

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4669593号
(P4669593)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int. Cl.			F I		
C 2 3 C	14/08	(2006.01)	C 2 3 C	14/08	A
C 2 3 C	14/24	(2006.01)	C 2 3 C	14/24	U
C 2 3 C	14/54	(2006.01)	C 2 3 C	14/54	E
G O 1 N	21/27	(2006.01)	G O 1 N	21/27	Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-7866 (P2000-7866)	(73) 特許権者	000231464
(22) 出願日	平成12年1月17日(2000.1.17)		株式会社アルバック
(65) 公開番号	特開2001-192809 (P2001-192809A)		神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(43) 公開日	平成13年7月17日(2001.7.17)	(74) 代理人	100087745
審査請求日	平成18年12月6日(2006.12.6)		弁理士 清水 善廣
		(74) 代理人	100098545
			弁理士 阿部 伸一
		(74) 代理人	100106611
			弁理士 辻田 幸史
		(74) 代理人	100082315
			弁理士 田代 作男
		(74) 代理人	100092381
			弁理士 町田 悦夫
		(74) 代理人	100106105
			弁理士 打揚 洋次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1波長の光線透過率による膜特性の制御されたA1Ox膜の形成方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空成膜室内で、A1および反応ガスとしての酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて、誘電体からなる透明基板上に透明ガスバリア膜としてのA1Ox膜を形成する方法において、該真空成膜室内で、該基板上に形成されたA1Ox膜の光線透過率を、A1Ox膜が成膜された透明基板とA1Ox膜が成膜されていない透明基板との光線透過率の差異があらわれやすい350~400nmの範囲の波長から選ばれた1波長で測定し、この測定値をモニタしながら、測定された光線透過率が77~80%になるように設定した後、この段階で反応ガスの導入量を固定し、該光線透過率を77~80%に保つようにしてA1Ox膜の形成を行い、成膜中に該光線透過率が変化した場合に、A1蒸発量を調整することにより該光線透過率を77~80%に保つようにしてA1Ox膜の形成を続け、水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率の制御されたA1Ox膜を形成することを特徴とする膜特性の制御されたA1Ox膜の形成方法。

【請求項2】

上記基板を固定または移動しながら成膜することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

真空成膜室と該成膜室内に設置される基板送出・巻取装置とを有し、該送出・巻取装置は、基板の送出口ロール、冷却ドラム、巻取ロールからなり、該基板が該送出口ロールから繰り出されて該冷却ドラムへと送られ、次いで該冷却ドラムの回転に伴われて連続移動して該巻取ロールに巻き取られるように構成されており、該冷却ドラムの下方には、蒸発物質

を收容する容器が設置されて、該蒸発物質が加熱蒸発され、該基板上に被膜として形成されるようになっており、該真空成膜室には、反応ガス導入口が設けられて、この導入口から反応ガスを導入して該基板上で目的膜の形成が行われるように構成されており、そして該冷却ドラムと該巻取ロールとの間には、目的膜の形成された基板の光線透過率を $A10 \times$ 膜が成膜された透明基板と $A10 \times$ 膜が成膜されていない透明基板との光線透過率の差異があらわれやすい $350 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲から選ばれた 1 波長で測定し、モニタして光線透過率を $77 \sim 80 \%$ に保つように設定した後、この段階で反応ガスの導入量を固定し、該光線透過率を $77 \sim 80 \%$ に保つようにして $A10 \times$ 膜の形成を行い、成膜中に該光線透過率が変化した場合には、 $A1$ 蒸発量を調整することにより該光線透過率を $77 \sim 80 \%$ に保つように構成されている制御装置が設けられていることを特徴とする膜特性の制御された膜を形成するための真空成膜装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に、膜特性の制御された $A10 \times$ 膜を形成する方法および真空成膜装置に関し、特に、基板上に、単一波長の光線透過率を利用して膜特性の制御された $A10 \times$ 膜を形成する方法および真空成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、膜特性の制御された $A10 \times$ 膜を形成するには、例えば、電子ビーム加熱式の場合、 $A10 \times$ 膜の成膜条件を一定の電子ビーム出力と一定の反応ガス（酸素ガス）導入量になるように管理することによってのみ成膜を行って、得られた膜の特性を制御していた。この場合、成膜後に、得られた $A10 \times$ 膜を大気中に取出し、水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率等の膜特性の測定を行って初めて、膜特性が制御されていたかどうかを確認し、膜特性の制御された $A10 \times$ 膜を提供していたに過ぎなかった。

