

# 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

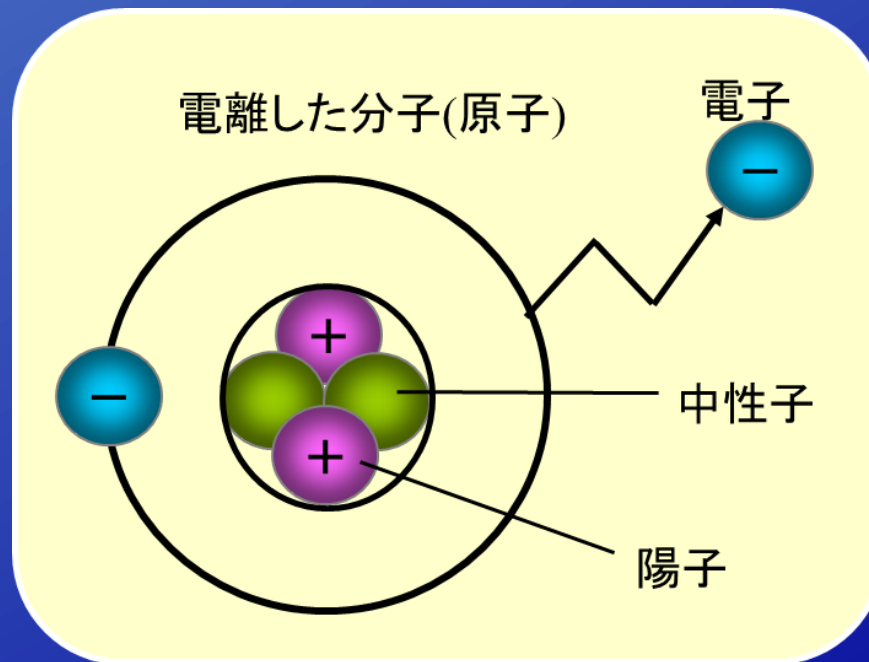


- 1. プラズマとは**  
プラズマと表面改質の基礎
- 2. プラズマによる自己組織化単分子層の形成技術**  
当社独自のPE-MBF法プロセス技術
- 3. 表面改質特性と食品分野への適用**  
自己組織化単分子表面改質の特徴と用途展開

# 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



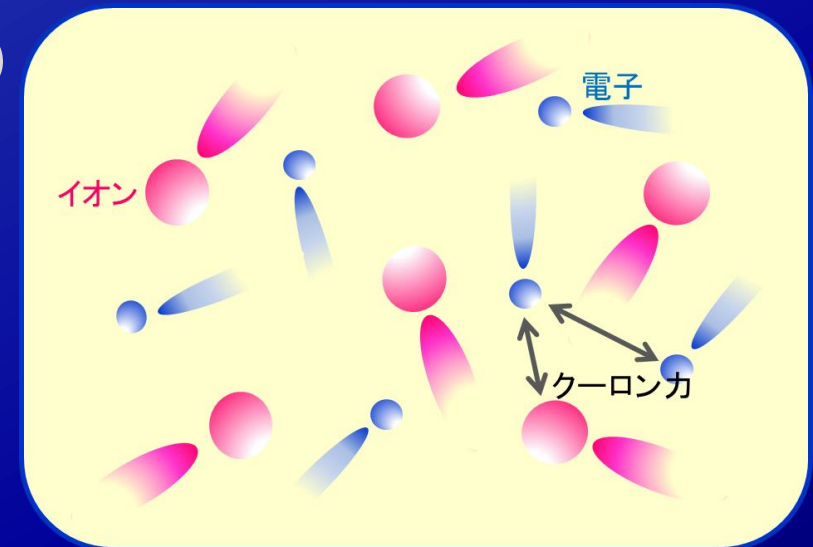
物質が高温になると振動が活発になり、やがて電子が軌道から飛び出した状態となる。  
→ 解離 ⇒ 電子とイオン等の荷電粒子を含む気体  
電子が抜けた分子(原子)等の荷電粒子が不安定であるため、  
他の電子を取り込むなどして安定な状態になろうとする。  
→ 高い反応性 ⇒ 通常では起こりえない化学反応を起こせる  
→ 表面の性質を自在に操れる

