

プラズマによる自己組織化単分子 表面改質技術の食品分野への適用

株式会社 魁半導体
プロセス開発部

山原 基裕

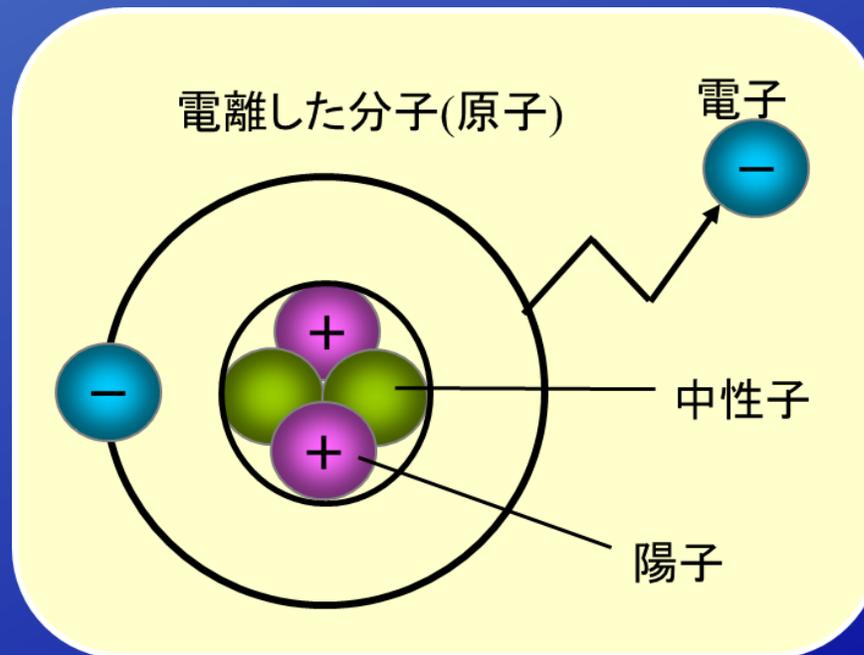


1. **プラズマとは**
プラズマと表面改質の基礎
2. **プラズマによる自己組織化単分子層の形成技術**
当社独自のPE-MBF法プロセス技術
3. **表面改質特性と食品分野への適用**
自己組織化単分子表面改質の特徴と用途展開

プラズマとは・・・「物質の第4の状態」



状態	温度	説明
個体	低	原子は定位置を中心に振動
液体	↓	自由に動き回れるが、密度は一定
気体		さらに自由に動き回り、空間中を飛び回る
プラズマ	高	さらに激しく飛び回り、電子が軌道から飛び出す



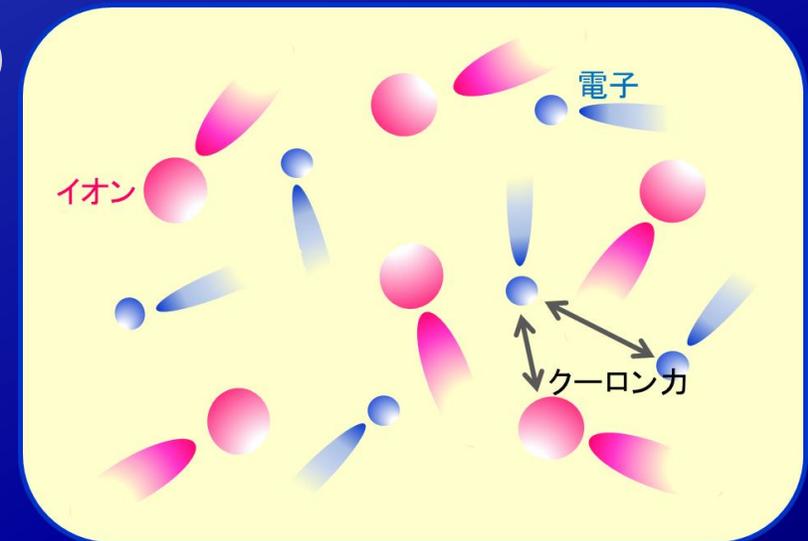
物質が高温になると振動が活発になり、やがて電子が軌道から飛び出した状態となる。
→ 解離 ⇒ 電子とイオン等の荷電粒子を含む気体
電子が抜けた分子(原子)等の荷電粒子が不安定であるため、
他の電子を取り込むなどして安定な状態になろうとする。
→ 高い反応性 ⇒ 通常では起こりえない化学反応を起こせる
→ 表面の性質を自在に操れる

プラズマの定義



- (1) 正と負の荷電粒子群を含有
- (2) 全体として、電氣的にほぼ中性
- (3) 少なくともこの中の1種類の荷電粒子群は、不規則な運動をする
- (4) 2つの荷電粒子が力を及ぼし合う平均距離(デバイ長)より大きいこと

