

プラズマによるプラスチックの表面改質

Plastic Surface Modification by Using Microwave Plasma Irradiation

義久 久美子 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
吉村 昭彦 技術開発本部総合開発センター機械技術開発部
柴森 康裕 技術開発本部知的財産部
測上 健児 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部 主査 Ph. D.
久保田 伸彦 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部 部長 博士(工学)

疎水性であるプラスチックは、表面を親水化処理し印刷性や接着性を付与されている。しかし従来の方法では、プラスチック表面の親水性が時間経過とともに失われるという問題があるため、親水性劣化防止が望まれている。本稿では、当社が保有するマイクロ波プラズマ技術を活用したプラスチックの表面改質を検討し、アルゴンプラズマおよびアルゴン/酸素混合ガスプラズマから成る2段階処理を考案、長期に親水性の保持が可能な表面処理プロセス技術を確立した結果について述べる。

Plastics that have a hydrophobic surface are generally given printable or adhesive properties through the modification of their surfaces to be hydrophilic. However, the general method used to modify plastic surfaces cannot maintain its hydrophilic properties for long periods of time. Therefore, we studied the modification process of plastic samples by using microwave plasma irradiation to achieve a long-lasting hydrophilic surface. We optimized the conditions of the plasma treatment and developed a process consisting of a two-step treatment using argon plasma and argon/oxygen plasma. It was established that the two-step plasma processing technology gave plastic surfaces hydrophilicity lasting 80 days.

1. 緒言

プラスチックは軽くて強く、透明性があり着色も自由に施すことが可能で、電気的絶縁性や断熱性、衛生的にも優れているなどの長所をもつ。プラスチックは、その長所をいかしてさまざまな用途で利用されているが、表面処理を行いプラスチック表面の改質を行うことで、さらに用途を拡大している。プラスチックの表面処理方法としては、①プラズマ照射②化学蒸着③紫外線照射④エッチングなどがある。特に、一般的な手法として知られているコロナ放電によるプラズマ表面処理は、疎水性であるプラスチック表面を親水性へと改質し、印刷性や接着性を見いだすための技術として確立されている。

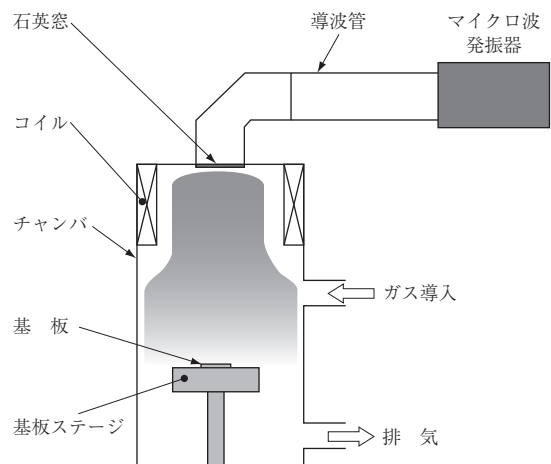
しかし、コロナ放電による処理では、プラスチック表面の親水性が処理後すぐに減少し、時間経過とともに失われる⁽¹⁾という問題があるため、親水性劣化防止が望まれている。プラズマによるプラスチックの表面改質に関する研究は多く実施されている^{(2)~(4)}が、親水性の寿命に関する研究例は少ない。そこで本稿では、長寿命な親水性表面を得るためのプロセス技術の確立を目指し、当社が保有するマイクロ波プラズマ技術を活用したプラスチックの表面

処理を検討した結果について述べる。

2. 試験方法および評価方法

2.1 プラズマ表面処理方法

プラズマ表面処理には、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマ発生装置を用いた。概要を第1図に示す。本装置では、マイクロ波 (2.45 GHz) と磁界によってプラズマを発生させることができる。



