

解説

色材, 73 [8], 403-407 (2000)

大気圧グロー放電処理による材料表面改質

児玉 亮*

1. はじめに

材料のバルクの性質は変えないで、表面だけを変える表面改質には化学的なグラフト重合や、物理的なレーザー処理などいろいろな方法がある。ここでは、物理的方法の一つである低温プラズマ処理法について紹介したい。

低温プラズマ処理法は、湿式によるグラフト重合等のコーティング法と比較して、均一な修飾など多くの利点をもっている。これらの研究開発の成果をよくまとめた本¹⁾も出ていて、かなりの蓄積があることは明らかである。しかし、低圧で処理しなければならない等の制約があるため、とくに連続処理は、大規模な設備が必要となる。そこで、最近、この制約を打破する可能性をもつ大気圧グロー放電処理が研究開発されている。

2. 低温プラズマ

低温プラズマ中には、電離によって生じた電子イオン、そしてこれらによって二次的に生じたラジカル、励起分子、光子など、化学反応を引き起こす活性種が多数、しかもきわめて幅広いエネルギー分布をもって存在している。たとえば、プラズマ中の電子は Maxwell-Boltzmann 分布で近似されるが、最大は、数十 eV にも達し、普通の化学反応では 1~2 eV で十分であるので、この高いエネルギーを使えば、通常、進行しないような困難な化学反応でも起こすことができる。たとえば、エネルギーの高い放射線を用いる架橋反応や非常に遅い反応でも速やかに行うことができる。しかも低温プラズマの場合、電子のみが高いエネルギーを有しており、系全体は高温にならない。したがって、有機物質のような熱に弱い物質でも、低い温度で反応や、加工を行うことができ、熱変形を嫌う微細加工にも応用することができるのである。

3. 低温プラズマの応用

繊維や織物にプラズマ処理して、濡れ性、染色性を付与する

技術すでに確立している。織物の表面をエッチングすることにより、黒色を強化する技術もよく知られている。また、粉体の表面処理にも用いられ、分散や接着に対する効果を上げている。

このような低温処理は、加熱時に見られる基材の熱膨張などを防ぐことができ、高品位な薄膜形成等の微細加工の面でも有利である。とくに、エレクトロニクスの分野では、加熱による膨張、収縮、変形、クラッキング生成が短絡、膜はく離など深刻なダメージをもたらすので、できるだけ低温加工を実現することが望まれる。

従来の湿式コーティング法では、①高分子の合成、②コーティング液の作成、③基板の洗浄、④コーティング、⑤乾燥、といった工程を必要とする。

しかし、プラズマによる表面処理の場合、つぎのような特徴を持っている。

①モノマーから一気に堅牢な膜を基板上にドライプロセスでコーティングすることができ、後処理や溶剤回収もいらぬ。

②プラズマ反応はクローズドシステムであるので、有害なガスを使用、もしくは発生させても、トラップにより容易に回収処理することができる。

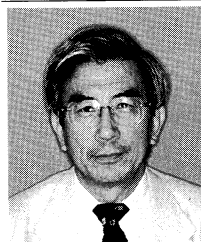
③湿式の金属メッキの場合のような廃液処理の問題もない。

④乾燥工程のような後処理を必要としないので、省エネルギー型のプロセスでもある。

以上のように、プラズマ化学反応は、従来のプロセッシングにない特徴を数多く有する物質創製・加工法である。

しかしながら、つぎのような欠点もある。

①プラズマ反応過程は単一でなく、複数の反応が同時に起こる。したがって、生成物の化学構造も複雑で、均一な構造をも



〔氏名〕 こだま まこと
〔現職〕 通商産業省工業技術院産業技術融合領域研究所
〔趣味〕 旅行、聖歌隊
〔経歴〕 昭和49年東京大学大学院理学研究科博士課程修了。
昭和52年~昭和53年 Pennsylvania 大学博士研究員。
昭和53年~昭和54年 Southern California 大学博士研究員。
昭和49年より通商産業省工業技術院研究所勤務、理学博士。

