

Title	リモート式大気圧プラズマ法による硬質シリカ系薄膜の合成と物性解析
Sub Title	Synthesis of SiOx thin films by remote-type atmospheric pressure CVD plasma
Author	鈴木, 哲也(Suzuki, Tetsuya)
Publisher	
Publication year	2025
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2024.)
JaLC DOI	
Abstract	環境負荷軽減のため、現在PETボトルの軽量化が進んでいる。軽量化に伴いボトル壁が薄くなると、新たに「ガスバリア性の低下」という問題が生じる。解決策として、高ガスバリア性薄膜をボトル表面にコーティングする手法が注目されている。本研究では、大気圧プラズマCVD法に着目し、新しい被覆方法を開発した。 本研究を通して、PETフィルムでは最大14 %、PETボトルでは最大12 %のガスバリア性向上を達成した。ダイレクト式大気圧プラズマ CVD 法を用いたPET ボトルへの高ガスバリア薄膜合成の報告は過去になく、環境負荷軽減と低コストを両立するPETボトル開発に関する研究は大きく進展した。 To reduce environmental impact, the lightweighting of PET bottles is currently being advanced. As the bottle walls become thinner with lightweighting, a new issue arises: the decrease in gas barrier properties. As a solution, the method of coating the bottle surface with a high gas barrier thin film has been gaining attention. However, thin films are typically synthesized under low-pressure conditions, which poses challenges in terms of both cost and time for mass production. In this study, I concentrated on film deposition using the direct method. The direct plasma CVD method generates plasma between two opposing electrodes and places the substrate within the plasma space. Through this study, a maximum gas barrier improvement of 14 % was achieved for PET films and 12 % for PET bottles. This is the first report on the synthesis of high gas barrier thin films on PET bottles using the direct atmospheric pressure plasma CVD method,
Notes	研究種目：基盤研究 (C) (一般) 研究期間：2022～2024 課題番号：22K04781 研究分野：薄膜工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_22K04781seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 7 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2022～2024

課題番号：22K04781

研究課題名（和文）リモート式大気圧プラズマ法による硬質シリカ系薄膜の合成と物性解析

研究課題名（英文）Synthesis of SiO_x thin films by remote-type atmospheric pressure CVD plasma

研究代表者

鈴木 哲也 (Suzuki, Tetsuya)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：10286635

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000 円

研究成果の概要（和文）：環境負荷軽減のため、現在PETボトルの軽量化が進んでいる。軽量化に伴いボトル壁が薄くなると、新たに「ガスバリア性の低下」という問題が生じる。解決策として、高ガスバリア性薄膜をボトル表面にコーティングする手法が注目されている。本研究では、大気圧プラズマCVD法に着目し、新しい被覆方法を開発した。

本研究を通して、PETフィルムでは最大14%、PETボトルでは最大12%のガスバリア性向上を達成した。ダイレクト式大気圧プラズマCVD法を用いたPETボトルへの高ガスバリア薄膜合成の報告は過去にない、環境負荷軽減と低コストを両立するPETボトル開発に関する研究は大きく進展した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来成功しなかった大気圧プラズマ法によるPETボトルへの成膜を実施し、ガスバリア特性を得ることに成功した。ボトルへの成膜に際し、ボトルを上部、中部（側面）、下部に分割して、その酸素透過率を比較し、ボトル中部が最も酸素透過率が大きく、ボトル中部への成膜が有効であると判明した。ボトルへの成膜に際し、ダイレクト式装置を2台、アース側電極を1台製作した。実験の結果、リモート式装置と比較し、ダイレクト式装置では、より短い処理時間でより高いガスバリア性を出すことに成功した。本研究により、成膜レートやプラズマの安定性、広範囲での成膜が実現でき、生産技術に期待できる。

研究成果の概要（英文）：To reduce environmental impact, the lightweighting of PET bottles is currently being advanced. As the bottle walls become thinner with lightweighting, a new issue arises: the decrease in gas barrier properties. As a solution, the method of coating the bottle surface with a high gas barrier thin film has been gaining attention. However, thin films are typically synthesized under low-pressure conditions, which poses challenges in terms of both cost and time for mass production.

In this study, I concentrated on film deposition using the direct method. The direct plasma CVD method generates plasma between two opposing electrodes and places the substrate within the plasma space. Through this study, a maximum gas barrier improvement of 14% was achieved for PET films and 12% for PET bottles. This is the first report on the synthesis of high gas barrier thin films on PET bottles using the direct atmospheric pressure plasma CVD method,

研究分野：薄膜工学

キーワード：大気圧プラズマ シリカ膜 リモート式 ダイレクト式 高ガスバリア

1. 研究開始当初の背景

環境負荷軽減のため、現在 PET ボトルの軽量化が進んでいる。軽量化に伴いボトル壁が薄くなると、新たに「ガスバリア性の低下」という問題が生じる。解決策として、高ガスバリア性薄膜をボトル表面にコーティングする手法が注目されているが、薄膜は一般的に低圧下で合成する方法が主流であり、コストと時間の両面において大量生産への課題が残る。

本研究では、この課題を解決するために大気圧プラズマ CVD 法に着目した。大気圧下での成膜は、設備の制約や真空引きに要する時間を削減できることなど利点が多い。従来、本大気圧プラズマ CVD 法の 1 つである「リモート式」で実施していたが、その処理時間はボトル 1 本に対し 30 分以上を要するなど時間要した。そこで本研究では、新しく「ダイレクト式」に再注目して本課題に取り組んだ。プラズマを基板に噴射するリモート式とは異なり、プラズマ発生空間内に基板を置くため、成膜レートの向上や膜の均一化が期待できる。

