<総説>

(受理: 平成 26 年 5 月 2 日)

ガスバリアフィルムの評価と国際標準化
Testing Methods of Gas Barrier Films and
Its International Standardization永井 一清*
Kazukiyo NAGAI

1. はじめに

有機エレクトロ・ルミネッセンス (EL) や太陽電池、電子ペーパー、液晶等の電子デバイス製品には接着剤が使用されている。本報は被着材となるプラスチック基板に関する総説である。

電子デバイス製品の基板には、ガラス材料が使用されてきた。ここにプラスチック材料を使用すればフレキシブル化が実現する。プラスチック材料は軽量化や耐衝撃性等でもガラス材料よりも優れるため、必ずしもフレキシブル性を求める用途だけに使用されているわけではない。現在の基板はガラスであるが、それにプラスチックが加われば応用分野の展開、ひいては市場の拡大につながるものと考えられる。

しかしながら、ガラス基板と比較してプラスチック基板は、耐熱性や酸素ガスおよび水蒸気のバリア性等において劣っている。特にデバイスとしての寿命を考えると、プラスチック基板へのバリア性の付与は極めて重要な課題である。ガラスは完全なガスバリア性を有しているが、プラスチックはガスを透過させてしまう。つまりプラスチック材料におけるバリア性は、“低透過性” と言い換えることができる。実際、国際標準化機構 (International Organization for Standardization: ISO) 等ではバリア性を示す物性値として遮断した割合を表すバリア度ではなく透過度 (transmission rate) が使用されている。透過度が小さいものをバリア性が高いと表現している。

プラスチックのバリア性の研究は、1950 年代から食品包装フィルム分野で行われており、私たちの暮らしの中に

満ち溢れるほどにこの市場は成熟してきている。しかし、有機 EL や太陽電池で必要とされるバリア性は、食品包装分野で求められるバリア性よりも数桁厳しいとされており、現在この条件を満たすプラスチック素材は存在しない。そこでプラスチックフィルムの上に数十ナノメートルの無機薄膜層を蒸着させ、さらにバウムクーヘン状に多層構造をとることによりハイバリア性フレキシブル基板を形成させている。この様な高いバリア性開発は、従来の食品や医薬品、電子機器包装等の包装分野の新しい展開の可能性を広げる相乗効果ももたらしている。

図 1 に各産業で必要とされている常温常圧付近での酸素と水蒸気のバリア性の概念図を示す。例えば、水蒸気透過度 WVTR (Water vapor transmission rate) をみると、食品包装用途では $1\text{--}100\text{ g m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ 、有機薄膜太陽電池のバックシート用途で $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ g m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ 、有機 EL 基板用途で $10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ g m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ が一つの目安となっている。分析評価時間として考えると、食品包装用途の透過性の速さを 10 秒台で走る 100 メートル走とすると有機 EL 基板用途は 2 日かけて行われる箱根駅伝位の時間のかかり方の違いがある。そこで大きな問題が存在する。太陽電池や有機 EL 用途で求められる透過度の測定評価はバリ

永井 一清

現職：明治大学理工学部応用化学科
教授

略歴：1996 年 3 月に明治大学大学院
博士課程修了後、信越化学工
業(株)シリコン電子材料技術
研究所、米国ノースカロライ
ナ州立大学、豪州政府研究機
関CSIROを経て、2002 年 4 月
に明治大学に助教授として着
任、2007 年 4 月より教授、現
在に至る。

* 明治大学理工学部応用化学科

神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1 〒214-8571

Department of Applied Chemistry, Meiji University

1-1-1 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan

図1 産業界で要求される酸素と水蒸気のバリア性の概念

ア度が高いために、まだ確立されていないということである。食品包装用途のバリア度の測定評価技術は1980年代には確立され、1990年代にかけて国際標準化も達成されている。太陽電池や有機EL用途で求められるバリア度は、ここ10年程の間に求められるようになってきたものであり、各担当者がそれぞれの工夫をこらして測定評価を行っているのが実情である。

