真空蒸着で作製した SiO_x 薄膜のガス透過率に及ぼす成膜条件および UV 照射条件の影響

小林 敏郎¹ 小川 真¹ 中野 要治^{1,*} 田口 俊夫¹
神川 進² 伊藤 義文³

¹三菱重工業株式会社広島研究所

²三菱日立製鉄機械株式会社

³久留米高専

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 2 (2006), pp. 154-157

© 2006 The Japan Institute of Metals

Effects of Deposition and UV Irradiation Conditions on Gas Permeability of Vacuum Evaporated SiO_x Thin Films

Toshiro Kobayashi¹, Makoto Ogawa¹, Youji Nakano^{1,*}, Toshio Taguchi¹,
Susumu Kamikawa² and Yoshifumi Itoh³

¹Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Hiroshima R & D Center, Hiroshima 733-8553

²Mitsubishi-Hitachi Metals Machinery, Inc., Tokyo 108-0014

³Kurume National College of Technology, Fukuoka 830-8555

SiO_x thin films were vacuum deposited on a 25 μm thick PET substrate under various conditions. The effects of the chamber pressure, evaporating temperature, and deposited film thickness on the oxygen transmission rate (OTR) were investigated. The results were:

(1) The lower the chamber pressure and the higher the evaporating temperature, the lower the OTR is except the chamber pressure of 1.3×10^{-2} Pa or lower.

(2) Specimens having high OTR show high O/Si atomic ratio. It is suggested that deposited SiO_x films of these specimens are porous or have a large surface area, so that a greater amount of SiO_x is oxidized to SiO_2 .

(3) UV irradiation decreased OTR from 0.056 to 0.009 $\text{pmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ with chamber pressure 6.6×10^{-2} Pa and evaporating temperature 1530 K. The reason suggested for this is activation and cleaning of the substrate and depositing surface.

(Received October 26, 2005; Accepted January 16, 2006)

Keywords: thin film, SiO , vacuum deposition, oxygen transmission rate (OTR), evaporating temperature, chamber pressure, UV irradiation

1. 緒 言

酸化物等の透明な材料を表面にコーティングしたプラスチックフィルムは、透電体であるために電子レンジにかけることができるうえ、内容物が見える長所があり、ガスバリア性の食品包装用材料として研究、開発が続けられており^{1,2)}、一部は商業化されている。

一方、最近では、有機 EL 素子用等の電子材料の封止材料としても注目され研究が行われている^{3,4)}。

これらの酸化物膜のガスバリア性に及ぼす因子として皮膜の材質、組成、厚さ、成膜方法等の影響が検討されている⁵⁻⁷⁾。しかしながら SiO_2 や Al_2O_3 は蒸気圧が低いので電子ビーム加熱が必要であり、またプラズマ CVD、スパッタ法

等は成膜速度が不十分であるため装置のコストパフォーマンス上の課題がある。また蒸気圧が高く抵抗加熱可能な SiO 蒸発材料は高価であるというランニングコストの課題を有している。本研究では、蒸発材料として高価な SiO の使用量を低減した $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{SiO}$ 混合成膜材料を用いて、 SiO_x 蒸着膜のガスバリア性に及ぼす雰囲気ガス圧力、蒸発温度、皮膜厚さの影響を把握した。さらに、基板表面や蒸着分子の活性化方法として、プラズマ、電子線等を用いる方法と比較して装置構成が簡便である紫外線照射によるガスバリア性向上効果について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 蒸発材料

Si , SiO_2 , SiO の粉体をそれぞれ 40 mol%, 40 mol%, 20 mol% の割合で混合し $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の円柱状に成形、焼成して用いた。

* 現在：三菱重工業先進技術研究センター (Present address: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Advanced Technology Research Center, Yokohama 236-8515)

2.2 蒸着装置

Fig. 1 に小型真空蒸着装置の概略構成を示す。蒸発源として、チムニー型の Ta 製抵抗加熱するつぼを用いた。アルミナ保護管を有する Pt-Rh 熱電対を蒸発材料中に挿入して測定した温度を蒸発源温度とした。

蒸発材料として $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{SiO}$ 混合成膜材料を用いた。本材料は安価であるうえに赤熱飛散粒子の発生が少ないが、同じ加熱温度では、 SiO 蒸発材料と比較して蒸発速度が約 40% 小さい。また励起用紫外線源として、入力 500 W、放出波長領域 200~700 nm の超高圧水銀ランプ(ウシオ電機製)を用いた。 SiO の吸収スペクトル特性から SiO 分子の最も強い吸収波長の 255 nm⁸⁾ が得られるからである。このランプの 255 ± 1 nm の光強度をスペクトルより見積もると、光源から 0.1 m の距離で 0.1 kW/m² である。

