ガスバリアー性有機-無機ハイブリッド材料

西浦克典

透明プラスチック樹脂に高いガスバリアー性を付与する方法として、シリカ、アルミナなどの無機化合物薄膜を、蒸着、スパッタといった気相成長法により樹脂表面に積層する方法が広く使用されている。この薄膜は数十 nm の膜厚で、高いガスバリアー性を発現するが、可とう性に乏しく、亀裂が生じやすい欠点をもつこと、さらに成膜の過程で発生する欠陥、ピンホールなどにより、数十 nm 以上の膜を積層してもバリアー性に限界があることが一般的に言われている。これに対し、ゾル-ゲル法を用いて作製される有機-無機ハイブリッド膜^{1,2)}は、無機酸化物中にポリマーをナノ分散することで膜に可とう性を付与することが可能であり、比較的厚膜を形成できる。そのため、膜に欠陥ができにくく、欠陥生成によるバリアー性の低下を抑えることができる。しかしながら、プラスチックに塗工する関係上加熱温度が制限されるため、気相成長法で作製した膜に比べ、無機成分は疎密な膜となり、十分なバリアー性が得られない。

Amberg-Schwab らは、シリカが蒸着された PET 基板上に、ゾル-ゲル法を用いて作製された膜厚約 5 μm の有機-無機複合膜を積層することで、シリカ薄膜単体に比べて酸素透過率が 20 分の 1 になることを報告している³⁾。これは、気相成長法とゾル-ゲル法を組合せることで、両者の欠点を補うことに成功した例であり、高ガスバリアー性を付与する手段として非常に有効である。しかしながら、ゾル-ゲルコート膜のみでは、十分なバリアー性を得ることができず、ゾル-ゲル法の特長である真空プロセスが不要であるメリットを活かした方法とは言いにくい。

筆者らは、バリアー性に優れたコーティング膜を得るため、シリカと、ポリビニルアルコール (PVA)/ポリアクリル酸 (PAA) からなるハイブリッド材料を作製した。シリカ膜の不完全部分を、バリアー性の高い PVA/PAA で埋めることで、バリアー性が向上することを期待した。ポリマー溶液中でゾル-ゲル反応を行い、得られた溶液を PET フィルムに塗工し、110℃で2時間加熱することで、膜厚約 2 μm の透明なハイブリッドコート膜を得た。図 1 に膜の酸素透過率を示す。PVA/PAA にはエステル結合形成を低温で促進する添加剤を加えたが、高湿度条件下 (23℃, 相対湿度 90%) における高い酸素バリアー性は、シリカとの複合化によって初めて発現し、膜中に含まれるシリカの割合

図1 膜中のシリカ含有率と酸素透過率の関係 (23℃-90% RH)

が 50 wt% 以上になると、酸素透過率は著しく低下した。シリカを 55 wt% 含むコーティング膜の酸素透過率は 4 $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であり、気相成長法で作製した無機薄膜に匹敵する酸素バリアー性を示した。膜断面の構造解析を行ったところ、シリカとポリマーがナノレベルで相分離構造を形成しており、シリカを主成分とする相が連続相を形成していることが確認された。この連続相が、水の浸入によりポリマーの運動性が増大するのを抑制し、高湿度条件下での酸素の透過を抑えているものと推測される。

近年、ディスプレイ基板をはじめとする電子材料分野において、これまで以上にハイバリアーな材料に対する要求が高まっている。筆者らは、今後ゾル-ゲル法を用いた有機-無機ハイブリッドコート材料のナノレベルでの相分離構造を精密に制御する研究を進め、これまで以上に優れたガスバリアー性を、より簡便な方法で実現化し、上記分野のさらなる発展に貢献していきたいと考えている。

文 献

- 1) K. Azuta, K. Tadanaga, T. Minami: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**, 293 (1999)
- 2) S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 125 (2000)
- 3) S. Amberg-Schwab, M. Hoffmann, H. Bader, M. Gessler: *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 141 (1998)

NISHIURA, Katsunori 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所界面制御グループ・研究員。専門は高分子化学、有機-無機ハイブリッド材料。

Polymer-Inorganic Hybrid Coatings Having High Gas Barrier Properties