中心波長 128nmAr エキシマ光による PTFE 表面の親水化

学生員 後久真輝 (同志社大学)
正 員 吉門進三 (同志社大学)
正 員 行村 建 (同志社大学)

The Hydrophilic Modification of PTFE Surface by 128nm Argon Excimer Light

Naoki Gokyu, student member, Shinzo Yoshikado, member and Ken Yukimura, member (Doshisha University)

キーワード: PTFE、アルゴンエキシマ光、親水化

1. はじめに

PTFE (poly-tetra-fluoro-ethylene) は、化学的に安定であり、産業用として付加価値の高い材料であるが、他の材料との接着性が悪いという欠点を持ち、応用分野が制約されるという問題点がある。そこで接着性を向上させるために表面改質が行われる。

表面改質において、紫外光の光子エネルギーを利用する方法[1][2]や、イオンビームによる方法[3]が提案されている。光利用は化学的な改質であり、イオンビームによる方法はむしろ物理的加工に近いと考えられる。光加工における紫外光源としては、中心波長 172nm の Xe エキシマ光 (Xe_2^+ エキシマによる発光) や 193nm の ArF エキシマレーザが用いられる。化学加工である限り、光子エネルギーが大きい方が 1 個の光子による加工効率が良い。Ar エキシマ光は中心波長 128nm、光子エネルギー約 9.7eV (223kcal) で Xe エキシマ光の約 1.3 倍のエネルギーを持つ。さらに、市販されているガスの価格がキセノンに比べて 1/10 以下である点も加工コストの低下をもたらし、従来の紫外光源に比べて優位なところであり、Ar エキシマ光による改質の可能性を検討することは有意義と考える。

一般に PTFE 材の加工については、PTFE の化学結合である C-F 結合を切断する。本研究中ではより親水性を増すために水酸基により表面を置換する。水酸基の導入は、水の利用が考えられる。取り扱いや利用の容易性がその理由に挙げられる。ここで水を水蒸気化し気体とすれば、装置の構成が簡単になる。圧力の調整も容易であり、液体に比べて、大面積にわたって均質に水分子を存在させられるというメリットも持つ。気体による水酸基の導入は従来の研究では見られず新しい方法である。

以上要するに、本論文では、光加工による PTFE の表面改質を可能な限り短波長にて行いその可能性を検討するとともに、水酸基の導入に関し気体を採用した点に特徴を有する。論文の結論として、いずれも可能であることを示し、本研究の優位性を示した。

2. 実験装置

装置の概要を図 1 に示す。エキシマランプは、長さ約 200mm、直径約 110mm の円筒形で、容器内にガラスライニング電極が設けられている[4]。容器中にアルゴンまたはキセノンを 101.3kPa 封入し、無声放電によってエキシマ光を得る。主として電極への印加電圧は 8kV、電源周波数は 4kHz とする。容器の中央部には、円筒面に垂直に 2 個のポート (外直径約 50mm、長さ約 70mm) がある。ポート 1 には、フッ化マグネシウムの窓 (直径約 50mm、観測有効直径約 30mm、厚さ約 7mm) を介してリアクションチャンバーが接続してある。リアクションチャンバーは、内部に PTFE シートを設置でき、ロータリーポンプ (排気速度 50l/min) とターボ分子ポンプを併用して約 0.05Pa まで真空引きできる。また水蒸気を導入することもできる。純水を入れたフラスコをリアクションチャンバーと接続する。フラスコごとリアクションチャンバー真空引きして純水を十分に沸騰させ、飽和させた時点で水蒸気を導入する。ロータリーポンプで真空引きを続けながらバルブで水蒸気圧力を調整する。水蒸気圧力はリアクションチャンバーに設置したピラニーゲージにて測定した。種々の条件で PTFE への光照射時間を変化させて実験を行う。

図 1 装置概要図

Fig.1 Schematic diagram of experimental system.

3. 結果および考察

(3.1) Ar エキシマ光の C-F 結合切断効果

図 2 は、真空中（約 0.05Pa）でエキシマ光を PTFE 表面に照射した時の接触角の時間推移である。Ar エキシマ光照射時（図中○印）、接触角は照射時間約 30 分までは減少し、その後飽和する。真空度 2Pa の場合も接触角は同様の推移を示した。一方 Xe エキシマ光照射時（図中×印）、接触角は Ar エキシマ光照射時と同様の傾向で推移するが、飽和の角度は大きい。これらの特性は、もともと結合エネルギーの大きい C-F 結合の一部が切断され、親和性の改善が進んだ結果である。本論文では、接触角の減少となって現れており、本研究条件の下では、Ar エキシマ光を用いた方が Xe エキシマ光の場合に比べ、C-F 結合の切断が進んでいると考えられる。従って、C-F 結合切断の観点からは Ar エキシマ光の方がより優れているといえる。

(3.2) PTFE 表面の親水化

図 3 は、水蒸気 70Pa 中でエキシマ光を照射した時の接触角の照射時間推移である。Ar エキシマ光照射時、照射時間を延ばすに従って角度は減少し、60 分で約 98° に達する。照射のみの場合（図 2）と比べて、到達角度が更に小さくなっている。このことは水蒸気が Ar エキシマ光照射に分解され、表面が親水基によって親水化されて、接触角が小さくなっていることが原因といえる。XPS で炭素原子 1 個あたりの酸素原子の存在数を調べたところ、照射時間を延ばすにしたがって酸素の存在数は増える。60 分照射で約 0.035 となり、C 原子 100 個当たり約 3-4 個の O 原子が結合していることがわかった。Xe エキシマ光照射で親水化が進まないのは、Xe エキシマ光が水蒸気に吸収されず、その結果、表面に親水基が表面上に供給されないためと考えられる。

ところで、Ar エキシマ光の照射時間をさらに延ばしても、接触角は小さくはならなかった。これは光照射時に生成されるフッ素化合物 HF を Ar エキシマ光が再分解してしまう可能性が原因として考えられる。この点は、表面の F 原子を取り除くのに対して、Ar エキシマ光を利用する際に考慮が必要な点であり、水蒸気の導入方法などを検討する必要がある。

4. まとめ

現在までに得られている結果をまとめる。

- (1) C-F 結合切断には Ar エキシマ光がより優れている。
- (2) Ar エキシマ光照射により、表面に親水基の導入が可能である。
- (3) 水蒸気を親水基の導入源としても、親水化は可能である。
- (4) さらに濡れ性を向上させるためには水蒸気の導入方

図 2 接触角（真空（約 0.05Pa）で照射）

Fig.2 Contact Angle (Irradiated at 0.05Pa).

図 3 接触角（水蒸気 70Pa 中で照射）

Fig.3 Contact angle (Irradiated at 70Pa water vapor).

法を検討する必要がある。

（平成 10 年 2 月 2 日受付、平成 10 年 3 月 9 日再受付）

文献

- [1] 村原：電気学会誌 vol.116-c(12)(1996)1317
- [2] Niino, Yabe：Appl. Phys. Lett. 63(25) 3527 (1993)
- [3] S.K.Koh et al：MRS FALL'97 Abstract KK3.30 p.675
- [4] 住、後久、行村：電学論 A、117、419（平 9）

後久 真輝（学生員）1972 年 8 月 8 日生まれ。96 年 3 月同志社大学工学部電子工学科卒業。96 年 4 月同大学院工学研究科電気工学専攻博士課程（前期課程）入学、現在に至る。主として、エキシマランプの応用に関する研究に従事。

吉門 進三（正員）
（電学論 A、118 巻 2 号、p.175 参照）
行村 建（正員）
（電学論 A、117 巻 4 号、p.425 参照）