

博士論文

新しい微粒子表面修飾法としての
多角バレルプラズマ化学蒸着法の創成

本多 祐二

新しい微粒子表面修飾法としての 多角バレルプラズマ化学蒸着法の創成

- 目次 -

第1章 緒言

1-1 身近な生活品に潜む新しい微粒子技術	1
1-1-1 日常の中の微粒子に潜む新技術	1
1-1-2 日常の中の微粒子に使われているナノ化技術	7
1-2 ウェットプロセスによる微粒子の表面修飾	8
1-2-1 無電解めっき法	9
1-2-2 含浸法	10
1-3 ドライプロセスによる表面修飾法と微粒子表面への適応	11
1-3-1 スパッタリング法	12
1-3-2 CVD 法	14
1-4 微粒子適応型ドライプロセスの問題点と本研究の目的	18
【参考文献】	20

第2章 多角バレルプラズマ CVD 装置の製作

2-1 はじめに	25
2-2-1 装置製作の構想と原理	25

2-2-2 装置の構成とその詳細	27
2-3 まとめ	40
【参考文献】	44
Appendix	45

第3章 多角プラズマ CVD 装置による PMMA 微粒子への DLC 膜修飾

3-1 はじめに	57
3-2 実験(板状試料表面への DLC 修飾)	59
3-2-1 試料の調製	59
3-2-2 物性評価	59
3-3 結果と考察(板状試料表面への DLC 修飾)	60
3-3-1 周波数 250 kHz と 13.56 MHz で生成された Ar プラズマの観察	60
3-3-2 250 kHz と 13.56 MHz で修飾した DLC 薄膜の特性	60
3-4 実験(PMMA 微粒子への DLC 修飾)	66
3-4-1 試料の調製	66
3-4-2 調整試料の特性評価	66
3-4-3 DLC 修飾微粒子試料の酸耐性試験	67
3-5 結果と考察(PMMA 微粒子への DLC 修飾)	68
3-5-1 PMMA 微粒子表面に修飾された DLC 膜の物性評価	68
3-5-2 DLC 修飾に及ぼす処理時間の影響	71
3-5-3 DLC 修飾した PMMA 微粒子の耐酸性試験	73
3-6 まとめ	76
【参考文献】	77

第4章 多角プラズマ CVD 装置による銅微粒子及び微小デバイスへの

SiO₂ 膜修飾	
4-1 はじめに	80
4-2 実験	81
4-2-1 試料の調製	81
4-2-2 物性評価	83
4-3 結果と考察	85
4-3-1 Cu 微粒子への SiO ₂ 修飾に及ぼす O ₂ ガスの影響	85
4-3-2 処理 Cu 微粒子の表面及び断面観察	90
4-3-3 Cu 微粒子へのプラズマ CVD 処理における処理時間と 高周波出力の影響	94
4-3-4 微小デバイスの表面修飾	108
4-4 まとめ	112
【参考文献】	114
第5章 結言	117
【参考文献】	122
研究成果の発表	124

第 1 章

諸言

1-1 身近な生活用品に潜む新しい微粒子技術

有史以前より人類の生活と切り離せない化粧品、食品、医薬品等は、微粒子と深い関わりをもっており、これらの生活用品の進歩は、種々の微粒子技術の発達によって成し遂げられている。最近では、ナノチューブ、フラーレンに代表されるナノ粒子は、未来技術を支える新材料の原材料として期待されている。ここでは、まず化粧品、食品、医薬品に使われている微粒子の特性や驚くべき微粒子技術について、その歴史と現代社会での役割を中心に概観する。

1-1-1 日常の中の微粒子に潜む新技術

微粒子は我々の日常生活において極めて身近な物質であるにも関わらず、その存在そのものを認識することは少なく、むしろ感覚的に意識されることが多い。例えば、化粧品、食品、医薬品等の粉体（微粒子集合体）を扱う時、手触り、肌触り、舌触りなどをつい気にすることがしばしばあるだろう。これら感覚的な部分は、微粒子のサイズやその表面状態に起因することが知られている。

微粒子は粒径によってミクロンサイズ（1～100 μm ）、サブミクロンサイズ（0.1～1 μm ）、ナノサイズ（1 nm～100 nm）に分類されている[1]。Figure 1-1 には、我々の日常生活においてなじみ深い微粒子とサイズの関係を示した。ミクロンサイズの微粒子は、パンなどに用いられている小麦粉、花粉症の原因物質である杉花粉などがあてはまる。サブミクロンサイズの微粒子は、様々な病気を発症させる細菌やウイルスなどがあげられる。また、ナノサイズでは、シ

リカコロイドやヘモグロビン、タバコの煙などが該当する。

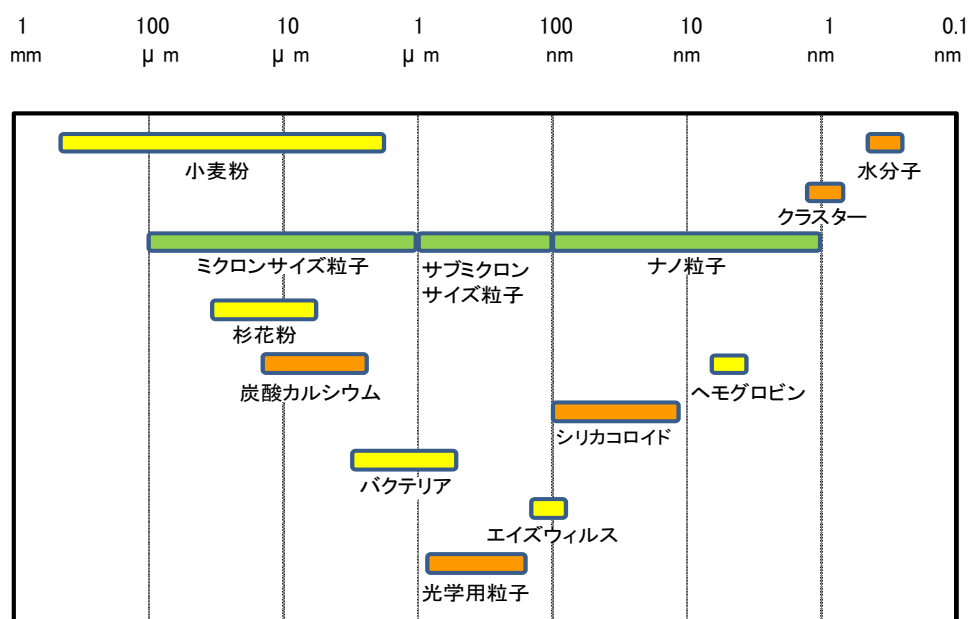


Figure 1-1 日常の中の粒子のサイズ.

今日、種々の技術革新（粉砕、分級、造粒、コーティング、改質、カプセル化等）によって、微粒子は様々な分野で多大な貢献をしている。以下に、日常我々が身近に使用している化粧品、食品、医薬品の具体例を示し、発展の歴史や現状を記す。

(1) 化粧品

化粧品としての微粒子の利用は、石器時代に使われていた化粧品顔料まで遡り、60万年程の歴史を有する。中国では約2000年前微粒子が化粧品として使われていた事実が認められており、我が国においても日本書紀に鉛白系の化粧品が用いられていたという記述がある[3]。現代において微粒子は化粧品の重要な原料であり、ファンデーション、パウダー、口紅などの仕上げ化粧品として主に用いられている。これは、微粒子が被覆性、着色性、給油性、吸水性、皮膚

への展延性、付着性などが優れている特性に起因する。最近では、皮膚への有害性[4]から、紫外線防御効果の高いルチル型酸化チタン微粒子などを配合した日焼け止めクリームが製造・販売されている（ルチル型酸化チタンは、3.2 eV のバンドギャップをもつ半導体材料であり、そのバンドギャップエネルギーに相当する紫外線を吸収する[2]）。一方、現代社会において化粧品は必需品であるとともに、ある意味趣向品でもある。そのため美や健康に対するニーズの広がりに伴い、化粧品に求められる要求は他種多様化しており、材料に用いられる微粒子も更なる機能向上が望まれている[5, 6]。機能性微粒子の利用例として、Figure 1-2 に日本メナード化粧品株式会社の報文より引用した立体ハリパウダーの写真を示した[www.menard.co.jp/]。立体ハリパウダーとは、板状微粒子の雲母チタン（パール剤）の反射光表面に球状のアクリル樹脂微粒子を均一に分散修飾させた複合微粒子である。雲母チタンの反射光の拡がりや、球状のアクリル樹脂粉体によって抑えられ、その結果メリハリのある立体感を生み出している。

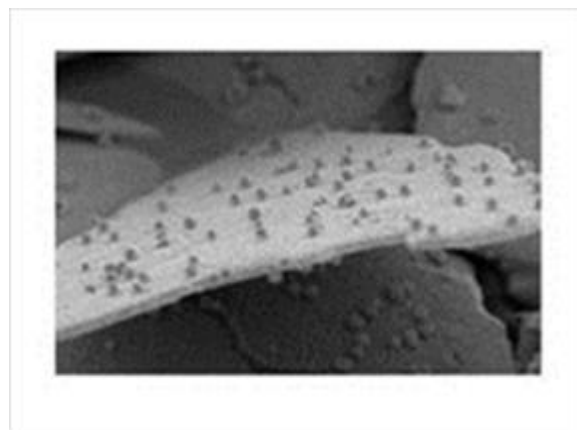


Figure 1-2 立体ハリパウダーの写真

[www.menard.co.jp/].

(2) 食品

食品の分野において微粒子と人間の付き合いも極めて長い。約 1 万年前の石器時代には穀物などの食物を石ですりつぶして微粒子化し、風力を利用して分級していた。我が国においても、縄文時代にこの技術が使われていた[3]。また、粉砕機の原型である臼と杵は、既に中国の夏王朝の前の時代（黄帝の時代）に考案された。一方、現代においても我々は微粒子から成る食品を数多く目にす

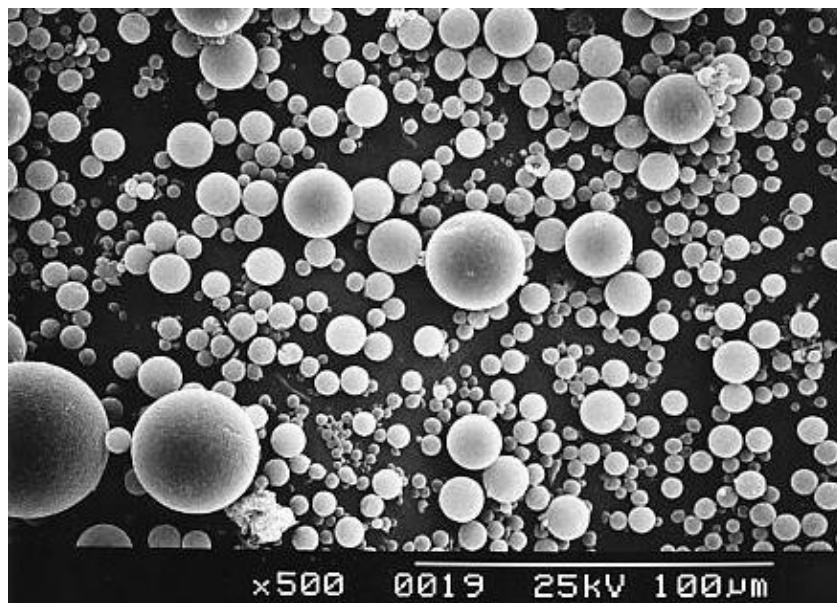
る。例えば、現状の食生活に欠かせない「小麦粉」は微粒子で構成される。食品の代表格である小麦粉では、まず粉碎と分級により堅い皮部と食用の内胚乳部が分離される。分離された内胚乳部は、段階的粉碎でより細かくされ、所定の粒径（平均径：数十 μm ）をもって小麦粉として市販される [7-9]。コーヒー豆も小麦と同じように種々の技術を駆使して微粒子化される。特に最近のインスタントコーヒーは、微粒子粉碎技術と瞬間冷凍技術の組み合わせによって製造されており [10]、お湯を濯ぐと同時に各種成分がしみ出して、香り豊かなおいしいコーヒーを楽しむことができる。これら微粒子に対する種々の技術進歩によって、よりおいしく、より豊かな食感の食品が数多く誕生している。今後も食品に対する更なる要求（食感向上、味の創出等）が求められるたびに、その基盤となる微粒子の機能化とそれを生み出す技術革新が益々重要になるだろう [11]。

(3) 医薬品

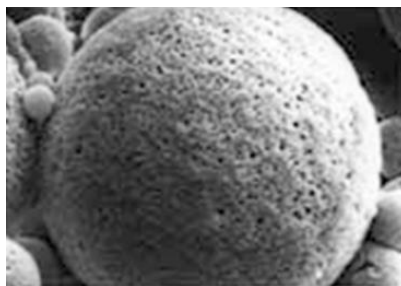
微粒子は医薬品として広く用いられており、微粒子の特徴を早くから利用したものが漢方薬である。飲みやすくするために、乾燥させた生薬を粉末化したのである。また、微粒子になった生薬を複数混合して、様々な効能を有する薬も調合されている。漢書の郊祀志には前漢の建始2年（紀元前31年）に薬用植物を意味する言葉を起源として、薬全体をあらわす「本草」という言葉が生じ、「本草待詔」という官職が設置されたと記されている [12]。後漢時代には中国最古の本草学の書である神農本草経が編纂され、後に梁の陶弘景がまとめた注釈書（本草経集注）が、以後の本草学の基本となった。中国における薬用植物や生薬の製法及び使用方法は、日本にも奈良時代頃に伝わり始めた。8世紀中頃には、鑑真和上が僧侶として律宗を日本に伝えると同時に、様々な種類の薬物を

運んできたと伝えられている。(もたらされた薬には、人参や甘草などの重要な生薬も含まれていた)。現代でも医薬品の70%は固形剤が占め、その約50%は各種微粒子技術を利用した錠剤である。錠剤工程は微粒子からなる原料成分の混合と一定形状への打錠を基本としており、その中核は粉碎や造粒及び被覆工程である。このうち造粒はハンドリングを容易とし、圧縮成形性、錠剤性を改善する。また、顆粒への被覆は薬物の溶融性を制御する。一方、最近微粒子技術を核にした薬剤の効用の向上がさらに要求されるようになった。この要求に対して、薬品のナノ化や微粒子の被覆化技術が注目をあびている[13, 14]。その一例として、Figure 1-3 (A) に武田薬品株式会社で開発されたマイクロカプセル化したリュープリンの電子顕微鏡像を示す[15]。リュープリンは、ドラッグデリバリーシステム (DDS) の研究から誕生した医薬品であり、現在、アメリカ、イギリス、ドイツをはじめ世界 90 カ国以上で服用されている。この医薬品は、乳酸・グリコール酸共重合体を基剤とした平均粒子径 20 μm のマイクロカプセルから成り、生体内で4週間かけてゆっくり分解吸収される (Figure 1-3 (B) 参照)。この特性により、主薬であるリュープロレリン酢酸塩濃度が一定に保たれ、1回の投与で4週間効能が持続する。さらにリュープリンは臨床的にも前立腺がんの退縮や排尿障害などの症状を改善することが明らかになり、近年では、高齢化とともに増加する前立腺がんの治療薬として各国で繁用されている。

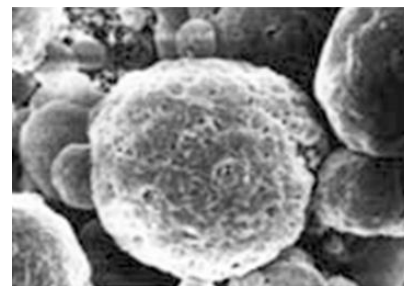
(A)



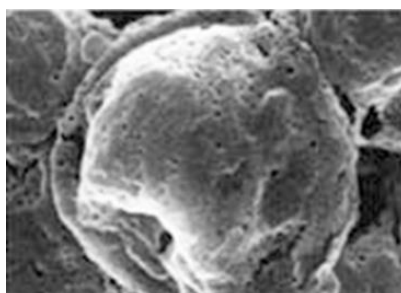
(B)



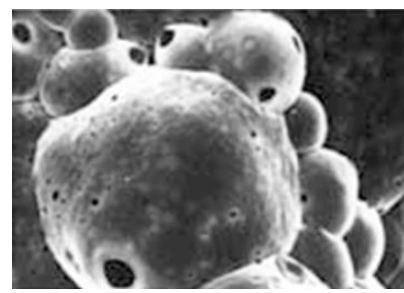
1日後



1週後



3週後



4週後

Figure 1-3 (A) マイクロカプセル化した電子顕微鏡像
(B)使用されてから4週間経過のリュープリンの電子顕微鏡写真.
[武田薬品工業株式会社提供]

1-1-2 日常の中の微粒子に使われているナノ化技術

バルクの物質を粉砕して小さくした微粒子は、バルク物質に対して大きな比表面積を有する。このことは、反応、溶解、焼結といった物質移動や熱移動に関係する化学反応にとって重要な意味を持つ。微粒子を更に小さくしてサイズがナノオーダー（ナノ粒子）に達すると、微粒子表面に存在する原子の割合が内部を構成する原子の割合に対し無視できなくなる。その結果、反応性、溶解性、焼結性等がバルク体に比べ極めて高くなる。上記した特性からナノ粒子は近年、種々の分野で研究・開発が進んでおり、例えば、化粧品の分野では酸化チタンや酸化亜鉛を用いた日焼け止めクリームやリン脂質などで作られたナノカプセル及び高純度フラーレンを応用した美白クリームなどが既に実用化されている。食品関連においても、ビタミンや脂肪酸などのナノカプセル化、固化防止剤としてのアルミナ・シリケートナノ粒子が利用されている。さらに、医薬品関連では錠剤に微粒子のナノ化が利用されており、最近ではナノカプセル化されたがん治療用製剤の臨床試験も行われている。

一方、ナノ粒子では「量子サイズ効果」と呼ばれる極めて興味深い特性が発現する。例えば、通常サイズの金（Au）の融点は 1336 K であるが、サイズが小さくなると、20 nm 程度の粒径から融点が低下し始め、2 nm ではバルク金より 500 K 以上融点が低下すると報告された[16]。一般に融点は物質固有の値である。つまり、ナノサイズの Au はもはや通常の「金」ではないと言っても過言ではない。最近では量子サイズ効果の応用研究が世界的にホットな研究テーマの 1 つとなっており、化学還元法で生成された金ナノ粒子から成る接点材料[17]やナノ粒子配線[18]は、既に一部は実用化されている。さらに、Au ナノ粒子は高い触媒活性を有することが明らかとなり[19]、センサー[20]等の分野においても実用化に向けた研究・開発が進んでいる。

ここまで、我々の身近に存在している微粒子（ナノ粒子も含む）の歴史と進歩について化粧品、食品、医薬品を代表例として述べてきたが、微粒子の利用は上記分野に留まらず、半導体材料、電子部品材料、触媒、光学材料、農薬等と幅広い分野に及んでいる[21-30]。現在、微粒子の用途は日進月歩で拡大しており、それに伴い微粒子への要求も多様化している。そのため、ある特性を持ったバルク材を微粒子化するだけでは、これらの要求に答えることが難しい。そこで微粒子の機能化が重要になっており、それに答える方法として表面修飾が注目されている。

1-2 ウェットプロセスによる微粒子の表面修飾

先にも述べたが、微粒子はバルク体と比較して比表面積が大きい特徴を有する。言い換えれば、微粒子の「表面」が「機能」を左右する重要な要素であると言える。このような観点から近年、各種ウェットプロセスによって異なる物質を微粒子の表面に修飾することで、微粒子に新たな機能を付加したり、機能を向上させる研究が盛んに行われてきている。微粒子の表面修飾形態は（1）薄

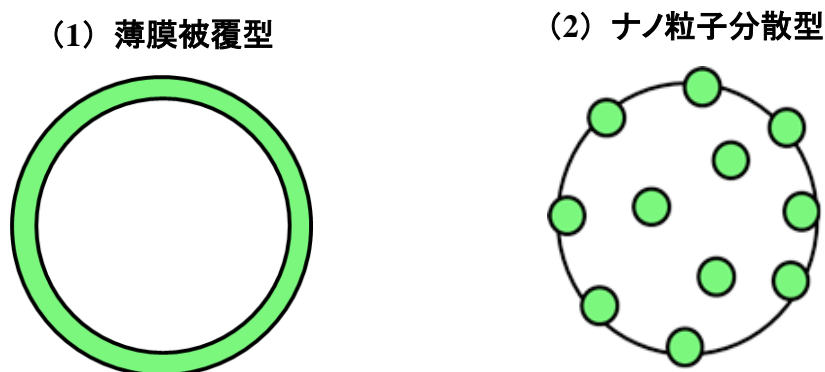


Figure 1-4 微粒子の表面修飾の種類(概念図).

膜被覆型と(2) ナノ粒子分散型に大別できる (Figure 1-4)。ここでは、薄膜被覆型として無電解めっき法[31, 32]を、ナノ粒子分散型として含浸法[33, 34]を例に挙げ、これらウェットプロセスによる表面修飾の方法と特徴を記す。

1-2-1 無電解めっき法

めっき法には、電気めっき法と無電解めっき法があるが、電気めっき法は、プラスチック等の絶縁性微粒子には不向きである。一方、無電解めっき法[31, 32]は化学めっきを微粒子表面で選択的に行わせ表面修飾する方法であり、絶縁性微粒子でもその表面修飾が可能である。ここでは無電解メッキ法について、最も代表的な銀鏡反応を例として概略を説明する (Figure 1-5)。まず、微粒子表面に付着した汚れを洗浄後、パラジウム (Pd) 触媒液及びスズ (Sn) 還元液を用いて Pd の触媒核を表面に形成させる。その後、銀 (Ag) メッキ液を用いて、

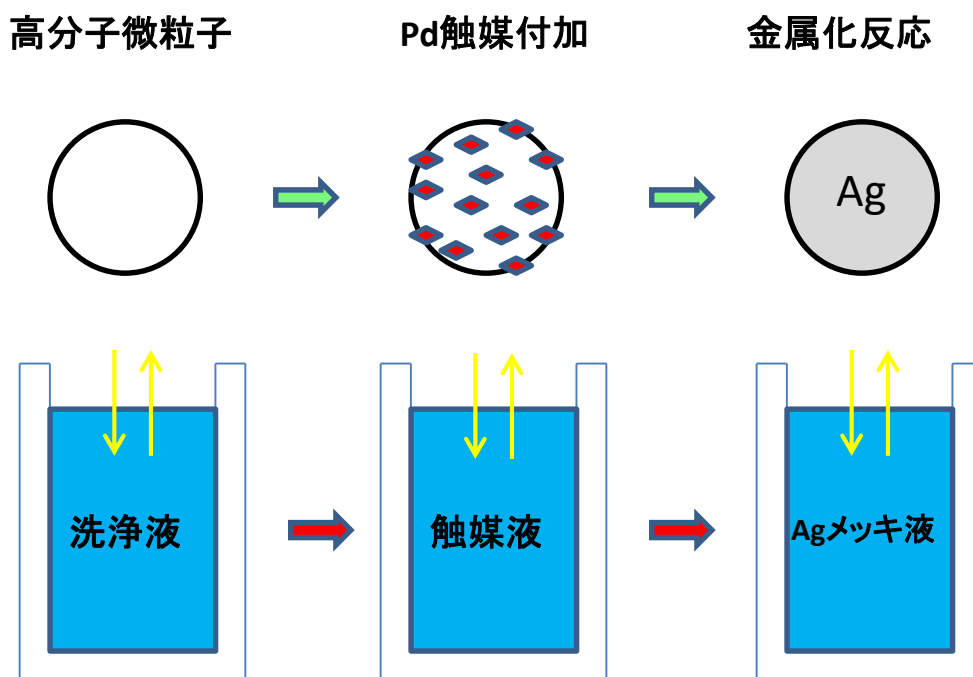


Figure 1-5 無電解めっき法による高分子微粒子の表面修飾工程(概念図).

Pd 核上で還元反応を進行させ、Ag 薄を微粒子表面に修飾させる。現在無電解めつき法を用いて Au、Ag、ニッケル (Ni) を修飾した微粒子が導電性微粒子として市販されており、液晶表示材料などのハンダ接合できない部分の電氣的導通に用いられている[31]。

1-2-2 含浸法

白金 (Pt) や Pd などの金属は医薬品や農薬などの合成触媒、自動車排ガス処理触媒、燃料電池電極触媒など社会的にも重要な反応に極めて有効な触媒材料であり、多くの分野で担持触媒として用いられている。ここでは含浸法[33-34]を例としてその手法を解説する。Figure 1-6には含浸法による Pt 触媒の製成法(概念図)の一例を示した。はじめに、前駆体である四塩化白金酸 (H_2PtCl_4) の溶液を水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液と混合させる (pH 調製) ことで、 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ゾルを形成させる。この水溶液に、金属酸化物や活性炭等の担体微粒子を懸濁する。次に、Pt 塩を担持させた担体をろ過・乾燥後、焼成還元することで Pt 担持触媒を製成させる。比較的小さな Pt や Pd ナノ粒子がこの方法で得られることから、含浸法は簡単な触媒調製法として広く用いられている。

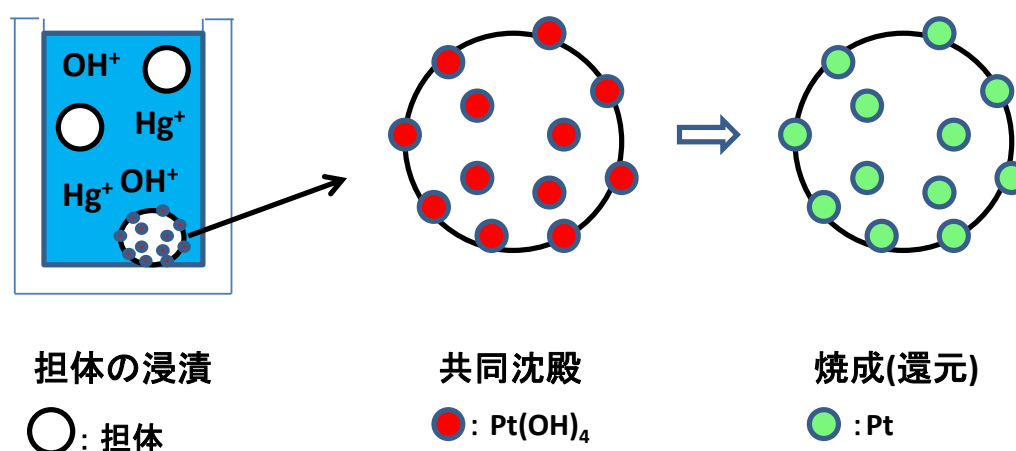


Figure 1-6 含浸法による Pt 触媒の製成法(概念図).

上記した無電解メッキや含浸法は様々な分野において広く使用されてきた。しかし、これらウェットプロセスにおいて、下記の問題が指摘されている。

1) 濃度や温度、攪拌条件等のパラメーターがあり、それぞれの厳密な制御は困難である。それ故、微粒子表面の構造をナノメートルオーダーで設計するのは難しい。例えば、含浸法による微粒子表面修飾では、用いられる錯体（担持金属の前駆体）の分解・還元に必要な焼成工程を含むため、担持したナノ粒子の凝集や成長が起こってしまう。

2) 多段階の作業工程（洗浄、めっき（含浸）、ろ過、乾燥等）を含むため、作業時間や人件費が嵩み、またウェットプロセスから出る廃液やその処理が環境負荷に繋がる。

3) SiO_2 や TiO_2 の酸化物等を市場の要求する膜厚 $0.1\sim 1.0 \mu\text{m}$ （電子デバイス含む。）で、微粒子の表面に均一修飾することが難しい。

4) カーボン系の膜を成膜できない。

1-3 ドライプロセスによる表面修飾法と微粒子表面への適応

上記のようにウェットプロセスは種々の問題を含んでいる。これに対して、ドライプロセスは、1) 表面修飾物質の構造のコントロールが比較的容易（各種パラメーターを制御しやすい）、2) 作業工程がシンプルであり、システム自体の全自動化も可能、3) 使用できる材料の制限が少ない、4) 環境負荷が小さい（廃液を生じない）ことから、ウェットプロセスに比べ非常に魅力的な表面修飾手法である。ここでは数あるドライプロセスの代表としてスパッタリング法、熱化学蒸着(Cheical Vapor Deposition (CVD))法、及びプラズマ CVD 法の原理と微粒子表面修飾への適応例を紹介する。

1-3-1 スパッタリング法

(1) スパッタリング法の原理

Figure 1-7 にスパッタリング現象の概念図を示す。数十 eV 以上に加速したアルゴンイオン (Ar^+) がスパッタリングターゲット (金属板等) に衝突すると、加速イオンはターゲット表面の標的原子と弾性散乱を起こす。これにより、入射イオンの運動エネルギーが標的原子に与えられる。このエネルギーが結晶格子によって形成されているポテンシャルバリアーを越えるために必要なエネルギーをうわまわる ($E > 3 \sim 7 \text{ eV}$) と、標的原子が格子点から弾き出される。弾き出された標的原子はさらに近くの標的原子と衝突を繰り返していく。このような衝突の連鎖をカスケード衝突といい、このプロセスを経て、標的原子が真空中に放出される現象をスパッタリング現象という。この現象を物質の表面修飾に適応したものがスパッタリング法[35-41]である。本法では放出された原子が指向性を有するため、平板材料等の 2 次元表面の修飾に適応されてきた。しかし、巨視的に 0 次元体であり、微視的に 3 次元体である微粒子の表面修飾では適応が難しかった。

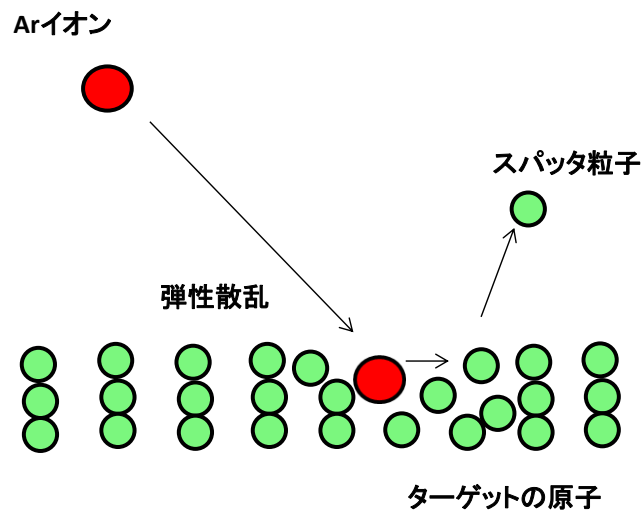


Figure 1-7 スパッタリング現象(概念図).

(2) 微粒子表面修飾への適応（多角バレルスパッタリング法）

最近、微粒子表面に金属等を修飾が可能なスパッタリング法が、富山大学水素同位体科学研究センターで開発された。それが多角バレルスパッタリング法である（Figure1-8 (A)） [42-58]。この方法は、微粒子の攪拌機構を導入した画期的なスパッタリング法である。以下に多角バレルスパッタリング法の概要とその応用例について述べる。

本法では、スパッタリング時に微粒子試料を導入した多角バレル（Figure 1-8 (B)）を回転、または振り子動作させる。この動作により、微粒子は効率的に

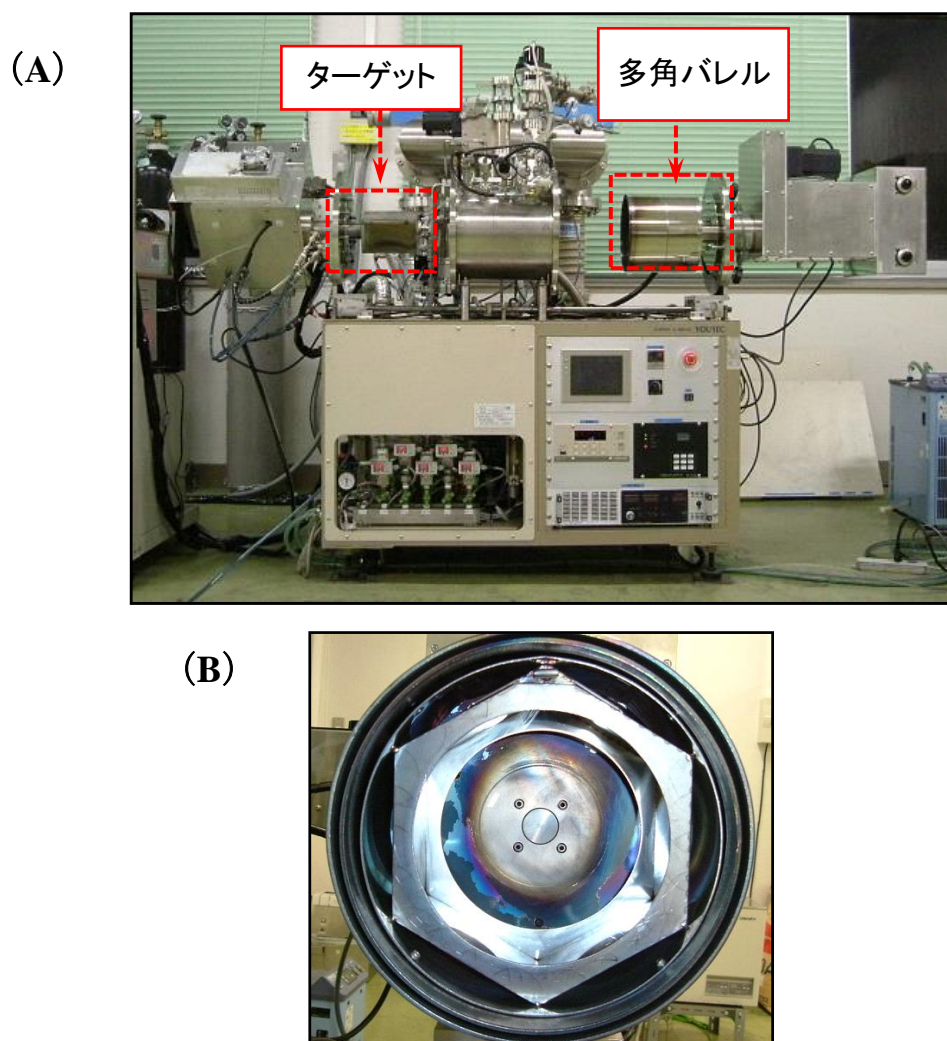


Figure 1-8 (A) 多角バレルスパッタリング装置の外観、及び(B) 多角バレル.

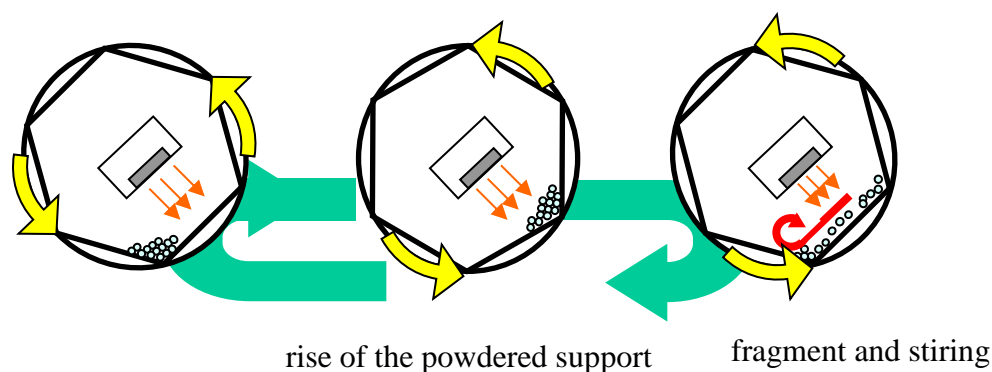


Figure 1-9 多角バレルスパッタリング法における粉体攪拌メカニズムの模式図.

攪拌される。また、微粒子がバレル内で上昇と落下を繰り返すために、凝集した微粒子を破壊できる (Figure 1-9)。この優れた攪拌機構により、微粒子の均一修飾が可能となった。さらに、本法ではスパッタリング条件によって修飾物の形状を薄膜、あるいはナノ粒子と選択できる[45]。

これまでに多角バレルスパッタリング法を用いた微粒子表面への金属[42-48]、合金[49-51]、金属酸化物[52-54]、炭化物[55]、窒化物[56]の均一修飾が報告されている。さらに、本手法を燃料電池用電極触媒[49, 50]や CO_2 のメタン化反応触媒[47, 57, 58]の調製に用いることで、従来にない高活性な触媒を得ることができる。これらの触媒は、いずれも近年問題となっている地球温暖化の主要因とされている CO_2 の排出削減に大きく貢献することが期待され、多くの産業分野から注目されている。

1-3-2 化学蒸着法

CVD 法には、ヒーター等で高温に加熱しながら処理する熱 CVD 法[59-63]とプラズマを用いて処理するプラズマ CVD 法がある[64-71]。ここでは、CVD 法の原理を述べたあと、CVD 法を微粒子表面修飾に適応させた Heat Chemical Vapor Deposition Methode with Fluidized Bed (FB-HCVD) 法[75-79]と Plasma

Chemical Vapor Deposition Methode with Fluidized Bet (FB-PCVD) 法[80-81]について解説する。

(1) CVD 法の原理

CVD における膜堆積過程は、(1) 気相反応過程、(2) 表面反応過程、(3) 堆積膜内反応過程の3つに大別される。Figure 1-10 に CVD 法による膜堆積過程を示す[72,73]。(1) 気相反応過程では、熱またはプラズマにより膜前駆体分子の解離、イオン化、再結合などが生じている。続いて(2) 表面反応過程では、気相から入射する様々な化学種やイオン種と材料表面の原子や官能基などと反応するとともに、生成した物質の表面拡散等により生成物質の堆積膜化が進行する。さらに(3) 堆積膜内反応過程では堆積した膜内部において近接する生成物質の原子や官能基同士による化学反応が進行して基板上に目的の膜が形成される。

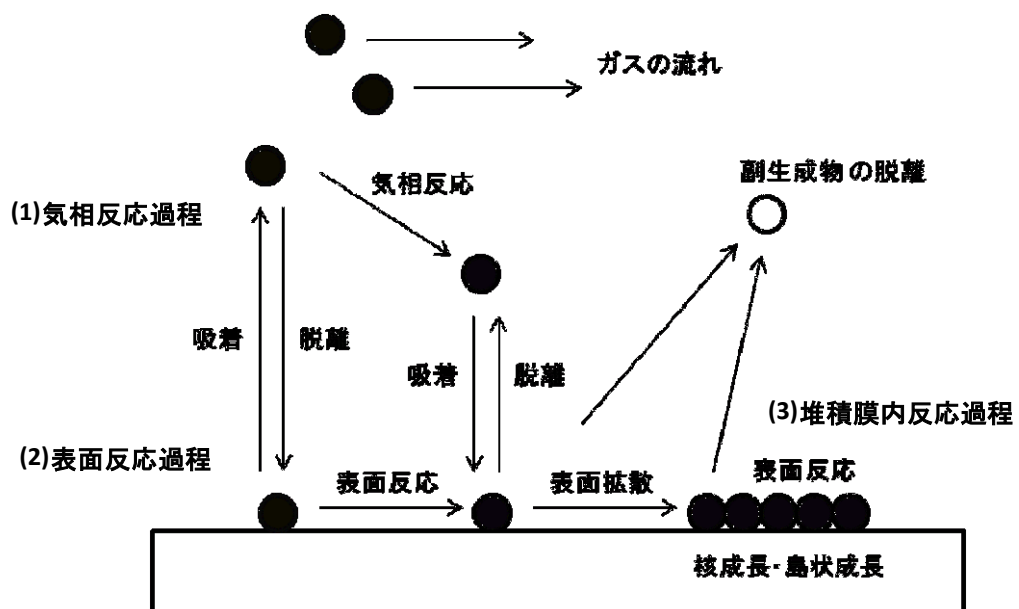


Figure 1-10 CVD 法における膜堆積過程[72,73].