平成 12.5.16 受理

Surface Modification by Atmospheric Pressure Glow Discharge Treatment

Makoto KODAMA

* 産業技術融合領域研究所

茨城県つくば市東 1-1-4 (〒305-8562)

薄膜を作成することがむずかしい。

②副生成物も多く、しかもその分離が困難である。

③メカニズムも不明の点が多い。

④装置依存性もあるので、再現性よく生成物を作成するには特別の工夫と経験がいる。とくに、低真空にしなければならない場合、装置が大規模になってしまう。

これらの欠点は同時に、プラズマ技術がまだ十分完成された技術ではなく、今後ますます発展し、利用される可能性があることを示すものであり、これらの問題が解決できれば広い分野での応用が飛躍的に広がることが予想される。

4. 大気圧グロー放電

ここで、上智大学岡崎等のグループが見いだした²⁾大気圧グロー放電プラズマ処理では、以上のような低圧プラズマ処理装置の欠点のある程度補うことができると期待される。ここで、大気圧というのは、もちろん大気を使用するのではなく、大気圧とほぼ同じ圧でヘリウムあるいはアルゴンガスを用いてグロー放電を行うものである。

大気圧グロー放電処理には次のような利点がある。

①真空装置を必要としないため容易に連続処理ができ、インラインの大量処理が可能である。

②使用周波数が低く (3 KHz~20 KHz) (通常の低圧グロー放電では 13.57 MHz), 処理温度が常温に近いので、シリコンフィルムのような熱に弱いものも処理できる。

③真空方式に比較して設備費が安価である。

大気中で低温プラズマを利用することができたなら、従来、真空中に保てできなかった系、たとえば揮発性成分を含む材料や、真空中では形が崩れるものなどにも低温プラズマを利用できる利点がある。

5. 大気圧グロー放電処理装置と通常の低圧プラズマ処理装置の比較

ここで、大気圧グロー放電処理の機構と装置について、通常の装置と比較しながら明らかにしたい。

通常の低圧プラズマ処理装置は、図-1³⁾に示されるように、真空系を保つために真空ポンプを含む排気系が必須である。大気圧グロー放電処理装置は、図-2^{4),10)}に示すような装置で、大気圧近傍でグロー放電を維持安定化することに成功している。一般に大気圧下で金属電極間に高電圧をかけるとアーク放電に移行してしまうが、ヘリウム気体を用い、大体、1 kHz 以上、20 kHz 以下の交流電源を用い、電極上に誘電体固体板 (ガラス) を設けると大気圧近辺でグロー放電を維持安定化することができる²⁾。この方法を用いることにより高分子の表面処理、高分子重合膜の生成、無機膜の合成などが行われている。

また、応用として、チューブ内処理装置も図-3、-4 に示した。低圧プラズマ処理装置でもチューブ内の連続処理は可能であるが、図-3⁵⁾に示されるように、系全体を真空中に置かなければならない。

しかし、大気圧グロー放電処理装置は、まだ、実用化されていない実験レベルの装置ではあるが、図-4⁶⁾に示されたように、ただ、チューブを巻き取るだけで連続処理が、可能になる。

このほか、処理する材料の形状、目的に応じて、様々な装置が工夫、実用化されている。このプラズマ処理は、とくに装置に依存するところが非常に大きい。粉体処理も低圧プラズマ処理装置もあり、また、大気圧グロー放電処理装置にもある。ただ、膜やフィルター処理でも同じであるが、処理には、ある気体の流れが必要である場合が多い。その点、大気圧グロー放電処理装置は有利である。

