

平成 28 年度 修士論文

電子ビーム励起プラズマ源による
高分子材料表面プロセスに関する研究

京都教育大学大学院 教育学研究科

教科教育専攻 理科教育専修

向山 昌俊

指導教員：谷口 和成

指導教員：沖花 彰

目次

第 1 章	緒言	3
第 2 章	実験装置の概要.....	5
2.1.	電子ビーム励起プラズマ (EBEP) 装置の概要.....	5
2.2.	小型 EBEP 装置の概要.....	6
2.3.	小型 EBEP 装置の動作特性.....	8
第 3 章	小型 EBEP 装置により生成されたプラズマの特性解析.....	9
3.1.	プラズマ診断.....	9
3.2.	プローブ法の原理 ^[8]	9
3.3.	プローブ計測.....	12
3.3.1.	計測方法.....	12
3.3.2.	計測結果および考察.....	13
3.4.	プローブ計測のまとめ	15
第 4 章	小型 EBEP 装置による PET フィルムの表面改質	16
4.1.	高分子のプラズマ処理.....	16
4.2.	実験の概要	17
4.3.	実験方法.....	18
4.3.1.	試料.....	18
4.3.2.	実験条件.....	19
4.3.3.	実験手順.....	20
4.4.	PET フィルムの表面改質の評価方法.....	21
4.4.1.	接触角計測.....	21
4.4.2.	X 線光電子分光法 (XPS)	24
4.5.	実験結果および考察.....	25
4.5.1.	接触角計測による結果	25
4.5.2.	XPS による解析結果接触角計測による結果.....	29
4.6.	まとめ.....	36

第 5 章	結言	37
参考文献		39
謝辞		40

第1章 緒言

物質にエネルギーを加えると、固体から液体、液体から気体へと状態が変化する。これらの 3 つの状態を物質の三態と呼ばれる。気体の状態からさらにエネルギーを加えると、気体中の原子・分子が電離し、プラズマが生成される。そのため、プラズマは物質の三態に続く「第四の状態」とも言われている。プラズマは、電子やイオンなどの荷電粒子を含むため、通常の中性粒子のみからなる気体にはない様々な性質を持っている。また、プラズマの密度と温度の範囲は非常に広いため、産業応用の例も非常に多く、材料の表面加工から核融合に至るまで幅広く利用されている。

プラズマによる材料表面処理の中でも、高分子材料の表面改質に関する研究や産業応用は数多くなされている。高分子は成形物として使用されることが多いが、他の材料と複合化する用途も増えてきている。たとえば、食品の包装材料は、耐熱性や酸素バリア性、密封性など複数の機能を付加するため、ほとんどが積層フィルムである^[1]。そのような場合、フィルム同士やフィルムと接着剤との間に十分な接着力を持たせる必要があり、そのためにはフィルムの表面を親水性の高い機能を付加する必要がある。その手段のひとつがプラズマ処理であり、表面改質の有力な技術として重要視されている。高分子材料のプラズマ処理では、表面機能を発揮する官能基が高分子表面に導入されることによって表面改質がなされる。例えば、表面の親水化処理を行う場合、酸素プラズマや窒素プラズマなどにより、水酸基（ $-OH$ ）やアミノ基（ $-NH_2$ ）などの親水性の高い官能基が高分子表面に導入される。このプロセスにはラジカル種の寄与が大きく、ラジカルをいかに有効に活用するかが、高分子の表面改質の鍵である^[1]。高分子材料のプラズマ処理においては、放置しておくと時間とともに親水性が悪くなる疎水性回復が起こることが問題になっているが、プラズマグラフト重合や選択的インプランテーションなどにより、親水性を維持する方法が検討されている^[2]。また、プラズマ中のラジカル等から構成される架橋層により疎水性回復が抑制される報告もある^[3]。

プラズマの生成法は様々であるが、中性粒子が加速された電子による衝突で電離を起こし、プラズマが生成される方法が一般的である。電子衝突による原子の衝突断面積は電子エネルギーが $80\sim 100\text{ eV}$ のときに最大となる^[4]。つまり、 $80\sim 100\text{ eV}$ のエネルギーを持った電子が中性粒子に衝突することでプラズマが生成される方法が最も優れている。しかし、直流放電や高周波放電などの従来のプラズマ生成法では、電子のエネルギーを制御することができず、わずかに存在する高エネルギーの電子しか電離に寄与しないため、効率の良

いプラズマの生成が困難である。そこで、高効率なプラズマ生成を目的に開発されたのが、電子ビーム励起プラズマ (Electron Beam Excited Plasma : EBEP) 装置である。EBEP 装置は電離に寄与する電子ビームの量と、電子ビームのエネルギーを独立に制御することができるため、気体の電離断面積が最大となるエネルギーを持つ電子ビームを大電流で流すことにより、効率のよいプラズマ生成が可能である。

EBEP 装置を用いた高分子の表面処理に関する研究の報告はほとんどないが、本学大学院修士論文において、早川が EBEP 装置で生成された窒素プラズマによる高分子表面の親水化処理についての研究について報告している¹⁰⁾。そこでは、窒素プラズマに曝される部分よりも曝されていない部分の方が親水性が高く、疎水性の回復も小さいことが示され、窒素ラジカルが高分子表面の親水性の向上および維持に寄与していることが明らかになった。早川の研究では、 10^{-4}Pa のオーダーという高真空領域に窒素ガスのみを導入してプラズマ処理を行っているが、親水性の高い官能基であるアミノ基 ($-\text{NH}_2$) が高分子表面に導入されるためには、窒素ガスに水素ガスを混合する必要があると考えた。

本研究では、小型 EBEP 装置により生成されたプラズマを用いて PET フィルムの表面処理を行い、親水性の向上およびその表面状態の分析を目的とする。本論文の第 2 章では、研究でプラズマ生成に使用した小型 EBEP 装置の概要とその動作特性について述べる。第 3 章では、PET フィルムの表面処理を行う際に、小型 EBEP 装置で生成されるプラズマの特性を調べるために行ったプローブ計測の結果を示す。第 4 章では、小型 EBEP 装置により生成されたプラズマを用いた PET フィルムの表面処理実験と、その考察を行う。そして最後に第 5 章にて本研究の総括を行う。

第2章 実験装置の概要

本章では、実験で用いた小型電子ビーム励起プラズマ (Electron Beam Excited Plasma : EBEP) 装置の特性について述べる。はじめに、EBEP 装置の概要、および EBEP 装置に改良が加えられた小型 EBEP 装置の概要について述べる。そして、小型 EBEP 装置の基本動作特性を調べる実験の結果を示す。

2.1. 電子ビーム励起プラズマ (EBEP) 装置の概要

前章において述べたように、プラズマの生成法としては、電離断面積が最大値となる 80eV ～100eV のエネルギーを持つ電子が中性粒子に衝突し電離を起こす方法が最も効率が良い。一方、従来のプラズマ生成法は直流放電や高周波放電などの方法が一般的であったが、生成されたプラズマ中の電子の平均エネルギーは数 eV であるため、ほとんどの電子は電離に寄与することができず、効率の良い高密度なプラズマ生成は困難であった。そこで開発されたのが電子ビーム励起プラズマ (Electron Beam Excited Plasma : EBEP) 装置である。EBEP 装置では、プラズマに寄与する電子ビーム量と、電子ビームのエネルギーを独立に制御することができる。それにより、気体分子の電離断面積が最大値をとるようなエネルギーをもつ電子ビームを大電流で流すことで、効率のよいプラズマ生成が可能になった。

ここで EBEP 装置の概略図を図 2-1 に示す。EBEP 装置は、放電領域と加速領域、プラズマ生成領域の 3 領域で構成されている。放電領域は、カソード (K) とアノード (S_2) の間の区間であり、ここに Ar ガスを導入し直流放電により Ar プラズマを生成する。このプラズマが電子の供給源となる。ここで、放電電流 I_d を大電流で流すため、カソード (K) には LaB₆ ディスクを使用する。加速領域は、アノード (S_2) と電子ビーム加速電極 (A) の間の区間である。差動排気系によりこの領域のガス圧 p を減少させ、pd 積を阻止放電状態まで低下させ電子を無衝突で加速する。ここで、 d は S_2 -A 電極間距離である。加速領域に差動排気系があることから、この装置は差動排気式 EBEP 装置と呼ばれる。また、この装置では、電極 A に電子ビームを通すため、コイルにより 0.05T 程度の軸方向磁場を印加して電子ビーム照射により、目的の電子衝突反応を起こす^[6]。

従来の電子銃は、空間電荷制限のため、微量の高エネルギーの電子ビームしか引き出すことができなかった。一方、EBEP 源は、80～100eV 程度の低いエネルギーの電子ビームであっても大電流で流すことができる。これは、チャンバー内で生成された正イオンの一部が加速領域へ流入することで、電子の空間電荷を中和するためであると考えられている^[7]。それゆえ、電子ビーム加速電圧と電子ビーム電流の独立制御が可能となり、低ガス圧下に

においても高密度なプラズマが生成される。

差動排気式 EBEP 装置の問題点としては、装置が大型であるため、生成されるプラズマに密度勾配や温度勾配ができてしまい、均一な表面処理等のプラズマプロセスが困難であることや、プロセスに用いる荷電粒子に対して、電子ビーム加速領域に用いられる電子ビーム収束用の磁場が影響を及ぼしてしまうこと等がある。[5]

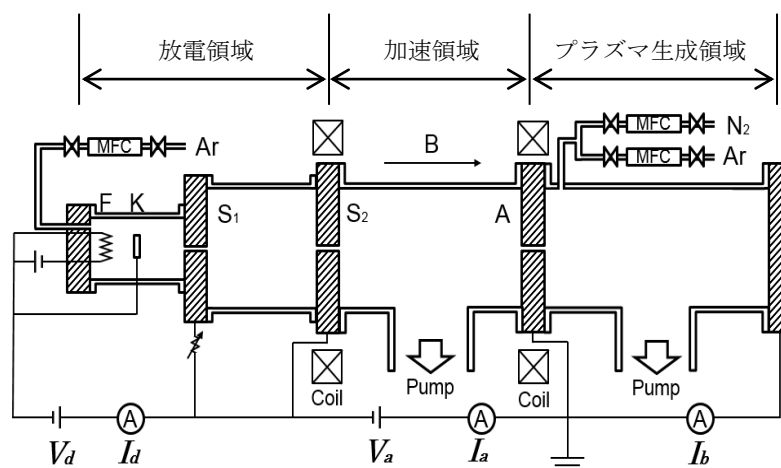


図 2-1 EBEP 装置の概略図

F : フィラメント, K : LaB₆ カソード, S₁ : 中間電極, S₂ : アノード, A : 電子ビーム加速電極, B : 磁束密度, MFC : マスフコントローラー, V_a : 電子ビーム加速電圧, V_d : 放電電圧, $I_e = I_a + I_b$: 電子ビーム電流, I_d : 放電電流

2.2. 小型 EBEP 装置の概要

差動排気式 EBEP 装置のその問題を解消するために改良を加えられたものが小型 EBEP 装置である。図 2-2 にその概略図を示す。小型 EBEP 装置も差動排気式 EBEP 装置と同様に、放電領域と加速領域、プラズマ生成領域に分かれており、加速領域では電子を加速させるために阻止放電状態を保っている。しかし、小型 EBEP 装置の加速領域では、ガス圧を下げるのではなく、加速電極間の距離を 1mm 以下にすることによって pd 積を閾値以下にし、阻止放電状態を維持している。この改良によりプラズマ生成領域を除く装置の長さが 70cm から 25cm まで短くなり、さらに電子ビーム収束用の磁場コイルを使用しないので、プラズマ生成領域のプラズマに及ぼす磁場の影響がなくなった。

本研究では、加速電極は図 2-3 に示すような、グラファイト製の多孔電極を用いており、これらは過熱防止のため図 2-4 に示すように 3 カ所に分けて配置されている。最近では、

多孔電極の冷却をより高効率化するため、電極の形状を円形から矩形に変え、電極の多孔部の周囲にグラファイトより低抵抗の電流パスを設けた小型 EBEP 装置も開発されている [6]。

