低温プラズマ処理による表面改質*

井 手 文 雄**

展 望

1. まえがき

最近表面、界面に関する機能の発現が今日的な視点から装いを新たに注目され、関心が持たれている。それだけにいろいろな表面改質技術を通じて表面機能の追求が盛んである。しかし新しいユニークな表面機能を付与し、かつ複雑な界面現象を解明して科学的な考察に耐えうるためには、新しい表面改質技術の創出と高度の表面構造解析技術の確立が両輪として不可欠である。幸いこの分野に新しい潮流が生れつつある。後者は ESCA など代表される極く表面層の構造解析技術の発達であり、前者はプラズマ処理技術のポリマ分野への応用展開である。とりわけプラズマ処理技術は表面改質技術としては極めてユニークであり、その対象分野も広く、機能の発現も広範囲に及ぶ。しかし一面工学的に考えると問題も多く、独自の機能の発現もこれからである。本稿はこのような性格をもつプラズマ処理による表面機能の発現を中心に言及する。

2. 低温プラズマとその処理法

一般に気体分子に電場をかけると、気体中に少量存在する自由電子が加速され、速度エネルギーを持つが、その電子の衝撃を受けた気体分子は解離し、種々の化学種を含む、いわゆるプラズマ状態を形成する。特に低圧下では比較的弱い電場で自由電子は高速に加速され、気体分子を解離させる。その解離プロセスを水素ガスを例にとって示すと、つぎのようにイオン解離と、より低いエネルギーで進行するラジカル解離に分けられる¹⁾。

すなわちプラズマは電子、イオン、ラジカル、あるいは励起分子などの化学種を種々含んでいるが、この中でイオン種は失速電子と再結合して急速に消滅、一方ラジカルは他のラジカルとの衝突の機会の少ない低圧系では、寿命が長く、気相中に高い濃度で蓄積する。一方、プラズマは大別すると、平衡プラズマ（熱プラズマ）と非平衡プラズマ（コールドプラズマ）に区分される。前者は比較的気体圧力の高い状態での放電であるために電子と分子が激しく衝突し、エネルギー交換を行い、電子とイオン、または気体分子は、ほぼ同じエネルギーを持つ平衡状態にあり、その濃度は数千度以上にもなるのが特徴的である。一方、後者は気体分子やイオンの温度が低く、室温から 800 °K 程度であるが、電子だけのエネルギー、すなわち電子温度は高く、数万度に達し、電子密度は低い。

一般にポリマの表面改質は利用されるプラズマは非平衡アイプであり、電子密度が低い低圧グロー放電がその代表的なものである。このプラズマ処理による表面改質の作用は、プラズマ気体の種類によって異なり、それら非重合性に分けられ、さらに前者は非反応性と反応性に細分される。

すなわち、

(1) 非重合性気体

(a) 非反応性アイプ; Ar, He, H₂(b) 反応性タイプ; O₂, N₂, NH₃, CF₄

* Surface Modification by Low-Temperature Plasma Treatment.

** F. Ide, 三菱レイヨン 取締役 中央研究所長

(2) 重合性気体

(a) プラズマ誘起重合；プラズマがモノマを活性化し、重合する。

(c) プラズマ重合；モノマ自体のプラズマで重合する。

など種々のタイプがあり、それぞれ独自の挙動を示す。

3. 非重合性気体プラズマによる表面改質

プラズマによる表面処理の機構は、気体の種類、すなわち非反応性タイプか反応性タイプかで自から異なる。Ar ガスのような非反応性タイプでは、イオン、ラジカル、励起分子などの化学種がポリマ表面に衝突し、ラジカルを生成、一般のポリマ系では H_2 ガスを、酸素を含むポリマ系では O_2 ガスを発生する。一方、プラズマ中に含まれている真空紫外光は透過力が強いために数千 Å の深い厚み領域まで効果が及び、橋かけ構造を形成する。このように非反応性気体は、直接カルボニル基のような極性基を基材表面に導入できない。しかしポリマ表面層に生成したラジカルに空気中の酸素分子が触れてなんらかの形で反応する場合が多く、それを通じてポリマ表面が間接的に極性化される。これに対して O_2 のような反応性の気体プラズマは、ポリマ表面に直接反応して極性基を生成したり、あるいはエッチング効果を与える。しかしその半面エネルギー投射の効果が少ないので橋かけ構造の形成は一般に起りにくい。

3.1 グロー放電処理における諸因子

グロー放電による表面改質の処理因子としてつぎのようなものがあげられる。(1) 雰囲気中の気圧、(2) 気体の種類、(3) ポリマの種類。

A. 真空度

図1はグロー放電における真空度とポリエチレン(PE)のぬれ特性との関係を示した²⁾。真空度の

図1 グロー放電処理における真空度の影響(処理時間: 1 sec)

増大とともに水の接触角, θ は低下し、ぬれ特性は向上するが、ある範囲を越えると逆に増大する傾向を示す。すなわち 0.1 Torr 辺りにおいて最もぬれ特性が効果的に付与される。一般に真空度が低い領域では放電中に残存する気体分子が多いために、飛行中の電子のエネルギーが捕捉され、ポリマ表面に到達しない。一方、真空度があまり高過ぎると、ポリマ表面に極性基を生成させるに必要な気体分子の量が少ないために効果的に表面が活性化されない。つまりポリマ表面にぬれ特性を与えるには最適の真空領域が存在する。

B. 気体の種類

図2に非反応性の代表的な Ar プラズマによる PE の表面構造変化を ESCA スペクトルで示した³⁾。ここで特徴的なことは、この気体が酸素を含

図2 ポリエチレンのプラズマ処理と ESCA スペクトル

んでいないにもかかわらず C_{1s} の減少とともに O_{1s} が増大することである。すなわちポリマ表面に酸素原子がかなりの量、導入される。このことは Ar プラズマにより、ポリマ表面にラジカルが生成、それが空気に触れて酸素分子と反応し、その表面に酸素分子が取込まれるためである。また反応性タイプの N_2 プラズマでは C_{1s} のシグナルが減少し、 N_{1s} と O_{1s} のそれが増大する。 N_{1s} のシグナルの増大は反応性ガスである N_2 がポリマ表面に直接反応した結果あり、 O_{1s} の増大は、非反応性ガス同様にポリマ表面に生成したラジカルへの酸素分子の反応に基づくものであるが、その量は非反応性ガスのそれに比して少ない。

