

## 論 文

# 超短パルス放電によるプラズマ表面処理を施した ポリエチレン薄膜の表面状態と熱刺激電流特性

汪 士楠\*, 小田哲治\*

(1994年6月11日受理)

## Surface Morphology and Thermally Stimulated Discharge Current of Ultra Short Pulse Induced Plasma Processed Polyethylene Films

Shinan WANG\* and Tetsuji ODA\*

(Received June 11, 1994)

Surface morphology and thermally stimulated discharge current (TSDC) characteristics of low density polyethylene (LDPE) films and high density polyethylene (HDPE) films processed by ultra short pulse induced plasma were examined. The water droplet contact angle of the film surfaces decreases with increase of the processing time. Damage on the LDPE film surface by the plasma processing is found to be much bigger than that on the processed HDPE film surface. Surface resistivities of both LDPE and HDPE films drastically decrease after plasma processing, but volume resistivities remained rather constant. Peak temperature of hetero-TSDC for LDPE film increases, on the other hand, peak temperature of homo-current for HDPE film decreases by plasma processing.

### 1. はじめに

低温プラズマ放電を利用する高分子材料の表面改質に関する研究はすでに何か所かでなされている。例えば、低気圧中でのグロー放電あるいは大気圧中での高周波コロナ放電により表面処理を施したポリエチレン薄膜では、その表面の親水性が改善されることなどいくつかの論文が報告されている<sup>1-4)</sup>。その反面、電気絶縁の観点から、プラズマ表面改質によりポリエチレンの電気的特性がどのように変化するのかを調べた報告は、今までのところ極めて少ない。例えば、低気圧放電処理の場合、水素あるいは水素と一緒に酸素あるいはオゾンで表面処理を行ったポリエチレン薄膜の伝導電流が低下することが報告されている<sup>5)</sup>。これは表面処理面によって荷電による電子、正孔が注入されにくくなるためと解釈されている。一方、低気圧中、または各種特殊なガス環境中で表面処理を行うことはコストの面から見ると好ましくな

いと考えられる。こうした背景から、筆者らは大気圧中のプラズマ表面処理が可能であれば、その実用性は低気圧プラズマより有利であると考えている。大気圧表面処理装置は真空装置が不用のため、構成が簡単になり、排気時間も不用なことから表面処理時間ははるかに短くなり、結果として処理コストの低減化が容易と考えられる。反面、通常の大気圧放電では、電子エネルギーが低いことと放電が均一になりにくうことなどの欠点を有しており、その応用例は少なかった。超短パルスプラズマでは、均一性がよく電子温度も高いものであり、低気圧プラズマの処理性能を大気圧で実現できることが期待できる。

本論文では大気圧中超短パルス放電によるプラズマ表面処理を行った高密度ポリエチレン(HDPE)および低密度ポリエチレン(LDPE)薄膜の表面状態を調べ、さらに薄膜の電気特性の変化を熱刺激電流(TSDC)測定により観測した結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 プラズマ表面処理装置

超短パルス発生電源とパルス放電処理とを図1に示す。これは直流電源(定格電圧DC-52kV, 電流200

キーワード：超短パルス放電、プラズマ表面処理、熱刺激電流、赤外線吸収スペクトル、表面抵抗率

\* 東京大学工学部電気工学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1)  
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, the University of Tokyo, 3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan

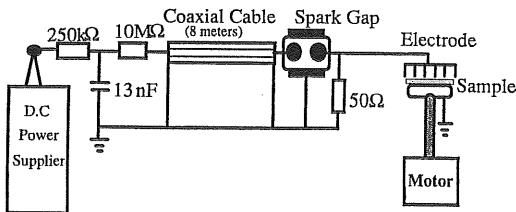


図 1 超短パルス放電によるプラズマ表面処理システム

Fig. 1 Ultra short pulse induced plasma processing system.

