることができなかったことが原因であると考えられる。
2. ラマン分光分析法により膜の構造解析を行った結果、アルゴンの流入量に比例し平板およびトレンチ上面・底面上に作成した a-C:H 膜の G ピーク中心位置と FWHM(G) は増大した。これは膜の構造が PLC → DLC へとアモルファス化していることを示唆しており、硬さや内部応力のアルゴンの流入量に対する変化特性と整合性を有していた。一方で側面上の a-C:H 膜についてはアルゴンの流入量に比例し G ピーク中心位置が増大しと FWHM(G) は減少する傾向があった。これは側面上の膜がよりグラファイト化していることを示唆しているといえる。
3. FTIR 分析により、側面上の a-C:H 膜中の炭素間結合に対応するピークはアルゴンの流入量に比例して小さくなっていった。多量にアルゴンを添加することにより側面上へのフラックスは入射エネルギーが小さいラジカルが支配的になり、膜の構造的欠陥が生じたことが大きな要因あると考えられる。

参考文献

- [1] J. Robertson: *Mat. Sci. Eng. R.* 37, 317, 2002.
- [2] J. Robertson: *Phys. Rev. Lett.* 68, 220, 1992.
- [3] P. J. Fallon *et al.*: *Phys. Rev. B* 48, 4777, 1993.
- [4] M. C. Polo *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 9, 663, 2000.
- [5] Y. Lifshitz *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 4, 318, 1995.
- [6] V. I. Merkulov *et al.*: *App. Phys. Lett.* 73, 1228, 1999.
- [7] W. Jacob *et al.*: *App. Phys. Lett.* 63, 1771, 1993.
- [8] C. Casiraghi *et al.*: *Phys. Rev. B*, 72, 085401, 2005.
- [9] A. C. Ferrari *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 180-181, 190, 2004.
- [10] A. C. Ferrari *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* 75, 1893, 1999.
- [11] A. C. Ferrari *et al.*: *Phys. Rev. B*, 62, 11089, 2000.
- [12] M. T. Dugger *et al.*: *Int. Rel. Phys. Sym. Proc.* 26-35, 1998.
- [13] P. Koidl *et al.*: *Mat. Sci. Forum* 52, 41, 1990.
- [14] J. W. Zou *et al.*: *J. App. Phys.* 65, 3914, 1989.
- [15] W. M. M. Kessels *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 98, 1584, 1998.
- [16] T. Schwarz-Selinger *et al.*: *J. App. Phys.* 86, 3968, 1999.
- [17] M. A. Tamor *et al.*: *App. Phys. Lett.* 58, 592, 1991.
- [18] C. Donnet *et al.*: *J. App. Phys.* 85, 3264, 1999.
- [19] J. Robertson: *Adv. Phys.* 35, 317, 1986.
- [20] J. Robertson: *Mat. Sci. Eng. R.* 37, 317, 2002.
- [21] P. Koidl *et al.*: *Mat. Sci. Forum* 52, 41, 1990.
- [22] J. Robertson: *Diam. Relat. Mater.* 3, 361, 1994.
- [23] D. Boutard *et al.*: *Phys. Rev. B.* 38, 2988, 1988.

- [24] C. Hopf *et al.*: *J. App. Phys.* 93, 3352, 2003.
- [25] P. J. C. Fallon *et al.*: *Phys. Rev. B.* 48, 4777, 1993.
- [26] J. Robertson: *Mat. Sci. Eng. R.* 37, 317, 2002.
- [27] M. M. M. Bilek *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 186, 21, 2004.
- [28] M. M. Bilek *et al.*: *Thin Solid Films* 482, 69, 2005.
- [29] J. R. Conrad *et al.*: *Mater. Sci. Eng. A* 116, 197, 1989.
- [30] J. Hartmann *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 112, 255, 1996.
- [31] M. M. Shamim *et al.*: *J. App. Phys.* 77, 1, 1995.
- [32] T. Hochbauer *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 127, 869, 1997.
- [33] W. Ensinger *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 94, 95, 1997.
- [34] W. Ensinger *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 103, 104, 1998.
- [35] A. Chen *et al.*: *J. Appl. Phys.* 70, 6757, 1991.
- [36] K. Baba *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 148, 69, 1999.
- [37] B. Mizuno *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* 53, 2059, 1988.
- [38] X. Y. Qian *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 55, 898, 1991.
- [39] Y. Oka: *Vacuum* 73, 541, 2004.
- [40] J. R. Conrad *et al.*: *J. Appl. Phys.* 62, 4591, 1987.
- [41] M. Winder *et al.*: *Phys. Fluids* 13, 1346, 1970.
- [42] J. K. Chester *et al.*: *J. Sci. Tech.* 37, 2, 1970.
- [43] J. T. Scheuer *et al.*: *J. Appl. Phys.* 69, 2904, 1990.
- [44] M. Shamin *et al.*: *J. Appl. Phys.* 69, 2904, 1991.
- [45] M. A. Shorik *et al.*: *Phys. Plasma* 1, 1338, 1994.
- [46] J. R. Conrad: *J. Appl. Phys.* 62, 777, 1987.
- [47] X. B. Tian *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 186, 190, 2004.
- [48] Z. Zhu *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 7, 2021, 2011.
- [49] W. Park *et al.*: *J. Phys. D: Appl. Phys* 47, 335306, 2014.
- [50] Y. Hirata *et al.*: *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 49, 392, 2015.
- [51] A. C. Ferrari *et al.*: *Phys. Rev. B* 61, 14095, 2000.

