アンモニア水プラズマによる ポリテトラフルオロエチレンの超親水化

矢 嶋 龍 彦*

埼玉工業大学工学部 ☎ 369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

(2018 年 1 月 3 日受付；2018 年 3 月 6 日掲載決定)

Creation of Super-Hydrophilic Surface of Polytetrafluoroethylene Using Ammonia-Water Vapor Plasma

Tatsuhiko YAJIMA*

Saitama Institute of Technology, 1690, Fusaiji, Fukaya-shi, Saitama 369-0293

(Received January 3, 2018 ; Accepted March 6, 2018)

According to the Wenzel model, the wetting properties can be tuned by controlling the two factors, the surface energy and the surface roughness. Evaluating the chemical and/or physical characteristics of PTFE surfaces before and after plasma treatment using XPS and FE-SEM, and radical species in plasma using OES cleared that an Ar/NH₃-H₂O plasma could provide that tuning, simultaneously generating a hydrophilic chemical structure and effective morphological roughness on PTFE surfaces and thus readily changing the highly hydrophobic surface to super hydrophilic.

KEYWORDS : super hydrophilicity, polytetrafluoroethylene, low temperature plasma, ammonia water, ternary gas system

1. は じ め に

表面の親水・撥水性は、広範な技術分野で関心がもたれ応用されている。固体表面のこのような性質は二つの因子によって支配されている。(1) 表面の化学構造に基づく化学的因子と、(2) 表面の微細な凹凸構造に基づく物理的因子である。化学的因子は凝集力と関わる。また、物理的因子には、水との接触界面面積の増大や、界面に空気が介在することにもなる効果があり、前者はウェンゼル¹⁾、後者はカッシー-バクスター²⁾の効果として、古くから研究がなされてきた³⁾。

固体表面に結合した水酸基 (OH) やアミノ基 (NH₂) は大きな電気双極子モーメントをもち、水と強く相互作用して固体表面を濡らす効果をもつ。一方、フッ素原子 (F) は疎水的な表面をつくる。F は、原子半径が小さく、周期表の中で最も電気陰性度が大きい。外部電場に

対して電子雲は揺らぎにくく、分極率は小さい。このような F が結合したフッ素樹脂は、一般に、表面エネルギーが小さく、撥水的かつ撥油的である。

典型的なフッ素系樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE : polytetrafluoroethylene) は、耐熱、耐薬品性など化学的に優れた安定性を有し、また低誘電率、低摩擦性など優れた電氣的・機械的特性を備えており、様々な用途に利用されてきた。しかし、化学的に不活性であるため、他の材料との接着性や接合性に乏しく、用途展開上の限界が指摘されてきた。この反面を克服するためには、表面の親水化、さらには超親水化が有効である。本稿では、これまで困難とされてきた PTFE の超親水化について紹介する。

2. アンモニア水プラズマによる PTFE 表面の超親水化

著者らは、PTFE をアルゴン (Ar) -アンモニア (NH₃) -水蒸気 (H₂O) 混合気体 (Ar/NH₃-H₂O) のラジ

* E-mail : yajima@sit.ac.jp

Table 1. Water drop contact angles⁴⁾ at the PTFE surface after modification by various plasma types.

Plasma ^a	$r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}}$ mol min ⁻¹	$r_{\text{NH}_3}^{\text{e}}$ mol min ⁻¹	t_{p}^{f} min	θ^{g} deg
O ₂ ^b	—	—	5	112
O ₂ ^b /H ₂ O	0.04	—	5	115
O ₂ ^b /H ₂ O	0.63	—	5	108
Ar ^c	—	—	5	110
Ar ^c /H ₂ O	0.04	—	5	106
Ar ^c /H ₂ O	0.63	—	5	101
Ar ^c /NH ₃ -H ₂ O	0.04	0.43	5	49
Ar ^c /NH ₃ -H ₂ O	0.04	0.43	15	4

^aRF power, 100 W ; gas pressure, 80–90 Pa. ^bO₂ flow rate, $r_{\text{O}_2} = 2.92 \text{ mol min}^{-1}$. ^cAr flow rate, $r_{\text{Ar}} = 2.61 \text{ mmol min}^{-1}$.

