テーマ資料

(色材, 59 [8] 468-477, 1986)

高分子材料の表面処理

プラズマ表面処理を中心として

増岡 登志夫*

1. 表面処理の応用分野

高分子などの固体材料を開発・実用化する過程で、表面あるいはそれらが接し合う界面に関係する問題にぶつかることが多い。こうした問題を解決するのが表面処理であり、応用分野は無機・有機を問わず非常に広範囲にわたる。なかでもプラズマ表面処理は、従来からの湿式の化学処理や各種の物理的処理とは異なり適用できる材質の種類が多く、多様な処理効果の期待できる表面処理技術であるため非常に注目を集めている。たとえば、材料を組み合わせることによって個々の素材の性能を更に引き出そうという複合材料分野では、異種材料の接合・接着・分散のための前処理技術として重要であるし、また形状のゆえに全体の性能・特性に表面・界面の寄与が大きい繊維や粉粒体材料の分野でもその重要性は増大しつつある。

数々の生体物質、酵素など天然に存在する化合物は非常にユニークな機能を発揮するものが多いが、現在のところ合成不可能なものが多い。最近ではこれらの機能の効率的利用をめざし、これら機能物質と人工素材とのアセンブルを目的とした表面処理研究も行われている。またいろいろな分野で注目を集めている超薄膜形成法の一つとしても研究されており、この場合は重合性気体（モノマー）のプラズマを用いるのでプラズマ重合と呼ばれ多様な構造の高分子薄膜を形成することが可能で、重合膜を形成しない非重合性気体を用いるプラズマ処理とは区別されている。

プラズマ重合によると、従来からの表面に関する問題

昭和 61. 4. 16 受理

Surface Treatments of Polymeric Materials—
Especially by Means of Low-Temperature Plasmas

Toshio MASUOKA

* 工業技術院繊維高分子材料研究所
茨城県筑波郡谷田部町 1-1-4 (〒305)

を解決するための表面処理という範ちゅうだけに留まらず、既存の材料に全く新しい機能性表面を付与したり、表面でいろいろの機能・構造を組み合わせたりするための手段としても利用できると考えられる。こうなるとプラズマ表面処理は新しい機能材料の開発にも深くかかわるものであり、“表面合成”技術とでも呼ぶべきである。

プラズマ表面処理の応用分野を大きく分類すると;

1) 材料表面と他の分子との相互作用の制御, 2) 表面の保護安定化, 3) 異種材料の接合, 4) 材料表面への機能性薄膜の付与, 5) いくつかの機能物質のアセンブリ手段として, 6) 表面の化学反応性の制御・活性化法として, などとなる。

ここではプラズマ表面処理の機構と表面の諸特性, 他の表面処理法との比較, また上記のような応用分野別に現在まで報告されているいくつかの研究例などについて述べることにする。

2. プラズマ表面処理装置

プラズマ励起電源には 13.5 MHz ラジオ波や 2.45 GHz マイクロ波発振機がよく用いられるが、直流から kHz オーダーの低周波電源も使用されることがある。低周波の場合は真空容器（反応器）内に導体の電極を置く必要がある。既に内外のいくつかの装置メーカーが工業用装置を試作しており、図-1 にはこうした装置の一つを示した^{1,2)}。真空容器にフィルム等の長尺の処理物を

〔氏名〕 ますおか としお

〔現職〕 通産省工業技術院繊維高分子材料研究所主任研究官

〔趣味〕 バドミントン

〔経歴〕 昭和 50 年神戸大(工)化学工学科修士(表面科学・触媒), 昭和 53~55 年米国ミズーリ大化学工学科在外研究員

図-1 マイクロ波プラズマ重合のパイロットプラント (Leybold-Heraeus 社): 1. マイクロ波発振機; 2. 導波管; 3. アプリケータユニット; 4. 基質ホルダフレーム; 5. 基質ヒータ; 6. 排気ポンプ; 7. 油精製器; 8. ターボポンプ

空気中から直接かつ連続的に送入可能な装置も工夫されている³⁾。非重合性の気体プラズマを用いるいわゆるプラズマ処理による表面親水化, 接着性向上などの目的では実用化されているプロセスも存在するようであるが, プラズマ重合プロセスには, 大面積均一処理, 高速化, 制御など未だ解決すべき問題点が多い。

3. プラズマ表面処理の機構と効果

3.1 プラズマ表面処理機構

気相におけるラジカルやイオン, 準安定励起化学種の反応性を研究する目的で低圧気体のグロー放電を用いてこれ等不安定種を発生させることは以前よりかなり行われてきた^{4,5)}。ここで述べるプラズマはこのグロー放電プラズマのことで低温プラズマとも呼ばれ新規なものではない。従来からのこのような気相反応の研究結果は原理的にはプラズマ表面処理中に気相あるいは高分子材料表面で生起する反応過程の理解に役立つものと考えられるが, 必ずしもそうならないのは現実の反応過程が膨大な数の素過程から成り立っているためである。しかしプラズマの大まかなイメージは図-2 に示すようなものである。すなわち, プラズマは常に外から電気的なエネルギーを与えられて維持されており, 自由電子やイオン等の荷電種はそのエネルギーを受けて衝突により他の中性化学種にそれを伝えて反応を起こさせる役割を担っている。プラズマ内では, これらの種が互いに衝突したり解離・再結合, 励起・失活等複雑な反応を繰り返してお

