

大気圧プラズマ複合処理によるフッ素樹脂の接着性向上とその応用

大久保雅章

大阪府立大学 大学院工学研究科 機械系専攻 教授

(2009 ゴム技術シンポジウム原稿より)

1. はじめに

PTFE (Polytetrafluoroethylene, $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$), PFA (Perfluoroalkoxy fluoroplastics, $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-\text{[CF}_2\text{-CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3\text{)]}_m-$), PCTFE (Polychlorotrifluoroethylene, $-\text{[CF}_2\text{-CFCl]}_n-$)等のフッ素系樹脂材料は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、ガスバリア性、難燃性、電気特性、低摩擦性などにおいて優れた基本性能を有し、様々な用途展開が図られているが、自己または他物質と接着し難く、積層化やめっきが極めて困難である。これらを可能にできれば多方面の応用が開ける。一例として、PCTFE の高いガスバリア性、水蒸気バリア性から、超長寿命の有機 EL(Electro Luminescence)電子ペーパー画像表示装置、めっきによる電子回路形成、フレキシブル多層配線基板、導波管などを実現できる¹⁾⁻⁶⁾。

本研究では、環境負荷が極めて低い革新的表面処理方法として、プラズマグラフト重合（プラズマ複合処理とも呼ぶ）により親水性モノマをグラフト重合^{3), 7)}して A4 サイズのフッ素系樹脂シートの表面改質を行うことで、接着性の革新的向上を実現した結果を紹介する。

2. 実験装置及び実験方法

図 1 に A4 連続処理装置の装置概略と外観写真を示す。材料を移動させながらパルス変調交流アルゴンコロナプラズマジェットを表面に吹きつけ表面処理する。ジェットの横からアクリル酸蒸気を吹きつけ、プラズマでラジカル化させながら同時に樹脂のフッ素結合を切り、グラフト重合を行う。アルゴンプラズマは元々青色であるがアクリル酸により緑色の低温プラズマ（温度は 80℃以下）が形成される。具体的処理手順は以下のとおり。

PTFE フィルム（A4 サイズ、厚さ 0.3 mm、さらに厚い材料も処理可能）の右上端がコロナ放電電極ヘッド部の中心に位置するようにベルトコンベア上にセットする。プラズマトーチ（二電極を有するコロナ放電ヘッド）部先端と PTFE

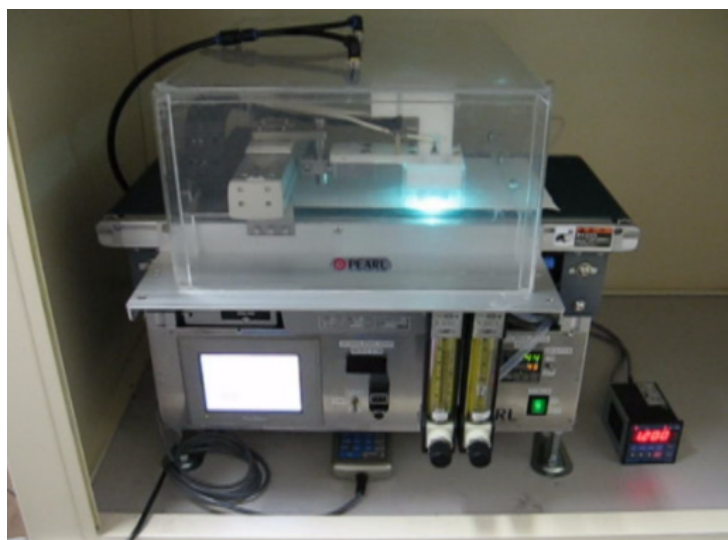
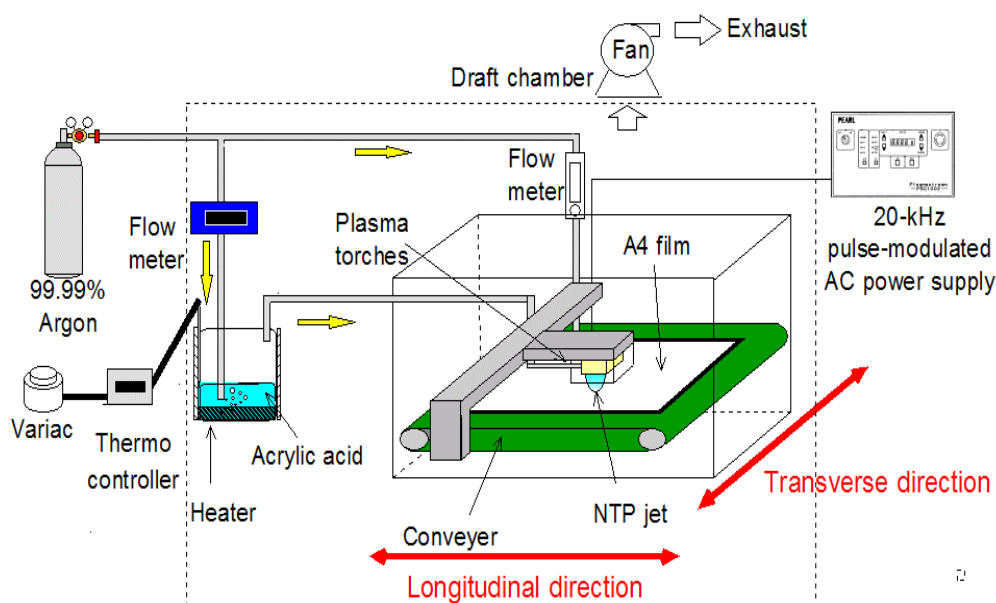


