

平成22年度（経済危機対応・地域活性化予備費事業）

戦略的基盤技術高度化支援事業

「高機能有機・無機ハイブリッド薄膜材料を用いた超ガスバリアフィルムの開発のためのロールツーロール型有機触媒 CVD 装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成24年1月

委託者 中国経済産業局

委託先 財団法人岡山県産業振興財団

目 次

第1章 研究開発の概要.....	1
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1-2. 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）.....	3
1-3. 成果概要.....	6
1-4. 当該研究開発の連絡窓口.....	7
第2章 本論	
2-1. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成（CVD） プロセスに関する研究開発	
2-1-1. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の有機触媒 CVD.....	8
（化学気相成長）プロセスの開発	
2-1-1-1. SiOC、SiCN、SiONC などの成膜プロセスパラメーターの検討.....	8
2-1-1-2. ロールプロセスユニットを用いた成膜と膜の評価.....	16
2-1-2 Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の分析と評価.....	20
2-1-2-1. SiOC、SiCN、SiONC などの Si系有機・無機ハイブリッド.....	20
材料の組成、化学結合状態、配位数、光電物性の評価	
2-1-2-2. 物性データの集約と成膜パラメータの最適化へのフィード.....	23
バック	
2-2. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発.....	24
2-2-1. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜.....	24
ユニットの開発	
2-2-2. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料を用いたガスバリアフィ.....	45
ルムの分析と評価	
最終章 全体総括.....	52

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

1) 研究の背景

ディスプレイの高効率化、高精細化、高機能化が求められており、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイの次世代フラットパネルディスプレイとして有機 EL ディスプレイの開発が進んでいる。しかしながら現行の有機 EL ディスプレイはガラス基板上に形成され、さらにガラス基板で封止を行っている。それ自体自発光型ディスプレイであり、コントラストが高く次世代ディスプレイとして期待されるが、現状の液晶、プラズマディスプレイと比べてコストが高く、事業化が進んでいない。この有機 EL のコストダウンと商品化と普及を実現するためにはプラスチックフィルムを基板とし、さらにフィルムを用いて封止するフレキシブル型の有機 EL の開発が求められる。しかしながらその実現のための不可欠な材料として水蒸気、酸素を遮断する超ガスバリアフィルムが必要となる。一方、現在「電子ブック、電子ペーパー」などとよばれる、プラスチック基板を用いた新型ディスプレイが普及しつつある。ディスプレイ方式としては電気泳動法を用いた E-Ink 方式が有力なディスプレイ方式として採用され既にアマゾン社のキンドルなどが市販されている。このような電子ブック、電子ペーパーにおいても電気泳動粒子の電荷を安定化するために湿度を制御する必要があり、防湿バリアフィルムが必要となっている。また、非シリコン薄膜太陽電池として固体有機薄膜太陽電池への期待が高まっている。研究室レベルではあるが既に変換効率8%程度の固体有機薄膜太陽電池ができている。その量産化のためには水蒸気・酸素を遮断する太陽電池フィルム基板と同じく封止用ガスバリアフィルムが必要になってくる。特にロールツーロール方式で有機太陽電池を製造することにより、格段にコストダウンが可能となる。ただし、ロール方式による太陽電池の製造のためには太陽電池用有機薄膜の成膜反応をロールフィルム上で行うため、150℃以上の耐熱性のあるガスバリアフィルムのロール基板が必須となっている。このようなニーズに応えられる、ガスバリアフィルムの開発が求められている。

2) 研究目的

有機薄膜太陽電池、有機 EL などの有機光電子素子の高性能・長寿命化のためには水蒸気・酸素をほぼ完全に遮断するハイグレードガスバリア封止フィルムの開発が不可欠である。本研究開発では①新しい有機・無機ハイブリッド薄膜材料である SiOC、SiCN、SiONCなどをベースに耐湿潤性、耐熱性が高い水蒸気、酸素バリア材料の化学合成 (CVD) 技術を開発し、②そのガスバリア材料をPEN、PESなどの耐熱フィルム上にコートした、耐熱ハイグレードバリアフィルムを開発し、有機薄膜太陽電池および有機 EL などの保護フィルムとして用いる。そのことにより、これらの有機光電子素子の格段の高性能化・長寿命化を可能にする。また、③耐熱ハイグレードバリアフィルム (水蒸気透過率 (WVTR) $< 10^{-2} \text{g/m}^2/\text{day}$ を満たすガスバリアフィルム) の量産化を目指したロールツーロール型有機触媒CVDプロセスユニットおよびインライン型のロールツーロール有機触媒CVDシステムの開発を行う。

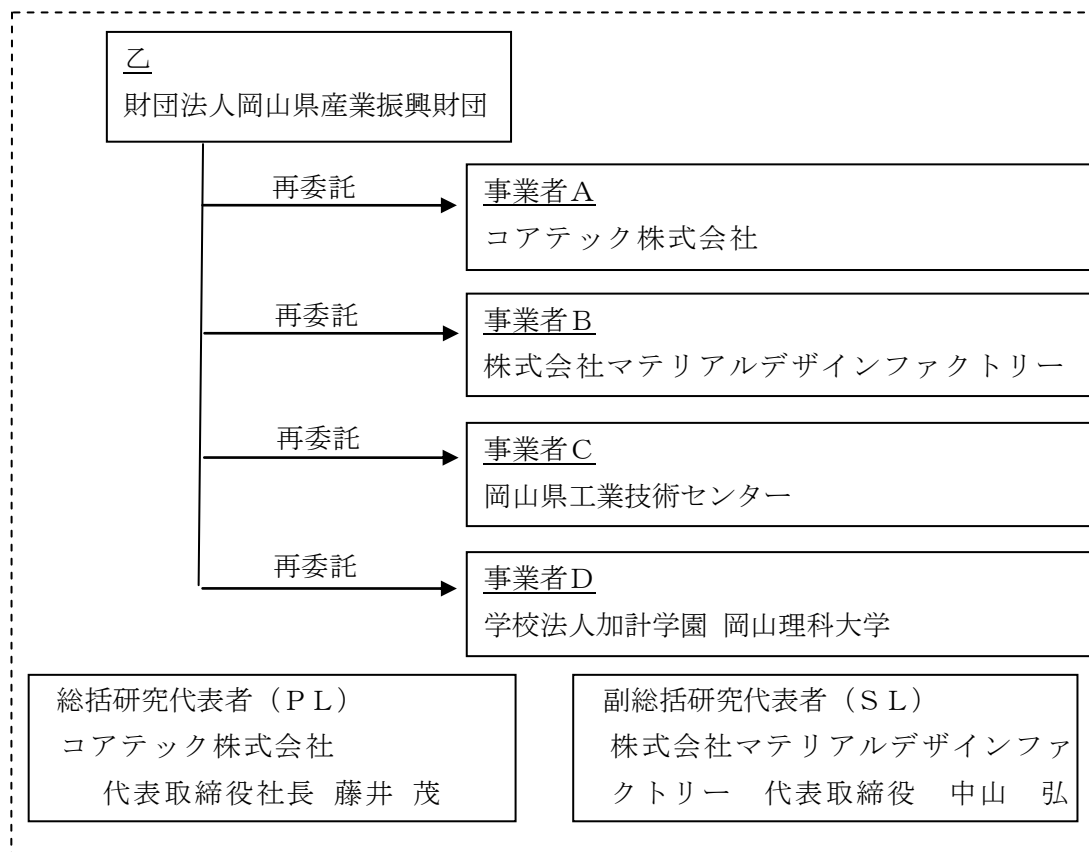
2) 研究目標

＜目標値＞本研究開発期間で得られる最終目標は次のとおりとする。

開発テーマ	目標値
Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成（CVD）プロセスに関する研究開発	水蒸気透過率 10^{-2} g/m ² /day 以下
Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発	ロールフィルム輸送速度 1 m/min

1－2．研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

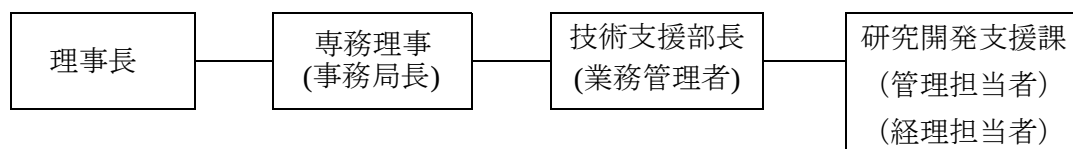
1）研究組織（全体）



2）管理体制

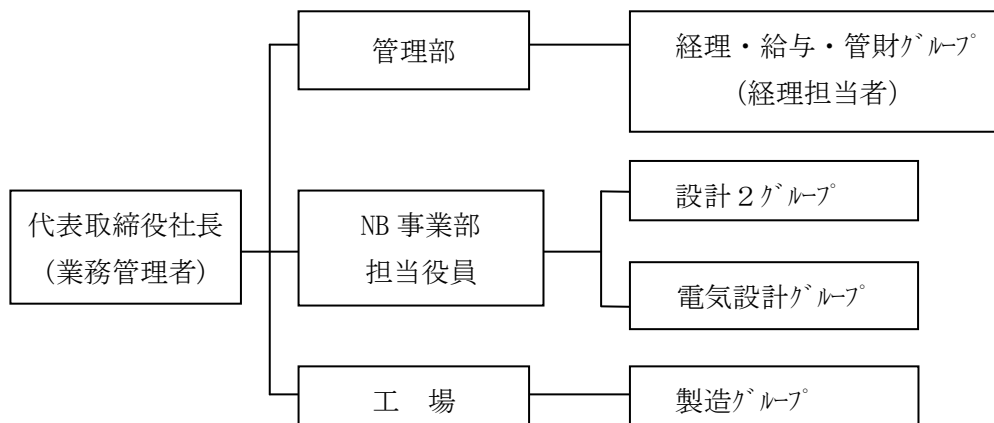
①事業管理機関

岡山県産業振興財団

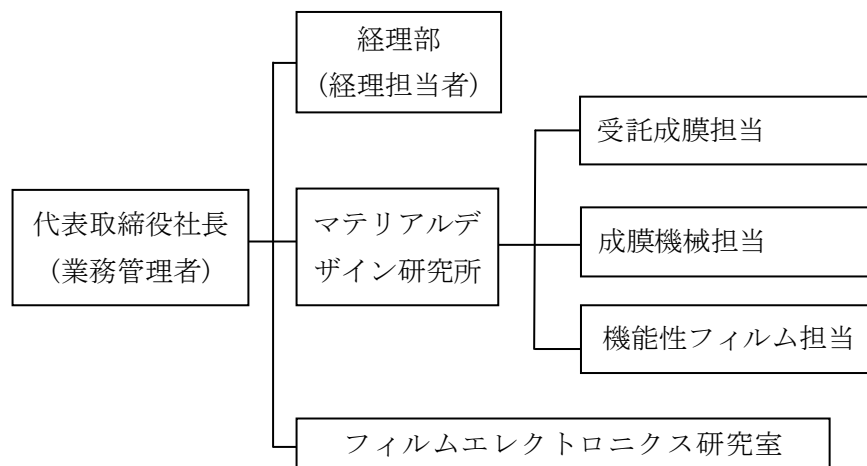


②再委託先

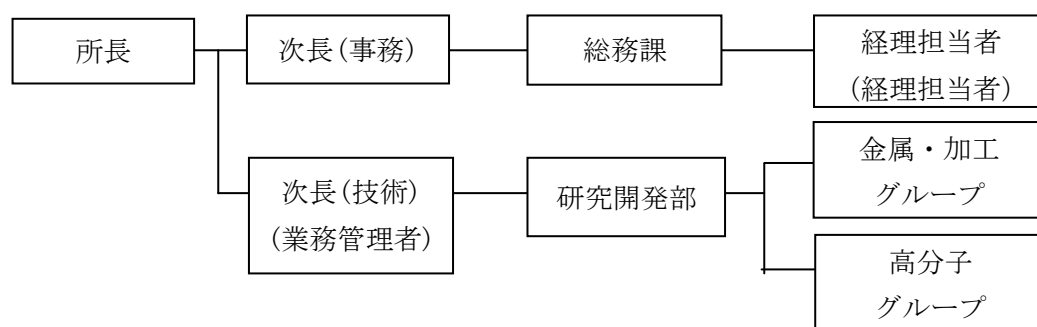
コアテック株式会社



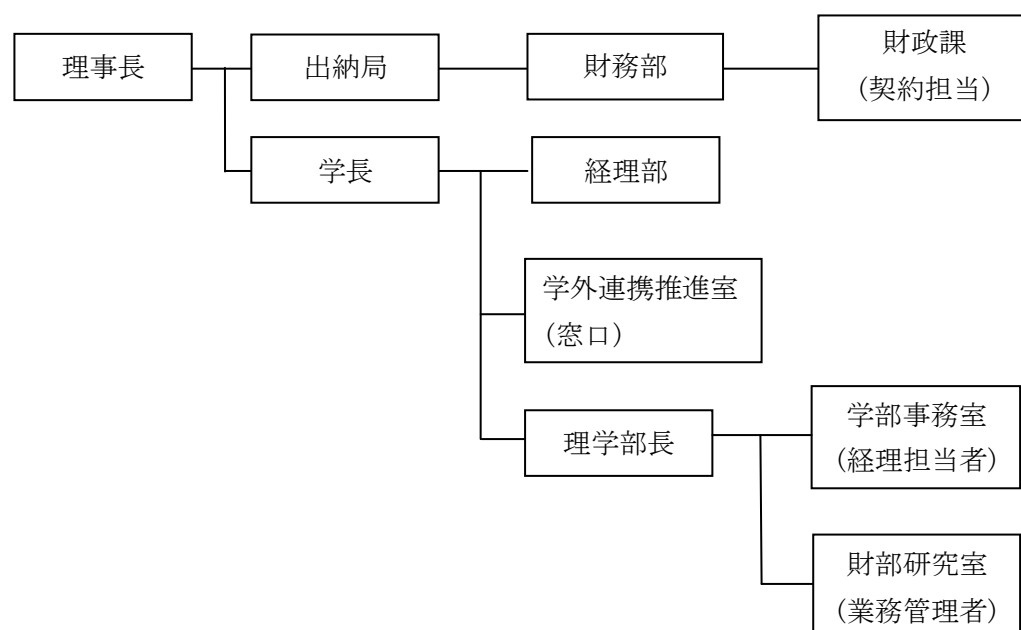
株式会社マテリアルデザインファクトリー



岡山県工業技術センター



学校法人加計学園 岡山理科大学



(管理員及び研究員)

【事業管理機関】 財団法人岡山県産業振興財団

氏 名	所属・役職
深井 康光	技術支援部 部長
横田 尚之	技術支援部 研究開発支援課 課長
衛藤 貴志	技術支援部 研究開発支援課 主任
田辺 健太郎	技術支援部 研究開発支援課 主事

【再委託先】 ※研究員のみ

コアテック株式会社

氏 名	所属・役職
藤井 茂	代表取締役社長
矢吹 孝之	NB 事業部 設計 2 グループ 次長
宮脇 一	NB 事業部 設計 2 グループ 主事
近藤 秋則	NB 事業部 設計 2 グループ 副主事
岡本 邦弘	NB 事業部 電気設計グループ 部長
田村 学	NB 事業部 電気設計グループ 主査
渡邊 正芳	NB 事業部 電気設計グループ 課長代理
須増 国生	工場 製造グループ 課長代理
金平 康司	工場 製造グループ 係長
清水 尚弘	工場 製造グループ 係長

株式会社マテリアルデザインファクトリー

氏 名	所属・役職
中山 弘	代表取締役・CTO
伊藤 道弘	マテリアルデザイン研究所 主任技術員

岡山県工業技術センター

氏 名	所属・役職
國次 真輔	研究開発部 金属・加工グループ 研究員
中西 亮太	研究開発部 金属・加工グループ 技師
日笠 茂樹	研究開発部 高分子グループ 専門研究員
岩路 仁	研究開発部 高分子グループ 専門研究員
國藤 勝士	研究開発部 高分子グループ 研究員
光石 一太	次長

氏 名	所属・役職
財部 健一	理学部基礎理学科 教授
寒川 匡哉	理学部基礎理学科 研究員

(他からの指導・協力者)

氏名	所属・役職	備考
尾下 竜也	株式会社クラレ・倉敷事業所 エバール研究開発部 部長	推進委員会 アドバイザー
池田 俊夫	タツモ株式会社 代表取締役社長	推進委員会 アドバイザー

1－3．成果概要

1) Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成 (CVD) プロセスに関する研究開発

1)－1 Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の有機触媒 CVD (化学気相成長) プロセスの開発

バッチ (枚葉型) の有機触媒 CVD 装置を用いた成膜実験から、SiCN、SiOCN 系ガスバリア材料の有機触媒 CVD 法による成膜条件、成膜パラメーターの検討を行い、その成膜パラメーターの最適化を行により WVTR=0.001g/m²/day レベルの値を安定的に可能にする成膜条件を得た。また、簡易型のロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (MDF 大阪研究室) を用いたロール成膜の条件の検討を行い、PET および PEN フィルムを用いたロール成膜条件を明らかにした。

1)－2 Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の分析と評価

XPS (X 線光電子分光法) による SiCN 系ガスバリア材料の分析を行い、N 原子周りの局所的原子配置に関する新しい知見を得た。N は 3 配位構造と仮定すると、この Si 原子は N に対する実効的な電気陰性度が Si₃N₄ 等の Si より弱まっていると XPS 結果から推測できる。その原因として成膜中あるいは成膜後に添加される酸素原子による N-Si-O 結合が形成されていることが示唆された。

また、X 線反響測定により膜密度を 2 サンプルについて評価した。

SiCNH 系 2.0 gcm⁻³、SiCO 系 2.2 gcm⁻³ の値を得た。Si 結晶の密度が 2.33 gcm⁻³ であるから、ある成長条件下では固体結晶に迫る密度の膜が成膜できていることがわかった。また、水素含有量をラザフォード前方、後方散乱にて評価した。SiCN 系では H が約 30% 含まれることがわかった。組成比の深さ分布を SIMS 測定で実施した結果、極表面を除いて 180nm 程度までは一様な組成分布が確認できた。

2) Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発

2) - 1 Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜ユニットの開発

インライン式ロールツーロール型有機触媒CVD装置のグランドデザインと仕様の検討を行った。その結果、世界に先駆けて、インライン式ロールツーロール型有機触媒CVD装置を完成させることができた。

