

プラズマ処理による高分子材料の表面分子の回転について

安田 武*, 奥野 温子*, 吉田 恭子*

(武庫川女子大学家政学部被服学科)

H. Yasuda**

(州立ミズリーコロンビア大学化学工学科)

Surface Dynamics Stabilization by Plasma Polymerization

Takeshi Yasuda*, Tsumuko Okuno*, Kyoko Yoshida*

Department of Textiles and Mukogawa Women's University, Nisinomiya 663

Hirotsugu Yasuda**

University of Missouri-Columbia Columbia, MO 65212, U. S. A.

As demonstrated in Part II¹ of this series of studies, the hydrophobic character of CF₄ plasma-treated Nylon 6 and poly(ethylene terephthalate) (PET) decay with time of water immersion, and the rate of decay can be used as a measure for the surface mobility of (substrate) polymers. The same method of using fluorine-containing moieties introduced by CF₄ plasma treatment as surface labeling is applied to investigate the influence of a thin layer of plasma polymer of methane applied onto the surface of those polymers. An ultrathin layer of plasma polymer provides a barrier to the rotational and diffusional migration of the introduced chemical moieties from the surface into the bulk of the film. The influence of operational parameters of plasma polymerization on the surface dynamic stability are examined by measuring the decay rate constants for (subsequently) CF₄ plasma-treated samples. The rate constant was found to decrease sharply with increasing value of plasma energy input manifested by J/kg monomer, and no decay was observed as the energy input reached a threshold value (about 6.5 GJ/kg for PET, about 7.0 GJ/kg for Nylon 6), indicating that unperturbable surfaces can be created by means of plasma polymerization.

1. 緒 言

前報において² ナイロン6およびPET フィルムの表面に、CF₄ プラズマ処理をしたものについて、表面の性質を検討し、水浸によって表面極性基がバルクに回転拡散する現象について報告した。それによると、高分子の回転と表面付近での回転は、 $A_t = A_0 t^{-k}$ によって計算されるパラメーター k の現象によって、ほぼ定量的に表すことができる。この式において、 A_0 は、表面特性を表すパラメーターであり、オリジナル

の試料の水接触角あるいは ESCA-F_{1s} ピーク強度を示すものであり、 A_t は t 時間水浸した試料のパラメーターの値に相当する。

CF₄ プラズマ処理をしたナイロン6とPET フィルムの疎水基の水浸によるみかけ上の減少は、主として、水・ポリマー界面からのフィルムのバルク層へのフッ素原子団の回転および拡散移動によるものである。この現象は、水浸によって減少した疎水基が、サンプルを熱処理すると回復するという事実によって強く支持された。熱処理によって、F_{1s} ピークのみならず水接触角もオリジナル値に近づく様に増大する。その現象性は、高分子試料の結晶化度の関数であると考えられる。安田ら³ は、ポリマー表面の酸素プラズマ

* 被服材料学第1研究室

** 州立ミズリーコロンビア大学

処理による親水性が、時間と共に減少する傾向を、あらかじめ、メタンプラズマ処理を行った場合について示した。

本報では、これらの事実に付け加えてメタンのプラズマバリアー効果は、湿潤状態で疎水基の減少を引き起こすのを防ぐこともできるということについて報告する。

2. 試料

試料として用いたナイロン6フィルムは、東洋合成フィルム㈱、厚さ75 μ 、無延伸、表面加工なしのものであり、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下PETフィルムとする）は、東レミラー、2軸延伸、厚さ50 μ 、表面加工なしのものである。なお、試料の洗浄は、非イオン界面活性剤（スコアロール#400）2g/lで20分、リン酸二ナトリウム2g/lで10分、再びリン酸二ナトリウムで10分間洗い、十分水洗をして一昼夜風乾させた後、シリカゲルを入れた真空乾燥器中で乾燥して保存した。

3. 実験方法

3.1. CH₄ プラズマ処理

ナイロン6フィルムおよびPETフィルムのメタンプラズマ処理は、米国ミズリー大学材料研究所に依頼して行ったものである。プラズマ装置は、ベルギー型のもので、処理条件の概略は次のようである。

試料は4×4 inch大のフィルムをアルミニウムの円盤に取り付け、試料フィルムの四隅を金属ネジで固定して、電極の中間におき、試料フィルム上に均一に重合処理を行うため、一定の速度で試料盤を回転させた。重合物の厚さは、透明石英の反応器の厚さによって測定した。試料のコーティング厚さおよびグロー放電の条件は、Table 1 (Nylon 6フィルム)、Table 2 (PETフィルム) に示す通りである。

3.2. CF₄ プラズマ処理

プラズマ装置は、IPC-1001-148AN (International Plasma社) を用いた。反応器の内容積は2035ml、周波数13.56MHzのものを用い、電極は反応器の外部

Table. 1 Conditions of plasma polymerization of CH₄ applied on Nylon 6 films

| Sample | W (Wattage) | Flow rate (SCCM) | Po (mtorr) | Pg (mtorr) | Thickness (on T.M.) (nm) | W/FM ($\times 10^{10}$ J/kg) |
|-------------|----------------|---------------------|---------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Nylon 6/M-1 | 75 | 6.30 | 56.1 | 65.1 | 60 | 0.10 |
| Nylon 6/M-2 | 75 | 2.52 | 31.0 | 34.7 | 60 | 0.25 |
| Nylon 6/M-3 | 75 | 1.58 | 24.0 | 29.6 | 60 | 0.40 |
| Nylon 6/M-4 | 75 | 1.15 | 18.5 | 23.5 | 60 | 0.55 |
| Nylon 6/M-5 | 75 | 0.90 | 15.4 | 20.2 | 60 | 0.70 |

Table. 2 Conditions of plasma polymerization of CH₄ applied on PET films

| Sample | W (Wattage) | Flow rate (SCCM) | Po (mtorr) | Pg (mtorr) | Thickness (on T.M.) (nm) | W/FM ($\times 10^{10}$ J/kg) |
|---------|----------------|---------------------|---------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|
| PET/M-1 | 85.17 | 4.36 | 43.6 | 46.3 | 120 | 0.164 |
| PET/M-2 | 85.74 | 1.47 | 20.4 | 18.7 | 120 | 0.494 |
| PET/M-3 | 84.15 | 0.48 | 9.22 | 7.2 | 120 | 1.473 |
| PET/M-4 | 85.16 | 4.43 | 43.3 | 45.8 | 60 | 0.161 |
| PET/M-5 | 85.78 | 1.42 | 20.2 | 19.0 | 60 | 0.506 |
| PET/M-6 | 84.15 | 0.48 | 9.63 | 7.5 | 60 | 1.473 |

側面に対局した capacitive coupling で、いわゆる無電極グロー放電方式である。フィルムへのプラズマ処理は、CF₄ ガスを用いて、放電電力150W、ガス流量50cm³/min.、圧力1.5 Torr の条件で5分間処理を行った。

3. 3. 接触角の測定

協和接触角計(協和科学KK.)を用いて、試料のほぼ中心上に垂直に液滴調節器を固定し、1回に2.7 μl ずつ水滴を滴下させて、同一箇所にて20秒毎に5滴(合計13.56 μl)まで滴下しながら接触角を測定した。なお、接触角は1滴から5滴までそれぞれ20秒毎に写真撮影を行い、そのフィルム上から角度を読みとった。

3. 4. ESCA の測定

ESCA の測定には、島津X線光電子分析装置 ESCA 750 形を使用した。

試料は、6 mm φ、10 mm H のプローブチップの上面に両面接着テープで貼付し、プローブチップの大きさに合わせてカットしたものを試料棒先端にねじ込み方式で固定し、試料室に挿入した。照射X線はアルミニウム箔(2 μ)で濾光した MgKα X線(8 KV, 30 mA)を用い、scan speed 2eV/sec、X軸感度 20eV/cm、Y軸感度 5 Kcps/cmの条件で、760eV~0 eV の範囲の wide scan の測定を行った。また、O_{1s}、C_{1s}、N_{1s} ピークについては、scan speed 0.1 eV/sec、X軸感度 2eV/cm、Y軸感度 1 Kcps/cm、500cps/cmの条件で narrow scan の測定を行った。

