

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560089

研究課題名（和文） ナノ構造化 DLC コーティング膜の力学特性とその MEMS 応用

研究課題名（英文） Synthesis and Mechanical Characterization of Nano-Columnar DLC Coating Toward Application of MEMS

研究代表者

相澤 龍彦 (AIZAWA TATSUHIKO)

芝浦工業大学・デザイン工学部・教授

研究者番号：10134660

研究成果の概要（和文）：

PVD と電子ビーム照射によりナノカラム構造化 DLC 膜を作成し、そのナノ構造と異常な力学特性を明らかにした。AFM による詳細な解析により、ナノカラム特性を調査し、それが表面接触角変化に与える影響を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Nano-columnar DLC (Diamond-Like Carbon) or amorphous carbon coating was made by PVD (Physical Vapor Deposition) method with electron beam irradiation. Its nano-structure and exotic mechanical properties were analyzed by AFM (Atomic Force Microscope) to investigate the nano-columnar structure and its relationship in the surface contact angle from hydrophilic to hydrophobic states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：DLC、ナノカラム構造化、自己組織化、カラム間グラファイト化、電子ビーム、異常弾性挙動、カラム間選択ドーピング、接触角制御

1. 研究開始当初の背景

MEMS 特にバイオMEMS では、ターゲットとしているタンパク質検出によるヘルスマニタリングなど、検出感度を高めるために、金ナノ粒子などが多く利用されている。しかし、この種の金属ナノ粒子は取扱いが煩雑で比較的寿命も短いことに加え、単位表面積当たりの密度も高めることが難しい。この金属ナノ粒子に代り、単位表面積あたりのタンパク質の付着確率を高めるナノ構造欠陥

が不可欠である。一方、体内埋め込み型バイオMEMS では、体内環境物質あるいは細胞との表面接合状態を目的に応じて制御し、例えば、付着型の表面状態あるいは離脱型の表面状態とするかの選択も求められる。これらの条件を満たすためには、バイオMEMS の保護機能膜として、生体親和性も高いアモルファスカーボン膜をナノ構造化させ、その表面・界面ナノ構造の特徴を活用して、表面特性制御性の付与が必須である。これらは、均

質な通常のアモルファスカーボン膜では達成することが難しい。

2. 研究の目的

本研究では、PVDプロセスと電子ビームプロセスを用い、DLC膜のナノカラム構造化に与える、圧力・膜厚などの因子の影響を調査し、ナノカラム構造との関係を系統的に調査する。特にAFMを用いて、その詳細な微構造解析から、ナノカラム構造化プロセス因子と微構造との関係を記述、説明する。さらにCuドーピングを行い、それによる微構造改質・変調およびナノ力学特性への影響を調査する。またナノカラム構造化によるDLC膜の表面特性変化を記述する。

3. 研究の方法

ナノカラム構造化DLC膜の創成に関しては、RFスパッターおよびアンバラスト・マグネトロン・スパッターのPVDプロセスと電子ビーム装置を用いた。創成したDLC膜の観察には、SEM、インレンズSEM、TEMを用い、解析には、AFMおよびラマン分光装置を利用した。ナノ力学特性評価には、ナノ・インデンテーション装置を用い、表面特性測定では、接触角測定装置を用いた。

4. 研究成果

本研究では、アモルファス膜の3次元成長機構に着目し、主としてPVD法で作成するアモルファスカーボン膜のカラム間境界が低密度なる緩慢なカラム構造を呈することを利用した。すなわち、PVDプロセスにおいて、圧力・DCバイアス・膜厚などの制御パラメータの下で、3次元成長機構が主となる成膜条件で、緩慢なカラム構造を有するアモルファスカーボン膜を作成した。その上で、電子ビーム照射プロセスを用い、緩慢なカラム構造を呈していたアモルファスカーボン膜において、カラム間の炭素-炭素間の結合が増加し、ゼロロス・スペクトロスコピーで検出する電子密度が、カラム間のみで選択的に増加すること、同時にカラム間で選択的に原子密度が増加することを見出した。この密度増加に伴って、カラム間のみが選択的にグラファイトリッチ相(XPSおよびラマン分光でのsp²リッチ相)となる自己組織化が進行していることを見出した。すなわち、このカラム間のみを選択的グラファイト化を伴う自己組織化により、出発アモルファスカーボンが有する緩慢なカラム構造(カラム間が低密度・低結合性、カラム内が高密度・高結合性)が反転し、明瞭なナノカラム構造(カラム間がカラム内より高密度、高結合性を有する)へと転換する、ナノカラム構造化が実現できることを実証した。

