

グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御

東北大・金 研 岩 佐 義 宏、 筑波大・物理 神 田 晶 申

1. はじめに

グラファイトは、電気伝導度が極めて高いために半世紀以上にわたって多くの基礎・応用研究の対象となってきた。特に 2004 年に極めて容易なグラファイト超薄膜デバイスの形成方法が発見されて以降はゲート電圧によるキャリア密度の制御が可能となり、単層膜（グラフェン）において特異な量子ホール効果が観測されるなど、きわめてアクティブな研究分野を形成している。このような背景のもと、本研究では、グラファイト超薄膜を新規メゾスコピック系実現のための舞台と捉え、その 2 次元電子系のさまざまな環境における振る舞いを実験的に理解することを目的とする。特に、グラファイト超薄膜と超伝導体／磁性体との接合を形成して、電子、クーパー対、スピンの振る舞いを制御する。

2. 研究経過

劈開法によってグラファイト超薄膜を高ドーピングシリコン基板上に形成し、電子ビームリソグラフィ、真空蒸着、プラズマエッチングによって超伝導体、磁性体接合デバイスを作製した。その伝導特性を液体ヘリウム温度、希釈冷凍機温度で測定した。岩佐研究室との合同ミーティングにおいて、有益なアドバイスを多数受け、研究に反映させた。

3. 研究成果

超伝導体接合では、近接効果による超伝導電流をゲート電圧によって変調させることに成功した。超伝導電流は $\exp(-(T/T_0)^2)$ に比例して温度低下とともに急激に増加するが、これは従来の SNS 接合の振る舞いとは大きく異なり、電界遮蔽の影響を考慮しなければならないことを示唆している。また、超伝導電流のゲート電圧依存性を調べることによって、電子超伝導臨界電流がホール超伝導臨界電流よりも常に大きくなる「電子ホールの非対称性」を見出した。

磁性体接合では、非局所磁気抵抗測定を用いて、磁性体の磁化の向きに応じたスピン注入を観測した。スピンシグナル（磁性体電極の磁化が平行・反平行のときの非局所磁気抵抗の差）とグラファイトの面抵抗には線形の依存性があることを見出し、高橋・前川の理論（Phys. Rev. B 67, 052409 (2003)）との比較から、スピン緩和長が 8 ミクロンよりも十分に大きいという結論を得た。この長さは、他の材料（グラフェン含む）に比べてもきわめて長く、グラファイト超薄膜のスピンデバイス材料としての優位性を示している。

4. まとめ

今年度の研究で、グラファイト超薄膜におけるクーパー対、スピン伝導の基本特性を明らかにした。その過程で、岩佐研究室の方からいただいたコメントは大変有益であった。

今後は、さらにグラファイト自体の微細加工も組み合わせることで、グラファイト超薄膜のデバイス材料としての特徴を明らかにしていきたいと考えている。

5. 発表（投稿）論文

"Electron transport in thin graphite films: Influence of microfabrication processes", T. Moriki, A. Kanda, T. Sato, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Ootuka, Y. Aoyagi and K. Tsukagoshi, Physica E 40, 241-244 (2007).

"Gate-controlled superconducting proximity effect in ultrathin graphite films", T. Sato, T. Moriki, S. Tanaka, A. Kanda, H. Miyazaki, S. Odaka, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Physica E 40, 1495-1497 (2008).

"Coulomb Blockade Oscillations in Narrow Corrugated Graphite Ribbons", H. Miyazaki, S. Odaka, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Applied Physics Express 1, 024001 (2008).

"Inter-Layer Screening Length to Electric Field in Thin Graphite Film", H. Miyazaki, S. Odaka, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Applied Physics Express 1, 034007 (2008).

"Coulomb Blockade Oscillations in Patterned Ultrathin Graphite Films", S. Odaka, H. Miyazaki, T. Moriki, T. Sato, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, Y. Aoyagi, Jap. J. Appl. Phys. 47(1), 697-699 (2008).

"Superconducting proximity effect through graphene and graphite films", M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda, Journal of Physics Conference Series, in press.

"Observation of gate-controlled superconducting proximity effect in microfabricated thin graphite films", T. Sato, S. Tanaka, H. Goto, A. Kanda, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Journal of Physics Conference Series, in press.

