

Ion-fluence dependencies of surface modification and sterilization of PET film in the plasma ion-implantation process

Fumiya Ikeda¹, Yosuke Nakayama, Noriaki Ikenaga, Noriyuki Sakudo
Kanazawa Institute of Technology Research Laboratory for Integrated Technological Systems,
3-1 Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, 924-0838

Abstract

We are developing new technologies of polymer surface modification as well as low temperature sterilization by plasma based ion implantation. Microwave plasma source equipped with plasma based ion implantation is used. Until now, both the surface modification of PET and the sterilization of *Bacillus subtilis* have been verified. However, it has been difficult to get quantitative dependencies of the surface modification and the sterilization on the ion fluence, since it has been difficult to measure the exact value of the ion fluence during the plasma ion implantation process. In this study we tried to measure the exact value by making a new Faraday cup. Consequently, it was proved that the sterilization would finish in the midst of modification process, sufficiently before the surface modification would be completed.

プラズマイオン注入法を用いたPETフィルムの表面改質及び滅菌のイオン照射密度依存性

1. はじめに

近年、高分子材料は機能性と成形性に優れているため様々な分野で普及している。その代表的材料としてPET(Polyethylene terephthalate)がある。PETは低コストで生産できるという特徴があり、かつリサイクルが出来るので、環境問題の観点からも今後需要はますます高くなると考えられている。

しかし、PETの分子構造は直鎖状の高分子鎖が複雑に絡み合っており、間隔が不均一に形成されているので、低分子ガスを透過してしまうという問題がある。PETを飲料用容器として用いようとした場合、ガスバリア特性を求められるアルコール類や薬品などではガラス容器等が使用されており、使用対象が制限されているのが現状である。

そこで我々はプラズマを用いてPETの表面改質を行い、ガラスと同等のガスバリア特性を付与することで、ガラスの代替材料となりえる。PET容器がガラス製保存容器に代わった場合、その流通量から推測するに容器重量や製造コストの関係から、大幅なコスト削減と資源の節約になる。また、PETボトルなどの容器は、食品を充填する前に滅菌を行うことが必要であり、耐熱温度が低いために高温滅菌処理ができないため、過酸化水素水を使った化学的殺菌法が主流である。食品衛生法第11条第2項には最終製品が出来上がった段階で過酸化水素は残存しては

ならないとあり、滅菌に使用した過酸化水素を完全に除去するには、水を使った洗浄や、熱処理といった複雑な工程が必要になる問題がある。この問題を解決するために過酸化水素水を用いない低温滅菌技術が求められている。

2. 実験目的

これまで、プラズマイオン注入法を用いてPETフィルムを表面改質することでガスバリア特性が向上することを実証してきた⁽¹⁾。また、表面改質の技術を応用して滅菌効果が得られることも確認し⁽²⁾、これらの効果はイオン照射密度と照射イオンエネルギーに深く関係すると考えられるため、予備実験として四重極質量分析器を用いてイオン照射密度の計測を試みた。その結果、ガスバリア特性および滅菌効果とイオン照射密度に相関関係があることがわかった。しかし、イオン照射密度を求める際に必要なイオン電流を四重極質量分析器で計測したため、四重極質量分析器に内蔵されている二次電子増倍管の増倍率が不明確であり、正確な値の計測が困難であった。そのためイオン照射密度と相関が把握できるものの、正確なイオン照射密度が求められていなかった。そこで、ファラデーカップによるイオン電流測定をおこない、イオン照射密度を求めることにより正確なガスバリア特性と滅菌効果のイオン照射密度との関係を調べる。

¹ E-mail: sakudo_lab@yahoo.co.jp

3. 実験内容

3.1 PETフィルムの表面改質及びガス透過度測定

PETフィルム(100mm×100mm×100μm)を貼り付けた試料台を真空チャンバー内に設置し、プラズマイオン注入法による表面改質を行い、処理したPETフィルムをガス透過度測定装置にてガス透過度を測定する。表面改質条件は、印加電圧-10kV、繰り返し周波数1kHz、パルス幅5μsec、duty比0.5%、ガス流量5sccm、ガス種N₂とした。ガス透過度測定は、差圧法(JIS K7126 B)で試験ガスを酸素(O₂)とした。式(1)を用いて酸素ガス透過度求めた。

$$O_2GTR = \frac{273 \times Vc \times 24}{T \times P_M \times A} \times \frac{dh}{dt} \left[\frac{\text{ml}}{\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}} \right] \dots (1)$$

Vc: 低圧側容器容量[ml] T: 試験温度[K]
P_M: 供給気体の差圧[Torr] A: 透過面積[m²]

