高ガス遮断性二層ケイ素酸化膜及びそのプラズマ製膜技術

並 木 恒 久*・小 林 亮*・倉 島 秀 夫*・本 多 正 憲*

1. はじめに

近年、食品包装分野において、プラスチック材料を用いた容器は、その成形性、化学的安定性からボトル形状、カップ形状そして袋形状など、多くの容器に使用されている。特に、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと記す）材料は透明性や機械適性などから多く使用されているが、ガスの透過や物質の取着は皆無ではなく、内容物によっては、更なるガス遮断材料・技術の出現が望まれている。

ガスの遮断性向上技術として、酸素吸収材や水蒸気吸収材など、ガス吸収材を利用した技術や、容器壁中のガスの透過距離を大きくする鱗片状材料を利用した技術¹⁾そして無機薄膜の被覆技術などが検討されている。無機薄膜被覆法としては、有機金属化合物の加水分解物を用いるゾルゲル法²⁾や真空中でケイ素酸化物やアルミニウム酸化物など無機物を気化し、被覆する物理蒸着法そして、炭化水素や珪素化合物を用いた化学蒸着法³⁾が検討されている。

容器の要求性能はガス遮断性だけでなく、安全衛生性、密封性、易取扱性、透明性そしてリサイクル適性が要求されており、特に、飲料用PETボトルはPETボトルリサイクル推進協議会のリサイクル適性に適合していることが

必要である。リサイクル適性を付与するためには、ガス遮断材は化学的に安定で、樹脂に影響を及ぼさず、微量で効果のある材料または構成が必要となってくる。そこで、我々は透明なケイ素酸化物の薄膜を被覆することを検討し、それらの要求を満足する材料、構成、製膜法など、幾つかの知見を得たので、報告する。

2. 従来技術の問題点

2.1 物理蒸着(Physical Vapor Deposition, PVD)法

真空中にモノ酸化ケイ素(SiO)とPETシート基板を対向して配置し、SiOを電子線加熱により気化し、基板上にSiO_x(X=1~2)を堆積することによって、SiO_x被覆PETシートを形成することができる。蒸発粒子の一部を高周波エネルギーでイオン化し、より緻密な膜を形成する高周波イオンプレーティング(RF-IP)法と真空蒸着法によるSiO_x膜の酸素遮断性について、検討した。

膜厚とガス遮断性の挙動は製膜の初期はほとんどガス遮断性に効果がなく、中期に急速にガス遮断性が付与され、後期ではあまり効果が得られない。これは、製膜初期にはPET基板上に島状にSiO_xが点在し、ガス遮断性にあまり効果がなく、製膜中期ではSiO_xの島が拡大し、ガス遮断性に急激に効果を示し、SiO_xが基板全面を覆った製膜後期では、ガス遮断性は形成された膜の密度、欠陥などに支配されるため、膜厚にあまり依存せず、ほとんど一定である。

膜の到達ガス遮断性はイオンを利用するRF-IP法の方が真空蒸着法より優れていることが明らかである。

基板がボトルの様に湾曲している場合、蒸発源から放出された蒸着粒子は直線的に飛来するため、ボトルの部位によりボトルの面と飛来粒子の成す角(入射角)が異なることが予想される。そこで、シート基板を種々の角度に設定し、蒸発粒子の入射角がSiO_x膜のガス遮断性に及ぼす影響を調べた(図1)。その結果、膜のガス遮断性は粒子の基板への入射角に影響され、入射角が鈍角であれば、ガス遮断性は得られるが、鋭角に入射された粒子による膜は膜が形成されてもガス遮断性はほとんど得られないことが分かった。そこで、それらの膜を破断し、その膜の破断面を電子顕微鏡(SEM)で観察し、ガス遮断性と膜構造の関係を調べた。鈍角に入射して得られた膜の破断面は、連続的であるのに対し、鋭角に入射して得られた膜の破断面は不連続に破損し、且つ膜中に線状の欠陥があることが観察

* Namiki, Tsunehisa/Kobayashi, Akira/Kurashima, Hideo/Honda, Masanori

東洋製罐グループ総合研究所 調査企画室長
横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22-4 (〒240-0062)

2006.7.3 受理

*Namiki, Tsunehisa

*Kobayashi, Akira

*Kurashima, Hideo

*Honda, Masanori

図1 従来技術の問題点

された。即ち、鈍角に入射して形成された膜は緻密で、ガス遮断性があるが、鋭角に入射して形成された膜は密度が低く、ガス遮断性のない膜である。

以上のことから、物理蒸着法で形成された膜のガス遮断性は基板への蒸発粒子の入射角に影響され、ボトル形状の様に、製膜中に入射角が変化する基板では高いガス遮断性を得ることは困難であることが分かった。