図 1 実験装置概略と写真(装置試作はパール工業㈱による)

フィルム面までの距離は 9 mm に固定する。実験前にカバー容器内の酸素を取り除くために、アルゴンガスを陽圧で 15 L/min の流量にて 5 分流通しながら、ダクトより排気することによりパージした。アクリル酸モノマ原液をステンレス製の容器に 100 mL 満たし、ヒータと温度調整器を用いて一定温度 (40 ~ 70℃) に加熱した。アルゴンガスをバブリングさせ混合蒸気を作り、液化防止のリボンヒータで加熱したチューブ内を通し、プラズマトーチ部にバブリングガスを垂直に吹き付けてプラズマ複合処理している。

以下、断りのない限り、本論文でのプラズマ複合処理の基本処理条件は以下

のとおりである。アルゴンガス流量 30 L/min, バブリングアルゴンガス (モノマガス) 流量 3 L/min, モノマ液温度 45℃, 電極ヘッド部に高周波(20 kHz)の高電圧(24 kV)を印加してパルス変調周波数 60 Hz, パルスデューティ 99 %のコロナ放電処理, A4 全面処理においてプラズマトーチ部は横方向(Transverse direction)に速度 4 mm/s で一往復した後, PTFE フィルムが 10 mm 縦方向(Longitudinal direction)に移動する設定となっている。

なお, プラズマグラフト重合の従来技術ではプラズマ形成のために減圧装置(真空容器と真空ポンプ)が必要であり, さらにはフッ素樹脂に対する効果が小さかったが, 本装置は大気圧下で作動し生産ラインへの組み込みが容易である。また, 理由は明らかでないがフッ素樹脂に対する接着性向上効果が大きい。

処理後, 処理容器より PTFE フィルムを取り出し, 表面をエタノールで洗浄後, 以下の評価を行った。接触角測定(協和界面科学製, CA-VE を使用), JIS-K6854 に基づく T 形剥離試験(島津製作所製, AG-10kNG を使用), 通常の接着強度試験, XPS 測定(Kratos ESCA-3300 を使用), SEM 写真観測(Nikon E-SEM2700)。以上から濡れ性, 接着強度, 元素, 表面構造, 表面形態を評価及び分析した。

3. 実験結果

3.1 接触角測定結果

純水液滴 5 μ L の着滴 1 秒後の接触角を測定した。接触角が大きいほど表面の疎水性が大きいことを表す。未処理の PFA, PTFE, PCTFE フィルム 3 種類の接触角はそれぞれ 94°, 104°, 91°と大きく, 疎水性が確認出来た。PTFE を基本処理条件で処理後, 接触角はかなり小さくなり, PFA で 44°, PTFE で 39°(水滴落下 1 s 後)であった。興味深いことに接触角は時間の経過につれ徐々に低下し, PTFE の場合 2 分後に 17°まで低下し, 10°で飽和した。なお, フッ素樹脂の場合, 接触角の低下が必ずしも接着性の向上につながらない例が多く見られる。すなわち接触角が小さくても次項で説明するの接着強度が低いサンプルが存在した。