「グラファイト超薄膜の超伝導近接効果」、神田晶申、塚越一仁、表面科学、印刷中

遷移金属ナノクラスターの構造と反応性に関する研究

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 村上純一

物質材料研究機構・ナノ有機センター

三木一司

1. はじめに

これまでの生体酵素、金属・金属化合物ナノクラスターに関する研究から、ナノクラスターにはバルクの物質には見られない特異な触媒活性を有するものがあることが分かってきた。このことはこれらのナノクラスターを基板に担持することにより従来の触媒にはない特性を有する高機能不均一系触媒を創製できる可能性があることを示している。我々の研究グループでは現在担持タングステンナノクラスターに着目し研究を実施している。最近の研究から、基板に担持したタングステンナノクラスターには、従来のバルク金属には見られない窒素分子 (N_2) 活性機能があることを見出した。本研究では、その担持タングステンナノクラスター上における N_2 の反応について実験を行い、担持ナノクラスターの触媒活性を明らかにし、さらにその触媒活性の起源をクラスターと分子の相互作用についての計算等から明らかにすることを目的とした。今年度は特に N_2 を生物が利用できる形:アンモニアに変換する「窒素固定」に注目して研究を行った。自然界では、根粒細菌の金属酵素ニトロゲナーゼによって行われている。この酵素の活性中心に存在する **FeMo** クラスタが重要な役割を果たしていると考えられており、このことはある種の遷移金属ナノクラスターは N_2 の活性化・水素化に有効であることを示唆している。しかし、それを検証する実験的研究はこれまでに行われていない。

2. 研究経過

高エネルギーキセノンイオンビームでタングステン板をスパッターすることによりタングステン 5 量体 (W_5) イオンを発生させ、サイズ選別、並進速度冷却の後、アルゴンイオン衝撃して欠陥を作った高配向グラファイト (HOPG) 基板上にソフトランディングさせた。担持されたクラスターに室温で N_2 を吸着させた後それを水素ラジカルあるいは水素分子に曝し、反応の様子をX線光電子分光法 (XPS) で調べた。

3. 研究成果

まず、比較のために調べたタングステンのバルク表面に吸着された N_2 について調べた。 N_2 はバルク表面に原子状、また、低温では分子状で吸着されるが、これら水素ラジカルに曝しても水素化反応に基づく XPS スペクトルの変化は観測されなかった。一方、タングステン 5 量体 (W_5) に室温で吸着させた N_2 を水素ラジカルにさらすと、XPS スペクトルの形が大きく変化するのが観測された。これは W_5 上の分子状 N_2 ($\alpha\text{-}N_2$) が水素化されたことを示しており、このことから $\alpha\text{-}N_2$ は活性化された吸着種であることが分かった。この結果を理論的に裏付けるために W_5 に吸着した N_2 の構造を DFT 計算によって調べた。その結果、 W_5 上の $\alpha\text{-}N_2$ の N-N 結合距離は 1.26 Å、N-N 伸縮振動の振動数は 1260cm^{-1} (気相ではそれぞれ、1.09 Å、 2360cm^{-1}) と気相の値から大きく変化しており、確かに $\alpha\text{-}N_2$ は活性化されていることが確かめられた。

次に、 W_5 にあらかじめ水素原子を吸着させておき、それを室温で N_2 に曝し XPS スペクトルを測定した。このスペクトルは N_2 を単独で吸着させた $\alpha\text{-}N_2$ のものとあまり変わらなかったが、これを 380K まで昇温したところスペクトルの形が大きく変化するのが観測された。室温で W_5 に吸着させたアンモニアの XPS スペクトルとの比較から、昇温後のスペクトルは $\alpha\text{-}N_2$ が水素化されて生成した NH_2 そして (おそらくは) NH_3 によるものであると考えられる。一方、 $\alpha\text{-}N_2$ だけが吸着した W_5 を同じように 380K まで昇温してもスペクトルの形はほとんど変わらず、またさらに、 $\alpha\text{-}N_2$ はほとんど解離しないことが分かった。以上の結果は、担持 W_5 上では、ニトロゲナーゼ活性中心の **FeMo** クラスタで起きると考えられているような、分子状 N_2 の活性化・水素化が起こることを示している。

4. まとめ

基板に担持したタングステンナノクラスターに吸着した $\alpha\text{-}N_2$ と水素原子が 400K 程度の昇温により反応し、窒素分子の還元が起こることが明らかとなった。今後、この反応がマイルドな条件化で可能であることを明らかにしていきたい。

5. 発表 (投稿) 論文

“Low-temperature Formation of Nitrous Oxide, Mediated by Supported Tungsten Nanoclusters”, W.Yamaguchi and J.Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(2007).6102-6103.