校正する荷電粒子間に電氣的なクーロン力
(相互距離の2乗に反比例し、
同符号の荷電粒子間では反発力)が作用



プラズマの例



自然界

- 炎
- 太陽(恒星)
- オーロラ



人工

- 蛍光灯
- プラズマディスプレイ
- 溶接
- 核融合



プラズマそのものは特別なものではないが、
「使いやすい」プラズマを生成するためにはそれなりの工夫が必要

プラズマの生成方法



- 熱を加える(炎)→熱に弱い対象へはNG

- 放電を利用

電界により電子を加速、気体分子に衝突させて電離・解離させ、イオン電子対を生成させる。

放電の方式により、低温のプラズマを生成可能。「低温なのに高エネルギー」

産業応用のため、電気力(放電)を利用してプラズマを生成

産業で使用されるプラズマとは



電源の利用 ⇒ 電子を加速してガス分子に衝突

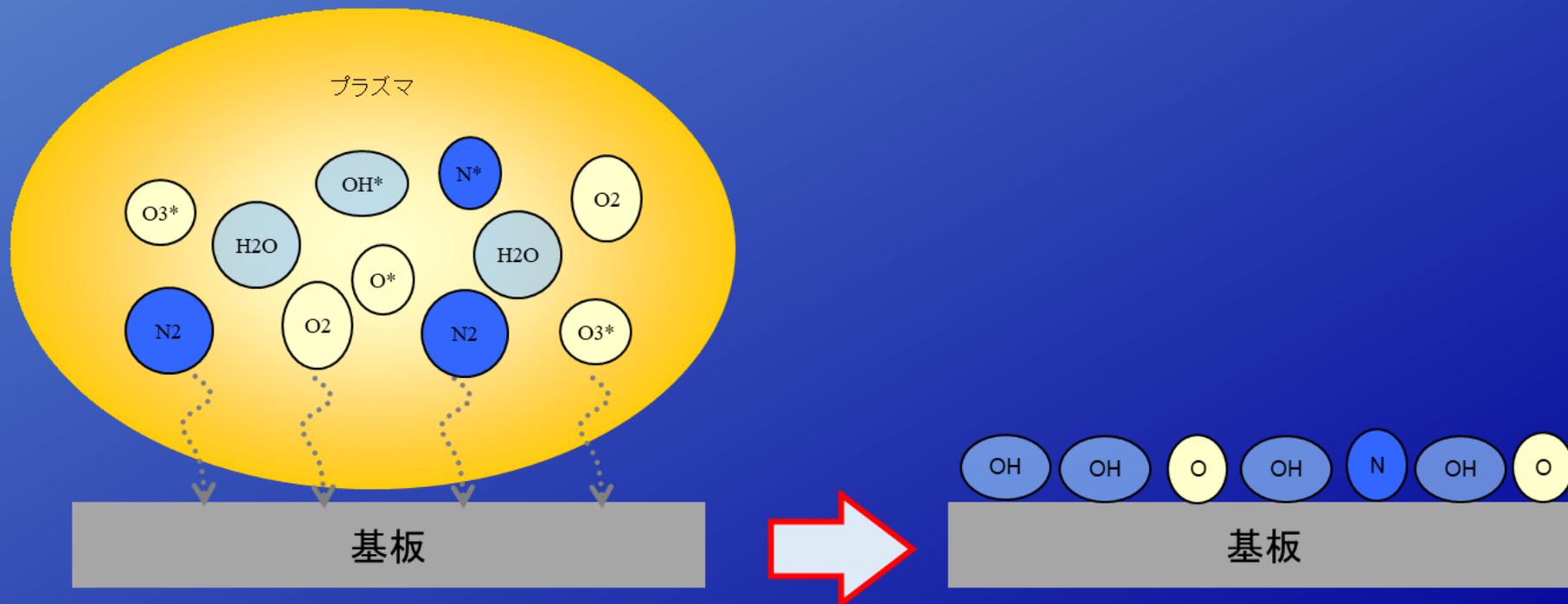


ガスの励起・解離・電離 ⇒ プラズマの生成



励起原子・分子、ラジカル、電子、イオン、中性原子・分子
混然一体となった状態

プラズマによる表面改質

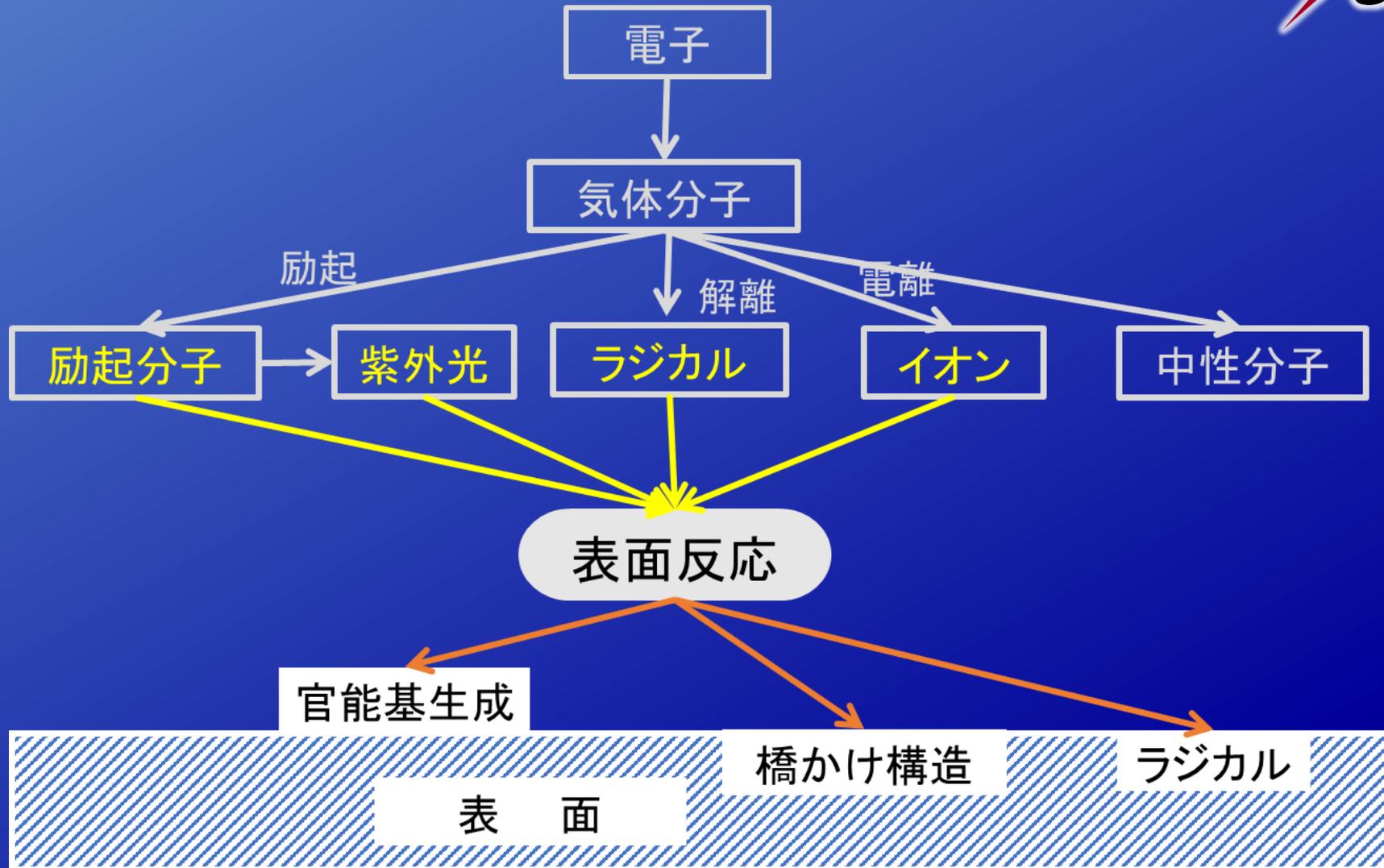


基板表面に

- ・プラズマ中の解離された分子(OH基など)が表面に導入
- ・新たな結合を生成

→ 表面改質

プラズマ素過程と表面に於ける相互作用



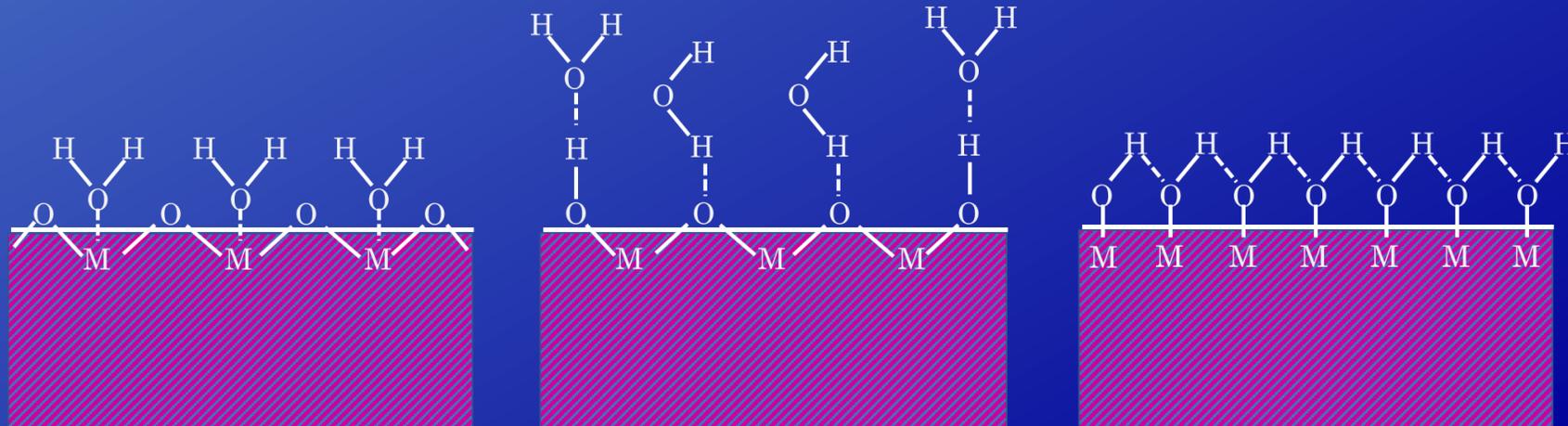
プラズマによる金属系の親水化



- 金属や金属酸化物等の場合、加工時の潤滑油や防錆剤による汚染

→ 濡れ性が悪い(撥水性)

