

層状フィラーを用いた機能性プラスチックフィルムの開発

針状フィラーを用いたポリイミドフィルムへの硬質薄膜の形成

浅倉秀一

Development of functional plastic films using layered filler Preparation of rigid thin films on a polyimide film using needle filler

Shuichi ASAKURA

本研究では、ポリイミド (PI) フィルム表面にシリコン系ポリマーを原料とした硬質シリカ系皮膜を形成、その膜物性を評価した。シリカ系皮膜は、シリコン系ポリマーをスピンキャストしたのち真空紫外光を照射することで光硬化させ形成した。原子間力顕微鏡写真よりこの膜は均一で平滑に形成されており、X線光電子分光装置での元素分析の結果、表面深くまで炭素が除去された SiO₂ 系の皮膜で構成されていた。膜表面のスクラッチ試験より 10Pa の真空下で真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光を照射して硬化させたものでは、イニシャルの PI フィルムと比較して 1.8 倍の硬質薄膜が形成されていた。表面の耐擦傷性を評価した結果、膜の臨界破壊荷重値と比例して 10Pa で光硬化させることで傷が付きにくい表面になった。一方、シリコン系ポリマーと親和性のある有機シランで表面処理した針状のフィラーであるベーマイトを、シリコン系ポリマーに均一分散させた後、同様にポリイミドフィルム表面に薄膜形成を行った結果、非常に平滑な表面であったが、臨界破壊荷重値や耐擦傷性はベーマイトを含まない 10Pa で光硬化させた膜より向上しなかった。

1. はじめに

無機フィラーと高分子との複合材料の作製や、高分子表面への無機・有機薄膜の形成によって、耐熱性、耐衝撃性、ガスバリア性、耐擦傷性、防汚性、光学特性等の物性向上が期待できる。プラスチック表面への無機・有機薄膜は、スパッタリングや化学蒸着、ゾルゲル法等で形成されるが、膜中に針状や板状、層状の無機フィラーを添加することでさらなる機能性を付与することが可能である。この際、無機材料をマトリックスの膜中に均一分散させることにより物性の向上が期待できるが、フィラー表面の吸着水の影響によるフィラーの凝集、マトリックス材料と無機フィラーとの表面エネルギーの違いなどにより、フィラーを混入させることで逆に物性が低下することが起こる。

フィラーへのシランカップリング処理は、大きく乾式法と湿式法があり、ヘンシェルミキサー等の攪拌機を用いたり、フィラーのスラリー化、pH 調整など、工程が複雑であり、処理後も凝集が多くなったり、乾燥が必要になってくる。そこで、これまでシリコン基板¹⁾やポリイミド基板²⁾へ自己組織化単分子膜を作製する際に行っていた化学気相反応 (Chemical vapor deposition; CVD) 法をフィラーへの表面処理にも応用する。この簡便な手法により高密度で被覆することができれば、フィラーを含んだ機能性薄膜の作製が容易となる。

そこで本研究では、CVD 法によって、フィラー表面に有機シラン膜を高密度に形成し、このフィラーを含んだシリカ系無機薄膜をプラスチック表面に形成することで、機能性を付与することを目的とする。最初に、

針状フィラーであるベーマイトに環状シランを CVD 法により化学吸着させた。次に、シリコン系ポリマーにこのフィラーを均一分散し、この複合溶液をポリイミドフィルム表面にスピンキャストし薄膜を形成した。次に、真空紫外光露光装置を用いて、真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光を照射することで、シリカ系薄膜を形成した。最後に、膜の臨界破壊荷重値や耐擦傷性を評価した。

2. 実験

2.1 フィラーの表面処理

フィラーには、長さが約 1 μm で、アスペクト比が約 40 の針状ベーマイト (Boehmite; AlO(OH)、河合石灰工業(株)製) を用いた。最初に、1.0 g に計量したベーマイトを、160 °C に保持した電気炉で大気雰囲気下で 24 h 乾燥し、ベーマイト表面に吸着している水分を除去した。続いて、ベーマイト表面に、有機シランを CVD 法により化学吸着させた。原料には、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン (D₄^H) の環状シランを用い、30 ~ 1000 μl の原料が入ったガラス容器と共に、乾燥させたベーマイトをテフロン容器 (65 cm³) 中に窒素雰囲気下 (相対湿度 10 % 以下) で密閉し、80 °C に保持した電気炉で 1 ~ 24 時間加熱した。処理前後のベーマイトフィラーの凝集状態を走査型電子顕微鏡 (SEM、日本電子(株)製 JXA-8600S 型) で観察した。また、ベーマイト表面への D₄^H の吸着は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、日本分光(株)製 FT-IR 6200) や電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA; 日本電子(株)製

