

ガスバリア膜用新規 PECVD 材料 TG-41 の開発

千 葉 洋 一*¹
岩 永 宏 平*²
徳 久 賢 治*¹

Development of a Novel PECVD Precursor, TG-41, for Gas Barrier Film

Hirokazu CHIBA
Kohei IWANAGA
Kenji TOKUHISA

We have developed a novel precursor, TG-41, for high gas barrier film deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). This precursor is a liquid organosilane compound which shows high vapor pressure of 100 Torr at 86°C. Colorless and transparent gas barrier films were obtained from TG-41 by PECVD process, and furthermore, 800 nm-thick single gas barrier layer deposited on polyethylene naphthalate substrate showed very low water vapor transmission rate of 2.0×10^{-4} g/m²/day or lower under 40°C, 90%RH condition measured by gas chromatography method.

1. 背 景

ガスバリア膜は水蒸気や酸素等のガス透過が非常に少ない事の特徴とし、その特性により主に食品包装等に用いられている。また、今後太陽電池や電子デバイス、有機発光ダイオード (OLED) デバイスなどの保護層としての応用が期待されている。

近年フレキシブル OLED デバイスの研究が盛んに行われており、単純なフレキシブルディスプレイやウェアラブルデバイスなど、幅広い形での実用化が期待されている。しかし OLED 素子は水分や酸素の暴露・侵入により性能が劣化してしまうため、透明でフレキシビリティ (可撓性、耐屈曲性) を有し、高いガスバリア性能を持つ基板及び OLED 素子の薄膜封止方法の開発が強く求められている。このような観点からすると、通常のガラス基板は非常に高いガスバリア性能を有しているがフレキシビリティが不十分であり、樹脂基板は十分なフレキシビリティを示すもののガスバ

リア性能が低く、上記の要求特性に合致していない。そこで、高いガスバリア性とフレキシビリティを達成するために、樹脂基板上へのガスバリア膜の製膜に関する報告が数多く成されている。¹⁾⁻⁴⁾

ガスバリア膜の例として SiO₂ や Al₂O₃ 等の無機薄膜があり、その製膜方法としてはスパッタリング法、化学気相堆積法 (CVD 法)、原子層堆積法 (ALD 法) 等が挙げられるが、バリア性能・着色・製膜速度・膜割れ・爆発性・有毒ガスの使用・プロセスの複雑化などに問題を抱えている場合が多く、実用化のための研究が続けられている。

今回我々はプラズマ CVD 法 (PECVD 法) を用いて樹脂基板上に高いガスバリア性・透明性を有するガスバリア膜を製膜可能な材料 TG-41 を見出し、その材料物性・膜特性を評価した。その結果を弊社開発材料である TG-4E⁵⁾⁻⁷⁾ 及び既存材料であるヘキサメチルジシロキサン (HMDSO)、テトラエトキシシラン (TEOS) の評価結果と比較して報告する。⁸⁾

* 1 アドバンストマテリアル研究所/塗布材グループ

* 2 アドバンストマテリアル研究所/クラスター材グループ

2. TG-41 の物性

TG-41 は常温で無色透明の液体であり、高い蒸気圧を示す事が特徴である。オープン内に設置した密閉容器中にガスバリア材料を封入して測定した飽和蒸気圧の測定結果を Fig. 1 に示す。この結果より、TG-41 の蒸気圧は HMDSO には及ばないものの、TG-4E、TEOS と比較して高い蒸気圧を持つ事がわかった。

3. 実験

[1] 製膜方法

原料として4種の材料 (TG-41、TG-4E、HMDSO 及び TEOS) を用い、反応ガスとして酸素を使用し、バッチ式の容量結合型 PECVD 装置によりそれぞれの材料の製膜を行った。基板にはハードコート層付 125 μm 厚ポリエチレンナフタレート (PEN) 基板を使用した。成膜の具体的手順は、まず熱して気化した材料と酸素の混合ガスを成膜室に導入し、製膜室内に発生させたプラズマにより材料を分解する事でガスバリア膜を基板上へ製膜した。今回の実験ではバリア膜厚を全て 800 nm とした。