新物質開発に向けた遷移金属クラスターの物性と反応性の解明

豊田工大・クラスター研 近藤 保、寺寄 亨、市橋正彦、安松久登
東北大・金研 川添良幸、P. Murugan

1. はじめに

原子レベルでの物質設計を効率よく行なうための指針として、クラスターの物性・反応性の計測およびそのような性質の発現機構の解明は不可欠である。実際に、構成原子数(サイズ)が100程度以下のクラスターは、物性および反応性が構成原子の関数として特徴的に変化することが様々な実験によって見出されており、この全体を取り扱う理論構築は科学的にも興味深い問題である。我々はサイズ選別した気相クラスターおよび担持クラスターの物性・反応性を実験的に研究するとともに、その実験結果を解明するために密度汎関数法を用いた理論的考察を行ってきた。ここでは特に、(1) Si 表面に担持された白金クラスター Pt_n の幾何・電子構造、および(2) コバルトクラスターイオン Co_n^+ に対するメタノール分子 CH_3OH の吸着構造に関して報告する。

2. 研究経過

豊田工大・クラスター研の装置を用いて実験を行ない、ここで得られた結果を解釈するために、東北大・金研のスーパーコンピューターを用いて計算を行なった。

(1) サイズの揃った Pt_n^+ を超高真空中でSi(111)-7×7表面に担持し、担持された Pt_n の電子状態を走査型トンネル顕微鏡(STM)で観測した。このSTM像からは Pt_n がSi表面上で2次元的な平面構造をとっていることが示唆された。このような Pt_n のSi表面への担持による構造変形および担持された Pt_n の電子構造を解明するために、密度汎関数法(VASP)を用いて、効率よく構造最適化計算を行なった。

(2) 高真空中で生成した Co_n^+ にメタノール蒸気を吸着させ、 $Co_n^+(CH_3OH)_m$ を生成した。質量選別された $Co_n^+(CH_3OH)_m$ に波長可変赤外レーザーを照射し、解離生成した $Co_n^+(CH_3OH)_{m-1}$ を質量選別器により検出した。赤外レーザーの振動数が $Co_n^+(CH_3OH)_m$ の振動数に等しい場合に、 $Co_n^+(CH_3OH)_m$ が光を吸収し、解離する。したがって、測定された赤外光解離スペクトルに現れるピークは主に $Co_n^+(CH_3OH)_m$ に由来したものになる。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて $Co_n^+(CH_3OH)_m$, $Co_n^+(CH_3OH)_{m-1}(CH_3)(OH)$ などの構造を精度よく求めた。基底関数としては6-311G+(d,p)を用い、交換・相関汎関数にはBPW91を用いた。このようにして求めたクラスターの振動数を計算し、スペクトルとの比較を行なった。

3. 研究成果

(1) 計算では、平面構造および立体構造の Pt_n ($n = 10, 30$)をSi(111)-7×7表面から0.25 nm離して配置し、最急降下法により局所安定構造を得た。Si(111)-7×7表面の下には4層のスラブ層を配し、最下層を水素原子で終端した。また、Si(111)-7×7表面の単位格子を周期とした境界条件を課した。図1に担持された Pt_{30} の局所安定構造および初期構造からの電子密度変化を示す。計算によって求めた担持 Pt_{30} の平面構造では、全体の直径および高さが実験値をよく再現している。また、Pt上の電子がPt-Si間へ移動して結合を生じており、これにより、白金原子当たり1.5 eVの安定化が起こっている。

