

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009-2010

課題番号：21760587

研究課題名 (和文) 超低電位プラズマを用いた高機能な有機系材料表面の創製と評価

研究課題名 (英文) Fabrication of highly-functional polymer surface
using very-low-potential plasma and its evaluation

研究代表者

竹中 弘祐 (TAKENAKA KOSUKE)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：60432423

研究成果の概要 (和文)：有機系材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機系材料創製技術を実現に目指して、超低電位プラズマ源を用いた有機系材料表面の改質と、物理的・化学的特性の解析を行った。その結果、イオン・ラジカル・光を制御することにより、15 nm程度の深部の分子構造への損傷を抑制した状態で、表面ナノ領域のみに酸素官能基の付与が可能であること、また、最表面でのマクロな構造を制御可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：For fabrication of highly-functional polymer surface, modification of plasma surface modification has been performed using inductivity-coupled plasma sources have been developed with multiple low-inductance antenna (LIA) modules, which have allowed low-voltage operation of ICPs. Non-destructive depth analysis of chemical bonding states showed that low-potential ICP of argon/oxygen mixture gas resulted in oxidation of polymer surface only in a few nm regions, without degradation beneath the 10nm depth by oxygen radicals or ions. Surface roughness of the polymer slightly increased with increasing ion dose, while the average peak interval considerably decreased with ion dose. These results indicate the feasibility of control of structure and chemical bonding state of polymer surface via controlling the plasma.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ処理・レーザー加工、機能性表面、表面改質・加工

1. 研究開始当初の背景

有機系材料は軽量で柔軟性があり、それらが有する多種・多様な性質を生かした様々な応用が期待されている。そのために、有機系材料に対する信頼性への要求が大きくなっており、これらの要求を満たすための有機系材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機系材料創製技術が渴望されている。特

に生物医学の分野の応用においては、有機系材料のバルクとしての性質を維持したまま、最表面に耐久性や生体適合性を付与することが重要となっている。特に生体適合性に関しては、表面のぬれ性(親水性、疎水性)、化学結合状態、表面荒さなどの表面の物理的・化学的特性が鍵を握っていることが知られている。このように、有機系材料の表面、界

面における領域では、その最表面の物理的・化学的特性が機能発現の起源となっている。つまり、有機系材料最表面の局在領域での特性によって、有機系材料のマクロな特性を大きく変化させることができるということである。

しかしながら、有機系材料を含む、ナノスケールでの材料科学において、材料の表面、界面における物理的・化学的特性が、きわめて大きな役割を果たしているにも関わらず、これらの特性や機能発現メカニズムを理解し、それらを精密制御する技術は少ない。

そこで申請者は、上記の問題を解決するために、有機系材料の表面改質・加工プロセスにブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、超低電位プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御による有機系材料の表面改質制御と、その物理的・化学的特性の解析と機能性の診断を行うことを着想した。

2. 研究の目的

本研究は、有機系材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機系材料創製技術を実現に向けた、有機系材料の表面改質・加工プロセスにブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、超低電位プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御による有機系材料表面の改質と、その有機系材料表面の物理的・化学的特性の解析と機能性の診断を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、有機系材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機系材料創製技術を実現に向けた、有機系材料の表面改質・加工プロセスにブレークスルーをもたらす技術開発を念頭に、下記のような課題を設定して研究を行った。

(1) 超低電位プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御

有機系材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機系材料創製技術の実現に向けたプラズマ制御技術として、超低電位プラズマ源を用いた。本プラズマ源は、入射する粒子のエネルギーを低く抑えることができるため、有機分子内の化学結合エネルギーに比べてより低エネルギーで起こる有機系材料表面の励起・転移により、高性能化・高機能化、また革新的な有機系材料創製が可能となる。この技術を用いることにより、有機系材料表面からの低分子分解物の分解を抑制し、有機系材料表面に所望の結合を切断し官能基の付与や化学結合状態を得ることが可能となる。超低電位プラズマ源を用いた、電子のエネルギー、およびプラズマ密度・ラジカル密度を制御し、有機系材料表面に入射す

