(1998年6月25日受付・1998年9月11日受理)

一酸化ケイ素を原料とするナイロンフィルムへのケイ素酸化物の真空蒸着^{*1}

川崎技術士事務所 川崎元夫

京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 木村良晴

京都工芸繊維大学地域共同センター、華頂短期大学 岩崎立夫

京都工芸繊維大学工芸科学研究科先端ファイブ科学専攻 山根秀樹

Vacuum deposition of Silicon oxide on the nylon 6 films utilizing silicon monoxide as an evaporation material

Motoo Kawasaki^{*1}, Yoshiharu Kimura^{*2}, Tatsuo Iwasaki^{*3}, Hideki Yamane^{*4}^{*1}Kawasaki Registered Technical Consulting Office, Kyoto 601-1334 Japan^{*2}Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585 Japan^{*3}Cooperative Research Center, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585 Japan and Kacho Junior College, Kyoto 605-0062 Japan^{*4}Division of Advanced Fibro Science, Graduate School, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585 Japan

Abstract : Silicon monoxide (SiO) amorphous layer was deposited on the biaxially oriented nylon 6 films in a vacuum evaporator. This deposited layer tightly attaches to the nylon film. SiO deposited nylon 6 films thus obtained are transparent and show a high barrier to the water vapor and oxygen. Wettability of the SiO surface of the film to the water, ink, and the adhesives are satisfactory for the gravure printing and lamination with polyolefin films. It was found that the gloss of nylon film, which reflects the surface roughness of the film, affects the uniformity of SiO deposited layer on the nylon film and barrier property of the deposited films. Permeabilities of the water vapor and oxygen through the SiO deposited nylon films were fairly high just after the deposition, especially when the deposited layer was thin, and then decreased to lower equilibrium values. These equilibrium values are surprisingly low comparing with other high barrier films such as nylon and polypropylene films coated with poly(vinylidene chloride). Further the SiO vacuum deposition was continuously carried out on the running nylon film. We found that the thickness of the silicon oxide layer on the nylon film and the water permeability are strongly related to the running velocity of the nylon film and the applied electric current to the heater.

(Received 25 June, 1998 ; Accepted 11 September, 1998)

1. 緒 言

本報告は、ケイ素酸化物を真空蒸着した、耐透湿性と耐透気性をもつ、高バリアー性の透明ナイロン2軸延伸フィルムに関するものである。

^{*1}この報文を「高分子膜へのケイ素酸化物コーティングと膜のバリアー性(第1報)」とする。

食品や薬品、化学薬品の高分子系包装材では、内容物の変質を防ぐために酸素や水蒸気のフィルム面を通しての透過に対する抵抗性、すなわちバリアー性が重要視されている。従来、このような目的の包装に対しては、高分子フィルム自体が高いバリアー性を有するポリ塩化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体系などのフィルムや、透気性、透湿性の特に低い塩化ビニリデン系共

重合体の透明膜を表面にコーティングしたフィルムが用いられている¹⁾。溶液またはエマルジョンをフィルム表面に塗ることにより厚さ約 $3\mu\text{m}$ のコート層が形成されるが²⁾、膜とコート層との接着性を得るために、あらかじめフィルム面へのアンカー剤のコーティングが必要である場合が多い。また、コート液の乾燥に伴う排気ガス処理や包装材料使用後の焼却時に発生する有毒ガス処理などの環境面への配慮が必要となっている³⁻⁵⁾。他の方法として、アルミニウム箔のハイバリアー性を利用して、高分子フィルムとアルミニウム箔を貼合わせて用いる場合^{1,6)}や、高分子フィルムにアルミニウムを真空蒸着させて用いられる場合⁷⁾もあるが、いずれも全く不透明である。今一つの方法は、無機ガラス膜のポリマーフィルムへのコーティングである。この場合には、透明性と高いバリアー性を実現することが可能となる^{8,9)}。

本研究では、透明でかつ高バリアー性をもつ高分子フィルムを得るために、一酸化ケイ素(SiO)を蒸発原料¹⁰⁻¹⁵⁾としてナイロン2軸延伸フィルム上にケイ素酸化物を蒸着^{16,17)}する条件について検討し、さらに連続式真空蒸着装置による連続的な蒸着条件の検討を行った。また、得られた蒸着フィルムのケイ素酸化物膜の厚さ、膜接着性、およびバリアー性を評価した。