- 金属や金属酸化物は、基本的に親水性



→ 親水性官能基の形成

色々とモデルが提案されているが、説明はされていない

プラズマによる有機高分子の親水化



A. プラズマ分解型高分子(-CH₂-CR₁R₂-)_n

… ポリメタクリル酸系高分子



主鎖切断型ラジカル



親水性官能基の結合

B. プラズマ架橋型高分子(-CH₂-CHR₁-)_n

… 高密度ポリエチレン等



主鎖型ラジカル



親水性官能基の結合

C. プラズマ側鎖架橋型高分子 … 低密度ポリエチレン、アルキル置換セルロース等

側鎖由来の未結合手(ダングリングボンド・ラジカル) → 親水性官能基の結合

D. プラズマ分解・架橋両性型高分子 … PET、PEN、PC、ナイロン等の重縮合系

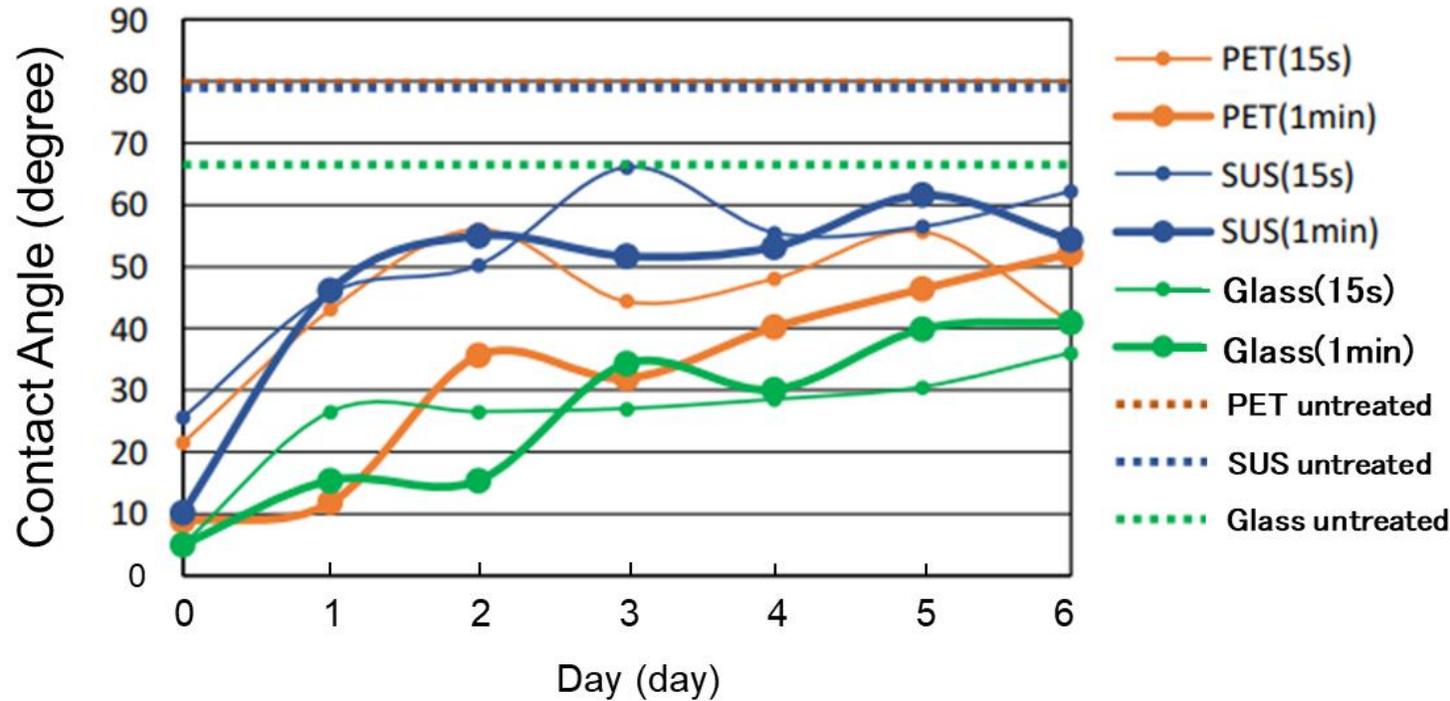
主鎖由来の未結合(ダングリングボンド・ラジカル) → 親水性官能基の結合

親水化表面処理の課題

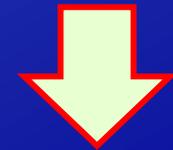


親水性表面特性の経時変化

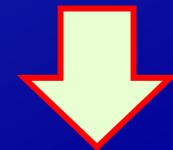
●酸素プラズマ処理による接触角 ($\theta/2$ 法) の変化



接触角の上昇
親水性特性の減少



表面状態の変化



処理効果の持続

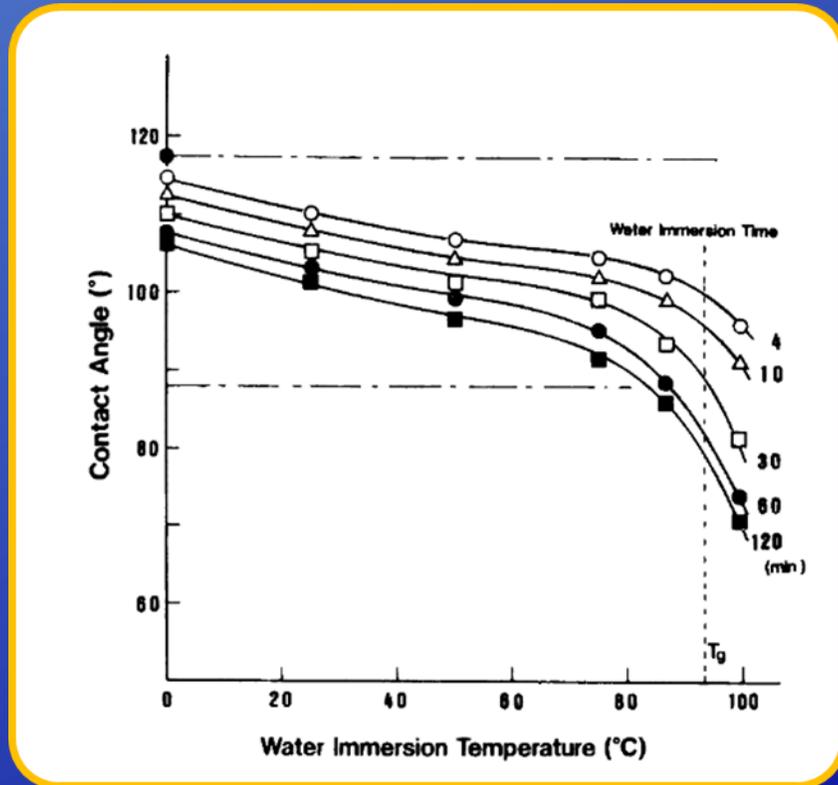
K. Noborio and M. Yamahara : *J. Soc. Fiber Sci. Technol. Jpn.*, **79**(4), 129-137 (2023).

