

特集

有機超薄膜とその機能展開

プラズマ重合薄膜の合成と利用

Preparation and Uses of Plasma Polymerized Thin Films.

長 田 義 仁*・山 田 勝 幸**

Yoshihito Osada

Katsuyuki Yamada

1. 緒言

プラズマとは電離した気体のことをいう。その中には電子、イオン、ラジカル、励起分子、光子などの様々な活性種が存在する。プラズマ状態は気体に数万度以上に加熱すればつくりだすことができるが、実験室では減圧下におけるグロー放電によってつくりだすことが安全かつ簡便である。グロー放電を利用したプラズマは蛍光灯やネオンサインなど身近に見ることができる。

プラズマ重合法とはプラズマ中の活性種を利用して有機分子の解離、結合を繰り返して高分子薄膜を得る方法である。プラズマ重合は、化学結合を伴った薄膜形成プロセスであるので、蒸着法、LB法などに比べ、“ピンホールフリー”且つ機械的に堅牢な薄膜の作製法である。このような特徴から、プラズマ重合膜は保護膜、表面改質膜、分離膜、光学、電気・電子、生医学材料として幅広い分野で注目されている。プラズマ重合膜の機能や応用に関する成書や総説^{1, 2)}は数多く

出版されているので詳細はそれらを参照されたい。本稿では、プラズマ重合膜の一般的な合成法、構造、性質および、本誌「エネルギー・資源」に関係が深いと考えられる分離膜、エネルギー変換材料、新機能物質の合成や機能を中心に述べる。

2. プラズマ重合膜の作製

2.1 作製法

プラズマ重合膜の一般的な作製装置を図-1に示す。電極は内部型と外部型があり、それぞれに容量結合型と誘導結合型がある。グロー放電を発生させる電源は放電の安定性、電波法の規定から13.56MHzの高周波が一般に用いられている。反応器の形状はベルジャー型、円管型がよく用いられているが目的に応じた様々な設計もなされている。

重合膜は反応器を 10^{-3} Pa以下に排気した後、モノマーガスを導入して 10^2 Paから 10^{-1} Paにもどし、電極に電圧を印加してプラズマを発生させることによって作製する。プラズマ重合条件によっては一部粉体や油状体も合成されることがある。

2.2 モノマー

通常、重合法がビニル基や水酸基、アミノ基などの官能基が必要であるのに対しプラズマ重合ではそれら官能基の有無に関係なくほとんどの有機化合物あるいは

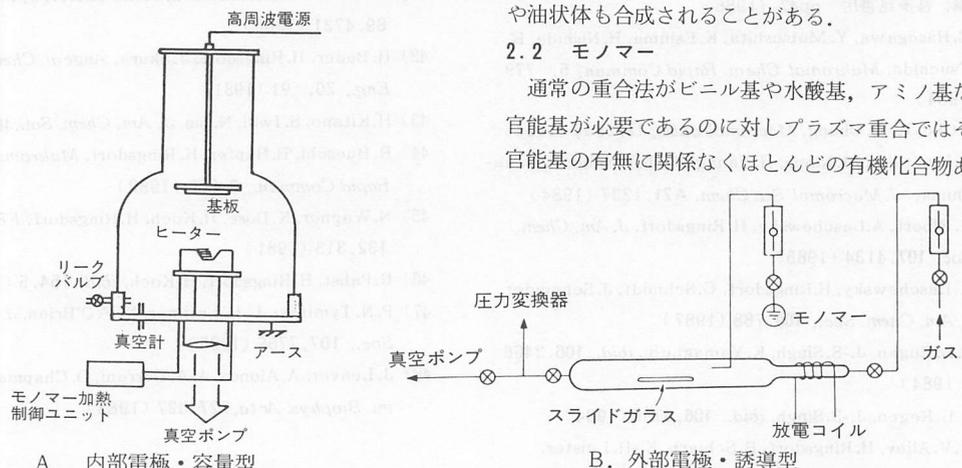


図-1 プラズマ重合装置

* 茨城大学教養部化学教室教授

** 茨城大学教養部化学教室

は有機金属化合物がモノマーと成り得る。たとえばカンファーやメントールが容易に高分子薄膜化でき、分離膜の応用が試みられている。また、シリコン系の無機化合物もモノマーとしてよく使われている。プラズマ重合反応はプラズマ中で活性種を生じることから、モノマーは、常温で気体あるいは液状で比較的蒸気圧の高い物質が用いられていたが、筆者らは分子量1000にもおよぶ各種金属フタロシアニン化合物やクラウンエーテルなど蒸気圧の極めて小さい物質でも加熱昇華させることによって、高分子薄膜化できることを見出し、一連の研究を展開している。

