

紫外レーザー光照射による有機高分子表面の物理的・化学的变化に関する研究

新納, 弘之

<https://doi.org/10.11501/3075568>

出版情報 : 九州大学, 1993, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

§ 2-4 結語

本章では、エキシマレーザーを用いたPENやPESなどの芳香族ポリマーのアブレーションにおいて、表面に形成されたミクロンオーダーの微細構造についてレーザー照射条件依存性や形成機構の検討を行なった。

本章で検討した結果から、以下のことが明らかになった。

(1) PENフィルム表面に形成された微細構造は、レーザーの照射条件（波長、レーザー強度、パルス数）やフィルムの延伸状態に依存して、その形状が変化することがわかった。

(2) アブレーションを行なったPEN表面には、数百nmの厚さで改質層が形成されることが透過型電子顕微鏡の観察から明らかになった。また、X線光電子分光法の測定から、アブレーションによって酸素の割合が低下することがわかった。

(3) PESフィルムのアブレーションでは、XeClエキシマレーザーを照射したときにのみ、高い周期性を有するミクロンオーダーの微細構造が形成することがわかった。微細構造の形状や周期は、レーザー光の偏光度やレーザー強度に各々依存した。また、ポリアリルスルホンにも同様の微細構造が形成されることが明らかになった。

(4) 時間分解光回折法によってPES表面上の微細構造の形成過程を観測した。レーザー照射直後に微細構造の原型が生成しているが、レーザー照射後のマイクロ秒の時間領域で成長していることがわかった。これらの結果から、レーザー照射にともなう衝撃波や過渡的な熔融現象から発生した表面波によって、微細構造が形成されていると考察した。

(5) グレーティング状の表面微細構造を形成させたPESフィルムは、ネマチック液晶を配向させる能力があることが明らかになった。

これらレーザー処理を行なったポリマーの実際の応用例としては、照射表面に凹凸が形成されて表面積が増えることから、表面の接着性や反射率の改良が挙げられる。さらに、PENの突起は硬化しているために、照射前に比べて、金属球との摩擦係数は低下した。したがって、フロッピーディスクのベースポリマー材料などに応用可能である。また、PESのグレーティング状の模様は偏光子などの光学素子にも応用できる。

写真で示したポリマー表面上のミクロンオーダーの微細構造はエキシマレーザー光を照射するだけで、装置の機械的な振動（揺れ）などを考慮することなく、簡便に作製することができるために、本方法は経済的な手法でもある。また、照射条件を選択することによって、平滑な面のままエッチングすることも可能なので、用途に応じて選択すればよい。

参考文献

- [1] S.Lazare and R.Srinivasan, *J. Phys. Chem.*, 90, 2124(1986).
- [2] (a)H.Niino, A.Yabe, S.Nagano, and T.Miki, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 2159(1989).
(b)H.Niino, M.Nakano, S.Nagano, A.Yabe, H.Moriya, and T.Miki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2, 133 (1989).
- [3] Y.Novis, J.J.Pieaux, A.Brezini, E.Petit, R.Caudano, P.Lutgen, G.Feyder, and S.Lazare, *J. Appl. Phys.*, 64, 365(1988).
- [4] J.E.Andrew, P.E.Dyer, D.Forster, and P.H.Key, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 717(1983).
- [5] T.Bahners and E.Schollmeyer, *J. Appl. Phys.*, 66, 1884(1989).
- [6] (a)H.Niino, M.Nakano, S.Nagano, A.Yabe, and T.Miki, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 510 (1989).
(b)H.Niino, Y.Kawabata, and A.Yabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L2225 (1989).
(c)H.Niino, M.Shimoyama, and A.Yabe, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2368 (1990).
(d)H.Niino and A.Yabe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 65, 303(1992).
- [7] P.E.Dyer and J.Sidhu, *J. Opt. Am.*, B3, 792(1986).
- [8] P.E.Dyer, S.D.Jenkis, and J.Sidhu, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1880(1988).
- [9] D.L.Singleton, G.Paraskevopoulos, R.S.Irwin, R.S.Taylor, and K.E.Leopold, *SPIE Excimer Beam Applications*, 998, 57(1988).
- [10] H.Masuhara, H.Hiraoka, and K.Domen, *Macromolecules*, 20, 450(1987).
- [11] K.Tonyali, L.C.Jensen, and J.T.Dickinson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 941(1988).
- [12] P.E.Dyer and R.J.Farley, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 765(1990).
- [13] R.Srinivasan and B.Braren, *Chem. Rev.*, 89, 1303(1989).
- [14] V.Bell and G.F.Pezdirtz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 3083(1983).
- [15] G.Koren and U.P.Oppenheim, *Appl. Phys.*, B42, 41(1987).
- [16] R.Srinivasan, B.Braren, K.G.Casey, and M.Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 2790(1989).
- [17] F.Kokai, H.Saito, and T.Fujioka, *Macromolecules*, 23, 674(1990).
- [18] 総説として、A.E.Siegman and P.Fauchet, *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-22, 1384(1986).
- [19] G.J.Bishop and P.E.Dyer, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 1229(1985).
- [20] M.C.Burrell, Y.S.Liu, and H.S.Cole, *J. Vac. Sci. Tech.*, A4, 2459(1986).
- [21] G.E.Muilenberg ed., "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, p.56(1978).
- [22] 伊藤慶子、未発表データ。
- [23] 例えば、クランツ、グリーソン、カイン、サイエンス (日本語版)、1989年2月号, p.26.
- [24] 総説として、J.Cognard, "Alignment of Nematic Liquid Crystals and their Mixtures", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Suppl. 1, 53(1982).
- [25] (a)R.Srinivasan, B.Braren, K.G.Casey, and M.Yeh, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 2790(1989).
(b)R.Srinivasan, B.Braren, and K.G.Casey, *J. Appl. Phys.*, 68, 1842(1990).

第3章

ポリマーアブレーションにおけるラジカル種の生成

§ 3-1 緒言

エキシマレーザーを用いたポリマーアブレーションを行なった場合、§ 2-2-3節および§ 2-3-5-1節のX線光電子分光法による測定から照射表面の化学組成が変化していることが判明した。ポリマーアブレーションは、光化学過程を含む機構で進行すると考えられるため、レーザー照射表面では反応中間体であるラジカル種やイオン種が生成していることが予想される。しかし、ポリマー表面に生成したラジカル種やイオン種の挙動について系統的に検討した報告はないため、本章では、アブレーションによって生成したラジカル種の挙動を検討した。

§ 3-2節では、ラジカル種を観測する方法として電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた。試料ポリマーにはポリエチレンナフタレート (PEN; $T_g = 113^\circ\text{C}$, $T_m = 267^\circ\text{C}$) およびポリエチレンテレフタレート (PET; $T_g = 69^\circ\text{C}$, $T_m = 256^\circ\text{C}$) フィルムを使用し、主としてKrFエキシマレーザー光を照射した。芳香族ポリエステルは代表的なポリマー種であり、また、主鎖にカルボニル基を有するために光化学分解過程の観点からも興味深い試料である。PENおよびPETは248 nmに大きな吸収帯を有しているので、KrFエキシマレーザー光はポリマー内部深くまで侵入することができず、生成するラジカル種はレーザー照射表面層に限定されることが考えられる。また、分解過程を推定するためのモデル化合物に、テレフタル酸ジエチルエステル (分子量: 222) を選び、アブレーションによって生成したフラグメント堆積物のガスクロマトグラフ質量分析計を用いた検討から反応機構を推定した。

§ 3-3節では、前節で得られたラジカル種の知見に基づいて、アブレーションを行なったポリマー表面とスチレンやフェニルアセチレン誘導体などの重合性基質との表面反応を試みた。反応の確認精度を高めるために、検出方法としてX線光電子分光法 (XPS) を用い、基質にはXPS感度の高いフッ素原子を多く含む分子を用いた。

§ 3-4節ではフラグメントを固体基板上に堆積させた薄膜表面と重合性基質との反応を検討した。フラグメントを固体基板上に堆積させる手法は、良質の高温超伝導膜を作製する方法として有効であることが知られている。ポリマーの中には難溶解性のものもあり、本手法によってポリマーの超薄膜化および多層膜化が期待できる。

アブレーションにおけるラジカル種やイオン種の発生は、フラグメントに対

してはすでに報告されており、例えば、ラジカル種ではレーザー誘起蛍光法を用いた C_2 ラジカルや CH ラジカルなどの観測が報告されており、イオン種ではポストイオン化工程を行わない質量分析法による測定などがある（§ 1-3-3 節参照）。一方、本章で測定されているラジカル種は、アブレーションによって発生したポリマー表面に残っているラジカル種である。アブレーションにおけるラジカル種は図 1-1 (2) のようなレーザー照射直後の高励起状態から発生した後、おそらく大部分のラジカル種はフラグメントとして照射表面から飛散していると考えられる。したがって、今回のポリマー表面の測定からは、アブレーションによって発生した一部のラジカル種しか観測していかないことになる。本来、アブレーションで生成したラジカル種の観測であれば、図 1-1 (2) の状態からのラジカル種の挙動を時間分解法によって精密に測定するのが望ましいが、今回は装置の制約から液体窒素温度でアブレーションを行なったポリマー試料での測定となった。

§ 3-2 ラジカル種の生成-E S Rによる検出

本節では、アブレーションにより生成するポリマー表面上のラジカル種の挙動について電子スピン共鳴法 (E S R) によって検討した。試料フィルムとしては、ポリエチレンナフタレート (PEN; 帝人(株)製 二軸延伸フィルム 厚さ:100 μ m) フィルムまたはポリエチレンテレフタレート (PET; ダイヤホイル(株)製 二軸延伸フィルム 厚さ:100 μ m) を用い、(i)真空封管した E S R 試料管内でアブレーションを行なった試料と、(ii)大気中室温でアブレーションを行なった後、試料フィルムを E S R 試料管に入れた試料との 2 種類の試料を E S R 測定に用いた。生成したラジカル種の確認および定量は、X バンド E S R 装置 (日本電子(株)製 J E S - R E 1 X) を用い、1,1'-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (D P P H) を基準としてラジカル量を算出した。E S R は、以下の条件で測定した、

マイクロ波周波数: 9.43 GHz

マイクロ波出力: 1.0 mW または 0.1 mW

磁場掃引幅: 336 \pm 5 mT

掃引時間: 8 分 / 10 mT または 16 分 / 10 mT

変調磁場周波数: 100 kHz

変調磁場の大きさ: 1.0 mT または 0.1 mT

時定数: 0.3 s または 1.0 s

測定温度: 77 K または 300 K.

封管中でアブレーションを行なう場合には、実験試料はポリマーフィルムの表面をエタノールで洗浄した後、所定の大きさ（15 mm×3 mm）に切断し、ESR用石英試料管（4 φ×270^H mm；日本精密科学(株)製 Xバンド用石英製試料管 NES-1）に入れ、約10⁻² Pa 下で試料管をガスバーナーで封管した。試料が封入されたESR管を液体窒素温度（77 K）または室温（300 K）に保持した状態で、エキシマレーザー光を試料管の外側からポリマー表面に照射した。この時レーザー照射によって試料管にカラーセンター（格子欠陥）が生成するために、レーザー照射を試料管の末端部分で行なうと、ESR測定のため、試料管中央部に試料を移動させてレーザー照射を行ない、ESR測定時には試料を末端部分へ移した後に所定の温度で測定した。なお、ESR測定に用いた試料フィルム（PENおよびPET）については、レーザー未照射の状態でもESRに吸収がないことを確認して実験に使用した。

§ 3-2-1 PENフィルム上のラジカル種の検出

図3-1に、PENフィルムに140 mJ·cm⁻²のレーザー強度のKrFエキシマレーザーを10パルス、77 Kで照射したときに得られたESRスペクトルを示す。g=2.0026にピークを持つ、スペクトル幅が1.02 mTのブロードなシグナルが得られた。ESRの変調磁場の大きさを1 mTから0.1 mTに変えても微細構造はあらわれなかった。g値から判断して、このピークは炭素のフリーラジカルに由来すると考えられる。また、DP PHとの比較から、この照射条件ではポリマー表面に4.5個·nm⁻²の密度でラジカルが生成していることが判明した。これらの結果から、エキシマレーザーを用いたポリマーアブレーションでは、表面にラジカル種が生成していることが確認された。スペクトル形状をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）をプラズマ処理したときに観測されるESRスペクトル [1] と比較すると、図3-1は、特定のラジカル種の生成を反映したものではなく、構造が特定できない多種多様のラジカルがランダムに生成していることを示している。いわゆる、固定化された「Dangling bonds」が生成していることになる。本実験で観測されたラジカル種は、液体窒素温度まで冷却した環境での結果であるが、このラジカル種がアブレーションにおいてポリマー表面に生成した全てのラジカル種であるとは考えにくい。レーザー光照射によって多数の結合切断が起きても、固体内反応があるのでただちに再結合反応が起こると考えられる。したがって、今回の測定で観測されたラジカル種は再結合反応が起こらなかった部位のラジカル種を観測している可能性が高い。また、イオンラジカル種も生成している可能性がある。

るが、今回の検討では確証が得られなかった。

また、E S R測定温度を300 Kに上げると、スペクトル形状は変化せずに強度が減少した。これは、見かけ上減少したように観測されるだけで、温度上昇によってラジカル数が減少したのではない。これは、D P P Hを用いた強度の温度変化依存性からも支持される。E S Rはマイクロ波領域の共鳴現象を観測しているために、エネルギーギャップが小さく、200 K程度の温度変化でも基底状態と励起状態の分布が大きく変化を受ける。したがって、77 Kでは見かけ上、強度が大きく観測されている。

封管状態を破り、大気を試料管内部に導入すると、ただちにラジカル種の失活が観測されて、スペクトルの強度が小さくなった。しかし、スペクトル形状は変化しなかった。図3-3に保持時間に対するP E N表面のラジカル数の変化を示す。300 Kの封管内では、レーザー照射後約300時間後でも5%しか減衰しなかったが、大気中に暴露するとただちに約50%が失活した。その後の数時間にわたって徐々に減衰したが、長時間大気中に放置しても約30%のラジカルが失活しないことが判明した。長時間安定なラジカル種のE S Rスペクトルの g 値やスペクトル幅は、失活前のものと同一であるので、特定のラジカル種が失活または存在している可能性は低い。K r Fエキシマレーザーの強度を $80 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ に変えてアブレーションを行なった場合でも、封管中では $1.5 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ のラジカルが安定に観測され、大気に暴露すると $0.7 \text{ 個} \cdot \text{cm}^{-2}$ に減少したがその後は安定にスペクトルが観測された。これらの封管状態から大気暴露にいたるE S R測定結果から、アブレーションによってP E Nフィルム表面に生成したラジカル種は封管内では安定であるが、外部環境に敏感な反応性の高いラジカルサイトと比較的安定なラジカルサイトの大別して二種類のサイトがあることがわかった。おそらく、安定なラジカルは、ポリマーのマトリクス効果によって保護安定化されていると考えられる。ラジカル種の安定性には、ポリマーの化学構造が寄与している可能性があるので、§3-2-2節においてP E Tフィルムの場合と比較する。

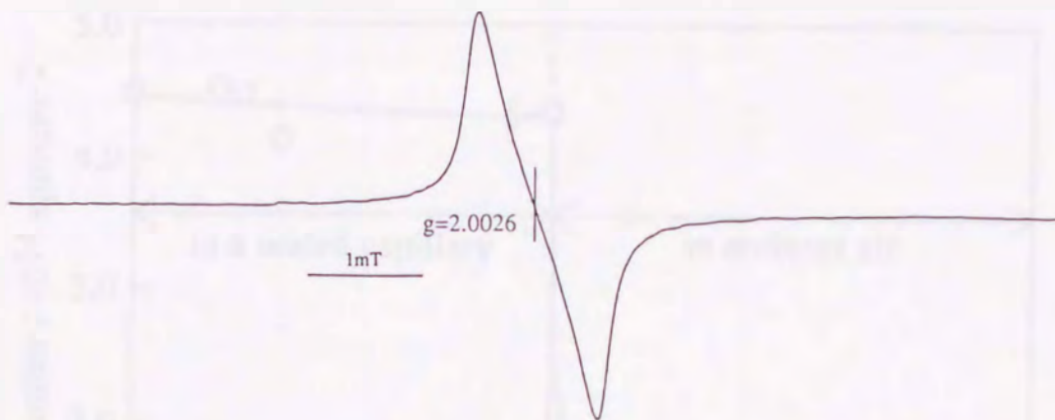


図3-1 KrFエキシマレーザーを用いたアブレーションを行なったPENフィルム
のESRスペクトル；封管状態でのESR管内部におけるレーザー照射
($140 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、10パルス、77 K)、ESR測定温度：77 K.

Before laser radiation ×1250
0.5mT

After laser radiation

a) 77 K, 6.5×10^{-2} Pa [0 hr.] ×125

b) 77 K, 6.5×10^{-2} Pa [4 hr.] ×125

c) 300 K, 6.5×10^{-2} Pa [0 hr.] ×250

d) 300 K, 6.5×10^{-2} Pa [64.5 hr.] ×250

e) 300 K, 6.5×10^{-2} Pa [110 hr.] ×250

f) 300 K, 6.5×10^{-2} Pa [282 hr.] ×250

After exposure to the air

g) 300 K, air [282.3 hr.] ×250

h) 300 K, air [283 hr.] ×250

i) 300 K, air [285.2 hr.] ×250

j) 300 K, air [305.8 hr.] ×250

図3-2 KrFエキシマレーザーによるアブレーションを行なったPENフィルム
のESRスペクトル；レーザー照射前、封管内での温度変化、および、
大気暴露後の時間変化 (KrFエキシマレーザー： $140 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、10パ
ルス、77 K)、(ESR測定温度：77 K)。

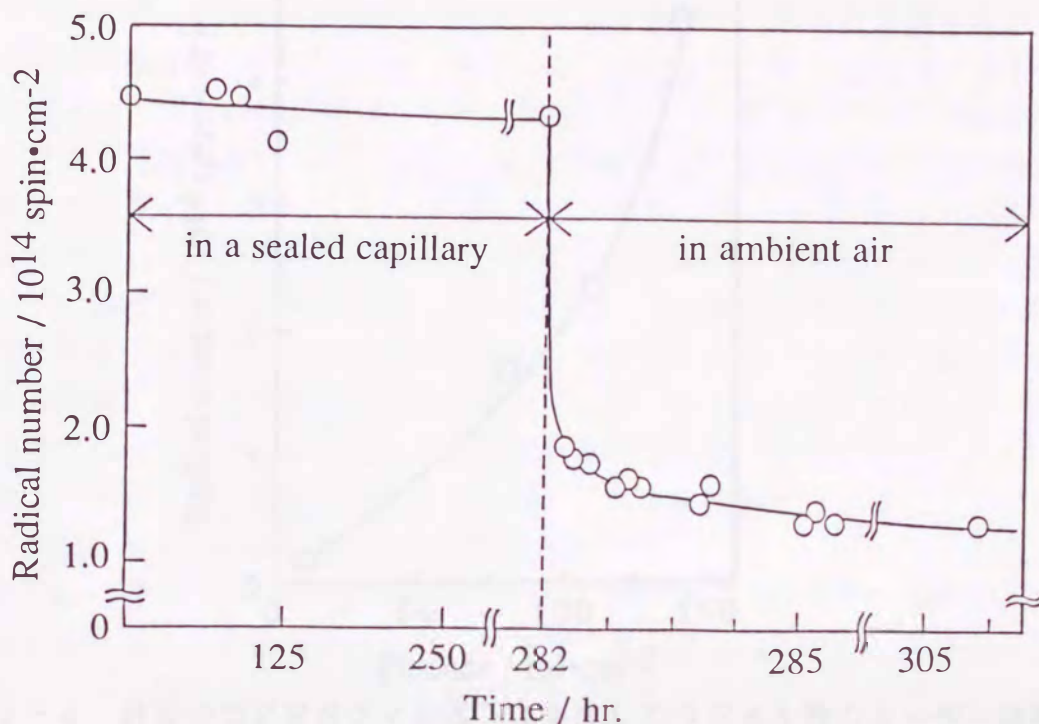


図3-3 KrFエキシマレーザーを用いたアブレーションによって生成したPEN表面のラジカル種の封管内および大気中での安定性；封管内（保持時間0～282時間）、大気暴露後（保持時間282～306時間）、レーザー照射： $140 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、10パルス、77K.

