

バイポーラ PBII&D 法による DLC 膜の三次元  
作成およびプラズマ挙動解析に関する研究

朴 元淳

## 目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 研究の背景.....	2
1.1.1 DLC 膜.....	6
1.1.2 微小形状物への三次元成膜.....	12
1.1.3 DLC 膜の構造とラマンパラメータの相関.....	14
1.1.4 プラズマ計算の必要性和位置付け.....	20
1.1.5 Historical review.....	21
1.2 研究の目的.....	23
1.3 本論文の構成.....	25
第 2 章 DLC コーティング及びプラズマ計測.....	26
2.1 バイポーラ PBII&D 法による DLC 膜の作成.....	27
2.1.1 バイポーラ PBII&D の原理.....	27
2.1.2 実験条件.....	31
2.1.3 成膜前処理.....	34
2.2 プラズマの計測.....	35
第 3 章 PIC-MCC 法によるプラズマシミュレーション.....	39
3.1 PIC-MCC (Particle-In-Cell/ Monte Carlo Collision)法.....	40
3.2 Two-step シミュレーション.....	45

第4章 マクロトレンチへの DLC コーティング及びプラズマ挙動解析.....	48
4.1 トレンチ形状物.....	49
4.2 ラマン分光分析.....	52
4.3 プラズマ計算条件.....	54
4.4 プラズマ計算結果.....	56
4.5 小結.....	63
第5章 マイクロトレンチへの DLC コーティング及びプラズマ挙動解析 .....	64
5.1 トレンチ形状物.....	65
5.2 SEM による膜厚測定.....	66
5.3 ラマン分光分析.....	71
5.4 プラズマ計算条件.....	76
5.5 プラズマ計算結果.....	80
5.6 ラマン分光分析の結果.....	90
5.7 誘電率の影響.....	91
5.8 スパッタリングの影響.....	94
5.9 誘電率およびスパッタリング効果を考慮した膜厚率.....	97
5.10 小結.....	99
第6章 結論.....	100
Appendix A. マイクロギヤへの DLC 成膜.....	104
A.1 DLC 膜の作成 .....	105

A.2 ラマン分光分析 .....	107
A.3 計算条件と結果 .....	108
A.4 結論 .....	118
Appendix B. Two-step シミュレーションにおけるイオンの速度分布.....	119
B.1 Maxwellian 分布.....	122
B.2 Cosine 分布.....	125
B.3 等速度分布.....	128
B.4 バルクプラズマ計算による速度分布 .....	131
参考文献.....	134
謝辞.....	139

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 DLC 膜

### 1.1.2 微小構造物への三次元成膜

### 1.1.3 DLC 膜の構造とラマンパラメータの相関

### 1.1.4 プラズマ計算の必要性

### 1.1.5 Historical review

## 1.2 研究の目的

## 1.3 本論文の構成

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like Carbon,DLC)膜は炭素元素を主成分とするアモルファス膜であり、高硬度、低摩擦、化学的安定性、低い表面エネルギーなど優れた特性を有している。そのため、現在ではその特性を活かし、自動車、磁気ディスク、工具などのマクロ・マイクロ機械部品やナノインプリント用モールドなどのナノ部品に至るまでその耐久性、作動安定性の向上のために適用されている[1,2]。一方、DLC 膜はその成膜方法や成膜パラメータにより機械的特性、組成、構造が変化する。その機械的特性は超微小硬さ試験、内部応力測定、マイクロスクラッチ試験、摩擦摩耗試験などにより、組成は X 線光電子分光分析、ラザフォード後方散乱、弾性反跳検出分析などにより、また、その構造はラマン分光分析、電子エネルギー損失分光法、核磁気共鳴などで測定・評価することができる。

Fig.1.1 に示すように実際の機械部品のほとんどは複雑な三次元形状を有しており、従来の成膜方法では DLC 膜の均一なコーティングは非常に難しい。さらにその被成膜部の大きさがマイクロ・ナノスケールとなると既存の膜の評価方法のほとんどは適用できなくなる。一般的に DLC 膜の構造評価にはラマン分光分析が用いられており、現在 DLC 膜の構造とラマンスペクトルの関係に関しては多くの研究がなされている。我々はマイクロラマン分光法を用いてバイポーラ PBII & D 法により作成した DLC 膜の構造、機械的性質、組成を予測する技術を確立するための研究を行っている[3,4]。

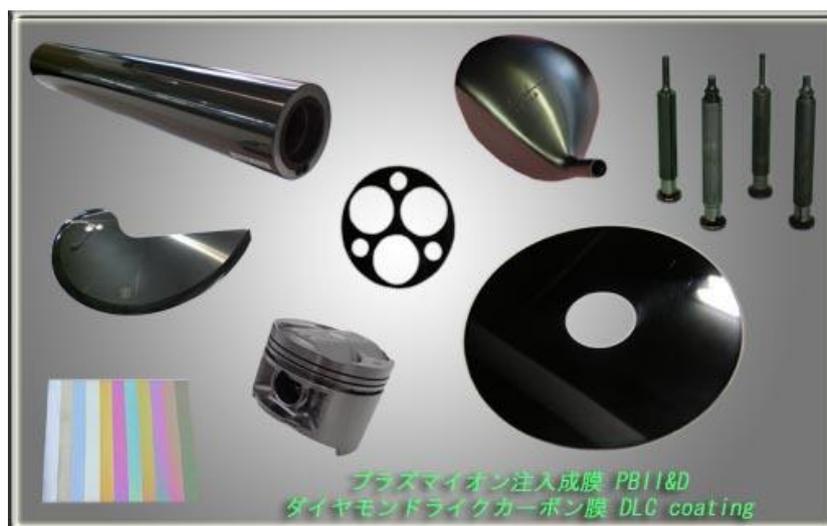


Fig.1.1 DLC コーティングの応用例[5]

現在、一般的に行われている DLC 膜の成膜手法は PVD (Physical Vapor Deposition)および CVD (Chemical Vapor Deposition)である。実際に機械材料の部品要素の大部分は多様な立体形状を有していて、さらに、ナノメートルオーダーのものからセンチメートルオーダーのものまでその大きさも多様である。既存の成膜手法は単一方向にイオンを照射して成膜をするので、曲面または、立体形状に成膜するためにはターゲットを回転させたり、イオン源を複数設置したりすることが必要となり装置が巨大化してしまう問題がある[6-10]。このような問題を改善するために近年数多くの研究がなされている。その一つに、立体形状物に均一成膜が可能となる手法、プラズマ利用イオン注入成膜法 (Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D)がある。PBII&D はプラズマ中に基板を浸漬し、負の高電圧パルスを基板に印加して、基板周辺にイオンシースを形成し、正のイオンを基板に加速させてイオン注入または成膜を行う方法である。基板の形状に沿ってイオンシースが形成されるので複雑立体形状の基板の表面処理が可能である[11,12]。PBII&D 法の一つであるバイポーラ型プラズマ利用イオン注入成膜 (Bipolar PBII&D)法は低いガス圧雰囲気下で正負の高電圧パルスを交互に印加して基板付近にグロー放電プラズマを発生させると同時に、イオンを注入・蒸着させる方法である。バイポーラ PBII&D 法は正の高電圧パルスを印加して電子を引き込み、基板付近でプラズマを発生させるために、高密度プラズマの利用および局所空間での不均一プラズマの生成によるプラズマシースの拡大を抑制することができ

る[13]。また、この手法の特徴として電子照射を利用して基板の加熱も可能であり、設備を簡略化できることが長所の一つとして挙げられる。基板に直接、負の電荷を印加し、プラズマ中のイオンを全方向から引き付け基板形状に沿って成膜するため、基板を回転させたり、イオン源を増やしたりする必要がなく、従来の成膜手法では困難であった立体複雑形状物に成膜することも可能になる。だが、それと同時にいくつかの問題点もある。最近マイクロ・ナノ技術の発展に伴い、表面処理が要求される形状物は年々複雑化している[1]。ターゲットのスケールがプラズマシース長より小さい場合被コーティング物の形状に沿ったイオンの入射は物理的に困難であり微小構造においては三次元コーティングが難しい。そのため、マイクロ・ナノスケールの三次元 DLC コーティングに関する研究報告は大変少なく、また、マイクロ・ナノスケールの三次元 DLC コーティング装置およびコーティングされた DLC 膜の特性に関する研究報告は皆無である。

プラズマ中のイオンやラジカルは物質表面との物理的および化学的反応性が優れており、また電場および磁場を利用して容易に制御することが可能であるため、プラズマ技術は急速に発展している。そしてその発展はメモリー素子、センサー、太陽光パネル、評判ディスプレイ、光学素子、マイクロマシンなどの観点からも大変重要で、材料発展と新しい応用分野の開拓に大きく寄与をするものと期待されている。また、その技術は将来的な産業の発展のために不可欠であり、PVD、CVD、PBII&D、スパッタリングなどのプラズマ処理プロセスにおいてプラズマ内での電子やイオンの挙動を把握することは大変重要なことである[8,9]。このようなプラズマの電氣的、物理的、化学的特性を正確に理解して望む工程に適切に使うために内部の状況を正確に表現するシミュレーション研究が求められている[14]。プラズマのシミュレーションの多様な方法の中で近年、コンピュータ技術の発展に伴い荷電粒子の運動を直接計算する Particle-in-cell (PIC)シミュレーションが大きく関心を集めている[15]。最小限の仮定を利用して非線形現象および速度分布関数の変化にともなう効果をシミュレーションすることができるという長所により、その使用される分野は多岐にわたる。一方、ナノ構造の半導体素子のドーピングでは、イオン注入、入射エネルギーの均一性などが要求される。このようなプラズマの挙動を分析するために、シミュレーションは非常に大きな効果を期待できる。プラズマシミュレーションを通じて、プラズマ挙動、すなわち、イオンと電子の運動、それによるプラズマの生成、プラズマの安定性、イオン

の注入速度、注入エネルギー、入射角度などが明らかに出来るために非常に有用性が高い。プラズマ挙動解析のためのシミュレーション手法には PIC (Particle-in-Cell)、MCC(Monte Carlo Collision)、DSMCM、SASAMAL などがある[13-15]。これらは解析対象とするプラズマの挙動に応じて選択的に適用される。特に PIC と MCC の方法をカップリングした PIC-MCCM の計算手法はプラズマ挙動解析のために最も一般的に使われる方法である。しかし、マイクロ・ナノスケールの空間ではシミュレーションが不可能な複雑な挙動が発生している[15]。したがってどんな一つの計算方法だけでは現象を正しくシミュレーションできないという問題を抱えており、微小構造のシミュレーション解釈は多くの問題点を有している。

### 1.1.1 DLC 膜

DLC (diamond-liked carbon)膜はアモルファス構造カーボン膜の一つでダイヤモンド同様の高硬度、耐摩耗性、表面平滑性、電気絶縁性、化学的安定性そして優れた光学的特性を有している材料である[1]。ダイヤモンドとその特性が似ているという点を強調して上記の名称で呼ばれることが多いが、合成機構や構造の観点で付けられた他の名前も存在する。水素を含有している場合にはその構造的特徴から、水素含有アモルファスカーボン(hydrogenated amorphous carbon)という名前が使われたりもする。水素含有アモルファスシリコンの表現方法と同様に a-C:H とも表現する。また、密度と硬度が高いという意味で高硬度炭素 (hard-carbon) あるいは高密度炭素 (dense carbon)、高密度炭化水素 (dense hydrocarbon) などの名前も使われている[51-53]。ダイヤモンドライクカーボン膜の合成に関する最初の報告は 1950 年代であるが、本格的な研究の開始は 1971 年 Aisenberg と Chabot[54]がカーボン電極のアークを利用したカーボンのイオンビームによってダイヤモンドと類似の性質の硬質カーボン膜を合成したという報告が発表されてからである。その後、Spencer などが同じ方法で硬質カーボン膜を合成して上の結果を検証した。続いて、主に成膜速度の増進のためのイオンプレーティングそして DC あるいは RF を利用したプラズマ CVD による合成が報告された。プラズマ CVD 法の短所を補完すべく ECR、DC、RF あるいはイオンビームを利用したスパッタリングそして、近年ではレーザーアブレーションを利用した合成に至るまで多様な方法を利用した研究結果が発表されている。この材料は水素を含有しているのかどうかにより大きく二種類に分けることもでき、上記の合成方法の中で炭化水素化合物を合成ガスで利用するプラズマ CVD 法、ECR、そして一部スパッタリング法やイオンビーム蒸着法によって合成されたカーボン膜は 20-50%に達する高い含有量の水素を有している。

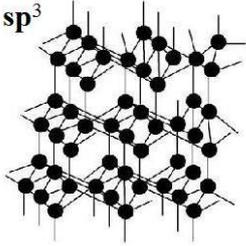
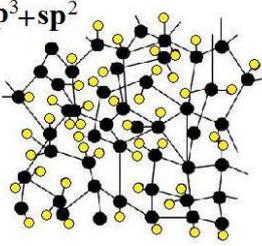
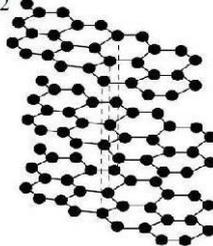
ダイヤモンド状カーボンフィルムはその特異な構造と優れた物理化学的性質によって多くの研究者の関心を引いてきた。Table 1.1 はダイヤモンド、DLC、黒鉛の特性を表している。ダイヤモンドライクカーボン膜の構造はダイヤモンドや黒鉛とは違ってアモルファスでありその物理化学的特性が広い範囲にまたがる。フィルム内の欠陥形態はカーボンの場合  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp^1$  hybridization の全て可能なので単一結合だけでなく

この中で、三重結合が混ざり合っている複合的な構造を持つ。Table 1.2 と Fig.1.2 に DLC 薄膜の構造、三元図を示す。図と同じように DLC 薄膜は合成方式と水素含有量により物理化学的特性が違うように分布する。また、このように DLC 膜は複雑な結合構造を有しているが、合成条件により変わる結合形態の比率を考えることが DLC 膜構造とその特性を理解するために大変重要である。一般的に  $sp^2$  結合の比率が大きい膜は黒鉛に近い積層で比較的硬度が低い。一方  $sp^3$  結合比率が大きい DLC フィルムはダイヤモンドのように高い硬度を示す特徴がある。したがって DLC 膜の性質を調査する時は  $sp^2$ ,  $sp^3$  の結合比率の測定が重要となる。Fig.1.3 は  $sp^2$ ,  $sp^3$  の結合比率と水素含有量により DLC 膜を分類した三元図である。水素を含まない DLC は  $sp^2$  結合の比率が大きい a-C (amorphous carbon) と  $sp^3$  の結合比率が大きい ta-C (tetrahedral amorphous carbon) で分かれる。a-C はスパッタリング等で得ることができる相対的に硬度の低い DLC 膜である。ta-C は原料ガスをイオン化イオンビームで基板に照射する方法で得ることができる DLC 膜である。一方、DLC 膜に水素が含まれれば炭素どうしの結合が減少するので一律的に硬度が低下する。多くの水素が含まれれば DLC 膜は一部ポリマーのような性質を有することで PLC (polymer-liked Carbon) と呼ばれる。成膜方法によって膜の構造が変わり、それに伴い DLC 膜の特性が変わるので、作成手法による DLC 膜の特性を理解することが重要となる。Table 1.3 は成膜方法にともなう DLC 膜の特性を示す。一般的に PVD 法は厚膜の作成が可能であり蒸着温度の観点で優れている。CVD 法で生成された DLC 膜は表面粗さが小さくなることが利点としてあげられる。最近開発された PBII 法は複雑な形状を持つ基板に成膜が可能であるという長所があり、成膜中のパラメータによって DLC 膜の特性を制御しやすい方法である。

Table 1.1 Comparison of major properties of amorphous carbons with diamond and graphite [48]

	Diamond	DLC	Graphite
Structure	Cubic, $sp^3$	Amorphous, $sp^3, sp^2, sp^1$	Hexagonal, $sp^2$
Density(g/cm <sup>3</sup> )	3.52	1.7-1.8	2.26
Hardness(kg/mm <sup>2</sup> )	10,000-12,000	1,500-3,000	-
Resistivity(ohm.cm)	$10^{12}$ - $10^{16}$	$10^7$ - $10^{14}$	0.2-0.4

Table 1.2 カーボン材料の構造[48]

	Diamond	DLC	Graphite
structure	$sp^3$ 	$sp^3+sp^2$ 	$sp^2$ 
constitutive element	C	C, H	C
process	p-CVD	p-CVD, Ion plating, etc.	CVD
reactive gas	$C_nH_m$ and $H_2$	$C_nH_m$ or C (vapor gas)	$C_nH_m$
processing temperature	-700°C	RT-300°C	>1500°C

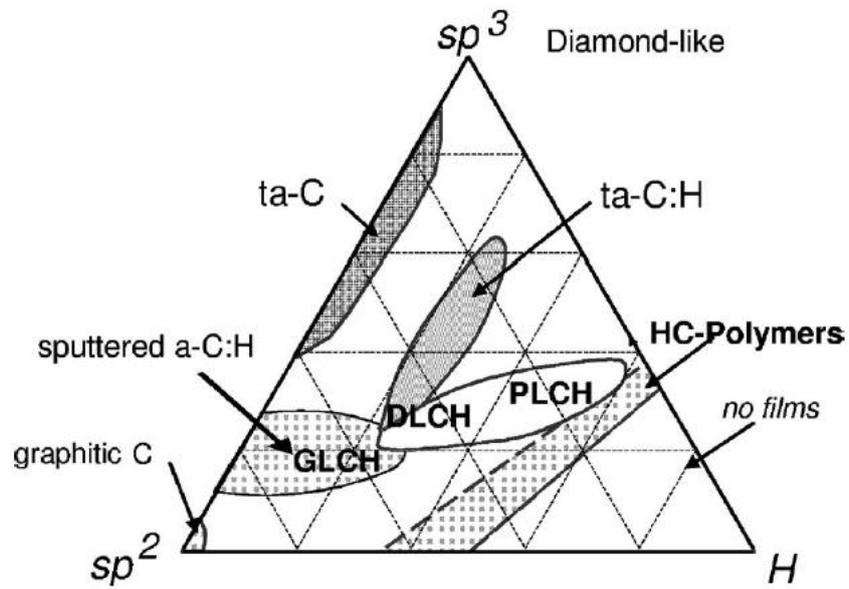


Fig.1.2 Ternary phase diagram for H-free and hydrogenated amorphous carbons[1]

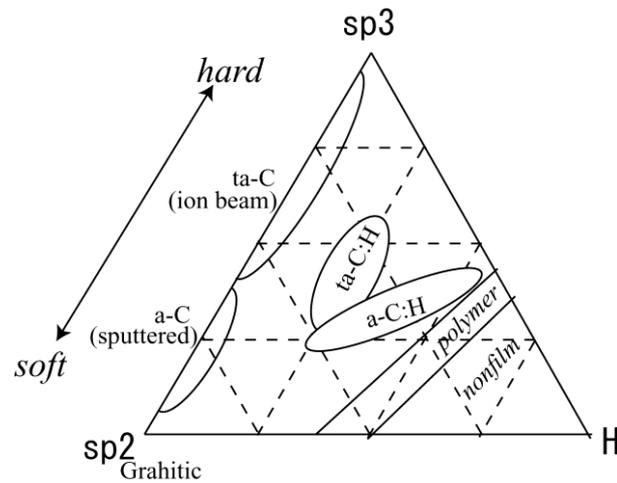


Fig.1.3 カーボン膜の H/sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 三元相関図[49]

Table 1.3 一般的な DLC の成膜手法[50]

	原料を蒸発・イオン化して皮膜を形成する
PVD (Physical Vapor Deposition)法	イオン化蒸着法
	スパッタ法
	レーザアブレーション法
CVD (Chemical Vapor Deposition)法	ガス状原料を分解・イオン化して化学反応を利用して皮膜を形成する
	プラズマ CVD 法
イオン注入法	高エネルギーイオンを表面近傍に注入して皮膜を形成する
	PBII 法

## DLC 膜の特性

### ① 密度

DLC を保護コーティングとして用いるにあたり機械的特性が最も重要な要素となる[55,56]。最も大きい長所はアモルファス構造というものであり、これはフィルム表面が非常に滑らかであるという事を意味する。また DLC は室温で蒸着可能であり、プラスチックのように温度に敏感な材料には特に有利である。特に優秀な適用分野は磁気ディスクの分野である[57,58]。水素を含有する DLC の場合に密度は概して 1.5-2.0g/cm<sup>3</sup> の値を有していて、イオンのエネルギーが増加するにつれ、または、水素含有量が減少するにつれ密度は増加する。一方、水素を含有しないダイヤモンドライクカーボン膜の密度は概して 2.1-2.5 g/cm<sup>3</sup> 区間の値を有しているが、イオンビーム合成によって生成された DLC 膜はダイヤモンドにほとんど近く 3.4 g/cm<sup>3</sup> の密度を持つこ

とが報告されている。ダイヤモンドと黒鉛はそれぞれ 3.515, 2.26 g/cm<sup>3</sup> であり、そして多くの高分子材料は 0.9g/cm<sup>3</sup> 未満の密度を有している。

## ② 硬度

DLC のもう一つの大きな特徴は高い硬度である。硬度測定方法は超微小硬さ試験法が最も多く用いられる[59]。特に近年においては小さい荷重を加えながら押し込み深さを直接測定できる超微小硬さ試験機が開発され、多く用いられている。この装置は薄膜の硬度だけでなく内部応力なども測定でき、薄膜の機械的特性評価のための重要な分析装置の一つである。膜の硬度も合成に使われるイオンのエネルギーに依存するが、イオンエネルギーの増加に伴い、硬度も変化する。このような挙動は、イオンエネルギーが増加するにつれ膜の構造がポリマーライクな構造からダイヤモンドライクな膜になり、そしてより大きなイオンエネルギーの場合にはグラファイトライクな膜になっていくという構造上の変化と一致する。このようなイオンエネルギーによって特性および構造変化挙動に与える影響に関する研究が特に重要となる。

## ③ 摩擦係数

DLC 膜は非常に低い摩擦係数を有している[20-21]。特に水素雰囲気酸化など特定の条件では大変小さな値を示す[60,61]。

## ④ 化学的安定性

DLC は多くの化学物質や有機溶媒と化学的に不活性であり、優秀な化学的安定性を有している。しかし活性化した酸素と反応しやすく、酸素プラズマによって容易に除去される[62]。

### 1.1.2 微小形状物への三次元成膜

最近、非常に小型化されたシステムの駆動および制御機能が含まれているさまざまな機器が求められている。これに関連して部品の小型化、高密度化、多機能化が重要視されている。特に数百 $\mu\text{m}$ 以下のサイズの精度を持つ三次元形状の造形物の部品の研究が進められている。マイクロ、ナノサイズの部品の実際の適用される部分も拡張されている (Fig.1.4 参照)。したがって、耐久性の向上、機能性付与のための三次元コーティングも重要となっている。

• Actuators	• Laser slits	• Drug delivery nozzles
• Bearings	• Leadframes	• Electrical connectors
• Antennas	• Micro braising shims	• Filter elements
• Aperture plates	• Micro embossing tools	• Micro gears
• Brazing shims	• Micromechanical resonators	• Graticules/sights
• Calibration tools	• Micro mould inserts	• Grids
• Cams	• Micro optical components	• Injection mould tools
• Contacts	• Micro probes	• Inkjet nozzles
• Custom micro-parts	• Microwave components	• Integrated circuit connectors
• Diaphragms	• Microfluidic structures	• Springs and clips
• Diffractive microstructures	• Microlens arrays	• Valves
• Turbines	• Micro-reactors	• Miniature motor components for micro-motors
• Microreplication tools	• Optical slits	• Precision mesh
• Pressure sensing	• Precision sieves	• Refractive microlens arrays
• Retainers	• Washers and shims	

Fig.1.4 マイクロ/ナノ部品の実適用例[68]

一方、バイポーラ PBII&D の場合、DLC 膜の立体コーティングを可能にするために、大きな期待が寄せられているが、バイポーラ PBII&D を用いたマイクロ/ナノサイズの三次元造形物に関する研究はほとんど報告されていない。三次元のコーティングを必

要とする被コーティング物はプラズマシース長よりもさらに微細な形状物であるため、被コーティング物の形態に沿ったイオンの入射が行われない。これは、平面被コーティング物とは異なるプラズマ挙動を示すため、三次元コーティングをより困難にする。最近の研究では、マクロスケール（プラズマシースの形状が被造形物に表示されるサイズ）で、報告されているのが現実であり、これも非常に少ない。DLC 膜の三次元形状のコーティング技術の技術を確立するために、被コーティング物のスケールとプラズマシース長の関係によるプラズマ挙動を理解し、イオンフラックス、**impact energy** の解析を介して、コーティング膜の厚さと物理特性を理解することが必要である。

イオンシース内部の微小空間におけるプラズマの計測は困難であるため、プラズマ中の電磁場の空間分布を求め、イオン、電子、中性原子の挙動を解析し、上記の問題を解決する指針を得るために、計算機シミュレーションは非常に有効である。Birdsall によって開発された、Particle-in-cell 法と Monte Carlo Collision 法を組み合わせた PIC-MCC 法はプラズマ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ができる計算手法である。また、パターンスケールがミリ、マイクロ、さらにはナノスケールにもなれば、実測によりプラズマの状態を解析することは不可能になってくるため、このような計算機シミュレーションのアシストは、DLC 膜の三次元コーティングを理解するために、大きな役割を果たすものと期待される。

### 1.1.3 DLC 膜の構造とラマンパラメータの相関

DLC 薄膜の特性は SEM, XPS, FT-IR などの色々な分析機器によって分析されているが、構造を分析する時最も一般的な方法はラマン分光分析による手法である。光が薄膜に照射された時その物質との相互作用によって出る特定波長の光を吸収・散乱する性質を利用し、その強度を測定して物質の化学構造が分かる。したがってラマンスペクトラムを解析することで物質の構造に対する情報を得ることができる[63-67]。

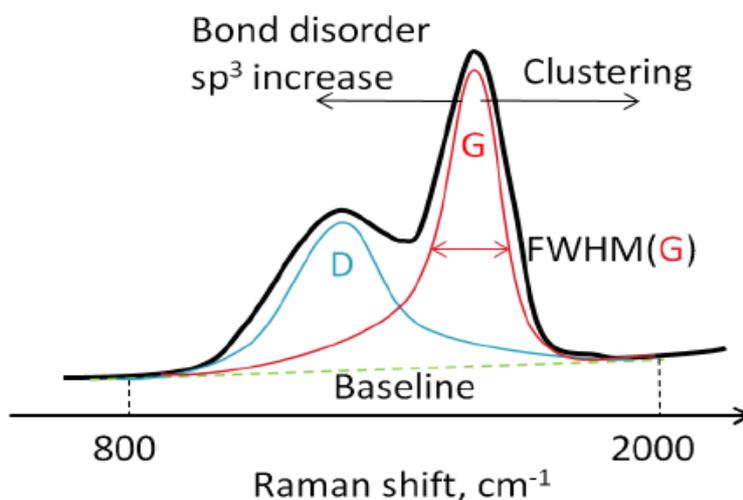


Fig. 1.5 一般的な DLC 層のラマン スペクトラム

DLC 膜の典型的ラマンスペクトルは Fig.1.5 に示すように、 $1350\text{cm}^{-1}$  付近に D ピーク、 $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  の間に G ピークを示す。G ピークは、すべての  $\text{sp}^2$  結合の振動に起因して、D ピークは六員環構造の伸縮運動に由来する。ベンゼンリングの伸縮運動は、グラファイトの場合、結晶粒のエッジでのみ起こるので、単結晶グラファイトのように六方晶構造が均一に配列されている場合は伸縮運動ができないため、D ピークは現れない。このため、D ピークはグラファイトの結晶粒が小さくなるほど強くなる。また、G ピーク、D ピークは  $\text{sp}^2$  結合に由来するピークであるが、可視光を利用するラマン分光分析の場合、 $\text{sp}^3$  結合に由来するスペクトルは、 $\text{sp}^2$  結合に由来するもの 0.05%-2%の強度しかない。DLC 膜のラマンスペクトルは、 $\text{sp}^3$  結合を多く含むため  $\text{sp}^2$  結合

の割合が 10~15%程度の ta-C できえ、 $sp^2$  結合によるスペクトルが支配的である (Fig.1.6 参照)。D ピークと G ピークを分離して、それぞれの強度比  $I(D)/I(G)$ が決まる。様々な成膜方法で作成した a-C:H に対して、G ピークの位置、 $I(D)/I(G)$ と成膜層の  $sp^3$  結合の割合に関する研究報告がなされている。DLC 膜の  $sp^3$  結合の割合が増加すると、G ピークは低い方にシフトされ、このとき  $I(D)/I(G)$ の値は小さくなる (Fig. 1.7 参照)。

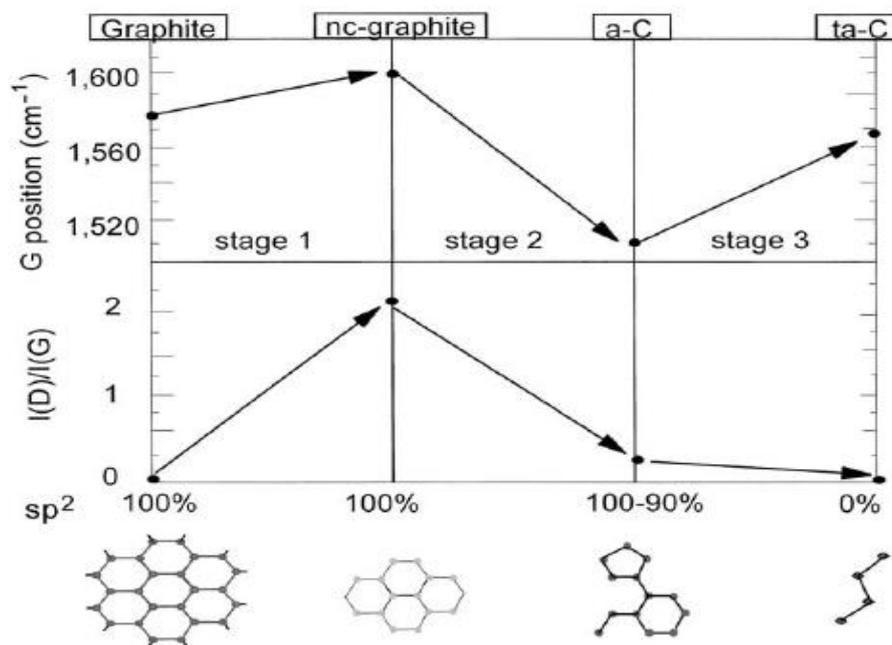


Fig.1.6 G-peak 位置と  $I(D)/I(G)$ との関係[61]

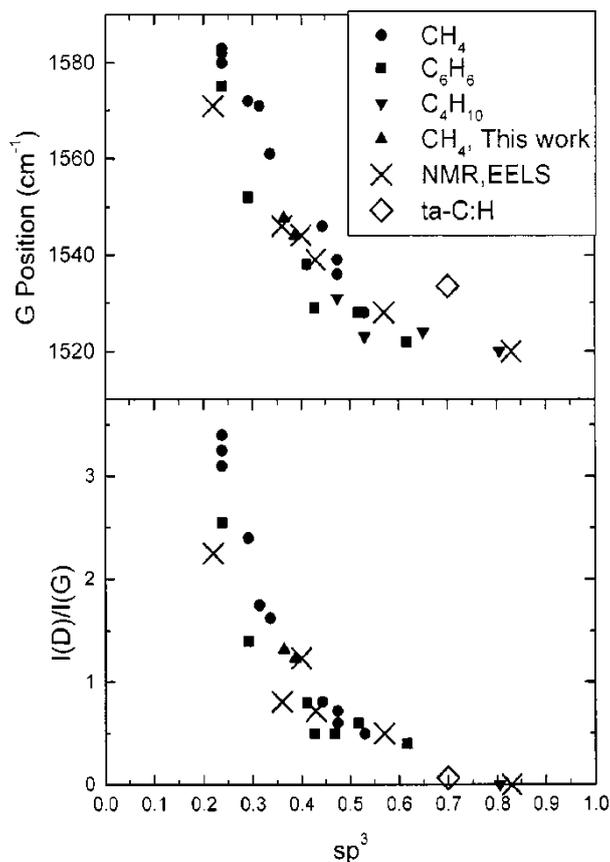


Fig.1.7  $sp^3$ 結合の割合とラマンパラメータの相関[9]

また、可視光によるラマン分光分析で a-C:H を測定すると、膜に水素を含んだ影響で、ラマン散乱光に加えて PL (Photoluminescence) 成分がスペクトル強度に影響を与えることが知られている。水素を多く含む DLC 膜は強い PL を放出するので、図 1 で、ベースラインの傾きが大きくなると報告されている。ベースラインの傾き  $m$  を G ピークの強度  $I(G)$  で除した  $m/I(G)$  と水素濃度は一定の相関関係があることが知られている (Fig.1.8)。また、ピーク分離をしていない G ピーク位置におけるラマン散乱光の強度を  $S$ 、蛍光成分を  $N$  としたとき、 $\log(N/S)$  と呼ばれるパラメータと水素濃度も一定の相関関係があることが報告されている。

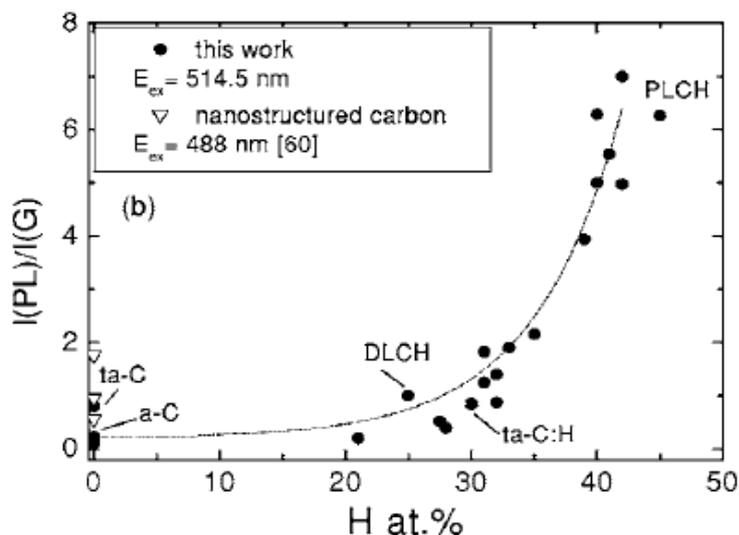


Fig.1.8 N/S 比と水素含有量の関係[9]