2.3 生成機構

プラズマ重合反応は多種の活性種が存在するため通常の重合反応に比べ素反応が多く、しかもそれが気相から固相にまたがっていることから、重合膜の生成機構は極めて複雑である。プラズマ重合反応が複雑であるもう一つの原因は、プラズマ中の電子が Druyvesteyn 分布あるいは Maxwell-Boltzmann 分布で近似される幅広いエネルギー分布をもっていることである(図-2)。電子の平均エネルギーが 3eV の場合であっても10eV以上も大きなエネルギーをもった電子が多数存在していることから、放射線や電子線重合では起こりえない素反応が存在し、プラズマ重合反応をより一層複雑に、しかし効率的なものにしている。現在のところ、Yasudaの提唱しているCAP (Competitive Ablation and Polymerization) 機構によって、プラズマ重合反応の全体像を定性的ではあるが理解することができる。CAP機構とは、プラズマ重合反応とイオンや電子のボンバードメントによる重合膜のアブレーション(脱離)が競争的に起こるというメカニズムである。

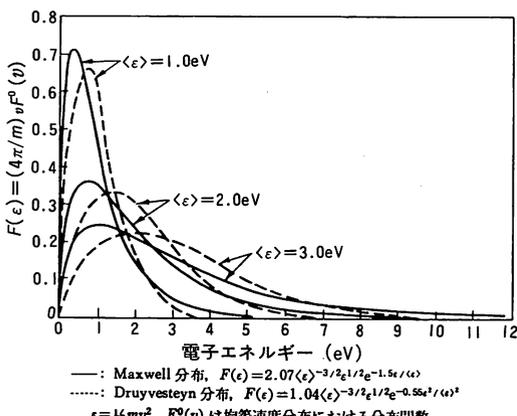


図-2 プラズマ電子のエネルギー分布

2.4 プラズマ重合膜の構造と性質

プラズマ重合膜の構造や形態は放電電力、反応器内の圧力、生成速度、モノマーの分子構造、基板温度、放電周波数等種々の重合条件に依存する。一般に、モノマー分子に加えられるプラズマエネルギーの総和が大きいと高密度に橋架けした網目構造をもった強固な薄膜が得られる。反対に、それが小さいと比較的橋架けの少ない高分子薄膜が得られ、その中に油状重合体や直鎖状重合体を取り込まれている場合もある。

重合速度が極めて大きい場合、気相に粉体の生成が観察されることもある。粉体生成物や油状生成物は今のところ、具体的な応用はなされていないが、粉体が新素材の一分野を構成しつつある現在、このようなプラズマ重合粉体の機能も検討されるべき時期にきていると思われる。一方、直鎖状のプラズマ重合体は、プラズマ開始重合による超高分子量重合体の合成として既に展開されている^{3,4)}。

一般に、炭化水素やフルオロカーボンのプラズマ重合体は炭素に対する水素やフッ素の比がモノマーのそれらに比べ減少しており、重合体が数多くの橋架く構造および不飽和結合を含んでいることが明らかにされている。図-3に、種々の放電電力で合成したテトラフルオロエチレン重合体のF/C比およびO/C比を示す。F/Cはプラズマ電力の増大とともに減少することがわかる。ESCAの解析結果は、F/Cの減少とともに、-CF<は増大するものの-CF₃および-CF₂-は減少し、脱フッ素反応が促進されていることを示している。また、プラズマ電力の増大とともに残存ラジカル濃度も増大し、酸化も促進されている。一般にプラズマ重合膜中には多くのラジカルがトラップされており、製膜後の空気との接触によってカルボニルや水酸基が生成されることが知られている。

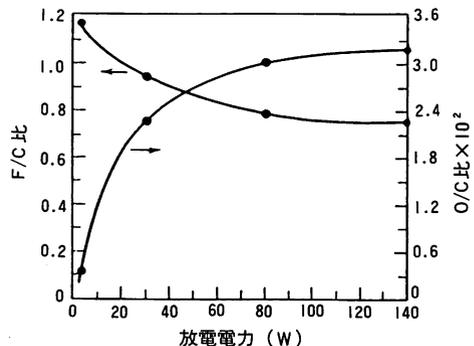


図-3 テトラフルオロエチレンプラズマ重合体中のF/C比およびO/C比の放電電力による変化

プラズマ重合膜が高密度に橋架けをした網目構造をもつことは先に述べたが、この網目構造がプラズマ重合膜の機械的強度、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性に優れた機能を発現する。たとえば、エチレンのプラズマ重合膜は、6～10個の炭素原子ごとに1個の分岐を持つ高密度の網目構造を持ち、沸騰したキシレン中でも安定である。また、二塩化メチレンの重合膜は800°Cの高温で80%は分解しないといった高い耐熱性を示す。