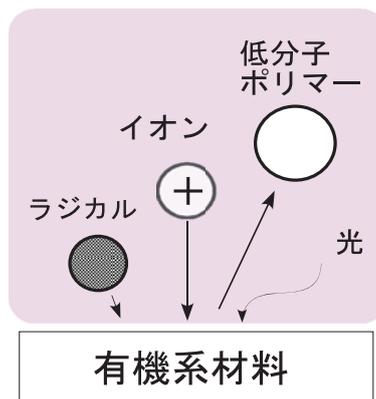


図1 プラズマ中での有機分子の反応過程

る粒子種、粒子のエネルギーを制御技術の開発を行った。

(2) プラズマと有機分子との反応機構の解明

有機系材料の原料となる有機分子は、低分子から高分子まで構造が多様であるため、それらのプラズマとの反応機構は非常に複雑である。そこで、プラズマによる有機分子の励起、解離反応過程を解明を行った。まず、プラズマ中での反応に主に寄与する粒子種であるイオン、ラジカル、光と有機分子との反応を調べた。プラズマ中の生成粒子種(イオン、ラジカル、光)を発光分光、質量分析により同定し、イオン密度をラングミュアプローブ法により測定した。光に関しては、炭素系の結合エネルギーに近い紫外・真空紫外光に着目し、真空紫外分光器を用いて観測した。各粒子種を有機物に照射し、有機系材料表面からの脱離物の観測を質量分析、FTIRにより行った。プラズマ中のそれぞれの粒子種による有機系材料表面の励起、解離反応過程を検討し、さらに粒子の衝突エネルギーに対する有機分子の密度分布や組成の変化を調べた。

(3) 有機系材料表面の化学的特性の解析

項目(1)で使用した超低電位プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御を用いて項目(2)で得られた知見を基に、実際に有機系材料表面へのプラズマ照射を行い、化学的特性の解析を行った。まず、プラズマからの粒子入射による損傷の影響を調べるために、SPring-8(高輝度光科学研究センター)において硬 X 線光電子分光法(HXPES)を用い、深さ方向の化学構造の解析により、非破壊での深さ方向の化学的特性の変化、および官能基の付与の有無について測定した。

(4) 有機系材料表面の物理的特性の解析

超低電位プラズマ源を用いたイオン・ラジ

カル制御技術を用いて、有機系材料表面へのプラズマ照射を行い、物理的特性の解析を行い、有機系材料表面の形状を制御することによる、高機能有機系材料表面創製プロセスの開発を行った。等方性・異方性エッチングにより有機系材料表面の3次元微細構造の制御を行い、その表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM)、および走査線電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

4. 研究成果

平成 21 年度は、プラズマプロセスにおけるイオンダメージ (基板最表面に入射するイオンエネルギー) を従来に比べて格段に低減することを念頭に開発された低電圧駆動可能な内部型アンテナを用いた超低電位プラズマ源で生成したプラズマを有機基材上に照射した際の、基材最表面の化学的特性について調べた。アルゴン酸素混合プラズマを有機系基材に照射後の、有機系基材表面の化学結合状態への影響について、硬 X 線光電子スペクトル計測により調べたところ、基板深部 (10~15 nm) においては、未照射の有機系基材の分子構造を反映した成分が検出され、分子構造が本来の分子構造を保っていることが確認された。一方、ナノ表面領域では一部が酸素官能基に置換されていることが明らかとなった。これらの結果から、低イオンダメージのプラズマプロセスにより、10~15 nm の深部の分子構造への損傷を抑制した状態で、表面ナノ領域のみに酸素官能基の付与が可能であることが明らかとなった。

平成 22 年度は、超低電位プラズマ源で生成したプラズマから有機基材上に入射する粒子束の中で、特に有機基材への影響が懸念されている光 (真空紫外光・紫外光) の有機基材に対する影響を調べるために、プラズマからの紫外光を選択的に照射し基材表面への影響を調べた。アルゴン酸素混合プラズマから照射

