

● ガスバリア材料の開発

東京研究所 有機電子材料分野 光学材グループ 原 大治

1. 緒 言

ガスバリア材料とは、水蒸気や酸素等のガスの侵入を遮断する為の材料であり、既に食品包装で用いられ、今後、太陽電池、電子デバイス等の用途にその使用が拡大するとされている。

当社では、成長が期待される有機 EL デバイス（照明・ディスプレイ）の薄膜による封止や軽量化及びフレキシブル化を目的としたディスプレイ用のガラス代替の樹脂基板化の重要な要素技術である薄膜系ガスバリア材料の開発を進めてきた。以下、ガスバリア材料の開発の内、プラズマ励起化学気相成長法（以下、PECVD 法と略記する）で用いる高ガスバリア性能のプリカーサーの開発について報告する。

2. ガスバリア材料開発のアプローチ

[1] 用 途

ガスバリア性能を付与した透明プラスチックフィルムは、食料品、医薬品、電子材料、電子部品の包装材料用途として、今後、不透明なアルミ箔ラミネートフィルムに変わって益々使用が拡大する方向にある。

また、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ（以下、

FPD）では、その表示パネルの基材としてガラス基板が用いられるが、薄膜化、軽量化、耐衝撃性向上、フレキシブル化、更には、ロールツーロールプロセスへの適応の観点から、透明プラスチック基板への代替要求が高まっている。また、プラスチック基板に有機半導体を用いて有機トランジスタを形成したり、LSI、Si 薄膜太陽電池、有機色素増感太陽電池、有機半導体太陽電池を形成する試みがなされている。

ガラス基板の水蒸気及び酸素のガス透過性は、 10^{-8} g(cc)/m²・day 未満でほとんど水蒸気及び酸素を透過させない。対して通常市販されているプラスチックフィルム、例えば PET、PC は、水蒸気及び酸素のガス透過性が 1.0g(cc)/m²・day 以上あり、容易に水蒸気及び酸素が透過してしまう。よって上記素子を市販のプラスチックフィルム上に形成した場合、液晶素子、有機 EL 素子、TFT 素子、半導体素子、太陽電池等、形成された素子が水、酸素に弱い為、ディスプレイの表示にダークスポットやドット抜けが発生したり、半導体素子、太陽電池が機能しなくなる。従って、プラスチック基板に水蒸気、酸素に対するガスバリア性能を付与したガスバリアプラスチック基板が必要となり、各素子、デバイスで図 1 に示すガスバリア性能が必要となる。