-
- [52] F. Tuinstra *et al.*: *J. Chem. Phys.* 53, 1126, 1970.
- [53] C. Castiglioni *et al.*: *Synth. Material* 139, 885, 2003.
- [54] S. Piscanec *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* 93, 185503, 2004.
- [55] C. Mapelli *et al.*: *Phys. Rev B* 60, 12710, 2000.
- [56] C. Cashiragi *et al.*: *Phys. Rev. B* 72, 085401, 2005.
- [57] M. A. Tamor *et al.*: *J. Appl. Phys.* 76, 3823, 1994.
- [58] C. Cashiragi *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 14, 1098, 2005.
- [59] G. Adamopoulos *et al.*: *J. Appl. Phys.* 96, 6348, 2004.
- [60] J. Choi *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 20, 845, 2011.
- [61] V. Vahedi *et al.*: *Plasma Sources Sci. Technol.* 2, 261, 1993.
- [62] R. W. Hockey *et al.*: *Computer Simulation Using Particles*, (McGraw-Hill, NY, 1985.)
- [63] C. K. Birdsall *et al.*: *Plasma Physics via Computer Simulation*, (McGraw-Hill, NY, 1985.)
- [64] C. K. Birdsall *et al.*: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, 65, 1991.
- [65] S. L. Lin *et al.*: *J. Chem. Phys.* 66, 435, 1977.
- [66] J. P. Boeuf *et al.*: *J. Phys. D* 15, 2169, 1982.
- [67] J. P. Boris: *Proc. 4th Conf. Num. Sim. Plasmas* 3, 1970.
- [68] M. Srendra *et al.*: *Phys. Rev. A* 41, 1112, 1990.
- [69] J. P. Boeuf *et al.*: *J. Phys. D* 15, 2169, 1982.
- [70] K. Nanbu: *J. Phys. Soc. Jpn.* 49, 2042, 1980.
- [71] K. Nanbu: *J. Phys. Soc. Jpn.* 49, 2050, 1980.
- [72] K. Nanbu: *J. Phys. Soc. Jpn.* 52, 3382, 1983.
- [73] G. A. Bird *et al.*: *Comput. Math. Appl.* 35, 1, 1998.
- [74] R. Behrisch *et al.*: 1974.
- [75] A. J. Summers *et al.*: *J. Appl. Phys.* 42, 4774, 1971.
- [76] H. Oechsner *et al.*: 261, 37, 1973.
- [77] 中原優也: 東京大学卒業論文, 2011.
- [78] Y. Hirata *et al.*: *J. Phys. D: Appl. Phys* submitted.
- [79] S. Nakao *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 15, 884, 2006.

- [80] Y. Lifshitz *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 5, 388, 1996.
- [81] Z. Y. Rong *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* 65, 1379, 1994.
- [82] S. Sattel *et al.*: *J. Appl. Phys* 82, 4566, 1997.
- [83] R. E. Rawles *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 6, 791, 1997.
- [84] S. Sattel *et al.*: *Diam. Relat. Mater.* 5, 425, 1996.
- [85] X. L. Peng *et al.*:
- [86] Q. Wei *et al.*: *J. Phys. D: Appl. Phys* 41, 1, 1.
- [87] A. Anders : *Surf. Coat. Technol.* 183, 301, 2004.
- [88] Q. Jun *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 128-129, 324, 2000.
- [89] Y. Fukuda *et al.*: *Surf. Coat. Technol.* 128-129, 308, 2000.
- [90] Shamim *et al.*: *J. Vac. Sci. Technol.* A 15, 2875, 1997.
- [91] I. Watanabe *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, 856, 1981.
- [92] J. Wagner *et al.*: *J. Appl. Phys.* 59, 2044, 1986.
- [93] S. Schutte *et al.*: *Diam. Relat. Mat.* 2, 1360, 1993.
- [94] S. Xu *et al.*: *J. Non-Cryst. Solids.* 164, 1127, 1993.
- [95] F. DeMichelis *et al.*: *Phys. Rev. B* 51, 2143, 1995.
- [96] *et al.*: Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon
- [97] A. Grill *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* 60, 2089, 1992.

