

ロールtoロール方式による有機触媒CVD, WVTR<0.000001を目指して

大阪市立大学 工学研究科 教授
中山 弘
(株)アサヒ電子研究所 代表取締役
和倉 慎治

1. はじめに

われわれがWVTR (Water Vapor Transmission Rate) = 10^{-6} (g/m²/day) ができるとして以来、もう20年が経とうとしている。このバリア技術が2015年から16年になってやっとものになってきた。それは、長いと言えば長い、“歴史”とも表現したくなるような時間経過であった。しかし、結果というのは“すぐそこにあった”と言うべきものであった。本稿では、このハイバリアフィルム完成へ向けた取り組みについて述べてみたい。

2. プラスチック上にバリア膜を作製する

図1にWVTRから見たガスバリアフィルム分類と位置付けを示したが、Gas-barrier plastic films, Metal/inorganic coated barrier films, High barrier films

問い合わせ

(株)アサヒ電子研究所

和倉慎治

✉ wakura@aelnet.co.jp

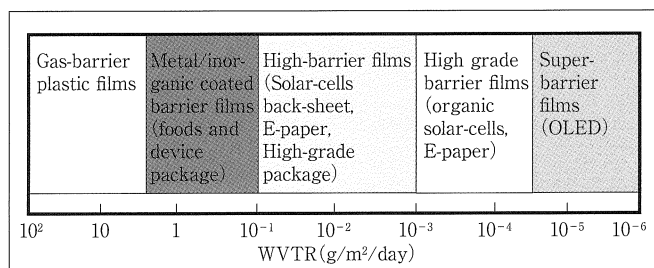


図1 WVTRから見たガスバリアフィルム分類と位置付け

と、3世代にわたって 10^{-3} (g/m²/day) までのバリア性能に到達し、この間約20年が経過した。筆者らはこの3世代にわたって1枚1枚バリアフィルムの膜付けを、基板、濃度、温度などを変えながらやってきたのである。まず基板であるが、われわれはPENを選んだ。ソースガスとしてはSiH₃Me + H₂ + O₂ + N₂とし、SiH₄ + CH₄ + H₂ + O₂ + N₂プロセスは取らなかった。膜としては1層で、膜厚は約100~200 nmであった。作製した膜としてはSiCN (H), SiOCN (H), SiCNF (H)で、ここで (H)、つまり水素であるが、膜中のHの量は計器には出てこない。図2は、プラスチックの面上に作製したこれらの膜の上から下へとガスが拡散している様子が描かれているが、OLED (有機発光体) に到達できる分子 (例えばCO₂) が桁的に小さいために、有効にフィルターとして働いている。このバリア皮膜を通過する分子 (原子) の量が小さくなればなるほど、プラスチックを通過する分子 (原子) 量も小さくなり、プラス

チックフィルムがガスバリア材料を保護する役割を果たすことにもなる。

次に、筆者が原料を精査した方法を示そう。それは、①なるべく小さい分子であること、②Cを含むがそれが基幹分子と一体になること、③分子がN, O, Hと合体すること、である。この例として、例えば図3のSi-C-N-H等がある。では、これらの分子を作製する装置の原理を示すことにしよう。図4にはわれわれが用いている最善の方法を示す。原料にはSiH₃Me (トリメチルメタン) およびH₂ガスを用いた場合を示している。この分子がフィラメントに当たり、分解・合成すると、 $\cdot\text{Me-Si-Me}$ や $\cdot\text{HSi-CH}_2\text{-SiH}\cdot$ 、これらの未反応分子が次々にフィルム表面に吸着することによって、ガスバリア表面が形成されていく。また、図中に示した①~⑤は、これらのプロセスに対する重要なパラメータであり、それぞれ、T_f: フィラメント温度、d_{sf}: フィラメントと基板との距離、P_g: チャンバー圧力、T_{sub}: 基板温度、F_g: 入力ガス圧力、を