ガスバリア薄膜を形成する方法としては、図 1 に示

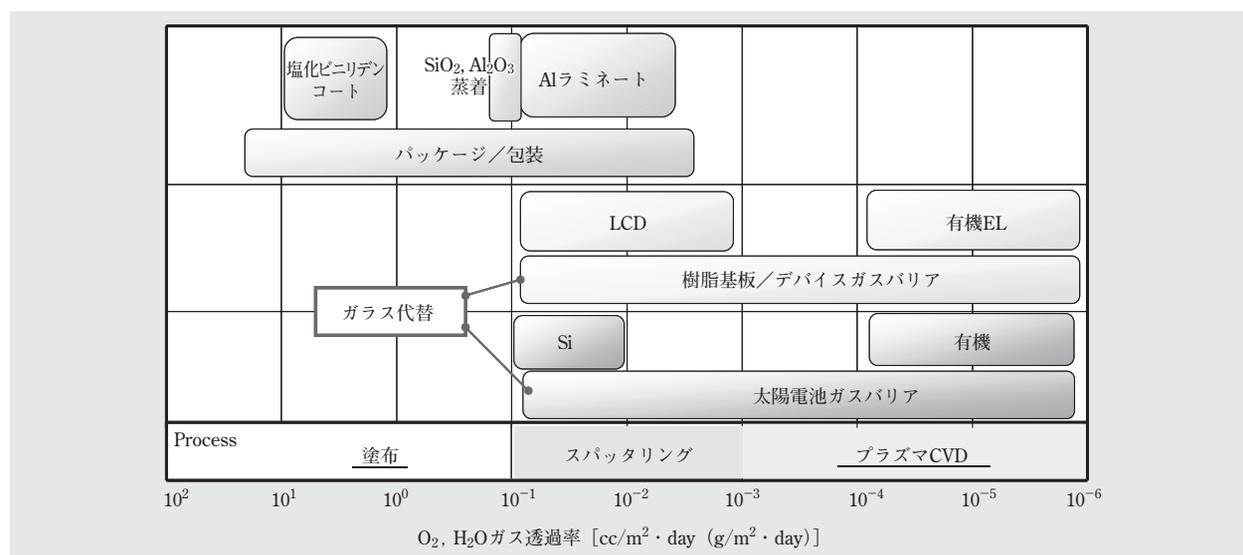


図 1 ガスバリア要求特性の例

す塗布法、スパッタリング法、PECVD 法が有効な成膜法として挙げられるが、成膜速度とガスバリア性能の観点から、PECVD 法が最も有効であると考えた。

[2] 従来技術と課題

ガスバリア薄膜の成膜方法としては表 1 に示す物理的気相成長法（以下、PVD 法と略記する）と CVD 法がある。PVD 法の代表例としては、蒸着法やスパッタ法があるが膜厚が厚くないとガスバリア性が向上しないことや、薄膜に可撓性（フレキシビリティ）が無い為、屈曲によりクラック発生し、ガスバリア性が低下することが課題である。

対して PECVD 法では、シラン (SiH_4) ガスとアンモニア (NH_3) ガスを原料とした窒化ケイ素 (SiN_x) 薄膜が半導体デバイスのハードマスク層とエッチストップ層や液晶ディスプレイの薄膜トランジスタ (TFT) 用の保護層として使用されてきた実績がある。よって、本法による SiN_x 薄膜を樹脂基板用のガスバリア用薄膜や有機 EL デバイスの薄膜封止に転用する試みが成されている。しかしながら、下記の課題の為実製造ラインで使用される技術レベルに達していないのが現状である。

SiN_x 薄膜の課題は、①可撓性がない、②高ガスバリアには厚膜が必要、③着色（黄色～褐色）があるの三点であり、現在も酸素組成を入れ、多層化することで①や③を改善する方法が検討されている。

この他にも PECVD 薄膜もしくは、ALD（原子層堆積法）薄膜をポリアクリレート等の UV 硬化樹脂で保

護し、多層化する方法が提案されているがスループットが低いという課題がある。

[3] 当社ガスバリア技術の背景

当社では、シリコン ULSI（大規模集積回路）用の層間絶縁膜材料として PECVD 法低誘電率（以下、Low-k と略記する）絶縁膜材料用のプリカーサーを開発した^{1), 2)}。これは、プリカーサーとして特定構造を有する環状シロキサンを PECVD 法の最適化したプラズマ条件にて環状シロキサン構造を維持しつつ、堆積成長させることにより、分子サイズの空孔を有する多孔質薄膜を形成する方法である^{3), 4), 5)}。本方法により、機械的強度の剛性及びヤング率が高く、かつ比誘電率 (k 値) が 2.3 ~ 2.5 と低い Low-k 絶縁膜の形成を可能とした。

Low-k 絶縁膜は多孔質かつ低密度な薄膜である為、空孔中に水蒸気が吸着したり、水蒸気、酸素が透過する為、水蒸気、酸素のガスバリア薄膜としては不適当な薄膜であると言える。実際、Low-k 用プリカーサーを用い形成した PECVD 法薄膜のガスバリア性は、表 2 に示すようにベース樹脂フィルムオーダーと変わらないガス透過性であり、ガスバリア薄膜用プリカーサーとして有効ではない。