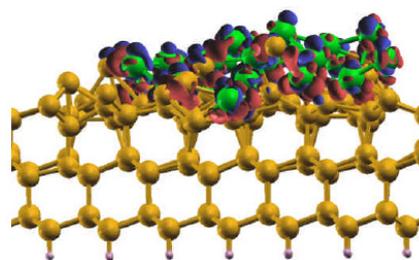


図1: Si(111)-7×7表面に担持された Pt_{30} の局所安定構造および電化密度。青および赤の領域は、担持前後の電荷密度変化が $+2.2 \times 10^{-20} \text{ C nm}^{-3}$ および $-2.2 \times 10^{-20} \text{ C nm}^{-3}$ の領域を示す。緑色の球はPt原子を、黄色の球はSi原子を示す。

(2) 実験で得られた $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m=1-3$)の赤外光解離スペクトルでは 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動による強いピークと、 3000 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動による比較的弱いピークが観測された。一方、 CH_3OH 分子間の水素結合に基づくピークは観測されなかった。これは、 CH_3OH 分子間には水素結合が形成されておらず、すべての分子が Co_2^+ に直接吸着していることを示している。密度汎関数法を用いて吸着構造を求めたところ、分子状吸着種と解離吸着種の2つの異性体構造が得られた。エネルギー的には解離吸着種のほうが分子状吸着種よりも安定である。また、実験では Co_2^+ に対してメタノールは3分子までは吸着するが、4分子以上はほとんど吸着しないことから、 $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$ は解離吸着種 $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3)(\text{OH})$ として閉殻構造を取っているものと考えられる。計算によって得られた振動スペクトルは実験結果をよく再現しており、このような解離吸着種から脱水素反応が進行すると推測される。

また、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ ($n=3-6$)の赤外光解離スペクトルにおいても 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動励起による解離極大が観測された。密度汎関数法により構造を求めたところ、分子状吸着種 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ と解離吸着種 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ が異性体として存在することがわかった。エネルギー的には、分子状吸着種よりも解離吸着種の方が安定である。これらの OH 伸縮振動の振動数は、実験で観測されたピークの広がりの中に含まれることがわかった。吸着した CH_3OH からの脱水素反応はメチル基(CH_3)内の2つの水素原子の脱離によることが報告されており、この反応は $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ を経由して進行するものと推測される。

さらに、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ から $\text{Co}_n^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ への構造変化を裏付けるために、これらの構造間のエネルギー障壁を求めた(図2参照)。 Co_3^+ では最もエネルギー的に最も低い経路においても、その遷移状態のエネルギーは始状態($\text{Co}_3^+ + \text{CH}_3\text{OH}$)よりも高い位置であった。一方、 $\text{Co}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ では、3量体の場合に比べて、低いエネルギー障壁を経由して $\text{Co}_4^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ へ到る経路が存在することがわかった。また、この構造変化は Co_n^+ の hollow サイトではなく、bridge サイトを経由して進行することも明らかになった。

4. まとめ

Si(111)- 7×7 表面に担持された Pt_n は2次元的な平面構造をしており、Pt-Si 結合が生じていることが計算によって確かめられた。これは、実験で観測された STM 像をよく再現している。一方、 Co_n^+ 上で CH_3OH 分子は CH_3 と OH とに解離して吸着することが計算から示唆された。これは実験的に測定された赤外光解離スペクトルをうまく説明する。

5. 発表(投稿)論文

[1] “Infrared Photodissociation Spectroscopic Approach to Structures of Methanol-Adsorbed Cobalt Cluster Ions”, S. Hirabayashi, R. Okawa, M. Ichihashi, Y. Kawazoe and T. Kondow, J. Chem. Phys, in preparation.

[2] “Infrared Photodissociation of Molecule-Adsorbed Cobalt Clusters —Vibrational and Electronic Transitions”, M. Ichihashi, S. Hirabayashi, and T. Kondow, The Second General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Japan, January 2008.

