

## 論文

### バレルスパッタリング法による PMMA ポリマー粉末表面への Au 修飾における修飾効率の検討

田口 明<sup>1)</sup>, 広見千賀子<sup>1)</sup>, 谷澤昌昭<sup>1)</sup>, 北見知士<sup>2)</sup>, 赤丸悟士<sup>1)</sup>, 阿部孝之<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

<sup>2)</sup>日本ピラー工業株式会社

669-1333 兵庫県三田市下内神字打場 541-1

### Study of the total sputtering yield for Au modification of PMMA polymer particles by barrel-sputtering technique

Akira Taguchi<sup>1)</sup>, Chikako Hiromi<sup>1)</sup>, Masaaki Tanizawa<sup>1)</sup>, Tomohito Kitami<sup>2)</sup>,

Satoshi Akamaru<sup>1)</sup>, Takayuki Abe<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku3190, Toyama 930-8555

<sup>2)</sup>Nippon Pillar Packing Co., Ltd. 541-1 Utsuba, Shimo Uchigami, Sanda, Hyogo 669-1333

(Received May 11, 2007; accepted June 29, 2007)

#### Abstract

Total sputtering yield, defined as the ratio of the amount of metal deposited on a powdery substrate and the total amount of metal sputter-deposited, was investigated from Au modification of glass plates and PMMA polymer particles by using barrel-sputtering technique. The dependence of the angle distribution of Au deposition on RF input power was studied in the beginning. The amount of Au deposition was found to linearly depend on the distance from the center of the barrel, and the total amount of Au deposition was also found to linearly depend on the bias voltage for sputtering performed. On the basis of the amount of Au deposited on the PMMA polymer particle and the total amount of Au sputter-deposited, it was concluded that the total sputtering yield for Au modification of PMMA polymer particles was ca. 11 %.

#### 1 緒言

材料の表面修飾は、耐熱性、耐環境特性、生体親和性など、材料表面に新しい機能を与える[1-3]。表面修飾法は溶媒を用いる湿式法と無溶媒プロセスである乾式法に大別されるが、作業工程の簡略化

や環境負荷低減などの観点から、乾式の表面修飾法が望ましい。この様な背景の中、富山大学水素同位体科学研究センターでは、乾式法であるスパッタリング法による粉体試料の表面修飾装置(バレルスパッタリング装置)を開発した。本装置ではスパッタリング時に、被修飾材料である粉末試料を継続的に攪拌することにより、粉体表面に三次元的にスパッタ成膜することが可能である。これまで、本装置を用いてセラミックスや PMMA ポリマーなどの粉末試料や、ボルト、ナットなどの工業製品の表面に様々な金属膜、あるいは金属酸化物膜の表面修飾を報告している[4-9]。

ところで、スパッタリング現象はイオンの衝突によるターゲット原子の反跳によるものであるが、ソース(ターゲット)からの反跳は点源と平面源で異なり、特に後者ではソース面の影響が生じ、ソース面に立てた法線に対して角度分布を持つ[10,11]。従来の静置した二次元基板へのスパッタリング表面修飾では、スパッタ成膜における修飾効率(基板への析出量 / 全析出量)は、原子間力顕微鏡などによる生成膜の膜厚測定や試料の重量増加などから比較的容易に見積もることができる。これに対し、バレルスパッタリング法では被修飾材料が継続的に攪拌されることから、修飾効率の評価は困難であった。しかしながら、バレルスパッタリング法における修飾効率の評価は、被膜形態(ナノ粒子調製、薄膜調製)を設計・制御した機能性粉体材料の調製に向けて重要な指針となる[12]。そこで本研究では、ガラス基板、及び修飾量の評価が比較的容易な PMMA ポリマー粒子への Au 修飾[6]から、バレルスパッタリング法における修飾効率の検討を行った。

