

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「水蒸気バリア性の超高感度精密評価装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社 MORESCO

目 次

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

1－1－1 研究開発の背景

1－1－2 研究目的及び目標

1－2 研究体制

1－2－1 研究組織及び管理体制

1－2－2 研究員及び管理員

1－3 成果概要

1－4 当該研究開発の連絡先窓口

第2章 本論

2－1 標準試料への対応

2－1－1 水蒸気透過量の絶対値測定法の開発

2－1－2 標準試料となる極小オリフィス付バリア板の開発

2－2 量産装置への対応

2－2－1 標準試料を搭載した水蒸気バリア性評価装置の性能評価

2－2－2 生産管理用の複数個同時測定可能な評価装置の開発

第3章 全体総括

第1章 研究開発の概要

本開発する技術は、グリーン・イノベーションにおける環境・エネルギー大国戦略の中の情報家電・自動車・太陽電池などの産業分野に係わる。開発は、特に地球環境に優しい次世代の各種有機デバイスを開発、生産するための品質管理に必要な評価・検査装置を実現することにある。よってフレキシブル太陽電池、有機 EL 表示・照明、電子ペーパー等の有機デバイスの高効率化・長寿命化の性能向上や製造コストの低減に貢献できる。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

有機 EL 照明、有機 EL ディスプレイ、有機太陽電池、電子ペーパー等のフレキシブルデバイスの実用化開発が進んでいるが、有機デバイスは水分に触れると大幅に性能が劣化するため、有機デバイスを水蒸気から保護するのにハイバリア膜を使った封止手法の開発が喫緊の課題となっている。特に有機 EL では封止材料（ベースフィルムおよび封止接着剤）について水蒸気透過量は、 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ オーダーのバリア性能が求められているが、現在実用化（ISO 規格化）されている測定方法では $5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の性能を精度良く測定することができない。また、測定性能を実証するための標準試料も存在しない。このような背景から超高感度精密評価装置が求められている。

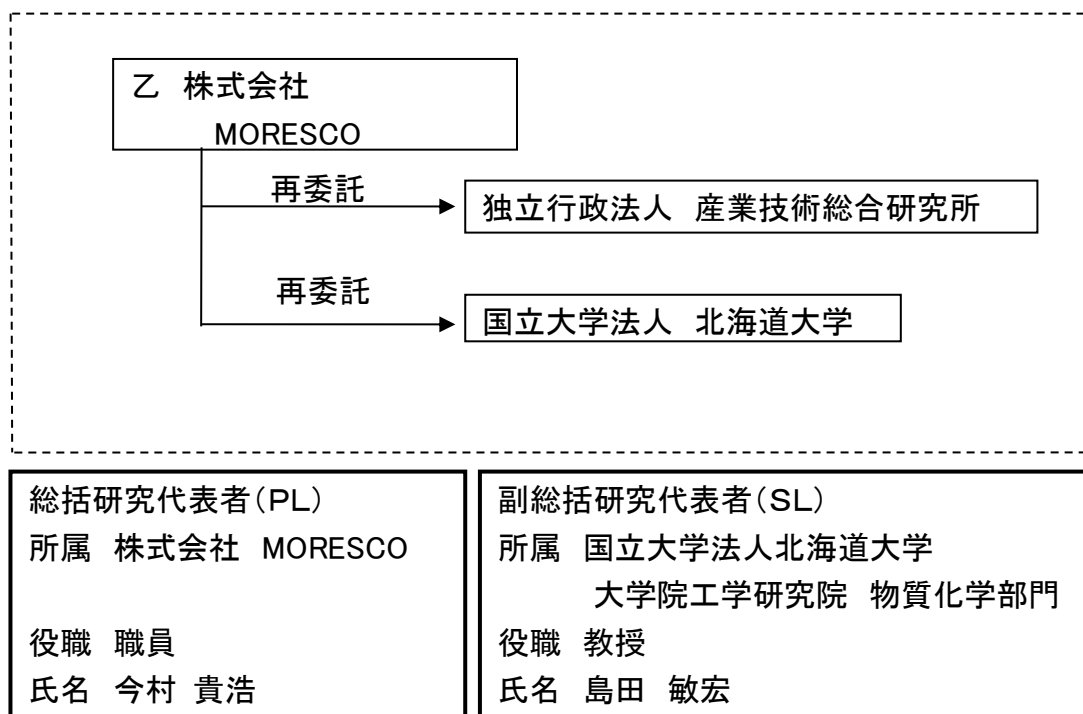
1-1-2 研究開発の目的及び目標

上記背景から、 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ オーダーの水蒸気透過量を精度良く定量化できる「水蒸気バリア性能評価装置」の開発と水蒸気透過量を校正する技術及び標準試料を開発する。

1-2 研究体制

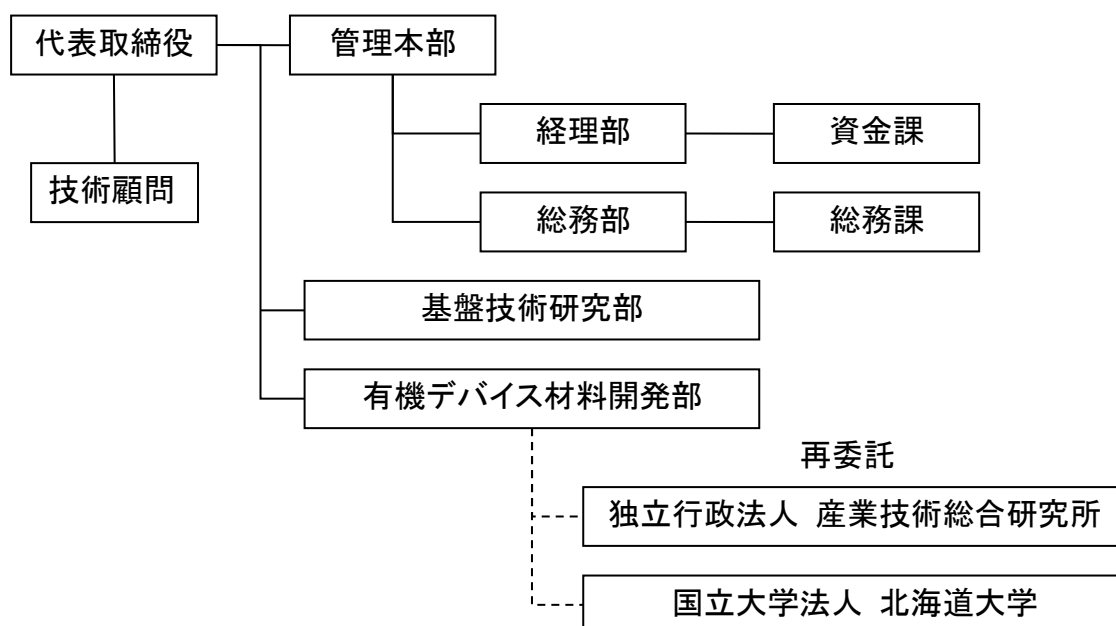
1-2-1 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



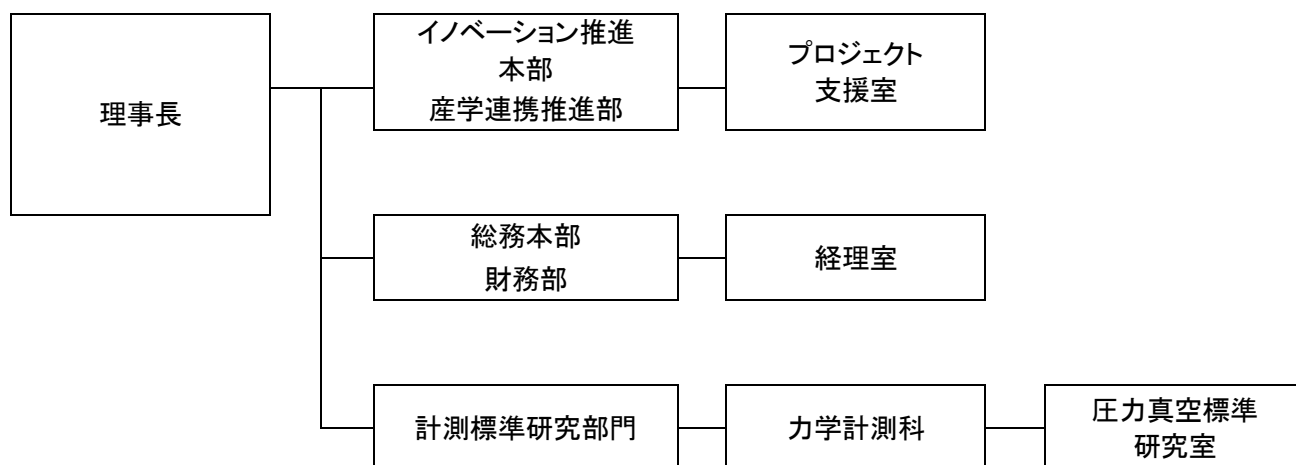
2) 管理体制

①事業管理機関 [株式会社 MORESCO]

