

# プラズマによる自己組織化単分子 表面改質技術と装置の開発

株式会社 魁半導体

代表取締役 田口 貢士

(株)魁半導体 技術部 登尾 一幸  
(株)魁半導体 プロセス開発部 山原 基裕  
(株)魁半導体 プロセス開発部 富川 弥奈

## はじめに

各種材料の表面改質はプラズマ技術や真空紫外(Vacuum Ultraviolet ; VUV) 技術、湿式処理などが広く用いられてきた。しかしながら、これらの手法で処理を施した改質特性は長期間保持するのに課題があった。図1にプラズマ親水性処理による水に対する接触角( $\theta/2$  法)の経時変化を示す。

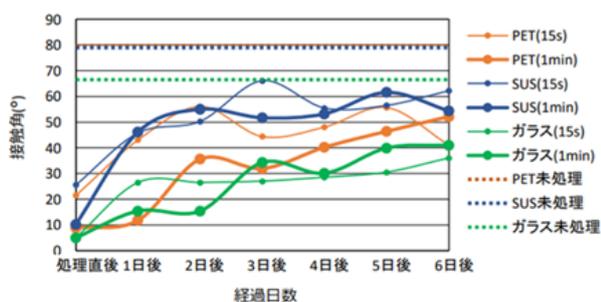


図1 プラズマ親水性処理による水に対する接触角の変化

(繊維学会誌, 第79巻第4号, 129-137 (2023)より)

撥水化処理も同様に、周囲の環境により影響を受け、経時的な変化が見られる。様々な産業からは、周囲の条件に左右されず、処理効果を長期間にわたり維持する技術に対する強い要望が寄せられ、そのための技術開発が強く望まれていた。近年、基材へのポリマーブラシ技術が親水性表

面特性の保持に有望視されている。しかし、ポリマーブラシの形成には溶媒と触媒が必要である。他にも自己組織化単分子層(Self-Assembled Monolayer ; SAM) を形成する手法も知られている。従来のSAM形成技術は湿式法が主流であり、ゾルゲル法などの使用には溶媒や触媒が必要である。気相法によるSAM形成もあるが、反応時間に12時間以上必要であり、工業的に活用可能なプロセスが望まれている。

## 開発のねらい

容器業界では、食品、化粧品、医薬品などの用途に於いて、『内容物の残留』や図2に示す様な『注出口における液垂れ』の防止に関するニーズがある。



図2 液垂れの様子

これに対応するため、溶媒や触媒を含まないプラズマプロセス技術を活用し、『液体の滑り性』を向上させる表面処理プロセスの開発を課題とした。

液垂れ防止を目的とした表面改質では、図3に示す滑落角の測定によって液切れの指標とも

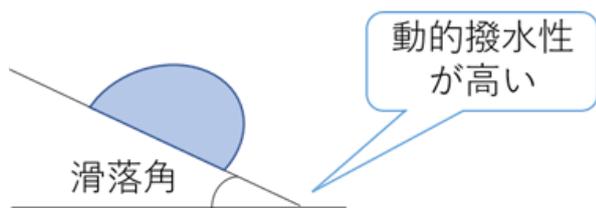


図3 滑落角による動的表面特性の測定

なる動的な特性が確認できる。滑落角とは、表面に液滴が動く際の傾斜度合いを示す角度であり、この角度が小さいほど液体が表面を効果的に滑り易いことを示す。滑落角が小さければ、液体が表面に張り付くのを防ぎ、液垂れを抑制することが可能となる。

このような動的な表面特性に焦点を当て、完全乾式プロセスによる液垂れを効果的に防止する表面改質技術の開発することにより、環境に優しく、素材や形状に関わらず表面の改質が可能となり、ノズル設計に革命をもたらす。

## 装置の概要

プラズマ技術を活用することによりノズル先端部に SAM を形成することを可能とした真空プラズマ表面改質装置『SAMy-N シリーズ』を図4に示す。



『SAMy-Nシリーズ』表面改質装置

図4 本技術を実施する装置

装置の特徴として、

- ・プラズマによる親水化処理と SAM 膜の形成を、連続して間に大気開放を経ずに、あるいは同時に実現可能な装置構成。
  - ・常温・常圧では液体の SAM 原料を加熱し、キャリアガスでバブリングすることにより反応部(真空チャンバー)に供給可能。
  - ・キャリアガスを用いず、SAM 原料蒸気のみを供給することも可能。
  - ・13.56MHz の高周波電源を使用した容量結合 (CCP) 方式を採用し、安定したプラズマを生成。
  - ・各部バルブの開閉やガス流量制御、処理圧力制御は電子制御を採用し、タッチパネルにより各パラメータの設定や操作が可能。
- となる。

