機能性フィルムの構造制御と製膜加工技術

伊藤 勝也*・野々村 千里*

1. はじめに

近年のフィルム分野における新商品の開発動向からみると、複合化による付加価値の創出が非常に活発である。ポリプロピレン (PP)、ナイロン (NY)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等の既存素材においても、共重合やポリマーブレンド、共押し出し、インラインコート等の複合化手段と、多様な延伸成形技術との組合せにより、新機能を有する製品が次々と提案され、商品化されている。このような技術およびそれらを駆使することにより得られるフィルムの構造と物性について以下に述べる。

2. 延伸成形技術

2.1 押出し・キャスト

図1には、PET フィルムの逐次2軸延伸の基本工程を示す。押出機で溶融されたPET樹脂は、押出し・キャスト (CA) 工程を経て未延伸シートが作製され、周速差のある過熱ロール上で縦延伸 (MD) される。そのフィルムは引き続きテンターに導かれ両端を把持され、横延伸 (TD) および熱固定 (TS) される。その後、両端を落とすトリミング (TM) 工程を経て、ワインダー (TW) で巻き上げられることによりフィルムが得られる。

押出し、キャストの工程は生産と並んで、フィルムの表面状態を決定する工程でもあり、さまざまな工夫がなされている。

まず、最初の押出し・キャスト工程では、ワイヤー電極と回転する冷却ドラムとの間に直流高電圧を印加し、フラットダイから押出された溶融ポリマーを冷却ドラム上にキャスト・静電密着・急冷・固化させる。この工程では、均一

密着が得られる最高速度がフィルムの生産性を律することから、高速キャストへのアプローチも盛んである。原料面ではポリマーの溶融比抵抗の制御、設備面ではリボン電極の採用¹⁾等である。また、縦延伸の高倍率化の検討も行われている。

一方、延伸の前処理工程あるいはフィルム物性制御手段としてのキャスト工程への取り組みも見られる。例えば、延伸性の優れた未延伸物を得るために、押出し工程で炭酸ガスを圧入・溶解させてポリマーを可塑化する方法 (PET)²⁾、キャスト後に吸水処理を施して可塑化させる方法 (NY)³⁾等がある。

また、冷却ドラム上に水膜を介してキャストすることにより、フィルム表面の耐磨耗性を向上させる方法⁴⁾、キャスト後に加熱結晶化させた後に延伸して高剛性低収縮フィルムを得る方法⁵⁾、高速キャスト時のドラム表面へのオリゴマー付着を防止するため、加温冷却ドラムの表面を平滑化する方法⁶⁾等がある。

2.2 逐次二軸延伸プロセス

次に、延伸技術について述べる。先に述べた通り近年のフラット法延伸成形は極めて多様化してきており、縦延伸、横延伸、同時二軸延伸、熱処理、緩和処理といった要素技術の複雑な組合せが試行されつつある。また実際の工業生産設備においても、PET フィルム一つをとっても、フィルム厚みや用途に応じて多様な延伸プロセスが採用されている。

2.3 縦延伸 (ロール間延伸)

少なくとも現時点では、フラット法延伸フィルムの工業生産は、その多くが逐次2軸延伸法によるものである。そして縦延伸は、高生産性・分子配列制御・品位向上のいずれの側面からも、逐次2軸延伸においては極めて重要なプロセスである。

Tダイより押出された無配向の未延伸フィルムが周速差のある多数本の加熱されたロール間で縦延伸され、分子配向することにより縦方向の力学的特性が向上する。縦延伸では多数のロールに連続接触しながら高速 (数10～数100 m/min) で走行する工程であるとともに、その走行中に300%以上の大変形と数十℃の急激な温度変化を伴う。このような過酷な条件下で厚みムラ (延伸ムラ) や擦りキズのないフィルムを得ることは、高度な技術を要する。よって各ロールの目的に応じた材質選択⁷⁾やロール配列の決定⁸⁾などが重要である。

図1 フィルム製膜工程の図

* Ito, Katsuya/Nonomura, Chisato
東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
2004.10.26 受理

