

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2023年 5月 26日

研究課題	大気圧プラズマ化学蒸着法による有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の開発	助成金額
		500万円
ふりがな	くらおか こうじ	研究助成申請年度
研究者氏名	蔵岡 孝治	2022年度
所属機関	国立大学法人 神戸大学	研究期間
役職	教授	2022年4月1日～2023年3月31日
連絡先	〒658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南町 5-1-1 E-mail kuraoka@crystal.kobe-u.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

【緒言】

酸素および水蒸気の透過を妨げるガスバリア膜は、包装用材料、電気電子材料用途などに必要とされ国内でも活発に研究がなされている。特にパッケージ分野では、省資源、軽量化、高機能化などの観点から、透明で高いガスバリア性を有する新規のガスバリア膜が切望されている。

現在、上市されている透明で高性能なガスバリア膜は、プラスチック基材上にシリカ (SiO_x) などが蒸着された膜で、成膜時に真空状態が必要なため、長尺な基材フィルムを用いたバッチ処理で生産されている。また、蒸着層は無機物であり、脆いため、厚膜を形成することが難しく、そのガスバリア性に限界がある。

このような背景の中、本研究では、近年、注目されている大気圧プラズマに着目し、大気圧プラズマ化学蒸着 (CVD) 法により、プラスチック基材上に常圧 (大気圧) 下で、透明で高いガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製することを目指した。

【実験】

ポリプロピレン (PP) やポリエチレンテレフタレート (PET) などのプラスチックフィルム (基材) 上に成膜可能な大気圧プラズマ CVD 装置の成膜条件を検討した。本研究助成で購入した大気圧プラズマ発生装置に反応物として4官能ケイ素アルコキシドのテトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメトキシシラン (TMOS)、3官能ケイ素アルコキシドのメチルトリエトキシシラン (MeTEOS)、メチルトリメトキシシラン (MeTMOS) を図1に示す通り、自作のバブラーを用いて、流量制御した窒素ガス (キャリアガス) でバブリングすることにより大気圧プラズマ中に導入して成膜した。4官能ケイ素アルコキシド (TEOS、または TMOS) と3官能ケイ素アルコキシド (MeTEOS、または MeTMOS) の導入比率は、キャリアガス流量を変化させること

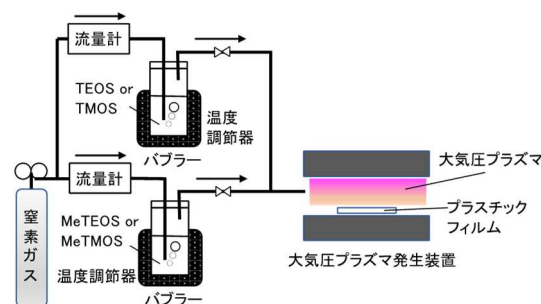


図1 大気圧プラズマCVD装置の模式図

で、9: 1、8: 2、7: 3、6: 4（モル比）と変化させて成膜した。作製したガスバリア膜のガスバリア性の評価として、酸素透過率測定装置を用いて 40°Cにおける酸素透過率、恒温恒湿器（40°C、相対湿度 90%）を用いたカップ法により透湿度を測定した。

【結果と考察】

TEOS と MeTEOS、TMOS と MeTMOS を用いて上述したモル比で膜を作製したが、より反応性の高い TMOS と MeTMOS を用いて作製した膜の方が高い酸素バリア性を示した。図 2 に様々な TMOS と MeTMOS のモル比で作製した膜の酸素透過係数を示す。作製した膜において、TMOS: MeTMOS=8: 2 の膜（TM80）が最も高い酸素バリア性を示し、その酸素透過係数は $6.4 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。これは、この組成で膜の欠陥の生成が少なく、緻密さが高かったためであると考えられた。顕微鏡によるそれぞれの組成の膜表面の観察写真を図 3 に示す。MeTMOS の少ない TM90 では、クラックの発生が観察されたが、MeTMOS の増加に伴いクラックは観察されなくなった。MeTMOS の増加は、膜に柔軟性を付与し、クラックの生成を抑制するが、メチル基の導入による分子間隙の生成が問題となる。メチル基の導入量が多くなるに伴い、分子間隙が生成されるため、TM70、TM60 と MeTMOS の増加により、酸素バリア性の低下が観察された。