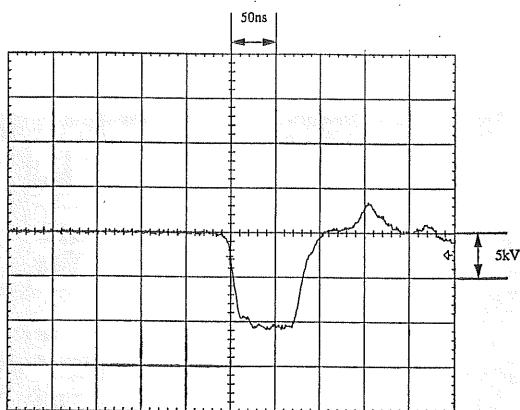


図 2 超短パルス波形

Fig. 2 Ultra short pulse waveform.

(mA), 長さ 8 m の同軸ケーブル, スパークギャップ(球の直径は 2cm)および放電電極で構成されている。この出力電圧を図 2 に示す。パルス幅は約 80 ns, ピーク電圧は -10 kV, パルスの頻度周波数は 100 Hz である。プラズマ発生用電極は 6 本のナイフエッジ型電極で構成され、試料は処理中、下方にあるモータによって毎分 20 回転し、プラズマが均一に照射されるように注意している。図 3 は、市販 LDPE 薄膜表面をプラズマ処理した時間と水の接触角の関係を示したものである。放電電極と試料間の距離は小さいほど接触角度も小さくなる。以後の実験において、電極と試料間の距離は処理効果が大きな 4 mm を選択した。なお、この場合、未処理試料での水の接触角が文献 3) より 10 度ほど少ないが、これは、薄膜作成時の酸化や多種添加物の影響と思われる。

## 2.2 実験用試料

プレスシート法により自作した厚さ 60 μm の LDPE, HDPE 薄膜を用いた。試料の作成条件はすべてファンで急冷却、溶融時の印加荷重は 20 重量トン、決められた量のポリエチレン粒子を枠に入れ、その両面を挟みシートで保護した。装置等の概略は別報<sup>⑥</sup>を参照された

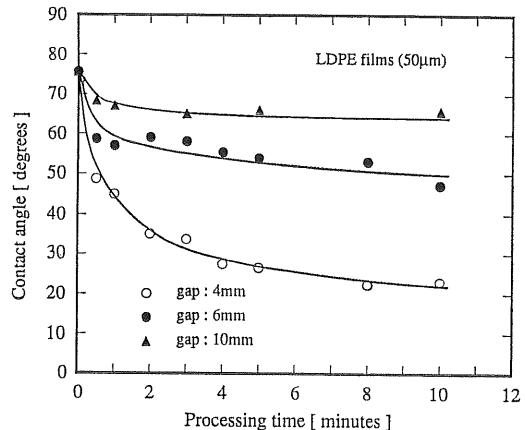


図 3 市販 LDPE 薄膜表面の水に対する接触角度と処理時間との関係

Fig. 3 Relationship between water droplet contact angle and processing time for commercial LDPE films.

い、挟み用シートはテフロン PTFE (厚さ 50 μm) である。ペレットの入手先からの情報では LDPE は無添加、HDPE は耐熱安定剤 (テトラキス : 2,500 ppm; DSTDP : 1,000 ppm) およびハロゲン捕捉剤 (ハイドロタルサイト : 700 ppm)などを加えたものである。また、厚さ 50 μm の市販 LDPE 薄膜でも実験を行った。

## 2.3 荷電および熱刺激電流測定

プラズマ表面処理を施した薄膜を室温においてコロナ荷電によって帯電した。コロナ荷電は、上方 10cm の高さにある 15 本のコロナ放電針電極を用い、試料の 1cm 上方に表面電位制御用メッシュ (この電位が試料の表面電位を支配するパラメータで、以下、グリッド電圧と呼ぶ) を配置してある。コロナ荷電時のグリッド電圧は -2 kV、荷電時間は 10 分間である。TSDC 測定は筆者らの研究室で開発した自動 TSDC 測定装置で行った<sup>7)</sup>。試料の両面は何も蒸着していない。コロナ荷電直後、試料表面の電位はほぼ -2 kV となり、その後、試料はアルミで包んで短絡し、TSDC 測定直前まで保存しておく。保存時間は約 5 分から 3 時間である。2 枚の測定用円板電極 (直径 22 mm) で試料を挟んで TSDC を測定する。測定時の昇温速度は 2°C/分である。温度範囲は室温 (20°C) から 110°C までである。本論文では、薄膜の TSDC ピークの極性は荷電電圧の極性と同じならば、ホモ電流ピークと呼ぶ。また、逆の場合は、ヘテロ電流ピークと呼ぶ。なお、薄膜のアニール処理は恒温槽 (Yamato DN-41) で行った。

