

総説

プラズマ重合薄膜の応用

北出達也*

京都薬科大学 薬品分析学分野

研究生活開始当初に行ったプラズマ重合薄膜の応用に関して、いくつかの代表的な研究を取り上げて概説した。解説した項目は、1)テトラフルオロエチレンプラズマ重合物の物性と化学構造、2)アンプルカット時に混入するガラス片の各種臓器内分布、3)テトラフルオロエチレンのプラズマコーティングによるガスクロマトグラフィー用吸着剤の改質、4)多孔性基材上のプラズマ重合膜の酸素選択透過性、5)プラズマ重合多層膜を装着したアンモニア電極の特性、6) pH応答性プラズマ重合膜の作製とその動作である。

キーワード：プラズマ、重合薄膜、テトラフルオロエチレン

受付日：2020年2月17日、受理日：2020年2月18日

1. はじめに

気体状の化合物に 100 Pa 程度の低圧下において高周波エネルギーを加え、グロー放電によりプラズマ化させ気相から直接固体材料表面に重合物を生成させるプラズマコーティング法により得られる薄膜は、優れた表面被覆性、膜厚の均一性、高度な架橋性、ピンホールフリーなどの特徴を持っている。プラズマ状態を形成する原理から、通常モノマーとして選択される化合物のみならず通常ではモノマーとなり得ない化合物もモノマーとして選択することが可能である。また、同じモノマーから生成された通常のポリマーとプラズマ重合物を比較した場合、プラズマ重合物は、その化学構造が通常のポリマーと大きく異なるため得られた重合物の特性

が大きく異なり、様々な特性を持った薄膜が得られる可能性がある。さらに、プラズマ重合法による薄膜形成では放電条件や重合時間により膜厚を精度よく正確にコントロールできると共に、数百 Å 程度の超薄膜の形成が可能であり、微細で複雑な構造を持ったコーティング対象物に対してもまわり込み良く、完全なドライプロセスでコーティングできる。

プラズマ重合法では多くの化合物がモノマーの対象となり、モノマーの選択により、重合膜の表面自由エネルギー、電気物性、物質透過性、光学特性などに様々な特性を持たせることが可能である。中でも炭化フッ素系モノマーから得られるプラズマ重合膜は表面自由エネルギーが極めて小さく、高度に疎水性で、化学的に不活性で耐久性に富み、かつ光学透過性が優れた特性を備えていると考えられる。

本総説では約 44 年前にスタートした私の研究生活の最初の研究課題である、炭化フッ素化合物の一種であるテトラフルオロエチレン

*連絡先：
〒607-8414 京都府京都市山科区御陵中内町 5

(TFE) を中心にいくつかの化学種をモノマーとしたプラズマ重合薄膜の応用について、いくつかの代表的な研究に焦点をあてて概説する。

2. プラズマについて

プラズマという言葉は現在では家電製品などで良く耳にするが、プラズマとは何かについて解説する。

宇宙規模ではプラズマ状態は決して珍しいものではなくごく一般的に存在する。夜空を彩る多くの星々のほとんどは高温プラズマであり、地球は宇宙全体の中ではかなり冷えた存在である。星々からもう少し地球に近づくとも太陽がある。太陽は中心付近で核融合を起こしており高温プラズマである。太陽からは太陽風というプラズマの流れが太陽系全体に広がっている。太陽からさらに地球に近づくとも南極と北極の上空に現れるオーロラがある。オーロラは太陽風が両極上空の低圧な空気に衝突し、空気がプラズマとなって発光している。地球の表面層では時々落雷がある。落雷の時に発生する稲光もプラズマである。日常生活でも太古から人類はプラズマを利用してきた。人類が初めて利用したプラズマは炎である。現在では蛍光灯、ネオン管、プラズマディスプレイ、空気清浄機など家

電製品でも利用している。また、プラズマが用いられている研究用の機器類としては誘導結合プラズマ発光分光分析機や原子吸光法の前処理に用いられる低温灰化装置などがある。さらに、日常生活で気付くことはあまりないかも知れないが、太陽電池や半導体の製造、また工作機の硬度向上のためのダイヤモンドコーティング、医療器具類の滅菌にはプラズマ技術が用いられている。小惑星のサンプルリターンを行う小惑星探査機「はやぶさ2」が遙か彼方の小惑星「リュウグウ」を探索し現在帰還中である。「はやぶさ2」はイオンエンジンを搭載しており、マイクロ波放電を用いてプラズマ化したキセノンガスを電界中に導くことにより推進力を得ている。このように現在ではプラズマは人類の生活の必需品となっている。

以上の状態に共通するのは、気相中に電気的中性粒子、イオン、電子が高エネルギー状態で存在していることであり、このような状態をプラズマという。プラズマは電気が通る気体で、固体・液体・気体（物質の三態）のいずれにも当てはまらない状態であるため、物質の第四状態ともよばれている。

