プラズマプロセスを援用した 高接着性ポリテトラフルオロエチレン／エポキシ樹脂／ SUS304 界面形成技術

是津 信行^{a,b,*}, 山村 和也^c, 井筒 祐志^c, 我田 元^b, 大石 修治^b, 手嶋 勝弥^{a,b}

^a 信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

^b 信州大学 工学部 環境機能工学科 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

^c 大阪大学 大学院工学研究科 附属超精密科学研究センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

A New Formation Route to form High-adhesion Polytetrafluoroethylene / Epoxy resin / SUS304 Interfaces through Plasma-assisted Morphological and Molecular Designs

Nobuyuki ZETTSU^{a,b,*}, Kazuya YAMAMURA^c, Yushi IDUTSU^c, Hajime WAGATA^b,
Shuji OISHI^b and Katsuya TESHIMA^{a,b}

^a Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University(4-17-1, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

^b Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University(4-17-1, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

^c Research Center for Ultra-precision Science & Technology, Graduate School of Engineering, Osaka University(2-1, Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871)

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is used in quake-absorbing structures because of its low friction characteristic. Because of its low surface energy, however, a pristine PTFE surface exhibits difficulty adhering to other substances. Consequently, PTFE surface normally requires some pretreatment such as chemical modification before adhesion. We herein propose a new surface modification route for adhesion enhancement of PTFE/epoxy resin interfaces using plasma-assisted morphological and molecular designs. Plasma processing methods under air and in water were used to introduce the peroxide radical and porous structures onto the PTFE surface. Subsequently, a polyethyleneimine derivative having primary amino groups at the molecular end in the side-chain was chemically modified by graft copolymerization to introduce reactive functional groups on the surfaces against epoxy resin-based glue. We achieved enhancement of T-peel strength between the PTFE substrate/ epoxy resin/ SUS substrate of 9.3 N/mm, which exceeds the T-peel strength obtained from conventionally used sodium-naphthalene processing (9.1 N/mm).

Keywords : Adhesion, Polytetrafluoroethylene, Graft Copolymerization, Plasma in Liquid, Atmospheric Pressure Plasma

1. 緒 言

フッ素は現存する元素の中で最も電気陰性度が高く、ファンデルワールス半径が水素に次いで小さいことから、種々の元素と安定した化合物を作ることができる。これを有機高分子に応用したフッ素系樹脂は、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系樹脂と類似した単純な構造でありながら、特異的な物性を示す。例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は他の高分子材料と比較して、耐熱性、耐薬品性、低摩擦性に優れ、さらに難燃性、撥水性、耐摩耗性に優れている^{1), 2)}。

近年、フッ素樹脂の低摩擦性の応用として、すべり支承が注目されている。典型的なすべり支承は、ベアリング材として充填剤入り PTFE 樹脂をホルダ内にはめ、初期弾性付与と

上部の回転吸収するエラストマー層を接着固定したベアリング部(すべり材)とステンレス鋼板(SUS304)にコーティングしたスライドプレート(すべり相手材)からなる。PTFE を充填剤で補強することにより、耐摩耗性や耐クリープ性を向上させている。すべり材としての PTFE と相手材としての SUS304 の組み合わせは、動摩擦係数が最も小さく、安定性が高い。また、経年による固着性がほとんどなく、耐高圧性の点からも最も有望な組み合わせのひとつである³⁾。

一方で、PTFE の分子構造は安定なため、基板表面は不活性で、その表面エネルギーは小さい。そのため、PTFE 基板表面に異種材料を接着するためには、基板表面を活性化するための前処理が必要となる。一般的な PTFE 基板表面の前処理技術として、ナトリウム-ナフタレン錯体を含むフッ素樹脂表面処理剤による化学エッチング処理が用いられてきた^{4)~6)}。ナトリウム-ナフタレン錯体を含む溶剤中に PTFE を浸漬することで、以下の化学反応が発生する。

