

特集解説

大気圧プラズマ複合処理による接着可能なフッ素樹脂の製作

大久保 雅章*¹

(2020年3月9日受付)

Adhesive Fluoropolymer Plastic Treated by Atmospheric Plasma Hybrid Treatment

Masaaki OKUBO *¹

(Received March 9, 2020)

1. はじめに

材料の表面を親水化し接着性の向上を図る有力な方法として、大気圧下で高電圧が印加された少なくとも一方が先鋭な一對の電極間に被処理材料を通過させることにより、その材料の表面を改質する「コロナ放電処理」や、電極間にアルゴンやヘリウムなどの電離しやすい希ガスを通過させ、発生するプラズマを対象物に作用させることにより表面を改質する「プラズマ処理」が知られている。本稿では、表面改質が最も難しいフッ素樹脂（テフロン）に対して高強度接着を可能とする大気圧プラズマ複合処理技術に関して解説する。初めに、プラズマ処理の電極系の紹介と、処理による親水化原理を説明する。次に、筆者らが開発した大気圧プラズマグラフト重合処理（プラズマ複合処理またはプラズマハイブリッド処理の一例）の原理と装置の概要を説明する。近年は、フッ素樹脂の低伝送損失、高ガスバリア性を生かした高周波ケーブルへの応用、自動車ホース部品への応用、医療器具への応用に向けたフッ素樹脂の接着性改良のための大気圧プラズマ複合表面処理を進めており、それらに関連する接着可能フッ素樹脂の製作方法と接着性能試験結果を解説する。

2. プラズマ処理の方法

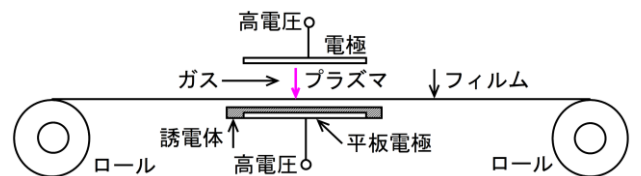
2.1 プラズマ処理の電極系の例

図1は二種類の典型的な大気圧プラズマ処理によるフィルム表面処理装置の電極系を示している¹⁾。

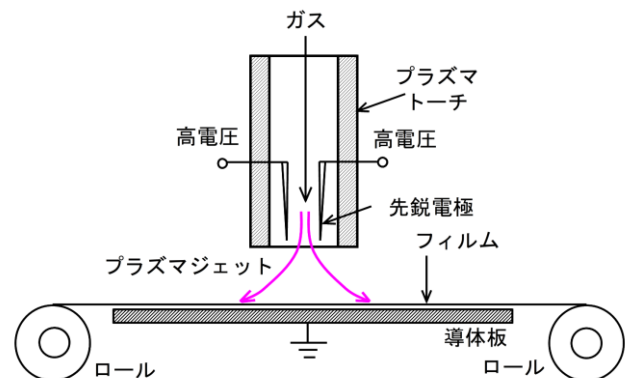
図1(a)は、一對の電極の少なくとも一方の電極が誘電体でバリアされている誘電体バリア放電型処理系であり、希ガスなどが充満する電極間に交流などの高電圧を印加し、プラズマが形成される。なお、ナノ秒極短パルス高電圧

を印加する場合には誘電体バリアは不要である。ロールで搬送されるフィルムが電極間を通過し、表面が処理される。フィルムは一方の電極近傍あるいは電極間の中央付近を通過し、基本的にフィルムの両面が処理される。この方式（容量結合型電極方式）は、比較的古くから知られており、様々なフィルムの表面処理に適用されている。電極間距離が数mm〜数cmの範囲に制限されるため、立体物や大物の処理は困難であるものの、フィルムやシート状のものは比較的大面積の処理が可能である。

一方、図1(b)はプラズマジェット型処理系であり、希ガスなどが通過する先鋭電極間に非定常電圧を印加し、プラズマジェットが形成され、その噴出先をロールで搬送されるフィルムが通過し表面が処理される。フィルムを支持する導体板は接地されている。この場合、ジェットが衝突す