3. プラズマ重合膜の機能

3.1 保護膜

金属蒸着膜を反射鏡として利用する試みが数多く検討されている。しかし、これらは、一般的に機械的強度に劣り、そのままでは実用に耐えないことから、プラズマ重合膜をその上に被覆する試みが検討されている。モノマーとして一般に有機ケイ素系化合物が使用される。それは、有機ケイ素化合物のプラズマ重合膜が透明で化学的、機械的安定性に優れていることによる。磁気の記録ディスク面の保護にもプラズマ重合膜が検討されている。高密度の記録を可能にするためにはより薄くかつ機械的応力に対する耐久性、潤滑性も持ち合せた保護膜が要求されている。

3.2 表面改質膜

プラズマ重合膜による基材表面の改質も盛んに行なわれている。中でも親水性、疎水性、あるいは撥水性

の付与がよく検討されている。親水性の付与には、N、N-ジメチルアニリン、ベンゾニトリル、ピリジンなどの窒素系化合物が一般に用いられる。撥水性の付与には四フッ化炭素などのフッ素化合物やジメチルシロキサン等シリコン系のプラズマ重合膜が利用される。

3.3 分離膜

物を分けるということは、有効な資源の利用、公害の防止、飲料水や工業用水の質向上、海水の淡水化、空気の酸素濃縮等、欠くことのできないプロセスである。なかでも膜による物質分離は省エネルギー、簡便さといった点で極めて有益な方法である。分離膜の性能は物質の膜への溶解度と拡散の二つの因子によって決まる。プラズマ重合では、これらの因子のいずれも制御することが可能である。プラズマ重合ではモノマーを選択することによって、基材表面を親水性にも疎水性にもすることができる。また、拡散因子は、重合膜の橋架け度を制御することによって制御することができるのである。

Yasudaら²⁾は多種類のモノマーを用いてプラズマ重合による逆浸透膜を作製し、その塩排除率と透水速度について検討している(表1)。そのうち、含窒素系化合物の重合膜が良好な塩排除率と透水速度を示し、なかでも4-ビニルピリジンの重合膜を用いると、1.2%食塩水に対して、84kg/cm²の加圧下で塩排除率99%、透水速度65LMH(1m²h⁻¹)という高い値を示す。

表1 含窒素化合物をモノマーとしたプラズマ重合膜の逆浸透特性

モノマー	支持膜	食塩濃度(%)	圧力(kgcm ⁻²)	塩排除率(%)	透水速度 [†] (LMH)	
4-ビニルピリジン	多孔質ガラス	1.2	84	90	0.83	
	"	"	"	96	1.38	
	"	"	"	87	0.87	
	"	"	"	96	1.22	
	"	3.5	105	96	1.36	
	ポリスルホン	1.2	84	97	6.29	
		"	"	98	11.9	
		"	"	89	6.8	
		"	"	95	2.72	
		"	3.5	105	97	8.33
		1.2	84	99	64.6	
	ミリポアフィルター	"	"	"	98	6.8
"		"	"	95	40.8	
"		"	"	97	12.58	
N-ビニルピロリドン	ポリスルホン	1.2	84	91	18.02	
	4-ピコリン	1.2	84	98	10.88	
4-エチルピリジン	"	3.5	105	96	12.92	
	ポリスルホン	1.2	84	98	16.39	
	4-メチルベンジルアミン	3.5	105	96	3.74	
n-ブチルアミン	ポリスルホン	3.5	105	94	4.59	
	2,4-ルチジン	3.5	105	99	20.4	

† LMH: l m⁻² h⁻¹

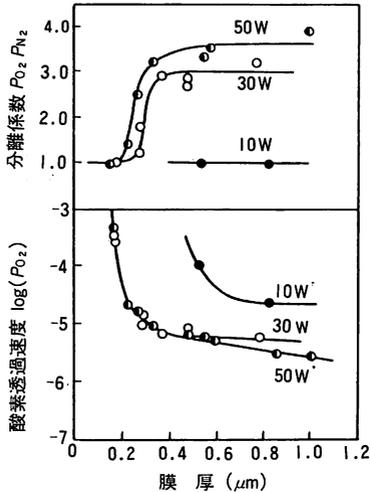


図-4 パーフルオロベンゼンのプラズマ重合膜の酸素透過速度および窒素との分離係数の膜厚依存性 (支持膜: ミリポアフィルター)

