

[B24] マイクロピペットへの DLC コーティング技術の開発

知能機械工学科 山田研究室

0014102 渡邊まゆ

§ 1. 序論

筆者ら^{1,2}は、微細加工技術を応用し、微小熱電対プローブを開発し、そのプローブによる細胞のリアルタイム熱計測の実現を目指している。微小熱電対プローブは、マイクロピペットと呼ばれる針状微細管に 2 種の金属薄膜を積層させ、熱電対閉回路を実現するという方法で、開発を進めている。その中で、積層させる金属薄膜間の絶縁膜は非常に重要である。

そこで本研究では、その絶縁膜として DLC(Diamond-Like Carbon)膜の利用を検討し、マイクロピペットへのコーティング技術の開発を行った。

DLC は炭素からなるアモルファス構造体であり、ダイヤモンドとグラファイトの特性を兼ね備えた炭素系材料である。高硬度や、低摩擦係数、化学的安定性、生体親和性、高電気抵抗率など、他の材料では得られない多くの特性を持つため、幅広い分野での研究・利用が進められており、特に機械分野では潤滑膜³として、生体工学分野では抗血栓皮膜⁴として、半導体分野では絶縁膜⁵としての研究が盛んである。これらの DLC 製膜技術は、基本的に平基板もしくは滑らかな曲面が対象とされてきた。そのため、平基板を前提とした装置のままでは、マイクロピペットのような、微小かつ立体的な構造物への製膜は一般に難しく、電極構造や印加電圧に工夫が必要である。

§ 2. 製膜方法

2.1 製膜対象

マイクロピペットとは、先端径が 0.1 ~ 10 μm の針状のガラス管であり、細胞工学や医療などの分野において、単細胞のピックアップや、細胞内部に特定のタンパク質や DNA などをインジェクションするための注入針として、また、パッチクランプ法⁶のパッチ電極の基材として用いられている。微小熱電対プローブの基材にマイクロピペットを用いる利点は、以上のように、温度測定と同時に種々の細胞操作を行えることにある。また、マイクロピペットの作製は比較的容易で、作製条件により先端径を変更することが可能であるこ

とである。

ここでは、マイクロピペット製作器(PC-10,Narishige)を用い、表面の汚れを除去するためにあらかじめ、アセトンに浸漬させ、十分に乾燥させたガラス管(G-1,Narishige;外径 1.0mm,内径 0.6mm,長さ 90mm)から先端径約 5 μm 、全長約 50mm のマイクロピペットを作製した。

次に、マイクロピペットの表面に金属薄膜をスパッタ装置により、50nm 程度堆積させた。すなわち製膜対象は、微小熱電対プローブの回路をなす金属薄膜であり、その金属には、DLC 膜との密着性に優れた材質を選択するようにした。それには、炭化物を生成する物質あるいは炭化物を採用することが最適であるとされる⁷。そのため、炭化物を生成する主な金属(もしくは合金)とその熱電能を調べ、検討した。その結果、白金(Pt)とアルミ(Al)などを熱電対用金属とし、各々の金属がコートされたマイクロピペット(以下試料と呼ぶ)に DLC 製膜実験を行い、図 1 に示すような構造の DLC がコーティングされた試料の作製を目指した。

2.2 使用装置

製膜実験には、本学・電子工学科奥山研究室所有の内部電極・容量結合型高周波(RF)放電プラズマ CVD 装置を用いた。電極構造は、図 2 に示すような試料が直接カソード電極と接続された構造とした。そのため、放電時試料表面は自己バイアス効果により負電位になり、この負電位による原料ガス CH_4 の表面反応で DLC 薄膜が形成される。

また、テフロン板により、カソード電極から試料以外への抵抗を高くし、積極的に自己バイアス効果を利用することで、同じ印加電圧でも短時間で厚い膜が得られるようにしている。

プラズマを試料周辺で効率よく発生させるため、アノード電極として円筒形電極を試料がその中心になるように設置した。その円筒形電極は、均質なプラズマを得るために、内部への安定したガス供給が可能な、メッシュ形状とした。

