

# International Training Program 韓国 成均館大学校 派遣報告

## 名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 近藤 将吾

この度、International Training Program (ITP)の長期派遣プログラムに参加し、2012年12月19日から12月17日の2か月間、韓国の成均館大学 Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST) の Han 教授のグループにおいて研究活動を行なったので報告いたします。

### 【派遣先】

成均館大学はソウル市とスウォン市それぞれにキャンパスがあります。ソウルキャンパスには文系や体育系、芸術系の学部があり、スウォンキャンパスには理系学部が集まっています。私はスウォンキャンパスの Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST) を訪問させていただきました。CAPST ではプラズマを用いて作られた機能性薄膜材料の研究開発及び評価、プラズマ診断など様々な分野における最先端の研究が行われています。私は CAPST のセンター長を務める Han 教授の研究室でお世話になりました。Han 教授の研究室はプラズマ化学気相成長法(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)やマグネトロンスパッタリングを用いた機能性薄膜形成を重点的に研究しており、また実験装置や薄膜評価装置が充実していることから優れた成膜、薄膜解析技術を有しています。

### 【研究について】

到着してはじめて Han 教授にお会いした時に今後の実験テーマについて話し合いました。話し合いを行った結果、PECVD 法による Si 酸化膜を用いた超撥水薄膜の品質向上の研究を行うことになりました。私は日本で PECVD 法を用いた微結晶 Si 薄膜の作製を行っており、Si 酸化膜や超撥水といった知識はほとんどありませんでしたが、新たな知識を身につけられることに興味を感じ、このテーマに決めました。

撥水薄膜は現在生活の至る所で使用されており、身近なものでは自動車のガラスに採用し視界をクリアに保つといった用途や近年爆発的に普及しているスマートフォン・タブレット端末の液晶画面が挙げられます。

撥水性とは濡れにくさのことであり、固体表面における固-液-気相の3相間における現象です。トマス・ヤングは濡れを以下の式で定義しました。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \dots (1)$$

$\gamma_{SV}$ ...固体-気体間の張力

$\gamma_{SL}$ ...固体-液体間の張力

$\gamma_{LV}$ ...液体-気体間の張力  $\theta$  ...接触角

ここで  $\theta < 90^\circ$  を親水性、 $90^\circ < \theta < 110^\circ$  を撥水性、 $110^\circ < \theta < 150^\circ$  を高撥水性、 $\theta > 150^\circ$  を超撥水性といいます。撥水性は主に表面自由エネルギーと表面微細構造の2点で決まります。

フッ素系材料は表面自由エネルギーが小さく、高い撥水性を示しますが、滑らかな表面では理論的に  $115^\circ$  以上の接触角を得ることはできません。それ以上の接触角を得るためには表面に微細構造を設けることが必要となります。

微細構造を有する場合、接触角は以下の Cassie の式で表現されます。

$$\cos\theta_f = A_1 \cos\theta_1 + A_2 \cos\theta_2 \quad \dots (2)$$

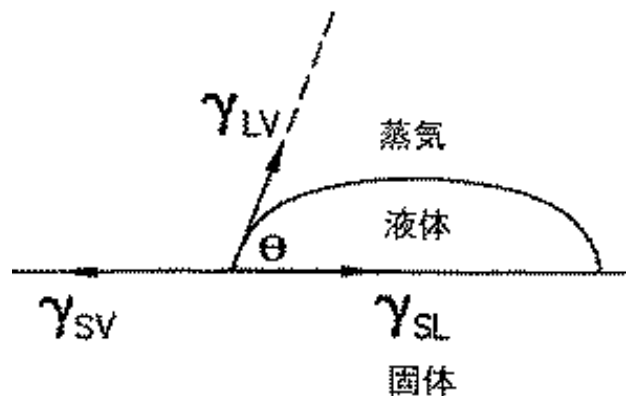


Fig.1 力のつりあい模式図

$\theta_1, \theta_2$ ...物質 1,2 の接触角

$A_1, A_2$ ...物質 1,2 の占める割合

物質 2 が空気の時  $\theta_2 = 180^\circ$  なり、また  $A_1$  を小さくすると  $\theta_1$  は大きくなり接触角が向上することがわかります。高接触角により表面が濡れない現象はロータス効果（ロータスはハスの葉という意味）と呼ばれ、このような構造からヒントを得て工学分野に応用する研究が盛んに行われています。私は今回マスターコースの Joon S. Lee さんと共に実験を行いました。撥水膜には耐摩耗性、透明性、指紋のつきにくさ、機械強度などが求められており、Si 酸化膜の上に撥水膜をつけると、膜の密着性もよくプラズマパラメータを変えることで膜特性を変えることができるため非常に適しているといえます。また低温プロセスであることからガラス基板以外にもプラスチック基板の使用が可能で低コスト化も期待できます。

