プラズマ重合膜とその機能

稲垣 訓宏

Norihiro Inagaki, 静岡大学工学部

1. はじめに

グロー放電中にガス状となった有機化合物を吹き込むと、フィルム状のポリマーが得られる。プラズマ重合とよばれるこのポリマー合成法は、新しい薄膜製造法・表面処理法の一つとして利用されている。この重合法はグロー放電中に存在する数千度（電子温度）にも及ぶ電子・ラジカル・イオンの高エネルギーをポリマー生成の源とし、従来の重合法とは多少様子を異にしている。①官能基をもたない化合物からでもポリマーが生成する ②モノマーから直接基板表面に薄膜が析出する ③グロー放電状態を変えることによって、同一モノマーから性質を異にするポリマーが生成することなどが特筆すべき特徴である。

本稿ではプラズマ重合の基本的考え方と、二、三の機能性薄膜合成への試みについて述べることにする。

2. プラズマ重合から生成するポリマー

プラズマ重合では官能基をもたないメタン・エタンなどからでもポリマーが生成することはすでに述べた。この特徴はポリマー生成過程が通常の重合反応と異なっていることを予想させる。Yasuda ら¹⁾は十数種の化合物から生成したプラズマポリマーの元素組成を比較した。例えば、エチレンおよびアセチレンからのプラズマポリマーはそれぞれ $C_2H_{2.6}O_{0.4}$ 、 $C_2H_{1.6}O_{0.3}$ の元素組成であった。この元素組成は出発物質であるエチレン・アセチレンの元素組成 $C_2H_4 \cdot C_2H_2$ と異なっている。総じて、プラズマポリマーはモノマーの元素組成に比べ、水素含量が低く、少量の酸素を含んでいる。もしエチレンの二重結合の開裂によってポリマーが生成したとすると、

生成したプラズマポリマーの元素組成は末端基を無視できるとすればモノマーのそれと変わらないはずである。実験結果はプラズマポリマーの元素組成とモノマーのそれとの間に大幅な差が生じていることを示している。したがって、プラズマ重合では単に二重結合を経てポリマー鎖が成長するのではないと思われる。

さらに、Yasuda ら²⁾はビニル基をもつモノマーともたないモノマーのポリマー析出速度を比べた。重合速度定数に相当するプラズマ重合におけるポリマー析出速度定数を比べてみると、ビニル基の存在に関係なくほぼ等しい。例えば $CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_5$ のポリマー析出速度定数(k)=5.65 に対し $CH_3 \cdot CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$ では $k=4.52$ であり、 $CH_2=CH-CN$ の $k=5.71$ に対し $CH_3 \cdot CH_2-CN$ では $k=4.49$ となった。また、 $CH_2=CH \cdot CH_2NH_2$ では $k=2.86$ に対し $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$ では $k=2.5$ であった。以上の結果は、ポリマー形成についてモノマーの化学構造の影響は少ないことを示唆している。

3. プラズマポリマーの生成機構

プラズマ重合の特異な点を2.で述べたが、ではどんな経路でポリマー生成がなされているのであろうか。この問題はまだ完全に解明されたわけではない。しかし、フッ素化合物からのプラズマポリマーのESCA スペクトルは一つのヒントを与えているよう

稲垣訓宏 静岡大学工学部材料精密化学科 (432 浜松市城北3-5-1) 教授・工博
昭和41年静岡大大学院工学研究科修了、41年静岡大工学部助手、46年講師、49年助教授を経て60年より教授、53~54年ミズリー大学ローラ校(Prof. Yasuda)留学。専門はプラズマ重合、機能性薄膜、有機電子材料。
<趣味> テニス

である。

図1はテトラフルオロエチレン (TFE) およびパーフルオロメチルシクロヘキサン (PFMCH) からプラズマポリマーの ESCA (C_{1s}) スペクトルである³⁾。 C_{1s} スペクトルには両ポリマーの炭素鎖の微細構造がよく現われており、低エネルギー側より $\underline{CF}$, $\underline{CF-CF}_n$, $\underline{CF}_2$, $\underline{CF}_3$ 基と帰属される。これら炭素鎖単位の相対量はそれぞれ25%ずつであった。もし、TFE の二重結合、あるいは PFMCH のシクロヘキサン環の開裂によってポリマー鎖が生成したとすると、TFE からは $-(CF_2 \cdot CF_2)-$ 単位が、PFMCH からは $-(CF)_5 \cdot CF(CF_3)-$ 単位をもつポリマー鎖がそれぞれ生成するはずである。したがって、 C_{1s} スペクトルは TFE からのポリマーでは $\underline{CF}_2$ 単位が100%、PFMCH からのポリマーでは $\underline{CF-CF}_n$ 単位が14.3% (1/7)、 $\underline{CF}_2$ 単位が71.4% (5/7)、 $\underline{CF}_3$ 単位が14.3% (1/7) の構成を示すはずである。図1の結果はこの予想とは大幅に相違している。この C_{1s} スペクトルの結果を与えるには、ポリマー生成過程で C-F 結合の切断と、F 原子の再配列が起こらねばならない。