2.4 横延伸・熱処理（テンター法）

横延伸工程とは、クリップにて縦延伸されたシートの両端を把持し、上下面より熱風を吹きつけながら横方向に延伸（横延伸）することである。さらにそのままテンター内で熱固定する。テンターから出てきた二軸延伸フィルムの両端を切り取り、ワインダーで巻き上げることににより、PET フィルムが作製される。

PET フィルムを対象としたボーイング現象の発生メカニズムを詳細な実験解析^{9),10)}で解明し、製膜条件とボーイングひずみとの関係についての検討がなされている。横延伸に用いられるテンターの概略図を図2に示す。テンター内におけるフィルムの変形挙動は、図3に示すように、一旦逆ボーイング（進行方向に対して凸型の変形）が発生して、その後、正ボーイング（進行方向に対して凹型の変形）へと変化する。なお、図3の縦軸の負値は、逆ボーイングを意味し、横軸は、図2のテンターの長さに対応する。このフィルムの変形挙動が二軸延伸フィルムの物性値の異方性に大きく関与している。このボーイング現象に対して、横延伸工程と熱固定工程間に冷却工程を設置するという具体的なボーイングひずみの低減策¹¹⁾が提案されている。また、ナイロン6(NY6)フィルムを対象としたボーイング現象に関する報告¹²⁾や、ボーイングひずみとマイクロ波により計測した分子配向との関係についての報告¹³⁾がなされている。

テンター延伸の本質的な問題点として、横延伸時に発生するボーイング現象により、フィルムの横方向における中央部と端部とで分子配向状態が異なり、フィルムの力学的特性の異方性の程度や主軸方向の分布が生じて品質が低下

図2 テンターの概略図

図3 ボーイングひずみとテンターのMD方向の無次元長さとの関係

することが知られている。

また、横一縦延伸法で横延伸を二段分割して異なる温度域で延伸することにより、フィルムのスリット性を改善する方法（PET）¹⁴⁾、縦一横延伸法においても同様の方法¹⁵⁾がある。

2.5 同時二軸延伸¹⁶⁾

同時二軸延伸法は、分子配向と力学的性質の面内バランスに優れた延伸法であり、またNY6等結晶化が速いポリマーに有効な二軸延伸法であるとされている。

このように、分子配列制御という観点からは理想に近い延伸法であるが、パンタグラフやスクリュ等を用いる複雑なクリップ搬送機構のために、これまではライン速度や装置の信頼性に不十分な面があった。

しかし、リニアモーターテンターの登場は、従来のフラット法同時二軸延伸の概念を変えた。この装置では、クリップがリニアモーターで直接駆動され、その走行はコンピュータ制御される。これにより、超高速かつ製造条件設定の自由度が非常に大きい同時2軸テンターが得られるようになった。

この技術は、これまでのところ、従来逐次二軸延伸法で延伸成形されてきたポリマーへの適用が主体であり、その検討目的も、高速化による生産性向上、従来テンターでは設定不可能な製造条件への期待（物性の極限化）、キズゼロ化等が多いようである。

3. インラインコートフィルム

通常、二軸延伸フィルムには、樹脂中に微粒子を混合して二軸延伸することにより、フィルム表面に凹凸を成形し、易滑性を付与する。しかし、粒子添加法ではフィルムの透明性と易滑性とのトレードオフ関係は避けられず、またフィルム表面性状の均一化（高精細化）にも限界がある。

これに対し、フィルムの延伸成形工程において、易接着コート剤と表面凹凸形成剤を含む塗工液をインラインコートすることにより、前記の問題を解決する方法がある。

更に、独自の延伸成形技術及びインラインコート樹脂技術との組合せにより、キズや粗大突起等の光学欠点が極めて少なく、かつ高透明・易滑・易接着性を有するフィルムが得られるようになった。

