— プラズマ重合による — — 薄膜の形成とその応用 —

Thin Film Deposition by Plasma Polymerization and Its Applications

低圧の有機ガスに高周波電場を加え電離状態（プラズマ）とすると、ガスはラジカル化して重合物を形成し、プラズマ空間中に入れた固体材料の表面に極めて薄い均質膜を沈着する。外観を損わないこの完全皮膜は固体材料のコーティング法の新しい手段として登場した。プラズマ重合法の原理と応用について解説する。

穂 積 啓一郎*

Keiichiro Hozumi

1. はじめに

めっきや塗装は固体材料の表面を覆って、材料の耐久性や外観の改善をはかる目的に古くから用いられてきているが、コーティング方法としては“厚い膜”を作る技術に属するものであり、一種の壁として材料を外界から遮断している。膜の厚さを次第に薄くしてゆくと膜の光透過性がよくなって材料が直視できるようになり、もしその材料が透明物質やその他の好ましい外観を持つものであれば、表面の持つ欠陥だけを排除した付加価値の高い材料に変換させることができる。“薄い膜”のもう一つの特徴に膜の化学構造が分子の透過性に選択的に働くことで、厚い膜が単なる壁として作用し易いのと比べ、例えば湿気を極端に遮断するものや、逆に水分子を選択的に通過させるようなものを作ることができる。

薄い膜を作ることはわれわれが考えているほど容易なことではない。その主な理由は膜厚の不均一やピンホールのできやすいことである。特に固体材料が凹凸のはげしいものや粒子状のもので困難が著しい。

100~10,000 Å の極薄膜の作り方は真空蒸着法と真空スパッタリング法がよく知られている。主に金属やその他の無機膜を作るのに用いられるが、このうち 10^{-2} ~ 10^{-4} Torr の真空下にアルゴンイオンなどを加速して固体物質に衝突させ、その運動エネルギーで固体原子を真空中に叩き出し、これに対向する固体材料表面に無機膜を沈着させるのがスパッタリング法である。

真空蒸着法やスパッタリングの欠陥は真空中を飛行する粒子が直進性を有することで、多少凹凸のある表面では材料をいろいろな方向に回転させるなどの工夫が必要である。別の欠陥はこの原理を有機物質に適用し難いことで、多くの有機物質はイオン衝撃によって

* 京都薬科大学 教授 薬博
〒607 京都市山科区御陵中内町 5
☎ 075-581-3161

* Kyoto College of Pharmacy
5, Misasagi-Nakauchi-cho, Yamashina-ku,
Kyoto 607

簡単に化学構造を破壊され、低分子の気体となって排気系のように逃散してしまうことである。

プラズマ重合は1Torr前後の低圧有気体に電場を作用させるが、ここでは気体中の自由電子が電場の方向に強く加速され、空間中の気体に衝突してイオンおよびラジカルを生じ、気体はグロー放電状態となる。電子の衝突であるから有機分子の構造破壊はあまり著しくない。生産されたラジカル種は放電空間に置いた固体材料の表面に拡散して徐々に重合膜を形成し薄い均質膜を生長させる。1Torr前後の低圧空間における分子拡散は回りこみがよく、膜形成は材料の多少の凹凸や陰の部分にも有効に進行する。

プラズマ重合の原料気体を変えるといろいろな性格を持った薄膜が形成できる。十分薄いものでは透明で、ほとんど外観を損わないまま固体材料表面の性質を一変させることができる。親水性表面の疎水化、疎水性表面の親水化、光学材料の光透過性の向上、逆浸透膜や気体分離膜の製造など、ピンホールのない薄膜の特性を生かしたいいろいろな利用法が考えられている。

2. プラズマ重合の原理

低圧気体では分子間距離が常圧に比べ大きいため、電場をかけると自由電子は長い距離加速されて著しい高エネルギーを獲得し、一方気体分子は電子との衝突の機会が少ないのでエネルギーをあまり吸収せず、常温に近い温度に保たれている。このように電子の速度エネルギー（電子温度）と分子の熱運動（ガス温度）が分離した系を低温プラズマと呼び、ここでは化学種が比較的原形を保ったままラジカル化し、再結合や重合など加成的な化学反応を進めうる状況を作っている。

ラジカル化はエタングスの例で示すと、

(e^{-*} : 高速電子, e^{-} : 失速電子, $h\nu$: 光放射) のようになり、最初のイオン解離は電子エネルギーが10~20eVのとき、2番目のラジカル解離は数eVで進行するが、実際にはプラズマ空間で電子エネルギーの分布の拡がりがあり、両者の反応は常に同時に進行している。電子と陽イオンは系内で速かに再結合して電荷を消滅するが、ラジカル種や原子状水素は中性であり、かつ低圧であるから長寿命に残存し、結局平衡状態ではイオン種に比べ1000~10000倍ほどの高濃度でラジカル種が蓄積する。