JXA-8600S型) で確認した。さらに、 D_4^H で表面処理することで撥水性を付与できるが、CVD条件の違いによる撥水度合いの変化を粉体濡れ性試験機 ((株)レスカ製 WET-101P) で評価した。この試験は、粉体を純水に浮遊させ、溶液を攪拌しながらその中に有機溶媒 (メタノール) を滴下する。その結果、粉体が濡れて沈降していく状態を横から当てているレーザー光の透過光強度が変化することから、有機溶媒と透過度の関係が求まり、それぞれのCVD条件での撥水度が評価できる。

2. 2 シリカ系皮膜の作製

次に、PIフィルム (カプトンフィルム) 表面に D_4^H で表面処理したベーマイトを含んだシリカ系コンポジット膜を成膜した。シリカ膜の原料には、シリコン系ポリマーのポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)を用いた。最初に、PMHSに D_4^H 処理した針状ベーマイトを1、5、10 wt%添加した後、プライミクス(株)製フィルミックスを用いて、周速30 m/sで3分間高速ミクサー処理をし、ベーマイトをPMHS中に均一分散させた。フィルミックスは、容器内で高速回転するホイールによって試料が容器内壁に沿って薄膜状になり、数千Gもの遠心力が受けながら高速回転する。この時、容器内壁面との速度差により生ずるずり応力を受けて液滴は薄く引き伸ばされ、ファイラーなどの凝集体は解砕される。

次に、15 mm角のPIフィルムにベーマイトが分散したPMHS溶液を100 μ l滴下し、スピコーターを用いて2000 r.p.mで2分間回転させ、コーティングを行った。最後に、この膜表面に真空紫外光露光装置 (エヌ工房製: 波長 $\lambda=172$ nm) を用いてVUV光を10 Pa下で30分間照射することで膜を硬化させた。比較としてベーマイトを含んでいないPMHSを同様にスピキャストした後、 10^3 Pa ~ 10^{-1} Paの雰囲気下でVUV光を照射した膜も作製した。

硬化後の膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM、(株)島津製作所製 SPM-9600) で観察した。測定はダイナミックモードで行い、シリコン製カンチレバー

(Nano world製 NCHR-10、長さ125 μ m、バネ定数42N/m、共振周波数320 kHz) を用いた。サンプル表面の元素組成はX線光電子分光装置 (XPS; アルバックファイ製 ESCA5400) を用いて測定した。測定は、300WのX線 (Mg K α ; $h\nu=1253.6$ eV) を用い、 10^{-9} Torr以下の真空下で光電子の脱出角度を45° に設定して行った。結合エネルギーは、C-C/C-H ピークを284.6 eVとして補正した。測定時のパスエネルギーは、ワイドスキャンの場合は、35.75 eV、ナローズキャンの場合は17.90 eVで行った。また、深さ方向の分析は、Arイオンを2 kVで4 mm \times 4 mmの領域をスパッタしながら測定した。VUV光照射雰囲気やベーマイトの有無による膜の強度を超薄膜スクラッチ試験機 ((株)レスカ製 CSR-2000型) で評価した。スクラッチは、曲率半径が15 μ mのバネ定数が100 g/mmのダイヤモンドで行った。スクラッ

チ速度は、10 μ m/sec、荷重印加速度を300 mN/60sec(60秒で300 mNに達するように直線的に荷重が増加する)、励振周波数を45 Hz、励振幅を100 μ mで行った。膜の破壊が生じると摩擦力が急激に変化するため、この点を膜の破壊ポイントとみなし、この時印加していた荷重値を臨界荷重値とした。膜の耐擦傷性は、表面性測定機 (新東科学(株)製 トライボギア 38型) を用いて評価した。スチールウールを50 gの試験荷重で表面を10往復させた後、表面の擦り傷を光学顕微鏡で写真撮影した。

