

細胞接着性制御を目的とした酸素プラズマ処理の非晶質炭素膜への影響

Effect of oxygen plasma treatment for cell adhesion on hydrogenated amorphous carbon film

○河内 佑太(電機大) 荒船 龍彦(電機大) 野口 展士(電機大) 平栗 健二(電機大)

福井 康裕(電機大) 本間 章彦(電機大) 大越 康晴(電機大)

Yuta KAWACHI, Tokyo Denki University: Tatsuhiko Arafune, Tokyo Denki University:
 Hiroo Noguchi, Tokyo Denki University: Kenji Hirakuri, Tokyo Denki University:
 Yasuhiro Fukui, Tokyo Denki University: Akihiko Homma, Tokyo Denki University
 Yasuharu Ohgoe, Tokyo Denki University

Abstract: In our previous work, it was shown that cell adhesion strongly depended on C=O bond ratio of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films surface. Additionally, the C=O ratio was controlled by oxygen plasma treatment. In this paper, the effect of oxygen plasma treatment for a-C:H film structure was investigated. The film structure and surface conditions was analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In FTIR analysis, it was shown that sp^3 -CH_x (hybridization) spectrum of the film structure was changed at 5 minutes of the oxygen plasma. Besides, in XPS analysis of the a-C:H film analysis, C=O bond ratio was decreased at 5 minutes. On the other hand, after 5 minutes of the oxygen plasma, the film structure was changed and C=O bound ratio was decreased by oxygen plasma etching. As a result, it was observed that the ratio of C=O bound increased with keeping sp^3 -CH_x spectrum of the a-C:H film during the oxygen plasma treatment.

Key Words: amorphous carbon film,

1. 背景

近年では、医学、薬学、工学の複合した境界領域分野の技術が、人工心臓、人工歯根、人工関節などの高度医療を切り開いている。特に、新材料の創成による生体材料への応用が医療技術の進歩を飛躍的に向上させている⁽¹⁾。その中の一つである炭素系材料の a-C:H (hydrogenated amorphous carbon)膜は、高硬度、耐腐食性、耐摩耗性、摺動性に優れた特性を有する。その構造はダイヤモンドの sp^3 構造とグラファイトの sp^2 構造が混成したアモルファス構造を成している。この2つの結合比率および膜中の水素含有量は、a-C:Hの物性値を決定する重要な要素である⁽²⁾。また、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やPVD (Physical Vapor Deposition) 法などに大別される成膜手法は数多く、a-C:Hの物性は、成膜手法に大きく依存する。そのため、各種成膜手法や成膜条件によって、抗血栓性、細胞親和性、抗菌性など様々な種類の a-C:H 膜が報告され、医療材料として注目を集めている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

これまでの研究では、異なる手法で任意に成膜された a-C:H 膜において、細胞接着性と a-C:H 膜表面に形成された C=O 結合の割合に、間に強い相関性が得られている。また、これらの a-C:H 膜表面に酸素プラズマ処理を一樣に施したところ、a-C:H 被膜表面において高い C=O 結合比率の膜や、C=O 結合比率が低い a-C:H 膜いずれにおいても、a-C:H 膜表面の C=O 結合は 20%程度に収束した⁽⁶⁾。しかし、C=O 結合を制御する際の酸素プラズマ処理が、既存の a-C:H 膜の物性に与える影響について、十分な検討が行われていない⁽⁷⁾。

そこで本研究では、a-C:H 膜の細胞接着性の改善を目的とした酸素プラズマ処理について、a-C:H 膜の物性に及ぼす影響の観点から検討した。

2. 実験方法

2-1. 高周波プラズマ CVD

a-C:H膜の成膜手法として高周波プラズマCVD法を用いた。Fig.1に高周波プラズマCVD法の概略図を示す。本手法を用いて、Si基板表面に対してa-C:H膜の成膜をTable.1