^dH₂O flow rate. ^eNH₃ flow rate. ^fplasma treatment time.

^gContact angle of a waterdrop on modified PTFE surface.

オ波低圧非平衡プラズマ（以降、プラズマと表記する）で処理することにより、これまで困難とされてきた撥水性の PTFE 表面を容易に超親水化することに成功した⁴⁾。

Table 1 は、比較のため種々のプラズマを用いて PTFE（NICHIAS 社製、厚さ 0.1 mm、幅 40 mm、長さ 200 mm）を処理して得られた θ の測定結果である。 θ 測定に用いた水滴の直径は ca. 1.6 mm である。**Fig. 1** には、PTFE を Ar/H₂O、Ar/NH₃ および Ar/NH₃-H₂O プラズマで処理したときの処理時間 t_{p} に対する θ の変化を示す。酸素（O₂）プラズマや Ar プラズマ、また、それに H₂O を添加したプラズマでは、親水化に対する効果はほとんど認められなかった。一方、Ar/NH₃ プラズマは、PTFE の表面改質に有効に作用することが報告^{5~7)}されており、実際にその効果が認められたが、 θ はせいぜい 60–70° 程度に止まった (**Fig. 1** (b))。しかし、この系に水蒸気を添加することで、親水化が著しく促進され、超親水化を実現することができた (**Fig. 1** (c))。**Fig. 2** には、未処理の PTFE 表面 (a) と、Ar 流速 2.61 mmol min⁻¹ (63.9 cm³ min⁻¹ STP)、NH₃ 流速 0.43 mmol min⁻¹、H₂O 流速 0.04 mmol min⁻¹ の混合気流（圧力 80 Pa）に 100 W（進行波 100 W、反射波 0 W）のラジオ波（rf : 13.56 MHz）を誘導結合法により印加して発生させた Ar/NH₃-H₂O プラズマを用いて 15 分間処理した PTFE 表面 (b) に着滴した水滴の様子を示している。未処理の PTFE 表面の θ は 118° であったのに対し、Ar/NH₃-H₂O プラズマ処理した PTFE 表面では、 θ が 4° となり、超親水性を示した。

2.1 超親水化した PTFE 表面の表面エネルギーおよびウェットティングエンベロップによる評価

フォークス (F.F. Fowkes) は表面エネルギー (γ) を双極子間相互作用に基づく極性項 (γ_{p}) と非極性粒子間のファンデルワールス力に基づく分散力項 (γ_{d}) で表せ

Fig. 1. Treatment time (t_{p}) dependence⁴⁾ of the contact angle (θ) of a water drop on a PTFE specimen treated with RF plasma. **Fig. 2.** Photographic images⁴⁾ of water drops on PTFE specimens : (a) as received, $\theta = 118^\circ$ and (b) treated with Ar/NH₃-H₂O plasma, $\theta = 4^\circ$.

る ($\gamma = \gamma_{\text{p}} + \gamma_{\text{d}}$) ことを示した⁸⁾。

後年、オーウエンス (D.K. Owens) とウエント (R.C. Wendt) は、固—液界面の生成に関わる熱力学関係式として、次の拡張フォークス式を提案した⁹⁾。

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_{\text{S}} + \gamma_{\text{L}} - 2(\gamma_{\text{Sd}}\gamma_{\text{Ld}})^{1/2} - 2(\gamma_{\text{Sp}}\gamma_{\text{Lp}})^{1/2} \quad (1)$$