従って我々は、Low-k 絶縁膜の対極にある空孔が無く、高密度な薄膜を形成することにより、高ガスバリア性を有する薄膜を形成する方法の検討に着手した。

表 1 従来の薄膜法ガスバリア材と課題

薄膜手法	薄膜組成	原料	膜厚 [μm]	H_2O 透過性 [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$]	着色	課題
蒸着 貼合せ	SiO_2	SiO	10	5.0×10^{-4}	無色	フィルム厚が厚い 低スループット
スパッタ	SiO_2	SiO_2	0.1	0.6	無色	低ガスバリア (クラック発生)
	Al_2O_3	Al_2O_3	0.1	1.0×10^{-2}	無色	
PECVD	SiO_2	$\text{Si}(\text{OMe})_4$	1.0	0.63	無色	低ガスバリア (クラック発生) 厚膜が必要 ⇒低スループット 着色 爆発性原料
	SiN_x	SiH_4 NH_3 / O_2	8.0	1.0×10^{-5}	褐色 ($\text{YI} > 2.0$)	
PECVD / ポリマー塗布 多層	SiN_x / ポリアクリレート 5層	$\text{SiH}_4 / \text{NH}_3$ UV 硬化樹脂	7.0	10^{-5}	無色	低スループット
ALD* / ポリマー塗布 多層	Al_2O_3 / ポリアクリレート 5~7層	AlMe_3 / UV 硬化樹脂	7.0	10^{-5}	無色	Al_2O_3 低耐クラック性 低スループット

*ALD: Atomic Layer Deposition (原子層堆積法)

表2 Low-k プリカーサー薄膜のガス透過性

プリカーサー	膜厚 [nm]	ガス透過性	
		H ₂ O [g/m ² ・day]	O ₂ [cc/m ² ・day]
TD-40	600	0.24	0.26
TD-50	690	0.25	0.61
無し (ベース樹脂フィルム)	0	0.69	1.40

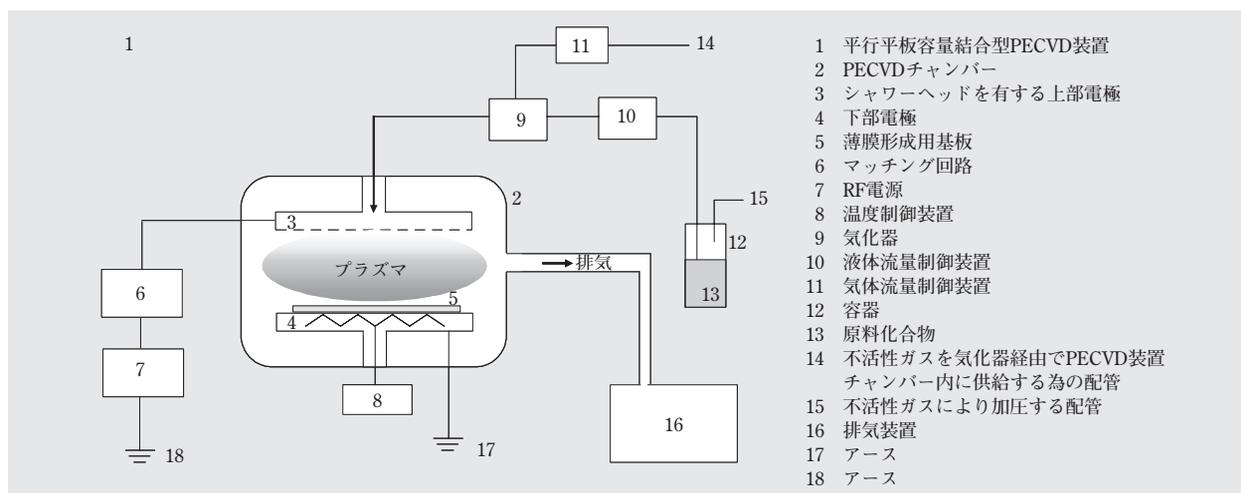


図2 PECVD装置

3. 実験

[1] プラズマ励起化学成長法装置

成膜評価に使用した平行平板容量結合型 PECVD 装置を図 2 に示す。使用した平行平板容量結合型 PECVD 装置は、PECVD 装置チャンバー内にシャワーヘッド上部電極と基板の温度制御が可能な下部電極、原料化合物をチャンバーに気化供給する気化器装置と高周波電源とマッチング回路から成るプラズマ発生装置、真空ポンプから成る排気系から成る。各部を図 2 に番号順に示した。