さらに、300KにおいてKrFエキシマレーザーの強度を変えてラジカル生成数を比較した。図3-4からレーザー強度が大きいほど生成するラジカルの数が多いことがわかった。これは、レーザー強度が大きいほど、レーザー光が試料フィルム内部深く侵入できるためにラジカルが多く生成することが原因であると考えられる。また、アブレーションのしきい値以下のレーザー強度の照射でもごく少量ではあるが、ラジカル種が生成していることが確認された。

また、大気中に暴露した時に失活する成分をレーザー強度に対してプロットすると（図3-5）、レーザー強度 $130 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ において、約 $3 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ のラジカルが大気暴露によって失活し、レーザー強度が低下するにしたがって失活量は低下した。各々のレーザー強度でも約2/3のラジカルが失活しているので、レーザー強度の違いによって生成するラジカルの種類や周囲の環境に差異はないと考察した。

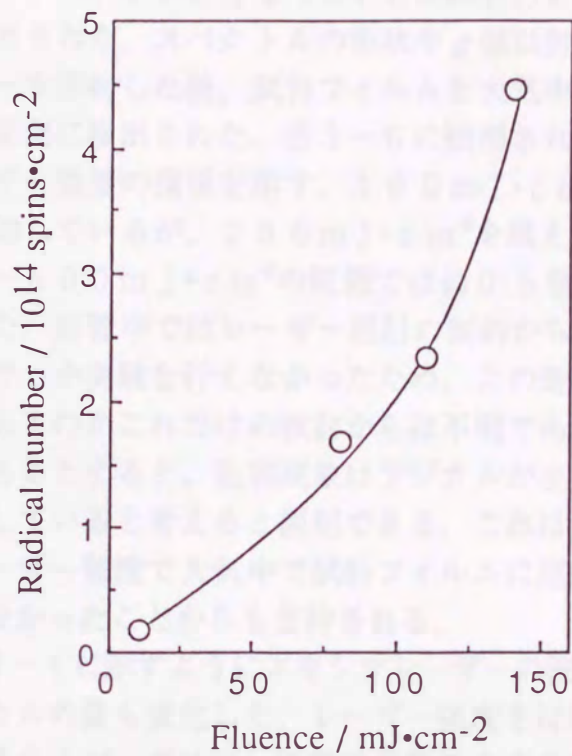


図3-4 封管中でPENフィルム上に生成したラジカル数のレーザー強度依存性；KrFエキシマレーザー照射（10パルス、300K）。

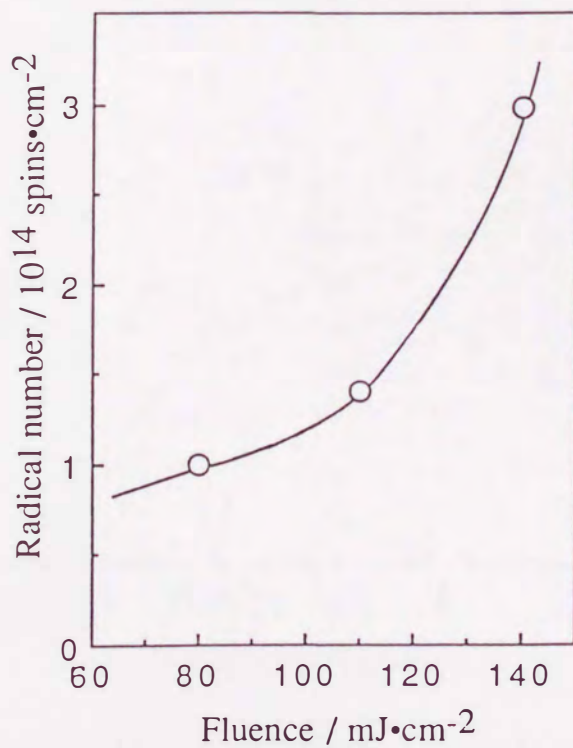


図3-5 大気暴露によって失活するPENフィルム上のラジカル数のレーザー強度依存性；KrFエキシマレーザー照射（10パルス、300K）。

大気中でアブレーションを行なったPEN試料のESR測定においても、ラジカル種が検出された。スペクトルの形状や g 値は封管中のラジカルとほぼ同じで、レーザーを照射した後、試料フィルムを大気中に長時間放置しておいてもラジカルは安定に検出された。図3-6に観測された単位面積あたりのラジカル数とレーザー強度の関係を示す。100 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の強度までは直線的にラジカルが増加しているが、200 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ を越えると飽和する傾向があらわれ、200~600 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲では約0.5 $\text{個} \cdot \text{nm}^{-2}$ の密度で生成することが判明した。封管中ではレーザー照射の制約から140 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ までのレーザー強度でしか実験を行えなかったため、この飽和現象が大気中の照射に特有な現象であるのかこれだけの検討からは不明である。しかし、仮に大気中特有の現象であるとする、飽和現象はラジカルが主としてフラグメントの再堆積層に存在していると考えると説明できる。これは、アブレーションのしきい値以下のレーザー強度で大気中で試料フィルムに照射したときに、ラジカル種が検出されなかったことから支持される。

さらに、表3-1に示すようにエキシマレーザーの波長を変えて照射すると、生成するラジカルの量も変化した。レーザー強度をほぼ一定にしたために入射光子数は異なるが、ポリマーの吸光係数の大きさに対応してラジカルが生成することがわかった。

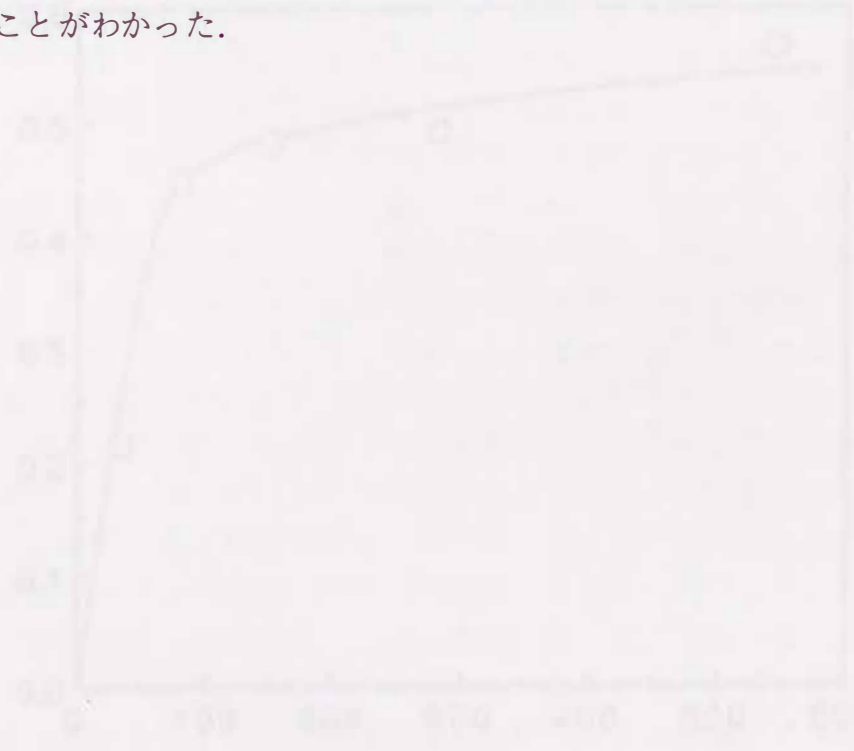


図3-6 大気中でアブレーションを行なったPEN試料に照射したフィルム中のラジカル数とレーザー強度の関係。レーザー強度は100、200、400、600 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表3-1 PENフィルム表面上に生成するラジカル数のエキシマレーザー波長依存性.

レーザー波長 nm	レーザー強度 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	照射 パルス数	ラジカル数 $\text{個} \cdot \text{nm}^{-2}$	ポリマーの 吸光係数 cm^{-2}
193(ArF)	110	10	0.30	68,000
248(KrF)	100	10	0.45	200,000
308(XeCl)	130	10	0.20	38,000

レーザー照射雰囲気：大気中、300K.

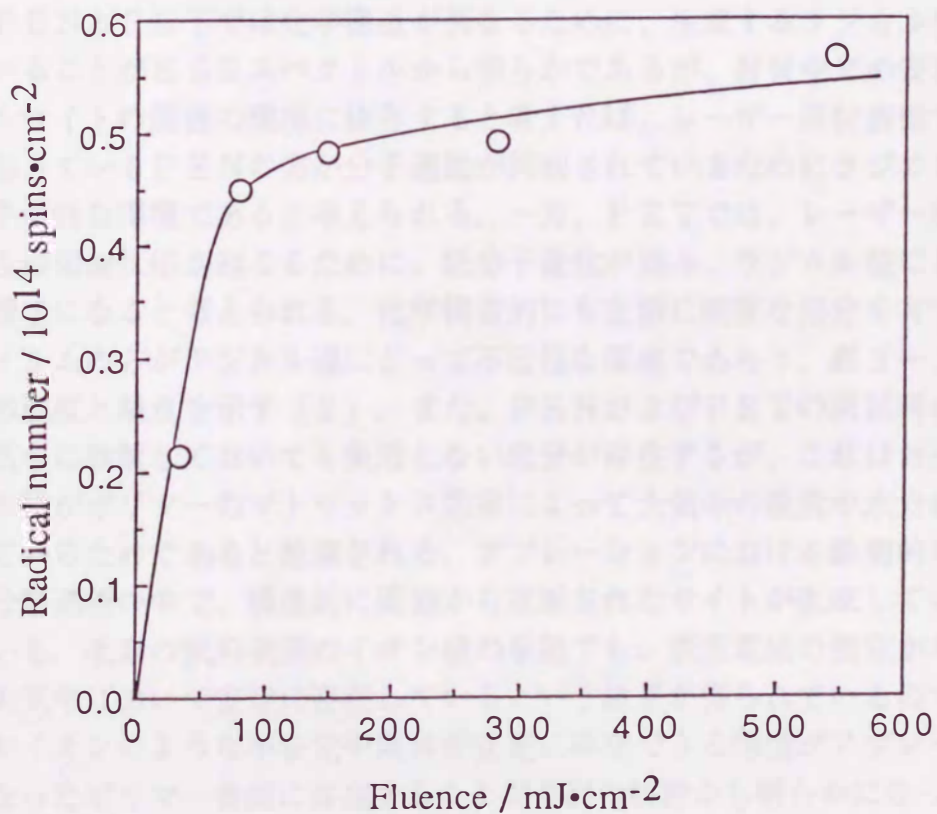


図3-6 大気中でアブレーションを行なったPEN表面に生成したラジカル種のレーザー強度依存性；KrFレーザー照射、10パルス.

§ 3-2-2 PETフィルム上のラジカル種の検出

前節では、PENフィルム上に生成したラジカルについてESR測定を行なった。図3-3が示すように、PENでは封管中では300Kにおいてもラジカルは安定に存在することがわかっている。この封管中における安定化がどのような因子によって起こっているのかを調べるために、試料ポリマーをPETフィルムに代えて同様の実験を行なった。図3-7に、KrFエキシマレーザーを照射したときに生成するラジカル種のESRスペクトルを示す。PENフィルムの時と異なり、2つのピークに分裂していることがわかった。フェニル基の水素が脱離していることが推定される。さらに、300Kにおいて封管中で保存しても徐々にラジカルは失活し、44時間後で約1/3の強度になった(図3-8)。大気暴露によって、ラジカルはさらに失活し、最終的に約1/4のラジカルが大気中の放置によっても安定であった。今回の実験では、レーザー照射室とESR測定室は距離が離れているために、図3-8に記載している最初の観測値は、厳密な意味でのレーザー照射直後のラジカル量ではないが、観測された生成量は $0.45 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ とPENフィルムよりも一桁小さいことがわかった。レーザー照射直後ではこの値よりも大きいと考えられる。

PENとPETでは化学構造が異なるために、生成するラジカル種も異なっていることがESRスペクトルから明らかであるが、封管中での安定性がラジカルサイトの周囲の環境に依存すると考えれば、レーザー照射表面で架橋反応が起きているPENの方が分子運動が抑制されているためにラジカル種にとって不活性な環境であると考えられる。一方、PETでは、レーザー照射表面では主鎖切断反応が起こるために、低分子量化が進み、ラジカル種にとって不安定環境になると考えられる。化学構造的にも主鎖に剛直な部分を有するPENフィルムの方がラジカル種にとって不活性な環境であろう。表3-2にガラス転移温度と融点を示す[2]。また、PENおよびPETの両試料においても大気中に放置しておいても失活しない成分が存在するが、これはおそらくラジカル種がポリマーのマトリックス効果によって大気中の酸素や水分から保護されているためであると想像される。アブレーションにおける瞬間的な励起および分解過程の中で、構造的に周囲から遮断されたサイトが生成していると考えている。次章の試料表面のイオン種の挙動でも、表面電位の測定からイオン種が大気中において安定に存在しているという結果が得られているので、ラジカルやイオンのような不安定中間体が安定に存在できる環境がアブレーションを行なったポリマー表面に存在することが今回の検討から明らかになった。

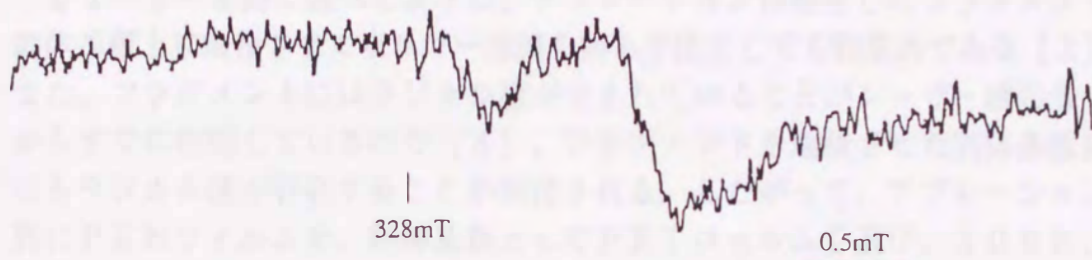


図3-7 KrFエキシマレーザーによるアブレーションを行なったPETフィルム
のESRスペクトル；封管状態でのESR管内部におけるレーザー照射
($125\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、10パルス、77K)、ESR測定温度：77K.

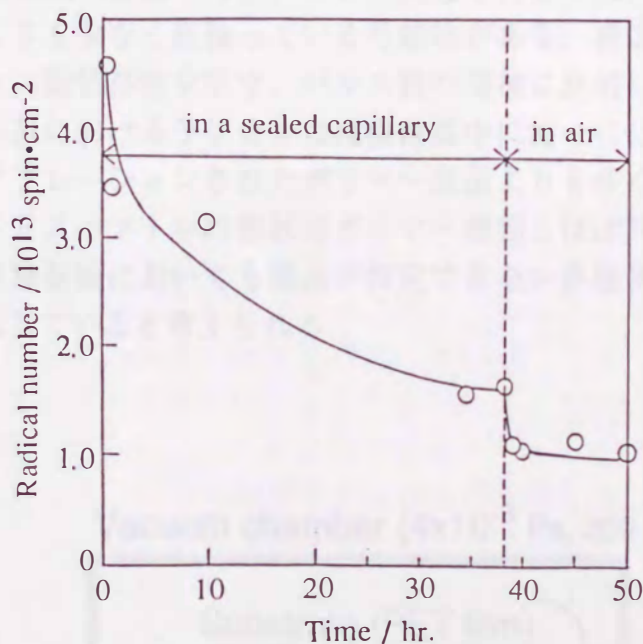


図3-8 KrFエキシマレーザーを用いたアブレーションにより生成したPET
表面のラジカル種の封管内および大気中での安定性；封管内（保持時間
0～282時間）、大気暴露後（保持時間282～306時間）、レーザー照射：
 $125\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、10パルス、77K.

表3-2 PENとPETのガラス転移温度と融点.

ポリマー	ガラス転移温度	融点
PEN	113°C	267°C
PET	69°C	256°C

§ 3-2-3 フラグメントを堆積させた固体基板上的ラジカル種の検出

§ 1-3-3 節で述べたように、アブレーションは発生したフラグメントを固体基板上に堆積させてポリマー薄膜を得る手法としても効果的である [3]。また、フラグメントにはラジカル種が含まれていることがレーザー誘起蛍光法からすでに判明している [4]、フラグメントを堆積させた固体基板表面にもラジカル種が存在することが期待される。したがって、アブレーション試料にPENフィルムを、固体基板としてPETフィルムを選び、300 K、 10^{-1} Paの雰囲気中でKrFエキシマレーザーを $90 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ のレーザー強度で入射角 45° でPENフィルムに照射した (図3-9)。ターゲットと固体基板の距離は30 mmである。装置の制約上、フラグメントを堆積させたPETフィルムを一度大気に暴露した後、ESR測定を行なった。したがって、実際のラジカル数よりも少なく見積っている可能性がある。表3-3にラジカル生成量の照射パルス数依存性を示す。パルス数の増加に比例してラジカル数が増えている。この系におけるラジカルは堆積薄膜中に均一に分散していると考えられるので、アブレーションされたポリマー表面よりも多くラジカルが観測されている。ESRスペクトルの形状はポリマー表面とほぼ同じであったため、フラグメント堆積基板においても構造が特定できない多種多様のラジカル種がランダムに生成していると考えられる。

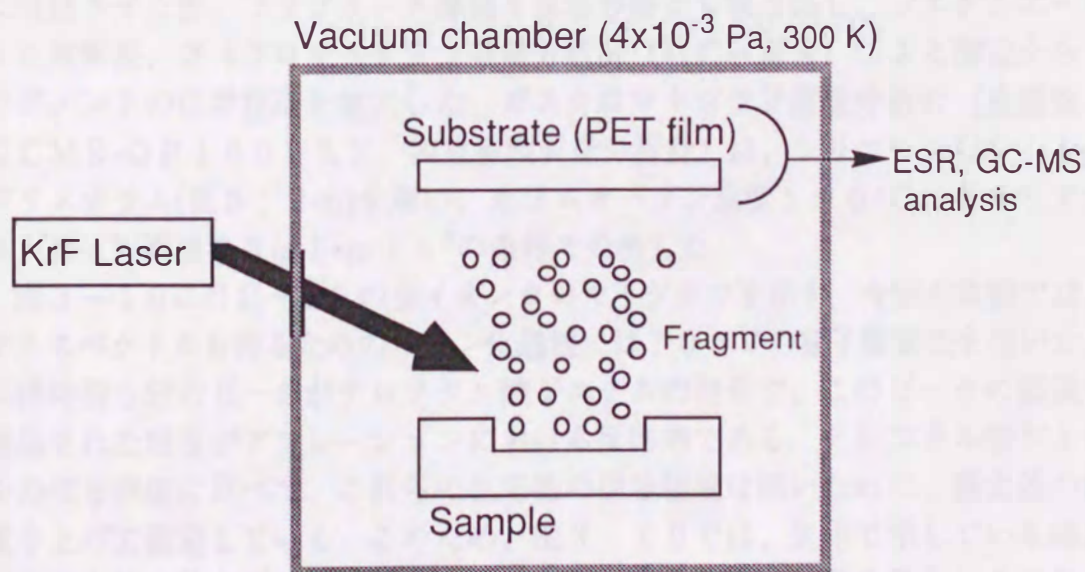


図3-9 アブレーションによって発生したフラグメントの分析。

表3-3 KrFエキシマレーザーを用いたPENフィルムの真空雰囲気でのアブレーション^aにおいて発生したフラグメントを固体基板^b上に堆積させたときのラジカル数^c.

照射 パルス数	ラジカル数 個・nm ²
2	0.11
10	1.7
40	6.6
85	13.3

^aレーザー強度：90 mJ・cm⁻²、入射角45°.

レーザー照射雰囲気：10⁻¹ Pa、温度：300 K.

^bPETフィルム.

^cフラグメント堆積基板を大気暴露後にESR測定を行なっている.

