

低温プラズマ産業応用技術

(表面処理から環境, 医療, バイオ, 農業用途
まで)

2022年9月28日(水)
第133回テクノラボツアー・リそな中小企業振興財団
技術懇親会



Osaka
Metropolitan
University

大阪公立大学大学院工学研究科
教授 大久保 雅章

目 的

2

- PTFEに代表されるフッ素樹脂フィルムは, 表面の反応性が乏しく, 表面を活性化させ親水化し, 両材質を接合・接着させることは極めて困難である。
- 材料(ガラス, ゴム, 金属)とフッ素樹脂の接合体は, 例えば太陽電池パネル, カラーディスプレイ, 有機ELディスプレイ, 医療器具への応用が考えられる。
- 本研究室では, 3電位電極間で形成される, プラズマ気相重合装置を用いたプラズマ複合プロセスによる表面処理技術を実現した。
- 接着が最も難しいPTFEを接着可能にする本技術は, 各種難接着性材料(医用材料, 電子機器材料, 生体適合材料など)の高強度接着を可能とする。

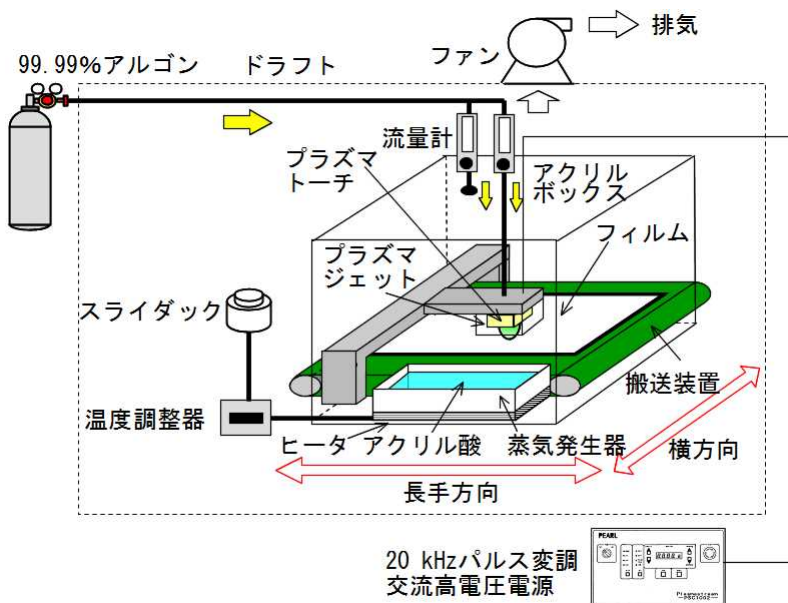
プラズマグラフト重合とは

3

- PFA: perfluoroalkoxy fluoroplastics, $-\text{[CF}_2 - \text{CF}_2\text{]}_n - \text{[CF}_2 - \text{CF(OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3\text{)]}_m -$
- **PTFE**: polytetrafluoroethylene, $-\text{[CF}_2 - \text{CF}_2\text{]}_n -$
- PCTFE: polychlorotrifluoroethylene, $-\text{[CF}_2 - \text{CFCl]}_n -$
- PP, PC, ABS, PETのグラフト重合はより簡単に可能
- プラズマグラフト重合 (**プラズマ複合プロセス**) の化学反応
 - 大気圧非熱プラズマの印加:
 $\text{R} - \text{F} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{F}\bullet$
 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH} \rightarrow \text{CH}_2 - \text{CHCOOH}\bullet$
 - グラフト重合 (**表面接合親水膜の形成**):
 $\text{R}\bullet + n(\text{CH}_2 - \text{CHCOOH}\bullet) \rightarrow \text{R} - [\text{CH}_2 - \text{CHCOOH}]_n$

