

空気プラズマを用いた表面性状制御と
防汚性発現機構の解明

令和5年度 修士論文
三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

安田 信太郎

目次

第一章 序論.....	1
1-1 緒言	1
1-2 参考文献.....	3
第二章 実験.....	7
2-1 試料・試薬	7
2-1-1 ポリスチレン / PS	7
2-1-2 ポリメタクリル酸メチル / PMMA	7
2-1-3 ポリ- α -メチルスチレン / P α MS	7
2-1-4 ポリ-4-ビニルフェノール / P4VP	7
2-1-5 溶媒.....	7
2-1-4 シリコン基板	8
2-2 装置	8
2-2-1 ソフトエッチング装置.....	8
2-2-2 スピンコーター.....	9
2-2-3 真空加熱乾燥機.....	10
2-2-4 接触角計	11
2-2-5 X線光電子分光(XPS)装置	11
2-2-6 走査プローブ顕微鏡(SPM).....	12
2-2-7 エリプソメーター	13
2-2-8 落射蛍光顕微鏡.....	14
2-2-9 放射光フーリエ変換赤外分光光度計	15
2-3 試料作製.....	15
2-3-1 溶液調製	15
2-3-2 基板洗浄	15
2-3-3 薄膜作製	16
2-4 処理条件	16
2-4-1 低圧プラズマ処理.....	16
2-5 参考文献.....	16
第三章 空気プラズマ処理後の表面性状変化	17
3-1 緒言	17
3-2 実験装置.....	17
3-2-1 接触角計	17
3-2-2 X線光電子分光(XPS)装置	17
3-2-3 走査プローブ顕微鏡(SPM).....	17
3-3 結果と考察	18
3-3-1 対水接触角のプラズマ処理時間依存性.....	18

3-3-2	プラズマ処理後の化学結合状態解析	20
3-3-3	プラズマ処理後の膜厚減少	28
3-3-4	プラズマ処理後の表面形状変化	29
3-4	まとめ	31
3-5	参考文献	31
第四章	プラズマ処理効果に及ぼすモノマー構造の影響	33
4-1	緒言	33
4-2	試料	33
4-2-1	ポリ- α -メチルスチレン / P α MS	33
4-2-2	ポリ-4-ビニルフェノール / P4VP	33
4-2-3	ポリスチレン / PS _{20k}	34
4-3	試料作製	34
4-3-1	溶液調製	34
4-3-2	基板洗浄	34
4-3-3	薄膜作製	34
4-4	結果と考察	35
4-4-1	対水接触角のプラズマ照射時間依存性	35
4-4-2	試料表面の化学結合状態の変化	36
4-4-3	プラズマ処理のエッチング効果に及ぼすモノマー構造の影響	39
4-5	まとめ	42
4-6	参考文献	43
第五章	PS/PMMA ブレンド膜へのプラズマ処理	44
5-1	緒言	44
5-2	実験	44
5-2-1	溶液調製	44
5-2-2	基板洗浄	44
5-2-3	薄膜作製	44
5-3	結果と考察	45
5-3-1	ブレンド膜の SPM による表面観察	45
5-3-2	ブレンド膜の対水接触角のプラズマ処理時間依存性	48
5-3-3	単一ポリマー膜とブレンド膜への官能基導入の差違	50
5-3-4	プラズマ処理後のブレンド膜における表面形態変化	52
5-4	まとめ	59
5-5	参考文献	60
第六章	蛍光タンパク質の吸着実験に基づく防汚性評価	61
6-1	緒言	61
6-2	試料・試薬	61
6-2-1	フルオロセイン-ウシ血清アルブミン / FITC-BSA	61

6-2-2 リン酸緩衝生理食塩水 / PBS.....	61
6-3 実験装置.....	61
6-3-1 落射蛍光顕微鏡.....	61
6-4 実験.....	62
6-5 結果と考察.....	63
6-5-1 プラズマ処理前後の蛍光タンパク質の吸着特性.....	63
6-5-2 蛍光タンパク質の吸着特性と対水接触角の関係.....	64
6-5-3 PS/PMMA ブレンド膜のタンパク質吸着抑制能発現の要因.....	65
6-5 まとめ.....	71
6-6 参考文献.....	72
第七章 湿度制御環境下での膜表面の水の評価.....	73
7-1 緒言.....	73
7-2 試料・試薬.....	73
7-2-1 フッ化カルシウム板 / CaF_2 板.....	73
7-3 装置.....	73
7-3-1 放射光を用いたフーリエ変換赤外分光光度計.....	73
7-3-2 湿度制御装置.....	74
7-4 実験.....	74
7-4-1 溶液調製.....	74
7-4-2 基板洗浄.....	74
7-4-3 薄膜作製.....	74
7-4-4 測定試料の設置.....	74
7-4-5 放射光を用いた赤外分光測定の湿度制御条件.....	75
7-4-6 水と重水の放射光 FT-IR 測定.....	75
7-5 結果と考察.....	76
7-5-1 放射光 FT-IR 測定の結果.....	76
7-6 まとめ.....	79
7-7 参考文献.....	79
第八章 総括.....	80
謝辞.....	82

第一章 序論

1-1 緒言

高分子材料は、金属やガラスなどの他の材料に比べ安価で適した力学特性を持ち、体内で安定な非水溶性であることなどから、人工血管¹⁾やコンタクトレンズ^{2,3)}、人工透析膜^{4,5)}などの様々な医用材料において広く利用される⁶⁾。高分子を医用材料として生体内で使用し血液などの生体物質と長時間接触させる場合、生体親和性が求められる^{7,8)}。生体親和性は生体安全性、組織適合性、血液適合性、安定性、力学的適合性に分類できる⁹⁾。例えば血液適合性が乏しいと血液と直接接触する材料表面に血栓が生成し本来の機能を発揮できなくなる。しかし、ポリスチレンなどの汎用高分子の多くは、非水溶性で医用材料に適した機能がある一方、生体親和性に乏しく医用材料としての利用が進んでいない。

近年、高分子を生体材料に利用する手法として、様々な方法が検討されている。例を挙げると、合成高分子であるポリ-2-メトキシエチルアクリレート(PMEA)¹⁰⁻¹²⁾や、生体膜の構成成分であるリン脂質極性基を有し、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマー¹³⁾は優れた血液適合性を示し、現在でも人工心肺システムやステントなどのコーティング剤として使用されている¹⁴⁾。また、ブラシに似た構造を有するポリマーブラシ^{15,16)}は、高いグラフト密度と、分子量に起因してタンパク質の吸着を抑制し^{17,18)}、さらに低摩擦性¹⁹⁾などの機能性を同時に併せ持つことができることから医用材料への応用のため広く研究されている。

プラズマを発生させ材料表面を改質するプラズマ処理法²⁰⁾などの表面改質技術は、材料内部の性質をそのままに表面を高機能化させることができる²¹⁾ことから、汎用高分子が持つ必要な性質を残したまま機能性を付与する有用な手法である。表面改質技術には機能性ポリマーなどを用いたコーティング法²²⁾やナノピラーの形成などの表面テクスチャリング技術²³⁾といった多くの手法があり、耐久性や接着力の向上など工業的用途で広く需要が増加している。

プラズマ処理法は、空気や酸素、ヘリウム、窒素、アルゴンなどの作動ガスをプラズマ化させ試料表面と反応させることで表面のエッチングや洗浄、活性化を引き起こし、プラズマ化された作動ガスと反応することで官能基が導入され、機能を発現させる表面改質手法である^{24,25)}。プラズマ処理法には大きく分けて大気圧プラズマ処理法と低圧プラズマ処理法の2種類があり、大気圧プラズマ処理法は一對の電極にプラズマ化させる作動ガスを流し、大気圧下でプラズマを発生させる方法です大気圧下で処理が行えるため、真空設備が必要なく、また連続で処理をすることが可能である²⁶⁻²⁸⁾。一方、低圧プラズマ処理法は密閉されたチャンバー内に材料を置き、内部に作動ガスを充満させた後で低圧状態にしてプラズマを発生させる方法であり、安定したプラズマの発生により大面積の

処理を均一に行え、また、処理パラメーターの正確な制御ができる^{29, 30)}。この方法は低コストで稼働でき、溶剤等を用いないことから、環境低負荷の方法であり³¹⁾、特に、黒鉛粉末³²⁾、グラフェン³³⁾、グラッシーカーボン³⁴⁾、酸化グラフェン³⁵⁾、カーボンナノチューブ³⁶⁾の処理に利用され、身近なものではコンタクトレンズの親水化処理、金属やガラス表面の有機物の除去などに使用されている。一方で工業化が先行している側面もあり、処理効果に及ぼすモノマー構造の効果などの処理効果の制御パラメーターやプラズマ処理後の機能発現メカニズムに関して未解明な部分も多く存在する。

Sui らはポリメタクリル酸メチル(PMMA)に対して O_2 と CF_4 の混合ガスを作動ガスに用い、低圧プラズマ処理を施すと混合ガスの体積比により処理効果の制御が可能であることを示し、処理後にウシ血清アルブミンタンパク質の吸着の抑制を報告している³⁷⁾。また、Tanaka らは PMMA に高い血液適合性を示す PMEA を 10 wt% 混合したブレンド膜を作製すると PMEA の水界面への偏析により、単一膜と同等の優れた血液適合性を示すことを報告した³⁸⁾。一般に生体親和性の発現に関しては試料表面の親疎水性が関係していることが知られており³⁹⁾、試料の親水化⁴⁰⁾および疎水化⁴¹⁾の 2 つのアプローチで生体親和性の発現に関して有意な結果が報告されている。また生体親和性の発現に関して、Tanaka らは試料表面の水和状態に着目し、中間水が生体親和性に強く影響を及ぼしていることを報告した^{42, 43)}。一方、プラズマ処理後の表面の生体親和性の発現メカニズムを詳しく検討した研究は多くなく、機能発現のメカニズムが明らかになることで、プラズマ処理が抱えるエージングによる処理効果の減衰(老化現象)⁴⁴⁾などの課題の解決に繋がることが期待される。

本論文では基礎的な構造および物性が十分に理解された汎用高分子に対してプラズマ処理を施し、プラズマ処理前後の表面性状の変化を解析することで処理効果の制御因子を決定し、加えてモノマー構造がプラズマ処理効果に与える影響を検討した。さらに処理後の試料における蛍光タンパク質の吸着特性を評価し、試料表面の防汚性に及ぼすプラズマ処理効果ならびに防汚性の発現メカニズムを明らかにすることを目的とする。

プラズマ処理には安定かつ均一な改質が可能である低圧プラズマ処理法を用い、作動ガスには空気を用いた。また、試料には主にモノマー構造における酸素の有無に着目をしてポリスチレン(PS)およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。処理後の試料には、静的水接触角測定による親疎水性の変化、X 線光電子分光(XPS)測定による化学結合状態の変化、水中および大気下での走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた表面形状観察、エリプソメーターを用いた膜厚の測定、蛍光顕微鏡観察による蛍光タンパク質の吸着特性評価、湿度制御下での放射光を利用したフーリエ変換赤外分光(FTIR)測定を行い、プラズマ処理後の試料の処理効果および機能発現メカニズムに関して議論した。

1-2 参考文献

1. J. D. Kakisis, C. D. Liapis, C. Breuer, B. E. Sumpio, *J. Vasc. Surg.*, **41**, 349-354 (2005).
DOI: 10.1016/j.jvs.2004.12.026
2. P. C. Nicolson, J. Vogt, *Biomaterials*, **22**, 3273-3283 (2001).
DOI:10.1016/S0142-9612(01)00165-X
3. X. Shi, V. Sharma, D. C. Crouch, G. Yao, K. Fukazawa, K. Ishihara, J. Y. Wu, *Langmuir*, **37**, 13961-13967 (2021).
DOI:10.1021/acs.langmuir.1c02678
4. A. Roy, P. Dadhich, S. Dhara, S. De, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 174-187 (2017).
DOI: 10.1002/pat.3872
5. S. Song, A. K. Singh, T. J. Shepodd, B. J. Kirby, *Anal. Chem.*, **76**, 2367-2373 (2004).
DOI: 10.1021/ac035290r
6. C. Luo, Y. Liu, B. Peng, M. Chen, Z. Liu, Z. Li, H. Kuang, B. Gong, Z. Li, H. Sun, *Polymers.*, **15**, 386 (2023).
DOI: 10.3390/polym15020386
7. A. A. John, A. P. Subramanian, M. V. Vellayappan, A. Balaji, S. K. Jaganathan, H. P. Mohandas, T. Paramalingam, E. S. M. Yusof, *RSC Adv.*, **5**, 39232-39244 (2015).
DOI: 10.1039/c5ra03018h
8. T. Desmet, R. Morent, N. D. Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel, *Biomacromolecules*, **10**, 2351-2378 (2009).
DOI: 10.1021/bm900186s
9. 熊谷泉, 金谷茂則, 生命工学, 共立出版株式会社, 2000, 266p.
10. D. Murakami, N. Mawatari, T. Sonoda, A. Kashiwazaki, M. Tanaka, *Langmuir*, **35**, 2808-2813 (2019).
DOI:10.1021/acs.langmuir.8b02971
11. M. Tanaka, T. Hayashi, S. Morita, *Polymer Journal*, **45**, 701-710 (2013).
DOI:10.1038/pj.2012.229
12. M. Tanaka, K. Sato, E. Kitakami, S. Kobayashi, T. Hoshiba, K. Fukushima, *Polymer Journal*, **47**, 114-121 (2015).
DOI:10.1038/pj.2014.129
13. K. Ishihara, T. Ueda, N. Nakabayashi, *Polym J*, **5**, 355-360 (1990).
DOI: 10.1295/polymj.22.355
14. S. N. Nang, C. P. Brady, K. A. Christensen, J. R. Isler, K. R. Allen, *J Extra Corpor Technol*, **37**, 23-31 (2005).
DOI:10.1051/ject/200537023
15. Z. Hou, Y. Wu, C. Xu, S. Reghu, Z. Shang, J. Chen, D. Pranantyo, K. Marimuth, P.

- P. De, O. T. Ng, K. Pethe, E. T. Kang, P. Li, M. B. C. Park, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 2031-2045 (2020).
DOI: 10.1021/acscentsci.0c00755
16. S. Dhingra, S. Sharma, S. Saha, *ACS Appl. Bio Mater.*, **5**, 1364-1390 (2022).
DOI: 10.1021/acsabm.1c01006
 17. Z. Zhang, M. Zhang, S. Chen, T. A. Horbett, B. D. Ratner, S. Jiang, *Biomaterials*, **29**, 4285-4291 (2008).
DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.07.039
 18. W. Yang, F. Zhou, *Biosurf Biotribol*, **3**, 97-114 (2017).
DOI: 10.1016/j.bsbt.2017.10.001
 19. N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. A. M. Leermakers, C. J. M. V. Rijn, H. Zuilhof, *Langmuir*, **30**, 2068-2076 (2014).
DOI: 10.1021/la404915k
 20. G. D. Learn, E. J. Lai, E. J. Wilson, H. A. V. Recum, *J Mech Behav Biomed Mater.*, **113**, 104126 (2021).
DOI: 10.1016/j.jmbbm.2020.104126
 21. H. U. Poll, U. Schladitz, S. Schreiter, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 489-493 (2001).
DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01055-6
 22. A. L. Lewis, L. A. Tolhurst, P. W. Stratford, *Biomaterials*, **23**, 1697-1706 (2002).
DOI: 10.1016/S0142-9612(01)00297-6
 23. L. C. Xu, C. A. Siedlecki, *Front. Phys.*, **10**, 994438 (2022).
DOI: 10.3389/fphy.2022.994438
 24. S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M. A. Kiechel, C. L. Schauer, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 97-112 (2013).
DOI: 10.1016/j.jece.2013.04.009
 25. M. Toufik, A. Mas, V. Shkinev, A. Nechaev, A. Elharfi, F. Schue, *Eur. Polym. J.*, **38**, 203-209 (2002).
DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00130-6
 26. C. Y. Wang, M. Schon, T. Horn, M. Facklam, R. Dahlmann, C. Hopmann, G. J. He, *Eur. Polym. J.*, **181**, 111669 (2022).
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111669
 27. S. T. Wu, C. C. Weng, B. R. Li, C. S. Hsu, *J. Mater. Sci.*, **54**, 10179-10190 (2019).
DOI: 10.1007/s10853-019-03635-0
 28. K. M. Chang, S. H. Huang, C. J. Wu, W. L. Lin, W. C. Chen, C. W. Chi, J. W. Lin, C. C. Chang, *Thin Solid Films*, **519**, 5114-5117 (2011).
DOI: 10.1007/s10853-019-03635-0
 29. M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, R. Balart, *Polym Test*, **27**, 75-83 (2008).

- DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.09.002
30. C. Mandolino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni, *Polymers*, **11**, 202 (2019).
DOI: 10.3390/polym11020202
31. G. D. Learn, E. J. Lai, E. J. Wilson, H. A. V. Recum, *J Mech Behav Biomed Mater.*, **113**, 104126 (2021).
DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.085
32. M. He, H. P. Zhou, G. Q. Ding, Z. D. Zhang, X. Ye, D. Cai, M. Q. Wu, *Carbon*, **146**, 194-199 (2019).
DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.084
33. X. Fan, L. Xing, P. Ge, L. Cong, Q. Hou, Q. Ge, R. Liu, W. Zhang, G. Zhou, *Food Chem.*, **307**, 125645 (2020).
DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125645
34. R. D. Clements, G. M. Swain, T. Dallas, M. W. Holtz, R. D. Herrick, J. L. Stickney, *Langmuir*, **12**, 6578-6586 (1996).
DOI: 10.1021/la960380v
35. F. Alotaibi, T. T. Tung, M. J. Nine, S. Kabiri, M. Moussa, D. N. H. Tran, D. Losic, *Carbon*, **127**, 113-121 (2018).
DOI: 10.1016/j.carbon.2017.10.075
36. J. Y. Yook, J. Jun, S. Kwak, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6941-6944 (2010).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.04.075
37. S. Sui, L. Li, J. Shen, G. Ni, H. Xie, G. Lin, Y. Zhao, J. Guo, W. Duan, *Polym. Eng. Sci.*, **61**, 506-513 (2021).
DOI: 10.1002/pen.25595
38. T. Hirata, H. Matsuno, D. Kawaguchi, N. L. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, *Polymer*, **78**, 219-224 (2015).
DOI: 10.1016/j.polymer.2015.10.001
39. Z. K. Kuo, M. Y. Fang, T. Y. Wu, T. Yang, H. W. Tseng, C. C. Chen, C. M. Cheng, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, 1635-1642 (2018).
DOI: 10.1002/adv.21820
40. M. Modic, I. Junkar, A. Vesel, M. Mozetic, *Surf. Coat. Technol.*, **213**, 98-104 (2012).
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.026
41. S. Rahimipour, E. Salahinejad, E. Sharifi, H. Nosrati, L. Tayebi, *Appl. Surf. Sci.*, **506**, 114657 (2020).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144657
42. S. Nishimura M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc.*, **96**, 1052-1070 (2023).
DOI: 10.1246/bcsj.20230168
43. T. Hoshiba, M. Nikaido, M. Tanaka, *Adv. Healthc. Mater.*, **3**, 775-784 (2014).
DOI: 10.1002/adhm.201300309

44. I. R. Marques, C. Silveira, M. J. L. Leite, A. M. Piacentini, C. Binder, M. E. R. Dotto, A. Ambrosi, M. Di Luccio, C. D. Costa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50558 (2021).
DOI: 10.1002/app.50558

第二章 実験

2-1 試料・試薬

2-1-1 ポリスチレン(PS)

数平均分子量(M_n)=308 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.09 を Polymer Source Inc.から購入し、使用した。

重量平均分子量(M_w)=19.6 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.03 を TOSOH CORPORATION から購入し、使用した。

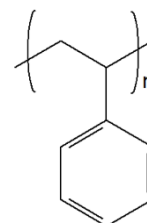


Figure 2-1. PS の構造式

2-1-2 ポリメタクリル酸メチル(PMMA)

数平均分子量(M_n)=300 kg/mol、重量平均分子量(M_w)=19.6 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.05 を Polymer Source Inc.から購入し、使用した。

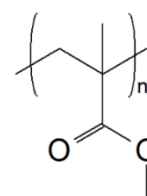


Figure 2-2. PMMA の構造式

2-1-3 ポリ- α -メチルスチレン(P α MS)

数平均分子量(M_n)=19.7 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.02 を Polymer Source Inc.から購入し、使用した。

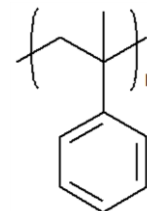


Figure 2-3. P α MS の構造式

2-1-4 ポリ-4-ビニルフェノール(P4VP)

重量平均分子量(M_w)=25 kg/mol を Sigma-Aldrich 社から購入し、使用した。

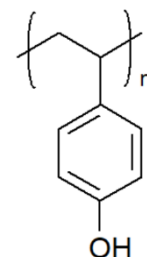


Figure 2-4. P4VP の構造式

2-1-5 溶媒

- トルエン

ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ- α -メチルスチレンの溶媒として、富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級、純度 99.5 % のものを使用した。

- プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート / PGMEA
ポリ-4-ビニルフェノールの溶媒として、東京化成工業株式会社の純度 98.0 % のものを使用した。

2-1-4 シリコン基板

タイプ：N 型、直径 150 ± 0.5 mm、厚さ 625 ± 25 μm をヤマナカヒューテック株式会社から購入し使用した。測定の際には 15 mm \times 15 mm に切り出して使用した。

2-2 装置

2-2-1 ソフトエッチング装置

メイワフォーシス株式会社の SEDE-P を用い、低圧プラズマ処理を行った。従来の装置から改良を加え、電極には錆に強い SUS304 を使用し、電極を固定するカバーは従来のテフロンから石英に変更して使用した。また空気の導入口にはガス乾燥ユニット(Drierite)および中空糸膜フィルター(濾過度: 0.01 μm)を取り付けて使用した。プラズマ処理ではプラズマにより基板上の表面に付着した有機物を分解することが可能であり、製膜前に Si 基板上の有機的な不純物の除去¹⁾、および試料の表面改質に使用した。また、Figure 2-6 にプラズマ処理の模式図を示す。



Figure 2-5. ソフトエッチング装置

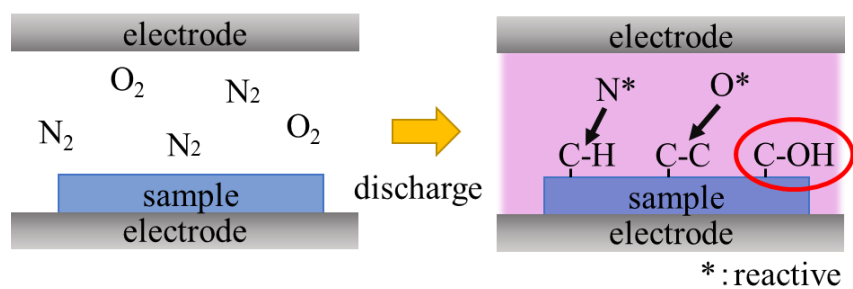


Figure 2-6. プラズマ処理の模式図

2-2-2 スピンコーター

ミカサ株式会社の 1H-D7 を用いた。基板を試料台に吸着させた後、基板上に溶液を滴下後、高速回転により発生する遠心力により溶液を基板上に広げることによって均一な薄膜を作製した。



Figure 2-7. スピンコーター

2-2-3 真空加熱乾燥機

東京理科器械株式会社の VOM-1000 を用いた。薄膜試料の残留応力の除去のための真空加熱処理に使用した。温度は $150\sim 185^{\circ}\text{C}$ で行った。加熱時はダイヤモンド真空ポンプを用いて乾燥機内を真空にした。



Figure 2-8. 真空加熱乾燥機

2-2-4 接触角計

協和界面科学株式会社の DMS-401 を用い、プラズマ処理前後の対水接触角の測定に使用した。プローブには Milli-Q 水を用い、滴下量 2 μL で液滴法により滴下後 1 s 後の画像を取得した。得られた液滴画像は、楕円フィッティングで解析した。



Figure 2-9. 接触角計

2-2-5 X 線光電子分光(XPS)装置

XPS は検出される光電子の非弾性平均自由行程が数 nm であることから表面感度に優れ、EPMA などの他の化学組成分析手法と比較して、試料の最表面のみの情報を得ることができる測定手法である。また、Angle profile 測定により光電子放出角を変化させることで分析深さを制御することができる²⁾。

測定にはアルバックファイ株式会社の PHI Quantera SXM を用いた、プラズマ処理前後の化学結合状態の変化ならびに表面の原子濃度比の測定に使用した。X 線源には Al K α 線を使用し、そのエネルギーは 1486.6 eV である。



Figure 2-10. X 線光電子分光(XPS)装置

2-2-6 走査プローブ顕微鏡(SPM)

SPM は微小なプローブを試料表面に近づけて物理量の局所的な情報を得る装置である。特に原子間力顕微鏡(AFM)では、プローブと試料表面との間に働く原子間力を局所的な物理量として測定する。また、カンチレバーを共振させプローブ先端で試料表面を叩きながら、その振動振幅や位相を検出して試料表面の凹凸を観察することで試料の破壊を防止するダイナミックフォースモード(DFM)がある³⁾。

装置には株式会社日立ハイテクの AFM5200S を用い、大気中における膜の表面形態観察に使用した。ダイナミックフォースモード(DFM)で行い、プローブには SI-DF3 (共振周波数：27 kHz、ばね定数：1.8 N/m、先端径：10 nm) を使用した。

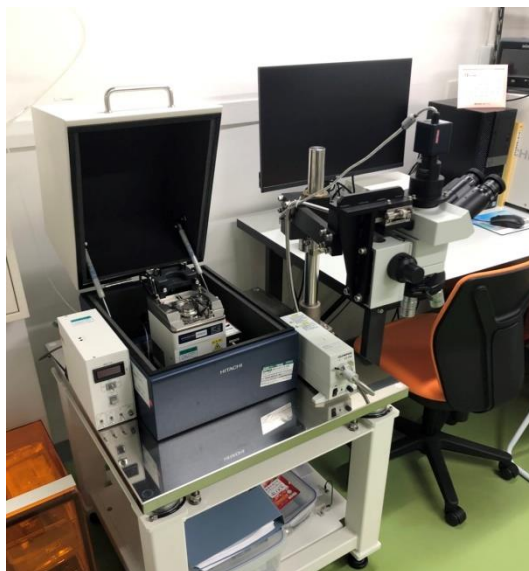


Figure 2-11. 走査プローブ顕微鏡(SPM)

2-2-7 エリプソメーター

エリプソメトリーは光学測定手法の一つであり、基本的に試料からの反射光を測定する。測定試料に p 偏光と s 偏光を照射し、光反射による偏光状態の変化から、光学定数や薄膜の膜厚などを測定することができる⁴⁾。

日本分光株式会社の ELC-300 を使用した。Xe 光源を用い、入射角 45°、開始波長 400 nm、終了波長 800 nm、データ取り込み間隔 2 nm で測定を行い、作製した薄膜の膜厚を測定するために使用した。



Figure 2-12. エリプソメーター

2-2-8 落射蛍光顕微鏡

OLYMPUS 社の BX53-44-FL-1(Figure 2-13)を用い、励起光の光源には OLYMPUS 社の水銀ランプ電源装置(U-RFL-T)(Figure 2-14)を使用した。タンパク質を付着させた試料に対して 460~500 nm の波長の光を照射し、緑色蛍光を観察した。取得した蛍光像は、画像編集プログラム GIMP(<https://www.gimp.org>)を使用して解析を行った。本研究では、タンパク質に蛍光ラベルを施したウシ血清アルブミン(FITC-BSA)を用いていることから、得られた蛍光像より RGB 値の Green の強度“GI”の値を算出し、タンパク質の吸着特性を検討した。



Figure 2-13. 落射蛍光顕微鏡



Figure 2-14. 水銀ランプ電源装置

2-2-9 放射光フーリエ変換赤外分光光度計

フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)は有機化合物やポリマーの構造解析、定性・定量分析において不可欠な分析法である。中赤外領域における双極子モーメントの変化を伴う分子運動に起因しており、干渉光を試料に照射し、得られた干渉信号をフーリエ変換してスペクトルにすることで物質の情報を得る手法である⁵⁾。

放射光を用いた FT-IR 測定には兵庫県佐用郡の大型放射光施設 SPring-8 の BL43IR で実施した。Bruker 社の Hyperion2000(Figure 2-15)を使用して測定試料を透過した赤外光を測定し、MCT 検出器を用いてスペクトルを得た。測定は透過法で行い、測定条件として分解能を 4 cm^{-1} 、測定領域が $600\sim 8000\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 512 scan で行った。また、測定は株式会社リガクの水蒸気発生装置(Figure 2-16)を用いて調湿環境で行い、高湿度下における水の付着の様子を観察した。

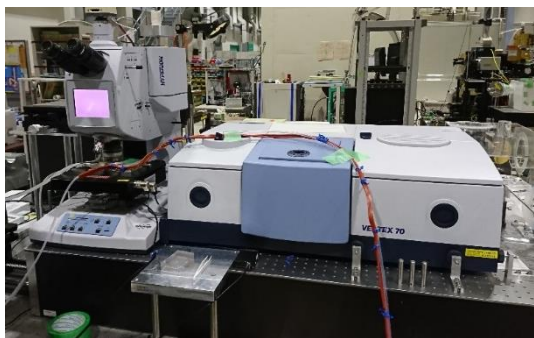


Figure 2-15. 赤外分光光度計



Figure 2-16. 水蒸気発生装置

2-3 試料作製

2-3-1 溶液調製

PS/トルエン、PMMA/トルエン溶液の濃度をそれぞれ 4 wt%、5 wt%になるように調製し、スターラー付きホットプレートで 45°C に加熱しながら数時間攪拌し、その後 25°C の恒温槽内で一晩静置した。

2-3-2 基板洗浄

シリコン基板の切粉を除去するために、切り出した基板をエタノールに浸漬させ、30 min 超音波洗浄を行った。次に、基板表面の有機汚れを除去するために出力約 5 W で 60 s 空気プラズマ処理を施した。

2-3-3 薄膜作製

静置した溶液に対して、不純物を除去するために、アドバンテック東洋株式会社の DISMIC の孔径 0.20 μm の疎水性のフィルター(13JP020AN)にシリンジを用いて 3 回通し、清潔なスクリー瓶に保管した。その後、基板を試料台に載せマイクロピペットを使用して 160 μL 滴下し、PS は 3000 rpm、PMMA は 2500 rpm で 60 s 高速回転させ薄膜を作製した。製膜後一晩静置して残留溶媒を除去した後、温度 150°C で 12 h 真空加熱処理を施し、残留応力と残留溶媒を完全に除去了。

2-4 処理条件

2-4-1 低圧プラズマ処理

装置には 2-2-1 のソフトエッチング装置を使用し、作動ガスに空気を用いた低圧プラズマ処理を試料に施した。実験では、試料のモノマー構造が処理効果に及ぼす影響等を正確に評価するために、プラズマ出力を 3 W で固定して、処理時間を変えることで処理効果の制御を行った。プラズマ処理はそれぞれの条件ごとで未処理の試料に対して処理を施しており、一度プラズマ処理を施した試料への処理は処理効果が変わる可能性が高いことから行っていない。

2-5 参考文献

1. H. C. Barshilia, A. Ananth, J. K. Khan, G. Srinivas, *Vacuum*, **86**, 1165-1173 (2012). DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.10.028
2. S. Tougaard, *J Electron Spectros Relat Phenomena*, **178-179**, 128-153 (2010). DOI: 10.1016/j.elspec.2009.08.005
3. 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋, 走査プローブ顕微鏡と局所分光, 裳華房, 2005, 429p.
4. 藤原裕之, 分光エリプソメトリー 第2版, 丸善出版株式会社, 2011, 369p.
5. 越智光一, 表面解析・改質の化学, 日刊工業新聞社, 2003, 202p.