2) - 2 Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料を用いたガスバリアフィルムの分析と評価

ポリエステルフィルムおよびマテリアルデザインファクトリー作製バリアフィルムの各種耐候性並びに皮膜の特性評価を行った。その結果、耐候試験後にバリア性が低下する試料があることが確認された。成膜状態を光学顕微鏡およびXPSより確認したところ、バリア性が低下する試料では欠陥やシミ、クラックなどの構造的な欠陥と膜組成の変化が生じていることがわかった。また、ナノ領域における機械的特性評価により膜の緻密度および密着性を評価することができた。成膜の状態と耐候性との関係を解明することで、より耐候性の高い皮膜が形成できるものと期待される。

研究開発テーマの目標値と到達点

開発テーマ	目標値	本研究開発の到達点
Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成(CVD)プロセスに関する研究開発	水蒸気透過率(WVTR) 0.01 g/m ² /day 以下	水蒸気透過率(WVTR) 0.047 g/m ² /day (PENフィルム基板)
Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発	ロールフィルム輸送速度 1m/min	ロールフィルム輸送速度 1m/min

(注) PEN基板自体のWVTR=1.34 g/m²/day

1 - 4. 当該研究開発の連絡窓口

管理法人：財団法人岡山県産業振興財団

〒701-1221 岡山市北区芳賀 5301 テクノサポート岡山 3F

連絡担当者名・所属役職：技術支援部 研究開発支援課 課長 横田 尚之

TEL : 086-286-9651 FAX086-286-9676

E-mail : nyokota@optic.or.jp

第2章 本論

2-1. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成（CVD）プロセスに関する研究開発

2-1-1. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の有機触媒 CVD（化学気相成長）プロセスの開発

2-1-1-1. SiOC、SiCN、SiONC などの成膜プロセスパラメーターの検討

1. 研究内容

1) ガスバリアフィルムの開発の課題の検討

水あるいは酸素分子の透過を防止するいわゆるガスバリアフィルムは食品、薬品、電子・機械部品などの包装や保護フィルムとして用いられている。下図にはガス（水蒸気、酸素）バリアフィルムの性能と用途を示す。この図では、モノマーの選択、ポリマーの微細構造、結晶化度の制御などを行い、プラスチックフィルム自体に高いバリア性をもたせた各種バリアフィルム、さらに、ガスバリア性を向上させるために、フィルム上に Al などの金属を蒸着した金属コートフィルムや、Si の酸化膜や窒化膜、Al 酸化膜などの無機化合物を蒸着、スパッタリング、プラズマ CVD 等で形成した透明ガスバリアフィルムなどをハイバリアフィルムとよんでいる。さらに高度なガスバリアフィルムには、光重合により形成するポリマーと、Si の酸化膜や窒化膜、Al 酸化膜などの無機化合物との多層膜をフィルム上に形成することによって高いバリア性を付与する多層コートハイバリアフィルムが開発されている。このガスバリアフィルムの極限にあるのが有機 EL 対応の超ガスバリアフィルムである。ただし、この超ガスバリアフィルムの開発はまだ研究室レベルであり、実用化レベルには達していない。現在世界的な開発競争が行われている分野である。太陽電池用途としては薄膜太陽電池のバックシートや新型の有機太陽電池用のバリアフィルムがある。

水蒸気バリア性（水蒸気透過度）は $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 、酸素バリア性（酸素透過度）は $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 、の単位を用いる。水蒸気バリア性の評価は、テストフィルムで仕切られた 2 つのチャンバーの一方を湿度（RH）を 40°C 、100%飽和状態、他方を 10%以下にして、低湿度側のチャンバーの湿度の時間変化を測定することによって水蒸気透過率を求める。定量的評価には標準サンプル用いる。Mocon 法、Lyssy 法などの測定方法（測定器）があるが、その検出限界はおおよそ、 $0.001 \text{ g (cc)}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度である。商品としてのバリアフィルムの特徴は、バリア性能によって用途があり、性能が上昇すればそれに従い新しい用途とその市場が開けてくる分野である。

ガスバリア性（ガス透過性）を決めるメカニズムは H_2O 、 O_2 分子のフィルム基板およびバリアコート層中での拡散現象である。分子の拡散（拡散係数）を決めるのは、拡散媒質に含まれるミクロンあるいはナノレベルの孔や溝を通した物理的な拡散現象とこれらの分子と拡散媒質との化学反応である。従って、ガスバリア性の向上のためには、物理的な拡散現象を抑制するための稠密な原子、分子レベルの構造の制御が求められる。そのためにはまず、プラスチックフィルムを構成するポリマーの分子量や架橋構造の制御、添加剤の開発、結晶化度などの制御による H_2O 、 O_2 分子の拡散経路の遮断が必要である。それだけでは限界があるので、フィルム表面に、金属膜や無機化合物をオーバーコートするのがハイバリアフィルム、さらにその極限が超バリアフィルムである。

さて、フィルム上に形成する金属、無機化合物が本当に H_2O 、 O_2 の拡散バリアとして働くかは

自明ではない。それは Si 単結晶のような完全結晶といわれる物質中にも微量な格子欠陥が含まれており、H₂O 分子（あるいは H⁺ や OH⁻ イオン）の拡散は完全には抑えることはできない。問題はプラスチックフィルム上に蒸着される金属や無機化合物（主に酸化物、窒化物、炭化物）の“稠密性”である。フィルムの耐熱性の限界から、これらの蒸着膜は 100-150℃前後の低温で形成される。フィルム表面は一般には平坦性が悪く、これら蒸着膜は、荒れた表面での付着成長的な様式で成長が進んでいると考えられる。荒れた表面に存在するすべてのキンクサイトが原子、分子の取り込み点となって薄膜成長がおこっていると考えられる。成長表面の温度が低温でかつ、荒れているために、表面での原子、分子の拡散も抑制され、島状あるいは樹枝状薄膜が形成されることになる。特にフィルム基板表面に突起物がある場合、ボイドも形成されやすい。従って 100-150℃程度の、表面反応が抑制された低温でいかに完全性の高く、稠密で、平坦な膜を成膜するかという問題が、有機 EL グレードの超ガスバリアフィルム開発の中心テーマとなる。この問題はまさに、“ナノテクノロジー”である。

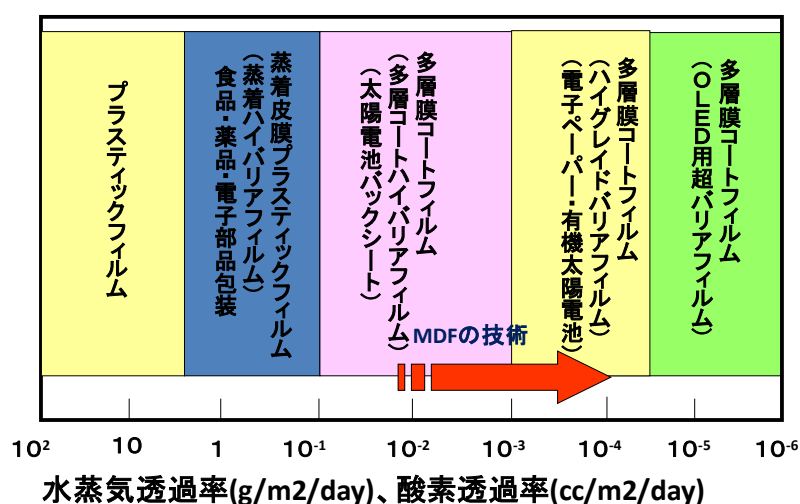


図1. ガス（水蒸気、酸素）バリアフィルムの性能と用途。

有機 EL 用途には最高性能のガスバリア性が求められる。

2) バリアフィルム用のフィルム基板に求められる特性の検討

下表にはガスバリアフィルムの製造に用いられる主なプラスチックフィルム基板の例とその特性を示している。有機 EL 対応の超ガスバリアフィルムとしてはバリア性と共に光学的透明性なども必要となる。フレキシブル OLED を念頭に置いて、超ガスバリアフィルム用基板フィルムに求められる性能としては

- (1) 耐熱性：ガラス転移温度、融点、120℃以上
- (2) 平坦性：表面粗さ（Ra 値）、1 nm 以下
- (3) 低線膨張係数：50ppm/℃ 以下
- (4) 低吸湿性
- (5) 低脱ガス
- (6) 加熱によるフィルム添加物の表面析出や結晶化等による荒れが少ない
- (7) 耐酸性、耐アルカリ性
- (8) ガスバリア層、ITO などとの高い密着性（そのための表面改質可能）

(9) 可視光での光学透過率：90%以上

(10) フィルム貼り合わせ用樹脂との密着性

等である。現在のプラスチックフィルムのハイスpekクなもの LCD や PDP パネル用途であるが、これらの光学フィルムにおいては波長に比べて無視できる程度の表面粗さが許容されるが、OLED では、発光層や TFT の活性層の厚みは 10nm スケールであるため、フィルム基材やガスバリアフィルムにも同程度の平坦性が求められる。この点では、また、OLED グレードのフィルム基板はまだ開発されていないといってもよいと思われる。

Films	Tg (C)	Tm (C)	WVTR (g/m ² /day)	Optical transmittance, %	Linear expansion coef., 10 ⁻⁶
PC	150 -160	—	50 (100μ m)	90 (100μ m)	70
PET	110	258	5. 8 (100μ m)	90 (100μ m)	31
PEN	155	269	1. 4 (100μ m)	87 (100μ m)	19
PES	223	—	124 (100μ m)	89 (100μ m)	56
PCTFE	—	215	0. 1—0. 22 (100μ m)	96 (100μ m)	45—70
ZEONEX	163	—	0. 895 (MDF)	92 (100μ m)	60

表 1. ガスバリアフィルムとして用いられるプラスチックフィルムの例

では有機 EL グレードの超ガスバリア性というのはどの程度の性能を意味しているのだろうか？下図には 10^{-6} g/m²/day とは何を意味するかを試算している。300K で湿度 50% での水蒸気の圧力下でバリアフィルムを介して OLED 素子が置かれているとする。バリアフィルムに衝突する H₂O 分子は気体分子運動論では 2.0×10^{20} molecules/cm²/s であり、水蒸気バリア性が 10^{-6} g/m²/day とすると、このガスバリアを突き抜けてくる H₂O 分子は 3.9×10^7 molecules/cm²/s 程度である。即ち、 10^{13} 個の H₂O 分子の内 1 個の H₂O 分子が突き抜ける勘定になっている。図の脚注にあるように、OLED 素子の有機発光分子が面密度 10^{14} 分子/cm² で、100 分子層からできており、1 個の H₂O 分子が 1 個の有機発光分子を分解すると仮定すると、全ての分子を破壊するのに、8.19 年かかるという、試算である。実際は 10% 程度の分子が破壊されれば OLED 素子としては故障とみなされるので、 10^{-6} g/m²/day という数字はほぼ妥当と考えられる。一方、フィルム基板上に形成されるガスバリア層に求められる特性を列記すれば、

- (1) 超バリア性：フィルム基板と合わせ、
水蒸気透過率 10^{-5} g/m²/day 以下
- (2) フィルム基板との高い密着性
- (3) 稠密で欠陥が少なく、大気中で劣化しない。
- (4) 光学透過率：90%以上
- (5) 内部応力：100MPa 以下
- (6) 接着用樹脂との接着性が良好で貼りあわせ可能であること。
- (7) バリア材料の成膜速度が速いこと。

- (8) 薄い膜で高いバリア性を得られること。
 (9) 多層バリア層の層数が少ないこと。
 などがあげられる。

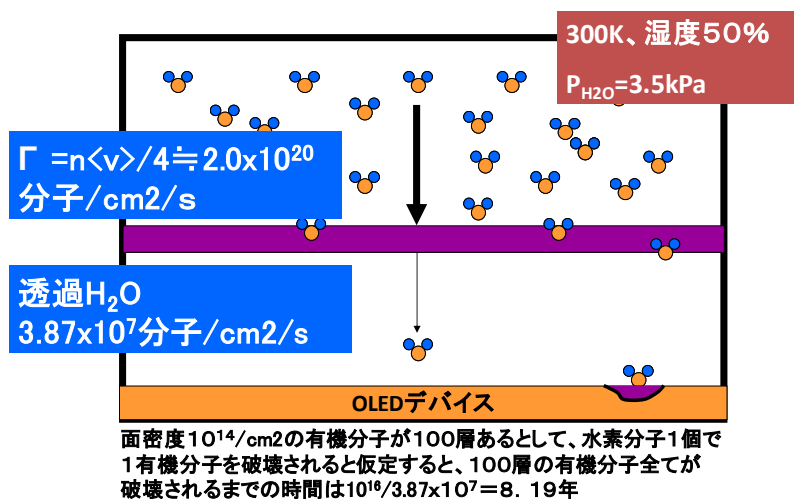


図 2. $WVTR=10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ が有機 EL デバイスで求められるということの説明。

3) 有機触媒 CVD 法の原理と超ガスバリアフィルムへの応用上の課題の検討

成膜装置としての触媒 CVD (略して Cat-CVD、Cat は catalytic、触媒的の意) は、メタンと水素でダイヤモンドを作る熱フィラメント CVD (ホットフィラメント CVD あるいはホットワイヤーCVD) と同じものである。Cat-CVD では原料として自然発火性のあるモノシランガスを用い、アモルファス Si やアモルファス Si N x の成膜に利用されてきた。これに対し、中山 ((株) マテリアルデザインファクトリー) らは、2000 年頃より、CVD 原料として比較的安全な有機金属化合物あるいは有機化合物を用いることにより種々の有機・無機ハイブリッド材料を成膜することができることを見出し、この方法を有機触媒 CVD と名づけた。下図には有機触媒 CVD の反応過程の概念図を示す。フィラメント温度は、基板の耐熱性、成長速度などを勘案して、 1200°C から 2000°C 程度に保つ。この加熱フィラメントに接触すると、ほとんどの有機金属化合物は分解するものと考えられる。その際、発生するラジカルが基板まで輸送されることによって薄膜成長が起こる。このラジカルの存在が有機触媒 CVD の本質であると考えられる。成長室の真空度が低い場合には分子の平均自由行程が大きいため、このラジカルを含む CVD 原料分子が、気相での衝突を多数引き起こすことなく、基板に到達する。ただし、基板が 200°C 以下の低温であれば、基板表面での化学反応が抑制されているために、薄膜成長が抑制される。その際、ラジカルの存在が薄膜成長を促進する。それに対し、成長時の圧力が高い時は、気相での、ラジカルや分子の衝突が頻繁に起こる。そのため、ラジカル同士の反応、すなわち高次化反応が起こる。基本的成長パラメーターとしては、フィラメント温度、基板—フィラメント間距離、成長圧力、基板温度、CVD 原料の流量、である。

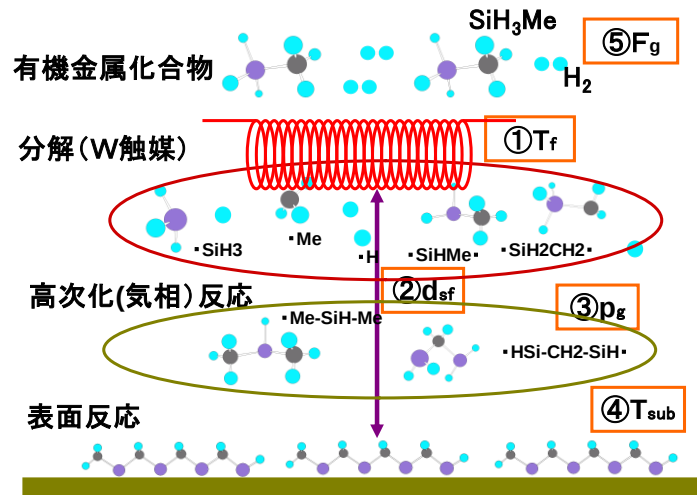


図 3. 有機触媒 CVD の反応過程の概念図

有機触媒 CVD では一般に高融点金属表面での触媒効果を用いる。しかし、それを直接実証するのはなかなか難しい。ここでは、フィラメント反応の理解のために、中山らが提案している反応解析方法を紹介する。この実験は、単純に、フィラメント温度とフィラメントで消費される電力との関係を求めることである。フィラメントで消費（散逸される）電力は一般に、

$$W_f = I^2 R_f = A \varepsilon \sigma T_f^4 + \Delta E_{cat} + \Delta E_{th} \quad (\text{式 1})$$

と記される。ここで、 W_f はフィラメントの消費電力、 T_f はフィラメント温度、 A はフィラメントの表面積、 ε はフィラメントの放射率、 σ はステファンボルツマン常数、であり。右辺第 1 項は光子により散逸する項である。 ΔE_{th} はフィラメント電極への熱伝導および気相空間の気相分子の運動エネルギーによる熱伝達によるエネルギー散逸である。これはフィラメントと成長チャンバーの内壁との温度差、チャンバーの成長時の圧力に依存する項である。 ΔE_{cat} と示すのは化学反応によるエネルギー散逸である。

まず、ガスを流さない状態で、フィラメント電流を流しながら、フィラメント温度と消費電力（フィラメント電圧と電流の積）の関係を測定する。次に、同様に CVD ガスを所定の量流しながら、フィラメント温度を消費電力の関数として測定する。筆者らは新しいフィラメントに交換する場合や新しい CVD ガスで成長を行う時、必ずこの測定を行い、この CVD 原料を流していない状態と流している状態の電力差が発生する（簡単には、CVD ガスを流すとフィラメント温度が低下する）場合は、フィラメントで CVD ガスが反応していると判断している。下図はテトラエトキシシラン（TEOS）-W 系でのフィラメント反応を解析した結果である。測定は W フィラメントを用いて、TEOS ガスを流していない状態（●）と、流している状態（■）での温度、消費電力曲線を示している。TEOS ガスを流していない状態での、温度—消費電力曲線を解析するとほぼ、消費電力はフィラメント温度の 4 乗にフィットし、ステファンボルツマン型の依存性を示していることが分かる。CVD ガスが存在するときと無いときの温度—消費電力曲線のずれが問題である。ほとんどの場合、CVD ガスを流すと、同じフィラメント温度にするための消費電力はガスが無いときにくらべ増

大する。言い換えれば、同じフィラメント電力を注入しても、CVDガスが流れると、フィラメント温度は低下する。正確に述べると、CVDガスを流すと、容器内のガス分子の運動エネルギーによって熱がフィラメントから、チャンバー内壁に散逸する。そのフィラメント温度依存性は、いわゆる粘性流、分子流条件で温度依存性が異なるが、ほぼ $\sqrt{T}$ に比例し、その温度依存性はこの実験範囲では小さいと思われる。このCVDガスを流すことによって過剰に消費される電力、 ΔW_f 、(あるいはCVDガスによって失われる電力)こそ、化学反応によって散逸するエネルギーであると考えられる。実験的には、 ΔW_f が大きい場合ほど薄膜の成長速度が大きい。また、 ΔW_f が小さい場合、薄膜の成長はほとんど興らない。各フィラメント温度に対し、TEOSガスが無い場合の消費電力、 W_f 、とTEOSを流すことによって過剰に消費される電力(同じ温度にするのに必要とする電力)、 ΔW_f 、との比をプロットしている。フィラメントで消費される電力の内、TEOS-W反応では、20%以上が化学反応(ラジカル形成に)消費されていることが分かる。これらの結果から、フィラメント表面では明らかに気相分子の分解が進行しており、一般にフィラメント温度が高くなるとこのフィラメント上での化学反応が急激に促進される。