本総説で触れる研究で用いたプラズマ発生装置はいずれも自作したもので、その構造を図1と図2に示す。図1に示した装置は誘導結合方

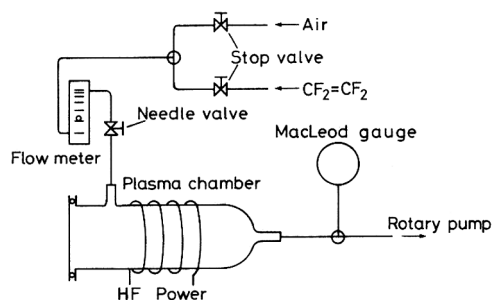


図1 誘導結合方式のプラズマ発生装置

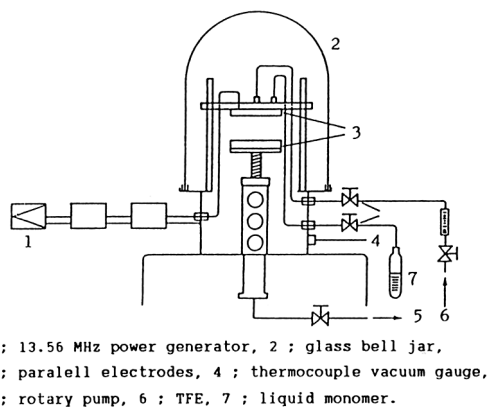


図2 容量結合方式のプラズマ発生装置

式、図2に示した装置は容量結合方式を採用したものである。どちらの装置もモノマーのプラズマを発生させるために、まず容器内を適当な圧力に減圧した状態で空気と気体モノマーを置換する。次に、一定量の気体モノマーを容器内に導入および排気しながら、誘導結合方式では容器を取り巻いたコイルに13.56 MHzの高周波電流を、また容量結合方式では容器中の電極に同じ周波数の高周波電圧を印加する

プラズマ発生のメカニズムは両方式ともほぼ同じなので、ここでは誘導結合方式を中心に解説する。コイルに高周波電流を流すとコイル内に高周波磁場が発生する。それに伴って電磁誘導作用によりコイルの両端で高速にプラスとマイナスが入れ替わる電界が発生する。自然界にはごく少量の電子が存在しており、それらの電子が減圧による長い平均自由行程のために電界のプラス方向に加速され高速で電界内を移動する。高速電子は気相中のモノマーと衝突しイオンを形成する。このイオンも電界によって加速され雪崩状に気相中の荷電粒子の数が増大し、安定なプラズマが形成される。容量結合方式では容器内の対向した電極に高周波電圧が印加されるため、両電極のプラスとマイナスが高速に入れ替わり上記と同じメカニズムでプラズマが発生する。

気相中のモノマーは高速荷電粒子の衝突により、 π 結合のみならず σ 結合も切断される。切断された断片や未切断モノマーが気相中やコーティング基材表面で重合しプラズマ重合ポリマーが形成される。したがってプラズマ重合ポリマーは規則正しい繰り返し構造を持たないアモルファスである。

誘導結合方式、容量結合方式いずれのプラズマ発生装置を用いても重合物の特性は大きく変わらないが、その選択にはそれぞれ長所と短所があるので使用目的によって選択する必要がある。誘導結合方式ではコイル内外での磁場密度

が位置によって異なるため、成膜速度が位置によって異なり均質な重合膜を得ることが難しい。それに対して誘導結合方式では電極間の電位は電極面内で均一であるため、電極面内では成膜速度が一定で均質な重合膜が得られる。一方、電極自体の安定性と言う観点から見ると、容器内に電極が存在する容量結合方式は重合過程で電極表面が重合物でコーティングされ経時的にコーティング膜厚が厚くなるので、コイルが容器の外にあるため重合物がコイルに付着することがない誘導結合方式と比較すると、安定性が劣る。

3. テトラフルオロエチレンプラズマ重合物の物性と化学構造

TFEのプラズマ重合薄膜を機能性薄膜として応用するにあたり、その物性や化学構造を推測することは重要である。そこで、有機溶媒に対する溶解性、数平均分子量、融点、元素組成、赤外吸収スペクトル、ESRスペクトル、 ^{19}F -NMRスペクトルの測定を行い、化学構造を推定した¹⁾。

3.1 有機溶媒に対する溶解性

市販の直鎖状ポリTFEが極めて耐溶剤性に優れているのと同じように、TFEプラズマ重合膜はほとんどの溶媒に溶解性を示さず、溶解性を示した溶媒はアセトンと、TFEの実験室的製造原料である1,2-ジブロモ1,1,2,2-テトラフルオロエタン(DF-114B₂)のみであった。重合物全体に対してアセトン可溶部は15%、DF114B₂可溶部は81%、不溶部は4%であり、大部分はDF114B₂に溶解した。

3.2 各分画の数平均分子量

蒸気圧浸透法により各分画の数平均分子量の測定を行った。その結果、アセトン可溶部は900、DF114B₂可溶部は3600、不溶部は溶解不

可能であったため測定できなかったが、3600より大きい値を示すと考えられる。したがって得られた重合物はそれほど高分子化が進んでいないと考えられた。

3.3 融点

各分画の粉末を融点測定装置で融点を測定した。その結果、アセトン可溶部が80～105℃、DF114B₂可溶部が141～150℃、不溶部が190～225℃であった。最も高い融点を示した不溶部でも市販のポリ TFE の融点（一次転移温度）より約100℃低いことがわかった。このことは、TFE プラズマ重合物が市販のポリ TFE より低分子であることに起因すると共に、枝分かれの多い立体構造のため分子間力が働き難くなっているためであると考えられる。また、アセトン可溶部と不溶部の融点の差が100℃以上あり、本プラズマ重合物がかなり広い分子量分布を持つことを支持している。

3.4 元素組成

TFE プラズマ重合物の主体である DF114B₂ 可溶部について、炭素については元素分析を、フッ素については酸素フラスコ燃焼法を用いて元素組成を測定した。その結果、フッ素が67.8%、炭素が32.0%であった。市販のポリ TFE のフッ素含有率が76%であり、TFE プラズマ重合物のフッ素含率はそれよりも低く著しい枝分かれ構造を持っていることが推測された。また、元素分析の結果プラズマ重合物の構成元素は炭素とフッ素のみであり、重合後すぐに重合物を空气中に暴露しても酸素などとの反応が進行することは無いと考えられた。