図-2 プラズマ表面処理反応状況のモデル図

W, 電力; F, ガラス流量; P, 圧力; T_e , 電子温度; n_e , 電子密度 (n_i , 荷電種密度); V, 表面電位; T, 基質温度; I, 発光強度

り, プラズマの基本特性である電子温度 (T_e) や電子密度はこのような過程がどれほどの頻度で起こっているかを示す一つの指標と考えることができる。

典型的な低温プラズマの T_e の値は 10^4 K オーダーとされており, 他の重い化学種はそれより 2 ケタは低い温度にあるといわれている (非平衡プラズマ)⁶⁾。図-3 には自由電子 (平均エネルギー, 3 eV; 約 3×10^4 K) のエネルギー分布曲線と代表的な化学結合および分子イオン化エネルギーとを対比して示したが, ほとんどすべての結合がプラズマ内では開裂しうることが分かる⁷⁾。

一方, 励起・失活過程に付随して紫外 (UV)・真空紫外 (VUV) 領域の高エネルギー光の放射も起こってお

図-3 結合エネルギー, 分子イオン化エネルギーと電子エネルギー分布

り、これらによってもまた高分子表面に様々な化学変化が引き起こされている。

このようなイメージは比較的物理的なものであるが、具体的にどのような化学種が気相に存在するかというより化学的なイメージは質量スペクトル (MS) や発光スペクトル⁴⁾ 等の分光学的手段である程度把握することができる。MS による解析については種々の炭化水素、フロロカーボンプラズマ等に関する一連の報告がある^{8~11)}。それらによると気相にはモノマーの重合により炭素数の増加したものに代えて、水素や炭素数の減少したカルベン等の活性種も検出されている。ここで注意すべきは、こうした活性種の生じる激しい化学変化が高分子表面でも起こっていることである。このような表面は一種の活性化表面と考えることができ、たとえば空気中に取り出すと一瞬のうちに酸素等と反応しパーオキシド基が生成する。処理された高分子基質あるいはプラズマ重合膜を電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルで調べると多数の高分子ラジカルの存在が検知され、重合膜では 10^{19} spins/cm² 程度の密度とされる¹²⁾。

プラズマに接した高分子のような絶縁体表面は一般にプラズマに対して負の電位にあり表面近傍の気相に急な電位勾配 (シース領域) が形成されており荷電した化学種はそのなかで加速されて表面をたたくと考えられている。しかしこの加速過程で他の化学種とも当然、相互作用すると考えられ、また荷電種がプラズマ内で必ずしも多数を占めているのではないとされており表面での重合反応等に直接関与する活性種はイオンのみであると断定されていない¹³⁾。反応機構が不明確なもう一つの理由は反応条件、反応器内の場所や反応ガス等により機構も変化する場合がありますと考えられることであり⁹⁾、むしろいろいろな反応 (ラジカル、イオン etc.) が共存していると見たほうがよいであろう。反応機構に関連して、電極電位をプラズマの電位に対していろいろに変化させてそこでのプラズマ重合膜の成長速度を調べた結果、負のバイアスにより増加すると報告されている¹⁴⁾。また、プラズマ膜の成長過程には当然固体表面への吸着などの表面化学過程が関与しているはずであるが、その点については基質の加熱が膜成長速度等にどのような影響を与えるかが調べられている。基質温度が上がるとほとんどの場合、膜成長速度は低下し、有機シリコン膜 (～500°C, メチル基含) では密度については逆に高くなり、赤外スペクトルはメチル基等の脱離、膜構造の無機化を反映したものであることを示した^{15~17)}。この加熱による構造変化は膜成長過程で内部に取り込まれたオリゴマー成分の脱離によって部分的には説明される。またフロロカーボ

ン膜でも同様の検討が ESCA 表面分析により行われており (–25～75°C), –CF₃ や –CF₂– 構造が高温で減少する¹⁸⁾。これらの結果からプラズマ重合ではモノマーの吸着よりは表面での膜の成長過程やオリゴマー、分解生成物の脱離過程への加熱の影響が大きいと考えられる。