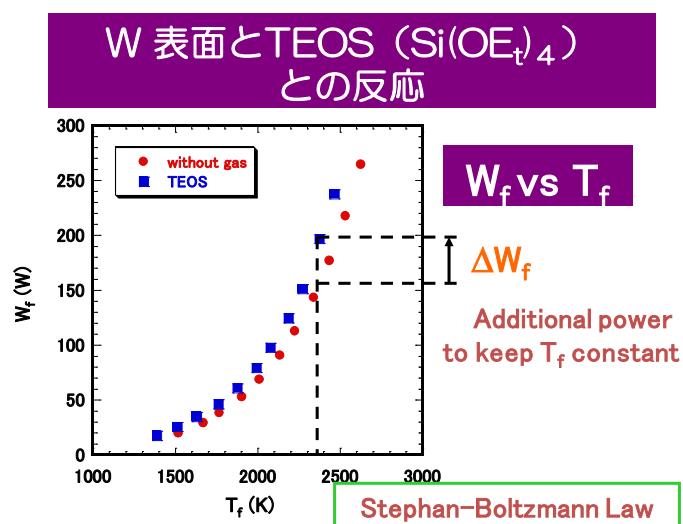


図4. TEOS分子がある場合(■)と無い場合(●)でのフィラメントで消費される電力のフィラメント温度依存性。

2. 成果および考察

1) ガスバリア性を決める因子の検討

1) ① Si、C、Nの相対組成とガスバリア性

ガスバリアフィルムのハイバリア層はSiCNを用いている。下図は1MSとNH₃との流量比とSiCN膜組成の関係を示している。組成費N/Siは流量比NH₃/1MSが25以上ではほぼ飽和している。これに関係して、バリア性も流量比NH₃/1MSが25以上のが必要となる。概算で、Si:(N+C)=1.0程度になり、H/Si=0.3になっているものと思われる。SiCN層の可視領域での吸収係数は500 cm⁻¹以下であり、透明性は良好である。ガス(H₂O, O₂)バリア性を測定すると、流量比NH₃/1MSが25以上であれば、ほぼバリア性が発現することが分かっている。

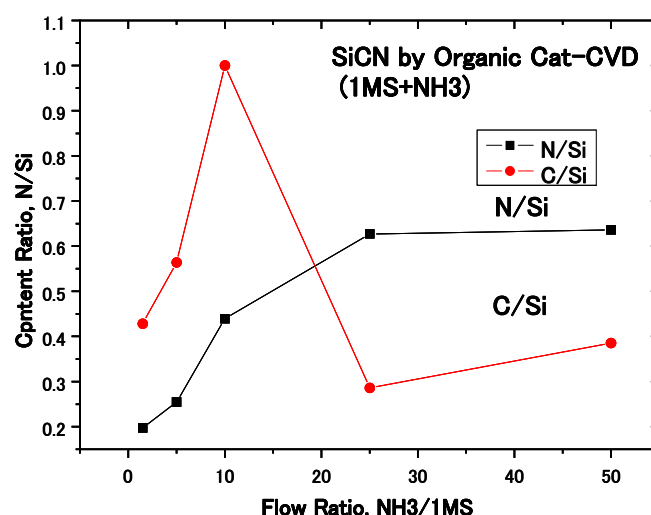


図 5. SiNC の相対組成と流量比 NH3/1MS の関係

1) -② 膜中の水素量の制御

Si 系のバリアフィルムであれば、バリア性の良否はほとんど、Si 系膜の大気中での酸化反応で決まっているものと考えられる。そのために MDF ではバリア膜の成膜直後と 1 週間、1 ヶ月、あるいは 1 年後の FTIR スペクトルを観察し、その酸化＝劣化特性をチェックしている。Si 系のバリア層の劣化（バリア層が低くなる）原因は Si と結合した H が多く存在すると、大気中の酸素がとりこまれ、ほぼ自動的に Si-O 結合に変化する。その際、Si-O あるいは Si-O-Si 結合によるボンド長の増大によってナノボイドが形成されるために、水蒸気バリア性が低下するものと思われる。プラズマ CVD で形成される SiNx 膜には無視できない Si-H 結合が含まれるが、これが、プラズマ CVD による SiNx 膜のガスバリア性が出ない、あるいは劣化する原因である。一例を示すと、例えば PES 基板で、（1）基板温度 120-130℃、Wフィラメント温度 1200℃（モニター温度）と（2）基板温度 180-190℃、Wフィラメント温度 1350℃の場合について、FTIR スペクトルの経時変化（4 ないし 6 日後）と、成膜直後にガスバリア測定器にかけて水蒸気バリア性を測定した結果を示す。（1）の低温成膜の場合、FTIR スペクトルでは 2100 cm⁻¹ 付近に明確な Si-H 結合が観察され、4 日後には 1100 cm⁻¹ 付近の Si-O の吸収ピークが現れ、WVTR も 22.5g/m²/day と悪い値である。それに対して、（2）の高温成膜では、Si-H の吸収も小さく、FTIR スペクトルの経時変化も少なく、バリア性も 0.089g/m²/day と大きく改善している。このように Si-N 系のガスバリアフィルムのバリア性を大きく左右する因子としては膜中の Si-H ボンドの量である。従来いわれてきた、H がダングリングボンドを消す、あるいは膜の内部応力を低下させるという、議論はガスバリア性にとっては有効ではないと思われる。この点で、従来のプラズマ CVD による SiNx 膜のガスバリア性をチェックする必要があるのではないかと考えている。この点では、有機 Cat-CVD で形成する SiCN 材料は水素の低減によっても、内部応力の低減ができ、透明性も維持できるため、すぐれたバリア材料であるといえる。

1) ③ バリア膜と基板フィルムとの密着性

各種のプラスチック基板上にガスバリアフィルムが形成される。その際、基板フィルムの耐熱性に限界があるために、一般には 100℃から 150℃程度の低温でバリア膜の成膜（堆積）が行われる。高度なガスバリア性を示す材料は SiN_x 、 AlO_x 系等の無機材料である。基板のプラスチックの主成分は CH 系であり、O, N, S などの元素で構成されている。そのために、基板元素とバリア層の無機元素との化学結合をいかに形成するかがポイントになる。次に示す写真には 2 種類のガスバリアフィルムの表面の走査電子顕微鏡（SEM）写真を示している。一方は不規則なクラックが起こっているが、もう一方では、規則的なクラックが起きている。ガスバリアフィルムは近未来のフィルムベースエレクトロニクス素子の基板あるいは封止フィルムとして用いるためにはガスバリアフィルム自体がフレキシブルでなければならない。一方では、バリア層は凋密性が求められるために、膜密度が高くなければならないために、“硬く”なければならない。即ち硬くて割れないバリア膜を形成するという、文字通り、矛盾する特性が要求される。

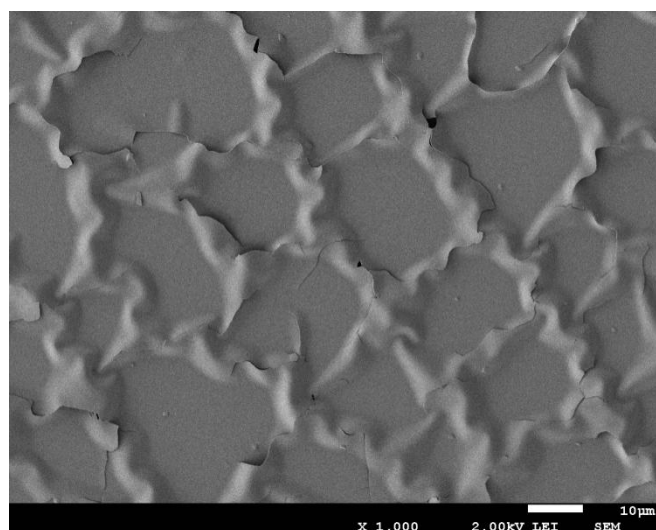


写真 1. ガスバリアフィルムの SEM 写真（井野川氏より提供）

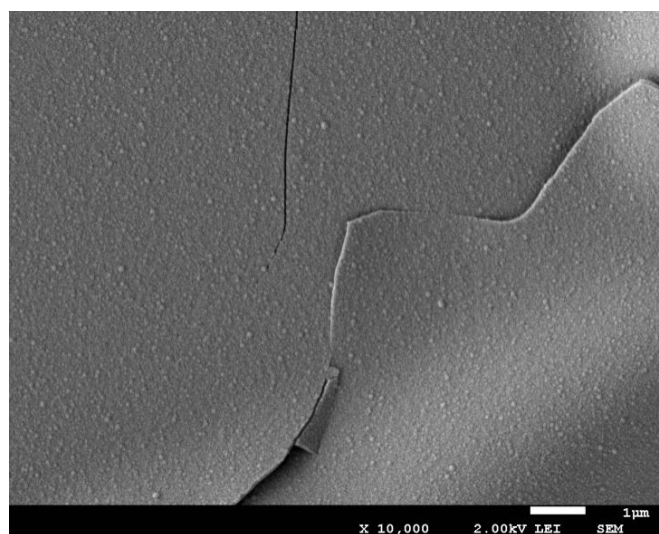


写真 2. ガスバリアフィルムの SEM 写真（井野川氏より提供）

2) SiCN、SiOC、SiOCN 系ガスバリア膜形成パラメーターの検討（バッチ成膜実験）

MDF では既に 2003 年会社創立以来、一貫してガスバリア材料の開発を行っており、すでに、有機触媒 CVD 法の提案と開発、SiCN 系ガスバリア材料の開発などを進めてきている。従って本事業では、ロールツーロール成膜を念頭に置いて、成膜パラメーターの検討を行った。

ロールツーロール成膜に移行する場合、単純には最適化が必要である。

2-1-1-2. ロールプロセスユニットを用いた成膜と膜の評価

1. 研究内容

1) MDF のマテリアルデザイン研究所（大阪）における簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置を用いた成膜実験の概要

MDF のマテリアルデザイン研究所（大阪）に設置した簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置の基本仕様は

【基本仕様】

1. ロール幅：400 mm（コア幅 450 mm、コア径 3 インチ）
2. 有機触媒 CVD ユニット：500 x 500 mm²
3. CVD ガス
 - 1MS
 - NH₃
 - H₂
 - Ar/O₂(90/10)
4. フィルム長：
 - 55 m (フィルム厚さ 125 ミクロン)、35m (フィルム厚さ 200 ミクロン)
5. フィルム走行速度：0-0.2 m/min

2) ロール走行時のフィルム温度の測定

上記の簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置を用いて、フィルム走行時のフィルム基板の温度測定を行った。下記の写真はその測定の方法を示している。



写真 1. 有機触媒 CVD 装置のフィラメントモジュール（上）と
フィルム走行時の温度計測の説明用写真（下）

上記の写真に示すように、フィラメントからの輻射熱によるフィルム表面の温度変化の計測を行った。実際にはフィルム上の熱電対を走行フィルムに耐熱テープで貼り付け、電流導入端子を通して熱電対の表示温度を計測した。結果を次節に示す。

2. 成果および考察

1) 簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (MDF 大阪) を用いたロール成膜実験
下表 (サンプル表②から⑤) には簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置を用いた一連の成膜実験を行った。

これらのロール成膜実験の結果を要約すると、

【PET フィルムを用いたロール成膜実験】

1. 基板フィルム厚さ	: 50 ミクロン
2. ロール幅	: 300 mm
3. バリア材料	: SiCN
4. 成膜条件	
Tf (フィラメント温度)	: 1200℃
Pg (成膜チャンバー圧力)	: 35 Pa
5. 得られた水蒸気透過率	
WVTR (水蒸気透過率)	: <u>0.390 g/m²/day (最小値)</u>
PET 基板の WVTR	: <u>10.7 g/m²/day (カタログ値)</u>

【PEN フィルムを用いたロール成膜実験】

1. 基板フィルム厚さ	: 125 ミクロン
2. ロール幅	: 300 mm
3. バリア材料	: <u>SiCN</u>
4. 成膜条件	
Tf (フィラメント温度)	: 1250-1300 °C
Pg (成膜チャンバー圧力)	: 39 Pa
5. 得られた水蒸気透過率	
WVTR (水蒸気透過率)	: <u>0.058 g/m²/day (最小値)</u>
PEN 基板の WVTR	: <u>1.34 g/m²/day (カタログ値)</u>

【PEN フィルムを用いたロール成膜実験】

1. 基板フィルム厚さ	: 125 ミクロン
2. ロール幅	: 300 mm
3. バリア材料	: <u>SiOCN</u>
4. 成膜条件	
Tf (フィラメント温度)	: 1250-1300 °C
Pg (成膜チャンバー圧力)	: 30 Pa
5. 得られた水蒸気透過率	
WVTR (水蒸気透過率)	: <u>0.062 g/m²/day (最小値)</u>
PEN 基板の WVTR	: <u>1.34 g/m²/day (カタログ値)</u>

2) フィルム走行時の温度分布測定結果

先述のような方法によって、簡易型ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (MDF 大阪) を用いて、実際にフィラメントに電流を流し、SiCN 系ガスバリア膜の成長をした状態で、フィルム走行をしながらフィルム表面の温度分布 (温度変化) 測定を行った。その際に、フィラメント温度、W 線のレイアウト (取り付け間隔) を変えて、温度分布を測定した。

W(0.5,9) 40mm 等間隔、Tf=1200C, SiCN, 35Pa, Vr=20mm/M

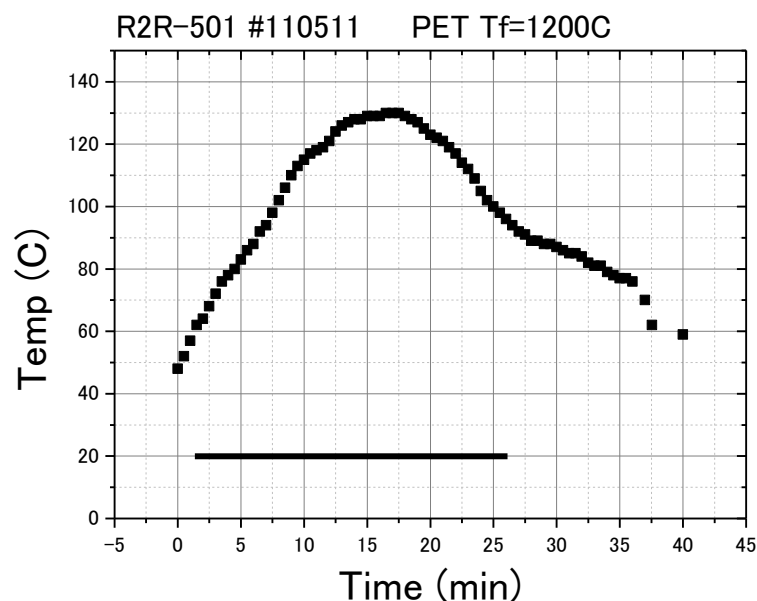


図 1. W フィラメント (0.5φ、9 本) を 40mm 等間隔に取り付け、フィラメント温度を 1200℃、で実際に SiCN を成膜した状態。チャンバー圧力 35Pa、フィルム走行速度 Vr=20mm/min、でフィルム温度を測定。

図中、直線は成膜ヘッド (シャワーヘッドの位置である。この測定点は、実際にフィルムが走行する場合の温度変化を示しており、時間が経過すると共に、シャワーヘッド (フィラメントモジュール) に差し掛かると温度が上昇し、シャワーヘッドの中間で最高温度に達し、また温度が降下していることを示している。

2-1-2 Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の分析と評価

2-1-2-1. SiOC、SiCN、SiONCなどのSi系有機・無機ハイブリッド材料の組成、化学結合状態、配位数、光電物性の評価

実施目標は提案書に記した様に「有機触媒CVD法によって形成される、有機・無機ハイブリッド薄膜材料、SiOC、SiCN、SiOCNなどの材料の物性分析」、つまり物性データの取得である。より具体的には、SiOC、SiCN、SiONCなどのSi系有機・無機ハイブリッド材料の組成、化学結合状態、配位数、光電物性の評価を、光電子分光(XPS)、即ちX線照射によりC、N、O、Siの各原子種に関係した光電子を放出せしめ、その光電子のエネルギーと強度を測定することにより、化学結合状態、配位数と組成比を評価した。岡山理科大学設置の島津社製X線光電子分光装置AXIS-HS/kratosにより、Si,C,NおよびOのワイド、ナロースペクトルをMDF社の12枚のガスバリアフィルムについて測定した。測定条件は下記の通りである。

○励起エネルギー	1486.69 eV
○エネルギー分解能	0.7 eV
○分析面積	0.7x0.3 mm ²

ナロースペクトルはエネルギー分解可能 0.7eV, 各元素について積算回数 100 回にて実施し、良好な S/N 比の信号を測定することができた。測定データは Shirley 法によるバックグラウンド除去の後、多成分分析を行った。ワイドスペクトル測定では約 1300eV までの範囲で測定し、構成元素の特定を行った。

分析結果は下記の通りであった。

XPS 組成比

- Si はいずれのサンプルも 30~40%程度の組成比である。
- 意図的に導入していないと思われるサンプルにも O が 10~30%程度含まれる。

XPS のナロースペクトル (以下の記述では水素との結合は考慮していない。)

N1s

SiOCN-S サンプルを除いて、いずれのサンプルも BE=396.5 eV にピークをもつ。これは MDF が採用している成膜条件(原料ガスを含む)で、N は再現性が良い構造をとると予想できる。

BE=396.5 eV は Yamamoto らの SiCN, Awad らの SiCN 試料の N1s と 1eV 程度異なる。彼らでは 397.5 eV 以上に信号が観測される。また、Si₃N₄ の XPS は 397.5 eV に現れる。以上から MDF 試料の N 環境は N の周りに Si が 3 配位した構造ではない。また、N の周りに C が 3 配位した場合には、398-400eV に現れる(吾々の CN x 研究も含む)。BE=396.5 eV とは異なる。

N は 3 配位構造と仮定してみる。MDF 試料で、N の周りに Si 原子が 3 配位している構造を仮定すると、この Si 原子は N に対する実効的な電気陰性度が Si₃N₄ 等の Si より弱まっていると XPS 結果から推測できる。その候補の一つは、N-Si-X という N から

みて第 2 に近節の原子を考え、それが Si に対して電気陰性度の大きなもの、つまり Si の電子を引き寄せるものを考えれば良いと思われる。可能なのは N—Si—O の配置である。こうであれば N が Si から引き寄せる電子数は小さく結果的にケミカルシフトである BE は Si_3N_4 に比較してより小さくなると推論できる。

O1s

$\text{SiO}_2\text{C-S}$ サンプルには明瞭な SiO_2 と思われる強いピークが存在する。組成比も Si と O が 1 : 2 である。他の試料でも高エネルギー側の裾に（スペクトルを分解すれば） SiO_2 に相当する信号があることは目視で理解できる。主要なピークは約 531eV であり、ケミカルシフトが SiO_2 より小さいが近い。これは、O は 2 配位していると考え、O より陰性度の小さい N,C が一部配位していると予想。つまり、 $\text{Si}(\text{O}_x(\text{C}_y\text{N}_{1-y})_{1-x})_2$ 、と予想できる。

C1s

$\text{SiO}_2\text{C-S}$ サンプルを除いて、XPS ピークが 283-284 eV に現れる。高エネルギー側の裾 (285-288 eV) に潜むピークが試料に依って異なるように思われる (3 配位炭素の存在)。

4 配位構造の SiC の C1sXPS を参照すると、283-284 eV のピークはそれに近い。また、高エネルギー側の裾 (284-285eV) はグラファイト等の sp^2 結合が想定できる。主ピークは 283-284 eV に見られるので、C は Si 等と 4 配位、C ($\text{Si}_x\text{Y}_{1-x}$)、しているユニットが主成分であると想定できる。(Y 候補としては H が重要か?)

