

Ar⁺イオンプラズマ処理による PTFE の表面改質

家坂昂希¹⁾

指導教員 鷹野一朗¹⁾

1)工学院大学工学部 電気システム工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード : PTFE, プラズマ処理, 表面改質, 親水・撥水性

1. 緒言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の用途はあらゆる産業分野に広がっており、低摩擦係数、耐熱性、難燃性、電気絶縁性、耐薬品性、耐候性など優れた特性を有する。これらの特性を生かし、PTFE は半導体、化学プラント、自動車、摺動材、情報・通信など様々な分野に用いられている。そのためこのような素材の表面改質は、より高機能な材料の開発へとつながる。特に、表面改質による撥水性や親水性の向上は高分子材料だけでなく、繊維やガラス製品の表面機能化への応用技術として期待されている。先行研究ではイオンビームを PTFE 表面に照射することにより、表面改質を行った。イオンビーム照射装置は比較的高価で実験手順も多く、実用的に劣ることが多い。そこで、イオンビーム照射に比べて安価で、少ない手順で表面改質が行えるプラズマ処理を利用し同様の結果が得られるかどうかを検証した。本研究では Ar⁺イオンプラズマ処理により PTFE の表面改質を行い、表面化学状態と液体に対する接触角について評価した。

2. 実験方法

試料には、フッ素樹脂粘テープ (中興化成工業株) とナフロンシート (ニチアス株) の二種類を使用した。以後、フッ素樹脂粘着テープを T-PTFE、ナフロンシートを N-PTFE とする。マルチプロセスコーティング装置のプラズマ処理室の到達圧力を 5×10^{-5} Pa 以下とし、アルゴンガスを 5sccm 導入後、RF 入力電圧 50W のもとでプラズマ処理を行った。処理時間は 120-1200s で変化した。

表面形態はレーザー顕微鏡 (OLS4500, OLYMPUS) とフィールドエミッションオージェマイクロプローブ (JAMP-9500F:日本電子株) を用いて観察した。

撥水性は接触角計 (協和界面科学株) を用いて、液体 1 μ l を滴下して 7 回測定し、最大・最小値を除いた平均値を接触角とした。接触角は液滴の左右端点と頂点を結ぶ直線の固体表面に対する角度から $\theta/2$ 法で求めた。また、試料の特性をより詳細に検討するため、蒸留水とエタノール比を 1:1 とした混合液も使用した。

表面化学状態の測定には X 線光電子分光装置 (ESCA-K1S, SHIMADZU Co.Ltd.) を用いた。

3. 結果および考察

ここでは主に N-PTFE について述べる。図 1 に N-PTFE の各処理時間における表面化学状態を示した。未処理での 0s では、C1s スペクトルにおいて PTFE の CF₂ 結合に相当する位置にピークが現れている。一方、180s-300s では CF₂ のピークは小さく、C-C 結合に由来するグラファイト側にシフトし、C のフリーボンドが増加したことが予想される。次に F1s スペクトルにおいて 0s では、CF₂ の位置にピークが現れているが、そのピークは 120s-300s では小さくなっていることがわかり、C1s スペクトルと相関があることがわかる。一方、O1s スペクトルでは 120s-300s のピークが大きく、表面に酸素が吸着していることがわかる。このことから、プラズマ処理によって CF₂ 結合が切断され、F 原子が選択的にスパッタされフリーボンドを持つ C が増加し、処理後の大気接触で表面に O

が結合したと推測できる。

その後、600s-900sではC1s, F1s, O1sそれぞれのスペクトルが0sの状態に戻る結果が得られた。表面に現れたCリッチな面がスパッタされ、再び未処理のCF₂構造に近い面が現れてきたと推測できるが、詳細な検討は今後行う。