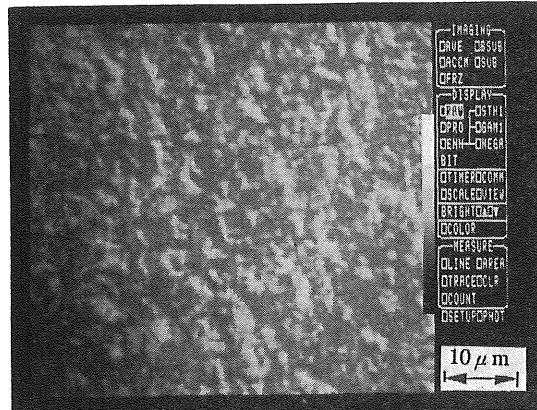
## 2.4 薄膜の組成分析

プラズマ表面処理を行った LDPE, HDPE 薄膜の組成

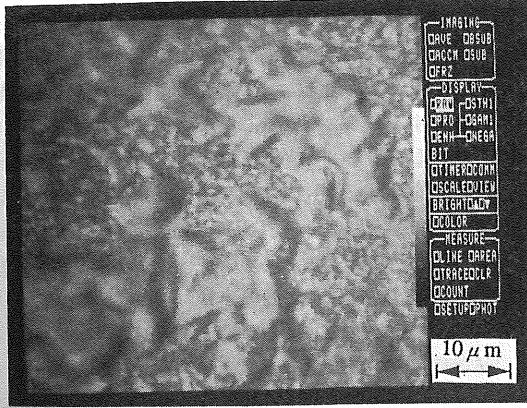
表 1 プラズマ処理した市販 LDPE 薄膜の表面および体積抵抗率

Table 1 Volume and surface resistivity of plasma processed commercial LDPE films.

Time (s)	Volume resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Volume resistivity for annealed LDPE films ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Surface resistivity ( $\Omega/\square$ )	Surface resistivity for annealed LDPE films ( $\Omega/\square$ )
0	$3.06 \times 10^{18}$	$3.50 \times 10^{17}$	$\gg 10^{17}$	$\gg 10^{17}$
10	$1.65 \times 10^{17}$	$3.92 \times 10^{17}$	$7.52 \times 10^{15}$	$3.76 \times 10^{17}$
60	$1.10 \times 10^{17}$	$4.30 \times 10^{17}$	$2.80 \times 10^{15}$	$3.40 \times 10^{16}$
180	$3.30 \times 10^{17}$	$4.10 \times 10^{17}$	$1.88 \times 10^{14}$	$2.40 \times 10^{15}$
300	$1.60 \times 10^{17}$	$2.70 \times 10^{17}$	$1.03 \times 10^{14}$	$6.60 \times 10^{15}$
480	$1.09 \times 10^{17}$	$7.80 \times 10^{17}$	$2.50 \times 10^{14}$	$4.30 \times 10^{15}$
600	$1.10 \times 10^{17}$	$3.50 \times 10^{17}$	$9.40 \times 10^{14}$	$5.60 \times 10^{13}$



(a)



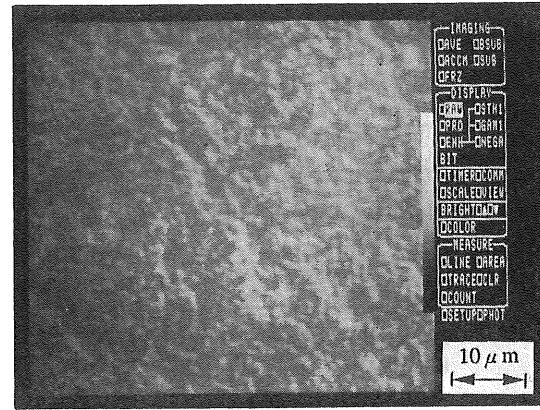
(b)