なお、グラファイト的窒炭素由来の C-N 結合の XPS ピークはさらに高エネルギー側の 286- 288 eV であり (Yamamoto や吾々の研究結果も含めた判断)、本試料の XPS にも裾成分として認められる。

Si2p

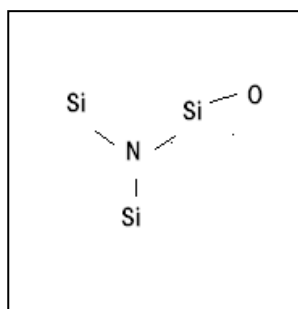
Yamamoto らの論文等を参照し、XPS 信号の同定を行っている。以上から、Si の局所構造は、Si (OX , $\text{X}=\text{O}, \text{C}, \text{N}$)₂ か Si (CxN_{1-x}) のテトラヘドラルユニットとして存在すると思えるのがまずは妥当と思われる。

以上の分析結果から推定される結合、構造

Si	4 配位構造	Si (CxN_{1-x})
	2 配位構造	Si (OX , $\text{X}=\text{O}, \text{C}, \text{N}$) ₂
C	4 配位構造	C ($\text{Si}_x\text{Y}_{1-x}$)
	3 配位構造	グラファイトや水素化グラファイト構造、CN 結合
O	2 配位構造	SiO_2 , O-Si-C/N

N (特徴的な BE の値を示す)

3 配位構造



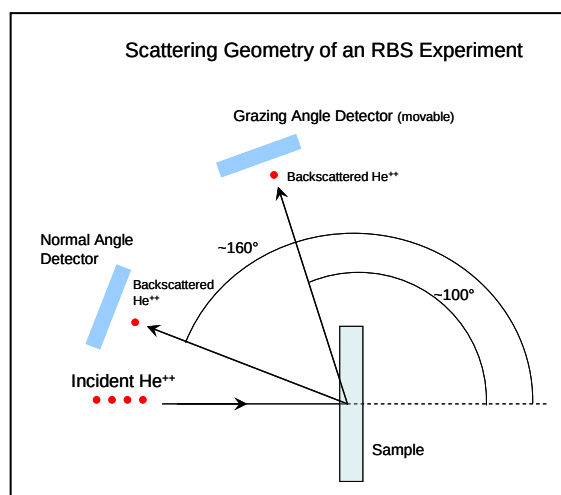
X線反射率測定、ラザフォード前方、後方散乱、SIMS 分析をナノサイエンス社への外部委託として実施した。

X線反射率測定により膜密度を 2 サンプルについて評価した。

(膜密度結果) SiCNH 系 2.0 gcm^{-3} 、SiCO 系 2.2 gcm^{-3} の値を得た。Si 結晶の密度が 2.33 gcm^{-3} であるから、ある成長条件下では固体結晶に迫る密度の膜が成膜できていることがわかった。

水素含有量をラザフォード前方、後方散乱にて評価した。

(水素含有量) SiCHN 系ではHが約 30%含まれることがわかった。下図は後方測定の配置図である。

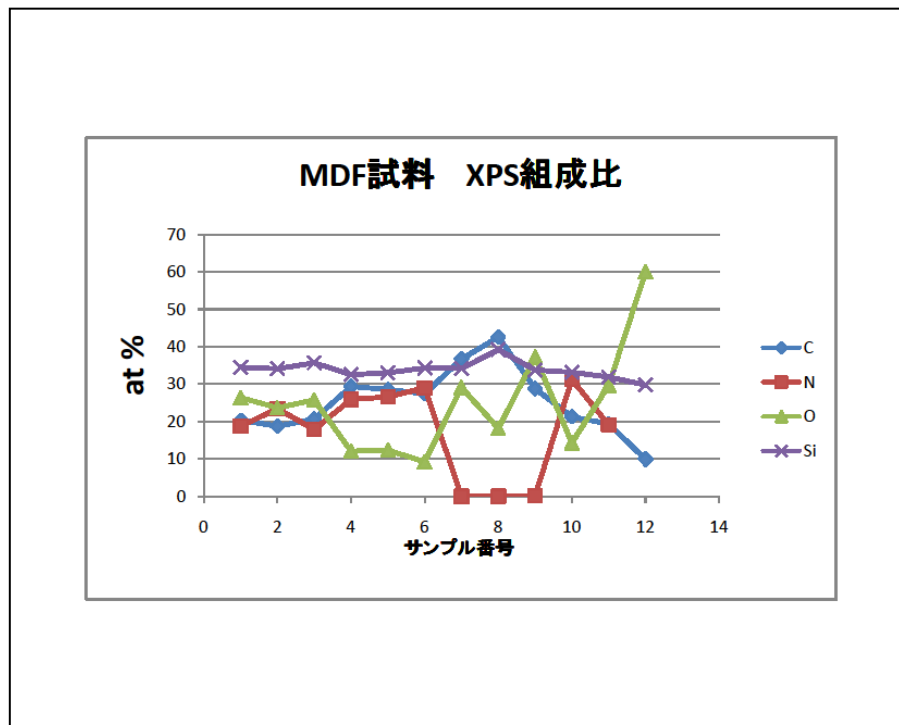


組成比の深さ分布を SIMS 測定で実施した。

(深さ分布) 極表面を除いて一様な組成分布が確認できる。180nm 程度で基板に達する。但し、組成比の定量性には標準試料による感度補正が必要である。

2-1-2-2. 物性データの集約と成膜パラメータの最適化へのフィードバック

下図に全分析試料の XPS 組成比を示す。今後、水分透過率と膜密度との相関が決まれば、膜密度を決めている要因（例えば水素量、ラザフォード前方散乱による）の特定、水素以外の元素の化学結合状態の特定等の情報（XPS による）からプロセスパラメーターによる組成制御に至ると考えられる。



2-2. Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発

2-2-1- (A). Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜ユニットの開発

1. 研究内容

1) ロールツーロール成膜用有機触媒 CVD ユニットの仕様検討

(1) 有機触媒 CVD ユニットの全体の構成

- ①CVD ガスを加熱フィラメント上に均一に分散させるための、ガスシャワーヘッド、
- ②ガス供給配管から供給される CVD ガスをシャワーヘッド内に分散させるための、ガス分散パイプ、
- ③加熱フィラメントからの輻射熱からシャワーヘッドを保護し、かつシャワーヘッドの目詰まりを防ぐ、輻射熱反射板、
- ④W フィラメントを保持する、フィラメントアセンブリーが主要な構成品である。

(2) フィラメントモジュールの構成

(a)ガスシャワーヘッド、(b)ガス分散パイプ、(c)輻射熱反射板、(d)フィラメントアセンブリーは一体化されると共に、メンテナンス時には容易に分解できることが求められる。加熱 W フィラメント周辺はもっとも加熱され、また薄膜の付着が激しい。そのために、成膜後のメンテナンス時に各部品を洗浄する必要がある。従って、これらの部品が容易に分解され、メンテナンス時の清浄化が簡便にできる必要がある。

(3) シャワーヘッドと輻射熱反射板の必要性

W フィラメントの輻射熱によるシャワーヘッドへの熱変形と、目詰まりを防止するようモリブデン製輻射熱反射板が設置されていることが必要である。W フィラメントは1200℃から1800℃程度まで加熱される。そのために、シャワーヘッドがフィラメント輻射熱によって変形してしまう可能性がある。

(4) フィラメントの取り付け方法

フィラメントアセンブリーには W フィラメントが並列に取り付けられ、加熱時にはフィラメントの線膨張を吸収するワイヤーテンション機構が備えられていることが必要である。フィラメントを直列つなぎにせずに、並列つなぎにするのは、フィラメント断線による、突然の成膜停止のリスクを防ぐためである。また、加熱により W フィラメントは線膨張を引き起こし、フィラメントが垂れ下がる。これを防ぐために、W フィラメントの一端にバネを取り付けて、この線膨張を吸収する、ワイヤーテンション機構を付ける必要がある。

(5) フィラメントアセンブリーにはピッチ 20mm、31 個の W ワイヤー取り付け治具が取り付けられていることが必要である。

(6) 有機触媒 CVD ユニットの着脱方法

(a) ガスシャワーヘッド、(b) ガス分散パイプ、(c) 輻射熱反射板、(d) フィラメントアセンブリーは一体化され、ロール T0 ロール型真空排気システムの成膜室の底面の有機触媒 CVD ユニット取り付けフランジ上に組み立てられる。

(7) 有機触媒 CVD ユニットの開口面積
有機触媒 CVD ユニットの成膜開口面（フィラメントアセンブリーのフィラメント取り付けエリア）が 700 x 700mm² 以上であることが必要である。

2) 各部品の仕様と性能のまとめ

(a) ガスシャワーヘッド：概寸 630x765 mm²

(b) ガス分散パイプ：中心部にリザーバーを設け、その周辺に放射状に分散パイプを取り付ける。また、シャワーヘッド内に均一に CVD ガスが分散するように分散パイプにガス噴き出し穴をあける。

(c) 輻射熱反射板：モリブデン製、可動式固定

(d) フィラメントアセンブリー：概寸 700x900mm²。フィラメントピッチ 20 mm、フィラメントの最大取り付け本数 31 本。フィラメントの一方は、ビスで固定し、もう一方はフィラメント 固定用ばね付治具で固定。

(e) 大容量電流導入端子：最大電流 400A 以上、耐用電力 12 kW 以上、2 台

(f) CVD ガス導入フランジ：

シャワーヘッドと CVD ガス（MMS、アンモニア、水素 等）配管との接続は 1/2 VCR 接続。また外部配管との接続も 1/2VCR 接続とする。

(g) 有機触媒 CVD ユニット取り付けフランジ：概寸 1100x1100mm²

(h) 有機触媒 CVD ユニットフランジ着脱機構：

メンテナンス用に CVD 取り付けフランジを着脱できるようにする。

(i) フィラメント用大容量電流源および大容量配線：電源の最大電圧・電流は 35Vx340A

(j) 放射温度計および取り付け治具：放射温度計は測定範囲 500-3000℃。放射温度計をロールツーロール真空装置のフィラメント覗き窓に固定（位置合わせができるように）すること。

(k) フィラメント温度測定用窓安全カバー：オペレーターの目の保護用

(1) フランジ水冷機構： ユニット取り付けフランジを 70℃以下に冷却

2) 有機触媒 CVD ユニットの内部配置

走行するフィルムは成膜室では固定されていない。成膜室の左隣のフィルム送り出しロールおよび、右隣のロール巻き取りロールによって張力が加えられて引かれている。フィルムは背面の冷却盤（最低マイナス 20℃）によって間接冷却される。CVD ガスはガスシャワーヘッド内に取り付けたガス分散パイプによって分散されて、シャワーヘッドの噴出孔より噴出される。CVD ガスはさらにフィラメントの輻射熱からシャワーヘッドを保護するための輻射熱反射板によって一様に分散されて、フィラメントに照射される。加熱されたフィラメントによって触媒的に分解された CVD ガス（ラジカルおよび中性の分解された分子セグメント）は、天井に取り付けられた排気口に向かって上昇し、フィルム上に成膜される。

2. 結果および考察

1) 有機触媒 CVD ユニットの取り付け

作製された CVD ユニットの各部の写真を以下に示す。

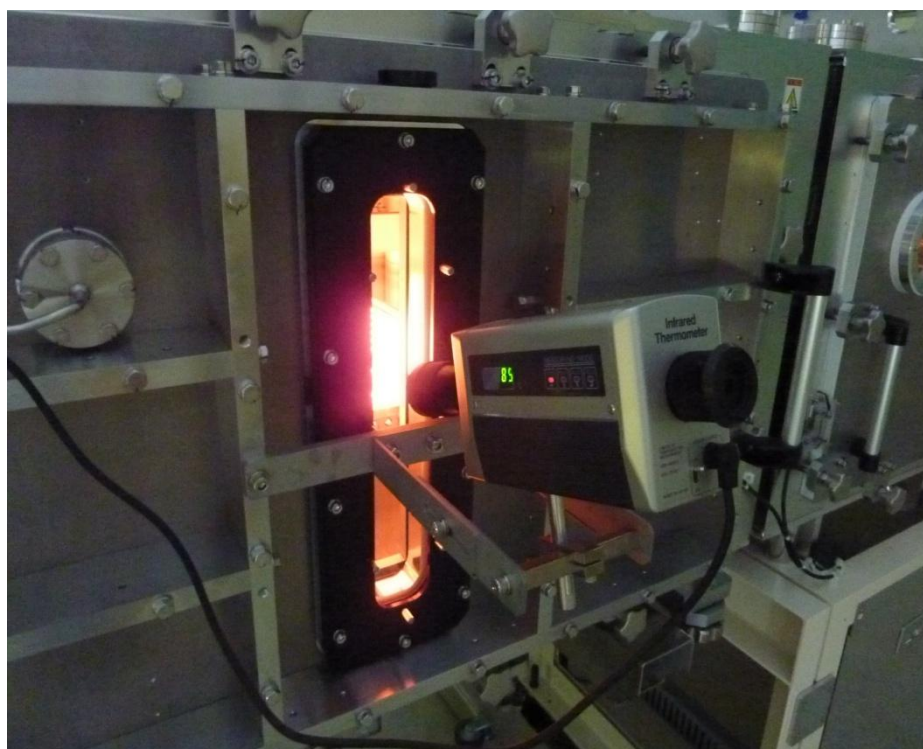


写真 1. CVD 装置本体に取り付けられ、フィラメントが加熱された状態

2) フィラメントの通電特性

下図には W フィラメント (0.5mmφ、20 本) を取り付けた場合のフィラメント温度とフィラメント電流、フィラメント電力等との関係を示す。

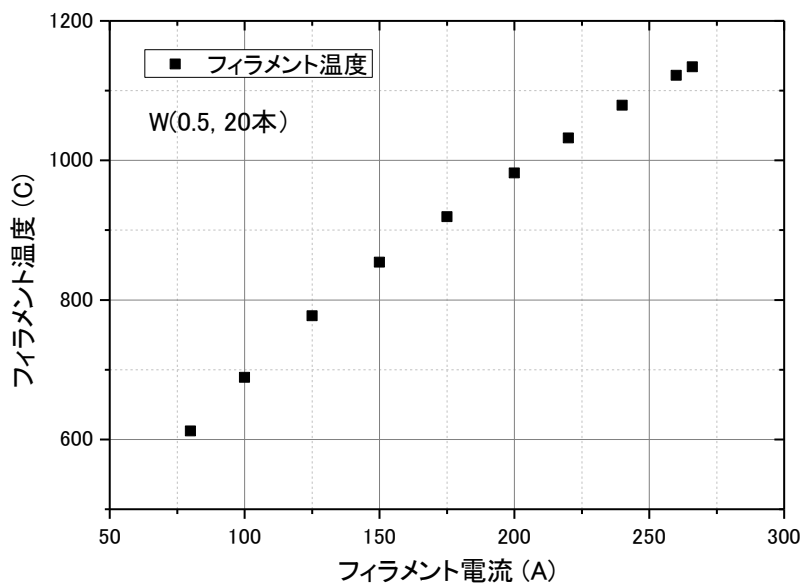


図 1. フィラメント電流とフィラメント温度の関係

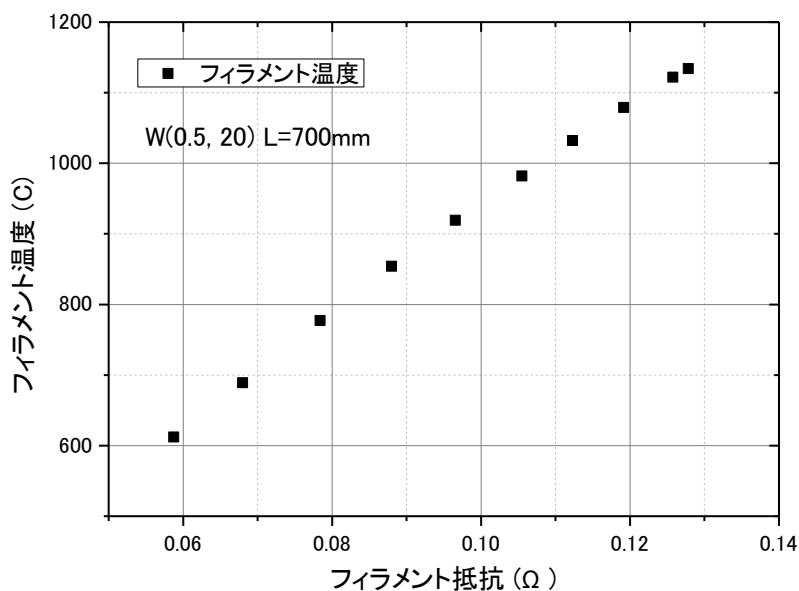
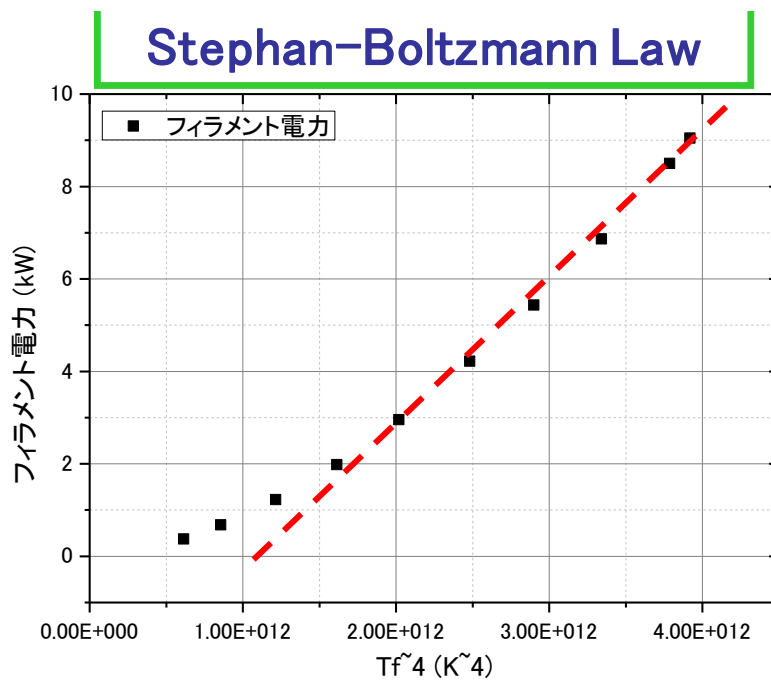