含窒素系化合物のプラズマ重合による親水性の付与が高い塩排除率と透水速度を発現させている。カルボニルや水酸基を親水性基としてもつモノマーはプラズマによってこれらがOH・やCO・として脱離してしまうために、得られる重合膜は疎水性になってしまい、良好な結果を示さないといわれている。

膜による気体分離も盛んである。酸素富化膜を作製するためのモノマーとしては酸素と親和性のよい有機ケイ素系化合物やフッ素系化合物がよく用いられている。図-4に種々の放電電力でミリポアフィルター上に作製したパーフルオロベンゼン (PFB) プラズマ重合膜の酸素透過速度 (P_{O_2}) および窒素との分離係数 (P_{O_2}/P_{N_2}) の膜厚依存性を示す。膜厚を増大させると膜厚0.3~0.6 μm の範囲で P_{O_2} , P_{O_2}/P_{N_2} ともに大きく変化し、 P_{O_2} は $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$ 、一方 P_{O_2}/P_{N_2} は3~4という値となる。

また、100Wで合成したPFBプラズマ重合膜では283Kで4.5という高い分離係数を示すことも報告されている。しかし、一般に、高温下では分離係数が低下する傾向にある。

表2に、ポリフェニレンオキシド上に作製したジブプロモシアンプラズマ重合膜の水素-メタンの気体透過特性を示す。実験温度25°Cにおいて、297という極めて高い分離係数を示す。分子半径の大きいメタンや一酸化炭素と分子半径の小さい水素との気体分離では、重合膜の橋架け度を制御することが効果的である。

沖田ら⁵⁾は、シリコン系モノマーのプラズマ重合膜を合成し、水-アルコールの分離特性について検討している。その結果、ヘキサメチルジシロキサンの重合膜が最も良好な分離係数 $\alpha=5.2$ を示すことを報告している (表3)。また、彼らは良好な分離係数を持つ重合膜の合成条件は、

- 1) 酸素を共存させ、Si-O-Si結合を積極的に生起させポリジメチルシロキサン類似の構造を形成させる、
 - 2) エタノール分子の膜中への拡散を阻害しないようにするために、温和なプラズマ重合によって、橋架け度の小さい膜にする、
- と述べている。

筆者らはd-カンファーや1-メントールのプラズマ重合膜^{6,7)}を用いて、d-, 1-, トリプトファンを選択分離の試みを行なっている。その結果、d-カンファー重合膜はd-トリプトファンを選択的に透過させ、1-メントールの重合膜は1-トリプトファンを選択的に透過させることを見出している。筆者らはまた新海ら⁸⁾と、ジシクロヘキシル-18-クラウン6を多孔性基板上にプラズマ重合した複合膜を用いてリチウムイオン、カリウムイオンの透過特性を調べている (図-5)。その結果、複合膜はカリウムイオンを選択的に遮蔽するこ

表2 プラズマ重合膜の気体透過性の温度依存性†

モノマー	プラズマ条件		透過係数 $\times 10^7$ ($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$)			分離係数 H_2/CH_4
	時間 (min)	圧力 (Pa)	H_2	CH_4	温度(°C)	
						未処理
未処理	—	—	8.47	0.46	45	18.4
未処理	—	—	8.53	0.55	64	15.5
プロモシアン	0.5	66.5	3.41	0.015	25	297
プロモシアン	0.5	66.5	5.06	0.035	45	161
プロモシアン	0.5	66.5	7.32	0.11	64	68

† 支持膜: ポリフェニレンオキシド

表3 シリコン系プラズマ重合膜の水-エタノール分離特性

モノマー	示性式	流量	分離係数
		$\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	α^{EtOH}
1. テトラメトキシシラン	$\text{Si}(\text{OMe})_4$	3.8×10^{-1}	4.6
2. トリメトキシビニルシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_2$	3.8×10^{-1}	3.9
3. ジメトキシジメチルシラン	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	3.1×10^{-1}	2.3
4. ヘキサメチルジシロキサン	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2$	2.9×10^{-1}	5.2
5. ヘキサメチルジシラザン	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$	3.1×10^{-1}	4.8
6. テトラメチルメチルジシロキサン	$\text{HSiMe}_2-\text{O}-\text{SiHMe}_2$	2.9×10^{-1}	4.8
7. ジビニルテトラメチルジシロキサン	$\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2.4×10^{-1}	2.8
8. ビスクロメチルテトラメチルジシロキサン	$\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.8×10^{-1}	1.5
9. オクタメチルトリシロキサン	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2$	3.1×10^{-1}	5.2
10. ヘキサメチルトリシロキサン	$\text{HSiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiHMe}_2$	3.2×10^{-1}	5.0
11. オクタメチルシクロテトラシロキサン	$[\text{SiMe}_2-\text{O}]_4$	3.1×10^{-1}	4.6