2.2 化学蒸着(Chemical Vapor Deposition, CVD)法

原料ガスを何らかの手段により活性化し、基板上での表面反応により薄膜を形成する化学蒸着(CVD)法は熱CVD法、光CVD法そしてプラズマCVD法が知られている。耐熱性に劣る基板に利用する場合、低温プラズマを利用したプラズマCVD法が一般的であり、プラスチック基板上への製膜法として電磁波を用いた低温プラズマCVD法が多く研究されている。

薄膜としてダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は炭化水素ガスを高周波やマイクロ波で励起することによりプラズマ化し、PET基板上に製膜することが報告されている。

DLC膜はガス遮断性に優れるが、グラファイト構造を含んでいることから膜は無色透明ではなく、淡褐色である。

SiO_x膜は有機珪素化合物と酸素ガスの混合ガスを高周波で励起することによりプラズマ化し、PET基板上にガス遮断性に優れた膜が製膜されることが報告されている⁷⁾。そこで、我々は原料としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)と酸素ガスをを用い、PETボトルの内側にプラズマCVD法によりSiO_x膜を被覆し、容器適性を調べた。

製膜方法としては、金属性円筒チャンバーにボトルを導入し、ボトル内には金属製ガス導入パイプを配置する。ボトル内外を個別に真空ポンプで真空に引き、そしてガスをボトル内に供給し、チャンバー内にマイクロ波を供給することによって、ボトル内をプラズマ化し、製膜をする。ボトルの内側全面に平均膜厚20nmを被覆することによ

て、未被覆PETボトルの10倍以上の酸素ガス遮断性が得られることが分かった。

実際のPETボトルの場合、保存環境による内容物の熱膨張で、ボトルが膨張することがある。そこで、ボトルの膨張による膜のガス遮断性への影響を検討した。ボトルに既知量のドライアイスで密封し、気化させ、その内圧によりボトルを膨張させた。その後、内圧を開放し、ボトルの酸素ガス透過量を測定した。その結果(図1)、ボトルが1%以上膨張することにより、SiO_x被覆ボトルのガス遮断性が急激に低下することが分かった。即ち、CVD法で作製したSiO_x膜は実際のボトルの流通環境ではガス遮断性能が低下する可能性があることが分かった。

3. 基板の表面処理と膜のガス遮断性

3.1 アンカー処理によるガス遮断性

CVD法によるSiO_x膜は基板の僅かな伸びに追従できず、ガス遮断性が低下することから、基板と膜の界面の改善が必要であると考え、PET基板への化学処理を検討した。表面処理剤として、ポリエステル系、塩化ビニル/酢酸ビニル/ウレタン系そしてセルロース/ウレタン系を用い、定法により塗布、乾燥し、その後、プラズマCVD法によりSiO_x膜を被覆した。その結果、基板と同じポリエステル系処理剤上の膜のガス遮断性(O₂TR:酸素透過量, cc/m²/day/atm, WVTR:水蒸気透過量, g/m²/day, at 40°C 90% RH)は若干向上するが、他の処理剤では向上せず、逆に悪化する物もあった(図2)。これは、真空中で製膜する前処理として、溶液法による前処理は溶媒の基板への浸透、製膜中の脱ガスの問題など真空製膜法の前処理としては不利な点が多く、ドライプロセスでの前処理が必要であると考えられる。

3.2 ドライプロセスによる基板表面処理

一般に、ドライプロセスによる表面処理法として、コロナ放電やグロー放電により基板の表面に極性基を形成し、

AC処理によるガス遮断性への影響

基板表面処理剤	WVTR	O2TR
未処理	1.35	0.6
ポリエステル系	0.69～ 1.45	0.73～ 1.44
塩化ビニル／酢酸ビ ニル／ウレタン系	3.04	1.44
セルロース／ポリウレ タン系	2.40～ 5.23	4.81～ 9.94

酸素プラズマ処理による
ガス遮断性への影響 ヘキサメチルジシロキサンプラズマ
重合処理によるガス遮断性 (100 μ mBOPETフィルム／処理／SiO_x60nm)