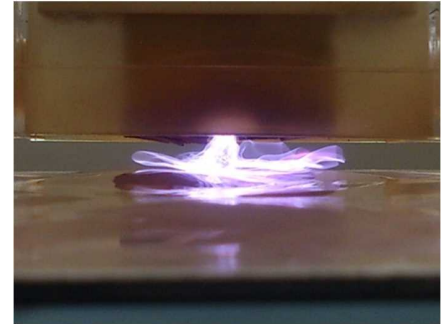
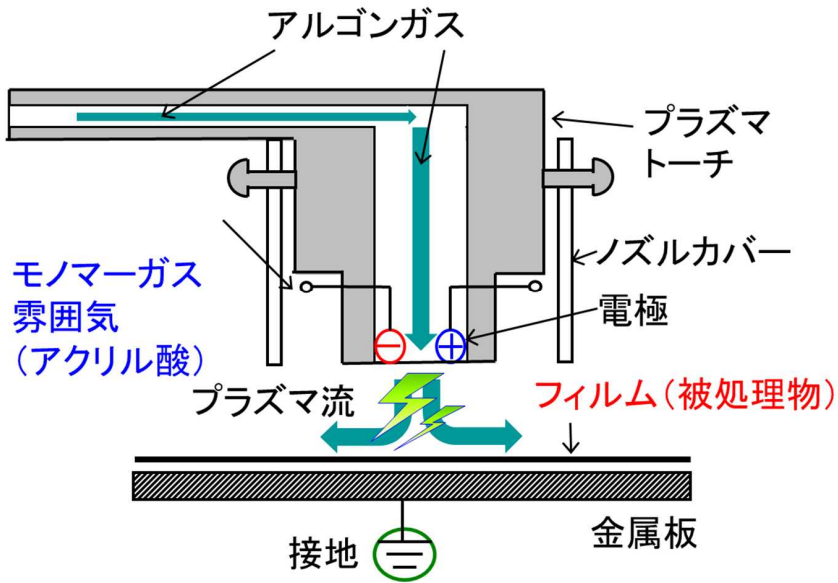
表面処理装置(蒸発拡散法)

4



- 処理条件: アルゴンガス流量: 40 L/minまたは60 L/min, アクリル酸蒸発温度 50, 60, 70℃のいずれか, ヘッド送り速度, 4または8 mm/s
- T型はく離強度 (SUS-フィルム), **1 mm幅あたり: PTFE=5.1 N/mm, PFA=4.6 N/mm, PCTFE=1.4 N/mm**を実現

3 電位電極間プラズマによる表面処理

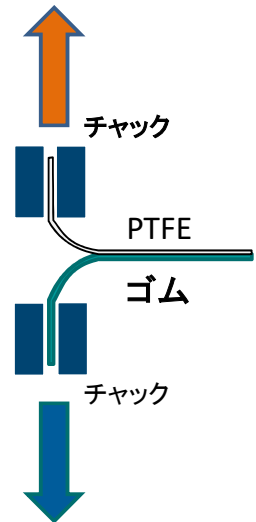
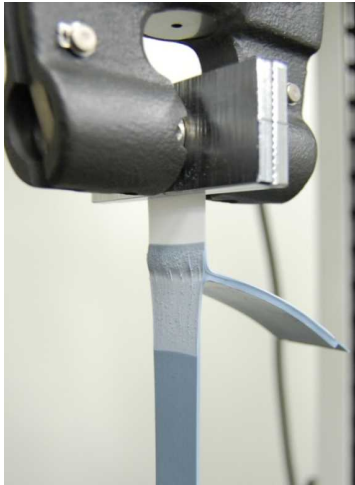


- 被処理フィルムを赤, 青, 緑の3つの異なる電位 (20kHz, 24 kV) 電極で挟み込むようにし, **強力なプラズマ**を作用させ, **親水膜を形成**, 高接着性実現
- 電極間隔: + - : 5 mm, 導体板までの距離: 9 mm

◎ ブチルゴムへの接着
(医療器具等への応用)