Everhart⁴⁾ は同じく PE を Ar, N_2 プラズマで処

理, XPS でその表面を解析するとともに, 化学ラベル化法によって表面の官能基を同定し, さらに角度変化法 XPS により表面から深さ方向の改質の度合を検討している. 表 1, 図 3 はその結果の一端を

図 3 窒素プラズマ表面処理ポリエチレンにおける C, O, N の深さ方向分布

示したが, 予想されるように N_2 プラズマ処理では窒素原子が導入されるが, Ar 系でも若干窒素原子が見出されている. またその表面にアミノ基, カルボキシル基, カルボニル基, そして炭素 2 重結合などの官能基が PE のメチレン基 1 000 個当り 5 ~ 40 個程度導入されている. このようなプラズマ反応は図 3 から明らかなような内部にいくに従い, 窒素, 酸素の濃度が相対的に減少することから, 反応は表面から進行することを示唆する. 結合エネルギーの強い C-F 結合から構成されているポリテトラフルオロチレン (PTFE) でも, Ar, N_2 プラズマによって表面を改質することが可能である. 図 4 はプラズマ処理と XPS スペクトルとの関係を示したが, 未処理の C_{1s} シグナルには, $>C=C<$ に相当する結合エネルギーの小さいピークと, C-F に相当する結合エネルギーの大きいピークが認められるのに対して, Ar 中で処理すると C-F のピークが減少, C-C 結合が増大する. このことは C-F 結合が切れ,

図 4 PTFE のプラズマ処理と ESCA スペクトル

C-C 結合による橋かけ構造が形成されることを意味する. つまり非反応性ガス特有の真空紫外光による効果である. 一方, N_2 プラズマ処理では 290 eV の領域に小さなピークがみられるが, これは C-N 結合の生成に基づくものと考えられる.

反応性ガスの一種である O_2 プラズマも表面の改質に比較的多く用いられている. 図 5 はこのプラズマによって処理された PE, ポリエチレン (PS) 表面の含酸素基の生成状態を示した⁵⁾. 種々の含酸

図 5 O_2 (0.2 torr 0.1 W) グロー放電処理 PE, PS における全 C_{1s} に対する種々の官能基の C_{1s} の割合

表 1 ポリエチレンと Ar, N_2 プラズマ表面処理されたポリエチレン (PE-Ar, PE- N_2) の表面官能基

反応試薬	官能基種類	官 能 基 数 (対 CH_2)		
		PE	PE-Ar	PE- N_2
C_6F_5CHO	NH_2	0	9.5×10^{-3}	41×10^{-3}
CF_3CH_2OH	$COOH$	0	15×10^{-3}	5.6×10^{-3}
$(CF_3CO)_2O$	$COOH+OH$	3×10^{-3}	28×10^{-3}	?
$C_6F_5CH_2Br$	$COOH$	0	20×10^{-3}	31×10^{-3}
$C_6F_5NH \cdot NH_2$	$>C=O$	1.2×10^{-3}	5.6×10^{-3}	13×10^{-3}
$(CF_3CO)_2Hg$	$C=C$	0	20×10^{-3}	8.9×10^{-3}

表2 酸素圧力のエッチング効果に及ぼす影響
(ポリモノクロロ-p-キシレン)

酸素圧力 (Torr)	エッチング速度 (Å/min)
0.2	220
0.3	350
0.5	800
1.0	1 500
2.0	1 500

素の官能基が生成されるがC-O基が一番多い。またポリプロピレン(PP)へのO₂プラズマ処理においても処理出力、処理時間の増大とともに>C=O, >>C=O>-COO基の順に活性基の生成が増加する⁹⁾。このようにO₂プラズマは反応性が高いので、ポリマ表面に直接に含酸素基が導入され、極性化が行われるが、エッチング効果も他のプラズマに比して大きい。表2はポリモノクロロ-p-キシレンのO₂プラズマ処理におけるエッチング効果を酸素圧力との関係で示したか、圧力の増大とともにエッチング量は増大、1 000 Å/minの速度で劣化エッチングされるのに対してAr, Heなど他の気体プラズマではそのような現象は起らない⁷⁾。

特殊な気体の組合せとしてN₂と弗素との混合ガスによるプラズマ処理がPEについて行われている。図6は処理時間とESCAスペクトルの変化を示したが、特徴的なのはC_{1s}ピークの減少に伴い、

図6 高密度ポリエチレンのふッ素化処理0.5, 30 sec後の表面のF_{1s}, O_{1s}, C_{1s}, F_{2s}スペクトル

F_{1s}のピークの増大がみられることである。つまり処理時間の初期には、F_{1s}のピークに相当するC-F結合の生成が認められるに対応して、C_{1s}の主ピークよりも結合エネルギーの高いところにC-Fにも相当するピークが現われる。さらに処理時間がより永くなるとC_{1s}レベルのピークに変化がみられ、より高い結合エネルギー側にCF₂構造に対応するピークが出現する。このことはPE表面の弗素化がCF

を通じて行われることを意味する。一方、>C=Oに相当するO_{1s}のピークが処理時間とともに増大し、極性化が進行する⁸⁾。

C. ポリマ基材の種類

安田ら⁹⁾は非反応性の代表的な気体であるAr, 反応性のN₂プラズマでPE, ポリエステル(PET), PS, ポリオキシメチレン(POM), セルロースアセテート, ポリアクリロニトリル(PAN), ナイロン-6, PTFEなど一連のポリマ系を処理し、その表面の化学構造変化をESCAで追跡、つぎのような点を明らかにしている。(1) Arプラズマ処理でポリマの表面に含酸素基が導入される、(2) N₂プラズマ処理は含窒素基とともに含酸素基も導入されるが、しかし後者の導入はArのそれよりも少ない、(3) 酸素と窒素がすでにポリマ中に存在する場合には処理によって酸素と窒素の導入は相対的に少ない。たとえばナイロンなどはその典型的なポリマである。しかし窒素が酸素がその一方のみのポリマは他の原子の導入量は変わらない。