図4には、「コスモシャイン[®]」の表面性状を三次元粗さ計で測定した結果、表1には特性の一覧表を示す¹⁷⁾。

図4 三次元表面粗さ計によるフィルム凹凸状態（左側図内●：走査型電子顕微鏡写真）

表1 コスモシャインの特性表

項 目	単 位	一般 PET フィルム	コスモシャイン		測定方法
		E 5001 (100 μm)	A 4100 (100 μm)	A 8300 (100 μm)	
全光線透過率	%	88.7	90.9	91.2	JIS K-7105
ヘイズ	%	2.6	0.7	2.0	JIS K-7105
引張強さ	たて	MPa	186	196	JIS C-2318
	よこ	MPa	235	206	JIS C-2318
伸び率	たて	%	130	120	JIS C-2318
	よこ	%	90	100	JIS C-2318
静摩擦係数			0.38	0.58	JIS K-7125
動摩擦係数			0.35	0.42	JIS K-7125
加熱収縮率	たて	%	1.1	1.0	JIS C-2318
	よこ	%	0.3	0.4	JIS C-2318
表面抵抗率	log Ω	16 以上	16 以上	9	JIS K-6911
接着性	酸化重合型インキ	×	○	○	クロスカットテープはく離評価
	UV 硬化型インキ	×	○	△	
	ポリエステル系樹脂	×	○	—	
	アクリル系樹脂	×	○	—	
	塩化ビニール系樹脂	×	○	—	
	セルロース系樹脂	×	○	—	

4. 共押出法による積層フィルム¹⁸⁾

これまで、磁気テープ用 PET フィルムにおいては、「表面平滑性」と「易滑性」という二律背反の両立が永遠の課題とされてきた。

この問題に対する解決策として、共押出し技術を活用したフィルムが上市されている。これは、微粒子（表面凹凸形成剤）を混合した薄いスキン層をコア層表面に共押出し成形して二軸延伸し、粒子の大きさに匹敵する厚みまでスキン層を薄肉化して、フィルム表面の突起高さを均一化したものである。これにより、易滑性への寄与が小さく、電磁変換特性の悪化に結びつき易い成分をカットし、実質的な表面平滑性を大幅に向上させている。

なお、先に述べたインラインコートフィルムとの比較では、磁気テープ用フィルムで必須の性能とされる耐摩耗性について、共押出し法が優れるとしている。

5. 空洞含有 PET 系フィルム

近年、情報記録分野を中心として、天然パルプを原料とする紙では得られがたい特性（耐水性、表面平滑性、強度、無塵性）を必要とする需要が大きくなり、その一つとして、合成樹脂を基材とする記録媒体がある。

今回は、その中でも PET を基材樹脂とするボイド含有ポリエステルフィルムを中心に、紹介する。

5.1 合成紙

合成樹脂を基材とし、従来の紙的用途に用いるために紙化加工したものは、合成紙と定義されており¹⁹⁾、本フィルムもその範疇に位置付けられるものといえる。

合成紙は、その製造方法によって大きく二つに分類できる²⁰⁾ (図 5)。すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、合成繊維および金属繊維などのパルプ以外の繊維から得られるもの

図5 製造法による合成紙の分類

(ファイバー法)と、プラスチックフィルムの製造、表面加工技術により紙の風合いを付与したもの（フィルム法）とに大別される。前者は紡糸技術や抄紙技術に基礎を置き、後者はプラスチックフィルムの製膜、表面加工技術にその基礎を置く点で異なる。前者の方法で製造される合成紙としては DU PONT 社の“TYVEK®”が有名であるが、この方式で製造される合成紙は情報記録媒体としてよりも包装材料分野やインテリア、建材、フィルターなどの素材に多く利用されている²¹⁾。

また、後者の方式による合成紙では、表面加工法合成紙として化学的または物理的处理によって表面を凹凸化し、描画性を持たせたもの（表面処理法）、不透明で筆記性、印刷性に優れたコート層を積層したもの（表面コート法）、さらにパルプ紙や不織布を貼り合わせたもの（表面ラミネート法）などが挙げられる。表面コート法合成紙としては、日清紡績(株)製の“ピーチコート”がある。また、内部紙化法合成紙には、合成紙を白色、不透明化するために白色無機顔料や有機充てん剤を混合する方法（充てん剤混合