* E-mail : zettsu@shinshu-u.ac.jp

PTFE 表面の C-F 結合からフッ素を脱離する。炭素原子は一時的に電子不足の状態になる。PTFE シートをエッチング浴から取り出して空気にさらすと、酸素、水素、水蒸気が不足している電子を補うため、水酸基(-OH)、カルボニル基(C=O)あるいはカルボキシル基(-COOH)などの接着に関係の深い活性基の露出した炭素鎖状に変化し、接着が可能になる⁷⁾。同時に、熱および膨潤圧の発生により表面は粗化される。このように、ナトリウム-ナフタレン錯体による親水性官能基の導入と表面の粗化によって、PTFE 表面の密着性は向上する。しかし、ナトリウム-ナフタレン錯体は劇物かつ悪臭性溶剤であり、処理溶剤の長期安定性が低く、処理後の洗浄過程で大量の廃液が排出されるなど、人や環境に対する負荷が大きい。そのため、現在では国内使用の一部に制限がかかっている。人や環境への負荷が低い代替技術の開発は急務である。

剛すべり支承の標準設計条件は長期鉛直荷重 100~10000 kN、短期鉛直荷重 200~20000 kN、基準面圧 20~30 N/mm²、変位量 ±500 mm である。また、剛すべり支承は、フッ素樹脂とフッ素樹脂を被覆した SUS304 を滑らせ滑動する。ベアリング材のフッ素樹脂と下地材 SUS304 は、一般にエポキシ系接着剤を介して接着固定する。このとき、フッ素樹脂とエポキシ樹脂の界面には、5.4 N/mm 以上の剥離強度が要求される。

上述のナトリウム-ナフタレン錯体処理代替技術として、プラズマ処理が提案されてきた^{8)~11)}。He, Ne, Ar 等といった不活性ガス中で発生するグロー放電処理では、プラズマ中に生成した荷電粒子や中性ラジカル等の活性種の作用により、基板表面での化学的・物理的反応が起こり、PTFE 表面の共有結合が切断される。その後、空気中の酸素、水素あるいは水蒸気と反応することで、基板表面に水酸基やカルボニル基などの反応性官能基および過酸化ラジカルが形成される。Tanaka らは He を用いた大気圧グロー放電処理による PTFE 表面の親水化により、PTFE/エポキシ系樹脂界面の剥離強度を 2.9×10^{-2} N/mm から 0.55 N/mm まで向上させた¹²⁾。また、反応性ガスを用いたグロー放電による反応性官能基の導入も

提案されている¹³⁾。一般に O₂ プラズマでカルボキシル基や水酸基が、NH₃ あるいは N₂ プラズマでアミノ基が生成する。Fujii らは O₂, NH₃, N₂ を用いたプラズマ処理により反応性官能基を導入することで、PTFE/エポキシ系樹脂界面の剥離強度を未処理の 0.10 N/mm からそれぞれ 0.33 N/mm, 0.75 N/mm, 0.32 N/mm へと向上した。その他、ラジカル生成手段としてプラズマを利用するグラフト重合による表面改質がある。非重合性ガスのプラズマにより基板表面に過酸化ラジカルを発生させ、これを起点とするラジカル共重合によって、基材表面に任意の高分子ブラシを導入する²⁾。M. C. Zhang らは Ar を用いた大気圧グロー放電処理によって PTFE 表面に形成した過酸化ラジカルを起点として、glycidyl methacrylate および polyaniline をグラフト重合することで、PTFE/エポキシ系樹脂界面の剥離強度が 1.23 N/mm に向上した¹⁴⁾。

以上のように、環境低負荷型表面改質技術として、プラズマを援用した代替技術が提案されてきた。しかし、現状ではこれらの値は剛すべり支承用途で要求される剥離強度に到達していない。具体的には、ナトリウム-ナフタレン錯体処理により得られる剥離強度 9.1 N/mm に遠く及ばない。従来のプラズマ技術では、フッ素樹脂基材の表面に密着性の向上に有効な凹凸の形成が難しく、くさび効果を利用できていないことが要因の一つとして挙げられる。荷電粒子の運動エネルギーを上げて基材表面に凹凸を導入しようとしても、熱の作用により基材表面が軟化して滑らかになる傾向にあった。本研究では、RF 電源により液中に生成する冷たいプラズマ技術に着目した。生成したストリーマ放電によるプラズマエネルギーを利用した表面加工と周辺の水による急冷効果により、基板表面に形成された凹凸構造の軟化による平滑化を抑制できると考えた。さらに、基板表面からの自己組織的グラフト共重合による機能性表面形成技術を組み合わせ、フッ素樹脂/エポキシ樹脂/SUS 高密着性界面の接合を試みた。本研究のプロセスを図 1 に示す。水中ならびに大気圧下で生成された二種類のプラズマ処理を併用することで、フッ素樹脂基材表面に過酸化ラジカル基と凹凸構造を形成し、エポキシ系

Fig. 1 Schematic illustration of experimental procedures.

