炭化水素系化学吸着単分子膜の四フッ化炭素プラズマ処理による撥水性単分子膜の作製*

馬 暁 媛** 小 川 一 文*** 須 崎 嘉 文†

Preparation of Water-Repellent Monomolecular Films by CF₄ Plasma Treatment on Hydrocarbon Monolayers

Xiaoyuan MA, Kazufumi OGAWA and Yoshifumi SUZAKI

Hydrocarbon monomolecular films were prepared on a glass slide with a chemical adsorption technique. Water-repellent fluorocarbon monomolecular films were prepared by CF₄ plasma treatment on the chemically adsorbed hydrocarbon monomolecular films. However, the monomolecular films were usually removed by sputtering when the CF₄ plasma was treated, because CF₄ plasma contains ions of the fluorocarbon fragments, not only its radicals. Therefore, fluorocarbon ions were removed from the plasma by mesh connected to the earth, and then only fluorocarbon radicals were used for treatment in order to prevent the monomolecular film from being removed. Fourier-transform infrared reflection absorption spectroscopy (FTIR-RAS) revealed that the hydrocarbon groups or hydrogens of the hydrocarbon monomolecular film were substituted with fluorocarbon or a fluorocarbon radical. In addition, the water drop contact angle of the film slightly increased by the treatment. It was demonstrated that water-repellent monomolecular films can be prepared by CF₄ plasma treatment on hydrocarbon monolayers. Thus, the plasma treatment technique may be useful into preparing the highly durable fluorinated monomolecular films with the cross linkage inter adsorbed molecules in the monolayer films.

Key words: chemically adsorbed monolayer, chemical adsorption, plasma treatment, water drop contact angle, monomolecular film

1. 緒 言

化学吸着単分子膜^{1)~4)}とは、基材の表面に分子を一層並べて化学結合させて作製した膜のことであり、膜厚は約1~2 nmである。目的に応じて、吸着剤分子を合成し、その分子を基板に化学吸着することで作製できる。吸着剤分子において、基板との反応側を活性部位といい、炭化水素鎖を介して膜表面側に機能部位となる官能基を結合させている。この機能部位に特定の官能基を組み込むことで、いろいろな機能を持った単分子膜を作製できる。例えば、機能部位にフッ化炭素基をつけると、撥水・撥油性の機能をもつ単分子膜を作製できる。炭化水素鎖の長さはC₂~C₂₅であり、用途によって使い分けされる。また、単分子膜の特徴は、基板と共有結合をしていることであり、結合力は約1 ton/cm²である。通常、この機能部位の官能基は、必要とする機能に応じて選び、吸着剤分子に最初から組み込んでおく必要がある。しかしながら、もし単分子膜を作製した後に、この官能基を取り換えたり、追加したりすることができれば、化学吸着単分子膜の応用範囲が広がると期待できる。

本研究では、ガラス基板上にまず炭化水素系化学吸着単分子膜を作製し、その後、表面を四フッ化炭素(CF₄)プラズマ処理することにより、炭化水素基の水素原子をフッ素またはフッ化炭素基で置換することによって、撥水性単分子膜を作製する方法について検討した。図1に、ガラス基板上に作製した炭化水素系化学吸着単分子膜の水素をフッ素に置換する行程の模式図を示す。化学吸着単分子膜の表面にプラズマ処理を施すと、プ

Fig. 1 Schematic diagram of substitution with fluorine or fluorocarbon radical on the hydrocarbon monomolecular film

ラズマ中のイオンのスパッタリングにより単分子膜が取れてしまう。そこで本研究では、接地したアルミニウム製のメッシュで単分子膜のついたガラス基板を覆うことにより、プラズマ中のイオンをトラップし、フッ素あるいはフッ化炭素ラジカルを主に用いて処理した。置換の状態は、赤外線吸収スペクトルおよび水滴接触角の測定で評価した。