図 2. フィラメント抵抗とフィラメント温度の関係

先に述べたようにフィラメント温度と電力の関係は、黒体輻射におけるエネルギー密度と温度の関係を示す Stephan-Boltzmann の法則が、近似的に適応されるものと考えられる。下図は、実際に測定したフィラメントと絶対温度の関係である。フィラメント電力がほぼ絶対温度の 4 乗に比例している。(高温領域で)



3) ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (MDF ORIC 設置) を用いたガスバリア成膜実験

本研究開発で導入されたロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (岡山リサーチパークインキュベーションセンター、ORIC、内の MDF フィルムエレクトロニクス研究室に設置) を用いて、ガスバリアフィルムのロール成膜実験を行った。以下その結果を示す。

次の写真は実際にロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (ORIC、内の MDF フィルムエレクトロニクス研究室) を用いて作製した PEN フィルムベース水蒸気バリアフィルムの概観写真である。

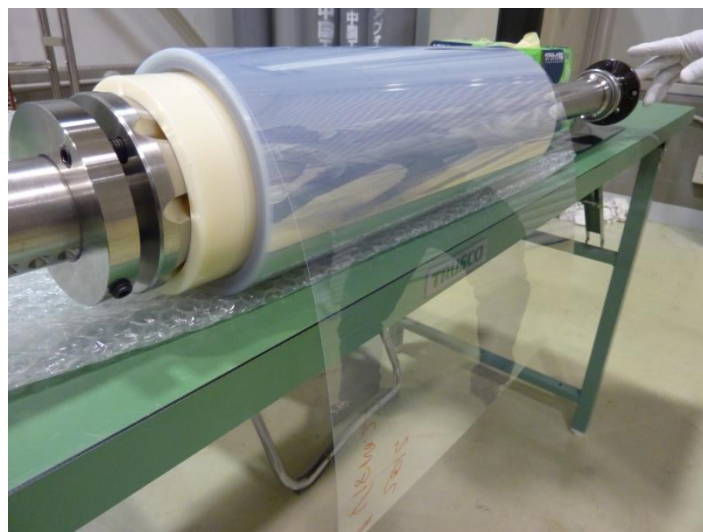


写真 2. 作製されたガスバリアフィルム (走行速度 1m/min)

作製された PEN 基板ガスバリアフィルムの成膜条件、および水蒸気透過率の測定結果を次の表に示す。

=====	
基板フィルム：	PEN(Q65FA、125 ミクロン)
フィルム幅：	300 mm
フィルム走行速度：	1m/min
フィラメント：	W(0.5mm φ、10 本、L=700mm)
ベース真空度：	3.4×10^{-3} Pa
走行距離：	15.126 m
=====	

表 1. ロール成膜実験で得られたガスバリアフィルムの水蒸気透過率

W フィラメント の本数	フィルム走行速度 m/min	水蒸気透過率 (WVTR) g/m ² /day (最小値)
20 本	1.0	0.047
10 本	1.0	0.307

(注) PEN 基板自体の WVTR=1.34 g/m²/day

2-2-1-(B). ロールツーロール成膜システムの開発

1. 研究内容

従来の真空ロール成膜装置の多くは、大型のメインロール（主ロール）の円周上に成膜ユニット（成膜ヘッド）を取り付ける方式であるため、成膜ユニットの増設が制限され、拡張する場合にはメインロールの巨大化が避けられないところがある。それに対し本研究では、プロセスユニットを水平に直列接続するもので、容易に拡張ができ、大型化にも対応可能なインライン型の直線ラインの開発を目的とする。

実施内容として、従来に無い新しいロールツーロール成膜ユニットを短期間で高品質なものを開発するために、システム要素を「真空およびロール搬送系」「有機触媒 CVD ユニット」「CVD ガス供給・除害システム」に分けて、それぞれ経験のある専門メーカーからの協力を得ることとする。しかし、ガスバリアフィルムを作るためには、個々のユニットを連携させて、システムの統括制御しなければ成膜はできない。本研究では、これらを統括運転するために「ロール成膜制御装置」の基本設計や有害ガスの安全を考慮したシステム制御、さらに CVD の W フィラメントの温度制御及び装置全体の運用を考慮したソフトウェアの研究開発をおこなう。

以下に各ユニットの主な開発課題を示す。

1) 真空及びロール搬送系

- ①CVD 原料ガスとして、モノメチルシラン (MMS)、アンモニア (NH₃)、水素 (H₂)、アルゴン・酸素混合ガス (3%O₂/Ar)、純窒素 (P-N₂) などに対する十分な排気能力を有し、これらのガスの漏れと引火を防止する対策が必要である。
- ②生産性を上げるためにはなるべく幅の大きなロールフィルムを用いる必要がある。本研究開発では、原料のコスト、製品のニーズから最大フィルム幅を 700mm とする。
- ③ロールフィルムの長さは、200m 単位となることを予想し、生産性を上げるためには、その 3 倍程度必要と考える。従ってロールフィルム長は、フィルム厚 125 ミクロンの場合で最大 600m 程度と計画する。
- ④フィルム走行速度は、有機触媒 CVD 法で形成される薄膜材料の組成、密度、内部応力、組織などを制御、最適化の点から 0.02~10m/min とする。また、多層にバリア層を形成する場合やフィルムの両面にバリア層を形成することもあるため逆回転走行も可能とする。
- ⑤CVD 成膜時は、フィラメントからの輻射熱でフィルムの熱膨張と温度分布による変形を抑え、かつフィルムが平滑に巻き取られるためのフィルムの張力制御機構が必要である。
- ⑥触媒 CVD 用 W フィラメントの消費電力密度が 20kW/m²（輻射密度）下で、125 ミクロン厚 PEN フィルムの表面温度を約 120~150℃に制御する必要がある。
- ⑦ガスバリア材料の Si 元素は酸化しやすいため、成膜時の残留ガスの抑制が必要であり、CVD ガスを流していない状態での装置の真空度を 5×10^{-4} Pa 以下とする。
- ⑧チャンバー部の真空度維持のためのベーキング機構が必要である。
- ⑨成膜室の壁面には、CVD 時の生成物が付着し、成膜時に落下するおそれがあるため、その付着と脱離を抑える必要がある。

2) CVD ガス供給・除害システム

- ①CVD ガス供給・除害システムとして、CVD 原料ガスの保管 ((a)簡易型ボンベスタンド)、CVD 原料の有機触媒 CVD ユニットからロールツーロール真空装置への供給量の制御 ((b)マスフローコントローラー系)、ボンベスタンドからロールツーロール真空装置、あるいはロールツーロール真空装置から除害装置へのガスの配管 ((c)ガス配管系)、ガス漏れ事故など緊急時のガス供給系の遮断 ((d)緊急遮断制御系)、ガス漏れ検知、警報 ((e)ガス警報設備)、および毒性あるいは爆発性のある CVD ガスを無害化、吸着による捕獲・除外する装置 ((f)排気除害装置) が必要である。
- ②ガスバリア材料は主として SiCN、SiOCN 等を用いる。その原料として、モノメチルシラン (MMS)、アンモニア (NH₃)、水素 (H₂)、アルゴン・酸素混合ガス (Ar/O₂)、純窒素 (p-N₂) などが対象ガスとなるためその配慮が必要である。
- ③原料ガスの流量制御には、マスフローコントローラーを用いる。
- ④ガス漏れに対する安全対策として、ガス漏れ検知による、ガス漏れ警報設備およびガスの緊急遮断装置などを考慮する。

3) ロール成膜制御装置

- ①統括制御としての機能を持たせるためには、各ユニットからの運転情報の収集と状態把握およびシステム制御が求められる。従って制御盤には、(a)表示器 (操作画面)、(b)シーケンサー (制御)、(c)パソコン (データ収集)、(d)インサートネットハブ (通信システム)、(e)CVD 用電源の設置と制御、(f)マスフローコントローラー (ガス流量制御コントローラー) の設置とその制御が必要とされる。
- ②ロール成膜制御装置は、運転状態の記録と再現ができるように実験中のレシピ情報が時間系列的に保存できるようなしくみが必要である。レシピ情報としては、日付、フィルム情報、真空度、チャンバー温度、フィラメント温度、ガス流量、搬送速度、張力、走行メーター数などが想定される。また、表示画面には、効率良く安全に操作しやすくするため工夫が求められる。
- ③CVD の W フィラメントは時間と共に炭化するため、抵抗値が変化し設定温度が維持できない。従ってそれが改善できるような制御方法を要する。

2. 成果

1) 真空及びロール搬送系

MDF の経験に基づき装置の開発課題を取決めた。基本設計においては、専門家の意見を考慮して、解決可能な方法で装置スペックを決めた。完成した装置については、真空排気、ロール搬送などの性能試験および装置間のインターロック、通信などの確認をおこなった。

1) - 1 外観写真および図面

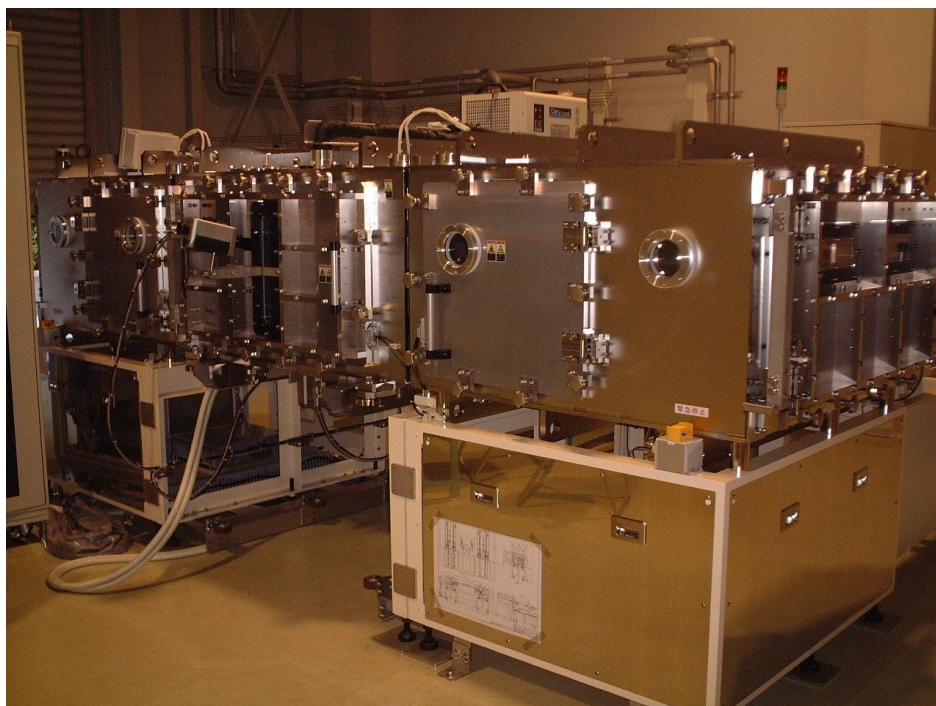


図 1. 装置全体図

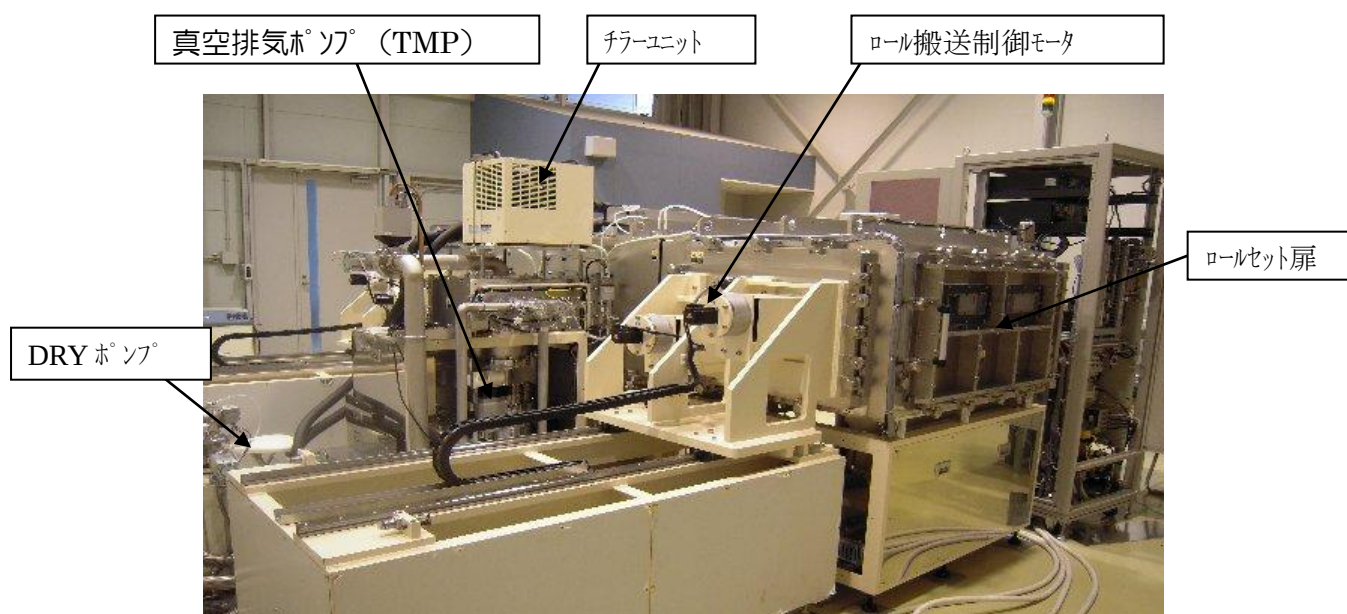


図 2. 装置背面部



図 3. DRY ポンプ



図 4. 搬送ロール軸受け部



図 5. ロールフィルムセット



図 6. チャンバー内防着板

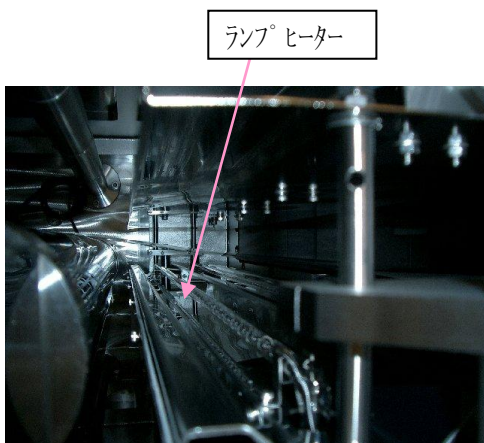


図 7. 脱ガス用ランプ・ヒーター

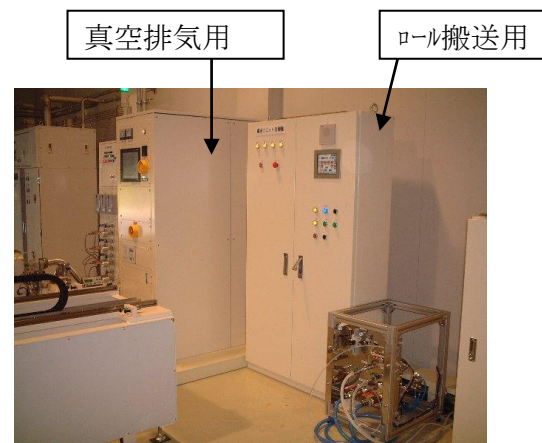


図 8. 制御盤



図 9. 真空用操作モニター画面



図 10. 搬送用操作モニター画面

1) - 2 装置仕様

A) 装置全体

(1) 本体 (チャンバーと架台及び搬送系)

サイズ: 3100W×3700L×1550H

(フィルム幅、フィルム長、CVD ユニット、ロール搬送システムより決めた)

(2) 制御盤

真空コントロール用: 590W×950D×1865H

フィルム搬送用: 1000W×350D×1800H

分電盤: 800W×500D×1250H

(3) ユーティリティ

電力: φ3 200V±10% 400A

給水: 20L/min

圧縮空気: 50NL/min 0.5~0.6MPa

真空系ベント用窒素ガス: MAX150NL/min 0.2~0.5MP

B) 真空排気部

(1) チャンバー

構成: 3 チャンバー (連結方式、両端...搬送系、中央...成膜室)

サイズ: W1200×L3700×H700mm

材質: 本体 SUS304、扉: A5052

内容積: 2.7m³

(2) 真空排気ポンプはドライポンプ 2 台 (1300L/min、1660L/min)

+ ターボ分子ポンプ 1 台 (2300L/sec)

(チャンバー容量、要求真空度 (5×10^{-4} Pa 以下) より排気ポンプシステムを決めた。プロセスガスを使用するためケミカルドライポンプを使用して分けている)

(3) 真空計 5 個 (低中真空...2 個、広域真空計...2 個、メインバルブ制御用...1 個)

(4) 真空排気ライン系のバルブ (エアーオペレートバルブ)

(バルブは、効率良く高真空をつくるものであり、プロセスガスの希釈排気、プロセスガスとパージガスの流路変更のシステムにも使用している)

- ・ラフバルブ...RV1、RV 2
- ・フォアバルブ...FV
- ・バイパスバルブ...BYPV
- ・排気バルブ...DP 1 V
- ・パージバルブ (N2 パージ) ...PV1 (TMP 用), PV 2 (DP 排出側希釈)
- ・チャンバーベントバルブ (N2 ベント) ...VVN
- ・大気開放バルブ...VVA
- ・真空計カットバルブ...CCG1-CUT、DG-CUT