芳香族ポリエステル類のアブレーションにおいて生成するラジカル種を推定するために、発色団の化学構造と類似しているテレフタル酸ジエチルをモデル化合物に用いて検討を行なった. 実験方法は、真空中でテレフタル酸ジエチル粉末(東京化成製、融点45°C)をスライドガラス基板上で加熱溶解後、徐冷することで作製した多結晶膜を、真空雰囲気(4×10⁻³ Pa)においてKrFエキシマレーザー光によるアブレーションを行った(レーザー強度：100 mJ・cm⁻²、パルス数：200). 生成したフラグメントを対向するガラス基板上に堆積させた後、フラグメント薄膜を反応容器から取り出し、ジエチルエーテルに溶解後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による測定からフラグメントの化学構造を推定した. ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製GCMS-QP1000EX 四重極型質量分析計)は、シリコーンOV-17ガラスカラム(長さ：2 m)を用い、カラムオープン温度190°C、キャリアガス(He)流速30 ml・min⁻¹の条件で分析した.

図3-10にGC-MSの全イオンクロマトグラフを示す. 今回の実験では、マススペクトルを得るためのイオン化過程には70 eVの電子衝撃法を用いた. 保持時間5分のピークがテレフタル酸ジエチルの信号で、このピークの前後に検出された信号がアブレーションにおける反応物である. テレフタル酸ジエチルの信号強度に比べて、これらの反応物の信号強度は弱いために、検出器の感度を上げて測定している. このため、図3-10では、矢印で示している感度切り換え時に偽のピークがあらわれている. また、保持時間3分から20分までブロードに信号が観測されている.

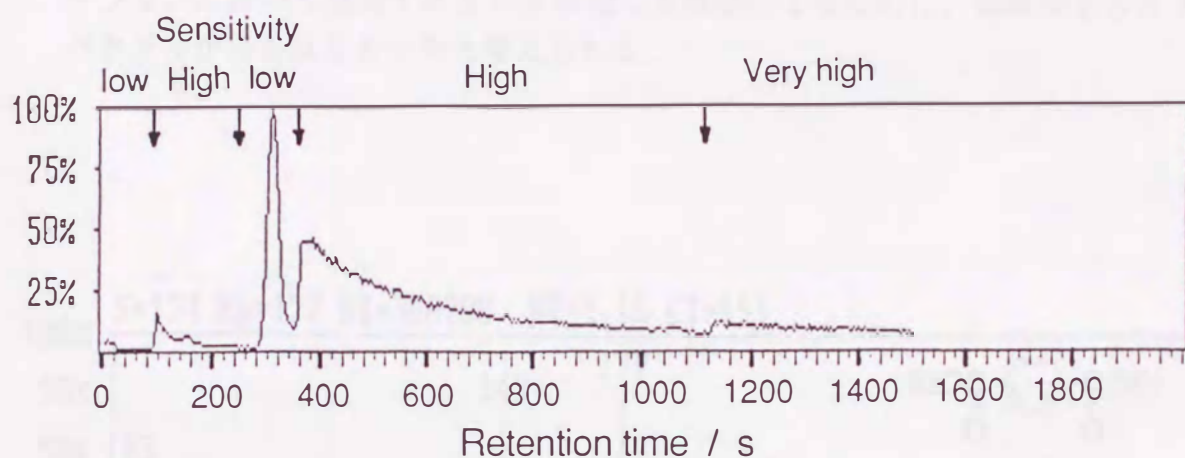
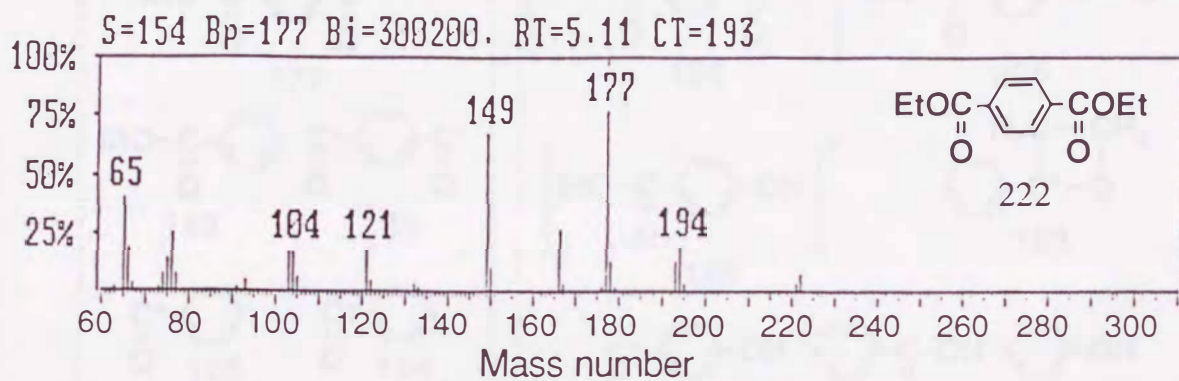


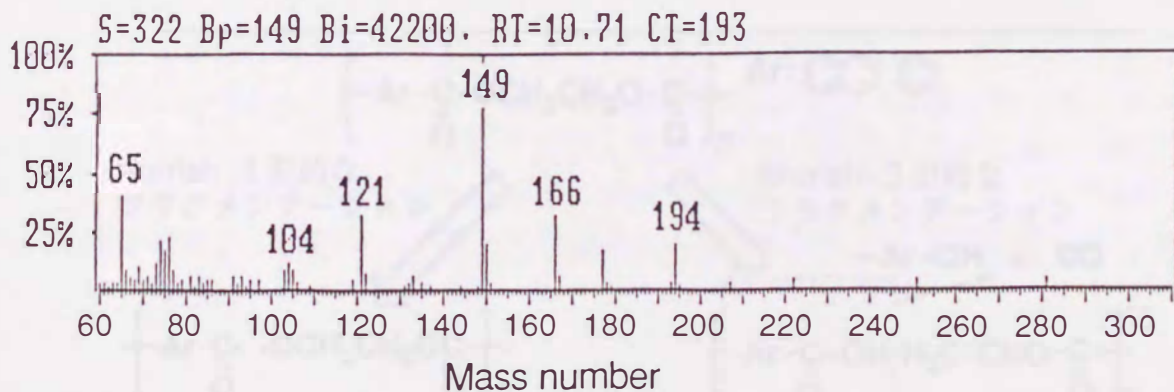
図3-10 テレフタル酸ジエチル結晶のアブレーションで発生したフラグメントのGC-MS分析で得られた全イオンクロマトグラフ（矢印部分で検出器の感度を変えている）。

図3-11に保持時間5分と11分に観測されたマススペクトルを示す。保持時間11分におけるマススペクトルは、複数の成分からの混合スペクトルである可能性が大きい。テレフタル酸ジエチルの分子量は222であるので、図3-11(b)ではモノマーよりも高分子量側に2つのピークが251および281に観測されている。感度を大きくした他の保持時間においても高分子量の様々なピークが観測されたが、なかでも251と281のピークは比較安定に再現性よく観測された。そこで、モノマーよりも低分子量側に観測されているフラグメントの分子量を参考に化学構造を推定した結果を図3-12に示す。試料は芳香族ケトンであるので、代表的なカルボニル基の光反応過程であるNorrish-I型反応（カルボニル基の炭素と α 位の炭素との開裂反応）およびNorrish-II型反応（カルボニル基の γ 位の水素がカルボニル基の酸素に転移する反応）に基づいてフラグメンテーションを考えると、図3-11(a)のフラグメントパターンをうまく説明できる。今回用いた質量分析は、電子衝撃法によるイオン化過程によってフラグメンテーションが起きているので、光化学分解過程とは本質的に機構が異なるが、Norrish-I型反応に相当するものとしてMcLafferty転移反応があることから機構の類似性が指摘される。したがって、図3-12のフラグメントはアブレーションの機構を考える上で参考になると考えられる。194と57の和は251であり、177と104の和は281であるので、高分子量フラグメントの生成には中間体同士の反応が起きていることが推定される。251や281のピークが親イオンの信号であるか否かは不明であるが、以上のことから図3-12の下段に示すような分解機構でアブ

レーションの初期過程が起きていると推定される [5] . このように、アブレーションにおいて生成するラジカル種は多種類になるために、明瞭な ESR スペクトルが得られなかったと考えられる。



(a)



(b)

図3-11 テレフタル酸ジエチル結晶をアブレーションしたときに発生したフラグメントのGC-MS分析で得られたマススペクトル；(a) 保持時間5分におけるマススペクトル(テレフタル酸ジエチルのピーク)、(b) 保持時間11分におけるマススペクトル。

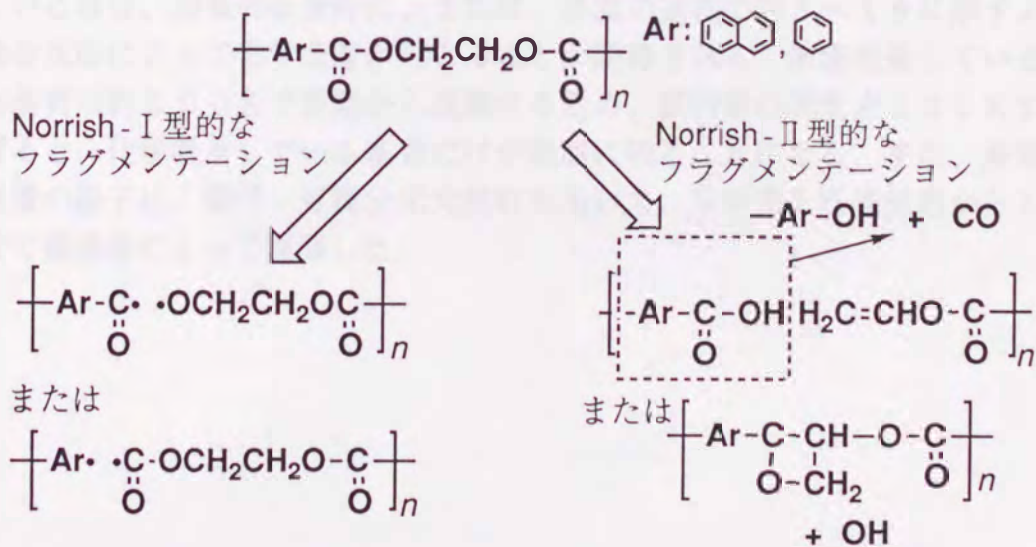
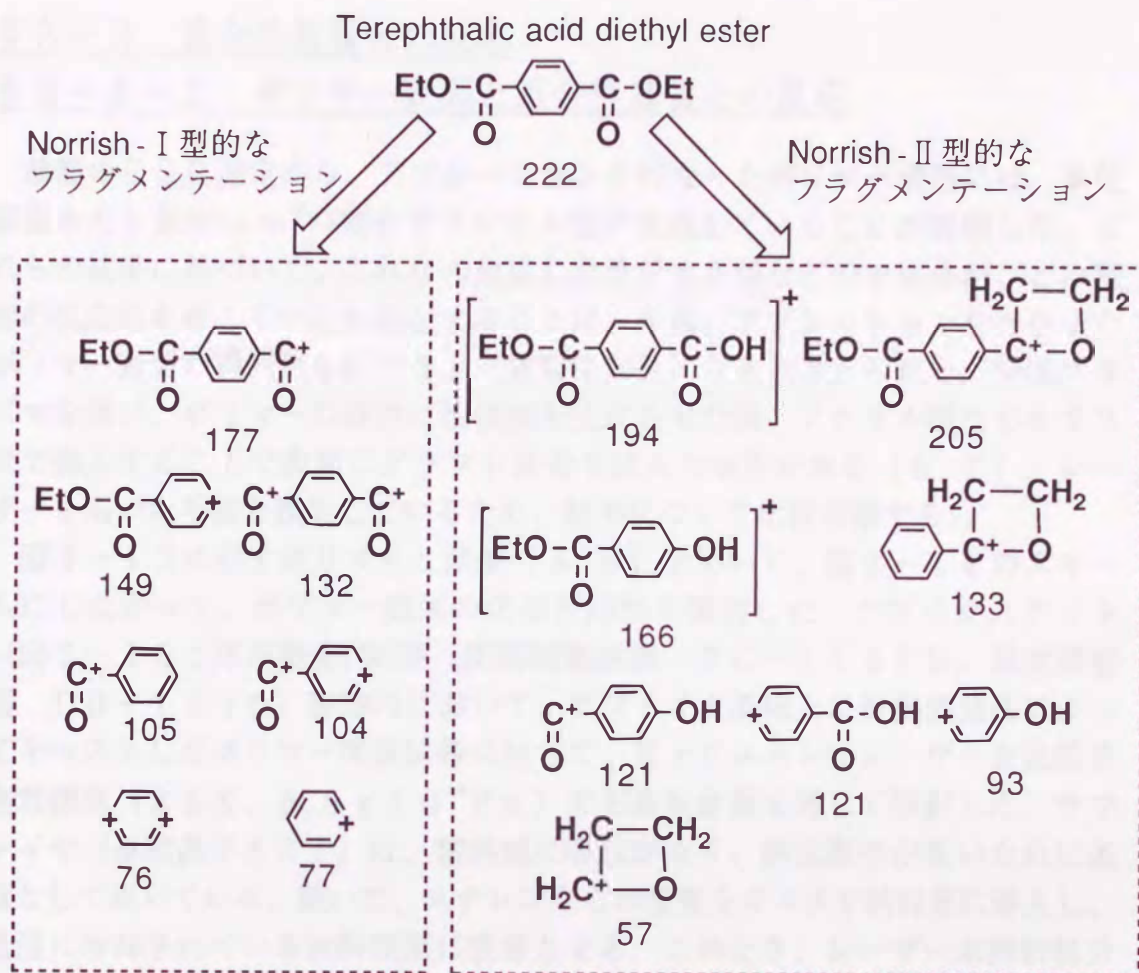


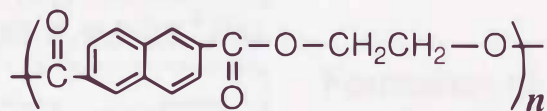
図3-12 テレフタル酸ジエチルのアブレーションにおいて生成するフラグメントのGC-MS分析結果、および、PENやPETなどの芳香族ポリエステル類のポリマーアブレーションで推定される分解機構。

§ 3-3 重合性基質との反応

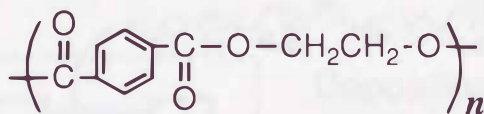
§ 3-3-1 ポリマー表面と重合性基質との反応

前節のESR測定から、アブレーションを行なったポリマー表面には、単位面積あたり数個 $\cdot\text{nm}^2$ の割合でラジカル種が生成していることが判明した。これらの結果に基づいて、これらの生成したラジカル種などの中間体が、どの程度の反応性を有しているか検討することは、今後、アブレーションを行なったポリマー表面の機能化を行なう上で重要な知見になると考えられる。低温プラズマを用い、ポリマーの表面に活性種を生成させた後、アクリル酸などをガス状で導入することで表面にグラフト重合を試みた報告がある[6, 7]。レーザーを用いた手法と類似しているため、結果について比較考察する。

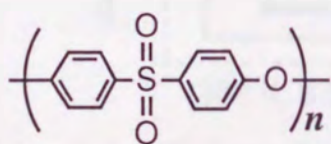
図3-13に示すポリマーと試薬[8, 9]を用いて、図3-14のスキームにしたがって、ポリマー表面の化学反応性を検討した。クライオスタット(図3-15; 東洋酸素(株)製 反応制御装置 TC-115FB、温度調整器 DB-1250)容器内において、サファイヤ基板上に溶媒蒸発法によってキャストしたポリマー薄膜試料に対して、KrFエキシマレーザーを低温真空雰囲気(85K、 $6.5 \times 10^{-4}\text{Pa}$)で石英製窓板を通して照射した。サファイヤ(単結晶アルミナ)は、紫外域に吸収がなく、熱伝導性が良いために基板として用いている。続いて、スチレンなどの基質をガス状で試料室に導入し、低温に冷却されている試料表面に吸着させる。このとき、レーザー未照射部分では基質は単に物理吸着するだけであるが、レーザー照射部分で活性種が生成している場合、基質の吸着時に、または、昇温の過程で図3-16に示すような重合反応によって化学吸着が起こることが期待される。物理吸着している未反応基質は約200Kで表面から脱離するため、試料室の温度を300Kまで上げると、化学吸着している基質だけが表面に残ることになる。また、基質の吸脱着の様子は、紫外-可視分光光度計を用いて、分析光を石英性窓から入射させて透過法によって観測した。



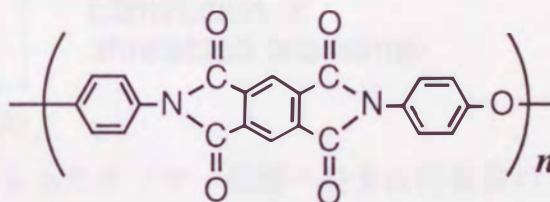
Poly(ethylene naphthalate) (PEN)
 $T_g = 113^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 267^\circ\text{C}$



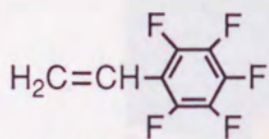
Poly(ethylene terephthalate) (PET)
 $T_g = 69^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 256^\circ\text{C}$



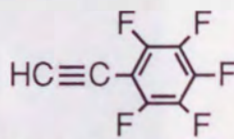
Polyethersulfone (PES)
 $T_g = 230^\circ\text{C}$



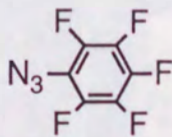
Polyimide (PI)
 $T_g > 300^\circ\text{C}$



Pentafluorostyrene



Pentafluorophenylacetylene



Pentafluorophenylazide

図3-13 実験に用いたポリマーと重合性基質の化学構造；
 T_g ：ガラス転移温度、 T_m ：融点。

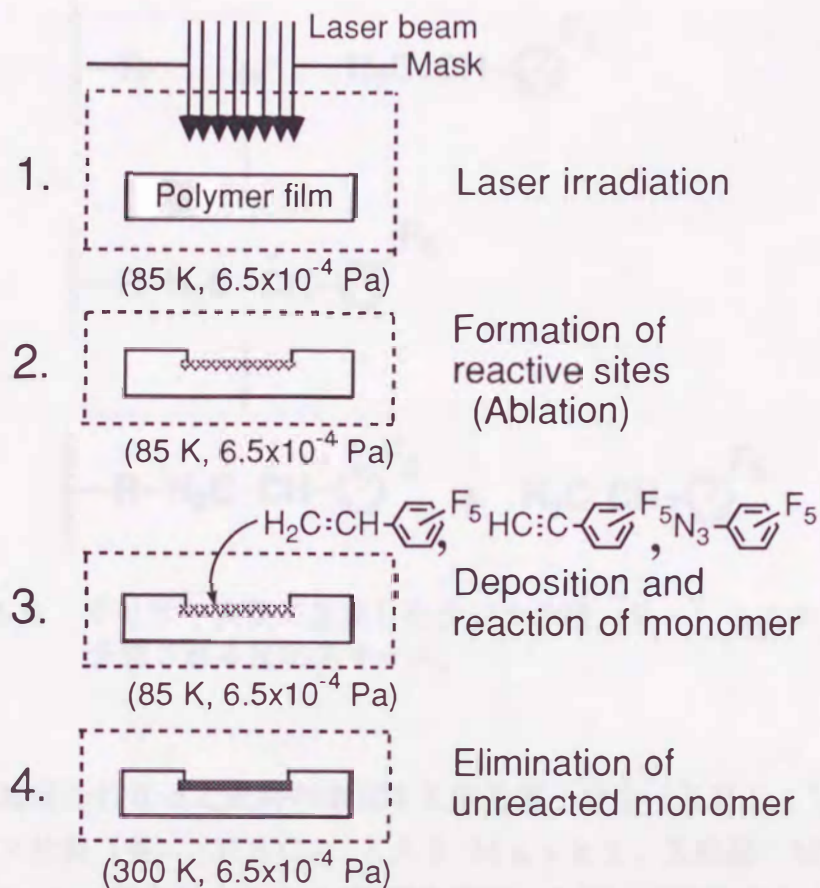


図3-14 アブレーションを行なったポリマー表面への重合性基質の固定化反応のスキーム。

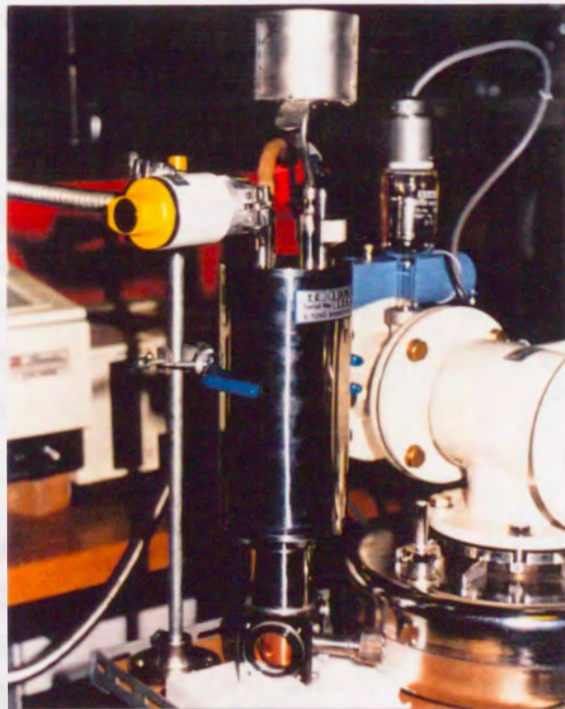


図3-15 レーザー反応用クライオスタット (低温反応装置)。

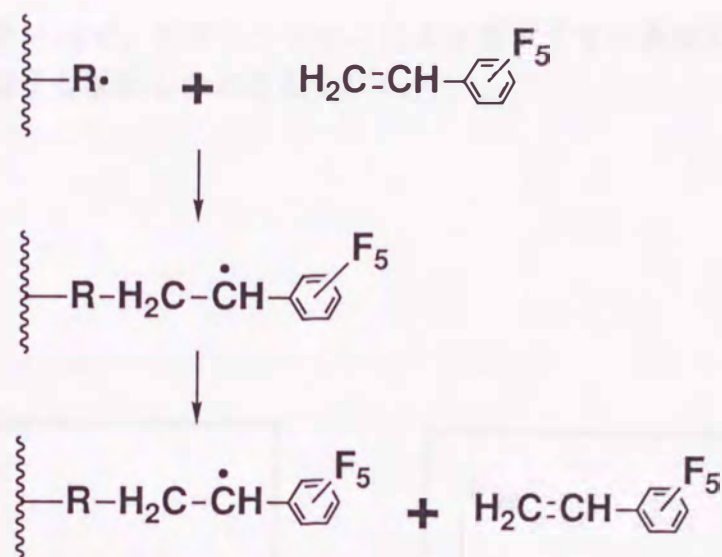


図3-16 ポリマー表面に生成したラジカル種 (R·) とスチレンの予想される反応スキーム.