また、プラズマ重合における複雑なプラズマ内反応を大まかに重合と分解の2種類の反応群に分けてその両者の競争、バランスで膜生成が決まるという定性的ではあるがよく膜生成挙動を説明できる機構 (CAP 機構) が安田らによって提案されいくつかのモデル反応系が検討されている^{18~21)}。この機構によると重合反応もまたプラズマ誘起重合とプラズマ状態重合の2種類に分けられ前者はビニルモノマー等の重合における通常の連鎖過程であり、後者はそれ以外のモノマーあるいは分解生成物等について考えられるもので非連鎖的、段階的過程とされている。すなわちプラズマ重合では重合可能な基をモノマーが持つ必要はない。また高分子表面における変化をプラズマ内化学種との直接反応と、UV-VUV 放射光による表面下層にまで影響のおよぶ反応とが重畳したものとして解釈することもできる²²⁾。ポリエチレン (PE) を例にとると、光が 1/e (約 2/3) に減衰する深さは、180～200 nm 光では 8 μm 程度、130～140 nm 光で 0.05 μm 程度、120 nm 以下の短波長光ではそれ以下となる²³⁾。また極性基を含んだポリメチルメタクリレートでは更に薄く、190 nm 付近の光でも 0.1 μm 以下である²⁴⁾。実際プラズマ重合膜の下の高分子基質層に VUV 光により生じたと考えられる層が電顕によってみられることがある^{25,26)}。

またプラズマフッ素化やグラフトにおける光の役割だけを別けて検討した報告もある。結果は光 (波長 ≥ 185 nm) のみでは効率が低下し、またフッ素化ではフッ素ガスよりも高分子基質自体の光活性化が重要であるとされた。

3.2 プラズマ表面処理によって作られる高分子表面あるいは重合膜の構造

非重合性の気体でもプラズマによる活性化を受けて次のような様々な変化を高分子表面におよぼす。すなわち; 1) エッチングによる分解減量や高分子構造に依存する形態変化, 2) 極性基による表面活性化, 3) 分岐架橋化, 不飽和化それらによる密化, 4) 表面ラジカル等の活性点の高密度生成, などである。

一方重合性の気体プラズマによる膜の特徴を列記すると; 1) 薄く、かつ厚さ制御が容易 (数十 Å ～ 数 μm 厚さ), 2) 均一ピンホールフリーで微小な表面の凹凸をよくおおう (基質との安定接合, 広範な適用材質, 形

状), 3) 高度に分岐架橋, 不飽和な構造 (柔軟, 脆い, 高密度, 耐薬品性), 4) ラジカルやパーオキシド基を含む (エージング, カーリング), 5) モノマーの構造をある程度残しかつ新規な官能基を含む (表面活性, 官能基密度), 6) 積層やグラジェント, 分散層を作ることが容易 (連続的, 段階的, 同時処理), などである。最後の6)については一例として, 膜状基質の片面をプラズマにあて, もう一方の面からモノマーガスを膜を通して拡散させながら反応させることが行われている。このようにしてできた膜はプラズマ側表面約 $1\sim 3\mu\text{m}$ まで基質とプラズマ重合高分子のネットワークが相互に浸透し絡み合った一種の IPN 構造の層ができており溶媒に抽出, はく離されず安定である²⁷⁾。

3.3 他の表面処理法との比較

3.3.1 非重合性プラズマ処理

高分子材料に用いられている表面処理法にはプラズマ処理やコロナ放電処理 (CDT) のように放電現象を利用したもの他に, 紫外線, 電子線, 放射線等の高エネルギー線あるいは火炎, 化学薬品 (酸化剤, シリル化剤等), 反応性ガス (オゾン, フッ素, 塩素等) によるもの, 物理的な粗面化, コーティング, ラミネート化, ブレンドなどによるもの等, 種類が非常に多い。中でもプラズマ処理はどちらも放電現象を利用した処理法ということで CDT としばしば比較される^{28, 24)}。これは CDT が現在もっとも汎用的に使われている手法だからでもある。

高分子材料は色々な添加剤 (可塑剤, 安定剤, 着色剤, フィラー粒子等) を大量に含んでいることが多く通常, 表面にそうしたものが浮きだしている。また PE やポリプロピレン (PP) など精製した純粋なものでも表面に酸化層が形成されていることが多い。このような表面の層は適当な溶媒で容易に拭き取れることが多く, 他の材料と接着したりする時には弱い接着境界層 (WBL) を作る原因ともなりうる²⁹⁾。また固体であっても高分子では個々の分子がかなりダイナミックに動き回っており, 表面層でも分子の混合更新が起こっていることが表面タグ反応を利用した ESCA 表面分析等によって明らかにされている^{30~32)}。CDT は常圧で行えるので装置的には有利であるが活性種の密度, 反応効率, 発熱や表面の物理吸着水の影響, WBL や分子混合による処理効果の減退への対策が必要といわれる。しかし, プラズマ処理では, 弱い層を高密度架橋により強固に安定化することが可能であり (CASING プロセス), またその多様な反応条件のなかで柔軟に種々の問題に対処できる利点がある。たとえば, 空気中での CDT による PE やポリエチレン