3. 5. 水への浸漬方法

ナイロン6フィルムおよびナイロン6フィルムに、CH₄ プラズマ処理を行ったもの、PET フィルムおよびPET フィルムに CH₄ 処理を行った試料について、CF₄ ガスを導入してプラズマ処理を行い、その後、水浸して乾燥させた場合、水浸時間の変化によって表面に付着したF原子がどのように変化するかを接触角及び ESCA を用いて検討した。

水浸処理の方法を、Fig. 1 に示す。概要は次の通りである。

試料フィルムは、6 × 4 cm大にとり、石英板の上に平になるように置き、反応容器に入れて、CF₄ ガス流量50cm³/min、放電力150W、圧力1.5 Torr の条件でF処理を行い、処理直後に一定の時間(1, 5, 30, 60, 90, 120分)水浸し、ただちに液体窒素中で15分間凍結させて、その後凍結乾燥器中(-112℃)で乾燥した試料について、接触角と ESCA による F_{1s} 強度を測定した。

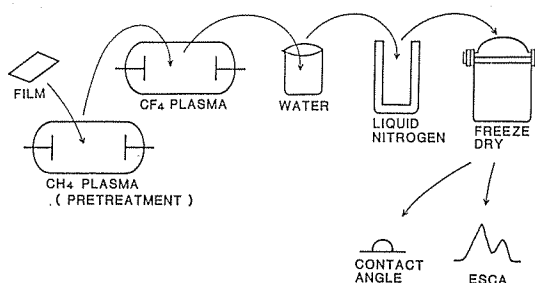


Fig. 1 Schematic representation of experimental procedures.

4. 実験結果

4. 1. ナイロン6の場合

ナイロン6フィルムの前処理なしのもの(CH₄処理を行っていないもの)と、種々の W/FM の条件で CH₄ 処理をしたものについて、一定条件で CF₄ 処理を行ったものを水に浸漬した場合の接触角は、Table 3 ようになる。

Fig. 2 は、ナイロン6に CH₄ 処理していないものと、CH₄ 処理をしたものについて、CF₄ 処理を行った後、一定時間水に浸漬をして、浸水時間に対して接触角をプロットしたものであるが、CH₄ 処理をしたものは、CH₄ 処理をしていない場合に比べて大きい値となっている。また、W/FM の大きい処理条件の場合には、この傾向が著しく、高い接触角を示している。そこで以上のことを更にはっきりとさせるために、CH₄ 処理条件の W/FM 値に対して接触角の値を、水に浸漬する前と後とについてプロットしてみると、Fig. 3 のようになり、W/FM 値が大きくなると、水に浸漬したときに接触角の変化が小さくなるのが判る。これは、CH₄ の重合によって、表面にネットワークが形成され、表面分子の回転、またはもぐり込みが困難になるためであろうと考えられる。

Fig. 2 に示した接触角の値を、水に浸漬する前の値に対する浸漬後の値を比で示すと、Fig. 4 のようになり、判り易い。

また、Table 3 の水に浸漬した時間の対数に対して、接触角の対数値をプロットすると Fig. 5 のように直線関係で示され、CH₄ 処理なしのものに比べて大きい W/FM 値で CH₄ 処理したもののほうが log θ の値が大きくなり、直線の傾きも小さくなる。このことは、前に述べたように、CH₄ による表面のネットワークの効果を示している。

一方、以上の接触角について検討したものと同様の

Table 3 Effects of CH₄ plasma polymerization on contact angle of water on CF₄ plasma treated Nylon 6 films immersed in water

| Submerged time (min) | Contact angle(°) | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---|
| | Nylon 6 no pretreatment | Nylon 6/ M-1 | Nylon 6/ M-2 | Nylon 6/ M-3 | Nylon 6/ M-4 | Nylon 6/ M-5 |
| 0 | 115.0 | 115.0 | 114.9 | 113.0 | 112.0 | 111.5 |
| 5 | 102.0 | 100.5 | 102.5 | 104.5 | 107.0 | 115.5 (10min 118.3) (15min 116.5) |
| 30 | 95.0 | 97.9 | 98.5 | 100.1 | 102.5 | 114.3 |
| 60 | 92.0 | 93.1 | 94.7 | 95.5 | 100.3 | 111.3 |
| 90 | 91.5 | 92.6 | 95.1 | 64.4 | 96.0 | 109.3 |
| 120 | 89.6 | 90.8 | 93.6 | 93.0 | 94.0 | 111.3 |
| (No CF ₄ treatment | 63.5 | 72.8 | 71.5 | 71.4 | 69.6 | 68.0) |

Table 4 Intensities of ESCA F_{1s} peaks of CF₄ plasma treated Nylon 6 films immersed in water

| Submerged time (min) | ESCA F _{1s} intensity (cps×10 ⁴) | | | | | |
|----------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------------|
| | Nylon 6 no pretreatment | Nylon 6/ M-1 | Nylon 6/ M-2 | Nylon 6/ M-3 | Nylon 6/ M-4 | Nylon 6/ M-5 |
| 0 | 8.16 | 8.08 | 8.01 | 7.96 | 7.75 | 6.53 |
| 5 | 7.09 | 6.96 | 7.24 | 7.42 | 7.33 | 6.90 (10min 6.93) (15min 6.92) |
| 30 | 6.47 | 6.50 | 6.83 | 7.10 | 6.88 | 6.68 |
| 60 | 6.20 | 6.37 | 6.72 | 7.01 | 6.42 | 6.65 |
| 90 | 6.59 | 6.19 | 6.25 | 7.01 | 7.23 | 6.69 |
| 120 | 6.05 | 6.27 | 6.57 | 6.95 | 7.20 | 6.57 |

試料を ESCA によって測定してみると、まず F_{1s} ピーク強度については、Table 4 のようになる。Table 4 の値を水に浸漬した時間に対してプロットしてみると、Fig. 6 のようになる。見かけ上、接触角のように明らかな差はないが、これは接触角が表面層のみの性質を示すことによるものであろう。

これらの実験結果を Fig. 3 と同様の形で示すと、Fig. 7 のようになり、W/FM 値が大きくなるほど、水に浸漬した時の F_{1s} ピーク強度の差が小さくなることがわかる。

Fig. 4 と同じように、F_{1s} ピーク強度を水に浸漬する前の値に対する浸漬後の比で示すと、Fig. 8 のようになり、W/FM 値が大きいくほど、水に浸漬する前の値

に近づくことがわかる。

Fig. 9 に示した ESCA シグナルによると、CH₄ 処理をしていないナイロン (A) に CF₄ 処理を行ったもの (B) は、CH₂ が減少し、新たに CF₃、CF₂、CF に対応する高いピークが認められるが、これを水に浸漬すると (C)、F に関するピークは低下し、一方、CH₂ のピークが高くなる。このことは、ナイロンの CH₂ に F が結合するが、これを水に浸漬すると、F のついたセグメントは bulk 内部に移って、F の結合していない CH₂ のついたセグメントが表面に現われるものと考えられる。

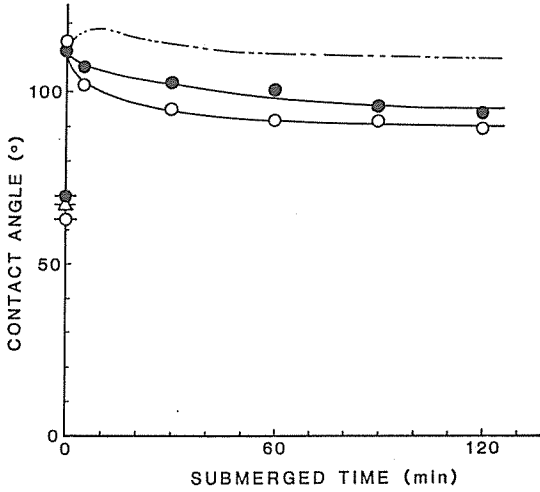


Fig. 2 Change of contact angle of water on CF_4 plasma treated Nylon 6 films as functions of water immersion time.

- no treatment, ● CH_4 pretreatment (M-4: W/FM 0.55×10^{10} J/kg),
- △ CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.70×10^{10} J/kg)
- CF_4 treatment, ● CH_4 pretreatment (M-4: W/FM 0.55×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment,
- CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.70×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment.