2. 実験方法

2.1 炭化水素系化学吸着単分子膜の形成

ガラス基板上に、炭化水素系化学吸着単分子膜を形成する。使用した化学吸着剤分子は、オクタデシルトリメトキシシランであり、炭素鎖の炭素数は18個である。C原子の数が大きいほど基板から機能部位までの距離が長くなることで、基板の効果が低減され機能部位の性質が大きく出現する。そこで、接触角の変化を大きくするため、できるだけC原子が多い吸着剤を用

* 原稿受付 平成29年8月6日

掲載決定 平成29年10月17日

** 学生会員 香川大学大学院 (香川県高松市林町 2217-20)

*** 香川大学工学部 (香川県高松市林町 2217-20)

† 正会員 香川大学工学部

Table 1 Composition of chemical adsorption solution

Purpose	Reagent name	Concentration	Volume
Adsorbent	octadecyltrimethoxy-silane	0.1 M	7.5 mL
Solvent	Aqua solvent G-21	-	150 mL
Solvent	Chloroform	-	7.5 mL
Catalyst	Tetrachlorosilane	0.01 M	1.5 mL

Fig. 2 Molecular formula of adsorbent; octadecyltrimethoxysilane

いた。表 1 に、調製した化学吸着液の組成を示す。また、吸着剤分子の分子構造を図 2 に示す。

はじめに、スライドガラス（松波硝子工業製白板ガラス，S1111，76 mm×26 mm，厚さ 0.8 mm～1.0 mm，表面粗さ 4 nm 以下）をクロロホルム，アセトン，エタノールでそれぞれ 5 min 超音波洗浄した。続いて，RF 電源（13.56 MHz）を用いた酸素プラズマ処理（ガス流量；12 sccm，ガス圧力；5 Pa，RF 電力；250 W，5 min）を行った後，純水に 10 min 浸した。酸素プラズマ処理によってガラス基板表面がクリーニングされ，続く純水処理によって，ガラス基板表面にヒドロキシル基（-OH）が並び，親水化される。その後ガラス基板を化学吸着液に 1 h 浸漬し化学吸着した。化学吸着剤分子の反応部位であるトリメトキシシリル基（-SiOCH₃）は，化学吸着液中やガラス基板に付着していた微量な水分によって脱アルコール反応を起こし，シラノール基（-SiOH）に変化する。そして，ガラス基板表面に接触した化学吸着剤分子は，シラノール基と基板表面のヒドロキシル基とが脱水反応を起こして，シロキサン結合（-O-Si-O-）を形成する。さらにその後に，隣接したシラノール基同士が脱水縮合反応を起こし，シロキサン結合を形成する。このように化学吸着剤分子がガラス基板，または，隣接した化学吸着剤分子同士と共有結合することによって化学吸着単分子膜を形成した（図 1 左側）。吸着処理後は，ガラス基板を取り出し，エタノールですすぎ洗った後，大気中で 24 h 保管した。以上の形成条件によって，一様な化学吸着単分子膜が形成できることが確認されている⁵⁾。

2.2 CF₄ プラズマによる表面処理

ガラス基板上に形成した炭化水素系化学吸着単分子膜の表面に CF₄ プラズマ処理を行った。図 3，および，図 4 に CF₄ プラズマ処理に用いた平行平板プラズマ処理装置（Samco 製，PC-300K）装置の概略，および，チャンパーの内部の概観をそれぞれ示す。チャンパー内部は直方体（382 mm（W）×356 mm（D）×212 mm（H））で SUS304 製である。排気系にはロータリーポンプを装備している。接地したチャンパー内部の床にガラス試料を置き，100 mm 上に設置した電極平板（340 mm（W）×230 mm（D）×6 mm（厚さ），アルミニウム製）に RF 電力（13.56 MHz）を供給し，両者の間にプラズマを発生した。しかしながら，この構造のプラズマ処理装置をそのまま用いて処理した試料の赤外線吸収スペクトルにおいては，単分子膜の C-H 結合に係る吸収ピークが全く見られなくなってしまう