DLC 膜のラマンパラメータと機械的特性の関係で、G ピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum、FWHM(G)) と密度、弾性率の関係も報告されている。FWHM(G)は、 $sp^2$  結合による結晶化度を示しており、FWHM(G)が大きくなることは  $sp^2$  結合の結晶性が無秩序になる事を意味し、DLC 膜の密度、弾性率は増加する。G ピークの位置と FWHM の変化を Fig.1.9 に示す。図で示したように G ピークが低い方にシフトすると水素濃度は増加する。このとき、FWHM(G)の変化を比較すると、グラファイト化が進んだ DLC (graphite-like carbon、GLCH) から G ピークが低周波数側に移動することにより非晶質化が進み、FWHM(G)は大きくなる。G ピークがより低い周波数に向かって進むと、水素濃度が増加し、ポリマー化が進んだ DLC (polymer-like carbon、PLCH) となるため、FWHM(G)は小さくなる。つまり、FWHM(G)は G ピークの位置に対して、最大値を持つように変化することがわかる。その最大値で高硬度 DLC 膜が形成される。

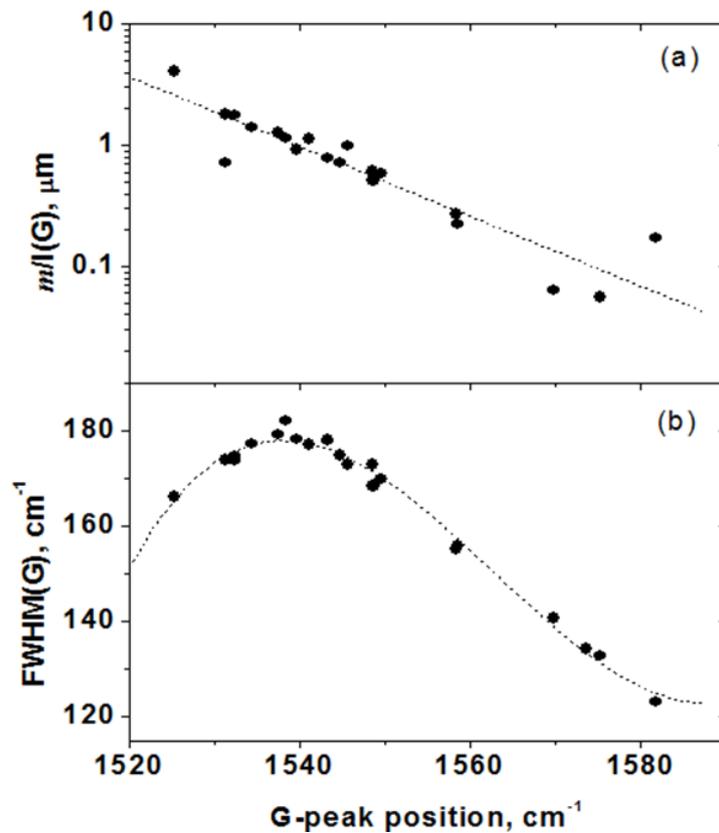


Fig.1.9 G ピークの位置と FWHM の変化[9]

ラマンスペクトルによるパラメータと DLC 膜の構造および特性は Table 1.4 のような関係があると報告されている。

Table 1.4 ラマンパラメータと特性の相関

ラマンパラメータ	大	⇔	小
G-peak position [ $\text{cm}^{-1}$ ]	グラファイト結晶化	⇔	アモルファス
I(D)/I(G) ratio	$\text{sp}^2$ 多	⇔	$\text{sp}^3$ 多
FWHM(G) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	高硬度	⇔	低硬度
N/S ratio	水素 多	⇔	水素 低

本研究室では、ラマン曲線を用いて三次元コーティングされた DLC 膜の内部応力、硬さなどの機械的特性を研究している。本研究では、ナノスケールの三次元形状の場合には、ラマン測定で用いるレーザービーム径の制限があり測定が不可能であるが、マイクロレンチとマイクロギヤの場合、ラマン分光分析法によって得られる G ピーク位置のおよび FWHM(G)により DLC 膜の特性を解析した。

### 1.1.4 プラズマ計算の必要性と位置付け

一般的に、プラズマの挙動を測定するためには、ラングミュアプローブを使用して  
いる。ラングミュアプローブはプラズマの分析において最も基本的で不可欠の方法  
であり、プラズマの基本的な特性であるイオン密度、電子密度、電子温度、プラズマ  
ポテンシャルなどの測定をするために用いられる。ラングミュアプローブはプローブ  
をプラズマ内に挿入し電圧変化を加えて、その時発生する電流を測定することで基本  
的な特性を計算している。プラズマの測定は、ラングミュアプローブの探針で測定され  
る。しかし、プローブのサイズがサンプルのサイズより大きい場合は、すなわちマイ  
クロ・ナノスケールのサンプルの場合は、測定することはできないためプラズマの挙  
動を把握するためにはプラズマの計算が有効である。また、バイポーラ PBII&D 法によ  
る DLC の 成膜メカニズム解明のために関しては、計算シミュレーションによりプラ  
ズマ挙動、三次元形状物の各壁面へのイオンの入射量、入射エネルギーを解析するこ  
とで、実験結果を説明することが可能である。

### 1.1.5 Historical review

三次元形状の形状物の実験的研究としては、Yoshihiro Oka が PBII を用いた DLC コーティング膜に対し超微小硬さ試験を使用して評価したものがある[16]。そして、PIII を用いた三次元コーティングに関する実験的研究報告については sphere [17]、cylinder [18]、wedge shape [19,20]、V shape [21,22]の形状のものがあり、特に側面が重要なファクターとなるトレンチ形状 [23-25]、チューブ形状 [26]の研究も盛んに行われている。これらの研究はマクロスケールの研究に限られており、プラズマシース長は被コーティング材の大きさに比べて、非常に小さなサイズに留まっている[27-30]。さらにそのすべてが膜厚に関する研究である。一方、半導体分野では、トレンチ形状へのイオン注入、イオンビーム照射などの多くの研究報告がさなれている[31-34]。

三次元形状の構造物に対するプラズマの計算は、近年のプラズマを用いた成膜技術の発展や重要性の高まりから、多くの研究が進められている。特に、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[35-41]。Winder らは、流体方程式を使った数学的な計算と平面、円筒形と球形の電極を用いた実験で sheath の研究を行った。[35] Chester は sheath の挙動を説明するために、Child-Langmuir 法を適用して研究した。[34]また、Lieberman は PIII のモデルを作成するために、Chester の研究を応用し拡大させている。[38]また、Scheuer らは sheath の厚さを理論的に求めている。[39]Shamin らは PIII の時間に応じて変化する sheath の変化を実験的に求めることに成功している。[40]また、衝突のないプラズマ内での sheath の変化を Skorik と Hershikowitx が報告している。[41] XBTian は PIII の条件で plasma density の変化に伴う ion dose を 2 dimensional から collisionless ion-fluid model を使用して計算した。[42]

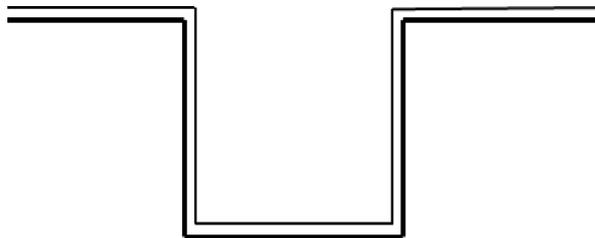
Doosik Kim は、RF High Density Plasma のトレンチ形状の構造物の解析を Monte Carlo Simulation model を使用して解析している。[43] Zongtao Zhu は、トレンチ形状の構造物に incident dose を Particle In Cell-Monte Carlo Collision を使用して研究した。[44]しかし、このような最近の研究では、三次元形状の構造物に比べて sheath length が非常に小さい場合、または、plasma density を小さく想定して、分析する場合にとどまっており、マクロスケール形状の構造物で、micro / nano scale の構造物に対する plasma の挙動を解析するには限界がある。一方、PBII を使用してプラズマ解釈をしたものとして

Miyagawa の研究が代表的であり、pet bottle の立体コーティングのプラズマ解析を PIC-MCC 法を使用して行っている。[45]しかし、bipolar 型 pulse ではなく、negative、positive、それぞれを別々に研究しており、また、他の研究と同様に、マクロスケールの研究である。

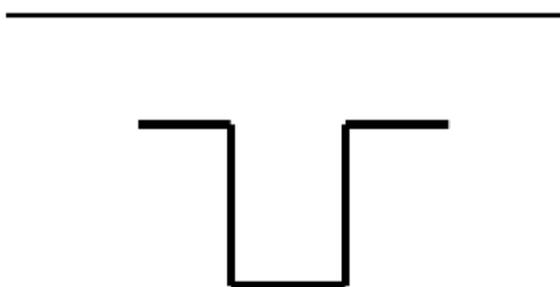
三次元構造の実験と計算には多くの研究があるが、micro / nano scale での coating に関する研究結果はほとんどなく、特に DLC コーティングのメカニズムに関する研究は皆無である。

## 1.2 研究の目的

本研究はバイポーラ PBII を利用して三次元形状の形状物に DLC 膜をコーティングし、そのコーティングメカニズムを、プラズマシミュレーション手法を用いて明らかにすることを目的にする。また、マイクロラマンスペクトルを利用して三次元コーティングされた DLC 膜の特性を評価することを目的にする。プラズマシミュレーションは PIC-MCCM と DSMCM を用いる。本研究ではプラズマシースの形態に注目をした。プラズマ物理学においてプラズマと電極表面を分離するプラズマシースに関する研究は Child と Langmuir 以後の多くの人々の研究課題である。その中でもシースを通じてエネルギーを得るイオン注入に関する研究が活発に行われてきた。物質の表面に大きいエネルギーを持つイオンを注入させるので、金属、セラミック、高分子物質などを含んだ広範囲な物質の表面性質の変形を持ってきて摩耗、腐食などを防止する新しい表面を持つ物質を作ることができる。特に PBII はこのような物質の表面改善のための新しくて効率的な技術である。バイポーラ PBII では蒸着させるためのサンプル(target)がプラズマ内にあって、連続の正負の電圧をターゲットに印加させる。高い負の電圧によってターゲットの電子が押し出されながらプラズマシースがプラズマとターゲットの間に形成される。この結果形成されるポテンシャルによってイオンがターゲットに向かって高いエネルギーで加速されてターゲット表面に入射される。このようにイオンを加速させるためにはプラズマシースが決定的な影響を及ぼすことになるが、ターゲットの大きさとプラズマシース長の関係により、イオンの入射角も(impact angle)、イオンの量(イオンフラックス)、イオンの入射エネルギー(impact energy)も変わってしまう。これはターゲットのコーティング位置別に特性が変わることを意味している。プラズマシース内でのイオンと中性粒子の衝突がターゲット物質の表面ではイオン衝突エネルギーを減少させるのでシースモデルでは衝突効果を考慮しなければならない。また Doosik Kim などはプラズマシース長とターゲットの大きさにともなうイオン注入エネルギー、イオン速度などに関する研究を進めたが、ターゲットの大きさを数ミリメートルの大きさで固定して、シース長を変化させるために仮想でプラズマ密度を増加させており、これは現実にそぐわない。本研究ではターゲットに対するプラズマシースの形態を二種類に分けて進めた。 Fig.1.10 はこの二種類に対する形態を示す。



(a) Sheath thickness is much smaller than trench



(b) Plasma sheath interface is essential planar

Fig.1.10 二種類の形状に対するプラズマの形態

図のように、三次元形状物にコーティングをする方法はプラズマシースがトレンチの形状に完全に沿って覆われる場合と、プラズマシースの内部に三次元形状物が存在する場合で分けて考えることができる。完全に形状に沿って覆われる場合はターゲットの大きさがマクロスケールの場合であり、内部にある場合はターゲットの大きさがマイクロ・ナノスケールの場合と考えられる。Fig.1.10 (a)の場合においてはラインアンドスペースが 10cm の大きさのトレンチ形状で用いて、Fig.1.10 (b)の場合においてはマイクロトレンチを用いて研究を行う。また、超微小サイズターゲットのコーティングを調べてみるために、ナノスケールのトレンチパターンも研究に用いる。トレンチの上面や側面など、それぞれの位置におけるコーティング膜の特性はマイクロラマン分光分析を利用して分析を行った。

### 1.3 本論文の構成

本論文では、全部で6章の構成となっている。以下の各章の概要を説明する。

第1章では、研究の背景、現在までの関連研究の動向、および本研究の必要性と目的、DLCの特性、三次元形状のコーティングそしてこの論文の構成について説明した。

第2章では、バイポーラPBII&Dの原理、DLC膜の作成実験条件、プラズマの計測方法について説明した。

第3章では、PIC-MCC法によるプラズマシミュレーションについて説明した。

第4章では、マクロトレンチ形状物へのDLCコーティング及びプラズマ挙動解析、第2,3章で説明した手法を使ったサンプル作成条件とSEMを用いたcoatingの確認や厚さ測定、ラマン分光分析法、各膜の特性解析、プラズマシミュレーションなどの結果と考察を行った。

第5章では、マイクロスケールトレンチ形状物へのDLCコーティング及びプラズマ挙動解析についての結果と考察を行った。

第6章では、本研究で得られた結論を述べた。

またAppendix Aでは、マイクロギャへの応用の結果と考察を示した。Appendix Bでは、two-stepシミュレーションにおける速度分布を考察した結果を述べた。

## 第2章 DLC コーティング及び プラズマ計測

### 2.1 バイポーラ PBII&D 法による DLC 膜の作成

#### 2.1.1 バイポーラ PBII&D の原理

#### 2.1.2 実験条件

#### 2.1.3 成膜前処理

### 2.2 プラズマの計測

## 2.1 バイポーラ PBII&D 法による DLC 膜の作成

### 2.1.1 バイポーラ PBII&D の原理

バイポーラ PBII&D の場合には、三次元の複雑な形状の被処理材に均一なコーティングが可能である。バイポーラ PBII&D の模式図とシステムの写真を Fig.2.1 に、表面処理の原理を Fig.2.2 に示す。原料ガスを真空チャンバーの内部に流した後、被コーティング物のバイポーラの高電圧パルスを印加する。図に示すように、数 kV の正の高電圧パルスを被コーティング物に直接印加することによりチャンバー内に存在する電子が物体の表面に加速され、原料ガスを電離させ、被コーティング物の形状に沿ってプラズマが形成される。直後に数 kV - 数十 kV の負の高電圧パルスを印加することにより、複雑な形状の被コーティング材の表面に均一にイオンを注入や薄膜コーティングが可能である。つまり、特別なイオン源が必要なく、複雑な回転機構も必要とせず、複雑な形状の被処理材にコーティングが可能である。実際のバイポーラ PBII&D のプラズマ形成の例を Fig.2.2 に示す。もう一つの利点としては形状が異なるいくつかの部品を同一チャンバー内での処理でコーティングをすることが可能な点であり、コーティング作業の効率は非常に大きくなる。

DLC 膜は、ダイヤモンド構造とグラファイト構造が混合された構造を有する薄膜コーティングとして、高い表面硬度、低摩擦係数、化学的安定性に優れ、耐摩耗性、耐腐食性コーティングとして有望な材料である。三次元形状の被コーティング物のバイポーラ PBII&D を使用して、全面に均一にコーティングをすることにより、被コーティング物の耐腐食性、耐摩耗性を大幅に向上させることができる。被コーティング物が鉄系の材料である場合、DLC 膜との密着性が悪く、DLC 膜の一般的なコーティング方法である CVD、スパッタなどでは満足できる密着強度を得ることは難しい。バイポーラ PBII&D を使用して以下の 2 つの方法を使用することにより、高い密着性を得ることができる。一つの方法は、DLC 膜を作成する前に、表面に炭素イオンを注入して、炭素と鉄との混合層 (mixing layer) を形成することである。数十 nm の厚さで形成された混合層は炭素が主成分である DLC 膜と鉄との親和性を高めることにより、高

い密着性を得ることができる。もう 1 つの方法は、DLC 膜と鉄の表面の間に中間層として接合性に優れた SiC 膜を数 nm から数十 nm 程度形成した後、DLC 膜をコーティングすることで、高い密着性の向上が期待される。Fig.2.3 にバイポーラ PBII&D によるマクロ三次元コーティングの例を示す。

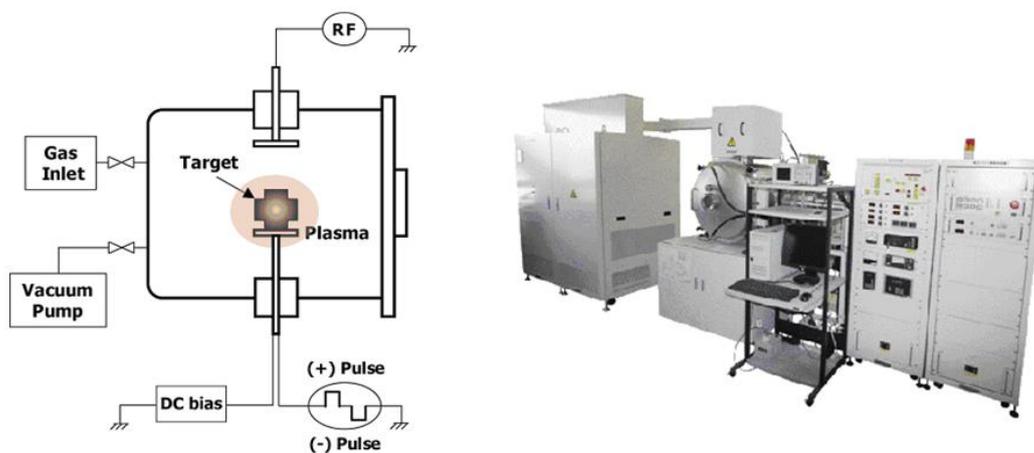


Fig.2.1 バイポーラ PBII&D の模式図 (左) と装置の写真 (右)

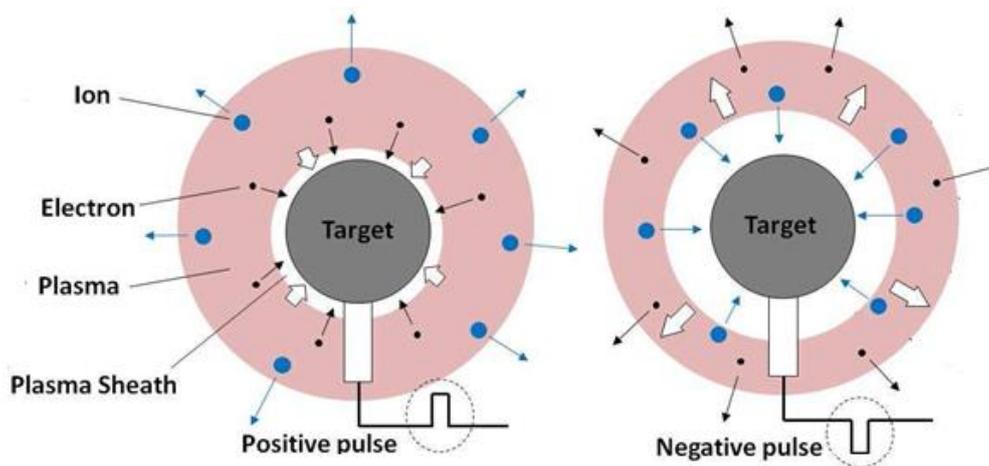


Fig.2.2 バイポーラ PBII&D のプラズマ形成



Fig.2.3 バイポーラ PBII&D によるマクロスケール三次元コーティング

## バイポーラ PBII&D によるマイクロ三次元コーティングの原理

バイポーラ PBII&D (Bipolar Plasma Based Ion Implantation and Deoposition) によるマイクロ三次元コーティングの原理を Fig.2.4 に示す。マイクロサイズのスペースの内部にコーティングをするためには、マイクロ空間に高密度プラズマを形成させることが必須である。高密度プラズマを形成させるためには、高エネルギーの電子をマイクロ空間に継続的に供給させることで原料ガスをプラズマ化する必要があるが、従来のコーティング方法では、マイクロ空間に安定的にプラズマを維持することができない。バイポーラ PBII&D では、数千ボルトのパルスの正の高電圧をマイクロ機械要素に直接印加させることで高エネルギーの電子がマイクロ空間に流入して原料ガスを電離させることで高密度のプラズマを形成し、維持することが可能である。マイクロ空間に高密度プラズマを形成させた後、数千から数万ボルトの負の高電圧パルスをマイクロ機械要素に印加することにより、プラズマ中の陽イオンをマイクロ機械要素の表面にコーティング、イオン注入することが可能である[47, 48]。

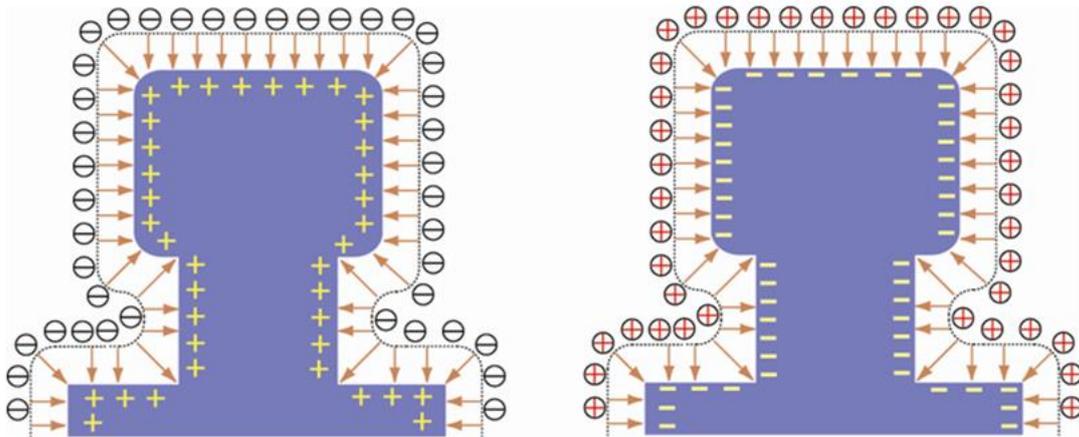


Fig.2.4 マイクロ三次元コーティングの原理

## 2.1.2 実験条件

### 三次元形状物

	マクロスケール		マイクロスケール	
形状	トレンチ		マイクロギヤ	マイクロトレンチ
サイズ (Top:Side wall:Bottom)	4cm: 8cm: 4cm		-	4 $\mu$ m: 4 $\mu$ m: 4 $\mu$ m
材料	Si wafer	SUS 316L (Fe-Ni 合金)[74]		Si wafer

それぞれのサンプルは、膜厚の計測のため、油性ペンでマスキングを行った後、DLC 成膜を行った。DLC コーティングの後、サンプルをアセトン中で超音波洗浄をすると、油性ペンでマスキングした部分が試料表面から離れていくことになり、その境界を SEM を用いて観察する事で、膜厚の測定をした。

### マクロスケールトレンチ

マクロスケールトレンチは、Fig.2.5 に示すような構造で、その上に Si-wafer を設置した。

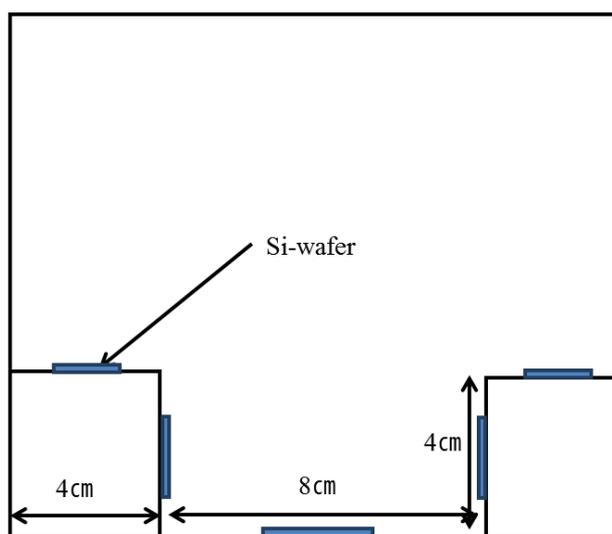


Fig.2.5 マクロトレンチ

## マイクロトレンチ

EB リソグラフィ手法を用いて Si ウェハ上に作製した。Fig.2.6 はピッチ  $4.0\ \mu\text{m}$  のトレンチパターンの SEM 観察画像を示す。トレンチの深さは  $2\ \mu\text{m}$  で、アスペクト比は約 1 : 1 である。

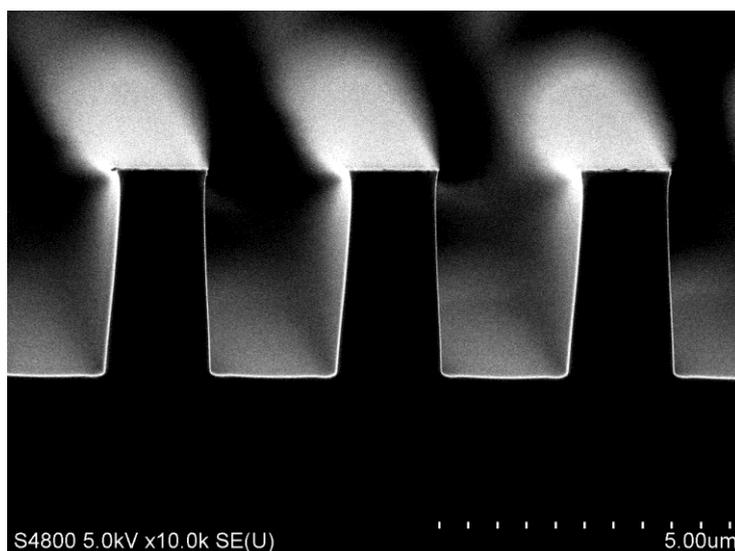


Fig.2.6 マイクロトレンチ

### バイポーラ PBII 法による成膜条件

バイポーラ PBII 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 DLC 膜の特性を制御することが可能である。

三次元 DLC コーティングのために、Table 2.2 のような実験条件で行った。先行研究 [65]をもとに実験条件を設定し、サイズごとの実験条件はそれぞれ異なっている。本研究では、プラズマシース長を変化させるために、ガス圧と負のパルス電圧に着目した。

Table 2.2 DLC 成膜条件

Source gas	Toluene	
Pressure [Pa]	0.2/0.4	
Frequency [kHz]	4	
Positive pulse	Duration [ $\mu$ s]	5
	Delay [ $\mu$ s]	-
	Voltage [kV]	1.0
Negative pulse	Duration [ $\mu$ s]	5
	Delay [ $\mu$ s]	20
	Voltage [kV]	-0.5/-15

### 2.1.3 成膜前処理

成膜を行う基板に対していくつかの前処理を行った。まず、表面を清浄にするために各基板ともアセトンによる超音波洗浄を 10 分間行った。次に、バイポーラ PBII&D 法を用いて、Ar<sup>+</sup>クリーニングを行った。この処理はシリコン基板、SUS316L など試料の種類を問わずに行った。処理の目的は超音波洗浄で除去しきれなかった異物、汚れや試料の極表面に形成されている酸化膜の除去などである。Table 2.3 に Ar<sup>+</sup>イオンクリーニングの条件を示す。高電圧は試料表面を荒らしてしまう恐れがあるため負電圧は-5kV で 5 分間とした。

Table 2.3 Ar<sup>+</sup>イオンクリーニングの条件

Source gas	Ar	
Pressure [Pa]	0.4	
Frequency [kHz]	4	
Positive pulse	Duration [ $\mu$ s]	5
	Delay [ $\mu$ s]	-
	Voltage [kV]	2
Negative pulse	Duration [ $\mu$ s]	5
	Delay [ $\mu$ s]	10
	Voltage [kV]	-5

## 2.2 プラズマの計測

### ラングミュアプローブ

PBII 内のプラズマの密度を測定するために HIDEN 社のラングミュアプローブを使用した。ラングミュアプローブはプラズマの分析において最も基本的で不可欠の方法である。ラングミュアプローブはプラズマの基本的な特性であるイオン密度、電子密度、電子温度、プラズマポテンシャルなどの測定をするのに利用される。ラングミュアプローブはプローブをプラズマ内に入れて電圧変化を与えて、この時発生する電流を測定することで基本的な特性を計算している。

プラズマ チャンバー内の用いるプラズマ変数が多様で、測定可能な領域が非常に広いという長所を有している。一般的に、ラングミュアプローブの測定領域は、プラズマ密度が  $10^8$ - $10^{13}/\text{cm}^3$  ということが知られている。

ラングミュアプローブはラングミュアプローブ法による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。電圧の測定範囲は 100V から -200V まで、電流の測定範囲は  $20\mu\text{A}$  から 1A までである。データ採取スペックとして、resolution は 12bits, 最小サンプリング時間は 15scans/s, 採取速度は 69,000 points/s である。Fig.2.7 にプローブ先端の構造図を示す。

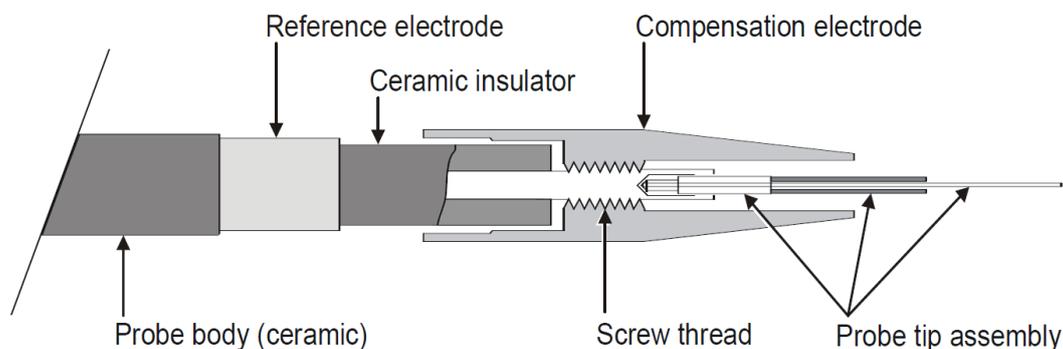


Fig.2.7 Structure view of the probe tip [70]

シミュレーション計算に使用するために、プラズマ密度を知る必要がある。したがってラングミュアプローブを使用して、バイポーラ PBII&D 法で生成されるプラズマのプラズマ密度を測定した。パルス形状の位置(負の高電圧パルスが印加されている位置)において、negative voltage を変化させてプラズマ密度を測定した。負の高電圧パルスは-0.5kV、-5kV、-10kV に変えた。Fig.2.8 はパルスの形と測定点を表した図を示す。Fig.2.8 の赤い印が測定したタイミングである。

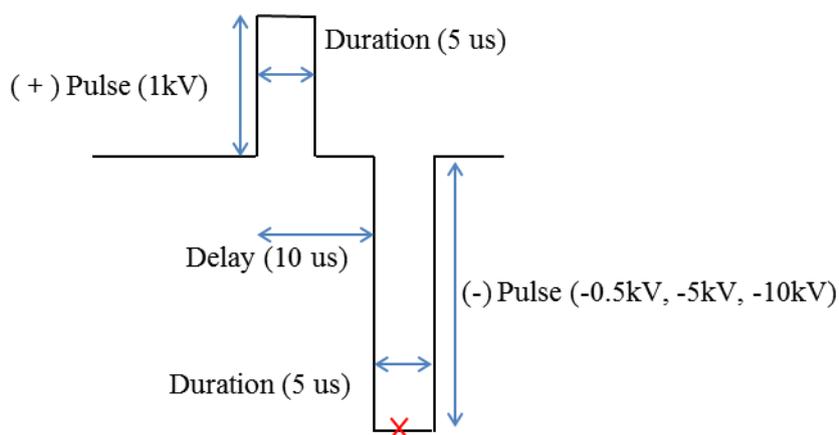
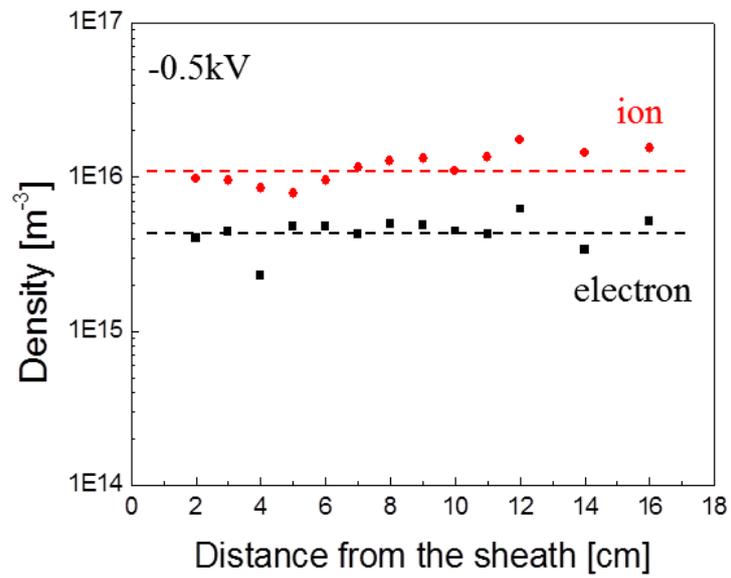
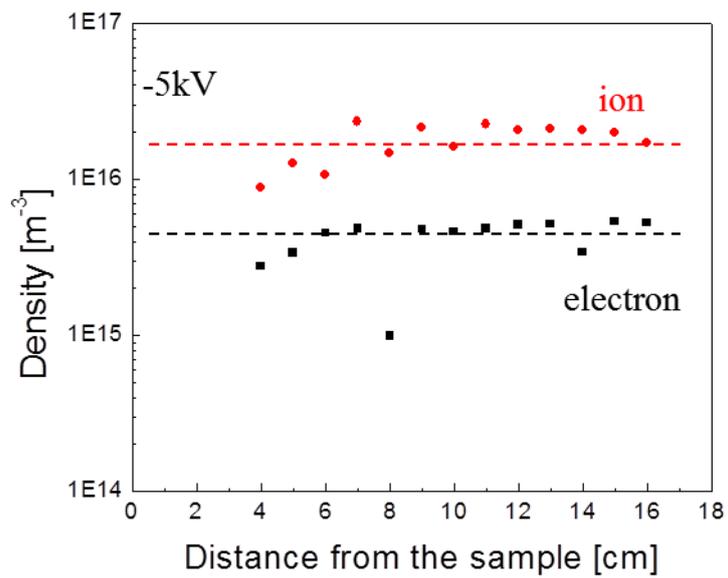


