

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630357

研究課題名(和文) プラズマCVDによる高ガスバリア膜合成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of production process of high gas barrier films by plasma chemical vapor deposition

研究代表者

河瀬 元明 (KAWASE, MOTOAKI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60231271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：比較的低温での成膜が可能で、高いバリア性と密着性が得られるプラズマCVD法により、高ガスバリア性シリカ膜の作製を行った。原料にはヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を用い、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム上に製膜した。キャリアガス(O₂, H₂)と成膜条件が膜組成や膜特性、成膜速度に与える影響に関する知見を得た。

また、独自に作製したガス透過測定装置を用いて、成膜前のPENフィルムでO₂透過量を測定し、文献データと比較することにより測定法の妥当性を検証した。

プラズマCVD法により作製したSiOC膜のO₂透過量を実測し、O₂パーミアンスの値を得た。

研究成果の概要(英文)：Silica films were produced by plasma chemical vapor deposition (PCVD) which possesses advantages of low deposition temperature, high gas barrier property and good adhesion. The Silica films were produced on PEN film from hexamethyldisiloxane (HMDSO). O₂ and H₂ were chosen as additive gas, and the effects of additive gas and depositing condition on the properties of the films were investigated.

The permeation cell with eliminating air leakage was designed, and a method for measuring gas permeability through the high gas barrier film was developed.

O₂ permeability through polyethylene naphthalate (PEN) film and silica-based thin films was measured successfully.

研究分野：工学

キーワード：プラズマCVD シリカ膜 ヘキサメチルジシロキサン キャリアガス 膜組成 膜特性 ガスバリア 積層膜

1. 研究開始当初の背景

プラズマ CVD 法は産業界で広く実用されている技術であるが、反応機構が複雑なため十分な解析がなされないまま経験的な装置設計が行われている。多くの CVD プロセスの検討を行うことにより、CVD 法に学問的背景を与え、その利用法、装置設計法を体系化することを目指した。

また、シリカ膜単層で有機 EL に適応可能な高ガスバリア性は未だ達成されていない。高ガスバリア性シリカ膜の作製が達成され、有機 EL ディスプレイ表面層をガラスからプラスチックフィルムに変更することができれば耐衝撃性が飛躍的に向上し、大面積有機 EL ディスプレイの実用化が可能となる。

2. 研究の目的

プラズマ CVD 法によるシリカ膜の形成機構は明らかになっておらず、反応条件と膜構造との関係、さらにはガスバリア特性、光透過特性との関係は予測できない。本研究ではシリカ膜の形成機構を本質的に理解し、膜構造や膜機能の制御につなげることを目的とした。また、ガスバリア性検証のためのガス透過測定装置の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) プラズマ CVD 法によりシリカの製膜を行った。原料は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) をシリコン源として用い、酸化剤には O₂ を用いた。プラズマ電源には RF を用い、投入電力 100 W で平行平板電極間 (間隔 35 mm) にプラズマを発生させた。基板の PEN フィルム (t 125 μm, Teonex, Teijin DuPont Films) を電極上に固定して製膜した。

H₂ または N₂ を雰囲気ガスとして添加して製膜を行い、シリカ膜を分析することで雰囲気ガスが膜特性、成膜機構に与える影響を検討した。

本研究におけるプラズマ CVD 成膜実験条件を表 1 に示す。HMDSO 分圧を一定に保つため、Ar 分圧で全圧を調整した。なお、本研究では RF 電極上のサンプルのみを扱った。

表 1 成膜条件

HMDSO 分圧	0.27 Pa
O ₂ 分圧	0.68 Pa
N ₂ 分圧	0-27.0 Pa
H ₂ 分圧	0-29.1 Pa
全流量	222 cm ³ /min (STP)
成膜時間	10 min
投入電力	100 W
電極間距離	35 mm

図 1, 2 に CVD 反応器の詳細を示す。直径約 160 mm、長さ約 300 mm の横置きした円筒型

真空チャンバーの左右から電極を挿入したものである。電極は直径 50 mm のステンレス鋼電極を用い、電極間距離は 35 mm とした。2 つの電極間でプラズマを発生させることで製膜を行う。電極内の磁石によってプラズマを電極間に保持することができる。また電極の過度な温度上昇を防ぐために、電極内には冷却水の流路が設けてあり、冷却水循環装置で冷却水の流量と温度の制御を行うことで電極、基板の冷却を行う。反応器上部のポートからガスを供給し、底部のポートから排気を行う。