第三章 空気プラズマ処理後の表面性状変化

3-1 緒言

第三章では空気雰囲気下での低圧プラズマ処理において、処理後の表面性状変化を評価し、プラズマ処理の処理効果に関して制御因子を明らかにすることを目的とする。卒業論文¹⁾において、空気プラズマ処理の処理効果を検討したが、装置の改修を行い異なる結果が観察されたため、改めて議論を行う。

試料には初期のモノマー構造に酸素を含まない PS と酸素を含む PMMA を用いることで試料の違いによるプラズマ処理効果の違いを検討した。

処理後の表面性状の変化は、静的な水接触角測定による対水接触角、XPS 測定による化学結合状態、SPM 測定による表面形状観察、エリプソメーターを用いた膜厚測定により検討した。

3-2 実験装置

3-2-1 接触角計

協和界面科学株式会社の DMS-401 を用い、プラズマ処理前後の対水接触角の測定に使用した。プローブには Milli-Q 水を用い、滴下量 2 μL で空気中にて試料表面上に水滴を滴下する液滴法により滴下後 1 s 後の画像を取得した。得られた液滴画像は、楕円フィッティングで解析した。

3-2-2 X 線光電子分光(XPS)装置

測定にはアルバックファイ株式会社の PHI Quantera SXM を用い、プラズマ処理前後の化学結合状態の変化ならびに表面の原子濃度比の測定に使用した。X 線源には Al K α 線を使用し、そのエネルギーは 1486.6 eV である。測定は広いエネルギー範囲を測定する Survey 測定とエネルギー範囲を絞り測定する Multiplex 測定を行った。

3-2-3 走査プローブ顕微鏡(SPM)

株式会社日立ハイテクの AFM5200S を用い、大気中における膜の表面形態観察に使用した。ダイナミックフォースモード(DFM)で行い、カンチレバーには SI-DF3 (シリコン製、共振周波数 : 27 kHz、ばね定数 : 1.8 N/m、先端径 : 10 nm) を使用した。

3-3 結果と考察

3-3-1 対水接触角のプラズマ処理時間依存性

プラズマ処理は出力を 3 W とし、プラズマの照射時間を変えて実験を行った。また、プラズマ処理は処理後に空気に曝されると表面性状が変化することが報告されている。よって測定は処理後 3 min 以内に行った。

PS 膜および PMMA 膜に対してプラズマ処理による対水接触角の変化を検討した。プラズマ処理前後における対水接触角測定の結果を Table 3-1 に示す。

Table 3-1. 各プラズマ処理時間における対水接触角







Irradiation time [min]	Water contact angle (WCA) [deg.]	
	PS	PMMA
0 (untreated)	 98.5±0.2	 88.5±0.2
1	 6.0±0.3	 37.0±0.4
15	 5.2±0.2	 14.9±0.4

Table 3-1 よりプラズマ処理後、PS 膜および PMMA 膜ともに対水接触角が大きく低下し親水化する傾向を示した。また、プラズマの照射時間の増加に伴い対水接触角は低下する傾向を示した。

Figure3-1 にプラズマ処理時間 0 s から 60 s、Figure3-2 にプラズマ照射時間 0 min から 15 min までのプラズマの照射時間依存性を示す。

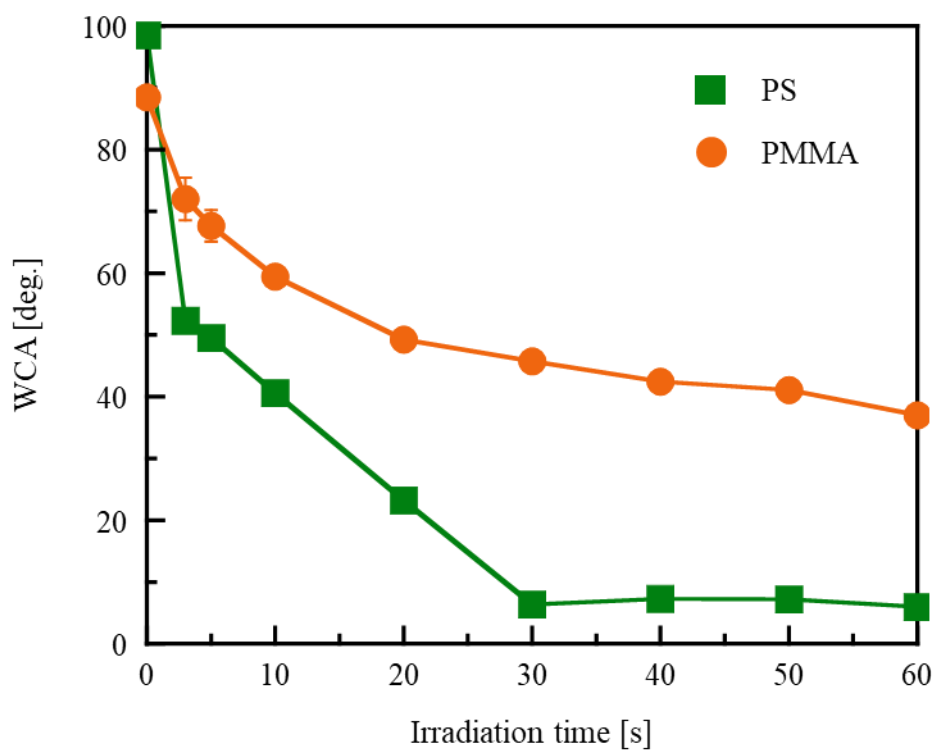


Figure 3-1. 対水接触角のプラズマ照射時間依存性 (0 s~60 s)

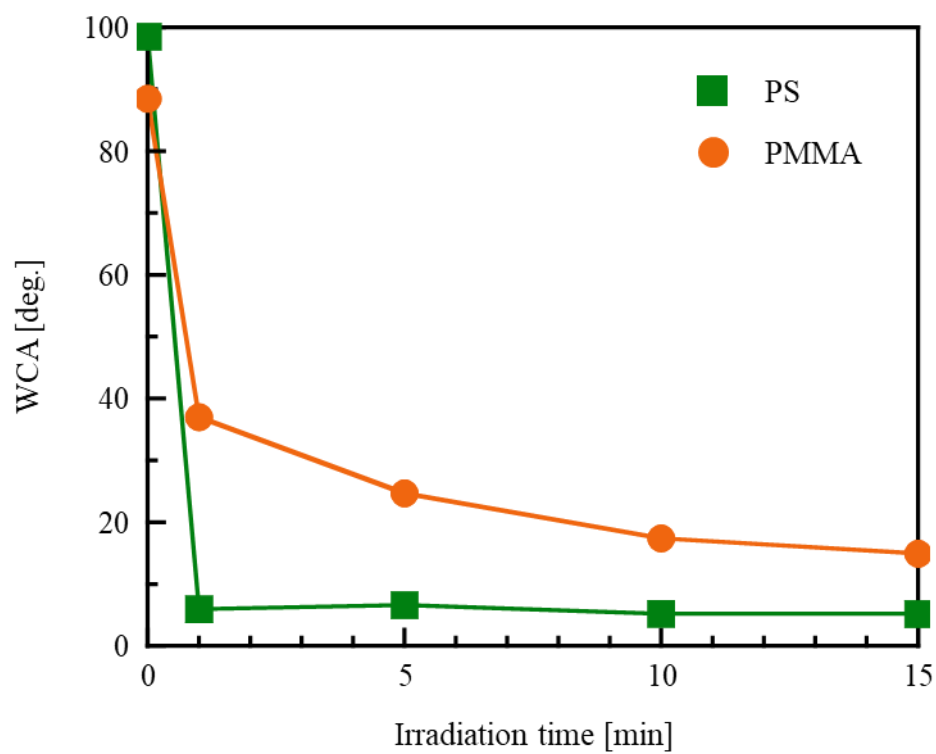


Figure 3-2. 対水接触角のプラズマ照射時間依存性 (0 min~15 min)

Figure 3-1、Figure 3-2 から、PS 膜および PMMA 膜ともに処理時間の増加に伴い対水接触角が低下する傾向を示した。対水接触角の低下速度に着目すると、30 s までの短時間の処理においてより急峻な変化を示した。また、緑色の PS 膜とオレンジ色の PMMA 膜を比較すると、初期のモノマー構造に酸素を含まず、対水接触角の大きい PS 膜の方が素早い対水接触角の低下が観察された。PS 膜は 1 min、PMMA 膜は 15 min のプラズマ照射時間において以降は対水接触角が変化しない一定の値を示し、Table 3-1 からそれぞれの膜の一定となった値は PS 膜が 6.0°、PMMA 膜が 14.9°であった。このようにプラズマ処理による対水接触角の低下は試料ごとで処理効果が大きく異なることがわかった。

3-3-2 プラズマ処理後の化学結合状態解析

プラズマ処理は、作動ガスを活性化させ試料表面と反応することで新たな官能基を導入する技術である。前項においてプラズマ処理後の試料表面の対水接触角の低下を報告した。プラズマ処理後における対水接触角低下の要因として、プラズマ処理により新たな官能基が導入に起因して対水接触角が低下したと考え XPS 測定を行った。

XPS は表面感度が高く試料表面の化学結合状態解析に利用されている。また、検出する光電子の角度（光電子放出角）を制御することで深さ分析を行うことができる²⁾。本実験において、光電子放出角は基本的により表面近傍の分析が可能である 5°で行い、プラズマ処理効果の深さ方向の検討において 45°と 90°で実験を行った。95%の光電子が観測される深さを分析深さ d とすると d は式(3-1)で与えられる³⁾。

$$d = 3\lambda \sin \theta \cdots (3-1)$$

ここで λ は光電子の固体中での非弾性平均自由行程(IMFP)、 θ は光電子放出角である。PS の C1s の $\lambda=3.1$ nm、PMMA の C1s が $\lambda=3.0$ nm から⁴⁾各光電子放出角における分析深さは PS 膜が $d_{PS 5^\circ}=0.81$ nm、 $d_{PS 45^\circ}=6.57$ nm、 $d_{PS 90^\circ}=9.30$ nm、PMMA 膜が $d_{PMMA 5^\circ}=0.78$ nm、 $d_{PS 45^\circ}=6.36$ nm、 $d_{PS 90^\circ}=9.00$ nm となる。

光電子放出角 5°で Survey 測定により未処理の試料とプラズマ処理を 5 s 施した試料を測定した、PS 膜の結果を Figure 3-3、PMMA 膜の結果を Figure 3-4 に示す。また、どちらも(a)がプラズマ処理を施していない試料の結果、(b)が 5 mA、5 s のプラズマ処理を施した試料の結果である。XPS 測定は処理後 7 時間以内に終了。光電子強度は、284.5 eV の C1s ピークの最大値が 1 となるように規格化した。

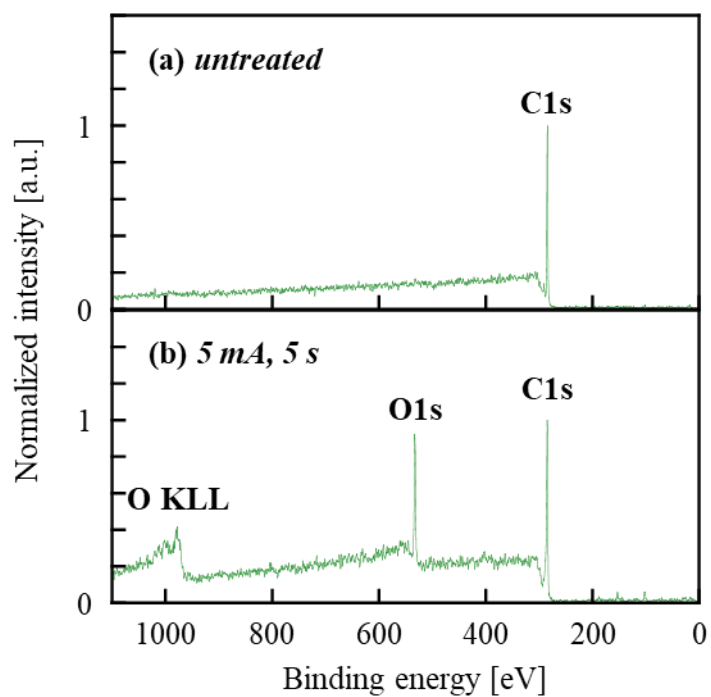


Figure 3-3. プラズマ処理前後における PS 膜の Survey 測定結果
(a) 未処理 (b) 5 mA, 5 s でプラズマ処理

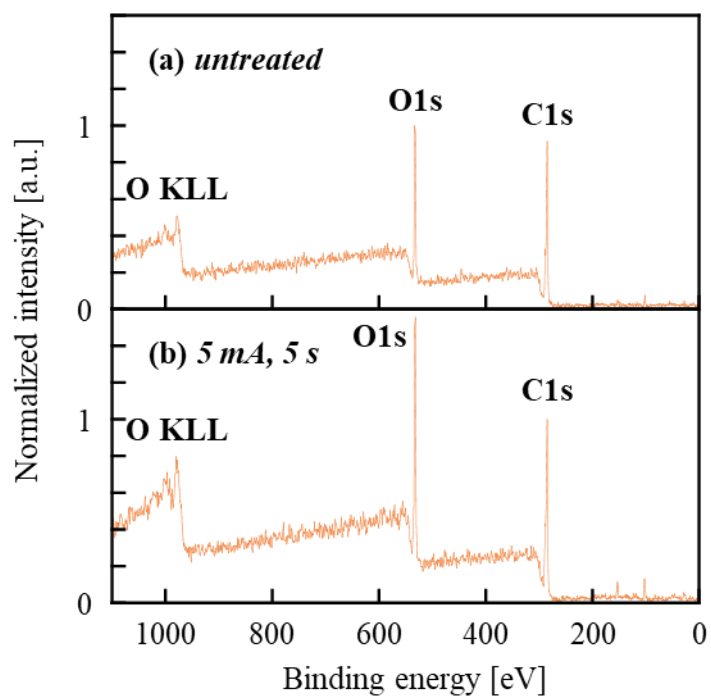


Figure 3-4. プラズマ処理前後における PMMA 膜の Survey 測定結果
(a) 未処理 (b) 5 mA, 5 s でプラズマ処理

Figure 3-3 の(a)と(b)を比較すると、PS は炭素と水素のみで構成されるため、未処理の試料には炭素の C1s ピークのみが検出されるのに対して、照射時間 5 s という短時間のプラズマ処理後の試料は酸素由来の O1s および OKLL のピークが検出された。また、Figure 3-4 の(a)と(b)を比較すると、PMMA は初期構造に酸素を含むことから、未処理の試料に酸素由来のピークが検出された。一方で照射時間 5 s のプラズマ処理を行うと O1s のピークが相対的に増加していることがわかる。以上のことから、空気雰囲気下の低圧プラズマ処理を PS 膜および PMMA 膜に施すことにより、酸素を含む新たな官能基が導入されることが示された。

次に、Multiplex 測定により試料表面の結合状態の変化を観察した。Multiplex 測定は、C1s および O1s のそれぞれの結合エネルギーの範囲において、Survey 測定と同様に光電子放出角 5°で測定を行った。得られた波形の解析は、解析用ソフトウェア「Multipak」で行い、各結合ピークを同定した。Figure 3-5 に PS 膜、Figure 3-6 に PMMA 膜の未処理および異なるプラズマ照射時間における C1s の波形を示す。また光電子強度は最大値が 1 となるように規格化を行った。

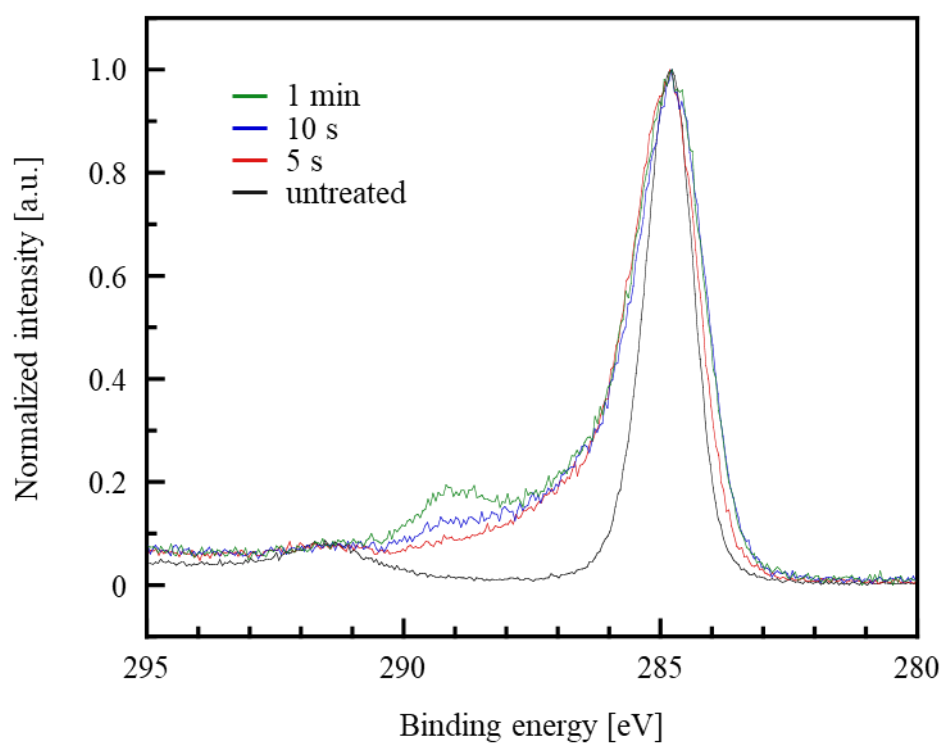


Figure 3-5. プラズマ処理前後における PS 膜の C1s Multiplex 測定結果

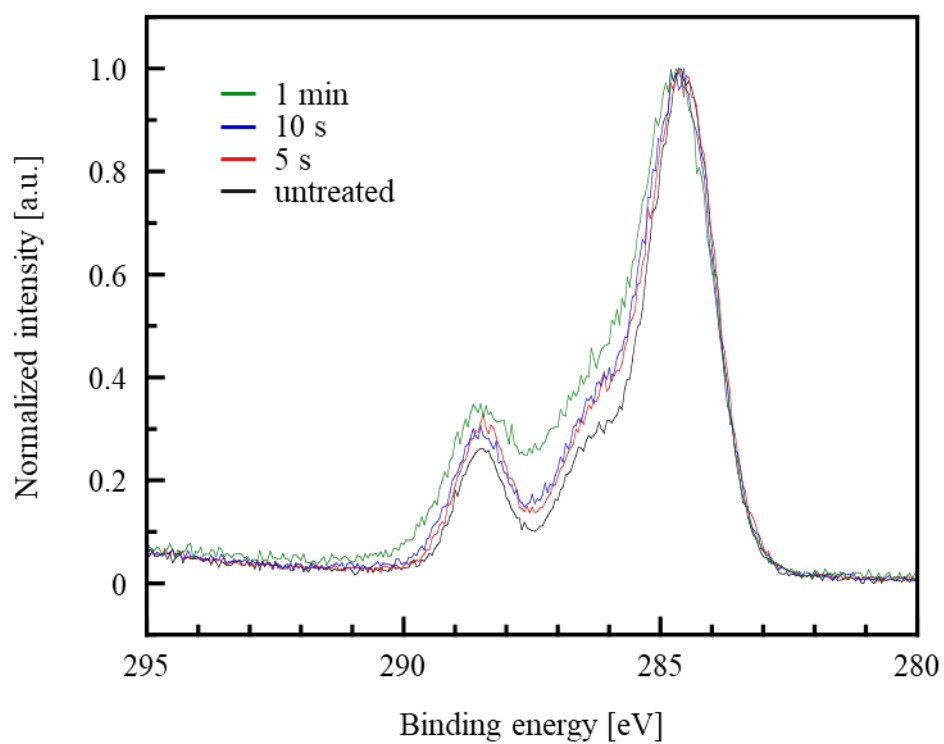


Figure 3-6. プラズマ処理前後における PMMA 膜の C1s Multiplex 測定結果

Figure 3-5 から PS 膜の未処理の結果とプラズマ処理を施した結果を比較すると、約 285 eV から約 290 eV の波形に大きな変化が生じることが観察された。また、Figure 3-6 から PMMA 膜の結果に関しても同様の範囲においてピークが変化していることを確認した。この波形は炭素の化学結合状態に依存して変化する。このことからプラズマ処理により炭素の化学結合状態に変化が生じたことがわかる。

Figure 3-7 および Figure 3-8 は Figure 3-5 および Figure 3-6 のそれぞれの結果に対して波形分離を行った結果である。炭素の化学結合状態の決定におけるフィッティングは Gauss-Lorentz 関数により行い、Shirley 法によりバックグラウンドを差し引いた。また、各波形の面積を算出し、結合ごとの相対比を示した。

