

大気圧プラズマ法による易接着処理技術の開発

The Development of Adhesion Technology Using Atmospheric Pressure Glow Plasma Processing

福田 和 浩*
Fukuda, Kazuhiro

近 藤 慶 和*
Kondo, Yoshikazu

大 石 清*
Oishi, Kiyoshi

戸 田 義 朗*
Toda, Yoshirou

要旨

イメージング表示部材において、機能性薄膜と基材との接着性は重要な因子である。この接着性向上を目的に“環境適性&高生産性”をキーワードとし、塗布工程と連動して、インラインかつ高速処理可能な大気圧プラズマ表面処理装置を開発した。この装置による処理効果は従来技術に比べて非常に高いことを実証した。更にこの処理技術を、高度な接着力が要求される銀塩感材の接着技術に応用した結果、処理条件を最適化することで、非常に高い接着力が得られた。

Abstract

We have developed high-speed, continuous processing equipment utilizing atmospheric pressure glow plasma processing. This equipment enables inline continuous treatment coupled with a coating process and has obtained a drastic increase in adhesion strength over traditional surface treatment technology. When processing conditions are adjusted to optimum, this equipment obtains exceptionally high adhesive strength, an important requirement in the production of photographic films.

1 はじめに

イメージング表示部材には各種機能性薄膜が用いられているが、それら機能性薄膜は、各種基材上に設けられて1つの機能製品となる。この1つの機能製品を形成する上で、これら薄膜と基材との接着性は重要な因子の1つである。特に銀塩感材においては、現像処理という、薄膜状態が大きく変化する過酷な環境下に曝されるため、高度な接着性が要求される。それゆえ、従来は新たに接着層を設けるWET処理が主流であった。

ここでは、新たな接着層を設けることなく、高度な接着性を達成出来る可能性が高く、環境適性に優れたDry処理であり、更に塗布工程等と連動できる高速インライン大気圧プラズマ法を開発した。これら技術の基礎となる大気圧プラズマ法を中心に、親和性理論・接着メカニズム・評価技術を含めて報告する。

2 大気圧プラズマの概要

大気圧プラズマとは、通常真空中でしか発生できないグロー放電状態を特殊な手法により大気圧下で発生させ、それにより生じた活性種（ラジカル・イオン・電子等）による、汚れ（有機物）除去などの洗浄効果、表面に凹凸形状を形成する粗面効果、表面処理などの活性効果を利用するものである。更には製膜などへの応用も可能な汎用性の高い技術である。また大気圧ゆえ、真空中に比べプラズマ密度も高密度であり、高度の処理が期待できるだけでなく、インラインで連続処理が可能であり、前後の工程との連動ができることから生産性が高いのも特徴である。

