

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06859

研究課題名(和文)物理・化学的機能性付与による高機能有機材料表面形成技術の開発

研究課題名(英文) Development of formation technology of high-performance organic material surface by addition of physical and chemical functionality

研究代表者

竹中 弘祐 (Takenaka, Kosuke)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：60432423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機材料の最表面の構造を精密制御し、なおかつその表面に官能基付与した、物理的・化学的に機能性を有する表面改質および薄膜形成技術開発を念頭に、イオン・ラジカル・光を制御した低圧プラズマを生成し、このプラズマと生体材料応用で有望視されているPEEKとの表面相互作用の解明に向けた研究を推進した。イオン・ラジカル制御に加えて表面に微細な構造物を形成するために非平衡プラズマ制御技術で開発し、それらの技術を用いてアルゴン酸素混合プラズマ生成しPEEKに照射することにより、表面の物理的構造が変化すること、さらに表面の化学的構造を調べた結果から、表面への酸素系の官能基の付与が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この結果から本装置は物理的な構造のみならず表面の化学的構造を変化させ新たに機能を有する有機材料表面への形成を可能にする装置であることがいえる。本研究の成果はプラズマ生成・制御技術を駆使した有機材料表面の改質・制御技術および物理的・化学的構造形成による機能付与技術の発展に向けた貢献できることを示す結果である。さらに、この結果はプラズマ照射による表面改質により、生体材料へ応用から異材接合のための処理まで幅広い応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed the technology of surface modification and thin film formation for creating physically and chemically functional surfaces due to structure control and functionalization of organic material surfaces using low-pressure plasma with controlled ions, radicals and light. In this study, we have investigated the surface interaction between plasma and PEEK (polyether ether ketone), which is promising for biomaterial applications. Due to irradiation of argon-oxygen mixed plasma generated with non-equilibrium plasma control technology, the formation of a fine structure on the PEEK surfaces have been confirm. Moreover, it was confirmed that oxygen-based functional groups were added to the surface. From the results of the change in structure and the chemical structure of the surface, a wide range of applications from applications to biomaterials to processing for joining dissimilar materials are expected.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：マルチマテリアル 表面改質 構造部材 PEEK

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

強度や生体適合性が厳しく求められる生体材料や、輸送機器の抜本的な軽量化のために必要な革新的構造材料など、各部素材を適材適所に使用する「マルチマテリアル化」を進める革新的材料複合技術の開発が求められている。その基材となる有機材料は、軽量で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。それゆえに有機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材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機材料創製技術が渴望されている。

すでに、生物医学分野の応用においては、有機材料の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きており、表面荒さ、化学結合状態、表面のぬれ性(親水性、疎水性)などの最表面の構造の精密制御や表面への官能基付与など、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。また、近年自動車などの車両軽量化のために、次世代材料として軽量で高強度の金属・複合材料などの異材混合材料の利用が期待されており、特に異材接合の分野では、複合材料を構成している有機材料の表面の構造や官能基付与が接合強度に影響を与えることがわかってきている。

上記で述べたように、有機材料の最表面に物理的・化学的な機能性を付与する表面改質および薄膜形成技術は、重要な技術分野の1つとなっている。しかしながら、有機材料表面を含むナノスケールの材料科学において、材料の表面・界面における物理的・化学的特性や機能発現メカニズムを理解し、それらを精密制御するプロセス技術は少なく、これらを実現するプロセス技術として非平衡プラズマを用いたプロセスが有望視されている。申請者等が開発した内部型アンテナを用いた非平衡プラズマ源は、プラズマ中の高活性のイオン・ラジカル・光を照射することにより低温で効率的に表面処理を行うことができる。さらにプラズマをパルス変調しイオン・ラジカルを能動的に制御することにより、表面構造および表面の化学結合状態を一環プロセスで制御可能となり、コストや環境負荷の面においても優れていることから実現が望まれている。

そこで申請者は、有機材料の表面改質・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、非平衡プラズマを用いたイオン・ラジカル制御による有機材料の表面特性制御と、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