3.5 赤外吸収スペクトル

TFE プラズマ重合物の化学構造の特徴を把握するために赤外吸収スペクトルを測定した。各分画については粉末を KBr 錠剤法により、ま

た重合物全体については NaCl 板もしくは KBr 錠剤を TFE プラズマコーティングして測定した。いずれの場合もスペクトルパターンは同じであった。

ν_{C-F} の多重吸収が950～1500 cm⁻¹に強く現れ、 $\nu_{C=C}$ が1540～1800 cm⁻¹に現れた。 $\nu_{C=C}$ の幅広い吸収は、二重結合を構成している炭素に直結しているパーフルオロアルキル基の炭素鎖が長いほど、また、このパーフルオロアルキル基中に C=C と共役する二重結合が存在すれば低波数領域にシフトする傾向があることから、プラズマ重合物の化学構造の多様性を反映しているものと解釈される。

重合物を空气中に暴露すると、重合物中の長寿命ラジカルが空气中の酸素と反応し、カルボニル基を形成する可能性がある。炭化フッ素化合物ではカルボニル基の吸収は1800 cm⁻¹より高波数領域に現れるが、該当する吸収は認められなかった。この傾向は空气中に7ヶ月間暴露した後でも変化しなかった。したがって、元素分析の結果と共に酸素の取り込みは重合物全体としては無視できると判断した。

3.6 ESR スペクトル

プラズマ重合は主にラジカル反応により進行し、重合メカニズムから判断して未反応のラジカルを構造中にトラップしていると考えられる。そこで、TFE プラズマ重合物中のラジカルを ESR により測定した。重合直後の重合物は非常に多くのラジカルを含んでいるが、溶媒に一度溶解した分画は極端にラジカルが減少した。重合物中のラジカルは室温保存で徐々に減少し48日で半量になった。このように重合物中にトラップされたラジカルは長寿命である。これはラジカルが重合物のマトリックス中に固定され、他からの化学種が近づき難い状態にあるためと解釈できる。さらに、重合物のラジカルの減少は、限られた表面層において主として

酸素との結合により、また重合物内部では熱エネルギーによる分子マトリックス構造のゆらぎから、ラジカル相互のターミネーションが緩徐に進行することに起因すると考えられる。

3.7 ^{19}F -NMR スペクトル

アセトンおよび DF114B₂ に対する可溶性分画につき ^{19}F -NMR スペクトルの測定を行った。両分画のスペクトルパターンに違いが無く、数平均分子量は大きく異なるが化学構造は似ていることがわかった。各シグナルの積分値より 4 級炭素に隣接した $-\text{CF}_3$ と 3 級炭素に隣接した $-\text{CF}_3$ と 2 級炭素に隣接した $-\text{CF}_3$ の存在比は 4:1:1 で、4 級炭素に隣接した $-\text{CF}_3$ が多く存在しており枝分かれの多い化学構造であると推測された。

3.8 DF114B₂ に対する可溶性分画の化学構造の推定

種々の測定結果をもとにやや複雑な計算を行い、DF114B₂ に対する可溶性分画の単位分子の約 1/4 の化学構造のモデルを推定した。その結果を図 3 に示す

4. アンブルカット時に混入するガラス片の各種臓器内分布

生物組織中の無機物質の分布パターンを観察する目的で酸素プラズマによる低温灰化法が原

形保存の良い方法として用いられているが、あくまでもこれは植物組織に対するものであり、動物組織では灰化物中に遊離リン酸が多く含有され、吸湿性が高いため灰化後に空气中に暴露すると急速に吸湿し水滴化し原形を保持できない。一方、TFE プラズマ重合薄膜は可視領域において透明性に優れ、また重合膜は高い疎水性を持っていると共に低圧において気相から直接固体表面に成長するため微細構造を持つ空隙内へのまわり込みが良く、粒子粒子間の結合構造の強化にも応用できる。そこで、動物組織に対し低温灰化を行った後、灰化物を取り出すことなく同じ容器内で TFE プラズマコーティング処理を行った。その結果、2000～3000 Å 程度のコーティングで吸湿性が改善され、かつ灰化物の機械強度も向上し、動物組織の灰化像の観察が可能となった。そこで、TFE プラズマ重合薄膜による疎水性コーティングにより保存された動物臓器灰化試料の応用例として、アンブルカット時に混入するガラス片の臓器内沈着の模様を観察した²⁾。

4.1 アンブルカット由来のガラス片の臓器内分布

アンブルカット時に注射液に混入するガラス片はアンブル内が陰圧のため、その数が 100～1000 にのぼり、その径は $1\mu\text{m}$ ～ 1mm の広い分布を持っている。静脈注射後に血管内に入っ

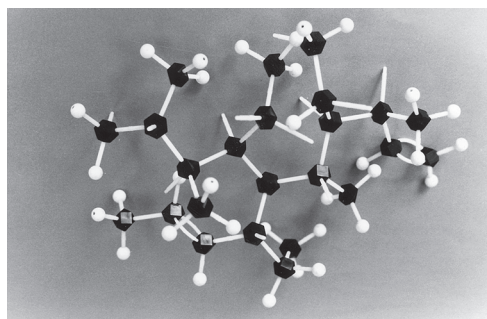
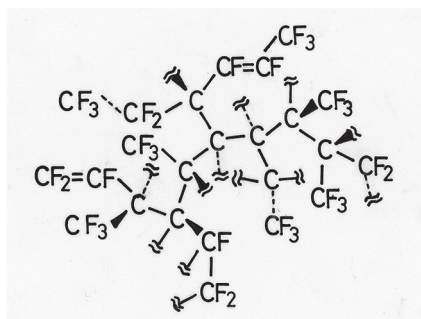