表2 特性表

大分類	小分類
	配送伝票
	ノーカーボン伝票
情報記録	感熱記録
	熱転写記録
	電子写真
ラベル	粘着ラベル
	管理ラベル
商業印刷	ポスター
	カレンダー
建装材	合板
	鋼板
その他	カード
	離型紙
	包装, 容器, 台紙, ふた材

法), 熱可塑性樹脂を延伸, 製膜することによりフィルム内部に無数の微細なボイドを形成し, このボイドによる光散乱を利用してフィルムを白色不透明化する方法(特殊構造製膜法)などが挙げられる。この方式の合成紙には, 東洋紡績(株)製“クリスパ®”(PET ベース)^{22), 23)}のほかに, 東洋紡績(株)製“トヨパール®”およびユボ・コーポレーション(株)製“ユボ®”(PP ベース)²⁰⁾が知られている。

天然紙では満足し得ない用途に関して, 合成紙がもつ特性と要求品質が合致した分野で使用されている。その関係を表2に示す。

5.2 合成紙製造技術

前述のとおり合成紙には多くの種類があり, その種類によって製造法, 用途も大きく異なっている。これ以降, 本文では合成紙に関する技術の中の, 特殊構造製造法に関する技術および製品について説明する。なお, 本製造法には, このような内部紙化技術にラミネート技術やコーティング技術を組み合わせたものも含まれる。

5.3 ボイド形成技術

フィルムの延伸過程において形成されるボイドが, クッション性や不透明性および生産性に関連するため, ボイドの形成技術は重要である。

ボイド形成技術を理解するためには, ボイド発現の機構を理解する必要がある。以下にフィルム製膜工程でのボイド発現機構を説明する^{24), 25)}。原料は, ボイドを発現させるきっかけとなる粒子(ボイド発現剤)をPET中に添加したものをを用いる。その未延伸シートを縦延伸することにより, 基材PETとボイド発現剤がはく離し, ボイドが発現する。さらに, 横延伸することにより, 横方向にボイドが拡大する。そのため, 添加するボイド発現剤の種類や大きさにボイドは影響される。

ボイド発現剤の種類としては基材樹脂に溶解せず, また, 熱によって融解もしない微粒子(二酸化チタン, 二酸化ケイ素, 硫酸バリウム, 炭酸カルシウム, タルク, カオリンなどの無機粒子)²⁶⁾や基材樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂(ポリアクリレート, ポリアリレート, ポリカーボネート, ポリスチレン, ポリプロピレンなど)^{27), 28)}が挙げられる。い

ずれの微粒子および非相溶樹脂においても, 適切なボイド発現のためには基材PET中への分散技術や得られた未延伸シートの延伸技術などが必要になる。

5.4 ボイド含有フィルムの特性

これまで述べてきたようなボイド形成技術により, 図6に示すような断面構造を有するボイド含有フィルムが得られる。このフィルムは, ボイドを含有することから

- ①白色・不透明である(図7)
- ②クッション性を有する(図8)
- ③エンボス適性がある
- ④密度が低い
- ⑤熱伝導率が低い

という特徴を有する。微細なボイドによって, 屈折率の変化する界面がフィルム内部に多量に存在するために, 光線透過率を下げ, 紙に似た風合いを出す。また, 軽量化が可能となり, クッション性が発現する。