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus of CF₄ plasma treatment Fig. 4 Photograph of experimental apparatus of CF₄ plasma treatment

Fig. 5 Photograph of aluminum mesh

た。このことから，ガラス基板上に形成した単分子膜がスパッタリングにより取れてしまったと判断できる。そこで，図 3 に示したように，接地したアルミニウム製のメッシュでガラス試料を覆うことにより，試料表面に加速されたイオンが衝突することを防止できると考え，処理実験を行った。図 5 に，メッシュの概観を示す。メッシュは厚さ 1.2 mm のアルミニウム製であり，図 5 に示したように，5 mm 間隔で丸穴φ3 mm を配置した。処理条件は，CF₄ ガス流量；6 sccm，CF₄ ガス圧力；5 Pa，RF 電力；5 W，処理時間；3 s～12 s とした。

2.3 単分子膜の評価

ガラス基板表面に形成した単分子膜の結合状態を調べるために，反射赤外線吸収スペクトル分析（FTIR-RAS，Thermo 社製，

Nicolet8700) による測定を行った。ガラス基板試料の裏面に金ミラーを配置し、入射角度は 80° 、照射領域はガラス基板試料の中央部 ($10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) とした。また測定は、窒素ガス雰囲気中において行い、500 回スキャン、入射面に対する偏光面の角度を 0° (p 偏光)、および、 90° (s 偏光) とした。

また並行して、試料表面の撥水性を評価するために水滴接触角の測定 (FACE 社製, CA-VP 型) を行った。純水を使用し、水滴量は $3\text{ }\mu\text{L}$ とした。ガラス基板の短い辺の中心線に沿って 8 mm 間隔で 5 か所測定し、平均値を求めた。

3. 結果と考察

3.1 水滴接触角測定結果

図 6 に水滴接触角とプラズマ処理時間の関係を示す。図中のプロットは平均値を示し、上下に標準偏差のエラーバーを示した。スライドガラスのみにおいては、水滴接触角は 31.1° であったのに対して、炭化水素系化学吸着単分子膜を成膜すると水滴接触角は 100.9° (プラズマ処理時間: 0 s) になった。さらに、RF 電力 5 W の CF_4 プラズマ処理を行うと、処理時間 3 s で水滴接触角は 102.8° に、また、処理時間 12 s では 106.2° まで増加した。水滴接触角が減少しなかったことから、 CF_4 プラズマ表面処理を行っても単分子膜が取れずに残っていることがわかる。このことは、接地したアルミニウムメッシュを用いることにより、プラズマ中のイオン成分をトラップできることを示している。さらに、 CF_4 プラズマ表面処理後、水滴接触角が増加したことから、炭化水素基の H 原子あるいは CH 基が、F 原子あるいは CF 基で置換されたことが推測できる。

3.2 FTIR-RAS 測定結果

図 7 に、 5 W でプラズマ処理した時のガラス試料の波数 1320 cm^{-1} ~ 1250 cm^{-1} の範囲の典型的な FTIR-RAS スペクトル測定結果を示す。図 7 の中で、破線は p 偏光のスペクトル、実線は s 偏光のスペクトルである。いずれの偏光の測定結果においても、プラズマ処理時間 6 s 、および、 12 s のスペクトルにおいて、 1275 cm^{-1} に C-F 振動のピークが新たに現れた。図 8 に、C-F 振動のピーク強度とプラズマ処理時間との関係を示す。図 8 中の実線は、p 偏光、および、s 偏光のピーク強度の平均値を示した。3 s のプラズマ処理によって C-F ピーク強度が増加し、6 s ~ 12 s の処理によってピーク強度がほぼ飽和したことがわかる。 CF_4 プラズマ処理前には無かった C-F 基が、プラズマ処理によって追加されたことがわかった。

