九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

紫外レーザー光照射による有機高分子表面の物理 的・化学的変化に関する研究

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 n m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., B 3, 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).
- [1 2] 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).
- [1 6] 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).
- [2 5] (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(ES R)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;Tg= 113°C、Tm=267°C)およびポリエチレンテレフタレート(PET; Tg=69°C、Tm=256°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248nm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と考えられる. 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C₂ラジカルやCHラジカルなどの観測が報告されおり、イオン種ではポ ストイオン化工程を行な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.アブレーションによっ 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なことにな 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-ESR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(ESR)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:100µm)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:100µm)を用い、(i)真空封管し たESR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ESR試料管に入れた試料との2種類 の試料をESR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ESR装置(日本電子(株)製 JES-RE1X)を用い、 1,1'-Diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)を基準としてラジカル量を算出した. ESRは、以下の条件で測定した、

マイクロ波周波数: 9.43GHz
マイクロ波出力: 1.0mWまたは0.1mW
磁場掃引幅: 336±5mT
掃引時間: 8分/10mTまたは16分/10mT
変調磁場周波数: 100kHz
変調磁場の大きさ: 1.0mTまたは0.1mT
時定数: 0.3 sまたは1.0 s
測定温度: 77Kまたは300K.

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(15mm×3mm)に切断し、 ESR用石英試料管 (4 ¢×270^Hmm;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10⁻²Pa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(77K)または室温 (300K)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測定の妨げになるため、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測定の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140mJ·cm²のレーザー強度のKrFエ キシマレーザーを10パルス、77K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1.02mT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1mT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、DPPH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、固体内反応で 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

るが、今回の検討では確証が得られなかった.

また、ESR測定温度を300K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、DPPHを用いた強度 の温度変化依存性からも支持される.ESR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、200K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、77K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PEN表面のラジカル数の変 化を示す.300K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ESR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. KrFエキシマレーザーの 強度を80ml・cm²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個•nm²のラジカルが安定に観測され、大気に暴露すると0.7個•cm² 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ESR測定結果から、アブレーションによってPEN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 ッ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PETフィルムの場合と比較する。

g=2.0026

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(140mJ·cm²、10パルス、77K)、ESR測定温度:77K.



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: 1 4 0 m J • c m⁻²、10パルス、77K)、(ESR測定温度: 77K).



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:140mJ•cm²、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130mJ・cm²において、約3個・nm² 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 一強度依存性;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.100mJ・cm²の強度までは直線的に ラジカルが増加しているが、200mJ・cm²を越えると飽和する傾向があら われ、200~600mJ・cm²の範囲では約0.5個・nm²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140mJ・cm²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と、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も支持される.

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 フォトン数は異なるが、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.

レーザー波長 レーザー強度	照射パルス数	ラジカル数	ポリマーの吸光係数
nm mJ·cm ⁻²		個•nm ⁻²	cm ⁻²
193(ArF) 110	1 0	0.30	68,000
248(KrF) 100	1 0	0.4 5	200,000
308(XeCl) 130	1 0	0.20	38,000
レーザー昭射雰囲気・大気山	300K		The second second second

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。





<u>§3-2-2</u> 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個・n m⁻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 (125mJ·cm²、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 P ET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: 125mJ・cm²、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	6 9°C	256°C

§3-2-3 フラグメントを堆積させた固体基板上のラジカル種の検出

§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ので [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、300K、1 0^{-1} Paの雰囲気でKrFエキシマレーザーを90m I·cm²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30mm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.

78

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[®]において発生したフラグメントを固体基板[®]上に堆積させたと きのラジカル数[©].

照射	ラジカル数
パルス数	個•nm ⁻²
2	0.11
1 0	1.7
4 0	6.6
8 5	1 3.3
^a レーザー強度:90m	n J•c m ⁻² 、入射角4 5°.

レーザー照射雰囲気:10⁻¹Pa、温度:300K.

PETフィルム.

⁶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融後、徐冷す ることで作製した多結晶膜を、真空雰囲気(4×10⁻³Pa)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:100mJ・ 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:2m)を用い、カラムオーブン温度190°C、キャリアガ ス(He) 流速30ml·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 e V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が、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y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も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.