20

【0003】

また、成膜中における簡易的なガスバリア特性の制御方法として、可視光域の波長（例えば、 550 nm ）による光線透過率を一定に保って膜特性を制御する方法もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記したような成膜条件を管理して成膜する従来方法では、プラスチックのような誘電体からなる基板上に $A10 \times$ 膜を形成する場合、透明ガスバリア膜としての $A10 \times$ 膜の膜特性である水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率を同時に、且つ成膜時に真空成膜室内において制御することは不可能であった。

30

【0005】

また、上記したような可視光域の波長による光線透過率を利用して膜特性を制御する従来方法では、透明度の高い酸化膜の場合、酸化膜の干渉作用のために、成膜された基板と非成膜基板との間の光線透過率の差異を認識することができず、有効な膜特性の制御は困難であった。

【0006】

本発明は、真空成膜室内で、誘電体からなる基板上へ $A10 \times$ 膜を形成しながら、ガスバリア膜としての $A10 \times$ 膜の膜特性（水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率）を同時に、成膜時に制御可能とし、膜特性の制御された $A10 \times$ 膜を形成する方法および装置を提供することを課題とする。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、同一装置内で、 $A10 \times$ 膜を形成しながら、膜の水蒸気透湿度、酸素透過率、光線透過率を同時に、成膜時に制御するための技術について、鋭意研究を続けた結果、特定の波長における光線透過率を制御することによって上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

50

【0008】

本発明の膜特性の制御されたA1O_x膜の形成方法は、真空成膜室内で、A1および反応ガスとしての酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて、誘電体からなる透明基板上に透明ガスバリア膜としてのA1O_x膜を形成する方法において、該真空成膜室内で、該基板上に形成されたA1O_x膜の光線透過率を、A1O_x膜が成膜された透明基板とA1O_x膜が成膜されていない透明基板との光線透過率の差異があらわれやすい350~400nmの範囲の波長から選ばれた1波長で測定し、この測定値をモニタしながら、測定された光線透過率が77~80%になるように設定した後、この段階で反応ガスの導入量を固定し、該光線透過率を77~80%に保つようにしてA1O_x膜の形成を行い、成膜中に該光線透過率が変化した場合には、A1蒸発量を調整することにより該光線透過率を77~80%に保つようにしてA1O_x膜の形成を続け、水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率の制御されたA1O_x膜を形成することからなる。これにより、水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率が同時に、成膜時に制御されたA1O_x膜が得られる。

10

【0011】

上記紫外線域と可視光域との境界領域の波長およびその領域の近傍の波長から選ばれた1波長としては、350~400nmの範囲内の波長を用いる。350nm未満の波長では、ほとんどの誘電体製透明基板の光線透過率の測定ができないからであり、400nmを超える波長では、非成膜基板と成膜された基板との間の光線透過率の差異が識別困難であり、光線透過率の微調整が難しいからである。

20

【0012】

上記光線透過率は、77~80%に設定する。77%未満に設定すると、得られる膜の全光線透過率が低くなり、80%を超えると非成膜基板と成膜された基板との間の光線透過率の差異の識別が困難になり、光線透過率の微調整が難しいからである。

【0013】

上記基板はプラスチックまたはガラスであってもよく、また、上記A1O_x膜は金属またはセラミックスである。A1O_x膜の成膜に際し、基板を固定または移動しながら成膜することができる。

【0014】

本発明の膜特性の制御された膜を形成するための真空成膜装置は、真空成膜室と該成膜室内に設置される基板送出・巻取装置とを有し、該送出・巻取装置は、基板の送出口ロール、冷却ドラム、巻取ロールからなり、該基板が該送出口ロールから繰り出されて該冷却ドラムへと送られ、次いで該冷却ドラムの回転に伴われて連続移動して該巻取ロールに巻き取られるように構成されており、該冷却ドラムの下方には、蒸発物質を収容する容器が設置されて、該蒸発物質が加熱蒸発され、該基板上に被膜として形成されるようになっており、該真空成膜室には、反応ガス導入口が設けられて、この導入口から反応ガスを導入して該基板上で目的膜の形成が行われるように構成されており、そして該冷却ドラムと該巻取ロールとの間には、目的膜の形成された基板の光線透過率を350~400nmから選ばれた1波長で測定し、モニタして光線透過率を77~80%に保つように設定した後、この段階で反応ガスの導入量を固定し、該光線透過率を77~80%に保つようにしてA1O_x膜の形成を行い、成膜中に該光線透過率が変化した場合には、A1蒸発量を調整することにより該光線透過率を77~80%に保つように構成されている制御装置が設けられている。この装置を用いることにより、水蒸気透湿度、酸素透過率、全光線透過率のような膜特性が同時に、成膜時に制御された目的膜を容易に形成することができる。

