

SWP-CVD 法を用いた有機 EL ディ스플레이向け

低温形成薄膜封止技術の開発

2016 年 3 月

埼玉大学大学院理工学研究科(博士後期課程)

理工学専攻(主指導教員 白井 肇)

上野 智子

# 目次

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 序論                      | 1  |
| 1.1 本研究の背景                    | 1  |
| 1.1.1 本研究の背景                  | 2  |
| 1.1.2 封止構造の変遷                 | 2  |
| 1.1.3 有機 EL ディスプレイ向けバリア膜の研究動向 | 4  |
| 1.2 本研究の目的                    | 6  |
| 第 2 章 実験方法                    | 9  |
| 2.1 表面波プラズマの原理と特徴             | 9  |
| 2.1.1 種々のプラズマ源とその特徴           | 9  |
| 2.1.2 SWP の原理                 | 11 |
| 2.1.3 SWP のプラズマ空間分布           | 13 |
| 2.1.4 成膜速度と成膜時の温度上昇の例         | 16 |
| 2.2 試料の作製方法                   | 20 |
| 2.2.1 成膜条件                    | 20 |
| 2.2.2 基板                      | 20 |
| 2.3 構造解析                      | 20 |
| 2.3.1 膜厚測定と成膜速度               | 20 |
| 2.3.2 膜厚分布                    | 21 |
| 2.3.3 分光透過率                   | 21 |
| 2.3.4 屈折率、および、消光係数            | 21 |
| 2.3.5 分子構造                    | 21 |
| 2.3.6 膜中の元素組成、および、膜中水素濃度      | 21 |

|   |                                   |    |
|---|-----------------------------------|----|
| 2.3.7   | 膜中元素の化学結合状態                       | 22 |
| 2.3.8   | 表面粗さ                              | 22 |
| 2.4   | 水蒸気透過率                            | 22 |
| 2.4.1   | 水蒸気透過率測定                          | 22 |
| 2.4.2   | ベースフィルム                           | 24 |
| 2.5   | プラズマ計測                            | 25 |
| 2.5.1   | ラングミュアプローブ計測                      | 25 |
| 2.5.2   | アクチノメトリ法                          | 25 |
| 第3章 SiN <sub>x</sub> 膜の光学的透明性と化学結合状態との相関                          |                                   | 29 |
| 3.1   | はじめに                              | 29 |
| 3.2   | 透明 SiN <sub>x</sub> 膜の開発          | 29 |
| 3.3   | SiN <sub>x</sub> 膜の光学的透明性と膜構造との相関 | 33 |
| 3.3.1   | 光学的透明性と N/Si 比との相関                | 33 |
| 3.3.2   | 光学的透明性と化学結合状態との相関                 | 34 |
| 3.3.3   | 成膜後の膜質安定性と膜構造                     | 38 |
| 3.4   | 光学的透明性と膜構造に関する考察                  | 41 |
| 3.5   | まとめ                               | 43 |
| 第4章 プラズマからの距離に対する SiN <sub>x</sub> 膜のバリア性と膜構造、および、<br>気相中ラジカルとの相関 |                                   | 45 |
| 4.1   | はじめに                              | 45 |
| 4.2   | 高バリア SiN <sub>x</sub> 膜の開発        | 45 |
| 4.2.1   | 水蒸気透過率のガス流量比依存性                   | 45 |
| 4.2.2   | 水蒸気透過率の gap 依存性                   | 47 |

|                    |                                       |    |
|--------------------|---------------------------------------|----|
| 4.2                | 高バリア SiN <sub>x</sub> 膜の開発            | 45 |
| 4.2.1              | 水蒸気透過率のガス流量比依存性                       | 45 |
| 4.2.2              | 水蒸気透過率の gap 依存性                       | 47 |
| 4.3                | プラズマからの距離と膜構造との相関                     | 49 |
| 4.3.1              | 成膜速度の gap 依存性                         | 49 |
| 4.3.2              | 膜中元素の gap 依存性                         | 50 |
| 4.3.3              | 膜密度の gap 依存性                          | 51 |
| 4.3.4              | 膜中水素の詳細な検討                            | 52 |
| 4.4                | プラズマからの距離と気相中ラジカルとの相関                 | 53 |
| 4.4.1              | OES によるプラズマ中のラジカル計測                   | 53 |
| 4.4.2              | アクチノメトリ法を用いたラジカル空間分布の測定               | 55 |
| 4.4.3              | 前駆体ラジカルの検証                            | 58 |
| 4.4.4              | H ラジカルおよび NH ラジカルの前駆体ラジカルに対する<br>相対変化 | 59 |
| 4.4.5              | 膜構造の基板温度依存性                           | 61 |
| 4.5                | 気相中ラジカルと膜構造との相関に関する考察                 | 63 |
| 4.6                | まとめ                                   | 67 |
| 第 5 章 積層化による信頼性の向上 |                                       | 69 |
| 5.1                | はじめに                                  | 69 |
| 5.2                | 巨視的欠陥による信頼性低下の検証                      | 69 |
| 5.2.1              | 巨視的欠陥による信頼性低下の検証                      | 69 |
| 5.2.2              | SiN <sub>x</sub> 膜における欠陥成長の検証         | 73 |
| 5.3                | 無機膜中間層の検討                             | 75 |
| 5.4                | 有機膜中間層の検討                             | 78 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.4.1 | SWP-CVD 法で成膜可能な有機膜中間層の検討  | 78  |
| 5.4.2 | HMDSO を用いた $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 重合膜の開発                      | 79  |
| 5.4.3 | $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiN}_x$ 積層構造での水蒸気透過率 | 83  |
| 5.4.4 | $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{C}_y/\text{SiN}_x$ 積層構造での光透過特性  | 84  |
| 5.4.5 | $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 膜の水蒸気透過率                               | 87  |
| 5.5   | 有機膜中間層の役割と有効膜厚に関する考察  | 88  |
| 5.6   | まとめ   | 94  |
|       |   |     |
| 第 6 章 | 有機 EL 素子を用いた信頼性評価   | 97  |
| 6.1   | 有機 EL 素子を用いた信頼性評価   | 97  |
| 6.2   | 薄膜封止構造の信頼性評価  | 100 |
| 6.2.1 | 封止膜成膜によるダメージの評価   | 100 |
| 6.2.2 | $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 中間層膜厚の検証                               | 102 |
| 6.2.3 | パリレン中間層の信頼性の検証  | 109 |
| 6.2.4 | $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 中間層を用いた積層構造における層数の検証                   | 112 |
| 6.3   | 固体封止構造の信頼性評価  | 114 |
| 6.3.1 | 固体封止構造におけるバリア膜の役割   | 114 |
| 6.3.2 | 固体封止構造の信頼性評価  | 116 |
| 6.4   | 有機 EL 素子を用いた信頼性評価における留意点  | 119 |
| 6.4.1 | オフライン評価時に必要となる前処理   | 120 |
| 6.4.2 | カバーガラスの選定   | 122 |
| 6.4.3 | 恒温恒湿試験における留意点   | 124 |
| 6.5   | まとめ   | 128 |
|       |   |     |
| 第 7 章 | 大面積 SWP-CVD 装置の検証   | 131 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 7.1 大面積化対応技術            | 131 |
| 7.1.1 大面積装置における圧力分散構造   | 131 |
| 7.1.2 誘電体の熱割れ対策         | 132 |
| 7.1.3 誘電体配置およびガス配管配置の検討 | 138 |
| 7.2 低水素プロセスの開発          | 145 |
| 7.3 第6世代基板での面内分布        | 151 |
| 7.4 まとめ                 | 154 |
| <br>                    |     |
| 第8章 結論                  | 157 |
| <br>                    |     |
| 参考文献                    | 161 |
| <br>                    |     |
| 記号および略称一覧               | 177 |
| <br>                    |     |
| 本研究に関する業績一覧             | 179 |
| <br>                    |     |
| 謝辞                      | 183 |



# 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 本研究の背景

有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機 EL）ディスプレイは、視認性、応答速度、消費電力等の点で従来の液晶ディスプレイより優れていることから、次世代平面ディスプレイとして注目されている[1-1]。製品としては、スマートフォンやタブレット端末などの中小型ディスプレイと、テレビなどの大型ディスプレイに分類される。

有機 EL ディスプレイは、1987 年の Tang らによる有機 EL デバイス発光素子の報告[1-2]以降、長寿命化に向けた研究が重ねられてきた。長寿命化に向けた取り組みには大きく 2 つある。

一つは有機 EL 素子そのものの長寿命化である。有機 EL 素子の寿命は、1987 年の Tang らによる報告においては数分程度であったが、材料の開発やドーパントの工夫により飛躍的に寿命が延び、近年では 10 万時間を越える素子の報告もされている[1-3]。

二つ目は、外部からの劣化原因物質の侵入を防ぐ封止技術の開発である。有機 EL ディスプレイにおいては、用いられる有機材料や電極材料が水分や酸素によって劣化し、これらと反応した箇所は図 1-1 に示すようなダークスポットと呼ばれる非点灯な黒点となる。

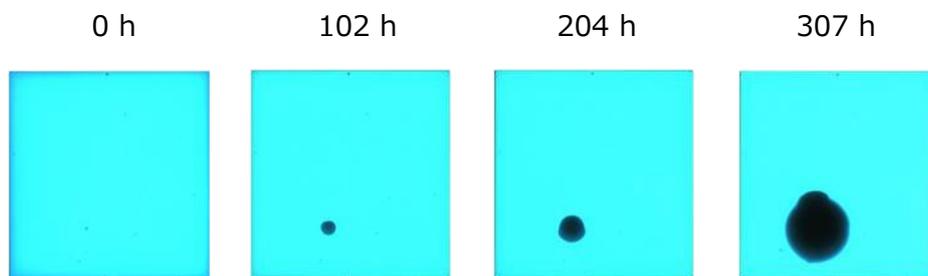


図 1-1 85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験におけるダークスポットの発生と成長の例

ダークスポットは時間経過と共に増大し、やがて、肉眼でも確認できるほどの大きさへと成

長してしまう。このため、水分や酸素の進入を防ぐ封止技術の開発が重要課題の一つとなっている。

### 1.1.2 封止構造の変遷

有機 EL ディスプレイの封止構造は、光取り出し方式により異なる。現行製品は、製造工程が比較的簡便なボトムエミッション型ディスプレイが主流となっている。図 1-2 に、ボトムエミッション型ディスプレイの封止構造を示す。ボトムエミッション型ディスプレイにおいては、有機層の下の Thin Film Transistor（以下、TFT）側から光を取り出す、すなわち、光取り出し側と反対側で封止を行うことから、水分や酸素を通さない金属を用いた缶封止が用いられている。一方、TFT 基板と封止金属との接合部には UV 硬化型の樹脂が用いられていることから、接合部から侵入した水分を吸蔵する乾燥剤を併せて用いるのが一般的である[1-4][1-5]。

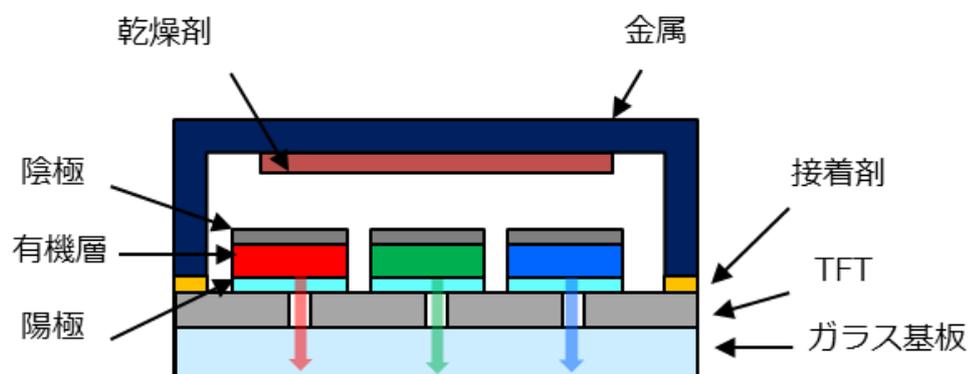


図 1-2 ボトムエミッション型ディスプレイ向け缶封止構造

ボトムエミッション型は製造工程が簡便な一方で、TFT により開口率が低いことから、有機層の上側から光を取り出すことにより高開口率とした、トップエミッション型ディスプレイ [1-6]へと移行しつつある。トップエミッション型においては封止材も透明である必要があるため、主要な封止材としてガラスが用いられている。製品化されている封止構造は、図 1-3 に示す、中空ガラスと乾燥剤の組み合わせによる中空封止で、TFT 基板との接合はフリットガラスをレーザーにより溶着したガラスフリット方式が用いられている。しかしながら中空構造で

は、乾燥剤の貼り付けエリアの確保のためディスプレイの外枠が太くなることと、ガラスフリットの大型ディスプレイ製造への適用が難しいことから、図 1-4 に示す、吸湿性を有する透明充填材との組み合わせによる固体封止構造の研究が進められている。なお、固体封止構造は、透明充填材が固形の場合とゲル状または液状の場合があるため、密着封止構造とも呼ばれる。中空封止構造においてはガラスに剛性を持たせる必要があることから、必然的にガラスが厚くなるが、固体封止構造とすることでガラスの薄型化が可能となる。パネルの厚みの9割がガラスであることから、固体封止構造によるガラスの薄型化で、ディスプレイの薄型化、軽量化が促進される。

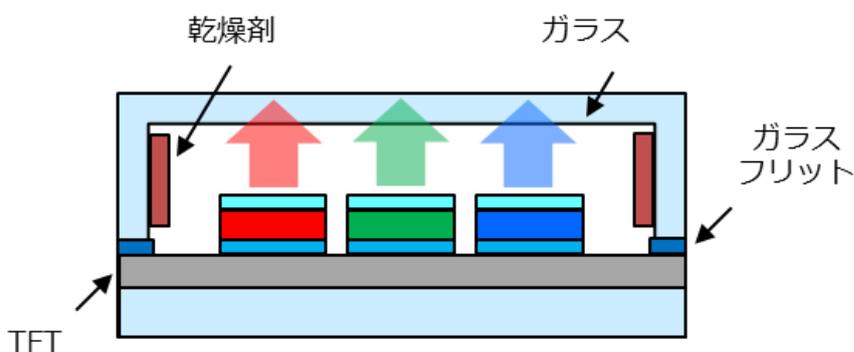


図 1-3 トップエミッション型ディスプレイ向け中空封止構造

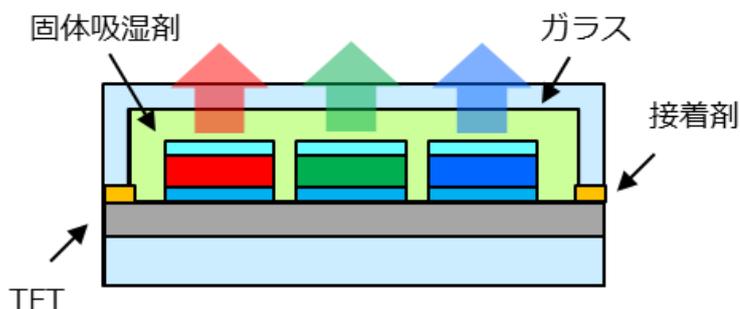


図 1-4 トップエミッション型ディスプレイ向け固体封止構造

一方、ディスプレイ技術の分野では、次世代のディスプレイとして、フレキシブルディスプ

レイの研究が進んでいる[1-7][1-8]。フレキシブルディスプレイは大型ディスプレイの更なる薄型化、軽量化を促進するだけでなく、収納性やデザイン性を高める技術として注目を集めている。フレキシブルディスプレイにおいては柔軟性のあるプラスチック基板が素子を形成する基板として用いられることから、これまでの金属やガラスを用いた封止構造を適用することができない。一方で、プラスチックは一般的にバリア性が低いため、水分や酸素の侵入を防ぐバリア膜が必要となる。有機 EL 素子の長寿命化の研究が進む中で、封止性能がディスプレイの製品寿命に大きく影響するようになっており、ディスプレイ寿命 10 万時間に対応する具体的な防湿性の要求値としては、水蒸気透過率  $1 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d 以下と、極めて高い封止性能が必要と言われている[1-9][1-10]。

### 1.1.3 有機 EL ディスプレイ向けバリア膜の研究動向

図 1-5 に、トップエミッション型有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に関する報告を、横軸を報告年数、縦軸を水蒸気透過率（Water Vapor Transmittance Rate。以下、WVTR）としてまとめた図を示す。図中の記号は、○が単層膜、●が積層膜を意味する。

トップエミッション型有機 EL ディスプレイ向けバリア膜は透明である必要があるため、スパッタの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CVD の SiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub> など透明な膜が主流となっている。膜構造は、無機バリア膜と有機膜との積層構造が主流となっている。先行研究によると、無機バリア膜においては、パーティクルやデバイス形状を起因とするクラックなどの欠陥が連続的に成長することに起因して、実際のデバイス上では膜本来のバリア性が発揮されない、すなわち、信頼性が低下する問題が報告されている[1-21]。このため、パーティクルの被覆やクラックなどの欠陥の低減に有効な有機膜との積層構造が主流となっていると考えられる。

しかしながら、こういった信頼性向上の対策が講じられているにもかかわらず、 $1 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d 以下の水蒸気透過率は未だに達成されていない。

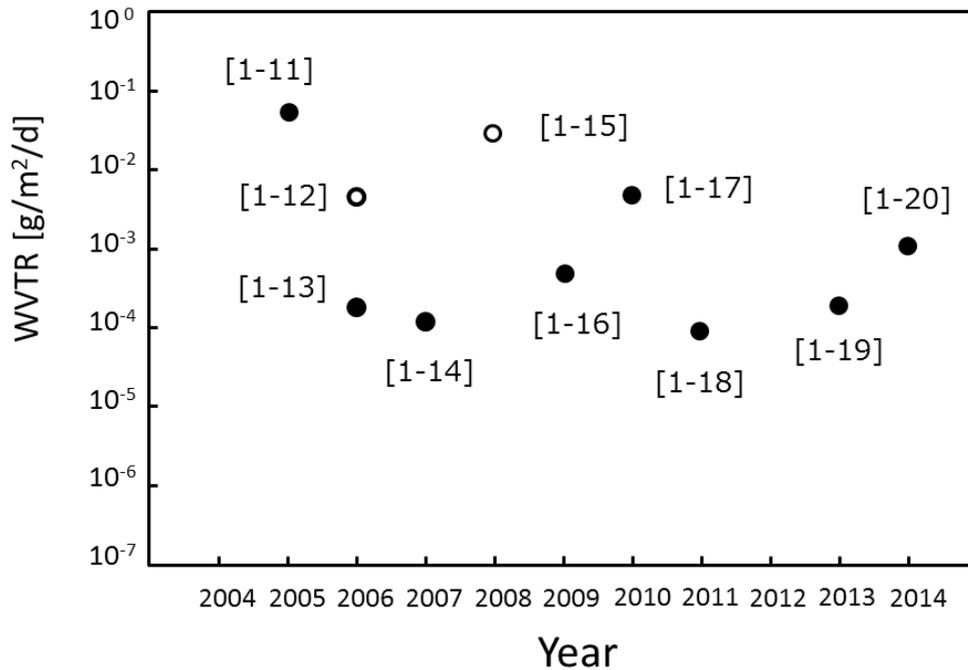


図 1-5 トップエミッション型ディスプレイ向けバリア膜の開発動向

一方、異なる膜種の積層構造は製造工程の複雑化を招いている。それぞれの膜の成膜手法は、無機膜においてはスパッタリング法、Atomic Layer Deposition（以下、ALD）法、Chemical Vapor Deposition（以下、CVD）法であるが、有機膜においてはスピンコート法や Vapor Phase Deposition（以下、VPD）法であり、膜種によって全く異なっている。異なる成膜手法を組み合わせた複雑な製造工程は製造装置の大型化を招くだけでなく、搬送工程の増加から塵埃付着確率を高めるなど、封止性能への悪影響も懸念される。このため、装置コストなどの生産性の観点のみならず、封止性能の観点からも、真空一貫で、且つ、同一の成膜手法を用いた封止技術の開発が強く望まれる。

## 1.2 本研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究においては、有機 EL 大型ディスプレイにおいて、トップエミッション型ディスプレイ、および、フレキシブルディスプレイに適用可能な薄膜封止技術の開発を目的とする。薄膜封止技術は、前節で述べた金属やガラスを用いた封止性能を、薄膜のみで実現する技術である。図 1-6 に薄膜封止構造の概略図を示す。

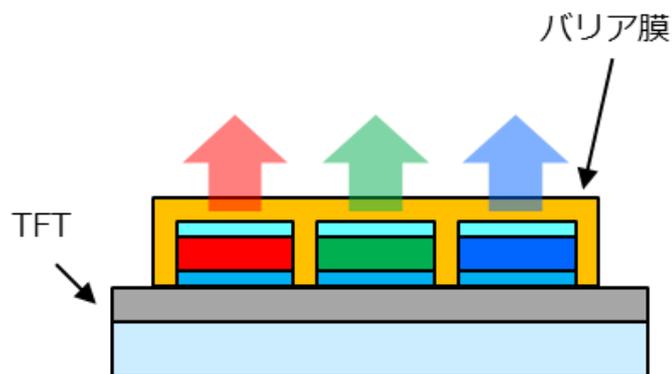


図 1-6 トップエミッション型ディスプレイ向け薄膜封止構造

図 1-7 に、有機 EL ディスプレイ製造工程の概略図を示す。TFT 上に有機 EL 層を蒸着した後、電極を形成し、電極の上からバリア膜を形成する。

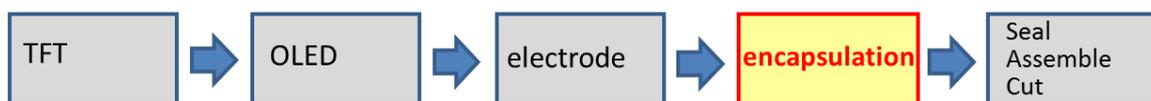


図 1-7 有機 EL ディスプレイ製造工程の概略図

有機 EL ディスプレイ向けバリア膜および成膜手法に求められる要求性能は、先述した  $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{d}$  以下の極めて低い水蒸気透過率、トップエミッション型ディスプレイに対応した高透明性、熱に弱い有機材料にダメージを与えない低温、低ダメージプロセス、大型ディスプレイ製造に適用可能な大面積成膜での膜厚膜質均一性などが挙げられる。これらの要求を満たす膜種および成膜手法を下記のように検討した。

まず成膜手法であるが、図 1-5 に示す先行研究では、無機バリア膜の成膜手法として、スパッタリング法、ALD 法、CVD 法が用いられているが、スパッタリング法は成膜条件によっては膜構造が柱状構造[1-22]となり、また、成膜対象物へのダメージ[1-23]の問題もあることから、緻密なバリア膜を低ダメージで成膜する必要がある本研究には適さないと考えられる。ALD 法は成膜速度が非常に低い[1-24]ことから、生産性の観点で問題があると考えられる。以上から、本研究では CVD 法において、最も低ダメージで高分解性を有すると考えられる表面波プラズマ CVD 法を成膜手法とした。

次に膜種は、透明でバリア性が高いと考えられ、先行研究でも用いられている  $\text{SiN}_x$  膜 [1-11][1-12][1-16]とした。 $\text{SiN}_x$  膜の開発においては、まず、単層膜で透明性およびバリア性を得ることを目的とした（3 章、4 章）。一方、実際のデバイスに成膜する場合においては、先行研究でも報告されているように、パーティクルやデバイス形状を起因として無機バリア膜にクラックが発生することにより、膜本来のバリア性が発揮されない、すなわち、信頼性の低下が問題となる。このため、本研究においても、先行研究を参考とした有機膜中間層の開発を行い、 $\text{SiN}_x$  膜との積層化により信頼性の向上を図った（5 章）。

以下に、本論文の構成を示す。

第 2 章では、本研究の成膜手法である表面波プラズマの原理と特徴について述べる。CVD 法に用いられる他の一般的な高密度プラズマ源との比較データを示し、表面波プラズマが低ダメージで高分解性を有する、有機 EL 素子への成膜に適したプラズマ源であることを示す。

第 3 章では、低温で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜において、透明  $\text{SiN}_x$  膜となる条件の開発を行う。 $\text{SiN}_x$  膜は低温で成膜した場合は通常着色するため、本研究で得られた透明および着色した  $\text{SiN}_x$  の膜構造を分析し、透明性と膜構造の相関についても検証する。

第 4 章では、透明  $\text{SiN}_x$  膜となる条件を基に、単層膜での水蒸気透過率の低減を図る。表面

波プラズマ CVD 法で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜においては、プラズマからの距離が膜の水蒸気透過率に大きく影響していることが判明した。このため、プラズマからの距離に対する水蒸気透過率と膜構造との相関を検証し、さらに、これらの膜構造の変化が、気相中のラジカル空間分布、および、表面反応とどのように対応しているのかを考察する。

第 5 章では、実際の有機 EL 素子上での封止膜の信頼性向上を目的とした、積層構造における有機膜中間層の開発を行う。中間層の開発においては、先行研究で実現されていないシンプルな製造工程の実現を目指し、CVD 法で成膜可能なヘキサメチルジシロキサンを原料ガスとして用いた。ヘキサメチルジシロキサンによる  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層の開発を行い、有機 EL 素子上で高信頼性を示す積層構造を、同一成膜手法で形成するプロセスを確立する。

第 6 章では、第 5 章で開発した  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層を用い、有機 EL 実素子を用いて薄膜のみで封止した積層構造の最適化と信頼性評価を行う。

第 7 章では、大型ディスプレイ製造に適用可能な大面積成膜装置について検討する。液晶テレビの第 6 世代ガラス基板(1800mm×1500mm)への成膜を目標とし、第 6 世代ガラス基板の 2 分の 1 のサイズである 900mm×1500mm の基板に成膜可能な装置を製作し、膜厚分布、および、膜質分布の均一化を検証する。

第 8 章では、以上の章の結論として、本研究で得られた成果について総括する。

## 第2章 実験方法

### 2.1 表面波プラズマの原理と特徴

#### 2.1.1 種々のプラズマ源とその特徴

図 2-1 に、CVD 成膜に用いられる代表的な高密度プラズマ源の概略図と電子エネルギー分布関数 (Electron Energy Distribution Function。以下、EEDF) を示す[2-1][2-2]。左から、表面波プラズマ (Surface Wave Plasma。以下、SWP)、電子サイクロトロン共鳴プラズマ (Electron Cyclotron Resonance。以下、ECR)、誘導結合性プラズマ (Inductivity Coupled Plasma。以下、ICP)、容量結合性プラズマ (Capacitively Coupled Plasma。以下、CCP) の順となっており、それぞれのプラズマ源において、基板が設置される位置でのプラズマと基板との距離 (図中、gap) における電子エネルギー分布を示している。

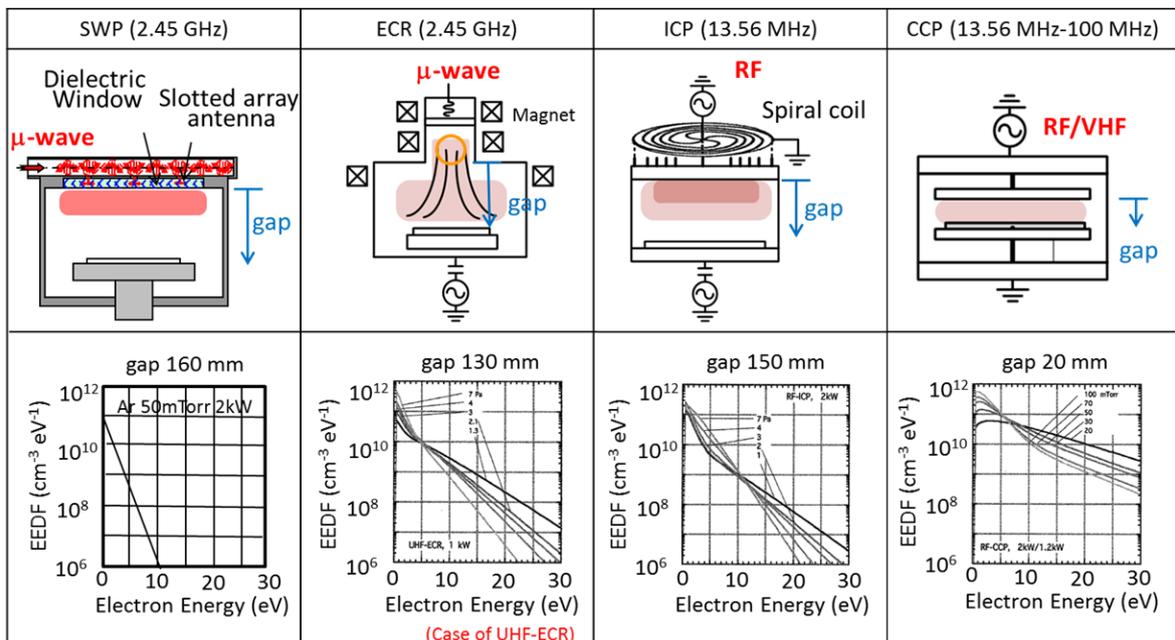


図 2-1 代表的なプラズマ源の概略図と EEDF

最も一般的なプラズマ源である CCP においては、EEDF は緩やかな傾きを示しており、高工

エネルギー電子の割合が 4 手法中最も高く、電子温度の高いプラズマであることを示している。CCP は、電極間に発生する高周波電界を用いてプラズマを生成し、成膜対象物がプラズマ中に設置される状態となることに加え、電極間に発生する自己バイアスによる直流電界によってイオンが加速されることから、図 2-1 に示すようにプラズマの電子温度が高くなると考えられる。電子温度はイオンやラジカルなどの膜の前駆体の入射エネルギーと対応するため、高いほど入射時の衝撃が大きく、基板に対するダメージが大きくなってしまふ。一方、ダメージ低減のため電極間距離を離れた場合においては、電極間に発生する高周波電界の減少から、図 2-1 に示すデータよりも電子密度が下がることが予想され、低ダメージと高電子密度の両立が困難な方式と考えられる。

次に、ICP と ECR は CCP ほど EEDF の傾きが緩やかではないものの、高エネルギー側へテールを引く形状となっている。ICP はアンテナ導体へ印加する高周波電流により発生する誘導電界を利用した高周波放電であり、比較的低压で放電することから平均自由行程が長く、高エネルギー電子を含む方式となる[2-3]。ECR は、印加磁場とマイクロ波の電子サイクロトロン共鳴現象によりプラズマ生成する手法であり、ICP と同等かそれ以下の低压で放電することから、やはり高エネルギー電子を含む方式となる[2-4]。

一方、SWP は CCP と対照的な急峻な傾きの EEDF となっており、高エネルギー側へのテールの広がりもないことから、低エネルギー電子の割合が高い、電子温度の低いプラズマであることが分かる。また、図 2-1 のデータはプラズマからの距離 160mm と大きく離れた位置での測定値であるにもかかわらず、電子密度は  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  と高い値を示しており、プラズマから離れて位置においても、低ダメージで高電子密度なプラズマ源であることが分かる。

以上から、代表的な高密度プラズマ源の中では、SWP が最も低ダメージで高電子密度なプラズマ源であると考えられる。

次に、大面積成膜適用性について、各プラズマ源の定在波波長の観点から検証する。プラズマ生成に用いられる電源周波数の違いから、方式によって定在波に長短があり、大面積成膜において、膜厚膜質に影響を与える場合がある。図 2-2 に、各プラズマ源の定在波と膜厚濃淡のイメージを示す。SWP と ECR は通常、2.45 GHz のマイクロ波を用いることから、定在波の 1/4 波長はおよそ 0.03 m と短く、大面積成膜において、定在波による膜厚および膜質の濃淡はほとんど影響しないと考えられる。一方、ICP と CCP は RF (Radio Frequency) または VHF (Very High Frequency) を用いることから、例えば 27 MHz の VHF 電源を用いた場合の定在波の 1/4 波長は 2.8 m となり、第 6 世代の基板を複数枚設置して成膜する場合におい

では、図 2-2 に示すように、定在波によって膜厚や膜質が影響を受ける懸念がある。

以上から、低ダメージ、且つ、大面積成膜での膜厚膜質均一性を両立するプラズマ源として、本研究では SWP を用いた。

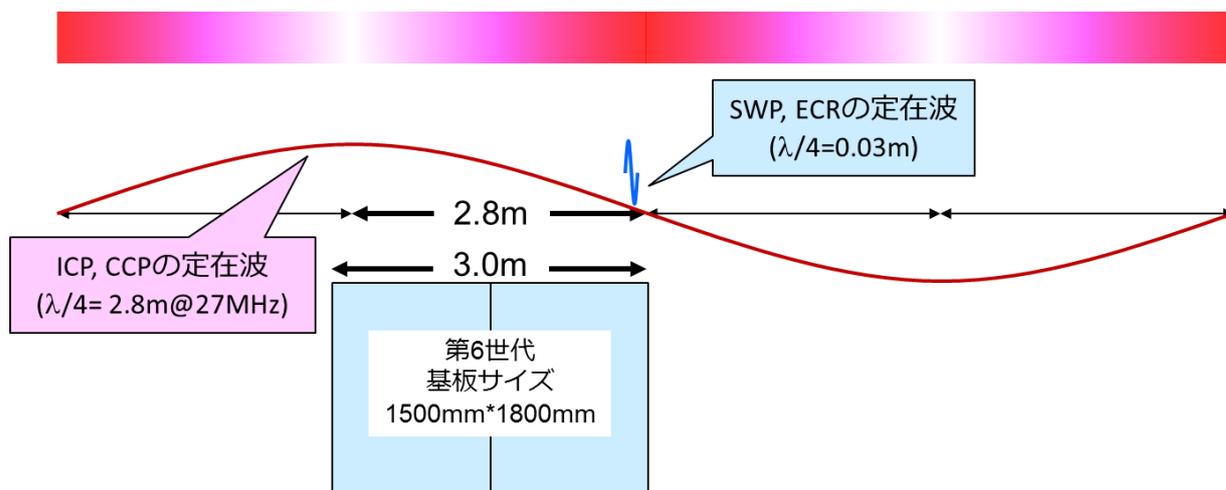


図 2-2 各プラズマ源の定在波と膜厚濃淡のイメージ

### 2.1.2 SWP の原理

SWP-CVD 法の原理を図 2-3 に示す[2-5]。

SWP では図 2-3(a)に示すように、マイクロ波が導波管からスロットアンテナを通して誘電体窓に伝搬される。角周波数 $\omega$ 、誘電体窓の誘電率 $\epsilon_d$ 、光速  $c$ 、波数  $k$  とすると、マイクロ波の位相速度は、

$$\omega / k = c / \sqrt{\epsilon_d} \quad (2.1.1)$$

と表される。また、プラズマ周波数 $\omega_p$ の場合の誘電率は、

$$\epsilon_p = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 \quad (2.1.2)$$

と表されるので、(2.1.1)、(2.1.2)から、

$$\omega / k = c / \sqrt{1 - \omega_p^2 / \omega^2} \quad (2.1.3)$$

となる。ここで、 $\omega \gg \omega_p$  (低電子密度) の場合には  $\omega/k \approx c$  と、光速とほぼ同じになる。電子密度が増大して  $\omega = \omega_p$  となると  $k$  はゼロとなる。すなわち、電子密度が高いとプラズマは金属的な挙動を示す。更に電子密度が増大して  $\omega \ll \omega_p$  となると、マイクロ波はそれ以上プラズマに浸入することができず、表面波モードとなって定在波を形成し、誘電体に沿って伝搬する。

図 2-3 (b)に、(a)の上下方向の距離と対応した SWP プラズマの層構成を示す。これによると、表面波プラズマは誘電体表面からの距離に対応して 4 層から成ることが分かる。それぞれの厚さが、Debye length に対応した Sheath layer、Skin Depth に対応した Generation layer、Mean free path に対応した Relaxation layer、Diffusion length に対応した Bulk layer である。

ここで、Skin Depth に対応した Generation layer に着目し、表面波プラズマの構成について述べる。Skin Depth  $\delta$  は以下のように表される。

$$\delta = c / \omega \quad (2.1.4)$$

$\omega \gg \omega_p$  (低電子密度) の場合、例えば 13.56 MHz では、 $\delta$  は数 cm～数 10 cm となり、CCP の体積プラズマと対応する。一方、 $\omega \ll \omega_p$  となる 2.45 GHz では、 $\delta$  は数 mm となり、Generation layer は極めて薄くなる。即ち、誘電体表面から数 mm の Generation layer では電子温度 ( $T_e$ )、電子密度 ( $n_e$ ) 共に高いが、電子温度は Relaxation layer で減少し、20 mm 以上離れた Bulk layer では電子温度が低くなる。一方で、Bulk layer においては電子密度は高い状態で維持されており、鈴木らの報告[2-5]のみならず、後藤ら、山本ら、菅井の報告[2-6][2-7][2-8]もこれを裏付けている。このため、基板をプラズマが生成される誘電体から離すことで、低電子温度・高電子密度の環境が得られ、基板への損傷を抑えて高速成膜が可能となる。