# 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

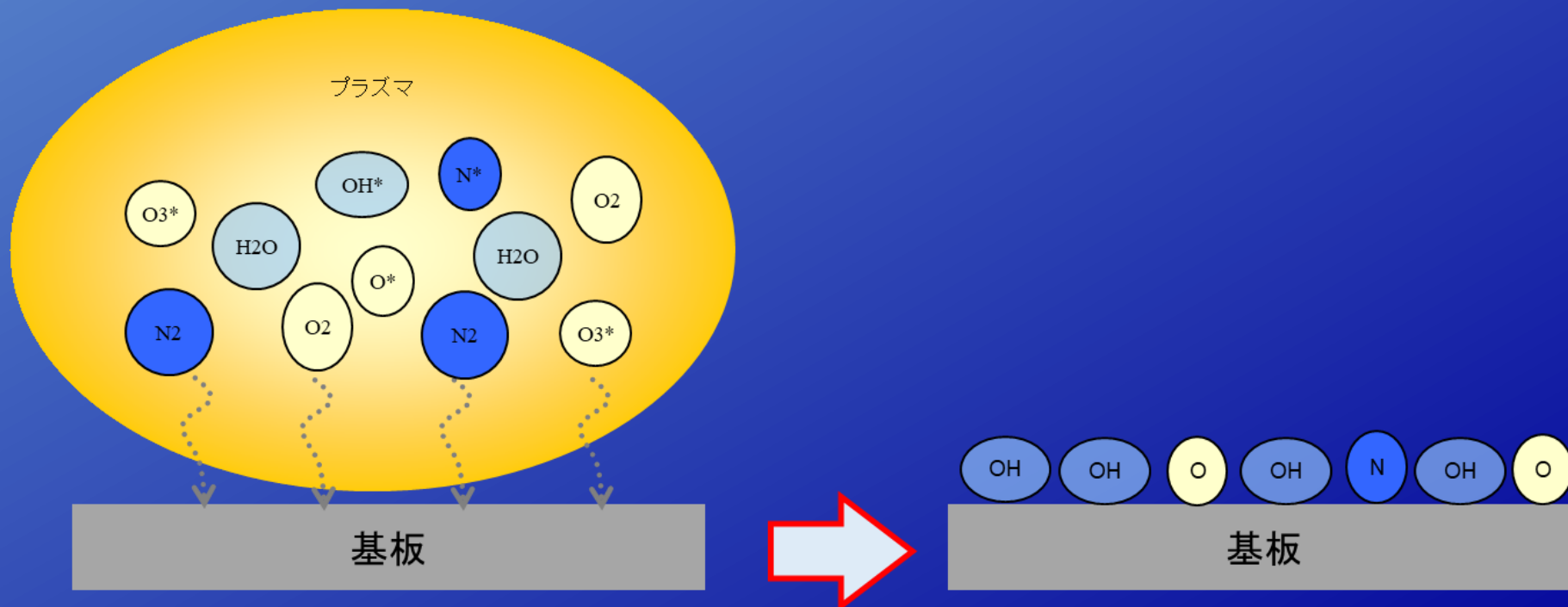


ガスの励起・解離・電離 ⇒ プラズマの生成



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



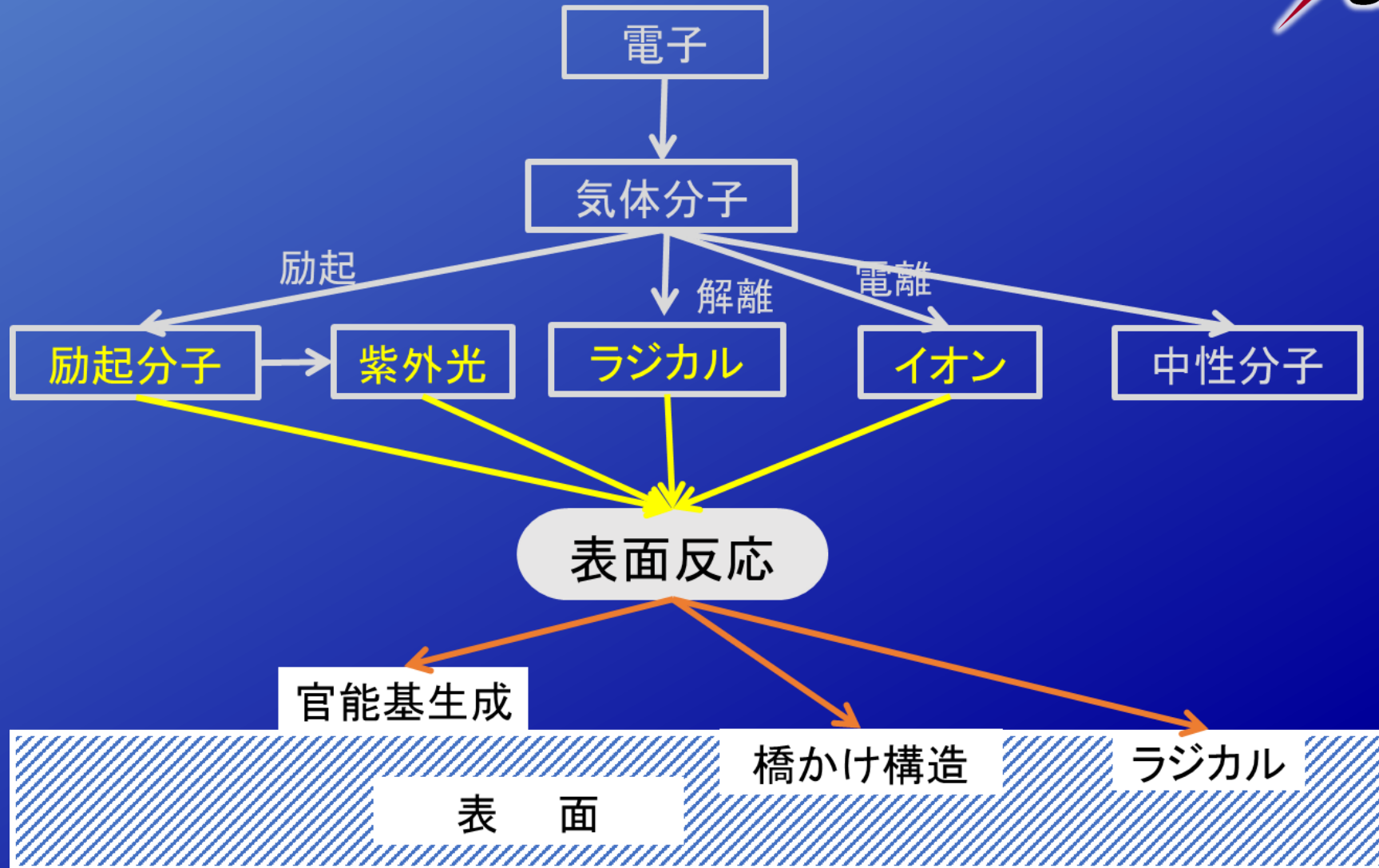
基板表面に

- ・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



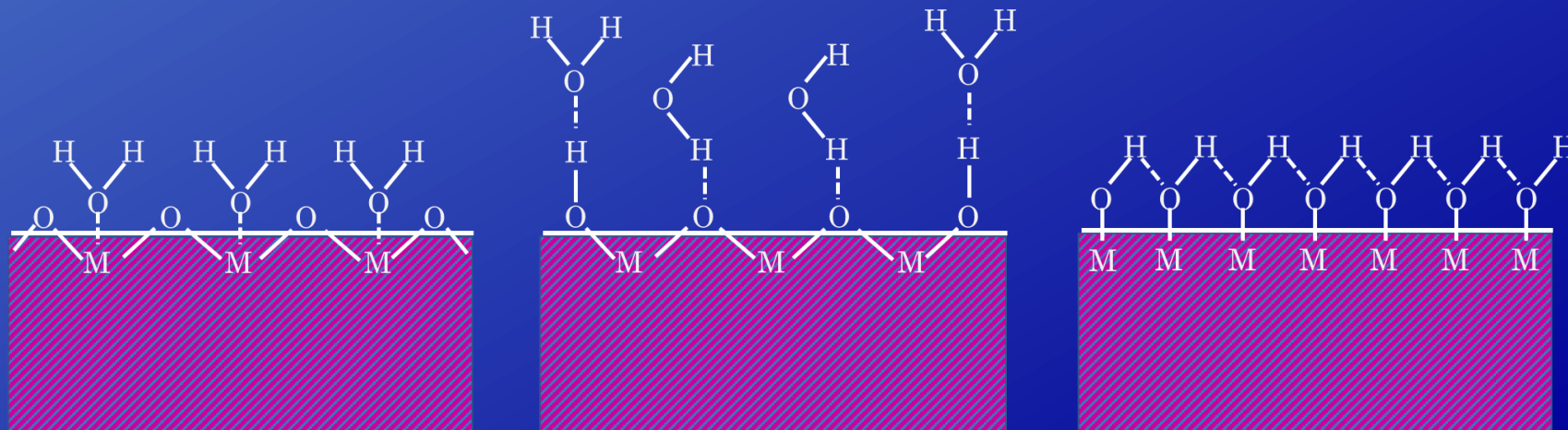
# プラズマによる金属系の親水化



- 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(-CH<sub>2</sub>-CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>

... 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(-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>1</sub>-)<sub>n</sub>