30

40

【0015】

該基板は、送出口ロールから冷却ドラムへとガイドロールを介して繰り出され、冷却ドラムから巻取ロールへは別のガイドロールを介して巻き取られる。また、蒸発物質の加熱手段は特に制限されないが、電子銃からの電子ビーム照射により行われることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

50

【0017】

本発明において、成膜中に、紫外線域と可視光域との境界領域の波長およびその領域の近傍の波長から選ばれた特定の単一波長により、 AlO_x 膜の光線透過率を測定し、モニタするための制御装置の構成を図1に示し、この制御装置を備えた本発明の真空成膜装置を図2に示す。

【0018】

図1に示す制御装置は、 AlO_x 膜の形成された基板1が投光側センサ2と受光側センサ3との間を通過するように搬送されて、該センサ間を通過するときに光線透過率を測定できるように構成され、その光線透過率をモニタできるようになっている。ランプハウス4によって発生された所定の波長の光線が、光ファイバケーブル5、光ファイバ導入フランジ6を通過した後、投光側センサ2から測定対象物である AlO_x 膜が形成された基板1に対して発せられ、該膜を透過した光線は受光側センサ3によって受光される。その後、この受光された光線に基づいて、透過率モニタ本体7により光線透過率が測定される。

【0019】

図1に示すような制御装置の構成は、従来の金属膜の光線透過率測定装置とほとんど同じである。可視光域の波長のみを使用した従来装置の場合、上記したように、成膜された基板と非成膜基板との間の光線透過率の差異が認識できず、不都合を生じることになるが、本発明の場合には、測定に用いる光線の波長として、350nm～400nmの範囲内の1波長を用いているので、光線透過率の差異が認識でき、満足しうる測定が可能になる。

【0020】

図1では、投光側のセンサ2、受光側のセンサ3を、 AlO_x 膜の形成された基板の幅方向に複数個並べて示してあるが、成膜された基板の光線透過率が適切に測定でき、モニタできるようになっていれば、その配置は特に制限されない。例えば、センサとして単一の一对のセンサのみを設けて、それが基板の幅方向に走行するように構成されているものでもよく、また、基板の幅方向に並べた複数個のセンサを複数列設けるように構成されているものでもよい。

【0021】

本発明の形成方法により AlO_x 膜を形成するために用いる透明基板としては、誘電体からなる基板、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン等からなるプラスチックフィルムであっても、シートであってもよい。また、ロール状の長尺基板であっても、カットシート基板であってもよい。 AlO_x 膜の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法のようなCVD法、イオンプレーティング法等を用いることができる。

【0022】

図2に示す本発明の真空成膜装置は、巻取式真空蒸着装置であり、真空成膜室11内に基板送出・巻取装置12が設けられ、この基板送出・巻取装置12は送出口ロール13、冷却ドラム14、巻取ロール15からなり、基板16が送出口ロール13から繰り出され、ガイドロール17、18を介して冷却ドラム14へと送られ、次いで該基板は冷却ドラム14の回転に伴われて連続移動し、別のガイドロール19、20を介して巻取ロール15に巻き取られるように構成されている。冷却ドラム14の下方には、蒸発物質21を収容する電子ビーム蒸発用容器22が設置され、電子銃23からの電子ビーム24の照射により該蒸発物質が加熱蒸発され、該基板上に被膜として形成されるようになっている。また、真空成膜室11には反応ガス導入口25が設けられ、この反応ガス導入口から導入される酸素ガス、酸素含有ガスのような反応ガスを、基板の成膜部近傍に配置されたガス導入ノズルから基板上に導くようにして成膜が行われる。図1では、紫外線域と可視光域との境界領域の波長およびその領域の近傍の波長から選ばれた1波長を用いる制御装置26および可視光域の1波長を用いる制御装置27が、それぞれ、ガイドロール19と巻取ロール15との間に設置され、成膜された基板の光線透過率を測定できるようにしてある。但し、図1に示す制御装置27は、本発明で用いる特定の単一波長による効果を可視光域の単一

10

20

30

40

50

波長と比較して以下の実施例で明らかにするために便宜的に示したものであり、本発明の真空成膜装置の場合には、特定の単一波長を用いる制御装置 26 のみが構成要素となる。すなわち、制御装置 27 も制御装置 26 と同じように特定の単一波長を用いる制御装置であると読み替えるべきである。