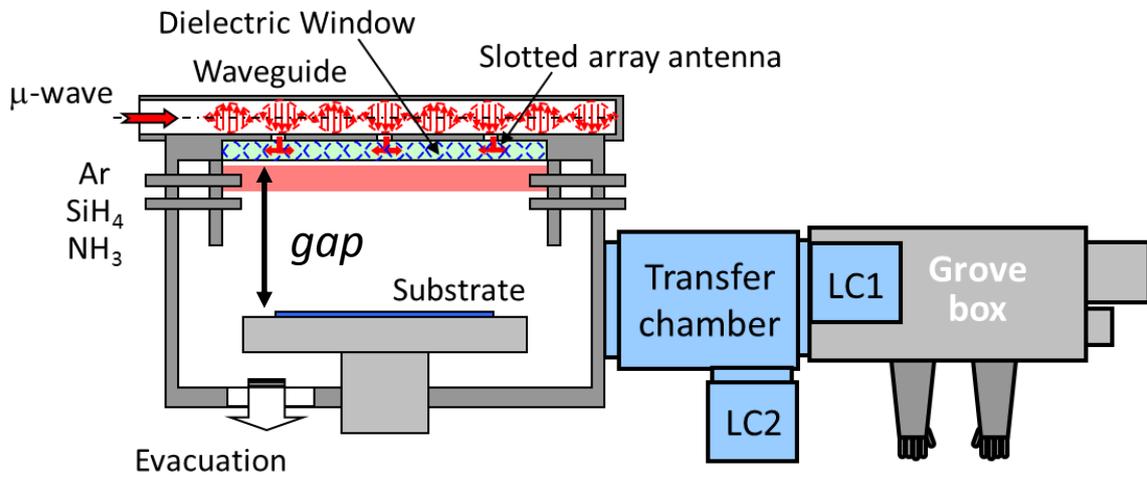


図 2-4 SWP-CVD 装置の概略図

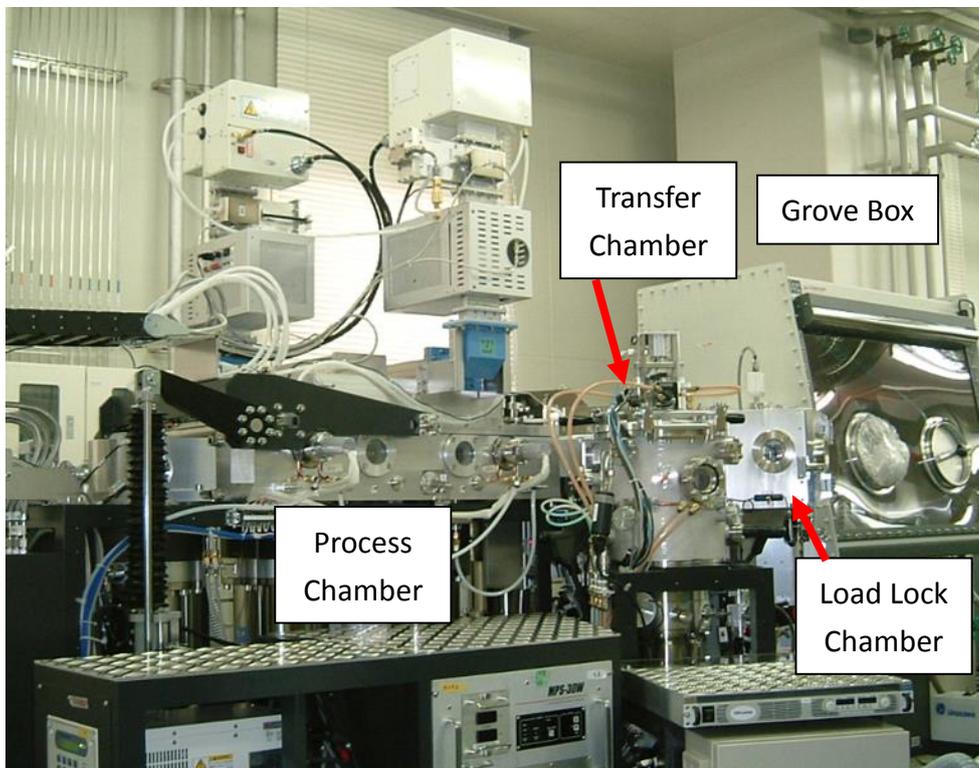
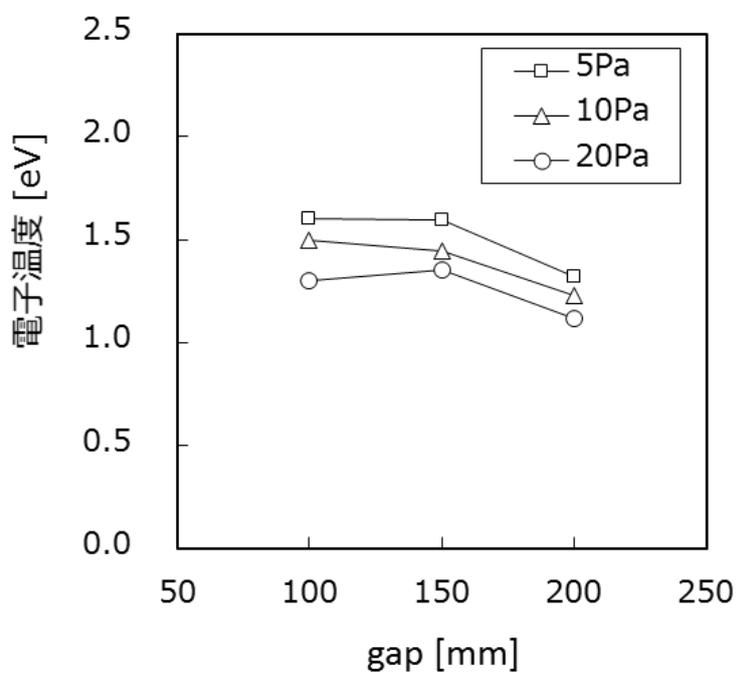


図 2-5 SWP-CVD 装置の外観

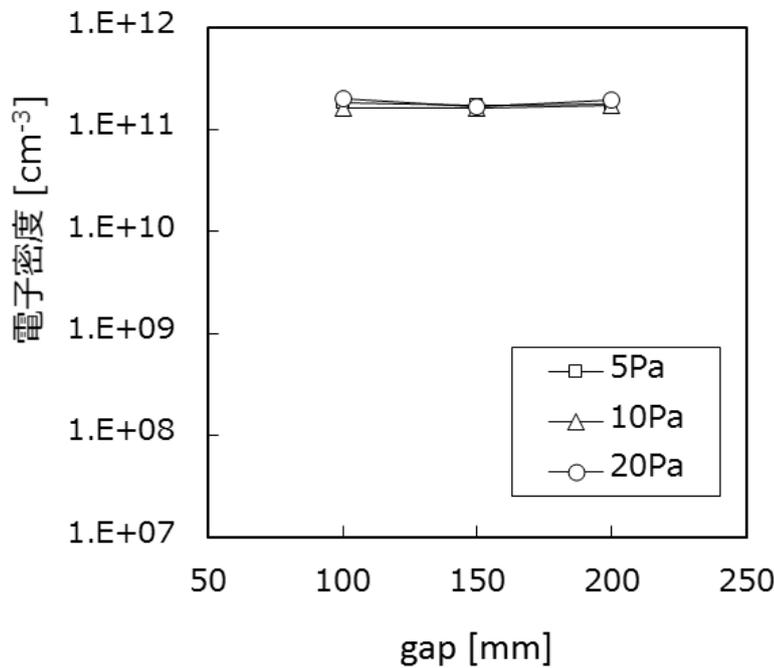
図 2-6 に、ラングミュアプローブを用いて測定した SWP の電子温度および電子密度の gap に対する依存性を示す。放電条件は下記の通り。

<放電条件>

|            |    |                        |
|------------|----|------------------------|
| 放電ガス       | Ar | 270 sccm               |
| マイクロ波パワー密度 |    | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |



(a) 電子温度の gap 依存性



(b) 電子密度の gap 依存性

図 2-6 SWP プラズマの電子温度および電子密度の gap 依存性

電子温度においては、gap を 100 mm から 200 mm と離すことで 0.5 eV 程度減少するが、gap 100 mm においても 1.5 eV 程度と非常に低い値であることから、低ダメージなプラズマであることが分かる。一方、電子密度は、gap を離れた場合でも値はほとんど減少せず、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  台と高いオーダーであることから、プラズマから 200 mm 程度離れた場所においても高分解性を有することが分かる。すなわち、gap を 100 mm 以上とすることで、図 2-3 に示す鈴木らの報告のような、低電子温度で高電子密度な領域を有するプラズマ空間分布であることが確認された。

#### 2.1.4 成膜速度と成膜時の温度上昇の例

成膜速度と成膜時の温度上昇について、SWP-CVD 法と、最も一般的な成膜手法である

CCP-CVD 法を比較した。装置はいずれも 6 インチウエハ対応サイズで、それぞれの成膜条件は下記の通りである。

<成膜条件>

① CCP-CVD 法

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 42 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub>  | 36 sccm                |
|          | Ar               | 144 sccm               |
| RF パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| gap      |                  | 16 mm                  |

② SWP-CVD 法

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 35 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub>  | 250 sccm               |
|          | Ar               | 175 sccm               |
| MW パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| gap      |                  | 200 mm                 |

図 2-7 に、上記条件で成膜した場合の gap に対する成膜速度のデータを示す。

CCP-CVD 法では電極間距離 16 mm で成膜速度 0.4 nm/s 程度であるのに対し、SWP-CVD 法は gap が離れた位置でも高分解性を有することから、gap 200 mm とプラズマから離れた場所においても 2.0 nm/s と高い成膜速度であることが分かった。

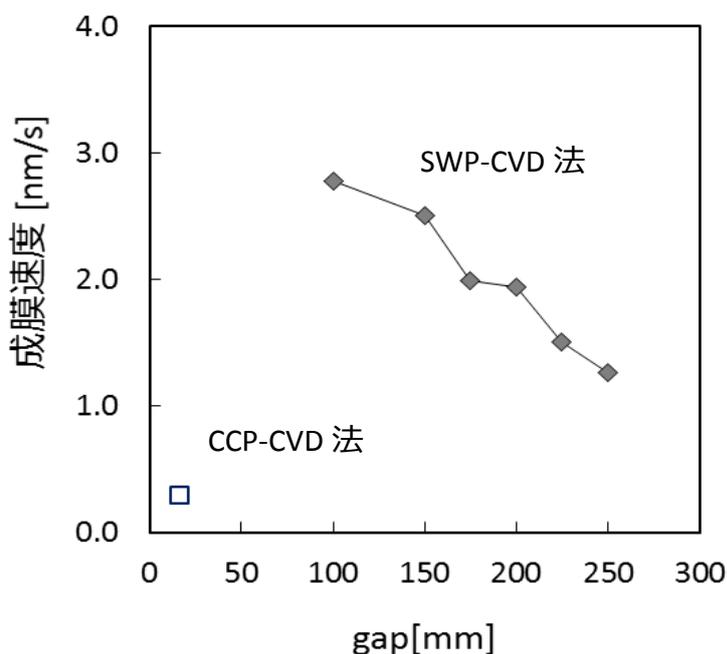
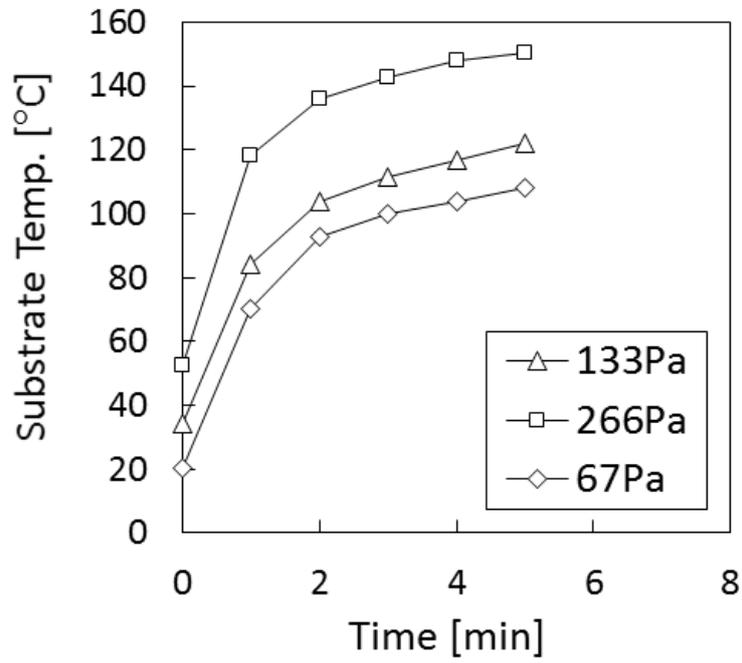
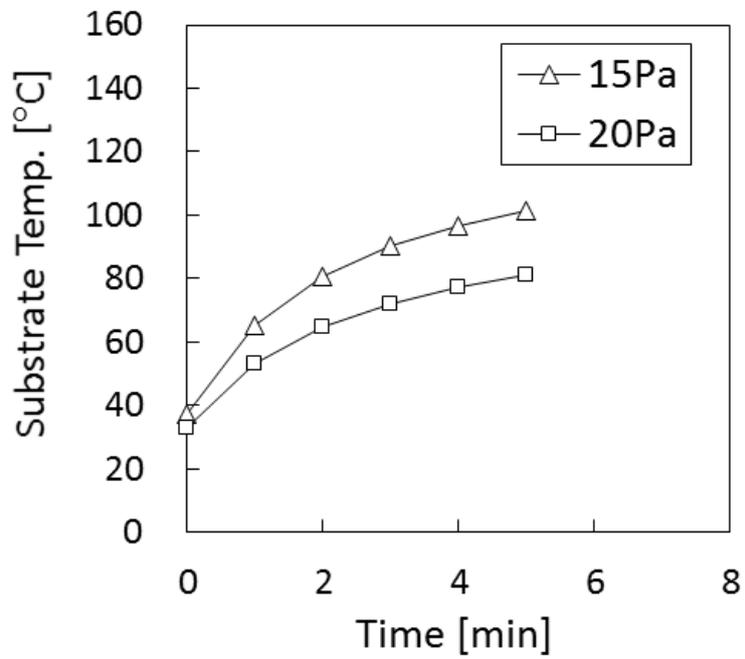


図 2-7 SWP-CVD 法と CCP-CVD 法の成膜速度の例

次に、それぞれの成膜手法において 100 nm 成膜した場合に、成膜に要する時間と成膜終了時の基板温度を比較した。図 2-8 に、それぞれの成膜手法における、放電時間に対する基板温度のグラフを示す。CCP-CVD 法は 2.1.1 で述べたように、電極間でプラズマが生成され、成膜対象物がプラズマ中に設置されることから、基板温度が上昇しやすい方式である。また、一般的に成膜速度が低いことから、100 nm 成膜されるまでに 250 秒を要し、成膜終了時の基板温度は有機 EL に適用可能な 100℃を超えてしまう。一方、SWP-CVD 法は、誘電体表面にプラズマが生成されることからプラズマから基板を離すことが可能な手法であり、これにより、低電子温度プラズマであることに加えて、成膜時の基板温度の上昇がより低減される。また、gap が離れた位置でも高分解性を維持することから成膜速度が高く、50 秒と短時間で 100 nm 成膜され、成膜終了時の基板温度は 50~60℃と、有機 EL に適用可能な低い温度であることが分かる。



(a) CCP-CVD 法



(b) SWP-CVD 法

図 2-8 SWP-CVD 法と CCP-CVD 法の成膜時の基板温度の例

## 2.2 試料の作製方法

### 2.2.1 成膜条件

本研究においては、成膜可能な基板サイズの異なる複数の成膜装置を用いていることから、プラズマが生成される誘電体面積で規格化した値を基に、各装置に合わせたガス流量、および、MW パワー密度としている。SiN<sub>x</sub> 膜成膜時の代表的な成膜条件を示す。

gap は、特に断りの無い場合 200 mm とし、成膜時の基板温度は 90℃以下とした。膜厚は成膜速度と成膜時間により制御した。

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 70 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub>  | 500 sccm               |
| 放電ガス     | Ar               | 350 sccm               |
| プロセス圧力   |                  | 10 Pa                  |
| MW パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |

### 2.2.2 基板

基板には Si (100) 単結晶基板、及び、ガラス基板 (Corning 社製 7059) を用いた。Si 単結晶基板は 3 インチ基板 (厚さ : 約 0.38 mm)、及び、4 インチ基板 (厚さ : 約 0.53 mm) を用いた。Si 基板、ガラス基板とも、基板洗浄は特に行っていない。

Si 基板は、2.3.5 で述べるフーリエ変換赤外分光光度計で測定する場合は FZ (Floating Zone 法) 基板を、それ以外は CZ (Czochralski 法) 基板を用いた。

## 2.3 構造解析

### 2.3.1 膜厚測定と成膜速度

膜厚の測定には触針式段差膜厚計 (KLA Tencor 社製 P-6) を用いた。

100~200 nm 程度の膜を Si 基板に成膜して膜厚の測定を行い、膜厚の測定結果と成膜時間から成膜速度を算出した。

### 2.3.2 膜厚分布

膜厚分布算出時の膜厚は、100~200 nm 程度の膜をガラス基板に成膜し、分光エリプソメータ（堀場社製 UVISEL）を用いて測定した。基板内の面内膜厚分布は、以下の算出式を用いて求めた。

$$(Max - Min)/(Max + Min) \times 100 \quad (2.3.1)$$

### 2.3.3 分光透過率

分光透過率の測定には、分光光度計（島津社製 UV2600）を用いた。測定に際しては、ガラス基板の上に成膜した試料の分光透過率を測定し、ガラスのみの分光透過率を差し引くことで膜の分光透過率を求めた。

### 2.3.4 屈折率、および、消光係数

屈折率および消光係数は、100~200 nm 程度の膜を Si 基板に成膜し、分光エリプソメータ（Spectroscopic Ellipsometry : 以下 SE。堀場社製 UVISEL）を用いて測定した。

### 2.3.5 分子構造

100~200 nm 程度の膜を FZ Si 基板に成膜し、フーリエ変換赤外分光光度計（Fourier transform infrared spectrometer : 以下 FTIR。島津製作所社製 FTIR-8400）により得られたスペクトルを解析することで分子構造の情報を得た。スペクトルの解析に際しては、未成膜の FZ Si 基板を測定し、成膜したサンプルの FTIR スペクトルから基板のみのスペクトルを差し引くことで、SiN<sub>x</sub>膜のスペクトルを得た。

### 2.3.6 膜中の元素組成、および、膜中水素濃度

膜中の元素組成は、200 nm 程度の膜を Si 基板に成膜し、ラザフォード後方散乱分光法（Rutherford Back Scattering : 以下 RBS）により分析を行った。

膜中水素濃度は、200 nm 程度の膜を Si 基板に成膜し、ラザフォード前方散乱法（Hydrogen Forward scattering Spectrometry : 以下 HFS）により分析を行った。分析はいずれも、NEC 社製 3S-R10, CEA 社製 RBS-400 を用いた。

### 2.3.7 膜中元素の化学結合状態

膜中元素の結合状態は、100~200 nm程度の膜をSi基板に成膜し、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : 以下 XPS。Kratos 社製 AXIS Nova) にて解析した。

### 2.3.8 表面粗さ

膜の表面粗さは、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : 以下 SPM。島津製作所社製 SPM-8000FM) を用いて測定した。

## 2.4 水蒸気透過率

### 2.4.1 水蒸気透過率測定

図 2-9 に、種々の水蒸気透過率測定法と[2-10][2-11][2-12]、併せて、様々なバリア膜用途に要求される水蒸気透過率の範囲を示す。様々な水蒸気透過率測定方法が知られているが、本研究は有機 EL ディスプレイ向けバリア膜の開発を目的としていることから、この用途に要求される水蒸気透過率が測定可能な評価方法として、Ca 腐食法により評価を行った。

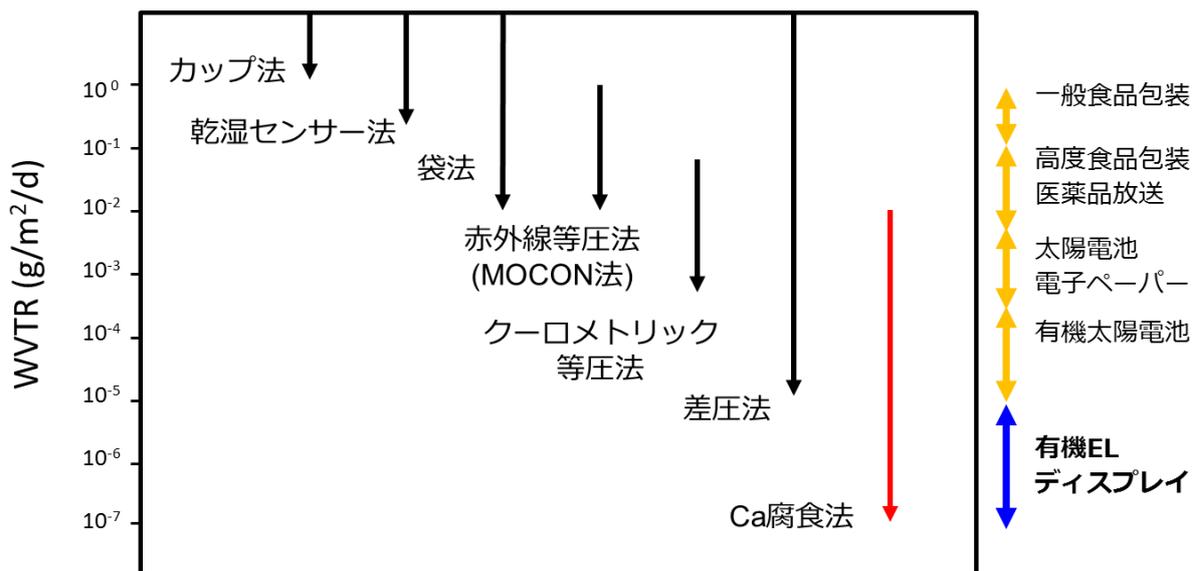


図 2-9 種々の水蒸気透過率測定方法

水蒸気透過率は、40℃ 90 %RH の条件下にて、Ca 腐食法により評価した[2-12]。図 2-10 に、Ca 腐食法におけるサンプルの構造を示す。

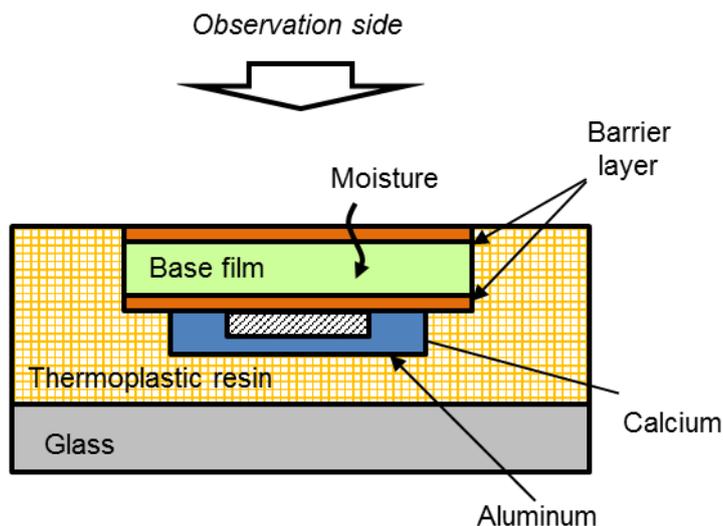


図 2-10 Ca 腐食法におけるサンプルの構造

ベースフィルムに付着した塵埃による測定への影響を考慮し、ベースフィルムの両面に所望の膜厚の 2 分の 1 ずつを成膜した構造となっている。図 2-11 に、本研究における Ca 腐食法サンプルの測定例を示す。下記に示す Ca の水酸化反応に基づき、腐食率が算出される。



Ca 層は成膜直後は金属光沢を示すが、水や酸素と反応することで透明な水酸化 Ca となる。Ca 腐食法はこの水酸化反応を利用し、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{d}$  の範囲の水蒸気透過率が測定可能である。

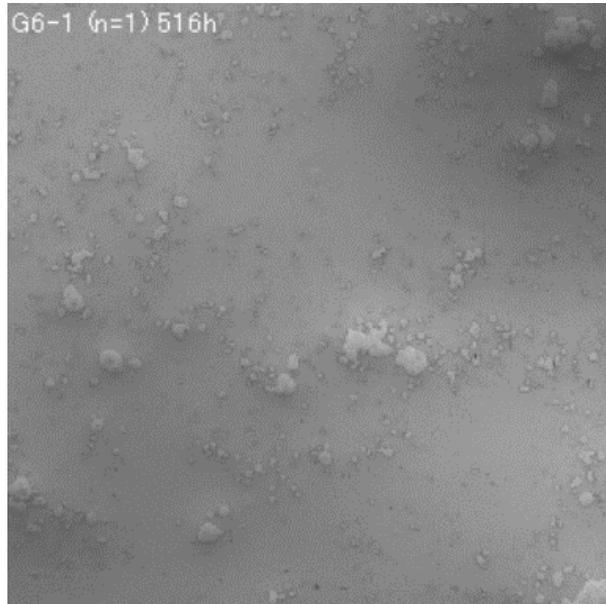


図 2-11 Ca 腐食法サンプルの測定例

#### 2.4.2 ベースフィルム

Ca 腐食法におけるベースフィルムとして、熱線膨張係数、および、吸湿膨張係数の低いポリイミドフィルム（東洋紡社製 高耐熱ポリイミドフィルム、タイプ C、厚み 25  $\mu\text{m}$ ）を用いた。同社の通常のポリイミドフィルムの熱線膨張率が 50 ppm/K、吸湿膨張係数が 45 ppm/%RH であるのに対し、本研究で用いたポリイミドフィルムの熱線膨張率は 22 ppm/K、吸湿膨張係数は 10 ppm/%RH である。熱線膨張率の高いポリイミドフィルムを用いた場合、成膜時の温度上昇によりフィルムが膨張した状態で成膜されるため、成膜終了後の温度低下時に  $\text{SiN}_x$  膜に微細なクラックが入る可能性がある。 $\text{SiN}_x$  膜にクラックが入ると、Ca 腐食法評価において、クラックを通して Ca 層側へ水分が透過することにより、 $\text{SiN}_x$  膜本来の水蒸気透過率を正しく評価することができない。このため、Ca 腐食法のベースフィルムとしては、熱線膨張率の低いフィルムを用いる必要がある。吸湿膨張係数に関しても同様に、Ca 腐食法評価時の吸湿による基材フィルムの膨張により、 $\text{SiN}_x$  膜にクラックが入る可能性があるため、吸湿膨張係数の低いフィルムを用いる必要がある。

また、このポリイミドフィルム自体の水蒸気透過率は  $7.7 \text{ g/m}^2/\text{d}$  と、一般的なポリイミド

フィルムと同程度の高い水蒸気透過率であることから[2-13]、ベースフィルムの水蒸気透過率に影響を受けることなく SiN<sub>x</sub> 膜の水蒸気透過率を正確に評価することが可能である。

成膜に際しては、ポリイミドフィルムに吸蔵された水分が Ca 腐食法評価に影響を及ぼさないよう、水分を 1 ppm 以下に低減させたグローブボックス内で、100℃ 30 分のベーキングを行っている。ベーキング後のポリイミドフィルムは、グローブボックスから成膜室まで真空中を搬送されるため、大気に曝されて吸湿することなく成膜可能である。

## 2.5 プラズマ計測

### 2.5.1 ラングミュアプローブ計測

プラズマ中の電子温度、および、電子密度の測定には、ラングミュアプローブ（HIDEN 社製 シングルプローブ ESPION）を用いた。

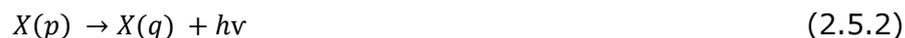
### 2.5.2 アクチノメトリ法

プラズマ中のラジカル空間分布は、発光分光分析（Optical Emission Spectroscopy、以下、OES）[2-14]を用いたアクチノメトリ法[2-15]により測定した。

プラズマからの発光スペクトルは、プラズマ中での励起・放射過程がどのような平衡状態にあるかによって変化する。ある粒子  $X$  の電子励起状態  $X(p)$  は、下記の式で表される、基底状態に対する電子衝突励起によって生成される。



ここで  $X(p)$  は、下記の式で表される放射によって消滅する。



$p$  および  $q$  は電子励起状態の主量子数を表し、 $q < p$  である。

(2.5.1) および (2.5.2) の励起・放射過程から、状態  $p$  の占有密度  $n(p)$  は、

$$\frac{dn(p)}{dt} = k_{ex}(p)n(1)n_e - \sum_{i<p} A(p,i)n(p) = 0 \quad (2.5.3)$$

のレート方程式によって決まる。ただし、 $k_{ex}(p)$ は(2.5.1)式のレート係数である。定常状態のプラズマ中にある粒子  $X$  の線スペクトル発光強度は、 $n(p)$ および注目する遷移の遷移確率  $A(p,q)$ に比例し、

$$\begin{aligned} I(p,q) &= \alpha A(p,q)n(p) = \alpha \frac{A(p,q)}{\sum_{i<p} A(p,i)} k_{ex}(p)n(1)n_e \\ &= \alpha \beta k_{ex}(p)n(1)n_e \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

となる。ただし、 $\alpha$ は観測体積、観測立体角、計測器の量子効率および透過率を含む比例係数であり、 $\beta = A(p,q)/\sum_{i<p} A(p,i)$ である。

発光分光分析からラジカル密度をある程度精度良く推定する方法として、アクチノメトリ法がある。この方法では、プラズマにトレーサースガスとして希ガスを少量添加し、密度を知りたいラジカルからの発光  $I(p,q)$ と希ガスからの発光  $I'(p',q')$ の比を取る。

$$\frac{I(p,q)}{I'(p',q')} = \frac{\alpha \beta k_{ex}(p)n(1)n_e}{\alpha' \beta' k'_{ex}(p')n'(1)n_e} = \frac{\alpha \beta k_{ex}(p)n(1)}{\alpha' \beta' k'_{ex}(p')n'(1)} \quad (2.5.5)$$

ここで、 $k'_{ex}(p')$ は希ガスの  $p'$ 状態への電子衝突励起のレート係数、 $n'(1')$ は基底状態の希ガスの密度である。ラジカルおよび希ガスはそれぞれ多くの発光線を持つが、 $k_{ex}(p)/k'_{ex}(p')$ の電子温度依存性ができるだけ小さくなるように発光線を選ぶことにより、 $k_{ex}(p)/k'_{ex}(p')$ を定数とみなすことができる。(2.5.5)において、 $k_{ex}(p)/k'_{ex}(p')$ を定数  $K$  と置き換えると、下記の式が成立する。

$$n(1) = \frac{\alpha' \beta' k'_{ex}(p')}{\alpha \beta k_{ex}(p)} \frac{I(p,q)}{I'(p',q')} n'(1) = K \frac{I(p,q)}{I'(p',q')} n'(1) \quad (2.5.6)$$

すなわち、密度を知りたいラジカルからの発光と希ガスからの発光の発光強度比の測定により、ラジカル密度の相対変化を観測することが可能となる。

ここで、 $k_{ex}(p)/k'_{ex}(p')$ の電子温度依存性を小さくするには、電子衝突励起断面積のエネルギー依存性ができるだけ近い形状の発光線を選ぶことが重要である。 $k_{ex}$ には励起閾値を越えたエネルギーを持つ電子が寄与するので、励起断面積の閾値エネルギー付近の形状が似ているか、少なくとも、励起閾値エネルギーはできるだけ近い値の発光線を選ぶ必要がある。

図 2-12 に、本研究における OES 測定系の構成図を示す。

測定系は、マルチチャンネル分光計、および、CCD (Charge-Coupled Device) カメラを含む、SD1024G 分光装置を用いた (Verity Instruments, Inc. 製)。測定波長は 200~800 nm で、分解能は 2 nm、測定範囲は直径 5 mm である。

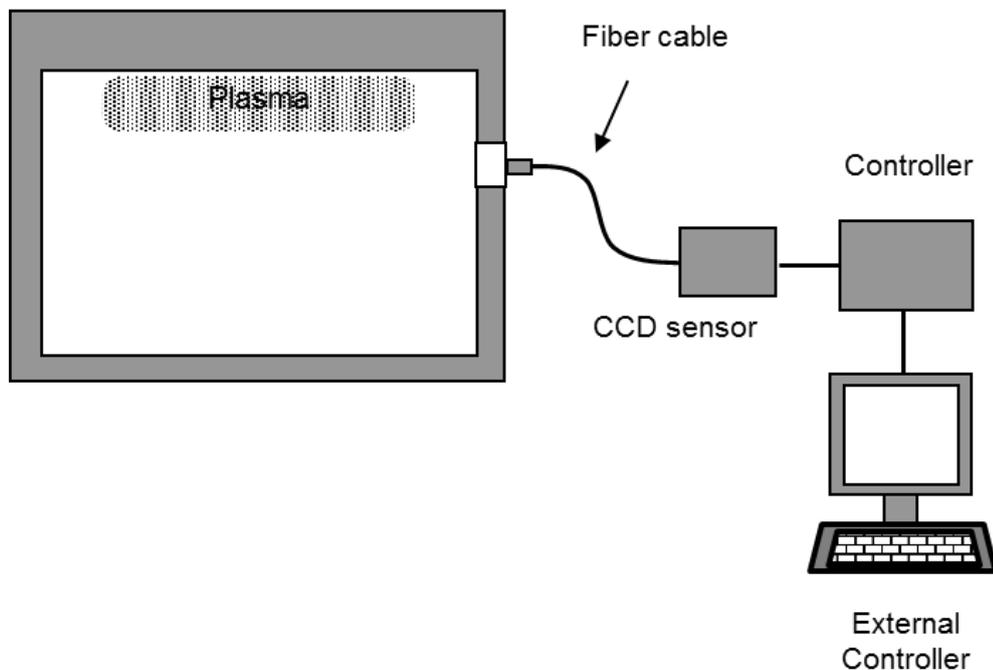


図 2-12 OES 測定系の構成図



## 第3章 SiN<sub>x</sub>膜の光学的透明性と化学結合状態との相関

### 3.1 はじめに

1章で述べたように、トップエミッション型有機 EL 有機ディスプレイ向けバリア膜においては、光学的に透明であることが必要不可欠である。本研究でバリア膜として開発を行う SiN<sub>x</sub>膜に関しては、膜の光学的透明性に関する報告が数多くなされている[3-1~3-4]。これらの報告においては、膜中の N/Si 比と光学的透明性との相関について検証されているものの、膜の化学結合状態と透明性との相関について議論された報告はほとんどない。

本研究においては、SWP-CVD 法により 90℃以下の低温で成膜した SiN<sub>x</sub>膜において、トップエミッション型有機 EL ディスプレイに適用可能な高透明 SiN<sub>x</sub>膜を開発すると共に、透明性と膜中の N/Si 比、および、透明性と膜の化学結合状態との相関を検証した。

### 3.2 透明 SiN<sub>x</sub>膜の開発

SiN<sub>x</sub>膜の光学特性には、膜中の Si および N の元素比が強く影響すると考えられることから、これらに直接寄与するパラメータとして、SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> のガス流量比の最適化を行うことにより、透明な SiN<sub>x</sub>膜となる成膜条件を検証した。表 3-1 に、本章におけるガス流量比条件を示す。成膜条件は、成膜圧力 10 Pa、マイクロ波電力密度 1.57 W/cm<sup>2</sup>、gap は、有機 EL 材料へのダメージ低減と基板温度の上昇抑制を目的として 200 mm とした。

| Condition | SiH <sub>4</sub> [sccm] | NH <sub>3</sub> [sccm] | NH <sub>3</sub> /(SiH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub> ) |
|-----------|-------------------------|------------------------|---|
| 1         | 70                      | 35                     | 0.33  |
| 2         | 70                      | 90                     | 0.56  |
| 3         | 70                      | 153                    | 0.69  |
| 4         | 70                      | 175                    | 0.71  |
| 5         | 70                      | 350                    | 0.83  |
| 6         | 70                      | 500                    | 0.88  |
| 7         | 70                      | 650                    | 0.90  |

表 3-1 各サンプル成膜時のガス流量比

図 3-1 に、ガス流量比に対する光学的透過率の変化を、図 3-2 に、ガス流量比に対する吸光度の変化を示す。この場合のガス流量比は、表 3-1 の No.1、2、および、4~6 とした。吸光度 $\alpha$ は、光学的透過率を基に、入射光強度を  $I_0$ 、透過光強度を  $I_1$ 、膜厚を  $t$  とし、下記の Lamber-Beer の式[3-5~3-7]より算出した。

$$\alpha = -\left(\log_{10} \frac{I_1}{I_0}\right)/t \quad (3.2.1)$$

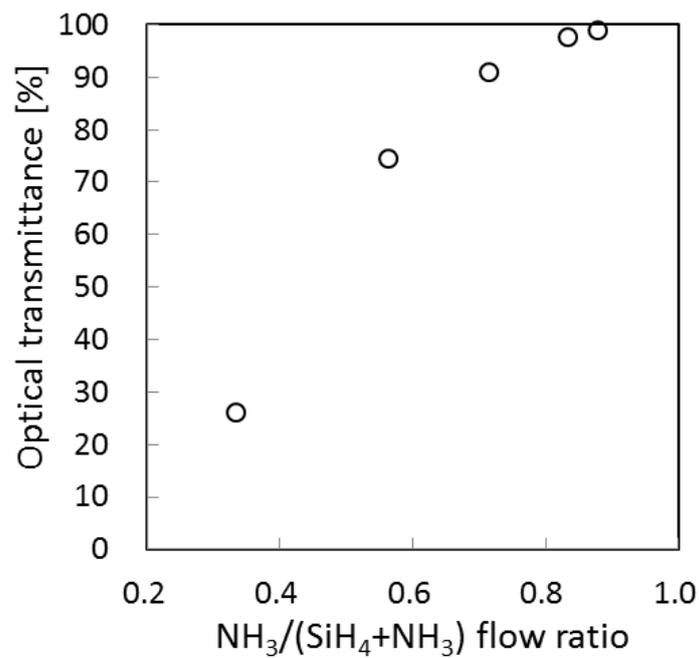


図 3-1 光学的透過率のガス流量比との相関

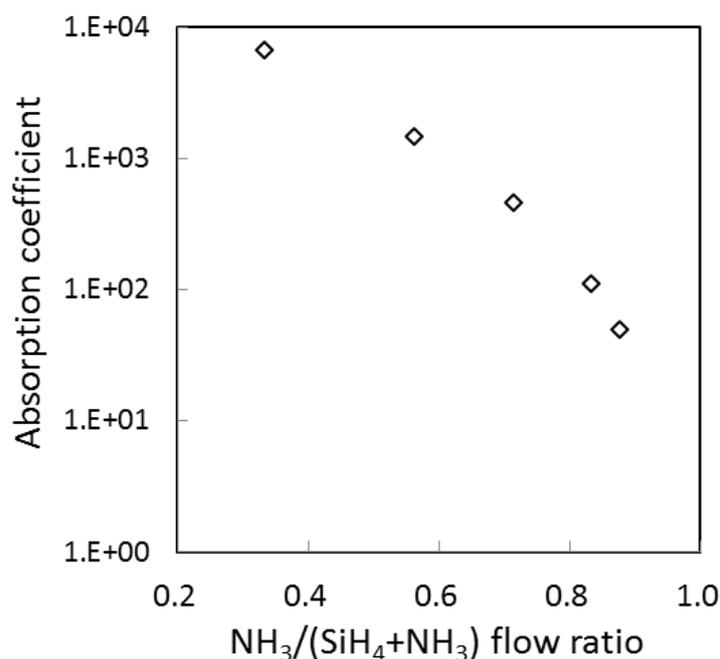


図 3-2 吸光度のガス流量比との相関

光学的透過率、吸光度ともに、SiN<sub>x</sub>膜厚 500 nm のサンプルにおいて、波長 400 nm での値を示している。ガス流量比 0.7 以上で光学的透過率は 90 %以上となり、吸光度も数 100 程度と低い値を示し始める。さらに NH<sub>3</sub>を増やし、SiH<sub>4</sub>に対し NH<sub>3</sub> 5 倍となるガス流量比 0.83 で、光学的透過率 98 %、吸光度 100 程度、SiH<sub>4</sub>に対し NH<sub>3</sub> 7 倍となるガス流量比 0.88 で、光学的透過率 99 %、吸光度 50 程度の、トップエミッション型ディスプレイに適用可能な非常に透明な SiN<sub>x</sub>膜が得られた。

