

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360072

研究課題名(和文) DLC 薄膜の 3 次元ナノコーティングおよびプラズマ挙動解析

研究課題名(英文) DLC Coating on a Micro/Nano-Trench by Bipolar PBII&D and Analysis of Plasma Behavior

研究代表者

崔 ジュン豪 (Choi, Junho)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30392632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000 円、(間接経費) 4,320,000 円

研究成果の概要(和文)：バイポーラ PBII法により、マイクロトレンチの全面にDLC膜を作成することができたが、トレンチの各面におけるDLC膜の膜厚分布・膜構造に不均一性が生じた。トレンチの上面と底面に比べて側面のDLC膜厚は薄くなり、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。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。負電圧-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比べ小さくなり、膜はよりPLC側に遷移する。負電圧-15kVの場合、側面のDLC膜は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わかった。

研究成果の概要(英文)：Diamond-like carbon (DLC) coating was deposited on a micro/nano-trench by bipolar PBII, and the structure of the DLC film across the overall surface region of the trench was examined by making use of their corresponding Raman spectra. The plasma behavior in surrounding of the trench was calculated with Particle-In-Cell Monte Carlo Collision Method. As a result, DLC film was successfully coated on the overall surface of the trench. When the applied negative voltage was -0.5 kV, the structure of DLC film on the trench-sidewall became more polymer-like carbon than those of the top and bottom surfaces did. This is because the ions, which strike the sidewall, tend to have less incident energy. Whereas in the case of -15 kV, the DLC film on the sidewall was more graphite-like, despite of its smaller incident ion energy in comparison to those of the top and bottom surfaces. This is attributed to sputtering effect from the bottom surface of the trench, as evidenced by the plasma simulation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：DLC膜 バイポーラPBII 3次元コーティング プラズマシミュレーション ラマン分光分析

1. 研究開始当初の背景

近年、内視鏡やカテーテル等の医療器分野や、マイクロロボット等のマイクロファクトリー分野では直径数 mm 以下のマイクロアクチュエータの需要が高まりつつあり、これらの用途をターゲットとしたマイクロギヤードモータが注目を浴びている。特に遊星歯車減速機の内歯車については、小型化を推進する上でのキーパーツであり、ステンレス鋼などで作られる歯車の摩擦・腐食は大きい問題となる。最近我々はマイクロギヤの射出成型用モールド(直径数百 μm ~数 mm)に関する研究を行っている。マイクロギヤ用モールドは、メッキプロセスにより膜を積み上げる方法で制作しており、材質としてはステンレスやニッケルなどを用いる。高圧で射出成型することによるモールドの摩耗や腐食の問題が大きい課題になっている。さらに、ナノテクノロジーの発展とともに、マイクロからナノメートルサイズのナノ・マイクロマシンを実用化する試みがなされている。たとえば Dugger らはフォトリソグラフィプロセスを用いて静電力を用いて高速で駆動するマイクロモータを制作した。マイクロギヤの材質であるシリコン表面は軟らかく、しかも親水性が高いことで凝着力が増し摩擦の増加とともにモータの駆動の軸となるピンジョイント部分で激しい摩耗が生じた。また、フォトリソグラフィ技術の代替技術として注目を浴びているナノインプリントリソグラフィプロセスにおいて、近年、パターン転写の性能は数 nm~数十 nm の超微細なレベルまで到達しているが、モールドと転写パターンとの離型プロセスにおいてパターン転写の失敗、信頼性の低下が最もクリティカルな問題である。

このような問題を解決する方法として、高硬度、低摩擦、耐腐食性、疎水性を有する固体薄膜による表面改質が有効であると考えられる。薄膜をマイクロ機械要素の表面に付与することで、マイクロ部品の機械特性、物理特性だけでなく電気特性、光学特性など様々な機能を高めることができる。機械部品の大きさが小さくなればなるほど体積に対する表面の割合が大きくなるサイズ効果により、表面性質の制御は一層重要になる。

一方、機械要素は、マクロスケールからマイクロ・ナノレベルに至るまで、ほとんどの場合、3次元の複雑形状を有している。プラズマを用いる気相蒸着により高硬度の固体薄膜を作成する場合、イオンは直線性を持ってプラズマ源から被コーティング物に到達するため、イオンの入射方向に垂直な面に2次元的にコーティングされることが一般的である。3次元の被コーティング物に固体薄膜を作成するためには、被コーティング物を回転させるための機構が必要となる。複雑な回転機構によって3次元コーティングが可能になったとしても、その被コーティング物の表面の凹凸のサイズが超微小化になり、また、