テレフタレート (PET) 処理層の極性基 ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ 等) が水洗によりかなり脱落水との接触角も上昇することが知られている。一方, PP では CDT やプラズマ処理による親水化でも時間とともに接触角の上昇が見られている。これは CDT やプラズマ処理条件下で PP は架橋よりも分解されやすいためといわれる。ちなみに CDT 中分解されやすい PP は PE より処理が困難とされており, この傾向はプラズマ処理でも見られる。しかし, 先に述べたように処理効果の減退は前もって十分に表面架橋層を形成して分子混合を遅くすることにより, プラズマ処理では防止できる。ポリカーボネート表面の酸化による親水化処理がオゾン, マイクロ波による酸素プラズマからの流出ガスおよび, 一重項酸素によって行われ比較されているが, プラズマからのガスでは非常に効率よく短時間で極性基が導入され親水化が起こる³³⁾。

また, 親水化では放射線や CDT による表面グラフトも報告されているが, CDT では常圧の可燃ガスを扱うので危険でありあまり行われていないようである³⁴⁾。

プラズマ処理でもグラフトのための活性化処理として利用できることが古くから報告されている (プラズマ表面グラフト)。UV 光によるグラフトと異なり直接プラズマと接触させる場合は増感剤が不用であり, むしろ放射線や電子線によるグラフトと似ている。しかしモノマーが揮発性の場合はプラズマでは同時照射ができない。多くの場合グラフト鎖は表面層厚させいぜい $1\mu\text{m}$ 以内にあり, UV 処理などではこれよりグラフト鎖が表面から深いところまで ($\sim 30\mu\text{m}$) 分布している。

またプラズマは UV よりグラフト開始速度が大きく PP では通常秒オーダーの照射で十分なグラフト率が得られ, 放射線などと比べてもホモポリマーの割合が非常に低く有利である³⁵⁾。グラフト機構は ESR, 温度効果などからラジカル機構と思われ, 表面の活性点生成にはプラズマからの VUV 光が関係しているようであるがまだ不明な点が多い。

3.3.2 プラズマ重合

プラズマ重合はすでに述べたように表面処理法というに留まらず有機高分子の薄膜を真空中で作成するための非常に汎用性の高い手法である。主に無機系の薄膜生成手法として用いられている化学蒸着法 (CVD), スパッタ法や物理的蒸着法等とは対象物質が異なるだけで方法自体は非常によく似ている。プラズマ重合で得られる膜はアモルファスであるが, 他の手法では条件によって結晶性の薄膜も作ることができる。また, 製膜中の温度は熱に弱い有機材料を主な対象物にしているプラズマ重合ではせいぜい 300°C , 多くの場合 100°C 以下である。し

図-4 表面に粒状構造の見えるプラズマ重合膜（基質 Al 箔，走査電顕電圧 20 kV）

かし手法的にはプラズマ CVD 法やイオンプレーティング法等とは特に区分はあまりないものと考えられ，実際生成する重合膜は高耐熱性であり無機に近い構造のものもある。

また膜生成機構からみても，上記のような他の製膜法においてよくみられる膜成長初期の島状構造生成がプラズマ重合でも接触角測定，電子顕微鏡観察などから推定されている。図-4 にはプラズマ膜，特に重合速度の大きいモノマー（この場合はテトラメチルジシロキサン）を用いた時によく見られる粒状構造を示した。しかし有機薄膜は無機系の膜よりもはるかに多様な構造をとり得ることが大きな特徴の一つになっており，上述のように他の薄膜形成法と類似の点もあるが，比較的未知の部分が大きいと考えられる。

プラズマ重合の一つの変法といえるかどうかかわらないが，固体高分子を無機物と同様にプラズマスパッタして他の場所で薄膜として堆積させることも試みられている。こうした高分子は一般に，ポリ四フッ化エチレン (PTFE)³⁶⁾，ポリアクリロニトリル (PAN)，ポリイミドなど一般にプラズマ内で分解されやすいものが用いられる。単純な構造の高分子は別としてこのようにして作られた膜は元の構造とはかなり変化しており PTFE などではモノマーをプラズマ重合したのと似た構造の膜が生成する。スパッタ膜の生成機構は先に述べた CAP 機構で説明でき，プラズマにより分解され生じた気体が基質上で再び重合し膜となったものと解釈される。

変わった構造の薄膜としては無機物質と有機高分子と

の複合膜で金属が微粒子状に高分子マトリックス中に分散したものがプラズマ重合により試作されている。蒸着やスパッタと組み合わせたり，有機金属化合物のプラズマ重合・熱処理などによっても作ることができる³⁷⁻⁴³⁾。このような膜は金属コロイドの光散乱によって様々に着色されることがある⁴⁴⁾。