また、本研究において、放電領域のカソードは LaB_6 を用いず、フィラメントに電流を流し続けることで放電を維持した。 LaB_6 は長寿命、高安定の電子線源になるが、放射能があり、人体へ悪影響を与える可能性があるため、本研究では使用を控えた。

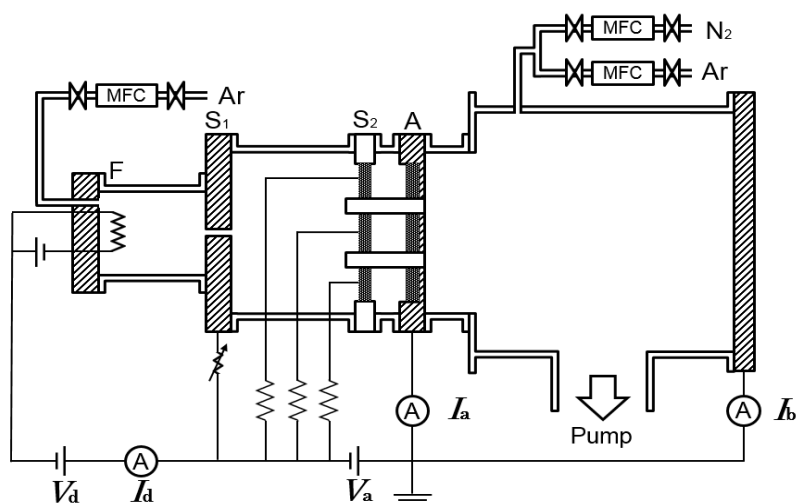


図 2-2 小型 EBEP 装置の概略図

F : フィラメント, S_1 : 中間電極, S_2 : アノード, A : 電子ビーム加速電極,
MFC : マスフコントローラー, V_a : 電子ビーム加速電圧, V_d : 放電電圧,
 $I_e = I_a + I_b$: 電子ビーム電流, I_d : 放電電流



図 2-4 加速電極

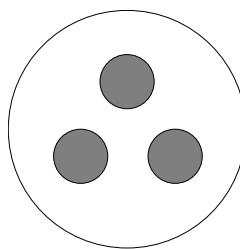


図 2-3 加速電極の配置

2.3. 小型 EBEP 装置の動作特性

小型 EBEP 装置の基本動作特性を図 2-5 (a) (b)に示す。実験条件は、表 2-1 のとおりである。いずれも、放電領域には Ar (流量 20sccm)、プラズマ生成領域には N₂ (24sccm) を導入しており、そのときのプラズマ生成領域内のガス圧は 0.60Pa である。

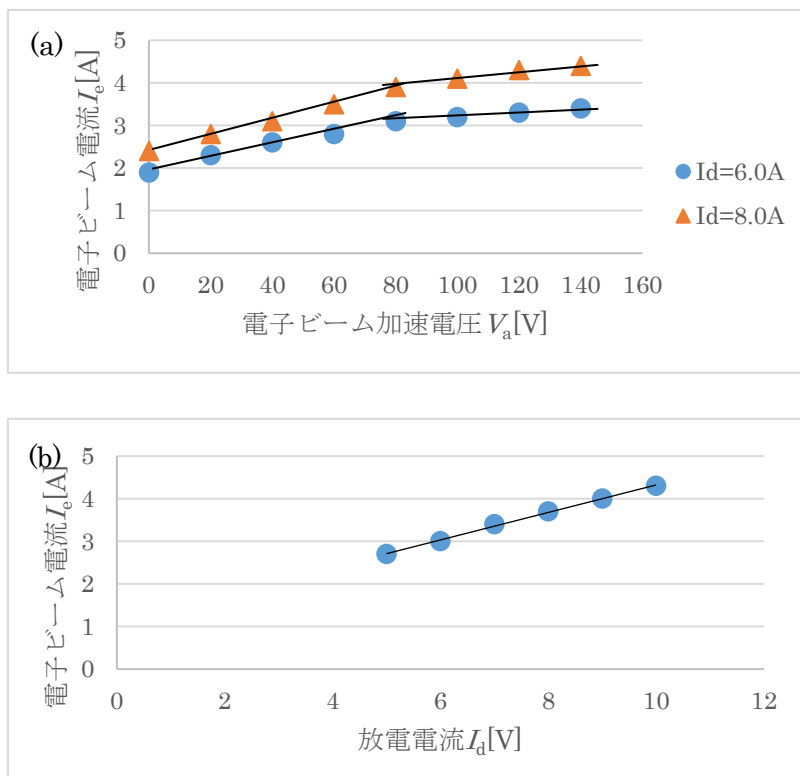


図 2-5 小型 EBEP 装置の基本動作特性 (a) I_e - V_a 特性 (b) I_e - I_d 特性 ($V_a = 80$ V)

図 2-5 (a) は電子ビーム加速電圧 V_a に対する電子ビーム電流 I_e の変化を示したものである。図 2-5 (a) より V_a が 80V までは V_a の増加にしたがって I_e も増加するが、80V を超えると I_e の値は一定になる傾向にあることが示された。また、図 2-5 (b) は放電電流 I_d に対する I_e の変化を示したものである。このグラフから I_e は I_d に対して正比例する傾向があるといえる。これらの結果から V_a が 80V 以上においては、 I_e はほぼ一定に保ったまま V_a を操作することができ、 I_e は I_d に比例するため、 V_a を一定に保ったまま I_e の値を変化させることができる。つまり、 I_e と V_a の独立制御が可能である。これによって、電離に最も適したエネルギーを持った多量の電子ビームによる高密度なプラズマの生成が可能となること示された。

第3章 小型 EBEP 装置により生成されたプラズマの特性解析

本章では、小型電子ビーム励起プラズマ（Electron Beam Excited Plasma : EBEP）装置による PET フィルムのプラズマ処理を行うため、プローブ法によりプラズマ生成領域内で生成されたプラズマの特性を調べた。本研究では、PET フィルム表面のアミノ基（ $-NH_2$ ）の導入を行うため、窒素と水素の混合ガスのプラズマ処理を行う。そのため、ここでは窒素と水素の混合比率を変えながら、電子温度、電子密度の空間分布を示す。

3.1. プラズマ診断

プラズマの諸物理量を計測する作業のことをプラズマ診断と呼び、その測定方法のことをプラズマ診断法と呼ぶ。プラズマ診断法は大きく分けて「プローブ法」と「電磁波法」の 2 種類がある。プローブ法は、プラズマ中に直接電極（プローブ）を挿入し、プラズマから電流を抽出し、それを解析することによってプラズマの特徴を知る方法である。一方、電磁波法はマイクロ波、レーザー等をプラズマ中に入射し、それらの相互作用の結果や、プラズマから放射される光を分光で直接検知した結果から、プラズマの特徴を知る方法である。プラズマ中に電極を挿入するため、プラズマに擾乱を与えてしまうが、簡便で安価に測定でき、プローブのおかれた位置で測定が行われるので空間分解能に優れている。電磁波法は、プラズマへの擾乱は小さいが、空間分解能の点では劣る^[8]。本研究においては、プラズマ生成領域内のプラズマの諸物理量の空間分布を調べるため、プローブ法を用いて測定を行う。なお、実験では、プローブ法の 1 つであるラングミュアプローブ法を用いて測定を行っている。

3.2. プローブ法の原理^[8]

プローブ法では、プラズマ中に直接電極を挿入して電圧をかけたときに流れる電流を計測することで、プラズマの電子温度や電子密度を測定する。プラズマ中に挿入したプローブに印加する電圧 V_p を広い範囲にわたって変化させ、それに応じてプローブに流れる電流 I_p を記録すると、図 3-1 のような特性が得られる。これをシングルプローブの電流-電圧特性と呼ぶ。シングルプローブの電流-電圧特性は、空間電位 V_s と電流がゼロになる浮動電位 V_f を境に、大まかにいって 3 つの部分に分けられる。

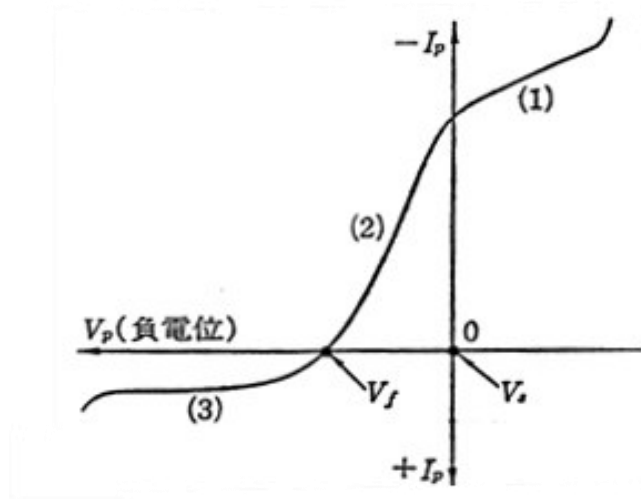


図 3-1 シングルプローブの電流—電圧特性

プローブが空間電位 V_s にあるときは，周囲のプラズマと全く同電位であるので，プローブにはプラズマ粒子の熱運動による熱拡散電流が流入する。これは電子に関しては

$$I_{e0} = \frac{1}{4} N_e e \bar{v}_e S = \frac{1}{4} N_e e \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} S \quad (3.1)$$

正イオンに関しては

$$I_{i0} = \frac{1}{4} N_i e \bar{v}_i S = \frac{1}{4} N_i e \left(\frac{8kT_i}{\pi m_i} \right)^{1/2} S \quad (3.2)$$

でそれぞれ表される。ここで S はプローブの表面積， k はボルツマン定数， e は電子の電荷， m_e と m_i は電子およびイオンの質量， $\bar{v}_e$ と $\bar{v}_i$ は電子およびイオンの熱運動平均速度を表す。プローブには I_{e0} と I_{i0} の両方が同時に流入するが， $m_e \ll m_i$ ， $T_e > T_i$ であるため， $I_{e0} \gg I_{i0}$ となり，プローブには負の電流 $-I_p(V_s) = -I_{e0} + I_{i0}$ が流れる。

プローブ電位が V_s よりも正になると，イオンはプローブ表面から追い返され，電子は逆に引き寄せられるので，プローブ表面には電子シースが形成され，正電圧の増加とともに電子電流は増大する。これが図 3-1 の(1)の領域に相当する。

プローブに V_s より負の電圧を印加すると，プローブ表面から電子が追い返され，電子電流の流入が減る一方で，イオンは引き寄せられてイオンシースを形成し，イオン電流の流入が増える。しかし，電子電流はイオン電流に比べて断然大きいので，プローブには見かけ上依然として電子電流が流れ，図 3-1 の(2)の領域で示されるように，負電圧の増加とともに，負のプローブ電流は急速に減少し，浮動電位 V_f の点でゼロになる。

プローブの電位を V_f に比べてさらに負にすると、電子電流はさらに減少し、イオン電流はさらに増えるので、プローブに正のイオン電流が流れるようになり、負の電圧の増加とともに電流は増大する。これが図 3-1 の(3)の領域であり、イオン電流飽和領域と呼ばれる。以上のようにして、プローブの電流-電圧特性が得られる。

ここで、低ガス圧の衝突プラズマで、電子の平均自由行程がプローブの寸法およびイオンシースの厚みと比べて十分大きく、電子の絵練れビーがマクスウェル分布であると仮定できる場合、プローブによる電子の熱運動への擾乱が無視できるので、電子電流 I_e の値は、空間電位 V_s の点では、(3.1) 式の I_{e0} で与えられる。また、プローブ電位が V_s より負になる領域では、イオンシース中での衝突が無視できるので、

$$I_e(V) = I_{e0} \exp\left(-\frac{eV}{kT_e}\right) \quad (3.3)$$

で与えられる。

次に電子温度および電子密度の求め方について述べる。

(3.3)式の両側で自然対数を取り、さらに V で微分して変形すると、

$$\frac{d \ln I_e(V)}{dV} = -\frac{e}{kT_e} \quad (3.4)$$

となる。すなわち、測定で得られた電子電流 I_e を電圧 V に対して片対数のグラフで表すと直線となり、その傾きから電子温度 T_e が求まる。なお、このときの電子温度の単位はケルビン[K]であるが、これをエネルギーの単位である電子ボルト[eV]で表す場合は片対数グラフの傾きの逆数 kT_e/e で表す。