(a)誘電体バリア放電型処理系



(b)プラズマジェット型処理系

図1 大気圧プラズマによるフィルム表面処理装置の電極系の例

キーワード：非熱プラズマ，フッ素樹脂，PTFE，接着，表面処理

* 大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻（599-8531 堺市中区学園町1番1号）

Department of Mechanical Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan

¹ mokubo@me.osakafu-u.ac.jp

るフィルムの片側表面のみが処理される。図1(b)の方式(グライディングアーク放電方式)の表面処理への適用は、比較的新しいものの幾つかの製品が知られている。この処理系ではプラズマジェットを使用するため、立体物や大物の処理が可能であるが、大面積を処理するには、トーチを処理面に応じて移動させるか、トーチを複数配置するなどの対応が必要となる。大気圧プラズマによるフィルム表面処理では状況により、これらの処理系が使い分けられている。

2.2 プラズマ処理の親水化原理

図1に示したような処理系で、プラズマ処理を樹脂、ポリマー、ガラス、金属の表面に対し施すことにより、これら材料表面は、多くの場合、顕著に親水化し、接着性が向上する。その理由は以下の通りである。大気圧プラズマにより発生した高エネルギー電子(1-10 eV程度)の作用により、材料表面の結合(金属の場合は表面の酸化層または油膜)の主鎖や側鎖が解離してラジカルとなる。他方、空気や水分などの雰囲気ガスの分子も解離しラジカルとなる。形成されたガス中のラジカル、電子、イオンにより材料表面に汚れとして存在する撥水性の油膜などの有機物が更に分解され、材料表面が親水化する。他方、ガス中及び表面のラジカル同志の再結合反応により、材料表面にヒドロキシル基(-OH)、カルボニル基(>C=O)、カルボキシル基(-COOH)などの親水性官能基が形成され親水化する。以上二つの理由による表面親水化から、表面自由エネルギーが大きくなり、異種材料との接着・接合が容易になる。

しかし大きな問題がある。プラズマ単独による表面処理後、被処理材料をそのまま大気中に放置しておく、多くの場合、官能基を含むセグメントの樹脂内部への潜り込みや酸化などにより、効果が数日から1週間程度で殆ど消滅する。さらに、PTFE (polytetrafluoroethylene)を代表とするフッ素樹脂など、化学的反応性の低い樹脂に関しては、プラズマ単独処理による親水化は殆ど発現しない。以下では、これらの問題を解決できる筆者らが開発したフッ素樹脂を対象とした、材料表面の親水性を向上させる恒久的処理技術である大気圧プラズマグラフト重合処理について説明する。

3. 大気圧プラズマグラフト重合処理

3.1 プラズマ表面処理とプラズマグラフト重合処理の効果

表面処理を行った後、直ちに接着工程に入ることは困難であることが多いため、プラズマ表面処理によって得られた効果が、消滅することなく、恒久的に持続する処理が望まれてきた。その処理の一例として、二重結合などの不飽和結合を有するモノマー(例えば、アクリル酸

CH₂=CHCOOH など)を、減圧下でプラズマを照射することにより活性化された被処理材料(主に樹脂やポリマー)の表面に次々と重合させ、つぎ木状の機能性薄膜を形成する低気圧プラズマグラフト重合が知られている。筆者らは恒久的表面処理方法であるこの技術に着目し、多くの場合、減圧下で行われていた当該技術を、大気圧下で高効率に行う大気圧プラズマグラフト重合処理技術を確立し、繊維やフッ素樹脂フィルムの表面処理に適用してきた¹⁻¹³⁾。装置としては、図1(b)に示したようなプラズマジェット型処理系を利用している。このようにモノマーや塗料等の液体薬液処理とプラズマ処理を複合して行う表面処理方法を、筆者は「プラズマ複合(プラズマハイブリッド)表面処理」と名付けている。

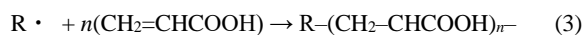
3.2 プラズマグラフト重合と接着性向上の原理

二重結合を一つ有する親水性のアクリル酸モノマーを用いたPTFEへのプラズマグラフト重合処理を例にとると、その原理は以下の反応式にまとめられる。

大気圧プラズマ印加(電子によるフッ素樹脂表面及びモノマー蒸気のラジカル化):



グラフト重合(親水性膜の形成):