接着—はく離試験の方法

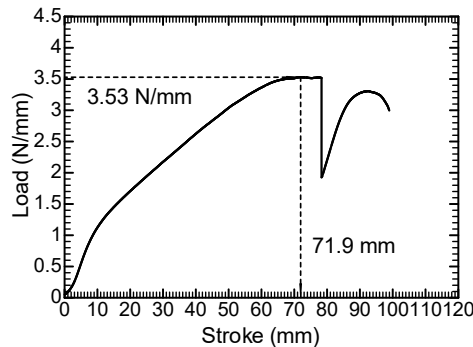
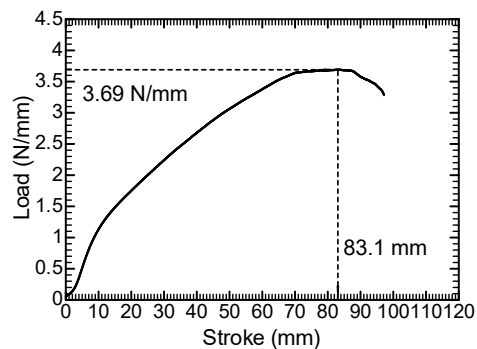
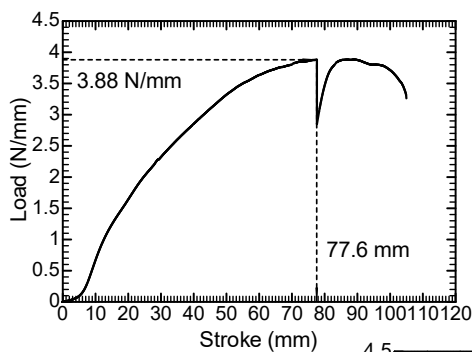
7



- 方法Aと方法Bにより, ガス流量40 L/min, 温度60℃, 4 mm/sでフッ素樹脂基体を処理, 加硫接着150℃, 40分でゴムを接合しサンプル作成
- ゴムとフィルムを幅25 mmで架橋接合し, 引き剥がす試験を上図のようにして行い, 最大はく離強度を計測した。**最大接着強度は3.9 N/mm**
- 接着強度が高く2 N/mm(1mm幅あたり2ニュートン)を越えた場合, 最終的にフィルムまたはゴムが破壊される傾向にあった(**被着材破壊**, 写真右)

はく離試験結果

8

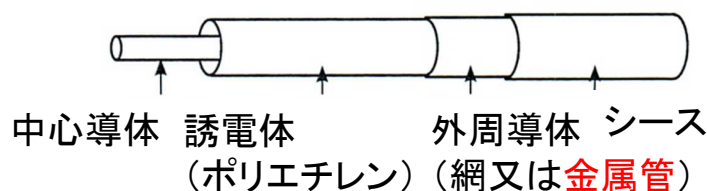


- 80 mm付近で, 引っ張りを一時停止, 再開時にゴムが伸びて荷重が緩和
- 荷重2 N/mm付近からゴムが剥がれ始める。
- すべての場合で最終的にゴムが破断し, **被着材破壊**が発生

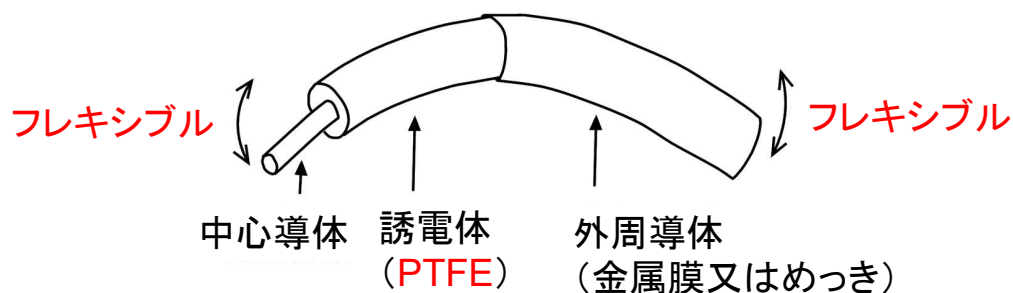
◎ 金属との接合 (高周波ケーブル, 基板への応用)

高周波同軸ケーブル(電線)の構造

10



(a) 通常型rigidケーブル



(b) フッ素樹脂を用いたフレキシブルケーブル

- 高周波同軸ケーブルでは、外周導体としてリジッドな金属管が使用される。
- フレキシブル、高性能化のため誘電体にフッ素樹脂、外周導体に高密着性金属膜又はメッキを使用

