

|                |                                      |
|----------------|--------------------------------------|
| 氏名             | ほんだ ゆうじ<br>本多 祐二                     |
| 学位の種類          | 博士(理学)                               |
| 学位記番号          | 富理工博甲第73号                            |
| 学位授与年月日        | 平成26年3月21日                           |
| 専攻名            | 新エネルギー科学専攻                           |
| 学位授与の要件        | 富山大学学位規則第3条第3項該当                     |
| 学位論文題目         | 新しい微粒子表面修飾法としての多角バレルプラズマ<br>化学蒸着法の創成 |
| 論文審査委員<br>(主査) | 松山 政夫<br>阿部 孝之<br>波多野 雄治<br>西村 克彦    |

## 【学位論文内容の要旨】

本論文は、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研究結果を全5章でまとめたものである。各章の内容を下記に示す。

第1章緒言では、本研究の背景、及び目的を述べた。近年、微粒子材料を機能化する方法として、薄膜被覆やナノ粒子担持といった微粒子表面への表面修飾が盛んに研究されている。このうち、めっき法や含浸法に代表されるウェット法が微粒子表面修飾法として一般に用いられているが、この方法は炭素材料や金属酸化物等の修飾が難しく、環境負荷も大きい。また、多段階工程のため処理方法も複雑である。これに対し、スパッタリング法やプラズマ化学蒸着(CVD)法はドライ法の表面修飾法であり、環境負荷も小さく工程も簡便であるため、ドライ法による微粒子表面修飾が注目されている。近年、スパッタリング技術を微粒子表面修飾に適用した「多角バレルスパッタリング法」が水素同位体科学研究センターで開発された。この方法は試料を導入した多角バレルを回転、あるいは揺動しながらスパッタリングを行うことで、微粒子の均一表面修飾を可能にしている。しかし、この方法を用いて炭素材料や金属酸化物を修飾する場合、一般にスパッタリング速度が遅いことから、修飾に時間がかかる。一方、プラズマCVD法は炭素材料や金属酸化物の修飾速度が速く、修飾時間の短縮が可能である。しかし、これまでに報告されているプラズマCVD法を利用した微粒子表面修飾法、例えばガスの導入により微粒子を浮遊させながら処理するフローセル型プラズマCVD法では、微粒子を効率的に攪拌できない。それに浮遊した微粒子が反応管に付着するという問題がある。そこで、本研究では炭素材料や金属酸化物を速い速度で微粒子表面に均一修飾可能な手法の開発を目的とし、多角バレルスパッタリング法の優れた攪拌機構とプラズマCVD法を組合せた「多角バレルプラズマCVD法」の創成を目指した。

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、O<sub>2</sub>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、微粒子表面へのダイヤモンドライクカーボン (DLC) 修飾を検討した。まず、RF 電源の周波数 (250 kHz、13.56 MHz) の選定に関する検討をガラス基板を用いて行った。双方の周波数でプラズマ CVD 処理 (トルエン+Ar 混合ガス下)すると、周波数 250 kHz において DLC の生成を確認した。この結果に基づき、同周波数の RF 電源を用いてポリメタクリル酸メチル微粒子 (PMMA、平均粒径: 50  $\mu\text{m}$ ) 表面への DLC 修飾を検討した。バレルを回転しながら CVD 処理すると、半透明の PMMA 微粒子は DLC 修飾により茶褐色に変化した。一方、バレルを固定した場合、未修飾の微粒子が多数存在した。この結果は、本研究の一つの目標である炭素材料による微粒子表面の均一修飾が達成できたことを示した。なお、DLC の膜厚は処理時間で制御でき、PMMA 微粒子の耐酸性も DLC 修飾で向上できることも明らかにした。

第 4 章では、一般的な金属酸化物として  $\text{SiO}_2$  を選択し、 $\text{SiO}_2$  による Cu 微粒子 (平均粒径: 75  $\mu\text{m}$ ) 表面修飾に関する研究を行った。各種処理条件 ( $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  を 120 ml/min で混合すると、修飾物は  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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。

第 5 章では、上述の結果を総括するとともに、得られた知見から今後の展望を述べた。本研究で開発した多角バレルプラズマ CVD 法は、速い修飾速度で微粒子表面に炭素材料や金属酸化物の均一修飾を実現した。本手法を用いることにより、新しい機能性微粒子材料の創成が期待できる。また、本法は微粒子材料に限らず、例えば微少デバイスの表面修飾等にも応用可能であり、各種産業界に与えるインパクトは大きいと考えている。

## 【論文審査の結果の要旨】

当学位論文審査委員会は、学位論文「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」について詳細に査読し、また平成 25 年 2 月 3 日の学位論文公聴会での質疑応答において審査した。以下に査読、及び最終試験の結果を要約する。