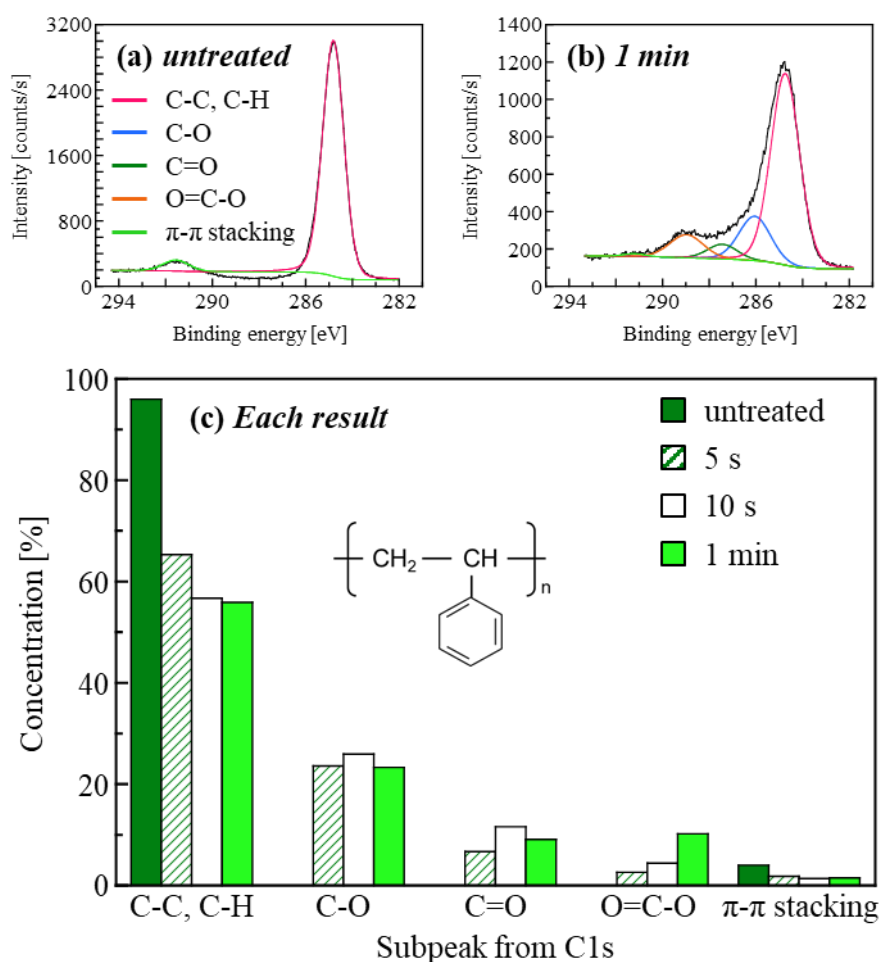


Figure 3-7. PS 膜の C1s における波形分離の結果

(a)未処理 (b)5 mA, 1 min プラズマ処理

(c)未処理および各プラズマ照射時間における炭素の化学結合状態の割合

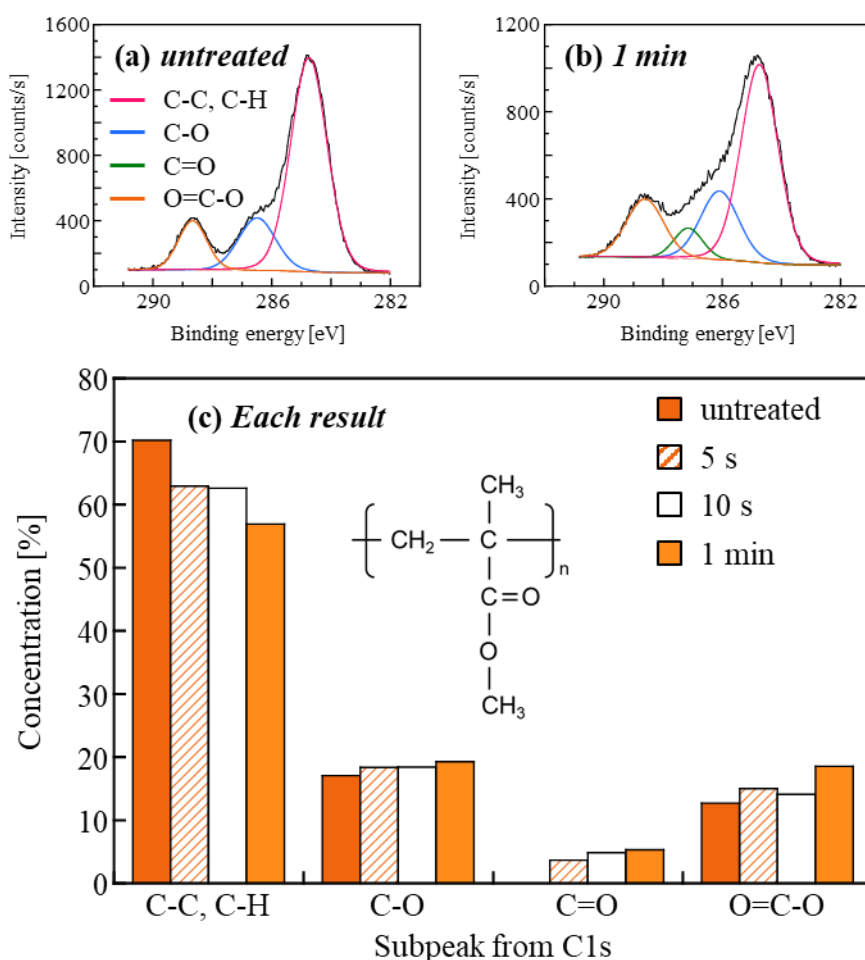


Figure 3-8. PMMA 膜の C1s における波形分離の結果

(a)未処理 (b)5 mA, 1 min プラズマ処理

(c)未処理および各プラズマ照射時間における炭素の化学結合状態の割合

Multiplex 測定の結果は Figure 3-7、Figure 3-8 のように波形分離を行うことができる。Figure 3-7 (a)、(b)から、未処理の PS 膜は C-C と C-H および PS の芳香環に由来する π - π stacking のみだが、プラズマ処理後は酸素由来の 3 つの新たなピークの出現が確認された。また、PMMA 膜の場合においても Figure 3-8 (a)、(b)からプラズマ処理後に初期構造にない C=O のピークの新たな出現が確認された。Figure 3-7 (c)、Figure 3-8 (c)からプラズマの照射時間が増加することにより、PS 膜および PMMA 膜どちらも C-C、C-H の相対比が減少し、C-O、C=O、O=C-O の相対比が増加する傾向を示した。以上より、空気雰囲気下の低圧プラズマ処理では PS 膜、PMMA 膜ともに C-O、C=O、O=C-O の 3 つの官能基が導入されることが明らかになった。Figure 3-9 および Figure 3-10 に 15 min のプラズマ処理を施した PS 膜および PMMA 膜に対して光電子放出角を 5° 、 45° 、 90° で C1s の Multiplex 測定を行った結果を未処理の試料を光電子放出角 5° で測定した結果と合わせて示す。また光電子強度は最大値が 1 となるように規格化を行った。

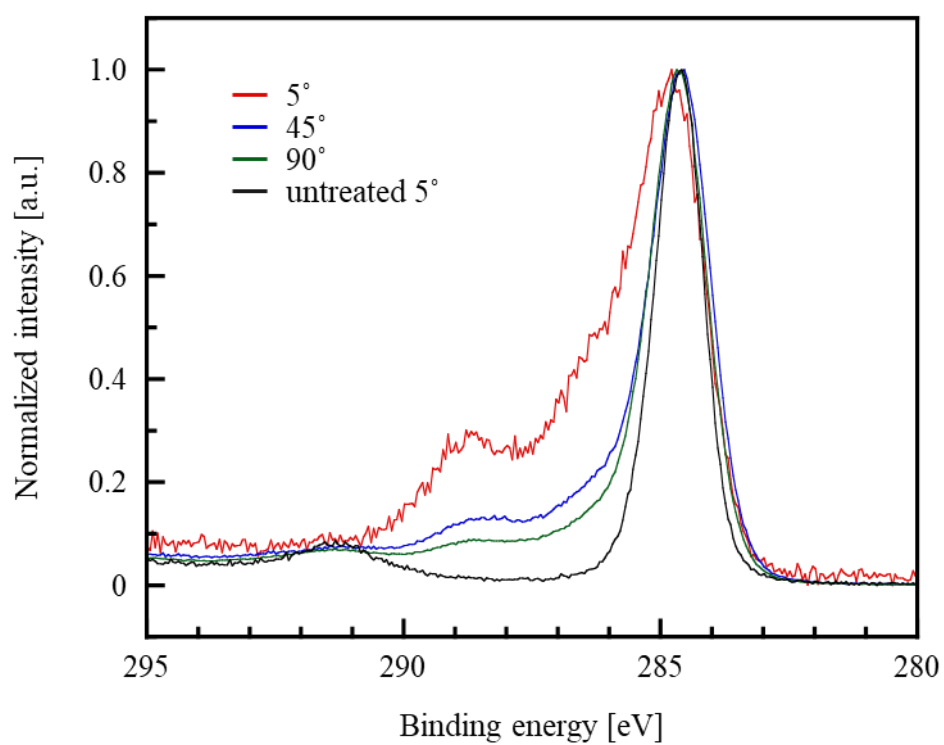


Figure 3-9. 未処理および 15 min 処理を施した PS 膜の角度分解測定

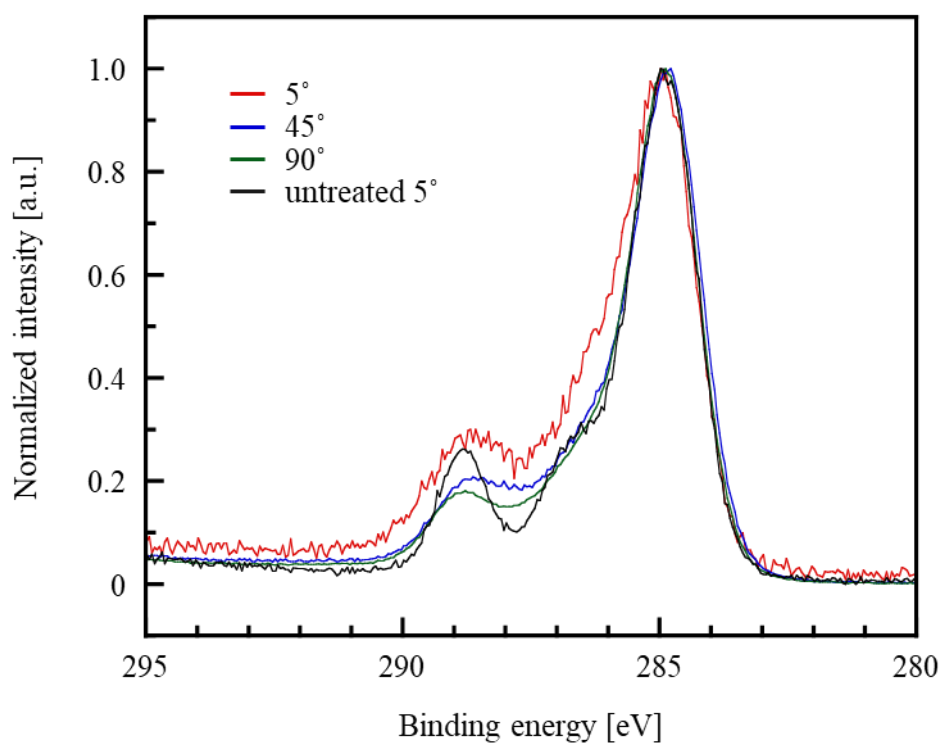


Figure 3-10. 未処理および 15 min 処理を施した PMMA 膜の角度分解測定

光電子放出角を変えることで、より深い領域までの測定を行うと、PS 膜、PMMA 膜共に未処理の波形に近づく結果となり、試料表面と膜内部で化学結合状態に違いがあることが示唆され、プラズマ処理の官能基の導入は試料の表面のみで生じていることがわかった。

Figure 3-7 および Figure 3-8 においてプラズマの照射時間に依存して官能基が導入される傾向を示した。そこで Multiplex 測定により C1s および O1s のピークを測定し、その面積比から試料表面における酸素と炭素の原子濃度比(O/C)を算出した。計算に用いた C1s および O1s は同一サンプルで同時に測定した。O/C のプラズマ照射時間依存性を Figure 3-11 に示す。

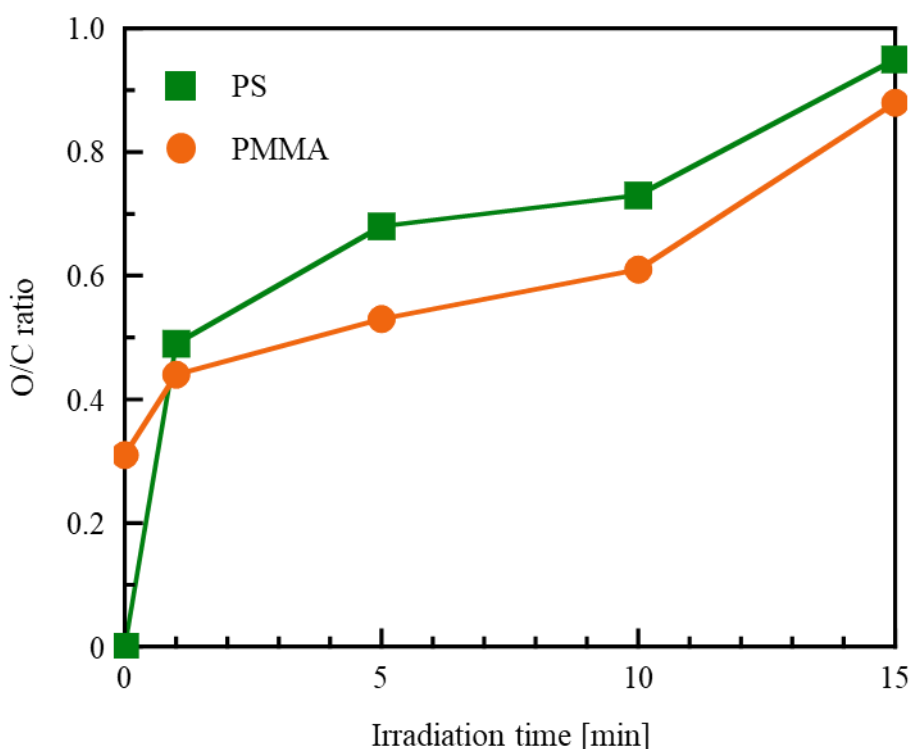


Figure 3-11. O/C のプラズマ照射時間依存性

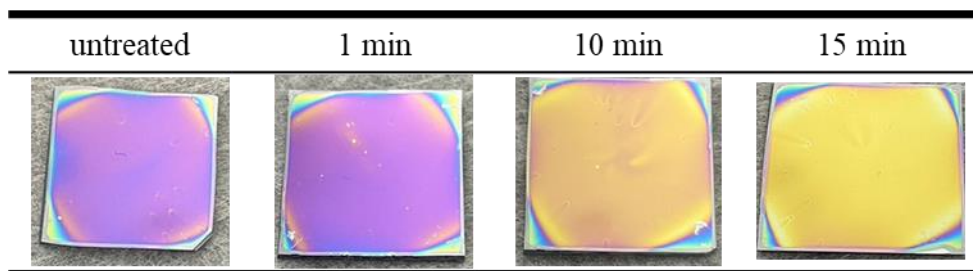
Figure 3-11 からプラズマ照射時間が増加に従って、試料表面の酸素含有量が多くなっていることが確認された。また、プラズマ処理による官能基の導入は PS 膜の初期の O/C が 0 であることを考慮すると、PS 膜の方が顕著である。

O/C の結果に関して対水接触角の照射時間依存性(Figure 3-2)と比較すると、官能基の導入と対水接触角の低下に負の相関が生じていることがわかる。また、官能基の導入と対水接触角の低下はどちらも PS 膜の方が顕著であり変化傾向が一致した。以上のことから、プラズマ処理による対水接触角の低下は官能基の導入に起因するものであることがわかる。

3-3-3 プラズマ処理後の膜厚減少

ここまでプラズマ処理効果における官能基の導入に関して検討した。ここからはプラズマ処理によるエッチング効果に着目した。Table 3-2 は PMMA 膜のプラズマ処理前後における光学観察画像である。

Table 3-2. プラズマ処理前後における PMMA 膜の画像



薄膜は光の干渉により膜厚に従って膜の色が変化する。Table 3-2 は初期膜厚が約 280 nm である試料に対して、各プラズマ照射時間プラズマ処理を行い、膜表面の色を観察した結果である。1 min のプラズマ処理ではほとんど色が変わっていないが、10 min、15 min とプラズマ処理を施すことにより、膜の色が大きく変化することが観察され、プラズマ処理により膜厚が変化することが示唆された。

プラズマ処理後の膜厚の変化に関して、エリプソメーターを用いてプラズマ処理前後の膜厚を評価した。エリプソメーターのスペクトル測定モードで測定したデータを多層膜解析によってフィッティングし膜厚を得た。エリプソメーターを用いた膜厚測定では、入射光と反射光の偏光状態の変化は振幅比と位相差で表され、これらの値が測定データとして得られる。このパラメーターは波長、膜厚、屈折率等に依存するので本研究では屈折率を固定し、解析を行った。測定したスペクトルの解析におけるフィッティングには式(3-2)のセルマイヤーの分散式を使用した。

$$n = \sqrt{A + \frac{B_1}{1 - \frac{C_1}{\lambda^2}} + \frac{B_2}{1 - \frac{C_2}{\lambda^2}}} \cdots (3-2)$$

ここで n は屈折率、 λ は測定に使用する照射レーザーの波長、 A 、 B 、 C は定数を表す。PS の場合、 $A=1$ 、 $B_1=1.4435$ 、 $C_1=0.020216$ 、 $B_2=0$ 、 $C_2=0$ 、PMMA の場合、 $A=1$ 、 $B_1=1.1819$ 、 $C_1=0.011313$ 、 $B_2=0$ 、 $C_2=0$ を代入して行った^{5, 6)}。

Figure 3-12 に膜厚とプラズマの照射時間との関係を示す。

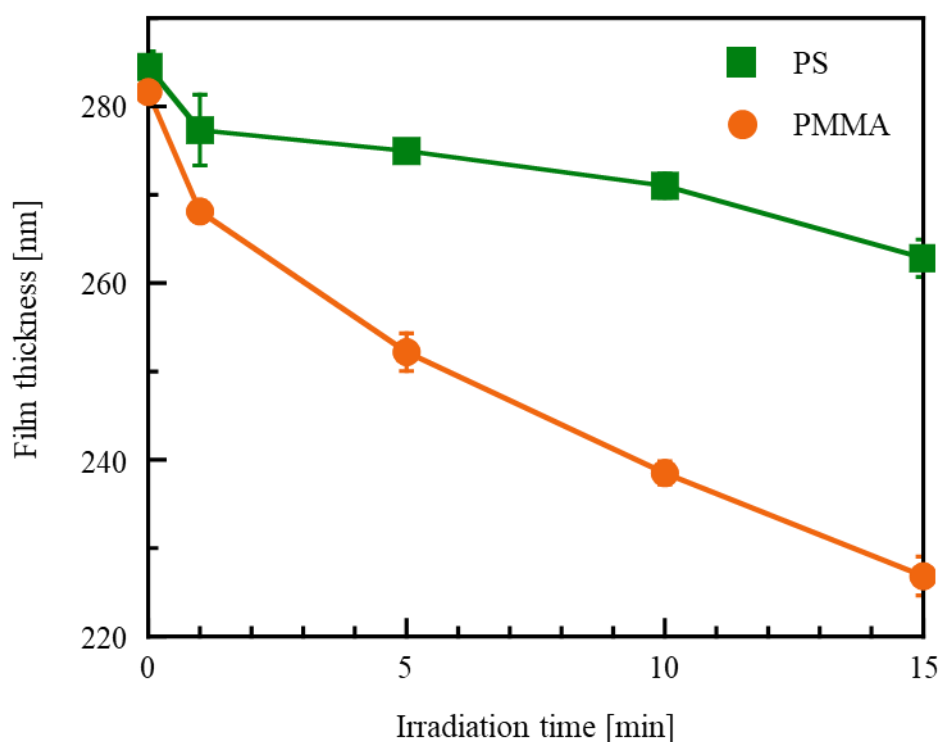


Figure 3-12. 膜厚のプラズマ照射時間依存性

Figure 3-12 からプラズマ処理後に PS 膜および PMMA 膜の膜厚が減少したことがわかる。また、膜厚はプラズマの照射時間に相関して減少したことからプラズマ処理のエッチング効果により試料が分解されることが明らかになった。加えて、膜の減少速度は PS 膜と比較して PMMA 膜の方が大きく、エッチング効果は PMMA の方が大きいことが示唆された。

3-3-4 プラズマ処理後の表面形状変化

次に、表面のエッチング効果に関して膜の表面形状の変化を SPM により観察した。Table 3-3 にプラズマ処理を行っていない試料とプラズマ照射時間 15 min 施した試料の形状像および形状像から算出した二乗平均粗さ(RMS)を形状像の左下に示す。SPM の走査範囲は全て $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ である。また、すべての試料で Z 軸が 6.5 nm になるように調整した。RMS はすべての試料で走査範囲 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の形状像から算出を行った。

Table 3-3. プラズマ処理前後における SPM 形状像

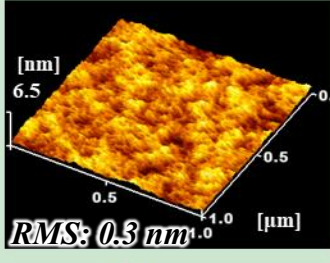
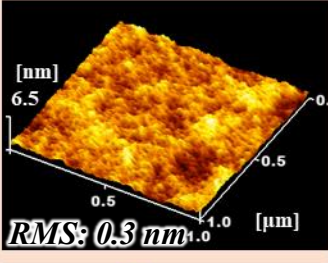
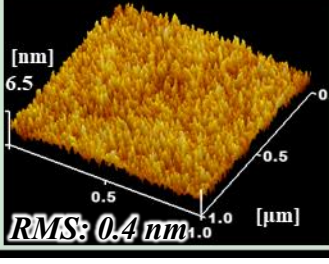
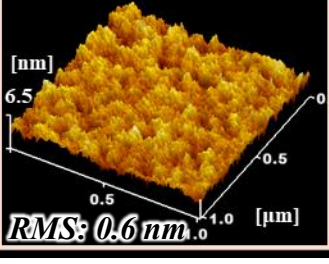
Irradiation time	PS	PMMA
0 min (untreated)		
15 min		

Table 3-3 からプラズマ処理後に膜の表面形態が変化していることがわかる。さらに、RMS はプラズマ処理後に増加していることから、プラズマ処理により試料表面が粗化されたことがわかった。膜の粗化の定量的な評価として RMS に着目し、RMS のプラズマ照射時間との関係を Figure 3-13 にプロットした。

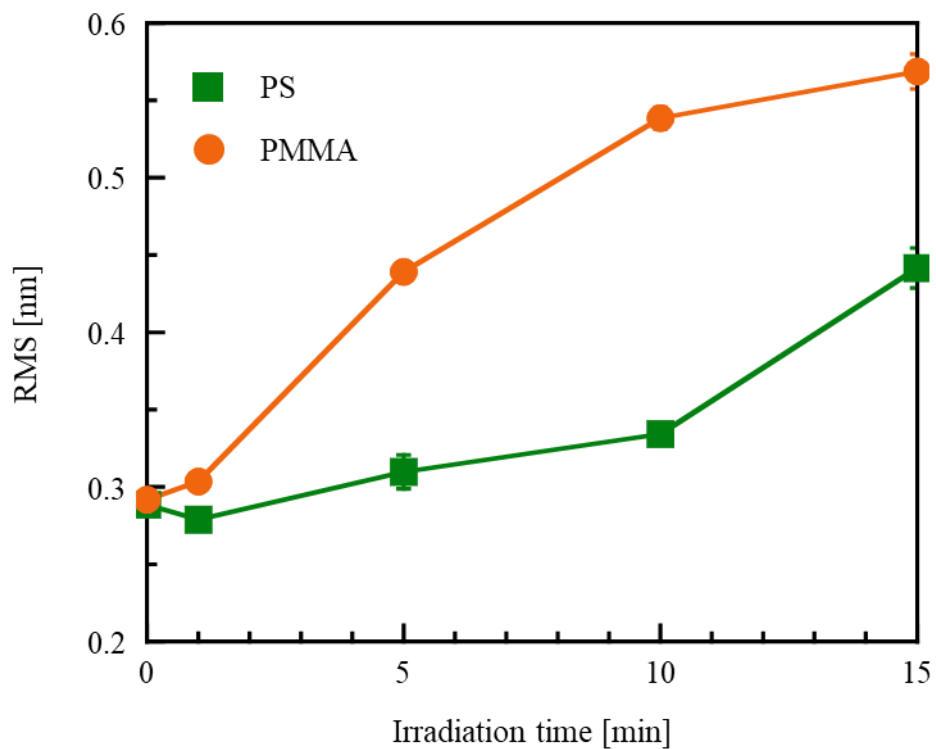


Figure 3-13. RMS のプラズマ照射時間依存性

Figure 3-13 から試料表面の RMS はプラズマ照射時間に依存することから、RMS の増加に関してもプラズマ処理のエッチング効果に伴う表面の分解に起因することが明らかになった。また、RMS の増加は PMMA 膜の方が顕著であり、プラズマ処理によるエッチング効果は PMMA の方が高いことが示唆され、これはプラズマ処理後の膜厚の減少の結果と一致した。膜厚と表面形状の結果からプラズマ処理によるエッチング効果に関して、

3-4 まとめ

三章では、空気雰囲気下での低圧プラズマ処理法により改質を施した PS 膜および PMMA 膜の表面性状変化を観察した。初めに対水接触角は PS 膜、PMMA 膜共にプラズマ処理により低下する傾向を示し、プラズマの照射時間の増加に伴い低下した。これに関して、XPS 測定により表面の化学結合状態を調べると、プラズマ処理後の試料表面に酸素含有基が導入されたことが明らかになった。試料表面の酸素と炭素の原子濃度比(O/C)のプラズマ照射時間依存性(Figure 3-11)と対水接触角の照射時間依存性(Figure 3-2)を比較すると、O/C の増加に伴い対水接触角が低下するという負の相関が観察された。よって、プラズマ処理による対水接触角の低下はプラズマ処理により酸素含有基が導入されたことに起因することが明らかになった。また、プラズマ処理による膜厚の減少および表面の粗化のエッチング効果が観察された。よってプラズマ処理により膜の分解を伴いながら、官能基の導入が起こることが示唆された。

また、各測定データに関して改質対象の試料ごとに性状変化に違いがあり、対水接触角の低下および官能基の導入は PS 膜、膜厚の減少や RMS の増加に関しては PMMA 膜の方が顕著な結果を示すことが明らかになった。このことから、改質対象の試料がプラズマ処理効果に影響を及ぼすことが示唆された。

3-5 参考文献

1. 安田信太郎, 三重大学工学部卒業論文 (2021).
2. K. Yoshimoto, M. Kozawa, S. Matsumoto, T. Echigo, S. Nemoto, T. Hatta, Y. Nagasaki, *Langmuir*, **25**, 12243-12249 (2009).
DOI: 10.1021/la901143h
3. M. Toselli, J. A. Gardella Jr, M. Messori, A.M. Hawkrige, F. Pilati, C. Tonelli, *Polym Int*, **52**, 1262-1274 (2003).
DOI: 10.1002/pi.1184
4. C. T. That, A. G. Shard, R. H. Bradley, *Langmuir*, **16**, 2281-2284 (2000).

DOI: 10.1021/la990605c

5. M. N. Polyanskiy. Refractive index database. Available at: <http://refractiveindex.info>, (n.d.).
6. M. Bellingeri, A. Chiasera, I. Kriegel, F. Scotognella, *Opt. Mater.*, **72**, 403-421 (2017).