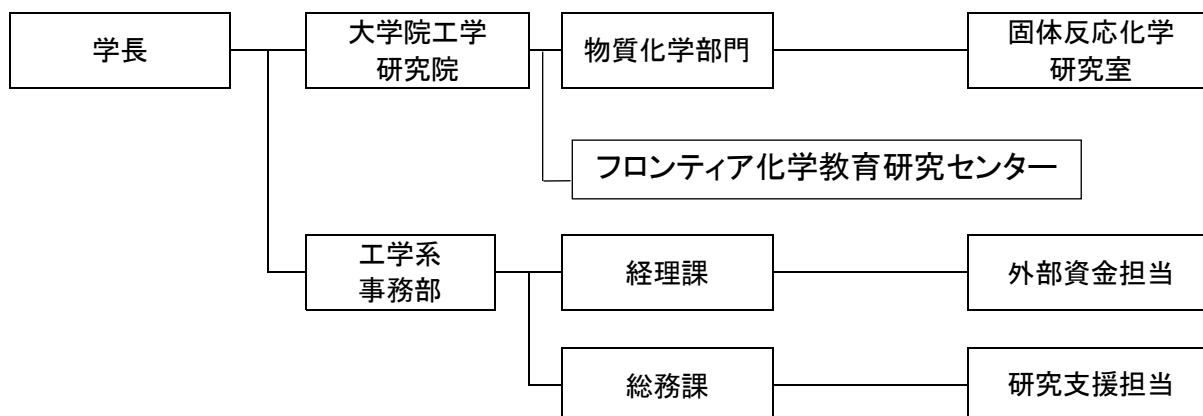


②（再委託先）

[独立行政法人 産業技術総合研究所]



[国立大学法人 北海道大学]



1-2-2 研究員及び管理員

【事業管理機関】 株式会社 MORESCO

①管理員

氏 名	所属・役職
細岡 也寸志	有機デバイス材料開発部 部長
大西 久美子	管理本部 経理部 資金課 課長
大伊 勝利	管理本部 総務部 総務課

②研究員

氏 名	所属・役職
今村 貴浩	有機デバイス材料開発部
管野 敏之	技術顧問
若林 明伸	有機デバイス材料開発部
王 小冬	有機デバイス材料開発部
楯 和也	有機デバイス材料開発部
市川 央	基盤技術研究部

【再委託先】※研究員のみ

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
吉田 肇	計測標準研究部門 力学計測科 圧力真空標準研究室 研究員
新井 健太	計測標準研究部門 力学計測科 圧力真空標準研究室 研究員

国立大学法人 北海道大学

氏 名	所属・役職
島田 敏宏	大学院工学研究院物質化学部門 教授
長浜 太郎	大学院工学研究院物質化学部門 准教授
柳瀬 隆	大学院工学研究院フロンティア化学教育研究センター 特任助教

1-3 成果概要

(1) 水蒸気透過量の絶対値測定法の開発

- ① オーリングの脱ガスの必要性を明らかにした。
- ② 検出器である四重極質量分析計（QMS）の計 700 日間にわたる長期安定性を評価し、窒素に対する QMS 感度変化は+150 %以下であることがわかった。二次電子増倍管検出器を使用した場合の水蒸気に対する QMS 感度変化は 18 日間で+40 %以下であった。必要な校正頻度についてデータが得られた。
- ③ 標準コンダクタンスエレメントを用いることにより、「一定水蒸気量導入装置」を製作した。これを用いて、(3)①で述べる模擬測定を行えるようになった。

(2) 標準試料となる微小オリフィス付きバリア板の開発

- ① 試料の代わりに測定することで、装置の感度校正や動作チェックを行うことができる標準試料について、理論的な検討を行って必要な構造について検討した。標準試料のいくつかの候補を実際に作製して評価した。

- ②標準試料の試料ホルダーへの取り付け法について検討を行い、漏れの無い安定な取り付け方法を確立した。

(3) 量産装置への対応

- ①標準コンダクタンスエレメントを用いた「一定量水蒸気導入装置」を製作し測定を行った。緩やかに変動するバックグラウンドをトラップから放出される水蒸気のピークから分離してフィッティングし、ピーク面積を正確に求めるプログラムを作製した。その結果、 $9 \times 10^{-4} \text{g/m}^2/\text{day}$ レベルの標準試料に対して26%のばらつきで再現する結果を得た。正確度は15%以内である。また、「一定量水蒸気導入装置」を用いた模擬測定から $1 \times 10^{-6} \text{g/m}^2/\text{day}$ レベルの測定が可能であるという結果を得た。
- ②これまでの実験結果を踏まえ、生産管理用に複数個同時測定な評価装置の設計を行った。装置の小型化、水分の装置内での吸着特性、寒剤使用量の低減、計器類の精度向上など、重要な項目について検討を行い、設計を完成させた。

1-4 当該研究開発の連絡先

株式会社 MORESCO

〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5-3

TEL: 078-303-9010 FAX: 078-303-9020

E-mail: hosooka@moresco.co.jp

有機デバイス材料開発部 細岡 也寸志

有機デバイス材料開発部 今村 貴浩

第2章 本論

2-1 標準試料への対応

2-1-1 水蒸気透過量の絶対値測定法の開発

(1) 水蒸気透過量の絶対値測定法の原理

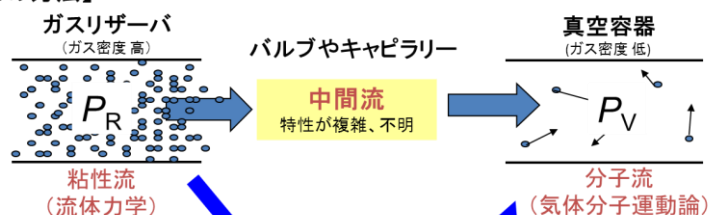
従来、真空容器内に、絶対量が既知である水蒸気を、安定に、再現性良く導入することは困難であるとされてきたが、産業技術総合研究所で開発した“標準コンダクタンスエレメント (SCE)”を用いると、それが可能になる。

SCE とは、コンダクタンス（気体の流れやすさ）が既知であるステンレス製多孔質体であり、孔の大きさが $1\ \mu\text{m}$ 以下と極小さいことに特徴がある。気体は、大気圧下では、一般に「粘性流」と呼ばれる液体のような流れ方をするが、バルブ等を介して真空容器に導入する場合、「中間流」を経て、最終的に「分子流」という個々の気体分子が独立して運動する状態へ移行する。この時、「中間流」に、複雑な非線形現象が含まれるため、流れの特性を説明することが困難であった。SCE を用いると、気体の流れを、「中間流」を介することなく、「粘性流」から「分子流」に直接遷移させることができる。これにより、流れの特性を、流体力学と気体分子運動論という、公知の物理学で説明できるようになった。従って、気体種が変わっても、流量を解析により正確に見積もることが可能になる。すでに水蒸気を用いても、既知の絶対値を持つある一定量の水蒸気を真空容器に導入できることが確認されている。SCE の分子流コンダクタンスは、国家標準にトレーサブルな値として校正することが可能であり、SCE を用いることで実現する、定量化された再現性の良い水蒸気の流れは、質量分析計を校正するための信頼性の高い基準となる。このようにして校正された質量分析計で、水蒸気バリア膜を透過した水蒸気を測定することにより、水蒸気透過量の絶対値を、国家標準にトレーサブルな信頼性の高い値として、保証することが可能になる。

ステンレス製の
多孔質焼結体



【従来的方法】



【標準コンダクタンスエレメント】 (SCE)

多孔質体の孔径 $< 1\ \mu\text{m}$
 $10^4\ \text{Pa}$ の平均自由行程 $\sim 1\ \mu\text{m}$
 P_R が $10^4\ \text{Pa}$ 以下で
分子流条件を満たす

粘性流 → 分子流
中間流

P_R と P_V の関係が
線形になる。

図2-1-1 標準コンダクタンスエレメント (SCE) とのその原理

(2) 一定量水蒸気導入装置の開発

【目的】

すでに、標準コンダクタンスエレメント (SCE) を用いることで、絶対量が既知である一定量の水蒸気を、真空容器に導入できることが確認されているが、質量分析計の特性には個体差が大きいので、水蒸気バリア膜評価装置に搭載されている質量分析計そのものを用いて、長期間、安定に、再現性良く、水蒸気を測定できることを、実験で確認する必要がある。水蒸気バリア膜評価装置で試験した場合、測定結果が不安定であったとしても、それが、質量分析計に起因するのか、液体窒素トラップやバリア膜の支持機構などの質量分析計以外の部分に起因するのか、バリア膜本体に起因するのか、判断が難しい場合が多い。一定量水蒸気導入装置の開発し、質量分析計を単体で試験することで、質量分析計単体の水蒸気計測性能を明らかにし、効率的な装置開発に寄与することが目的である。数値目標は、繰り返し精度 $\pm 20\%$ 以内、絶対精度 $\pm 30\%$ 以内である。

【一定量水蒸気導入装置の概略】

開発した一定量水蒸気導入装置の概略図と写真を図2-1-2に示す。SCE の上流に水蒸気を導入することにより、SCE を介して水蒸気が真空容器に導入され、その時の真空容器内の圧力を四重極質量分析計 (QMS) や電離真空計 (IG) で測定した。また、真空容器にはオリフィス付きのゲート弁が備え付けられており、コンダクタンス変調法により、ターボ分子ポンプの排気速度を測定できる。

