

論 文

新しく開発した微粒子表面修飾用多角バレルプラズマ化学蒸着法の概要

本多 祐二、井上 光浩、阿部 孝之

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

Outline of the Polygonal Barrel-Plasma Chemical Vapor Deposition Method Newly Developed for Particle Surface Modification

Yuji Honda, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 13, 2013; accepted May 23, 2014)

Abstract

This report describes the outline of the “polygonal barrel-plasma chemical vapor deposition (CVD) method” and its units in detail. This method is embodied as a new particle surface modification system consisting of 5 parts: 1) a gas-supply unit, 2) a vacuum chamber unit (including gas shower and barrel electrodes), 3) a radio frequency (RF) power supply unit (including matching box), 4) a vacuum pumps, and 5) a control unit. In this method, a hexagonal barrel containing particles is rotated or oscillated during plasma CVD, leading to the efficient and uniform surface modification of individual particles with various materials, especially carbon and metal oxides. In addition, the film thicknesses of the deposited materials can be controlled very easily by changing the RF power and treatment time. Thus, the polygonal barrel-plasma CVD method allows controllable surface modification of particles and is useful for research and development of functionalized particles.

1. 緒言

化粧品・食品・建材等で使用されている微粒子材料は、これまでバルク材の微粒子化による研究・開発が中心を成してきた。しかし、微粒子材料の用途は日々拡大しており、それに伴い、微粒子への要求も多様化している。そのため、バルク材の微粒子化だけでは、もはや微粒子材料への要求に答えることが困難な状況にある。このような中、最近、「機能性微粒子材料」が注目さ

れており、その調製法として微粒子に新たな機能を付与する「微粒子表面修飾」が広く用いられている。

微粒子表面修飾は、現在、めっき法[1-4]、含浸法[5-7]、ゾルゲル法[8-10]に代表される「ウェットプロセス」により行われている。しかし、ウェットプロセスは、1) めっき液等の濃度や温度等のパラメーターを厳密に制御して、微粒子表面の修飾構造を高度に設計できない、2) 多段階工程（洗浄、めっき（含浸）、ろ過、乾燥等）を含み、作業時間や人件費が嵩む、3) 表面修飾物、被修飾微粒子共に使用できる材料に制限がある、4) プロセスで生じる廃液の処理が難しい、といった問題を抱える。これに対し、スパッタリング法[11-17]やプラズマ化学蒸着（CVD）法[18-24]のような「ドライプロセス」は溶液を使用しないことから廃液の問題がなく、調製工程も簡便（一段階）である。また、種々の因子（高周波出力・処理時間等）の調節により、修飾物の形状（膜・ナノ粒子）やサイズ（膜厚・粒子径）を厳密にコントロールでき、使用する材料の種類や表面修飾物にも制限がない。従って、ドライプロセスによる微粒子表面修飾はウェットプロセスの諸問題の解決に有用である。しかし、ドライプロセスを用いた既存の表面修飾技術は使用が平板材料に特化されており、微粒子材料への適用は困難である。

上記の背景から、我々は最近、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」を開発した[25-35]。この方法では、スパッタリング中に微粒子を導入した「多角バレル」を回転、あるいは振り子動作させる。この動作により、微粒子は効率的に攪拌されるとともにバレル内壁への衝突により微粒子の凝集体も一次粒子へ物理的に破壊され、その結果、個々の微粒子表面が均一に修飾される。しかし、スパッタリング法は炭素材料や化合物（例えば金属酸化物）の修飾速度が遅く、これらを修飾する場合、長時間の処理が必要となる。このことに関し、プラズマ CVD 法は高速で炭素材料や金属酸化物を修飾できる手法であり[18]、この手法を用いればスパッタリング法における修飾時間の問題を克服できる。しかし、これまでに報告されているガスの通気を利用した流動床型プラズマ CVD 法[36]では、反応管内壁に微粒子が付着するだけでなく、微粒子の凝集体も破壊できないことから、個々の微粒子表面を均一に修飾することが難しい。

