高周波プラズマによる PET ボトルの非結晶炭素バリアコーティングと今度のトレンド

Recent trends surrounding gas barrier enhancement technology for PET bottles coated with amorphous carbon thin film through plasma chemical vapor deposition,

加藤 克哉^{*1}, 中谷 正樹^{*1}

Katsuya KATO, Masaki NAKAYA

The enhancement of the gas barrier property of plastic bottles is demanded in the food and beverage industry for improved quality retention. Amorphous carbon (DLC) coating is used for high barrier PET bottles, where a plasma chemical vapor deposition technique with radio frequency is employed. This article introduces the advancements of this technology and possible further applications.

Keywords: plasma, vapor, amorphous carbon, DLC, PET bottle.

1 はじめに

今日の飲料・食品分野では、消費者の利便性に対するニーズに応えるべく、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET) など様々な樹脂容器が使用されている。

特に飲料分野においては、PET ボトルが主流な容器となっている点も、軽い、割れない、透明で中が見える、蓋を何回も開閉できるなどの利便性が、今日の消費者の生活スタイルに合致した結果ととらえることができる。

近年の PET ボトルは、環境負荷低減、容器コストの削減、アセプティック充填技術の発展・普及等の諸要因を背景に軽量化が進んでいる。しかし、ボトル壁が薄くなると、ボトル壁を気体が透過しやすくなるため[1]、内容物の酸化劣化や炭酸ガスの気抜けを抑制するガスバリア向上技術に関心が高まっている[2]。主要なガスバリア性向上技術には、①容器成形後に稠密な薄膜を容器表面に形成する薄膜コーティング技術、②酸素分子と化学反応し、酸素を吸収する作用のある物質を樹脂中に分散させるバリア剤分散技術、③容器壁の内部にガスバリア性が高い樹脂層を配置する多層成形技術がある[2]。特に薄膜コーティング技術は、先に述べた②や③の技術に比べて気体の種類によらず高いガスバリア性があることが特徴である。

さらに、薄膜コーティング技術は容器のリサイクル性にも優れている。上述の②、③の技術では、容器の樹脂材料に対し%オーダーの異種材料を使用することが通常であることに対し、薄膜コーティング技術では、用いる薄膜の厚さは数十 nm とわずかであり、容器の樹脂材料に対しては重量比で1万分の1以下の異種材料しか用いない点に由来している。

本稿では、前述した薄膜コーティング技術の中で、キリンビール（以下、キリン社）が開発した非結晶炭素薄膜を応用した薄膜コーティング技術について、構造、性質、コーティング方法、性能、飲料・食品分野への応用例を概説しつつ、技術および応用用途の両側面から今後のトレンドについて解説したい。

2 非結晶炭素コーティング技術について

2.1 非結晶炭素薄膜の基礎知識

キリン社が開発した薄膜コーティング技術において形成される非結晶炭素薄膜は、通称 Diamond-Like Carbon (以下, DLC) と呼ばれる構造を有している[3,4]。炭素元素の同素体の中で有名なものは、 sp^3 混成軌道によって形成されるダイヤモンドや sp^2 混成軌道によって形成されるグラファイトがあり、いずれも結晶性の物質である (図 1)。一方、DLC は、 sp^3 混成軌道と sp^2 混成軌道の両方の結合様式を含む非結晶性の構造からなり、ダイヤモンドやグラファイトに似た物性を示すことが知られ、しばしば両者の中間的な材料と表現される。

連絡先：中谷 正樹 〒230-8628 横浜市鶴見区生麦1丁目17番1号、

e-mail: m-nakaya@kirin.co.jp

^{*1}キリン株式会社 R&D 本部パッケージング技術研究所

飲料・食品分野においては、DLCの常温で不活性かつ物理化学的に安定な物性は、各種食品・飲料成分との直接接触に対する安全性や品質安定性につながっている。

飲料・食品分野以外では、DLCの特徴である平滑性、低摩擦性、絶縁性、硬質性、生体親和性に基づいて、自動車部品、精密電子部品、超硬工具、医療機器などの表面加工に用いられている[5,6]。