図 4 超短パルス放電によるプラズマ処理した LDPE 薄膜の表面状態

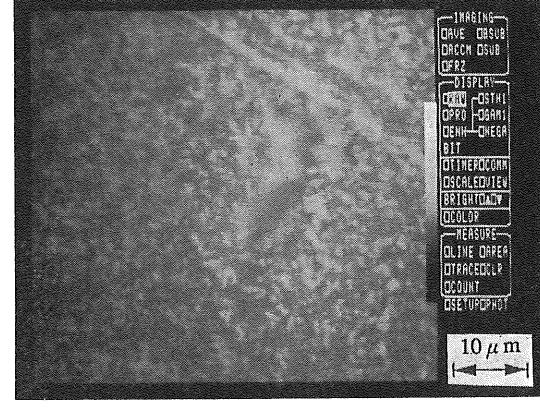
(a) 未処理 LDPE 薄膜の表面状態, (b) 処理した LDPE 薄膜の表面状態

Fig. 4 Surface morphology of ultra short pulse induced plasma processed LDPE films.

(a) Surface morphology of original LDPE film. (b) Surface morphology of plasma processed LDPE film.



(a)



(b)

図 5 超短パルス放電によるプラズマ処理した HDPE 薄膜の表面状態

(a) 未処理 HDPE 薄膜の表面状態, (b) 処理した HDPE 薄膜の表面状態

Fig. 5 Surface morphology of ultra short pulse induced plasma processed HDPE films.

(a) Surface morphology of original HDPE film. (b) Surface morphology of plasma processed HDPE film.

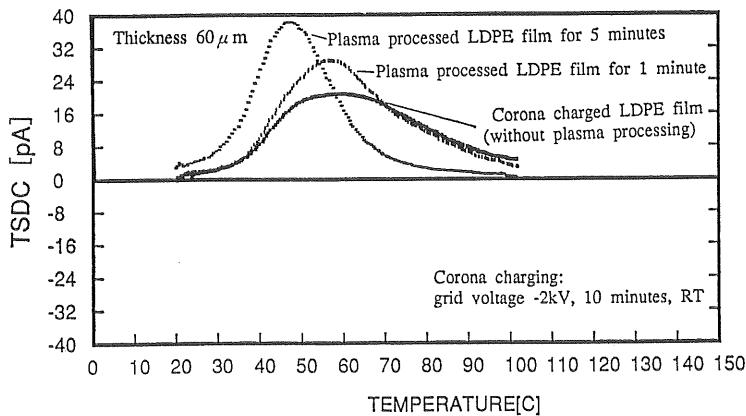


図 6 プラズマ処理した LDPE 薄膜の TSDC 特性

Fig. 6 TSDCs of plasma processed LDPE film.

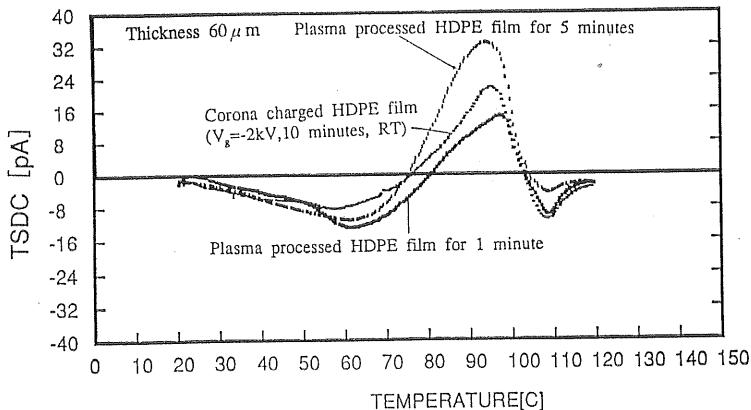


図 7 プラズマ処理した HDPE 薄膜の TSDC 特性

Fig. 7 TSDCs of plasma processed HDPE film.

