ポリエステルフィルム上に成膜した金属蒸着膜の引張特性と密着性*

北 拓也*¹・斉藤 翔*²・岩森 暁*¹

Tensile and Adhesion Properties of Metal Thin Films Deposited onto Polyester Film Substrate Prepared by a Conventional Vacuum Evaporator

Takuya KITA*¹, Shou SAITOH*² and Satoru IWAMORI*¹*¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*²Humen and Mechanical Engineering systems, Faculty of Engineering, Kanazawa University
Kakuma-machi, Kanazawa-city, Ishikawa 920-1192, Japan

(Received November 14, 2007, Accepted January 12, 2008)

Four kinds of metal, such as aluminum, copper, indium and tin, thin films were deposited onto polyester (PET) substrate by a conventional vacuum evaporator and evaluated their tensile and adhesion properties. The tensile property was estimated by observations of micro-cracks of the thin films due to the tensile test at 150°C. The tensile property of the metal thin films seems to relate with Brinell hardness and thickness of the thin film. The adhesion property of these metal thin films was estimated by measuring the pull strength. Aluminum thin film showed highest pull strength of all the thin films, and the pull strength increased with increase of the thickness.

1. 緒 言

ポリエステル (PET) は軽量, 高強度, 柔軟性に優れるなどの特徴を持つエンジニアリングプラスチックである. PET フィルムに金属薄膜を成膜することで, PET の水蒸気や酸素に対するバリア性, 光線遮断性, 磁性性, 導電性等が得られ, 包装材, ウィンドウフィルム, ビデオテープ, タッチパネルなどの用途に応用されている¹⁻³⁾. これらの信頼性は, 金属薄膜のクラックの有無や密着性の強弱によって大きく影響を受け, クラックの発生条件や密着性は, 蒸着する金属材料によって影響度合いが異なると考えられる. たとえば金属蒸着膜にクラックが生じればクラック部分からガスが漏れ, ガスバリア性が低下する.

そこで, 本研究では真空蒸着法により 4 種類の金属 (銅, アルミニウム, インジウム, スズ) の薄膜を PET フィルム基板上に作成し, 加熱雰囲気下の静的負荷によって発生した金属薄膜のクラックの観察を行なった. またこれら金属薄膜と PET フィルム間の密着力を引張試験法により測定し, 一定の知見が得られたので報告する.

2. 実験方法

2.1 薄膜作成

金属薄膜の成膜は抵抗加熱型の真空蒸着装置によって行なった⁴⁾. ベルジャー内を真空ポンプにより排気して 6×10^{-3} Pa まで下げ, その後 5×10^{-2} Pa の圧力下で成膜を行なった. また薄膜の面内分布を抑えるために基板支持台 (るつぽから上部に 70 mm の位置) にモーターを取り付け, 400 rpm で基板を回転させながら蒸着を行なった.

薄膜材料は銅 (Cu), アルミニウム (Al), 錫 (Sn), イン

ジウム (In) を用いた. るつぽに仕込む量は Cu が 0.15 g, Al が 0.10 g, Sn, 及び In は 0.20 g である. スライダックで任意の電圧に設定し, 30 秒間予備加熱を行い, シャッターを開き 30 秒間蒸着を行なった. サンプルは PET フィルム (東洋紡社製ポリエステルフィルム: 50 μ m 厚) を 60 mm $\times$ 50 mm の大きさに切り取り使用した. さらに 1.5 mm 角に切断したガラス基板を PET フィルムと同じバッチに入れ同時に蒸着を行い, 触針式粗さ測定器を用いて金属薄膜の膜厚の測定を行なった. 金属薄膜の膜厚は各金属 100 nm で成膜し, 実験に応じて 30 nm, 50 nm の膜厚のサンプルも作製した.

2.2 評価方法

薄膜の評価は, 加熱雰囲気下で一定時間 (本実験では 30 分間), 荷重をかけ金属薄膜のクラックを観察する「静的荷重による負荷試験」と金属薄膜-PET フィルム間の密着力を測定する「引張試験」により行った.