また、電子密度は(3.4)式で求めた電子温度 T_e を(3.1)式に代入することによって求めることができる。

3.3. プローブ計測

3.3.1. 計測方法

図 3-2 に小型 EBEP 装置のチャンバー部分（プラズマ生成領域）とプローブの配置図を示す。また、表 3.1 にプローブ計測の実験条件を示す。本研究では、PET フィルムの熱等による損傷を避けるため、図 3-2 の(b)の位置において、実験を行った。また、チャンバーに導入するガスは、PET 試料表面にアミノ基を導入することを目的とするため、窒素と水素を混合することとした。したがって、ここでは位置(b)における、窒素と水素の混合比率を変えたプローブ計測による電子温度、電子密度の空間分布を示す。なお、電子ビーム方向を z 方向、チャンバーの半径方向を r 方向と定義し、電子ビーム源を $z=0\text{mm}$ 、チャンバーの中心を $r=0\text{mm}$ と設定する。なお、プローブは直径 1mm のタングステン線の側面をセラミック管で絶縁した円形平板プローブを用いている。

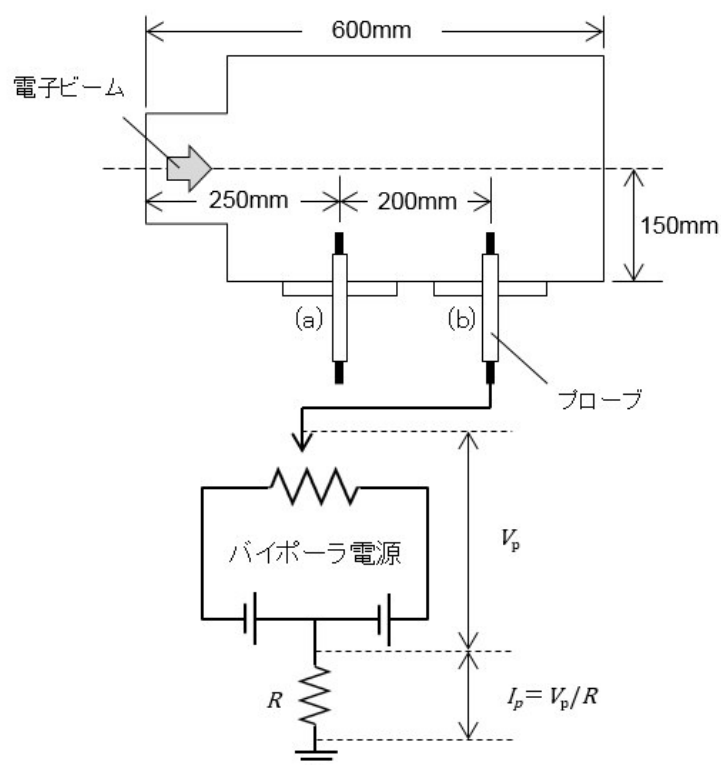


図 3-2 小型 EBEP 装置のチャンバー部分とプローブ配置図

表 3-1 実験条件

	固定したパラメータ	変化させたパラメータ
(i) 電子温度の空間分布	$I_e=4.0\text{A}$ $p=1.0\text{Pa}$ 放電領域ガス流量：20sccm プラズマ生成領域ガス流量：39sccm	$r=0\sim150\text{mm}$ 導入ガスの H_2 の割合：0～70%
(ii) 電子密度の空間分布	$I_e=4.0\text{A}$ $p=1.0\text{Pa}$ 放電領域ガス流量：20sccm プラズマ生成領域ガス流量：39sccm	$r=0\sim150\text{mm}$ 導入ガスの H_2 の割合：0～70%

3.3.2. 計測結果および考察

(i) 電子温度の空間分布

プローブ計測による電子温度の空間分布を図 3-3 に示す。ここから、窒素ガス、水素ガスの混合比率を変えても、電子温度の空間分布に大きな違いはないことがわかる。また、全体の傾向として、 $r=0\sim90\text{mm}$ の範囲では電子温度は一定であるが、それより離れるにしたがって、電子温度が大きくなる傾向がある。生成されたプラズマ中の電子はイオンに比べて質量が小さく、速度が非常に速いため、チャンバーの壁と再結合する。それにより、壁付近の空間は正イオンにより正に帯電する。そのため、壁に近くなるほど、電子は正に帯電した空間による引力が大きくなるため、電子の運動エネルギーが大きくなり、電子温度が高くなったと考えられる。ただし、全体の傾向として電子温度の空間分布の勾配はあまり大きくはなく、その値は $0.7\sim1\text{eV}$ 程度の範囲内で推移している。

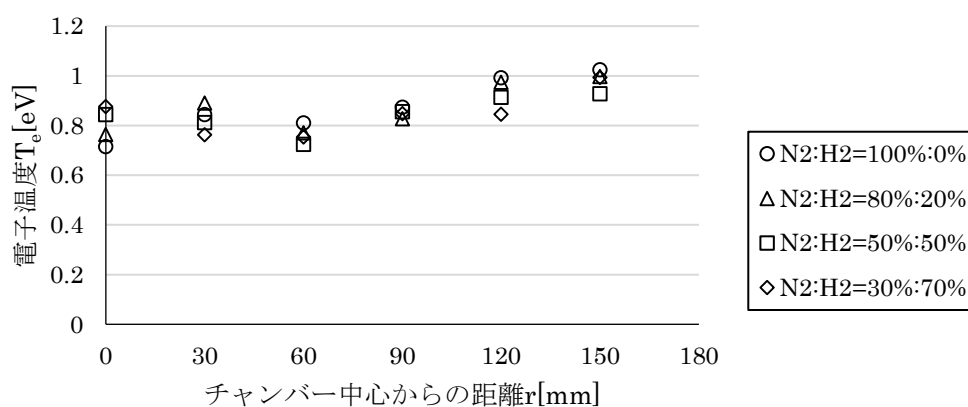


図 3-3 電子温度の空間分布

(ii) 電子密度の空間分布

プローブ計測による電子密度の空間分布を図 3-4 に示す。電子密度の空間分布も電子温度と同様に、 $r=0\sim 90\text{mm}$ の範囲ではほぼ一様に分布しているが、それより離れるにしたがって、電子密度は減少する傾向があることがわかった。また、プラズマ生成領域に導入するガスが窒素のみの場合は $r=0\sim 90\text{mm}$ の範囲で $2.3\times 10^{10} [\text{cm}^{-3}]$ 程度であるが、混合ガスでは $1.5\sim 1.7\times 10^{10} [\text{cm}^{-3}]$ と電子密度が 3 分の 2 程度になっていることがわかる。このことから、電子衝突による窒素の電離断面積は、水素に比べて大きいことが示唆される。また、混合ガスにおいて、混合比率を変えても電子密度に大きな差が見られないことから、生成されたイオンやラジカルが結合している可能性も考えられる。ただし、その差はチャンバ一端に近づくにつれて小さくなり、 $r=150\text{mm}$ の位置では、混合ガスの電子密度は、窒素ガスのみの場合の 5 分の 4 程度になっている。

早川による小型 EBEP 装置を用いた研究^[5]では、導入ガスを窒素としてガス圧 $p=0.85\text{Pa}$ 以外はすべて同じ条件で実験が行われており、 $r=0\text{mm}$ のとき電子密度が約 $4.0\times 10^{10}/\text{cm}^3$ 程度であることが示されている。これを本実験と比較すると、ガス圧が高いにも関わらず、電子密度は小さくなっていることが明らかになった。

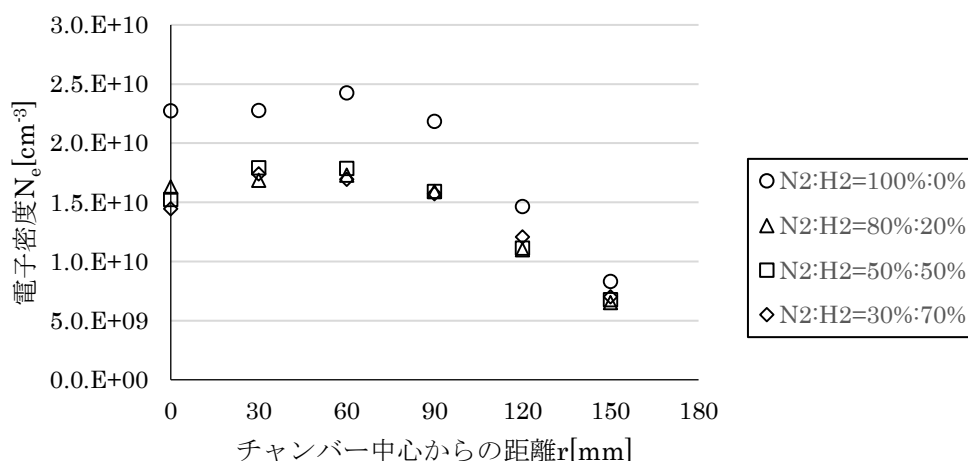


図 3-4 電子密度の空間分布

3.4. プローブ計測のまとめ

小型 EBEP 装置で生成されるプラズマによる PET 試料の表面改質を行うため、プローブ法を用いてプラズマの電子温度、電子密度の空間分布を調べた。その際、窒素と水素の混合比率を変えて実験を行った。その結果、電子温度は、ガスの混合比率を変えても $0.7\sim 1\text{eV}$ でチャンバーの径方向にはほぼ一様に分布していることがわかった。一方、電子密度は $r=0\sim 90\text{mm}$ の範囲ではほぼ一様に分布しており、それより遠ざかるにしたがって小さくなることがわかった。また、窒素に水素を混合することによって、電子密度は小さくなるが、チャンバー端に近づくにつれて、その差は小さくなることがわかった。

第4章 小型 EBEP 装置による PET フィルムの表面改質

本章では、小型電子ビーム励起プラズマ（Electron Beam Excited Plasma : EBEP）装置による PET フィルムのプラズマ処理について述べる。PET は清涼飲料水の容器や食品包装用の積層フィルムの一部として広く用いられている。しかし、PET は疎水性表面を有しており、インクによる印刷や他の材料との接着が困難であるため、表面の親水性を向上させる研究がされてきた。ここでは、窒素プラズマによる PET フィルムの表面改質の結果を示したのち、窒素と水素の混合ガスのプラズマ処理について、実験結果を示し、考察を行う。

4.1. 高分子のプラズマ処理

一般的に高分子材料は金属材料に比べて軽量であり、電気絶縁性、断熱性も優れていることに加え、加熱、加圧による成形加工も容易である。これらの性質から、高分子材料は非常に多くの用途に使用されている。高分子は成形物として使用されることが多いが、他の材料を組み合わせる場合もある。その場合は、他の材料と親和性があるように表面改質を行う必要がある。たとえば、食品の包装材料は、耐熱性や酸素バリア性、密封性など複数の機能を付加するため、ほとんどが積層フィルムである。ポリエチレンテレフタレート（PET）は耐熱性、耐水性に優れており包装フィルムとしてしばしば用いられるが、酸素バリア性があまり高くなく、光遮断性にも欠けるため、ポリビニルアルコール（PVA）やアルミ箔など他の材料と張り合わせて使用されている。しかし、PET は疎水性表面を持つため、他の材料との接着の際、接着剤が広がりやすく、接着が困難であるという問題点がある。そのため、表面処理をして親水性を高める必要がある。