Clarkら¹⁰⁾は高密動(HD)PE, PS, PETおよびポリカーボネートについて酸素、水素プラズマ処理を検討し、表3のような結果を得ている。すなわちHDPE, PSのような酸素原子を含まないポリマ系では酸素プラズマ処理によって含酸素基を生成するが、PC, PETのように酸素原子を含有するポリマ系は酸素導入が相対的にむずかしい。一方、水素プラズマでは一般に含酸素基の導入は起らないが、PSでは一部-C-O基が生成すると指摘している。

D. 表面機能の発現

グロー放電によるポリマ表面の改質技術の特徴の1つは、秒単位の極めて短時間処理で表面機能性が付与される点にある。したがってゆれ特性、接着性などの付与が非極性ポリマを中心に数多く研究されている。その基本は前に述べたように種々のプラズマを通じて含酸素基などの極性基をポリマ表面に導入することによる。表4はHallら¹¹⁾の研究結果を示したが、気体プラズマの影響は各ポリマによって異なり、複雑である。一般にセルロースアセテート, PC, PETなど含酸素タイプのポリマは、PE, PS, PPあるいはポリビニルフロライトなどに比して接着強度が低い。これは前に述べたように、これらのポリマは酸素原子による極性化が困難なためである。ただその中でPETがHeプラズマの場合、比較的高い接着力が得られている。非極性の代表的なポリマ系であるPEでは、HDタイプと低密度(LD)タイプのいずれも高い接着性が付与される。

表3 4種の高分子に酸素および水素プラズマ処理したときの ESCA スペクトルより求めた生成官能基の割合

高分子	プラズマ処理	θ (度)	C_{1s} 合計	C-H	C-O	C=O	$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C} \end{smallmatrix}$	$x \rightarrow x^*$	C_{1s}/O_{1s}	C_{1s}^{30}/C_{1s}^{20}
HDPE	なし	30	100	95.2	4.8	...	...	...	...	90.9	1.8
		70	100	93.9	5.6	0.5	...	...	...	90.9	
	酸素	30	100	84.0	10.1	4.4	1.7	0.8	...	5.4	1.6
		70	100	80.0	11.2	3.0	3.2	1.6	...	3.7	
	水素	30	100	95.2	4.8	...	...	...	...	62.5	2.0
		70	100	92.5	6.4	1.2	...	...	...	62.5	
ポリスチレン	なし	30	100	90.1	4.5	...	...	...	5.4	52.6	1.9
		70	100	89.8	5.1	...	...	...	5.1	40.0	
	酸素	30	100	73.5	11.8	5.9	3.7	2.9	2.2	2.5	1.7
		70	100	61.3	15.3	11.0	7.4	4.3	0.6	1.5	
	水素	30	100	84.8	12.1	1.5	...	...	1.5	11.2	2.0
		70	100	90.1	8.1	0.9	...	...	0.9	7.4	
PET	なし	30	100	59.0	21.2	0.3	17.1	0.6	1.8	1.9	2.0
		70	100	61.3	17.2	4.9	14.1	0.6	1.8	2.2	
	酸素	30	100	52.4	25.7	...	19.9	1.6	0.5	1.5	2.7
		70	100	53.2	16.0	11.2	17.0	2.7	...	1.5	
	水素	30	100	69.0	16.6	...	13.1	...	1.4	2.9	1.9
		70	100	78.2	14.1	...	7.7	...	...	3.8	
ポリカーボネート	なし	30	100	78.1	13.3	...	...	6.3	2.3	4.3	1.7
		70	100	78.4	13.5	...	...	6.1	2.0	4.1	
	酸素	30	100	66.7	16.7	5.3	4.0	5.3	2.0	2.6	1.4
		70	100	64.0	19.2	5.9	5.0	5.0	0.8	2.2	
	水素	30	100	82.5	12.4	...	...	4.1	1.0	5.5	2.3
		70	100	86.1	10.8	...	...	2.3	0.7	5.2	

一方、PP は O₂ プラズマが最も効果的であり、He 処理ではほとんど接着性の改良がみられない。図7 は PE をベースに弗素化されたポリマの N₂ プラズマ処理とぬれ特性との関係を示した¹²⁾。PE に比して弗素化の大きいポリマほど親水性の度合が小さ

い。これは CF の結合エネルギーが大きいためと考えられる。図8¹³⁾ は PE、POM、PTFE などのプラズマ処理と接着力との関係を示したが、図7の結果と対応するように、PTFE の接着力が PE、POM に比して低い。図9¹⁴⁾ はシリコン、LDPE、PTFE の θ に及ぼす放電処理効果を示したが、シリコンが極めて効果的に親水化されるのは興味深い。Hollahan ら¹⁵⁾ はポリメチルシロキサンに対する O₂ プラズマ処理において、3 000~3 700 cm⁻¹ 付近に IR