この基本発明は、1988年上智大学、岡崎先生・小駒先生によりなされたものであり、この大気圧プラズマを生成するための特殊な手法は、以下の内容である

1. 電極表面に誘電体を設ける。
2. 電極間に高周波電界を印加する。
3. He等の希ガスを放電ガスとして使用する。

Fig. 1 に概念的な装置構成(a)と放電状況(b)を示す。

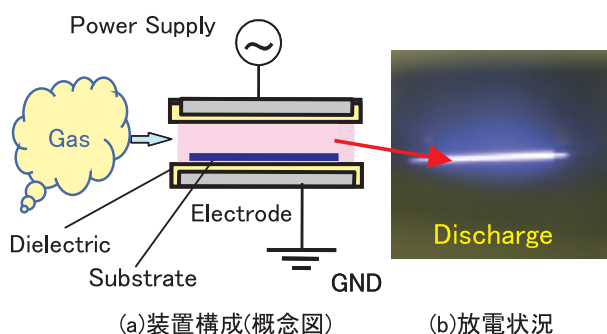


Fig.1 概念的な大気圧プラズマ装置図と放電状況

3 処理装置と処理能力

3.1 処理装置

今回開発したインライン式処理装置をFig. 2 に示す。後工程の塗布乾燥工程と連動できるシステムである。

* コニカミノルタテクノロジーセンター(株) NCT 開発センター

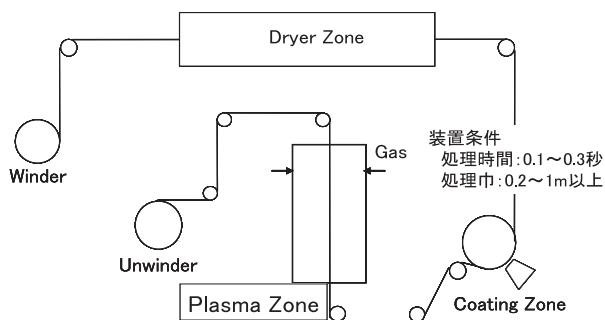


Fig.2 塗布乾燥工程と連動するインライン式大気圧プラズマ処理装置図

3. 2 処理能力

a) 表面改質度比較

上記インライン装置を用いて60m/minでPETフィルムを搬送させ表面処理したサンプルと、UV照射及びコロナ処理した比較サンプルの表面改質度を比較したものをFig. 3に示す。ここでは表面改質度として、親水性を反映する表面エネルギーの水素結合成分 (γ_h) で表現した。

ここで、表面エネルギーは、基材表面に対する沃化メチレンおよび水の接触角より Young-Fowkes 式を用いて算出した。

AGP処理の表面改質度が非常に高いことが確認された。

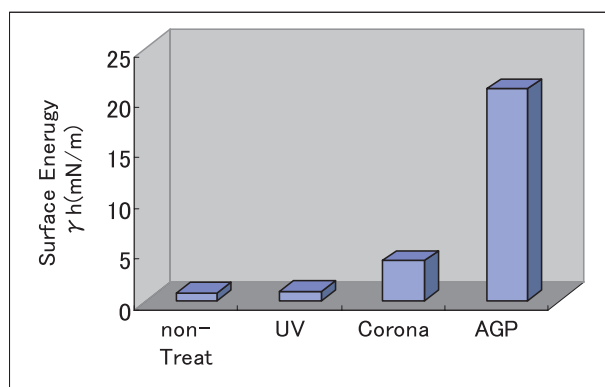


Fig.3 表面処理に伴う表面エネルギーの増加比較

b) 経時安定性

次に表面改質度の経時変化の評価結果を Fig. 4に示す。表面エネルギーは徐々に経時劣化していくものの、他の処理法に比べ、大気圧プラズマ処理品は高い改質度を維持していることが確認された。

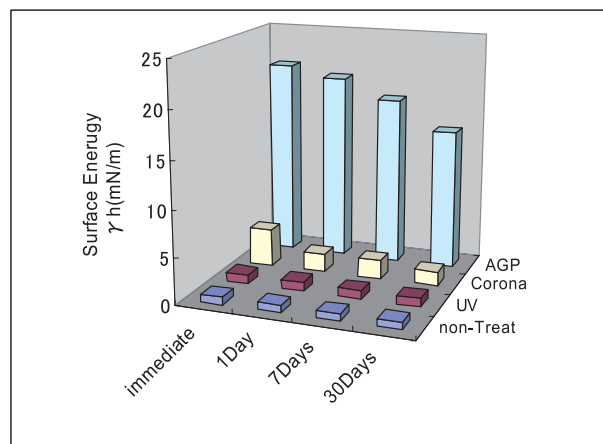


Fig.4 表面エネルギーの経時劣化比較

以上により、大気圧プラズマ法による処理効果は、非常に高いことが実証できたと考える。

4 実用特性

次に銀塩感材の接着に適用した結果を報告する。銀塩感材は特に現象という過酷な処理に曝され、接着界面が大きく変化する為、高度な接着技術が必要となる。前記 Fig. 3で示した処理条件でインライン処理し、続けて銀塩感材用塗布液を塗布乾燥させ、その塗膜のPET基材に対する接着力を定量化した。

4. 1 接着評価法

JIS-K6854規格に準じ、引っ張り試験器を用いて、T字剥離試験にて塗膜接着力を定量化した。測定物は、現象前後の塗膜付き基材で、測定環境をRT (25℃, 50%) で実施した。

