

ノート

窒素プラズマ処理による高分子の帯電特性の変化と 処理気圧による影響

矢野浩輝^{*1}, 村田雄司^{*}

(2003年1月22日受付; 2003年1月28日受理)

Change in Charging Characteristics of Low-Density Polyethylene by Nitrogen Plasma Treatment and the Effect of Treatment Gas Pressure

Hiroteru YANO^{*1} and Yuji MURATA^{*}

(Received January 22, 2003; Accepted January 28, 2003)

The effect of Nitrogen plasma treatment on the charging characteristics of low-density polyethylene was investigated in various gas pressure. After the treatments in the low-pressure gas (67 Pa and 100 Pa), the sample showed improved charging tendency in positive polarity. But by the treatment at high pressure (133 Pa), it showed negative charging tendency. The difference in charge densities obtained by the treatment in both 67 Pa and 133 Pa is $47 \mu\text{C}/\text{m}^2$. The obtained results were discussed based on the results of ESCA analysis.

1. はじめに

高分子の接触摩擦帯電特性の制御方法として期待されるプラズマ処理やコロナ放電処理は、バルクの性質を変えずに表面のみ改質できるという特徴がある。また、ドライプロセスのために低公害であるという利点もある。

我々は、プラズマ処理を用いた高分子の帯電特性改善の研究を行ってきた。その結果、アルゴンガス中での電極間プラズマ処理では帯電特性が大幅に変化し、低密度ポリエチレンでは処理後の接触摩擦帯電による電荷密度は、未処理時に比べ500倍以上にも達することがわかった¹⁾。しかしアルゴン、酸素、窒素のいずれのガスを用いた場合でもプラズマ処理では電荷密度が負極性で増加する結果しか得られなかった¹⁾。ESCAによる試料の表面分析の結果、どのガスにおけるプラズマ処理でも試料表面に酸素の導入が確認された²⁾ことから、負帯電傾向はベルジャー内の残留酸素によるものだと考えられる。

窒素ガスを用いたりモートプラズマ処理³⁾の場合、電極中心から測った試料の位置を適切にすることによって、処理後の試料の帯電極性を正極性に变化させることができた。これは、試料表面

に形成される酸素化合物及び窒素化合物の比が変化したためである。窒素化合物は正帯電傾向を促進させると思われる。しかしリモートプラズマ処理には処理時間が長いなど、効率上の問題がある。一方、処理雰囲気気圧を低くすると電極間のイオンの加速エネルギーが増加するという報告がある⁴⁾。そこで電極間窒素プラズマ処理においても処理気圧を低くすることで窒素化合物の生成状態が変化し、試料の帯電極性を正極性に变化させられるのではないかと考えられる。

本研究では、種々の気圧で窒素プラズマ処理を行い、その後接触摩擦帯電による試料の表面電荷密度を測定し、処理気圧の違いによる処理効果の変化を調べた。ESCAによる試料の表面分析結果と合わせて報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ処理装置

図1にプラズマ処理装置の概略を示す。装置は、ベルジャー、真空系、50Hz交流高圧電源、電流電圧測定器、ガス導入機構、一對の平行平板電極から構成されている。処理ガス置換前の真空度まで排気した後、プラズマ処理時の気圧になるまで高純度窒素ガス(N_2 :99.9999%)を導入した。ガス置換前の真空度は $2.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ とした。

プラズマ処理は、フィルム状の試料を下部電極上に固定し、所定の処理ガス圧に保ち、電極に電圧を印加してプラズマを発生させて行った。高分子試料として低密度ポリエチレン(LDPE、三菱化学工業(株)、厚さ:33 μm)を用いた。

キーワード: プラズマ処理, 処理気圧, ESCA, 電荷密度

^{*}東京理科大学理工学部 (278-8510 千葉県野田市山崎2641)

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science
Yamazaki 2641, Noda Chiba, Japan

†7302672@ed.noda.tus.ac.jp

2.2 帯電特性測定方法

プラズマ処理された試料の帯電量はカスケード法を用いて測定した。処理後、装置内を乾燥空気に置換し、試料表面上に銅ビーズ (平均粒径 $450\ \mu\text{m}$) 10g を滑落させ、接触摩擦帯電させる。これによって発生した試料の帯電電荷量を銅ビーズが滑落した面積で割ることによって、電荷密度 [$\mu\text{C}/\text{m}^2$] が求められる。今後記す表面電荷密度とは、処理後の試料を接触摩擦帯電させて発生した電荷から算出される値を示すものである。

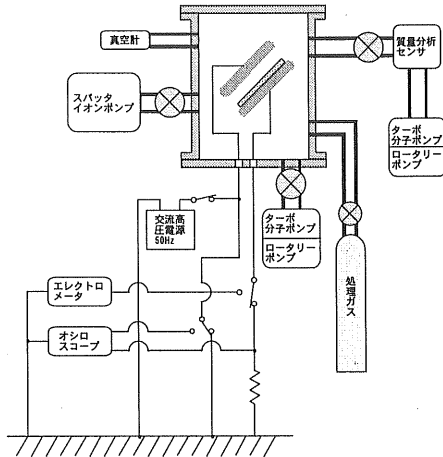


図1 超高真空プラズマ処理装置

Fig.1 Ultra-high vacuum system for plasma treatment.