高周波ケーブルの処理装置



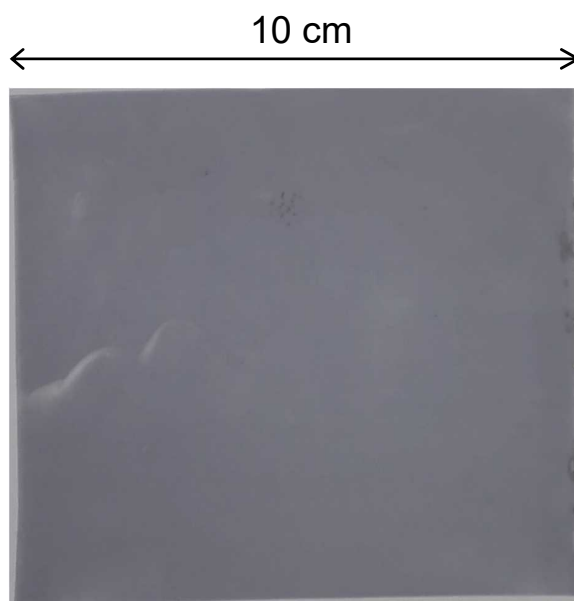
- 処理条件: Arガス流量: 40 L/minまたは60 L/min, アクリル酸蒸発温度 55°C, ケーブル送り速度, 2 mm/s
- ヘッド-電線, 電線-基板距離 : 5-5, 5-10, 10-10 mm

PTFEの上の無電解ニッケルめっき

世界初！



処理面

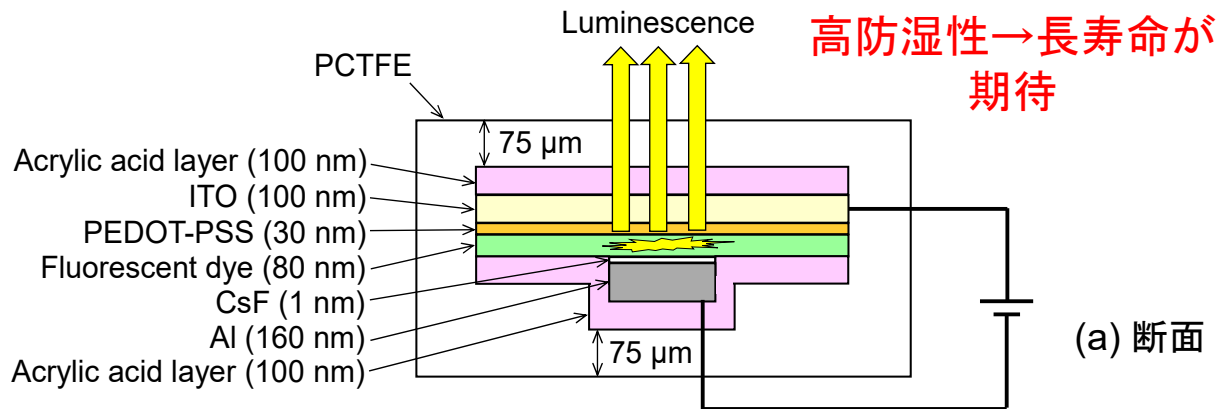


未処理面

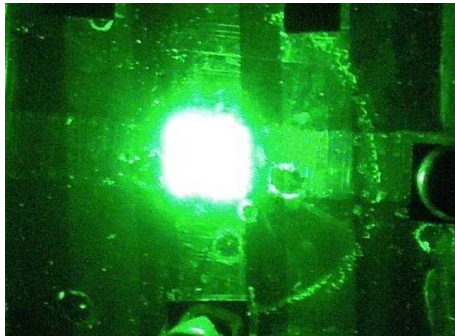
- ニッケルメッキが処理面側に形成されている。
- 未処理面には形成されていない。プラズマ単独の処理では形成不可

