

令和 2 年 7 月 7 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06816

研究課題名(和文) フルオロカーボン凝縮層のプラズマ励起によるフッ素樹脂薄膜の低温合成

研究課題名(英文) Low temperature synthesis of fluoro-resin thin films by plasma excitation of fluorocarbon condensed solid thin films

研究代表者

佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60252011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素含有温室効果ガスを用いて、室温以下の低温下でフッ素樹脂薄膜に変換(リサイクル)するための表面反応に関する知見を得た。フルオロカーボンガスの凝縮層にHeやArの直流放電プラズマで生じた低速電子や準安定励起種を同時に照射することによりF含有アモルファスカーボン薄膜(a-C:F)を合成し、化学的安定性や密着性など薄膜物性に関する基礎的なデータを蓄積した。透明性が高く緻密性の高いパーフルオロカーボン(PFC)や、凹凸が大きく撥超水性の樹状ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の低温合成プロセスを確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低速電子線誘起反応と水素原子の低温トンネル反応を利用した独自の製膜法を用いて、温室効果ガスの一種で削減対象であるフッ素含有温室効果ガス(F-GHG)を低温で分解し、フッ素含有非晶質カーボン(a-C:F)やPFC薄膜を合成した。表面形状や化学結合状態、水の接触角等の物性を詳細かつ系統的調べ、付加価値の高い機能性薄膜として応用するための基礎的知見を得ることができた。また、既存のプラズマプロセスでは困難であった低融点素材のプラスチックや繊維や和紙表面に高品質のフッ素樹脂薄膜を形成可能とする新規低温合成法の有効性を実証した。F-GHGの除害と機能性薄膜形成を同時に実現できるユニークな方法である。

研究成果の概要(英文)： We have obtained the knowledge about the surface reaction for converting (recycling) into a fluoro-resin thin film at a low temperature below room temperature using a fluorine-containing greenhouse gas. F-containing amorphous carbon thin film (a-C:F) was synthesized by simultaneously irradiating the condensed layer of fluorocarbon gas with slow electrons and metastable excited species generated by DC discharge plasma of He and Ar. We have accumulated basic data on thin film physical properties such as chemical stability and adhesion strength. We have established a low-temperature synthesis process for highly transparent and highly dense perfluorocarbon (PFC) and dendritic polytetrafluoroethylene (PTFE) that has large irregularities and is superhydrophobic.

研究分野：物理化学

キーワード：プラズマ フルオロカーボン 電子衝撃 クライオ フッ素 温室効果ガス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは、水素原子の極低温トンネル反応と、電子線誘起化学気相堆積法とを組み合わせた新しい極低温薄膜合成法を開発した。モノシラン( $\text{SiH}_4$ )の凝縮薄膜への低速電子線照射により水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を、メタン( $\text{CH}_4$ )を原料ガスとしアモルファスカーボン(a-C:H)が、さらに  $\text{CF}_4$  から F 含有カーボン(a-C:F)が合成できることを実証している。この低温合成技術は原料ガスの約 9 割という高い割合で緻密性の高いアモルファス膜に変換できるところに特色がある。研究代表者らは地球温暖化係数の高いフッ素含有温室効果ガス(F-GHG)を分解し、同時に薄膜に変換する新しいリサイクル型除害法提案し検討を行ってきた。従来のフッ素樹脂の表面処理温度は約 250 の加熱が必要であり、室温以下の程度で高品質のテフロン薄膜を形成することが困難であった。本研究課題で用いた成膜法により、液体窒素温度近傍～室温において F-GHG を吸着(凝縮)し、その分子氷に低速電子線や活性種を照射・励起したところ、F 含有分子を分解と同時に効率良く重合でること、F/C 組成比を制御可能であることを見出し、フッ素樹脂薄膜製膜技術へ応用可能であると考えに至った。