一方, ポリエステル系の二軸延伸フィルムベースであるため,

- ⑥空洞含有構造であるにも関わらず腰がある
- ⑦耐熱性がある(温度による寸法変化が小さい)
- ⑧耐水性, 耐薬品性, 耐候性がある
- ⑨表面が平滑である

図6 ボイド含有フィルムの断面写真

図7 フィルム厚みと光線透過率の関係

図8 負荷および除荷による厚さ変化

⑩クリーン性がある（粉塵が少ない）
という特徴を有する。さらに、またボイド含有構造とポリエステル系の二軸延伸フィルムベースの相乗効果により

⑪折り曲げ適性、打抜き適性がある
という特徴を有する。

図9, 10 にボイド含有ポリエステルのボイド含有率（体積%）に対する比重その他の特性変化を示す。なお、ボイド含有率は次式によるものとした。

$$V = 1 - (r_1/d_1 + r_2/d_2) \rho \quad (4)$$

ただし、 V はボイド含有率、 r_1 はPET の重量含有率、 d_1 はPET の密度（ 1.40 g/cm^3 ）、 r_2 は非相溶樹脂の重量含有率、 d_2 は非相溶樹脂の密度、 ρ は系全体の見かけ密度から求める。また、たわみはJIS 規定²⁹⁾による方法で求め、曲げこわさ²⁷⁻³⁾を求めた。諸特性はボイド含有率の増加に伴い、ほぼリニアに変化する。つまり、このボイドの過度の増大は、合成紙のもつ本来の目的である紙とプラスチックフィルムの長所をあわせ持つという特徴を損なうことにつながる。そこで、ボイド形成によるフィルムの特性変化をいかに制御し、均衡を保つことがボイド含有フィルムのポイントの一つとなり、これらを留意した設計が必要である。表3 に通常のPET フィルムとボイド含有ポリエステルフィルム“クリスパー®”との特性の比較を示す。

5.5 表面加工技術

合成紙として具備すべき特性の一つとして、筆記性と印刷性がある。筆記性は、主に表面凹凸と関係し、印刷性は各種インキに対する吸収性及び接着性に関係する。また、両者に共通するものとして表面強度が挙げられる。これらの

図9 ボイド率と比重、圧縮率との関係

図10 ボイド率とたわみ量、曲げこわさとの関係（厚み $50 \mu\text{m}$ ）

特性の付与または改良の方策として、前述したPET フィルムの加工方法で多層製膜法およびコーティング法がある。

多層製膜法は、ラミネート法と共押出法とに別けられる。前者は、予め成形されたシート状物を貼り合わせるにより多層化する技術であり、後者は、4 項で述べた方法である。

コーティング法にはオフラインコート法と3 項で述べたインラインコート法とがある。コーティング法は、コート材料中の粒子の濃度、種類、粒径またバインダーの種類などを変化させることにより、帯電防止性、微細凹凸（光沢のコントロール、クッション性との相乗効果による描画性、印字性、印刷性の向上）、インキとの接着性、コート剤との接着性および接着剤との適応性などを制御することが可能となる。

図11 に、コーティング加工したボイド含有ポリエステルの断面写真およびモデル図を示す。

表3 クリスパー®の特性

項 目	単位	クリスパー	透明 PET フィルム	テスト方法
厚み	μm	50	50	JIS Z-1715
密度	g/cm^3	1.1	1.4	JIS K-7112
光線透過率	%	12	89	JIS K-7105
引張強度 (MD/TD)	MPa	130/150	226/245	JIS K-7127
伸び率 (MD/TD)	%	115/55	130/100	
加熱収縮率(MD/TD)	%	1.2/0.2	1.1/0.3	JIS Z-1715

図 11 表面付近の断面写真とモデル図

6. 共重合ポリエステルフィルム

6.1 金属ラミネート用フィルム³¹⁾

容器用材料に広く用いられているブリキやクロムめっき鋼板には通常、その内外面が塗装されている。近年、環境やコストダウンの観点からこれらの塗装に代わって二軸配向ポリエステルフィルムのラミネート化が進められている。

これらに用いられるフィルムは二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが使用されるが、耐熱性、保香性、成形加工性などの点から共重合させたポリエステルなどからなるフィルムも用いられている。

