

イオン注入法による高分子薄膜の表面処理

山根 大和・橋本 ゆり¹⁾・山田 憲二・梶山 千里²⁾

Surface Treatment of Polymer Thin films by Ion-implantation Method

Hirokazu YAMANE, Yuri HASHIMOTO¹⁾, Kenji YAMADA, and Tisato KAJIYAMA²⁾

Abstract

Poly(ethylene terephthalate)(PET) films are one of the most commercially important polyesters, which are characterized by high melting temperature, excellent gas barrier characteristics, and mechanical properties. Then, in many industrial applications PET films are used for the desired product, such as beverage containers. In this study, the surface treatment of both PET films and dual element ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) coated PET films by using N-ions implantation method was investigated in order to improve the gas barrier characteristics of the films. It was confirmed that the surface reformings of the films such as changes in a chemical composition and changes in the surface form structure because of the use of the N ion implantation processing. Also, the effect depended on the film thickness and the processing temperature of the film. The N-ions implantation is an effective processing method to improvement of the gas barrier of the polymer films.

Keywords: Ion-implantation / Surface Treatment / Polymer Thin Film / PET / Dual Element ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) Coated PET Film / Gas Barrier Characteristic

1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) は成形の容易性、安価、軽量で頑丈なため大量生産され、ガラスの代替物として飲料容器や調味料容器などに幅広く使われている。しかし、PET の分子構造は直鎖状の高分子が複雑に絡み合っており間隔が均一ではなく、酸素や二酸化炭素を透過するという問題がある。炭酸飲料であれば炭酸ガスの透過、ビールやワイン等の酒類では酸素が透過してしまい微量に透過しただけでも風味が落ちたりするので、PET 製の容器を用いる事が出来ない。また、長期間の保存ができないためどうしても医療品や化学薬品など特殊な内容物には用いることが出来ない。この問題の解決策としてアモルファスカーボン膜のコーティングが挙げられる。非晶質の炭素膜を厚さ数 nm で PET ボトル内壁にコーティングするコーティング膜の利点としては未処理の PET に比べ 10 倍以上のガスバリア性を持たせることができること、膜を成膜することで表面にごみやチリなどの付着を防ぐことができること、等が挙げられる。しかしながら、アモルファスカーボン膜には低分子ガスの透過を防ぐ効果があるが成膜によるものなので剥離してしまうという問題が残っている。¹⁾

近年イオン注入による高分子材料の改質や機能付与の研究・開発が行われるようになり、高分子材料への導電性、硬度、耐磨耗性などの付与、また生体適合性付与なども行われている。高分子へのイオン注入処理の効果としては、Fig. 1 に示されるように (a) 高分子鎖の切断、(b) 架橋反応による緻密な構造ができること、(c) ダイヤモンドライクカーボンのような緻密な膜が表面に形成されること等が挙げられる。イオン注入処理によるガスバリア性の向上には、(a) ~ (c) の効果を最適化することが求められる。²⁾

そこで本研究では PET が hidrocarbon (炭化水素) 材料で出来ていることに注目し PET 表層面の分子構造を破壊しアモルファス化することでアモルファスカーボン膜と同等のガスバリア性を持たせることが出来るよう PET フィ

1) 北九州工業高等専門学校 専攻科 2年

2) 九州大学

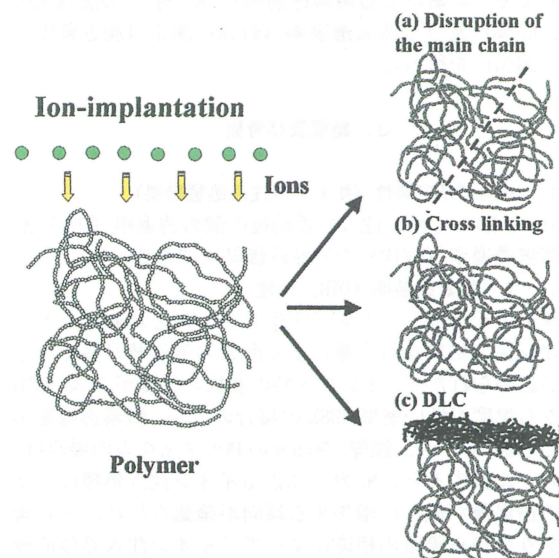


Fig. 1 Schematic illustration of the ion-implantation for polymer films.