凹凸のアスペクト比が大きくなると、固体表面に形成されるイオンシースの重なりにより、マイクロ・ナノレベルの薄膜の3次元的な作成は困難である。

2. 研究の目的

本研究は、ナノスケールの3次元形状物の表面にダイヤモンドライクカーボン膜(DLC膜、Diamond-Like Carbon film)を均一にコーティングする手法を確立することを目的とする。DLC膜は、低摩擦性、耐摩耗性、離型性、耐腐食性に優れた硬質炭素膜であり、自動車のエンジン部品、工具、金型などの表面処理に使われつつある。また、実験的手法では求められないマイクロ・ナノ空間におけるプラズマの挙動をシミュレーション手法を用いて明らかにすることを目標としている。本手法の確立によって、マイクロ・ナノマシンの駆動部、マイクロギヤ、ナノインプリント用超微小金型の長寿命化・信頼性の向上が大いに期待できる。

3. 研究の方法

(1) バイポーラ型プラズマ利用イオン注入成膜法：本研究では、バイポーラ型プラズマ利用イオン注入・成膜法(Bipolar Plasma Based Ion Implantation and Deposition、以下、バイポーラPBII法)を用いてDLC薄膜の3次元ナノコーティングを行う。本手法では、被コーティング物に直接正の高電圧パルス($\sim +10\text{kV}$)を印加し、低ガス圧力下で高密度グロー放電プラズマを被コーティング物近傍に生成し、その直後に負の高電圧パルス($\sim -20\text{kV}$)を印加することにより被コーティング物の形状に沿って全方向からコーティングを行う手法である。正と負の高電圧を用いるバイポーラ手法を用いることで、従来プラズマの形成が難しいナノ空間に高エネルギーの電子を引き込むことが可能になり、ナノ空間において高密度プラズマの形成、それによる3次元ナノコーティングが可能であると考えられる。また、高電圧電極の下方にはRFアンテナを設けて正の高電圧パルスだけでは放電が消滅してしまう高真空領域においても安定なプラズマを得るようにした。

(2) バイポーラPBIIの成膜因子によるDLC膜の作成：Bipolar PBII法を用いたDLC薄膜の成膜因子としては、印加するパルスの形状(正・負高電圧パルスの大きさ、パルス幅、パルスの周波数および正と負パルス間のデューティなど)および原料ガスの種類・組成、ガス圧力などがあり、これらの成膜因子を制御することで、プラズマの制御、結果的にはDLC膜の特性の制御が可能である。様々な成膜因子によるDLC膜を作成・評価することにより、最適な3次元ナノコーティング(均一性、低い表面粗さ、高密着性)を行うための成膜条件を求める。

(3) 3次元パターンの製作およびパターン上へのDLC成膜：電子ビーム描画装置を用いる

ことで、シリコン基板上にナノスケールのトレンチパターンを製作する。パターンの製作は、東京大学の共通設備(VDEC)を利用する。また、前述の成膜因子によるDLC膜の特性評価から求めた最適な作成条件を用いて、ナノパターン上にDLC成膜を行う。

(4) 3次元DLCコーティングの特性評価：ナノスケールのパターンすなわちナノ空間に作成したDLC膜の場合、2次元平面上に比べてプラズマ密度、基板温度などが異なることが予測される。その違いにより平面上に作成したDLC膜の特性(表面粗さ、硬度、摩擦・耐久性)と異なる特性を示す可能性がある。たとえば、トレンチパターンの場合、イオンおよび電子の流入フラックスは上面、側面、底面で異なり、作成されたDLC膜の特性が場所によって異なってくる可能性がある。パターンの大きさがナノスケールになると、従来のマクロ・マイクロスケールの薄膜評価手法が適用できなくなる。本研究では、各々のDLC成膜条件に対し、膜の成膜率、膜厚の構造、表面特性の評価は走査型電子顕微鏡、ラマン分光分析、原子間力顕微鏡を用いて行う。

