

# プラズマ重合膜の合成と重合膜の溶解性の検討

日大生産工(院) ○川嶋 将之  
産総研 愛澤 秀信・黒澤 茂  
日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男

## 1 緒言

近年、プラズマ重合膜の持つ高耐久性に着目してバイオ・化学センサーの分子認識膜に利用する研究が目覚ましい発展を遂げている<sup>1),2)</sup>。プラズマ重合法は低圧下での高周波放電による熱的非平衡状態を利用し、原料モノマーを重合する方法である。その特長として、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、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との報告もある<sup>3)</sup>。

高感度で安定なバイオ・化学センサーを構築するには、センサーの情報変換素子上に分子認識する分子を強固に固定化する方法が必要である<sup>4)</sup>。本研究では、センサー上への分子認識分子の固定化法として、プラズマ重合膜を基体として用い、プラズマ重合膜から原子移動ラジカル重合法(ATRP)で鎖長の揃ったグラフト鎖を重合し、検出対象物質の検出感度を増幅することを目標とする。しかし、基体となるプラズマ重合膜は、ATRPの反応に用いる有機溶媒に浸漬すると、膜の溶解や剥離が問題点として指摘されている<sup>5)</sup>。

本研究では第一段階として、ATRPの開始点に変換可能なカルボキシル基を有し、かつ耐溶剤性に優れたプラズマ重合膜の作製条件の検討を行った。

## 2 実験

プラズマ重合膜の耐溶媒性の検討は、各溶媒に浸漬・乾燥後にプラズマ重合膜の質量変化を水晶振動子(QCM)で測定し、重合膜の膜厚変化は ellipsometer を用いて測定した。また、重合膜表面の化学構造を XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)を用いて測定した。QCM とは、一定の周波数で発振する素子であり、QCM の電極上に物質が吸着するとそ

の吸着量に比例して発振周波数が減少することを利用して質量変化を測定する。本研究で用いた AT-cut 9MHz の QCM は、1 ng の物質の吸着により 1Hz の発振周波数の減少が生じる。膜厚測定と XPS 測定には結晶軸が 100 面で鏡面研磨した Si 板を用いた。

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、重合時間を 30sec とした<sup>6)</sup>。重合膜のアニール処理 (0.1Pa 以下、100 °C) の時間は、0 時間、8 時間、80 時間に設定した。プラズマ重合に用いる原料モノマーは、Propargyl alcohol (PA) と Allyl alcohol (AA) を用いた。プラズマ重合膜を各種の基板の上に重合し、その重合膜の成膜量や膜厚を測定した。次に、設定した時間でアニール処理を行い、各溶媒に浸漬・乾燥させた。プラズマ重合後と浸漬・乾燥後の値とで溶解率を求め、耐溶媒性の検討を行った。使用した溶媒は、ATRP の各工程で用いる water、dichloromethane、acetone で、浸漬時間それぞれ 90 分、60 分、15 時間で、乾燥時間は 90 分である。溶媒の温度は water、dichloromethane、は室温、acetone は 60 °C で行った。

## 3 結果・考察

プラズマ重合膜の各種溶媒に対する溶解性を比較するために、以下の式によって溶解率 R (%) を求めた。

$$R = (A - B) / A \times 100 \quad [ \% ]$$

QCM を用いた場合

R : 重合膜の溶解率 (%)

A : 重合膜被覆前後の周波数変化 (Hz)

B : 溶媒浸漬・感想前後の周波数変化 (Hz)

ellipsometer を用いた場合

R : 重合膜の溶解率 (%)

A : 重合膜被覆前後の膜厚変化 (nm)

B : 溶媒浸漬・感想前後の膜厚変化 (nm)

---

## Study on Synthesis and Solubility of Plasma-Polymerized Films

Shoji KAWASHIMA, Hidenobu AIZAWA, Shigeru Kurosawa,  
Takayoshi FUJII and Mitsuo Hirata

PA をモノマーとしてプラズマ重合を行ったときの各基板の各溶媒に対する重合膜の溶解率の結果を表 1、表 2 に示す。

表 1 QCM で測定した溶解率(%)

