金属酸化物/高分子コーティングフィルムの水蒸気透過特性

沼田 幸裕*・大谷 寿幸*・桑原 満*・伊藤 勝也*

Water Vapor Permeation of Metal Oxide / Polymer Coated Plastic Films

Numata, Yukihiro*/Oya, Toshiyuki*/Kuwahara, Mitsuru*/Ito, Katsuya*

Barrier performance to water vapor permeation of ceramic coated layers deposited on flexible polymer films is of great interest to food packaging, medical device packaging and flat panel display industries. In this study, a new type film in which a ceramic layer is deposited on a polymer coated film was proposed for lower water vapor permeation.

It is important how to control interfacial properties between each layer and film for good barrier performance. Several kinds of polymer coated materials were prepared for changing surface free energy of the films before and after depositing the ceramic layer. The ceramic layer, which is composed of mixed material of SiO_2 and Al_2O_3 , was adopted under the same conditions. The following results were obtained;

- 1) Water vapor permeation is not related to the surface energy of polymer coated films,
- 2) After depositing the ceramic layer, however, a strong correlation is observed between the water vapor permeation and surface free energy.
- 3) The phenomenon is considered that the polarity of the polymer layers plays a key role in changing the structure of ceramic coated layers.

Key words : Barrier/Oxides/Surface Free Energy/Water Vapor Permeation

1. 緒 言

無機酸化物をプラスチック基板上に物理蒸着法を用いて成膜し、ガスバリア性を付与する研究は、1960年代から行われてきた。研究初期の段階では、シリコン酸化物(SiO_x : $x=1.5\sim2.0$)を使用し、研究が行われてきた¹⁾。その後、金属アルミニウムを蒸着材料として用い、酸素を添加しながら蒸着する事で、アルミナ(Al_2O_3)として成膜する方法などが提案された。また、有機シリコン材料を原料とし、 SiO_2 薄膜を形成する化学気相法(CVD)なども提案されるようになった。しかしながら、いずれの手法も無機酸化物が有するガスバリア性(例えば、非晶質のガラスで、水蒸気透過量 $1\times10^{-6}\text{g/m}^2\cdot\text{day}$)を完全に発揮したとは言えず、ガスバリア性能としては不十分なものであった。ガスバリア性が不完全で有る理由として、1) プ

ラスチックフィルムが基材であるため、基材表面の突起などによるピンホールの発生。2) 無機酸化物薄膜形成中に、フィルムからのガスの発生による欠点の発生、3) 基板温度を上げることができないために生じる、膜構造秩序の乱れなど、様々な要因があげられる^{2)~4)}。その一方で、太陽電池や、プラスチック液晶、有機ELなど、透明かつフレキシブル性が不可欠な電子デバイスが登場してきている。これらの電子デバイスは、水分に対して非常に敏感であり、例えば有機ELなどは、水蒸気透過量が 1.0×10^{-6} 程度と、バルクのガラス板と同等のガスバリア性を必要とする。フレキシブル性と、透明性を併せ持ったバリア材として、無機酸化物薄膜がさらに注目される様になり、特に水蒸気バリア性の改善が急務となっている。水蒸気バリア性の改善については、無機薄膜層を SiO_2 から、 Si_3N_4 や、 SiO_xN_y の様に酸化物から、窒化物に変更する研究⁵⁾や、無機薄膜層と、有機層を交互に積み重ねた研究などが報告されている^{6),7)}。いずれの研究においても、水蒸気バリア性の改善はみられるが、前記の高いレベルを満足するには至っていない。また、フィルム全体としてのバリア性は向上しているものの、無機酸化物薄膜の構造を制御し、バリア性を改善していく様なアプローチとは異なる。

* 東洋紡績株式会社開発研究所
Material Development Center. Plastics Research and Development Center TOYOBOKO Co., LTD.
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
1-1, Katata 2-choume, Otsu, 520-0292, Japan
2008.9.19 受理

Fig. 1 Preparation of Ceramic/Organic films.

