



Title	PTFEの用途を拡大する革新的な表面処理技術
Author(s)	大久保, 雄司; 山村, 和也
Citation	加工技術. 2015, 50(6), p. 316-322
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/84936
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

PTFEの用途を拡大する 革新的な表面処理技術

大阪大学大学院 工学研究科 助教 大久保 雄司

大阪大学大学院 工学研究科 准教授 山村 和也

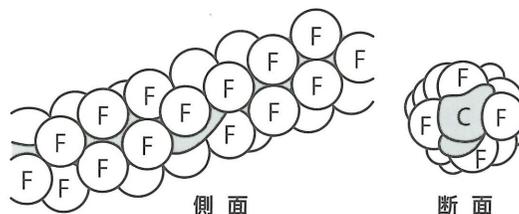
1. PTFE の特性

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE: Poly-tetrafluoroethylene, 別名: 四フッ化エチレン樹脂) は, モノマーであるテトラフルオロエチレン (TFE: Tetrafluoroethylene, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) を重合させて高分子化したものである. PTFE といえば, フライパンのコーティングで有名になったテフロンが挙げられるが, テフロンは米国デュポン社が使用している商標登録名である. 同じ PTFE であっても各製造メーカーによって呼び名は異なり, ポリフロン (ダイキン工業株), ニトフロン (日東電工株) バルフロン (日本バルカー工業株), フルオン (旭硝子株), ダイニオン (スリーエムジャパン株) 等がある.

第1図のように, PTFE は C 原子と F 原子のみから構成されており, F 原子どうしの反発により, 主鎖の C-C 鎖を中心とした緩やかならせん構造を有している. そして, F 原子は, 隙間なく C 原子を覆っている¹⁾.

PTFE を含むフッ素樹脂がユニークな性質を示すのは, F 原子の特異な性質に起因している. 第1表に F 原子の特性, および比較とし

〔第1図〕 PTFE の分子構造¹⁾



て H 原子, O 原子, ハロゲン原子の特性を示す^{2),3)}. F 原子の van der Waals 半径は, H 原子に次いで小さく, ハロゲン原子の中では最も小さい. そして, F 原子の電気陰性度は全元素中で最大であり, 電子を強く引き付ける性質を持つ. さらに, 炭素との結合エネルギーが高いことから, 一度結合すると解離しにくいことがわかる.

F 原子の van der Waals 半径が小さいため, C-F 間の結合距離は短く, C-F 結合のエネルギーは高い. C-F 結合が高エネルギーであることは, 化学的安定性が高いことを意味する. さらに, 前述したように F 原子が C-C 主鎖を覆っているため, 構造的にも外部から C-C 結合にアクセスしにくい状態になっている^{1),4)}. その結果, PTFE の表面は非常に不活性となる.

〔第1表〕F原子, H原子, O原子, ハロゲン原子の特性^{2),3)}

	F原子	H原子	O原子	Cl原子	Br原子	I原子
原子番号	9	1	8	17	35	53
原子半径 (pm)	64	53	74	99	114	135
van der Waals 半径 (pm)	135	120	145	186	195	215
イオンの分極率 (10^{-24} cm^3)	0.86	—	2.4	3.0	4.1	6.1
電気陰性度	4.0	2.1	3.5	3.0	2.8	2.5
イオン化エネルギー (kJ/mol)	1,680	1,312	1,313	1,255	1,142	1,007
C原子との結合エネルギー (kJ/mol)	487	416	329	323	—	—

このため、第2表に示すように、PTFEは他の樹脂に比較して、非常に優れた耐熱性・誘電特性・耐候性（耐紫外線性）・耐薬品性・撥水撥油性を示す。

F原子の電気陰性度は全原子の中で最も高いため、C-F結合には極性はあるけれども、C-F間の結合距離が短いため分極率が低く、C-F結合中の電子は強く拘束されている。よって、PTFEに電場を印加しても分極が極めて起こりにくい、つまり、分極の起こりやすさを示す比誘電率は低くなる。そして、分極自体が起こりにくいので、交流電圧を掛けた時に分極の正負の入れ替わりが少なく、正負の入れ替わり時に発生する摩擦熱が低減されるため、エネ