図7 N₂-プラズマ処理に伴う水との接触角の変化

図8 プラズマ処理と接着力の関係

表4 気体プラズマの種類と接着効果

ポリマ基板	処理条件	接着強度 (PSi)
高密度ポリエチレン	未処理	315±38
	O ₂ プラズマ	
	30sec	1984±89
	1 min	1220±213
	30min	2446±52
	He : 30sec	924±158
	1 min	1212±242
	30min	3125±68
	N ₂ : 60min	3500±68
低密度ポリエチレン	未処理	372±52
	O ₂ : 1 min	1446±36
	30min	1466±106
	He : 30sec	1250±33
	1 min	1382±17
	30min	1324±38
	N ₂ : 60min	1401±50
ポリカーボネート	未処理	410±10
	O ₂ : 30sec	800±42
	30min	928±66
	He : 30sec	660±27
	30min	840±60
ポリプロピレン	未処理	370
	O ₂ : 30sec	1870±20
	30min	3080±180
	He : 30sec	450±50
	30min	200
	N ₂ : 30min	633±158
ポリスチレン	未処理	566±17
	O ₂ : 30min	3118±278
	He : 30min	4015±85
ポリエステル	未処理	530±51
	O ₂ : 30min	1215±29
	He : 30min	1660±40
ポリビニルフロライド	未処理	278±2
	O ₂ : 30sec	1370±80
	30min	1280±73
	He : 30sec	1290±40
	30min	1200±80
セルロースアセテート ブチレート	未処理	1090±27
	O ₂ : 30sec	1126±141
	1 min	455±95
	30min	1380±60
	He : 30sec	1250±150
	1 min	590±170
	30min	2516±22
ナイロン-6	未処理	846±166
	O ₂ : 30sec	1624±191
	1 min	1520±111
	30min	3490±233
	He : 30sec	1220±120
	1 min	1238±75
	30min	3956±195

ポリマ基板/接着剤/Al

図9 アルゴン プラズマ処理による接触角変化

スペクトルの吸収がみられると指摘している. すなわち放電処理によって, つぎのようなメカニズムで -CH₂OH 基などが表面に導入される.

とすると, 前述の, 前述の Ar プラズマ処理による親水化は -CH₃ 基を通じて酸素原子が導入されたためと考えられる.

栗原ら¹⁶⁾は PP に Ar, O₂ プラズマ処理を施し, 各種塗料に対する塗装性を調べているが, Ar 処理ではほとんど向上がみられず, O₂ 系が塗装性の改良効果大きい.

また真部ら⁶⁾も PP の塗装性改良に O₂ プラズマ処理を適用している. 図10はその効果の一端を示したが, O₂ プラズマ処理により, 塗料おの密着性が大幅に向上する. これは含酸素基の生成に基づく PP 表面の極性化効果に起因する. このように PP の表面処理では O₂ プラズマが最も効果的である. このことは, Hall が指摘したように O₂, He, N₂ プラズマ処理において O₂ が最も高い接着力を示すのに対応してる.

テフロンは γ_c が 18 dyne/cm と極めて小さいので接着が難しいポリマの1つである. 草間ら¹⁷⁾はテフロン フィルム上にヘキサメチルジシロキサンをグ

図10 O₂ プラズマ処理によるポリプロピレンの塗料との接着性 (ウレタン系)

ロー放電して重合膜を形成させるさいに、その付着力に及ぼす前処理としてのプラズマ処理効果について検討を加えている。すなわち処理の初期には O₂ > N₂ > 空気 > Ar の順に付着力が大きいが、後半では N₂ > Ar > 空気 > O₂ の順となり、O₂ プラズマは長時間処理すると、かえって付着力が低下する。これは O₂ の持つエッチング効果が大きいので、後半ではポリマ表面の劣化が主として進行するためであろう。表 5¹⁸⁾ はグロー放電と他の表面処理法の親水化効果の比較を示したが、PE の r_f がグロー放電では 1 sec という極めて短い処理時間で最高の値を示し、それに応じて接着力も高い。

このようにグロー放電法は、ポリマの表面改質、特にぬれ特性の改良に極めて有用な技術である。しかし、一方ではポリマ表面に導入された低分子性の極性基が経時とともに変化し、ぬれ特性が退行する現象に留意しておく必要がある。図11はその一例として Ar プラズマ処理による PE のぬれ特性の経時変化を示したが、放置時間の増大とともに θ が高くなり、ぬれ特性が減退する¹⁴⁾。このような退行現象は表面に導入された極性基が内部にもぐり込むためと解釈されている。したがってそれを防止する

表 5 表面処理法とポリエチレン表面のぬれ特性

	接触角 (θ°)	接着力 (kg/cm ²)
未 処 理	88	11
K ₂ Cr ₂ O ₇ : 75 H ₂ O : 120 H ₂ SO ₄ : 1500 (80℃/1.5min)	65	65
O ₂ -C ₂ H ₂ 火焰法 (750℃/0.1sec)	73	16
プラズマ Ar, 0.1sec, 200A, 5 cm	21	133

図11 Ar プラズマ処理、グラフト表面処理における親水性の経時変化

には、(1) 基材の分子運動性を低下させる、(2) 極性基のサイズをより大きくして、そのマイクロ分子運動を抑制するなどが考えられる。

安田らは基材として PP, メタンのプラズマ重合膜、プロピレンのプラズマ重合膜のそれぞれに O₂ プラズマ処理をし、表面のぬれ特性の経時変化を検討しているが、メタン重合膜 > プロピレン重合膜 > 普通の PP の順に退行現象は減退する。つまり基材の T_g を高め、そのマイクロ分子運動性を低下させる方向に退行現象は少なくなると指摘している¹⁹⁾。また図11に示すように PE を Ar プラズマ処理したものと、アリルアミド (AAm) をグラフトしたものでは、ぬれ特性の退行挙動が大幅に異なる¹⁴⁾。すなわち後者のように極性基がポリマ鎖である場合、退行現象は事実上みられない。このことは極性基のサイズが一面退行現象をコントロールする重要な因子の一つであることを意味する。

医用高分子材料はその表面構造が特に重要視される対象である。その表面構造の改質にプラズマ処理がしばしば利用される。PVC は血液用パイプとしてすぐれた特性を有するが、凝血を起こしやすい。そこで抗血栓剤としてすぐれた特性を有するヘパリンのグラフト化が試みられている²⁰⁾。すなわち NH₃ プラズマ処理を行うと、PVC 分子にアミノ基が導入される。このアミノ基をヨウ化メチルと反応させ、アンモニウムとしてこれにヘパリンナトリウムをイオン交換すると、PVC にヘパリンがグラフトされ、抗血栓機能が付与される。

