

フェムト秒レーザーによるプラスチックの表面および濡れ性の変化

水戸岡 豊, 中西 亮太

岡山県工業技術センター (〒 701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)
yutaka_mitooka@pref.okayama.lg.jp

Change of Surface and Wettability of Plastics with Femtosecond Laser

MITOOKA Yutaka and NAKANISHI Ryota

(Received February 15, 2022)

Several plastics subjected to femtosecond laser irradiation were first studied concerning surface roughness and wettability. Femtosecond laser irradiation could easily control the wettability and the surface free energy, and their variations depended on the polarity of the plastics. Next, the effects of shapes and chemical states on the wettability of plastic surfaces were investigated. Regardless of the plastic polarity, the contact angle of pure water changed continuously depending upon the surface roughness. On the other hand, there was no correlation between the contact angle and chemical state. It was revealed that from these results that the change of the wettability largely depended on the surface shape and could be controlled by laser irradiation.

Key words : femtosecond laser, plastic, wettability, surface free energy

1. 緒 言

金属材料では、表面への微細加工による特性の向上が図られており、その効果は、濡れ性¹⁾、接着・接合性^{2,3)}および摺動性^{4,5)}等、さまざまな分野にわたる。近年では、加工技術の高度化に伴い、表面に微細形状を付与するだけでなく、その高さ分布を制御する表面テクスチャ、さらに平面分布も制御する表面パターンニングに関する研究も進んでいる⁶⁾。

プラスチック材料においても、表面への微細加工により、同様の効果が期待される。プラスチック表面の加工としては、金型成型面の転写および機械的な切削等が用いられているが、これらの方法では微細形状の付与および制御は困難であった。

他方、微細加工の手法として、フレキシビリティの高さからレーザー加工が急速に普及している⁷⁾。最近では、短パルス化が進んでおり、熱影響の抑制および吸収の低い材料への加工が可能なることから、プラスチックへの適用も進んでいる。その中で、表面テクスチャによるプラスチック表面の濡れ性の制御が行われている⁸⁾が、表面の影響についてはほとんど調査されていない。

そこで、本研究では、フェムト秒レーザーをプラスチック材料表面に照射し、微細形状の付与による濡れ性の制御を試みた。レーザー照射条件によるプラスチック表面の濡れ性の変化を調査するとともに、表面の形状および化学状態を詳細に観察し、濡れ性に与える影響について考察した。

2. 実験方法

基板には、ポリプロピレン (PP)、ポチエチレン (PE)、ナイロン 6 (PA6) およびポリエチレンテレフタレート

(PET) を使用した。サイズは 50 mm×25 mm×t=3 mm で、ナチュラルである。PP および PE は非極性プラスチックに、PA6 および PET は極性プラスチックに分類される。

各種プラスチック表面に対し、Table 1 に示す条件でレーザー照射を行った。熱源としては、フェムト秒レーザー (コヒレント (株) 製 Monaco-1035-40-40) を用いた。Fig. 1 に示すように、レーザー光はガルバノミラーにより x 方向に走査し、y 方向に一定量 (ピッチ間隔) 移動しながら走査を繰り返した。出力および繰返し周波数を固定し、走査速度およびピッチ間隔を変化させることで、x 方向および y 方向で照射痕間隔 (Δz) が同じになるように調整した。加工条件①、②、③および④での Δz は、それぞれおよそ 25 μm 、

Table 1 Laser irradiation conditions.