接着剤と高い反応性を示すポリアクリルアミン誘導体をグラフト共重合させ、剛すべり支承への応用に要求される高密着性界面を形成した。

2. 実験方法

2. 1 試料

2. 1. 1 フッ素樹脂基板

日本ピラー工業から提供されたピラフロンシートをフッ素樹脂基板として用いた。ピラフロンシートはガラスファイバーとPTFEを組み合わせた複合材料であり、PTFEシート中に直径約10 μm 、長さ約50 μm のガラスファイバーが充填されている。これを30×60 mmサイズに切り出し、アセトン中および超純水中で超音波洗浄した後、乾燥窒素ガスを用いて乾燥した。

2. 1. 2 グラフト剤

グラフト剤には、日本触媒製ポリメントNK100-PMを用いた。ポリエチレンイミンを側鎖にグラフトしたアクリル系ポリマーであり、側鎖の分子末端に脂肪族1級アミノ基を含有する。その化学構造式を図2(a)に示す。1級アミンの活性水素とエポキシ基が反応して2級アミン、2級アミンが反応して3級アミンをそれぞれ逐次的に生成し、エポキシ基と順次反応して架橋高分子を形成することで樹脂が硬化する(図2(b))。

2. 2 プラズマ処理

2. 2. 1 水中ストリーマ放電処理

三角錐状のガラス管を通してHeガスを電極周辺に供給することで、電極周辺へのガスの供給および流路を確保した。これにより、長時間にわたって電極/試料間に水中ストリーマ放電を安定に生成できる。図3aに、水中ストリーマ放電発生装置の模式図を示す。120×120×70 mm³の容量をもつ

アクリル製容器側壁に発光分光測定用の石英ガラスを配置した。装置はZ軸ステージに固定され、電極-試料間の距離を精密に制御できる。Z軸ステージはXYステージに固定され、XYステージを自動走査させて面加工する。20 L以上の大容量の超純水を循環し、水中ストリーマ放電処理中の超純水の温度やpHの変動を抑制した。超純水の循環には、イワキ製マグネットポンプとMasterFlex製チューブポンプを用いた。アクリル、石英ガラス、テフロン、PTFEチューブおよびPEEKねじをそれぞれ使用し、超純水の循環系を含めて極力汚染源の無いよう配慮して製作した。電源には出力1 kW、周波数13.56 MHzのPEARL工業製RF POWER GENERATOR RP 1000rcを用いた。投入電力を120 W、電極先端から試料表面までの距離を1 mmとした。作動ガスにはHeを用い、マスフローコントローラを用いて流量1.8 SLMに制御した。接触角変化から見積もった水中ストリーマ放電による静止処理領域は、直径約6 mmの円状であった。プラズマ滞在時間とプラズマ処理時間を等しいと仮定し、ピッチ幅500 μm でラスタースキャンした。走査速度でプラズマ処理時間を制御した。

2. 2. 2 大気圧 He プラズマ処理

図3bに、大気圧グロー放電処理装置の概要図を示す。電源には、周波数13.56 MHzの高周波電源を用いた。電極には、先端をナイフエッジに加工した0.5 mm厚のSK2炭素工具鋼を用いた。試料と電極間に電力を18 W投入し、容量結合プラズマを形成した。チャンバー内を10 Paまで排気した後、大気圧になるまでHeガスを導入した。試料はアルミ合金製の試料台(20×50 mm²)に固定した。プラズマ滞在時間とプラズマ処理時間は等しいと仮定し、2 mm/sの速度で試料台を一軸走査した。走査回数により試料表面へのプラズマ処理時間を制御した。発生させたプラズマを発光分光法により診

Fig. 2 (a) Chemical structures of polyethyleneimine derivatives, (b) opening reaction pathway of primary amine with epoxy ring.