このように SWP-CVD 法においては、SiH<sub>4</sub>に対し NH<sub>3</sub> 5 倍で透明な SiN<sub>x</sub>膜が得られたが、他の成膜手法による低温成膜においても、同程度の NH<sub>3</sub>流量比で透明な SiN<sub>x</sub>膜が得られているかを、先行研究のデータと比較した。先行研究においては、ガス流量比と透明性の相関に関し吸収係数について議論されたものはほとんど無く、光学的バンドギャップについて議論されたものが主流である。このため、先行研究と、光学的バンドギャップについて比較を行った。

図 3-3 に、ガス流量比に対する光学的バンドギャップ E<sub>04</sub>の変化を示す。光学的バンドギャ

ップは、図 3-1 および 3-2 における  $\text{SiN}_x$  膜において、吸光度が  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  となる波長、すなわち光子エネルギーから求めている[3-8][3-9]。なお、図 3-1 にて、光学的透過率 99 %、吸光度 50 となった最も  $\text{NH}_3$  流量比が高い条件で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜においては、全波長域で吸光度が  $10^4$  未満であるため、その光学的バンドギャップの値は図 3-3 にはプロットされていない。

図 3-3 には、本研究と同じく  $\text{SiH}_4$  と  $\text{NH}_3$  を用いて  $\text{SiN}_x$  膜を作成した先行研究とのデータを併せて示している[3-1][3-3]。先行研究は、いずれも RF を用いた CCP-CVD 法による  $\text{SiN}_x$  膜で、基板温度はそれぞれ  $300^\circ\text{C}$  と  $200^\circ\text{C}$  である。

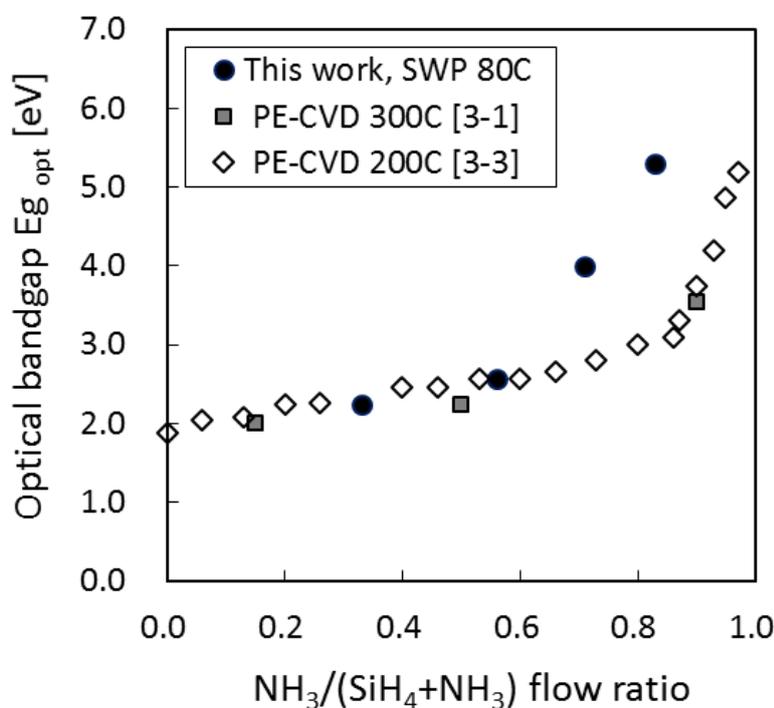


図 3-3 光学的バンドギャップのガス流量比との相関

SWP-CVD 法、CCP-CVD 法、いずれの成膜法においても、 $\text{NH}_3$  流量を増やすことで光学的バンドギャップ値が高くなるが、その値が 5 eV を超えるガス流量比は成膜法によって大きく異なる。

本研究における SWP-CVD 法で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜においては、ガス流量比 0.6 を超えると光

学的バンドギャップ値が増加し始め、それまでの光学的バンドギャップ値の低い着色膜から透明膜へと膜の色が変化し始める。ガス流量比 0.7 で光学的バンドギャップ 4.0 となり、図 3-1 にて透過率 98 %が得られた、 $\text{SiH}_4$  に対し  $\text{NH}_3$  流量 5 倍となるガス流量比 0.83 の  $\text{SiN}_x$  膜において、光学的バンドギャップ 5.3 eV と非常に高い値が得られた。

一方、CCP-CVD 法による  $\text{SiN}_x$  膜においては、200℃から 300℃の基板加熱を併用しているにもかかわらず、ガス流量比 0.83 では光学的バンドギャップは 3 eV 程度と低く、着色膜であると推察される。さらに  $\text{NH}_3$  流量を増やし、 $\text{SiH}_4$  に対し  $\text{NH}_3$  流量 32 倍を超えるガス流量比 0.97 でようやく 5 eV を超えることが分かる。

通常、プラズマ中では  $\text{SiH}_4$  よりも  $\text{NH}_3$  の方が解離しにくい[3-10][3-11]ことから、先行研究の CCP-CVD 法においても、大量の、いわば、過剰な  $\text{NH}_3$  が必要であったと考えられる。先行研究においては、さらに 200℃から 300℃の基板加熱を行っているが、CVD 成膜においては表面反応が主であるため、この基板加熱が、 $\text{NH}_3$  の分解や Si-N 結合の促進を行っていると考えられる[3-12][3-13]。すなわち、CCP-CVD 法を用いて、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な 100℃以下の低温成膜を行う場合においては、SWP-CVD 法と比較して大量の  $\text{NH}_3$  が必要になると推察される。一方、SWP は高分解性プラズマであることから、基板加熱のない 90℃程度の低温成膜であっても  $\text{NH}_3$  の分解や Si-N 化が効率良く行われ、CCP-CVD 法より極めて少ない  $\text{NH}_3$  流量比で透明な  $\text{SiN}_x$  膜が得られたと考えられる。

化学量論的組成比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の光学的バンドギャップは 5.8 eV[3-14]であることから、例えば、光学的バンドギャップ値が得られなかったガス流量比 0.88 の  $\text{SiN}_x$  膜において、低温で化学量論的組成比に近い膜が得られている可能性がある。そこで、次節において、光学的透明性と膜構造との相関を検証する。

### 3.3 $\text{SiN}_x$ 膜の光学的透明性と膜構造との相関

#### 3.3.1 光学的透明性と N/Si 比との相関

3.2 において、ガス流量比を変えることで得られた着色から透明となる  $\text{SiN}_x$  膜において、膜中の Si および N の元素比を RBS により分析した。図 3-4 にガス流量比に対する、膜中の N/Si 比を示す。この場合のガス流量比は、表 3-1 の No.2、および、4~7 とした。図中には、 $\text{SiN}_x$  膜の化学量論的組成比の値も合わせて示す。 $\text{SiH}_4$  に対する  $\text{NH}_3$  流量を増やすことにより N/Si

比が単調に増加していることが分かる。一方、ガス流量比が 0.7 を超えると N/Si 比は化学量論的組成比の値よりも大きくなっていることから、N が Si 以外の元素に結合している状態が推察される。そこで、XPS により、これらの膜の膜中結合状態を確認した。

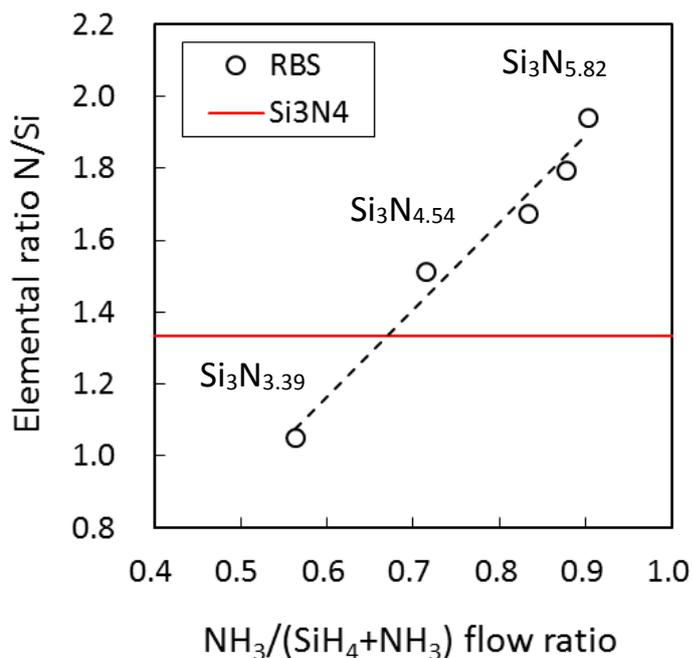


図 3-4 RBS 分析による膜中元素比のガス流量比との相関

### 3.3.2 光学的透明性と化学結合状態との相関

図 3-5 に、XPS 分析により算出した N/Si 比のガス流量比に対する挙動を示す。この場合のガス流量比は、表 3-1 の No.2、3、および、6 とした。元素比の算出に当たっては、Si 2P ピークおよび N 1S ピークのピーク強度を基にしている。

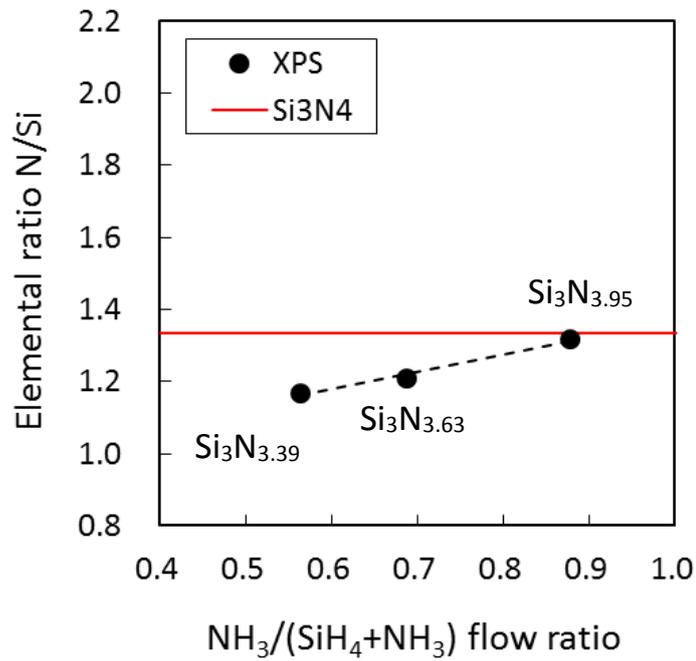


図 3-5 XPS 分析より算出した膜中元素比のガス流量比との相関

RBS 分析は元素分析であることから、Si 以外の元素に結合している N も分析しているため、Si-N 結合における N/Si 比を反映していない可能性があるのに対し、XPS 分析による N/Si 比は、Si に結合している N の比を表す。表 3-2 に、各成膜条件での SiN<sub>x</sub> 膜において、RBS 分析および XPS 分析で得られた膜中 Si:N の比を示す。サンプル番号は表 1 と対応している。

| Sample | RBS |      | XPS |      |
|--------|-----|------|-----|------|
|        | Si  | N    | Si  | N    |
| 1      |     |      |     |      |
| 2      | 3   | 3.15 | 3   | 3.39 |
| 3      |     |      | 3   | 3.63 |
| 4      | 3   | 4.53 |     |      |
| 5      | 3   | 5.04 |     |      |
| 6      | 3   | 5.37 | 3   | 3.95 |
| 7      | 3   | 5.82 |     |      |

表 3-2 各サンプルの Si:N 比

RBS、XPS、いずれにおいても、 $\text{SiH}_4$  に対する  $\text{NH}_3$  流量を増やすことにより N/Si 比は単調に増加しているが、XPS による N/Si 比においては、全成膜条件においてその値は化学量論的組成比より低く、ガス流量比が大きくなるに従って化学量論的組成比に近づき、図 3-1 において透過率 99% が得られたガス流量比 0.88 においては、 $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  と、極めて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に近い組成の  $\text{SiN}_x$  膜となっていることが確認された。

続いて、RBS 分析において、化学量論的組成比を超える、いわば過剰な N がどのような結合状態となっているかを確認するため、XPS 分析での Si 2p ピークをピーク分離し、各組成の着色から透明となる  $\text{SiN}_x$  膜それぞれの結合状態を検証した。図 3-6 に、各組成の  $\text{SiN}_x$  膜の Si 2p ピークを示す。

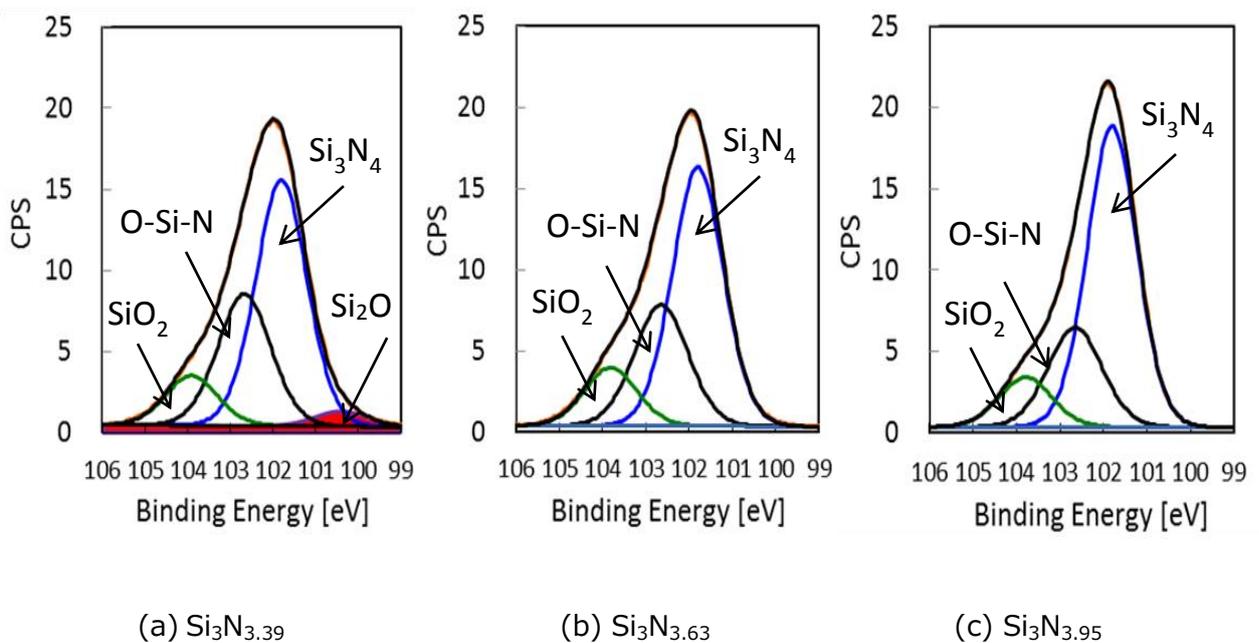


図 3-6 各組成の  $\text{SiN}_x$  膜の Si 2p ピーク

全ての組成の  $\text{SiN}_x$  膜において、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の他に O-Si-N および  $\text{SiO}_2$  の、酸化物系のピークが確認できる。本研究においては基板温度  $90^\circ\text{C}$  以下の低温成膜であることから、チャンバ壁などへ吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{O}_2$  の吸着係数が大きいと推察される。このため、真空排気後もチャンバ壁な

どに吸着・残留し、成膜時にプラズマによって壁から叩き出され、イオン化されて膜中に取り込まれることにより、これらの酸化物系のピークが確認されたと考えられる。図 3-4 において確認された、RBS 分析での化学量論的組成比を超える N は、膜中に取り込まれた O に結合していると推察される。

SiN<sub>x</sub> 膜の組成に対する各結合ピークの挙動に着目すると、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ピークに対する O-Si-N および SiO<sub>2</sub> ピークが、N/Si 比が低くなり着色膜になるに従って、相対的に大きくなっていることが分かる。そこで、Si 2P ピークを基に算出した各結合の膜中濃度を、XPS 分析による N/Si 比に対してプロットしたデータを図 3-7 に示す。図 3-7 から、N/Si が下がるに従い、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が減少し、代わりに、O-Si-N と SiO<sub>2</sub> の和が増加していく傾向が確認できる。このような挙動は、透明膜から着色膜になるに従い、化学量論的組成比よりも N が不足することから Si ダングリングボンドが増え、そこに、低温成膜で膜中に取り込まれた O が結合するためと考えられる。

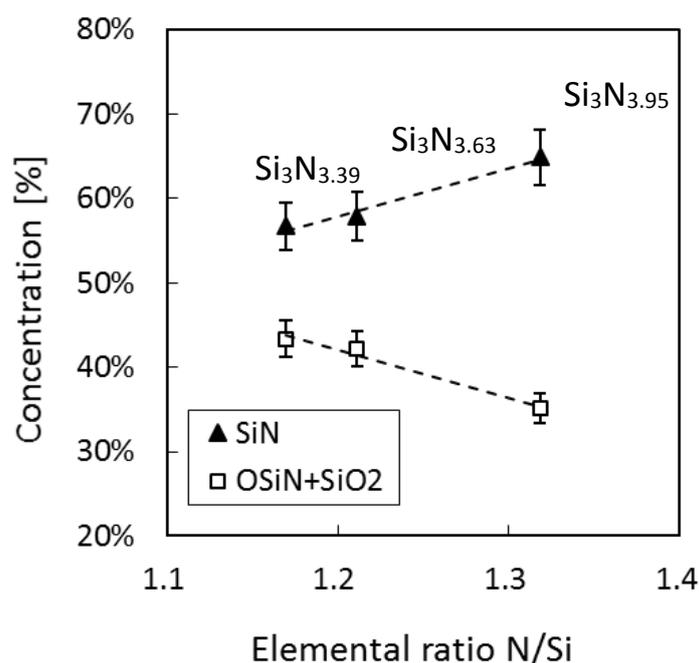


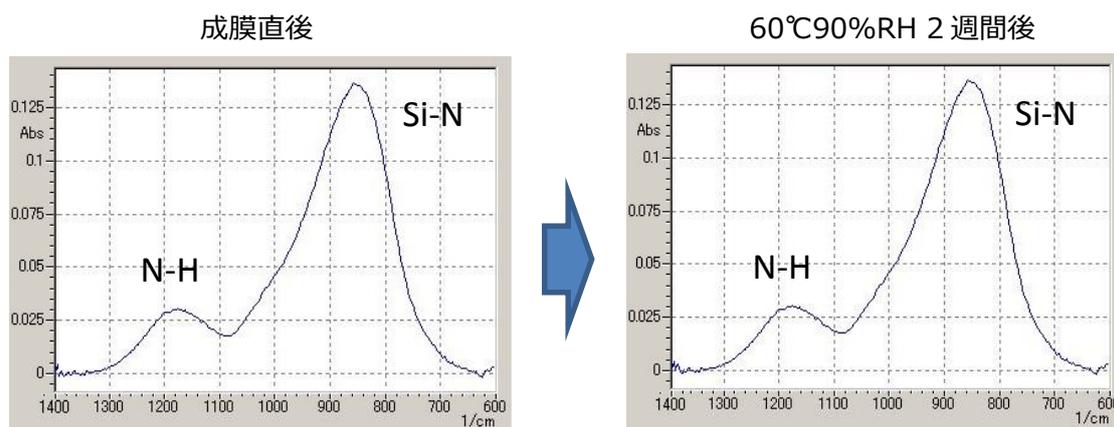
図 3-7 Si 2p ピークから算出した各結合の膜中濃度の N/Si 比依存性

ここで改めて図 3-6 を確認すると、最も N/Si 比の小さい組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  の膜においては、100 eV 付近をピークとする別のピークが確認できる。この位置のピークは Si が酸化される過程において確認される中間酸化物由来のピークであり、XPS スペクトルにおけるピーク位置が Si と  $\text{SiO}_2$  ピークの間にあることから  $\text{Si}_2\text{O}$  ピークと推察される[3-15]。すなわち、最も N/Si 比の小さい着色膜においては、膜中に Si-Si 結合がある可能性が示唆された。Si-Si 結合がある場合、光学的バンドギャップ値が減少する[3-16]ことから、N/Si 比の減少に伴う Si-Si 結合の増加[3-17]により、光学的透明性が低下したと考えられる。

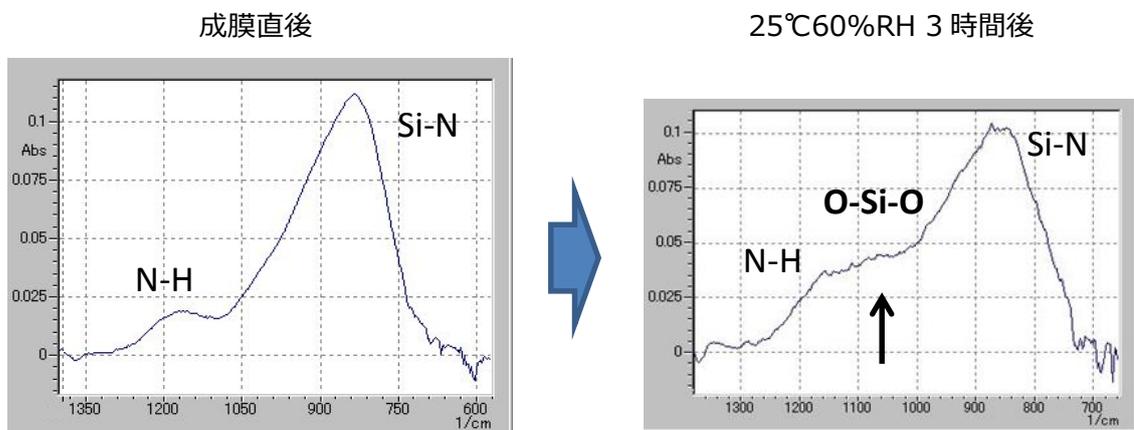
### 3.3.3 成膜後の膜質安定性と膜構造

着色膜においては、化学量論的組成比よりも N が不足していることから、膜中に Si ダングリングボンドを生じやすいと考えられる。Si ダングリングボンドのある膜は、成膜後に酸化が見られる場合がある [3-18]。

そこで、XPS 分析における組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  の透明膜と、組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  の着色膜において、成膜直後と一定時間経過後の FTIR スペクトルから、透明膜、着色膜それぞれの膜について膜の安定性を評価した。図 3-8 に、それぞれの膜の FTIR スペクトルを示す。



(a)  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$



(b)  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$

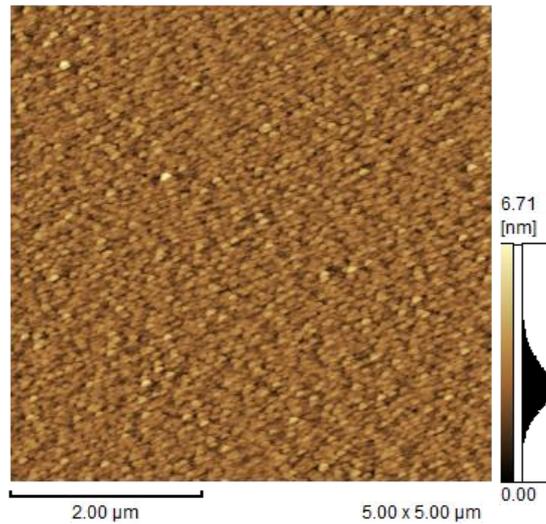
図 3-8 組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  および  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  の FTIR スペクトル

FTIR で低温成膜  $\text{SiN}_x$  膜を分析した場合、 $1500\text{ cm}^{-1}$  以下の低波数領域では、通常は、 $830\text{ ~}890\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-N 結合に由来するピークと  $1150\text{ ~}1180\text{ cm}^{-1}$  付近の N-H 結合に由来するピークのみが観測される[3-19, 3-20]。組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  の化学量論的組成比に近い透明膜は、成膜直後、および、 $60^\circ\text{C}$  90 %RH の恒温恒湿槽での加速条件下で 2 週間保管した後においてもスペクトルに変化はなく、観測されるピークも SiN と NH のみで、成膜後の酸化は見られない。一方、組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  の着色膜は、成膜直後は SiN と NH のピークのみが観測されているが、室温の大気中に 3 時間放置しただけで、SiN ピークが下がり、代わりに  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近の O-Si-O 結合に由来するピーク[3-19]が増加している、すなわち、成膜後の酸化が見られた。

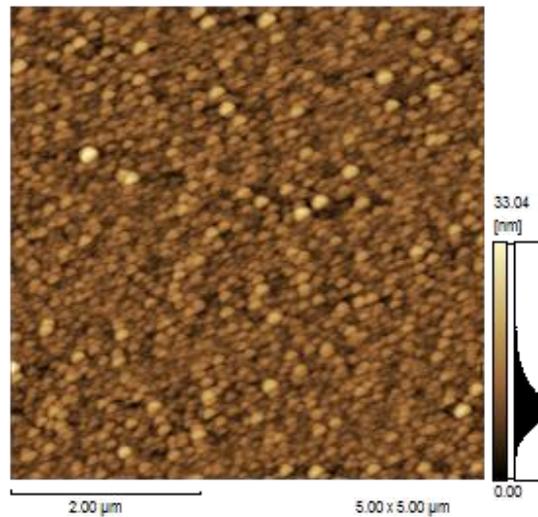
低温成膜  $\text{SiN}_x$  膜においては、 $\text{Si}(\text{NH})_2$  と  $\text{SiO}_2$  が等電子構造の類似体であることから、膜中に NH を有する場合は NH が O と置き換わり、 $\text{SiO}_2$  となる報告がある[3-19]。また、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜においては、SiN ピークおよび OSiO ピークは Si に結合している N と O の割合に比例するとの報告もある[3-19]。図 3-8(b)においては、SiN ピークの若干の減少は見られるものの NH ピークの減少はほとんど無いことから、Si ダングリングボンドに O が結合することにより、膜中元素の割合が、N に対して相対的に O が増えることにより、SiN ピークの減少と OSiO ピ

ークの増加が観測されたと推察される。

図 3-9 に、XPS 分析における組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  サンプルの、成膜直後および一週間後の、SPM による表面粗さ画像を示す。サンプルは常温常湿にて保管した。表面粗さは、観察エリア  $5\ \mu\text{m}$  角における平均粗さ  $R_z$  の値を示している。



(a) 成膜直後 :  $R_z=6.707\ \text{nm}$



(b) 成膜から一週間後 :  $R_z=33.058\ \text{nm}$

図 3-9 組成  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  サンプルガス流量比で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の SPM 画像

成膜から一週間後のサンプルにおいては、酸化によると思われる表面粗さの増大が見られ、成膜直後と比較して、表面粗さは5倍程度まで増加している。

図 3-10 に、各ガス流量比で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の表面粗さを示す。サンプルは常温常室にて保管し、いずれも成膜から1週間以上経過してから測定を行ったところ、ガス流量比が低いほど表面粗さが増大する傾向が得られた。低  $\text{NH}_3$  流量比の領域で酸化によると思われる表面粗さの増大は、図 3-5 の  $\text{NH}_3$  ガス流量比が小さいほど  $\text{Si-N}$  結合が減少している結果を合わせて考慮すると、低  $\text{NH}_3$  流量比の場合に  $\text{Si}$  ダングリングボンドが増加し、そのサイトが酸化されやすくなっている可能性がある。

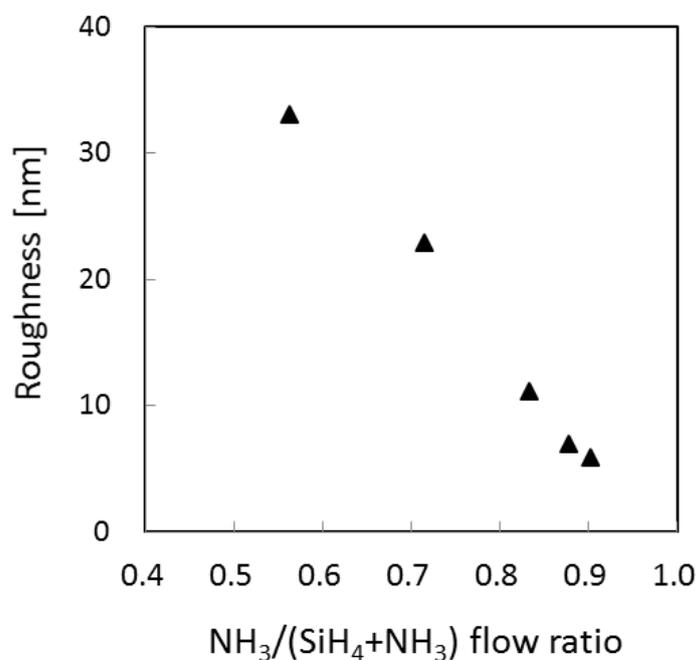


図 3-10  $\text{SiN}_x$  膜表面粗さのガス流量比依存性

### 3.4 光学的透明性と膜構造に関する考察

本章において、 $\text{SiH}_4$  に対し  $\text{NH}_3$  5倍以上となるガス流量比にて、トップエミッション型ディスプレイに適用可能な高透明  $\text{SiN}_x$  膜が、SWP-CVD法を用いた低温成膜で得られた。

図 3-11 に、本研究で得られた結果を基に、N/Si 比と膜構造の相関について考察したイメージ図を示す。低 N/Si 比の膜においては、化学量論的組成比よりも膜中の N が不足していることから、Si-Si 結合や Si ダングリングボンドの存在が確認および示唆された。Si-Si 結合によって光吸収、すなわち、透明性の低下による膜の着色が生じ、Si ダングリングボンドによると推察される成膜後の酸化が見られ、低 N/Si 比の膜においては表面粗さの大きな膜となっていることが確認された。N/Si 比が化学量論的組成比に近い膜においては、低温成膜に起因すると考えられる膜中への O の取込みはあるものの、その割合は低 N/Si 比の膜と比較して少なく、成膜後の酸化のない安定した膜質であることが確認された。

以上から、低温成膜において高透明  $\text{SiN}_x$  膜を得るには、Si-N 結合状態にある Si および N の元素比を、化学量論的組成比に近づける必要があると考えられる。

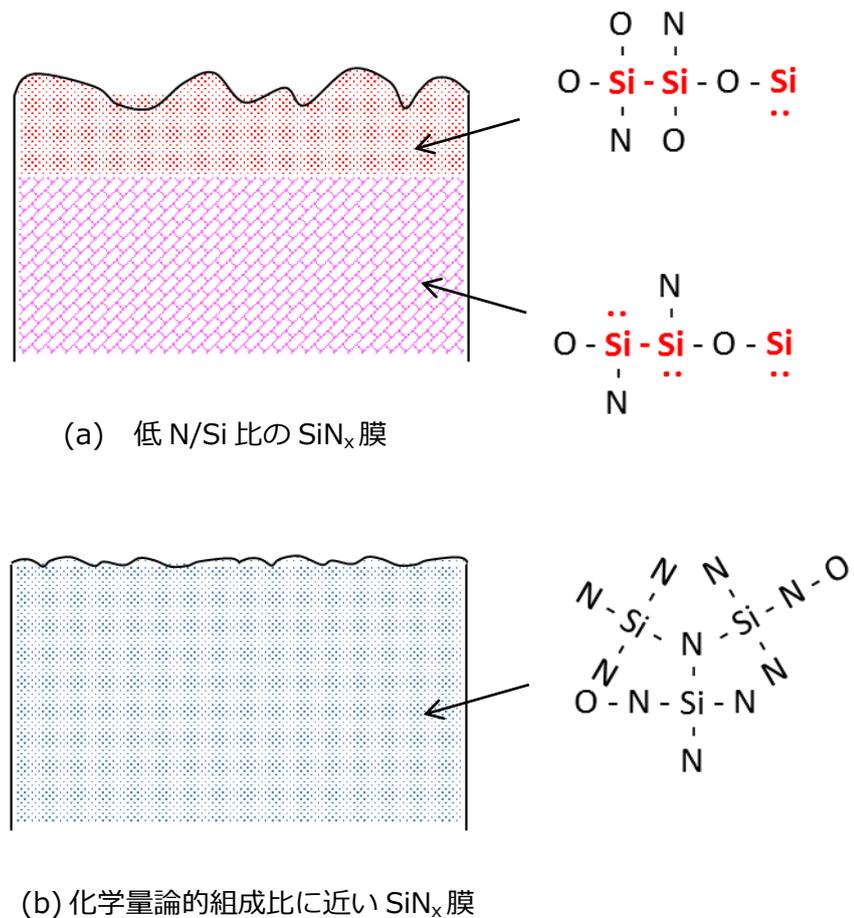


図 3-11 N/Si 比と膜構造との相関に関するイメージ図

### 3.5 まとめ

本章では、SWP-CVD 法により 90°C以下の低温で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜において、トップエミッション型有機 EL ディスプレイに適用可能な高透明  $\text{SiN}_x$  膜を開発すると共に、透明性と膜の化学結合状態との相関を明らかにすべく詳細な検討を行った。

以下に、本章で得られた知見を小括する。

#### 1 透明 $\text{SiN}_x$ 膜の開発

$\text{SiN}_x$  膜は、100°C以下の低温で成膜した場合は通常着色するが、本研究の SWP-CVD 法で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜においては、原料ガスである  $\text{SiH}_4$  および  $\text{NH}_3$  において、 $\text{SiH}_4$  に対し  $\text{NH}_3$  流量比 5 倍で光学的バンドギャップ 5.3 eV と、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な極めて透明な膜が得られた。

先行研究より、一般的な成膜手法である CCP-CVD 法で成膜した場合においては、200°Cから 300°Cの基板加熱を併用し、 $\text{NH}_3$  流量比 32 倍と大量の  $\text{NH}_3$  を用いることで光学的バンドギャップが 5 eV 以上となる。通常、プラズマ中では  $\text{SiH}_4$  よりも  $\text{NH}_3$  の方が解離しにくいことから、CCP-CVD 法では大量の  $\text{NH}_3$  が必要であると推察されるが、SWP-CVD 法においては、SWP 高密度プラズマにより、 $\text{NH}_3$  の分解と S-N 結合が促進されることで、CCP-CVD 法より極めて少ない  $\text{NH}_3$  流量比で透明な  $\text{SiN}_x$  膜が得られたと考えられる。

#### 2 $\text{SiN}_x$ 膜の透明性と化学結合状態との相関

$\text{NH}_3$  流量比を変えて成膜した透明から着色となる  $\text{SiN}_x$  膜において化学結合状態を分析したところ、Si-N 結合状態にある N/Si 元素比は  $\text{NH}_3$  流量比の増加と共に単調に増加し、最も光学的透過率の低い透明  $\text{SiN}_x$  膜では、化学両論的組成比に近い組成比  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  となっていることが確認された。一方、 $\text{NH}_3$  流量比の低い条件で成膜した着色  $\text{SiN}_x$  膜では N が少ない組成比  $\text{Si}_3\text{N}_{3.39}$  となっており、Si-Si 結合や Si ダングリングボンドの存在が示唆される結果が得られると共に、 $\text{NH}_3$  流量比の低下に伴う膜の表面粗さの増加傾向が見られた。

低 N/Si 比の膜においては、化学量論的組成比よりも膜中の N が不足していることから、Si-Si 結合や Si ダングリングボンドが生じ、Si-Si 結合によって光吸収、すなわち、透明性の低下による膜の着色が生じ、Si ダングリングボンドにより成膜後の酸化と表面粗さの増大を招いたと

推察される。一方、N/Si 比が化学量論的組成比に近い膜においては、低温成膜に起因すると考えられる膜中への O の取込みはあるものの、その割合は低 N/Si 比の膜と比較して少なく、成膜後の酸化のない安定した膜質であることが確認された。

以上から、100℃以下の低温成膜において高透明 SiN<sub>x</sub> 膜を得るには、Si-N 結合状態にある Si および N の元素比を化学量論的組成比に近づける必要があり、これにより、膜質の安定性と表面の平滑性が併せて得られると考えられる。

本研究において、最も透明性が得られた条件を下記に示す。

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 70 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub>  | 500 sccm               |
| 放電ガス     | Ar               | 350 sccm               |
| プロセス圧力   |                  | 10 Pa                  |
| MW パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |

次章では、この高透明性が得られた条件を基に、バリア性の検証を行う。

## 第4章 プラズマからの距離に対する $\text{SiN}_x$ 膜のバリア性と膜構造、および、気相中ラジカルとの相関

### 4.1 はじめに

第3章では、低温成膜で透明  $\text{SiN}_x$  膜を得るには、Si-N 結合状態にある Si および N の元素比を、化学量論的組成比に近づける必要があるとの結果が得られた。本章においてはまず始めに、第3章で検証したガス流量比において、元素比と水蒸気透過率の相関を確認する。 $\text{SiH}_4$  に対する  $\text{NH}_3$  のガス流量比が低いほど、膜中の Si-N 結合密度が低く膜中への O 取込み量が多いことから、バリア性の低下が予想される。このため、 $\text{SiN}_x$  膜においては、透明性のみならずバリア性の観点においても、Si および N の元素比を化学量論的組成比に近づける必要があるかを検証する。

次に、高バリア性が得られたガス流量比において、SWP の特徴であるプラズマからの距離を変えることにより、バリア性がどのように変わるかを検証した。CVD 成膜においては一般的に、プラズマに近いほど膜が緻密になる傾向がある為、プラズマからの距離 gap を近づけるほど水蒸気透過率が下がる、すなわち、バリア性が向上すると考えた。