高分子の表面改質は、大きく分けて化学的処理法と物理的処理法の 2 種類ある。化学的処理法は、酸、アルカリ、酸化剤などの薬品を使用して表面に極性基を形成し、親水性を向上させる方法である。この方法は材料を薬品に浸漬させるだけなので処理が容易であるが、薬品や溶剤を使用するため、コスト面や廃液処理、有害物質の発生など安全面に問題がある。そのため、多くの表面処理は物理的方法で行われている。物理的処理法は、プラズマ、オゾン、紫外線などを用いて、表面に官能基を導入したり、酸化、エッチングしたりして親水性を向上させる方法である。物理的処理法は処理速度が速い上、薬品や溶剤を使用しないため、薬品コストや廃液処理などの問題が一切ない点で優れている。その中でもプラズマ照射による高分子材料の表面改質はもっとも一般的な方法である。

高分子フィルムのプラズマ処理においては、表面に官能基が導入される「インプラネーション」と表面が削り取られる「エッチング」の 2 つのプロセスが同時に起こる。つま

り、インプラントレーションにより改質された表面がプラズマによりエッチングされるため、いかにしてエッチングを抑制し、インプラントレーションを促進させるかが表面改質のポイントとなる。プラズマ照射による高分子の表面改質のプロセスは次のように理解することができる。高分子表面に導入される官能基 (R) を有するガス分子 ($G-R$) がプラズマによって活性化し、ラジカル ($R\cdot$) が生成される。このラジカルにより、高分子鎖から水素が引き抜かれ、高分子ラジカル ($P\cdot$) が表面に形成される。続いて、この高分子ラジカルが他の官能基ラジカル ($R\cdot$) と再結合し、官能基 (R) が高分子鎖に導入される。これより、プラズマ照射による表面改質には、プラズマにより生成されたラジカルの寄与が大きいと判断されている。ラジカルはイオンに比べて再結合速度が小さいことから、プラズマ発生源から離れた位置ではラジカルの濃度がイオン濃度に比べて高い。最近では、この性質を利用したプラズマ処理（リモートプラズマ処理）も行われている^[1]。

高分子材料のプラズマ処理による親水化では、時間とともに親水性が低下する疎水性回復が問題となる。これは、プラズマ照射により切断された高分子鎖が時間の経過とともに物体内部（バルク）に潜り込むためであると考えられている^[9]。そこで、プラズマの処理効果を維持するため、非重合性のガスプラズマで処理し、そこに付加重合性モノマーを接触させて表面からグラフト重合するプラズマグラフト重合などの方法が検討されている^[2]。

4.2. 実験の概要

本研究では、小型 EBEP 装置を用いた PET フィルムのプラズマ処理を行い、親水性の向上および時間経過による疎水性回復を抑制する条件および要因を探ることを目的とする。実験では、アミノ基 ($-NH_2$) 等の窒素官能基が導入されることによる PET フィルム表面の親水化を目指し、プラズマ生成領域には窒素と水素を混合する。そして、その比率を変えながら実験を行い、親水化に最適な条件を調べる。また、処理の対象となる PET フィルムは、フィルムの下半分を支持台に挿入し、プラズマに曝されている領域と曝されていない領域をつくることによって、プラズマ照射の有無による親水性の評価を行う。親水性の評価については、「接触角計測」により定量的に親水性を評価し、「X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) 分析」により試料表面の元素組成比および化学結合状態の分析を行う。これらの分析から、プラズマ処理による PET フィルム表面の親水化に関連する官能基の同定および疎水性回復の要因を追究する。

4.3. 実験方法

4.3.1. 試料

本研究では、厚さ $38\mu\text{m}$ の PET フィルム（ユニチカ EMBLET S-38）を用いた。この PET フィルムを図 4-1 のように $40\text{mm} \times 25\text{mm}$ の長方形に切断し、電子ビームの向きを特定するために 1 ヶ所角を切り取っている。また、便宜上フィルムに A～H 行、1～5 列の区画を決め実験を行った。PET フィルムは図 4-2 に示すようにテフロン製の支持台に挿入してプラズマを照射した。図 4-1、図 4-2 からわかるように、A～D の領域はプラズマに曝されるが、E～H の領域はプラズマに曝されていないこと状態になっている。なお、図 4-3 に示すように、PET フィルムは電子ビームに対して垂直に設置し、支持台が安定するようにスライドガラスを敷いて実験を行った。

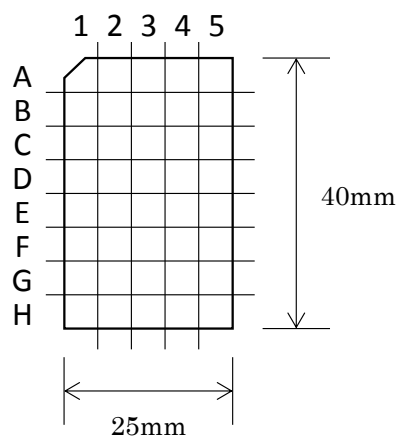


図 4-1 PET フィルムの区画整理

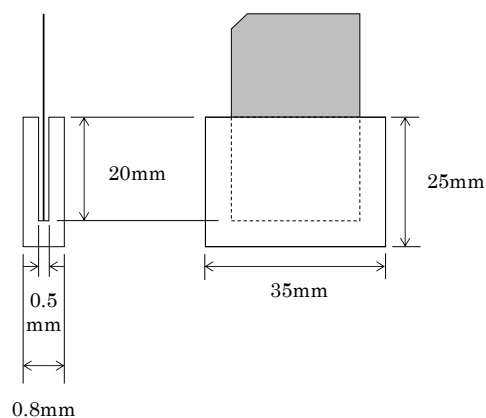


図 4-2 PET フィルムと支持台

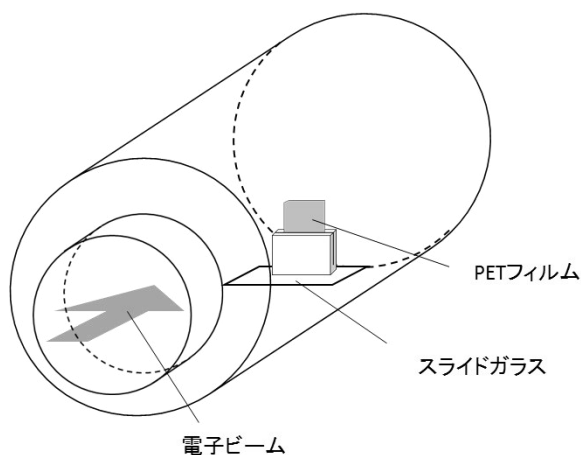


図 4-3 PET フィルムの配置図

4.3.2. 実験条件

本項では、プラズマ処理した試料の接触角について、(i) 未処理 PET フィルムとプラズマ処理 PET フィルムの接触角比較、(ii) $N_2 \cdot H_2$ 混合比率の比較とその経時変化を示す。ここで、実験条件を表 4-1 に示す。色のついたセルは本実験における操作パラメータである。加速電圧 V_a は窒素分子の解離断面積が最大となる 80V に設定して実験を行った。また、第 3 章でプローブ計測を行った位置 ($z=250, 450\text{mm}$) のうち、 $z=250\text{mm}$ では PET フィルムが電子ビーム入射口に近く、熱等により数分で損傷してしまうため、 $z=450\text{mm}$ の位置で固定した。残りの固定パラメータは、本研究において最も長い時間、装置が安定して動作する条件に設定した。

(i)では、未処理の PET フィルムと、表 4-1 に示す実験条件でプラズマ処理を行った PET フィルムの接触角を比較し、親水性の向上を評価する。プラズマ処理された PET フィルムは、図 4-2 に示したように、プラズマに曝されている領域と、支持台によりプラズマに曝されていない領域があるため、その比較も行う。

(ii)では、プラズマ生成領域に導入するガス (N_2, H_2) の混合比率を (100%, 0%) (80%, 20%) (50%, 50%) (70%, 30%) に設定して接触角の比較を行った。

表 4-1 実験条件

放電領域導入ガス	Ar (流量 20 sccm)
プラズマ生成領域導入ガス	N_2, H_2 混合 (流量 39 sccm)
プラズマ生成領域ガス圧	1.0Pa ($Ar : N_2, H_2 = 25\% : 75\%$)
処理時間	600 sec
電子ビーム電流	4.0A
加速電圧	80V
電子ビーム入射口から試料までの距離	450mm

4.3.3. 実験手順

【1】プラズマ処理の準備

- ① 支持台、スライドガラスをアセトンに浸し、15 分間超音波洗浄を行う。
- ② エタノールをしみこませた清潔な布で、PET フィルムの表面の汚れ等を取り除く。
- ③ PET フィルム、支持台、スライドガラスを $z=450\text{mm}$ の位置にセットする。(図 4-3)

【2】プラズマ処理

表 4-1 に示す実験条件で PET フィルムにプラズマを照射する。

【3】プラズマ処理後

- ① プラズマ処理をした PET フィルムを、図 4-1 に示した 1～5 列に切断し、5 つの切片を作成する。
- ② E～H の各行において、均一に親水化されない場合があるため、第 1 列、第 5 列は排除する。
- ③ 第 2～4 列について、接触角計測(「4.4 節 4.4.1 項」)により、親水性を評価する。なお、接触角の経時変化を観察するため、それぞれ処理 30 分後、72 時間後、168 時間後に計測を行う。
- ④ XPS 分析(「4.4 節 4.4.2 項」)により、表面の化学組成を分析する。

4.4. PET フィルムの表面改質の評価方法

本研究では、「接触角計測」による PET フィルムの親水性の評価と、「X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)」による PET フィルム表面の元素組成比および化学結合状態の分析を行った。これらの結果から、プラズマ処理による PET フィルムの表面改質の評価を行う。

4.4.1. 接触角計測

材料表面のぬれの状態は、ぬれやすい、ぬれにくいのように感覚的な表現を用いることが多い。そこで、ぬれに対して科学的に定義するためには定量的な評価方法が必要である。そのもっとも一般的な方法が接触角の計測である。接触角は、静止液体の自由表面が固体壁に接する場所で液面と固体面とのなす角をいう^[10]。ここでは、接触角計測の原理と計測方法について述べる。

① 原理^[11]

一般に固体の表面自由エネルギーを γ_S 、液体の表面自由エネルギーを γ_L 、固体/液体界面の表面自由エネルギーを γ_{SL} とし、液体と固体の接触角を θ とすると、図 4-4 のように表すことができる。図 4-4 の関係を数式化すると、

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (4.1)$$

が成り立つ。

固体表面から液体を引き離すのに必要な熱力学的接着仕事 W は、

$$W = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4.2)$$

のような関係が成り立つので、式 (4.1)、(4.2) から

$$W = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) \quad (4.3)$$

すなわち、接触角 θ が小さいほど接着仕事が大い、つまり接着力が大きくなることとなり、親水性が高いことがわかる。

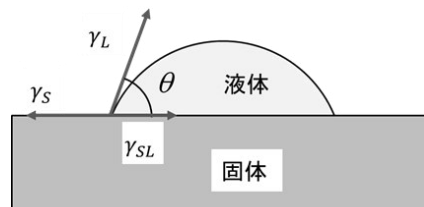


図 4-4 表面自由エネルギー

② 計測方法

接触角には着適した液滴がほぼ静止した状態の静的接触角と、固体表面を傾斜させて液滴を滑らせたときの動的接触角がある。本研究では、もっとも一般的で簡便な静的接触角 $\theta/2$ 法 (A half-angle Method) を用いて接触角計測を行った。 $\theta/2$ 法は液滴の形状が真円の一部であると仮定した場合に適用される接触角計測の方法である。

液滴の形状が真円の一部である場合、接触角 θ は図 4-5 のように $\angle DAC$ で表される。ここで、液滴の頂点である点 B と、液滴の両端である点 A と点 C を頂点とする三角形 ABC は $BA=BC$ の二等辺三角形になることから、 $\angle \alpha = \angle \gamma$ である。また、線分 AD は円の接線であることから、接弦定理より $\angle \beta = \angle \gamma$ である。このことから、 $\angle \alpha = \angle \beta = \theta/2$ が成り立つ。よって、接触角 θ と、接触半径 r 、着滴高さ h との間には次のような関係が導かれる。