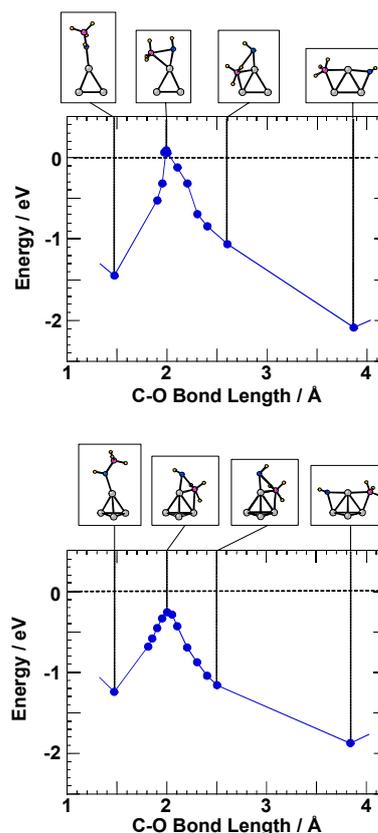


図 2: $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})$ (上) および $\text{Co}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})$ (下) のポテンシャルエネルギー曲線。

Pt/Fe(111)人工格子中のFe単原子層の構造と磁性-RBS法による評価

山口大・院理工 中山 則昭・麥田 雄一 東北大・金研 永田 晋二

1. はじめに

単原子層に相当する膜厚のPtとFeの交互蒸着による垂直磁化L1₀-PtFe合金薄膜の作製や、Fe/Pt多層膜の熱処理によるPtFe合金膜の研究が多数報告されている。これらのほとんどが、fcc-[100]配向した薄膜に関する研究である。これに対し、fcc-[111]配向した多層膜については、1980-90年代に磁気異方性や光磁気記録特性に関する研究が報告されているものの、以後余り進展がみられていない。本研究では、Fe層を単原子層に相当する厚さとし、良質な[111]配向Pt/Fe人工格子を作製し、構造評価と磁化測定を行なうことを目的とした。試料作成中に、単原子層相当の膜厚を水晶振動子膜厚計でモニターし制御しているが、RBS法によるFeの原子密度の正確な評価を行い、X線回折パターンを解析するための基礎データとした。

2. 研究経過

山口大学において、超高真空電子ビーム蒸着装置を用いて作製した試料について、東北大学金属材料研究所において、RBSスペクトルの測定を行なった。Fe層を単原子層に相当する膜厚とし、Pt層の厚さを1-8原子層とした一連の試料[Fe(1ML)/Pt(nML)]₄₀/Au(111)を作成した。バッファ層をAu[111]一軸配向膜とすることにより比較的良質な構造を有する試料を得た。RBSスペクトルは、2MeV-He⁺⁺イオンビームを用い直入射法で測定した。

3. 研究成果

Fig. 1に典型的な測定の例を示した。Pt2原子層(2ML)とFe1原子層(1ML)を交互に積層した試料のRBSスペクトルおよびXRDパターンである。RBS法により評価した、PtとFeの面原子密度は 1.06×10^{17} および $7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ であり、設計値 1.17×10^{17} および $6.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とほぼ一致した。 θ - 2θ scan-XRDパターンには、基本反射の3倍周期の超格子反射が現れている。また、試料へのX線入射角 α を固定して測定した 2θ scan-XRDパターンから、超格子反射の面内方向への広がり逆格子原点からの見込み角 6° 程度の半値幅であると言える。強度解析の結果からは、組成変調による超格子の形成が示唆された。

4. まとめ

RBS法とX線回折を併用した金属人工格子膜の構造評価は、非破壊的な評価手法として重要である。構造解析の結果に基づき、磁気的性質の詳細な検討を行っていく計画である。

5. 発表(投稿)論文

“Structural and Magnetic Properties of Pt/Fe(111) Multilayered Films containing Monolayer-thick Fe Layers”, N. Nakayama, H. Tanabe, A. Satoh, Y. Mugita, A. Nakatsuka, S. Nagata and Y. Ueda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 33 (2008) to appear