Fig. 2.8 パルス形状に基づいて測定した図

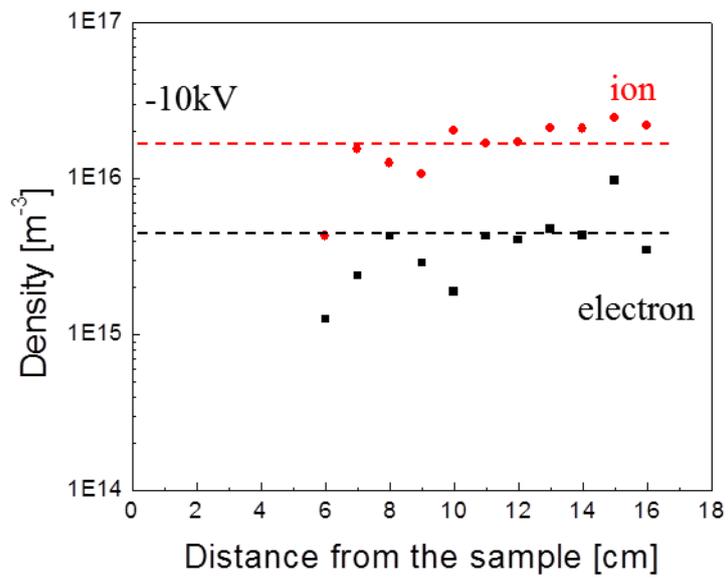
Fig. 2.9 のように negative voltage を変えてもプラズマ密度は変わらなかった。プラズマ密度は測定した結果、約  $1.0 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$  であった。ここで測定された値をシミュレーションのイオン密度の初期条件として用いることとする。



負の高電圧パルス -0.5kV



負の高電圧パルス -5kV



負の高電圧パルス -10kV

Fig. 2.9 負の高電圧パルスが-0.5kV、-5kV、-10kV 時の電子密度、イオン密度

# 第3章 PIC-MCC 法による プラズマシミュレーション

## 3.1 PIC-MCC (Particle In Cell – Monte Carlo Collision)法

## 3.2 Two-step シミュレーション

## 第3章 PIC-MCC 法によるプラズマシミュレーション

### 3.1 PIC-MCC (Particle In Cell – Monte Carlo Collision)法

プラズマは負電荷を持つ電子と正電荷を持つイオンが一様に分布している状態である。空間にプラズマが存在するとき、その空間内にはほぼ同程度の密度のイオンと電子が存在し、自由に動き回っている。通常のプラズマプロセスに用いられるプラズマでは  $1.0[\text{cm}^3]$ の空間に  $10^{10}\sim 10^{14}$  個ものイオンが存在している。そのため、これらすべての荷電粒子に対してニュートン方程式を当てはめて計算を行うのは、計算機の性能を考慮すると現実的ではない。そこで  $10^2\sim 10^6$  個の荷電粒子をひとまとめにし、超粒子 (super particle)として扱うことで計算の負荷を大幅に削減するという手法が考案された。計算領域をメッシュで分割し、超粒子のもつ電荷を各グリッドに分配する手法で PIC 法(Particle in cell)と呼ばれている。この手法によってマクロな領域で荷電粒子の動きを取り扱うことが可能となる[12, 13]。

プラズマの挙動解析には PIC 法に加えて、荷電粒子と中性原子および分子間の衝突を取り扱う必要がある。PIC 法によって位置や動きを求めた粒子に対して MCCM 法 (Monte carlo collision model)を用いることでプラズマの挙動解析が可能となった。MCCM 法は粒子種や衝突の種類(励起衝突や電離衝突など)に応じた衝突断面積を用意し、各粒子間の中で衝突が生じる確率を統計的に扱う手法である。PIC-MCC シミュレーションは Newton-Lorentz and Maxwell's equations の計算によって、仮想の粒子 (particle)の実際の分布を計算するプラズマ シミュレーションの一方法である[71-73]。実際の動きとほとんど近似した粒子の動きをモデリングして流体力学的計算では簡単に追跡できない多様な粒子種を計算できる長所がある。PIC シミュレーションでは、実際の particle の代わりとして particle の集合体である仮想の super-particle を追跡して計算する。このような技術はプラズマの挙動を分析する際にしばしば使用される [74,75]。PIC 計算の一般的な流れは Fig. 3.1 で説明することができる。PIC-MCCM 法での計算プロセスは Fig.3.1 に示したように 5つのプロセスに分けることができる。粒子はシミュレーションドメインと速度空間内において初期状態で分布している。それ

それぞれのタイムステップで、それぞれの超粒子（super-particle）の位置と速度は Newton-Lorentz equation によって更新される。まず、最初に粒子の初期分布を決定し、その分布から各グリッドへ電荷が振り分けられ、ポテンシャルおよび電磁界が決定される。その後、設定されたタイムステップで図に示したプロセスが繰り返される。

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

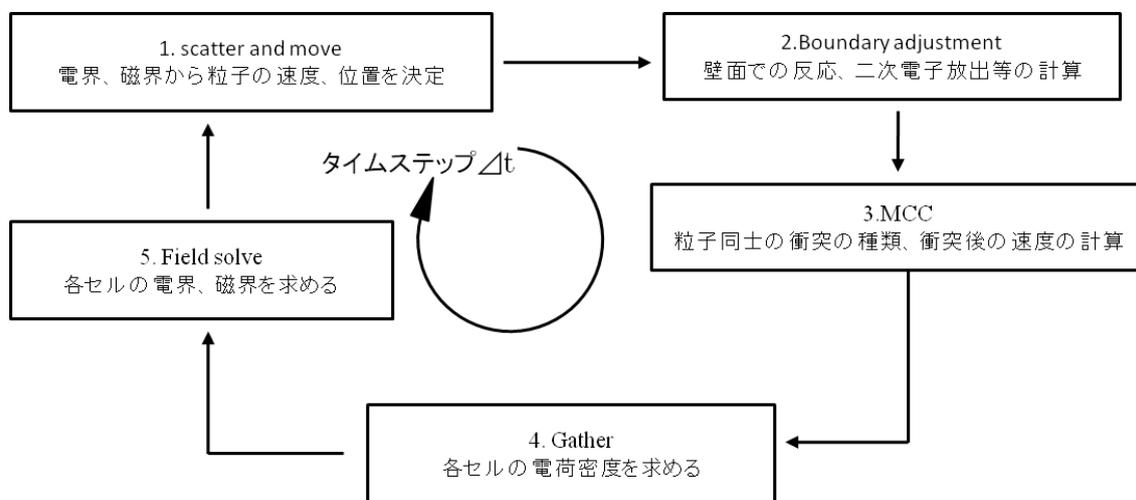


Fig.3.1 PIC-MCC 法での計算プロセス

### 1. Scatter and move

各グリッド上の電界、磁界からセル内にある超粒子の位置での電磁界を求め、超粒子におよぼす力を計算する。ニュートンの運動方程式

$$m \frac{dv}{dt} = q(E + v \times B) \quad (\text{式 3.1})$$

$$\frac{dx}{dt} = v \quad (\text{式 3.2})$$

m: 荷電粒子の質量; v: 荷電粒子の速度; E: 電界; B: 磁界; q: 荷電粒子の電荷; x: 荷電粒子の位置座標

を用いて粒子の加速度、速度、タイムステップ後の位置を計算する。

### 2. Boundary adjustment

1 で求めた粒子のうち、壁面に達した粒子に対して壁面での反応について計算を行う。実際には荷電粒子は非常に活性であり、壁面との反応により吸収されるので、計算では壁面に到達した粒子は消滅するとして取り扱った。また、その際一定の割合で二次電子を放出するとしたが、実際のプラズマプロセスにおいてもこの二次電子は重要な働きをするため、二次電子放出係数の設定は非常に重要である。中性粒子に関しては壁面で反応が起きないため鏡面反射するものとした。

### 3. MCC

各粒子間の衝突の種類によって、それぞれ衝突断面積が用意されており、粒子間の衝突の発生は統計的に処理される。イオンと中性原子、分子との衝突は同質量の剛体球同士の衝突として取り扱われる。電子と中性原子、分子の衝突には、弾性衝突と、励起衝突や電離衝突などの非弾性衝突があり、弾性衝突の場合は衝突前後で電子のエネルギーは変わらずに方向だけに変化する。非弾性衝突では散乱角に関する処理は弾性衝突と同じであるが、励起や電離で生じたエネルギーの授受を考慮して衝突後のエネルギーが決定される。

#### 4. Gather

タイムステップ後の各超粒子の位置が決定されると、超粒子の持つ電荷が式 3 を用いて近傍の各グリッドに分配される。ここで  $\rho_{i,j}$ ,  $\rho_p$ ,  $(x_p, y_p)$  はそれぞれ  $(i, j)$  番目のグリッドの電荷、超粒子の電荷、超粒子の位置を表す。

$$\begin{aligned}\rho_{i,j} &= \rho_p \frac{(x_{i+1} - x_p)(y_{j+1} - y_p)}{(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)} \\ \rho_{i+1,j} &= \rho_p \frac{(x_p - x_i)(y_{j+1} - y_p)}{(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)} \\ \rho_{i,j+1} &= \rho_p \frac{(x_{i+1} - x_p)(y_p - y_j)}{(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)} \\ \rho_{i+1,j+1} &= \rho_p \frac{(x_p - x_i)(y_p - y_j)}{(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)} \quad (\text{式 3.3})\end{aligned}$$

次にポアソン方程式

$$\nabla \cdot \varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{式 3.4})$$

を用いて各グリッドのポテンシャルを求める。

#### 5. Field solve

4 で求めた各グリッドのポテンシャルから式 5 を用いて電界が計算される。

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (\text{式 3.5})$$

こうして電界を求めておいて再び 1. に戻り次のタイムステップの計算を実行する。

## プラズマシース

プラズマが境界面と接する場合、その境界面は電荷を帯びた粒子と衝突することによって電荷を帯びることになる。この時、電子がイオンよりはるかに速度が大きいので境界面との衝突確率が大きくなり、境界面は陰電荷を、プラズマは陽電荷を帯びることになる。中性状態を維持しようとするプラズマの性質によって境界面から遠く離れたところのポテンシャルは境界面のポテンシャル(wall potential)に比べてプラスの値を持つことになる。したがって境界面方向に電場が形成される。この電場は *debye shielding* の効果により境界面の近傍、数 *Debye length* 程度の領域だけで存在することになる。このような境界面とプラズマの間にできるポテンシャルの変化をプラズマシースと呼ぶ。プラズマシースはプラズマが中性状態を維持できるように作用する。シース領域ではその領域に存在する電場のためにイオンと電子がマクスウェル速度分布 (*Maxwellian* 速度分布)を持たず、非定常(*non-neutral*)状態にある。したがってこの領域を扱うためには *kinetic model* でも粒子を利用したコンピュータシミュレーションを使わなければならない。*Kinetic model* は主に定常状態を研究するのに使われる。反面、粒子シミュレーションはプラズマと境界面の間で起きる相互作用と非定常状態に対する時間のともなう変化を観察、考察できる方法である。また、粒子シミュレーションを利用して解釈的モデルを通じて求めた物理量と比較分析することができる。プラズマと wall で成り立った系では一般的に  $n_i = n_e$  である準中性プラズマ領域と  $n_i \gg n_e$  であるシース領域二つの領域で記述される。この二つの領域でそれぞれ得られたモデルは境界面で合致してイオン速度の範囲を指定するのに *Bohm's criterion* と *persson's criterion* がその例である。(Godyak and Sternberg,1990),このような境界条件を使ってプラズマに対する任意の衝突変数に対するシース方程式を解いて *gas pressure* に対するシース特性を得ることができる。すなわち、衝突パラメータを考慮した状態で *wall potential* とシース長、イオンの密度分布、境界面で速度の大きさを分析することができる[14, 15]。したがってプラズマシースの形状にとまなうプラズマ分析は大変重要である。

### 3.2 Two-step シミュレーション

バイポーラ PBII 装置の真空チャンバー（通常数十センチメートルオーダーのサイズ）内部に置かれたマイクロトレンチ周囲のプラズマをシミュレーションするためには、数十センチメートルオーダーのマクロ空間をマイクロスケールのセルに細かく分けてそれぞれのセルにおいて荷電粒子（超粒子）の挙動を追跡しなければならないが、これは膨大な計算時間がかかるため現実的ではない。そのため、マクロスケールとマイクロスケールを別の方法を使用して計算した。マクロスケールの場合、通常の方法で計算したが、マイクロスケールの場合、2 段階の計算を行った。Fig.3.2 に示すように、まずマクロ空間（真空チャンバーのサイズに近いスケール）においてバルクプラズマ挙動を計算し、電極と接するセル（すなわちサンプルの表面近傍）においてのプラズマ状態をマイクロ空間での初期条件として用いることで、マイクロ空間での荷電粒子の挙動を解析する 2 段階の計算を行った。

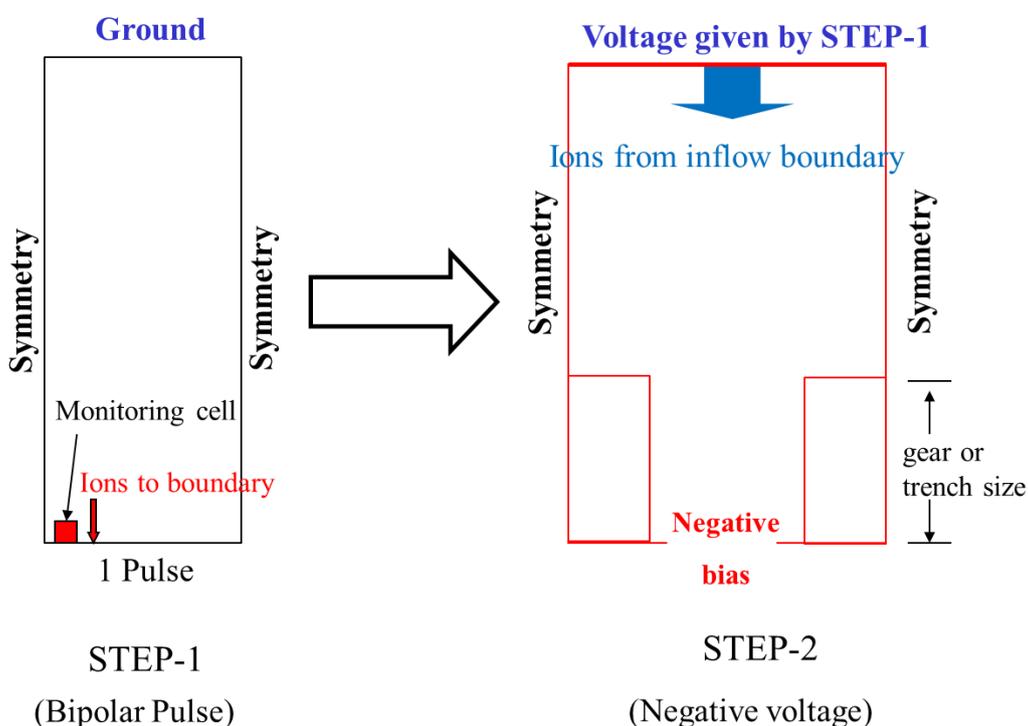


Fig. 3.2 Simulation flow for Ion behavior in micro-scale region

## 高電圧パルスの形状

バイポーラ PBII&D での実験条件と同じ条件を用いて計算を行ったので、パルス形状を設計することが重要である。プラズマシース長に影響を与える最大の要因は、プラズマ密度と負の高電圧パルスである。したがって、DC パルスではなく、バイポーラ PBII&D のようにパルス形状を設定した。シミュレーションに使用したパルス形状の模式図は Fig.3.3 の形状であり、この時のそれぞれの意味と、条件は Table 3.1 の通りである。

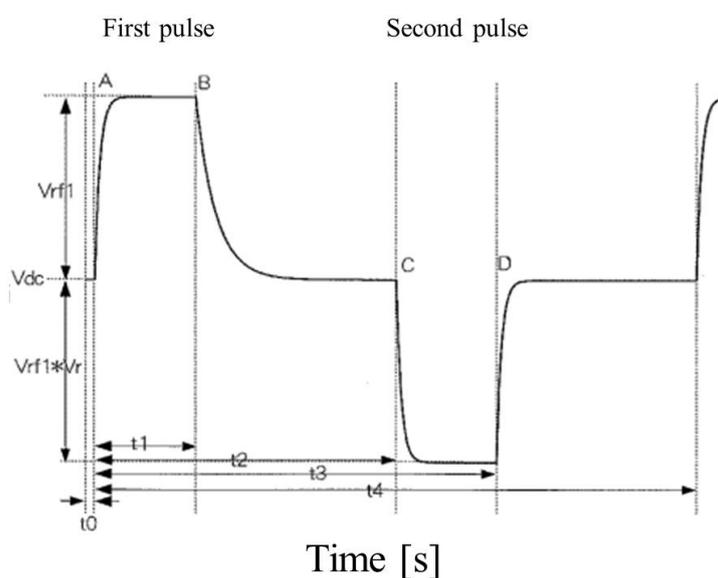


Fig.3.3 Schematic diagram of pulse shape

Table 3.1 Description and condition of parameters in schematic diagram of pulse shape

t0	Time until starting applied pulse [sec]
t1	Time until first pulse begins to drop [sec]
t2	Time until second pulse starts [sec]
t3	Time until second pulse begins to drop [sec]
t4	Total time of first and second pulses [sec]
A	Time constant for rising of first pulse[sec]
B	Time constant for dropping of first pulse[sec]
C	Time constant for rising of second pulse[sec]
D	Time constant for dropping of second pulse[sec]

## 第4章 マクロトレンチへの DLC

### コーティング及びプラズマ挙動解析

4.1 トレンチ形状物

4.2 ラマン分光分析

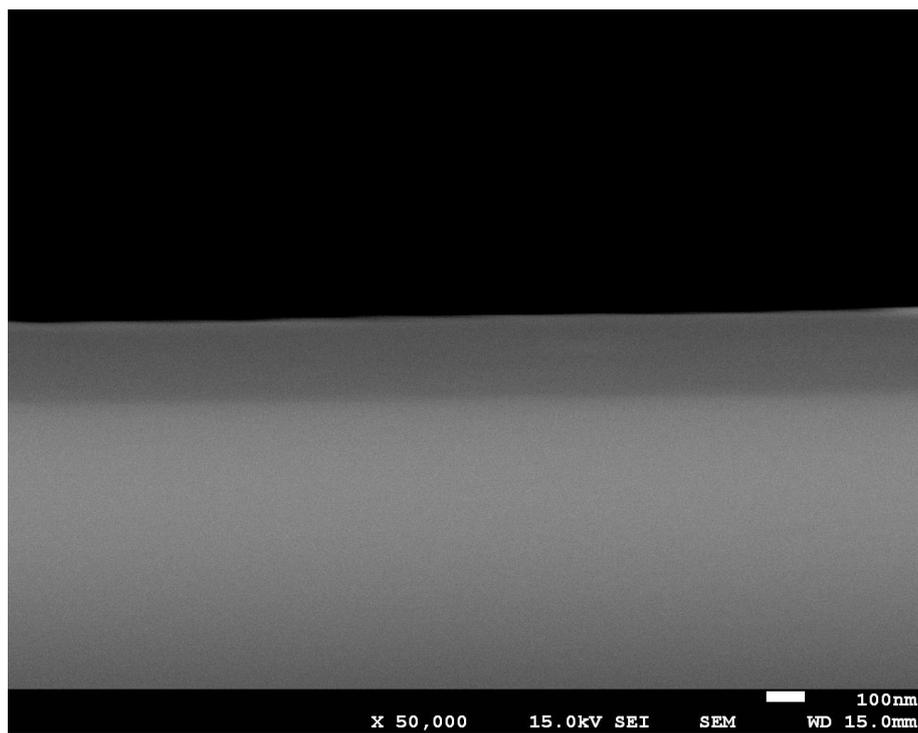
4.3 プラズマ計算条件

4.4 プラズマ計算結果

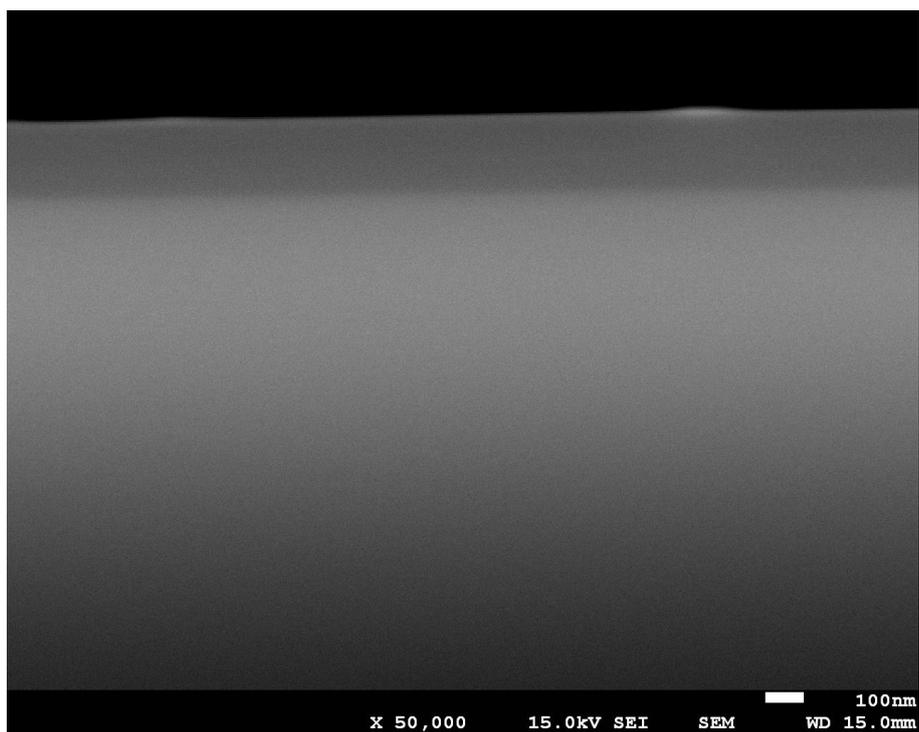
4.5 小結

## 4.1 トレンチ形状物

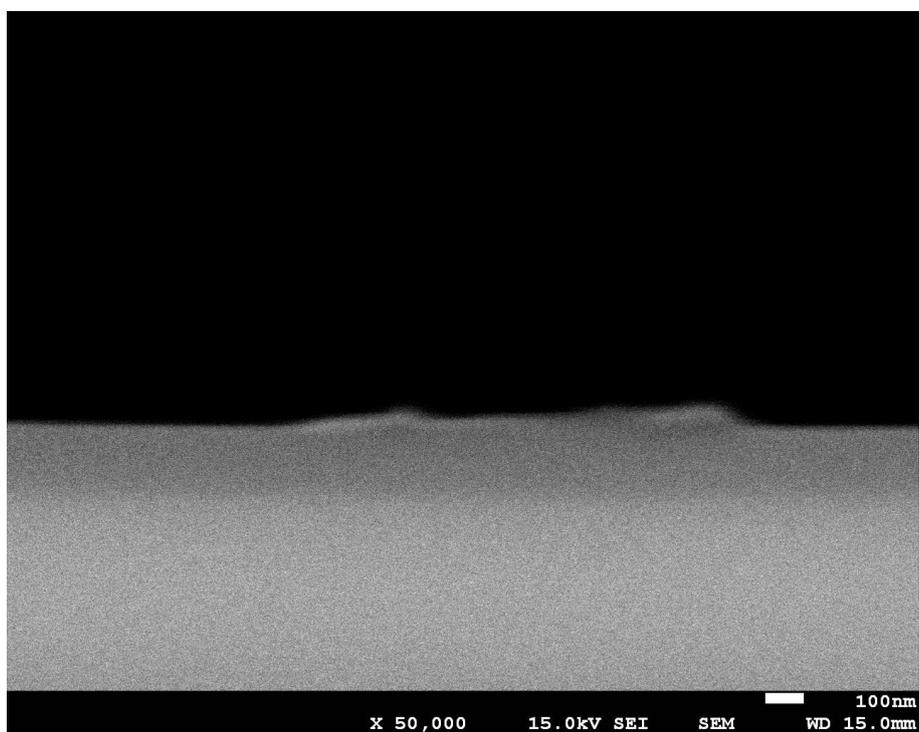
Fig.4.1 は PBII によって DLC 成膜した、マクロスケールトレンチの SEM 観察画像を示す。Table 4.1 は、マクロスケールトレンチの場所による膜厚分布である。上面領域で最も厚いコーティングの厚さを示し、側面の上の部分が下部分よりも膜厚が厚かった。底面は上面よりも若干低いコーティング膜厚分布を示す。このような傾向は、他の研究報告と一致している[65]。それぞれの場所に応じて、多少の違いはあるが、比較的均一にコーティングがされたことを確認することができる。これは今までバイポーラ PBII&D に関連して、発表された多くの論文のように、三次元形状の被覆物に比較的均一なコーティングが可能であることを示している。



(A) Top



(B) Side wall



(C) Bottom

Fig. 4.1 バイポーラ PBII のトレンチ断面図

Table 4.1 マクロスケールトレンチの場所による膜厚分布

	Top	Side wall	Bottom
Thickness (nm)	210	195	195
Thickness ratio (%)	35.0	32.5	32.5

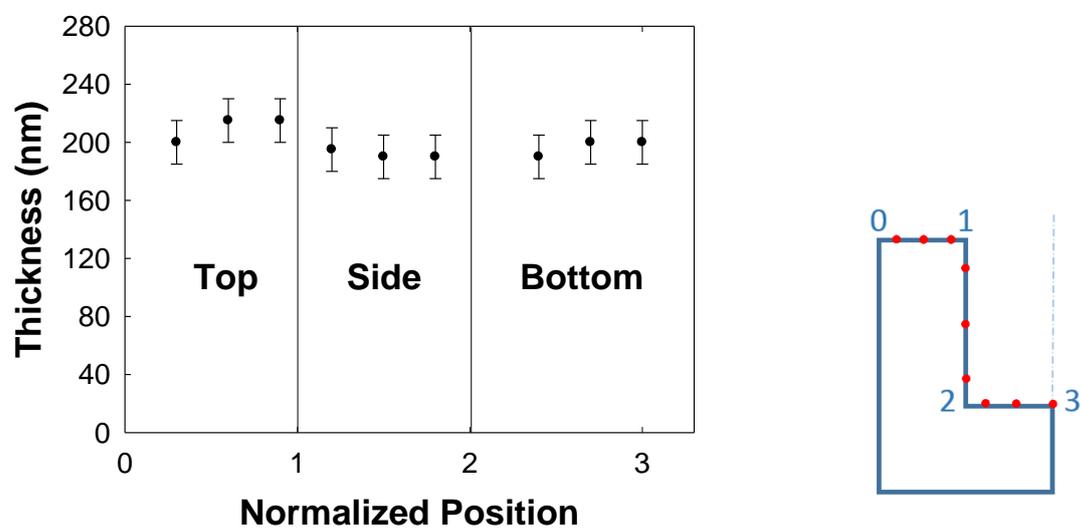


Fig.4.2 マクロスケールトレンチの場所による膜厚分布

## 4.2 ラマン分光分析

本研究で使用したレーザーの波長は 532nm である。レーザー強度は 0.001% から 100% まで設定できるが、強すぎると熱によって膜質が変化してしまうため、1% とした。積算回数は 5~10 回程度、露光時間は 10 sec、波長レンジは 800-2000 $\text{cm}^{-1}$  とした。測定後の解析は先行研究との比較のため、ガウス関数 100% でフィッティングを行なった。

Fig.4.2 にトレンチの各面（上面、側面、底面）のラマン測定結果を示す。上面、側面、底面では 試料内においてラマン測定結果の大きな変化は見られない。これは、同じ膜構造を有することを意味する。

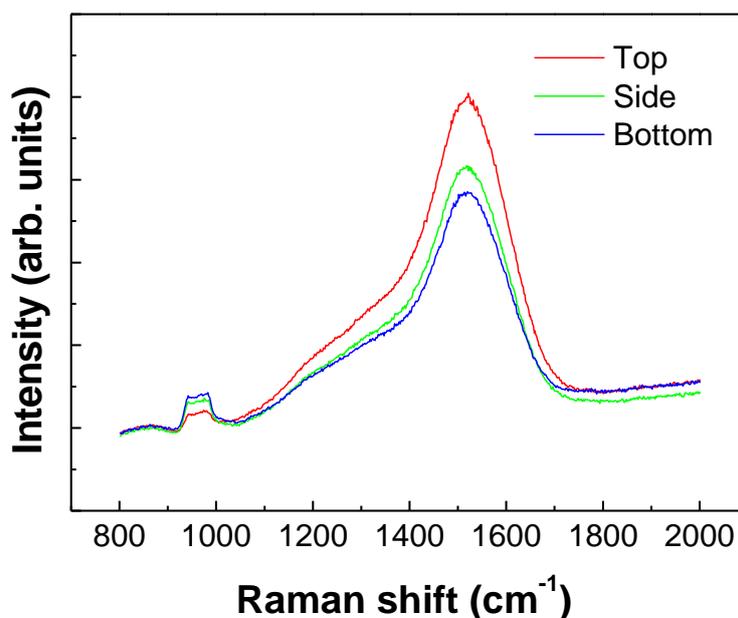


Fig.4.2 Raman spectra of macro-trench sample

Fig.4.3 は、各面(上面、側面、底面)の G-peak position の FWHM(G)を先行研究と比較した結果である。コーティングされた DLC 膜は、トレンチの上面、側面、底面に関わらず同じ位置にプロットされる。即ち、マクロスケールのトレンチでは、膜厚、膜質ともに均一なコーティングが行われることが確認できた。

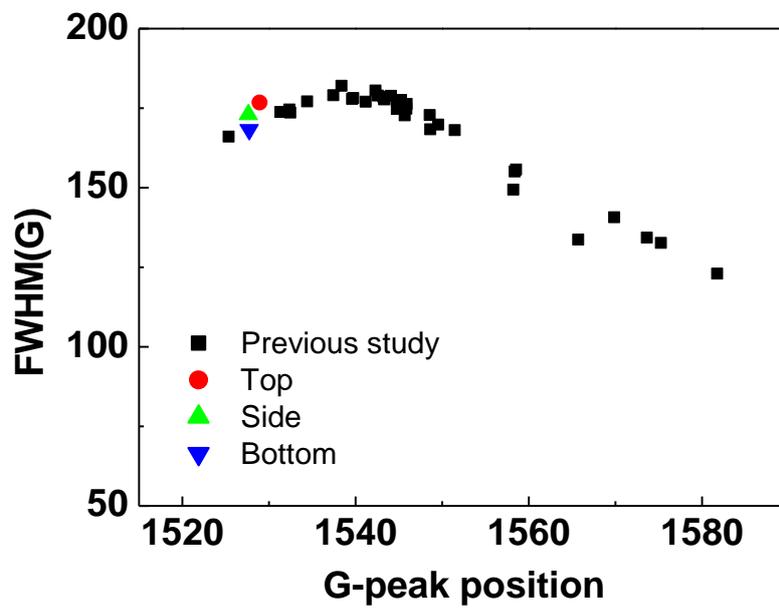


Fig.4.3 Raman spectra of macro-trench sample

### 4.3 プラズマ計算条件

Fig.4.4 は、計算に使用されたパルス形状を示す。バイポーラ パルスを印加し、positive は 1.5kV、negative は、-0.5kV、-2kV である。Table 4.2 は シミュレーション条件を示す。Fig. 4.5 は、計算領域の模式図を示す。初期プラズマ 密度は  $1.0 \times 10^{16}$  を設定し、横幅は 6cm、縦は 8cm である。左右は symmetry であり、upper boundary condition は ground とした。底面に電圧を印加した。

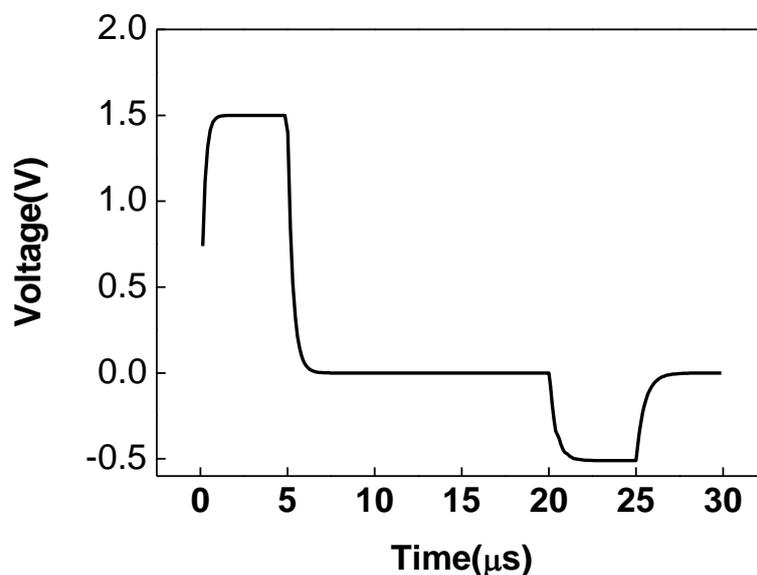


Fig. 4.4 シミュレーションに使用されたパルス形状

Table 4.2 Simulation conditions

Gas	Ar	
Positive pulse	Rise time	0.5 $\mu$ s
	Duration	5.0 $\mu$ s
	Voltage	1.5 kV
Negative pulse	Rise time	0.5 $\mu$ s
	Duration	5.0 $\mu$ s
	Delay	20 $\mu$ s
	Voltage	-0.5 kV/-2kV/-15kV
Deposition pressure	0.4 Pa	
Initial plasma density	$10^{16}$ m <sup>-3</sup>	