DOI: 10.1016/j.optmat.2017.06.033

第四章 プラズマ処理効果に及ぼすモノマー構造の影響

4-1 緒言

第三章において、改質対象の試料ごとで処理効果に違いがあることを見出した。プラズマ処理法は第三章で議論したように、エッチング効果を持つ。これは試料の結合が切断されることでラジカルが発生し、そのラジカルにプラズマ化された作動ガスが反応することで新たな官能基が導入されるというメカニズムに由来する。よってプラズマ処理の処理効果は、改質対象の試料における結合の切断のされやすさ、および生成されたラジカルの安定性が重要であると考ええる。本実験で用いた PS および PMMA においては各試料の初期構造の違いがプラズマ処理効果に影響を与えたと考ええる。2 つの試料のモノマー構造を比較したときに考えられる要因としては、“ α 位の炭素における置換数の違い”、“初期構造における酸素の有無”が挙げられる。

本章では、新たに 2 種類の高分子試料に対して空気雰囲気下での低圧プラズマ処理法を施し、プラズマの処理効果に及ぼす試料のモノマー構造の影響を検討した。

4-2 試料

4-2-1 ポリ- α -メチルスチレン(P α MS)

数平均分子量(M_n)=19.7 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.02 のものを使用した。

ポリ- α -メチルスチレンは、 α 位の炭素にメチル基が付いたポリスチレンに類似の構造を有し、これを用いることで“ α 位の炭素における置換数の違い”がプラズマ処理効果に及ぼす影響を評価した。

4-2-2 ポリ-4-ビニルフェノール(P4VP)

重量平均分子量(M_w)=25 kg/mol のものを使用した。

ポリ-4-ビニルフェノールは、ベンゼン環のパラ位にヒドロキシ基が付いたポリスチレンに類似の構造を有し、これを用いることで“初期構造における酸素の有無”がプラズマ処理効果に及ぼす影響を評価した。

4-2-3 ポリスチレン(PS_{20k})

重量平均分子量(M_w)=19.6 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)=1.03 のものを使用した。

プラズマ処理の処理効果は試料の分子量にも影響を受ける可能性が考えられることから、検証を行った。以降、分子量約 20 kg/mol の PS を PS_{20k} と表記する。

4-3 試料作製

4-3-1 溶液調製

PαMS/トルエン溶液、P4VP/PGMEA 溶液の濃度を 5 wt%、PS_{20k}/トルエン溶液の濃度を 4 wt%になるように調製し、スターラー付きホットプレートで 45°C に加熱しながら数時間攪拌し、その後 25°C の恒温槽内で一晩静置した。

4-3-2 基板洗浄

シリコン基板の切粉を除去するために、切り出した基板をエタノールに浸漬させ、30 min 超音波洗浄を行った。次に、基板表面の有機汚れを除去するために出力約 5 W で 60 s 空気プラズマ処理を施した。

4-3-3 薄膜作製

静置した溶液に対して、不純物を除去するために、アドバンテック東洋株式会社の DISMIC の孔径 0.20 μm の疎水性のフィルターにシリンジを用いて 3 回通し、清潔なスクリュウ瓶に保管した。その後、基板を試料台に載せマイクロピペットを使用して 160 μL 滴下し、PαMS は 1500 rpm、P4VP は 2000 rpm、PS_{20k} は 2000 rpm で 60 s 高速回転させ薄膜を作製した。製膜後一晩静置して残留溶媒を除去した後、温度 185°C で 12 h 真空加熱処理を施し、残留応力と残留溶媒を完全に除去した。

4-4 結果と考察

4-4-1 対水接触角のプラズマ照射時間依存性

PαMS 膜および P4VP 膜のプラズマ処理前後における対水接触角測定の結果を Table 4-1 に示す。

Table 4-1. PαMS 膜および P4VP 膜における対水接触角測定結果




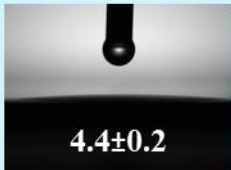


Irradiation time [min]	Water contact angle (WCA) [deg.]	
	PαMS	P4VP
0 (untreated)	 94.3±0.6	 78.1±0.4
1	 18.9±0.1	 4.4±0.2
15	 12.3±0.2	 5.8±0.1

Table 4-1 から PS 膜や PMMA 膜と同様に PαMS 膜、P4VP 膜ともに対水接触角がプラズマ処理により低下する傾向を示した。Figure 4-1 に PαMS 膜および P4VP 膜、PS 膜、PMMA 膜のプラズマ照射時間依存性のグラフを示す。

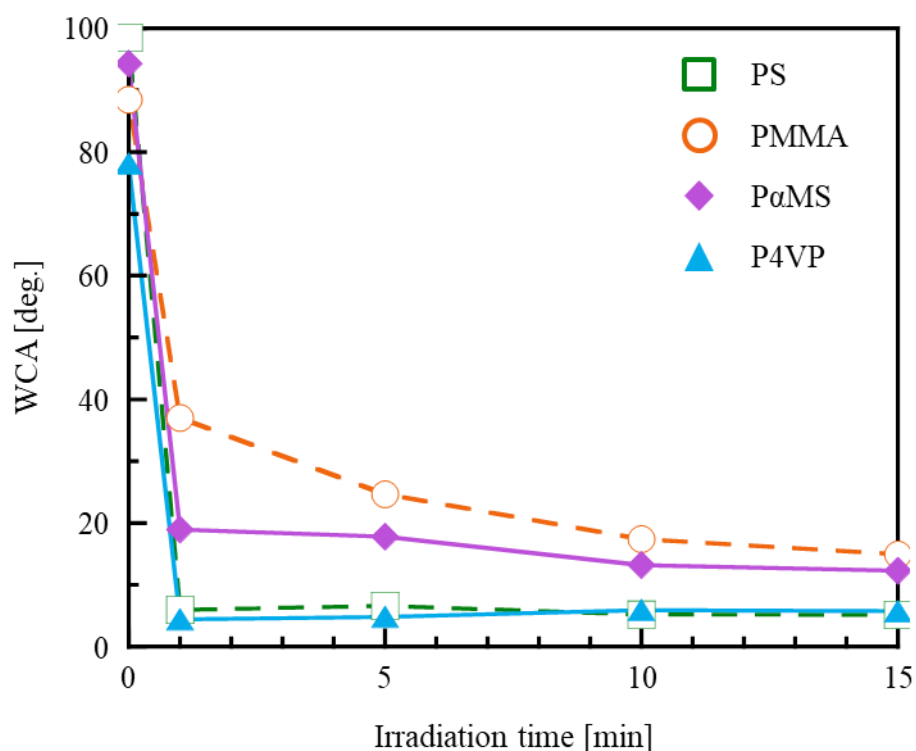


Figure 4-1. 各試料における対水接触角のプラズマ照射時間依存性

Figure 4-1 から P4VP 膜の対水接触角は PS に類似の傾向を示し照射時間 1 min のプラズマ処理で P4VP 膜の対水接触角は 1 min で 4.4° となり、それ以降は一定となり変化が観られなかった。一方、PαMS 膜は対水接触角の低下が遅く 15 min で 12.8° で一定となった。PS 膜および PMMA 膜の結果と比較すると、P4VP 膜は PS 膜、PαMS 膜は PMMA 膜の結果に類似する傾向を示し、PαMS の結果から α 位の炭素にメチル基が付くことで処理効果に差違をもたらすことが示唆された。

4-4-2 試料表面の化学結合状態の変化

第三章から対水接触角低下の要因として酸素含有基の導入が予測される。よって XPS 測定を行い、試料表面の酸素と炭素の割合(O/C)を算出した。結果を Figure 4-2 に示す。

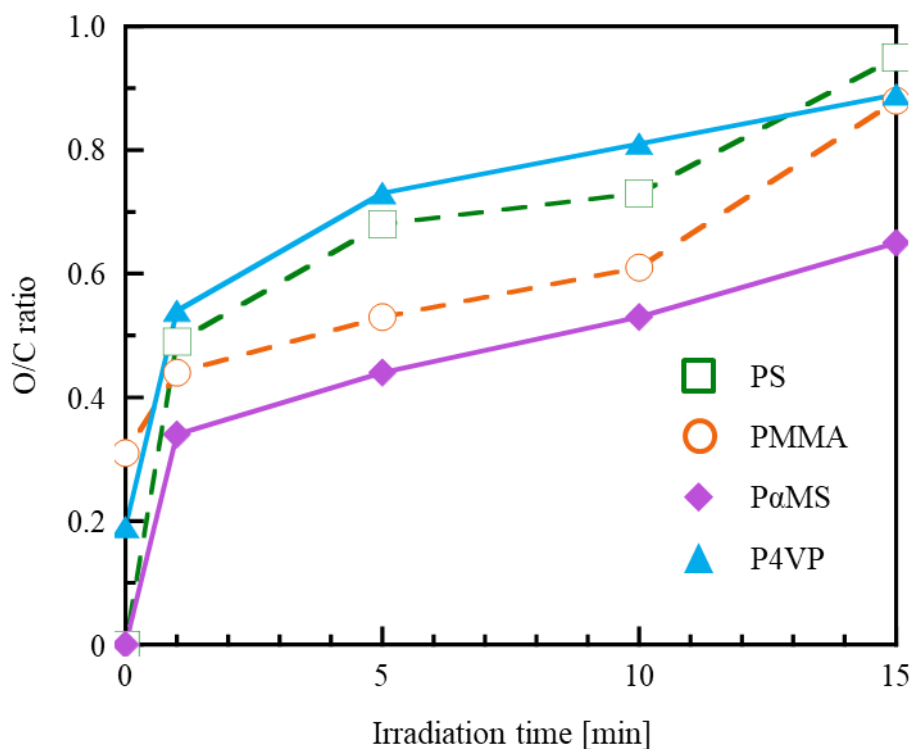


Figure 4-2. 各試料における O/C のプラズマ照射時間依存性

Figure 4-2 から PαMS 膜および P4VP 膜に関しても PS 膜、PMMA 膜と同様にプラズマ照射時間の増加に合わせて試料表面の酸素含有量が増加した。各試料に関して比較を行うと、P4VP 膜と PS 膜は対水接触角の結果と同様、互いに類似した結果を示し、試料表面の酸素含有量も多い結果となった。一方で、PαMS 膜と PMMA 膜では対水接触角が $WCA_{P\alpha MS} > WCA_{PMMA}$ であるのに対して、酸素含有基の導入量は $O/C_{P\alpha MS} < O/C_{PMMA}$ となり、酸素含有基の導入による対水接触角の低下の傾向と一致しない結果となった。

XPS 測定は表面感度が高く、試料表面の元素分析をすることが可能であるが、厳密には外部環境に曝される、試料の最表面よりは深い領域まで観測している。PMMA と P4VP は初期のモノマー構造に酸素を持ち、対水接触角に影響しない深い領域の酸素が検出されることで結果の齟齬が生じたと考えられる。よって Figure 4-3 に O/C のプラズマ処理による変化量をプロットした。O/C の変化量は測定された O/C から未処理の試料の O/C を引くことで算出した。

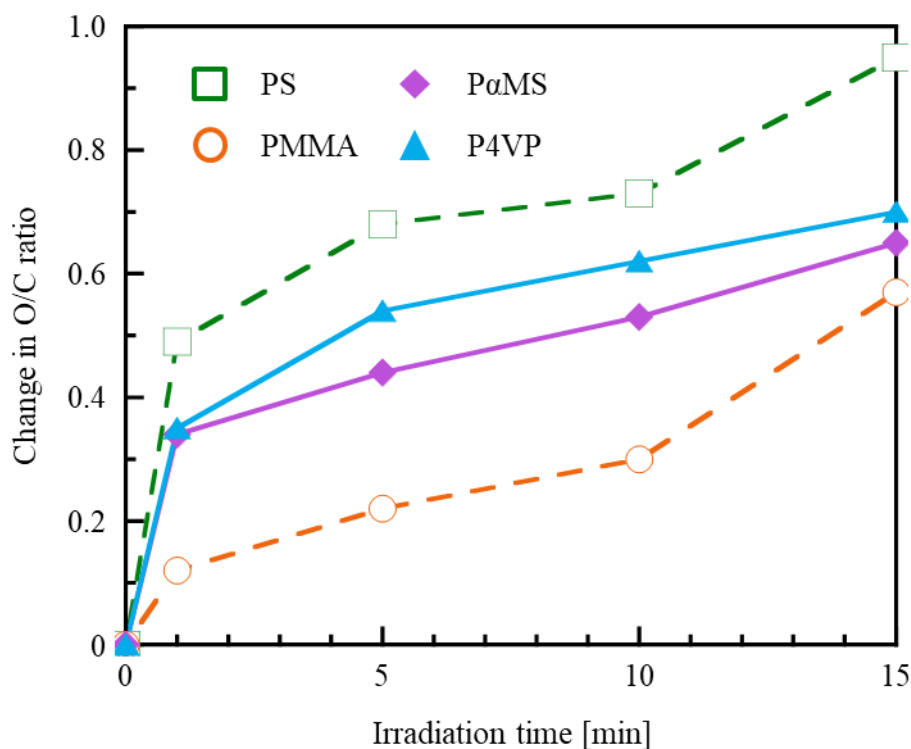


Figure 4-3. O/C の変化量のプラズマ照射時間依存性

Figure 4-3 から付与された酸素含有基の量は、 $O/C_{P\alpha MS} > O/C_{PMMA}$ となり対水接触角の結果と同様の傾向を示した。また、P4VP 膜が PS 膜よりも O/C の変化量が小さい結果になったが、本実験で算出した変化量は未処理の試料において最表面に存在する酸素も試料内部に存在する酸素と同様に引かれているため、実際の値は多少大きくなることが予想されることから、P4VP 膜と PS 膜の酸素含有基の導入には、あまり差がないと考える。

以上のことから官能基の導入に対するモノマー構造の影響として、“初期構造における酸素の有無”は対水接触角測定の結果から影響は少なく、“ α 位の炭素における置換数の違い”は、対水接触角、O/C 共に処理効果が変化する結果となった。

4-4-3 プラズマ処理のエッチング効果に及ぼすモノマー構造の影響

前項ではプラズマ処理による官能基の導入および対水接触角の変化を検討した。ここでは PS 膜および PMMA 膜と同様にプラズマ処理後のエッチング効果に関して膜厚の減少量を評価した。膜厚の測定は SPM により測定を行った。測定方法は、Figure 4-4 に示すように、試料の一部分を剃刀で剥がし、境界面の形状像を測定後、Z 軸方向の断面（断面プロファイル）から膜厚を算出した。また、膜厚は任意の範囲の断面プロファイルを平均して算出した。

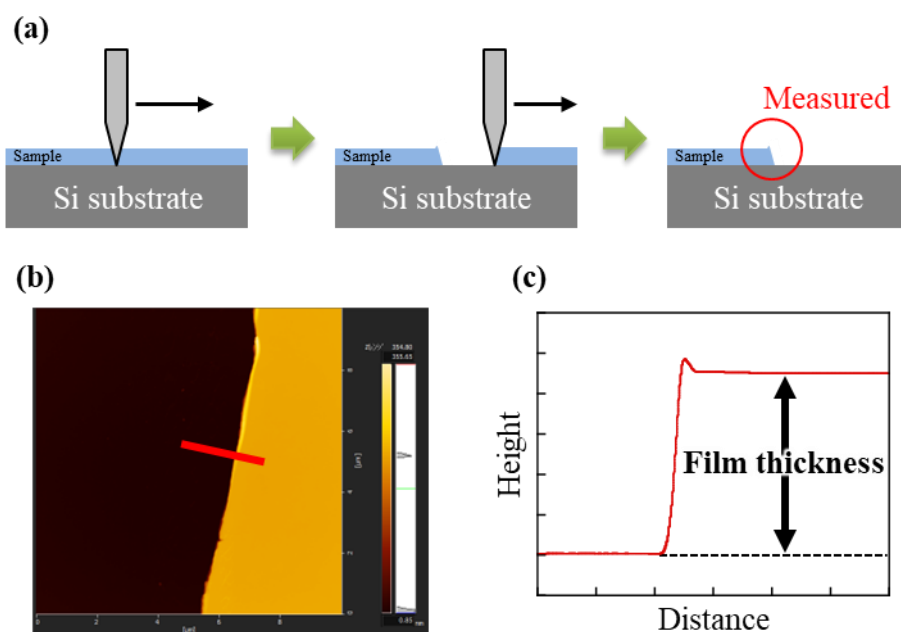


Figure 4-4. SPM を用いた膜厚の測定方法

- (a) 膜への傷つけの手順 (b) 境界面における形状像(10 μm \times 10 μm)
(c) 境界面 (b)の赤線) における断面プロファイル

算出された膜厚のプラズマ照射時間依存性を Figure 4-5 に示す。また、プラズマ処理を施していない初期の膜厚が各試料で異なるため Figure 4-6 に膜厚の変化量に対するプラズマ照射時間依存性の結果を示した。

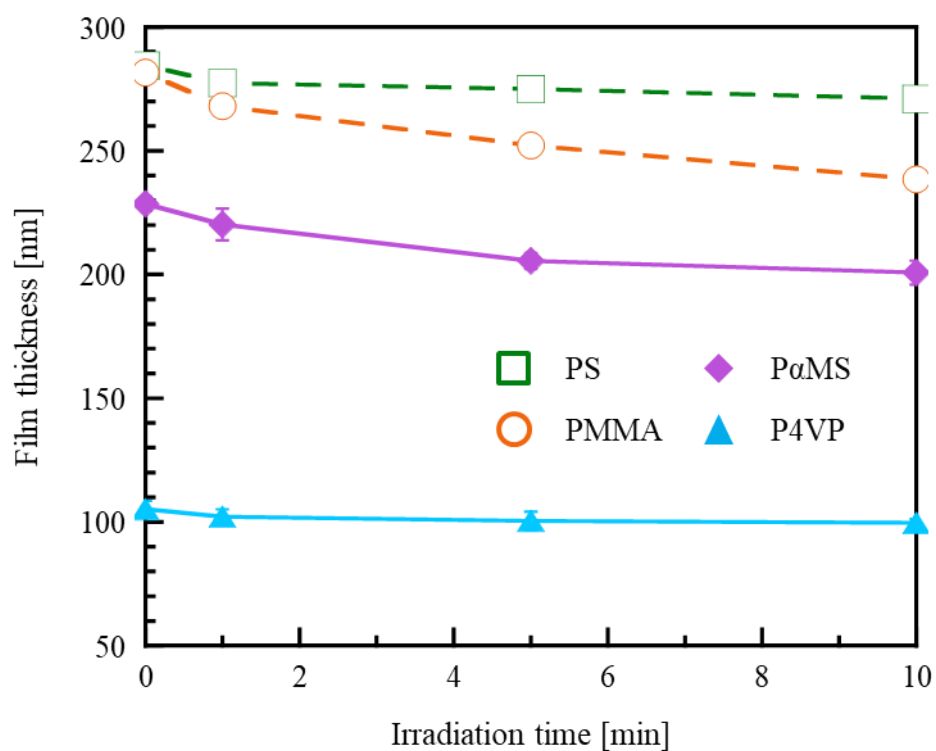


Figure 4-5. 膜厚のプラズマ照射時間依存性

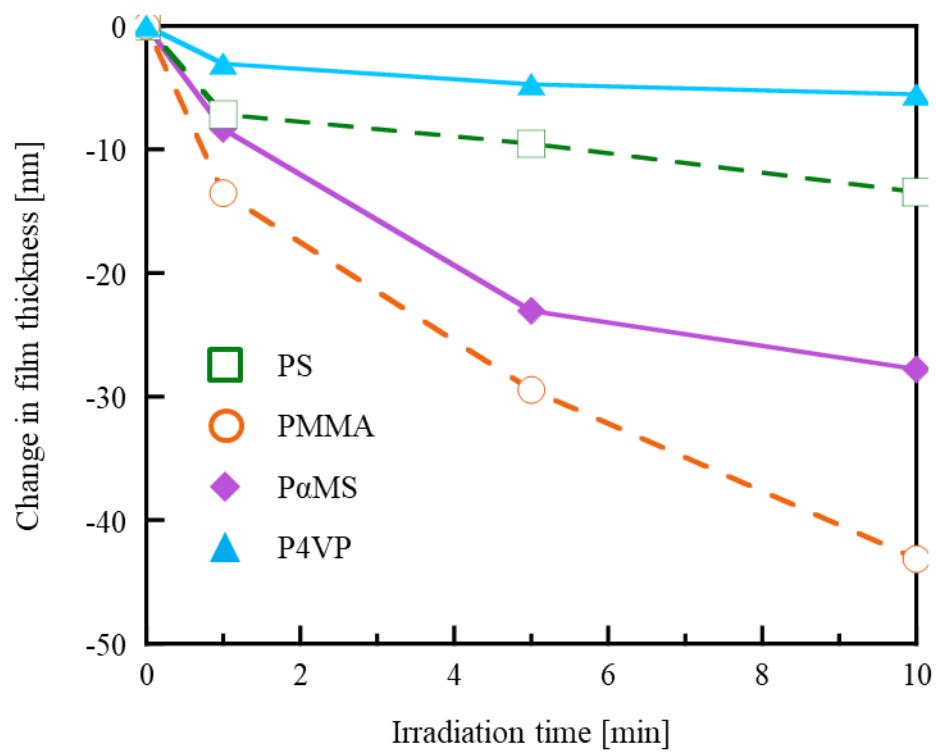


Figure 4-6. 膜厚の減少量のプラズマ照射時間依存性

膜厚は、PαMS 膜および P4VP 膜ともにプラズマ処理後に減少し、PS 膜および PMMA 膜以外的高分子膜においてもプラズマ処理によるエッチング効果があることがわかる。さらに Figure 4-6 から膜厚の変化のしやすさは、PMMA 膜 > PαMS 膜 > PS 膜 > P4VP 膜の順であることがわかる。

また、本実験において用いた PαMS および P4VP は共に分子量が約 20k である一方で、PS および PMMA は分子量 300k のものを使用しており、試料の分子量の影響によりプラズマ処理の処理効果に違いを及ぼすことが考えられる。そこで分子量が約 20k の PS_{20k} を用いて薄膜を作製し、プラズマ処理前後の膜厚測定を行った。Figure 4-6 に PS_{20k} 膜の結果を加えたものを Figure 4-7 に示す。PS_{20k} 膜の結果は緑の実線を用いて示した。

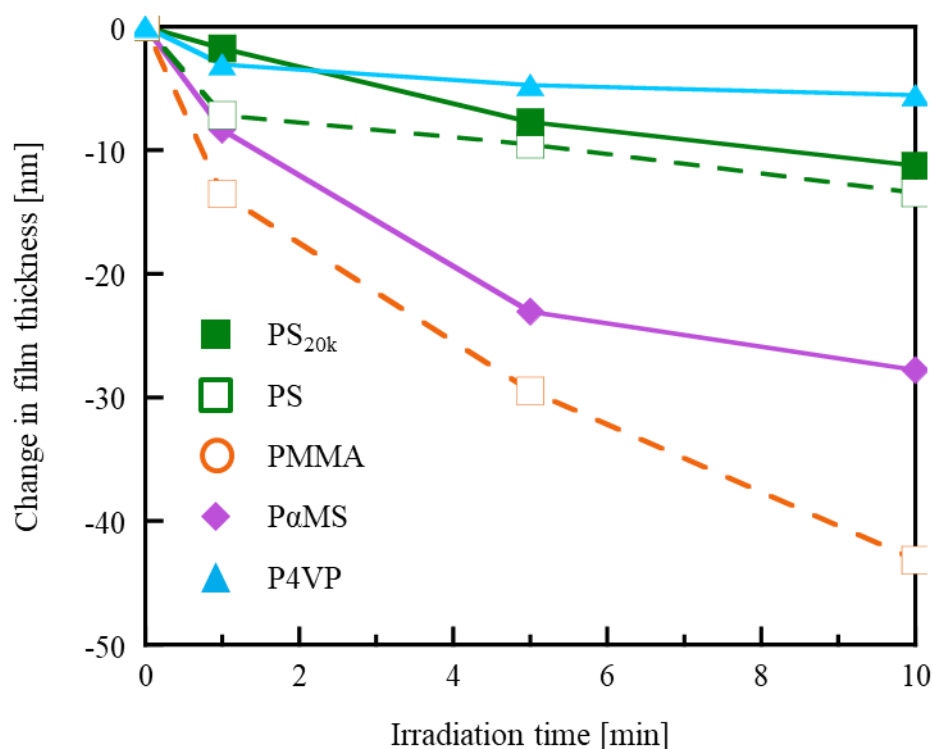


Figure 4-7.膜厚の減少量のプラズマ照射時間依存性

分子量のプラズマ処理効果への影響として、実線の PS_{20k} 膜と破線の PS 膜の結果を比較すると、わずかに膜の分解が抑制される結果を示した。プラズマ処理による分子鎖の切断は、高分子鎖の主鎖および側鎖の両方で行われる。一方で主鎖及び側鎖の切断に起因した膜厚の変化を考えると、Figure 4-8 のように側鎖が切断された場合よりも主鎖が切断された場合の方がより多くの原子に影響を及ぼすと考えられる。よって分子量の違いによる膜厚の減少量の違いは、プラズマ処理により主鎖が切断される際に、分子量の低い試料よりも分子量の高い試料の方が脱離する最大量が大きいため、分子量の小さい試料よりも大きい試料の

方が膜厚の減少量が大きくなったと考える。

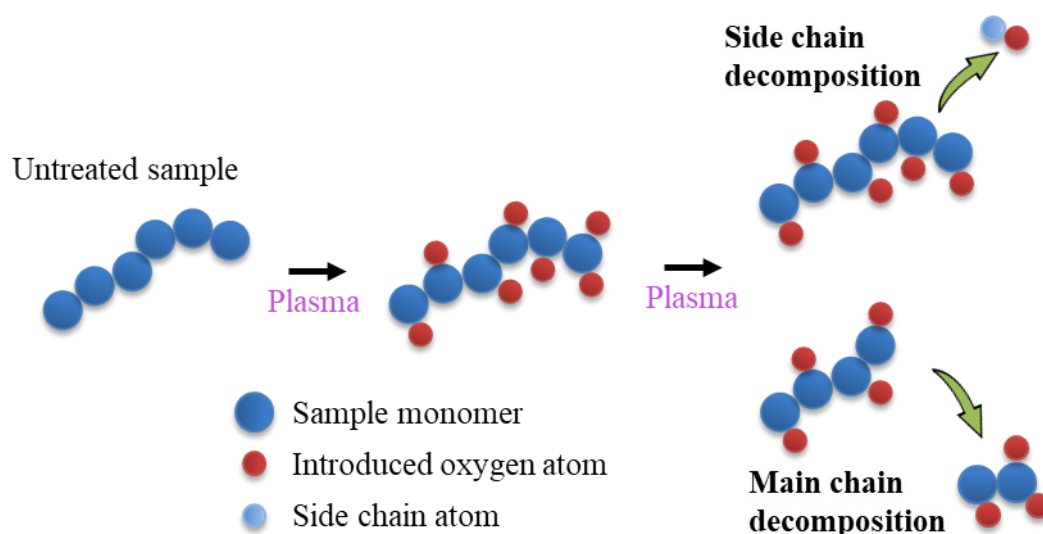


Figure 4-8. プラズマ処理による高分子鎖の分解の模式図

以上のことからプラズマ処理のエッチング効果に対するモノマー構造の影響として、“初期構造における酸素の有無”はPS膜とP4VP膜の膜厚測定の結果に顕著な差がないことから影響が少なく、“ α 位の炭素における置換数の違い”はPaMS膜がPS膜よりも強く分解されたことからプラズマ処理によりエッチング効果に強く影響を及ぼすことがわかる。

4-5 まとめ

試料によるプラズマ処理の処理効果の差異に関して、試料のモノマー構造に着目し“ α 位の炭素における置換数の違い”および“初期構造における酸素の有無”という2通りの考えのもと、PS、PMMAに加えてPaMS、P4VPという2種類の高分子試料に対してプラズマ処理を施し、プラズマ処理の処理効果へのモノマー構造の影響を検討した。

対水接触角測定およびXPS測定ではP4VP膜はPS膜と同等の酸素導入量および対水接触角であるのに対して、PaMS膜はPS膜よりも酸素導入量が少なく、それに伴い対水接触角がPS膜よりも大きくなる結果となり、処理効果に違いが観られた。よってプラズマ処理の官能基の導入に関しては、“ α 位の炭素における置換数の違い”により抑制されることが明らかとなった。次に膜厚測定では、P4VP膜はPS膜と同等かそれよりも低い膜厚の減少量を示したのに対して、PaMS膜はPS膜よりも減少量が大きくなった。よってプラズマ処理による膜

厚の減少に関しても“ α 位の炭素における置換数の違い”が影響を及ぼすことが明らかになった。

これらの結果から、プラズマ処理による対水接触角の低下および官能基の導入の試料による差違は、プラズマ処理によるエッチングのされやすさ（表面分解性）に起因すると考える。表面分解性が高い場合、プラズマ処理により導入された官能基もプラズマ処理により分解・脱離してしまうと考えられる。これにより官能基の導入が結果的に抑制され、処理効果に差違が生じたと考える。また、プラズマ処理による官能基の導入やエッチングは高分子鎖の主鎖および側鎖どちらにおいても生じる。しかし、側鎖に官能基が導入された場合でも主鎖がエッチングにより脱離した場合、その側鎖についた官能基も同時に脱離してしまう。よって、高分子試料に対するプラズマ処理の処理効果に関しては高分子鎖の主鎖の分解性が重要であると考えられる。本実験においては、P4VPはPSと主鎖の構造としては、共に一置換型ポリマーであることから処理効果にほとんど影響を及ぼさない結果を示した。一方でP α MSは、主鎖が二置換型ポリマーであることで処理効果に差違が生じたと考える。

本実験において二置換型ポリマーは高い表面分解性を示した。プラズマ処理は、プラズマにより試料の結合を切断してポリマーラジカルを生成し、生成されたラジカルにプラズマ化された作動ガスが反応することにより新たな官能基を導入する。よってポリマーラジカルの安定性がプラズマ反応に大きく寄与し、安定なポリマーラジカルでは官能基の導入やポリマーラジカル同士での架橋反応が進行し、一方で不安定なポリマーラジカルでは分解反応（エッチング）が生じる。このポリマーラジカルの安定性は、熱分解反応と同様に試料のモノマー構造と深く関係する。本実験で用いた一置換型ポリマー(PS、P4VP)と二置換型ポリマー(PMMA、P α MS)では二置換型ポリマーから生じるポリマーラジカルの方が不安定であることから、分解反応が優先して生じたと考えられる^{1,2)}。

4-6 参考文献

1. 明石和夫, プラズマ材料科学ハンドブック, 株式会社オーム社, 1992, 781p.
2. N. Inagaki, *J. Vac. Soc. Jan.*, **43**, 856-862 (2000).