そこで、本研究では多角バレルスパッタリング法における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」を開発した[37]。その結果、本法を用いることで、30 分程度の処理時間でも個々の微粒子表面にダイヤモンドライクカーボン[37]や SiO₂ 薄膜を数百 nm の膜厚で均一に修飾できることを明らかにしている。本論文では、製作した装置の詳細を報告する。

2. 多角バレルプラズマ CVD 法の装置構成と詳細

Figure 1 は多角バレルプラズマ CVD

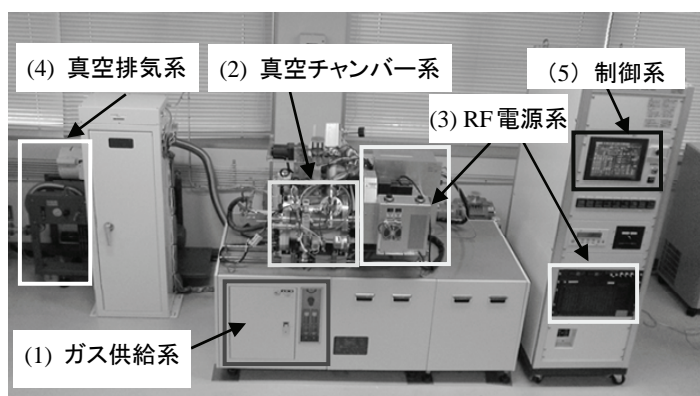


Figure 1 多角バレルプラズマ CVD 装置の全体写真

装置の全体写真を示す。この装置は、(1) ガス供給系、(2) 真空チャンバー系、(3) 高周波 (RF) 電源系、(4) 真空排気系、(5) 制御系で構成される。それぞれの構成要素の詳細を以下に記す。

2-1. ガス供給系

ガス供給系の概略を Figure 2 に示す。前駆体ボックスには前駆体溶液を入れるステンレス製のボトルが2本設置され、それぞれのボトルは前駆体溶液を気化させるためのヒーター (50°C) を備える。前駆体ボックスから供給された前駆体ガスは各種ガス (Ar, N₂, O₂) と混合され真空チャンバーへ送られる。このとき、前駆体、および各種ガスの流量はガス供給コントロールボックスに設置された微差圧式マスフローコントローラで調節される。なお、すべての配管は前駆体ガスの液化を防ぐためにヒーター (50°C) で加熱されている。

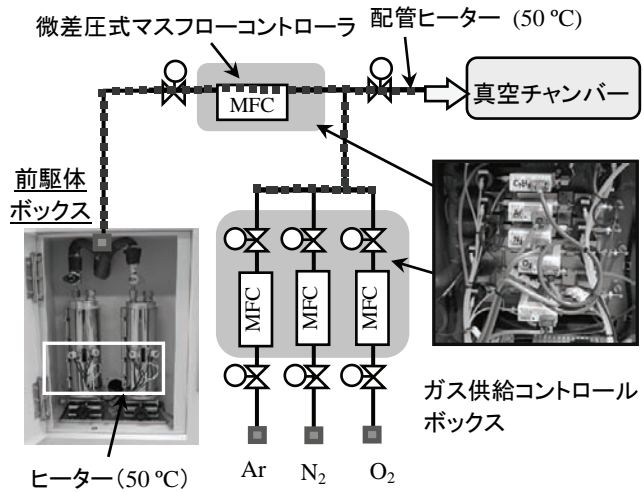


Figure 2 ガス供給系の概略図

2-2. 真空チャンバー系

Figure 3(A)は真空チャンバー系の概略図を示す。真空チャンバー系には、真空チャンバー (15 L)、ガスシャワー電極、バレル電極、打刻装置が装備されている。この部分の全体写真を Figure 3(B)に示す。真空チャンバーに向かって左側にガスシャワー電極、右側にバレル電極が装備されている。ガスシャワー電極には、Figure 4 に示すように、ガス供給系から前駆体ガスが送られる。電極は前駆体が液化しないように加温 (~150°C) され、その表面には前駆体ガスがバレル表面に均一に噴霧されるように 5 × 10 個の穴 (径: 1 mm) を開けたガスシャワープレートが設置されている。一方、バレル電極に関しては、その内部に電極部が存在する (Figure 5(A))。また、電極と微粒子の容器の役割を果たすバレル (直径: 20 cm、幅: 10 cm、Figure