... 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

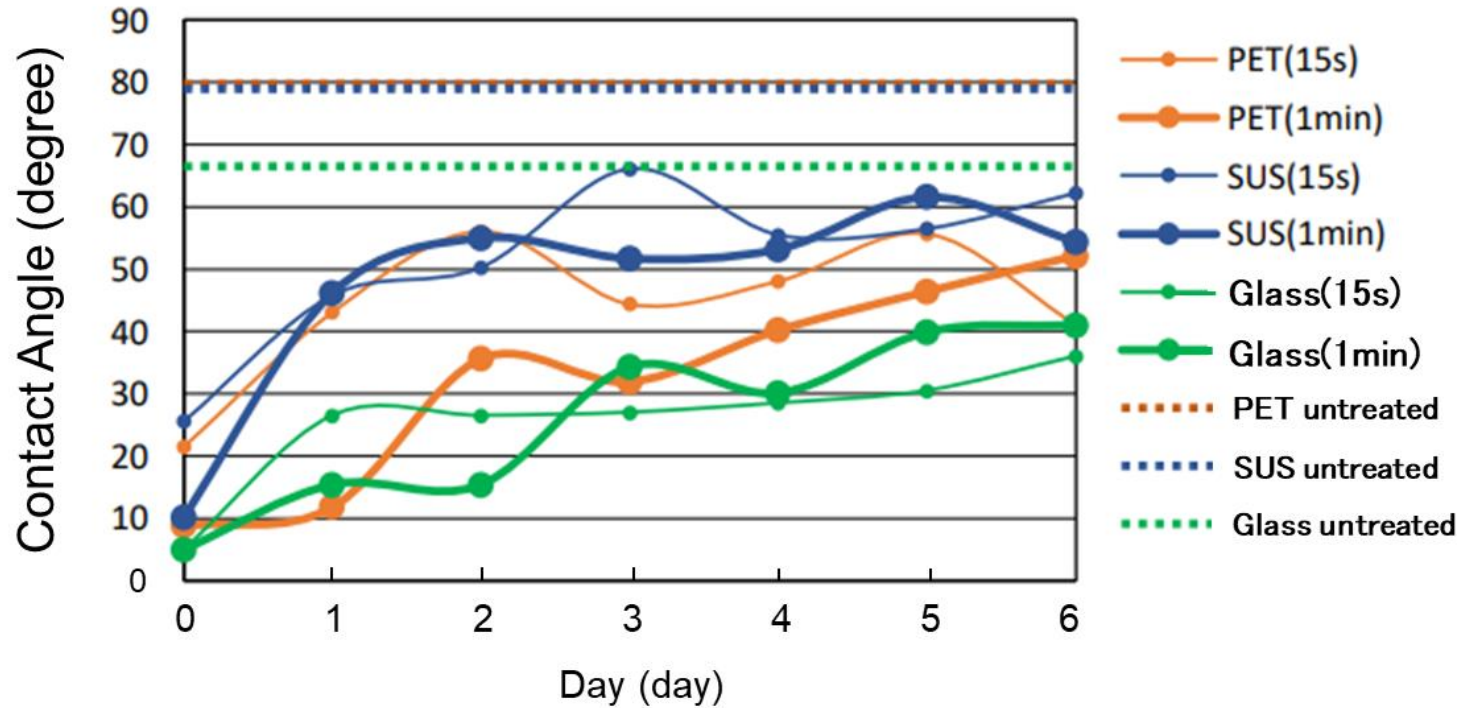
主鎖由来の未結合(ダングリングボンド・ラジカル) → 親水性官能基の結合

# 親水化表面処理の課題

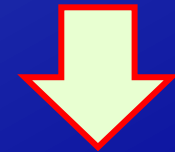


## 親水性表面特性の経時変化

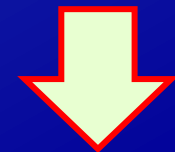
### ●酸素プラズマ処理による接触角 ( $\theta/2$ 法) の変化



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

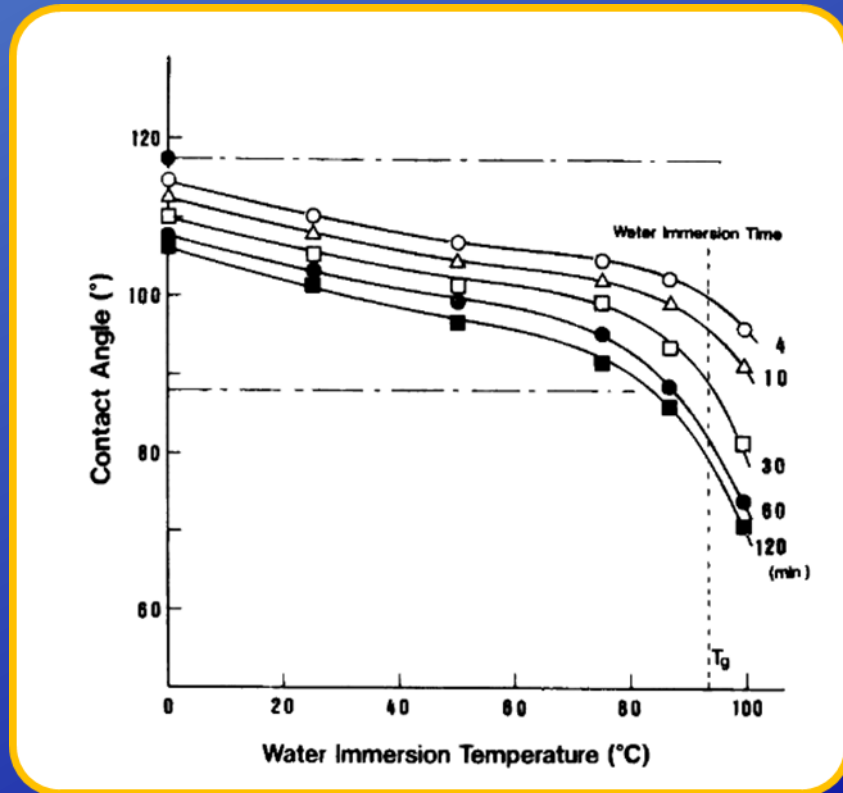
K. Noborio and M. Yamahara : *J. Soc. Fiber Sci. Technol. Jpn.*, **79**(4), 129-137 (2023).

# 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)-CF<sub>4</sub>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