研究実績

1 論文

1.1 学術論文

- [1] 平田 祐樹, 朴 元淳, 崔 竣豪, 加藤 孝久: バイポーラ PBII 法によるトレンチ形状物への DLC 成膜, *トライボロジスト*, 第 58 巻, 第 11 号, pp. 841-847, 2013.
- [2] Yuki Hirata, Takahisa Kato, Junho Choi: DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 49, pp. 392-399, 2015.
- [3] Yuki Hirata, Junho Choi: Microstructure of a-C:H film prepared on micro trench and analysis of ions and radicals behavior, *Journal of Applied Physics*, Vol. 118, pp. 08305-1-9.
- [4] Yuki Hirata, Yuya Nakahara, Keisuke Nagato, Junho Choi: Deposition of a-C:H Films on a Nanotrench Pattern by bipolar PBII&D, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, submitted.
- [5] Yuki Hirata, Junho Choi: The effect of trench scale on the properties of deposited a-C:H films, to be submitted.
- [6] Yuki Hirata, Junho Choi: Deposition of a-C:H film on inner surface of microchannel, to be submitted.
- [7] Yuki Hirata, Koeki Onishi, Junho Choi: The effect of Ar⁺ ion assist on uniformity of a-C:H films prepared on a trench-shaped object, to be submitted.

1.2 学会論文集掲載論文

- [1] 平田 祐樹, 朴 元淳, 崔 竣豪, 加藤 孝久: トレンチ形状物への三次元 DLC コーティングおよびプラズマ挙動解析, *トライボロジー会議 2013 春 東京 予稿集*, pp. E18, 2013.
- [2] 朴 元淳, 平田 祐樹, 崔 竣豪, 加藤 孝久: プラズマシミュレーションによるマイクロトレンチ形状物への三次元 DLC コーティング解析, *トライボロジー会議 2013 春 東京 予稿集*, pp. E10, 2013.
- [3] 崔 竣豪, 時岡 秀行, 朴 元淳, 平田 祐樹, 加藤 孝久: バイポーラ PBII 法によるマイクロ・ナノスケールトレンチパターンへの三次元 DLC コーティング, *トライボロジー会議 2013 春 東京 予稿集*, pp. E17, 2013.

- [4] 平田 祐樹, 朴 元淳, 下園 隼人, 崔 竣豪, 加藤 孝久: バイポーラ PBII 法によるマイクロトレンチへの DLC コーティング, 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 講演論文集, pp. 141-142, 2013.
- [5] Yuki Hirata, Takahisa Kato, Junho Choi: DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII, *Proceedings of 10th International Conference on the Science of Hard Materials*, pp. 189-190, 2014.
- [6] Yuki Hirata, Junho Choi: Structural and Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited on the Micro-trench Patterns by Bipolar PBII and Plasma Analysis, *Proceedings of International Tribology Conference, Tokyo 2015*, pp 604-605, 2015.
- [7] Yuki Hirata, Yuya Nakahara, Keisuke Nagato, Takahisa Kato, Junho Choi: Amorphous Carbon Film as a Mold Release Layer for Nanoimprint Lithography, *Proceedings of International Tribology Conference, Tokyo 2015*, pp. 927-928, 2015.

2 口頭発表

2.1 国際会議

- [1] Yuki Hirata, Takahisa Kato, Junho Choi: DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII, 10th International Conference on the Science of Hard Materials, Cancun, Mexico, 2014. 3.
- [2] Yuki Hirata, Junho Choi: The effects of negative bias voltage on the structural and mechanical properties of amorphous carbon film deposited on the micro-trench patterns, Materials Today Asia 2014, Kowloon, Hong Kong, 2014. 12.
- [3] Yuki Hirata, Junho Choi: Structural and Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited on the Micro-trench Patterns by Bipolar PBII and Plasma Analysis, International Tribology Conference, Tokyo 2015, Tokyo, Japan, 2015. 9.
- [4] Yuki Hirata, Yuya Nakahara, Keisuke Nagato, Takahisa Kato, Junho Choi: Amorphous Carbon Film as a Mold Release Layer for Nanoimprint Lithography, International Tribology Conference, Tokyo 2015, Tokyo, Japan, 2015. 9.
- [5] Yuki Hirata, Junho Choi: Deposition of a-C:H film on inner surface of High-Aspect-Ratio Microchannel, 4th Nano Today Conference, Dubai, UAE, 2015. 12.