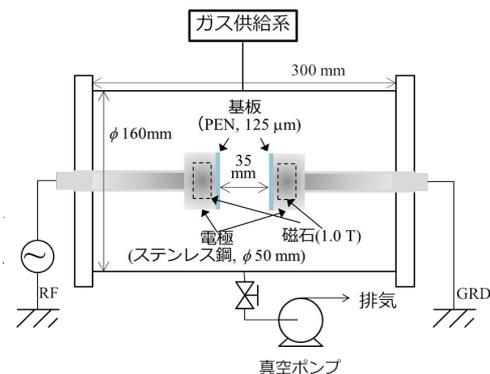


図 1 CVD 反応器詳細



図 2 プラズマチャンバーの写真

得られた膜は必要に応じて切断し、紫外可視近赤外分光光度計 (UV-vis-NIR) で可視光透過率を、走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) で膜表面の観察を、熱重量分析 (TGA) で成膜量の測定を、X 線光電子分光 (XPS) で膜組成の分析を行った。

(2) HMDSO-O₂-Ar を供給原料としたプラズマ CVD 法によりシリカ系薄膜を作製し、独自に作製したガス透過測定装置を用いて、そのガスバリア性を評価した。

本研究で提案したガス透過測定装置および測定法

ガス透過セルは SUS316 製で、供給側ディスクと透過側ディスクで構成される。下に概略図と写真を示す。この 2 枚のディスクでサンプルフィルムを挟んで測定を行った。供給側に O₂ を供給し、透過側に透過してきた O₂ を蓄積させた。透過したガスは四重極型質

量分析計 (QMS ; quadrupole mass spectrometer) で分析を行った。

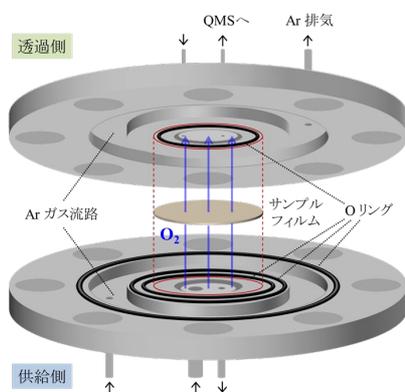


図 2 ガス透過セル概略



図 3 ガス透過セル

測定法の妥当性の検証

成膜前の PEN フィルムでの O_2 透過量を測定し、文献データと比較することにより測定法の妥当性を検証した。

SiOC 膜の作製とそのガスバリア性の評価

HMDSO- O_2 -Ar プラズマにより SiOC 膜を作製した。に示したガス透過セルを用いてガス透過量の測定を行った。透過条件は 40 °C, RH = 0%。供給側は全圧 101.3 kPa または 152.0 kPa で 100% O_2 流通条件とし、透過側は全圧 101.3 kPa または 152.0 kPa で 100% Ar を封じて測定を行った。

4. 研究成果

(1) H_2 添加の影響

膜の光透過性

H_2 /HMDSO 分圧比によらず光積分透過率はほぼ一定であった。HMDSO- O_2 - H_2 -Ar 系のほうが HMDSO- H_2 -Ar 系よりも光積算透過率は高く、ほとんどの場合で 85 % 以上であった。HMDSO- O_2 - H_2 -Ar 系では膜中の C 含有率は約 10 % であるのに対し、HMDSO- H_2 -Ar 系では膜中の C 含有率は約 40 % であった。これより O_2 を供給した場合の方が膜中の O 含有量が多く、C 含有量が少ないため光透過性が良好であると考えられる。 O_2 を供給した方が光透過性に優れた膜が得られる。

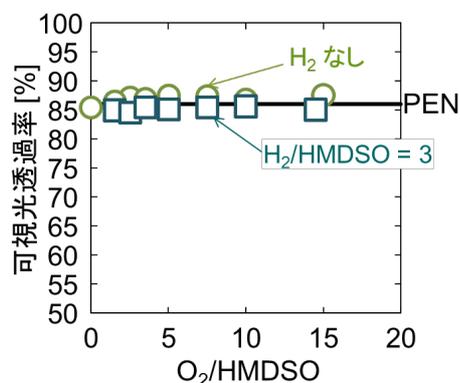


図 4 光透過率のガス組成依存性

成膜速度

図 5(a) に示す通り、HMDSO- O_2 -Ar 系で O_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、成膜速度は O_2 /HMDSO = 1.5 ~ 2.5 で最大値をもつことがわかった。 O_2 /HMDSO = 1.5 の領域では O_2 は HMDSO との反応で消費され、 O ラジカルはほとんど存在しないため、 O ラジカルによる引抜反応効果が小さいと考えられる。