3.2 PETフィルム上の枯草菌の滅菌

PETフィルム(10mm×10mm×100μm)に指標菌として枯草菌(バチラスサチリス)を1.21×10⁴[個/10μl]滴下させたものを3枚貼り付けた試料台を真空チャンバー内に設置し、印加電圧-10kV、繰り返し周波数1kHz、パルス幅5μsec、duty比0.5%、ガス流量5sccm、ガス種N₂で滅菌実験をおこなった。滅菌効果の確認は外部機関にて評価した。

3.3 イオン照射密度計測

表面改質及び滅菌実験と同条件でプラズマを生成させ、ファラデーカップにてイオン電流を測定した。オリフィスの直径は2.5mmとした。測定したイオン電流から式(2)でイオン電流密度(J_i)を求め、式(3)でイオン照射密度(ion fluence)を算出した。

$$J_i = \frac{I_i}{S_{FC}} \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] \dots (2)$$

I_i: イオン電流[A] S_{FC}: ファラデーカップオリフィス面積[cm²]

$$\text{ion fluence} = \frac{J_i \times t}{e} \left[\text{cm}^{-2} \right] \dots (3)$$

t: 処理時間[s] e: 電子電荷[C]

4. 実験装置

4.1 マイクロ波プラズマ発生装置

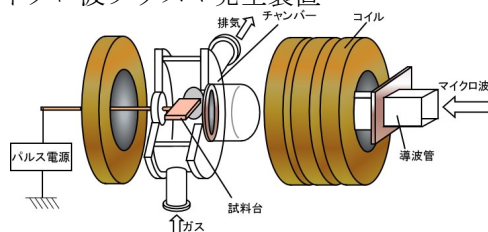


Fig.1 マイクロ波プラズマ発生装置

今回実験に使用したマイクロ波プラズマ発生装置をFig.1に示す。マイクロ波プラズマ発生装置はコイルに電流を流すことでチャンバー内にミラー磁場を生成させ、マグネトロンにより発生させたマイクロ波(2.45GHz)を石英放電管を通して導入した後に、ガス流量を調整しプラズマを点火させる。そして、負の高電圧パルスを印加することによってプラズマ中のイオンを加速させ試料にイオン注入することで、表面改質や滅菌を行う。

4.3 ファラデーカップ

今回実験で使用したファラデーカップをFig.3に示す。アース電位の金属製のカップで覆うことにより、プラズマ中に設置した状態で測定できるような構造になっている。

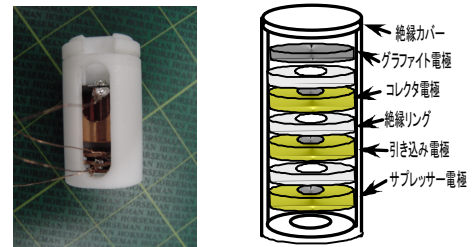


Fig.3 ファラデーカップ

5. 実験結果

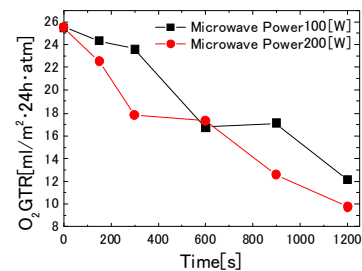


Fig.4 酸素ガス透過度の処理時間依存性

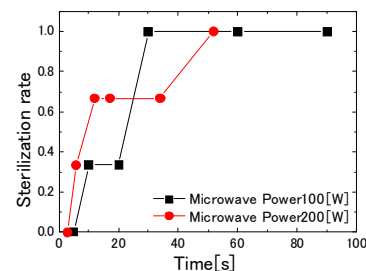


Fig.5 滅菌率の処理時間依存性

Fig.4にプラズマイオン注入法による表面改質したPETフィルムの酸素ガス透過度と処理時間依存性を示す。Fig.5にプラズマイオン注入法による滅菌したサンプルの滅菌率と処理時間依存性を示す。酸素ガス透過度は、処理時間を長くすることでガス透過度が低下し、ガスバリア特性が改善したことがわかる。

滅菌実験の結果も同様、処理時間を長くすることで滅菌率(ここでの滅菌率は、菌の全サンプル数のうち滅菌できたサンプル数を示す)が改善したことがわかる。酸素ガス透過度、滅菌率ともに、処理時間を長くすることで改善することがわかったが、マイクロ波電力(プラズマ生成電力)を変えると、異なる傾向を示す。これはプラズマ生成電力を変えるとプラズマ密度が変化し、試料に照射されるイオン数が増えたためと考えられる。一般にプラズマ生成電力の増大に伴ってプラズマ密度が上昇するため、注入されるイオンの数が増加するので同じ処理時間でもプラズマ密度によって効果が異なると考えられる。先に示した結果からも、同じ処理時間でもプラズマ生成電力が大きい方がガスバリア特性と滅菌効果は改善されていることからわかる。