【0023】

以下の実施例では、光線透過率の測定に用いる光線の波長として、350 nm のものを用いたが、上記したように、350 ~ 400 nm の範囲内の波長であれば、どの波長を用いてもよい。

【0024】

【実施例】

(実施例 1)

本実施例では、以下述べるように、図 2 に示す巻取式真空蒸着装置を用いて AlO_x 膜の形成を行い、同一装置内で、得られた膜の光線透過率を 350 nm の波長を用いて測定し、モニタしながら所定の光線透過率を保つように酸素ガス（または酸素含有ガス）の導入量、Al 蒸発量を制御して成膜を続け、所望の AlO_x 膜を得た。また、得られた膜の光線透過率を 350 nm の波長の代わりに 550 nm の波長を用いて測定し、上記と同様にして成膜を続け、別の AlO_x 膜を得、この膜と上記本発明の膜との比較を行った。

【0025】

まず、送出口ロール 13 に巻かれた厚さ 12 μm の PET フィルムの長尺基板 16 に通常の巻取張力を与えて、 2×10^{-5} Torr の成膜室内 11 内を、ガイドロール 17 および 18 を介して金属製の冷却ドラム 14 へ、200 m/min の速度で移動させ、出力 120 Kw の電子銃 23 からの電子ビーム 24 の照射により、容器 22 内の蒸発物質 (Al) 21 を加熱蒸発させ、基板 16 上に所定の膜厚 (50 ~ 130 オングストローム) の Al を蒸着せしめた。次いで、基板 16 が冷却ドラム 14 を通過する際、反応ガス導入口 25 から酸素ガスを導入して、この酸素ガスを成膜部近傍に設置されたガス導入ノズルから基板上に導き、AlO_x 膜を作製した。成膜された AlO_x 膜について、巻取ロール 15 に巻き取られる前に、350 nm の波長を用いる制御装置 26 および 550 nm の波長を用いる制御装置 27 によって、それぞれの波長における光線透過率を測定し、モニタした。モニタしながら、350 nm の波長で測定した光線透過率が所定の光線透過率 (77 ~ 80 %) になるように酸素ガス導入量を調整し、該所定の光線透過率を保つように設定した。所定の光線透過率に設定した段階で、酸素ガス導入量を固定して、さらに成膜を続けた。なお、光線透過率をモニタしながら成膜し、成膜中に光線透過率が変化して設定された所定の光線透過率の範囲を外れた場合には、電子ビームの出力を変えて Al の蒸発量を調整し、所定の光線透過率が保たれるようにした。このようにして、所望の膜厚および光線透過率の管理ができた。

【0026】

使用した長尺基板の全光線透過率は 88.3 %、ガスバリア特性は水蒸気透湿度 $4.2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、酸素透過率 $1.37 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。550 nm 波長を用いる制御装置 27 によって制御して得た AlO_x 膜は、水蒸気透湿度 $0.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、酸素透過率 $1.04 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と良好なガスバリア性を有するものであったが、全光線透過率は 83 % と低く、完全な Al₂O₃ 膜に見られるような膜の透明性は得られず、ガスバリア膜としては不満足であった。これに対し、350 nm 波長を用いる制御装置 26 によって制御した AlO_x 膜は、水蒸気透湿度 $0.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、酸素透過率 $1.04 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と良好なガスバリア性を有し、且つ、その全光線透過率は 88 % と高く、良好な透明ガスバリア膜であった。

【0027】

本発明の方法により PET フィルム上に形成した透明 AlO_x ガスバリア膜の 300 nm から 780 nm までの波長における光線透過率を調べた結果を図 3 に示す。図 3 中の符号 a は使用した長尺基板自体の光線透過率を示し、符号 b は AlO_x 膜を形成した長尺基板の光線透過率を示す。符号 b で示す光線透過率を見ると、可視光域内の広い波長範囲にわ

10

20

30

40

50

たつて(400nmを超える波長)AlO_x膜による干渉が起こっていることがわかる。また、符号bおよびaで示す光線透過率から、325~400nmの波長領域では、400nmを超える波長領域と比較して、成膜された基板と非成膜基板との光線透過率の差異があらわれやすいことがわかる。

【0028】

なお、本発明で基板として用いる、例えば、PETフィルムの光線透過率は、ほとんどのものが図3に示したaと同様の曲線傾向を示すが、PETの製造メーカーによって、またフィルムの種類によっても測定可能な波長や光線透過率に多少のバラツキはある。しかしながら、350nm程度以上の波長であれば光線透過率の測定が可能でありかつ成膜された基板と非成膜基板との光線透過率の差異があらわれやすい。従って、膜特性の制御されたAlO_x膜を形成するには、350~400nmの範囲の波長を用いる。