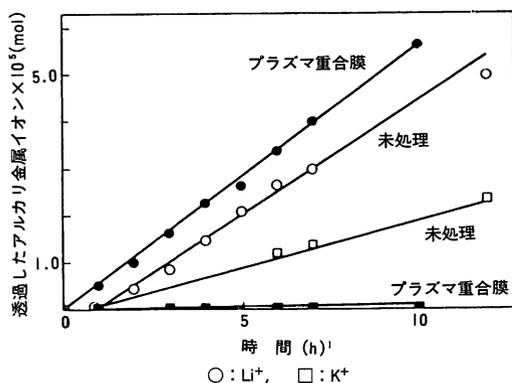


図-5 クラウンエーテルのプラズマ重合膜に対するアルカリ金属水溶液の透過性

とを明らかにしている。ジシクロヘキシル-18-クラウン6はカリウムイオンを選択的に吸着することから、クラウンエーテルはその機能を保持したまま高分子薄膜化されていることがわかる。

3.4 エネルギー変換材料

光による記録材料、センサー等の開発が盛んに行なわれており、有効なエネルギー変換、特に光-電気変換材料の合成が期待される。筆者らは、生物の光合成をつかさどる葉緑素と類似の構造をもつテトラフェニルポルフィリン (TPP)⁹⁾や金属フタロシアニン (Pc^{10, 11)}のプラズマ重合膜を合成し、その光電変換および光触媒能について検討している。表4に、ITO/Pcプラズマ重合膜/Al素子の光電変換特性を示す。光電変換効率はCuPc > H₂Pc > NiPc > ZnPc > MgPc > の順で10⁻³ ~ 10⁻⁶%である。TPPの重合膜でも10⁻⁵%程度の光電変換効率が得ら

表4 ITO/フタロシアニンプラズマ重合膜/AI型サンドイッチ素子の光電特性

モノマー	V _{oc} (V)	J _{sc} (nA/cm ²)	FF	η (%)
H ₂ Pc	0.992	98.9	0.211	5.49 × 10 ⁻⁴
C ₅ -H ₂ Pc	1.00	5.09	0.239	3.40 × 10 ⁻⁶
CuPc	1.03	2754	0.172	4.81 × 10 ⁻³
C ₃ -CuPc	0.989	87.7	0.220	1.09 × 10 ⁻⁴
C ₅ -CuPc	0.780	43.2	0.210	2.30 × 10 ⁻⁵
NiPc	0.778	204	0.191	3.02 × 10 ⁻⁴
C ₃ -NiPc	0.906	44.8	1.238	2.74 × 10 ⁻⁵
C ₅ -NiPc	0.941	58.3	0.195	3.02 × 10 ⁻⁵
MgPc	0.788	11.6	0.288	8.75 × 10 ⁻⁶
ZnPc	0.986	9.12	0.267	1.38 × 10 ⁻⁵

V_{oc}: 開放端電圧, J_{sc}: 短絡電流, FF: フィルファクター
η: 変換効率, C₃: テトラプロポキシ, C₅: テトラペンチン

れている。

金属フタロシアニンを分散したメチルピオロゲンの水-DMSO溶液に可視光を照射すると、メチルピオロゲンが還元されることが金子ら¹²⁾によって報告されている。TPPおよびPcのプラズマ重合膜は、Pcの分散系と同等あるいはそれ以上の光触媒能を持つことが見出されている。これら触媒機能をもつ高分子薄膜は、

- 1) 触媒の回収が不用で繰り返し使用できる、
- 2) 反応系への汚染を防ぐことができる、

など実用的なメリットがある。これまでプラズマ重合膜の触媒機能についてはほとんど検討されていないが、プラズマ重合膜が一般に非晶質という準安定構造を持

つこと、橋架せ構造による活性の制御や選択も可能であること、基材の形状を選ばないことから触媒としての応用が今後期待できよう。

3.5 新材料

近年、超微粒子、超薄膜、超格子に代表されるような原子、分子レベルでの構造規制による新材料合成が極めて活発に研究されている。プラズマ中の電子は数eVから10eV以上もの幅広いエネルギー分布を持っていることから、これを利用することによって従来の反応系では得られない高い活性化エネルギーを持った反応も実現でき、新物質の合成が期待できる。

