研究論文

ポリエチレンテレフタレート基板上に成膜された
プラズマ CVD シリカ膜のガスバリア性手嶋 勝弥^{*,**}, 高井 治^{**}, 高野 敦^{*}^{*}大日本印刷(株) 研究開発センター (〒277-0871 千葉県柏市若柴 250-1)^{**}名古屋大学 エコトピア科学研究機構 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)Gas Barrier Performances of Silica Films Deposited on Poly(Ethylene Terephthalate)
Substrates by Plasma-Enhanced CVDKatsuya TESHIMA^{*,**}, Osamu TAKAI^{**} and Atsushi TAKANO^{*}^{*}Research and Development Center, Dai Nippon Printing Co., Ltd. (250-1, Wakashiba, Kashiwa-shi, Chiba 277-0871)^{**}EcoTopia Science Institute, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Transparent gas barrier silica films were synthesized on poly(ethylene terephthalate) substrates by a low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition method using an organosilane/oxygen mixture. The gas barrier performances of the films were significantly affected by their structures and chemical compositions. Structural defects, such as grain boundaries, pinholes and cracks, degraded the gas barrier performance, as well as chemical-compositional defects, such as loosely packed siloxane-networks and imperfect siloxane-networks, due to the termination of networks with impurities. An excellent gas barrier performance was attained with a silica film consisting of densely-packed and fully cross-linked siloxane-networks.

Key Words : Silica, Plasma-Enhanced CVD, Organosilane, Gas Barrier Performance, Oxygen Transmission Rate

1. 緒 言

高分子材料は、実用的な強度などの機械的特性に優れ、透明、軽量かつ安価で、加工が容易であるなどの特長を持ち、産業資材をはじめとする幅広い分野で使用されている。特に、高分子材料の 1/3 は基板(フィルム)として利用されており、その高分子基板の半分以上が包装材料として利用されている。近年、高分子基板に要求される特性は多様化しており、用途に応じた高機能化が求められている。このような特性を高分子基板に付与する方法として、高分子材料そのものの設計、あるいはその表面改質が挙げられる。高分子基板を効率よく高機能化するには、表面改質が有効であり、さまざまな方法が開発されている^{1)~5)}。その表面改質方法の一つに、無機材料成膜がある。無機材料のなかでも、シリカは光学的透明性、化学的安定性あるいは機械的強度などのさまざまな優れた特性を有するだけでなく、天然に豊富に存在する資源性、あるいは人体や環境に害を及ぼさない環境調和性などが注目を集めている。このシリカを高分子基板表面に成膜することで、表面の耐摩耗性あるいは耐摩擦性の向上、腐食からの保護、あるいは高ガスバリア性の付与などが可能となる。シリカの光学的特性を利用すれば、光学部品の反射防止膜にもなる^{6)~10)}。

最近特に、高分子基板へのガスバリア性付与の要求が高まっており、食品や医薬品などの包装材料としてだけでなく、

ディスプレイ材料および太陽電池材料などへの応用が期待されている。食品・医薬品包装分野では、酸素や水蒸気などの外部からの浸透、あるいは窒素や炭酸ガスなどの内部からの漏洩による包含物の変質や腐食を防ぐために、ガスバリア性が要求されている。ディスプレイ分野では、ガラス代替基板として高分子基板が研究されており、包装材料以上のガスバリア性能が要求されている。加えて、ディスプレイ応用の場合、ガスバリア膜は無色透明でなければならない。これまで、包装用ガスバリア膜としては、ポリ塩化ビニリデン(polyvinylidene chloride : PVDC)やアルミ蒸着膜が用いられてきた。しかし、PVDC 膜は焼却時にダイオキシンを発生する可能性があるため環境面に問題があり、アルミ蒸着膜は包含物を目視できない、あるいは金属探知機が利用できないなどの欠点を有する。一方、シリカ膜は包装分野で要求されるレトルト処理特性やリサイクル適性も兼ね備えている^{7)~13)}。

シリカ膜はさまざまな方法で高分子基板上に作製されており、包装材料用は主に PVD(physical vapor deposition)により作製されている^{14),15)}が、いろいろな問題点を含んでいる。たとえば、PVD シリカ膜は可とう性に乏しいため、印刷やラミネート時にクラックが入り、ガスバリア性能が低下することがある。一方、プラズマ CVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition : PECVD)シリカ膜は可とう性に優れ、さらに基板との密着性や段差被覆性も良好であるため、ガス