2. 実 験

2.1 試料

2.1.1 単板フィルムへの蒸着

単板フィルムへの蒸着は、図1に示すようなベルジャー型真空蒸着装置(日本真空技術)を用いて行った。蒸発

Fig. 1 Schematic diagram of bell jar vacuum evaporator

原料の一酸化ケイ素は純度99%以上、粒度50メッシュ以下の粉末(大阪チタニウム)を用いた。ナイロンフィルムには、ナイロン6樹脂をTダイ法で製膜し、テンター法で同時2軸延伸した厚さ $15\mu\text{m}$ のエンブレム(ユニチカ)を用いた。

SiO 粉末をTaスライド型ヒーター上に置き、真空度 8×10^{-5} Torrの条件下、ヒーター電圧6V、電流96Aで加熱した。シャッターを35秒間開き、基板フィルム上方11cmに置いたナイロン2軸延伸フィルム下面に SiO の蒸着膜を形成させた。

Fig. 2 Schematic diagram of continuous vacuum deposition apparatus

2.1.2 巻取フィルムへの連続蒸着

巻取フィルムへの連続蒸着は、図2に示すような巻取式連続真空蒸着装置(日本真空技術)を用いて行った。巻出しおよび巻取りロールとの中間に設置されている冷却ドラム上を、厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅700mmのナイロン2軸延伸フィルムを速度 $20 \sim 40\text{m}/\text{分}$ で走行させた。カーボン製のルツボに入れた SiO 粉末を高周波誘導加熱により真空度 1×10^{-4} Torrの条件下で昇華させ、走行しているナイロン2軸延伸フィルム上に SiO の蒸着膜を形成させた。

2.2 測定

2.2.1 蒸着膜厚の測定

単板フィルム上の蒸着膜の厚さは、多重反射干渉法^{13,18)}により以下のように測定した。

被蒸着フィルムの中央部に半面をマスクした光学フラットなガラス板を貼り付け蒸着を行った。ガラス板およびフィルム面に SiO 膜を蒸着した後ガラス板を取り出し、ガラス板上の SiO を蒸着した半面とマスクしていた非蒸着

半面にアルミニウムを蒸着した。ガラス板上のSiO膜厚を多重干渉法により式(1)を用いて求め、その値をフィルム面への蒸着膜の厚さとした。

$$t = \lambda / 2 \times b / a \quad (1)$$

ここで t はSiO蒸着膜厚($\text{\AA}$)、 λ は測定波長であり $5460 \text{ \AA}$ とした。また、 a および b はそれぞれ干渉図形より求めた縞と縞の間隔およびSiO蒸着膜の有無により生じた干渉縞のずれである。

連続蒸着した巻取フィルム上の蒸着膜の厚さは、灰化重量法により測定した。蒸着フィルムから切り取った $10 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ の試料をガスバーナーで予備燃焼後、 600°C の電気炉で2時間かけて灰化させ、単位面積当りの灰分の重量を求めた。得られた SiO_2 の重量をSiOに換算し、式(2)により膜厚を算出した。SiOの密度は 2.18 g/cm^3 とした。

$$t = (w \times 10^8 \times M_{\text{SiO}} / M_{\text{SiO}_2}) / (s \times \rho) \quad (2)$$

ここで t はSiO蒸着膜厚($\text{\AA}$)、 w は灰分の重量(g)、 s は摂取サンプルの面積(cm^2)、 ρ はSiOの密度(g/cm^3)、 M_{SiO} および M_{SiO_2} はそれぞれ SiO と SiO_2 の分子量である。

2.2.2 水蒸気透過率

JIS Z0208防湿包装材料の透湿試験方法(カップ法)の温湿度条件B(40°C , $90\% \text{ RH}$)に準じて行った。透湿カップへのサンプルフィルムの取り付けは、明記した以外は蒸着面を高湿側(外側)、非蒸着面を乾燥剤(内側)にして行った。

2.2.3 酸素透過率

JIS K7126のA法(差圧法)に準じ、 25°C で測定した。透過セル内の多孔フィルターの上にフィルムを載せ、フィルムの下を真空にした後にフィルムの上に酸素ガスを導入し、セル内の真空度の変化を水銀マンオメータにより読みとり、酸素ガス透過率を測定した。

2.2.4 蒸着膜とナイロンフィルムとの接着性

蒸着フィルムおよび熱水処理した蒸着フィルム上の蒸着膜の接着性は、蒸着面にセロテープを貼りつけ 180° の角度で急激に剥離した場合の膜のセロテープへの付着状態により評価した。