(5) シミュレーション手法を用いたナノ空間におけるプラズマ挙動の解析：バイポーラPBII法では、正の高電圧パルスでサンプルの周囲に高密度プラズマを形成し、これに負の高電圧パルスを印加することによりサンプル周囲にイオンシースを形成し、シース端からのイオンが負の高電圧を印加したサンプルに向かって加速されサンプルの表面に垂直に入射しイオンが堆積される。プラズマ密度が高くなるとイオンシースは薄くなり、形状に沿ったコーティングが可能である。しかし、複雑形状のサンプル、または高アスペクト比のトレンチなどへの薄膜コーティングは簡単ではない。コーティングの最適条件を見出す上で、サンプル周囲のシース形状、サンプルの各位置におけるイオンエネルギーなどを知る必要がある。また、これらは、前述した各成膜因子によって異なる。複雑形状の試料の周囲に形成されるイオンシースの複雑な形は、試料表面に入射するイオンのエネルギーおよびイオン束密度の均一性に強く影響し、表面組成の深さ分布あるいはコーティングの均一性や密着性に大きく影響する。プラズマ中の電磁場の空間分布を求め、イオン、電子、中性原子の動きを解釈し、上記の問題を解決する指針を得る上で、計算機シミュレーションは有効である。マイクロ・ナノスケールのパターンにおけるプラズマの正確な計測は困難であるため、本研究では、Particle-In-Cell法とMonte Carlo Collision法(PIC-MCC法)を組み合わせた手法を用いて、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、3次元ナノコーティングのメカニズムおよび最適な実験条件を見出す。

4. 研究成果

2段階の計算手法の開発：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、図1に示すように、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)における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。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接地、左と右はシムメトリー、下部の電極にはバイポーラパルス電圧を印可した。

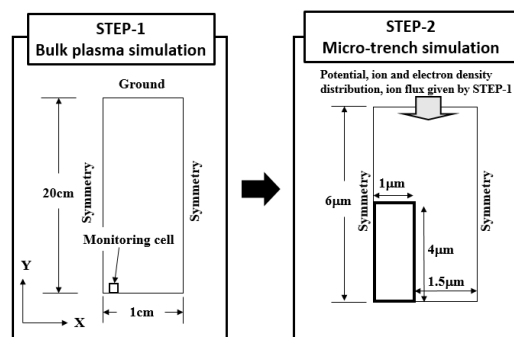
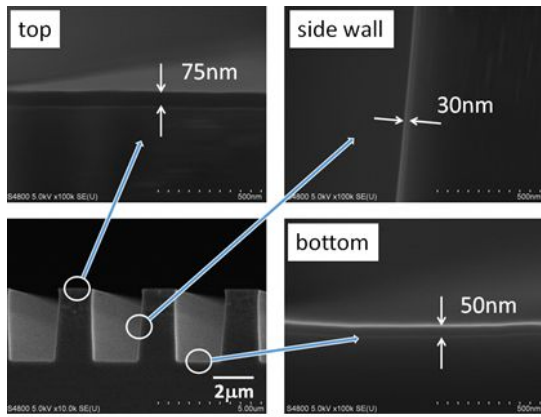


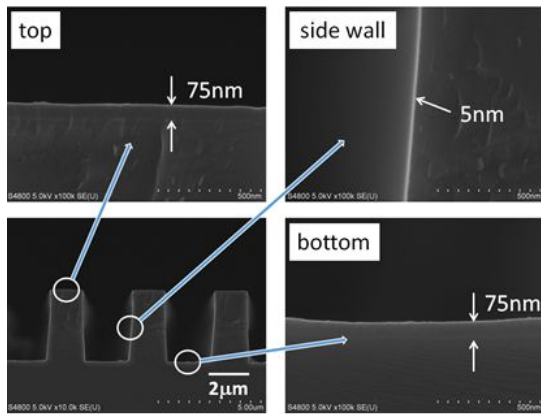
図1 2段階の計算手法

マイクロトレンチへの3次元DLCコーティング：図2にDLC成膜後のトレンチの断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す(図2(a)：負の高電圧-0.5kV、図2(b)：負の高電圧-15kV)。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。しかし、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、負電圧-15kVの場合に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(溝の入口)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。

膜構造の評価：トレンチ各面のラマンデータを先行研究(図中の○)のFWHM(G)とGピーク位置の関係にプロットした結果を図3に



(a)



(b)