CVD 法は、多くの薄膜作製法の中で多様性に富んだ手法であるが、それ故、反応機構が複雑で、現在でも詳細な反応機構解明が研究課題となっている。

(2) 微粒子表面修飾への適応 (FB-HCVD 法及び FB-PCVD 法)

Figure 1-11 に FB-HCVD 法のイメージ図を示す。この手法を一言で表現するならば、反応管であると同時にガスの流れにより微粒子を攪拌する機構 (フローセル) を備えた熱 CVD 法である。ここで用いられる攪拌ガスは、一般に Ar 等の不活性ガスである。システムはフローセル (石英管)、ガス導入管、ヒーター、排気系で構成される。例えば、微粒子表面に SiO_2 を修飾する場合、まずフローセル内に微粒子を投入する。その後、ガス導入管より攪拌用 Ar ガスと反应用ガス (SiH_4 及び O_2) を供給し、微粒子を浮遊させながらフローセルをヒーターで加熱 ($350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) する。これに対し加熱の代わりに低温プラズマを用いる手法が FB-PCVD 法である (Figure 1-12) [81]。低温プラズマとは、気体が電離した状態で、イオン、電子、ラジカル (中性粒子) から構成されている (自然界では雷やオーロラとして観察できる)。一般的に熱的に非平衡領域のプラズマであり電子温度は $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上と高いが、系全体における温度が低いのが特徴である。そのため低温下で励起状態のラジカルやイオンのエネルギーを用いて化学反応を促進できる。

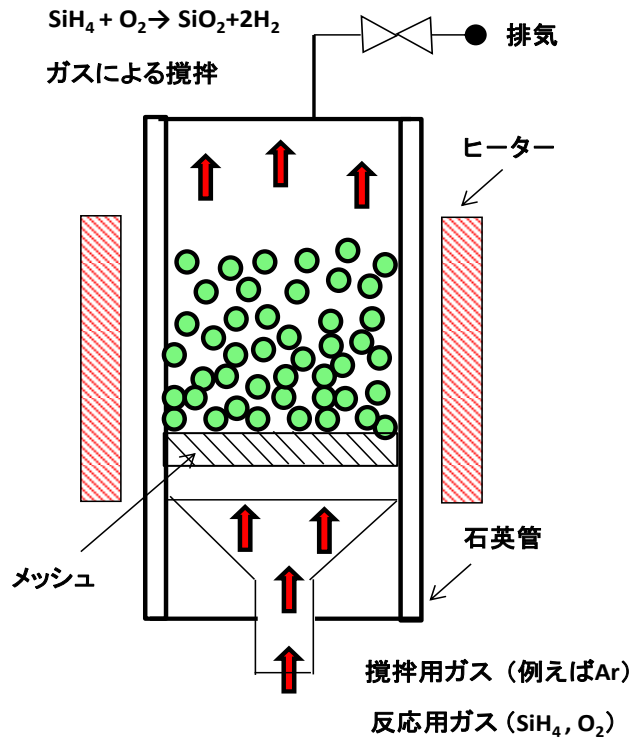


Figure 1-11 FB-HCVD のイメージ図.

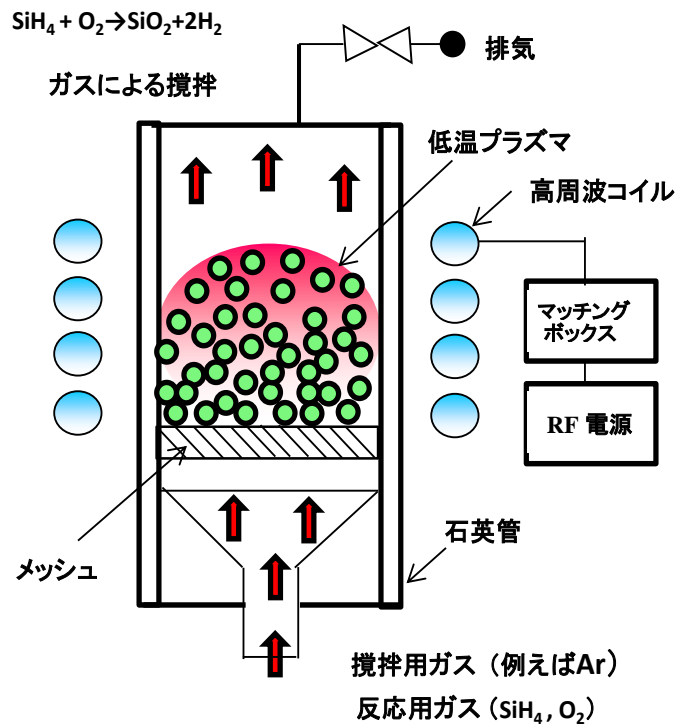


Figure 1-12 FB-PCVD のイメージ図.

1-4 微粒子適応型ドライプロセスの問題点と本研究の目的

既に述べたようにドライプロセスはウェットプロセスの問題点を克服できる極めて魅力的な表面修飾手法である。最近では微粒子表面に種々の物質を修飾可能なドライプロセス（多角バレルスパッタリング法、FB-HCVD 法及び FB-PCVD 法）の研究開発も進み、微粒子の機能化に向けた表面修飾技術は確実に進歩している。しかしながら、上記プロセスにも幾つかの問題点が存在する。それら下記に示す。

○多角バレルスパッタリング法：本法は金属材料を微粒子表面に修飾するには極めて優れた手法であり、サブミクロン粒径の微粒子まで取り扱える。しかし、1) 炭素材料や酸化物に代表される化合物のスパッタリングレートが極端に遅く、微粒子表面修飾に時間が掛る、2) 緻密なカーボン系の膜を修飾するのが難しい、といった問題がある。

○FB-HCVD 法及び FB-PCVD 法：CVD 法はスパッタリング法に比べ、一般的に炭素材料や化合物の材料表面修飾に適していることが知られている。これは修飾速度が速いことに起因する。しかし、微粒子適応型の FB-HCVD 法や FB-PCVD 法では、1) 攪拌用ガスによる微粒子の浮遊により反応管内への付着が起こる、2) 微粒子同士の凝集を防げない、といった問題があり、現状では特に 50 μm 以下の微粒子において個々の微粒子表面への均一な物質修飾は難しい。

本研究では、これらの問題点を解決するために、速い修飾速度で均一に炭素膜（例えばダイヤモンドライクカーボン：DLC）や酸化膜（例えば SiO_2 ）を微粒子表面に修飾できる手法の開発を目的とした。具体的には、成膜速度の速いプラズマ CVD 法と多角バレルスパッタリング法の優れた微粒子の攪拌機構を組み合わせた多角プラズマ CVD 法の創成である。

本論文は、上記目的に向けた研究成果をまとめたものであり、全5章から構成されている。第1章は緒言であり、本研究に至った背景、及び目的について述べた。第2章は、新たに製作した多角バレルプラズマCVD装置の概要を記す。第3章は、微粒子表面に炭素材料であるDLCを修飾することで、開発した装置の微粒子適応性について述べる。第4章は、微粒子表面にSiO₂を修飾し、修飾された膜の構造、及びその組成変化を詳細に述べる。第5章では、本研究で得られた知見を総括するとともに、今後の展望を記述する。

【参考文献】

- [1] 南條光章「微粒子・ナノ粒子」(2012年 高分子学会監修 共立出版).
- [2] 齋藤文良, 加納純也, 「粉」(2002年化学工学会監修 培風館).
- [3] 波多野重信, 山崎量平, 浅井信義「新訂版 初めての粉体技術」(2013年 森北出版株式会社).
- [4] Yun Shao, David Schlossman, Kobo Products, Inc., USA PCIA
Conference-Shanghai, China R.P. (1999)1-9.
- [5] 岡本亮, 日本化粧品技術者会誌 **44** (2010) 199-207.
- [6] 辻本広行, 粉砕分科会誌 **56** (2013) 52-58.
- [7] M.J. Ridout, M.L. Parker, C.L. Hedley, T.Y. Bogracheva, V.J. Morris, Carbohydrate
Polym. **65** (2006) 64-74.
- [8] P.M Baldwin, MC Davies, C.D Melia, Int. J. Biol. Macromole. **21** (1997) 103-107.
- [9] H. Park, S. Xu, K. Seetharaman, Carbohydrate Res. **346** (2011) 847-853.
- [10] 荒木徹也, 相良泰行, 日本冷凍空調学会誌 **83** (2008) 732-737.
- [11] 杉山滋, 缶詰技術研究会誌 **53** (2012) 640-646.
- [12] 小曾戸洋著「漢方の歴史」(1999年 大修館書店).
- [13] 福森義信, 粉砕分科会誌 **50** (2006/2007).
- [14] 砂田久一, 薬学会誌 **123** (2008)1087-1107.
- [15] A. Kamijo, S. Kamei, A. Saikawa, Y. Igari, J. Control Release **40** (1996) 269-276.
- [16] 内藤牧男, 阿部浩也, 野城清, 表面科学 **56** (2005) 748-753.
- [17] 小田正明, エレクトロニクス実装学会誌 **15** (2002) 523-528.
- [18] 中本昌美, エレクトロニクス実装学会誌 **9** (2006) 533-537.
- [19] 春田正毅, 表面科学 **26** (2005) 578-584.
- [20] 長岡勉, 椎木弘, 床波志保, 分析化学 **56** (2007) 201-211.

- [21] 米澤徹, 表面科学 **56** (2008) 712-717.
- [22] 辻本広行, 粉碎 **56** (2010) 38-49.
- [23] 大河原賢一, 薬剤学会誌 **7** (2011) 321-325.
- [24] 李東建, 三好隆志, 高谷裕浩, 河兌坪, 林照剛, 精密工学会誌 **71** (2005) 1415-1420.
- [25] 伊藤宏行, 松村淳司, 杉本忠夫, 東北大学工学研究所 **48** (1991) 129-139.
- [26] 石垣隆正, プラズマ核融合学会誌 **77** (2001) 1088-1093.
- [27] D. Zhao, H. Zhao, W. Zhou, Physica E. **9** (2001) 679-685.
- [28] A. Hasegawa, A. Kohyama, R.H. Jones, L.L. Snead, B. Riccardi, P. Fenici, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 128-137.
- [29] Y. Yang, J. Lan, X. Li, Mater. Sci. Eng. A. **380** (2004) 378-383.
- [30] 増田桂文, 金属学会 **76** (2006) 284-292.
- [31] 萩原謙, 稲葉裕之, 本間英夫, エレクトロニクス実装学会誌 **66** (2003) 322-325.
- [32] 新井房雄, 阿相秀孝, 小野幸子, 電気学会 **76** (2008) 187-190.
- [33] 森浩亮, 白仁田沙代子, 三浦祐生, 清水俊晶, 三村直樹, 島田真, 坂田孝, 森博太郎, 大道徹太郎, 山下弘巳, 日本金属会誌 **71** (2007) 840-844.
- [34] I. Kikuchi, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, J. Jpn. Petroleum Institute. **55** (2012) 206-213.
- [35] 金原粲「スパッタリング現象 基礎と薄膜・コーティングへの応用」(1987年 東京大学出版会).
- [36] 小林春洋, 「スパッタ薄膜 基礎と応用」(2001年 日刊工業新聞社).
- [37] 行村健「放電プラズマ工学」(2008年 オ-ム社).
- [38] 伊藤昭夫「薄膜材料入門」(1998年 裳華房).

- [39] 仁平宣弘, 三尾淳 「はじめての表面処理技術」 (2012年 技術評論社).
- [40] 筏義人 「表面の科学」 (1997年 産業図書).
- [41] 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一, 吉信淳 「ベ-シック表面化学」 (2013年 化学同人).
- [42] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, J. Alloys Compd. **377** (2004) 194-201.
- [43] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, J. Alloys Compd. **402** (2005) 227-232.
- [44] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, J. Alloys Compd. **441** (2007) 162-167.
- [45] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami, T. Abe, Vacuum **83** (2009) 575-578.
- [46] H. Yamamoto, K. Hirakawa, T. Abe, Mater. Lett. **62** (2008) 2118-2121.
- [47] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, Energy Environ. Sci. **2** (2009) 315-321.
- [48] M. Inoue, T. Nishimura, S. Akamaru, A. Taguchi, M. Umeda, T. Abe, Electrochim. Acta. **54** (2009) 4764-4771.
- [49] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 1479-1492.
- [50] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi, T. Abe, Vacuum. **83** (2008) 658-663.
- [51] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, J. Nucl. Mater. **320** (2003) 265-271.
- [52] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, Thin Solid Films. **513** (2006) 103-109.

- [53] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 157-161.
- [54] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue, S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27** (2007) 799-811.
- [55] S. Akamaru, H. Yamamoto, T. Abe, *Vacuum.* **83** (2009) 633-636.
- [56] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi, T. Abe, *Mater. Trans.* **49** (2008) 1638-1643.
- [57] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo, T. Abe, *App. Catal. A: Gen. in.* **470** (2014) 405-411.
- [58] A. Shima, M. Sakurai, Y. Sone, M. Ohnishi, T. Abe, 42nd International Conference on Environmental Systems, (2012) AIAA 2012-3552.
- [59] 稲垣秀哉, 下尾聰夫, 岡村清人, 本城国明, *日本セラミックス学会誌* **100** (1992) 1103-1108.
- [60] 片岡昌, 橋村雅之, *精密工学会誌* **60** (1994) 125-127.
- [61] 山本勉, 伊藤亨, 蒲池一喜, *日本金属学会誌* **50** (1986) 320-327.
- [62] 福井寛, *表面科学* **22** (2001) 9-18.
- [63] V.K. Tomar, D.K. Gautam, *Mater. Sci. Semiconductor Process.* **10** (2007) 200-205.
- [64] K.L. Kolipaka, V. Brueser, R. Schlueter, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, T. Strunskus, F. Faupel, *Surf. Coat. Technol.* **207** (2012) 565-570.
- [65] 柴田尚, 石井芳朗, 小林邦明, *日本金属学会誌* **10** (1990) 1112-1119.
- [66] K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, *Thin Solid Films* **390** (2001) 88-92.
- [67] K. Schadea, F. Stahra, Rfhleckea, Steinke, R.H. Richter F. Schopper, K. Heinzinger, J. Hartung, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 364-367.
- [68] 村上秀夫, 長井燈文, 色川徹, 吉田豊信, 証和夫, *日本セラミックス学会誌* **97** (1989) 49-55.

- [69] K. Teshimaa, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, *Vacuum* **66** (2002) 353-357.
- [70] K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, *Thin Solid Films* **390** (2001) 88-92.
- [71] 和住光一郎, 瀧上健児, 上松和夫, 古賀義紀, 田中章浩, 石川島播磨技報 **44** (2004) 332-337.
- [72] 井上泰志, 高井治, *プラズマ・核融合学会誌* **76** (2000) 1068-1073.
- [73] 川口春馬監修 「微粒子・粉体の最先端技術」(2000年 株式会社シーエムシー).
- [74] J.R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Eng. J.* **73** (1999) 61-66.
- [75] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 3625-3635.
- [76] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Powder Technol.* **101** (1999) 43-55.
- [77] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Sci.* **50**(1995) 3615-3624.
- [78] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 3625-3635.
- [79] C. Vahlas, B.g. Caussat, P.S. George, N. Angelopoulos, *Mater. Sci. Eng. R* **53** (2006) 1-72.
- [80] H. Hody, J.-J. Pireaux, P. Choquet, M. Moreno-Couranjou, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010) 22-29.
- [81] R. Hong, J. Ding, H. Li, *China Particuology.* **1-4** (2003) 162-167.

第 2 章

多角バレルプラズマ CVD 装置の製作

2-1 はじめに

第 1 章で述べたように、本研究の目的は多角バレルプラズマ CVD 法の創成である。本章では、まず、多角バレルプラズマ CVD 装置の構想と原理について装置の全体写真等を用いて概観する。次に、装置を構成する各ユニットについて、その役割と機構について述べる。

2-2 多角バレルプラズマ CVD 装置の設計と製作

2-2-1 装置製作の構想と原理

(1) 装置の構想

多角バレルスパッタリング法[1]で開発された攪拌機構は極めて優れており、サブミクロン粒径の微粒子まで均一修飾を可能にしている。また、プラズマ CVD で用いられる低温プラズマは、プラズマ中で生成する励起状態のラジカルやイオンの振動エネルギー及び衝突エネルギー、さらには高温の電子 (2000 °C 以上)

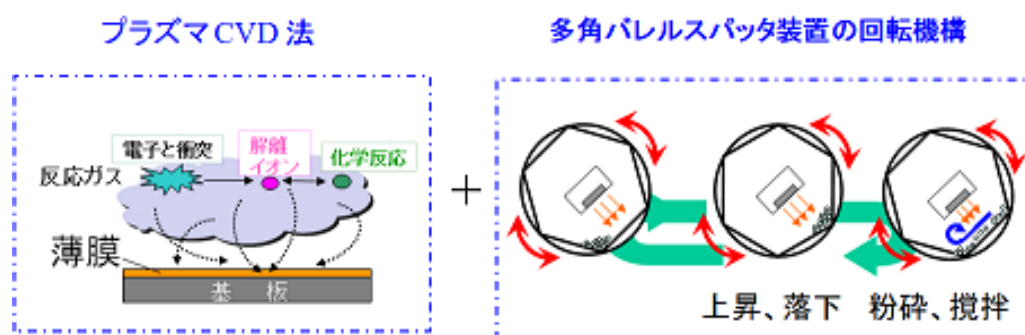


Figure 2-1 多角バレルプラズマ CVD 装置の開発構想.

を各種の化学反応に適用するため修飾速度が速く、かつ緻密な膜を形成できる。そこで、この二つの技術を融合させた多角バレルプラズマ CVD 装置を発案した (Figure 2-1)。

(2) 原理

多角バレルプラズマ CVD 法の原理を簡単に述べると、回転または振り子動作している微粒子を入れた多角バレルの表面に低温プラズマを発生させ、前駆体ガスを供給することによって目的物質を微粒子表面に修飾する手法である。

Figure 2-2 に多角バレルプラズマ CVD 法の原理図を示す。アースに接地したガスシャワー電極より、バレル内に前駆体ガス (この場合、トルエン: C_7H_8) とプラズマ安定源 (Ar ガス) を供給する。高周波 (RF) 電源から供給される出力を

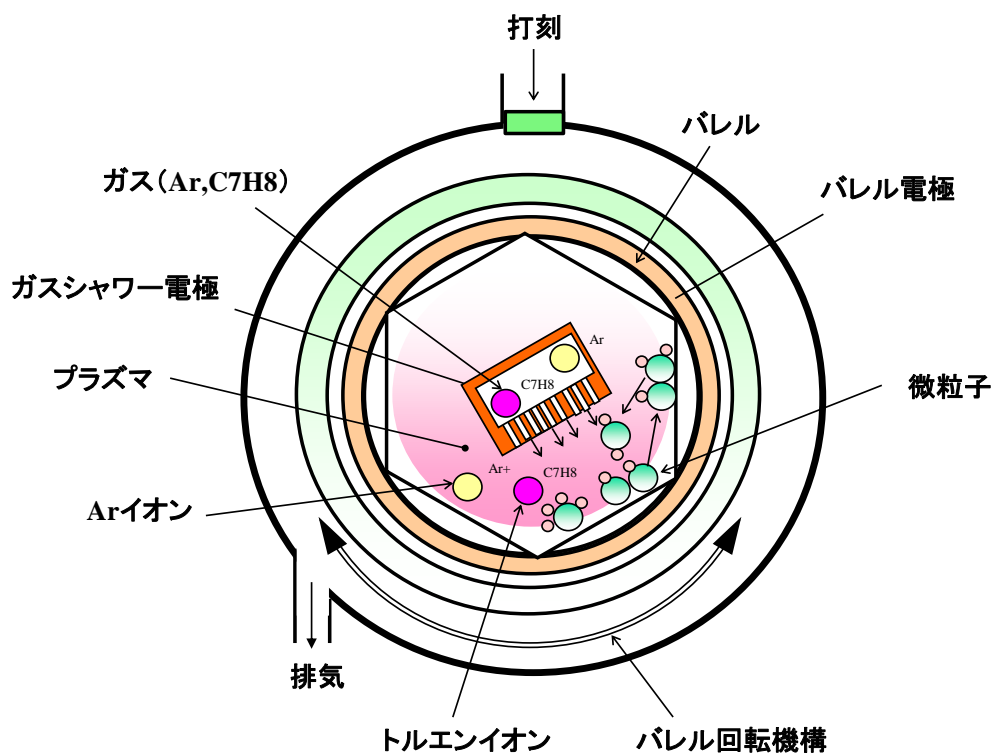


Figure 2-2 多角バレルプラズマ CVD 法の原理図.

バレルに印加すると低温プラズマ (Ar^+ 、 C_7H_8^+ 及びそのフラグメントイオンと高温の電子が共存した状態)が発生する。このとき、RFを直流(DC)に変換して、電圧を測定すると、バレルはマイナス(-)電位に、ガスシャワー電極はプラス(+)電位となる。実際は(ガスシャワー電極がアースに接地されているのでゼロ電位である)。プラスに帯電した各種イオンは、直流成分の電圧(V_{DC})換算で数百Vの電圧でバレルに引きつけられると同時に、プラズマ内の電荷的中性条件を保つため電子もバレル側に集まる[2]。バレルに到達した C_7H_8^+ やそのフラグメントは電子のポテンシャルが加わることで、回転しているバレル内で攪拌されている微粒子表面上で目的物質(この場合DLC)に変換される。

2-2-2 装置の構成とその詳細

上記した多角バレルプラズマCVD法の原理に基づいて、まず真空チャンバー

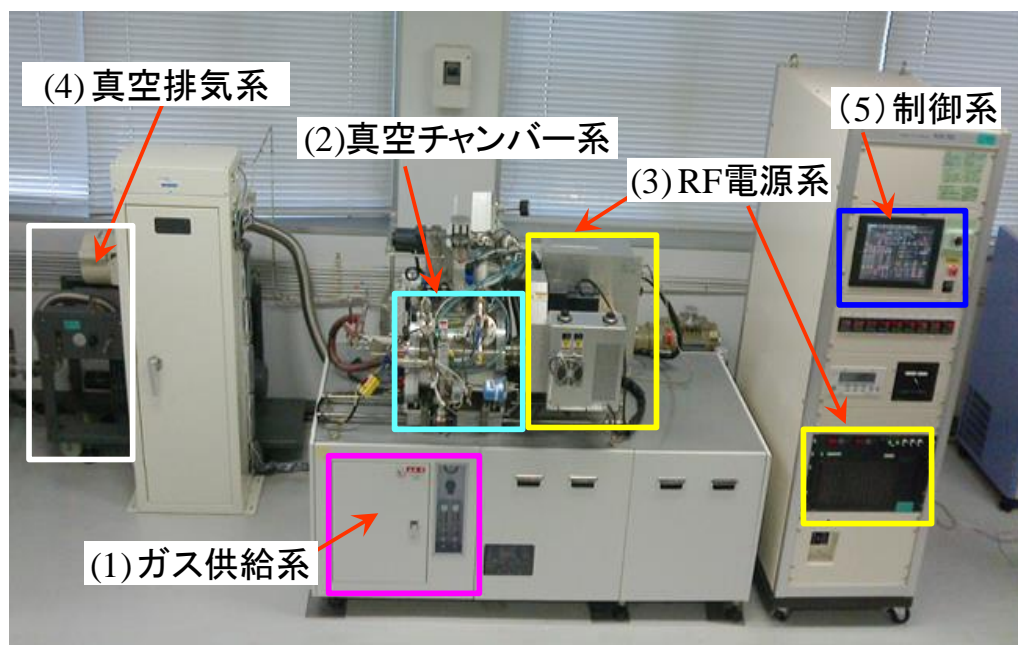


Figure 2-3 多角バレルプラズマ装置の外観写真.

内部の機械的構造について設計した。バレルとその攪拌機構は、多角バレルスパッタリング装置作成時に設計した図面を利用した。次に、装置全体の電気回路（制御系を含む）を設計した。Figure 2-3 に製作した装置の外観写真を示す。本装置は写真に示すように、(1) ガス供給系、(2) 真空チャンバー系、(3) 高周波電源系、(4) 真空排気系、(5) 制御系で構成されている。以下で構成の説明をする。

(1) ガス供給系

ガス供給系は、液体の前駆体を気化させてチャンバー内に安定供給する役割と、各種ガス (Ar、N₂、O₂) と蒸気圧の小さい前駆体ガス (50 °C:100 torr) を混合する役目を担っている。Figure 2-4 にガス供給系のダイヤグラム図を示す。ガス供給系は、前駆体ボックスとガスコントロールボックスで構成されている。

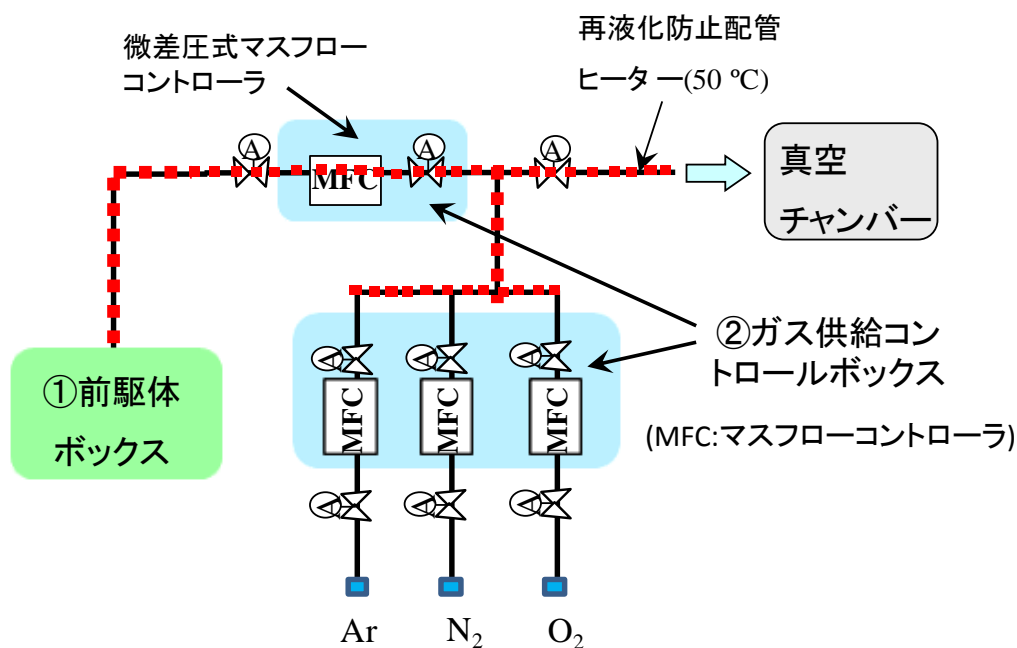


Figure 2-4 ガス供給系のダイヤグラム図.

1) 前駆体シリンダーボックス

Figure 2-5 に示すように、前駆体ボックスの中には2本の真空対応ステンレス製ボトルが設置されている。本論文第3章と第4章で使用する DLC 修飾用のトルエン (C₇H₈) と SiO₂ 修飾用のヘキサメチルジシラザン (HMDSN) がそれぞれ入っている。これらの容器の外部にはヒーター (50 °C) が設置され、ボトル内の前駆体を気化させることができる。

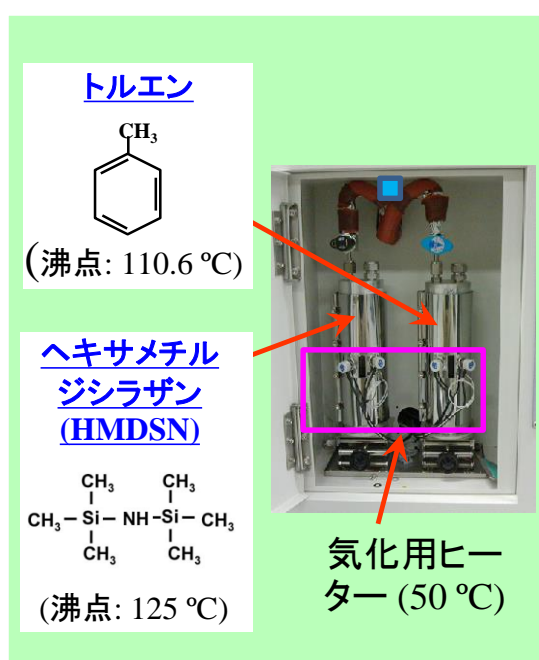


Figure 2-5 前駆体ボックス内の写真.

2) ガスコントロールボックス

気化した前駆体ガスは、ガスシリンダーボックス内に取り付けられた微小差圧マスフローコントローラにより、一定の流量で真空チャンバーに供給される。微小差圧マスフローコントローラは、1次圧 (ボトル内の圧力) と2次圧 (チャンバー圧力または混合ガスの2次側圧力) の差が 50 torr 以上の気化ガスを安

定供給できる。前駆体ガスが流れる配管ライン、マスフローコントローラ（エアバルブを含む）は、50℃以上に加熱され前駆体ガスの再液化を防いでいる。Figure 2-6 は、ガスコントロールボックスの内部写真を示す。上から前駆体ガス、Ar、N₂、O₂ガスのラインが設置されている。前駆体ガスの流量の設定はトルエンを基準にしているため、HMDSNを使用する場合はコンバージョンファクター（×0.5）をかけてを補正する。前駆体ガスと Ar、N₂、O₂ガスは、マスフローコントローラの二次側で混合され、後に述べる真空チャンバー系のガスシャワー電極に供給される。

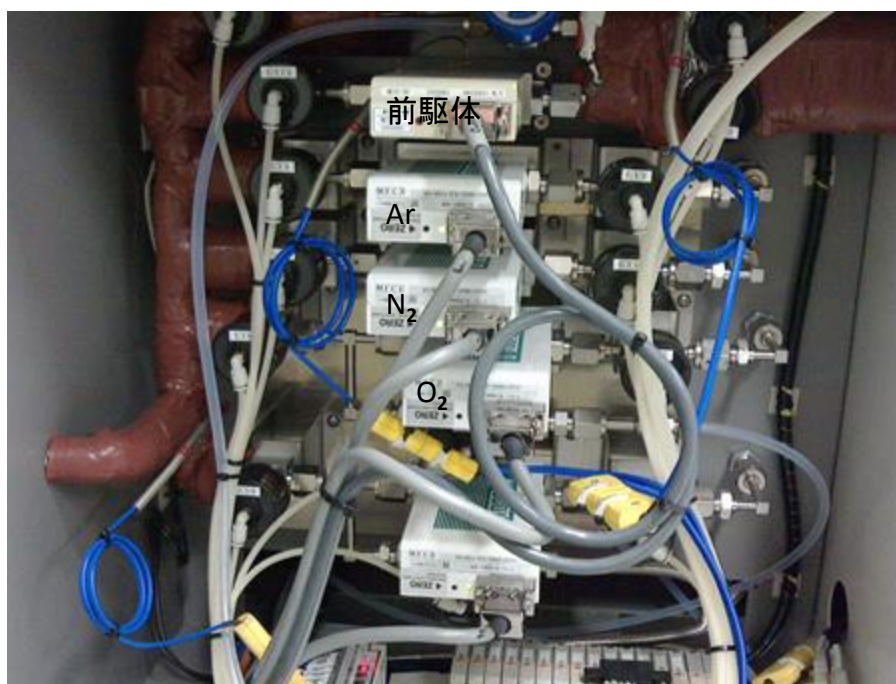


Figure 2-6 ガスコントロールボックスの内部写真.

(2) 真空チャンバー系

真空チャンバー系は本装置の心臓部であり、ガスシャワー電極、バレル電極、打刻装置、真空チャンバーで構成されている (Figure 2-7 (A))。Figure 2-7 (B) は、真空チャンバー開放時の外観写真を示す。チャンバー（内容積 15 L）に向

って左側にガスシャワー電極、右側にバレル電極が装着されている。

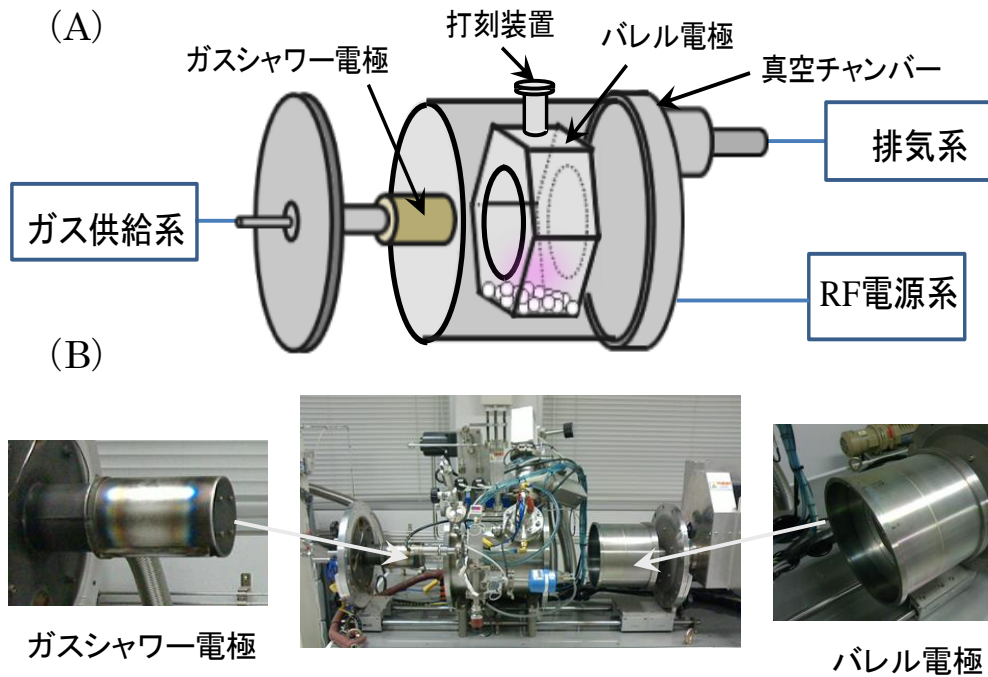


Figure 2-7 真空チャンバー系の(A)イメージ図(B)外観写真.

1) ガスシャワー電極

ガスシャワー電極は、バレル内面に前駆体ガスを均一供給する役割とプラズマを発生させる電極の役割を担う。電極としての役割については、2) で詳細を述べる。Figure 2-8 (A) にはガスシャワー電極のイメージ図を示した。ガス供給系から送られた前駆体ガスはガスシャワー電極内を通過して、バレル面に向かって放出される。電極内部にはシーズヒーターが取り付けられており、電極内の温度を 100 °C で保つことで電極内での前駆体ガスの再液化を防止する。電極表面にはステンレス製のガスシャワープレート (長さ ; 108 mm、幅 ; 59 mm) が電極表面取り付けられており、 $\phi 1.0$ mm の穴 (縦 5 個 \times 横 10 個、合計 50 個) を通じて、前駆体ガスがバレル面に向かって均一に放出される (Figure 2-8 (B))。

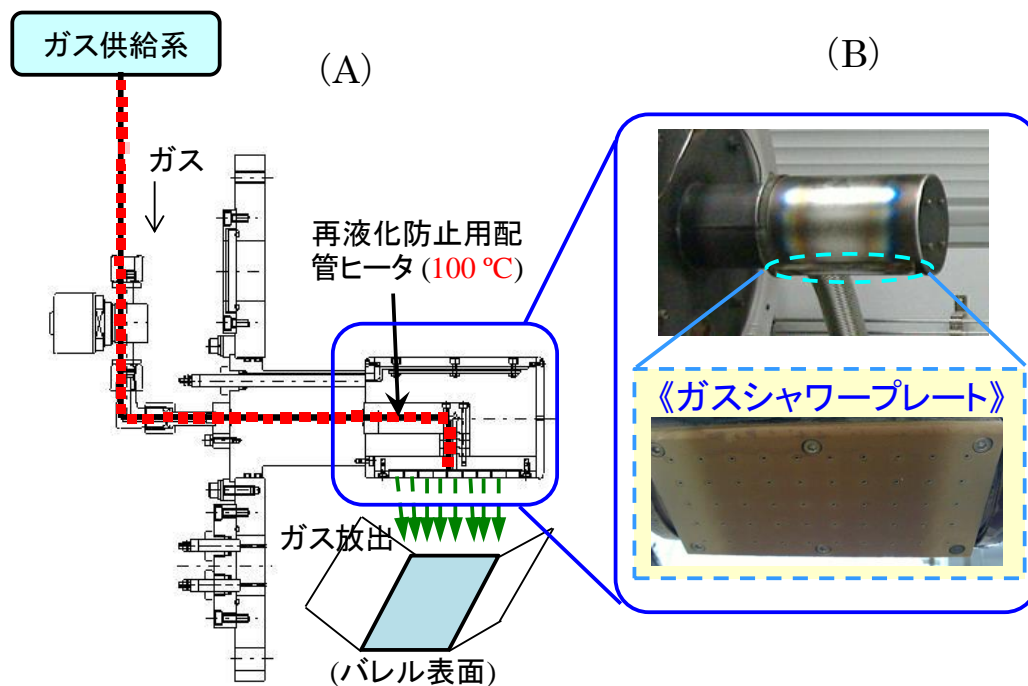


Figure 2-8 (A)ガスシャワー電極のイメージ図
(B)ガスシャワープレートの外観写真.

