

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560877

研究課題名(和文) 生分解性樹脂へのアモルファス炭素ナノ薄膜付与とその終末処理の試み

研究課題名(英文) Effect of Changes in Fine Structure of the Biodegradable Plastics on through Forming Thin Film by Ion Beam Irradiation

研究代表者

矢ヶ崎 隆義 (YAGASAKI, Takayashi)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：30146732

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プリント回路基板(PCB)【エコマテリアルデバイス】の構築を目的に遂行した。研究は、各種イオンのビーム照射による基板表面での改質層(自体炭化層)の形成が基板と金属薄膜との付着力に及ぼす影響についての精査、PCBに適用する生分解性樹脂の微細組織の改質が基板の機械的特性に及ぼす影響についての精査、金属薄膜を付与した生分解性樹脂PCBの終末処理を想定した分解挙動の精査、の3つの部分に分けて遂行した。特に、については、生分解性樹脂のアニーリング処理およびポリマーアロイ化による微細構造の調整が機械的特性に及ぼす影響を確認、さらに、ステレオコンプレックスの導入による微細構造の調整を試みた。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to construct eco-material devices, in which various biodegradable resins are used as the print circuit board (PCB) material, by ion beam irradiation technology and thin film formation technology. Three different parts were investigated: (1) the effect of a reforming layer formed on the print circuit board surface by ion beam irradiation with various ions on the adhesion between the biodegradable plastics and a metallic thin film, (2) the effect of a microstructural modification of a biodegradable resin print circuit board on its mechanical properties, and (3) enzymatic degradation of a biodegradable resin circuit print board coated with a metallic thin film. Especially, with regard to parts (3), we were currently carrying out experiments to determine the precise hydrolysis and enzymatic degradation behavior of a biodegradable resin board coated with a metallic film. In this report, the results obtained thus were reported.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：エコマテリアルデバイス プリント回路基板 生分解性プラスチック イオンビーム照射 金属薄膜 アニーリング処理 ポリマーアロイ ステレオコンプレックス

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、電気・電子分野などを主とする工業分野では、絶縁性から半導体的性質を有するナノ薄膜を付与した高機能化高分子基板材料への強いニーズが存在した。他方、環境負荷への配慮から、ナノ薄膜を付与した高分子基板について、環境への負荷の少ない材料システムが強く求められてもいた。また、環境への負荷を軽減することを意図して、基板材料に生分解性プラスチックを選択し、その表面にイオンビームミキシング法等により各種ナノ薄膜を付与して高機能化を試みる例は、国内外を通して比較的少ない状況であった。併せて、ナノ薄膜部分の環境負荷軽減をも考慮し、イオンビーム照射による炭化ナノ薄膜、および炭化水素ガスの分解による炭素堆積薄膜の形成条件、等を確立しようとの試みは見当たらなかった。また、これらの膜を付与した基板の環境劣化、電気・電子、耐磨耗、防磁、抗菌・滅菌特性などの評価を系統的に実施した例は殆どない状況であった。加えて、アモルファス炭素ナノ薄膜を付与した生分解性プラスチック基板材料の最終処理法を確立する試みに至っては、殆どない状態であった。

これらを考慮した結果、(1) イオンビーム照射(イオン注入)エネルギーにより基板自体を炭化して表面炭化改質層を形成する。

(2) 照射により各種炭化水素ガスを分解しアモルファス炭素ナノ堆積膜を形成する。(3) 炭素薄膜を付与した材料の分解制御(加速・遅延)を意図した環境中での分解挙動を精査、同材料の合理的な最終処理技術をも獲得する。これらは、環境負荷低減型電気・電子用基板を実現するために極めて有意義であり且つ重要・急務な試みであると判断するに至った。(References; 矢ヶ崎隆義、ポリ乳酸の薄膜付与による多機能化の試み、Material Stage, Vol6, No.8, pp.18-23 (2006) 他)

