

表面改質センサーの特徴とその応用について

株式会社アクロエッジ

中宗 憲一

1. 開発の背景

近年、高分子材料である機能性プラスチック、フィルム等が様々な分野で使用されている。この材料に接着、コーティングの処理を施し製品に仕上げていくのであるが、高品質、安定性、歩留り低減の目的で母材の表面に様々な表面改質処理をした上に接着、コーティングされているのが現状である。このような表面処理は、高分子材料の機能性を向上させる、あるいは新しい機能を創生する目的で用いられている。表面処理後、高分子材料同士あるいは無機材料、金属と接着させて高分子材料の機能を向上させるのである。しかしながら材料の中には接着し易い材料もあれば接着しにくい材料もある。そのため、接着性をコントロールする必要がある、表面改質処理がなされている。

処理の方法としては化学的処理と物理的処理の方法があり、前者ではプライマー処理、ロールコート、スプレーコートなどの湿式法による薄膜形成技術がある。物理的処理方法としてはコロナ放電処理、プラズマ放電処理、火炎処理、紫外線処理などがある。コロナ放電処理、プラズマ放電処理等は高分子表面を処理するのであるが、処理されたもの、されていないもの、処理の程度は目視では全く見分けがつかない。

また生産現場での検査手法としては、接触角測定、特殊インクによるマーキングのハジキ具合の確認というような方法しかなく、生産ライン管理手法として、いまだ遅れている分野の一つである。そこで非接触で数値化測定ができ、流れているラインでも計測できるセンサーの開発の要望が高く、それに答えるべく開発したのが表面改質センサーであり、現在特許出願中である。

2. 測定原理と特徴

コロナ放電処理とは、装置内で電極間に高電圧をかけ、電極間にある空気の絶縁破壊を起こして原子、分子、電子、イオンを生成し、それらの衝突により発生する青白い光を伴う放電現象である。材料表面をコロナ放電処理することでコロナ放電エネルギーを受けて表面エネルギーが高くなり活性化される。高分子材料では高分子表面が活性化され、極性を有する官能基、例えばカルボニル基、カルボキシル基、水酸基等が生成され濡れ性が向上する。特に高分子材料では表面が活性化された状態で異種材料と接着するとその接着力は大幅に増大する。

プラズマ放電処理は、プラズマ中に存在するイオンやラジカルによって高分子表面を改質するとともに、プラズマ中の高い電界によって加速された電子、イオンがポリマー表面と衝突してポリマー鎖の切断を引き起こす一方、表面にカルボニル基、カルボキシル基、水酸基等が生成される現象である。高分子表面に官能基が生成される点は、コロナ放電処理と同様である。火炎処理、紫外線処理も同様に表面に官能基を生成させ接着力を増大させる。

これらの表面の官能基を感度良く検出する方法としては、紫外線を照射し表面の官能基から放射される蛍光を観測する手法があり、今回、その手法を用いてセンサーを開発した。装置の原理は、表面改質された物質の表面に微弱な紫外光を照射し、その物質の表面から放射される蛍光の発光強度を測定する事により改質の有無、定量性を測定しようとするものである。

それでは、まず蛍光発光について説明する。よく目にするのが蛍光ペンである。内容はその発光と基本的に同じである。ある波長の光を分子が発するという事はその光の持つエネルギー（あるいはそれ以上のエネルギー）をどこからか調達しなければならない。蛍光発光の場合、そのエネルギーは、励起光の吸収によってまかなわれている。つまり蛍光発光とは、

普通に存在する分子（基底状態分子）が光を吸収する



高いエネルギー状態の分子になる（励起状態分子）



蛍光を発して元の基底状態分子に戻る

というのが一連の過程である。より簡単に言うならば、蛍光を発するためには必ず光を吸収する必要がある、これは、蛍光（蛍光ペンなど）は真っ暗なところでは光らない事と同義である。

蛍光発光の初期過程である光を吸収する過程では、普通の状態（全ての分子はそれぞれ固有の分子軌道と呼ばれる電子を格納する箱を持っており、各分子それぞれに決められた電子の数だけ一番安定な軌道から順に詰めていった状態）で存在する基底状態の分子が光を吸収する。このように1つの分子には数多くの分子軌道が存在するが、その中で中心的な役割を果たす軌道はたった2つであり、それ以外はほとんど考える必要がない。その2つとは電子が詰まっている過程の中で一番エネルギーの高い軌道であるHOMO（最高占有分子軌道）と電子が詰まっていない軌道の中で1番エネルギーの低い軌道であるLUMOである。光を吸収する過程ではこのHOMOとLUMOのエネルギー差が非常に重要になる。このエネルギー差に相当する光を分子に照射