ルム及び ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 元蒸着 PET フィルムへの N_2 ガスを使用したイオン注入処理によるガスバリア性の改善を検討した。^{3,4)}

2. 実験

2. 1 試料

本実験では、片面にコロナ処理を行った PET フィルム (東洋紡績㈱ E5100 膜厚 $12\mu\text{m}$ 及び E5101 膜厚 $100\mu\text{m}$) 及び ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 元蒸着バリア PET フィルム (東洋紡績㈱ エコシアール VE100 膜厚 $12\mu\text{m}$) を使用した。

2. 2 高分子フィルムへの窒素 (N_2) ガスによるイオン注入

各フィルムにチャンバー型低温プラズマ装置によりイオ

ン注入処理を行った。プラズマ装置内を窒素 (N_2) 雰囲気 5.0×10^{-3} Pa に保ち、スパッタイオン銃を用いてフィルムにビーム電圧 2kV、エミッション電流 30mA、ビーム電流 $50 \mu A$ 、ビーム径 25mm ϕ (半値幅) で窒素 (N) イオン照射を 60 分間行い、 N イオン注入したフィルムを得たここで、イオン種として N_2^+ 、 N^+ 、 N^{2+} を、イオン注入量はフィルム全体に均一に照射されたとき 2.48×10^{17} 個/cm 2 となるように調整した。また、イオンを注入する際、基板の温度を室温から 323、473K に調節した。

2. 3 高分子フィルムの表面状態解析および表面形態構造観察

イオン照射した各々のフィルムの表面状態解析のために X 線光電子分光 (XPS) 分析、分子構造解析のために表面形態観察のために原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、接触角計を用いて水の接触角測定 (液滴法) を行った。

2. 4 ガスバリア性評価

イオン照射した各々のフィルムのガスバリア性評価試験法としてモコン法による酸素透過率 (OTR) 測定 (測定条件: 23°C、65%) 及び水蒸気透過率 (WVTR) 測定 (測定条件: 40°C、90%) を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 ガスバリア特性 (N イオン注入処理効果)

Table 1 は N イオン注入処理前後の酸素透過率 (OTR) 及び水蒸気透過率 (WVTR) の特性評価結果である。

3. 1. 1 酸素透過率 (OTR) 特性

膜厚 12 μm の PET フィルムの場合、未処理と比較すると、N イオン注入処理を行う事により酸素の透過量が多くなる傾向が認められた。イオン注入時の基板の温度が 373K の場合よりも温度が低い室温 298K の場合の方が、酸素透過量が多いことがわかった。膜厚 100 μm の PET フィルムの場合、未処理と比較すると、 N_2 ガスによるイオン注入処理により酸素の透過量が僅かに増加する傾向が確認された。同じ素材でありながら膜厚の相違によって、イオン注入処理前後の酸素透過率に大きな違いが生じたのは、PET フィルムには N イオン注入時のエネルギーが強く、エッチング効果により表面が削れたことなどの損傷が考えられる。膜厚が厚い 100 μm の PET フィルムではエッチング効果が表面近傍のみに働き、イオンが注入されない部分が酸素バリア膜として機能した結果、未処理の場合とあまり変わらない酸素バリア性を示したと考えられる。一方、 (SiO_2/Al_2O_3) 2 元蒸着 PET フィルムは N イオン注入処理を行った結果、酸素バリア性が極僅かに向上する傾向が得られた。この結果から、 (SiO_2/Al_2O_3) 2 元蒸着 PET フィルムの表面上に N_2 ガスによるイオン注入処理により緻密な構造をもつ層が形成されたことが考えられる。

3. 1. 2 水蒸気透過率 (WVTR) 特性

膜厚 12 μm の PET フィルムの場合、未処理と比較すると、N イオン注入処理により水蒸気の透過量が増加する傾向が確認された。膜厚が薄いフィルムに対しての N イオン注入処理は、フィルムの損傷がかなり大きいことが推測できる。しかしながら、膜厚 100 μm の PET フィルムと (SiO_2/Al_2O_3)