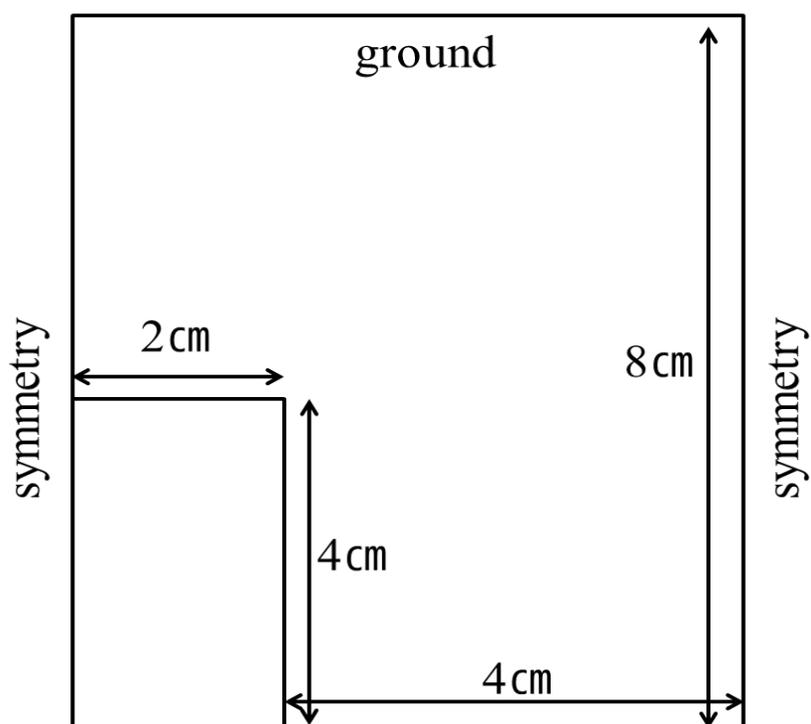


Fig. 4.5 schematic of simulation

## 4.4 プラズマ計算結果

Fig. 4.6 に (a)  $0.5\mu\text{s}$  の時と (b)  $25\mu\text{s}$  の時のトレンチ近傍のポテンシャルを示す。(a) のポテンシャルの領域は (b) のポテンシャルの領域よりも小さいことを確認することができる。ポテンシャルは負の高電圧パルスが  $-2\text{kV}$  で一定にも関わらず、時間とともに大きくなっていくことが確認できる。

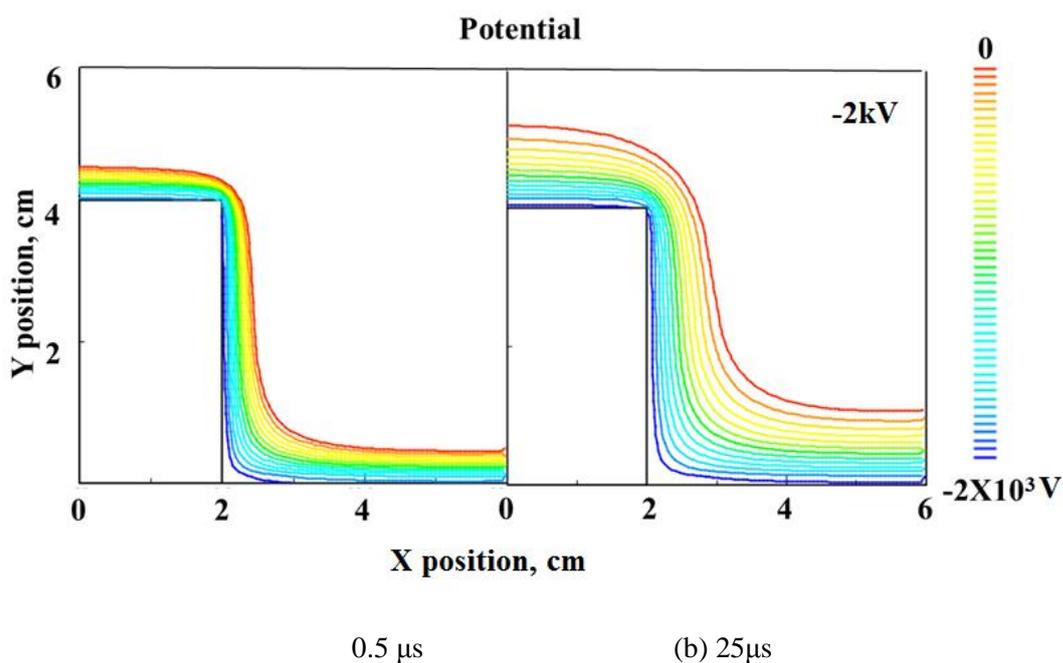


Fig. 4.6 計算結果によるポテンシャル変化

Fig.4.7 はプラズマシース長の変化を示す。ポテンシャルの変化と同様に、シース長が時間とともに大きくなっていることがわかる。一方、セルのサイズに応じた変化はセルの数が 10,000 よりも多い場合、信頼性があることが分かる。Fig.4.8 は Miyagawa らが発表した論文の図を示す。Fig.4.7 と Fig.4.8 は一致した傾向を示している。プラズマシース長を計算する方法によって、多少の差はあるが、傾向は同じである。

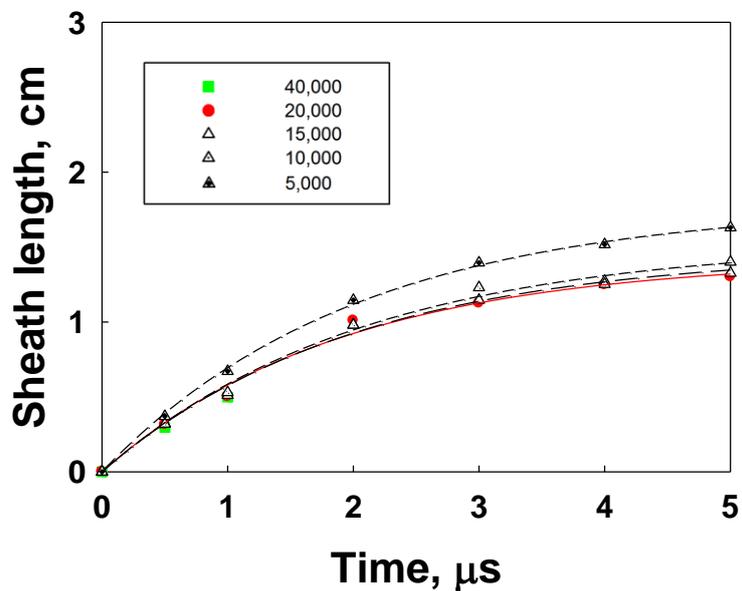


Fig.4.7 計算のセルの数（セルのサイズ）によるイオンシースの変化

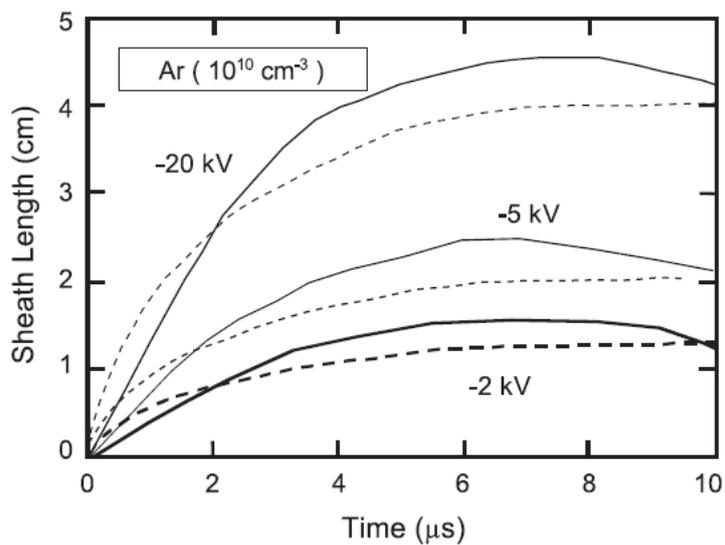
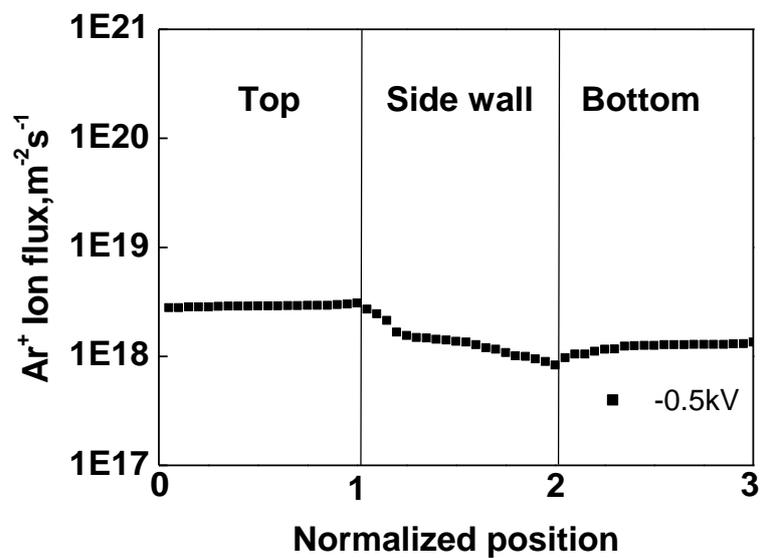
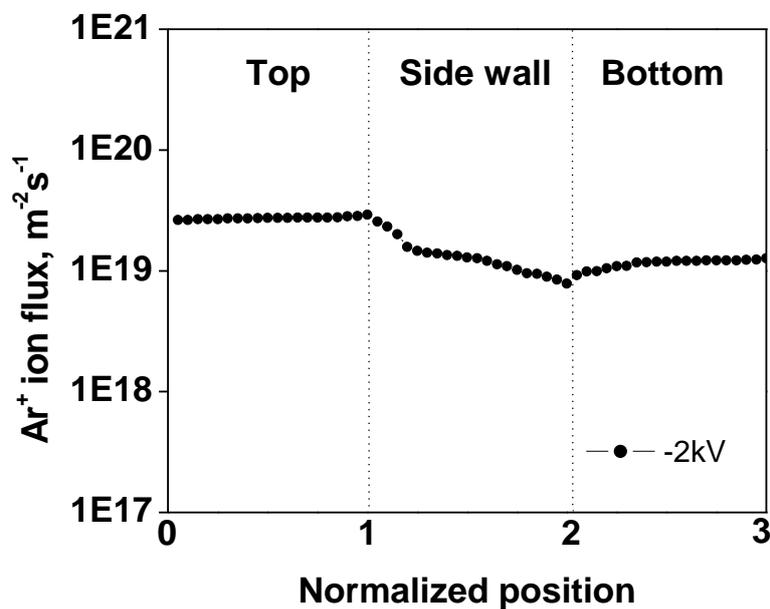


Fig. 4.8 Time evolution of sheath length. Ar gas pressure = 0.133 Pa, plasma density =  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Solid lines: simulation results. Broken lines: analytical results obtained by Child–Langmuir method. [75]

(a) 負電圧 :  $-0.5\text{kV}$ (b) 負電圧 :  $-2\text{kV}$ Fig. 4.9  $\text{Ar}^+$ イオンフラックス分布 (負電圧 :  $0.5\text{kV}$ ,  $-2\text{kV}$ )

側面は上面に近い部分が最も大きく、底面に近づくほど、ますます小さくなる。最も低いポイントは、側面と底面の交点 (2) であり、底面のイオンフラックスは (2) の位置から底面の中央に行くほど大きくなるのを見ることができる。ただし、上面、側面、底面のイオンフラックスがそれぞれ別の値を持っているが、マクロの場合、その差が非常に小さい。これは、相対的にプラズマシース長がトレンチの形態よりも小さい場合、すなわち、被コーティング層の形態にプラズマシースが形成されると、比較的均一な膜厚を有するとすることができる。しかし、完全に同じ膜厚ではない。Fig.4.10 は、負の高電圧パルスが-2KV を印加され維持している際の電場の状態図である。

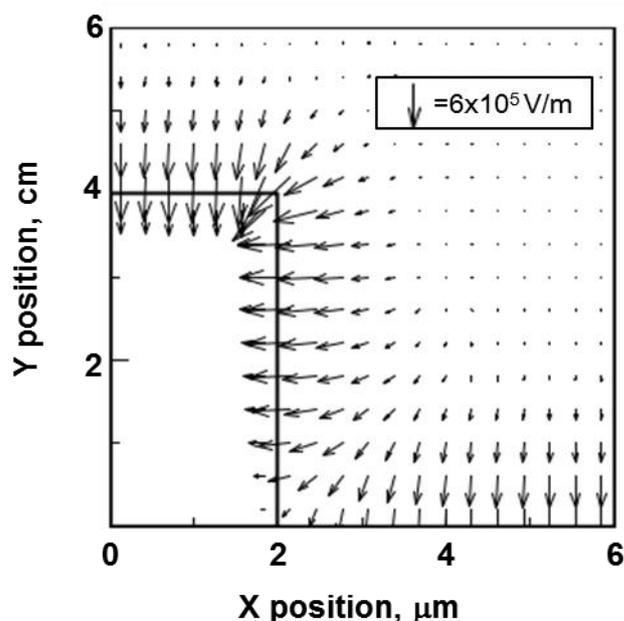


Fig. 4.10 Electric field of macro-trench

トレンチの各面におけるイオンフラックスを Fig. 4.9 に示す。イオンフラックスは、上面が最も大きい。側面は上面に近い部分が最も大きく、底面に近づくほど小さくなる。最も低いポイントは、側面と底面の交点 (2) であり、底面のイオンフラックスは (2) の位置から底面の中央に行くほど大きくなる傾向を示す。ただし、上面、側面、

底面のイオンフラックスがそれぞれ別の値を持っているが、その差が非常に小さい。これは、相対的にプラズマシース長がトレンチの形態よりも小さい場合、すなわち、被コーティング層の形状に沿ってプラズマシースが形成される場合、比較的均一な膜厚を有するとすることができる。しかし、完全に同じ膜厚ではない。

Fig.4.10 に負の高電圧パルスが-2kV を印加され維持している際の電場を示す。ポテンシャルの変化が大きいところでは、電界が大きいことを確認することができる。また、上面と側面の交点 (1) 最大の電界を示す。これらの影響で Fig. 4.9 で示した通りイオンフラックスが最も大きくなる。また、側面の境界面を見ると、(1) ポイントから (2) ポイントに行くほど電界が小さくなることも確認することができる。このような電界の影響で、側面のイオンフラックスに影響を与えていることがわかる。

Fig. 4.11 にはトレンチの各面におけるイオンの impact angle を示す。Impact angle は、上面と底面の中央から  $90^\circ$  を示している。 $90^\circ$  は壁面から垂直方向に入射することを意味する。側面は徐々に角度が変化していることを確認することができる。つまり、1 ポイントから 2 ポイントの中央部分まで下げると、入射角はより小さくなり、0 に近い値に変化している。これは、ほぼ水平方向(壁面に対して垂直方向)に入射していることを意味する。その後 2 点に近づくほど、また入射角は上昇する。これらの impact angle の変化は、ポテンシャルの型と一致する。ポテンシャルの形は Child-langmuir 式によってプラズマシースと考えることができる。つまり、プラズマシース長が被コーティング材の大きさよりも十分小さい場合には、イオンは壁面の垂直方向に入射するので、このような変化が生じる。

Fig. 4.12 には入射イオンの平均 impact energy の時間変化を示す。Impact energy は、上面が最も大きく、側面と底面はほぼ同じ値を持つ。しかし場所によって大きな差はないと言える。これは DLC が三次元のコーティングがされたとき、位置に応じたエネルギーの差が小さく、均一な DLC 膜特性を持つことを意味する。

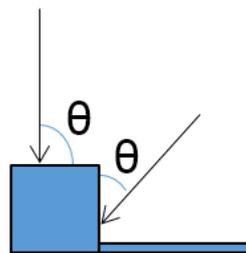
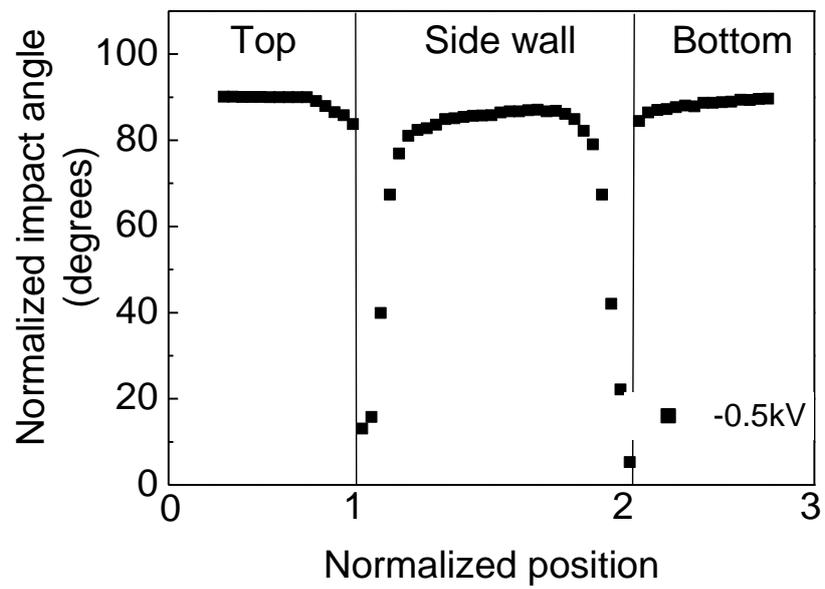


Fig. 4.11 Impact angle of macro-trench

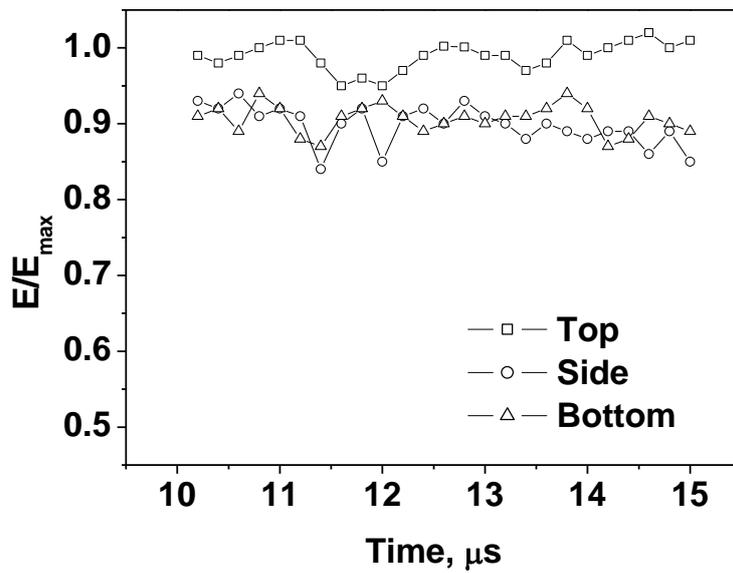


Fig. 4.12 Impact energy of ions at each position of macro-trench

## 4.5 小結

バイポーラ PBII 法により、マクロスケールトレンチ形状物への DLC コーティングを行い、膜の均一性を検討した。

### DLC 膜の膜厚について

- 負電圧-0.5kV で DLC 成膜を行った結果、トレンチの各表面において均一な膜厚分布を示した。即ち、トレンチ形状に沿ってイオンシースが形成されることがわかる。

### DLC 膜の膜質について

- ラマン分光分析の結果、トレンチの各表面に作成された DLC 膜の構造は同じであった (FWHM(G)と G-ピーク位置の関係が同じ)。また、イオン挙動の計算結果、トレンチ各表面にイオンは垂直に入射し、また入射するイオンのエネルギーはほぼ同じであることがわかった。この結果からトレンチ各面に形成される DLC 膜の構造は同じであることが予測され、ラマン分析の結果と合致する。

## 第5章 マイクロトレンチへの DLC

### コーティング及びプラズマ挙動解析

5.1 トレンチ形状物

5.2 SEM による膜厚測定

5.3 ラマン分光分析

5.4 プラズマ計算条件

5.5 プラズマ計算結果

5.6 誘電率の影響

5.7 スパッタリングの影響

## 5.1 トレンチ形状物

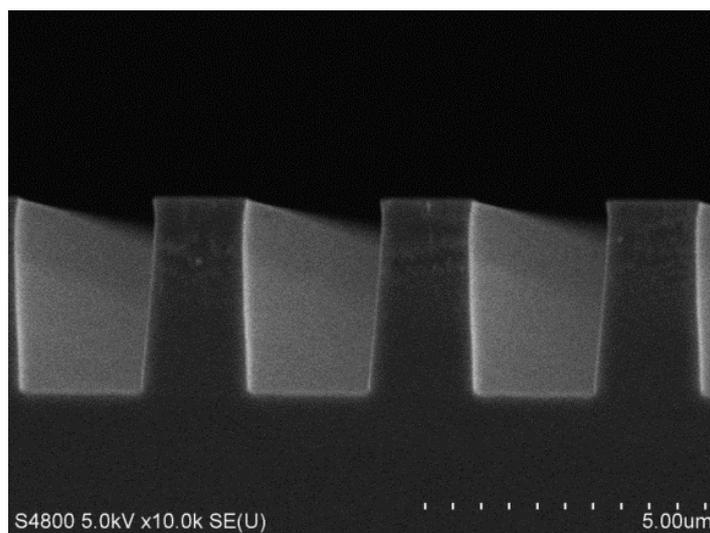
トレンチを作成する Si 基板は、株式会社 SUMCO 製の N 型単結晶 Si(100) 基板(4 inch)を用いた。電子線描画装置を用いて、 $2 \times 20 \text{ mm}^2$  の範囲に、ピッチ  $4.0 \mu\text{m}$  とピッチ  $0.4 \mu\text{m}$  のトレンチパターンを電子線描画した。

成膜を行う基板に対していくつかの前処理を行った。まず、表面を清浄にするために各基板ともアセトンによる超音波洗浄を 10 分間行った。次に、超音波洗浄で除去しきれなかった異物、汚れや試料の極表面に形成されている酸化膜の除去のために、PBII 装置でアルゴンスイオンパッタリングによるクリーニングを行った。

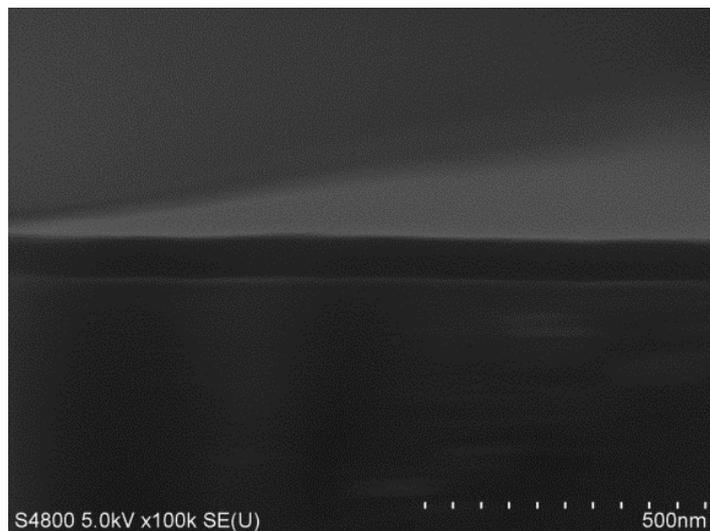
上に記述した成膜条件(Table 4.2)で、トレンチの上面、側面、底面にコーティングされた DLC 膜の厚さを SEM によって観察する。これによって試料に印加するパルスの負電圧が、膜厚の均一性に及ぼす影響を調べる。

## 5.2 SEM による膜厚測定

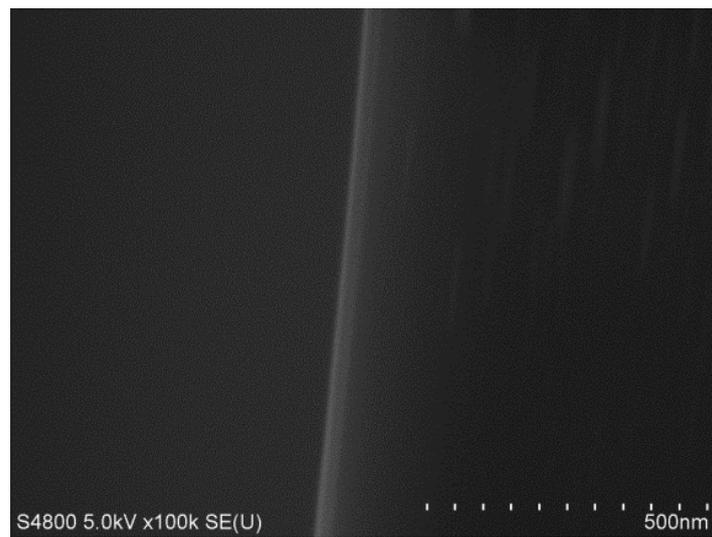
Fig.5.1 と Fig.5.2 は PBII によって DLC 成膜した、ピッチ  $4.0\mu\text{m}$  のトレンチの、(a) マイクロトレンチパターン、(b) 上面、(c) 側面、(d) 底面の SEM 観察画像を示す。Table 5.1 に各試料の膜厚をまとめたデータを示す。



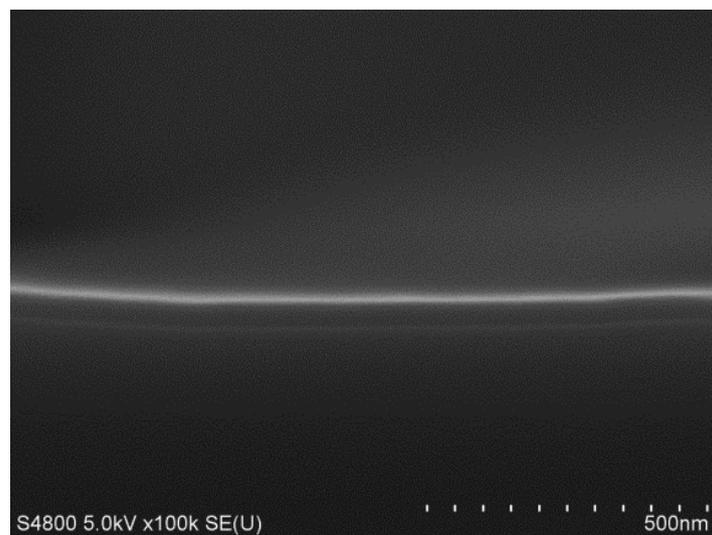
(a) マイクロトレンチパターン



(b) Top

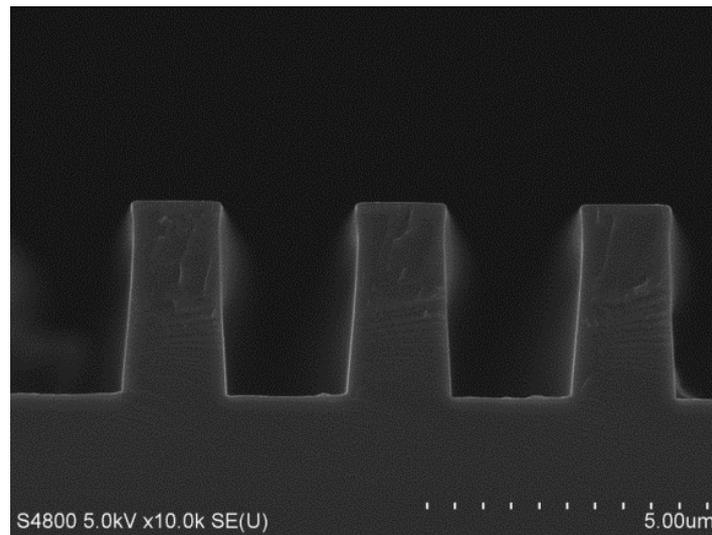


(c) Side wall

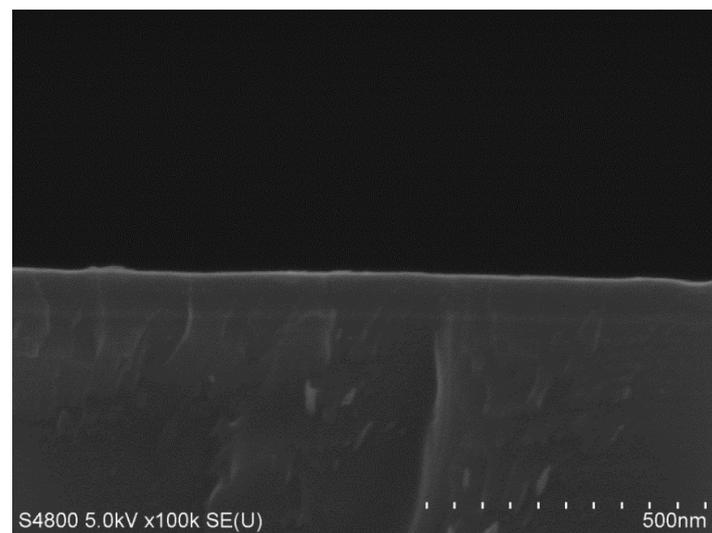


(d) Bottom

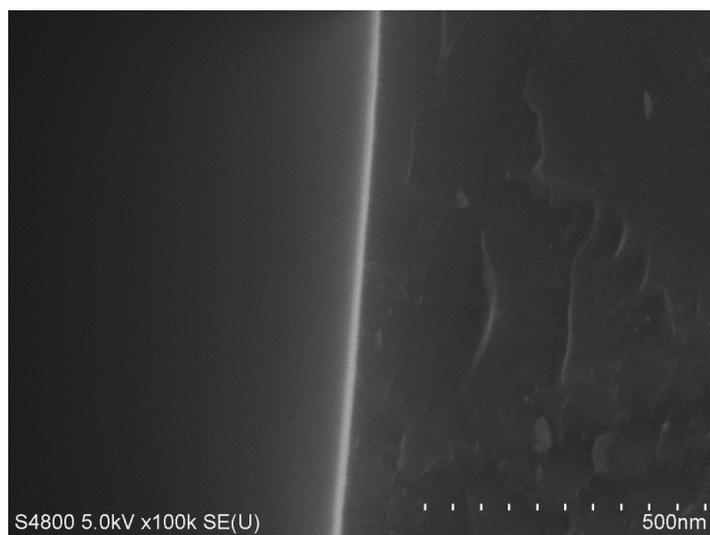
Fig. 5.1 DLC 成膜後のトレンチ断面の SEM 写真 (負電圧: -0.5kV)



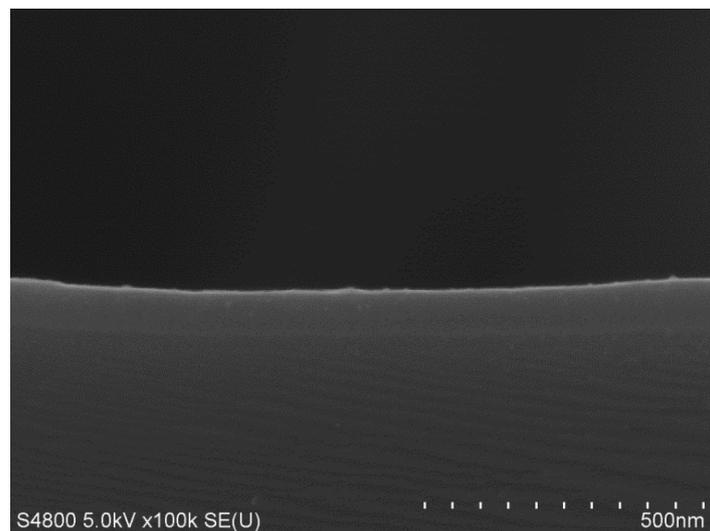
(a) マイクロレンチパターン



(b) Top



(c) Side wall



(d) Bottom

Fig. 5.2 DLC 成膜後のトレンチ断面の SEM 写真 (負電圧 : -15kV)

求めたトレンチの各面の膜厚と膜厚比率（各成膜条件において上面の膜厚で標準化）を Table 5.1, Fig.5.3 に示す。膜厚の考察は膜厚比率を用いて考えることにする。成

膜時間を調整し、各負電圧における上面での膜厚を一定（ここでは 75nm）にした場合、負の電圧が高い-15kV で上面に対する側面と底面の膜厚は非常に薄くなる。これは-0.5kV の負電圧の場合、トレンチマウス（溝の入口）から注入されたイオンが、側面方向からの電界に強く影響され、多くのイオンが底面に到達する前に側面側に捕捉されたためであると考えられる。一方、負電圧-15kV の場合には下面の厚さが上面の厚さと同等であり、側面におよそ 3%程度とかなり膜厚が減少した。-15kV の場合にはトレンチマウスから入射する高エネルギーのイオンがその慣性力により側面側の電界に追従できなかったことを意味する。

Table 5.1 SEM 観察により求めた DLC 膜厚

Source gas	Toluene	Toluene
Negative voltage [kV]	-0.5	-15
Top [nm](%)	75 (48.39)	75 (48.39)
Side wall [nm](%)	30 (19.35)	5 (3.22)
Bottom [nm](%)	50 (32.26)	75 (48.39)