の条件で行った。そして、これら a-C:H 膜表面について、高周波プラズマによる酸素プラズマ処理を Table.2 の条件で施した。

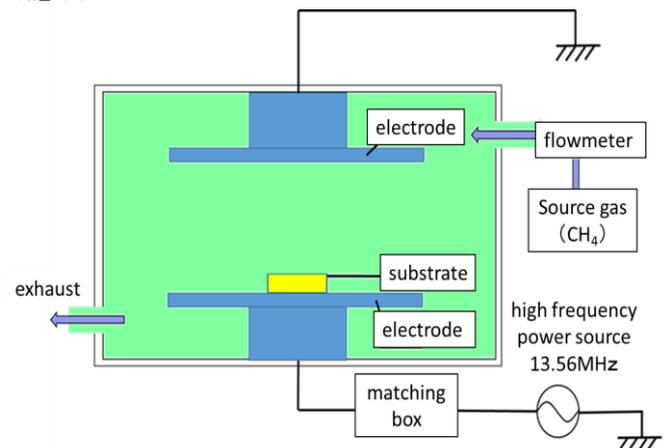


Fig. 1 Schematic diagram of a-C:H film deposition by r.f. plasma CVD methods.

Table 1 a-C:H film deposition conditions

Source gas	Methane gas (CH ₄)
Gas pressure [Pa]	100, 50, 10
Gas flow rate[sccm]	10
r f. plasma [W]	100
Film thickness [nm]	200

Table.2 Oxygen plasma treatment conditions

Source gas	Oxygen gas (O ₂)
Gas Pressure [Pa]	10
Gas flow rate [sccm]	10
r f. plasma [W]	100
Time [min]	0,0.5,1,3,5,10

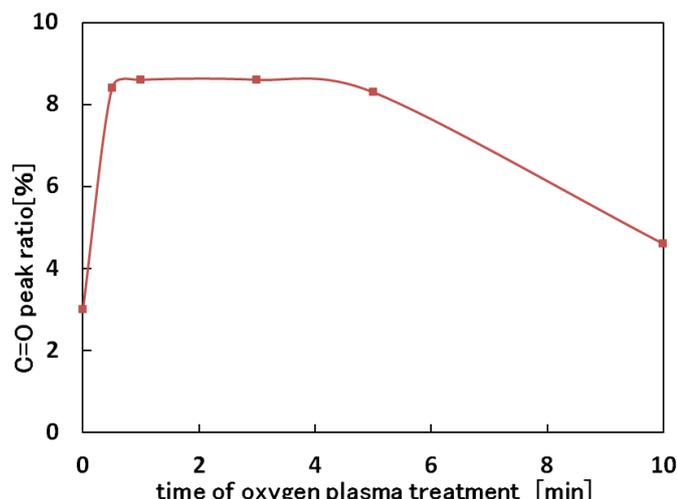


Fig. 2 Surface conditions of oxygen plasma treatment. (Pressure 50[Pa]). C=O bond ratio was determined by $(C=O \text{ peak}) / (C_{1s} \text{ peak})$ by using curve fitting of C_{1s} XPS peaks for C-C, C-O and C=O peak.

2-2. 分析方法

酸素プラズマ処理を施した a-C:H 表面について、XPS (X線光電子分光分析, 日本電子, JPS-9000MC) にて C=O 結合比率を測定した。また、FT-IR (フーリエ変換赤外分光分析, Jasco, FT/IR-4000) により、a-C:H の膜構造の変化として、 sp^3-CH_x に由来する赤外吸収スペクトルを測定した。これらの評価から、酸素プラズマ処理前後における a-C:H 膜について、表面分析および構造分析を行った。

3. 結果

CH_4 ガス圧力 50 [Pa] で成膜した a-C:H 膜に対し、酸素プラズマ処理を施した際の表面状態の変化を Fig.2 に示す (XPS 分析結果)。a-C:H 膜表面に形成される C=O 結合の比率が、酸素プラズマ処理を施すことで増加するが、酸素プラズマ処理時間 5min を境目に、C=O 結合比率の低下が確認された。

また、同様に、この a-C:H 膜について FT-IR 分析による sp^3-CH_x スペクトルを Fig.3 に示す。XPS 分析と同様に、酸素プラズマ処理時間 5min を境目にして、スペクトル形状が変化している。この CH スペクトルは sp^2-CH_x および sp^3-CH_x によって構成されているが、このスペクトル形状が変化することで a-C:H 膜の基本骨格となる sp^2 および sp^3 の結合比が変化し、これに伴って膜構造が変化していると考えられる。