厚さ 25 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム(東洋紡績株式会社製)を 130 mm × 115 mm に切断した基材を、半径 400 mm の弧を有する銅製の基板ホルダに耐熱テープで張り付けて使用した。

2.3 ガスバリア性の評価

ガスバリア性の指標として酸素透過率 (OTR) を測定した。装置は、OX-TRAN2/20 (MOCON 社製) を用いた。

2.4 皮膜の組成分析

得られた SiO_x 皮膜は X 線光電子分光分析により皮膜厚さ方向の組成分布を測定した。

2.5 実験手順

実験の手順を以下に示す。真空引き→真空度 6.6×10^{-2} Pa でるつぼ加熱開始 (SiO_x 蒸着を避けるためにフィルム基板は上向き)→紫外線ランプ点灯→Ar を導入して所定の雰囲気圧力に設定→基板を反転させると同時にシャッターを開き蒸着を開始→皮膜の厚さは水晶発振式膜厚モニターで測定→皮膜の厚さが設定値になればシャッターを閉じて蒸着終了→るつぼヒータおよび紫外線ランプの電源オフ、Ar ガス導入

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum deposition rig.

停止→放冷し、るつぼ温度が 473 K 以下で真空槽内を Ar パージ後大気開放→ SiO_x 蒸着フィルムを取り出し直ちに OTR を測定。

3. 実験結果および考察

3.1 酸素透過率に及ぼす蒸着条件(圧力, 温度, 膜厚)の影響

まず、紫外線照射を行わずに、 SiO_x 蒸着フィルムの酸素透過率 (OTR) に及ぼす蒸着条件の影響を調べた。Fig. 2 に蒸着源温度を 1495 K 一定にした条件での雰囲気ガス圧力と OTR の関係を示す。雰囲気ガス圧力は Ar で調整した。雰囲気ガス圧力の低い方が OTR が小さく、 10^{-2} Pa 以下で約 0.01 pmol/m²·s·Pa の値が得られた。Fig. 3 に蒸発源温度と OTR の関係を雰囲気ガス圧力が 6.6×10^{-2} Pa と 1.3×10^{-2} Pa の場合について示す。 6.6×10^{-2} Pa のときは蒸発源温度が高くなるに従い OTR は小さくなり、1530 K で 0.056 pmol/m²·s·Pa が得られた。また 1.3×10^{-2} Pa のときはいずれの蒸発源温度でも 0.01 pmol/m²·s·Pa が得られた。

次に、低蒸発温度、高真空槽内圧力で高 OTR すなわち低バリア性を示した理由について考察する。まず、 SiO_x 蒸着皮膜の真空蒸着に関する研究は光学用途において実施例があり、低蒸発温度、高真空槽内圧力では粗い柱状構造となり、水晶発振器を用いたガスの吸着試験によってもガスの吸着量が多く比表面積が大きい、すなわち、表面凹凸が著しいかあるいは多孔質であることが示唆されている⁹⁾。

また、皮膜の構造に及ぼす真空槽内圧力の影響については Thornton のモデルに示されているように、低真空、特に基板温度が低い場合 (Zone I) にはファイバー状の低密度の皮膜が形成されると言われている¹⁰⁾。さらに蒸着原子あるいは粒子にエネルギーを付与して成膜することにより緻密な皮膜が得られることが種々の実験¹¹⁻¹³⁾や計算¹⁴⁾により裏づけられており、Fig. 3 のように高蒸発温度で OTR が低減されるのは蒸着分子の熱的エネルギーが大きくなり基板上で欠陥を形成し難くなるからであると考えられる。さらに最近では、これらの微細な欠陥や表面粗さについて AFM や TEM 観察に加えてガス透過の活性化エネルギーが測定され、ガスの透過流路を分子レベルでの曲りくねった通路 (molecular

Fig. 2 Effect of the operating pressure controlled with Ar gas on OTR.

tortuosity)として考えた簡易欠陥モデルの妥当性について検討されている¹⁵⁾。これらより、Fig. 2, Fig. 3において低蒸発温度、高真空槽内圧力で低バリア性を示した理由は、微細な欠陥(連通孔)が多数存在するためであると推定される。Fig. 4にSiO_x皮膜の厚さとOTRを示す。皮膜が厚くなるに従いOTRは小さくなり、88 nmの皮膜厚さで0.01 pmol/m²・s・Pa以下の値が得られる。