6.2 熱収縮フィルム

熱収縮プラスチックフィルムを素材として形成されるチューブ状体は、例えば容器、瓶（プラスチックボトル）缶棒状物（パイプ、棒、木材、各種棒状体）等の被覆用或は結束用として、特に、これ等のキャップ、肩部、胴部等の一部又は全面を被覆し、標示、保護、結束、商品価値向上等を目的として広く使用されており、収縮性及び収縮応力を利用した用途展開が期待される。その素材としては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリプロピレン、ポリスチレンなどが用いられている。またボトルの再生品のコンタミを減少させるために PET ボトルと同系統の材料である共重合ポリエステルも多く用いられている。要求特性としては、低温で高収縮性を有すること、透明性や光沢に優れること、経時変化が少ないこと、収縮した後の厚みの均一性があることなどが挙げられ、そのため共重合組成や延伸条件の検討が数多く行われている³²⁾。

共重合ポリエステルの特徴として、

- ①低温収縮性がある
 - ②透明性、光沢に優れ、フィッシュアイが少なく鮮明な多色印刷が可能
 - ③優れた剛性を持ち、薄肉化が可能
 - ④寸法安定性に優れている
 - ⑤焼却時の発熱量が小さく、塩素ガスが出ない
- などが挙げられる。

ポリエステル、PVC およびポリスチレンの各収縮フィルムの収縮特性を図 12 に表す。

7. ガスバリアフィルム

7.1 序

プラスチックフィルムにガスバリア性を付与する手段はよく知られているように、バリア性能をもつ高分子を直接フィルムに製膜する、あるいはガスバリア性能を保有する材料をプラスチックフィルム上になんらかの方法で積層する、の 2 通りがある。前者には原料樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、

図 12 収縮フィルムの収縮特性
(S 5630, S 5642: ポリエステル, OPS 35: ポリスチレン, PVC 502: ポリ塩化ビニル)

ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリロニトリル（PAN）およびナイロン 6、メタキシレンジアミン共重合ナイロン（MXD 6）がある。後者はそれらの樹脂と PP、ナイロン 6 および PET などの基材樹脂と共押出することによりフィルムが得られる。

また、ガスバリア性能を保有する材料をフィルム上に積層する方法は数多く知られ、ガスバリア材料の性質、要求性能などによりウェットプロセスとドライプロセスが使い分けられているのが現状である。ウェットプロセスには PVA や PVDC をコートしたものがあげられる。ドライプロセスに関しては、以下で詳細に述べる。

無機材料コートによるガスバリア性能付与においてもウェットプロセスによるものとドライプロセスによるものがあるが、最近特に注目をあびているドライプロセス（無機物蒸着）によるものである。

ドライプロセスを用いて無機材料をフィルム上にコートする技術は古くから実用化されており、その代表的なものにアルミニウム（Al）蒸着フィルムがある。Al 蒸着フィルムは優れたガス、水蒸気のバリア性能に加え、金属であることから内容物に有害な光線遮断性をもつという特徴がある。しかしながら、昨今の PL 法と関連して、内容物管理は重要となるばかりであるが、Al 蒸着フィルムを用いた食品包装材料は金属探知機での内容物管理を行ないにくい、という一面も持ち合わせている。

一方、Al 金属の代わりに金属酸化物をコートしたガスバリアフィルムも使われ始めている。このフィルムは Al 蒸着では本質的に保有することができない透明性、マイクロ波透過性を持ち、耐レトルト性の付与も可能であるうえ、環境に優しいという利点がある。金属酸化物として、アルミナ、シリコン酸化物を用いたバリアフィルムは、昨今深刻な環境問題となっている焼却時のダイオキシン発生を避けることができるため、ここ数年さらに大きく注目を集めることとなり急速な利用の拡大が進んでいる。

7.2 コーティング技術と材料

食品包装用フィルムは人体内に入る可能性が高いために、使用できる材料は比較的限定されており、Si、Alの酸化物を主体に開発されている。

ドライプロセスで金属酸化物を高分子フィルム上にコートする手段にはいくつか考えられるが、包装用を考えたとき大きな面積に高速で薄膜を形成する必要がある。大きく分けると蒸着法と化学蒸着法（CVD法）の2通りの方法が現実的であり、それらの中身を細かく見ていくと加熱/分解のエネルギーおよび出発原料で様々な工夫がされていることがわかる。