本研究では、有機材料の高性能化・高機能化技術、また革新的な有機材料創製技術を実現に向けた、有機材料の表面改質・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、

- 1) 非平衡プラズマを用いたイオン・ラジカル制御による有機材料表面の改質と、
- 2) その有機材料表面の物理的・化学的特性の解析と機能性の診断を目的とする。

具体的には、下記のような課題を設定して研究を進める。

- (1) 非平衡プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御
- (2) プラズマと有機分子との反応機構の解明
- (3) 有機材料表面の化学的特性の解析
- (4) 有機材料表面の物理的特性の解析
- (5) 有機材料表面の機能性の診断

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために研ぎのような研究計画・方法で研究を推進した。

- 1) 非平衡プラズマ源を用いたイオン・ラジカル制御、
- 2) プラズマと有機分子との反応機構の解明

高性能・高機能有機材料表面形成のための非平衡プラズマ制御技術として、パルス変調プラズマを用いてイオン・ラジカルを能動的に制御し、有機材料への入射束を制御する技術を確認する。これらの技術を用いてプラズマによる有機分子の励起、解離反応過程を解明する。

- 3) 有機材料表面の化学的特性の解析、
- 4) 有機材料表面の物理的特性の解析

非平衡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、有機材料表面へのプラズマ表面改質技術の開発と化学的・物理的特性の解析を行う。有機材料表面の形状を制御することにより、高機能有機材料表面創製プロセスの実現を目指す。

- 5) 有機材料表面の機能性の診断

有機材料表面へ表面改質・加工プロセス技術を駆使し、3次元微細構造による機能性と、官能基付与による機能性の両方有する、革新的な有機材料表面の創製を実現する。有機材料表面への非平衡プラズマ表面改質・加工プロセス技術としての評価を行う。

4. 研究成果

本研究では、構造・機能材料の抜本的な軽量化に向けて、有機材料に新たな機能を付加して適材適所に使用するマルチマテリアル化により新規エンジニアリング部材創成に革新的なブレイ

クスルーをもたらす技術開発を念頭に、化学・物理的機能性付与による高性能・高機能有機材料表面形成のための非平衡プラズマの高活性な反応場を用いた有機材料表面への改質および薄膜形成技術の開発と、革新的構造材料創成のための技術確立を目的とした。

研究期間中に、有機材料の最表面の構造を精密制御し、なおかつその表面に官能基付与した、物理的・化学的に機能性を有する表面改質および薄膜形成技術開発を念頭に、イオン・ラジカル・光を制御した低圧プラズマを生成し、このプラズマと生体材料応用で有望視されているPEEK(ポリエーテルエーテルケトン)との表面相互作用の解明に向けた研究を推進した。

高性能・高機能有機材料表面形成のための非平衡プラズマ制御技術として、イオン・ラジカル制御に加えて表面に微細な構造物を形成するためにスパッタ源を有するプラズマ源を作製し、その特性を測定した。入射する粒子種のエネルギーは10 eV程度と非常に低いエネルギーであり、本装置を用いることにより表面処理を行う際に有機材料の最表面の損傷を抑制できることから、本装置は高性能・高機能有機材料表面形成のための非平衡プラズマ生成に適した装置であることがいえる。さらに、表面な微細構造を能動的に形成する技術として、イオン・ラジカル生成制御技術に加えて表面に微細な構造物を形成するためにスパッタ源を有するプラズマ源を完成させた。本研究で開発した非平衡プラズマ生成制御技術を用いてアルゴン酸素混合プラズマを生成して、複合材料や生体材料で用いられることが期待されているポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)に照射し、PEEK表面の物理的、化学的特性の評価を行った。まずPEEK表面にプラズマからイオン、ラジカルを照射した後のPEEK表面の物理的な状態を調べた。まずアルゴン酸素混合プラズマを生成しそのプラズマから入射するイオン・ラジカルによるPEEK表面の表面状態を原子間力顕微鏡(AFM)で調べた、。Fig. 1にプラズマ照射時間を変化させてPEEK表面に照射した試料のAFM像を示す。このAFM像から表面荒さの変化だけでなく表面のうねりも照射時間によって変化していることがわかる。この結果は、生成するプラズマを制御する事により表面の物理的な形状を制御できる可能性があることを示唆する結果である。さらに、PEEK表面にプラズマからイオン、ラジカルを照射した後のPEEK表面の化学的な状態を調べた。表面の化学的な状態を調べた結果から、表面への親水基(酸素系の官能基)の付与が確認された。PEEKはポリエチレンテレフタレート (PET) やポリカーボネート (PC) などのようなポリマー材料はモノマー同士の重合体であるため、ポリマー内の構造の結合が比較的大きいことから、全体の構造は保ちながら最表面のみ改質可能であると考えられる。

