

小特集 材料プロセス用フルオロカーボンプラズマ —現状と展望—

9. フルオロカーボンプラズマを用いたナノ構造体の形成

平松 美根 男, 堀 勝¹⁾, FAVIA Pietro²⁾, D'AGOSTINO Riccardo²⁾

名城大学, ¹⁾名古屋大学, ²⁾パリ大学

(原稿受付: 2007年1月7日)

フルオロカーボンプラズマCVDを用いた薄膜形成において、成膜条件によって膜の組成や構造が変化し、柔らかいフルオロカーボンポリマーから堅いダイヤモンドライクカーボンやグラファイトまで様々な構造体が得られる。フルオロカーボンの高周波プラズマにオン・オフ変調を加え、変調のデューティ比を数%程度に低く抑えることにより、リボン状テフロンナノ構造体が得られる。ナノサイズの表面凹凸を有するフルオロカーボンポリマーは、細胞培養といった再生医工学への応用が期待されている。一方、フルオロカーボンプラズマに大量の水素原子を注入して、フッ素原子を積極的に引き抜くことにより、カーボンの自己組織化されたナノ構造体（カーボンナノウォール）が得られる。カーボンナノウォールは、薄いエッジと大きな表面積が特徴で、電子放出源や電極への応用が進められている。

Keywords:

fluorocarbon plasma enhanced CVD, on-off modulation, ribbon-like nanostructured fluorocarbon coating, surface roughness, radical injection, carbon nanowalls, hydrophobic, tissue engineering, cell culture

9.1 はじめに

フルオロカーボンガスをを用いたプラズマは、主としてSiO₂などの絶縁膜材料のドライエッチングに古くから使用されている。一方で、PTFE (polytetrafluoroethylene) の物性に類似した高分子薄膜（フルオロカーボンポリマー）の堆積にも用いられてきた[1]。フルオロカーボンプラズマ中に生成されるC_mF_n等の活性種（ラジカル）は、エッチング反応の元となるFの供給源として、あるいはポリマーを形成し固体薄膜となるためのCの供給源としての役割を担う。酸素や水素などの添加物やイオン衝撃の有無により、エッチングプラズマにも薄膜堆積用プラズマにもなり得る。堆積膜については、成膜条件によって膜の組成や構造が変化し、柔らかいフルオロカーボンポリマーから堅いダイヤモンドライクカーボンやグラファイトまで様々な構造体が得られる。同時に、構造体表面のモフォロジーや密度・電気特性は大きく変化する。テフロンに代表されるフルオロカーボンポリマーの場合、優れた電気絶縁性、低摩擦係数、化学的不活性、耐食性、低誘電率、生体適合性、撥水性等の特徴を有しており、様々な分野においてフルオロカーボンプラズマCVDの応用が進められている。前章では、次世代集積回路の低誘電率層間絶縁膜への応用について詳しく述べられている。本章においては、フルオロカーボンプラズマCVDを用いて形成された堆積物のうち、平坦膜ではなく、自己組織的に形成されたナノメートル構造体を取り上げる。

9.2 オン・オフ変調プラズマCVDによるテフロンナノ構造体の形成

フルオロカーボンプラズマCVDを用いた薄膜形成において、成膜中の基板温度が室温から100℃程度と低い場合には、平坦なフルオロカーボンポリマー薄膜が形成される。基板温度を上げていくと、成膜速度が著しく低下するとともに、膜中のF/C比が減少し、無機的なカーボン膜へと移っていく。さらに水素系ガスを添加して、HFという形でF原子を積極的に取り除くことにより、カーボンの自己組織化されたナノ構造体が得られる。

膜中の組成や表面荒さを制御する1つの方法は、放電にオン・オフ変調を加えることである[2, 3]。フルオロカーボン薄膜の形成には、しばしば高周波(13.56 MHz)平行平板プラズマが用いられる。連続プラズマでは、基板は常時プラズマに晒されており、基板表面は、中性活性種との化学反応とイオン衝撃を常に受けている。連続プラズマを用いて室温程度で堆積されたフルオロカーボン薄膜の場合、膜中のF/C比や架橋の度合いは成膜条件に大きく左右されるものの、比較的平坦な膜が得られる。一方、オン・オフ変調プラズマの場合には、マイクロからミリ秒のプラズマオン時間(t_{ON})ではイオン衝撃や反応性の高い短寿命活性種との化学反応が中心であるが、プラズマオン時間よりも10倍から100倍長く設定したプラズマオフ時間(t_{OFF})では長寿命ラジカルの反応が重要となる。