撥水化表面処理の課題



撥水性表面特性の経時変化

●ポリスチレン(PS)-CF₄撥水処理効果の水中経時変化



水の温度を変化させて
4,10,30,60,120分浸漬



ガラス転移点以上で
接触角の低下が顕著



60分浸漬サンプル
;120°C10分加熱

⇒ 接触角 復活

高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), Vol.50, No.1, pp.1-9 (Jan., 1993)

表面改質特性の経時変化

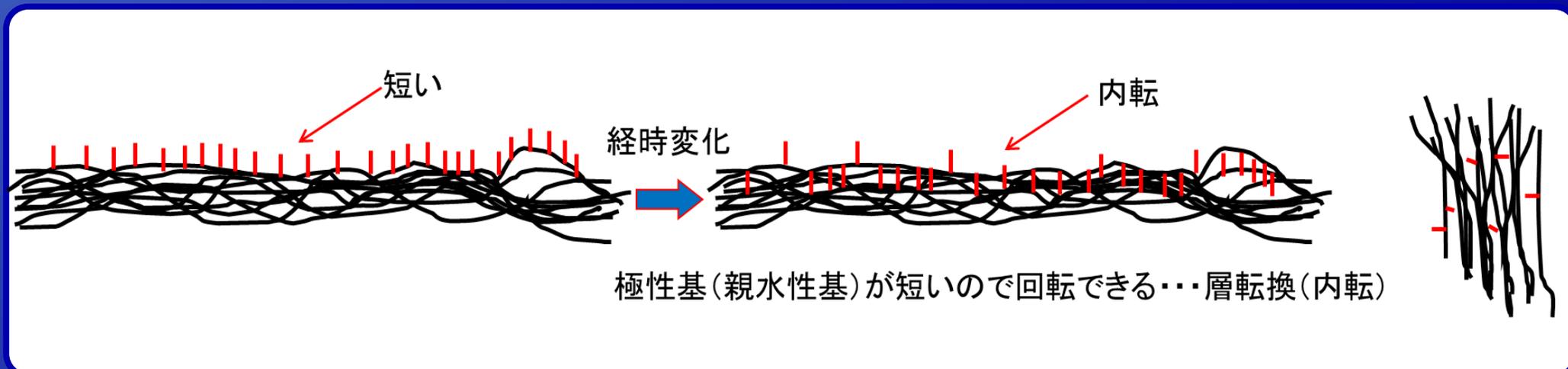


親水表面特性の退行メカニズム

親水化処理 → 界面（表面）自由エネルギーが高い状態

表面近傍分子の架橋密度・結晶性・
親水性基の回転半径・自由エネルギー値が影響

親水性基の反転



表面改質特性の保持

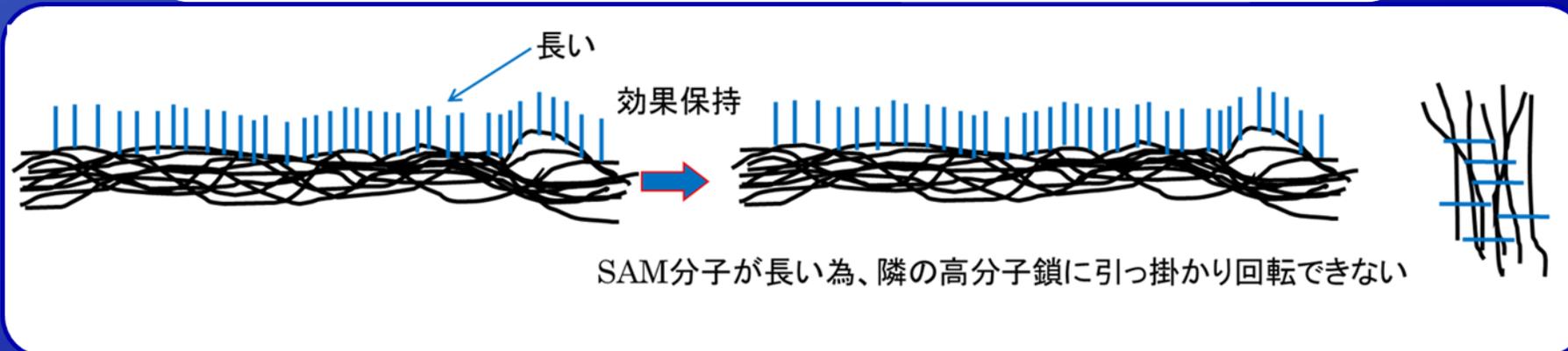
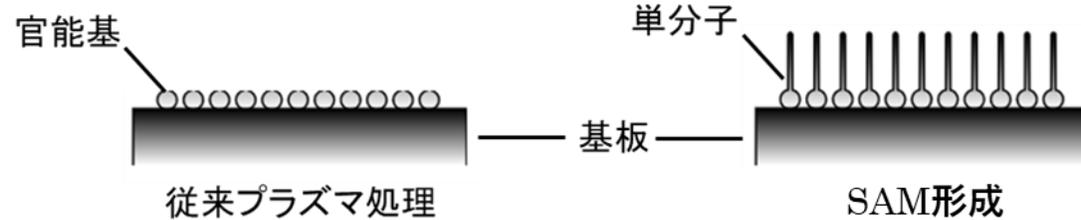


表面改質特性の保持の対策

表面改質特性の保持 → **官能基の反転阻止** (官能基の回転半径、立体障害)

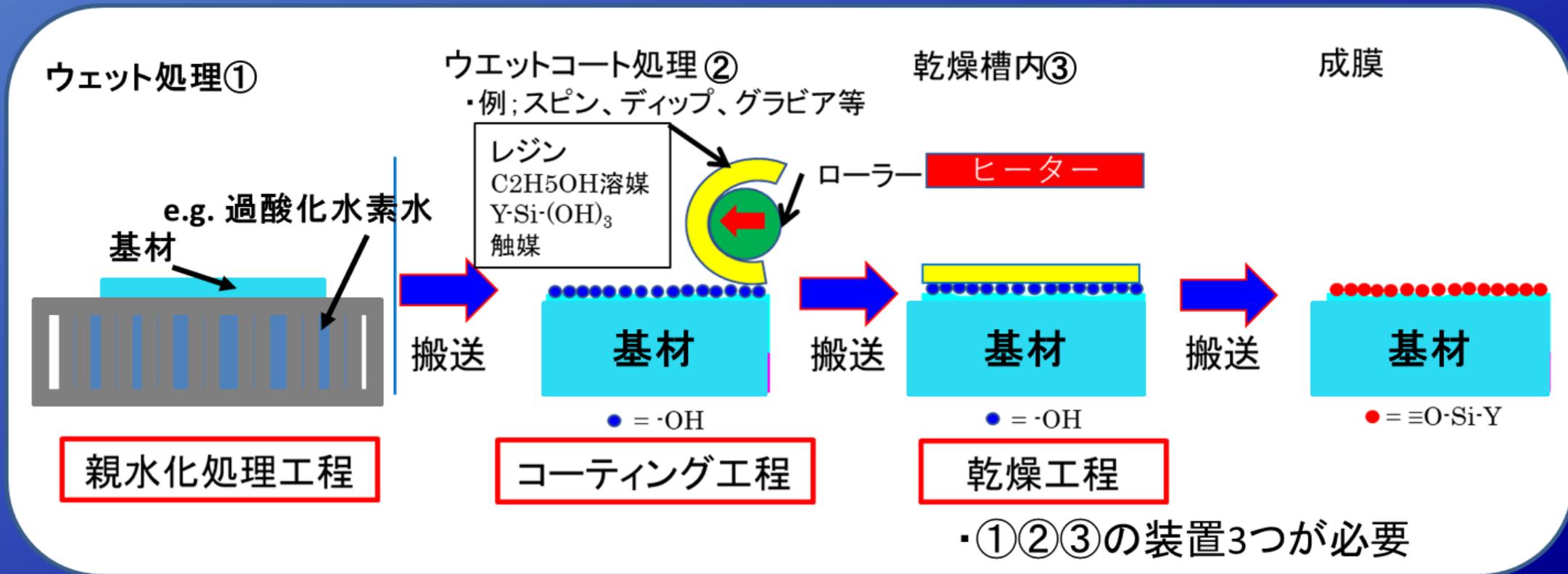


自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)