の変化を赤外線吸収スペクトル測定装置 (Shimadzu FT-IR8600 あるいは FT-IR4000) および多重反射形全反射赤外線吸収スペクトル測定装置 (Shimadzu ATR-2A, FT-IR8600) により測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 表面状態

プラズマ処理を行った市販 LDPE 薄膜の処理時間と表面、体積抵抗率との関係を表 1 に示す。処理時間が長くなると試料の表面抵抗率は下がる。しかし、体積抵抗率はほとんど変わらない。同様の傾向は、自作した LDPE, HDPE 薄膜においても観測された。

自作 LDPE, HDPE 薄膜の表面を 5 分間プラズマ表面処理した後の写真を図 4, 図 5 に示す。同じ処理条件において、LDPE 薄膜表面の損傷は HDPE 薄膜の場合より大きいことが認められる。これは HDPE の比較硬

度が LDPE の約 2 倍<sup>8)</sup>と異なることによるものと考えられる。

プラズマ表面処理を行った自作 LDPE, HDPE 薄膜および市販 LDPE 薄膜において、赤外線吸収スペクトルおよび全反射赤外線吸収スペクトル測定を調べた範囲においては表面あるいはバルク組成の変化（酸化）は検知できなかった。ただし、感度が高いとはいえないことから表面が酸化していないと断定するわけにはいかない。

#### 3.2 TSDC 特性

##### 3.2.1 パルス放電プラズマ表面処理による帶電効果

大気圧パルス放電プラズマ表面処理のみを施した自作 LDPE, HDPE 薄膜の TSDC と表面処理はせずにコロナ荷電のみを行った自作 LDPE, HDPE 薄膜の TSDC 特性を図 6, 図 7 に示す。実験で用いたパルス放電では極性が一方向のみのため、コロナ荷電と同様にエレクト

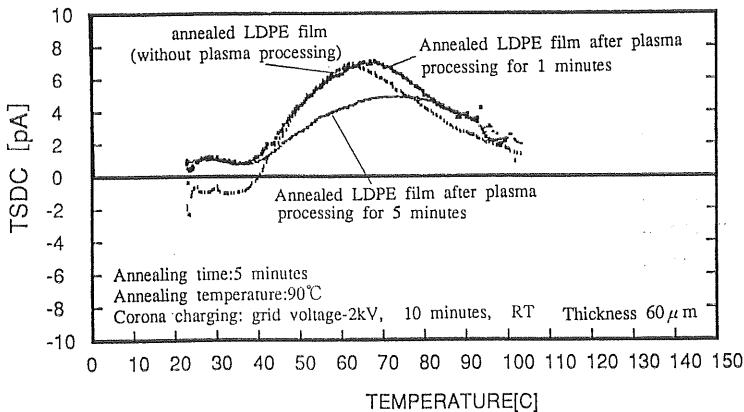


図 8 コロナ荷電によるプラズマ処理を行った LDPE 薄膜の TSDC 特性

Fig. 8 TSDCs of corona charged LDPE films with plasma processing.

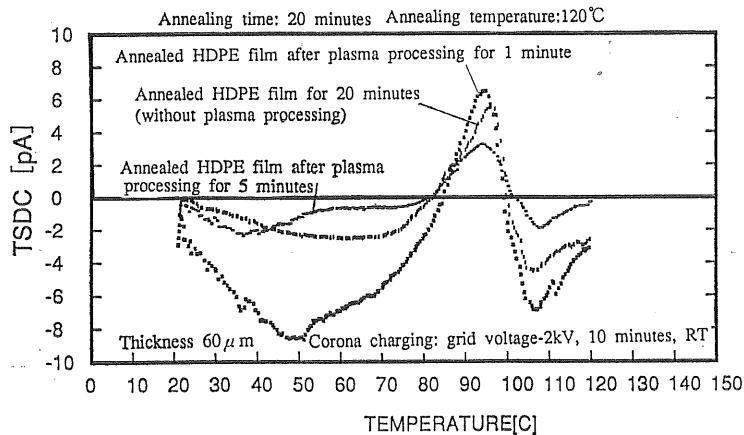


図 9 コロナ荷電によるプラズマ処理を行った HDPE 薄膜の TSDC 特性

Fig. 9 TSDCs of corona charged HDPE films with plasma processing.