第1図 ECR プラズマ発生装置概要

Fig. 1 Schematic view of the electron cyclotron resonance (ECR) plasma generator

表面処理を施すプラスチック基板として、汎用性プラスチックであるポリスチレン基板（厚さ 2 mm）を使用した。エタノール超音波洗浄したポリスチレン基板を真空チャンバ内に設置し、 6.7×10^{-4} Pa まで真空引きした後、ある圧力に到達するまでプラズマ原料ガスを真空チャンバ内に導入し、マイクロ波電力を 350 W に設定してプラズマを発生させ、ポリスチレン基板の表面処理を行った。

2.2 評価方法

プラズマ表面処理を施したポリスチレン基板表面の親水性は、水接触角で評価した。水接触角の測定は、イオン交換水 2 μ l を滴下し、その時の静的接触角を測定した。第 2 図に水接触角と濡れ性を示す。水接触角は濡れ性を表す指標であり、接触角が大きいほど水をはじく疎水性を示し（第 2 図 - (a)）、小さいほど水となじむ親水性を示す（- (b)）。親水性の経時変化は数日ごとに水接触角を測定し評価した。

また、表面処理後のポリスチレン基板表面の化学状態を調べるため、X 線光電子分光分析（XPS 分析）を実施した。

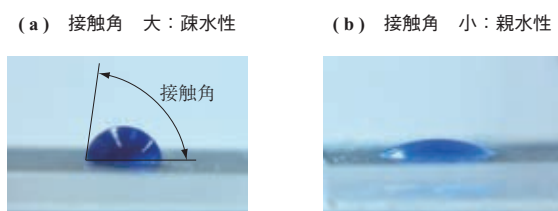
3. プラズマ表面処理プロセスの検討

3.1 原料ガス種と圧力の検討

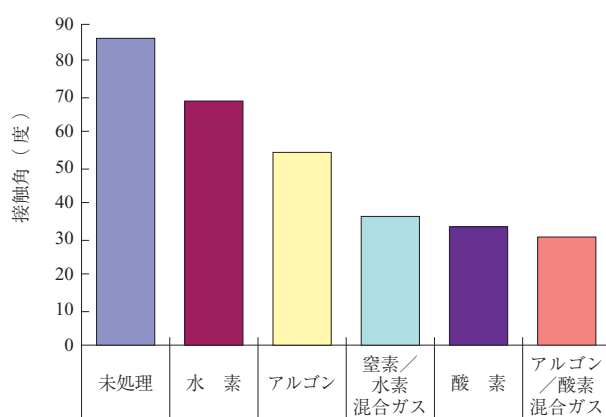
プラズマは原料ガスの種類や圧力によって状態が変化するため、プラズマ表面処理の効果も異なる。ポリスチレン基板の表面を親水性化する最適な処理条件を見つけるため、ガス種および圧力条件について検討した。

原料ガスとして、①水素 ②アルゴン ③窒素/水素混合ガス ④酸素 ⑤アルゴン/酸素混合ガス、を用いてポリスチレン基板にプラズマ表面処理を行い、処理後の水接触角を評価した。第 3 図にガスの種類とプラズマ表面処理後のポリスチレン基板表面の水接触角の関係を示す。原料ガスの種類によって親水性に大きな違いがあり、特に酸素を含む原料ガスによるプラズマ表面処理では親水性効果が高いことが確認できた。

原料ガスに酸素を含むプラズマでは親水性効果が高いこ



第 2 図 水接触角と濡れ性
Fig. 2 Water contact angle and wettability



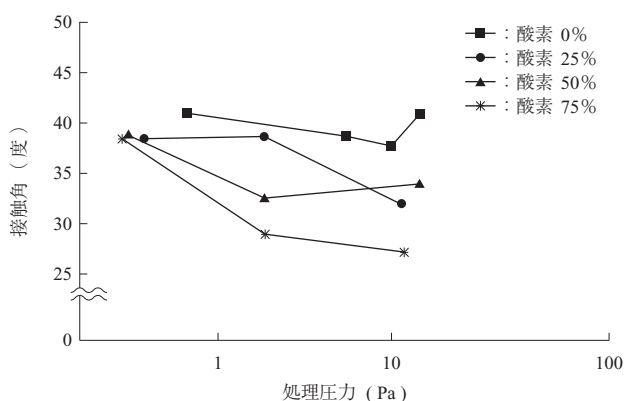
第 3 図 ささまざまなガス種によるプラズマ表面処理後のポリスチレン表面水接触角