2.2.5 接触角

SiO蒸着膜の濡れ性は、蒸留水を用いる液滴法により30秒後の前進接触角を求めることにより評価した。

2.2.6 表面光沢度

JIS P8142に準じて鏡面光沢度計(村上色研)を用いて測定した。蒸着面側から投射角 20° で光を投射させ、蒸着面側からの両面光沢度を測定した。なお非蒸着面側からの片面光沢度を測定した場合はその旨記した。

2.2.7 印刷テスト

蒸着フィルムの蒸着面に印刷を行い、その接着性を調

べた。印刷インキとしてナイロンフィルムに一般的に使用されている2液反応タイプのラミパックNYB(東洋インキ)を用い、 100 mesh グラビアロールにて印刷し、 80°C の温度で3分間熱風乾燥した。インキの接着性は、印刷面にセロテープを貼りつけ、 180°C の剥離をした場合のセロテープ面へのインキの剥離状況により評価した。

2.2.8 ドライラミネートテスト

蒸着フィルムの蒸着面に、接着剤としてナイロンフィルムに使用されているウレタン系2液タイプのプラスポンドAおよびB(荒川塗料)の混合液をコーティングし乾燥後、厚さ $60 \mu\text{m}$ の中密度ポリエチレンフィルムを圧着によりドライラミネートフィルムを作成した。また、得られたラミネートフィルムのポリエチレン面同士を温度 180°C に加熱された熱板により圧力 3 kg/cm^2 で1秒間圧着し、ヒートシールした。

ナイロンとポリエチレンフィルムとのラミネート強度およびポリエチレン面同志のヒートシール強度をオートグラフにてT型剥離することにより求めた。

3. 結果と考察

3.1 水蒸気、酸素透過性

厚さ $15 \mu\text{m}$ のナイロン2軸延伸単板フィルム上のSiO蒸着膜厚を光干渉法で測定した結果 $1300 \sim 1700 \text{ \AA}$ であった。蒸着フィルムの水蒸気透過率を図3に示す。水蒸気透過率は、測定初期の1日目ではやや高い値を示したが、放

Fig. 3 Time dependencies of the water vapor permeation rate through the SiO deposited biaxially oriented nylon 6 film

置時間が長くなるほど漸減してゆき、6日後には低い値の平衡値に達した。これは未蒸着のナイロンフィルムの水蒸気透過率が時間と共に変化していないことから、蒸着後の空気酸化によるSiとOとの共有結合の増加および水蒸気との反応により緻密化したために透湿度が時間と共に低下したものと考えられる。特に初期値が大きい程急激に低下し、初期値が小さい場合は短時間で平衡に達した。また、蒸着面を低湿度側にして測定した場合は、高湿度側にして測定した場合に比べて水蒸気透過率の初期値は比較的大きくなったが、測定終期に到達する平衡値はほぼ同じ低い値となった。以下水蒸気透過率は、蒸着面を高湿度側にして測定した結果を採用した。

未蒸着のナイロンフィルムの水蒸気透過率が $1\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 当たり約320gであるのに対し、SiO蒸着ナイロンフィルムのそれは平衡値で1.6gの低い値を示した。ポリ塩化ビニリデンを厚さ $3\mu\text{m}$ コーティングしたナイロンフィルムでは10gであった。また、厚さ $20\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルムに $3\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニリデンをコーティングし、その上に厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンをラミネートしたフィルムの水蒸気透過率は4gであった。これらの高バリアー性フィルムと比較してもSiO蒸着ナイロンフィルムの水蒸気透過率は低い値を示すことが分かった。

一方、SiO蒸着ナイロンフィルムの酸素透過率は、 $1\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 1\text{atm}$ 当たり1.6ccであり、同条件での未蒸着ナイロンフィルムの45cc、厚さ $15\mu\text{m}$ のナイロン2軸延伸フィルムにポリ塩化ビニリデンをコーティングした高バリアー性フィルムの8ccに比べても低い酸素透過率を示した。

光沢度の異なる(表面平滑性の異なる)ナイロンフィルムを用いたSiO蒸着ナイロンフィルムの蒸着前後の光沢度(G%)と水蒸気透過率を表1に示す。未蒸着のナイロンフィルムに比べ、蒸着フィルムの光沢度が上昇している。ナイロンフィルムの光沢度はフィルム表面の平滑性を示しており、フィルム表面が平滑であるほど蒸着膜が均一かつ緻密に蒸着されるものと考えられる。また、未蒸着

Table 1 Gloss and water vapor permeation rate of sio deposited nylon 6 films

sample	Gloss(G%)				water vapor permeation rate (6 days after deposition) (g/m ² 24hr)
	before deposition		after deposition		
	double side	single side	double side	single side	
B1	148	89	178	128	3.1
B2	135	83	158	117	4.3
B3	99	69	126	104	5.4