Wavelength	1035 nm
Spot diameter	39 μm
Pulse width	350 fs
Defocus distance	0 mm
Spatial mode	TEM ₀₀ , M ² <1.2
Irradiation angle	0°
Average power	1.5 W
Frequency	50 kHz
Scanning speed	① : 1250 mm/s - 25 μm
Pitch interval	② : 625 mm/s - 12.5 μm ③ : 315 mm/s - 6.3 μm ④ : 160 mm/s - 3.2 μm
Atmosphere	In the air

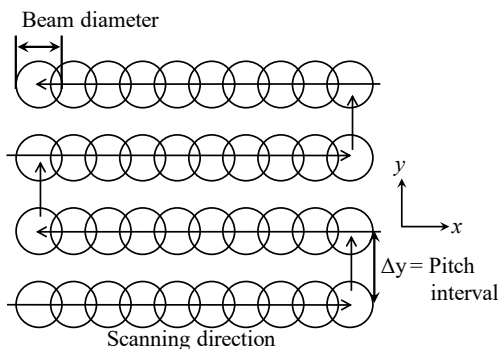


Fig. 1 Schematic drawing of laser scanning.

12.5 μm , 6.3 μm および 3.2 μm となる. Δz が小さいほど加工密度が高く, ①の加工密度に対して, ②, ③および④はおよそ 4 倍, 16 倍および 64 倍になる. レーザ照射後, 表面の堆積物を除去するために純水および 2-プロパノールで超音波洗浄した.

試料表面の濡れ性は, 接触角測定装置(協和界面化学(株)製 Drop Master500)を使用し, 液滴法により評価した. 液滴量 1.5 ml とし, 着滴 1 s 後の接触角を測定した.

試料表面の形状は, 三次元測定共焦点顕微鏡(オリンパス(株)製 OLS4000-SAT)により観察し, 化学状態についてはフーリエ変換赤外分光光度計((株)パーキンエルマージャパン製 spotlight300, 以下, FT-IR) および光電子分光装置(アルバック・ファイ(株)製 PHI5000 VersaProbe III, 以下, XPS)を用いて評価した.

3. 実験結果および考察

3.1 プラスチック表面の濡れ性の変化

レーザー照射後, いずれのプラスチックも表面が白色化し, 加工密度の増加に伴い白色度が増すが, Δz が 3.2 μm になると茶色になった. 色の変化の度合いは, 大きい方から, PET, PP, PE および PA6 の順であった. また, いずれのプラスチックにおいても, 加工密度の最も高い Δz が 3.2 μm のとき, 加工中に煙と刺激臭が発生し, 分解の兆候が確認された.

各種プラスチック表面の純水に対する接触角の代表的な写真を Fig. 2 に示し, 測定値の変化を Fig. 3 に示す. 本論文では, いずれの図においても, 右側に未加工(成形まま)のデータを示し, 左側ほど加工密度が高い. 成形ままの PP, PE, PA6 および PET の接触角は, それぞれ 100.2°, 99.6°, 57.8° および 83.5° であった. レーザ照射後, PP および PE は加工密度の増加に伴い撥水性が進み, Δz が 3.2 μm になると超撥水性に変化した. ここでは, Fig. 2 での PP の Δz が 3.2 μm のように, 液滴が材料表面に着滴できない状態を「超撥水性」とし, Fig. 3 では 160° の位置に表記した. また, PA6 および PET では, 加工密度の増加につれて Δz が 12.5 μm までは緩やかに親水化していき, 6.3 μm で超親水性を示すが, 3.2 μm になると撥水性に転じた. ここでは示していないが, いずれのプラスチックも Δz が

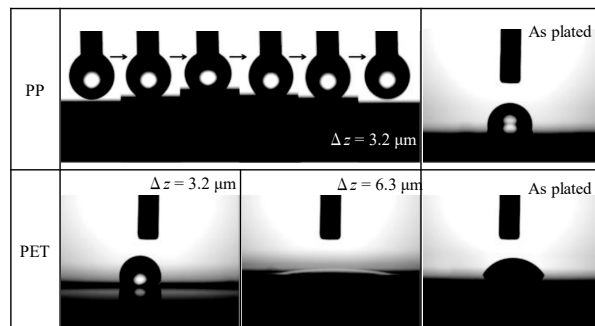


Fig. 2 Appearances of contact angle test.