Fig. 3 Water contact angle of the polystyrene surface treated with various gases

とから、酸素濃度を変化させてプラズマ表面処理を実施し、酸素濃度の違いによる水接触角を評価した。また、処理プロセスの圧力についても同時に検討した。結果を第 4 図に示す。酸素濃度が高いほど、また処理圧力が高い時ほど親水性効果が向上する傾向が確認できた。特に、酸素濃度 75%、処理圧力約 12 Pa の処理条件では親水性の基準の一つである水接触角 30 度以下⁽⁵⁾を達成した。

3.2 プラズマ表面処理プロセスの最適化

酸素を含む原料ガスでプラズマ表面処理を行うと、ポリスチレンへの親水性化が可能であるが、そのままの処理プロセスでは親水性を長期にわたり維持することができないため、さらなるプラズマ処理条件の最適化を行った。種々の実験を行った結果、前処理と本処理を行う 2 段階処理が親水性維持に効果があることを見いだした。2 段階処理は、最初にチャンバ内圧力 0.4 Pa でアルゴンプラズマによる前処理を行い、続いてチャンバ内圧力 ~13 Pa で



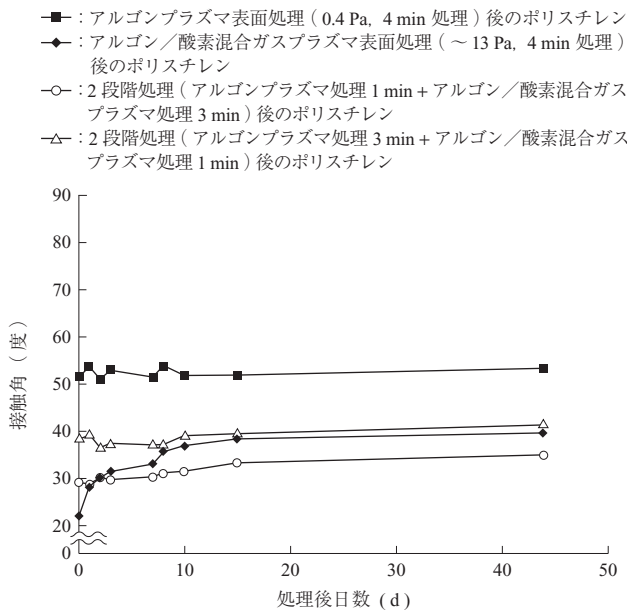
第 4 図 酸素濃度および処理圧力を変化させたときのポリスチレン表面水接触角

Fig. 4 Water contact angle of polystyrene surface, as a function of oxygen content and process pressure of plasma irradiation