- 1) Organic layer coat
- 2) Put on PET roll film
- 3) Deposition of ceramic layer

そこで、本研究では、バリア性を向上させるに当たり、薄膜材料変更や、有機、無機の積層構造をとるアプローチではなく、薄膜自身の構造を変化させることによりバリア性の改善を試みた。薄膜の構造を変化させるには、数多くの手法が考えられる。例えば、無機薄膜を何らかの基板上に作成する場合、基板表面の状態がその上に形成される薄膜の構造に大きく影響を与えることは広く知られている⁸⁾。そこで、今回の研究では、プラスチック基板と無機薄膜との界面に注目した。界面の状態、プラスチック基板の表面状態を系統的に変化させ、その上に無機薄膜を形成することで、得られる無機薄膜がどのように変化するかについて検討した。今回は、プラスチック基板の表面状態を変化させるために、表面状態を表す一つの指標である表面自由エネルギーに注目し、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分としたコート層に、各種添加剤を加え、プラスチック基板の表面自由エネルギーを系統的に変化させた。

2. 実験

2.1 無機薄膜形成用基材フィルムの作成

基材フィルムの作成手順を図1に示した。実験には、プラスチック基板として、東洋紡績社製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム E 5100、12 μm を使用した。この PET フィルムを A4 サイズにカットし、プラスチック基板とした。

次に A4 サイズの PET フィルムの表面に PVA を主成分とした、コーティング層を作成した。コーティング層は、PVA に様々な界面活性剤を添加して作成した。PVA は、クラレ社製 PVA-117（ケン化度 98.0~99.0 mol%，重合度 1700）を用いた。粉末状の PVA を攪拌しながら、80℃ に加熱した純水に少量ずつ添加し、10% w/w の PVA 水溶液を作成した。作成した PVA 水溶液を室温まで冷却し

Table 1 Composition of Polymer Coating Layer.

	PVA	F 220	FS 770
Blank	100	0	0
Sample 1	65	35	0
Sample 2	50	50	0
Sample 3	35	65	0
Sample 4	65	0	35
Sample 5	50	0	50
Sample 6	35	0	65

Fig. 2 Schematic of Dual Element Electron-Beam Evaporation Apparatus

た後、フッ素系撥水材（日本油脂社製 F 220）、シリコン系撥水剤（日本油脂社製 FS 770）を添加し、固形分濃度が 10%，かつ水とイソプロピルアルコールの重量比が 8：2 になるように希釈しコーティング液とした。コーティング液の配合を表 1 に示す。

この様にして調整したコーティング液を乾燥後 0.2 g/m²（膜厚 2 μm ）になる様にパーコート法を用いて、PET フィルム上に塗布した。塗布した PET フィルムを 150℃ に調整したオーブン中で 2 分間乾燥し、無機薄膜形成用の基材フィルムとした。

2.2 無機薄膜の作成

2.1 で作成した A4 サイズのフィルムを東洋紡績社製 PET フィルム E 5100（12 μm ）上に、コーティング面が表面となる様図 1 に示したように貼り付けて、ロール状のフィルムとした。ロール状としたフィルムを図 2 に示した真空蒸着装置にセットし、 5×10^{-3} Pa まで減圧した。 5×10^{-3} Pa に到達した後、コーティングドラムの温度を 40℃ に設定し、5 m/min の速度で、フィルムを往復させ、フィルム層間ガスの除去と、フィルム中に含まれる水分の除去を目的に脱ガスを実施した。次に、 1×10^{-3} Pa まで減圧し、コーティングドラムの温度を -20℃ に設定した。アルミナとシリカをそれぞれ別のるつぽに置いて、真空蒸着装置にセットし、加速電圧 35 kV の日本電子製の電子銃を用いて加熱した。電子銃の出力は、1.2 A とした。加熱を開始し、圧力が安定した後、フィルムの送り速度を 130 m/min まで加速し、シャッターを開け、フィルム上にアルミナとシリカの混合膜を形成した。