この電極の使用により、DLC 製膜時に、プラズマが完全に円筒

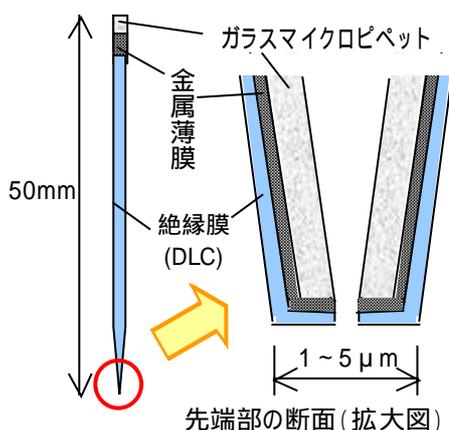


図1 DLCコーティングされた試料の構造

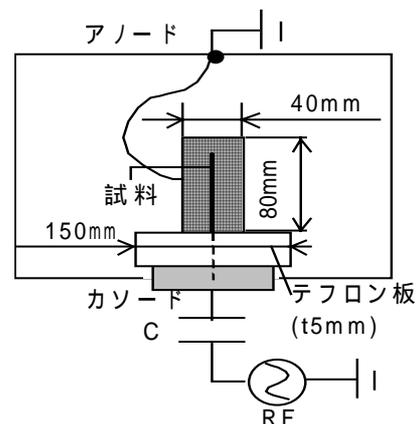


図2 電極構造

表 1 DLC 製膜条件

電極構造	
アノード電極	メッシュ円筒状電極
カソード電極	Al または Pt コートされたマイクロピペット(試料)
製膜条件	
ガス流量	CH ₄ :10sccm, He:10sccm
圧力	25Pa
製膜電圧	110 ~ 120V
製膜時間/回	30 ~ 60 s

内に閉じこめられているメッシュを通してを観測することができた。円筒型電極の径は試料に対して相対的に大きいと、放電ができなかったり、プラズマ密度が薄くなったり、また、小さいと電極内のプラズマが均一にならない、といった問題があり、現在 40mm の円筒型メッシュ電極が最適と判断し、使用している。

その結果、試料の根元から径が小さくなり始める領域に製膜された DLC 膜は良好であったが、先端 2mm 程度から先の領域に関しては、箔状の膜や、剥離して針状になったものが観察された。これは、試料の構造上、先端部に電荷が集中することで、チャージアップや温度上昇が起こり、膜が剥離してしまうためであると考えられる。それを避けるための試行とその結果を次節で述べる。

2.3 製膜電圧制御

試料先端は構造上、1mm の管部から先端径は約 5 μm と急激に細くなっている為、製膜中のプラズマ加速電圧の集中も急激に先端表面で起こっていることが考えられる。そのため、製膜電圧を極力低下させ、また、製膜時間を短縮し、試料先端への電氣的負荷の低減を図り、実験を行った。

その結果、設定製膜電圧の低下や、製膜時間の短縮に従って、次第に剥離の程度は治っていった。しかし、製膜時間の短縮による膜厚の低下は避けられないため、短時間の製膜を繰り返し行うことにした。

しかし、断続製膜を行うためには、その一回の製膜ごとにプラズマ放電を繰り返し行わなければならない、そのためには製膜電圧の約 5 ~ 6 倍である、絶縁破壊のための放電を行う必要がある。そのため、高周波電源を制御することによる放電の自動制御を試みた。それにより、迅速で確実な電源操作が行えるようになり、剥離の起こらない条件出しが容易になった。

最終的な DLC 製膜条件は表 1 のようになった。

§ 3. DLC 膜の評価

3.1 ラマン分光法

ラマン分光法⁸は、光の散乱現象であるラマン効果を応用して得られたラマンスペクトルを用い、物質の評価を行う方法であり、構造によって大きく物性が変化する炭素材料の同定方法として一般的である。具体的には、得られたラマンスペクトルをピーク分離し、同定を行うが、DLC では DLC に特有のグラファイト構造による 1550cm⁻¹ 付近の G(Graphite)ピーク、乱れたグラファイト構造による 1330cm⁻¹ 付近の D(Disordered)ピークを用いる⁹。