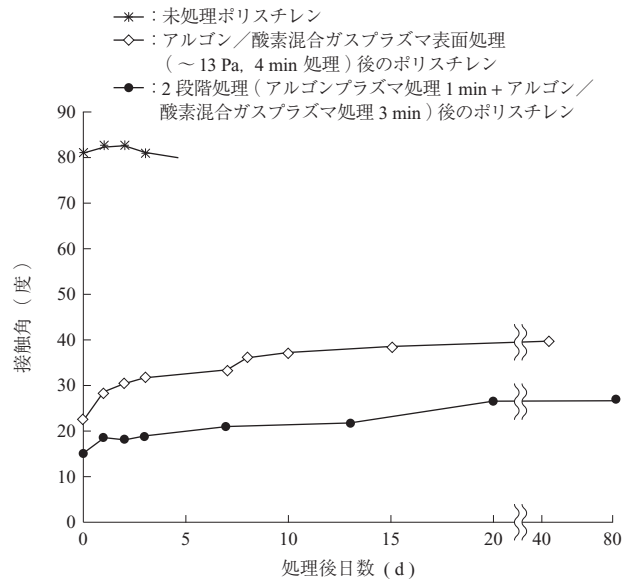
アルゴン/酸素混合ガスプラズマによる本処理を行うものである。

2段階処理の効果を調べるため、ポリスチレン基板に①アルゴンプラズマによる処理(0.4 Pa, 4 min)②アルゴン/酸素混合ガスプラズマ(～13 Pa, 4 min)③2段階処理,の三つのケースを行い,水接触角の経時変化を調べた。結果を第5図に示す。どの表面処理方法においても,処理後のポリスチレン表面の水接触角は減少し,ポリスチレン基板表面が親水性に改質されていた。2段階処理とアルゴン/酸素混合ガスプラズマによる処理では,処理直後の水接触角が40度以下となったが,特に2段階処理では,処理後の日数が経過しても30～40度の接触角を保持しており,親水性効果を維持していた。2段階処理のうち,第1段階目のアルゴンプラズマによる前処理が,ポリスチレン基板表面の親水性保持に良い効果を与えていると考えられる。

最終的に,第6図に示すとおり,処理後80日を経過しても水接触角を30度未満に保ち親水性効果を維持できる2段階プラズマ処理プロセスを確立した。プラズマ表面処理を施していないポリスチレン基板表面は,約80度の水接触角を維持している。これは,時間経過に関わらずポリスチレン基板表面が一定の状態であることが考えられる。アルゴン/酸素混合ガスプラズマ表面処理のみを行ったポリスチレン基板表面では,処理直後の水接触角は30度以下であるが,処理後日数の経過とともに大きくなった。し



第5図 プラズマ表面処理後のポリスチレン表面水接触角の経時変化
Fig. 5 Water contact angle of polystyrene surface, as a function of exposure time after plasma irradiation

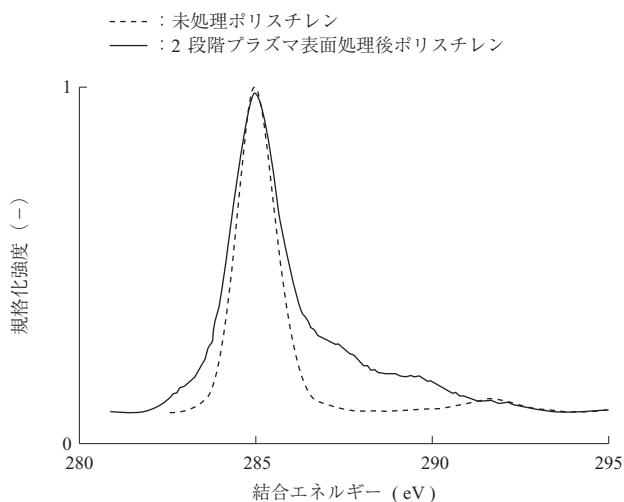


第6図 最適化したプラズマ表面処理後のポリスチレン表面水接触角の経時変化
Fig. 6 Contact angle of polystyrene surface, as a function of exposure time after optimized plasma treatment

かし,最適化された2段階処理を施したポリスチレン基板では,水接触角がわずかながらに大きくなったが,82日間,約27度という低い水接触角を維持した。2段階処理のうち,第1段階目のアルゴンプラズマによる前処理は,チャンバ内圧力が約0.4 Paという低い圧力下で行われている。低圧下におけるプラズマは,チャンバ内全体に拡散されやすく,プラズマ中のイオンは基板表面に対し物理的に作用する。2段階処理で親水性が長期にわたり保持が可能なのは,低圧下におけるアルゴンプラズマの前処理が,ポリスチレン基板における反応サイト(場)を増加させ本処理における酸素ラジカルの反応効率を向上させたため,表面積の増加に影響を与えているためと考えられる。