ここでRはC, H, O, F, Cl等からなるフッ素樹脂の主鎖であり、R·, F·, R-CH₂-C·HCOOHは不対電子・を有するラジカルである。反応式(1)においてPTFEでは主鎖におけるC-C結合等の切断もありえるが、C-F結合の切断の方が起こりやすく、そちらが主となる。反応式(1), (2)のように大気圧プラズマにより発生する電子(エネルギー~5 eV, 数密度~10¹⁷ 個/m³)が樹脂表面とモノマー蒸気に衝突し、共有結合が切断されラジカルとなり、反応が進行する。最終的には反応式(3)により、フッ素樹脂表面に親水性のグラフト重合膜 -(CH₂-CHCOOH)_nが形成され、表面の接着性向上が実現する。

従来技術である低気圧プラズマグラフト重合では、発生する電子のエネルギーは比較的大きいが数密度は低く、プラズマ形成のために真空容器や真空ポンプなどの減圧装置が必要である。それに対し筆者らは一貫して、発生電子の数密度が高く、従ってラジカル数密度が高い大気圧プラズマを使用する方法を追及してきた¹⁻¹³⁾。本技術は接着性能向上率が高く、大気圧下で処理可能であるため工場ラインへの組み込みが容易であり生産性が高い。さらにはアクリル酸

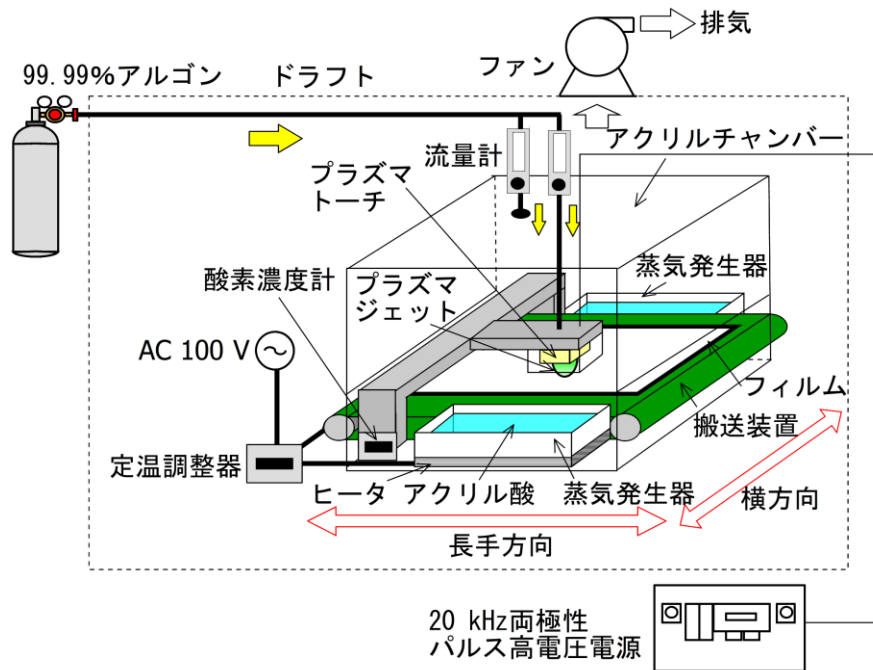


図2 大気圧プラズマグラフト重合処理装置の概略図

リル酸（劇物）以外の有害ガスや重金属溶液を使用しない低環境負荷処理法であることが利点となる。

3.3 装置概要と接着可能なフッ素樹脂の製作方法

図2に筆者のグループが開発したA4サイズのフッ素樹脂フィルム（最大厚さ2 cm以下）の表面処理が行える大気圧プラズマグラフト重合処理装置（実機プロトタイプ）の概略図を示す。装置全体は図の点線で示すドラフト装置内に設置されている。アクリル酸モノマー液（富士フィルム和光純薬（株）製、純度98質量%）で満たされたステンレスの容器1個または2個が、アクリルチャンバー内で蒸気発生器として定温調整器付プレートヒータ上に設置されている。モノマーは一定温度（60°C前後）に維持され、チャンバー内で気化し蒸気（濃度～1,000から2,000 ppm）となる。一方、純度＝99.99%の工業用アルゴンボンベガスがプラズマ形成ガスとして使用され、流量 $Q = 30\text{--}50\text{ L/min}$ でプラズマトーチに流入する。プラズマトーチ内部には一対の先鋭ワイヤ状電極があり、その間にパルス変調両極性パルス高電圧（20 kHz, 24 kV）が印加され、いわゆるグライディングアークに類似の放電を形成する。電極間を流れる高流量のアルゴンにより放電は冷却される（ガス温度80・C以下）。形成された大気圧プラズマジェットが搬送装置（コンベヤ）上に固定されたフィルム表面に作用し、表面処理が行われる。アルゴン+アクリル酸蒸気の雰囲気中で、蒸気を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、グラフト重合によるポリアクリル酸の薄膜形成を行う。アクリル酸蒸気が電離して、緑色のプラズマ