2) バレル電極とバレル

バレル電極は、前述したガスシャワー電極とともにバレル表面にプラズマを発生させる役割を担う。Figure 2-9 (A) にバレル電極の外観写真を示した。図中の緑が電極となる部分であり、この部分に RF 出力が印加される。外側はアース電位のステンレスのカバーで覆われており、アースカバーとバレル電極は、セラミックスの磚子で絶縁されている。Figure 2-9 (B) は、微粒子を入れる 6 角バレル (直径 ; 200mm、長さ ; 100mm) の外観写真を示している。バレルは内側が 6 角形になっており、バレルに与えられる出力密度 (単位表面積あたりの出力で、エネルギー密度に相当する) は最大で 1.6 w/cm^2 (RF 出力 : 1 kw) である。

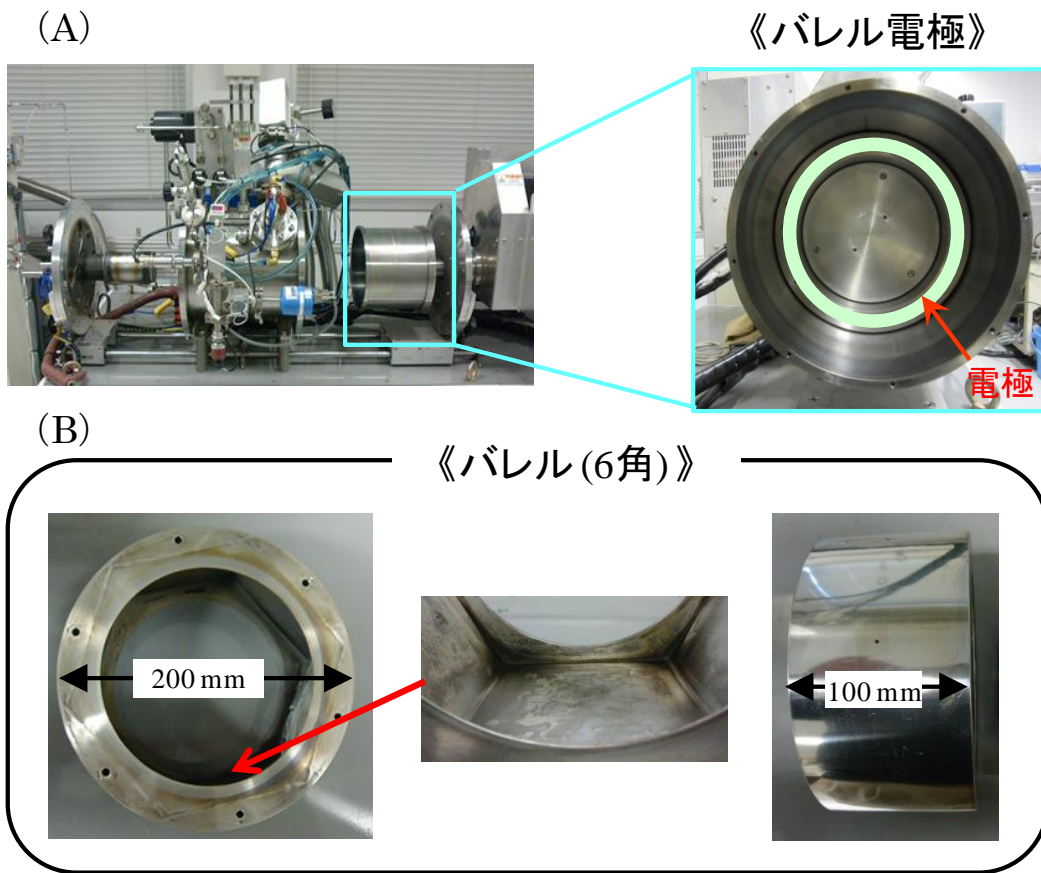


Figure 2-9 (A) バレル電極の外観写真
(B) 6角バレルの外観写真.

3) シールドを使用したプラズマ閉じ込め方法

ここでバレル電極とガスシャワー電極との間にプラズマを閉じ込める手順の概略を Figure 2-10 に示した。まず微粒子を入れた 6 角バレルをバレル電極に設置する (Figure 2-10 (A))。このときバレルとバレル電極が接し、バレルが電極として機能する。続いてガスシャワー電極をチャンバー内に挿入し (Figure 2-10 (B))、前駆体ガス供給後、RF 出力をバレル電極に印可すると、アース電位のガスシャワー電極とバレル電極間でプラズマが発生する。しかし、このままではプラズマが外部に飛散した。(Figure 2-10 (C))。そこで、バレルを挟み込むよ

うにシールドを適用した。シールドは、アースに接地しバレル電極とは 2 mm の間隔で設置した (Figure 2-10 (D))。その結果、プラズマはバレル内部に留まったことから、シールドの有効性が明らかとなった。

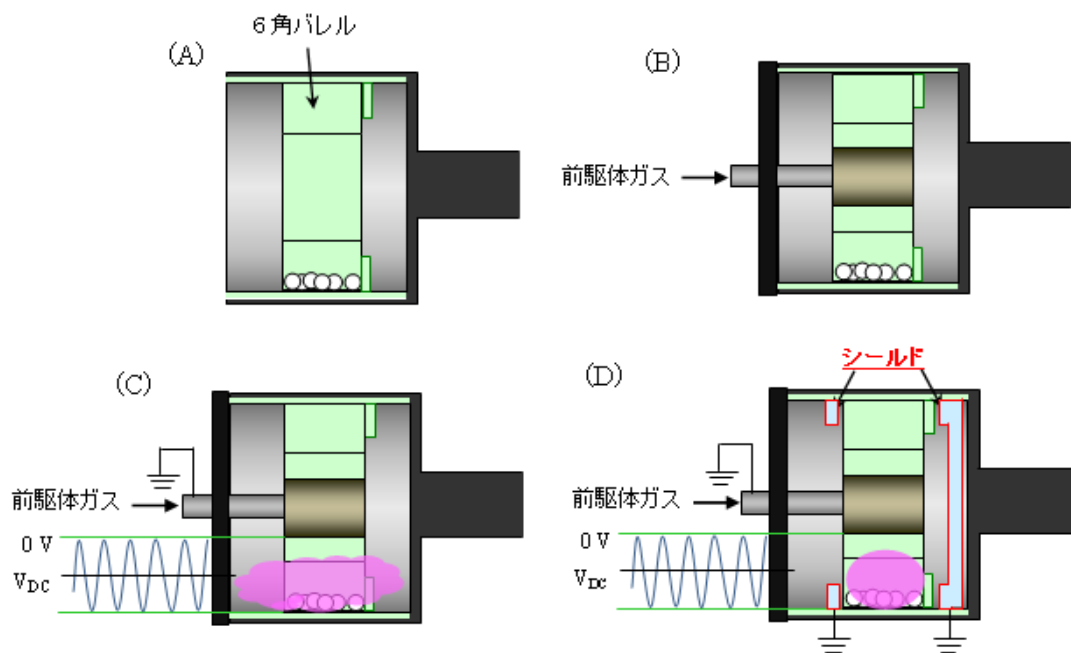


Figure 2-10 プラズマ発生手順の略図

- (A) 6角バレルのバレル電極への装着、(B) ガスシャワー電極の挿入
 (C) RF 印可によるプラズマ発生、(D) シールド使用時のプラズマ発生.

(3) RF 電極系

RF 電源系は RF 電源 (最大出力 ; 1000 W、ノダ RF テクノロジーズ、NR1N250K-01) とマッチングボックス (ノダ RF テクノロジーズ、NM1A250K-01) で構成されている。電源の周波数は 250 kHz を採用した。(通常用いられる 13.56 MHz 電源との比較は 3 章で述べる。) Figure 2-11 に RF 電源系の外観写真を示す。正面右上に表示されている赤字 (ここでは 300 W) は入力波出力を示し、0 W

は反射波出力を表示している。入力波出力の設定は後述する制御系タッチパネル上で行う。マッチングボックスはインピーダンスを一定に保つことで、プラズマ放電を安定させる役割を担っており、多角バレルを装着したバレル電極はマッチングボックスを介して RF 電源に接続されている。

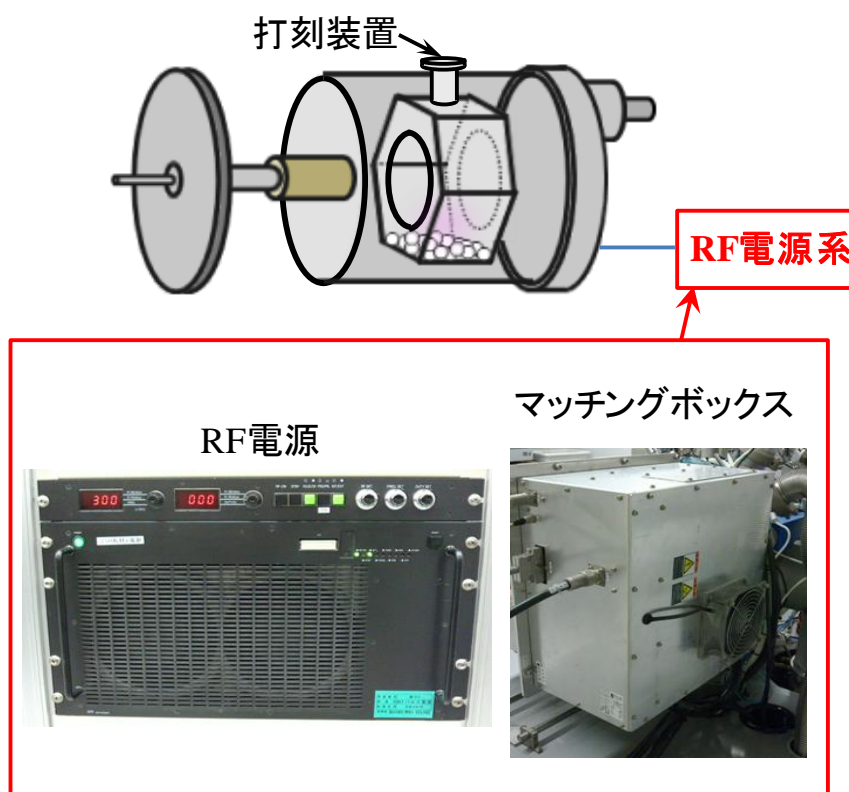


Figure 2-11 RF 電源系の外観写真.

1) 打刻装置の RF 放電に与える影響

打刻装置は通常バレル面に付着した微粒子を落とすために使用するが、その際バレルも振動してしまう。放電中 (Figure 2-12 (A)) に打刻が作動すると、マッチングがずれプラズマが不安定になる Figure 2-12 (B)。マッチングボックスは、インピーダンスを調整してプラズマを再着火しようとするが難しかった。そこで、マッチングの改良を行った。

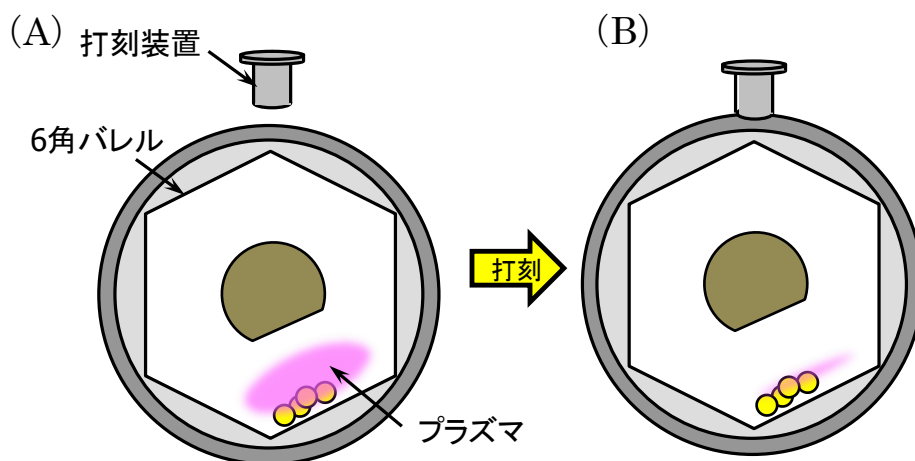


Figure 2-12 (A)打刻あり
(B)打刻なしのプラズマのイメージ図.

2) マッチングボックスの改良

打刻を使用しないときのマッチング制御を Figure 2-13 に示す。電源より供給された RF は、マッチングボックスを介してバレルへ印加される。このとき、RF の特性から、電源と回路の位相がずれる。ここで、可変コイル①、②の調整し、位相を合わせることでプラズマは着火する。

一方、放電中に打刻を行うと、Figure 2-14 に示すようにバレルが振動し合わせるはずの位相がずれる。しかし、可変コイル①、②の調整が、次の打刻を受けるまでに完了せず、プラズマが着火しない。この問題に対し、可変コイル①、②の位置を打刻のない場合に得られた抵抗値 (A)、(B) にセットすると、プラズマは打刻の影響をほとんど受けなくなり安定した[3-6]。

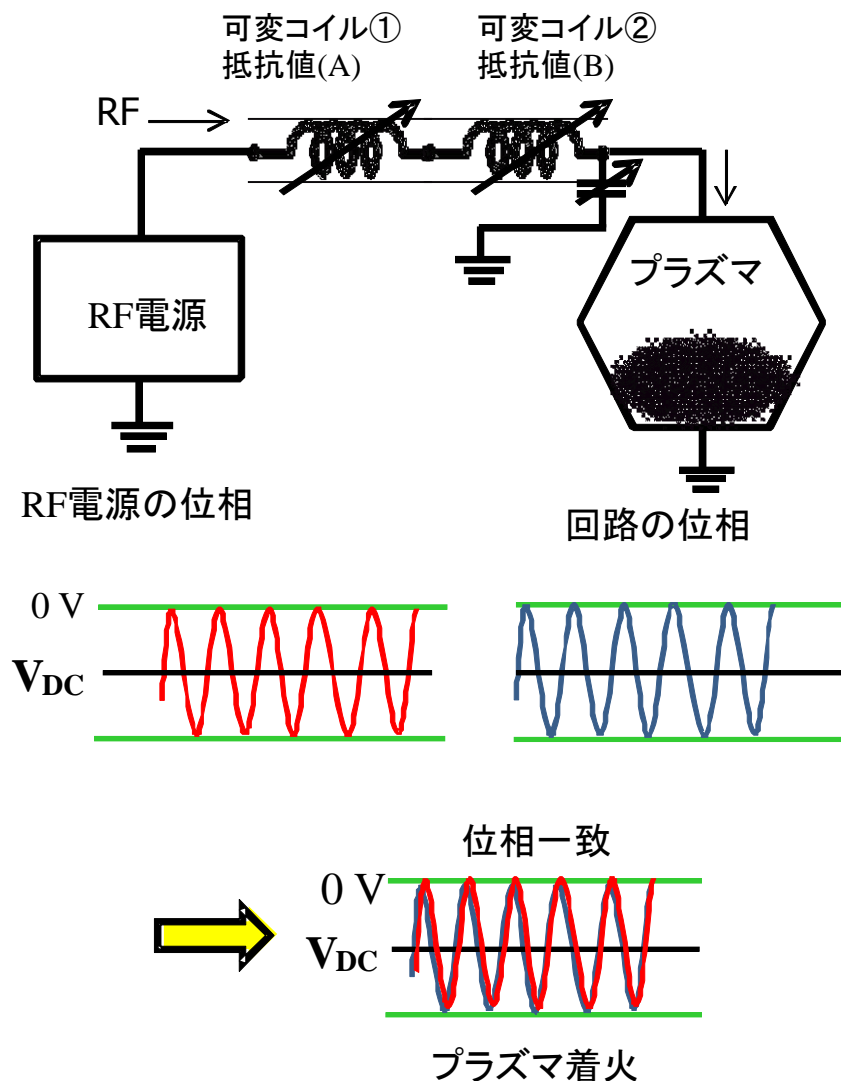


Figure 2-13 打刻を使わないときのマッチング回路の略図.

(4) 真空排気系

Figure 2-15 には、真空ポンプ系の外観写真を示した。真空排気系は、ロータリーポンプ（排気速度； 500 L/min、アルカテル RSV-2033C1）、メカニカルブースターポンプ（排気速度； 300 m³/min、アルカテル、RSV-301B）及び油拡散ポンプ（排気速度； 500 L/sec、アルバック、ULK-04A）で構成されており、それぞれのポンプは実験条件により適宜使い分けた。また、CF₄ 等危険なガスを使用する際には[7-9]、除外設備を通して排気ガスを外気に放出し安全性を保った。

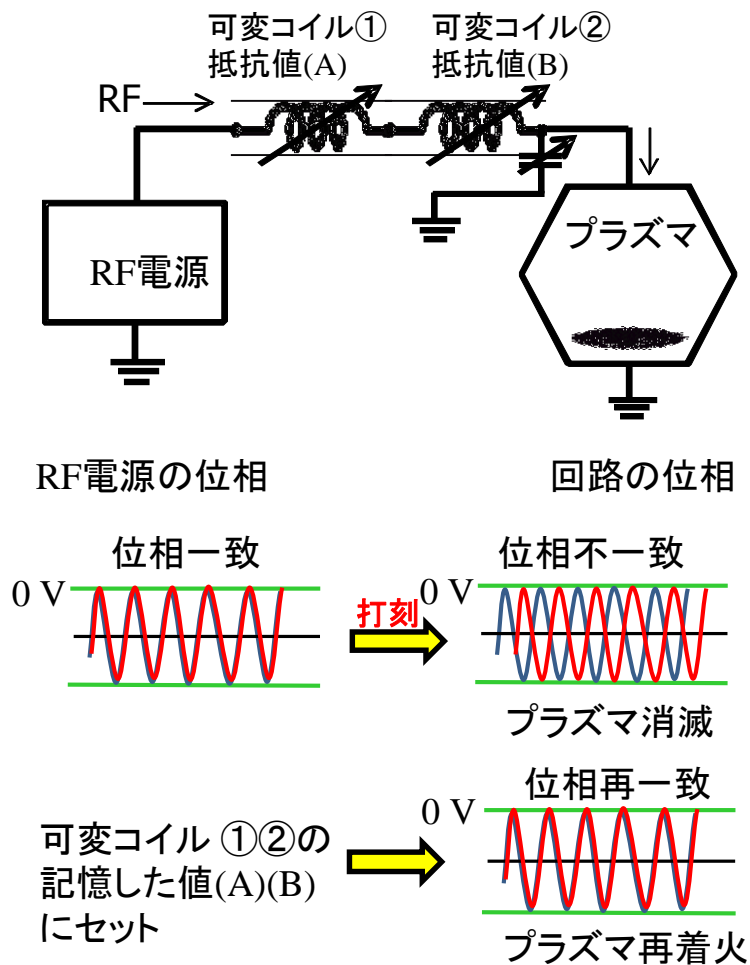


Figure 2-14 打刻の使用時のマッチング回路図.

(5) 制御系

Figure 2-16、Scheme 2-1 は、それぞれ制御系ユーザーインターフェースのタッチパネル図、自動運転のプログラムのフローチャートを示す。また、本章の最後にこのフローチャートに基づいて設計した自動運転のプログラムのラダー図を添付した (Appendix)。タッチパネル上に描かれた各種スイッチを押すことで、ガス流量、RF 出力、修飾時間等が条件を入力され、その後、自動運転により微粒子の表面修飾ができる。また、本装置の自動運転用プログラムはシーケンサー内の電気回路内に組み込まれており、外部のパソコンで書き換えられる。

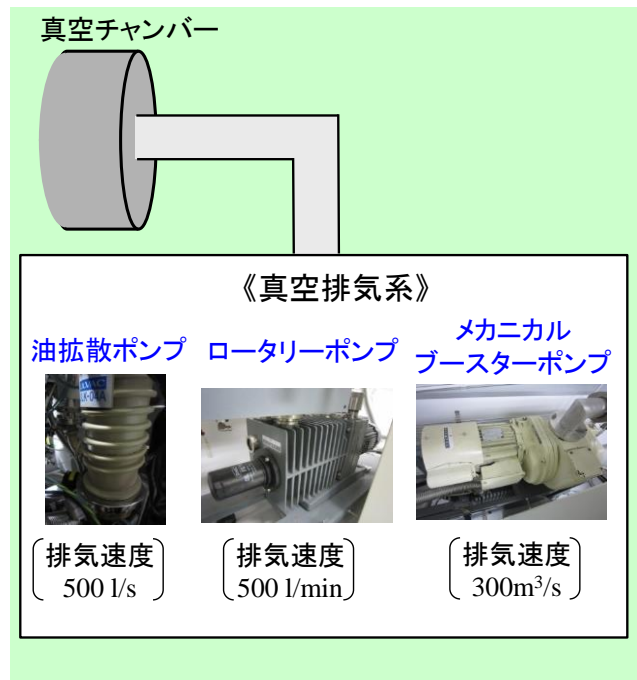


Figure 2-15 真空ポンプの外観写真.

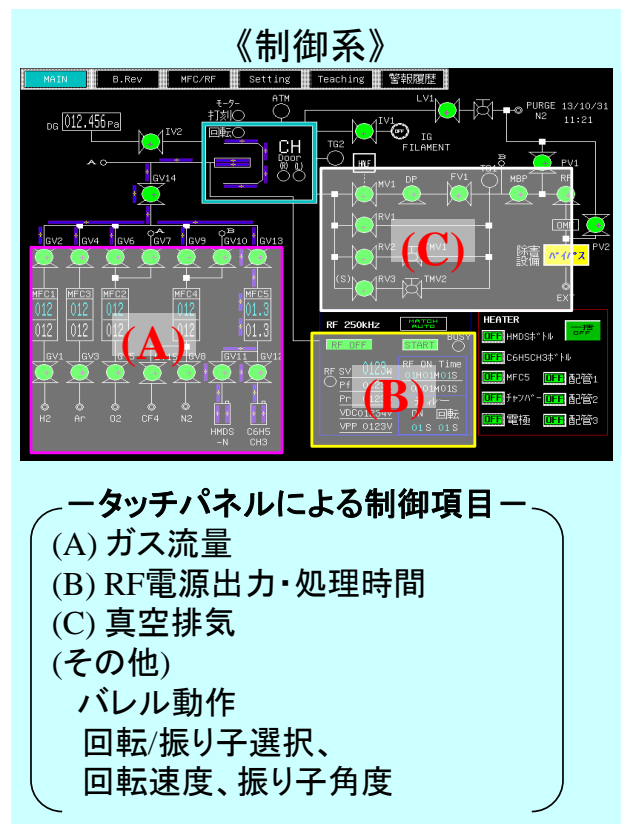


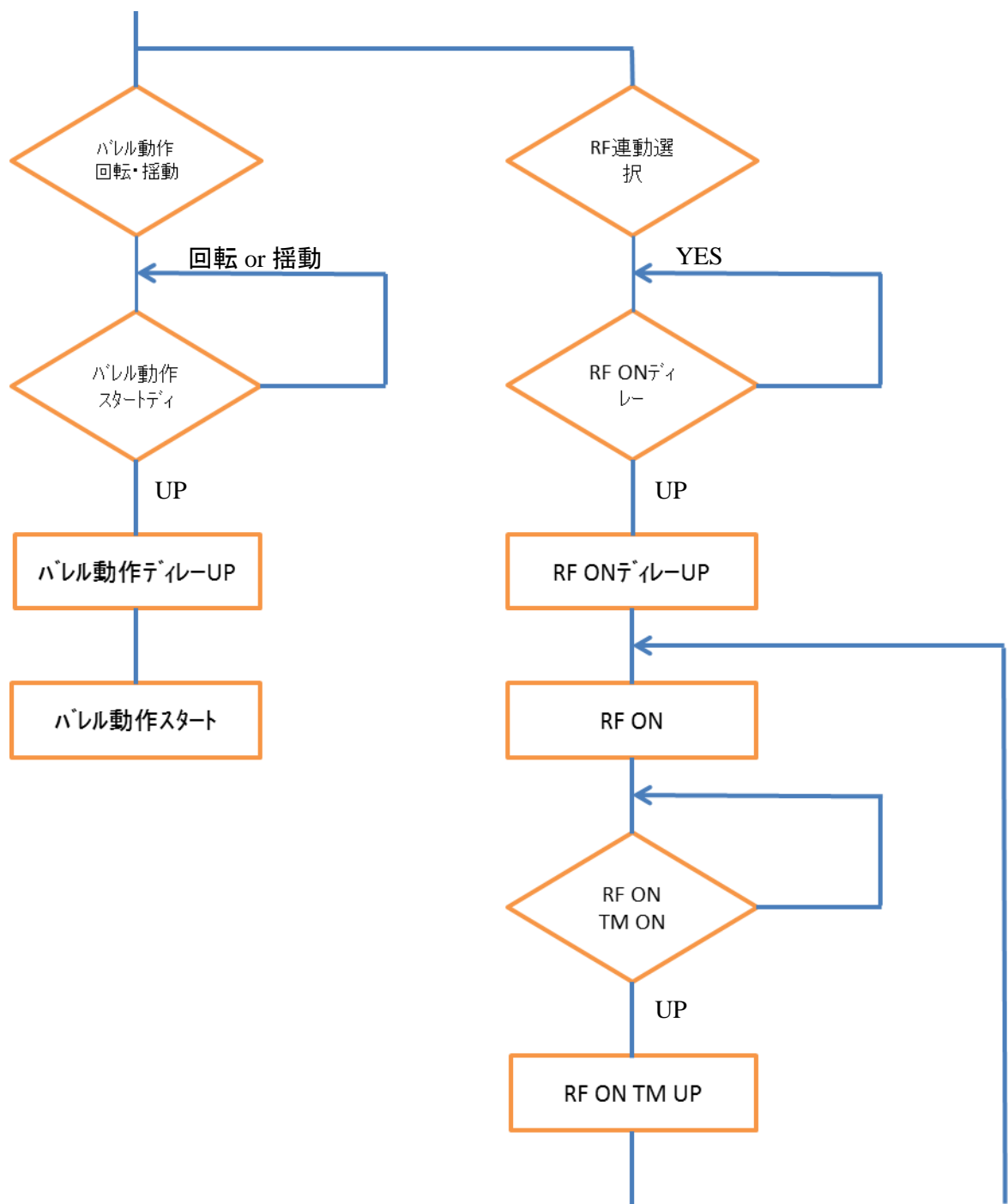
Figure 2-16 タッチパネル図と制御項目

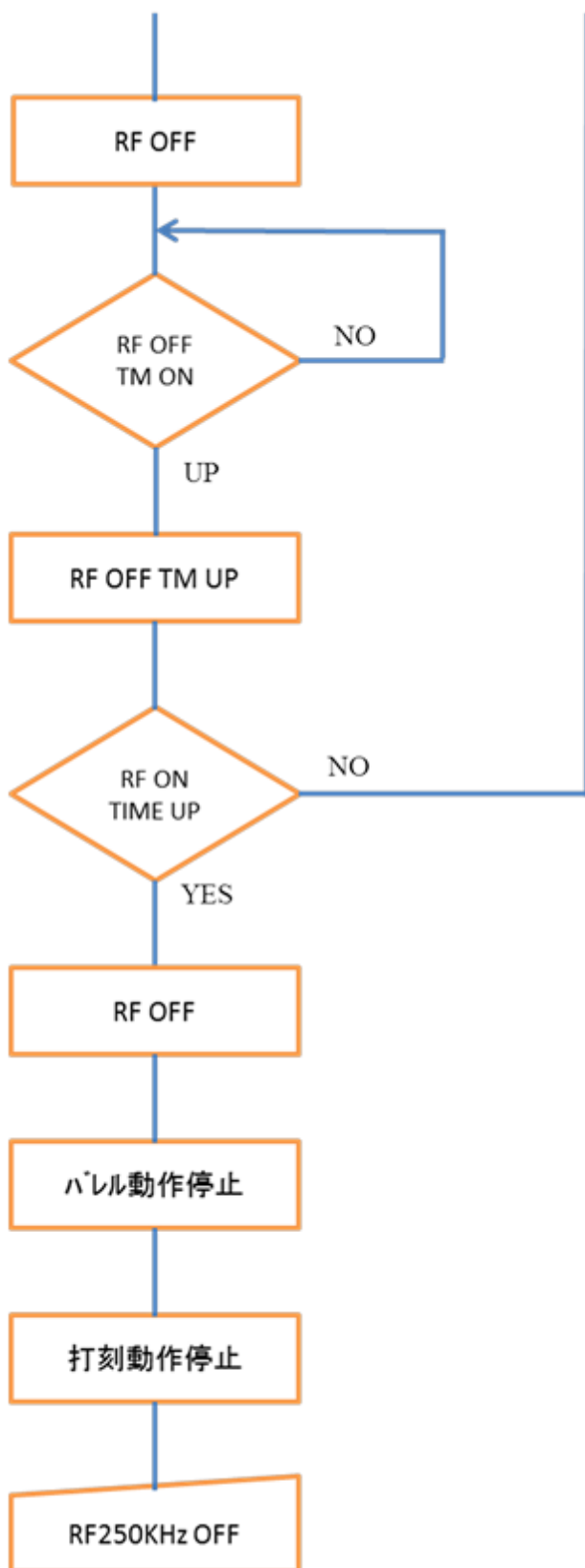
2-3 まとめ

本章では、多角バレルプラズマ CVD 装置に必要な (1) ガス供給系、(2) 真空チャンバー系、(3) 真空排気系、(4) 高周波電源系、(5) 制御系を設計し、製作した装置の詳細を述べた。安定したプラズマ放電を達成することに大変苦勞し、多大な時間と労力を費やしたが、目的とした多角バレルプラズマ CVD 装置の完成に至った。以降第 3 章、第 4 章では開発した装置を用いて微粒子表面への DLC、及び SiO₂ の修飾を試みた。



Scheme 2-1 自動運転のフローチャート.

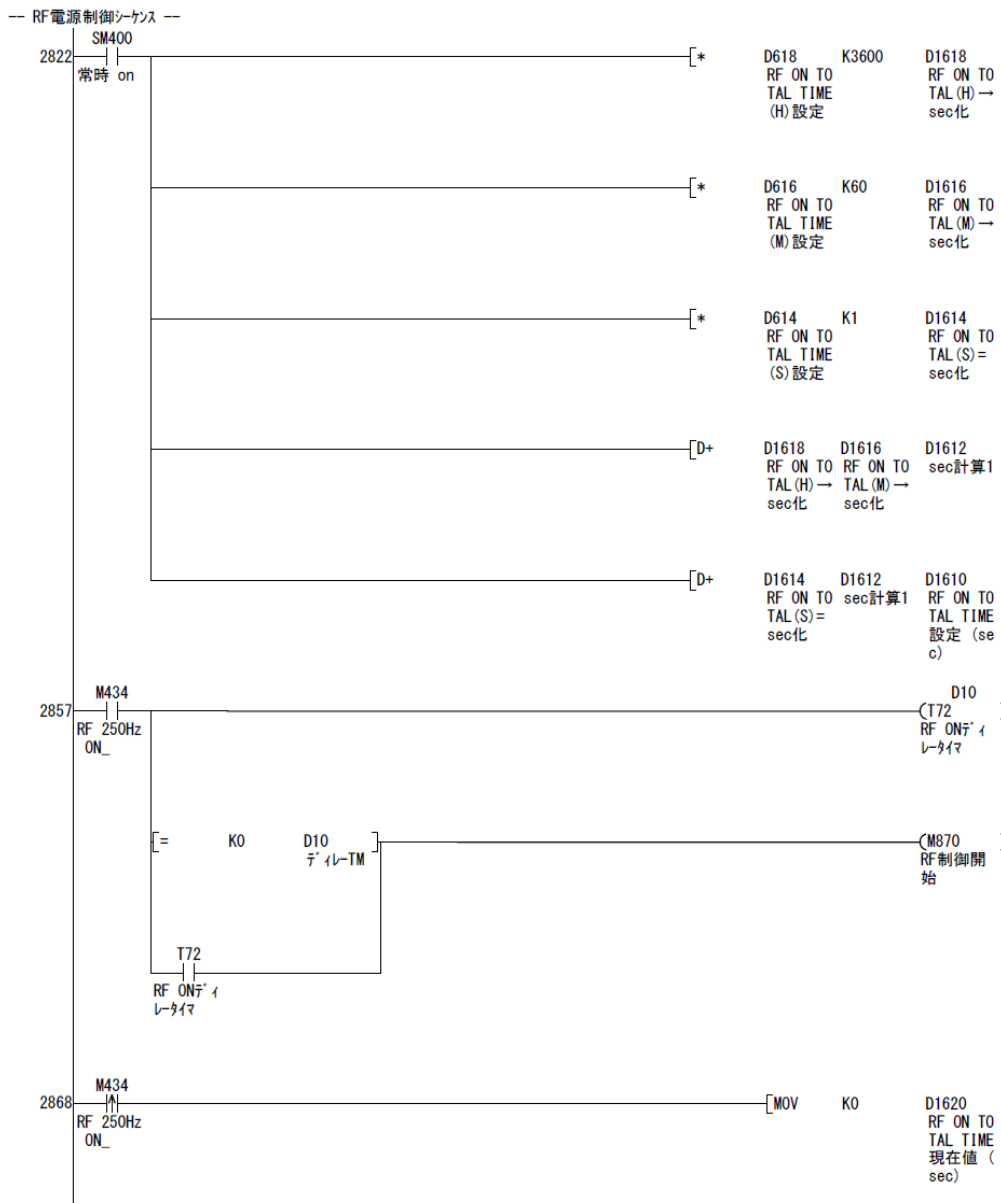


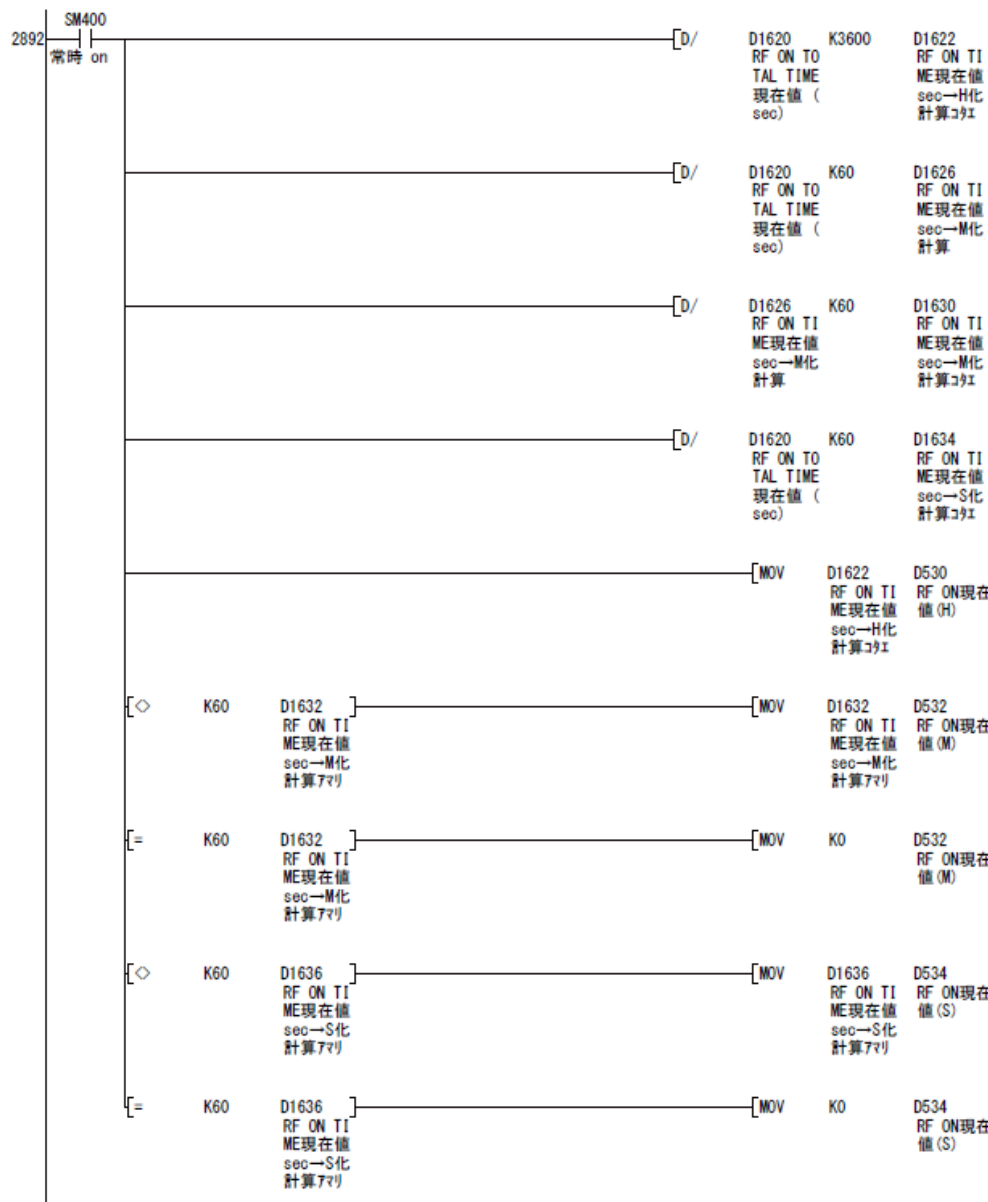
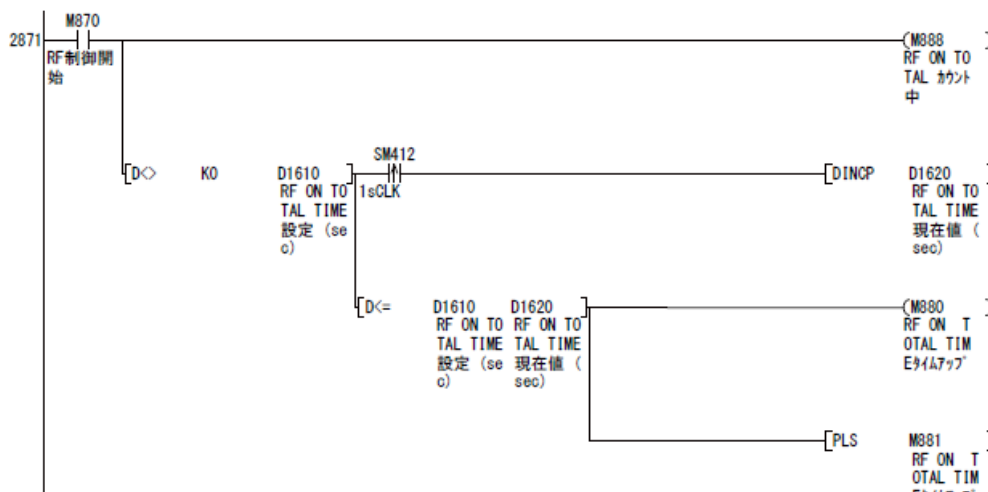


