

# 学 位 論 文 の 要 旨

The polymerization with maintaining the primary structure of monomer induced by atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet.....

(大気圧非平衡プラズマジェットによるモノマーの1次構造を保持した重合).....

氏 名 閻 俊 印

The formation of high molecular weight products (polymers) from initial low molecular weight substances (monomers) in non-equilibrium, mostly low-pressure (0.01–10 Torr), discharges is usually referred to as plasma polymerization. Plasma-stimulated deposition of polymer films is of significant interest due to the applications to surface modification of the substrates with dielectric properties, which is especially important in microelectronics as well as in biology and medicine. At low pressure, however, the excitation mechanism leading to the activated monomer is mostly due to collisions between the monomer with an electron inducing the breaking of a chemical bond leading to different structures of obtained polymers from that of conventional polymers. Plasma-polymers are more disordered. They are not characterized by repeating units and they can exhibit a higher degree of crosslinking and branching.

However, Kasih et al. has succeeded in polymerizing methyl methacrylate (MMA) with keeping the primary structure of MMA with using an atmospheric pressure non-equilibrium argon (Ar) plasma jet very recently. Here, one has to take into account reactions involving high-energy metastable atoms (or molecules) from the plasma gas since it is known that the homogeneity of the atmospheric-pressure non-equilibrium discharge is thanks to the existence of the high energy metastables of plasma gas atoms (He: 19.82 eV for  $2^3S$  and 20.62 eV for  $2^1S$ , Ar: 11.55 eV for  $^3P_2$  and 11.72 eV for  $^3P_0$ ). The existence of metastables of the plasma gas will induce a major difference between the deposition mechanisms of polymerization at atmospheric pressure and those at low pressure: the metastables can collide with precursor molecules, to initiate the polymerization. The objectives of this thesis are, therefore, to clarify the necessary conditions for the polymerization with maintaining the primary structure of monomer induced by the atmospheric pressure non-equilibrium Ar plasma jet as well as to interpret the polymerization mechanism by taking the metastable Ar ( $Ar^m$ ) into account.

In Chapter 2, the polymerization of MMA was carried out by means of an atmospheric pressure non-equilibrium helium (He) plasma jet. The polymerization using Ar plasma under the same condition was also performed for comparison following Kasih's investigation. The obtained

results showed that Ar plasma can polymerize MMA more efficiently than He plasma not only in terms of polymerization rate but also polymer composition. The polymerized MMA by He plasma was recognized to have more disordered structure judging from its broadened C-O-C absorption in Fourier transform infrared (FTIR) spectrum. This observation brought a working hypothesis that a monomer of which ionization potential is close to or larger than the energy of metastable atom in plasma can be polymerized easily with retaining the primary structure. This working hypothesis was supported by the fact that styrene of which ionization potential is as small as 8.50 eV, much lower than Ar<sup>m</sup> energy, was hardly polymerized by Ar plasma.

In Chapter 3, in order to ascertain the working hypothesis postulated in the former chapter, a non-equilibrium atmospheric pressure Ar plasma was applied for the polymerization of the methacrylic monomers such as (2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methacrylic acid (MAA) and butyl methacrylate (BMA)). These monomers were selected on the basis of their ionization potentials estimated by the energy levels of highest occupied molecular orbital (HOMO) calculated using the PM3 method. It was shown that the selected monomers were successfully polymerized with retaining the functional groups of ester or acid. The polymerization mechanism was discussed on the basis of the optical emission spectroscopy (OES) of the plasma. The Stern-Volmer plot to express the dependency of emission intensity of Ar plasma jet on the monomer concentration became linear indicating that the energy transfer from Ar<sup>m</sup> to the monomer took place quantitatively. It was strongly suggested that the functional groups in the monomer could be retained when the polymerization was proceeded for the monomer of which ionization potential is close to the energy of Ar<sup>m</sup>.

In Chapter 4, the non-equilibrium atmospheric pressure Ar plasma was applied to the polymerization of maleic anhydride (MA). Since the ionization energy of MA is 10.5 eV that is close to the energy of Ar<sup>m</sup>, the polymerization mechanism assumed in the former chapters suggested it possible for MA to be polymerized. The deposited films were analyzed by using FT-IR and gel permeation chromatography (GPC) proving the monomer was successfully polymerized with retaining the functional groups. The intensity of OES of the plasma jet was found to become weaker when the monomer was introduced into the jet. This was interpreted as the result of the energy transfer from Ar<sup>m</sup> to the monomer. It was suggested that the excited MA changed into  $\pi$ - $\pi^*$  transition state to produce dimer biradicals which initiated the polymerization. As it has been assumed that MA polymerizes with much difficulty because of high steric hindrance resulting from disubstitution and only a few exceptional reports have appeared such as the melt-photografting polymerization of MA, the procedure invented in the present study is a promising practical method for the production of homopolymeric materials of MA.