本章では、gap とバリア性、膜構造、および気相中ラジカルとの相関を検証する。

### 4.2 高バリア $\text{SiN}_x$ 膜の開発

#### 4.2.1 水蒸気透過率のガス流量比依存性

第3章で検証したガス流量比の範囲において、ガス流量比と水蒸気透過率との相関を検証した。表 4-1 に示すガス流量比にて、成膜圧力は 10Pa、マイクロ波電力密度は  $1.57 \text{ W/cm}^2$ 、gap 200 mm、サンプル膜厚 200 nm とした。

図 4-1 に、表 4-1 に示す成膜条件で成膜したサンプルの水蒸気透過率を示す。水蒸気透過率は、Mocon 法、および、Ca 腐食法により測定した。

| Condition | SiH <sub>4</sub> [sccm] | NH <sub>3</sub> [sccm] | NH <sub>3</sub> /(SiH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub> ) |
|-----------|-------------------------|------------------------|---|
| 1         | 70                      | 90                     | 0.56  |
| 2         | 70                      | 175                    | 0.71  |
| 3         | 70                      | 350                    | 0.83  |
| 4         | 70                      | 400                    | 0.85  |
| 5         | 70                      | 450                    | 0.87  |
| 6         | 70                      | 500                    | 0.88  |
| 7         | 70                      | 650                    | 0.90  |

表 4-1 各サンプル成膜時のガス流量比

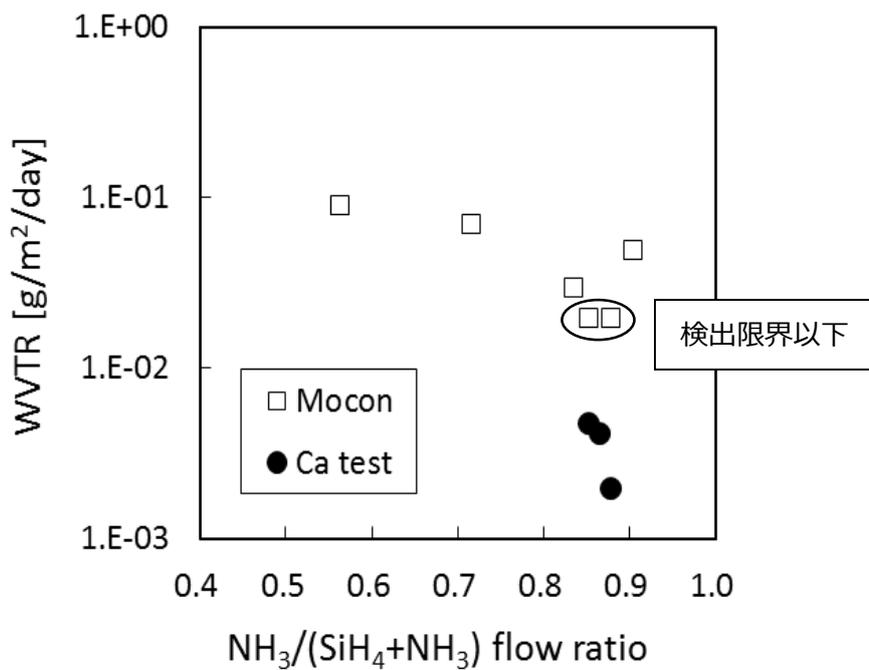


図 4-1 水蒸気透過率のガス流量比依存性

まず、条件 No.1~4 および 6~7 において、Mocon 法[4-1]にて水蒸気透過率を測定したところ、条件 No.4 および No.6 で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜において、Mocon 法での測定限界である  $2.0 \times 10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>/d の水蒸気透過率を得た。ここで、その前後の条件 No.3 と No.7 の水蒸気透過

率を比較すると、No.7 の  $\text{SiN}_x$  膜の水蒸気透過率の方が高いことから、条件 No.4 と No.6 の間に最も水蒸気透過率の低いガス流量比があると考えられる。そこで次に、条件 No.4~6 において、Ca 腐食法にて水蒸気透過率を測定したところ、条件 No.6 で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜において、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{d}$  の最も低い水蒸気透過率を得た。

条件 No.6 は、第 3 章で最も光学的透過率が高く、化学量論的組成比に極めて近い  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  の組成が得られた条件である。一方、条件 No.6 の  $\text{NH}_3$  流量比を境に、 $\text{NH}_3$  流量比が低いほど水蒸気透過率は増加しており、また、No.7 の、No.6 より  $\text{NH}_3$  流量比の高い条件においても水蒸気透過率は増加している。 $\text{NH}_3$  流量比の低下に伴う水蒸気透過率の増加は、膜中の Si-N 結合密度の低下と、成膜後の酸化による膜中 O の増加から、 $\text{SiN}_x$  膜より一般的にバリア性の低い  $\text{SiO}_2$  膜に膜構造が近づくことによりバリア性が低下したと考えられる。No.7 の  $\text{NH}_3$  流量比 0.90 においては、成膜時の投入電力で効率良く分解できるガス量を上回ることにより、分解効率の低下から、膜中の Si-N 結合密度が低下したためと推察される。

以上から、Si-N 結合結合状態にある N/Si 元素比の増加が水蒸気透過率の低減、すなわち、バリア性の向上に寄与しており、化学量論的組成比に近づけることが、透明性およびバリア性のいずれにおいても、膜設計指針として重要であることが確認された。

#### 4.2.2 水蒸気透過率の gap 依存性

第 3 章での透明  $\text{SiN}_x$  膜開発においては、有機 EL 材料へのダメージ低減と基板温度の上昇抑制を目的として gap 200 mm とした。一方で、CVD 成膜においては一般的に、プラズマに近いほど膜が緻密になる傾向があることから、gap を近づけることで水蒸気透過率が下がると予想した。図 4-2 に、 $\text{SiN}_x$  膜の水蒸気透過率の gap 依存性を示す。ガス流量比は表 4-1 に示した No.6 の条件とした。 $\text{SiN}_x$  膜厚は  $2 \mu\text{m}$  とし、縦軸は対数表示としている。

予想に反し、gap を離すほど水蒸気透過率が下がる、すなわちバリア性が向上する結果となった。さらに、gap を 200 mm 以上と離すことにより、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な  $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{d}$  以下の極めて低い水蒸気透過率を得られた。

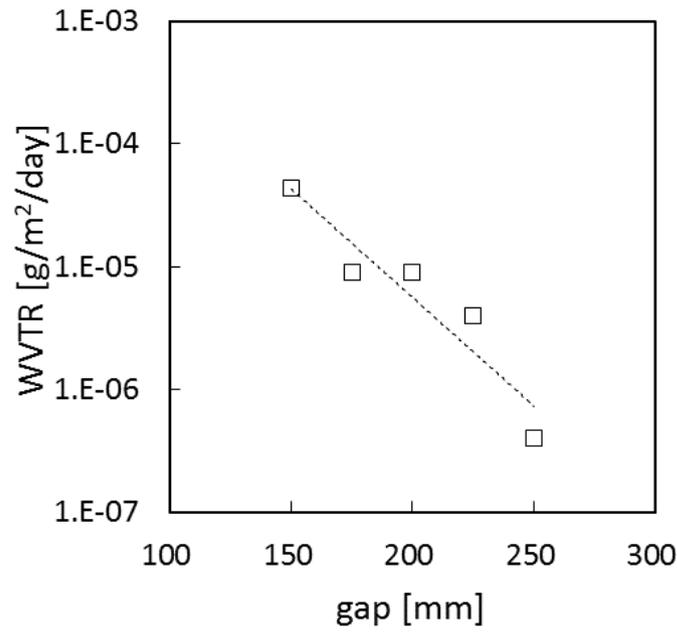


図 4-2 水蒸気透過率の gap 依存性

次に、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜として必要な最低膜厚を確認するため、gap 200 mm で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜において、水蒸気透過率の膜厚依存性を検証した。図 4-3 に水蒸気透過率の膜厚依存性を示す。

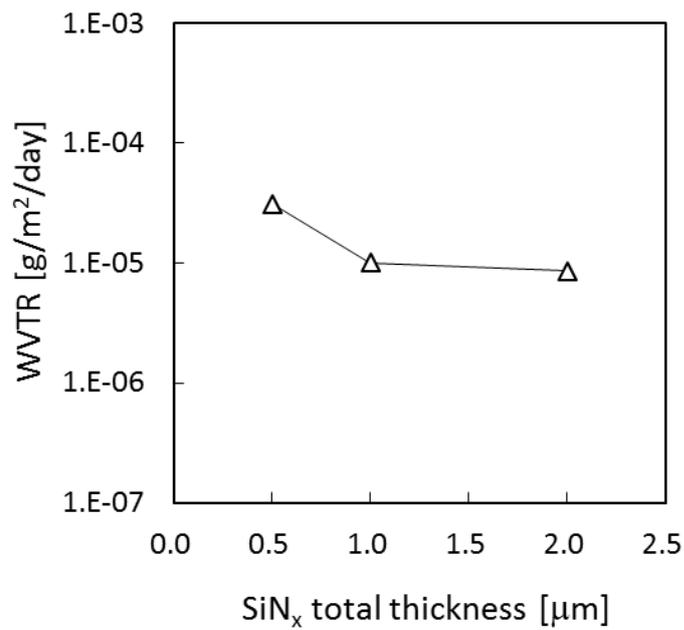


図 4-3 水蒸気透過率の膜厚依存性

膜厚を 0.5  $\mu\text{m}$  から 1  $\mu\text{m}$  とすることで、水蒸気透過率は 2 分の 1 の値に低減される。しかし、さらに膜厚を 1  $\mu\text{m}$  から 2  $\mu\text{m}$  と増加させても水蒸気透過率はほとんど低減されず、1  $\mu\text{m}$  以上での水蒸気透過率低減に対する膜厚増加の効果は低いと考えられる。以上から、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜として必要な最低膜厚は 1  $\mu\text{m}$  程度と考えられる。

### 4.3 プラズマからの距離と膜構造との相関

プラズマからの距離 gap の増加と水蒸気透過率の低減が、どのような膜構造の変化によってもたらされるかを検証するため、gap を変えた場合の膜構造を分析した。本節でのガス流量比は、高透明性および高バリア性が確認された表 4-1 に示した No.6 の条件とした。

#### 4.3.1 成膜速度の gap 依存性

初めに、SWP プラズマの高分解性がどの程度維持されているかを検証するため、gap を変えて成膜した場合の成膜速度を確認した。図 4-4 に、gap に対する成膜速度の依存性を示す。

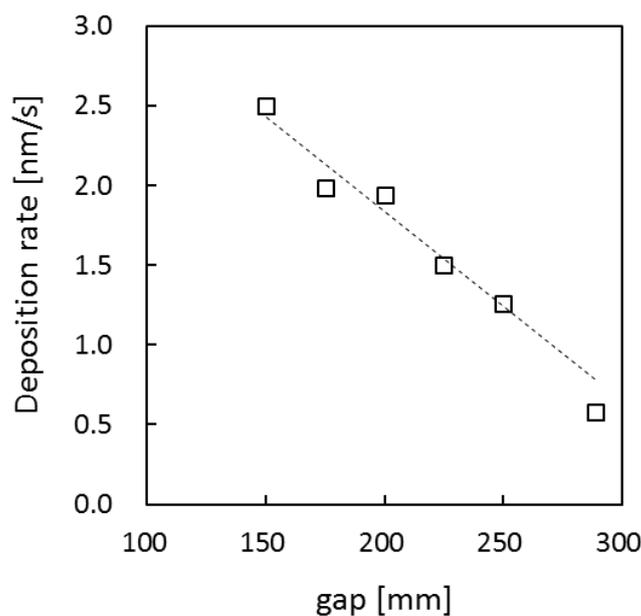


図 4-4 成膜速度の gap 依存性

gap を離すことにより一次関数的に単調に成膜速度が低下し、最も低い水蒸気透過率が得られた gap 250 mm においては、gap 200 mm における成膜速度の半分程度である 1.3 nm/s となっている。この成膜速度自体は、第 2 章で示したように、一般的な成膜手法である CCP-CVD 法と比較して高い成膜速度であると考えられるが、一方で、成膜速度の低下はプラズマの電子密度の低下、すなわち、分解効率の低下によると考えられることから、gap を離すことによる膜密度の低下が懸念される。また、gap 289 mm においては、近似直線に対し、実際の値は近似式から得られる値よりも 3 割ほど低下しており、gap 250 mm 以上でのプラズマの電子密度の急激な低下も懸念される。そこで次に、gap に対する膜中元素比と膜密度の変化を検証した。

#### 4.3.2 膜中元素の gap 依存性

SiN<sub>x</sub> 膜は 2 元系の分子であることから、膜密度は、膜中の Si と N の元素比と膜の粗密のいずれの影響も受ける。そこでまず、gap に対する膜中の Si および N の元素比の変化を確認すると共に、膜の粗密に影響すると考えられる膜中水素濃度を、RBS 法および HFS 法により分析した。図 4-5 に、膜中元素の gap に対する挙動を示す。

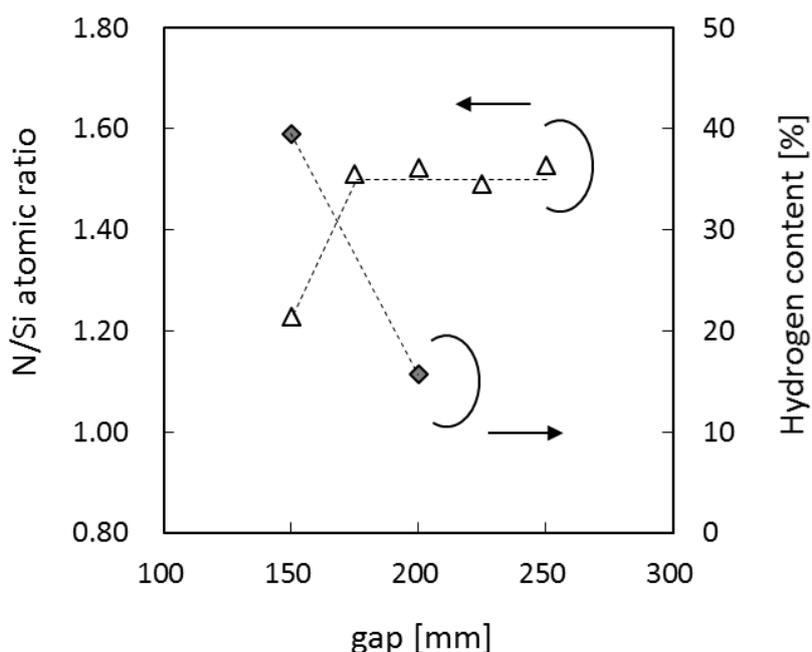


図 4-5 膜中元素の gap 依存性

グラフの第一縦軸は膜中の N/Si 比を、第二縦軸は膜中水素濃度を表す。成膜時の  $\text{NH}_3/(\text{SiH}_4+\text{NH}_3)$  ガス流量比は 0.88 と一定であることから、gap 175 mm 以上で N/Si 比一定となっている。一方、膜中水素濃度は、gap を 150 mm から 200 mm と離すことにより、40 %から 16 %へと大きく低減されている。

#### 4.3.3 膜密度の gap 依存性

次に、このような膜中水素濃度の低減により、膜密度はどの程度して増加しているのかを検証した。図 4-6 に、gap に対する膜密度の変化と、併せて、膜の粗密の指標となる屈折率の変化を示す。屈折率は波長 400 nm での値を示している。

膜密度、屈折率共に、gap 225 mm 付近で最大となっている。Gap 175mm 以上で N/Si 比一定であることから、gap を離れた場合の膜密度と屈折率の増加は、膜中の水素濃度の低減に拠ると考えられる。一方、膜密度、屈折率共に gap 225 mm 以上では減少しており、この挙動に関しては、さらに詳細な膜中水素濃度の gap に対する挙動の把握が必要である。

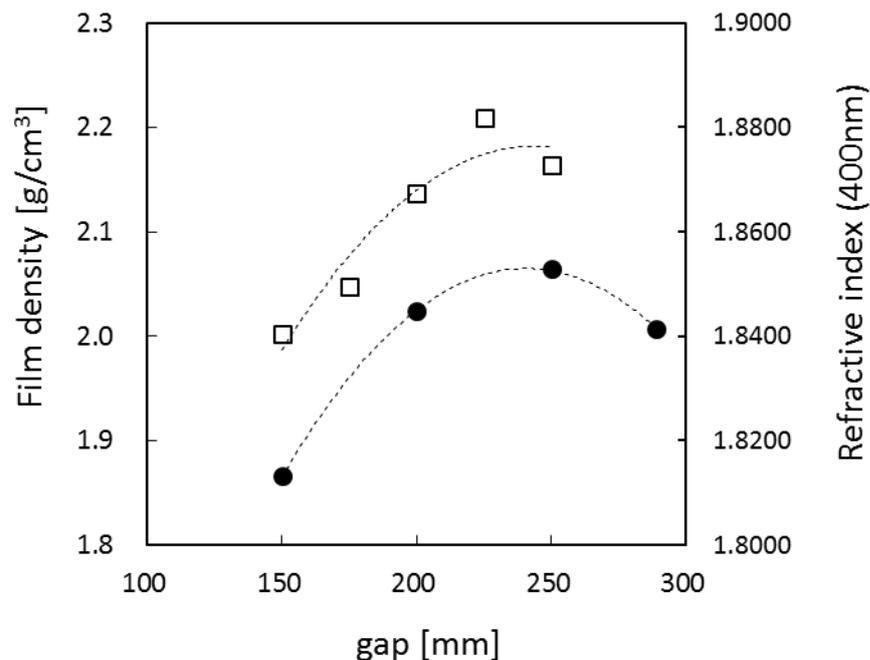


図 4-6 膜密度および屈折率の gap 依存性

#### 4.3.4 膜中水素の詳細な検討

図 4-7 に、gap を変えて成膜した SiN<sub>x</sub> 膜の FTIR スペクトルを示す。各サンプルの gap の値は次の通りである：(a)150 mm (b)200 mm (c)250 mm (d)289 mm

850 cm<sup>-1</sup> 付近に SiN 結合に由来するピーク[4-4~4-6]が、1180 cm<sup>-1</sup> 付近に NH 結合に由来するピークが[4-4][4-5]、2170 cm<sup>-1</sup> 付近に SiH 結合に由来するピークが[4-1][4-4][4-5]、3350 cm<sup>-1</sup> 付近に NH 結合の由来するピークがそれぞれ確認できる[4-4][4-5]。gap を離すことにより、NH 結合のピークが減少し、SiH 結合のピークが増加していることが分かる。

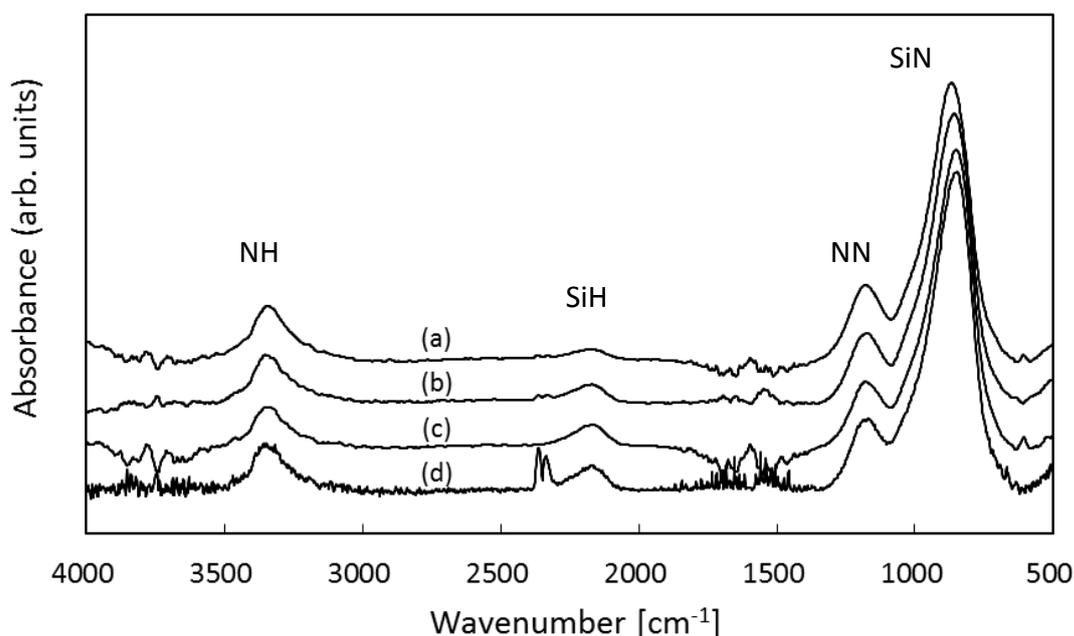


図 4-7 FTIR スペクトルの gap 依存性

図 4-8 に、FTIR スペクトルから算出した NH 結合および SiH 結合[4-7]の、膜中密度と gap との相関を示す。

SiH 結合よりも NH 結合の方が 1 桁多いことから、gap を変えた場合の膜中水素の増減は、NH 結合が支配的となっていることが分かる。gap の増加により NH 結合密度は減少し、gap 225 mm 付近で最小となった後、gap 225 mm 以上では増加に転じている。図 4-6 に示した、gap 225 mm 付近で最大となった後に減少に転じる、gap に対する膜密度の増減と対応する

挙動が確認された。すなわち、gap に対する膜密度の増減は、膜中 NH 結合を主とする膜中水素濃度の減少および増加によると考えられる。

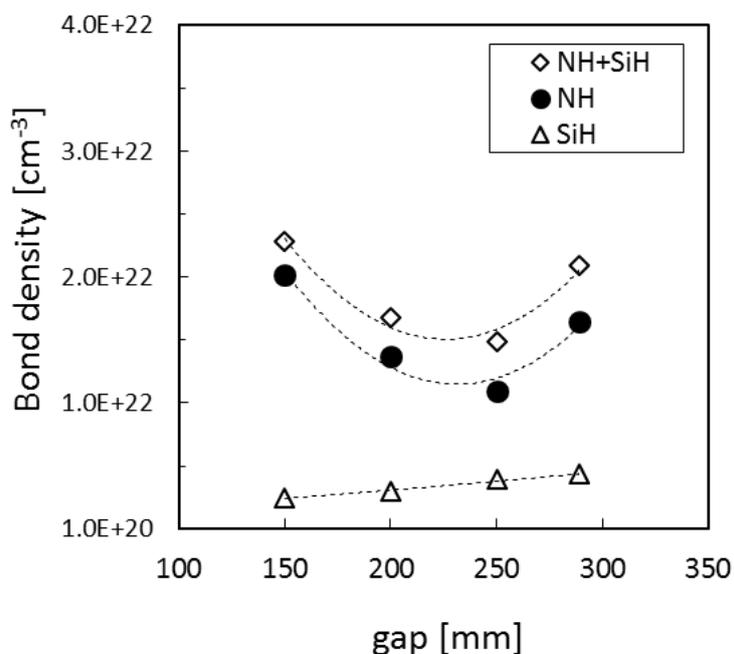


図 4-8 NH 結合および SiH 結合の gap 依存性

### 4.3 プラズマからの距離と気相中ラジカルとの相関

本節では、NH 結合を主とする膜中水素濃度の gap に対する増減がどのようなメカニズムによるのかを検証するため、気相中ラジカルの空間分布と gap との相関を検証した。

#### 4.4.1 OES によるプラズマ中のラジカル計測

Plasma Enhanced CVD 法 (PE-CVD 法) における SiH<sub>4</sub> を原料ガスとした Si 系薄膜の膜形成は、1) プラズマ中における原料ガス分子の電子衝突解離、および、前駆体 (ラジカル、イオン) の生成、2) 前駆体の膜形成表面への輸送、3) 膜表面反応と、反応により生成した前駆体の気相中への再放出、という過程および化学反応から成る[4-8]。

本研究は 100℃程度の極めて低い基板温度での成膜であることから、ガスや前駆体の吸着係数が高いと考えられ、前駆体の基板表面吸着後のマイグレーション長が短いと推察される。マイグレーション長が短い場合においては、通常は基板加熱などによって促進される、 $\text{SiN}_x$ 膜形成時の  $\text{NH}_3$ 脱離や Si-N 結合化といった反応が進みにくいと考えられ、気相中で形成された前駆体の結合状態が膜構造に反映されやすいと推察される。そこで本節においては、気相中のラジカル空間分布と膜構造との相関について検証する。

気相中のラジカル空間分布の計測には、OES : 発光分光分析、および、アクチノメトリ法を用いた。

図 4-9 に、本研究で得られた発光スペクトルの例を示す。放電条件は、 $\text{SiH}_4$  35 sccm、 $\text{NH}_3$  250 sccm、Ar 20 sccm、圧力 10 Pa、MW パワー密度  $1.57 \text{ W/cm}^2$ 、gap 200 mm である。

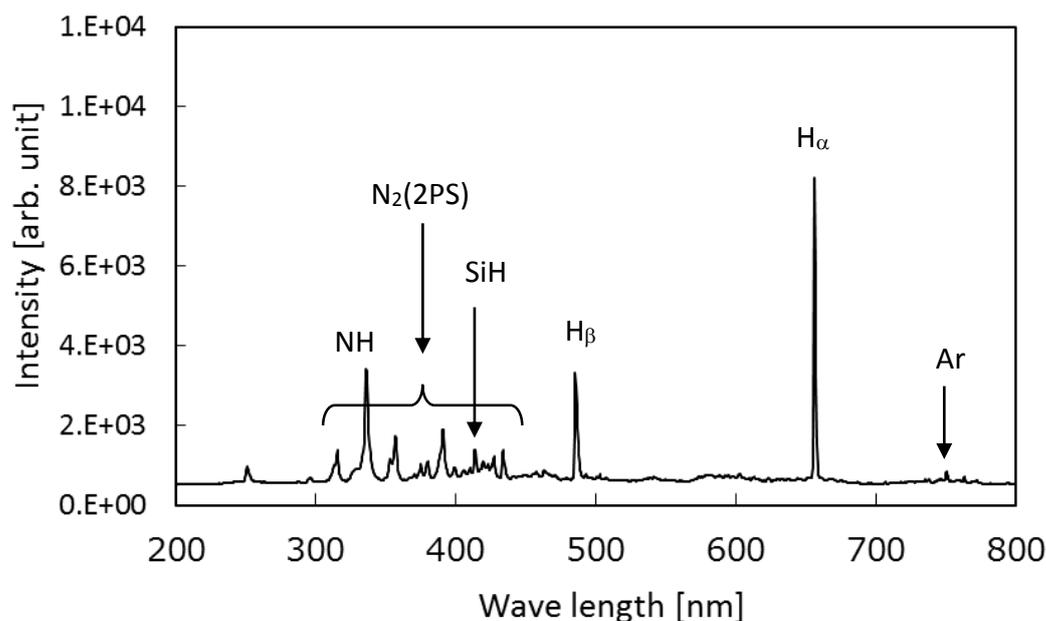


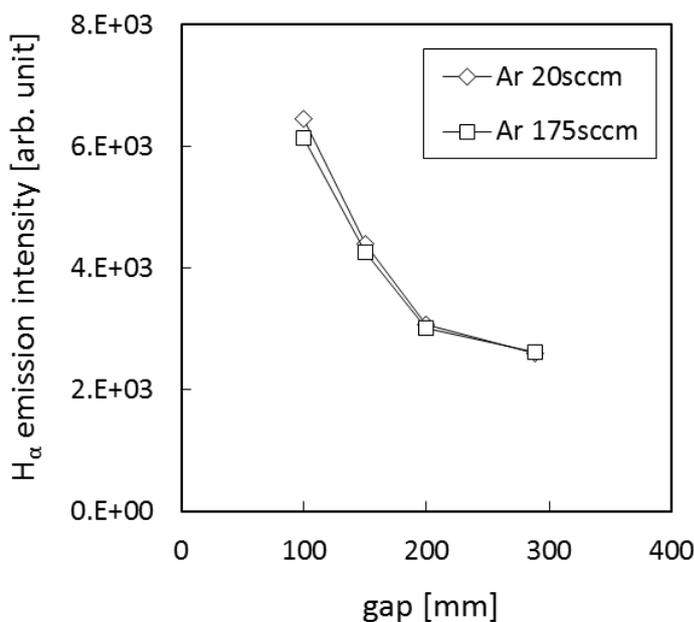
図 4-9 標準条件放電の発光スペクトルの例

414 nm 付近に SiH、486 nm 付近に  $\text{H}_\beta$ 、656 nm 付近に  $\text{H}_\alpha$ 、750 nm 付近に Ar のピークが確認できる[4-9~4-11]。252 nm 付近のピークは真空グリッド起因の  $\text{CF}_2$  と推察される。300 nm から 400 nm にかけてのピーク群は、336 nm を除いて発光強度がほぼ揃っていることから  $\text{N}_2$ の第二正帯ピーク群と考えられ、336 nm は NH のピークと推察される[4-12][4-13]。

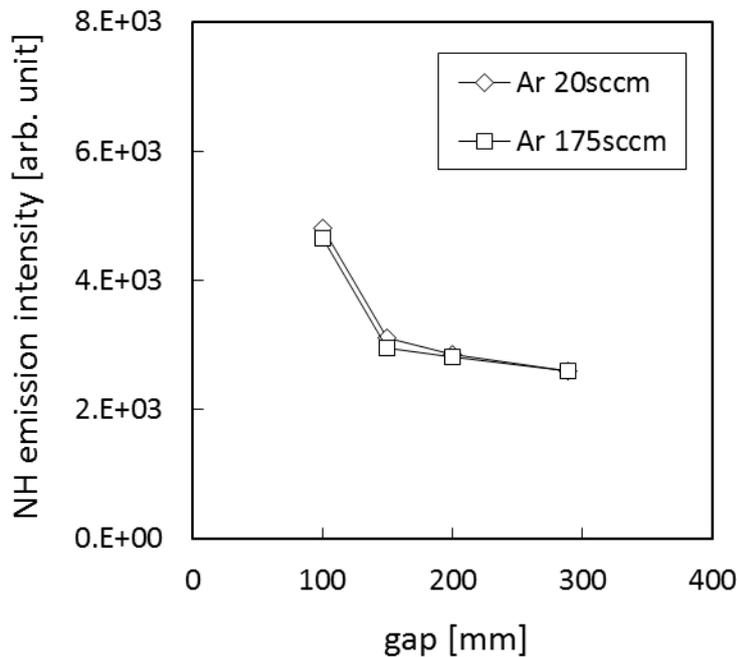
得られた発光スペクトルから、H ラジカル、NH ラジカルの gap に対する相対的な密度変化の指標として、Balmer  $H_{\alpha}$  (656.5 nm, 12.09 eV) [4-14]、NH (336 nm, 10.16 eV) [4-13] を観測した。 $H_{\alpha}$  は H ラジカル種の中で最も電子衝突励起断面積が大きいことから、アクチノメトリ法における H ラジカルの計測に一般的に用いられている。トレーサーガスとしては、 $H_{\alpha}$  および NH に、電子衝突励起断面積の形状あるいは励起閾値エネルギーに近い、Ar (750.4 nm,  $2p_1 \rightarrow 1s_2$ , 13.48 eV) を用いた[4-10][4-15]。

#### 4.4.2 アクチノメトリ法を用いたラジカル空間分布の測定

本研究においては、成膜時の放電ガスとして Ar を用いていることから、トレーサーガスとして Ar を用いるにあたり、Ar 流量を変えた場合の発光強度の gap 依存性に差異があるかを検証した。図 4-10 に、標準成膜条件：SiH<sub>4</sub> 35 sccm、NH<sub>3</sub> 250 sccm、圧力 10 Pa、MW パワー密度 1.57 W/cm<sup>2</sup> において、Ar 流量を 20 sccm および 175 sccm とした場合の  $H_{\alpha}$  および NH の発光強度の gap 依存性を示す。アクチノメトリ法におけるトレーサーガスの流量は、全流量の数%程度と少流量とすることが目安となるが、gap 200 mm 付近での本検証においては、Ar 20 sccm 未満では発光強度が確認できなかったため、20 sccm とした。



(a)  $H_{\alpha}$  発光強度



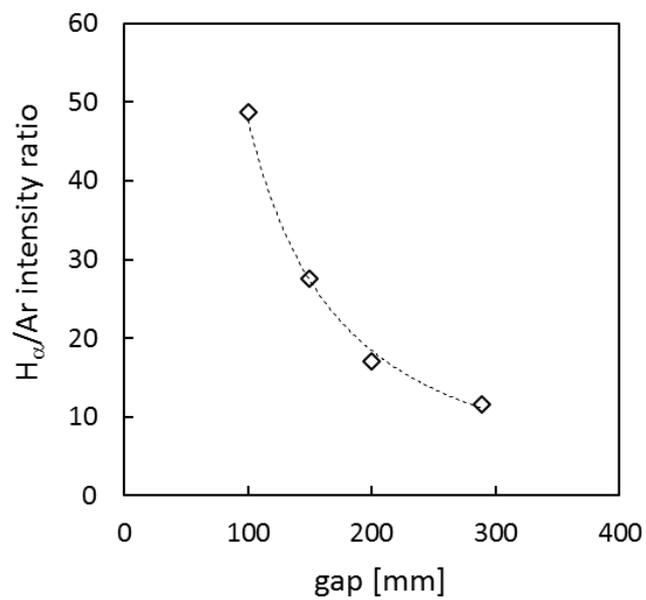
(b) NH 発光強度

図 4-10 Ar 流量を変えた場合の発光強度の gap 依存性

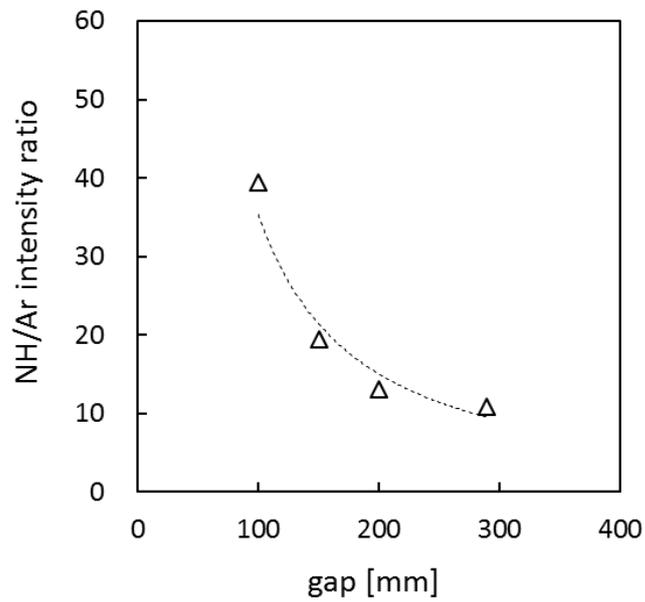
gap 100 mm から 300 mm においては、 $H_{\alpha}$ および NH 発光強度の gap 依存性にほとんど差が無いことが確認された。表面波プラズマにおける高電子温度領域は誘電体近傍であることから、本研究においては、ガス導入位置の誘電体表面からの距離を、放電ガスが 38 mm であるのに対し、原料ガスは 68 mm とし、高電子温度領域における高次シラン分子の生成[4-8]を抑制している。このため、原料ガスだけでは放電が立ちにくい場合があり、放電ガスを放電開始の着火剤として用いている。放電開始後は、放電ガスの供給を停止しても放電はほぼ安定し、放電ガス有無での gap 200 mm における成膜速度の差は、放電ガスを用いた場合の方が用いない場合と比較して 5%程度低下するものの、膜の諸特性に差がないことが確認されている。このことから、gap 200 mm 付近では、原料ガスの励起に放電ガスがほとんど影響しないため、図 4-10 に示すような、Ar ガス流量を変えた場合でも発光強度にほとんど差の無い結果が得られたと考えられる。

図 4-11 に、標準成膜条件において Ar 流量を 20 sccm とした場合の、 $H_{\alpha}$ および NH 発光強

度を Ar 発光強度で規格化した場合の gap 依存性を示す。



(a) H $\alpha$ /Ar



(b) NH/Ar

図 4-11 H $\alpha$ /Ar および NH/Ar の gap 依存性

H ラジカル、NH ラジカル共に、gap の増加に対して指数関数的に減少しており、図 4-8 に示す、膜中 NH 結合密度の gap 依存性との相関があるように見える。しかし、NH 結合を主とする膜中水素濃度の gap に対する挙動との相関を確認するには、膜の前駆体ラジカル、あるいは、前駆体の指標となるラジカルの gap 依存性に対し、H ラジカルおよび NH ラジカルが相対的にどのような挙動となるかを確認する必要がある。そこで次節では、膜の前駆体となるラジカルの検証を行った。

#### 4.4.3 前駆体ラジカルの検証

図 4-9 に示したスペクトルにおいては、SiN に関連する発光は確認されず、Si に関連するピークは SiH (414 nm) のみである。そこで、膜の前駆体の指標となるラジカルの検証として、図 4-12 に、SiH (414 nm) 発光強度と成膜速度との相関を示す。成膜条件は標準条件とし、gap を 100、150、200、289 mm とした場合の成膜速度と SiH 発光強度の相関を確認した。

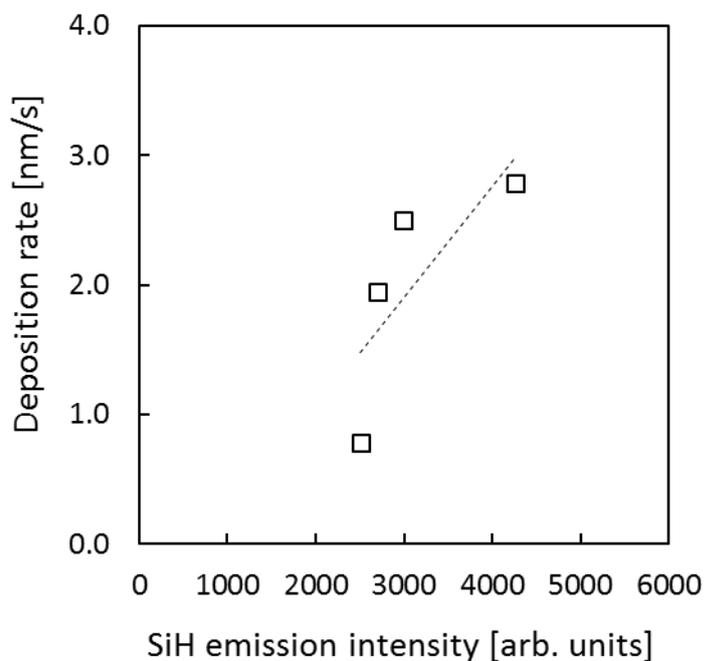


図 4-12 SiH 発光強度と成膜速度との相関

SiH 発光強度の増加に伴って成膜速度が一次関数的に単調に増加していることから、SiH 発光強度は SiN<sub>x</sub> 膜の前駆体の指標となりうると考えられる。すなわち、H<sub>α</sub>および NH の発光強度と SiH 発光強度の比を取ることにより、gap に対する膜中 NH 結合を主とする膜中水素濃度と、気相中の H ラジカルおよび NH ラジカルの、前駆体ラジカルに対する相対的な変化が検証できると考えられる。