## 2 実験

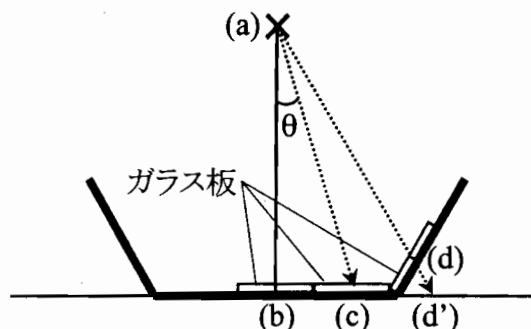
当センターで開発した多角バレルスパッタリング装置を用い、Au ターゲット(50 × 100 mm, 99.99 %)を用いて行った。スパッタリングによる全 Au 析出量の測定には、被修飾材料としてガラス板(22 × 22 mm<sup>2</sup>)を、また、粉体の被修飾材料には PMMA ポリマー粉末を用いた。スパッタリングは既報[4-6]に従い、次の手順で行った。真空チャンバー内に設置した六角バレル内に試料を充填後、真空チャンバー内を  $9.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで真空排気した。続いて高純度 Ar ガス(99.995 %)を 30 sccm(1.0~2.0 Pa)導入し、所定の RF 出力、時間でスパッタリングを行なった。スパッタリング終了後、チャンバー内に N<sub>2</sub> ガスを導入し、大気圧に到達後、試料を回収した。なお、本実験では直径 200 mm、幅 100 mm の六角バレルを使用し、粉体への表面修飾時にはバレルに振幅;±75°、動作速度;14 秒/回の揺動運動を与えた。

### 2.1 Au 全析出量の測定

ガラス板はアセトンで超音波洗浄後、180 °C で乾燥して用いた。バレルの一面がターゲットと平行になる

様に設置した六角バレルの所定の位置にガラス板を静置し, RF 出力 195, 100, 50 W(それぞれバイアス電圧 760, 530, 370 V)で 20 分間スパッタ成膜を行った。Au 析出量は析出前後の重量変化から算出した。

ガラス板の設置位置の模式図を図 1 に示した。ここで, 図はバレルの回転軸に垂直な面を投影面とした六角バレルの投影図であり, 太線はバレルを, 印 (a) はターゲットの中心を示す。ガラス板はその中心が, (a) からバレル底面 (b) に達する垂線から  $0, \pm 28$  mm の距離(それぞれ (b), (c)) に設置した。便宜上, (a) - (b) より右側をプラス, 左側をマイナスで表記する。また, バレルの水平面に隣接した面にもガラス板を設置した (d)。ガラス板 (d) はバレルの水平面の延長線に投影され (d'), (b) - (d') 間の距離は  $\pm 62$  mm に相



**Figure 1.** Schematic representation of the hexagonal barrel and the geometrical position where the glass plates loaded: A bold line and a narrow line correspond to the wall of the hexagonal barrel and x-y axis, respectively. Dotted lines represent the projected direction to x-axis through hexagonal barrel. The cross-mark (a) represents the center of sputtering target. Marks (b), (c) and (d) are the position where the glass plates loaded. Mark (d') corresponds to the projected position of (d).

当する。なお, ガラス板の設置位置はバレルの幅, すなわち紙面の垂直方向に関しても検討した。バレルの幅に対し, 中央を A2 とし, 紙面手前を A1, 奥を A3 と表記する。

## 2. 2 PMMA ポリマー粉末への Au 修飾

被修飾材料として PMMA ポリマー(積水化成 テクポリマー MB30X-15SS, 及び XX-450Z)を用いた[6]。両者の粒子径( $\phi$ )はそれぞれ 15, 5  $\mu\text{m}$  である。これら粉末(3.00 g)を六角バレルに導入し, RF 出力;100 W, スパッタリング時間;1 h で Au 修飾を行った。調製した試料はそれぞれ Au(15), Au(5)と表記する。Au(15), Au(5)はそれぞれ 3 回調製を行った。収量はそれぞれ  $2.95 \pm 0.10, 2.98 \pm 0.02$  g であった。

ポリマー粉末上への Au 析出量は, 熱分析(島津製作所 DTG-50H)を用いて評価した。試料約 10 mg を Pt 皿に秤量し, 昇温速度;20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 空気流通下で昇温した後, 600  $^{\circ}\text{C}$  で 0.5 h 保持した。

## 3 結果

### 3. 1 全 Au 析出量の評価

図 2 に RF 出力 100 W における単位時間あたりの Au 析出量(析出速度)を示した。Au 析出量はバレルの中央で最も多く,  $0.1089 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{min}\cdot\text{mm}^2$  と見積もられた。また, Au 析出量はバレルの外周方向に

向かって、次第に減少し、± 62 mm における析出量は  $2.1021 \pm 0.868 \times 10^{-4} \text{ mg/min}\cdot\text{mm}^2$  であった。一方、バレルの幅方向についてであるが、どの位置においても A1, A3 における Au 析出量に対し、A2 すなわちバレルの中央における Au 析出量が大きい傾向が見られた。

