

## 炭素材微細金型のフッ素イオン注入による表面改質

寺西 義一<sup>\*1)</sup> 石束 真典<sup>\*2)</sup> 長坂 浩志<sup>\*1)</sup> 近藤 ゆりこ<sup>\*1)</sup> 渡部 友太郎<sup>\*3)</sup>  
 森河 和雄<sup>\*4)</sup> 中村 勲<sup>\*5)</sup> 清水 徹英<sup>\*6)</sup> 三尾 淳<sup>\*7)</sup> 小林 知洋<sup>\*8)</sup>

## Carbon micro mold surface modified by the fluorine ion implantation

Yoshikazu Teranishi<sup>\*1)</sup>, Masanori Ishizuka<sup>\*2)</sup>, Hiroshi Nagasaka<sup>\*1)</sup>, Yuriko Kondo<sup>\*1)</sup>, Tomotaro Watanabe<sup>\*3)</sup>,  
 Kazuo Morikawa<sup>\*4)</sup>, Isao Nakamura<sup>\*5)</sup>, Tetsuhide Shimizu<sup>\*6)</sup>, Atsushi Mitsuo<sup>\*7)</sup>, Tomohiro Kobayashi<sup>\*8)</sup>

キーワード: ガラス状炭素, フッ素イオン, イオン注入

Keywords: Glass like carbon, Fluorine ion, Ion implantation

## 1. はじめに

最近, 微細金型は, 数百 nm レベルの加工精度が要求されると同時に, 離型性及び耐久性等の性能が求められる。従来の表面改質技術では, 潤滑性及び耐摩耗性を付与させるためには, 薄膜形成技術が一般に利用されている。微細金型への応用を目的とした場合, 高度な加工精度を維持するために, 数十 nm レベルの膜形成技術が必要となるが, 膜/基材間の密着力不足による剥離等の耐久性が課題となっている。そのため, 微細加工技術に適した新しい表面改質技術のアプローチが必須となっている。

一方, 通常のコモリの基材として, 潤滑・離型性に優れた黒鉛材料が使われることが多いが, 脆性材料であるため壊れやすいという欠点がある。ガラス状炭素 (Glass like carbon; 以下, GC という。) は, 黒鉛に比べて強度では優れた特性を有するが, 潤滑と離型性が劣る。著者らは, GC 基材表面にイオン注入することで, 黒鉛を発現させて潤滑性や離型性を兼ね備えた表面改質技術を開発し, 微細金型への応用を提案した<sup>(1)(2)</sup>。

開発した本技術により, 加工精度を維持し, コモりに離型用薄膜形成をする必要性がなく, 膜剥離の問題を回避した表面改質技術であることを示した。しかしながら, 上記方法は GC 表面を黒鉛化するため, イオン注入後に高い温度で再アニールすることが必須であり, このことが大きな欠点であった。

この問題を解決するため, 本稿では, 微細金型表面にフッ素イオン (F<sup>+</sup>) を注入することで, アニールなどの再処理を不要とした, 微細金型の表面に潤滑性を付与する手法を開発したので報告する。

## 2. 実験方法

2.1 基材と表面改質方法 基材としてガラス状炭素 (GC) を用いた。これはフラン樹脂を 1000°C の熱処理によって炭素化した後, 更に 3000°C で熱処理し, 難黒鉛化性炭素である GC とし, その後, この GC 表面を研磨して, コモリの基板とした。

研磨した GC 基板表面に離型性を付与するため, F<sup>+</sup>イオン注入による表面改質を行った。F<sup>+</sup>イオン注入条件は, 電流密度約 0.6 μA/cm<sup>2</sup>, 照射加速エネルギー 50-100keV 照射量 1 × 10<sup>13</sup> ~ 1 × 10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup> である。

2.2 改質特性評価 F<sup>+</sup>イオン注入による効果を評価するため, 同一サンプルの一部をアルミ板で覆って注入し, 注入部分と未注入部分を作製し比較した。スクラッチ試験機で摩擦係数を測定し, また撥水性を接触角計で測定し, 比較した。また, 離型性に及ぼす F<sup>+</sup>イオン注入量の影響を評価するため, 5mm × 5mm サイズの GC 基板を複数用意し, 注入量を変えた (0 ~ 1 × 10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup>) GC 基板間にシリコンゴムを流し込み, 加熱硬化させたサンプルを準備して, 引張試験機による引張強度 (離型性の力) を測定し, 比較評価した。

2.3 微細金型の作成と転写 改質した試料の表面に線幅約 300, 500, 1000nm の溝を収束イオンビーム (FIB) で作製して, 微細金型とした。これにシリコンゴムを流し込み, 70°C で加熱硬化させた後, 冷却させ, シリコンゴムを基板から剥離し, 転写の状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測した。

## 3. 結果・考察

イオン注入前後での接触角測定の結果は, 角度が 82 度から 85 度の間でわずかに下がる傾向であった。またイオン注入前後での注入面の粗さ測定を行った。イオン注入量が増

事業名 平成 19 年度 基盤研究

\*1) 表面技術グループ \*2) 東京大学 \*3) 広報室

\*4) 高度分析開発セクター \*5) 機械技術グループ

\*6) 首都大学東京 \*7) 城東支所 \*8) 独立行政法人理化学研究所

えるにしたがい、表面の二乗平均平方根粗さは約 1.5nm から 0.8nm へわずかに減少する傾向がみられた。これらの結果は平坦化による撥水性低下という一般的な傾向とは一致するが、実験目的である F<sup>+</sup>イオン注入による撥水性の向上はなかった。これは基材の GC 自身がある程度の撥水性を有して (85 度) おり、変化の割合は相対的に小さいため、表面の粗さの変化も少なかったため誤差の可能性もある。今後の課題としたい。