Fig. 3 Schematic illustrations of experimental setup of (a) streamer discharge in water and (b) glow discharge under atmospheric pressure.

断した。プラズマ発光スペクトルの測定には、ファイバマルチチャンネル分光器(Ocean Optics, HR-4000CG-UV-NIR)と光ファイバ(Ocean Optics, P400-2VIS-NIR)を用いた。波長分解能は0.75 nmとし、露光時間は20 sに設定した。

2. 3 グラフト処理

プラズマ処理によって表面に導入された過酸化物ラジカルを起点とする、ポリメントのグラフト重合を試みた。NK100-PMの5 wt% 水溶液を調整し、プラズマ処理表面に2000 rpm, 20 sの条件でスピン塗布することで、ピラフロンシート表面にポリメント薄膜を形成した。60℃で1 h加熱処理した後、これを温水中で30 min洗浄することで基板表面と共有結合せず、物理吸着したポリメントを溶解除去した。

2. 4 表面構造解析

ピラフロンシート表面に超純水を滴下し、その静的接触角を測定(静滴法)することで、ぬれ性を評価した。接触角の計測には、協和界面科学製、DropMaster 300を用いた。超純水が処理表面に接触してから5 s後の接触角を測定した。同一条件に対して5点の接触角を測定し、最大値と最小値をバラつき範囲と考え、他の3点の平均値を求めた。X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)により、基板表面の元素組成と化学状態を調べた。測定にはULVAC-PHI製 PHI Quantum 2000を用いた。測定室の真空度を 10^{-8} ~ 10^{-9} Paに保ち、X線源にはAlK α を用いた。エネルギー分解能とX線入射角はそれぞれ0.1 eVおよび45°であり、検出器を試料の直上に設置した。測定領域は100 $\mu\text{m}\phi$ とした。低速電子線と低速Arイオンの照射によって帯電中和処理を行いながら、光電子スペクトルを測定した。データ取得、処理はPhysical Electronics製 Multipakを用いた。全てのスペクトルにおいて、CF $_2$ のピークが292.2 eVになるように帯電補正した。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)を用い、基板の表面形状および断面形状を観察した。測定にはHitachi製 S-4800を用いた。加速電圧5 kV、リターディング電圧は1 kVの条件で観察した。観察表面の導電処理として、白金パラジウム超薄膜をスパッタ成膜した。

2. 5 90°剥離試験による剥離強度測定

JIS K 6854-1に基づいた90°剥離試験によって、ピラフロンシート/エポキシ系接着剤界面の剥離強度を測定した。測定には、デジタルフォースゲージ ZP-200と電動スタンド MX-500N(ともにイマダ製)を組み合わせて用いた。SUS基

板上にエポキシ接着材を介してピラフロンシートを固定し、その先端を専用のアタッチメントに取り付けた。1 mm/sの一定速度でアタッチメントを上空方向に移動させ、引き剥がし試験を実施した。接着剤にはアラルダイト AV-138/HV-998を用い、120℃で10 min加熱することによって硬化させた後、引き剥がし試験に用いた。

3. 結果と考察

水中ストリーマ放電中に含まれる活性種を発光分光法により調べた結果、水素ラジカル、酸素ラジカル、励起He原子由来の発光が観測された。水素および酸素ラジカル由来の発光が観測されたことから、Heガス中だけではなく、気液界面においても活性種が生成されていることがわかる。

水中ストリーマ放電処理によるピラフロンシートの形状変化を調べた。図4に、SEM観察結果を示す。水中ストリーマ放電処理時間の増加とともに、基質部分の粗化およびグラスファイバーの脱離が進行し、20 sにおいて最も表面が粗化されることがわかった。一方、40 sという過剰な水中ストリーマ放電処理により、基質部分が平滑化された。長時間、水中ストリーマ放電により処理することで、ピラフロンシート表面の温度が上昇し、熔融したと考える。一方で断面SEM観察結果から、深さ方向での顕著な構造変化は見られなかった。接触角およびXPS測定では、表面の濡れ性と化学状態の変化は観察されなかった。これらの結果から、Heガスを用いた水中ストリーマ放電処理は化学的性質変化を引き起こさず、基板表面層に直径数 μm 径の微細な凹凸構造を形成することがわかった。