これらの結果は材料表面への生体親和性付与のための表面改質や、異材接合における物理構造と化学的な表面状態を最適化するために、プラズマプロセスを用いる有用性を示した結果であ

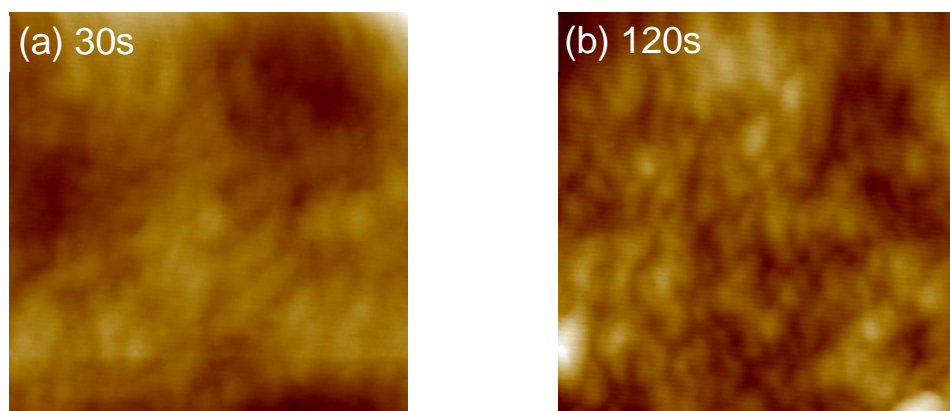


Fig. 2. Typical AFM images of the PEEK surface after exposure to the plasmas, (a)30s and (b)120s.

る。有機材料に新たな機能を付与して適材適所に使用するマルチマテリアル化に向けた新規エンジニアリング部材創成の革新的なブレークスルーをもたらすプラズマプロセスによる技術開発という観点から、本研究の成果はプラズマ生成・制御技術を駆使した有機材料表面の改質・制御技術および物理的・化学的構造形成による機能付与技術の発展に向けた貢献できることを示す結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yuichi Setauhara, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida
2. 発表標題 Development of functionalization techniques of organic material surfaces for functional materials
3. 学会等名 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-3) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Giichiro Uchida
2. 発表標題 Functionalization of Organic Material Surfaces for Development of Functional Materials
3. 学会等名 ICMaSS2017/iLIM-2 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuichi Setauhara, Kosuke Takenaka
2. 発表標題 Development of Plasma Surface Modification Technique towards Application of Polymers to Biomaterials
3. 学会等名 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-4) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Takenaka, Hiroyuki Hirayama, Yuichi Setsuhara, Keisuke Ide and Toshio Kamiya
2. 発表標題 Functional thin film deposition using plasma-assisted reactive process
3. 学会等名 ICMaSS2019/iLIM-s (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Takenaka, and Yuichi Setsuhara
2. 発表標題 Plasma Surface Modification towards Application of Polymers to Biomaterials
3. 学会等名 Materials Researchmeeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
連携研究者	節原 裕一 (Setsuhara Yuichi) (80236108)	大阪大学・接合科学研究所・教授 (14401)	
連携研究者	内田 儀一郎 (Uchida Giichiro) (90422435)	名城大学・理工学部・教授 (33919)	