本研究により F の固定化効率をさらに高めるとともに、有機合成法に比べ低温下で高品質なフッ素薄膜を合成可能なプロセス技術となれば、環境負荷の極めて小さなフッ素リサイクル技術として有効な方法になるものと期待される。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、種々のフッ素含有温室効果ガスを用いて、液体窒素温度近傍～室温以下でフッ素樹脂薄膜に変換(リサイクル)するプロセス技術を開発する。フッ素と炭素の組成比(F/C比)や、薄膜形状制御のための因子を明らかにする。種々の基材とフッ素樹脂の間に炭素リッチな中間層(傾斜材料)を形成することにより密着性を高める。また、フッ素樹脂の透明性を損なわず、緻密性の高い均質なフッ素樹脂薄膜を種々の基材(金属、半導体、絶縁体)上へ形成する条件を探索する。さらに機能性薄膜として応用するために、有機フィルム、和紙、繊維等の表面への堆積を行い、撥水・撥油性、耐光性、耐久性、耐摩耗性および難燃性に関する評価を行う。

### 3. 研究の方法

F-GHG を He 冷凍機により低温に冷却した Si 基板上に真空蒸着により凝縮固体を形成し、同時にヘリウムの直流放電プラズマで生成した低速電子と、準安定励起種( $\text{He}^*$ )を照射することにより成膜した。F の固定化率を 90%以上に高めるための化学プロセスの検討として、照射電子のエネルギーおよびフラックスと、原料ガスおよび添加ガス(不飽和炭化水素ガス)流量との相関について調べた。極低温合成装置には、薄膜のその場・実時間観察のための分光エリプソメーターやフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)が備え付けられている。また、独自に開発した低速イオン衝撃 反射式飛行時間型質量分析計を用い、薄膜の成長表面をイオン衝撃( $\text{He}^+/\text{Ar}^+$ )し、生成した二次イオンを高感度に分析することにより、反応・重合過程に関する知見を得た。直流放電の他、マイクロ波放電、RF 放電の種々の放電を利用し、プラズマパラメーターと合成したフッ素樹脂薄膜の物性との相関を明らかにし、高品質フッ素含有ポリエチレン低温合成のための成膜における基礎的知見を蓄積した。種々の基材とフッ素樹脂との間の中間層(数 nm)に Si、N など元素を添加し、密着性を評価した。また、液体 PFC を用いて、長尺の有機フィルムや和紙、繊維などの表面に連続的に高速堆積するために化学プロセスを検討した。県内の産学官連携協力体制の下、薄膜の物性や品質を総合評価した。

### 4. 研究成果

初年度は本薄膜合成法を撥水性に優れた表面加工に応用することを目的とし、a-C:F の表面形状や化学結合状態と水の接触角との相関について調査した。初年度は、 $\text{CHF}_3$  を用いて高品質フッ素含有ポリエチレンの合成を試みた。この試料ガスを用いた場合、成膜レートが小さく諸条件を変えても、カーボンリッチな a-C:F の物性に大差は見られなかった。一方、試料ガスにオクタフルオロシクロブタン(環状- $\text{C}_4\text{F}_8$ (以下 c- $\text{C}_4\text{F}_8$ と略す))を用いた場合、堆積レートが増大し、化学結合状態や形状、化学的特性は照射する電子のフラックスに大きく変化することが分かった。成膜初期においては基材とフッ素樹脂の間には炭素リッチな中間層(傾斜材料)が比較的均一に形成され、基材と高い密着性を有することが XPS 測定結果から明らかになった。膜厚が厚くなるにつれ、樹状突起を有する薄膜が成長し、水の接触角測定から超撥水性を発現することがわかった。X 線光電子分光スペクトルから薄膜はフッ素と炭素の組成比(F/C比)は約 2 程度を示す- $\text{CF}_2$  が支配的であり、PTFE に極めて近いフッ素化アモルファスカーボン(a-C:F)が形成され易い諸条件を見出した。この樹木に似た突起状 PTFE の成長は、凝縮ガスの昇華近傍の基板温度の場合に顕著であること、照射する電子と試料ガスの各々のフラックスのバランスに依存することが分かった。

フッ素化アモルファスカーボン(a-C:F)の均一性や緻密性を高めると同時に、基板とフッ素樹脂の界面に強固な化学結合を形成する目的として Si 添加効果を検証した。Si 添加による表面形状や化学結合状態変化を調査するため、c- $\text{C}_4\text{F}_8$  原料ガスに  $\text{SiF}_4$  を混合して 10K~120K の任

