

令和元年6月19日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04994

研究課題名(和文) プラズマ酸化反応の原子レベルでの制御法の開発研究

研究課題名(英文) Study on control of plasma oxidation at an atomic level

研究代表者

篠原 正典 (SHINOHARA, MASANORI)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：80346931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ酸化は各種酸化膜形成および滅菌・殺菌など、様々な用いられている有用な技術である。効率的に酸化を制御するためには、酸化がどのように進行しているのかを原子レベルで理解することが必要である。ここでは、カーボン膜の酸化について注目し、多重内部反射赤外吸収分光法で酸素プラズマ中のその場・実時間で反応について調べた。その結果、酸素と結合をもった炭化水素分子を原料として用いると膜中にC=Oが形成されやすく、さらに、分子中の酸素が解離しやすい構造であると膜中にOHが形成されやすことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズマではイオンやラジカルなど通常の状態よりも他のものと反応をおこしやすい活性種が生成されるため、低温での殺菌・滅菌や酸化膜の形成ができることは知られている。効率的に酸化を使うには、膜が表面で活性種がどのように反応するのかを知らなければならない。本研究は、酸化はどのように生じるのか、酸素と結合した膜が形成していく反応を「その場・実時間」で計測しながら、明らかにしたものである。その結果、単に、酸素が存在するだけでは効率的な酸化は望めず、酸化する対象の表面で酸素原子が生成され、浮遊した方が、酸化が起こりやすことが分かった。この成果は、学術ばかりでなく、産業応用に重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：Plasma oxidation is useful technique, and is widely used in oxide-film deposition, plasma sterilization and so on. In order to control the oxidation technique, the oxidation process should be understood at an atomic level. In this study, oxidation of carbon film is "in-situ" and "real-time" investigated with multiple-internal-reflection infrared absorption spectroscopy (MIR-IRAS). C=O bonds are formed in the deposited film, if hydrocarbon molecules bonded with oxygen are used. OH bonds are formed in the film, if oxygen is easy decomposed from the source molecules.

研究分野：プラズマ-表面相互作用、プラズマ化学

キーワード：プラズマ酸化 赤外分光 多重内部反射 表面反応 炭化水素分子

1. 研究開始当初の背景

プラズマ酸化は、透明導電膜のITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)やAZO($\text{ZnO}:\text{Al}$)の作製、あるいはプラズマを用いた殺菌滅菌における酸化源として、用いられている。プラズマを用いると、酸素分子が解離し、酸化力の強い活性種が生成され、これらが物質に近づくと物質と反応し酸化する。研究開始当時は、酸化力の強い活性種はどのようなもので、その活性種をどう生成するのか、さらに、それをプラズマプロセスに導入した結果、どのような効果が表れるのかという研究状況であった。ここで意味しているのは、プラズマ中で生成された活性種が膜に到達して膜の状態が変わるといふ現象を、活性種の種類・密度から見ていふということである。膜の状態が変わるといふのは、急に突然、変わるのではなく、酸化の活性種がどのように反応した結果、膜の状態が変わるのかということも、プラズマ酸化の理解には必要であると研究代表者は考えていた。すなわち、酸化活性種によって、膜が酸化していく様子を明らかにできれば、膜の特性に応じた酸化を効率的に起こすことができると考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではプラズマ酸化を大きくとらえるために、アモルファス状の炭素膜の酸化について検討を行った。生体分子は、炭水化物、タンパクなど、炭素-炭素の結合が重要な構成要素となっている。さらに、アモルファス炭素自体も様々なところで使われ、表面酸化により生体親和性の向上⁽¹⁾が知られているからである。そこで、炭素膜を作製した後で酸素プラズマにより酸化するという研究はこれまでも多くあり、本研究の代表者も以前、行ったものである。効率的に酸化するには、原料となる炭化水素の官能基が酸素と結合を持った分子を用いれば、分子の結合を保存して、酸化した状態の膜を形成できる可能性がある。それゆえ、原料分子としてエーテル(-C-O-C-)の構造を持つ分子を用いた成膜を行い、その反応過程を調べた。ここから酸化という現象を考察しようと試みた。