2.2 国内会議

- [1] 平田 祐樹, 朴 元淳, 崔 竣豪, 加藤 孝久: トレンチ形状物への三次元 DLC コーティングおよびプラズマ挙動解析, トライボロジー会議 2013 春 東京, 国際オリンピック記念青少年総合センター, 東京, 2013. 4.

- [2] 朴 元淳, 平田 祐樹, 崔 竣豪, 加藤 孝久: プラズマシミュレーションによるマイクロトレンチ形状物への三次元DLCコーティング解析, トライボロジー会議 2013 春 東京, 国際オリンピック記念青少年総合センター, 東京, 2013. 4.
- [3] 崔 竣豪, 時岡 秀行, 朴 元淳, 平田 祐樹, 加藤 孝久: バイポーラPBII法によるマイクロ・ナノスケールトレンチパターンへの三次元DLCコーティング, トライボロジー会議 2013 春 東京, 国際オリンピック記念青少年総合センター, 東京, 2013. 4.
- [4] 平田 祐樹, 朴 元淳, 下園 隼人, 崔 竣豪, 加藤 孝久: バイポーラPBII法によるマイクロトレンチへのDLCコーティング, 第5回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 仙台国際センター, 宮城, 2013. 11.
- [5] 平田 祐樹, 大西 弘益, 加藤 孝久, 崔 竣豪: バイポーラPBII法によるトレンチ形状物へのDLCコーティング—膜の構造および機械的特性評価, 第54回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, 茨城, 2013. 11.
- [6] 平田 祐樹, 朴 元淳, 加藤 孝久, 崔 竣豪: バイポーラPBII法によるトレンチ形状物へのDLCコーティング—プラズマ挙動解析, 第54回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, 茨城, 2013. 11.
- [7] 平田 祐樹, 山田 有希, 呉屋 英樹, 坂上 博隆: AA-PSP/TSPにおける二色発光スペクトル解析, 第10回学際領域における分子イメージングフォーラム, JAXA 調布航空宇宙センター, 東京, 2014. 11.
- [8] Yuki Hirata, Takahisa Kato, Junho Choi: DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII, 第10回学際領域における分子イメージングフォーラム, JAXA 調布航空宇宙センター, 東京, 2014. 11.
- [9] 平田 祐樹, 下園 隼人, 崔 竣豪: バイポーラPBII法によるマイクロトレンチへのDLCコーティングおよびプラズマ挙動解析, 第55回真空に関する連合講演会, 大阪府立大学 I-site なんば, 大阪, 2014. 11.
- [10] Yuki Hirata, Junho Choi: Deposition of a-C:H film on inner surface of microchannel, 第25回 日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館, 神奈川, 2015. 12.
- [11] Junho Choi, Hayato Shimozono, Yuki Hirata, Setsuo Nakao, Haruyuki Yasui: UV Raman Study of a-C:H Films Deposited on Trench Sidewall, 第25回 日本MRS年次大会, 横浜市開港記念会館, 神奈川, 2015. 12.(invited)

3 受賞

- [1] Best Poster Award & Taiho Encouraging Award for Young Tribologists: International Tribology Conference, Tokyo 2015, Tokyo, Japan, 2015. 9.

謝辞

本論文は、平田祐樹が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻博士課程在籍中に行った研究について、博士論文としてまとめたものです。ここに、末筆ながら本研究を遂行するにあたり、お世話になった皆様方にお礼を述べさせていただきます。

本研究科機械工学専攻の崔峻豪准教授には、私の指導教員を引き受けていただき、研究を進めていく過程で様々なご助言をいただきました。先生の決して妥協せず、納得できるまで考え抜く姿勢には深く感銘を受けました。先生とかわした何気ない会話の一つ一つが私にとっていい思い出です。博士課程修了までの大変長きに渡ってご指導をいただき、誠にありがとうございました。

本研究科機械工学専攻の加藤孝久教授には、研究を進めていく上での的確なアドバイスをたびたび頂きました。先生が学会をはじめとする様々な場でご活躍される姿を拝見して参りましたが、いつも興味深い研究について楽しそうに聴いてらっしゃる姿が印象的です。修士の研究室配属時に加藤・崔研究室を選択して本当によかったと痛感しております。5年間、誠にありがとうございました。先生の公私とも今後のご活躍をお祈り申し上げます。