図2 DLC 成膜後のトレンチの断面観察結果：
(a)負の高電圧-0.5kV, (b)負の高電圧-15kV

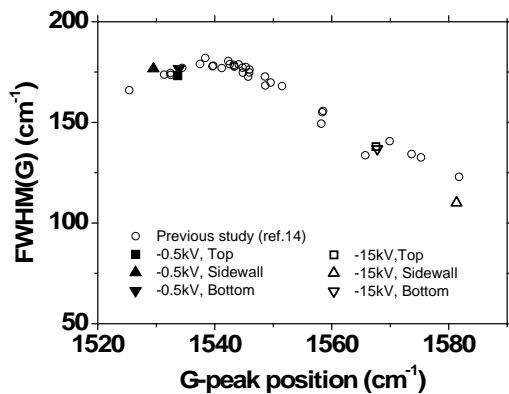


図3 FWHM(G)とG ピーク位置の関係

示す。-0.5kV の場合は、側面の膜は上面と底面の膜よりG ピーク位置が 1540cm^{-1} より小さくなることからトレンチの上面と底面に比べてよりポリマーライク (PLC) な構造を有していることがわかる。一方、-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グラファイトライク (GLC) な構造を持っていると言える。マイクロラマン分光分析からトレンチ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。しかしそのメカニズムを解明するために、マイクロトレンチにおけるプラズマ測

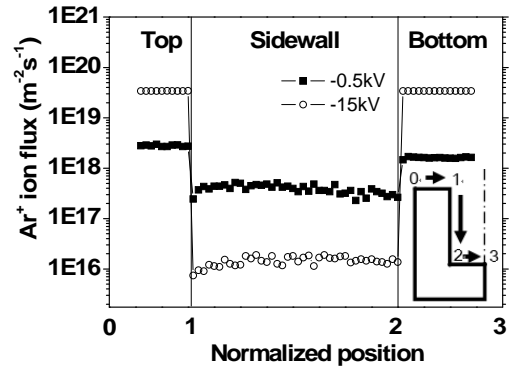


図4 負の高電圧パルスの印加時トレンチの各面に入射するイオンのフラックス

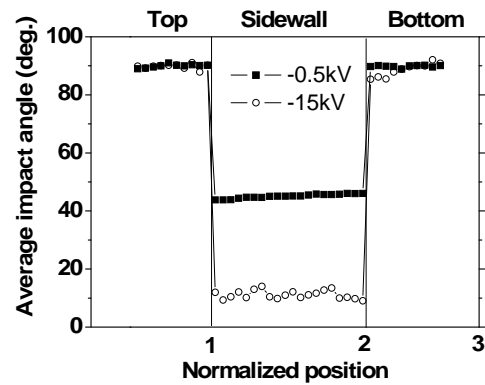


図5 トレンチの各面に入射されるイオンの入射角

定は不可能であるため、プラズマ計算を行う必要がある。

プラズマ計算-入射イオンフラックス：負の高電圧パルスを印加時のトレンチの各面に入射するイオンフラックスを図4に示す。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。実験から得られた-0.5kV と-15kV の膜厚比(図2参照)およびイオンフラックス比は同じ傾向を示した。

プラズマ計算-イオンの入射角：トレンチの各面に入射されるイオンの入射角を図5に示す。上面と底面にイオンは垂直に入射される。-0.5kV の側面の場合、およそ 45° 程度の角度で入射されることがわかる。一方、-15kV の場合、側面でのイオンの入射角は 15° 程度の小さい値を示すことからイオンは側面からの電界にほとんど追従できず入射されることがわかる。

プラズマ計算-イオンの入射エネルギー：トレンチの各面に入射されるイオンの入射エネルギーの時間変化を図6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。ラマン分光分析の結果(図3)では、-0.5kV の場合、

側面に作成される膜は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ように側面でのイオン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を示すと考えられる。一方、-15kV の場合も、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、-15kV のような高電圧の条件でマイクロトレンチに 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。このことから成膜の際、高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。