成膜する樹脂フィルム、Si 基板 5 は、4 の下部電極上に固定し成膜する。

プラズマ発生源であるマッチング回路 6 と RF 電源 7 は上部電極 3 に接続され、放電によりプラズマを発生させる。RF 電源 7 の規格は、1W ~ 1000W、13.56MHz である。

基板温度の制御は室温 (25℃) ~ 50℃で行った。

気化装置は、常温常圧で液体である原料化合物 13 を充填し、ディップ配管とヘリウム、アルゴン等の不活性ガスにより加圧する配管 15 を備えている容器 12、液体であるプリカーサー 13 の流量を制御する液体流量制御装置 10、液体である原料化合物 13 を気化

させる気化器 9、不活性ガスを気化器経由で PECVD 装置チャンバー内に供給する為の配管 14 とその流量を制御する気体流量制御装置 11 からなる。本気化装置は、気化器 9 からシャワーヘッドを備えた上部電極 3 に配管接続されている。

原料化合物のチャンバー内への気化供給量は、1scm ~ 1000scm であり、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス及び酸素の供給量は、1scm ~ 10000scm とした。

[2] ガスバリア性評価等諸特性の評価

表 3 にガスバリア性の評価法とその検出限界を示す。ガスバリア透過率の測定は、 $10^{-2} \text{g (cc) / m}^2 / \text{day}$ 以上は、感湿センサー法と差圧法を使用した。 $10^{-2} \text{g (cc) / m}^2 / \text{day}$ 未満 $10^{-4} \text{g (cc) / m}^2 / \text{day}$ 以上ガスクロマトグラフ法を用いた。 $10^{-5} \text{g (cc) / m}^2 / \text{day}$ 台以下の測定には、Ca 腐食法を用いた。

4. 結果と考察

[1] ガスバリアプリカーサーの設計

上述した SiN_x 系ガスバリア薄膜は、可撓性 (フレキシビリティ) 及び耐クラック性が小さく、原料ガス

表3 ガス透過率の測定法

測定法	検出限界	
	H ₂ O [g/m ² ・day]	O ₂ [cc/m ² ・day]
感湿センサー (Lyssy) 法 (H ₂ O)*	1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²
差圧法 (O ₂)		
モコン法	5.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²
ガスクロマトグラフ法*	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴
新差圧法	1.0×10 ^{-4~5}	—
API-MS 法	1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵
Ca 腐食法	1.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵

*弊社導入法

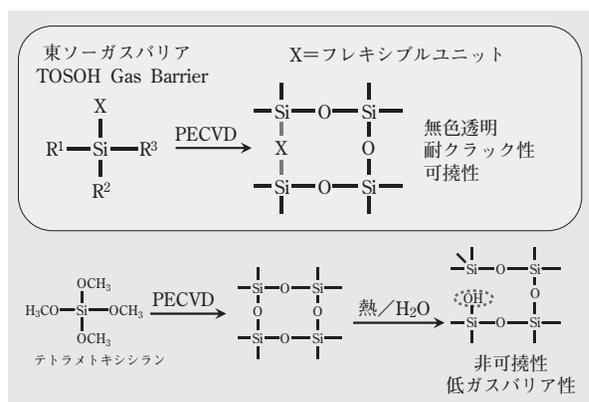


図3 ガスバリア薄膜の設計指針

として爆発性を有するシラン (SiH₄) ガスとアンモニア (NH₃) ガスを使用し、成膜速度が低いことから、大面積のフィルム及びデバイスの薄膜封止には適さない。また、図3の下段に示す様にテトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS) から PECVD 法で形成される SiO₂ 薄膜も可撓性及び耐クラック性が小さく、ガスバリア性が低い。

よってプリカーサーの設計指針として、

- ①常温常圧で液体であり、爆発性のない化合物
- ②樹脂フィルム表面や有機 EL デバイス組成との親和性

表4 東ソーガスバリアプリカーサー

プリカーサー	薄膜組成	特長
TG-Z1	SiCN	高蒸気圧
TG-DIP	SiC, SiOC	
TG-4E	SiOC	可撓性 SiO ₂
TG-31D		
TG-Al	SiOAl	安定化 SiO ₂ -Al ₂ O ₃

⇒特に無色透明で高密着性かつ可撓性を有する高密度薄膜

③成膜速度 = 100 ~ 1000nm/min.