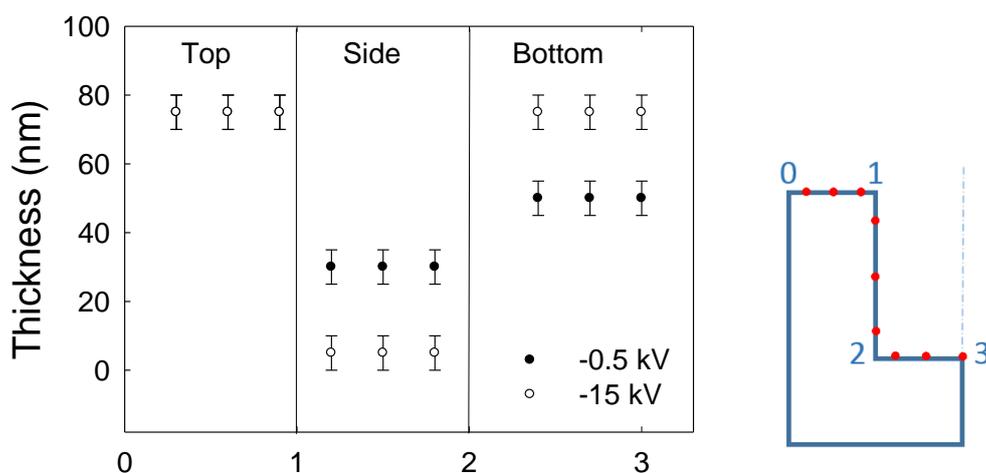
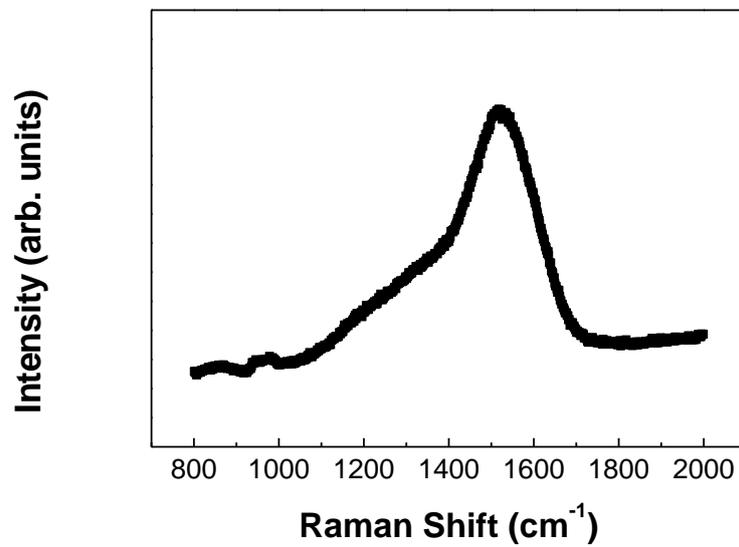


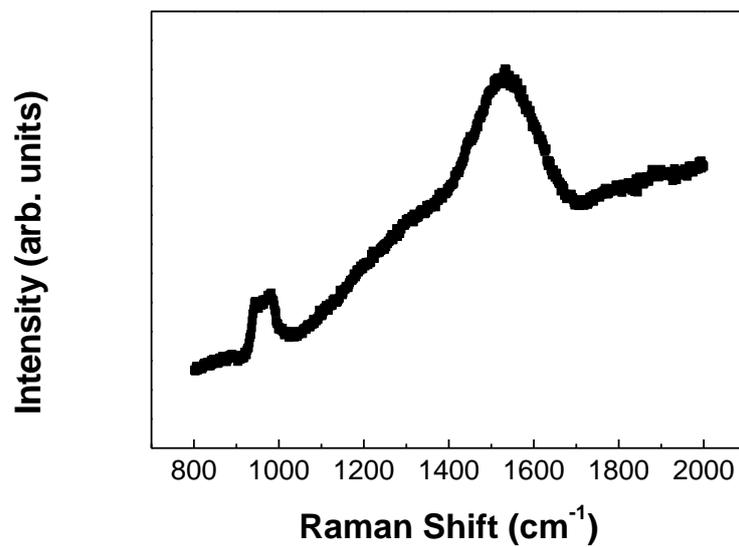
Fig.5.3 SEM 観察により求めた DLC 膜厚

### 5.3 ラマン分光分析

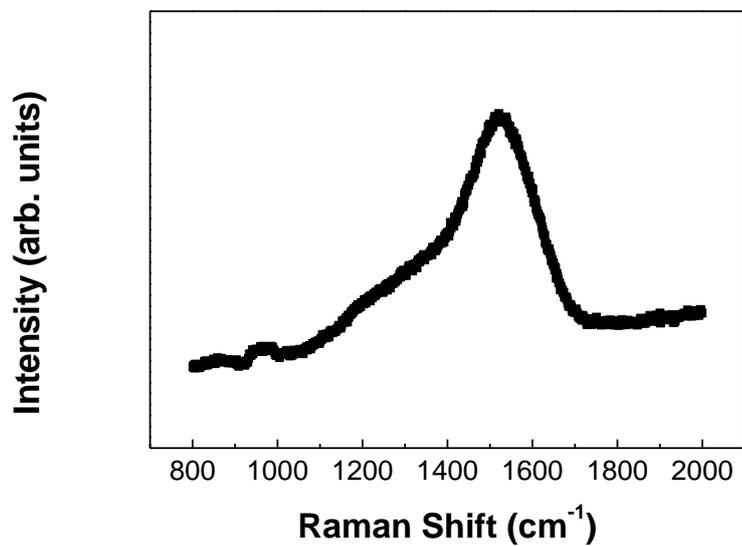
Fig.5.4 と Fig.5.5 にトレンチの各面（上面，側面，底面）のラマン測定結果を示す。



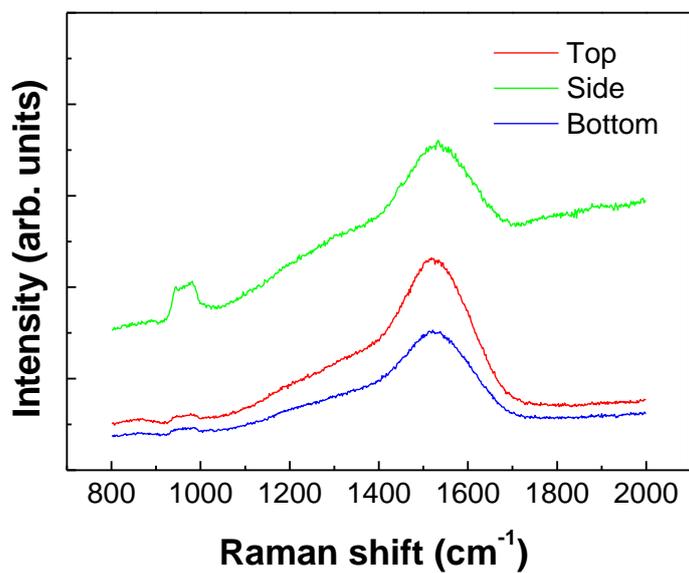
(a) 上面、負電圧：-0.5kV



(b) 側面、負電圧：-0.5kV

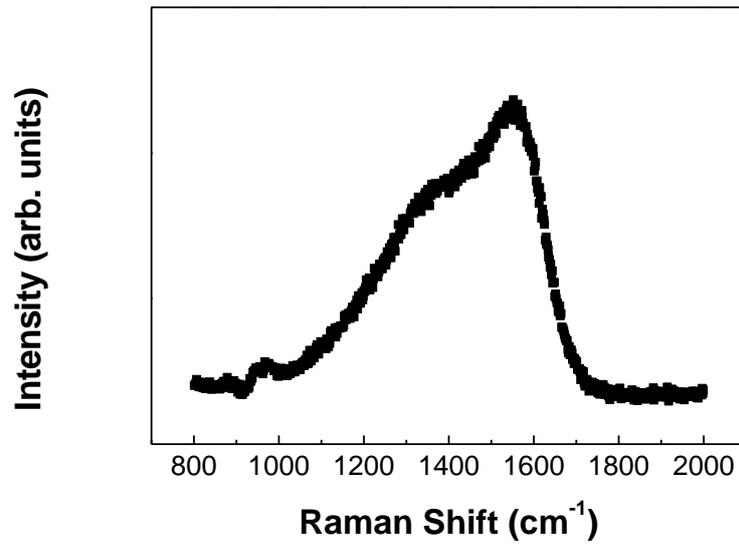


(c) 底面、負電圧：-0.5kV

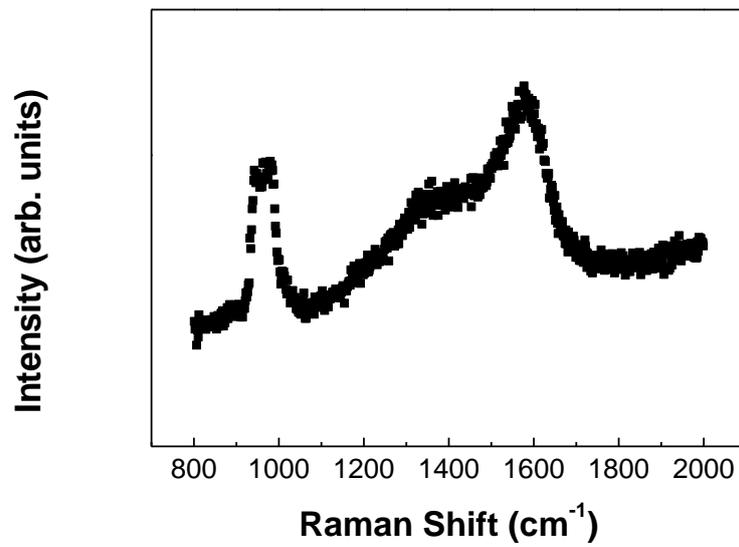


(d) 各面（上面，側面，底面）、負電圧：-0.5kV

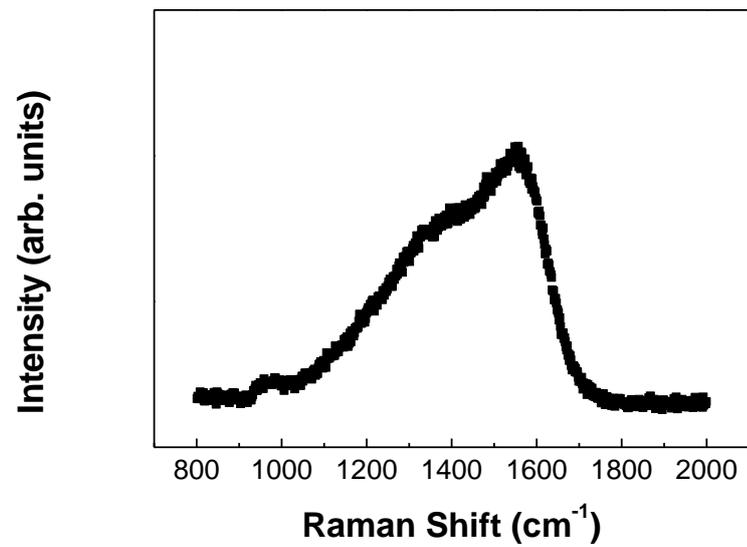
Fig.5.4 トレンチ各面（上面，側面，底面）のラマンスペクトラ（負電圧：-0.5kV）



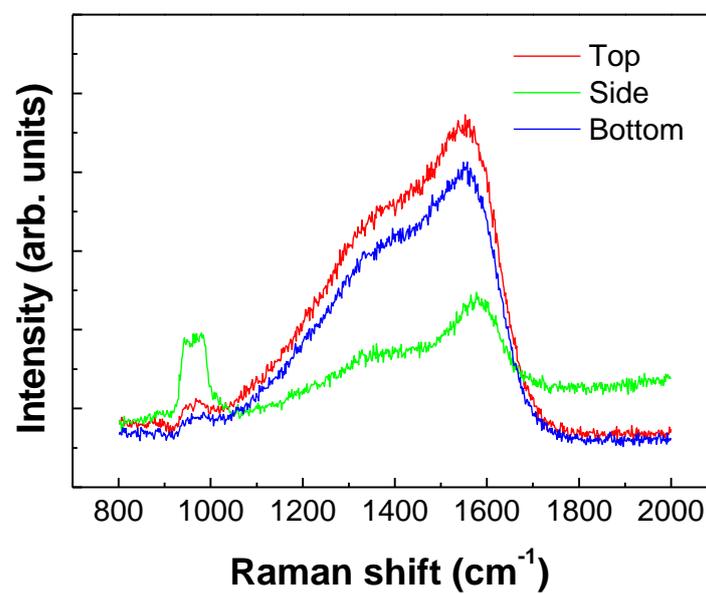
(a) 上面、負電圧 : -15kV



(b) 側面、負電圧 : -15kV



(c) 底面、負電圧 : -15kV



(d) 各面(上面, 側面, 底面)、負電圧 : -0.5kV

Fig.5.5 各面(上面, 側面, 底面)のラマンスペクトラ (負電圧 : -15kV)

Table 5.2 と Table 5.3 にトレンチの各面（上面、側面、底面）の G ピーク位置 と FWHM(G)を示す。上面、底面においては FWHM(G)の大きな変化はない。一方、側面では他面よりも FWHM(G)が減少している。これは側面の DLC は他面に比べて結晶性が高くなっておりうことを示唆している。先行研究によると FWHM(G)と G ピーク位置の関係において、FWHM(G)が極大値を持つ G ピーク位置  $1540\text{cm}^{-1}$  の前後で、 $1540\text{cm}^{-1}$  より小さい場合（polymer-like carbon, PLC）と大きい場合（graphite-like carbon, GLC）とでそれぞれ DLC 膜が異なる構造と機械特性を示している。 $-0.5\text{kV}$  の場合は、側面の膜は上面と底面の膜より FWHM(G)は小さくなり、G ピーク位置が  $1540\text{cm}^{-1}$  より小さくなることから得られた側面の膜は PLC 構造を持っているこいことがわかる。一方、 $-15\text{kV}$  で側面に成膜した膜の場合、G ピークが高波数側にシフトされていることから膜は GLC 構造を持っているこいことがわかる。結論的に側面では上面と底面と異なる構造を有する DLC 膜が形成されることがわかる。

Table 5.2 トレンチ各面（上面、側面、底面）の G-peak 位置と FWHM(G)

（負電圧： $-0.5\text{kV}$ ）

	Top	Side wall	Bottom
G-peak position	1534.4	1529.0	1532.5
FWHM(G)	170.0	157.3	173.3

Table 5.3 トレンチ各面（上面、側面、底面）の G-peak 位置と FWHM(G)

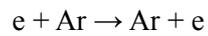
（負電圧： $-15\text{kV}$ ）

	Top	Side wall	Bottom
G-peak position	1558.5	1575.3	1558.4
FWHM(G)	152.0	98.1	149.4

## 5.4 プラズマ計算条件

実験で得られた結果をイオンの動きからも考察するために、プラズマの挙動解析が可能な統合ソフトウェアである PEGASUS (Plasma Enhanced materials processing and rarefied GAS dynamics Unified Simulation tools) を用いてバイポーラ PBII 法での成膜時のプラズマの挙動解析を行った。マクロスケールの場合、PEGASUS の PIC-MCC モジュールを用いて計算を行える。しかし、マイクロスケールのトレンチの場合、数十 cm スケールの真空地チャンバーをサブマイクロスケールのセルに分解し計算することは不可能であるため、本研究では、まずマクロ空間（真空チャンバーのサイズに近いスケール）においてバルクプラズマ挙動を計算し、電極と接するセル（すなわちサンプルの表面近傍）においてのプラズマ状態をマイクロ空間での初期条件として用いてマイクロ空間での荷電粒子の挙動を解析するいわゆる 2 段階計算手法を考案した。印可する電圧パルス電圧の形状は実験でのバイポーラ PBII&D のパラメータを再現して用いた。パルスの形状は Fig. 5.7 に示す。計算は二次元で行い、1 段階のバルクプラズマの計算では、境界条件として上部はアース、左と右はシンメトリ、下部の電極には Fig.5.7 に示すバイポーラパルス電圧を印可した。セル数は 20,000 個であり、1 セルあたりおよそ 100 個の粒子を追跡した。1 段階目の計算は 0.1 $\mu$ s ステップで 30 $\mu$ s まで計算した。初期プラズマ密度はラングミュアプローブにより計測した値を用いた。2 段階目のマイクロ空間の計算は、1 段階目で得られたそれぞれの時間ステップにおける電位およびイオンと電子の密度、速度、フラックスを上部の境界条件として代入し、セル数 10,000 で計算した。計算に使用された条件は Table 5.4 に示したとおりである。この時に使われた Ar の反応式は次のとおりである。シミュレーションの模式図およびシミュレーション条件をそれぞれ Table 5.4 と Fig.5.6 に示す。

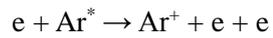
(a) 非励起・非電離 (momentum transfer) :



(b) 直接電離 (direct ionization) :



(c) 間接電離 (secondary ionization) :



(d) 励起 (excitation) :



Table 5.4 Simulation conditions

Gas	Ar	
Positive pulse	Rise time	0.5 $\mu\text{s}$
	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Voltage	1.5 kV
Negative pulse	Rise time	0.5 $\mu\text{s}$
	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Delay	20 $\mu\text{s}$
	Voltage	-0.5/-15 kV
Deposition pressure	0.4 Pa	
Initial plasma density	$10^{16} \text{ m}^{-3}$	

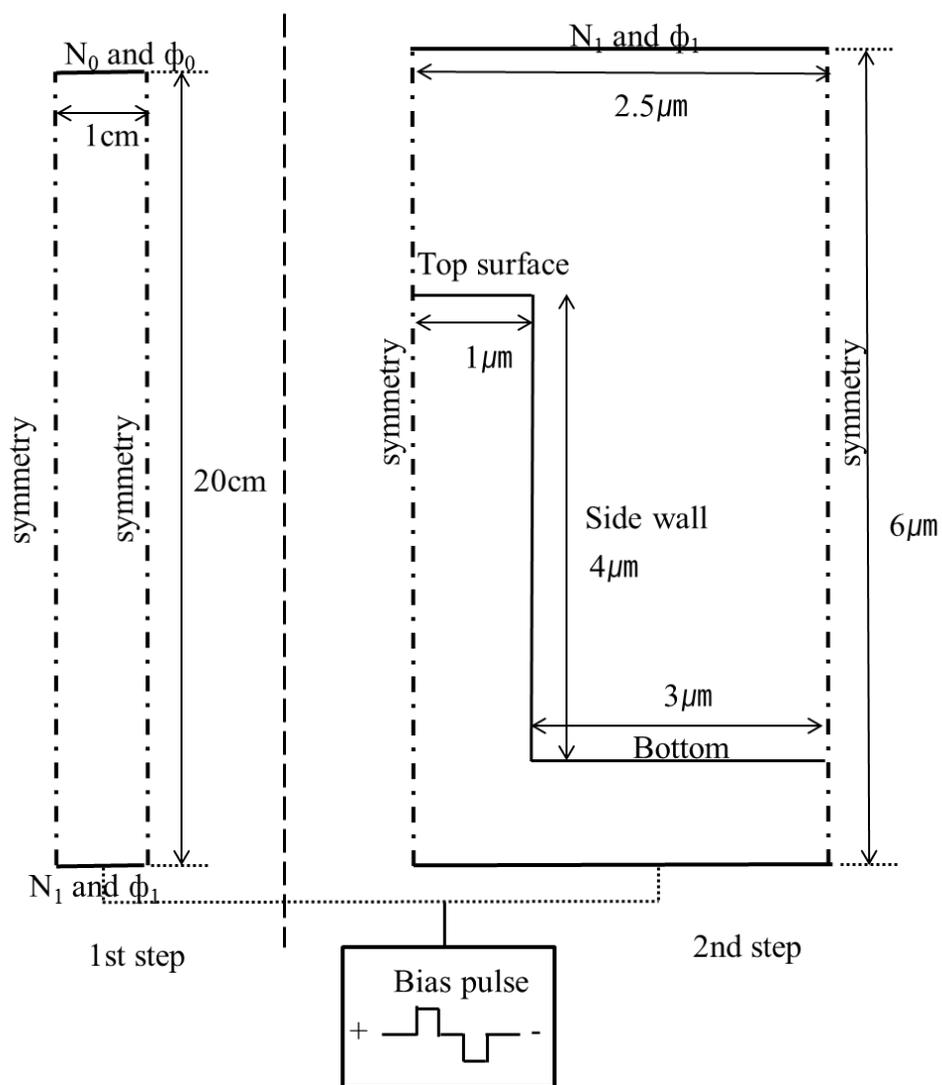
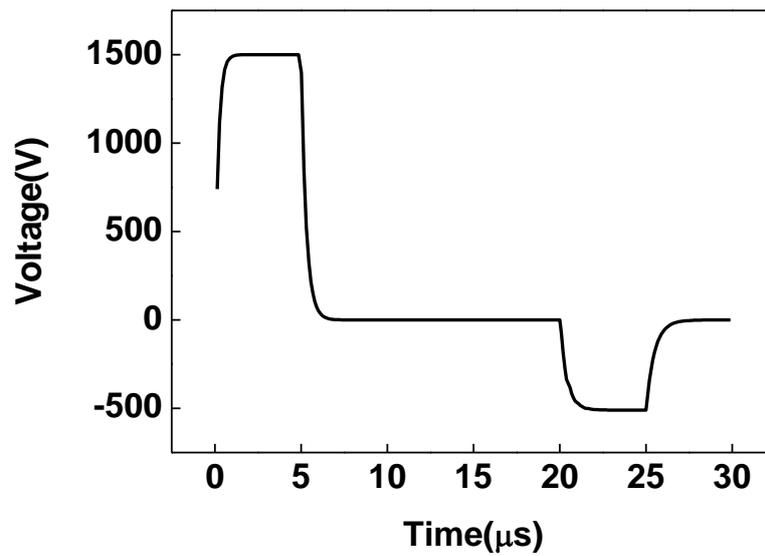
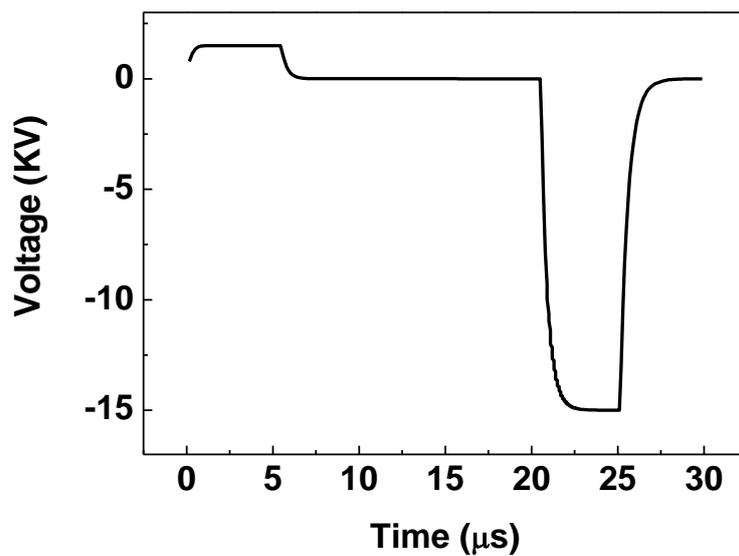


Fig.5.6 シミュレーションの模式図



(a) Positive voltage: +1.5kV, negative voltage: -0.5kV



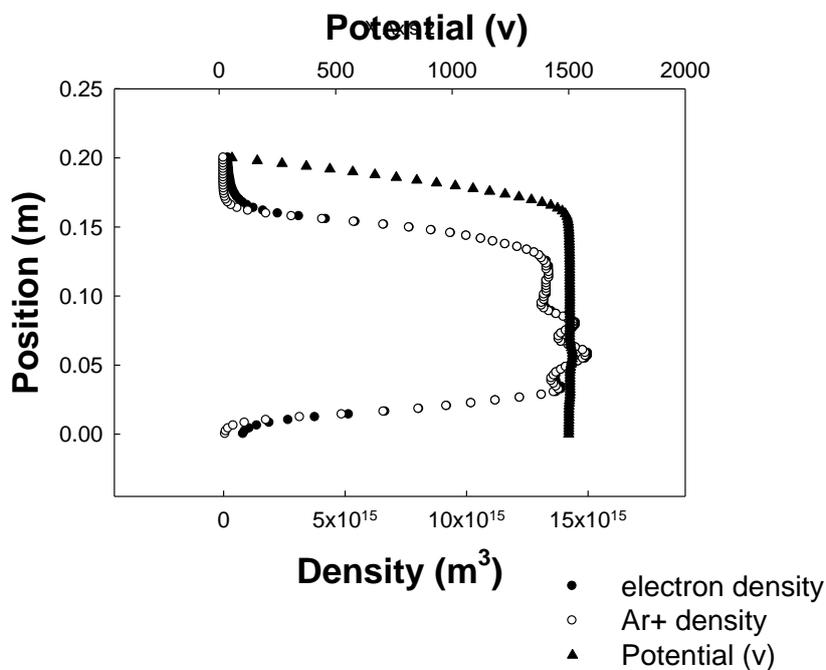
(b) Positive voltage: +1.5kV, negative voltage: -15kV

Fig.5.7 The bipolar pulse voltage on bipolar PBII&D. The voltage is increased after 0.5 $\mu$ s. Positive and negative voltage is during 5 $\mu$ s and delay time is 20 $\mu$ s. Bipolar pulse is from +1.5kV to -0.5kV and -15kV.

## 5.5 プラズマ計算結果

### バルクプラズマ計算

バルクプラズマの計算より得られたポテンシャル、電子密度、イオン密度を Fig.5.8 に示す。実験結果と同様、プラズマ密度は  $1 \times 10^{16}$  程度の密度を示すことが確認できた。正の高電圧パルスの印可により電子は電極側に近く集まっていて、負電圧の印加により電子密度は非常に低くなる。電子密度とイオン密度の差を利用してプラズマシース長を計算することができる。



(a) Positive voltage regime ( $t=5 \mu\text{s}$ )

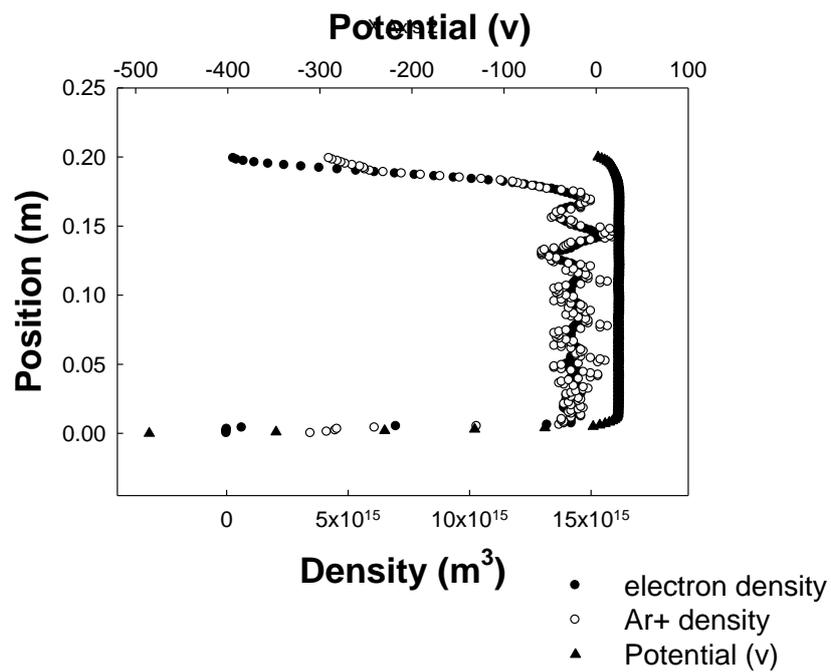
(b) Negative voltage regime ( $t=25 \mu\text{s}$ )

Fig. 5.8 Potential, electron and Ar<sup>+</sup> ion distribution for positive ( $t=5 \mu\text{s}$ ) and negative ( $t=25 \mu\text{s}$ ) pulse voltage.

## プラズマシース長

時間の経過とともにプラズマシース長は徐々に増加する。また、低負電圧（-0.5kV）より高負電圧（-15kV）を印加した場合、プラズマシースが長くなっていることが確認できる。

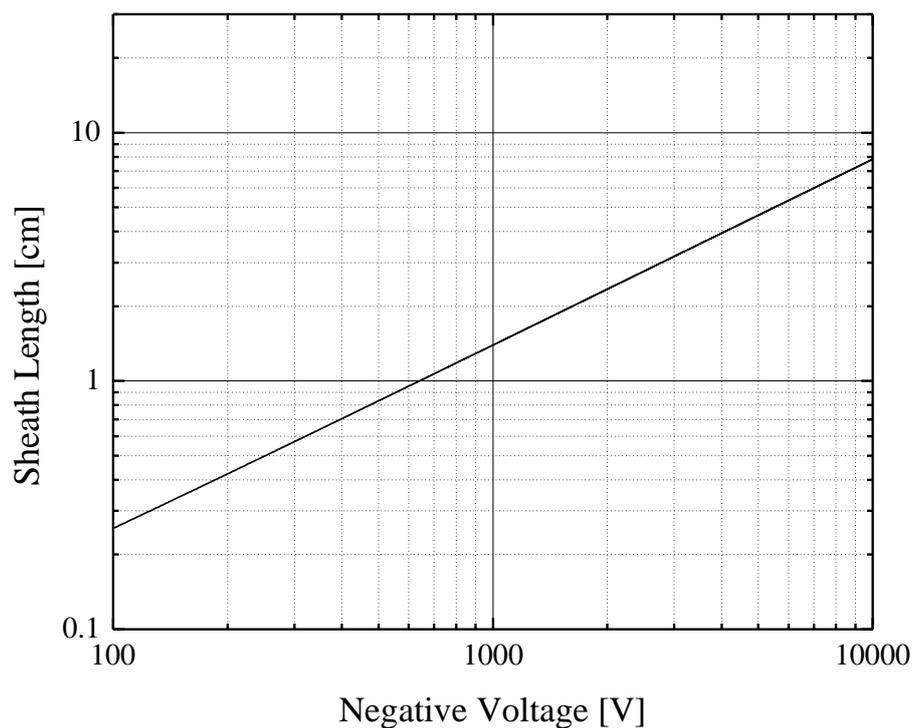
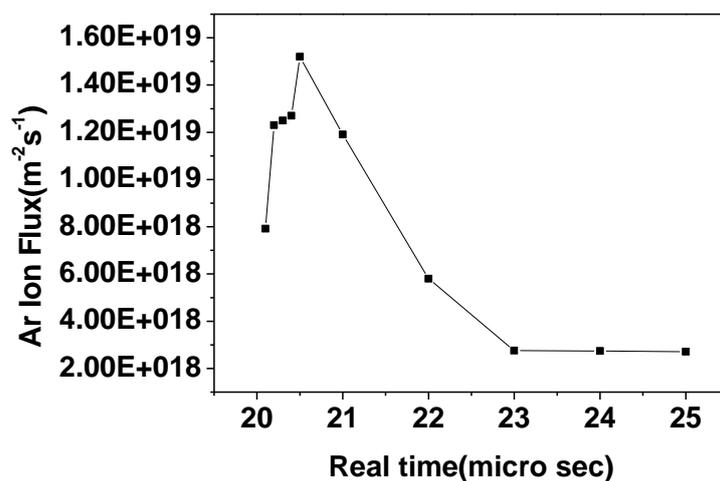
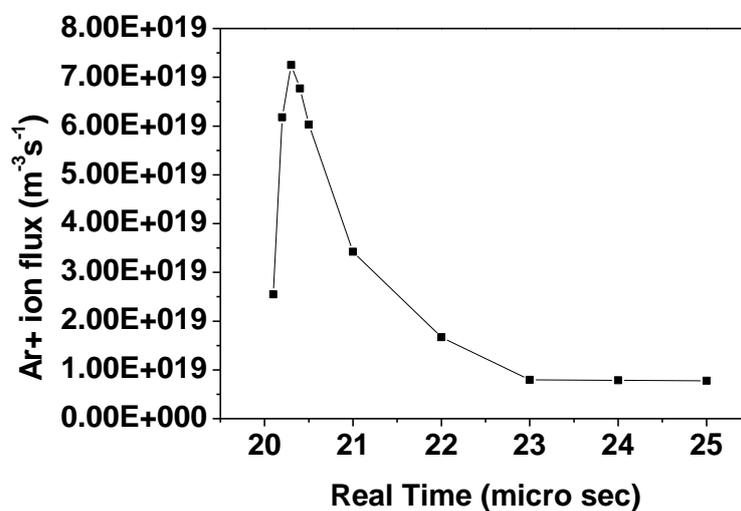


Fig. 5.9 Child-Langmuir 式を利用してプラズマシース長の計算

電極に入射されるイオンフラックスの時間変化を Fig. 5.10 に示す。電圧を印加した初期が、イオンフラックスがより大きい。これは 1 段階目のバルクプラズマ計算の結果で、イオンフラックスが電圧を印加した初期段階で増加したためである。その後時間が経過するにつれ、電圧が一定に維持されればイオンフラックスは減少する。



(a) Negative voltage: -0.5kV



(b) Negative voltage: -15kV

Fig.5.10 電極に入射するイオンフラックスの時間変化

## マイクロトレンチ

負の高電圧パルスを印加する時トレンチの各面に入射するイオンフラックスを Fig.5.11 に示す。マクロ計算結果と同様、上面、底面に入射するイオンフラックスは-0.5kV に比べて-15kV のほうが多いことが分かる。一方、側面では異なる傾向を示す。バルクプラズマの計算では、同じ時間に入射するイオンフラックスは-15kV のほうが-0.5kV 場合より大きい。これは実験の結果と定性的に合致する。

実験と計算の厚さを比較した結果を Table 5.5 に示す。計算による側面のコーティング厚さが実験値よりもさらに低いのを確認することができる。特に計算では-15kV の場合には側面でほとんど入射されない。レンチマウスに入ってきたイオンは側面からの電界にほとんど影響を受けず底面に入射される。この時生成された電界を Fig.5.12 に示す。

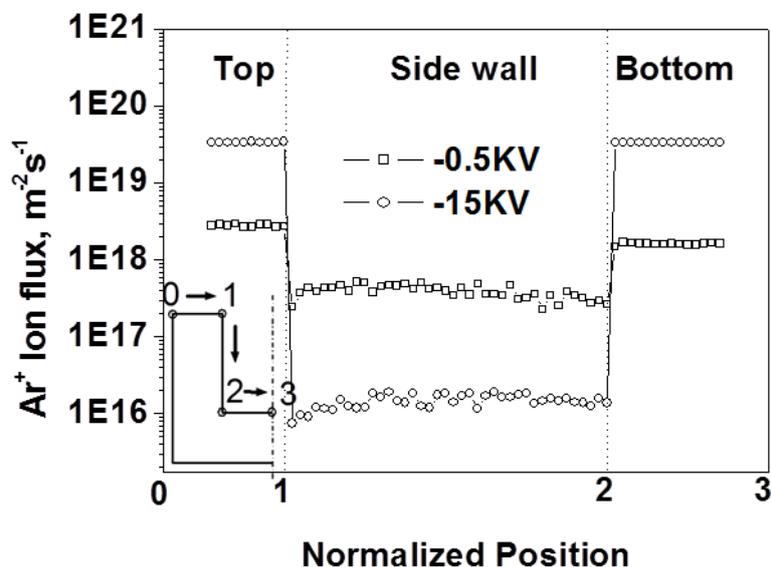


Fig.5.11 トレンチ各面に入射するイオンフラックス

Table 5.5 実験と計算からそれぞれ求めた膜厚

Negative voltage	-0.5 kV		-15 kV	
	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
Top (%)	48.39	58.60	48.39	50.00
Side wall (%)	19.35	8.00	3.22	0.02
Bottom (%)	32.26	33.40	48.39	49.98