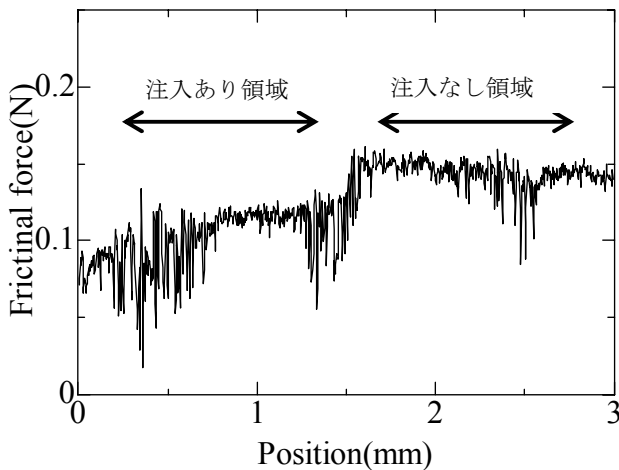


図 1. イオン注入有無による摩擦力測定結果

図 1 に GC 基板に F<sup>+</sup>イオンを注入(照射量  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)した後、スクラッチ試験機による摩擦力の測定結果を示す。注入あり領域では注入なし領域に比べ摩擦係数が減少していることが分かった。

次に F<sup>+</sup>イオン注入量による離型性の効果を評価のため引張強度を測定した。各種処理 GC 基板間の引張強度とイオンの注入量との関係を図 2 に示す。未注入に比べ、イオンの注入量が増えるにしたがい、引張力が下がり、離型性が向上することが分かった。また今回の実験では注入量が  $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> 以上ではほぼ横ばいになり、最適なイオン注入量が存在することが確認できた。

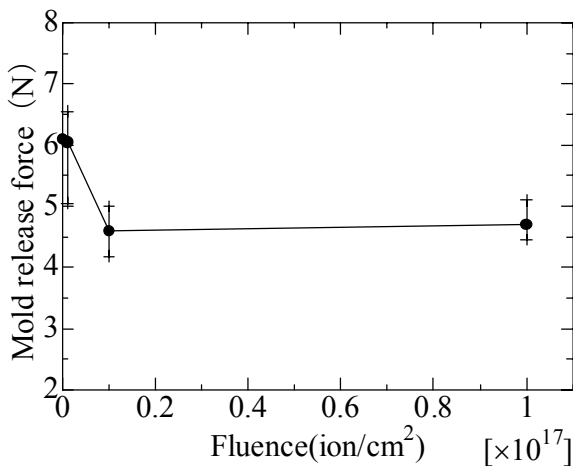


図 2. 引張力 (離型力) とイオン注入量依存性

以上の測定結果より、GC 基板に F<sup>+</sup>イオンを注入することで、離型性が向上することが分かった。

次に F<sup>+</sup>イオン注入した GC 基板を使用して、FIB による微細加工 (線幅数 1000-300nm, 深さ数 1000-300nm; アスペクト比: 1) した金型を試作した。その微細加工金型の SEM 観察像を図 3 に示す。

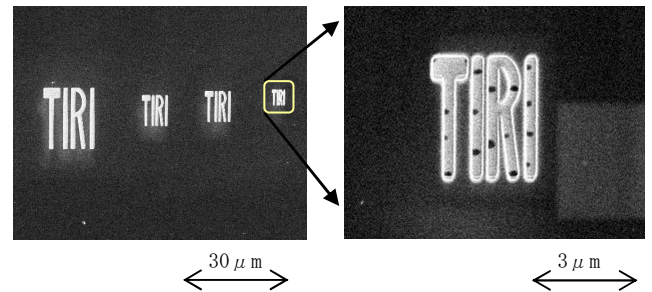


図 3. GC 微細金型

その後、転写物としてシリコンゴムを使用して、金型に流し込み、約 70℃ で加熱硬化させた。その後、冷却させ、シリコンゴムを基板から剥離し、走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した (図 4)。線幅が約 1000nm, 500nm 及び 300nm の金型で、離型性があり、問題なく転写ができることを確認した。

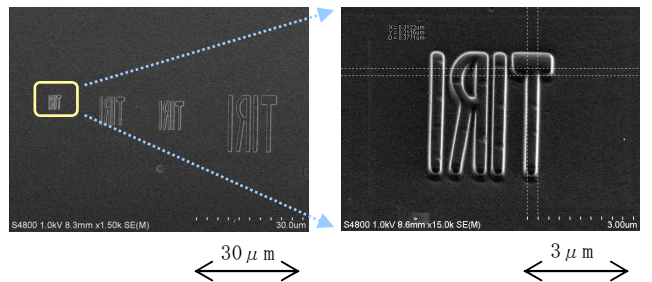


図 4. GC 微細金型の転写物の SEM 像

### 3. まとめ

GC 基板に F<sup>+</sup>イオンを注入することで、離型性を向上させた微細金型を試作することに成功した。また、本技術により、線幅約 300nm の金型でも離型と転写が可能であることを確認できた。

今後、本技術を微細加工技術分野の産業への応用を目指し、検討していく。

(平成 26 年 7 月 7 日受付, 平成 26 年 8 月 18 日再受付)

### 文 献

- (1) 寺西義一, 渡部友太郎, 長坂浩志: 「アルゴンイオンによる表面改質効果」, 東京都立産業技術研究センター平成 24 年度研究成果発表会要旨集, p.4 (2012)
- (2) 寺西義一, 渡部友太郎, 長坂浩志, 三尾淳, 田邊靖博: 「炭素材料表面のイオン照射による黒鉛性化」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.7, p.110 (2012)