

H₂O イオン照射によるフッ素樹脂の親水化[†]

鈴木晴視・祖父江進・永久保雅夫・服部 正

株式会社デンソー フラットパネルプロジェクト部 ㊞ 470-01 愛知県日進市米野木町南山 500-1

(1997年2月20日受付; 1997年3月4日掲載決定)

Hydrophilic Treatment of Polytetrafluoroethylene by H₂O Ion Bombardment

Harumi SUZUKI, Susumu SOBUE, Masao NAGAKUBO and Tadashi HATTORI

Flat Panel Display Division, DENSO CORPORATION
500-1 Minamiyama, Komenoki, Nisshin, Aichi 470-01

(Received February 20, 1997; Accepted March 4, 1997)

The surface of polytetrafluoroethylene (PTFE) was modified hydrophilically by the bombardment of positive ions formed by introducing water into an ion source (H₂O ion bombardment). The contact angle of water on the PTFE was changed from 120° to 0° by H₂O ion bombardment with 0.6×10^{16} ions/cm². In this range, the surface roughness of the PTFE was not changed. XPS analysis showed that OH-groups were created on the surface. Copper thin film was deposited on the PTFE surface after H₂O ion bombardment, and the bonding strength between the Cu thin film and PTFE increased in proportion to the quantity of ion bombardment. At H₂O ion bombardment with 1.2×10^{16} ions/cm², the bonding strength was 12MPa. Our experimental results suggest that the oxide layer of the Cu thin film and the OH-groups of the PTFE surface are connected by hydrogen bridges.

1. 緒 言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) はフッ素樹脂の代表例である。この PTFE は、化学的に安定であることから、耐熱性、耐薬品性、耐候性に優れている。また、電氣的にも優れており、特にその誘電特性から高周波回路基板としての需要が高い。さらに、撥油・撥水性を示すことから、化学、医療分野などの広範囲にわたって使用されている。しかしながら、表面が不活性であることから、接着性に乏しく、また実用的な強度を備えた金属薄膜の堆積が困難なことなど、他の物質と複合し難いといった欠点がある。そこで、表面処理を行うことで、接着性を向上させたり、付着力の高い金属膜を形成することが可能になれば、さらにその適用分野が広がるものと考えられる。

ところで、これまでの表面処理に関しては、従来から金属ナトリウム溶液によるウェット処理が工業的に実施されている。この処理では、金属ナトリウムを用いると

いう危険性や、熱や紫外線によって、その改質効果が失われるといった問題点がある。金属ナトリウム溶液処理以外の表面処理法としては、スパッタエッチングなどにより、表面に無数の凹凸を形成し、そのアンカー効果により付着力を向上させるものがある^{1~3)}。この処理では表面に損傷を与えるなどの問題がある。これらの処理に対して、表面を化学的に改質する試みとして、エキシマレーザを用いた表面処理法が研究されている^{4~6)}。エキシマレーザ照射により、脱フッ素反応を起こし、親水基または親油基を生成するものである。選択的に改質可能なことや、接着力の向上も確認されている。

我々も、表面を化学的に改質することを考え、特に、親水化において重要な OH 基を直接利用し、親水化を行うものである⁷⁾。つまり、水分子の電子衝撃イオン化による OH イオンを利用するという非平衡プロセスを用いて、親水化を行うものである。この手法は改質状態をプラズマ量によって自由に制御可能であることを特徴としている。

本論文では、H₂O イオン照射による PTFE 表面を親水性に改質し、その効果として金属薄膜の付着力向上を図

[†] 第16回表面科学講演大会 (1996年11月28日~11月29日) にて発表

り、その薄膜付着力向上メカニズムに関して考察を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いたPTFEは、Fig. 1に示すような構造であり、 $30 \times 10 \times$ 厚さ1 mmに切り出した。アセトンを用いた超音波洗浄を10分間行った後、常温にて24時間程度、自然乾燥したものを試料として用いた。

2.2 イオン照射装置

H_2O イオン照射は、Fig. 2に示す装置構成である⁷⁾。試料を真空チャンパー内に配置し、 3×10^{-4} Pa程度まで排

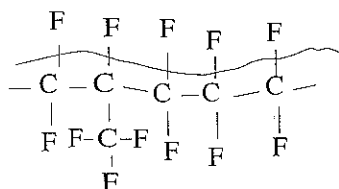


Fig. 1 Structure of the fluorocarbon polymer.