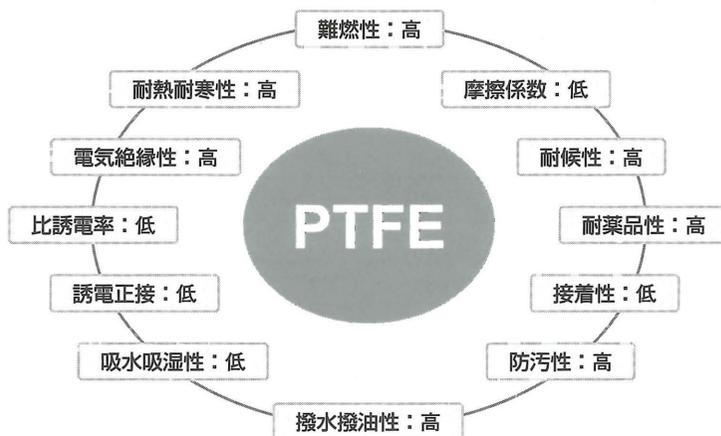
ルギー損失の度合いを示す誘電正接も非常に低くなる⁷⁾。また、PTFEは、すべてC-F結合であり、分子の対称性が高いため、非極性分子の集合体となる。よって、分子内で双極子モーメントが打ち消し合い、電荷の偏りがなくなる。その上、耐熱性にも優れているため、高温中で高電圧を印加しても高い絶縁抵抗値を示す。

C-F結合が安定であり、比誘電率が低いことに起因して、異物質との間に働く分子間力が非常に弱くなり、低い表面張力を示す。よって、PTFE表面に水や油を滴下すると、水や油自身の表面張力の方が大きいため、液滴は球状になろうとする（必然的に接触角は大きくなる）。その結果、PTFEの吸湿・吸水性は極めて低く、

〔第2表〕一般的な樹脂の耐熱性・誘電特性・耐薬品性等の一覧表^{5),6)}

特性項目	PE	PS	PC	ABS	PMMA	PPS	PI	PDMS	PTFE
耐熱性（融点）	△	×	△	△	×	◎	◎	◎	◎
吸水率（3mm, 24h）	◎	△	×	×	×	×	×	×	◎
比誘電率（10GHz）	◎	○	△	△	△	—	×	×	◎
誘電正接（10GHz）	◎	○	△	×	×	—	×	△	◎
耐候性（耐紫外線性）	×	—	△	△	◎	—	—	◎	◎
耐酸性	○	—	○	×	×	×	○	○	◎
耐アルカリ性	◎	—	×	◎	×	◎	×	×	◎
耐溶剤性	○	—	◎	×	×	◎	◎	×	◎
撥水性（低表面エネルギー）	○	○	—	—	△	—	○	○	◎

〔第2図〕 PTFE の性質^{1),2),4)}



PTFE 表面は高い撥水撥油性および防汚性を示す。さらに、異物質との間に働く分子間力が弱いことは、非粘着性や滑りやすさにもつながる。PTFE は、固体の中で最も低い摩擦係数を有する。PTFE の性質一覧を第2図に示す。

2. PTFE の問題点と要求される表面改質技術

第2表から明らかなように、PTFE はさまざまな特性において、他の樹脂を圧倒する性質を多く有している。しかし、唯一の欠点は、表面エネルギーが低く、密着性が非常に乏しい点である。極めて不活性である PTFE に対して、テトラエッチ処理⁸⁾と呼ばれる危険な薬剤（金属ナトリウム-ナフタレン錯体）を使用した処理を施せば、F 原子を無理やり引き抜き、PTFE の表面を改質できる。しかし、薬剤は人体にとって有害な刺激臭を有し、廃液処理は日本国内では行えず、中国に輸送して行っており、代替技術が強く求められていた。代替技術として、プラズマ処理・イオンビーム照射等で濡れ性を高めた上で、接着剤を介して PTFE と異種材料を接合した報告がある^{8)~10)}。建築物等の用途であれば、上記の表面改質方法を利