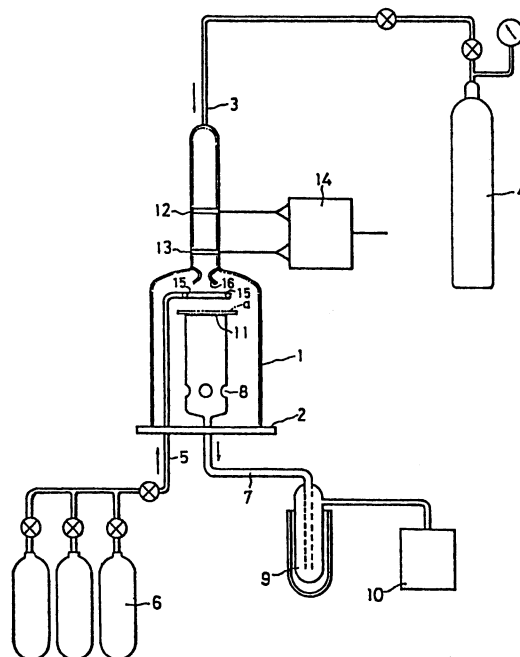


図-1 通常の低圧プラズマ処理装置 ベルジャータイプ
1. 反応容器, 4. アルゴンガスボンベ, 10. 油拡散ポンプ, 14. 高周波電源真空排気系が必須

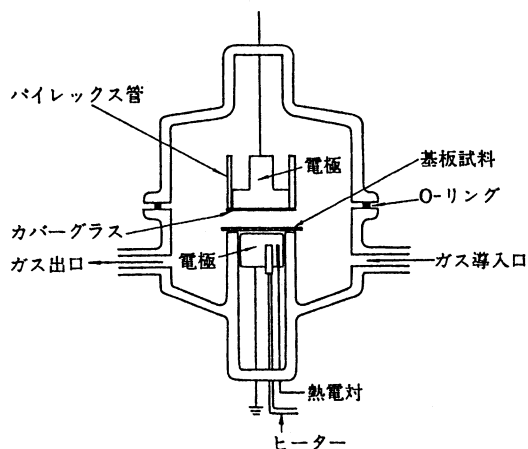


図-2 大気圧グロー放電処理装置 ベルジャータイプ⁵⁾
図には示していないが、真空排気系は不要。しかし、将来、工業化のためにはキャリアガスのヘリウムガス、あるいはアルゴンガスの回収をはかるために、循環型の排気系が必要。

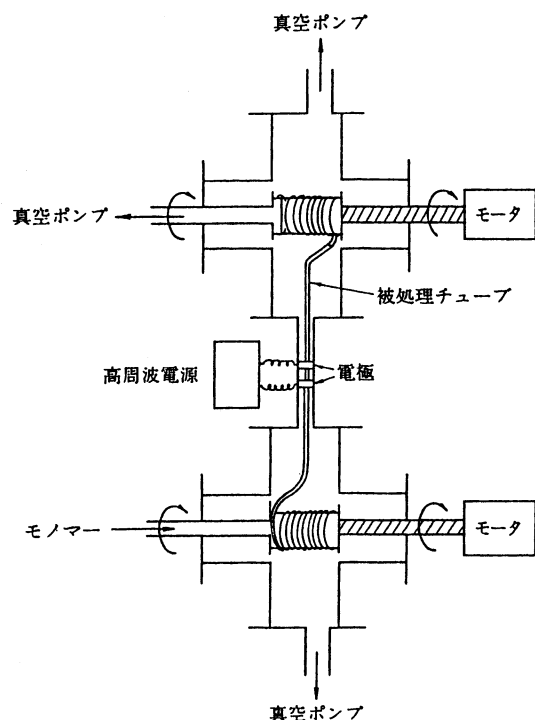


図-3 通常の低圧プラズマのチューブ内処理装置

低圧の場合、このようにすべてを真空中に入れるか、または、外側から材料は供給し、ローラーなどの組み合わせで、低圧にしている、最終的に真空状態を処理チャンバーで実現する方法が考えられる。