オン・オフ変調のデューティ比($= t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$)を数%程度に低く抑えることにより、Fを多く含んだ、つまりモノマー(C₂F₄: 四フッ化エチレン, tetrafluoroethylene)

の構造を保持した結晶性の PTFE (テフロン) 構造を有する膜が得られる [4-6]. 図 1 は, オン・オフ変調高周波プラズマ CVD (デューティ比 $\leq 5\%$, $t_{\text{ON}} = 16\text{ ms}$) を用いて, 室温にて C_2F_4 から形成されたナノ構造体の電子顕微鏡 (SEM) 写真を示している. 図 1 (a) は圧力 200 mTorr のもとでシリコン基板上に 90 分間堆積させたもので, 連続プラズマを用いて堆積されるものと同様な平坦な表面の非晶質フルオロカーボンポリマーの薄い下地の上に, 絡み合ったリボン状構造体が構築されている. X 線光電子分光法 (XPS) と X 線回折 (XRD) 分析の結果, これらのナノリボン状構造体は, $\text{F/C} = 1.7$ の結晶性 PTFE であり, 数十ナノメートルの厚さ, 数百ナノメートルの高さで, ミクロメートルの長さを有する. プラズマオフ時間に成長した分子 (オリゴマー) は基板表面上を比較的容易に動き回り, プラズマオン時間にイオン衝撃によってランダムに発生した核が基点となって, 連鎖的に広がるように成長するものと考えられるが, リボン状テフロンナノ構造体の成長メカニズムは十分には明らかにされていない. 図 1 (b) は, 同様の条件でポリエチレン基板上に堆積させたテフロンナノリボン膜の SEM 写真である. これらは, ナノサイズの凹凸を有するフルオロカーボン膜であるため, 撥水性に優れている. 図 1 (a) や 1 (b) に示される構造体の場合, 150° を超す水滴接触角が得られており, 超撥水コーティングが実現されている.

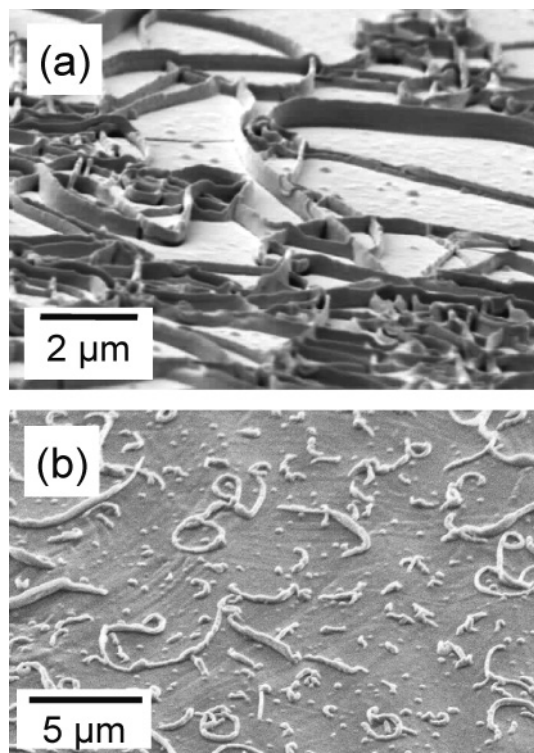


図 1 オン・オフ変調高周波プラズマ CVD (デューティ比 $\leq 5\%$, $t_{\text{ON}} = 16\text{ ms}$, 圧力 200 mTorr) を用いて, 室温にて C_2F_4 ガスから形成されたテフロンナノリボン膜の SEM 写真 [4, 5]. (a) シリコン基板, (b) ポリエチレン基板.