一例として、圧力を変化させた場合の微細

組織の変化を図1に示す。電子ビーム(EB: Electron Beam)を照射していない前の成膜したアモルファスカーボンの断面組織化は、カラム間が縦筋のように観察させるのみである。これに対して、電子ビーム照射を施すと、基盤直行方向に明瞭なナノカラム組織が形成されていることがわかる。そのナノカラム構造化は、PVDプロセス時の圧力を増加させ、初期の緩慢なカラム間密度を低下させることで、より明瞭になることもわかる。これは、電子ビームからの電子により、低密度なカラム間組織の結合が促進され、高密度化が駆動力となって、自己組織化が進展するためである。

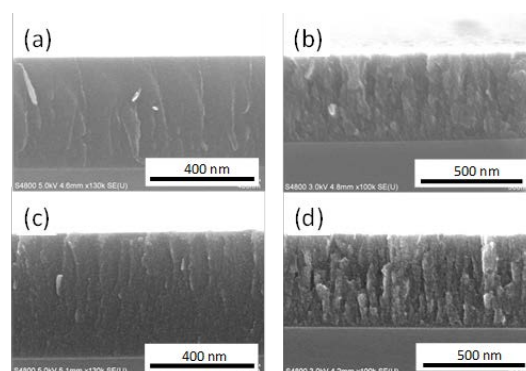


Fig. 1 Cross-sectional views of undoped film; (a) 0.4 Pa as-deposited, (b) 0.9 Pa after EB, (c) 0.4 Pa as-deposited, (d) 0.9 Pa after EB.

この高密度化に伴うナノカラム構造化により、カラム間においてはアモルファス状態からのナノレベルでの規則化が生じていると考えられる。そこで、ラマン分光法を用いて、電子ビーム照射前のスペクトルとの対照から、この規則化について検討する。

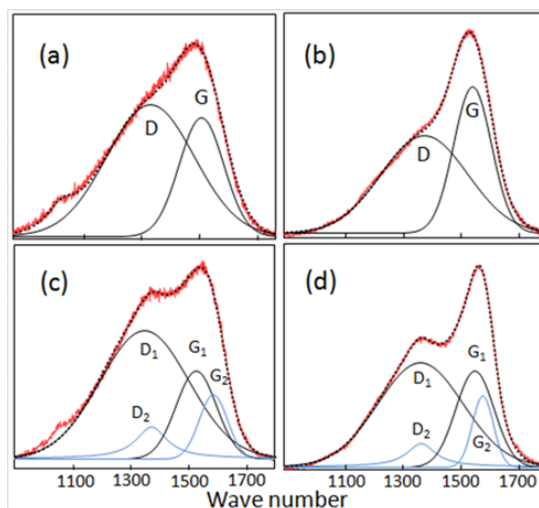


Fig.2 Raman spectrum of undoped film; (a) 0.4 Pa as-deposited, (b) 0.9 Pa as-deposited, (c) 0.4 Pa after EB, (d) 0.9 Pa after EB.