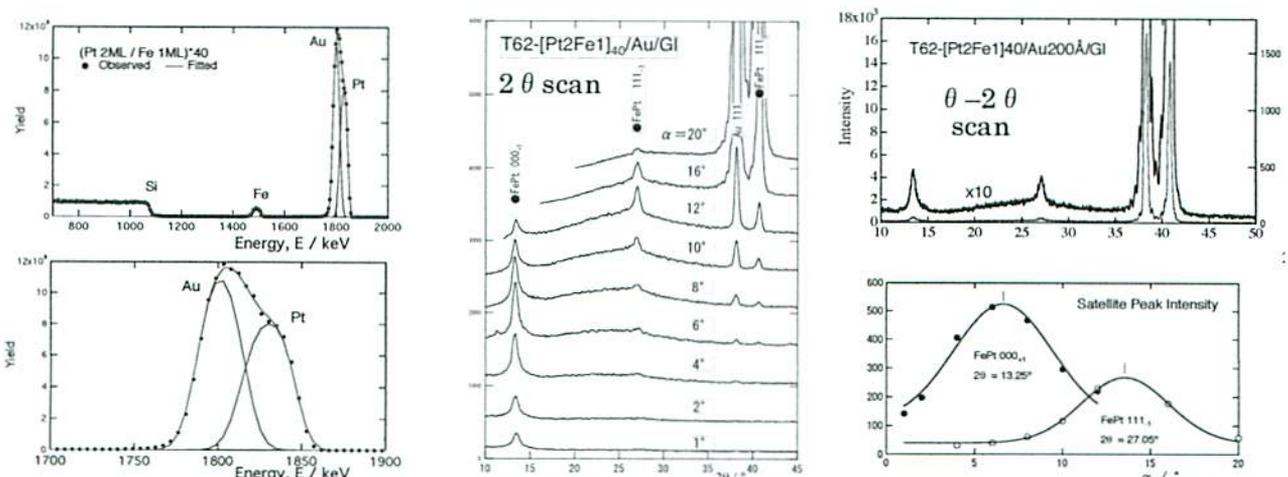


Fig.1 RBS spectrum and XRD patterns of [Pt(2ML)/Fe(1ML)]₄₀/Au(111)/glass multilayer

酸化物薄膜における温度傾斜コンビナトリアル法による酸素欠損量制御

東京大・新領域 Hwang, Harold Yoonsung、須崎友文、Song, Jong Hyun、
津田俊輔、小塚裕介、中山元志、矢嶋起彬

1. はじめに

酸化物において酸素欠損は最も導入されやすい欠陥であり、その影響は物性に敏感に現れる。それにもかかわらず、現在酸化物薄膜作製において、酸素欠損量制御は厳密にはされていないのが現状である。本研究では、典型的なペロブスカイト型酸化物である SrTiO_3 を用いて薄膜を作製し、成膜条件を精密に制御することで薄膜の構造、物性の系統的変化を調べた。特に、酸素欠損によりドーピングされたキャリア濃度が 10^{18} cm^{-3} 程度の、金属絶縁体転移近傍でのキャリア濃度制御を目的とした。

2. 研究経過

薄膜作製手法は複合酸化物に適した、パルスレーザー堆積法を用い、基板の温度、酸素圧の精密な制御のもと成膜した。薄膜評価法としては、成膜中その場観察のできる反射高速電子線回折、成膜後はエックス線回折、ラザフォードバックスキュタリングを用いた。また、四端子法を用い電気抵抗測定、ホール測定を行い、キャリア濃度と電子の移動度を見積もった。これらの情報から、成膜条件と薄膜の構造、輸送特性の系統性を調べた。

3. 研究成果

成膜中の酸素圧を一定に保ち、基板温度を変化させ、反射高速電子線回折により成長モードの変化を観察したところ、2次元成長から3次元成長する直前の温度において理想的な2次元成長が得られた。この温度領域では、基板表面での吸着原子が結晶化する時間と、酸化される時間がほぼ等しい。ゆえに、それ以上の温度では金属的伝導を示す縮退半導体、それ以下の温度では絶縁体となる。これに基づき、成長モードの変化する温度付近において精密に温度制御することで、 10^{19} cm^{-3} 程度の低キャリア濃度で、低温で $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を持つ SrTiO_3 薄膜を作製することに成功した。

4. まとめ

本研究においては特に SrTiO_3 薄膜に焦点をあて、パルスレーザー堆積法により、成長モードと酸素欠損量、その物性変化を調べた。その結果、酸素欠損量制御により物性制御が可能であることが示された。これを用い、高温超伝導体など他の物質に用いることは応用上の観点から非常に重要であると考えられ、今後の課題である。

5. 発表（投稿）論文

“Growth mode control of the free carrier density in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ films” , A. Ohtomo and H. Y. Hwang, J. Appl. Phys. **102** (2007) 083704-1–083704-6.