	0 時間	8 時間	80 時間
water	-1.6	-2.9	-2.5
dichloromethane	-19.7	-9.4	1.6
acetone	-20.8	-2.0	-2.0

溶解率が負の値を示すのは PA 重合膜が膨潤状態であると考えられる。PA 重合膜が膨潤することで、QCM から重合膜が剥離する可能性がある。検討における結果より、water の時の溶解率はアニール処理による大きな違いは見られなかったが、dichloromethane と acetone における溶解率はアニール処理の時間によって大きな差が見られた。80 時間アニール処理した PA 重合膜が最も耐溶媒性あることがわかった。

表 2 ellipsometer で測定した溶解率(%)

	0 時間	8 時間	80 時間
water	-2.1	-4.0	-2.0
dichloromethane	-1.9	-0.5	1.2
acetone	2.2	5.6	-0.1

表 1 の QCM で測定した溶解率とは違い、どの条件の PA 重合膜もほぼ同じような溶解率が得られた。この理由として、QCM では質量変化を直接測定していることに対し、ellipsometer では膜厚変化を測定しているため、重合膜の体積変化に由来する膜厚変化量の寄与分が小さいためと考えられる。

ellipsometer での測定は、膜厚と同時に膜の屈折率も測定している。屈折率と密度には相関がある。PA 重合膜の膜厚はほぼ同じでも、重合膜の密度が小さければ膜の質量は減少する。PA 重合膜厚と同時に測定した屈折率の値は、アニール処理時間を増やすとばらつきが小さくなった。(0hour: 1.37~1.45, 8hour: 1.37~1.43, 80hour: 1.40~1.43)

PA 重合膜が最も安定すると思われる、80 時間アニール処理をした PA 重合膜を、各溶媒に浸漬・乾燥させた後に XPS 測定を行った結果を表 3 に示す。表 3 では、測定結果からの各元素由来のシグナルの相対強度から元素組成 O/C を算出した。理論値の O/C とは PA の元素組成  $C_3H_4O$  から算出した。

表 3 XPS 測定による溶媒浸漬・乾燥後の PA 重合膜の表面元素組比の比較

	O/C
理論値	0.333
浸漬処理なし	0.216
water	0.213
dichloromethane	0.180
acetone	0.209

表 3 の結果から、dichloromethane に浸漬したプラズマ重合膜は多少溶解しているが、80 時間のアニール処理を行うことでプラズマ重合膜の耐溶媒性が確認された。しかし、プラズマ重合後の薄膜の O/C の組成が理論値に比べ 3 割ほど減少している。この理由として、プラズマ重合時に、重合膜に含まれる酸素原子数が減少していると考えられる。

AA をモノマーとしてプラズマ重合した際の溶解率の測定結果、及び PA 重合膜との比較を、当日ポスター発表する。

#### 4 参考文献

- 1) M. N. Mar, B. D. Ratner, and S. S. Yee, "An intrinsically protein-resistant surface plasmon resonance biosensor based upon a RF-plasma-deposited thin film" *Sensors & Actuators B*, 54 (1999) 125.
- 2) K. Kojima, A. Hiratsuka, H. Suzuki, K. Yano, K. Ikebukuro, and I. Karube, "Electrochemical Protein Chip with Arrayed Immunosensors with Antibodies Immobilized in a Plasma-Polymerized Film" *Anal. Chem.* 75 (2003) 1116.
- 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.
- 4) S. Kurosawa, H. Aizawa, Z. A. Talib, B. Atthoff and J. Hilborn, "Synthesis of tethered-polymer brush by atom transfer radical polymerization from a plasma-polymerized-film-coated quartz crystal microbalance and its application for immunosensors", *Biosens. & Bioelectro.*, 20 (2004) 1165.
- 5) H. Aizawa, M. Matsunaga, J.-W. Park and S. Kurosawa, "Effect of RF power and annealed time on plasma-polymerized allyl alcohol and propargyl alcohol films and its extractable testing for solvents by QCM-technique", *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, 17 (2004) 171.
- 6) 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*, *accepted*.