図2 基板の表面処理と膜のガス遮断性

表面エネルギーを高めることが知られている。そこで、酸素ガスのグロー放電処理による膜質との関係を検討した。

その結果(図2)、基板の酸素ガスグロー放電処理による膜の水蒸気遮断性の効果は見られず、逆に、長時間処理においては、水蒸気遮断性が低下し、SiO_x膜が堆積されているにもかかわらず未被覆シートと同じ値であった。長時間(5分)処理後のPETシートの表面粗さをAFMで測定した結果、40 nm(未処理品:5 nm)と荒れており、酸素イオンによる表面のエッチングにより表面があらされており、SiO_x膜60 nmでは全面被覆が得られていなかったと考える。

基板の表面へのエッチングを抑え、基板との密着力を高め、且つSiO_x膜の核となる物質として、HMDSOの重合膜の形成を試みた。

HMDSOガスでグロー放電処理し、続いてSiO_x膜を形成した。その結果(図2)、短時間処理の後にSiO_x膜を被覆することにより、優れた水蒸気遮断性を有するSiO_x膜が形成されることが分かった。

4. 中間層膜について

4.1 HMDSO グロー放電処理膜について

HMDSOグロー放電処理を行ったPETシートの表面組成をXPSで測定した(図3)結果、炭素、ケイ素そして酸素が検出され、各元素の面積から得られた値を測定感度で補正した値の比率は、5:2:2であった。PETシートからはケイ素が検出されず、また、ケイ素の結合エネルギー(102.5 eV)からSi-C結合を持つ、有機珪素であると推定された。そこで、FT-IRにより官能基を測定した結果(図3)、CH₃基、Si-CH₃基などが観察され、HMDSOのグロー放電処理により有機珪素重合体が形成されることが分かった。原料のHMDSOの組成比はC:Si:O=6:2:1であることから、炭素の1原子が処理雰囲気中の残存酸素原子

と置き換わり、脱水素重合したと考える。膜密度をX線反射率法により測定した結果、1.2~1.4 g/cm³でケイ素酸化物(SiO₂)より小さいことが分かった。即ち、ガス遮断性に優れたSiO_x膜はSiO_x膜単独ではなく、プラスチック基板上にHMDSO重合膜/SiO_x膜の二層構造であることが分かった。

5. 二層膜の物性

二層膜被覆PETボトルの各種ガス透過量は(図4)、酸素透過量が未被覆ボトルの1/30、水蒸気透過量は1/10そしてサイダー成分の容器への収着量は1/100の優れた値を示した。また、単層膜の欠点である、ボトルの膨張による膜への影響について検討した結果(図4)、単層ボトルは1%以上から急激に酸素遮断性が低下するが、二層膜被覆PETボトルではボトルの体積膨張率が3%まで酸素遮断性が低下しないことが分かった。

内容物として、無酸素水を充填密封し、内容物中の溶解酸素量の経時変化を測定することにより、膜の耐水性を検討した(図4)。単層膜PETボトルでは、37℃6日までは未被覆PETボトルに比較して、低い酸素濃度を示しているが、それ以降、急激に酸素濃度が増加し、酸素の増加速度は未被覆ボトルと同じになった。一方、二層膜PETボトルでは保存期間中、未被覆ボトル、単層ボトルより低い酸素濃度を示し、また酸素の増加速度も一定であった。これは、単層膜は保存中、膜が変化し、ガス遮断性が低下したが、二層膜では、保存中の低下は見られず、膜に耐水性があることが分かった。

6. 立体容器への被覆法

6.1 被覆手段などの選定

ガス遮断材としては、既に述べた通り、種々の観点から、SiO_x膜を選定し、低温製膜法から低温プラズマCVD法

図3 中間層膜について

図4 二層膜 PET ボトルのガス遮断性能

を選定した。低温プラズマを発生させる励起手段として、直流電界、高周波電界そしてマイクロ波電界などが報告されているが、比較的低真空（10 Pa 付近）下で、空間放電が得られ、立体容器に有利と考えられるマイクロ波励起プラズマ CVD 法を選定した。

薄膜の被覆面は PET 樹脂中の溶存酸素量（1.1～1.4 ppm/500 ccPET ボトル）と食品の許容酸素量（1～3 ppm）に近いこと、内容物成分の収着を防止することから、PET

ボトルの内面に被覆することとした。

プラズマ CVD 法による SiO_x 膜の原料としては、四塩化ケイ素、モノシラン、テトラエトキシシランそしてヘキサメチルジシロキサンなどが報告されているが、四塩化ケイ素は腐食性が強く、モノシランは酸素との反応が激しくそしてテトラエトキシシランは衛生的に問題があることから、反応性は低いが、安全な HMDSO を採用した。

(容器：500mlPETボトル)
マイクロ波：2.45GHz
($\lambda = 122.4\text{mm}$)