図 2 に示した Au 析出量を基に、バレルスパッタリング装置における全 Au 析出量の算出を試みた。図 3 に RF 出力 195, 100, 50 W におけるバレル外周方向の位置と Au 析出量の関係をまとめた。図 3 において X 軸はバレルの中心からガラス板の距離(図 1), Y 軸は Au 析出量を示す。ここで、Au 析出量はバレルの幅方向(A1~A3)で得られた析出量の平均値を示している。また、X 軸, Y 軸のエラーバーはそれぞれ測定に用いたガラス板の幅、及びバレルの幅方向に対して異なる位置で測定した Au 析出量に相当する。図 3 より Au 析出量は各 RF 出力において、バレル中心からの距離に対して直線的に減少することが明らか

である。RF 出力 100W における Au 析出量( $r_{\text{dep}}$ )は、回帰計算よりバレル中心からの距離(x)に対し、プラス側で  $r_{\text{dep}} = -1.044 \times 10^{-5} x + 8.665 \times 10^{-4}$ 、マイナス側で  $r_{\text{dep}} = 1.097 \times 10^{-5} x + 8.600 \times 10^{-4}$  と表せられる。同様に他の RF 出力においても Au 析出量を検討した。結果を表 1 にまとめた。各 RF 出力において、プラス、マイナス両式の傾きの絶対値はよく一致しており、スパッタ析出は対称に起こることが明らかである。

ここで、実験に用いたバレルの幅(100 mm)を考慮すると、表 1 に示した両式から、本装置における単位時間あたりの全 Au 析出量を見積もることが出来る。195, 100, 50 W における全 Au 析出量はそれぞれ

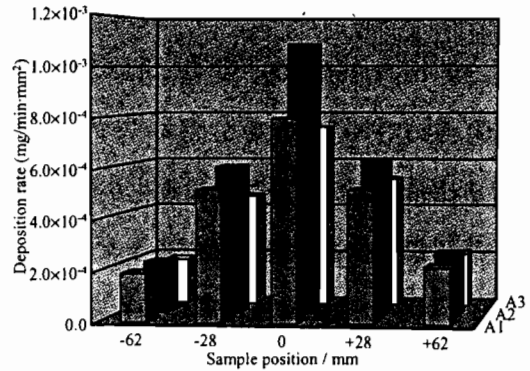


Figure 2. Diagram of the deposition rate of Au at 100W.

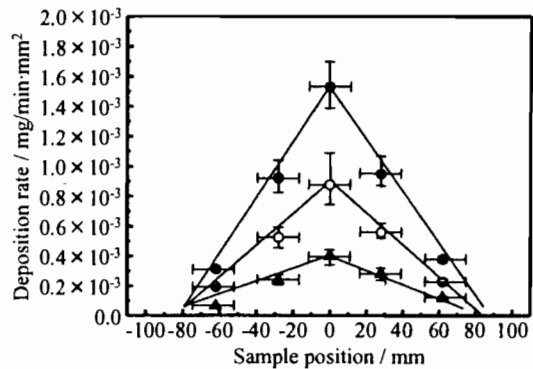


Figure 3. Angle distribution of the deposition rate of Au depends on the RF input power: ●, 195W; ○, 100W; △, 50W.

Table 1 Summary of the rate and the total amount of Au deposited: Dependence on the RF power input.

RF input power [W]	$r_{\text{dep}}$		Total Au deposition [mg/min]
	Plus side	Minus side	
195 (760)*	$-1.853 \times 10^{-5}x + 1.508 \times 10^{-3}$	$1.961 \times 10^{-5}x + 1.509 \times 10^{-3}$	11.95
100 (530)	$-1.044 \times 10^{-5}x + 8.665 \times 10^{-4}$	$1.097 \times 10^{-5}x + 8.600 \times 10^{-4}$	6.97
50 (370)	$-4.540 \times 10^{-6}x + 4.026 \times 10^{-4}$	$5.378 \times 10^{-6}x + 3.943 \times 10^{-4}$	3.23

\* Number in parenthesis is a bias voltage.

11.95, 6.97, 3.23 mg/min と見積もられた(表 1)。なお、絶縁性ターゲットのスパッタリングも可能な RF スパッタリングは、高周波電源によるターゲット電位の制御を行うことから、高周波電力と成膜速度が線形にならない場合がある。本実験で得られた Au 析出量はバイアス電圧に対し、よい直線性を示した。

### 3.2 ポリマー粉末への Au 修飾, 及び修飾効率の検討

Au 修飾により、白色のポリマー粒子は暗茶色に変化した。Au 修飾後の粉末試料の XRD 測定の結果、15, 30, 42°(2 $\theta$ , CuK $\alpha$ ) 付近に PMMA ポリマーに起因するブロードな回折ピークと共に、38.3, 44.3, 64.7, 77.7, 81.8°にそれぞれ金属 Au の(111), (200), (220), (311), 及び(222)に帰属される回折ピークが観察された。なお、金属 Au 以外の回折ピークは観察されず、生成した Au の純度は高いことが示唆される。また、SEM-EDS 測定により、ポリマー粒子表面に Au が均一に表面修飾されていることが明らかになった[6]。