以上の結果から、プラズマ重合におけるポリマー生成過程を次のように推定することができる。グロー放電中に吹きこまれたモノマー分子はフラグメンテーションを受け、続いて再配列を経てポリマーが生成するのであろう。

すなわち、出発物質としてのモノマー分子はいったんフラグメンテーションを受けるので、生成したポリマー鎖を構成している原子の配列はモノマーのそれとはかなり変わってくることになる。言い換えれば、プラズマポリマーの化学構造はグロー放電中でモノマー分子がどのようにフラグメンテーションを受けるかに強く影響を受けることになる。したがって、機能性プラズマポリマーの合成はこのフラグメンテーションをいかに望む方向に導くかにかかっている。

4. プラズマ重合の反応規制

プラズマ重合におけるモノマーのフラグメンテーションの重要性を述べたが、このフラグメンテーションの程度はプラズマのエネルギーに深く関係することは

A: テトラフルオロエチレンからのプラズマポリマー
B: パーフルオロメチルシクロヘキサンからのプラズマポリマー

図1 ESCA (C_{1s}) スペクトル

もちろん、モノマーの化学構造にも関係が深い。

Yasuda⁴⁾ はプラズマエネルギーの尺度として、 W/FM パラメーターを提案している。ここで、 W は rf (radio frequency) 出力、 F はモノマー流量、 M はモノマー分子量であり、 W/FM 値はモノマー分子に与えられた見掛けの rf エネルギーを表わしている。高い W/FM 値でのプラズマ重合操作ではフラグメンテーションを激しく受けたポリマーが生成することになる。逆に、低い W/FM 値ではモノマーの化学構造を残したポリマーが生成する。

アクリル酸・メタクリル酸に代表されるカルボキシル基を有する化合物からのプラズマポリマーにはカルボキシル基の保有は難しい。これはカルボキシル基がグロー放電中で脱 CO , CO_2 反応を起こすためである。このフラグメンテーションは CO_2 を共存させた系でグロー放電を行なうと抑制することができる⁵⁾。もちろん低い電子温度でのプラズマを用いれば同様の抑制効果が得られる。

逆に、モノマー中の特定の基のフラグメンテーションに強い感受性を利用して反応規制が可能となる。メトキシ基のその感受性を利用したジメトキシジメチルシランからのジメチルシロキサン構造をもつプラズマポリマー合成がこの例である⁶⁾。これらの例はモノマーの選択の重要性を再認識させるものである。

5. モノマー混合系のプラズマ重合

3. で推定したプラズマポリマー生成経路から、2種のモノマーの混合ガスをグロー放電中に吹き込むと、混合物組成に依存した一種のコポリマーが生成するであろう。この予想は窒素/水蒸気/エチレンの3種混合物から親水性プラズマの形成によって確かめられた⁷⁾。疎水性表面を与えるテトラメチルシランと親水性表面を与えるアンモニアガスの混合物から得られたプラズマポリマーの表面エネルギーはアンモニア濃度の増加とともに $24 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ からほぼ直線的に $44 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ まで増加する⁸⁾。このように性質の異なる化合物の混合物を出発物質とすると、生成したプラズマポリマーの物性値を連続的に変化させることが可能となる。この手法は高機能性材料開発の際に有力となるであろう。

6. 機能性プラズマポリマー

6-1. 分離膜

膜の薄さを利用してプラズマポリマー膜を液体あるいはガス分離へ応用しようとする試みは数多い。古くは逆浸透膜⁹⁾、近頃ではガス分離膜、特に酸素富化膜への利用が盛んである。酸素富化膜には酸素と親和性の強いフッ素化合物¹⁰⁾、あるいは酸素透過速度の高いシリコン化合物¹¹⁾ をプラズマ重合の出発物質としている。これらの中には酸素と窒素の透過係数比が4近いものが得られている。

著者ら¹²⁾ はフッ素化合物にポリマーの凝集エネルギー密度を高めるためアンモニアガスあるいはメタンを混合した系からのプラズマポリマーを多孔質膜上に析出させた。この複合膜を用いると、酸素/窒素混合ガス(20% 酸素濃度)を酸素濃度約50%まで濃縮できる。

酸素富化膜の外に、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6からのプラズマポリマー膜を用いた K⁺ イオンの輸送¹³⁾、カンファーあるいはメントールからのプラズマポリマー膜による光学活性物質の分離¹⁴⁾ など特殊な機能をもつ膜が開発されている。