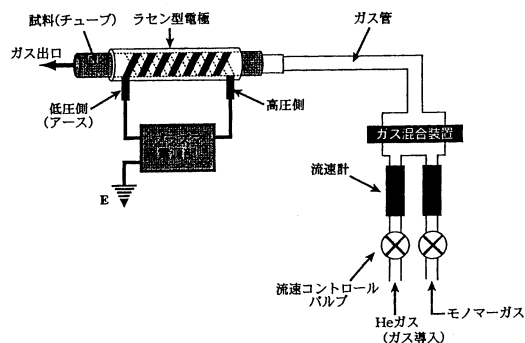


図-4 大気圧グロー放電のチューブ内処理装置

大気圧グロー放電は、電極を通過するときのみで、内面のみ処理できる。このチューブを出口で引っ張れば、連続処理が容易に可能となる。パッチの場合、試料を回転させる必要がある。

大気圧グロー放電処理装置は、現在、実験室レベルから、企業による応用レベルにまで発展している。イーシー化学(株)では、ポリイミド等の高分子フィルムの連続処理により、印刷と接着性の向上に成功している。さらに、処理されたポリイミドフィルムと銅箔の接着強度を上げることで、電子材料への応用にも着手している。

6. 大気圧グロー放電処理装置による軟質塩化ビニル樹脂チューブの内面処理

医用材料として多くのプラスチック材料が広く用いられてお

り、これらの生体適合性等の向上を目的として、薄膜形成(たとえばアモルファスカーボン膜)や表面修飾(濡れ性のコントロール)にプラズマ処理は用いられてきた。

中でも、低温グロープラズマ処理を用いた表面コーティング、表面グラフト重合による表面改質が知られているが、コロナ放電は別として、真空条件が必須であるため、生体材料など被処理基材の形状によっては処理が困難で、とくにチューブ状物の内表面選択処理等を行うためには複雑な装置となり、工業化への応用は、困難であった。

大気圧グロー放電プラズマ処理法を応用することで、プラスチック医用材料の表面改質を試みた。試料として最も医用材料として多く用いられている軟質塩化ビニル(以下PVCと略)チューブを用い、その内表面の選択的処理を行い評価した。とくに、この場合、PVCには、可塑剤が多量に含まれ、その溶出が、材料機能の保持からだけでなく、可塑剤が環境ホルモン(内分泌攪乱物質)として疑われているので、問題となっており、その効果的な阻止が求められている。

チューブの内面処理を行うに当たり、図-4に示した処理装置を製作した。電極は、プラスチック樹脂にて円筒状に成型し

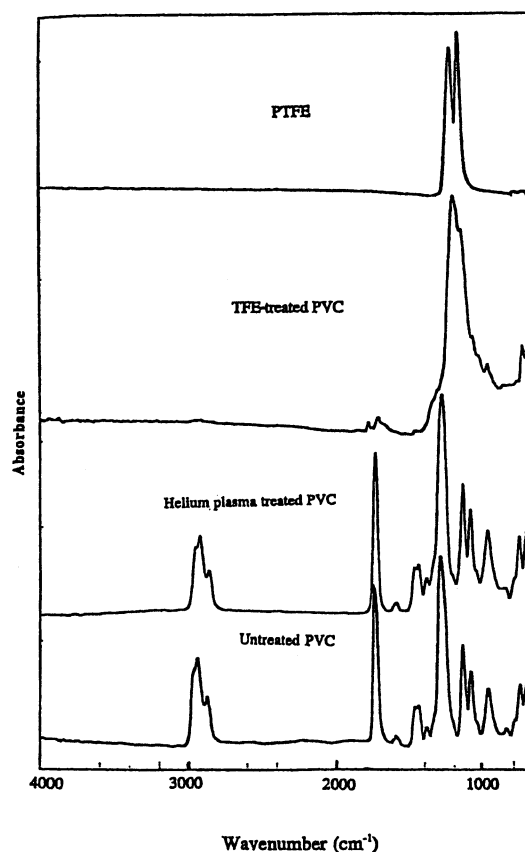


図-5 テトラフルオロエチレンをモノマーとして用いた場合の表面赤外スペクトル

- 最上 ポリ4フッ化エチレン樹脂
- 2番目 モノマーとしてTFEを用いた場合の、PVC表面
- 3番目 大気圧グロー放電処理で、モノマーを加えず、キャリアガスのヘリウムガスのみ。
- 4番目 未処理PVC表面