これらの処理を行なった試料の表面をX線光電子分光 (XPS; VGサイエンティフィック社製 (英) ESCA LAB Mark 2、X線源: Mg-K α 線 (15kV-20mA)、検出器: 180°静電半球形) を用いて測定すると、基質の固定化の有無が明確になる。これは、ポリマー試料は炭素、酸素、水素、窒素、または、硫黄から構成されているので、XPSでは水素を除いた各元素のピークが内殻電子の結合エネルギーに対応して各々観測されるためである。また、XPSに使用されるX線は、1 μm 程度の深さまで試料に透過し光電子を放出させるが、試料表面から脱出できる光電子は約10nmの深さまでの領域に限られるため、XPS測定から表面層の化学分析を行なうことができる [6]。一方、重合性基質には炭素や水素以外にフッ素を含むために、XPSでのフッ素のピークの検出が固定化反応の確認になる。フッ素は、炭素に比べてXPS感度が4~5倍大きく [7]、また、今回実験に用いたスチレンは基質1分子に5つのフッ素を含むために高感度に固定化量を測定することが可能である。

図3-17にPENフィルムにKrFエキシマレーザーを照射し、ペンタフルオロスチレン (1) を重合性基質として用いたときのXPSスペクトルを示す。図3-17 (a) は、レーザー照射を行なったのみの表面のXPSスペクトルで、炭素 (C1s) と酸素 (O1s) のピークが観測される。さらに、スチレン (1) の処理を図3-14の実験スキームにしたがって行なうと、図3-17 (b) のように表面にはフッ素 (F1s) のピークが新たに観測され、固定化反応が起きていることが判明した。また、レーザー未照射領域にはフッ素のピークは観測されなかった。本実験では基質を低温吸着させた後には紫外

光を再照射しないので、アブレーションによってポリマー表面に生成した活性サイトが基質分子と反応したと考えられる。

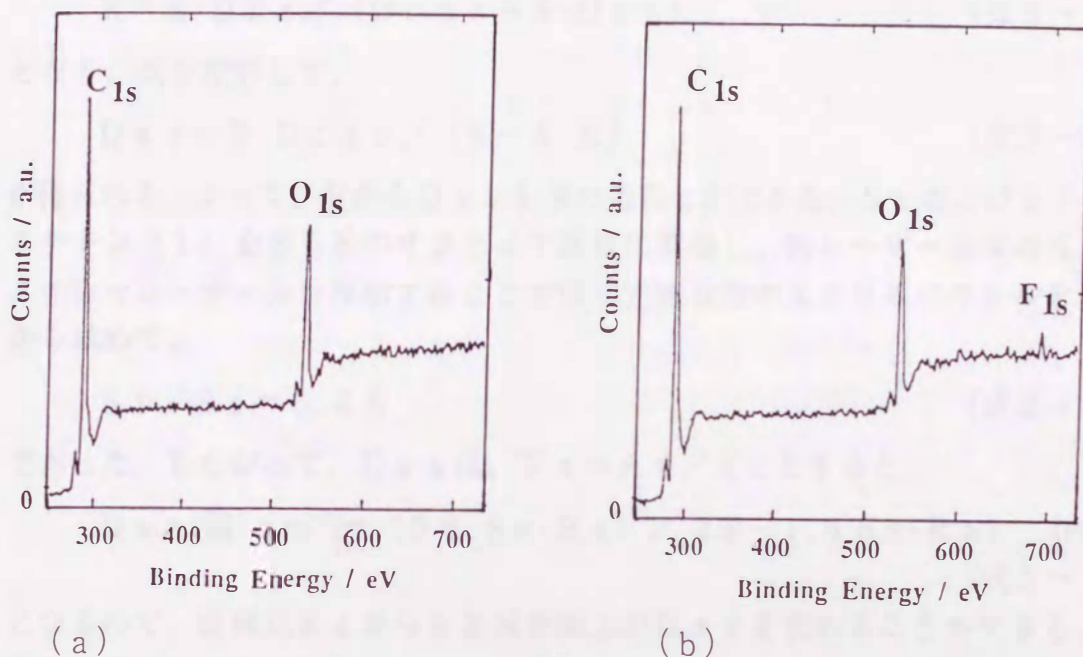


図3-17 アブレーションを行なったPENフィルムのXPSスペクトル；
 (a) KrFエキシマレーザー照射直後、(b) ペンタフルオロスチレン
 処理後；KrFエキシマレーザー照射 ($150 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、15パルス)。

XPSスペクトルの各ピーク面積は、測定領域に存在する原子数に比例して増加するために、ピーク面積の大きさから原子数の定量化を見積ることができる。C 1sとF 1sのXPSスペクトルにおける感度を各々、 S_c 、 S_f 、ピーク面積を A_c 、 A_f とし、また、XPSで測定されている単位面積あたりのフッ素原子の数を D_{fs} 、炭素原子の数を D_{cs} とすると、炭素とフッ素の個数比 R は、

$$R = D_{fs} / D_{cs} = (A_f / S_f) / (A_c / S_c) \quad (\text{式3-1})$$

となる。また、PENフィルムの比重は1.5、PENのモノマーユニットの分子量 M_m は $239 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、モノマーユニットに含まれる炭素数 N_{cn} は14個であるから、単位体積中に含まれる炭素の数 D_{cv} は $52.92 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-3}$ となる。XPSの分析深さを10 nmと仮定すると、 D_{cs} は、重合性基質によ

る処理前の段階で $D_{c s o} = 529 \text{ 個} \cdot \text{nm}^2$ となる。スチレン (1) の単位面積あたりの固定化量を $D_{s s}$ ($\text{個} \cdot \text{nm}^2$) とすると、スチレン (1) は炭素 8 個、フッ素 5 個から構成されているから、

$$D_{c s} = D_{c s o} + 8 \cdot D_{s s} \quad (\text{式 3-2})$$

$$D_{f s} = 5 \cdot D_{s s} \quad (\text{式 3-3})$$

となる。このとき、ポリマー表面への基質の固定化量は少ないことから、試料の分析領域は固定化処理前後で変化しないと仮定した。したがって、

$$R = 5 \cdot D_{s s} / (D_{c s o} + 8 \cdot D_{s s}) \quad (\text{式 3-4})$$

となり、式を変形して、

$$D_{s s} = R \cdot D_{c s o} / (5 - 8 \cdot R) \quad (\text{式 3-5})$$

が得られる。よって、 R から $D_{s s}$ を求めることができる。 S_c および S_f は、スチレン (1) を 85 K のサファイヤ基板に蒸着し、低レーザー強度の KrF エキシマレーザー光を照射することで得た光重合膜の XPS スペクトルを測定から求めて、

$$S_f / S_c = 5.46 \quad (\text{式 3-6})$$

であった。したがって、 $D_{s s}$ は、 $R_a = A_f / A_c$ とすると、

$$D_{s s} (\text{個} \cdot \text{nm}^2) = (96.89 \cdot R_a) / (5 - 1.465 \cdot R_a) \quad [\text{PEN}] \quad (\text{式 3-7})$$

となるので、面積比 R_a から PEN 表面上の $D_{s s}$ を求めることができる。図 3-17 (b) のスチレン (1) の場合では、約 $1.4 \text{ 個} \cdot \text{nm}^2$ の割合で固定化されていることが式 3-7 から判明した。§ 4-2-1 節の ESR 測定から、 $140 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2$ の KrF エキシマレーザーを照射した場合には、 $4.5 \text{ 個} \cdot \text{nm}^2$ の密度でラジカルが生成しているため、スチレン (1) の表面固定化は、レーザー照射時に生成したフリーラジカルがビニル基などの重合性官能基を攻撃し、炭素ラジカルなどの中間体を經由して固定化が起こる、ラジカル機構で進行していると推定される。

上記の固定化量算出の過程における問題点は、XPS の分析深さを 10 nm としたところと $C_{1s} : F_{1s}$ の相対感度値にある。前者においてはその理由として、第一に光電子の平均自由行程 λ は試料の組成や密度などに依存して変化するために一義的に決めることはできないこと、第二に光電子は表面からバルク側に向かってラプラス分布則に従って放出されるので、表面からの深さが異なると、検出される光電子の数も異なってしまうことである。例えば、全シグナル強度の 65、87、95% が、層の厚さ λ 、 2λ 、 3λ の領域から放出されているため、シグナル強度に対する寄与は表面に近いほど大きいことにな

る。Robertsらの研究からPENフィルムの λ を推定すると[6]、C1sでは $\lambda_c=2.3\text{ nm}$ で、F1sでは $\lambda_f=1.7\text{ nm}$ となる。しかし、脂肪酸の二分子膜では $\lambda_c=10\text{ nm}$ と報告されているので、今回はXPSの分析深さを炭素、フッ素ともに 10 nm と仮定し、以下の実験でもこの値を用いた。仮にXPSの分析深さを 5 nm とすると、固定化量は 10 nm の時と比べて半分になる。また、C1s:F1sの相対感度については、文献7では $S_f/S_c=4.87$ と記載されているので、今回用いた値ではスチレン(1)の固定化量は、若干低く見積られている。

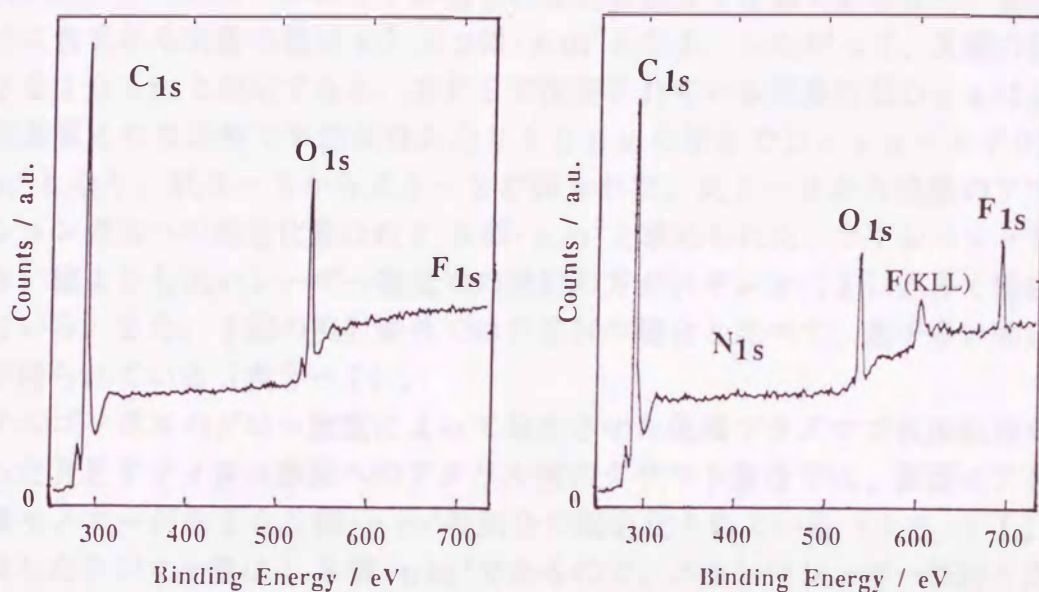
レーザー照射時の試料温度を 300 K に変えて、同様の処理を行なうと、処理後の試料表面からはフッ素のピークが観測されず、測定系の感度から判断して $0.1\text{ 個}\cdot\text{nm}^2$ 以下の固定化量であることがわかった。試料室温度が 300 K であるので、スチレン(1)の反応は飽和蒸気圧(約 400 Pa (3 Torr))下のガス状態での反応になり、固定化反応は低温反応場の時とは異なる固-気反応になる。したがって、低温条件と室温条件では厳密な比較はできないが、低温場の方が中間体を数多く残すのに適した環境であることから、低温場での高い固定化量が説明できる。しかし、ESR試料管の封管状態では室温においてもラジカル種は安定に存在するため、固定化反応の温度依存性の結果は一見矛盾している。これは、固定化反応を検討している装置には光学窓や真空ポンプとの接続にOリングを用いているため、反応容器内に大気がリークすることが原因と考えられる。真空ラインは拡散ポンプと油回転ポンプをダンデムに接続することにより高い排気量を持たせているため、平衡状態として 10^{-3} Pa の真空度を達成しているが、反応容器内部に常にフレッシュな大気が混入するためにラジカル種が失活していると予想される。Oリングのコックで真空状態を保持するESR管を用い、PENフィルムのラジカル種を測定すると、封管状態よりも小さな強度のスペクトルになることから、仮説は支持される。

KrFエキシマレーザーの強度をアブレーションのしきい値以下に設定し、低温場においてレーザー照射を行った場合、スチレン(1)の固定化反応が起こることがXPS測定から判明した。レーザー強度 $10\text{ mJ}\cdot\text{cm}^2$ で50パルス照射した時、表面固定化量はC1sとF1sの面積比から式3-7を用いて、 $2.9\text{ 個}\cdot\text{nm}^2$ と求められた。ESR測定からはDPPH換算で $0.2\text{ 個}\cdot\text{nm}^2$ の割合でラジカルが生成しているので、表面でグラフト重合が起きていることが示唆される。スチレン(1)の固定化量のレーザー照射条件依存性を表にまとめると、表3-4のようになる。

表3-4 PEN表面におけるスチレン(1)の固定化.

レーザー照射条件	XPSから求めた固定化量
KrFエキシマレーザー、85K 150mJ·cm ⁻² 、15パルス	1.4個·nm ⁻²
KrFエキシマレーザー、300K 150mJ·cm ⁻² 、25パルス	0.1個·nm ⁻² 以下
KrFエキシマレーザー、85K 10mJ·cm ⁻² 、50パルス	2.9個·nm ⁻²

重合性基質をペンタフルオロフェニルアセチレン(2)やペンタフルオロフェニルアジド(3)に代えた場合にも、固定化反応は観測された(図3-18)。アブレーションを行った表面には、不飽和結合やアジド基を持つ重合性基質を固定化するだけの化学反応性あることが今回の検討から明らかになった。アジド基(-N₃)もフリーラジカルと反応し[12]、脱窒素のあと表面に固定化すると考えられる。表4-5および表4-6に照射条件依存性を示す。固定化量は各々の基質によって異なるが、固定化反応には低温場が効果的であることがわかった。アブレーション表面への各基質の固定化量の違いは、基質の形状がほぼ類似していることから、化学的な性質の違いに起因すると考えられ、つまり、ポリマー表面に生成した多様なラジカル種との基質の反応性に依存していると考えられる。現時点では、固定化機構に明確でない点があるが、この固定化反応は基質の分子層数層分の吸着量でも発現するため、本手法は表面修飾法だけでなく、高分子膜上に多層薄膜構造を作製にも有用である。



(a) (b)
 図3-18 アブレーションを行なったPENフィルムのXPSスペクトル；
 (a) ペンタフルオロフェニルアセチレン処理後、(b) ペンタフルオロフェ
 ニルアジド処理後；KrFエキシマレーザー照射 ($140\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、10パ
 ルス)。

表3-5 PEN表面におけるアセチレン(2)の固定化。

レーザー照射条件	XPSから求めた固定化量
KrFエキシマレーザー、85 K $130\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、15パルス	$0.6\text{ 個}\cdot\text{nm}^{-2}$
KrFエキシマレーザー、85 K $10\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、50パルス	$2.6\text{ 個}\cdot\text{nm}^{-2}$

表3-6 PEN表面におけるアジド(3)の固定化。

レーザー照射条件	XPSから求めた固定化量
KrFエキシマレーザー、85 K $150\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、25パルス	$5.3\text{ 個}\cdot\text{nm}^{-2}$
KrFエキシマレーザー、300 K $150\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、25パルス	$0.1\text{ 個}\cdot\text{nm}^{-2}$ 以下
KrFエキシマレーザー、85 K $10\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、50パルス	$3.1\text{ 個}\cdot\text{nm}^{-2}$

また、ポリマー試料をPETキャストフィルムに変えた場合でも、スチレン(1)は固定化された。PENフィルムの場合と同様に固定化量を求めると、PETフィルムの比重は1.5、PETのモノマーユニットの分子量は192 g·mol⁻¹、モノマーユニットに含まれる炭素数は10個であるから、単位体積中に含まれる炭素の数は47.03個·nm³となる。したがって、X線の侵入深さを10 nmと仮定すると、XPSで測定されている炭素の数Dcsは、重合性基質との反応前で単位面積あたり10 nmの深さでDcs₀ = 470個·nm²となり、式3-5から式3-8が得られた。式3-8から低温のアブレーション表面への固定化量は約2.3個·nm²と求められた。アブレーションのしきい値よりも低いレーザー強度での照射の方がスチレン(1)が多く固定化している。また、下記の照射条件ではPENの場合と比べて、若干多い固定化量が得られている(表3-7)。

アルゴンガスのグロー放電によって発生させた低温プラズマで表面処理を行なったPETフィルム表面へのアクリル酸のグラフト重合では、表面にアクリル酸モノマーが約300個·nm²の割合で固定化されている[10, 11]。生成したラジカル量は1.8個·nm²であるので、エキシマレーザー照射と比較してラジカル生成量にそれほど大差はない。したがって、アブレーション法と低温プラズマ法を比較すると、用いた重合性基質の反応性は異なっているが、ポリマー表面の環境や化学活性は大きく異なっていると考えられる。

$$D_{cs}(\text{個}\cdot\text{nm}^2) = (86.08 \cdot R_a) / (5 - 1.465 \cdot R_a) \quad [\text{PET}]$$

(式3-8)

表3-7 PET表面におけるスチレン(1)の固定化。

レーザー照射条件	XPSから求めた固定化量
KrFエキシマレーザー、85K 150 mJ·cm ² 、25パルス	2.3 個·nm ²
KrFエキシマレーザー、85K 10 mJ·cm ² 、50パルス	3.6 個·nm ²