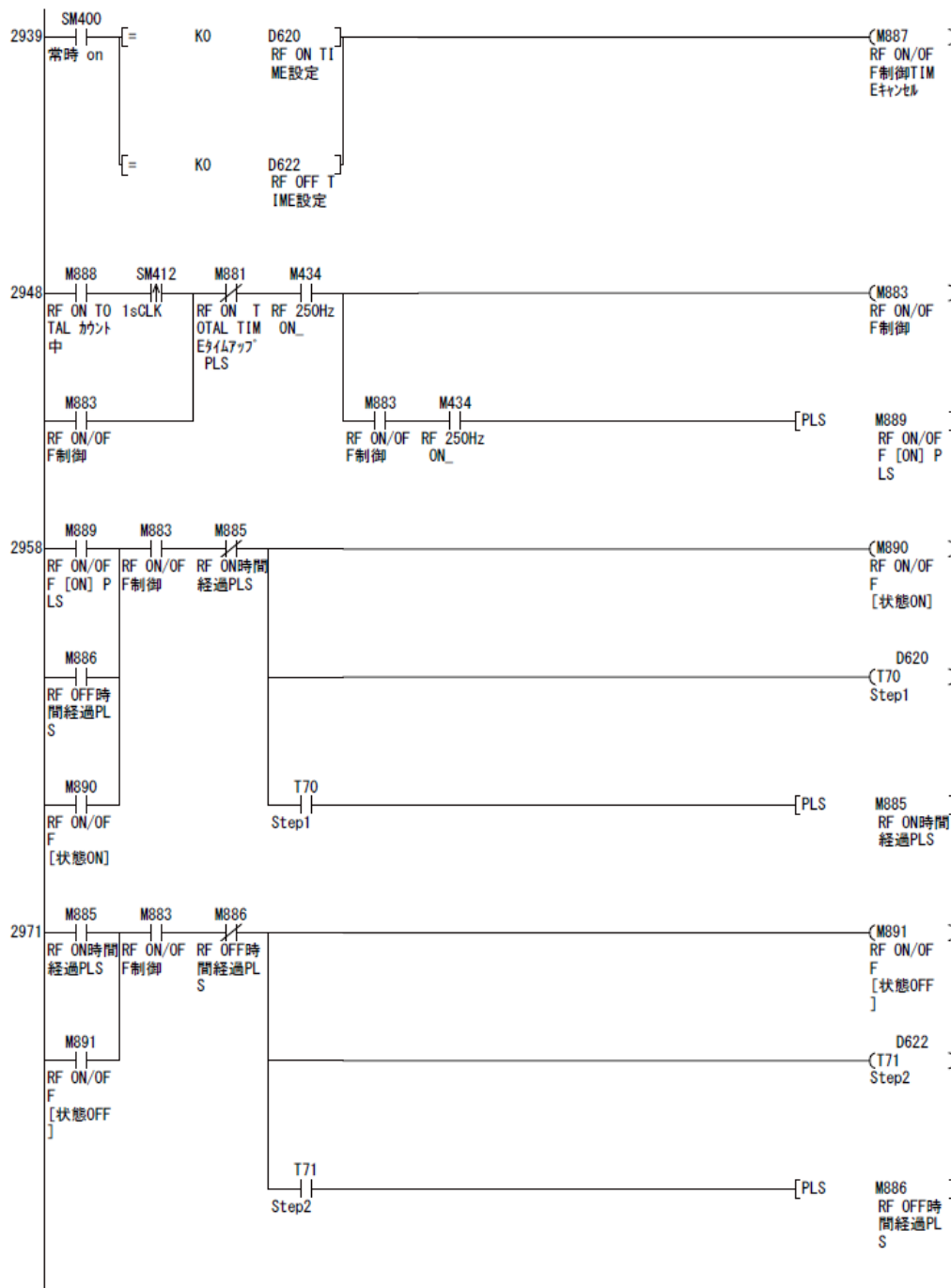
【参考文献】

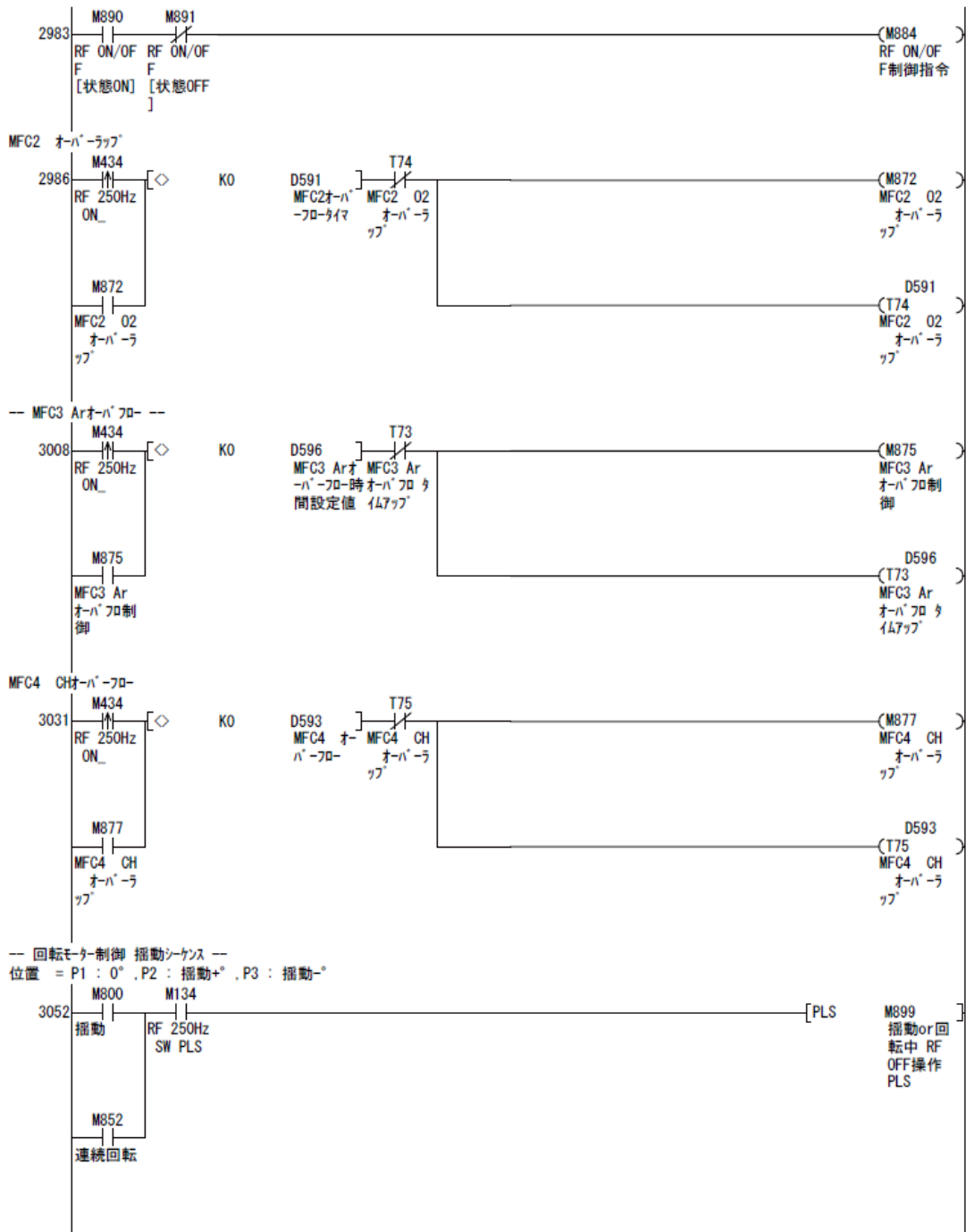
- [1] S. Akamaru, M. Inoue, Yuji Honda, A. Taguchi, T. Abe, Jpn. J. Appl.Phys. **51**(2012) 065201.
- [2] 畠山力三, 飯塚 哲, 金子 俊郎「プラズマ理工学基礎」(2012年 朝倉書店)
. 年号
- [3] 岡部 昭三「電気回路 (I)」(1972年 学研社) .
- [4] 松元 崇, 筑地 孝昭「電気回路 (II)」(1973年 学研社) .
- [5] 石黒 美種 「電気工学大意」(1973年 産業図書) .
- [6] 天野 寛徳, 帯広 譲「電気機械工学」(1969年 電気学会) .
- [7] K.-R. Choi, J.-C. Woo, Y.-H. Joo, Y.-S. Chun, C.-I. Kim, Vacuum. **92**(2013) 85-89.
- [8] F. Fanelli, F. Fracassi, R. d'Agostino, Surf. Coat. Technol. **204**(2010) 1779-1784.
- [9] Y.-H. Joo, J.-C. Woo, C.-I. Kim, Microelect. Eng. **114**(2014) 1-6.

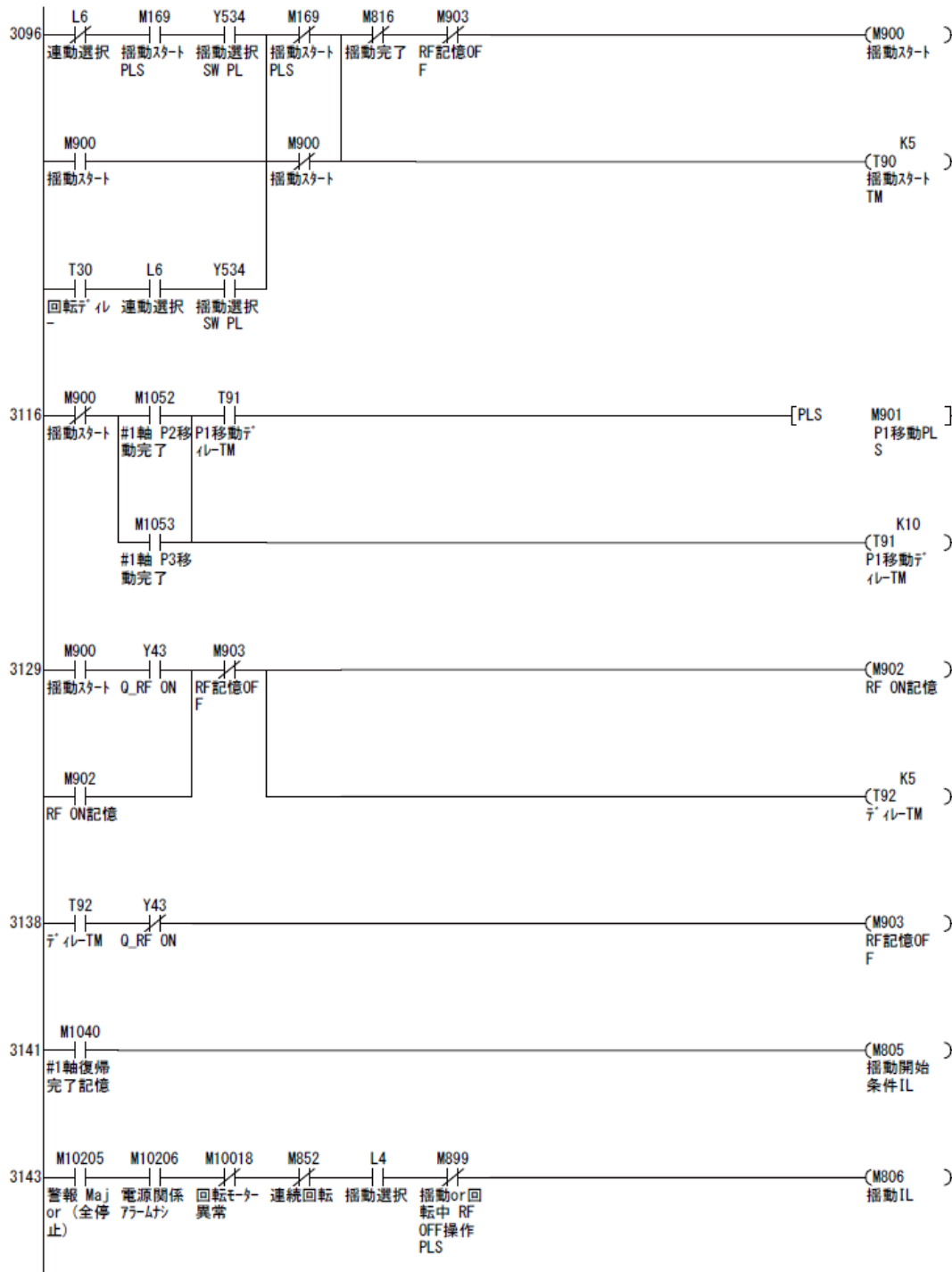
Appendix 自動運転のプログラム(ラダー図).

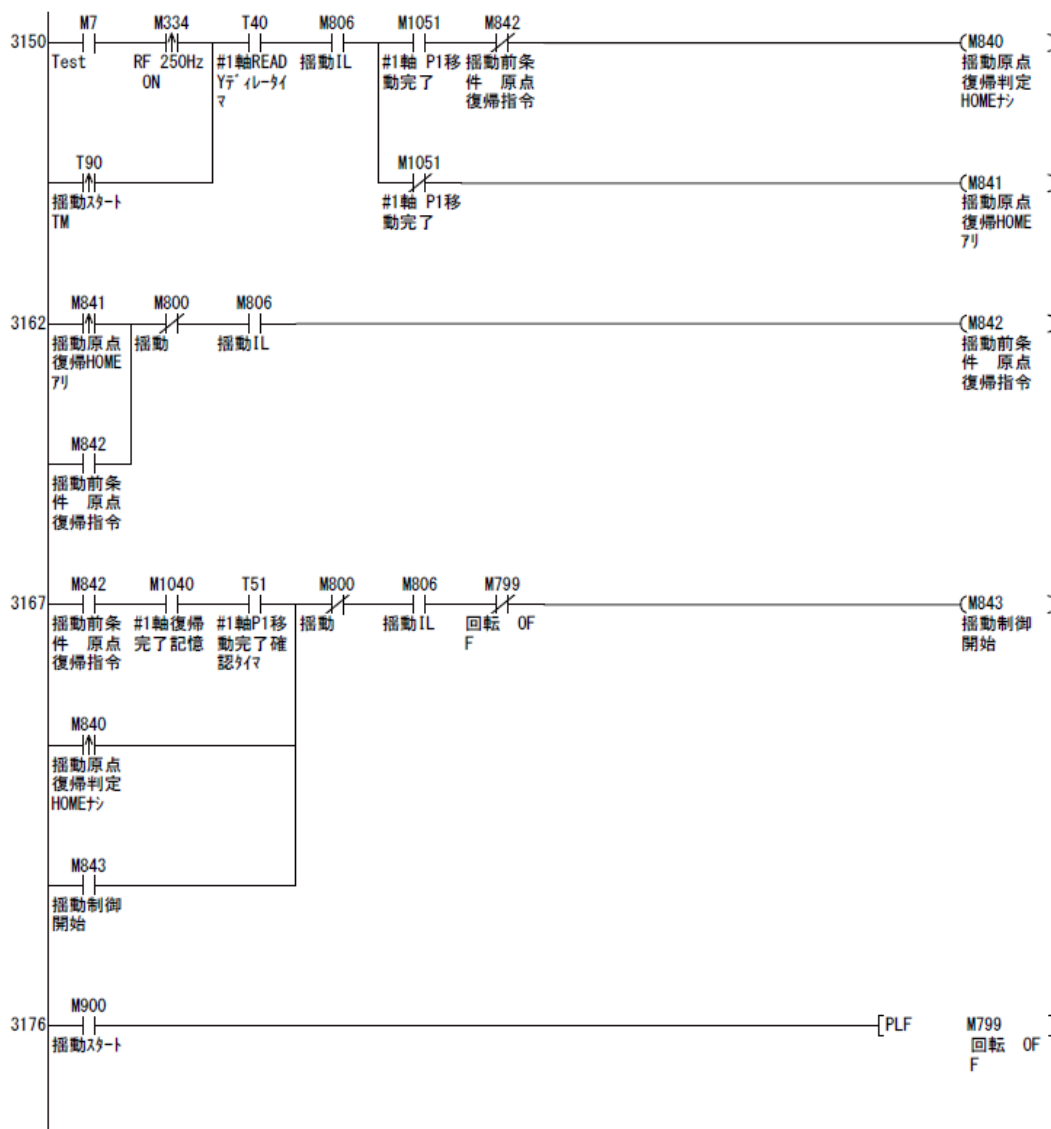


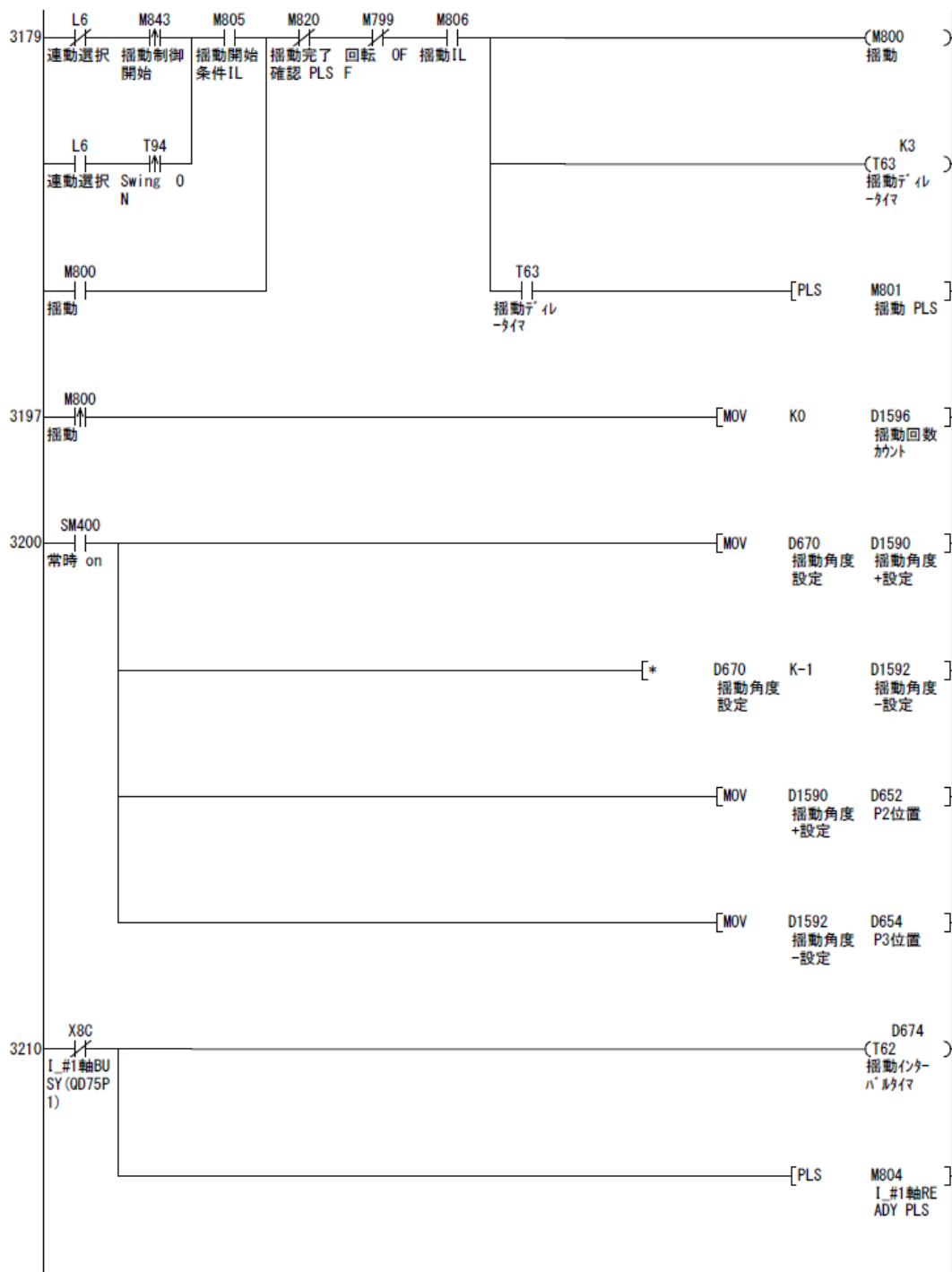


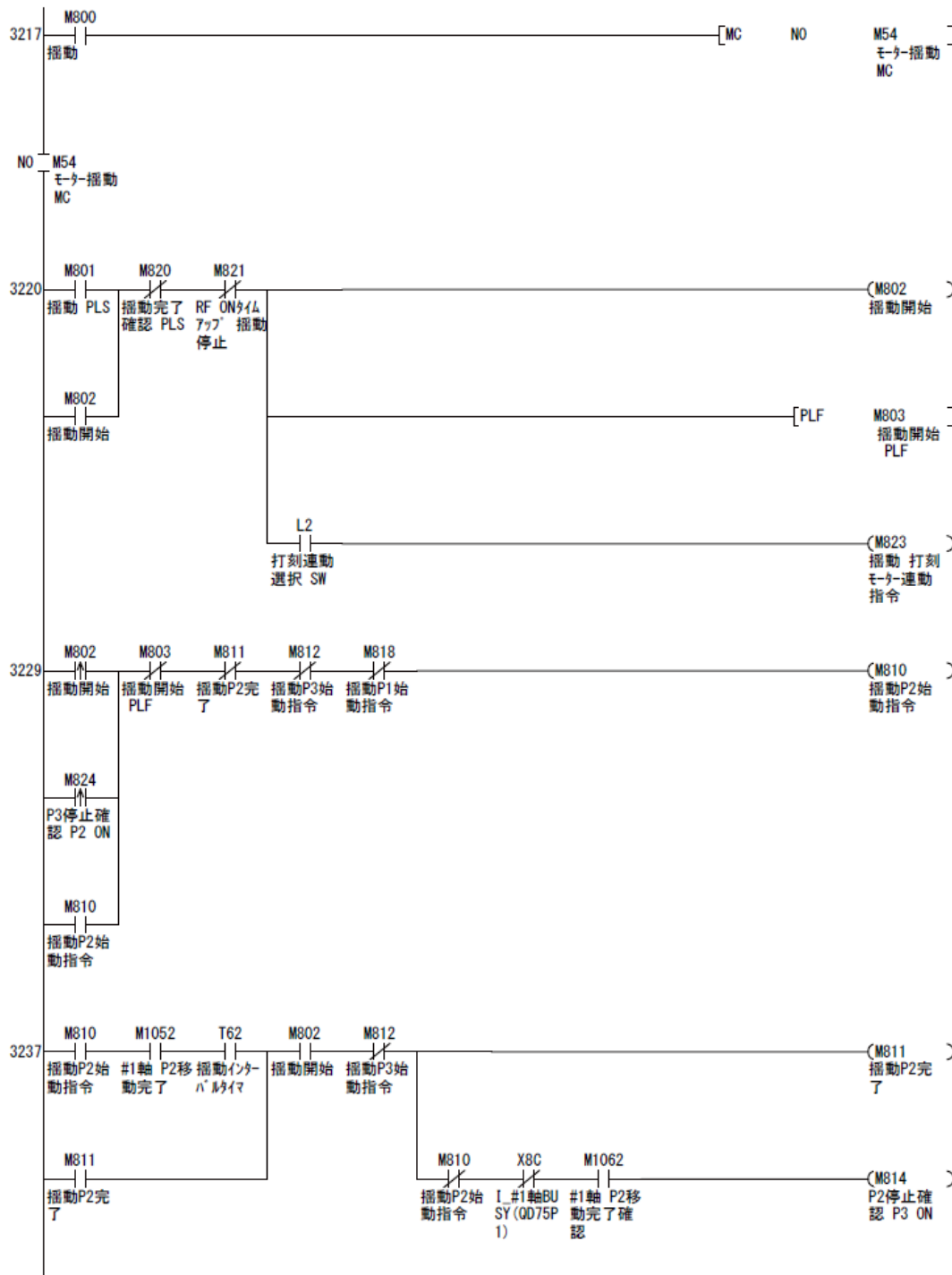


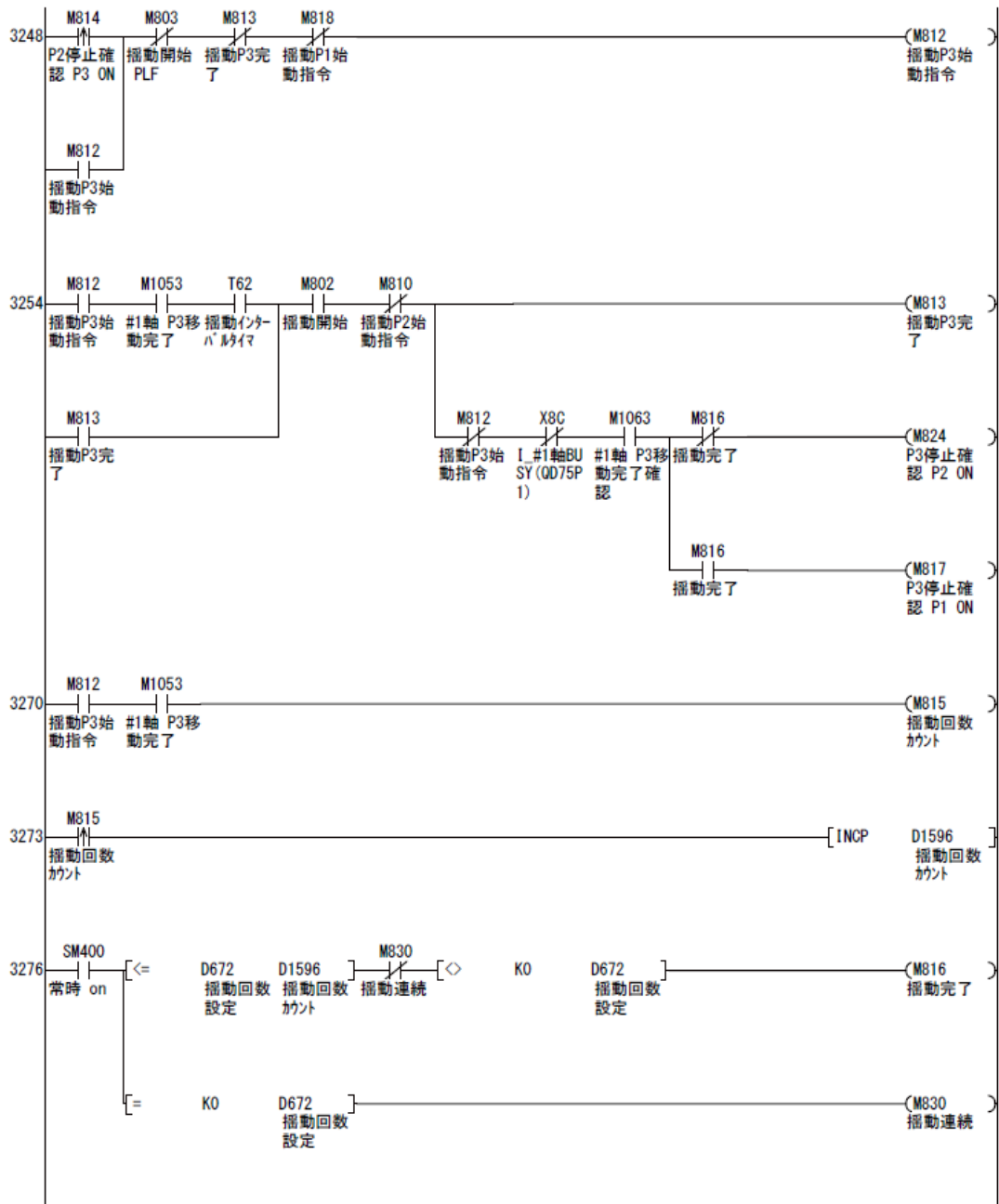


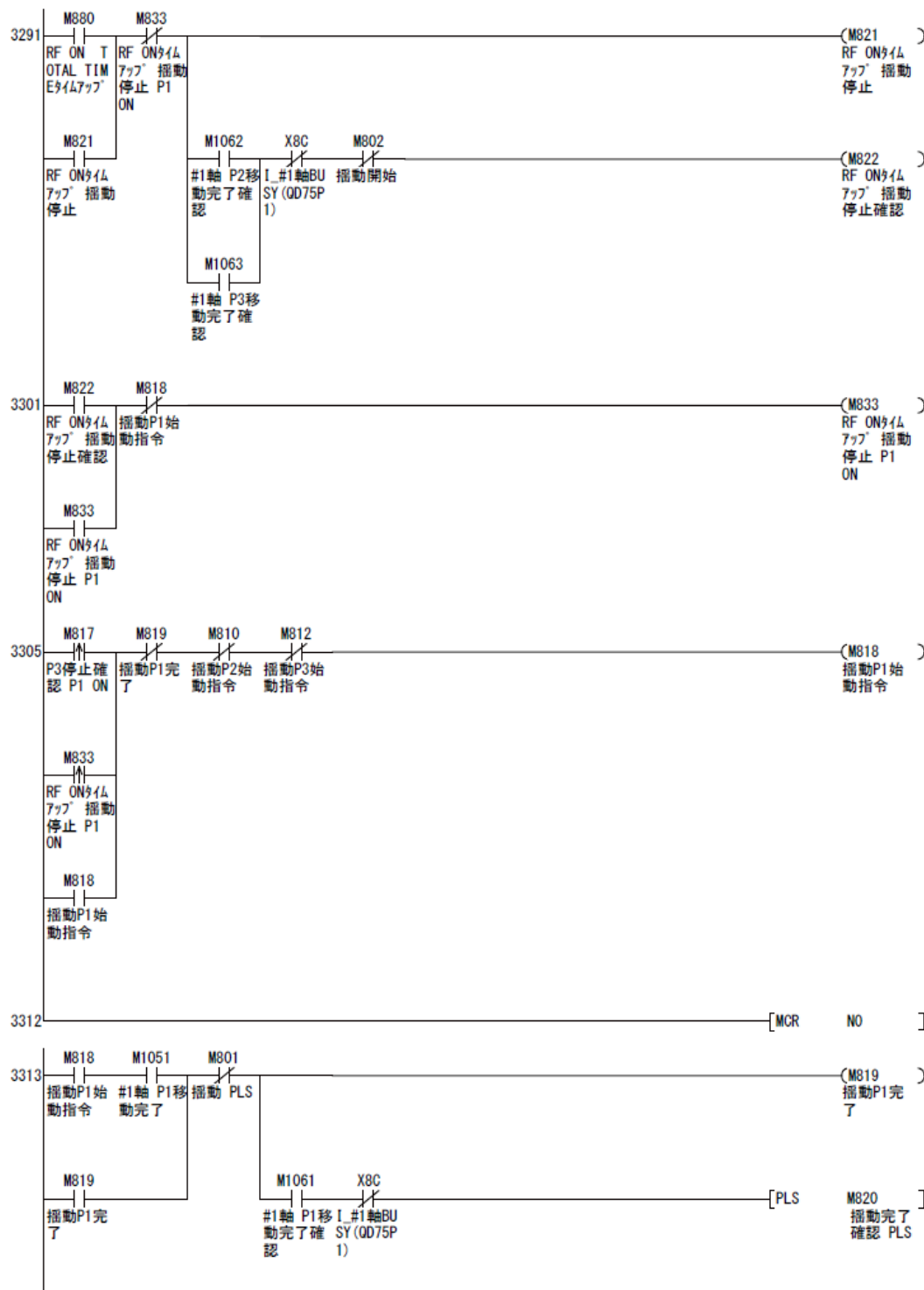




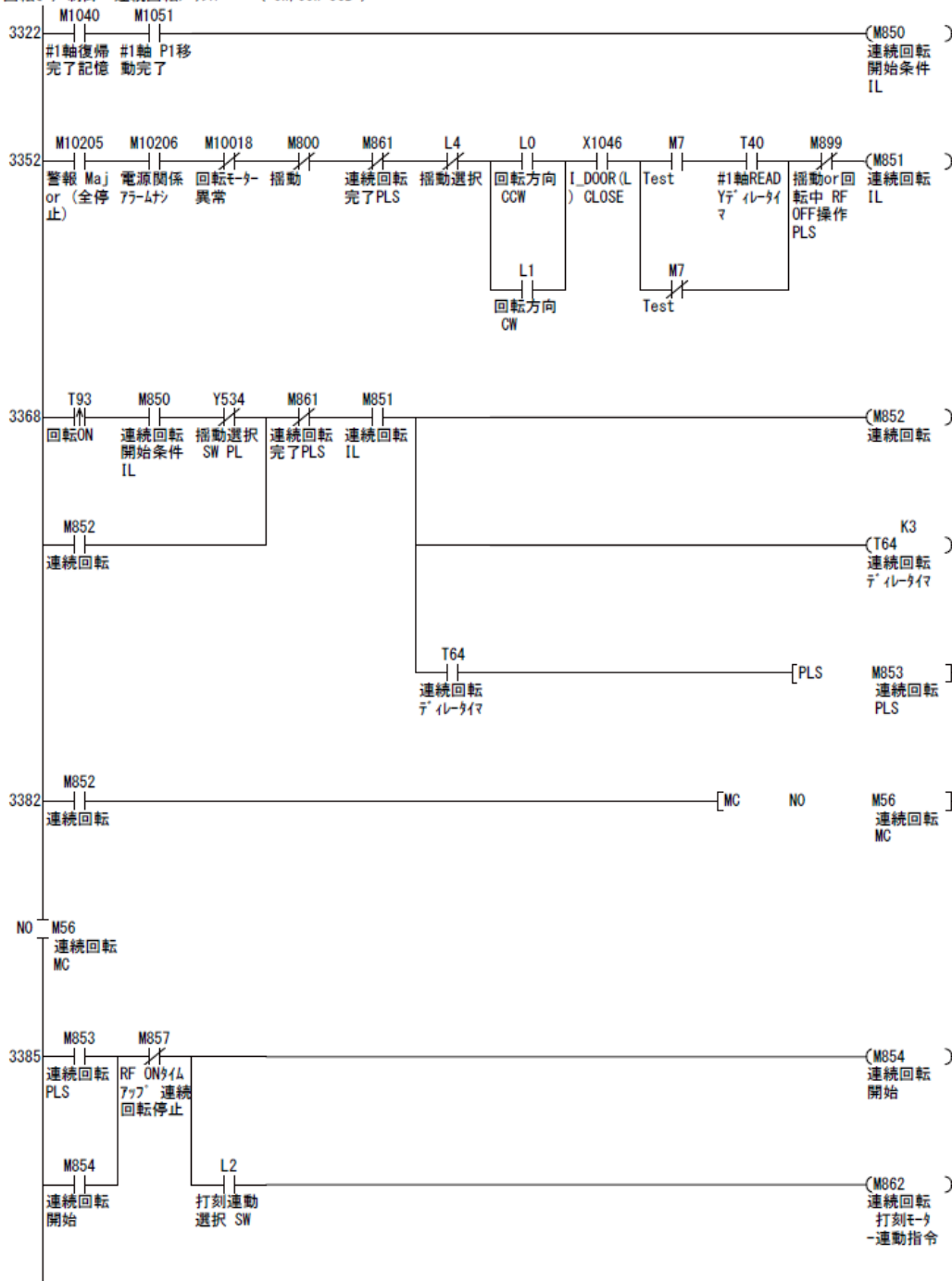


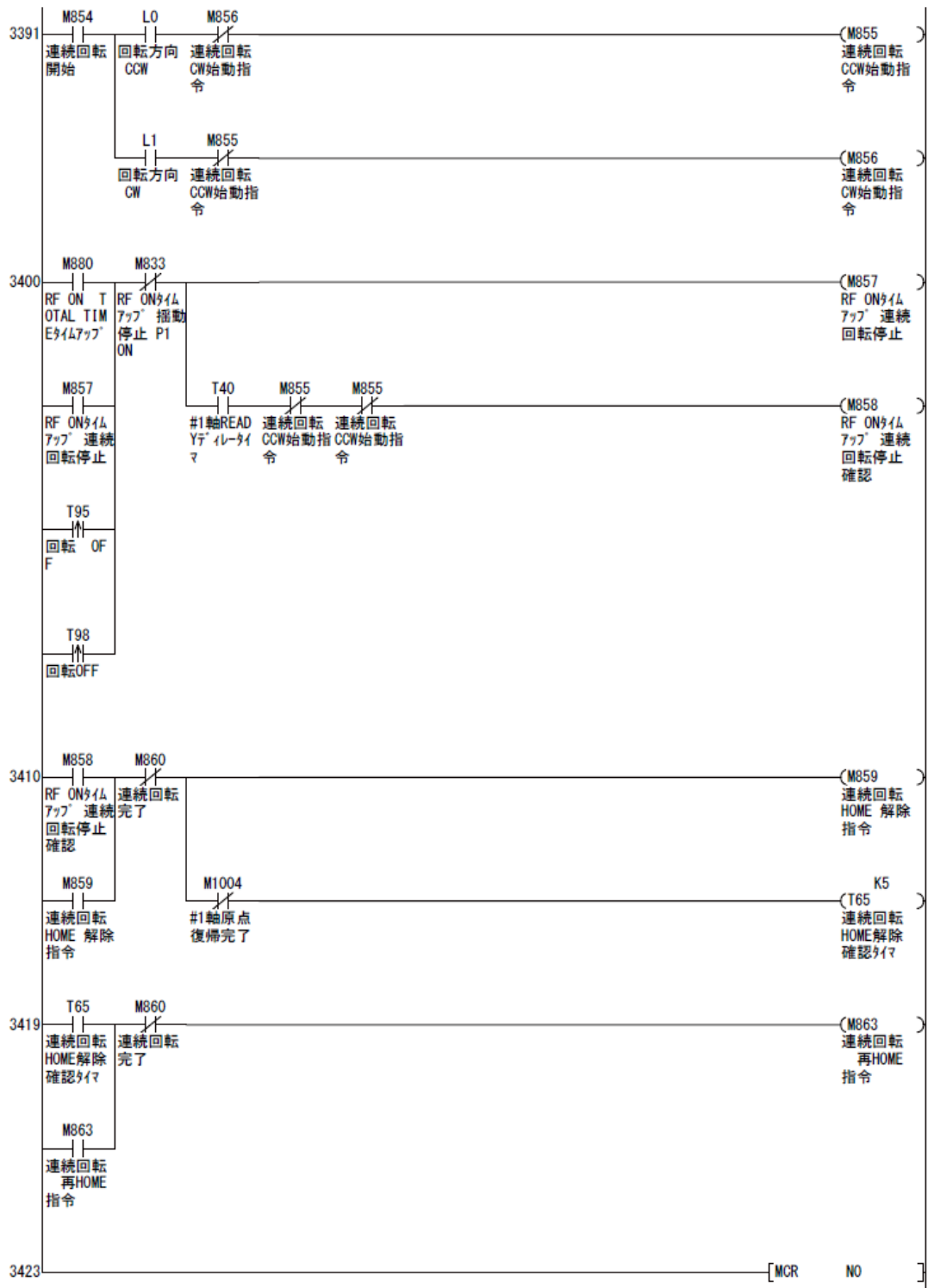






— 回転モーター制御 連続回転シーケンス — (CW, CCW:JOB)





第3章

多角プラズマ CVD 装置による PMMA 微粒子への DLC 膜修飾

3-1 はじめに

DLC は、高硬度、低摩擦係数、高引っかかり耐性、高潤滑性、低電気抵抗、生体適合性[1-4]といった特性を有し、ハードディスクドライブ（HDD）のメディアの保護膜[5, 6]、ペットボトル内面の酸素バリア膜[7-9]、切削工具や金型のコーティング[10-14]、各種装飾品等幅広い用途で利用されている（Figure 3-1,3-2 参照）。加えて、DLC は高い生体適合性[15]ゆえに、生体用 Micro Electrical Machine System(MEMS)としての使用を目的とした研究も行われている[1]。

DLC の修飾は、主に熱 CVD 法、スパッタリング法[16, 17]、プラズマ CVD 法[18-23]、及びその他の方法[24-26]で行われている。熱 CVD 法はメタン等の炭化水素ガス高温で加熱することで、様々な化学反応を誘起し DLC 膜を担体に修飾させる[27]。しかし、高温を必要とするため、耐熱性の低いポリマー等への修飾

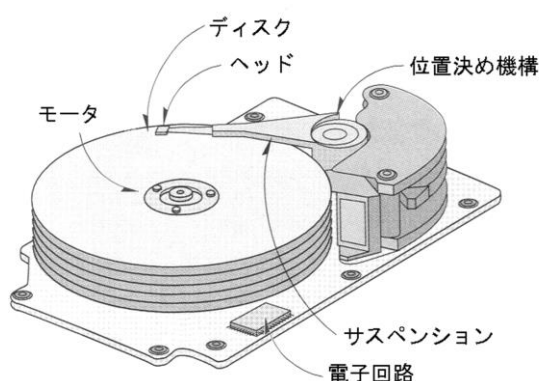


Figure 3-1 HDD の構造図.