3. 結果及び考察

3. 1 フィラーの表面処理

図1(a)に原料の D_4^H を100 μ lで3時間、CVD処理した針状ベーマイトのSEM画像を示す。これより、大きな凝集は出来ていないことが分かる。また、ベーマイト表面に吸着している水分の影響を調べるために、160°Cでの乾燥処理を行わずに、 D_4^H を100 μ lで3時間、CVD処理を行った結果を図1(b)に示す。これより、凝集が多く見られたが、 D_4^H は非常に反応性が高く、CVDでの反応中、過剰な D_4^H が吸着水の影響で加水分解及び脱水反応起きたことで、 D_4^H 同士が架橋し、その結果、凝集が進むと考えられる。

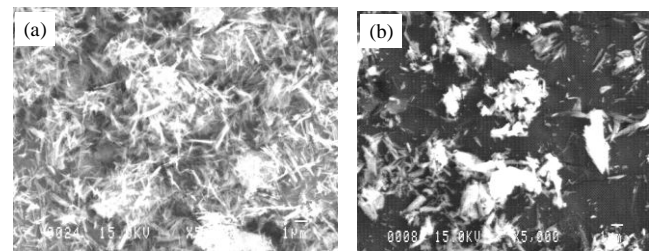


図1 D_4^H 処理したベーマイトのSEM画像:
(a) 事前の乾燥有り、(b)乾燥無し

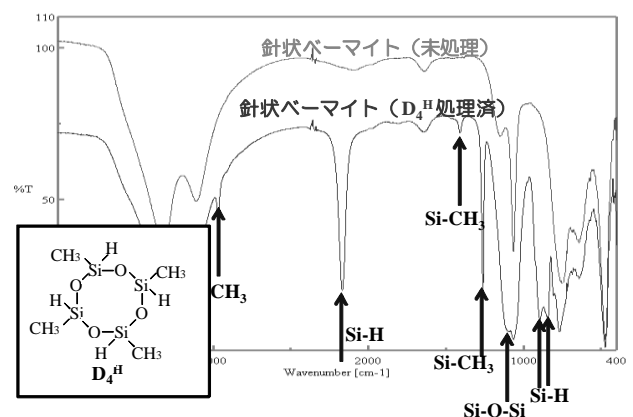


図2 D_4^H 処理したベーマイトのFT-IRスペクトル

D_4^H で処理した後のベーマイトを、FT-IR を用いて表面の化学結合を測定した結果を図2に示す。未処理のベーマイトと比較して、 D_4^H で処理後の IR スペクトルには、 D_4^H 由来の Si-H や Si-CH₃、Si-O-Si 結合が検出され

た。D₄^H はテフロン容器中のわずかな水分で加水分解が起こり、図3のように構造式中の Si-H 結合が Si-OH になり、さらにベーマイト表面に最初から存在する OH 基を脱水反応が起こり、ベーマイト表面に化学吸着する。このように D₄^H の OH 基はベーマイト表面の OH 基や

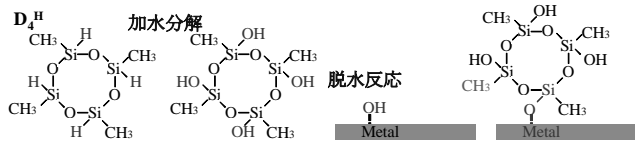


図3 D₄^Hとベーマイトの反応メカニズム

D₄^H 同志が反応して化学結合することで、ベーマイトは未反応のメチル基 (Si-CH₃) で覆われた構造となるため、撥水性を示す。実際、CVD 処理したものは水に浮き、このことから CVD 法によってベーマイト表面にシラン系皮膜を成膜できたことが示唆された。D₄^H の量を 20 μl で CVD を行った場合は、水に浮かなかったため、被覆率が小さいと思われる。そこで、D₄^H を 30μl 以上で CVD 処理を 1 ~ 24 時間行ったベーマイトの撥水度合いの違いを粉体濡れ性試験機で評価した。図4の結果より