10

【0029】

【発明の効果】

本発明の形成方法によれば、透明ガスバリア膜としてのAlO_x膜の形成にあたり、AlO_x膜が成膜された透明基板とAlO_x膜が成膜されていない透明基板との光線透過率の差異があらわれやすい350~400nmの波長から選ばれた1波長における膜の光線透過率を制御し、成膜中に該光線透過率が変化した場合には、Al蒸発量を調整することにより該光線透過率を77~80%に保つようにすることにより、全光線透過率、水蒸気透湿度、酸素透過率という膜特性を容易に制御し、ガスバリア膜としての満足すべき特性を得ることができる。また、本発明の真空成膜装置を用いれば、良好な膜特性を有するAlO_x膜を容易に得ることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施に使用する制御装置の一例を示す模式的構成図。

【図2】本発明の方法の実施に使用することのできる真空成膜装置の構成の一例を模式的に示す裁断側面図。

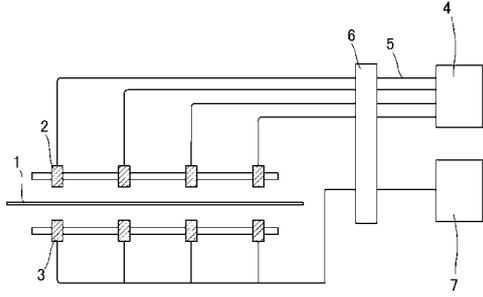
【図3】AlO_x膜の形成されたPETフィルム基板および非成膜PETフィルム基板の光線透過率の一例を示すグラフ。

【符号の説明】

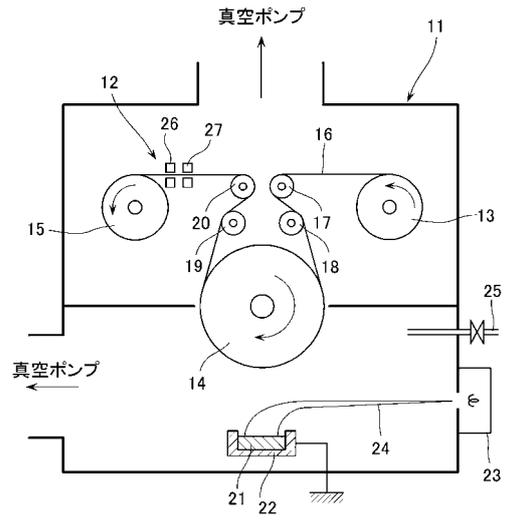
- | | |
|--------------|--------------------|
| 1 基板 | 2 投光側センサ |
| 3 受光側センサ | 4 ランプハウス |
| 5 光ファイバケーブル | 6 光ファイバ導入フランジ |
| 7 透過率モニタ本体 | 11 真空成膜室 |
| 12 基板送出・巻取装置 | 13 送出口ロール |
| 14 冷却ドラム | 15 巻取ロール |
| 16 基板 | 17、18、19、20 ガイドロール |
| 21 蒸発物質 | 22 電子ビーム蒸発用容器 |
| 23 電子銃 | 24 電子ビーム |
| 25 反応ガス導入口 | 26、27 制御装置 |

30

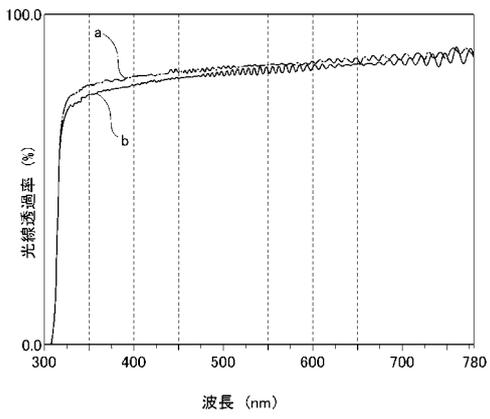
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 日比野 直樹
千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 日本真空技術株式会社 千葉超材料研究所内
- (72)発明者 銭谷 利宏
千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 日本真空技術株式会社 千葉超材料研究所内
- (72)発明者 稲川 幸之助
千葉県山武郡山武町横田 5 2 3 日本真空技術株式会社 千葉超材料研究所内

審査官 亀代 陽子

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 2 8 7 2 5 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 6 5 5 5 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 2 9 1 1 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C23C 14/00-14/58
G01N 21/27