今回は Fig.2 に示す RF 容量結合型プラズマ CVD 装置を用いました。上・下部の円電極にはそれぞれ 13.56 MHz の RF 電源とマッチングボックスが接続されています。上部電極にはシャワーヘッド状のガスフィードが設けられておりそこからガスをチャンバ内へ導入しました。チャンバはドライポンプで真空引きを行いました。成膜はガラス基板を用い、主に室温で成膜を行いました。はじめに下部電極の上に基板を設置、 $O_2$  を導入し下部電極の RF 電力でプラズマ生成、基板の表面処理を行いました。この処理により基板と膜の密着性を上げることができます（ $100^\circ\text{C}$  以上のプロセスでは不要）。そして Si 酸化膜の反応前駆体には常温で液体の OMCTS を用いました。OMCTS を  $O_2$  でバブリングして導入し上・下部電極ともに電力を投入し Si 酸化膜成膜を行いました。次に Ar を導入し下部電極でプラズマを生成しました。Ar の高エネルギーイオン衝撃により膜にダメージを与え微細な凹凸を形成しました。最後に液体の HMDS を  $H_2$  でバブリングして導入し、上部電極でプラズマを生成し膜表面に疎水基である C-H 基を堆積させました。評価は接触角計測と AFM を用いて表面構造の調査を行いました。さらに複数の状況における耐久試験を行いました。

Fig.3 に RF 電力依存性を示します。黒プロットが成膜した後の接触角、赤プロットは成膜後耐摩擦試験行っている際の接触角を表しています。



Fig.2 実験装置

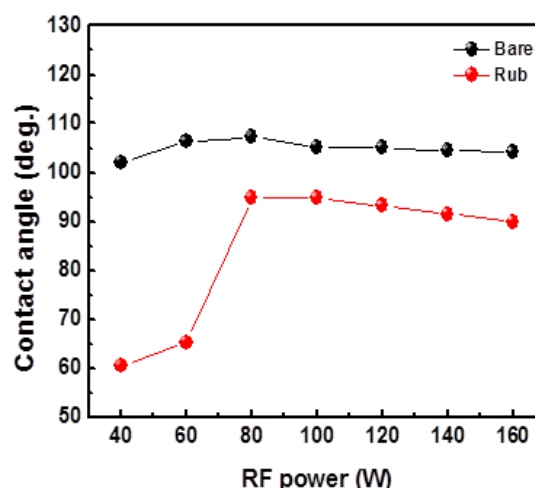


Fig.3 接触角 RF 電力依存性

低電力では摩擦後の接触角が小さくなりました。プラズマ部分で前駆体が十分に解離されず膜と基板の結合が不十分であったと考えられます。60~80 W の間で構造が変化し膜の密着性が向上したと思われます。Fig.4 に Ar 処理時間を変えた膜の接触角を示します。成膜後の接触角に大差はありませんが、摩擦試験後に Ar 処理 5 分で最大値を示しており、5 分の Ar 処理によって密着性が向上したと考えられます。

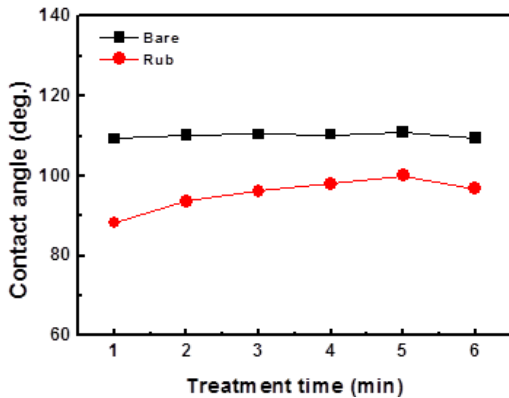


Fig.4 Ar 処理時間依存性

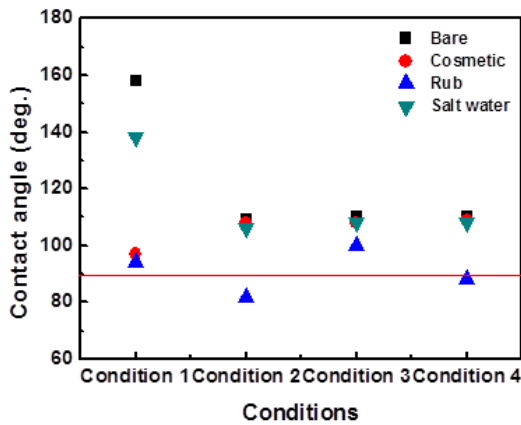


Fig.5 耐久試験

そして Fig5 に耐久試験の結果を示します。以下に条件表を示します。

Condition 1	撥水膜
Condition 2	撥水膜+シリコン酸化膜
Condition 3	撥水膜+シリコン酸化膜+Ar 処理
Condition 4	撥水膜 (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ) +Ar 処理