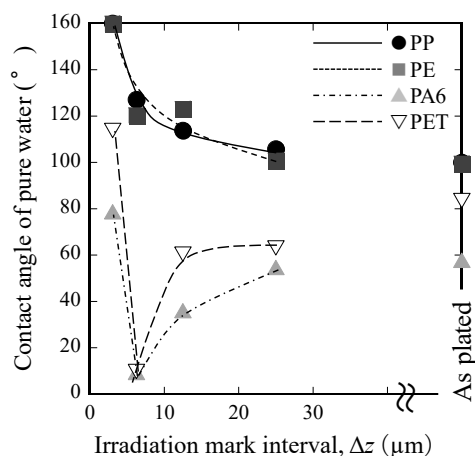


Fig. 3 Contact angle of pure water for various plastics.

2.0 μm 以下で超撥水性を示すことを確認している. 先述したように, Δz が 3.2 μm より小さい加工密度の高い領域では材料の分解を確認しており, 表面の撥水化に影響していると推測される.

これらの結果より, レーザ照射によりプラスチック表面の濡れ性は大きく変化し, 極性の有無で濡れ性変化の挙動が異なることが明らかになったため, これ以降は, 非極性プラスチックおよび極性プラスチックとして, それぞれ PP および PET を扱う.

次に, レーザ照射前後の PP および PET について, 代表的なプローブ液体である 1-プロピルピペリジンおよびジヨードメタンに対して接触角の変化を測定した. ここでは詳細に述べないが, 純水と同様に, これらの溶媒に対しても, プラスチックの種類によって変化の挙動が異なることが判明した. これらの接触角の値から北崎-畑理論⁹⁾に基づき表面自由エネルギーを算出した結果を Fig. 4 に示す. PP および PET とともにレーザー照射によって表面自由エネルギーの値およびその成分が変化していることが確認できる. レーザ照射面の表面自由エネルギーは, 成形ままの表面と比較して, PP ($\Delta z = 3.2 \mu\text{m}$) は 6 割程度に減少し, PET ($\Delta z = 6.3 \mu\text{m}$) では 1.5 倍以上も増加した. また, レーザ照射により, PP では極性成分が消失し, PET には水素結合成分が新たに出現した.

以上の結果から, フェムト秒レーザーをプラスチック材料表面に照射することで, 組成の調整および添加剤の付与を

行うことなく、濡れ性および表面自由エネルギーを変化させることができた。これまで、金属材料表面への Q スイッチ・短パルスレーザー照射では、種類によらず幅広いレーザー照射条件で超親水化することを確認している¹⁰。それに対し、フェムト秒レーザー照射では、プラスチックの種類、すなわち極性の有無により、濡れ性および表面自由エネルギーの変化の挙動が異なることが明らかになった。

3.2 濡れ性変化のメカニズム

ここからは、本プロセスにおけるプラスチック表面の純水に対する濡れ性の変化に関するメカニズムを考察する。表面の濡れ性は、形状および化学状態で決定されることが知られており¹⁾、その観点から評価を行った。

はじめに、レーザー照射によるプラスチック表面の形状の変化について、三次元測定共焦点顕微鏡を用いて調査した。レーザー照射前後における PP および PET の三次元最大高さ (S_z) を Fig. 5 に示す。PP および PET ともレーザー照射により粗化され、加工密度の増加により S_z は増加していくが、 Δz が 25 μm から 6.3 μm までは S_z に大きな差は見られない。しかし、 Δz が 3.2 μm での PP および PET の S_z はそれぞれ 9.7 μm および 36.0 μm となり、大きな差が生じた。ここでは S_z を示したが、三次元算術平均高さ (S_a)、二次元最大高さ (R_z) および二次元算術平均高さ (R_a) も同様の傾向を示した。

レーザー照射前後での PP および PET の三次元写真を Fig.

