

炭酸ガスを用いたイオン注入法による高分子薄膜の表面改質効果

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 CO₂ 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 (SiO₂/Al₂O₃) coated PET films by using CO₂ ion-implantation methods was investigated in order to improve the gas barrier characteristics of the films. It was confirmed that the surface reforming of the films such as changes in a chemical composition and changes in the surface form structure because of the use of either one out of two kinds of O₂⁺ and CO₂⁺ ions implantation processing. Also, the effect depended on the film thickness and the processing temperature of the film. The two kinds of the ion-implantation are effective processing methods to improve the gas barrier performance of the polymer films.

Keywords: Ion-implantation / Surface Treatment / Polymer Thin Film / PET / Dual Element (SiO₂/Al₂O₃) Coated PET Film / Gas Barrier Characteristic

1. 緒言

一般に、有機高分子材料へのイオン注入は、イオンのエネルギーが数 keV から MeV の領域であり、イオンの飛程が材料の厚さよりも短いものを照射して高分子材料中にイオンを注入し、材料の特性を向上させることを目的としている。イオン照射の応用の観点から、必要とする異種の原子を強制的に材料中へ移入するイオン注入法はγ線や電子線照射の利用と異なるイオン照射の特徴的な利用法である。¹⁾

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いる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。²⁾ 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、耐摩耗性などの付与、生体適合性付与などが行われている。³⁻⁵⁾ 高分子へのイオン注入処理の効果としては、(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。

これまでの研究で、イオン注入による高分子材料への不純物ドーピング効果や分解・炭素化による改質効果の機構の解明を原子・分子レベルでの高分子のキャラクタリゼーション及び表面解析により試みている。^{6,7)} 前報では、窒素ガスを用いたイオン注入処理を検討し、シリカ・アルミナ 2 元蒸着 (SiO₂/Al₂O₃) ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムへの酸素バリア性および水蒸気バリア性の向上を確認した。⁸⁾

そこで、本研究では PET フィルム及び (SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルムへの二酸化炭素 (CO₂) 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。

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 μm 及び E5101 膜厚 100 μm) 及び (SiO₂/Al₂O₃) 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 μm) を使用した。

2. 2 高分子フィルムへの二酸化炭素 (CO₂) ガスによるイオン注入

各フィルムにフリーマン型スパッタイオン源を装備したイオン注入装置を用いてビーム電圧 10kV で 10 分間イオン注入処理を行った。二酸化炭素 (CO₂) 雰囲気下イオン源圧力 2.3×10⁻³Pa、プロセス室圧力 1.7×10⁻⁴Pa、ビーム電流 14 μA のときイオン種として O₂⁺を、92 μA のとき CO₂⁺を照射後、イオン注入したフィルムを得た。ここで、イオン注入量はフィルム全体に均一に照射されたときに O₂⁺は 4.38×10¹⁵、CO₂⁺は 8.44×10¹⁵個・cm⁻²とした。

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 (島津製作所 ESCA 750) 及びフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定 (ニコレー MAGNA550)、表面形態観察のために原子間力顕微鏡 (AFM) 観察 (セイコー電子工業 Multi-Function Unit SPA-400 Probe Station SPI3800N)、接触角計 (協和界面科学株式会社 CA-D 型) 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 (測定セル内条件: 温度 23℃、湿度 65%) 及び水蒸気透過率 (WVTR)

1) 北九州工業高等専門学校 専攻科 2年
2) 九州大学

測定（測定セル内条件：温度 40℃、湿度 90%）を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 ガスバリア特性（CO₂ガスイオン注入処理効果）

Table 1 は CO₂ ガスによる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 及び 100 μm の PET フィルムの場合、未処理と比較すると、O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理により酸素バリア性の特異的な改善を確認した。各々の PET フィルムは特に CO₂⁺ イオン注入を行った場合、未処理の場合と比較して約 2 倍のバリア性を示すことが確認された。N イオン注入処理と比較して、膜厚の薄い PET フィルムでも良好な効果が認められたのは、よりエネルギーの強い O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理により、フィルム表面の構造に損傷が生じ、その損傷を補修し、さらに緻密な構造をとるような架橋反応が起きたからと予想される。一方、(SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルムは未処理の場合と比較して、O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理によっても大きな変化は確認されなかった。

(SiO₂/Al₂O₃) PET フィルムに影響を与えなかったのは、表面の (SiO₂/Al₂O₃) 層が強固な結合のため、イオン注入による化学的・物理的改質効果が現れなかったからと考えられる。

3. 1. 2 水蒸気透過率 (WVTR) 特性

膜厚 12 及び 100 μm の PET フィルム及び (SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルムの場合、未処理と比較すると、O₂⁺ イオン注入処理により水蒸気透過率が増加した。一方、CO₂⁺ イオンを注入処理により水蒸気透過率が低下することを確認した。これはイオン注入処理により、構造の変化が起きたことよりも、フィルム表面の濡れ性が変化したため、フィルム表面と水との相互作用に変化が起り、水蒸気の透過係数が変化したことが考えられる。