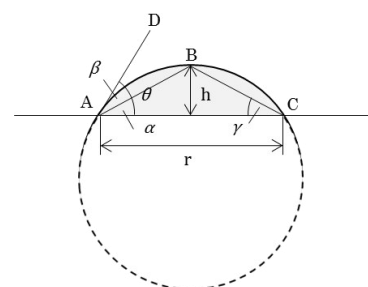


図 4-5 $\theta/2$ 法

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{r}$$

この式から、

$$\theta = 2\arctan\left(\frac{h}{r}\right) \quad (4.5)$$

により接触角を求める。

ただし、この方法は、液滴が真円の一部であることを前提としているため、重力の影響を無視できる液滴量で測定する必要がある^[12]。

本研究での接触角計測の手順を以下に示す。

1. リフトジャッキにスライドガラスを乗せ、その上に接触角を計測する試料を乗せる。
2. 試料上方に 25 μ L マイクロシリンジをセットし、2 μ L の液滴をつくる。
3. リフトジャッキを上方に上げ、試料に液滴を着滴する。
4. 着滴した画像を撮影し、パソコンに取り込む。
5. パソコン上で撮影した液滴の画像を開き、図 4-5 の $2r$ (接触半径の 2 倍) と h の長さを測る。
6. 接触角 θ を式 (4.5) に当てはめて、接触角を算出する。

③ 本研究の計測方法の評価

本研究における接触角計測は、画像撮影、着滴および接触角 θ の算出すべて手動で行った。一般的に接触角計測は接触角計を利用し、コンピュータによって自動的に行われることが多い。そこで、本研究における接触角計測の結果を、接触角計による接触角計測の結果と比較し、その妥当性を評価するため、図 4-6 に示す液滴の接触角について、 $\theta/2$ 法と接触角計による計測を行った。なお、接触角計は龍谷大学が所有するものを用いた。

接触角計による計測では、着滴した液滴の画像を撮影し、着滴した液滴の左右の端点、頂点、それらの中間の点の合計 5 点をプロットすることで、コンピュータが自動で左右の接触角を計算し、表示する仕組みになっている。 $\theta/2$ 法では、接触角計測で用いた画像について、前項②で示した方法で計測を行った。ここでは、接触角計による左右の接触角の平均値と、本研究における計測方法である $\theta/2$ 法の値を比較し、その妥当性を評価した。その結果を表 4-2 に示す。なお、 $\theta/2$ 法では左右それぞれの接触角を計算することは困難であるため、計測した値を平均値の値として示している。表 4-2 より、接触角計が示す接触角の平均値と、 $\theta/2$ 法の接触角の値はほぼ同じであった。このことから、本研究における接触角計測の方法は妥当であると判断できる。

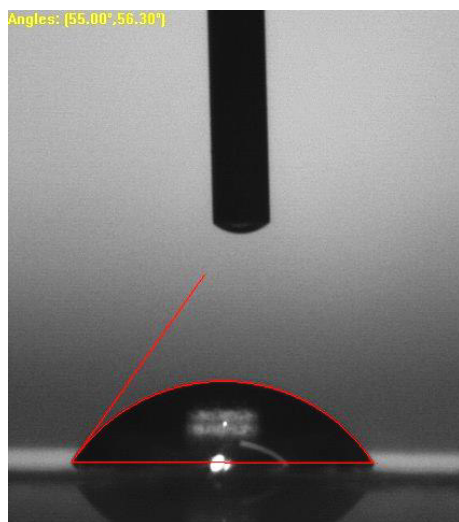


図 4-6 接触角計による接触角計測

表 4-2 計測方法の比較

	左角	右角	平均
接触角計	55.00°	56.30°	55.65°
$\theta/2$ 法	—	—	56.22°

なお、本研究における $\theta/2$ 法の精度を知るため、プラズマ処理を施してから 50～70min の α 部について、任意の点 12 点の接触角を計測し、その平均値とその標準偏差を算出した。その結果、平均値 48.3°，標準偏差 0.529 であった。

4.4.2. X線光電子分光法 (XPS)

単色光を物質に照射すると光電効果により電子が放出される。このときに発生する電子を光電子と呼ぶ。この電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法である。プローブに X 線が用いられるとき、この分光法は X 線光電子分光法 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれる。この現象は次式で表される。

(4.1)

$$E_{\text{kin}}^{\text{v}} = h\nu - E_{\text{b}} - \phi$$

ここで、 $E_{\text{kin}}^{\text{v}}$ は発生した光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は入射した X 線のエネルギー、 E_{b} は放出した電子の試料中における結合（束縛）エネルギー、 ϕ は試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、この場合は

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}}$$

となる。この式から $h\nu$ が一定であれば結合エネルギー E_{b} が求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるから、 E_{kin} を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子の周りの状況環境により、その値は微妙に変化する。この変化量（化学シフトと呼ばれる）を測定することにより、元素の状態分析が可能である^[13]。

本研究では、小型 EBEP 装置で生成されたプラズマにより表面処理した PET フィルムについて接触角計測により親水性の評価を行った後、XPS により試料表面の元素組成比や化学結合状態の解析を行うことで、親水化に寄与する官能基を同定する。PET は C, O, H の 3 種類の元素で構成されている合成高分子であるが、このうち H は感度の低さから XPS において結合状態を観測することができない。したがって、XPS による試料表面の元素の結合状態の解析は、PET 固有の C と O、そしてプラズマ照射により導入されると推測される N について行った。

本研究で解析するために用いた XPS 装置は、龍谷大学が所有するものを用いた。この XPS 装置を用いて小型 EBEP 装置でプラズマ照射された PET フィルムの表面を解析し、その元素組成比および結合状態を分析した。

4.5. 実験結果および考察

4.5.1. 接触角計測による結果

PET フィルム表面の親水性を定量的に評価するため、 $\theta/2$ 法を用いて接触角計測を行った。ここでは、プラズマ照射による親水性向上の評価および親水化に最適な処理雰囲気を調べるため「(i) 未処理 PET フィルムとプラズマ処理 PET フィルムの接触角比較」、「(ii) N_2 、 H_2 混合比率の比較とその経時変化」について計測を行った。なお、すべての計測結果は 4 つのサンプルの平均値であり、エラーバーはその標準偏差を示す。

(i) 未処理 PET フィルムとプラズマ処理 PET フィルムの接触角比較

表 4-1 に示す実験条件でプラズマ処理を施した PET 試料の接触角の値の分布を図 4-7 に示す。プラズマに曝されている A～D の領域（図 4-1 参照）の接触角は 41° 程度でほぼ一様であることが明らかになった。一方、プラズマに曝されていない E～H の領域（図 4-1 参照）では、境界付近の E 領域を除く F～H までの領域の接触角が 37° 程度でほぼ一様であることが明らかになった。この傾向は、 N_2 、 H_2 の混合比率を調節した場合にも観察されたため、ここでは便宜上 A～D の領域を α 部、F～H の領域を β 部と定義する。

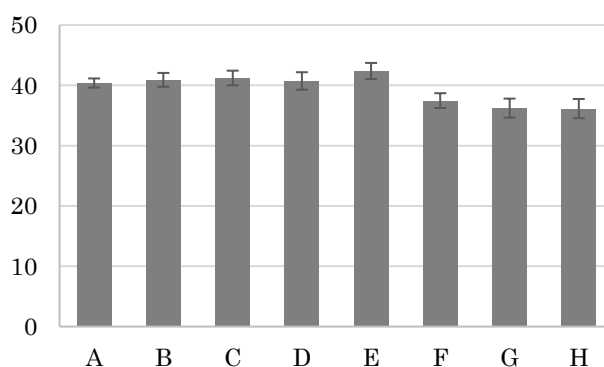


図 4-7 接触角の値の分布

図 4-8 は、未処理の PET フィルムと表 4-1 の条件でプラズマ処理を施した PET フィルムの α 部と β 部の接触角を示している（導入ガスは窒素のみ）。未処理の PET フィルムの接触角は 80.5° であったが、プラズマを照射することにより、 α 部の接触角は 40.8° 、 β 部の接触角は 36.6° と試料表面が親水化された。このことから、小型 EBEP 装置により生成されたプラズマによって、PET フィルムが親水化されることがわかる。さらに、プラズマに曝されていない β 部の方が親水化されていることが明らかになった。この結果から、PET の親水化に寄与するのは、イオンではなくラジカル等の中性の活性種であることが示

唆される。なお、プラズマ処理を行った試料は、処理後 30 分経過したものである。また、1 サンプルについて A～D の接触角の平均値を α 部の接触角、F～H の接触角の平均値を β 部の接触角とする。

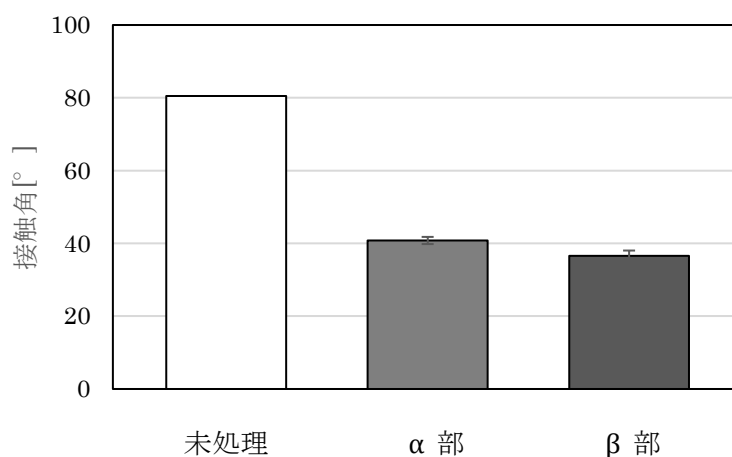


図 4-8 未処理 PET フィルムとプラズマ処理 PET フィルムの接触角比較

(ii) $N_2 \cdot H_2$ 混合比率比較とその経時変化

α 部における窒素と水素の混合比率ごとの接触角を図 4-9 に示す。この実験では、窒素と水素を混合してプラズマ生成領域に導入しているが、横軸の百分率は導入ガスに含まれる水素の割合を表し、その下はプラズマ処理後の経過時間を表すこととする。図 4-9 より窒素と水素の混合比率による α 部の親水性の向上には閾値があり、その条件はおおよそ $N_2 : H_2 = 80\% : 20\%$ であることが明らかになった。そのときの接触角は 15° 程度であり、非常に親水化されていることがわかる。図 4-10 は、プラズマ処理後 30 分経過したときの、 N_2 、 H_2 混合比率ごとの α 部の液滴の様子を表している。図 4-10 から、「 $N_2 : H_2 = 80\% : 20\%$ 」の割合の時、明らかに親水性が向上していることがわかる。

また、 β 部における窒素と水素の混合比率ごとの接触角を図 4-11 に示す。ここも同様に、横軸の百分率は導入ガスに含まれる水素の割合を表し、その下はプラズマ処理後の経過時間を表している。この実験から、 β 部においては、水素と窒素の混合比率が「 $N_2 : H_2 = 50\% : 50\%$ 」のとき、わずかに親水性がよくなる傾向が見られるが、 α 部と比較するとそれほど大きな差ではない。この結果から、プラズマに曝されていない領域では、ある一定量の窒素あるいは水素のラジカルにより親水化されることが考えられる。