3. 研究の方法

プラズマ酸化の反応を知るために、プラズマ中で膜表面の状態を計測する方法は難しい。プラズマ中は荷電粒子の集合体で、低真空で、気体の流れまでである。表面を解析する電子分光や走査型プローブ顕微鏡は、超高真空あるいは気流のない静かな環境が望まれる。一方、赤外分光は周りの環境に関係なく、膜の官能基の状態を計測可能である。赤外分光は感度が低いという問題があるが、赤外光を多数回表面で反射させる多重内部反射型赤外吸収分光法を用いることにより、感度が低いという問題が解決でき、高感度に膜表面の状態を「その場」「実時間」計測が可能である。エーテル分子でプラズマを生成し、プラズマによる膜堆積過程について、多重内部反射赤外吸収分光法を用いて、調べた。その結果を解析し、酸化されたアモルファス炭素膜の堆積過程を明らかにするとともに、炭素膜の酸化について明らかにする。

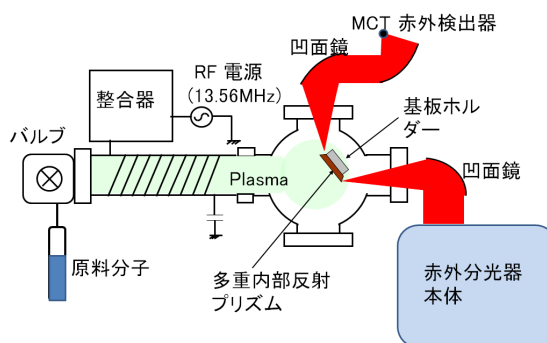


図1 実験装置

エーテル分子でプラズマを生成し、プラズマによる膜堆積過程について、多重内部反射赤外吸収分光法を用いて、調べた。その結果を解析し、酸化されたアモルファス炭素膜の堆積過程を明らかにするとともに、炭素膜の酸化について明らかにする。

4. 研究成果

図2に、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテルとジブチルエーテルを原料として用いてプラズマ化学気相堆積法で60分程度堆積したアモルファス状の炭素膜の赤外吸収スペクトルを示す。ここに示した原料分子の構造の違いは、エーテル構造中心となるO(酸素)につながる炭素群が、エチル(- C_2H_5)基が、プロピル(- C_3H_7)基が、あるいはブチル基(- C_4H_9)かである。これらの官能基はいずれも sp^3 の結合様式を持つ官能基であり、分子中の CH_2 の数が異なる。

ここで得られたスペクトルには、同じ位置にピークがみられる。 1700cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ ピーク、 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 付近に $\text{sp}^3\text{-CH}_X$ ($X=1\sim 3$)に見られる。 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ にかけて $\text{C}=\text{O}$ の2次のピークあるいはOHにピークがみられる。ここで注目するのは同じ位置にピークが存在することであり、同じ化学結合状態が存在していることを意味している。ただし、それぞれのピークの強度比が異なることから、膜中の $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ の存在割合は異なることも示している。また、 $3000\sim 3200$ にかけては、一旦ピークが下がっていることから、 $3000\sim 3200\text{cm}^{-1}$ の領域にはピークはないと考えられる。この領域には $\text{sp}^2\text{-CH}_X$ ($X=1\sim 2$)に起因するピークが存在するはずであるので、膜中にはこれらの成分は存在しないと考えられる。ここで、 sp^3 とは炭素の結合様式が単結合であり、 sp^2 とは炭素の2重結合である。すなわち、単結合の炭素で構成される原料分子の化学結合状態を反映して、膜中には2重結合を持つ炭素は存在せず、単結合の炭素の膜が形成されると考えられる。 $\text{C}=\text{O}$ が膜中に形成されたには、分子の中に含まれる酸素(O)があるからで、プラズマ中でO、COあるいはCOの構造をもった化学種が生成されて膜中に反映していると考えられる。実際膜中の酸素の結合状態に関しては膜中では $\text{C}=\text{O}$ である。原料分子では $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ であるから、膜となる際に結合状態が変わっていることになる。プラズマ中で $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ から1つの $\text{C}-\text{O}$ 結