リモート式およびダイレクト式の大気圧プラズマ CVD 装置の概略図を図 1 に示す。どちらも対向した 2 枚の銅電極間に希釈ガスを通してプラズマ化させ、そこに原料ガスを加えることで前駆体が生成され基板に堆積する仕組みとなっている。リモート式では装置上部からプラズマ発生のもととなる希釈ガスを導入し、原料ガスと衝突させてから基板に噴射するのに対し、ダイレクト式では希釈ガスと原料ガスを混合して電極間に導入し、プラズマ発生空間に基板を設置する。本研究では、従来のリモート式装置に加え、直線電極型（電極幅約 1.5 cm）のダイレクト式装置と湾曲電極型（電極幅約 4 cm, PET ボトル側面に沿う）のダイレクト式装置の 2 台を新たに製作した。また、湾曲電極型用のアース側電極（すだれ状、幅約 4 cm, PET ボトルの内側壁に沿う）を 1 台新規に製作した

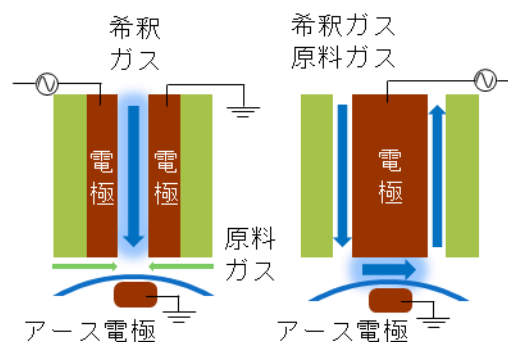


図 1 大気圧プラズマ CVD 装置の概略図
(左から：リモート式，ダイレクト

2. 研究の目的

本研究では、ダイレクト式大気圧プラズマ CVD 法を用いて PET ボトル表面にガスバリア性薄膜を成膜し、ガスバリア性の向上と成膜時間の短縮を目的とした。

3. 研究の方法

PET ボトルのガスバリア性向上のため、従来 DLC（硬質炭素膜：Diamond Like Carbon）を用いることが主流であるが、有色（黄色）であるため、見た目に問題があった。そこで本実験では同様のガスバリア性が期待できるシリカ系薄膜を PET ボトル表面に合成することとした。実験

条件を各装置において回転速度を 0.2, 0.6, 1.0 mm/sec.と 3 段階に変化させることにより, 成膜装置間での処理速度向上に伴うガスバリア性の変化を比較した.

4. 研究成果

酸素透過率測定装置で分析した成膜装置とガスバリア性の関係を図 2 に示す. 縦軸は酸素透過率を表しており, この値が少ないことはガスバリア性が高いことを意味する. 未成膜 PET ボトルが 28.2×10^{-3} cc/pkg/day であったのに対し, 多くの条件で酸素透過率が減少した. リモート式では回転速度が速い場合にはガスバリア性が確認できなかったが, ダイレクト式では回転速度が速い場合でもガスバリア性が確認できた. リモート式や直線電極-棒アース条件では, 回転速度が遅いほどガスバリア性が高かった. 一方, 湾曲電極-すだれアース条件では, 回転速度が遅い場合ガスバリア性が低かった.

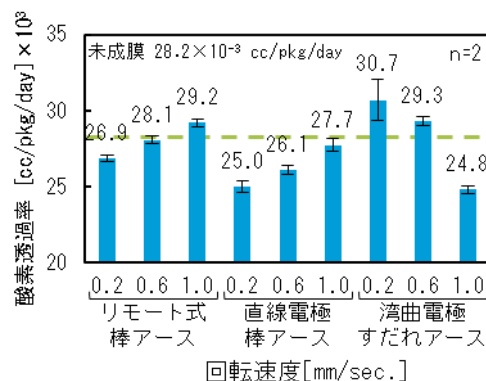


図 2 成膜装置と酸素透過率の関係

SEM-EDX で分析した成膜装置と Si 組成割合の関係について, リモート式では回転速度が速い場合 Si が検出できなかったが, ダイレクト式では回転速度が速い場合でも Si が検出できた. また, すべての条件において回転速度が遅い方が Si 組成割合は大きかった.

リモート式よりもダイレクト式の方が, ガスバリア性が高い要因を考察した. これは, 成膜環境の違いによる. 前述のとおり, リモート式の特徴は基板にプラズマを噴射する. 一方, ダイレクト式の特徴はプラズマ発生空間内に基板を設置する点である. そのため, ダイレクト式ではより密で均一なプラズマ環境下で成膜でき, 空気中の他の分子の影響を受けないことが, ガスバリア性を向上させたと考えられる.

回転速度が遅い方が, ガスバリア性が高い要因を考察した. これは, 成膜前駆体数の増加によるものである. 前駆体の生成速度は回転速度に依存しないため, 回転速度が遅いほど単位面積当たりに堆積する前駆体数が増加し, Si-O-Si 結合が増加したと考える.

最後に, 湾曲電極-すだれアース条件において回転速度が遅い場合にガスバリア性が低い要因を考察した. これは, 長時間成膜によりすだれアースが高温化したためである. 本条件では, 実験終了時に一部ボトルの変形が確認された. 成膜時の電圧印加によりすだれアースが高温化し, PET のガラス転移点を越えたために PET ボトルが変形したと考えられる.

本研究を通して PET ボトルに対して最大 12 %ガスバリア性が向上した. これはダイレクト式により成膜レートが向上したことや, 湾曲型電極, すだれアースの開発により成膜範囲の拡大に成功したためである.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------