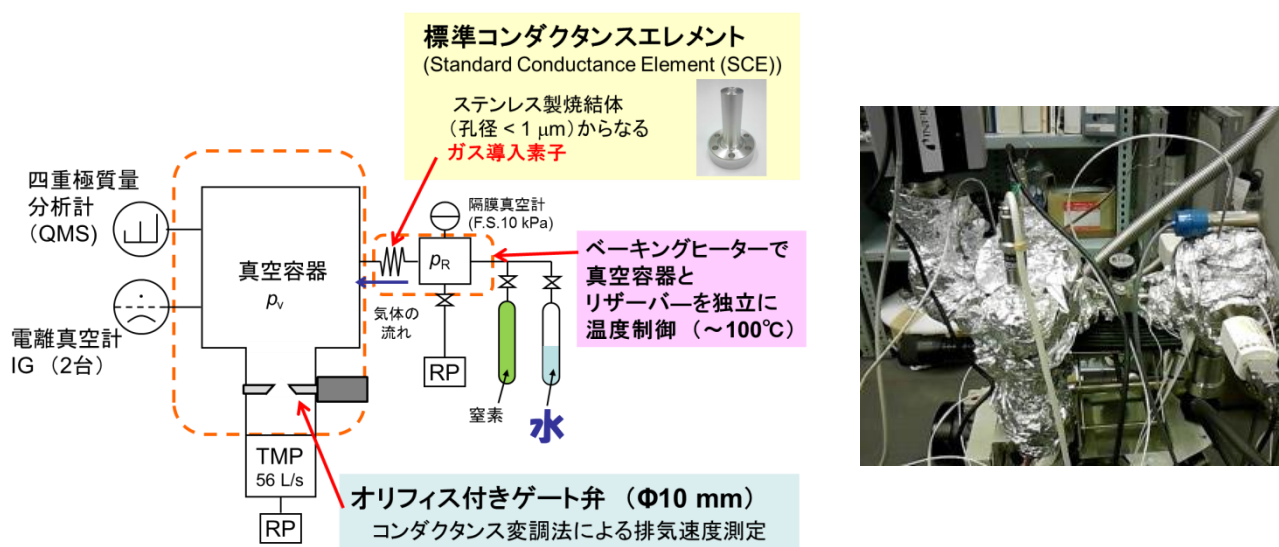


図2-1-2 一定量水蒸気導入装置の概略図と写真

一定量水蒸気導入装置を用いて、真空容器内に水蒸気を導入した時の QMS のマススペクトルを図2-1-3に示す。電離真空計で測定した水蒸気導入前後の圧力は、それぞれ、 $3.30 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 、 $4.64 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ であった。図のように、水蒸気を導入して

いるにもかかわらず、水蒸気 ($m/z=18$) 以外の信号強度も高くなっている。 $m/z=1$ (H 原子)、16 (O 原子)、17 (OH 分子) は、QMS のイオン源室で、電子衝突により解離 (クラッキング) した水分子である。2 (H_2 分子) と 32 (O_2 分子) は、それぞれ、クラッキングにより生じた H 原子、O 原子が結合したもの、28 (CO 分子; 14 の信号が小さいため、 N_2 が主でないと判断できる) と 44 (CO_2 分子) は、クラッキングにより生成した O 原子と、表面の汚染物質である C 原子が反応して生成したと思われるが、ガス導入ライン中の不純物ガスの可能性も否定できない。そこで、 $m/z=2, 18, 28, 32, 44$ のイオン電流とその割合を表 2-1-1 にまとめた。

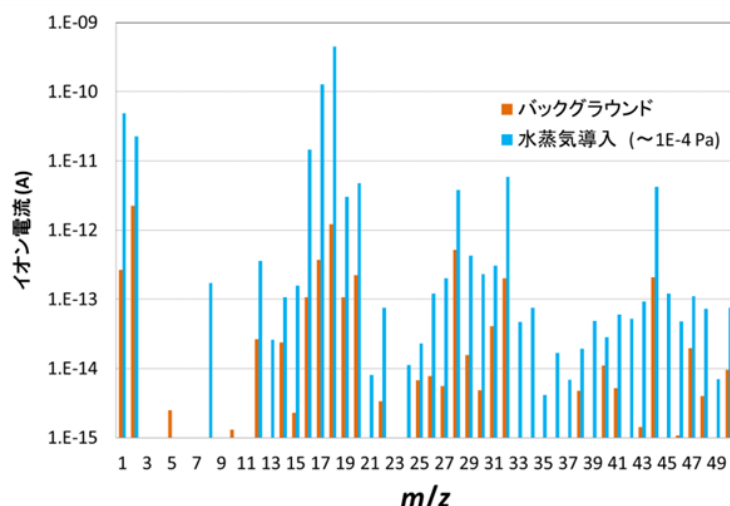


図 2-1-3 真空容器内に水蒸気を導入した時の QMS のマススペクトル

表 2-1-1 QMS のイオン電流とその割合

m/z	ガス種	イオン電流 (A)	割合
2	H_2	$2.28E-11$	4.7 %
18	H_2O	$4.53E-10$	92.5 %
28	CO	$3.82E-12$	0.8 %
32	O_2	$5.83E-12$	1.2 %
44	CO_2	$4.19E-12$	0.9 %

その結果、9割以上は水蒸気であり、 H_2 分子も約 5 %存在するが、これは大気成分ではないため、エアリークによるものではない。従って、実験結果に悪影響は無いものとして、以下の実験を行った。

(3) 実験結果

1) 水蒸気を用いた、流量感度の直線性

QMS のイオン電流を I 、流量を Q 、流量感度を S_F とすると、 S_F は以下の式で求められる。

$$S_F = I / Q$$

図2-1-4に、窒素及び水蒸気で測定した QMS の流量感度を示す。確認のため、2 台の電離真空計も同時に測定したので、その結果も併せて示してある。 I は窒素の場合、 $m/z=28$ 、水蒸気の場合 $m/z=18$ のイオン電流である。流量 Q は標準コンダクタンスエレメント (SCE) を用いて、以下の式を使って求めた。

$$Q(\text{mol/s}) = p_R \cdot C_s \cdot \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M}} \cdot \frac{1}{R\sqrt{T \cdot T_0}} \quad \text{---①}$$

ここで、 p_R はガスリザーバーの圧力、 C_s は SCE の窒素に対する分子流コンダクタンスで $8.88 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ (N_2) の SCE を用いた。 M_{N_2} は窒素の分子量 (28.02)、 M は導入気体の分子量 (水蒸気の場合、18.02)、 R は気体定数 ($8.314 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 T は気体導入時の温度、 T_0 は C_s 測定 (校正) 時の温度である。また、 p_R は隔膜真空計で測定されるが、気体導入時の指示値 p_{Ri} から、バックグラウンドでの指示値 p_{R0} を差し引いた値である。

図2-1-4より、窒素ガスを導入した場合は、QMS 及び 2 台の電離真空計のいずれも、直線性、再現性が良かったが、水蒸気を導入した場合は QMS が最も直線性が良く、2 台の電離真空計は、直線性・再現性共に、QMS に劣っていることがわかった。

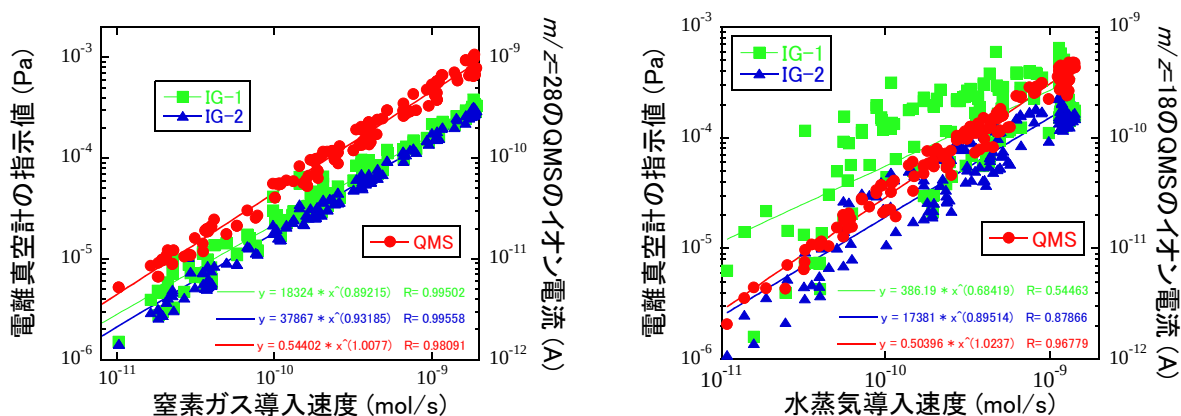


図2-1-4 一定量水蒸気導入装置で測定した窒素ガスと水蒸気の導入速度と、四重極質量分析計、2 台の電離真空計の指示値の関係 (左：窒素、右：水蒸気)

2) QMS の感度の評価方法の検証 ー平衡法と積分法の比較ー

一定量の気体を導入して QMS の指示値が安定した時の値を用いて校正する「平衡法」と、一定時間に導入した気体の総量と QMS の指示値の変化の積分値を用いて校正する「積分法」の2つの方法で、QMS の感度を求め、結果を比較し検証した。比較のため、同時に測定した電離真空計についても同様の比較・検証をした。

窒素を用いて、感度測定した結果例を図2-1-5と表2-1-2に示す。ガスリザーバに窒素ガスを導入すると、真空容器内の圧力も直ちに上昇し、排気すると直ちに減少するので、ガスリザーバの圧力変化のグラフと、QMS の指示値の変化のグラフは相似形となる。これは窒素の場合、真空容器内壁における気体の吸脱着の影響が小さいことを意味する。従って、平衡法と積分法の測定結果は、電離真空計であっても、QMS であっても、 $\pm 2\%$ 以下で一致した。

水蒸気を用いて、感度測定した結果例を図2-1-6と同じく表2-1-2にまとめた。ガスリザーバに水蒸気を導入しても、真空容器内の圧力も直ちに上昇しない。これは、真空容器内壁に水蒸気が吸着するので、平衡に達するまでに時間がかかるのと、水蒸気がSCE（多孔質）内を吸着しながら流れるため、時間がかかるという2つの要因が重ね合わさった結果である。水蒸気を使って、平衡法と積分法を比較すると、この例では、電離真空計の場合1.4~2倍積分法が大きく、QMS の場合ほぼ等しくなった。電離真空計の積分値（面積）が大きくなったのは、ガスリザーバを真空排気後（300秒頃）に、QMS の $m/z=18$ の信号が比較的早くに減少するにもかかわらず、電離真空計の指示値はなかなか減少せずに、だらだらと下がり続けたことに起因している。