3.2 T 型はく離試験による接着強度の評価

エポキシ系接着剤(コニシ社製, E-set)をベーカー式アプリーケータで 250 μ m 厚さで塗布したアルミニウム板に, 幅 25 mm 及び長さ 100 mm に切り出したフ

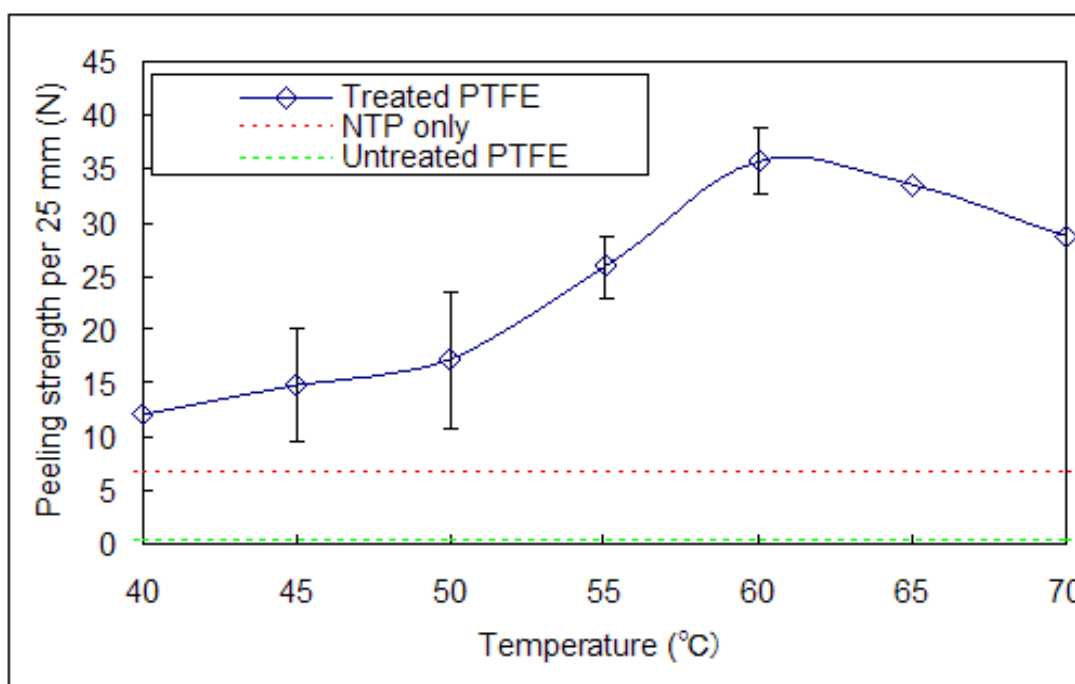


図2 プラズマ複合処理 PTFE の T 型はく離試験結果(アクリルモノマー温度と幅 25 mm あたり接着強度の関係, NTP only とはプラズマ単独処理を指す)

ィルムの内, 長さ 50 mm の部分を接着し, 5 N (ニュートン) の荷重をかけながら 24 時間室温(約 25°C)で接着剤を硬化させた。その後, フィルムを 100 mm/min の速度で T 型はく離し, 最大 (接着) はく離強度を測定した。

図2に PTFE の場合のアクリル酸モノマ温度とはく離強度の関係を示す。縦軸は 25 mm 幅あたりのはく離強度である。基本処理条件において, モノマ温度のみを変化させている。図に点線および破線で示すように, 未処理の場合の強度は 0.3 N, アルゴンガスのみ (30 L/min) でプラズマ処理を行ったとき, 強度は 6.7 N であった。アクリル酸の温度を上げるとアクリル酸の濃度が上がり, はく離強度は大きくなった。はく離強度は 60°C のときがピークで 35.8 N で未処理時の 120 倍の強度を得た。65°C 以上の温度になるとはく離強度が低下した。アクリル酸の自己重合によるポリマー化が進みグラフト重合反応が円滑に進まなくなるためなどの理由によると思われる。また, 65°C 以上に加熱すると, アクリル酸濃度が高濃度のためチューブ内での空冷液化の問題も起こった。これにより性能は明らかに低下する。