繊維へのプラズマ処理の応用としては染色性、親水性、制電性などの機能付与がある。たとえばPET、PVC、アセテート、ポリオレフィンなどにNH₃グロー放電処理すると酸性染料によって濃色に染色さへる²¹⁾。また二酸化イオウ、ハロゲン化水素などの気体プラズマで処理すると親水性、制電性などが付与される。その1例としてPET繊維に二酸化イオウ処理した例を表6に示したが制電性、吸水性、防汚性などの機能が効率的に発現される²²⁾。

特殊な応用例であるが、無機粒子の表面処理にプラズマが利用される。一般にカーボンブラック(CB)の水分散性向上を意図した酸化処理が湿式、あるいは乾式(熱酸化)で行われているが、いずれも後工程などに問題が多い。低温プラズマはこの点、最も合理的な乾式処理プロセスである。表7にO₂プラズマをCBを処理した結果を示したが、水への分散性が大幅に向上する。これはプラズマ処理により、弱酸性のフェノール基がCB表面に生成するためである²³⁾。

4. Casing と表面機能の発現

プラズマは種々の化学種を含んであるが、その中の電子、ラジカルによってポリマ表面から水素原子が引き抜かれ、ポリマラジカルを生成する。またプラズマ中の真空紫外光は透過力が強いので深いポ

リマ層にわたってポリマラジカルを形成する。しかし前者は表面層近くに存在するために酸素などと容易に反応して消滅するので、橋かけ構造の形成は主として後者によるものと考えられる。したがって真空紫外光によるエネルギー投射効果の大きい非反応性気体のプラズマ処理によって主としてCasingが行われる。

図12はHe、H₂、Neプラズマ処理と橋かけ層の厚みとの関係を示したが、処理時間の増大とともに

図12 各種プラズマ処理と橋かけ層の厚みとの関係 (ポリエチレン)

リマ層の厚みが厚くなり、10 000 Åの深い層にわたって橋かけ構造が形成される。このような表面層における橋かけ構造の形成は接着性に大きく影響する。図13はその一端を示したが、処理時間、つまり橋かけ形成とともに接着力は大幅に向上する²⁴⁾。

一般にポリマは低分子物、あるいは添加物が共存すると、成形プロセスをえて表面に滲み出し、いわゆるWBLを形成、接着性が低下する。非反応性気体のプラズマ処理はそのようなWBLを除去するか、あるいは橋かけによって、凝集力を高め接着

表6 ポリエチレンテレフタレート繊維に対する二酸化硫黄プラズマ処理

試料	半減期(sec)	摩擦帯電圧(V)	吸水性(sec)	汚染白度(%)
二酸化イオウ	0.5	130	12	81.5
未処理	600以上	3200	230	73.2

表7 カーボンブラックのO₂プラズマ処理と表面の酸性度、水への分散性との関係

高周波出力(W)	O ₂ 流入速度(ml/min)	処理時間(hr)	全酸性度(meq/m ²)	湿潤熱(J/m ²)	分散性*
未処理			5.7×10 ⁻⁴	0.0622	C
2	100	2	47.9×10 ⁻⁴	0.1297	A
		4	61.3×10 ⁻⁴	—	A
	200	2	—	—	A
		4	—	—	A
5	100	2	25.6×10 ⁻⁴	0.1148	B
		4	31.6×10 ⁻⁴	—	B
	200	2	—	—	B
		4	—	—	B

カーボンブラック; Mitsubishi #44
* A; 分散良好 B; 分散良好(わずかな沈降を伴う) C; 完全沈降

図13 He プラズマ処理時間の接着強度に及ぼす影響 (ポリエチレン)
被着体-接着剤; ポリエチレン/エポキシ/アルミニウム

性を向上させるわけである。

医用材料として可塑性含有の軟質 PVC は優れた特性を有するが、可塑性剤が血液中へ溶出するなどの問題点を内蔵している。表8は各種の気体プラズマによる可塑性剤溶出防止効果を示したが、Ar や Co をプラズマ源とした場合最も効果が大きい。これはプラズマ処理による橋かけ構造の形成に基づくものである²⁵⁾。同じような研究が西川ら²⁶⁾によって報告されている。医療用軟質 PVC に CO または CO と他の気体 (Ar, N₂, H₂O, CF₄, NH₃, SO₂) の混合状態でグロー放電処理すると、PVC の表面層に2層の改質層が形成される。その1層である最外層はオスミウム酸で可染され、橋かけ密度が高く、かつカルボニル基、水酸基などの極性基が導入されている。もう1層はそれより少し内側にいった領域で

表8 軟質PVCのプラズマ処理による血しょうプラズマ中への可塑性剤溶出防止効果

気 体	DEHP溶出量	
	($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$)	(%)
未処理	60	100
Ar	~ 1	~ 2
He	7	11
H ₂	15	25
N ₂	49	82
NH ₃	66	109
CO	5	8
CO ₂	12	20
O ₂	19	32
air	34	56

DEHP=フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

不染層であり、脱塩素化されたポリエン構造を形成、弱い橋かけ構造を形作っており、その2層の厚みは2 000~3 000 Å に及んでいる。このように混合ガスを用いて処理するために橋かけの形成と極性基の導入などその反応は複雑であるが、シリコンとの接着性の向上、浅井らの指摘した可塑性剤溶出の防止効果、それに伴う保存血小板の凝集能の経時的低下が抑制される。

