

第4章では、ポリマーフィルムおよびシートの膜厚測定に、新しくX線スリットビームに着目してX線スリットビーム式膜厚測定システムを開発し、その性能を評価した結果について述べている。一般的なX線（スポットビーム）式膜厚測定システムは、膜厚を測定する場合、坪量測定であるために不均一で複雑な構造をもつ膜厚の測定には誤差が生じ正確な膜厚測定が困難である。その反面、光学用フィルムのような均一な膜厚の測定するとき、大きい測定面積を必要とするがレーザ式厚み計よりも一桁高い分解能で測定ができる特長を有している。そこで、本学位申請者は、従来のX線式膜厚測定システムでは不可能であった半円状エンボス付きポリメタクリル酸（PMMA）シートの頂点（山）の高さ（ $\pm 0.9\%$ 以下の精度）および頂点間の距離（ $\pm 0.8\%$ 以下の精度）を高精度で測定することに成功している。さらに、この章で特に注目すべき結果は、急峻な段差のあるポリプロピレン（PP）フィルムを高精細（高分解能）で測定できることで、これは画期的な膜厚測定システムといえる。

第5章では、操作が容易なフィルムおよびシートの膜厚制御できる新しい制御システムを開発・研究した結果を述べたもので、第3章および第4章で述べたレーザ式およびX線スリットビーム式膜厚測定システムを用いていることが特徴である。一般的に用いられる膜厚制御システムは、ファジィおよびニューラルネットワーク理論などを用いているので、数多くの制御パラメータ入力および複雑な調整を必要とし、製造現場の技術者にとって大変不便である。本学位申請者が開発したシステムの特長は、フィルムまたはシートのエッジビード比および密度比の二つのパラメータを用いて、容易にかつ高精度で膜厚制御できることである。このシステムが実現できたことにより、①熟練技術者の技術に頼ることなく高精度で長時間安定したフィルムを製造することができる、②製品の巻き取り形状が大幅に改善できる、③技術者を過酷および危険な製造環境から保護できる、④製造時に生じる材料のロスが大幅に少なくなる、⑤①～④により省エネルギー化・省資源化を図れる、などが可能となり、地球温暖化を抑制することにも貢献できる。

第6章では、本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題を示し結論としている。

以上、提出された論文に基づいてその研究成果に対する審査を行った結果、本研究で得られた知見は独創性と優れた結果を含んでおり学術的および工学的にも有意義であり、博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認めた。

氏名	片山博賢
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	工第173号
学位授与の日付	平成20年3月22日
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当
学位論文題目	紫外パルスレーザー光を用いた成膜法による金属材料の表面改質に関する研究
論文審査委員（主査）	教授 中山 斌 義
	（副主査） 教授 伊 藤 峯 雄
	（副主査） 教授 林 光 澤

## 論文内容の要旨

日常的に使用される製品やそれに付随した部品に要求される性質は、高硬度、耐酸性や耐腐食性など、それらの使用環境や使用方法によって異なる。これらの性質を有する製品や部品を作製するためには主として使用環境に応じた金属、高分子、セラミックスなどの材料が使用されてきた。しかし、科学技術の進歩に伴い、先に示したような単一の材料が持つ性質だけでは全ての要求に応えることが困難となっている。また、複数の要求を同時に満たす材料があっても、そのほとんどは入手が困難である。そこで、容易に複数の要求を満たす材料を開発する手段として、材料の表面改質が検討されてきた。

表面改質とは、材料表面に新しい性質を付与することである。表面に付与する性質には、電気的性質(伝導性、磁気記録性)、機械的性質(耐摩耗性、潤滑性)、光学的性質(光吸収性、光反射性)などが挙げられる。これら様々な性質を材料表面に付与する方法の一つに、材料表面への被膜形成がある。

被膜形成に関する研究の歴史は古く、真空技術の発展と共に成長してきた。近年、薄膜は電子素子、集積回路、光学部品を初めとして様々な製品に応用されている。被膜形成法は、大きく気相法と液相法に大別される。さらに気相法は、固体材料を熱、レーザー光、電子ビームによる蒸発、または、イオン衝撃によってスパッタさせ、再び基板表面に凝集させる物理的方法(physical vapor deposition: PVD)と安定な気体原料の分解や化学反応によって基板表面に凝集させる化学的方法(chemical vapor deposition: CVD)に分けられる。これら多くの被膜形成法があることから、使用材料に適した被膜形成法が必要であることが判る。中でも、紫外パルスレーザー光を利用した被膜形成法は、非加熱、非接触プロセスであることから1970年代以降注目され、現在も盛んに研究が行われている。