図 3 単位分子の約 1/4 の化学構造のモデル

たガラス片は血流により全身に分散し、その粒径によって各臓器に沈着すると考えられる。どれくらいの粒径のガラス片がどの臓器に沈着し、また臓器内のどの部分に沈着しているのかということを知るために、各臓器の切片を作成し観察しても、微細で透明なガラス片は灰化前では組織に埋没し観察が困難である。しかし、低温灰化处理を施した後、TFE プラズマコーティング処理を行えば、有機質が灰化除去されガラス片が露出し、かつ吸湿しない固定化された永久プレパラートが作成できるため、ガラス片の観察が可能となる。

マウスの尾静脈よりガラス片の懸濁液を注射し、肝臓、腎臓、脾臓、肺臓、脳の切片についてガラス片の沈着状態を光学顕微鏡で観察し、その数も測定した。多くのガラス片が肺臓より検出され、少量であるが肝臓からも検出された。沈着したガラス片の粒度分布を測定したところ肺臓には $30\mu\text{m}$ 程度の比較的大きなガラス片が沈着しており、肝臓には $5\mu\text{m}$ 程度の比較的小さなガラス片が沈着していた。アンプルカット時の混入ガラス片は $10\mu\text{m}$ 以下の物が圧倒的に多く含まれているにも関わらず、肺臓からは大きなガラス片のみが検出されたことから、尾静脈から注入されたガラス片の内、大きな物が最初に肺臓に滞留し、小さな物は通過して全身に運ばれると推察できた。しかし、粒径の小

さなガラス片のほとんどは検出できなかったので行方は不明である。

4.2 水晶微細粒子の各種臓器内分布

低温灰化と TFE プラズマコーティングにより、臓器切片中に埋没したガラス片の検出は容易となったが、灰化物中に完全に埋没している微小なガラス片の見落としや、ガラス片が存在しているスライドガラスのエッジ破片由来である可能性もあるので、検出されたガラス片の大きさや数がアンプルカット由来の正しい値を示しているとは言い難い。そこで、水晶片をガラス破片の代わりに用い同様の実験を行った。水晶片は偏光性を持っているため偏光フィルターを通して顕微鏡観察すると輝いて見えるので、灰化物中に完全に埋没している微小なガラス片も観測でき見落としが減少すると共に、水晶片が検出できれば必ず静脈注射由来であると言え、大きさや数のより正しい値が得られると考えられる。

ガラス片の場合と同じように肺臓からは $20\mu\text{m}$ 程度の比較的大きい水晶片が多く検出され、小さな水晶片は検出されなかった。一方、肝臓、脾臓、腎臓からは大きい水晶片は検出できず、 $10\mu\text{m}$ 以下の小さな水晶片が検出された。また、脳からは水晶片は検出されなかった。

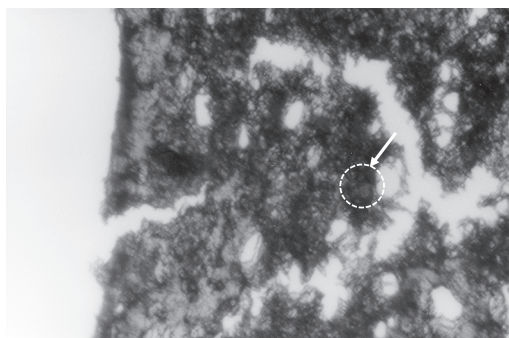


図4 TFE プラズマコーティングした水晶片混入肺組織切片灰化物：自然光

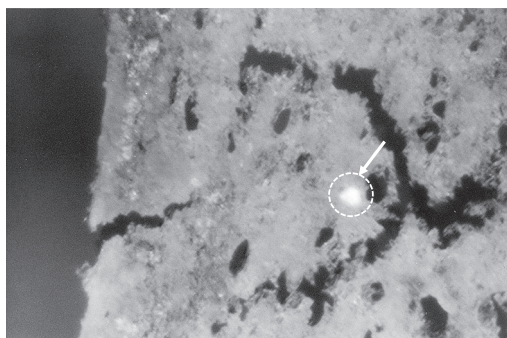


図5 TFE プラズマコーティングした水晶片混入肺組織切片灰化物：偏光

4.3 球形シリカゲル微細粒子の各種臓器内分布

水晶の偏光性を利用した検出により微細粒子がかなり正確に検出できるようにはなったが、砂塵や繊維片の一部が偏光性を持っており、検出された偏光性物質が全て静脈注射由来であるとは断定できないことがわかった。そこで、直径が $5\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の完全球形のシリカゲル微粒子を用いて同様の実験を行った。シリカゲルは偏光性を持たないため検出は水晶より困難ではあるが、検出されれば必ず静脈注射由来であると言える。

直径 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ どちらのシリカゲル微粒子も肝臓、脾臓、腎臓から検出されたが、肺臓、脳からは検出されなかった。

したがって、直径が $10\mu\text{m}$ 以上の比較的粒子径の大きなガラス片は物理的に肺臓に滞留し、それより小さな粒子径のガラス片は食細胞、あるいは潜在性食細胞などの多く存在する肝臓や脾臓に集まると考えられた。また、脳からは粒子径の大小にかかわらずに検出されなかった。

5. テトラフルオロエチレンのプラズマコーティングによるガスクロマトグラフィー用吸着剤の改質

吸着型ガスクロマトグラフィーでは固定相の表面における試料成分の吸着活性により分離が行われる。しかし、試料成分が非可逆的な吸着を示す場合が多くピークの形状がテーリングを示す場合がある。このような場合、固定相としては緩和な吸着特性を持った充填剤を選べばテーリングが改善される。プラズマ重合法では気相から直接固体材料表面に重合膜が形成されるため、被覆性に優れ、高度に架橋された強固な薄膜をコーティングすることが可能である。また、拡散性の良い低圧空間中で固体界面において重合膜が形成されるため、自由に膜厚を調