ウェットプロセスの課題

工業的に採用されているプロセス



溶媒・触媒及び乾燥工程が必要



残留溶媒・触媒の存在 エネルギーやカーボンの消費

ドライプロセスの課題

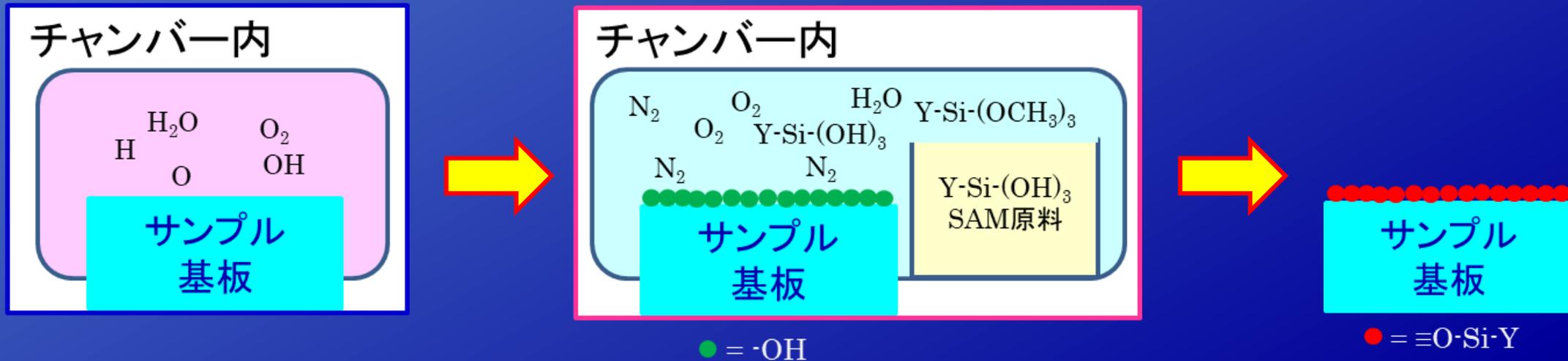


研究機関等で実施されているドライプロセス

- 基板表面活性化
Plasma 照射

- SAM形成
雰囲気(別チャンバー)

- 表面改質完



SAM 形成時間: 12~48 時間

→ 余りにもプロセス時間が長すぎる

1. 背景

技術的課題と目的

2. プラズマによる自己組織化単分子層の形成技術

当社独自のPE-MBF法プロセス技術

3. 表面改質特性と食品分野への適用

自己組織化単分子表面改質の特徴と用途展開

新規プロセス技術



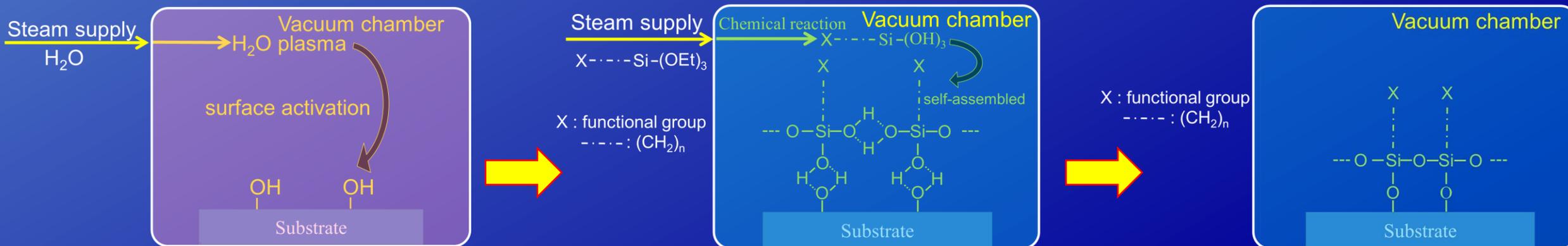
PE-MBF 法プロセス

PE-MBF: Plasma Enhanced Molecular Bond Formation
プラズマによる分子結合形成

● 基板表面活性化
(プラズマ照射)

● SAM形成
(同チャンバー)

● SAM形成完了



同一チャンバー内で1工程処理

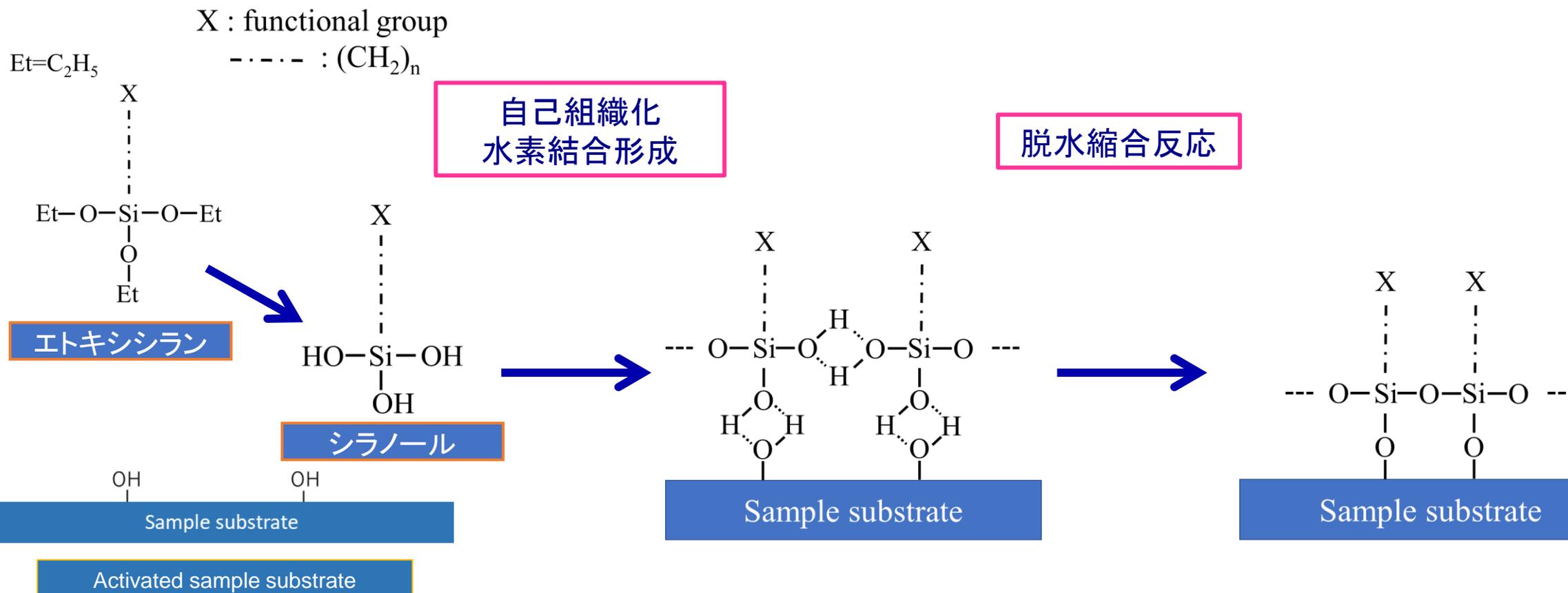


プロセス時間の短縮

チャンバー内の化学反応



シランカップリング剤の分子結合形成



処理効果とSAM分子



処理効果とSAM分子の構造の概略

★親水性



- ・防曇性
- ・防汚性
- ・濡れ性

★撥水撥油性



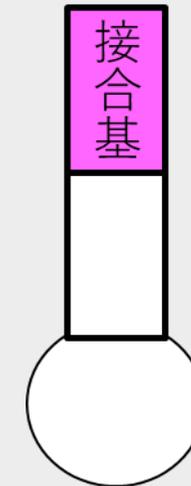
- ・防汚性
- ・離型性
- ・パターン性

★親油性 (疎水性)



- ・濡れ性

★接合性



- ・接合性
 - ・接着性
- 向上
etc.