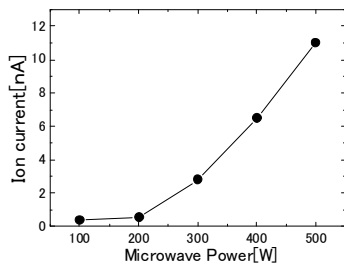


Fig. 6 イオン電流のマイクロ波出力依存性

そこで、プラズマ生成電力に影響されることなく酸素ガス透過度や滅菌率の測定を可能にするため、イオン照射密度に着目し、ファラデーカップによるプラズマ中のイオン電流を測定した。イオン電流のマイクロ波電力依存性をFig.6に示す。プラズマ生成電力を増大させるとイオン電流も増大していることがわかる。これは先にも述べた通り、プラズマ密度が高くなったためイオン電流が増大したと考える。

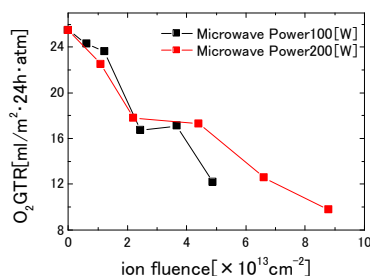


Fig. 7 酸素ガス透過度のイオン照射密度依存性

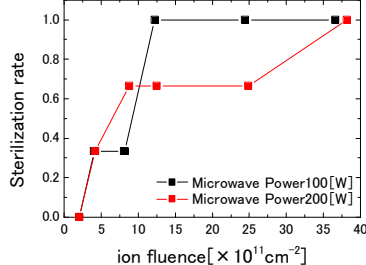


Fig. 8 滅菌率のイオン照射密度依存性

測定したイオン電流からイオン照射密度を算出し、酸素ガス透過度と、滅菌率のイオン照射密度依存性をFig.7とFig.8に示す。酸素ガス透過度は、プラズマ生成電力を変えても、イオン照射密度でプロットしなおすと、同じ傾向を示していることがわかった。しかし、滅菌率に関しては、傾向としてはイオン照射密度の上昇に伴って滅菌率が上昇しているが、サンプルのN数が少ないため、滅菌効果のバラツキが大きい。これは、N数の他に、滴下された菌の密度分布が一樣ではないことと、菌の初期死滅の個体差によるものだと考えられる。

6. まとめ

ガスバリア特性及び滅菌効果が処理時間を長くすることで改善されることを確認した。イオン照射による表面改質は、不均一な分子配列が破壊され、アモルファス化することで低分子ガスを透過させにくくなったと推測されるので、今後は分子構造解析が重要となる。滅菌効果に関しては、滴下した菌の数とイオン照射の関係を考えて場合、菌に直接イオンが衝突して滅菌されていると考えられるため、照射イオンエネルギーが滅菌効果の発現には重要なファクターであると推測される。

表面改質によるガスバリア特性はイオン照射密度との相関関係を調べることによって、プラズマ密度の変化に影響しない評価方法を確立できた。この評価で得られた結果とともに先にも述べたとおり分子構造解析を行うことでガスバリア特性の発現条件が特定できることが期待される。また、滅菌効果はN数を増やした滅菌実験をおこなう必要があることを確認した。

今回の研究結果から、完全な滅菌効果を発現するには60秒以上かかることを確認したが、表面改質によるガスバリア特性の改善は滅菌効果の発現に比べて長い時間を要するので、表面改質と滅菌が同時に行えるため、飲料用充填装置にガスバリア特性を持たせるために表面改質機構を取り付けた際に、滅菌行程が不要となり、ガスバリア特性と滅菌効果の両方を同時に得ることができるようになるため、今後の工業応用する際に、大きな利点といえる。

今後の課題として、イオン照射密度の計測は、ここではそれぞれの処理条件と同じプラズマ生成条件でイオン照射密度を計測したが、今後は表面改質および滅菌時のリアルタイム計測及び、照射イオンエネルギーの計測とイオン照射処理したPETの分子構造解析を目指す。

参考文献

- [1] 池田, 中山, 乾, 池永, 作道: 第69回応用物理学学会学術講演会 講演予稿集 (2008) 4p-ZF-8
- [2] 乾, 池永, 作道: 第68回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 (2007)4p-ZA-7