Figure 3-2 DLC 修飾したペットボトル.

が困難である。一方、スパッタリング法は高温加熱を必要とせず、耐熱性の低い試料への適用が可能である。しかしこの方法は、グラファイトのような固体材料をターゲットとして用いるため、成膜速度が極端に遅い。これらに対し、プラズマ CVD 法は加熱を必要とせず、成膜速度も速い。また、本法はガス状炭化水素（例えばメタン[18-21, 23]、アセチレン[21-23]、及びトルエン[19, 20]等）を前駆体として用いるため、ある程度複雑な形状を有する大型の担体でも比較的均一な表面修飾が可能であり、産業界では DLC 成膜法の主流となっている。また、既存のプラズマ CVD 装置[25-30]を用いた微粒子表面修飾は、1 章で述べたように、その利用は粒径が比較的大きい微粒子に限定されている[28, 29]。

そこで本章では、まず 2 章で開発した多角バレルプラズマ CVD 装置の特性を確認する上で、RF 電源の周波数の影響を評価した。板状試料表面への DLC 修飾を行った。次に、本研究の主題である微粒子表面（ここでは 50 μm のポリメタクリ酸メチル（PMMA）微粒子）への DLC 修飾を試みた。

3-2 実験（板状試料表面への DLC 膜修飾）

3-2-1 試料の調製

評価試料は以下の手順に従い調製した。基板として使用したガラス板（76 mm × 26 mm × 1 mm: 松浪）を 6 角バレル内に導入後、バレルを真空チャンバー内に設置した。真空チャンバーはロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ、及び拡散ポンプにより真空排気した。圧力が 3×10^{-3} Pa 以下になったところで、気化させたトルエン（純度 99.7 %、関東化学）と Ar ガス（99.995 %）を 7 ml/min と 5 ml/min の流速でチャンバー内に導入した（Ar:トルエンの体積比 = 42:58）。このとき、チャンバー内の圧力は 10 Pa であった。プラズマ CVD 処理は 250 kHz 及び 13.56 MHz の高周波電源を使用して 30 分間行い、高周波出力は 150 W に設定した。処理中、6 角バレルは静止させた。処理後、N₂ ガスをチャンバー内に導入し、大気圧に到達後、試料を取り出した。なお、用いたガラス板の半分にガラス板でマスキングし、修飾した DLC 膜の厚さを測定した。

3-2-2 物性評価

・段差計による膜厚測定

段差計（アルファステップ 500 ; テンコール（精度 ; $\pm 0.01 \mu\text{m}$ ））にて、ガラス板上に修飾された DLC の膜厚を測定した。

・スクラッチ試験による膜の破壊強度測定

DLC 膜の破壊強度はスクラッチ試験機 (ROMULUS III- A ; クワッドグループ) を用いて測定した。スクラッチ試験は、1cm/min 掃引速度で、加重を 0 N から 50 N まで直線的に増加して測定した。試験後の試料表面は、光学顕微鏡 (MVK-H3 ; ミットヨ) を用いて観察した。

- ・ ナノインデンテーション試験による硬度測定

膜の硬度はナノインデンテーション試験機 (Hysitron 社トライボスコープ) を用いて測定し、材料表面の任意の 5 点を測定した結果から平均値を算出した。

- ・ レーザーラマン分光による膜の物性評価

波長 514.5nm の Ar イオンレーザー励起を使用したレーザーラマン分光装置 (JASCO NRS-2100) を用いて、調整された膜の物性を評価した。

3-3 結果と考察 (板状試料表面への DLC 膜修飾)

3-3-1 250 kHz と 13.56 MHz の高周波電源で生成した Ar プラズマの観察

DLC 形成の実験を行う前に既存の平行平板型を用いて、250 kHz と 13.56 MHz (Ar ガス圧力 10 Pa、出力電力 150w) 電源使用時の Ar プラズマの状態を観察した。Figure 3-3 にはステンレス板上に生成したプラズマの写真を示した。250 kHz の場合プラズマは濃いピンク色であり、ステンレス板の表面に集中していた (Figure 3-3 (A))。一方、13.56 MHz では真空チャンバー全体にプラズマが広がり、色も淡いピンクであった (Figure 3-3 (B))。これらの結果は電氣的に直流に近い 250 kHz の電源を用いた方が、より高密度なプラズマを試料周囲に発生できることを示している。

3-3-2 250 kHz と 13.56 MHz で修飾した DLC 薄膜の特性

既にプラズマ CVD を用いた板状試料表面への DLC 薄膜修飾に関する研究は多数報告されている。その中で、DLC 膜は kHz オーダーの周波数で形成しやすく、ポリマー状炭素膜は MHz オーダーの範囲で形成できること報告がされてい

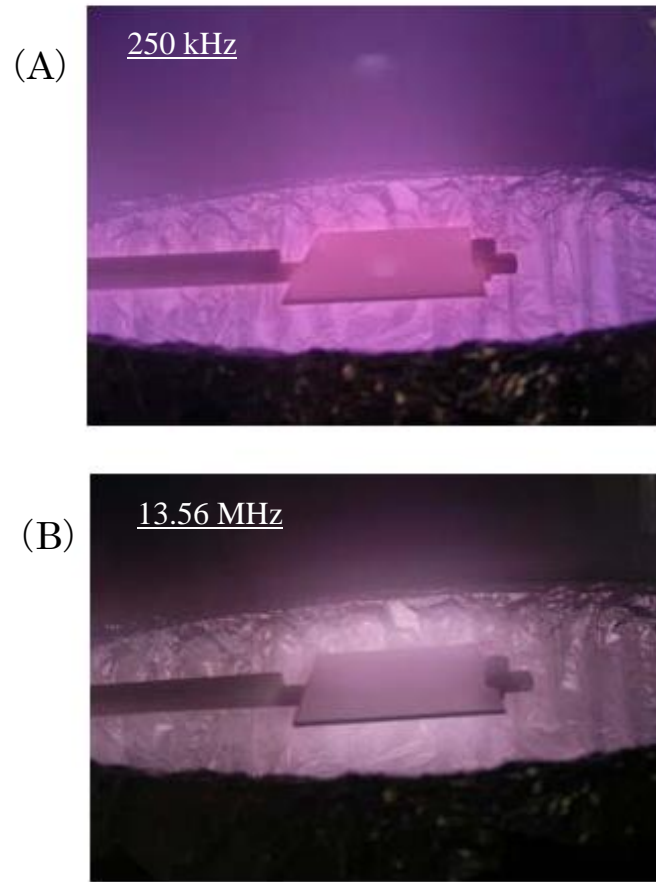


Figure 3-3 (A)250 kHz と(B)13.56 MHz 各周波数時のアルゴンプラズマ写真.

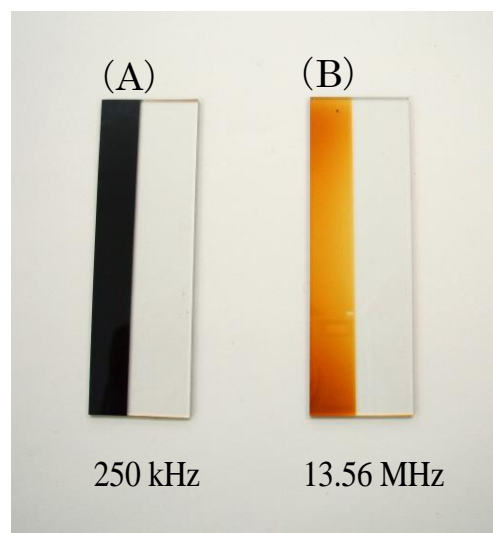


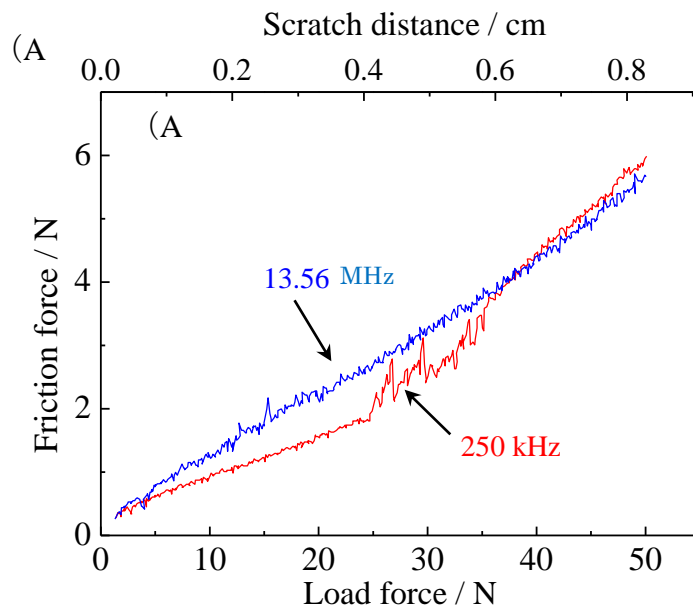
Figure 3-4 (A)250 kHz と(B)13.56 MHz 各周波数時のガラス板上に修飾された DLC 膜.

る[15,16]。しかしながら、修飾膜の性質は使用する装置の特性に依存するところが大きいので、本研究では本装置における電源周波数(250 kHz と 13.56MHz)の依存性と修飾膜の形状や性質について検討した。続いてガラス板を用いて処理を行った。試料の写真を Figure 3-4 に示す。250 kHz の場合、得られた膜は黒色であり、厚さは 1.15 μm であった (Figure 3-4(A))。一方、13.56 MHz で修飾された膜は薄い茶色であり、その膜厚は 1.32 μm あった (Figure 3-4 (B))。

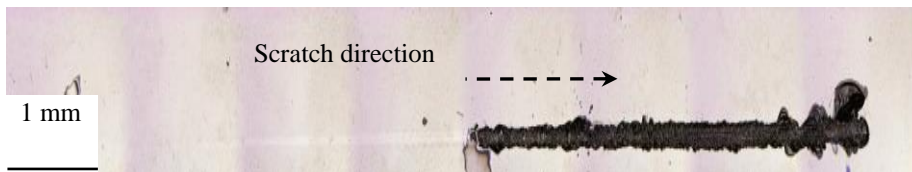
これらの膜の物理的特性を評価するためにスクラッチ試験を行った。Figure 3-5 (A) は荷重及びスクラッチ距離に対する摩擦力の変化を示している。250 kHz 試料では、負荷が 26.1 N (スクラッチ距離=0.43 cm) の時、臨界荷重点に相当する摩擦力の急激な増加が認められた。Figure 3-5 (B) にスクラッチ試験後の試料の光学顕微鏡像を示す。薄膜の割れや削れがスクラッチ距離が約 0.4 cm から発生しており、この距離は Figure 3-5 (A) における臨界荷重点距離と一致する。一方、13.56 MHz の試料では摩擦力は荷重と共に徐々に増加し、臨界荷重点は観察されなかった (Figure 3-5 (A))。また、この試料を顕微鏡観察したところ、膜の割れや削れは測定開始直後から発生していた (Figure 3-5 (B))。

膜の硬さはナノインデンテーション試験により測定した。その結果、周波数 250 kHz で修飾した膜の硬度は 12.53 ± 0.72 GPa であり、13.56 MHz で調製した膜より硬かった (4.03 ± 0.42 GPa)。250 kHz で修飾した膜の方が明らかに硬い。上記したスクラッチ試験やナノインデンテーション試験の結果から、密着性と膜の硬さは、プラズマ処理時の周波数に依存すると言える。

次に、修飾された膜をレーザーラマン分光法で分析した。Figure 3-6 (A) は 250 kHz で調製した膜の実測したラマンスペクトルである。灰色の点線で示すようにこの試料では、 1330 cm^{-1} 付近にショルダーピーク、 1540 cm^{-1} 付近にメインピークが観測された。このスペクトルを波形分離[30]すると、緑と青の破線で示され



(B)
250 kHz



13.56 MHz

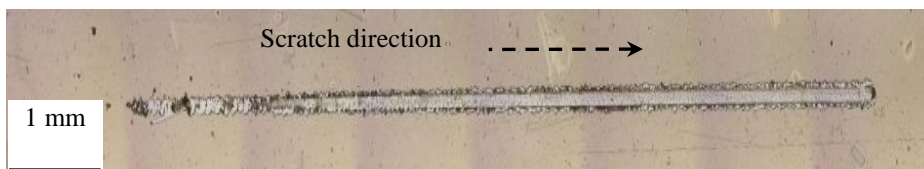


Figure 3-5(A) 荷重力とスクラッチ距離に対する摩擦力、(B) スクラッチ試験の荷重と膜剥離写真.

る2つのピークに分離できる。1368 cm^{-1} にピークを有する緑の波線は、環状炭化水素の sp^3 性炭素結合に由来するピークであり、一般的にこれはDバンドと呼ばれる。一方、1539 cm^{-1} にピークを有する青の波線 sp^2 性炭素結合に由来するピ

ークであり、これを G バンドと呼ぶ [15, 30]。上記した G バンドピーク位置に加え、G バンドピークの半値幅 (FWHM(G) : 139.1cm^{-1})、D 及び G バンドのピーク強度比 ($I(D) / I(G) : 0.61$) は、一般的な DLC 膜で観測された値と一致し 250kHz で DLC が生成したことがわかった[15, 30-32]。Figure 3-6 (B) は、13.56 MHz で修飾した膜のラマンスペクトルを示す。得られたスペクトルには、 1369cm^{-1} と 1580cm^{-1} に D 及び G バンドのピークが観測された。しかし、G バンドのピーク位置は典型的な DLC 膜[15, 30-32]よりも大きく、また FWHM (G) は 77.1cm^{-1} と比較的小さかった (Table 3-1 参照)。これらの特徴は黒鉛状炭素が膜中に存在することを示す[15, 30]。また 13.56 MHz の試料のスペクトルには 1493cm^{-1} に小さなピークが観察された。これはアモルファスカーボンの形成を示している[15, 30]。さらに Figure 3-6 (B) では、波数の増加に伴うベースラインの単調な増加も認められた。この結果はポリマーライクカーボン[21]に特有の現象であり、膜中に多量の水素原子が含まれていることを示している[21]。これらの結果から 13.56 MHz で調製した膜には、DLC、黒鉛状炭素、及びポリマー状炭素が含まれていると考えられる。同様の混合膜(DLC とポリマーライクカーボン[21]、もしくは DLC と黒鉛状炭素[33]) は既に報告されている。多量の水素を含有するカーボン膜がポリマー状カーボンに変化しその後 DLC に変化し、さらに DLC から黒鉛状炭素からへと相転移することも知られている[33]。

以上により、250 kHz の高周波電源を用いることで、DLC 膜の生成・修飾が可能であることがわかった。

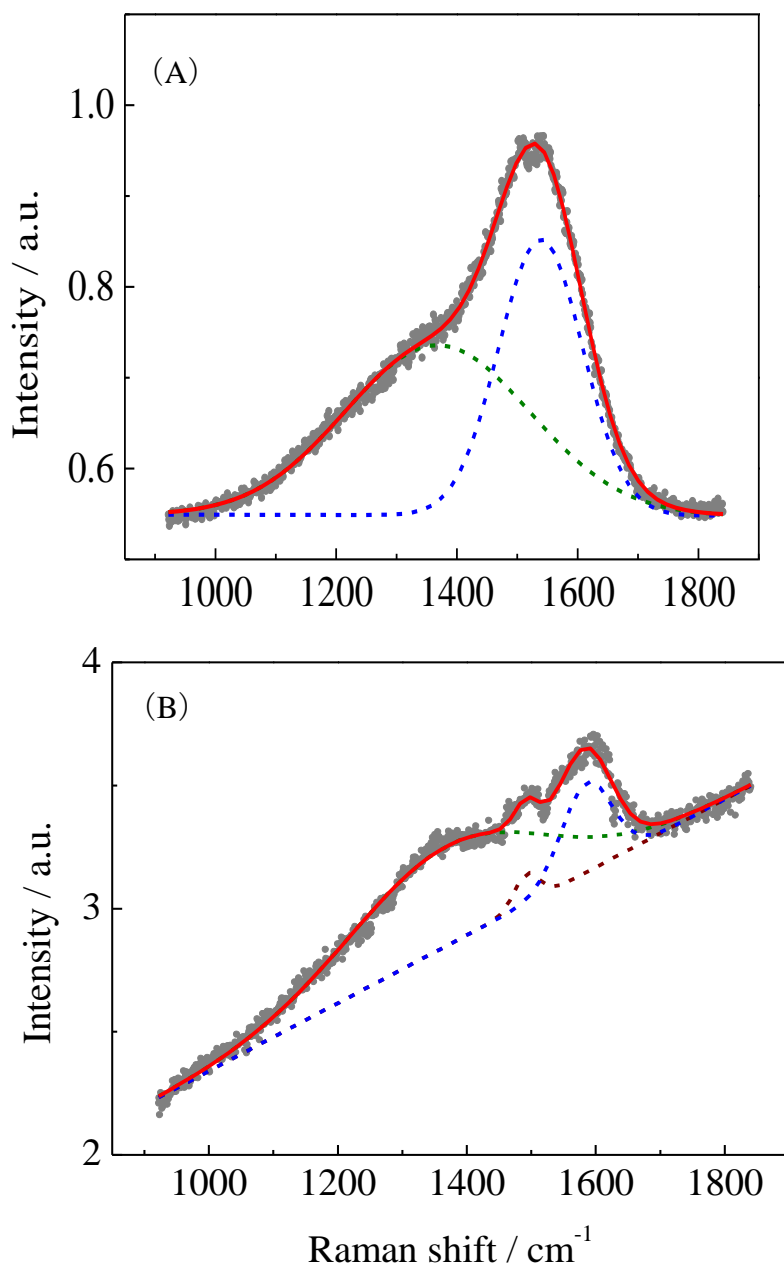


Figure 3-6 (A) 250 kHz と(B) 13.56MHz の周波数時のラマンスペクトル.

Table 3-1 250 kHz(A)と 13.56 MHz(B)で調整した試料のラマンスペクトルのピーク波数、半値幅、 $I(D)/I(G)$.

Substrate	Frequency	Figure number	Peak position / cm^{-1}		FWHM (G) / cm^{-1}	$I(D)/I(G)$
			D band	G band		
SiO ₂ glass plate	250 kHz	Fig. 3-6 (A)	1368	1539	139.1	0.61
SiO ₂ glass plate	13.56 MHz	Fig. 3-6 (B)	1369	1586	77.1	1.11

3-4 実験 (PMMA 微粒子表面への DLC 修飾)

3-4-1 試料の調製

試料は積水化学工業製の PMMA 微粒子（純度 99.75 %、平均粒径 50 μm 、MBX-50）を担体に以下の方法を用いて調整した。5 g の PMMA 微粒子を 6 角バレルに導入し、真空チャンバーに設置した。真空チャンバーは各種ポンプを用いて注意深く真空排気し、圧力が 3×10^{-3} Pa 以下になったところで、気化させたトルエンと Ar ガスを 7 ml/min と 5 ml/min の流速でチャンバー内に導入した。プラズマ CVD 処理は加熱なしで所定時間行った。出力は 150 W に設定し、処理中に微粒子を導入した 6 角バレルを 4.3 rpm で回転あるいは固定した。処理後、N₂ ガスをチャンバー内にゆっくり導入し、大気圧に到達後、微粒子試料を取り出した。

3-4-2 調製試料の特性評価

- ・光学顕微鏡観察

微粒子の色変化は光学顕微鏡（Nikon、ECLIPSE LV150）を用いて観察した。

- ・レーザーラマン分光による膜の物性測定

平板試料と同様に、調製した PMMA 粒子もレーザーラマン分光測定で修飾膜の物性を解析した。

- ・電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察

修飾された DLC の膜厚は FE-SEM (JEOL、JSM-7000F) を用いて測定した。測定用試料はエポキシ樹脂中に PMMA 微粒子を包埋、固化後、サンドペーパー (#1500 グリット、日本研紙) で観察面を削り出た。観察面の仕上げ研磨は、1 μm ダイヤモンド微粒子を用いて行った。

- ・レーザー顕微鏡観察

修飾された DLC の膜厚はレーザー顕微鏡 (VK-9700 ; Keyence) でも測定した。観察用試料は、上記の方法で作製した。

3-4-3 DLC 修飾微粒子試料の酸耐性試験

PMMA 微粒子 (処理後及び未処理) の耐食性評価は、PMMA 微粒子試料を 30 % HNO_3 水溶液の中で、3 日間室温で攪拌し (攪拌速度 : 1,000 rpm)、ろ過・乾燥後、微粒子表面を FE-SEM (JEOL, JSM-7000F) により観察することで評価した。

3-5 結果と考察 (PMMA 微粒子表面への DLC 修飾)

3-5-1 PMMA 微粒子表面に修飾された DLC 膜の物性評価

Figure 3-7 (A-I) には未処理の PMMA 微粒子の外観を示す。サンプル管に入れた PMMA 微粒子は白色を呈している。また、Figure 3-7 (A-II) に示す光学顕微鏡像を見ると、個々の PMMA 微粒子は半透明であることがわかる。一方、Figure 3-7(B)は 6 角バレルを静止させた状態で 60 分間プラズマ CVD 処理した試料を示す。バレル内の粉体試料は表層のみ茶色に変化しており、スパチュラで表面を取った内部は白色のままであった (Figure 3-7 (B-II))。この粉体を全てサンプル管に取り出すと Figure 3-7 (B-I) に示すように淡褐色であった。また光学顕微鏡像 (Figure 3-7 (B-II)) から一部の微粒子は DLC 修飾されていたが、ほとんどの微粒子は未修飾 (半透明) のままであることがわかった。バレルを回転してプラズマ CVD 処理した試料の外観写真は Figure 3-7 (C-I) に示した。試料は褐色を示していた。また Figure 3-7 (C-II) の光学顕微鏡写真より、全ての微粒子は茶色を呈していた。これらの結果は、バレルの回転による粉体の攪拌が、本装置による微粒子表面の均一な DLC 修飾を可能にすることを示す。

次に、未処理試料とバレルを回転させて 60 分間処理した試料のラマンスペクトルを Figure 3-8 に示す。処理試料には D 及び G バンドに帰属できる 2 つのピークが 1338 cm^{-1} と 1548 cm^{-1} に観測された。G バンドの半値幅は 126.0 cm^{-1} 、 $I(\text{D})/I(\text{G})$ は 0.75 と求まり (Table 3-2 参照)、修飾された膜が DLC であると言える。しかし、得られたスペクトルはベースラインが上昇しており、修飾された DLC 膜中にかなりの水素原子が混入していることが示唆される。担体にポリマーを使用すると膜中に水素原子を混入するという報告がある[32]。しかし、この膜中に含有した水素は、担体がプラズマ分解により生成した水素原子だけではない。

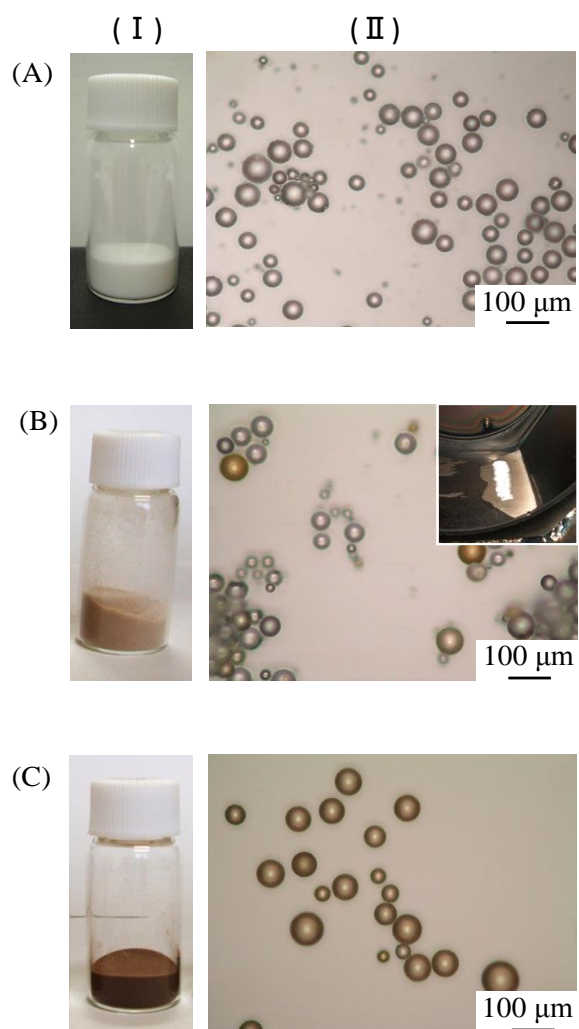


Figure 3-7 (A) 未処理試料及び、(B)バレル回転なし、(C) バレル回転ありで調整した試料の外観写真(I)と光学顕微鏡写真(II)

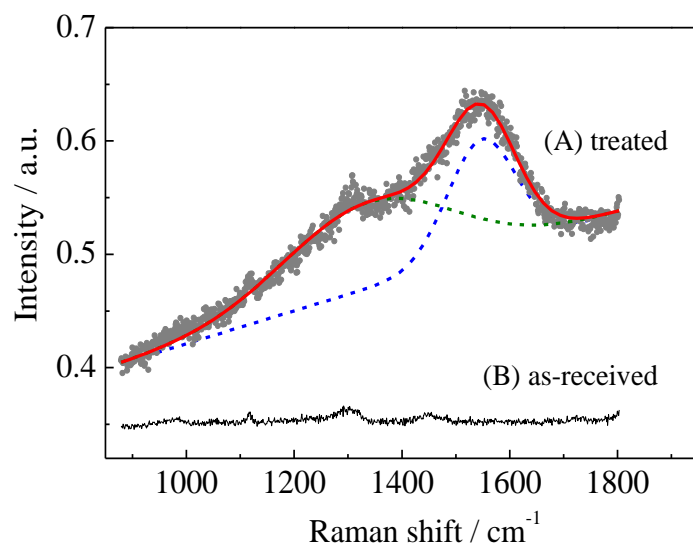


Figure 3-8 バレルを回転しながら処理した試料のラマンスペクトル.

Table 3-2 250 kHz で調整したガラスと PMMA 微粒子上の DLC のピーク波数、半値幅、 $I(D)/I(G)$ 値.

Substrate	Frequency	Figure number	Peak position / cm^{-1}		FWHM (G) / cm^{-1}	$I(D)/I(G)$
			D band	G band		
SiO ₂ glass plate	250 kHz	Fig. 3-6 (A)	1368	1539	139.1	0.61
PMMA powder	250 kHz	Fig. 3-8	1338	1548	126.0	0.75

3-5-2 DLC 修飾に及ぼす CVD 処理時間の影響

DLC 修飾に及ぼす処理時間の影響を評価するために、処理時間を 30 分間、60 分間、及び 90 分間と変化させて、修飾した微粒子の外観と顕微鏡による観察を行った。Figure 3-9 に各時間処理後試料の外観写真(I)とその光学顕微鏡写真(II)を示した(処理時間：A 30 分, B 60 分, C 90 分)。試料の外観はいずれも茶色であり、処理時間の増加に伴いその色合いが濃くなっている。また、個々の微粒子の色合いは、処理時間の増加に伴い濃くなった。

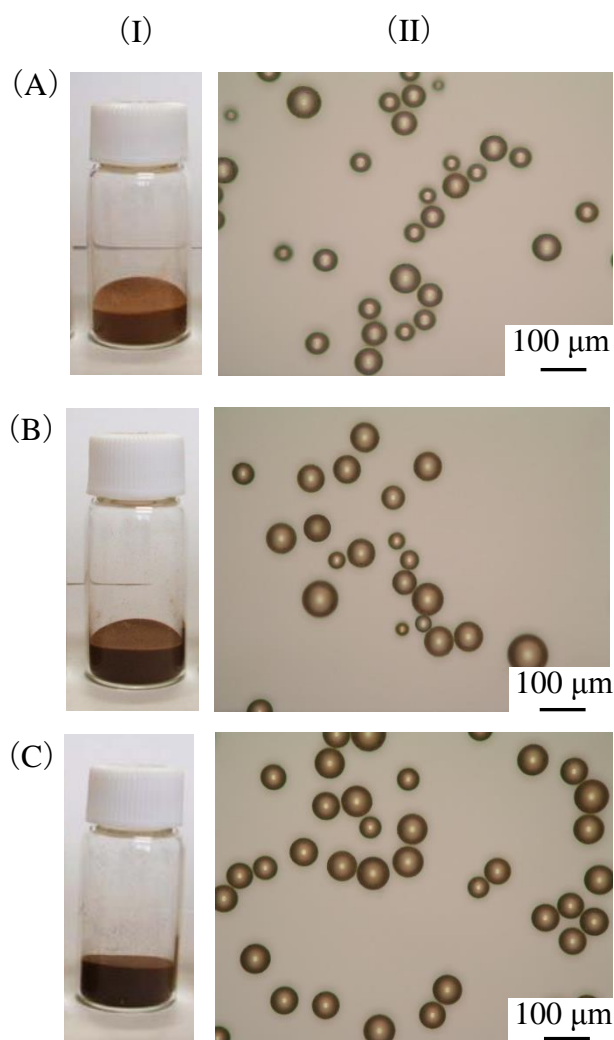


Figure 3-9 (A) 30 分間(B) 60 分間(C) 90 分間の処理試料の外観写真(I)
(A) 30 分間(B) 60 分間(C) 90 分間の光学顕微鏡写真(II).

次に修飾した微粒子の色が濃くなる原因を調べるために、各試料の膜厚を FE-SEM 及びレーザー顕微鏡で測定した。Figure 3-10 (A-I)、(A-II) は未処理及び 90 分間処理した微粒子の断面 FE-SEM 像である。未処理試料の FE-SEM 像には、PMMA 微粒子外縁に相当する円が僅かに認められた。一方、処理した試料では、PMMA 微粒子とエポキシ樹脂との界面に均一な厚みを持った白色部分が明確に確認された。この部分が DLC に相当し、厚さは異なる 5 点の平均値から、 $0.55 \pm 0.03 \mu\text{m}$ ($n = 5$) と算出された。一方、Figure 3-10 (B) は、FE-SEM で測定した 90 分処理試料のレーザー顕微鏡の段差計モードで測定した結果を示す。黄色で示した部分が修飾された DLC 膜である。膜厚の膜厚は $0.59 \pm 0.03 \mu\text{m}$ ($n = 5$) と求まり、この値は先に示した FE-SEM 測定で得られた結果と良く一致した。そこで、処理時間の異なる試料について、膜厚をレーザー顕微鏡で測定し処理時間に対してプロットした (Figure 3-11)。その結果、DLC 膜厚は処理時間と共に増加した。この結果は、PMMA 試料の色の変化は DLC 膜厚に依存していると言える。しかし、処理時間と DLC 膜厚は直線的な関係にない。これは、バレル表面が DLC 被覆で絶縁化し、RF 出力が微粒子の表面に伝わりにくくなっていることが原因であると考えている。

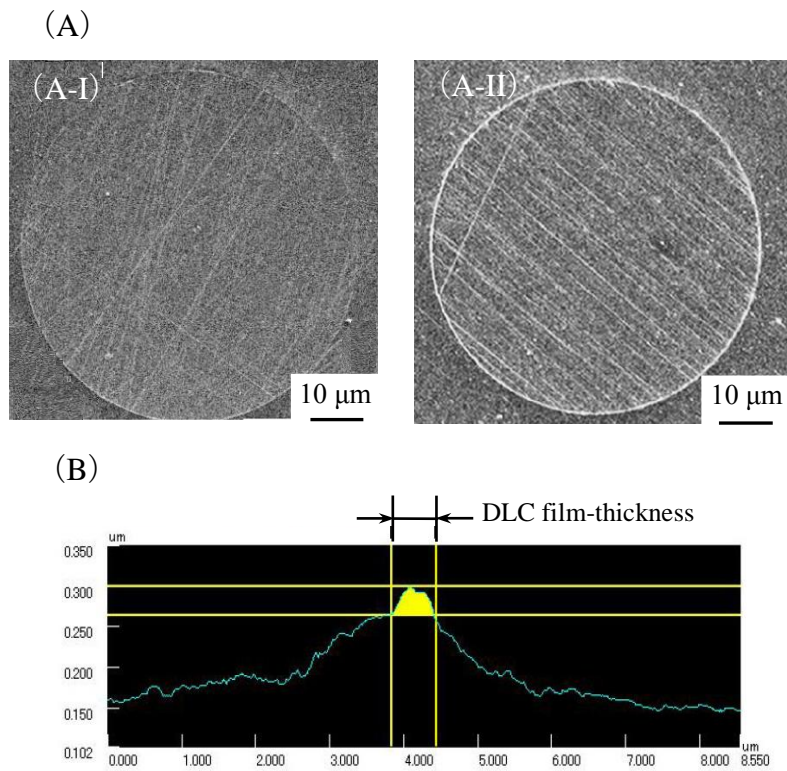


Figure 3-10 (A) PMMA 粒子の断面の FE-SEM 像 (I) 未処理試料、(II) 90 分処理試料、(B) 90 分間処理された試料のレーザー顕微鏡測定結果.

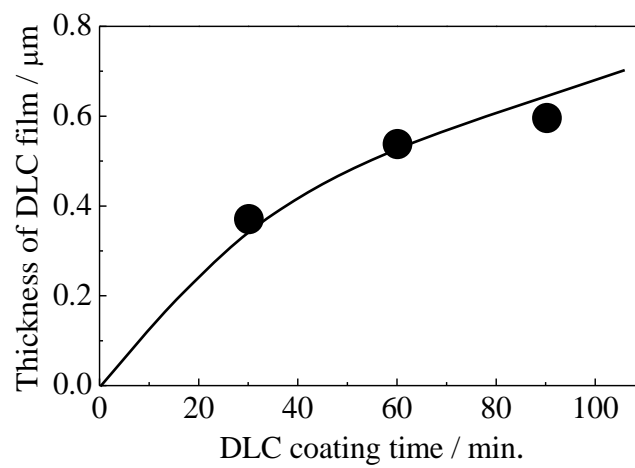


Figure 3-11 成膜時間と膜厚の関係.

3-5-3 DLC 修飾した PMMA 微粒子の耐酸性試験

DLC 膜で被覆した PMMA 微粒子の耐食性を 30 % HNO_3 溶液を用いた耐酸性試験により評価した。Figure 3-12 (A) は試験前後の未処理 PMMA 微粒子表面の FE-SEM 像である。Figure 3-12 (A-II) に示すように試験前の PMMA 微粒子表面は比較的滑らかである。これに対し、試験後微粒子の表面には全体的に「しわ」が観測され (Figure 3-13 (A-II)) るとともに、断片化した微粒子も認められた (Figure 3-13 (A-II))。これらの結果は、PMMA 微粒子が酸により分解し、粒子形状が破壊ことを示している。Figure 3-12 (B-II) には、90 分処理試料の試験結果を示した。修飾した微粒子では、試験前後で形態は変化せず、PMMA 微粒子の崩壊は認められなかった。この結果は、PMMA 微粒子が DLC 膜により保護されていることを示している。つまり、被覆された DLC 膜は微粒子表面を均一に修飾し、酸の侵入を許さないほど緻密であることを明示している。

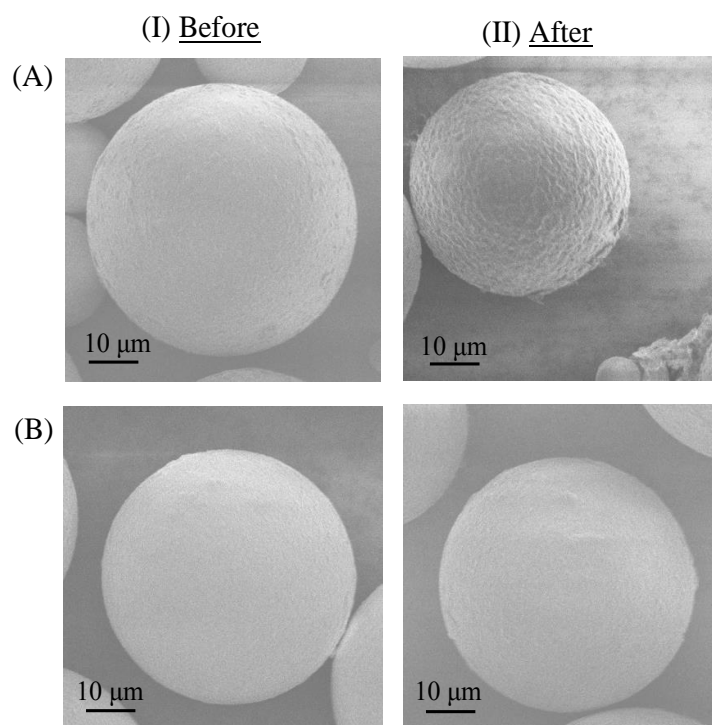


Figure 3-12 (A) 処理試料、(B) 90 分処理試料の FE-SEM 像
(I : 酸処理前、II : 酸処理後).

3-6 まとめ

本章では、はじめに 13.56 MHz と 250 kHz の高周波電源を使用して、本研究で開発した多角バレルプラズマ CVD 法の RF 周波数依存性を評価した。その結果、周波数 250 kHz の高周波電源を用いることで DLC を生成・修飾できることがわかった。

一方 PMMA 微粒子表面への DLC 修飾では、6 角バレルを回転させることにより、すべての微粒子表面に DLC 薄膜を均一修飾できることを示した。また、DLC 膜厚はプラズマ処理時間の増加とともに増加し、処理時間が膜厚制御の因子になることがわかった。

PMMA 微粒子の耐酸性試験で、DLC を修飾することで PMMA 微粒子の耐酸性が明らかに向上することがわかった。なお、DLC は耐薬品性以外にも、高硬度・高生体適合性を有する。従って、微粒子への DLC 修飾技術は、各種のエンジニアリング材料や医薬分野に有効であると期待できる。

【参考文献】

- [1] J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Caia, Z.G. Zhang, *Materials Science and Engineering A* **454-455** (2007) 472-476.
- [2] W.J. Maa, A.J. Ruysa, R.S. Masonb, P.J. Martinc, A. Bendavidc, Z. Liud, M. Ionescuc, H. Zreiqata, *Biomater.* **28** (2007) 1620-1628.
- [3] R. Hauert, *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) 583-589.
- [4] P. Yanga, J.Y. Chena, Y.X. Lenga, H. Suna, N. Huanga, P.K. Chu, *Surf. Coat. Technol.* **186** (2004) 125-130.
- [5] N. Nagaia, S. Kurodab, T. Ozue, *Magnetism and Magnetic Materials* 242–245 (2002) 338–340.
- [6] T.M. Chao, A.H. Tan, *Mater. Design* **48** (2013) 58-67.
- [7] M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, Y. Hayakawa, T. Miyajima, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 8112-8115.
- [8] M. Ikeyama, S. Miyagawa, S. Nakao, J. Choi, T. Miyajima, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **257** (2007) 741-745.
- [9] A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe, T. Suzuki, *Thin Solid Films* **494** (2006) 84-91.
- [10] S.J. Yu, Z.F. Ding, J. Xu, J.L. Zhang, T.C. Ma, *Thin Solid Films* **390** (2001) 98-103.
- [11] Kenji Yamamoto, Katsuhiko Matsukado, *Tribology International* **39** (2006) 1609-1614
- [12] K. Yamamoto, K. Matsukado, *Tribology Inter.* **39** (2006) 1609-1614.
- [13] S. Praver, B. Ran, R. Kalish, C. Johnston, P. Chalker, S.J. Bull, A. McCabe, A.M. Jones, *Diamond Relat. Mater.* **5** (1996) 405-409.
- [14] W. Tillmann, E. Vogli, F. Hoffmann, *Thin Solid Films* **516** (2007) 262-266.