2. 研究の目的

環境に対する負荷を飛躍的に低減出来る電気・電子用基板材料の開発、およびその廃棄物の処理技術の獲得を研究目的とした。具体的には、(1) 生分解性プラスチック基板表面でのアモルファス炭素ナノ薄膜の形成条件の確立、(2) 基板と同薄膜との付着力の向上、電気的特性(半導体領域)の確保、(3) 基板および薄膜の両者について最終処理段階での分解挙動を精査して最適生分解環境条件を明確にすることである。

2 - 1 各種イオンビーム照射による生分解性プラスチック基板表面での改質層の形成が、基板と金属薄膜との接着力に及ぼす影響 近年、プラスチックの代替材料として環境低負荷型材料である生分解性プラスチックが注目されている。その中でも特に、廃棄物排出量が増大しており且つ終末処理の難しい電気・電子用 PCB への適用が急がれている。生分解性プラスチックを PCB 等に適

用することを想定した場合、基板表面に金属薄膜を付与することが必要不可欠となるものの、その密着性や安定性などが課題となる。これまでの結果、ビーム照射により、イオンが到達する深さまで分子結合鎖が切断され炭化が進み、自体炭化層が形成されることが確認され、自体炭化層を形成することにより金属薄膜と基材との密着性を向上させ得ることが期待される。そこで本研究では、密着性の高い金属薄膜の付与を最終目的として、基板に異なるイオン種を用いたイオンビーム照射を施し表面に自体炭化層を形成、その上にイオンビームミキシング (Ion Beam Mixing: IBM) 法を用いて Ti、Cu 薄膜を付与することを試み、薄膜の接着力など評価した。

2 - 2 PCB に適用する生分解性プラスチックの微細組織の改質が基板の機械的特性に及ぼす影響 生分解性プラスチックの諸物性を向上させる手法として、アニーリング処理による結晶化度の調整や異なる特性を有するポリマーを複合化させるポリマーアロイ化などが提案されている。しかしながら、未だ系統的な検討は殆どされていない現状にある。本研究では、PLA に対する改質手法が同材料の機械的特性などにもたらす影響等について精査した。

2 - 3 金属薄膜を付与した生分解性 PCB の終末処理を想定した分解挙動の精査 廃棄物の排出量が増大している電気・電子用 PCB は、終末処理が難しい複合材料である。生分解性プラスチック PCB の場合、その化学耐性に関わるのは加水分解挙動とそれに続く生分解挙動が考え得る。この様な観点から、自体炭化層の形成が分解挙動にどのような影響をもたらすのについて検討を加えた。一方、基板の微細構造の調整が分解挙動にどのような影響を及ぼすのかを把握するために、程度の異なるアニーリング処理を施し結晶化度を变化させた試験片の分解挙動を精査した。以後、三つの領域に分けて、報告する。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために、試験片等を準備し実験を遂行した。その詳細を以下に示す。3 - 1 - 1 改質層形成・薄膜付与試験片の作製 基板材料にはポリ乳酸 (Poly Lactic Acid: PLA (TERRAMAC TE-2000 (ユニチカ(株))) とポリブチレンサクシネート (Poly Butylene Succinate: PBS (Bionolle #1020 (昭和高分子(株))) とを選定、これらを射出成型機により短冊型試験片に成型、10 mm × 10 mm × 2 mm に加工して試験片とした。

3 - 1 - 2 自体炭化層の形成と薄膜の付与試験 基板表面に He⁺、Ar⁺ イオンビーム照射を施し、自体炭化層の形成を試みた。He⁺ ビーム照射については、Ar⁺ よりも深い範囲まで自体炭化層を形成することが出来る可能性がある。他方、He⁺ ビーム照射が基板表面へ与えるエネルギーは Ar⁺ より小さく、表面近傍における自体炭化層の形成密度は低