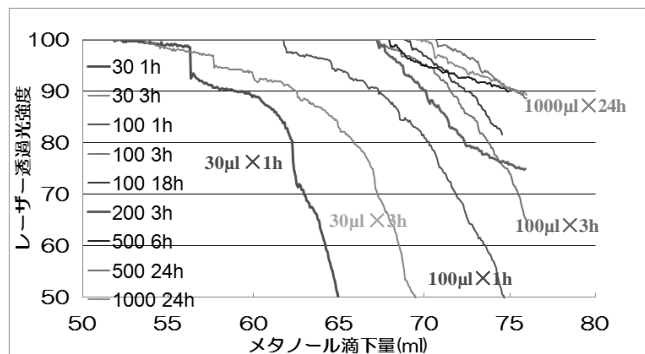


図4 D₄^H処理したベーマイトの粉体濡れ性試験結果

D₄^H の量や CVD 時間が増えるに従って、撥水度合いは大きくなっているが、100 μl で 3 h 処理したものと 1000 μl で 24 h 処理したものではほとんど変化がないため、100 μl で 3 h 処理すれば十分にベーマイト表面を D₄^H が被覆していると考えられる。

3. 2 シリカ系皮膜の作製

次に、PMHS に D₄^H 処理したベーマイトを高速ミクサーを用いて分散させた。スターラーを用いた攪拌では、ベーマイトが PMHS 中に均一に分散しておらず、凝集が見られたが、高速ミクサー処理をすることで凝集無く分散した。この分散溶液を PI フィルム上にスピンキャストした後、VUV 光を照射した。照射時の真空度による膜の組成や強度を比較するために、ベーマイトを添加していない PMHS を同様にスピンキャストした後、VUV 光を 10³ Pa、10² Pa、10 Pa、10⁻¹ Pa でそれぞれ 30 分

照射した。VUV 光により PMHS は光硬化し、表面は光沢を帯びていた。表 1 に PMHS をそれぞれの真空度で硬化されたものと、比較として PI フィルムを超薄膜スクラッチ試験機で膜の臨界荷重値を求めた結果を示す。これより、PMHS をコーティングしていない PI フィルムでは 38.0 mN でポリイミド自体が破壊したのに対し、

表 1 ブランクのPIフィルム及び10³Pa~10⁻¹PaでVUV光照射したPMHS膜の臨界破壊荷重値

	ブランク	10 ³ Pa	10 ² Pa	10 ¹ Pa	10 ⁻¹ Pa
1回目	34.9 (mN)	50.7	59.4	66.3	65.9
2回目	39.4	53.3	55.1	67.2	51.1
3回目	36.5	42.4	56.6	67.5	53
4回目		45			60.4
5回目		45.5			
平均	38.0	47.4	57.0	67.0	57.6

PMHS を光硬化させた PI フィルムは、VUV 光の照射時の真空度が高くなる程臨界荷重値は向上し、10 Pa で 30 分間硬化させた膜は 67.0 mN を示した。VUV 光を照射することで、PMHS 中の C-H や C-C などの結合エネルギーが切断され、真空紫外光露光装置中のわずかな酸素が光によって励起され発生した活性酸素によって炭素や水素は CO₂ や H₂O の形で分解・除去される。さらに表面では、架橋反応が起こり、Si-O-Si 結合が形成される。しかしながら、10⁻¹ Pa 以下の高真空で照射した場合は、装置のチャンパー内の酸素がほとんどなく、活性酸素が少なすぎて分解・架橋がそれほど進んでいないと考えられる。

次に、VUV 光照射した後の表面を、XPS を用いて最表面及び深さ方向の元素組成分析を行った。10³ Pa および 10 Pa で 30 分照射したサンプルを測定した結果、Si、O、C が検出された。図 5 に Ar イオンでスパッタしながら測定し atomic% を算出した結果を示す。スパッタ前にどちらも炭素が 3%~4% 検出されたが、これは表面の有機コンタミに由来する。スパッタを 1 分間行うことで、10 Pa で光硬化した膜表面は、炭素濃度は 0.3 atomic% まで減少し、酸素は 61.6 %、シリコンは 38.2 % となった。