2 元蒸着 PET フィルムの場合、N イオン注入処理によって極僅かではあるが水蒸気透過率が低下する傾向が得られた。この結果から、膜厚 100 μm PET フィルム及び (SiO_2/Al_2O_3) 2 元蒸着 PET フィルムでは、フィルム表面にイオンエッチングと競争的に化学組成変化が起こり、水分子長程度の緻密な層が形成されたことが考えられる。

OTR と WVTR の結果をまとめると N イオン注入処理により、PET フィルムの構造上の変化が起きたことが考えられるが、その変化はフィルムの膜厚およびイオン注入時の基板温度に依存することが分かった。

Table 1 Gas barrier characteristics of the polymer films prepared by N ion-implantation

Sample	酸素透過率 (OTR) 測定	変化量 ΔOTR	水蒸気透過率 (WVTR) 測定	変化量 $\Delta WVTR$
PET 12 μm Original	99.5	-	42.5	-
PET 12 μm N $^+$ at 298K for 60min	114.2	14.7	44.8	2.3
PET 12 μm N $^+$ at 323K for 60min	112.6	13.1	43.9	1.4
PET 12 μm N $^+$ at 373K for 60min	107.7	8.2	46.0	3.5
PET 100 μm Original	11.5	-	5.8	-
PET 100 μm N $^+$ at 298K for 60min	12.3	0.8	5.2	-0.6
PET 100 μm N $^+$ at 323K for 60min	12.1	0.6	5.5	-0.2
PET 100 μm N $^+$ at 373K for 60min	12.3	0.8	5.3	-0.5
(SiO_2/Al_2O_3) PET Original	1.8	-	1.5	-
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 298K for 60min	1.9	0.1	3.2	1.7
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 323K for 60min	1.7	-0.1	1.3	-0.2
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 373K for 60min	1.6	-0.2	2.2	0.7

3. 2 接触角測定 (N イオン注入処理効果)

それぞれの高分子フィルムのイオン注入処理による濡れ性変化を評価した。濡れ性を示す指標としては水の接触角を用いた。高分子薄膜表面が疎水性の場合にはフィルム表面は低エネルギー表面であり接触角は大きい。一方、親水性の場合にはフィルム表面は高エネルギー表面であり接触角は小さい。水蒸気バリア性が向上するには、水の接触角が大きくなり、フィルム表面が疎水性を示すことが推測される。

各フィルムに N イオン注入処理前後の水の接触角の変化を Table 2 に示す。N イオン注入後の膜厚 12 及び 100 μm の PET フィルムは未処理と比較して、その接触角が僅かに大きくなる、つまりその表面が僅かに疎水性になることが確認された。またその変化量は膜厚の薄い 12 μm の方がよ

Table 2 Water contact angle of polymer films prepared by N ion-implantation

Sample	θ / degree	$\Delta\theta$ / degree
PET 12 μm Original	66.8	—
PET 12 μm N $^+$ at 298K for 60min	72.8	6.0
PET 12 μm N $^+$ at 323K for 60min	72.9	6.1
PET 12 μm N $^+$ at 373K for 60min	69.4	2.6
PET 100 μm Original	66.8	—
PET 100 μm N $^+$ at 298K for 60min	70.4	3.6
PET 100 μm N $^+$ at 323K for 60min	66.8	0.0
PET 100 μm N $^+$ at 373K for 60min	68.0	1.2
(SiO_2/Al_2O_3) PET Original	69.3	—
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 298K for 60min	118.0	48.8
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 323K for 60min	117.5	48.3
(SiO_2/Al_2O_3) PET N $^+$ at 373K for 60min	105.7	36.5