用できるが、医療・食品分野では接着剤の混入が懸念される。よって、PTFE を医療・食品分野で利用するためには、「環境負荷が少なく、接着剤レスで高密着性が得られる PTFE の表面改質技術」が必要である。

これまでは、PTFE の撥水撥油性・防汚性・耐薬品性・耐熱性・滑り性を活かした用途が展開されてきたが、近年は PTFE の優れた誘電特性にも注目が集まっている。なぜなら、情報の大容量化と通信速度の高速化を実現するために、信号の高周波化が進んでおり、この高周波化に対応するためには、誘電特性に優れた材料の選択が必要なためである。比誘電率が低く、誘電正接も低い PTFE をプリント配線板の材料として利用できれば、信号の減速と消費電力の損失を低減することができる。しかし、PTFE の密着性が悪いと、PTFE 基板上に金属配線を作製しようとしても配線が作製できない、または配線を作製できても容易に剥離してしまう。接着剤を介する方法では PTFE 表面を接着剤が覆ってしまうため、PTFE の優れた誘電特性を活かすことができない。また、上述したテトラエッチ処理を用いれば、PTFE の密着性を改善することはできるが、環境負荷

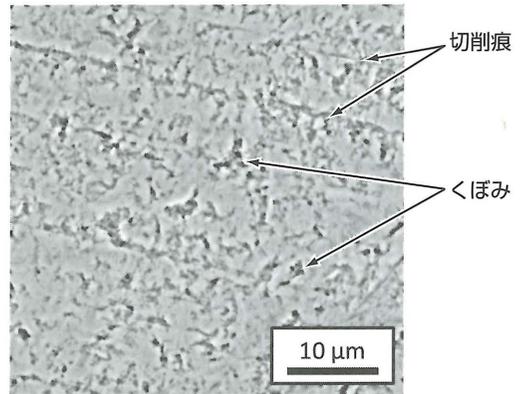
が大きだけでなく、PTFEの表面が粗面化してしまい、たとえ誘電特性の優れたPTFEを基板材料として使用しても、信号が減速してしまう。つまり、PTFEをプリント配線板の材料として利用するためには、「低環境負荷で高密着性が得られるだけでなく、PTFEの表面を粗面化しない表面改質技術」が必要である。

3. 革新的な表面改質技術

筆者らの研究グループでは大気圧プラズマ処理を応用し、PTFEの表面を粗面化しなくても、低環境負荷で、接着剤フリーにもかかわらず高密着性が得られる革新的な表面改質技術を開発した。以下に、研究背景とその技術について紹介する。

これまでに筆者らの研究グループは、大気圧プラズマ処理とグラフト化を組み合わせることで、PTFEの表面を粗面化することなくPTFEシートと無電解銅めっき膜の密着強度が向上することを報告している¹¹⁾。しかし、PTFEと無電解銅めっき膜の密着強度はプラズマ処理時間を延長しても0.7 N/mm程度で飽和し、それ以上の密着強度は得られていなかった。そこで、筆者らは処理方法ではなく、基材