くなる可能性がある。尚、自体炭化層は完全な無機質にはなっておらず、アモルファス炭素と基板成分とが混在しているものと想定される。次に、自体炭化層の上に IBM 法を用いて Ti 薄膜の付与を行った。Table1 に自体炭化層の形成に関わるビーム照射条件と IBM 法による Ti 薄膜の付与条件とを示す。

3 - 1 - 3 基板及び薄膜の微細構造と両者の密着性の評価 基板上の自体炭化層の三次元表面形態を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。また、各種イオンビーム照射による表面の微細構造の変化をフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)、自体炭化層の構造をラマン分光分析 (RSA) により把握することを試みた。また、スクラッチ試験機を用いて基板上の Ti 薄膜の付着力を測定した。

3 - 2 - 1 ポリマーアロイ化試験材料の調整 主材料に PLA (TERRAMAC TE-2000 (ユニチカ (株))) を、ポリマーアロイ化用の分散樹脂に PBS (Bionolle #1020 (昭和高分子 (株))) を選択した。アニーリング処理を施す試験材料には PLA 単体を、ポリマーアロイ化試験材料については PLA と PBS の混合比 (重量比) を 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 としたものを用意した。尚、混練には二軸混練機を用い、混練温度を 210 °C としてペレット状に調製した。

3 - 2 - 2 ポリマーアロイ化試験片の作製 ペレット状の PLA 材料およびポリマーアロイ化 PLA/PBS 材料を簡易射出成型機を用いてダンベル型 (JIS K 7162 1BA 小形試験片に準拠) に成型し、PLA 試験片及び PLA/PBS 試験片を作製した。この際、射出温度を 210 °C、脱気時間を 2 分間とし、射出後 25 °C で空冷した。尚、PLA 試験片の結晶化度を变化させるアニーリング処理は、温度 100 °C に設定した恒温槽中に試験片を静置した上で 60 min, 120 min, 180 min 保持することにより実施した。また、微細構造の確認には、偏光顕微鏡および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。尚、薄片試料はウルトラミクロトームにより加工した。

3 - 3 - 1 終末処理試験材料の調整及び試験片の作成 終末処理に関わる実験に用いる試験片材料の調整及び試験片の作成については、前項 3 - 2 と同様とした。

3 - 3 - 1 終末処理を想定した分解処理試験 分解試験は、オートクレーブ内の分解評価装置に分解環境溶液を導入して実施した。尚、溶液には pH 7.0 の 0.1 M リン酸緩衝溶液を選択、分解を促進するためにその温度を PLA のガラス転移温度に近い 60 °C に設定、攪拌子により攪拌をしつつ、試験片が環境溶液に完全に浸漬する状態を構築した。

4. 研究成果

三つの領域に分けて実験を遂行した結果、以下の事柄が明らかとなった。

4 - 1 - 1 イオンビーム照射が基板の表面形態に及ぼす影響 AFM を用いて、He⁺ を照

射し PLA 基板表面に形成された三次元形態を観察した。結果を Fig.1 に示す。未照射材には前処理による表面研磨痕が認められるのに対し、1 keV 照射材ではほぼ平滑化していることが確認された。5 keV 照射材ではさらに平滑化が進み、表面に多数の微細な凹凸の存在が認められた。9 keV 照射材では過剰なエネルギー付与が原因と考えられるやや大きな凹凸で構成される熱損傷が生じていた。これらより、PLA 表面を平滑化させ且つ微細な凹凸を形成する最適条件は、加速エネルギーが 5 keV 程度であることが明確となった。同様に、Ar⁺ ビーム照射時についても、平滑且つ微細な凹凸形態を形成する条件が 1~5 keV の範囲にあることが明らかとなった。