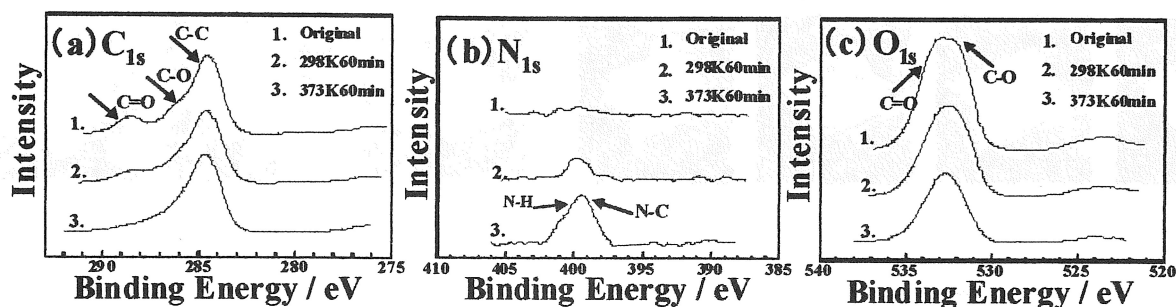


Fig. 2 (a) C_{1s} , (b) N_{1s} and (c) O_{1s} XPS spectra of the PET film prepared by N ion-implantation treatment. (film thickness $100\ \mu\text{m}$)

り影響を受けやすいことがわかった。 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着PETフィルムの場合もPETフィルムと同様にNイオン注入処理後にその接触角が大きくなることがわかった。またその変化はPETフィルムよりずっと大きいことがわかった。このことから、 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着PETフィルムは疎水性の表面へと大きく濡れ性が変化することがわかった。これは、 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着PETフィルムの表面の物理・化学組成が変化したことを示唆している。

接触角測定結果から、膜厚 $100\ \mu\text{m}$ のPETフィルム及び $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着PETフィルムは疎水性になったことと水蒸気バリア性が向上したことが対応するが、膜厚 $12\ \mu\text{m}$ のPETフィルムはNイオン注入処理後に水蒸気バリア性が低下している。このことから、膜厚 $12\ \mu\text{m}$ のPETは他のフィルムよりもNイオン注入による損傷が大きいと、水蒸気バリア性の改善に濡れ性の変化が影響しなかったと考えられる。

3. 3 XPS測定 (Nイオン注入処理効果)

Figs. 2 (a), (b) 及び (c) は、各々Original、室温でNイオン注入処理、373KでNイオン注入処理した場合のPETフィルム (膜厚 $100\ \mu\text{m}$) の (a) C_{1s} 、(b) N_{1s} 及び (c) O_{1s} のXPSスペクトルである。イオン注入処理を行ったPETフィルムに対しては、膜厚 $12\ \mu\text{m}$ と $100\ \mu\text{m}$ でスペクトルに大きな差がないことが確認された。スペクトルの帰属は文献値より、 C_{1s} スペクトルは、ベンゼン環: 285.0eV 、 $\text{O}-\text{C}-\text{C}$: 286.6eV 、 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$: 289.0eV 、 O_{1s} スペクトルは、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$: 532.1eV 、 $\text{C}=\text{O}$: 533.7eV である。Fig. 2 (a) C_{1s} XPSスペクトルより、イオン注入により $\text{C}=\text{O}$ 結合が減少することが確認された。親水基である $\text{C}=\text{O}$ 結合が減少したということが疎水性を示すということであれば、水の接触角の測定の結果においてその接触角が増加したと一致する。Fig. 2

(b) N_{1s} XPSスペクトルより、 399eV 付近の $\text{C}-\text{N}$ 結合に起因するピークが出現し、窒化物が生成されたことが考えられる。Fig. 2 (c) O_{1s} スペクトルより、イオン照射を行うことにより O の相対強度が小さくなる傾向があることが確認された。一般に表面に極性基を有するものほど酸素透過率が小さいので、Nイオン注入処理により、酸素透過率が低下したと対応している。また373Kでのイオン照射において化学組成変化が大きいことが確認された。

また、熱処理の影響を確認することを目的として373Kで60分間熱処理したPET (膜厚 $100\ \mu\text{m}$) のフィルムの C_{1s} 及び N_{1s} のXPSスペクトル測定を行った。 C_{1s} XPSスペクトルから、単に加熱した場合には $\text{C}=\text{O}$ 結合は減少しないが、イオン注入を行うことにより $\text{C}=\text{O}$ 結合が少なくなること、 N_{1s} XPSスペクトルより、熱処理によってスペクトルに変化は観測されず、イオン注入によってNイオンが注入されたことが確認された。