Table.1 実験条件

Condition 1 では 160°近い接触角を記録しましたが耐久性に問題が残りました。これは基板と膜の密着性が不十分であるためと思われます。それに対して Condition 3 は摩擦試験後もそれほど接触角の低下は見られず性能を維持しているという結果が得られました。Condition 3 の表面画像を Fig.6 に示します。表面に微細な凹凸構造が形成されていることが確認できます。

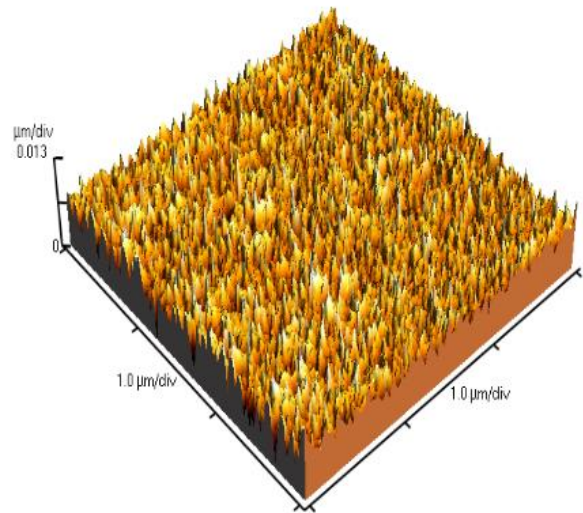


Fig.6 膜の表面構造

#### 【研究室での生活】

普段は9時半ごろ研究室へ行きました。それでもすでに何人か学生がいて、朝早くから活動しているのを見て意識の高さを感じました。しかし実験をしている人はあまりおらずデスクワークが中心でした。私は撥水膜に関する知識がなかったため、はじめは Lee さんに勧められた論文を読んで勉強していました。

昼食は主にコンビニや食堂、出前を利用しました。コンビニの弁当は 250 円以下、少し高め of 職員の食堂でも 400 円以下と非常に安く食べることができました。また出前は注文してから到着までが非常に早く、安い上にいろいろな韓国料理を楽しむことができ、平日の楽しみの一つでした。

午後は一緒に実験を行いました。実験装置について説明を受けましたが流暢な英語に驚きました。そして疑問点をこちらから質問しようとするとう自分の言いたいことが上手く表現できずもどかしさを感じました。また韓国の学生は英語でのスライド作りにも慣れており、日本の学生との差を感じました。

夕食はコンビニか近くの鍋料理のお店によく行きました。はじめて食べたキムチゲは想像以上に辛く、顔が赤くなり汗が吹き出しました。それを見て「これは普通の辛さだよ。」と平気な顔で食べていたのが印象的でした。そして 19~20 時ごろ帰宅しました。学生たちはその時間でも何人か残

っていました。

#### 【総括】

ITP の 60 日という長期派遣を終え、日本では決してできない数多くの経験をすることができました。私自身韓国は初めてで、文字が読めない言葉も通じないところからのスタートのため日常生活で困ることも数多くありました。それでもそれらを乗り越えるたび、図太さが身に付きました。異文化に直に触れることで様々な興味が湧き、今までよりも海外に目を向けられるようになり視野が広がりました。

研究室では学生、スタッフの方々がとても親切にしてくださり、研究生活では何不自由なく過ごせました。研究について英語で議論することはとても有意義でした。学生たちの英語へのなじみ方には驚くばかりで、これからは意識して英語に触れる時間を増やしていきたいと考えています。また韓国の学生の研究や研究に対する姿勢を見たことで刺激を受けたので自分の研究にもより一層真摯に取り組んでいきます。

最後にこのような素晴らしい機会を与えてくださった ITP 関係者の皆様、ならびに韓国での研究生活を支えてくださった Han 教授ならびに研究室のメンバーの方々に心よりお礼申し上げます。