2.3 測定

混合膜の膜厚は、透過電子顕微鏡を用いて測定した。その結果、膜厚は 20 nm であった。また、組成比は、混合

Table 2 WVTR of Various Polymer Coated Films

		WVTR g/m ² · day
Coated	PVA 100%	58.2
	PVA : F 220 1 : 1	56.6
	PVA : FS 770 1 : 1	57.3
Uncoated	PET	57.1

Fig. 3 Surface Free Energy vs. PVA Content before Ceramic Coating of Various Films

膜を蛍光 X 線を用いて測定した結果、アルミニウムとシリコンの組成比が 37 : 63 であった。

水蒸気透過量の測定は、mocon 社製の pemtran 3/33 W を用いて測定した。測定条件はすべて、40℃、90% R.H. で実施し、コーティング層または無機酸化物層を高湿側になるようにセットして測定した。

表面自由エネルギーの測定は、以下の方法を用いた。フィルム基板に、水を規定量滴下し、接触角を測定する。次に、ヨウ化メチレンを適下し、接触角を測定した。それぞれの接触角を用い、下記の計算式を用いて表面自由エネルギーを算出した⁹⁾。

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{SL}$$

γ_s : 表面自由エネルギー

γ_L : 液体の表面張力

γ_{SL} : 液体と固体の界面張力

3. 結 果

表 2 にはこれらのフィルムの水蒸気透過量測定結果を示した。表に示した通り蒸着前の水蒸気透過量は、コーティング層の有無にかかわらず 60 g/m² · day 前後であり、コート層に水蒸気バリア性がほとんど無いことが観測された。

図 3 には、コーティング層表面の表面自由エネルギーを示した。コーティング層の表面自由エネルギーは、23.9 ~ 75.1 mN/m の範囲となる事が確認できた。次に、コーティングフィルムに無機酸化物を蒸着したフィルムの無機酸化物層の表面自由エネルギーを測定した。その結果を図 4 に示した。無機酸化物層の表面自由エネルギーは、35.9 ~ 57.0 mN/m の範囲となった。無機酸化物層は、組成などの作成条件は変更していないのにも拘らず、表面自由エネルギーが変化した。この事は、基材であるコーティングフィ

Fig. 4 Surface Free Energy vs. PVA Content after Ceramic Coating of Various Films

Fig. 5 Surface Free Energy after Ceramic Coating vs. before Ceramic Coating of Various Films

Fig. 6 Surface Free Energy vs. WVTR before Ceramic Coating of Various Films

ルムの表面自由エネルギーの変化が無機酸化物層に何らかの変化を与えたと考えられる。そこで、図 5 には、コーティング層の表面と、その上に設けた無機酸化物層表面と表面自由エネルギーの関係を示した。Sample 1~3, 4~6 で、それぞれかたまつた範囲に集まる事がわかった。それぞれの界面活性剤の特性が影響していると考えられる。しかしながら、コーティングフィルムの表面自由エネルギーだけが、直接無機酸化物層の表面自由エネルギーに影響を与えているわけではないことが示唆された。図 6 には、コーティング層の表面自由エネルギーと水蒸気透過量の関係を示した。その結果、コーティング層の表面自由エネルギーと水蒸気透過量の間には相関が見られない。しかし、サンプル 1~3 の場合は、水蒸気透過量に大きな影響を与えているのに対し、サンプル 4~6 は、ほとんど水蒸気透過量に影

Fig.7 Surface Free Energy of Ceramic Coating vs. WVTR of Ceramic Coating

響を与えていない事がわかる。一方、図7に示した無機酸化物層の表面自由エネルギーと、水蒸気透過量の間には強い相関がみられる。無機酸化物層の表面自由エネルギーの増加に伴い、水蒸気透過量は減少する傾向にあると考えられる。ただ、活性剤の種類によって影響の度合いが変化しているようにも見える。例えばサンプル1~3は、単調に減少したと考えられるが、サンプル4~6は変化していない。活性剤の種類による影響は今回探求していないが、今後の課題とすべき問題である。