図5 マイクロ波強度と放電の安定性

(容器：500mlPETボトル)

図6 ガス導入ノズル長さとエネルギー効率、および膜厚分布

6.2 チャンバーサイズと放電の安定性

現在，食品用 PET ボトルは内容量 500 ml のボトルが主力であり，ここでは 500 ml 用の円筒形ボトルについて検討した．この PET ボトルの主な容器寸法は高さ 205 mm，胴径 ϕ 64 mm である．

内径 90 mm の金属製円筒形チャンバーを用い、マイクロ波強度と放電開始時間の関係を検討した。放電開始時間はマイクロ波をチャンバー内に導入してから放電するまでの時間を示している。図 5 から明らかな様に、マイクロ波強度が放電の安定性に関係していることがわかる。例えば、マイクロ波強度が低い場合 (100 W)、放電開始時間が不安定で、1 秒で放電する場合もあるが、放電まで 7 秒かかる場合もあった。安定放電を得るためには 300 W 以上が必要である。内径が 180 mm のチャンバーの場合、マイクロ波出力が 300 W でも、3 秒で放電するときもあり、また放電しない場合もあり、放電の安定性にチャンバー径が関係していることが推察された。そこで、チャンバー径 90 mm と 180 mm での放電の安定性について、電磁界解析に

よりチャンバー内の電磁界分布を算出した。解析計算はフォトン社のWavej ω 、モデル作成、結果表示はEDS社のFEMAPを用いた。

ϕ 90 mm のチャンバー径の場合、PET ボトル内のガス導入パイプを軸に電界強度の節と腹が4コ連なった、共振状態が形成されていることがわかる。一方、 ϕ 180 mm のチャンバーではガス導入パイプに関わらず、ボトル内だけでなく、ボトル外部にも強い電界分布領域があり、ボトル内放電に対し不安定であることがわかる。使用しているマイクロ波 (2.45 GHz) の波長は空気中で約 122 mm であり、波長より大きなチャンバー径の場合、チャンバー内に幾つも電界分布モードが形成される可能性があり、チャンバー径は波長より小さい方が安定した放電が得られると思われる。

6.3 ガス導入ノズルの長さとエネルギー効率の関係

マイクロ波領域に金属製のガス導入ノズルを導入した場合、マイクロ波の放電に影響することが考えられる。そこで、マイクロ波の入射波強度と反射波強度の和に対する入

図7 パルス波におけるマイクロ波出力と放電の安定性及び膜質

射波強度の比率をマイクロ波のエネルギー効率と定義し、ガス導入ノズルの長さとの関係を調べた (図6)。

ノズルの長さが180 mm付近でエネルギー効率が急激に高まり、そのエネルギー効率は70%以上にも達する。その時のノズルの長さの許容範囲は 180 ± 2 mmと非常に狭い。また、120 mm付近と60 mm付近に同様なエネルギー効率の高い箇所があり、これらの間隔は60 mmピッチであることから、ガスノズルには電波が乗り、長さが波長 λ の $1/2$ の倍数の場合、エネルギー効率が高いことが分かった。

6.4 膜厚分布

膜厚は厚みが既知の SiO_2 膜のケイ素量を蛍光X線から測定し、この値を基準とし、ボトル部位の蒸着膜の膜厚を測定した。

ガスノズルの長さが180 mmの場合、ボトルの口部から150 mmの位置までは10~13 nmで均一な膜厚分布であるが、ボトルの底から50 mm以下の膜厚は5 nmと薄くなっていた。ガスノズルの先端はボトルの底から約50 mmの位置であり、ガスノズルの先端から上方には反応ガスが到達せず、膜厚が薄いと推定した。ガスノズルの長さはマイクロ波のエネルギー効率に関係していることから、対策としてマイクロ波に影響しない誘電体材料によりガスノズルの延長を検討した。即ち、180 mmのガスノズルの先端に35 mmのテフロン製のパイプを接続した結果、ボトルの全ての部位において、膜厚が10~13 nmの範囲で一定に製膜することができた。

7. マイクロ波に関する技術

7.1 連続波発振型マイクロ波の問題点

二層膜形成の際、HMDSOガス単独で製膜し、後に酸素とHMDSOを混合して SiO_x 膜を生成することは酸素のガス量調整に時間がかかり、短時間製膜が困難であることから、HMDSOと酸素の混合ガスを用いて、HMDSO重合膜の生成を検討した。