ジェットが形成されることが特徴である。サンプルをコンベヤで長手方向に移動させながらプラズマトーチが横方向に移動し、A4サイズフィルムの全面を処理する。なお、グラフト重合の反応は酸素の存在により阻害されると言われている。チャンバー内を陽圧アルゴン雰囲気につため、アルゴンガスをアクリルチャンバー内にも流しており、さらにはフィルム搬送出入口での空気の流入を防ぐため、出入口において吹き出し式ガスカーテンを形成している。その合計流量は $q = 20\text{ L/min}$ である。また、実験前にチャンバー内の酸素を除去するため、アルゴンガスでのパージを行う。チャンバー内の酸素濃度を濃度計で計測し0.0%になるようにしている。なお、従来表面処理技術であるナトリウム-アンモニア処理で発生するフッ素樹脂表面の変色は発生しない。

4. フィルム接着の性能試験

4.1 T型剥離試験の方法と結果

前記説明した処理装置で高純度PTFEフィルムを表面処理し、長さ50 mm、幅25 mmのサンプル片を作成する。サンプル片を超強力両面テープ（KPS-25、接着強度3.2 N/mm以上、特殊アクリル系両面テープ、3M ジャパン（株））により全長50 mm、幅25 mmのステンレス板に長さ30 mmで接着した後、T型剥離試験を実施し接着力を評価した。T型（90°）剥離試験には、引っ張り試験機（デジタルフォースゲージ+電動計測スタンド ZTA-200N+MX2-500N、（株）イマダ）を使用した。サンプル片の非接着領域をチャック

で挟み、ステンレス板は治具で固定して左右にスライド可能とし、引っ張り角度が常に 90°となるようにしている。剥離速度は 100 mm/min で上方向に引っ張ることで、試験片が剥離する際の剥離強度（接着強度）を測定した。

図3に金属板接着時の積層サンプルの断面を模式的に示す。サンプルは PTFE フィルム—プラズマグラフト重合層—両面テープ接着層—金属板の順で積層化されている。プラズマグラフト重合層—両面テープ接着層の間ならびに両面テープ接着層—ステンレス金属板の間の接着力は十分大きく、剥離は PTFE フィルム—グラフト重合層で起きていることを確認している。

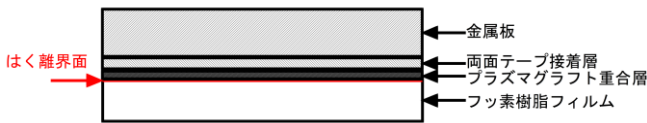


図3 金属板接着時の積層サンプル断面

4.2 T型剥離試験の結果と考察

T型剥離試験の結果を以下に紹介する。アルゴン主流流量 $Q = 30, 40, 50$ L/min, アクリル酸温度 60°C , 横方向ヘッド送り速度 4 mm/s の実験条件で PTFE (厚さ $200 \cdot \text{mm}$) を非熱プラズマグラフト重合処理し、T型剥離試験を行って剥離（接着）強度を測定した。それぞれの流量で各6回の剥離試験を行った。その結果、最大接着強度、平均接着強度は $Q = 40$ L/min の条件で共に最大となった。図4に $Q = 40$ L/min の場合の変位—剥離強度（荷重）曲線の計測結果を示す。サンプル数は6で、グラフ中の三つの曲線は、それらの平均値及び平均値に標準偏差を足し引きしたものを表している。図において横軸の変位は、強力な接着力とフィルムの伸長により、接着領域の長さ 30 mm を超えている。また縦軸の単位の N/mm は 1 mm 幅当りの剥離強度を意味する。図から最大剥離（接着）強度 5.12 N/mm, 平均接着強度 4.78 N/mm という値が得られている。この接着強度は、従来技術であるナトリウム系の溶液表面処理剤等を使用すること無しには達成できない非常に高い値である。