“Polar Discontinuity Doping of the $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface” , Y. Hotta, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 236805-1–236805-4.

“Optically tuned dimensionality crossover in photocarrier-doped SrTiO_3 : Onset of weak localization” , Y. Kozuka, Y. Hikita, T. Susaki, and H. Y. Hwang, Phys. Rev. B **76** (2007) 085129-1–085129-6

プラズマ CVD によるチタニア膜の合成と歯科金属材料コーティングへの応用

東北大・歯 依田正信 東北大・歯 丸森亮太郎

東北大・金研 木村禎一

1. はじめに

現在、硬質レジン前装冠は、広く歯科臨床で応用されているが、その前装材料である硬質レジンと裏装金属間との接着耐久性は十分でなく、裏装金属上に機械的維持を併用しているのが現状である。そのため、レジンの築盛量が制限され、色調再現性にも問題がある。そこで、レジン-金属間の維持として、フレーム金属上に白色のセラミックス層 (TiO_2 層) を形成し、その上にレジンを築盛、重合することによって、硬質レジン前装冠の金属 - レジン間の化学的接着力が強化され、機械的維持が不要となれば、鑄造後の金属の厚さ調節も可能となり、色調再現性向上に非常に効果的である。この TiO_2 層の生成には電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) プラズマを利用する CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いた。この方法は、低温下で、1 時間に数 μm ~ 数 $10\mu\text{m}$ 程度の成膜速度を得られる。この ECR プラズマ CVD 法を利用して、硬質レジン前装冠のフレーム金属に、 TiO_2 層を比較的厚く、密着性よく成膜することが出来れば、金属 - レジン間の接着層としてばかりでなく、下地金属色を隠蔽するオペーク層も兼ねることとなり、色調再現にさらに有利である。

2. 研究経過

このような背景、目的から白色 TiO_2 層の合成条件、その条件による成膜速度の変化などを検討し、ECR プラズマ CVD 法による硬質レジン前装冠用金属として用いられている金銀パラジウム合金への TiO_2 層の成膜の可能性について基礎的検討を行った。実験では、 TiO_2 層の生成に特に影響を及ぼしやすいマイクロ波出力、基板温度、成膜圧力の検討を行った。

3. 研究成果

その結果、マイクロ波出力 2 kW、基板温度 500°C 、成膜圧力 3 または 5 Torr が、金銀パラジウム合金に用いる白色 TiO_2 層の成膜に適した条件であることを明らかにした。生成した膜の高倍率観察では、膜は直径数 100 nm 程度の球状粒子から構成され、さらに、球状粒子が連結して網目状のネットワークを形成していることがわかった。

4. まとめ

このような網目構造の内部にレジンを浸透させることができれば、レジンと TiO_2 層との密着性は飛躍的に向上し、優れた耐久性を持つことが期待される。しかし、レジンの粘度、 TiO_2 層との濡れ性などについてのさらなる検討が必要であると推察される。

以上本研究では、ECR プラズマ CVD 法による金銀パラジウム合金上への TiO_2 層の成膜を試み、色調、および表面構造の観点から、最適成膜条件を明らかにした。このような目的での TiO_2 層の合成に関する研究は従来報告されておらず、また、微小粒子から構成される特異な網目状膜を合成できたことから、レジン塗布用下地コーティングとして優れた材料および材料合成プロセスとして応用できることが期待される。

1. 発表 (投稿) 論文

“Preparation of TiO_2 coating on dental metal materials by plasma CVD”, R. Marumori, T. Kimura, N. Hayashi, M. Yoda, K. Kimura and T. Goto, *Interface Oral Health Science* 2007 (2007) 349–350

“プラズマ CVD 法による歯科金属材料への TiO_2 コーティング” 丸森亮太郎, 木村禎一, 後藤孝, 依田正信, 木村幸平, 粉体および粉末冶金 55 巻 5 号 (2008)