

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2024年5月31日

研究課題	イオンビーム照射による高分子フィルム表面の多機能化	助成金額
		300万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	おくばやし さとこ	研究助成申請年度
研究者氏名	奥林 里子	2022年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
		2022年4月1日～2023年6月30日
役 職	教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

本研究では、操作性が良くエネルギー消費も小さい低照射量でのイオンビーム照射が、高分子フィルム表面の硬さ、摺動性、導電性におよぼす影響を明らかにし、フィルムの強度、光学特性、ガスバリア性、表面粗さと照射条件の関係を精査することで、パッケージフィルムの表面加工に最適な照射条件を見出すことを目的とし実施した。当初はポリエチレンやポリプロピレン、ナイロンやサステナブル素材であるセロファンなど汎用フィルム素材についても検討する予定で、所定の目標値を設定していた。多くの汎用高分子フィルムは耐熱性に乏しく、高エネルギーを照射するイオンビームにおいては、発生する熱によるフィルムの熔融や変形が問題となるなか、装置の構造上放熱性の高いイオンビーム装置を用いてきたが、この研究を開始後、その装置を老朽化のため使用することが出来なくなり、結果研究期間を延長して頂くこととなった。その後、装置を保有する企業や大学のイオンビーム装置を検討したが、いずれも大きな試料の処理が困難なこと、温度上昇の抑制が難しかったことから、耐熱性が高いポリイミドで熱変形の影響を受けにくい厚み 500 μm のフィルムに限定し、小さな試料で測定が可能な硬さ、トライボロジー特性（摺動性、耐摩耗性）、導電性、ラマン分光分析、RBS 分析について検討したので報告する。

(1) 硬さ測定

硬さは、硬度勾配のある試料やコーティングされた試料の場合に適していると報告のある、超微小硬さ試験機（ナノインデント）による連続剛性測定法により測定した。全ての試験片においてイオンビームを照射した試験片は未照射の試験片に比べて硬さは増加していた（図1）。また、照射エネルギーが高いほど、照射量（ドーズ）が多いほど硬さは増加し、今回の条件では 0.2GPa～5GPa の結果が得られた。これ

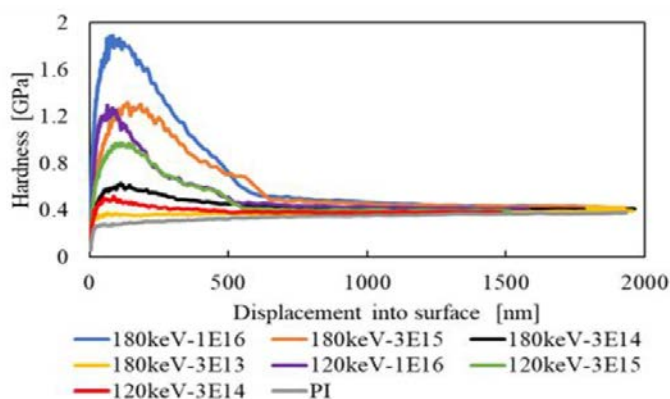


図1 硬さと深さ変位

らは、イオンビーム照射によって炭素以外の原子が放出され、照射箇所为非晶質炭素形成量が増加したためと考

えられる。また、すべての試験片において表面からの距離が遠い（深い）ほど、照射箇所の硬さは減少していた。深さ方向での硬さの減少は、奥に行くほど非晶質炭素の形成量が少ないことが原因と考えられる。これは侵入したイオンは炭化層の高分子結合を均等に破壊しているのではなく、表面に近い領域で多くの高分子結合を破壊し非晶質炭素を形成した後、基板奥深くに侵入するほど非晶質炭素形成量は減少していくためであると考えた。一方、照射時間とドーズ率（電流密度）の硬さへの影響は今回の条件では見られなかった。一方、イオン飛程シミュレーションソフトウェア SRIM (the Stopping and Range of Ion in Matter) /TRIM (the Transport of Ions in Matter) を用いて推定したイオン侵入深さは、本研究で得られた硬さと深さの関係とほぼ同じ結果であり、硬さの推測に関しては、SRIM の有用性が示された。ビーム電流密度の硬さへの影響については、今回の条件範囲では明確にはならなかった。

（２）ラマン分光分析

イオンビームを照射したポリイミドフィルム表面の炭素層の構造を推定するため、ラマン分光分析を行った（励起レーザー波長:532 nm, 積算回数5回, 露光時間:10 s）。1350 cm^{-1} 付近に D ピークと 1500~1600 cm^{-1} の間に G ピークが現れることが知られているが、得られたラマンスペクトルから OriginPro のガウス関数を用いて D および G ピーク分離し、それぞれの強度比は $I(D)/I(G)$ を算出した。その結果、全ての試験片で照射エネルギーや照射量が高くなるにつれ、 $I(D)/I(G)$ 比は増加することが確認された。また、最大の硬さを示した試料と比較しても、照射エネルギーや照射量が高くなるにつれ、硬さは増加し $I(D)/I(G)$ 比も増加する関係が確認された。G ピークは sp^2 結合の振動に由来し、D ピークは六員環の伸縮に由来していて、グラファイトの結晶性が乱れるほど強くなることを考慮すれば、照射量と照射エネルギーが増加するほどグラファイト構造の乱れや欠陥構造が増加したこと、高分子の破壊により非晶質炭素形成量も増加したことで硬さが増加したと考えられる。