図 5(c) に示す通り、HMDSO- H_2 -Ar 系で H_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、 H_2 /HMDSO 分圧比が高いほど、成膜速度は減少した。これは H ラジカルによって生成した成膜前駆体による膜の析出反応よりも H ラジカルによる膜表面での引抜反応効果が大きいためと考えられる。あるいは、H ラジカルと HMDSO 間で成膜前駆体を生成する反応がおこりにくく、析出反応が遅いためと H ラジカルにより膜になる前の吸着種が除去されたためとも考えられる。

図 5(b)(d) に示す通り、HMDSO- O_2 - H_2 -Ar 系で O_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、成膜速度は O_2 /HMDSO 分圧比によらずほぼ一定であった。一方、 H_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、 H_2 /HMDSO = 10 ~ 20 で成膜速度は最大値をもった。

成膜速度は以下の式で表されると考える。

$$rG = rd - re_{O\cdot} - re_{OH\cdot} - re_{H\cdot}$$

ここで rG は成膜速度、rd は膜の析出速度、 $re_{O\cdot}$ は O ラジカルによる引抜反応速度、 $re_{OH\cdot}$ は OH ラジカルによる引抜反応速度、 $re_{H\cdot}$ は H ラジカルによる引抜反応速度である。

膜の析出速度が引抜・脱離速度に対し大きい場合、つまり H_2 /HMDSO 分圧比が低い領域においては膜の成長速度は成膜前駆体濃度で決まる膜の析出速度に支配されるが、 H_2 /HMDSO 分圧比が高くなるほど、 OH ラジカルおよび H ラジカルによる引抜反応の支配が強くなり、膜の成長速度は低下する。よって H_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、成膜速度に最大値が生じると考えられる。また O_2 /HMDSO 分圧比を変更した場合、成膜速度に最大値が

みられないのは $O_2/HMDSO$ 分圧比が低い領域では O ラジカルが H_2 との反応で消費され、膜の析出速度が増加せず、 $O_2/HMDSO$ 分圧比が高い領域では O ラジカルによる膜の引抜反応が支配的となるためと考えられる。

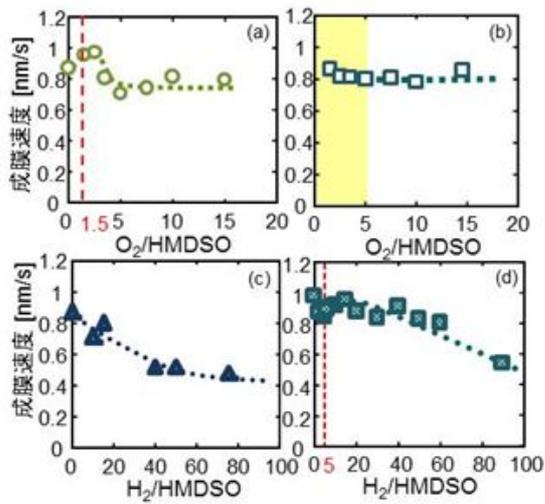


図5 成膜速度のガス分圧比依存性

- (a) HMDSO/ O_2 /Ar, H_2 なし
- (b) HMDSO/ O_2 / H_2 /Ar, $H_2/HMDSO = 3$
- (c) HMDSO/ O_2 /Ar, O_2 なし
- (d) HMDSO/ O_2 / H_2 /Ar, $O_2/HMDSO = 2.5$

膜組成

図6に示すように、HMDSO- O_2 -Ar系で $O_2/HMDSO$ 分圧比が高いほど膜中の O 含有率は増加し、 C 含有率は低下した。 $O_2/HMDSO$ 分圧比が高いほど、 O ラジカルがHMDSOと反応し、 C 量の少ない成膜前駆体が生成しやすくなるためと O ラジカルまたは OH ラジカルによる引抜反応により C のみが脱離しているためと考えられる。

HMDSO- H_2 -Ar系はHMDSO- O_2 - H_2 -Ar系よりも膜中の C 含有率は高かった。 H ラジカルとHMDSOの反応は比較的遅く、 O ラジカルとの反応で生成する成膜前駆体に比べて H ラジカルとの反応で生成する成膜前駆体中の C 含有量は多いためであると考えられる。