1. 背景

技術的課題と目的

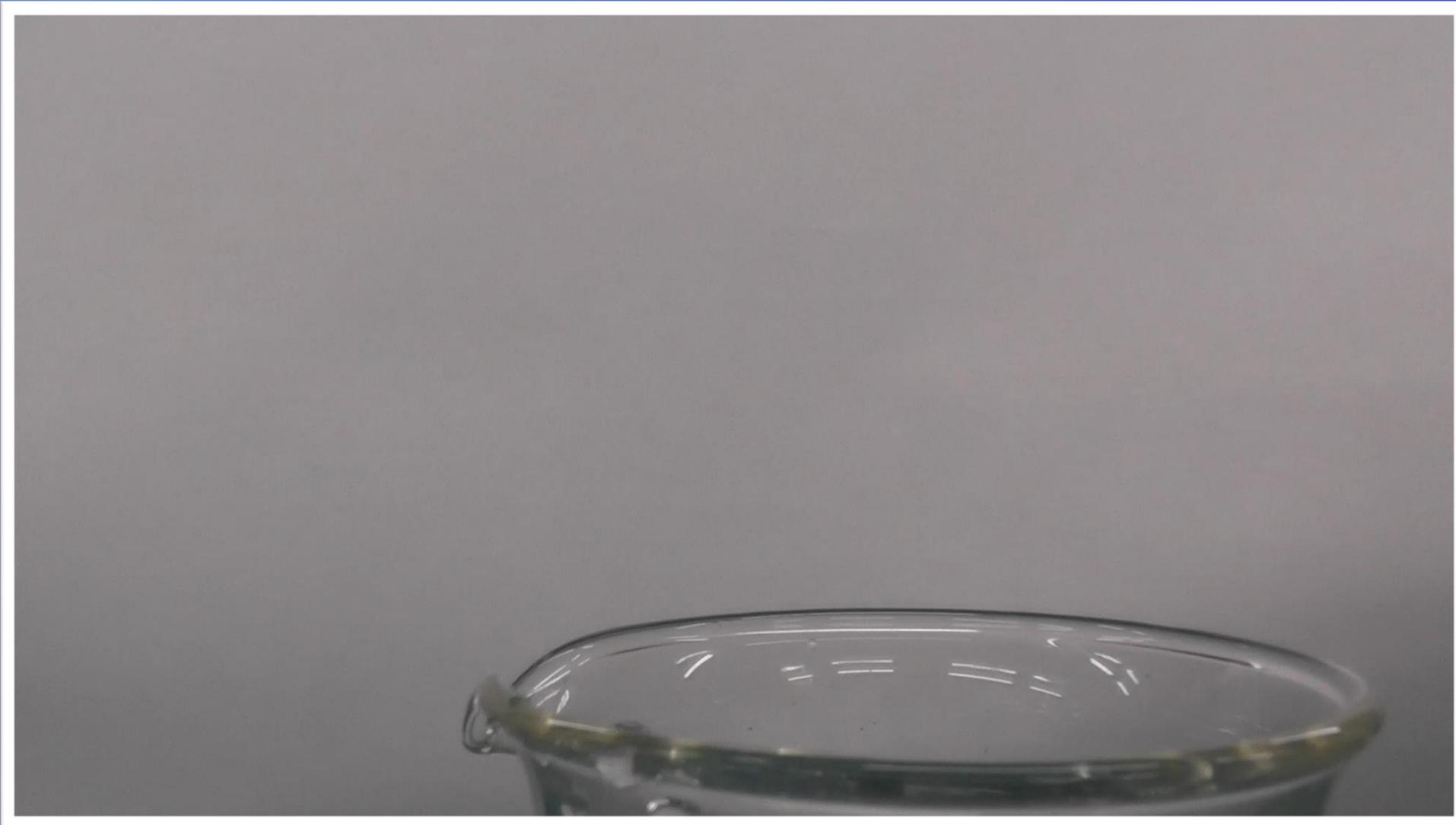
2. プラズマによる自己組織化単分子層の形成技術

当社独自のPE-MBF法プロセス技術

3. 表面改質特性と食品分野への適用

自己組織化単分子表面改質の特徴と用途展開

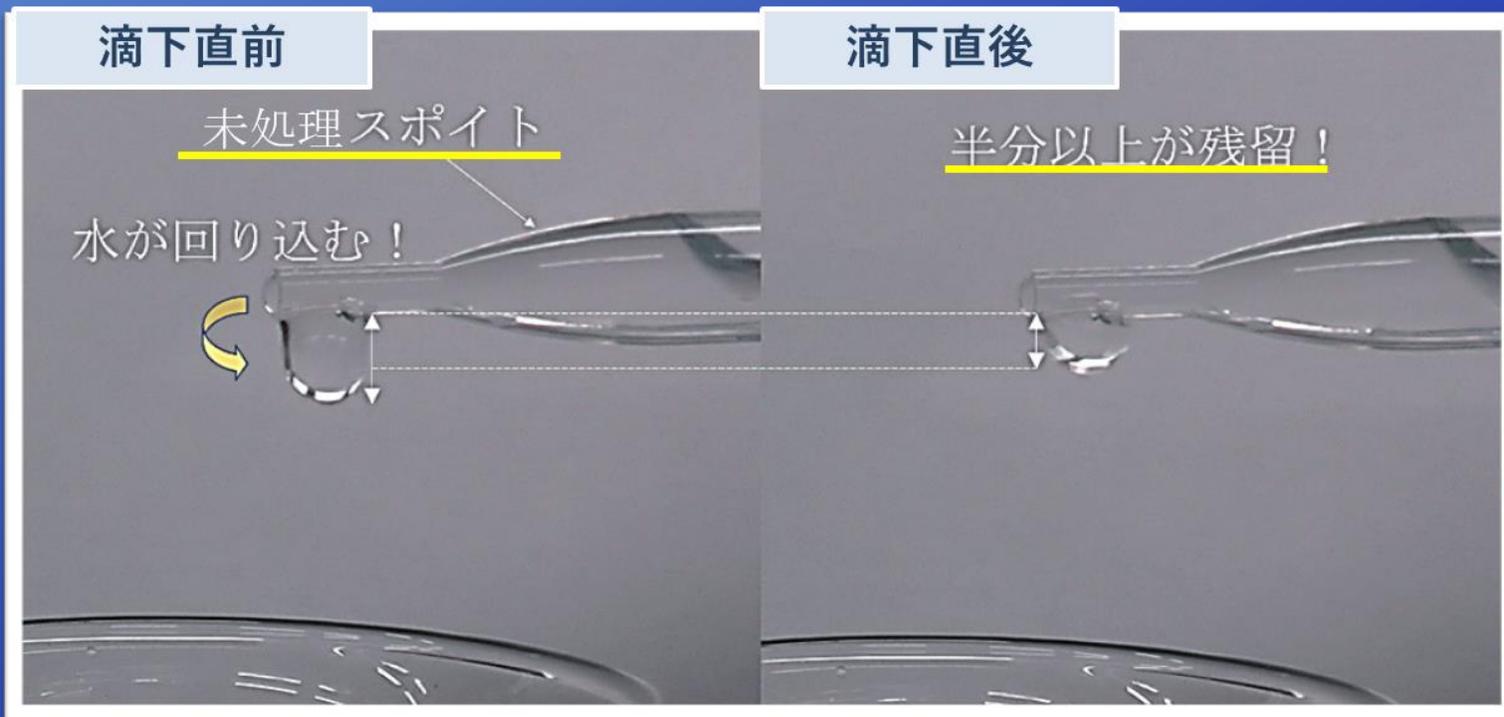