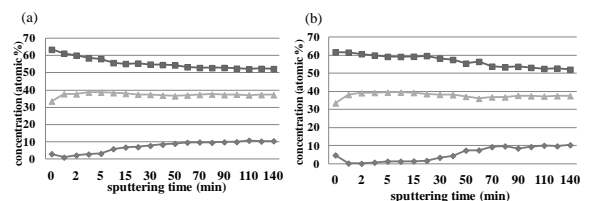


図5 XPSで測定した深さ方向の元素濃度プロファイル (a) 10³Paで光硬化、(b) 10 Paで光硬化したPMHS膜

一方、10³ Pa では炭素が 1.1 %、酸素が 61.2 %、シリコンは 37.7 % となり、10³ Pa で照射した方が表面の炭素濃度が高く、10 Pa で照射した表面は炭素の少ない SiO₂ 系の組成に近い構造をしていると考えられる。さらにスパ

ツタした結果、 10^3 Pa で光硬化したサンプルは、5 分後以降から炭素濃度が増え始め、 10 Pa で光硬化したサンプルは 20 分以降から炭素が増え始めた。このことから、 10 Pa で照射した方が表面から深くまで光分解及び架橋が進んでいることが言える。スパッタ時間がトータル 120 分後では、どちらの真空度で硬化したのも表面の炭素、酸素、シリコン濃度はほぼ同じになった。VUV 光は空気中の酸素に吸収されやすいため、真空度の高い方が膜表面の C-C や C-H などの弱い結合エネルギーを効率よく切断し、発生した活性オゾンで炭素や水として分解するが、膜の内部に進むに従って光の強度が落ち、活性酸素の拡散が律速となる。しかしながら、PMHS 膜自体の炭素濃度より少なく、スパッタ時間が 140 分後でも 10 atomic% 程であり、内部深くまで架橋が進んでいることが示唆された。

以上の XPS およびスクラッチ試験の結果より、 10 Pa の真空度で VUV 光を照射した結果、炭素が効率よく分解除去され、PI 表面は最表面が硬い SiO_2 系で内部は炭素が残っているシリカ系皮膜で構成されていることが示唆された。さらに、フレキシブルである PI フィルムを折り曲げた後、光学顕微鏡で表面を観察した結果、クラックは入っておらず、PI フィルムとの密着性も良好である。以上より、表面は硬く内部にいくに従って炭素が増える傾斜材料であり、可撓性もある膜が形成された。

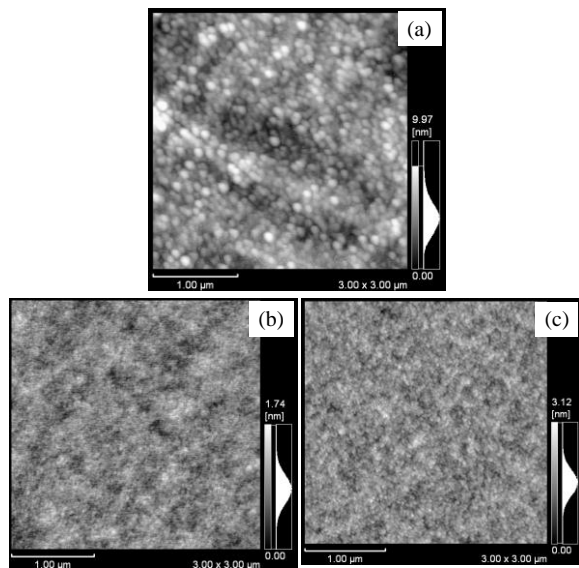


図 6 (a) PI フィルム、(b)、(c) PMHS 膜をそれぞれ 10^3 Pa、 10 Pa で光硬化した膜の AFM 像

次に、この膜で被覆した PI フィルム表面を AFM で観察した結果を図 6 に示す。この結果、イニシャルの PI フィルム表面の R_a (算術平均) ラフネスは 1.2 nm であったのに対し、 10^3 Pa で PMHS を光硬化した膜表面は、 0.16 nm のラフネスであり、 10 Pa で光硬化した膜表面も 0.26 nm の非常に平滑であり、ポリイミドのグレイン