## 技術上の特徴

ノズル先端部分に対して、撥液性の SAM 膜を形成し、ノズル最表面分子と撥液性単分子を結合することにより表面を改質する。図5に示す SAM 形成プロセスには、当社が独自に開発した『プラズマによる分子結合形成促進 (Plasma Enhanced - Molecular Bond Formation ; PE-MBF) 法』を適用する。プラズマ処理後に同じチャンバー内へ蒸気化させた液体原料を供給し材料表面と反応させ、その表面に単分子結合層を形成させる独創性の高い新規プロセスである。

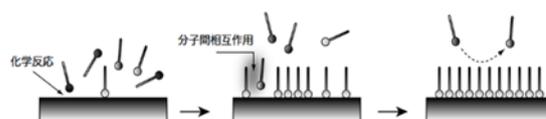


図5 SAM形成の概略図

PE-MBF 法は全く溶媒と重合開始剤や触媒を必要とせず、基材表面分子に SAM 分子を共有結合により導入することができる。PE-MBF 法のプロセスの概要について図6～8に示す。

### ① 基材表面の活性化(図6)

水蒸気プラズマに於いて、水の解離反応により

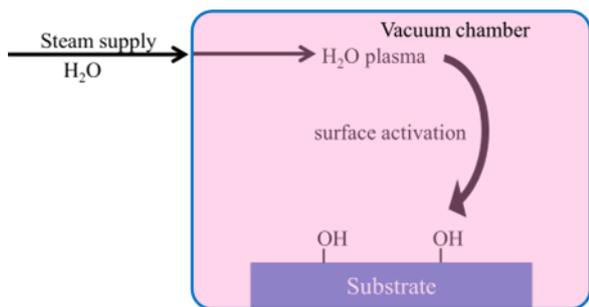


図6 基材表面の活性化メカニズムの概要

OH<sup>-</sup>イオンや OH ラジカル等が生じ、基材表面に OH 基が導入されることにより活性化する。

② SAMの原料供給と形成(図7)

SAM 原料の蒸気を真空プラズマ装置のチャンバー内に供給し、水の解離反応による生成物と SAM 原料の化学反応により SAM 中間体を生成する。その後、SAM 中間体とサンプル表面の OH 基により水素結合を形成する。

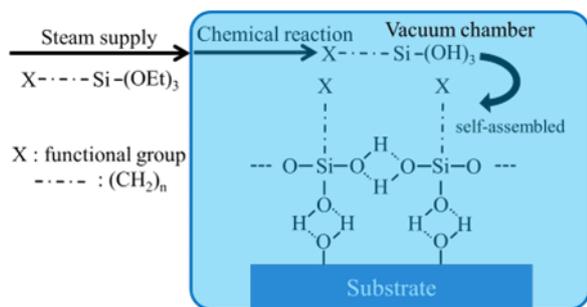


図7 SAM形成メカニズムの概要

③ SAM形成の定着(図8)

脱水縮合反応により、SAMを定着する。

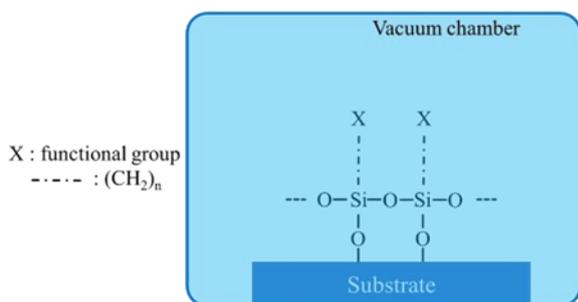


図8 SAM分子の定着メカニズムの概要

上記①～③を、大気開放を経ずに、連続1工程プロセスで行い、基材の表面活性とSAM形成の化学反応をほぼ同時に進行させるところに特徴

を有する。上記のプロセスを行うことにより従来の SAM 形成法と比較して、プロセス時間を1/4以下に短縮することが可能となった。

上記の PE-MBF 法により形成された撥水 SAM について、生理食塩水に対する動的撥水性の機能をポリスチレンプレートに対して実現させた。パーフルオロ系シランカップリング剤と C<sub>8</sub> ; オクチル基, C<sub>12</sub> ; ドデシル基, C<sub>16</sub> ; ヘキサデシル基を有するアルキル鎖長の異なるシランカップリング剤により撥水性 SAM 膜を形成した表面の静的な(静置した)水の接触角(θ/2法)の結果を表1に示す。また、パーフルオロ系シランカップリング剤と C<sub>8</sub> であるオクチル基シランカップリング剤の撥水性 SAM 形成による滑落角変化の結果を表2に示す。