- [15] W. Tillmann, E. Vogli, F. Hoffmann, Surf. Coat. Technol. **204** (2009) 1040-1045.
- [16] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. **R 37** (2002) 129-281.
- [17] N. Paik, Surf. Coat. Tech. **200** (2005) 2170-2174.
- [18] Y. Xiang, L. Yang, W. Cheng-biao, L. Xin-chun, Y. De-yang, Vacuum **80** (2005) 324-331.
- [19] Z. Sun, S. Xu, K.N. Ostrikov, Diamond Relat. Mater. **11** (2002) 92–97.
- [20] A. Tanaka, T. Nishibori, M. Suzuki, K. Maekawa, Diamond Relat. Mater. **12** (2003) 2066-2071.
- [21] M. Suzuki, T. Ohana, A. Tanaka, Diamond Relat. Mater. **13** (2004) 2216-2220.
- [22] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Diamond Relat. Mater. **14** (2005) 1098-1102.
- [23] K.N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, J. Heeg, F. Junge, A. Lampka, T. Barfels, M. Wienecke, Y.H. Rhee, H.W. Kim, Diamond Relat. Mater. **19** (2010) 1085-1092.
- [24] G. Guo, G. Tang, Y. Wang, X. Ma, M. Sun, L. Wang, K. Yukimura, Appl. Surf. Sci. **257** (2011) 4738-4742.
- [25] Y.S. Zou, Q.M. Wang, H. Du, G.H. Song, J.Q. Xiao, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen, Appl. Surf. Sci. **241** (2005) 295-302.
- [26] J. Sui, W. Cai, L. Zhao, Nucl. Instrum. Methods B **248** (2006) 67-70.
- [27] M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, M. Kumagai, Vacuum **83** (2009) 510–514.
- [28] C. Vahlas, B.g. Caussat, P. Serp, G.N., Mater. Sci. Eng.R **53** (2006) 1-72.
- [29] R. Hong, J. Ding, H. Li, China Particology. **1** (2003) 62-167.
- [30] H. Hody, J.-J. Pireaux, P. Choquet, M. Moreno-Couranjou, Surf. Coat. Technol. **205** (2010) 22-29.

- [31] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. **B 61** (2000) 14095-14107.
- [32] J. Choi, K. Ishii, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, Diamond Relat. Mater **20** (2011) 845-848.
- [33] X. Shi, Q. Wang, L. Xu, S. Ge, C. Wang, Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 8246-8251.

第 4 章

多角プラズマ CVD 装置による銅微粒子 及び微小デバイスへの SiO₂ 修飾

4-1 はじめに

3 章で明らかにしたように、多角バレルプラズマ CVD 法は DLC（炭素系）薄膜による微粒子表面修飾に有用であり、様々な新しい機能性微粒子材料の創成が期待される。一方で、近年の機能性微粒子材料の研究・開発では、金属酸化物による微粒子材料の表面修飾も多く、産業、及び科学分野で広く用いられている。例えば、白色ダイオードで、微粒子材料の表面損傷を防ぐために既に金属酸化物修飾が検討されている[1]。また、金属酸化物による表面修飾はハイブリッド自動車や記憶媒体に使用される磁性材料[2, 3]やリチウムイオン二次電池用電極材料[4, 5]の性能向上にも重要な役割を果たす。さらに、歯科治療[6]や宇宙事業[7]でも金属酸化物による微粒子表面修飾が注目されている。そこで本章では、金属酸化物の微粒子及び微小デバイスの表面修飾に関して、開発した多角バレルプラズマ CVD 法の適用を検討する。ここでは、Cu 微粒子と微小デバイス（サーミスタや磁気センサー等での使用が期待されている）表面の SiO₂ 修飾を試みた。

4-2 実験

4-2-1 試料の調製

- ・バレルのプラズマクリーニング、及び前処理

試料調製に使用した 6 角バレルは、以下の工程でプラズマクリーニング、及び前処理を施した。まず、真空チャンバーをロータリーポンプ及びメカニカルブースターポンプを組み合わせ真空排気を行った。圧力が 2×10^{-1} Pa 以下になったところで、 O_2 (純度: 99.99%) と CF_4 ガス (99.999%) をそれぞれ 15 ml/min の流速で供給後、プラズマ CVD 処理を 1 時間バレル内面に行った。このとき、バイアス電圧 (V_{DC}) が -450 V を下回らないように高周波出力を 250~300 W で調節した。続いて、供給ガスを Ar ガス (流速: 50 ml/min) に変更し、250 W で 10 分間処理した。その後、試料調製に用いる HMDSN、純度: 99.7%、関東化学と O_2 を 6 ml/min と 120ml/min で供給し、250 W の処理を 10~50 分行った。

- ・試料の調製

Cu 微粒子の表面修飾は、以下のように行った。15 g の Cu 試料 (平均粒径: 75 μ m、純度: 99.9%、高純度化学) を導入した 6 角バレルを真空チャンバーに設置、チャンバー内を注意深く真空排気した。圧力が 2×10^{-1} Pa 以下になったところで、HMDSN と O_2 の混合ガスを導入した。その後、バレルを 4.3 rpm で回転しながらヒーター (チャンバー内蔵) で 100°C に加温し、プラズマ CVD 処理を行った。このとき、HMDSN のガス流量は 6 ml/min に固定し、 O_2 は 0~120 ml/min と変化させた。また、チャンバー内のガス圧は排気バルブの開度を調節することで 17 Pa に固定した。高周波出力と処理時間は 150~350 W、及び 10~50 分適宜可変させた。所定の処理後、チャンバー内に N_2 ガスをゆっくり導入し、試料を取り出した。なお、本実験では多角バレルスパッタリング法との比較を行うために、

ガラス板試料（25 × 45 × 1 mm、松浪ガラス）も担体に用いてプラズマ CVD 処理を行った。この試料の調製はバレルを固定して行い、ガラス板は修飾膜の厚さを測定するために両端から 10 mm 幅をアルミテープでマスキングした (Figure 4-2 参照)。また、実用化に関する検討では、上記した条件でシリコンウエハに Cu 配線した微小デバイス（2 mm × 1 mm × 0.5 mm、投入個数: 114 個、Figure 4-1 参照）を用いて SiO₂ 修飾を試みた。



Figure 4-1 微小デバイスの外観写真.

一方、多角バレルスパッタリング装置では、SiO₂ ターゲットを用いて以下の手順で試料を調製した。ガラス板、あるいは Cu 微粒子を導入した 6 角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプによりチャンバー内を注意深く真空排気した。圧力が 8×10^{-4} Pa 以下に達した後、Ar (14 ml/min) と O₂ ガス (2 ml/min) を供給しながら 2 Pa、250 W の条件でスパッタリングを行った。この時、ガラス板使用時はバレルを固定した状態で 240 分間スパッタリングを行い、Cu 微粒子使用時は 4.3 rpm で回転しながら 60 分間スパッタリングした。処理後、大気圧になるまで N₂ ガスをゆっくり導入し、試料を取り出した。

4-2-2 物性評価

- ・ X 線光電子分光 (XPS) 分析

修飾物に含まれる元素の割合と化学結合状態は XPS (ESCALAB 250X, Thermo Fisher Scientific) で評価した。X 線源には出力 25 W の単色光化した AlK α 線を用い、分析径は 650 μm に設定した。得られたスペクトルは、285 eV の C1s ピークを基準としてピーク位置を補正した[8]。

- ・ FE-SEM 観察

処理前後の Cu 微粒子と処理後のデバイスの表面形態は、FE-SEM (S-4700、日立製作所) で観察した。

- ・ 透過電子顕微鏡 (TEM) / 走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察、エネルギー分散型分光分析 (EDS)

試料の断面観察は、TEM/STEM (Titan G2 60-300、FEI) で行った。また、TEM/STEM に付随する EDS により試料断面の元素分析も行った。試験片は Pt または Pd+Pt で試料表面に保護層を形成した後、収束イオンビーム加工 (FIB ; FB-2100 日立ハイテク) により大きさ: $4 \times 20 \mu\text{m}$ 、深さ: $0.2 \mu\text{m}$ 切り出し、薄片化することで調製した[9, 10]。

- ・ 段差計による膜厚測定

ガラス板上に修飾された DLC の膜厚は、段差計 (アルファステップ 500 ; テンコール (精度 ; $\pm 0.01 \mu\text{m}$)) にて測定した。膜厚は、Figure 4-2 に示すような、試料上の 10 点を測定し、平均値として求めた。

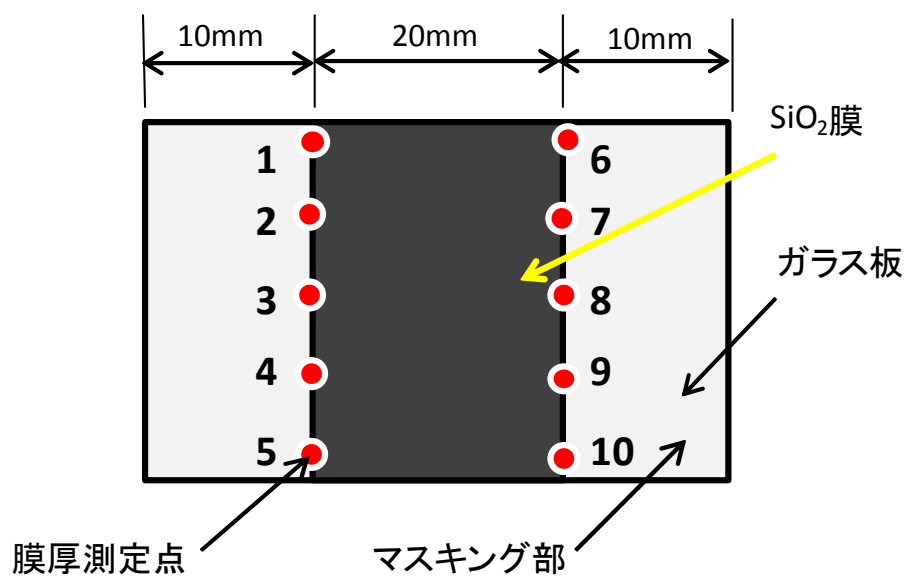


Figure 4-2 膜厚測定箇所の概略図

- ・原子間力顕微鏡（AFM）による表面荒さの測定

ガラス板上に修飾された SiO_2 の表面荒さ (R_a) は、AFM（ディメンション-N3型システム SPM、ビーコインstrument、精度；Z軸方向 $\pm 0.1 \text{ nm}$ 、X,Y軸方向 $\pm 1.0 \text{ nm}$ ）を用いて SiO_2 で修飾膜表面の $5 \times 5 \mu\text{m}$ 範囲で測定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 Cu 微粒子への SiO₂ 修飾に及ぼす O₂ ガスの影響

多角バレルプラズマ CVD 法を用いた SiO₂ 修飾における O₂ ガスの影響を検討するために、O₂ ガス流量を 0~120 ml/min に設定して 250 W で 30 分間処理を行った。Figure 4-3 (A) は各試料の XPS 測定から求めた修飾物中の O、Si、N、Si 組成と O₂ ガス流量の関係を示す。O₂ を供給せずに処理した試料の組成は O: 15.5 %、Si: 24.4 %、C: 51.9 %、N: 8.2 % であった。これに対し、30 ml/min の O₂ 流量で調製した試料では C や N は減少したのに対し、O、Si は急激に増加した。更にガス流量を上げると、C と N は緩やかな減少、O と Si は緩やかな増加傾向を示し、60 ml/min 以降はほぼ一定となった。120 ml/min において O: 52.5 %、Si: 34.2 %、C: 13.3 %、N: 0 % であった。これらの結果は O₂ ガス流量の増加により修飾物内における前駆体由来の不純物が減少することを示している。一方、Figure 4-3 (B) は、O₂ ガス流量に対する O/Si 原子比のプロットを示す。O₂ 流量を 0 から 30 ml/min に増加させると O/Si 比は 0.63 から 1.62 と急激に上昇した。

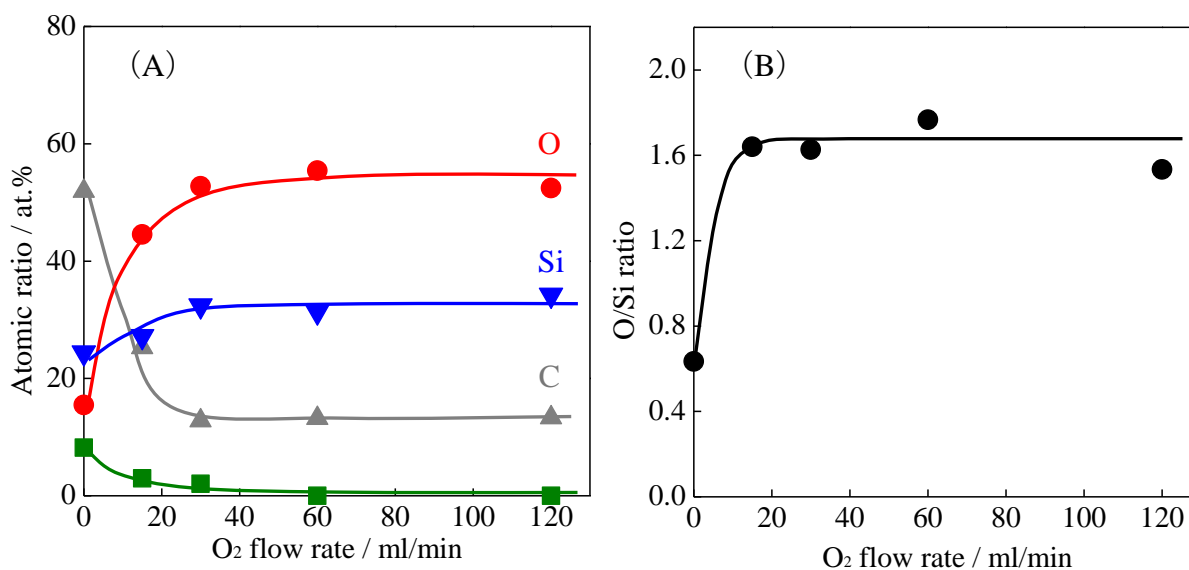


Figure 4-3 O₂ ガス流量と各試料の XPS 測定から求めた (A) O・Si・C・N 含有比、及び (B) O/Si 原子比の関係。

しかし、30 ml/min 以上の流量において調製試料の O/Si 比は大きく変化せず、1.6～1.7 前後で一定となった。

O₂ 流量における各種元素の結合状態についても XPS 測定から検討した。Figure 4-4 は、未処理、及び各 O₂ ガス流量で処理した Cu 微粒子試料の (A) Cu2p、(B) O1s、(C) Si2p、(D) N1s、(E) C1s スペクトルを示す。まず、未処理試料では、Cu2p_{3/2} と Cu2p_{1/2} ピークがそれぞれ 930～950 eV と 950～965 eV に観測された。このスペクトルは、Cu⁰、あるいは Cu⁺に起因する Cu2p_{3/2} と Cu2p_{1/2} ピーク (ピーク位置: 933.4、952.9 eV) [11-15]と Cu²⁺に由来する Cu2p_{3/2} と Cu2p_{1/2} ピーク (935.4、955.2 eV)、及びサテライトピーク (942.9、963.0 eV) [16, 17]に分離できる。一方、O1s スペクトルを見ると、未処理試料では 532.0 eV にブロードなピークが認められた。このピーク位置は OH[15-18]、あるいは CO₃²⁻/HCO₃⁻ピーク[15,16]と一致し、Cu2p スペクトルも考慮すると、Cu 微粒子表面が CuOH や Cu (OH)₂、あるいは CuCO₃、Cu (HCO₃)₂になっていると推測された[16]。なお、未処理試料には Si2p や N1s スペクトルにピークは観測されず、C1s スペクトルは 4 本のピーク (284.8 eV: C-C/C-H、285.5 eV: C-O、288.0 eV: C=O、289.0 eV: C=O) [19, 20]に分離された。

次に処理試料の場合、未処理試料で見られた各 Cu2p ピークは O₂ 流量に関わらず、いずれも劇的に減少した。この結果は、Cu 微粒子表面が何らかの修飾物で覆われたことを示唆する。これに対し、O1s スペクトルではいずれの各試料の場合も未処理試料より高エネルギー側にピークが認められ、さらに Si2p や N1s スペクトルにも新たにピークが出現した。一方、C1s スペクトルで観測されたピークの強度は O₂ 流量の増加とともに減少した。これは修飾物中の C 量が O₂ 流量の増加とともに減少することを示している。また、処理試料の C1s スペクトルには未処理と同様に C-C/C-H、C-O、C=O、C=O 結合に由来する 4 本のピーク

が認められたが、 O_2 なし ($O_2 = 0 \text{ ml/min}$) で処理した試料にのみ 283.4 eV に Si-C 結合[21, 22]に帰属するピークも若干認められた。

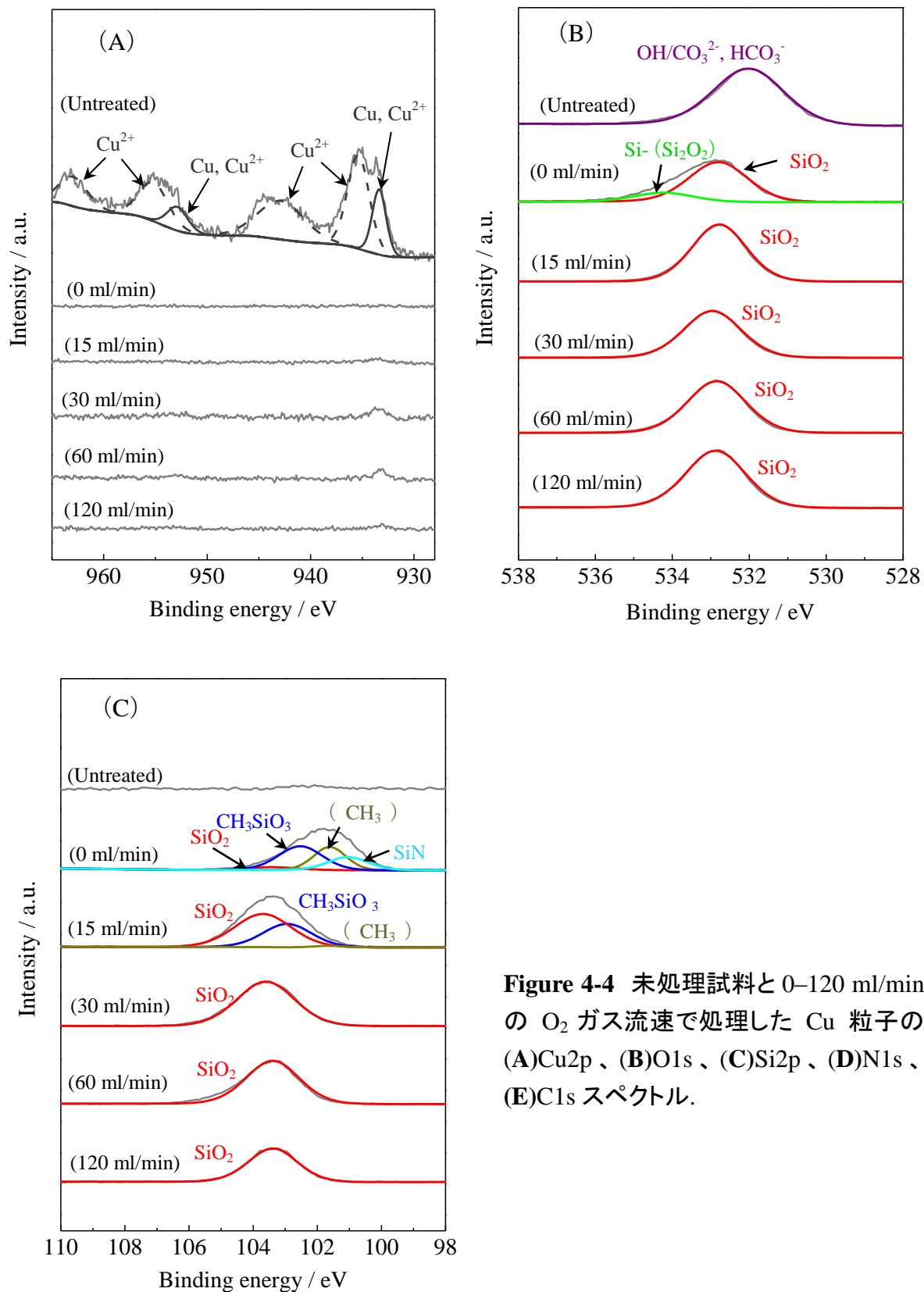


Figure 4-4 未処理試料と 0–120 ml/min の O_2 ガス流速で処理した Cu 粒子の (A)Cu2p、(B)O1s、(C)Si2p、(D)N1s、(E)C1s スペクトル。

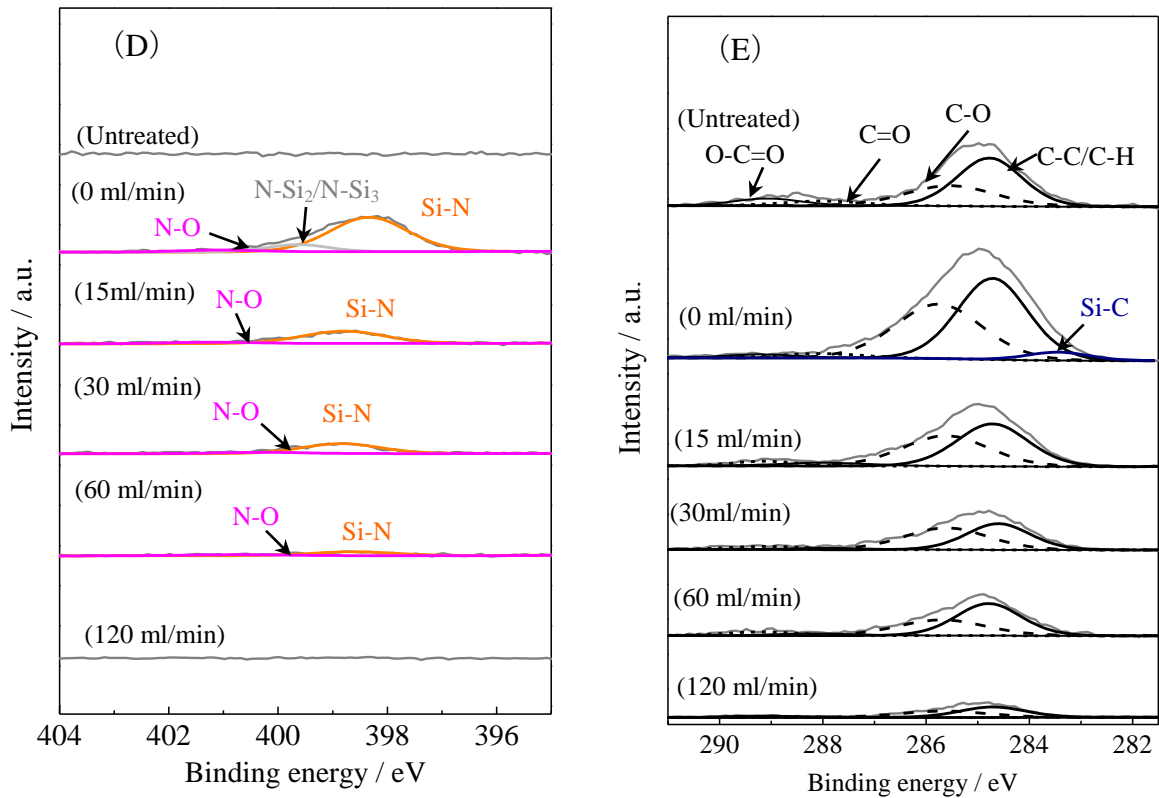


Figure 4-4 (続き)

Table 4-1 O1s, Si2p, N1s スペクトルにおけるピーク位置.

O ₂ / ml/min	O1s / eV		Si2p / eV				N1s / eV		
	SiO ₂	Si- (Si ₂ O ₂)	SiN	(CH ₃) ₃ SiO	CH ₃ SiO ₃	SiO ₂	Si-N	N-Si ₂ /N-Si ₃	N-O
0	532.8	534.2	101.0	101.6	102.5	103.4	398.3	399.6	401.1
15	532.8	—	—	101.6	102.9	103.7	398.8	—	401.2
30	533.0	—	—	—	—	103.6	398.8	—	401.1
60	532.9	—	—	—	—	103.4	398.6	—	401.2
120	532.9	—	—	—	—	103.4	—	—	—

ここで、O1s、Si2p、N1s スペクトルについてピーク分離された各ピークを詳細に比較するために、それぞれのピーク位置を Table 4-1 にまとめた。O₂ = 0 ml/min の O1s スペクトルでは、532.8 と 534.2 eV に 2 本のピークが得られた。前者は SiO₂[23, 24]、後者は Si- (Si₂O₂) [25] のピークに帰属される。一方、この試料の Si2p スペクトルは 4 本のピークに分離され、それぞれのピークは SiN (ピ

ーク位置: 101.0 eV) [26]、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ (101.6 eV) [27-29]、 CH_3SiO_3 (102.5 eV) [27-29]、 SiO_2 (103.4 eV) [19, 23, 24, 30]に帰属できる。 O_2 が存在しない環境下においてプラズマ CVD 処理すると、 $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルに種々の Si 酸化物のピークが現れることは、他の研究者も報告している[21]。 $\text{N}1\text{s}$ スペクトルには3本のピークが認められ、これらは Si-N (398.3 eV) [31]、 $\text{N-Si}_2/\text{N-Si}_3$ (399.6) [31]、 N-O (401.1 eV) [31,32]結合に由来する。以上の結果より、 O_2 を供給しない場合は、 SiO_2 の形成がほとんど見られず、それ以外の多くの物質を構成していることがわかった。次に、 O_2 供給下 (15~120 ml/min) のプラズマ CVD 処理では、いずれの場合も $\text{O}1\text{s}$ スペクトルに SiO_2 の形成を示す1本のピークが 532.8~533 eV に得られた。しかし 15 ml/min の流量で処理した試料では、 $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルに $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ (101.6 eV) や CH_3SiO_3 (102.9 eV) に帰属できるピークも残っていた。さらに、この試料の $\text{N}1\text{s}$ スペクトルは Si-N (398.8 eV) と N-O (401.2 eV) に帰属できる2本のピークに分離された。これらの結果は、 SiO_2 修飾に対して 15 ml/min の O_2 流量では、不十分であったことを示している。30~120 ml/min の、 $\text{Si}2\text{p}$ スペクトルにおいて $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ピークは消滅し、 SiO_2 ピーク (103.4~103.6 eV) のみとなった。30~60 ml/min で得られた試料の $\text{N}1\text{s}$ スペクトルには Si-N 、及び N-O に帰属できるピークが認められたが、 $\text{O}_2 = 15$ ml/min の場合と比べると、ガス流量の増加とともに相対的に減少しており、 SiO_2 形成が主に進行していると言える。 O_2 流量が 120 ml/min になると、 $\text{N}1\text{s}$ スペクトルにはピークがまったく認められなかった。これらの結果は、 $\text{O}_2 = 120$ ml/min において SiO_2 のみの修飾が成し遂げられたことを示している。なお、Figure 4-2 (B) で述べたように、30~120 ml/min の O_2 ガス流量における O/Si は SiO_2 の化学量論比 ($\text{O/Si} = 2$) より小さい。このことから、 $\text{O}_2 = 120$ ml/min で生成した修飾物は酸素欠損を有する不定比の SiO_2 であると考えられる。

4-3-2 処理 Cu 微粒子の表面及び断面観察

$O_2 = 120 \text{ ml/min}$ の条件で処理した Cu 微粒子 (高周波出力: 250W、処理時間: 30 分) の表面形態と断面を FE-SEM、及び TEM/STEM で観察した。Figure 4-5 は、(A) 未処理、(B) 処理試料の FE-SEM 像を示す。いずれの試料も Cu 微粒子はほぼ球体であった。未処理試料の表面には凹凸が存在し、いくつか割れ目も認められた。処理試料においても表面は未処理試料に類似しており、本法を用いたプラズマ処理により SiO_2 修飾後の微粒子表面の形態は大きく変化しないことがわかった。

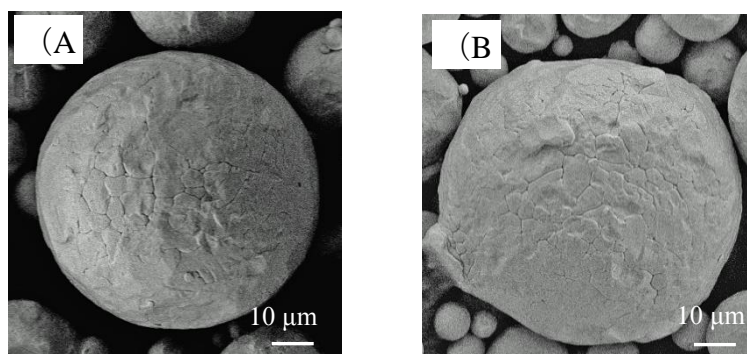


Figure 4-5(A)未処理、及び(B)処理試料の典型的な FE-SEM 像(処理条件: 高周波出力 250 W、処理時間 30 分).

Figure 4-6 は (A) 未処理と (B) 処理試料の断面 TEM 像を表す。両者を比較すると、処理試料にのみ Cu 微粒子と表面保護層 (Pt+Pd 層) の間に薄膜層が一様な厚さで認められ、その膜厚は約 100 nm と見積もられた。次に、処理試料の断面の元素分析を EDS を用いて行った。Figure 4-7 は (A) STEM 像とそれぞれの元素マッピング像 (B: Cu、C: Si、D: O) を示す。STEM 像と比較しながら各マッピング像を見ると、薄膜層に Cu 元素は検出されなかった。これに対し、Si と O は薄膜層に相当する位置に一様に分布していることがわかる。つまり、観測された薄膜層は Si と O で構成されており、Figure 4-4 に示した XPS 結果と

合わせて考えると、得られた表面薄膜層は酸素欠損を含む SiO_2 で形成されていると言える。

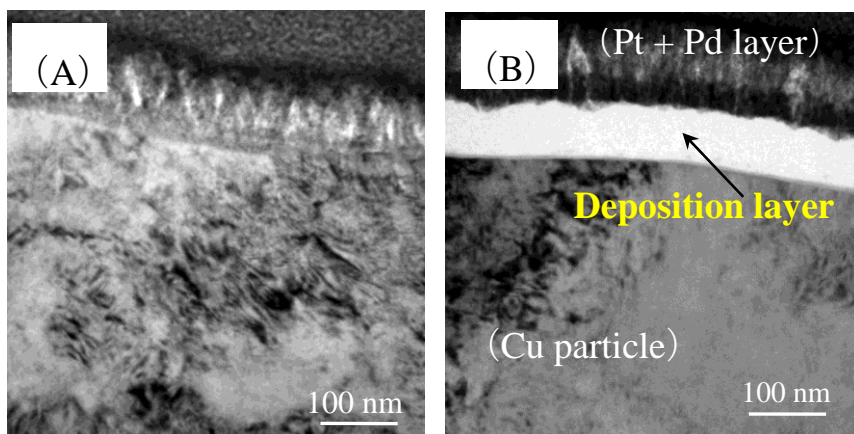


Figure 4-6 (A) 未処理、及び(B) 250 W、30 分の条件で処理した Cu 粒子の断面 TEM 写真.

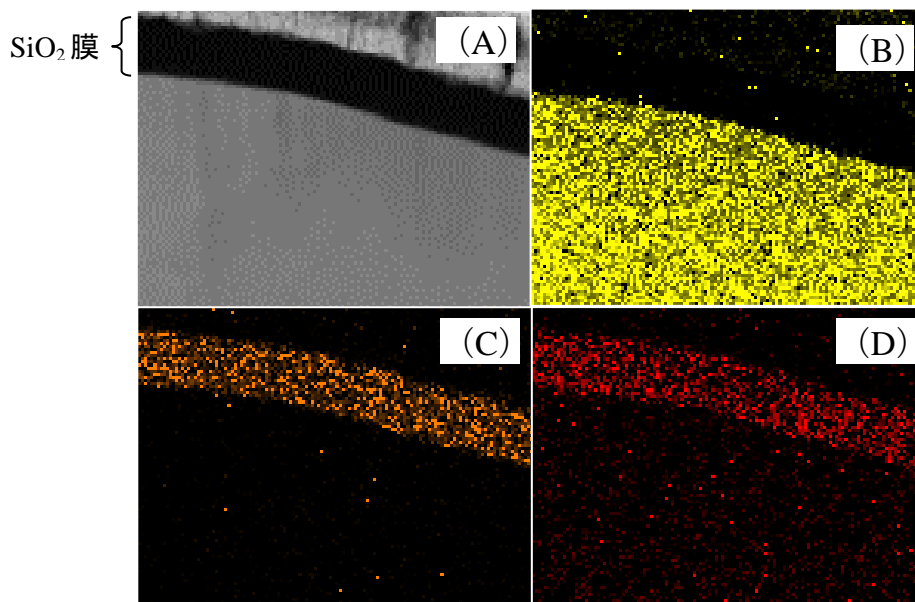


Figure 4-7 処理試料の(A)断面 STEM 像と EDS マッピング像(B: Cu、C: Si、D: O).

さらに、SiO₂ 薄膜の結晶構造を電子線回折で測定した。得られた結果を Figure 4-8 に示す。回折点やリングがはっきり見えないことから、修飾された SiO₂ 薄膜がアモルファス構造であることがわかった。

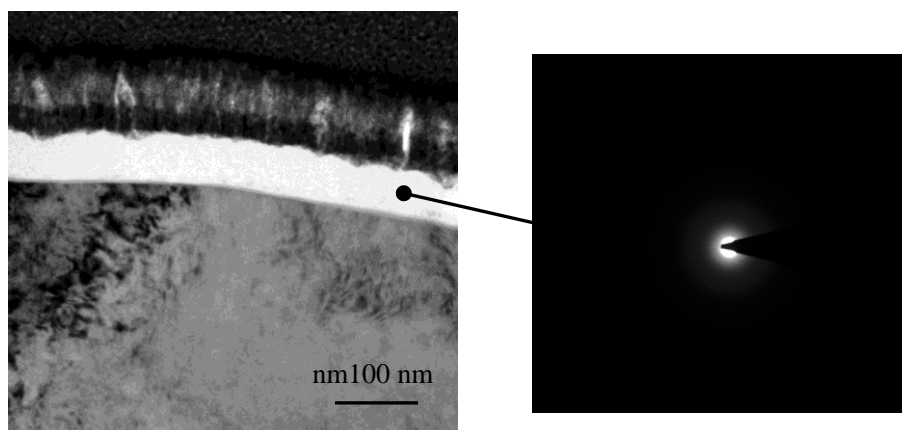


Figure 4-8 250 W で 30 分間処理した Cu 微粒子の断面 TEM 像と表面に修飾された薄膜層の電子線回折像.

ここで、多角バレルプラズマ CVD 法と多角バレルスパッタリング法による SiO₂ 修飾の比較を行うために、ガラス板に修飾された SiO₂ 膜の物性を AFM で評価した。処理前後のガラス板試料の AFM 像を Figure 4-9 に示す。処理前のガラス板表面は平坦で、Ra は 0.2 nm であった (Figure 4-9 (A))。これに対し、プラズマ CVD 法で処理した試料は処理前に比べ若干 Ra が増加 (2.4 nm) したのに対し (Figure 4-9 (B))、多角バレルスパッタリング法の Ra は 8.8 nm とプラズマ CVD 法で得られた値よりさらに大きく (約 3.7 倍)、所々に突起物も観察された (Figure 4-9 (C))。なお、多角プラズマ CVD 法における膜厚 (修飾時間: 30 分) は $5.30 \pm 0.19 \mu\text{m}$ ($n=10$) であったのに対し、多角バレルスパッタリング法で調製した試料 (修飾時間: 240 分) では $1.92 \pm 0.13 \mu\text{m}$ ($n=10$) であった。これらの結果から、多角バレルプラズマ CVD 法における修飾速度 (176.8 nm/min) は、多角バレルスパッタリング法 (8.01 nm/min) の約 22 倍速いことが明らかとなった。

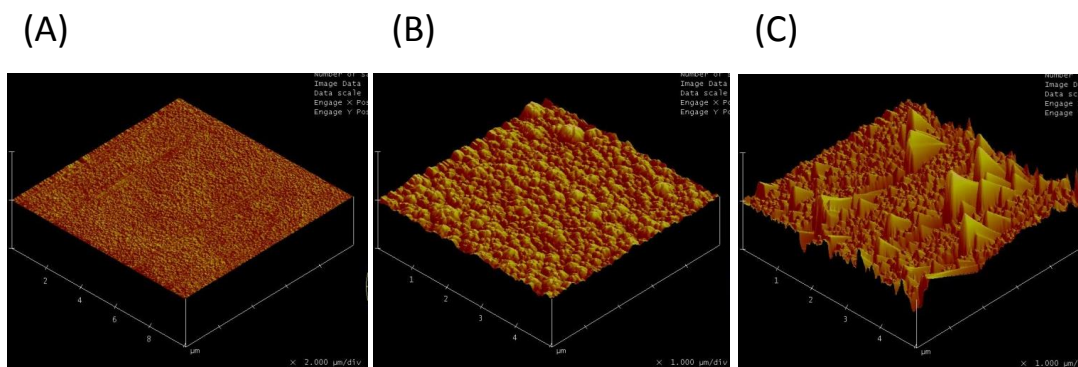


Figure 4-9 SiO₂ 修飾前後のガラス板試料の AFM 像 (A: 修飾前、B: 多角プラズマ CVD 法修飾、C: 多角バレルスパッタリング法修飾).