Caisits

すると、基底状態の分子はこのエネルギーを吸収し、HOMOの1つの電子がLUMOに昇位した不安定な分子である励起状態分子へと変化する。

それでは吸収波長を決定する要因であるHOMOとLUMOのエネルギーはどのような原理に基づいて決まってくるのであろうか？実用的な観点からのみ法則を述べると電子が自由に動ける範囲が広いとHOMOは高くなり、LUMOは低くなる。ここで電子の動ける範囲とはp軌道、つまり π 結合の数に他ならない。 π 電子をもちうるものは炭素原子だけではなく、酸素原子、窒素原子などももちろんp軌道電子を持ちうる。中でもC=O二重結合は原子間分極が比較的大きく、主にLUMOを大きく下げる事により炭化水素のみで構成される場合に比べてより長波長の光を吸収する骨格を形成する。1)

コロナ処理、プラズマ処理等は高分子表面に官能基が生成されるので、それをとらまえる事、また、基材の変化をとらまえる事により改質度合いを検出する。次に装置について説明する。

センサー部には紫外線LEDが内蔵されており、パルス変調された紫外線を照射する。照射された紫外光は被測定物にあたり、そこから放射される蛍光を受光部にてフィルタリングし、直流成分をカットするハイパスフィルタを通し、照射された紫外線由来の蛍光発光成分のみを抽出する。

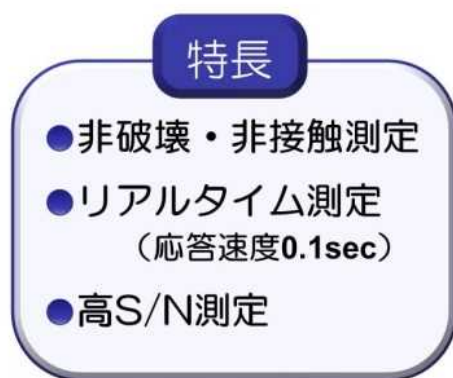


図1 表面改質センサー 装置全体図

3. 用途事例における測定・評価

表面改質の度合いを検査する手法として一般的なのは接触角を測定する方法である。そこでセンサーの測定値と接触角の比較で有用性の確認を行った。

図3はプラズマ処理物の接触角とセンサー測定値のモデルである。プラズマ処理によりヌレ性が増すと接触角は小さくなる。この値と相関がとれるようにセンサー値の増大、あるいは減少等の差を見ることができれば良いわけである。

Caisits

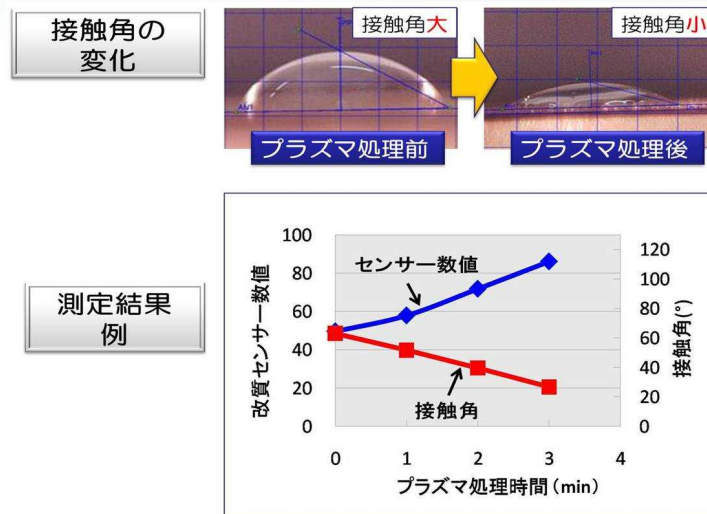


図3 センサー数値と接触角の比較

図4は宇部興産製ポリイミドフィルムにプラズマ処理を一定時間施し、接触角とセンサーの両方にて測定した結果である。ポリイミドは二官能カルボン酸無水物と第1級ジアミンとから合成される縮合重合体であり、その内部には $-(C=O)-NR-(C=O)-$ がポリマー骨格の主鎖を構成する複素環単位と直鎖状単位として存在する。とくに、芳香族複素環ポリイミドは優れた機械的特性や耐熱性、耐酸化性を示すため、電子機器、航空機などさまざまな分野で高機能ポリマーとして使用されている。つまり様々な複合素材として利用される事が多く改質処理される事の多い高分子であるので実験材料として選定した。図4からわかるように、プラズマ処理時間が長くなるに従い、接触角も小さくなる。これはポリイミドフィルムのヌレ性が増してくる事に他ならない。表面改質センサーの値も同様に1次曲線に近い形で蛍光量が増大している事がわかる。