これまでに得られたはく離強度の最高性能を表1に示す。一般的に C-F 結合以外の不純物が含まれる PFA や PCTFE の方が, PTFE より接着は容易である。

表 1 各種フッ素樹脂はく離試験結果（アクリル酸使用，25 mm 幅あたりの値）

単位：ニュートン，N	未処理， () : Ar プラズマ単独処理	プラズマグラフト 重合処理： T 型はく離
PTFE	0.3 以下，(6.7)	35.8
PFA	0.6 以下	30.1
PCTFE	未測定	13.3

表 1 において PFA と PCTFE の値が PTFE より低いのは，十分な最適化試験を実施していないためである。最適化が進めば，特に PFA については PTFE の値(35.8 N)を上回る値が得られるはずである。

PE (Polyethylene), PP(polypropylene), PC(Polycarbonate), PET(Polyethylene terephthalate)など他の高分子繊維と異なり，フッ素樹脂はプラズマ単独処理⁸⁾では接着性は余り向上しないが，条件を整えればある程度向上し，PTFE の場合には表 1 に示すように 6.7 N であった。一方，プラズマ複合処理された PFA では，未処理の場合の 0.6 N 以下に比べて 30.1 N と 50 倍以上の強度が得られた。なお，評価方法が異なるので厳密な比較はできないが，Na/THF (Tetrahydrofuran)溶液処理で，PFA フィルムに対し 9 N (25mm 幅換算) という強度が報告されている⁹⁾。本プラズマ重合方式では 30 N と 3 倍以上の強度が得られた。なお，PFA の場合に条件によっては Na 溶液処理（商品名：テトラエッチ¹⁰⁾，フロロボンダーなど）の性能に匹敵する接着強度が確認されている。また，モノマを各種変化させた試験も行ったが，今のところアクリル酸が最も性能が良い。

3.3 XPS 分析結果

図 3 に基本処理条件で処理した PTFE フィルム表面の C_{1s} ピークの XPS スペクトル測定結果を示す。X 線源として MgK α (1253.6 eV) を用いて印加電圧 8kV，電流 30 mA にて測定した。スペクトルの波形分離を行うことで，表面に存在する結合の種類を決定できる。 $-\text{COO}-$ （カルボキシル基）， $-\text{C}=\text{O}$ （カルボニル基）， $-\text{C}-\text{O}-$ ， $-\text{C}-\text{C}-$ / $-\text{CH}_2-$ に対応するピークが各々 289 eV, 287.5 eV, 286 eV, 285 eV 付近に存在する。また，PTFE 構造に含まれる $-\text{CF}_2-$ ピーク (294.5 eV) が現れないことから，表面からフッ素が除去され親水化が確認できる。