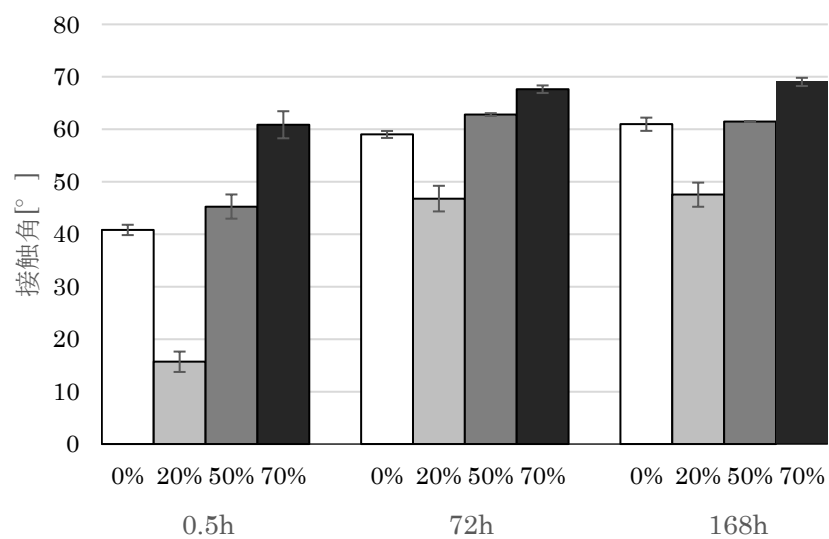


図 4-9 混合比率ごとの接触角（α 部）

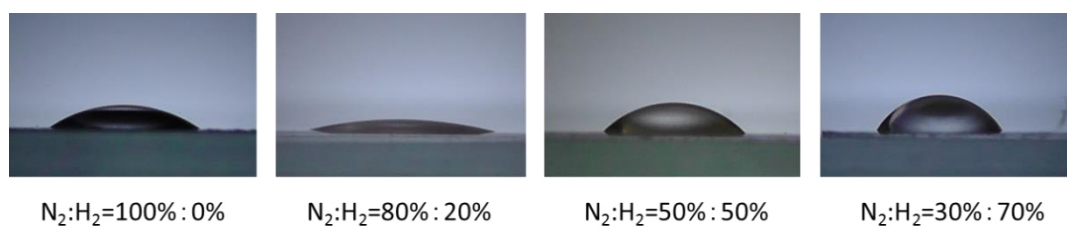


図 4-10 30 分後の接触角の様子（α 部）

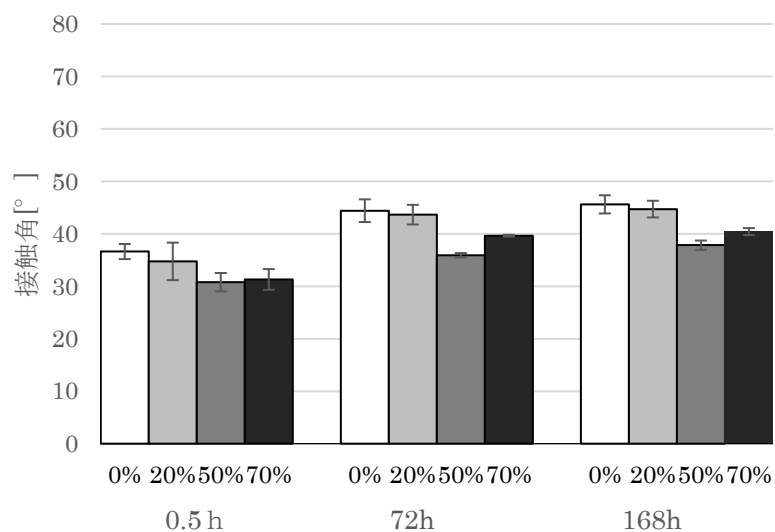


図 4-11 混合比率ごとの接触角（β 部）

また、処理後の親水性維持の度合いを調べるため、プラズマ処理後の経過時間 0.5, 72, 168 時間において接触角計測を行い、親水性の経時変化を調べた。図 4-12 に α 部における窒素と水素の混合比率ごとの接触角の経時変化を示す。図 4-12 からわかるように、時間経過とともに親水性が失われており、その程度は、処理直後もっとも親水性が高い「 $N_2:H_2=80\%:20\%$ 」の雰囲気下でプラズマ処理された試料が極めて顕著であった（ $15.7^\circ \rightarrow 47.5^\circ$ ）。一方、図 4-13 より β 部は処理後 168 時間が経過しても、疎水性の回復は 10° 程度であり、 α 部に比べて親水性が維持されていると言える。 α 部は、プラズマ中に曝されている影響で PET の鎖が切断され、表面エネルギーが増大し、分子鎖のバルクへの潜り込みが起こりやすくなったと考えられる。一方、 β 部は支持台の中に挿入されているため、イオンや電子等の荷電粒子をトラップし、電氣的に中性な活性種であるラジカルの作用のみを受けることになる。それにより、 β 部はイオンの衝撃による高分子鎖の切断を回避することができ、ラジカルによるソフトな親水化処理が可能になり、親水性の向上および疎水性回復の抑制が実現できたと考えられる。

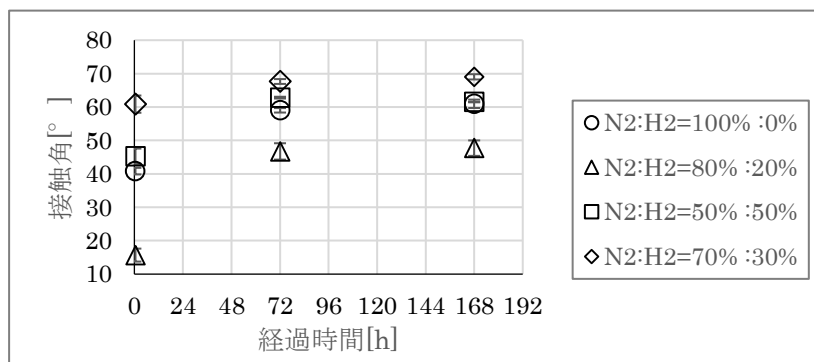


図 4-12 混合比率ごとの接触角の経時変化（ α 部）

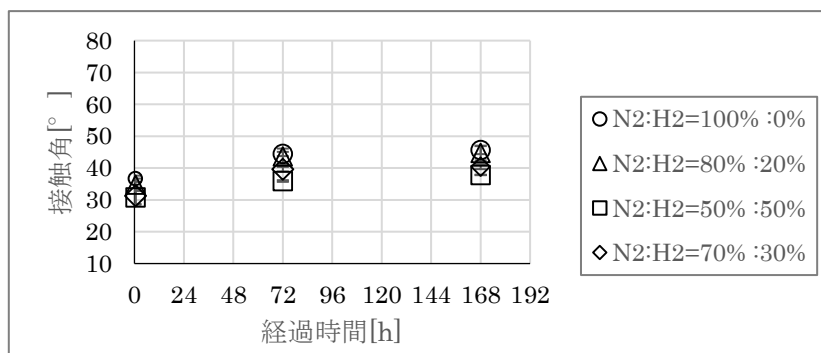


図 4-13 混合比率ごとの接触角の経時変化（ β 部）

4.5.2. XPS による解析結果接触角計測による結果

前項では、小型 EBEP 装置における PET フィルムのプラズマ処理による親水性の評価を接触角計測により行った。その結果、プラズマ中に試料をおくことによって、表面の親水性が向上することが示された。さらに、窒素プラズマ処理の場合、直接曝されていないβ部の方が曝されているα部より親水性が高く、親水性の維持にも優れていることも明らかになった。また、プラズマ生成領域に窒素と水素を 80%：20%で混合して導入することによって、α部の親水性がより向上することが明らかになった。しかし、疎水性の回復が著しく、168h で 30° 以上接触角が増加した。それに対し、β部では混合比率が PET フィルム表面に与える影響はそれほど大きくなく、疎水性の回復も 168h で 10° 程度であることが明らかになった。そこで、プラズマ処理による親水性の向上、および時間経過による疎水性の回復に関係する官能基を同定するため、XPS による表面の化学結合状態を解析した。なお、プラズマ処理は $N_2:H_2=80\%:20\%$ で行っており、XPS 分析では計測に MgKα(100W)の単色光源を用いた。

表 4-3 に未処理の PET フィルムと、プラズマ処理当日および約 1 週間後 (180h 後) の PET フィルムの表面に存在する C, N, O の比率を示す。プラズマ処理を行った PET フィルムは、α部とβ部に分けて評価を行った。なお、ここではプラズマ処理による親水性の向上および時間経過による疎水性の回復の変化を探るため、プラズマ生成領域には、窒素と水素が 80%：20%になるようにガスを導入してプラズマ処理を行った。XPS 分析の対象となる PET フィルムは本学の小型 EBEP 装置を用いて処理を行い、その後龍谷大学瀬田キャンパスの XPS 装置にて計測を行うため、移動時間、XPS 装置の立ち上げに要する時間等も含め 4 時間程度要する。さらに、1 サンプル当たり 30 分程度の時間を要するため、当日処理ではあるが 4～5h 程度時間が経過していることを考慮して評価を行う。

表 4-3 から、プラズマ処理によって、未処理の PET フィルムでは見られなかった N の発現が見られ、C に対する O の割合が減少していることから、プラズマ処理によって、PET フィルム表面の化学結合状態が変化していることがわかる。また、その度合いは処理当日の PET フィルムにおいてα部の方がβ部に比べて大きいことがわかる。また、時間経過によって、N の濃度が低下し、O が増加していることがわかる。

表 4-3 PET フィルムの C, N, O の比率および C に対する N, O の割合

試料 \ 元素 (強度比)	C	N (N/C)	O (O/C)
未処理 PET	71.56%	— —	28.44% (0.3975)
混合プラズマ処理 PET の α 部 (当日処理)	70.04%	12.33% (0.1760)	17.63% (0.2517)
混合プラズマ処理 PET の β 部 (当日処理)	69.73%	7.80% (0.1119)	22.47% (0.3222)
混合プラズマ処理 PET の α 部 (処理後 1 週間経過)	70.71%	6.26% (0.0885)	23.04% (0.3258)
混合プラズマ処理 PET の β 部 (処理後 1 週間経過)	69.09%	6.27% (0.0908)	24.65% (0.3568)

さらに、試料表面の親水性について、① プラズマ照射の影響、② α 部と β 部の比較、③ 時間経過の影響の 3 つについて、XPS スペクトルの比較により、試料表面の化学結合状態を解析した。

① プラズマ照射の影響

はじめに未処理の PET フィルムのナロースペクトルを図 4-14 (a) (b) に示す。ここで (a) は C1s スペクトル、(b) は O1s スペクトルを示している。図 4-14 より、未処理の PET フィルムは C-C、C-H を主体とし、C-O、O=C-O の官能基を持つことがわかる。

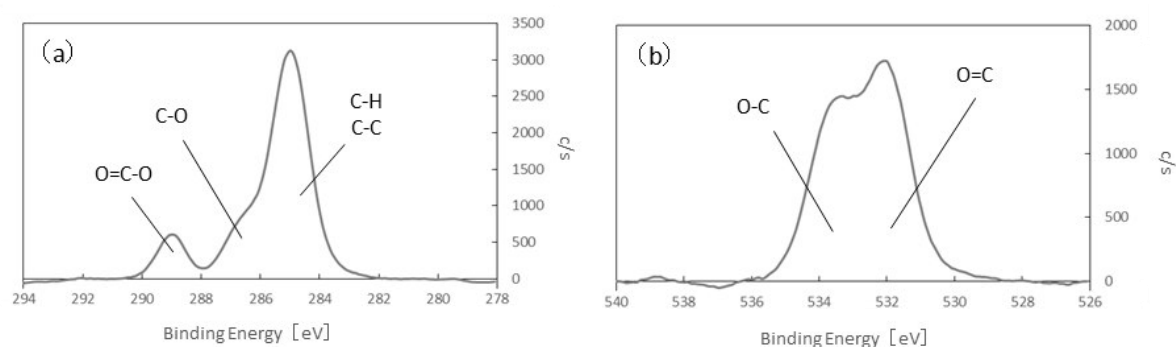
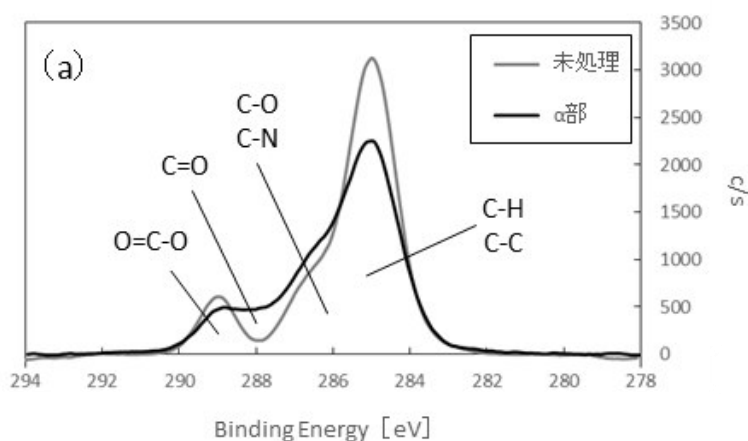