第 1 章では緒言として、本研究に至った経緯、及びその背景が述べられている。近年、微粒子材料を機能化する手段として、薄膜被覆やナノ粒子担持といった微粒子表面への微細構造構築、即ち表面修飾が盛んに研究されている。このうち、めっき法や含浸法に代表される湿式法が微粒子表面修飾法として広く用いられているが、この方法はプロセス上の問題（廃液処理、多段階工程によるプロセスの煩雑さ等）に加え、炭素材料や金属酸化物等の修飾に難を抱える。これに対し、スパッタリング法やプラズマ化学蒸着 (CVD) 法は溶液を使用しない乾式法の表面修飾法であり、プロセスも簡便（一段階）である。そのため、乾式法による微粒子表面修飾が注目されており、近年、スパッタリング技術を微粒子表面修飾に適用した「多角バレルスパッタリング法」が水素同位体科学研究センターで開発されている。この方法ではスパッタリング中に試料を導入した多角バレルを回転、あるいは揺動することにより微粒子が効率的に攪拌され、その結果、微粒子の均一表面修飾が成し遂げられる。しかし、本法を用いて炭素材料や金属酸化物を修飾する場合、一般にスパッタリング速度が遅いため、修飾に時間がかかる。一方、プラズマ CVD 法は炭素材料や金属酸化物の修飾速度が速く、修飾時間の短縮が可能である。しかし、これまでに報告されているプラズマ CVD 法を利用した微粒子表面修飾法（例：ガスの通気により微粒子を浮遊させながら処理するフローセル型プラズマ CVD 法）では微粒子を効率的に攪拌できず、また浮遊した微粒子が反応管に付着するという問題もある。そこで、申請者は速い速度で炭素材料や金属酸化物を微粒子表面に均一修飾可能な技術の開発を目指し、多角バレルスパッタリング法で利用されている攪拌機構とプラズマ CVD 法を組合せた「多角バレルプラズマ CVD 法」を新たに提案した。

第 2 章では、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) の詳細が述べられている。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

ガス供給系には修飾物の前駆体、例えば本論文 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 本のステンレス鋼製ボトルが装備されている。これらのボトルは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、O<sub>2</sub> 等) と混合され、真空チャンバー系に供給される。この時、ガス流量はガス供給コントロールボックスに設置されたマスフローコントローラーで制御される。なお、すべての配管には前駆体の再液化を防止するためにヒーターが組み込まれている。

### 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に高周波 (RF) を印加する (ガスシャワー電極側がアース) ことで発生する。特に、本装置ではバレル内にプラズマを閉じ込めるためにアースシールドを設けた。また、処理中にバレル表面への微粒子付着を低減するために、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した。

### 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。先に述べたように、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。そこで、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

真空排気用にロータリーポンプ、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) をコントロールするためのタッチパネルが用意された。

上記ユニットにより、微粒子表面修飾に対処できる「多角バレルプラズマ CVD 装置」を製作し、以下の実験に供した。

第 3 章では、微粒子表面へのダイヤモンドライクカーボン (DLC) 修飾が検討された。まず、RF 電源の周波数選定 (250 kHz、13.56 MHz) をガラス基板に対して行い、双方の周波数でプラズマ CVD (トルエン+Ar 混合ガス下) を行くと、周波数 250 kHz において DLC の生成を確認した。続いて、同周波数の RF 電源を用いてポリメタクリル酸メチル微粒子 (PMMA、平均粒径: 50  $\mu\text{m}$ ) 表面への DLC 修飾が検討された。バレルを回転しながら CVD 処理すると、半透明の微粒子は DLC 修飾により茶褐色に変化した。一方、バレルを固定した場合、未修飾の粒子が多数存在した。この結果は、本研究の目標の一つである炭素材料の微粒子表面均一修飾を達成できていることを示している。なお、DLC の膜厚は処理時間で制御でき、PMMA 微粒子の耐酸性も DLC 修飾で向上することも明らかとなった。

第 4 章では、金属酸化物 (代表例として本章では  $\text{SiO}_2$  が選択された) による Cu 微粒子 (平均粒径: 75  $\mu\text{m}$ ) 表面修飾に関し、各種処理条件 ( $\text{O}_2$  ガス流量、修飾時間、RF 出力) の影響が詳細に検討された。 $\text{O}_2$  ガス流量の影響では、前駆体である HMDSN (流量: 6 ml/min) に  $\text{O}_2$  を 120 ml/min で混合すると、修飾物は  $\text{SiO}_2$  のみで構成されることがわかった (それ以下の条件では不純物が混入)。また、断面観察から修飾物は薄膜状 (アモルファス構造) であり、膜厚は処理時間および RF 出力で厳密に制御できることが明らかとなった (但し、 $\text{SiO}_2$  のみから成る薄膜修飾には処理時間、RF 出力に制限がある)。なお、本法と多角バレルスパ

ツタリング法による SiO<sub>2</sub> 修飾速度を比較した結果、修飾速度は本法の方が約 20 倍速かった。この結果から、多角バレルプラズマ CVD 法は高効率で金属酸化物を微粒子表面に修飾できる手法であると結論された。

第 5 章では、上記の結果を総括するとともに得られた知見から今後の展望が述べられている。本研究で開発された多角バレルプラズマ CVD 法は、速い修飾速度で微粒子表面に炭素材料、あるいは金属酸化物の均一修飾が可能であり、新しい機能性微粒子材料の創成に繋がる画期的な手法である。また、本法は微粒子材料に限らず、例えば微小デバイスの表面修飾等にも応用が期待できることから、産業界におけるポテンシャルも極めて高いことが期待できる。

以上、本研究で開発された「多角バレルプラズマ化学蒸着法」は従来法とは異なる唯一無二の表面修飾技術であり、新規性は極めて高い。また、本研究で得られた知見は、表面処理・修飾に関わる種々の学術分野の発展に大きく貢献するだけでなく、産業界にも大きなインパクトを与える可能性が高い。よって、当審査委員会は、本論文が博士の学位を授与するに値するものと認め、合格と判定した。