未修飾の PMMA ポリマーの熱分析の結果、250~400 °C に小さな吸熱、及びそれに続く大きな発熱を伴う重量減少が観察された。また、540 °C 付近に発熱を伴う 1 wt%以下の微小な重量減少が観察された。600 °C 燃焼後の重量減少率は 100 wt%に達し、PMMA ポリマーは完全に燃焼することを確認した。一方、Au(15), Au(5)の熱分析測定では、未修飾試料と同様に、250~400 °C 付近に吸熱、及び発熱を伴う重量減少が観察され、600 °C における重量減少率は約 85 %であった。未修飾試料、Au 修飾試料の残留物の差を Au 担持量とし、Au(15), Au(5)の Au 担持量を求めたところ、それぞれ 15.20  $\pm$  1.38, 16.07  $\pm$  0.65 wt%と見積もられた[6]。なお、別途、Au 修飾試料を電気炉中で焼成し、残留物の XRD 測定を行ったところ、金属 Au の回折ピークのみが観察されることを確認している。また、担体である PMMA ポリマー粒子の表面積は表面修飾により変化せず、幾何学的な表面積( $\pi\phi^2$ )と同一と仮定すると、Au(15), Au(5)の膜厚はそれぞれ 27.7  $\pm$  2.1, 9.9  $\pm$  0.5 nm と見積もられる。

Au(15), Au(5)の収量から求めた両試料における全 Au 担持量はそれぞれ 420.2  $\pm$  36.4, 481.1  $\pm$  68.7 mg であった。上述したガラス板を用いた全 Au 析出量の結果から、本実験条件下(100 W, 30 sccm, 1 h)におけるバレルへの全 Au 析出量は 4179.6 mg と見積もることが出来る。これらの値から、バレルスパッタリング法による PMMA ポリマー粉末への Au 表面修飾における修飾効率(PMMA ポリマーへの Au 担持量 / 全 Au 担持量)は約 11 %であることが明らかとなった。

ここで算出された修飾効率は従来の二次元基板上への成膜時の修飾効率と比較して低い値である。一方、Pt 修飾において同様の検討を行ったところ、修飾効率は約 25~30%と見積もられた。このことから、バレルスパッタリング法における修飾効率はターゲット金属にも大きく影響され、効率的な粉体表面修飾、

及び被膜形態の制御には、用いる修飾材料、被修飾材料に適したバレル運動条件の最適化が重要であることが示唆される[12]。

#### 4 まとめ

ガラス板への Au 析出量の測定、及び PMMA ポリマー上への Au 修飾から、バレルスパッタリング法における粉体試料への修飾効率を評価した。本装置において、ガラス板を用いた Au 析出量の検討から、Au 析出量はターゲット直下からバレル外周方向への距離に対し直線的に減少することが明らかとなった。また、全 Au 析出量はバイアス電圧に正比例することを確認した。全 Au 析出量と、PMMA ポリマー粉末表面に修飾した Au の担持量から、粉体表面修飾時における修飾効率を算出したところ、約 11 %と見積もられた。

#### 参考文献

- [1] K. L. Choy, Prog. Mater. Sci. 48 (2003) 57.
- [2] S. C. Tjong, H. Chen Mater. Sci. Engineer. R45 (2004) 1.
- [3] A. K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials 26 (2005) 3995.
- [4] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, J. Alloys Compd. 377 (2004) 194.
- [5] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, J. Alloys Compd. 402 (2005) 227.
- [6] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe, J. Alloys Compd. 441 (2007) 162.
- [7] A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru, T. Abe, Surf. Coat. Technol. in press.
- [8] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe, Thin Solid Films 513 (2006) 103.
- [9] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru, J. Alloys Compd. 441 (2007) 157.
- [10] W. O. Hofer "Angular, Energy, and Mass Distribution of Sputtered Particles" in R. Behrisch & K. Wittmaack eds. Topics in Appl. Phys. 64 (1991) 15.
- [11] V. S. Chernysh, W. Eckstein, A. A. Haidarov, V. S. Kulikauskas, E. S. Mashkova, V. A. Molchanov, Nucl. Instr. Meth. B160 (2000) 221.
- [12] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami, T. Abe, submitted.