ただし、 γ_{S} 、 γ_{L} および γ_{SL} はそれぞれ、固体、液体の表面エネルギーおよび界面のエネルギーである。また、 γ_{Sd} および γ_{Ld} は γ_{S} および γ_{L} の分散力項、 γ_{Sp} および γ_{Lp} は γ_{S} および γ_{L} の極性項を表している。この式 (1) とヤングの式¹⁰⁾ $\gamma_{\text{S}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{L}} \cos \theta$ から、次の式を得る。

$$\gamma_{\text{L}}(1 + \cos \theta)/2\gamma_{\text{Ld}}^{1/2} = \gamma_{\text{Sp}}^{1/2}(\gamma_{\text{Lp}}/\gamma_{\text{Ld}})^{1/2} + \gamma_{\text{Sd}}^{1/2} \quad (2)$$

この式は、 γ_{L} 、 γ_{Lp} 、 γ_{Ld} 既知のいくつかの液体 (**Table 2**) を用いて固体表面の接触角 (θ) を測定したとき、 $(\gamma_{\text{Lp}}/\gamma_{\text{Ld}})^{1/2}$ と $\gamma_{\text{L}}(1 + \cos \theta)/2\gamma_{\text{Ld}}^{1/2}$ の計算値の間に直線関係が成り立ち、直線の勾配の二乗が γ_{Sp} を、ま

Table 2. Surface energies of various liquids using for Owens-Wendt plots in Fig. 3.

Liquid	Viscosity	Surface energy/ mJ m^{-2}			
	$\mu/\text{mPa s}$	γ_L	γ_{Ld}	γ_{Lp}	$(\gamma_{Lp}/\gamma_{Ld})^{1/2}$
Water	1.002 ^a	72.8	21.8	51.0	1.53
Glycerol	1.412 ^a	63.4	37.0	26.4	0.84
Formamide	0.794 ^b	58.2	39.5	18.7	0.69
Ethyleneglycol	23.5 ^a	48	29	19	0.81
Methylene iodide	—	50.8	50.8	0	0
Bromonaphthalene	2.05 ^a	44.6	44.6	0	0

^a20°C. ^b25°C. **Fig. 3.** Owens-Wendt plots, $\gamma_L(1+\cos\theta)/2\gamma_{Ld}^{1/2} = \gamma_{Sp}^{1/2}(\gamma_{Lp}/\gamma_{Ld})^{1/2} + \gamma_{Sd}^{1/2}$: (a), PTFE as received, $\gamma_{Sp} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mJ m}^{-2}$ and $\gamma_{Sd} = 16.3 \text{ mJ m}^{-2}$; (b), PTFE modified by Ar/NH₃-H₂O plasma, $\theta = 4^\circ$, $\gamma_{Sp} = 32.6 \text{ mJ m}^{-2}$ and $\gamma_{Sd} = 32.6 \text{ mJ m}^{-2}$.

た、切片の二乗が γ_{Sd} を与えることを示している。固体の表面エネルギーはそれらの和 ($\gamma_s = \gamma_{Sp} + \gamma_{Sd}$) として求められる。

Fig. 3 には、**Fig. 2** に示した未処理の PTFE 表面 (a) および超親水化した表面 (b) のオーウェンス-ウェントプロットを示す。(a) では、ほとんど勾配の無い直線が得られ、 $\gamma_{Sp} = 0.0 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_{Sd} = 16.3 \text{ mJ m}^{-2}$ 、したがって、 $\gamma_s = 16.3 \text{ mJ m}^{-2}$ であった。一方、(b) では、プロットに大きな正の勾配が生じ、 $\gamma_{Sp} = 32.6 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_{Sd} = 32.6 \text{ mJ m}^{-2}$ となり、 γ_s は 65.2 mJ m^{-2} へと増大した。

次に、固体試料表面に着滴して、同じ接触角を与える液体の条件 (等接触角線) について考える。

$\eta = (1 + \cos\theta)^{-1}$ として、式 (2) から次式を得る。

$$\gamma_L = 2\eta\gamma_{Sp}^{1/2}\gamma_{Lp}^{1/2} + 2\eta\gamma_{Sd}^{1/2}\gamma_{Ld}^{1/2} \quad (3)$$

η は、 $\theta = 0^\circ$ のとき $1/2$ であり、 $\theta = 90^\circ$ のとき 1 である。また、 $\theta = 180^\circ$ で ∞ となる。