また、表2-1-2には、窒素に対する水蒸気の比感度も計算してある。平衡法で求めた電離真空計の比感度は、IG-1で1.77、IG-2で0.68となり、文献値 1.25 ± 0.44 とほぼ一致している。一方で、積分法で求めた電離真空計の比感度は、IG-1で3.95、IG-2で0.981であった。この積分法で求めたIG-1の比感度は、文献値から大きく外れており、窒素と水蒸気のイオン化断面積の比（1.03）から考えても、およそありえない値である。これは、電離真空計を使った積分法には、測定上の問題があることを示唆している。一方、QMS の比感度は、平衡法と積分法の差は8%とほぼ一致した。QMS の比感度と電離真空計の文献値には差があるが、そもそもQMS と電離真空計の比感度は異なること、QMS の場合、機種や個体差も大きいこと、報告データがほとんど無いことを考えると、差があっても当然かもしれない。

図2-1-8に、水蒸気を用いて、様々な条件で測定した感度の積分法と平衡法の比を示した。QMS の場合、真空容器の温度が室温でも $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ でも、積分法と平衡法の値は $\pm 20\%$ 以下で一致した。一方、電離真空計で測定した値は、積分法が大きくなる傾向があり、その比の再現性は乏しいが最大で3.3倍積分法の方が大きくなった。これらの結果から、QMS を用いた場合、 $\pm 20\%$ 以下では、真空容器内の水蒸気分圧を測定していると考えられる。一方、電離真空計の場合、履歴効果の影響が大きく、機種によっては水蒸気圧力を過大に評価してしまう可能性が示唆された。

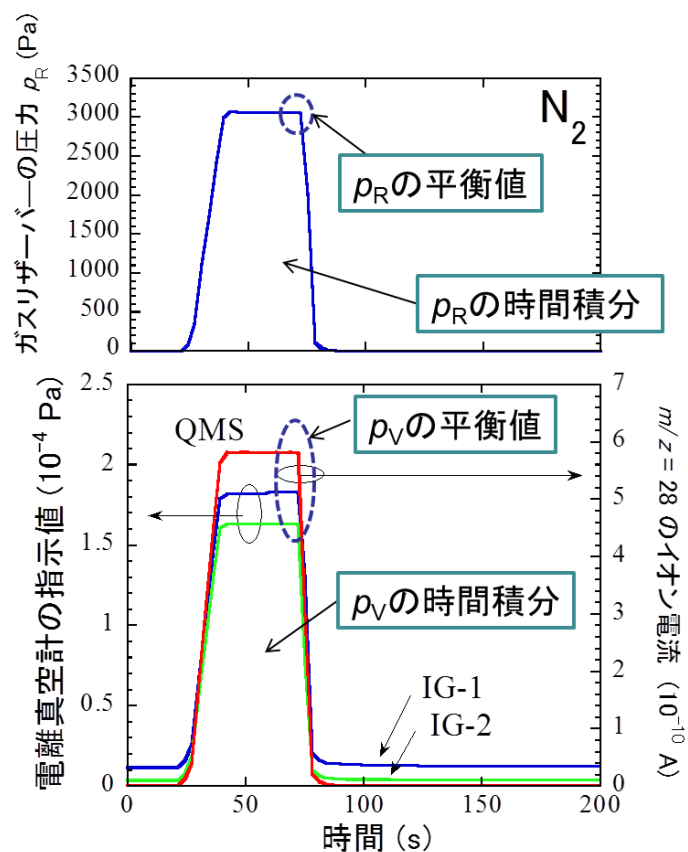


図2-1-6 窒素を用いて、平衡法と積分法で感度測定した結果例

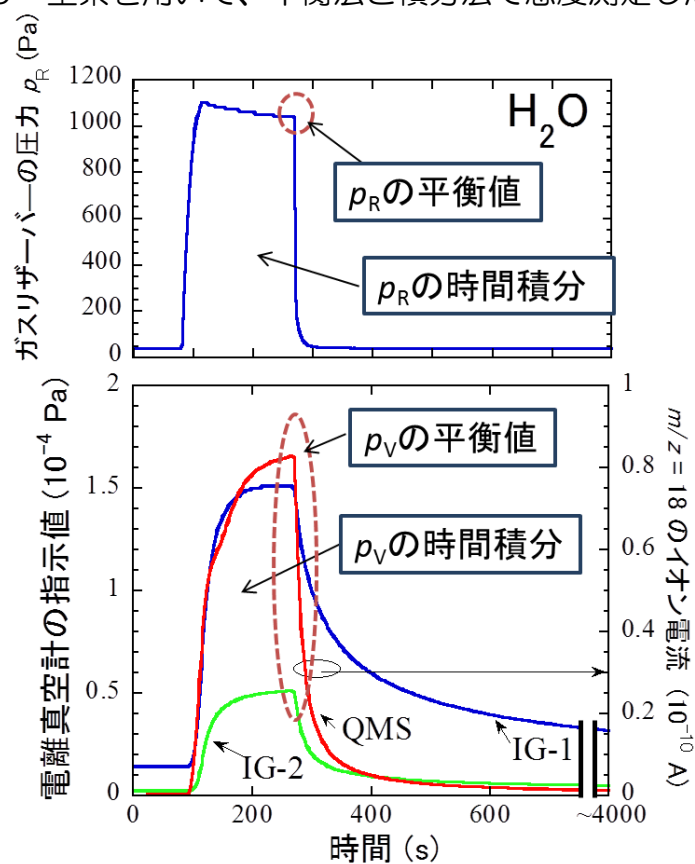


図2-1-7 水蒸気を用いて、平衡法と積分法で感度測定した結果例

表2-1-2 平衡法と積分法の比較計算の例

			平衡法	積分法	積分法/平衡法
IG-1	感 度 σ (Pa/Pa)	N ₂	0.837	0.849	1.02
		H ₂ O	1.48	3.35	2.26
	比感度	H ₂ O/N ₂	1.77	3.95	-
IG-2	感 度 σ (Pa/Pa)	N ₂	0.779	0.772	0.99
		H ₂ O	0.530	0.763	1.44
	比感度	H ₂ O/N ₂	0.680	0.981	-
QMS	感 度 σ (A/Pa)	N ₂	2.86×10^{-6}	2.78×10^{-6}	0.98
		H ₂ O	8.94×10^{-7}	8.94×10^{-7}	1.00
	比感度	H ₂ O/N ₂	0.297	0.322	-

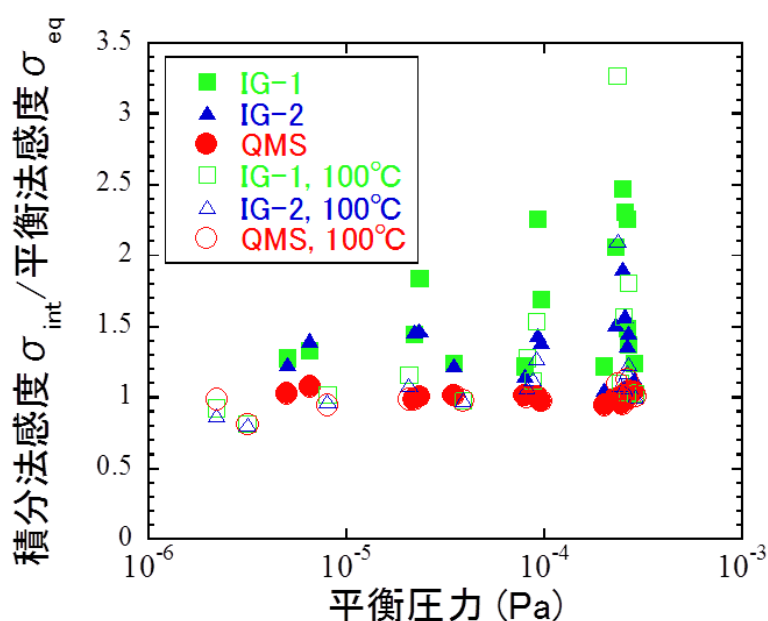


図2-1-8 水蒸気を用いて測定した平衡法と積分法で測定した感度

3) 水蒸気を用いた、QMSの流量感度の長期安定性

図2-1-9にQMS、及び2台の電離真空計の感度の長期安定性を示す。左図が示すように、窒素の場合、電離真空計の方が、より安定な長期安定性を示しているが、水蒸気の場合、電離真空計の感度は非常に不安定で、2倍以上の感度変化を起こす場合もあった。一方で、QMSの場合、窒素に対しても、水蒸気に対しても、±35%以下の範囲内に収まった。しかし、これは最大70%の感度変化があることを意味し、200日間一度も校正しなかった場合、2倍以上の誤差を発生する可能性があることを示している。