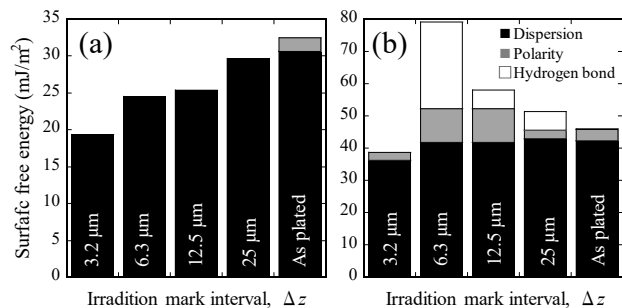


Fig. 4 Surface free energy calculated from contact angle. (a) PP and (b) PET

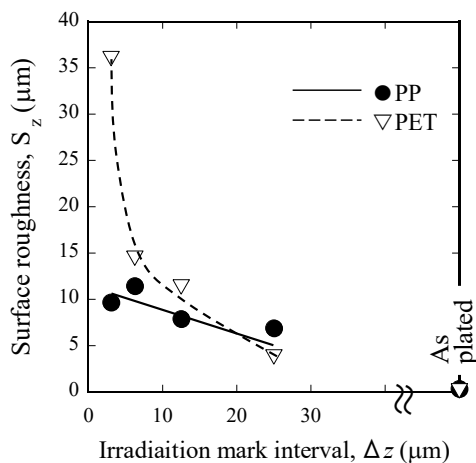


Fig. 5 S_z value of plastics before and after laser irradiation.

6 に示す。 $\Delta z = 12.5 \mu\text{m}$ ではレーザー照射により表面に形成される凹凸が、PP は大きく少ないのに対し、PET では細かく多い。PP および PET では、 S_z に大差ないにもかかわらず、粗化の形態が明らかに異なることが確認できる。また、両方のプラスチックとも、 Δz が 3.2 μm になると高さ分布の不均一性が著しく増加しており、分解が影響していると推測される。

Fig. 3 および Fig. 5 から、 S_z に対する純水の接触角の関係を Fig. 7 に示す。分解が見られた $\Delta z = 3.2 \mu\text{m}$ のデータを括弧付きで表示した。(●) および (▽) を除いては、 S_z の増加に伴い、PP および PET とも連続的に変化していることが確認でき、表面形状と濡れ性の間に相関関係があるといえる。また、 S_z の増加に対して、接触角の値が PP は増加しているのに対し、PET では減少しており、濡れ性の変化の挙動が異なる。これには、プラスチックの極性に加えて、Fig. 6 に示した粗化形態の違いが大きく影響していると推測される。

次に、レーザー照射前後におけるプラスチック表面の化学状態の変化について評価を行った。レーザー照射前後にお

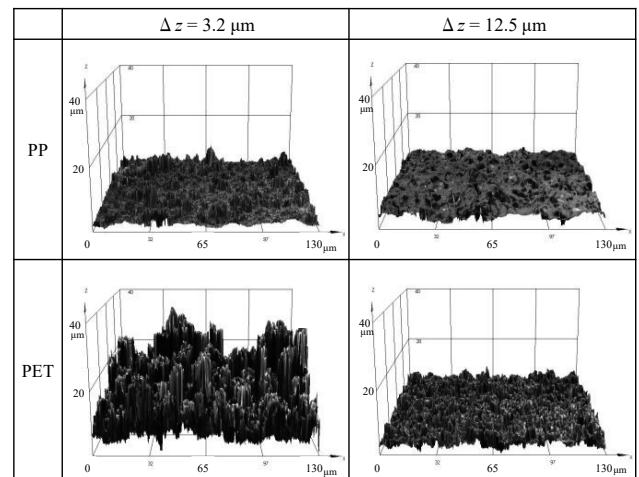


Fig. 6 Three-dimensional photograph of plastics before and after laser irradiation.