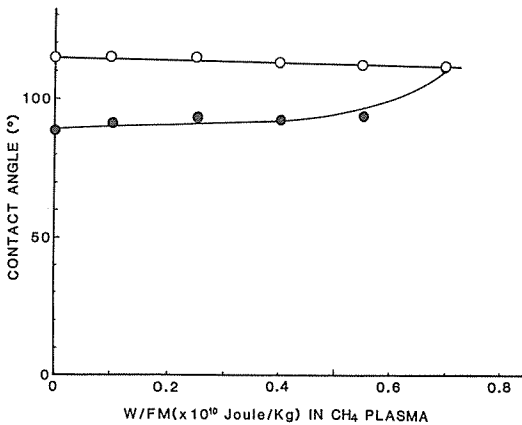


Fig. 3 Contact angles of water on unimmersed and water immersed samples of CF_4 plasma treated Nylon 6 films as functions of W/FM values of CH_4 plasma pretreatment.

- CH_4 pretreatment & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment & CF_4 treatment & submerged time 120 min

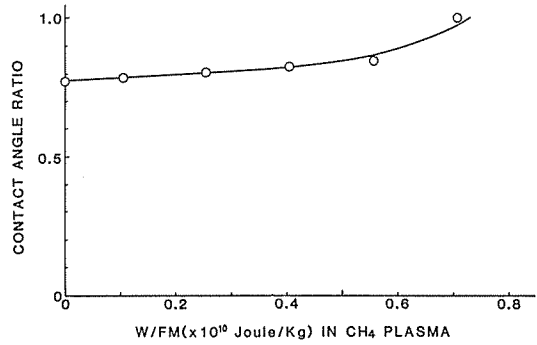


Fig. 4 The ratio of contact angle of water immersed surface/that for unimmersed surface (both CF_4 plasma treated under the identical conditions) as a function of W/FM in the pretreatment with CH_4 plasma

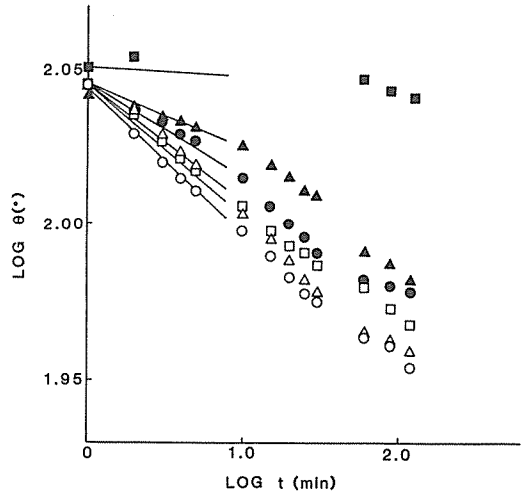


Fig. 5 Log-log plots for contact angle of water on CF_4 plasma treated Nylon 6 films and immersion time in water.

- no CH_4 pretreatment & CF_4 treatment
- △ CH_4 pretreatment (M-1: W/FM 0.10×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-2: W/FM 0.25×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-3: W/FM 0.40×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- ▲ CH_4 pretreatment (M-4: W/FM 0.55×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.70×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

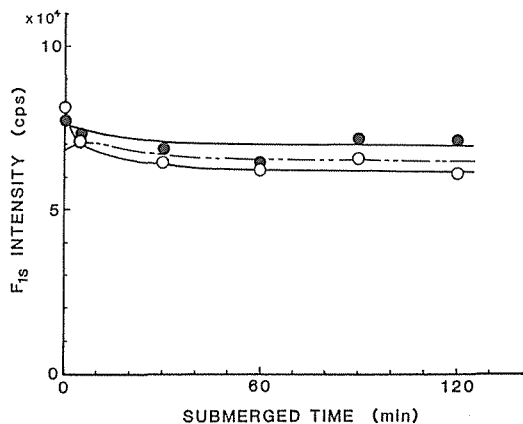


Fig. 6 Change of ESCA F_{1s} peak intensities on CF_4 plasma treated Nylon 6 films as functions of water immersion time.

- CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-4: W/FM 0.55×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.70×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

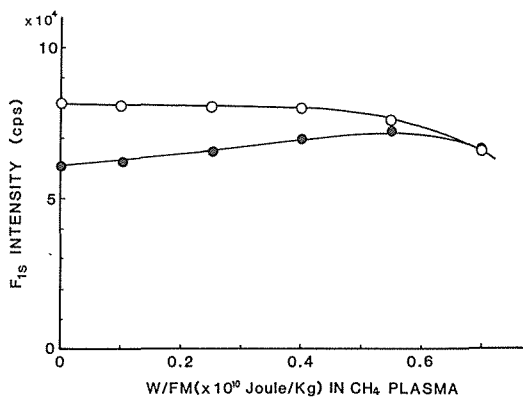


Fig. 7 ESCA F_{1s} peak intensity on unimmersed and water immersed samples of CF_4 plasma treated Nylon 6 films as functions of W/FM values of CH_4 plasma treatment.

- CH_4 pretreatment & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment & CF_4 treatment & submerged 120min

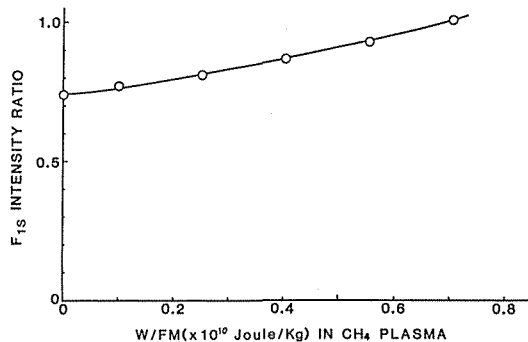


Fig. 8 The ratio of ESCA F_{1s} peak intensity of water immersed surface / that for unimmersed surface of CF_4 plasma treated Nylon 6 films as a function of W/FM in the pretreatment with CH_4 plasma

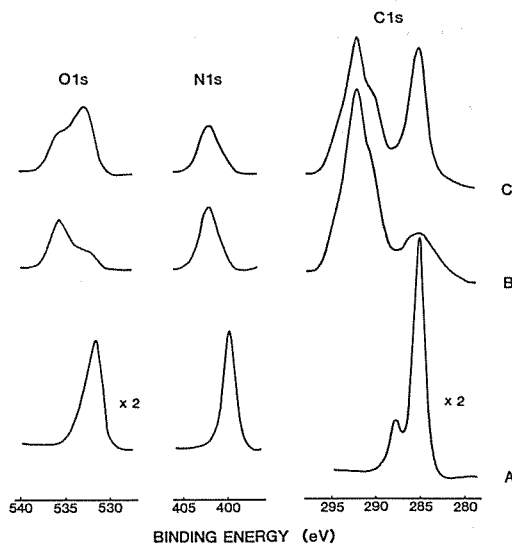


Fig. 9 Changes in ESCA signals of Nylon 6 film on CF_4 plasma treatment and subsequent water immersion.

- A: no CF_4 treatment
- B: CF_4 treatment
- C: CF_4 treatment & submerged 120min

CH₄ 処理したものについては, Fig. 10 に示すように, CH₄ を処理することにより, (A) にみられるように, C_{1s} の C=O の結合が切断され, CH₂ に相当するピークが増加し, CH₄ プラズマ重合膜に覆われていることをうかがわせる. 本来, ナイロン 6 フィルムがもっている O_{1s} や N_{1s} ピークは消失するが, 表面にラジカルができるので, 空気中の O や N が結合して, 新たに O_{1s} や N_{1s} ピークが現われるものと思われる. その結果, (A') のようになる. それを CF₄ 処理すると (B) のようになるが, 水に浸漬すると (C) のように, CH₂ のピークが高くなり, C_{1s} の F に関するピークが低くなる.