後者の分析評価法は今後の電子デバイス材料開発のカギを握るものである。経済産業省は2010年に国際標準化政府戦略分野の一つとして、“有機EL・有機薄膜太陽電池の封止材の性能評価”を挙げ、2011年度から筆者が統括者として同戦略的国際標準化推進事業を実施している。

そして2011年9月25日～9月30日にマレーシアで開催された第60回ISO/TC61-Plastics国際会議にて、我が国から同評価方法の予備提案がなされ承認された。現在、新規ISO規格が審議されている。

本報では、ガスバリアフィルムの評価と国際標準化について概説する。

2. ガスバリア性とは何か

ガスバリア性とは何か、まずは使用する人の中での共通の理解と認識が必要であるはずであるが、ガスバリア性の評価用語と評価値の単位は、産業界により異なる場合が多い。同分野が化学工学産業、繊維産業、プラスチック産業、フィルム産業、コンバーティング産業、分析機器産業等で独立して成長してきたためと思われる。そのため評価用語の定義と評価値の単位の統一がなされていない現実がある。英語表記はIUPACで用語が推奨されているが、国際ジャーナルの論文を読んでも表記が徹底されていない現状がある。また、英語表記と日本語表記が必ずしも対応しているわけではなく、一つの英語表記を意味する日本語表記が複数存在する場合もある。従って、文献を読む際には用語

図2 フィルムを通してのガス透過の概念図

の意味に注意する必要がある。その対応策の一例は、用語とともに評価値の単位を確認することである。

一般にガスバリア性の測定は、フィルム状で行われる。フィルムのガスバリア性を評価するためには、フィルムを通してガスがどの程度透過または遮断されるのかを測定すればよい。実際には、透過した割合で評価されている。

ガスの透過の測定法では、フィルムを挟んでガスの供給側と透過側は共に気相である。図2に示すようにフィルムを通してガスが移動するためには、何かしらの透過の駆動力が必要である。測定ではその駆動力として、ガスの圧力差か濃度差を用いている。濃度差も、言い換えればガス中の目的とする成分の分圧差である。

測定開始時には、フィルム内部に測定するガスは存在しない。そのためフィルムの片面からガスを導入した後、その反対面から出てくるガスの透過量が一定になるまでに時間を要する。この間に要する時間を遅れ時間と言う。図3に、ガス導入時をゼロ点としたガスの透過曲線の例を示

図3 ガス透過曲線

す。

ある瞬間のガスの透過量を測定した微分型透過曲線とその透過量を累積した積分型透過曲線の2種類がある。単位時間当たりの透過量が一定になるまでの状態を非常状態、そして一定になった状態を定常状態と言う。一般にガスバリア性は、定常状態に至ってからの測定データを用いて評価する。

バリア性が高くなると単位時間あたりの透過量の変位が小さいため、定常状態に達する前に誤って測定を終えてしまう場合があるので注意が必要である。その場合、非常状態のデータを使用するので、見掛け上高いバリア値を得ることになる。食品包装用フィルムの測定は1日で行えるが、有機EL基板レベルのバリア度では2、3週間必要である。

ガスバリア性は、測定方法に依存せずに同一の単位で評価される。面積Aのフィルムを通しての単位時間あたりのガス透過量Qを、ガスの透過流束J (Flux) という。単位は、物質質量/(フィルム面積×時間)を示す $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 等が使用されている。特に水蒸気や有機蒸気の場合、透過量としてグラム等の質量を用いることが多い。また水蒸気の場合、透過流束を水蒸気透過度 WVTR と呼ぶ場合もある。

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

フィルムの評価では、透過流束Jを単位圧力差 $p_1 - p_2$ あたりのガス透過量に換算したガス透過度 GTR が用いられる。ここで p_1 と p_2 は、それぞれ供給側と透過側のガスの圧力である。

$$GTR = \frac{J}{p_1 - p_2} = \frac{Q}{A(p_1 - p_2)} \quad (2)$$

これは、透過速度、透過率ともいわれる。英語では、Pressure normalized flux, Permeation rate, Permeance, Gas transmission rate (GTR) と表現されている。酸素ガスの場合、特に Oxygen transmission rate (O_2 GTR や OTR) と言われることもある。