表1 アルキル鎖長による静的接触角の相異

Reagent	Contact angle (°)	
	Before treatment	After treatment
(1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyl) trimethoxysilane	103	118
Trimethoxy-n-octylsilane		105
Trimethoxy (hexadecyl)silane		74
Dodecyl trimethoxysilane		82

表2 SAM形成前後の転落角の変化

Regent	Slope angle(°)
Before processing	More than 90
(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octyl) trimetoxvsilan	More than 90
Trimetoxo-n-octylsilan	58

パーフルオロ系シランカップリング剤は静的接触角が110°を超えており、最も撥水特性を示しているが、滑落角は90°以上でも水滴が張り付く状況であった。これに対しオクチル鎖はパーフルオロ系シランカップリング剤よりも静的な接触角では撥水性が劣るものの、滑落角で

は 58° と高い液切れ性を示した。

## 実用上の効果

図 2 に示したポリスチレン製スポイトについて、PE-MBF 法により SAM を形成し、生理食塩水に対する動的撥水性機能を付与した効果を図 9, 10 に示す。

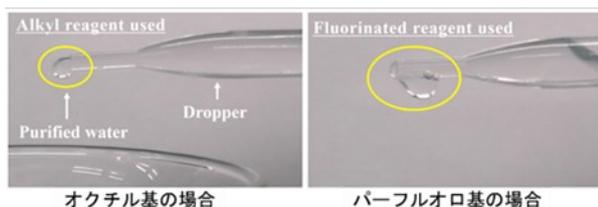


図9 動的撥水性特性による液垂れの相異

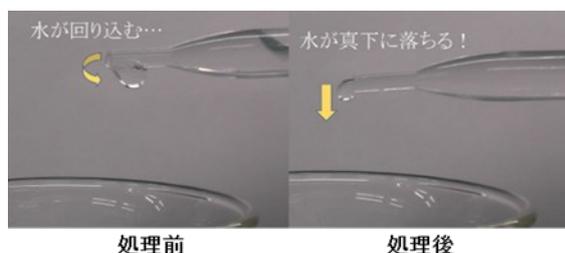


図10 オクチル基含有SAM形成処理前後の液滴の様子

動的撥水性に劣るパーフルオロ系 SAM では液垂れの改善は認められないが、動的撥水性に優れるオクチル基含有 SAM では液垂れの改善が確認された。また、図 10 に示す様にオクチル基含有 SAM 形成後は液滴が真下に落ちる様になり、全く液垂れが生じない効果が確認された。処理効果を示す動画の URL :

<https://www.youtube.com/watch?v=EDm59Ov9Uew>

このスポイトに於ける滴下の繰り返し精度と個体差間バラツキに関して、未処理品と処理済品との比較を図 11 に示す。未処理品は滴下した液滴毎の重量のバラツキが大きく、個体差間のバラツキもかなり大きい。それに対して、処理済品は滴下の繰り返し精度が高く、液滴毎のバラツキが減少しており、個体差間のバラツキも減少する効果が確認された。

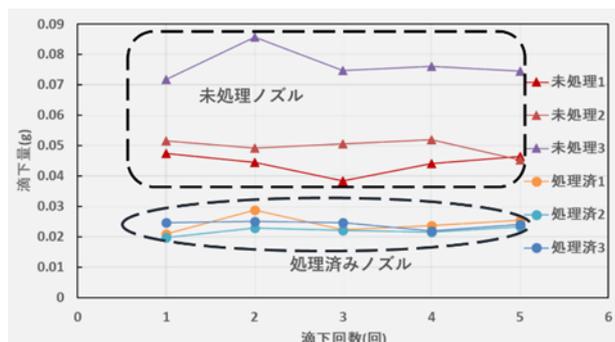


図11 処理の有無による生理食塩水に対するスポイトノズルの液滴と個体差間バラツキ (繊維学会誌, 第79巻第4号, 129-137 (2023)より)

## 知的財産権の状況

本開発品の装置に関する出願特許は下記の通りである。

① 特開 2022-151518 号公報

名称: 積層体製造装置及び自己組織化単分子膜の形成方法

概要: プラズマを活用した SAM 形成装置と SAM 形成方法である PE-MBF 法について

## むすび

プラズマ技術を応用することにより、溶媒や触媒を使用せずに SAM を形成可能な『PE-MBF 法』と、その活用法の一つである『完全乾式プロセスによる液垂れを効果的に防止する表面改質技術』を開発した。本方法のプロセス時間は、従来の SAM 形成方法と比較して約 1/4 以下に短縮化が可能である。

さらに、『PE-MBF 法』は様々な表面改質技術に転用し新たな機能性を実現する可能性を秘めており、継続的な進化が必要である。今後も、本プロセスが科学技術や産業の進展に貢献することを期待するとともに、我々は、プラズマを活用した環境に優しい新規プロセスを実現する技術開発を展開する。