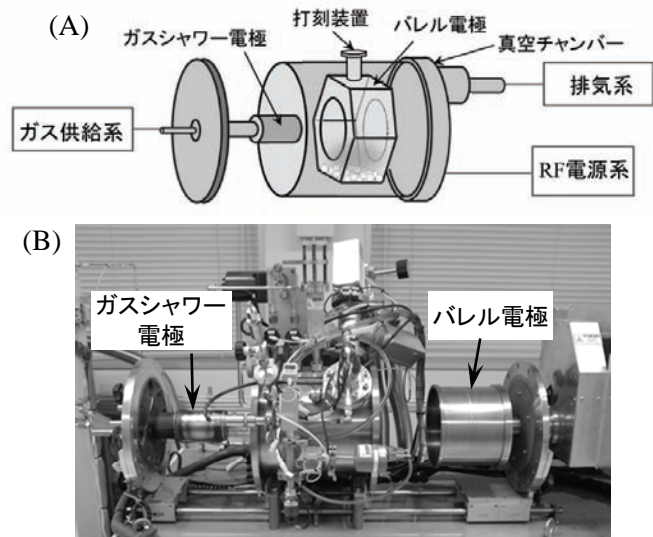


Figure 3 真空チャンバー系の(A) 概略図と(B) 全体写真

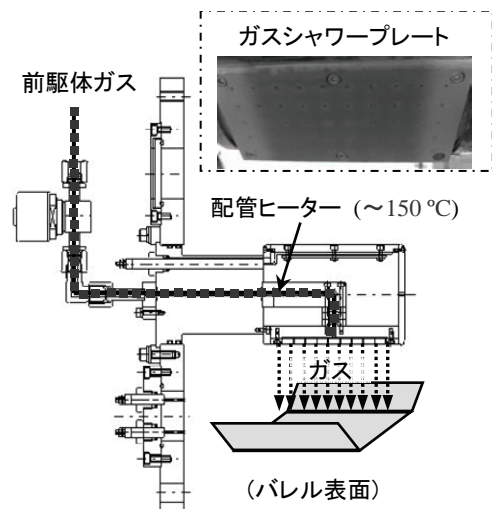


Figure 4 ガスシャワー電極の概略図

5(B))は微粒子を効率的に攪拌できるように内部が六角形に加工されている。

ここでプラズマ発生までの手順の概略をFigure 6に示した。まず、微粒子を入れた六角バレルをバレル電極に設置する (Figure 6(A))。このとき、バレルとバレル電極が接し、両者が電極として機能するようになる。続いて、ガスシャワー電極がチャンバ

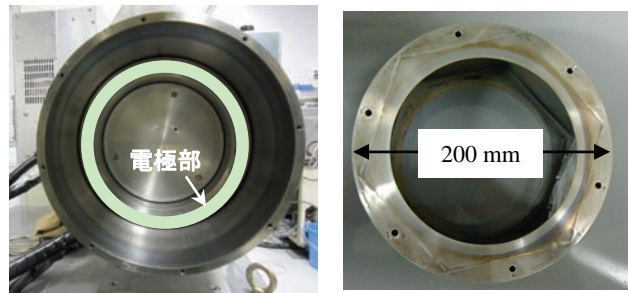


Figure 5 (A) バレル電極と(B)六角バレルの写真

ーに設置され (Figure 6(B))、前駆体ガス供給後、RF 出力を与える (ガスシャワー電極側がアース) とプラズマが発生する。しかし、この装備ではプラズマがバレル外部に飛散した (Figure 6(C))。そこで、シールド材の適用を検討した (Figure 6(D))。その結果、アースに接地したシールドをバレルを挟み込むように設置 (バレルとの間隔: 2 mm) することにより、プラズマをバレル内部に留めることに成功した。