第五章 PS/PMMA ブレンド膜へのプラズマ処理

5-1 緒言

高分子ブレンドの薄膜は、対応するホモポリマーよりも優れた特性の組み合わせになるように調整でき、その技術的重要性により高い注目を集めている。一般に、二成分系の高分子ブレンド膜のほとんどは、高分子同士が互いに非相溶であることから互いに混ざり合うことなく分離することで相分離が生じ特徴的な表面構造を形成する¹⁾。このことから非混和性の高いポリマー系では、形成される表面形態に関して多く研究されている^{2,3)}。

第三章および第四章では、試料のモノマー構造がプラズマ処理の処理効果に影響を及ぼすことを明らかにした。本章では試料によるプラズマ処理の処理効果の違いに着目して PS と PMMA のブレンド膜を作製し、処理効果の異なる高分子ブレンドによるプラズマ処理効果への影響を検討した。

5-2 実験

5-2-1 溶液調製

PS/PMMA を重量比で 90/10、70/30、50/50、30/70、10/90 となるよう混合し、トルエンに溶解させ、Table 5-1 のように 4 wt% もしくは 5 wt% で調製した。その後、スターラー付きホットプレートで 45°C に加熱しながら数時間攪拌し、25°C の恒温槽内で一晩静置した。

5-2-2 基板洗浄

シリコン基板の切粉を除去するために、切り出した基板をエタノールに浸漬させ、30 min 超音波洗浄を行った。次に、基板表面の有機汚れを除去するために出力約 5 W で 60 s 空気プラズマ処理を施した。

5-2-3 薄膜作製

静置した溶液に対して、不純物を除去するために、アドバンテック東洋株式会社の DISMIC の孔径 0.20 μm の疎水性のフィルターにシリンジを用いて 3 回通し、清潔なスクリー瓶に保管した。その後、基板を試料台に載せマイクロピペットを使用して 160 μL 滴下し、Table 5-1 のように各回転速度で 60 s 高速回転させ薄膜を作製した。製膜後一晩静置して残留溶媒を除去した後、温度 150°C で

12 h 真空加熱処理を施し、残留応力と残留溶媒を完全に除去した。

Table 5-1. PS/PMMA ブレンド膜の調製および製膜条件

PS/PMMA	Concentration [wt%]	Rotational speed [rpm]
90/10	4	2500
70/30	4	2500
50/50	4	2000
30/70	4	1500
10/90	5	3000

5-3 結果と考察

5-3-1 ブレンド膜の SPM による表面観察

PS と PMMA は非相溶であり、PS/PMMA ブレンドの薄膜を作製すると相分離構造が形成することが知られている^{2,3)}。本研究におけるブレンド膜に対して大気中における SPM 観察により相分離形態を観察した。Figure 5-1 に SPM の各組成比で混合し作製したブレンド膜の形状像を示す。走査範囲は全て 10 μm \times 10 μm である。また、図中の青線で示した範囲における断面プロファイルを Figure 5-2 に示す。

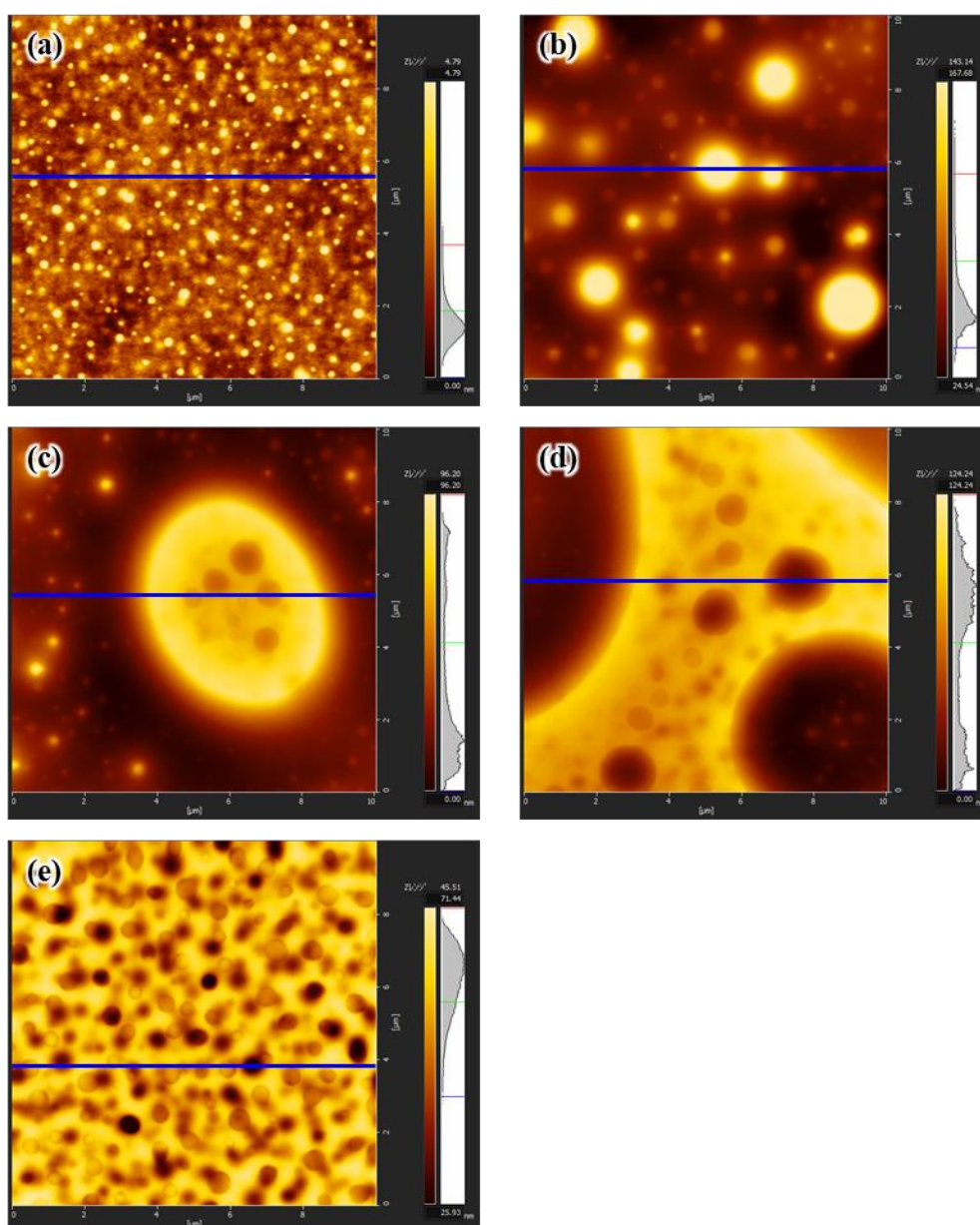


Figure 5-1. PS/PMMA ブレンド膜の表面形状像
(a)90/10、(b)70/30、(c)50/50、(d)70/30、(e)10/90

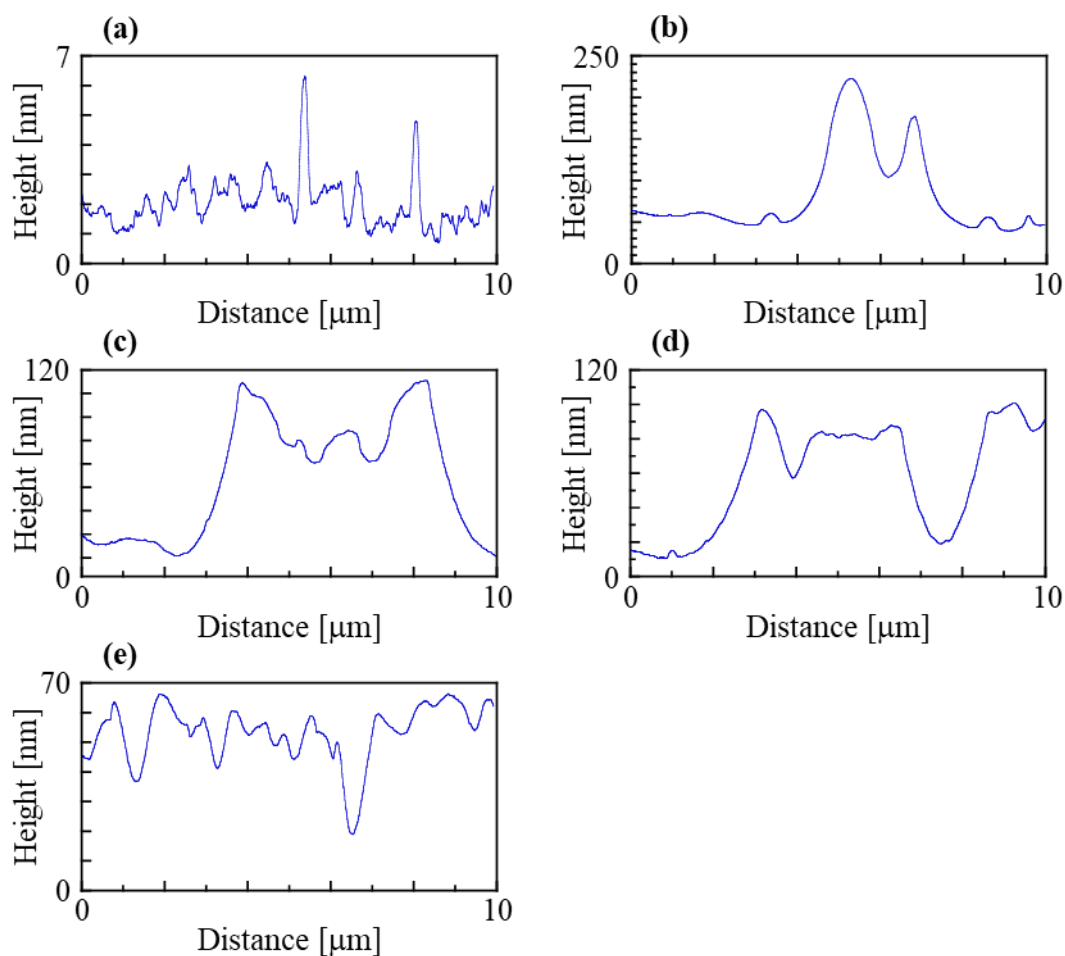


Figure 5-2. PS/PMMA ブレンド膜の断面プロファイル
(a)90/10、(b)70/30、(c)50/50、(d)70/30、(e)10/90

形状像の場合、明るい領域が凸部、暗い領域が凹部である。Figure 5-1 からすべての組成のブレンド膜に相分離が生じ様々な表面形態を形成することがわかる。本実験における相分離は、溶媒との親和性から凸部が PMMA リッチ相、凹部が PS リッチ相であると考ええる。Table 5-2 に、溶媒であるトルエンと PS、PMMA の溶解度パラメータを示す。

Table 5-2. 溶解度パラメーター

Solubility Parameter	
toluene (solvent)	18.2
PS	18.0
PMMA	19.0

Table 5-2 から、トルエンは PS および PMMA 共に良溶媒であるが、Table 5-2 から PS の方が溶解度パラメーターの差が小さいことから溶解度が大きいことがわかり、製膜時におけるトルエンの蒸発過程では溶解性の低い PMMA が先に析出すると考えられる。したがって PMMA が凸になる相分離形態が形成されたと考える。また凸部の面積が PS/PMMA ブレンドにおける PMMA の組成比が大きくなるのに合わせて増加している結果とも一致している。

また、凸部に関して、試料によりその高さが大きく変わっており、Figure 5-2 から 90/10 ブレンド膜は約 5 nm ほどの凹凸であるのに対してそのほかは約 50 nm～約 180 nm の凹凸を形成することを確認した。

5-3-2 ブレンド膜の対水接触角のプラズマ処理時間依存性

PS/PMMA ブレンド膜の対水接触角におけるプラズマ照射時間依存性の結果を Figure 5-3 に示す。

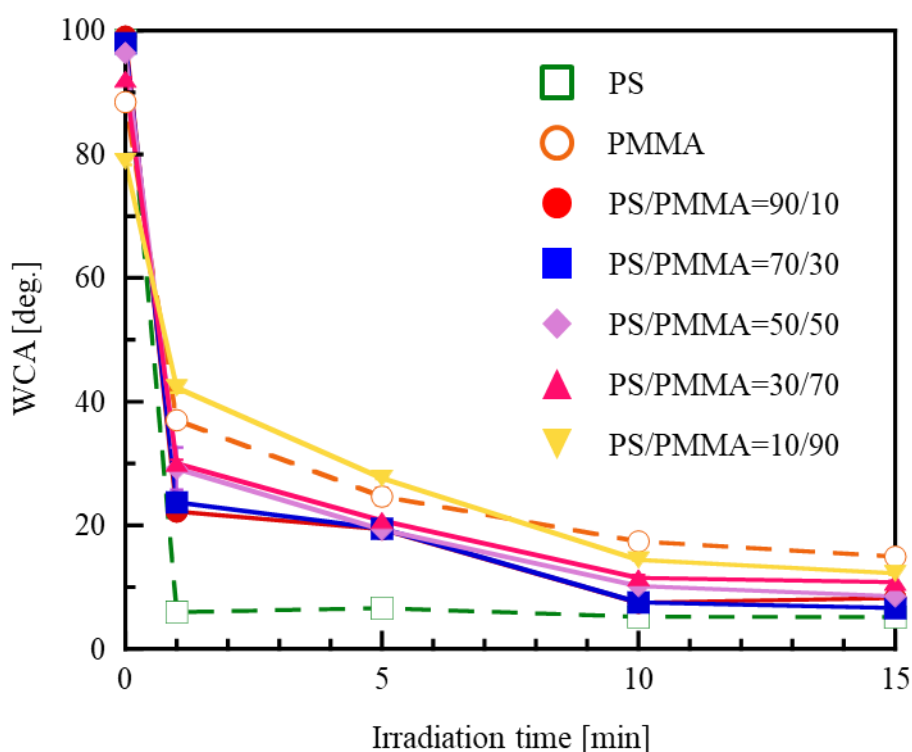


Figure 5-3. PS/PMMA ブレンド膜の対水接触角のプラズマ照射時間依存性
照射時間 0 min~15 min

Figure 5-3 からブレンド膜の対水接触角は 10/90 を覗いて PS 膜と PMMA 膜の中間の値を示すことがわかった。また、ほとんどのプラズマ照射時間において PS の比が多い方の対水接触角がより低下する傾向を示した。一方で、10/90 の膜は未処理で PMMA 膜よりも低い値を示すのに対して 5 min までは PMMA 膜よりも大きい値を示し、プラズマ照射時間 5 min で 90/10 と 70/30 の膜における対水接触角が増加するなど様々な挙動が観察された。

Figure 5-4 に PS 膜、PMMA 膜、PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の 0 s~60 s までの対水接触角を示す。

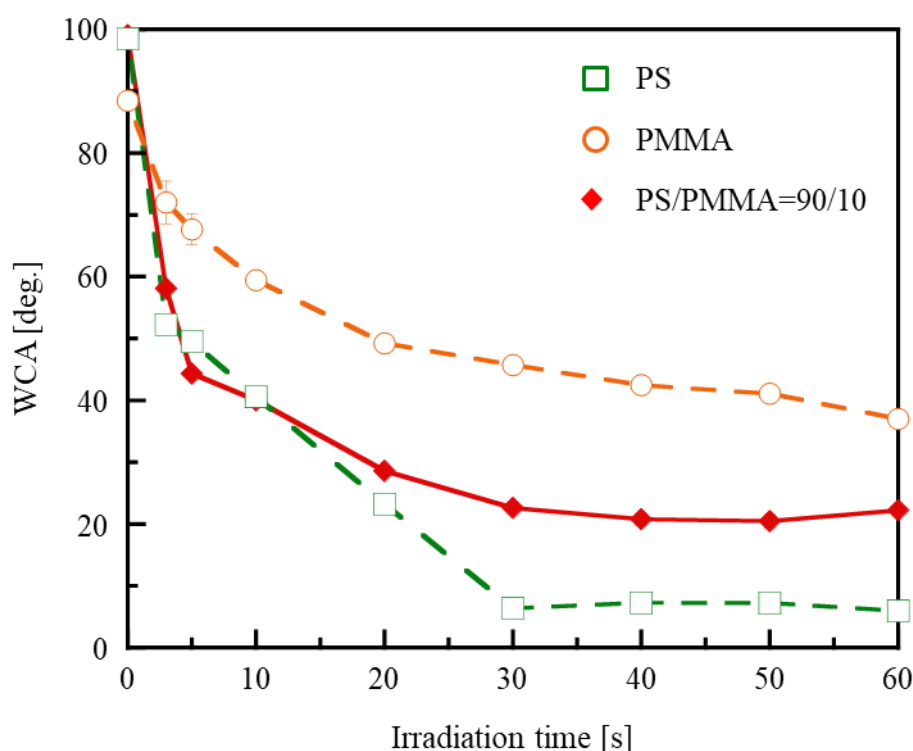


Figure 5-4. PS/PMMA ブレンド膜の対水接触角のプラズマ照射時間依存性
照射時間 0 s~60 s

Figure 5-4 から 90/10 ブレンド膜では 5 s および 10 s のプラズマ処理では PS 膜よりも低い対水接触角を示した。しかし、10 s 以降は PS 膜よりも大きな値となり、Figure 5-3 から 15 min のプラズマ処理を施しても PS 膜ほどの対水接触角の低下は観察されなかった。

5-3-3 単一ポリマー膜とブレンド膜への官能基導入の差

前項において PS/PMMA ブレンド膜の対水接触角がそれぞれの単一膜とは異なる結果を示したことから、PS/PMMA=90/10 のブレンド膜においてプラズマ処理前後の XPS 測定を行い、官能基の導入効果における差を評価した。Figure 5-5 にプラズマ照射時間 0 min から 15 min における O/C のプラズマ処理時間依存性を示す。

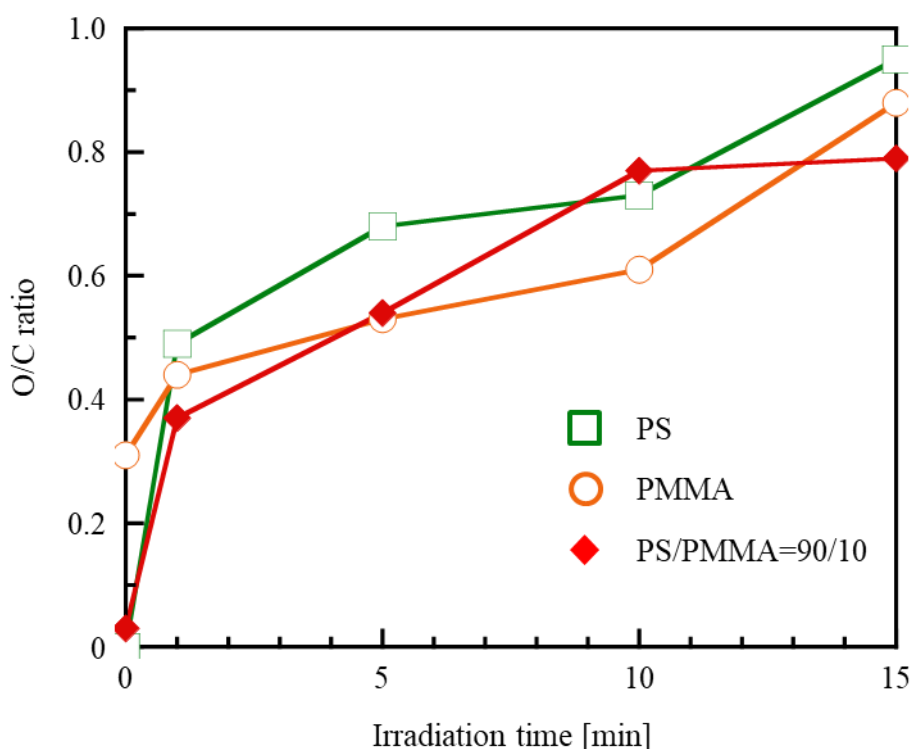


Figure 5-5. PS/PMMA ブレンド膜と単一ポリマー膜の官能基導入効果の差異
照射時間 0 min~15 min

Figure 5-5 からブレンド膜のプラズマ照射時間 1 min における酸素の導入速度は、PMMA 膜と PS 膜の間の値をとっていたが、10 min のプラズマ処理では PS 膜よりも高い O/C を示した。Figure 5-3 の対水接触角の結果と比較すると、1 min までは対水接触角の結果と O/C の結果が単純に一致するが、10 min 以降は一致しないことがわかる。これは PS と PMMA のブレンド系における性質から考えることができる。PS と PMMA は非相溶の高分子であり、混合して薄膜を作製した場合、相分離構造を形成することが知られている。また、このとき PMMA は PS よりも表面エネルギーが大きいため PS が表面に偏析すると考えられる。Figure 5-6 に PS/PMMA=90/10 ブレンド膜に対して光電子放出角 5°で XPS の Multiplex 測定を行い、得られた C1s の結果を光電子放出角 5°で PS 膜、PMMA

膜を測定した結果と合わせて示す。

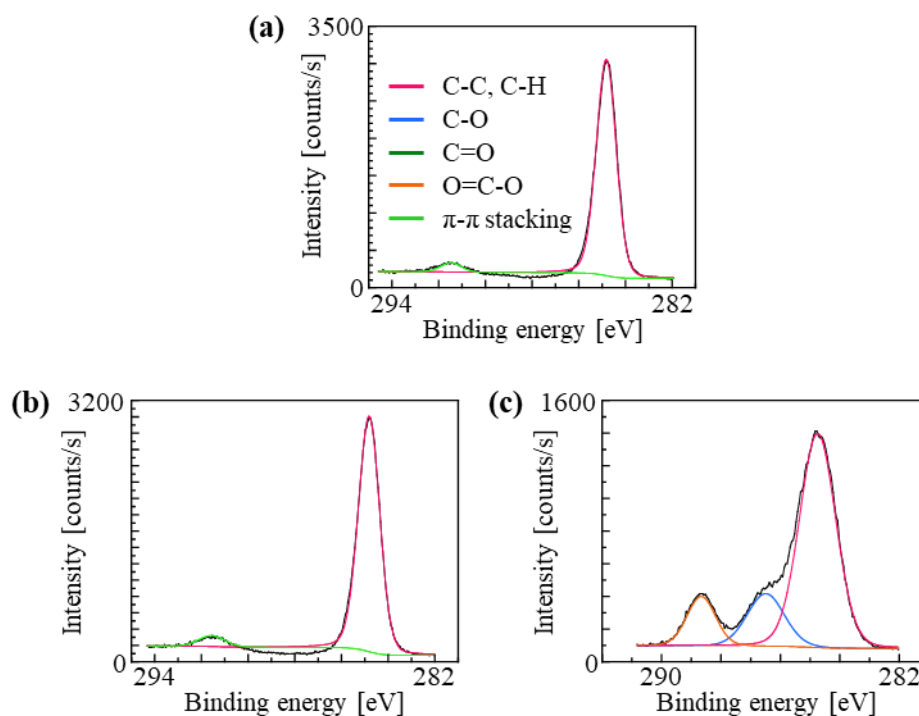


Figure 5-6. 未処理の各試料の C1s における Multiple 測定
(a) PS/PMMA=90/10 ブレンド膜 (b) PS 膜 (c) PMMA 膜

Figure 5-6 から、90/10 ブレンド膜の結果は PS 膜の結果と類似しており、ブレンド膜において PS 膜が試料表面に偏析していることがわかる。

以上のことから、プラズマ照射時間 10 min のプラズマ処理において 90/10 ブレンド膜の対水接触角が PS 膜よりも大きくなった要因は、表面のエッチングにより偏析した PS が削られたことで試料表面の PMMA 量が増加したことで検出される酸素の量が増加したと考えられる。

また、短時間でのプラズマ処理効果の違いに関して Figure 5-7 に 0 s から 60 s における O/C のプラズマ処理時間依存性を示す。

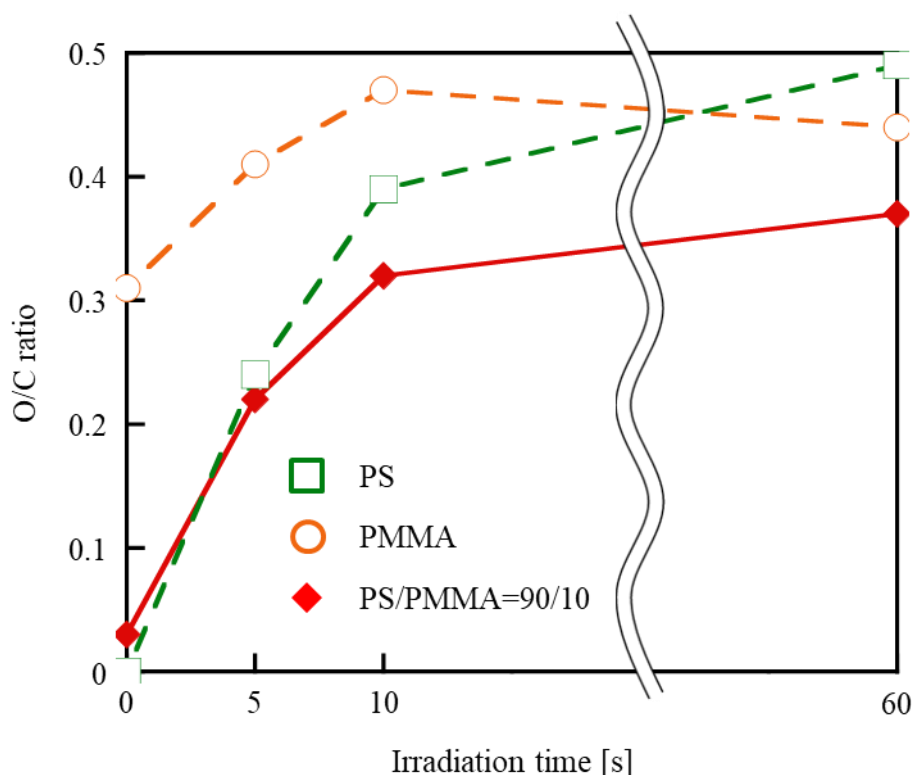


Figure 5-7. PS/PMMA ブレンド膜と単一ポリマー膜の官能基導入効果の差異
照射時間 0 s~60 s

Figure 5-4 で 5 s と 10 s のプラズマ処理における 90/10 ブレンド膜の対水接触角が PS 膜よりも小さくなることを報告したが、このときの酸素の導入量に関しては Figure 5-7 から PS 膜の方が酸素の導入量が多いことが明らかになった。以上の結果から、単一ポリマー膜とブレンド膜においてプラズマ処理による酸素の導入に関して大きな違いは観察されず、対水接触角の低下傾向と酸素の導入量が完全には対応しないことが明らかとなった。

5-3-4 プラズマ処理後のブレンド膜における表面形態変化

PS/PMMA ブレンド膜における特異な対水接触角の変化に関して、官能基の導入に関しては大きな違いは観られなかった。そこで、Figure 5-1 に示した試料の表面形状が対水接触角に影響を及ぼしたと考え、プラズマ処理前後の大気中における SPM 観察を行った。Figure 5-8 に 90/10 ブレンド膜、Figure 5-10 に 50/50 ブレンド膜、Figure 5-12 に 10/90 ブレンド膜の各プラズマ照射時間における形状像を示す。各試料はすべて別の基板である。また、SPM 測定の走査範囲は 50/50 ブレンド膜が $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 、90/10 ブレンド膜、10/90 ブレンド膜が $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ である。さらにそれぞれの形状像に示した青線における断面プロファイルをそれぞれ Figure 5-9、Figure 5-11、Figure 5-13 に示す。