4 - 1 - 2 イオンビーム照射が生分解性プラスチック基板表面の微細構造にもたらす影響 FT-IR により、He⁺ ビームの照射エネルギーが PLA 及び PBS 基板表面近傍の微細構造にもたらす影響を確認した。その結果、加速エネルギーを増加させるのに伴い、PLA 及び PBS 共にエステル結合が熱分解によって開裂する割合が高まっていることが認められた。この結果より、基板の表面近傍部を熱分解することにより、自体炭化層の形成が進む可能性が確認された。また、Ar⁺ ビーム照射時においても同様の結果が認められた。

4 - 1 - 3 イオンビーム照射により形成した自体炭化層の微細構造の評価 RSA により、PLA 及び PBS の基板表面に形成した自体炭化層の構造評価を試みた。He⁺ 及び Ar⁺ の両照射材について、D ピークの確認は困難であるものの、P3 (1773 cm⁻¹, C=O stretching) と P4 (1584 cm⁻¹, G peak) とが判定可能であることから、P4/P3 により G ピークの量を算出した。その結果、加速エネルギーを増加させるのに伴いピークの量が増加することを確認した。また、明確な G ピークはいずれも 5 keV 以上の加速エネルギーにて得られた。これらの結果より、両材についてイオンビーム照射により自体炭化層が形成されている可能性が確認され、且つ G ピークが認められることから表面近傍部位にグラファイトの存在が示唆されるに至った。Fig.2 に、PLA 未照射材および He⁺ 照射エネルギー 5 keV にて照射時間を変えた照射材の表面近傍での RSA による分析結果を例示する。

4 - 1 - 4 自体炭化層が Ti 薄膜の密着性に及ぼす影響 Ar⁺ 照射により自体炭化層を形成した PLA 基板の表面上に IBM 法にて Ti 薄膜を付与し、この薄膜についてスクラッチ試験を実施した。その結果を Fig.3 に示す。5 keV 照射による自体炭化層上に付与した Ti 薄膜の付着力が最も高く、同条件が薄膜形成に最も適していることが明らかとなった。また、自体炭化層の形成は Ti 薄膜の密着性を高める効果をもたらすことが明確となった。

4 - 1 - 5 イオン種の違いが Ti 薄膜の密着性に及ぼす影響 イオン種の違いが薄膜の密着性にどのような影響をもたらすのか

を RSA 測定により確認した。PLA、PBS 共に、He⁺照射に比して Ar⁺照射にて自体炭化層を形成した場合の方が薄膜の密着性に優れることが明らかになった。これは、Ar⁺照射による深さ方向への熱分解が及ぶ距離は He⁺照射のそれに比べてかなり小さくなるものの、照射の影響を受けた部分の炭化密度が高くなり薄膜との化学結合の形成が容易になることに起因するものと考えられる。

4 - 1 - 6 アニーリング処理による微細構造の変化 アニーリング処理を施した PLA 試験片の観察結果を Fig.4 示す。(a)の未処理材が透明であるのに対してアニーリング処理を施した(b)については全体が白濁化しており、その中に 20~30 μm の径を有する球晶の存在が認められた。

4 - 2 - 1 ポリマーアロイ化による微細構造の変化 ポリマーアロイ化試験片について、偏光顕微鏡および TEM による観察を行った。PLA/PBS の混練割合 60 : 40 にて調整した試験片を TEM にて観察した結果を示す。尚、PLA 中にある PBS の分散形態を識別するために OsCl₄ による染色を試みた。結果より、PBS が球状に分布しておりその径は数 μm 程度であることが明確となった。

4 - 2 - 2 微細構造の調整による機械的特性の変化 アニーリング処理を施した PLA 試験片およびポリマーアロイ化 PLA/PBS 試験片について引張試験を実施、伸びおよび引張強さを測定した。アニーリング処理を施した PLA 試験片の結果を Fig.5 に示す。伸びおよび引張強さについては、処理時間の増加に伴い両者が共に低下することが確認された。これは、処理時間を長くするのに伴って結晶化が進展し、球晶が成長することにより試験片全体として延性に寄与する非晶部分が減少する事などに起因するものと考えた。次にポリマーアロイ化 PLA/PBS 試験片について引張試験を実施した結果を Fig.6 に示す。PBS の含有率が増加するにつれて伸びおよび引張衝撃強度の改善が認められた。特に、引張衝撃強度については、PLA/PBS の構成比を 60 : 40 とした場合、急激に上昇することが確認された。