図 4-14 未処理の PET フィルムのナロースキャン分析

(a) C1s スペクトル (b) O1s スペクトル

このスペクトルと、プラズマ処理を行った PET フィルムのスペクトルを比較し、親水性が向上した要因を探る。そこで、未処理の PET フィルムとプラズマ処理を行った PET フィルムの α 部のナローズペクトルを重ね合わせて評価を行った。その結果を図 4-15 の (a) (b) に示す。ここで (a) は C1s スペクトル、(b) は O1s スペクトルを示している。図 4-15 (a) より、プラズマ処理を行うことによって、C-H、O=C-O が減少し、新たに C=O のピークが現れていることがわかる。また、図 4-15 (b) より、O-C 結合が大きく減少していることがわかる。この O-C 結合の減少を考慮して、再度図 4-15 (a) を分析すると、新たに C-N 結合が形成されていることが推測できる。そこで、プラズマ処理を行った PET フィルムの α 部について、図 4-16 に示すように N1s スペクトルに着目すると、N-H、N-C 結合が形成されていることが確認できる。なお、結合エネルギーが 400eV の位置にピークが存在しており、それがどのような結合であるか断定できていないが、本研究においてこのピークを持つ結合が大きく影響しないことから、ここでは言及しない。

以上のことから、プラズマ処理による親水性の向上は、PET フィルム表面に極性の大きい C=O、C-N、N-H 等の結合をもつ官能基が形成された結果であるといえる。さらに、詳しく見ると C-O の減少と C=O の形成から、プラズマ照射により PET フィルムのエステル結合が切断されたことが推測できる。また、C-H の減少と C-N、N-H の形成から、プラズマ中のラジカルにより PET の炭素鎖から水素が引き抜かれることで形成された活性サイト、あるいはプラズマによって切断された高分子鎖の末端に、アミノ基 (-NH₂) 等の窒素官能基が導入されていることが推測できる。



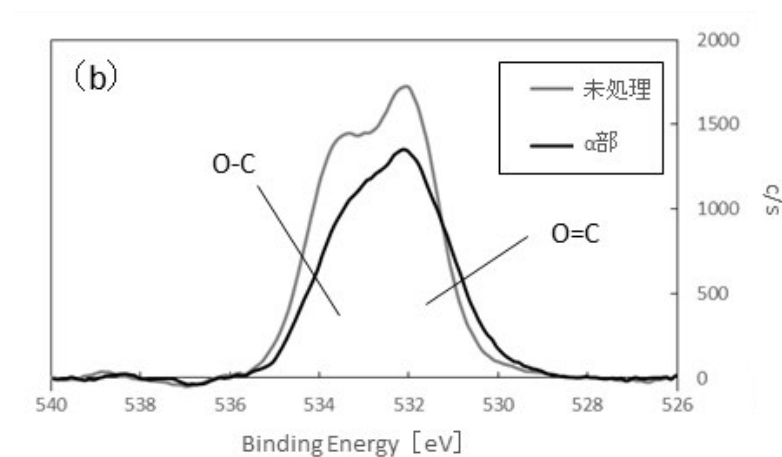


図 4-15 未処理 PET とプラズマ処理 PET のナロースキャン分析

(a) C1s スペクトル (b) O1s スペクトル

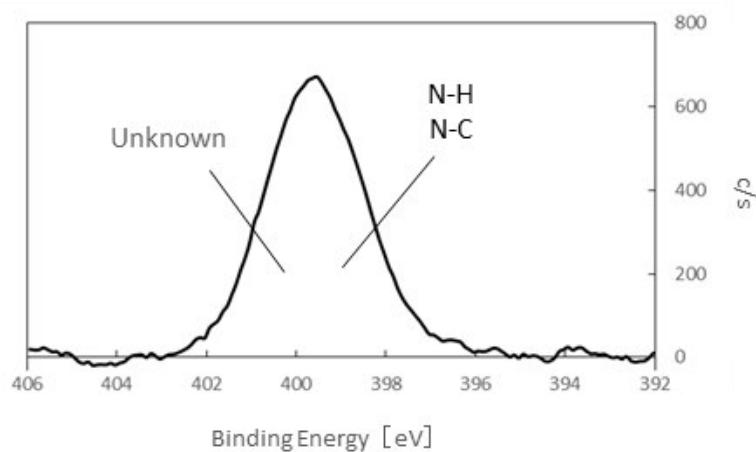


図 4-16 α 部の N1s ナロースペクトル

② α 部と β 部の比較

前項の接触角計測の結果から、 N_2 と H_2 の混合比率を 80%、20% としてプラズマ処理を行った場合、処理直後は α 部の方が β 部に比べて親水性が向上していた。その要因を α 部と β 部の表面状態の違いから考察するため、それぞれの C1s、O1s、N1s の各スペクトルを解析し、化学結合状態の比較を行った。ここで、C1s スペクトルについては、検知されるピークが多いため、ピーク分離を行った。その結果を図 4-17 の (a) (b) に示す。ここで (a) は α 部、(b) は β 部を示している。図 4-17 より、スペクトルの形はよく似ているが、親水性の高い C=O 結合のピークは、β 部より α 部の方が大きいことがわかる。また、図 4-18

の N1s スペクトルの重ね描きより、 α 部、 β 部ともに N-H、N-C が構成されていることが確認できるが、そのピークは β 部より α 部の方が大きいことがわかる。一方、図 4-19 に示す O1s スペクトルの重ね描きより、 α 部、 β 部ともに O-C、O=C 結合が主体であることに変わりないが、 α 部に比べて β 部の方がどちらもピークが大きいことがわかる。ただし、 β 部の O=C 結合は、図 4-17 (b) から C=O より O=C-O の結合に関与する割合の方が高いことがわかる。これらの結果から、 α 部と β 部で結合種に大きな違いは見られなかったが、C=O、N-H、N-C の形成が顕著であったことが、 α 部の方が β 部より親水性が向上した要因であると考察する。

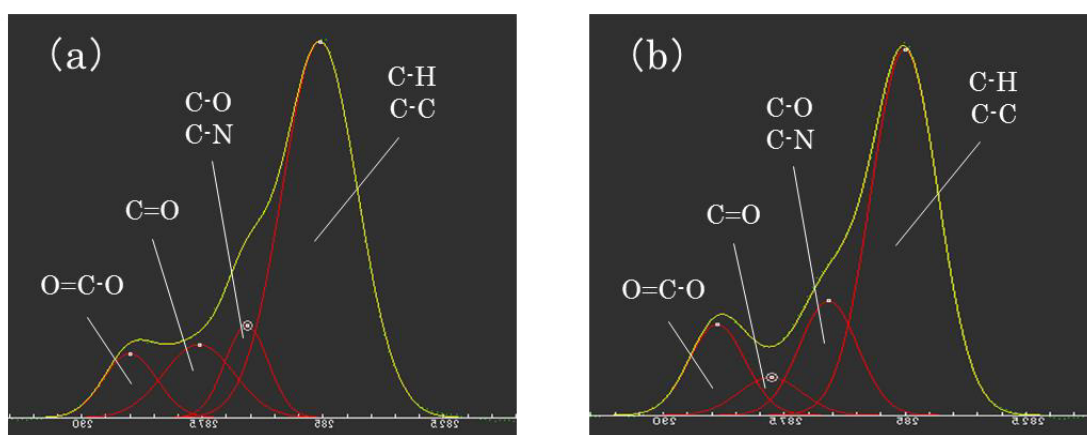


図 4-17 C1s スペクトルのピーク分離 (a) α 部 (b) β 部

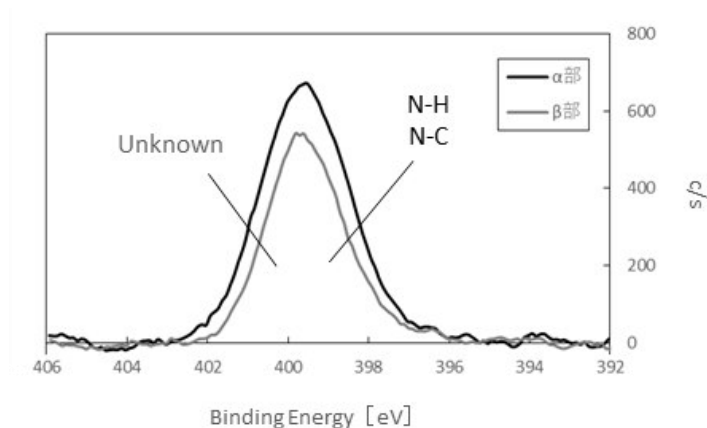


図 4-18 処理した PET フィルムの N1s スペクトルの重ね描き

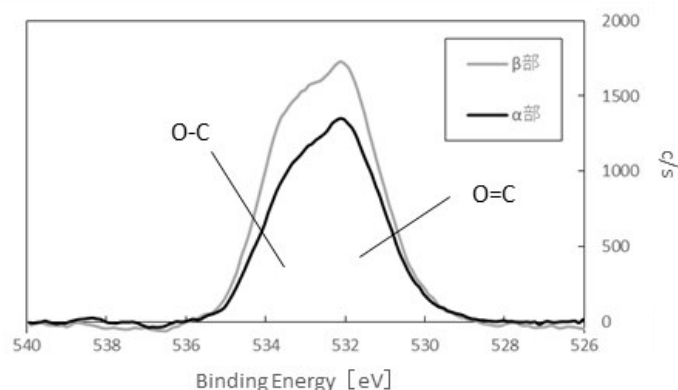


図 4-19 処理した PET フィルムの O1s スペクトルの重ね描き

④ 時間経過の影響

前項の接触角計測の結果から、プラズマ処理により PET フィルムの表面の親水性は向上するが、親水性は時間経過とともに失われることが明らかになった。そして、その程度は α 部の方が大きいことがわかった。ここでは、 α 部と β 部それぞれについて、時間経過による疎水性の回復と表面状態の変化との関連を明らかにするため、それぞれの C1s、O1s、N1s の各スペクトルを解析し、化学結合状態の比較を行った。図 4-20 に、C1s ((a) (b) (c) (d))、N1s ((e) (f))、O1s ((g) (h)) スペクトルの経時比較を示す。なお、C1s はピークが多いことから、ピーク分離を行った図により比較を行った。ここで、(a) は当日処理の α 部、(b) は処理後 1 週間経過の α 部、(c) は当日処理の β 部、(d) は処理後 1 週間経過の β 部の C1s スペクトルを示している。また、N1s、O1s スペクトルについてはグラフの重ね描きによって時間経過の比較を行った。ここで (e) (g) は α 部、(f) (h) は β 部である。

図 4-20 (a) (b) より、 α 部では、時間経過により C=O が著しく減少している一方で、(c) (d) より、 β 部の C1s スペクトルに大きな変化はなかった。また、図 4-20 (e) (f) から、時間経過により N-H、N-C の減少が見られるが、減少の度合いは β 部に比べて α 部の方が顕著であった。さらに、図 4-20 (g) (h) では、時間経過により、C-O の増加が見られるが、これも α 部の方が β 部に比べて変化が大きかった。

これらの結果から、 α 部の時間経過による疎水性回復の原因は、C=O、N-H、N-C が減少し、C-O、O=C-O が増加していることから、親水基である NH_2 のフィルム表面からの脱離、あるいはプラズマ照射で切断された高分子鎖のバルクへの潜り込みが起きていることが推測できる。