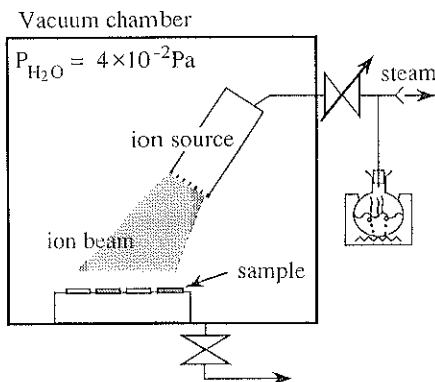


Fig. 2 Schematic diagram of hydro-ion bombardment apparatus.

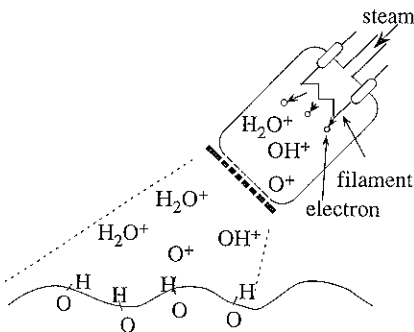


Fig. 3 Model of hydro-ion bombardment.

気する。その後、水蒸気を真空チャンパー内に 4×10^{-2} Paまで導入し、カウプマン型のイオン源を用いてイオン化し、加速電圧300 Vにて試料表面に照射した。単位時間当たりのイオン密度は、 4.0×10^{14} ions/cm²・secであり、照射時間を変化することで試料表面へのイオン照射量を制御した。イオン照射のモデルをFig. 3に示す。改質状態を比較するために、Arガスを用いたイオン照射も行い、 H_2O イオン照射した試料と同様に評価した。

2.3 イオン照射後のPTFE表面の分析

ウィルヘルミ法 (ST-1S, 島津製作所) によって、水に対する接触角を評価し、表面の親水性の度合いを評価した。ウィルヘルミ法とは、基板を溶液 (純水) 中に浸漬し、水との張力を測定することにより、その張力から接触角を算出する手法である。

次にイオン照射による表面形状の変化の有無を評価した。スパッタにより金を表面に10 nm堆積した後、表面形状を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。さらに、表面粗さを定量的に評価するため、原子間力顕微鏡 (AFM:TMX200, TOPOMETRIX) を用いて、コンタクトモードにより、5 μ m角の領域を測定し、平均表面粗さ (Ra) を評価した。さらに、X線光電子分光法 (ESCA:ESCA5400MC, アルバックファイ) を用いて表面元素、およびその結合状態の分析を行った。測定時の真空度は、 4×10^{-7} Paであり、X線源にはMgを用いた。分解能は、0.8 eVである。

2.4 金属薄膜の堆積と付着力評価

イオン照射後のPTFEを、大気中に取り出した後、電子ビーム蒸着装置に配置し、Cu (純度: 99.999%) およびAl (純度: 99.999%) を蒸着速度 ~ 1.5 nmで、膜厚が1 μ mになるまで堆積し、その付着強度を粘着テープによる剥離試験、およびセバスチャン型強度テスター (SEBASTIAN V, QUAD GROUP) を用いて評価した。セバスチャン型強度テスターでは、 $\phi 2.7$ mmのピンをエポキシ系接着剤により固定し、ピンを基板に対して垂直に引っ張り、薄膜の付着強度を測定した。

3. 実験結果

3.1 接触角のイオン照射量依存性

Fig. 4に水に対する接触角の照射イオン量依存性を示す。未照射のPTFEの水に対する接触角は120°である。Arイオン照射のPTFEの接触角は、照射イオン量が増加しても接触角の変化は小さく、 1.2×10^{16} ions/cm²においても100°である。これに対して、 H_2O イオン照射では、照射量が、 0.6×10^{16} ions/cm²程度になると、急激な変化の後に接触角はほぼ0°を示し、その後イオン照射量を増加させても接触角は0°であることがわかった。水に対す

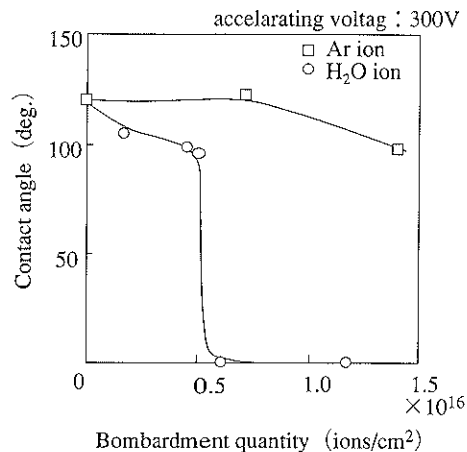


Fig. 4 The water contact angle of PTFE vs. the quantity of ion bombardment.