④樹脂フィルム表面や有機 EL デバイスにダメージを与えない室温成膜が可能

を考慮し、図3の上段に示すフレキシブルユニット X を有するガスバリア薄膜形成を意図し、プリカーサーの分子設計を行った。本指針に基き、表4に示す SiOC、SiOCN、SiOAl 組成を有するプリカーサーを開発した⁶⁾。

[2] 開発プリカーサーの性能と生成薄膜の評価

以下、表4に示した開発プリカーサーの内、SiOCH 組成を有するガスバリア薄膜を形成する TG-4E の薄

表5 TG-4E ガスバリア薄膜の水蒸気バリア性能

ガスバリア薄膜	H ₂ O 透過率 [g/m ² ・day]	膜厚 [nm]	外観
TG-4E 単層膜	1.0×10 ⁻⁴	800	無色透明
⇒TG-4E 多層化	5.7×10 ⁻⁵		無色透明
ジシロキサン類単層 (HMDSO 等)	7.4×10 ⁻¹ ~4.0×10 ⁻³	800	無色~淡黄色 透明
スパッタリング SiO ₂	0.69	200	無色透明
スパッタリング Al ₂ O ₃	0.01	200	

*PEN フィルム上に成膜し、評価

膜特性について紹介する。

(1) ガスバリア性能の評価結果

TG-4E プリカーサーを用い、ヘリウム/酸素プラズマでPENフィルム上にガスバリア薄膜を形成し、水蒸気ガスバリア性を評価した結果を表5に示す。

分子内に酸素有するSiOCH組成のプリカーサーであるTG-4Eをヘリウム/酸素プラズマ、もしくは、酸素プラズマ条件でPENフィルム上に膜厚800nmの単層薄膜を成膜した場合、先述のガスクロ法の検出限界である $1.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の水蒸気バリア性を有する無色透明の高ガスバリアフィルムとなる。更に数種のプラズマ条件を組み合わせ多層化することで $5.7 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の有機ELデバイスに適用可能なレベルの無色透明な高ガスバリアフィルムを形成することができる。

現在、SiOCH組成のプリカーサーとしてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等のジシロキサンを用いることが提案されている。我々が実施した同一装置での成膜による性能比較では、ジシロキサン系プリカーサーでは $10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ が水蒸気バリア性の限界であって、更に淡黄色に着色する場合があり、開発プリカーサーTG-4Eの優位性を確認した。

(2) ガスバリア薄膜の機械的特性と伸縮性

TG-4Eプリカーサーを用いた高ガスバリアフィルムを $\phi = 10 \sim 20 \text{ mm}$ ガラス棒で屈曲20回の屈曲負荷を加えた後も水蒸気バリア性の低下は見られず、フレキシブルデバイスへの用途展開の可能性が示唆された。また、PEN及びPCフィルム上に成膜したガスバリア薄膜の鉛筆硬度は、2H乃至6Hであり、硬軟の制御が可能である。

一般的にPET、PEN、PCフィルムの様な樹脂フィルムは、正の線膨張係数(20~100ppm/deg.)を有する為、例えば室温から80℃程度まで昇温した場合、

1000ppm~5000ppm程度伸びる。よってスパッタSiO₂、スパッタAl₂O₃の様な伸縮性が全くないガスバリア薄膜を成膜したガスバリアフィルムを80℃程度まで昇温した場合、ガスバリア層が下地のフィルムの伸びに追従できず、クラックが生じる為、降温後、ガスバリア性が低下し、昇温前のガスバリア性能を維持できない。対してTG-4Eのガスバリア膜を成膜した樹脂フィルムでは、80℃に昇温し、室温に降温した後も昇温前のガスバリア性能を維持しており、TG-4E薄膜は、伸縮性を有していると考えられる。この伸縮性が我々が開発したガスバリア材の既存材には無い、一番の特長である。