- (5)到達真空圧力 : $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下
- (6)ベーキングヒーターは、成膜室にシーズヒーター (700W×4 本) を成膜室の 4 角に設置している。
- (7)脱水用ヒーターは、ランプヒーター (1 k w×2 本) を設置してフィルムを透過した熱を測定可能、出力は調整式である。
- (8)フィルムの温度制御としてフィラメントからの輻射熱を冷却するためのバッフルユニット (冷却水を循環させるプレート) をフィルムの上方に設けてフィラメントからの放射熱を冷却し、フィルムの温度が下げられる構造にした。冷却は、チラーユニットを使って、温度-20～40℃で設定できる。
- (9)成膜室の内壁にはパーティクル防着シールド板 (アルミ板の表面をブラストして凹凸をつける) を設置し、シールド板に付着させ、内壁には直接付着しにくくしてある。シールド板は、交換または、再利用する。

C) 搬送部

- (1)セット可能なフィルムサイズ
 - ・巻き径 : $\phi 90 \sim \phi 350$ (フィルム厚み 125μ 時 長さ約 600m)
 - ・フィルム幅 : 300～750mm
 - ・紙管径 : 3 インチ
- (2)フィルム搬送速度 : $0.02 \sim 10 \text{ m/min}$ (成膜スピード時の低速と早戻し操作時の高速)
- (3)フィルム張力制御範囲 : 20～200N

(成膜時には低テンションが望ましいが、フィルム走行の安定性としてある程度の定テンションが必要である)
- (4)フィルム搬送方向 : 正転、逆転 (両方向で成膜可能とする)
- (5)ロール搬送制御部の構成
 - 速度 : F 1、F 2・・・サーボモータ
 - 張力制御 : W1、F 1、F 2、W 2・・・サーボモータ
 - 張力センサ : TP・・・4 個
 - 回転計 : ENC・・・2 個

課題は、フィルムの搬送としては低速で速度比が 500 倍あり、比較的制御し易いモーター等のトルク制御では難しい点と真空中でも構成しやすい構造であること、さらに正逆転で同じ動作が必要であるところである。

この解決として、ロールの正逆転の両方向のスピードと張力を制御するために、下記のようにモーターと張力センサーを配置して制御をおこなった。

成膜中にかかる張力は、F 1、F 2 で制御して巻き出し、巻き取りは W1、W 2 で制御する。正転時 F1 は搬送スピードのみの制御となり、張力は F 2 のテンションセンサーのフィードバック値を元に F 2 のサーボモーターの回転数制御でおこなう。逆転時はその逆となる。

1) - 3 装置確認データー

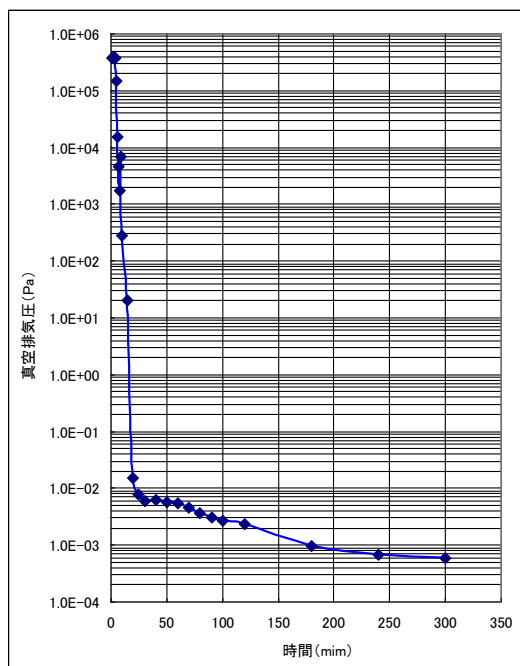


図 11. 真空排気特性

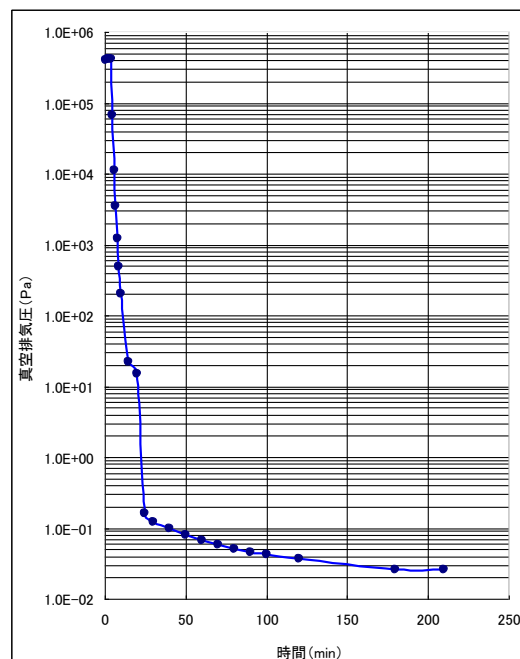


図 12. 真空排気特性 (フィルム装着時)

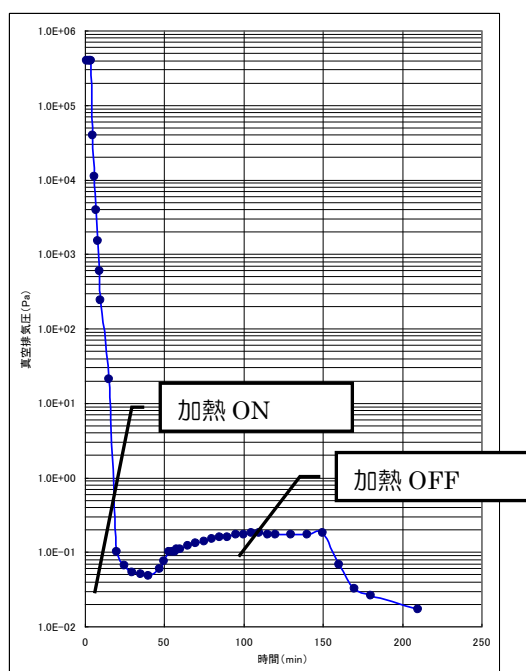


図 13. 真空排気特性 (加熱ヒーター使用時)

フィルムの有無で 0.3Pa 程度の真空圧の上昇を示す。これは、フィルムからのガス放出量を示している。

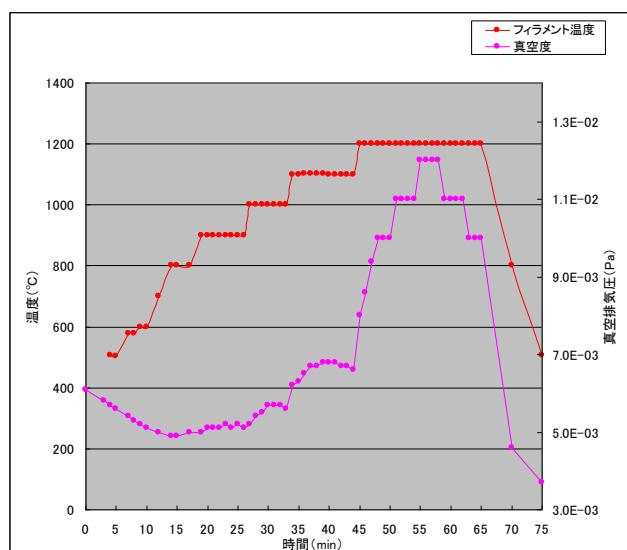
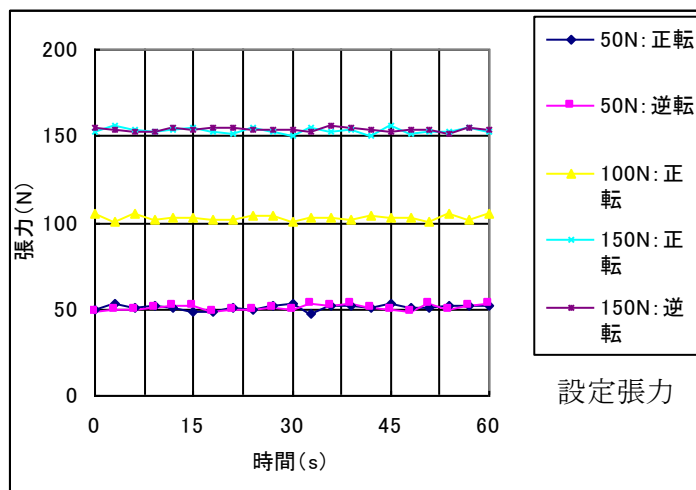


図 14. フィラメント温度と真空排気圧の関係

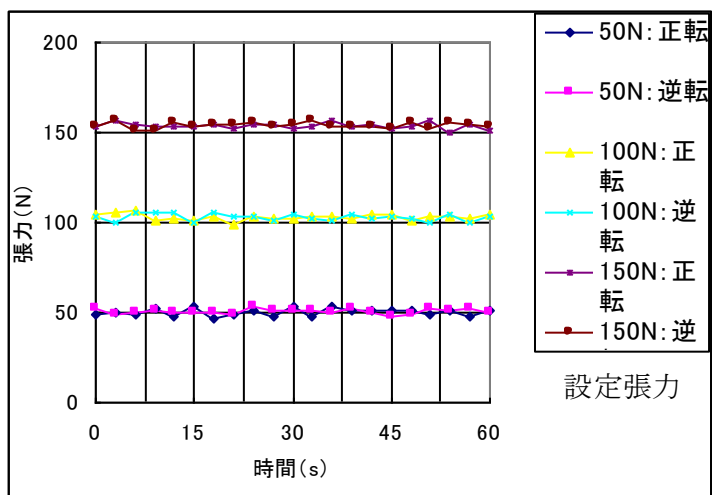
ヒーター加熱により各部材の温度が上昇するとガス放出速度が同様に上昇して、真空圧も変化していることが分る。今後、フィルムからのガス放出が、成膜に与える影響として課題となるかもしれない。



搬送速度 0.02m/分

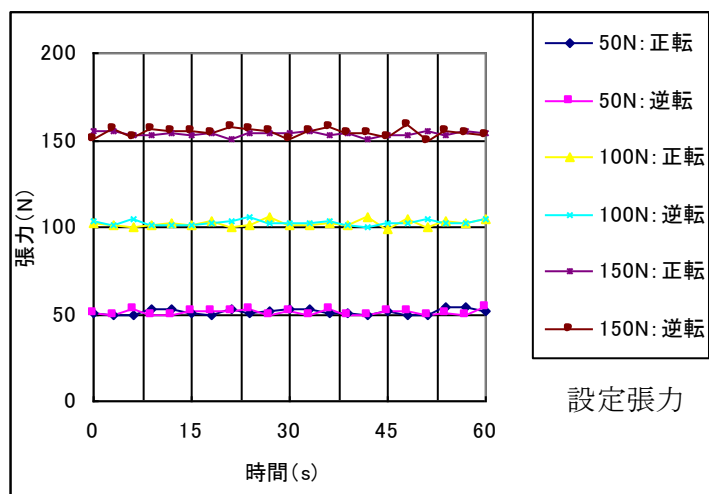
低速域／低トルク時の張力制御のバラツキは、±5～6%以下。それ以外は±5%以下を示し、使用上問題ないとする。

図 15. フィルム搬送張力の特性 1



搬送速度 0.1m/分

図 16. フィルム搬送張力の特性 2



搬送速度 1m/分

フィルム : PEN
フィルム幅、厚み : 300mm、120 μ
サンプリング周期 : 3sec
真空圧 : $5 \sim 5 \times 10^{-3}$ Pa

図 17. フィルム搬送張力の特性 3

2) CVD ガス供給・除害システム

有機触媒 CVD プロセスに必要なガス供給システムの開発課題を MDF の経験を基に取決めた。基本設計においては、安全重視の観点から専門家の意見を取入れ、解決可能な方法で装置スペックを決めていった。完成したシステムでは、ロール成膜制御装置とのインターロックをとって、ガスバルブ、流量コントローラーの制御および各機器との通信確認などをおこなった。

2) - 1 仕様

(1) 構成：(a)簡易型ボンベスタンド、(b)マスフローコントローラー系、(c)ガス配管系、
(d)緊急遮断制御系、(e)ガス警報設備、(f)排気除害装置

(2)使用ガスボンベ：

- ①モノメチルシラン (MMS)、10L ボンベ
- ②アンモニア (NH₃)、47L ボンベ
- ③高純度水素 (H₂)、47L ボンベ
- ④アルゴン・酸素混合ガス (Ar/O₂)、47L ボンベ
- ⑤高純度窒素 (p-N₂)、47L ボンベ

(3)マスフローコントローラー： 5 台

(4)ガス配管： 接続は VCR 接続、装置上方部に配管(安全考慮)

(5)ガス漏れ対応：ガス検知センサーにて危険ガス検知 (MMS、NH₃、H₂)

警報装置にて緊急遮断弁及びエアーオペレートバルブにて停止。

(6)除害設備：乾式排ガス処理装置

(7)ガス検知警報：

①H₂・・・接触燃焼式

警報設定・・・1 段目 24%LEL、 2 段目 50%LEL、フルスケール 100%LEL (=4.0vol%)

②NH₃・・・定電位電解式

警報設定・・・1 段目 24ppm、 2 段目 50ppm、フルスケール 100ppm

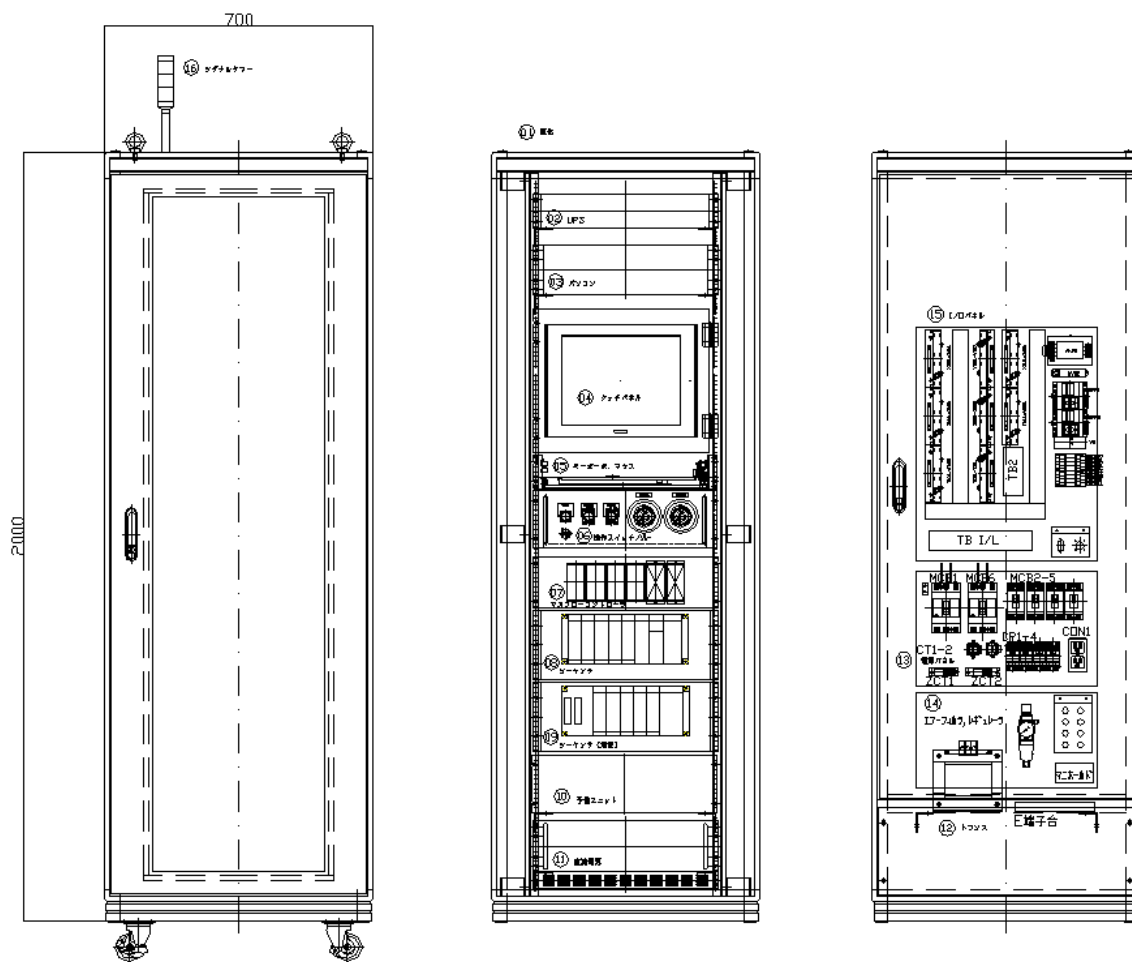
③MMS・・・定電位電解式

警報設定・・・1 段目 5ppm、 2 段目 10ppm、フルスケール 25ppm

3) ロール成膜制御装置

各ユニット（真空およびロール搬送ユニット、有機触媒 CVD ユニット、CVD ガス供給・除害システム）を連携させた装置として運転させるために、その統括制御盤および運転制御と運用のソフトを開発した。開発するにあたり、各ユニット間の入出力情報を基に安全性や使い易さを研究してシステムを構築した。

3) - 1 システムフロー外観図



No.	名	称	No.	名	称
①	筐体		⑨	シーケンサ（増設）	
②	UPS		⑩	予備ユニット	
③	パソコン		⑪	直流電源	
④	タッチパネル		⑫	トランス	
⑤	キーボード、マウス		⑬	電源パネル	
⑥	操作スイッチ、リレー		⑭	エアフィルタ、レギュレータ	
⑦	マスフローコントローラ		⑮	I/Oパネル	
⑧	シーケンサ		⑯	シグナルタワー	

図 18. 統括制御盤および主要構成機器

3) - 2 主な制御ソフト

(1) 運転操作

A) 運転中の状態を画面で表す。

危険ガスを使った運転のため、安全を考慮し使用者が1画面でシステム全体の運転状態がリアルタイムに把握できるようにした。特にガスは、流している状態が良く判るように色を変えて排気まで表示し、安全性に配慮した。

これにより、情報の視認性がよくなり装置異常などの事前察知または次の作業の事前準備がしやすくなったと考える。

B) 成膜条件の記録

実験中の成膜条件は、研究の上で重要なものである。設定データーならびに逐次変化する大量の実測値を処理記録するのは、パソコンが得意である。今回、ユニットごとのデーターをリアルタイムに通信可能にすることでシステムを構築した。データーのサンプリングが実験により任意に選択できるようにロギング周期は1~600秒、保存点数は最大900000点/ファイルとしている。