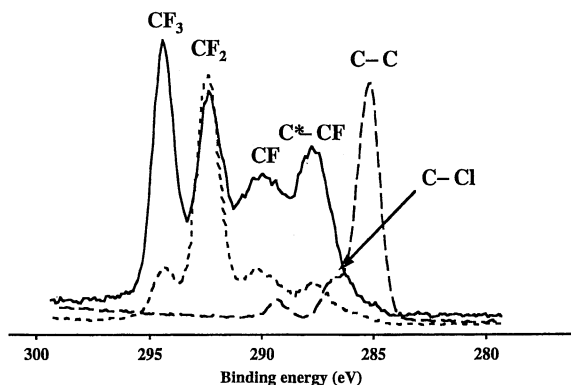


図-6 テトラフルオロエチレン，またはヘキサフルオロプロペンをモノマーとして用いた場合の ESCA スペクトル

実線 モノマーとして HFP を用いた場合
 細かい破線 モノマーとして TFE を用いた場合
 太い破線 未処理 PVC 表面

た内面に，高圧側，設地側の電極を二重らせん状に配置したものを作製し使用した。

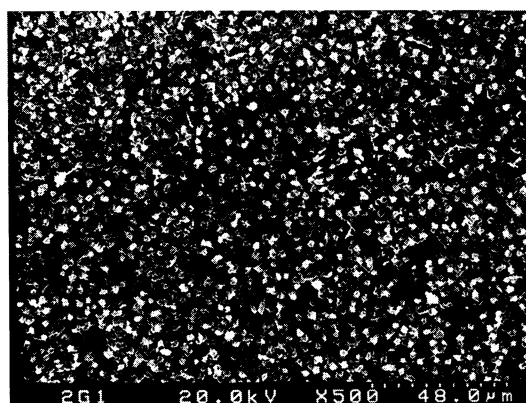
軟質 PVC チューブをらせん状電極の内側にセットし，大気圧下でヘリウムガス (2,000 ml/min.) とモノマーガス (5 ml/min. 前後) の混合ガスをチューブ内に連続的に導入しながら高周波電圧 (20 kHz) を印加し，グロープラズマを 5~20 分間照射することにより処理を行った。処理ガスとして，テトラフルオロエチレン (C_2F_4 ，以下 TFE と略) ヘキサフルオロプロペン (C_3F_6 ，以下 HFP と略) を用いた⁷⁾。

図-5 に TFE を用いた場合の赤外フーリエ変換 ATR スペクトルを示す。未処理 PVC チューブ内表面で認められていた $1,800\text{ cm}^{-1}$ の可塑剤のピークが消え，処理 PVC チューブ内表面では， $1,200\text{ cm}^{-1}$ 付近に TFE グループによるものと思われる吸収が新たに確認され，表面でのポリテトラフルオロエチレンの生成が推察される。