#### 4.4.4 H ラジカルおよび NH ラジカルの前駆体ラジカルに対する相対変化

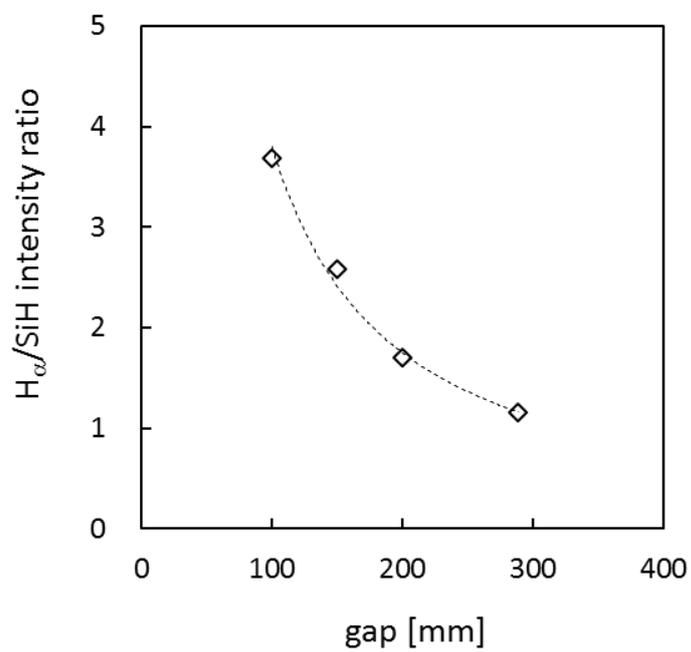
図 4-13 に、図 4-11 と同条件で放電した場合の、H<sub>α</sub>および NH 発光強度を SiH 発光強度で規格化した場合の gap 依存性を示す。

gap の増加に伴い、SiH ラジカルに対し、H ラジカルおよび NH ラジカルがより急激に指数関数的に減少する傾向が確認され、図 4-8 に示す gap に対する膜中 NH 結合密度の減少と対応する挙動が確認された。

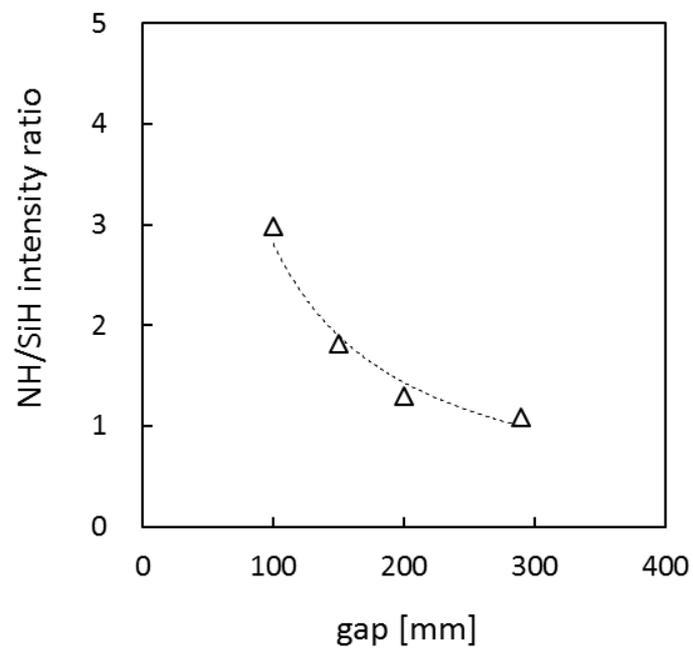
一方で、図 4-8 における、gap 225 mm 以上での膜中 NH 結合密度の増加に対応する H<sub>α</sub> あるいは NH 発光強度の増加は見られなかった。gap 225mm 以上においてはプラズマから大きく離れた距離であることから、図 4-4 に示す gap 285 mm での成膜速度の急激な低下を踏まえると、プラズマの電子密度の低下により、気相中での H および NH の励起を伴う反応自体が減少したことにより、膜中に取り込まれる H および NH が増加したと考えられる。

通常、CVD 成膜においては表面反応が主であるため、表面反応を促進する基板加熱などのエネルギー源があれば、前駆体の基板吸着後に Si-N 結合化やガスの脱離反応が進むが [4-16][4-17]、本研究は 100℃以下の低温成膜であることから、膜形成に寄与する基板表面での表面反応は限定的であると考えられ、気相中の前駆体の状態が膜構造に反映されやすいと推察される。この場合、前駆体の基板表面吸着後の表面反応が膜構造にどのように影響しているかが重要となる。

そこで次に、基板温度を上げて表面反応を促進させた場合に膜構造がどのように変化するかを検証することにより、低温成膜時の表面反応について考察した。



(a)  $H_{\alpha}/SiH$



(b)  $NH/SiH$

図 4-13  $H_{\alpha}/SiH$  および  $NH/SiH$  の gap 依存性

#### 4.4.5 膜構造の基板温度依存性

膜構造の基板温度依存性を検証するに当たり、膜中水素濃度の高い gap 150 mm と、膜中水素濃度の低い gap 200 mm で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の比較を行った。図 4-14 に膜中 N/Si 比の基板温度依存性を、図 4-15 に膜中水素濃度の基板温度依存性を示す。

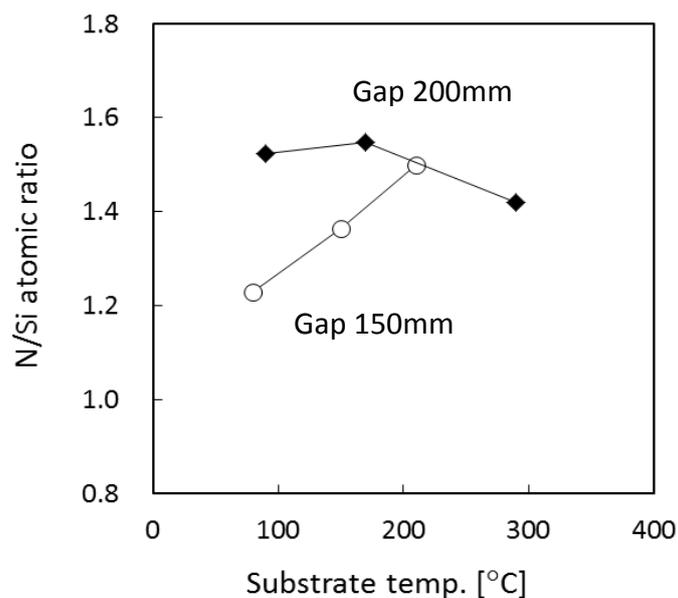


図 4-15 膜中 N/Si 比の基板温度依存性

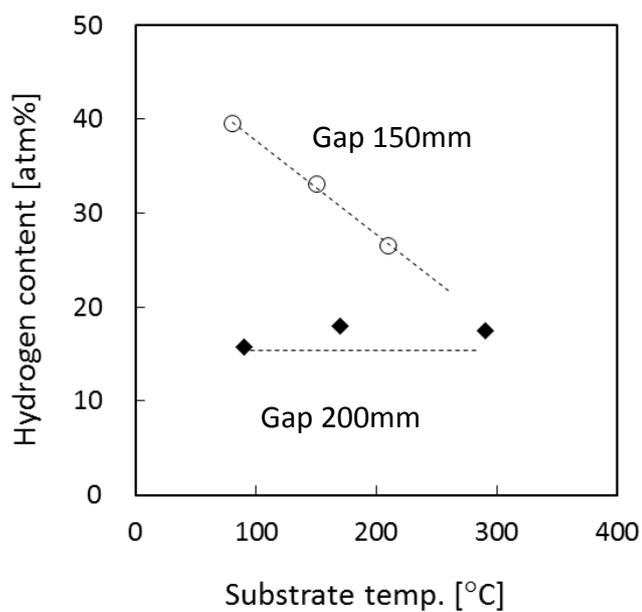


図 4-16 膜中水素濃度の基板温度依存性

gap 150 mm で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜においては、基板温度の上昇と共に、N/Si 比は単調に増加し、膜中水素濃度は単調に減少する、一般的に予想し得る挙動が確認された。基板加熱の熱エネルギーにより、表面反応における Si-N 結合反応および水素脱離が進むためと考えられる。ここで、Si-N 結合が促進されるには、gap 150 mm 近傍での N 元素の供給源が必要であることから、基板加熱による N/Si 比の増加は、gap 150 mm 近傍での NH<sub>2</sub> ラジカルの十分な存在を示唆していると考えられる。

一方、gap 200 mm で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜は、基板温度の上昇に伴う N/Si 比の大きな増加は無く、基板温度を 170℃から 290℃と上げることにより、逆に N/Si 比が減少しており、gap 150 mm で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜の挙動とは全く異なる。300℃近くまで基板温度を上げることで、基板加熱の熱エネルギーにより N<sub>2</sub> または NH<sub>3</sub> の脱離が促進されるためと推察されるが、膜中水素濃度の減少が無いことと、OES で N<sub>2</sub> に関連するピークが確認されていることから、N/Si 比の減少は主に N<sub>2</sub> の脱離に因ると推察される。N<sub>2</sub> の脱離により膜中の N が減少する一方で、気相中からの N 元素の供給源が無いことから N/Si 比が下がると推察され、図 4-14 に示した、gap 増加に伴う NH<sub>2</sub> ラジカルの急激な減少を反映した挙動と考えられる。

これまでに得られた膜構造および気相中ラジカルの変化と、基板温度を上げた場合の膜構造の変化から推察される低温成膜時の表面反応を、表 4-2 に示す。

|      |                    | gap 150 | gap 200 |
|------|--------------------|---------|---------|
| 膜構造  | N/Si比              | 1.23    | 1.52    |
|      | 膜中水素濃度             | 40%     | 0.16    |
|      | 膜中NH               | 2.0E+22 | 1.1E+22 |
| 気相中  | NHラジカル             | 多い      | 急激な減少   |
|      | Hラジカル              | 多い      | 急激な減少   |
| 表面反応 | Si-N結合             | ×       | ×       |
|      | H <sub>2</sub> 脱離  | ×       | ×       |
|      | H引き抜き              | ×       | ?       |
|      | NH <sub>3</sub> 脱離 | ×       | ×       |
|      | N <sub>2</sub> 脱離  | ○       | ×       |

表 4-2 gap 150 mm および 200 mm での膜構造および気相中ラジカルと表面反応

gap 150 mm においては、N/Si 比が低く、膜中 NH 結合を主とする膜中水素濃度が高いことから、低温成膜においては、H の減少を伴う H<sub>2</sub> 脱離、H 引き抜きおよび NH<sub>3</sub> 脱離の発生は極めて少なく、N/Si 比の低さは N<sub>2</sub> 脱離、または、気相中での前駆体中の N 元素の少なさによると推察される。表面反応における H や NH の減少を伴う反応が極めて少ないと考えられることから、気相中ラジカル空間分布における NH ラジカルおよび H ラジカルの多さは、気相中での前駆体形成反応に由来していると推察される。

gap 200 mm においては、膜中 NH 結合を主とする膜中水素濃度が低いものの、気相中ラジカル空間分布においては、NH ラジカルおよび H ラジカルの急激な減少が見られることから、低温成膜においては H<sub>2</sub> 脱離および NH<sub>3</sub> 脱離の発生は極めて少ないと考えられる。一方で、膜中水素濃度が低いことから、H ラジカルの挙動からは把握しにくい、表面反応における H 引き抜き、あるいは、前駆体中の H 元素の少なさが推察される。N/Si 比が高い点に関しては、先述した NH<sub>3</sub> 脱離だけでなく、N<sub>2</sub> 脱離反応の少なさによると推察される。

以上のそれぞれの gap における表面反応の推察を踏まえ、気相中および膜表面での反応が、膜構造にどのように影響しているかを考察した。

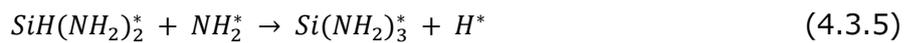
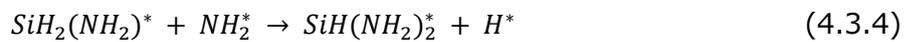
#### 4.4 気相中ラジカルと膜構造との相関に関する考察

これまでに得られた結果から、gap に対する膜構造の変化は、プラズマからの距離に応じた以下の 3 つの領域に分かれていると考えられる。1 つ目は、N/Si 比が低く膜中水素濃度の高い gap 150mm 付近、2 つ目は、N/Si 比が高く膜中水素濃度が最小となる 200mm 付近、3 つ目は、膜中水素濃度が増加に転じる 250mm 以上の領域である。それぞれの領域において、気相中の状態、膜表面での反応がどのように膜構造に影響しているかを考察する。

まず、気相中の状態だが、SiH<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub> 混合ガスプラズマにおいて、高分解性プラズマで NH<sub>3</sub> リッチな条件下では、SiN<sub>x</sub> 膜の前駆体として、SiH<sub>3</sub> ラジカルと NH<sub>2</sub> ラジカルとの反応によるアミノシランが形成されると考えられる[4-8][4-18]。まず、親分子である SiH<sub>4</sub> からの H 引き抜き反応により SiH<sub>3</sub> ラジカルが形成され、SiH<sub>3</sub> ラジカルは SiH<sub>4</sub> との交換反応により、気相中に長く存在することが可能となる[4-19]。



次に SiH<sub>3</sub> ラジカルと NH<sub>2</sub> ラジカルの反応により、SiH<sub>3</sub> ラジカル中の H が NH<sub>2</sub> に置き換わり、アミノ化が進む。



(4.3.3)式～(4.3.5)式は、整数 n (1 ≤ n ≤ 3) を用いて下記の式で表すことができる。



(4.3.6)式中の n は、SiH<sub>4</sub> に対する NH<sub>3</sub> 流量比や、プラズマ生成に用いられる投入電力などにより異なる。NH<sub>3</sub> 流量比が大きく、且つ、SiH<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub> 共に効率良く分解される条件下においては(4.3.5)式となることから、Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ラジカルが主な前駆体となり[4-20]、NH<sub>3</sub> 流量比が小さく、SiH<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub> の分解効率が低い条件下においては(4.3.3)式となることから、SiH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>) ラジカルが主な前駆体となると考えられる。

各 gap における膜構造および OES 計測結果を基に考察した、気相中の前駆体ラジカル、基板表面反応、および、膜中水素結合について、各 gap 領域に対応するそれぞれの状態図を図 4-14 示す。

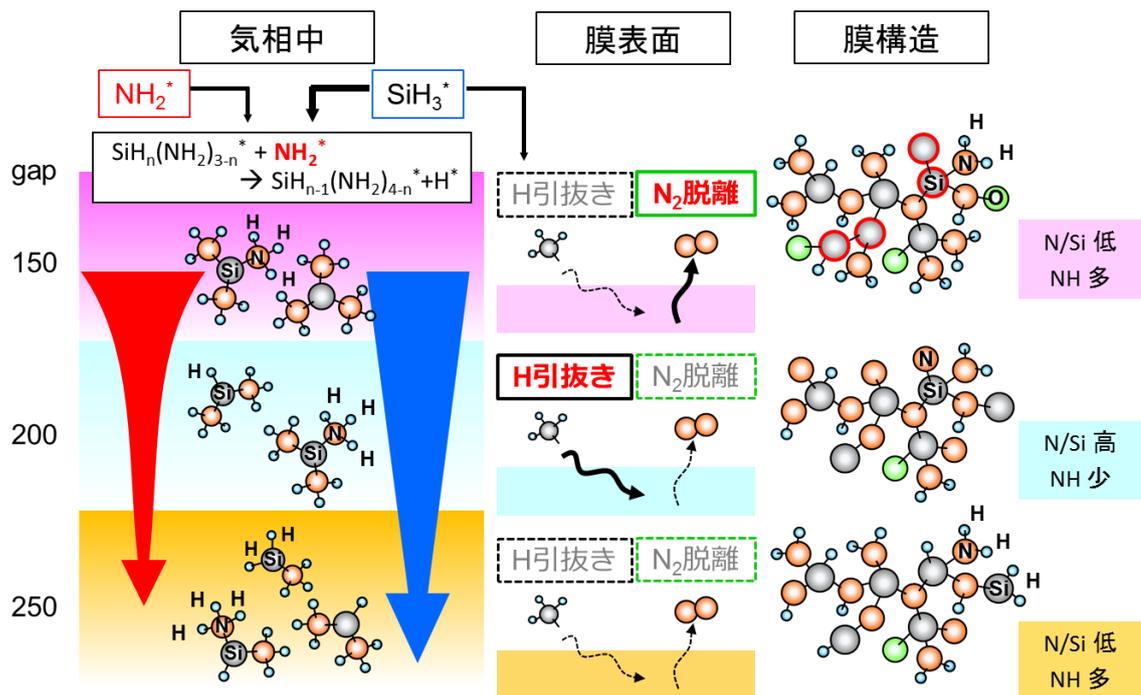


図 4-14 各 gap 領域における、気相中の前駆体、基板表面反応、および、膜構造

SiH<sub>3</sub> ラジカル、H ラジカル、NH<sub>2</sub> ラジカル、それぞれのラジカルの gap に対する減少傾向は、SiH<sub>3</sub> ラジカルが SiH<sub>4</sub> との交換反応により長寿命で、gap に対する減少が緩やかであるのに対し、H ラジカルは SiH<sub>3</sub> ラジカルが生成される SiH<sub>4</sub> からの H 引き抜き反応により消費され、また、NH<sub>2</sub> ラジカルは前駆体形成で消費されるため、SiH<sub>3</sub> ラジカルよりも減少速度が速いと考えられる。OES の結果を踏まえると、gap の増加に対し、SiH<sub>3</sub> ラジカルの減少が一次関数的で緩やかであるのに対し、H ラジカルと NH<sub>2</sub> ラジカルはより急激に指数関数的に減少すると推察される。

気相中の反応においては、(4.3.1)式および(4.3.2)式に示す反応により、SiH<sub>3</sub> ラジカルが長寿命を維持し、①SiN<sub>x</sub> 前駆体形成反応における SiH<sub>3</sub> ラジカル源、および、②基板表面での H 引き抜き、の 2 つの役割を担うと考えられる。しかし、この 2 つの役割の割合が、NH<sub>2</sub> ラジカルが空間分布を持つことから、gap 領域により異なると推察される。

gap150mm近傍では、プラズマに近いことからプラズマの分解効率が高く、ガス噴出しに

近いことから  $\text{NH}_2$  ラジカルも十分に存在するため、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  ラジカルが主な前駆体となると推察される。gap が 200 mm, 250 mm と離れるに従い、プラズマの分解効率の低下と  $\text{NH}_2$  ラジカルの急激な減少により、前駆体中に  $\text{SiH}_2(\text{NH}_2)$  ラジカルや  $\text{SiH}(\text{NH}_2)_2$  ラジカルが増えることにより、gap の増加に伴う膜中 SiH 結合密度の増加が見られたと推察される。

一方、膜表面においては、 $\text{SiH}_3$  ラジカルによる H 引き抜きと  $\text{N}_2$  脱離が発生していると考えられるが、gap 領域毎に表面反応の発生確率が異なると推察される。

gap 150mm 付近では  $\text{NH}_2$  ラジカルが十分に存在することから、 $\text{SiH}_3$  ラジカルは主に前駆体の生成に消費され、表面反応における H 引き抜きに寄与する割合が少ない一方で、プラズマに近い領域であることから、イオンなどの入射エネルギーを反応促進エネルギーとして  $\text{N}_2$  脱離が生じていると推察される。このため、膜構造において、N/Si 元素比が低く、膜中 NH 結合密度の高い膜になると考えられる。

gap 200mm 付近では、 $\text{NH}_2$  ラジカルの急激な減少により、前駆体生成に消費される  $\text{SiH}_3$  ラジカルの割合が減少することで、表面反応での H 引き抜きに寄与する  $\text{SiH}_3$  ラジカルの割合が増え、一方で、gap 増加による入射エネルギーの低下により  $\text{N}_2$  脱離が減少すると推察される。このため、膜構造における Ni/Si 元素比が高く、膜中 NH 結合密度の低い膜になると考えられる。

gap 250mm 以上においては、gap 289 mm での成膜速度の急激な低下から、gap 増加によるプラズマの分解効率低下と  $\text{SiH}_3$  ラジカルの減少により、表面反応における  $\text{N}_2$  脱離だけでなく、H 引き抜きも減少することで、膜中に水素が残留すると推察される。膜中の水素結合は、SiH 結合よりも NH 結合の方が 1 桁多いことから、SiH 結合も増加しているものの、相対的に、より NH 結合が増加する傾向となると推察される。

以上をまとめると、 $\text{SiN}_x$  膜の低温成膜においては、表面反応の役割は限定的で、気相中の前駆体の結合状態が膜構造に反映されやすいと考えられる。低温で高バリア  $\text{SiN}_x$  膜を得るには、前駆体としての  $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  ラジカルの形成と  $\text{SiH}_3$  ラジカルによる膜表面での H 引き抜きが重要と考えられる。本研究においては、gap が離れた位置においても高分解性を有する表面波プラズマにより、gap 200 mm 近傍で前駆体形成反応と  $\text{SiH}_3$  ラジカルが維持されることで、膜密度の向上により有機 EL バリア膜に適用可能な  $1 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d 以下の極めて低い水蒸気透過率が得られたと考えられる。

## 4.4 まとめ

本章では、第3章で得られた高透明  $\text{SiN}_x$  膜となる条件を基に、SWP の特徴であるプラズマからの距離 gap を変えることにより、透明で高バリア性を有する  $\text{SiN}_x$  膜の開発を行った。また、バリア性と膜構造との相関を明らかにし、さらに、そのような膜構造が得られるメカニズムを明らかにすべく、気相中ラジカルや表面反応との相関について詳細な検討を行った。

以下に、本章で得られた知見を小括する。

### 1 高バリア $\text{SiN}_x$ 膜の開発

第3章で検証した  $\text{NH}_3$  流量比にて、 $\text{NH}_3$  流量比と水蒸気透過率との相関を検証したところ、第3章で最も光学的透過率が高く、化学量論的組成比に極めて近い  $\text{Si}_3\text{N}_{3.95}$  の組成が得られた条件で、水蒸気透過率が最小となることが確認された。Si-N 結合状態にある N/Si 元素比の増加が水蒸気透過率の低減、すなわち、バリア性の向上に寄与しており、化学量論的組成比に近づけることが、透明性およびバリア性のいずれにおいても重要であることが確認された。

次に、高バリア性が得られたガス流量比において、SWP の特徴であるプラズマからの距離を変えたところ、gap を離すほど水蒸気透過率が下がる、すなわちバリア性が向上する結果となり、gap 200 mm 以上において、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な  $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{d}$  以下の極めて低い水蒸気透過率が得られた。

### 2 プラズマからの距離と膜構造との相関

gap に対する膜構造の変化を検証したところ、gap 175 mm 以上で N/Si 元素比一定であるにもかかわらず、gap の増加と共に膜密度は増加し、gap 225 mm 付近で最大となっていることが確認された。すなわち、gap を離すことにより、NH 結合を主とする膜中水素濃度が減少し、膜密度が増加することにより水蒸気透過率が低減されたと考えられる。

### 3 プラズマからの距離と気相中ラジカルとの相関

OES により気相中のラジカル空間分布を計測したところ、膜の前駆体の指標となる SiH ラジカルに対し、H ラジカルおよび NH ラジカルがより急激に指数関数的に減少する、膜中 NH 結合密度の減少と対応する傾向が確認された。

#### 4 気相中ラジカルと膜構造との相関に関する考察

SiN<sub>x</sub>膜の低温成膜においては、表面反応の役割は限定的で、気相中の前駆体の結合状態が膜構造に反映されやすいと考えられる。低温で高バリア SiN<sub>x</sub>膜を得るには、気相中での前駆体 Si(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>ラジカルの形成と、膜表面でのH引き抜き反応を担う SiH<sub>3</sub>ラジカルの維持が重要と考えられる。本研究においては、gapが離れた位置においても高分解性を有する表面波プラズマにより、gap 200 mm 近傍で前駆体形成反応と SiH<sub>3</sub>ラジカルが維持されることで、膜密度の向上により有機 EL バリア膜に適用可能な 1×10<sup>-5</sup> g/m<sup>2</sup>/d 以下の極めて低い水蒸気透過率が得られたと考えられる。

以上から、100℃以下の低温成膜において高透明・高バリア SiN<sub>x</sub>膜を得るには、膜構造を化学量論的組成比に近づけ、且つ、膜中水素濃度を低減する必要があり、gapが離れた位置においても高分解性を有する表面波プラズマにより、これらの膜構造を実現する気相中でのラジカル空間分布が得られたと考えられる。

本研究において、透明性および高バリア性を両立する条件を下記に示す。下記条件は第3章にて透明性が得られた条件であり、本章における gap の最適化により、透明性に加えてバリア性も示す条件であることが確認された。

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 70 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub>  | 500 sccm               |
| 放電ガス     | Ar               | 350 sccm               |
| プロセス圧力   |                  | 10 Pa                  |
| MW パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| gap      |                  | 200 mm                 |

次章では、この高透明・高バリア性が得られた SiN<sub>x</sub>膜を用いて、積層化による信頼性の向上を行う。

## 第5章 積層化による信頼性の向上

### 5.1 はじめに

第3章および第4章において、トップエミッション型有機ELディスプレイのバリア膜に適用可能な、高透明且つ高バリア $\text{SiN}_x$ 膜を低温で形成することに成功した。

一方、先行研究では、無機バリア膜における、パーティクルやデバイス形状を起因とするクラックなどの欠陥が連続的に成長することに起因して、実際のデバイス上では本来のバリア性が発揮されない、すなわち、信頼性の低下が報告されている[5-1]。このため、無機バリア膜間に異なる組成や種類の間層を挿入することで、信頼性を向上させる研究が行われている。例えば、ALD法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とPE-CVD法による $\text{SiN}_x$ 膜といった無機膜同士の積層や[5-2]、無機バリア膜間に有機膜中間層を挿入するといった研究が報告されている。しかしながらいずれの報告においても、バリア膜と中間層は異なる成膜手法を用いた複雑な製造工程となっており、封止性能と生産性との両立に課題が残っている。

本章においては、封止膜の信頼性向上と生産性との両立を目指し、バリア膜と同じくSWP-CVD法を用いた中間層の開発を行い、バリア膜と中間層の積層化による信頼性の向上を検証する。

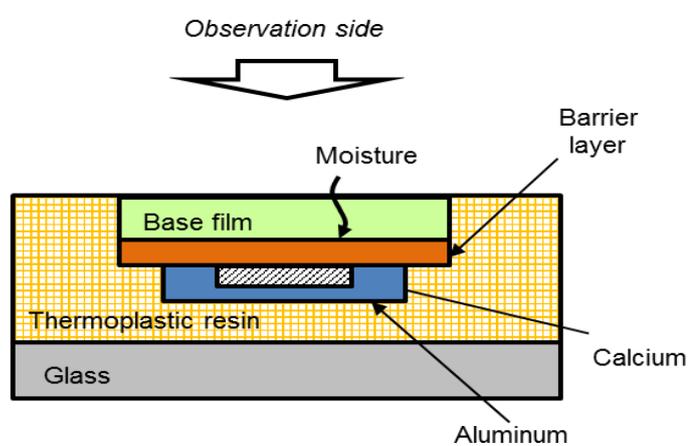
### 5.2 巨視的欠陥による信頼性低下の検証

#### 5.2.1 巨視的欠陥による信頼性低下の検証

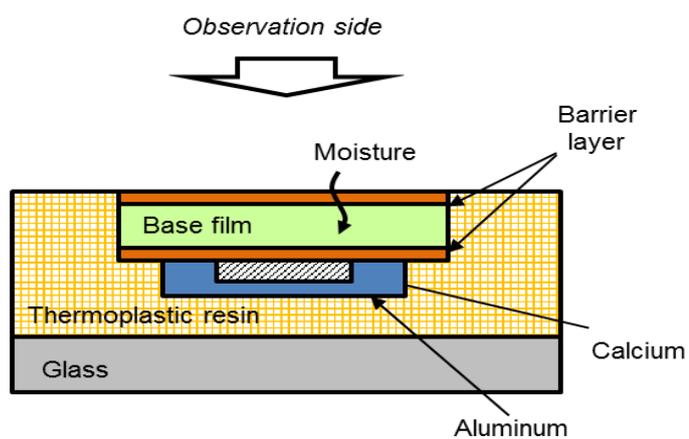
先行研究で報告されている信頼性の低下が、本研究における $\text{SiN}_x$ 膜においても発生しているかを検証するに当たり、Ca腐食法において、サンプル構造を変えた場合の水蒸気透過率を測定した。図5-1に、サンプル構造の概略図を示す。サンプル構造は、ポリイミドベースフィルムに片面に成膜した場合、両面に成膜した場合の2種類とし、両面サンプルにおいては、片面サンプルの2分の1の膜厚をそれぞれ両面に成膜することで、合計膜厚を揃えた。図5-2に、これら2種類のサンプル構造におけるCa腐食率の試験時間に対する変化を示す。合計膜厚は $2\ \mu\text{m}$ とし、第4章までで高透明・高バリア性が得られた下記条件で成膜した。

|      |                |         |
|------|----------------|---------|
| 原料ガス | $\text{SiH}_4$ | 70 sccm |
|------|----------------|---------|

|          |                 |                        |
|----------|-----------------|------------------------|
|          | NH <sub>3</sub> | 500 sccm               |
| 放電ガス     | Ar              | 350 sccm               |
| プロセス圧力   |                 | 10 Pa                  |
| MW パワー密度 |                 | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| gap      |                 | 200 mm                 |



(a) 片面サンプルの構造



(b) 両面サンプルの構造

図 5-1 Ca 腐食法におけるサンプル構造

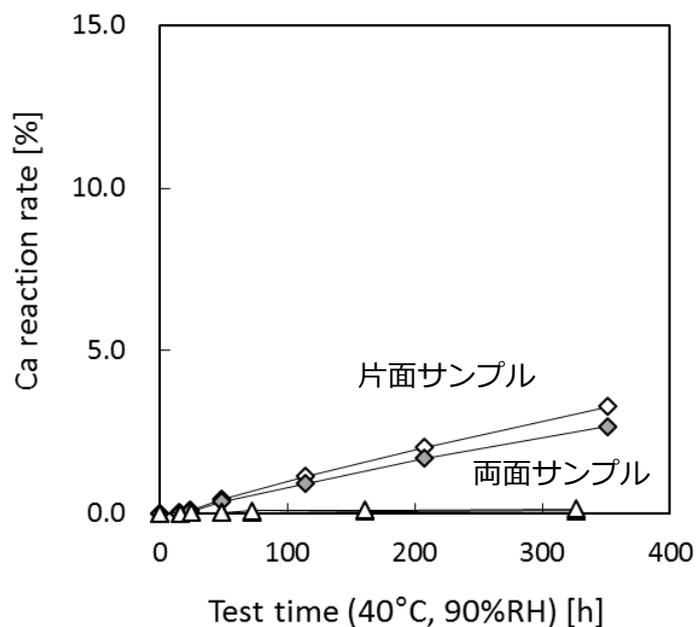


図 5-2 Ca 腐食率の試験時間に対する変化

片面サンプルの Ca 腐食率は両面サンプルのおよそ 10 倍と高く、合計膜厚が同じであるにもかかわらず、高い速度で腐食が進んでいることが確認された。

次に、これら 2 種類のサンプル構造において、合計膜厚を変えた場合の水蒸気透過率を測定した。図 5-3 に水蒸気透過率の合計膜厚依存性を示す。

片面サンプルにおいては、膜厚を 200 nm から 2  $\mu\text{m}$  と厚くすることにより、水蒸気透過率は 2 桁低減されており、両面サンプルと比較すると、膜厚増加に対する水蒸気透過率の低減率が高いことが分かる。一方、水蒸気透過率の値としては、膜厚 2  $\mu\text{m}$  と厚い場合でも  $2.5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{d}$  と、有機 EL ディスプレイに適用可能なレベルには達していない。両面サンプルにおいては、合計膜厚 2  $\mu\text{m}$  における水蒸気透過率は  $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{d}$  と、同じ膜厚の片面サンプルと比較し、1 桁低い値となっている。

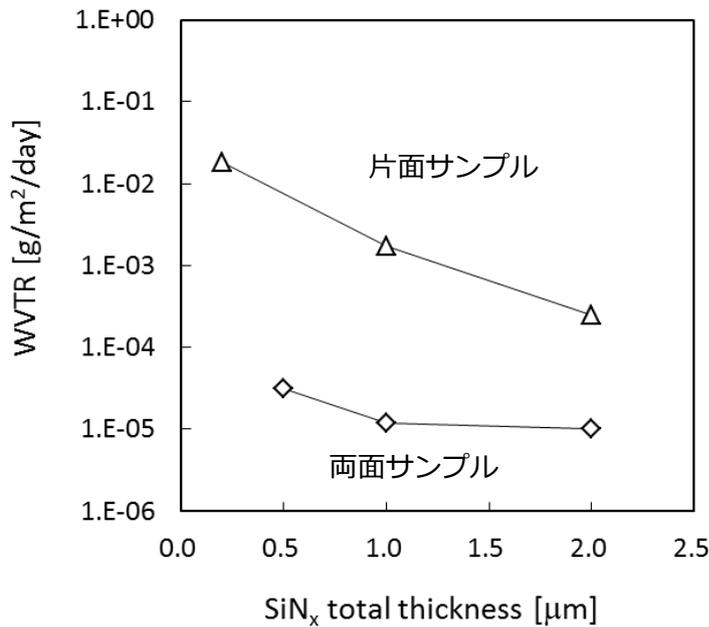


図 5-3 水蒸気透過率の合計膜厚依存性

片面サンプルにおいては、ベースフィルムが直接水蒸気に晒されることから、ベースフィルムの吸湿膨張係数が高い場合、ベースフィルム自体の吸湿膨張により SiN<sub>x</sub> 膜にクラックを生じる可能性がある。本研究においては、ベースフィルムに吸湿膨張係数の低いポリイミドフィルムを用いていることと、片面サンプルにおいても膜厚の増加に対し、水蒸気透過率が低減される傾向を示していることから、片面サンプルの水蒸気透過率の高さはベースフィルムの吸湿膨張によるクラックの影響ではないと考えられる。

次に、ベースフィルムによってバリア性が付与された可能性であるが、本研究で用いたベースフィルム自体の水蒸気透過率は 7.7 g/m<sup>2</sup>/d と、一般的なポリイミドフィルムと同程度の高い値であることから、ベースフィルムによる水蒸気透過率の低減がなされたわけではないが分かる。むしろ、両面サンプルの方が、高い水蒸気透過率のベースフィルムによって膜厚が片面サンプルの半分に分割されており、片面サンプルの膜厚増加に伴う水蒸気透過率の低減傾向を踏まえると、両面サンプルの水蒸気透過率が高くなると予想されるが、実際の結果は逆になっている。

先行研究では、無機バリア膜における、パーティクルやデバイス形状を起因とするクラックなどのミクロンオーダーの欠陥が連続的に成長することに起因して、実際のデバイス上では本

来のバリア性が発揮されない、すなわち、信頼性の低下が報告されている[5-1]。Hanika によると、無機バリア膜の信頼性の低下には巨視的な欠陥が影響しており、無機バリア膜間に有機膜中間層を挿入することにより、信頼性が向上する報告がされている[5-3]。ここで、薄膜における欠陥として、ダングリングボンドなどのÅオーダーの微視的な欠陥と、クラックなどのμmオーダーの巨視的な欠陥がある。3章で述べたように、本研究におけるSiN<sub>x</sub>膜においては、ダングリングボンドを有する膜に見られる成膜後の酸化がないことと、ダングリングボンドなどの膜中欠陥密度が高い場合は、膜厚を厚くしても水蒸気透過率はほとんど低減されないとの報告[5-4]から、微視的な欠陥はほとんどないと考えられる。そこで、片面サンプルと両面サンプルの水蒸気透過率の差を、クラックなどの巨視的な欠陥起因であると推察し、SiN<sub>x</sub>膜における欠陥成長について検証した。

### 5.2.2 SiN<sub>x</sub>膜における欠陥成長の検証

SiN<sub>x</sub>膜におけるクラック発生有無の検証のため、下記2種類のサンプルにおける断面SEM観察を行った。1つ目は、パーティクルを模した0.3μmのポリスチレン製標準粒子をSiウエハに塗布した上からSiN<sub>x</sub>膜を1μm成膜したサンプル。2つ目は、Siウエハ上に形成した150nmの段差パターンの上からSiN<sub>x</sub>膜を200nm成膜したサンプルである。それぞれの断面SEM画像を図5-5および図5-6に示す。