(和訳)

低分子量化合物 (モノマー) から低温の、多くは低圧下(0.01–10 Torr)での放電によって高分子量体 (ポリマー) を得る反応は通常プラズマ重合と呼ばれる。プラズマによって生成する薄膜は、誘電特性が問題となるマイクロエレクトロニクスやバイオ、医療などの分野で基材の表面改質法として非常に重要である。しかしながら、低圧下における放電ではモノマーの活性化は主にモノマーと電子の衝突によって起こるため、化学結合が切断し、結果として通常の重合体とは異なる化学構造を有する高分子が得られる。プラズマ重合高分子は乱れた構造を有している。モノマー単位が繰り返された重合体ではなく、高度に架橋・分岐した構造になる。

しかし、Kasih らは最近になって、大気圧非平衡アルゴン (Ar) プラズマを用いることにより 1 次構造を保持してメタクリル酸メチル (MMA) を重合することに成功した。ここで注目すべきは、大気圧非平衡プラズマは高いエネルギーを有する準安定状態原子(He:  $2^3S$  で 19.82 eV、 $2^1S$  で 20.62 eV、Ar:  $3P_2$  で 11.55 eV、 $3P_0$  で 11.72 eV)によって安定化されることである。この準安定状態原子の存在によって、大気圧非平衡プラズマによる重合メカニズムは低圧下のプラズマとは大きく異なることになる。すなわち、準安定状態原子が前駆体モノマーに衝突することによって重合が開始される。従って、本論文は、大気圧非平衡アルゴンプラズマを用いたプラズマ重合において、モノマーの 1 次構造を保持した重合が達成される条件を明らかにし、さらに、準安定状態アルゴン ( $Ar^m$ ) を考慮しながらその重合機構を明らかにすることを目的とする。

第 2 章では、まず MMA を大気圧非平衡ヘリウム (He) プラズマジェットによって重合することを試みた。また、比較のために Kasih らの方法によって、Ar プラズマを用いた重合も行った。その結果、Ar プラズマは He プラズマと比較して、単に重合速度が速いだけでなく、生成する構造がモノマーの 1 次構造をよりよく保持することが明らかとなった。He プラズマで重合された高分子を FT-IR で解析した結果、C-O-C に基づく吸収がブロードになっており、乱れた構造を有することが確認された。これより、次のような作業仮説を得た。すなわち、モノマーのイオン化ポテンシャルがプラズマ中の準安定状態原子のエネルギーに近いかそれを上回るときに 1 次構造を保持した重合が容易に起こるというものである。この作業仮説は、イオン化ポテンシャルが 8.50 eV と非常に小さいスチレンをモノマーに用いた重合結果によって支持された。すなわち、スチレンは殆ど重合しなかった。

第 3 章では、この作業仮説を検証するために、大気圧非平衡 Ar プラズマによって、メタクリル酸 2 ヒドロキシエチル(HEMA)、メタクリル酸 (MAA)、メタクリル酸ブチル (BMA) といったメタクリル酸誘導体の重合を行った。これらのモノマーは、PM3 法を用いた分子軌道計算によって得られた最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーより推定したイオン化ポテンシャルに基づいて選定した。実験の結果、これらのモノマーは、エステルまたはカルボン酸構造を保持したままで重合できることが明らかになった。プラズマの発光分析 (OES) に基づいて重合機構の検討を行った。アルゴンプラズマジェットの発光強度とモ

モノマー濃度の Stern-Volmer は直線関係となり、 $\text{Ar}^m$  からモノマーへのエネルギー移動が定量的に進行していることが明らかとなった。この結果、イオン化ポテンシャルが  $\text{Ar}^m$  のエネルギーに近いときには、プラズマ重合においてモノマーの 1 次構造が保持されることが明らかになった。

第 4 章では、無水マレイン酸 (MAA) の大気圧非平衡 Ar プラズマによる重合を行った。ここまでの知見に基づいて、イオン化ポテンシャルが 10.5 eV と  $\text{Ar}^m$  のエネルギーに近い MAA は重合可能であると推定したためである。FT-IR と GPC の測定結果により、モノマーが 1 次構造をよく保持した状態で重合することが確かめられた。プラズマジェットでの OES 測定では、モノマーの導入によりプラズマジェットの発光が弱まり、 $\text{Ar}^m$  からモノマーへのエネルギー移動が起こっていることが確認された。励起された MA は  $\pi\text{-}\pi^*$  遷移状態に移行して 2 量体ビラジカルを生成し重合を開始するものと推定された。従来 MA はその置換基による立体障害によって、熔融光グラフト重合などの例外的な事例を除いては単独重合が難しいことが知られていた。本研究で見出された手法は、MA の単独重合を実現する技術として実用的な価値を有するものと思われる。