(3) ガスバリア薄膜の断面及び表面

図4には、TG-4Eを用いてPECVD成膜したガスバリア薄膜の断面のTEM画像と表面のAFM画像を示した。下地の樹脂フィルムには、コロイダルシリカを含有するUV硬化アクリル系ハードコートを表面にコートし、平坦化した樹脂フィルムを用いている。

ガスバリア薄膜の断面は、クラック等は観られず、均一である。また、表面は、AFMによる表面粗さの測定値で0.45nmの平坦度を有しており、電子デバイス形成に使用可能なレベルにある。

(4) ガスバリア薄膜の光学特性

ハードコート付PENフィルムとその上にTG-4Eを用いてPECVD成膜したガスバリア薄膜を形成したガスバリアフィルムの光線透過率を図5に示す。紫外波長(350nm)~赤外波長(1000nm)間で比較している。400nm~900nm間で観られる光線透過率の波は、ハードコート層によるものであり、測定 of 全波長領域でガスバリア薄膜付フィルムは、基のフィルムと同等の光線透過率を有している。

更に全光線透過率についてはハードコート付PEN

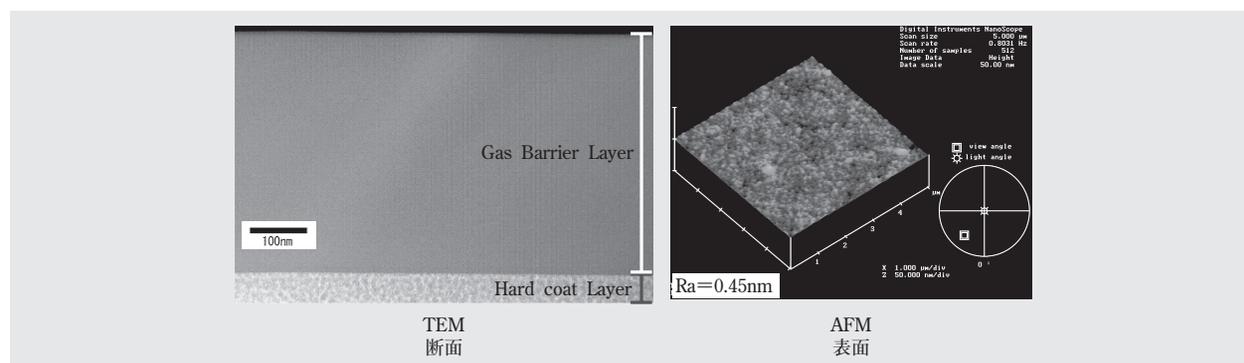


図4 ガスバリア薄膜の外観

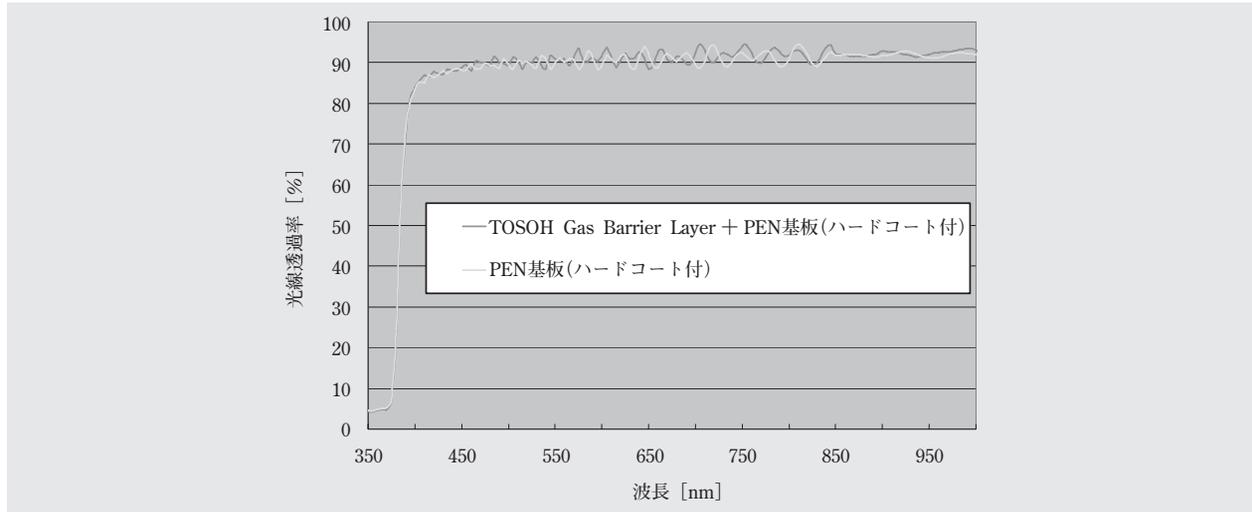


図5 ガスバリアフィルムの光線透過率

フィルムが86.9%に対し、ガスバリア薄膜付フィルムは、87.0%であり、同等の結果を得ている。以上のことから、ディスプレイデバイス用途で重要な可視光領域でガスバリア薄膜層のみでは、100%に近い光線透過率を有していると言える。

また、本ガスバリア層をSi基板上の形成し、測定した屈折率は、1.43～1.47であった。因みに上記表4で紹介したTG-Alを用いることにより、ガスバリア層の屈折率を1.6程度に向上させることが可能である。

(5) ガスバリア薄膜の電気特性