なお、最大接着強度と平均接着強度のどちらにおいても $Q = 40$ L/min の条件が最も高い結果となった理由は以下のように考察できる。まず、流量が少ない場合はプラズマジェットの噴流及びモノマーや PTFE 表面の活性化が十分でないために接着力が低くなる。そして、流量が多い場合は衝突噴流によりフィルム表面近傍のモノマー濃度が希釈されてしまう、あるいは単位ガス流量に対するプラズマエネ

ルギーが小さくなるために接着力が低くなる。以上の兼ね合いから、 $Q = 40$ L/min の場合に強度のピークが出現したと思われる。以上から、放電プラズマ装置及びフッ素樹脂基体と同一の容器内に備えた製造装置で、高濃度のアクリル酸雰囲気で大気圧プラズマ重合を行うことで、PTFE の接着性が顕著に向上することがこの結果から確認される。

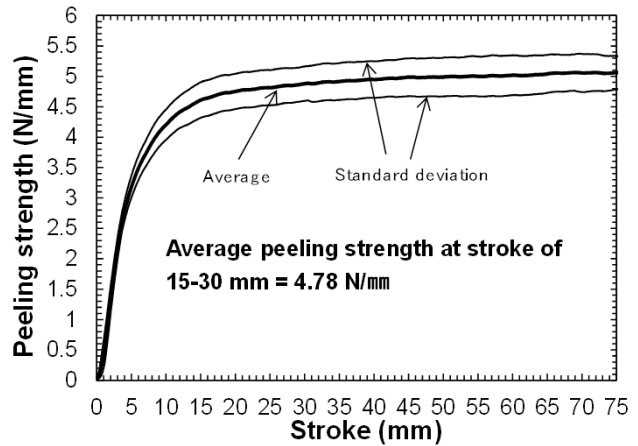


図4 アルゴン主流流量 $Q = 40$ L/min 時の PTFE—ステンレス積層サンプルの変位—剥離強度（荷重）曲線計測結果。縦軸はサンプル幅 1 mm に対する剥離強度を表す。アクリル酸温度 60°C , 横方向移動速度 4 mm/s, 最大剥離強度は 5.12 N/mm, 平均剥離強度は 4.78 N/mm である。

4.3 各種フッ素樹脂に対する T型剥離試験の結果

PTFE, PFA, PCTFE とステンレス板の接着に関し、これまでの研究で得られた T型剥離強度の最高性能を表1に示す。変位—剥離強度の最高荷重点より最大剥離強度を決定した。他の樹脂とは異なり、フッ素樹脂はプラズマ単独処理では接着性は余り向上しないことが知られているが、条件を整えればある程度向上し、PTFE の場合には 0.27 N/mm であった。未処理の場合の PTFE, PFA, PCTFE に対する剥離強度はそれぞれ、 0.012 N/mm, 0.024 N/mm, 0.024 N/mm 以下であり強固な接着は困難であった。一方、プラズマグラフト重合処理の場合、それぞれ、 5.12 N/mm, 2.00 N/mm,

表1 各種フッ素樹脂の T型剥離強度の最高性能 (2020.1 時点)

フッ素樹脂	アルゴンプラズマ単独処理		プラズマグラフト重合処理
	未処理	処理	
PTFE	0.012 以下	0.27	5.12
PFA	0.024 以下	—	2.00
PCTFE	0.024 以下	—	1.42

単位：N/mm

1.42 N/mm と高い剥離強度を示した。

5. おわりに

大気圧プラズマ複合表面処理の原理、接着可能フッ素樹脂の製作方法、ならびに接着性能試験結果を解説した。なお、近年、フッ素樹脂中に製造過程で官能基を導入し、構造自体を変化させ「接着可能なフッ素樹脂」を実現したフィルムが企業により発表されているが、接着強度は本研究で実現した 5 N/mm には及ばない。本処理技術は PTFE のみならず各種樹脂に対し有効であるが、金属やガラスなどの無機材料の表面をプラズマ複合処理手法で恒久的に親水化することも考えられる。その際にはシランカップリング剤を導入し前処理するなど、有機材料との橋渡しを行うことが有効となる。