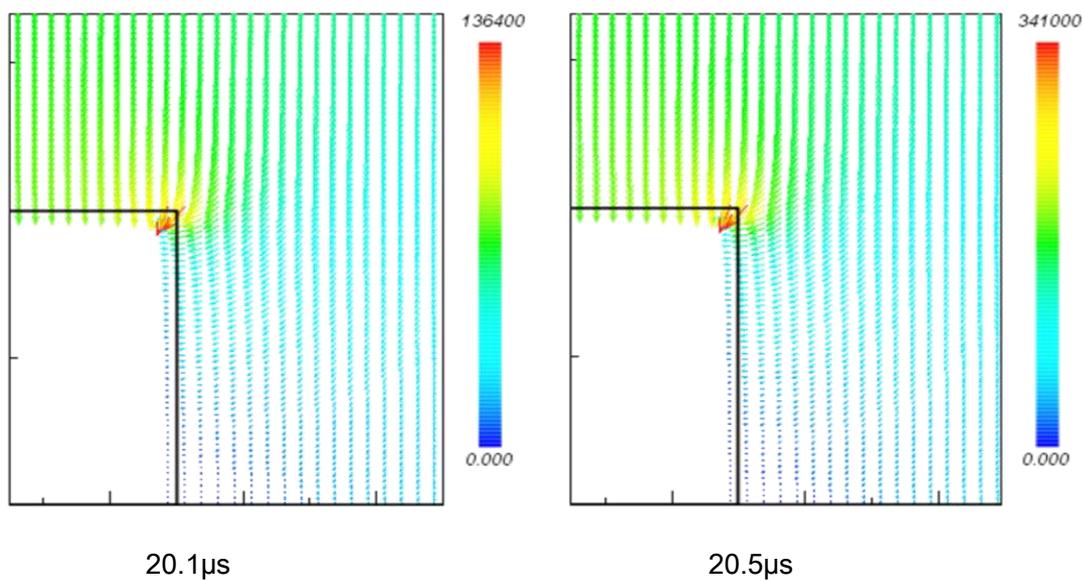


Fig.5.12 Electric field

この時イオンの速度分布を Fig.5.13 に示す。速度は負電圧を印加した初期より時間の経過とともに大きくなる。これは負の高電圧パルスの形態と関係がある。負の高電圧パルスは  $0.5\mu\text{s}$  間設定された電圧まで徐々に印加電圧を増加させている。したがってこの初期への速度変化に注目する必要がある。速度は、電圧印加の初期の時間ではその後の時間に比べて非常に小さい。しかしイオンフラックスは相対的に大きい。

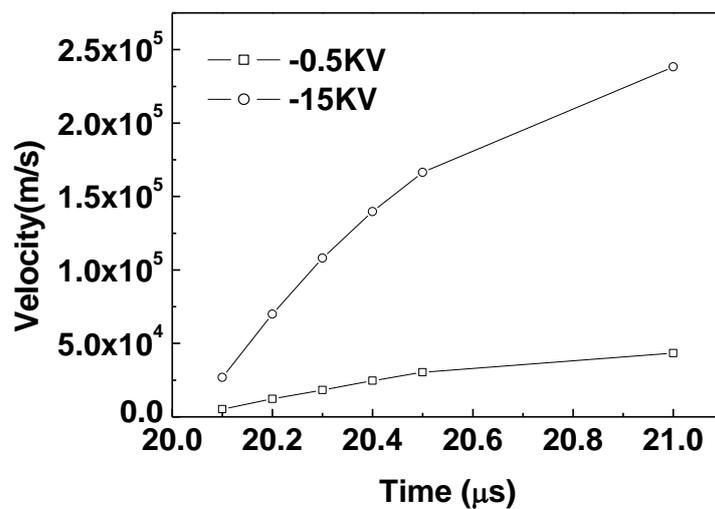
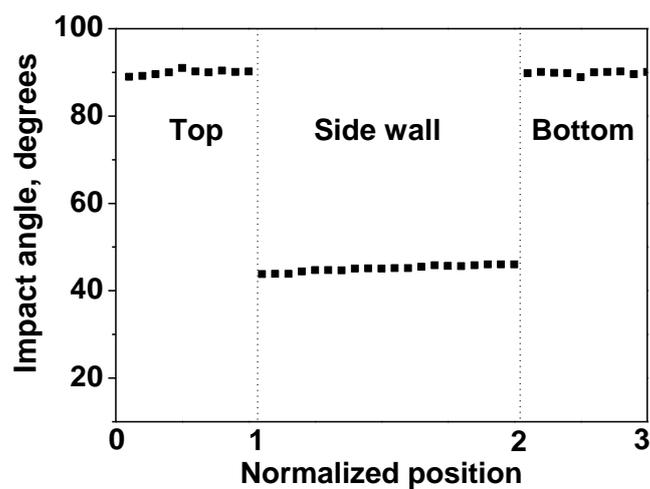
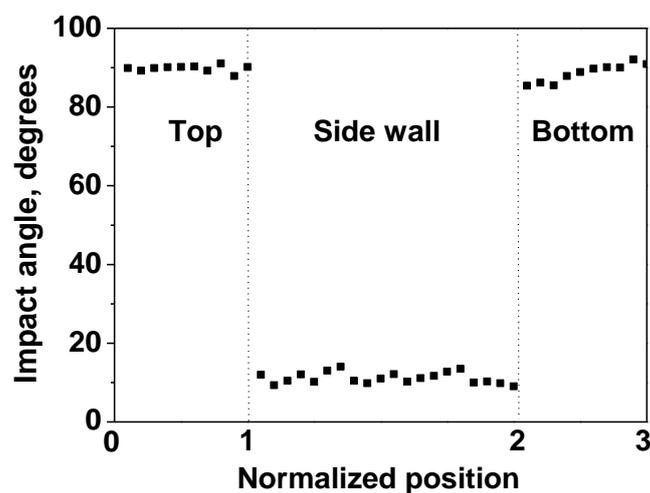


Fig. 5.13 負の高電圧パルスを印加した時のイオンの速度分布

トレンチの各面に入射されるイオンの入射角 (impact angle) を Fig.5.14 に示す。低負電圧の-0.5kV の場合、上面と底面にイオンは垂直に入射されるが、側面にはおよそ45°程度の角度で曲がって入射される。-15kV の場合、側面の入射角は-0.5kV と比べてほとんど曲がらないまま入射されることがわかる。



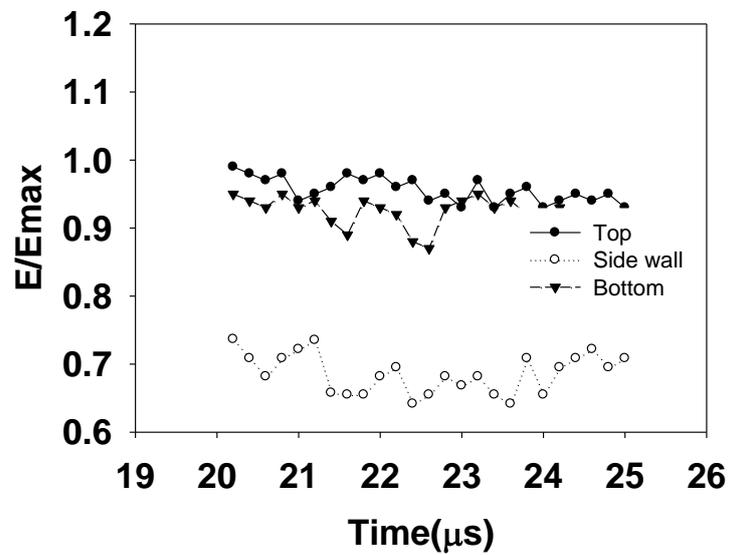
(a) -0.5kV



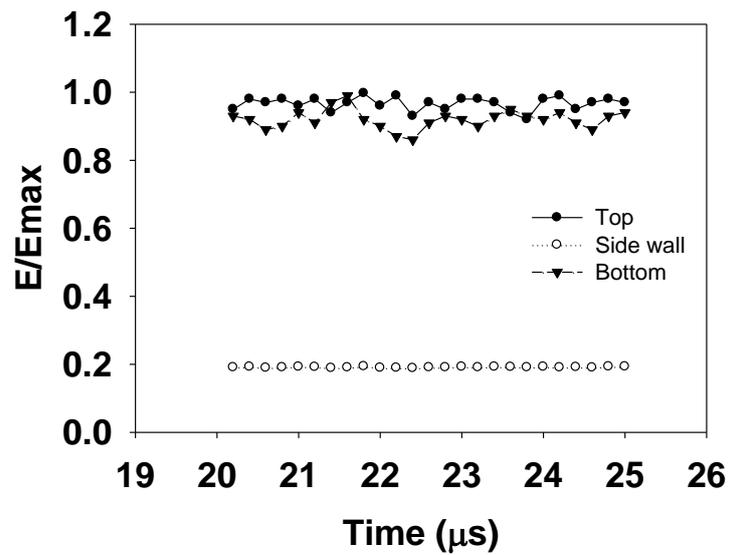
(b) -15kV

Fig. 5.14 Impact angles of ions at each position

トレンチの各面に入射されるイオンの入射エネルギー (impact energy) の時間変化を Fig.5.15 に示す。入射エネルギーは上面に入射されるイオンエネルギーの最大値 ( $E_{\max}$ ) により標準化した。入射エネルギーは、上面が底面に比べて若干大きい値を示すがその差はほとんどないと言える。側面でのイオンの入射エネルギーは上面と底面に比べて低い値を示しており、-0.5kV の場合、上面に比べて約 60-70%の値になる。このようなエネルギー差に関する計算結果からマイクロトレンチのラマン分光分析の結果 (Table 5.2 と Table 5.3) を説明することができる。ラマン分光分析では、-0.5kV の場合、側面に作成される膜は印加した-0.5kV のから得られる膜 (上面と底面) に比べてより PLC 構造を示している。これは計算結果から示されたとおり側面での入射エネルギーの低下に起因すると考える。上面と底面に比べて低いエネルギーのイオンが入射されるので、膜内部での水素の脱離が起こりにくくよりポリマーライクな構造をとると考えられる。一方、-15kV の場合も同様、側面では低いエネルギー (上面と底面に比べて 20-30%) のイオンが入射されるため側面ではより水素が脱離しにくくなり G ピーク位置としては上面と底面に比べて低い波数側にシフトされることが予測されるがラマン結果では逆に高い波数側にシフトされている。これは、-15kV という高い電圧で DLC 成膜を行う場合通常のパリアイ化 (PBII) 成膜プロセスではなく異なる膜の作成プロセスが加わることを示唆する。このことから 5.7 節と 5.8 節のそれぞれ成膜時の誘電率の変化の影響、高いエネルギーイオンの入射によるスパッタリングの影響を調べることにした。



(a) -0.5kV



(b) -15kV

Fig.5.15 Impact angles of ions at each position

## 5.6 ラマン分光分析の結果

Fig.5.16 はトレンチの各面（上面，側面，底面）の G ピーク位置と FWHM(G)を先行研究と比較した結果を示す。前述したようにトレンチの上面と底面に関しては、先行研究の結果と合致する。側面の場合、低電圧-0.5kV の場合は低波数側にシフトされよりポリマーライクな構造を示す。高電圧の-15kV で側面に作成した DLC 膜は、先行研究のプロットから外れていて、イオンの入射エネルギーが上面に比べて低くなるにも関わらず G ピークの位置は高波数にシフトしている。これは通常の PBII 法により作成される DLC 膜の成膜過程と異なる成膜課程で DLC 膜が作成されたことを示唆し、成膜によるトレンチ表面の誘電率の変化、高エネルギーイオンの入射によるスパッタリングの効果の検証が必要である。

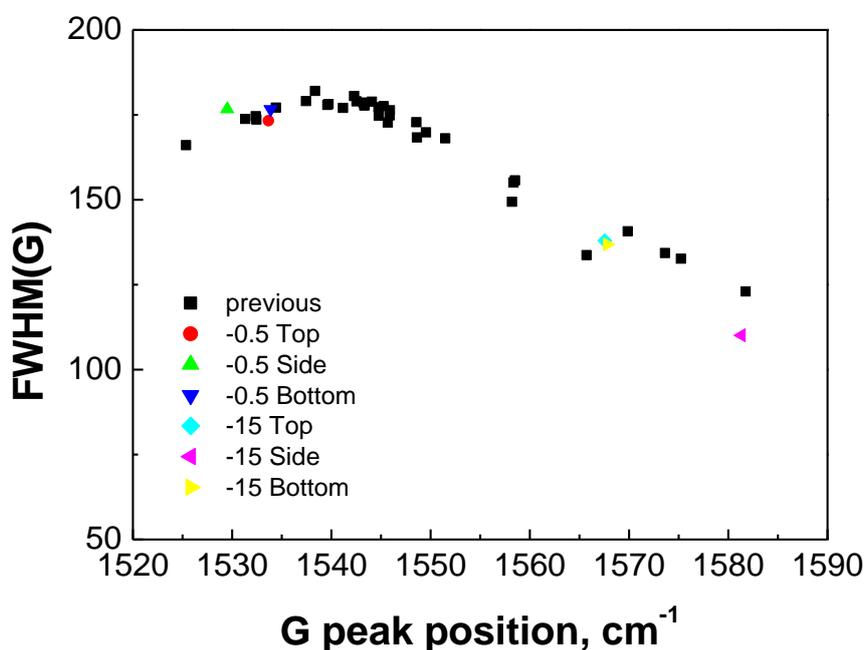
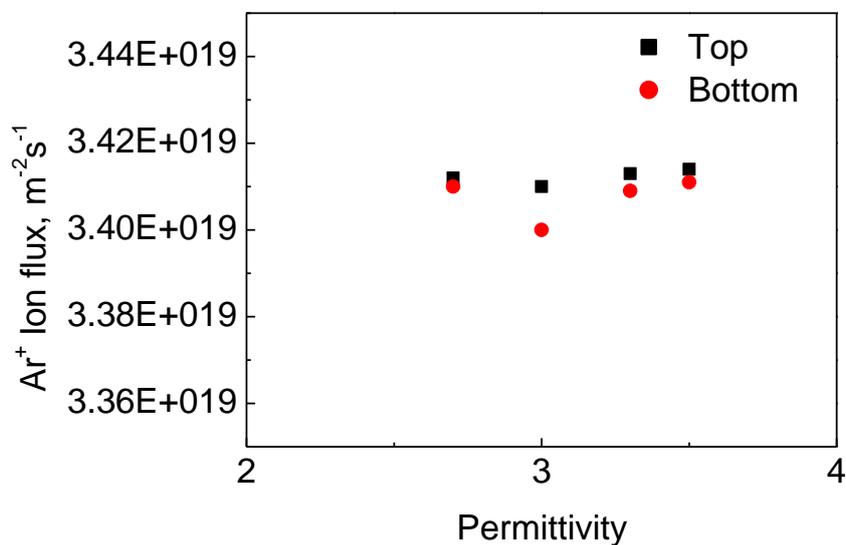


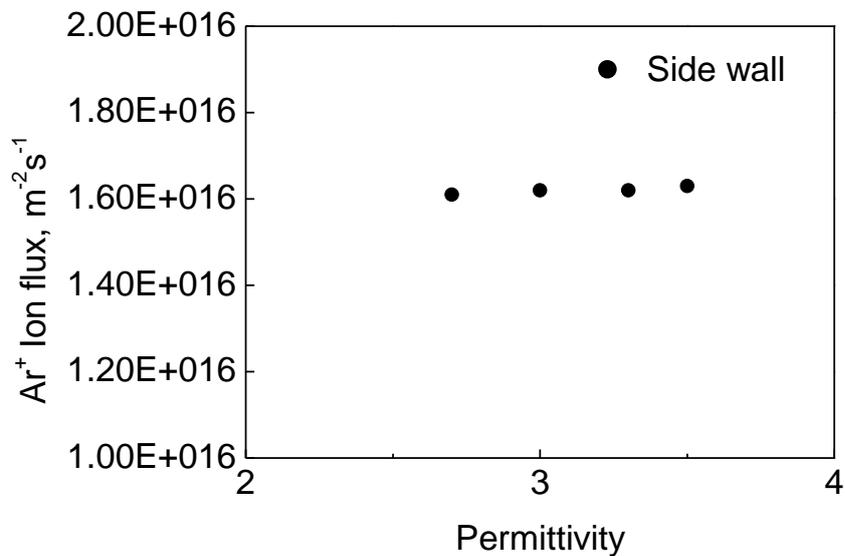
Fig.5.16 ラマン分光分析の結果

## 5.7 誘電率の影響

トレンチ表面に DLC 膜が作成されると表面の誘電率が変化しトレンチの各表面に入射されるイオンのエネルギー、フラックスに影響を及ぼす可能性がある。DLC 膜の誘電率は 2.6-3.8 として知られていて (A. Grill / *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 189-193)、それらの誘電率に対して入射イオンのフラックスを計算した結果を Fig.5.17 に示す。変化の幅が無視できるほど小さいことから、DLC 成膜時の誘電率の影響は無視できることがわかる。



(a) Top and bottom



(b) Side wall

Fig. 5.17 異なる誘電率を有す表面における入射イオンのフラックスの変化

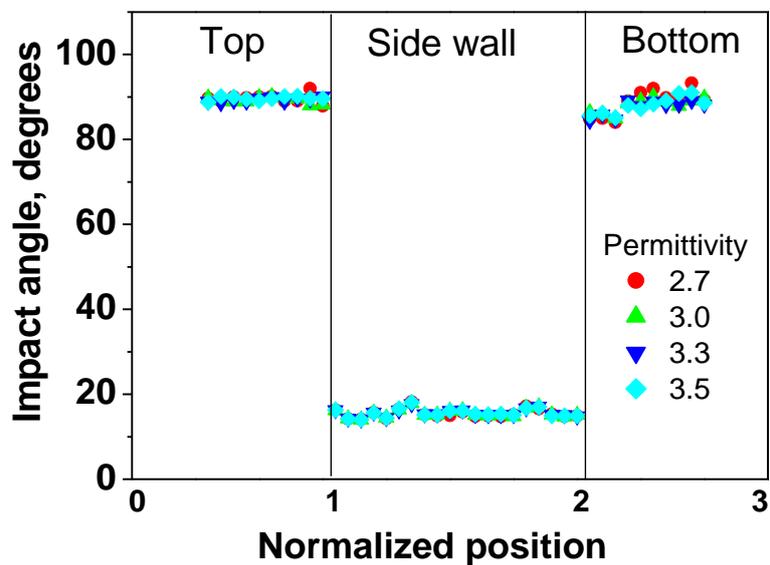


Fig.5.18 Impact angle of permittivity

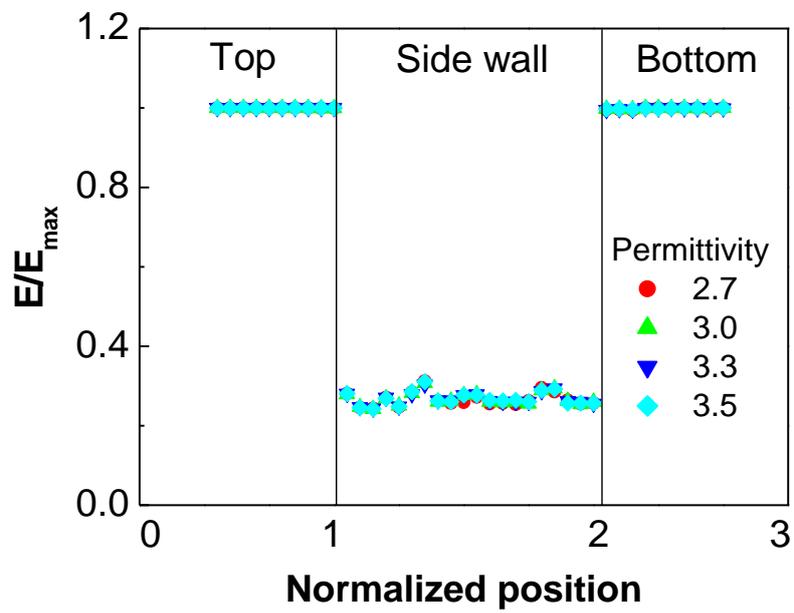


Fig.5.19 Impact energy of ions at each position of permittivity

## 5.8 スパッタリングの影響

バイポーラ PBII の高負電圧を用いて DLC 膜を作成する際、他面からのスパッタリングによりトレンチ側面に粒子が入射される場合は Fig.5.20 に示すように 3 つの場合が考えられる。Fig.5.21 はそれぞれの面でスパッタリングが起きた場合、その粒子が側面入射するフラックスを示す（上面からのスパッタリングはほとんど影響しないと考えられるので省略）。側面に入射されるフラックスは底面からのスパッタリングによるイオンフラックスが非常に大きいことがわかる。

Fig.5.22 は側面における粒子の入射エネルギーを示す。底面からスパッタされて側面に入射される粒子のエネルギーは非常に小さい。本結果から高負電圧を用いてマイクロトレンチ上に DLC 膜の作成を行う際、側面に作成される膜は底面からスパッタされた粒子の堆積を考慮しないといけないことが分かった。また、その膜の膜質、膜構造は通常の PBII 成膜プロセスにより作成される DLC 膜とは全く異なる特性を有することが明らかになった。

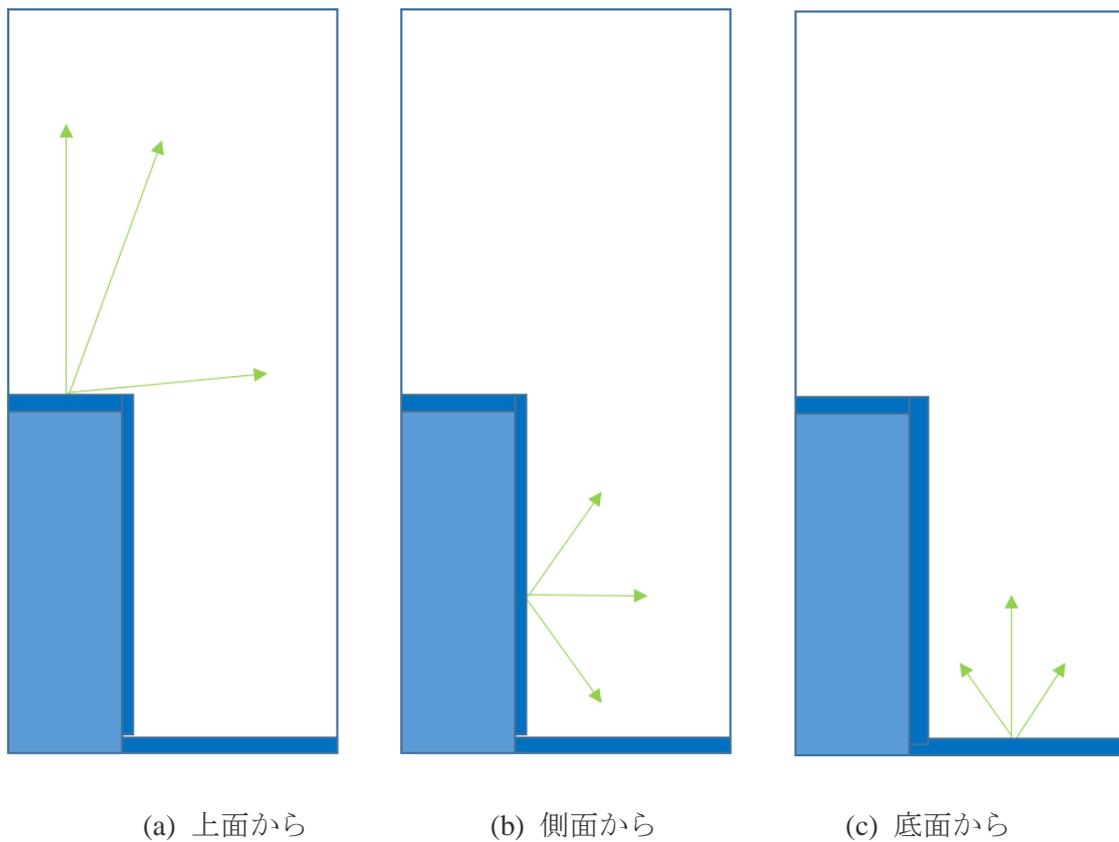


Fig.5.20 スパッタリングの影響

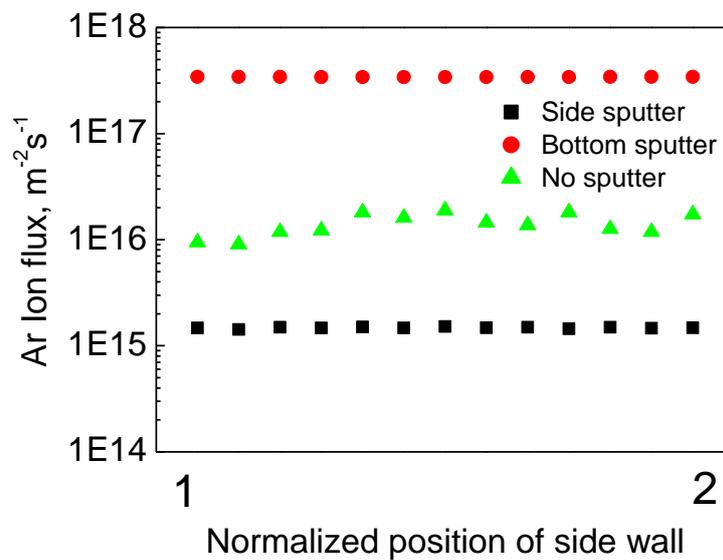
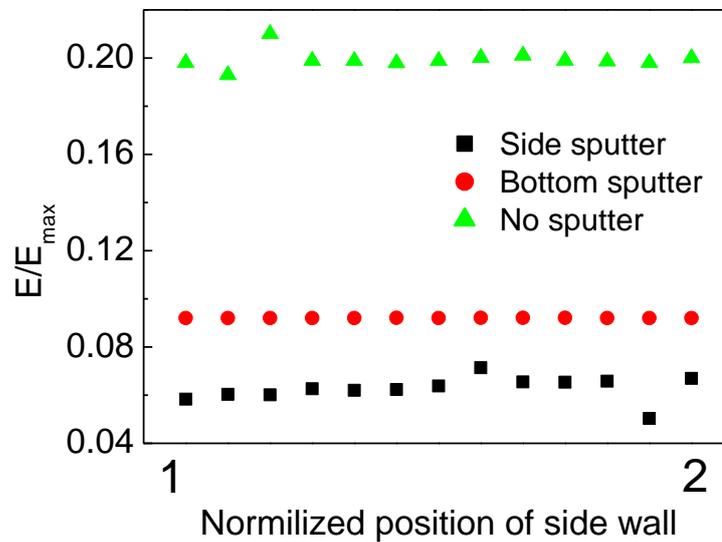
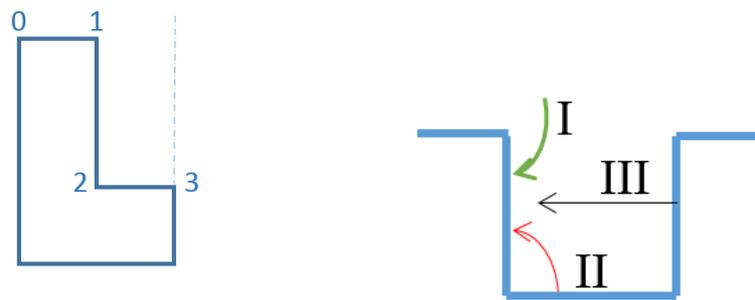


Fig.5.21 側面におけるイオンフラックス





I. No sputter: スパッタリング効果を考慮していない場合

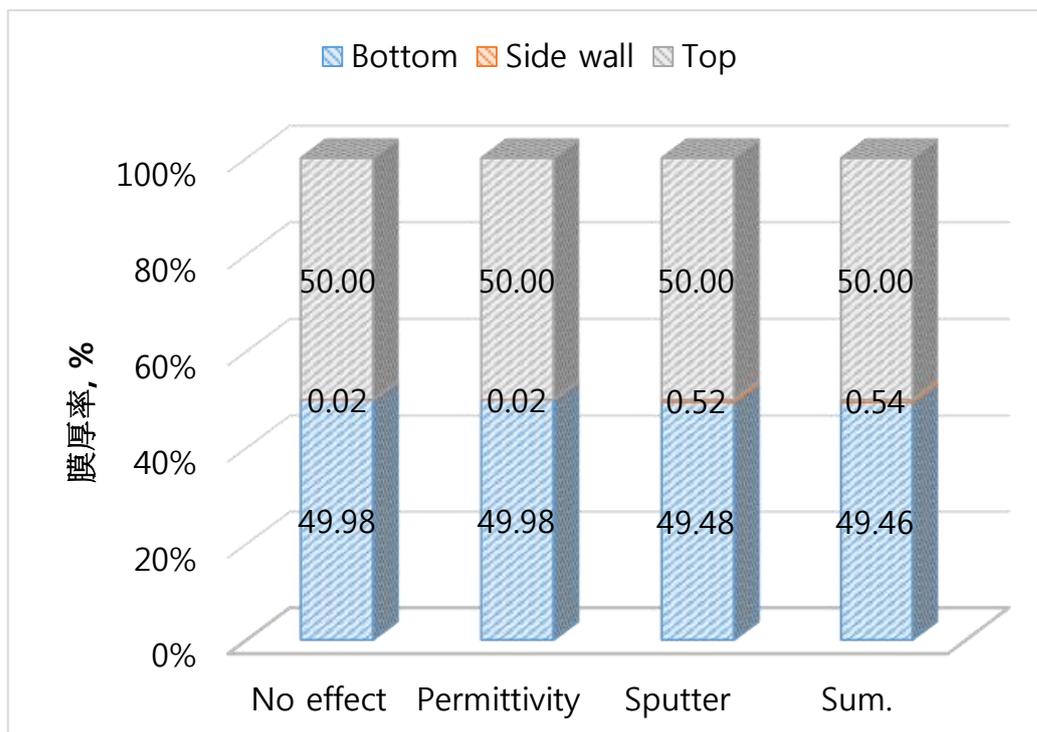
II. Bottom sputter: Bottom からスパッタされて Side wall に入射されるフラックス

III. Side sputter: 向かい側の Side wall からスパッタされて Side wall に入射されるフラックス

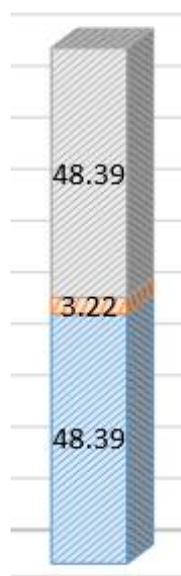
Fig.5.22 側面における粒子の入射エネルギー

## 5.9 誘電率およびスパッタリング効果を考慮した膜厚率

スパッタリングの効果を考慮し、トレンチ側面に入射されるイオンフラックスを調べた。その結果を Fig.5.23 に示す。高負電圧で成膜を行う場合、トレンチの底面から生じるスパッタリングがトレンチの側面の膜厚、膜質に最も影響を与える。スパッタ効果を考慮した場合にも、計算値 (0.54) 比べて 実験値 (3.22) が大きく、これは実際の成膜プロセスにおけるラジカルの寄与によるものである。



(a) 計算から得られた膜厚率



(b) 実験から得られた膜厚率

Fig.5.24 誘電率およびスパッタリング効果を考慮した膜厚率

## 5.10 小結

バイポーラ PBII 法によるマイクロスケールトレンチ形状物への DLC コーティングを行った。また、PIC-MCC 法を用いて計算を行う過程で 2 段階計算手法を考案することでマイクロスケールでのプラズマ挙動解析を可能に、トレンチでの DLC 成膜メカニズムを明らかにした。以下に結論を示す。

1. バイポーラ PBII 法により、マイクロスケールトレンチの上面、底面、側面ともに DLC 膜を作成することができた。しかし、トレンチの各面における DLC 膜の厚さ分布および膜構造の不均一性が生じることがわかった。
2. マイクロトレンチの上面と底面に比べて側面での DLC 膜厚が相対的に薄い。また、負の高電圧が大きいほどイオンが側面からの電界に追従できないためこの傾向は強くなる。
3. マイクロトレンチの側面では、上面と底面に比べて異なる DLC 膜の構造を示す。
  - 負の高電圧が小さい-0.5kV の場合、側面に入射されるイオンエネルギーが上面に入射されるイオンエネルギーに比べ小さくなり、膜はより PLC 側に遷移する。
  - 負の高電圧が-15kV の場合、側面での DLC 膜は PBII 法による DLC 成膜メカニズムではなく、トレンチの底面からのスパッタリング効果による膜の堆積が支配的になる。その結果、側面の DLC 膜はラマンの FWHM(G)と G-ピーク位置の関係から大きく離れる。

## 第6章 結論

## 6. 結論

本研究ではバイポーラ PBII&D 法を用いてマイクロスケールの三次元形状物上への DLC 膜の作成を行い、膜構造の評価を行った。マイクロスケール形状物に作成された DLC 膜の構造を評価する手法は確立されていないのが現状であり、本研究ではマイクロ空間における DLC 膜の構造を評価する手法としてマイクロラマン分光分析を応用した。さらに、マイクロスケール三次元形状物への DLC 成膜メカニズムをプラズマシミュレーション手法を用いて明らかにした。以下に得られた主な結論を述べる。