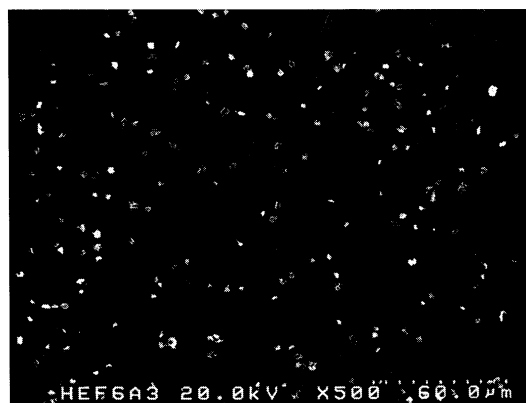
図-6 に同じサンプルの ESCA の測定結果を示す。処理後，新たに 689 eV 付近に F_{1s} のピークがあらわれており，表面へのポリテトラフルオロエチレン形成によるフッ素の導入が推察される。赤外フーリエ変換 ATR スペクトルの結果と合わせ，大気圧グロー放電処理により PVC チューブ内表面への安定なポリテトラフルオロエチレン層の形成を示している。

また，これらの実験に加えて，ウサギの血小板との反応をしらべた。図-7 に示されるように，未処理 PVC では，表面に血小板の吸着，形態の変化が多数観察されるが，処理 PVC においては，その表面で血小板の吸着はわずかで，付着した血小板においても形状はよく保たれていた。

以上のように，大気圧下においてグロー放電プラズマ処理を行い，PVC チューブ内表面の改質を試みたところ，家兎 PRP を用いた *in vitro* 試験においても良好な結果が得られ，本法が医用材料の表面改質に有用であることが示唆された。



(A) APG 未処理 PVC



(B) APG 処理 PVC

図-7 APG 未処理および処理 PVC 表面でのウサギ血小板の粘着

それぞれ試料を，ウサギの血小板多量漿 (PRP) に 37°C で 1 時間インキュベーションした後で，固定，臨界点乾燥した後，走査型電子顕微鏡で観察した。APG：大気圧グロー放電の略

7. 終わりに

いろいろな被処理物の中で，もっともむずかしいものの一つは，粉体の処理であろう。その困難の大きな原因は，比表面積が非常に大きく，非常にこまかい方向性のない粒子 1 個 1 個の表面全体を均一に処理，コーティングしなければならないからである。しかし，多くの利用が期待され，たとえば色材にも直接関係する分野でもあり，ニーズはかなり高いと思われる。

しかし，これまでのところ低圧グロー放電処理でも，回転を与えるなどの様ざまな装置の工夫がなされてきたが⁸⁾，実用化にはかなり困難をとまってきた。その原因の一つは，低圧であるため，十分なモノマーやガスの導入がむずかしいこと，均一な反応，処理はむずかしいことがあるだろう。

一方，大気圧グロー放電処理では，この処理は，かなり有利である。ガス導入でも，大気圧に等しい大量のガスを導入できるわけであり，攪拌や均一処理の点からもよい。いくつかの特許¹¹⁾や論文⁹⁾も出ている。

今後も，粉体や大型部品にいたる大気圧グロー放電処理の様ざまな応用が展開されると期待される。

文 献

- 1) 長田義仁著：“低温プラズマ材料化学”1994, 産業図書
- 2) S.Kanazawa, M. Kogoma and S. Okazaki : *Nucl. Instrument. Methods, Phys. Res.*, **B37/B38**, 842 (1989)
- 3) 浅井道彦, 児玉 亮, 津田圭四郎, 幸坂 亨：人体機能代行システムに関する研究 (特集号), 織高研研報, No.133, 57 (1982)
- 4) T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Morikawa, and S. Okazaki : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**, 1125 (1990)
- 5) Y. Matuzawa and H. Yasuda : *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 65 (1984)
- 6) Y. Babukutty, M. Kodama, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma and S. Okazaki : *Langmuir*, **15**, 7055 (1999)
- 7) R. Prat, Y. J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki and M. Kodama : *Polymer*, **41**, 7355 (2000)
- 8) 増岡登志夫, 平佐興彦, 須田昌男：織高研研報, No. 144, 73 (1984)
- 9) Yasushi Sawasa, Masuhiro Kogoma : *Powder Technology*, **90**, 245-250 (1997)
- 10) 特許：特許第2803017号, 平成10年7月17日
- 11) 粉体表面処理方法, 特許出願公開平4-135638