さらに、ポリマー試料をPESフィルムに変えた場合でも、スチレン(1)は固定化された。PESフィルムの比重は1.5、PESのモノマーユニットの分子量は $232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、モノマーユニットに含まれる炭素数は12個であるから、X線の侵入深さを10 nmと仮定すると、XPSで測定されている炭素の数 D_{Cs} は重合性基質の処理前で単位面積あたり $D_{Cs0} = 467 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ となって、式3-9から低温でアブレーションを行なったのPES表面への固定化量は約 $0.46 \text{ 個} \cdot \text{nm}^{-2}$ と求められた(表3-8)。PENの場合と比べて固定化量が少なかった。

$$D_{Cs} (\text{個} \cdot \text{nm}^{-2}) = (85.53 \cdot R_a) / (5 - 1.465 \cdot R_a) \quad [\text{PES}]$$

(式3-9)

表3-8 PES表面におけるスチレン(1)の固定化。

レーザー照射条件	XPSから求めた固定化量
KrFエキシマレーザー、85 K 150 mJ·cm ² 、10パルス	0.46 個·nm ²
KrFエキシマレーザー、85 K 10 mJ·cm ² 、50パルス	2.5 個·nm ²

以上の結果から3種類の芳香族ポリマーに対して、スチレン(1)などの重合性基質は、低温でKrFエキシマレーザーによってアブレーションされた表面に数個·nm²の割合で固定化されることが判明した。低温プラズマ法によるグラフト重合に比べて、固定化量が少ないため、グラフト的な機構で固定化が起こっているかどうか不明である。今回の検討では固定化量は少なかったが、表面に目的の基質の重合膜を作製したい場合、基質を蒸着した後にさらに紫外レーザーを照射すれば基質は光重合によって固定化されるため、目的に応じてレーザー照射の方法を選択することによって固定化量や薄膜の厚みを制御することができる。

§ 3-3-2 フラグメント堆積基板と重合性基質との反応

§ 3-2-3 節の検討から、フラグメントを堆積させた固体基板にもラジカル種が存在することが、E S R測定から判明している。したがって、この堆積表面にも化学反応性があるかどうか検討するために、前節で用いた重合性基質を使用して同様の実験を行なった。装置の制約上、固体基板の温度を低温化することができず、温度300 Kにおいて 4×10^{-3} Paの雰囲気中で石英板上にフラグメントの堆積させた。引き続き基質を飽和蒸気圧まで導入し（スチレン(1)では約400 Pa）、少なくとも15分間以上放置し、反応を行なった（図3-19）。表4-9にXPSから求めた固定化量を示す。このとき、フラグメント堆積薄膜の化学組成は、アブレーションされる前のポリマーの化学組成と同一であると仮定した。300 Kにおける固-気反応にも関わらず、3種類の基質ともに堆積表面に固定化された。レーザー照射パルス数が基質によって各々異なっているが、今回の実験条件では、フラグメントを十分に堆積させているので、照射パルス数が固定化量に与える影響は少ないと考える。これは、XPSは表層10 nmまでの分析しか行なわないために、アセチレン(2)の場合でも下地基板の石英からの信号は観測されなかったことから確認した。スチレン(1)やアセチレン(2)では、フラグメント堆積基板の方がアブレーション表面に比べて多くの基質が固定化されている。これは、アブレーション表面は過渡的な高温状態になるためにラジカル種が失活しやすい環境になるが、フラグメントを堆積させている基板表面はそれほど高温にならないために、熱による失活が少なく固定化量が上がったと考えられる。

表3-9 フラグメント堆積基板^a表面への重合性基質の固定化。

重合性基質	XPSから求めた固定化量
ペンタフルオロスチレン(1) ^b	5.8個・nm ⁻²
ペンタフルオロフェニルアセチレン(2) ^c	1.9個・nm ⁻²
ペンタフルオロフェニルアジド(3) ^d	3.2個・nm ⁻²

^a 堆積基板：石英板を使用した。

^b 照射条件：KrFエキシマレーザー、150 mJ・cm⁻²、100パルス。

^c 照射条件：KrFエキシマレーザー、130 mJ・cm⁻²、25パルス。

^d 照射条件：KrFエキシマレーザー、150 mJ・cm⁻²、50パルス。

さらに、ポリマー試料を変えると表3-10のような結果が得られた。3種類の芳香族ポリマーにおいて数個・ nm^2 の割合で固定化される。したがって、固体基板上に堆積したフラグメント薄膜においても高い化学反応性があることが明らかになった。

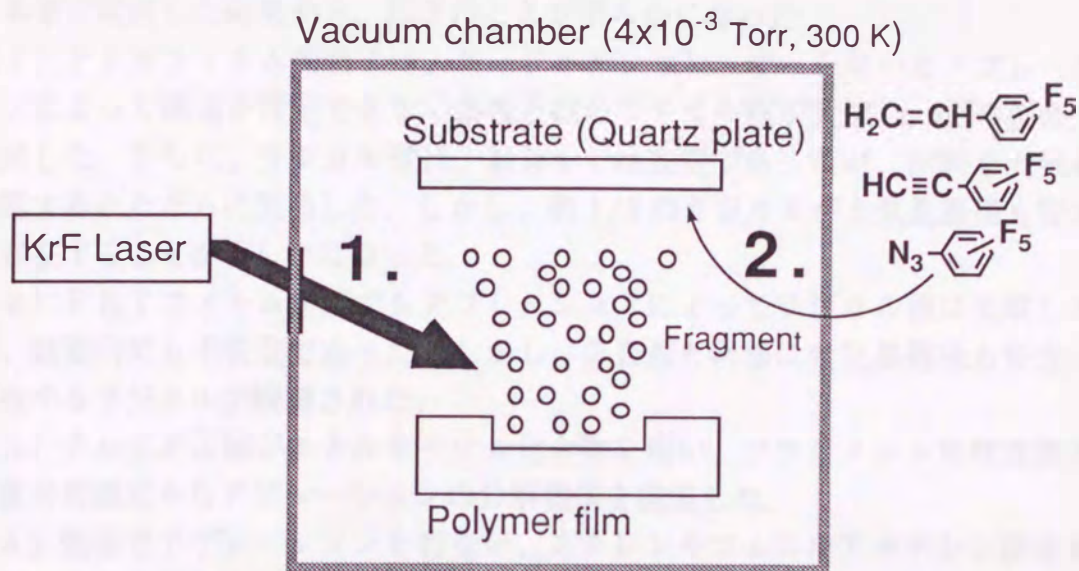


図3-19 フラグメント堆積基板への重合性基質の固定化。

表3-10 各ポリマーからのフラグメント堆積基板^a表面へのスチレン(1)の固定化。

ポリマー種	XPSから求めた固定化量
ポリエチレンテレフタレート ^b	1.2 個・ nm^2
ポリエーテルスルホン ^b	2.7 個・ nm^2
ポリイミド ^b	4.5 個・ nm^2

^a 堆積基板：アルミ箔。

^b 照射条件：KrFエキシマレーザー、 $80 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、50パルス。

§ 3-4 結語

本章では、PENフィルムなどの芳香族ポリマーのエキシマレーザーを用いたアブレーションにおいて生成したラジカル種に関して、ESR測定やスチレンなどの表面固定化反応を検討した。

本章で検討した結果から、以下のことが明らかになった。

(1) PENフィルム表面には、KrFエキシマレーザーを用いたアブレーションによって構造が特定できない多種多様のラジカル種が数個 $\cdot\text{nm}^2$ の割合で生成した。さらに、ラジカル種は、封管中では安定であったが、試料を大気に暴露するとただちに失活した。しかし、約1/3のラジカルが大気暴露後も安定に存在することが明らかになった。

(2) PETフィルム表面でもアブレーションによってラジカル種は生成したが、封管内でも不安定であった。しかし、PENと同様に大気暴露後も安定に存在するラジカルが観測された。

(3) テレフタル酸ジエチルをモデル化合物を用い、フラグメント堆積薄膜の質量分析測定からアブレーションの分解機構を推定した。

(4) 低温でアブレーションを行ない、スチレンやフェニルアセチレン誘導体などの重合性基質を試料室へガス導入すると、アブレーションされたポリマー表面にこれらの基質が固定化されることが判明した。表面固定化量は、レーザーの照射条件やポリマーの化学構造に依存するものの、数個 $\cdot\text{nm}^2$ の割合であることが、X線光電子分光法の測定から判明した。したがって、基質の固定化反応は、ラジカル機構で進行していると考えられる。

(5) 真空中でフラグメントを堆積させた固体基板上においてもラジカル種は生成しており、重合性基質を固定化できる性質があることが明らかになった。フラグメントを堆積させて薄膜を作製する方法は、有機多層膜を作製する手法として関心が持たれている。今回の実験で見いだされたラジカル種による固定化反応は、フラグメントの堆積過程における再重合反応を強く示唆するもので、多層膜作製の上での重要な知見を与えるものである。

参考文献

- [1] (a) M. Kuzuya, H. Ito, S. Kondo, N. Noda, and A. Noguchi, *Macromolecules*, **24**, 6612(1991).
(b) M. Kuzuya, A. Noguchi, M. Ishikawa, A. Koide, K. Sawada, A. Ito, and N. Noda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2398(1991).
- [2] 平井利昌監修、"エンジニアリングプラスチック(第2版)"、プラスチック・エイジ、p.111(1987).
- [3] S.G.Hansen and T.E.Robitaille, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 81(1988).
- [4] R.Srinivasan, B.Braren, D.E.Seeger, and R.W.Dreyfus, *Macromolecules*, **19**, 916(1986).
- [5] S.Lazare and R.Srinivasan, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2124(1986).
- [6] 筏義人編、"高分子の表面の基礎と応用(上巻)"、化学同人、第4章E S C A表面分析、p.69(1989).
- [7] G.E.Muilenberg ed., "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin-Elmer Co., p.188(1979).
- [8] 重合性基質について
a. ペンタフルオロスチレン
東京化成製の試薬を蒸留して用いた。
b. ペンタフルオロフェニルアセチレン
東京化成製ペンタフルオロスチレン(1) 3.00 g (15.5 mmol) を *n*-ヘキサン 100 ml に溶かし、臭素 2.7 g (17 mmol) を室温にて滴下し、1.5 時間攪拌後、溶媒を留去することで臭素付加体 1-ペンタフルオロフェニル-1,2-ジプロモエタン(2) 5.34 g (15.1 mmol) を得た。¹H-NMR ($\delta = 5.45$ (q, α -H), $\delta = 4.1$ (m, β -H₂) in CDCl₃)。臭素付加体(2) 4.0 g (11.3 mmol) を *t*-ブチルアルコール 20 ml に溶解後、カリウム-*t*-ブトキシド 2.8 g (25 mmol) の *t*-ブチルアルコール 100 ml 溶液に乾燥管を付けて滴下した。数時間攪拌後、水に反応溶液を投入し、ジエチルエーテルにて抽出した。抽出液から溶媒を留去後、真空蒸留によって精製し、無色透明な液体ペンタフルオロフェニルアセチレン(3) 1.1 g (5.3 mmol) を得た。¹H-NMR ($\delta = 3.35$ (s, β -H) in CDCl₃)、IR (2105 cm⁻¹炭素三重結合)、GC-MS (M=192)。
c. ペンタフルオロフェニルアジド
文献[9]記載の方法で合成した。
東京化成製ペンタフルオロフェニルヒドラジン(1) 1.50 g (7.57 mmol) を 5 N 塩酸 25 ml とジメチルエーテル 5 ml 混合溶媒に溶かし、氷浴で冷却した。3 ml の水に溶かした亜硝酸ナトリウム 0.56 g (mmol) 水溶液を滴下した。約 1 時間攪拌後、エーテル層を抽出し、真空蒸留によって生成物を精製した。無色透明な液体ペンタフルオロフェニルアジド(2) 0.5 g (2.4 mmol) を得た。IR (2150 cm⁻¹アジド基)。
- [9] J.M.Birchall, R.N.Haszeldine, and A.R.Parkinson, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4966.
- [10] 朴東旭、宇山良公、筏義人、高分子論文集、49, 401(1992).
- [11] A.Bradley, *Chemtech*, 507(1973).
- [12] J.E.Leffler and H.H.Gibson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4117 (1968).

第4章

ポリマーアブレーションにおけるイオン種の生成

§4-1 緒言

前章では、ポリマーアブレーションによって生成するラジカル種の挙動について検討したが、本章ではイオン種の挙動について表面電位計やファラデーカップを用いた測定を試み、応用例としてアブレーションを行なったポリマー表面への位置選択的な無電解めっき（化学めっき）を検討した。

有機化合物の第一イオン化エネルギーは、一般に約8 eV以上の真空紫外領域にあるため、光子のエネルギーが6～3 eV程度の紫外光励起では、一光子吸収過程だけでは有機化合物のイオン種は生成しないとされている。しかし、パワー密度の大きい高強度のパルス紫外レーザー光を照射すると、一光子吸収過程だけでなく二光子吸収ないし三光子吸収などの多光子吸収過程が起こり、この多光子吸収過程によってイオン種が生成することが、パルス分子線などを用いた気相の光化学反応などによって調べられている[1]。エキシマレーザーを用いたポリマーアブレーションにおいても高強度のパルス紫外光を照射しているため、イオン種が生成することが期待される。アブレーション時にポリマーフィルム表面から放出されるフラグメントには若干量の低分子のイオン種も含まれていることが、ポストイオン化工程を行わない質量分析測定[2]やレーザー誘起蛍光測定[3]によって報告されている。また、レーザー照射表面の周囲に電極をおき、高電圧を印加することによってイオン性フラグメントを捕収した報告もある[4]。しかし、イオン性フラグメントに関する報告は何報かあるものの、アブレーションされたポリマー表面のイオン種の挙動については、報告がなく未検討の課題である。ラジカル種の場合と同様に、ポリマーのマトリックス効果によってイオン種が保護安定化されることが予想される。

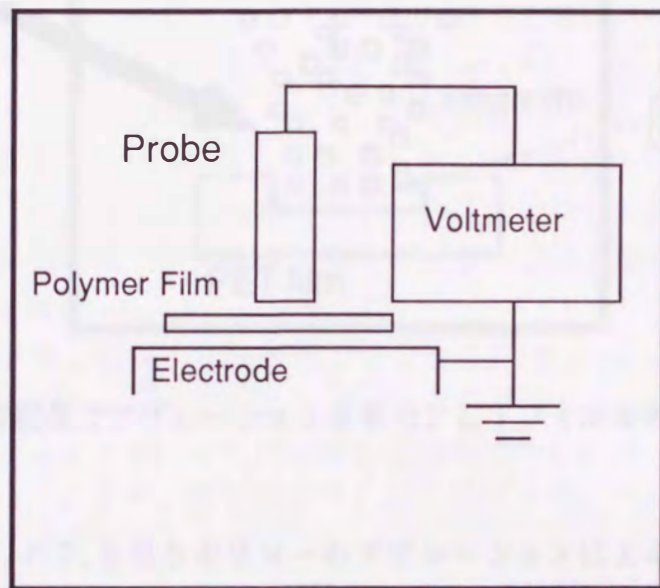
§4-2節では、振動容量型表面電位計を用い、大気中または真空中でアブレーションを行なったポリマー表面の表面電位を測定した。これらの測定から、大気中でアブレーションを行なった試料の正への表面電位変化にはイオン性フラグメントの寄与が大きいことが示唆されたため、§4-3節ではファラデーカップを用いて、イオン性フラグメントの挙動を観測した。カチオン種およびアニオン種の強度比を測定することで、表面電位の変化が正イオンフラグメントのポリマー表面への再堆積に起因することが判明した。

§4-4節では、大気中のアブレーションにおける正への表面電位変化に基づいて、表面活性化工程に負のゼータ電位を有する金属パラジウムコロイド水溶液を用い、レーザー照射部位のみに位置選択的なニッケルまたは銅の無電解めっきを検討した。

§ 4-2 ポリマーフィルムの表面電位の変化

試料表面に付着したイオン性不純物を除くためにエタノール溶液中で超音波洗浄処理を行った二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET: 帝人(株)製、厚さ $100\mu\text{m}$ 、 $T_g = 69^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 256^\circ\text{C}$) フィルムに対し、大気中においてXeClエキシマレーザー光によるアブレーションを行った ($600\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 100 shots)。図4-1のように、窒素ガス雰囲気中において試料フィルムを振動容量型電位計プローブ (モンロー・エレクトロニクス社製 (米) モデル162、プローブ1017型) と接地電極との間に挿入し、表面電位を測定すると、レーザー照射によって表面電位が正側へと変化することがわかった (表4-1)。表5-1の正側に変化した表面電位は、レーザー照射後ただちに失活することではなく、比較的長時間安定であった。また、レーザー照射にともなう正側への表面電位変化は、ポリイミド (PI: デュポン製カプトン、厚さ $60\mu\text{m}$ 、 $T_g > 300^\circ\text{C}$) やポリエーテルスルホン (PES: 三井東圧製 TALPA-1000、厚さ $75\mu\text{m}$ 、 $T_g = 230^\circ\text{C}$) などの他のポリマーフィルムにおいても観測され、芳香族ポリマーフィルムの共通の特徴であることが示唆された。

さらに、レーザー照射雰囲気を真空 (0.1 Pa) に変えると、興味深いことにアブレーションされたPETの表面電位は、レーザー照射前後でほとんど変化せず、むしろ試料フィルムから放出されたフラグメントを真空中で堆積させた固体基板上の表面電位が正側へ変化した (図4-2)。これらの結果から、アブレーションによるポリマーの表面電位の変化には、フラグメントが大きく関与していることがわかった。表面電位が変化する機構としては、イオン種の生成とポリマーのコンホメーション変化の2種類が考えられるが [4]、今回の測定では、ポリマー表面層でのコンホメーション変化の影響は小さいと考えられる。次節において、表面電位変化の機構を明確にするためにファラデーカップを用いてイオン性フラグメントの性質を検討した。



(a)



(b)

図4-1 ポリマーフィルムの表面電位の測定；(a) 概要図、(b) 装置.

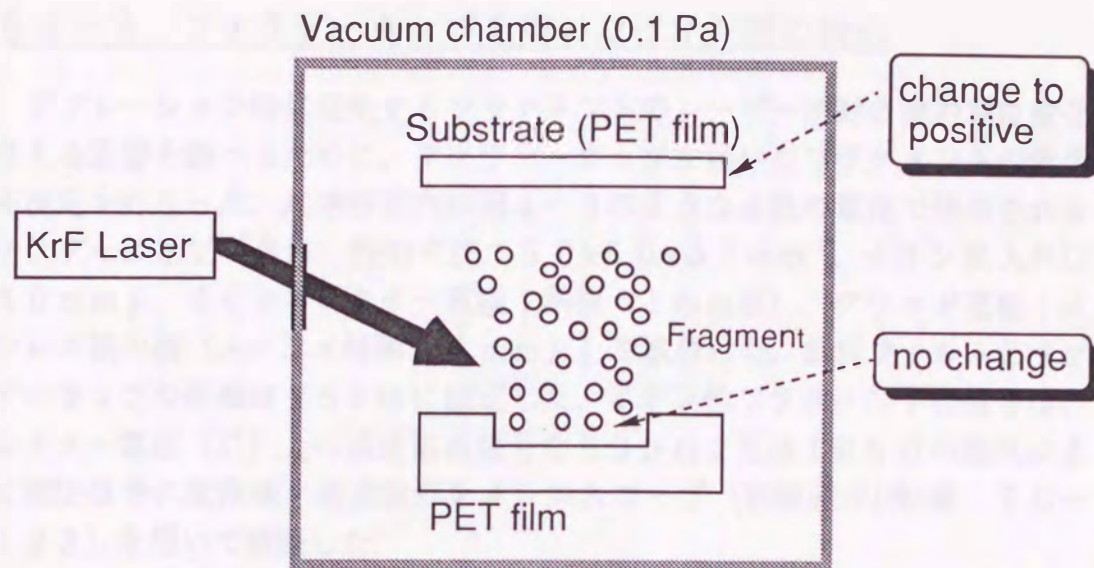


図4-2 真空雰囲気中でアブレーションされたPETフィルムの表面電位変化。

表4-1 PET、PI、PESポリマーのアブレーションによる表面電位。

処理	PET	PI	PES
レーザー照射前 ^a	-0.5~+0.5 V	0.2~0.4 V	0.0~0.2 V
アブレーション後	2.5~3.0 V ^b	1.6~1.8 V ^c	3.0~3.8 V ^d

^a エタノール洗浄後。

^b XeCl laser; 600 mJ·cm⁻², 100 shots, in air.