### (1) マクロスケールトレンチ形状物について

トレンチのスケールがイオンシースより大きいマクロトレンチ上に DLC 膜を作成し、膜厚、膜構造の評価を行った。膜厚の測定を行った結果、トレンチの各面において均一な膜厚分布を示した。これはトレンチ形状の回りにおいて均一なイオンシースが形成される事によものであり、プラズマシミュレーションにより確認した。さらにラマン分光分析による膜構造の評価を行った結果、トレンチの上面、側面、底面で均一な膜構造を示した。

### (2) マイクロスケールトレンチ形状物について

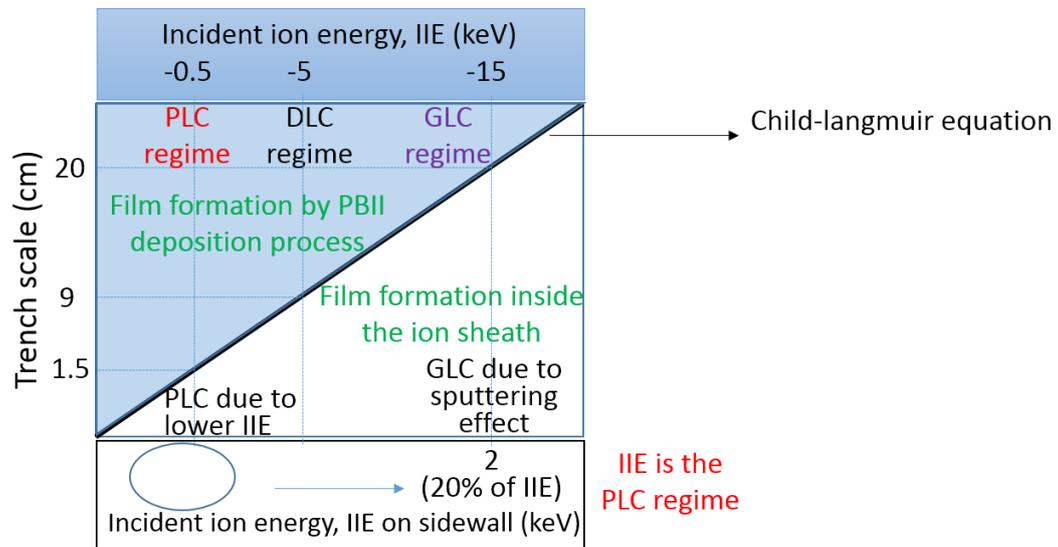
トレンチのスケールがイオンシースより小さいマイクロトレンチ上に DLC 膜を作成し、膜厚、膜構造の評価を行った。また、PIC-MCC 法を用いてプラズマ挙動解析を行う過程で、2 段階計算手法を考案することでマイクロスケール空間でのプラズマ計算を可能にし、マイクロトレンチへの DLC 成膜メカニズムを明らかにした。得られた主な結論を以下に述べる。

1. バイポーラ PBII 法により、マイクロスケールトレンチの上面、底面、側面で DLC 膜を作成することができた。しかし、トレンチの各面における DLC 膜の膜厚分布および膜構造の不均一性が生じた。

2. マイクロトレンチの上面と底面に比べて側面での DLC 膜は厚さが薄くなった。また、負の高電圧が大きいほどトレンチマウスに入射されたイオンが側面からの電界に追従できないためこの傾向は強くなることがわかった。
3. マイクロラマン分光分析の結果、マイクロトレンチの側面では、上面と底面に比べて異なる DLC 膜の構造を示すことがわかった。負電圧が小さい-0.5kV の場合、側面に入射されるイオンエネルギーが上面に入射されるイオンエネルギーに比べて小さくなり、DLC 膜の構造はより PLC 側に遷移する。負電圧が高い-15kV の場合、側面の DLC 膜は PBII 法の DLC 成膜メカニズムではなく、トレンチの底面からのスパッタリング効果による膜の堆積が支配的になることが分かった。その結果、側面の DLC 膜はバイポーラ PBII の FWHM(G)と G-ピーク位置の関係から大きく離れる。

### (3) 膜の性質の状態図

下の状態図は横軸を入射エネルギー、縦軸をトレンチのスケールで表した状態図である。青色の部分は、マクロスケールの場合（イオンシースの長さよりもトレンチの幅が十分に大きく、トレンチ型と同じ型でイオンシースが形成された場合）であり、白の部分は、マイクロスケールの場合（イオンシースの長さがトレンチの幅よりも小さく、イオンシースがオーバーラップされて平面状に形成された場合）である。マクロスケールの場合には、PBII の一般的な成膜メカニズムに従う。低電圧で、高電圧で入射エネルギーが大きくなる場合には、PLC → DLC → GLC 化となる。しかし、マイクロスケールの場合には、電圧が大きくなると、一般的な PBII のメカニズムではなく、底面からスパッタによる効果が大きくなり、上面と底面よりも GLC 化がさらに加速されることを意味する。



## Appendix A.

# マイクロギヤへの DLC 成膜

A.1 DLC 膜の作成

A.2 ラマン分光分析

A.3 計算条件と結果

A.4 結論

## A.1 DLC 膜の作成

マイクロギヤは韓国生産技術研究所で製作した。材料は、ステンレス鋼の一種である SUS316L の強度を向上させるためポリマーが添加された組成であり、電鍍により製作された。ギヤの半径は 1mm であり、ギヤの歯の大きさは 100 $\mu\text{m}$  である。ギヤの歯と歯の間の大きさは 50 $\mu\text{m}$  である。バイポーラ PBII 法による成膜パラメータは Table A.1 に示す。

Table A.1 Deposition conditions of DLC film on a micro-gear

Pulse frequency		4 kHz
Positive pulse	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Voltage	1.5 kV
	Duty	2 %
Negative pulse	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Delay	10 $\mu\text{s}$
	Voltage	-2.0 kV
	Duty	2 %
Deposition pressure		0.4 Pa
Deposition time		4 h

Fig.A.1 は DLC 成膜後のマイクロギヤの SEM 写真である。明るい部分は、膜厚測定のためにマスキングした部分であり、暗い部分は、DLC 膜が被覆された部分である。SEM 写真から分かるように、ギヤ歯の部分まで DLC コーティングができていることがわかる。膜厚を測定した結果、約 750nm でギヤ面にコーティングした DLC 膜の厚さとほぼ一致した。これは複雑形状物への均一コーティングが可能であるという PBII 法の特徴である。ギヤの歯の部分から垂直方向に見ると、正面部分が上面に対応する。しかし、水平方向から見ると、歯の部分が上面に該当する。つまり、三次元のコーテ

イングが有利な PBII の利点そのまま適用できる。しかし、ギヤの歯の内部の側面は常に側面になるため、ここでの膜厚と DLC の特性は異なるものと推測される。これを確認するためにラマンパラメータを比較した(Table A.2)。

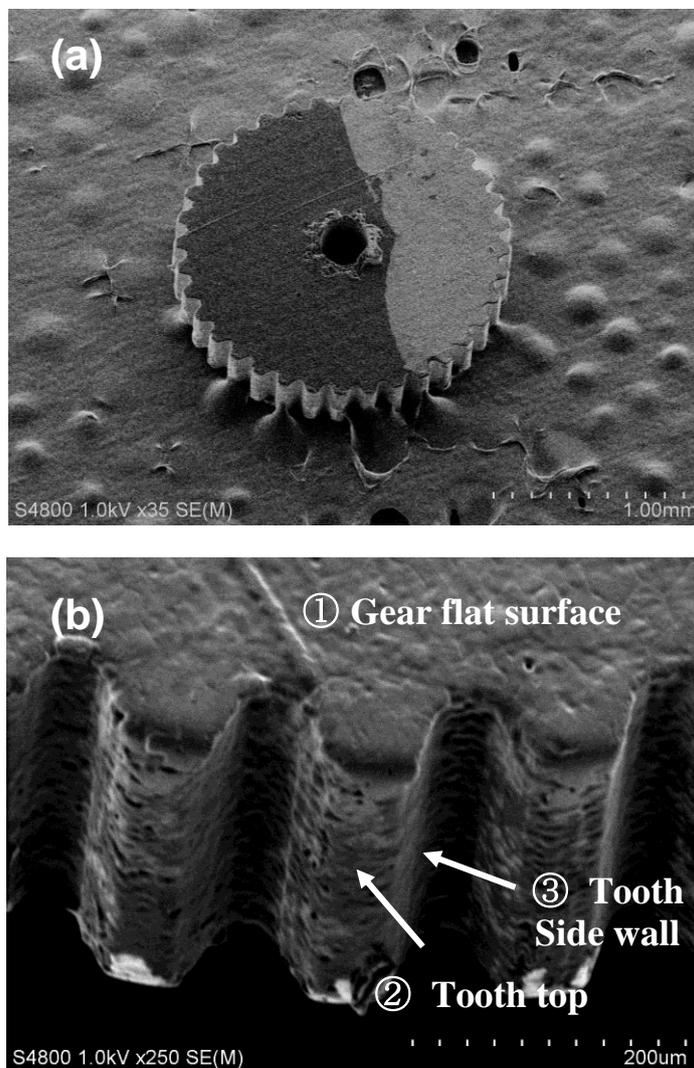


Fig.A.1 SEM images of マイクロ-gear after the DLC coating:

(a) micro-gear and (b) enlarged image of gear teeth

## A.2 ラマン分光分析

Table A.2 にマイクロギヤに作成した DLC 膜のラマンパラメータの値を示す。ラマン測定は、①マイクロギヤの上面 (flat surface)、ギヤ歯の②上面および③側面で行った (Fig.A1 参照)。マイクロギヤの上面とギヤ歯の部分のラマンパラメータはかなり異なる値を示していることがわかる。ギヤ歯の場合、マイクロギヤの上面と比べて G-ピーク位置は低波数にシフトし、G-ピークの半値幅は小さくなっている。マイクロトレンチの側面での結果と同様、膜がより PLC 構造を示している。

Table A.2 マイクロギヤ表面に DLC 成膜を行った後、ラマンパラメータを比較

	Gear Flat surface	Tooth Top	Tooth Side wall
G-peak position	1549	1530	1530
FWHM(G)	158	102	86

### A.3 計算条件と結果

#### シミュレーション条件

計算に用いたパルス形状を Fig.A.2 に示す。ターゲットにはバイポーラパルスを印加し、その時の正電圧は 1kV、負電圧は-2kV である。詳しいシミュレーション条件は Table A.3 にを示したとおりである。マイクロレンチ同様、2 段階計算を行った。即ち、電極近傍におけるプラズマポテンシャル、イオン密度、電子密度、速度、イオンフラックスなどを求めたてここで得られたデータを 2 段階目計算の初期条件に設定して計算を行った。2 段階目の計算では電界、イオンフラックス、入射角、入射エネルギーを求めた。2 段階計算の模式図を Fig.A.3 に示す。

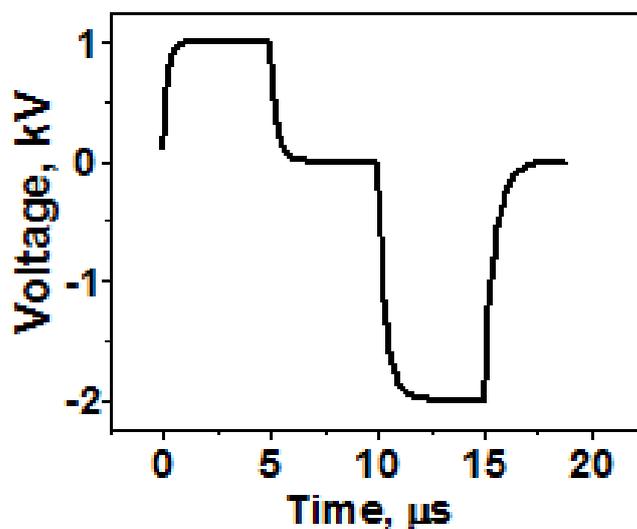
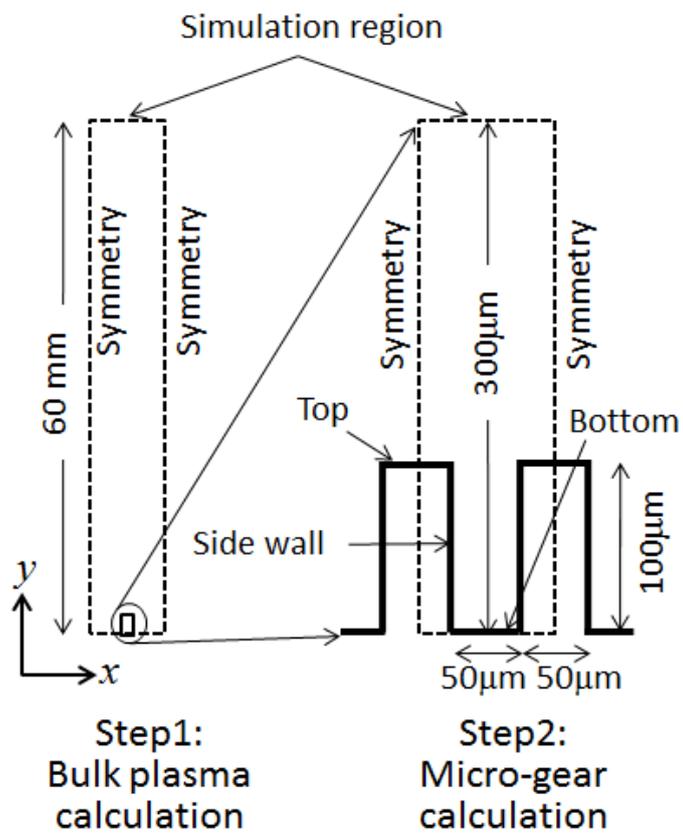


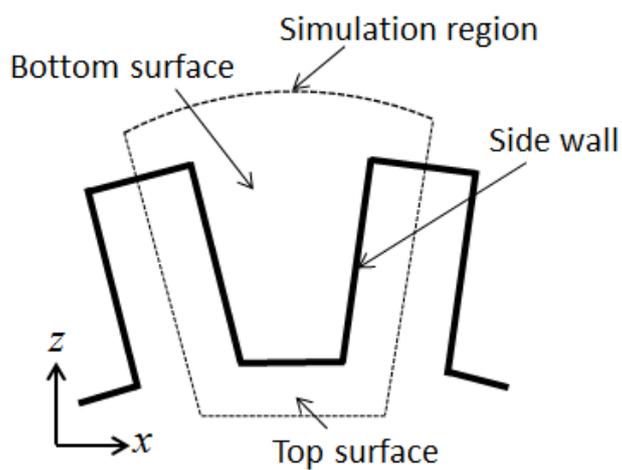
Fig. A.2 マイクロのギャ計算に使用されたパルス形状

Table A.3 Simulation conditions

Gas	Ar	
Positive pulse	Rise time	0.5 $\mu\text{s}$
	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Voltage	1.0 kV
Negative pulse	Rise time	0.5 $\mu\text{s}$
	Duration	5.0 $\mu\text{s}$
	Delay	10 $\mu\text{s}$
	Voltage	-2.0 kV
Deposition pressure	0.4 Pa	
Initial plasma density	$10^{16} \text{ m}^{-3}$	



(a) 2 step simulation



(b) マイクロギヤ

(c)

Fig.A.3 Schematic diagram of two-step simulation

## バルクプラズマ計算 (1段階目計算)

計算領域は Fig.A.3 に示すように横が 10mm、縦が 60mm である。イオンの初期密度は  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  であり、超粒子の数は 200,000 であった。

ポテンシャルの時間変化を Fig.A.4 に示す。t=0 から t=5 までが正電圧を印加した時、t=5 から t=10 までがディレー（印可電圧がゼロの状態）、t=10 から t=15 までが負電圧を印加した時である。電圧を印加した瞬間からポテンシャルの大きい変化が確認でき、アース地点でもポテンシャルの変化が確認できる。このようなポテンシャルの差によりプラズマシースが形成される。

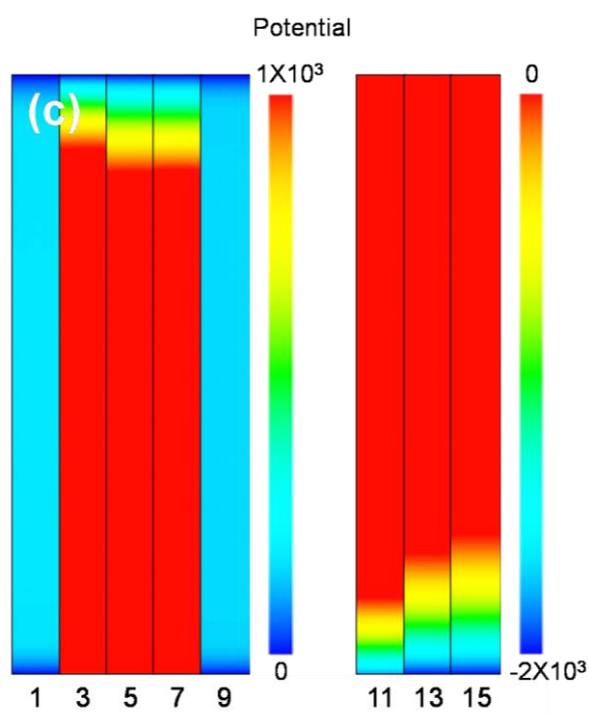


Fig.A.4 ポテンシャルの時間変化

Fig.A.5 は電子の密度分布の時間変化を示す。それぞれの時間に対応する電圧はポテンシャル結果の場合と同様である。時間とともに電子密度の空間分布が変化することが確認できる。正電圧を印加すれば、電圧が印加された付近で電子が集中し、その後、ディレーの期間では電子は大きく広がる。さらに負電圧を印加すれば、ターゲットから遠ざかることになるのが確認できる。このような電子の動きが Ar 原子と衝突し、Ar<sup>+</sup>イオンを生成することで、プラズマを形成、維持することになる。

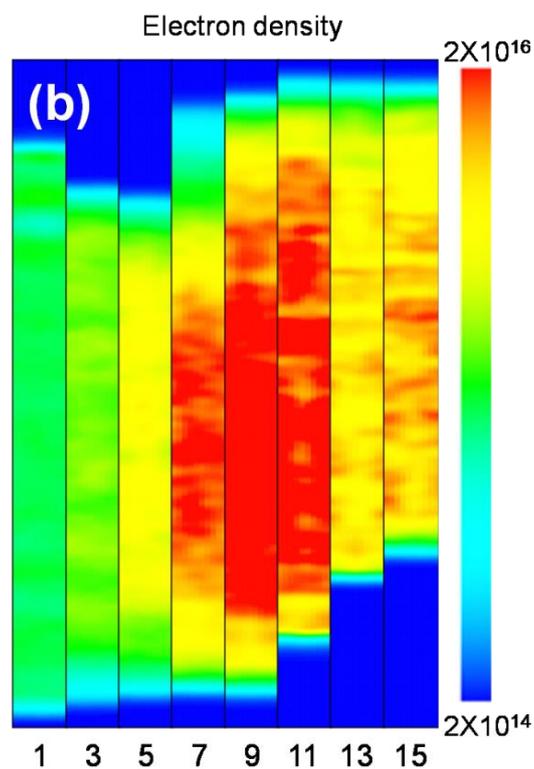


Fig.A.5 時間に関する電子の密度変化分布

Fig.A.6 は Ar<sup>+</sup>イオン密度の時間変化を示す。Ar<sup>+</sup>イオンの密度分布の傾向は正電圧では電子の密度分布の傾向と一致する。バイポーラ PBII の場合正電圧を印加する時、プラズマが生成される。電子の動きが Ar との衝突を引き起こして、プラズマを生成、維持するので、電子とイオン密度の空間分布が同じであることが確認できる。ディレー

の期間では、1ヶ所に集まった電子とイオンが大きく広がるのも電子密度分布と同様である。負電圧を印加すると、電子はターゲットから遠ざかる方向に運動することになるが、 $\text{Ar}^+$ イオンはターゲットの方向に進行し、成膜が起きる。したがって負電圧を印加する時は電子と違った空間分布を持つことになり、電子とイオンの空間分布が違う。この領域がプラズマシースである。

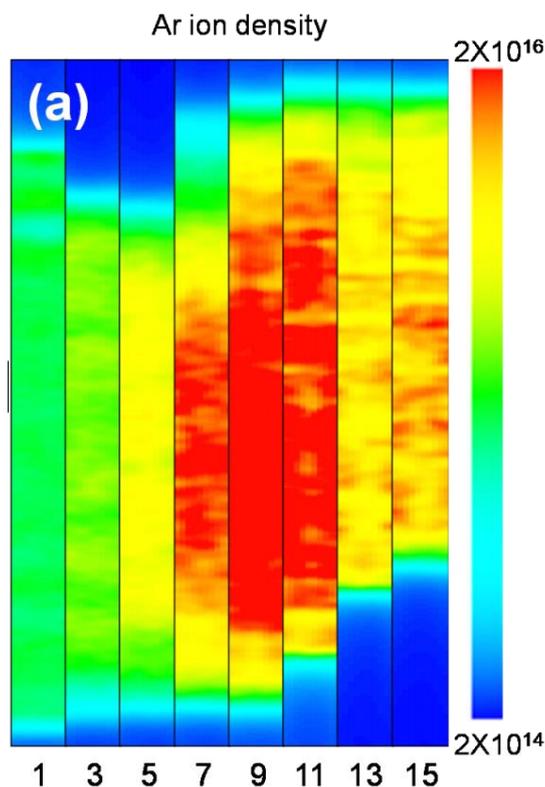


Fig.A.6  $\text{Ar}^+$ の密度の時間変化

## マイクロギヤ計算 (2段階目計算)

Fig.A.7 に負のパルス電圧を印可した直後 ( $10.1\mu\text{s}$ ) と最後 ( $15.0\mu\text{s}$ ) の時間におけるマイクロトレんチの上面、側面、底面に入射するイオンフラックスを示す。横軸はトレんチの上面、側面、底面の位置を示している。入射するイオンフラックスはマイクロトレんチの上面がもっとも多く、底面、側面の順に少なくなる。底面では、低エネルギーのイオンが側面の電界により曲がり側面に入射するため、上面よりイオンフラックスが小さくなる。側面へのイオンフラックスは、底面に近いほど減少する。これは

Fig.A.8 に示すように、トレンチマウスに入ってきた  $\text{Ar}^+$ イオンは位置 1 の付近で側面に向かっての強い電界により大きく曲がって側面に入射することができるが、下部に向かって電界は弱くなるためである。イオンフラックスの結果から、マイクロギヤに成膜された DLC 膜の膜厚は、ギヤの歯側面で最も小さくなることが予測される。

Fig.A.8 は電界を示している。これはプラズマシース内での電界を示したものである。マイクロスケールで電界は上面で最も大きな値で垂直方向に入射している。側面では上面に近い部分で徐々に曲がりながら、底面に近い部分でより小さい値を持っているといえる。また底面の表面では電界が非常に小さい値を持つようになるがトレンチマウス部分に存在する電界の影響が非常に大きい。このような電界は各地点でイオンフラックスだけではなく  $\text{impact angle}$  にも影響を与えると考えられる。

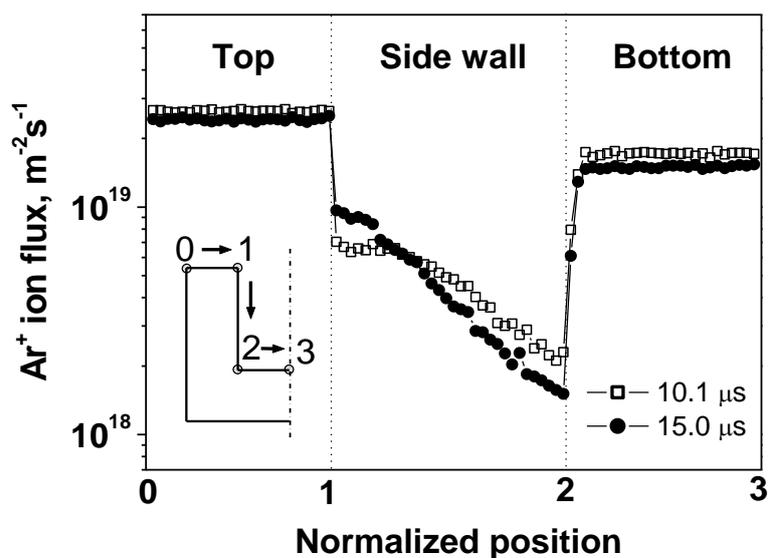


Fig.A.7 Ion flux at each position of micro-trench

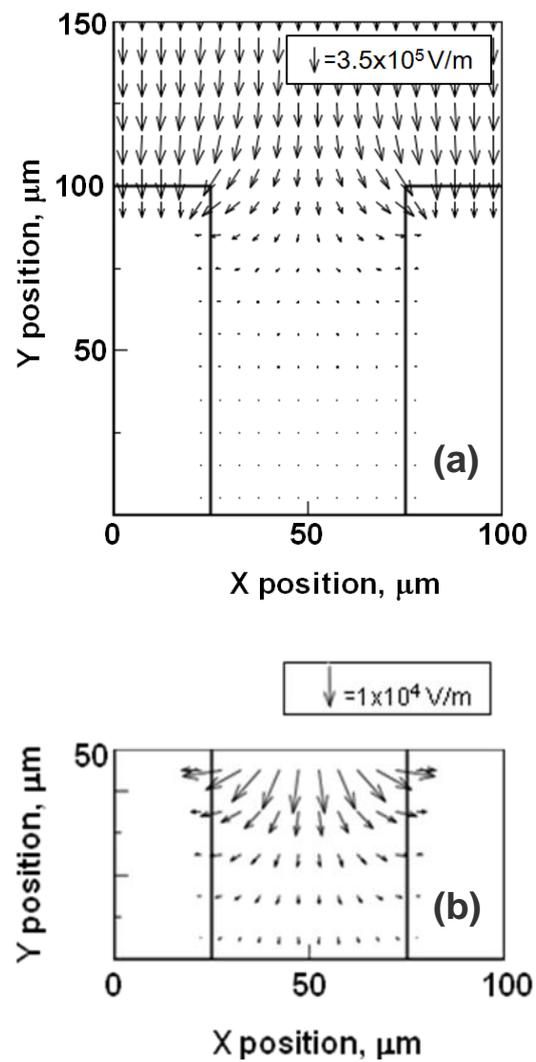


Fig.A.8 (a) Electric field vector plot at a pulse time of 15  $\mu\text{s}$  and (b) enlargement of Fig. A.8(a) in the Y-position range of 0-50  $\mu\text{m}$

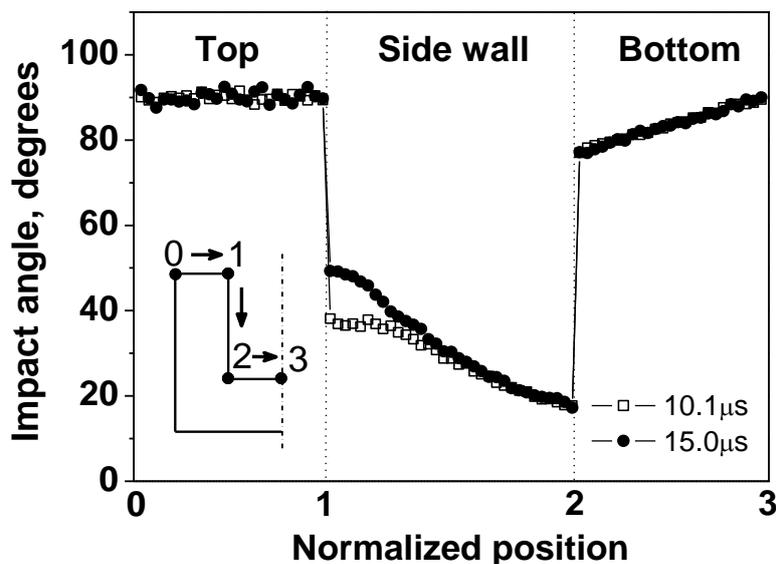


Fig.A.9 Impact angles of ions at each position of micro-trench

Fig.A.9 に負のパルス電圧を印可した直後 ( $10.1\mu\text{s}$ ) と最後 ( $15.0\mu\text{s}$ ) の時間におけるイオンの入射角を示す。上面と底面はその面に対してほぼ垂直にイオンが入射されることがわかる。また、底面での入射角は底面の中心位置から離れるほどその値が小さくなる。これは側面からの電界の影響によりイオンが側面のほうに曲がるためである。一方、側面での入射角は上面と側面に比べて非常に小さいことがわかる。また、入射角は側面の位置により異なり、底面に近づくほど入射角は小さくなる。これらの入射角の変化は、各面に入射するイオンのエネルギー分布に影響を与える。

Fig.A.10 にマイクロトレンチの各面に入射するイオンのエネルギーを最大入射エネルギー値で正規化した値を示す。側面へのイオンの入射エネルギーは上面と歯底面の入射エネルギーのおよそ半分であり、これらの入射エネルギーの差は各面に作成される DLC 膜の特性に影響を与える。すなわち、入射エネルギーの減少は DLC 成膜時のイオンアシスト効果の減少により膜内部での水素含有量を増加させ膜のポリマー化させることになる。本結果は Table A.2 に示したラマン計測結果と合致する。

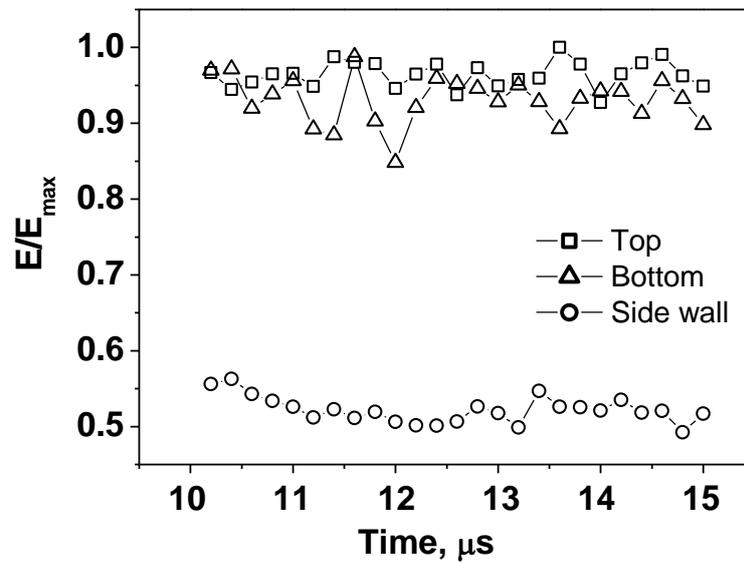


Fig.A.10 Normalized average impact energy  $E/E_{\max}$  of ions at each position of micro-trench as a function of the pulse time

## A.4 結論

バイポーラ PBII 法を用いてマイクロギヤに DLC 膜を作成した。また、マイクロギヤ周囲のプラズマ挙動を PIC-MCCM を用いて解析し、DLC 膜の構造について調べた。以下に結論を示す。

- 1) マイクロギヤの上面・歯先面・歯側面・歯底面において DLC 膜の作成が可能であった。
- 2) マイクロギヤの歯側面に作成される DLC 膜はポリマーライクな構造を持つことがわかった。
- 3) プラズマ計算からマイクロギヤの歯側面でのイオンフラックスは、上面に比べて小さいことがわかった。
- 4) プラズマ計算からマイクロギヤの歯側面に入射するイオンエネルギーは、上面に入射するエネルギーのおよそ半分であることがわかった。これは、歯側面に作成される DLC 膜の膜質に影響する。

## Appendix B.

# Two-step シミュレーションにおける イオンの速度分布

B.1 Maxwellian 分布

B.2 Cosine 分布

B.3 等速度分布

B.4 バルクプラズマ計算による速度分布

## Two-step シミュレーションにおけるイオンの速度分布

2 段階目の計算で upper boundary condition においてイオンフラックスがいかなる速度分布を持って入射されるのかは計算を進める中で重要なファクターである。プラズマシースの外のプラズマ内で速度分布は maxwellian 分布を有していることが知られているが、プラズマシース内では maxwellian 分布と異なる傾向を示すことが知られている。バイポーラ PBII の場合、プラズマシース内の計算である 2 段階目の計算においてイオンの速度分布がいかなる形態を示すのかいくつかの仮説を立てて計算し比較した。仮説は次の通りである。

1. Maxwellian 分布
2. Cosine 分布
3. 等速度分布
4. バルクプラズマ計算による速度分布

先にバルクプラズマの 1 段階目の計算を通じて、ポテンシャル、イオン密度、電子密度、イオンフラックスを求め、これらすべての値を 2 段階目の計算の upper boundary condition に代入した。Table B.1 はシミュレーション条件である。2 段階目の計算でのトレンチ形状は横が  $100\mu\text{m}$  縦が  $300\mu\text{m}$  にした。計算領域の左、右はシンメトリ条件のもと計算を行った。負の高電圧パルスを変化させて計算し、その結果を比較した。

Table B.1.Simulation condition

Gas	Ar	
Positive pulse	Rise time	0.5 $\mu$ s
	Duration	5.0 $\mu$ s
	Voltage	1.5 kV
Negative pulse	Rise time	0.5 $\mu$ s
	Duration	5.0 $\mu$ s
	Delay	10 $\mu$ s
	Voltage	-15 kV
Deposition pressure	0.2 Pa	
Initial plasma density	$10^{16}$ m <sup>-3</sup>	

## B.1 Maxwellian 分布

速度はスカーラ値を持つとし、方向性は maxwellian 分布によって決定されると仮定した。この時、2 段階目の計算から得られたイオンフラックスの分布を Fig.B.1 に示す。それぞれの位置とその厚さ分布の差はこのシミュレーションにより説明は可能となる。すなわち上面では最大のイオンフラックスを示し、底面はそれより小さいイオンフラックスを示す。イオンフラックスの比を Table B.2 に示す。負電圧が大きくなっても膜厚の比は一定である。一方 実験によれば、-0.5kV 側が-15kV より側面のコーティング厚さがより大きな値を示すことがわかっている。しかし Maxwellian 分布の場合、このような効果を全く説明できない。これは maxwellian 分布により注入されるようになる分布がパルス形状に関係なく同じ値を持つためである。これは同じ流動を持つということの意味して、イオンフラックスの量にしたがって絶対値だけ変わるだけ、コーティング厚さの差は現れなくなる。Fig.B.2 に maxwellian 分布である時の流動値を示す。