レーザーを用いた被膜形成法には、主としてCVD法の一つであるレーザーCVD法やPVD法の一つであるパルスレーザー堆積(pulsed laser deposition: PLD)法が挙げられる。レーザーCVD法は、薄膜材料とする原料ガスをレーザー光で分解し、基板上に堆積させる方法である。この方法は従来の熱CVDやプラズマCVDと異なり、原料ガスの分解に光エネルギーを利用するため基板温度を低温化することができる。しかし、原料ガスを光分解する際に、不純物が混入するといった問題もある。一方、PLD法は、固体化したターゲットに高エネルギー密度のパルスレーザー光を照射し、ターゲットから放出した分子、原子及び粒子を基板上に堆積させる方法である。PLDにおいて紫外パルスレーザー光を利用すると有利な点がある。それは、紫外光は高い光量子エネルギーを持つため、ターゲットを構成する分子の結合を直接光解離する事である。この方法では、組成変化が極めて少ない薄膜の作製が可能であり、基板温度により結晶性を変化させることができる等、様々な状況に応じた薄膜を作製することが出来る。PLD法は、超伝導薄膜が実現して以降、工業分野から医療分野まで幅広く注目されている方法の一つとなっている。

以上の背景から、本研究では紫外パルスレーザーを用いた新しい被膜形成法を開発し、以下に示す2つの研究を行った。

テーマ1. 高品質ハイドロキシアパタイト被膜形成法の開発

テーマ2. 高密度ダイヤモンド様カーボン被膜形成法の開発

テーマ1は、生体硬組織代替材料として使用されている軽くて加工性が良いチタン(Ti)金属表面に、生体親和性に優れたHApセラミックスの薄膜を作製し、より生体に馴染みやすくすることを目的としたものである。本研究では紫外パルスレーザーを用いたTi金属表面への新しいハイドロキシアパタイト(HAp)被膜形成法を提案し、その方法で作製した薄膜の品質を評価した。さらに、TiブロックにHApをコーティングした硬組織代替材料の試作を行った。

テーマ2は、半導体として現代のエレクトロニクス産業には不可欠の材料であるSi基材へ高密度ダイヤモンド様カーボン(DLC)薄膜を試みたものである。DLCは構成する結合状態により絶縁性や導電性、また高硬度や低摩擦といった性質を有する膜になるため太陽電池の保護膜など工業分野に利用されている。近年では、人工関節など医療分野への応用が注目されている。

しかし、DLC薄膜はほとんどの材料との密着性が悪いので、DLC薄膜と材料との間に中間層を形成することが一般的となっている。本研究では、Si基板へのレーザーを用いた新しいSiC中間層形成法を提案し、その方法で作製した中間層上に形成したDLC薄膜の品質を評価した。

本論文は、以下の4章で構成されている。

## 第1章 序論

## 第2章 高品質ハイドロキシアパタイト被膜形成法の開発

## 第3章 高密度ダイヤモンド様カーボン被膜形成法の開発

## 第4章 結論

第1章は、研究の背景や指針について述べている。研究の背景では、表面改質の種類やその利用法を示し、各種の被膜形成法について述べている。特にレーザーを利用した被膜形成法について説明している。研究の指針では、本研究を進めるにあたっての方針について説明し、本論文の各章の内容について述べている。

第2章は、Ti基板への高品質ハイドロキシアパタイト被膜形成法の開発についてまとめた章である。本研究では、紫外パルスレーザーを用いた新しい方法であるレーザーアシスト・レーザーアブレーション(LALA)法を提案し、その方法で作製したHAp薄膜の特徴について調べた。生成されたHAp薄膜の高品質性を証明する上で必要となる性質は、1) 薄膜の結晶性、2) 密着性及び3) 膜厚であり、これらの1つ1つについて評価している。

1) 薄膜の結晶性の評価では、HAp被膜形成において必要である水雰囲気圧とアシストレーザー照射タイミングによる影響について調べている。その結果、高い結晶性を有する膜を得るためには水雰囲気圧 1 Torrが最適であることがわかった。また、アブレーションレーザー照射後、数 $\mu\text{s}$  (< 10  $\mu\text{s}$ )でアシストレーザーが照射されることにより、効率的にレーザーアニーリング効果が得られることがわかった。これは、アシストレーザー照射タイミングが重要であり、HApターゲットから飛び出した飛散物の温度が冷却しない内にアシストレーザーを照射する必要がある事を示している。遅いタイミングでは、飛散物がTi基板に到達して、冷却した後にアシス