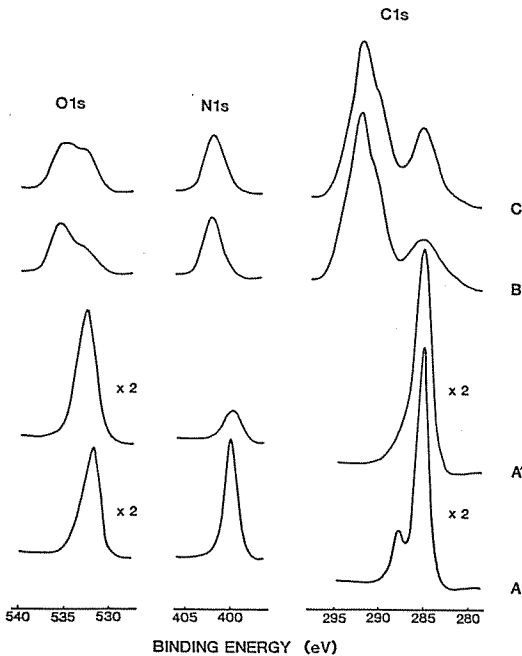


Fig. 10 Changes in ESCA signals of Nylon 6 film on CH₄ plasma pretreatment, CF₄ plasma treatment, water immersion, and the subsequent heat treatment (W/FM for the pretreatment = 0.55×10^{10} J/kg)

A : no treatment

A' : CH₄ pretreatment (M-4 : W/FM 0.55×10^{10} J/kg)

B : CH₄ pretreatment (M-4 : W/FM 0.55×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment

C : CH₄ pretreatment (M-4 : W/FM 0.55×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment & submerged 120min

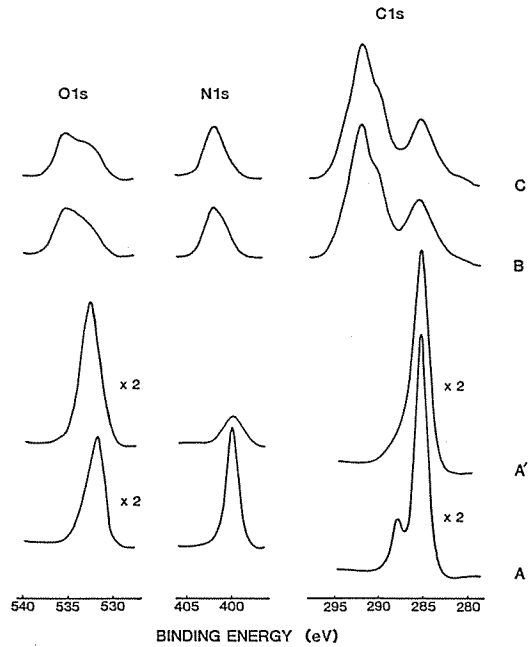


Fig. 11 Changes in ESCA signals of Nylon 6 film on CH₄ plasma pretreatment, CF₄ plasma treatment, water immersion, and the subsequent heat treatment (W/FM for the pretreatment = 0.70×10^{10} J/kg)

A : no treatment

A' : CH₄ pretreatment (M-5 : W/FM 0.70×10^{10} J/kg)

B : CH₄ pretreatment (M-5 : W/FM 0.70×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment

C : CH₄ pretreatment (M-5 : W/FM 0.70×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment & submerged 120min

しかし, Fig. 11 の ESCA シグナルをみると, 水に浸漬しても (C) スペクトルはほとんど変化しない. このことは, CH₄ 処理によって, 表面に形成された緻密なネットワークによって, F のついたセグメントがが部に回転やもぐり込みをすることが困難になることを示している.

4. 2. PET の場合

PET に CH₄ プラズマ処理をしていないものと, 種々の W/FM の条件で CH₄ 処理したものについて, ナイロンと同様に, 一定条件で CF₄ 処理を行って水に浸漬した場合の接触角は, Table 5 のようになる.

Table 5 Effects of CH₄ plasma polymerization on contact angle of water on CF₄ plasma treated PET films immersed in water

| Submerged time (min) | Contact angle (°) | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| | PET | Thickness 120nm | | | Thickness 60nm | | |
| | no pretreatment | PET/M-1 | PET/M-2 | PET/M-3 | PET/M-4 | PET/M-5 | PET/M-6 |
| 0 | 97.0 | 98.5 | 94.3 | 54.5 | 97.2 | 102.7 | 87.0 |
| 5 | 76.0 | 81.0 | 89.5 | 82.0 | 80.5 | 98.3 | 103.5 |
| 15 | — | 77.0 | 88.5 | 84.0 | 78.5 | 97.5 | 105.0 |
| 30 | 72.3 | 79.5 | 89.5 | 80.5 | 76.5 | 99.0 | 94.0 |
| 60 | 72.0 | 78.0 | 88.0 | 80.0 | 74.5 | 96.3 | 86.0 |
| 90 | 71.5 | 76.5 | 89.0 | 80.5 | 75.5 | 98.5 | 89.0 |
| 120 | 71.5 | 75.8 | 87.8 | 80.0 | 73.8 | 98.0 | 90.0 |
| (No CF ₄ treatment | 69.0 | 69.5 | 74.0 | 75.0 | 72.5 | 73.8 | 74.5) |

4. 2. 1. CH₄重合膜厚さ120nm の場合の接触角の変化

まず、CH₄ 重合膜の厚さ120nmの場合についてみると、Fig. 12 のように、CH₄ 処理をしていないものは、水に浸漬すると接触角が低下する。しかし、CH₄ 処理をしたものは、低下しにくくなる。

CH₄ 処理の W/FM 値の大きいものについては、図に破線で示したように異常がみられる。

Table 5 の120nm の厚さの場合について、W/FM と接触角の関係を水に浸漬する前と後についてプロットしてみると Fig. 13 のようになり、W/FM がおよそ 0.7×10^{10} J/Kg 以下では、W/FM が大きいほど水浸する前と後の接触角の値の差は小さくなるが、W/FM の著しく大きい条件で CH₄ 処理したものは、水に浸漬するとかえって接触角が大きくなる。このことについては後に ESCA の結果とあわせて考察する。

また、厚さ120nm について、Table 5 の水に浸漬した時間と接触角のそれぞれの値の対数をとってプロットすると、Fig. 14 のように直線関係で示され、CH₄ の前処理なしのものに比べて、CH₄ 処理したもののほうが $\log \theta$ の値が大きくなり、また、直線の傾斜が小さくなる。この図は CH₄ 処理により接触角が低下しにくくなることを判りやすく示している。

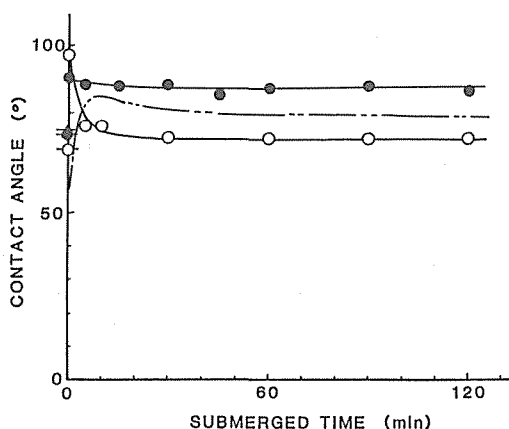


Fig. 12 Change of contact angles of water on CF₄ plasma treated PET films as functions of water immersion time (thickness of plasma polymer of methane=120nm)

- no treatment, —●— CH₄ pretreatment (M-2: W/FM 0.494×10^{10} J/kg),
- △— CH₄ pretreatment (M-3: W/FM 1.473×10^{10} J/kg)
- CH₄ pretreatment, ● CH₄ pretreatment (M-2: W/FM 0.494×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment
- CH₄ pretreatment (M-3: W/FM 1.473×10^{10} J/kg) & CF₄ treatment

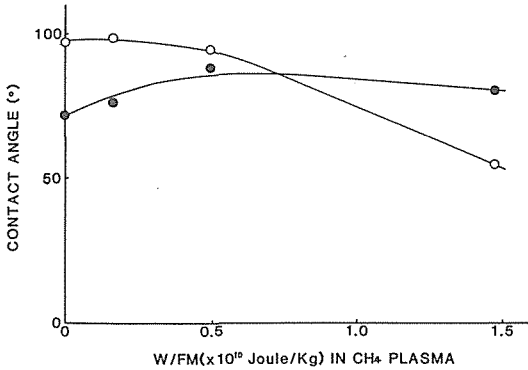


Fig. 13 Contact angles of water/on unimmersed and water immersed samples of CF_4 plasma treated PET films as functions of W/FM values of CH_4 plasma pretreatment (thickness of plasma polymer of methane=120nm)