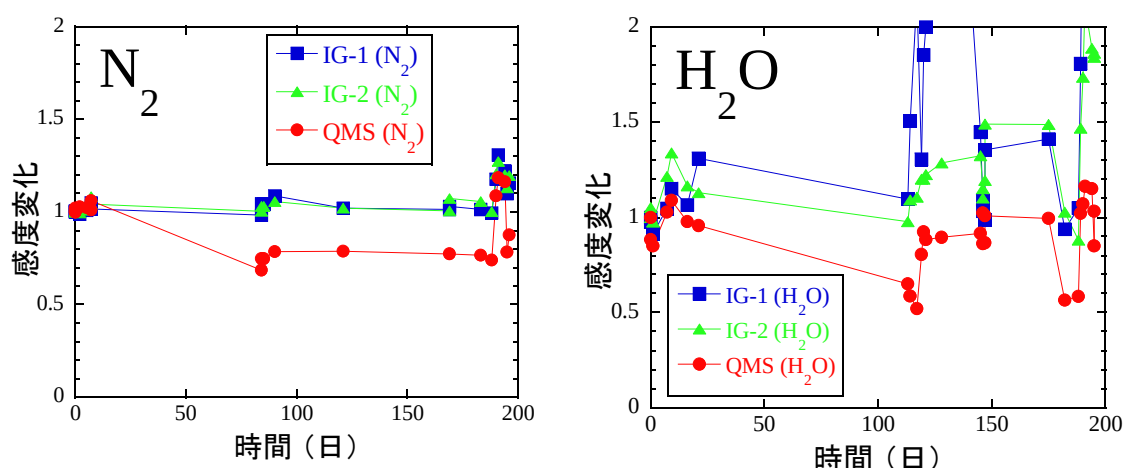


図2－1－9 QMS 及び 2 台の電離真空計の 200 日間の感度の長期安定性（左：窒素、右：水蒸気）

（４） まとめ

繰り返し精度±20%以内、絶対精度±30%以内を目標とし、基準となる一定量の水蒸気を導入して質量分析器の校正技術を開発した。

一般的には、QMS より電離真空計の方がはるかに安定で、信頼性が高いとされているが、今回試験した QMS と電離真空計を比較すると、確かに窒素の場合は、電離真空計の方が安定な結果が得られたが、水蒸気測定に関しては、寧ろ QMS の方が安定であった。これは電離真空計の方が、水蒸気の履歴が残りやすいためであった。

図2－1－9に示したように、10日間程度であれば、繰り返し精度±20%以内を達成できた時もあったが、QMS の感度は予期せず 40%程度変化する場合もあった。QMS は、理想的な清浄環境で使用している場合ですら年率± 20%以上の変化は起こりうるので、QMS を使って水蒸気を測定する場合、比較的短い間隔（例えば 1 週間）での定期校正が必要となるかもしれない。

絶対精度については、①電離真空計について、水蒸気の比感度を求め文献値と比較する方法と、②平衡法と積分法を比較することで妥当性を検証する方法の、2つの方法で評価を試みた。①電離真空計の水蒸気の比感度は、平衡法で測定した場合、文献値とほぼ一致していた。また、サポイン研究以前には、スピニングローター真空計を用いて同様の実験をしており、こちらも文献値と良く一致していた。②については、QMS では平衡法と積分法の結果は±20 %以下で一致しており、校正方法の妥当性を確認できた。これまで SCE を用いた水蒸気導入量の絶対値について、文献値等と矛盾がある結果は得られていない。従って、QMS が安定に動作すれば、絶対精度±30%以内は十分可能と考えられる。

2-1-2 標準試料となる極小オリフィス付バリア板の開発

(1) 極小オリフィス付バリア板

本項目の目標は、標準試料としてバリアフィルムの代わりに装置にセットして測定するための極小オリフィスのついた板を作製することである。

標準試料は、装置の状態把握（標準コンダクタンス付き装置は高価になる）に用いるとともに、他社装置（主にカルシウム法）との比較をすることが装置普及のために重要である。特に、カルシウム法との比較に使用するような高いバリア性を示すバリアコーティングの作成法は確立していないことが問題である。有機・無機多層膜を利用したバリアフィルム等には力学的ストレスなどによる寿命があり、測定を繰り返しながら長期間安定して $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 台のガスバリア性を示すことは難しいと考えられる。そのため、長期間安定して使用できる標準試料の開発が求められる。

本プロジェクトで検討した標準試料候補のうち、1つを例にとって内容と結果を示す。

(候補 1) モノリシックな無機物に開けた細孔

まず、バリアフィルムの代わりになる程度の水分透過率を与える極小オリフィスの大きさについて見積もる。右図のように座標をとる。拡散方程式から、単位時間（1秒）あたりの変化率は、

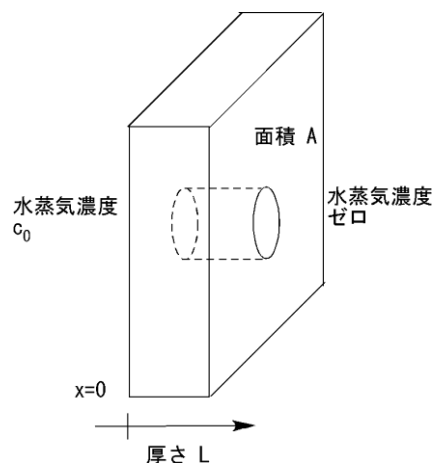
$$dc/dt = -D(d^2c/dx^2) \quad (1)$$

定常状態を考えるので、

$$dc/dt = 0 \quad \therefore d^2c/dx^2 = 0 \quad (2)$$

$x=0$ で $c(x) = c_0$, $x=L$ で $c(x) = 0$ なので

$$c(x) = c_0 (1 - x/L) \quad (3)$$



穴を透過する単位時間あたりの水分子の量(mol/s)は

$$A D (dc/dx) = A D c_0 / L \quad (4)$$

透過率 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、面積 10 cm^2 のバリアフィルムと同じ透過量を示す標準試料にするためにこのバリアフィルムの透過率 $T [\text{mol/s}]$ を求める。

$$T = 10^{-6} [\text{g/m}^2/\text{day}] / 18 [\text{g/mol}] \times 10 [\text{cm}^2] / 10000 [\text{m}^2/\text{cm}^2] / 86400 [\text{day/sec}]$$

$$= 6.4 \times 10^{-16} \text{ [mol/s]} \quad (5)$$

25℃における飽和水蒸気圧は 25mmHg なので、対応する c_0 は

$$\begin{aligned} c_0 &= 25[\text{mmHg}] / 760[\text{mmHg/atm}] / 22400[\text{cm}^3/\text{atm/mol}] \\ &= 1.5 \times 10^{-6} \text{ [mol/cm}^3] \end{aligned} \quad (6)$$

対応する穴の面積 A は(4)と(5)を等しいとおいて

$$A = TL / D / c_0 \quad (7)$$

(7)で、 $L = 0.1[\text{cm}]$, $D = 0.26[\text{cm}^2/\text{s}]$ とおいて(6)を使うと

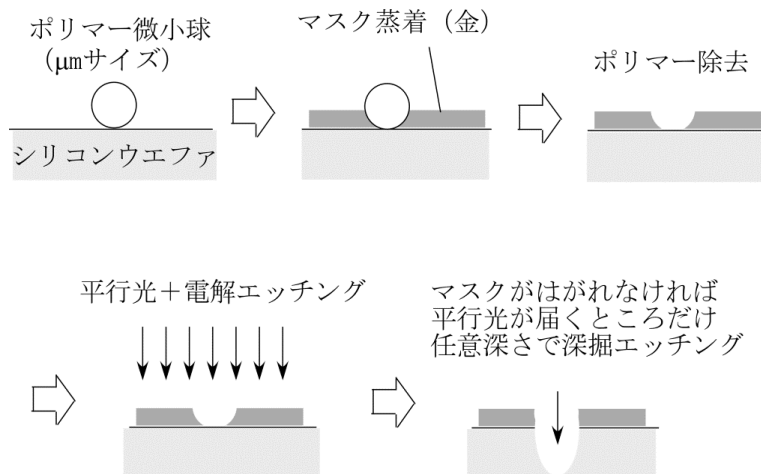
$$A = 6.4 \times 10^{-16} \times 0.1 / 0.26 / (1.5 \times 10^{-6}) = 1.5 \times 10^{-10} [\text{cm}^2]$$

対応する穴の直径 d は $d = 2(A/\pi)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm} = 140 \text{ nm}$

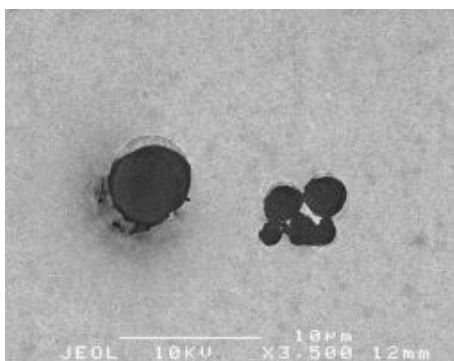
となり、必要なオリフィスの大きさと長さが求まった。

ただし、上記の計算においてはオリフィスの内壁への吸着は一切考えていない。実際のところは、内壁吸着により拡散が遅くなるのでさらに大きな穴でも同様に機能すると予想される。

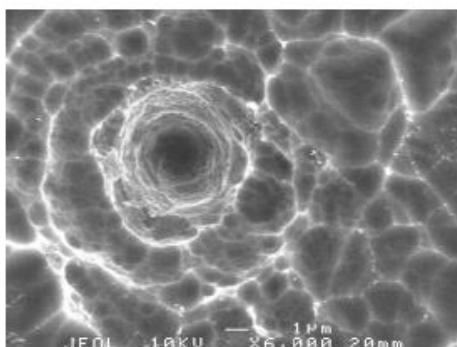
用いる材料と条件を確立するために、ポリマー微小球を用いた「コロイダル リソグラフィ」によって微小パターンを多数作成し、評価した。実験の概念は以下のとおりである。