静的荷重による負荷試験の概略図を Fig. 1 に示す. 静的荷重による負荷試験は 150°C に加熱したオープン内に金属薄膜を成膜した PET フィルム (幅 10 mm $\times$ 長さ 50 mm) を固定用の治具に取り付け Fig. 1 に示すように 1.5 N の荷重をかけ, 実験前後の変化を光学顕微鏡で観察した.

Fig. 1 Schematic diagram of tensile test.

* 平成19年11月15日 第48回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 金沢大学大学院自然科学研究科 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)*² 金沢大学工学部人間・機械工学科 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

引張試験は金属薄膜を成膜した PET フィルムにシアノアクリレート系の接着剤を塗布したスタッドを、金属薄膜を成膜した PET フィルムに固定して、垂直に引っ張り、そのときの剥離力を密着力として評価した⁵⁾。引張試験は 1 つのサンプルにつき 5 回以上測定し、平均値を求めた。

3. 結果と考察

3.1 静的荷重による負荷試験

Fig. 2 は使用した PET フィルム基板の静的荷重による負荷試験における加熱温度と伸び率の関係である。PET フィルムは加熱温度に比例して伸び率が大きくなる。今回の実験条件である 150℃での加熱では 10% (5 mm) 伸びていることになる。加熱条件を 150℃に設定したのは PET フィルムの使用可能最高温度が 150℃であるためである。念のため 150℃よりも低温に設定して引張試験を行なった。**Fig. 3** は 100℃における Cu, Al を成膜したサンプルの静的荷重による負荷試験後の光学顕微鏡写真である。100℃では全ての金属においてクラックが見られなかった。**Fig. 4** は 150℃における Cu, In を成膜したサンプルの静的荷重による負荷試験前後の光学顕微鏡写真である。金属薄膜の膜厚を 100 nm に成膜したものを使用して静的荷重による負荷試験を行った結果, In, Sn ではクラックが認められなかったが Cu, Al では 100℃ (Fig. 3) では観察されなかったクラックが認められた。

金属の種類によってクラックの有無が異なるのは、金属の硬さに影響していると考えられる。**Table 1** に各金属のブリネル硬さを示す。クラックが生じた Cu, Al はクラックが生じなかった In, Sn に比べブリネル硬さ (Brinell hardness) が高く、硬い材料であることがわかる。一般に硬い材料は脆性、すなわち割れやすい材料である。このことから PET の変形に耐えきれずクラックが生じたと考えられる。

Fig. 2 Tensile elongation of the PET film substrate.

Fig. 3 Optical micrographs of the Cu thin film (a) and Al thin film (b) after the tensile test at 100℃. A double-headed arrows show a direction of tensile.

次に Cu 薄膜を用いて薄膜の厚さとクラックの関係を調べた。**Fig. 5** は Cu 薄膜 30 nm と 100 nm のサンプルの静的荷重による負荷試験の光学顕微鏡写真である。これらの写真から膜厚が厚いほど、よりクラックの成長が大きいことがわかる。これは膜厚の厚い薄膜ほどひずみを蓄積するため、クラックを生み出すことによってひずみを軽減させようとする働きが生じるためであると考えられる。

3.2 密着性

Fig. 6 に引張試験による Cu, Al, Sn, In 薄膜と PET フィルムの密着力を示す。プロットは密着力の平均値を示している。**Fig. 6** より Al 薄膜は他の金属よりも密着力が高いことがわかる。また、クラック発生と密着力の間には相関性は見られなかった。一方で、本実験とは異なる密着強度測定法ではあるが、180°ピール試験において Al と Mg (硬度はほぼ Al と同値) 真空蒸着膜の PET フィルムに対する密着力は Mg の方が Al よりも約 2.5 倍も高いという報告がある⁶⁾。Mg 薄膜が Al 薄膜よりも PET フィルム上での密着性が高いのは、Mg が Al よりも酸素原子との結びつきが強いとされている。PET フィルム上に金属薄膜を成膜する場合、PET 表面では C-O-metal 結合が生じる。そのため酸素原子と結合

Fig. 4 Optical micrographs of the Cu thin film (a) and In thin film (b) before and after the tensile test at 150℃. A double-headed arrows show a direction of tensile.