4. 2 結果

作成した銀塩感材の塗膜付き基材に対し現象処理を行い、現象処理前後での塗膜の接着力を評価した結果をFig. 5に示す。

現象前では接着力が大幅に向上するが、現象後はコロナ処理も含めむしろ接着力が劣化する現象が生じた。

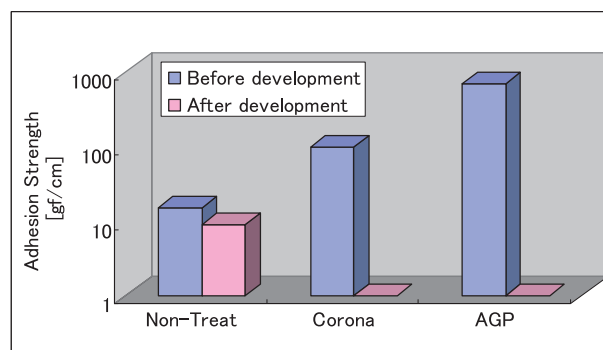


Fig.5 現象処理前後での接着力

4. 3 解析

現像処理により生じた接着力の劣化に対し、剥離界面の表面分析を行った。Table 1がC、O、NについてピックアップしたESCA組成分析結果であり、C成分が増大しているのが分かる。更に大気圧プラズマ処理サンプルの剥離面に於いて、C元素のESCAピークを分解し、結合状態を調べたものがFig. 6である。大気圧プラズマ処理に於いて剥離面には、現像処理により界面状態が変化し、C-H結合の有する比較的低分子の物質が、その接着界面に偏析したものと推察する。その概念図を、Fig. 7に示す。

Table 1 基材表面のESCA組成分析

サンプル ESCA(%)	未処理		AGP処理	
	コーティング前表面	剥離界面	コーティング前表面	剥離界面
C	73.6	75.3	76.4	80.8
O	26.4	23.6	23.6	14.3
N	0	0	5.6	0.55

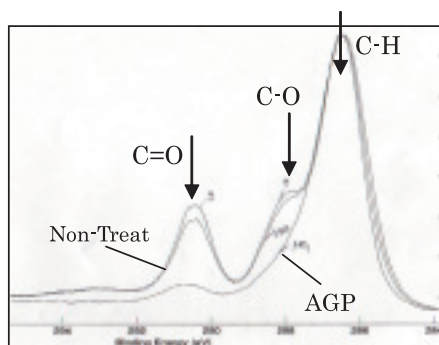


Fig.6 AGP処理基材側の塗膜剥離面のC元素結合状態のESCA分析

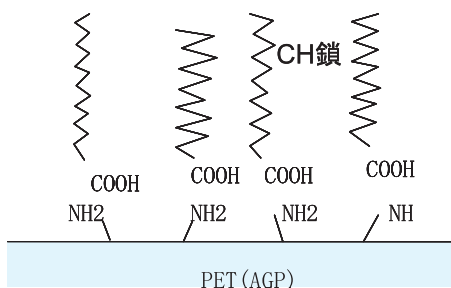


Fig.7 AGP処理基材側剥離面の状況（概念図）

5 親和性理論に基づく接着向上検討

5. 1 親和性理論

前記推察を基に、親水基を有する飽和脂肪酸の偏析の抑制法として、表面エネルギーに基づく親和性理論を活用し、基材表面を疎水化する方法を考案した。具体的には、大気圧プラズマ処理に於いて、放電ガスである希ガス以外の各種添加ガスの種類を変化させて処理を行い、その処理された表面の表面エネルギー解析を行った。

その結果をFig. 8に示す。結果よりGas 4の条件のみ表面エネルギーの水素結合成分 γ_h が低下することから、Gas 4条件においては、PET基材が疎水化処理されたものと考えられる。

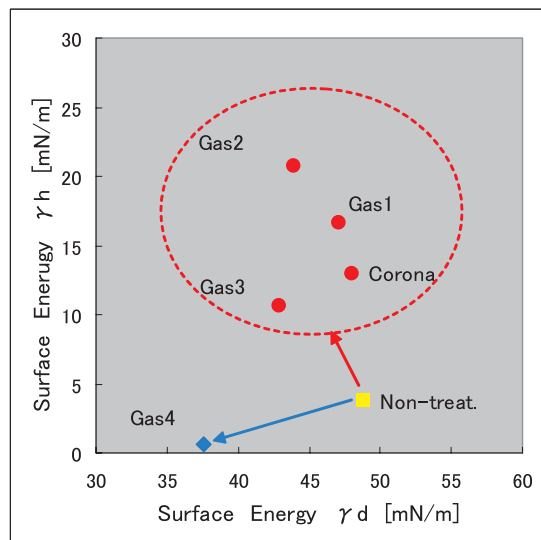


Fig.8 基材表面の表面エネルギー解析

5. 2 接着効果

前記表面処理条件と同条件にてインライン処理し、同様に続けて銀塩感材用塗布液を塗布乾燥させ、その塗膜のPET基材に対する接着力を定量化した。その結果を、Fig. 9に示す。疎水化処理したGas 4条件のみ現像前後での接着力が両立できるのが確認できる。