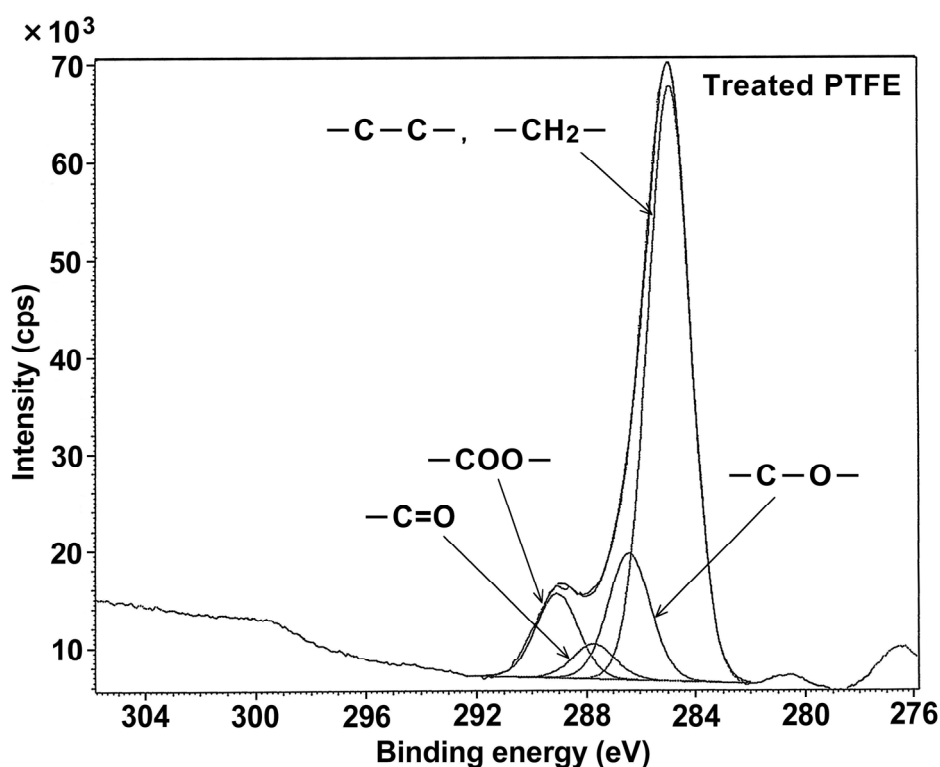
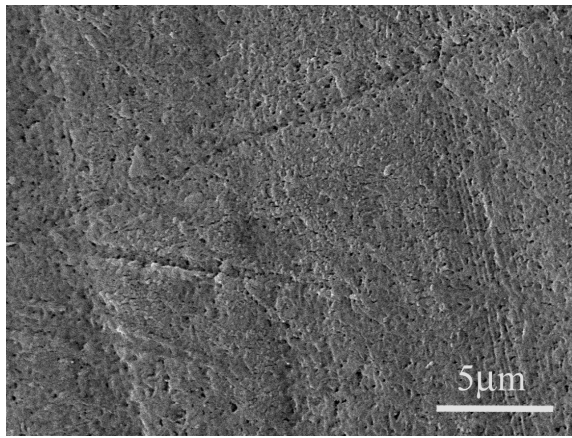


図3 処理済 PTFE フィルム表面の C_{1s} ピークの XPS スペクトル測定結果

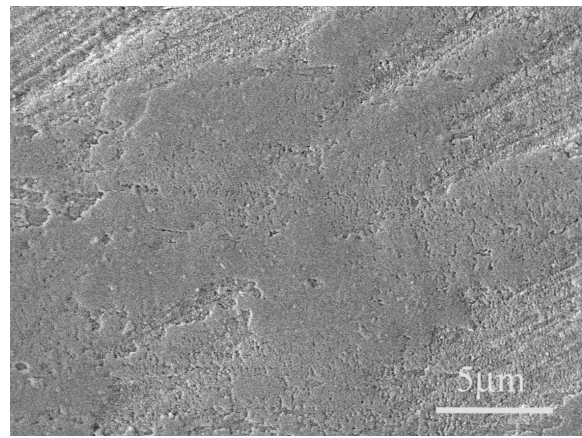
3.4 SEM写真観測結果

PTFE の SEM 写真を図 4(a) ~ (c) に示す。図 4(a) は未処理フィルムの SEM 写真で、表面に凹凸が見られる。図 4(b) は基本処理条件によるプラズマ複合処理フィルムの SEM 写真であり、凹凸がなくなり滑らかな表面が観察される。また、成膜は透明で処理の有無は目視ではまったく判断できない。図 4(c) は従来技術である Na/アンモニア処理¹¹⁾後のフィルムの SEM 写真である。接着性は向上するが、表面が物理的に損傷し茶色に着色する。光透過性能の低下などから透明性が要求されるディスプレイに応用することは困難である。また、Na などの金属が表面に残存する可能性も指摘されている。一方、プラズマ複合処理フィルムの透明性は極めて良好である。

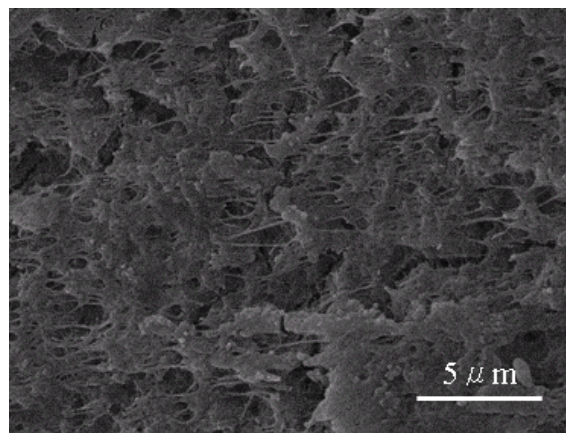
図 5 に基本処理条件で処理した PTFE の表面にニッケルの無電解めっきを実施したサンプルの写真を示す。未処理 PTFE の表面にめっきは全く形成できないが、処理後、一様なめっき膜が形成されている。銅めっきとニッケルめっきに成功し詳細は既に報告した⁶⁾。はく離強度も 1 mm 幅あたり 1 N 以上を達成している。