OTR と WVTR の結果をまとめると O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理により、PET フィルム表面の構造上に化学的・物理的変化が起きたことが考えられるが、その変化はイオン種により異なり、酸素透過率は大きく改善され、CO₂⁺ イオンでは水蒸気透過率も極僅か低下させることが分かった。

3. 2 接触角測定 (CO₂ガス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。

O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理前後の各フィルムの水の接触角の変化を Table 2 に示す。PET フィルムの場合、N イオン注入の場合と同様に、未処理の場合と比較して O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入を行ったフィルムの接触角は極僅か増加することが確認された。一方、(SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルムは、どのフィルムの接触角の変化は N イオン注入処理よりも小さいことがわかった。このため、O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入処理による水蒸気バリア性の変化は表面の濡れ性の変化に依存せず、架橋などによるフィルム表面の構造の変化に起因すると考えられる。

Table 2 Water contact angle of polymer films prepared by CO₂ ion-implantation

Sample	θ / degree	Δθ / degree
PET 12μm Original	66.8	—
PET 12μm O ₂ ⁺ for 10min	69.0	2.3
PET 12μm CO ₂ ⁺ for 10min	69.3	2.6
PET 100μm Original	66.8	—
PET 100μm O ₂ ⁺ for 10min	66.0	-0.8
PET 100μm CO ₂ ⁺ for 10min	69.5	2.8
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET Original	69.3	—
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET O ₂ ⁺ for 10min	71.2	1.9
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET CO ₂ ⁺ for 10min	67.2	-2.1

3. 3 XPS 測定 (CO₂ガスイオン注入処理効果)

Fig.1 (a) 及び (b) は、各々Original、O₂⁺ イオン注入処理、CO₂⁺ イオン注入処理した場合の PET フィルム (膜厚 100 μm) の (a) C_{1s} 及び (b) 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 μm と 100 μm でスペクトルに大きな差がないことが確認された。Fig.1 (a) C_{1s} XPS スペクトルより、イオン注入により 289eV 付近の C=O 結合に起因するピーク強度が減少することが確認された。そのピーク強度変化は O₂⁺ イオン注入処理よりも CO₂⁺ イオン注入処理の方が大きいことがわかった。親水基である C=O 結合が減少したということが疎水性を増大する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大したと一致する。また CO₂⁺ イオン注入を行った場合は 285eV 付近の C-H 結合に起因すると考えられるピーク強度が増大したことが確認された。これは CO₂⁺ イオン注入処理によりフィルム表面に炭化物が堆積したことを示唆している。Fig.1 (b) O_{1s} XPS 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。その傾向もまた O₂⁺ イオン注入処理よりも CO₂⁺ イオン注入処理の方が大きいことがわかった。これは O⁻ イオン注入よりも CO₂⁺ イオンの方がイオンのもつエネルギーが大きいことが考えられる。また、C-H 結合が増え、C-O および C=O 結合が減少することから、その表面は疎水化することが予想される。

Table 1 Gas barrier characteristics of the polymer films prepared by CO₂ ion-implantation

Sample	OTR	ΔOTR	WVTR	ΔWVTR
	/cc·m ⁻² ·day ⁻¹	/cc·m ⁻² ·day ⁻¹	/g·m ⁻² ·day ⁻¹	/g·m ⁻² ·day ⁻¹
PET 12μm Original	99.5	-	42.5	-
PET 12μm O ₂ ⁺ 10min	87.0	-12.5	43.7	1.2
PET 12μm CO ₂ ⁺ 10min	47.1	-52.4	42.3	-0.2
PET 100μm Original	11.5	-	5.8	-
PET 100μm O ₂ ⁺ 10min	4.7	-6.8	9.0	3.2
PET 100μm CO ₂ ⁺ 10min	3.2	-8.3	4.9	-0.9
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET Original	1.8	-	1.5	-
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET O ₂ ⁺ 10min	2.0	0.2	1.5	0.0
(SiO ₂ /Al ₂ O ₃)PET CO ₂ ⁺ 10min	1.8	0.0	1.4	-0.1
Condition	296K 65%		313K 90%	

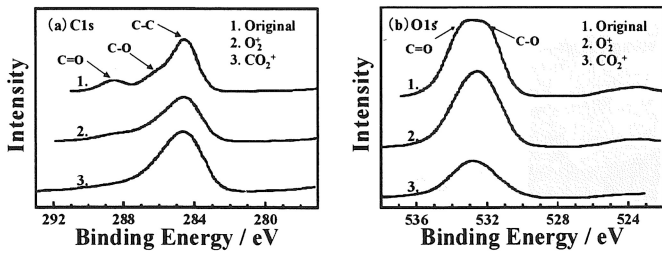


Fig.1 (a) C_{1s} and (b) O_{1s} XPS spectra of the PET film prepared by CO₂ ion-implantation treatment. (film thickness 100 μm)