透過度という用語が用いられているが、上述した水蒸気透過度 WVTR では圧力差(分圧差)の項が含まれていない点に注意する必要がある。用語とともに評価値の単位を確認することを勧める。

ガス透過度 GTR は、フィルムの厚みが不明であっても測定できる実用的な値である。均質材とともに傾斜材や複合材にも適用できる。単位は、物質質量/(フィルム面積×時間×分圧差)を示す $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ 等が使用されている。

また実験サンプルが均質なプラスチックフィルムである場合、透過度 GTR にフィルムの厚さ ℓ を換算したガス透過係数 P で評価されている。特に、プラスチック素材同士の透過物性値の比較に利用されている。これは、ガス透過率ともいわれ、英語では Permeability coefficient や Permeability と表現されている。日本語では、式(2)と同じ用語が用いられる場合もあるため、前述したように評価値の単位を確認する等の注意が必要である。この時、透過量を 0°C 、1気圧の標準状態(STP)に換算した値が用いられる。

$$P = GTR(\text{STP}) \cdot \ell \quad (3)$$

専門業種により異なる単位が使用されているが、未だにSI単位への移行が進まず、古くから用いられてきた実用的な単位がそのまま使用されている。

3. ガスバリア性の測定方法の分類と規格

ガス透過量の主な測定方法の分類を図4にまとめる¹⁾。測定方法は、差圧法と等圧法の2つに大別される。それぞれ、フィルムを挟んで両面のガスの全圧が異なる場合と同

図4 ガス透過量測定方法の分類

表1 ガス透過量測定方法の規格一覧^{a)}

透過物	差圧法—圧力法			等圧法		
	JIS	ASTM	ISO	JIS	ASTM	ISO
ガス	K7126-1 (K7126A) (Z1707)	D1434M D1434V ^{b)}	15105-1 (2556)	K7126-2 (K7126B)	D3985	15105-2
水蒸気 限定	K7129C		15106-4	K7129A K7129B Z0208	F1249 E96 F372	15106-1 15106-2 15106-3 2528

a) カッコ内は改正前の規格番号

b) 容積法

じ場合である。両法の原理に基づいて制定されている規格を表1に示す。技術の進歩に伴い、規格の改廃や制定が行われてきている。表1には、改正前の規格番号もカッコ内に示している。

例えば、JIS K7126の解説によると、同規格が食品用包装フィルムのガスバリア性評価を念頭において制定されたことがわかる。しかし、その他の用途のフィルムも同様の原理に基づいて評価することができる。既存の規格は、フィルムのガス透過量測定法において、限定された評価方法である。図4で分類されている方法は、必ずしも表1の各種規格により認定されているものばかりではないが、学術分野や各企業で、様々なガスに対して幅広く応用されている。近年のセンサーの精度や測定の自動化等の技術の進歩は目覚ましいものである。JIS、ASTMそしてISOで制定された規格でも、その本質的な内容を順守しつつ、最新の技術を用いて実験を行うのが好ましいと考える。

そもそも規格とは何かについて、同分野を例にして述べておく。バリア性を高めるための研究開発において、フィルムの化学構造や形態とガス透過性との関係を把握する必要がある。ガス透過性の中でも水蒸気透過性の挙動は複雑である。実際に市販されるフィルムは、プラスチックが主成分であるが、様々な有機物質や無機物質の添加物が加えられている。その結果、フィルムに対する水蒸気の収脱着や拡散挙動には相対湿度依存性がある上に、個々のフィルムの両挙動が複雑に絡み合うため、一般に水蒸気透過度は測定方法や測定条件により値が異なる。