6-2. 化学センサ

窒素残基を有するプラズマポリマーは親水性表面となることは前に述べたが、この性質を発展させると、ふん囲気の湿度変化に対して表面抵抗が変わる。実際にはテトラメチルシラン/アンモニアガスの混合、あるいはビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシランなどの含窒素シリコン化合物からのプラズマポリマーをさらにメチルプロマイドで四級アンモニウム塩としたものが湿度センサ素子として効果が優れている¹⁵⁾。図

○：テトラメチルシラン/アンモニア混合ガスからのプラズマポリマー
△：ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシランからのプラズマポリマー

図2 プラズマポリマーの感湿特性

2はその一例を示したものであり、相対湿度20~90%の範囲で表面抵抗は $10^4 \Omega$ 程度変化する。応答も数秒以内に完結し、薄膜を感湿材として用いたため周期的に湿度変化を繰り返したときの表面抵抗のヒステリシスもほとんど無視できる。

6-3. 金属を含有するプラズマポリマー

官能基をもたない化合物からでも簡単にポリマーを得ることができるプラズマ重合の特徴を利用すると、有機金属化合物から金属を含有した特殊な機能をもつプラズマポリマーが得られる。テトラメチルスズを出発物質とした導電性ポリマー(導電率 $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁶⁾ あるいはプロパンガスに感応するプラズマポリマー¹⁷⁾ が報告されている。図3はその一例を示したものであり、プロパン濃度100~5,000 ppmの範囲で計測が可能である。

また、フタロシアニン化合物からは半導体的性質を示すプラズマポリマーの生成の報告もなされている¹⁸⁾。

図3 プラズマポリマーのプロパン感応特性

測定温度 ○ : 300°C

□ : 350°C

△ : 400°C

7. ま と め

プラズマ重合に対する基本的な考え方と、二、三の応用について紹介した。プラズマ重合は3次元橋かけしたポリマーの生成と、ポリマー薄膜の形成に特色がある。薄膜化、あるいは表面の特殊な機能発現に今後の研究の発展に期待がよせられている。高機能性プラズマポリマー薄膜の分子設計には、グロー放電中におけるモノマー分子の挙動の解明、プラズマ状態の計測、制御が是非とも不可欠である。これには化学以外に物理・電気分野との連携が必要である。

なお、リビング的に重合が進行するプラズマ開始重合、およびプラズマグラフト重合については紙面の関係でふれることができなかった。

文 献

- 1) H. Yasuda, C.E. Lamaze: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1519 (1973)
- 2) H. Yasuda, C.E. Lamaze: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1533 (1973)
- 3) N. Inagaki, T. Nakanishi, K. Katsuura: *Polym. Bull.*, **9**, 502 (1983)
- 4) H. Yasuda: *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **16**, 199 (1981)
- 5) N. Inagaki, M. Matsunaga: *Polym. Bull.*, **13**, 349 (1985)
- 6) N. Inagaki, M. Koyama: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**: 183 (1983); **22**, 2083 (1984)
- 7) H. Yasuda, C.E. Lamaze, K. Sakaoku: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 137 (1973); **19**, 2845 (1975)
- 8) N. Inagaki, K. Nejigaki, K. Suzuki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3181 (1983)
- 9) H. Yasuda C.E. Lamaze: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 201 (1973); **19**, 2157 (1975); **20**, 543 (1976)
- 10) P. Canepa, M. Nicchina, S. Munari: *Chim. Ind.*, **66**, 604 (1984); 寺田一郎, 梶山千里, 原口俊秀: 日本化学会誌, **1985**, 1889
- 11) M. Yamamoto, J. Sakata, M. Hirai: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2981 (1984); H. Nomura, P.W. Kramer, H. Yasuda: *Thin Solid Films*, **118**, 187 (1984)
- 12) N. Inagaki, H. Kawai: *Sei-i Gakkaishi*, **40**, T-337 (1984); *J. Memb. Sci.*, in press
- 13) S. Shinkai, M. Ishihara, O. Manabe, A. Mizumoto, Y. Osada: *Chem. Lett.*, **7**, 1029 (1985)
- 14) 水本 明, 高瀬三男, 長田義仁: *Polym. Prep. Jpn.*, **33**, 414 (1984)
- 15) N. Inagaki: *Thin Solid Films*, **118**, 225 (1984); *Appl. Surf. Sci.*, **24**, 163 (1985)
- 16) E. Kny, L.L. Levenson, W.J. James: *Thin Solid Films*, **85**, 23 (1981)
- 17) N. Inagaki, Y. Hashimoto: *J. Polym. Sci.*, in press
- 18) 鈴木慎一, 田坂 茂, 宮田清蔵: 高分子論文集, **41**, 493 (1984)