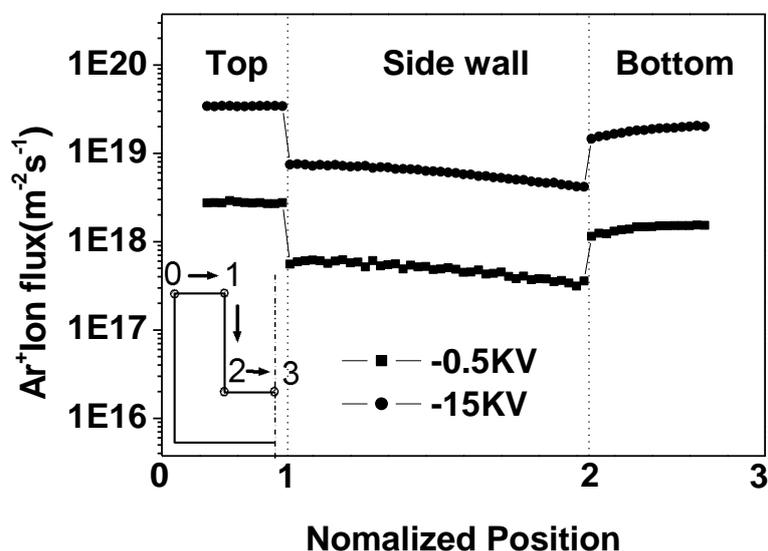


Fig.B.1 Maxwellian 分布を仮定した場合、イオンフラックスの分布

Table B.2 イオンフラックスの比率

	-0.5kV	-15kV
Top (%)	59.13	58.54
Side wall (%)	10.42	10.36
Bottom (%)	30.45	31.10

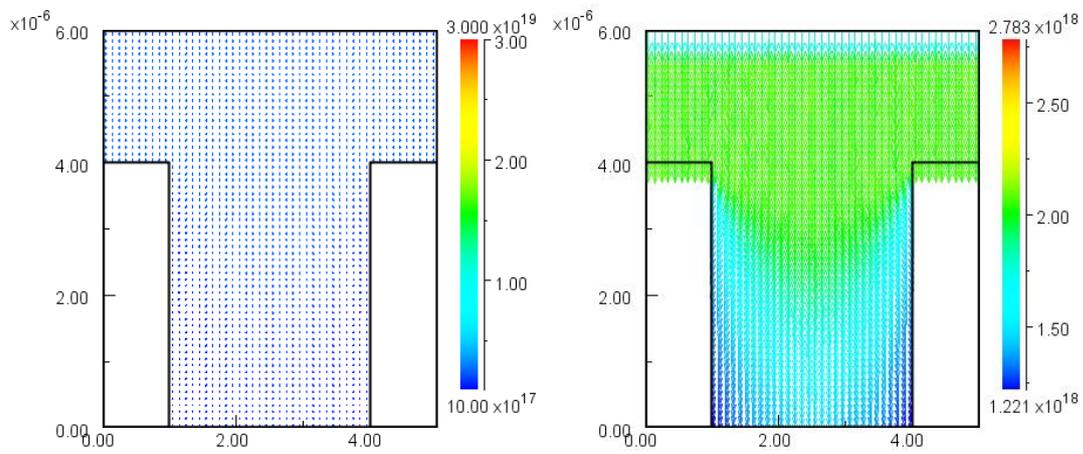
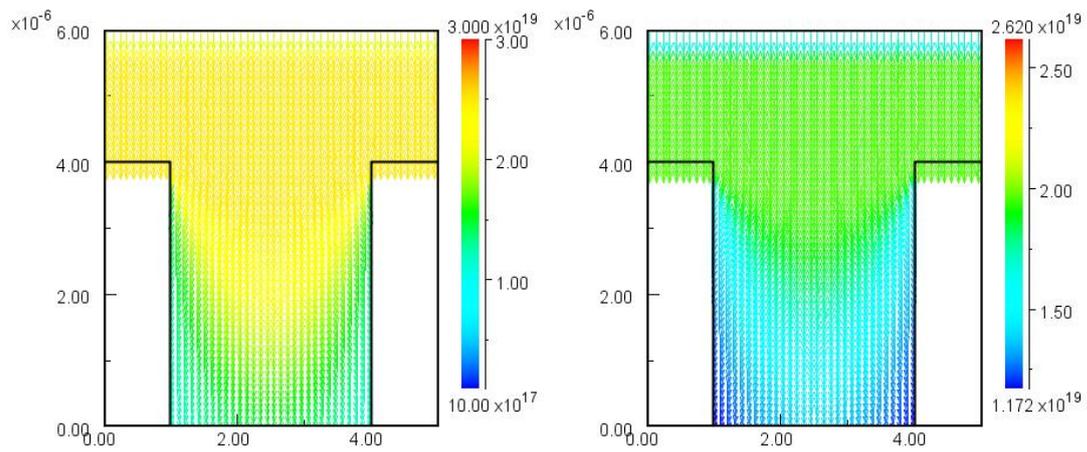
(a) -0.5kV の maxwellian 分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )(b) -15kV の maxwellian 分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

Fig.B.2 maxwellian 分布である時の流動値

## B.2 Cosine 分布

Cosine 分布は maxwellian 分布を補完した分布である。2002 年 John Greenwo が monte-carlo modelling で cosine 分布に関する研究を発表した[73]。文献によれば cosine 角はシリンダーの直径と半径の比率により決定されるが、これらトレンチの 2D 計算で考えれば、上面と側面の比率だと考えることができる。この比率が 1 の値を持つ場合、cosine 角は 0.6718 の値を持つと見積もることができる。Fig.B.3 はこの仮定のもと、計算されたイオンフラックス結果である。この時イオンフラックスは上面が最も多く、側面が底面より大きい値を持つ。また、電圧の変化にともなう分布の変化が見えないので、実験の結果と一致しない。これは cosine 分布は maxwellian 分布と同様に、速度の分布を定めるので、maxwellian 分布と同じ問題が発生するためである。すなわち、イオンフラックスの差にともなう厚さ変化だけ発生して、膜厚比は変わらない。膜厚比は Table B.3 で示したとおりである。

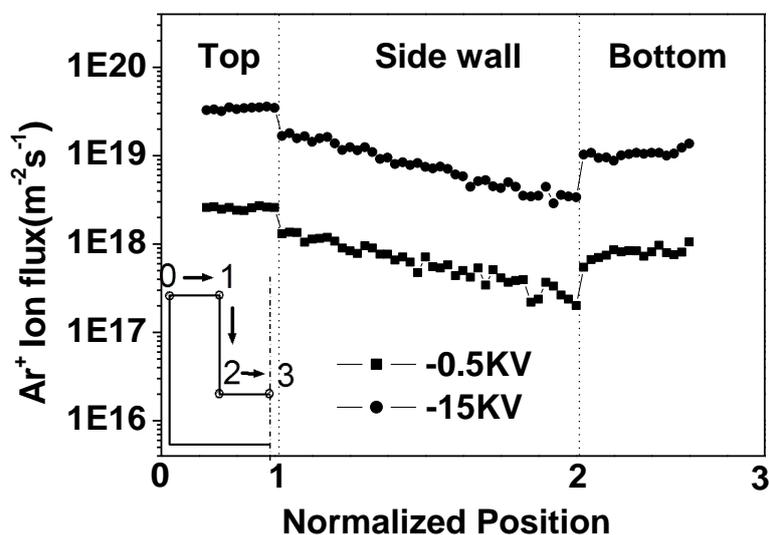


Fig.B.3 Cosine 分布を仮定した場合、イオンフラックスの分布

Table B.3 Cosine 分布のイオンフラックスの比率

	-0.5kV	-15kV
Top (%)	63.66	64.21
Side wall (%)	16.50	15.94
Bottom (%)	19.84	19.85

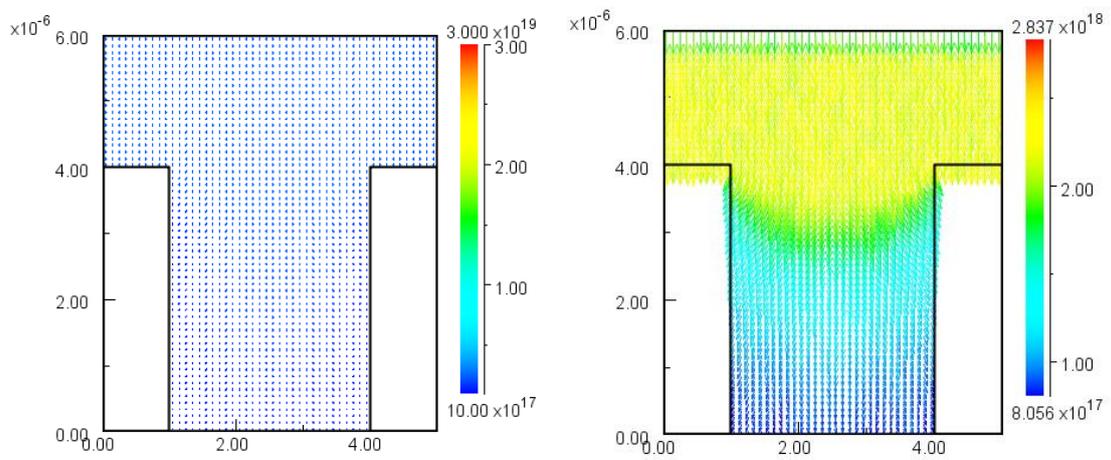
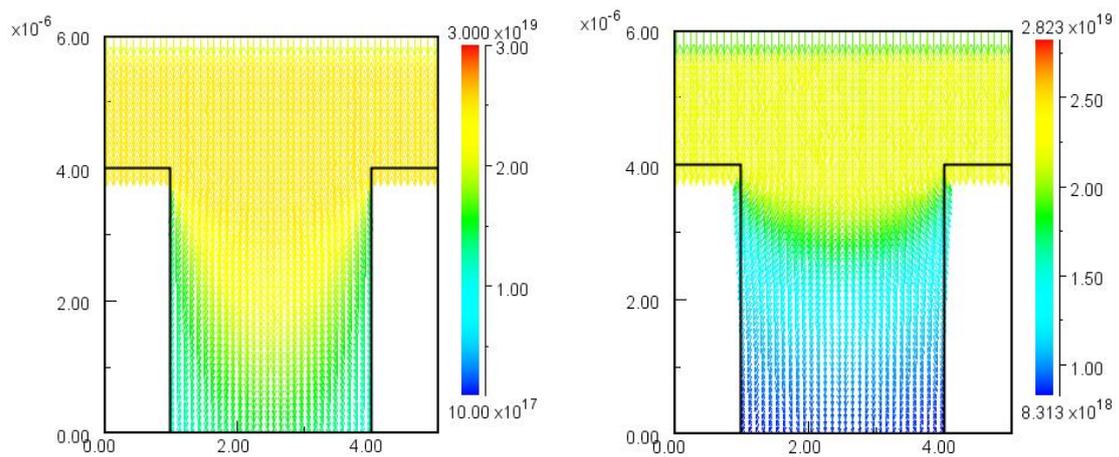
(a) -0.5kV の Cosine 分布である時の流動 ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )(b) -15kV の Cosine 分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

Fig.B.4 Cosine 分布である時の流動値

### B.3 等速度分布

2段階目の計算領域の大きさを見れば1マイクロとシミュレーション領域が非常に小さい。したがって upper boundary と target boundary の速度差がないと仮定した。また垂直方向での直進性だけ考慮するために水平方向での速度は0であると仮定した。Fig.B.5 は等速度分布を仮定した時のイオンフラックス値を示す。側面の場合、上面と近い部分でイオンフラックスが増加して再び減少する傾向を見せる。これは側面の上部に到達した速度が電界の影響が小さく底面で注入されながら電界の影響を受けるためである。また、等速度分布の仮定を用いた場合においても-0.5kV で側面のコーティング厚さが-15kV よりも厚くなる理由を説明することはできない。同じように電圧の変化にともなう膜厚比の変化(Table B.4)も説明することはできない。

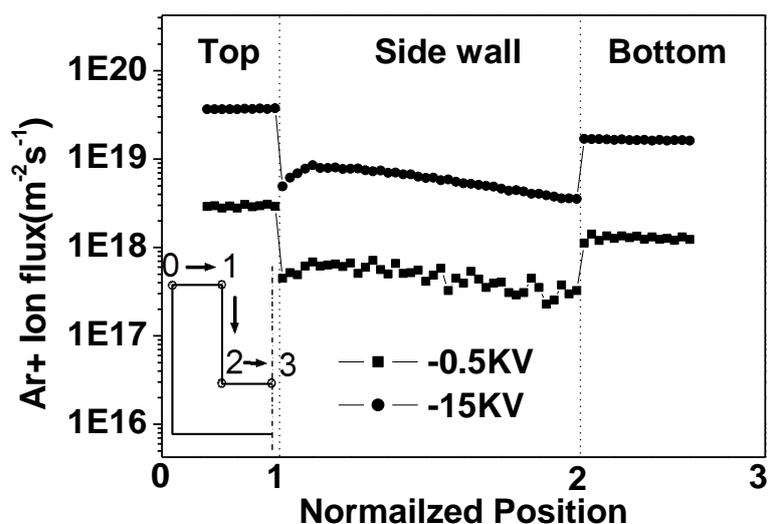


Fig.B.5 等速度分布を仮定した場合、イオンフラックスの分布

Table B.4 等速度分布のイオンフラックスの比率

	-0.5kV	-15kV
Top (%)	62.57	62.24
Side wall (%)	10.16	9.97
Bottom (%)	27.27	27.79

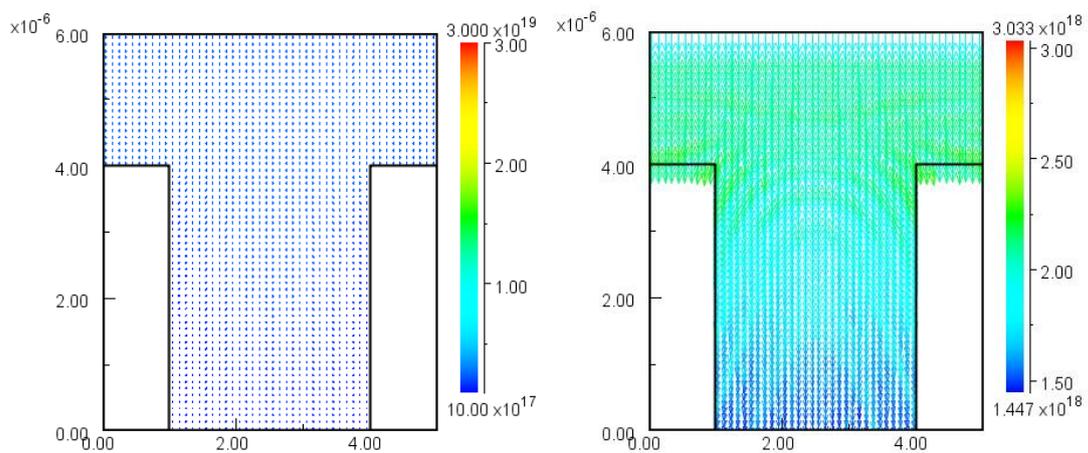
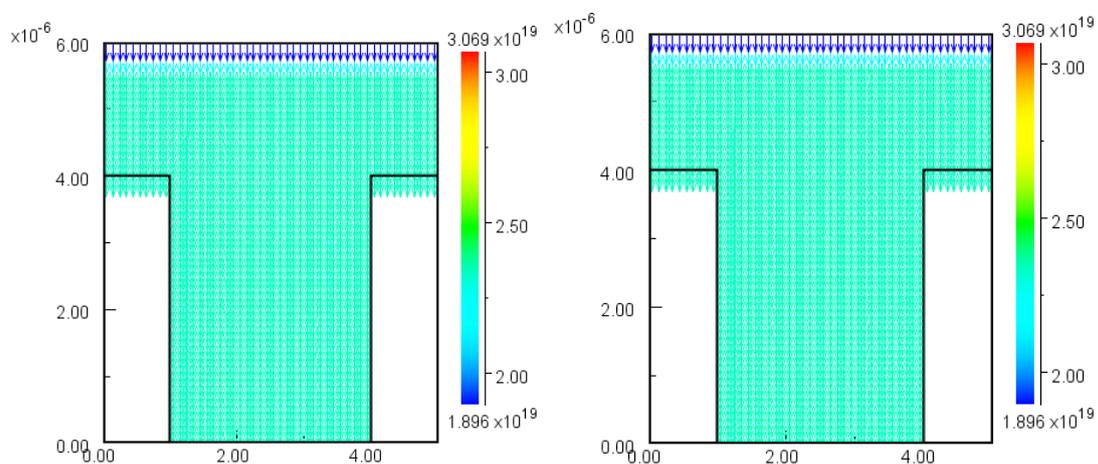
(a) -0.5kV の等速度分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )(b) -15kV の等速度分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

Fig.B.6 等速度分布である時の流動値

## B.4 バルクプラズマ計算による速度分布

前の三種類の仮定を用いた計算結果は実験結果にそぐわない結果となった。したがってバルクプラズマの計算によって得られた速度分布を直接 2 段階目の計算の upper boundary condition に代入した。Fig.B.7 と Table B.5 に得られたイオンフラックス値を示す。速度分布を計算によって直接求めた場合、実験の結果と一致する傾向を示した。上面と底面ではイオンの入射量がより大きい-15kV の場合が-0.5kV より大きなイオンフラックスを示し、側面では-0.5kV の場合が-15kV と比べてより大きなイオンフラックス値を示した。したがってマイクロトレンチの 2 段階目の計算においての速度分布は直接計算により得られた値を用いた。

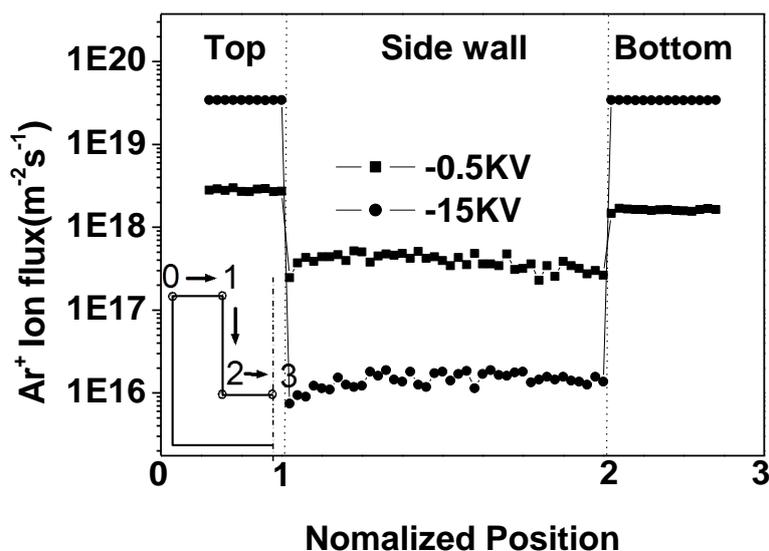
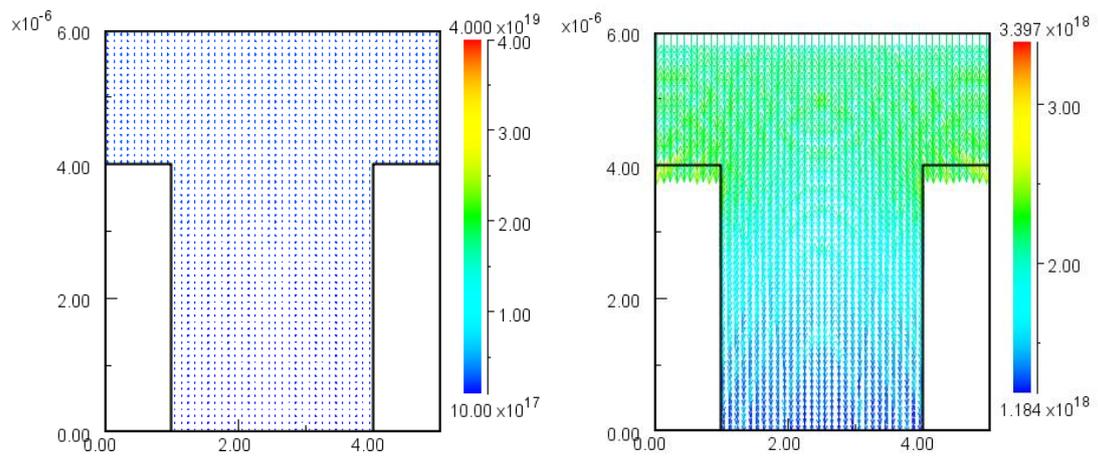


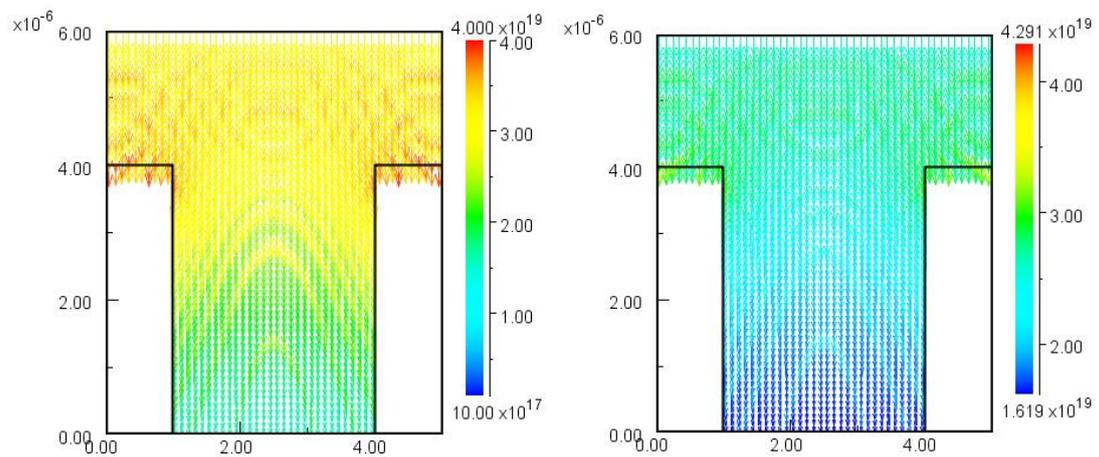
Fig.B.7 計算による速度分布のイオンフラックス

Table B.5 計算により得られる速度分布を用いて計算した場合の  
イオンフラックスの比率

	-0.5kV	-15kV
Top (%)	58.61	50.05
Side wall (%)	8.08	0.02
Bottom (%)	33.31	49.93



(a) -0.5kV の計算による速度分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )



(b) -15kV の計算による速度分布である時の流動( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

Fig. B.8 計算による速度分布である時の流動値

## 参考文献

- [1] 斎藤秀俊, DLC 膜ハンドブック , NTS, (2006)
- [2] C. Donnet & A. Erdemir Ed.: Tribology of Diamond-Like Carbon Films, Springer (2008).
- [3] S. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama & Y. Miyagawa: Deposition of Diamond-Like Carbon Films using Plasma Based Ion Implantation with Bipolar Pulses, Surf. Coat. Technol., 156 (2002) 322.
- [4] 関東学院大学表面工学研究所編：最先端表面処理技術のすべて，工業調査会 (2006).
- [5] [http://pekuris.co.jp/film\\_dlc.html](http://pekuris.co.jp/film_dlc.html)
- [6] R. E. Shroder, R. J. Nemanich & J. T. Glass: Analysis of the Composite Structures in Diamond Thin Films by Raman Spectroscopy, Phys. Rev. B, 41 (1990) 3738.
- [7] C. Ferrari & J. Robertson: Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095.
- [8] Casiraghi, A. C. Ferrari & J. Robertson: Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 72 (2005) 085401.
- [9] G. Adamopoulos, J. Robertson, N. A. Morrison & C. Godet: Hydrogen Content Estimation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Visible Raman Spectroscopy, J. Appl. Phys., 96 (2004) 6348.
- [10] 三浦 健一・中村 守正：ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析，表面技術，59 (2008) 203.
- [11] W. Möller and S. Mukherjee: Plasma-based ion implantation, Cur. Sci., 83 (2002) 3
- [12] S. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama and Y. Miyagawa: Deposition of diamond-like carbon films using plasma based ion implantation with bipolar pulses, Surf. Coat. Technol., 156 (2002) 322
- [13] Andre Anders, Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (2000)
- [14] R.W. Hockney and J.W. Eastwood: Computer Simulation using Particles (McGraw-Hill, New York, 1981)

- [15] C.K. Birdsall and A.B. Langdon: Plasma Physics via Computer Simulation (McGraw-Hill, New York, 1985)
- [16] Yoshihiro Oka, Vacuum, Volume 73, Issues 3–4, 19 April 2004, Pages 541-547
- [17] J.R. Conrad, Mater. Sci. Eng., A116 (1989), p. 197
- [18] J. Hartmann, W. Ensinger, R.W. Thomae, H. Bender, A. Königer, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B112 (1996), p. 255
- [19] M.M. Shamim, D.E. Muller, K. Sridharan, R.P. Fetherston, N. Tran, J.R. Conrad, J. Appl. Phys., 77 (1995), p. 1
- [20] T. Höchbauer, W. Ensinger, G. Schrag, J. Hartmann, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B127 (128) (1997), p. 869
- [21] W. Ensinger, T. Höchbauer, B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol., 94 (1997), pp. 95–352
- [22] W. Ensinger, T. Höchbauer, B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol., 103 (1998), pp. 104–218
- [23] A. Chen, J.T. Scheuer, C. Ritter, R.B. Alexander, J.R. Conrad, J. Appl. Phys., 70 (1991), p. 6757
- [24] K. Baba, R. Hatada, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B148 (1999), p. 69
- [25] B. Mizuno, I. Nakayama, N. Aoi, M. Kubota, T. Komeda, Appl. Phys. Lett., 53 (1988), p. 2059
- [26] X.Y. Qian, N.W. Cheung, M.A. Lieberman, R. Brennan, M.I. Current, N. Jha, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B55 (1991), p. 898
- [27] M. Hong, G.A. Emmert, J. Appl. Phys., 78 (1995), p. 6967
- [28] T.E. Sheridan, Appl. Phys. Lett., 68 (1996), p. 1918
- [29] G. Keller, L. Stals, U. Råde, S. Mändl, B. Rauschenbach, J. Appl. Phys., 88 (2000), p. 1111
- [30] R. Faehl, B. De Volder, B. Wood, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1994), p. 884
- [31] G. Hobler, Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 269, Issue 14, 15 July 2011, Pages 1609-1613
- [32] L.A. Giannuzia, マイクロ n 30 (1999) 197–204

- [33] Ashok, S., Plasma and ion beam process-induced damage in semiconductors: review and retrospective, 2004, IEEE
- [34] J.S. William, Materials Science and Engineering A253 (1998) 8–15
- [35] J.R. Conrad, J.L. Radtke, Tran, J. Appl. Phys., 62, 4591 (1987)
- [36] M. Widner, I. Alexeff, Pjys, Fluids 13, 1346 (1970)
- [37] J.K. Chester, J. Sci. Tech, 37, 2 (1970)
- [38] J.T. Scheuer, J. Appl. Phys, 69, 2904 (1990)
- [39] M. Shamin, J. R. Conrad, J. Appl. Phys, 69, 2904 (1991)
- [40] M. A. Shorik, Phys, plasma 1, 1338 (1994)
- [41] J. R. Conrad, J. Appl, Phys, 62, 777 (1987)
- [42] X.B Tian, Surface and Coatings Technology, Volume 186, Issues 1–2, 2 August 2004, Pages 190-195
- [43] IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 31, NO. 4, AUGUST 2003
- [44] Zongtao Zhu, Surface and Coatings Technology, Volume 206, Issue 7, 25 December 2011, Pages 2021-2024
- [45] M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, Y. Hayakawa, T. Miyajima, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 19–20, 5 August 2007, Pages 8112-8115
- [46] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala and Ngoc C. Tran: Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials, J. Appl. Phys., 62 (1987) 4591
- [47] J. Tendys, I. J. Donnelly, M. J. Kenny and J. T. A. Pollock: Plasma immersion ion implantation using plasmas generated by radio frequency techniques, Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 2143
- [48] 中東 孝浩 : 広がる炭素膜の用途, 表面科学, 25 (2004) 110
- [49] W. Jacob and W. Moller: On the structure of thin hydrocarbon films, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 1771
- [50] 田中章造 : 最近の DLC 膜・ダイヤモンド膜の製作技術およびそれら被膜の諸特性, トライボロジスト, 47 (2002) 11
- [51] W. Moller, Jpn. J. Appl. Phys. 34 2163 (1995)

- [52] W. Jacob, *Thin Solid Films* 326 (1998)
- [53] A. Von Keudell, T. Schwarz – Sellinger, W. Jacob. *J. Vac. Sci. Technology A* 19 (2001) 101
- [54] S. Aisenberg and R. Chabot : *J. Appl. Phys.*, 42 2953 (1971)
- [55] H. Dimigen, *Surf. Coatings Technology* 49 (1991) 453
- [56] M. F. Doemer, R. L. White, *MRS Bull.* (1996) 28
- [57] J. Robertson, *Thin Solid Films* 383 (2002) 81
- [58] P. Goglia, J. Berkowitz, J. Hoehn, A. Xidis, L. Stover, *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001) 271
- [59] D. Tabor, *Rev. Phys. Technol.* 1 (1970) 145
- [60] H. Dimigen, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 453
- [61] F.M. Kimock, B. J. Knapp, *Surf. Coatings Technology* 56 (1993) 273
- [62] Geoffrey Dearnaley, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2518 – 2524
- [63] R. E. Shroder, R. J. Nemanich & J. T. Glass: Analysis of the Composite Structures in Diamond Thin Films by Raman Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 3738.
- [64] C. Ferrari & J. Robertson: Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095.
- [65] Casiraghi, A. C. Ferrari & J. Robertson: Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbon, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 085401.
- [66] G. Adamopoulos, J. Robertson, N. A. Morrison & C. Godet: Hydrogen Content Estimation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Visible Raman Spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 6348.
- [67] 三浦 健一・中村 守正 : ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析, 表面技術, 59 (2008) 203.
- [68] [www.tecan.co.uk](http://www.tecan.co.uk)
- [69] 石井啓資 : バイポーラ PBII 法により作成した DLC 膜の構造および機械的特性評価, 東京大学 修士論文 (2010)
- [70] <http://www.hidenanalytical.com>
- [71] C.K. Birdsall: *IEEE Trans. Plasma Sci.* PS-19 (1991) 65.

- [72] V. Vahedi and M. Surendra: Memorandum No. UCB/ERL M94/72 Electronics Research Laboratory University of California, Berkeley (1994), Submitted to Comput. Phys. Commun.
- [73] V. Vahedi, G. DiPeso, C.K. Birdsall, M.A. Lieberman and T.D. Rognlien: Plasma Sources Sci. Technol. 2 (1993) 261
- [74] C.K. Birdsall : Particle-in-Cell Charged-Particle Simulations, Plus Monte Carlo Collisions With Neutral Atoms, PIC-MCCM, TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL.19, NO.2, APRIL (1991)
- [75] Y. Miyagawa: PIC-MCC Simulation for Plasma Immersion Ion Implantation Processing, J. Plasma Fusion Res., 80 (2004) 126
- [76] 崔峻豪, 石井啓資, 熊谷知久, 加藤孝久, 稲吉成彦 & 芹澤一史 : バイポーラ PBII 法により作成した DLC 膜の構造および機械的特性評価, 日本トライボロジー学会 トライボロジー会議予講集 東京 2010-5, 83-84.
- [77] John Greenwo, , The correct and incorrect generation of a cosine distribution of scattered particles for Monte-Carlo modelling of vacuum systems, Vacuum 67 (2002) 217–222
- [78] S. H. Son, W. Lee, H. K. Lee, H. J. Kim & S. C. Park: Manufacturing Technology of m-Gear and Mold by Fe-Ni Alloy Electroforming, Advanced Materials Research, 291-294 (2011) 3032
- [79] Y. Miyagawa, H. Nakadate, M. Tanaka, M. Ikeyama, S. Miyagawa, Particle-in-cell/Monte Carlo simulation for PBII processing of a trench shaped target and a cylindrical target, Surface & Coatings Technology 186 (2004) 2–9

## 謝辞

本研究を行うにあたり、指導教官の崔准崔俊豪教授から、大変熱心で親切なご指導を賜りました。研究方針をはじめとして、多くのご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

加藤孝久教授には、研究会を通して多くのことを学ばせて頂きました。研究会でお話しされる内容はいつも興味深く、大学で研究する上でアカデミックさを追求することの大切さを学ばせていただきました。厚く御礼申し上げます。

野坂正隆 先生 には研究者としてのあるべき姿を学ばせていただきました。自ら実験を行い、真剣に摩擦試験機のモニターを見つめる姿が、普段の飲み会の席の雰囲気とは違って印象的で、よい刺激になりました。有り難うございました。

論文の完成度を高めるために、最後までアドバイスをしてくださった、高木先生、トロネ先生、三宅先生、名古屋大学の小坂先生にも感謝します。

プラズマの計算において、夜遅くに電話しても相談してくれた、ペガサスソフトウェアの田中さんにもお世話になりました。本審査後にも心配をしてくれました。ありがとうございました。

一緒に研究し、考察してくれた博士課程の平田君もありがとうございました。論文を完成までに多くの助けを受けました。

韓国の現代自動車から来たオムさんも大変な時、最後まで研究できる勇気をいただきました。ありがとうございました。

Raman 測定する際に多くの助けを与えた、下園もありがとうございました。

堀越さん、澤井さん、山内さんも大学院生活の中で多くの助けを受けました。ありがとうございました。

日本で楽しい生活ができようにしてくれた、副島君、松本さん夫婦にも深い感謝の気持ちを伝えたいと思います。良い友達になってくれてありがとうございました。

その他にも数多くの方のお陰で博士論文を完成させることができました。

ただ一人の日本人も知らずに日本に来ました。今では、多くの方々の支援を受けて、韓国に戻ります。本当にありがとうございます。お世話になりました。

最後に、大変な外国生活を一緒にした妻と家族にも感謝します。

2014年 2月 朴 元淳