一方、製品の品質保証においては、製造会社の社内基準だけでなく商取引に係わる人々が共通で良し悪しを判断するデータが求められる。従って、限定された条件の測定値を基に判断する基準、すなわち規格が必要となる。表1の規格は試験方法であるため、測定方法毎に温度と湿度が規定されている。食品用包装フィルムでは保存可能期間(shelf life)の計算のために水蒸気透過度のデータが必要となるため、温度と湿度の組み合わせはこれを基としている。一般的な室内での温湿度を25℃、60%RH付近とし、流通先の高温多湿な保存環境として40℃、90%RHまで

の範囲を規定し、フィルムのバリア性を水蒸気透過度から評価している。そのため、電子デバイス製品用途の判断にこの条件を当てはめて良いかどうかは議論が必要となる。

4. 差圧法によるガスバリア性の測定評価

差圧法におけるフィルムを通してのガス透過の駆動力は圧力差である。フィルムの片面からガスを供給する。その反対側は、常に供給したガスの圧力よりも低い圧力に保たれている。差圧法は、圧力法と容積法の2つに分類できる。圧力法の内、透過側を真空にしている場合を特に、加圧真空法という。容積法は、体積法や体積変化法とよばれる場合もある。

フィルムを透過したガスの量は、単位時間あたりに透過したガスの体積としてフローメーターで測定できる(容積法)(ASTMD1434V)。また別な方法として、透過側の容積を密封しておき、ガスの透過に伴うこの容積内の圧力増加を圧力センサーで読み取り、この際の単位時間あたりの圧力増加を透過量に変換する方法(圧力法)も広く利用されている(ISO15105-1, ASTMD1434M, JIS K7126-1 附属書1)。規格の主流は、圧力法である。混合ガスの測定では、透過したガス成分の同定に、ガスクロマトグラフ(GC)(JIS K7126-1 附属書2, JIS K7129 C, ISO15106-4)や質量分析器(GC-MS)が用いられている。

圧力法は、高透過性からハイバリア性(低透過性)の材料まで幅広く評価することができる。容積法は、高透過性材料の評価に適するが、バリア性の評価に難がある。ガスバリア性が高いフィルムのガス透過量は極端に少ないため、フローメーターでの透過量の検出が困難だからである。規格の主流は圧力法であるが、これは上述したように包装用バリアフィルムの評価を念頭においたものだからである。

5. 等圧法によるガスバリア性の測定評価

等圧法では、フィルムの両面のガスの全圧は同じである。そのため、フィルムを通してのガスの透過の駆動力として、ガス濃度差(分圧差)を利用する。一般に全圧は1気圧に設定して実験することが多い。フィルムの片面からガスを

供給して、その反対側にはキャリアガスを流しておくキャリアーガス法が一般的である。この透過したガスの量は、酸素電解センサー（クーロメトリック）(ISO15105-2, ASTM D3985, JIS K7126-2 附属書 A), ガスクロマトグラフ (GC) (JIS K7126-2 附属書 B), 水蒸気赤外センサー (ASTM F1249, ASTM F372, JIS K7129 B, ISO15106-2), 感湿センサー (JIS K7129 A, ISO15106-1), 五酸化二リンセンサー法 (ISO15106-3), 質量分析器 GC-MS や大気圧イオン化質量分析装置 API-MS 等のセンサーを用いて検出する。クーロメトリック法, 水蒸気赤外センサー法と五酸化二リンセンサー法は, 米国 Mocon (モコン) 社の透過量測定装置の測定原理であることから, この方式の等圧法を, 特にモコン法と呼ぶ場合もある。また, キャリアーガスを用いるが純水の水蒸気のかわりにトリチウムをトレーサーとして用いるトリチウム法もある。一般的に, キャリアーガス法とひとくくりせず, 代表的な検出器の名前で呼ばれることが多い。