バリア性能の向上を期待できる^{6)~10)}。

本研究では、有機シランを用いた高周波 PECVD により、高分子基板上にシリカ膜を堆積し、そのガス透過性を評価した。特に、ガス透過性へのシリカ膜化学組成や膜構造の影響を検討し、シリカ膜のガスバリア性能向上を目指した。シリカ成膜時の原料ガスとして用いた有機シランは、モノシラン(SiH_4)より安全で取り扱いやすく、高分子基板のガラス転移温度以下での成膜も可能である^{6)~10)}。ただし、原料起因の不純物が混入しやすいため、成膜条件が非常に重要となる。

2. 実験方法

本研究では、容量結合型高周波 PECVD 装置を用いて、シリカ膜をポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate : PET, ユニチカ製, PTM-12, 厚さ $12\mu\text{m}$) 基板上に作製した。表 1 に、成膜前処理 (基板洗浄) 条件およびシリカ成膜条件をまとめる。基本的な成膜前処理方法あるいはシリカ成膜方法は前報¹⁶⁾と同様である。シリカ膜の表面構造を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM, JSM-6330 F, JEOL 社製) により観察し、化学組成をフーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy : FTIR, FTS-175, BIO-RAD 社製) により分析した。さらに、ガス透過率測定装置 (OXTRAN 2/20, Modern Controls 社製) を用いて、PECVD シリカ被覆された PET 基板の酸素透過率 (oxygen transmission rate : OTR) を測定した。ガス透過率測定装置のテストセルは、PECVD シリカ被覆された PET 基板を境に二つの部分にわけられる。外部からテストセルへの大気混入を防ぐために、このセルを完全密封した。OTR を測定する場合、テストセルを 23°C に保持し、酸素 (90%, Rh) を外部セルに連続的に供給した (導入および排気の一定維持)。一方、内部セルには、窒素 (90%, Rh) をキャリアガスとして、酸素同様、連続的に供給した。外部から供給される酸素が PET 基板を透過すると、内部セ

ル中の窒素とともに導出され、酸素センサーで検出される。このセンサーはクロメトリック燃料セルから成り立ち、酸素にさらされた時に発生する電流を検出し、酸素量を測定する。ここで、シリカ膜中のガス透過機構は、毛細管流れ機構および活性化拡散流れ機構の二つに大別できる^{17),18)}。膜中のピンホールやクラックなどを透過するときのガス流を毛細管流れ (粘性流) といい、ガス透過量は孔径の 4 乗に比例するほど敏感である。一方、孔のない膜中を透過する、溶解・拡散に起因するガス流を活性化拡散流れといい、ガス透過量は膜厚に反比例し、膜化学組成に依存する。

3. 結果および考察

3. 1 シリカ膜の化学組成および形態

テトラメトキシシラン (tetramethoxysilane : TMOS) あるいはテトラメチルシラン (tetramethylsilane : TMS) を用いて作製されたシリカ膜の FTIR スペクトルを図 1 に示す。ここで、成膜時間を 10 分間と一定にした (膜厚 : 約 200nm)。TMS を用いた場合 [R (酸素分率) = 0 %, 図 1 (a)], 炭素および水素に起因する吸収バンドが非常に顕著であった。TMS は分子中に酸素を含有せず、かつ、反応系内にも酸素が存在しないためである。炭素および水素に起因する吸収バンドは、 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ (C-H 伸縮), $2100\text{-}2250\text{cm}^{-1}$ (Si-H 伸縮), 1470cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 伸縮), 1275cm^{-1} (Si- CH_3 対称伸縮), 1035cm^{-1} (Si- CH_2 -Si), 885cm^{-1} (Si- CH_3 横ゆれ) および 795cm^{-1} (Si- CH_3 横ゆれ) で観察された^{19)~21)} (この場合、Si-O-Si ネットワーク以外の結合が PECVD 膜の主骨格となっているため、厳密にはシリカ膜ではないが、本研究では便宜上、この膜もシリカと表記する)。一方、TMOS を用いた場合、 $R=0\%$ (図 1 (b)) では、Si-O-Si ネットワークに起因する吸収バンド ($1050\text{-}1070\text{cm}^{-1}$ および $800\text{-}815\text{cm}^{-1}$) 以外に、 $-\text{CH}_3$ ($2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$, 1250cm^{-1} および 900cm^{-1}), $-\text{H}$ (2200cm^{-1}) および $-\text{OH}$ ($3100\text{-}3650\text{cm}^{-1}$ および $900\text{-}950\text{cm}^{-1}$) に起因するバンドが観察され、 $R=50\%$ (図 1 (c)) では、Si-O-Si ネットワーク以外には、 $-\text{OH}$ に起因するバンドのみが観察された。シリカ膜の FTIR スペクトルと

Table 1 Typical surface treatment and silica deposition conditions.

