高分子表面処理における紫外光と励起分子の効果

正員 浜村 尚樹 (武蔵工業大学)

正員 湯本 雅恵 (武蔵工業大学)

正員 堺 孝夫 (武蔵工業大学)

Effect of UV Irradiation and Metastable Species on Surface Processing of PTFE
Naoki Hamamura, Member, Motoshige Yumoto, Member, Takao Sakai, Member
(Musashi Institute of Technology)

キーワード: PTFE, 表面処理, RF 放電, 励起分子, 紫外光

1. はじめに

著者らは、バッシュン曲線で最小の放電開始電圧となる pd_{min} より pd の小さい領域の放電により安定な高分子材料である PTFE を表面処理すると、主に極性基の導入により親水性が向上することを示した⁽¹⁾。また、極性基導入には窒素励起分子が関与する可能性を報告してきた⁽²⁾。

ところで、この放電で生じる紫外光は PTFE 側鎖の結合エネルギー (約 5.0 eV⁽³⁾) より高いエネルギーを多く含む。また、PTFE の親水性はエキシマレーザの照射によっても向上することが報告されている⁽⁴⁾ことから、放電で生じる紫外光による光化学反応が寄与している可能性が大きい。

そこで、放電空間で生成する励起分子や紫外光を優先的に試料表面に照射する処理系を用いて、それぞれが PTFE 表面に与える効果について追求した結果をまとめる。

2. 処理条件および方法

試料として用いた PTFE フィルムは、ニチアス製テフロンシートで厚さは公称 50 μm である。これを 3×3 cm に切り取り、汚れを取り除くためエタノール中で 10 分間超音波洗浄し、デシケータ内で 24 時間以上乾燥させ実験に用いた。

紫外光と励起分子それぞれを照射するため、図 1 に示す処理条件を設定した。

図 1 紫外光, 励起分子の照射方法

Fig.1 Method of UV and/or Metastables irradiation

(a) 励起分子の照射: 試料の前面に不透明の亚克力板を配置し、周辺部から拡散により励起分子が試料表面に到

達するようにした。

(b) 励起分子+光の照射: 試料の前面に波長 200nm で 60% 以上の光を透過する石英ガラスを置き、周辺部は(a)と同様にすることで光と励起分子が到達するようにした。

(c) 光の照射: 試料の前面に(b)で用いた石英ガラスを置き、周辺部は不透明の亚克力で囲った。光の照射により試料表面が分解され、分解生成物が囲いの内部に蓄積される可能性があるため、試料台の下部には分子の平均自由行程を考慮して内径 3mm、長さ 45mm のカーボンパイプを通して外部と同一条件にするとともに、拡散によるイオンや励起分子の侵入を防いだ。

これらの条件を実現するために図 2 に示す装置を使用した。

図 2 実験装置

Fig.2 Experimental set-up

雰囲気には市販の窒素ガスを用いた。処理気圧は $1.33 \times 10^{-2} Pa (1.0 \times 10^{-4} Torr)$ とした。この条件において大気中から装置内へのリークによる酸素の混入量は、約 0.1% となるため、極性基が導入され易い条件であるといえる⁽¹⁾。

図3 C_{1s}スペクトルの処理時間特性

Fig.3 Modification of C_{1s} spectra by processing time

プラズマの発生には 13.56MHz の RF 電源を用いる。注入電力は 25W とした。この条件でプラズマ電位は約 100V となるので、加速電極に -100V の負バイアスを印加し、シース電圧を相殺することによりイオンの照射をなるべく抑えて処理を行った。

いずれの照射条件においても試料が直接運動エネルギーを持った活性種に照射される可能性は低いため、従来から行ってきた処理⁽¹⁾⁽²⁾に比べて長い処理時間を必要とすると考えられる。そこで、処理を10時間まで続け XPS により PTFE 主鎖の結合状態に対応する C_{1s} スペクトルを測定した。

試料の結合状態は、Dilks らの報告⁽⁵⁾に基づいて推定した。

3. 結果及び検討

処理結果を図3に示す。それぞれのスペクトルのスケールは同一とし、基準をシフトして示してある。

未処理の試料は、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ の結合で占められるので 292eV 付近のピークのみであるが、処理により結合状態が変化することによって新たなピークが生じる。

炭素の飽和・不飽和結合を示す 284eV 付近のピークの変化はわずかであるが、極性基の結合を示す 288eV 付近のピークは、同一の処理時間において条件 $N_2^*+UV > N_2^* > UV$ の順に変化する。したがって、励起分子単独での照射で極性基は導入されるが、紫外光が同時に照射されているほうがより極性基を多く導入できる。つまり、極性基導入は光と励起分子の相乗効果で行われていると考えられる。しかし、UV のみの照射による表面の変化はごくわずかであることから、波長 200nm 以上の光単独での照射による表面の改質はごくわずかであるといえる。

4. まとめ

放電空間で生成する紫外光と励起分子の効果を調べるため、それぞれを試料に照射して表面状態を観測した。その

結果、波長 200nm 以上の光単独での表面の改質はごくわずかであり、表面の改質は主に励起分子と光の相乗効果によって行われている可能性があるといえる。

最後に、本研究を進めるにあたり協力頂いた本学卒業生の吉田 純君に感謝する。

(平成 9 年 1 月 28 日受付)

文献

- (1) T. Sakai, M. Nakao, S. Hoshino & M. Yumoto: "Processing of polymer surfaces by low pressure discharge in gases" 電学論 A, Vol. 112-A, No. 8, pp. 718-724 (1992)
- (2) 星野, 湯本, 堺: "低気圧放電による PTFE の表面処理における窒素励起分子の効果" 電学論 A, Vol. 115-A, No. 4, pp. 357-361 (1995)
- (3) J. Brandrup & E. H. Immergut: "POLYMER HANDBOOK" Second edition, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION (1975)
- (4) 山本, 久保: "スパッタエッチングおよびエキシマレーザによる PTFE 表面の親水化" 電学論 A, Vol. 114-A, No. 6, pp. 487-491 (1994)
- (5) D. K. Clark & A. Dilks: "ESCA Applied to Polymers: X X III" J. Polymer. Sci., Vol. 17, pp. 957-976 (1979)

浜村 尚樹

(正員) 1968年2月22日生。1992年3月武蔵工業大学大学院電気工学専攻修士課程修了。同年川崎製鉄(株)入社。96年4月武蔵工業大学工学部助手、現在に至る。

湯本 雅恵

(正員) (電学論 A, Vol. 116-A, No. 11 参照)

堺 孝夫

(正員) (電学論 A, Vol. 116-A, No. 11 参照)