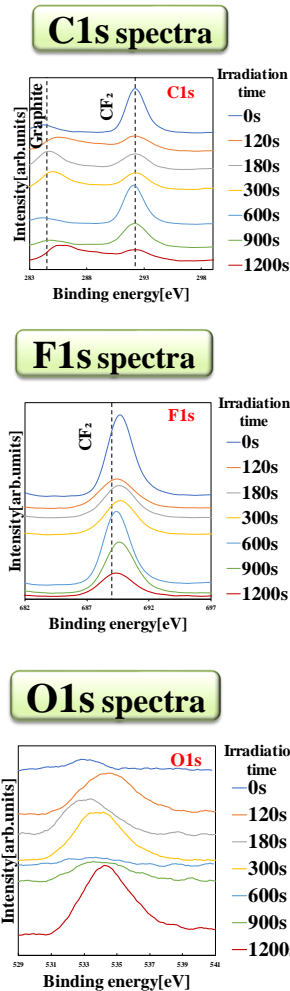


図1 XPS測定によるN-PTFEの表面化学状態

図2にはXPSスペクトルから算出した、各処理時間に対するN-PTFEの表面元素濃度と蒸留水接触角を示す。未処理時ではC濃度が46.19%、F濃度が53.12%、O濃度が0.69%で接触角は112°であり、PTFEの極表面を測定しているため、化学量論的な組成よりもFの欠損が認められる。最も小さい接触角95.18°を示した300sでは、Cが50.25%、Fが42.25%、Oが7.49%であった。また、600sでは未処理の組成に近づき、Cが46.67%、Fが52.58%、Oが0.75%と再びCF₂の組成に近づい

ていることがわかる。この時の接触角も、10°ほど低いものの、CF₂の接触角に近づいた値となった。

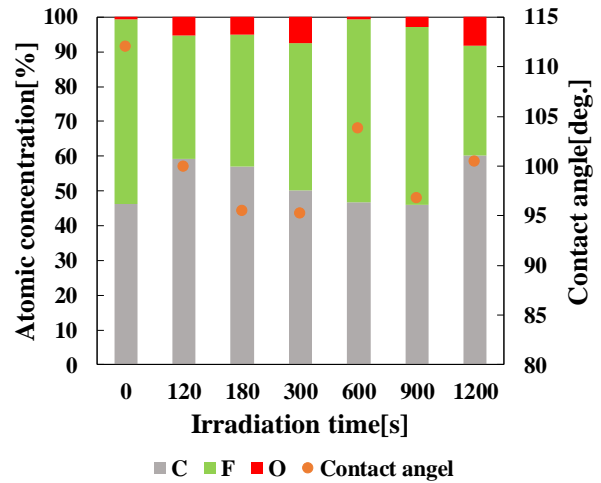


図2 処理時間に対する元素濃度と蒸留水接触角

4. 結言

PTFEをAr⁺イオンプラズマ処理し、処理時間に対する表面化学状態と、混合液・蒸留水接触角を測定した。N-PTFEの処理時間がPTFE表面改質に与える影響について、以下の結論を得た。

N-PTFEでは処理時間が300sのとき蒸留水の最小接触角となった。これは表面化学状態が未処理時と比べ、Fが選択スパッタされC濃度が増したことによる。大気に暴露後、Oが多く吸着していることから、Cフリーボンドが多くなったことが考えられ水接触角が低下し、親水性の向上に繋がったと考えられる。

参考文献

- 1) 石田淑夫, 小石真純, 角田光雄: “ぬれ技術ハンドブック ～基礎・測定評価・データ～”株式会社テクノシステム(2001).
- 2) 辻井薫: “超撥水と超親水—その仕組みと応用—”米田出版(2009).
- 3) 佐々木道子, 大森 整, 鷹野一郎: 表面技術協会第120回講演大会(2009).
- 4) 蔦川友佑, 佐々木道子, 田中啓太, 鷹野一郎: 表面技術協会第120回講演大会(2009).
- 5) 松浦美紀, 鷹野一郎: 表面技術協会第124回講演大会(2011).