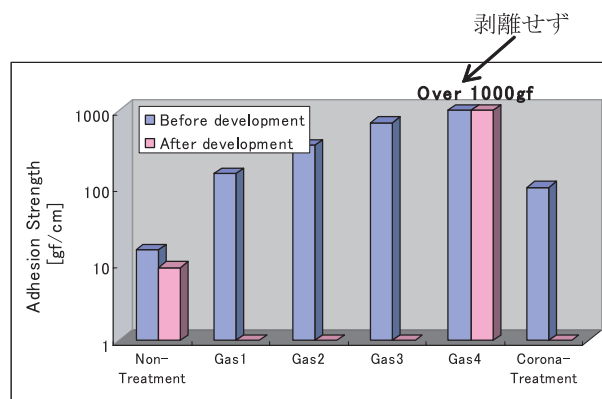
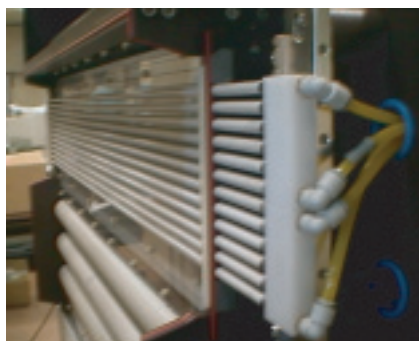


Fig.9 現像処理前後での接着力比較

以上より、新たな接着層を設けなくとも、新規開発した大気圧プラズマ処理装置を用いて処理条件を適性化することで、現像という過酷な処理に曝される銀塩感材においてもその現像の前後で接着力を両立できることを実証できた。

6 広幅装置



(a)広幅装置電極部



(b)広幅放電状況

Fig.10 広幅装置の電極部とその放電状況

生産中に対応できる広幅処理装置とそれによる放電状況をFig.10に示す。処理能力としては、100m/min以上で高速化できることを確認している。また上記広幅装置を用いて処理した広幅基材の処理均一性評価として、幅手の表面エネルギーのばらつきを評価した結果をFig.11に示す。ばらつきの標準偏差が1.05と非常に均一な処理が達成できている。

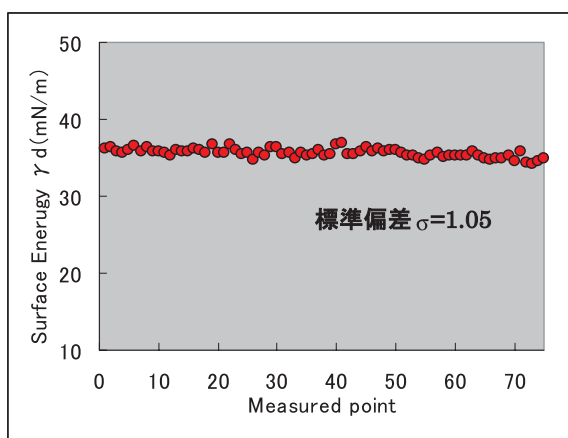


Fig.11 処理基材の均一性評価

7 まとめ

塗布工程と連動できる高速インライン大気圧プラズマ処理装置を開発した。この装置の処理能力は、従来技術（コロナ処理・UV処理etc）に対し非常に高く、均一に処理できることが確認できた。

更に高度な接着性が要求される銀塩感材の接着技術に応用した結果、新たな接着層を設けなくとも非常に高い接着力が得られ、特に接着界面に対しては過酷な現象処理にも耐えうることの出来る接着技術を開発できた。

8 最後に

イメージング機器やディスプレイデバイスでは、軽量化・薄層化の為、樹脂基材の利用が現実のものとなってきている。

機能付与の為には、界面の課題、接着の問題は、今後とも重要になるので、環境・コスト・利便性等でメリットの予想される大気圧プラズマ処理技術を広めたい。また技術的には、コストダウンの為に、安価な窒素ガス等で大気圧プラズマを生成することや、表面改質だけでなく、エッチングや機能性薄膜の製膜へと拡大を行いたい。