PCTFEフィルム上の有機ELの発光特性

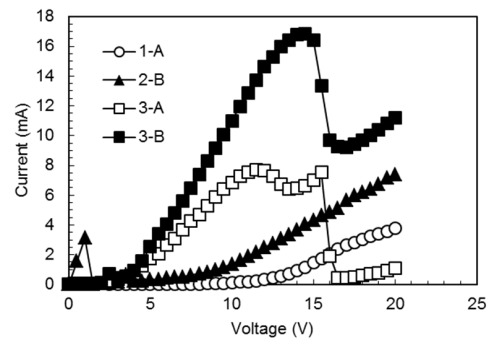
13



試作例



(b) 発光の様子



(c) 4輝点の輝度特性

T. Kuroki and M. Okubo et al., *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **51** (2015) 2497.

T型はく離接着強度 (25 mm幅あたり)

14

* 2022.3までに得られている最高強度

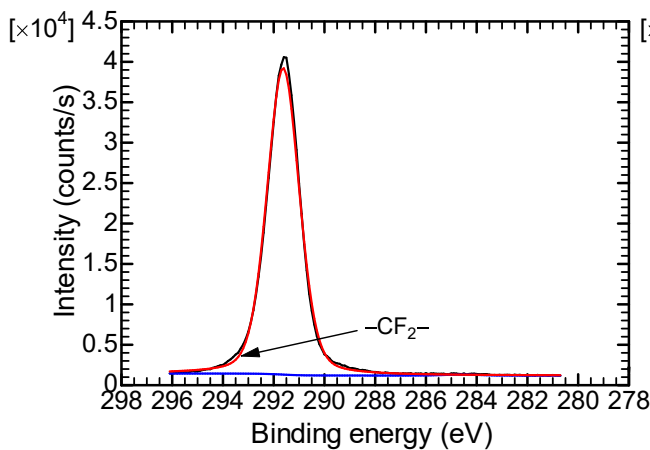
単位: ニュートン, N	未処理	プラズマのみ	プラズマ グラフト重合 (A4 サイズ)
PTFE	0.3~1.4	6.7	128
PFA	0.6以下	7.0	114
PCTFE	0.5	—	35.5

- Na / THF (Tetrahydrofuran) 溶液処理で, PFAフィルムに対し **9 N (25mm幅換算)** という強度が他大学で報告
- 本プラズマ重合方式では **114 N** と **12倍以上** の強度が得られた。
- 薬液処理 (ナフタレン処理, テトラエッチ, フロロボンダーなど) の性能に匹敵する接着強度が確認できる。

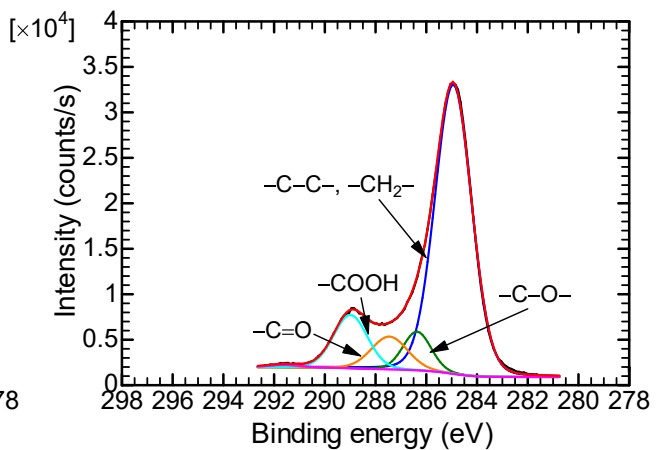
XPS計測結果 (C_{1s} peak)

15

(測定:大阪産技研)