TG-4Eを用いたPECVD薄膜のI-V特性を図6に示す。真空中の200V印荷で $10^{-10}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下のリーク電流値であり、大気中、吸湿条件下でもリーク電流値が $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ であり、十分な絶縁性を有している。また、比誘電率(k値)については、 $k=2.9\sim 3.5$ であり、Low-k薄膜のk値($k=2.3\sim 2.5$)よりも高く、

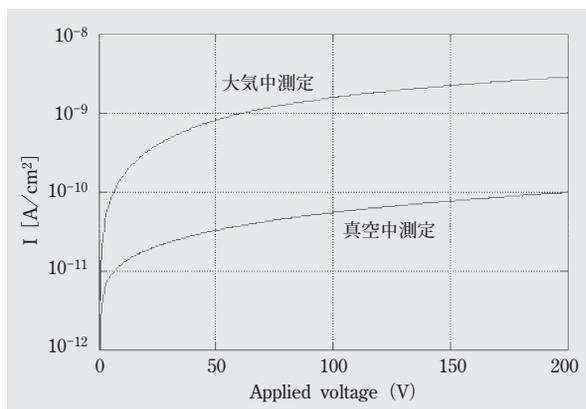


図6 ガスバリア薄膜のI-V特性

薄膜の高密度化が示唆される。

5. 結 語

当社開発の低比誘電率 (Low-k) 半導体層間絶縁膜用プリカーサー技術を応用し、安全で伸縮性を有する高ガスバリア薄膜の形成が可能な液体プリカーサーの開発について紹介した。今後、本開発プリカーサーをロール to ロール PECVD 装置での高ガスバリアロールフィルムの製造や有機 EL デバイスの薄膜封止に展開する予定である。

6. 参考文献

- 1) Y. Hayashi, F. Itoh, T. Takeuchi, M. Tada, M. Tagame, H. Ohtake, K. Hijioka, S. Saito, T. Onodera, D. Hara and K. Tokudome : *Proc. IEEE Int. Interconnect Technology Conf., San Francisco*, 225 (2004)
- 2) 林喜宏：応用物理学会誌 74, 9, 1178 (2005)
- 3) 特許第 4438385 号
- 4) 特許第 4618086 号
- 5) 特許第 5003722 号
- 6) IHS Displaybank, 2012 韓国ディスプレイコンファレンス予稿集