3.2 酸素透過率と皮膜の組成の関係

SiO_x蒸着フィルム9サンプルについて光電子分光分析を実施し、皮膜の酸素とシリコンの原子比を測定した。Fig. 5に皮膜の原子比とOTRの関係を示す。O/Si原子比は1.1~1.7の間にあり、原子比が1に近い、すなわちSiOに近皮膜ほどOTRが小さくなっている。皮膜のO/Si原子比は、真空槽内圧力、成膜速度等蒸着条件あるいは成膜後大気中に取り出してからの酸化により変化することが考えられる。成膜は高純度のAr(99.99995%)で雰囲気圧力を調整して行っており、後者による影響が大きいと推定される。このことから、以下の皮膜の構造が推定される。すなわち酸化透過度の大きい皮膜は、細孔が多く表面積が大きいため酸化される部分も大きく、結果としてO/Si原子比が大きくなり、逆にOTRの小さい皮膜は、細孔がほとんどなく酸化される部分が小さいためSiOに近くなると考えられる。このような現象はW皮膜の経時変化によって類似の例が報告されてい

Fig. 3 Effect of evaporating temperature and operating pressure on OTR.

Fig. 4 Effect of the thickness of SiO_x films on OTR.

る¹⁶⁾。すなわち、スパッタ成膜されたW皮膜において、基板温度が低い場合は空隙が甚だしく、3ヶ月放置後の酸素含有率は9.5から22%と高いが、基板温度が高い場合は、皮膜が緻密化され、酸素含有率は1%以下と低いことが示されている。本研究においても、組成変化についての追加試験を実施した。成膜条件は蒸発温度1425 K、真空槽内圧力6.6 × 10⁻² Paで成膜し、取り出し直後、および1週間大気中放置後にXPSにより皮膜組成を測定した。その結果蒸着直後のO/Si原子比は1.4であったのに対し、1週間後は1.6であり、大気中での酸化の進行が確認された。OTRおよび皮膜組成の経時変化、SEM, TEMによる皮膜形態の観察などの詳細については検討中である。

3.3 酸素透過率に及ぼす紫外線照射の影響

Fig. 1の実験装置に示したように、紫外線をSiO蒸気および基板に照射しながら蒸着した。雰囲気ガス圧力、蒸発源温度をパラメータとして蒸着した皮膜のOTRを、紫外線照射のない場合としてFig. 6に示す。雰囲気ガス圧力が6.6 ×

Fig. 5 Effect of the O/Si atomic ratio for obtained films measured by XPS on OTR.

Fig. 6 Effect of UV irradiation on OTR.

operating pressure		
▲	6.6 × 10 ⁻² Pa	
△	"	UV irradiation
●	1.3 × 10 ⁻³ Pa	no irradiation
○	"	UV irradiation
		no irradiation

10⁻² Pa で蒸気源温度の高い条件において、紫外線の効果が認められ、蒸気源温度が 1530 K のときに OTR が 0.056 から 0.009 pmol/m²・s・Pa に改善された。また、雰囲気ガス圧力が 1.3×10⁻² Pa で蒸着された皮膜は、紫外線照射なしで酸素透過率が約 0.01 pmol/m²・s・Pa であり、紫外線を照射しても酸素透過率のそれ以上の向上は認められなかった。

3.4 紫外線照射に関する考察

SiO 分子、および基板に紫外線を照射する効果は、① SiO 蒸気の励起⁸⁾、②基板に堆積した SiO 分子の励起⁸⁾、③プラスチックフィルム基板の活性化¹⁷⁾、④プラスチックフィルム基板または成膜中の SiO_x 薄膜表面の付着物の分解・脱離除去¹⁸⁾、⑤プラスチックフィルム基板温度の上昇¹⁰⁾、等が考えられる。これらの効果のうち、①、②については、以下のとおり説明できる。すなわち、SiO 分子の最も強い吸収波長 255 nm の紫外線を照射した時に、高振動励起のエネルギー 0.2 eV (約 2000 K) が SiO 蒸気あるいは堆積した SiO 分子の運動エネルギーに変化して表面拡散に寄与できるため、ガスバリア性の向上に効果があると考えられる。しかしながら、①の飛行中の SiO 蒸気の励起については、紫外光の強度が 0.1 kW/m² であり、SiO 蒸気の励起確率は約 0.1% と小さく、全飛行蒸気の平均値としては温度上昇に換算して 10 K 以下であり、効果は小さいと推定される。③については、紫外線照射によりプラスチックフィルム表面の分子結合状態が変化し成膜物質との間で直接結合が生じたり、表面エネルギーの変化によりモルフォロジに変化を及ぼす可能性がある。④については、酸素存在下で紫外線を照射することにより、付着高分子が酸化、除去される可能性があり、クライオポンプやドライポンプ、コールドトラップを使用していない本試験条件では、油分等の高分子が存在し、成膜中の表面の挙動に大きく影響している可能性がある。また、⑤の基板温度については、プラスチックフィルム基板上に真空プロセスで成膜する場合の基板温度変化を求める一般的な方法で熱解析した結果、基板温度上昇は最大でも 40 K であり効果は小さいと推定される。したがって Fig. 6 により示された UV 照射による OTR 低減効果は、上述の②、③、④等が主因と推定される。