図2において、照射前のアモルファスカーボン膜のラマン分光スペクトルは、a)およびb)のように、 1320 cm^{-1} に中心位置するD-ピーク(sp³構造あるいは4面体構造の炭素原子結合)および 1600 cm^{-1} に中心位置するG-ピークの2つで特徴づけられる。すなわち、アモルファスカーボンは、2つの微構造が混成した非晶質膜である。圧力を増加させるにつれ、前述したように、低密度化するとともに、同膜内におけるsp³構造の割合が減少し、硬度も低下することが知られている。図2においても、D-ピークとG-ピークの面積比率の圧力増加に伴う減少は、まさにこの微構造変化に対応している。

電子ビーム照射を行うと、前述したように、ナノカラム間にのみ選択的に規則化が生じていることから、ラマン分光で測定される電子ビーム照射前後のスペクトルの変化は、このカラム間における規則化によって生じていると考えてよい。まず低圧状態でのスペクトル変化を見てみよう。図2において、a)とc)とを比較すると、a)における{D, G}ピーク対はc)における{D₁, G₁}ピーク対と対応している。これは、照射前後において、カラム内に関しては、電子ビーム照射によってその微構造はほとんど変化しないことを実証している。つまり、電子ビームによる微構造変化は、ナノカラム間のみ限定されていることを示している。

上記の微構造変化の特徴は、c)で測定された第2番目のピーク対{D₂, G₂}である。G₂と比較してD₂のピーク面積が大きく減少しているため、この特徴スペクトルは、グラファイト化を主とした微構造変化が生じていることを示している。つまり、電子ビームで創成したナノカラム構造化におけるナノカラム間での微構造変化は、グラファイト化による規則化であることが証明された。

図2において、高圧力におけるスペクトル変化に関しても、低圧における変化と同等であり、ナノカラム間で生じる微構造変化においては、圧力効果がさほど大きくないと考えられる。

この基礎的発見、すなわち電子ビーム照射により生じる微構造変化はカラム間領域に選択的に生じるグラファイト化であるという事実より、PVDプロセス時における金属元素のドーピングを考えよう。DLCに関する発見から60年の研究の中で、金属ドーピングによるDLC膜の高機能化は、今なお研究開発テーマとなっている。これらの研究では、PVDプロセス時に、均一に金属元素をドーピングすることで、アモルファスカーボンの混成した微構造の中にドーピングした金属元素のクラスターを封止し、耐熱性などの機能性向上を目標としている。ここでは、均一にドーピングした金属元素は、前述した電子ビームに伴う、

カラム間のみ選択的規則化により、カラム間近傍に存在する金属元素クラスターのみが、カラム間のみでグラファイト化する炭素原子の緻密化・規則化を駆動力として、成長・偏析あるいは拡散などを生じると考えられる。

ここでは、電子ビーム照射前後における、圧力0.9Paのアモルファスカーボン膜にCuをPVD成膜時にドーピングし、それに電子ビーム照射した場合の変化を調査した。

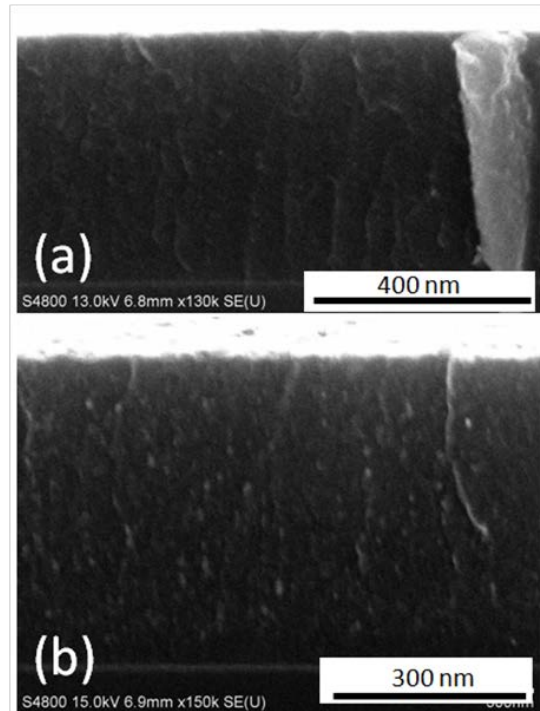


Fig.3 Cross-sectional views of Cu-doped film deposited in 0.9 Pa by SEM; (a) as-deposited, (b) after EB.