式 (3) と $\gamma_L = \gamma_{Lp} + \gamma_{Ld}$ から、次式を得る。

Fig. 4. Wetting envelopes : PTFE modified by Ar/NH₃-H₂O plasma, $\theta = 4^\circ$ (solid line) is compared with other materials (dashed lines); A, water; B, glycerol; C, formamide; D, methylene iodide; E, ethylene glycol; F, bromonaphthalene; G, hexadecane; H, ethanol; and I, dimethylsiloxane.

$$\gamma_{Lp} = [\eta\gamma_{Sp}^{1/2} \pm \{\eta^2(\gamma_{Sd} + \gamma_{Sp}) - (\gamma_{Ld}^{1/2} - \eta\gamma_{Sd}^{1/2})^2\}^{1/2}]^2 \quad (4)$$

式 (4) の示す $\gamma_{Ld} - \gamma_{Lp}$ 曲線は、固体表面 (γ_{Sp} , γ_{Sd}) に着滴して同じ接触角 θ を与える液体 (γ_{Lp} , γ_{Ld}) の集合である。 $\eta = 1$ の曲線上の液体は、 $\theta = 90^\circ$ を与え、この曲線の内側 (原点側) の液体は $\theta < 90^\circ$ 、外側の液体は $\theta > 90^\circ$ とする。特に、 $\eta = 1/2$ ($\theta = 0^\circ$) の曲線をウェッティングエンベロープ¹¹⁾と呼び、この曲線上およびその内側にある液体は、(γ_{Sp} , γ_{Sd}) の固体表面をぬれ広がる。

Fig. 4 中の実線は、**Fig. 2** (b) の超親水化 PTFE 表面のウェッティングエンベロープである。本法で得られた PTFE 表面は、水 (A) ばかりでなく、B~I の液体に対しても極めて高い親液性をもつことがわかる。

2.2 アンモニア水プラズマにより超親水化した PTFE 表面の化学的变化

Ar/NH₃-H₂O プラズマにより超親水化した PTFE 表面 (**Fig. 2** (b)) の化学的变化の様子を X 線光電子分光法 (XPS) で調べた。用いた装置は Ulvac-Phi ESCA Quantum 2000, X 線源は Al K α 単色 X 線 (1486.6 eV) である。**Fig. 5** には、XPS ワイドサーベイスpektrum (pass energy, 117.4 eV; step size 1.000 eV) を示す。**Fig. 5** (a) は、未処理の PTFE 表面、**Fig. 5** (b) は、Ar/NH₃-H₂O プラズマにより超親水化した PTFE 表面 ($\theta = 4^\circ$) である。未処理の PTFE 表面では、C と F 原子に帰属されるピークのみ観測されたが、Ar/NH₃-H₂O プラズマにより超親水化した PTFE 表面では、C および F の他に、N および O 原子に帰属されるピークが観測された。これらの原子組成を **Table 3** に示す。表中には C 原子の原子組成 (%) と F, O および N の C 原子に対する原子比 (F/C, O/C, N/C) を記した。未処理の PTFE

Fig. 5. XPS wide survey spectra⁴⁾ of the PTFE specimens shown in Fig. 2 : (a) as received, $\theta = 118^\circ$ and (b) treated with $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ plasma, $\theta = 4^\circ$.

Table 3. Surface atomic ratios⁴⁾ of PTFE specimens (a) and (b) in Fig. 2.

PTFE	C/% ^a	Atomic ratio		
		F/C	O/C	N/C
(a) as received	32.6	2.07	0	0
(b) treated by $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ plasma	61.7	0.31	0.21	0.1

^aAtomic concentration of carbon at the surface of PTFE specimen.