マイクロ波出力と製膜の関係を種々検討した結果、低出力の場合、酸素は反応に関与せず、HMDSOだけが反応し、混合ガスを用いても、HMDSOの重合膜ができることを見出した。しかし、低出力では放電開始時間で述べた様に、安定した放電が得られないことから、マイクロ波の発振形態を連続波からパルス波へ変更した。パルス波の要素図は図7に示した様に、サイクル時間は10 msecでON時間、OFF時間そしてON時間のピーク強度を任意で変えられるパルス波を用いた。

7.2 放電開始時間とピーク強度の関係

放電開始時間とパルス波の種々の変数について検討した結果、放電開始時間はパルス波のON時間やOFF時間には関係なく、ピーク強度に関係することが分かった (図7)。また、実際の出力はピーク強度よりむしろON時間に関係し、ピーク強度は高くても、ON時間が短い場合は実質、低出力の放電となり、HMDSOと酸素ガスの混合ガスでのプラズマ放電を行っても、酸素の放電開始電圧より、HMDSOの放電開始電圧が低いため、 SiO_x は形成されず、HMDSOの重合膜が形成されることが分かった。

7.3 マイクロ波出力と膜のガス遮断性の関係

同様に SiO_x 膜の酸素ガス遮断性とパルス波との関係を検討した結果、 SiO_x 膜の酸素ガス遮断性はパルス波のピーク強度とON時間の積、即ちマイクロ波の出力に依存することが分かった (図7)。マイクロ波出力が1600 mV・msec以上の場合、未被覆ボトルの $1/30$ の酸素ガス遮断性を持つ高性能な膜が形成されることが分かった。

8. おわりに

この酸化ケイ素の二層膜を被覆したPETボトルは既に述べた様に、酸素、水蒸気、炭酸ガスなど食品の品質に関係するガスの遮断性向上だけでなく、耐水性、延伸耐性そして、内容物成分の非吸着など、内容物の品質保持性が高いことが示された。また紙面の関係で、詳細は割愛するが、

二層膜被覆 PET は PET ボトルリサイクル推進協議会のリサイクル試験で最高の AA ランクをいただいております、衛生関係では米国の FDA から、全ての食品そしてホットパック以上まで（FDA の表示法による）の条件での認可をいただいた容器である。

従来、酸素や水蒸気に敏感な食用油は酸素ガス遮断性に優れるエチレンビニルアルコール共重合体と水蒸気遮断性に優れるポリオレフィンによる多層ボトルが採用されていたが、この多層ボトルは白濁しており、透明性が求められていた。現在はケイ素酸化二層膜の完成によって、日本の食用油メーカーの数種の食用油容器に採用され、上市させていただいている。

今後は小型また大型容器への展開、他の食品容器、医薬品容器また立体容器だけではなく、フィルム、キャップそしてカップへの展開を検討している。

謝 辞

本開発・実用化にあたり、携わっていただいた社内外の

方々には、この場をお借りして心から御礼申し上げます。

この度、プラスチック成形加工学会の「青木固」技術賞を頂き誠にありがとうございました。これを励みになおいっそうの努力をする所存でございます。最後ではございますが、プラスチック成形加工学会のますますのご発展をお祈り申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Birnbaum, R.: ICI Polymer's New Cleare Film FLEX-PAK '97, 221
- 2) Amberg-Schwab, S., Wurzburg, M.H. and Munchen, H. B.: Barriers Chichten fur Verpackungs-Materialien, *Kunststoffe*, **86**(5), 660(1996)
- 3) Inagawa, N., Tasaka, S. and Makino, M.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **64**, 1031(1997)

賛助会員の皆様へ 「製品・技術紹介」へご投稿下さい

「成形加工」誌には、「製品・技術紹介」のコーナーを設けています。

「製品・技術紹介」はプラスチック成形加工学会の賛助会員が自社の製品・技術を広く会員にアピールするための記事で、詳細は以下のとおりです。

1. 賛助会員企業の開発した装置・機械・材料等、各種製品と技術を資料・図表・写真等により紹介するもの。
2. 賛助会員企業に属する個人（または複数名）の記名入り記事とし、長さは刷上がり 1 頁とする（図表を含み 2300 字程度、原稿 1 頁当たり 26 字×27 行＝702 文字で作成）。
3. 掲載料は無料（ただしカラー印刷の場合は実費負担）。

この「製品・技術紹介」への投稿を、是非ご検討下さい。

「製品・技術紹介」は、投稿順（抜閲後）に随時掲載しております。記事のスタイル、内容等につきましてはすでに掲載されている幾つかの記事をご参照下さい。

「成形加工」編集委員長 大嶋正裕