も確認されなかったことから、均一な膜が形成されていることが分かった。実際、数十 nm 以上のラフネスを持つプラスチックフィルムに同様にコーティングしても表面粗さは 1 nm 以下の非常にフラットな表面になることを確認した。

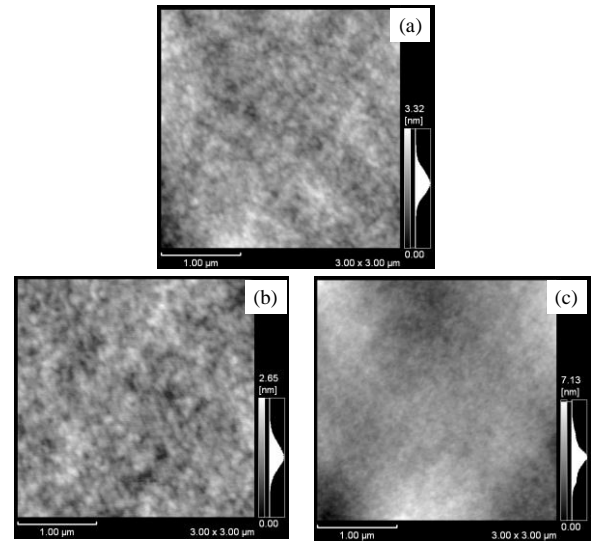


図 7 (a)~(c) ベーマイトをそれぞれ 1、5、10 wt% 添加した PMHS 膜を 10 Pa で光硬化した膜の AFM 像

以上の結果を踏まえて、 D_4^{H} で表面処理した針状ベーマイトを 1、5、10 wt%、PMHS 中に均一分散させた溶液を同様に PI フィルム表面にコーティングし、 10 Pa の真空度で光硬化させた。最初に、図 7(a)~(c) にベーマイトを 1~10 wt% 添加した膜表面の AFM 像をそれぞれ示す。この画像から分かるように表面は $R_a = 0.23 \sim 0.72$ nm のラフネスを持つ平滑面であり、ベーマイトは表面には観察されなかった。実際、この表面を XPS で分析した結果、ベーマイト成分の Al は検出されず、C、O、Si のみが検出された。このことから、ベーマイトは大きな凝集なく PMHS 膜に分散し、膜の最表面にはベーマイトは存在しないと考えられる。ベーマイトを 1~10 wt% 添加した膜表面を同様にスクラッチ試験を行った結果を表 2 に示す。ベーマイトを添加せずに、

表 2 ベーマイトを 1~10 wt% 添加した PMHS 膜を 10 Pa で VUV 光照射した後の臨界破壊荷重値

	1 wt%	5 wt%	10 wt%
1回目	50.4	63.3	52.5
2回目	48.2	59.1	60.5
3回目	61.5	63.3	56.5
平均	53.4	61.9	56.5

PMHS 膜を 10 Pa で光硬化させたものの臨界破壊荷重値が 67.0 mN を示したのに対し、ベーマイトを 1、5、

10wt%添加することで、それぞれ 53.4、61.9、56.5 mN の臨界破壊荷重値を示した。イニシャルの PI フィルムの値より大きいがベーマイトの添加効果は見られなかった。今回、5 wt%ベーマイトを添加した膜が 1 や 10 wt%添加した膜より高い臨界破壊荷重値を示したが、今後はベーマイトの量だけでなく、形状や無機微粒子などの添加によりどのように変化するか調べる必要がある。

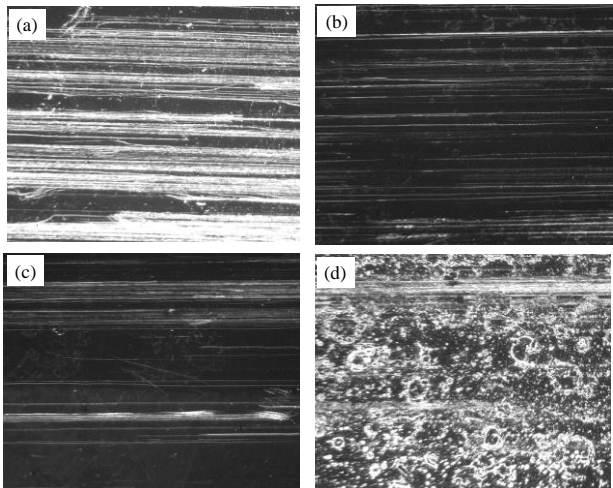


図8 スチールウールで擦った後のPIフィルム表面の光学顕微鏡写真：(a) ブランク、(b) PMHSを 10^3 Paで硬化、(c) PMHSを10Paで硬化、(d) ベーマイトを10wt%添加したシリカ膜