Figs. 3 (a), (b) 及び (c) は、各々 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着フィルム (膜厚 $12\ \mu\text{m}$) にNイオン注入処理した場合の (a) C_{1s} 、(b) N_{1s} 及び (c) O_{1s} のXPSスペクトルである。Fig. 3 (a) C_{1s} XPSスペクトルにはPET特有の $\text{C}=\text{O}$ 結合や $\text{C}-\text{O}$ 結合に起因すると考えられるピークが見当たらず、 $\text{C}-\text{C}$ 結合に起因すると考えられるピークのみ大きく現れている。またこれは、 $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 2元蒸着層表面に付着する有機物に起因するためと考えられる。Nイオン注入処理を行うことによりそのピークの形状に変化がないことがわかった。またFig. 3 (c) O_{1s} XPSスペクトルより、表面に $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 層を有さないサンプルと比較するとそのピークの位置が低エネルギー側に 1eV シフトしていることが確認された。観測されたピークは $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 層に起因するピークであると考えられる。Fig. 3 (b) N_{1s} XPSスペクトルでは373Kの処理において $\text{C}-\text{N}$ 結合に起因すると考えられるピークが出現し、 Si_{2p} 及び Al_{2p}

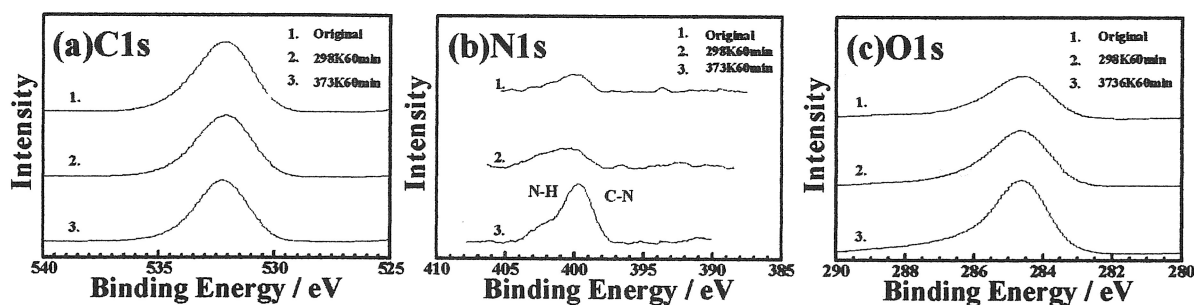


Fig. 3 (a) C_{1s} , (b) N_{1s} , and (c) O_{1s} XPS spectra of dual element $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coated PET films prepared by N ions implantation. (film thickness $100\ \mu\text{m}$)

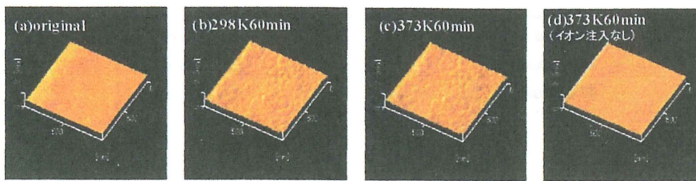


Fig. 4 AFM images of PET films. (film thickness $100\mu\text{m}$) (a) Original, (b) N ion implantation at 298K for 60min, (c) at 373K for 60min and (d) only annealing at 373K for 60min.

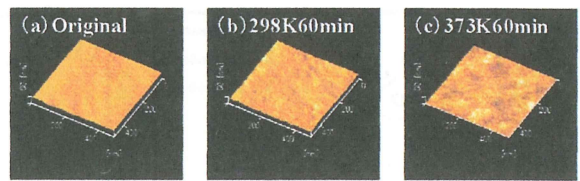


Fig. 5 AFM images of dual element $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coated PET films (film thickness $12\mu\text{m}$) (a) Original, (b) N ion implantation at 298K for 60min and (c) at 373K for 60min.

Table 3 The roughness parameters for the surface morphology of PET films prepared by N ion-implantation (film thickness $100\mu\text{m}$)

Sample	Surface Mean Height (Ra) / nm	Maximum Peak-to-valley Height (P-V) / nm
PET (film thickness $100\mu\text{m}$)	2.447E-02	5.859E-01
N ion implantation at 298K for 60min	6.482E-02	1.038E+00
N ion implantation at 298K for 60min	8.365E-02	1.147E+00
only annealing at 373K for 60min	4.862E-02	1.241E+00

Table 4 The roughness parameters for the surface morphology of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coated PET films prepared by N ion-implantation (film thickness $12\mu\text{m}$)