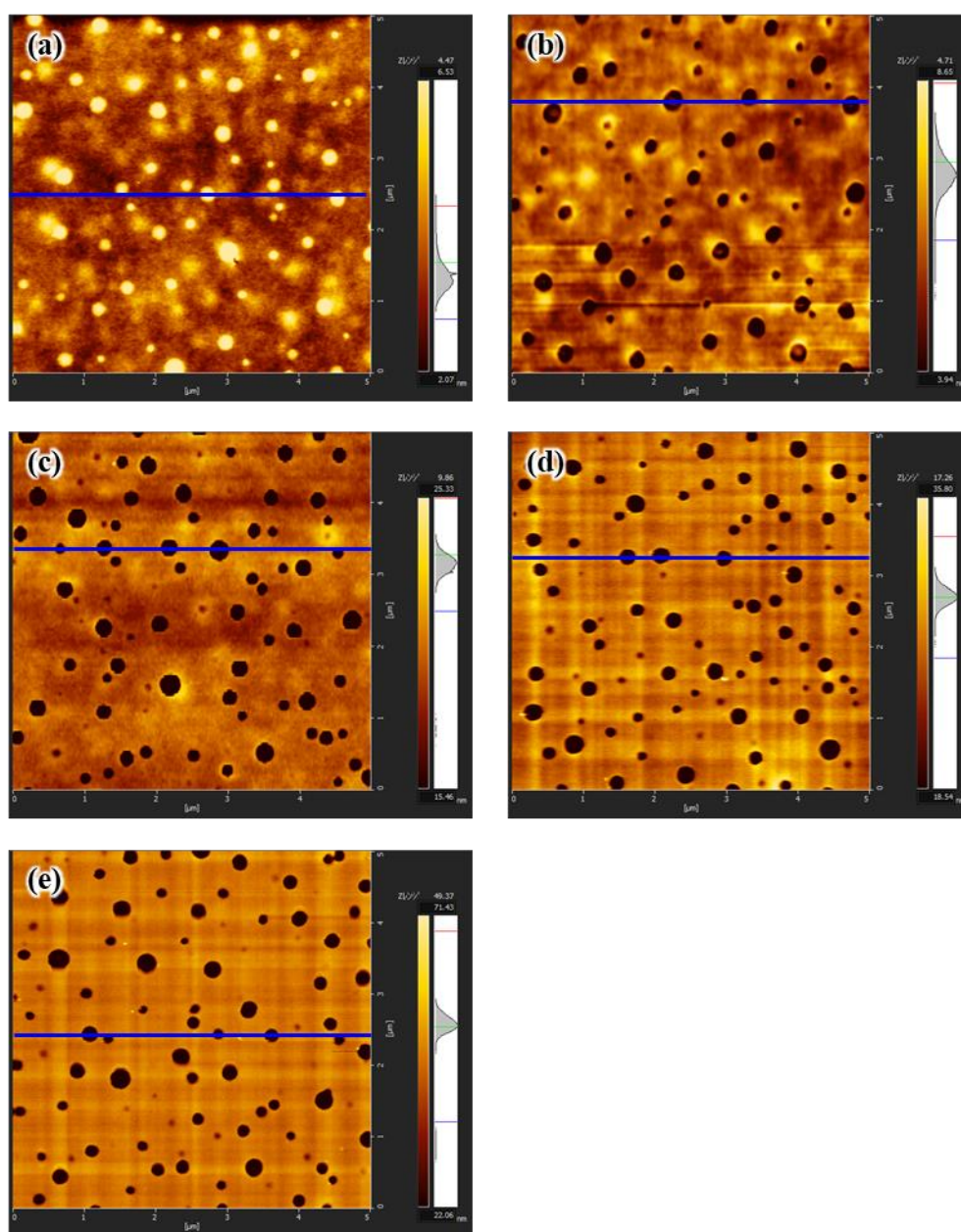


Figure 5-8. PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の表面形態像
 (a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

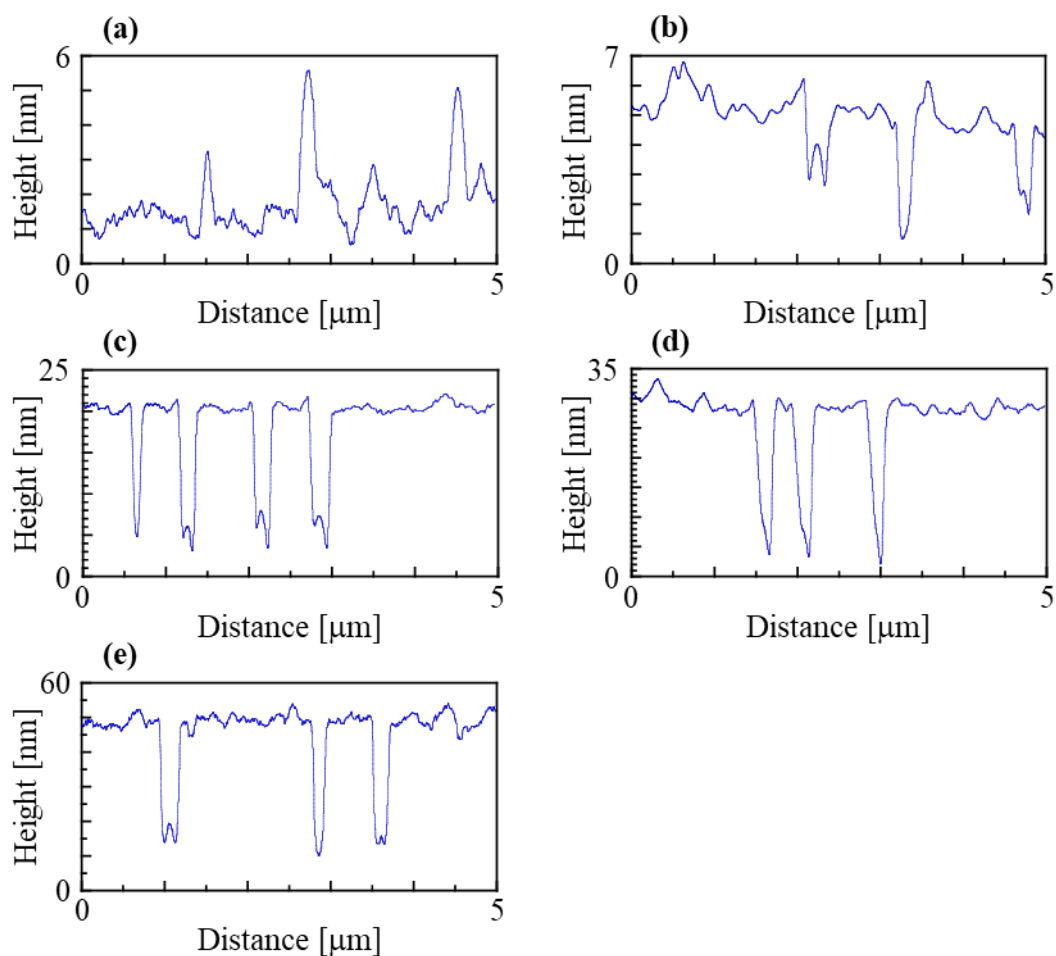


Figure 5-9. PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の断面プロファイル

(a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の場合、凸部は 1 min のプラズマ処理により凸部は完全になくなり、約 5 nm の凹部になった。これは凸部がプラズマ処理により分解されやすい PMMA が多く含まれる PMMA リッチ相であることに起因すると考えられる。また、この凹部の深さはプラズマ照射時間を増加させることでより深いものとなり、凸部分の膜内部に関しても PMMA リッチ相により形成されることが示唆された。

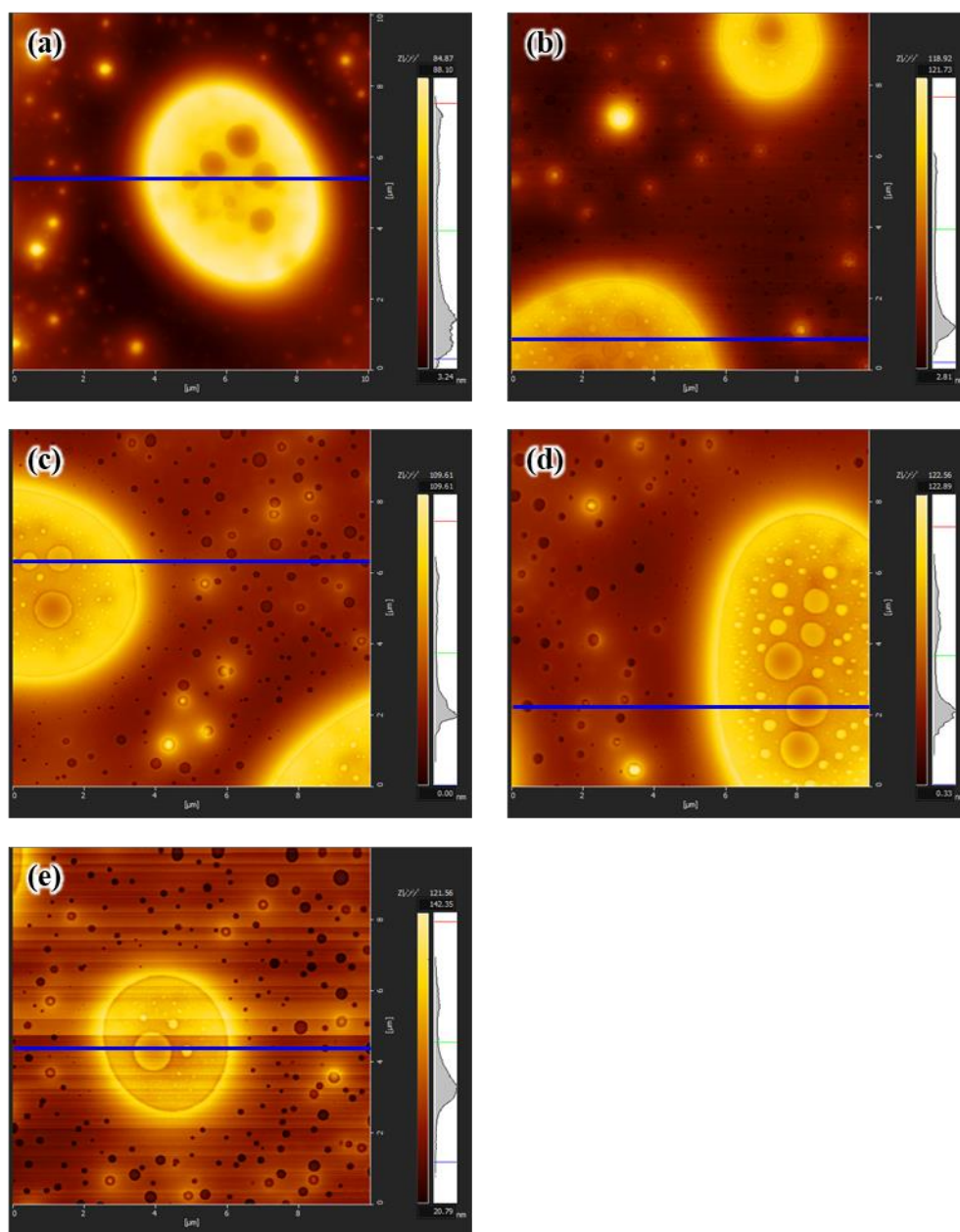


Figure 5-10. PS/PMMA=50/50 ブレンド膜の表面形状像
 (a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

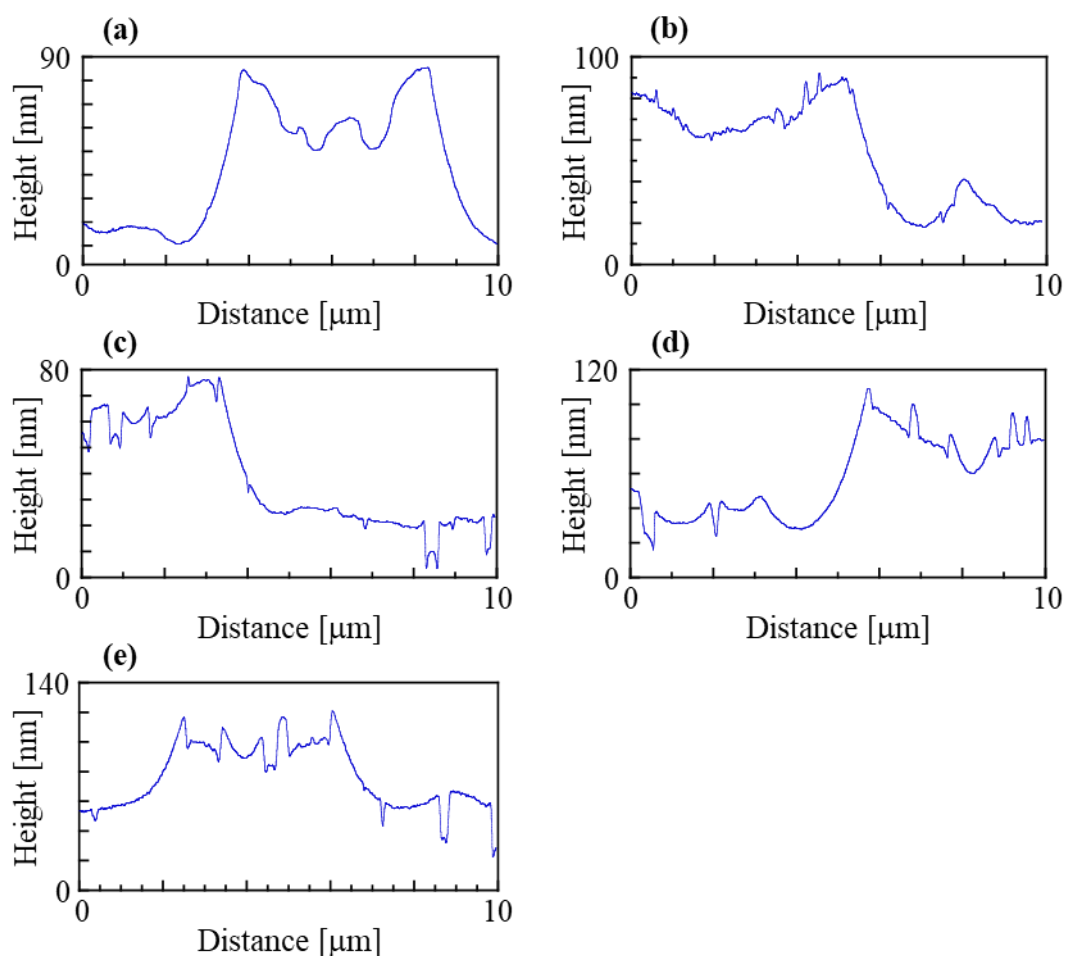


Figure 5-11. PS/PMMA=50/50 ブレンド膜の断面プロファイル

(a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

PS/PMMA=50/50 ブレンド膜の場合、大きな円形の相分離構造を示すが、円の内部にも凹部が存在する。これは急速な溶媒の揮発により、PMMA リッチ相中に取り残された PS により形成されたと考える。プラズマ処理を行うと 1 min のプラズマ処理で PMMA リッチ相の凹凸がかなり小さくなり、プラズマの照射時間を増加させると、小さな凸部が形成され、PS リッチ相と PMMA リッチ相の界面が分解されにくいことがわかり、界面領域は PS で構成されることが推測される。また、PS リッチ相では未処理の段階で PMMA の小さな凸部が観察されるが、90/10 ブレンド膜と同様にプラズマ処理により凹部になることが観察された。

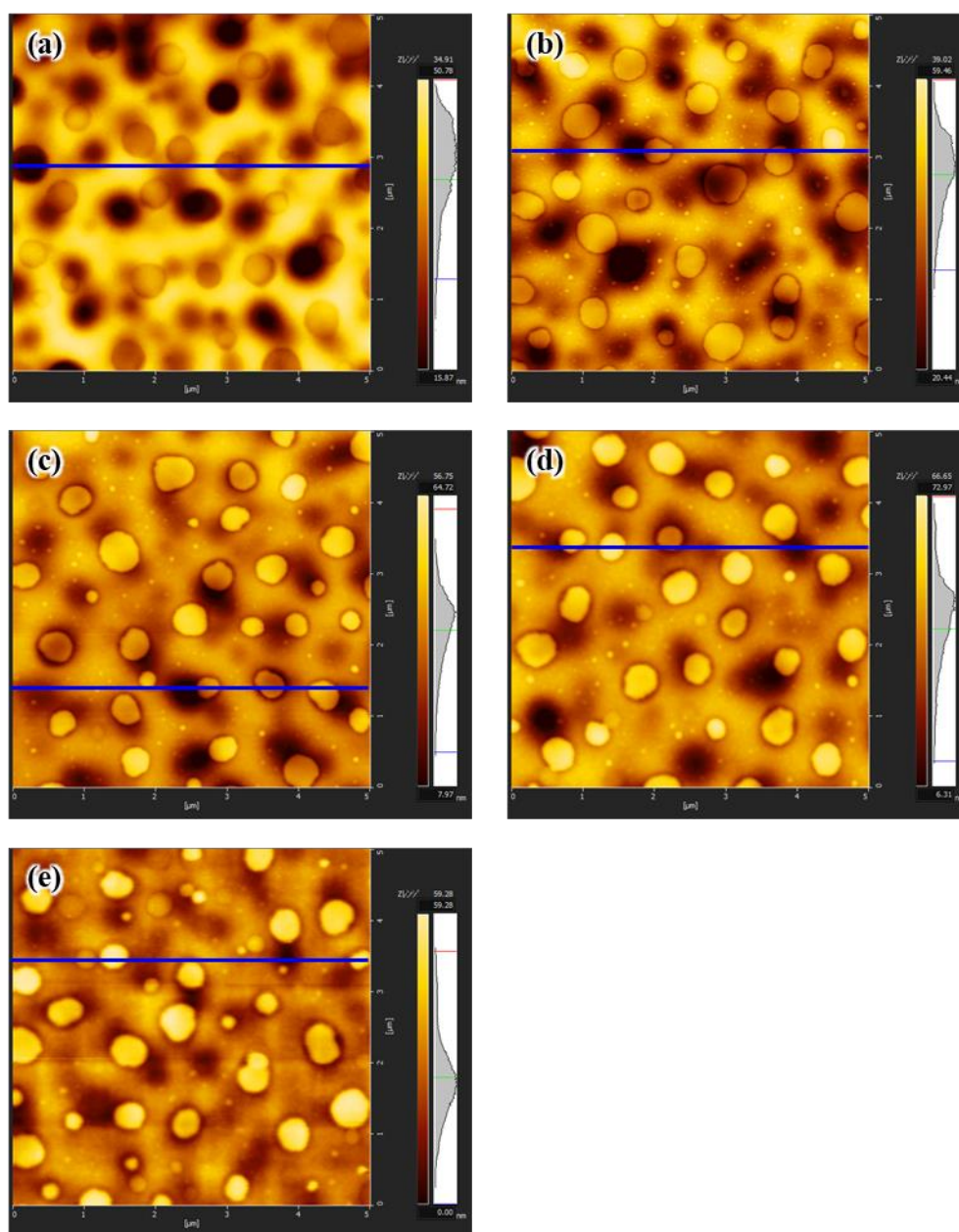


Figure 5-12. PS/PMMA=10/90 ブレンド膜の表面形状像
 (a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

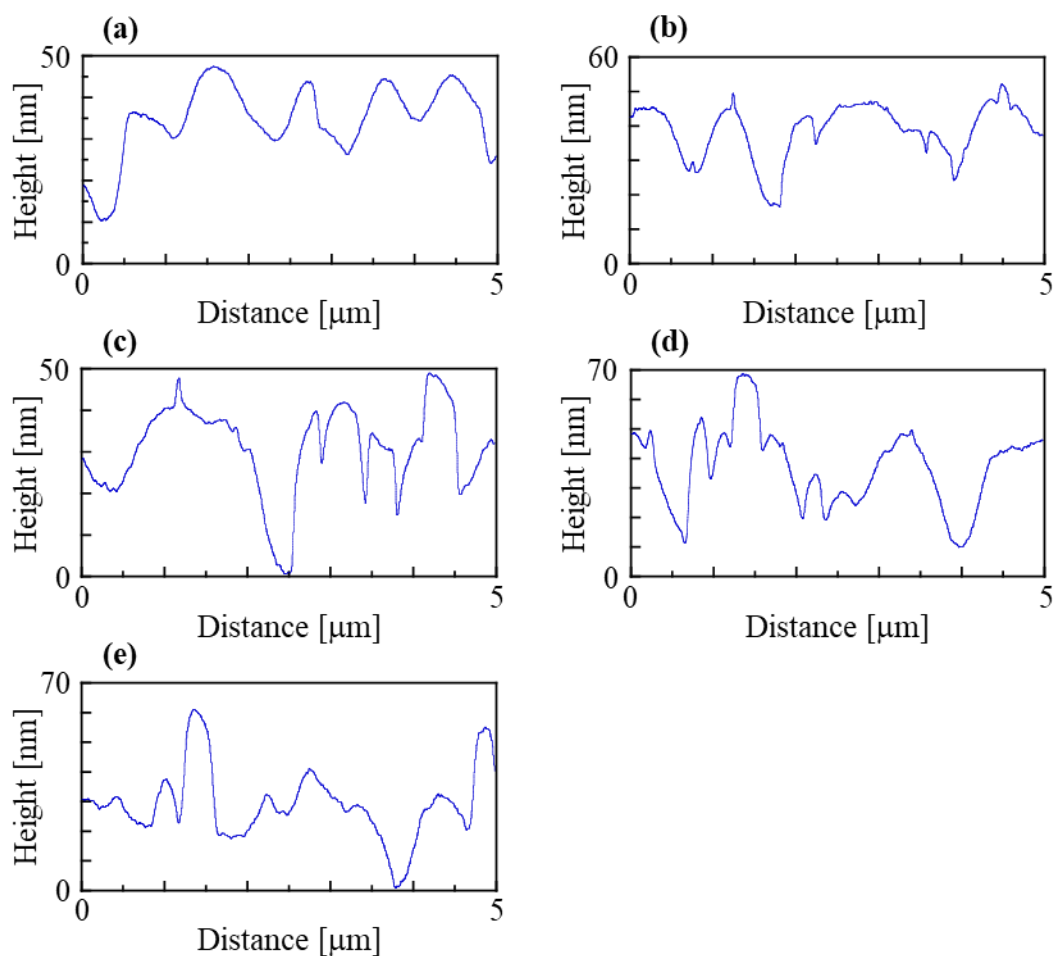


Figure 5-13. PS/PMMA=10/90 ブレンド膜の断面プロファイル

(a) 未処理 (b) 1 min (c) 5 min (d) 10 min (e) 15 min

PS/PMMA=10/90 では、約 30 nm と約 15 nm の 2 種類の凹部が観察された。プラズマ処理を施した試料では浅い凹部は分解されず、PMMA リッチ相が分解されることで、徐々に凸部へと変化した。一方、深い凹部はプラズマ照射時間が増加しても凸部にならず凹部として存在していることから PMMA リッチ相だと推察される。

5-4 まとめ

PS と PMMA のブレンド膜を作製し、プラズマ処理前後における表面形状ならびに対水接触角および試料表面への酸素原子の導入量を評価した。PS/PMMA ブレンド膜では PS と PMMA が非相溶であることから Figure 5-1 のように凸部が PMMA リッチ相で凹部が PS リッチ相である相分離構造が形成されることを確認した。また、相分離による表面構造は PS と PMMA の組成比により大きく変化し、組成比を変えることにより凸部の大きさを任意に変えることができることが示唆された。

PS/PMMA ブレンド膜のプラズマ処理の処理効果への影響に関しては、対水接触角が組成比に依存して単一ポリマー膜とは異なる低下傾向を示した。対水接触角の低下に関して、XPS 測定より 90/10 ブレンド膜の O/C を算出すると PS 膜に類似の結果を示し、酸素官能基の導入に関しては大きな違いは観られなかった。次にプラズマ処理前後のブレンド膜の表面形状を SPM 測定により観察すると、PS と PMMA の分解性の違いから表面形状が大きく変化することが明らかになった。PS/PMMA ブレンド膜におけるプラズマ処理前後の対水接触角の特異な挙動はブレンド膜の相分離構造に起因すると考える。表面に微細な凹凸がある場合、Wenzel 理論⁴⁾または Cassie-Baxter 理論⁵⁾が発現する。Wenzel 理論は試料表面が粗面である場合に、表面積が大きくなることで親水性の場合はより親水性が強くなり、疎水性の場合はより疎水性が強くなるという理論であり、式(5-1)で表される。

$$\cos \theta_R = r \cos \theta \cdots (5-1)$$

ここで θ_R は粗面上での接触角、 r は見かけの表面積に対する実際の表面積の割合、 θ は平滑面上での接触角である。また、粗面の凹凸が大きい場合、液滴と試料の界面に空気が入り込む。このときは Cassie-Baxter 理論が発現する。Cassie-Baxter 理論は界面に占める空気の面積分率が大きくなるほど接触角が大きくなる（疎水性になる）という理論であり、基本式は式(5-2)で表される。

$$\cos \theta_R = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \cdots (5-2)$$

ここでは f_1 および f_2 は固体表面上の物質 1 と物質 2 の面積分率($f_1 + f_2 = 1$)であり。 θ_1 および θ_2 は物質 1 および物質 2 の純粋な接触角である。ここで物質 2 が空気の場合、 $\theta_2 = 180^\circ$ であることから式(5-3)のように書き換えることができる。

$$\cos \theta_R = f - 1 + f \cos \theta \cdots (5-2)$$

このように PS/PMMA ブレンド膜では相分離により大小さまざまな凹凸が形成されることで、プラズマ処理前後の対水接触角測定の結果に影響を及ぼしたと考える。

よって、5 s のプラズマ処理において PS/PMMA=90/10 ブレンド膜が PS 膜よりも急峻な対水接触角変化を示したのはプラズマ処理の官能基の導入により低下した対水接触角を微細な凹凸がさらに低下させたためだと考える(Wenzel 理論)。

以上のことから、非相溶の高分子ブレンド試料では、相分離による特異な表面構造の形成および表面分解性の違いによるプラズマ処理後の表面構造変化を考慮することによりプラズマ処理による処理効果を制御可能であることが示唆された。

5-5 参考文献

1. X. Li, Y. Han, L. An, *Appl. Surf. Sci.*, **230**, 115-124 (2004).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.046
2. K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3232-3239 (1996).
DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.046
3. D. Mrdenovic, D. Abbott, V. Mougel, W. Su, N. Kumar, R. Zenobi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 24938-24945 (2022).
DOI: 10.1021/acsami.2c03857
4. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
DOI: 10.1021/ie50320a024
5. A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).
DOI: 10.12691/wjce-6-1-1

第六章 蛍光タンパク質の吸着実験に基づく防汚性評価

6-1 緒言

第三章から第五章でプラズマ処理の処理効果の制御因子を複数の試料の単一ポリマー膜や処理効果の異なる 2 種類の高分子ブレンド膜から検討した。本章では、プラズマ処理による表面性状の変化から発現する表面の機能性に関して検討する。機能性の検討ではプラズマ処理による対水接触角の変化に着目し、防汚性を評価した。

実験には PS、PMMA の単一ポリマー膜と SPM 測定の結果からミクロスケールにおいて比較的均一な構造を持つ PS/PMMA=90/10 ブレンド膜を主に使用し、防汚性の評価は蛍光標識したウシ血清アルブミンの吸着特性から検討した。

6-2 試料・試薬

6-2-1 フルオロセイン-ウシ血清アルブミン / FITC-BSA

Sigma-Aldrich 社のアルブミン-フルオレセインイソチオシアン酸コンジュゲート(FITC-BSA)を使用した。分子サイズは 14 nm×4 nm×4 nm である。