の F/C 比 2.07 は、その化学構造から推算される値 2.00 とよく一致している。**Fig. 6** には、 $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ プラズマ処理前後における PTFE 表面組成の変化の様子を模式的に示した。 $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ プラズマ処理により、F1s スペクトル強度が著しく減少し、F/C 比は 0.31 となった。この事実は、プラズマ中の電子や種々のプラズマ活性種の作用により、PTFE の炭素骨格から F 原子が脱離または引き抜かれたことを示唆している。一方、O1s および N1s ピークが比較的強い強度で観測され、O/C および N/C 比はそれぞれ 0.21 および 0.10 であった。この事実は、N 原子や O 原子を含む官能基が表面に比較的高密度に結合したことを示唆している。F : O : N 比は約 3 : 2 : 1 であった。N 原子や O 原子を含む原子団としては、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、イミノ基 ($=\text{NH}$)、アミド基 ($-\text{NH}-\text{CO}-$) 水酸基 ($-\text{OH}$)、カルボキシル基 ($-\text{CO}-\text{OH}$) などの親水性官能基が考えられるが、これらの前駆体は、Ar 雰囲気中の低温プラズマ中で、 NH_3 や H_2O から発生するものと考えられる。これらは、PTFE 表面からの F 原子の脱離や引き抜き反応の過程で表面に生じるであろうラジカルまたはイオン性の反応サイトに容易に結合して、

Fig. 6. A schematic drawing of the change in atomic ratios of PTFE surface before and after $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ plasma treatment shown in Fig. 2.

Fig. 7. C1s spectra⁴⁾ of the PTFE specimens shown in Fig. 2 with curve fitting : (a) as received (dashed line), $\theta = 118^\circ$ and (b) treated with $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ plasma (solid line), $\theta = 4^\circ$.

親水性の表面を形成したものと考えられる。

Fig. 7 には、C1s ナROWSペクトルを示す。未処理の PTFE の C1s スペクトル (a) (破線) では、ジフルオロメチレン基の繰り返し結合構造 ($-\text{CF}_2\text{-C}^*\text{F}_2\text{-CF}_2-$) の炭素 (C^*) に起因する単一のピークが、結合エネルギー 292.2 eV に観測されたが、 $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ プラズマで処理した表面では、292.2 eV より低エネルギー側に、二つの幅広いピークから成る複雑なスペクトル (b) (実線) が観測された。 $\text{Ar}/\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ プラズマの作用による F 原子の脱離とその後続反応により、様々な結合状態が生じたと考えられる。カーブフィッティング解析の結果、スペクトル (b) は、**Table 4** に示す 9 つの成分から成ることが推定された。主たる成分は、 $\text{C}^*\text{-C}$ 、 $\text{C}^*=\text{C}$ 、 $\text{C}^*\text{-H}$ 、 $\text{C}^*\text{-N}$ 、 $\text{C}^*\text{-O}$ および $-(\text{CH}_2\text{-C}^*\text{F}_2)_n-$ であった。

2.3 プラズマ発光スペクトル

Fig. 8 には、プラズマ発光スペクトルを示す¹²⁾。いずれも、光ファイバプローブを用いて石英製反応管軸に垂直な方向で測定した (ALS Co., Ltd., SEC 2000)。

(a) の NH_3 プラズマでは、 N_2 の FPS (first positive system : $\text{N}_2 (B^3\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+) + h\nu_{\text{FPS}}$) や SPS (second positive system : $\text{N}_2 (C^3\Pi_u) \rightarrow \text{N}_2 (B^3\Pi_g) + h\nu_{\text{SPS}}$) が観測された。また、 N_2^+ イオンの FNS (first negative system :

Table 4. C1s peak assignments⁴⁾ for the PTFE specimen treated with Ar/NH₃-H₂O plasma in Fig. 2(b), $\theta=4^\circ$.

Peak	E/eV ^a	Chemical function
1	284.3	C*-C
2	284.8	C*=C, C*-H
3	285.7	C*-N
4	286.3	C*-O
5	287.3	CH ₂ -C*HF-CH ₂
6	288.3	amide
7	289.5	C*OO ⁻
8	290.8	-(CH ₂ -C*F ₂) _n -
9	292.2	-(CF ₂ -C*F ₂) _n -

^aBinding energy of C1s. **Fig. 8.** Plasma emission spectra¹²⁾: (a) NH₃ plasma; (b) Ar/H₂O plasma, Ar I represents Ar atom; (c) Ar/NH₃-H₂O plasma; (d) Ar/NH₃-H₂O plasma contacting with PTFE.