HMDSO- O_2 - H_2 -Ar系で $H_2/HMDSO = 20$ の場合とHMDSO- O_2 -Ar系で O_2 を大量に供給した場合 ($O_2/HMDSO = 15$) の膜組成がほぼ同じとなり、膜中の C 含有率が最小となった。

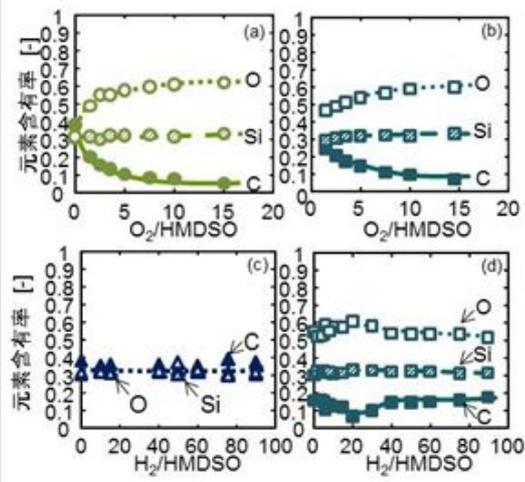


図6 膜組成のガス分圧比依存性

- (a) HMDSO/ O_2 /Ar, H_2 なし
- (b) HMDSO/ O_2 / H_2 /Ar, $H_2/HMDSO = 3$
- (c) HMDSO/ O_2 /Ar, O_2 なし
- (d) HMDSO/ O_2 / H_2 /Ar, $O_2/HMDSO = 2.5$

膜の表面形態と結晶性

下図に示す通り、 $H_2/HMDSO$ 分圧比が高くなるほど結晶粒径は大きくなった。また、XRD測定より $H_2/HMDSO$ 分圧比が高いほど回折強度が大きくなり、膜が結晶化したことが確認された。 H_2 を添加すると H_2 によるケミカルアニーリングが生じ、 $H_2/HMDSO$ 分圧比が高いほど、安定した結合で膜が形成され、膜が結晶化したと考えられる。

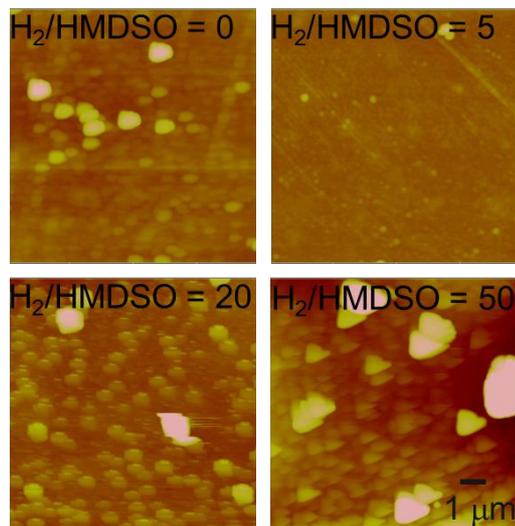


図7 表面形態の $H_2/HMDSO$ 分圧比依存性

(2) ガス透過測定

ガス透過測定法の検証

基板であるPENフィルムの O_2 透過量の実測値と文献値を比較した。表2に示す通り、厚さの影響を除いた O_2 透過係数 $P_{PEN O_2}$ ($= k_{PEN O_2} \times t_{PEN}$) の実測値は、文献値 ($t = 100 \mu m$,

Teonex, N. Inagaki et al., J. Appl. Polym. Sci., 104, 915-925 (2007)) とオーダーが一致しており、本研究で作製したガス透過測定装置および測定法の妥当性を確認できた。

なお、PEN フィルムの O_2 パーミアンス (分圧基準の酸素の物質移動係数) $k_{PEN O_2}$ [mol/(m²·d·Pa)] は透過側に蓄積された酸素の物質より求めた。

表2 PEN フィルムのガスバリア特性

	実測	文献データ
透過条件	40 RH = 0	30 RH = 90%
PEN の厚さ δ_{PEN} [μm]	125	100
$k_{PEN O_2}$ [mol/(m ² ·d·Pa)]	7.1×10^{-9}	2.8×10^{-9}
$P_{PEN O_2}$ [mol/(m·d·Pa)]	8.8×10^{-13}	2.8×10^{-13}