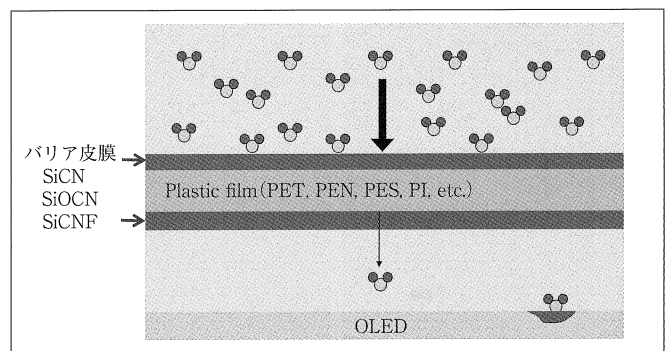


図2 10^{-6} g/m²/dayレベルのバリア膜のガス透過イメージ

CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH CONVERTECH

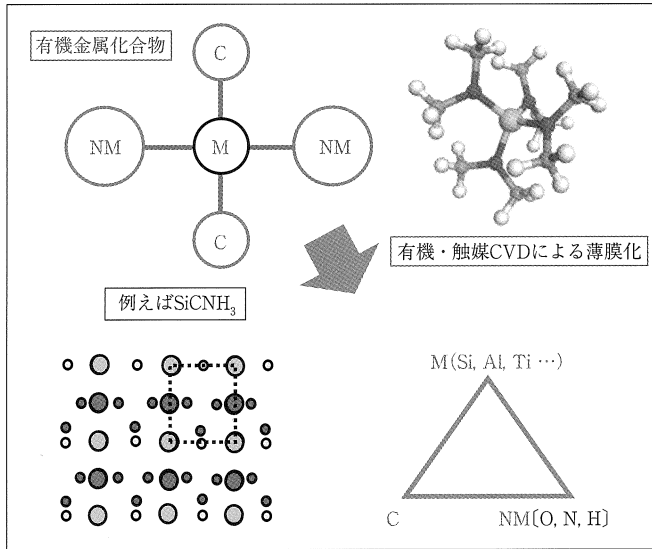


図3 有機触媒CVDの作り方

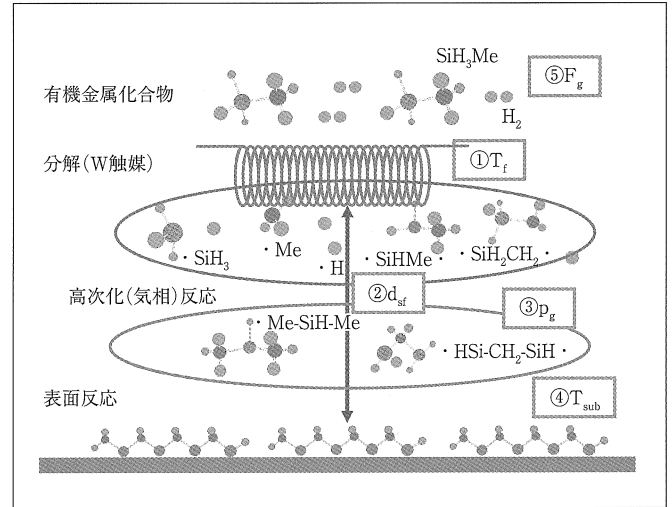


図4 有機触媒CVDの反応とパラメータ

定めている。

3. Roll to Roll barrier methods

3.1 バリア膜の作製

ロールtoロール法の話に入る前に、少しバッチ式の話をしてしよう。図5の左に示すように、バッチ式では、文字通りロール基材をCVD成膜源に止めて膜の表面反応の成長を促すことになる。したがってバッチ式の場合、基材面に対して $t_g = d/R$ (バッチ式での成長速度=膜厚/成長速度)になる。ただしバッチ式の場合、膜を成長させ、止めるといった作業を片面ずつ行う必要がある。これは大変な作業であるが、多層膜付けが必要な場合は単純な作業を繰り返す必要がある。

図6はPET (ポリエチレンテレフタ

レート)フィルム上にバリア膜を作製し、FTIR分析を行った結果である。フィルム基板上から、Si-O-C-N (第1層), Si-C-N (第2層), Si-C-N-F (第3層)の面(各層のHの信号は無視している)の重なった信号である。図中の①~⑦は、それぞれSi-C (s), Si-N (s), C-N (s), Si-N (s), Si-H (s), C-H (s), N-H (s)にほぼ依存していると思われる²⁾。また、この試料全体を水蒸気透過率測定装置「MOCON AQUATRAN 2」により検査した結果を図7に示す。この図では縦