今後プラズマ重合と種々の薄膜生成手法との組み合わせなどによりますますバラエティに富んだ薄膜が作られるであろう。

4. 応 用 分 野

4.1 表面特性の制御

親疎水化はプラズマ表面処理によって比較的簡単な操作によって達成される。非重合性プラズマ処理では，酸素，窒素， NH_3 ， CO_2 ， CO プラズマ等により，またプラズマ重合ではアクリル酸系モノマーやアミン類，アルコール類等の極性基を含むモノマーを用いて容易に親水基を導入できる。また疎水化では主にフッ素ガスや含フッ素系（フロロカーボン類など）モノマーを用いる。

更にこれらのガスを適当に混合することにより表面特性を色々に制御することも容易である。アクリル酸系などのビニルモノマーのプラズマグラフトも利用されている。

このような研究は繊維に関するものが多くその表面特性を変化させて防汚性，はっ油性，はっ水性，帯電性，防燃性，染色性等の性能の改良をめざしている。最近では，塗膜保護強化，フィルム（防曇），医療用材料（生体適合，抗血栓）等の分野でも研究されている。

4.2 表面保護膜の形成

光学用窓材 (KBr, NaCl)，炭素鋼材，PE 成型物，エチレン-プロピレンゴムやニトリルゴム Buna N (O-リング)，磁性合金等の表面保護層の形成が検討されている。KBr 等の光学窓表面に四フッ化エチレン (TFE) プラズマ膜等を付けたものは 80~98% 相対湿度のふん囲気でも十分な耐性を示した⁴⁵⁻⁴⁷⁾。

PE は海水中で劣化が著しく促進されるがこれを防ぐためにプラズマ処理，プラズマ処理・ポリウレタンコート，低エネルギー電子線照射などの表面処理法の効果が比較され，いずれにも耐久性の向上がみられた⁴⁸⁾。炭素鋼の表面を 0.5~1 μm のヘキサメチルジシロキサン膜（基質温度 600°C）で被覆したものは人工海水テストで腐蝕が見られず 800°C まで安定であった⁴⁹⁾。O-リングゴムの処理には TFE や四フッ化メタンプラズマによるコーティングが試され高温蒸気中での耐久性，潤滑性の向上が認められた⁵⁰⁾。

また軟質塩化ビニルからの可塑剤溶出を防止するための架橋(バリアー)層形成²⁶⁾、PE 表面をフッ素化して耐溶剤性を持たせ容器として用いる⁵¹⁾なども一種の保護膜の応用といえるかもしれない。塗膜保護強化膜形成に関しても研究されている。

4.3 高分子材料の接着

上記 4.1. と一部重複する分野である。接着性向上の原因に関しては表面エネルギーの変化による接着仕事の増大、化学結合生成、表面のエッチングビット生成によるアンカー効果、WBL 層の強化など諸説があり、現実にはこれらが複合して効果が現われるものと考えられる。

非重合性および重合性のプラズマ処理により PTFE、PE、PET 等のフィルム、繊維の接着性向上が報告されている。また PTFE にエポキシ基を持つ高分子をプラズマグラフトして接着剤との直接化学結合により接着が強化された。Ti 板とアルキド塗膜の接着性がシランプラズマ重合膜を介在させることにより向上したとの報告もある⁵²⁾。

4.4 機能性薄膜の応用

最もよく研究されているのは分離機能膜についてであろう。まず逆浸透膜(RO 膜)への応用が盛んに研究され、現在でもよく用いられている酢酸セルロースの非対称膜よりも容易に製造でき、しかも乾燥状態で取り扱うことができる膜の開発を目的としていた⁵³⁾。様々の多孔性基質膜上に、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アリルアミン、ビニルピリジン等のプラズマ重合薄膜を堆積させた複合膜構造のものである^{54~57)}。現在 RO 膜としては、基質にホローファイバを使用するなどにより性能では脱塩率 98% 以上とほぼ実用の域に到達しているものと思われるが、プラズマ反応制御等の製造上の問題が未だ残されているといわれる。住友化学の SOLROX と呼ばれる RO 膜は PAN 限外ろ過膜の基質に希ガス等の非重合性プラズマ処理を施したもので一旦エッチングにより気相にでたガスが再び表面に分離活性な重合膜を形成するものとされており、耐薬品性に優れ NaCl だけでなくアルコール、有機酸等の低分子水溶性有機物に排除性を示すとされている^{58,59)}。水系の膜では純水精製、いわゆる超純水製造用の膜や光学異性アミノ酸分離膜をプラズマ重合で作る研究もされている。他に、パーパーレーション法によるエタノール-水系分離等への応用は盛んに研究されており、低濃度溶液からのエタノール濃縮や共沸液からの脱水のための膜としてかなりの性能を持つ膜が知られている⁶⁰⁾。プラズマ膜は耐有機溶媒性であるので水系だけでなく今後様々の溶媒系での分離にも応用