- CH_4 pretreatment (thickness: 120nm) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (thickness: 120nm) & CF_4 treatment & submerged 120 min

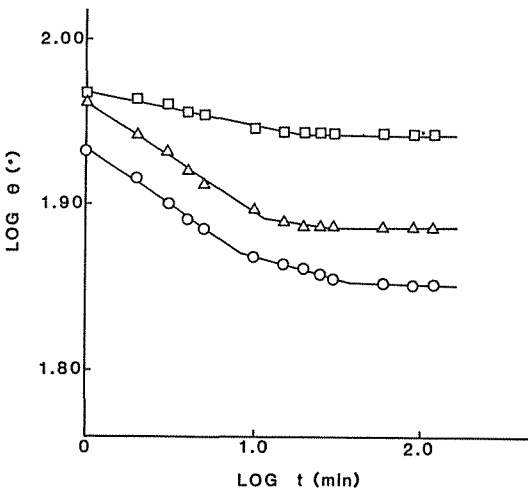


Fig. 14 Log-log plots for contact angle of water on CF_4 plasma treated PET films and immersion time in water (thickness of plasma polymer of methane=120nm)

- no CH_4 pretreatment & CF_4 treatment
- △ CH_4 pretreatment (M-1: W/FM 0.164×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-2: W/FM 0.494×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

4. 2. 2. CH_4 重合膜厚さ 60nm の場合の接触角の変化

CH_4 重合膜の厚さを60nm にすると、次のようになる。

Fig. 15 は PET フィルムに CF_4 プラズマを処理したものを、水に浸漬した時の水浸時間による接触角の変化を示しているが、 CH_4 の処理をしていない場合には、水に浸漬すると接触角が著しく低下するが、 CH_4 処理をしたものは低下しにくくなる。しかし、W/FM 値の大きい場合に異常がみられることは、厚さ120nm の場合と同様である。厚さ60nm の場合について、水に浸漬する前と後の接触角の値を W/FM に対してプロットすると、Fig. 16 のようになり、W/FM が大きいほど水浸前後の接触角の値の差が小さくなるが、W/FM の著しく大きい条件で CH_4 の前処理をしたものは120nm の場合と同様に、かえって接触角が大きくなる傾向がみられる。

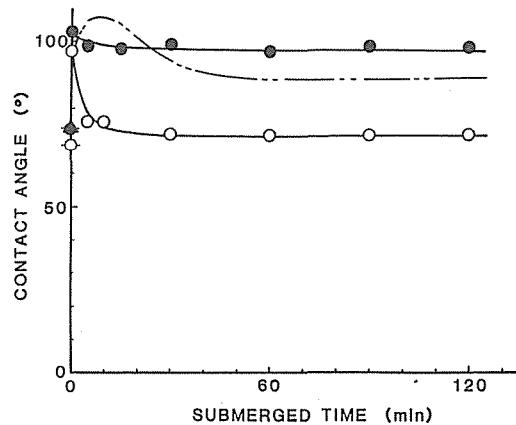


Fig. 15 Change of contact angles of water on CF_4 plasma treated PET films as functions of water immersion time (thickness of plasma polymer of methane=60nm)

- no treatment, ● CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.506×10^{10} J/kg),
- △ CH_4 pretreatment (M-6: W/FM 1.473×10^{10} J/kg)
- CH_4 treatment, ● CH_4 pretreatment (M-5: W/FM 0.506×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-6: W/FM 1.473×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

Table 6 Intensities of ESCA F_{1s} peaks of CF₄ plasma treated PET films immersed in water

| Submerged time (min) | ESCA F _{1s} Intensity (cas × 10 ⁴) | | | | | | |
|-------------------------|---|-----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| | PET | Thickness 120nm | | | Thickness 60nm | | |
| | no pretreatment | PET/M-1 | PET/M-2 | PET/M-3 | PET/M-4 | PET/M-5 | PET/M-6 |
| 0 | 9.31 | 9.13 | 8.24 | 3.45 | 9.17 | 8.09 | 5.31 |
| 5 | 6.98 | 6.88 | 6.97 | 6.87 | 7.42 | 6.64 | 6.22 |
| 15 | — | 7.11 | 7.16 | 6.73 | 7.01 | 7.04 | 5.91 |
| 30 | 5.24 | 6.81 | 6.00 | 6.13 | 6.47 | 6.06 | 6.07 |
| 60 | 6.00 | 6.09 | 6.07 | 5.03 | 6.12 | 5.80 | 5.80 |
| 90 | 5.32 | 6.00 | 6.04 | 5.14 | 6.58 | 5.71 | 5.76 |
| 120 | 5.76 | 5.82 | 6.06 | 5.16 | 6.47 | 5.77 | 5.49 |

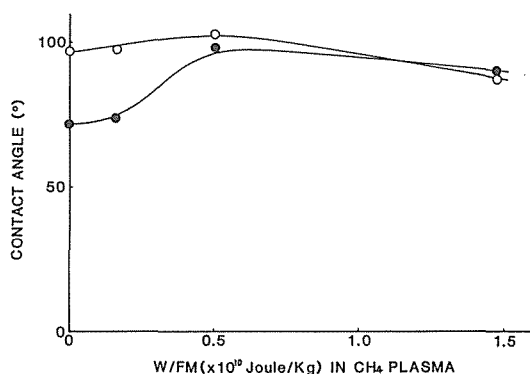


Fig. 16 Contact angles of water on unimmersed and water immersed samples of CF₄ plasma treated PET films as functions of W/FM values of CH₄ plasma pretreatment (thickness of plasma polymer of methane=60nm)

- CH₄ pretreatment (thickness: 60nm) & CF₄ treatment
- CH₄ pretreatment (thickness: 60nm) & CF₄ treatment & submerged 120min

また、厚さ60nm について、Table 5 の水に浸漬した時間と接触角の値の対数値をプロットすると、Fig. 17 のように示され、厚さ120nm の場合 (Fig. 14) と同様の傾向がみられる。

PET の CH₄ の前処理なしのもの、種々の W/FM の条件で CH₄ 処理したものについて、一定条件で CF₄ 処理をして水に浸漬した場合の ESCA による F_{1s} ピークの強度の値は、Table 6 のようになる。

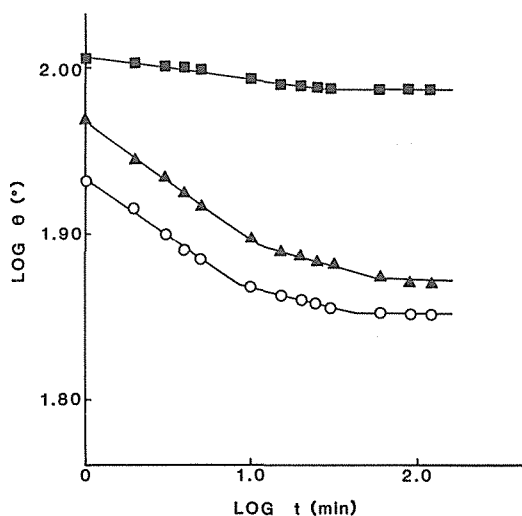


Fig. 17 Log-log plots for contact angle of water on CF₄ plasma treated PET films and immersion time in water (thickness of plasma polymer of methane=60nm)

- no CH₄ pretreatment & CF₄ treatment
- ▲ CH₄ pretreatment (M-4: W/FM 0.161 × 10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment
- CH₄ pretreatment (M-5: W/FM 0.506 × 10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment

4. 2. 3. CH₄重合膜厚さ120nmの場合の ESCAシグナル

CH₄ の前処理をしていないものと CH₄ を処理をし

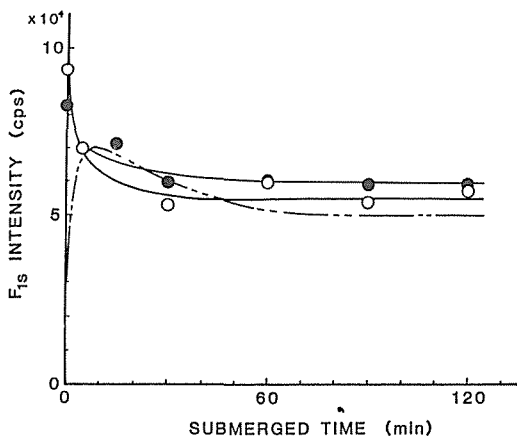


Fig. 18 Change of ESCA F_{1s} peak intensity on CF_4 plasma treated PET films as functions of water immersion time (thickness of plasma polymer of methane=120nm)

- CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-2 : W/FM 0.494×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-3 : W/FM 1.473×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

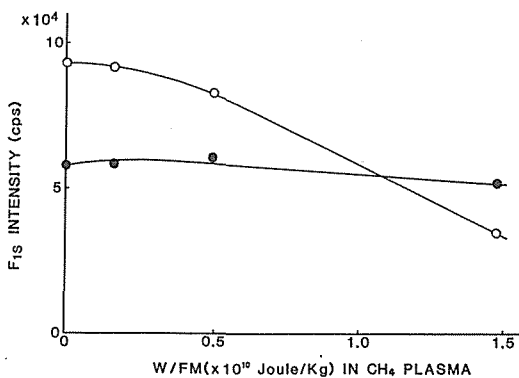


Fig. 19 ESCA F_{1s} peak intensities on unimmersed and water immersed samples of CF_4 plasma treated PET films as functions of W/FM values of CH_4 plasma pretreatment (thickness of plasma polymer of methane=120nm)

- CH_4 pretreatment (thickness : 120nm) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (thickness : 120nm) & CF_4 treatment & submerged 120min

たものについて CF_4 処理をして、 F_{1s} ピークの高さを水に浸漬した時間に対してプロットすると、Fig. 18 のようになり、水に浸漬すると F_{1s} ピークが低くなる ことがわかる。しかし、 CH_4 処理したものは低下しにくくなる。 CH_4 処理の W/FM の大きいものについては、図に破線で示したように、異常がみられる。

以上の結果をまとめて、 W/FM 値に対して水に浸漬する前後の F_{1s} の高さをプロットしてみると、Fig. 19 のようになり W/FM が大きくなると F が結合しにくくなり、 F_{1s} の値は低下するが、水に浸漬した時の値は W/FM にかかわらず、あまり差が認められない。

C_{1s} 、 O_{1s} の ESCA プロフィールは Fig. 20, 21 にみられるように、 CH_4 の前処理をしていないもの (A) も、 CH_4 処理をしたもの (A') も、 CF_4 処理によって (B)、 CH_2 の高さが低くなり、 F に関するピークが現れ、それを水に浸漬すると (C)、 CH_2 の高さが増し、 F に関するピークが低くなる。

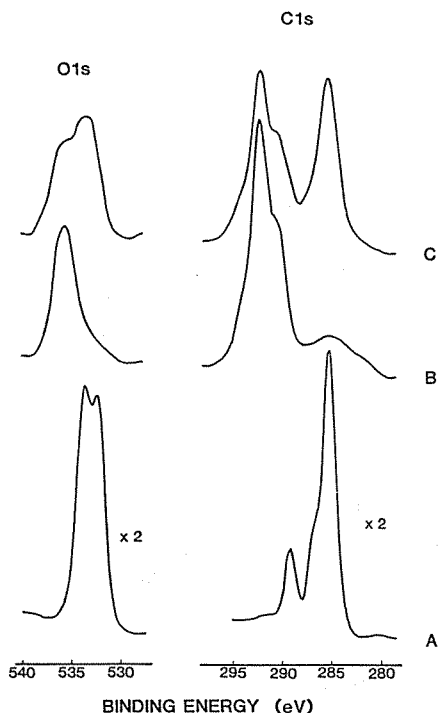


Fig. 20 Changes in ESCA signals of PET films due to the treatments (without pretreatment)

- A : no CF_4 treatment
- B : CF_4 treatment
- C : CF_4 treatment & submerged 120min

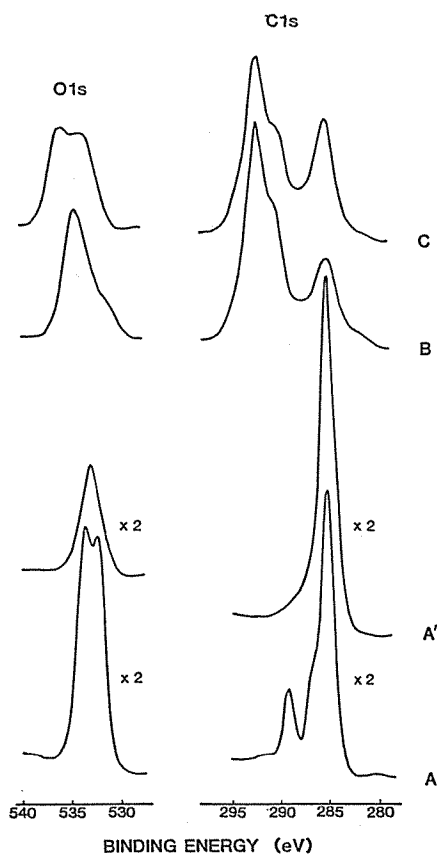


Fig. 21 Changes in ESCA signals of PET films due to the treatments (pretreatment conditions : $W/FM = 0.494 \times 10^{10}$ J/kg, thickness = 120 nm)
 A : no treatment
 A' : CH_4 pretreatment (M-2 : $W/FM 0.494 \times 10^{10}$ J/kg)
 B : CH_4 pretreatment (M-2 $W/FM 0.494 \times 10^{10}$ J/kg) & CF_4 treatment
 C : CH_4 pretreatment (M-2 : $W/FM 0.494 \times 10^{10}$ J/kg) & CF_4 treatment & submerged 120min

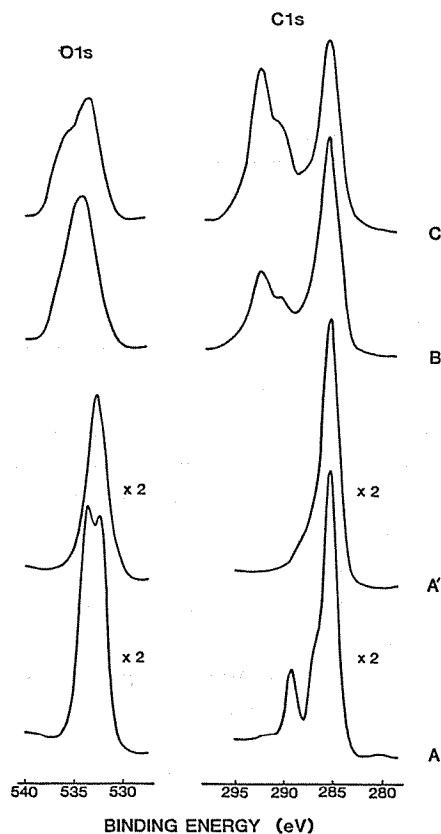


Fig. 22 Changes in ESCA signals of PET films due to the treatments (pretreatment conditions : $W/FM = 1.473 \times 10^{10}$ J/kg, thickness = 120 nm)
 A : no treatment
 A' : CH_4 pretreatment (M-3 : $W/FM 1.473 \times 10^{10}$ J/kg)
 B : CH_4 pretreatment (M-3 : $W/FM 1.473 \times 10^{10}$ J/kg) & CF_4 treatment
 C : CH_4 pretreatment (M-3 : $W/FM 1.473 \times 10^{10}$ J/kg) & CF_4 treatment & submerged 90min

しかし、Fig. 22 にみられるように W/FM の著しく大きい条件で CH_4 処理をした場合には、 CH_2 が Fig. 21 に比べて大きい値となり (B)、水に浸漬するとかえって F に関するピークが高くなる (C)。