今後は、さらなる処理条件の最適化、及び幅広電極を有する装置改良等の検討を行いながら、従来技術であるナトリウム系溶液表面処理剤の接着強度の目安である最大 8 N/mm を、フッ素樹脂の変色を抑制しながら実現したい。成果のうち、フッ素樹脂に対して達成した 5 N/mm 以上の剥離強度の値は、テフロンを材料とする医療機器を製造している大手企業の研究者から、フッ素樹脂自体を変色させない方法としては他に類例を見ない高い値であるとの評価を得ている。今後は内視鏡、注射器、透析機械、生体適合材料接着などの医療適用や、広範囲の分野で使用されるガラスやゴムとテフロンの接着、太陽電池パネル、液晶ディスプレイパネル、有機 EL 素子、5G/ミリ波デバイス等の電子機器に展開していきたい。これら広範囲の分野で成功例を増加させ、「プラズマハイブリッド処理」の普及と処理システムの市場展開を図っていく計画である。

本研究の実施に際し、共同研究者である、黒木智之氏(大阪府立大学)、田原充氏(元大阪府立産業技術総合研究所)、佐伯登氏(元パール工業)、中村学氏(大阪府立大学大学院修了)の協力を得た。特に図 4 の成果は中村氏の修士論文¹⁴⁾の研究過程で得られたデータであり、謝意を表す。

参考文献

- 1) 大久保雅章 監修：プラズマ産業応用技術，シーエムシー出版，ISBN 978-4-7813-1256-9, pp. 125–134 (2017)
- 2) 大久保雅章 他分担執筆：防汚・防水・防曇性向上のための材料とコーティング，評価・応用，技術情報協会，ISBN 978-4-86104-718-3, pp. 144–156 (2018)
- 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*, **516**, pp. 6592–6597 (2008)
- 4) M. Okubo, M. Tahara, T. Kuroki, T. Hibino, and N. Saeki: Plating technology for fluorocarbon polymer films using atmospheric-pressure nonthermal plasma graft polymerization, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **21**, pp. 219–224 (2008)
- 5) M. Okubo, M. Tahara, Y. Aburatani, T. Kuroki, and T. Hibino: Preparation of PTFE film with adhesive surface treated by atmospheric-pressure nonthermal plasma graft polymerization, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **46**, pp. 1715–1721 (2010)
- 6) Z. Feng, N. Saeki, T. Kuroki, M. Tahara, and M. Okubo: Surface modification by nonthermal plasma induced by using magnetic-field-assisted gliding arc discharge, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 041602 (2012)
- 7) T. Kuroki, M. Tahara, T. Kuwahara, and M. Okubo: Microfabrication and metal plating technologies on polytetrafluoroethylene film surface treated by atmospheric-pressure nonthermal-plasma graft polymerization process, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **50**, pp. 45–50 (2014)
- 8) T. Kuroki, K. Nakayama, D. Nakamura, T. Onji, and M. Okubo: Nonthermal plasma hybrid process for preparation of organic electro-luminescence fluoropolymer film devices, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **51**, pp. 2497–2503 (2015)
- 9) M. Okubo, T. Onji, T. Kuroki, H. Nakano, E. Yao, and M. Tahara: Molecular-level reinforced adhesion between rubber and PTFE film treated by atmospheric plasma polymerization, *Plasma Chem. Plasma P.*, **36**, pp. 1431–1448 (2016)
- 10) K. Hori, S. Fujimoto, Y. Togashi, T. Kuroki, and M. Okubo: Improvement in molecular-level adhesive strength of PTFE film treated by atmospheric plasma combined processing, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **55**, pp. 825–832 (2019)
- 11) 大久保雅章：大気圧プラズマによる樹脂・ガラス・金属表面の親水性向上と応用技術，マテリアルステージ，技術情報協会，**18**, pp. 45–52 (2019)
- 12) 大久保雅章：フッ素樹脂接着のための大気圧プラズマ複合表面処理：医療器具，生体適合材料，電子機器への応用に向けて，成形加工，**27**, pp. 323–326 (2015)
- 13) 大久保雅章：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（PTFE と金属/ゴムとの接着），接着の技術，日本接着学会，**35**, pp. 32–37 (2015).
- 14) 中村 学：非熱プラズマグラフト重合処理によるフッ素樹脂接着性改善と表面形態の分析，大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻修士論文 (2020)