フィルムの光沢度が高いほど蒸着後の光沢度も高くなり、水蒸気透過率はより低い値となった。逆に光沢度の低い、すなわち表面粗さが大きいナイロンフィルムでは部分的に緻密な蒸着膜が形成されても、フィルム全体が均一な蒸着膜で覆われないため水蒸気透過度が小さくならなかったものと考えられる。

3.2 蒸着膜とナイロンフィルムとの接着性

SiO蒸着膜のナイロンフィルムへの接着性をセロテープ剥離によって評価した結果を表2に示す。常温では蒸着膜は全く剥離せず強く接着している。蒸着ナイロンフィルムを $80\sim 100^\circ\text{C}$ の熱水に浸漬した後の蒸着膜の接着性は、 80°C 以下では良好であるが、 90°C では部分的に剥離が見られ接着性が多少低下した。一般にナイロンフィルムを 90°C 以上で用いることは少なく、高温での蒸着膜の接着性低下は実用上問題がないものと考えられる。

Table 2 Adhesion of SiO deposited layer on the biaxially oriented nylon 6 film

○: unpeeled at all, △: partly peeled off

sample	treatment condition		peeling state		
	temp. ($^\circ\text{C}$)	time (min)	before treatment	after treatment	1 day after treatment
A1	80	30	○	○△	○
A2	90	30	○	○△	△
A3	100	30	○	○△	△

3.3 蒸着フィルムの印刷性

SiO蒸着ナイロンフィルムの蒸着面の蒸留水に対する接触角は室温で 20° であった。表3に示すようにSiO蒸着面の接触角は他フィルムとも比べて小さく、水に対する濡れ性は良い。SiO蒸着ナイロンフィルムの蒸着面へラミパックNYBを印刷した直後および3日間経過した後のセロテープテストによるインキの剥離は全くなく、インキの蒸着面への接着性は良好なことが分った。

3.4 蒸着フィルムのラミネート性

SiO蒸着ナイロンフィルムの蒸着面とポリエチレンとのラミネート強度は 15mm 幅当り 262kg ($1.71 \times 10^5 \text{N}/\text{m}$)であるのに対し、対照としたナイロンフィルムとポリエチレンとのラミネートフィルムのそれは 275g ($1.80 \times 10^5 \text{N}/\text{m}$)であったことから充分な接着力が得られていることが分った。SiO蒸着ナイロンフィルムとポリエチレンとのラミネートフィルムのヒートシール強度は 15mm 幅当り 4.3kg ($2.81 \times 10^5 \text{N}/\text{m}$)であり、対照とした未蒸着ナイロンラミネートフィルムのそれは 4.5kg ($2.94 \times 10^5 \text{N}/\text{m}$)であった。SiO蒸着ナイロンフィルム上にラミネートしたポリエ

Table 3 Contact angles of various films to distilled water

film	Contact angle (degree)
SiO deposited nylon 6	20
biaxially oriented nylon 6	58
polyester	76
cellophane	28
polyethylene	92
oriented polypropylene	97

チレンでも充分なヒートシール強度が得られることが分かった。

3.5 連続蒸着フィルムの水蒸気透過性

次に巻取式の連続真空蒸着装置を用いて、厚さ25 μ mのナイロン2軸延伸フィルムを走行させながらSiOを蒸着した。加工条件として、フィルム走行速度および原料を入れたルツボのヒーター電流を変化させて行った。結果を表4に示す。

一定電流値で速度のみ増加させると膜厚は減少し、一定速度で電流を増加させると膜厚は増加した。速度あるいはヒーター電流と膜厚との間に良い相関関係が認められた。

蒸着フィルムの膜厚は前述のベルジャー型蒸着装置を用いた単板フィルムに比べて小さい値となった。水蒸気透過率の放置時間依存性を図4に示す。未蒸着フィルムの水蒸気透過率は1m²・24hr当たり190gであった。水蒸気透過率の初期値が比較的低い場合は、放置期間とともに漸減してゆき、約10日後で低い平衡値に達するが、初期値が比較的高い場合は約10日後の平衡値も高くなっている。したがって、高バリアー性の蒸着膜を形成するには、

Table 4 Thickness of SiO deposited layer as a function of winding velocity of the film and the electric current applied to the heater

sample	winding velocity (m/min)	electric current (A)	thickness of SiO deposited layer ($\text{\AA}$)
C1	20	200	440
C2	20	210	620
C3	20	230	570
C4	30	210	460
C5	40	200	230
C6	40	210	590

