スパッタエッチング処理アラミド繊維, フィルムの表面特性

京都工芸繊維大学工学部 具 剛・西 池 博・脇田登美司
大阪府立産業技術総合研究所 佐藤 幸弘

SURFACE CHARACTERISTICS OF SPUTTER-ETCHED ARAMID FIBER AND FILM

Kang Koo^{*1}, Hiroshi Nishiike^{*1}, Tomiji Wakida^{*1}, and Yukihiro Sato^{*2}

^{*1} Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

^{*2} Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Enokojima, Nishi-ku, Osaka, 550 Japan

ABSTRACT: Fibers and films of both *p*- and *m*-aramid fibers and films were treated with sputter-etching in the presence of argon. Surface of the treated films was investigated using scanning electron microscope (SEM) and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). Many protrusions were produced on the surface of both films by the sputter-etching. In the case of *p*-aramid film, protrusions were grown in height with etching time. Then the top portions became large by coupling themselves after the long treatment for 20 min. *m*-Aramid film also showed protrusions, but they were relatively smaller than those of *p*-aramid film. Contact angle to water of the sputter-etched films decreased rapidly at the initial treatment, while the critical surface tension increased drastically. ESCA analysis was carried out to elucidate the chemical changes on the film surfaces. The O_{1s}/C_{1s} ratio of the *p*-aramid film was increased obviously with the treatment of sputter-etching. This indicates the oxygen uptake in the etched surface, showing the simultaneous action of chemical modification induced by sputter-etching.

(Received July 16, 1991)

1. 緒 言

高分子材料の機能性を向上するためにいろいろな表面改質が行われている。最近では低温プラズマやスパッタリングなどのグロー放電による表面改質が注目されている。その中でもスパッタリングは低温プラズマ処理とともにエレクトロニクスの分野や金属材料の表面処理に応用されており[1], スパッタリングによる高分子材料の物理的, 化学的改質も関心が持たれている[2]。われわれは, 1軸延伸および2軸延伸ポリエステル, ナイロン6フィルムについてスパッタエッチング処理を行い, 前者においては波状クラックが, 後者においては針状突起物が生成することを報告した[3-5]。

本報においては, *p*-および*m*-アラミド繊維とさらにその表面特性の変化について考察するために, キャスト製膜した*p*-および*m*-アラミドフィルムをスパッタエッ

チング処理した場合の表面特性の変化を, 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察, 接触角測定による表面の濡れ特性, およびESCA測定による表面の化学組成の変化などをもとにして検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

p-および*m*-アラミド繊維とキャスト製膜した厚さ25 μm の *p*-および*m*-アラミドフィルムをトルエン, アセトン, 蒸留水で洗浄したものを試料として用いた。

2.2 スパッタエッチング処理

スパッタエッチングは小林理化機械製の超小型イオンスパッタリング装置 VPS-020型を利用した。直径80 mm, 電極間距離45 mm の固定平板電極からなり, 出力は500 W で固定し, イオン電流量で放電条件を決めた。本報では放電ガスとしてアルゴンを使用し, イオン電流

Fig. 1. SEM photographs ($\times 5000$) of *p*- and *m*-aramid fibers treated with sputter-etching. *p*-Aramid: (1) Untreated, (2) Sputter-etched; *m*-Aramid: (3) Untreated, (4) Sputter-etched. The treatment was done for 30 min.

10 mA, 真空度 0.1 Torr で 1 - 30 分間処理した。

2.3 超音波洗浄

ヤマト科学超音波洗浄器 BRANSON-2200 を使用し、中性洗剤(ノイゲン HC, 第一工業製薬)の 1% 水溶液中で 5 分間洗浄した。

2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察

前報[3,4]と同じ方法で行った。

2.5 水接触角および臨界表面張力の測定

前報[3,4]と同じ方法で行った。

2.6 ESCA 分析

前報[3,4]と同じ方法で行った。

3. 結果と考察

3.1 走査型電子顕微鏡写真の観察

スパッタエッチング処理したアラミド繊維の SEM 写真を図 1 に示した。未処理 *p*-および *m*-アラミド繊維は

Fig. 2. SEM photographs ($\times 40000$) of *p*-aramid film treated with sputter-etching. (1) Untreated, (2) 1 min, (3) 5 min, (4) 10 min, (5) 20 min, (6) 30 min.

いずれも粗面構造を形成しており、スパッタエッチング処理によって表面が分解して一層粗面構造となって、繊維表面にミクロクレタの生成が認められた。化学的にも何等かの変化を受けているものと考えられるので、この点についてはさらに3.3 ESCA 分析の項で説明する。

p-アラミドフィルムのSEM写真を図2に示した。未処理フィルムは表面に無数の粒状構造が観察された。ポリエチレンテレフタレートおよびナイロン6フィルムについても同様の粒子状表面構造が認められたが、Thorton [6] は微結晶粒子であることを報告している。*p*-アラミドフィルムについては1分間の処理では表面の形状的な変化はほとんど認められないが、5分間では未処理フィルム表面の粒状構造を核としてエッチングによると思われるクラックと突起の前駆的な構造が成長している。10分間処理では突起物の高さが長くなり、針状突起構造の成長とともに先端部分が丸く、太くなっている状態が認められた。20分間処理ではさらに突起が長くなり、2-3個程度集まって先端部分で接合し、丸く膨らんでいる様子が認められた。根元部分は一層細くなっている。先端接合部分はエッチングによって分解した基