DLCの組成には、ほぼ純粋な炭素のみからなるものから、炭素を主成分として種々の元素を含むものが知られている。代表的な添加元素は水素である[7]。キリンの薄膜コーティング技術で用いるDLC膜は、炭素と水素からなり、両者の元素濃度比は、おおよそ7:3である。このような組成のDLC膜は、樹脂容器の変形に追従できる柔軟性があるとともに、PETボトル内表面上に約10-40 nmの厚さで形成すると、ボトルの透明性を確保しつつ、高いガスバリア性を発揮する[8]。

2.2 キリン社のボトルコーティング技術

2.2.1 開発の経緯

1980年前後に、国内のビール業界では、いわゆる容器戦争が始まり、1990年前後まで、様々な形状・大きさの樹脂容器が次々と上市された。当時のビール用途のPET樽には、ガスバリア性向上のため、MXD6ナイロンをブレンドして酸素や炭酸ガスの透過率を2分の1程度まで低減させたものなどが見受けられるが、酸化劣化しやすいビールの性質を考慮すると、さらに高いガスバリア性が望ましい[9]。

このような容器戦争の時代を経て、次世代の樹脂容器は、高いガスバリア性に加えて、経済性やリサイクル性を兼ね備えることが必要とされた。そこで、キリン社では、樹脂容器向けの薄膜コーティング技術を開発することとした。キリン社が薄膜コーティング技術を選択したのは、ビールの品質特性に由来している。

※「事例で学ぶDLC成膜技術」(日刊工業新聞社、鈴木秀人編集)のP2の図をもとに改変

Fig. 1 Schematic image of diamond-like carbon and related carbon materials.

ビールのおいしさは、酸化劣化と炭酸ガスの気抜きの両方に対する配慮を必要とするばかりでなく、微妙な香気成分のバランスのうえに成り立っている。この点、薄膜の不活性さや各種ガス成分に対するバリア性の高さは、ビールの品質保持に効果的と期待された。

また、キリン社が樹脂容器向けの薄膜材料にDLCを選択したのは、当時の主要なビール容器はリターナブルのガラスびんであり、リターナブルの樹脂容器としても使用できる耐久性を求めたためである。DLCは、酸性からアルカリ性まで各種水溶液に安定であり、300℃近い耐熱性を有しているため、容器の樹脂材料に適合すれば、様々な飲料を対象に、各種の充填方法、洗浄方法の応用が期待できる。さらに、DLC薄膜を形成した樹脂容器、いわゆるDLCボトルは、後述する通り、容器成分の内溶液への溶出や内溶液成分の容器への収着を効果的に抑制できることが確認されており、DLCは、内溶液を高品質で保持することには、またとない薄膜材料であった。

なお、開発の経緯については、鹿毛技術士事務所の鹿毛氏による文献[10]があるため、関心のある方はご参照いただきたい。

2.2.2 コーティング方法及び装置

DLC膜は、プラズマを用いた各種方法[11]から生成することができる。各種炭化水素ガスを原料ガスに用いることができ、あるいは、真空中だけでなく大気圧下でも生成する技術が知られている。

キリン社開発技術は、高速生産性や上述した柔軟なプラスチックボトルを基板とする点からプラズマ化学気相堆積法を用いている。特に、プラスチックボトルの形状や容量の多様性に対応できる観点から、マイクロ波による誘導結合方式でなく、容量結合方式のプラズマ発生装置を用いてDLC膜を形成している。

この方式では、二つの電極間に高周波電力を印加することで、供給された気体は、プラズマ状態となり、成膜活性のある電子、イオン、ラジカル等に分解される。プラズマ中のイオンは、発生する自己バイアス電位により、特に一方の電極上に配置された基板表面(容器内表面)に誘引・加速されて衝突する。イオンとラジカルが協奏的に作用し、基板表面上に均一かつ緻密な薄膜が形成される。

ただし、一般には、プラズマ化学気相堆積法により、樹脂容器のような複雑な立体形状に均一な薄膜を形成することは困難である。そこで、本技術においては、

容器形状を考慮した特殊形状の電極を対向させた状態でプラズマを発生させる。容器を取り囲む側の電極が真空チャンバーを兼ねた構成となっており、コンパクトな装置構成を可能にしている。