Heガスを用いた大気圧グロー放電処理は、ビニル系やアクリル系の樹脂表面へのグラフト剤の共重合の前処理に効果的である。筆者らはこれまでに、PTFEやPFAといったフッ素樹脂表面に対して、錯化高分子であるポリ4ビニルピリジンのグラフト化に成功している^{15)~23)}。プラズマ処理時間に対する濡れ性の変化を追跡した結果を図5aに示す。プラズマ処理初期過程において、超純水に対する静的接触角は約120°から70°に低下した。一方、90 s以上のプラズマ処理により、接触角の緩やかな上昇が見られ、300 s処理後は85°まで上昇した。プラズマ処理初期過程では、励起He原子からのエネルギー移動によるピラフロンシート表面の脱フッ素化が優先的に作用し、90 s後では脱離したフッ素がプラズマ

Fig. 4 Surface and cross-sectional SEM images of PTFE-glass fiber composite (pilaflon) sheets (a) as received and (b) after streamer discharge in water for 20 s.

により活性化されて、基板表面に再吸着したと考える³⁾。実際に、長時間プラズマ処理を続けると、接触角は70°から90°の範囲を周期的に振動することを確認している。

図5bに、最も親水化された90 s後の基板表面のXPS-C1sスペクトルを示す。292.2 eV付近の-CF₂由来のピーク強度が減少し、285~290 eVの領域に-C-O-(286.5 eV)や-C=O(287.9 eV)を含むブロードなピークが出現し、過酸化ラジカルや水酸基、カルボニル基の形成が示唆された。ガラスファイバーが充填剤として用いられているため、ピラフロンシート表面に形成されたラジカル種をESRスペクトルから同定できない。しかし、ガラスファイバーを含まないPTFE表面では、ESRスペクトルにて中鎖および末端に過酸化ラジカルの導入を確認できる^{18), 20)}。ピラフロンシート表面でも同様の反応が起こっていると考えられる。

水中ストリーマ放電と大気圧グロー放電処理により、粗面化・活性化したピラフロンシート表面にNK100-PMのグラフト共重合を試みた。図6aに、スピン塗布後の超音波洗浄済み基板表面のXPS-C1s コアレベルスペクトルを示す。破線はピーク分離の結果である。O-C=O(289.2 eV), C-H(284.8 eV)およびHCNH₂(286.3 eV)由来のピークが新たに出現した²⁴⁾。また、グラフト重合処理によって、ピラフロンシー

ト表面のC-F結合に由来するピーク(292.2, 289.8 eV)が減少した。これらの結果から、過酸化ラジカルを起点としたNK100-PM単分鎖が、ピラフロンシート表面からグラフト共重合されたことが示唆された。比較として、粗面化していない平滑なピラフロンシート表面にグラフト処理した基板表面のXPS-C1sスペクトルを図6bに示す。1級アミンに隣接する炭素由来のピーク強度が明らかに増大しているため、ストリーマ放電による粗面化と比表面積の増大によりNK100-PM

Fig. 7 T-peel strength tests of PTFE substrate/ epoxy resin/ SUS substrate interfaces under various treatments.

Fig. 5 The changes in (a) water contact angle and (b) XPS-C1s core level spectra of the pilaflon sheets under atmospheric pressure He plasma treatments.

Fig. 6 The changes in XPS-C1s core level spectra of the pilaflon sheets surface after graft copolymerization of the polyethyleneimine derivative (NK-100) (a) with surface roughening by the streamer discharges and (b) without surface roughening treatment.

