

# 真空紫外エキシマランプを用いたポリエチレンの表面改質

化学技術部 材料化学チーム

田 中 聡 美

熊 谷 賢 一

加 藤 千 尋

機械・材料技術部 解析評価チーム

長 沼 康 弘

曾 我 雅 康

キセノンエキシマランプを用いて波長 172 nm の真空紫外光をポリエチレンシートに照射し、表面の改質を試みた。水接触角測定、赤外分光法、X 線光電子分光法を用いて、表面の物理化学的变化を評価した。真空紫外光による分子内結合の切断ならびに、照射雰囲気中の酸素が真空紫外光を吸収して生成する励起酸素原子による酸化反応により、表面を親水化できた。親水化の度合いは、照射雰囲気と照射時間に依存することがわかった。

キーワード：ポリエチレン、表面改質、キセノンエキシマ真空紫外ランプ

## 1 はじめに

高分子のバルク体としての性質を保持しつつ、表面に濡れ性、接着性、耐摩耗性、生態適合性など様々な機能を付与する表面改質技術は、産業的に重要な要素技術である。その改質手段としては、プラズマ処理、イオンビーム処理、紫外線照射処理、化学処理など様々な処理法が提案されている。

このような中、紫外光よりさらに波長の短い真空紫外光を用いた表面改質技術が着目されている。1980 年代後半に、誘電体バリア放電を利用した強力な真空紫外光源であるキセノンエキシマランプが開発された。この光源で得られる波長 172 nm の光は、7.2 eV という高いエネルギーを持ち、様々な分子内結合を効率よく光解離できる。このため、ランプは液晶表示パネルに使われるガラス基板の精密光洗浄などに実用化されているのを始め、様々な応用展開が図られている。

本研究では、汎用樹脂であるが、印刷性・接着性が低いポリエチレンに、真空紫外光を照射した際の、表面の物理・化学的变化について検討を行った。

## 2 実験

ポリエチレンフィルムに、窒素あるいは乾燥空気雰囲気下でキセノンエキシマランプ (172nm ; クォークシステムズ製 QEX-230SX) を照射した。接触角計 (エルマ光学 G1) , フーリエ変換赤外分光光度計 (SHIMADZU FTIR8200) ならびに X 線光電子分光(XPS)分析装置 (アルバック・ファイ PHI-5500) を用い、真空紫外光照射に伴う表面の変化を観測した。

## 3 結果および考察

図 1 に窒素雰囲気下ならびに乾燥空気下における真空紫外光照射に伴う接触角の変化を示す。乾燥空気下では照射接触角は緩やかに減少するが、照射時間が 100 s を超えると飽和したのに対し、窒素雰囲気下では照射時間とともに接触角が徐々に減少するのが観測された。光照射時の酸素分圧により表面改質の仕方が異なることがわかった。

膜表面の化学構造変化を調べるため、表面数  $\mu\text{m}$  の情報が得られる ATR 法を用いて赤外スペクトルを測定した。図 2 に真空紫外光照射前、窒素雰囲気下照射 960 s 後、酸素雰囲気下照射 960 s 後の結果を示す。真空紫外光照射により、 $2930\sim 2847\text{ cm}^{-1}$  のバンド、 $1462\text{ cm}^{-1}$  のバンド、 $730\sim 719\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度の減少が観測された。さらに乾燥空気中では  $1710\text{ cm}^{-1}$ 、 $1176\text{ cm}^{-1}$ 、 $966\text{ cm}^{-1}$  に、窒素中では  $1710\text{ cm}^{-1}$ 、 $966\text{ cm}^{-1}$  に新たなバンドの形成が観測された。強度の減少が観測された  $2930\sim 2847\text{ cm}^{-1}$ 、 $1462\text{ cm}^{-1}$ 、