節できる均一な膜厚の重合膜形成が可能で、複雑な微細構造を持つ微粒子表面でもまわり込み良く、微細孔内部にまでコーティング処理を行うことができる特徴がある。TFE プラズマ重合膜は表面自由エネルギーが極めて小さく吸着性能が低いと予想され、充填剤表面に対するコーティング膜厚を調節することにより吸着特性を改質することが可能であると考えられる。そこで、一般的な充填剤である、ポラパック Q、シリカゲル、活性炭の表面に TFE プラズマコーティング処理を施し、クロマトグラムのパターンに及ぼす影響について検討した³⁾。

5.1 プラズマ重合膜自体の分離機能

プラズマ重合膜自体に吸着能や分配能があるか検討した。その結果、試料の極性の大小にかかわらずプラズマ重合膜は吸着剤または分配相として機能しないことがわかった。そのため、プラズマ重合膜自体の分離作用は考慮しなくて良いことがわかった。

5.2 ポラパック Q

ポラパック Q は厳密には吸着剤とは言い難いが固体粒子でコーティング対象となりうるので検討した。極性の小さなものから大きなものまで種々の有機溶媒に対して検討した結果、保持時間は短縮されたものの、理論段数の向上にはつながらなかった。これはポラパック Q の微細孔の平均孔径が 74.8Å であるのに対して、コーティング膜厚が 6000Å と 10000Å であったため、主として微細孔が閉塞されたことによると考えられた。一方、水に対しては保持時間の短縮と著しい理論段数の向上が可能であった。これは TFE プラズマ重合膜が高度に疎水性であることに起因すると考えられた。

5.3 シリカゲル

極性の小さなものから大きなものまで種々の

有機有機溶媒を試料として検討した結果、理論段数の向上にはつながらなかったが保持時間は大幅に短縮されることがわかった。また、この保持時間の短縮はコーティング膜厚にほぼ比例して短縮されることもわかった。無処理のシリカゲル充填剤では極性の高い試料は著しくテーリングしたが、コーティング膜厚を厚くするにつれていくぶんかは改善された。しかし、テーリングを著しく改善することはできなかった。このことより、TFE プラズマ重合膜はかなりの気体透過性能を持っており、試料成分はプラズマ重合膜を透過してシリカゲル表面に到達し分離が行われたものと推察された。

5.4 活性炭

無処理の活性炭では、種々の有機溶媒に対して検討した結果、極性の大小にかかわらず著しいテーリングが見られた。TFE プラズマコーティング処理を行ったところ、保持時間の短縮は見られたが、テーリングに関しては著しく改善されることはなかった。しかし、エタノールに含まれる水の分析を行ったところ、水に関してはテーリングが著しく改善された。このことはボラパック Q の場合と同様に、TFE プラズマ重合膜の高い疎水性によるものと考えられた。

6. 多孔性基材上のプラズマ重合膜の酸素選択透過性

膜による気体分離は他の分離法と比較して低エネルギーで可能なため、省エネルギー技術として注目されている。また、液体分離で見られる濃度分極がなく効率的な分離膜やセンサー膜としての応用が期待されている。特に酸素選択透過膜は、水中における居住空間の酸素確保、人工鰓、医療用やスポーツにおける酸素の確保、エンジンなどの様々な燃焼効率の向上など、その応用範囲は広い。気体分離膜の性能は、どれ

だけ高濃度の目的気体が得られるかという分離能と、どれだけ高速に気体が膜を透過するかという透過能により評価される。高分子膜の分離能は主にモノマーの種類、重合膜の緻密さ、膜欠陥の有無により左右され、透過能は膜厚の薄さと透過係数に左右される。プラズマ重合法では低圧気相から直接固体材料表面に重合膜が形成されるため、ピンホールの無い高度に架橋した緻密な重合膜が得られ、また膜厚が制御された超薄膜の形成が可能であり、モノマーの種類を選択すれば優れた透過係数も期待できる。そこで、種々のモノマーを用いプラズマ重合膜による酸素選択透過膜の開発を試みた⁴⁾。

6.1 コーティング基材の適性

プラズマ重合膜自体は超薄膜であるため単独で用いることはできない。そのため多孔膜を支持膜として用いるが、多孔膜の種類は選択透過膜の性能に大きく関与する。検討した基材は、平均孔径 250 Å の異方性限外透過膜である Millipore-VS (MP-VS) と、孔径 150 Å の直孔形の微細孔を有している Nuclepore (NP) である。MP-VS では平均孔径の 8 倍に相当する約 2000 Å のコーティングを施しても空気を原料とした時に酸素と窒素の分離は不可能であると共に、透過速度も非常に速かった。このため、透過膜の微細孔が完全に閉塞されていないか、プラズマ重合膜にクラックが生じている可能性が示唆された。一方、NP では約 800 Å のコーティングで酸素と窒素が分離されており、透過速度も遅くなりクラックは生じていないと考えられた。しかし、約 1000 Å 以上の膜厚になると急に分離が悪くなると共に透過速度も速くなった。これは重合膜に柔軟性が乏しい TFE プラズマ重合膜を用いたためクラックを生じた結果であると推測された。いずれにしてもコーティング基材としては NP が適しており、TFE プラズマ重合膜のコーティング膜厚は 1000 Å 以下に設定