最後に、これらの膜の耐擦傷性を評価した。イニシャルの PI フィルムとベーマイト無しで PMHS 膜を 10 Pa および 10^3 Pa で光硬化したもの、ベーマイトが 1、5、10 wt%添加された硬化後の膜を測定した結果を図 8 に示す。前述のスクラッチ試験で得られた臨界破壊荷重値とほぼ比例して、イニシャルの PI フィルムは多くの擦り傷がついているのに対し、ベーマイトが含まれていない膜を硬化させたものでは、擦り傷の数が大きく減っているのが分かる。またベーマイトを添加した膜では擦り傷がついており、イニシャルの PI フィルムよりは向上したが、ベーマイト無しの膜よりは低下した。耐擦傷性を付与するためには、膜の応力緩和が必要であるが、今回の針状フィラーは、フィラーの方向によって膜にかかる応力が異なると考えられるため、球状のシリカやアルミナ等の微粒子の方が効果的と思われる。今後は、耐擦傷性を付与するためには微粒子の大きさや添加量、PMHS の硬化方法等も最適化する必要がある。

4. まとめ

本研究では、PI フィルム表面にシリコン系ポリマーをスピンキャストしたのち VUV 光で硬化させるという簡単な手法によってシリカ系硬質薄膜を形成した。AFM 像よりこの膜が均一で平滑に形成されており、

XPS での深さ方向の元素分析の結果、表面より深くまで炭素が除去された SiO_2 系の皮膜で構成されており、スクラッチ試験より 10 Pa の真空下で光硬化させたものでは、イニシャルの PI フィルムと比較して、約 1.8 倍の硬質薄膜が形成されていた。表面の耐擦傷性を評価した結果、膜の臨界荷重値と比例して 10Pa で光硬化させることで傷が付きにくい表面になった。一方、 D_4^{H} で表面処理した針状ベーマイトを PMHS 中に均一分散させて、同様に PI フィルム表面に薄膜形成を行った結果、非常に平滑な表面であったが、臨界破壊荷重値や耐擦傷性を評価した結果、ベーマイトを添加した効果はあまり見られなかった。今後は、針状ベーマイトだけでなく板状や無機微粒子とシリカ膜との複合材料をプラスチック表面にコーティングすることで、耐擦傷性だけでなく、ガスバリア性や防汚性などの機能を付与することを目指す。

【謝 辞】

本研究の一部は「文部科学省地域イノベーションクラスタープログラム（都市エリア型）岐阜県南部エリアモノづくり技術と IT を活用した高度医療機器の開発」のもとにより行われた。

【参考文献】

- 1) S. Asakura, *et al.*, *Microelectronic Engineering* 75, pp. 375-382, 2004.
- 2) A. Hozumi, S. Asakura, *et al.*, *Langmuir* 21, pp. 8234-8242, 2005.

Abstract

This paper describes a method to form rigid silica films on a polyimide (PI) film surface using a silicon polymer and filler modified with organic silane. First, PI films were spin coated with Polymethyl hydrosiloxane (PMHS) in complex with boehmite filler modified with 1,3,5,7-Tetramethyl cyclotetrasiloxane (D_4^{H}). Then, these films were irradiated by vacuum ultraviolet (VUV) light at 10 Pa for 30 minutes. The top surfaces of these films were composed of a SiO_2 structure, which confirmed by XPS analysis. Furthermore, these films showed high-scratch values compared with blank PI film. However, PMHS films complex with boehmite were not as effective as a PMHS film VUV-irradiated at 10 Pa, as far as abrasion-resistant concerned.