〔第3図〕切削加工により得られたPTFEシート表面の電子線顕微鏡像

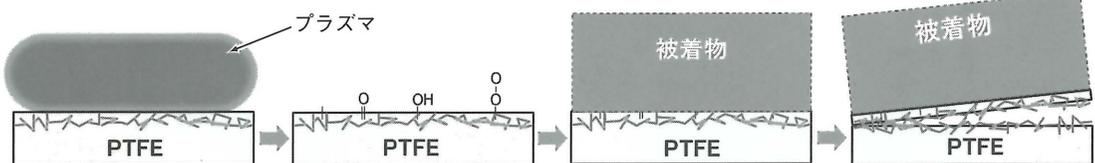


自体に問題があると考えた。

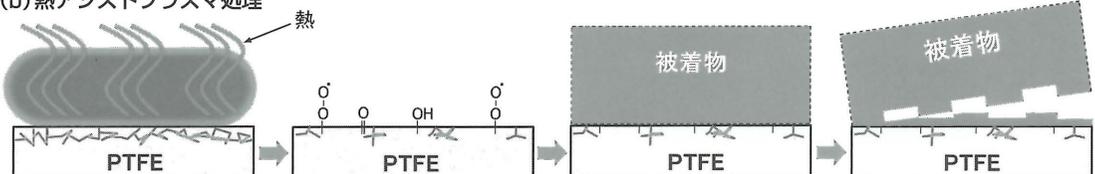
PTFE表面の走査型電子顕微鏡像（SEM像）を第3図に示す。無数の切削痕やくぼみが存在していることがわかる。PTFEシートの製造方法を調査したところ、PTFEシートはPTFEのモールディングパウダーが原料となっており、円柱状のPTFE成形体を圧縮成型により作製後、それを桂剥きするように切削加工して得られている。よって、切削加工により得られたPTFEシート表面には、第3図に示すように、無数の切削痕やくぼみが導入されてしまう。もともとフッ素樹脂であること自

〔第4図〕熱アシストプラズマ処理による密着性改善のモデル図

(a) 従来のプラズマ処理



(b) 熱アシストプラズマ処理



体、低い接着性を示すのだが、PTFE シートが他のフッ素樹脂よりもさらに密着性が乏しくなる理由として、PTFE 表面の脆弱層の存在を考えた。

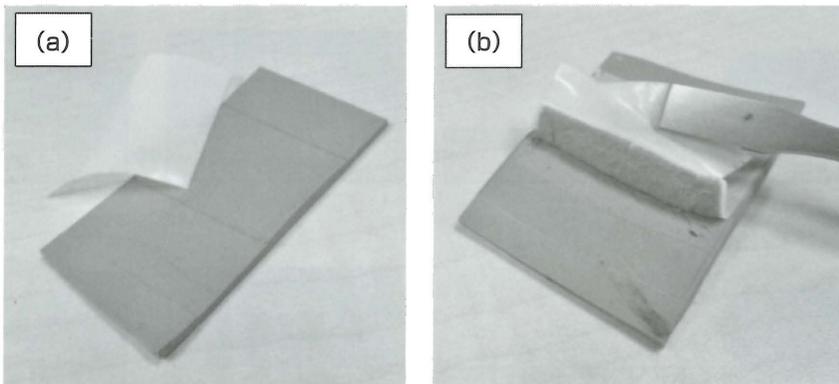
この脆弱層が残ったままプラズマ処理により表面改質（親水性官能基や過氧化物ラジカルの導入）し、異種材料と接合したとしても、第4図(a)のように、PTFE シートの表層で剥離が起こってしまうため、密着強度は脆弱層の強度に依存して飽和してしまう。そこで、われわれは、第4図(b)のように、単に表面改質するのではなく、PTFE 表面の脆弱層を修復した上で表面改質する必要があると考えた。そして、その手法として、加熱しながら大気圧プラズマ処理（熱アシストプラズマ処理）することを提案した。

熱アシストプラズマ処理した PTFE とブチルゴム（加硫前の生ゴム）とを熱圧縮し、T字剥離試験を行った。第5図(a)のように、未処理の PTFE とブチルゴムは全く接合していない。一方、第5図(b)のように、熱アシストプラズマ処理した PTFE とブチルゴムは、強力に接合しており、無理やり引き剥がそうとすると、PTFE シート側にゴムが付着した状態で剥離

が進む、つまりゴムの凝集破壊が起こっている。ゴムが破断するまで T 字剥離試験を続けた場合、最大密着強度は 3.0 N/mm を示した。凝集破壊が起こっていることから、密着強度はゴムの機械的強度に依存しているため、機械的強度の高いゴムを使用すれば、さらに高い密着強度が得られる可能性がある。PTFE 側にのみ熱アシストプラズマ処理するだけで、接着剤フリーで PTFE とゴムとを強力に接合することに成功した。また、比較として、従来のプラズマ処理を行った PTFE とブチルゴム（加硫前の生ゴム）とを熱圧縮し、T 字剥離試験を行ったが、第5図(a)と同様の状態になり、プラズマ処理時間を延長しても全く接合しないことを確認している。