されよう。

気体分離膜も酸素富化膜、水素、CO₂、炭化水素等の分離が検討されている^{61,62)}。元々乾式の膜であるので液中よりも実用化が容易であるかもしれない。酸素富化膜では、やはりシリコン系、フロロカーボン系モノマーからの膜がよいとされ分離率(O₂/N₂) 4~5 程度のものが得られている⁶³⁾。

また、プラズマ表面処理により導入される機能性基を利用して電極の特性を制御する研究が行われている。

たとえば、炭素電極の O₂ のプラズマ処理では極性基や表面積の増加により電極特性に変化が見られ、NH₃ や HBr プラズマ処理や処理によって生成した極性基を足がかりにした化学的修飾による効果も調べられた⁶⁴⁾。一方、TiO₂ や Pt、炭素電極表面にビニルフェロセンのプラズマ重合膜を形成しサイクリックボルタンメトリーにより、通常のコピー反応により合成した高分子のコーティング膜と比べているが、プラズマ膜で見られるフェロセンサイトの酸化波が後者の膜では検出困難であった^{65~67)}。

この理由についてはプラズマによる半導体バンドギャップ領域における表面準位の増加により電荷授受効率が上がったためと説明されている。しかし酸化還元反応に伴い重合膜が膨張収縮を繰り返すのではなく離しやすいという欠点もある。最近、Pt 極表面でのプラズマ膜では処理法の改良が行われている⁶⁸⁾。

その他、スチレンや有機シリコン膜等の湿度センサー、コンデンサの絶縁膜等への利用も報告されている。センサー膜ではその表面疎水性のため出力のヒステリシスが比較的少ないといわれる⁶⁹⁾。

4.5 機能物質のアセンブリ

ポリエステル系の人工血管内面にヘパリンなどを結合させ抗血栓性を付与するための前処理に利用された。

これは非重合性プラズマ処理により極性基やイオン性基等が表面に導入されたためである。また含フッ素系プラズマ重合膜はそれ自体優れた抗血栓性を示すといわれる。その他酵素の固定化にも応用されており、バイオリアクタ⁷⁰⁾、バイオセンサー等へ利用されている。

重合膜や表面架橋形成によりたとえば選択吸着性などの機能を有する高分子を固体表面に固定化することも行われた。ポリビニルメチルエーテル(PVME)は水溶液にして加熱すると約 30℃ で大部分は不溶化して沈殿し同時に水中に共存する疎水性基を持つ化合物を吸着、低温で再び脱着する性質があり、これを界面活性剤の吸着除去に利用するためプラズマ処理による PVME 固定化が検討された⁷¹⁾。図-5 にはこのような吸着剤粉末をブ

図-5 粉体用プラズマ処理装置：1. 気体モノマー流入口；2. プラズマ励起部；3. 回転円筒；4. かくはんロッド；5. 粉体基質；6. O-リング；7. ラジオ波コイル；8. プラズマ処理部；9. 回転フィードスルー；10. 排気口

ラズマ処理するための回転円筒型装置を示す。

他に粉末状のものでは高分子フィラー^{72,73)}、顔料、クロマト充てん剤⁷⁴⁾、触媒⁴³⁾などの改質処理も研究されている。ガスクロ充てん剤をプラズマ膜でコートしたものはピークの掘引きがなく分離がよくなったとされている。

4.6 表面への反応性付与

プラズマ処理表面にはラジカルなどの活性点が多く生成しそのままでも重合開始能を持つが、空気中でパーオキシ基等に速やかに変換されたものもやはりビニルモノマーの重合を開始する⁷⁵⁻⁷⁹⁾。ラジカル性基以外にも活性水素を含む極性基が多く表面に生成するのでシランカップリング剤、ウレタン反応などによる表面活性に利用することも可能である⁴⁸⁾。

4.7 その他の応用

低書き込みエネルギーの光ディスク（スペーサ層、フロロカーボン膜⁸⁰⁾、液晶の表面配向の制御^{81,82)}、表面の着色膜、フィルムの耐ブロッキング性（非粘着性）、高分子蓄熱材（PE の CASING、フッ素プラズマ）、薬剤徐放、繊維の減量加工や糊剤の除去^{83,84)}、糸の引っ張り強度の増加（O₂ プラズマによるエッチング）、繊維表面のワックスの親水化（省洗浄工程⁸⁵⁾）等の研究も行われている。