シリカ系薄膜のガスバリア性

表 3 に SiOC 膜の成膜条件を示す。また、PEN フィルム上に成膜した SiOC 膜のガスバリア特性は表 4 に示す通りであった。PEN フィルム上に成膜した SiOC 膜の O_2 パーミアンスの膜厚依存性は図 8 に示す通りである。

表 3 製膜条件 (原料ガス分圧)

p_{HMDSO} [Pa]	p_{O_2} [Pa]	p_{Ar} [Pa]
0.27	4.05	25.68

表 4 シリカ系薄膜のガスバリア特性

	PEN / SiOC
δ_{silica} [nm]	480
$k_{f O_2}$ [mol/(m ² ·d·Pa)]	1.72×10^{-9}
$k_{silica O_2}$ [mol/(m ² ·d·Pa)]	2.27×10^{-9}
$P_{silica O_2}$ [mol/(m·d·Pa)]	1.08×10^{-15}

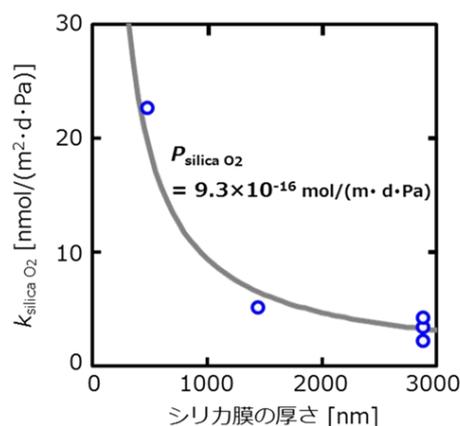


図 8 O_2 パーミアンスの膜厚依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 11 件)

Erika Takeda, Ryo Takahashi, Sho Nagaya, Motoaki Kawase, CVD of silica film from hexamethyldisiloxane and oxygen, APCChE 2013, August 18-23, 2013, Seoul (Korea)

竹田依加・永治渉・高橋諒・河瀬元明、プラズマ CVD 法によるヘキサメチルジシロキサンと酸素からのシリカ成膜、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 16 日～9 月 18 日、岡山大学津島東キャンパス(岡山県・岡山市)

出口利樹・竹田依加・河瀬元明、プラズマ CVD 法を用いたシリカ成膜反応における雰囲気ガスの影響、第 16 回化学工学会学生発表会、2014 年 3 月 1 日、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府・堺市)

竹田依加・出口利樹・河瀬元明、プラズマ CVD 法で作製したシリカ膜構造へのキャリアガスの影響、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日～9 月 19 日、九州大学伊都キャンパス(福岡県・福岡市)

Erika Takeda, Toshiki Deguchi, Motoaki Kawase, Effects of feed gas composition on the properties of silica film prepared by plasma CVD, The 27th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2014), December 5-7, 2014, Kuala Lumpur (Malaysia)

竹田依加・出口利樹・河瀬元明、プラズマ CVD 法によるシリカ成膜への H_2 添加の影響、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 19 日～3 月 21 日、芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都・江東区)

竹田依加・出口利樹・大津啓幸・河瀬元明、プラズマ CVD 法で作製したシリカ膜の化学構造と膜特性、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 9 日～11 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道・札幌市）

大津啓幸・竹田依加・河瀬元明、プラズマ CVD 法を用いたシリカ系ガスバリア膜の作製とガス透過速度の測定、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 9 日～11 日、北海道大学札幌キャンパス（北海道・札幌市）

Erika Takeda, Toshiki Deguchi, Hiroyuki Otsu and Motoaki Kawase, Effects of hydrogen addition on the chemical structure of silica film prepared by plasma CVD, APCChE 2015, September 27-October 1, 2015, The Melbourne Convention and Exhibition Centre (MCEC), Melbourne (Australia)

Hiroyuki Ohtsu, Erika Takeda, Motoaki Kawase, Measurement of gas permeability of silica-based gas barrier thin films prepared by plasma chemical vapor deposition, The 28th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2015), December 4-6, 2015, Ramada Plaza Jeju, Jeju (Korea)

脇坂知樹・竹田依加・河瀬元明、プラズマ CVD 法で作製したシリカ膜の膜応力、第 18 回化学工学会学生発表会、2016 年 3 月 5 日、福岡大学 七隈キャンパス（福岡県・福岡市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河瀬 元明 (KAWASE MOTOAKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231271

(2) 研究分担者

井上 元 (INOUE GEN)
京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40336003