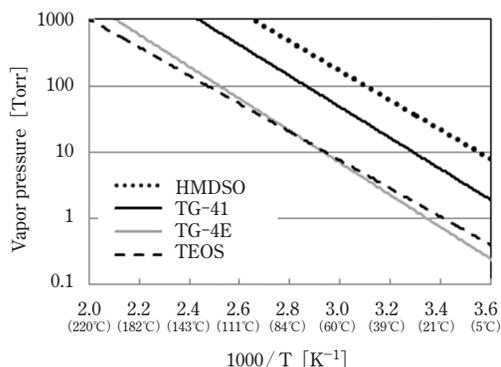


Fig. 1 Vapor pressure of PECVD precursors

[2] 膜分析

製膜したガスバリア膜の膜厚は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) JSM-7600F (JEOL Ltd.) 及び分光エリプソメトリー MEL-30S (JASCO Corporation) を用いて概算した。ガスバリア性能の指標の一つである水分透過率 (Water vapor transmission rate, 以後 WVTR と略記する) は差圧法・ガスクロマトグラフィー法 (GC 法) による高感度水蒸気透過測定装置 GTR-3000 series (GTR TEC Co., Ltd.) を用いて 40°C、90% RH の条件で測定を行った。ガスバリア膜の可視光透過率は分光光度計 U4100 (Hitachi High-Technology Corporation) を用いて 380 – 780 nm の範囲で評価を行った。ガスバリア膜の平均表面粗さ R_a の測定は原子間力顕微鏡 (AFM) Nano Scope IIIa (Bruker AXS Co., Ltd.) を用いて評価を実施した。

4. TG-41 より作製したガスバリア膜の物性

各ガスバリア材料を用いて PEN 基板上に製膜したガスバリア膜の諸物性を Table 1 に示す。参考として未成膜の PEN 基板のデータも併記した。

[1] 水分透過率

TG-41 より作製したガスバリア膜の WVTR は TG-4E の膜と同様、GC 法の検出下限である $2.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であった。この値は既存のガスバリア膜用 PECVD 材料である HMDSO、TEOS と比較して一桁低い透過率であり、TG-41 の高いガスバリア性能が確認された。

[2] 光透過率と膜外観

Fig. 2 に TG-41 を用いて PEN 基板上にガスバリア膜を製膜したサンプル及び未成膜 PEN 基板の可視光透過率を示す。ガスバリア膜の製膜前後でほぼ透過率は変わらず、TG-41 より作製したガスバリア膜の高い光透過性が確認できた。この結果より、上記ガスバ

Table 1 Gas barrier film properties of various PECVD precursors

Precursor	—	TG-41	TG-4E	HMDSO	TEOS	—
Estimated thickness of gas barrier layer	nm	800				—
Substrate	—	PEN				
WVTR (GC method)	$\text{g/m}^2/\text{day}$	$\leq 2.0 \times 10^{-4}$	$\leq 2.0 \times 10^{-4}$	2.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}	10^1
Average value of visible light transmittance (380–780nm)	%	88.2	88.2	88.1	88.2	88.3
Film appearance	—	Colorless and transparent				
Average surface roughness, R_a	nm	0.70	0.68	1.00	0.59	0.71

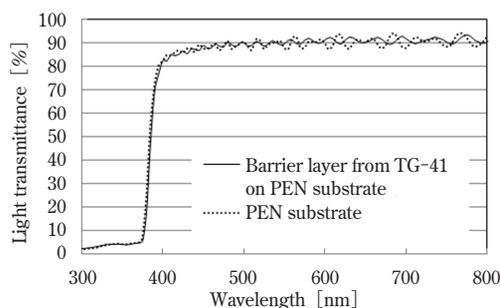


Fig. 2 Visible light transmittance of a PEN substrate and the barrier layer deposited from TG-41 on a PEN substrate