7.2.1 蒸着法

蒸着法とは、原料物質を高真空中で加熱し蒸発させ、真空度から決まってくる平均自由行程以内の距離におかれた基板上（ここではプラスチックフィルム）に堆積させて、通常はサブミクロンの厚さの薄膜を得る製造法である。したがって、蒸発原子は熱エネルギーを主としてもつことになる。ここが他のドライプロセス、例えばスパッタ法あるいは後述のCVD法と異なる点である。

蒸着法はこのように原料物質の蒸発によるため、急速に加熱することにより蒸発量を多くする、すなわち速い製膜速度が得られるという特長を有するが、基板との付着力の発現は物理的要素によるものが強く、スパッタ法のような強固な付着力を得るのが困難という弱点があり、プラスチックフィルム表面の様々な工夫がポイントとなる。

ガスバリア性薄膜材料としては、 SiO_x および AlO_x を挙げることができる。 SiO_x 薄膜を成膜するためには、出発材料として SiO 、 $\text{Si} + \text{SiO}_2$ などを用い、抵抗あるいは電子ビームにより加熱蒸発させる方法が一般的である。この SiO_x 薄膜はガスバリア性能と着色の程度は x の値に対して相反関係にあり、通常 1.5~1.8 程度に選ばれることが多い。この x の値は蒸着中にチャンバー内に導入される O_2 ガスによりコントロールされる。したがって、厳密には反応性蒸着が起きているが反応量が微量のため通常は蒸着法と呼ばれることが多い。この方法の欠点は、 SiO が高価であることと、薄膜が黄色に着色していることであるが、ガスバリア性能を得ることが比較的容易であることから、無機ガスバリアフィルムの開発初期はほとんどが SiO_x を用い、今日でもなお主要なバリア材料である。

もう一方の AlO_x 薄膜は、金属 Al 蒸着の手法で蒸着時に酸素を吹き込むことにより酸化を促進する方法で成膜する。この方法の最大の利点は材料が安価であることである。また完全酸化状態の Al_2O_3 は無色透明であり、バリア性能との関係もあるが AlO_x はほとんど無色となる。また製膜速度は金属 Al の蒸発速度および酸化速度が律速であり、酸化促進のため活性化した酸素を供給することにより非常に速い製膜速度が得られたとの報告もある³³⁾。一方、ガスバリア性能は SiO_x と比較してよいものが得られ難く、また脆い傾向があるため、プラスチックフィルムに様々な工夫がされている。

7.2.2 CVD法

一方、大きな面積に薄膜を堆積させる方法として半導体分野などでは広く使われているのがCVD法である。堆積させたい分子を構造中にもつ原料ガスをプラズマなどで分解

し、必要な薄膜を得る方法である。この方法は分解時に活性種が存在するため蒸着と比較して原子のもつエネルギーが大きく、基板との結合も化学結合が存在し高い付着力が期待できる。また堆積速度は分解速度に依存し分解ガスを効率よく排気する必要があるが、未分解物質が薄膜に残りやすいため製膜速度をあげるのが難しい。原料ガスとしては、シラン、テトラメチルジオシロキサン（TMDSO）、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）などが用いられる。また分解を起こさせるためのプラズマの種類として高周波、マイクロ波などがあり、それぞれの特長がある。得られる薄膜としては、残留ひずみも少なく良質な膜が得られやすいといわれている。

7.3 二元蒸着透明ガスバリア薄膜³⁴⁾

SiO_2 は蒸着法ではバリア性能が発現しないことはよく知られている。これは蒸着時の雰囲気中の水分に起因する H 原子で Si が終端されやすく、原子間ネットワークが分断されポーラスな膜が生成されているものと推定される。このことは SiO_2 薄膜の赤外線吸収スペクトル（図 13）および成膜方法と薄膜比重のデータからも裏付けできる。そこでわれわれは、この水素原子を引き抜き他の一価でない原子で Si をつなぐことを検討した。