ラジカルは引続き2量体を作り、それがまた電子衝撃を受けてラジカル化して重合が進行する。

生成物が再び電子衝撃を受ける場所は上のように特定されないため分子鎖の途中から枝分れが生じ、不規則な構造でかつ重合分子間の橋かけが発達している。重合は電子エネルギーを加えるだけで進行するので、気化できる有機化合物ならば何からでも重合を進めることができる特長がある。

3. 重合装置

図1は基本的な重合装置の構成を示してい

図1 プラズマ重合装置

る。ガラス製ベルジャーの中に真空ポンプで排気しながら、一方から系内に有機ガスまたは液体の蒸気を徐々に導入し、平衡状態で器内を1 Torr 前後の圧力に調節する。ベルジャー内には対向電極板があり、一方を接地して材料をその上に置き、電極間に高周波電圧をかける。常用されるのは13.56 MHz の工業周波数帯で、実験用の装置では30~50W程度の電力を放電に消費する。固体材料の表面は時間と共に重合物が沈着し、平均的な例では1分間当たり200Åほどの速度で膜厚が増加する。

4. 重合条件と重合物の性質

プラズマ重合装置の中で生じる物質は固体膜のはかに粉末や油状物となることがある。粉末や油状物は現在のところ利用法が考えられていないので、重合条件は主として固体膜の形成に関して検討されてきた。エチレンをモノマーとしたときの例では、図2のように圧力と流量が共に大きいときは油状物が、共に小さいときは粉末が材料上に沈着する。透

図2 エチレンのプラズマ重合条件と生成物

A : 市販ポリエチレン膜

B : プラズマ重合ポリエチレン膜

図3 ポリエチレンの赤外吸収スペクトル

明で硬い膜は流量が比較的大で圧力が低いときにのみ得られる。最後の条件では材料表面へのモノマーの吸着量が少なく、吸着モノマーの電子衝撃によるラジカル化がよく行なわれており、一方では流量が多くて分子の滞留時間が短いため空間中ではあまり高分子種とならず、材料表面に拡散したものが逐次高分子膜を形成するものと解釈されている。圧力が高いときは材料表面の吸着量が多すぎてラジカル密度が小さく、高分子化が困難で油

図4 プラズマ重合ポリエチレンの推定化学構造

状物を与え、また圧力、流量が共に小さいときは気体分子の滞留時間が長すぎて空間中で高分子化が進み粉末を形成するものと思われる。

重合物を集め、その化学構造を調べると、いずれも高度の枝分れを支持し、例えば赤外スペクトルで市販のポリエチレンとプラズマ重合ポリエチレンを比較すると、

図3のように前者の直鎖アルキル構造からくるメチレン連鎖 (720cm^{-1} , CH_2 横ゆれ変角振動) が後者では完全に消失している。後者はまた有機溶媒にも不溶で比重が大きく ($d=1.12$)、 300°C でも軟化しない高耐熱性を有している。図4は諸種のスペクトル解析や元素分析の結果得られたプラズマ重合ポリエチレンの推定化学構造である。

5. プラズマ重合膜の応用

拡散性のよい低圧空間から固体材料上に直接重合膜を形成させるこの方法は、ピンホー

膜の厚さ: A: $2000\text{\AA}$, B: $5000\text{\AA}$

図5 プラズマ重合テトラフルオルエチレンの吸収スペクトル

ルのない薄膜を作るのによい条件を備えている。プラズマ重合薄膜によって外観を損わない機能的修飾を施すためのコーティングと、物質の選択的膜透過性を利用する半透過膜の製造が検討されている。

5-1 コーティング

テトラフルオルエチレンなどフッ素系モノマーを用いるプラズマ重合膜は光の透過性がよく、図5のように可視部で無色透明、かつ屈折率が小さい ($n=1.39$) ことから、レンズ、フィルター類の表面コーティングに用いて反

射防止、光透過性の向上に効果がある。例えば透明化粧板として繁用されるメタクリル樹脂 ($n=1.47$) に $500\text{\AA}$ の厚さの膜を両面にコーティングすると反射が減少して約 5% の光透過率の向上が認められた。

ふっ素系重合膜はまた高度の疎水性を有し、赤外計測器の窓材として用いられるヨウ化セシウムや塩化ナトリウム結晶板の防湿加工に応用できる。このコーティングを $1\mu\text{m}$ の厚さに施こしたものは $1,100\sim 1,200\text{cm}^{-1}$ (C-F 伸縮) にやや強い赤外吸収があるのみで、他の赤外領域はほとんど透明であり、相対湿度 90% の高温環境に耐えることが証明された。

ハードコンタクトレンズの素材としても用いられるメタクリル樹脂は、やや疎水性で涙液による濡れが良好とはいえない。レンズ表面の親水性をよくする目的で、モノマーにアセチレン——窒素——水蒸気の混合ガスを用い、約 $200\text{\AA}$ の厚さの重合膜を表面に形成させた。重合膜の化学構造はよく分っていないが、窒素と酸素がとり込まれ、これらが親水基を形成していることは疑いない。ウサギによる実験では、未処理のレンズを 1 週間装着させたままにするとレンズ裏面に粘液がたまり混濁が認められたが、コーティングを施こしたものは 9 週間連用しても透明性が失われなかった。