質の分解生成物が突起の先端でプラズマ再重合を起こし、ポリエステルフィルムの場合と同様に[3,4] 近傍のいくつかの針状突起物が接合したと考えられる。30分間処理した場合は、さらに先端部分の接合が進み、5-6個の突起が接合している。またその突起の長さは約0.5 μm 程度と推定される。しかも突起の先端はだんだん太くなっているが、根元の部分はむしろ細くなっているため、前報[3,4] のポリエステル、ナイロン6フィルムの場合と同様に突起の根元の部分ではエッチングが進むが、先端部ではプラズマ重合が進み、突起が集束して接合し、丸くなったと考えられる。このように*p*-アラミドフィルムのスパッタエッチングにおいては、アルゴン正イオンによる分子鎖の切断と分解した低分子化合物のプラズマ重合が同時に進んでいると考えられる。前報[3,4] のポリエステル、ナイロン6フィルムの場合と同様にスパッタエッチングによるフィルム表面での突起の形成は、スパッタエッチングによる分子鎖の切断と分解が引金となっていると思われるが、さらに分解ガスのプラズマ重合による突起の成長が重要な役割を果たしていると考えられる。

30分間スパッタエッチング処理した試料をさらに超音波洗浄した場合のSEM写真を図3に示した。スパッタエッチングによって生成した表面の突起は最先端の弱い

Fig. 3. SEM photograph ($\times 40000$) of *p*-aramid film treated with ultrasonic cleaning after sputter-etching. The treatment was done for 30 minutes.

接合部分が一部分除去されており、未処理フィルムに比べて著しく粗面化が進んでいる。このような表面の粗面構造はその化学的な構造変化も含めて、投鍍効果による接着性などの向上に対してとりわけ有用であると考えられる。スパッタエッチングによって生成した突起の最先端部分では、物理的に強度が小さく脱落し易いと考えられるので、接着性などを向上させるためにはスパッタエッチング処理した後、超音波洗浄によって除去することが望ましい。

次にスパッタエッチングした *m*-アラミドフィルムの電子顕微鏡写真を図4に示した。未処理フィルムには *p*-アラミドフィルムと同様の微細な粒状構造が認められるが、1-5分間のスパッタエッチングでは表面の変化はほとんど認められない。しかし10分以上のスパッタエッチングでは未処理試料と比べて突起構造の形成は認められるが、突起の長さは約 $0.06\mu\text{m}$ 程度で前述の *p*-アラミドフィルムに比べて著しく小さい。

3.2 濡れ特性および表面張力

3.2.1 水接触角

時間を変えてスパッタエッチングした *p*-および *m*-ア

Fig. 4. SEM photographs ($\times 40000$) of *m*-aramid film treated with sputter-etching. (1) Untreated, (2) 1 min, (3) 5 min, (4) 10 min, (5) 20 min, (6) 30 min.

Fig. 5. Changes in contact angle to water of aramid films treated with sputter-etching. ● *p*-Aramid film, ○ *m*-Aramid film.

Fig. 6. Changes in critical surface tension of aramid films treated with sputter-etching. ○ *p*-Aramid film, ● *m*-Aramid film.

ラミドフィルムの水接触角を図5に示した。*p*-および *m*-アラミドフィルムともに1-2分間の短時間処理で水接触角が急激に低下し、処理時間がそれ以上長くなっても水接触角はほとんど変化しなかった。1分間程度のスパッタエッチング処理では物理的な表面状態に著しい変化は認められないが、化学的な変化も含めてごくわずかな表面特性の変化が濡れ特性に著しく影響するものと考えられる。

3.2.2 臨界面面張力

Zisman プロットより求めた臨界面面張力を図6に示した。未処理の *p*-および *m*-アラミドフィルムの臨界面面張力は約42 dyn/cm であるが、わずかに1分間のスパッタエッチング処理で約53 dyn/cm まで増大した。しかし処理時間がそれ以上長くなっても臨界面面張力は増大しなかった。水接触角測定の場合と同様に、1分間前後の処理では表面の物理的な形状変化はほとんど認められないので、このような臨界面面張力の増大は、基質表面での酸素の取込みなどによる化学的改質効果が大きく寄与していると考えられる。

3.3 ESCA 表面分析

スパッタエッチング処理した *p*-および *m*-アラミドフィルムの表面の化学的な組成の変化を調べるために ESCA 分析を行い、 C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} スペクトルの相対強度を表1に示した。*p*-アラミドフィルムの O_{1s}/C_{1s} は著しく増大した。*m*-アラミドフィルムも *p*-アラミドフィルムほど大きくないが増大する傾向を示した。*p*-アラミドフィルムは *m*-アラミドフィルムに比べてスパッタエッチングによって表面の物理的な形状変化だけではなく、酸素の取込みによる化学的な変化も大きい。しかし水接触角や表面張力は両者の間でほとんど相違が認められなかった。したがってごくわずかな表面特性の変化が水濡れ性や表面張力に大きく影響すると考えられる。