Surface treatment (before PECVD)	
Oxygen plasma treatment	
Total pressure	10 Pa
RF power	100 W
Treatment time	10 min
Vacuum ultra violet light tretment	
Wavelength	172 nm
Pressure	Air (Atmospheric)
Treatment time	20 min
Plasma-enhanced CVD	
Source gas	
Tetramethylsilane (TMS)	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Tetramethoxysilane (TMOS)	$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$
Oxygen	O_2
Deposition reactor	
Total pressure : P_{total}	10 Pa
Oxygen fraction : R^a	0–75%
RF power	200 W
Deposition time	10 s–60 min
Substrate temperature	$<75^\circ\text{C}$
Substrate	PET, Si

^a $R = P_{\text{O}_2} / P_{\text{total}} \times 100\%$, where P_{O_2} , partial pressure of oxygen.

Fig. 1 FTIR spectra of silica films deposited at (a) $R=0\%$ using TMS, (b) $R=0\%$ using TMOS, and (c) $R=50\%$ using TMOS/ O_2 .

TMS あるいは TMOS 分子のスペクトルを比較すると、炭素や水素に起因するこれらの不純物は、分子の未分解前駆体ではなく、分解した CH_x および H の成長表面への吸着が原因であるとわかる¹⁶⁾。

図 2 に、酸素プラズマ処理および真空紫外(vacuum ultra violet : VUV)光処理された PET 基板に成膜されたシリカ膜の表面 SEM 像を示す。ここで、成膜時間を 10 分間と一定にした(膜厚:約 200 nm)。酸素プラズマ処理 PET 基板では、 $R=0\%$ の場合(図 2 (a)および図 2 (b))、シリカ膜表面に粒界(本論文ではシリカ粒の界面を意味する)が観察され、 $R=50\%$ の場合(図 2 (c))は観察されなかった。これらの表面形状は、酸素プラズマ処理された PET 基板の表面形状¹⁶⁾とシリカ成膜時の活性酸素種の働きに起因する^{10),16)}。酸素プラズマ処理時、PET 表面には、PET 分子配向に起因するナノテクスチャーが形成されるため²¹⁾、シリカ成膜初期段階(成膜時間 1-3 分未満)では粒界が観察される。反応環境中に活性酸素種が存在する場合、成膜時間の増加、つまり、膜厚の増加とともにシリカ粒の合体反応が促進され、粒界は消失する(本研究では膜厚 100-150 nm 以上と考えられる)^{10),16)}。活性酸素種が存在しない場合、シリカ粒の合体反応が十分に進行しないため、粒界が残存する^{10),16)}。一方、VUV 光により処理された PET 表面には、ナノテクスチャーが形成されないため¹⁶⁾、いずれの条件のシリカ成膜時にも粒界は観察されなかった(図 2 (d))。

3. 2 ガスバリア性へのシリカ膜形態の影響

シリカ被覆された酸素プラズマ処理 PET 基板の OTR のシリカ膜厚依存性を図 3 に示す。ここで、シリカ成膜には、原料ガスとして TMS($R=0\%$, 図 3 (a)), TMOS($R=0\%$, 図 3 (b)), あるいは TMOS/酸素($R=50\%$, 図 3 (c))を用い、それぞれ成膜時間を 10 秒-30 分間とした。シリカ被覆されていない PET 基板の OTR は $230 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ である。 $R=0\%$ の場合(図 3 (a)および図 3 (b)), 成膜時間の増加とともに OTR は次第に減少するものの、膜

厚 300 nm においても $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上の OTR 値を示しており、酸素透過を十分に抑制できなかった。一方、 $R=50\%$ の場合(図 3 (c)), OTR は成膜時間の増加とともに減少し、膜厚 150 nm に達すると急激に減少した。膜厚 300 nm のシリカ被覆後の OTR は、 $1.1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ にまで低下した。

ここで、シリカ被覆された酸素プラズマ処理 PET 基板の OTR について考察する^{7)-10),16)}。成膜初期段階(膜厚 25-50 nm)では、酸素プラズマ処理により形成された PET ナノテクスチャーに起因したシリカ粒が形成され、PET 表面がシリカ膜で完全には覆われないため、ガスバリア性はほとんど向上しない。成膜時間の増加とともにシリカ粒も成長するが、膜厚 100 nm の場合、シリカ粒界が残存した。ただし、この膜厚に達すると、シリカ粒が互いに接触し始める。酸素未添加の場合、さらなる成膜時間の増加とともに膜厚が増加しても、接触シリカ粒間で完全な合体反応が進行せず、シリカ粒界が残存した。ガス透過量は膜厚に反比例するため、粒界が存在する場合でも膜厚の増加とともに若干の OTR 低下は観

Fig. 3 Dependence of the oxygen transmission rates on silica film thicknesses.