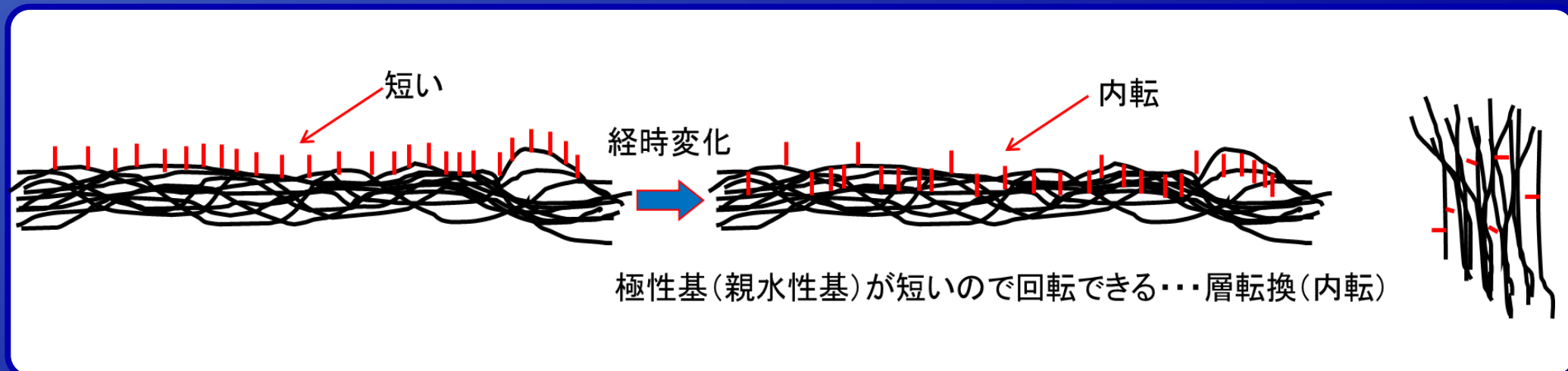


## 親水表面特性の退行メカニズム

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

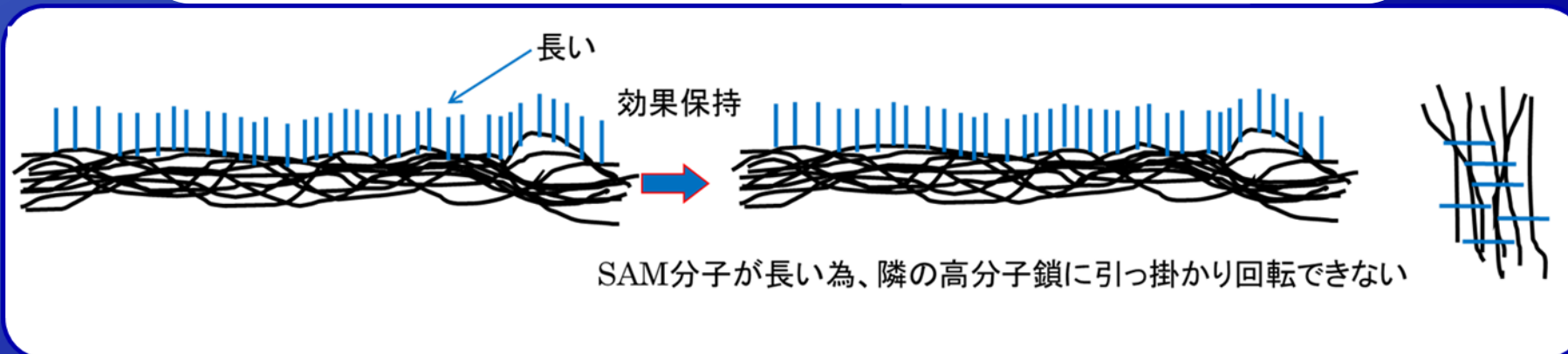
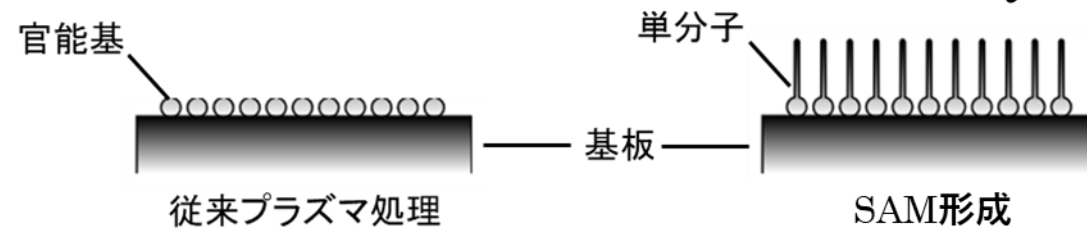


## 表面改質特性の保持の対策

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)

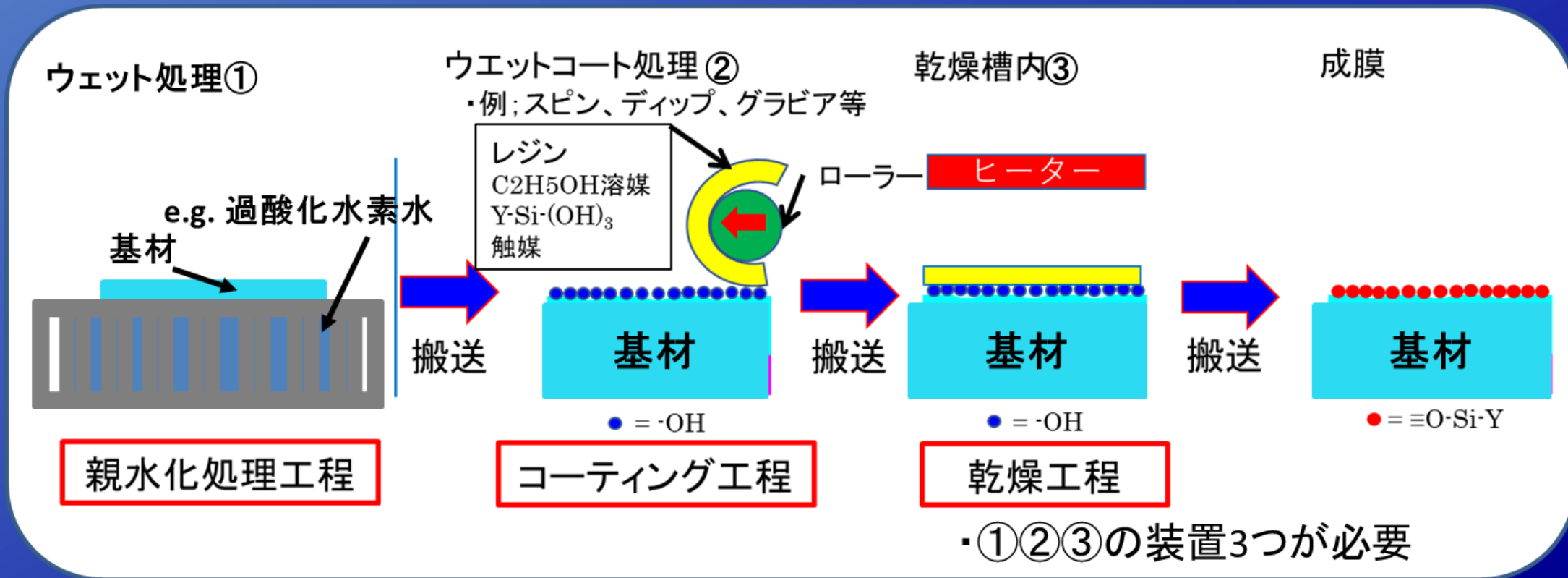


### 自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)



# 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

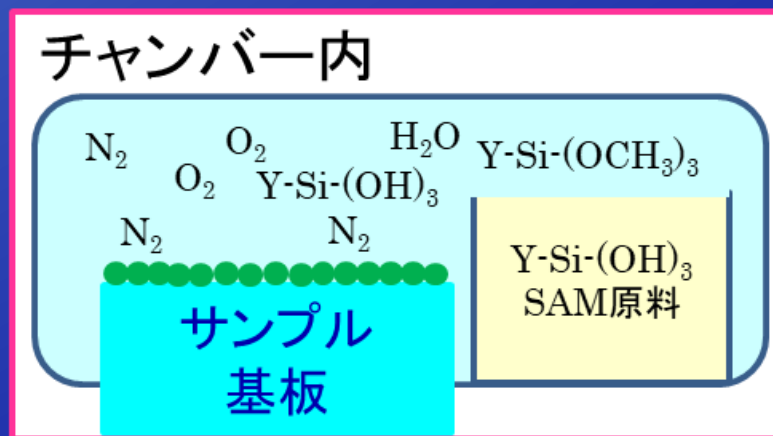
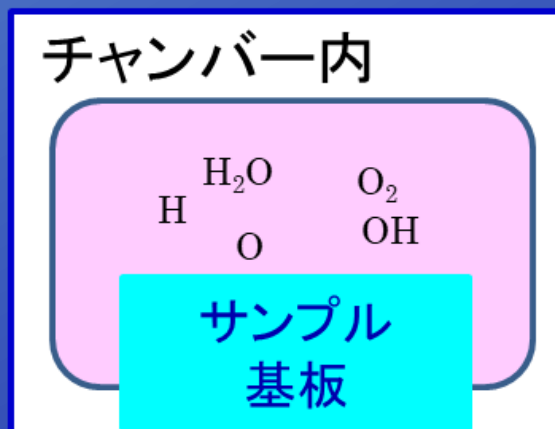