軸に透過率 (mg/[m²·day])、横軸に測定時間を示している。縦軸0.000から始まり、約9時間後に-0.220の値を示し、約33時間後には-0.100から-0.080, -0.060, -0.050, -0.060となり、93時間後に終了している。このグラフをいかに解析するかについては問題が存在するが、10⁻⁵から10⁻⁶ (mg/[m²·day])の間にあるのは間違いのないと思われる。

3.2 ロールtoロールでのトップデータを目指して

実際に応用について考えてみると連

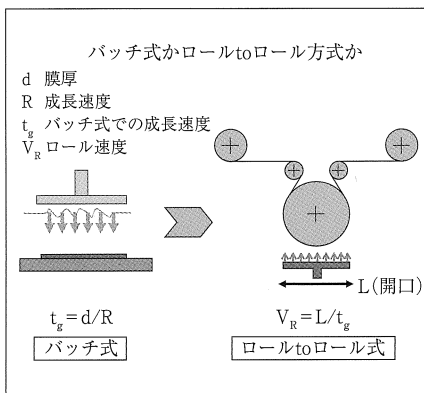


図5 バッチ式とロールtoロール式の成長速度

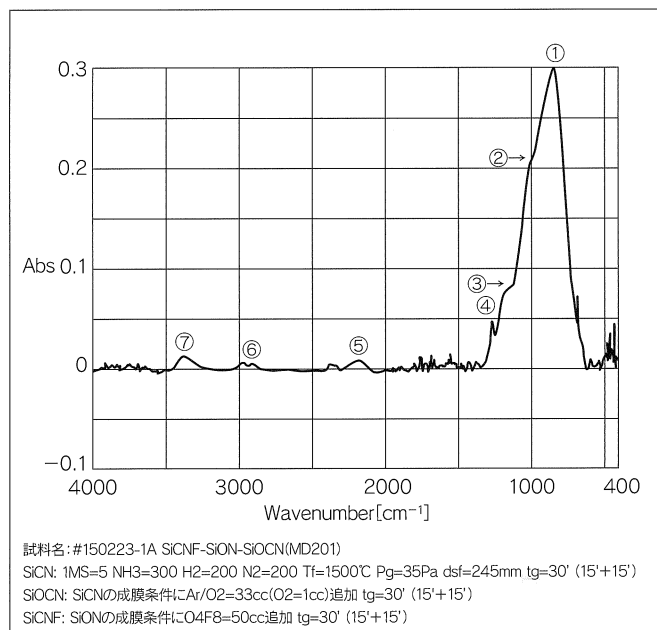


図6 バリア膜試料のFTIR分析結果

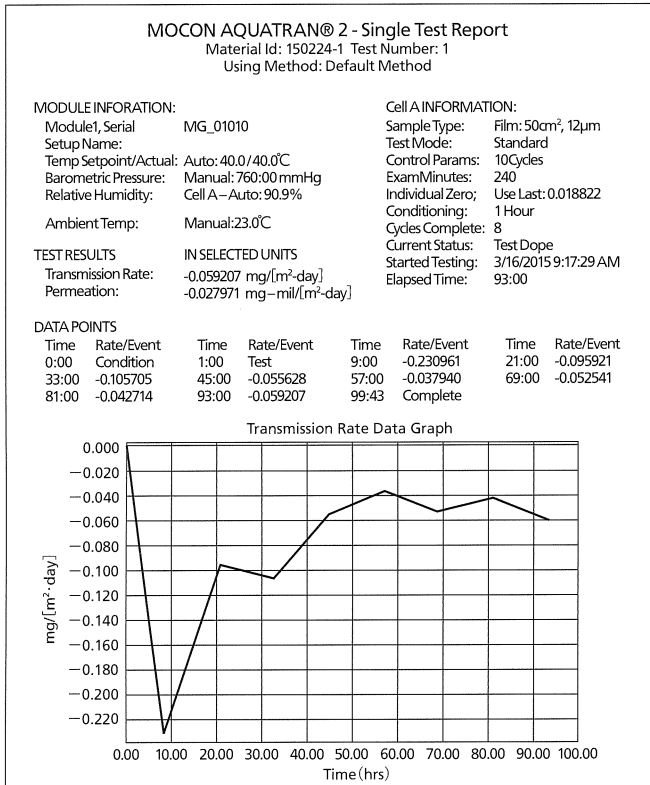


図7 バリア膜試料のMOCON法による測定結果

続体、すなわちロールtoロールの連続体での膜形成の方がコストの面からも実用的であると考えられる。したがって、ロールtoロールでのフィルムの扱いについて述べておこう。前述の図5右に示したように、いま幅L（開口）があるとしよう。 $V_R = L/t_g$ （ロール速度＝開口／ロール方式での成長速度）の成長速度で成長が進むと考えられる。写真1には、われわれが岡山県に設立したロールtoロール有機触媒CVD装置を示す。これは筆者らが実際に操作したものである。3つのチャンバーから構成され、一番左のチャンバー

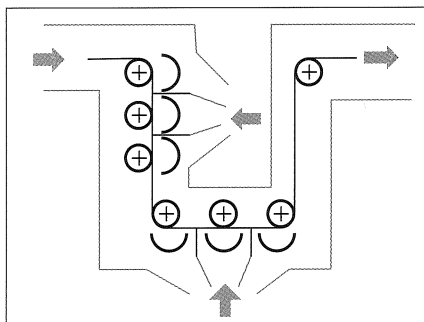


図8 われわれの提案するロールtoロール有機触媒CVD装置の概念図

から基板となるフィルムを入れ、真中のチャンバーで成膜を行い、右端のチャンバーから成膜基板を取り出すようになっている。いくつか問題点が生じたが、課題解消のアイデアが得られた。