電子線加熱においては蒸着材料近傍にプラズマが発生し、 H_2O 、あるいは添加元素がさまざまな種に分解、活性するため、蒸着材料から薄膜構造を予測するのは大変複雑であり、電子ビームの加熱条件などでも大きく左右される。さまざまな添加元素の検討を行った結果、 Al_2O_3 を蒸発材料としたときの最も良い結果が得られた。 SiO_2 に Al_2O_3 を添加していくと、図 14 のように薄膜の比重がバルクの値に近づいていくことがわかる。これに従って、ガスバリア特性も向上し、 Al_2O_3 が 30 wt% 以上で SiO_x 並のバリア性能を示す（図 15）。

8. おわりに

最近のフィルム製膜加工に関する技術およびそれらを駆使することにより得られるフィルムの構造と物性に関していくつか紹介してきた。今後はさらに高機能化と高生産性

図 13 SiO_2 薄膜の赤外線吸収スペクトル

図 14 相対密度の Al_2O_3 量依存性

図 15 酸素透過度 (OTR) と水蒸気透過度 (WVTR) の Al_2O_3 量依存性

を追求した開発が、ポリマーとプロセス両面からのアプローチで行われるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 特開平 1-156036 (ダイアホイル)
- 2) 特開平 11-10727 (東レ)
- 3) 特開平 10-6394 (ユニチカ) など
- 4) 特公平 7-8529 (東レ) など
- 5) 特開平 7-125063 (東レ) など
- 6) 特開平 10-109353 (東レ)
- 7) 網島研二：二軸延伸フィルムの押出成形加工，成形加工，**7**，4(1995)
- 8) 特公平 7-71821 (ダイアホイルヘキスト)，特開平 8-224777 (東レ) など
- 9) 野々村千里，山田敏郎，松尾達樹：成形加工，**4**，312 (1992)
- 10) 野々村千里，山田敏郎：成形加工，**5**，703(1993)
- 11) Yamada, T. and Nonomura, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1393 (1994)
- 12) Yamada, T., Nonomura, C. and Matsuo, T.: *Intern. Polym. Proc.*, **10**, 334(1995)
- 13) 藤田伸二，野々村千里，石原英昭，山田敏郎：成形加工，**8**，605(1996)
- 14) 特開平 7-052237 (東洋紡)
- 15) 特開平 8-103950 (東レ)
- 16) 南 智幸，小坂田篤：工業用プラスチックフィルム，150(1991)，加工技術研究所
- 17) 東洋紡績フィルムカタログ
- 18) 阿部晃一：コンバーテック，**11**，6(1997)
- 19) 井上啓次郎：わたしは合成紙 (1969)，日刊工業社
- 20) 豊田 昂：プラスチックエージ (加工技術研究会)，**36**，199(1990)
- 21) 小林良生，藤原勝寿：紙パ技協誌 (紙パルプ協議会)，**46**，1215(1992)
- 22) 松井武司，濱野明人：紙パ技協誌 (紙パルプ協議会)，**45**，1341(1991)
- 23) 伊藤勝也：繊維機械学会誌 (日本繊維機械学会)，**55**，31，(2002)
- 24) 伊藤勝也，野々村千里，鈴木利武，石原英昭：材料，**49**，1270(2000)
- 25) 伊藤勝也，野々村千里，鈴木利武，石原英昭，山田敏郎：成形加工 **13**，408(2001)
- 26) 特開平 3-50241 号公報 (東レ)
- 27) 特開昭 49-134755 号公報 (ICI)
- 28) 特公平 5-63492 号公報 (東洋紡)
- 29) 日本工業規格 JIS-P 8143-1996
- 30) 大籠幸治，江前敏晴，尾鍋史彦：紙パ技協誌，**51**，635 (1997)
- 31) 特許 2621406 (東洋紡)，特許 2980817 (帝人) など
- 32) 特許 2943178 (東洋紡) など
- 33) Package Plan Service Report (東洋紡パッケージプランサービス)，**54**，7 (1995)
- 34) 大谷寿幸，伊藤勝也，石原英昭：成形加工，**13**，665 (2001)