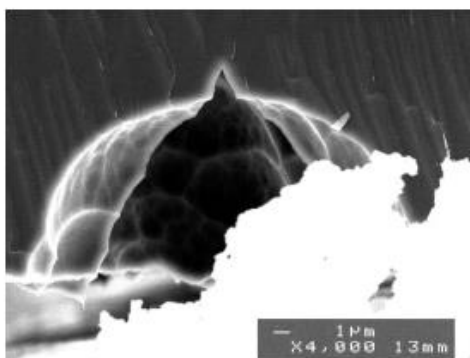
実際に実験を行った結果を下図に示す。



ポリマー微小球によるリフトオフ法を用いて金属膜に穴をあけた。 μm ～サブ μm サイズの穴をあけることができています。



フッ化アンモニウム+エタノール混合溶液中で電解エッチングした結果。途中で金属マスクがはがれたため、穴の径が大きくなっている。



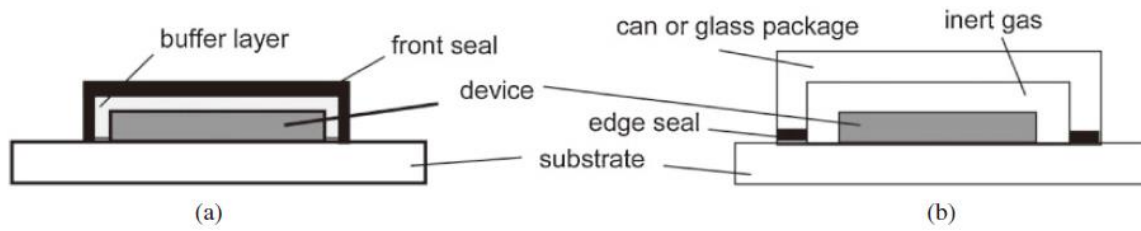
上図と同様の部分の断面図。先端部分は $1\mu\text{m}$ 以下の径になっている。マスクがはがれなければ想定通りの穴があくものと思われる。研究期間中、継続的に実験的検討を行った結果、必要なアスペクト比の細孔を開けることは難しいことがわかった。

ここでは詳細を述べることはできないが、その他の候補についても検討を行い、有望な結果を得ている。

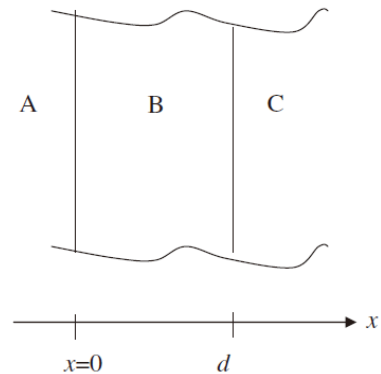
(2) 試料ホルダーへの標準試料取り付け法の開発

標準試料ができた後で、実際に使用する試料ホルダーに取り付ける必要がある。その際、オーリングシールでは脱ガスに時間がかかる点、力学的に不安定な点といった問題点がある。したがって、各装置専用の試料ホルダーと一体化していることが望ましい。一体化させるためには試料ホルダーと標準試料の接着が必要であるが、接着に使用する部材の水蒸気バリア性が必要である。一般に、接着剤は水蒸気バリア性が低

いため、透過する長さを長くすることにより全体でのバリア性を上げている。どの程度の長さが必要なのかを理論的に解析した。下図の(b)の場合である。



右図のような系を考える。Aは水蒸気を含む環境、Bは封止材、Cは素子側である。Aの水蒸気濃度 c が一定であるとして $x=d$ における水蒸気濃度の時間変化を求める。



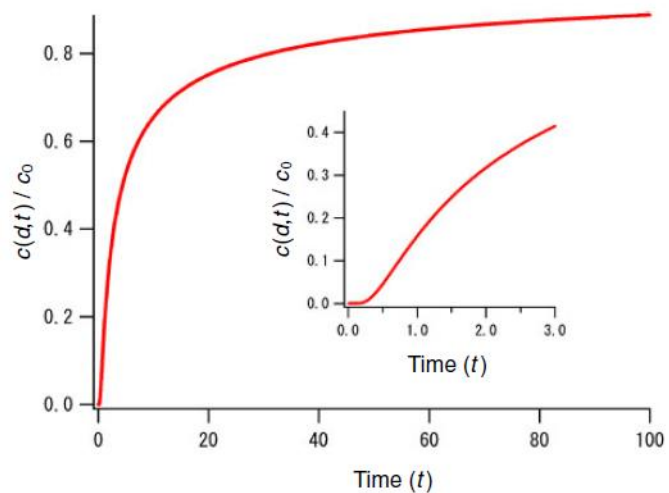
水分子の透過は拡散方程式(8) の解として得られる。Dは封止材の拡散係数である。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

(8)の解は(9)である。ただし、 c_0 はA部分の水蒸気濃度である。

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (9) \quad \text{ここで、} \operatorname{erfc}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-s^2} ds$$

この解は右図のように、ある一定時間はほとんど透過が見られないがそれを過ぎるとほぼ一定の透過速度（傾き）を持って水分濃度が上昇し、最後に飽和する挙動を示す。右図の $t < 0.3$ 程度の領域が封止材としての性能を示し、これが本来の素子寿命よりも長くなればよい。

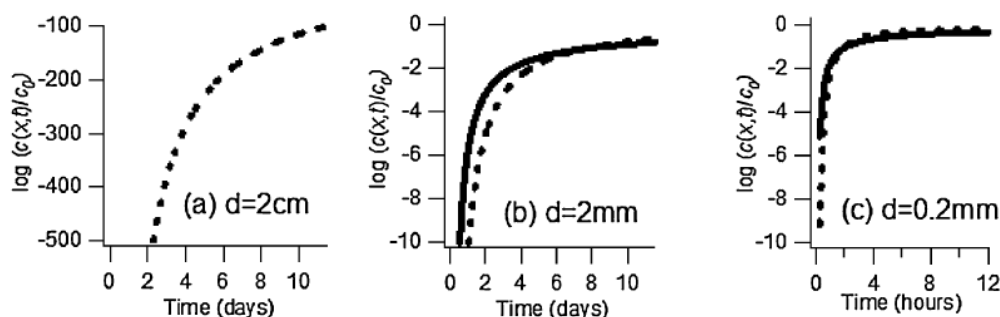


以上から、初期のほとんど透過しない部分の時間が十分長くなるように、封止材の領域を長くすればよいことがわかる。その長さを考察してみる。

(9)を近似すると(10)になる。

$$\frac{c(d,t)}{c_0} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{d^2}{4Dt}\right) \quad (10)$$

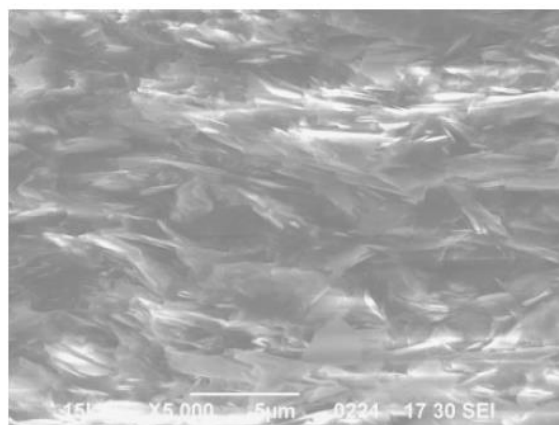
(10)をさまざまな d の値に対してグラフにしたものが下図である。すなわち、エポキシ樹脂の拡散係数の文献値 $D=10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ を(10)に代入して、封止樹脂部分の長さ（外部環境とデバイス部分を隔てる長さ） d を 2cm, 2mm, 0.2mm と変化させ、樹脂の一番デバイス側の端の時刻 t における水分濃度 $c(t)$ を求めた。



その結果、 $d=2\text{cm}$ では 10 日間の変化は小数点 100 桁以下でほとんど無視できる。 $d=2\text{mm}$ だと 10 日で $c(t)/c(0)=1/10$ 程度にまで増大する。 $d=0.2\text{mm}$ になると 1 日程度で $1/10$ 程度まで増大してしまう。このように、端面封止では封止部分の長さが非常に重要である。そこで、無機物フィラーを入れて水分子が移動しなければならない実効的な長さを増すことが有効である。これまで平衡状態に近いバリアを考えていたため、この点は強調されていなかった。端面封止で高いガスバリア性能を得る場合、平衡状態になることはないので、水分子の移動距離がたいへん重要である。

下図に示すような、平板状の無機フィラーを入れた合成樹脂接着剤を用いて、十分な長さをとって試料ホルダーと標準試料を接着すればよいことがわかった。

実際に、接着による封止を試したところ十分な性能が得られることが確認された。



2-2 量産装置への対応

2-2-1 標準試料を搭載した水蒸気バリア性評価装置の性能評価

(1) 性能評価法及び装置の概要

量産化へ対応した、水蒸気バリア性評価装置のモデルを平成 25 年度（2013 年）に立ち上げ、その性能評価を行った。以下に性能評価の為にを行った実験、測定を挙げる。

- i. 絶対値校正：水蒸気バリア性評価装置に、一定量水蒸気導入装置を取付け、水蒸気の流量感度を測定行う
- ii. 模擬測定：水蒸気バリア性評価装置に一定量水蒸気導入装置を用いて水蒸気を導入し、模擬的に測定を行う
- iii. バリアフィルム測定：水蒸気バリア性評価装置で、バリア性が既知である、バリアフィルムの水蒸気透過量測定を行う

下に装置の外観と模式図を示す



図 2-1-1 水蒸気バリア性評価装置の外観と模式図

水蒸気バリア性評価装置を用いた、水蒸気透過量測定の概略は以下のとおりである。

- ① 試料室にセットされたバリアフィルムを水蒸気が透過。透過した水蒸気は一旦リザーバに溜まる。
- ② リザーバと液体窒素トラップ間のバルブを開き、水蒸気をトラップさせる。
- ③ トラップ中でキャリアガスとして存在するヘリウムを排気。
- ④ トラップと測定室間のバルブを開き、トラップを 100 度まで加熱し、水蒸気を放出させる。

以下が、この測定法のメリットである

- 水蒸気透過時は、バリアフィルムの実際の使用状況に近い等圧下で行い、測定時には高真空にし、高感度測定が行える四重極質量分析計を用いる
- 水蒸気をトラップさせ、一気に放出する事により、感度を稼ぐ事が可能