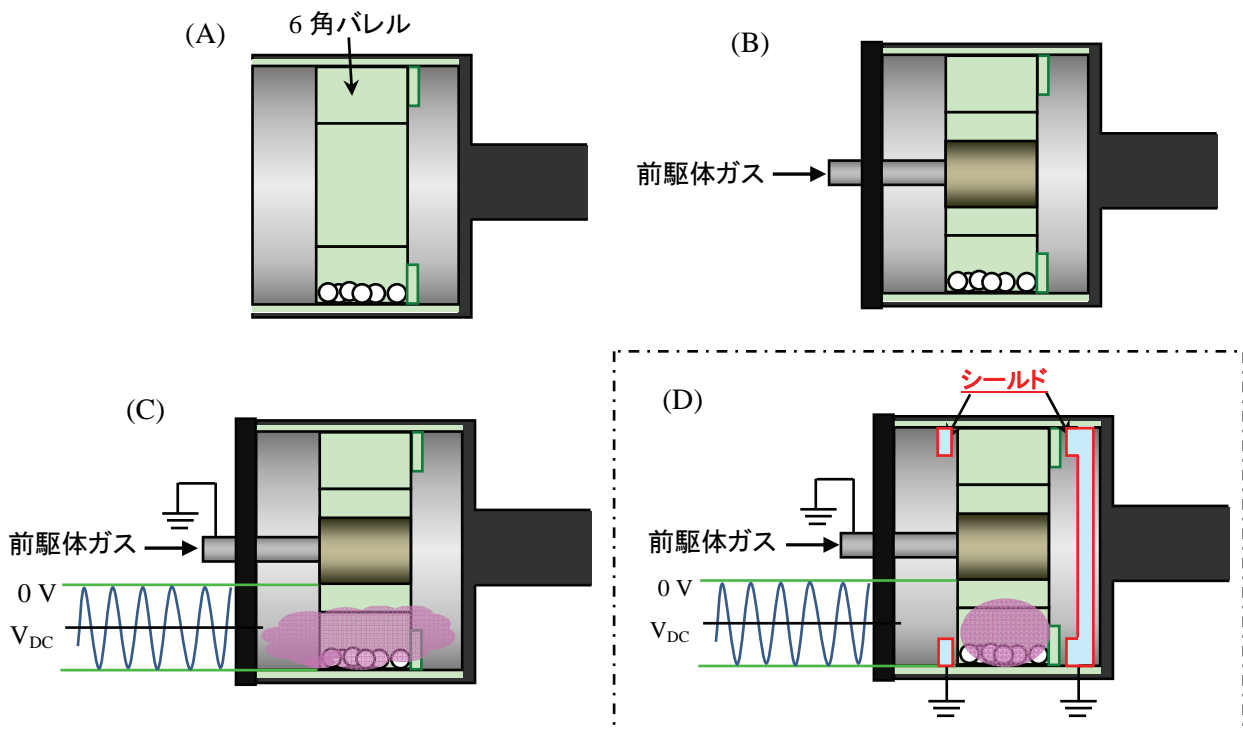


Figure 6 多角バレルプラズマ CVD 装置におけるプラズマ発生

2-3. RF 電源系

多角バレルプラズマ CVD 装置では、RF 電源とともにプラズマを安定化させるマッチングボックス (NM1A250K-01、ノダ RF テクノロジーズ) が採用されている (Figure 7)。しかし、従来のマッチングボックスでは、バレル内壁への微粒子付着を防止するための打刻操作に起因するインピーダンスの細かいずれに対処できず、プラズマが不安定化した。そこで、マッチングボックス

の改良を行った。具体的には、プラズマが不安定化した際、可変コイルを打刻なしの状態でもマッチングした時に得られた値に調節するという改良を行い、プラズマの安定化を図っている。なお、本装置では微粒子表面修飾を効率的に行うために 250 kHz の RF 電源 (NR1P250K-01 (最大出力 1000 W)、ノダ RF テクノロジーズ) を用いている[37]。