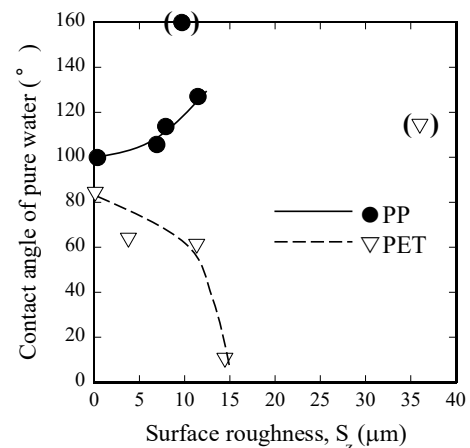


Fig. 7 Relationship between S_z value and contact angle of pure water.

る PP および PET の赤外分光スペクトルを Fig. 8 に示す. Fig. 8 (a) から, PP では, Δz が $3.2 \mu\text{m}$ の表面において, 成形ままの表面では見られないヒドロキシ基 (OH 基) およびカルボニル基 (C=O) の形成が確認できる. これらの官能基は親水化を促進することが知られている¹¹⁾ が, Δz が $3.2 \mu\text{m}$ の表面は超撥水性である. また, Fig. 8 (b) の PET のスペクトルでは, 成形ままと超親水化した $\Delta z = 6.3 \mu\text{m}$ の表面の間でピークに明確な差は見られない. 本測定における赤外光の侵入深さはおよそ $2 \mu\text{m}$ であり, FT-IR では濡れ性に影響を及ぼす最表層の情報が得られていないと推測できる.

このことから, より最表層の化学状態を確認するために XPS による測定を行い, ナROWSペクトルから各元素の定量値を求めた. 本測定での X 線の侵入深さはおよそ 6nm であり, レーザ照射前後における PP および PET の炭素 (C) および酸素 (O) の定量値を Fig. 9 に示す. レーザ照射された PP 表面では, C は 5% 近く低下し, O が 4-6% 増加するが, Δz が $3.2 \mu\text{m}$ になると C および O とも成形ままと近い値になった. それに対し, PET 表面は, 成形ままと比較して, レーザ照射により C および O は 2-3% 増加するが, Δz が $3.2 \mu\text{m}$ では C は 10% 近く増加し, O は 5% ほど低下した. これらは FT-IR の結果を反映しておらず, 表面特性を評価する場合には, 最表層および表面の間で化学状態を分けて考える必要がある.

ここで, Fig. 9 から親水性の指標となる O/C 比¹²⁾を算出し, レーザ照射前後の PP および PET の O/C 比に対する純水の接触角を Fig. 10 に示す. ここでは, 分解が見られた $\Delta z = 3.2 \mu\text{m}$ のデータを除去した. PP および PET の間

で O/C 比に大きな差があるが, 両者ともに, O/C 比および純水の接触角の間に明確な関係が見られない. ただし, 図からもわかるように, いずれのプラスチックについても, O/C 比を十分に変化させることができていないうえ, PP の O/C 比は, PET と比較して極めて小さい. このことから, Table 1 に示すレーザー照射条件下では, 表面の化学状態が

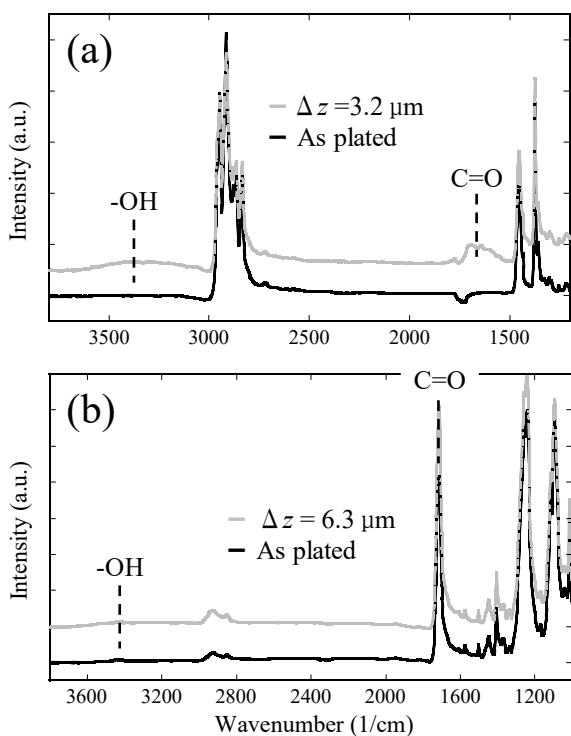


Fig. 8 Infrared spectra of plastics before and after laser irradiation. (a) PP and (b) PET