9.3 ラジカル注入 CVD によるカーボンナノ構造体の形成

一方, フルオロカーボンプラズマ CVD において, 水素系ガスを添加し, 基板温度を上げていくと膜中の F/C 比は減少し, 表面形状も変化する. さらに大量の水素原子を注入して, F 原子を積極的に引き抜くことにより, カーボンの自己組織化されたナノ構造体を得られる. 名古屋大学・名城大学のグループでは, これまでに, ラジカル注入の手法を取り入れた, ラジカル制御プラズマ CVD という新規薄膜形成法を確立した. 主として高周波平行平板プラズマを用いて C_2F_6 等のフルオロカーボンガスによる安定したプラズマを発生させる. C_2F_6 は容量結合型高周波プラズマによって平行平板電極間で励起・分解され, 多量の CF_x ラジカル (特に CF_3 ラジカル) を生成する. 水素分子は, 容量結合型高周波プラズマでは効率良く分解されないため, 水素分子の解離に適した高密度プラズマである誘導結合型水素プラズマやマイクロ波水素プラズマを組み合わせ, 大量の水素原子を基板付近に注入している. 水素原子の注入量, フルオロカーボンガスの種類, 圧力, 基板温度を制御することにより, 多孔質の膜やグラファイトの 2 次元ナノ構造体 (カーボンナノウォール) が得られる [7-9].

水素ラジカル注入 CVD を用いて, C_2F_6 を原料として圧力 100 mTorr, 基板温度 500°C で形成された典型的なカーボンナノウォール [7-9] の SEM 写真を図 2 (a) および 2 (b) に示す. 2 次元に広がる厚さ数 10 nm の薄い構造物が基板に対して垂直に成長し, しかもこの構造物が迷路のごとく入り組んだナノレベルにおける壁を構築していることがわかる. 基板から剥離したカーボンナノウォールの透過型電子顕微鏡写真を図 2 (b) の挿入図に示す. 明確なグラフェンシート層を確認することができ, カーボンナノウォールがグラファイトの構造体であることを示している. また, 結晶ドメインのサイズは数十 nm から 100 nm 程度であった. 図 2 (c) は, C_2F_6 を用いて圧力 1 Torr で形成されたカーボンナノウォールの SEM 写真を示している. 圧力

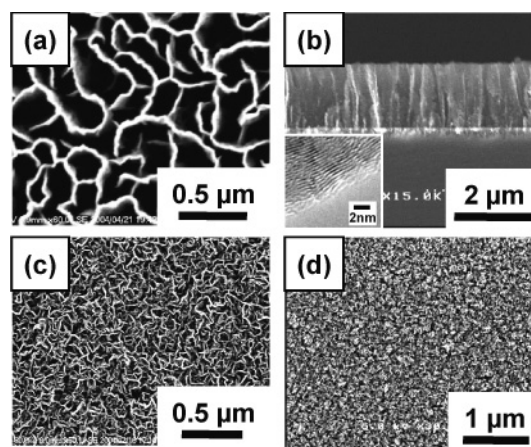


図 2 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{H}_2$ を用いて形成したカーボンナノウォール膜の SEM 写真: (a) 表面 (全圧 100 mTorr), (b) 断面 (全圧 100 mTorr), 挿入図は剥離したカーボンナノウォールの透過電子顕微鏡写真 [7-9], (c) 表面 (全圧 1 Torr), (d) $\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{H}_2$ を用いて形成したカーボンナノ構造体の SEM 写真.

を上げることにより、基板に対するナノウォールの垂直配向度は劣ってくるが、高密度のカーボンナノウォール膜が得られる。

C_2F_6 の他、種々のフルオロカーボンガスを用いてナノ構造体の形成を試みた。 CF_4 や CHF_3 を用いた場合には、 C_2F_6 を用いた場合と同様のモフォロジーを有するカーボンナノウォールが形成されたが、壁と壁の隙間が若干広まった。これに対して、環状 C_4F_8 を用いた場合には、カーボンナノウォールというよりも、カリフラワーのような非常に細かい多孔質の構造体を得られている(図2(d))。 C_2F_6 等の高周波平行平板プラズマでは大量の CF_3 ラジカルが生成されるのに対して、環状 C_4F_8 プラズマでは CF_2 ラジカルが主に生成されると考えられる。したがって、フルオロカーボン/水素の系を用いてカーボンナノウォールを形成する場合、 CF_3 ラジカルと水素原子が重要な役割を果たしており、これらラジカルの密度の比が、ナノウォールの形状を決定する大きな要因の1つと考えられる[9]。