作製した膜の構造を確認するために赤外吸収スペクトルを測定した。いずれの組成でも、Si-O-Si に帰属される吸収ピーク、Si-CH₃ に帰属される吸収ピークが観察され、大気圧プラズマ CVD によっても有機-無機ハイブリッド膜が作製できることが明らかとなった。また、作製した膜表面のエネルギー分散型 X 線分光法による元素分析の結果、膜表面に均質に炭素 (C)、ケイ素 (Si)、酸素 (O) が分布していることが観察され、このことから有機-無機ハイブリッド膜の作製が示唆された。

図 4 に作製した膜（TM80）と既存の有機高分子膜の透湿度（膜厚 25 μm 換算）を示す。作製した膜（TM80）の透湿度の値は、 $5.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であり、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）には及ばないものの、同じオーダーの値となった。シリカ蒸着膜であれば、 10^{-1} オーダー以下の値が期待されるが、ここまで到達しなかったのは、まだ成膜条件が最適化されておらず、顕微鏡では観察できないマイクロクラックの生成が主な原因であると考えている。マイクロクラックの生成を抑制するためには、膜厚の最適化、密着性の付与が必要となる。密着性の付与については、基材を加熱するシステムを自作し、成膜を検討する予定である。膜厚の最適化については、現状、 $0.3 \mu\text{m}$ 程度の膜厚であるが、マイクロクラックの生成を抑制するため、まずは、この膜厚を半分程度にすることを検討する。薄膜化のために、原料供給速度の検討、成膜時間の短縮を行い、種々の条件で成膜し、ガスバリア性の評価を引き続き行っていく予定である。