単分子鎖のグラフト密度が増大したと言える。

エポキシ系接着剤にアラルダイトを用いて、JIS 規格に従い剥離試験を行った(図 7)。未処理試料では約 0.8 N/mm であった密着強度が、大気圧グロー放電による表面改質後には 3.2 N/mm まで増大した。グロー放電処理により基板表面が活性化され、密着性が向上したと考える。グロー放電処理後の高活性平滑表面に NK100-PM 単分子鎖をグラフト共重合することで、密着強度は 3.9 N/mm まで増大した。NK100-PM の側鎖に含まれるアミノ基の活性水素とエポキシ基が反応して架橋されることで、界面が強固に接合されたと考える。水中ストリーマ放電処理により粗面化したときの密着強度は 2.2 N/mm であったが、粗面化表面を大気圧グロー放電処理およびグラフト処理することで、密着強度は 8.5 N/mm まで増加した。日本ピラー工業の製品規格値は 5.4 N/mm であることから、本プロセスにより接合した界面は製品規格値を十分に満足すると言える。しかし、従来のナトリウム-ナフタレン錯体処理により得られる密着強度 9.1 N/mm には及ばなかった。そこで、剥離試験後の基板表面の形状を比較することで、接着メカニズムの違いを調査した。ナトリウム-ナフタレン錯体処理の場合、剥離後も処理前同様の平滑な表面が露出していたため、基板内に導入される活性層内で剥離が起こっていることがわかる。一方で、水中ストリーマ放電処理した試料の剥離は全てピラフロンシート/エポキシ系接着剤界面で起こっていた。図 8 に、水中ストリーマ放電処理時間に対する密着強度の変化を示す。水中ストリーマ放電処理時間に伴い、密着強度は増大した。処理時間 20 s で最大値に

到達し、その後著しく低下した。表面 SEM 像から、過剰の水中ストリーマ放電処理はピラフロンシート表面形状を平滑化することがわかった。その結果、密着強度が低下したと考える。剥離試験後のピラフロンシート表面形状の変化を図 9 に示す。高密着性界面を剥離した後の表面形状は、剥離方向に引き延ばされた形状であった。このことは、ピラフロンシートとエポキシ系接着剤の 3 次元的接合界面の形成を示唆する。以上の結果から、ナトリウム-ナフタレン錯体溶剤処理では、密着性を増大させるとともに基材の脆化を引き起こすため、9.1 N/mm 以上の密着強度が得られないのに対し、本プロセスでは界面デザインを最適化することで、密着性をさらに向上できる可能性があるといえる。

グラフト剤の分子構造変化が密着強度に及ぼす影響を調べた(図 10)。NK-100 は水溶性を上げるために、HCl と HBr で側鎖分子末端の 1 級アミノ基の一部が中和されているため、エポキシ系樹脂と反応する 1 級アミンの密度が低い。そこで、アミノ基を中和していない NK-350 とポリアクリルアミンを微粒子化した SK-1000 をグラフト剤に用いた。粗面化していない基材表面にグラフト化した後のピラフロンシート/エポキシ系接着剤界面の剥離強度を比較した結果、NK-100 が 3.9 N/mm であるのに対して、NK-350 と SK-1000 による剥離強度はそれぞれ 4.2 N/mm と 4.3 N/mm に向上した。ピラフロンシート表面の 1 級アミンの密度向上により、エポキシ系接着剤との架橋反応の促進が示唆された。さらに、水中ストリーマ放電処理により粗面化処理した表面にグラフトした結果、NK-100 による剥離強度が 8.5 N/mm であるのに対して、

Fig. 8 (a) The changes in the T-peel strength tests of PTFE substrate/ epoxy resin/ SUS substrate interfaces as a function of the streamer plasma treatment times and (b-e) their corresponding PTFE substrate surface SEM images: (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 20 s, (e) 40 s.

Fig. 9 Surface SEM images of PTFE substrates after T-peel strength tests varying the streamer plasma treatment times: (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 20 s, (d) 40 s.