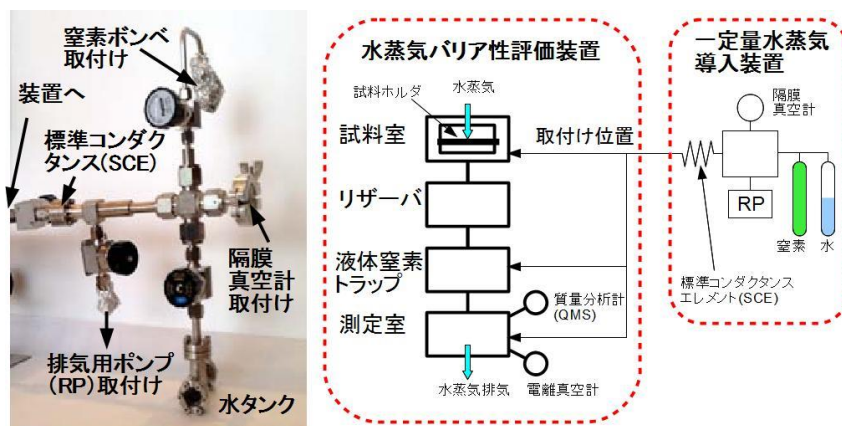


図 2-1-2 一定量水蒸気導入装置の外観（左写真）と評価装置への取付け位置

一定量水蒸気導入装置は、測定室、水蒸気トラップ、の3か所に取り付ける事が可能になっている。必要に応じ、取付け位置を変え、実験、測定を行う。

(2) 実験、測定結果

- 1) 絶対値較正：水蒸気バリア性評価装置に一定量水蒸気導入装置を取付け、水蒸気の流量感度測定を行う

流量感度は、一定量のガスが測定室に流入した際の、質量分析計のイオン電流変化分を示す値である。ガスの流量を Q [g/s]、その際の質量分析計のイオン電流変化を ΔI [A] とすると、流量感度 S_F [A/(g/s)] は以下の式で求められる。

$$S_F = \Delta I / Q \quad [\text{A}/(\text{g/s})]$$

流量感度を測定する事により、水蒸気透過率の絶対値を正しく評価する事が可能になる。流量感度の測定は流量を変え、また期間を置いて行った。

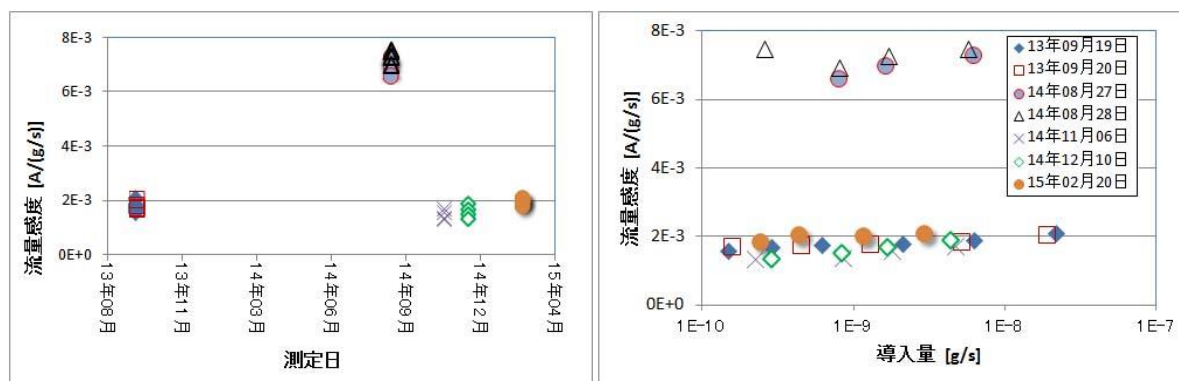


図 2-1-3 水蒸気流量感度測定 左：長期変動、右：導入量依存性

図 2-1-3 に結果を示す。同日に測定を行った場合は、流量を変化させても、概ね近い値を示すのに対し（図 2-1-3 右）、期間を置いた場合、値がずれる事があった（図 2-1-3 左）。特に 14 年 8 月に行った測定では、他の時期に行った測定と大きく異なっていた。原因として、ターボ分子ポンプの排気速度の低下、質量分析計の感度の変化等が考えられる。

以上のように、流量感度は変動する可能性がある。そのため、定期的に流量感度を測定する事が、精度や正確度の良い水蒸気透過率測定を行う上で、必要である事がわかった。

2) 模擬測定：水蒸気バリア性評価装置に一定量水蒸気導入装置を用いて水蒸気を導入し、模擬的に測定を行う

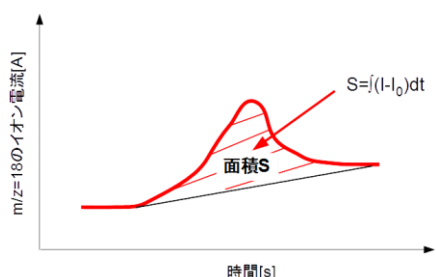
トラップされた水蒸気を正確に評価できるか確認のため、模擬的な測定を行った。模擬測定は、以下の手順で行う。

1. 一定量水蒸気導入装置を液体窒素トラップに取付ける。
2. 水蒸気の導入流量、導入時間を調整し、液体窒素トラップに捕捉させる。
3. トラップの温度を上げ、質量分析計で水蒸気を検出させる。
4. 3. の測定値と流量感度とから、検出された水蒸気量を見積もる。
5. 2. で導入した水蒸気量と 4. の測定値を比較する。

導入する水蒸気量[g]や検出量[g]は、直径 60mm のフィルム（面積 $2.83 \times 10^{-3} \text{ [m}^2\text{]}$ ）を 3 時間（0.125[day]）透過してきたものとし、水蒸気透過率[g/m²/day]に換算する。これは、水蒸気バリア性評価装置の使用状況を想定している。

模擬測定に用いた標準コンダクタンスは、コンダクタンス $1.14 \times 10^{-9} \text{ [m}^3\text{/s]}$ のものと、 $2.32 \times 10^{-10} \text{ [m}^3\text{/s]}$ のものがある。水蒸気導入速度は $1 \times 10^{-3} \text{ [g/m}^2\text{/day]}$ 台が下限であるため、導入量の調整は、導入時間を変えて行った。例えば、水蒸気透過率 $1 \times 10^{-3} \text{ [g/m}^2\text{/day]}$ のバリアフィルムを 3 時間透過してきた水蒸気量を導

入するためには、 $1 \times 10^{-2} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ に相当する導入速度で、0.3 時間（18 分間）導入させる。



検出された水蒸気量の質量 M は、質量分析計で測定したイオン電流値 I ($m/z=18$) [A]からバックグラウンド電流値 I_0 [A]差し引き、時間積分した値 S [$\text{A} \cdot \text{s}$]から、流量感度 S_F [$\text{A}/(\text{g}/\text{s})$]を除することにより求める。

$$M = \int (I - I_0) dt / S_F \quad [\text{g}]$$

図 2-1-4 水蒸気の検出量の求め方

検出された水蒸気を試料の透過面積 S_{sample} [m^2]、透過時間 t [day]で除し、水蒸気透過率 $WVTR$ [$\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$]を算出する。

$$WVTR = M / (S_{\text{sample}} \cdot t) \quad [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$$

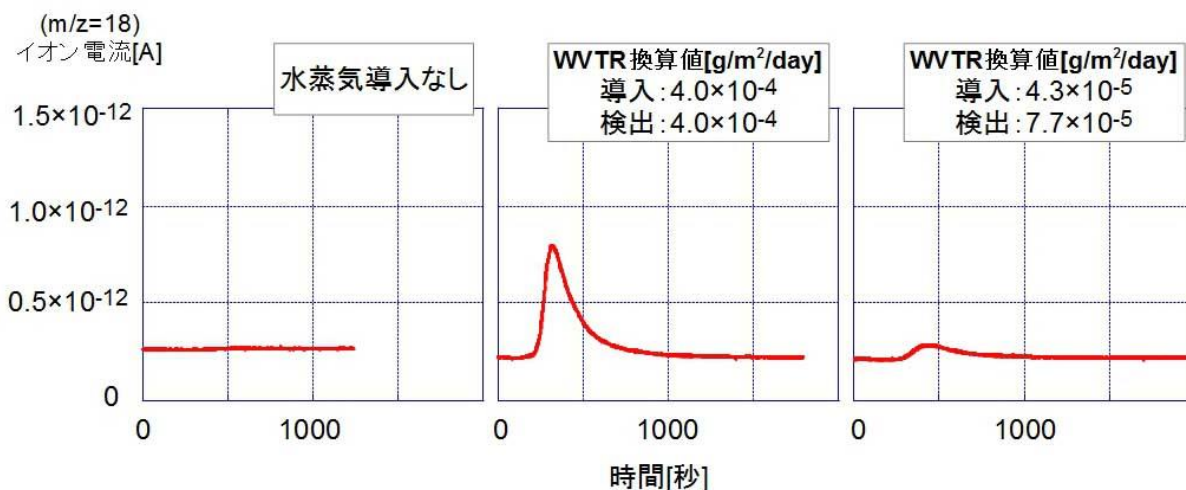
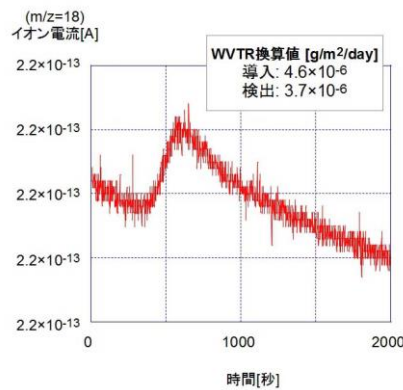


図 2-1-5 模擬測定結果

模擬測定を行う前に、水蒸気を全く導入しないまま、液体窒素トラップを作動させ、測定を行った。水蒸気を導入しなければ、水蒸気は全く検出されないことを確認することが出来た（図 2-1-5 左）。