● ポリイミド UBE 25S 【プラズマ処理】

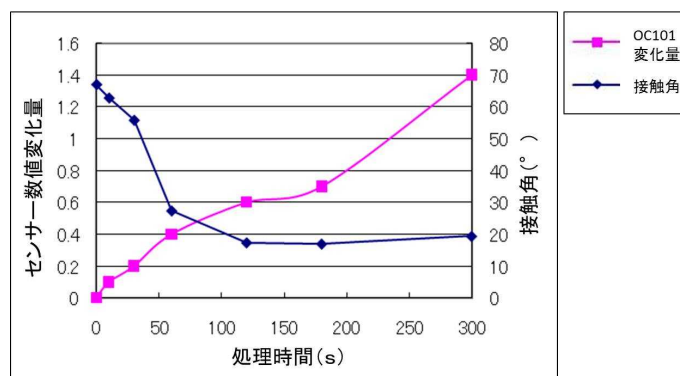


図4 ポリイミドフィルム UBE25S (プラズマ処理)
センサー数値と接触角の比較 測定例

ここで特筆すべきは、接触角はある程度処理が進むと平衡状態になるという事である。これは固体の表面自由エネルギー $\gamma S = \gamma SL + \gamma L \cos \theta$ で表され、熱力学接着仕事の式は $W = \gamma L \cdot (1 + \cos \theta)$ となる。ここで γS は固体の表面自由エネルギー、 γSL は固体/液体界面の自由エネルギー、 γL は液体の表面自由エネルギーである。つまり接触角は滴下する液体によって左右される事を示している。

また別の要因として表面の静電気の影響も受ける。それに比べ蛍光量での測定は常に表面の官能基および切断状態から由来するポリマーの表面状態を数値化測定出来る事から定量測定にも向くと思われる。同様な実験例として東レ PET ルミラー、東レ PET-T60 での測定例をそれぞれ図 5、図 6 に示す。