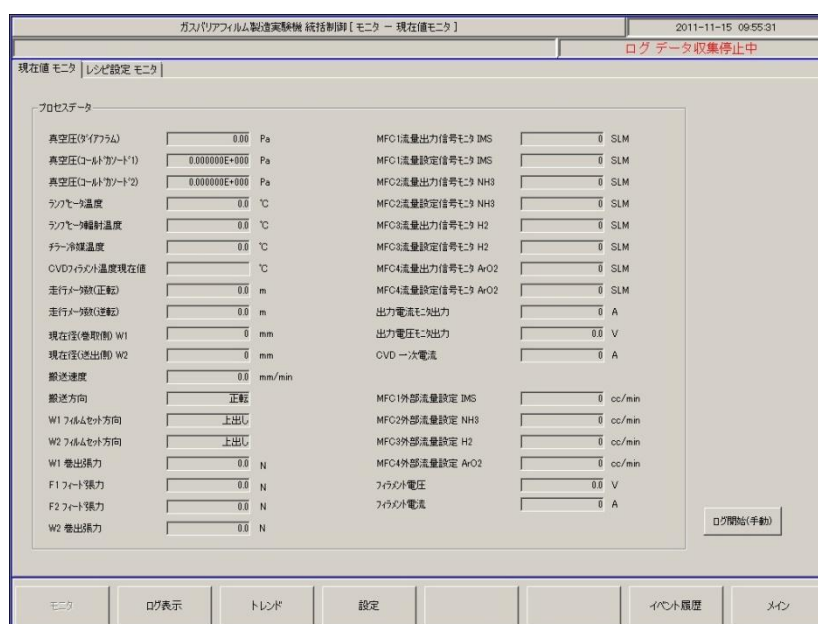


図 19. 取得データーのモニター画面 (表示周期 : 約 0.5 秒)

ガスバリアフィルム製造実験機 統括制御盤【ログ - ログ表示】										2011-09-17 21:28:05	
ログ表示										ログ データ収集停止中	
日付	時刻	レシ番号	搬送速度(設定)	搬送方向(設定)	W1 フィルムせり方向(設定)	W2 フィルムせり方向(設定)	走行メータ(設定)	停止時間(履歴)			
2011/09/14	18:41:51.5	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:50.3	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:49.2	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:48.0	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:46.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:45.7	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:44.6	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:43.5	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:42.4	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:41.3	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:40.2	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:39.1	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:37.10	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:36.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:35.5	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:34.4	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:33.2	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:32.0	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:30.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:29.6	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:28.3	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:26.10	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:25.7	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:24.4	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:23.0	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:21.7	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:20.3	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:19.10	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:17.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:16.6	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:15.2	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:13.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:12.4	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:11.1	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:09.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:08.5	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:07.1	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:05.9	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:04.6	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:03.3	1	0.2	1	1	1	300	85			
2011/09/14	18:41:01.4	1	0.2	1	1	1	300	85			
検索点数 910										抽出条件	CSV保存
モニタ	ログ表示	トレンド	設定							イベント履歴	メイン

図 20. 取得データのロギング画面

C)成膜条件の設定

成膜するための条件設定は、操作しやすくするために統括制御盤のレシピ画面で行えるようにした。一画面の中にデーターを入力することで、真空及びロール搬送系、CVD ユニット、ガス供給系のデーター設定が可能である。レシピ情報は、過去のレシピやロギングデーターより簡単に作成できるようにしている。

有機触媒CVDユニット recipe
offline stop RS485

運転可能
異常発生
運動運転開始

真空排気システム
搬送

ガス供給障害
統括制御盤

recipe 選択
選択中

複製
読み
確定

番号	項目	設定値	設定範囲	番号	項目	設定値	設定範囲
01	レシ番号	0	01-99	16	フィラメント電圧	0.0	0-35.0
02	作業者	0	01-99	17	フィラメント電流	0	0-340
03	subject	0	01-99	18	設定温度	0	500-2000
04	ポンプ起動設定	0	01-00	19	1MS 外部流量設定値	0.0	0-100.0
05	サンプリング時間	0.0	01.0-600.0	20	NH3 外部流量設定値	0.000	0-2.000
06	ワークサイズ 幅	0	000-999	21	H2 外部流量設定値	0.000	0-2.000
07	ワークサイズ 厚	0.000	0.001-1.000	22	ArO2 外部流量設定値	0.000	0-2.000
08	W1 巻径	0	000-999	23	搬送速度	0	2-1000
09	W1 コア径	0	000-999	24	W1張力	0.0	0-200.0
10	W2 巻径	0	000-999	25	F1張力	0.0	0-200.0
11	W2 コア径	0	000-999	26	F2張力	0.0	0-200.0
12	真空圧	0.00		27	F2張力	0.0	0-200.0
13	搬送条件 [0:正転 1:逆転]	0		28	W2張力	0.0	0-200.0
14	W1搬送条件 [0:上出 1:下出]	0		29			
15	W2搬送条件 [0:上出 1:下出]	0		30	走行メータ設定	0.0	0-999.9

Main
monitor
recipe
PC
パラメタ1
パラメタ2
Alarm

図 21. レシピ画面

D) 有害ガスの安全を考慮した制御

- ①ガス漏れなどが発生した時は、緊急遮断弁がガス警報装置と連動して配管を閉じる。さらにガスボンベ側（元弁）、真空チャンバー入口側（ガスカットバルブ）のエアークロージングバルブ、マスフロー（流量調整器）も同様に閉とし通路が遮断できるようにした。
- ②自動運転中のガス停止は、配管途中にガスが残らないように元弁側のバルブから順番に閉にして、排気していくような制御システムにした。
- ③ガス運転終了時の有害ガス抜きおよびN₂ガスによる配管洗浄を半自動化して、手順の間違いが発生しにくいようにした。なお、バルブの開閉は、手動操作にても可能であり、モニター画面で確認できるようにした。

（2）タングステンフィラメントの制御

W フィラメントは時間と共に発熱体の抵抗値が変化するので、温度が一定とならない。そのため負荷が変動しても発熱体の能力が一定となるような制御方法を研究した。

A) 供給電源仕様

PR35-340-LGb（松定プレジジョン（株）製）

340A、35V、1.2KW、GPIB 制御使用

出力：定電流制御

B) 発熱体と供給電源の特性

W フィラメント 20 本 $\phi 0.5$ $L \approx 800$

供給電源を定電流制御として、30V/50A～30V/245A まで可変し電流－電圧－抵抗が直線的に変化する特性があることを確認した。（定電流制御のため、電圧は電源内部の制御にて決定され指示通りには出力されない）このとき 245A 入力して指示通りの 30V が出力された時の抵抗値を W フィラメントの抵抗値（0.12Ω）と仮定した。

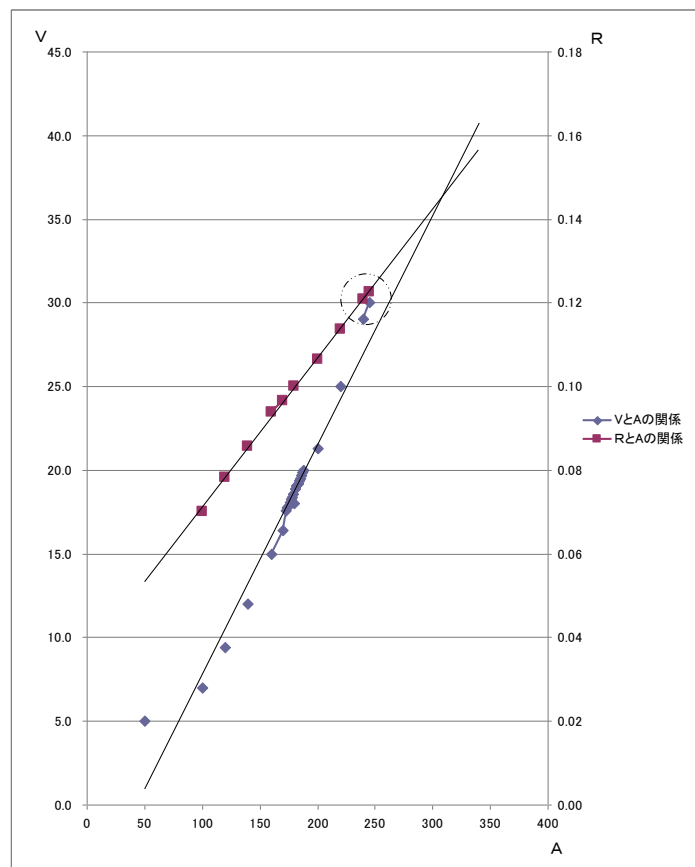


図 21. 発熱体および電源の特性

C) 温度制御

フィラメント表面温度をレシピ設定値に保持するように制御する方法として検討した。下図に示される通り電流－温度特性は比例関係にあるので赤外線温度計の温度を常時監視（フィードバック制御）して設定温度になるように電流値を UP/DOWN して制御する。この制御方法は負荷の電気的特性には無関係に電源の能力まで制御可能であるが、W フィラメントの炭化による抵抗値の上昇により電力が次第に上昇し、劣化が促進され断線につながる。

- ・ 赤外線温度計：KTL-ZERO-A（レック（株））

D) 電力制御

初期設定 A_0 , V_0 に到達した後、その時の抵抗値 R_0 と電力 W_0 を計算する。更新時間経過後、電流 A_1 、電圧 V_1 を計測し、抵抗値 R_1 を計算する。

抵抗値が増加していれば $A = \sqrt{W_0/R_1}$ で電流を計算し電流指示を出力する。タングステンヒータが正常に稼働中であれば抵抗値は増加していく。

タングステンヒータが不慮の断線をした場合も抵抗値は増加する。電力制御する事で初期電力が維持出来る。

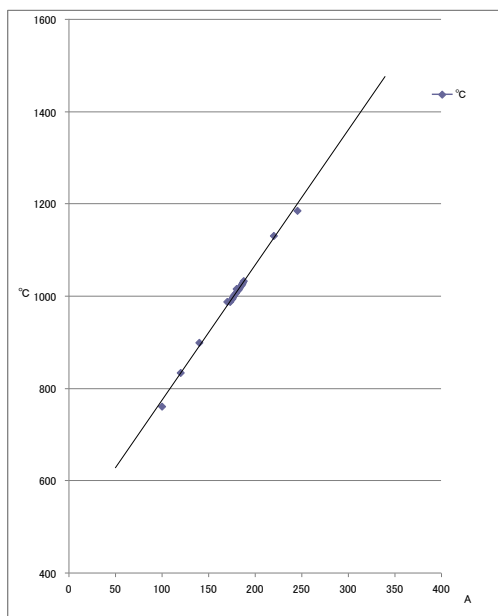
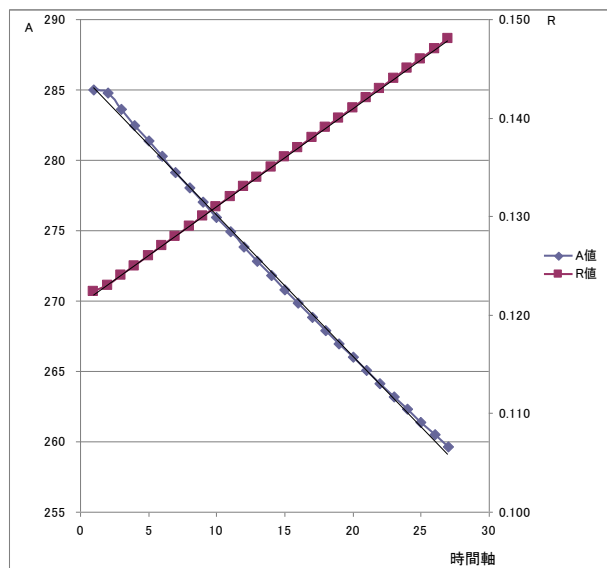


図 22. W フィラメント温度と電流の関係



電力（9975W）と電圧（35V）を一定として、抵抗値 R を変化させ電流値をシミュレーションした。

図 23. 電力制御時の電流と抵抗の関係

E) 加熱通電 ON、通電 OFF の制御方法

W フィラメントにいきなり目標電流を流すと断線する恐れがある。それを解決するために通電 ON/OFF 時は、下図の設定パラメーターにて段階制御が行えるようにして、W フィラメントに与えるダメージを少なくした。

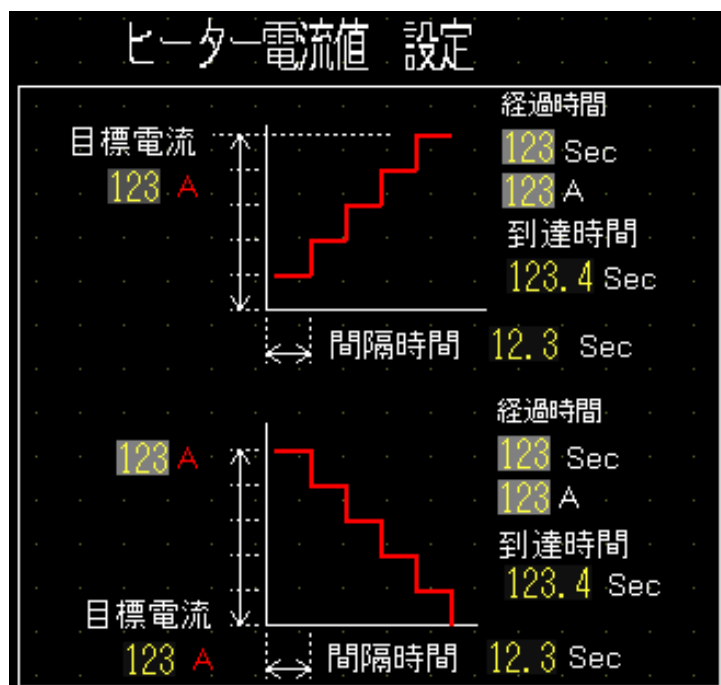


図 24. ヒーター電流値設定パラメーター

W フィラメントの温度制御は、ある目標温度まで手動でセッティングした後、電力制御を選択して使用できるようにしている。全自動を考えた場合、最初のセッティング時に温度制御を使い、目標温度に達した後は、電力制御に切り替える方法もある。電力制御は、今後さらに検証していく必要がある。

2-2-2. Si系有機・無機ハイブリッド薄膜材料を用いたガスバリアフィルムの分析と評価

1) 緒言

本プロジェクトのバリアフィルムは有機・無機ハイブリッド薄膜をフィルムにコーティングすることにより作製される。幾つもの層構造体となっているため、熱や光等による劣化が他のバリアフィルムより高くなることが懸念される。したがって、バリアフィルムの実用化においては、フィルムの耐熱性、耐候性、耐薬品性、皮膜の密着性、機械的強度等について詳細に評価する必要がある。

本試験では、バリアフィルムの分析と評価として、汎用のポリエステルフィルム、マテリアルデザインファクトリー作製のバリアフィルムを使用して、各種耐候性、皮膜の密着性や機械的強度等について検討した。

2) 実験方法

ポリエステルフィルム (250 μ m 厚) およびマテリアルデザインファクトリーより提供されたバリアフィルムを使用し、下記項目について試験した。

①耐熱性

ヤマト科学(株)製、定温乾燥機 DKN402 に各種フィルムを 200℃で 25～75 時間処理した。試験後のフィルムの水蒸気透過度を Lyssy 製水蒸気透過度計 L80-5000 により測定した。

②耐候性

岩崎電気(株)製、超促進耐候性試験機(アイ UV スーパーテスター SUV-W151)に各種フィルムを設置し、63℃、50%RH、1000W/m² の条件で 25～75 時間処理した。試験後のフィルムの水蒸気透過度を Lyssy 製水蒸気透過度計 L80-5000 により測定した。

③耐薬品性

マテリアルデザインファクトリー作製のバリアフィルムを 5 %塩酸溶液に室温で 12 時間浸漬し、蒸留水で洗浄した後、風乾させ試料とした。処理後の試料の水蒸気透過度を Lyssy 製水蒸気透過度計 L80-5000 により測定した。

④経時変化

マテリアルデザインファクトリー作製のバリアフィルムを大気中で 2 ヶ月放置した試料の水蒸気透過度を Lyssy 製水蒸気透過度計 L80-5000 により測定した。

⑤成膜の密着性および機械的強度

マテリアルデザインファクトリー作製のバリアフィルムを大気中で 2 ヶ月放置した試料の機械的特性評価としてナノ硬さおよびヤング率の測定をナノインデントーター (Hysitron 社製 Triboscope) により行った。測定は対頂角 90° のダイヤモンド圧子を用い印加荷重 20 μ N にて行った。皮膜の密着性はナノスクラッチテスター (Hysitron 社製 Triboscope) により、Berkovich 型ダイヤモンド圧子を試料表面から押し込みながら引っ掻いて評価した。

Ⅲ．結果と考察

①耐熱性

ポリエステルフィルムの耐熱試験結果を表 1、外観変化を図 1 に示す。200℃処理によりフィルムは若干黄変したが、水蒸気透過度にはほとんど影響しないことが確認された。ポリエステルのガラス転移温度は約 80℃であるが、融点は約 264℃と高く、200℃の温度では水蒸気透過量に影響を及ぼすほどの構造変化は生じなかったためと考えられる。

表 1. 熱処理したポリエステルフィルムの水蒸気透過量

試料	水蒸気透過量(g/m ² ・day)
未処理	2.4
200℃ 25時間	2.2
200℃ 75時間	2.2



図 1. ポリエステルフィルムの外観変化（左から、未処理、25 時間、75 時間）

表 2 および図 22 にバリアフィルムの耐熱性試験結果を示す。未処理では水蒸気透過量は <0.01 と低い値であったが、熱処理後では水蒸気透過量が増加することが確認された。加熱により皮膜が劣化もしくは皮膜と基板フィルムとの密着性が低下し、水蒸気のバリア性が低下したものと考えられる。

表 2. 熱処理したバリアフィルムの水蒸気透過量

試料	水蒸気透過量(g/m ² ・day)
未処理	<0.01
200℃ 25時間	0.65



図 2. バリアフィルムの外観変化（右が処理後）

②耐候性

ポリエステルフィルムの耐候性試験結果を表 3、図 4 に示す。光照射時間が増加するにしたがってポリエステルフィルムが黄変し、水蒸気透過量も増加することが確認された。ポリエステルは化学構造にベンゼン基やカルボニル基があるため紫外線領域の光が多く吸収されることが知られている。紫外光を吸収したことによりポリエステルが劣化し、水蒸気透過度に影響を及したと推察される。