4. 提案とまとめ

最後に、われわれの考えを示すことにしよう。1つはロールtoロールCVD装置である。図8に示したが、ガスを入力手法にひと工夫を凝らしているのが特徴である。1つのロールサポート面に対し3つのガス入力が可能のようにし、もう1つの面に対しても同様に配することで、合計2パート、6つのガス入力を可能にしている。このとき、3つのガス成分は、Si-O-C-N, Si-C-N, Si-C-N-Fとしている。

さて、このようなSuper-barrier filmsをつくり出すための取り組みを計画している。現在はロール製造試験機（α機）元年である。これからβ機というように進んでいく。そのためには、ここ1年が勝負の年であるとらんでいる。現在、日本は韓国に距離を開けられ、また、アメ

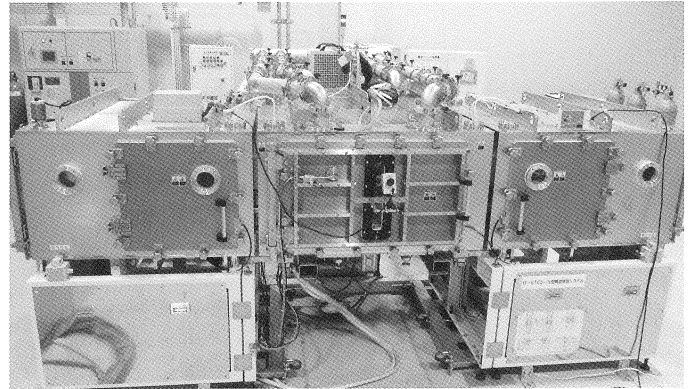


写真1 ロールtoロール有機触媒CVD装置

リカにも背をつつかれているように見える。今ここでこそ、踏ん張るときが来ているのではなかろうか。われわれはそのための努力を惜しまないつもりである。

<参考文献>

- 1) 中山 弘：有機CAT-CVD，フィルムベースエレクトロニクスの最新要素技術（普及版／監修：中山 弘、中山正昭、小川倉一），シーエムシー出版，p176（2013）
- 2) 中山 弘、畑 強之、伊藤道弘：有機シリコン化合物を用いたSiCN薄膜の有機Cat-CVD，有機触媒CVD（Cat-CVD）の最新展開（普及版／監修：中山 弘），シーエムシー出版，p210（2013）
- 3) 大谷新太郎：MOCON社製ガスバリア試験装置によるガス透過度の最新評価方法と速度精度向上について，気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術（監修：永井一清），シーエムシー出版，p101（2007）