[Deposition conditions : (a) TMS, $R=0\%$, (b) TMOS, $R=0\%$, (c) TMOS/ O_2 , $R=50\%$, Substrate : the oxygen plasma treated PET]

Fig. 2 Surface images of silica films deposited at (a) $R=0\%$ using TMS, (b) $R=0\%$, using TMOS, (c) and (d) $R=50\%$ using TMOS/ O_2 .

[Substrate : (a)-(c) the oxygen plasma treated PET, (d) the VUV light treated PET]

察されたが、さらなるガスバリア性向上は見込めない。なぜなら、シリカ粒界が基板界面からシリカ極表面まで存在することが確認されており¹⁰⁾、厚膜化による密化が望めないためである。一方、酸素添加された場合、シリカ粒同士の接触以後のシリカ膜成長様式に違いが表れた。活性酸素種の働きにより、シリカ粒間での合体反応が促進され、シリカ膜厚の増加(成膜時間の増加)とともに、完全にシリカ粒界が消失した(本研究では膜厚 100-150 nm 以上の場合と考えられる)。この結果、シリカ膜構造がち密化されることで、OTR は急激に減少した。膜厚 150 nm 以下の場合、ガス透過は粒界の存在により毛細管流れ機構に支配され、その透過量は顕著となった。一方、膜厚 150 nm 以上の場合、ガス透過は活性化拡散流れに支配されるため、膜厚増加とともに、OTR は次第に減少した。この場合、シロキサンネットワークの広がりやち密さが重要視されるため、シリカ膜本来の化学組成が重要となる。

3. 3 ガスバリア性へのシリカ膜化学組成の影響

PET 表面にナノテクスチャーを形成しないように、VUV 光照射による PET 表面処理を実施し、その表面処理基板上にシリカ成膜し、ガスバリア性の向上を目指した。図 4 に、シリカ被覆された VUV 光処理 PET 基板の OTR のシリカ膜厚依存性を示す。ここで、シリカ成膜時には、原料ガスと

Fig. 4 Dependence of the oxygen transmission rates on silica film thickness.

(Deposition conditions : TMOS/O₂, $R=50\%$, Substrate : the VUV light treated PET)

Fig. 5 Dependence of the oxygen transmission rates on R values.

The thickness of silica films is fixed at 200 nm. (Substrate : the VUV light treated PET)

して TMOS/酸素混合ガスを用い、 $R=50\%$ とした。VUV 光処理 PET 基板へのシリカ成膜の場合、シリカ粒界が形成されないため、OTR へのシリカ膜構造の影響はほとんど無視される。図 4 に示されるように、シリカ被覆された VUV 光処理 PET 基板の OTR は、シリカ膜厚に依存し、膜厚の増加とともに減少した。膜厚 50 nm の場合、その OTR は約 $35.7 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、依然として酸素を透過しやすいことを示していた。しかし、シリカ膜厚が 100 nm に達すると、その OTR は約 $2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ まで減少した。図 5 に、シリカ被覆された VUV 光処理 PET 基板の OTR の R 依存性を示す。 R 依存性とは、換言すると、シリカ膜の化学組成依存性を意味する。ここで、 R を $0-75\%$ とし、膜厚を 200 nm と一定にした。図 5 から明らかなように、 $R=0\%$ の OTR 値が約 $40 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と突出して大きい。 $R \geq 25\%$ では、 R の増加とともに OTR は次第に減少し、 $R=75\%$ の場合、その OTR は $1.0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下に達した。これは、 R の増加とともに不純物が除去され、シロキサンネットワークがち密化されるためと考えられる。

ここで、シリカ被覆された VUV 光処理 PET 基板の OTR について考察する。VUV 光処理 PET 基板上にシリカ成膜した場合、シリカ膜中に構造的欠陥が存在しないため、OTR はシリカ膜構造ではなく化学組成に依存し、次のように説明できる。一般に、シリカ膜は三次元シロキサンネットワークから成り立つ。しかし、PECVD 原料として有機シランを用いた場合、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{H}$ あるいは $-\text{OH}$ などのさまざまな官能基が、作製されたシリカ膜中には混入しやすい。それらの官能基は、シロキサンネットワークを終端し、三次元ネットワーク形成を妨げる。そのような膜中では活性化拡散流れが生じやすくなり、酸素分子が容易に透過できると考えられる。一方、三次元シロキサンネットワークが十分に発達したシリカ膜では、活性化拡散流れ機構による酸素透過が抑制され、ガスバリア性も向上する。このように、構造的かつ化学組成的にち密なシリカ膜を高分子基板上に成膜することで、より薄い膜厚で良好なガスバリア性を付与することが可能となる。さらに、活性化拡散流れ機構によるガス透過の第一ステップである、シリカ表面へのガス吸着および凝縮過程あるいはガス分子の溶解過程を抑制すれば、さらなるガスバリア性能向上も可能となるだろう。