水蒸気透過度測定の原点はカップ法 (JIS Z0208, ASTM E96) である。カップに無水塩化カルシウムを入れ, 測定するフィルムでカップに封をする。フィルムを透過した水蒸気をカップ内の塩化カルシウムが吸湿する。この際の塩化カルシウムの重量増加から水蒸気透過量を決定する方法である。これをドライカップ法という。あらかじめ水をカップに入れフィルムでカップに封をした後, 透湿による水の重量減少を測定する方法もある。これはウェットカップ法と呼ばれている。水蒸気透過度は, カップの質量を天秤でグラム単位で何日もかけて測定していたことから 1 日あたりの重量増加をあらわす $\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ が単位として使用され始め, 現在にまで通じている。上述した種々のセンサーを用いた測定においても, わざわざ透過量をグラムに変換している。また, 温湿度を一定とした条件での等圧法での測定のため, 分圧差の項は加えられていない。ちなみに酸素等のガスは流量計を用いた差圧法で測定され出したため, 透過量は体積を表す $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ が使用されていた。水蒸気透過量も差圧法で測定した場合は, その単位として圧力項が入った $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ が使用されている。

等圧法は差圧法と比較して, 装置内に湿気が存在する条件下においても測定が容易である。つまり相対湿度の異なる環境下におかれたフィルムの酸素等のガス透過性を評価することができる。また, フィルムが水と接している場合のガス透過性の評価には, 電極法が用いられる。ガス検出用電極の先にフィルムを固定化し水中に浸漬させて, 酸素等の溶存ガスの透過量を測定する。

カルシウム腐食法 (Ca 法) は, 金属カルシウムが水分子と反応して無色の水酸化カルシウムへと変化することを利用した測定方法である。この検出方法には, 透明スポッ

ト部のサイズや数から透過度を算出する腐食スポット方式, 光線透過率や光学密度の変化を検出する光学特性方式, 電気抵抗の変化を測定する電気特性方式の 3 種類がある。Ca 法の大きな利点は, カップ法と同様に, 感湿センサーとしての機能を持つカルシウムを組み込んだセル構成となっているために, 他の機器測定方法と異なり測定装置を一つのサンプルが長期にわたって占有する必要が無いことにある。測定サンプルは恒温恒湿下に保管し, 測定時に取り出して測定する形式であれば, 同時に複数のサンプルについて評価を行うことが可能である。

6. ハイバリア性評価の現状と課題

上述した様に, ガスバリア性評価のために様々な測定評価方法が考案されてきている。しかしながらフレキシブルエレクトロニクスデバイス分野で要求されるハイバリアフィルムのガスバリア性評価ができる標準規格はなく, 測定精度の保証のために必要な標準試料も存在しない状況である。この分野では, 求められるバリア性は, ほとんどが水蒸気に対してである。

水蒸気透過度 $10^{-3} \text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$ を超えるハイバリア性は, 学術文献等からは, Ca 法で透過度を求めている場合が多い。Ca 法には, 金属カルシウムの蒸着条件, 蒸着層の金属カルシウムの密度, 水分子と金属カルシウムとの膜厚方向への反応率等の仮定条件の妥当性, 検出器の精度, フィルムの前処理条件, 校正法, 封止材のバリア度等の学術文献では詳細に記載されない事項に測定精度のカギがある。例えば, フィルム基板の代わりにガラス基板を用いた場合, 理想的には完全なバリア性を示すはずであるが, リークが認められている報告がある²⁾。これは主に封止材の封止性に依存していることを示しており, Ca 法の測定限界に関連する重要な因子である。この封止材のバリア性評価も研究課題となっている。

水蒸気透過度の測定に際し, フィルム基板内部や表面に元々収着していた水分子や, 配管内部に吸着していた水分子の脱離を誤って測定値として見てしまう場合もある。ハイバリア性評価においては「その水分子はどこから来たものなのか」を意識しながら実験を行う必要がある。

均質なプラスチックフィルムの水蒸気透過性は, 温度と湿度に影響を受け, 一般に相対湿度が高くなるほど透過度は増加する。つまり異なる温湿度条件で測定された水蒸気透過度を比較するのは難しいということである。そのため JIS 規格や ISO 規格では, 温湿度条件を規定している。

