

氏名・(本籍)	山 田 泰 美 (鹿児島県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 139 号
学位授与の日付	平成 8 年 6 月 28 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学
学位論文題目	リモートプラズマを利用したポリマーの表面機能化

論文審査委員	(委員長)		
	教授	長 村 利 彦	教授 藤 波 達 雄
	教授	稲 垣 訓 宏	助教授 田 坂 茂

論 文 内 容 の 要 旨

プラズマ表面処理は、ポリマーの表面機能化の手法の一つである。この手法はプラズマ中の活性種である電子、イオン、ラジカルとポリマー表面との相互作用によって、機能性官能基がポリマー表面に導入され、表面改質を行うものである。このような官能基を生成する表面改質反応は主にラジカルにより進行する。したがって、プラズマ中のラジカルとポリマー表面とを優先的に相互作用させることができれば、表面改質反応がより効果的に進むことが考えられる。本研究はこのような考え方に基き、リモートプラズマ処理によりその表面改質の効果を検討したものである。このリモートプラズマ処理は、プラズマ中のラジカルが電子、イオンに比べ比較的長寿命である特徴を利用しプラズマ発生源から離れた位置ではラジカル反応を優先的に生じさせる方法である。

まずリモート水素プラズマによるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルムの表面改質により検討した。リモート水素プラズマ処理された PTFE フィルム表面には、 CF_2 基の他に新たに CH_2 基、 CHF 基などが形成されており、フッ素原子が水素置換されたことが認められた。この時、 CF_2 基から CH_2 基、 CHF 基などへ水素置換された割合は 91% であり、従来の水素プラズマ処理で水素置換された割合の 74% に比べ非常に高く、PTFE フィルム表面改質におけるリモート水素プラズマ処理の効果が認められた。

次に、リモート四塩化炭素 (CCl_4) プラズマ処理によるポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) フィルム表面の塩素化反応について検討した。リモート CCl_4 プラズマ処理された PE および PP フィルム表面には、 CH_2 基の他に新たに C-Cl 基、 C-Cl_2 基、 C-Cl_3 基が形成されており、表面塩素化が認められた。この時、PE および PP フィルム表面の塩素化反応率は 32~79% であり、従来の CCl_4 プラズマ処理での塩素化反応率の 15~35% に比べ非常に高く、PE および PP フィルム表面改質におけるリモート CCl_4 プ

ラズマ処理の効果が認められた。

最後に、リモート酸素プラズマを利用した酸化分解による、テトラメチルシラン(TMS)、ジメチルジメトキシシラン(DMDMOS)およびテトラメトキシシラン(TMOS)などの有機シリコン化合物から合成した SiO_x 薄膜の脱炭素化について検討した。リモート酸素プラズマを併用することによって、TMS、DMDMOSおよびTMOSから生成するプラズマポリマー中の炭素分量を表す元素組成比C/Siを、それぞれ1.2、1.2、0.64から0.38、0.54、0.40へ減少させることができ、脱炭素化の反応性が高いことがわかった。これより有機シリコン化合物からの SiO_x 薄膜合成におけるリモート酸素プラズマの効果が認められた。

以上の結果のように、リモートプラズマ処理と従来のプラズマ処理の表面構造の違いは明らかであった。リモートプラズマ処理は従来のプラズマ処理に比べ、官能基生成の点でより効果的であったと言える。これは、ラジカルが優先的に反応し、さらに電子・イオン等の高エネルギー種の相互作用が抑制されたため、官能基生成反応がより効率的に行われたものと考えられる。

しかし第4章でのプラズマポリマー中の炭素成分の分解では、酸素ラジカルだけでなくそれ以外の活性種(電子、イオン、紫外光)が作用することにより炭素成分の減少において最大の効果を示した。これは、酸素ラジカル以外の活性種が炭素成分の分解反応を助けることにより酸素ラジカルの酸化分解反応を促進したためと考えられる。この現象は表面反応においても、ラジカル以外の活性種が官能基生成反応を促進することを示唆するものである。実際、プラズマ処理において紫外光あるいはイオンを併用することにより処理速度が高められたとの報告もある。これよりリモートプラズマ処理ではプラズマ発生源から離れることでラジカルの相対濃度を端的に高めるよりも、ある程度の電子・イオンなどの活性種を積極的に生かすことにより処理効果が高められると言える。

論文審査結果の要旨

ポリマーのプラズマ処理は、その表面を改質する有効な手法の一つであるが、反応選択性に乏しい。これは、改質反応と同時に起こるポリマー表面で分解反応が起こるためである。本論分は、プラズマの改質反応の容易さを備えつつ、低い反応選択性の要因となっている分解反応を抑制できる表面改質法として、リモートプラズマによるポリマーの表面機能化を提案し、リモートプラズマによるポリマーの表面機能化を提案し、その有用性を脱フッ素化反応、塩素化反応、酸化反応の実例から検討したものである。本文は、5章より構成されている。

第1章は、リモートプラズマ処理を提案するに至った背景と、リモートプラズマ処理の可能性を簡単な予備実験から確かめている。第2章から第4章までは、リモートプラズマによるポリマーの表面改質反応の具体例を検討している。第2章では、ポリテトラフルオロエチレンフィルム表面の脱フッ素化反応を、リモート水素プラズマ処理で検討した。リモート水素プラズマ処理によって脱フッ素化反応が可能なこと、その反応率は91%と従来の水素プラズマ処理の74%よりも高いことを確かめている。また、分解反応に伴って起こる酸化反応が少なく、反応選択性が向上することも確かめている。第3章では、リモート四塩化炭素プラズマによるポリエチレンおよびポリプロピレンフィルム表面の塩素化反応を検討した。リモート四塩化炭素プラズマ処理によっていづれのポリマーフィルム表面の塩素化が可能であること、その塩素化反応率は32~79%で、従来の四塩化炭素プラズマ処理での反応率15~35%に比べ高い。さらに、ポリマー表面の分解反応が抑制されていることも確かめている。第4章では、リモート酸素プラズマの酸素ラジカルによる酸化分解を利用して、有機シリコン化合物のプラズマ重合から室温で SiO_x 薄膜の合成を検討した。この合成に際しては、有機シラン化合物の加水分解物であるアルキル基が炭化して生成した SiO_x 薄膜中に混入すること、Si原子が完全に酸化されるかが問題である。有機シリコン化合物のプラズマ重合時にリモート酸素プラズマを併用することによって、室温の基板にも炭素含有量の少ない SiO_x 薄膜が合成できること、さらに、リモート酸素プラズマを併用することによって、ほとんど全てのSi原子はSi-O結合を有していることをXPS測定から明らかにしている。以上のことから、リモート酸素プラズマは、有機シリコン化合物のプラズマ重合から室温で SiO_x 薄膜を合成する際に、 SiO_x 薄膜中に混入する炭素成分の脱炭素化、Si-O結合の形成に有効な手法であると結論している。第5章は、本論文のまとめである。

以上のように、本論文で提案しているリモートプラズマ処理は、ポリマーの表面機能化の有力な手法になることが期待できる。高分子工業、特に複合材料の開発に不可欠な表面改質に基礎的知見を与えており、本研究の成果は、複合材料の開発に貢献が大きいと判断する。よって、博士(工学)の学位に値すると認める。