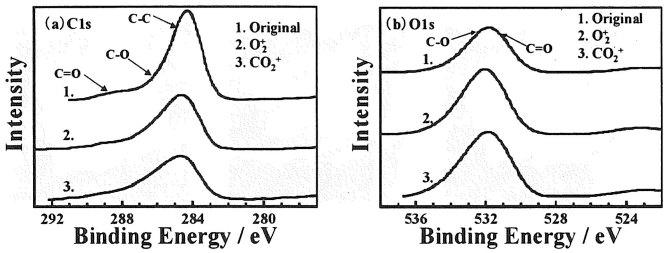


Fig.2 (a) C_{1s} and (b) O_{1s} XPS spectra of dual element SiO₂/Al₂O₃ coated PET films prepared by CO₂ ions implantation. (film thickness 12 μm)

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 μm) 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 C=O 結合は減少しないが、イオン注入を行うことにより C=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 O₂⁺ 及び CO₂⁺ イオンが注入されたことが確認された。

Fig.2 (a) 及び (b) は、各々 (SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルム (膜厚 12 μm) に各々 Original、O₂⁺ 及び CO₂⁺ イオン注入処理した場合の (a) C_{1s} 及び (b) O_{1s} の XPS スペクトルである。Fig.2 (a) の C_{1s} XPS スペクトルではピーク強度が全体的に減少することが確認された。また Fig.2 (b) O_{1s} XPS スペクトルではイオン照射を行うことにより O の観測ピークの相対強度が増大することが確認された。特に CO₂⁺ イオン注入処理した場合は、親水基 O の結合が相対的に増大したということがフィルム表面の親水性を増大させたことは、水の接触角の測定結果においてその接触角が減少したと一致する。O₂⁺ 及び CO₂⁺ イオン注入処理前後の C_{1s}、O_{1s}、Si_{2p} 及び Al_{2p} XPS スペクトルのピークの形状に変化がないことが確認された。上記の XPS 測定結果とガスバリア特性評価の結果から、O₂⁺ 及び CO₂⁺ イオン注入処理を行った場合 (SiO₂/Al₂O₃) 共蒸着膜の層がバリアとなって内部の PET 層には影響を与えず、そのガスバリア性に影響を与えなかったものと考えられる。

3. 4 FT-IR 測定 (CO₂ ガスイオン注入処理効果)

Figs.3 (a)、(b) 及び (c) は、各々 (a) Original、(b) O₂⁺ イオン注入処理、(c) CO₂⁺ イオン注入処理した場合の PET フィルム (膜厚 100 μm) FT-IR スペクトルである。未処理の場合と比較して、1750cm⁻¹、1500cm⁻¹、1300cm⁻¹、1000cm⁻¹、850 cm⁻¹、700cm⁻¹ にスペクトル変化を確認し、化学組成の変化が予想される。

Figs.4 (a)、(b) 及び (c) は、各々 (a) Original、(b) 室温でイオン注入処理、(c) 373K でイオン注入処理した場合の (SiO₂/Al₂O₃) 2 元蒸着 PET フィルム (膜厚 12 μm) FT-IR スペクトルである。未処理の場合と比較して、スペクトルの変化は確認されなかった。

3. 5 AFM 表面形態観察像 (CO₂ ガスイオン注入処理効果)

Figs.5 (a)、(b) 及び (c) は、各々 (a) Original、(b) 室温で O₂⁺ イオン注入処理及び (c) 室温で CO₂⁺ イオン注入処理した場合の PET フィルム (膜厚 100 μm) 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。AFM 観察結果から、O₂⁺ および CO₂⁺ イオン注入を行うことにより表面の凹凸が小さくなる傾向が確認された。これはイオン注入によるエッチング効果により表面が削れたこと、また表面に炭化物が蓄積され、平坦な表面になったことが考えられる

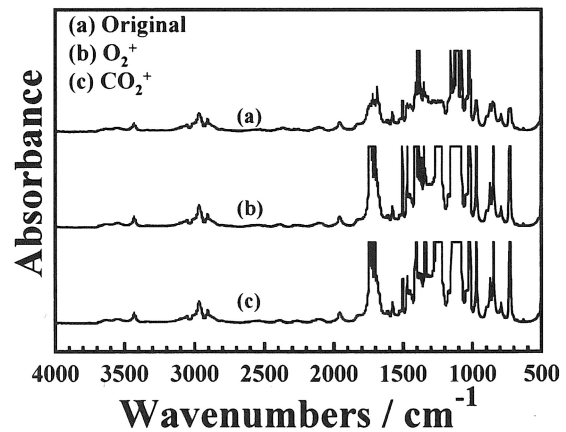


Fig.3 FT-IR spectra of PET films. (film thickness 100 μm) (a) Original, (b) after O₂⁺ and (c) after CO₂⁺ ions implantation.