6-2-2 リン酸緩衝生理食塩水 / PBS

タカラバイオ株式会社の PBS タブレットを使用し、PBS タブレット 5 錠を Milli-Q 水 500 mL に溶解させ pH7.35~7.65 に調製し使用した。

6-3 実験装置

6-3-1 落射蛍光顕微鏡

OLYMPUS 社の BX53-44-FL-1 を用い、励起光の光源には OLYMPUS 社の水銀ランプ電源装置(U-RFL-T)を使用した。

タンパク質を付着させた試料に対して 460~500 nm の波長の光を照射し、緑色蛍光を観察した。

6-4 実験

FITC-BSA は $20\text{ }\mu\text{g/mL}$ になるように PBS に溶解させ蛍光タンパク質溶液を調製した¹⁾。

タンパク質の吸着は、Figure 6-1 に示すように調整したタンパク質溶液中に試料を室温で 30 min 浸漬し、その後 PBS→Milli-Q 水の順での洗浄を 2 度行うことで試料に吸着していないタンパク質を除去し、 N_2 ガスで乾燥後、蛍光顕微鏡を用いて観察を行った。

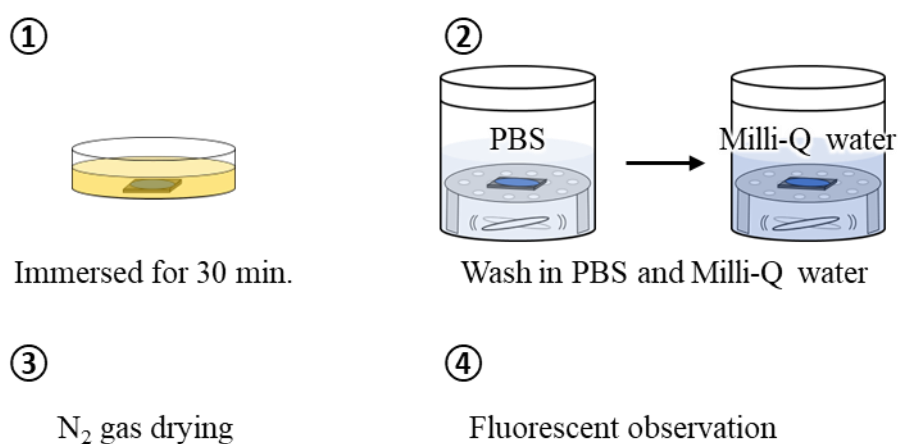


Figure 6-1. タンパク質吸着実験の手順

取得した蛍光像は、画像編集プログラム“GIMP” (<https://www.gimp.org>) を使用して解析を行い、Figure 6-2 のように 1 つの蛍光像に対して 4 つの領域における RGB 値の Green の強度を平均することで“GI”の値を算出し、タンパク質の吸着特性を検討した。

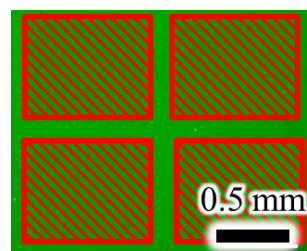


Figure 6-2. 蛍光像の解析

6-5 結果と考察

6-5-1 プラズマ処理前後の蛍光タンパク質の吸着特性

Table 6-1 に PS 膜、PMMA 膜、PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の蛍光タンパク質の吸着実験の結果を示す。蛍光像の右上に GI の値を記した。

Table 6-1. 各試料のプラズマ処理前後における蛍光タンパク質の吸着特性



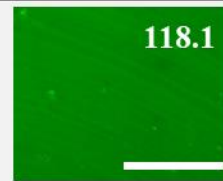

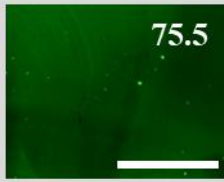

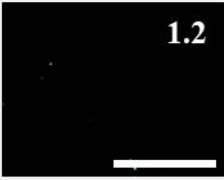

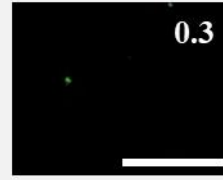
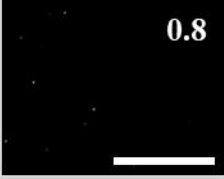
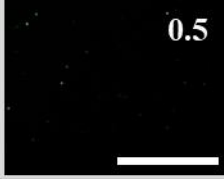

Irradiation time [s]	PS	PMMA	Blend
0 (untreated)	 GI: 162.7	 102.3	 118.1
5	 47.9	 75.5	 0.5
10	 1.2	 52.0	 0.3
60	 0.8	 0.5	 0.2 0.5 mm

Table 6-1 から、未処理の試料ではすべてタンパク質が多く吸着することが確認された。タンパク質の吸着量は GI の値から PS 膜が多く PMMA 膜が少ない結果となりブレンド膜は両者の間の値を示した。一方でプラズマ処理を施すとすべての試料で 60 s 以内のプラズマ照射時間で傾向がほとんど観察されなくなり、タンパク質の吸着が完全に抑制される結果を示した。プラズマ処理によるタンパク質の吸着抑制能は、ブレンド膜が 5 s で最も早く、PS 膜が 10 s、PMMA 膜が 60 s で発現した。

6-5-2 蛍光タンパク質の吸着特性と対水接触角の関係

タンパク質の吸着は試料表面の親水性や水の状態が強く影響することが知られている。単一ポリマー膜とブレンド膜に関して横軸にプラズマ処理後の対水接触角、縦軸に対応する GI の値をプロットしたグラフを Figure 6-3 に示す。

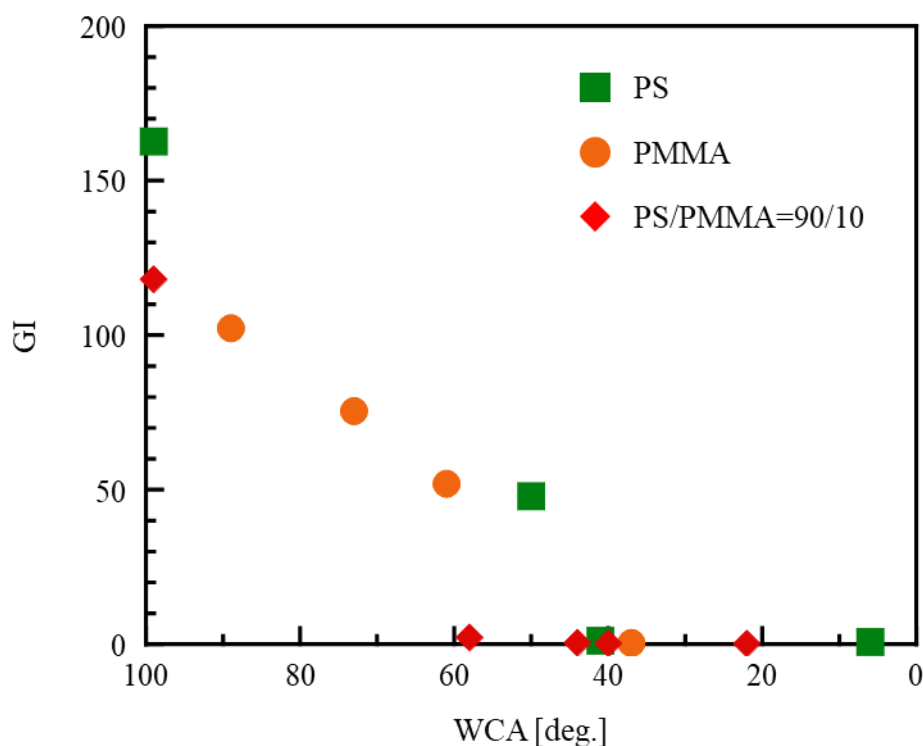


Figure 6-3. 対水接触角とタンパク質の吸着特性との関係

Figure 6-3 からプラズマ処理により対水接触角が低下すると、GI も大きく減少する傾向が観察され、大きく外れた値がないことから、対水接触角と GI に相関関係があることが示唆された。Table 6-2 に各プラズマ照射時間における対水接触角の詳細な結果を示す。各試料においてタンパク質の吸着が完全に抑制されたときの対水接触角を青字で示した。

Table 6-2. 各プラズマ照射時間における対水接触角

Irradiation time [s]	WCA [deg.]		
	PS	PMMA	Blend
0	98.5	88.5	99.0
5	49.5	73.2	44.4
10	40.6	61.4	40.0
60	6.0	37.0	22.2

Table 6-2 からタンパク質の吸着抑制能の発現した処理時間における対水接触角はすべての試料で約 40°を示し、Figure 6-3 の結果と合わせてタンパク質の吸着抑制能の発現に関して試料表面の親水性が重要な支配因子であることが示唆された。

ここで、ブレンド膜は第五章で述べたように自由エネルギーの低い PS が試料表面に偏析していると考えられる。また、本実験で用いたブレンド膜は PS/PMMA=90/10 であり、組成からも試料表面には PS が多く存在すると考える。Table 6-2 から未処理の対水接触角は PS 膜が 98.5°、90/10 ブレンド膜が 99.0°であり、ほぼ同じ値を示した。しかし、Table 6-1 から GI は PS 膜よりも小さな値を示し、また、Figure 6-3 から約 60°の対水接触角において 90/10 ブレンド膜の GI が PS 膜と PMMA 膜よりも小さな値を示した。以上のことから、90/10 ブレンド膜におけるタンパク質の吸着抑制能の発現には、対水接触角以外の要因があることが示唆された。

6-5-3 PS/PMMA ブレンド膜のタンパク質吸着抑制能発現の要因

前項において、タンパク質の吸着抑制能の発現には試料表面の親水性が支配的であることが明らかになった。しかし、PS/PMMA=90/10 ブレンド膜において PS 膜と PMMA 膜と異なる挙動を示し、タンパク質の吸着抑制能の発現において親水性以外の要因があることが示唆された。

本項ではブレンド膜においてタンパク質の吸着が抑制された要因に関して検討する。Figure 6-4 に PS/PMMA=90/10、70/30、50/50、30/70 の未処理のブレンド膜におけるタンパク質の吸着実験の結果（蛍光顕微鏡像）と各試料における試料表面の形状像を示す。形状像の走査範囲は 20 μm \times 20 μm である。

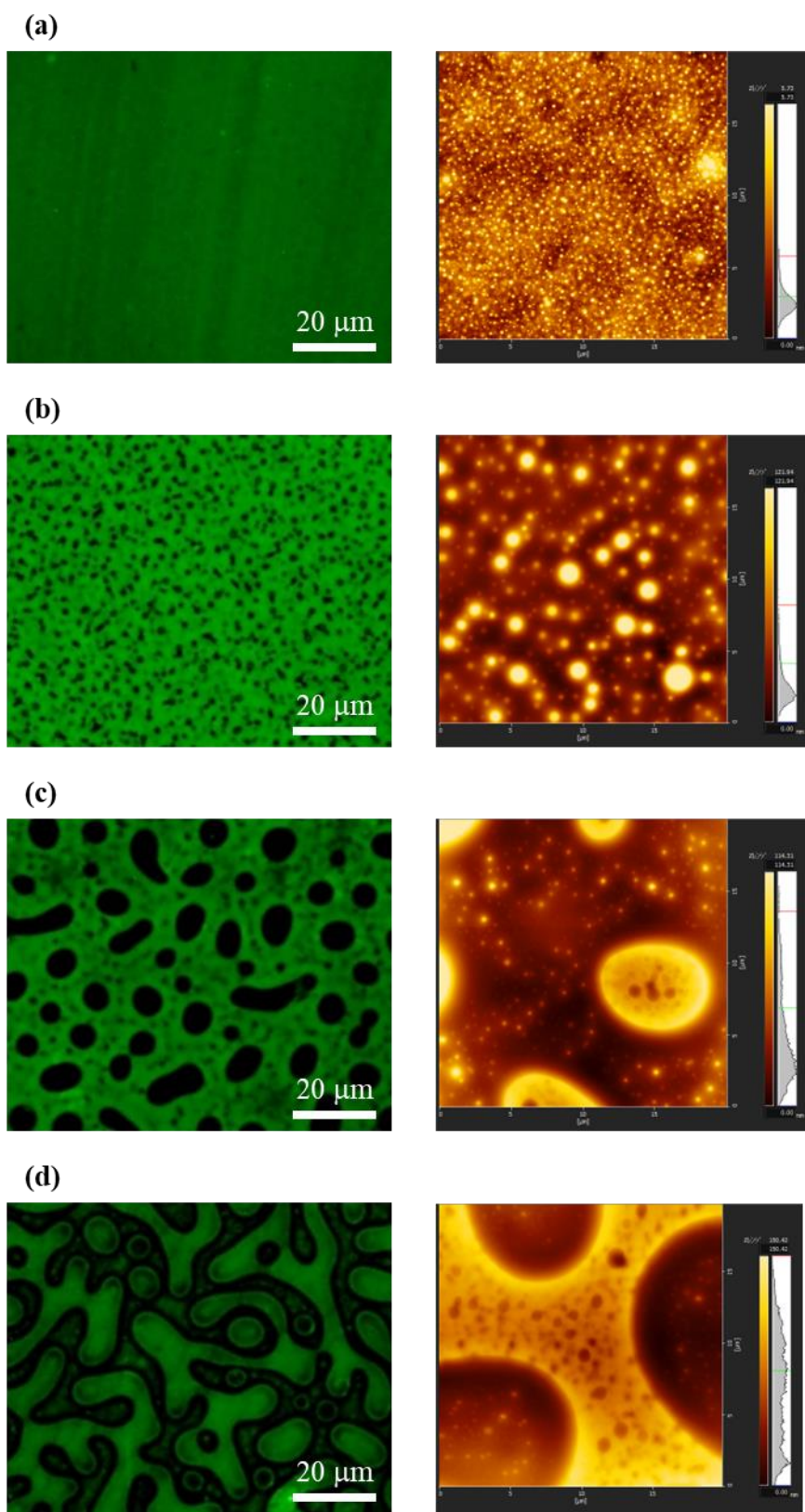


Figure 6-4. PS/PMMA ブレンド膜の相分離とタンパク質の吸着特性の関係

(a) PS/PMMA=90/10 (b) 70/30 (c) 50/50 (d) 30/70

(左) 蛍光顕微鏡像 (右) 形状像

Figure 6-4 から試料表面の PS と PMMA の相分離形状と、タンパク質の吸着傾向が一致し、ブレンド膜においてもタンパク質は PS に多く吸着する挙動を示した。よって PS/PMMA ブレンド膜では表面に PMMA が存在することで GI が低下したと考えられる。Table 6-3 に PS/PMMA=90/10、70/30、50/50、30/70 の未処理のブレンド膜におけるタンパク質の吸着実験の結果、SPM 測定により観察された試料表面の形状像、対水接触角測定の結果を示す。SPM 測定における走査範囲は $20\text{ }\mu\text{m}\times 20\text{ }\mu\text{m}$ である。

Table 6-3. PS/PMMA ブレンド膜のタンパク質の吸着特性

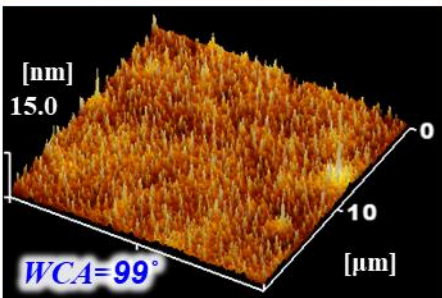
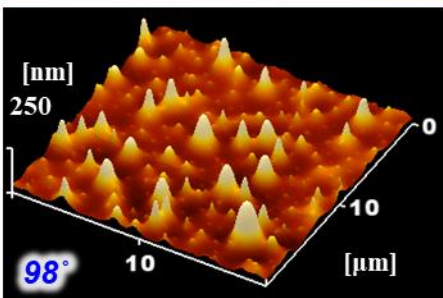
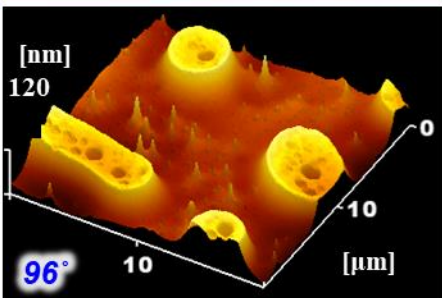
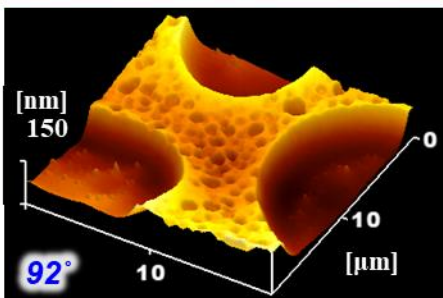
PS/PMMA=90/10	70/30
<p>GI: 118.1</p> 	<p>GI: 123.6</p> 
50/50	30/70
<p>GI: 124.2</p> 	<p>GI: 111.5</p> 

Table 6-3 から本実験で行ったすべての組成比におけるブレンド膜の GI が PS 膜の GI(162.7)よりも低い値を示し、タンパク質吸着の抑制が観られた。また、ブレンド膜における対水接触角は PS/PMMA ブレンド中の PMMA の組成比が増加するにしたがって低下するが、GI は PMMA の組成比、対水接触角に依存しないことが確認された。したがって、PS/PMMA ブレンド膜におけるタンパク質の吸着抑制能の発現は膜表面の PMMA によるものだけではないことがわかる。本

研究では PS/PMMA ブレンド膜におけるタンパク質の吸着抑制能の発現に関して、対水接触角、試料による効果、以外の要素としてブレンド膜の相分離構造がタンパク質の吸着阻害の役割を果たしていると考ええる。特に PS/PMMA=90/10 ブレンド膜ではタンパク質の分子サイズに近い大きさの凹凸が相分離により無数に形成されることでタンパク質の吸着が抑制されたと考える。

Table 6-4 は PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の未処理と、吸着が完全に抑制された 5 s のプラズマ処理におけるタンパク質の吸着実験の結果、SPM 測定により観察された試料表面の形状像、対水接触角測定の結果を示す。SPM 測定における走査範囲は $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ である。

Table 6-4. 90/10 ブレンド膜のプラズマ処理前後のタンパク質の吸着特性

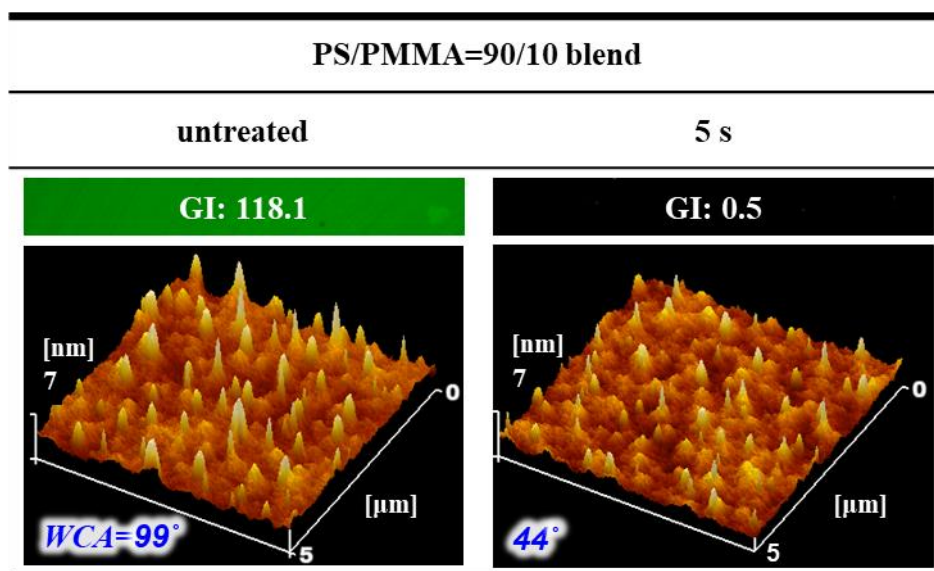


Table 6-4 からタンパク質の吸着が抑制された 5 s のプラズマ処理後も相分離により形成される凸部が残っていることが確認された。これらのことから PS/PMMA=90/10 ブレンド膜において PS 膜よりも早期にタンパク質の吸着抑制能が発現するのは、プラズマ処理による試料表面の親水化と、相分離により形成される微小な凹凸によるタンパク質の吸着阻害効果が組み合わさることが要因であると考ええる。

また、蛍光タンパク質の吸着は PBS 中で行われるため、PBS 中に試料を浸漬することで表面形状が変化することも予想される。そこで Milli-Q 水中での SPM 測定を行い、試料の表面形状の変化を検討した。測定は試料に注射針を用いて傷をつけ目印とし、Figure 6-5 のように 3 種類の測定環境において同一領域での観察を行った。測定環境は、初めに空気中で表面形状を測定し、Figure 6-6 の液中用のセルに試料を置き Milli-Q 水に浸して水中測定を行った。測定後、一日デシケーター中で乾燥させ、再度空気中で表面形状を観察した。試料には、同一領域

の観察をしやすいように比較的大きな相分離構造を持つ PS/PMMA=70/30 ブレンド膜を用いた。

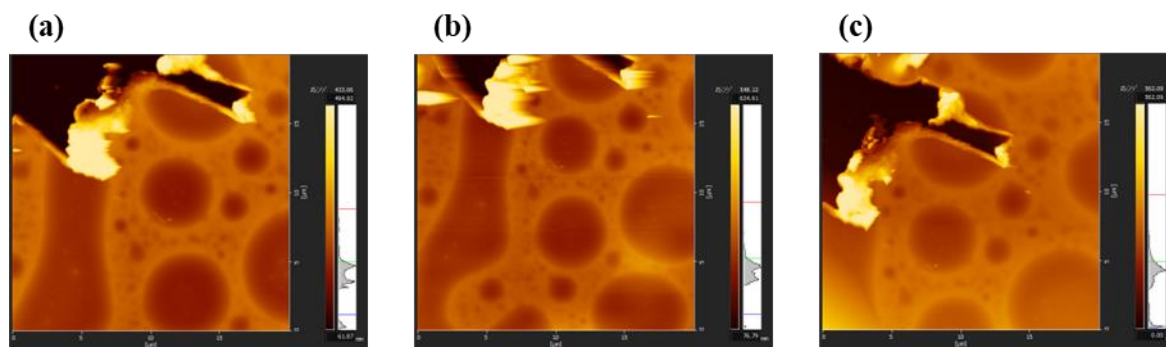


Figure 6-5. 各測定条件における同一領域での形状像(20 μm \times 20 μm)
(a) 空气中 (b)水中 (c)空气中（浸漬後）



Figure 6-6. SPM 測定の液中観察用セル

Table 6-5 にプラズマ処理を施していない 70/30 ブレンド膜の各測定環境において、同領域の PS リッチ相を測定した形状像、位相像ならびに形状像に青線で示した領域における断面プロファイルを示す。SPM 測定の走査範囲は 2 μm \times 2 μm である。

Table 6-5. 空气中(Air)および水中(water)、乾燥後再度空气中(re-Air)における試料の表面形状

(a)形状像 (b)位相像 (c)断面プロファイル

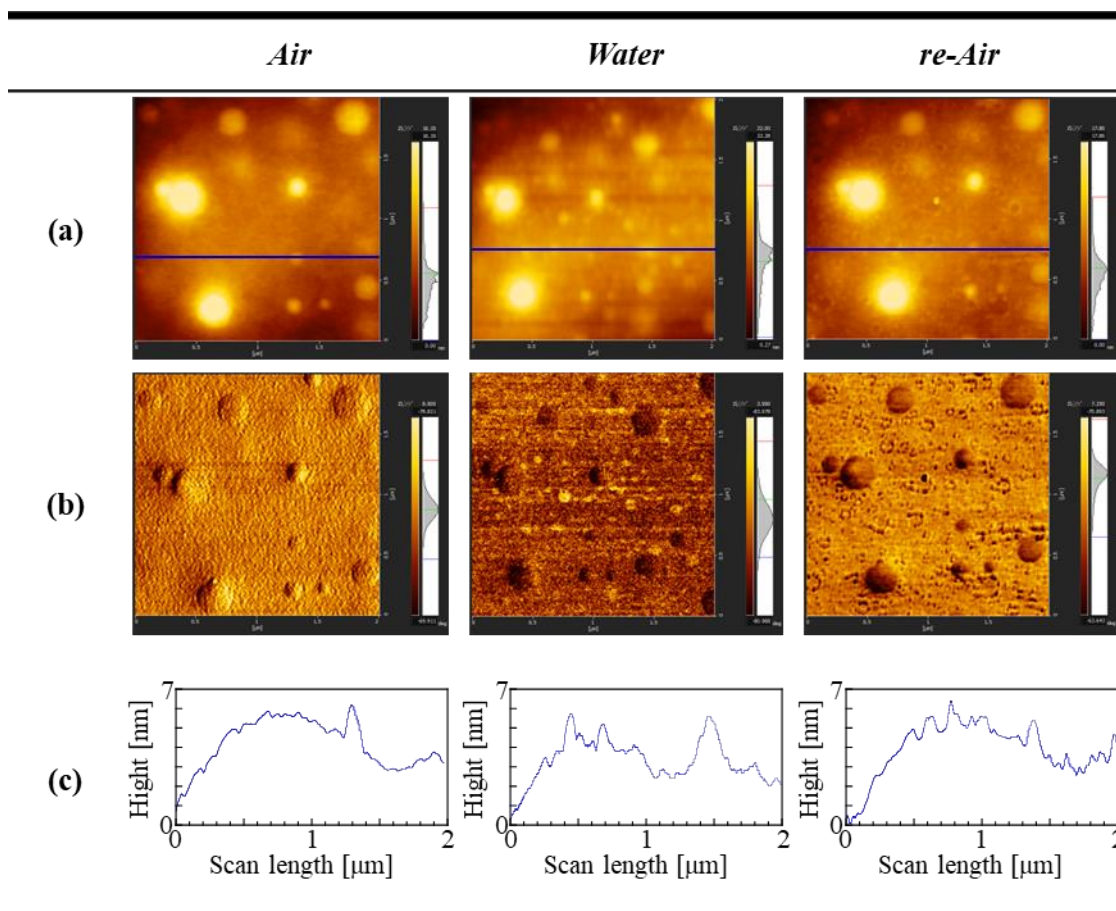
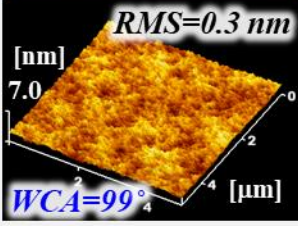
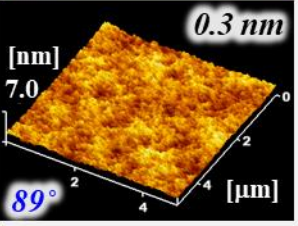
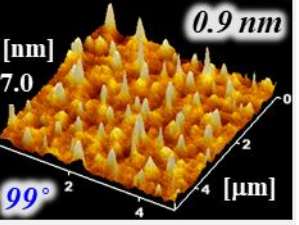
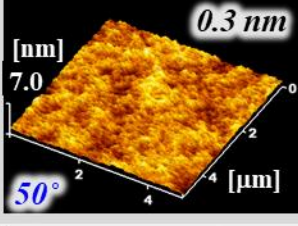
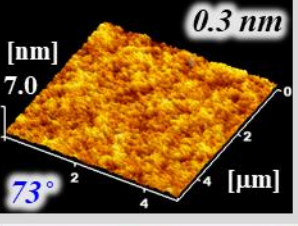
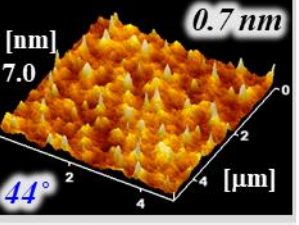
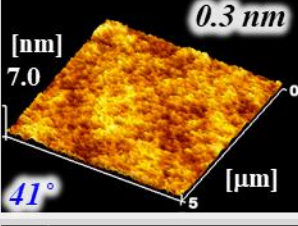
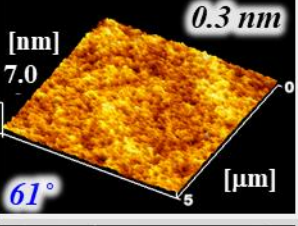
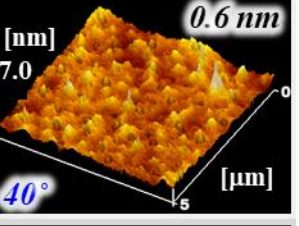
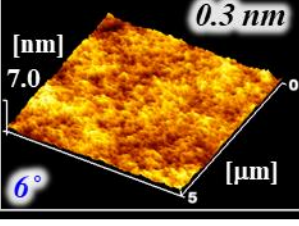
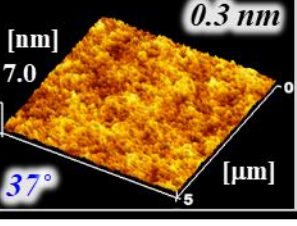
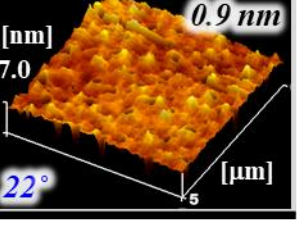