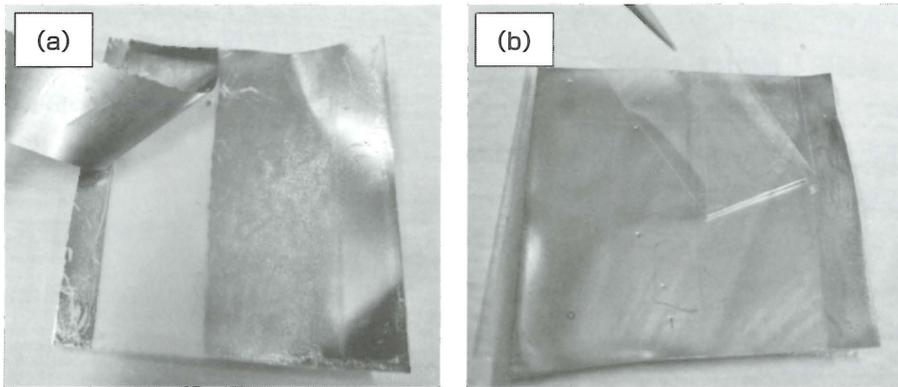
同様の条件で熱アシストプラズマ処理した PTFE に対して、銀インク（日油(株)製）を塗布・焼結し、PTFE 上に銀インク膜を作製した。簡易的なテープ剥離試験により、PTFE と銀インク膜の密着性を評価した。第6図(a)のように、テープ側に銀インク膜が転写され、下地の PTFE が見えていることから、未処理の PTFE と銀インク膜の密着強度が非常に低いことがわかる。一方、第6図(b)のように、テ

〔第5図〕 PTFE とブチルゴムの接合試験結果



(a)未処理の PTFE 使用, (b)熱アシストプラズマ処理した PTFE 使用

〔第6図〕 PTFE と銀インク膜の接合試験結果



(a)未処理の PTFE 使用, (b)熱アシストプラズマ処理した PTFE 使用

ブ側に銀インク膜が転写されていないことから、熱アシストプラズマ処理した PTFE と銀インク膜は強力に接合していることがわかる。90° 剥離試験により密着強度を数値化したところ、PTFE と銀インク膜との平均密着強度は約1.3 N/mm を示し、プリント配線基板の製品規格値 (0.65 N/mm) を大きく上回る値を示した。従来のプラズマ処理を行った PTFE と銀インク膜との平均密着強度は0.3 N/mm であることから、プラズマ処理中の加熱により、密着強度が4倍以上も改善されることが明らかになった。また、銀インク膜との密着性も向上できたことから、本表面改質技術は PTFE とブチルゴムとの密着力改善に限定されたものではなく、さまざまな材料に対して応用できる可能性を示した。

熱アシストプラズマ処理のさらなるメリットとして、表面改質の寿命の長さが挙げられる。従来のプラズマ処理では、プラズマ処理直後に接着工程に移らなければ、表面改質効果が低下し、接着しなくなる。それに対して、熱アシストプラズマ処理を行った PTFE は、たとえば、処理してからシャーレに入れ、温度・湿度管理しない状態で1ヵ月間保管後、ブチルゴムと熱

圧縮してもゴムの凝集破壊が起こるほどの密着性を示した。このように、熱アシストプラズマ処理は作業性にも優れており、実用化する上で非常に有用である。

4. まとめ

今回紹介した熱アシストプラズマ処理は、PTFE の表面を粗面化せず、低環境負荷で、しかも接着剤を使用することなく高密着性が得られ、さらに、その表面改質の寿命が長いこと、革新的な表面改質技術であるといえる。第2章で挙げた課題をすべて満足していることから、PTFE とゴムとの強力接合技術は、今後、接着剤の混入が特に問題視される医療・食品分野での利用が期待される。具体的には、プレフィルドシリンジ（あらかじめ薬液が充填されている注射器）のシリンジ部分や粘着性の高い食品（餅類等）を輸送するベルトコンベヤー等への応用展開が見込まれる。そして、PTFE の表面を粗面化することなく高密着性金属膜を形成する技術は、フッ素樹脂を高周波用プリント配線基板材料として利用することが期待できる。特に、今後需要の増大が期待できる自動車の衝突防止用ミリ波レーダーのプリント配線基板、