図3で比較するように、照射前においては、ドーピングした金属が微細なクラスターとして分布しているため、インレンズSEM視野内では、炭素と比較して質量が大きいCuの明るいスポットは観察されない。しかし、電子ビーム照射後の断面写真b)を見ると、カラム間に沿って、Cuクラスターが点在し、特にカラム間領域では、連側的な金属ドット線として観察されている。すなわち、均一に分散されたCuクラスターは、カラム間においてのみ選択的に生じる規則化・グラファイト化によって、クラスター間の合体、クラスターの拡散・成長さらに、より大きなクラスターへの凝集などが生じ、結果として、b)のようなカラム間へのドーピングした金属元素の選択的析出が生じたと考えられる。

このようにカラム間に金属クラスターが析出し、かつグラファイト化したアモルファスカーボン膜では、そのカラム間領域のみの選択的微構造変化の影響が、種々の物性変化

として現れる。ここでは、ナノ力学特性変化への影響を調査するために、ナノ・インデンテーションを用い、荷重-変位関係を求めた。

一般のDLC膜においては、荷重-変位時と荷重除荷時では、その荷重-変位線図の大きなヒステリシスが観察され、圧痕の形成に伴う塑性変形あるいはクラック形成がなされ、除荷後には比較的大きい永久変形が残存する。Cuをドーブしたナノカラム構造化DLC膜では、図4に示すように、このヒステリシスが大きく減少し、ナノ・インデンテーション試験装置の誤差範囲で、負荷時と除荷時の荷重変位曲線がほぼ同一になってきている。これは、ナノカラム構造化DLC膜が非線形弾性を有することを示している。

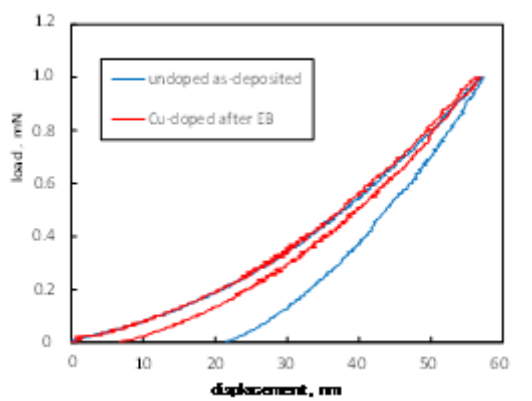


Fig. 4: Comparison of loading and unloading curves before and after nano-columnar formation.

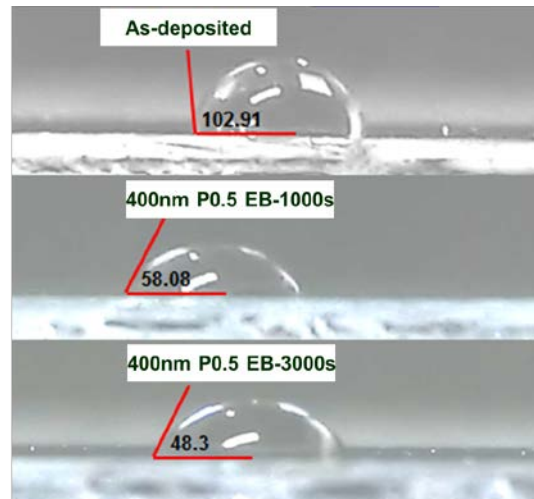
ドーブしたCuが、ナノカラム構造化アモルファスカーボン膜において、カラム間に選択的に析出していることを考慮すると、図4で観察される非線形弾性あるいは異常な弾性回復は、グラファイト化に伴いソフト化したカラム間構造が、相対的にハードなDLC膜内に存在することによる。圧力など種々のパラメータを制御すると、膜厚の10%以上の非線形弾性を示すことも見出した。