## 研究機関等で実施されているドライプロセス

- 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



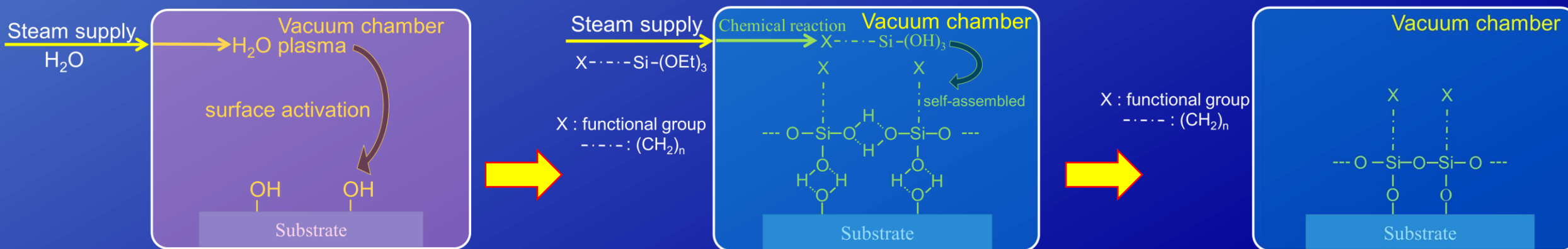
## PE-MBF 法プロセス

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

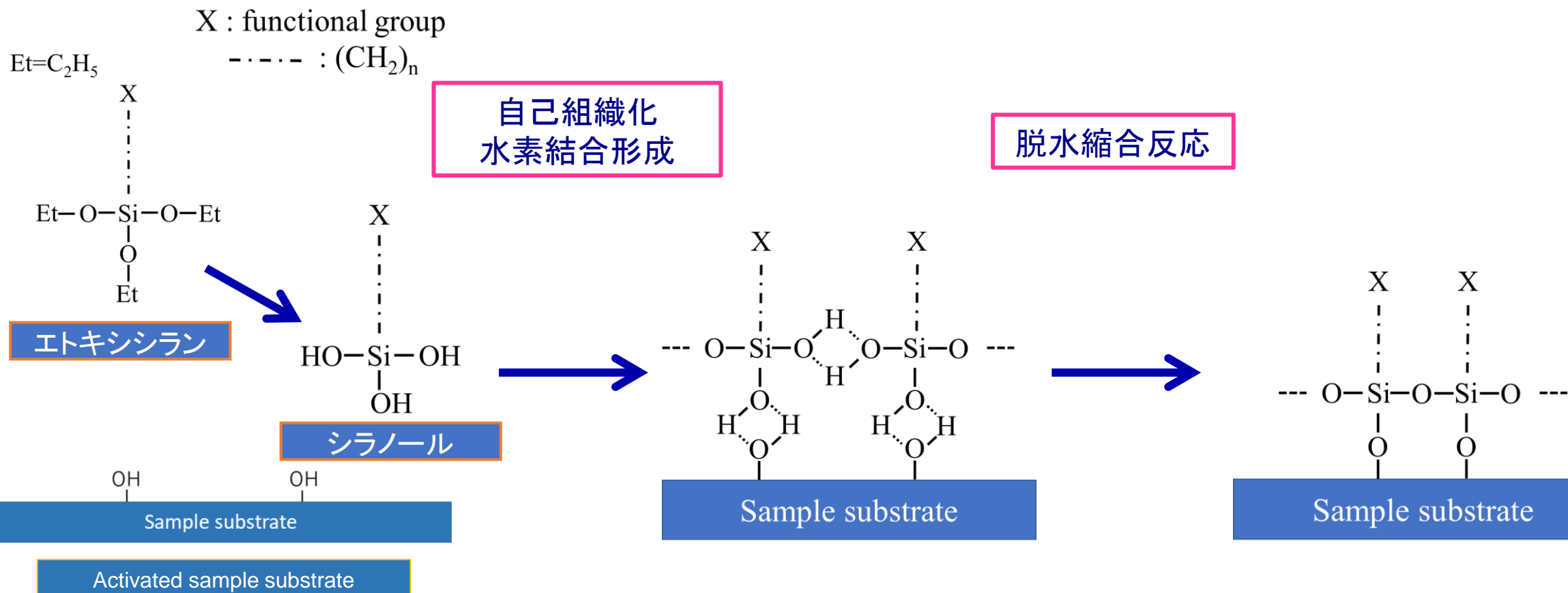


プロセス時間の短縮

# 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

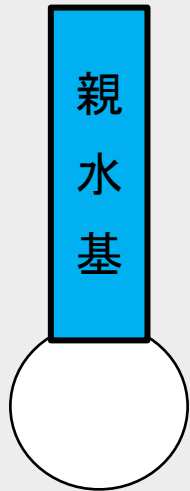