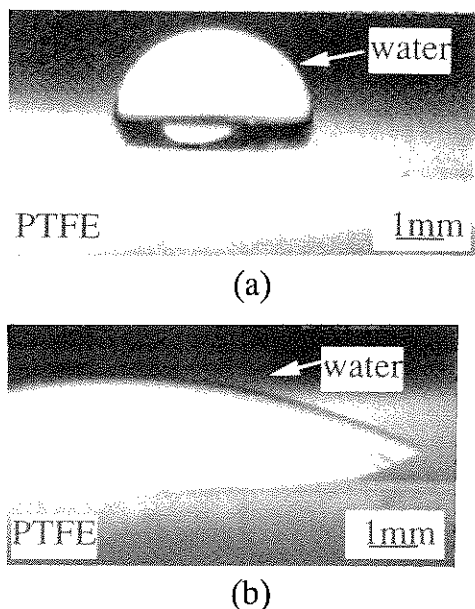


Fig. 5 Photograph of the PTFE surface with water: (a) non-treated PTFE, (b) PTFE with H₂O ion bombardment.

る接触角が0°になることから、H₂Oイオン照射により、PTFEが親水性に改質可能であることが明らかになった。Fig. 5にはこの変化を視覚的に表した写真を示す。この写真はPTFE上に水滴を滴下したものであるが、H₂Oイオン照射により、玉状の水滴から一面を覆う膜状に変化した様子を示している。

3.2 表面形状の評価

電子顕微鏡を用いた表面の観察像をFig. 6に示す。未照射とH₂Oイオン照射 (1.2×10^{16} ions/cm²) したPTFE表

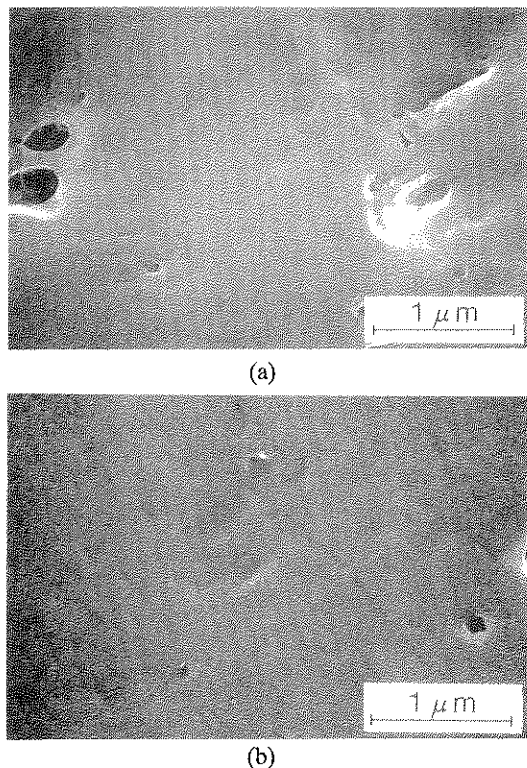


Fig. 6 Scanning electron microscope image of the PTFE surface: (a) non-treated PTFE, (b) PTFE with H₂O ion bombardment (1.2×10^{16} ions/cm²).

Table 1 Surface roughness (Ra) by atomic force microscope analysis.

Sample	non treated PTFE	PTFE with H ₂ O ion bombardment (1.2×10^{16} ions/cm ²)
Ra	0.31 μm	0.29 μm

面を比較して、写真からも表面凹凸の発生がないことがわかった。さらに、定量的に評価するため、表面の粗さを原子間力顕微鏡を用いて評価した結果をTable 1に示す。未処理、およびH₂Oイオン照射した試料は、平均表面粗さ (Ra) が300 nm程度であり、表面の親水化に必要な 1.2×10^{16} ions/cm² 程度のイオン照射量では、表面の凹凸が発生しない。すなわち、表面の物理的な変化は全く荒れていないことがわかった。

3.3 表面元素分析

表面元素をESCA分析した結果をFig. 7に示す。Fig. 7 (a) (b) に示すように、フッ素原子と酸素原子の1s軌道を未処理試料とH₂Oイオン照射した試料について比較した結果、H₂Oイオン照射した試料の最表面では、フッ素