する必要があることがわかった。

6.2 種々のモノマーを用いた時の酸素選択透過能

種々のモノマーのプラズマ重合膜を NP 表面に形成させ、その酸素選択透過性について検討した。その結果、TFE とテトラメチルシラン (TMS) のプラズマ重合膜が透過係数、分離係数とも非常に優れており、また、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) のプラズマ重合膜は、分離係数は優れていたが透過係数が劣っていることがわかった。含酸素モノマーとして用いたプロパルギルアルコール (PA) は、分離係数は劣っていたが透過係数が優れていることがわかった。また、2-メチル-3-ブチン-2-オールでは分離係数は優れていたが透過係数が劣っていることがわかった。含窒素系モノマーでは、アリルアミン、ピリジンとも分離能は見られなかった。

6.3 混合モノマーを用いた時の酸素選択透過能

異なるモノマーを混合したモノマーを用いれば、単独で用いた時と異なった性能のプラズマ重合膜が得られ、より優れた性能が得られることがある。そこで、単独モノマーを用いた時に優れた結果を与えたモノマーを混合したモノマーを用いて検討した。その結果、いずれの場合も単独モノマーと比較して劣っていた。しかし、HMDS と水を混合したモノマーでは透過係数が極めて優れていることがわかった。

6.4 積層膜の酸素選択透過能

透過係数を改善するためにはコーティング膜厚を薄くすることが考えられるが、単に薄くすると基材である NP の微細孔がプラズマ重合膜によって完全に閉塞されない。また、薄いプラズマ重合膜を直接 NP 表面に形成させると、膨張率の差や曲げなどにより、膜面から剥離した

りクラックを起こす可能性がある。そこで、まず NP 表面に比較的透過係数の優れていたモノマーのプラズマ重合膜を形成し、その上に分離係数が優れていたモノマーの重合薄膜を積層することによって、透過係数および分離係数の向上を試みた。その結果、透過係数の極めて優れていた HMDS と水の混合モノマーのプラズマ重合膜を NP 表面に 1450 Å の厚さでコーティングし、その上に TFE のプラズマ重合膜を 300 Å で積層コーティングしたものが透過係数、分離係数とも非常に優れていることがわかった。

7. プラズマ重合多層膜を装着したアンモニア電極の特性

市販の隔膜式アンモニア電極は水溶液中の溶存アンモニアを簡便迅速に、かつ正確に精度よく測定できる。しかし、試料中に揮発性のアミン類が存在すると隔膜を通じて拡散し大きく妨害を受ける欠点がある。一方、プラズマ重合膜はピンホールの無い超薄膜を基材表面に形成することが可能で、アンモニアを選択的に透過する薄膜が得られれば、これをアンモニア電極の隔膜として用いることにより揮発性のアミン類の妨害を受けない隔膜式アンモニア電極が開発できる可能性がある。そこで、多孔性膜の表面に種々のプラズマコーティングを施し、これをアンモニア電極の隔膜の主構造として用いた時の電極の応答特性から、揮発性アミン類の妨害を受けない隔膜式アンモニア電極の開発を試みた。検討に際しては自作したアンモニア電極およびオリオン社製アンモニア電極 95-12 を用いた⁵⁾。

7.1 限外透過膜の適性

市販のアンモニア電極の隔膜には疎水性の多孔膜が用いられている。一方、TFE プラズマ重合膜は高度に疎水性でピンホールの無い高度に

架橋した緻密な構造を有しており、アンモニアを選択的に透過すれば隔膜に应用できる可能性がある。アンモニアの気体透過性を高め応答速度を早くするためには膜厚を極度に薄くする必要があるが、超薄膜を単独で用いることは強度の面で不可能である。そこで、多孔性の限外透過膜を基材としてその表面に TFE プラズマコーティング処理を施した。基材の種類は気体の透過性能に大きく影響を及ぼすため、MP-VS, Fluoropore-010 (FP-010), NP を選択し検討した。MP-VS は酢酸エステルと硝酸エステルの混合エステル製で親水性が高く、異方性膜で平均孔径は 250 Å である。FP-010 はポリテトラフルオロエチレン製で疎水性が高く、異方性膜で平均孔径は 1000 Å である。NP はポリカーボネート製で直径が 150 Å の円筒形の微細孔を有している。

MP-VS に微細孔を十分に閉塞する膜厚で TFE プラズマコーティングを行った場合、アンモニアに応答はするものの応答速度が非常に遅く、膜厚の厚さのためにクラックを生じ揮発性アミン類も透過し応答すると共に試料水溶液が電極内部に侵入した。FP-010 にも同様の処理を行ったところ、試料溶液の電極内部への侵入はないものの、応答速度がやや遅く、膜厚の厚さのためにクラックを生じ揮発性アミン類も透過し応答した。NP に同様の処理を行ったところ、応答速度はやや遅いがアンモニアに応答し揮発性アミン類には全く応答しなかった。NP は孔径が小さく異方性膜ではないため他よりかなり薄い膜厚で微細孔が閉塞され、クラックが生じなかったと考えられる。以上のことより、基材としては NP が適しており、TFE プラズマ重合膜が揮発性アミン類に対して透過バリアー膜として機能する可能性があることがわかった。

7.2 応答速度

応答速度はプラズマコーティング膜厚に正比例すると考えられる。しかし、過度なコーティ

ング膜厚の薄さは NP の微細孔を閉塞しなくなり、気体のアンモニアと共に揮発性アミン類も透過し選択透過膜として機能しなくなる。そこで、選択能を維持しつつ応答速度を速めるためには NP 表面の TFE プラズマコーティング膜厚をどこまで薄くできるかの検討を行った。その結果、約 400 Å まで薄くすることが可能で、約 300 Å 以下の膜厚になると NP の微細孔が閉塞されなくなることがわかった。市販の隔膜式アンモニア電極に匹敵する応答速度にするためには TFE プラズマ重合膜の膜厚を 300 Å 以下にする必要があるため、アンモニアや揮発性アミン類の透過性に極めて優れている PA をモノマーとしたプラズマ重合膜で NP の微細孔を狭めその表面に極めて薄い TFE プラズマコーティング処理を施すことを試みた。この場合、プラズマコーティング層の膜厚が極めて薄いため強度が弱く膜保護の目的でコーティング処理を施した NP を 2 枚の FP-010 で挟み込んだ多層構造の隔膜にする必要がある。その結果、PA のプラズマコーティング膜厚を 300 Å、TFE のプラズマコーティング膜厚を 150 Å まで薄くすることにより、市販の隔膜式アンモニア電極に匹敵する応答速度が得られ、揮発性アミン類の妨害も受けないことがわかった。

