

Surface modification of PET sheets by plasma-based ion implantation

Takayuki Shinohara, Hideki Endo, Noriyuki Sakudo^{a)} Shigeto Okuji, Masahiko Sekiya, Masahito Nakabayashi^{b)}

^{a)} Advanced Materials Science R&D center, Kanazawa Institute of Technology

3-1Yatukaho,Matto,Ishikawa, 924-0838 Japan

^{b)} 5-14-42 nisiki warabi city Saitama

Lintec Corp 335-0005 Japan

Abstract

In order to enhance the gas barrier characteristics of PET (polyethylene terephthalate) sheet samples of the material are surface-modified by PBII (plasma-based ion implantation). Laser Raman spectroscopy shows the change of the surface layer into DLC (diamond-like carbon). As a result, the gas permeabilities for O₂ and CO₂ are reduced.

プラズマイオン注入法によるPETシートの表面改質

1. 背景・目的

PET (Polyethylene terephthalate) はプラスチック材料の一種であり、飲料容器に用いる場合形成が容易でガラスや金属製の容器等と比べると低コストで生産できる特徴がある。また容易にリサイクルする事が出来るため、今後PET材料の需要は容器のみならず、いろいろな食品や薬品の包装材などの分野へも広がってゆくものと予想される¹⁾。

しかし、PETの分子構造は直鎖状の高分子鎖が複雑に絡まって形成されているので、高分子鎖の間隔は均一ではなく酸素や二酸化炭素など低分子ガスを透過してしまうという問題がある。そのため、その使用対象や使用形態が制限されてきた。PET材料の持つ利点を損なわずにガラス容器並みのガスバリア性を持たせる方法としては、PET容器内面を不定形カーボンでコーティングする方法が挙げられる²⁾³⁾。アモルファスカーボンは炭素間のSP³結合を主体としたアモルファスな炭素で非常に硬く汚れが付着しにくい上、ガスバリア性が高いという特徴を持っている。しかし、このアモルファスカーボンをコーティングする技術を用いる限り膜が剥離するという問題が残る⁴⁾。

そこでバリア性を向上させることと膜剥離をなくすという2つの問題を解決しPETの利用範囲を広げるため、我々はイオン注入技術を用いてPET表面層をアモルファス化する方法を提案する。イオン注入によりその分子構造を破壊してアモルファスカーボン化できれば、従来欧米で行われているコーティング膜と同様の効果が期待できる。またイオン注入技術は直接表面を改質するため剥離しない層を形成することができる。ここでは、PETシートをプラズマイオン注入によって表面改質、物理的な構造の変化、ガス透過率の変化について調べる。

2. 実験装置・条件

図1に示すマイクロ波プラズマ発生装置を用いた。チャンパーに窒素ガスを導入し、約10⁻²Paの圧力にした。マグネットコイルにより発生した磁界中で2.45GHzのマイクロ波による放電を起こして、プラズマを生成した。

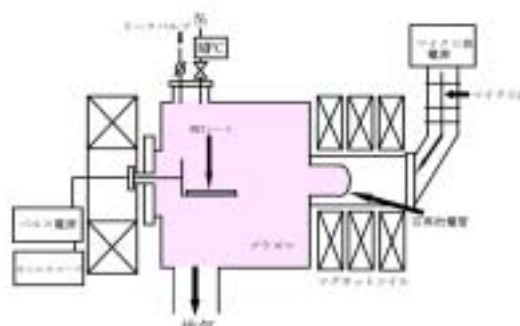


図1: マイクロ波プラズマ発生装置

この装置で生成できる窒素プラズマの密度はマイクロ波電力50~200Wの場合10¹⁰~10¹¹cm⁻³である。また、通常この状態で生成したマイクロ波窒素プラズマはN⁺とN₂⁺がほぼ同量で構成されている⁵⁾。我々は図2のようにPETシートを導電性のある試料台の上に乗せ、間接的にPETシート表面に電圧を印加することでPBII(Plasma Based Ion Implantation)を行なった。PETシートを置いた試料台をプラズマ中に入れ負の高電圧パルス印加すると、PETシートは瞬間的に分極作用により下面試料台側は正に、またプラズマに面しているPETシート上面は負に分極され電極と同電位になる。そしてシースの電界によって加速されたイオンがPETシートに注入される。今回は、パルス電源をもちいてパルス幅5μs、繰り返し周波数が1000Hz、印加電圧-10kVの高電圧パルスをステンレス製の試料台に印加した。試料とし

ては厚さ0.1 μm で約200 m^2 のPETシートを用いた。

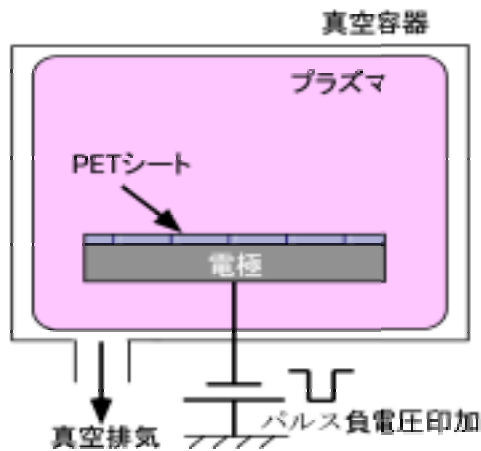


図2. 絶縁物へのイオン注入法

図4に示すイオン注入を行ったPETシートのラマンスペクトルは、エタンやエチレンのような炭化水素系ガスを用いてプラズマPVDやイオンプレーティングにより作製されるアモルファスカーボン膜のスペクトルに非常に類似している。その結果からイオン注入によりPET表層面をアモルファスカーボンに改質する事が出来たと考える。