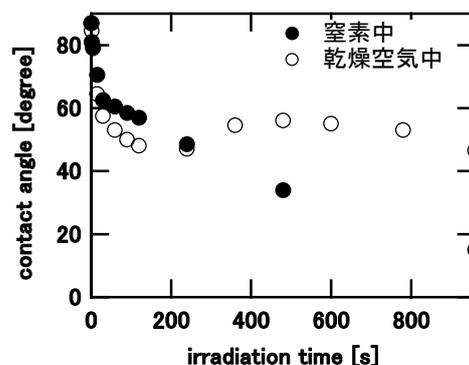


図 1 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの接触角の変化

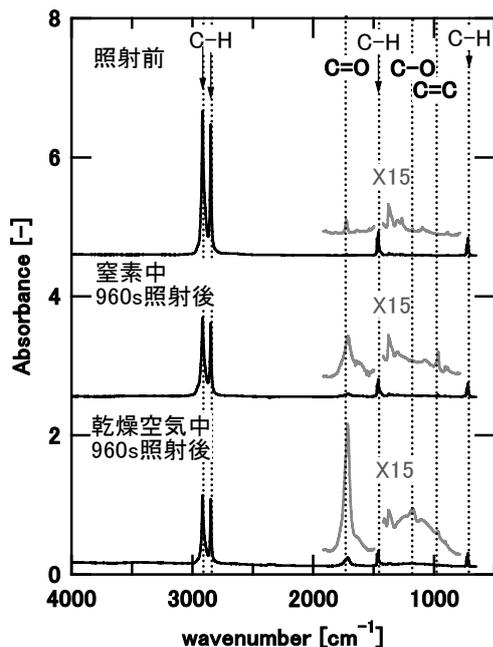


図2 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの赤外スペクトルの変化

ならびに  $730\sim 719\text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ、メチレンの C-H 伸縮振動、はさみ振動、横ゆれ振動にあたる。また、新たに生成されたバンドは C=O 伸縮振動 ( $1710\text{ cm}^{-1}$ )、C-O 伸縮 ( $1176\text{ cm}^{-1}$ )、トランス C=C の C-H 面外変角振動 ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) にあたると考えられる。これより乾燥空気中では C-H 結合の切断に伴い、C=C 結合が生成し、同時に、真空紫外光によって生成する活性酸素の挿入により C-O、C=O あるいは COO が生成することがわかった。また、窒素中においても C=C 結合の生成以外に C=O の生成が確認された。C=O 結合の生成原因としては、照射チャンパー中に僅かに存在する酸素による酸化、フィルム中に含まれる酸素による酸化、照射後大気暴露した際の大気中の酸素、あるいは水蒸気による酸化などが挙げられる<sup>12)</sup>。

またバンド強度から窒素中では C=C 構造が多く形成され、乾燥空気中では C-O、C=O、COO といった酸素を含む構造が多く形成されていた。窒素中では真空紫外光の光の効果により、結合の切断が効率よく進み、ラジカルが生成され、続いて起こる不均化反応によって C=C 構造が生成されたと考えられる。一方、乾燥空気中では、酸素が真空紫外光を吸収して生成した原子状酸素などにより、酸化反応が顕著に起こったと考えられる。

極表面層の変化を知るため、XPS により、フィルムの化学組成の変化を調べた。図 3 に真空紫外光照射による XPS C1s スペクトルの変化を示す。真空紫外光照射により、C-C、C-H に由来する  $285.0\text{ eV}$  のバンド強度が減少し、新

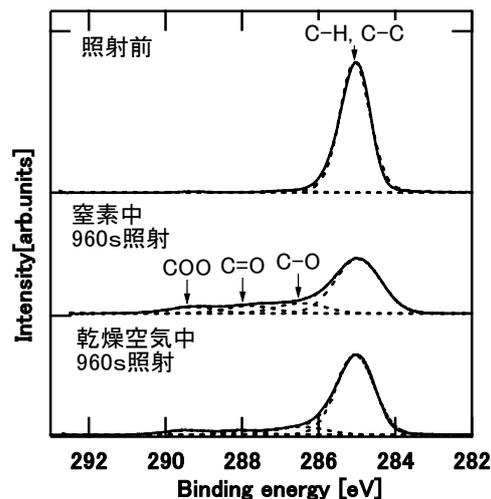


図3 真空紫外光放射に伴うポリエチレンフィルムの C1sXPS スペクトルの変化

たに C-O( $286.5\text{ eV}$ )、C=O ( $287.9\text{ eV}$ )、COO ( $289.3\text{ eV}$ ) が形成された。また、乾燥空気中より窒素中の方が酸素を含む構造が多く形成されていた。

赤外スペクトルと XPS スペクトルの測定から、表面数  $\mu\text{m}$  レベルの酸化は乾燥空気中で照射した方がすすんでいることがわかった。それに対し、表面数  $\text{nm}$  レベルでは窒素中で照射した場合の方が酸化されていることが明らかとなった。これは窒素中照射の方が試料表面における光強度が強いため、極表面で形成されるラジカル量が多く、僅かに存在する酸素種と効率的に反応が進んだものと考えられる。一方、乾燥空気中で照射した場合、極表面におけるラジカル量が少ないため、原子状酸素やオゾンは拡散し、試料内部まで酸化したと考えられる。

## 4 まとめ

波長  $172\text{ nm}$  の真空紫外光を用いたポリエチレンシート表面の改質について接触角測定、赤外分光測定、X 線光電子分光測定から検討した。真空紫外光照射により結合の解裂と不均化反応による新たな結合の生成、系中の酸素が真空紫外光を吸収することによって生じた原子状酸素の挿入などにより、表面の濡れ性が変化することを確認した。真空紫外エキシマランプを用いた表面処理は、基板に損傷を与えないマイルドな条件、かつ低コストで改質が可能で、有効な技術と考えられる。

## 文献

- 1) H.Yasuda et. al; J. Polym. Sci. Polym. Chem., **15**, 991 (1977).
- 2) L.J.Gerenser, J. Adhesion; Sci. Tech. , **1**, 303 (1987).