レット化されることが認められる。表面処理時間が長いほど、TSDC ピーク値が大きくなっている。この TSDC はヘテロ電流であるから、不純物の挙動による影響などを考えられ、必ずしも電荷が注入されたこととは断定できない。

この現象はプラズマ表面処理を施した市販 LDPE 薄膜の TSDC 特性にも認められる。

### 3.2.2 表面処理の効果

表面処理の効果を検討するため、プラズマ処理を施した自作 LDPE, HDPE 薄膜をアルミ箔で包んでアニール処理によりプラズマ表面処理による帶電を緩和させた (HDPE : 120°C, 20 分間; LDPE : 90°C, 5 分間)。TSDC 特性において電流ピークがなくなっていることが認められた。すなわち、薄膜の帶電はほぼ緩和されることが認められた。また、アニール処理を行った市販 LDPE 薄膜の表面抵抗率を表 1 に示す。アニール処理に

よりほど 1 衍大きくなっている。これはパルス放電プラズマに曝されることによって生成された表面での不対結合、注入されあるいは励起されたラジカルが、熱処理によって不活性化あるいは緩和された結果であると思われる。表面処理を行った薄膜をアニール処理後、グリッド電圧  $V_g = -2$  kV のコロナ荷電により帯電した。その薄膜の TSDC 特性を図 8, 図 9 に示す。LDPE 薄膜では、プラズマ処理時間が長くなるとパルス放電処理の帶電とは異なり、ヘテロ電流ピークが高い温度側に移動し、小さくなることが認められた。例えば、5 分間プラズマ表面処理をした薄膜のヘテロ電流ピークがその例である。HDPE 薄膜では、ホモ電流ピークはプラズマ処理時間が長いほど低い温度側に推移する傾向がわかった。ヘテロ電流ピークも小さくなる傾向があり、5 分間プラズマ表面処理をした例でも認められる。これら TSDC とプラズマ処理時間との関係が異なる理由については、目

下、はつきりしないが、おそらく、プラズマ表面処理後にアーチ放電により表面酸化状態などが大きく変わった結果ではないかと思われる。

### 3.3 検 討

プラズマ処理を施した薄膜の表面抵抗率が下がることにより、荷電時薄膜に注入される電荷量が少なくなり、図8に示すように5分間処理を行ったLDPE薄膜のTSDCヘテロピークの大きさは他のピークより小さくなる。また、図9に示すように、ホモ電流ピーク温度は処理時間の増加と共に低い温度に移動する。これはプラズマ処理における熱の影響によるものと考えられる。すなわち、プラズマ表面処理を行ったポリエチレン薄膜には、処理時間が長いほど熱の影響により試料の結晶性がよくなり、TSDCホモ電流ピーク温度が低い側に移動したのであろう。

### 4. ま と め

大気超短パルス放電によるプラズマ表面処理を施したLDPE、HDPE薄膜の表面処理効果およびTSDC特性を検討した。プラズマ表面処理による表面損傷はLDPE薄膜の方がHDPE薄膜より大きい。LDPE、HDPE薄膜

膜の表面抵抗率は処理時間が長くなると共に小さくなるにもかかわらず、体積抵抗率はほぼ変わらない。大気圧パルス放電によるプラズマ表面処理において、コロナ荷電と同様に薄膜はエレクトレット化されることが認められる。表面処理した薄膜をアーチ放電を行った後、コロナ荷電を行ったLDPE、HDPE薄膜のTSDCピーク電流はLDPE、HDPE薄膜のTSDC特性に対するプラズマ表面処理効果であろうと思われる。

### 参 考 文 献

- 1) 森田慎三、家田正之：静電気学会誌，11（1987）337
- 2) T. Sakai, M. Nakano, S. Hoshino and M. Yumoto：電学論A, 112 (1992) 718
- 3) 笹 義人、松永忠与、鈴木昌和：日本化学会誌, 6 (1985) 1079
- 4) 下川博文：静電気学会誌, 18 (1994) 128
- 5) 林 央晶、中野俊樹、大木義路：電学論A, 110 (1990) 913
- 6) 汪 士楠、小田哲治：静電気学会誌, 18 (1994) 437
- 7) 小田哲治：静電気学会誌, 8 (1984) 223
- 8) 松尾秀郎：ポリエチレン, p. 18, 合成樹脂工業技術5, 日本合成樹脂技術協会, 誠文堂新光社 (1961)