5. プラズマ重合による表面機能の発現

グロー放電重合において2つのプロセスが考えられる。その1つは二重結合などの開始による連鎖反応であり、もう1つは段階反応である。前者からは普通の重合反応と同じように出発物質の化学構造に対応したポリマが生成する。一方、後者はユニークな重合プロセスであり、出発物質がプラズマ中でより低分子に解裂したり、あるいは原子状態まで分解したのち、再配列、再構築されるので、その生成ポリマの構造は出発物質のそれと大幅に異なる。特に後者のプロセスはプラズマ重合特有のものであり、そのポリマは枝分れ構造を有するものが多く、かつ三次元的な橋かけ構造が形成されるとともに非晶性である。また基材表面に重合した膜は、条件によっては極薄のピン ホールの少ないものが得られるのが特徴的である。したがって、これらのプラズマ重合によるポリマ基材表面の改質は、非重合性気体プラズマ処理によるものに比してより高度の表面機能性付与が期待されている。しかしそのポリマ構造が化学的にも物理的にも複雑であり、雰囲気の影響を受けやすく、再現性に乏しい一面もあり、表面構造とその機能発現との相関性を解明するのがむずかしい。

プラズマ重合による表面改質の典型的な対象は分離膜への応用であろう。すなわち多孔性基材の上にプラズマ重合によって高度の橋かけ構造を持つ、ちみつな半透膜を形成し、分離特性の向上を意図するものである。たとえば逆浸透膜は一般に高圧下で使用されるので、膜が次第に圧縮変形し、水の透過性が低下する傾向を示す。そこで Buck ら²⁷⁾はセルローズ アセテート基材に8%のアクリロニトリルを含むビニルカーボネートをグロー放電重合し、圧縮変形を防止し、水のフラック性の増大をはかっている。また種々の多孔性基材へ窒素を含むモノマをプラズマ重合し、分離特性の優れた膜が検討されている²⁸⁾(表9)。その中でセルローズ アセテート膜を基材に持つプラズマ重合膜が最も優れた分離特性機能を

表9 プラズマ重合処理した膜の逆浸透特性

モノマ	基 材	NaCl (%)	圧力 (PSi)	塩排除率 (%)	水フラックス (GFD)
4-vinylpyridine	porousglass	1.2	1200	90	0.49 ^a
	porousglass	1.2	1200	96	0.81 ^a
	porousglass	1.2	1200	87	0.51 ^a
	porousglass	1.2	1200	96	0.72 ^a
	polysulfone	1.2	1200	97	3.7
	polysulfone	1.2	1200	98	7.0
	polysulfone	1.2	1200	89	4.0
	polysulfone	1.2	1200	95	1.6
	Millipore-VS	1.2	1200	99	38.0
	Millipore-VS	1.2	1200	98	4.0
	Millipore-VS	1.2	1200	95	24.0
	Millipore-VS	1.2	1200	97	7.4
N-vinylpyrrolidone	polysulfone	1.2	1200	91	10.6
4-picolin	polysulfone	1.2	1200	98	6.4
4-ethyl pyridine	polysulfone	1.2	1200	98	9.6
4-picolin	polysulfone	3.5	1500	96	7.6
4-methylbenzylamine	polysulfone	3.5	1500	96	2.2
n-butylamine	polysulfone	3.5	1500	94	2.7
4-vinylpyridine	polysulfone	3.5	1500	97	4.9
4-vinylpyridine	porousglass	3.5	1500	96	0.80 ^a
3-5 lutidine	polysulfone	3.5	1500	99	12.0

a ; 多孔性ガラスの水フラックスは約1.0GFD

發揮する。これはセルロース アセテートがプラズマによって分解しないためである。またこれらの重合膜タイプは膜の圧縮による経時変化が認められず、初期ではむしろ、塩の排除率、水のフラックス性がともに増大するなど、従来の逆浸透膜と対照的である。同様なことがセルロースアセテート膜にアリアルミンをプラズマした場合にも認められる²⁹⁾。

このようにプラズマ重合膜で補合した逆浸透膜はユニークな特性を示すが、しかし再現性に乏しいのが難点として指摘されている。一方、気体分離性についてのプラズマ重合膜の有用性についても報告されている。Stancell ら³⁰⁾はシリコーン-カーボネート共重合体、あるいはポリフェニレンオキシドに種々のモノマーを重合し、H₂とCH₄との気体分離性を調べた(表10)。処理膜は一般にH₂/CH₄透過性の比が増大するが、特にニトリルタイプのモノマが優れ、芳香族タイプのモノマからの重合膜は選択性が低い。

透明な基材への表面処理がシラン系モノマを中心に種々に検討されている。

たとえばガラス基板上に各種のシランをプラズマ重合すると、透明で ちみつま膜が容易に形成され、30~50 Å の薄い膜で完全に疎水化される³¹⁾。また透明材料表面への防曇性付与も興味深い。従来、透明

表10 シリコーン-カーボネート共重合体への種々のモノマのプラズマ重合処理と H₂, CH₄ の透過性。
透過率×10⁷ (25℃)
(cc (S.T.P) ·cm/cm² ·sec ·atm)

モノマ	H ₂	CH ₄	透過比 H ₂ /CH ₄
None	9.2	10.5	0.87
Nitrile type			
Cyanogen bromide	2.74	0.075	36.6
Nicotinonitrile	3.96	0.11	36.0
Benzonitrile	7.26	0.22	33.0
3-Butenenitrile	8.87	0.39	21.7
Methacrylonitrile	9.04	0.55	16.4
Chloroacetonitrile	13.0	4.97	2.6
Acrylonitrile	15.3	4.37	3.5
Vinyl type			
Acrylic acid	8.15	0.33	24.5
Allyl bromide	8.37	0.66	12.6
Styrene	8.46	0.68	12.4
Divinylbenzene	9.85	1.33	7.0
Aromatic			
Naphthalene	8.1	0.44	18.4
Benzene	9.57	1.33	7.2
Mesitylene	9.43	1.72	5.5
1,3-Di(trifluoromethyl)-benzene	9.92	5.98	1.7

重合処理：1 min, 1 Torr.