レーザーが照射されるためにアニール効果が少ない。早いタイミングでは、十分な温度を持った飛散物にアシストレーザーが照射されるため、より高温となりアニール効果が高くなったと考えられる。

2) 密着性の評価では、PLD法により基板上に堆積後にアニールしたHAp薄膜とLALA法で作製した薄膜とを比較し、両者の密着性の違いについて評価している。密着性の違いについて評価している。密着性は、Ti基板とHAp薄膜との界面状態によって変化するため、HAp被膜形成後、硫酸にてHApを除去してTi基板表面について調べた。その結果、PLD法では密着性低下の原因とされている酸化層がTi基板表面にあることがわかった。一方、LALA法でHAp被膜形成後のTi基板表面は自然酸化膜以上の酸化層の増加は見られなかった。さらに、HAp被膜形成前は極めて平坦であるTi基板表面上に粗面が形成されている様子も確認できた。基板の粗面化の原因として、まずHApターゲットにレーザーを集光照射すると、照射点からHApを構成する原子、イオンやHApの微粒子などが高温状態となりTi基板表面に向かって飛散する。さらに、この飛散物にアシストレーザーを照射すると、より高温状態となりTi基板の融点(1667℃)を越え基板表面が溶融する。飛散物が一樣でないため、基板表面温度も一樣でなく、温度ムラを生じ、Ti基板表面に粗面が形成されたと考えられる。

3) HAp薄膜の膜厚は、骨と結合した際に膜間で剥離する恐れがあるため1 μm以下が良いとされている。膜厚評価では、LALA法により作製した薄膜の膜厚を調べた。さらに、その膜厚における結晶性についても調べた。この結果、レーザーの照射パルス数によってHAp薄膜の膜厚が1 μm以下と非常に薄い膜を作製することが出来た。また、膜厚0.2 μmの薄膜においても結晶性を有していた。最後に実用化に向けたHAp/Ti代替材料の試作を行い評価した。

第3章はSi基板への高密着DLC被膜形成法の開発をまとめた章である。本研究では、グラファイト(C)粉末とSi粉末を異なる比率で混入したSi-Cターゲットを用いたSiC中間層形成法を提案し、その方法で作製した中間層上に形成したDLC薄膜の性質及び密着性について調べた。性質については、中間層とDLC薄膜に分け、それぞれの膜に含まれるsp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>結合の構成について調べた。その結果、ターゲットのSiの混入比率が高くなるほど中間層とDLC薄膜に含まれるsp<sup>3</sup>結合の割合が増加していることがわかった。また、このDLC薄膜中に含まれるsp<sup>3</sup>結合の増加割合は、SiC中間層と似通った傾向を示した。つまり、中間層の影響を受けてDLC薄膜に含まれるsp<sup>3</sup>結合の割合が変化したと考えられる。また、作製したDLC薄膜の密着性を調べた。ターゲットのSiの混入比率が高くなる程、密着性が高くなることが確認できた。これは、基板にsp<sup>3</sup>結合をしたSi基板を使用しているため、中間層に含まれるsp<sup>3</sup>結合の割合が高くなる程、同じ構造をした材料同士が結合し、密着性が良くなったと考えている。

第4章は結論であり、以上の研究結果をまとめ結論とした。

金属材料の表面改質には様々な方法が報告されている。著者は、その中で金属材料表面への被膜形成に着目し、紫外パルスレーザー光による新しい被膜形成法を2つ提案している。一つは高品質ハイドロキシアパタイト(HAp)被膜形成法の開発、他方は高密着ダイヤモンド様カーボン(DLC)被膜形成法の開発である。本論文内において各方法で作製した薄膜について評価・検討し、有益な成果を得ている。

高品質HAp被膜形成法の開発では、軽くて加工性が良いチタン(Ti)金属表面に、生体親和性に優れたHApセラミックスの薄膜を作製し、より生体に馴染みやすい生体硬組織代替材料の作製を試みている。

HAp被膜が生体中において高い生体親和性を得るためには、3つの条件、(1)高い結晶性、(2)高い密着性、(3)薄い膜(≤1 μm)が必要となる。この理由は、(1)HAp被膜の結晶性が低いと生体中においてHAp薄膜が溶出する、(2)密着性が低いと基板から薄膜が剥離する、(3)膜厚が厚いと膜間で剥離するからである。