SAM形成による液垂れの大幅改善



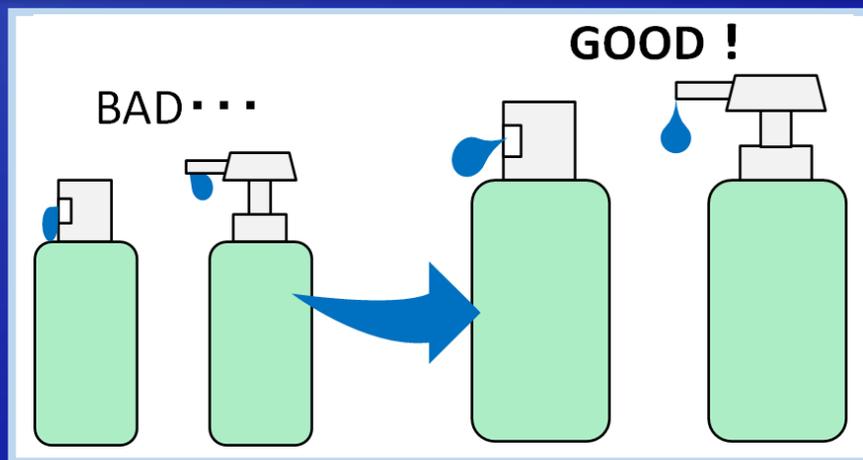
液滴のロスと液切れ改善



液垂れの様子



液切れ改善
イメージ図

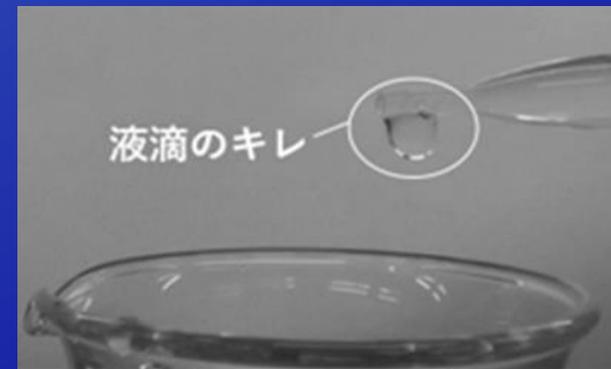
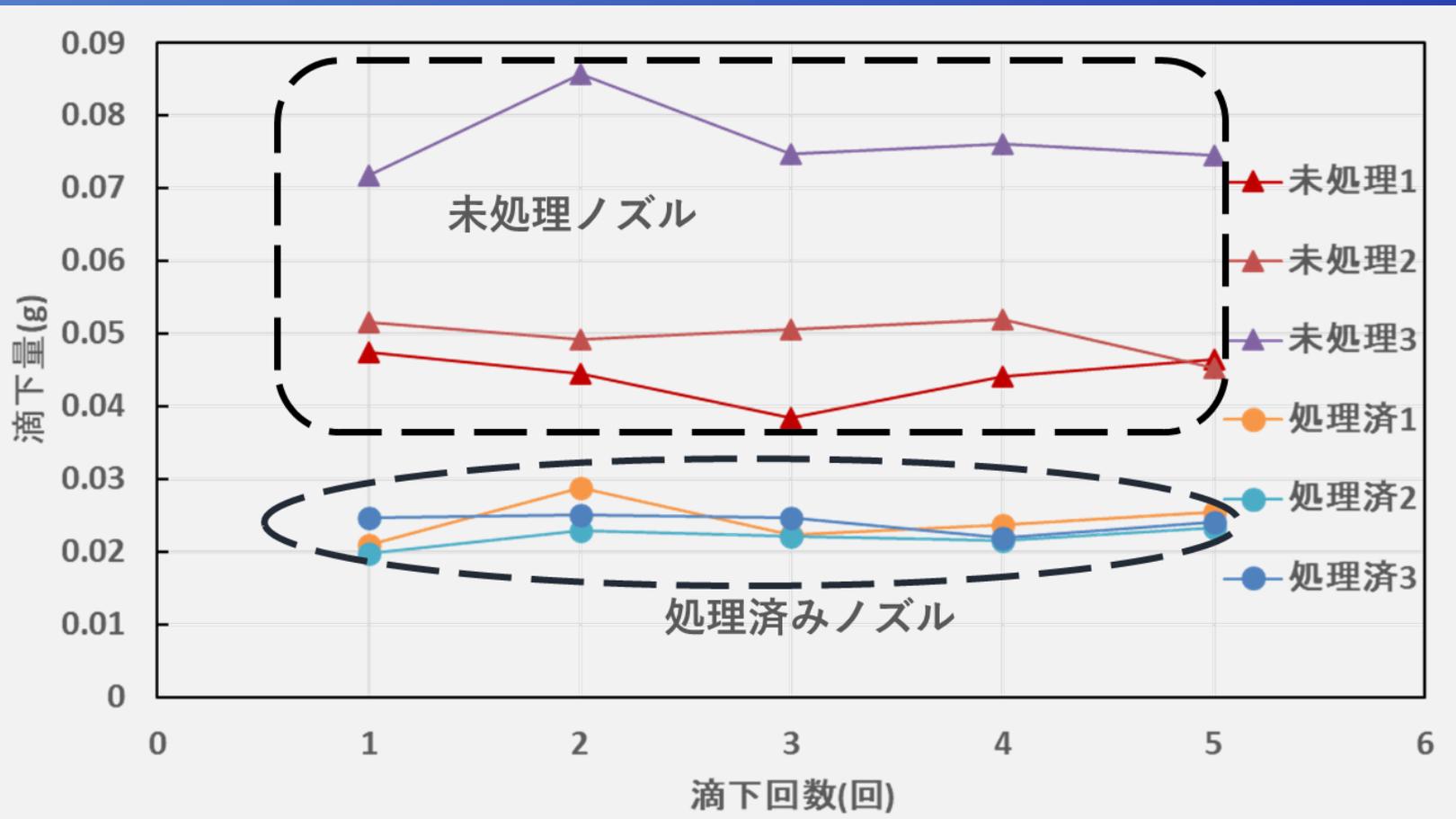