(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・n m²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、Кェ下エキシマレーザーを低温真 空雰囲気(85K、6.5x10⁻⁴Pa)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、紫外ー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 = 1 1 3 °C, T m = 2 6 7 °C



Poly(ethylene terephthalate) (PET) T g = 6 9 °C, T m = 2 5 6 °C



 $T_{g} > 300°C$

Polyethersulfone (PES) T g = $2 \ 3 \ 0 \ ^{\circ}C$





Pentafluorophenylacetylene

Pentafluorophenylazide

図 3-1 3 実験に用いたポリマーと重合性基質の化学構造; Tg:ガラス転移温度、Tm: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 ンティフィク社製(英) ESCA LAB Mark2、X線源:Mg-Ka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 μ m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10 nm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 m J • c m²、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. C1sとF1sのXPSスペクトルにおける感度を各々、Sc、Sf、ピ ーク面積をAc、Af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Dfs、炭素原子の数をDcsとすると、炭素とフッ素の個 数比Rは、

R=Dfs/Dcs=(Af/Sf)/(Ac/Sc) (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Mmは239g·mol⁻¹、モノマーユニットに含まれる炭素数Ncnは14個であるから、単位体積中に含まれる炭素の数Dcvは52.92個·nm⁻³となる.XPSの分析深さを10nmと仮定すると、Dcsは、重合性基質によ

る処理前の段階でDcso=529個·nm²となる.スチレン(1)の単位面 積あたりの固定化量をDss(個·nm²)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、

$Dcs = Dcso + 8 \cdot Dss$	(式3-2)
$D f s = 5 \cdot D s s$	(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、

 $R = 5 \cdot D s s / (D c s o + 8 \cdot D s s)$ (式 3 - 4) となり、式を変形して、

 $Dss = R \cdot Dcso / (5 - 8 \cdot R) \qquad (\vec{x} - 3 - 5)$

が得られる.よって、RからDssを求めることができる.ScおよびSfは、 スチレン(1)を85K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、

$$S f / S c = 5.46$$

であった. したがって、Dssは、Ra=Af/Acとすると、

Dss(個·nm⁻²)= (96.89·Ra) / (5−1.465·Ra) [PEN] (\ddot{x} 3-7)

(式3-6)

となるので、面積比R a からP E N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個・n m⁻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E S R 測定から、 140mJ・c m⁻²のK r F エキシマレーザーを照射した場合には、4.5個・n m⁻²の密度でラジカルが生成しているので、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経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10nm としたところとC1s:F1s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 、2 λ 、3 λ 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

レーザー照射時の試料温度を300K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個·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300K であるので、スチレン(1)の反応は飽和蒸気圧(約400Pa(3Torr)) 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一気 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 プとの接続に〇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10-3Pa 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. 〇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も、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10mJ・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個・nm⁻²と求められた.ESR測定からはDPPH換算で0.2個・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	1.4個·nm ⁻²
$K r F T + 2 \nabla V - \overline{U} - 300 K$ $150 m 1 \cdot c m^{-2}, 25 N \nu \lambda$	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.

90



(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(140mJ·cm²、10パルス).

表	3 -	- 5	Ρ	E	N	表面におけ	37	アセチ	V	2	(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、85K	0.6個·nm ⁻²
$130 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^2$, $15 \text{ M} \text{J}$	
$KrF \bot + \neg \neg \lor \lor \lor \lor \lor \lor$	2.6 個 · n m ~

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、 85K 150mJ·cm ² 、25パルス	5.3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	3.1個·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・nm⁻³となる.したがって、X線の侵入 深さを10nm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10nmの深さでDcso=470個・ nm⁻²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・nm⁻²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.

Dss(個·nm⁻²)= (86.08·Ra) / (5−1.465·Ra) [PET] (式3−8)

表3-7 PET表面におけるステレン(1) 0	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	2.3個·nm ⁻²
150 m J・c m ² 、25パルス K r F エキシマレーザー、85 K	3.6個·nm ⁻²
10mJ·cm ² , 50パルス	

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232g·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10nmと仮定すると、XPSで測定されている 炭素の数Dcsは重合性基質の処理前で単位面積あたりDcso=467個· nm²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個·nm²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.

Ds s(個·n m⁻²)= (85.53·Ra) / (5−1.465·Ra) [PES] (式 3−9)

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	0.46個·nm ⁻²
150mJ・cm ⁻² 、10パルス	
KrFI+ var $V tr$ - var SSK	2.5 llin m ⁻²

表3-8 PES表面におけるスチレン(1)の固定化.

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上にもラジ カル種が存在することが、ESR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300Kにおいて4x10⁻³Paの雰囲気で石英板上に フラグメントの堆積させた.引き続いて基質を飽和蒸気圧まで導入し(スチレ ン(1)では約400Pa)、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.300K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、フラグメントを充分に堆積 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10nm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.

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)	° 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
*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、150m	$1 J \cdot cm^2$, 100Mz .
・照射条件:KrFエキシマレーザー、130m	$J \cdot cm^2$, $25 n \mu \lambda$.
「照射条件:Krドエキンマレーサー、150m	1J・cm、50バルス.

表3-9 フラグメント堆積基板。表面への重合性基質の固定化.

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・nm²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*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	4.5個·nm ⁻²

*堆積基板:アルミ箔.