Table 1 Brinell hardness of metals			
Cu	Al	Sn	In
75	17	5.3	0.9

Fig. 5 Optical micrographs of the Cu thin films after the tensile test at 150℃; Coating thickness is 30 nm (a) and 100 nm (b), respectively. A double-headed arrows show a direction of tensile.

Fig. 6 Pull strength of metal thin films.

Fig. 7 Delaminating tracks of the Cu (a), Sn (b), In (c) and Al (d)

力の強い金属材料ほど、PET との密着力がより高くなると考えられる。酸素と各金属の結合力を、電気陰性度を用いて比較してみた。電気陰性度の差が大きい元素の結合は強いイオン性の結合を示すことから電気陰性度の低い金属ほど酸素との結合力が強いことになる。先に挙げた文献⁶⁾では $Mg > Al > Cu$ の順に密着強度が高くなっており、これら金属の電気陰性度はそれぞれ1.2, 1.5, 1.9である。すなわち PET と金属薄膜の密着力は各金属の電気陰性度が低い順に値が高くなっていることがわかる。本実験でも同様の傾向が見られ、Al が他の3つの金属よりも電気陰性度が低く (Sn, In の電気陰性度はそれぞれ1.8, 1.7)、PET との密着力が高いという結果が得られた。Fig. 7 は各金属薄膜の引張試験後の引張痕写真を示した。Cu, In, Sn は比較的きれいな円状に薄膜が剥離しているように見えるが (Fig. 7(a)~(c))、Al 薄膜の引張痕はスタッドの外周部分だけに剥離が起こっている (Fig. 7(d))。Al 薄膜の場合、スタッドの中央部分では薄膜と PET 間で剥離せずに、Al 薄膜と接着剤の間で剥離が起こっており、実際の Al 薄膜の密着力は Fig. 6 で示した密着力の値よりも大きいと考えられる。そこで Fig. 7 で金属薄膜と PET フィルム基板間で剥離が起きているところの面積を計算し、再度密着力を計算してプロットしたのが、Fig. 8 である。電気陰性度の小さい金属薄膜ほど密着強度が大きくなっているが、Al 薄膜の密着強度が他の薄膜の密着強度よりもとりわけ高い値になっている。電気陰性度の大小のみではこの現象は十分な説明ができず、何かほかの因子が関係していると思われるが、現在のところその因子が何かは把握で

Fig. 8 Mean pull strength of metal thin films.

Fig. 9 Pull strength of aluminum thin films.

きていない。

さらに Al 薄膜の膜厚と密着力の関係について追加実験を行った。Fig. 9 に膜厚の異なる Al 薄膜 (30 nm, 50 nm, 100 nm) の密着力を示す。膜厚が厚いほど密着力は高くなるとの結果が得られた。薄膜の密着力については、前述した電気陰性度や膜厚の他にも金属表面の性状や成膜条件など多くの因子が影響してくると思われる。今後実験を重ね、メカニズムの解明を行なっていきたい。

4. 結 言

本研究では加熱雰囲気下で荷重を加え、クラックの有無を観察する「静的荷重による負荷試験」と金属薄膜-PET 間の密着力を測定する「引張試験」を行った。

1. 静的荷重による負荷試験では薄膜材料の硬度がクラック発生の原因の1つになっている可能性があり、またクラックの形状は膜厚に依存し、厚い膜ほど大きなクラックが生じやすい。
2. 密着力はクラックの発生とは相関性が見られず、金属材料の硬度には影響されないと思われる。4つの金属の中では Al が最も密着力が高くなり、また Al は膜厚の上昇とともに密着力も増加した。

〔文 献〕

- 1) F. Vom Wäge and E. Hornbogen: Wear, **128** (1988) 291.
- 2) W. P. Vellinga, R. Timmerman, R. van Tijing and J. Th. M. De Hosson: International Journal of Solids and Structures, **43** (2006) 7371.
- 3) M. Boehme and C. Charton: Surface and Coatings Technology, **200** (2005) 932.
- 4) 岩森 暁, 小野洋平, 山田良穂: 材料の科学と工学, **42** (2005) 43.
- 5) 岩森 暁, 上村彰宏: 日本接着学会誌, **42** (2006) 89.
- 6) J. F. Silvain and J. J. Ehrhardt: Thin Solid Films, **236** (1993) 230.