^c XeCl laser; 100 mJ·cm⁻², 100 shots, in air.

^d KrF laser; 100 mJ·cm⁻², 100 shots, in air.

表4-2 真空雰囲気におけるPETのアブレーションにおける表面電位。

処理	表面電位
レーザー照射前	0~0.5 V
アブレーション後	0~0.5 V

表4-3 真空雰囲気におけるPETのアブレーションによって生成したフラグメントを堆積させた固体基板の表面電位。

処理	固体基板 ^a の表面電位
フラグメント堆積前	0~0.5 V
フラグメント堆積後	1.0~1.5 V

^a PETフィルム

§ 4-3 ファラデーカップを用いたイオン種の検出

アブレーション時に発生するフラグメントのレーザー照射表面の電位変化に与える影響を調べるために、ファラデーカップを用いたフラグメントの電荷分布測定を行なった。真空容器内に図4-3のような4枚の電極で構成されるファラデーカップ〔自作、外形寸法： $50 \times 50 \times 30 \text{ mm}^3$ 、イオン取入れ口： $10 \text{ mm } \phi$ 、イオンコレクター電極：銅板（ 1 mm 厚）、グリッド電極：ステンレス製の網（メッシュ間隔 0.6 mm ）〕を取付けた。試料フィルムとファラデーカップの距離は 15 cm に設定した。イオン性フラグメントの信号は、コレクター電極（C）上の過渡電流信号を 500Ω または $10 \text{ k } \Omega$ の抵抗によって電圧信号に変換後、過渡波形をオシロスコープ（岩崎通信(株)製 TS-8123）を用いて観測した。

カチオン種の信号を観測する場合は、コレクター電極（C）の電位 V_2 の極性を負に設定し、グリッド電極（ G_2 、メッシュ間隔： 0.6 mm ）の電位 V_1 を変化させる（ $0 \sim +35 \text{ V}$ ）ことでイオン種の運動エネルギー（ E_k ）を測定した。図4-3は、カチオン種を測定する極性配置になっている。一方、アニオン種の信号を観測する場合には、コレクター電極（C）の電位 V_2 の極性を正に設定した。また、コレクター電極（C）およびグリッド電極（ G_2 ）の電位が互いに影響を及ぼさないようにするために、グリッド電極（ G_1 ）およびグリッド電極（ G_3 ）は接地した。各電極の電位の制御は、 006 P 乾電池（電圧： 9 V ）を複数個接続するか、または、直流安定化電源（菊水(株)製 PAD35-10）を用い、デジタルボルTMーター（アドバンテスト(株)製 TR6846）で計測しながら使用した。

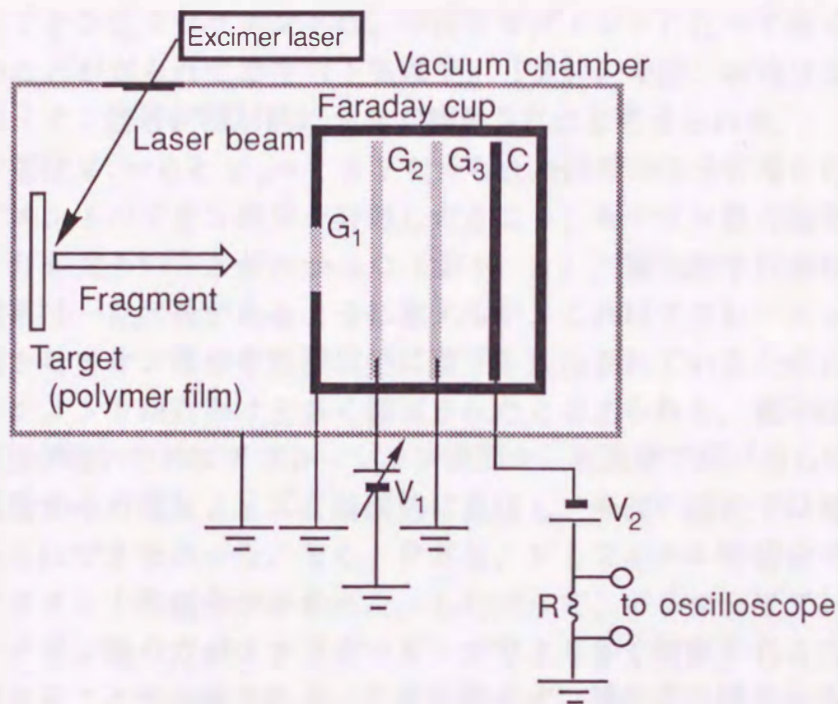


図4-3 実験に用いたファラデーカップの構造; G_1 : 入射グリッド電極, G_2 : エネルギー障壁グリッド電極, G_3 : 反射グリッド電極, C: イオンコレクター電極, V_1 : エネルギー障壁電位 ($0 \sim \pm 35V$), V_2 : 反発電位 ($\pm 50V$), R: 抵抗 ($500\Omega, 10k\Omega$).

PETフィルムに $6.5 \times 10^{-3} Pa$ の真空雰囲気中でXeClエキシマレーザーを強度 $500 mJ \cdot cm^{-2}$ で照射し、ファラデーカップの V_2 を $-50V$ としたところ、図5-4に示すような過渡電流波形が得られた。グリッド電位 V_1 を $0 \sim 25V$ まで変化させると、シグナルは V_1 の増加にともない徐々に減少し、 $V_1 = 25V$ ではほぼ飽和している。 $V_1 = 0V$ における過渡波形は、カチオン種からのシグナルと中性フラグメント内の準安定種 (metastable neutral fragments) からのシグナルの和で構成されていると考えられるため、 $V_1 = 0V$ の過渡波形と $V_1 = 20V$ の過渡波形の差が正味のカチオン種からのシグナルとなる。電氣的に中性のフラグメントからのシグナルが観測される理由として、電極表面での分解過程が考えられる。つまり、準安定状態の中性フラグメントがコレクター電極 (C) に衝突した時に電極表面でカチオンと電子に分解し [5]、グリッド電極 (G_3) とコレクター電極 (C) との間の電場によって電子がコレクター電極表面から飛び出し、電極表面に残ったカチオンが見かけ上信号として観測される (図4-5 (a))。アニオン種を測定している場合も同様に、準安定状態の中性フラグメントがコレクター電極 (C) に衝突した時にカチオンと電子に分解し [5]、電場によってカチオン種がコレクター電極表面から飛び出し、電極表面に残った電子が見かけ上信号として観測される。これまでに質量分析

測定から、イオン性フラグメントは、中性フラグメントに比べて極く少量しか生成しないことが知られており（1%以下）〔2〕、今回、中性フラグメントからの疑似イオン信号が相対的に大きく観測されたと考えられる。

グリッド電位 $V_1 = 0$ と $V_1 = 15$ V で得られた信号の差分処理を行い、生成したフラグメントのイオン成分を評価したところ、カチオン種の信号強度がアニオン種よりも大きいことがわかった（図4-6）。電気的中性条件を考えると、この結果は一見問題があるように思えるが、これはアブレーションではポリマー表面からイオン種や中性種以外に電子も放出されているために、カチオン種のフラグメントが見かけ上多く観測されたと考えられる。電子は、イオン種に比べ質量が軽いためアブレーション表面から高速度で飛び出したために、レーザー装置からの電気ノイズと時間的に重複し、今回の測定では電子を直接観測することはできなかった。また、PES、PIフィルムの場合でもカチオン性のフラグメントの割合が多かった。したがって、ポリマーアブレーションにおいてカチオン種の方がファラデーカップでより多く捕捉されるのは、一般的な傾向であることが示唆される。これらのイオン種生成の結果から、アブレーションではフラグメントの生成に多光子過程が影響していることがわかった。

また、フラグメントの運動エネルギーは、今回、4~5 eV の光子で励起しているにもかかわらず、数10 eV のエネルギーを有している成分もあることが図4-4に示されている。これは、図4-5(a)に示すように、真空雰囲気では、質量が小さいために高速で飛び出した電子群が負の電場を形成しながら飛行し、質量が大きいために比較的低速のカチオン性フラグメント群を引きつけるような状態で加速するモデルで説明できる。アニオン性フラグメント群も、電子群によって加速されているカチオン群によって加速される。これはモデルであるので、各々の種を集団として考えたが、実際は飛び出していく時に不均一な電場の分布状態があればよいわけで、この電気二重層的な加速効果によってイオン性フラグメントの運動エネルギーが増加すると考えられる。

さらに、レーザー照射環境を真空雰囲気から窒素雰囲気に変え、雰囲気の圧力を高くすると、フラグメントの飛び出し速度は徐々に低下した（図4-7）。したがって、大気中のアブレーションにおいては、電子は酸素分子にトラップされ、さらに、フラグメントの一部が周囲の気体分子との衝突によってレーザー照射面に再堆積し、カチオン種の方がアニオン種よりも相対的に多く生成しているために表面電位が正に変化すると考えられる。また、1気圧程度の雰囲気のアブレーションでは、爆風（blast wave：衝撃波面の大きさが（時間）^{2/5} に比例する特殊な波動）と呼ばれる音波も発生するため、過渡的に発生した衝撃波内部の高密度プラズマにおける様々な反応（衝突による電荷移動など）もイオン生成に関与している可能性がある。爆風が発生した場合、伝搬の過程で内部が一時的に減圧状態になることがあり〔12〕、この負圧がフラグメントを

再堆積させる駆動力になっている可能性もある。

Srinivasanらは、エキシマレーザーと色素レーザーの2台のレーザー装置を用い、ポリマー表面からアブレーションにおいて、大気雰囲気中を高分子量のフラグメント成分が飛び出していく過程を時間分解写真法（ストロボ方式）によって観測している [6]。フラグメントの集団は飛び出していく途中で先端部分と末端部分の2つに分裂し、末端部分がレーザー照射表面に再堆積する過程が撮影されている。また、Korenらは、レーザー1パルス当りのエッチング深さが雰囲気の圧力に大きく依存し、圧力が大きくなるにしたがいエッチング深さが低下することを報告している [7]。このように、レーザー照射雰囲気の圧力が大気圧のように大きい場合、フラグメントの再堆積が起こるのは一般的な現象であることが示唆されている。

以上の検討から、大気中のアブレーションによって表面電位が正側に变化する主な機構として、イオン性フラグメントの生成およびレーザー照射表面への再堆積過程が挙げられる。アブレーションによってポリマーのコンホメーション変化が起きている可能性はあるが、真空雰囲気でのアブレーションでは、アブレーションされたポリマー試料の表面電位変化が観測されていないため、今回の実験では、イオン性フラグメントが表面電位の変化に主に寄与していると考察した。このような高励起状態や反応中間体を含むフラグメントの再堆積層を活用するによって、レーザー照射表面をさらに高機能化する方法が見いだされることが期待される。

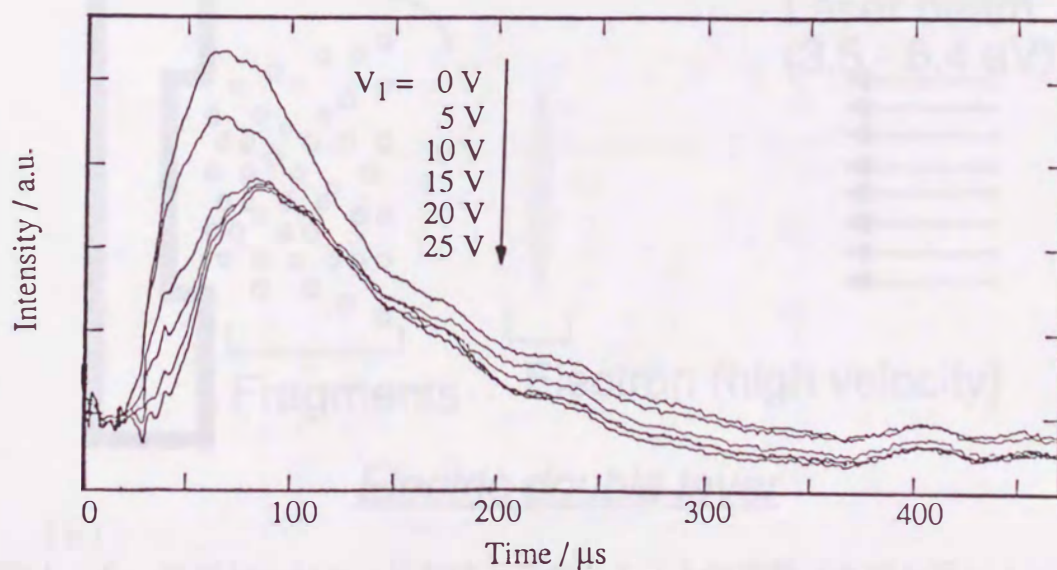
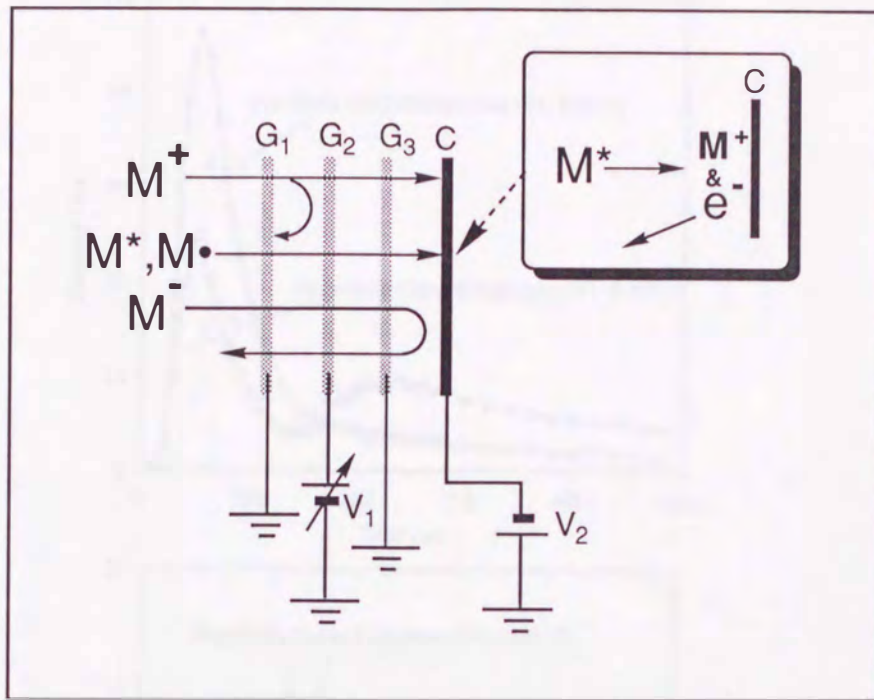
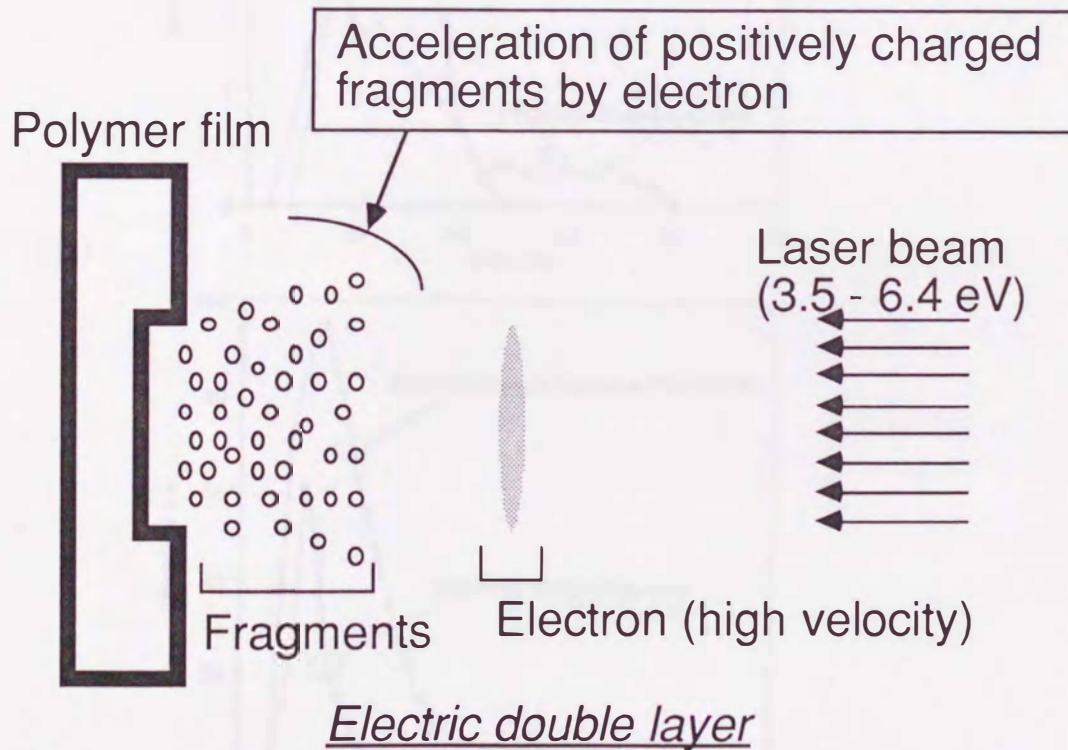


図4-4 XeClレーザーを用いたPETフィルムのアブレーションにおいてファラデーカップで検出された過渡電流波形。

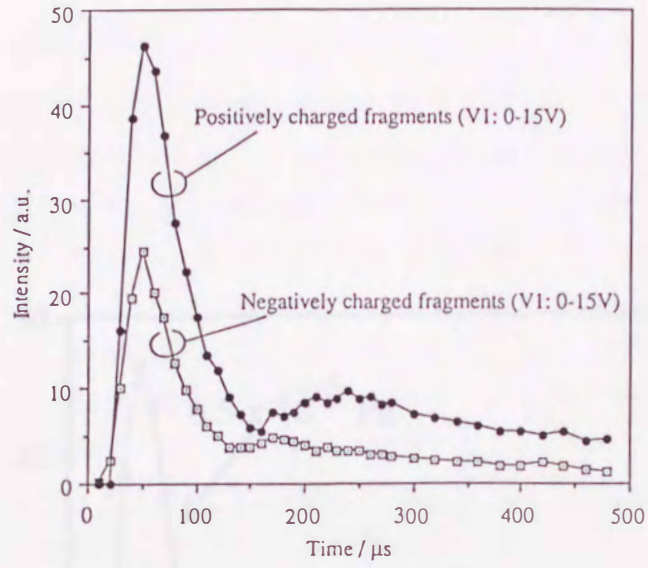


(a)

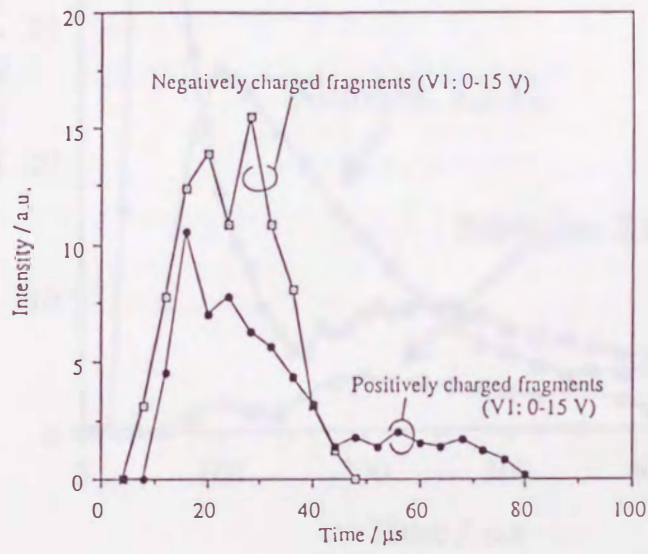


(b)

