

[B12] パルスプラズマ CVD 法によるマイクロピペットへの DLC コーティング

知能機械工学科 山田研究室

0214036 芝原 奈々恵

1 緒言

溶液を噴射させるための針型微細管は、化学分析機器、医療機器、印刷機器などにおける重要なデバイスとなっており、益々その微細化が求められている。本研究では、近年発達してきた薄膜作製技術、微細加工技術を用いて、先端径 $1\ \mu\text{m}$ のガラスマイクロピペット上に、高硬度および絶縁材料として知られる Diamond-like Carbon (DLC) [1] の薄膜コーティング技術を開発した。

DLC コーティングしたマイクロピペットは、生体用の微小電極や、細胞の温度測定のための微小熱電対[2]などに応用出来ると考えている。成膜後の DLC 膜の抵抗測定より、絶縁膜として十分機能することが示されている[3]。一方、本研究では質量分析法の 1 つである Electrospray ionization (ESI)法で使用される試料溶液噴射用のエミッター[4]に着目した。

ESI 法は、液体クロマトグラフィーと質量分析計をつなぐインターフェイスの 1 つである。ESI 法において、エミッターの内径が小さければ、先端から噴出される分析試料は少なくて済む。分析試料が少なければ試料の濃度を上げることができ、感度が高まるため、微量な有機分子でも分析が可能となる意義がある。エミッターは、ガラス製では強度と耐久性に問題があり、一方金属製では強度と耐久性には優れるが、加工の点で作製できる内径に限界があり、現在市販されている最小の金属製エミッターは内径 $30\ \mu\text{m}$ 程度である。

本研究ではマイクロピペットへの DLC コーティング技術を開発し、ESI エミッターの実現を目指している。すなわち、数 μm の微小内径を有するガラスエミッターを強化する役割が DLC 膜に期待される。ここでは、開発した成膜技術、および作製したエミッターに対する強度測定と高電圧負荷試験について述べる。

2 微小エミッターの作製

2.1 作製手順

本研究で提案するエミッターの基材には、先端径が $1\ \mu\text{m}$ のガラスマイクロピペットが用いられた。この表面全体に、金属薄膜、DLC 膜を順に成膜する(図 1)。金属薄膜は ESI エミッターとして使用する際の電極となると同時に、DLC 薄膜を作製する際の電極となる。以下に作製手順を述べる。

金属薄膜をスパッタリング法によって 50nm 堆積させる。DLC との密着性により、ニッケルを採用した。DLC 薄膜を 50nm 堆積させる。製膜方法は次節で述べる。

先端部を集束イオンビーム (FIB) により切断し、金属薄膜を先端部で露出させると共に、先端形状を整える。

2.2 プラズマ CVD による DLC 製膜

本研究では、図 2 に示す内部電極・容量結合型の高周波 (RF) プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置を用いた 2 通りの製膜方法で DLC コーティングを行った。

() 2 極型成膜装置

図 2 (i) に示す 40mm のメッシュステンレス製の円筒をアノード電極に、金属コートしたエミッターをカソード電極にした。先端部での剥離や変形を避けるために、短時間の放電を断続的に行い、製膜を行った。安定な製膜が可能であるが、構造上一回の実験で一本のエミッターしか製膜できないこと、先端への電荷集中が起こりやすく剥離変形しやすいことが難点である。

() 3 極型パルス成膜装置

図 2 () に示す平行平板電極間に形成されるプラズマ内にエミッターを挿入し、製膜を行う。エミッターの配置により 1 回の実験で複数本のエミッターを製膜するために、図 3 に示すエミッター支持具を作製した。これにより、一回の製膜で 10 本のエミッターの同時製膜が可能となった。エミッターには自己バイアス効果を促進するためパルスバイアス電圧 ($-800\ \text{V}$, $10\ \mu\text{s}$, $100\ \text{Hz}$) を印加しながら製膜を行った。エミッターに電荷が集中しないため剥離や変形は少ないが、パルスバイアス電圧が不足すると、水素