引用文献

- 1) J. Kieser, M. Neusch : *Thin Solid Films*, **118**, 203 (1984)
- 2) J. Kieser, M. Sellschopp : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4** [2], 222 (1986)
- 3) 信越化学工業：プラズマ連続処理プロセス資料, 1983
- 4) R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon : *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London (1976)
- 5) D. W. Setser ed.: *Reactive Intermediates in the Gas Phase*, Academic Press (1979)
- 6) M. Venugopalan ed.: *Reactions under Plasma Conditions*, Wiley Interscience (1970)
- 7) 増岡登志夫：“分子コーティング”，p.100, 村川享男編，近代編集社（1985）
- 8) M. J. Vasile, G. Smolinsky : *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, **24**, 11 (1977) ; **24**, 311 (1977) ; **21**, 263 (1976)
- 9) M. J. Vasile, G. Smolinsky : *J. Phys. Chem.*, **81** [26], 2605 (1977)
- 10) A. Dilks, E. Kay : *Macromolecules*, **14**, 855 (1981)
- 11) E. A. Truesdale, G. Smolinsky : *J. Appl. Phys.*, **50** [11], 6594 (1979)
- 12) N. Morosoff, B. Crist, M. Bumgarner, T. Hsu, H. Yasuda : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 10** [3], 451 (1976)
- 13) H. Yasuda : *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **16**, 199 (1981)
- 14) A. R. Westwood : *Eur. Polym. J.*, **7**, 363 (1971)
- 15) A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer, J. Dib, H. P. Schreiber : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 14** [3], 321 (1980)
- 16) A. M. Wrobel, J. E. Klemberg, M. R. Wertheimer, H. P. Schreiber : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 15** [2], 197 (1981)
- 17) A. M. Wrobel, M. Kryszewski, M. Gazicki : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 20** [5 & 6], 583 (1983)
- 18) H. Yasuda, C. R. Wang : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 87 (1985)
- 19) T. Masuoka, H. Yasuda : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2937 (1981)
- 20) 増岡登志夫，安田弘次，平佐興彦：繊維高分子材料研究所報告，No.132, 13 (1982)
- 21) T. Masuoka, H. Yasuda : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2633 (1982)
- 22) J. Goodman : *J. Polym. Sci.*, **21**, 551 (1960)
- 23) G. A. Corbin, R. E. Cohen, R. F. Baddour : *Macromolecules*, **18**, 98 (1985)

- 24) Y. Mimura, K. Ohkubo, T. Takeuchi, K. Sekikawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 541 (1978)
- 25) 畑田研司, 小林弘明, 増田 豊, 北野幸重 : 高分子論文集, **38** [10], 741 (1981)
- 26) 浅井道彦, 幸坂 享 : 高分子論文集, **38** [10], 693 (1981)
- 27) 特願昭 58-025340
- 28) D. Briggs : "Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals", D. M. Brewis ed., Applied Sci. Pub. (1982)
- 29) H. Schnhorn, R. H. Hansen : *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967)
- 30) J. Mitchell Jr., L. R. Perkin : *Appl. Polym. Symp.*, **4**, 167 (1967)
- 31) D. S. Everhart, C. N. Reilley : *Anal. Chem.*, **53**, 665 (1981)
- 32) L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, J. M. Pochan : *Polymer*, **26**[8], 1162 (1985)
- 33) D. T. Clark, H. S. Munro : *Polymer*, **25**, 826 (1984)
- 34) 吉井俊哉 : 表面, **20** [8], 467 (1982)
- 35) 増岡登志夫 : 未発表データ
- 36) J. J. Pireaux, J. P. Delrue, A. Hecq, J. P. Dautchot : "Physicochemical Aspect of Polymer Surfaces", K. L. Mittal ed., Plenum Press (1983)
- 37) E. Kay, A. Dilks, U. Hetzler : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 12** [9], 1393 (1978)
- 38) E. Kay, A. Dilks : *Thin Solid Films*, **78**, 309 (1981)
- 39) Y. Asano : *Thin Solid Films*, **105**, 1 (1983)
- 40) N. Morosoff, D. L. Patel, A. R. White, M. Umana : *Thin Solid Films*, **117**, 33 (1984)
- 41) H. S. Munro, J. G. Eves : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 507 (1985)
- 42) A. D. Berry, D. J. Brown, R. Kaplan, E. J. Cukauskas : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4** [2], 215 (1986)
- 43) T. Imanaka, J. Tamaki, S. Teranishi : *Chem. Lett.*, 1984, 449
- 44) R. F. Wielonski, H. A. Beale : *Thin Solid Films*, **84** [4], 425 (1981)
- 45) J. R. Hollahan, T. Wydeven, C. C. Johnson : *Appl. Opt.*, **13**, 1844 (1974)
- 46) T. Wydeven, C. C. Johnson : *Polym. Eng. Sci.*, **21** [11], 650 (1981)
- 47) F. G. Yamagishi, D. D. Granger, A. E. Schmitz, L. J. Miller : *Thin Solid Films*, **84**, 427 (1981)
- 48) R. W. Baird : *Radiat. Phys. Chem.*, **19**[2], 113 (1982)
- 49) H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, A. M. Wrobel : *Thin solid Films*, **72**, 487 (1980)
- 50) C. Arnold, K. W. Bieg, R. E. Cuthrell, G. C. Nelson : *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 821 (1982)
- 51) G. A. Corbin, R. E. Cohen, R. F. Baddour : *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1407 (1985)
- 52) Y. Matsuda, H. Yasuda : *Thin Solid Films*, **118**, 211 (1984)
- 53) K. R. Buck, V. K. Davar : *Br. Polym. J.*, **2** [9], 238 (1970)
- 54) H. Yasuda, C. E. Lamaze : *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 201 (1973)
- 55) J. R. Hollahan, T. Wydeven : *Science*, **179**, 500 (1973) ; US Pat. 3,847,652
- 56) A. T. Bell, T. Wydeven, C. C. Johnson : *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1911 (1975)
- 57) D. Peric, A. T. Bell, M. Shen : *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2661 (1977)
- 58) T. Shimomura, M. Hirakawa, I. Murase, M. Sasaki, T. Sano : *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 173 (1984)
- 59) 特開昭 50-81976
- 60) 増岡登志夫 : 未発表データ
- 61) A. F. Stancel, A. T. Spencer : *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1505 (1972)
- 62) H. Nomura, P. W. Kramer, H. Yasuda : *Thin Solid Films*, **118**, 187 (1984)
- 63) M. Yamamoto, J. Sakata, M. Hirai : *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2981 (1984)
- 64) J. F. Evans, T. Kuwana : *Anal. Chem.*, **51** [3], 358 (1979)
- 65) D. R. Rolison, R. W. Murray : *J. Electrochem. Soc.*, **131** [2], 337 (1984)
- 66) P. Daun, R. W. Murray : *J. Phys. Chem.*, **85** [4], 389 (1981)
- 67) R. J. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, R. Lam, R. W. Murray : *Anal. Chem.*, **52** [2], 315 (1980)
- 68) M. F. Nichols, A. W. Hahn, W. J. James, A. K. Sharma, H. Yasuda : Div. Org. Coat. Plast. Chem., ACS 184th National Meeting in KC, Mo, 1982
- 69) S. Takeda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** [7], 1219 (1981)
- 70) Y. Osada, Y. Iino, Y. Iriyama : *Chem. Lett.*, **1982**, 171
- 71) 増岡登志夫, 平佐興彦 : 繊維高分子材料研究所報告, No. 144, 73 ; 79 (1984)
- 72) A. Bialski, R. St. J. Manley, M. R. Wetheimer, H. P. Schleiber : *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A 10** [3], 609 (1976)
- 73) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木下光夫 : 第49日化年会, 発表 2R35 (1984)
- 74) Y. Yamamoto, S. Oka, K. Hayashi : *Chem. Lett.*, **1981**, 221
- 75) C. H. Bamford, J. C. Ward : *Polymer*, **2**, 277 (1961)
- 76) A. Bradley : *Chemtech*, **3**, 507 (1973)
- 77) W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, J.