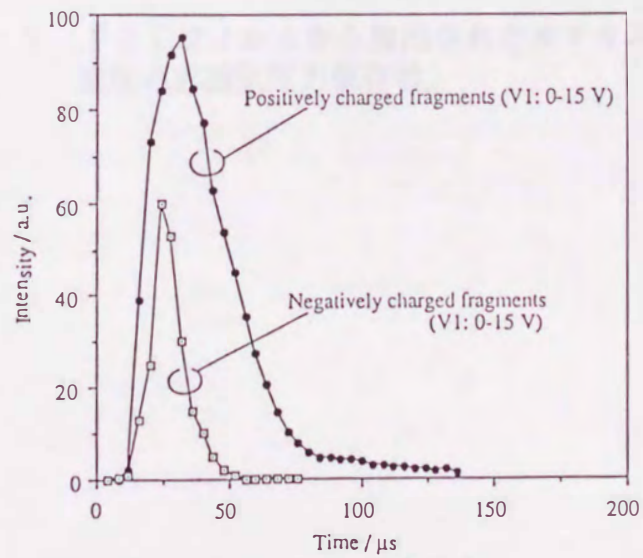
図4-5 アブレーションにおけるフラグメントの挙動 (モデル図) ;
 (a) コレクター電極表面での中性フラグメントの準安定種の分解過程、
 (b) イオン性フラグメントの電子による加速効果。



(a)



(b)



(c)

図4-6 イオン性フラグメントの速度分布；
 (a) PETフィルム、(b) PIフィルム、(c) PESフィルム。

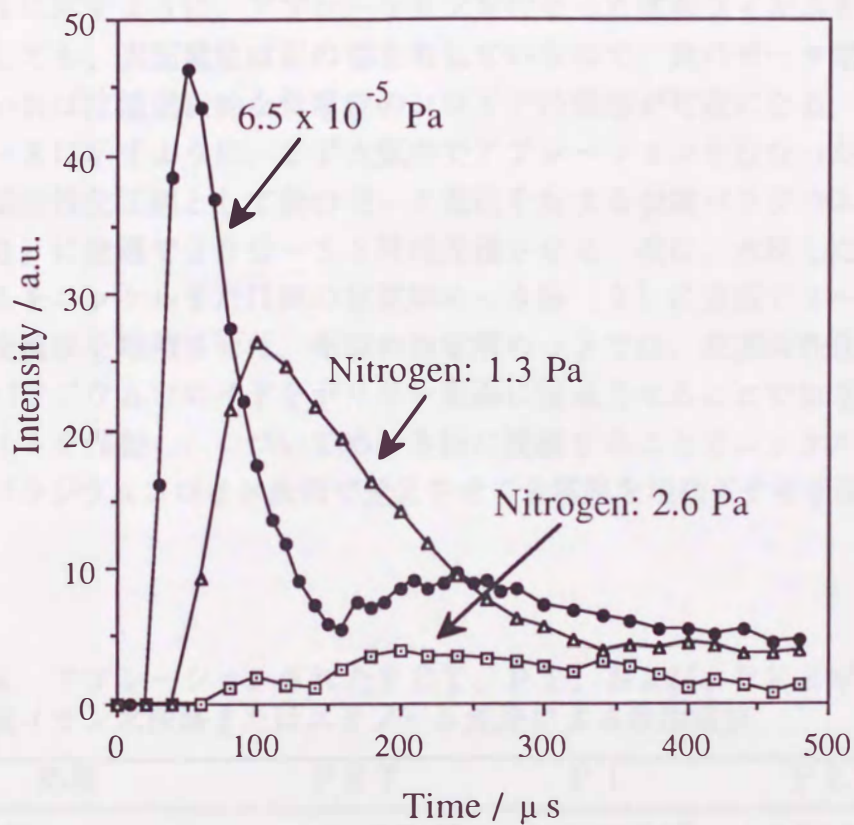


図4-7 PETフィルムから放出されたカチオン性フラグメントの速度の雰囲気圧力依存性.

§ 4-4 無電解めっきへの応用

§ 4-2 節における表面電位測定から、レーザーアブレーションによってポリマー表面が正の電位を有していることが判明したが、この知見を応用し、試料フィルム表面のレーザー照射部位に対しイオンを静電的引力によって吸着できれば、ポリマー表面への無電解めっき（化学めっき）が可能であると考えた。表 4-4 に示すように、アブレーションを行なった試料フィルムを脱イオン水に浸漬しても、表面電位は正の値を有しているため、負のゼータ電位のコロイドを用いれば位置選択的な負電位のコロイドの吸着が可能になる。手順としては図 4-8 に示すように、まず大気中でアブレーションを行なった試料フィルムを表面活性化工程として負のゼータ電位を有する金属パラジウムコロイド水溶液 [8] に室温で 30 分～12 時間浸漬させる。次に、水洗した表面活性化フィルムをニッケルまたは銅の無電解めっき浴 [9] に室温で 3～10 分間浸漬し、金属膜を堆積させた。今回の無電解めっきでは、表面活性化工程において金属パラジウムコロイドをポリマー表面に吸着させることで無電解めっきの触媒サイトを作製し、つづいてめっき浴に浸漬することでニッケルまたは銅イオンをパラジウムコロイド表面で還元させて金属膜を堆積させる手法を用いた。

表 4-4 アブレーションされた PET、PI、および、PES ポリマーフィルムの脱イオン水洗浄またはエタノール洗浄による表面電位。

処理	PET	PI	PES
アブレーション後	2.5~3.0 V ^a	1.6~1.8 V ^b	3.0~3.8 V ^c
脱イオン水洗浄後	16~25 V	3.5~4.5 V	12~14 V
エタノール洗浄後	-0.5~0.5 V		

^a XeCl laser; 600 mJ·cm⁻², 100 shots, in air.

^b XeCl laser; 100 mJ·cm⁻².

^c KrF laser; 100 mJ·cm⁻².

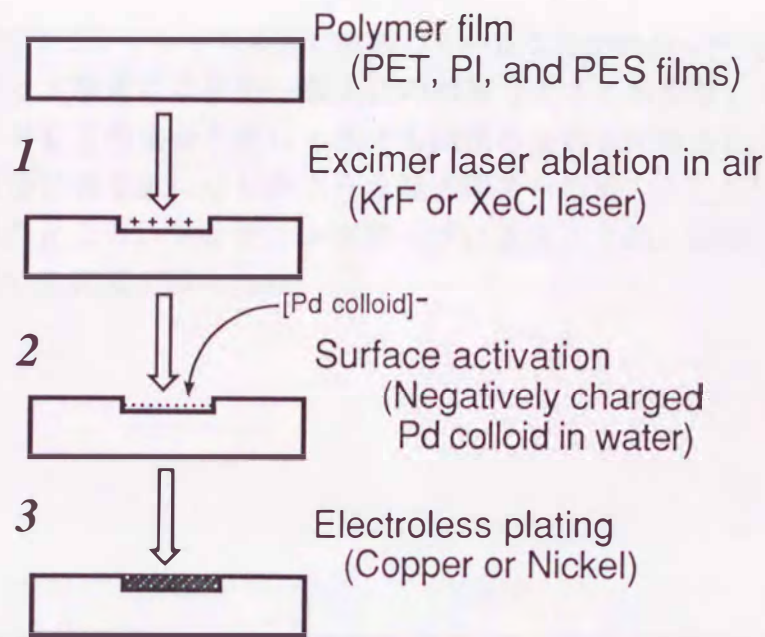


図4-8 レーザーアブレーションを行なったポリマーフィルムへの位置選択的な無電解めっき方法.

図4-9にPETの二軸延伸フィルムにニッケルめっきを行なった結果を示す(XeClレーザー: $600 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2$ 、100パルス、大気中)。界面活性剤としてポリ(エチレングリコールモノ-*p*-ノニルフェニルエーテル)オリゴマーを用いた金属パラジウムコロイド水溶液(ゼータ電位: -23 V) [8]を表面活性化工程にを使うことで、アブレーションを行なった部位だけにめっき膜を堆積することができた。

図4-10にめっき膜の着膜状態を原子間力顕微鏡(AFM; デジタル・インストルメント社製(米) Nanoscope II、カンチレバー先端のチップ: Si_3N_4)で観察した結果を示す。めっき時間2分頃からニッケル粒子が析出し、時間とともに析出粒子が成長・膜化していることがわかる。また、めっき時間0または1分において、表面に吸着したパラジウムコロイドを直接観察することも試みたが、平坦な面しか観察できなかった。これは、AFMのカンチレバーが試料表面を走査する際に、探針の先端がコロイド粒子を走査範囲からはじき飛ばしたためと推定される。

一方、長鎖アルキル四級アンモニウム塩を界面活性剤として用いた正のゼータ電位を持つ金属パラジウムコロイド水溶液(ゼータ電位: $+34 \text{ V}$) [8]の表面活性化処理ではめっき膜は堆積しなかった。

さらに、金属パラジウムは磁性を持たないため、代わりに金属鉄コロイドを用い、電子スピン共鳴(ESR)測定によってコロイドの表面吸着量の比較を行ったところ、負のゼータ電位をもつ鉄コロイドは、正のコロイドに比べて

約15倍多くアブレーション表面に吸着していることがわかった(図4-11)。
また、コロイド吸着には表面の親水化の効果[10]も影響していると考えられ、PI、PE Sの場合や銅めっきでも同様の良好な位置選択性が得られた。
ポリマー表面に第2章に示したような微細構造を形成させた試料への無電解め
っきを試みたところ、メンディングテープによる引き剥し試験でも剥がれない
密着性の高い金属膜が得られた。

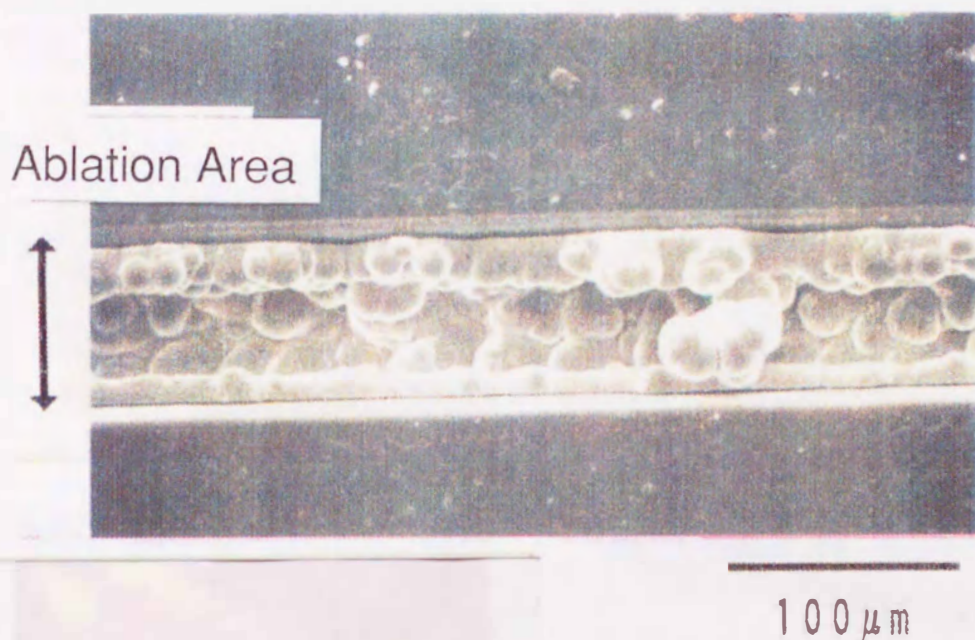
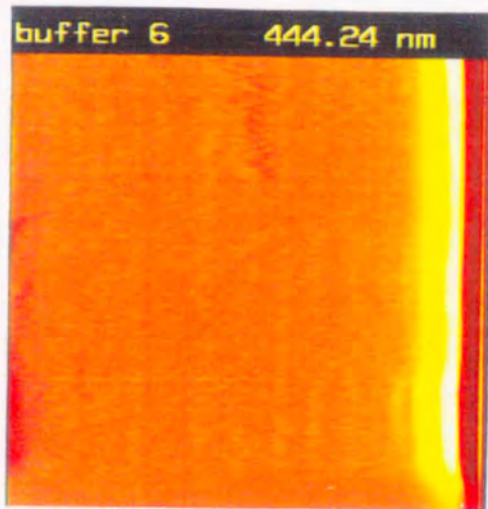


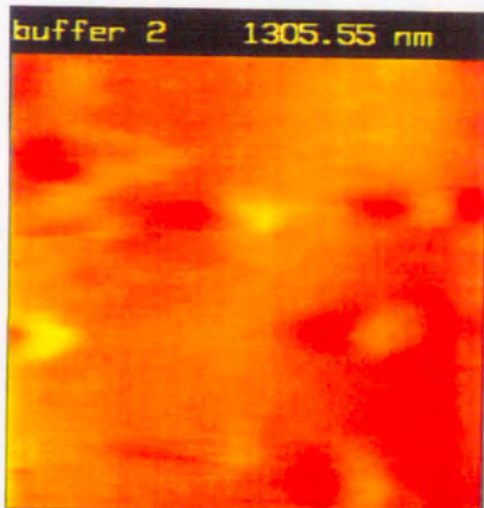
図4-9 無電解ニッケルめっきを行なったPETフィルム of 走査型電子顕微鏡
写真；レーザー照射：XeClエキシマレーザー、 $600\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、100
パルス、大気中。



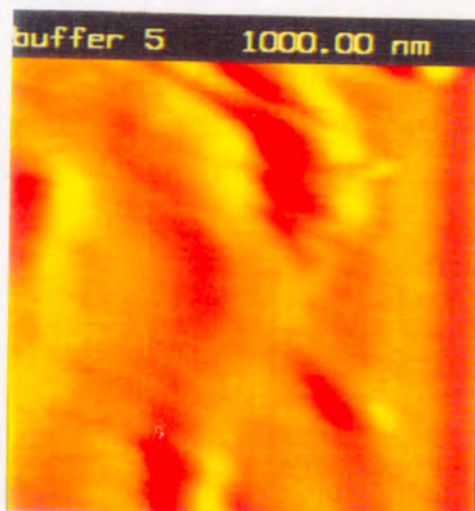
(a)



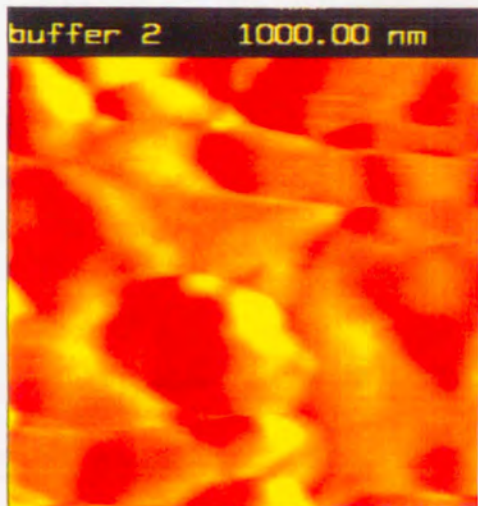
(b)



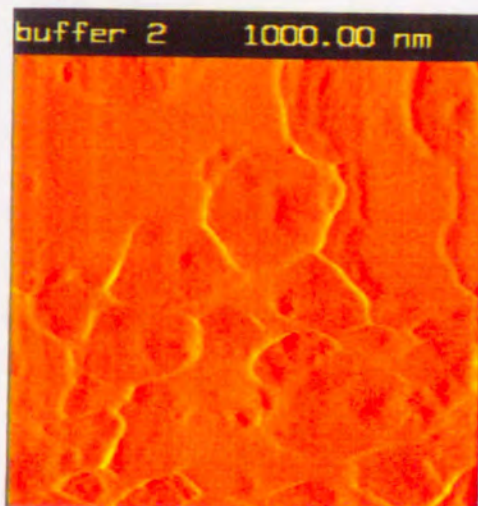
(c)



(d)

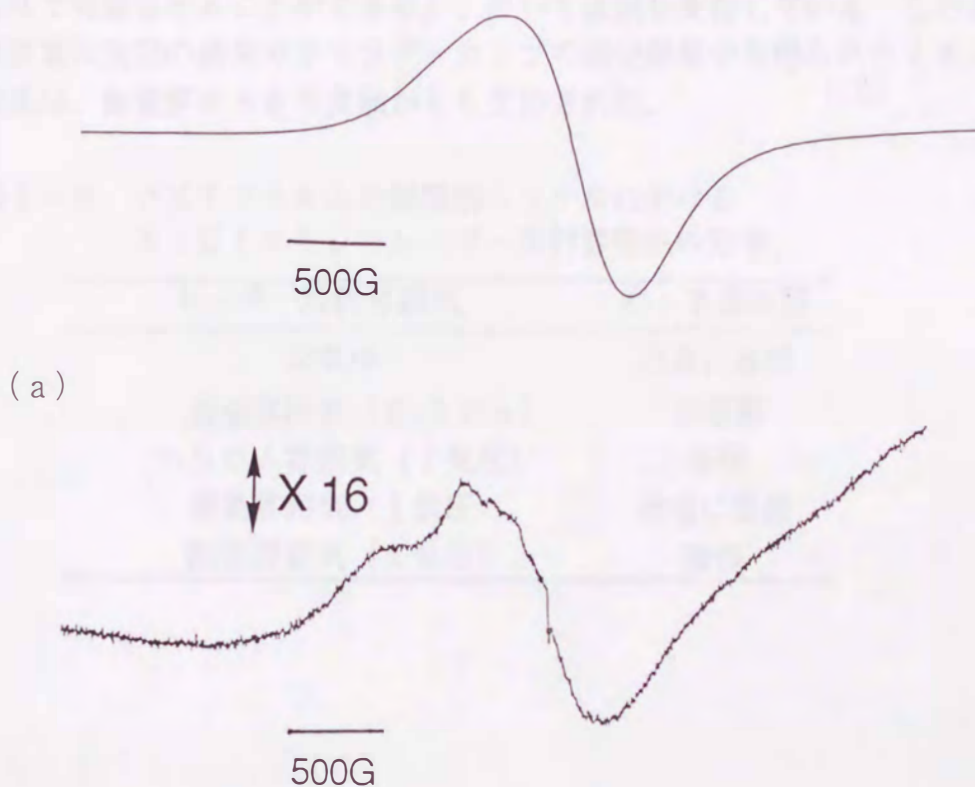


(e)



(f)

図4-10 無電解ニッケルめっきを行なっているPETフィルム表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 写真; (a)めっき時間: 0分間、(b) 1分間、(c) 2分間、(d) 4分間、(e) 5分間、(f) 7分間.