4. 結 言

有機シラン/酸素混合ガスを用いた低温 PECVD により、透明なシリカ膜を、酸素プラズマ処理あるいは VUV 光処理 PET 基板に成膜し、シリカ膜形態および化学組成の OTR への影響を考察した。

シリカ被覆された PET 基板の OTR は、シリカ膜形態および化学組成に依存することが明らかとなった。酸素プラズマ処理された PET 基板の場合、PET 表面に形成されたナノテクスチャーに起因するシリカ粒界が、シリカ成膜初期段階にて形成される。このシリカ粒の成長様式は成膜中の活性酸素種に支配される。活性酸素種が存在する成膜条件では、膜厚の増加とともにシリカ粒界などの構造的欠陥が消失する。シリカ膜厚が 150 nm に達すると、その OTR 値は急激に減

少し、300 nm では $1.1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ まで低下した。

VUV 光処理された PET 基板の場合、その表面にナノテクスチャーは形成されず、シリカ膜中に粒界などの構造的欠陥が存在しない。そのため、その OTR はシリカ膜のシロキサンネットワーク形成状態に依存した。 R の増加とともに、シリカ膜中の炭素や水素に起因する官能基が除去され、シロキサンネットワークが発達する。その結果、 $R=0\%$ のときに $40 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった OTR 値は、 $R=75\%$ のときに $1.0 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下まで減少した。このように、形態的および化学組成的に密なシリカ膜を形成することで、そのガスバリア性を向上することが可能となる。

(Received November 21, 2003 ; Accepted February 25, 2004)

文 献

- 1) Y. Sawada, S. Ogawa, M. Kogoma ; *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **28**, 1661 (1995)
- 2) I. Louis Joseph Dogue, N. Mermilliod, G. Boiron, S. Staveris ; *Int. J. Adhes. Adhes.*, **15**, 205 (1995)
- 3) D. S. Bag, S. N. Ghosh, S. Maiti ; *Eur. Polym. J.*, **34**, 855 (1998)
- 4) F. P. Epailard, Y. I. Chang ; *Langmuir*, **16**, 1450 (2000)
- 5) G. Tao, A. Gong, J. Lu, H. J. Sue, D. E. Bergbreiter ; *Macromolecules*, **34**, 7672 (2001)
- 6) G. Dennler, A. Houdayer, M. Latrèche, Y. Ségui, M. R. Wertheimer ; *Thin Solid Films*, **382**, 1 (2001)
- 7) K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai ; *Langmuir*, **19**, 8331 (2003)
- 8) K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai ; *Vacuum*, **66**, 353 (2001)
- 9) K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai ; *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 251 (2002)
- 10) K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai ; *Thin Solid Films*, **420**, 324 (2002)
- 11) M. Benmalek, H. M. Dunlop ; *Surf. Coat. Technol.*, **76**, 821 (1995)
- 12) J. Hertleim, R. P. Singh, H. Weisser ; *J. Food Eng.*, **24**, 543 (1995)
- 13) Y. G. Tropsha, N. G. Harvey ; *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2259 (1997)
- 14) A. Tabata, N. Matsuno, Y. Suzuoki, T. Mizutani ; *Thin Solid Films*, **289**, 84 (1996)
- 15) C. F. Yeh, T. J. Chen, C. L. Fan, J. S. Kao ; *J. Appl. Phys.*, **83**, 1107 (1998)
- 16) 手嶋勝弥, 井上泰志, 杉村博之, 高井 治 ; 表面技術, **54**, 698 (2003)
- 17) J. A. Theil, J. G. Brace, R. W. Knoll ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1365 (1994)
- 18) 上村栄子 ; ガスバリア性・保香性包装材料の新展開, 東レリサーチセンター (1997)
- 19) G. Lucovsky, C. K. Wong, W. B. Pollard ; *J. Non-Cryst. Solids*, **59**, 839 (1983)
- 20) G. Socrates ; Infrared characteristic group frequencies, 2nd ed. (Wiley, Chichester, U. K., 1994)
- 21) C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcar, R. D. Noble ; *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999)