な高分子材料表面に防曇性を付与するにはシリコンを塗布、硬化したり、親水性のアクリレート系ポリマを塗布したりしたが、長時間使用の際表面からはがれたり、透明性が著しく失われたりする欠点があった。それに対してテトラメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメチルシランなどのシラン系、トリアリルアミン、4 弗化エチレンなどをプラズマ処理すると 1 000 Å 前後の膜が形成され、耐久性に優れた防曇性が得られる³²⁾。また透明な光学用プラスチック表面にシラン系モノマをプラズマ重合すると、耐摩耗性の優れた均一な被覆厚みを有する透明な膜が形成される³³⁾。

コンタクト レンズは上皮組織や涙などと常時接触した形で使用されるのでその表面は親水性であることが望ましい。そういう意味で PMMA タイプのコンタクト レンズの親水化がプラズマ重合で試みられている。安田ら³⁴⁾はアセチレン/ H_2O/N_2 のグロー放電重合を PMMA タイプのレンズに施し、その表面に 200 Å の極く薄いポリマ層を形成した。その結果、未処理の θ (水) が 71°C に対し、 $37^\circ \pm 5^\circ$ 、 r_c が 36 dyn/cm に対し、65 dyn/cm とその表面は親水化され、うさぎへの 埋め込みテストでは、未処理タイプは短時間で粘液物質の蓄積が認められたが、処理タイプはまったくみられない。

塗装分野への応用として鋼板に対するプラズマ重合による防錆性の付与などがある。Shreiber³⁵⁾ はシラン系モノマを重合し、高度の防錆性を検討している。シラン系モノマとしてはヘキサメチレンジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチレンシクロトリシラザンを用いているが、図14に示すように基材の温度によって塗膜の構造が変化し、基材温度が高くなると 1 260 cm^{-1} の Si-C の伸縮振動が減少し、1 100~1 000 cm^{-1} の Si-O-Si の伸縮振動が増加することから無機ガラス質に近づく。それに対応して重合膜の密度は基材温度が高くなるにつれて増大する。このような重合膜で被覆された鋼板は、従来のポリテトラフルオロエチレンのそれに比して格段に優れていた防錆性を示す。また銀粉、

図14 種々の基材温度でプラズマ重合したヘキサメチレンジシロキサン膜の反射赤外スペクトル

アルミニウムリン片物、ならびに CB などの粉末表面をベンゼン、ヘキサンのプラズマ重合処理を行うと樹脂との相溶性が向上する³⁶⁾。

特殊な応用例であるか、ウレタン ゴムの耐油性改良にプラズマ重合処理が行われている³⁷⁾。すなわち He ガスのプラズマ処理をし、ウレタン ゴム表面をぬれやすくしてアクリル酸、または HEMA モノマをゴム表面に塗布し、プラズマ重合する。表 11 に水の接触角を示した、30 min 以上処理すると表面のぬれ特性が大幅に向上するとともに炭化水素の透過性が低下、未処理のそれよりも約 10⁴ 倍も抑制される (表 11)。

6. グラフト重合による表面機能の発現

ポリマをプラズマ処理すると、一般にポリマラジカルを生成、その濃度も高い。したがって、このポ

表11 ウレタン ゴムの油透過性

ウレタン ゴム*	油の透過速度 ($g \cdot cm/cm^2 \cdot sec$) $\times 10^{10}$			
	ヘキサン	シクロヘキサン	ベンゼン	イソオクタン
未処理	20.2	28.4	160	9.54
アクリル酸系	0.0042	~0.001	0.039	~0.001
ヒドロキシエチル メタクリレート系	0.567	0.358	5.62	0.0596

*ウレタン ゴム; 主成分, ポリテトラメチレングリコールとメチレンビス (4,4'-フエニルイソジシアナート) との重合縮合

リマ ラジカルを有効に活用するとグラフト重合を誘起することが可能である。Bradley ら³⁸⁾は各種のポリマ基材をプラズマ処理し、AAm をグラフトして、ぬれ特性の向上をはかっている。

一方、ポリマ ラジカルは酸素が存在すると容易に反応し、最終的にはペルオキシド、あるいはジペルオキシドのような活性基を生成する。この活性基を利用すると、酸化グラフト重合と同じ機構でグラフト重合を開始することができる。筏¹⁴⁾はPE フィルムを 0.04 Torr 以下でアルゴン プラズマ処理し、空気中に取出し、次いで AAm の水溶液中に浸漬、重合を行った。図15はその結果の一端を示したが、

図15 空気プラズマ処理したポリエチレン フィルムへのアクリルアミドのグラフト重合挙動

短時間でグラフト重合が順調に進行するとともにグラフト率に関して最大値を示す処理時間が認められる。このようなグラフト重合挙動は酸素、水素プラズマの場合でも本質的に同じである。

この特異挙動はつぎのように解釈づけられている。すなわちポリマ ラジカル濃度は、ポリマ ラジカルの生成量から、その再結合に基づくラジカル消費量を差引いたものである。ところが初期の段階ではポリマ ラジカルの生成量は再結合反応よりも高いが、後半になるとプラズマの攻撃を受けるポリマの表面領域が相対的に減少するので生成反応が低下する。一方、再結合反応はそれほど遅くならないので、ポリマ ラジカル濃度は、ある処理時間で最大値を示す。つまりグラフト率に関して最適の処理時間が存在する訳である。図16に PE 表面のぬれ特性に及ぼすスチレンスホン酸ナトリウム グラフトの影響を示したが、プラズマ処理のみでは 30 sec 照射でも θ は 70° までしか低下しないが、グラフト重合では 20° 以下、グラフト重合処理が極めて有用である一面を物語っている。

長田³⁹⁾はポリマ素材を水蒸気プラズマ処理したのち、モノマ水溶液を減圧下に注入、重合すると、

図16 ポリエチレンのぬれ特性

室温でグラフト重合が開始されると報告されている。すなわち疎水性ポリマである PE, PP, PET などのフィルム表面に AA, HEMA, AAm などの親水性モノマを670%の高いグラフト率まで自由にグラフトすることが可能であり、それに応じてぬれ特性も大幅に改良される。また AA, あるいは AA と AMPS をグラフトすると、 Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} などの金属を自由に吸着し、酸で処理すると容易に脱着する PE フィルムを得ている。