（３）ラザフォード後方散乱分光法（RBS）

RBS 測定により、イオンビーム照射されたポリイミドフィルムの表面からフィルム内部方向の H、O、C、N 元素の分析を行った。その結果、照射エネルギーが低いポリイミド表面はより H や N 元素が多く、C の割合が低くなっていた。また、ドーズが高いほど表面の C 元素率は高くなり H は減少したが、シミュレーションの結果のような表面が 100% C 元素となった条件はなかった。有機高分子の分解と元素の拡散が同時に起こるため、C 元素のみの表面を得ることは現実的に困難な可能性がのこされた。

（４）摩擦摩耗試験

Ball-on-disk 型摩擦摩耗試験機（HEIDON : TYPE:40）を用い、摩擦係数を算出した。摩擦摩耗試験後は、試験片の摩耗痕断面積測定による耐摩耗性の評価を行った。アルゴンイオン照射においては 0~150keV、0~3E16 / cm^2 や、窒素イオン照射においては 0~180keV、0~1E15 / cm^2 の条件ではポリイミドフィルムの摩擦係数は増加した。これは、照射量が少なきときはアモルファスカーボンの形成量が少なく、かつエッチングのため表面がより凸凹になっているためと考えた。一方、窒素イオンで 180keV、1E16 / cm^2 の照射条件では、摩擦係数は小さくなった。これはエネルギー、照射量が増加したことでアモルファスカーボンの形成量が増加し、より DLC 化が進行したことで摩擦係数が低下したと推察した。次に摩耗量についても摩擦係数と同様な傾向を示し、全般には照射エネルギーとドーズの増加とともに増加した。これは DLC 化している部分が摩耗し砥粒の役割になり PI 部分を摩耗する際阻害し、より多くの摩耗量が出たと考えられる。180keV-1E16 で摩耗量が抑制されたのは DLC 化がより進行していたためと推察される。

（５）導電性

導電層の厚みが不明なため、簡易型低抵抗率計ロレスタ-EP MCP-T360 にてポリイミド照射面の表面抵抗率 (Ω / $\square$) を測定した。表面抵抗値はイオン種や照射エネルギーとの顕著な相関は見られなかったが、ドーズと電流密度に関係し、ある程度以上の電流密度とドーズでなければ、ロレスタで測定できる $10^{-2} \sim 10^6 \Omega$ の導電性を示さないことが分かった。またラマン分光分析との関係から、 $I(D)/I(G)$ が増加すると表面抵抗値が下がること

分かった（図 2）。これは、（2）で考察したように、照射量と照射エネルギーが増加するほどグラファイト構造の乱れや欠陥構造が増加したこと、高分子の破壊により非晶質炭素形成量も増加することで、電気が流れる道が増えたと考察した。また、 $I(D)/I(G) > 1.1$ でロレスタが検知できる表面抵抗の炭素層が形成されることが分かった。この理由の解明には、更なる研究が必要である。

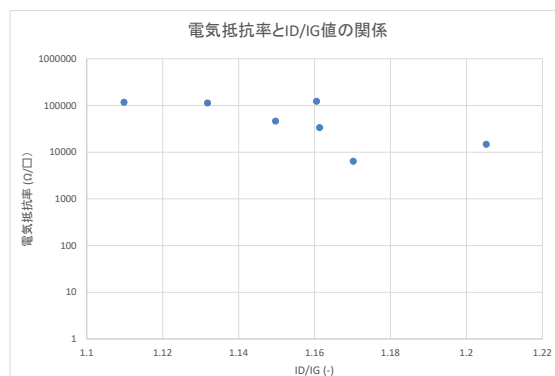


図 2 表面抵抗率と $I(D)/I(G)$

まとめ

本研究では、耐熱性の高いポリイミドフィルム表面に種々の条件下でイオンビームを照射し、その構造解析と特性評価を行った。その結果、照射エネルギーや照射量の増加とともに硬さは増大し、導電性も増大した。しかし、摩擦係数は殆どの場合イオン照射によって増大し摩耗量も多くなった。これは照射表面の炭素化が完全でないことに起因すると考えられる。今後は、より高いエネルギーや量の照射を試みること、パッケージへの利用を考慮し汎用の薄いフィルムを対象とすること、処理フィルムの表面機能の評価すること、そのためには温度を制御し大きな試料を処理することができるイオンビーム照射装置を探索または開発することが必要であり、今後とも研究を継続する。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

当初利用を予定していた、発熱が抑制でき大面積を一度に照射できる高エネルギーイオンビーム装置が、老朽化のために当研究の途中より使用できなくなり、代替装置を探すことに非常に時間を費やしている。耐熱性の高いポリイミドフィルムにおいてさえも大きな試料を変形なしに処理するに至っておらず、装置の開発または改良の必要があり、現在のところパッケージ産業への貢献の可能性はあるものの、実用化は先の将来と考える。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

【学会発表】

- ・イオンビーム照射した PI の硬さに及ぼす照射条件の影響、○木野智弘、中村守正、松岡敬（同志社大学）、奥林里子（京都工芸繊維大学）、長町信治（長町サイエンスラボ）、三浦健一、小島淳平（大阪産業技術研究所）、日本材料学会、第 9 回材料 WEEK、要旨集 1061、10 月 10 日（2023）
- ・硬くて滑る樹脂材料の実現～イオン照射による樹脂表面の非晶質炭素化技術、産業技術支援フェア in KANSAI 2023、技術シーズ紹介、産業技術総合研究所・大阪産業技術研究所・大阪産業局・関西広域連合・関西経済連合会・大阪商工会議所・関西経済同友会主催、10 月 13 日（2023）

【その他】

- ・同志社大学大学院理工学研究科 機械工学専攻博士課程（前期課程）木野 智弘（2022 年度）修士論文

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A 4 サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1．研究成果の概要」、「2．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3．学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上