合が切断してC=O および C=O を持った化学種が生成され、C=O が膜中に導入された可能性が高いと考えられる。

次に、赤外スペクトルで見られる 1700cm^{-1} の C=O のピーク強度 I_{CO} と 2920cm^{-1} の $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ のピーク強度 I_{CH} のピーク強度を比較する。ジエチルエーテルの場合の $I_{\text{CO}}/I_{\text{CH}}$ は 2.5、ジプロピルエーテルの場合は 1.35、ジブチルエーテルの場合、0.74 である。ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルの順で、CH ピークに対する C=O ピークの割合が小さいことを示している。ジエチルエーテルでは分子中に炭素を 4 個、酸素を 1 個含むのに対して、ジプロピルエーテルは分子中には炭素を 6 個、酸素を 1 個含み、ジブチルエーテルは分子中には炭素を 8 個、酸素を 1 個含む。分子中の炭素に対する酸素の割合は、ジエチルエーテルが 0.25、ジプロピルエーテルが 0.167、ジブチルエーテルが 0.125 である。この違いが、膜中の $I_{\text{CO}}/I_{\text{CH}}$ に直接的には反映していないが、分子中の炭素に対する酸素の割合により値の大きさが変わることは示している。

膜中の酸素量は膜の親水性に大きく影響する⁽¹⁾ので、接触角の診断を行った。ジプロピルエーテルで作製した膜の接触角は、 20° 程度であった。一方、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルで作製した膜の場合にはともに、 60° 程度であった。ジプロピルエーテルを用いた膜の方が、親水性が優れているといえる。ただし、赤外スペクトルで $I_{\text{CO}}/I_{\text{CH}}$ 比が大きいのもジエチルエーテルであったことから、膜中の C=O の量が多いほど親水性が高いということは言えない。

そこで、ジプロピルエーテルの赤外吸収スペクトルを詳細にみると、 $3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ にかけてのピークがブロードであることが分かる。他の 2 本のスペクトルは、 3400cm^{-1} がピークとなり、 3200cm^{-1} 付近にはピークがないといえる。このことは 3200cm^{-1} を中心に表れる OH のピークがジプロピルエーテルの場合にはあり、他の 2 つの場合にはないということを意味している。

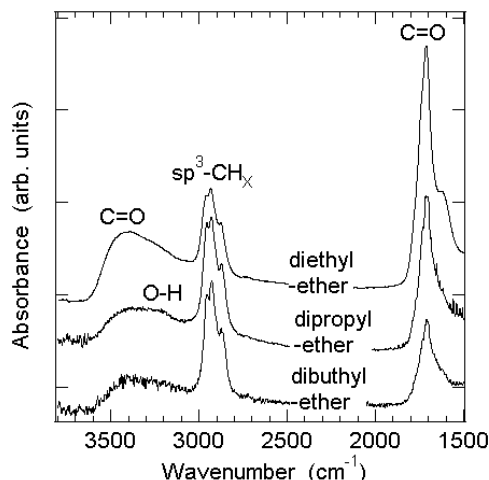


図 2 ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルを原料としてプラズマ化学気相堆積させた膜の赤外吸収スペクトル