# 処理効果とSAM分子



## 処理効果とSAM分子の構造の概略

### ★親水性



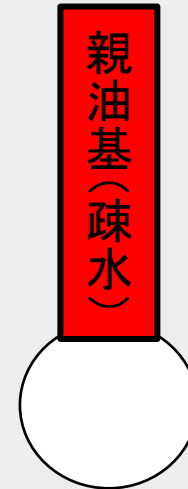
- ・防曇性
- ・防汚性
- ・濡れ性

### ★撥水撥油性



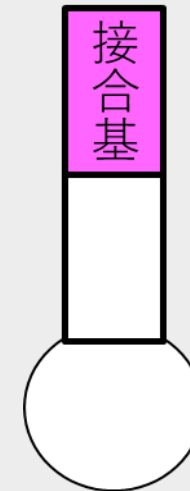
- ・防汚性
- ・離型性
- ・パターン性

### ★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

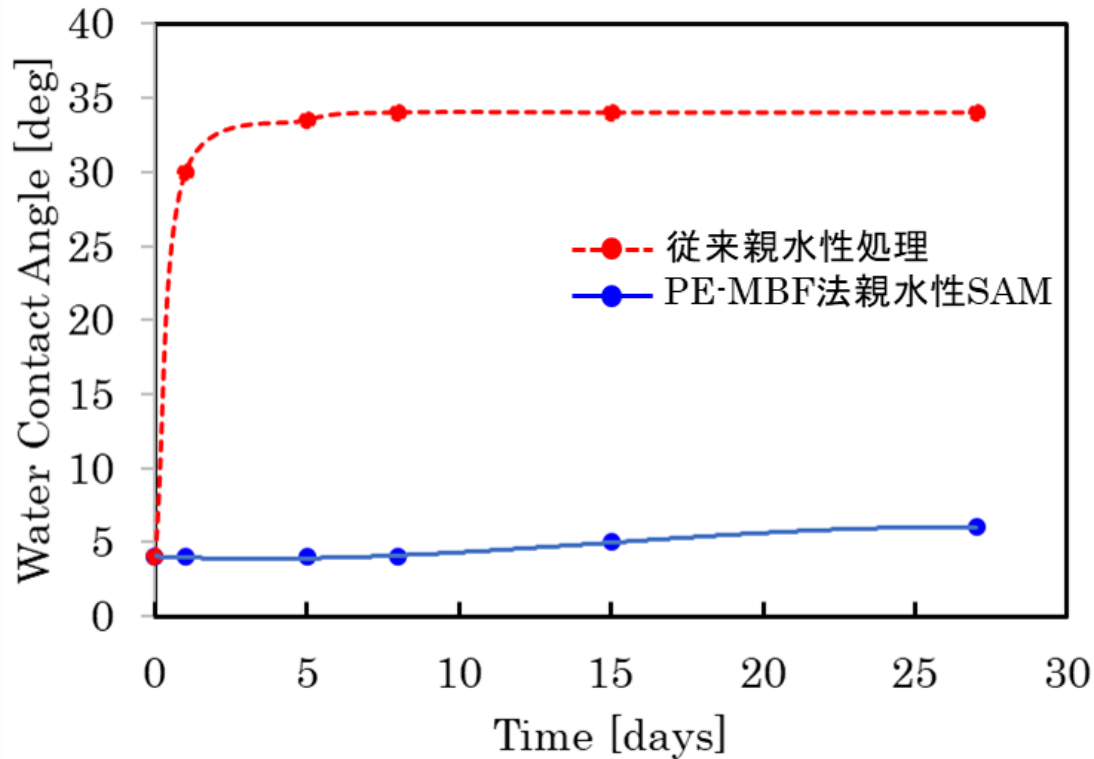
## 3. 表面改質特性と食品分野への適用

自己組織化単分子表面改質の特徴と用途展開

# SAMによる親水化処理表面特性

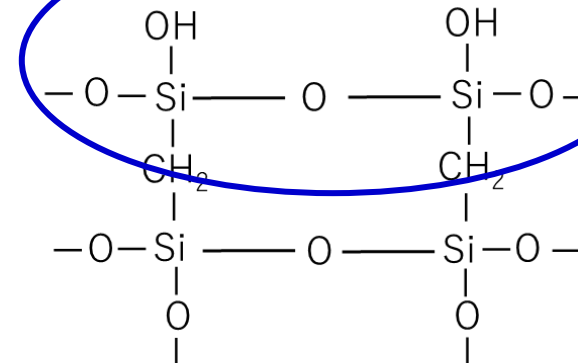