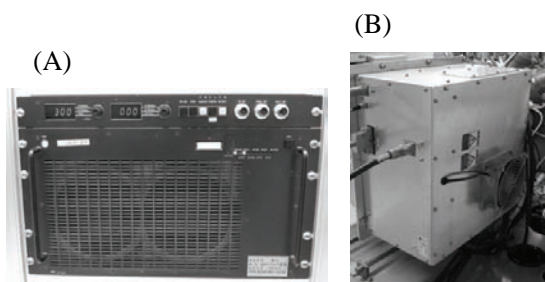


Figure 7 (A) RF 電源 (250 kHz) と (B) マッチングボックス

2-4. 真空排気系

本装置では真空排気を行うために、Figure 8 に示す 3 種類の真空ポンプ (A: ロータリーポンプ (RSV 2033C1 (排気速度: 500 L/min)、Alcatel)、B: メカニカルブースターポンプ (RSV 301B (300 m³/h)、Alcatel)、C: 油拡散ポンプ (ULK-04A (500 L/s)、ULVAC)) を適宜使い分けている。

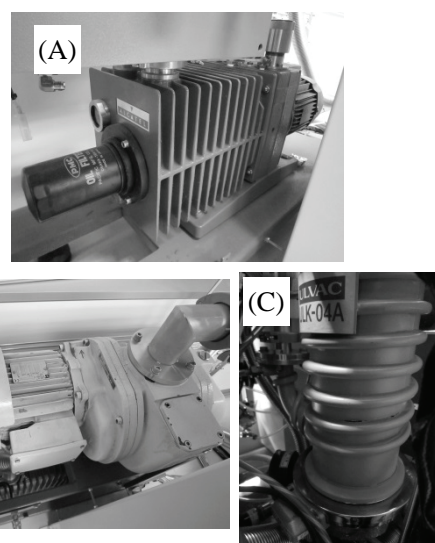


Figure 8 (A) ロータリーポンプ、(B) メカニカルブースターポンプ、(C) 油拡散ポンプの写真

2-5. 制御系

Figure 9 は装置を制御するタッチパネルを示している。この図において、(A)~(C)はそれぞれガス流量 (設定可能範囲: ~200 sccm)、RF 出力 (~1000 W)、および処理時間、真空排気の制御部を表し、その他の因子としてバレル動作条件 (回転/振り子・回転速度・振り子角度等) 等も制御できる。

3. まとめ

本研究で製作した多角バレルプラズマ CVD 法は温和な条件で炭素材料や金属酸化物のような化合物を効率良く微粒子表面に均一に修飾でき、且つ、各種要因 (修飾時間・RF 出力等) を調節することで微粒子表面修飾をナノレベルでコントロールできる手法である。なお、金属酸化物による微粒子表面修飾に関しては、例えば、液晶バックライトでの使用が期待されている半導体微粒子蛍光体において、水蒸気による自己分解を防ぐために検討が行われている。しかし、既存の方法 (ゾルーゲル法等) では水や前駆体物質に含まれる塩素等による蛍光体の劣化が予想されており、未だ有効な手法は確立されていない。これに対し、水や前駆体物質を使用せず、個々の微粒子表面に金属酸化物を均一に修飾できる多角バ

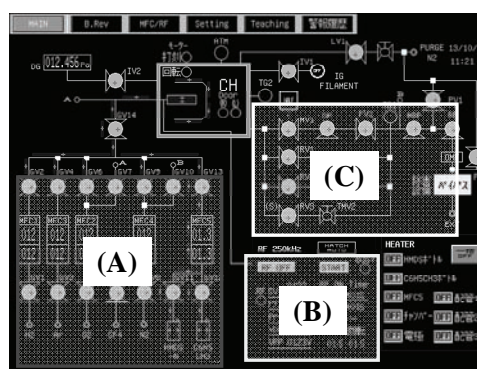


Figure 9 装置制御用タッチパネル (A: ガス供給系、B: RF 電源系 (処理時間を含む)、C: 真空排気系)