4 - 3 - 1 自体炭化層を形成した PLA 試験片の分解挙動 PLA 試験片の酵素分解環境中での分解挙動を観察した結果、加速エネルギー 5 keV にて形成された自体炭化層の剥離は浸漬 24hr 程度にて生ずることが確認された。次に、酵素分解環境中にて PLA 試験片の分解に伴い発生する二酸化炭素を TOC 測定によって確認、その結果を Fig.7 に示す。浸漬による水分吸収が認められると共に、浸漬 5 日目には二酸化炭素が増加することから酵素分解の開始が確認された。

4 - 3 - 2 程度の異なるアニーリング処理が PLA 試験片の分解挙動に及ぼす影響

アニーリング処理を施した PLA 試験片を加水分解環境に浸漬、引張試験を実施した。結果を Fig.8 に示す。アニーリング処理を施

さない試験片については浸漬時間の経過に伴い引張強さおよび伸びが急激に低下するのに対し、処理を施した場合には試験片内の結晶密度の上昇が水の侵入量を押さえ機械的特性の低下を抑制する効果から若干の向上が確認されるものの PCB に求められている機能の向上に寄与するものではなかった。

【図および表】

Table1 Conditions for forming thin film.

	Self-carbonization layer formation		Ti thin film formation
	Ar ⁺	He ⁺	Ar ⁺
Base pressure [Pa]	6.0×10 ⁻⁴ Pa		
Ion pressure [Pa]	2×10 ⁻² Pa		
Accelerative voltage [keV]	1	5	9
Current density [μA/cm ²]	20		
Deposition rate [nm/s]	-		0.15
Film thickness [nm]	-		About 100
Water-cooling	Used		

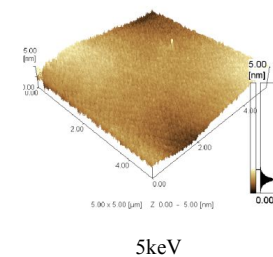


Fig.1 AFM images of PLA surfaces with He ion irradiation.

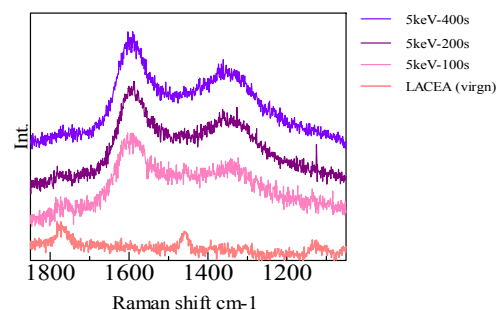


Fig.2 Structure change of self-carbonization layer by difference irradiation time (5 keV).

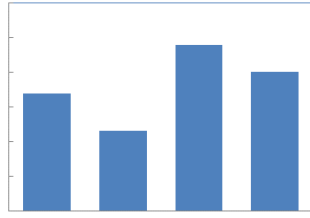
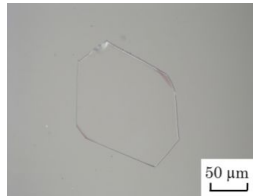
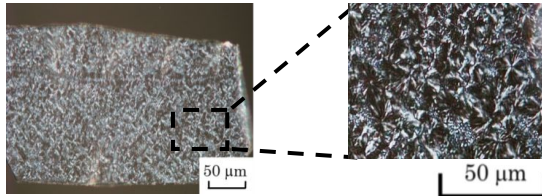


Fig.3 Critical load (Lc) variation determined by scratch test.