次に、水蒸気を導入し、模擬測定を行った。まず、コンダクタンス $1.14 \times 10^{-9} [\text{m}^3/\text{s}]$ の標準コンダクタンスを用い、 $10^{-4} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台、 $10^{-5} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台の水蒸気透過率を持つバリアフィルム想定した水蒸気量を導入させた。 $10^{-4} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台の模擬測定では、導入量と検出量が非常によく一致し、正確度の良い測定が可能であることが確認できた（図 2-1-5 中）。 $10^{-5} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ の模擬測定では、導入量と検出量に差があるが、良好な結果と言える（図 2-1-5 右）。



標準コンダクタンスエレメントを $2.32 \times 10^{-10} [\text{m}^3/\text{s}]$ のものに取り換え、水蒸気透過率 $1 \times 10^{-6} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台のバリアフィルムを想定した模擬測定を行った（図 2-1-6）。質量分析計の分解能の限界に近付いているが、流量感度を用いて、検出量を見積もったところ、おおよそ、導入量と同程度の値となった。

図 2-1-6 $10^{-6} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ の模擬測定

$1 \times 10^{-5} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台、 $1 \times 10^{-6} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台の模擬測定で導入量と検出量でやや違いがあった原因として、1.導入時間が数十秒と短く、誤差が生じやすかった、2.検出量を計算する際、バックグラウンドの取り方が適切でなかった、事が考えられる。いずれにせよ、模擬測定の結果、 $1 \times 10^{-6} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ 台のバリアフィルム測定が十分可能である事を示している。

バリア性評価装置で、水蒸気透過率が既知であるバリアフィルムを定期的に測定し、バリア性評価装置の精度、正確度を評価する。標準試料として用いるバリアフィルムの水蒸気透過率は、テクノロックス社（technolox）社、及びモコン（mocon）社の測定機によって測定されており、いずれも $9 \times 10^{-4} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}]$ と見積もられている（メーカー非公称値）。

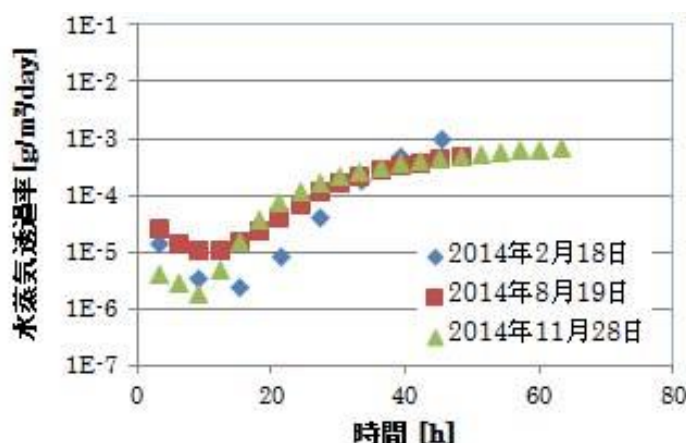


図 2-1-7 標準試料の測定結果

図 2-1-7、に水蒸気透過率測定の結果を示す。水蒸気透過率を見積もる際の流量感度には、当該時期に最も近い時期に測定した値を用いた。また、表 2-1-1 に測定再現性、正確度を示す。測定再現性は標準偏差（ σ ）、正確度は、メーカー値（非公称）を標準値とし、その値と測定平均値のずれとした。

表 2-1-1 測定再現性、正確度

測定再現性	σ 平均	2.01×10^{-4} 7.66×10^{-4}	26%
正確度		-1.34×10^{-4}	-15%

*メーカー値（非公称）： 9×10^{-4} [g/m²/day]

以上のように、再現性、正確度ともに、実用可能な値である事が示された。

（3） まとめ

- 絶対値較正のため、流量感度を測定した。正確度の良い測定の為には、定期的に流量感度を測定する必要がある。
- 一定量水蒸気導入装置を用いて、模擬測定を行った。測定の結果、 10^{-6} [g/m²/day]台のバリアフィルムの測定が可能である事がわかった。
- 9×10^{-4} [g/m²/day]のバリアフィルムの水蒸気透過率測定を行った結果、正確度 15%、再現性 26%であった。

2-2-2 生産管理用の複数個同時測定可能な評価装置の開発

これまでの実験結果を踏まえ、生産管理用に複数個同時測定可能な評価装置の設計を行った。そのためには装置の小型化が必要であり、さらに、水分の装置内での吸着特性、寒剤使用量の低減、計器類の精度向上など、重要な項目について検討を行い、設計を完成させた。外観図を図2-2-1に示す。

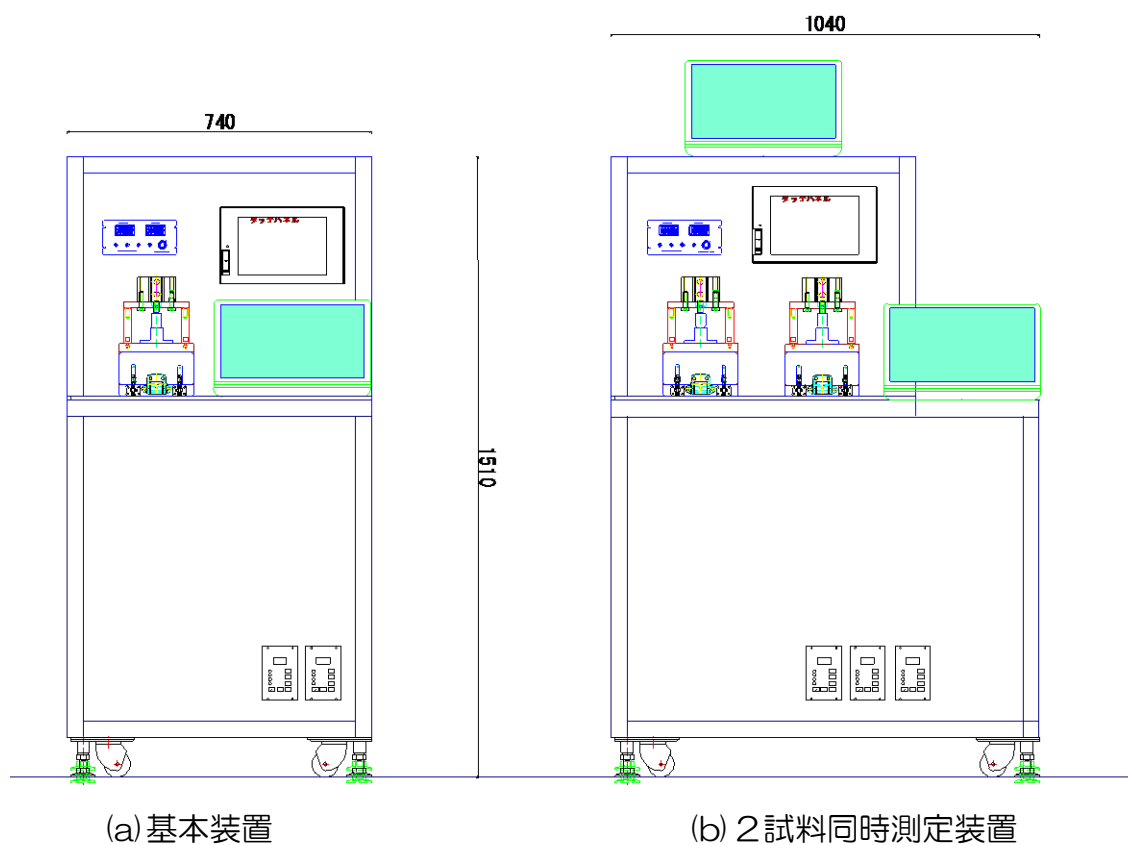


図 2-2-1 水蒸気透過率測定装置概観図

第3章 全体総括

(1) 水蒸気透過量の絶対値測定法の開発については、校正に用いる標準コンダクタンスエレメントについて従来品よりもコンダクタンスが 70 分の1 と小さいものを開発した。これを用いて、一定量水蒸気導入装置を開発し、検出器である四重極質量分析計 (QMS) と電離真空計の流量感度の直線性の検証、絶対感度の算出、長期安定性の評価を行った。一般的にはQMSに比べて電離真空計がはるかに安定であるとされているが、これまで評価例が少なかった水蒸気に対しては、電離真空計に比べてQMSは直線性・長期安定性とも優れていることがわかった。QMSの長期安定性は、200 日の間で $\pm 35\%$ の変動を示した。これは、200 日間一度も校正しなかった場合、2 倍以上の誤差を発生する可能性があることを示している。このように、QMSの必要な校正頻度に関する定量的なデータを得た。

(2) 標準試料となる微小オリフィス付気バリア板の開発については、さまざまな候補を検討し、有望な候補をいくつか選定することができた。標準試料の試料ホルダーへの接着法についても理論的解析を行い、実用化につながる結果を得た。

(3) 標準試料を搭載した水蒸気バリア性評価装置の性能評価については、標準コンダクタンスエレメントを用いて微量の一定量水蒸気を測定系内に導入する手法を確立し、他の装置で評価した $9 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ の試料との比較を行った。その結果、再現性 (1σ) 26% 、他装置との比較で正確度 -15% という結果を得た。また、極微量の水蒸気を導入することにより $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ に対応する模擬測定を行い、冷却トラップ-QMS測定で得られた水蒸気量が導入された水蒸気量と同程度の値であることを確認した。

(4) 量産装置への対応として、複数個同時測定な評価装置の設計を行った。そのためには装置の小型化が必要であり、さらに、水分の装置内での吸着特性、寒剤使用量の低減、計器類の精度向上など、重要な項目について検討を行い、設計を完成させた。

以上のように、本サポインの目的である「水蒸気バリア性の超高感度精密評価装置の開発」は順調に進行し、技術的には事業化に対する目途が得られた。