- Zawadzki : *Melliand Textilber.*, **63**, 307 (1982)
- 78) 筏 義人 : 工業材料, **31**, 62 (1983)
- 79) 長田義仁, 入山 裕, 太田 克 : 日化誌, 1983, 381
- 80) N. J. Mazzeo, K. Y. Ahn, V. B. Jipson, H. N. Lynt : *Thin Solid Films*, **108**, 365 (1983)
- 81) J. Dubois, M. Gazard, A. Zann : *J. Appl. Phys.*, **47** [4], 1270 (1976)
- 82) P. Datta, G. Kaganowicz, A. W. Levine : *J. Col. Int. Sci.*, **82** [1], 167 (1981)
- 83) A. Bradley, J. D. Fales : *Chemtech*, **1**, 232 (1971)
- 84) P. X. Riccoboni : *Text. Chem. Col.*, **5**, 239 (1973)
- 85) 堀田貞勝, 後藤徳樹, 田中逸雄 : 染色工業, **32** [7], 322 (1984)

色材協会誌 Vol.59, No.9 予告

報 文

フタロシアニン型化合物に関する研究 (Ⅱ) 銅ジベンゾピリジノポルフィラジンと

ジエチル硫酸との反応……………(日本大学) 坂本 恵一, 他

フェライト塗膜の防食性能……………(東京理科大学) 関根 功, 他

UV インキの硬化挙動に関するレオロジー的研究 (Ⅰ) 振動板型レオメーターによる

粘度の測定……………(千藤大学) 渡辺綱市郎, 他

テーマ資料 (テーマ/マイクロカプセル)

マイクロカプセルの最近の話題……………(東京理科大学) 近 藤 保

無機質壁マイクロカプセル……………(大阪工業技術試験所) 中原 佳子

in-situ 重合法によるマイクロカプセルとその利用……………(松本油脂製菓(株)) 木田 末男

塗料講座 (第Ⅳ報)

摩擦・摩耗を制御するもの……………(オリジン電気(株)) 片山 正雄

色材サロン

第8回彩人会展をみて……………X. Y. Z.