

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

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

氏名：朴元淳

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon, DLC) 膜は、炭素を主成分とした非晶質膜であり、高硬度、低摩擦性、化学的安定性、低表面エネルギーなど優れた特性を有しており、マクロ部品からマイクロ・ナノ部品に至るまで、その耐久性、作動安定性のために応用されている。一方、摺動部の機械要素のほとんどは三次元形状を有しており、プラズマ CVD 法、スパッタ法など従来の DLC 成膜技術ではそれらへの応用は難しい。一方、プラズマ利用イオン注入成膜法 (Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D) はプラズマ中に基材を浸して負のパルス高電圧を印加することで、基材の周囲に形成されるイオンシース内でイオンを加速させてイオン注入または成膜を行う手法であり、基材の形に添ってイオンシースが形成されることから三次元形状の基材の表面処理が可能である。バイポーラ型プラズマ利用イオン注入成膜法 (バイポーラ PBII&D) は、正のパルス高電圧を印加し電子を引き込むことによりプラズマを発生させるため、高密度プラズマの発生や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可能性がある。一方、バイポーラ PBII&D 法を利用したマイクロスケールの三次元 DLC コーティングに関する研究報告は少なく、また、マイクロスケールの三次元 DLC コーティングのメカニズム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。本

研究では、バイポーラ PBII&D 法を用いてマイクロトレンチに DLC 膜を作成すること、マイクロ空間に作成された DLC 膜の特性をマイクロラマン分光分析より評価することを目的とする。さらに、プラズマシミュレーション手法を用いて、マイクロ空間でのプラズマ挙動を解析することで、マイクロトレンチへの DLC コーティングのメカニズムを明かにすることを目標とする。

## 2. 実験方法

電子線描画装置を用いてマイクロトレンチパターンを作製し、DLC 成膜はバイポーラ PBII&D 法により、DLC 膜の評価はマイクロラマン分光分析、走査型電子顕微鏡で行った。

## 3. シミュレーション手法

プラズマシミュレーションの手法である PIC-MCC 法は、電磁場の解析と荷電粒子の動きの解析には PIC (Particle-in-Cell) 法を用い、粒子の衝突の解析にはモンテカルロ衝突 (Monte Carlo Collision) 法を用いて解析する手法である。PIC-MCC 法を用いて本研究で用いた 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計算するためには、数十センチメートルオーダーのマクロ空間をサブ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。そこで本研究では、まずマクロ空間でのバルクプラズマを計算し、電極と接するセル (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 段階の計算手法を開発した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 マイクロトレンチへの DLC 成膜

#### 膜厚の評価

Fig.1(a)は負の高電圧が-0.5kV, Fig.1(b)は負の高電圧が-15kV での成膜結果である。図に示すようにマイクロトレンチの上面、側面、底面ともに DLC 膜が成膜されていることがわかる。負電圧により成膜率が異なるため成膜時間を調整し、各負電圧における上面での膜厚を 75nm と設定した。トレンチ形状に沿った均一なイオンシースの形成が困難であるため側面に作成される DLC 膜は他面に比べて膜厚が小さくなっていることがわかる。特に、-15kV の場合は上面と底面の膜厚は同等であるが側面での膜厚は非常に薄くなる。-15kV の場合にはトレンチマウスから入射され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。一方、-0.5kV の低電圧の場合、トレンチマウスから流入された低エネルギーのイオンが側面からの電界に追従しやすく、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-15kV の場合に比べて側面の膜厚が増えていると考える。