4. 2. 4. CH_4 重合膜厚さ 60nm の場合の ESCA シグナル

CH_4 の前処理をしないものと CH_4 処理をしたもの

に、 CF_4 処理をした場合の F_{1s} ピークの高さを水に浸漬した時間についてプロットすると、Fig. 23 のようになる。

厚さ 60nm のときの F_{1s} について結果をまとめると、Fig. 24 のようになる。 W/FM が大きくなると、F が結合しにくくなり、 F_{1s} の値は低下するが、水に浸漬したときの F_{1s} の強度は、 W/FM にかかわらず

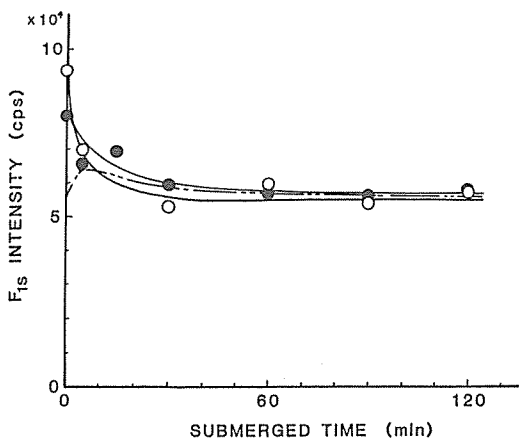


Fig. 23 Change of ESCA F_{1s} peak intensity of CF_4 plasma treated PET films as functions of water immersion time (thickness of plasma polymer of methane=60nm)

- CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-5 : W/FM 0.506×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment

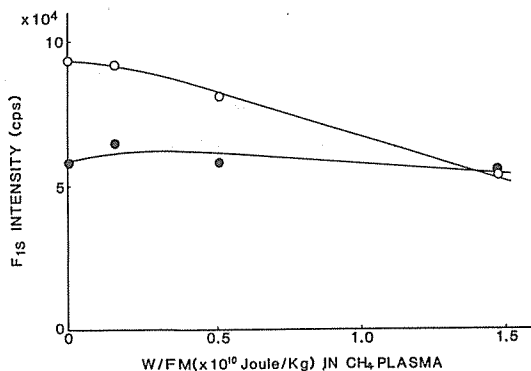


Fig. 24 ESCA F_{1s} peak intensities on unimmersed and water immersed samples of CF_4 plasma treated PET films as functions of W/FM values of CH_4 plasma pretreatment (thickness of plasma polymer of methane=60nm)

- CH_4 pretreatment (thickness : 60nm) & CF_4 treatment
- CH_4 pretreatment (thickness : 60nm) & CF_4 treatment & submerged 120min

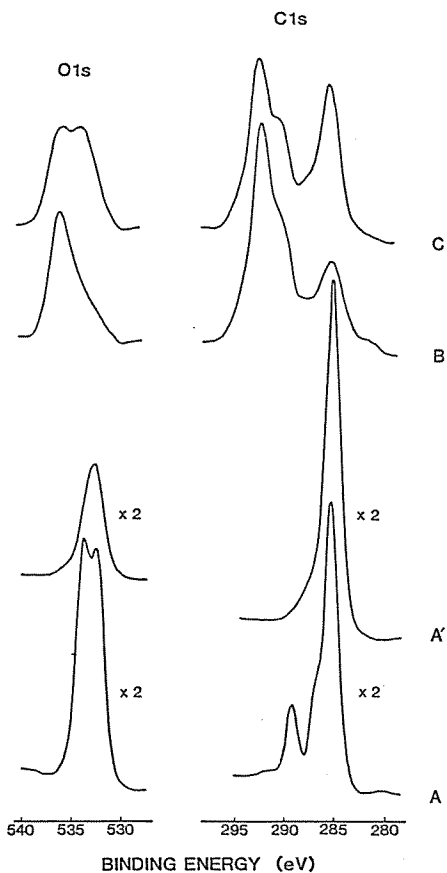


Fig. 25 Changes in ESCA signals of PET films due to the treatments (pretreatment conditions : W/FM 0.506×10^{10} J/kg, thickness=60nm)

- A : no treatment
- A' : CH_4 pretreatment (M-5 : W/FM 0.506×10^{10} J/kg)
- B : CH_4 pretreatment (M-5 : W/FM 0.506×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment
- C : CH_4 pretreatment (M-5 : W/FM 0.506×10^{10} J/kg) & CF_4 treatment & submerged 120min

ほぼ一定となっている。

厚さ60nmについては、 C_{1s} 、 O_{1s} のESCAのプロファイルを見ると、Fig. 25, 26に示すように、 CF_4 処理によって(B), CH_2 の強度が低下し、Fとの結合ピークが現れるが、それを水に浸漬すると(C), CH_2 の強度が増し、Fとの結合ピークが低くなる。

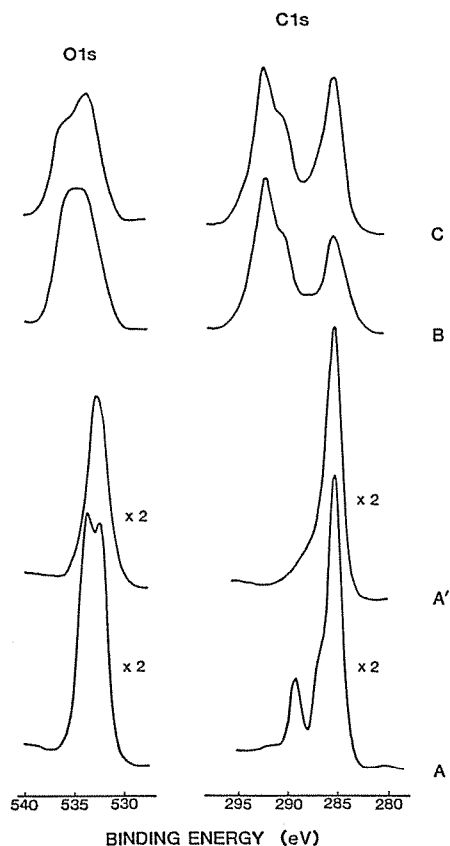


Fig. 26 Changes in ESCA signals of PET films due to treatments (pretreatment conditions : W/FM=1.473×10¹⁰ J/kg, thickness=60nm)

A : no treatment

A' : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg)

B : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment

C : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment & submerged 90min

4. 2. 5. W/FM が著しく大きく、CH₄ 重合膜の厚さが厚い場合の ESCA プロフィール

PET の CH₄ プラズマ処理をしたときの重合膜の厚さが厚く、W/FM の大きい値の場合は、W/FM 値の小さい場合に比べて異なった ESCA スペクトルを与えることがわかった。

Fig. 27 は、CH₄ 処理をしないものに CF₄ プラズマ

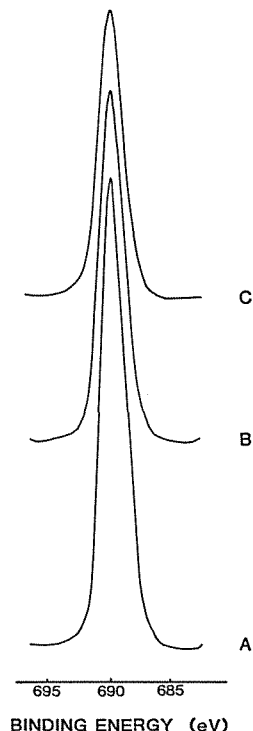


Fig. 27 ESCA F_{1s} signals of CF₄ plasma treated PET without pretreatment

A : CF₄ treatment

B : CF₄ treatment & submerged 5min

C : CF₄ treatment & submerged 120min

処理をした場合の F_{1s} ピークであるが、CF₄ プラズマ処理によって高いピークを示し (A)、それを水に浸漬するとピーク強度は減少する (B, C) が、プロフィールは同様であることを示している。

しかし、CH₄ 処理の厚さが 60nm (W/FM=1.473) の場合は、Fig. 28 のように、CF₄ プラズマによって、F_{1s} ピークの右側にショルダーが現われる (A)。水に浸漬すると、このピークはいったん強くなり (B)、さらに長時間浸漬すると低下する (C)。ところが、Fig. 29 は、CH₄ 処理の厚さが 120nm (W/FM=1.473) で極端に大きい場合であるが、F_{1s} に 2 つのピークがみられる。このうち、左のピークは、5 分間水に浸漬した場合はかえって強度を増すが (B)、長時間水に浸漬するとかえって強度が低下していることがわかる。