400~600℃程度の基板温度において、1 Torr程度かそれ以下の低い圧力で堆積を行えば、成長に有効なラジカルが降ってくる方向に優先的に成長が進む。フルオロカーボンラジカル、炭素原子あるいはイオン等、グラファイト成長の前駆体がグラフェンシートの端に到達すれば、グラフェンシートが広がる方向に容易に成長が進む。グラファイトの成長では、グラフェンシートの積層が増える方向よりも、伸展する方向への成長速度が速いために、成長初期段階において何らかの要因で核発生したナノグラフェンのうち、前駆体が輸送されてくる方向に沿ったもの、すなわち、基板に垂直に立ったものほど速く成長が進む結果、基板に垂直に配向したナノ構造体が形成されるものと考えられる。さらに、前駆体やイオンは構造物によって遮蔽されて、陰になった部分への供給量は制限されて成長が抑制される一方、壁の最上部、すなわちグラフェンシートの縁にあたる場所に飛来してきたグラファイトの前駆体は容易に取り込まれ、その結果、壁の上方への成長が優先的となる。

9.4 フルオロカーボンプラズマを用いて形成したナノ構造体の応用に向けて

9.4.1 テフロンナノ構造体の応用

生体適合材料としてのフルオロカーボンポリマーは注目を集めている。これまでに、ポリエステル製ダクロン(Dacron)人工血管の内壁に、抗血栓性を有するフルオロカーボンをコーティングする実験や、Intraocular Lens(眼球内レンズ：白内障を起こした水晶体と交換に眼の中に入れる人工のレンズ)の表面にコーティングを施す実験等が報告された[10-13]。最近では、再生医学や組織工学と訳されるTissue Engineeringの分野への応用が盛んで、フルオロカーボンポリマー表面への骨芽細胞や繊維芽細胞の培養や、アルブミンやフィブリノゲンといったタンパク質のポリマー表面への接着性に関する報告等がなされている[14-19]。

図3(a)と3(b)は、組成が同じ($F/C=1.62$)で、表面荒さのみ異なる2つのテフロン様膜をポリエチレン基板に

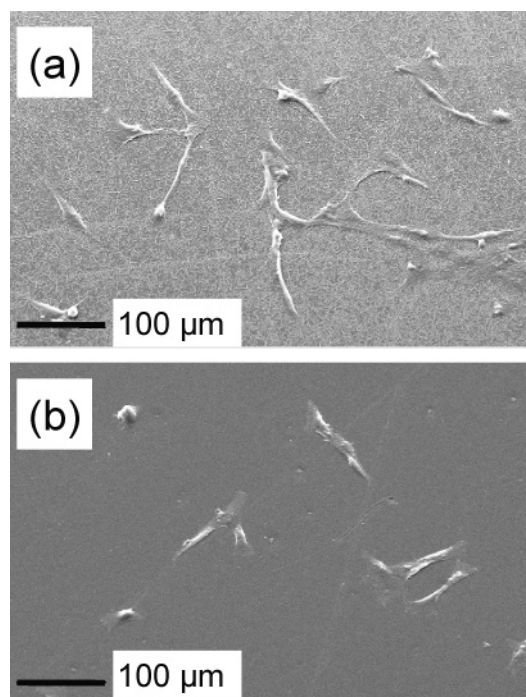


図3 組成が同じ($F/C=1.62$)で、表面荒さのみ異なる2つのテフロン様膜をポリエチレン基板にコーティングし、直径1 cmの円内に約5000のMG63骨芽細胞を播種して、24時間培養したあとの細胞の成長の様子[14, 15]。(a)テフロンナノリボン膜、(b)平坦なテフロン様膜。

コーティングし、直径1 cmの円内に約5000のMG63骨芽細胞を播種して、24時間培養した後の細胞の成長の様子を示している[14-16]。図3(a)は、オン・オフ変調高周波プラズマCVDを用いて堆積させたテフロンナノリボン膜(図1(b))上に細胞を成長させた結果で、図3(b)の連続プラズマでコーティングした平坦なテフロン様表面の場合と比べると、細胞の密着性や広がり方が顕著に改善されていることを示している。テフロンナノリボン膜の場合も、最表面については連続モードで50秒間コーティングを施してあり、表面のナノサイズの凹凸の有無が細胞の成長速度・増殖能に大きくかわることを示している。