一方、自己組織化に影響する因子として膜厚などの形状パラメータ、プラズマ圧力などのプロセスパラメータの効果を系統的に調査し、AFMによる測定などにより、ナノカラム径と膜厚との関係が、PVD下での成長メカニズムに支配されていること、圧力の増加に伴う密度低下とナノカラム構造化とに、ナノ構造特性関係があることを見出した。

応用研究はなお限定的であるが、バイオMEMSで求められる表面特性の制御性に注目して、表面濡れ性に関して、系統的な実験を行った。通常のDLCにおいては、所定のプロセスで作成した膜は、表面性状としても平滑であり、ほぼ一定の接触角度をもつ。これを制御するには、高温でのアニーリングな

どの手法が提案されている。しかし、多くの論文で報告されている濡れ角度の変化は、数度程度であり、大きな表面性状の変化は生じない。

ナノカラム構造化DLC膜の場合、表面にグラファイト化したカラム間の相が、アモルファス状態のDLCカラムを包含したナノ・ネットワーク構造を呈している。この表面が、体液あるいは純水のような極性液体と接触すると、ナノカラム構造化の進行に応じて、接触角度が大きく変化すると考えられる。ここでは、純水滴を用いた接触角測定を、室温状態で行った。



Contact Angle 400nm 0.5Pa 60kV0.3mA

Fig. 5: Variation of contact angle from hydrophobic to hydrophilic states with increasing the electron beam irradiation time.

図5に、初期のDLC膜（膜厚： μm ）における接触角度が、電子ビームの照射時間の増大に伴って大きく減少し、カラム間がグラファイト化したナノカラム構造化DLCの濡れ性は、撥水性から新水性に変化した。前述したように、これまでの研究報告結果と比較して、40-60度の大きな接触変化が得られたこと、撥水性から新水性までの範囲で接触角度を大幅に制御できることは、ナノカラム構造化がDLC膜の電気化学的性質にも大きく影響していることがわかる。実際、エタノールなど無極性液体に関しては、上記の大きな接触角変化が観察されないことから、

以上により、MEMS特に、バイオMEMSで求められるバイオ活性化コーティングの条件として、

- ① 摩擦しにくく、表面界面への負荷に対しても自己回復性を示す弾性膜特性
- ② 用途に応じた表面特性制御性、をナノカラム構造化膜で満足でき、医療分野への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- 1) Satoru Yukawa, Tatsuhiko Aizawa: CHARACTERIZATION OF CU-DOPED NANO-COLUMNAR DLC COATING. Proc. 7th SEATUC Conference. 7-6 (2013) CD-ROM.
- 2) Foo Jin Hoe, Ryo Suenaga, Tatsuhiko Aizawa: Analysis of nano-columnar DLC thin Films by the Atomic Force Microscopy. Proc. 7th SEATUC Conference. 7-6 (2013) CD-ROM.
- 3) Foo Jin Hoe, Tatsuhiko Aizawa, Satoru Yukawa: Synthesis and characterization of doped and undoped nano-columnar DLC coating. J. Tecknologi. 62-1(2013) 17-24.

〔学会発表〕(計3件)

- 1) S. Yukawa, T. Aizawa: Characterization of Cu doped nano-columnar DLC coating. ICMCTF-2012 (2012, April, 27 ~ May, 2 San Diego).
- 2) S. Yukawa, T. Aizawa: Synthesis and characterization of copper doped nano-columnar DLC coating. 7th SEATUC Conference (2013, March, 6~7 Bandung).
- 3) Foo Jin Hoe, R. Suenaga, T. Aizawa: Analysis of nano-columnar DLC thin films by the atomic force microscopy. 7th SEATUC Conference (2013, March, 6~7Bandung).

〔図書〕(計 1 件)

相澤龍彦:「アジアの経済発展と産業技術」第10章。(2013) ナカニシヤ出版。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相澤 龍彦 (AIZAWA TATSUHIKO)
芝浦工業大学・デザイン工学部・教授
研究者番号: 10134660