

プラズマ重合膜を基体を用いた 原子移動ラジカル重合法の検討

日大生産工(院)

産総研

日大生産工

○川嶋 将之

愛澤 秀信・黒澤 茂

藤井 孝宜・平田 光男

1 緒言

近年、医療診断、環境分析、食品検査などの多くの分野で残留農薬や環境ホルモン等の微量化学物質を、迅速かつ高感度に測定するための簡易計測法の技術開発が盛んに研究されている。最近では、測定対象物質の極低濃度分析技術が必要とされ、より高感度な免疫センサーが求められている。免疫センサーの感度は情報変換素子上に固定化した抗体の固定化量に左右される。よって、従来の2次元的な抗体固定化法ではなく、原子移動ラジカル重合(ATRP)^{1), 2)}により構造と分子量の明確な高分子を合成し、その高分子鎖上に3次元的に抗体を固定化し固定化量を増やすことによって、免疫センサーの高感度化が可能となる。

本研究で用いるプラズマ重合法の特長として、重合性の官能基を持たない有機化合物や有機金属化合物の重合が可能であり、重合物は堆積する基板の材料や表面形状に関係なく超薄膜が作成可能である。また、重合膜は高架橋構造を有することから高耐久性を示し、モノマー圧力や放電出力を制御することで、重合膜に含まれるモノマー由来の官能基の量が制御可能である³⁾。このようにプラズマ重合膜は、ATRPによる高分子合成のための基体としての利用が期待できる。即ち、Si ウェハ、水晶振動子などの様々な基板上にプラズマ重合膜を合成し、その重合膜の表面の官能基を開始点として ATRP を行う。

本研究では、高感度な免疫センサーの作成を指向して、種々のプラズマ重合膜を基体として用い、プラズマ重合膜から ATRP で鎖長の揃ったグラフト鎖の合成条件を明らかにすることを目標とした。重合条件の決まったプラズマ重合膜から3種類の官能基変換の後、変換された開始点より ATRP を行い、合成された基板上の高分子鎖の化学構造や表

面形状を解析し、最適な合成条件の検討を行った。

2 実験

基板(Si ウェハ：結晶軸100面、鏡面研磨)上への高分子鎖の重合は3種類の条件で以下の手順で行った。

基板上に Propargylalcohol をモノマーに用いてプラズマ重合を行い、アニール処理を80時間行う。次に、Triethylamine と 2-Bromoisobutyrylbromide を用いて基板上の OH 基を Br 基に変換し、*tert*-Butylacrylate をモノマーとして N₂ ガス雰囲気中で ATRP(重合度 100)を行った。最後に Trifluoroacetic acid を用いて *tert*-Butyl 基をカルボキシル基に変換し Poly(acrylic acid)を合成した。

基板上に Propargylalcohol をモノマーに用いてプラズマ重合を行い、アニール処理を80時間行う。次に、Carbontetrabromide と Triphenylphosphine を用いて基板上の OH 基を Br 基に変換し⁴⁾、*tert*-Butylacrylate をモノマーとして N₂ ガス中で ATRP(重合度 100)を行った。最後に Trifluoroacetic acid を用いて *tert*-Butyl 基をカルボキシル基に変換し Poly(acrylic acid)を合成した。

基板上に Propargylbromide をモノマーに用いてプラズマ重合を行い、アニール処理を80時間行う。次に、表面の Br 基から、*tert*-Butylacrylate をモノマーとして N₂ ガス中で ATRP(重合度 100)を行った。最後に Trifluoroacetic acid を用いて *tert*-Butyl 基をカルボキシル基に変換し Poly(acrylic acid)を合成した。

プラズマ重合条件は、放電周波数13.56 MHz、放電出力 40W、圧力 20Pa、Propargylalcohol の重合時間を 30sec、Propargylbromideの重合時間を5secとした。重合膜のアニール処理は80時間、0.1Pa以下、

Atom Transfer Radical Polymerization using Plasma-Polymerized Films

Shoji KAWASHIMA, Hidenobu AIZAWA, Shigeru KUROSAWA,
Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