## 親水性SAM形成表面の接触角の経時変化



## 表面官能基: OH基の親水性SAMの例

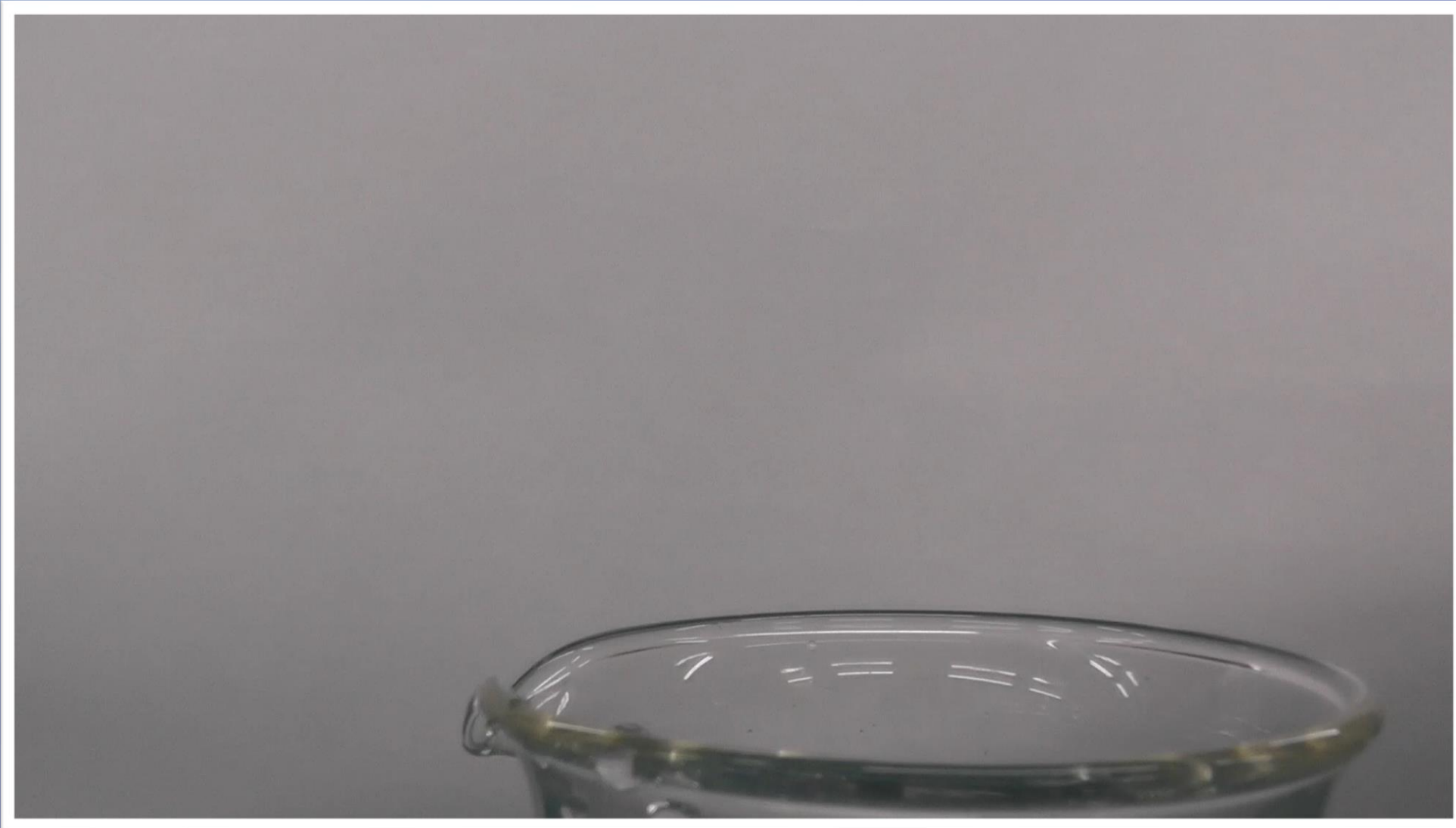
OH基が内転不可能な  
三次元結合構造



サンプル

接触角 <math>10^\circ</math> 未満 4週間以上保持

# SAM形成による液垂れの大幅改善

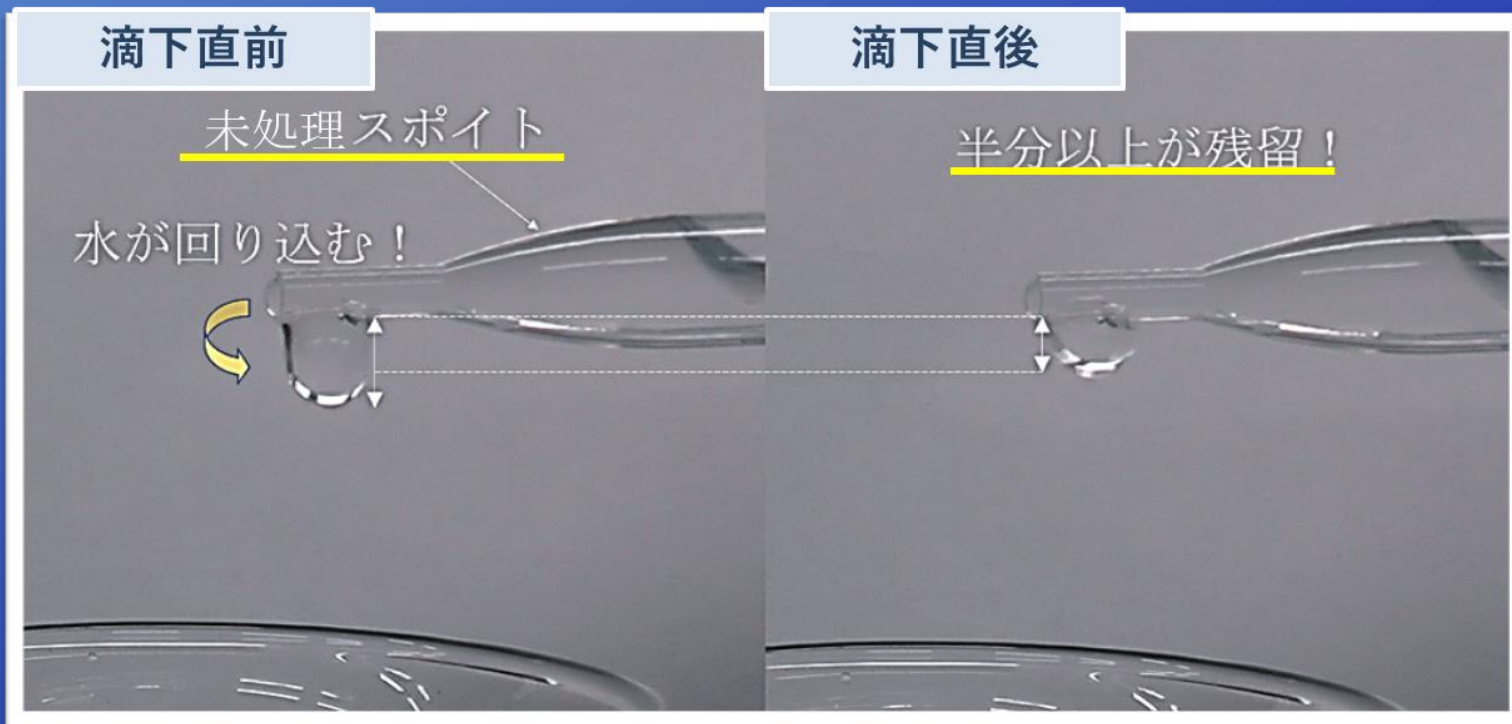




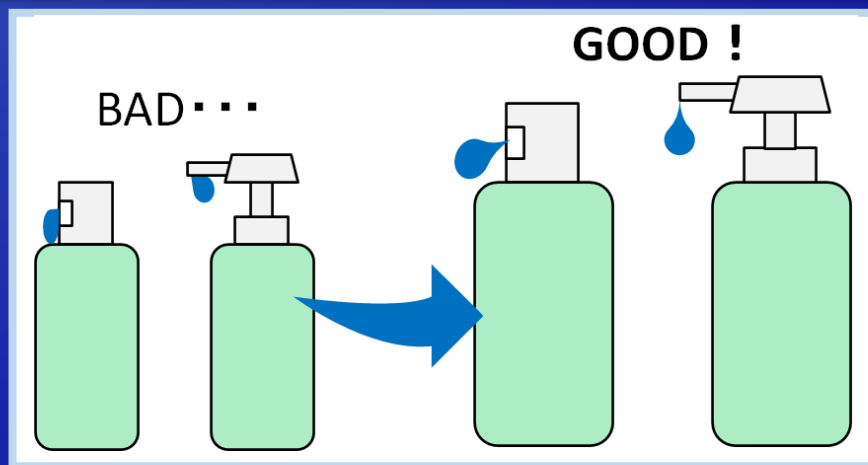
# 液滴のロスと液切れ改善



液垂れの様子



液切れ改善  
イメージ図

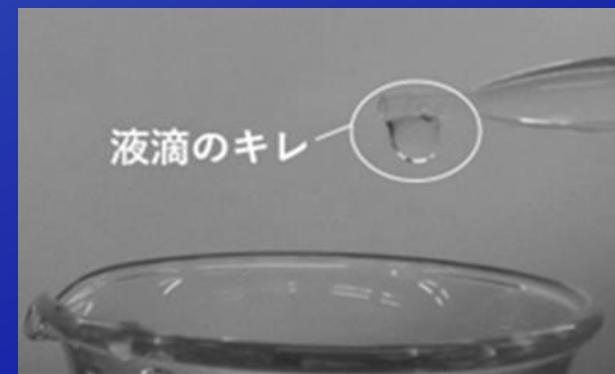
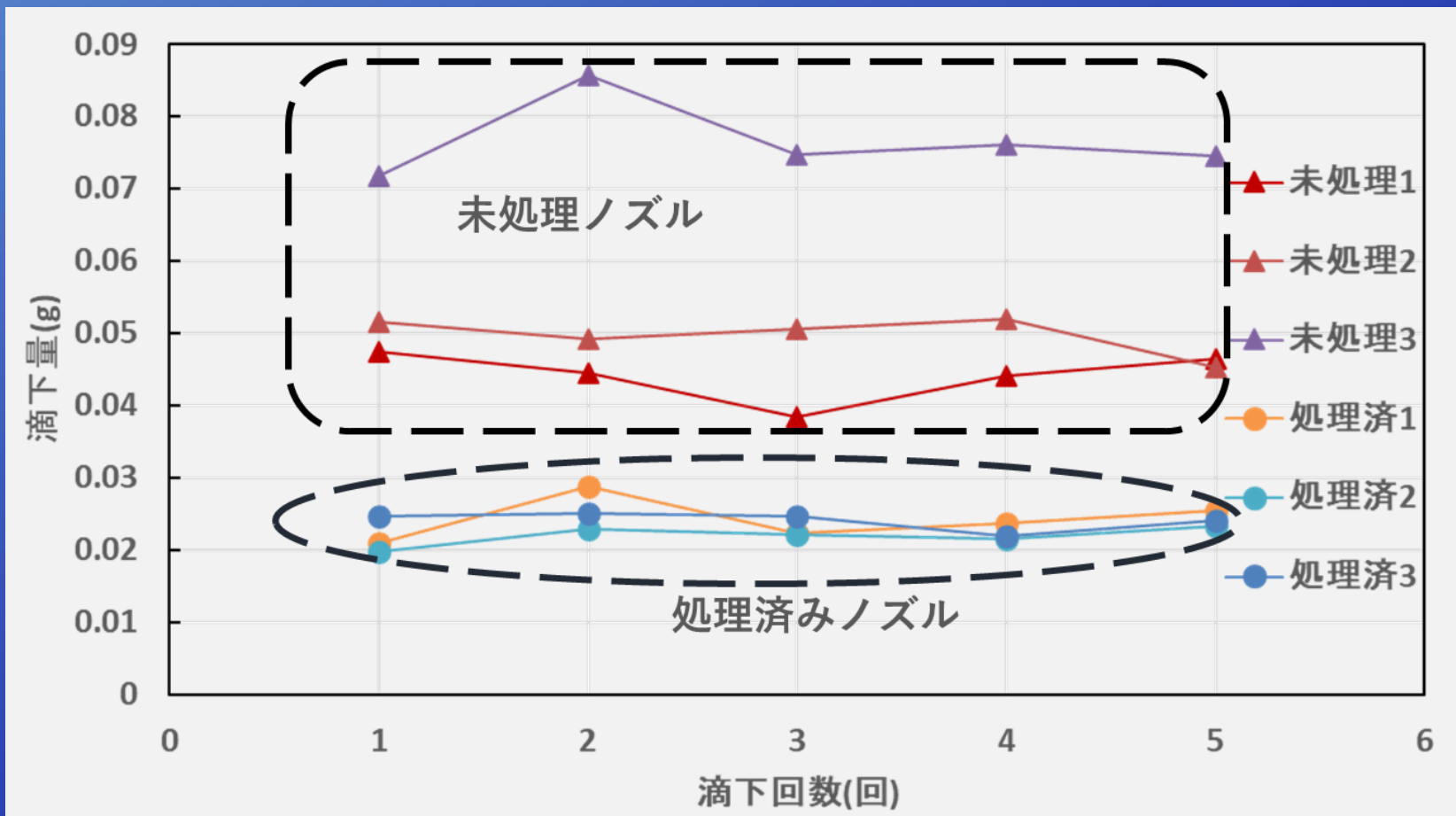


液切れ改善で  
液滴ロスも削減!