薄膜の気体の透過は一般的に、気体の1) 表面への吸着、2) 薄膜内部での拡散、3) 反対面での脱着の3つのステップで理解されることが多い。つまり、水蒸気透過量を減少させるためには、まず表面自由エネルギーを小さくし、水分子の表面への親和性を下げ、表面への吸着を減少させる必要があると考えられる。したがって我々は、水蒸気透過量の減少は薄膜表面がより疎水性、すなわち表面自由エネルギーが小さくなり、水分子が気体表面に吸着しにくくなるためであると考えた。しかしながら、今回の結果は、まったく逆に薄膜層の表面はより親水性となっており、予想と逆の結果となった。この点について以下に考察する。

4. 考 察

前述の通り今回の結果は、薄膜表面の表面自由エネルギーが高いもの、すなわち表面がより親水性である方が、水蒸気透過量が少ない結果になっている。前記の気体透過のステップで考えた場合、表面自由エネルギーが高くなることは、水分子の薄膜表面への吸着量が増えることを意味している。したがって、水蒸気透過量を減少させるためには、次のステップである内部での拡散を遅くする必要がある。しかし、薄膜が均一な構造をとっていると考えた場合、薄膜内部も水に対する親和性が高い構造になっていると考えられ、拡散が遅くなっているとは考えにくい。そこで、表面だけではなく、無機酸化物膜の内部の構造についても評価することとした。

まず、無機酸化物膜全体の親水性評価するために、薄膜中の親水基の量を評価した。今回は酸化物薄膜であるため、親水基としては水酸基が多く存在すると考え、無機酸化物膜中の水酸基の全体量について赤外吸光分析(ATR法)を用いて測定した。その結果を図8に示した。水酸基はいくつかのピークを持つが、基材であるPETの影響を受けにくいOHの伸縮(3800~2700 cm⁻¹)に注目し、ほぼ中心

Fig.8 IR Intensity vs. Wave Number of Various Films

Fig.9 Relationship between Surface Free Energy and WVTR or Peak Strength

である波数 3150 cm⁻¹ のピーク高さと水蒸気透過量の関係をプロットした。その結果を図9に示した。その結果、薄膜中の水酸基の量と水蒸気透過量の間に関連が見られた。水酸基の減少と共に、水蒸気透過量が減少する事が確認できた。また、水酸基の少ない薄膜の方が、表面自由エネルギーが高い事も分かった。この結果は、先ほどの透過のステップで考えた場合、表面の水に対する親和性が高くても、内部の水に対する親和性がひくければ、透過量を減少させる事が出来るという考えを説明できる。一方、水酸基の量と表面自由エネルギーが逆となっている事は、無機蒸着膜の深さ方向での水酸基の量の不均一性を示す物と考え、二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて、深さ方向の水素イオンの分布について測定した。代表的な結果を図10に示した。図10は、最も水蒸気透過量の少なかったサンプルと、コート層を持たない無機酸化物薄膜の結果である。薄膜と基材の界面から数nmの範囲の薄膜に、明らかに相違が見られる。コート層を持たない無機酸化物膜では、基材界面まで、水素原子の大幅な上昇は見られないが、コート層をもつ無機酸化物膜については、基材界面から5nm程度(図中で、15~20nm)の部分より基材側に向かって水素原子が段階的に増加する事が確認できる。この結果と、IR、表面自由エネルギーの測定結果とをあわせて考察すると、薄膜の構造は以下の様に考えることが出来る。水蒸気透過量の低いサンプルは、表層と基材との界面には水酸基(水素原子)が多く観察されるが、無機薄膜中央部は少