未処理 PTFE

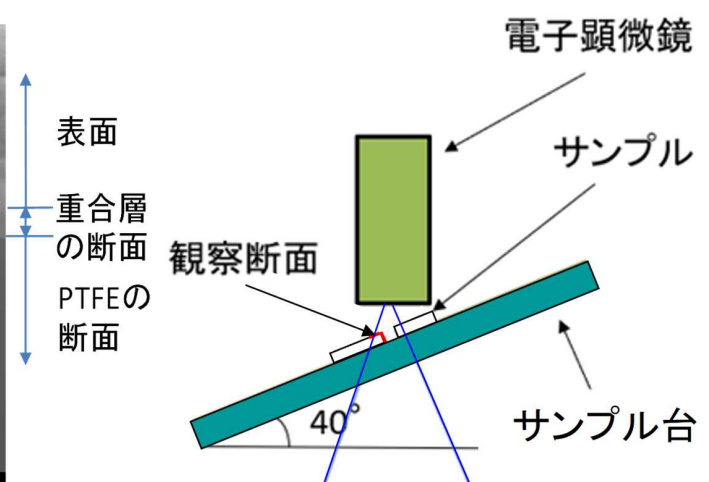
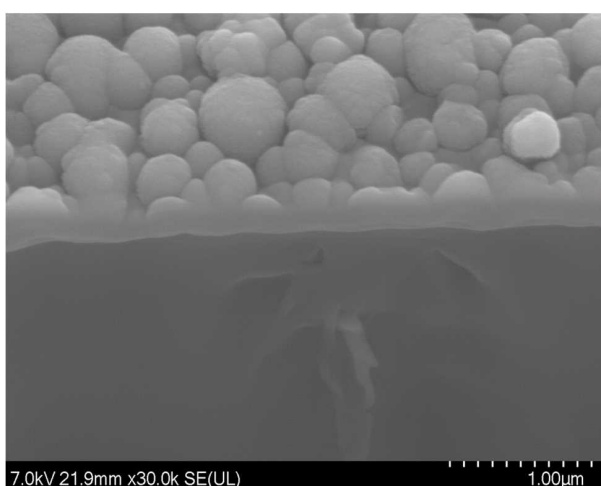


プラズマ重合 PTFE

- 未処理: -CF₂- (difluoromethylene group): 292 eV: はっ水
- 処理済: -COOH (carboxyl group): 289 eV: 親水
- -C=O (carbonyl group): 287.5 eV: 親水
- -C-O- (alcohol): 286 eV: 親水
- -C-C- (carbon), -CH₂- (methylene group): 285 eV: はっ水

SEM表面および断面画像

16



- ヘッド送り速度1 mm/s, アクリル酸温度55°Cでプラズマ複合処理した。
- 集束イオンビーム(Focused Ion Beam :FIB)でサンプル切断, 断面を観察
- スケール1目盛=100 nm, PTFEの断面SEM画像, 厚さ 280 nm

- 発表者らが提唱するプラズマと薬液，蒸気処理を同時併用して，材料表面に機能性薄膜を強固に結合させ，表面改質を図る「**プラズマ複合表面処理**」の原理と実施例を紹介した。
- 特にPTFEーブチルゴムに対する**3.9 N/mm**値，PTFEー金属に対する**5.1 N/mm**は，他に類例を見ない極めて高い値である。
- 今後，他の材料の接着等に展開していき，成功例を広範囲に増加させ，**技術普及**と処理システムの**大型化**を図る意向である。
- **難接着性材料のサンプル処理を募集中**

プラズマ産業応用技術(専門書籍，販売中)

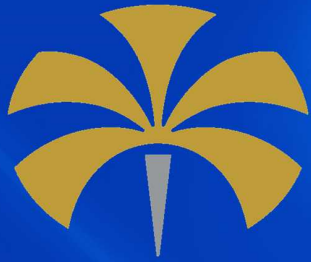
- プラズマ産業応用技術をすべてカバーする書籍(**改訂版2023年発売予定**)



2017年7月出版(監修，大久保雅章)

- プラズマ技術
 - 溶射，アクチュエータ，ナノ微粒子生成，廃棄物処理
- 表面処理技術
 - マイクロプラズマ，水中プラズマ，分光計測，表面分析，接着改善
- 環境保全技術
 - 空気清浄，自動車・船排ガス浄化
 - 集塵，水素製造，廃水処理，オゾン形成，温室ガス分解
- 医療技術
 - 医療デバイス，疾患治療
- バイオ応用
 - 微生物不活化，殺菌，燃料無害化
- 農業用途
 - 鮮度保持，生産向上

以上
ご静聴ありがとうございました。



Osaka
Metropolitan
University



研究室ホームページ

mokubo@mokubo.com <http://omu.info/plasma/>