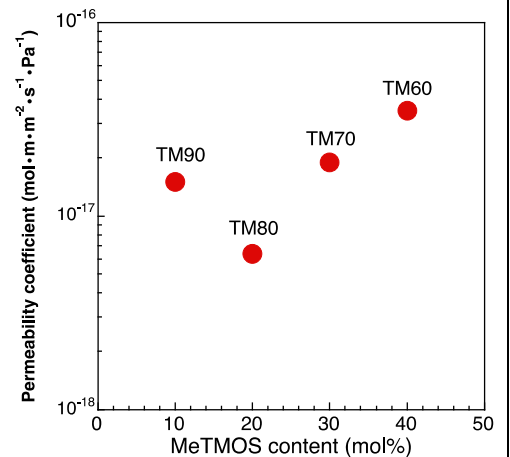


図2 作製した膜の酸素透過係数

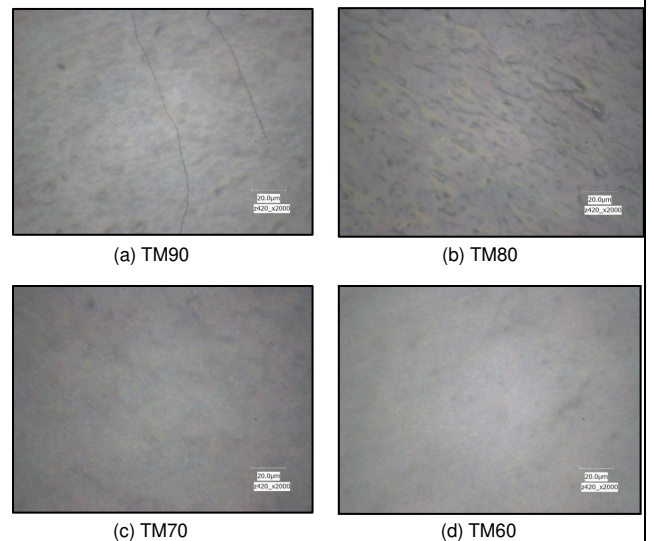


図3 作製した膜の表面観察写真

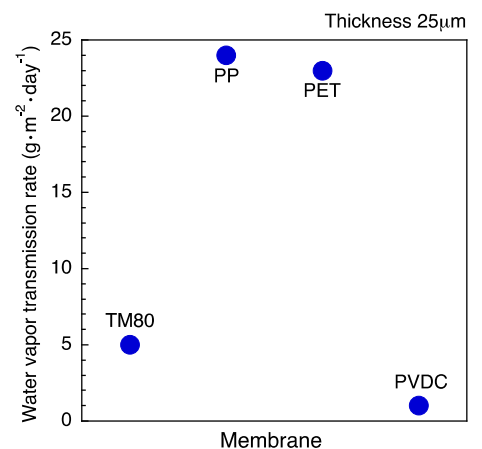


図4 作製した膜と既存の高分子膜の透湿度（膜厚25 μm 換算）

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

本研究では、透明で高いガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッドガスバリア膜（ハイバリア膜）の開発を目指している。特にパッケージ分野では、省資源、軽量化、高機能化などの観点から、このような透明で高い酸素および水蒸気バリア性を有する新規のガスバリア膜が切望されており、開発に成功すれば、当該分野の発展に貢献できると考えている。また、本研究では大気圧プラズマに着目し、この大気圧プラズマを活用した化学蒸着（CVD）法により、プラスチック基材上に常圧（大気圧）下で、透明で高いガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製することを目指しているが、常圧下でプラスチック基材上にこのようなガスバリア膜が成膜できれば、真空排気無しで、ロール to ロール方式で高性能なガスバリア膜を量産することが可能となり、成膜からパッケージまでの一貫生産の実現に寄与すると考えている。

本研究の成果として、大気圧プラズマ CVD 法により、4 官能ケイ素アルコキシドであるテトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランと 3 官能ケイ素アルコキシドであるメチルトリメトキシシランまたはメチルトリエトキシシランを用いて、プラスチックフィルム（ポリプロピレン（PP）及びポリエチレンテレフタレート（PET））上に有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を短時間で成膜できることを明らかにした。成膜条件として、原料組成、原料供給量（速度）、大気圧プラズマ強度、成膜時間などを検討した。このように種々の成膜条件を検討して作製した膜について、赤外吸収スペクトル測定、マイクロスコプや走査型電子顕微鏡による表面観察を行い、作製した膜の分子構造と膜構造を調査した。また、作製した膜の酸素透過率、透湿度を測定することにより、酸素バリア性、水蒸気バリア性を評価し、そのガスバリア性と原料組成の関係も明らかにした。得られた膜のガスバリア性は、目標としたハイバリア膜の領域には到達していないが、今後、膜厚の最適化、密着性の付与、成膜条件の最適化、用いる原料の探索などを行うことにより、改善できると考えている。膜厚の最適化については、薄膜化が必要であるため、まずは、成膜時間の短縮を進める予定である。また、密着性の付与については、基材を加熱するシステムを自作し、成膜を検討し始めている。

本研究成果をパッケージ産業で実用化するためには、さらなる高性能化（ハイバリア化）が必須であるため、今後も継続して研究を進めて行かなければならない。常圧下で、プラスチック基材上に大気圧プラズマ CVD 法により、透明で高いガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッドガスバリア膜が作製できれば、ロール to ロール方式で高性能なガスバリア膜を量産することが可能となる。社会的にも、このようなガスバリア膜が開発されれば、省資源、軽量化、高機能化が可能となり、パッケージ分野の発展に寄与すると考えている。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

【学会発表】

1. 西牧陸、蔵岡孝治、大気圧プラズマ化学蒸着法による有機-無機ハイブリッド膜の作製、日本包装学会第 32 回年次大会、2023 年 7 月 21 日、発表予定（申込済）
2. 蔵岡孝治、西牧陸、大気圧プラズマ化学蒸着法により作製した有機-無機ハイブリッド膜のガスバリア特性、日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2023 年 9 月 6 日～8 日、発表予定（申込済）

【学会誌等への論文掲載】

なし

【産業財産権出願など】

なし

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A 4 サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上