7.3 市販の隔膜式アンモニア電極との性能の比較

オリオン社製の隔膜式アンモニア電極に、正規の隔膜もしくは作成した多層膜を装着し、アンモニアおよび揮発性アミン類に対する応答特性について比較検討した。アンモニアに対して多層膜は市販品とほぼ同程度の実用可能な応答速度を示した。応答曲線も市販品とほぼ同じであったが、ダイナミックレンジが低濃度側で市販品よりやや劣っていた。揮発性のアミン類に対する妨害は市販品では大きく妨害を受けるが、多層膜ではほとんど透過せず妨害物質の影

響を軽減でき、特に分子サイズの大きなアミン類ほど妨害を受け難いことがわかった。

8. pH 応答性プラズマ重合膜の作製とその動作

汎用されている pH ガラス電極はダイナミックレンジが広く、また耐薬品性に優れ酸化還元系に応答しないなど多くの長所を有しているが、素材がガラスであるため破損し易く、柔軟性に乏しいなどの短所も有している。さらに、感応ガラス部の電気抵抗値が極めて高いため、測定するには内部抵抗値が極めて高い電位差計が必要である。プラズマ重合膜が pH 感応膜として機能すれば、基材表面に極めて薄いピンホールの無い感応膜が形成できるため、ガラスと比較すると電気抵抗値が低く、また柔軟性に富む pH 電極が創製できる可能性がある。そこで、プラズマ重合膜の pH 応答電極としての応用の可能性について検討した⁶⁾。

8.1 基材の適性

プラズマ重合膜は超薄膜であるため機械強度が弱い。そのため多孔膜を支持膜としその表面にコーティング処理を施して用いるが、支持膜の種類によってその性能が大きく変化する。そこで、支持膜として限外濾過膜を用い適性について検討した。検討した限外濾過膜は Sartorius-SM (SR-SM), MP-VS, FP-010, NP である。以上 4 種類の限外濾過膜の表面に TMS のプラズマ重合膜をコーティングし、引き続き空気プラズマで酸化処理を行い含酸素官能基を形成させた。これを自作した電極ホルダーに装着し酸-塩基滴定を行い評価した。その結果、pH 応答したのは比較的親水性で直孔形の微細孔を有する NP のみでそれ以外は全く応答しなかった。SR-SM はスポンジ構造であるため、MP-VS は異方性膜であるため、プラズマ重合膜が微細孔

内部にまで十分にコーティングされておらず、検液と内部液が短絡している可能性がある。FP-010 は異方性膜であると共に高度に疎水性であるため、内部液が限外濾過膜内部に侵入せず検液と内部液の間にエアーギャップを生じ絶縁状態になっていると考えられる。

8.2 プラズマ重合薄膜の pH 応答性

NP を基材として、数種類の含ケイ素モノマーと含酸素モノマーにつきそれぞれのプラズマ重合膜の pH 応答性を検討した。含ケイ素モノマーのプラズマ重合膜に関しては、表面を親水化し、加えて含酸素官能基の数を増加させる目的で空気プラズマで酸化処理を行った。滴定終点の電位飛躍を測定した結果、PA と水を混合したモノマーを用いた場合が最も応答性が高いことがわかった。PA は三重結合を含んでおり重合が効率よく進行し含酸素官能基がプラズマ空間中で脱離せずに保存されたため、また、PA に水を添加しているため水素イオンと結合可能な官能基の数が増えたためと考えられた。

8.3 PA と水の混合比率

PA と水の混合比率を変えたプラズマ重合膜につき、酸-塩基滴定を行った時の電位飛躍とプラズマ重合膜表面に存在する酸素含有比率の関係について検討した。水の混合比率を増すとプラズマ重合膜表面に存在する酸素含有率が比例して増大した。また、PA:H₂O = 3:2 の時に電位飛躍が最高値を示し、最適な混合比率であることがわかった。

8.4 膜厚

応答速度を速くするためにはプラズマ重合膜の膜厚をできる限り薄くする必要があるが、一方、十分な応答性を得るためには適切な厚さの水和ゲル層を確保する必要がある。そこで、PA:H₂O = 3:2 をモノマーとした時のプラズマ重

合膜の膜厚と電位飛躍の大きさの関係につき検討した。その結果、約 2000 Å までは膜厚に比例して電位飛躍が増大したが、それ以上の膜厚では一定値を示した。このことから、検液にプラズマ重合膜を浸漬するとその表面に 2000 Å 程度の水和ゲル層が生じ、その部分が pH 応答に関与していると考えられた。このことは一般の pH ガラス電極でも感応ガラス表面に数千 Å の水和ゲル層が生じその部分が pH 応答に関与していることと符合している。応答速度は膜厚の増加と共に遅くなるので、応答性と応答速度から総合的に判断して 2000 Å 程度のコーティング膜厚が適していると考えられた。