組成が同じ($F/C=1.62$)で表面構造(表面荒さ)の異なる3種類のテフロン様コーティングに3T3繊維芽細胞を培養して、成長の時間変化(被覆率)を比較した結果を図4に示す[19]。図中、Flat, Hydrophobic(撥水)およびSuper-hydrophobic(超撥水)で示されるテフロン様コーティングは、ポリエチレン基板上にオン・オフ変調高周波プラズマCVDを用いて、堆積時間を変えて形成させたものであり、表面荒さは、それぞれ、 5 ± 1 nm, 124 ± 15 nm, 233 ± 21 nm, また水滴接触角は $110 \pm 3^\circ$, $130 \pm 5^\circ$, $160 \pm 5^\circ$ であった。いずれのサンプルも、最表面については連続モードで60秒間コーティングを施してあり、組成は同じであるが表面のナノサイズの凹凸の大きさと密度が異なり、それが疎水性の違いで表現されている。細胞の成長速度・密着性がコーティングの表面構造に影響を受けることを示しており、4日間(96時間)の細胞培養では、超撥水性を有するテフロンナノリボン膜の被覆率すなわち細胞の成長速度

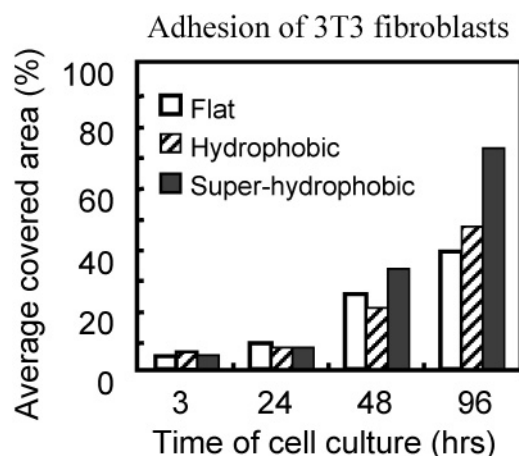


図4 表面構造(表面荒さ)の異なる3種類のテフロン様コーティングに培養した3T3繊維芽細胞の成長(平均被覆率)の時間変化[19]. 図中, Flat, Hydrophobic(撥水)および Super-hydrophobic(超撥水)で示されるテフロン様コーティングは, 組成は同じ(F/C=1.62)であるが表面のナノサイズの凹凸の大きさと密度が異なり, 表面荒さは, それぞれ, 5 ± 1 nm, 124 ± 15 nm, 233 ± 21 nmであった.

が平坦膜のほぼ2倍に増加した.

9.4.2 カーボンナノウォールの応用

カーボンナノウォールの特徴の1つは, 垂直に立ち並んだナノサイズの厚さの薄い壁で, そのため, カーボンナノチューブと同じように, 電界電子放出特性を有している. 最近になって, 液晶ディスプレイ用バックライトに向けた新型面光源の試作品開発の報告もなされている. 一方, プラズマや液晶テレビに代わる次世代の薄型ディスプレイとして, フィールドエミッションディスプレイ(FED)の実用化に大きな期待が寄せられている. FEDは, カーボンナノチューブを用いた電子放出源を使う方式などで実用化研究が進んでいるが, カーボンナノウォールを用いることにより性能を大幅に向上させる可能性がある. 図5は, 形成したカーボンナノウォール膜からの電子放出特性の例を示している. 原料ガスの種類や圧力等を適当に選べば, 壁の厚さや隙間(ウォールの密度)など, カーボンナノウォールの形状を制御することができるほか, 表面修飾等により, より優れた電界放出特性が期待でき, 安定でより効率的な方式を開発できる可能性がある.

カーボンナノウォール膜は, ナノサイズの凹凸を有する膜であるため, 撥水性に優れている. 図2(a)や(b)に示される構造体の場合, 150° を超す水滴接触角が得られており, 超撥水コーティングが実現されている. カーボンナノウォールの大きな表面積を利用した応用も数多く提案されている. 典型的なカーボンナノウォール膜の場合, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積が得られる. カーボンナノウォールをテンプレートにして, 様々な材料のナノ構造体を形成することも可能である. 図6は, 白金ナノ粒子を担持したカーボンナノウォール表面のTEM写真である. $1\text{--}2$ nmのサイズの白金ナノ粒子を高密度で分散させることが可能である. このようにカーボンナノウォールは, ナノ粒子の高担持特性を有している. 金属や半導体・絶縁体のナノ粒子や有機材

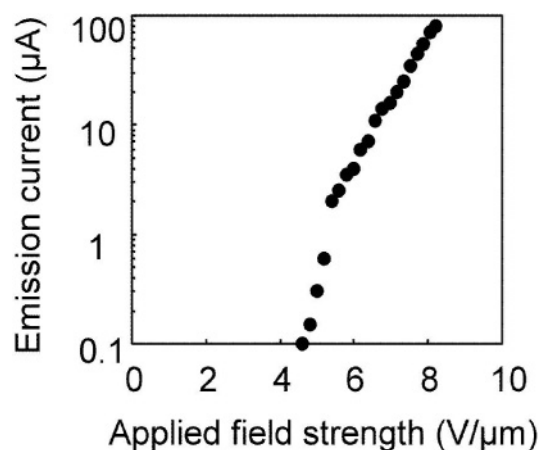


図5 カーボンナノウォールからの電界電子放出特性の例[9].