(a) Untreated TP.



(b) Treated TP. (Annealing time of 60 min.)

Fig. 4 Observation of spherulites

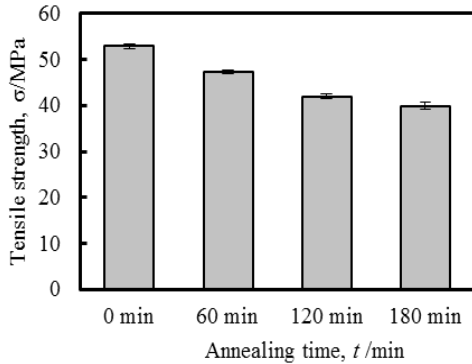
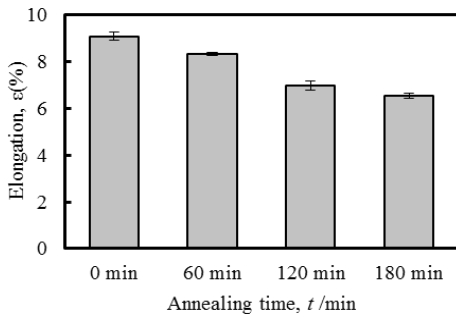


Fig. 5 Changes in mechanical properties for various annealing times.

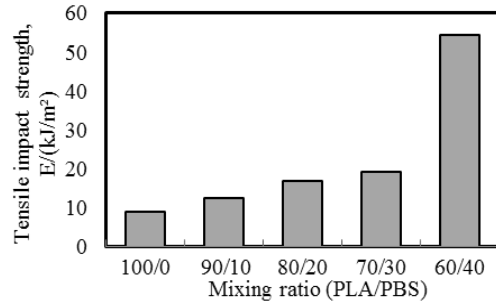
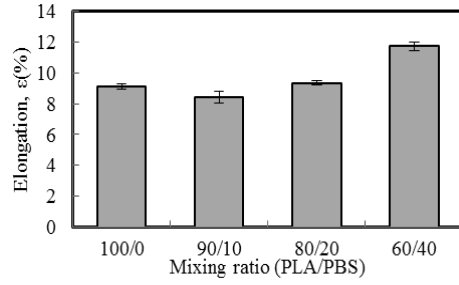


Fig. 6 Changes in mechanical properties for various PLA and PBS mixing ratio.

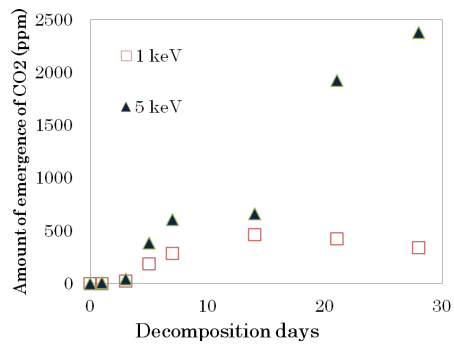


Fig.7 TOC measurement result.

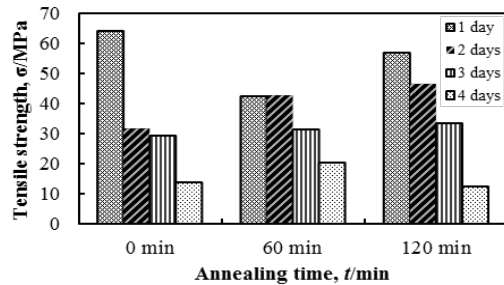
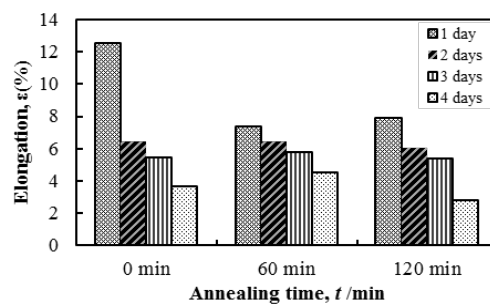


Fig.8 Changes in mechanical properties for various degradation times .