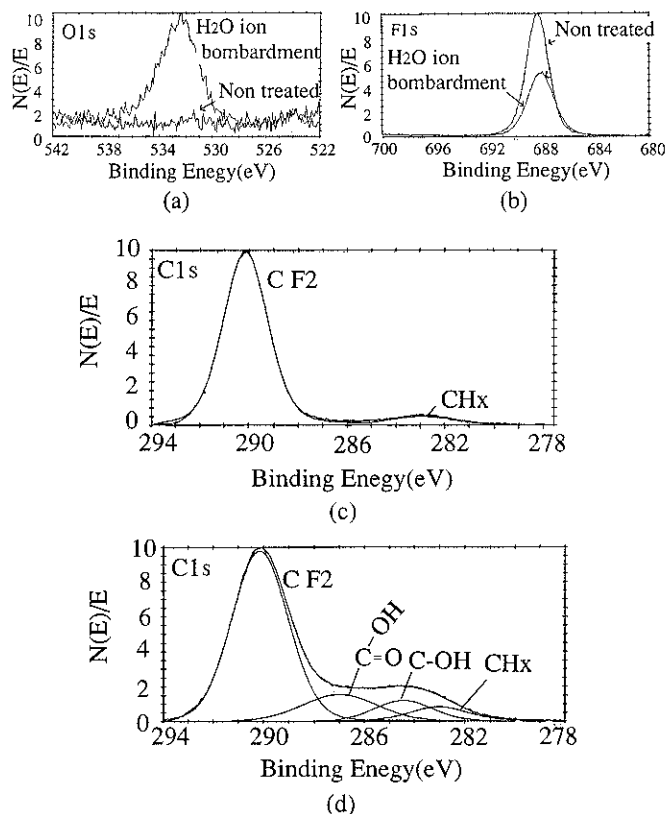


Fig. 7 XPS spectra of the PTFE surface: (a) O1s, (b) F1s, (c) spectra of C1s of non-treated PTFE, (d) spectra of C1s of PTFE with H₂O ion bombardment (1.2×10^{16} ions/cm²).

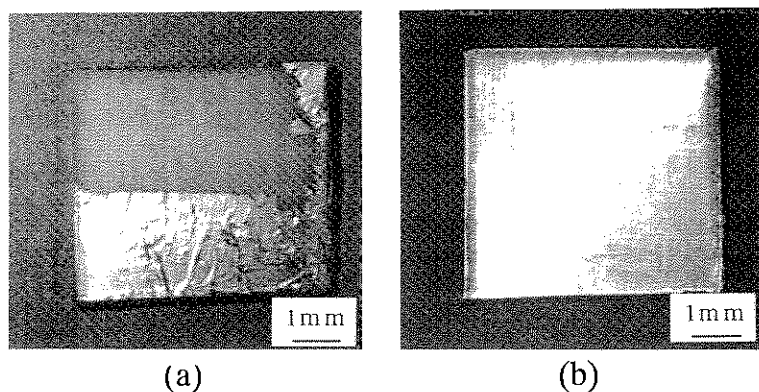


Fig. 8 Photographs of Al thin film on PTFE detached by polymer tape: (a) non-treated PTFE, (b) PTFE with H₂O ion bombardment.

原子の脱離および酸素原子の吸着が観察された。さらに、Fig. 7(c) (d) には、未処理試料とH₂Oイオン照射した試料について、炭素原子の1s軌道について分析した結果

を示す。H₂Oイオン照射により、カルボキシル基とアルコールが観測された。これらOH基を含むピークの面積は、全体の22%程度である。

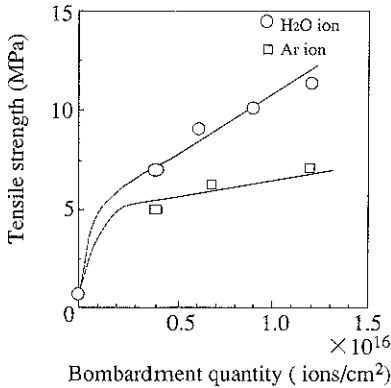


Fig. 9 The tensile strength between Cu thin film and PTFE vs. the quantity of ion bombardment.

3.4 薄膜付着力の評価

Fig. 8に示すように、未処理およびArイオン照射（イオン照射量： 0.6×10^{16} ions/cm²）では、金属薄膜が粘着テープにより引きはがし試験で剥離するが、H₂Oイオン照射（イオン照射量： 0.6×10^{16} ions/cm²）では剥離しないほど、強く付着している。セバスチャン強度テスターを用いて、蒸着した銅薄膜の付着力のイオン照射量依存性を評価した結果をFig. 9に示す。未処理試料の付着力はほぼ0である。Arイオン照射により、付着力は向上するが、照射イオン量が増加しても、変化は小さい。これに対して、H₂Oイオン照射では、イオン照射量の増加に伴い、薄膜の付着力も上昇していく。H₂Oイオン照射量が 1.2×10^{16} ions/cm²では、付着強度は12 MPaである。