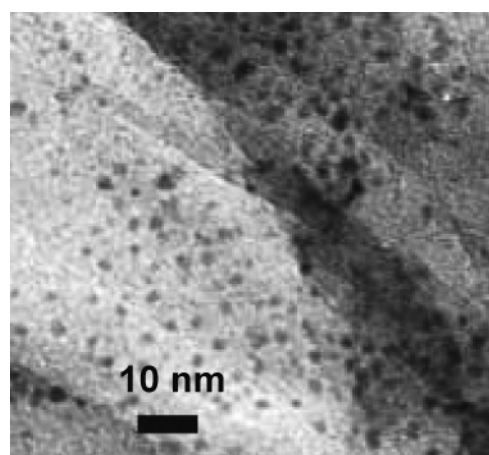


図6 白金ナノ粒子を担持したカーボンナノウォール表面のTEM写真.

料, DNAやタンパク質などのバイオ材料をカーボンナノウォールに担持することも可能であろう. ガスセンサやバイオセンサ, 燃料電池等, カーボンナノウォールを利用した種々の新しいデバイスへの応用が期待される.

参考文献

- [1] R. d'Agostino, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers* (Academic Press, Boston, 1990).
- [2] V. Panchalingam, B. Poon, H.H. Huo, C.R. Savage, R.B. Timmons and R.C. Eberhart, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.* **5**, 131 (1993).
- [3] S.J. Limb, K.K. S. Lau, D.J. Edell, E.F. Gleason and K.K. Gleason, *Plasmas Polym.* **4**, 21 (1999).
- [4] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala and R. d'Agostino, *Plasma Process. Polym.* **1**, 164 (2004).
- [5] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini and R. d'Agostino, *Surf. Coat. Technol.* **169**, 609 (2003).
- [6] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala and R. d'Agostino, *Pure Appl. Chem.* **77**, 399 (2005).
- [7] M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4708 (2004).
- [8] K. Shiji, M. Hiramatsu, A. Enomoto, M. Nakamura, H. Amano and M. Hori, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 831 (2005).

- [9] M. Hiramatsu and M. Hori, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 5522 (2006).
- [10] D. Kiaei, A.S. Hoffman, B.D. Ratner and T.A. Horbett, J. Appl. Polym. Sci.: Polym. Symp. **42**, 269 (1988).
- [11] D. Kiaei, A.S. Hoffman and T.A. Horbett, J. Biomat. Sci. Pol. Ed. **4**, 35 (1992).
- [12] P. Favia, V.H. Perez-Luna, T. Boland, D.G. Castner and B.D. Ratner, Plasmas Polym. **1**, 299 (1996).
- [13] B.D. Ratner, A. Chilkoti and G.P. Lopez, *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino ed. (Acad. Press, 1990) p.463.
- [14] R. Gristina, E. D'Aloia, G.S. Senesi, E. Sardella, R. d'Agostino and P. Favia, Eur. Cells. Mater. **7**, 1 (2004).
- [15] R. Gristina, E. D'Aloia, G.S. Senesi, E. Sardella, R. d'Agostino and P. Favia, Eur. Cells. Mater. **7**, 8 (2004).
- [16] F. Rosso, G. Marino, L. Muscariello, G. Vafiero, P. Favia, E. D'Aloia and R. d'Agostino, J. Cell Physiol. **207**, 636 (2006).
- [17] E. Sardella, P. Favia, R. Gristina, M. Nardulli and R. d'Agostino, Plasma Process. Polym. **3**, 456 (2006).
- [18] J. Barz, M. Haupt, K. Pusch, M. Weimer and C. Oehr, Plasma Process. Polym. **3**, 540 (2006).
- [19] G.S. Senesi, E. D'Aloia, R. Gristina, P. Favia and R. d'Agostino, Surf. Sci. *in press*.