4. プラズマ表面処理後のポリスチレン表面化学状態

プラズマ表面処理後に親水性が発現するメカニズムを検討するためXPS分析を行い,ポリスチレン基板表面の化学状態を調べた。第7図に未処理と2段階プラズマ表面処理(アルゴンプラズマ処理0.4 Pa, 1 min + アルゴン/酸素混合ガスプラズマ処理～13 Pa, 3 min)後のポリスチレン基板をXPS分析して得られた炭素(C1s)のスペクトルを示す。未処理のスペクトルには,285.0 eVおよび291.5 eVにピークが観測され,それぞれC-CまたはC-Hと $\pi-\pi^*$ (ポリスチレンを構成しているベンゼン環に由来)に帰属される。一方,プラズマ表面処理後のポリスチレン基板では,一般的に酸素を含む官能基に帰属さ

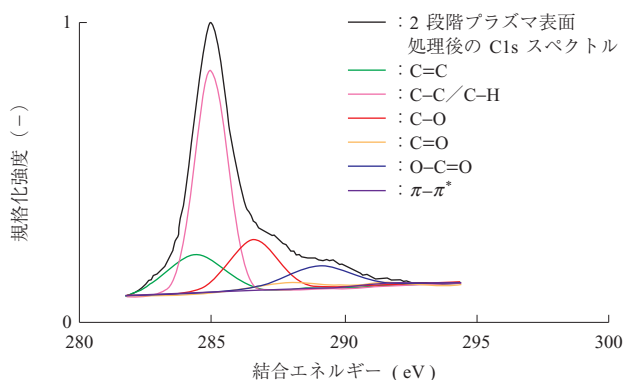


第 7 図 プラズマ表面処理前後のポリスチレン表面 XPS 結果 (C1s)
Fig. 7 C1s XPS spectra of the untreated and treated polystyrene surfaces

れるブロードなピークが、高結合エネルギー側に観測された(6)~(8)。

プラズマ表面処理後のポリスチレン基板表面で観測されたブロードなピークについて詳細検討するため、ピーク分離を行った。結果を第 8 図に示す。ブロードピークは 284.4, 285.0, 286.6, 288.0, 289.1 eV および 291.5 eV の六つのピークに分離でき、それぞれ C=C, C-C/C-H, C-O, C=O, O-C=O および $\pi-\pi^*$ に帰属され C-O, C=O, O-C=O の酸素を含む官能基がポリスチレン基板表面に発現したことが分かった。水接触角測定および XPS 分析結果を合わせると、プラズマ表面処理によってポリスチレン基板表面に付与された酸素を含む官能基 (C-O, C=O, O-C=O) が、ポリスチレン基板の親水性化に寄与していることが確認できた。

一方、時間経過によって親水性化が失われる原因の一つとして、基板表面の官能基の状態変化が関わっていると考えられる。そこで、数日間、ポリスチレン基板表面の官能



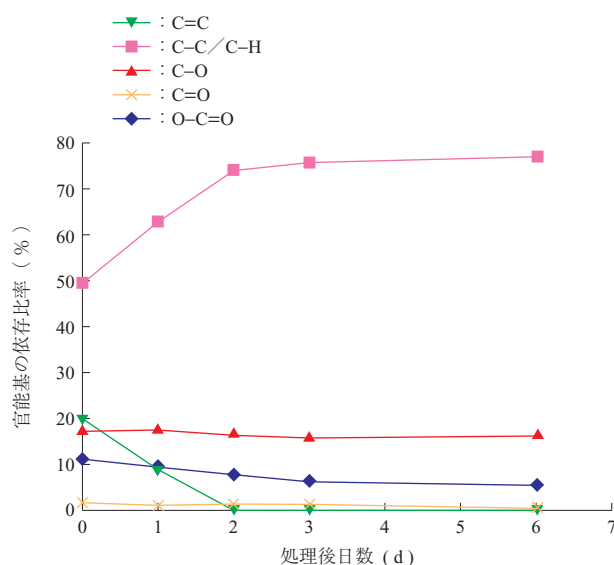
第 8 図 プラズマ表面処理後のポリスチレン表面 XPS (C1s) ピーク分離結果

Fig. 8 C1s XPS spectra of the polystyrene surface treated with plasma irradiation