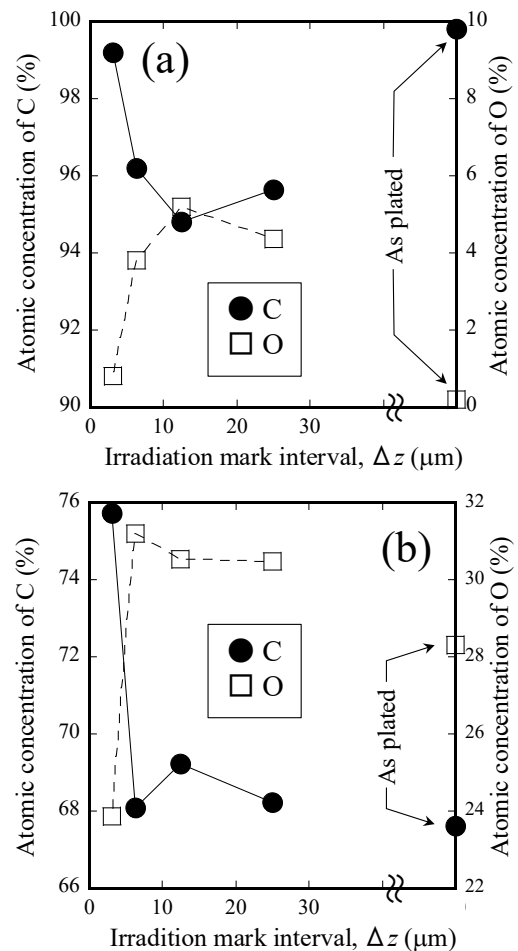


Fig. 9 Relationships between irradiation mark interval and atomic concentration. (a) PP and (b) PET

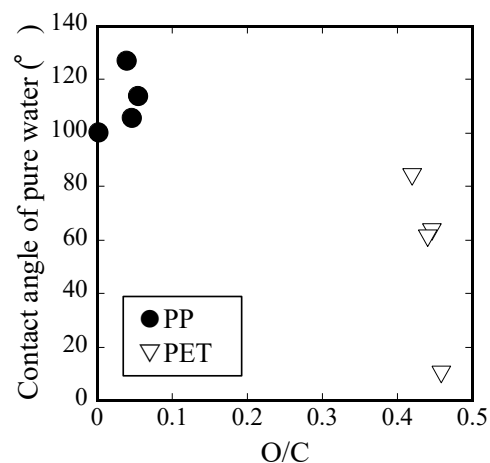


Fig. 10 Relationships between O/C ratio and contact angle of pure water for PP and PET.

濡れ性に与える影響は小さいと判断できるが、O/C比の変化量は十分とはいえず、さらなる検討が必要である。

最後に、 Δz が3.2 μm のPPを用い、高加工密度領域における表面の撥水性の原因について調査した。XPS装置内でアルゴン(Ar)エッチングにより、レーザー照射で形成された層がなくなる(CおよびOの定量値が成形ままの値になる)まで除去し、純水に対する接触角を測定した。このとき、Arエッチング前後でPP表面の S_2 のほとんど変化しないことを確認している。つまり、Arエッチング後の表面は、レーザー照射により形成された表面形状を維持しながら、母材の成分を有しているが、エッチング前と同じように超撥水性を維持しており、表面の撥水化は形状によるところが大きいと推測される。