レルプラズマ CVD 法は半導体微粒子蛍光体における表面保護層の形成に有用である。また、金属酸化物による微粒子表面修飾は磁性センサー、磁性デバイス、発光ダイオード、二次電池用電極材料でも検討されており、本法の汎用性は高いと言える。従って、多角バレルプラズマ CVD 法は機能性微粒子材料の研究・開発に有用であり、新たな機能性微粒子材料の創成が期待される。

References

- [1] H.-K. Lee, H.-Y. Lee and J.-M. Jeon, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 4711.
- [2] Y.-G. Zhou, N.V. Rees and R.G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **511** (2011) 183.
- [3] M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia and E.E. Miró, *Catal. Commun.* **16** (2011) 189.
- [4] G. Wang, L. Ma, Y. Chang and C. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 3962.
- [5] M. Ruta, N. Semagina and L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 13635.
- [6] P. Tolmacsov, A. Gazsi and F. Solymosi, *Appl. Catal. A: Gen.* **362** (2009) 58.
- [7] B. Grbic, N. Radic, Z. Arsenijevic, R. Garic-Grulovic and Z. Grbavcic, *Appl. Catal. B: Environ.* **90** (2009) 478.
- [8] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872.
- [9] L. Zheng, W. Li, M. Zhu, L. Ye and W. Bi, *J. Alloys Compds.* **560** (2013) 80.
- [10] J. Yang, Y. Jiang, Y. Liu, X. Zhang, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wang, W. Li and X. Cheng, *Mater. Lett.* **91** (2013) 348.
- [11] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5989.
- [12] M. Umeda, H. Ojima, M. Mohamedi and I. Uchida, *J. Power Sources* **136** (2004) 10.
- [13] K.-W. Park and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13585.
- [14] S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura and I. Uchida, *J. Power Sources* **152** (2005) 34.
- [15] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra and M. A. Signore, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 1325.
- [16] N. Paik, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2170.
- [17] Y. Xiang, L. Yang, W. Cheng-biao, L. Xin-chun and Y. De-yang, *Vacuum* **80** (2005) 324.
- [18] M.T. Seman, D.N. Richards, P.C. Rowlette, N.G. Kubala and C.A. Wolden, *J. Vacuum Sci. Technol. A* **26** (2008) 1213.
- [19] J.R. Sánchez-Valencia, A. Borrás, A. Barranco, V.J. Rico, J.P. Espinós and A.R. González-Elipé, *Langmuir* **24** (2008) 9460.
- [20] Y.S. Kim, J.H. Lee, J.T. Lim, J.B. Park and G.Y. Yeom, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4065.
- [21] P.C. Rowlette and C.A. Wolden, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** (2009) 2586.
- [22] C. Guyon, A. Barkallah, F. Rousseau, K. Giffard, D. Morvan and M. Tatoulian, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2011) 1673.
- [23] A.C. Ritts, C.H. Liu and Q.S. Yu, *Thin Solid Films* **519** (2011) 4824.
- [24] T. Cavallin, F. Visentin, V. Peruzzo, D. Desideri, A. Maschio, N. El Habra, A. Sartori, C. De Zorzi, R.

- Gerbasi, M. Favaro and G. Rossetto, *Surf. Coat. Technol.* **230** (2013) 66.
- [25] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compds.* **377** (2004) 194.
- [26] S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- [27] T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara and S. Akamaru, *J. Alloys Compds.* **441** (2007) 157.
- [28] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [29] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compds.* **441** (2007) 162.
- [30] H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2118.
- [31] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [32] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [33] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [34] Y. Jin, R. Yang, Y. Mori, J. Sun, A. Taguchi, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A: Gen.* **456** (2013) 75.
- [35] X.-G. Li, C. Liu, J. Sun, H. Xian, Y.-S. Tan, Z. Jiang, A. Taguchi, M. Inoue, Y. Yoneyama, T. Abe and N. Tsubaki, *Sci. Reports* **3** (2013) 2813.
- [36] H. Caquineau, L. Aiche, H. Vergnes, B. Despax, B. Caussat, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 4814.
- [37] Y. Honda, S. Akamaru, M. Inoue and T. Abe, *Chem. Eng. J.* **209** (2012) 616.