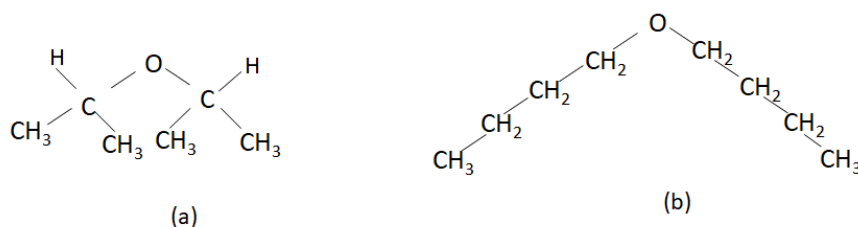


図 3 分子の構造 (a)ジ-イソプロピルエーテル (b)ジ-ノルマル ブチルエーテル

ここで、本研究で使った原料を見直してみると、ジプロピルエーテルのプロピル基は、イソプロピル基であり、ジブチルエーテルのブチル基はノルマル・ブチルであった。すなわち、これを図にすると、図 3 のようになる。酸素と結合する炭素に多くの炭素がつながるほど、酸素と炭素の結合は切断しやすいことは、有機化学ではよく知られている。それゆえ、有機金属原料を用いた有機原料化学気相堆積(MOCVD)においては、金属と結合を持つ炭素に 3 つの炭素が結合した第 3 級の有機分子が原料として用いられる。ここでも、この考察を適用できると考えられる。それゆえ、他の 2 種類のエーテルと比べると、ジイソプロピルエーテルの酸素は分子から解離しやすく、解離した酸素が膜表面の CH と反応して膜表面で C-OH を形成したものと考えられる。すなわち、C=O のほかに、C-OH を形成したために、親水性が増大したと考えられる。

本稿では、詳細なデータは割愛するが、イソプロピルエーテルの C=O ピークの増大と C-H ピークの増大を比較すると、C-H ピークの増大率が初期に高く、C=O ピークの増大率が後期に高いことが分かった。これは、C=O ピークは C-H ピークとともに形成されるのではなく、C-H ピークが形成された後に、酸化され C=O ピークが形成されるモードがあることを示している⁽²⁾。

ここから、単に、酸素は存在すれば酸化が生じるのではなく、酸化する対象の表面で酸素原子が生成され、浮遊した方が、酸化が起こりやすいことが分かった。さらには、原料分子により、膜中の化学結合状態、膜の親水性等が制御できることが示されたと考えられる。

<引用文献>

- (1) T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura, and S. Yamashita : “Application of diamond-like carbon coronary artery drug-eluting stent”, J. photopolymer Sci. and Technol., Vol.20, No.2, 2007, 221 - 228.
- (2) 篠原正典、富永泰佑、下村勇登、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴 : “ エーテルを原料に用いた親水性アモルファス炭素膜の堆積と堆積反応の赤外分光解析 ” 電気学会論文誌 A、 Vol. 138、 No. 11、 2018 、 544 - 550.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

1. 篠原正典、富永泰佑、下村勇登、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴、エチレンプラズマによるアモルファス炭素膜堆積の堆積過程の赤外分光解析、電気学会 論文誌 A、査読有、Vol. 138、 No. 11、 2018、 544 - 550.
DOI: 10.1541/ieejfms.138.544
2. 篠原正典、富永泰佑、下村勇登、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴、エーテルを原料に用いた親水性アモルファス炭素膜の堆積と堆積反応の赤外分光解析、電気学会論文誌 A、査読有、Vol. 138、 No. 11、 2018、 538 - 543.
DOI: 10.1541/ieejfms.138.538

[学会発表](計 14 件)