本研究科機械工学専攻の杉田直彦教授、長藤圭介講師、名古屋大学工学研究科機械理工学専攻の上坂裕之准教授、産業技術総合研究所製造技術研究部門の三宅晃司グループ長には、学位論文の審査委員を引き受けていただき、本論文を完成させる上で多くの的確なご助言をいただきました。研究の動機や当該分野での位置づけを見つめ直す上で大変有益なご助言をいただき、深く感謝いたします。

また、実験装置並びに研究環境を提供してくださった皆様にも心より感謝申し上げます。SEMを使用させて頂きました本研究科機械工学専攻の千足昇平准教授、本学共有設備であるVDEC使用にあたりアカウント発行等でお世話になった本研究科電気工学専攻の三田吉郎准教授ならびに澤村智紀博士、プラズマエッチング装置を使用させて頂きました本学理学系研究科の山本智教授ならびに大口脩氏、ラマン測定装置を使用させて頂きました本研究科総合研究機構の加藤雄一郎准教授に厚く感謝致します。

研究室の皆様にも大変お世話になりました。

野坂正隆博士には研究者のあるべき姿を学ばさせて頂きました。研究するときは研究する、遊ぶときは遊ぶ、そんな先生のメリハリのある生活は私も見習いたいと思います。

技術作業員の山内政司市には物品購入、学会費用の清算等の身の回りのお世話をして頂きました。そのおかげで研究を滞りなく進めることができました。

本研究室修士課程学生の石川巧氏、石室賢人氏、谷直亮氏、大西弘益氏、堀江真央氏、松村健人氏、宮田和人氏、森崎優志氏、ならびに学士課程学生の磯崎稜太氏、北村観樹氏、藤田右京氏、藤原知晃氏、水野朗氏には常日頃からお世話になり、楽しい研究室生活を送ることができました。

特に修士二年の石川氏，石室氏，谷氏とは学位論文の執筆に向けて同時期に夜遅くまでともに切磋琢磨ながら取り組みました。今ではそうした日々が苦しくとも良き思い出として印象に残っております。博士課程に進学する石川氏には研究室を牽引する存在として今後ますます研究活動に励まれることを期待します。皆様，本当にありがとうございました。

松本直浩博士，堀越理子博士，朴相天博士，朴元淳博士，澤井周博士，陳新春博士，許俊博士，IK-Jin Um 博士の先輩方と修士課程在籍時の同期である中原優也氏，日比貴之氏，山上雄二氏，時岡秀行氏，三橋克仁氏，副島広志氏そして後輩の相川文明氏，近藤敦仁氏，御船聡氏，山本圭亮氏，王婧楠氏，井上知之氏，下園隼人氏，草場亮太氏，永井翔平氏，八田鉄也氏，森外光氏，吉村建人氏，桐谷絵美氏，安井佑輝氏，椎葉嵩氏にも研究室在籍時に大変お世話になりました。博士の先輩方はわたしにとっていつも目標とすべき存在であり，年の近い頼れる兄（姉）のような存在としておりました。研究者として一日でも早く先輩方と同じフィールドにたてるよう今後も努力して参りたいと思います。

同期の中原氏，日比氏，時岡氏，山上氏とはあまり研究の話をした記憶はないですが，みんな個性的で自分の芯をしっかりと持っていて，己の道を猪突猛進に突き進む姿には大きな刺激を受けました。大学生活で得た一番の友人と言えると思います。

後輩の諸氏にも研究室生活において大変お世話になりました。特に下園氏，大西氏とは研究テーマが近いこともあってよく一緒に研究に取り組ませて頂きました。

宇宙航空研究開発機構の坂上博隆博士と同機構研究室所属の皆様にも大変お世話になりました。坂上氏のご多忙の中いつも私のことを気にかけてくださいました。日常のユーモアさと研究への厳しさをあわせ持った「人生道」は私のあこがれであり目標でもあります。氏の存在なしには間違いなくここまで研究を進めることはできなかったと思います。本当にありがとうございました。

ここでは，全てのお名前を挙げることはできませんでしたが，他にも多くの方々のご指導，ご助言をいただき，本論文を完成させることができました。ここにお世話になった全ての方々に深く感謝の意を表します。最後に，博士課程での生活を温かく支えてくれた父，母，祖父，祖母に深く感謝いたします。

2016年2月

平田祐樹