4. 結 論

プラスチックフィルム基板への SiO_x 成膜を行い、酸素透過率 (OTR) に及ぼす雰囲気ガス圧力、蒸気温度、皮膜厚さの影響を把握するとともに、紫外線照射による OTR 低減効果について検討した。

(1) 雰囲気ガス圧力が低いほど、蒸気源温度が高いほど、

皮膜厚さが厚いほど OTR は小さい。ただし、雰囲気圧力が 1.3×10⁻² Pa 以下では蒸気源温度の影響はほとんど認められなかった。

(2) また、OTR が大きい皮膜の O/Si 原子比は大きかった。これは、OTR が大きい皮膜は多孔状あるいは表面凹凸が大きいため酸素が透過しやすく、また、XPS 分析前の大気中保管時の酸化量 (酸化表面積) が大きいと推定される。

(3) 紫外線照射により、雰囲気ガス圧力 6.6×10⁻² Pa、蒸気源温度 1530 K の条件で、OTR が 0.056 から 0.009 pmol/m²・s・Pa になり、ガスバリア性が向上した。この効果は、紫外線照射による基板表面および蒸着皮膜表面の活性化あるいは表面付着物の分解除去等の影響を含んでいると考えられる。

文 献

- 1) R. S. A. Kelly: *Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 1993) p. 312.
- 2) S. Shiller, M. Neumann, H. Morgner and N. Shiller: *Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 1993) p. 278.
- 3) J. K. Mahon, J. J. Brown, T. X. Zhou, P. E. Burrows and S. R. Forrest: *Society of Vacuum Coaters 42th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 1999) p. 456.
- 4) H.-C. Langowski, A. Melzer and D. Schubert: *Society of Vacuum Coaters 45th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 2002) p. 471.
- 5) B. M. Henry, F. Dinelli, K. Y. Zhao, C. R. M. Grovenor, O. V. Kolosov, G. A. D. Briggs, A. P. Roberts, R. S. Kumar and R. P. Howson: *Thin Solid Films* **500** (1999) 355-356.
- 6) T. Ohya, S. Suzuki, M. Yoshimoto, K. Iseki, S. Yokoyama and H. Ishihara: *Society of Vacuum Coaters 43th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 2000) p. 368.
- 7) A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Irgram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs and Y. Tsukahara: *Thin Solid Films* **388** (2001) 78.
- 8) H. Tawara and T. Kato: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **36** (1987) 167-353.
- 9) Y. Nishiyama, T. Inagaki and H. Sasaki: *FUJITSU Scientific & Technical Journal*, May (1966) 87-116.
- 10) J. A. Thornton: *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (1974) 666.
- 11) D. M. Mattox and G. J. Komniak: *J. Vac. Sci. Technol.* **9** (1972) 528.
- 12) P. J. Martin, R. P. Netterfield and W. G. Sainty: *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 235.
- 13) J. E. Yehoda, A. Yang, K. Vedam and R. Messier: *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 1631.
- 14) K. H. Muller: *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2803-2807.
- 15) B. M. Henry, A. P. Roberts, C. R. M. Grovenor, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, Y. M. Miyamoto and R. J. Charter: *Society of Vacuum Coaters 41th Annual Technical Conference Proceedings*, (Albuquerque, NM, Society of Vacuum Coaters, 1998) p. 434.
- 16) A. M. Haghighi-Gosnet, F. R. Ladan, C. Mayeux and H. Launois: *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1989) 2663.
- 17) M. Tsunoda and M. Koishi: *Kogyo Zairyo* **29-1** (1981) 124.
- 18) R. R. Sowell, R. E. Cuthrell, D. M. Mattox and R. D. Bland: *J. Vac. Sci. Tech.* **11-1** (1974) 474.