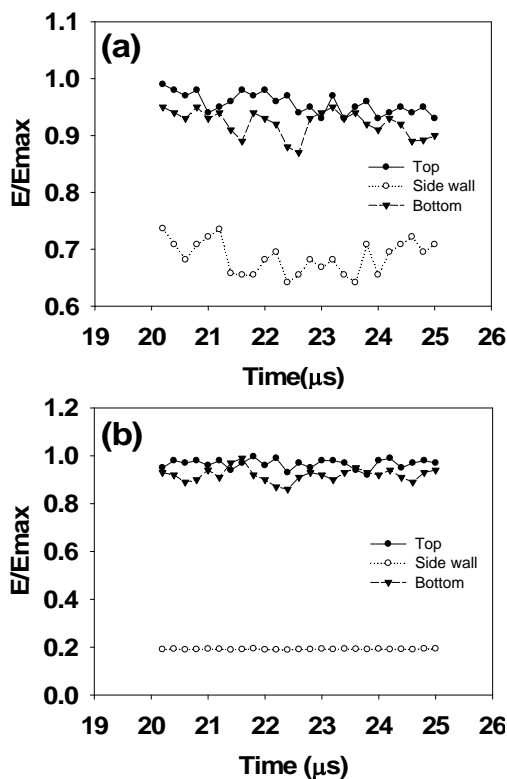


図6 トレンチの各面に入射されるイオンのエネルギーの時間変化:(a) -0.5kV, (b) -15kV

プラズマ計算-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トレンチの側面に粒子が入射される場合、トレンチの底面、向かい側の側面からの二つの場合が考えられる。図7はそれぞれの面でスパッタリングが起きた場合、そのスパッタされたイオンが側面に入射するフラックスを示す。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ことがわかる。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る。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 膜とは異なる特性を有することがわかる。

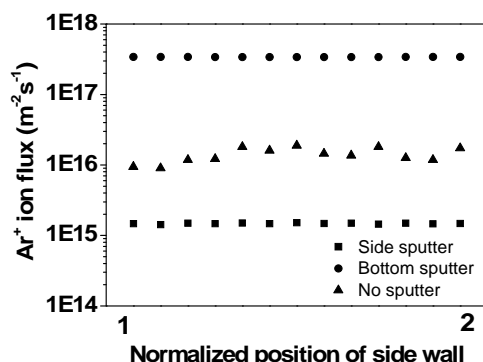


図7 トレンチの各面でスパッタされたイオンが側面に入射するフラックス

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

澤井周, 熊谷知久, 崔俊豪, 加藤孝久, 古典分子動力学法を用いた水素フリーDLC膜における表面構造のナノスケール解析, トライボロジスト, 査読有, Vol. 59, No. 2, 2014, pp. 110-117.

<http://www.tribology.jp/publication/journal/journal59.html>

平田祐樹, 朴元淳, 崔俊豪, 加藤孝久, バイポーラPBII法によるトレンチ形状物へのDLC成膜, トライボロジスト, 査読有, Vol. 58, No. 11, 2013, pp. 841-847.

<http://www.tribology.jp/publication/journal/journal58.html>

X. Chen, T. Kato, M. Kawaguchi, M. Nosaka, J. Choi, Structural and environmental dependence of superlow friction in ion vapor deposited a-C:H:Si films for solid lubrication application, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, Vol. 46, 2013, pp. 255304-1-255304-11.

doi:10.1088/0022-3727/46/25/255304

崔俊豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘, “ラマン分光法によるDLC膜の機械特性評価および予測(第1報) — トルエン原料ガスを用いたバイポーラPBII&D法により作成したDLC膜 —”, トライボロジスト, 査読有, Vol.58, No.8, 2013, pp.596-602.

<http://www.tribology.jp/publication/journal/journal58.html>

崔俊豪, マイクロ・ナノスケール3次元DLCコーティング, 月刊トライボロジー, 査読無, Vol.27, No.1, 2013, pp.16-18.

<http://tribology.press-shinjusha.co.jp/monthlytribology2013.htm#jan>

J. Choi, K. Soejima, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, Nitriding of high speed steel by bipolar PBII for improvement in adhesion

strength of DLC films, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 査読有, Vol. 272, 2012, pp.357-360.

doi:10.1016/j.nimb.2011.01.100

J. Choi, K. Ishii, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, Structural and mechanical properties of DLC films prepared by bipolar PBII&D, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol. 20, 2011, pp. 845-848.

doi:10.1016/j.diamond.2011.04.003

〔学会発表〕(計 17 件)

Y. Hirata, T. Kato, J. Choi, DLC Coating on a Trench-Shaped Target by Bipolar PBII, 10th International Conference on the Science of Hard Materials, 2014.3.14, Cancun, Mexico.