(a) 未処理



(b) プラズマグラフト重合処理



(c) Na／アンモニア溶液処理

図 4 PTFE フィルム表面の SEM 写真

4. おわりに

大気圧プラズマによりアクリル酸をグラフト重合してフッ素系樹脂の表面改質を行うことで、接着性の向上を行う新しい低環境負荷技術を実証した。本技術は難接着性プラスチックに汎用的に使用可能な革新技术であり、大気圧低温プラズマの特徴を生かした省エネルギーな技術でもある。PTFE 等の片面接着やめっきを可能にできれば多方面の価値ある応用が開けると確信する。しかしながら、テフロンめっきは従来不可能とされていたためか、直ちに応用できる事例は意外に少ない。本技術が徐々に浸透していくことを期待している。現在、各種形状物体の大面積連続処理、モノマと処理工程の最適化、各種材料への接着を検討している。適用希望事例があれば、様々な用途へ共同研究を進めたい。



図 5 PTFE フィルム上のニッケル無電解めっき

本研究の成果は、共同研究者である大阪府立大学，黒木智之准教授，日比野利友氏（元大学院生，現三菱電機勤務）およびプラズマが専門である筆者に，化学が専門の立場から多大な協力を頂いている大阪府立産業技術総合研究所，田原充博士の活躍によるところが大きい。改めて感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 大久保雅章，田原充，佐伯登，表面被覆フッ素樹脂基体及びその製造方法，特願 2006-194533，出願日 2006 年 7 月 14 日．
- 2) 大久保雅章，田原充，佐伯登，表面被覆樹脂基体，その製造方法及びその製造装置，特願 2008-8300，出願日 2008 年 1 月 17 日．
- 3) M. Okubo, M. Tahara, N. Saeki and T. Yamamoto, Surface Modification of Fluorocarbon Polymer Films for Improved Adhesion Using Atmospheric-Pressure Nonthermal Plasma Graft-Polymerization, Thin Solid Films, Elsevier, 516, 19 (2008) pp. 6592-6597.
- 4) フッ素樹脂板，接着強度 3 倍に，大阪府立大，電子ペーパー向け，日経産業新聞, 2007 年 9 月 3 日，11 面．
- 5) 大久保雅章，日比野利友，大気圧プラズマ重合により接着強度を向上させたフッ素樹脂フィルムの開発, JETI (Japan Energy & Technology Intelligence), 55, 12 (2007) pp. 42-45.
- 6) M. Okubo, M. Tahara, T. Kuroki, T. Hibino and N. Saeki, Plating Technology for

Fluorocarbon Polymer Films Using Atmospheric-Pressure Nonthermal Plasma Graft Polymerization, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 21, 2 (2008) pp. 219-224.

- 7) 大久保雅章, 佐伯登, 田口隆久, 山本俊昭, 機能性ウエア製造のための低温プラズマ表面加工装置の開発, *日本機械学会論文集*, 72A, 714 (2006) pp. 263-268.
- 8) M. Tahara, N. K. Cuong and Y. Nakashima, Improvement in Adhesion of Polyethylene by Glow-Discharge Plasma, *Surface and Coating Technology*, Elsevier, Vol. 174-175 (2003) pp. 826-830.
- 9) 小駒益弘, 大気圧グローの応用 (有機材料の表面処理), *プラズマ・核融合学会誌*, 79, 10 (2003) pp. 1009-1015.
- 10) 藤井政徳, 上林裕之, 下浦斉, 宮下芳次, PTFE と金属の接着技術の開発 — プラズマ照射を用いた PTFE 表面改質 —, *三菱電線工業時報*, 99 号 (2002) pp. 78-84.
- 11) U. Lappan, H.-M. Buchhammer, and K. Lunkwitz, Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) by Plasma Pretreatment and Adsorption of Polyelectrolytes, *Polymer* 40, 11 (1999) pp. 4087-4091.