Fig. 6 Relation of Water drop contact angle of the sample

Fig. 7 Typical FTIR-RAS spectra (1320 cm^{-1} – 1250 cm^{-1}) of the samples before and after CF_4 plasma treatment

Fig. 8 Relation between absorbance of the C-F peak and CF_4 plasma treatment time

図 9、および、図 10 に、波数範囲 3000 cm^{-1} ~ 2820 cm^{-1} の典型的な FTIR-RAS スペクトルの測定結果を示す。図 9 は s 偏光、図 10 は p 偏光のスペクトルである。いずれのスペクトルにおいても 2850 cm^{-1} 、および 2924 cm^{-1} に C-H_2 の伸縮振動のピークがみられた²⁾。図 11 に、図 9、および、図 10 で見られた C-H_2 の振動ピーク強度をまとめて示す。図中の実線は平均値を示した。s 偏光においては、 CF_4 プラズマ処理後の C-H_2 の伸縮振動のピーク強度が増加した。反対に、p 偏光においては、 CF_4 プラズマ処理後のピーク強度が減少した。また平均値については、プラズマ処理後もほとんど変化がないことがわかった。s 偏光の測定においては、入射面に垂直な方向の分子振動を検出できる。したがって、ピーク強度が増加したのは、膜中で傾いていた吸着単分子の炭化水素鎖が CF_4 プラズマ処理によって垂直方向に起き上がってきて、その結果、吸着単分子中の C-H_2 が水平になり、s 偏光の測定においてはその振動を検出したのではないかと推測できる。また同様の理由によって、p 偏光の測定においては C-H_2 振動の吸収ピーク強度が反対に減少したといえる。またしたがって、平均値についてはあまり変化しなかったといえる。

Ogawa ら³⁾は、PTS (Propyltrichlorosilane) を混合した吸着液を用いて化学吸着単分子膜の作製を行っている。この実験において、用いる PTS の濃度を変化させることによって、混合単分子膜中の長鎖分子の基板面に対する角度が 90° 付近まで増

Fig. 9 Typical FTIR-RAS spectra (3000 cm^{-1} – 2820 cm^{-1}) of the samples before and after CF_4 plasma treatment. (S-polarization)

Fig. 10 Typical FTIR-RAS spectra (3000 cm^{-1} – 2820 cm^{-1}) of the samples before and after CF_4 plasma treatment. (P-polarization)

加することを見出している。さらにそれに伴い、s 偏光で測定した FTIR スペクトルの C-H₂ の伸縮振動のピークが増加したことを報告している。これは、本研究の結果と同様の結果であり、 CF_4 プラズマ処理に伴って、単分子膜中の分子が垂直方向に起き上がるという推測を裏付けるものである。また、Ogawa ら⁶⁾は、本論文と同様のガラス基板上の化学吸着単分子膜に対して電子線照射を行った。この際、ラジカルの発生によって隣接する化学吸着単分子の間で架橋が起きることを報告している。このように隣接する化学吸着単分子どうしが架橋することによって、傾いていた化学吸着単分子膜が垂直方向に起き上がると考えられる。本研究においても、同様にラジカル照射によって化学吸着単分子膜が垂直方向に起き上がってきたことに起因して、隣接する化学吸着単分子間が架橋していることが推測できる。

さらに、図 9、および、図 10 のいずれのスペクトルにおいても 2960 cm^{-1} 付近に C-H₃ の振動ピーク³⁾がみられる。この振動ピークについては、 CF_4 プラズマ処理 (6 s, 12 s) 後のピーク強度が減少した。図 12 に C-H₃ 振動のピーク強度の CF_4 プラズマ処理時間依存性をまとめて示す。図中の実線は平均値を示した。図 12 において C-H₃ の振動強度は、プラズマ処理時間の増加とともに減少している。C-F 結合が増加し、それに伴って、C-H₃ 結合が減少したことから判断すると CF_4 プラズマ処理によって膜中炭化水素鎖の H 原子あるいは、CH 基が脱離し、F 原子あるいは CF 基で置換されたと結論できる。また、このことが、膜の水滴接触角の増加につながったと考えられる。