崔俊豪, マイクロ・ナノスケール三次元 DLC コーティング: 膜特性の評価およびプラズマ挙動解析, 第 16 回「トライボコーティングの現状と将来」シンポジウム 2014.2.28, 和光, pp.19-25.

平田祐樹, 朴元淳, 加藤孝久, 崔俊豪, バイポーラPBII法によるトレンチ形状物へのDLCコーティング—プラズマ挙動解析, 第 54 回 真空に関する連合講演会, 2013.11.27, つくば.

平田祐樹, 大西弘益, 加藤孝久, 崔俊豪, バイポーラPBII法によるトレンチ形状物へのDLCコーティング—膜の構造および機械的特性評価, 第54回 真空に関する連合講演会, 2013.11.27, つくば.

崔俊豪, 八田鉄也, 加藤孝久, 曲面形状物の表面上に作製したDLC膜の構造評価, 第5回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム 2013.11.6, 仙台, pp. 6PM1-C-2.

平田祐樹, 朴元淳, 下園隼人, 崔俊豪, 加藤孝久, バイポーラPBII法によるマイクロトレンチへのDLCコーティング, 第5回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム 2013.11.6, 仙台, pp. 6PM1-C-1.

Junho Choi, Takayuki Hibi, Takahisa Kato, Masahiro Kawaguchi, Raman Study of DLC Films prepared by Bipolar PBII&D, World Tribology Congress 2013, 2013.9.9, Torino, Italy.

S. Nakao, J. Choi, T. Sonoda, M. Ikeyama, T. Kato, Raman Evaluation on Structural Changes of DLC Films Prepared by Bipolar-Type Plasma Based Ion Implantation and Deposition, International Conference of Diamond and Carbon Materials 2013.9.4, Riva del Garda, Italy.

J. Choi, H. Tokioka, W. Park, Y. Hirata, T. Kato, DLC coating on a micro-trench using bipolar PBII, Collaborative Conference on Materials Research 2013, 2013.6.26, Jeju, South Korea, pp. 617.

朴元淳, 平田祐樹, 崔俊豪, 加藤孝久, プラズマシミュレーションによるマイクロトレンチ形状物への三次元DLCコーティン

グ解析, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2013.5.21, 東京, pp.E10.

崔俊豪, 時岡秀行, 朴元淳, 平田祐樹, 加藤孝久, バイポーラPBII法によるマイクロ・ナノスケールトレンチパターンへの三次元DLCコーティング, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2013.5.22, 東京, pp.E17.

平田祐樹, 朴元淳, 崔俊豪, 加藤孝久, トレンチ形状物への三次元 DLC コーティングおよびプラズマ挙動解析, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2013.5.22, 東京, pp.E18.

J. Choi, Three-Dimensional DLC Coating using Bipolar PBII, The 9th Cooperative and Joint international conference on Ultra-precision Machining Process in conjunction with The 7th Conference of Ultra-Precision (ELID) Technology Research Group, 2013.3.28, Jeju, Korea.

崔俊豪, 中原優也, 長藤圭介, 朴元淳, 加藤孝久, ナノスケールシリコンモールドへのDLC保護膜の形成, 第4回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2012.10.24, 北九州市, pp.157-158.

日比貴之, 崔俊豪, 加藤孝久, 川口雅弘, ラマンスペクトルを用いた 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, 2012.9.17, 室蘭, pp.407-408.

J. Choi, Y. Nakahara, K. Nagato, W. Park, T. Kato, Nanoscale 3-dimensional DLC coating as anti-sticking layer for nanoimprint lithography, Collaborative Conference on Materials Research 2012, 2012.6.26, Seoul, South Korea, pp.99-100.

W. Park, J. Choi, T. Kato, W. Lee, 3-dimensional DLC coating on microgear by bipolar PBII&D and plasma analysis, International Conference on Metallurgical Coating & Thin Films, 2012.4.26, San Diego, USA, pp.99.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

崔 ジュン豪 (CHOI, Junho)
東京大学・工学系研究科・准教授
研究者番号: 3 0 3 9 2 6 3 2

(2)研究分担者

加藤 孝久 (KATO, Takahisa)
東京大学・工学系研究科・教授
研究者番号: 6 0 1 5 2 7 1 6

(3)連携研究者

中尾 節男 (NAKAO, Setsuo)
産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・主任研究員
研究者番号: 6 0 3 5 7 6 0 5