高周波用アンテナ基板, 高周波用コネクタ部材への展開が直近の応用先になるであろう。本技術は, フッ素樹脂と異種材料を強力に接合できるエコフレンドリーな技術であるため, 本誌で示した以上にフッ素樹脂の用途拡大に大きく貢献できると考えられる。

— 参考文献 —

- 1) ダイキン工業(株)(編); ダイキン フッ素樹脂ハンドブック—改訂版— (2009)
- 2) (株)日本学術振興会 フッ素化学第155委員会(編); フッ素化学入門—初版第2刷— (2005)
- 3) 山辺正顕(監); トコトンやさしいフッ素の本—初版第1刷— (2012)

- 4) 大見忠弘(編著); フッ素化学が拓くプロセスイノベーション (1995)
- 5) 山口章三郎(編); プラスチック材料選択のポイント—第2版第1刷— (2003)
- 6) 安田武夫; プラスチックス, 51(6), 119-127 (2000)
- 7) 安田武夫; プラスチックス, 52(5), 79-84 (2000)
- 8) 藤井政徳, 他; 三菱電線工業時報, 第99号, 78-84 (2002)
- 9) G. Mesyats, *et al.*; *Vacuum*, 52(3), 285-289 (1999)
- 10) K. M. Baumgärtner, *et al.*; *Surf. Coat. Tech.* 142-144, 501-506 (2001)
- 11) H. Sato, *et al.*; 15th Int. Conf. Prec. Eng. Proc, pp.507-508 (2014)

着用することで12誘導心電を計測できる
心電計測ウェアラブル電極布を開発

(株)帝 健

帝健は, 京都大学医学部附属病院医療情報企画部と公益財団法人 京都高度技術研究所との共同研究により, 着用するだけで12誘導心電^{*}を計測できるウェアラブル電極布を開発した。12誘導心電は, 10個の電極を正しい位置に取り付けなければ適切な計測ができないため, 救急現場での実施が困難で, 広く普及していないのが現状である。

今回の共同研究では, 計測に必要な10個の電極のうち, 8個を配置したe-テキスタイル(電気回路を持つ布)を開発。これを胸の周りに巻くことで, 迅速かつ簡単, 適切に12誘導心電を計測することを目的としている。e-テキスタイルには, 連続した1本の緯糸で複雑な模様を織りなす西陣織の技法が用いられており, 1本の導電糸を電極・導線とした高品質な心電計測布を実現することができる。この共同研究は「平成26年度医工連携事業化推進事業」として近畿経済産業局に採択されており, 2015年内に救急搬送時用の心電計測ウェアラブル電極布を商品化する計画である。



*心電計測方法の一つ。両手足4箇所と胸部6箇所に電極を取り付け, 12種類の波形を記録する。

伸縮性と快適性を実現した救助服・活動服向け
新規アラミド繊維織物を開発

帝 人(株)

帝人は, 消防の救助服および活動服向けに, 高い伸縮性とスムーズな肌触りを実現する新規アラミド繊維織物を開発した。

これまで, 救助服や活動服向けにはメタ系アラミド繊維「コーネックス」製の織物を供給しているが, この用途には高い防護性や耐久性に加え, 快適性に対するニーズが強かった。今回開発した新規アラミド繊維織物



は, 経年劣化しにくいポリエステル系伸縮糸を一部使用することで, 通常のアラミド繊維100%の織物に比べて伸縮性を約10%向上し, 着用した隊員の運動性と快適性を高めている。また, 春夏シーズン向けの活動服用織物には, 独自の織物技術による特殊な二重織りを施しており, 線状の織り目が肌との接触面を少なくし, 汗などによる不快なべとつきを防ぐ。さらに, ポリウレタンを含まないため経年劣化しにくく, 一般的に救助服に対して求められるレベル以上の耐久性・長期耐熱性・難燃性・強度を備えている。

[NEWS LETTER TEIJIN, No.79 (2015年5月) より]