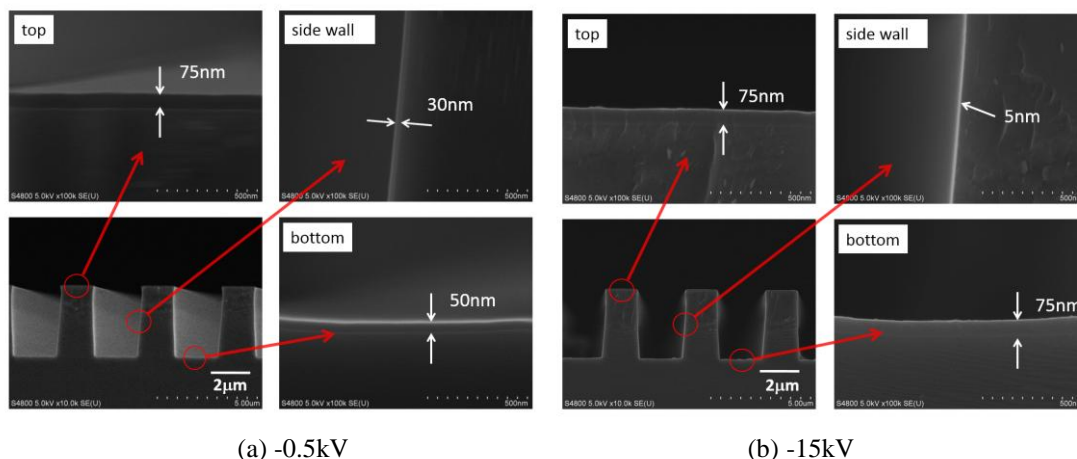


Fig. 1 SEM images of Micro trench-shaped pattern after the DLC coating: (a) low negative bias voltage (-0.5kV) and (b) High negative bias voltage (-15kV)

#### 膜構造の評価

トレンチ各面のラマンデータを先行研究の FWHM(G)と G ピーク位置の関係にプロットした結果を Fig.2 に示す. 側面では他面より FWHM(G)が大きく減少しており, 側面の DLC 膜は他面に比べて結晶性が高くなっていることを示唆している. -0.5kV の場合は, 側面の膜は上面と底面の膜に比べてより PLC 構造を有していることがわかる. -15kV で側面に成膜した膜の場合, G ピークが上面と底面に比べて高波数側にシフトされていることから膜は GLC 構造を持っていると言える.

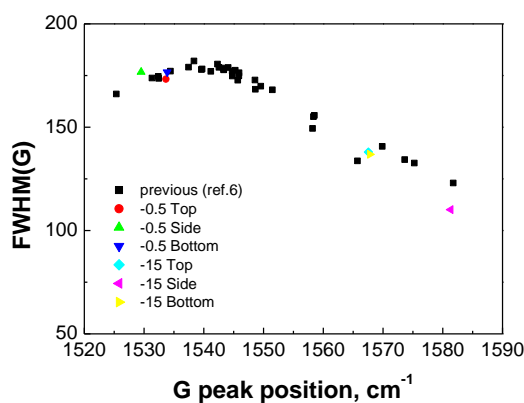


Fig.2 FWHM(G) as a function of G-peak position

## 4.2 プラズマ挙動解析 入射イオンフラックス

Fig.3 に負の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示す. 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. 一方, 側面では異なる傾向を示す.

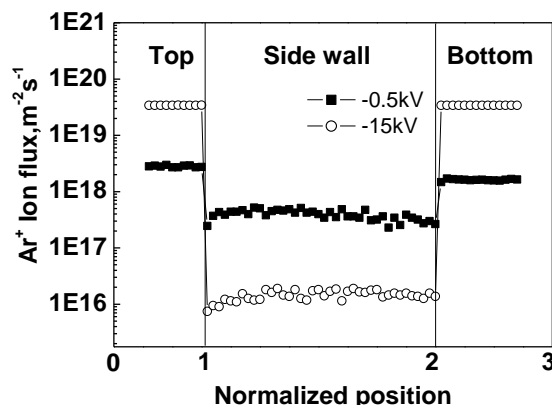


Fig.3 Ion flux at each position of micro trench-shaped pattern by low negative bias voltage (-0.5kV) and High negative bias voltage (-15kV)

#### イオンの入射エネルギー

側面で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、ラマン分光分析の結果では、-0.5kV の場合、側面でのイオンの入射エネルギーが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、膜内部において水素の脱離が起こりにくくなるためよりポリマーライクな構造、-15kV の場合も、側面では低いエネルギーのイオンが入射されるため側面において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波数側にシフトされることが予測されるがラマン測定の結果では逆に高波数側にシフトされている。これは、高電圧の条件でマイクロレンチに DLC 成膜を行う場合は通常の PBII 成膜プロセスだけ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。

#### スパッタリングの影響

他面からのスパッタリングによりマイクロレンチの側面に粒子が入射される場合、レンチの底面、向かい側の側面からの二つの場合が考えられる。側面に入射するイオンフラックスは底面からのスパッタリングによる効果が非常に大きい、底面からスパッタされて側面に入射されるイオンのエネルギーは非常に小さいことがわかる。高負電圧を用いてマイクロレンチ上に 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る。

## 5. おわりに

バイポーラ PBII 法によるマイクロスケールレンチ形状物への 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際、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挙動解析を可能にてマイクロレンチへの DLC 成膜メカニズムを明らかにした。