これらの結果より、酸素プラズマ処理によって a-C:H 膜表面の C=O 結合が増加している間では、膜構造に変化は見られなかったが、C=O 結合の低下は、酸素プラズマ処理によって膜構造の変化が伴うことが確認された。

4. 考察

XPS および IR 分析の結果より、酸素プラズマ処理を施すことにより、a-C:H 膜表面は、酸素終端化されることで C=O 結合が増加する。一方、酸素プラズマに曝された a-C:H 膜表面は、酸素ラジカルと反応し、エッチングによる分解が進む。これに伴って、酸素プラズマ処理が進むにつれて、a-C:H 膜の骨格部分が経時的にエッチングされ、膜構造の変化が起るものと考えられる。

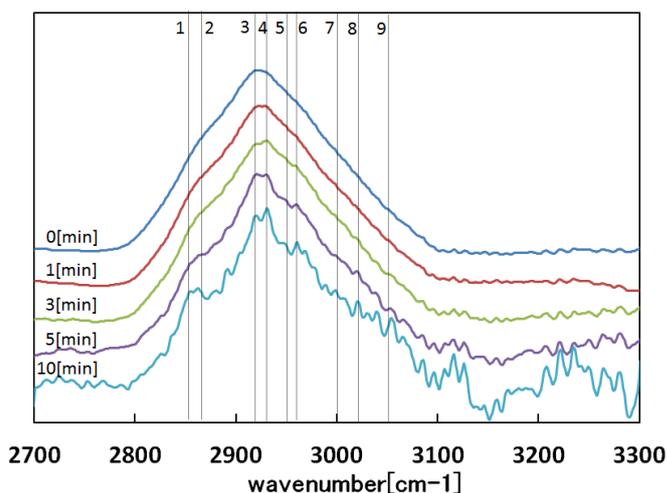


Fig. 3 FT-IR analysis of oxygen plasma treatment of a-C:H film for sp^3-CH_x spectrum. The spectrum was observed at sp^2-CH_x (line 1-4, 6) and sp^3-CH_x (line 5, 7-9) peak, respectively.

これらの結果から、酸素プラズマ処理を施すことにより a-C:H 膜表面の C=O 結合比率が増加する際、膜構造に変化は見られないが、酸素プラズマ処理のエッチングの進行に伴って、膜構造が変化するに伴って、C=O 結合比率が減少することが示唆された。

5. まとめ

本研究では、任意の非晶質炭素膜に対して酸素プラズマ処理を施し、酸素プラズマ処理が a-C:H 膜の物性に与える影響について検討した。その結果、a-C:H 膜の表面状態および基本構造について、XPS 分析および FT-IR 分析を行った結果、膜表面の C=O 結合の割合は、膜の構造状態 (C-H 結合) が初期状態から保たれている状況では、増加することが明らかになった。

参考文献

- (1) 平栗健二, 尾関和秀, 大越康晴, 中村挙子, 小松直樹, 長谷部光泉, 鈴木哲也, 炭素系材料の将来予測-2050年に向けて-, NEW DIAMOND vol.100, pp. 70-73, 2011.
- (2) A. C. Ferrari and J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical review B, vol.61, 14095
- (3) 斎藤秀俊 監修, DLC膜ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp224-231, 2006.
- (4) 平塚傑工, DLCコーティング技術と今後の動向, 素形材, vol.50, No.8, pp8-13, 2009.
- (5) 大竹尚登監修, DLCの応用技術, シーエムシー出版, 236, 2007
- (6) Mai Hibino, Yousuke Kimura, Yasuharu Ohgoe, Azran Azhim, Sadamitsu Masuko, Masanori Hiratsuka, Hideki Nakamori, Hidetoshi Saitoh, Kazuhide Ozeki, Kenji Hirakuri, Yasuhiro Fukui, Investigation of Relationship between DLC Film Deposition Methods and Surface Condition for Medical Applications, New Diamond Nano Carbons Conference 2012, p23, 2012.
- (7) 多田 晴菜, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, p82, 2013.