医用高分子材料への展開の1つとして生体組織との親和性を持つ材料が研究されている。PE, PET, あるいはシリコンをプラズマ酸化処理したのち、数時間コラーゲンに浸漬すると表面グラフトが起る。これらの複合化された材料は生体組織との親和性に富むとともに抗血栓性が向上する⁴⁰⁾。

参考文献

- 1 穂積啓一郎：化学工業，337 (1980)
- 2 角田光雄，千葉克義，福村勉郎，工化，**71**，1692 (1968)，*ibid* **72**，2451 (1969)
- 3 H. Yasuda；J. Macromol. Sci. Chem., **A10**，383 (1976)
- 4 Everhart；Anal. Chem., **53**，665 (1981)
- 5 D. T. Clark, A. Dilks；J. Polym. Sci. Chem. Ed., **17**，957 (1979)
- 6 真部勝英，佐藤 豊；豊田技報，**26**，11，No 1 (1984)
- 7 T. E. Nowlin, D. F. Smith；J. Appl. Polym. Sci., **25**，1619 (1980)
- 8 D. T. Clark et al；J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **14**，1671 (1974)
- 9 H. Yasuda, H. C. Marsh；J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **15**，991 (1977)
- 10 D. T. Clark；A. C. S. Sym. Ser., **16**，2247 (1981)
- 11 J. R. Hall et al；J. Appl. Polym. Sci., **13**，2085 (1969)
- 12 T. Hirotsu, S. Ohnishi；J. Adhesion, **11**，57 (1980)
- 13 時光富士雄ら：接着研究講演要旨集 (JPN) 20t, 2—1—7, p. 55 (1982)
- 14 筏 義人；工業材料，**31**，62 (1983)
- 15 J. R. Hollahan, G. L. Carlson；J. Appl. Polym. Sci., **14**，2499 (1970)
- 16 栗原善之助，梅沢保男；塗装技術，**17**，164 (1978)

- 17) 草間 稔, 安藤慶一; 電子学会絶縁材料研究会資料, EIM-83 [107—114] 9—17 (1983)
- 18) 井手文雄; 表面, **20**, 102 (1982)
- 19) H. Yasuda et al; J. Polym. Sci. Polym. Phys., **19**, 1285 (1981)
- 20) J. R. Hollahan et al; J. Appl. Polym. Sci., **13**, 807 (1969)
- 21) 特開昭49—27583
- 22) 特開昭49—34988
- 23) 井原辰彦, 伊藤藤司郎, 桑原利秀, 朴 先夫; 色材, **54**, 531 (1981)
- 24) H. Schonhorn, R. H. Hansen; J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1461 (1967)
- 25) 浅井道彦, 幸坂 享; 高分子論文**38**, 693 (1981)
- 26) 西川善栗ら; ibid, **38**, 709 (1981)
- 27) K. B. Buck, V. K. Davar; Brit. Polym. J., **2**, 238 (1970)
- 28) H. Yasuda, C. E. Lamaze; J. Appl. Polym. Sci., **17**, 201 (1973)
- 29) J. R. Hollahan, T. Wydeven; Science, **179**, 500 (1973)
- 30) A. F. Stancell, A. T. Spencer; J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1505 (1972)
- 31) T. Hirotsu; J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1957 (1979)
- 32) 特開昭53—56197
- 33) 特開昭52—65575
- 34) H. Yasuda et al; J. Biomed. Mater. Res. **9**, 629 (1975)
- 35) H. P. Schreiber; Thin Solid Films, **72**, 487 (1980)
- 36) 特開昭49—40791
- 37) 平谷和久ら; 製品科学研究所報告, **13**, No. 98 (1984)
- 38) Bradley; Chem. Tech., **3**, (8) 507 (1973)
- 39) 長田義仁, 入山 裕, 大田 克; 日化誌, **6**, 831 (1983)
- 40) 児玉 亮, 明石利夫, 谷口早光; 高分子論文, **38**, 725 (1981)

＜投稿歓迎!!＞

繊維工学編集委員会では、下記のような種類の原稿の投稿を歓迎いたします。学問的、技術的知見、経験などで、公開できるものはできるだけ多く「繊維工学」誌上にご発表いただき、会員の相互啓発、ひいては我国の学界、産業界の発展に寄与していただきたいと思います。

総 説：提案，意見，批評等の論説

展 望：研究，技術，経済などの総合的な記事

技術報告：工業的に役立ち，技術的に価値を有する実
際的な試験，研究，調査等

最近の技術：繊維工業分野に直接あるいは間接に関係する最新の内外の技術，重要トピックス等の
平易な解説記事

研究解説：研究論文の平易な解説記事

技術解説：工業技術の解説記事で工夫，考案，改良等
を含む

講 義：系統的でまとまった知識を与える記事

資 料：調査，解説等の技術的に価値ある資料で，
他のどの種類にも該当しないもの

製品紹介：技術的に優れた製品の紹介

見学記：学校，研究所，会社等の見学記録

座談会：対談，てい談，座談会の記事

委員会報告：

研究会報告：委員会，研究会等に関する報告記事お
委員会だより：よび記録

研究会だより等：

その他「技術相談室」，「会員の声」，「随想」，「書評」，
「サフィックス」，「シグマ」などがある。

◎投稿後の原稿の取扱い

1. 原稿の採否，分類等については繊維工学編集委員会
で決定します（依頼あるいは投稿された原稿は専門分野の査読委員が査読し訂正を求めるとか却下されることがありますので予めご承知おき下さい）。
2. 掲載された原稿については，規定の原稿料をお支払いします。
3. 校正は原則として初校ゲラにて1回お願いします。
4. 抜刷は30部に限り進呈いたします。
5. 投稿にあたっては本会「投稿規定」をご参照の上，
所定の原稿用紙（希望により送付）をご使用下さい。
6. 著作権は本会に属します。