1. 原料分子によるプラズマプロセスの制御について
篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部 第 22 回支部大会(2018.12/15-16) A-4 (九州大学).
2. Deposition Process of Amorphous Carbon Film during Ethylene Plasma、 Compared with the Process during Methane Plasma
M. Shinohara、 T. Tominaga、 H. Shimomura、 T. Ihara、 Y. Yagyu、 T. Ohshima、 H. Kawasaki
International Symposium on Dry Process (DPS2018) (2018.11/13-15) P-28. (Nagoya Univ.).
3. Hydrocarbon plasma induced surface reaction、 considered with multiple-internal-reflection infrared absorption spectroscopy
M. Shinohara、 T. Ihara、 Y. Yagyu、 T. Ohshima、 H. Kawasaki
2nd Asian-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2018、 11.12-17)、 A-112 (招待講演) (Kanazawa).
4. Hydrophilic hydrocarbon film deposited with one-step process
M. Shinohara、 T. Ihara、 Y. Yagyu、 T. Ohshima、 H. Kawasaki
2nd Asian-Pacific Conference on Plasma Physics (AAPPS-DPP2018) (2018.11/12-17) AP-5. (Kanazawa).
5. 原料分子による膜中の化学結合状態の制御
篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
電気学会 放電 プラズマ・パルスパワー 合同研究会 (2018.10/26-28) ED-18-141、 PPP-18-070 (大分大学).
6. Deposition of hydrophilic amorphous carbon film、 with ether molecules as a source
M. Shinohara、 T. Ihara、 Y. Yagyu、 T. Ohshima and H. Kawasaki
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces、 Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14)/26th International colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (2018.10/21-25) 23P130 (Sendai).
7. Consideration of peeling-off of amorphous carbon film、 from changes in chemical states of the film during its deposition
M. Shinohara、 T. Ihara、 Y. Yagyu、 T. Ohshima and H. Kawasaki
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces、 Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14)/26th International colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26)、

(2018.10/21-25) 23P130 (Sendai).

8. Carbon Related Film Deposition with Unbalanced Magnetron Sputtering
M. Shinohara, K. Azuma, T. Ihara, Y. Yagyu, T. Ohshima and H. Kawasaki
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14)/26th International colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26)、
(2018.10/21-25) 23P130 (Sendai).
9. エーテルを用いたプラズマ化学気相堆積過程の赤外分光計測
篠原正典、富永泰佑、下村勇登、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
応用物理学会春季学術講演会(2018.3/17-20) 20p-P4-5 (早稲田大学).
10. 赤外分光計測によるエチレンプラズマとメタンプラズマの堆積過程の比較
富永泰佑、下村勇登、篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
プラズマ核融合学会九州・沖縄・山口支部(2017.12/16-17) P-12 (佐賀大学).
11. 分子量の大きい有機分子を原料としたプラズマ CVD 過程の赤外分光計測
下村勇登、富永泰佑、篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
プラズマ核融合学会九州・沖縄・山口支部(2017.12/16-17) P-14 (佐賀大学).
12. 炭素化水素プラズマによる堆積反応の赤外吸収分光計測
篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴
応用物理学会秋季学術講演会(2017.9/5-8) 8a-PB3-2 (福岡国際会議場).
13. 多重内部反射赤外吸収分光法を用いたプラズマ - 表面相互作用の解析
篠原正典、筑紫康弘、松田良信、
応用物理学会九州支部学術講演会(2016.12/3-4)3Ca-1 (対馬市)
14. 多重内部反射赤外吸収分光法を用いたプラズマ - 表面相互作用の解析
篠原正典、筑紫康弘、松田良信
九州表面・真空研究会 2016 (兼) 第 21 回九州薄膜表面研究会 「新奇的な薄膜・表面現象とその応用の最前線 (2016/6.11) 3Ca-1 (九州大学).

〔図書〕(計 1 件)

1. 篠原正典、猪原武士、柳生義人、大島多美子、川崎仁晴、サイエンス&テクノロジー、「プラズマ CVD における成膜条件の最適化に向けた反応機構の理解とプロセス制御・成膜事例」中の「第 4 節 トライアンドエラーを脱するためのアモルファス炭素膜のプラズマ気相堆積における表面反応の理解」、2018、221 - 233.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者 設置していない

(2)研究協力者

研究協力者氏名： 川崎 仁晴

ローマ字氏名： KAWASAKI、 Hiroharu

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。