次に、Figure 4-10 は、(A) 多角バレルプラズマ CVD 法処理 (処理時間: 30 分)、及び (B) 多角バレルスパッタリング法処理 (60 分) で調整した Cu 微粒子の断面 TEM 像を示す。多角バレルプラズマ CVD 法で調整した試料は、先に述べたように、約 100 nm の SiO₂ 薄膜が微粒子表面を覆っている。しかし、多角バレルスパッタリング法で調整した場合、処理時間が CVD 法より長いにも関わらず、SiO₂ 膜の厚さは極めて薄く、保護層と Cu 微粒子表面の間に修飾膜は、約 5 nm であり CVD 法の約 1/20 であった。これらの結果は、ガラス板試料で求めた SiO₂ 修飾速度の違いとほぼ一致し微粒子表面においても、多角バレルプラズマ CVD 法が効率的に SiO₂ を修飾できる微粒子表面修飾法であることが証明された。

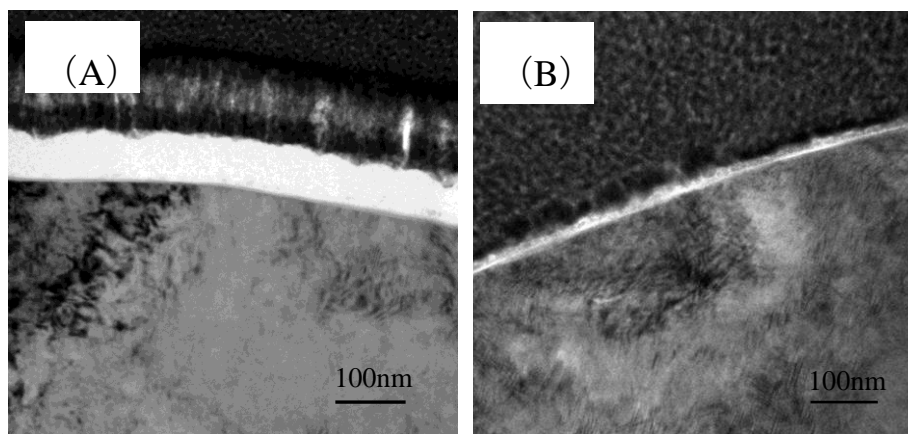


Figure 4-10 (A) 多角バレルプラズマ CVD 法処理 (処理時間: 30 分)、(B) 多角バレルスパッタリング法処理 (60 分) Cu 微粒子の断面 TEM 像.

4-3-3 Cu 微粒子のプラズマ CVD 処理における処理時間と高周波出力の影響

上記してきたように、 O_2 ガス 120 ml/min でプラズマ CVD を行くと、Cu 微粒子上に SiO_2 薄膜を修飾できることがわかった。これ以降は O_2 流量を 120 ml/min に固定し、プラズマ処理時間、及び高周波出力の SiO_2 薄膜に対する依存性を評価した。

・ 処理時間の影響

処理時間の影響評価は、高周波出力を 250 W に固定して行った。Figure 4-11 (A) は、各試料から得られた XPS から見積もった修飾膜の組成と処理時間の関係を示す。いずれの元素 (O, Si, C, N) においても処理時間に対して、その比率はほとんど一定であった (O: 52~55%、Si: 32~34%、C: 11~13%、N: 0%)。また O/Si 原子比は、Figure 4-11 (B) に示すように、1.6~1.7 でほぼ一定であり、

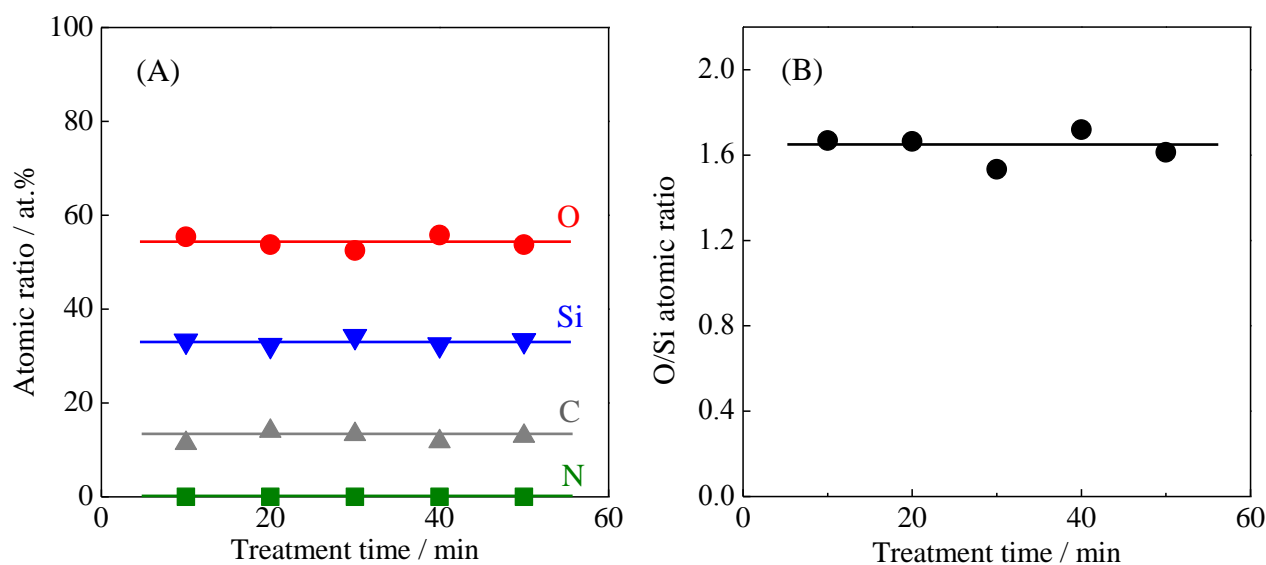


Figure 4-11 処理時間と (A) O、Si、C、N 組成、(B) O/Si 原子比の関係。

修飾薄膜は、先に述べた酸素欠損を含む SiO_2 であると考えられる。

Figure 4-12 には (A) 10 分、(B) 30 分、(C) 60 分の処理時間で得られた

Cu 微粒子の断面 TEM 像を示した。処理時間に関わらず、SiO₂ は薄膜状で Cu 微粒子表面をきれいに修飾している。しかし、膜厚は処理時間により明らかに変化しており、両者は Figure 4-13 に示すような直線関係を示した。この結果は、処理時間を制御することで表面修飾された SiO₂ 膜厚を厳密にコントロール(2.63 nm/min) できることを示している。

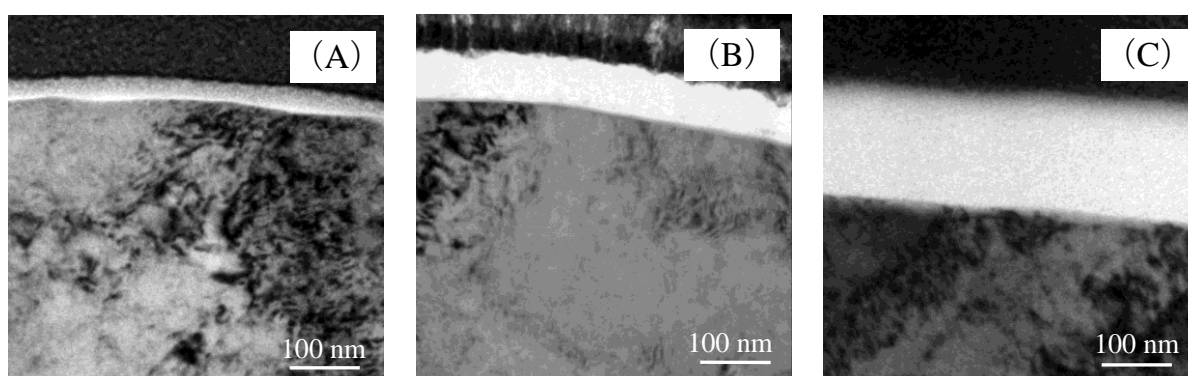


Figure 4-12 (A) 10 分、(B) 30 分、(C) 60 分の処理時間で得られた調整試料の断面 TEM 像.

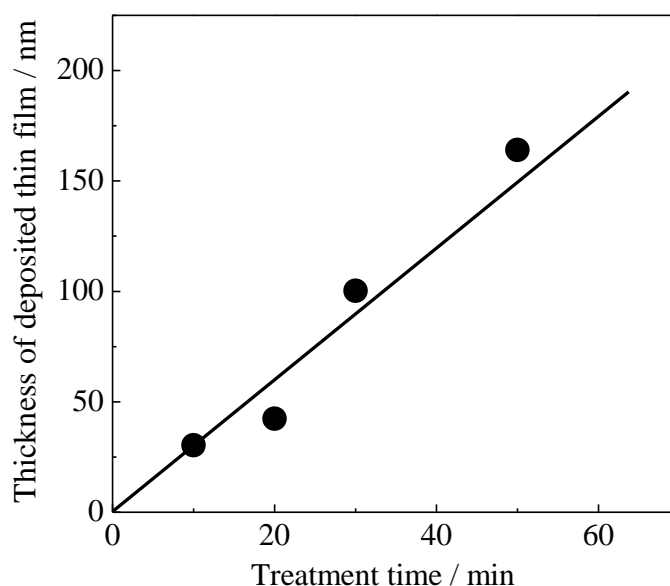


Figure 4-13 処理時間と Cu 微粒子上に修飾された薄膜の膜厚の関係(高周波出力: 250 W).

さらに、各種元素の結合状態も XPS 測定から評価した。得られた結果を Figure 4-14 に示す。Cu2p スペクトルは 10 分処理でほとんど消失していた (Figure 4-14 (A))。これは、既に述べたように、Cu 微粒子表面への薄膜修飾に起因する。O1s、Si2p スペクトルについて分離した各ピークのピーク位置を Table 4-2 にまとめた。10~30 分処理試料の O1s、Si2p スペクトルは 1 本のピーク (O1s: 532.9 eV、Si2p: 103.4~103.5 eV) が得られ、SiO₂ のみが修飾されたことがわかる。しかし 40 分処理試料では、O1s スペクトルに SiO₂ ピーク (532.8 eV) 以外の微小な分離ピークが認められ、このピークは SiO₃²⁻ (534.3 eV) [24] に帰属された。また、この試料の Si2p スペクトルにも、SiO₂ (103.5 eV) 以外に SiO₃²⁻ ピーク (104.7 eV) [24] が認められた。さらに 50 分処理試料では、40 分処理試料に比べ、SiO₃²⁻ ピークが相対的に増加していた。これらの結果は、40 分以上の処理を行うと修飾薄膜中に不純物が混入し、その量は処理時間とともに増加することを示している。なお、N1s、C1s スペクトルには、修飾時間による違いは認められなかった (Figure 4-14 (D)、(E))。

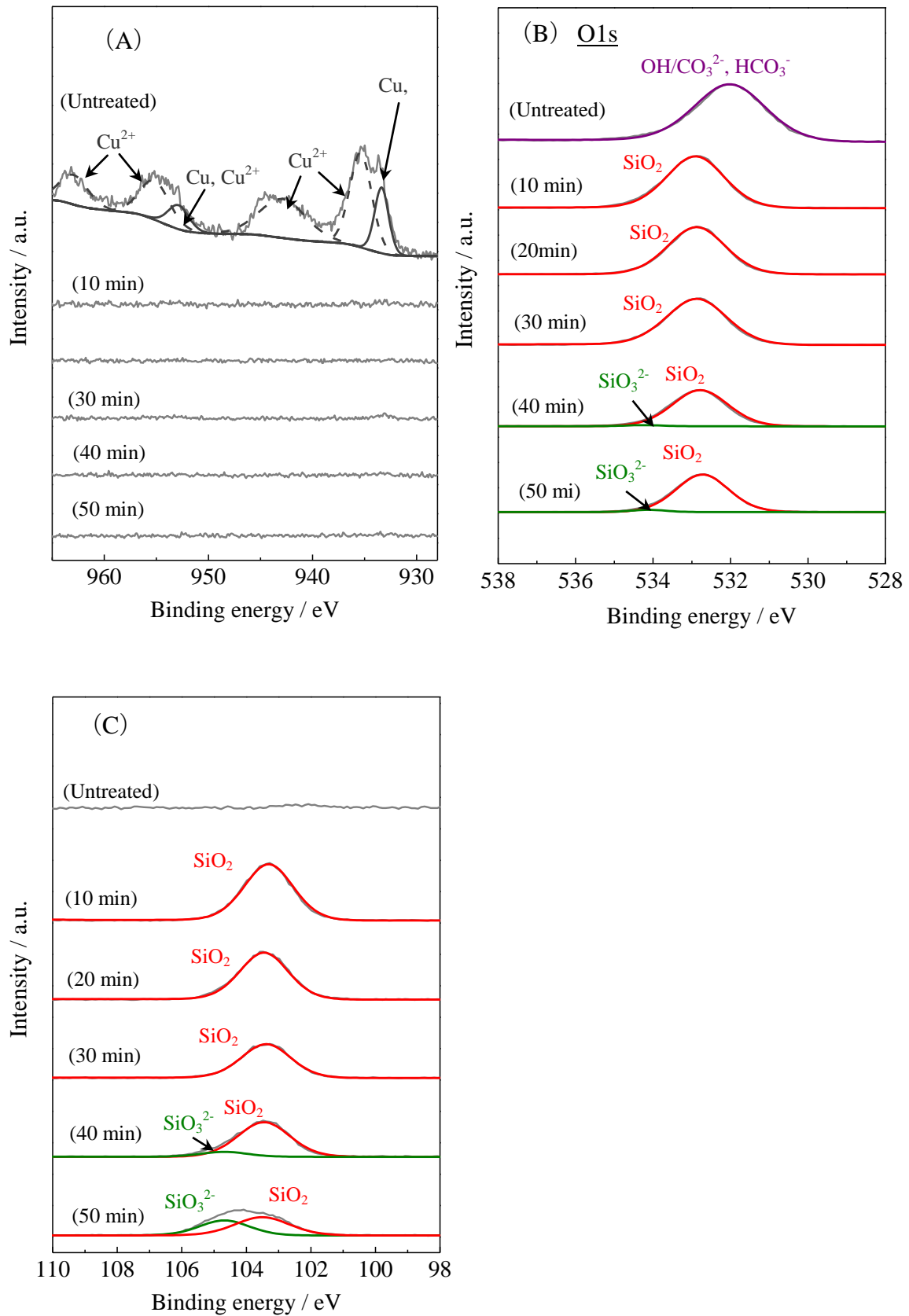


Figure 4-14 未処理と10～50分間処理した試料の(A)Cu_{2p}、(B)O_{1s}、(C)Si_{2p}、(D)N_{1s}、(E)C_{1s} スペクトル(高周波出力: 250 W).

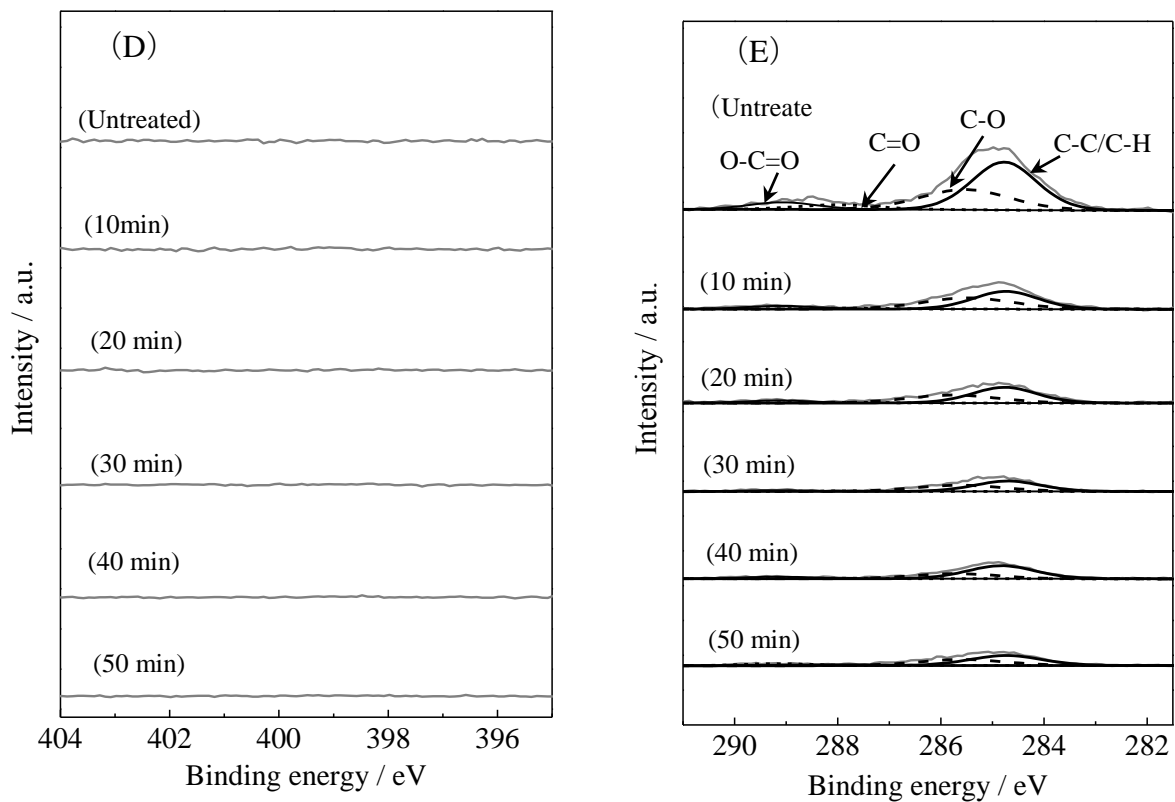


Figure 4-14(続き)

Table 4-2 O1s、Si2p スペクトルにおけるピーク位置.

処理時間 / min	O1s / eV		Si2p / eV	
	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻
10	532.9	—	103.3	—
20	532.9	—	103.5	—
30	532.9	—	103.4	—
40	532.8	534.3	103.5	104.7
50	532.7	534.1	103.5	104.7

ここで、40分以上の処理時間で不純物が混入した原因を明らかにするため、バレルクリーニング処理を行わず、250 W、20分の処理を繰り返す実験を行った。Figure 4-15 は処理回数に対する (A) 元素組成、(B) O/Si 原子比の変化を示す。1～3回処理においては、修飾膜の元素組成はほとんど変化せず (O = 53.6～54.5%、Si = 33.0～35.5%、C = 10.9～13.3%、N = 0%)、O/Si 比も 1.6～1.7 あたりで一定であった。

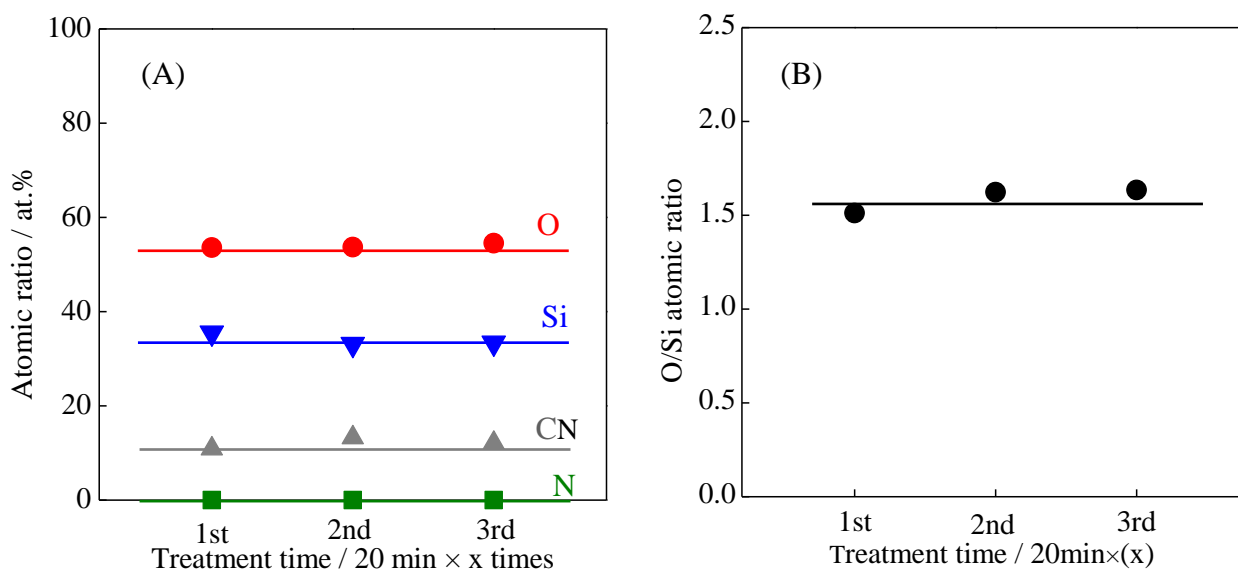


Figure 4-15 250 W・20分のPCVD処理回数と得られた試料の(A) O、Si、C、N組成、及び(B) O/Si原子比の関係

Figure 4-16 には各処理試料で得られた XPS データを示した。また、O1s、Si2p スペクトルで得られたピーク分離データを Table 4-3 にまとめた。Cu2p や N1s スペクトルには、処理後、明瞭なピークは現れなかった (Figure 4-11 (A)、(D))。一方、Figure 4-16 (B)、(C) に示す O1s、Si2p スペクトルでは、1回目の処理において SiO₂ ピーク (O1s: 532.9 eV、Si2p: 103.5 eV) のみ観測されたが、2、3回処理した試料の O1s スペクトルには、SiO₂ (532.7～532.8 eV)、SiO₃²⁻ ピーク (534.3～534.7 eV)、Si2p スペクトルには、SiO₂ (103.4～103.5 eV)、SiO₃²⁻ (104.8 eV) ピークが現れた。これらの結果は、Figure 4-14 に示した 40、50 分処理試料の結

果に類似している。

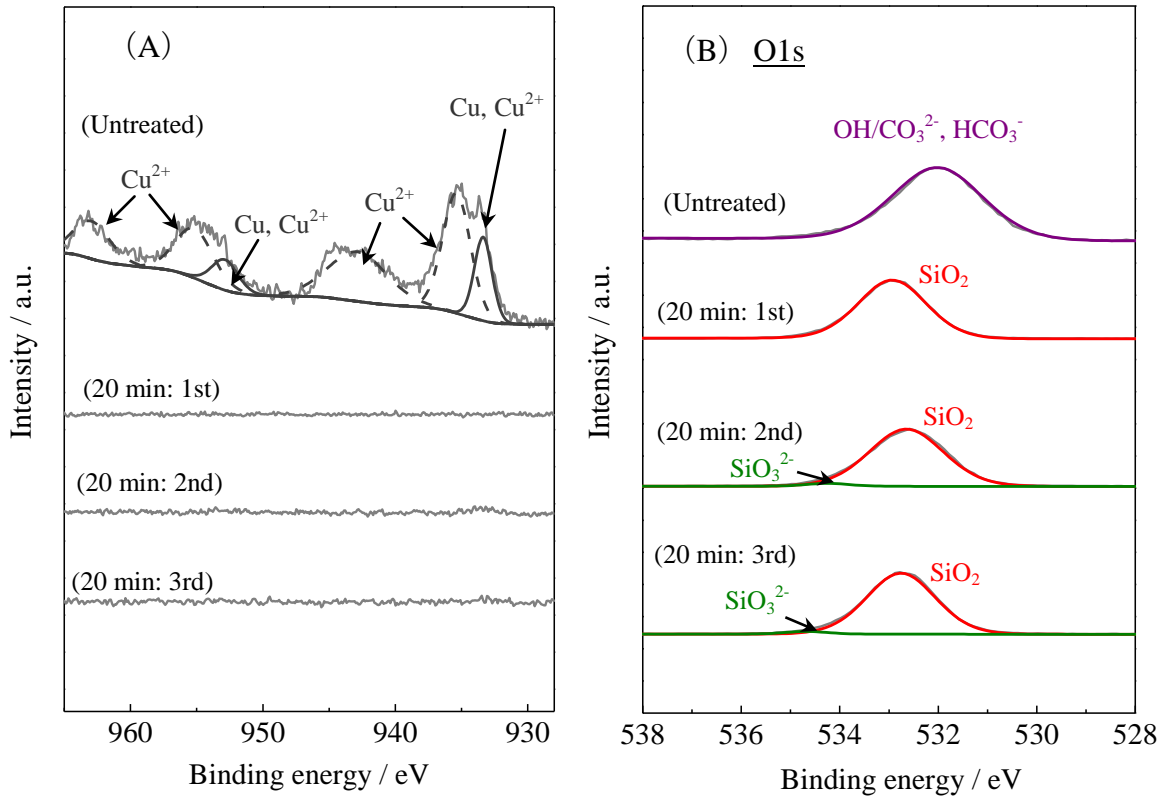


Figure 4-16 未処理と 250W・20 分の処理を繰り返した試料の (A) Cu2p、(B) O1s、(C) Si2p、(D) N1s、(E) C1s スペクトル (高周波出力: 250 W).

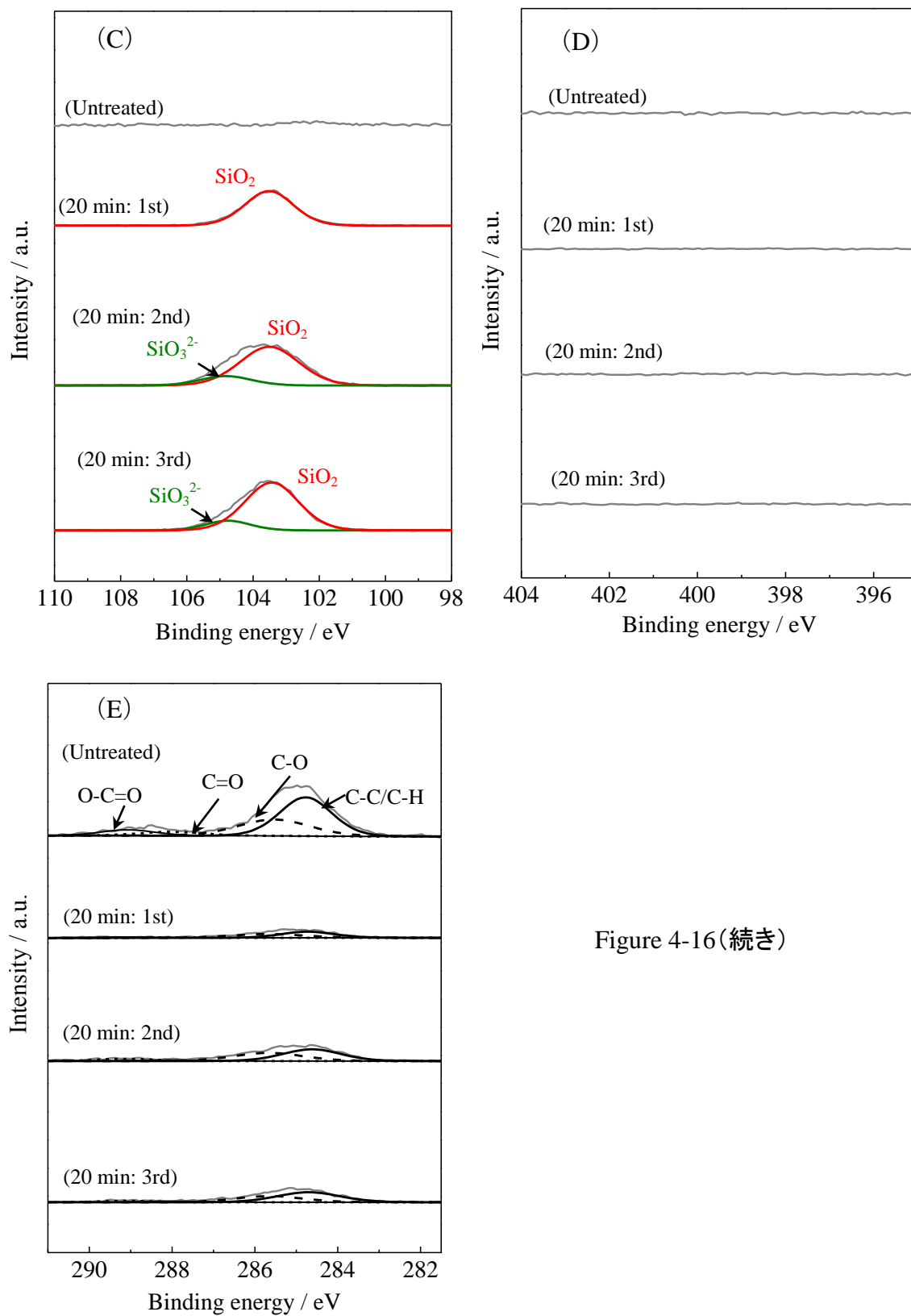


Figure 4-16(続き)

Table 4-3 O1s、Si2p スペクトルにおけるピーク位置.

処理回数 / 回	O1s / eV		Si2p / eV	
	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻
1	532.9	–	103.5	–
2	532.7	534.3	103.5	104.8
3	532.8	534.7	103.4	104.8

以上の結果から、不純物の生成についてする。多角バレルプラズマ CVD では処理中に不導体である SiO₂ 修飾膜が微粒子表面だけでなく、バレル表面にも形成される。これによりガスシャワーとバレル間のインピーダンスが変化し、放電が変わったと考える。すなわち、40 分以上の CVD 処理ではプラズマのエネルギーが変化し、前駆体の分解に影響を与えると思われる。そこで、250 W で 100 分間プラズマ CVD 処理し、その間、10 分おきにチャンバー内のプラズマ状態を観察した (Figure 4-17)。その結果、処理直後 (1 分) に見られた薄い紫色のプラズマは 100 分の処理間に明瞭に変化しなかった。今後はプラズマの状態変化について、他の方法 (電圧変化及び電流変化) を用いて検討したい。

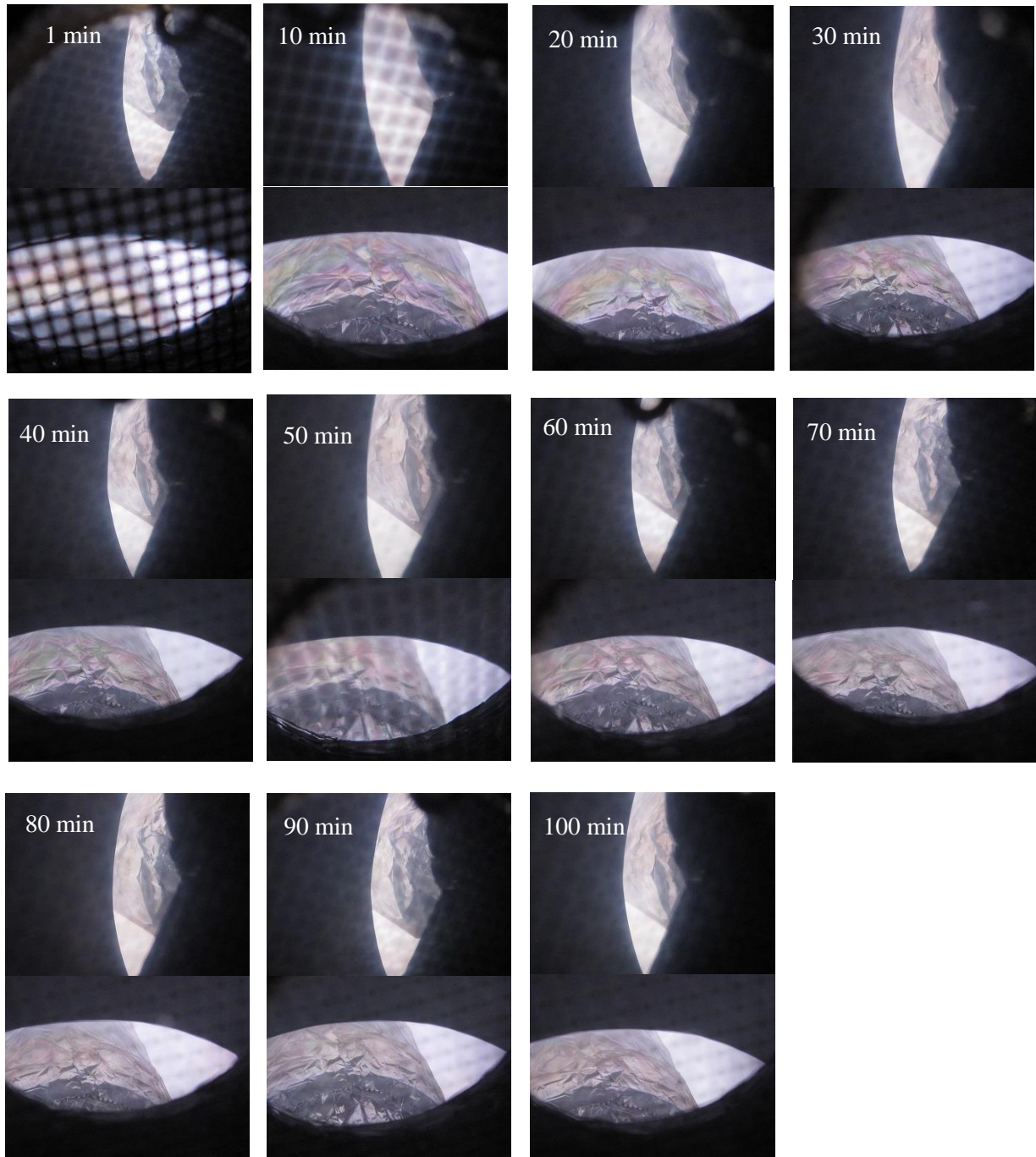


Figure 4-17 250 W のプラズマ CVD 処理中におけるプラズマの状態写真(上: 装置左側、下: 装置上側から観察).

・高周波出力の影響

SiO₂ 薄膜修飾に及ぼす高周波出力の影響は、150～350 W の条件で 30 分間処理することで評価した。Figure 4-18 に出力に対する修飾膜の膜厚をプロットした。膜厚と高周波出力には直線関係が存在し、出力も膜厚を正確に制御する因子であることがわかる。一方、Figure 4-18 (A) には、処理時間に対する各元素比の変化を示した。150～300 W において、O、Si、C 組成比はそれぞれ 55%、35%、10% 付近であった (N は 0%)。しかし 300 W から、O、Si 組成比は減少したのに対し、C 組成比は増加した。この結果は、350 W で薄膜中の不純物量が増加したことを表す。なお、O/Si 原子比は出力に関わらず、いずれも 1.6～1.7 付近でほぼ一定であった (Figure 4-18 (B))。

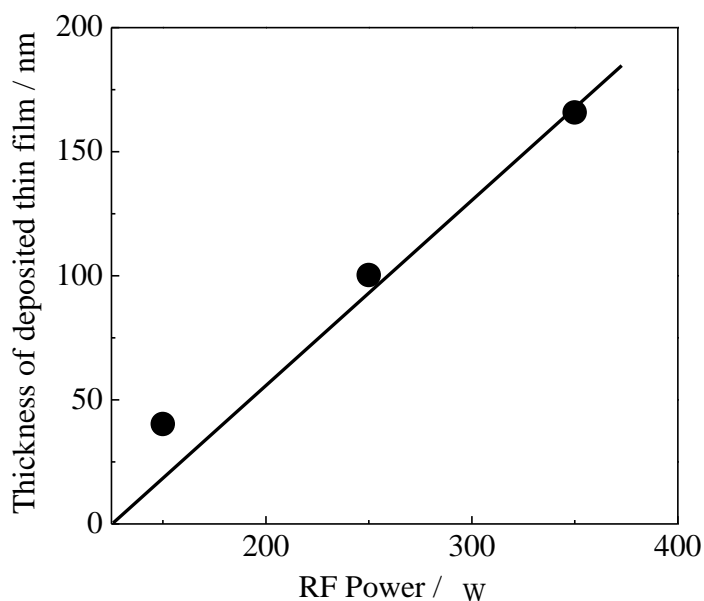


Figure 4-18 高周波出力と Cu 微粒子上に修飾された膜厚の関係 (処理時間: 30 分).

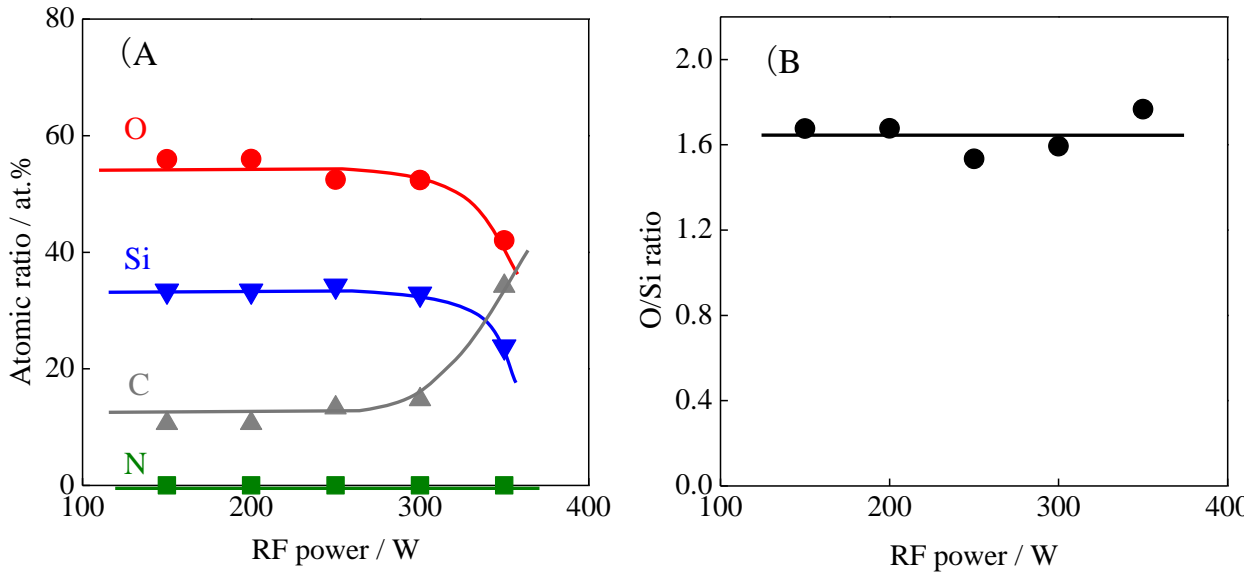


Figure 4-19 高周波出力と(A)O、Si、C、N組成と(B)O/Si原子比の関係.