一次元物質（超微粒子）と二次元物質（薄膜）あるいは三次元物質（バルク）といったように分類されてきた。これまで、これらの中間領域についてはほとんど研究されていないが、プラズマによってこれらの物質群を統一的に理解する努力が始まりつつある。実際に、メタンを出発物質として非晶性の有機薄膜、グラファイト、そしてダイヤモンドまで連続的に合成できる。また、有機金属を出発物質として絶縁体から半導体、電導体まで一連の物質群が合成されるようになってきている。

3.5.1 ダイヤモンド状薄膜

従来、高温高压下で合成されていたダイヤモンドが CH_4 と H_2 （たとえば濃度比1:99）の低温低压下のプラズマ反応によって合成できることは周知のとおりである¹³⁾。プラズマの電源としては電子密度と電離度が高いマイクロ波が一般に用いられている。ダイヤモンド薄膜はメタン、アセチレンなどの有機化合物の分解反応とプラズマエネルギーによる結晶化が同時に進行することによって形成される。ダイヤモンド薄膜は超高密度に橋架けた結晶性無機プラズマ重合膜として捉らえることができ、その生成機構が議論されている¹⁴⁻¹⁶⁾。一般に、ダイヤモンド合成の際、プラズマは

- 1) 原子状水素の生成
- 2) 基材表面の洗浄

に寄与しており、

大過剰の原子状水素は、

- 1) 黒鉛、無定形炭素の除去、
- 2) 炭素の sp^3 構造の維持

に寄与していると考えられている。

ダイヤモンドの構造解析には黒鉛、無定形炭素の存在を確認できるのでラマンスペクトルによる方法が有効である。図-6に、瀬高ら¹⁷⁾によって合成されたダ

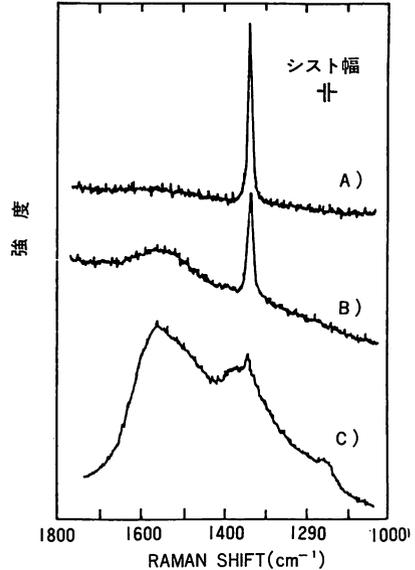


図-6 プラズマ反応によって合成されたダイヤモンド状薄膜のラマンスペクトル

イヤモンドのラマンスペクトルを示す。(a), (b), (c)の順にメタン濃度が増大している。(a), (b)は 1334cm^{-1} にダイヤモンドのラマン線が明確に認められる。(b)の 1500cm^{-1} 付近の幅広いラマン線はi-Carbon¹⁸⁾の存在を示唆している。(c)は 1360 と 1600cm^{-1} に無定形炭素を示すラマン線が他のラマン線と重なって認められる。以上の結果はメタン濃度によって、無定形炭素からダイヤモンドまでの一連の物質合成ができることを示している。斎藤ら¹⁹⁾は水素-メタノール混合ガスのプラズマ反応によってもダイヤモンドが合成できることを見出している。彼らはまた、水素-メタンに微量の水を加えることによって、ダイヤモンドの生成速度が5~10倍増大することを明らかにしている。これらプラズマによって得られたダイヤモンド薄膜の物性値は、ピッカース硬度7000以上、光学的吸収端225nm、比抵抗 10^9ohmcm 、であり、天然のダイヤモンドII型に類似している。最近では、ダイヤモンドにボロンやリンをドーピングする試みや配向性ダイヤモンドの合成²⁰⁾、ダイヤモンド表面のフッ素化²¹⁾なども行なわれている。

3.5.2 含金属プラズマ重合膜

機械的、化学的に安定な有機プラズマ重合膜が金属を含有することによって、高電導材料や有機半導体デバイスへも応用される可能性がある。筆者らは含金属プラズマ重合膜の合成法を以下のように分類している。