軟質塩化ビニル樹脂は透明で化学的にも耐性があり、かつ柔軟性がよく輸血、透析、点滴など医療用パイプ材や血液バッグなどに大量に使用されているが、軟化剤にフタル酸ジエチルヘキシルなどを含み、その溶出が問題となっている。溶出防止の目的で塩化ビニルシート上にピリジン、トリエチルシラン、テトラフルオールエチレンをモノマーとするプラズマ重合膜を $500\text{\AA}$ ほどの厚さに形成させたところ、いずれの場合も未処理のものに比べ軟化剤の溶出は $1/1000\sim 1/100$ に減少した。

溶出防止効果はモノマーの極性と無関係で、このことからプラズマ重合膜に共通な橋かけによる網目化学構造が軟化剤の溶出をトラップしているものと推測される。

5-2 半透膜

半透膜の実用上の形態は透析膜と逆浸透膜に分類される。前者では膜の両側における濃度差が膜透過の原動力となるのに対し、後者では膜の一方に $50\sim 100$ 気圧の高圧を加え、膜に親和性のある成分が選択的に低圧側に輸送される。逆浸透膜ではこのためピンホール 1 個が致命的な欠陥を生じることとなる。プラズマ重合膜はピンホールのないことが大きな特長であり、逆浸透膜の製造法として要件を備えている。逆浸透膜は現在水の透過を目的とするものがほとんどで、塩水の淡水化や排水の処理、あるいは抽出液や果汁の濃縮など熱を加えない水の分離法として注目されている。

プラズマ重合法による逆浸透膜の製造では重合膜を多孔質基材、例えばメンブランフィルター上に $1\mu\text{m}$ 未満の厚さに沈着させ、図 6—A のようないわゆる異方性膜を形成させるが、従来キャスト法と称しアセチルセルロースのアセトン溶液を液膜状で蒸発させ、水中に浸けてアセトンを去り、図 6—B のように表皮に緻密層を、内部に多孔質層を形成させるデリケートな技術とは異なり、単純でかつ多孔質基材や重合膜の種類を自由に選べる利点がある。

図6 ビニレンカーボネートアクリロニトリル系プラズマ重合膜の逆浸透特性

図7は8%のアクイロニトリルを含むビレンカーボネートのプラズマ重合逆浸透膜の透過特性である。1 μm (10,000Å) の膜厚でNaCl 排除率は95%に達するが、同時に透水速度もかなり減少する。どのようなモノマーがよいかはまだ検討がよく進んでいないが、総体に窒素含有物がよい結果を示すことがわかってきた。アリアルミンやピリジン同族体の重合膜が有望視されている。

プラズマ重合膜の網目構造はまた気体透過に対するふるい目の役割を果す。シリコーン—カーボネート共重合体を多孔質基材として、1 μm 以下の厚さのプラズマ重合膜をいろいろのモノマーから形成させ、水素/メタンの透過率比を測定した例を表1に示した。モノマーによって透過率比はかなり相異なるが、この表ではニトリル系が一般に高い選択性を示した。

基材：ミリポアー-VS, 圧力：100atm

図7 逆浸透膜の形態

表1 プラズマ重合膜でコーティングしたシリコーン—カーボネート共重合体の水素およびメタン透過率

モノマー	透過率 $\times 10^7$ (25°C) ml(常圧)·cm/cm ² sec·atm		透過率比 H ₂ /CH ₄
	H ₂	CH ₄	
未処理	9.2	10.5	0.87
ニトリル系			
ベンズニトリル	7.26	0.22	33.0
メタクリロニトリル	9.04	0.55	16.4
クロロアセトニトリル	13.0	4.97	2.6
アクリロニトリル	15.3	4.37	3.5
ビニル系			
アクリル酸	8.15	0.33	24.5
臭化アリル	8.37	0.66	12.6
スチレン	8.46	0.68	12.4
芳香族			
ナフタレン	8.1	0.44	18.4
ベンゼン	9.57	1.33	7.2

モノマー圧力：1 Torr, 重合膜の厚さ：1 μm 以下,
基材の厚さ：30 μm

6. おわりに

プラズマ重合法は原理的にも応用面でもまだ未開拓のところが多く、これからの発展が期待される。重合反応の動力源が電子の速度エネルギーであるという、化学者にはなじみの少ない方法であるが、薄膜の製造に関してはユニークな可能性を提供するものであり、興味に値すると思われる。

文 献

- 1) J.R. Hollahan, A.T. Bell: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" Wiley-Interscience (1974)
- 2) 穂積啓一郎編; "低温プラズマ化学", 化学の領域増刊No. 111 南江堂 (1976)
- 3) 穂積啓一郎; 高分子30, 114 (1981)