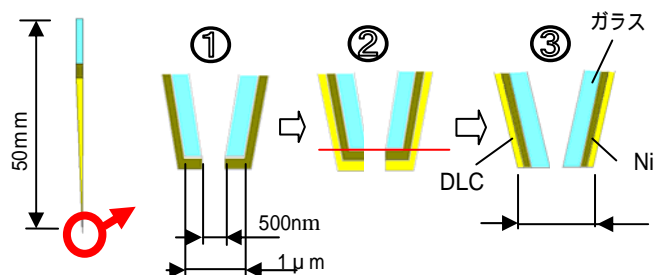


図 1 微小エミッターの作製手順

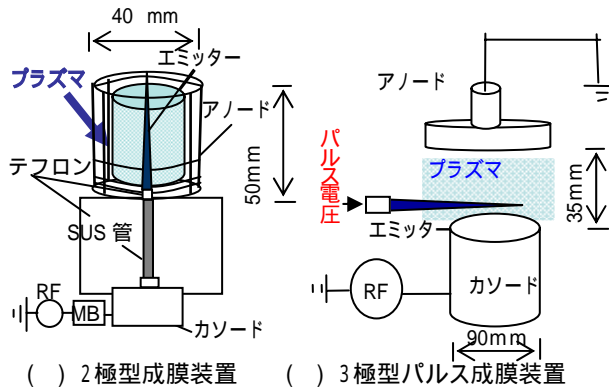


図2 プラズマ CVD 装置

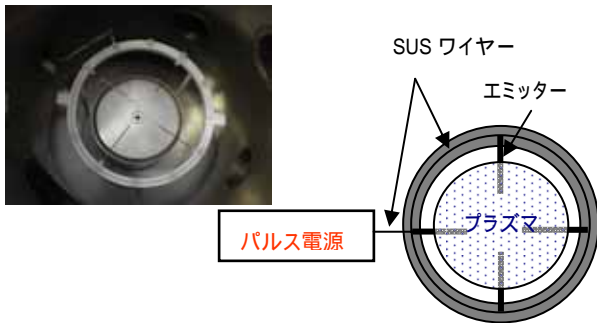


図3 エミッター支持具(4本同時製膜の様子)

を多く含有した重合膜が支配的になると考えられる。

3 作製したエミッターの強度評価

3.1 耐内圧性能試験

図4に示す装置で耐内圧性能を測定した。室素ガスボンベ、圧力計、および流量計を、先端を水に浸漬させたエミッターに繋げ、徐々に圧力を上昇させた。エミッター先端から出る気泡の変化と圧力変化から、DLCコーティング前後のエミッターの先端破壊圧力の決定を試みた。

ポンプレギュレータの最高圧力(1 MPa)を1hエミッターに負荷し続けたが、DLCコーティング前後ともエミッター先端は破壊されず、圧力を定めることはできなかった。今後は、負荷圧力を高くする、具体的にはポンプレギュレータを1 MPa以上のものにするなどが課題と考えている。

3.2 高電圧負荷試験

ESI法への応用に向けて、DLCコーティング前後のエミッターに対して高電圧負荷試験を行った。実際のESI法では3~5kVの電圧が5~20min程度エミッター先端に負荷されるため、本実験でも同様の電圧をエミッターの下地金属(Ni)に高電圧を負荷し、前後の様子を顕微鏡で観察した。

-3 kVの電圧で金属コーティングのみのエミッターは先端が剥離したが、DLCコーティングしたエミッターには変化はみられなかった。DLCコーティングしたエミッターは4 kVの電圧負荷で先端が剥離した(図5)。これにより、DLCコーティングしたエミッターの方がより高電圧負荷に耐えられるということがわかった。今後は、パルス電圧や成膜条件などを変えて作製されたエミッターの試

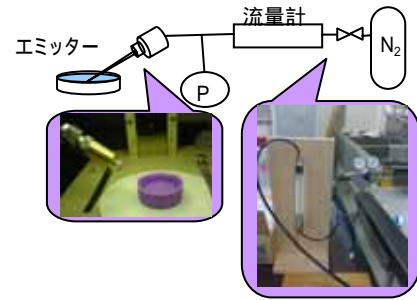
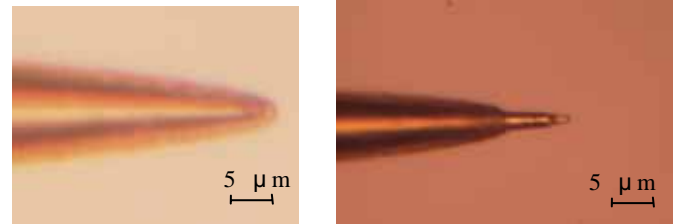


図4 耐内圧測定装置



(1)高電圧負荷前 (2) -4kV, 10min 負荷後
図5 エミッター先端部写真(DLCコーティング後)

験を行っていき、更に高い電圧を負荷できるかを調べていきたい。

4 結言

マイクロピペットへのDLCコーティング技術を開発し、ESIエミッターの作製を行った。DLCコーティングにはプラズマCVD装置を用い、2通りの電極構造を開発した。平行平板電極を用いたパルスプラズマCVD法では2極型装置で課題とされていた先端への電荷集中による剥離変形・低生産性を改善することができた。

ESI法への応用に向けたエミッターの耐内圧性能試験を行ったが有用なデータは得られなかった。また、高電圧の負荷により、先端部の剥離は観察されたが、およそ3 kVまでは影響がないことが分かった。今後の課題としては、負荷圧力を高くすること、高電圧負荷に耐えられるような高硬度なDLC膜を作製することである。

参考文献

- [1] 田中章浩, 最近のダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜の機械的特性, J. Vac. Soc. Jpn, 47, 12 (2004)
- [2] 角田直人他, 細胞熱計測のための微小熱電対プローブの開発, バイオエンジニアリング講演会(2003)
- [3] 渡邊まゆ, マイクロピペットへのDLCコーティング技術の開発, 平成15年度卒業論文
- [4] Takashi Nohmi and John B Fenn, Electrospray Mass Spectrometry of Poly (ethylene glycols) with Molecular Weights up to Five Million, J. Am. Chem. Soc, 114, 3241-3246 (1992)
- [5] 麻蔭立男, 薄膜作製の基礎第3版, 日刊工業新聞社 (1996)