表 3. 光照射したポリエステルフィルムの水蒸気透過量

試料	水蒸気透過量(g/m ² ・day)
未処理	2.4
照射25時間	2.5
照射75時間	2.9

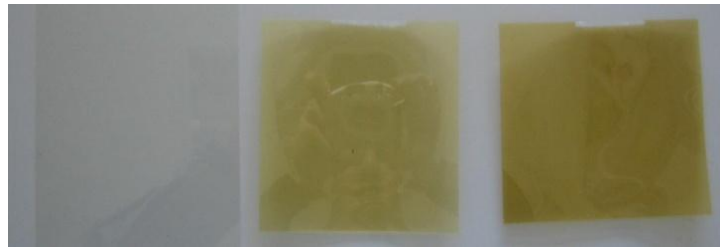


図 3. ポリエステルフィルムの外観変化（左から、未処理、25 時間、75 時間）

表 4 および図 4 にバリアフィルムの耐候性試験結果を示す。未処理では水蒸気透過量は<0.01 と低い値であったが、光照射後では水蒸気透過量が増加することが確認された。光照射により皮膜が劣化もしくは皮膜と基板フィルムとの密着性が低下し、水蒸気のバリア性が低下したものと考えられる。

表 4. 光照射したバリアフィルムの水蒸気透過量

試料	水蒸気透過量(g/m ² ・day)
未処理	<0.01
照射 25時間	0.16



図 4. バリアフィルムの外観変化（右が処理後）

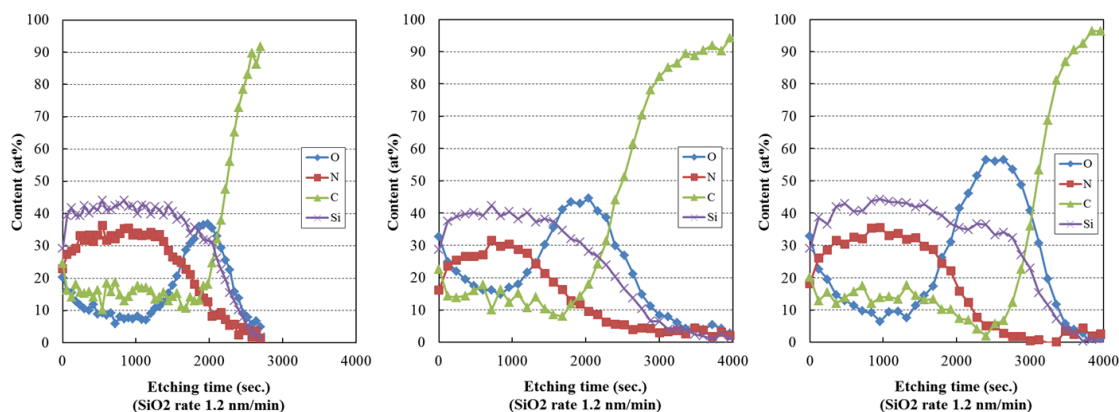


図5. バリアフィルムの組成変化 (XPS デプスプロファイル)

左からバリアフィルム (未処理)、耐熱性試験後、耐候性試験後

耐熱性試験および耐候性試験による皮膜の化学結合状態の変化を知るために X 線光電子分光装置 (XPS : JEOL 製 JPS-9200S) によるデプスプロファイル測定を行った結果を図 5 に示す。未処理膜は Si,C,N,O で構成されているが表面近傍の O 濃度が高く、また PEN フィルムとの界面に O 濃度の高い層が形成されていることがわかる。高い水蒸気バリア特性は Si₄₂N₃₃C₁₆O₉ の組成比で構成される緻密な膜によると考えられる。一方、耐熱試験後は表面からの O 濃度が高く、PEN フィルム界面層が増大し濃度もさらに高くなっており、高いバリア性を示した組成比が O リッチに変化した。このような組成比の変化と表面および界面層の増大がバリア性を失う要因の一つであると考えられる。耐候性試験においては未処理と比べて界面層厚さおよび O 濃度が増大した。これは光照射により PEN フィルムの劣化に伴う PEN フィルム側からの O の供給により形成されたと考えられる。耐候性試験と耐熱試験後の試料を比較すると、耐候性試験後の水蒸気バリア性が良好であるのは、高いバリア性を示す Si₄₂N₃₃C₁₆O₉ の組成比に近い膜が存在しているためと考えられる。

③耐薬品性

表 5 および図 6 にバリアフィルムの耐薬品性試験結果を示す。5%塩酸溶液に 12 時間浸漬したが、水蒸気透過量は処理前後でほとんど変化しないことが確認された。

表 5. 5%塩酸に浸漬したバリアフィルムの水蒸気透過量

試料	水蒸気透過量(g/m ² ・day)
未処理	<0.01
浸漬 12時間	0.01



図 6. バリアフィルムの外観変化（右が処理後）

④経時変化

各バリアフィルムの水蒸気透過量を表 6 に示す。参考値ではバリアフィルム作製直後に測定した水蒸気透過量を示す。作製直後と比較して水蒸気透過量が多くなれば、室温放置でコーティング膜が劣化したことを示している。検討の結果、SiOCN 系ではすべてのバリアフィルムにおいて、バリア性の低下が確認された。また SiCNF 系ではバリア性の低下は確認されず、若干水蒸気透過量が低くなる(バリア性が向上する)結果が得られた。SiCN 系ではバリア性が向上する試料とバリア性が低下する試料があることがわかった。皮膜の劣化について考察するため光学顕微鏡観察および X 線光電子分光測定による化学結合状態の評価を行った。

図 7 に各バリアフィルムの表面光学顕微鏡写真を示す。いずれの膜も室温放置により膨れやシミなどが見受けられる、その程度が試料によって若干異なっている。SiCN 系の RBF-19PEN 試料は膨れとともに多数のクラックが見られた。成膜直後に比べて透過量が激増したのは、このクラックが原因と考えられる。放置による化学結合状態の変化を知るために X 線光電子分光測定 (XPS) を行った結果を図 8 に示す。SiCN 系である RBF-10PEN 試料はほぼ全域にわたって Si:O=1:2 の組成比となっており、ほぼ化学両論組成の SiO₂ であると考えられる。一般に高いガスバリア性を示す組成は SiO_x (x<2) であることが知られており、経時変化による透過量の増大は、シミや膨れといった構造的な要因と併せて膜組成の変化が原因と考えられる。

表 6. 各バリアフィルムの水蒸気透過量

試料名	水蒸気透過量(g/m ² ・day)	参考値(g/m ² ・day)	仕様
RBF-9 PEN	0.778	0.093	SiOCN
RBF-10 PEN	0.681	0.091	SiOCN
RBF-16 PEN	0.631	0.086	SiOCN
RBF-17 PEN	0.071	0.143	SiCN
RBF-18 PEN	0.128	0.173	SiCNF
RBF-19 PEN	1.876	0.140	SiCN

※参考値：フィルム作製直後に測定した結果

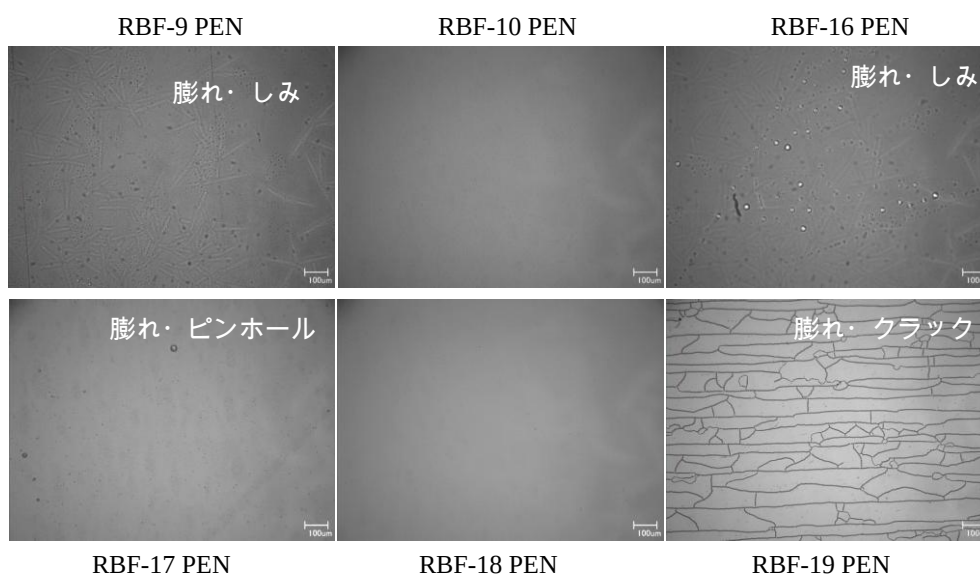


図 7. 各バリアフィルムの表面写真

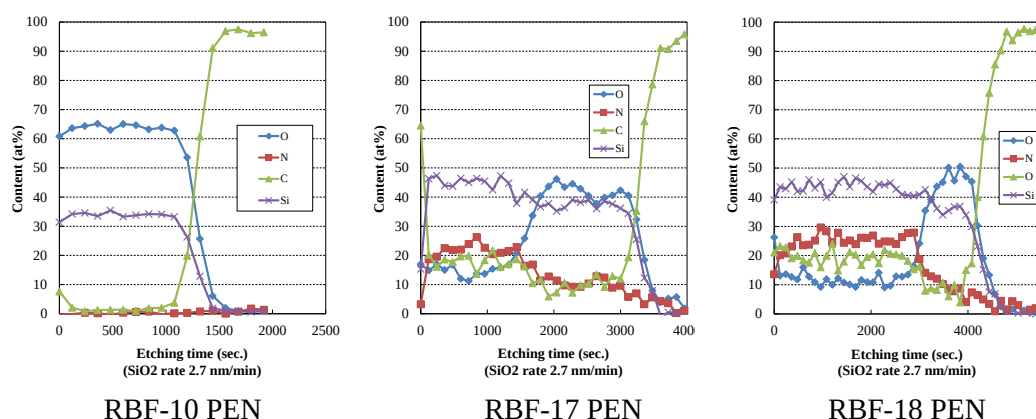


図 8. バリアフィルム深さ方向の組成分布 (XPS デプスプロファイル)

⑤成膜の密着性および機械的特性

PEN フィルム上に形成したバリアフィルムの機械的特性をナノインデンテーションにより評価した。除荷曲線から硬さおよび複合ヤング率を算出した結果を表 6 に示す。皮膜の膜厚は 50～150 nm であり最大押し込み深さは 23～50 nm と膜厚よりも浅いが、PEN フィルム基材の影響を受けているためあくまでも見かけの値であることに注意を要する。ガスバリア性のもっと良好な RBF-17PEN 試料は最も高いヤング率と硬さを有していることがわかる。次いで RBF-19PEN 試料が高い値を示したが、この膜は図 7 で示したように多数のクラックが生じているためバリア性が低下した。クラックが生じなければ高いバリア性が期待できる。SiOCN 系 RBF-9,10,16PEN 試料は、放置後の組成がほぼ SiO_2 となっているが、硬さとヤング率は低い値となっていることから、密度の小さい疎な構造をしていると考えられる(表 7)。一方、SiCNF 系の RBF-18PEN 試料は最も小さい硬さを示した。図 8 で示したように XPS 組成分析では SiCNO 構造の膜となっているが、何らかの理由で緻密な成長が阻害されているのではないかと考えられる。

表 7. 各バリアフィルムのナノ硬さおよび複合ヤング率

試料名	仕様	Er (GPa)	H (GPa)	水蒸気透過 度(g/m ² day)
RBF-9 PEN	SiOCN	3.10	0.28	0.778
RBF-10 PEN	SiOCN	3.16	0.35	0.681
RBF-16 PEN	SiOCN	5.03	0.75	0.631
RBF-17 PEN	SiCN	18.55	5.72	0.071
RBF-18 PEN	SiCNF	3.12	0.11	0.128
RBF-19 PEN	SiCN	15.26	5.29	1.876

最もガスバリア性の優れていた **RBF-17PEN** 試料のスクラッチ試験結果とスクラッチ後の AFM 像観察を行った。垂直変位および摩擦力は垂直荷重の増加とともに連続的に増加しており、皮膜の剥離を示す特異な変化を示していないことから、この接触状態においては十分な密着力を有していると考えられる。スクラッチ痕について、**RBF10-PEN** 試料と比較し **RBF-17PEN** 試料には内部に無数の筋が観察された。これは **RBF-17PEN** 試料が **RBF10-PEN** 試料より高硬度で脆性的な破壊挙動を示していると考えられる。皮膜の変形に伴う追従性や密着性を向上させるためには、このような脆性的な破壊は致命的な欠陥となると考えられる。

ナノインデントおよびナノスクラッチは、これまで知りえなかったバリア皮膜のナノ領域での機械的特性を詳細に評価することができることから、さらにバリア性および密着性を向上させた皮膜開発において、必要不可欠なツールとなりうると考える。

(A) 本研究開発の結果得られた成果を要約すると

2-1. Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成 (CVD) プロセスに関する研究
開発

2-1-1. Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の有機触媒 CVD (化学気相成長) プロ
セスの開発

【成果】

バッチ (枚葉型) の有機触媒 CVD 装置を用いた成膜実験から、SiCN、SiOCN 系ガスバリア材料の有機触媒 CVD 法による成膜条件、成膜パラメーターの検討を行い、その成膜パラメーターの最適化により WVTR=0.001g/m²/day レベルの値を安定的に可能にする成膜条件を得た。

また、簡易型のロールツーロール型有機触媒 CVD 装置 (MDF 大阪研究室) を用いたロール成膜の条件の検討を行い、PET および PEN フィルムを用いたロール成膜条件を明らかにした。

2-1-2 Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の分析と評価

【成果】

XPS (X 線光電子分光法) による SiCN 系ガスバリア材料の分析を行い、N 原子周りの局所的原子配置に関する新しい知見を得た。N は 3 配位構造と仮定すると、この Si 原子は N に対する実効的な電気陰性度が Si₃N₄ 等の Si より弱まっていると XPS 結果から推測できる。その原因として成膜中あるいは成膜後に添加される酸素原子による N-Si-O 結合が形成されていることが示唆された。

また、X 線反照率測定により膜密度を 2 サンプルについて評価した。

SiCNH 系 2.0 g/cm⁻³、SiCO 系 2.2 g/cm⁻³ の値を得た。Si 結晶の密度が 2.33 g/cm⁻³ であるから、ある成長条件下では固体結晶に迫る密度の膜が成膜できていることがわかった。また、水素含有量をラザフォード前方、後方散乱にて評価した。SiCN 系では H が約 30% 含まれることがわかった。組成比の深さ分布を SIMS 測定で実施した結果、極表面を除いて 180nm 程度までは一様な組成分布が確認できた。

2-2. Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発

2-2-1 Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜ユニットの
開発

【成果】

インライン式ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置のグランドデザインと仕様の検討を行った。その結果、世界に先駆けて、インライン式ロールツーロール型有機触媒 CVD 装置を完成させることができた。

その基本仕様としては

- ①CVD原料ガスとして、モノメチルシラン (MMS)、アンモニア (NH₃)、水素 (H₂)、アルゴン・酸素混合ガス (3%O₂/Ar)、純窒素 (P-N₂) などに対する十分な排気能力を有し、これらのガスの漏れと引火を防止する対策が可能。
- ②最大フィルム幅を700mm。
- ③フィルム走行速度は、0.02～10m/min。また、多層にバリア層を形成する場合やフィルムの両面にバリア層を形成することもあるため逆回転走行も可能。
- ④CVD成膜時のフィラメントからの輻射熱によるフィルムの変形を抑え、かつフィルムが平滑に巻き取られるためのフィルムの張力制御機構装備。
- ⑤触媒CVD用Wフィラメントの消費電力密度が20kW/m² (輻射密度) 下で、125ミクロン厚PENフィルムの表面温度を約120～150℃に制御可能。
- ⑥ロールフィルム長は、フィルム厚125ミクロンの場合で最大600m。
- ⑦ガスバリア材料のSi元素は酸化しやすいため、成膜時の残留ガスの抑制が必要であり、CVDガスを流していない状態での装置の真空度を5 x 10⁻⁴Pa以下とする。
- ⑧チャンバー部の真空度維持のためのベーキング機構装備。
- ⑨成膜室の壁面には、CVD時の生成物が付着するため、棒着板設置

2-2-2 Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料を用いたガスバリアフィルムの分析と評価

【成果】

フィルム基板 (PET) の耐熱性 (200℃、25、75 時間) 試験を行い、その吸収光度、水蒸気透過率の変化 (劣化) 特性を調べた。また、MDF で作製されたガスバリアフィルムの室温、大気下での劣化特性試験を行い、水蒸気透過率の劣化とフィルム表面におけるピンホール、クラックの形成との相関を調べた。

また、ナノインテンデーションによる硬さとヤング率の評価を行い、WVTR=0.071g/m²/day の試料において、ヤング率 18.55GPa、硬度 5.72GPa の値を得た。また、ナノスクラッチ試験によるバリア層と基板フィルムの密着性の評価を行い、剥離点における垂直荷重と垂直変位、摩擦係数などを評価しこれらの定量的評価がガスバリアフィルムの密着性の評価につながるという知見を得た。

(B) 数値目標に対する到達点

本研究開発の数値目標に対する到達点を下記に示す。

ガスバリア性に関しては残念ながら、若干、目標に届いていないが、これは本研究開発で新規開発の装置におけるロール成膜パラメーターが最適化されていないことによると思われる。

表 研究開発テーマの目標値と到達点

開発テーマ	目標値	本研究開発の到達点
Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料の化学合成 (CVD) プロセスに関する研究開発	水蒸気透過率 (WVTR) 0.01 g/m ² /day 以下	水蒸気透過率 (WVTR) 0.047 g/m ² /day (PEN フィルム基板)
Si 系有機・無機ハイブリッド薄膜材料のロールツーロール成膜法の開発	ロールフィルム輸送速度 1m/min	ロールフィルム輸送速度 1m/min

(注) PEN 基板自体の WVTR=1.34 g/m²/day

(C) 今後の研究開発課題

- ① 有機触媒 CVD によるガスバリア層の形成パラメーター、とくにロール成膜時の成膜パラメーターがまだ最適化されていない。また、AlO、AlN 系等の新規材料の開発も必要である。
- ② 基板フィルムとバリア層の密着性に関しては、解析手法の開発ができてきているので、さらに密着性の向上と耐久性の向上を目指す必要がある。
- ③ 装置に関しては、フィルムの脱ガス装置、表面活性化装置、表面清浄化・脱パーティクル装置などの開発と増設が求められる。
- ④ 事業化を目指した場合、さらにガスバリア性、フィルム走行速度ともに格段の進歩が必要となる。装置、材料プロセス、基板フィルム加工等の点でのブレイクスルーが必要である。