このように、CH₄ 処理で重合膜が厚く W/FM 値の

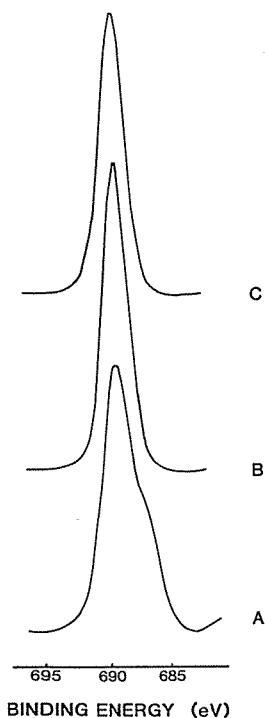


Fig. 28 ESCA F_{1s} signals of CF₄ plasma treated PET with methane plasma pretreatment (plasma polymerization of methane : W/FM=1.473×10¹⁰ J/kg, thickness=60nm)

- A : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment
- B : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment & submerged 5min
- C : CH₄ pretreatment (M-6 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment & submerged 90min

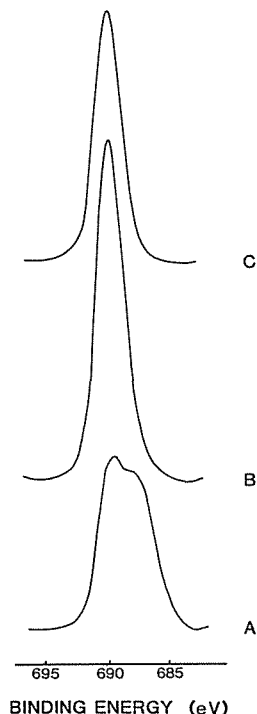


Fig. 29 ESCA F_{1s} signals of CF₄ plasma treated PET with methane plasma pretreatment (plasma polymerization of methane : W/FM=1.473×10¹⁰ J/kg, thickness=120nm)

- A : CH₄ pretreatment (M-3 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment
- B : CH₄ pretreatment (M-3 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment & submerged 5min
- C : CH₄ pretreatment (M-3 : W/FM 1.473×10¹⁰ J/kg) & CF₄ treatment & submerged 90min

著しく大きいときに、F_{1s} が 2つのピークに分かれ、かつ、水に浸漬すると、ピーク強度がいったん高くなって低下する現象については、Fig. 22 のように、C_{1s} ピークにも異常がみられ、今後の検討が必要である。

4. 2. 6. CH₄ 処理の効果

種々の W/FM の条件で、CH₄ 処理をしたものに同一条件で CF₄ 処理をして、それを水に浸漬したときに、接触角や ESCA の F_{1s} ピーク強度がどの様に変

化するかをまとめるために、水に浸漬する前後のそれらの値の比をとって、W/FM 値に対してプロットしてみると、Fig. 30, 31 のように、CH₄ 処理の W/FM の値が大きいほど、また厚さが厚いほど、その比が大きくなり、CH₄ によるネットワークが表面分子の回転またはもぐりこみを妨げる効果のあることがうかがえる。

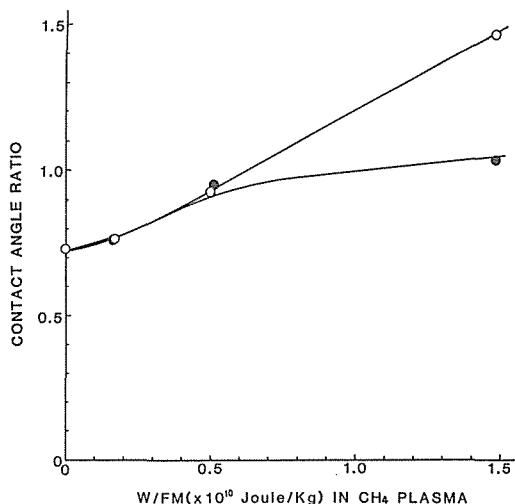


Fig. 30 The ratio of contact angles of water (after water immersion/before) as functions of W/FM : in plasma polymerization of methane
○ thickness : 120nm, ● thickness : 60nm

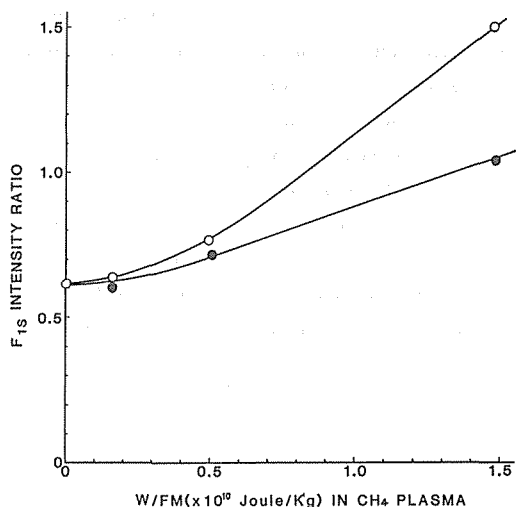


Fig. 31 The ratio of ESCA F_{1s} peak intensity (after water immersion/before) as functions of W/FM in plasma polymerization of methane
○ thickness : 120nm, ● thickness : 60nm

4. 2. 7. メタンプラズマ処理の表面分子の状態

プラズマポリマーの物理的特性は W/FM によるところが大きい。CF₄ プラズマ処理フィルムの表面力学上の性質は、CH₄ プラズマの前処理の処理条件によって影響される。Fig. 32 は、先に示した接触角の対数値と水浸時間の対数値のグラフの、初期の直線の傾きから計算したものである。ここで水浸による F の減少値 Ks は、 $A_t = A_0 t^{-k}$ によって与えられる。この図にみられるように、W/FM の値が大きくなるにしたがって高いバリアー特性を示している。

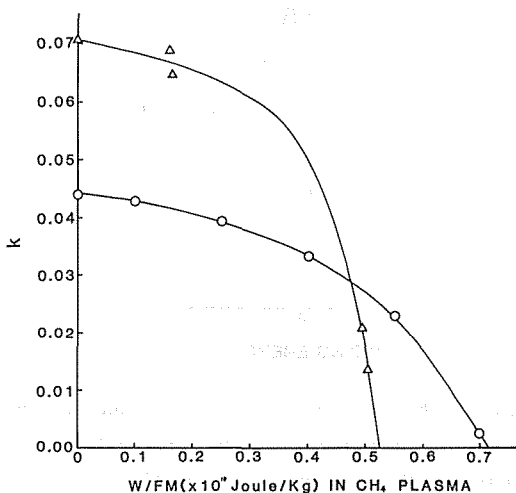


Fig. 32 Effect of the pretreatment condition on the decay rate constant, k, for Nylon 6 and PET films subsequently treated by CF₄ plasma
○ Nylon 6, △ PET

結 論

ナイロン6フィルムおよびPETフィルムについて、CH₄の前処理なしのもの、およびCH₄で前処理したものについて、CF₄プラズマ処理を行って、その試料を一定時間水に浸漬することによって、接触角やESCA測定結果がどのように変化するかを検討した。一般に水に浸漬することによって、接触角および表面のFは低下し、一定時間以上の浸漬によって平衡値に達する。CH₄処理したものは、表面にネットワークが形成されるため、さらにCF₄処理をしてそれを水に浸漬

した場合も、変化が少なくなることが明らかになった。このような実験によって得られた事実は、材料表面のフッ素原子が内部に廻り込むとの考えを支持する結果となった。

なお、本研究の一部については、*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 26, 2061-2074 (1988) に発表した。

本研究に際し、御協力下さいました深山雅代助手、澤裕子助手にお礼申し上げます。

文 献

1. T. Yasuda, T. Okuno, K. Yosida, and H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1781 (1988)
2. 安田 武, 奥野温子, 吉田恭子, 山本康代, 深山雅代, 安田弘次, 武庫川女子大学紀要, 被服学科編, **36**, 23 (1988)
3. H. Yasuda, A. K. Sharma, and T. Yasuda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 1285 (1981)

(1989年9月27日受理)