3. 実験結果

3.1 処理気圧の違いによる帯電特性の変化

プラズマ処理雰囲気中の気圧が帯電特性にどのように影響を与えるのかを調べるために、処理気圧を変化させて実験を行った。処理電力量密度は $109\text{kJ}/\text{m}^2$ 一定とした。

図2に処理気圧に対する処理後の試料の表面電荷密度を示す。処理気圧 67Pa では帯電極性は正極性を示し、処理気圧 100Pa にすると表面電荷密度はやや小さくなっていることがわかる。これに対し、処理気圧 133Pa の場合では帯電極性は負極性を示した。処理気圧を 67Pa から 133Pa まで変化させた時、表面電荷密度は負極性方向に $47\ \mu\text{C}/\text{m}^2$ も変化することがわかった。

3.2 ESCA による試料の表面分析

各処理気圧でプラズマ処理した試料を ESCA により表面分析を行った。その結果を図4に示す。窒素原子の導入量は処理気圧の変化によって大きく変化し、処理気圧の低下に伴って増加している。酸素原子の導入量も処理気圧の低下に伴って増加しているが、その変化は窒素原子に比べて極めて小さいことがわかる。

4. 考察

低気圧放電処理では、処理気圧を低くすることによりイオンの加速エネルギーを増加させることができるが、処理気圧が低すぎると放電で発生するイオンの数が減少してしまう。このため処理を行う場合、処理効果を高める最適な気圧があるとされている⁴⁾。本実験で、処理気圧を低くして窒素プラズマ処理を行った場合、図3のように処理後の試料表面における窒素の導入量が増えたの

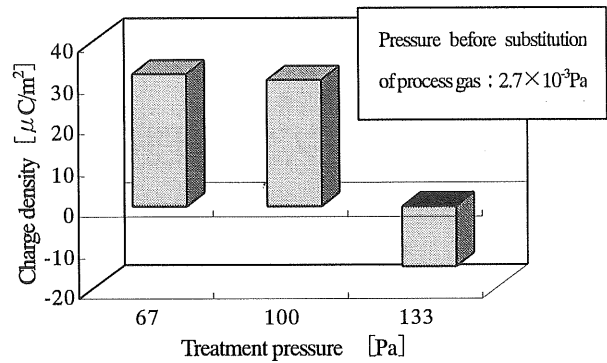


図2 処理気圧の違いによる帯電量の変化

Fig. 2 Relation between charge density and treatment pressure.

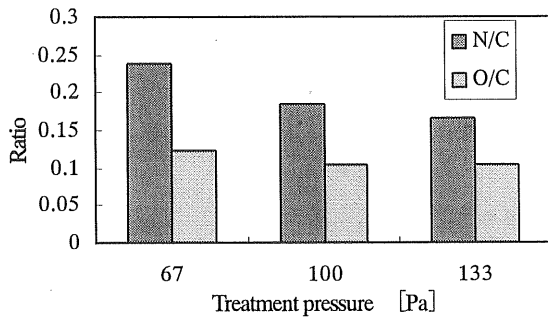


図3 処理気圧の違いによる炭素に対する窒素と酸素の存在比

Fig. 3 Existence ratio of nitrogen and oxygen to carbon as a function of treatment pressure.

はそのためであると考えられる。処理気圧を低くすると残留酸素のイオンについても同様なことが考えられるが、バルジャー内に存在する割合は窒素に比べて非常に少ないため、その効果も限定されるのであろう。

窒素原子の効果については、アミノ基が導入されると正極性方向に帯電特性がシフトするという報告がある⁵⁾。試料表面に導入された窒素原子の一部がアミノ基になったと考えれば、処理電力量密度は一定で、ガス置換前の真空度が等しく残留酸素の量は同量であると考えられるにもかかわらず処理気圧が低いほど帯電量は正極性方向に増加していくという実験結果が説明できる。

5. まとめ

処理雰囲気の気圧を変えて窒素プラズマ処理を行うことによって、試料の帯電極性を正極性あるいは負極性に変えることができた。処理気圧が低い場合、処理後の試料表面にはより多くの窒素原子が導入され、帯電特性は正極性方向にシフトした。

参考文献

- 1) 阿部将和, 村田雄司: 静電気講演論文集00, p49, 静電気学会 (2000)
- 2) 長田義仁: プラズマ重合, p236, 東京化学同人 (1986)
- 3) 稲垣訓宏: 日本接着学会誌, 34 (1998) 73
- 4) 浜村尚樹, 湯本雅恵, 堺孝夫: 電気学会放電研究会資料, p65, 電気学会 (1998)
- 5) 茅原伸, 高橋政明, 小池寿男, 星野勝義, 小門宏: Jpn Hardcopy Fall Meet. 1994 (1994) 33