100 で行った⁵⁾。

基板表面の評価方法として、純水に対する接触角やAFM (Atomic Force Microscope)、化学構造をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いてそれぞれの反応段階で測定を行った。また、ATRPでの平均分子量や化学構造を見るために、GPC (Gel Permeation Chromatography)やNMR (Nuclear Magnetic Resonance)などの測定も行った。

3 結果・考察

2種類(、)の官能基変換(OH基→Br基)方法とプラズマ重合 Propargylbromide 膜()で基板表面にBr基が導入できているかどうかXPSを用いて検討した。表1に官能基変換後のBr、Oの元素組成比を示す。

表1 官能基変換後の基板表面のBr、Oの元素組成比

	Br/C	O/C
	0.009	0.183
	0.008	0.150
	0.105	0.135

表1より、と のBr/Cはほぼ同じ値を示した。本研究室ではの官能基変換方法を用いてATRPを行った実績があるので、の方法も同じようにBr基に官能基変換されていると推測される。のプラズマ重合によりBr基を導入する方法は、の方法に比べBrの組成比が大きい値を示した。これは、の方法は基板表面にしかBr基が存在しないため、存在比は低い値となった。それに比べの方法は、プラズマ重合膜全体にBr基が分布しているために大きい値を示したと考えられる。

次に、ATRP後の基板表面のXPS測定結果()のC 1sのピークを図1に示す。

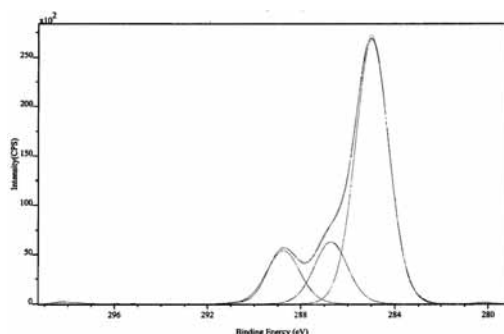


図1 条件でのXPS測定結果 (C 1s)

図1において、285eVのピークはC-C結合のピークであり、高分子鎖では主鎖の部分にあたり、289eVのピークが高分子鎖の側鎖の部分にあたる。よって289eVのピークをみることでPoly(*tert*-Butylacrylate)の高分子鎖が生成していることがわかる。

図1より、各反応段階後のC 1sのピーク中の289eVのピークの比率(%)を表2に示す。

表2 C1sのピーク中における289eVのピークの割合(%)

アニール	5.15	5.15	4.80
官能基変換	4.58	4.62	—
ATRP	14.08	13.20	13.60
加水分解	12.70	10.12	10.62

表2の結果より、3種類の表面へのBr基の導入方法には依存せず、ATRPによって各種プラズマ重合膜上にPoly(*tert*-Butylacrylate)が合成され、その加水分解によりPoly(acrylic acid)が得られることが明らかとなった。

その他、AFMを用いた気相中、液中での表面を観察した結果や、純水での接触角測定、GPCの結果などは当日発表する。

4 参考文献

- 1) M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization", **Chemical Review**, 101 (2001) 3689-3745.
- 2) D. O. H. Teare, D. C. Barwick, W. C. E. Schofield, R. P. Garrod, L. J. Ward, and J. P. S. Badyal, "Substrate-Independent Approach for Polymer Brush Growth by Atom Transfer Radical Polymerization", **Langmuir**, 21 (2005) 11425-11430.
- 3) S. Kurosawa, H. Miura, H. Takahashi, J.-W. Park, H. Aizawa, K. Noda, K. Yamada and M. Hirata, "Preparation of long-lifetime gas recognition films by plasma-polymerization technique", **Sensors & Actuators B**, 108 (2005) 558-563.
- 4) J. Hooz and S. S. H. Gilani, "A rapid, mild procedure for the preparation of alkyl chlorides and bromides", **Canadian Journal of Chemistry**, 46 (1968) 86-87.
- 5) H. Aizawa, S. Kawashima, S. Kurosawa, K. Noda, T. Fujii and M. Hirata, "Synthesis and characterization of plasma-polymerized *tert*-butylacrylate films", **Thin Solid Films**, in press.