- 1) 有機金属化合物をプラズマ重合する。
- 2) 有機金属錯体をプラズマ重合する。

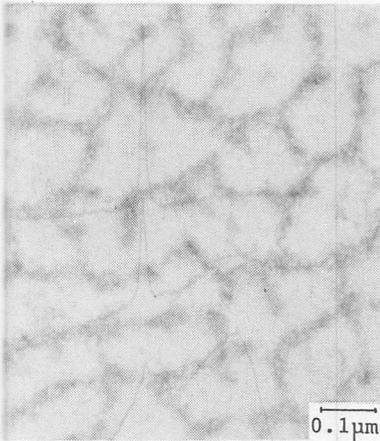


図-7 銅アセチルアセトナートプラズマ重合膜の透過型電子顕微鏡写真

3) 金属の蒸着, エッチングまたはスパッタと同時に有機化合物をプラズマ重合する。

Jamesら²²⁾は, ジエチル亜鉛のプラズマ重合を行ない, 10^4 S/cmの電導度を有する亜鉛の薄膜を得ている。彼らはまた, 電導度 10^4 S/cmのテトラメチルスズ (TMT) プラズマ重合膜²³⁾を合成している。金属の蒸着やスパッタによって得られる金属薄膜と比べ, プラズマ重合で得られる金属状薄膜は, 高分子マトリックスを有しているため機械的強度, 化学的安定性が期待されている。筆者らは, 酸素共存下でTMTを重合し, 電導度 10^2 S/cmの透明な薄膜を得ている²⁴⁾。

Beale²⁵⁾は, プラズマ重合と同時に金属を蒸発させる方法で, 赤, ピンク, オレンジ, 黄, 緑, 青と様々な着色した薄膜を得ている。膜の色は金属の種類, 粒径, 膜厚などで決まる。

Asanoら²⁶⁾は, テルル (Te) 含有二硫化炭素 (CS_2) プラズマ重合膜を記録媒体として利用することを検討している。プラズマ重合膜は, 金属Teの凝集を防ぐ役目をしている。記録はレーザー照射によるTeの非晶質-結晶質転移に基づく反射率の変化を利用している。

筆者ら^{27, 28)}は, 銅アセチルアセトナート (CuAA) のプラズマ重合膜を合成し, その電子的特性について検討している。その結果, プラズマ重合条件によって, 得られる膜の電導度を 10^{-10} から 10^4 S/cmと極めて幅広い範囲で制御できることを見出している。また, 重合条件によっては, スイッチング, 光電導性, 負性抵抗, 電子線によるパターン形成といった多彩な機能を発現するCuAA重合膜が得られる。これらCu

AA重合膜の機能はその高次構造に基づくことも見出している。図-7に, 高次構造を形成したCuAA重合膜のTEM写真の一例を示す。厚さ約100 nmの有機相と厚さ約10 nmの金属相に分離した多相系高次構造が認められる。

4. 今後の展開

プラズマ重合による薄膜形成は, 従来の有機あるいは有機金属薄膜の代替という観点からの研究が従来から多く, プラズマ反応でしかできない薄膜あるいは物質の合成の試みはほとんど行なわれていないのが現状であった。その原因はプラズマ重合膜の機能を実用的なものに求め, 安易に应用到走ってしまい, 基本的な研究がおきざりにされているためと考えられる。今後は, 化学, 物理, 金属, 電気といった分野を異にする方々がそれぞれの見方でプラズマ化学にアプローチすることが新物質の合成, 新機能の発現に結びつくものと思われる。

参考文献

- 1) 長田義仁; プラズマ重合(1986), 東京化学同人。
- 2) H. Yasuda; Plasma Polymerization(1985) Academic Press.
- 3) Y. Osada, Y. Iriyama, M. Takase, Y. Iino, M. Oota.; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 38, (1984), 45~54.
- 4) Y. Osada, A. Mizumoto.; Macromolecules, Vol. 18, No. 2 (1985), 302~304.
- 5) 柏木 亨, 岡部和弘, 沖田見一; 第5回高分離機能材料研究会講座要旨集(1987), 35.
- 6) 長田義仁, 太田彦彦, 水本 明, 高瀬三男, 栗村芳美; 日本化学会誌, 7号(1986), 866~872.
- 7) 長田義仁, 太田彦彦, 水本 明, 高瀬三男, 栗村芳美; 日本化学会誌, 7号(1986), 873~878.
- 8) S. Shinkai, M. Ishihara, O. Manabe, A. Mizumoto, Y. Osada.; Chem. Lett., (1985), 1029~1032.
- 9) 新井正志, 鶴田洋明, 水本 明, 長田義仁; 第35回高分子学会年次大会予稿集, 第35巻, 第3号(1986), 572.
- 10) Y. Osada, A. Mizumoto.; J. Appl. Phys., Vol. 59, No. 5 (1986), 1776~1779.
- 11) Y. Osada, A. Mizumoto, H. Tsuruta.; J. Macromol. Sci., Vol. A24(1987), 403~418.
- 12) T. Tanno, D. Wohrle, M. Kaneko, A. Yamada.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol. 84(1980), 1032~1034.
- 13) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄; 日本化学会誌, 10号(1984), 1642~1647.
- 14) Y. Saito, S. Matsuda, S. Nogita.; J. Mat. Sci. Lett., Vol. 5, (1986), 565~568.
- 15) 犬塚直夫, 沢辺厚仁; 応用物理, 55巻, 7月号(1986), 640~653.