基の存在比変化を XPS 分析によって調べ、プラズマ表面処理でポリスチレン基板表面に付与された官能基とポリスチレン基板の親水性化の関係を検討した。各官能基に帰属されたピークの面積比はそれぞれ官能基の存在比に相当する。第 9 図にそれぞれの官能基に帰属されたピーク面積比の経時変化を示す。時間経過とともに、O-C=O の存在比が、C-O, C=O と比べてわずかに減少していることが確認でき、O-C=O が表面処理後の親水性化に深く関わっていることが示唆された。2 段階処理によって長期間、ポリスチレン基板の親水性化の保持が可能なのは、アルゴンプラズマによる前処理が、親水性化に深く関わっている O-C=O の減少を遅らせる物理的な作用をもつためであると考えられる。

5. 結 言

プラスチック表面の長期親水性保持が可能な表面処理プロセスの確立を目指し、当社が保有するマイクロ波プラズマ技術を活用したプラスチックの表面処理を検討した。汎用性プラスチックであるポリスチレン基板を用いてマイクロ波プラズマ表面処理プロセスを検討した結果、アルゴンプラズマによる前処理と、アルゴン/酸素混合ガスプラズマによる本処理から成る 2 段階処理が、長期にわたり親水性を保持できる処理プロセスであることを見いだした。2 段階処理のうちアルゴンプラズマによる前処理は、アルゴンイオンが物理的作用をもち、ポリスチレン基板表面の反応サイトを増加するため本処理における酸素ラジカルの



第 9 図 プラズマ表面処理後のポリスチレン表面官能基の存在比経時変化

Fig. 9 Temporal changes in the area ratio estimated by the XPS spectra of the treated polystyrene surface

反応効率を向上させていると考えられる。

また、プラズマ表面処理によってポリスチレン基板表面に発現する酸素を含む官能基に着目し、親水性が発現、消失するメカニズムを XPS によって推定した。プラズマ表面処理によりポリスチレン基板表面には、酸素を含む官能基である C-O, C=O, および O-C=O が発現し、特に O-C=O が親水化の消失において重要な官能基であることが分かった。

— 謝 辞 —

本研究の実施に当たって、議論、ご助言をいただいた旭化成ケミカルズ株式会社、および PS ジャパン株式会社に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 小川俊夫 監修：高分子の表面改質・解析の新展開 シーエムシー出版 2007 年 2 月 pp. 40 - 42
- (2) J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael and Y. Wang : Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment Applied Surface Science Vol. 252 No. 10 (2006. 3) pp. 3 375 - 3 379
- (3) H. Liu, Y. Pei, D. Xie, X. Deng, Y. X. Leng, Y. Jin and N. Huang : Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by argon

- plasma Applied Surface Science Vol. 256 No. 12 (2010. 4) pp. 3 941 - 3 945
- (4) A. A. Meyer-Plath, B. Finke, K. Schröder and A. Ohl : Pulsed and cw microwave plasma excitation for surface functionalization in nitrogen-containing gases Surface and Coatings Technology Vol. 174 - 175 (2003. 9 - 10) pp. 877 - 881
- (5) セントラル硝子株式会社：親水性被膜及びその被膜の形成方法 特開 2007-308602 2007 年 11 月
- (6) L. Wanga, L. Yan, P. Zhao, Y. Torimoto, M. Sadakata and Q. Li : Surface modification of polystyrene with atomic oxygen radical anions-dissolved solution Applied Surface Science Vol. 254 No. 13 (2008. 4) pp. 4 191 - 4 200
- (7) N. Vandencastele and F. Reniers : Plasma-modified polymer surfaces : Characterization using XPS Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Vol. 178 - 179 (2010. 5) pp. 394 - 408
- (8) M. Kral1, A. Ogino, K. Narushima, N. Inagaki, M. Yamashita and M. Nagatsu : Low-temperature nitrogen introduction onto polyurethane surface using surface-wave excited N₂/H₂ plasma Japanese Journal of Applied Physics Vol. 46 No. 11 (2007) pp. 7 470 - 7 474