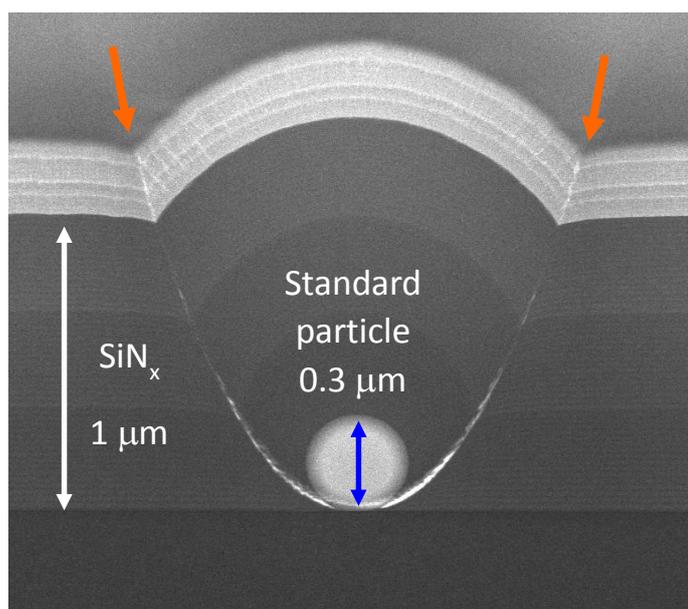


図 5-5 ポリスチレン標準粒子上に成膜したSiN<sub>x</sub>膜の断面SEM

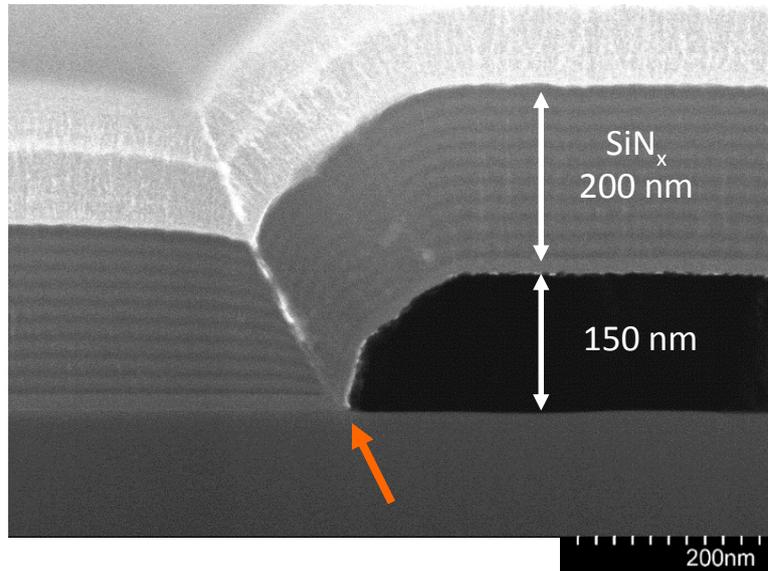


図 5-6 段差パターン上に成膜した SiN<sub>x</sub> 膜の断面 SEM

図 5-5 においては標準粒子の下を、図 5-6 においては段差と Si ウエハとの角を起因とし、SiN<sub>x</sub> 膜の表面まで連続するクラックが確認できる。標準粒子の下や段差と Si ウエハの角は CVD 成膜においては膜の付き回りが悪くなりやすい箇所であり、成膜の初期の段階で発生した空隙を起点として、連続的にクラックが成長したものと推察される。クリーンルーム内のパーティクルサイズは一般的に 1~2 μm 程度といわれているが、図 5-5 における標準粒子径はより小さい 0.3 μm である。標準粒子下の付き回りが悪いと推察される陰になる部分も小さく、且つ、SiN<sub>x</sub> 膜の膜厚も 1 μm と標準粒子を十分に埋め込む厚さであるため、付き回りの悪さによって空隙が生じたとしても、クラックは連続的に成長しないと予想されたが、図 5-5 では、標準粒子下のわずかな空隙を起因として、SiN<sub>x</sub> 膜の表面まで連続するクラックが確認できる。図 5-6 においても、Si ウエハと段差により形成される角度は 90 度よりやや鈍角であることから、クラックの発生は無いと予想されたが、Si ウエハと段差との角のわずかな空隙を起因として、やはり SiN<sub>x</sub> 膜の表面まで連続するクラックが確認できる。すなわち、本研究における SiN<sub>x</sub> 膜においても、小さなパーティクルや 100 nm 程度の段差によりクラックが発生、連続的に成長する可能性があることから、巨視的な欠陥成長抑制のための中間層が必要であることが確認された。

図 5-5、図 5-6 の結果を踏まえ、図 5-2 および図 5-3 で確認された片面サンプル、および、両面サンプルの水蒸気透過率について考察する。まず、図 5-5 において、パーティクルを起因とするクラックが、膜厚の増加と共に細くなっていく様子が観察されたことから、図 5-3 における片面成膜サンプルの、膜厚増加に対する水蒸気透過率の低下は、膜厚の増加により水分の侵入経路となるクラックが細くなるためと推察される。一方で、片面成膜サンプルにおいては、クラックなどの巨視的な欠陥の影響の可能性があることから、本来の値より水蒸気透過率が高くなっていると推察される。すなわち、片面サンプルから両面サンプルとすることによる水蒸気透過率の低下は、ポリイミドフィルムが、 $\text{SiN}_x$  膜の欠陥成長抑制層として機能したためと推察され、 $\text{SiN}_x$  膜本来の水蒸気透過率は両面成膜サンプルにおいて確認された値と考えられる。

### 5.3 無機膜中間層の検討

5.1 で述べたように、組成が異なる無機膜を積層したバリア膜が報告されていることから、 $\text{SiN}_x$  膜欠陥成長抑制のための中間層として、初めに、無機膜を検討した。本研究は有機 EL ディスプレイ向けバリア膜の開発を目的としていることから、中間層も透明である必要がある。SWP-CVD 法で成膜可能な透明膜で、且つ、 $\text{SiN}_x$  膜との多層積層化でバリア性が報告されている研究を参考にし[5-5][5-6]、 $\text{SiON}$  膜および  $\text{SiO}_2$  膜との積層を検討した。それぞれの成膜条件は下記の通りである。

#### ① $\text{SiON}$ 膜

|          |                      |                             |
|----------|----------------------|-----------------------------|
| 原料ガス     | $\text{SiH}_4$       | 35 sccm                     |
|          | $\text{NH}_3$        | 225 sccm                    |
|          | $\text{N}_2\text{O}$ | 105 sccm                    |
| 放電ガス     | Ar                   | 175 sccm                    |
| プロセス圧力   |                      | 5 Pa                        |
| MW パワー密度 |                      | 1.57 $\text{W}/\text{cm}^2$ |

#### ② $\text{SiO}_2$ 膜

|          |                  |                        |
|----------|------------------|------------------------|
| 原料ガス     | SiH <sub>4</sub> | 35 sccm                |
|          | N <sub>2</sub> O | 105 sccm               |
| 放電ガス     | Ar               | 70 sccm                |
| プロセス圧力   |                  | 5 Pa                   |
| MW パワー密度 |                  | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |

成膜条件の検討に当たっては、FTIR での結合状態の確認と合わせ、分光エリプソメータによる成膜パラメータに対する屈折率の変化を基に実験を行った。上記成膜条件下で得られた SiON 膜および SiO<sub>2</sub> 膜の FTIR スペクトルを図 5-7 および図 5-8 に示す。

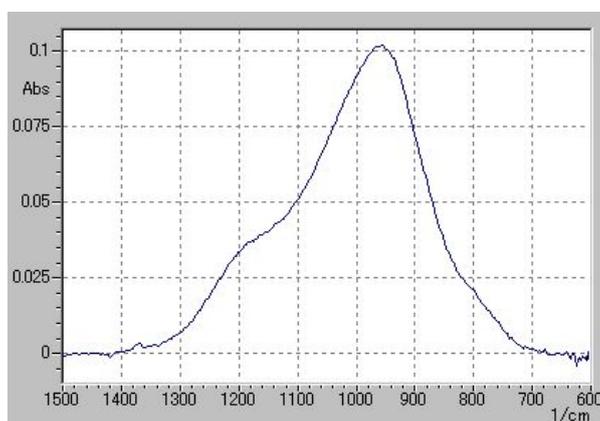


図 5-7 SiON 膜の FTIR スペクトル

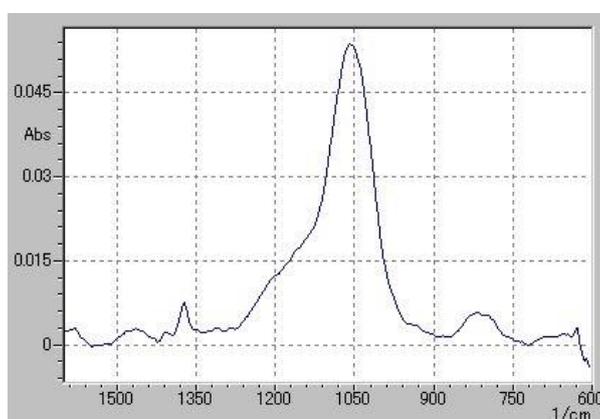


図 5-8 SiO<sub>2</sub> 膜の FTIR スペクトル

図 5-7 においては、 $930\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-O-N 結合に由来するピーク[5-7]が確認される  $1180\text{ cm}^{-1}$  付近に N-H 結合に由来するピーク[5-8]も確認されるが、これは、原料ガスに  $\text{NH}_3$  を用いているためと考えられる。図 5-8 においては、 $1050\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-O-Si 結合に由来するピーク[5-7]が確認される。図 5-7、図 5-8 それぞれから、SiON 膜および  $\text{SiO}_2$  膜が得られていることが確認された。この場合の波長  $633\text{ nm}$  における屈折率は、 $\text{SiO}_2$  膜が 1.4031、SiON 膜が 1.5572 となっており、 $\text{SiN}_x$  膜の 1.8145 に対し、屈折率の大小関係が、 $\text{SiN}_x > \text{SiON} > \text{SiO}_2$  となっていることが確認された。

次に、これらの膜と  $\text{SiN}_x$  膜をそれぞれ積層し、Ca 腐食法により水蒸気透過率を確認した。先行研究では、無機膜同士の積層は多層構造の事例が多いことから、本検証においてもこれらの膜を  $\text{SiN}_x$  膜と交互に  $200\text{ nm}$  ずつ各 10 層積層した。図 5-9 に Ca 腐食率の試験時間に対する変化を示す。サンプルは図 5-1(a)の片面構造とし、 $\text{SiN}_x$  膜の合計膜厚は  $2\text{ }\mu\text{m}$  とした。

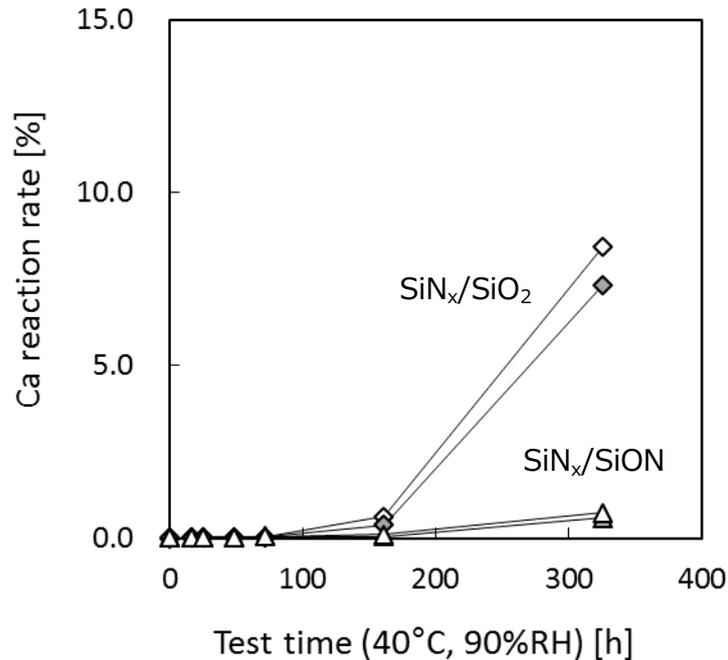


図 5-9 Ca 腐食率の試験時間に対する変化

SiON 膜との積層サンプルにおいては、図 5-2 における片面成膜サンプルよりも Ca 腐食率が低減され、異なる組成の膜との積層による欠陥成長抑制効果が確認された。一方、SiO<sub>2</sub> 膜との積層サンプルにおいては、片面成膜サンプルよりも Ca 腐食率が高くなっており、欠陥成長抑制効果は見られなかった。各サンプルの水蒸気透過率は、SiON 膜との積層サンプルが  $7.5 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d、SiO<sub>2</sub> 膜との積層サンプルが  $8.5 \times 10^{-4}$  g/m<sup>2</sup>/d となった。膜構造としては、SiON 膜は SiN<sub>x</sub> 膜と SiO<sub>2</sub> 膜の中間的な構造となるため、SiO<sub>2</sub> 膜との積層サンプルの方が水蒸気透過率の低下が見られると予想したが、実際の結果は逆となった。また、水蒸気透過率の低い結果となった SiON 膜との積層サンプルにおいても、図 5-4 における両面成膜サンプルと同等の、有機 EL ディスプレイに適用可能なレベルまで低減されていない結果となり、無機膜同士での積層では水蒸気透過率の低減に繋がる、欠陥成長の抑制効果が低いと推察される。そこで次に、先行研究でもより報告の多い、有機膜中間層について検討する。

## 5.4 有機膜中間層の検討

### 5.4.1 SWP-CVD 法で成膜可能な有機膜中間層の検討

前節の結果を踏まえ、本節においては、SiN<sub>x</sub> 膜の欠陥成長抑制効果がより高いと考えられる有機膜中間層の検討を行う。

上述した先行研究においては、無機バリア膜の中間層としては、パリレン<sup>®</sup>膜に代表される高分子系の有機膜が用いられるのが一般的である[5-1][5-9]。一方で、高分子系有機膜の原料は蒸気圧の低い液体材料であることから、原料を気体化する必要のある PE-CVD 法には適用が難しいと考えられる。仮に、CVD 法以外の成膜・形成手法を用いた場合においても、例えば、パリレン<sup>®</sup>膜の成膜法である熱 CVD 法においては、高温で加熱した材料を室温の蒸着室で基板に成膜することから、凝集によるパーティクルが発生しやすいと推察され、SiN<sub>x</sub> 膜の欠陥分離層として、十分に機能しない懸念がある。スピコートについても同様に、基本的には大気圧でのプロセスであることから、CVD 法と比較するとパーティクルの空間密度が高いと推察され、やはり、中間層の欠陥成長抑制効果が低い恐れがある。

生産性との両立と併せ、パーティクルの影響を低減する観点からも、真空一貫で SiN<sub>x</sub> 膜と同チャンバで成膜する SWP-CVD 法による中間層成膜が望ましいことから、CVD 法で成膜可能な原料を探索し、ヘキサメチルジシロキサン (Hexamethyldisiloxane:以下、HMDSO) を

用いることとした。

#### 5.4.2 HMDSO を用いた $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 重合膜の開発

HMDSO は、20℃での蒸気圧が 43 mmHg[5-10]と比較的高く、PE-CVD 法に適用可能である。化学式は  $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  であり、CVD 法により、シロキサン結合を主骨格とし、有機基である  $\text{CH}_x$  基 ( $x \leq 3$ ) を有する半有機半無機構造の  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜が形成される。水蒸気透過率の数値は示されていないものの、Mandlik らにより、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜として HMDSO を用いた  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜の報告[5-11]があることから、高透明性を有する膜が形成されると考えられる。

成膜には HMDSO と  $\text{O}_2$  を用い、HMDSO に対して  $\text{O}_2$  流量を増減させることで、有機基を多く有する有機膜的な膜、または、有機基の残留が少なくシロキサン結合を主とする無機膜的な膜と膜構造を制御することが可能である。成膜時のプロセス圧力は 5 Pa、マイクロ波電力は  $1.88 \text{ W/cm}^2$ 、プラズマの生成する誘電体表面から基板までの距離は  $\text{SiN}_x$  膜と同様、200 mm とし、表 5-1 に示す流量にて、得られる膜の膜構造の確認を行った。

| Condition | HMDSO [sccm] | $\text{O}_2$ [sccm] | HMDSO: $\text{O}_2$ |
|-----------|--------------|---------------------|---------------------|
| 1         | 200          | 0                   | ---                 |
| 2         | 200          | 400                 | 1:2                 |
| 3         | 200          | 1000                | 1:5                 |
| 4         | 200          | 2000                | 1:10                |

表 5-1 重合膜成膜時の流量条件

図 5-10 に、表 5-1 条件で得られた重合膜の FTIR スペクトルを示す。図中の番号は表 5-1 の条件番号と対応している。

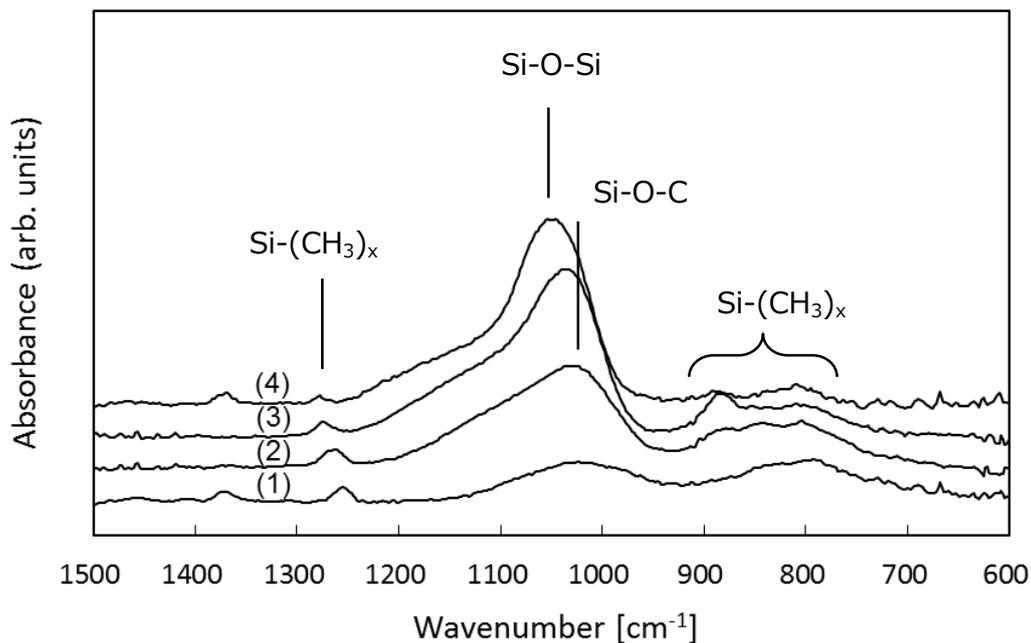


図 5-10  $O_2$  流量比を変えて成膜した  $SiO_xC_y$  重合膜の FTIR スペクトル

800~900  $cm^{-1}$  および 1260~1280  $cm^{-1}$  において、 $Si-(CH_3)_x$  に由来するピークが確認される[5-12][5-13]。すべての条件において、1030~1060  $cm^{-1}$  にメインピークが確認されるが、 $O_2$  流量比の増加に伴い、ピーク位置が高波数側にシフトしている。1030  $cm^{-1}$  付近には  $Si-O-C$  結合に由来するピークが、1060  $cm^{-1}$  付近には  $Si-O-Si$  に由来したピークが現れることから、 $O_2$  流量比の増加に伴い、膜構造が  $SiOC$  に近い構造から  $SiO_2$  に近い構造へ変化していると推察される。条件(2)~(4)の  $O_2$  を添加したサンプルには、1100  $cm^{-1}$  付近に  $Si-O-Si$  結合の asymmetric stretching に由来すると推察される非対称ピーク[5-14]が見られることから、 $O_2$  流量比の増加に伴う  $SiOC$  から  $SiO_2$  への膜構造の変化が確認できる。

条件(1)および(2)のサンプルにおいてはさらに、メインピークに対し相対的に  $Si-(CH_3)$  に起因するピークが大きいことから、膜中に  $CH_3$  基の多い有機膜的な構造であると推察される。一方、条件(3)および(4)のサンプルにおいては、 $Si-(CH_3)$  に起因するピークがメインピークに対し相対的に減少していることから、無機膜的な構造であると推察される。

次に、表 5-1 の条件 1、2、4 で成膜したサンプルの光学特性を測定した。図 5-11 に屈折率の波長依存性を、図 5-12 に消光係数の波長依存性を示す。

図 5-11 から、 $O_2$  流量比の増加に伴い屈折率は低下し、条件(4)サンプルの 400 nm での屈折率は非晶質  $SiO_2$  の屈折率に近い値となっている[5-15][5-16]。このことから、 $O_2$  流量比の増加に伴う  $SiO_2$  膜に近い膜構造への変化が推察される。

一方、図 5-12 から、 $O_2$  流量比の低下に伴い短波長領域での消光係数が増加している。条件(2)および(4)においては 400 nm 近傍では少数第 3 位まで 0 だが、条件(1)の HMDSO のみで成膜したサンプルにおいては 400 nm で約 0.01 と極めて高い値となっている。消光係数を基に光学的透過率を計算すると、条件(2)および(4)の膜においては 1  $\mu m$  でそれぞれ 97 %、100 %であるのに対し、条件(1)の膜においては 1  $\mu m$  で 75 %と極めて低く、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜への適用は難しいと考えられる。

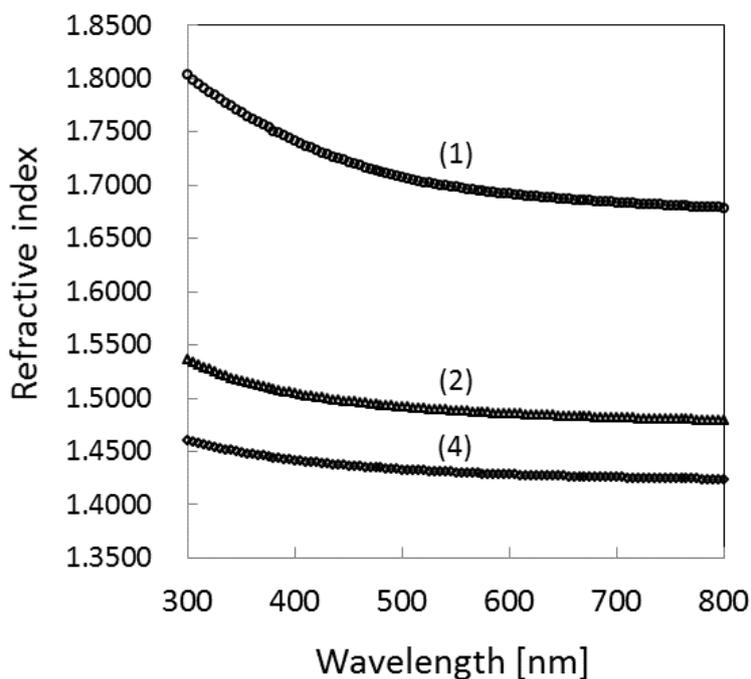


図 5-11 屈折率の波長依存性

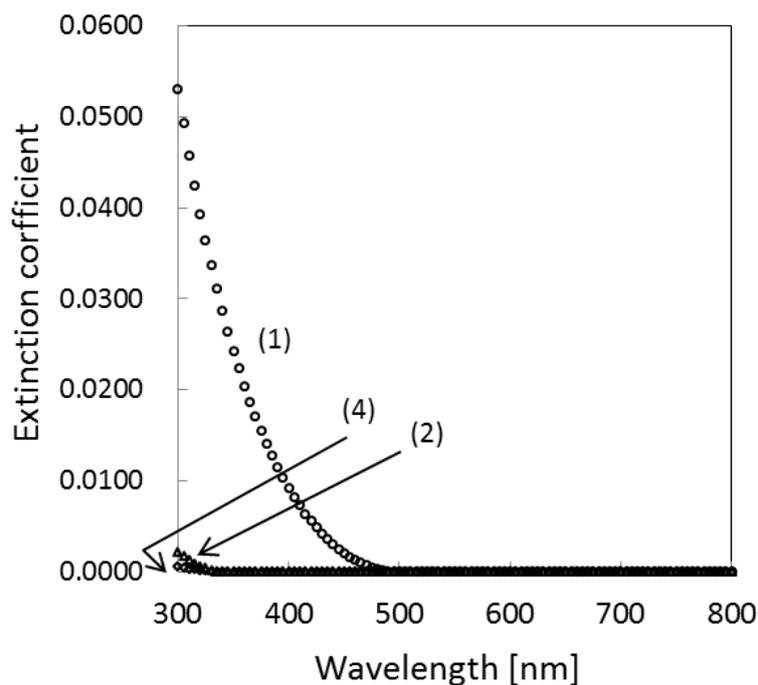


図 5-12 消光係数の波長依存性

図 5-10～5-12 までの結果を踏まえ、 $O_2$  流量比と膜構造および透明性の関係を表 5-2 にまとめるとめる。条件(2)および(4)より、膜構造および  $CH_3$  基含有率が異なると推察される透明膜が得られている。次節では、条件(2)および(4)で成膜した中間層を用い、 $SiN_x$  膜との積層サンプルの水蒸気透過率を測定し、信頼性向上の効果を確認する。

| Condition | HMDSO: $O_2$ | Structure             | Org/Inorg | Transparency |
|-----------|--------------|-----------------------|-----------|--------------|
| 1         | ---          | SiOC                  | Org       | NG           |
| 2         | 1:2          | SiOC                  | Org       | OK           |
| 3         | 1:5          | SiOC&SiO <sub>2</sub> | Org&Inorg | OK           |
| 4         | 1:10         | SiO <sub>2</sub>      | Inorg     | OK           |

表 5-2 重合膜成膜時の流量条件

### 5.4.3 SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/SiN<sub>x</sub> 積層構造での水蒸気透過率

前節での結果を踏まえ、本節では、表 5-1 の条件 2 および 4 で成膜した膜をそれぞれ、SiOC 膜、SiO<sub>2</sub> 膜と表記する。図 5-13 に、SiOC 膜および SiO<sub>2</sub> 膜を中間層とした、SiN<sub>x</sub> 膜との 3 層積層構造における Ca 腐食率の試験時間に対する変化を示す。SiN<sub>x</sub> 膜 1 層あたりの膜厚は 1 μm、合計膜厚は 2 μm とし、中間層膜厚はパーティクルの影響を考慮し 3 μm とした。HMDSO による中間層の効果を評価する目的であるため、サンプル構造は図 5-1(a)の片面構造とした。

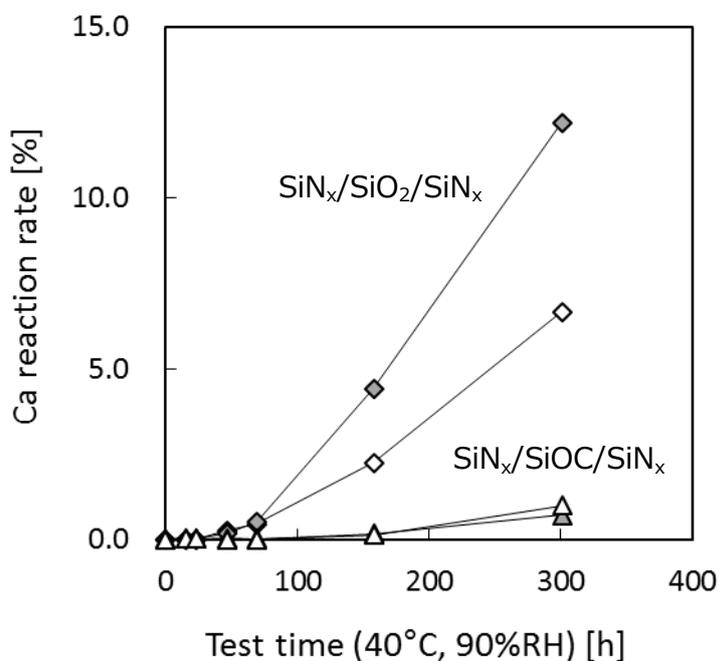


図 5-13 Ca 腐食率の試験時間に対する変化

SiO<sub>2</sub> 膜を中間層としたサンプルにおいては、70 時間を越えると急激に腐食が進んでいるが、SiOC 膜を中間層としたサンプルにおいては腐食の進行は緩やかで、300 時間後の腐食率も 1 %と未満と低い値となった。前節での分析において、O<sub>2</sub> 流量比 10 倍のサンプルにおいては、SiO<sub>2</sub> に近い膜構造で、且つ、CH<sub>3</sub> 基の含有率が低いと推察される、無機膜に近い膜構造であった。この場合、5.3 節での無機膜中間層と同様、SiN<sub>x</sub> 膜の欠陥成長抑制効果は低いと推察され、SiN<sub>x</sub> 膜で発生した欠陥が SiO<sub>2</sub> 膜においても連続的に成長することにより、水蒸気の侵入経路

が形成され、高い水蒸気透過率を招いたと考えられる。

それぞれのサンプルの水蒸気透過率は、SiO<sub>2</sub> 膜を中間層としたサンプルは  $7.0 \times 10^{-4}$  g/m<sup>2</sup>/d と高いが、SiOC 膜を中間層としたサンプルにおいては  $2.0 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d と、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な極めて低い水蒸気透過率が得られた。すなわち、バリア膜と中間層を真空一貫で同一手法にて成膜可能となり、封止膜の信頼性向上と生産性との両立が実現された。

#### 5.4.4 SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/SiN<sub>x</sub> 積層構造での光透過特性

本節では、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜として適用可能な封止性能が確認された SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/SiN<sub>x</sub> 積層構造において、それぞれの膜の屈折率および消光係数を基に、光透過特性について検証した。図 5-14 にシミュレーションにおける素子の構成図、波長 520 nm における屈折率および消光係数を、図 5-15 に、RGB 各波長に対する光取り出し効率のシミュレーション結果を示す。本節におけるシミュレーションは、金沢工業大学の三上明義教授にご協力いただいた。

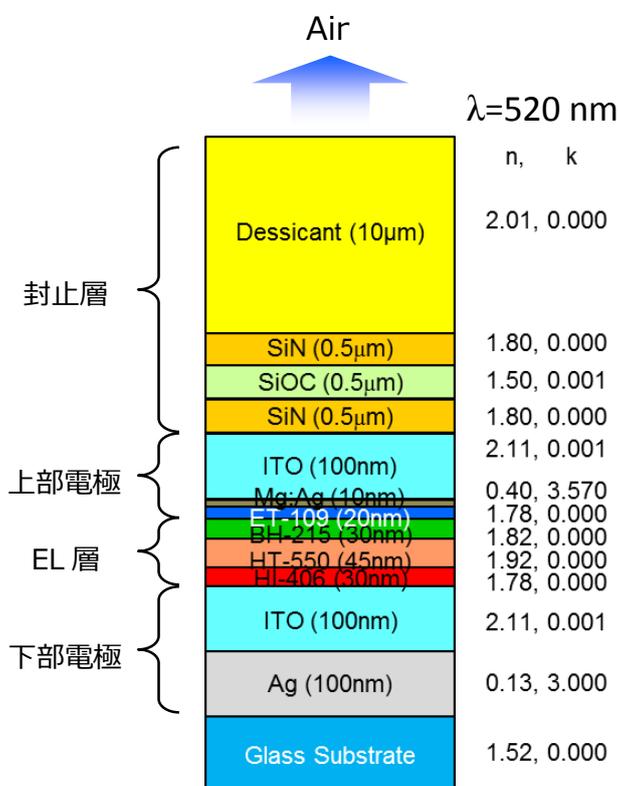


図 5-14 シミュレーションの素子構成図

|                  | Encapsulation                | Blue<br>(460nm) | Green<br>(520nm) | Red<br>(620nm) |
|------------------|------------------------------|-----------------|------------------|----------------|
| OLED             | ---                          | 35.0 %          | 39.2 %           | 32.5 %         |
| OLED<br>+<br>封止層 | SiN 1 $\mu$ m                | 33.4 %          | 36.8 %           | 29.0 %         |
|                  | SiN/SiOC/SiN<br>各0.5 $\mu$ m | 32.8 %          | 36.0 %           | 28.9 %         |

図 5-15 光取り出し効率のシミュレーション結果

封止層としては、SiN<sub>x</sub>バリア膜単層 1  $\mu$ m と、SiN<sub>x</sub>バリア膜 0.5  $\mu$ m 間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜を 0.5  $\mu$ m 挿入した 3 層構造についてシミュレーションを行った。シミュレーションに際し、膜の表面粗さは波長に対して十分に小さいと考えられるため、表面粗さによる影響は考慮していない。

SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/SiN<sub>x</sub> 積層構造における光取り出し効率は、RGB いずれの波長においても、封止層が無い場合と比較すると若干の低下は見られるものの、その差は僅かであり、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜との積層構造とすることによる効率低下は殆どないと考えられる。

次に、SiN<sub>x</sub>バリア膜 0.5  $\mu$ m 間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜を挿入する 3 層積層構造において、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜の膜厚を変えた場合の光学的透過率を計算した。図 5-16 にシミュレーション結果を示す。

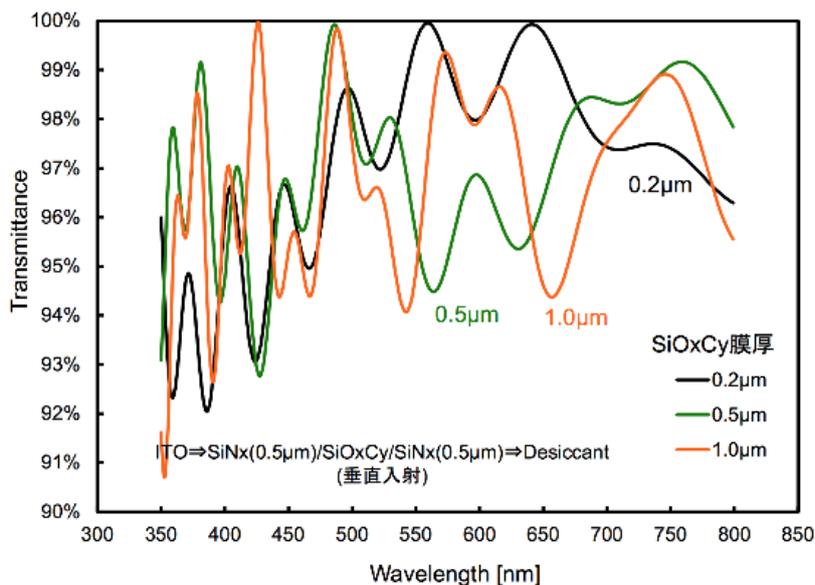


図 5-16 各 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜厚における光学的透過率の波長依存性

SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜の膜厚により、光干渉効果は複雑に変化するものの、可視域の全波長域において、光学的透過率はいずれの膜厚においても 90 %以上と、高い透過率であることが確認された。

一方、それぞれの膜の膜厚増加や、積層構造における層数の増加によって、光取り出し効率の低下が懸念されるが、これに対しては、有機 EL 素子内部の多重反射や光干渉効果を考慮した電極構造とすることにより、光取り出し効率の維持が可能であると考えられる。電極構造の最適化により、光取り出し効率が向上する例を示す。図 5-17 に素子の構成図を、図 5-18 にシミュレーション結果を示す。図 5-17 は、図 5-14 に示す構造の上部電極を、ITO 単層から ITO/Ag/ITO の積層構造としており、封止層は SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/SiN<sub>x</sub> 積層構造とした。

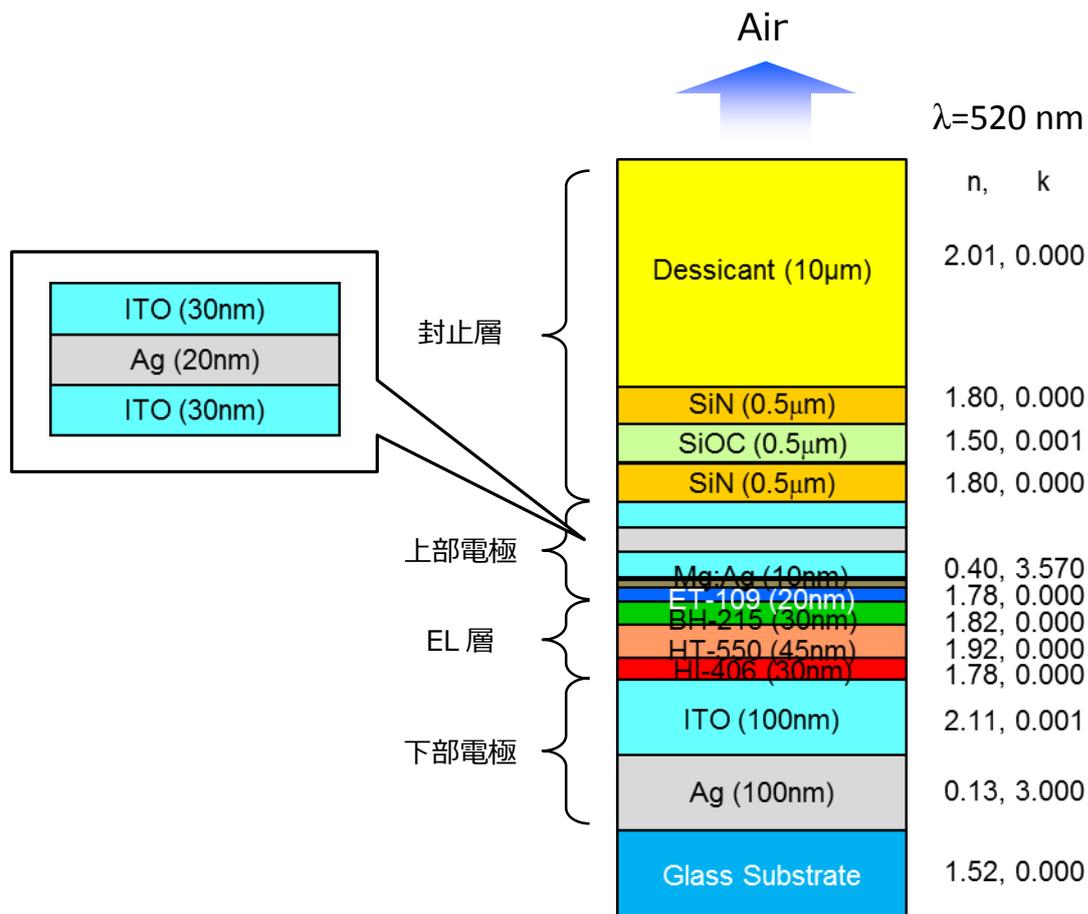


図 5-17 シミュレーションの素子構成図

|            | Cathode Structure | Blue (460nm) | Green (520nm) | Red (620nm) |
|------------|-------------------|--------------|---------------|-------------|
| OLED       | ITO               | 35.0 %       | 39.2 %        | 32.5 %      |
| OLED + 封止層 | ITO               | 34.7 %       | 35.9 %        | 28.8 %      |
|            | ITO/Ag /ITO       | 36.8 %       | 40.3 %        | 36.5 %      |