4. 薄膜付着力向上のメカニズム

4.1 表面親水化メカニズム

表面元素をESCA分析した結果から、カルボキシル基とアルコールに共通するOH基が、PTFE表面に吸着することにより、親水性に改質されたと考えられる。Fig. 10に改質モデルを示す。H₂Oイオン照射量の増加に伴い、表面に吸着するOH基密度が増加する。H₂Oイオン照射量が $\sim 0.6 \times 10^{16}$ ions/cm²の表面に吸着しているOH基密度が少ないため、水との接触角も100°程度となる。つまり、OH基上の水分子は島状に点在していると考えられる。その後、H₂Oイオン照射量を 0.6×10^{16} ions/cm²以上に増加すると、水分子層が表面を覆うほど、吸着するOH基密度も増加し、水の接触角は0°を示すものと考えられる。ただし、H₂Oイオン照射量にして 0.6×10^{16} ions/cm²以上では、吸着する表面のOH基量は増加していると考えられるが、水との接触角を評価するだけでは、表面に吸着したOH基密度の差は得られない。

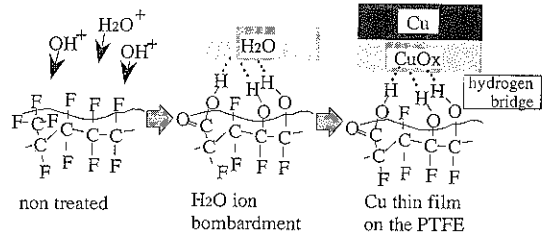


Fig. 10 Model of the hydrophobic modification with PTFE and the bonding mechanism between Cu thin film and PTFE.

一方、Arイオン照射では、不活性なアルゴンイオンでPTFE表面を清浄化（スパッタエッチング）しているだけであるため、Arイオン照射量を増加しても、水に対する接触角は変化しないと考えられる。しかし、Arイオン照射量が 1.2×10^{16} ions/cm²において、接触角が100°になるのは、イオン照射時に真空チャンパー内に残留している水分子によって、表面にOH基が形成されるというH₂Oイオン照射と同様の効果が現れていると考えられる。

4.2 H₂Oイオン照射による薄膜の付着メカニズム

H₂Oイオン照射量の増加に伴い、薄膜の付着力が上昇することから、付着メカニズムには、親水化の鍵となる表面に吸着したOH基密度が関与していると考えられる。つまりPTFE表面のOH基と金属原子との結合により薄膜が付着していると考えられる。そこで、H₂Oイオン照射によりPTFE表面上に蒸着原子が堆積していくプロセスを以下のように考えている。蒸着前に大気と触れることで、PTFE表面には、吸着したOH基上に水分子層が存在すると考えられる。OH基上の水分子層と蒸着原子が反応し、数原子の酸化層を形成する。その上に金属層が堆積する。界面では、表面に吸着したOH基と金属酸化層中の酸素原子が、水素結合を形成することにより、金属薄膜が強固に付着するものと考えられる。つまり、H₂Oイオン照射により吸着OH基量が増加するのに伴い、水素結合橋の数が増加した結果、金属薄膜の付着力が向上すると考えられる。

一方、未照射の試料やArイオン照射した試料のように、表面にOH基の存在しないPTFEでは、堆積した蒸着原子は分子間力により、表面に物理吸着しているにすぎない。ただし、Arイオン照射において付着力が未照射の試料に比べ上昇しているのは、表面清浄効果と、親水化メカニズムにおいて前述したように、チャンパー中の残留水分によるH₂Oイオン照射と同様の効果によるものと考えられる。

5. 結 論

H₂Oイオン照射した結果、表面の形状変化を伴わずに PTFE 表面を親水化可能であり、その効果として薄膜の付着力が向上することが明らかになった。その付着力の向上は、PTFE 表面に OH 基が吸着するという化学的な改質によるもので、水素結合が関与していると考えられる。

文 献

- 1) S. Yamamoto, M. Toyooka and U. Kubo: Trans. IEE Japan **112-A**, 133 (1992).
- 2) 菊池 章, 馬場 茂, 金原 粂: 真空 **34**(3), 322 (1991).
- 3) T. Sakai, M. Nakano, S. Hoshino, M. Yumoto: Trans. IEE Japan **112-A**, 718 (1992).
- 4) M. Okoshi, M. Murahara and K. Toyoda: J. Mat. Res. **7**(7), 1912 (1992).
- 5) 矢部 明, 新納弘之: 機能材料 **13**(10), 33 (1993).
- 6) S. Inazaki, T. Oie and H. Takaoka: J. Photopolym. Sci. Tech. **7**, 389 (1994).
- 7) M. Nagakubo, K. Senda, S. Fujino and T. Hattori: The 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials, 1191 (1995).