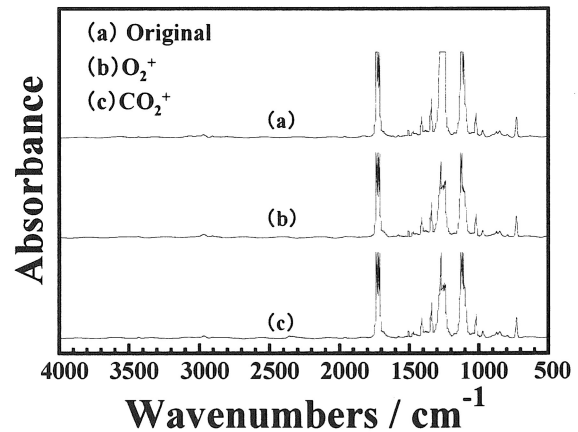


Fig.4 FT-IR spectra of dual element SiO₂/Al₂O₃ coated PET films. (film thickness 12 μm) (a) Original, (b) after O₂⁺ and (c) after CO₂⁺ ions implantation.

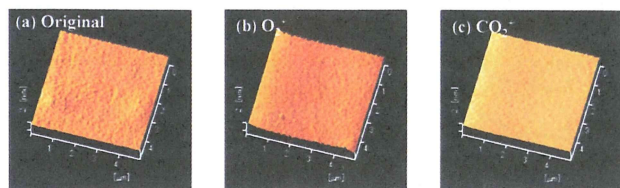


Fig. 5 AFM images of PET films. (film thickness $100\mu\text{m}$) (a) Original, (b) O_2^+ ion implantation at 298K for 10min and (c) CO_2^+ ion implantation at 298K for 10min.

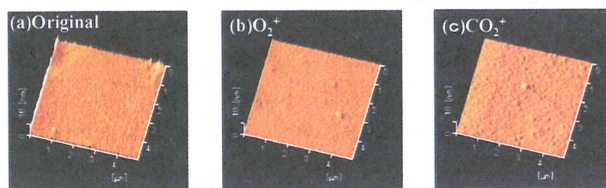


Fig. 6 AFM images of dual element $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coated PET films. (film thickness $12\mu\text{m}$) (a) Original, (b) O_2^+ ion implantation at 298K for 10min and (c) CO_2^+ ion implantation at 298K for 10min.

Table 3 The roughness parameters for the surface morphology of PET films prepared by CO_2 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 $100\mu\text{m}$)	2.994E-01	4.755E+00
O_2^+ ions implantation	1.503E-01	4.134E+00
CO_2^+ ions implantation	6.560E-02	2.421E+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 CO_2 ion-implantation (film thickness $12\mu\text{m}$)

Sample	Surface Mean Height (Ra) / nm	Maximum Peak-to-valley Height (P-V) / nm
($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) PET Original	7.186E-01	1.916E+01
O_2^+ ions implantation	2.299E-01	8.107E+00
CO_2^+ ions implantation	9.397E-02	2.805E+00

Figs. 6 (a), (b) 及び (c) は、各々 (a) Original、(b) 室温で O_2^+ イオン注入処理及び (c) 室温で CO_2^+ 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。AFM 観察結果からは ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) PET 表面の凹凸に大きな変化がないことが確認された。これは表面に ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 層があるため、 O_2^+ および CO_2^+ イオン注入による影響を受けないことが考えられる。

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、汎用ガスである炭酸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。二酸化炭素 (CO_2) 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 O_2^+ イオン及び CO_2^+ 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。膜厚 12 及び $100\mu\text{m}$ の PET フィルムに O_2^+ イオン及び CO_2^+ 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、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 CO_2^+ 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、 O_2^+ イオン及び CO_2^+ イオン注入処理では、PET 表面が緻密な構造の層へと変化したことが挙げられる。

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マイニング加工”、シーエムシー (1986) .
- 2) 筏義人、“高分子表面の基礎と応用 (上)”、化学同人 (1986) .
- 3) イオンビーム応用技術編集委員会、“イオンビーム技術の開発”、シーエムシー (1989) .
- 4) 日本学術振興プラズマ材料科学第 153 委員会、“プラズマ材料化学ハンドブック”、オーム社 (1992) .
- 5) 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) .
- 6) 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) .
- 7) 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, p. 177 (2008) .
- 8) 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 Surface Treatment of Polymer Thin Films by Ion-implantation Method”、北九州工業高等専門学校研究報告、第 42 号、p83-86 (2009) .

(2009年10月9日 受理)