図 5-18 光取り出し効率のシミュレーション結果

上部電極を、ITO 単層 100 nm から ITO/Ag/ITO 積層構造とすることにより、封止層が無い場合よりも光取り出し効率が向上する結果となっている。封止層の光透過率が高い場合においては、有機 EL 素子における光取り出し効率は、封止層の屈折率よりも素子を構成する各層間界面での反射や干渉の影響が大きいと考えられ、本研究で開発した  $\text{SiN}_x$  バリア膜、および、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層を用いた積層構造においては、膜厚や層数が増加した場合においても、光取り出し効率の維持が可能であると推察される。

#### 5.4.5 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 膜の水蒸気透過率

$\text{SiN}_x$  膜単層 2  $\mu\text{m}$  での水蒸気透過率が  $2.5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{d}$  であるのに対し、 $\text{SiN}_x$  膜 1  $\mu\text{m}$  間に  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜 3  $\mu\text{m}$  を中間層とした場合の値は  $2.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{d}$  と、水蒸気透過率が 1 桁低減される結果となった。ここで、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜自体の水蒸気透過率が低いことで、積層構造における水蒸気透過率が低減されたかを検証するため、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜単層での水蒸気透過率を Mocon 法にて測定した。サンプル構造は図 5-1(a)の片面構造とし、膜厚 2  $\mu\text{m}$  での水蒸気透過率を測定したところ、 $2.0 \text{ g/m}^2/\text{d}$  と、ポリイミドフィルムと同程度の高い値であった。すなわち、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層を用いた積層構造での極めて低い水蒸気透過率は、中間層自体の水蒸気透過率によるものではなく、中間層が欠陥成長抑制層として機能したことによると推察される。

## 5.5 有機膜中間層の役割と有効膜厚に関する考察

前節において、水蒸気透過率低減への寄与が確認された  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜であるが、その膜構造は、シロキサン結合を主骨格とし、膜中に有機基である  $\text{CH}_x$  基を有する有機膜的な構造である。有機膜においては、膜中の結合が無機膜と比較して弱いことに起因し、無機膜と比較して一般的にバリア性は低い傾向にある。HMDSO を用いた  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜に関しても、単独でバリア膜として用いられる報告はあるものの、その水蒸気透過率は  $10^0 \text{ g/m}^2/\text{d}$  程度であり[5-17]、本研究における  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜においては、同等か、より高い水蒸気透過率が予想される。すなわち、中間層の挿入による水蒸気透過率の低下は、中間層のバリア性によるものではないと考えられる。

一方で、有機膜中間層が無機バリア膜の欠陥成長抑制層として機能した場合においても、中間層の挿入による水蒸気透過率低減のメカニズムに疑問が残る。有機膜中間層の水蒸気透過率が高い場合においては、例えば、上下2層の無機バリア膜において、上の無機バリア膜の欠陥を通過した水蒸気は、有機膜中間層を高い速度で通過し、短時間で下の無機バリア膜に到達すると予想される。合計膜厚が同じ場合、中間層を挿入する積層構造においては無機バリア膜の膜厚が分割されるため、膜厚の増加に対する水蒸気透過率の低減傾向を踏まえると、積層構造で、且つ、水蒸気透過率の高い有機膜を中間層とした構造は、水蒸気透過率の低減に対しては、むしろ不利と考えられる。

しかしながら先行研究においては、無機バリア膜の信頼性向上の対策として、有機膜を中間層とする多くの報告がされている。無機バリア膜と膜構造の全く異なる有機膜を挿入することで、水や酸素の侵入経路となるクラックなどの欠陥成長を抑制し、上下の無機バリア膜の欠陥を分離することにより、水や酸素の浸入を桁違いに遅延させる効果が報告されている。

本研究においても、図 5-2 および図 5-3 に示すように、フィルム自体の水蒸気透過率が  $7.7 \text{ g/m}^2/\text{d}$  とバリア性の低いポリイミドフィルムに対し、両面に  $\text{SiN}_x$  膜を成膜したサンプルにおいては、片面に  $\text{SiN}_x$  膜を成膜したサンプルと比較し、合計膜厚が同じであるにもかかわらず、水蒸気が2桁以上低減される結果が得られている。

ここで疑問となるのは、水蒸気透過率の高い有機膜中間層が、水蒸気などの侵入遅延にどのように寄与しているかである。

Graff ら、および、Greener らはこれに対し、Fick's laws of diffusion を基に定常拡散状態

について、シミュレーション、検証実験、および考察を行っている[5-18] [5-19]。Graff によると、無機バリア膜の欠陥間隔が 100  $\mu\text{m}$  以上と大きい場合において、有機膜中間層の拡散率を下げ、溶解度を上げることにより、積層構造を水蒸気が透過する時間“Lag time”が年単位で増加するシミュレーション結果が出ており、Graff らはこれを、“Conduction-limiting effect”と呼んでいる。Greener らも同様に、無機バリア膜の欠陥間隔が 500  $\mu\text{m}$  程度と大きい場合において、欠陥サイズ： $L_h$  と有機膜中間層膜厚： $L_a$  の比に対する水蒸気透過率の変化が、以下の2つの領域に分かれていると報告している。 $L_a \gg L_h$ 、すなわち、有機膜中間層膜厚が厚い場合は、水蒸気透過率は中間層膜厚の増加に対して緩やかに増加し、 $L_a \ll L_h$ 、すなわち、欠陥サイズが大きい場合は、中間層膜厚を薄くするほど水蒸気透過率が桁違いに低減されるというものである。後者の、中間層膜厚が薄い場合に見られる水蒸気透過率が低い領域を Greener らは“Tortuous Path Regime”と呼んでおり、Graff によると、中間層中の実効的な経路長は、欠陥間距離のおよそ半分になると見積もっている。一方で、水蒸気侵入の遅延効果が得られる中間層膜厚は 1  $\mu\text{m}$  かそれ以下であるとの報告を両者共に行っているが、パーティクルが中間層の膜厚よりも大きなサイズの場合、欠陥成長を抑制する効果が十分に得られるのか疑問を感じる。

これに対し Sgaepkens らは、水分侵入のメカニズムは Fick's laws of diffusion だけに依るのではないと述べている[5-1]。Shaepkens らは欠陥間距離を水平方向と垂直方向に分類し、水平方向の距離を“Offset”、垂直方向の距離、すなわち中間層膜厚を“Distance”と定義し、どちらの距離が積層構造を透過する水蒸気の流出比“Flux Ratio”に寄与するかを試算している。ここで Flux ratio は、無機バリア膜 1 層の場合の水蒸気透過量と、無機バリア膜間に中間層を挿入した積層構造の場合の水蒸気透過量の比であり、図 5-1(a)および(b)の水蒸気透過率の比と同意であると考えられる。図 5-19 に Shaepkens らによるシミュレーションのモデル図を、図 5-20 にシミュレーション結果を示す。

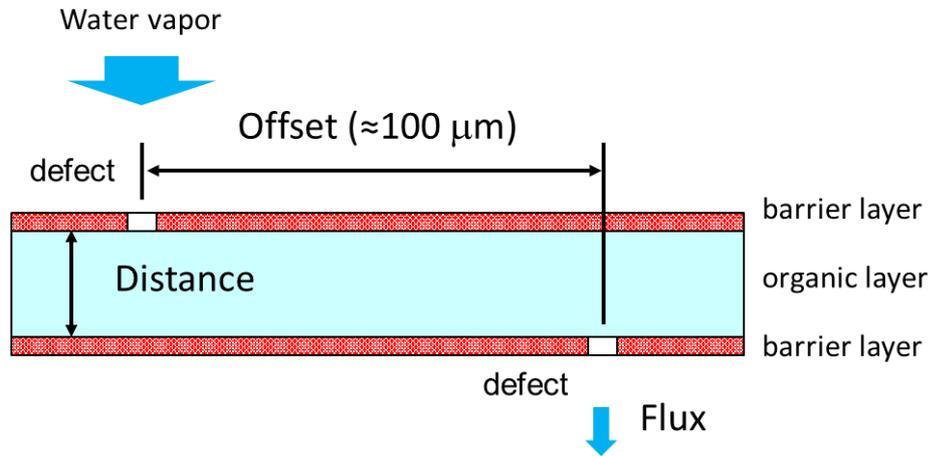


図 5-19 Shaepkens らによるシミュレーションモデル

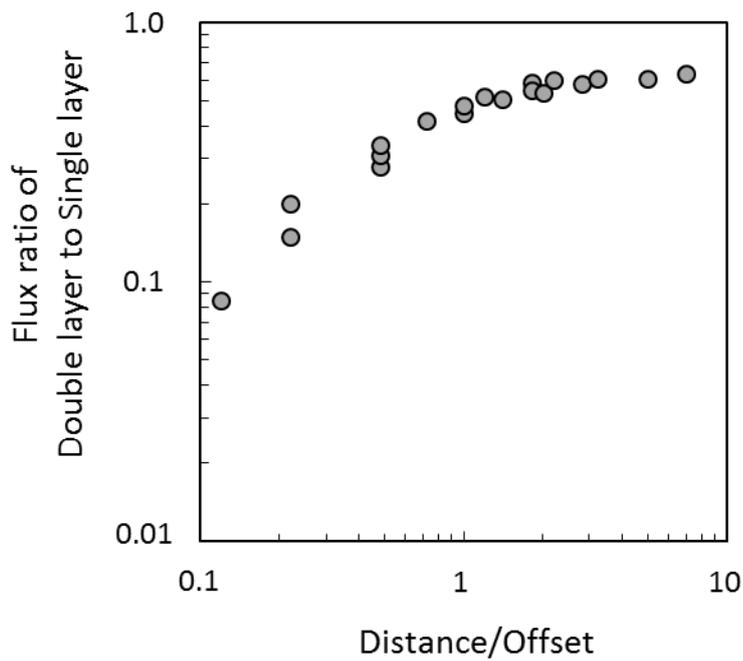


図 5-20 Shaepkens らによるシミュレーション結果

Shaepkens によると、無機バリア膜として  $\text{SiN}_x$  膜を用いる場合、PE-CVD 法で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の欠陥密度が  $100 \text{ 個}/\text{mm}^2$  程度であることから Offset の平均値は  $100 \mu\text{m}$  台となり、

この場合、Distance/Offset 比が 1 以下の領域において、Flux Ratio が急激に低減される“Conduction Limited Regime”が認められると述べている。Distance/Offset 比=1 を境に、Distance/Offset>1 においては中間層膜厚の増加と共に Flux Ratio は 0.6~0.7 に向かって漸近的に緩やかに増加するが、Distance/Offset<1 においては中間層膜厚の減少と共に Flux Ratio は急激に減少しており、Greener らの報告と同様の傾向を示している。“Conduction Limited Regime”においては、中間層膜厚を薄くするほど Flux ratio が減少し、Distance/Offset 比を 0.1 とした場合の Flux Ratio は、Distance/Offset 比=1 の場合の Flux Ratio より 1 桁低減されている。Distance/Offset 比をさらに低減させた場合のシミュレーション値は無いものの、Flux Ratio の減少傾向から、Distance/Offset 比をさらに 1 桁下げた 0.01 台とすることで、Flux Ratio の 2 桁の低減が予想される。すなわち、中間層膜厚を 1  $\mu\text{m}$  台とすることにより、無機バリア膜単層での水蒸気透過率よりも、有機膜中間層を用いた積層構造での水蒸気透過率の方が 2 桁程度低くなる可能性を示唆していると考えられる。

Shaepkens らはこのシミュレーションの検証として、無機バリア膜として PE-CVD 法による  $\text{SiN}_x$  膜を、有機膜中間層としてパリレン-C<sup>®</sup>を用いた実験を行っている。まず、PE-CVD 法で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜 30 nm 単層の酸素透過率および水蒸気透過率を測定し、膜中の欠陥密度 100 個/ $\text{mm}^2$  に対応するオーダーの値であることを確認している。次に、上下の  $\text{SiN}_x$  膜厚をそれぞれ 30 nm、中間層膜厚 2  $\mu\text{m}$  とした場合の酸素透過率を測定し、酸素透過率が 2 桁低減されることを確認している。 $\text{SiN}_x$  膜の膜厚が単層の場合の倍になっているものの、30 nm から 60 nm への膜厚増加による水蒸気透過率の低減分は、数 10 nm の膜厚の薄さを踏まえると、同じ桁の中でわずかに数値が低減される程度と推察されることから、酸素透過率の低減は 2  $\mu\text{m}$  の有機膜中間層を挿入したことに依ると考えられる。

このように、シミュレーションに合致する実験結果が得られているわけであるが、では、シミュレーションの前提となる欠陥間距離や、“Conduction Limited”の効果を得られる中間層膜厚の値の妥当性はどうであろうか。まず、 $\text{SiN}_x$  膜の欠陥間の水平方向の距離や膜中欠陥密度に関しては、先述した Graff ら、Greener らのみならず、Silva ら[5-5]によっても同程度の値が報告されていることから、Shaepkens らによる無機バリア膜の水平方向の欠陥間距離の見積もりは、実際の無機バリア膜のものと近い値であると考えられる。次に、中間層膜厚のオーダーであるが、本研究においても、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜の中間層膜厚を 3  $\mu\text{m}$  とした場合において、積層構造の水蒸気透過率が単層での水蒸気透過率より 2 桁低減される結果が得られており、中間層膜厚 3  $\mu\text{m}$  程度で、Shaepkens らによって報告されている“Conduction Limited”の効果を得ら

れると推察される。Shaepkens らのシミュレーションによれば、中間層膜厚は薄いほど“Conduction Limited”の効果が得られる、すなわち、水蒸気透過率が低減されるが、一方で、巨視的な欠陥の原因となるパーティクルの被覆や膜厚増加によるクラック幅低減効果を踏まえ、積層構造封止膜が安定して信頼性を示すための中間層膜厚の下限があると考えられる。さらにその一方で、バリア層および中間層の応力バランスの観点から、 $\mu\text{m}$  オーダーの中でも中間層膜厚には上限もあると推察されるため、第6章の有機EL素子を用いた信頼性評価にて、さらに詳細に検討する。

ではなぜバリア性の低い有機膜中間層を  $3\ \mu\text{m}$  程度と薄くすることにより、“Conduction Limited”の効果が得られるのであろうか。Shaepkens らによる“水分侵入のメカニズムは Fick's laws of diffusion だけに依るのではない”という記述と、Greener らによる“Tortuous Path (曲りくねった経路)”という表現を踏まえ、定常状態での水分侵入メカニズムを次のように考察した。図 5-21 に、数 $\mu\text{m}$  程度の有機膜中間層による水蒸気侵入遅延メカニズムの概念図を示す。

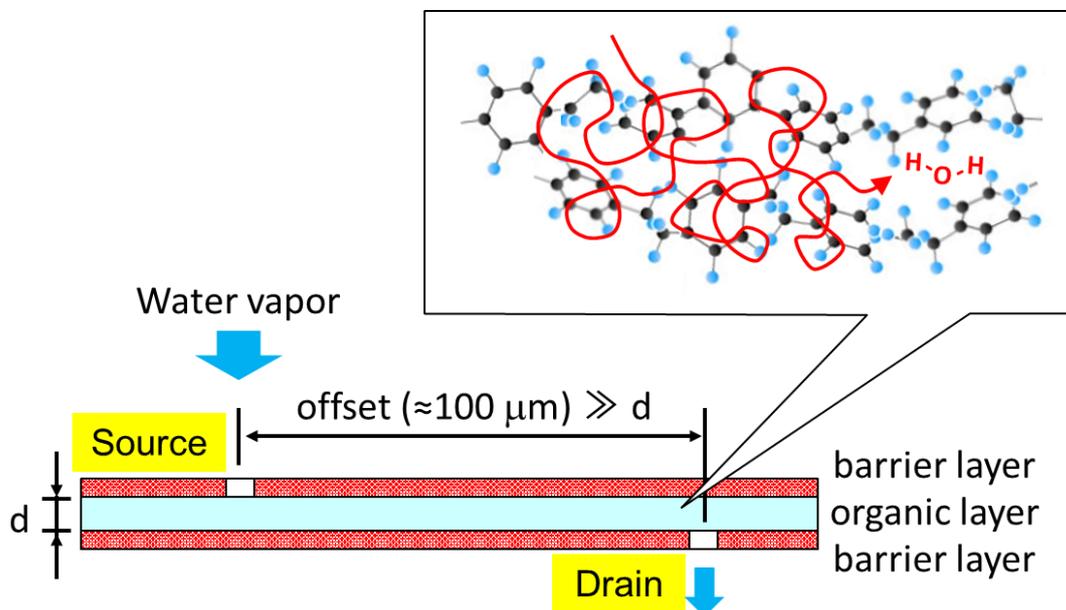


図 5-21 有機膜中間層による水蒸気侵入遅延メカニズムの概念図

上下の無機バリア膜それぞれの欠陥の水平方向距離を  $100\ \mu\text{m}$ 、中間層膜厚を数  $\mu\text{m}$  程度

とし、水蒸気は、上のバリア膜の欠陥（以下、Source）から侵入し、下のバリア膜の欠陥（以下、Drain）まで到達するものとする。Source-Drain間の水平方向の距離を Offset、中間層膜厚を  $d$  とする。

Fick's laws of diffusion によれば、定常状態での拡散流速は濃度勾配に比例するため、Source から侵入した水蒸気はほぼ直線的に Drain に向かって、バリア性の低い有機膜中を無機バリア膜中より速い速度で進むと推察される。しかしながら、Shaepkens らのシミュレーションおよび実験結果と、本研究における積層構造の水蒸気透過率が単層バリア膜の水蒸気透過率より 2 桁以上低いことを踏まえると、Offset  $\gg d$  の場合の拡散流速は、Offset  $\approx d$  の場合の拡散流速よりも 2 桁かそれ以上低くなると推察される。すなわち、Offset  $\gg d$  の場合の Source から Drain へ水蒸気を向かわせる拡散流速による推進力は、極めて弱いと推察される。

水蒸気が有機膜に侵入する場合、水分子は、水分子自身と有機膜中の双極子間の相互作用や、有機膜中の疎水基あるいは親水基の影響を受けるため、拡散流速のような一方向への大きな推進力がない場合、これらの引力および斥力により様々な方向に進路を変えながら複雑に蛇行していると推察される。さらに Offset  $\gg d$  の場合は、欠陥間距離が  $100\mu\text{m}$  程度と離れたバリア性の高い膜で、有機膜で充填された高さ数  $\mu\text{m}$  程度の空間に相当し、このような空間中を水分子が進む場合、Drain までの距離よりもバリア膜までの距離の方が遥かに近いことから、水分子はバリア膜への衝突を繰り返すと推察される。バリア膜への衝突により、水分子の侵入速度、すなわち、拡散流速の上昇が抑制されると共に、衝突後の進行方向は、先述した双極子間相互作用や疎水基あるいは親水基による影響などでランダムな方向となり、侵入経路のより一層の複雑化や経路長の増加に繋がると推察される。

以上から、欠陥間距離が  $100\mu\text{m}$  程度と離れたバリア性の高い膜に有機膜中間層を挿入する場合においては、中間層膜厚が薄いほど、水分子の侵入速度が抑制され、侵入経路の複雑化および経路長の増加に繋がると推察される。

有機膜中間層のこのような効果は、無機バリア膜の欠陥成長を抑制するだけに留まらず、水分子に対して侵入遅延効果を有する膜により、無機バリア膜間の欠陥を分離する働きも担っていると考えられる。この場合、上下の無機バリア膜間の水平方向の欠陥間距離を  $100\mu\text{m}$  程度と離すには、有機膜中間層形成時のパーティクルの抑制や、無機バリア膜および中間層形成工程間の搬送工程での塵埃付着を低減する必要があり、有機膜中間層を無機バリア膜と同一手法で真空一貫にて成膜することをもっとも望ましいと考えられる。

## 5.6 まとめ

本章では、第3章および第4章で得られた高透明・高バリア  $\text{SiN}_x$  膜を用いて、実際のデバイス上においてもバリア膜本来のバリア性を示すことを目的とし、積層化による信頼性の向上を行った。積層化における中間層の開発に当たっては、バリア膜と中間層の真空一貫成膜を目指し、SWP-CVD法で成膜可能な無機膜、および、有機膜について検討を行った。

以下に、本章で得られた知見を小括する。

### 1 巨視的欠陥による信頼性低下の検証

$\text{SiN}_x$  膜の水蒸気透過率測定において、合計膜厚が同じであるにもかかわらず、ベースフィルムを間に挟む場合の水蒸気透過率が、挟まない場合の値と比較して、2桁以上低い結果が得られた。検証実験から、本研究における  $\text{SiN}_x$  膜においても、クラックなどの巨視的な欠陥が発生しており、ベースフィルムを間に挟まないサンプル構造においては、クラックなどの巨視的な欠陥により信頼性が低下したと推察される。

### 2 無機膜中間層の検討

欠陥成長の抑制に当たり、初めに、異なる組成の無機膜を積層する構造について検討した。先行研究の報告を基に、 $\text{SiON}$  膜、および、 $\text{SiO}_2$  膜との多層積層構造について検証したが、いずれも、有機 EL ディスプレイに適用可能なレベルの水蒸気透過率は得られなかった。このことから、無機膜同士での積層では、欠陥成長の抑制効果が低いと考えられる。

### 3 有機膜中間層の検討

次に、先行研究でも報告の多い有機膜を中間層とする構造について検討した。SWP-CVD法で成膜可能な HMDO を用い、成膜時の HMDSO と  $\text{O}_2$  の比率を変えることで、透明性を有する SiOC 的な膜と  $\text{SiO}_2$  的な膜を開発した。 $\text{SiN}_x$  膜 1  $\mu\text{m}$  間に、SiOC 的な膜 3  $\mu\text{m}$  を挿入した 3 層積層構造とすることにより、 $\text{SiN}_x$  膜 2  $\mu\text{m}$  単膜よりも 1桁低い、有機 EL ディスプレイに適用可能な水蒸気透過率が得られた。 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層自体の水蒸気透過率は高いことから、中間層が  $\text{SiN}_x$  バリア膜の欠陥成長抑制層および欠陥分離層として機能したことにより、積層構造での水蒸気透過率が低減されたと考えられる。

#### 4 有機膜中間層の役割と有効膜厚に関する考察

SiN<sub>x</sub> バリア膜間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を挿入した積層構造において、中間層膜厚数μm 程度で水蒸気の侵入に対する桁違いの遅延効果が得られるメカニズムは、Shaepkens らの報告による、“Conduction Limited”の効果によると考えられる。SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を用いた積層構造は、欠陥間距離が 100μm 程度と離れたバリア性の高い膜で、有機膜で充填された高さ数μm 程度の空間に相当し、このような空間中を水分子が進む場合、水分子がバリア膜に衝突を繰り返すことにより、水分子の侵入速度の上昇が抑制され、侵入経路の複雑化および経路長の増加に繋がると推察される。

以上から、本章においては、SiN<sub>x</sub> バリア膜の欠陥成長を抑制し、バリア膜間の欠陥を分離する SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層の開発に成功した。SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層は、SiN<sub>x</sub> バリア膜と同じく SWP-CVD 法で成膜されることから、バリア膜と中間層の同一手法での成膜により、封止膜の信頼性向上と生産性との両立が実現されたと考えられる。

本研究において得られた、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層の成膜条件を下記に示す。

|          |                |                        |
|----------|----------------|------------------------|
| 原料ガス     | HMDSO          | 200 sccm               |
|          | O <sub>2</sub> | 400 sccm               |
| プロセス圧力   |                | 5 Pa                   |
| MW パワー密度 |                | 1.88 W/cm <sup>2</sup> |
| ガス導入位置   |                | 38 mm                  |



## 第6章 有機EL素子を用いた信頼性評価

### 6.1 有機EL素子を用いた信頼性評価

第5章までで得られた  $\text{SiN}_x$  バリア膜、および、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜を用いた積層構造封止膜において、本章では、有機EL素子を用いた信頼性評価を行い、最適な封止構造を検討する。

信頼性評価には、25 mm 角のガラス基板に 2 mm 角の EL 部が形成された有機EL素子を用いた。図 6-1 に有機EL素子を上から見た場合、および、断面方向の各層の配置図を示す。図 6-2 に、有機EL素子に  $\text{SiN}_x$  バリア膜および  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜を成膜した場合の各層の配置図を示す。

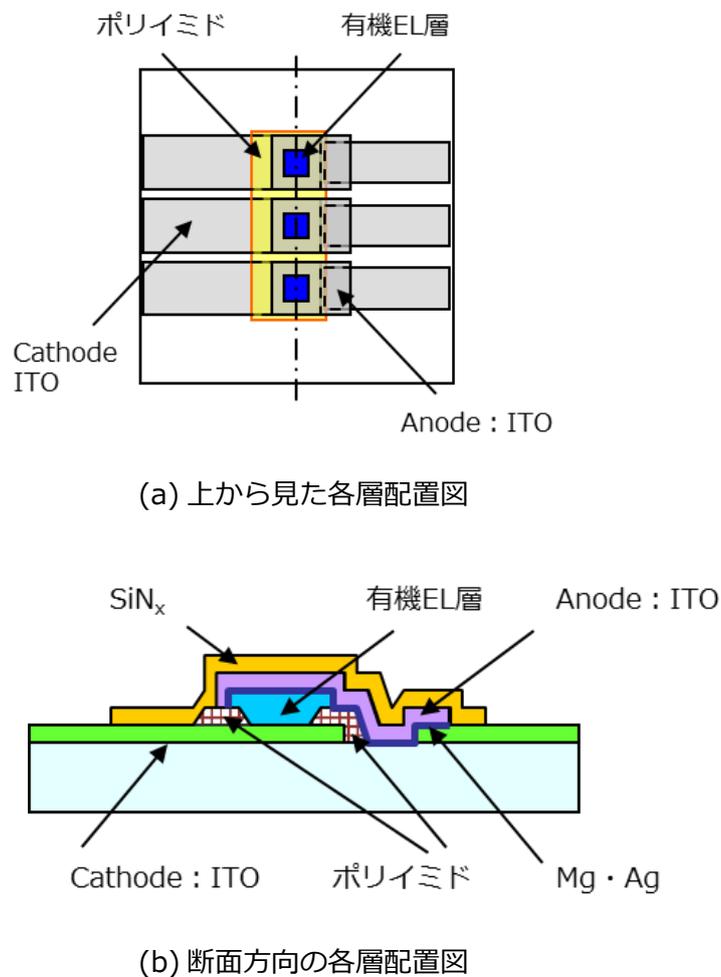


図 6-1 有機EL素子の各層配置図

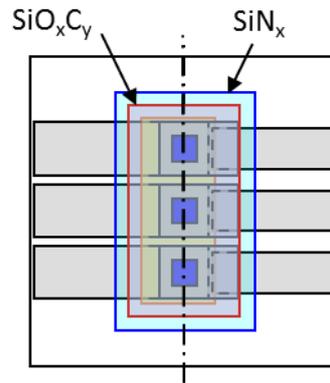
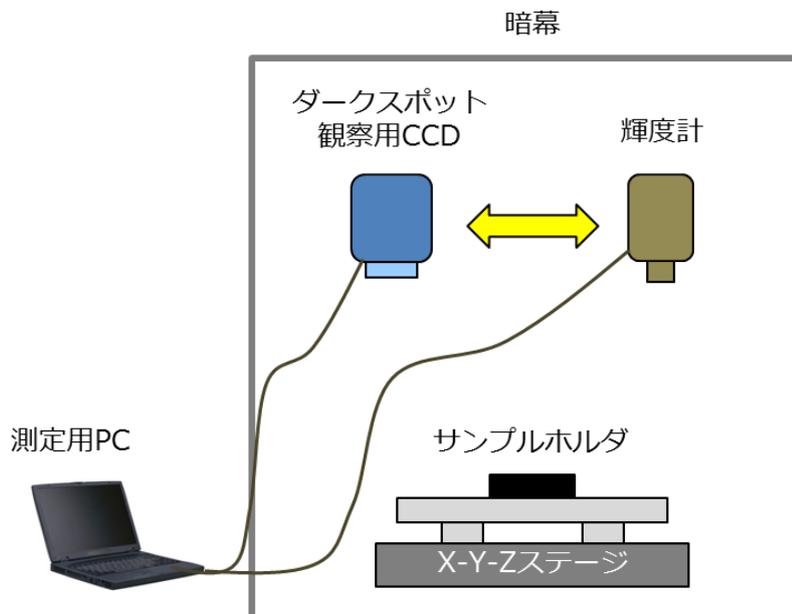


図 6-2 積層構造封止膜を成膜した場合の各層配置図

2 mm 角の EL 部はポリイミド樹脂により形成されている。封止膜成膜時は、ポリイミド樹脂を  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜で覆い、さらに  $\text{SiN}_x$  バリア膜で覆う積層構造としている。 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜はポリイミドに対し、 $\text{SiN}_x$  膜は  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜に対し、その 1 mm 外側まで成膜する配置としている。

信頼性評価においては、電流－電圧－輝度特性 (I-V-L 特性) の測定と、有機 EL 素子発光状態でのダークスポットの観察を行う。図 6-3 に、本研究における測定・観察系を示す。



(a) 測定・観察系の構成



(b) 測定・観察系の外観

図 6-3 I-V-L 測定およびダークスポット観察系

I-V-L 測定時に外部からの光の影響を排除するため、測定・観察系は暗幕で覆われている。サンプルホルダは XYZ ステージ上に設置され、測定・観察時の位置決めが容易な構造となっている。ダークスポット観察用 CCD カメラ、および、輝度計は、ステージに連結された門型に取り付ける構造となっており、測定対象 EL 素子の位置調整後に CCD カメラと輝度計を付け替えることにより、I-V-L 測定とダークスポット観察を行うことが可能である。

図 6-4 に、信頼性評価に用いた有機 EL 素子点灯時の様子を示す。封止膜成膜後に、信頼性評価開始前の状態観察および初期 I-V-L 測定を行った後、恒温恒湿層にて加速試験を行う。85℃ 85 %RH 1,000 時間後にダークスポットの発生のない高信頼性が、本研究の目的である、25℃ 60 %RH 1 万時間の寿命を実現するための封止性能となる。

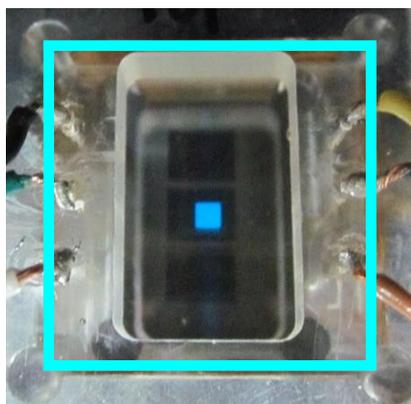


図 6-4 有機 EL 素子点灯の様子

## 6.2 薄膜封止構造の信頼性評価

### 6.2.1 封止膜成膜によるダメージの評価

有機 EL 素子に用いられる有機 EL 発光材料は一般的に耐熱性が低く、例えば、Alq<sub>3</sub> のガラス転移温度は 95℃程度と極めて低いことから、有機 EL 層の損傷を抑制するためには、成膜時の基板温度を有機層のガラス転移温度以下にする必要がある。バリア膜を PE-CVD 法で形成する場合においては、プラズマからの輻射熱や、膜の前駆体の入射エネルギーによる有機層へのダメージも懸念される。

2章で述べたように、本研究においては、成膜対象物へのダメージが低いと考えられる表面波プラズマを用いており、標準成膜条件である 10 Pa、gap 200 mm における電子温度は 1.5 eV 程度と低いことが確認されている。電子温度は膜の前駆体の入射エネルギーと対応することから、低電子温度プラズマにおいては、成膜によって有機 EL 層に与えるダメージは低いと考えられる。一方、薄膜封止構造においては、薄膜のみで水や酸素の侵入を防ぐ必要があることから、ミクロンオーダーの膜厚を成膜する必要があると考えられ、低ダメージプラズマであっても有機層が損傷を受ける懸念がある。

そこで、信頼性評価に先立ち、積層封止膜を成膜した場合のダメージを評価した。図 6-5 に、有機 EL 素子に積層構造封止膜を成膜した場合の、断面方向の膜配置図を示す。成膜条件はそ

れぞれ標準条件とし、封止構造は、 $\text{SiN}_x$ 膜 1  $\mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 膜 3 $\mu\text{m}$ を交互に 5 層積層した。

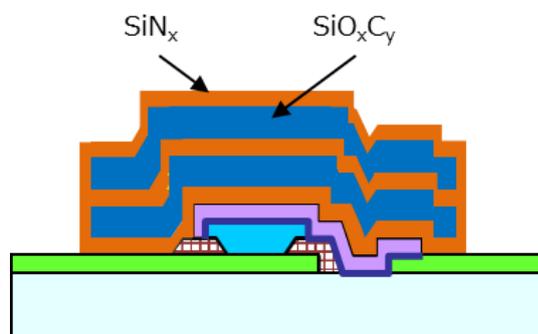


図 6-5 有機 EL 素子点灯の様子

図 6-6 に、成膜前後の電流－電圧特性を示す。図 6-1(b)において、基板側から、ITO、有機 EL 層、 $\text{Mg} \cdot \text{Ag}$  層、IZO 層と配置されており、この上から封止膜が成膜される。有機 EL 層は上部電極によって覆われているが、各層の膜厚は  $\text{Mg} \cdot \text{Ag}$  10 nm および IZO 100 nm と薄く、プラズマからの輻射熱や膜の前駆体の入射エネルギーから有機 EL 層を保護する効果はないと考えられる。

成膜によって有機 EL 層がダメージを受けた場合には、I-V 特性において、発光開始電圧より電圧が低い領域、高い領域それぞれで下記の挙動が見られる。電圧が低い領域においては、有機 EL 素子内での局所的なショートが発生により、リーク電流の増加が見られる。電圧が高い領域においては、有機 EL 材料そのものの劣化により、同じ駆動電圧に対する電流値の減少が見られる。しかしながら本検証においては、成膜前後での I-V 特性に変化はなく、ミクロンオーダーの膜厚を 5 層成膜した場合においても、成膜によるダメージがない事が確認された。

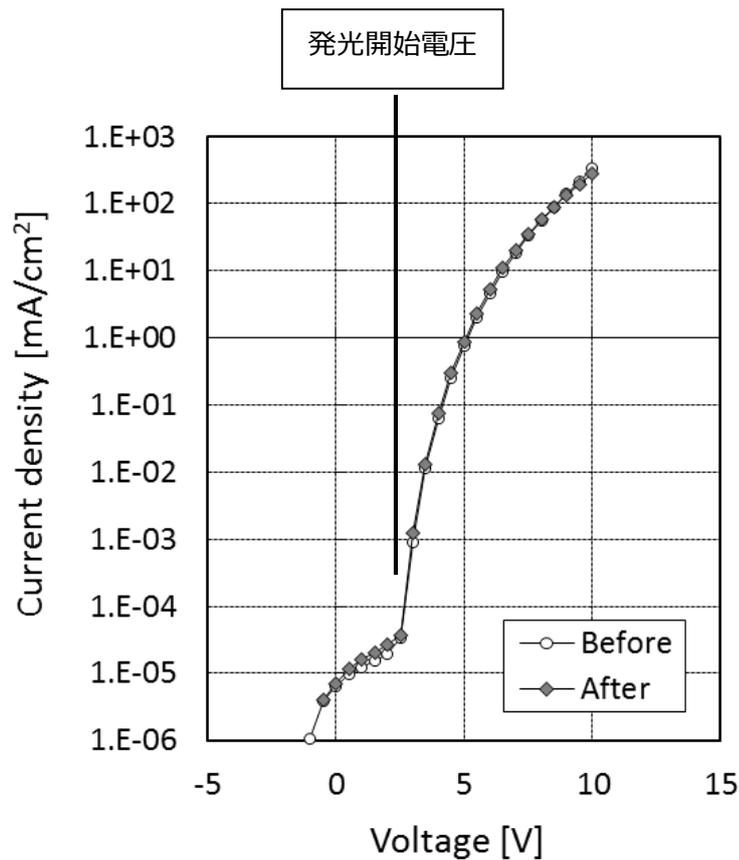


図 6-6 成膜前後の電流-電圧特性

### 6.2.2 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層膜厚の検証

積層封止構造の決定に際し、まず初めに、SiN<sub>x</sub>バリア膜間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を挿入した 3 層構造において、中間層の最低膜厚を検証した。図 6-7 に、60℃ 90 %RH 恒温恒湿試験時間に対する、有機 EL 素子の点灯領域の変化を示す。封止構造は、SiN<sub>x</sub>バリア膜 1μm 間に中間層なし、すなわち、SiN<sub>x</sub>膜 2 μm 単層の場合と、1 μm および 3 μm の中間層を挿入した場合の 3 種類の構造について検証した。図 6-8~6-10 に、SiN<sub>x</sub>膜単層サンプル、1 μm 中間層サンプル、3 μm 中間層サンプルの観察画像を示す。各観察画像に示す数字は、観察を行った時点の恒温恒湿試験時間を表す。

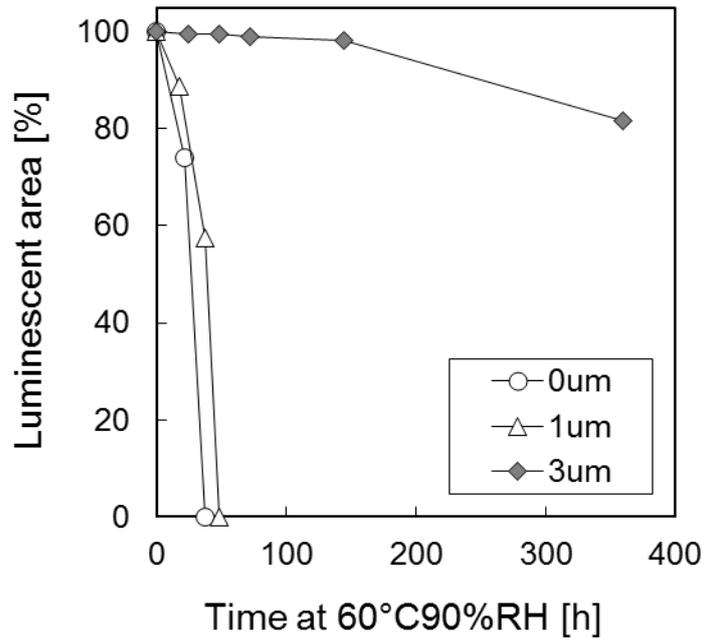


図 6-7 試験時間に対する有機 EL 素子の点灯領域の変化

図 6-8 の中間層のない  $\text{SiN}_x$  膜単層サンプルにおいては、試験開始から早い段階でのダークスポットの発生・成長により、21 時間で EL 領域の 4 分の 1 近くが非点灯となっている。図 6-9 の中間層 1  $\mu\text{m}$  サンプルにおいても、試験開始後 37 時間で複数の大きなサイズのダークスポットが発生しており、 $\text{SiN}_x$  膜単層および中間層 1  $\mu\text{m}$  のいずれのサンプルにおいても、50 時間程度で全面非点灯となっている。