Sample	Surface Mean Height (Ra) / nm	Maximum Peak-to-valley Height / nm
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Original	0.1779	8.494
N ions implantation at 298K	0.1785	2.331
N ions implantation at 373K	0.1345	1.874

の XPS スペクトルについてはピークの変化は観測されず、窒化物は無機蒸着層表面に形成され、窒化物層がガスバリア性の向上に影響したと考えられる。

3. 4 AFM 表面形態観察像 (N イオン注入処理効果)

Figs. 4 (a), (b), (c) 及び (d) は、各々 (a) Original、(b) 室温で N イオン注入処理、(c) 373K で N イオン注入処理及び (d) 373K で熱処理した場合の PET フィルム (膜厚 $100\mu\text{m}$) の AFM 表面形態観察像である。Table 3 は各々の AFM 観察像から得られた表面粗さパラメータをまとめた結果である。N イオン注入処理を行うことにより、未処理の場合と比較して平均面粗さが大きくなることが確認された。またイオン注入処理された PET フィルムの凹凸の周期は数ナノオーダーであることが確認された。熱処理した場合は、イオン注入処理した場合と比較して表面の凹凸の変化が小さく、熱処理による影響は少ないことが確認された。

Figs. 5 (a), (b) 及び (c) は、各々 (a) Original、(b) 室温で N イオン注入処理、(c) 373K で N イオン注入処理した場合の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 元蒸着 PET フィルム (膜厚 $12\mu\text{m}$) の AFM 表面形態観察像である。Table 4 は各々の AFM 観察像から得られた表面粗さパラメータをまとめた結果である。イオン注入処理を行うことにより、未処理の場合と比較して平均面粗さが小さくなることが確認された。このフィルムにはガスバリア性向上のために表面に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 層がコーティングしてあり、XPS 測定結果からその表面の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 層がイオン注入後も存在すること及び窒化物の形成が確認されており、イオン注入前後の表面形態の変化は表面の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 層上に窒化物が堆積したことが原因と考えられる。

4. 結論

PET の酸素や水蒸気に対するバリア性を向上し、利用範囲を広げるため、汎用ガスを使用したイオン注入処理により新しい表面改質技術を開発する研究を行った。N₂ ガスを用いて、PET フィルム及び $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 元蒸着 PET フィルムに N イオン注入処理を行った結果、化学組成の変化、表

面形態構造の変化などのフィルムの改質を確認し、その効果はフィルムの膜厚、イオン種及び処理温度に依存することが確認された。

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 元蒸着 PET フィルムに N イオン注入処理を行った場合、酸素ガスバリア性が改善されたことが確認された。また、膜厚 $100\mu\text{m}$ の PET 及び ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 元蒸着 PET フィルムに N イオン注入処理を行った場合、水蒸気バリア性が改善されたことが確認された。ガス透過性が改善された理由として、N イオン注入処理では、($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2 元蒸着層への窒化物層の堆積、PET 表面の化学組成が変化することが挙げられる。

イオン注入処理は、高分子フィルムのガスバリア性の改善に有効な処理法であり、今後、イオン注入処理のプロセスをより詳細に解明することでガスバリア性の更なる改善が期待される。

謝辞

本研究は、東洋紡績(株) 総合研究所 化成品開発研究所 複合材料開発センター 第1グループ 伊関清司氏、沼田幸裕氏から試料を提供して頂き、また多くの貴重な助言を頂いた。ここに感謝する。

参考文献

- 1) 田附重夫、長田義仁、嘉悦勲、“高分子のエネルギービーム加工”、シーエムシー (1986) .
- 2) 上條榮治、“プラズマ・イオンビームとナノテクノロジー”、シーエムシー (2002) .
- 3) 山根大和、橋本ゆり、山田憲二、梶山千里、“イオン注入法による高分子の表面改質に関する研究開発” 日本化学会西日本大会 2007 (岡山大学津島キャンパス、11/10-11) 1PB-67, p.180 (2007) .
- 4) 山根大和、橋本ゆり、山田憲二、梶山千里、“イオン注入法による高分子薄膜の表面処理効果” 日本化学会西日本大会 2008 (長崎大学文教キャンパス、11/15-16) 1P-93, (2008) .