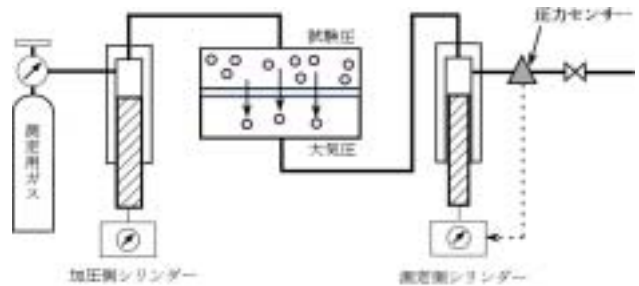


図5. ガス透過量測定器概略図

3. 実験結果

イオン注入をした結果を図3に示す。(a)はイオン注入をしていない未処理のPETシートであり、(b)はイオン注入時間180s、ドーズ量 $6.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 、(c)はイオン注入時間10sドーズ量が $3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ である。イオ



(a)未処理 (b) $6.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ (c) $3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$
図3. イオン注入したPETシート

ン注入をしたPETシートは褐色に変色している事がわかる。そこで改質したPETシートを、日本分光社製NRS-1000レーザーラマン分光器を用いて測定を行なった。レーザーの波長は532.11nmである。

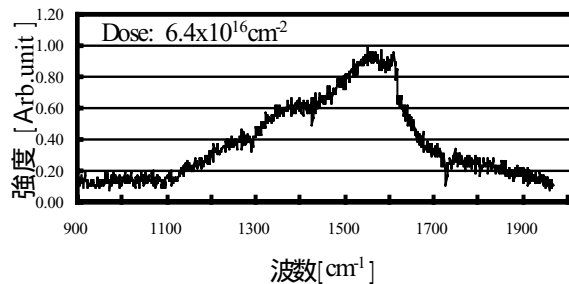


図4. レーザーラマン分光法によるPETシートのラマンスペクトル

次にガスバリア性評価は、日本分光製のGasperm-100型ガス透過率測定器を用いてイオン注入により改質したPETシートの酸素及び二酸化炭素の透過量を測定し未処理のものと比較を行った。測定試料の面積は 12.56cm^2 で試験圧力は7 (kg/cm^2)である。図5にガス透過率測定器の概略図を示す。

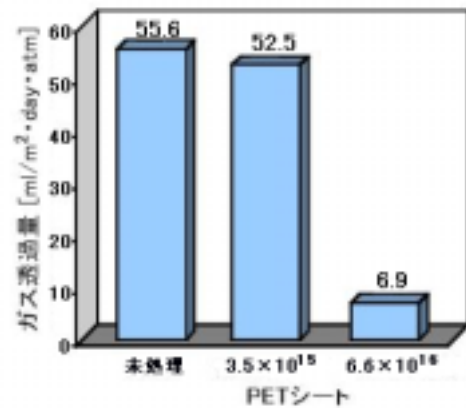


図6. 酸素ガス透過量

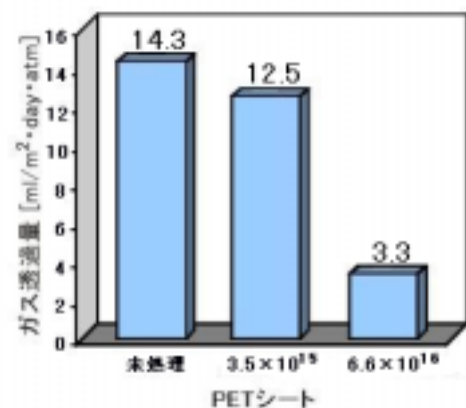


図7. 二酸化炭素透過量

図6、図7にイオン注入を行ったPETシートの結果を示す。未処理のガス透過量を100%とした場合、図6の酸素では注入時間10s、 $3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ では87%、注入時間180s、 $6.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ では23%のガスを透過し、二酸化炭素では注入時間10s、 $3.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ では94%、注入時間180s、 $6.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ では12%のガスを透過した。この結果よりイオン注入によってPET分子中のHが弾き飛ばされ、シート表層部がCのみの結合になりアモルファスカーボン化され、ガス透過率が低下したと考えられる。

4. 結論

PETの酸素や二酸化炭素に対するバリア性を向上し、利用範囲を広げるため、新しい技術を開発する研究を行なった。従来の欧米で行なわれているコーティング技術では克服する事の出来ないアモルファスカーボン膜の剥離を解決するため、剥離しない改質層を作る事が出来るイオン注入技術に着目しPETシートにイオン注入を行い評価した。

窒素プラズマを用いてPBII法によりPETシートに

イオン注入をすることで、PET表層部をアモルファスカーボン化することができる事が分かった。

イオン注入により改質した層は、従来のアモルファスカーボン膜と同じ厚さかそれよりも若干厚くすることができる事から、酸素や二酸化炭素に対するバリア性に関しては同等あるいはそれ以上であると思われる¹⁾。

参考文献

- 1) PETボトルリサイクル推進協議会ホームページ
“<http://www.petbottle-rec.gr.jp/top.html>”
- 2) 特許 第2788412号 「炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置および製造方法」
- 3) 篠原 優、渡辺 悟志、田中 武、高木 俊宜、吉田 光宏、放電研究会試料 ED-01-261
- 4) B.Olliver, S.Dowey, S.oung and A.Matthews, J.Adhesion Sci, Technol. Vol.9 (1995) 769-784
- 5) N.Sakudo, D.Mizutani, Y.Ohmura, H.Endo, R.Yoneda, N.Ikenaga and H.Takigawa “Surface modification of PET film by plasma-based ion implantation”, IBMM2002, Kobe, Japan, sept.1 ~ 6, 2002