Fig. 11 Relation between absorbance of the C-H₂ peak and CF_4 plasma treatment time

Fig. 12 Relation between absorbance of the C-H₃ peak and CF_4 plasma treatment time

4. 結 言

本研究では、ガラス基板上にまず炭化水素系化学吸着単分子膜を成膜し、その後、四フッ化炭素プラズマを用いて表面処理を施すことにより、機能部位をフッ化炭素基に置換しフッ化炭素化学吸着単分子膜を作製する方法を試みた。本研究の特徴は、ガラス試料を接地したアルミニウムメッシュで覆うことにより、試料表面にイオンが衝突することを防止し、被膜の損傷を低減したことである。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) ガラス基板の水滴接触角が 31.1° であったのに対して、炭化水素系化学吸着単分子膜を成膜すると水滴接触角は 100.9° に増加した。さらに RF 電力 5 W の CF_4 プラズマ処理を行った結果、処理時間 3 s で水滴接触角は 102.8° に、また、処理時間 12 s では 106.2° まで増加した。
- (2) FTIR-RAS スペクトルの測定結果において、プラズマ処理後、C-F 振動のピークが新たに現れた。3 s のプラズマ処理によって C-F ピーク強度が増加し、6 s～12 s の処理によってピーク強度がほぼ飽和した。反対に、C-H₃ 振動ピークが減少することがわかった。炭化水素単分子末端の CH₃ 基の水素を、主にフッ素またはフッ化炭素ラジカルで置換することができたといえる。
- (3) s 偏光で測定したスペクトルにおいて、プラズマ処理後、C-H₂ 振動のピーク強度が増加した。反対に、p 偏光で測定した C-H₂ 振動のピーク強度は減少した。これによって、化学吸着単分子膜中の単分子が基板に対して垂直方向に立ってきたことがわかった。

以上の結果より、炭化水素単分子膜の炭化水素基、中でも末端 CH_3 基の水素を、主にフッ素またはフッ化炭素ラジカルで置換することができたと結論できる。またその結果、本研究の方法により、化学吸着単分子膜の水滴接触角を増加でき、すなわち炭化水素系の単分子膜をフッ化炭素系の撥水性単分子膜に改変できることを実証できた。

本研究において、化学吸着単分子膜の官能基の一部を、物理処理により置換できたことは有意義である。この方法は、今後いろいろな表面特性をもつ化学吸着単分子膜を作製する際、新しい作製方法として期待できる。

参 考 文 献

1) M. Soga, S. Ikuta, S. Ozaki and K. Ogawa: Formation of Fluorocarbon Monolayers on Anodized Aluminum Plates by Vapor Phase Chemical

Adsorption Technique, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L581.
 2) K. Ogawa, N. Miho, H. Tamura and M. Hatada: Reactions of Chemically Adsorbed Monolayers Induced by Electron Beam Irradiation in Active Gas Atmosphere and Applications for the Preparation of Multilayers, Langmuir, **6** (1990) 851.
 3) N. Mino, K. Nakajima and K. Ogawa: Control of Molecular Tilt Angles in Oriented Monolayers Deposited by a Chemical Adsorption Technique and Application of the Monolayers as an Alignment Film, Langmuir, **7** (1991) 1468.
 4) M. Soga, T. Nakagawa and K. Ogawa: Preparation of a Polyacetylene Derivative Monolayer for Molecular Wire, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 3 (1996) 1908.
 5) N. Mino, K. Ogawa and A. Tanaka: Transmission Electron Microscopic Analysis of Chemically Adsorbed Monolayers, Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L734.
 6) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada: Reactions of Chemically Adsorbed Monolayers Induced by Electron Beam Irradiation in Active Gas, Langmuir, **6** (1990) 851.