蒸着直後に比較的低い水蒸気透過率を示すようにフィルムの走行速度を比較的低く保つか、ヒーターの電流値を高く設定する必要がある。蒸着膜厚と水蒸気透過率の関係を図5に示す。この図より水蒸気透過率の初期値および平衡値は500 $\text{\AA}$ 以上の膜厚で低くなることが分かる。

Fig. 4 Time dependencies of the water vapor permeation rate through the biaxially oriented nylon 6 films with SiO layer continuously deposited

蒸着SiO層とナイロンフィルムとの接着性をセロテープ剥離によって評価した結果を表5に示す。常温では蒸着層は剥離せず、強く接着している。蒸着フィルムを70～90℃の熱水に浸漬した後の蒸着膜の接着性は、80℃以下では良好であるが、90℃では良好なものと剥離するものがあり、膜厚が比較的に厚いものは良好であり、薄いものは剥離を生じ易い。

4. 結 論

ナイロン2軸延伸フィルムにSiOを真空蒸着することにより、水蒸気および酸素バリアー性の高い蒸着フィルムを得た。蒸着条件の検討および得られた蒸着フィルムの性質の評価を行った結果、以下のような結論を得た。

(1) SiOをナイロンフィルムに直接真空蒸着することにより、透明でナイロンフィルムとSiO層との接着性の良好な蒸着膜を得ることができる。

(2) 得られたSiO蒸着ナイロンフィルムは水蒸気および酸

Fig. 5 Water vapor permeation rate through the biaxially oriented nylon 6 films measured at 1 and 8 days after deposition as functions of the thickness of SiO deposited layer

Table 5 Adhesion of SiO deposited layer on the biaxially oriented nylon 6 film

○: unpeeled at all, △: partly peeled off, ×: completely peeled off

sample	thickness of deposited layer (Å)	condition of hot water treatment (°C) × 30min			
		untreated	70	80	90
C1	440	○	○	○	△
C2	620	○	○	○	○
C3	570	○	○	○	△
C4	460	○	○	○	△
C5	230	○	○	○△	×
C6	590	○	○	○	△

素に対して高いバリアー性を示す。

(3) SiO蒸着ナイロンフィルムの水蒸気透過率は蒸着後の時間経過と共に漸次減少してゆき、低い平衡値に達する。この平衡値は蒸着膜の厚さに依存する。

(4) 表面がより滑らかなナイロン2軸延伸フィルムから、より水蒸気透過率の低い蒸着膜が得られる

(5) 蒸着膜の水に対する濡れ性は高く、印刷・ラミネートの適性は良い。

(6) 巻取法連続真空蒸着機による、ナイロン2軸延伸フィルムのSiO真空蒸着をSiOの加熱温度やフィルム走行速度を変化させて行ったところ、ナイロン/SiO層間の接着性は良く、厚さ500 Å以上のSiO層を蒸着すると水蒸気透過率の低い蒸着フィルムが得られることが分かった。

文 献

1. 小林寧典編, 「機能性複合フィルム・シート」, 加工技術研究会, p.16, p.52(1986).
2. 坂井秀樹, 上田育雄, コンバーテック, No.3, 29(1996).
3. 市川昌彦, コンバーテック, No.1, 14(1997).
4. 田中 勇, コンバーテック, No.2, 12(1996).
5. 村内一夫, プラスチックエージ, No.10, 201(1991).
6. 浜口啓一, 「ラミネートフィルムの加工技術」, 日報, p.61(1990).
7. 「最新ラミネート加工技術便覧」, 加工技術研究会, p.103(1990).
8. 山口力男, コンバーテック, No.9, 4(1995).
9. 平山正広, 食品工業, 2月22日号, 22(1996).
10. G. Hass, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33, 353(1950).
11. J. W. Jones, U.S. Patent 3,442,686 (1969).
12. L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall, p.483(1970).
13. 沢木 司, 「真空蒸着」, 日刊工業 p.133, p.239(1965).
14. Y. G. Torpsha, N. G. Harvey, *J. Phys. Chem. B* 101 [13], 2259(1997).
15. E. Finson and J. Felts, *Tappi J.*, 78 [1], 161(1995).
16. 久我陸男, 岩崎立夫, 藤井康弘, 田中和朗, 特公昭53-12953(1978).
17. 田中和朗, 岩崎立夫, 川崎元夫, 特公昭52-5947(1977).
18. 金原 繁, 藤原英夫, 「薄膜」, 裳華房, p.31(1979).