ここまでの結果をまとめると、本プロセスでのプラスチック表面の純水に対する濡れ性の変化は、形状に起因するところが大きいと推測される。分解しない範囲では、表面形状の増加に伴い、非極性プラスチックは撥水化、極性プラスチックでは親水化した。母材の極性および粗化形態の違いが影響していると考えられる。また、高加工密度での撥水化については、レーザー照射により形成された層を除去してもその濡れ性は維持されることから、表面形状によるものであるといえる。このとき、撥水性を出現させる高さ分布の不均一性は、分解によって形成されるが、そのサイズや割合等については不明であり、今後数値化を進めていく予定である。

4. 結 言

フェムト秒レーザーをプラスチック材料表面に照射し、微細形状の付与による濡れ性の制御を試み、レーザー照射条件によるプラスチック表面の濡れ性の変化を調査するとともに、表面の形状および化学状態を評価し、濡れ性に与える影響について考察した結果、以下の結論を得た。

- (1) フェムト秒レーザーをプラスチック材料表面に照射することで、組成の調整および添加剤の付与を行うことなく、濡れ性および表面自由エネルギーを変化させることが可能となった。
- (2) 本プロセスでのプラスチック表面の純水に対する濡れ性の変化は、プラスチックの極性によらず、形状に起因するところが大きい。このとき、濡れ性の変化の挙動には、粗化形態も影響する。

以上、フェムト秒レーザーをプラスチック材料表面に照射

することで、濡れ性および表面自由エネルギーを変化させることが可能となった。濡れ性および表面エネルギーは、濡れ性、接着・接合性および摺動性等のさまざまな分野に影響することがわかっている。本プロセスでは、組成の調整および添加剤の付与を行うことなく、レーザー照射のみで濡れ性および表面自由エネルギーを容易に変化できることから非常に有用なプロセスといえる。また、レーザー照射を利用することで、微細かつ選択的な処理が可能となり、用途および適用分野が広がることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 辻井薫：超撥水と超親水，産業図書，(2009)，36。
- 2) 高木辰彰：特許第3467471
- 3) Ando, N.: New bonding technology for magnesium and plastics, using "new NMT", "NAT" process, ALUTOPIA, **40-8**, (2010), 14-18.
- 4) Mitooka, Y., Hino, M., Asanuma, C., Katayama, T.: Addition of Fine Patterning on Acrylonitrile-Butadiene Rubber Surface by Using Short-Pulse Laser, Journal of Japan Laser Processing Society, **17-3**, (2010), 40-44.
- 5) Sawada, H., Kawahara, K., Ninomiya, T., Mori, A. and Kurosawa, H.: Effect of Precise Periodic Structures with Femtosecond-laser on Tribological Characteristics under Sliding Tests, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, **70-1**, (2004), 133-137.
- 6) Umehara, N.: 表面マイクロパターニングによるトライボロジー特性の改良, Science of Machine, **60-8**, (2008), 843-849.
- 7) 安永暢男: レーザ加工が変える加工技術, 海文堂出版, (1992), 1-9.
- 8) A. Riveiro, P. Pou, J. del Val, R. Comesana, F. Arias-Gonzalez, F. Lusquinos, M. Boutinguiza, F. Quintero, A. Badaoui and J. Pou: Laser texturing to control the wettability of materials, Procedia CIRP, **94**, (2020), 879-884.
- 9) Hata, T: Surface Energy of Polymers, POLYMERS, **32-9**, (1983), 648-653.
- 10) Mitooka, Y., Endo, M. and Kanadani, T.: Super-hydrophilicity of aluminum alloy surface by short pulse laser irradiation, Journal of Japan Laser Processing Society, **21-2**, (2014), 106-109.
- 11) Watanabe, K., Fujimura, T., Nishiwaki, T., Tashiro, K. and Honda, H.: Surface Modification of Insulation Resin for Build-up Process Using TiO_2 as a Photocatalyst and Its Application to the Metallization, Journal of the Electronics Packaging, **7-2**, (2004), 136-140.
- 12) Iriyama, Y.: Lasting Effect of Plasma-Treated Surfaces, Journal of The Surface Science Society of Japan, **28-8**, (2007), 459-466.