- 16) 毛利敏男, 難波義捷; 第33回応用物理学会講演予稿集, (1986), 284.
- 17) 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 加茂睦和, 瀬高信雄; 表面化学, 第5巻, 第1号(1984), 54~60.
- 18) Andersson, L. S.; Thin Solid Films, Vol. 86(1981), 193~200.
- 19) Y. Saito., S. Matsuda., S. Nogita., J. Mat. Sci., Lett., Vol. 5 (1986) 565~568.
- 20) 小橋宏司, 佐藤洋一郎, 雪野 健, 加茂睦和, 瀬高信雄; 第33回応用物理学会講演予稿集, (1986), 285.
- 21) 小駒益弘, 高橋和夫, 河西英一, 森脇隆夫, 岡崎幸子; 第3回プラズマ化学シンポジウム ポスターセッション予稿集, (1986), 25~26.
- 22) James, W. J., Tseng, P. L., ; J. Vac. Sci. Technol., Vol. 3, A1985(1985), 2634~2638.
- 23) Sadhir, R., James, W. J.; Thin Solid Films, Vol. 97 (1982). 17~29.
- 24) 山田勝幸, 長田義仁, 栗村芳美; 第34回高分子討論会予稿集, 第34巻, 第7号(1986), 2009~2012.
- 25) Beale; H. A., Industrial Research & Development. (1981), 135~139.
- 26) H. Yamazaki, Y. Asano; Review of the Electrical Communication Laboratories, Vol. 32(1981), 260~266.
- 27) Y. Osada, K. Yamada, I. Yoshizawa; Thin Solid Films, Vol. 151, (1987). in Press.
- 28) 長田義仁, 山田勝幸, 井手由紀雄; 高分子論文集, 第44巻4号 (1987) 267~274, 275~280 印刷中 (1987).

協賛行事案内

第2回波浪エネルギー利用シンポジウム参加要領

来る6月1日(月), 2日(火) コクヨホール(東京)にて標記シンポジウムが開催されることになりましたので, ご案内いたします。

主催: 海洋科学技術センター 協賛: 電気学会, 土木学会, 日本化学会, 日本機械学会, 日本建築学会, 日本造船学会, 海洋産業研究会, エネルギー・資源研究会
後援: 科学技術庁

記

日時 昭和62年6月1日(月) 9時20分~17時15分 6月2日(火) 9時00分~17時40分
会場 コクヨホール(国電品川駅南口前) 東京都港区港南1-8-35 (☎ 03-450-5730)
内容

第1日目	9:30~12:10	セッションA I 「要素技術(一次変換)」	司会	前田久明(東大生研)
			"	増田光一(日大)
	13:10~13:40	特別講演「分散型エネルギーの将来性」		本間琢也 筑波大
	13:40~15:10	セッションA II 「要素技術(空気タービン)」	司会	荒川忠一(東大)
	15:25~16:00	セッションA III 「要素技術(関連技術)」	"	高橋重雄(港湾技研)
	16:00~17:15	セッションC I 「システム設計」		
	17:30~19:00	懇親会		
第2日目	9:00~10:50	セッションB I 「応用技術(波浪制御)」	司会	宮崎武晃(海技セ)
	10:50~12:20	セッションC II 「システム設計」	"	工藤君明(海技セ)
	13:15~14:10	セッションA IV 「要素技術(波浪)」	"	本間琢也(筑波大)
	14:10~15:25	セッションB II 「応用技術(海水ウラン採取)」	"	高井信治(東大生研)
	15:40~17:30	セッションD 「総合技術」	"	安藤定雄(船舶技研)

テキスト B5版タイプオフセット印刷 約400頁の予定

参加費 8,000円(テキスト代を含む)

申込先 ☎237 横順賀市夏島町2-15 海洋科学技術センター 第2回波浪エネルギー利用シンポジウム係
(☎0468-66-3811)

申込方法 必要事項を明記のうえ, 参加費を添えて銀行振込でお申し込み下さい。

三井銀行金沢八景支店 普通: 0920244

受講券 申し込み受付次第, 受講券をお送りいたしますので, 当日は受講券をご持参下さい。

申込予約締切 昭和62年5月8日(金)

期日までにお申込みの分についてはテキストを5月末までにおとどけます。また, 当日の会場での受付もいたしますが, 定員に達したら打切らさせていただきますので, あらかじめご了承下さい。