$N_2^+ (B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ (X^2\Sigma_g^+) + h\nu_{FNS}$ も微弱ながら観測されている。この事実は、NH₃のプラズマ分解でN₂が生成したことを示唆している。また、脱離した水素原子のスペクトル (Balmer 系列: H α , H β , H γ) も強い強度で観測された。N 原子に起因する発光は観測されなかった。

推定されている NH₃ のプラズマ分解機構¹³⁾を示す。

e^* は高エネルギー電子を表す。N₂ は、NH: や NH₂• の再結合と水素脱離により生成すると考えられる。

一方, S.D. Pringle らは, 質量分析法により, NH₃ プラズマ中には, NH₄⁺ イオン (イオンに占める割合 95% ~ 65%) や NH₃⁺ ラジカルカチオン (1.7% ~ 31%) が比較的高濃度に存在することを明らかにし, さらに PTFE からの F 原子の引抜には NH₃⁺ が重要な役割を演じていると推定している¹⁴⁾。

(b) の Ar/H₂O プラズマでは, OH• ラジカルおよび H 原子からの発光が観測された。

この系に NH₃ を添加した (c) では, 励起 N₂, H および OH• からの発光が観測され, NH₃ と H₂O の分解が同時に進行しているものと推察される。また, 励起 Ar (Ar*) と NH₃ 分子との衝突反応にともなう NH₃⁺ の生成が報告されている^{15, 16)}。

(d) は, PTFE に作用している Ar/NH₃-H₂O プラズマの発光スペクトルである。H のスペクトル強度が著しく減衰している。プラズマの作用で PTFE 表面に生じた活性サイト (例えば式 (11)) に H が結合して, 消費されるためと推察される。

同様に, NH₂• や OH• などの活性種もこのような活性サイトに結合して親水性の PTFE 表面が形成されていくものと考えられる。

2. 4 アンモニア水プラズマにより超親水化した PTFE 表面のモルフォロジー変化

上述のように, XPS による解析の結果, Ar/NH₃-H₂O プラズマ処理により超親水化した PTFE 表面では, C-F 原子の切断とそれとともなう N や O 原子を含む親水性官能基の結合や H 原子の結合など化学的に著しい変化が起きていることが明らかとなったが, それと同時に, 10² nm スケールのモルフォロジー変化が起きているこ

Fig. 9. FE-SEM images⁴⁾ at 50,000 magnification and 5.0 kV electron acceleration voltage of PTFE specimens : (a) as received, $\theta=118^\circ$; (b) treated with Ar/NH₃-H₂O plasma, $\theta=4^\circ$; (c) treated by Ar/H₂O plasma, $\theta=102^\circ$, and (d) treated by Ar/NH₃ plasma, $\theta=69^\circ$.

とが、電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM : JEOL JMS-6330F) による観察の結果明らかとなった。

Fig. 9 には、加速電圧 5.0 kV、倍率 50,000 倍で観察した FE-SEM 像を示す。図中の (a) は未処理の PTFE 表面 ($\theta=118^\circ$)、(b) は Ar/NH₃-H₂O プラズマ処理により超親水化した PTFE 表面 ($\theta=4^\circ$)、(c) は Ar/H₂O プラズマで処理した PTFE 表面 ($\theta=102^\circ$)、および (d) は Ar/NH₃ プラズマで処理した PTFE 表面 ($\theta=69^\circ$) である。未処理の PTFE 表面が平滑であるのに対し、Ar/NH₃-H₂O プラズマ処理により超親水化した PTFE 表面には、約 100 nm 間隔の皺状の凹凸が形成されていることがわかる。親水性官能基の結合と同時に形成されたこのヘクトナノサイズの皺状凹凸によるウェンゼル効果¹⁷⁾で表面の化学的な親水性が増幅され、表面が超親水化したと考えられる。