図 2 に示した実用化当初の装置構成[12]において、具体的な DLC コーティングの手順を説明する。まず、真空チャンバーに容器を設置した後、容器内外の空気を排気するために真空域まで減圧する。次に、DLC 膜の原料となる炭化水素ガスを供給した状態で、13.56 MHz の高周波電力を電極間に印加すると、炭化水素ガスがプラズマ状態となり、ボトル内表面上に DLC 膜が形成される。高周波電力の印加時間は、容器にもよるが、通常は 2 秒以内である。

2.2.3 コーティング容器の性能

PET ボトルのガスバリア性を例に、DLC コーティングによるガスバリア性向上効果を示す。表 1 に示す事例において、500 ml ボトルの酸素透過率は、未コートの場合、約 0.035 cc (標準状態) /本/日である。このボトルに DLC コーティングを施したところ、酸素透過率が 0.0008 cc (標準状態) /本/日にまで低下した。未コートのボトルに対して、酸素透過率は 40 分の 1 以下に低下したことになる。このことは、未コートのボトルに対して 40 倍以上にバリア性が向上したと表現することができる。同様の表現に基づいて、炭酸ガスバリア性は 10 倍以上に、水蒸気バリア性は 7 倍以上に向上できた。また、DLC 膜により、ガスバリア性以外の品質保持性能も向上することができる。例えば、PET ボトルからのアセトアルデヒド溶出の抑制や、PET ボトルへのリモネンをはじめとする各種有機化合物の収着の抑制に対し効果があることを確認できている[13]。

DLC 膜の安全性[8]については、日本国内の食品衛生法に適合し、さらに米国 FDA の認可もある。

Fig. 2 Schematic process of DLC thin film formation over the inner surface of plastic bottles

Table 1 Reference data on the oxygen barrier improvement of DLC-coated PET bottles.

単位: (cc (標準状態) /本/日)

ボトル	500 ml	1500 ml	3000 ml
DLC-PETボトル	0.0008	0.0023	0.0037
未処理PETボトル	0.0350	0.0700	0.1151

測定条件: Mocon社製Oxtran2/20にて23℃, 50%RHの条件下で72時間測定した。

リサイクル適合性[8]については、PET ボトルリサイクル推進協議会の PET ボトル自主設計ガイドラインに示された基準も満たし、通常の PET ボトルと同じようにリサイクル可能である。

3 バリアコーティングボトルの展開状況

3.1 バリア PET ボトルの国内市場

国内の飲料用 PET ボトルの出荷量推移[14]は、2011 年に 189 億本 (前年比+3.3%)、2012 年見込みでは 194 億本 (前年比+2.8%) と約 3% 程度の増加に見られる通り、近年増加傾向にある。そのうちガスバリア向上技術を用いたバリア PET ボトルは、2011 年に 6.7 億本 (前年比+7.3%)、2012 年見込みで 7.6 億本 (前年比+14.3%) と市場が拡大している。従来は加温販売用が主体であったが、最近は炭酸飲料向けの需要がバリア PET ボトル市場の拡大を牽引している。

3.2 国内 DLC ボトル展開状況

DLC コーティング技術で、最初に商品化したのは、PET ボトル入りのホット用緑茶と調味料であった。その後、ホット用紅茶や、炭酸飲料、食用油などにも展開されている。酒類についても、ワイン、清酒などに展開されている。

キリングループのメルシャン社では、大型紙容器入りの国産ワインが、DLC コーティングした 1.5 L の PET ボトル入りに切り替わっている。(図 4) また、従来 720 ml ガラスびんを使用していたデイリーワインについても、DLC ボトルの使用が増加しつつある。

今後さらに、ボトル軽量化への対応や、他のアルコール飲料を含めた用途の拡大に伴い、バリアボトルの使用拡大が見込まれる状況下にあると言える。この点、キリン社の開発した DLC コーティング技術は、薄肉

のボトルや大型ボトルへの応用が容易な点にも特徴がある。薄肉対応に関しては、海外の 10g を下回る軽量 500mlPET ボトルに対して、実用性のある DLC5 コーティングが可能であることを確認している。加えて、容器サイズに関しては、これまで最小は 1 ml サイズ、最大は 5 L サイズまで実用的な DLC コーティングが可能であることを確認しており、本技術の活用のおよむ増加が期待される。