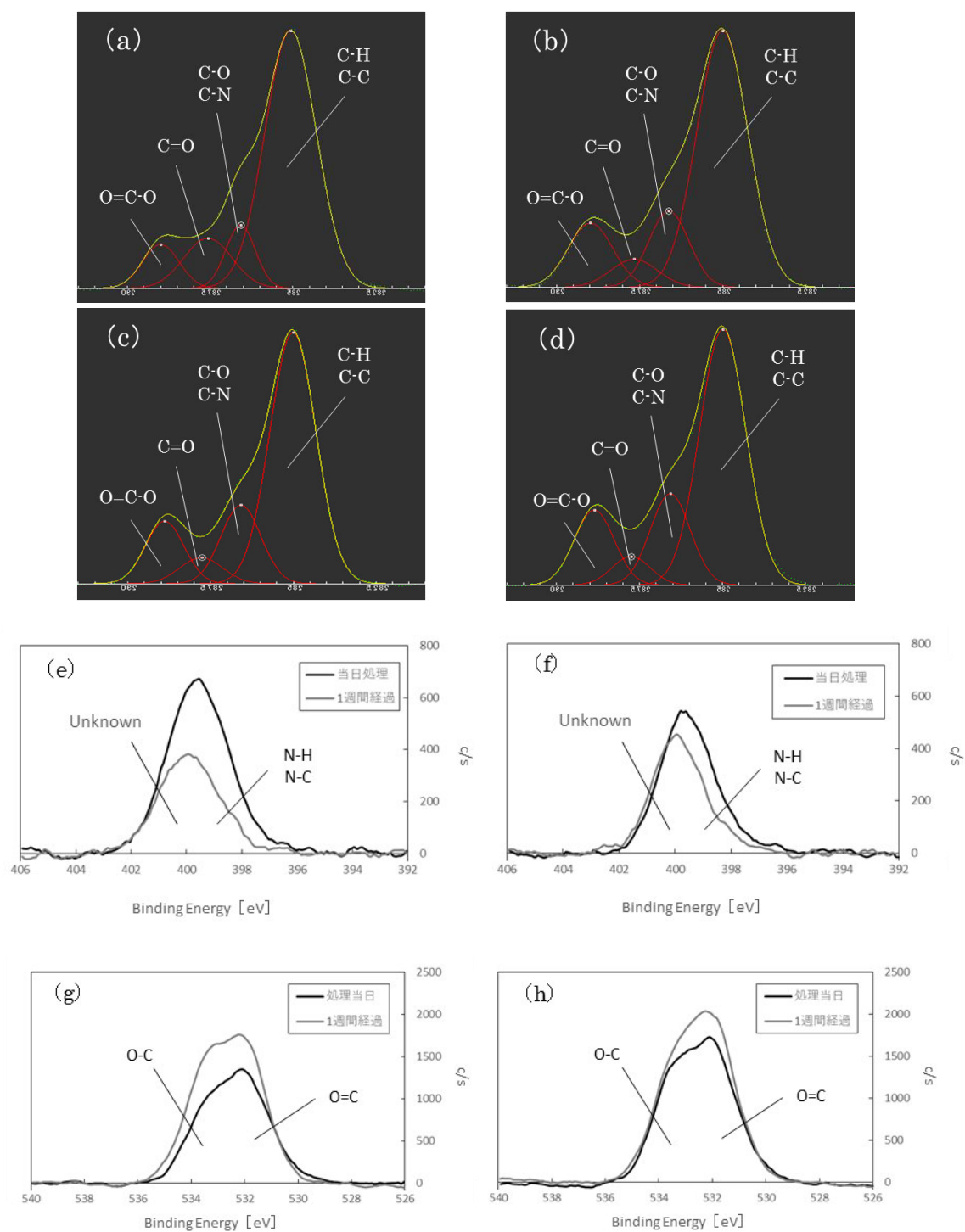


図 4-20 α 部、 β 部の経時比較

- (a) 当日処理 α 部の C1s スペクトル、(b) 処理後 1 週間経過の α 部の C1s スペクトル、
 (c) 当日処理 β 部の C1s スペクトル、(d) 処理後 1 週間経過の β 部の C1s スペクトル、
 (e) α 部の N1s スペクトル、(f) β 部の N1s スペクトル
 (g) α 部の O1s スペクトル、(h) β 部の O1s スペクトル

4.6. まとめ

本章では、小型 EBEP 装置を用いた PET フィルムのプラズマ処理を行い、親水性の向上および時間経過による疎水性回復を抑制する条件および要因を探ることを目的とした。処理の対象となる PET フィルムは、フィルムの下半分をテフロン製の支持台に挿入し、プラズマに曝されている領域 (α 部) と曝されていない領域 (β 部) をつくることによって、プラズマ照射の有無による親水性の評価を行った。また、導入ガスは窒素と水素を混合ガスで処理を行い、その比率を変えながら実験を行った。親水性の評価については、「接触角計測」により定量的に親水性を評価し、「XPS 分析」により試料表面の元素組成比および化学結合状態の分析を行った。

PET フィルムのプラズマ処理において、 α 部では窒素と水素の混合比率に最適値があり、窒素と水素をおよそ 80% : 20% の比率で導入することにより、親水性が著しく向上することが明らかになった。一方、 β 部では、窒素と水素の混合比率が 50% : 50% でもっとも親水化される結果が示されたが、混合比率が α 部ほど大きく親水化に影響することはないことがわかった。また、接触角の経時変化の観測から、 α 部に比べて β 部の方が、親水性が維持されていることが明らかになった。このことから、イオンや電子の荷電粒子が疎水性回復に影響しており、それらをトラップし、ラジカルのみを作用させることで親水性が維持されることが考えられる。

また、XPS による分析で、プラズマ処理により α 部、 β 部ともに C=O、C-N、N-H が新たに形成されていた。特に α 部では C-O の減少と C=O の形成が顕著であったことから、PET がもつ O=C-O 基の結合がプラズマにより切断されていることが示唆される。また、C-H の減少と C-N、N-H の形成から、PET の炭素鎖の一部で水素が引き抜かれ、そこにアミノ基 ($-NH_2$) 等の窒素官能基が導入されたことが親水性の向上に関連することが示唆された。また、XPS スペクトルの経時変化を分析すると、 α 部において C=O、N-H、N-C が減少していることから、親水基である NH_2 のフィルム表面からの脱離、あるいはプラズマ照射で切断された高分子鎖のバルクへの潜り込みが起きていることが考えられる。

第5章 結言

本研究では、小型 EBEP 装置による PET フィルムの親水化処理を行い、親水性の向上、維持のプロセスに関する実験を行った。実験では、PET フィルムの表面にアミノ基 ($-NH_2$) が導入されることによる親水化を目指し、プラズマ生成領域には窒素と水素を混合した。そして、その比率を変えながら実験を行い、親水化に最適な条件を調べることを目的とした。

そのために、はじめに小型 EBEP 装置の特性について明らかにした後、プローブ法を用いて、導入ガスの混合比率を変えながら、生成されたプラズマの電子温度、電子密度の空間分布を調べた。その結果、電子温度は、ガスの混合比率を変えても $0.7\sim 1\text{eV}$ でチャンバ一の径方向にほぼ一様に分布していることがわかった。一方、電子密度は $r=0\sim 90\text{mm}$ の範囲ではほぼ一様に分布しており、それより遠ざかるにしたがって小さくなることがわかった。また、窒素に水素を混合することによって、電子密度は小さくなるが、チャンバ一端に近づくにつれて、その差は小さくなることがわかった。

続いて、親水性の向上および時間経過による疎水性回復を抑制する条件および要因を探ることを目的として、小型 EBEP 装置を用いた PET フィルムのプラズマ処理を行った。処理の対象となる PET フィルムは、フィルムの下半分をテフロン製の支持台に挿入し、プラズマに曝されている領域 (α 部) と曝されていない領域 (β 部) をつくることによって、プラズマ照射の有無による親水性の評価を行った。また、導入ガスは窒素と水素を混合ガスで処理を行い、その比率を変えながら実験を行った。

PET フィルムのプラズマ処理において、 α 部では窒素と水素の混合比率に最適値があり、窒素と水素をおよそ $80\% : 20\%$ の比率で導入することにより、親水性が著しく向上することが明らかになった。一方、 β 部では、窒素と水素の混合比率が $50\% : 50\%$ でもっとも親水化される結果が示されたが、混合比率が α 部ほど大きく親水化に影響することはないことがわかった。また、接触角の経時変化の観測から、 α 部に比べて β 部の方が、親水性が維持されていることが明らかになった。このことから、イオンや電子の荷電粒子が疎水性回復に影響しており、それらをトラップし、ラジカルのみを作用させることで親水性が維持されることが考えられる。

また、XPS による分析で、プラズマ処理により α 部、 β 部ともに $C=O$ 、 $C-N$ 、 $N-H$ が新たに形成されていた。特に α 部では $C-O$ の減少と $C=O$ の形成が顕著であったことから、PET がもつ $O=C-O$ 基の結合がプラズマにより切断されていることが示唆される。また、

C-H の減少と C-N、N-H の形成から、PET の炭素鎖の一部で水素が引き抜かれ、そこにアミノ基（-NH₂）等の窒素官能基が導入されたことが親水性の向上に関連することが示唆された。また、XPS スペクトルの経時変化を分析すると、 α 部において C=O、N-H、N-C が減少していることから、親水基である NH₂ のフィルム表面からの脱離、あるいはプラズマ照射で切断された高分子鎖のバルクへの潜り込みが起きていることが考えられる。

今後の課題としては、小型 EBEP 装置のメンテナンスを行い、ガス圧や電子ビーム電流、試料の処理位置などを変えて、適切な処理条件を調べる必要がある。また、疎水性回復の要因は、XPS のスペクトルから推測できるが、親水性が維持されている場合、スペクトルの変化が大きくないため、断定することが難しい。したがって、親水性の維持のメカニズムに関する研究を進める必要がある。

参考文献

- [1] 稲垣訓宏著 (2007) 『高分子の表面改質・解析の新展開』小川俊夫監修, シーエムシー出版.
- [2] 水町浩 (2000) 『表面処理技術ハンドブック』エヌ・ティー・エス.
- [3] B. K. Kim , K. S. Kim, C. E. Park and C. M. Ryu , J. Adhesion Sci. Technol, 16, 509(2002)
- [4] Y. Ichikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, and K. Takayanagi (1986) 『Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Nitrogen Molecules 』 J. Chem. Ref. Data 15, 985
- [5] 早川雅浩 (2008) 『電子ビーム励起プラズマ源のプラズマプロセスへの応用に関する実験的研究』京都教育大学大学院教育学研究科修士論文.
- [6] 市來龍大, 原民夫 (2011) 『電子ビーム励起プラズマ源 (EBEP 源)』プラズマ・核融合学会誌, Vol. 87, No. 10, 682
- [7] M. Hamagaki and T. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 4369-4372
- [8] 堤井信力 (1986) 『プラズマ基礎工学』内田老鶴圃
- [9] 長田義人編著 (1994) 『低温プラズマ材料化学』産業図書.
- [10] 長倉三郎ら編 (1998) 『理化学辞典』岩波書店
- [11] 岩森暁 (2005) 『高分子表面加工学』技報堂出版.
- [12] 福山紅陽 (2009) 『撥水性の評価法』表面技術 Vol. 60, No. 1, 21
- [13] 日本表面科学会編 (1998) 『X線光電子分光法』丸善出版.

謝辞

本研究を進めるにあたり，実験の補助，アドバイス等をくださった大学院生の田上智之さん，青木海仁さん，伊豆蔵功己さん，齋藤孝さん，角野善秀さん，山口諒さん，研究生の松谷佳樹さん，学部生の真田敦志さん，田中克典さん，惠幸菜さん，吉田拓斗さんには深く感謝します。また，表面解析を行うにあたり，XPS 装置を快くお貸しいただき，使用方法ならびに，表面科学に関するご助言等を賜りました龍谷大学の藤原学教授および研究室の学生の方々に心から感謝の意を表します。そして最後に，本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，終始丁寧なご助言，ご指導を賜りました谷口和成准教授に感謝の意を表します。