液切れ改善で
液滴ロスも削減！

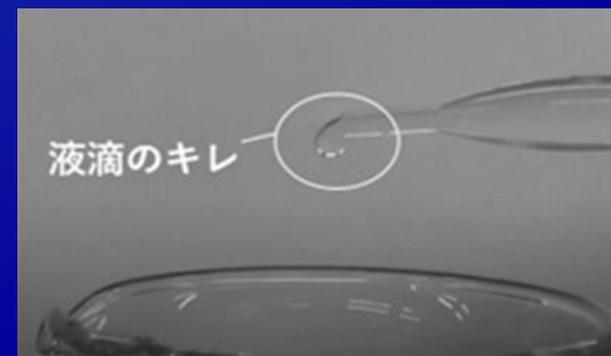
液滴精度



液滴精度と液切れ



未処理

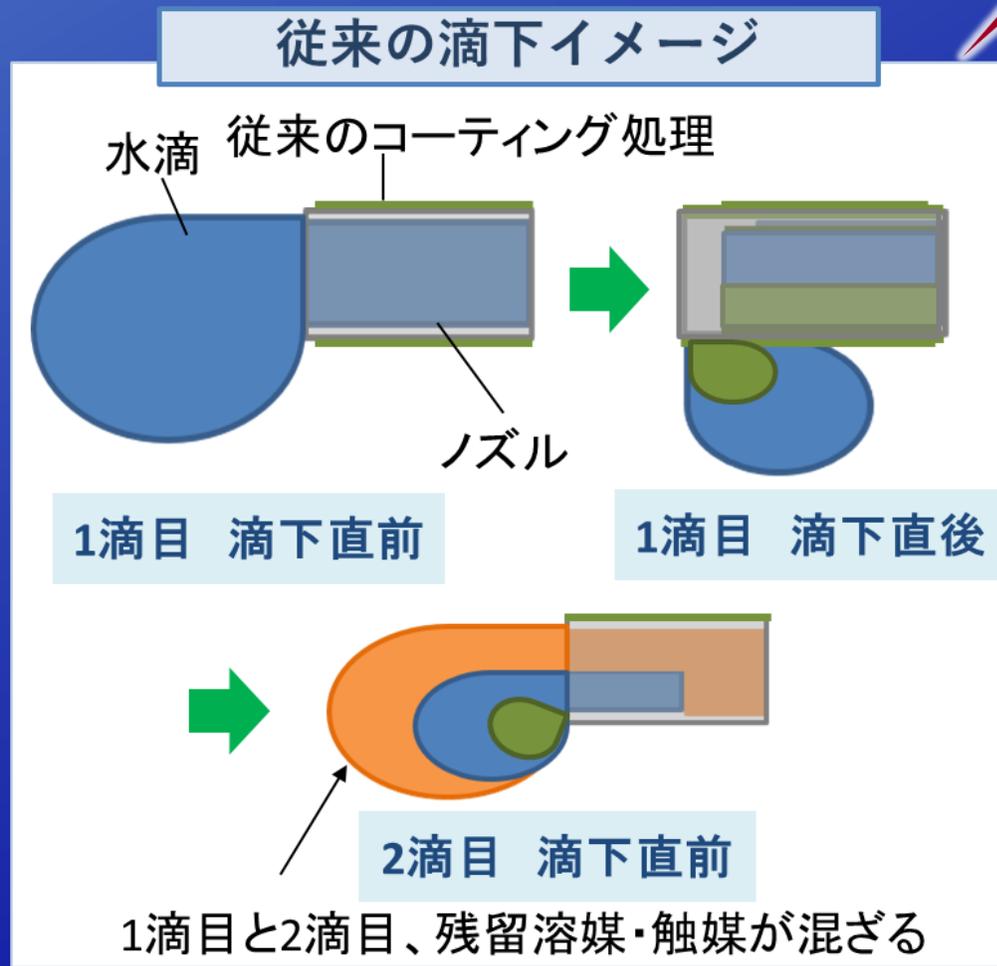


処理済

乾式プロセスの優位性



	本技術開発
液のキレ	◎
溶剤・溶媒等の使用量	◎ 無し
残留不純物の少なさ	◎ 無し
撥水性能のコントロール (原料、素材の自由度)	◎ 原料○素材○
必要処理工数	◎1工数
加工コスト(投資金額)	◎



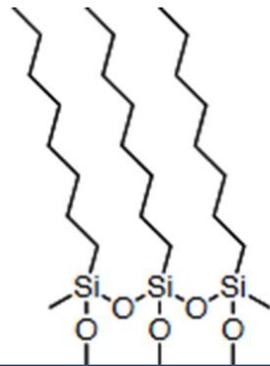
ノズルへの残留溶媒・触媒の心配をなくす → **食品分野への適用**

表面化学構造の液滴への影響

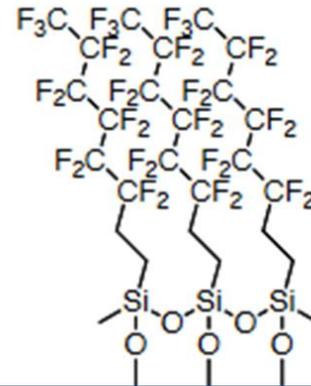


SAM分子の構造と液切れ

Trimethoxy-n-octylsilane
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-Si-(OCH}_3)_3$



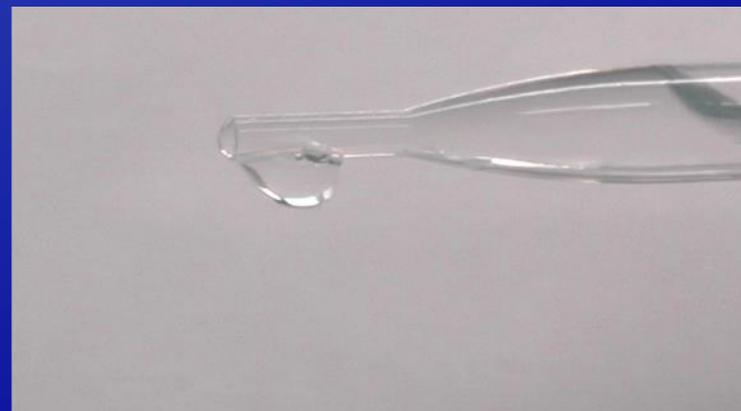
Trimethoxy(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octyl)silane
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-Si-(OCH}_3)_3$



Substrate



オクチル基の場合



パーフルオロ基の場合

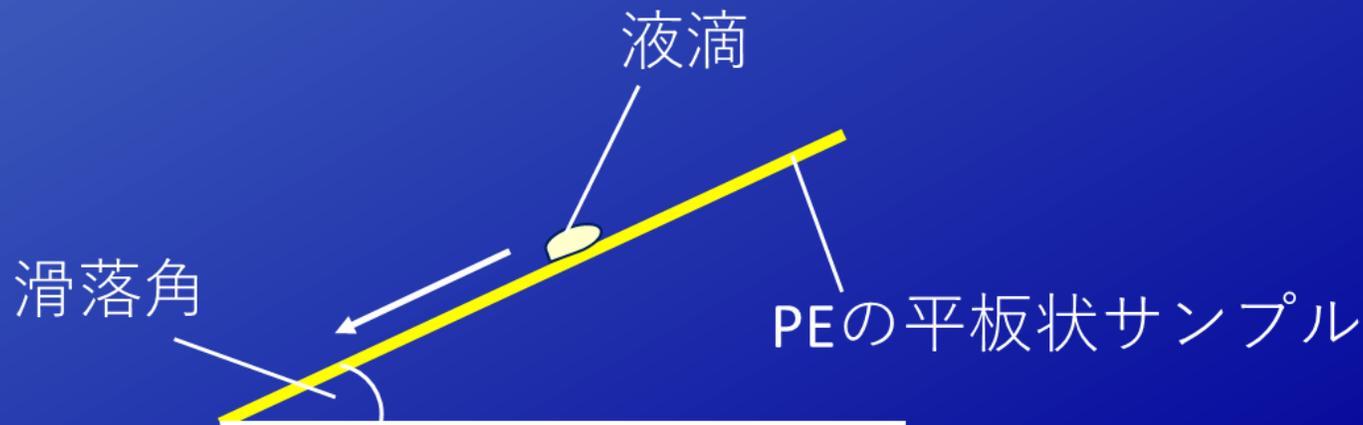
液滴の滑り性



SAM分子の構造と滑落角

処理対象	試薬	接触角/ 滑落角(°)
PS	Trimethoxy-n-octylsilane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	107/58
	(1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyl) trimethoxysilane	110/90以上

容器表面の
内容物付着防止
にもつながる



1) 液垂れ防止・液滴精度の向上

➡ 容器への内容物充填ノズルへの適用
容器の抽出口への適用

2) 滑落角の低下

➡ 容器内側表面改質への適用

→ 内容物ロス改善



御清聴有難うございました。