ところで、Ar/H₂O プラズマ処理では、PTFE 表面に凹凸は形成されなかった。一方、Ar/NH₃ プラズマ処理では、PTFE 表面にヘクトナノサイズではあるが、溝の深い凹凸が形成され、親水化の程度は θ で約 69° に止まった。Ar/NH₃ プラズマ処理で超親水化に至らなかった理由としては、表面に結合した親水性官能基の違いに加えて、形成された表面形態の違いが考えられる。Ar/NH₃ プラズマ処理で生じた凹凸形態 (c) は、Ar/NH₃-H₂O プラズマの場合 (b) とは明らかに異なり、顆粒状で、顆粒間の谷が比較的に深いため、カッシーバクスター効果¹⁸⁾の影響を受けている可能性がある。

超親水化に有効な親水性官能基の生成およびヘクトナ

ノサイズの凹凸構造の同時形成には、NH₃-H₂O 混合蒸気のプラズマが重要な役割を演じていると推察されるが、反応に関わる主要なプラズマ活性種の特定など、今後のより詳細な研究が必要である。

3. ま と め

本稿では、典型的なフッ素系樹脂である PTFE の Ar/NH₃-H₂O プラズマ処理による超親水化例とメカニズムについて述べた。Ar/NH₃-H₂O プラズマによる (I) PTFE 表面への親水性官能基の結合と (II) 表面におけるヘクトナノサイズの皺状凹凸構造の同時形成によりワンステップかつ容易に、これまで困難とされてきた PTFE 表面の超親水化が実現できたことは興味深い。今後、PTFE 表面の機能化研究が加速するものと予想される。本課題に関する研究や技術開発がさらに進展し、多くの有益な知見の蓄積がなされるとともに、応用がさらに一層広がることを期待する。

文 献

- 1) R.N. Wenzel : *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).
- 2) A.B.D. Cassie and S. Baxter : *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
- 3) J.N. Israelachvili : "Intermolecular and Surface Forces" (Academic Press Ltd., London, 1992) 2nd ed.
- 4) W. Hai, T. Hi, K. Shimizu and T. Yajima : *J. Photopolym. Sci. Technol.* **28**(3), 479 (2015).
- 5) K.L. Mittal (Ed.) : "Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion, Vol. 2" (CRC Press, 2000) p. 3.
- 6) M.G. Fessehaie, S. McClain, C.L. Barton, G.S. Swei and S.L. Suib : *Langmuir* **9**, 3077 (1993).
- 7) P. Chevallier, M. Castonguay, S. Turgeon, N. Dubrulle, D. Mantovani, P.H. McBreen, J.C. Wittmann and G. Laroche : *J. Phys. Chem. B* **105**, 12490 (2001).
- 8) F.F. Fowkes : *Ind. Eng. Chem.* **56**(12), 40 (1964).
- 9) D.K. Owens and R.C. Wendt : *J. Appl. Polym. Sci.* **13**(8), 1741 (1969).
- 10) T. Young : *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65 (1805).
- 11) J. Ahmad, K. Bazaka, M. Oelgemoller and M.V. Jacob : *Coatings* **4**, 527 (2014).
- 12) H.D. Nguyen and T. Yajima : *J. Photopolym. Sci. Technol.* **30**(3), 325 (2017).
- 13) 松本 修 : *表面科学* **1**(3), 2 (1982).
- 14) S.D. Pringle, V.S. Joss and C. Jones : *Surf. Interface Anal.* **24**, 821 (1996).
- 15) J.B. Westmore and M.M. Alauddin : *Mass Spectrom. Rev.* **5**, 381 (1986).
- 16) N. Sugimura, A. Furuya, T. Yatsu and T. Shibue : *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **62**(3), 25 (2014).
- 17) R.N. Wenzel : *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).
- 18) A.B.D. Cassie and S. Baxter : *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).