4 今後の発展性について

4.1 プラズマ制御技術の発展

4.1.1 電極設計技術の発展と成膜均一化

実用化当初の成膜装置においては、容器の形状と相似した内部空間を有する電極に容器を格納して成膜していた。このような電極形状を用いることで、プラズマを均一に発生させ、容器内表面全体に稠密な DLC 膜を形成できる点が画期的であった。一方で、商業展開にあたっては、容器形状が変更となる度に、電極の再作製が必要となるため、複数種の電極を所有することが必要なこと、また成膜する容器形状を変更するために電極を交換する、つまり型替の労力と時間を要することが課題となっていた。また、細口の容器の場合、口部近傍に過剰に成膜されやすい傾向があった。

そこで電極設計については継続的に創意工夫を重ね、詳細はこれまでの技術文献や学会発表などに譲るが[15]、現在までに、型替時間と労力を低減できる共通電極システムの開発に成功している。同一の電極を用いても、類似形状の容器に実用的な成膜が可能で段階に達しており、細口の容器に対しても、容器全体への均一な成膜が容易となっている。

Fig. 3 Example of the positron annihilation analysis of DLC-coated PET bottles using different power frequencies

このようにプラズマを発生させる電極設計技術の発展により、今後 DLC コーティング技術がさらに利用しやすくなるものと期待される。

4.1.2 周波数変更と DLC 膜の同一性

上述した類似形状の容器を共通の電極で成膜可能にする技術は、電源の出力周波数を変更することで、さらに類似形状の範囲を拡大できることが分かった。共通の電極を用いることで装置のダウンタイムを削減できるため、今日の経済環境下で求められる生産性の向上に追従できる結果となった。

ガスバリア性や密着性、成膜装置との適合性を考慮すると、現状では従来の 13.56 MHz から、6 MHz 近傍に低周波化することが有用であることがわかった[16]。

興味深いことに、これまで確認した範囲では、数 MHz のいずれの周波数を用いても、形成される DLC 膜は同質である。図 3 は、この様子を陽電子消滅解析で観察したものである。陽電子消滅解析の詳細は、専門書ないしは解説書をご参照いただきたいが[17]、おおよそ次の原理で、材料のフリーボリュームに関して、深さ方向のプロファイルを測定することができる。

放射性同位元素に由来する陽電子のビームを物質中に入射させると、陽電子が電子の反物質であることから、物質中の電子と対消滅しつつ特定のエネルギーの γ 線を生じる現象を観察することができる。この際の陽電子の物質中での寿命や、生じた γ 線のエネルギー分布や角度分布を測定することにより、物質中の空隙の大きさや分布の特徴を観測することができる。

プラスチック容器の場合、フリーボリュームの大きさは材料内部の空隙量を示し、薄膜中においてはその値が小さいほど緻密で、ガス分子の透過経路がわずかであることを表すとご理解いただきたい。図 3 の横軸の陽電子入射エネルギーの大きさは、PET ボトル内側の DLC 膜から PET 樹脂基板にかけての深さを表し、縦軸の S パラメーターの大きさは、フリーボリュームの大きさを表している。電源の出力周波数以外は同条件で成膜した PET ボトルの胴部中央を観察したところ、横軸で示されている通り、ほぼ 20 nm 程度の同様な膜厚の DLC 膜が形成され、いずれの周波数の DLC 膜についても、縦軸で示されている通り、同様の S パラメーターの最小値となっていることから、実質的に同質の構造となっていることが分かる。

Fig. 4 Example of commercial products using DLC coated PET bottles.