(a)
(b)

図4-11 アブレーションを行なったPET表面に吸着した金属鉄コロイドのESRスペクトル；(a) 負のゼータ電位を有する鉄コロイド水溶液に浸漬した場合、(b) 正のゼータ電位を有する鉄コロイド水溶液に浸漬した場合；レーザー照射条件: XeClエキシマレーザー、 $600 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、100パルス、大気中。

さらに、1気圧の大気または窒素雰囲気においてXeClエキシマレーザーによるアブレーションを行ったPETフィルム表面には、ヘリウムおよび酸素雰囲気の場合に比べ、より短時間で金属膜が堆積した(表4-5)。X線光電子分光(XPS)測定から、窒素雰囲気でのレーザー照射表面は窒素を含有しており(図4-12(a, b))、この窒素を含有した表面層は、脱イオン水洗浄では安定であるが(図4-12(c))、エタノール洗浄によって除去されることが図4-12(d)から判明した。エタノール洗浄を行なうと、表面電位もレーザー照射前と同じ0Vに戻る。したがって、カチオン種の生成には窒素雰囲気が効果的であることが判明した。これらの結果から、気相中の分子とフラグメントの間での反応により、アブレーションを行なったポリマー表面にカチオン種をさらに多く堆積させることも期待できる。

以上の結果は、「アブレーションによってポリマー表面が正に帯電してい

るために負の金属パラジウムコロイドが表面にめっき活性があらわれるほどの密度で吸着させることができる」、という仮説を支持している。したがって、表面電位測定の結果やファラデーカップの測定結果から得られたイオン生成の知見は、無電解めっきの実験からも支持された。

表4-5 PETフィルムの無電解ニッケルにおけるXeClエキシマレーザー照射雰囲気の効果。

レーザー照射雰囲気	めっき膜堆積
大気中	迅速に着膜
真空雰囲気 (0.1 Pa)	未着膜
ヘリウム雰囲気 (1気圧)	着膜
窒素雰囲気 (1気圧)	迅速に着膜
酸素雰囲気 (1気圧)	着膜



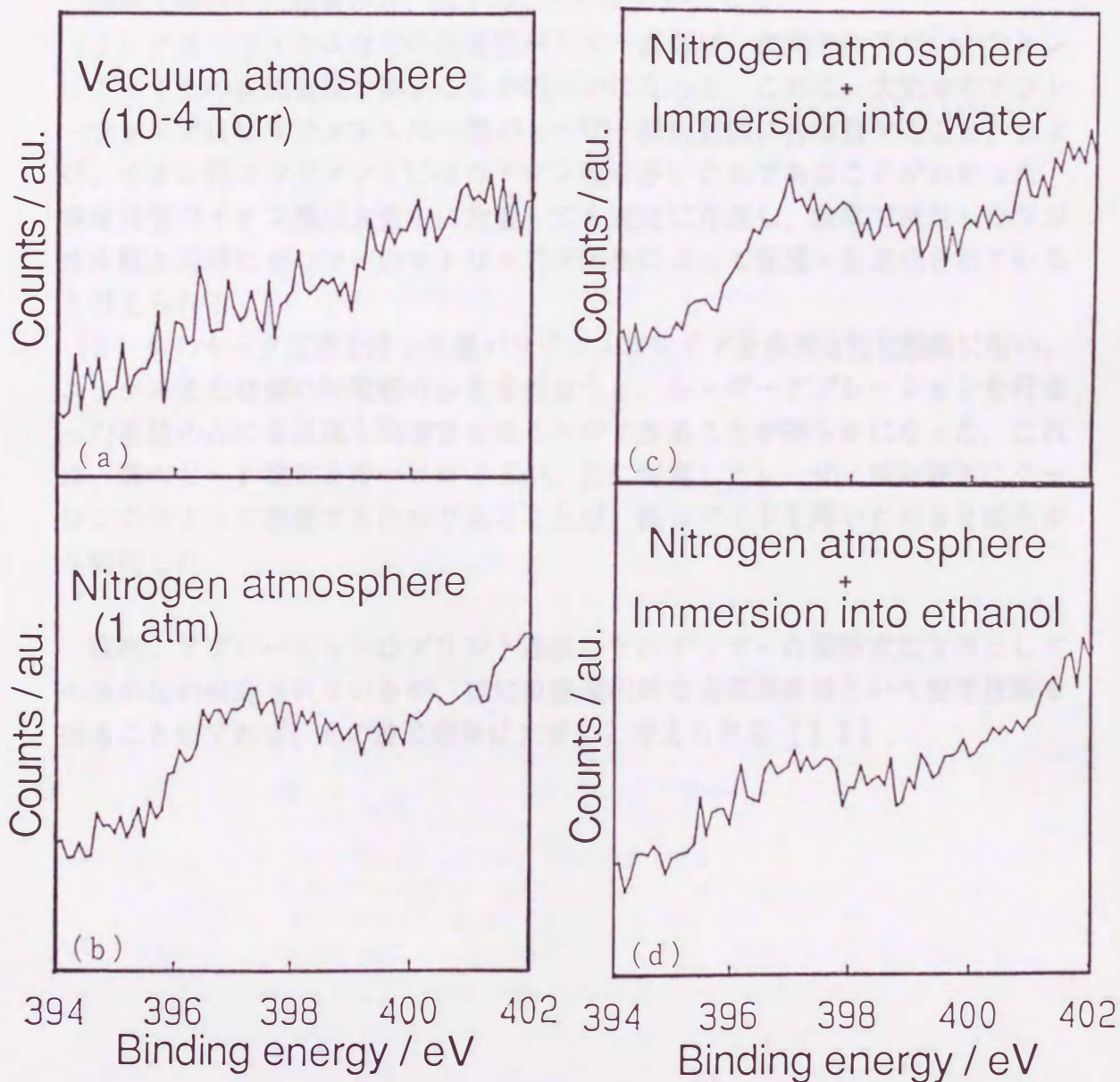


図4-12 PETフィルムのXPSスペクトル；(a) 真空雰囲気中でアブレーションをした試料、(b) 窒素1気圧雰囲気中でアブレーションした試料、(c) 窒素雰囲気でのアブレーション後に脱イオン水洗浄した試料、(d) 窒素雰囲気でのアブレーション後にエタノール洗浄した試料。

§ 4-5 結語

本章では、PETフィルムなどの芳香族ポリマーのエキシマレーザーを用いたアブレーションにおいて生成したイオン種に関して、表面電位測定やファラデーカップを用いたフラグメント内のイオン種を計測し、ポリマー表面のイオン化の機構を検討した。さらに、これらの知見に基づいてパラジウムコロイドを用いた表面活性化工程を組み合わせ、アブレーション表面への無電解めっきを検討した。

本章で検討した結果から、以下のことが明らかになった。

(1) PETフィルムなどの芳香族ポリマー表面は、大気中のアブレーションによって正の表面電位を持つことが明らかになった。これは、大気中のアブレーションではフラグメントの一部がレーザー照射表面に再堆積すること、および、イオン性フラグメントにはカチオン種が多いためであることがわかった。再堆積層のイオン種は大気中に放置しても安定に存在し、前章で検討したラジカル種と同様にポリマーのマトリックス効果によって保護・安定化されていると考えられる。

(2) 負のゼータ電位を持つ金属パラジウムコロイドを表面活性化触媒に用い、ニッケルまたは銅の無電解めっきを行なうと、レーザーアブレーションを行なった部位のみに金属膜を堆積させることができることが明らかになった。これは、負のゼータ電位を持つコロイドが、正に帯電したレーザー照射表面にクーロン力によって吸着するためであることが、鉄コロイドを用いたESR測定から判明した。

現在、アブレーションはプリント基板などのポリマーの高精度加工法としての実用化が検討されているが、仮に位置選択的な金属膜堆積という要素技術を得ることができれば、その波及効果は大きいと考えられる [11]。

参考文献

- [1] 例えば、正嶋宏祐，篠原久典，*分光研究*, 39,187(1990).
- [2] G.Ulmer, B.Hasselberger, H.-G.Busmann, and E.E.B.Campbell, *Appl.Surf. Sci.*, 46, 272(1990).
- [3] C.E.Otis, *Appl.Phys.*, B49, 455(1989).
- [4] J.V.Sanders and J.A.Spink, *Nature*, 175, 644(1955).
- [5] G.Lantschner and A.Niehaus, *Chem.Phys.Lett.*, 23, 233(1973).
- [6] R.Srinivasan, B.Braren, K.G.Casey, and M.Yeh, *Appl.Phys.Lett.*, 55, 2790(1989).
- [7] G.Koren and U.P.Oppenheim, *Appl.Phys.*, B42, 41(1987).
- [8] Y.Nakao and K.Kaeriyama, *J. Colloid Interface Sci.*, 110, 82(1986) ;
表面活性化工程 (室温、浸漬時間: 0.5~1.2時間)
- a. 負のゼータ電位を有する金属パラジウムコロイド水溶液 (100ml)
ポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテル[DP=10]
(東京化成) 10mg、塩化パラジウム(II)ナトリウム (関東化学)
10mg、水素化ほう素ナトリウム (和光純薬) 8mg
- b. 正のゼータ電位を有する金属パラジウムコロイド水溶液 (100ml)
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (東京化成) 10mg、
塩化パラジウム(II)ナトリウム (関東化学) 10mg、
水素化ほう素ナトリウム (和光純薬) 8mg
- c. 負のゼータ電位を有する金属鉄コロイド水溶液 (100ml)
ポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテル[DP=10]
(東京化成) 10mg、塩化第一鉄 (和光純薬) 10mg、
水素化ほう素ナトリウム (和光純薬) 8mg
- d. 正のゼータ電位を有する金属鉄コロイド水溶液 (100ml)
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (東京化成) 10mg、
塩化第一鉄 10mg、水素化ほう素ナトリウム (和光純薬) 8mg.
- [9] めっき技術便覧編集委員会 編「めっき技術便覧」、日刊工業新聞社、
p.661、および、p.663(1971) ;
銅またはニッケルめっき浴 (室温、浸漬時間: 3~10分間)
銅めっき浴 (100ml、pH11.5) : 硫酸銅 (関東化学) 2g、
ロッシェル塩 (和光純薬) 14g、水酸化ナトリウム (関東化学) 4g、
ホルムアルデヒド水溶液 (関東化学) 16g。
ニッケルめっき浴 (100ml、pH9) : 硫酸ニッケル (小宗化学) 2g、
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA、同仁化学) 1.5g、
硫酸アンモニウム (国産化学) 4g、次亜リン酸ナトリウム (和光純薬) 2g。
- [10] H.Hiraoka and S.Lazare, *Appl. Surf. Sci.*, 46, 264(1990).
- [11] T.J.Hirsch, R.F.Miracky, and C.Lin, *Appl.Phys.Lett.*, 57, 1357(1990).
- [12] 日本流体力学学会 編「流体における波動」、朝倉書店、p.216(1989).

第5章 総括

本論文では、エキシマレーザーを用いたポリマーアブレーションにおけるポリマー表面の化学的または物理的性質の変化に関する研究を行なった。その結果、ポリマー表面におけるマイクロメートルサイズの微細構造の形成やラジカルやイオン種などの活性種の生成を見だし、また、その制御因子を明らかにすることができた。さらに、これらの知見に基づいて、液晶配向膜、重合性基質との表面固定化反応、および、無電解めっきなどへの応用指針を示すことができた。本研究で得られた主たる結果を以下にまとめる。

1. ポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム表面に形成される微細構造の形状に関して、ポリマーの化学構造やレーザー照射条件に対する依存性について走査型電子顕微鏡を中心とした観察を系統的に行ない、形状変化の因子を明らかにした。また、透過型電子顕微鏡やX線光電子分光法による測定によって、微細構造の断面構造や化学組成を調べたところ、アブレーションによって、PEN表面の数百nmの領域で架橋反応が起こっており、酸素の割合が低下することが明らかになった。

2. ポリエーテルスルホン (PES) フィルムのアブレーションでは、XeClエキシマレーザーを照射したときに、高い周期性を有する特徴的なマイクロメートルレベルの微細構造が形成することがわかった。微細構造の形状や周期は、レーザー光の偏光度や強度にそれぞれ依存した。また、ポリアリールスルホンにも同様の微細構造が形成されることが明らかになった。さらに、時間分解光回折法によってPES表面上の微細構造の形成過程を観測したところ、レーザー照射直後に微細構造の原型が生成し、レーザー照射後のマイクロ秒領域で成長していることがわかった。これらの結果から、レーザー照射にともなう衝撃波や過渡的な溶融現象から発生した表面波によって、微細構造が形成されていることが考察された。また、PES表面上の生成したグレーティング状の微細構造は、ネマチック液晶を配向させる能力があることを明らかにした。

3. アブレーションによって生成したポリマー表面のラジカル種の挙動を調べるために電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた測定を試み、表面に生成したラジカルの定量を初めて行なった。PENフィルム表面には、ブロードなシングレット形状のESRピークを有する、構造が特定できないラジカル種(ダングリングボンド)が数個・nm²の割合で生成し、封管中では安定であった。しかし、試料を大気に暴露するとただちに約2/3のラジカルが失活した。さらに、ポリ

マーのマトリックス効果によって約1/3のラジカルが大気暴露後も安定に存在することが明らかになった。また、大気中でのアブレーションにおいても安定に存在するラジカル種が見いだされた。これらのアブレーションによって生成したラジカル種の安定性はポリマーの構造に依存した。

4. スチレン、フェニルアセチレン、および、フェニルアジド誘導体などの重合性基質を試料室へ導入することで、アブレーションを行なったポリマー表面にこれらの基質を重合固定化できることを明らかにした。表面に固定化された分子数は、試料の温度、レーザーの照射条件やポリマーの化学構造に依存した。85 Kの低温環境では数個・ nm^2 の割合で基質が固定化されたことが、X線光電子分光測定から判明した。基質の固定化量とラジカルの生成量から判断して、固定化反応はラジカル機構で進行していることが推定された。また、真空中室温でフラグメントを堆積させた固体基板にもラジカル種は生成し、フラグメント堆積基板表面にも重合性基質を固定化できる化学反応性があることが明らかになった。

5. ポリマー表面のイオン種の挙動を調べるために振動容量型表面電位計を用いた表面電位測定を行い、アブレーションによる表面電位の変化について測定したところ、PET、PES、および、ポリイミド(PI)フィルムなどの芳香族ポリマーでは、大気中のアブレーションによって正の表面電位を示すことが明らかになった。さらに、ファラデーカップを用いた検討によって、イオン性フラグメントにはカチオン種が多いことや、大気中のアブレーションではフラグメントの一部がレーザー照射表面に再堆積することが判明し、これらの結果から表面電位が変化する機構が明らかになった。大気中のアブレーションで生成したイオン種は、大気中に長時間放置しても安定に存在し、ラジカル種と同様にポリマーのマトリックス効果によって保護・安定化されていることがわかった。

6. アブレーションにおける表面電位変化の知見に基づいて、負のゼータ電位を持つ金属パラジウムコロイドを表面活性化触媒に用い、ニッケルまたは銅の無電解めっきを行なうと、レーザーアブレーションを行なった部位のみに金属めっき膜を堆積できることが明らかになった。鉄コロイドを用いたESR測定から、位置選択性は負のゼータ電位を持つコロイドが、正に帯電しているレーザー照射表面にクーロン力によって吸着することにより発現することが明らかになった。実際、正のゼータ電位を持つ金属パラジウムコロイドを表面活性化触媒に用いた時には、クーロン反発によって表面活性化が起らずめっき膜は着膜しなかった。

以上述べたように、本研究はエキシマレーザーを用いたポリマーアブレーションにおけるポリマー表面の化学的または物理的性質に関する研究である。本研究が行なわれる以前の基礎分野の研究では、各種の分析法を用いたフラグメントの研究やポリマー表面の一次的な分析が行なわれていたに過ぎなかった。本研究では、アブレーションの研究に化学的な視点を積極的に導入し、新しい観点から研究を推進することができたと思っている。したがって、これまで知られていなかったいくつかの知見を明らかにしたり、アブレーションを行なったポリマー表面の応用への可能性をいくつか示すことができた。

本分野の研究は、レーザー装置の進歩や新しいポリマー材料の開発によって研究対象が拡大していくことで、今後、新しい現象や応用例がさらに見いだされていくであろう。また、アブレーション自体も単なる「表面加工法」や「表面処理法」としてだけではなく、フラグメントの利用を含めた総合的な材料創製および処理方法として、新物質・新材料分野において基幹的な役割を担っていくべく発展すると考えている。

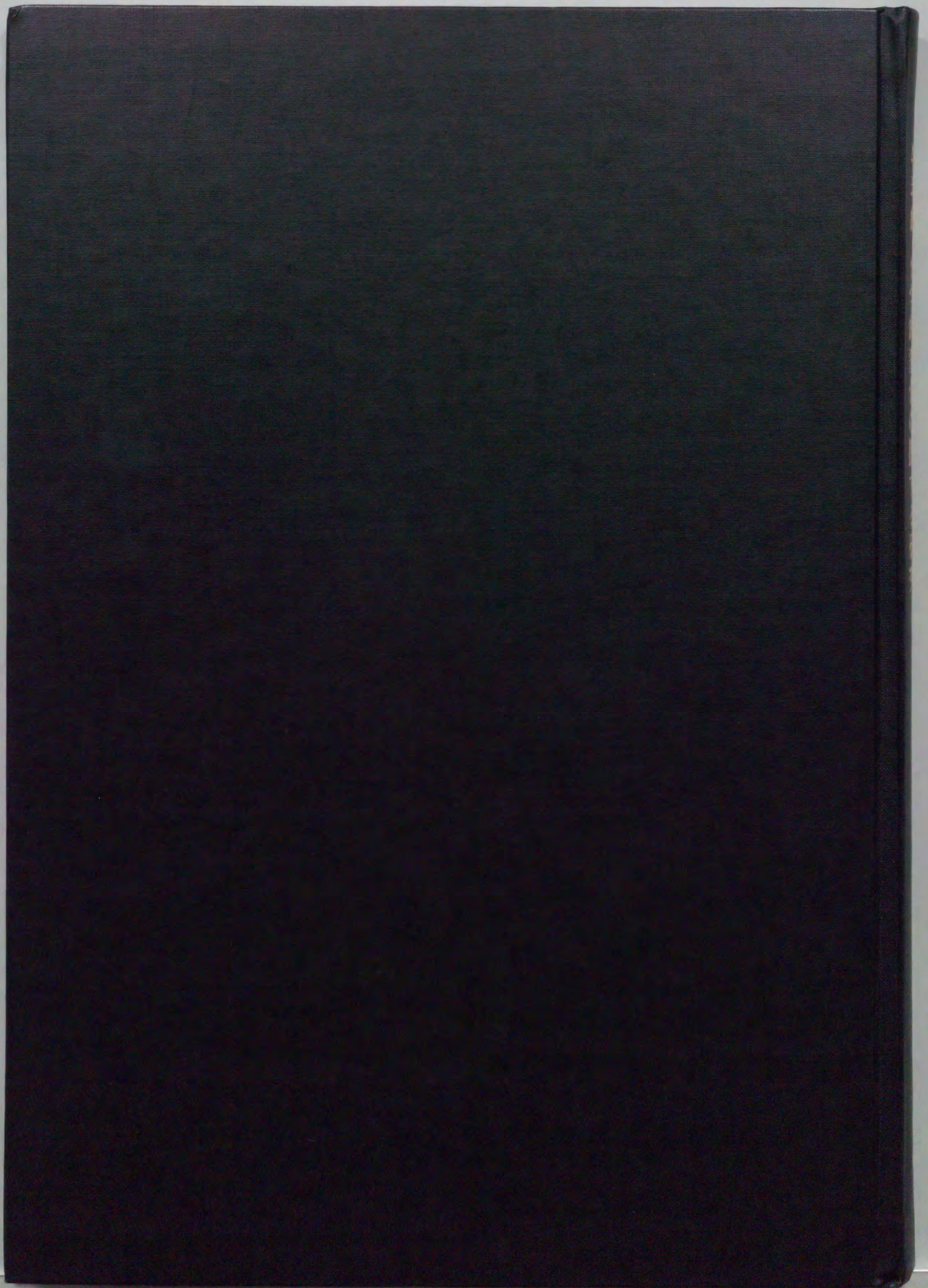
謝 辞

九州大学 工学部 応用物質化学科 谷口 宏 教授には長年にわたり御懇切な御指導と御教示を賜り、また、本論文をまとめるにあたって、特に御指導を頂きました。ここに心から深く感謝申し上げます。

九州大学 大学院 総合理工学研究科 斎藤 省吾 教授、九州大学 工学部 応用物質化学科 松尾 拓 教授、梶山 千里 教授には、本論文を執筆するにあたり有益な御討論と御教示を頂き、ここに厚く感謝いたします。

本研究は、通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所（旧化学技術研究所）において、矢部 明 博士の御指導の下に進められたものです。研究の初期の段階から現在に至るまで、適切な御教示と御鞭撻を賜った矢部 博士に深く謝意を表わします。また、本研究の機会を与えられ、御指導、御支援を賜りました、物質工学工業技術研究所長 平石 次郎 博士ならびに極限反応部長 河村 光隆 博士に謝辞を申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり、故川端 康治郎 博士をはじめ、同研究所の先輩、同僚諸氏の御協力を賜りました。ここに謝辞を申し上げます。

帝人油化(株) 長野 昭三郎 氏、D J Kリサーチセンター(株) 中野 雅司 氏、帝人(株) 三木 哲郎 氏、森谷 久雄 氏、吉田 英次 氏、兼子 順次 氏、細井 正広 氏、渡辺 博佐 氏、高田 忠彦 氏、小林 重信 氏、都解 圭郎 氏には微細構造の研究において、多くの御助力を賜りました。荏原総合研究所(株) 下山 正 氏には偏光ビーム照射に関して、また、川崎重工(株) 井村 達哉 氏にはラジカル種の研究において多くの御助力をいただきました。ここに深謝いたします。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