レーザーを用いた一般的な被膜形成法であるPLD法は、水蒸気中においてアブレーションレーザー光を薄膜材料に照射し、光解離した原子、分子及びイオンを対向して設置してある基板上に堆積させる方法である。この方法で作製したHAp薄膜は非晶質であるため、高い結晶性を必要とするHAp薄膜を形成する場合にはHAp薄膜に対して連続加熱によるアニールが必要となる。そのアニールによって基板表面に酸化層が形成される。この酸化層が薄膜と基板との密着性を低下させる大きな原因となる。

本研究では、上述した問題を解決すべく、基板表面に堆積しつつあるアブレーション粒子に対して、紫外パルスレーザーを瞬間的に照射して、レーザーアニールするレーザーアシスト・レーザーアブレーション(LALA)法を提案している。この方法で作製したHAp薄膜を、薄膜の結晶性、密着性及び膜厚の各々について評価している。

結晶性評価では、高い結晶性を有する被膜を得るために水蒸気圧とアシストレーザー照射タイミングの最適条件を調べた。最適条件は水蒸気圧 1 Torr、アシストレーザー照射タイミング < 10 μsであることを見い出している。さらに、生体外試験による生体親和性評価を行い、擬似生体液中において非晶質であるHAp薄膜は溶出、結晶質のHApは成長することを確認し、最適条件で作製したHAp薄膜が溶出しない程度の高い結晶性を有していることを証明している。

密着性評価では、スクラッチ法により、LALA法で作製したHAp被膜の密着性とPLD法により基板上に堆積後にポストアニールしたHAp薄膜を比較し、LALA法の密着性が優れている事を明らかにしている。LALA法で作製したHAp被膜の密着性が高い理由は2つあることが示されている。一つはTi基板表面に自然酸化膜以上の

酸化層が形成されていないこと、他の一つはTi基板表面上に粗面が形成されることにより、HAp被膜と基板の接着面積増加さらにはアンカー効果が得られることである。

膜厚評価では、レーザーの照射パルス数によってHAp薄膜の膜厚が1 μm以下と非常に薄い膜を制御して作製できることが示されている。また、膜厚0.2 μmの薄膜においても結晶性を有するHAp被膜であることを確認している。また、擬似生体液中においてHAp薄膜の膜厚が増加することを確認し、生体中において成長する可能性があることを明らかにしている。

最後に実用化に向けたHAp/Ti代替材料の試作を行い、十分実用可能であることを示している。

第3章においては太陽電池など半導体として用いられるSi材料への高密着DLC被膜形成法の開発についてまとめている。DLC薄膜は、硬質薄膜であるため内部応力が高く、また炭素間の結合が化学的に安定であるため結合力が生まれにくい理由から、ほとんどの基材と密着性が悪いという問題点がある。そのため薄膜と材料との間に中間層を形成することが一般的とされている。PLD法を用いる中間層の形成では、A. A. Voevodinらが提案したPLD-MS(magnetron sputtering)法があるがマグネトロンのような装置が必要な上、ターゲットをスパッタするためにアルゴン等の不活性ガスを導入する必要があり、膜中に不活性ガス種が混入する恐れがあった。本研究では中間層を形成する方法を工夫しPLD法のみで中間層及びDLC薄膜を作製する方法を提案している。具体的にはグラファイト(C)粉末とSi粉末を異なる比率で混入したSi-Cターゲットを用いてSiC中間層を形成し、その方法で作製した中間層上にDLC薄膜を作製する方法である。

まず、この方法で作製した中間層及びDLC薄膜に含まれるsp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>結合の有無を検討し、両方の膜においてターゲットのSi混入比率が高い(50%)程、sp<sup>3</sup>結合の割合が多くなることを見出した。その結果からDLC薄膜に含まれる結合が中間層に含まれる結合を反映していることを明らかにしている。さらに、Si混入比率の異なる各ターゲットで形成した中間層上のDLC薄膜の密着性を検討し、sp<sup>3</sup>結合を多く含むSi混入比率50%において高い密着性を示す事を実験的に証明している。

なお著者は、レーザー学会学術講演会第24回年次大会、平成17年電気関係学会関西支部連合大会にて優秀論文発表賞を受賞している。

以上、本論文で得られた成果は、学術的にも工学的にも極めて有益で、しかも、実用的な研究成果を示しており、博士(工学)論文として十分価値あるものと認定した。

氏 名	久 保 聡 子
学位の種類	博 士 (薬学)
学位記番号	薬 第 7 1 号
学位授与の日付	平 成 2 0 年 3 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	血管および気道平滑筋運動調節における proteinase-activated receptors ならびに硫化水 素の役割に関する研究
論文審査委員 (主 査)	教 授 川 畑 篤 史
(副主査)	教 授 松 田 秀 秋
(副主査)	教 授 市 田 成 志