したがって、電源の低周波化を組み合わせることで、上述した共通電極システムの利点をさらに増長することができる」と期待される。

4.2 使用容器の発展

4.2.1 PET ボトルの容器形状複雑化・軽量薄肉化

今日、飲料メーカーにおける PET ボトルの内製化・アセプティック充填の普及により、多種多様なボトル形状が上市され、また環境負荷低減の意識の高まりから、PET ボトルの軽量化が進んでいる。

前者の容器形状の多様化に対しては、前述した共通電極システムによる DLC コーティングが有用である。

4.2.2 非 PET 樹脂への応用

これまで PET 樹脂を基板とした DLC コーティング技術について言及してきた。しかし、飲料・食品分野の包装容器には PET 樹脂以外にも、PE 樹脂や PP 樹脂などが用いられている。これらの樹脂は、PET 樹脂より酸素を透過しやすく、ガスバリア向上技術による機能強化が期待できる。別の観点では、ポリ乳酸樹脂などのバイオマスプラスチックの実用化にあたり、同様にガスバリア性向上技術が求められている。

これらの非 PET 樹脂製の容器に DLC コーティングするには、容器の用途や樹脂材料の特性に応じて個別の技術対応が必要になるとは想定されるものの、図 5 に示す通り、上述した陽電子消滅解析を用いて、基板樹脂材料が異なる場合であっても、同様の膜厚及びフリーボリウムになることから、基本的に同質の DLC 膜が形成できることを確認している。これまでの取り組みにおいて、キリン社ではすでに、PET 樹脂以外で包

Fig. 5 Example of the positron annihilation analysis using various plastic substrate for DLC coating.

装容器に有用ないくつかの樹脂のガスバリア性を、DLC コーティングにより向上させる基本的な技術を見出しており、今後の実用展開に期待したい。

5 まとめ

本稿では、高周波電力を用いたプラズマ化学気相蒸着法を用いて、国内の清涼飲料やワイン向けのバリア PET ボトルに非晶質炭素薄膜を形成する技術を中心に、これを取りまく背景や技術の発展性について概説した。

謝辞

陽電子消滅解析に関する貴重な知見をご提供いただいた、筑波大学理工学系准教授の上殿明良先生に多大な感謝を申し上げたい。

また、キリン社 DLC コーティング技術の開発ならびに応用展開にご協力いただいた広範の方々全てに御礼申し上げたい。

参考文献

- [1] 仲川勤, “包装材料のバリア性の科学”, 日本包装学会, p.28 (2003)
- [2] “バリア PET ボトルの開発と今後の市場性”, 東洋紡パッケージング・プラン・サービス(2005)
- [3] H. Schmellenmeier, Carbon films with diamond structure, J. Phys. Chem., 205, 349-350(1955)
- [4] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon, J. Appl. Phys., 42, 2953-2958(1971)
- [5] G. Dearnaley, Diamond-like carbon: a potential means of reducing wear in total joint replacements, Clin. Mater., 12, 237-244 (1993)

- [6]L. A. Thomson, F. C. Law, N. Rushton, J. Franks,
Biocompatibility of diamond-like carbon coating. *Biomaterials*,
12, 37-40(1991)
- [7]A. C. Ferrari and J. Robertson, Interpretation of Raman spectra
of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*,
61(20), 14095(2000)
- [8]吉村憲保ら, 日本包装学会, 第 12 回年次大会研究発表会
予稿集(2003)
- [9]鹿毛剛, “食包協 50 年の歩み”, 一般社団法人日本食品
包装協会, p.95-98 (2012)
- [10]鹿毛剛, 日本包装学会誌, 19(6), 493-502(2010)
- [11]児玉英之, 鈴木哲也, “大気圧プラズマの生成制御と応
用技術”, サイエンス&テクノロジー株式会社, p160 -
170 (2006)
- [12]永嶋一史 (麒麟麦酒株式会社), 嶋英明 (株式会社サムコ
インターナショナル), 特許 2788412 号
- [13]松田晃一, “PET ボトル製品における香味品質管理とそ
の有用技術”, 日本包装技術協会(2007)
- [14]遠藤光司, 相原光一, “2012 年版 容器市場の展望と戦略”
(遠藤光司, 相原光一), 株式会社矢野経済研究所, p.97,
102(2013)
- [15]清水真里, 包装技術, 48(3), 252-255 (2010)
- [16]廣谷喜与士ら, 日本包装学会, 第 22 回年次大会研究発表
会予稿集(2013)
- [17]上殿明良, 日本包装学会誌, 22(1) (2013)