● 東レ PET ルミラー (125 μm) 【プラズマ処理】

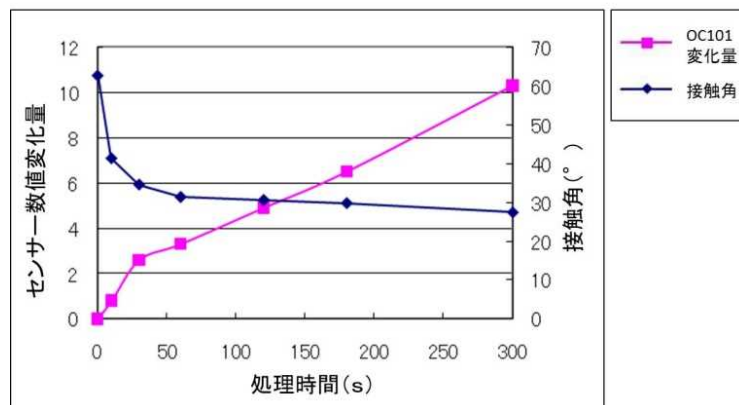


図 5 東レ PET ルミラー (プラズマ処理)
センサー数値と接触角の比較 測定例

● 東レ PET T-60 (100 μm) 【プラズマ処理】

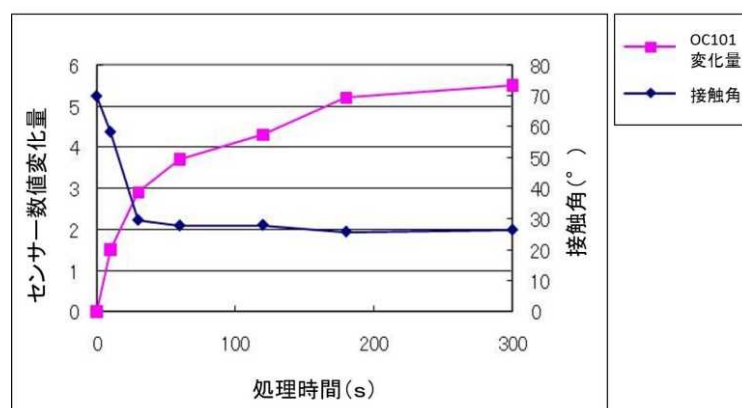


図 6 東レ PET T-60 (プラズマ処理)
センサー数値と接触角の比較 測定例

利用の可能性・有用性

現在まで分析手法を用いて表面改質の表面、界面の評価技術、装置は X 線光電子分光や IR スペクトル等、いろいろあるが、製造ラインで製造しながら、あるいは検査工程にて使用するという工業的要求を満足しうるセンサーなり評価装置は現存しなかった。しかしこのセンサーは重量約 900 g 程度と軽く、ロボットの先端に装着すれば形状の複雑な製品、例えば自動車のバンパー、内装部材等の測定も可能であり、XY ステージ等に装着すれば、微小電子部品の検査も可能となる。また製造ラインで要求されるのは測定速度であり、流れているフィルムを測定するというような要求も高く、高速度のデータ取得が必要とされる。この装置はアナログ出力ができる装置構成になっており、高速 AD コンバータと組み合わせる事により、高速のデータ取得も可能である。

現在、処理された製品はコロナ放電、プラズマ放電などで処理されたであろうという推測のもとに製造が続けられている。その結果、現象を数値としてとらまえる事ができれば、歩留り低減、品質向上等に大きく寄与するものと確信する。しかしながら現状の装置には課題もある。現在、励起に用いている紫外線 LED は 280nm という短波長の LED の為、寿命が短く連続測定の場合は 500 時間程度しかもたない。従って消耗品として LED を交換しなければならない。また、一般消費材用フィルム等を検知するには感度が足りない事も多い。

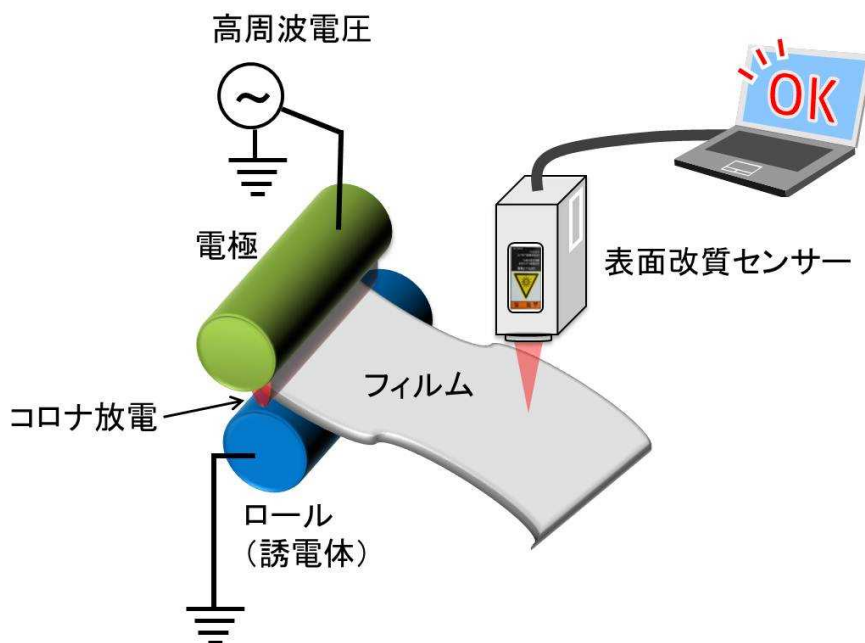


図7 ライン中での検査イメージ

4. 製品展望

現在弊社では、センサーの高感度化はもとより、短波長の励起光を用いたセンサーの開発も進めている。また測定時に下地の影響も同時にうける事が多く、測定結果の阻害因子になっているので、下地キャンセル機能の付与等、装置周辺のアプリケーションの充実をすべく努力を重ねている。その結果、装置として各分野にてご使用いただける普遍的製品になり、より広くご使用いただき、生産効率の向上に寄与できる事を願っている。

引用文献

- 1) 蛍光・発光試薬の選び方と使い方 羊土社 編集：三輪佳宏

参考文献

- 2) 表面解析・改質の化学 日刊工業新聞社 編：日本接着学会
- 3) 高分子表面加工学 ー表面改質・加工・コーティングー 技報堂出版
著：岩森 暁