マイクロピペット上の DLC 膜のラマン分光測定には今回至らなかったが、同装置で製膜した Si 基板上的 DLC 膜のラマンスペクトルを本学・量子物質工学科阿部研究室の協力で測定した(図 3) 1550cm⁻¹ 付近の G ピーク、1390cm⁻¹ 付近の D ピークの合成スペクトルになっていると思われる。

3.2 DLC の抵抗値測定

DLC は高抵抗の絶縁膜であり、一般に 10⁹ ~ 10¹⁴ Ω・cm の電気抵抗率をもっていとされている。

マイクロピペット上に製膜された DLC 膜を測定した結果、抵抗率は 1.8 × 10¹⁴ Ω・cm と、妥当な値が得られ、DLC 膜が絶縁膜として機能していることが確認された。

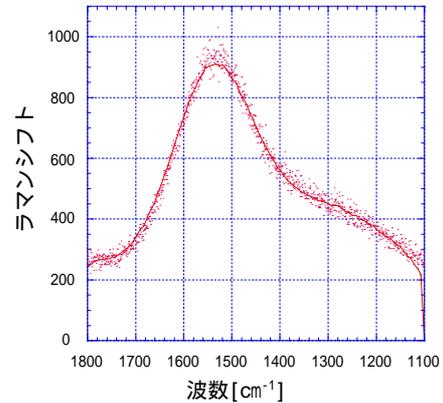


図 3 DLC のラマンスペクトル

§ 4. 結論

本研究では、微小熱電対プローブの絶縁膜への適用を目指し、マイクロピペットへの DLC コーティング技術の開発を行った。

その結果、以下の結論を得た。

- 1) 製膜には、内部電極容量結合型高周(RF)波プラズマ CVD 装置を用い、メッシュ円筒形電極構造を開発した。また、製膜対象のマイクロピペットに金属をコートし、それを直接カソード電極とすることで、試料周りに均質なプラズマを効率的に発生させることができた。
- 2) 下地金属によって、DLC の膜質に違いがあることがわかり、密着性向上と、熱電対使用金属の熱起電力を考慮し、下地金属を検討した。その結果、Pt 試料と Al 試料へ DLC 製膜実験を行った。試料上に製膜された DLC の膜質は良好であったが、微細な先端に関しては、剥離が観察された。
- 3) 先端部の剥離を回避するために、設定製膜電圧の低下や、製膜時間短縮を行い、試料先端への電氣的負荷の低減をはかった。その結果剥離状況は改善されたが、製膜時間の短縮による膜厚の低下がみられた。
- 4) 3)の短時間製膜を繰り返し行うために、電圧の自動制御を行った。それにより、断続製膜の作業が簡略化され、繰り返し回数設定で、従来の方法より厚い DLC 膜を得ることができるようになった。

¹角田直人 他:生体微小領域熱計測のための熱電対プローブの試作,伝熱シンポジウム講演論文集 (2001)

²今井友香:平成 15 年度修士論文 細胞レベルの熱計測技術 (2004)

³角谷透:DLC 膜の塑性加工工具への適用,トライボロジスト,47,821,(2002)

⁴A. C. Evans, J. Franks, P. J. Revell:“Diamond-like carbon applied to bioengineering materials” Surface and Coating Technology, 47 662 (1991)

⁵E.Ohta et al:“MIM Switching Device Using Diamond-Like Carbon Films”, Extended Abstracts of 22nd Conference on Solid State devices and Materials, Sendai, 589, (1990)

⁶岡田泰伸『新パッチクランプ実験技術法』吉岡書店(2001)

⁷赤里孝一郎:DLC 膜の密着性向上技術,トライボロジスト,47,809,(2002)

⁸北川禎三,Anthony.T.Tu『ラマン分光学入門』化学同人(1998)

⁹J.Schwan et.al:“Raman spectroscopy on amorphous carbon films” Journal of Applied Physics Vol.80 440 (1996)