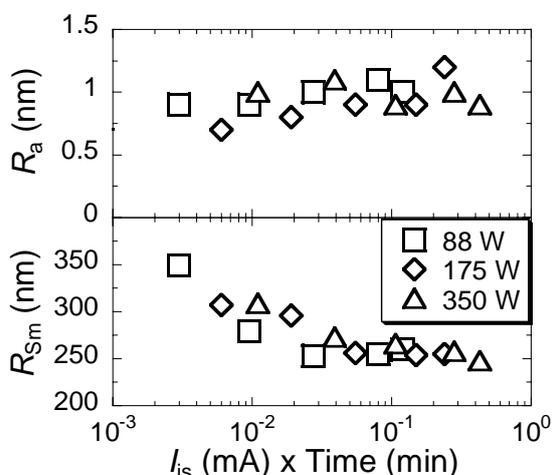


図2 イオン照射量による表面荒さの変化

される紫外 (UV) 領域、および真空紫外 (VUV) 領域を含む光を、ポリエチレンテレフタレート (PET) に照射した結果、UV+VUV 領域の光を照射すると、最表面から数 nm の領域において酸化官能基に置換されていることが明らかとなった。この結果から、エネルギーが高い UV+VUV 領域を含む光により、PET 分子中の結合を切断され、その未結合手が酸素官能基に置換されていることがわかった。また、プラズマ照射による有機系基材の表面形状に対する変化を調べるため、アルゴン酸素混合プラズマのイオン照射量を変化させた際の、PET 表面の形状変化を調べた。結果を図 2 に示す。その結果、表面がエッチング速度 100nm/min 以上でエッチングされるにも関わらず、算術平均粗さ (R_a) (細かい凹凸の高さ方向の変化) の変化はわずかであった。一方、凹凸の平均間隔 (R_{sm}) (大きな凹凸の横方向の変化) は小さくなる傾向、つまり、大きな凹凸が増える傾向が確認された。これらの結果から、有機系基材表面は速い速度でエッチングされ、最表面は比較的均一にエッチングされる一方で、イオン照射量を制御することにより、最表面でのマクロな構造を制御可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) Combinatorial Analysis of Plasma-Surface Interactions of Polyethyleneterephthalate with X-ray Photoelectron Spectroscopy, K. Takenaka, Y. Setsuhara, K. Cho, M. Shiratani, M. Sekine and M. Hori, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **49** (2010) 08JA02-1-4.
- (2) Advanced Research and Development for Plasma Processing of Polymers with Combinatorial Plasma-Process Analyzer, Y. Setsuhara, K. Cho, K. Takenaka, M. Shiratani, M. Sekine and M. Hori, Thin Solid Films, 査読有, **518** (2010) 6320-6324.
- (3) Low-damage surface modification of polymethylmethacrylate with argon-oxygen mixture plasmas driven by multiple low-inductance antenna units, Y. Setsuhara, K. Cho, K. Takenaka, M. Shiratani, M. Sekine, M. Hori, E. Ikenaga, S. Zaima, Thin Solid Films, 査読有, **518** (2010) 3561-3565.
- (4) Plasma Surface Treatment of Polymers with Inductivity Coupled RF Plasmas Driven by Low inductance Antenna Units, Y. Setsuhara, K. Cho, K. Takenaka, A. Ebe,

M. Shiratani, M. Sekine, M. Hori, E. Ikeitaga, H. Kondo, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Thin Solid Films, 査読有, 518 (2009) 1006-1011.

[学会発表] (計 5 件)

- (1) K. Cho, K. Takenaka, Y. Setsuhara, M. Shiratani, M. Sekine, M. Hori, Effects of Photoemissions in UV and VUV Regions on Nano-Surface Structures of Soft Materials during Plasma Processes, 7th International Conference on Reactive Plasmas, 28th Symposium on Plasma Processing and 63rd Gaseous Electronics Conference (ICRP-7/SPP-28/GEC-63), 2010. 10. 4-8, Maison de la Chimie, Paris, France
- (2) 趙 研、節原 裕一、竹中 弘祐、白谷 正治、関根 誠、堀 勝、X線光電子分光によるプラズマソフト材料相互作用の解析、—UV-VUV 領域の発光がナノ表面に及ぼす影響—、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010. 9. 14-17、長崎大学文教キャンパス
- (3) 趙 研、竹中 弘祐、節原 裕一、白谷 正治、関根 誠、堀 勝、低温・低ダメージプラズマプロセスの開発に向けたプラズマ・ポリマー相互作用のナノ表面解析、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010. 3. 17-20、東海大学湘南キャンパス
- (4) 竹中 弘祐、趙 研、節原 裕一、白谷 正治、関根 誠、堀 勝、低温・低ダメージプラズマプロセスによる無機/有機ハイブリッド積層構造の形成、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010. 3. 17-20、東海大学湘南キャンパス
- (5) 趙 研、竹中 弘祐、節原 裕一、白谷 正治、関根 誠、堀 勝、池永 英司、中塚理、財満 鎮明、低温・低ダメージプラズマプロセスの開発に向けた X線光電子分光法を用いたプラズマ-ポリマー相互作用の解析、第 27 回プラズマプロセスング研究会、2010. 2. 1-3、横浜市開港記念会館

[その他]

ホームページ等

<http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/~dpt2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹中 弘祐 (TAKENAKA KOSUKE)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：60432423