次に1分間スパッタエッチングした *p*-アラミドフィルムの C_{1s} スペクトルについて、波形分離した結果を図

Table 1 Relative Component Areas of C_{1s} , O_{1s} and N_{1s} in Wide Scanning ESCA Spectra of Aramid Films Treated with Sputter-etching

Sample	Treatment	Relative component area, %			
		C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	O_{1s}/N_{1s}
<i>p</i> -Aramid film	Untreated	77.7	13.3	9.0	17.1
	Sputter etching, 1 min	70.8	22.0	7.2	31.1
	30 min	64.3	29.8	5.9	46.3
<i>m</i> -Aramid film	Untreated	70.7	18.2	11.1	25.7
	Sputter etching, 1 min	71.6	19.8	8.6	27.7
	30 min	70.8	21.6	7.6	30.5

Fig. 7. C_{1s} spectra of *p*-aramid film treated with sputter-etching. (1) Untreated, (2) 1 min.

Fig. 8. C_{1s} spectra of *m*-aramid film treated with sputter-etching. (1) Untreated, (2) 1 min.

7に示した。未処理フィルムの約285 eVの $-CH$ 、286.1 eVの $-C-N$ 、288.2 eVの $-CO-N$ と比較して、1分間のスパッタ処理では約286.1 eVと288.2 eV近傍の強度が増大しており、スパッタエッチング処理による O_{1s}/C_{1s} の増大からも明らかなように、 $-C-O-$ や $-COO-$ などの

酸素を含む基が増大したと考えられる。*m*-アラミドフィルムの C_{1s} スペクトルについて波形分離した結果を図8に示した。*m*-アラミドフィルムの場合は*p*-アラミドフィルムのように明らかな親水性成分の増大は認められない。しかし*p*-および*m*-アラミドフィルムともに酸素

の取込みによる O_{1s}/C_{1s} の相対強度が増大していることから、最初の1-2分間のスパッタエッチングにより表面の物理的な形状変化と同時に表面の化学的な改質が進み、表面張力や水濡れ性が増大したと考えられる。

4. 結 論

p-および *m*-アラミド繊維とキャスト製膜した *p*-および *m*-アラミドフィルムをスパッタエッチング処理し、表面の物理的および化学的諸性質を調べた。

まず走査型電子顕微鏡による表面の物理的な形状は *p*-アラミドフィルムでは5分間以上のスパッタエッチング処理で、表面に著しい突起構造が認められた。処理時間が長くなるとともに突起の数が減少して高さが大きくなり、突起の根元が細くなった。これは分解によって生成したガスが先端部で再重合して突起の成長を促進していると考えられる。しかし *m*-アラミドフィルムでは *p*-アラミドフィルムの様な顕著な変化は認められなかった。

短時間のスパッタエッチングによって *p*-および *m*-アラミドフィルムの水接触角が低下し、臨界表面張力が増大した。ごくわずかな表面の物理的、化学的变化が濡れ特性に大きく関係していると考えられる。

ESCA 分析の結果、スパッタエッチング処理によって両フィルムの O_{1s}/C_{1s} 相対強度が増大し、濡れ特性に大きく関与していると考えられる。

付記：本研究の概要は繊維学会秋季研究発表会(1989.10.13~10.14 岡山大学)および第39回高分子討論会(1990.10.17~10.19 名古屋大学)において発表した。

謝 辞

p-および *m*-アラミドフィルムを提供された旭化成(株)および帝人(株)に感謝する。

文 献

1. 菅野卓雄, 「半導体プラズマプロセス技術」, 産業図書(1980)
2. 田畑晴夫, 森内孝彦, 日本接着協会誌, **20**, 316 (1984)
3. 具 剛, 脇田登美司, 繊維誌, **48**, 15 (1991)
4. 具 剛, 脇田登美司, *Chem. Express*, **2**, 85 (1990)
5. 具 剛, 脇田登美司, 繊維学会予稿集, F-62 (1989)
6. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666 (1974)
7. 日本化学会編, 「化学便覧」, 丸善, p 498 (1958)
8. T. Wakida, H. Kawamura, J. C. Song, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 384 (1987)
9. 赤木孝夫, 第5回高分子表面研究会講演会講演要旨集, p. 8 (1990)
10. R. V. Stuart, "Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering", Academic Press (1983)
- 毛利 衛, 数坂昭夫 共訳, 「真空, 薄膜, スパッタリング」, 技報堂, p. 87 (1985)
11. R. G. Nuzzo and G. Smolinsky, *J. Macromolecules*, **17**, 1984, 1013
12. M. M. Millard and A. E. Pavlath, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10(3)**, 1976, p. 579
13. H. Yasuda, "Plasma for modification of polymers", Plasma Chemistry of Polymer, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 15 (1976)
14. 和佐清孝, 早川 茂, "スパッタ技術", 共立出版, (1988)