リア膜をディスプレイや照明等の用途に用いることが可能であることがわかる。他の材料と比較しても同等程度の光透過率となっている。

[3] 表面粗さ

TG-41 より作製したガスバリア膜表面の AFM 像を Fig. 3 に示す。膜表面に大きな凹凸が見られず、平均表面粗さ Ra は 0.70 nm であった。未成膜 PEN 基板の $Ra = 0.71$ nm と比較すると、ガスバリア膜製膜前後で表面の粗さがほとんど変化していない事がわかる。この事から、本ガスバリア膜上へ他の層を積層して用いる際に、ガスバリア膜自体の表面粗さが積層する層のさらなる表面荒れや層の不連続などの悪影響を及ぼす可能性が低いと推定される。他の材料と比較すると、HMDSO より若干良好な表面平滑性であった。

5. 結 論

新たに見出した高い蒸気圧を有する PECVD 用材料 TG-41 を用いて PEN 基板上に膜厚 800 nm のガスバリア膜を製膜した結果、作製した膜が高いガスバリア

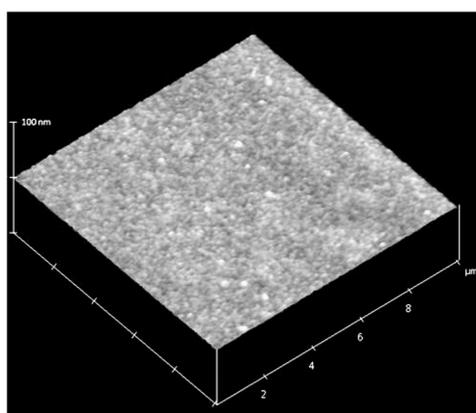


Fig. 3 AFM image of the gas barrier layer surface deposited from TG-41 on a PEN substrate

性・透明性・平滑性を有する事を確認した。弊社開発材料 TG-4E と比較すると上記の膜特性は同等であるが、TG-41 の方が材料としてより高い蒸気圧を示すため、原料供給が容易であり、大面積基板上への製膜の際に原料供給速度をより大きくする事が可能となる。さらに、既存材料である HMDSO・TEOS と比較すると、TG-41 より作製した膜がより高いガスバリア性を示すことが明らかとなった。

今後、TG-41 より作製した膜のフレキシビリティ、光学特性、WVTR の各種依存性（成膜条件・基板種・バリア膜厚・バリア層数など）の評価を進める予定である。

6. 参考文献

- 1) M. S. Weaver, L. A. Michalski, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, J. J. Brown, P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. Zumhoff, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2929-2931 (2002)
- 2) M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, P. F. Carcia, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 051907-1 - 051907-3 (2006)
- 3) Y. Suzuki, K. Nishijima, S. Naganawa, K. Nagamoto, and T. Kondo, *SID 2014 DIGEST*, 56-58 (2014)
- 4) S. W. Seo, H. Chae, S. J. Seo, H. K. Chung, and S. M. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 161908-1 - 161908-4 (2013)
- 5) H. Chiba and K. Tokuhisa, *Proceedings of the 22th International Display Workshops*, 690-692 (2015)
- 6) H. Chiba and K. Tokuhisa, *SID 2016 DIGEST*, 1532-1534 (2016)
- 7) 千葉洋一、徳久賢治、東ソー研究・技術報告、**59**、63-65 (2015)
- 8) H. Chiba, K. Iwanaga, and K. Tokuhisa, *Proceedings of the 23th International Display Workshops*, (2016) in press

著作権について

本レポートの図表及びテキストの全て又は一部の著作権は The Institute of Image Information and Television Engineers (ITE) 及び The Society for Information Display (SID) が保有しており、上記組織より許可を得た上で本レポートを作成した。

The Institute of Image Information and Television Engineers (ITE) and The Society for Information Display (SID) have the copyrights of all or portions of the contents of this report included figures, tables, and texts, and we got a permission to use these sources for this report from the two organizations above.