8.5 高周波電力

プラズマ重合時に印加する高周波電力は、過度に高く設定するとプラズマ空間中で分解反応が進行し、また重合膜表面で含酸素官能基の脱離が起こる可能性がある。そのため、高周波電力の強さは pH 応答感応膜の応答性能に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、 $\text{PA:H}_2\text{O} = 3:2$ のモノマーを高周波電力を変化させてプラズマ重合し、その重合膜を感応膜とした時の電位飛躍を測定して高周波電力と pH 応答性の関係について検討した。その結果、高周波電力が 10 W 以下では重合膜表面に存在する酸素含有率に変化はなく、この範囲の電力では含酸素官能基の脱離は起こらないと考えられた。一方、電位飛躍は 4~5 W 付近で最も高値を示し最適な高周波電力であると考えられた。恐らく 4 W まではモノマーの含酸素官能基の解離や再構成よりも三重結合の切断が主に進行し、モノマーのアルコール性水酸基が保持されイオン交換し難く電位飛躍が低いと考えられた。このことは 4 W 程度までは重合速度が速いことと符合する。4~5 W 付近では分解反応が進行し、そのため極端に重合速度が遅くなるが、含酸素官能基が解離、再構成されイオン交換能のある官能

基が形成され電位飛躍が高くなると考えられた。5 W 以上ではさらに分解反応が進行し、重合速度が遅くなり、酸素原子の脱離はないもののイオン交換性のない含酸素官能基が形成し始めると推測された。

8.6 圧力

プラズマ重合は低圧下で進行するが、印加する電力が同じであれば圧力が高いほどモノマー間の平均自由行程が短く解離や再構成が起こり難く、圧力が低い場合は解離や再構成が起こりやすい。したがって、プラズマ重合時の圧力は pH 応答感応膜の応答性能に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、 $\text{PA:H}_2\text{O} = 3:2$ のモノマーを高周波電力 5 W の下で圧力を変化させてプラズマ重合し、その重合膜を感応膜とした時の電位飛躍を測定して圧力と pH 応答性の関係について検討した。その結果、圧力が 0.1~0.8 mb の範囲では重合膜表面に存在する酸素含有率に変化はなく、この範囲の圧力では含酸素官能基の脱離は起こらないと考えられた。一方、電位飛躍は圧力の上昇と共に高くなった。したがって安定なプラズマ状態が維持できる範囲なるべく高い圧力に設定する必要があることがわかった。

8.7 pH ガラス電極との比較

市販の pH ガラス電極と pH 応答プラズマ重合膜を用いた電極に対して、酸-塩基滴定を行った時の pH 応答曲線を比較した。その結果、pH 応答プラズマ重合膜を用いた電極の pH 飛躍は市販の pH ガラス電極の約 1/3 であった。したがって、pH 応答プラズマ重合膜の応答性能は pH 感応ガラスに及ばないが、有機薄膜としてはかなり pH 感応ガラスに近づいてきており、酸-塩基滴定の当量点付近では明瞭な電位飛躍があるため、検出は可能であると考えられた。

9. おわりに

プラズマ化学技術が日本に導入されて間もないころに、プラズマ発生装置を自作することから始まった研究で、まずはプラズマ重合条件などの基礎的な検討を行うことが必要であった。本総説では基礎的な検討については触れず、応用面を中心としたプラズマ重合薄膜の応用という題材で、いくつかある応用の中から代表的なものを選択し紹介した。今となってはやや古い研究結果ではあるが、私の研究生活の基礎を担っており、様々な発想の原点でもあるので紹介した。

【謝辞】

本研究に協力いただきました京都薬科大学 薬品分析学分野（旧薬品分析学Ⅱ教室）に所属した多くの学生諸氏に深く感謝いたしますと共に、研究にあたりご指導ご助言をいただきました京都薬科大学 名誉

教授 穂積啓一郎先生と北村桂介先生に深甚の謝意を表します。

【引用文献】

- 1) Keiichiro Hozumi, Keisuke Kitamura, Tatsuya Kitade. Structural interpretation of plasma-polymerized tetrafluoroethylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1392–1395.
- 2) Keiichiro Hozumi, Keisuke Kitamura, Tatsuya Kitade, Shozo Iwagami. Localization of glass particles in animal organs derived from cutting of glass ampoules before intravenous injections. *Microchem. J.* **1983**, 28, 215–226.
- 3) 北出達也, 穂積啓一郎, 北村桂介. テトラフルオロエチレンのプラズマコーティングによるガスクロマトグラフィー用吸着剤の改質. *分析化学*. **1983**, 32, 368–373.
- 4) 北出達也, 谷崎洋子, 北村桂介, 穂積啓一郎. 多孔性基材上のプラズマ重合膜の酸素選択透過性. *Chem. Exp.* **1989**, 4, 555–558.
- 5) 北出達也, 北村桂介, 穂積啓一郎. プラズマ重合多層膜を装着したアンモニア電極の特性. *分析化学*. **1989**, 38, 10–15.
- 6) 北出達也, 谷崎洋子, 米田陽美, 北村桂介, 穂積啓一郎. pH 応答性プラズマ重合膜の作製とその動作. *分析化学*. **1990**, 39, 637–641.

Application of plasma polymer thin film

Kitade Tatsuya

Department of analytical chemistry, Kyoto pharmaceutical university

My investigations of various applications of plasma polymer thin film are reviewed in this paper. The following subjects are described: 1) structural interpretation of plasma-polymerized tetrafluoroethylene, 2) localization of glass particles in animal organs derived from cutting of glass ampoules before intravenous injections, 3) modification of gas chromatogram patterns by coating solid absorbents with plasma-polymerized tetrafluoroethylene, 4) permselectivity of oxygen across plasma-polymerized film on porous substrate, 5) characteristics of ammonia electrode mounted with plasma-polymerized multilayer membrane and 6) preparation of pH-responsive plasma-polymer film and its working property.

Key words: plasma, polymer thin film, tetrafluoroethylene