前述した様にハイバリアフィルムでは, プラスチックフィルム上に無機薄膜層が形成され, さらにバウムクーヘン状に積層されている。無機薄膜層に欠損部位が無ければ完全なバリア性が得られるはずであるが実際はそうではない。天井からの雨漏りの様に, 水分子は, 無機薄膜層の欠損部

分を選択的に透過すると考えられる。この挙動は、Ca 法腐食スポット方式で観察することができる。

水分子の透過は、均質なプラスチックフィルムに対する溶解拡散機構と異なり、無機薄膜層の欠損部分は、その孔径や経路、曲路率により、クヌーセン流れやポアズイユ流れ等が起こると考えられる。また、一般に無機薄膜素材として使用されている金属酸化膜は水と強い相互作用を示す。そのため温度と湿度の透過度依存性はより複雑となる。酸素透過度を絶対温度の逆数に対してプロットすると、多くの場合、直線関係を示すため、アレニウス式から活性化エネルギーを算出して透過度の予測に利用されている。しかしながら水蒸気透過度に関しては、必ずしも直線関係を示すとは限らないのである。

参考までに、クヌーセン流れとポアズイユ流れについての説明を加えておく。フィルムに直径 $50\text{Å} \sim 1\mu\text{m}$ 程の円筒型の貫通孔が空いていたとする。この孔の中をガス分子が移動する時、別のガス分子に衝突する距離である平均自由行程を λ 、孔の半径を r とすると、 r/λ がガスの流れを決める。 $r/\lambda > 5$ の時、ガス透過速度はガスの粘性の逆数に比例するポアズイユ流れ (Poiseuille flow) を示す。 r/λ が小さくなるにつれ、孔の中でガス分子同士が衝突するよりも、ガス分子は孔の壁に衝突する割合が多くなる。そして $r/\lambda < 1$ の時、ガス透過速度はガスの分子量の平方根の逆数に比例するクヌーセン流れ (Knudsen flow) を示すようになる。

次世代のハイバリア性評価に関して求められる測定評価条件としては、有機 EL 基板で求められる $10^{-6}\text{ g m}^{-2}\text{ day}^{-1}$ レベルの高感度測定を短時間でできることはもちろんだが、バリア性能が上がるとそれに応じて長くなる測定時間への対応も必要である。測定装置を一つのサンプルが長時間占有するようなタイプの測定法は、工業的な品質保証用途まで考えると望ましいとは言えない。測定装置を占有しないためには、複数のサンプルを並行して評価出来ることが要

請され、この点を解決するためには測定セルが独立している形式の測定法が望ましい。また、測定精度の保証のためには、標準試料が必要である。

7. おわりに

バリア性評価と言っても多くの測定方法がある。実際に得たいバリア性のデータと評価方法が一致しているかどうかとともに、検出器で検出したガスが本当に測定フィルムを透過してきたものなのかどうかをよく検証しながら実験を行う必要がある。上述した様に有機 EL 基板に求められるレベルのハイバリア性評価のための標準規格はなく、測定精度の保証のために基準として必要な標準フィルムも存在しない状況である。電子デバイス部材の研究開発の促進のために、一日も早い ISO 国際標準化が求められている。

参考図書として「バリア技術 (共立出版, ISBN978-4-320-04447-0)」, 「最新バリア技術～バリアフィルム, バリア容器, 封止材・シーリング材の現状と展開～ (シーエムシー出版, ISBN978-4-7813-0507-3)」, 「高分子膜を用いた環境技術 (共立出版, ISBN 978-4-320-04430-2)」を薦める。バリアは裏方の技術だが、幅広い分野で必要とされていることがわかる。

また、本報で記載した国内外の規格は、日本国内では一般財団法人日本規格協会がライセンスを有しているので、同協会のホームページ (<http://www.jsa.or.jp/default.asp>) から入手することができる。

文 献

- 1) 永井一清監修, “気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術”, シーエムシー出版, 東京 (2007).
- 2) A. G. Erlat, M. Schaepkens, T. W. Kim, C. M. Heller, M. Yan, and P. McConnelee, 47th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, p. 654 (2004).