各種元素の XPS 測定結果は Figure 4-19 に示すが、ここでは出力の影響が認められた O1s、Si2p スペクトル (Figure 4-20 (B)、(C)) を中心に説明する (分離ピークのピーク位置は Table 4-4 参照)。150~250 W で処理した試料において、O1s と Si2p スペクトルに認められるブロードなピークは SiO₂ に帰属できる。しかし 300 W 処理試料では、SiO₂ ピーク以外に Si-C-O (532.3 eV) と CH₃SiO₃ (102.8 eV) ピークがそれぞれ O1s、Si2p に認められた。さらに 350 W 処理試料には、SO₃²⁻ピーク (O1s: 534.1 eV、Si2p: 104.8 eV) も新たに現れた。これが 300 W 以上の出力で SiO₂ 薄膜中の不純物量が増加とともに増加することを表している。この理由は、Figure 4-18 で示したように、出力の増加は修飾物の膜厚を増加させる。それと同時にバレル表面に形成される SiO₂ 量も増加する。つまり、出力が大きいく程、短時間でインピーダンス変化をもたらす。これが、本結果としての理由と考えている。

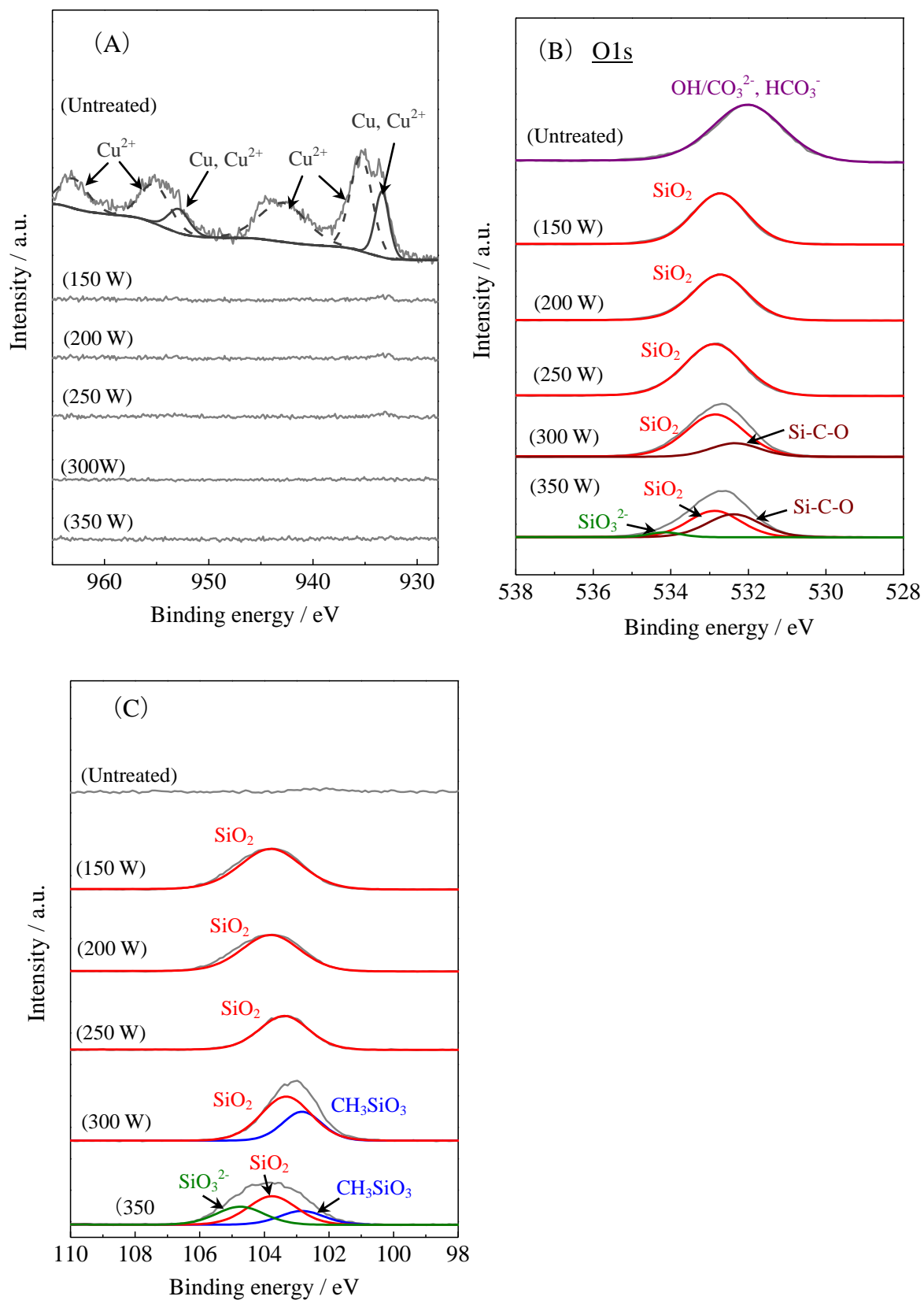


Figure 4-20 未処理と 150~350 W で処理した試料の (A) Cu2p、(B) O1s、(C) Si2p、(D) N1s、(E) C1s スペクトル (処理時間: 30 分).

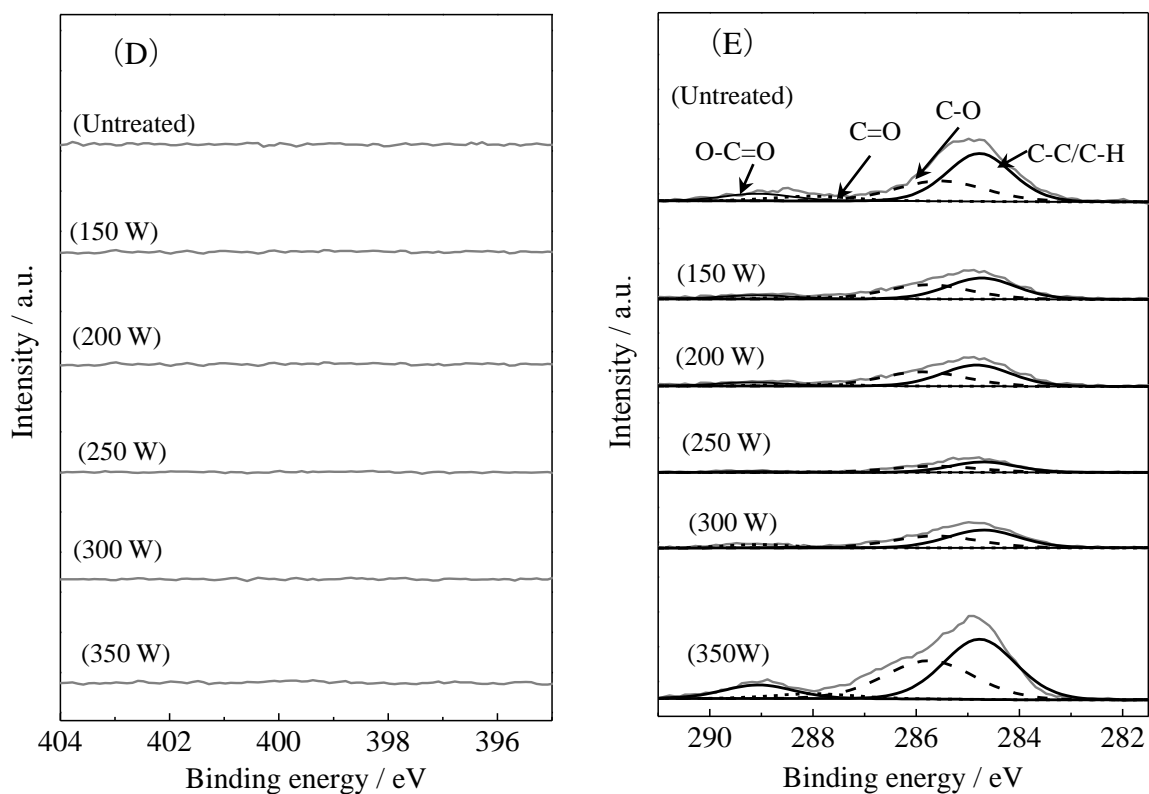


Figure 4-20(続き)

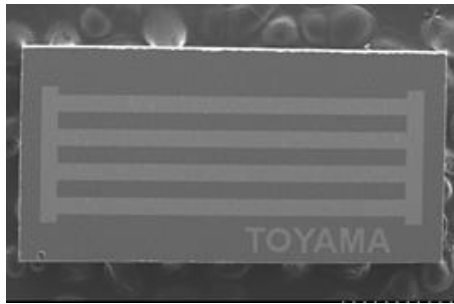
Table 4-4 O1s、Si2p スペクトルにおけるピーク位置.

高周波出力 / W	O1s / eV			Si2p / eV		
	Si-C-O	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻	CH ₃ SiO ₃	SiO ₂	SiO ₃ ²⁻
150	–	532.7	–	–	103.8	–
200	–	532.7	–	–	103.8	–
250	–	532.9	–	–	103.4	–
300	532.3	532.9	–	102.8	103.3	–
350	532.4	532.9	534.1	102.8	103.8	104.8

4-3-4 微小デバイスの表面修飾

ここまで、多少修飾条件に注意が必要であるが、多角バレルプラズマ CVD 法は微粒子表面を効率的に SiO_2 修飾できる手法であることを示した。一方、近年、サーミスタや磁気センサー等の分野においてデバイスの微小化が進んでおり、これらデバイスにおいても湿気による酸化防止やデバイス間の絶縁にセラミックの修飾が行われている。しかし、既存の平行平板型のプラズマ CVD 装置を用いて微小デバイスの両面を修飾する場合、手作業で試料を裏返す必要があり、現状その労力や作業時間は膨大となる。一方、多角プラズマ CVD 法ではバレルの回転により自動的にデバイスを裏返すことができる。そこで、本装置の実用化の第一歩として、微小デバイスの SiO_2 修飾を検討した。Figure 4-21 は、(A) 未処理、および(B) SiO_2 修飾デバイス (O_2 ガス流量: 120 ml/min、高周波出力: 250W、処理時間: 30 分) の FE-SEM 写真を示す。両者を比較すると、Cu 配線のパターンが SiO_2 修飾処理後の試料にも認められている。また、修飾試料の断面を STEM で観察する (Figure 4-22) と、保護層 (Pt) とデバイス間に修飾層 (膜厚: 1.19 μm) が認められ、EDS マッピング像からこの層が Si と O で構成されていることがわかった (Figure 4-23)。なお裏面の膜厚は、1.23 μm と表面のそれと同等であった。さらに Figure 4-24 に示す XPS データでは、未処理試料の Si2p、O1s スペクトルに認められた Si (0) や Cu 酸化物に帰属できる分離ピークが SiO_2 修飾により消失し、それと共に SiO_2 ピークのみが 103.4 eV と 532.8 eV に現れた。以上の結果から、多角バレルプラズマ CVD 法は微小デバイス表面の SiO_2 修飾にも簡便で有用な手法であると言える。

(A)



(B)

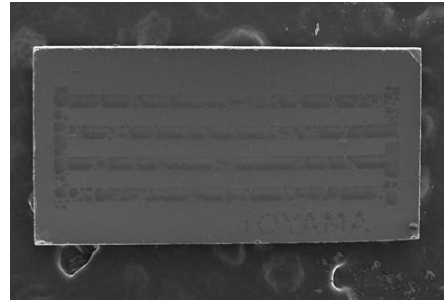


Figure 4-21 (A) Cu 配線パターン図 (B) SiO₂ 修飾デバイスの FE-SEM 像.

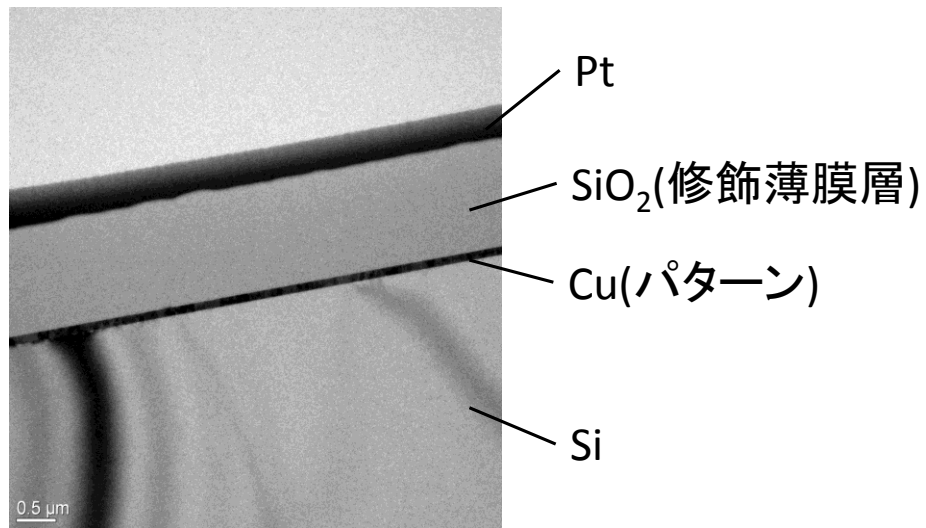


Figure 4-22 250 W、30 分の条件で処理したデバイスの断面 STEM 写真.

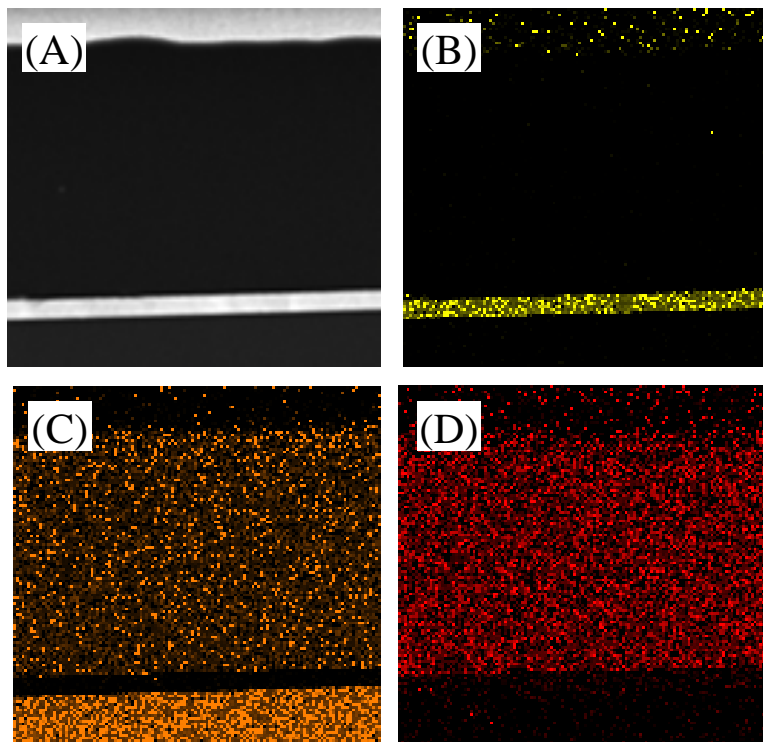
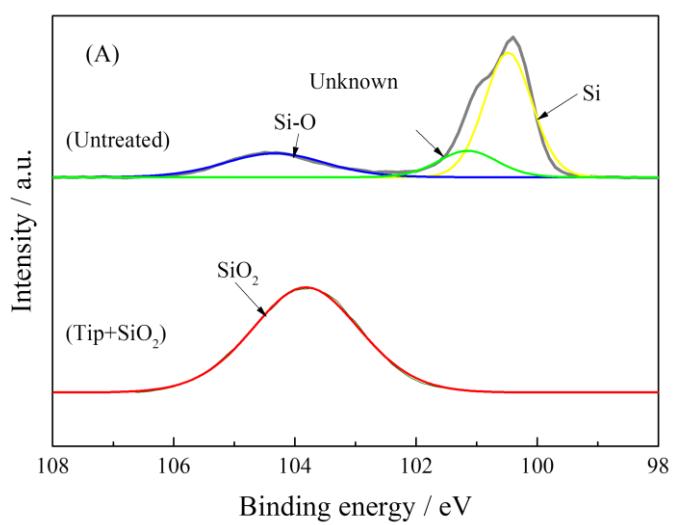


Figure 4-23 処理試料の(A)断面 STEM 像と EDS マッピング像(B: Cu、C: Si、D: O).

(A)



(B)

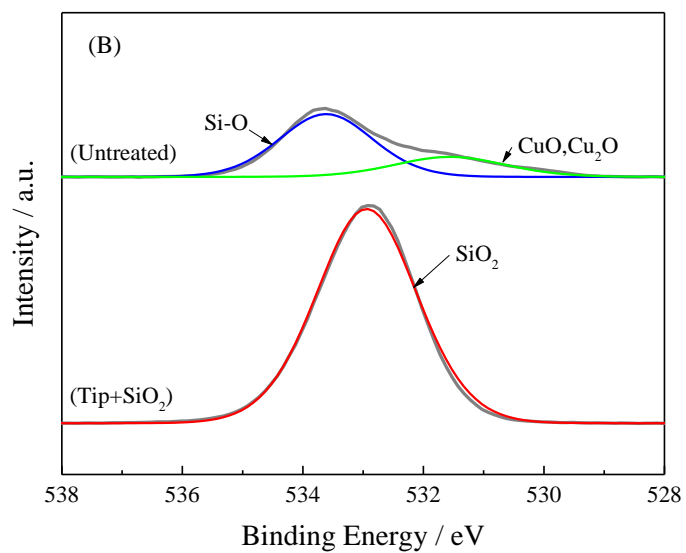


Figure 4-24 微少デバイス子の (A) Si2p、(B) O1s スペクトル.

4-4 まとめ

本章では、多角バレルプラズマ CVD 法を用いて Cu 微粒子の SiO₂ 修飾について検討した。その結果、本法により微粒子表面を SiO₂ 薄膜で修飾できることが明らかとなった。詳細を以下に示す。

- (1) O₂ ガス流量の増加は、修飾物中に含まれる不純物 (C、N) 量を減少させた。また、30~120 ml/min の O₂ ガス流量で O/Si 原子比は大きく変化せず、1.6~1.7 であった。このことは、本法で形成された SiO₂ 膜には酸素欠損が多少含まれていることを示している。
- (2) O₂ を導入せずに Cu 微粒子を処理すると、SiO₂ 以外に様々な不純物が生成した。これら不純物は O₂ 流量の増加とともに減少し、O₂ = 120 ml/min において不純物のない SiO₂ 膜を修飾できた。
- (3) O₂ = 120 ml/min で 250 W・30 分の処理を行った場合、処理前後で微粒子の表面状態は変化しなかった。しかし、処理試料の断面観察では微粒子表面に薄膜層 (膜厚: 100.3 nm) が認められ、この層は、各種分析によりアモルファス構造の SiO₂ 薄膜であることが明らかとなった。
- (4) 120 ml/min の O₂ 流量において、修飾物の膜厚と処理時間・高周波出力には比例関係が存在した。また、SiO₂ のみで構成される薄膜修飾は処理時間 0~30 分、高周波出力: 150~250 W の条件で可能であることを見出した。
- (5) 多角バレルプラズマ CVD 法における SiO₂ 修飾速度は多角バレルスパッタリング法より約 22 倍、微粒子の場合約 20 倍と大きく、本法が微粒子表面への SiO₂ 修飾を効率的に行うことのできる手法であることが証明された。

- (6) 実用化の第一歩として、多角バレルプラズマ CVD 法で微小デバイスを処理した。その結果、 SiO_2 薄膜がデバイス両面に均一に修飾され、サーミスタや磁気センサー等の分野においても利用可能であることがわかった。

【参考文献】

- [1] C. Zhang, T. Uchikoshi, T. Kitabatake, Y. Sakka, N. Hirosaki, *Appl. Surf. Sci.* **280** (2013) 229-234.
- [2] L. Zheng, W. Li, M. Zhu, L. Ye, W. Bi, *J. Alloys Compds.* **560** (2013) 80-83.
- [3] J. Yang, Y. Jiang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wang, W. Li, X. Cheng, *Mater. Lett.* **91** (2013) 348-351.
- [4] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872-3883.
- [5] S. Sim, P. Oh, S. Park, J. Cho, *Adv. Mater.* **25** (2013) 4498-4503.
- [6] A. Wang, C. Ge, H. Yin, Y. Gao, T. Jiang, C. Xia, G. Wu, Z. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **276** (2013) 723-730.
- [7] W. Sun, W. Sun, M.R. Kessler, N. Bowler, K.W. Dennis, R.W. McCallum, Q. Li, X. Tan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 1636-1642.
- [8] C. Saadi, F. Ozanam, Y. Coffinier, C. Gabler, J. Brenner, R. Boukherroub, M.S. Medjram, S. Szunerits, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 3626-3631.
- [9] K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, Y. Honda, N. Yoshida, T. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 5097-5107.
- [10] 松原圭佑、平成24年度富山大学博士論文。
- [11] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 887-898.
- [12] Y.-h. Peng, C.-h. Yang, K.-t. Chen, S.R. Popuri, C.-H. Lee, B.-S. Tang, *Appl. Surf. Sci.* **263** (2012) 38-44.
- [13] H. Nagai, T. Suzuki, H. Hara, C. Mochizuki, I. Takano, T. Honda, M. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **137** (2012) 252-257.
- [14] O. Baghriche, S. Rtimi, C. Pulgarin, R. Sanjines, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobio.*

- A: Chem. **251** (2013) 50-56.
- [15] D.A. Svintsitskiy, A.P. Chupakhin, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.I. Boronin, J. Mol. Catal. A: Chem. **368-369** (2013) 95-106.
- [16] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, O. Joubert, Microelectron. Eng. **86** (2009) 1013-1016.
- [17] K.V. Gurav, U.M. Patil, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, P.S. Patil, C.D. Lokhande, J.H. Kim, J. Alloys Compd. **573** (2013) 27-31.
- [18] I. Louis-Rose, C. Méthivier, J.C. Védrine, C.-M. Pradier, Appl. Catal. B: Environ. **62** (2006) 1-11.
- [19] H. Hody, J.-J. Pireaux, P. Choquet, M. Moreno-Couranjou, Surf. Coat. Technol. **205** (2010) 22-29.
- [20] K. Matsubara, M. Danno, M. Inoue, H. Nishizawa, Y. Honda, T. Abe, Appl. Surf. Sci. **284** (2013) 340-347.
- [21] B. Mitu, G. Dinescu, M. Dinescu, A. Ferrari, M. Balucani, G. Lamedica, A.P. Dementjev, K.I. Maslakov, Thin Solid Films **383** (2001) 230-234.
- [22] E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet, L. Cot, Appl. Surf. Sci. **187** (2002) 326-338.
- [23] G. Aygun, E. Atanassova, K. Kostov, R. Turan, J. Non-Cryst. Solids **352** (2006) 3134-3139.
- [24] M. Chennabasappa, B. Chevalier, M. Lahaye, C. Labrugere, O. Toulemonde, J. Alloys Compd. **584** (2014) 34-40.
- [25] M. Araya, D.E. Díaz-Droguett, M. Ribeiro, K.F. Albertin, J. Avila, V.M. Fuenzalida, R. Espinoza, D. Criado, J. Non-Cryst. Solids **358** (2012) 880-884.

- [26] X. Xu, Q. He, T. Fan, Y. Jiang, L. Huang, T. Ao, C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 823-831.
- [27] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen. *Prog. Org. Coat.* **64** (2009) 304-310.
- [28] F. Alba-Elías, J. Ordieres-Meré, A. González-Marcos, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 234-242.
- [29] F. Alba-Elías, E. Sainz-García, A. González-Marcos, J. Ordieres-Meré, *Thin Solid Films* **540** (2013) 125-134.
- [30] K. Awazu, *J Non-Cryst. Solids* **337** (2004) 241-253.
- [31] B.P. Swain, B.S. Swain, N.M. Hwang, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 2557-2560.
- [32] J.L. Hueso, J.P. Espinós, A. Caballero, J. Cotrino, A.R. González-Elípe, *Carbon* **45** (2007) 89-96.

第 5 章

結言

本論文は、「多角バレルプラズマ CVD 法」の創成とその応用に関する研究成果を 5 章にまとめたものである。以下に第 1 章から第 4 章までを総括する。

第 1 章では、研究の背景と意義を述べた。「微粒子材料」は、我々の生活や生産活動に欠かせない材料である。また、微粒子材料への要求は拡大しており、その要求も多様化している。「微粒子の機能化」が求められている中で、微粒子材料に新たな機能を付与するこのような「微粒子表面修飾」が注目されている。これに関し、現在、めっき法に代表される「ウエットプロセス」が広く用いられているが、この手法は、1) 微粒子表面の修飾構造を高度に設計できない、2) 廃液による環境負荷が大きく、多段工程のため作業時間や人件費も嵩む、3) 炭素膜系による表面修飾が困難で、 SiO_2 等の金属酸化膜の修飾速度も低い、という問題を抱える。これに対し、ドライプロセスである「プラズマ CVD 法」は修飾時に各種条件（電源出力、修飾時間、試料温度等）を調節することで表面修飾を高度に制御でき、廃液が出ず、作業工程も簡便（一段階）である。そのため、環境負荷や作業時間、人権費を低減できる。さらに、本法は一般的に炭素膜の修飾が可能で、金属酸化物の成膜速度も大きい。従って、プラズマ CVD 法はウエットプロセスの問題を解決できる魅力的な表面修飾法である。しかし、既存の方法は平板のような 2 次元体の表面修飾に適用できるものの、プラズマの指向性により 3 次元体（微視的には 0 次元体）である微粒子の表面修飾には

対応できなかった。そこで、本研究では炭素材料と酸化物材料に特化し、これらを効率的に修飾できる手法として多角バレルスパッタリング法で用いられた微粒子攪拌機構とプラズマ CVD 法を組み合わせた「多角バレルプラズマ CVD 法」を新たに開発した。

第 2 章では、本研究で製作した多角バレルプラズマ CVD 装置の構成と各要素（ユニット）の詳細を述べた。多角バレルプラズマ CVD 装置は、以下に示す 5 つのユニットで構成されている。

1) ガス供給系

ガス供給系は修飾物の前駆体（3 章で使用するトルエンや 4 章で用いるヘキサメチルジシラザン（HMDSN））を入れる 2 本のステンレス製ボトルが装備されている。これらのボトルは装着したヒーターで加熱でき、それによって気化した前駆体ガスは各種ガス（Ar、O₂ 等）と混合され、真空チャンバー系に供給される。この時、各ガス流量はマスフローコントローラーで制御される。なお、すべてのガス配管には前駆体の再液化を防止するために、ヒーターで加熱されている。

2) 真空チャンバー系

本装置の心臓部である真空チャンバー系は、ガスシャワー電極、バレル電極、打刻装置及び真空チャンバーで構成されている。ガスシャワー電極はガス供給系から送られた前駆体ガスを微粒子表面に均一に噴霧する役割とプラズマを発生させる電極の役割を担っている。バレル電極には微粒子を入れる 6 角バレルが設置され、プラズマはこれら電極間に高周波（RF）を印加することで発生させる。この時、バレル電極側にアースシールド設けることで、バレル内にプラ

ズマを閉じ込めることに成功した。なお、バレル表面への微粒子付着を低減するため、処理中には打刻装置により機械的振動がバレル電極に与えられる構造となっている。

3) RF 電源系

本ユニットは RF 電源とマッチングボックスから構成されている。本装置では処理中に打刻装置によりバレル電極に機械的振動が与えられるが、従来のマッチングボックスでは機械的振動に伴う細かい不規則なインピーダンスのずれに対処できず、プラズマが不安定になる。本装置では、打刻を行ってもプラズマが不安定にならないように、通常の CVD 装置に使われているマッチングボックスの回路を大幅に改良した。

4) 真空排気系

本装置の真空排気には、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ、及び油拡散ポンプを備えており、それぞれのポンプは実験条件により適宜使い分けた。

5) 制御系

各種処理条件（ガス流量、RF 出力、処理時間、真空排気等）は、タッチパネルによりコントロールできるようにした。

上記ユニットから成る多角バレルプラズマ CVD 装置を製作し、次章以降の微粒子表面修飾の各研究に用いた。

第 3 章では、開発した多角バレルプラズマ CVD 装置における微粒子表面修飾の電源周波数依存性と PMMA への DLC 修飾を検討した。周波数の依存性については、前駆体であるトルエンを流しながらプラズマ CVD を行うと、250 kHz

では DLC のみが生成したのに対し、13.56 MHz では DLC 以外の生成物（グラファイトカーボン、ポリマーライクカーボン、アモルファスカーボン等）が膜中に混入した。この結果は、本装置を用いた微粒子表面修飾には 250 kHz 電源が適していることを示した。以上から、PMMA 微粒子への DLC 修飾を 250 kHz の周波数で行った。その結果、DLC の均一修飾には PMMA 微粒子の攪拌を促す多角バレルの回転が必須であり、膜厚は修飾時間により制御できることが明らかとなった。なお、修飾試料は DLC 修飾により耐酸性が向上した。

第 4 章では、一般的な金属酸化物として SiO_2 を選択し、 SiO_2 による Cu 微粒子表面修飾に関する研究を行った。各種処理条件（ O_2 ガス流量、修飾時間、RF 出力）の影響を詳細に検討した結果、前駆体である HMDSN（流量：6 ml/min）に O_2 を 120 ml/min で混合すると、修飾物は SiO_2 のみで構成される薄膜で微粒子表面を均一修飾できた（それ以下の条件では不純物が混入）。また、断面観察像から修飾物は薄膜状（構造はアモルファス）であり、膜厚は処理時間、RF 出力で厳密に制御できることを示した。（但し、 SiO_2 のみから成る薄膜の修飾には処理時間、RF 出力に制限がある）。なお、本法と多角バレルスパッタリング法による SiO_2 修飾を比較した結果、修飾速度は多角バレルプラズマ CVD 法の方が約 20 倍速かった。この結果から、多角バレルプラズマ CVD 法は高効率に金属酸化物を微粒子表面に修飾できる手法であると言える。また、デバイスへの SiO_2 修飾を行った結果、1.19 μm 膜厚で不純物のない SiO_2 で均一に修飾できた。

次に本研究で得られた知見から、多角バレルプラズマ CVD 法の今後の展望を記述する。本法は、前駆体の選定と物理的因子（ガス流量、 O_2 流量、高周波出

力、処理時間等)を調節することで、微粒子表面修飾をコントロールできる。

第3章で取り上げた DLC や第4章で取り扱った SiO_2 は本研究で用いた高分子や金属で構成されている微粒子や及び微小デバイスのような単純な材料だけではなく、種々の形状や特性を有する微粒子や微小デバイスの表面修飾にも適応が期待できる。例えば、液晶のバックライト等に用いられている蛍光体表面への SiO_2 修飾は大変興味深い。現在液晶テレビのバックライト等で実用化されている蛍光体、例えば $\beta\text{-SiAlon}$ 等は高い耐久性を有しているが、非常にコストが高く、発光色も限定されている。一方、 ZnS に代表される半導体微粒子蛍光体は安価であり、種類も豊富である[1-7]。しかしながら、水蒸気存在下においては材料の自己分解反応を引き起こすため、耐久性に乏しく、実用化には至っていない。この問題に対し、既にゾルゲル法を用いた蛍光体表面の酸化物膜修飾が試みられている。しかしゾルゲル法で使われる水や化学物質 (TiCl_4 等) に含まれる塩素イオン等による蛍光体の劣化が予想される。これに対し、多角バレルプラズマ CVD 法は水や化学物質を使用せずに SiO_2 膜を蛍光体表面に修飾できるため、材料の自己分解反応を十分に抑制できる可能性があると考えている。上記した蛍光体以外にも、磁性センサー[8, 9]、磁性デバイス[10]、磁性材料[11]、発光ダイオード[12]、及び二次電池[13, 14]等へ適用が考えられる。

DLC、 SiO_2 以外にも本法では前駆体を変えることで、様々な種類の薄膜を調製可能である。例えば Ti 系前駆体[15]と酸素を用いることで、光触媒である TiO_2 を微粒子表面に修飾ができる。また、この系に N_2 ガスを加えることで TxOyNz を生成でき[16]、光触媒における光利用効率の向上が期待できる。さらに、近年めざましく発展している新しい電子デバイスの表面コントロール法として、本法はかなり有望であると考えている。現在 MEMS は、アクチュエータ (駆動機

構) [17]、プリンターヘッド[18]、加速度センサー[19]、磁気センサー等への実用化が目前に迫っている。第4章では、1 mm×2 mm のシリコンウエハ上に Cu を配線したデバイスを作製し SiO₂ 修飾したところ、要求膜厚 (0.1~1.0 μm) で、不純物のない SiO₂ を均一に修飾できた。このことから、本法は MEMS の表面コントロール法として実用領域に入っていることを示している。

【参考文献】

- [1] L. Qi, B.I. Lee, J.M. Kim, J.E. Jang, J.Y. Choe, *J. Lumin.* **104** (2003) 261-266.
- [2] H. Yang, P.H. Holloway, *J. Phys. Chem.* **B 107** (2003) 9705-9710.
- [3] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li, D.G. Evans, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 1361-1369.
- [4] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng.* **R 71** (2010) 1-34.
- [5] Y.-C. Wu, D.-Y. Wang, T.-M. Chen, C.-S. Lee, K.-J. Chen, H.-c. Kuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 3195-3199.
- [6] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, *Prog. Mater. Sci.* **56** (2011) 175-287.
- [7] L. Xue, K. Kajiyoshi, H. Sasaoka, K. Nishimura, *Thin Solid Films* **516**(2008) 4833-4838.
- [8] C.A. Grimes, D. Kouzoudis, *Sens. Actuator* **84** (2000) 205-212.
- [9] C. Gómez-Polo, J. Soto-Armañanzas, J. Olivera, J.I. Pérez-Landazábal, S. Larumbe, M.A. Miranda, C.A. de la Cruz, I. Mendizábal, S.A. Korili, A. Gil, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 3787–3793.
- [10] A.L. Tiano, A.C. Santulli, C. Koenigsmann, M. Feygenson, M.C. Aronson, R. Harrington, J.B. Parise, S.S. Wong, *Chem. Mater.* **23** (2011) 3277-3288.
- [11] C. Zhang, T. Uchikoshi, T. Kitabatake, Y. Sakka, N. Hirosaki, *Appl. Surf. Sci.* **280** (2013) 229-234.
- [12] L. Zheng, W. Li, M. Zhu, L. Ye, W. Bi, *J. Alloys Compds.* **560** (2013) 80-83.
- [13] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872-3883.
- [14] S. Sim, P. Oh, S. Park, J. Cho, *Adv. Mater.* **25** (2013) 4498-4503.
- [15] A. Nasonova, K.-S. Kim, *Catal. Today* **211** (2013) 90-95.
- [16] P. Romero-Gómez, S. Hamad, J.C. González, A. Barranco, J.P. Espinós, J. Cotrino,

- A.R. González-Elipe, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 22546-22557.
- [17] S. Kim, X. Zhang, R. Daugherty, E. Lee, G. Kunnen, D.R. Allee, E. Forsythe, J. Chae, *Sens. Actuators A* **195** (2013) 198-205.
- [18] B.-H. Kim, S.-I. Kim, J.-C. Lee, S.-J. Shin, S.-J. Kim, *Sens. Actuators A* **195** (2013) 198-205.
- [19] B. Almutairi, M. Kraft, *Procedia Eng.* **25** (2011) 1313-1316.

研究成果の発表

[発表論文]

- (1) Yuji Honda, Satoshi Akamaru, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

“Development of a polygonal barrel-plasma enhanced chemical vapor deposition method for preparing powdered materials with a diamond-like carbon film.”

Chemical Engineering Journal **209** (2012) 616-622.

- (2) Satoshi Akamaru, Mitsuhiro Inoue, Yuji Honda, Akira Taguchi, Takayuki Abe

“Preparation of Ni nanoparticles on submicron-sized Al₂O₃ powdery substrate by polyhedral-barrel-sputtering technique and their magnetic properties.”

Japanese Journal of Applied Physics **51** (2012) 065201.

[学会発表]

- (1) 電気化学会第 77 回大会 (平成 22 年 3 月 29 日～31 日)

「多角バレル CVD 法を用いた微粒子表面の DLC 薄膜コーティング」

本多祐二、阿部孝之

- (2) セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会 (平成 24 年 1 月 12 日～13 日)

「多角バレルプラズマ CVD (chemical vapor deposition) 法の開発とその応用」

本多祐二、赤丸悟士、井上光浩、阿部孝之

- (3) 222nd ECS Meeting (PRiME 2012) (平成 24 年 10 月 7 日～12 日)

“Preparation of polymer particles coated with a diamond-like carbon film by a

polygonal barrel-plasma chemical vapor deposition method.”

Yuji Honda, Satoshi Akamaru, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

(参考論文)

(1) M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda

“Hydrogen absorption by Pd-coated ZrNi prepared by using Barrel-Sputtering System.”

Journal of Nuclear Materials **320** (2003) 265-271.

(2) Takayuki Abe, Satoshi Akamaru, Kuniaki Watanabe, Y. Honda

“Surface modification of polymer microparticles using a hexagonal-barrel sputtering system.”

Journal of Alloys and Compounds **402** (2005) 227-232.

(3) Satoshi Akamaru, Yuji Honda, Akira Taguchi, Takayuki Abe

“Surface coating on aluminum flakes with titanium nitride layer by barrel-sputtering techniques.”

Materials Transactions **49** (2008) 1638-1643.

(4) Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Yuji Honda, Takayuki Abe

“Characterization of nitrogen-doped TiO₂ powder prepared by newly developed plasma-treatment system.”

Chemical Engineering Journal **181-182** (2012) 754-760.

- (5) Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Yuji Honda, Naoaki Yoshida, Takayuki Abe
“Characterization of titanium particles treated with N₂ plasma using a barrel-plasma-treatment system.”
Physical Chemistry Chemical Physics **15**(2013) 5097-5107.
- (6) Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Hideki Nishizawa, Yuji Honda, Takayuki Abe
“Hydrophobization of polymer particles by tetrafluoromethane (CF₄) plasma irradiation using a barrel-plasma-treatment system.”
Applied Surface Science **284** (2013) 340-347.
- (7) Keisuke Matsubara, Masato Danno, Mitsuhiro Inoue, Hideki Nishizawa, Yuji Honda, Takayuki Abe
“Surface fluorination of polystyrene particles via CF₄ plasma irradiation using a barrel-plasma-treatment system.”
Surface & Coatings Technology **236** (2013) 269-273.

謝辞

本論文は、著者が富山大学 水素同位体科学研究センターにて、2005～2014年にわたって行った「新しい微粒子表面修飾法としての多角バレルプラズマ化学蒸着法の創成」に関する一連の成果をまとめたものである。

本研究を遂行するにあたり、研究全般のみならず、公私におきましても終始懇切にご指導、ご鞭撻を賜りました富山大学 水素同位体科学研究センター 阿部孝之 教授に感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なご意見とご教授を頂きました富山大学 水素同位体科学研究センター 松山政夫 教授、波多野雄治 教授、渡辺国昭 名誉教授、鳥養祐二 准教授、原正憲 准教授に深く感謝致します。更に実験を遂行するにあたり、有益なご意見、ご援助を賜りました富山大学 水素同位体科学研究センター 田口明 講師、赤丸悟士 助教、井上光浩 博士研究員に感謝致します。

更に、富山大学 理工学教育部 博士課程での就学期間中、多岐にわたって協力頂きました株式会社ユーテック 中央研究所 田中正史氏、三上由佳利氏、奥平浩平氏、生産技術 渡辺利行主幹技師に深くお礼申し上げます。

なお、本研究では上記以外にも、数多くの方々よりご指導、ご協力を賜りました。富山大学 水素同位体科学研究センター 客員教授の先生方、並びに職員、学生の皆様にお礼申し上げます。

平成 26 年 3 月 20 日