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4件)

Kazuki HAYAKAWA, Takayoshi YAGASAKI and Hitoshi KOHRI: "Effect of ion beam irradiation on the surface properties of biodegradable plastics", Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol., No., pp. is undecided. (2013) [Adoption is decided.] 1)

飯田純史, 早川和希, 鷹野一郎, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義: 「炭化層を形成した生分解性樹脂への金属薄膜付与と同薄膜付与材料の分解挙動について」, 傾斜機能材料論文集, (2014) [掲載決定]

高田真伍, 大金秀伍, 馬場美鈴, 馬場則男, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義: 「生分解性プラスチックの微細構造制御が強度及び加水分解に及ぼす影響」, 傾斜機能材料論文集, (2014) [掲載決定]

早川和希, 飯田純史, 鷹野一郎, 桑折仁, 矢ヶ崎隆義: 「生分解性樹脂へのイオンビーム照射による炭化層の形成が金属薄膜の接着強度に及ぼす影響」, 傾斜機能材料論文集(2014) [掲載決定]

[学会発表](計 12件)

高田真伍, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁: 「微細構造を制御した生分解性プラスチックの機械的特性及び加水分解特性の変化」, 日本材料学会 第62期学術講演会 講演論文集, 5月18日, pp.171~172 (2013)

早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 鷹野一郎: 「生分解性プラスチックのイオンビームを用いた薄膜付与および分解挙動に関する研究」, 日本材料学会 第62期学術講演会 講演論文集, 5月18日, pp.163~164 (2013)

早川和希, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 鷹野一郎: 「生分解性樹脂のイオンビームを用いた薄膜付与および薄膜付与材の分解挙動に関する研究」, 日本材料科学会 平成25年度学術講演会大会 講演論文集, 6月8日, Vol.25, PP.5~6 (2013)

高田真伍, 矢ヶ崎隆義, 桑折仁, 馬場則男, 馬場美鈴, 西谷要介: 「生分解性樹脂の微細構造の改質が強度及び分解に与える影響」, 日本材料科学会 平成25年度学術講演会大会 講演論文集, 6月8日, Vol.25, PP.11~12 (2013)

M. Iida, K. Hayakawa, I. Takano, H. Kohri and T. Yagasaki: "Degradation behavior of a biodegradable resin that formed the carbonization layer on the surface", The 11th International

Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, pp.127-128 (2012)

K. Hayakawa, M. Iida, I. Takano, H. Kohri, T. Yagasaki: "Influence of the Surface Property of a Biodegradable Plastic by Ion Beam Irradiation", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.365 (2012)

Shugo OHGANE, Shingo TAKADA, Norio BABA, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: "Improving the Physical Properties of Biodegradable Plastic", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.363 (2012)

Shingo TAKADA, Shugo OHGANE, Misuzu BABA, Norio BABA, Hitoshi KOHRI and Takayoshi YAGASAKI: "Hydrolytic Behavior and Microstructural Control of Biodegradable Plastic", The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), October 30, Vol.11th, p.364 (2012)

K. HAYAKAWA, M. IIDA, T. YAGASAKI, H. KOHRI: "Effect of Changes in Fine Structure of the Biodegradable Plastics on through Forming Thin Film", International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012(IUMRS-ICEM 2012), September 26 (2012) 1)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢ヶ崎 隆義 (YAGASAKI, Takayoshi)
工学院大学・工学部・教授
研究者番号: 30146732

(2) 研究分担者

木村 雄二 (KIMURA, Yuji)
工学院大学・工学部・教授
研究者番号: 90107160

鷹野 一郎 (TAKANO, Ichiro)
研究者番号: 70226801

桑折 仁 (KOHRI, Hitoshi)
研究者番号: 70327724