研究ノート

プラスチック表面のエッチングによる電気的性質の変化

長坂 秀雄*・三友 明夫*

Etching Effect to Electrical Properties of Plastics Surface

Hideo NAGASAKA and Akio MITOMO

1. 実験目的

プラスチック表面の研究はプラスチックメッキ、塗装接着、印刷適正などの問題を解明するのに役立つ。本研究では化学エッチング処理を施したプラスチック表面の帯電特性と表面モレ抵抗を調べることにより、エッチングの進展度と表面状態を知ろうと試みた。まずプラスチック表面における電荷の移動、すなわち電気伝導は表面状態やふん囲気によって大きく変わるが、エッチングを施した場合どう変化するかを調べた。合わせて表面の赤外吸収スペクトルと顕微鏡による観察を行ない、電気的性質の変化を解析する手段とした。

2. 実験方法

実験に使用した試料は結晶性プラスチックのポリエチレン（以下、PE と称す）と、非晶性プラスチックのメチルメタクリレート（以下、アクリルと称す）である。試料寸法は直径35mm、厚サ1mmとし、成形用拔型で作った。化学エッチングの処理条件は第1表であり、処理後は水洗をし、空气中で乾燥した。

つぎに帯電特性測定用の試料は相対湿度（RH）<10% ふん囲気中へ、また表面モレ抵抗測定用の試料は RH=90%および100%のふん囲気中に一定時間放置した後測定試料とした。帯電特性の測定は第1図(a)に示す試作装置により帯電量を表面電位として測定した。印加電圧は直流の6kVとし、針対平板電極部でコロナイオンをプラスチック表面に注入した。スクリーン電極は針対平板電極間の電界を平等にするために設けたもので、スク

第1図 帯電特性測定図(a)と表面モレ抵抗測定図(b)

リーンの位置、網目の寸法によっても電界分布が変わるので、最適条件を実験から求めた^{1)~3)}。イオン注入の時間は各エッチング試料とも10minとした。これは試作装置と印加電圧の条件から電荷が飽和するまでの時間が10minであることから決定した。注入後試料は回転移動によって振動容量型電位計部分に移し、表面電位を検出してシンクロスコープにより観測した。検出部の振動電極は50Hz、0.5~2Vで振動する構造を有し、ガード電極は端効果による不平等電界を補正するためである。

第1表 エッチング処理条件

試料片	P. E	アクリル
プレエッチング液	キシロール	キシロール
浴温	60°C	60°C
時間	10min	1 min
エッチング液	K ₂ Cr ₂ O ₇ 75g H ₂ SO ₄ 800g 水 120g	3号エッチング液 (奥野製薬)
浴温	60°C	60°C
時間	1~30min	1~10min

* 茨城大学工学部（茨城県日立市中成沢町）
Faculty of Engineering, Ibaraki Univ.

第2図 エッチングによる帯電特性の変化

表面モレ抵抗の測定は第1図(b)の回路で行なった。試料の片面は導電塗料を同じ円状に10mmの間隔で塗布した。測定ふん囲気はRH=90%と100%のデシケータ中である。この実験も帯電特性の測定と同じく、エッチング時間の異なる試料を電氣的に測定して、その違いを知ろうとするものである。

赤外吸収スペクトル用の試料は0.1~0.2mmの薄膜を作り測定した。また顕微鏡観察によって表面状態の変化

第3図 表面モレ抵抗のエッチングによる変化

を調べることにした。

3. 実験結果および検討

3-1 実験結果

帯電特性の測定結果を第2図に示す。測定結果によるとPE, アクリルとも帯電量の差はあるが、エッチング時間によって、(エッチングの進行について)帯電量の状態変化が下記の3段階に分けられることを認めた。第1段階は表面電位が減少し、第2段階で単調になり、最後の段階でやや上昇する。また試料の乾燥が長いほど表面電位が大きく、高湿度中では小さい。このことはプラスチックのエッチング表面が空気中の水分に大きく影響を受けることを示す。

つぎに表面モレ抵抗の測定結果を第3図に示す。この測定結果も顕著に3段階の変化を示した。最初は抵抗が急激に減少し、中間で単調になり、最後にふたたび急激な減少を示す。湿度との関係において、RH=90%では3段階の変化が明確であるが、RH=100%では中間の単調変化がなく、急激な減少過程である。またRH<10%の場合、

写真1 エッチングを施したプラスチックの粗化進展状況(×160)

エッチングによる抵抗変化の差は少ない。

P.E. の遠赤外 ($650\sim 4000\text{cm}^{-1}$) 吸収スペクトルを測定した結果が第4図である。エッチングを施すと、エチル基の増加 (762cm^{-1})、メチル基の増加 (1378cm^{-1})、カルボニル基 ($1530\sim 1800\text{cm}^{-1}$) の吸収曲線が得られた。

エッチング表面の顕微鏡による観察結果を写真1に示す。結晶質と非晶質では異なった進展を示すが、電気的性質には表われない。

3—2 結果に対する検討

帯電特性と表面モレ抵抗の測定結果から推察されるものとして、エッチング作用によりプラスチック表面は、

- (i) 第1段階：表面のわずかな変化
- (ii) 第2段階：表面粗化
- (iii) 第3段階：表面粗化と分子切断

などの進展が考えられる。その理由として、第1段階の表面変化によりラジカルができ、これに水分子が付着して表面抵抗が減少する。顕微鏡による観察結果では、加工時に生じた機械的なアラサがなくなり表面状態が外見的に平滑化する様子がわかった。つぎの段階では粗化が進行しているが、あまり著しい抵抗の減少はない。観察結果では表面のアラサが大きくなっている。その結果表面積はもとの数倍から数10倍になっていると思われる。最後の段階では分子切断が活発になり、ふたたび水分子の吸着が増加したと考えられる。エッチングされた最外表面はかなりなめらかになり、つぎの表面が新しくエッ

第4図 エッチングを施した PE の IR

チングされている様子が観察された。

赤外吸収スペクトルの結果も合わせて考えると、エッチングを施したプラスチック表面の電気伝導を支配する因子として、

- (i) 表面層分子の低分子化により、新しい基が生成して水分子の吸着性が増加したため。
- (ii) 粗化による水分子吸着性の増大。
- (iii) 表面に付着している不純物。
- (iv) ふん囲気の状態。

などが考えられる。上記のうち (i) はミクロ的变化、

- (ii) はマクロ的变化による電気伝導の変化と考えられる。

(1972—3—15 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 家田, 他, 電気学会誌, Vol. 88—6, No. 957(1968)
- 2) 田中, 他, 電気学会誌, Vol. 89—4, No. 967(1969)
- 3) 家田, 他, 電気学会誌, Vol. 84—5, No. 908(1964)