意の温度で成膜を試みた。SiF<sub>4</sub> を混合すると成膜速度は減少し全体的に凹凸が軽減し比較的平坦な膜が形成された。また、XPS 測定から F 含有量を調べたところ、Si 濃度は 1 %以下と膜内に殆ど取り込まれないことが分かった。SiF<sub>4</sub> 添加した場合、堆積速度が減少したことから、a-C:F 膜はエッチングされながらカーボン網目構造が発達していることがわかった。c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> を用いて低温合成した a-C:F 薄膜における微細な樹状構造は、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の供給流量が高い場合、-CF<sub>2</sub> 結合が支配的な PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) に近い組成の場合に顕著に現れることが分かった。上記の結果から、薄膜成長表面における負の帯電量が重合に大きく関与していると推測される。フルオロカーボンの原料としてより分子量の大きな直鎖状のペルフルオロヘキサン (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, 液体) を用い、低温合成した PFC 薄膜の物性を明らかにした。a-C:F のフッ素およびカーボン含有濃度の基板温度依存性およびペルフルオロヘキサン流量依存性から、PTFE に近い組成となる成膜条件を見出した。C<sub>6</sub> 直鎖状パーフルオロカーボン (PFC) を原料にして PTFE に近い組成の薄膜の低温合成可能であることが実証された。

最終年度は、極低温でアセチレン凝縮層をアルゴン (Ar) 放電照射した場合に、a-C:H の成膜レートが著しく増大することを見出した。そこで、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の凝縮層に Ar の直流放電プラズマで生じた低速電子や準安定励起種を同時に照射することにより F 含有アモルファスカーボン薄膜 (a-C:F) を合成し、He 放電成膜の場合と物性を比較した。また、F/C 組成比を制御し、透明性が高く均質性の高い高架橋型フッ素含有ポリエチレンおよびパーフルオロカーボン (PFC) 樹脂合成条件を探索した。テトラメチルシラン (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) を用いて Si 添加を試み、表面形状、化学的安定性や機械的強度など薄膜物性に関する基礎的なデータを蓄積した。基板表面と PFC 薄膜の間層として Si 添加により密着性の向上や光学バンドギャップ制御が可能であることが示唆された。

本研究を通じて、低速電子線誘起反応と水素原子の低温トンネル反応を利用した独自の製膜法を用いて、温室効果ガスの一種で削減対象であるフッ素含有温室効果ガス (F-GHG) を低温で分解し、a-C:F や PFC 薄膜を合成した。表面形状や化学結合状態、水の接触角等の物性を詳細かつ系統的調べ、付加価値の高い機能性薄膜として応用するための基礎的知見を得ることができた。原料ガスおよび電子線のフラックスの制御により、C-C 網目構造が成長した緻密性に高いカーボンリッチな a-C:F や、凹凸の大きな超撥水性の樹状ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の低温合成プロセスを確立した。

本研究から、既存のプラズマプロセスでは困難であった低融点素材のプラスチックや繊維や和紙表面に、高品質のフッ素樹脂薄膜を形成可能な新規低温合成としての有効性が実証された。さらに、環境規制から廃棄処分となった種々の PFC や HFC を PFC 薄膜として固定化 (除害) 可能であることから、環境負荷の軽減が可能なりサイクル型除害法としての活用が期待される。

“c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 凝縮層の電子励起による超撥水性樹状 a-C:F の形成”

三谷 隼弘, 上垣 良信, 佐藤 哲也, 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会(2018)

“c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/SiF<sub>4</sub> 混合凝縮層の電子励起による a-C:F の低温合成と物性評価”

三谷 隼弘, 佐藤 哲也, 塩澤 佑一朗, 上垣 良信, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会(2019)

“Synthesis of Super-hydrophobic PTFE Thin Films Using Electronic Excitation of c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Condensed Gas” Toshihiro Mitani, Tetsuya Sato, The 16th Pacific Polymer Conference (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三谷隼弘, 佐藤哲也, 塩澤佑一朗, 上垣良信
2. 発表標題 -C4F8/SiF4混合凝縮層の電子励起によるa-C:Fの低温合成と物性評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三谷 隼弘, 上垣 良信, 佐藤 哲也
2. 発表標題 c-C4F8 凝縮層の電子励起による超撥水性樹状a-C:F の形成
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshihiro Mitani, Tetsuya Sato
2. 発表標題 Synthesis of Super-hydrophobic PTFE Thin Films Using Electronic Excitation of c-C4F8 Condensed Gas
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山梨大学研究者総覧 佐藤哲也  
<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/336/0033566/profile.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----