^b 照射条件:KrFエキシマレーザー、80mJ·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・nm²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・n m²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ッチクス(第2版)" プラスッチクス・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ESCA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) 3.00g(15.5mmol)をn-ヘキサン10 0mlに溶かし、臭素2.7g(17mmol)を室温にて滴下し、1.5時間撹拌後、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-ジブロモエタン(2) 5.34g (15.1mmol)を得た、'H-NMR(δ =5.45(q, α-H), δ =4.1(m, β -H₂) in CDCl₃).臭素付加体(2)4.0g(11.3mmol)をt-ブチルアルコール20m 1に溶解後、カリウム-t-ブトキサイド2.8g(25mmol)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、数時間撹拌後、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)1.1g(5.3mmol)を得た、'H-NMR(δ =3.35(s, β-H) in CDCl₃)、IR(2105 c m³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) 1.50g(7.57mmol)を5N 塩酸25mlとジメチルエーテル5ml混合溶媒に溶かし、氷浴で冷却した.3mlの水に 溶かした亜硝酸ナトリウム0.56g(mmol)水溶液を滴下した.約1時間撹拌後、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) 0.5g(2.4mmol)を得た.IR(2150cm¹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).
- [1 1] 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 e V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 e V 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100µm、Tg=69°C、Tm=256°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 mJ・cm²、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60µm、Tg>300°C)やポリエーテルスルホン(PES: 三井東圧製 TALPA-1000、厚さ75µm、Tg=230°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 P a)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.





図4-2 真空雰囲気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	ΡΙ	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	$2.5 \sim 3.0 V^{b}$	1.6~1.8 V ^c	3.0~3.8 V ^c

*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

<u>§4-3 ファラデーカップを用いたイオン種の検出</u>

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:50x50x30mm³、イオン取入れ口: 10mm ϕ 、イオンコレクター電極:銅板(1mm厚)、グリッド電極:ステ ンレス製の網(メッシュ間隔0.6mm)]を取付けた.試料フィルムとファラ デーカップの距離は15cm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10kΩ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-8 123)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 V₂の極 性を負に設定し、グリッド電極(G₂、メッシュ間隔:0.6 mm)の電位 V₁を 変化させる(0~+35 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 V₂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(G₂)の電 位がお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(G₁)およ びグリッド電極(G₃)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、デジタルボルトメーター(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; G₁:入射グリッド電極, G₂:エ ネルギー障壁グリッド電極, G₃:反射グリッド電極, C:イオンコレクター電極, V₁:エネルギー障壁電位 (0-±35V), V₂:反発電位 (±50V), R:抵抗 (500Ω, 10kΩ).

PETフィルムに6.5x10⁻³Paの真空雰囲気でXeClエキシマレーザ -を強度500mJ·cm²で照射し、ファラデーカップのV。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,を 0~25Vまで変化させると、シグナルはV」の増加にともない徐々に減少し、 $V_1 = 25 V$ でほぼ飽和している. $V_1 = 0 V$ 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,=0 Vの過渡波形 とV」=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 気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(G3)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で、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 $V_1 = 0 \ge V_1 = 15 V$ 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に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 e Vのフォトンで励 起しているにもかかわらず、数10 e V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変化す 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) 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.







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 に浸積しても、表面電位は正の値を有しているので、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時間浸積させる.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 積し、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積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	ΡΙ	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; $600 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 shots, in air.

^b XeCl laser; $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

^c KrF laser; $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.



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:600mJ・cm²、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:-23V) [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・インスツルメント社製(米) Nanoscope II、カンチレバー先端のチップ:Si₃N₄)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:+34V)[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、PES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.



100 µm

図4-9 無電解ニッケルめっきを行なったPETフィルムの走査型電子顕微鏡 写真;レーザー照射:XeClエキシマレーザー、600mJ・cm²、100 パルス、大気中.



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) (a) (x + 16) (x + 16)

(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積した場合、(b) 正のゼータ電位を有する鉄コロイド水溶液に浸積した場合; レーザー照射条件: X e C l エキシマレーザー、600 m J・c m⁻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X e C 1 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 P a)	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

114



図4-12 PETフィルムのXPSスペクトル; (a) 真空雰囲気でアブレ ーションをした試料、(b) 窒素1気圧雰囲気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て、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、正畠宏祐, 篠原久典, 分光研究, 39,187(1990).
- [2] G.Ulmer, B.Hasselberger, H.-G.Busmann, and E.E.B.Camplbell, *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、浸積時間: 0.5~12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バ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、浸積時間: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).
- [1 1] 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ター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いだし、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 n m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、X e C1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 ロメーター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. 85Kの低温環境では数個・n m²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上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こらずめっき膜 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、DJK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.