Fig. 10 The effect of polyethyleneimine derivatives on T-peel strength tests of PTFE substrates/ epoxy resin/ SUS substrate interfaces (a) with surface roughening by the streamer discharges (solid line) and (b) without surface roughening treatment (diagonal line)

NK-350 と SK-1000 による密着強度がそれぞれ 9.3 N/mm と 9.2 N/mm に向上し、テトラエッチ処理後の剥離強度を上回る値を達成した。

4. 結 言

ナトリウム-ナフタレン錯体を使わない低環境負荷型表面改質技術として、水中ストリーマ放電による表面の粗面化と大気圧グロー放電を援用した基板表面からの自己組織的グラフト共重合を組み合わせた機能性表面形成技術を新たに提案し、フッ素樹脂/エポキシ樹脂/SUS 高密着性界面の形成を試みた。プラズマ発生領域の周辺が冷たい水で囲まれた液中ストリーマ放電を用いることで、従来のプラズマ処理では困難なフッ素樹脂基材表面の粗面化を実現した。また、側鎖末端にアミノ基を含有するポリアクリルアミン単分子鎖をグラフト共重合することで、エポキシ樹脂界面においてマクロスケールのくさび効果と分子スケールの三次元的架橋構造を同時に作用させ、9.3 N/mm という従来のナトリウム-ナフタレン処理により得られる剥離強度(9.1 N/mm)を上回る、フッ素樹脂/エポキシ樹脂/SUS 高密着性界面の形成に成功した。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金挑戦的萌芽研究

(23656105)の支援のもとに遂行された。記して謝意を表する。

(Received January 9, 2014 ; Accepted March 13, 2014)

文 献

- 1) T.-K. Lin, S.-J. Wu, C.-K. Peng, C.-H. Yeh ; *Polym Int.*, **58**, 46 (2009).
- 2) E.-T. Kang, Y. Zhang ; *Adv. Mater.*, **12**, 1481 (2000).
- 3) T. Inaba, K. Hirose ; JP06108032 (1994).
- 4) A. Celerier, J. Machet ; *Thin Solid Films*, **148**, 323 (1987).
- 5) I. Mathieson, D.M. Brewis, I. Sutherland, R.A. Cayless ; *J. Adhesion*, **46**, 49 (1994).
- 6) R. Rey, G.W. Arnold, A. J. Ricco ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3233 (1993).
- 7) 津村千香子, 村上信直, 高橋 弘, 岡本 肇, 長谷川完, 庭野繁美 ; 特開2007-330885 (2007).
- 8) J. P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet, C. Batier ; *Polymer*, **37**, 1377 (1996).
- 9) D. J. Wilson, R. L. Williams, R. C. Pond ; *Surf Interface Anal*, **31**, 385 (2001).
- 10) H. Xu, S. Wu, Y. Chen ; *Mater Chem Phys.*, **80**, 278 (2003).
- 11) C. Z. Liu, J. Q. Wu, L. Q. Ren, J. Tong, J. Q. Li, N. Cui ; *Mater Chem Phys.*, **85**, 340 (2004).
- 12) K. Tanaka, M. Kogoma ; *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **23**, 515 (2003).
- 13) M. C. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan ; *Langmuir*, **16**, 9666 (2000).
- 14) 藤井政徳, 上林裕之, 下浦 斉 ; 三菱電線工業時報, **99**, 78 (2002).
- 15) N. Zettsu, H. Itoh, K. Yamamura ; *Thin Solid Films*, **516**, 6683 (2008).
- 16) N. Zettsu, H. Ito, K. Yamamura ; *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 5284 (2008).
- 17) H. Akiyama, K. Yamamura, N. Zettsu ; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35**, 817 (2010).
- 18) H. Akiyama, N. Zettsu, K. Yamamura ; *Thin Solid Films*, **518**, 3551 (2010).
- 19) K. Ooka, Y. Yamamoto, Y. Hara, N. Zettsu, K. Yamamura ; *Key Eng. Mater.*, **523-524**, 262 (2012).
- 20) Y. Hara, K. Ooka, N. Zettsu, K. Yamamura ; *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S38 (2012).
- 21) Y. Hara, N. Zettsu, K. Yamamura ; *Key Eng. Mater.*, **523-524**, 262 (2012).
- 22) Y. Yamamoto, H. Akiyama, K. Ooka, K. Yamamura, Y. Oshikane, N. Zettsu ; *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S63 (2012).
- 23) N. Zettsu, H. Akiyama, K. Yamamura, S. Oishi, K. Teshima ; *Journal of Flux Growth*, **8**, 2 (2013).
- 24) N. Vandecasteele, H. Fairbrother, F. Reniers ; *Plasma Process. Polym.*, **493-500**, 2 (2005).