Table 6-5 から Milli-Q 水中に試料を浸漬することにより相分離により生じた大きな表面形状に変化は無いが PS リッチ相に約 2 nm 程度の新たな凸部の形成が確認された。また、この凸部は乾燥させ、再度空气中で測定を行うと凹みになることがわかった。この凸部は Milli-Q 水に浸漬することで PS リッチ相に形成され、乾燥させることで凹むことから、PS リッチ中の PMMA が水に曝されたことにより膨潤することで試料表面に微細な凹凸として現れたと考える。このように水中に浸漬することで形成される微細な凹凸に関しても約 2 nm であり今回、実験に使用した蛍光タンパク質の大きさ (14 nm×4 nm×4 nm) と同等であることから、相分離により形成される表面形状と同様にタンパク質の吸着阻害効果を有していると考ええる。

6-5 まとめ

本章では、PS 膜、PMMA 膜および PS/PMMA ブレンド膜に対して蛍光タンパク質の吸着実験を行い、プラズマ処理前後の試料表面の防汚性を検討した。PS 膜 PMMA 膜、PS/PMMA=90/10 ブレンド膜の GI、対水接触角、試料表面の形状像、表面形状から算出した RMS を Table 6-6 に示す。

Table 6-6. 表面性状と防汚性発現の関係

Irradiation time [s]	PS	PMMA	Blend
0 (untreated)	GI: 162.7 	102.3 	118.1 
5	47.9 	75.5 	0.5 
10	1.2 	52.0 	0.3 
60	0.8 	0.5 	0.2 

本研究で行ったすべての試料に関して、空気プラズマ処理後に蛍光タンパク質の吸着が抑制されることが確認された。タンパク質の吸着抑制能の発現は試料表面の親水性に強く依存し、すべての試料で約 40°でタンパク質の吸着が完全に抑制され、対水接触角 40°がタンパク質の吸着抑制能発現のマジックナンバーがあるのではないかと考える。また、PS/PMMA のブレンド膜では相分離により形成される表面形状ならびに水中において形成されるタンパク質の分子サイズと同等の大きさの微細な凹凸がタンパク質の吸着阻害効果があることが示唆された。PS/PMMA=90/10 ブレンド膜へのプラズマ処理による防汚性の発現は、親水化の効果に、表面形状によるタンパク質の吸着阻害効果が組み合わさることにより、PS 膜よりも早期に発現することが明らかとなった。

6-6 参考文献

1. Y. Cai, B. M. Z. Newby, *Appl. Surf. Sci.*, **230**, 115-124 (2004).

第七章 湿度制御環境下での膜表面の水の評価

7-1 緒言

第六章において蛍光タンパク質を使用してプラズマ処理による防汚性の発現に関して検討を行い、試料表面の親水性に強く依存することを見出し、防汚性の発現に関して試料表面の水が重要であることが示唆された。本章では PMMA 膜に対して湿度制御環境下で放射光を用いた赤外分光測定を行い、膜表面の水の状態を評価した。

本実験は、大型放射光施設 SPring-8 の有する放射光を用いた赤外分光測定により測定を行った。プラズマ処理による改質は試料の表面のみであり、通常の赤外分光測定ではピーク強度が弱く、測定が困難である。一方、放射光を用いた赤外分光測定では、強度の高い放射光を用いることができるため、試料を重ねて測定を行うことが可能であり、強いピーク強度を得ることができる。そのため本研究では放射光を用いた FT-IR 測定を行い、膜表面の水の状態の検討を行った。

7-2 試料・試薬

7-2-1 フッ化カルシウム板 / CaF₂ 板

直径 10 mm、厚さ 0.5 mm または 1 mm のものをピアーオプティクス株式会社から購入し使用した。CaF₂ 板は 50,000 cm⁻¹~1,111 cm⁻¹ に透過領域を持ち、透過率が高いことから透過法による FT-IR 測定に適した基板である。未処理の PMMA 膜には厚さ 1 mm のものを使用し、1 min プラズマ処理を施した PMMA 膜には厚さ 0.5 mm のものを使用した。

7-3 装置

7-3-1 放射光を用いたフーリエ変換赤外分光光度計

赤外光を用いた FT-IR 測定には兵庫県佐用郡の大型放射光施設 SPring-8 の BL43IR で実施した。Bruker 社の Hyperion2000 を使用して測定試料を透過した赤外光を測定し、MCT 検出器を用いてスペクトルを得た。測定は透過法で行い、測定条件として分解能を 4 cm⁻¹、測定領域が 600~8000 cm⁻¹、積算回数 512 scan で行った。

7-3-2 湿度制御装置

FT-IR 測定は株式会社リガクの水蒸気発生装置ならびに調湿環境用のセル(Figure 7-1)を用いて湿度を制御することにより、湿度制御下における水の付着の様子を観察した。

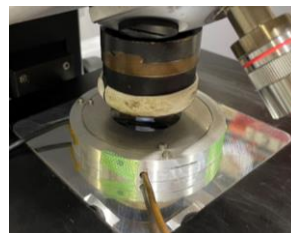


Figure 7-1. 湿度制御用セル

7-4 実験

7-4-1 溶液調製

PMMA/トルエン溶液の濃度を 5 wt%になるように調製し、スターラー付きホットプレートで 45°C に加熱しながら数時間攪拌し、その後 25°C の恒温槽内で一晩静置した。

7-4-2 基板洗浄

基板表面の有機汚れを除去するために出力約 5 W で 60 s 空気プラズマ処理を施した。

7-4-3 薄膜作製

静置した溶液に対して、不純物を除去するために、アドバンテック東洋株式会社の DISMIC の孔径 0.20 μm の疎水性のフィルターにシリンジを用いて 3 回通し、清潔なスクルー瓶に保管した。その後、基板を試料台に載せマイクロピペットを使用して 140 μL 滴下し、2500 rpm で 60 s 高速回転させ薄膜を作製した。製膜後一晩静置して残留溶媒を除去した後、温度 150°C で 12 h 真空加熱処理を施し、残留応力を除去した。

7-4-4 測定試料の設置

試料はプラズマ処理を施した PMMA 膜は 4 枚、未処理の PMMA 膜は 6 枚重ねることで十分な強度を得た。設置した測定試料の写真を Figure 7-2 に示す。各基板の間には湿度制御された空気を通るように、直径 1 mm のスペーサーを挟んで設置した。



Figure 7-2. 測定試料の設置

7-4-5 放射光を用いた赤外分光測定 of 湿度制御条件

FT-IR 測定において、プラズマにより付与された-OH と付着した水の-OH を区別して捉える必要がある。そこで本実験では、湿度制御に重水(D_2O)を用いることで区別した。

湿度は 10%RH から 80%RH まで 10%RH 刻みで測定を行い、再度 10%RH まで乾燥させ測定を行った。また、目標湿度に到達後 5 min 静置し測定を行った。

7-4-6 軽水と重水の放射光 FT-IR 測定

軽水および重水のピークの出現する波数を H_2O および D_2O のみで測定することにより検討した。測定は Figure 7-3 のように H_2O または D_2O をそれぞれ CaF_2 板に挟み、透過法で測定した。測定の結果を Figure 7-4 に示す。

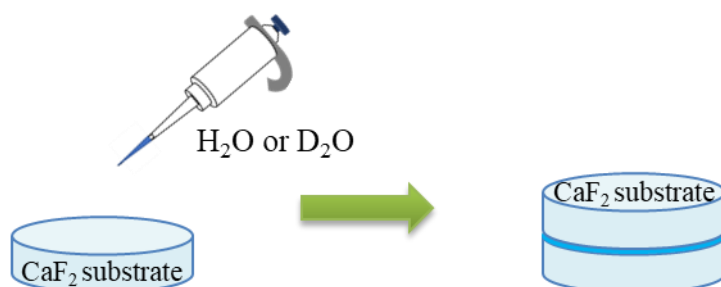


Figure 7-3. 水および重水の放射光 FT-IR 測定手法

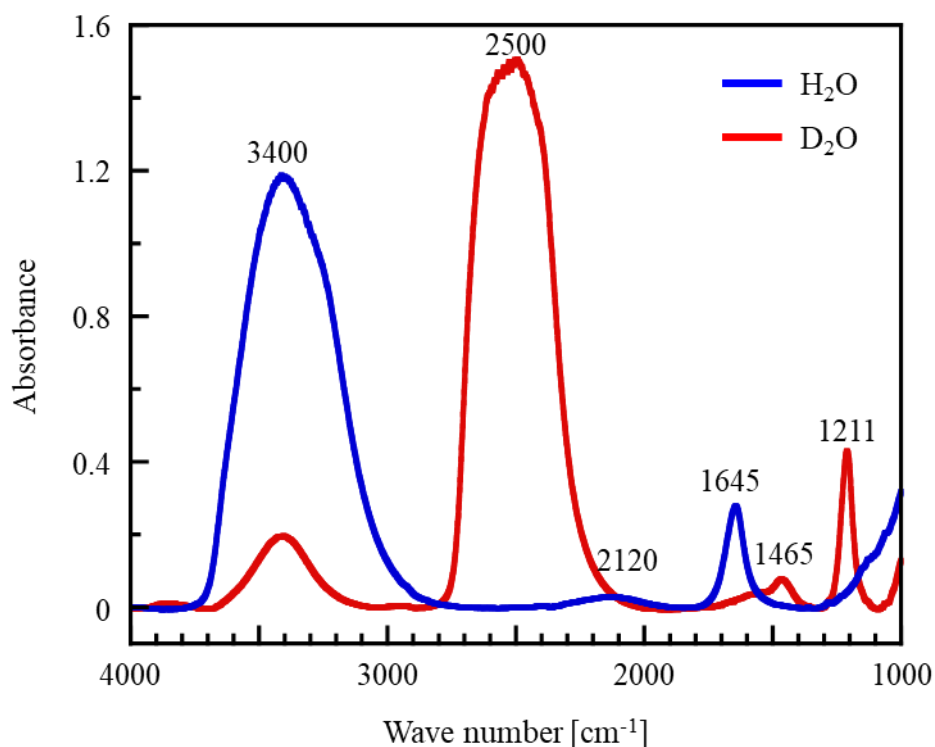


Figure 7-4. 水および重水の放射光 FT-IR 測定結果

測定の結果、Figure 7-4 のように H₂O と D₂O で異なるピークが観察された。また、このピークトップにおける波数は、文献の値と比較的に同様の値であった^{1,2)}。

7-5 結果と考察

7-5-1 放射光 FT-IR 測定の結果

Figure 7-5 に未処理の PMMA 膜と 1 min のプラズマ処理を施した PMMA 膜における放射光 FT-IR 測定の結果を示す。本実験では測定に用いた試料の枚数がプラズマ処理前後の試料で異なり、またプラズマ処理により膜が分解されるため、この 2 つを考慮に入れて補正したデータを示す。補正の詳細は、FT-IR の測定においてプラズマ処理を施していない試料が 6 枚、プラズマ処理を施した試料が 4 枚で測定を行い、プラズマ照射時間 1 min のプラズマ処理後はエッチング効果により膜厚が未処理の 281 nm から 268 nm に減少していることを考慮して、プラズマ処理後の試料の測定結果に対して 6/4 と 281/268 をそれぞれかけることで補正を行った。

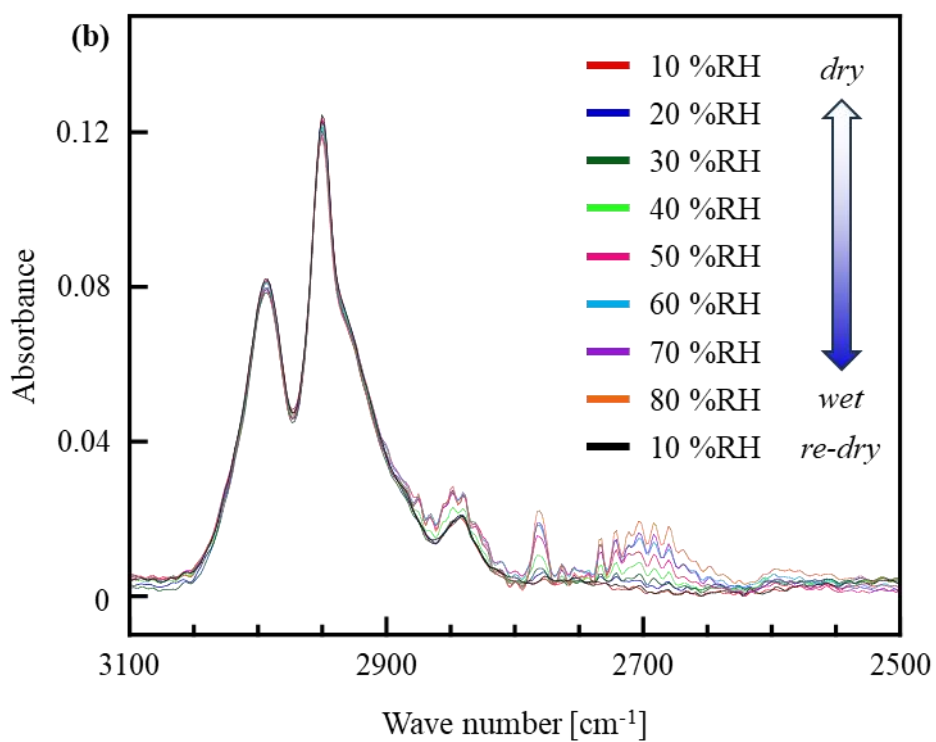
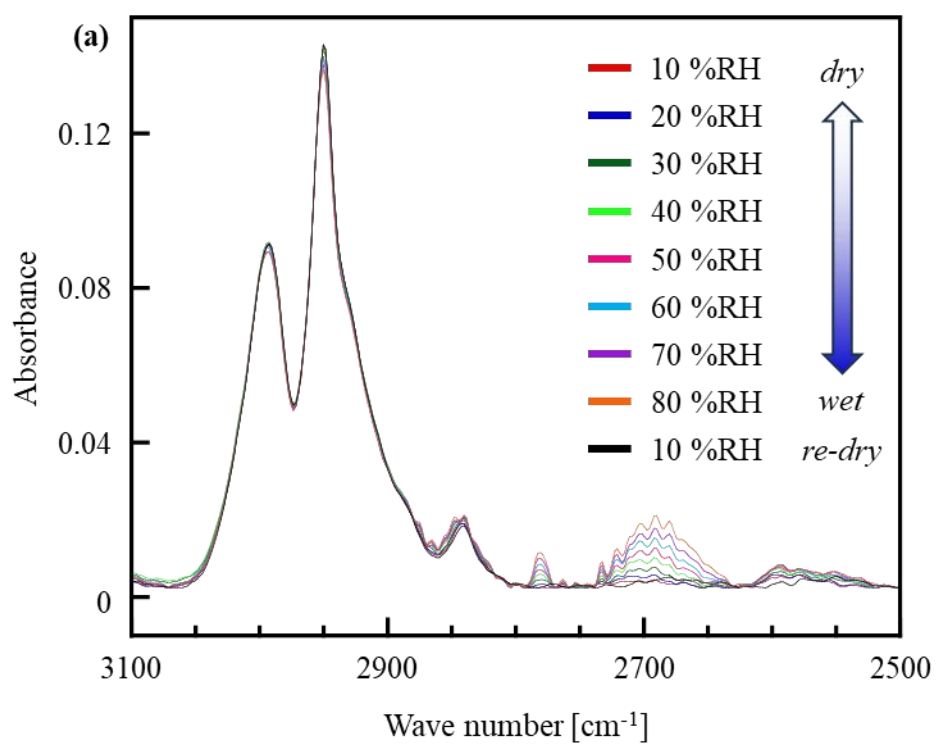


Figure 7-5. プラズマ処理前後の PMMA 膜における放射光 FT-IR 測定結果
(a)未処理 (b)5 mA, 1 min

Figure 7-5 から未処理およびプラズマ処理後の試料のどちらも湿度の増加に伴う、 $2600\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の D_2O ピークの強度の増加が観られ、 D_2O が試料表面に吸着したことがわかる。さらに $2600\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の D_2O ピークに関してプラズマ処理前後で比較すると、プラズマ処理後のピークがよりシャープになっていることがわかる。これは試料表面に構造化された水が吸着したことに起因すると考えられる。

また、 2850 cm^{-1} 付近のピークは未処理では変化がないのに対して、プラズマ処理後の試料では 40%RH からピークが大きくなったが 50%RH 以降変化がなく、再び乾燥条件での測定では、元のピークの大きさに戻っていた。これは、プラズマ処理で付いた-OH が PMMA の有するカルボニルにより束縛されていたが重水雰囲気になることにより解放されピークが現れたと考える。

次に D_2O の増加に関して、各湿度条件における $2600\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の D_2O のピーク面積を算出し、最初の 10%RH のときの面積が 0 になるようにして、 D_2O のピーク面積変化を Figure 7-6 にプロットした。また最小二乗法から、それぞれの試料に対して線形フィッティングを行った。

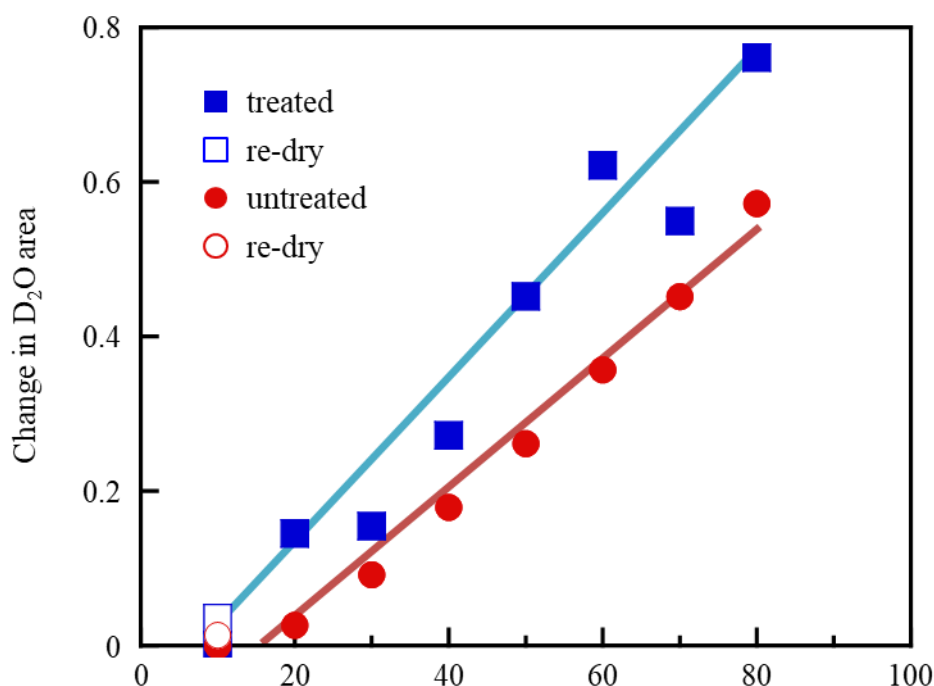


Figure 7-6. プラズマ処理前後の加湿による D_2O のピーク面積変化

Figure 7-6 からプラズマ処理前後の試料はどちらも加湿により D_2O のピーク面積が増加し試料表面に吸着する D_2O の量（平衡吸着量）が増加していることがわかる。さらにフィッティング直線の傾きはプラズマ処理後の試料が 0.011、未処理の試料が 0.008 であり、プラズマ処理を施すことで、より多くの D_2O が試

料表面に吸着することが明らかになった。また再乾燥させたときの D_2O のピーク面積は、プラズマ処理前後の試料で共に、一度目の乾燥条件よりも大きな値をとるが、両者の差に注目すると、プラズマ処理を施した試料の差がより大きくなり、プラズマ処理を施すことで D_2O が試料表面から分離しにくくなることが示唆された。

タンパク質の吸着抑制に関しては、プラズマ処理後に構造化された水が試料表面に吸着したことが強く関係すると考える。Takai らは和周波発生(SFG)分光法を用いて界面水分子の分析を行い、界面水分子の水素結合が強いほどタンパク質の吸着が抑制されることを報告した³⁾。このように、プラズマ処理を施した試料は水中に浸漬した際に、構造化された水が試料表面に吸着したことで、タンパク質の吸着抑制能が発現することが明らかになった。

7-6 まとめ

本章では放射光を用いた赤外分光測定により湿潤・乾燥過程におけるプラズマ処理前後の試料に吸着する水の状態に関して検討を行った。その結果、プラズマ処理の前後で加湿により出現する D_2O ピークの形状に違いがあることが明らかになった。プラズマ処理後の試料では未処理のものよりも D_2O ピークがよりシャープになり、試料表面に構造化された水が吸着されることが明らかになった。さらに Figure 7-6 から D_2O のピーク面積の加湿による変化量に関してもプラズマ処理を施した試料の方が大きく、水の平衡吸着量が多いことが示唆された。以上のことから、プラズマ処理を施した試料は試料表面に吸着した水の状態が未処理のものとは異なり、構造化された水であることにより、タンパク質の吸着抑制能が発現することを見出した。

7-7 参考文献

1. K. Hofstetter, B. Hinterstoisser, L. Salmen, *Cellulose*, **13**, 131-145 (2006).
DOI: 10.1007/s10570-006-9055-2
2. H. C. Chang, K. H. Huang, Y. L. Yeh, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 93-100 (2000).
DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00788-0
3. D. Nagasawa, T. Azuma, H. Noguchi, K. Uosaki, M. Takai, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 17193-17201 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04186

第八章 総括

本論文では、汎用高分子の試料表面に機能性を付与する方法として表面改質手法の一つである低圧プラズマ処理法に着目し、空気雰囲気下での低圧プラズマ処理法による表面性状制御に関してプラズマの処理効果の制御因子の決定、ならびに空気雰囲気下でのプラズマ処理により付与される機能性として防汚性に着目し、プラズマ処理前後における防汚性の評価とその発現メカニズムに関して研究を行った。

第三章では空気雰囲気下での低圧プラズマ処理において、プラズマ処理後の PS 膜と PMMA 膜の表面性状変化を評価し、処理効果の制御因子を検討した。プラズマ処理後の試料は酸素含有基の導入により対水接触角が低下することが明らかになった。また、プラズマ処理により膜厚の減少および表面の粗化といったエッチング効果が観察された。これらの処理効果はプラズマの照射時間に依存し、照射時間を変えることにより、制御が可能である。一方、本章で用いた PS 膜と PMMA 膜でプラズマ処理による表面性状変化に差違が観られ、改質対象の試料がプラズマの処理効果に影響を及ぼすことが示唆された。

第四章では、第三章で示唆されたプラズマ処理効果に及ぼす試料影響を評価するため、PS に類似の構造を持ち、 α 位の炭素における置換数が違う P α MS および初期構造に酸素を有する P4VP を新たに用いプラズマ処理の処理効果に及ぼすモノマー構造の影響を検討した。表面性状の変化を検討すると、P4VP 膜は PS 膜と同等の処理効果を示す一方で、P α MS 膜は PS 膜よりも酸素含有基の導入量が少なく、強いエッチング効果を示し、PMMA 膜に近い処理効果を示した。この高い表面分解性は、プラズマ処理法がラジカル反応であることからプラズマ処理により生じるポリマーラジカル安定性がプラズマ反応に強く寄与することが明らかになった。よってポリマーラジカルの安定性が処理効果の制御因子の一つであることを見出した。

第五章では、試料による処理効果の違いに着目し、PS/PMMA ブレンド膜に対してプラズマ処理を施し、処理効果への影響を検討した。プラズマ処理後のブレンド膜は短時間のプラズマ処理で対水接触角が PS よりも小さくなるが、一方、官能基の導入には大きな差異が観られなかった。ブレンド膜では相分離に由来するマイクロサイズの凹凸が形成され、Wenzel 理論からプラズマ処理による官能基の導入により低下した対水接触角がさらに低下することが明らかになった。このことからブレンド膜へのプラズマ処理の処理効果は、官能基の導入と表面の微細な凹凸により親疎水性が決まることが明らかになった。

第六章ではプラズマ処理により対水接触角が大きく変化したことからフルオロセイン-ウシ血清アルブミンの吸着実験から防汚性の評価を行った。プラズマ処理を行うと、本実験で行った PS 膜、PMMA 膜、PS/PMMA ブレンド膜においてタンパク質の吸着抑制能が発現することがわかった。実験の結果、タンパク質

の吸着抑制能の発現は試料表面の親水性に強く依存することが明らかになった。また、ブレンド膜において単一ポリマー膜よりも早期にタンパク質の吸着が抑制されたことから、ブレンド膜へのプラズマ処理による防汚性の発現は、親水化の効果に、表面形状によるタンパク質の吸着阻害効果が組み合わさることにより、PS 膜よりも早期に発現することを見出した。

第七章では、プラズマ処理後の防汚性の発現に関して、試料表面の水に着目し放射光 FT-IR 測定から試料表面の水の状態の検討を行った。D₂O を用いた湿度制御環境下で測定を行うとプラズマ処理後の PMMA 膜表面に構造化された水が吸着していることが明らかになった。またプラズマ処理後の PMMA 膜における水の平衡吸着量が増加していることも確認され。プラズマ処理後の試料表面では吸着する水の状態が変化することを見出した。

以上より、高分子薄膜にプラズマ処理を施し、表面性状の変化を詳細に解析することでプラズマ処理の処理効果の制御因子を明らかにした。またプラズマ処理後の防汚性の発現を確認し、そのメカニズムを表面の水の状態と表面構造の観点から明らかにした。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なる助言およびご指導をいただきました鳥飼直也 教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究の担当であり実験を進めるうえで多くの御指導をいただいた藤井義久 准教授、器具や薬品の注文・管理などでお世話になった藤田由紀子 様に深く感謝申し上げます。

また、ご多忙の折、本論文の副査をお引き受けいただきました三重大学大学院工学研究科 応用化学専攻 分子生物工学研究室 鈴木勇輝 准教授に心より感謝申し上げます。

放射光 FT-IR 測定において実験手法の検討から測定データの解析において手厚いサポートを伊熱田空いた高輝度光科学研究センター(JASRI) 池本夕佳 先生に深く御礼申し上げます。

タンパク質の吸着実験において助言およびご指導をいただきました九州大学先導物質化学研究所 ソフトマテリアル学際化学分野 田中賢 教授に心より感謝申し上げます。

山岡賢司先生(現 大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 特任助教)をはじめとする有機素材化学研究室の先輩方、また互いに切磋琢磨しながら研究活動を進めてきました大谷瑠奈さん、西村安理さんをはじめとする研究室の卒業生および在校生の皆さんに深く感謝申し上げます。

最後に、有意義な学生生活・研究生活を送るに際し、様々な面でご支援いただきました両親に心より感謝申し上げます。