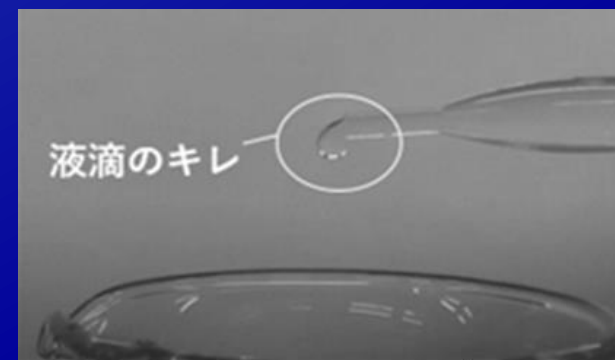
# 液滴精度



## 液滴精度と液切れ



未処理

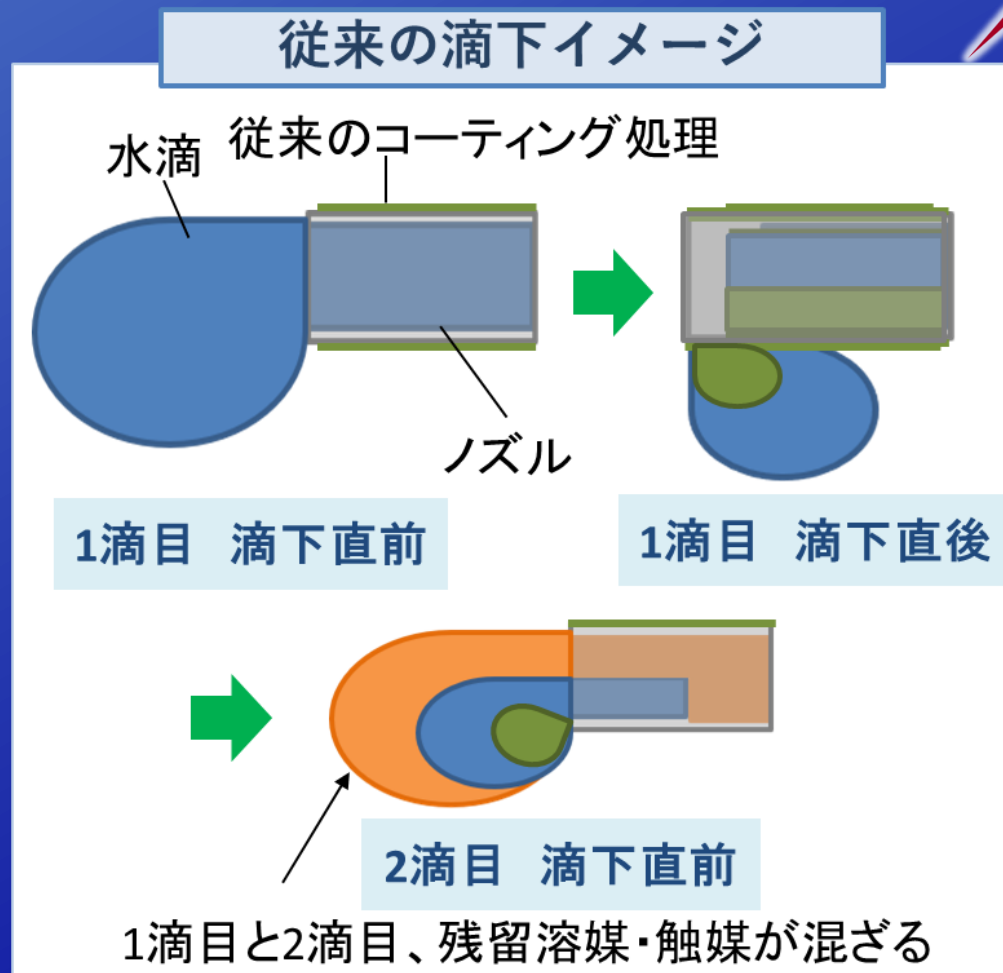


処理済

# 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)	◎



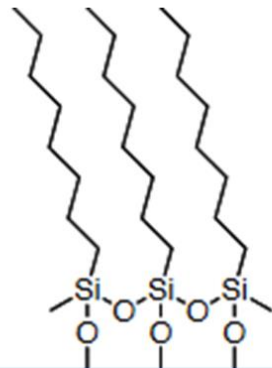
ノズルへの残留溶媒・触媒の心配をなくす → **食品分野への適用**

# 表面化学構造の液滴への影響

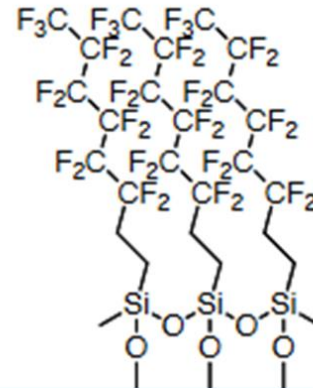


## SAM分子の構造と液切れ

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



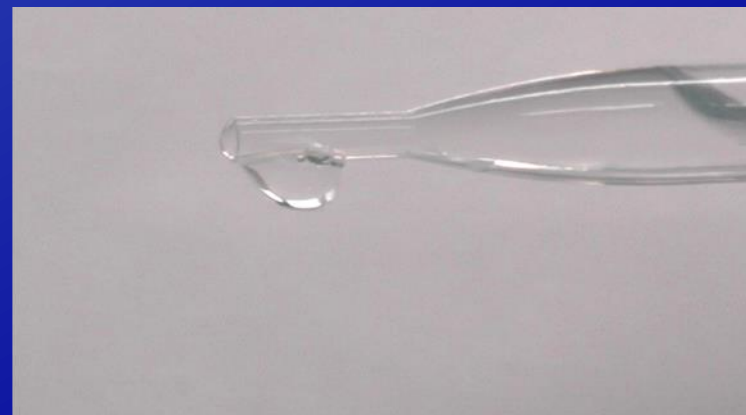
Trimethoxy(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octyl)silane  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-Si-(OCH}_3)_3$



Substrate



オクチル基の場合



パーフルオロ基の場合

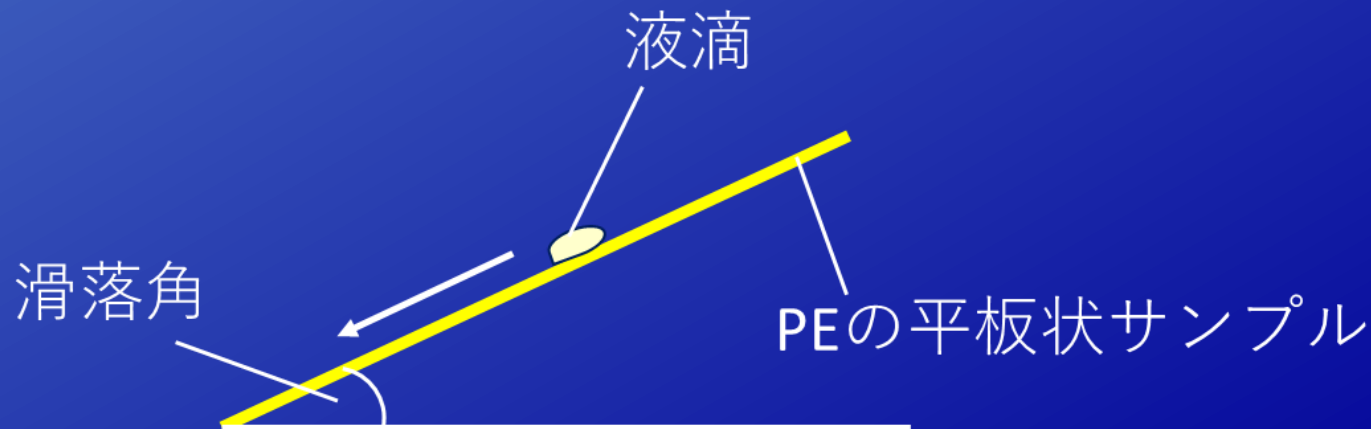
# 液滴の滑り性



## 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。