Fig. 10 Depth Profile of Ceramic Layer of Coated and Uncoated PET Films

Fig. 11 AFM Image of Ceramic Layer in PET Film

なく、全体量としては、水酸基（水素原子）は少ない。一方水蒸気透過量の多いものについては、表層から基材界面まで水酸基（水素原子）は均一に分布するが、全体量としては多い。すなわち、コート層の表面特性の変化、例えば表面自由エネルギーの変化により、無機蒸着層の化学的構造、例えば水酸基の分布状態が変化する事が示唆された。水蒸気透過量の小さい薄膜は、薄膜の表面、フィルム基材側とも水酸基が多いことから、前記の3つのステップで考えた場合、表面への吸着も増加するが反対面からの脱着も早くなると考えられる。また、薄膜中の、水酸基が減少していると考えられる事から、薄膜中の拡散が遅くなっていると考えられる。これら、透過のステップに合わせた解析は現在検討中である。

次に、物理的な構造変化を確認する為に、AFMを用いて薄膜表面を観察した。その結果を図11、12に示す。

図11は、PET上に直接セラミック層を蒸着した薄膜表面のAFM像、図12は、PVA上にセラミック層を蒸着した薄膜表面のAFM像である。水蒸気透過量は、それぞれ

Fig. 12 AFM Image of Ceramic Layer on PVA Coated PET Film

Fig. 13 Relationship between Surface Free Energy and Collam Size or WVTR

2.5 g, 1.0 gであった。また、薄膜表面の表面自由エネルギーは、55 mN/m, 62 mN/mであった。前述の通り、表面自由エネルギーと水蒸気透過量の間には相関がみられるが、コーティング層の有無で表面で観察される粒子の大きさに差異があることも観察できた。この粒子は、過去の研究から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 混合物が蒸着の際に成長する粒子であると考えている。AFMで粒子系を測定した結果、それぞれ、15 nm, 7 nmとなった。この傾向を確認するため、各サンプルの粒子半径を測定し、粒子半径、表面自由エネルギーと水蒸気透過量の関係を図13に示した。粒子半径が小さくなるに従い、水蒸気透過量が減少している事がわかる。このことは、薄膜の成長がコーティング層によって変化したためと考えられる。薄膜が基板の状態、例えば基板温度などにより、柱状から層状に変化することが知られており、そこまで劇的な変化ではないが、それに近い現象が起きていると予想される。

この様に水蒸気透過量の減少は、化学的構造変化と、物理的構造変化の二つにより生じていると推察されるが、いずれの効果が大きいのか、あるいは構造変化の因子は何であるのかについては、今のところ明らかになっておらず、現在

研究中である。

5. 結 言

コーティング層の表面自由エネルギーが変化することにより、無機酸化物薄膜の物理的・化学的性質が変化することが確認でき、さらに水蒸気バリア性の向上も確認することができた。今後、無機酸化物薄膜層改善の為の重要な手がかりを得ることができた。しかし、その一方で、無機酸化物薄膜の構造変化の因子が特定できておらず、更なる解析が必要である。また、水蒸気透過量の減少についても、詳細はいまだ解明できておらず、更なる研究が必要である。

参 考 文 献

- 1) Chahroudi, D. T. : *Annual Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 34th, 130 (1991)
- 2) Howells, D., Henny, B. M. and Assender, H. E. : *Annual Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 48th, 638 (2005)
- 3) Groner, M. D., George, S. M., McLean, R. S. and Carcia, P. F. : *Applied Physics Letters*, 88, 5, 051907-1-3 (2006)
- 4) Groner, M. D. and George, S. M. : *Annual Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 48th, 169 (2005)
- 5) Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H., Groner, M. D. and George, S. M. : *Applied Physics Letters*, 89, 3, 031915-1-3 (2006)
- 6) Erlat, A. G., Henry, B. M., Grovenor, C. R. M., Briggs, G. A. D. and Tsukahara, Y. : *Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 45th, 503 (2002)
- 7) Miyamoto, T., Mizuno, K., Noguchi, N. and Nijima, T. : *Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 44th, 166 (2001)
- 8) Chen, T. N., Wu, D. S., Wu, C. C., Chiang, C. C., Lin, H. B., Chen, Y. P. and Horng, R. H. : *Thin Solid Films*, 514, 1-2, 188 (2006)
- 9) Owens, D. K. and Wendt, R. C. : *J. Applied. Polymer. Science.*, 13, 1741 (1969)