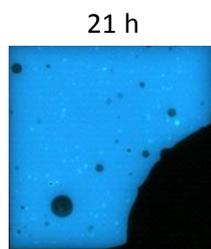


図 6-8  $\text{SiN}_x$  膜単層サンプルの 21 時間後の点灯状態

37h

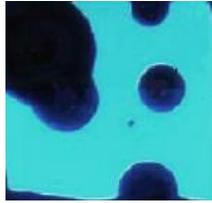


図 6-9 1 μm 中間層サンプルの 37 時間後の点灯状態

一方、中間層を 3 μm まで厚くしたサンプルにおいてはダークスポットの発生が大幅に抑制され、外周からの非点灯領域の拡大はあるものの、360 時間後もダークスポットの発生が無い、信頼性の向上が確認された。

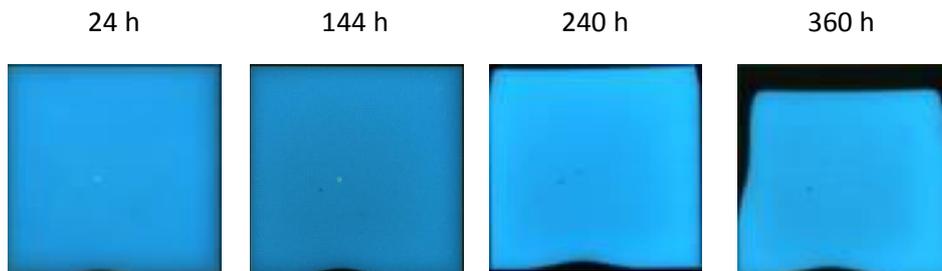


図 6-10 3 μm 中間層サンプルの点灯状態

3 μm サンプルにおける外周からの非点灯領域の拡大は、EL 領域がそのまま縮小してくような変化を示していることから、封止膜を突き抜けた上部からの水分侵入ではなく、ポリイミド樹脂を介したサイドからの水分侵入によると推察される。サイドからの水分侵入経路としては下記が考えられる。

1 つ目は、CVD 成膜において一般的に膜厚が薄くなる、 $\text{SiN}_x$  膜端面からの侵入である。図 6-11 に、Si ウエハをエッチングして形成した 600 nm の段差上に、 $\text{SiN}_x$  膜 300 nm 成膜したサンプルの断面 SEM 画像を示す。上部に対してサイドの膜厚は 6 割程に減少していることが分かる。サイドの膜厚減少の度合いは段差形状や成膜圧力によるが、図 6-5 に示したように、

封止構造においては  $\text{SiN}_x$  膜で端面を覆う構造となっており、膜厚が薄い場合には端面からの侵入の可能性があると考えられる。

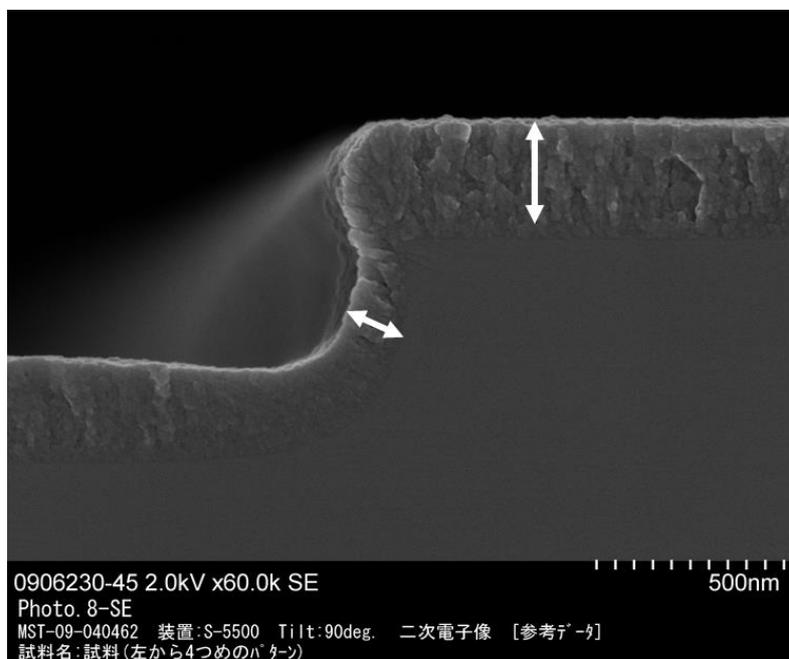


図 6-11 Si ウエ八段差パターン上に成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の断面 SEM

2つ目は、有機 EL 素子と封止膜との界面からの侵入である。有機 EL 素子への成膜に際しては、図 6-2 に示すように、I-V-L 測定時の給電ピン接触のため、カソードの端部は  $\text{SiN}_x$  膜で覆われておらず、カソードと  $\text{SiN}_x$  膜との界面から水分が侵入した可能性があると考えられる。

ここで、EL 領域を形成しているポリイミド樹脂は一般的にバリア性が低く、水蒸気透過率は  $1 \times 10^0 \text{ g/m}^2/\text{d}$  程度である。水分侵入経路が、 $\text{SiN}_x$  膜端面、カソード- $\text{SiN}_x$  膜界面のいずれであっても、侵入する水分量は微量と推察されるが、EL 部を形成する材料はバリア性を有するものが望ましいと考えられる。

ここで改めて図 6-7 の中間層膜厚と点灯領域の試験時間に対する変化を見てみると、 $1 \mu\text{m}$  中間層サンプルは中間層の無い  $\text{SiN}_x$  膜  $2 \mu\text{m}$  単層サンプルとほぼ同じ挙動を示しており、バリア膜の信頼性向上に寄与していない結果となっている。しかしながら、Shaepkens らによれば、中間層膜厚は数  $\mu\text{m}$  程度で、薄いほど水蒸気透過率を低減するとのシミュレーション結

果が示されており、同氏らの検証実験においても、 $2\ \mu\text{m}$  の中間層で  $\text{SiN}_x$  膜の欠陥分離効果が報告されている。すなわち、図 6-7 の  $1\ \mu\text{m}$  中間層サンプルにおいては、中間層が欠陥分離層として機能しない何らかの外乱要因があったと推察される。

そこで、ダークスポットが発生した  $1\ \mu\text{m}$  中間層サンプルにおいて、ダークスポットの中心部を光学顕微鏡で観察した。図 6-12 に光学顕微鏡の観察画像を、図 6-13 にレーザー顕微鏡の観察画像を示す。図 6-12 では、ダークスポットの中心部に穴のような箇所が見られ、最表面の  $\text{SiN}_x$  バリア膜に穴が開いているように見受けられる。中心部付近をさらにレーザー顕微鏡で観察したところ、図 6-13 に示すように、高さ  $2\ \mu\text{m}$  程度の突起が確認された。

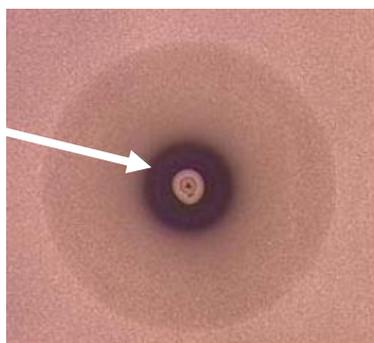


図 6-12  $1\ \mu\text{m}$  中間層サンプルダークスポット部の光学顕微鏡の観察画像

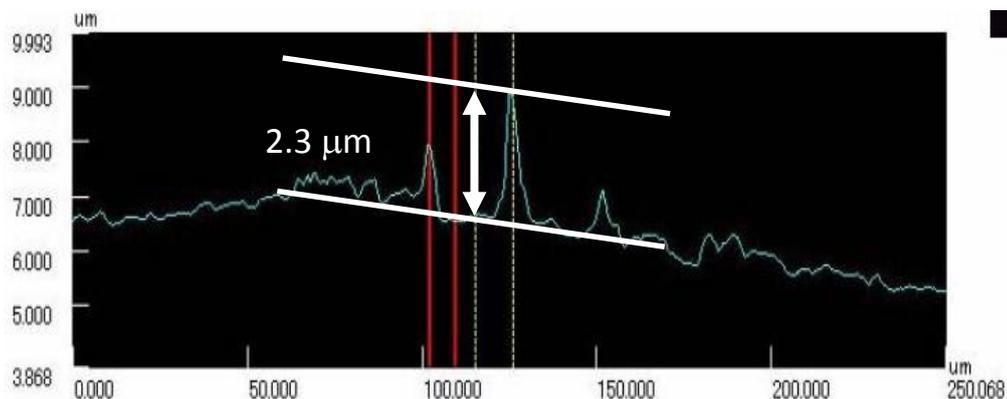


図 6-13 ダークスポット中心部のレーザー顕微鏡観察画像

観察サンプルは  $\text{SiN}_x$  1  $\mu\text{m}$  間に  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層を 1  $\mu\text{m}$  挿入した。合計膜厚 3  $\mu\text{m}$  の積層構造で封止したサンプルであることから、中心部の突起はこれらの封止膜で覆いきれておらず、図 6-12 の中心部に見られるような穴ができてしまっていると考えられる。

有機 EL 素子の製造工程においては、前工程の蒸着や装置間の搬送において、様々なパーティクルが付着する可能性がある。蒸着においては、蒸着材料の突沸により、十分に溶解されない状態の蒸着材料が付着する可能性があり、装置間の搬送においても、装置内に付着した膜の剥離片や塵埃など、様々な形状およびサイズのパーティクルの可能性はある。しかしながらこれらのパーティクルを 0 にすることは難しいことから、パーティクルを埋め込む層が必要になると推察される。すなわち、中間層は欠陥成長抑制層および欠陥分離層としてだけでなく、パーティクル埋め込み層の役割も担う必要があり、パーティクルを埋め込みきれない膜厚においては、欠陥成長抑制層および欠陥分離層として機能しないと考えられる。パーティクルサイズは製造工程により異なるが、有機 EL ディスプレイの製造工程においてはおよそ 2  $\mu\text{m}$  程度との報告があることから[6-1]、3  $\mu\text{m}$  中間層サンプルにおいては、中間層がパーティクル埋め込み層として機能したことにより、大幅な信頼性の向上が見られたと推察される。信頼性向上に寄与する中間層の最低膜厚は 3  $\mu\text{m}$  と考えられる。

次に、中間層膜厚を厚くした場合について検証する。中間層膜厚の増加は生産性の低下を招くだけでなく、Shaepkens らの報告による、中間層の薄膜化による信頼性の向上と逆行する構造となる。しかしながら、中間層が厚い方がしっかりとパーティクルを埋め込むことができると考えられるため、追加検証として、中間層膜厚をさらに厚くした場合の信頼性を確認した。図 6-14 および図 6-15 に、 $\text{SiN}_x$  バリア膜 1  $\mu\text{m}$  間に、5  $\mu\text{m}$  および 10  $\mu\text{m}$  の中間層を挿入した場合の、60°C90%RH 恒温恒湿試験時における有機 EL 素子の点灯状態をそれぞれ示す。

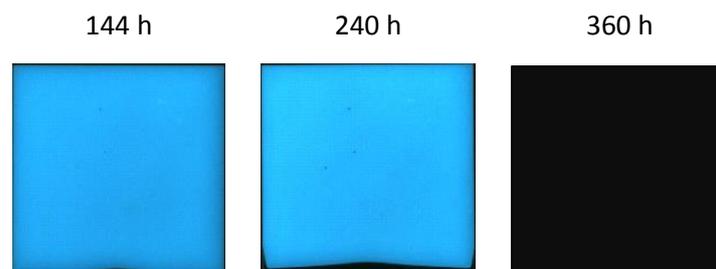


図 6-14 5  $\mu\text{m}$  中間層サンプルの点灯状態

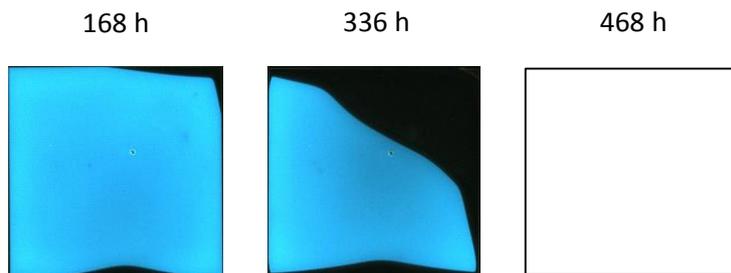


図 6-15 10  $\mu\text{m}$  中間層サンプルの点灯状態

図 6-14 より、5  $\mu\text{m}$  中間層サンプルは 3  $\mu\text{m}$  中間層サンプルと同様、ダークスポットの発生が無い高い信頼性を示しており、中間層による水蒸気侵入遅延効果があると考えられる。しかしながら 360 時間後には点灯しなくなり、ダークスポットの成長を伴わない、突然死とも言える現象が見られた。図 6-15 より、10  $\mu\text{m}$  中間層サンプルにおいてもダークスポットの発生は無いものの、サイドからの水分侵入によると推察される外周からの非点灯領域の拡大が早く、336 時間後には半分近い領域が非点灯となり、468 時間後には膜の全面剥離によって点灯しない状態となった。中間層膜厚を厚くすることにより、 $\text{SiN}_x$  膜端面面積の拡大のみならず中間層の膜応力も増大することから、端面からの侵入水分による中間層の膨潤や密着性の低下により、全面剥離や突然死のような現象を招いたと推察される。

ここで、 $\text{SiN}_x$  バリア膜、および、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層の膜応力を測定したところ、それぞれ、Tensile stress の 155 MPa、Compressive stress の 58 MPa であった。 $\text{SiN}_x$  バリア膜の応力が 1 桁高いものの、いずれも MPa 台であることと、積層構造においては  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層を厚くすることから、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層が数  $\mu\text{m}$  程度であれば、積層構造全体の応力としてはそれほど高くはないと考えられる。一方、10  $\mu\text{m}$  中間層サンプルにおける信頼性試験での膜剥離を踏まえると、有機膜中間層は、 $\text{SiN}_x$  膜端面からの水蒸気の侵入により、密着性の低下や膨潤が生じると推察される。このため、 $\text{SiN}_x$  膜端面の面積を極力低減する必要があり、Shaepkens らの中間層膜厚薄膜化による信頼性向上の報告と併せて検討すると、中間層膜厚は 3  $\mu\text{m}$  程度が適当であると考えられる。

一方、図 6-10 に示す 3  $\mu\text{m}$  中間層サンプルにおいては、60℃ 90 %RH とやや緩やかな加速条件であるにも関わらず、360 時間で外周からの非点灯領域の拡大が見られており、信頼性

の性能そのものは有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能なレベルではないと考えられる。そこで次に、先行研究で報告の多いパリレン<sup>®</sup>を中間層とした場合の信頼性評価を行い、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層そのものの欠陥分離効果不足によるものか、更なる積層化が必要かの検討を行う。

### 6.2.3 パリレン<sup>®</sup>中間層の信頼性の検証

本項では、先行研究において中間層として多数報告されている、パリレン<sup>®</sup>を中間層とした場合の信頼性評価を行った。パリレン<sup>®</sup>膜はポリパラキシリレン膜[6-2]の 1 種であり、Shaepkens や Chen らの報告[6-3][6-4]においても中間層として用いられている、有機膜中間層として一般的な膜と考えられる。このような一般的な有機膜を中間層として用いた場合の信頼性を評価することで、3 層積層構造における信頼性の指標とすることを目的とした。

パリレン<sup>®</sup>膜は、パラキシリレンを 120~180 °C で気化した後、650~700 °C で熱分解し、室温の蒸着室で膜が形成される。

図 6-16 に、60°C 90 %RH 恒温恒湿試験時間に対する、有機 EL 素子の点灯領域の変化を示す。封止構造は図 6-10 と同様、SiN<sub>x</sub>バリア膜 1 μm 間に 3 μm のパリレン<sup>®</sup>中間層を挿入した構造とした。各観察画像に示す数字は、観察を行った時点の恒温恒湿試験時間を表す。

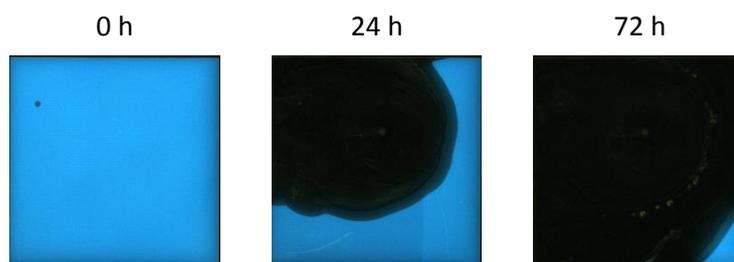


図 6-16 3 μm パリレン<sup>®</sup>中間層サンプルの点灯状態

パリレン<sup>®</sup>を中間層として用いた場合、先行研究から、信頼性の大幅な向上が期待されたが、24 時間後に発光エリアの 3 分の 2 に及ぶ大きなダークスポットが発生し、72 時間後にはほぼ全面に広がっている

このように大きなサイズのダークスポットが発生した原因を考察するに当たり、パリレン<sup>®</sup>

膜のポリスチレン製標準粒子に対する付き回りの様子を観察した。図 6-17 に、Si ウエハ上に塗布した 3  $\mu\text{m}$  のポリスチレン製標準粒子上に、 $\text{SiN}_x$  膜を 1  $\mu\text{m}$ 、パリレン<sup>®</sup>膜を 3  $\mu\text{m}$  成膜したサンプルの断面 SEM 像を示す。 $\text{SiN}_x$  膜においては、標準粒子下の空隙を起因とするクラックにより、標準粒子の下に向かってくびれた付き回りとなっているのに対し、その上から成膜されたパリレン<sup>®</sup>膜は、標準粒子に対してコンフォーマル、且つ、 $\text{SiN}_x$  膜のクラックも埋め尽くした非常に良好な付き回りとなっていることが分かる。

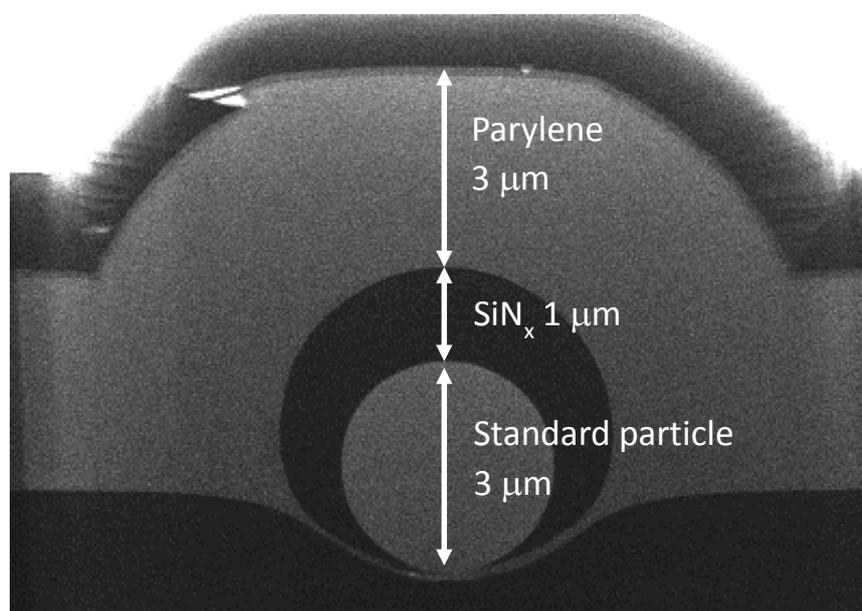


図 6-17 ポリスチレン標準粒子上に成膜した  $\text{SiN}_x$  膜およびパリレン<sup>®</sup>膜の断面 SEM

そこで改めて図 6-13 のパリレン<sup>®</sup>中間層サンプルと、図 6-8 の  $\text{SiN}_x$  膜単層サンプルの観察画像と比較すると、図 6-8 においては様々なサイズのダークスポットが発生しているのに対し、図 6-13 においては発光エリアに小さなダークスポットはないことから、パリレン<sup>®</sup>膜自体は中間層として機能していると考えられる。ではなぜこのように大きなサイズのダークスポットが発生したのだろうか。

パリレン<sup>®</sup>中間層サンプルにおけるダークスポット発生メカニズムについて、考察したモデルを図 6-18 に示す。

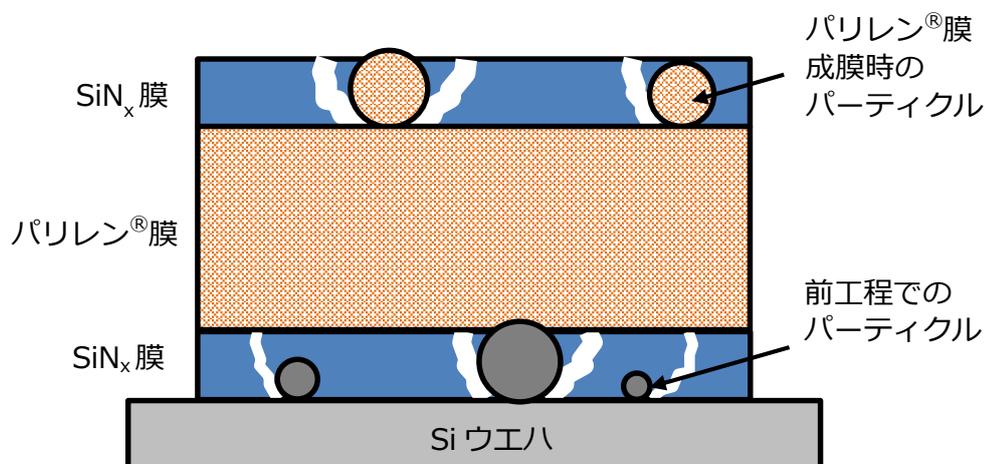


図 6-18 パリレン®中間層サンプルにおけるパーティクル発生メカニズム

パリレン®膜の成膜法である熱 CVD においては、高温で加熱した材料を室温の蒸着室で基板に成膜することから、凝集によるパーティクルが発生しやすいと考えられる。図 6-8 の SiN<sub>x</sub> 膜単層サンプルにおけるダークスポットは、1 層目の SiN<sub>x</sub> 膜成膜前から付着していた前工程でのパーティクル起因であると推察されるのに対し、図 6-16 のパリレン®中間層サンプルにおいては、前工程パーティクル起因の欠陥はパリレン®中間層で抑制されるものの、パリレン®中間層成膜時に発生・付着したパーティクルにより、3 層目の SiN<sub>x</sub> 膜に欠陥が発生したと推察される。さらに、第 5 章での SiN<sub>x</sub> 膜付き回り検証画像図 5-5 と、本章の図 6-17 を比較すると、パーティクルが大きいほど、パーティクル下の空隙を起因とするクラックも大きいことから、ダークスポットも大きくなると推察される。1 層目 SiN<sub>x</sub> 膜の前工程でのパーティクルは大小様々なサイズがあるのに対し、パリレン®中間層成膜時のパーティクルは SiN<sub>x</sub> 膜の膜厚に近い大きなサイズが主流と推察され、中間層成膜時の μm オーダーサイズのパーティクルにより大きなサイズのダークスポット発生に繋がったと考えられる。すなわち、有機膜中間層の成膜方法によっては、新たに大きなサイズのパーティクルが付着する可能性があり、中間層成膜方法の選択に注意が必要であるとともに、こういった問題に対する対策としても、バリア膜・中間層共に SWP-CVD 法にて真空一貫で成膜することが望ましいと考えられる。

一方、本来の目的であったパリレン®中間層による信頼性の指標が得られなかったため、次

に、積層構造の層数を増やすことで信頼性が向上するかを検討した。

#### 6.2.4 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を用いた積層構造における層数の検証

次に、SiN<sub>x</sub>バリア膜 1 μm、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>膜 3 μmにて、積層構造における層数と信頼性の相関を検証した。図 6-19 に 85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験時間に対する、有機 EL 素子の点灯領域の変化を示す。

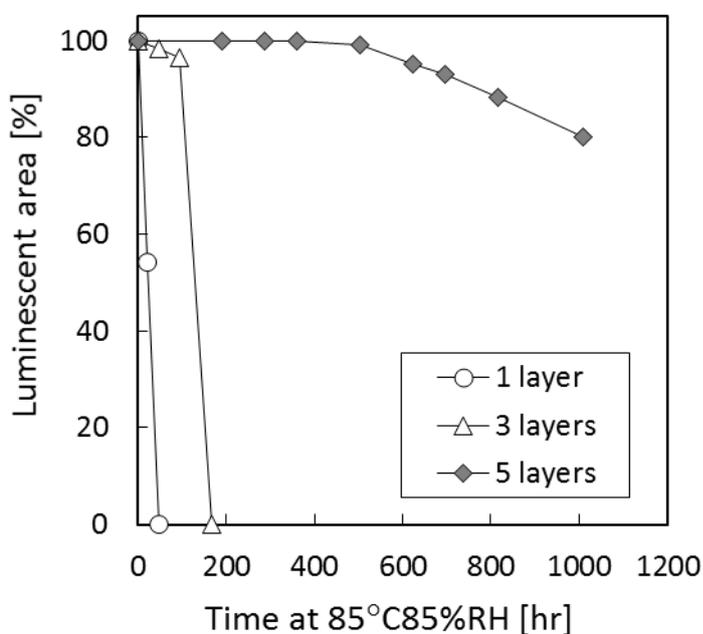


図 6-19 試験時間に対する有機 EL 素子の点灯領域の変化

85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験時間においては、60℃ 90 %RH より加速条件が厳しいことから、1層から3層とすることで、パーティクルの埋め込みと欠陥分離効果によると考えられる信頼性の若干の向上は見られるが、3層においても200時間以内で全面非点灯となり、封止性能としては不十分であることが分かる。

一方、積層構造の層数を5層とすることで、500時間までは点灯領域が減少することなく、高い信頼性を示している。図 6-20 に、5層積層サンプルの観察画像を示す。これまでと同様、

外周からの非点灯領域の拡大は見られるものの、1,000 時間を超えてもダークスポットの発生は見られない。Graff らによれば[6-5]、層数を増やした場合の水蒸気透過率の低減度合いは、多層直列抵抗モデルによるシミュレーション値では説明しきれないとのことから、中間層を 2 段挿入した 5 層積層構造においては、1 段目の中間層で低減された水蒸気が、もう 1 段の中間層によってさらに低減されることにより、3 層積層構造の倍程度の寿命に留まらない大幅な信頼性の向上を示したと考えられる。

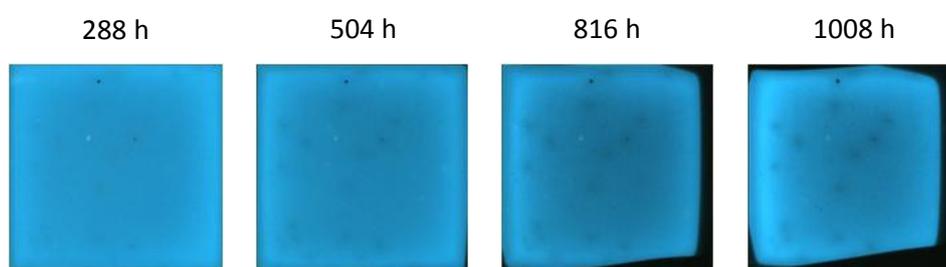


図 6-20 5 層積層サンプルの点灯状態

以上より、 $\text{SiN}_x$  バリア膜  $1 \mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜  $3\mu\text{m}$  を交互に 5 層積層した封止構造において、本研究で目標とする  $25^\circ\text{C}$  60 %RH で 10 万時間の寿命を実現するための、極めて高い信頼性を示す封止性能が確認された。

## 6.3 固体封止構造の信頼性評価

### 6.3.1 固体封止構造におけるバリア膜の役割

前節において、薄膜封止に適用可能な積層構造の開発に成功したが、本節においては、トップエミッション型ディスプレイにおいて、薄膜封止に先行して実用化が望まれる固体封止構造への適用を検討する。

1.2 で述べたように、トップエミッション型ディスプレイにおいては、図 6-21 に示す中空封止構造から図 6-22 に示す固体封止構造への封止技術の開発が行われており、固体封止構造はディスプレイの薄型化・軽量化に必要な不可欠な技術である。

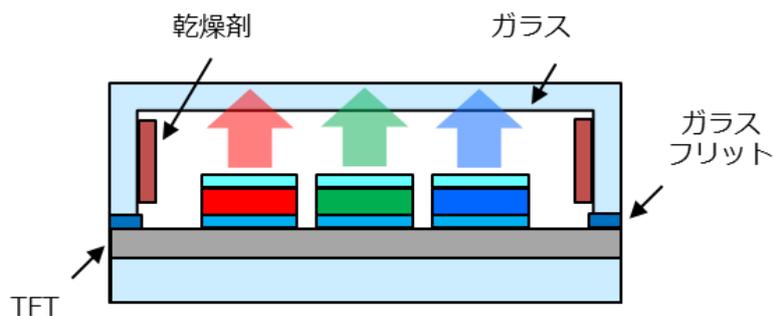


図 6-21 トップエミッション型ディスプレイ向け中空封止構造

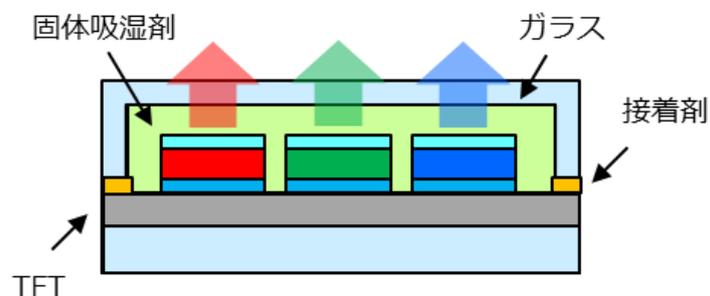


図 6-22 トップエミッション型ディスプレイ向け固体封止構造

固体封止構造においては、カバーガラスと TFT 基板との貼り合わせを接着剤により行うが、接着剤自身を持つ封止性能は劣化により失われるため、貼り合わせ部から侵入した水蒸気を吸湿するための透明固体吸湿材（以降、デシカント）を充填した構造となっている。デシカントのない、カバーガラスを接着剤で貼り合せたのみの有機 EL 素子の、85℃ 85 %Rh 恒温恒湿試験における観察画像を図 6-23 に、封止構造を図 6-24 に示す。

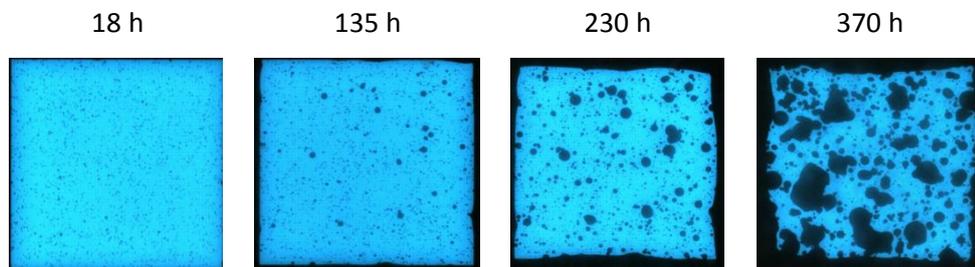


図 6-23 ガラス貼り合わせサンプルの点灯状態

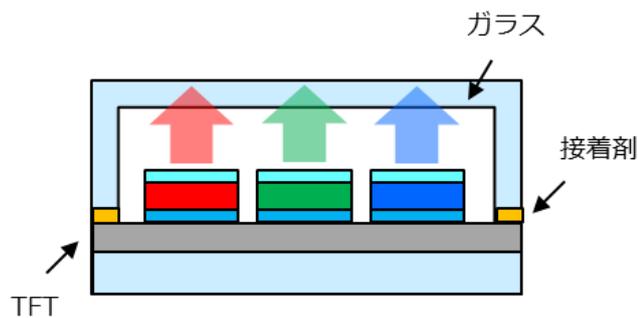


図 6-24 ガラス貼り合わせサンプルの封止構造

135 時間からダークスポットが目立ち始め、230 時間ではダークスポットの成長と外周からの劣化も見られる。本研究で用いた接着剤は UV 硬化型の一般的な樹脂であるが、85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験においては 200 時間前後から劣化が始まると推察される。

一方、固体封止構造で用いられるデシカントは、有機 EL 素子に直接塗布すると EL 材料を劣化させてしまうため、有機 EL 材料とデシカントとの間にパッシベーション膜が必要となる。固体封止構造におけるパッシベーション膜に対する具体的な要求性能の報告は無いものの、硬化前のデシカントは粘性のある液状であることから、一定サイズ以上のクラックやピンホールの抑制が必要と推察され、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に近いレベルの信頼性と膜の安定性が要求されると考えられる。

### 6.3.2 固体封止構造の信頼性評価

図 6-25 および図 6-26 に、本研究における  $\text{SiN}_x$  膜 200 nm 成膜後、デシカントを塗布した固体封止サンプルの、85°C 85 %RH 恒温恒湿試験開始時の観察画像と封止構造を示す。デシカントは JSR 社製の無溶剤透明ワニスを使用し、 $3 \text{ J/cm}^2$  にて 30 分の UV 硬化を行った後、90°C1 時間の熱硬化を行っている。

固体封止後のサンプルは、試験開始時には図 6-22 のように点灯していたものの、26 時間後観察時は非点灯となった。デシカント塗布サンプルにおける劣化の特徴としては、デシカントにより水蒸気の侵入量が制限されているためダークスポットの急速な成長は見られない。一方、 $\text{SiN}_x$  膜にクラックやピンホールがある場合、硬化前のデシカントが浸透し、恒温恒湿試験開始後、短時間で点灯しなくなってしまう。

このため、固体封止構造におけるパッシベーション膜の性能評価においては、点灯領域の変化ではなく、試験開始時の点灯素子数に対し、観察時に点灯する素子数の割合で評価を行った。

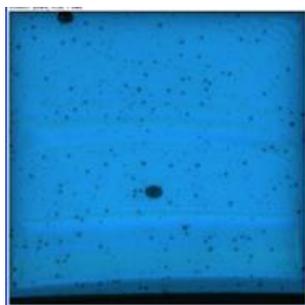


図 6-25 固体封止サンプルの点灯状態

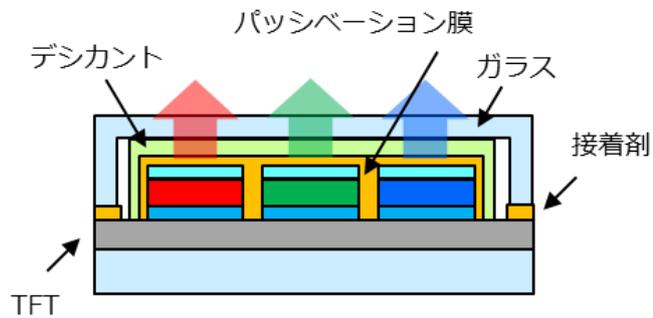


図 6-26 固体封止サンプルの封止構造

図 6-27 に、パッシベーション膜性能評価時の、 $\text{SiN}_x$  膜、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$  重合膜、デシカント、カバーガラスの配置図を示す。パッシベーション膜成膜後、デシカントを塗布し、UV 硬化後、熱硬化を行う。デシカントはパッシベーション膜より 1 mm 外側まで覆う配置としている。

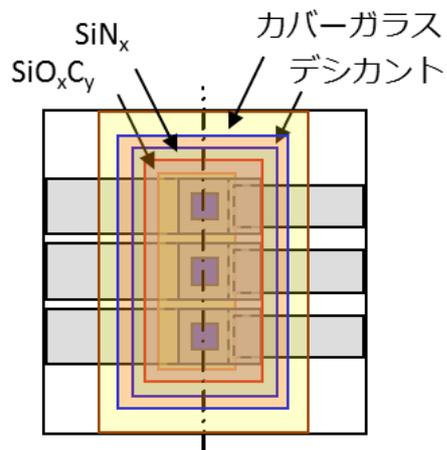


図 6-27 パッシベーション膜性能評価時の各層配置図

図 6-28 に、パッシベーション膜として  $\text{SiN}_x$  膜のみ成膜した場合の恒温恒湿試験時間に対する点灯素子数の変化を、図 6-29 に、 $\text{SiN}_x$  膜間に  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜を挿入した場合の点灯素子数の変

化を示す。図中の数字は膜厚を示し、単位は $\mu\text{m}$  である。積層においては、左が素子側、右がデシカント側の膜の膜厚を示す。

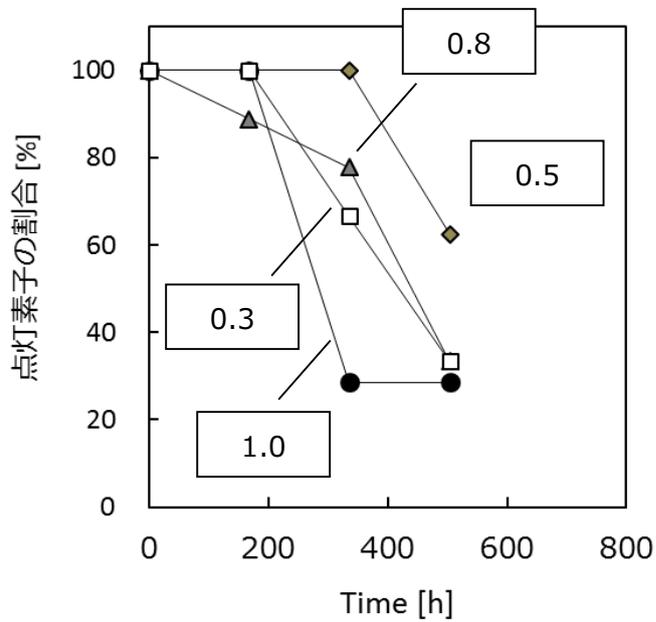


図 6-28 試験時間に対する点灯素子数の変化（単層）

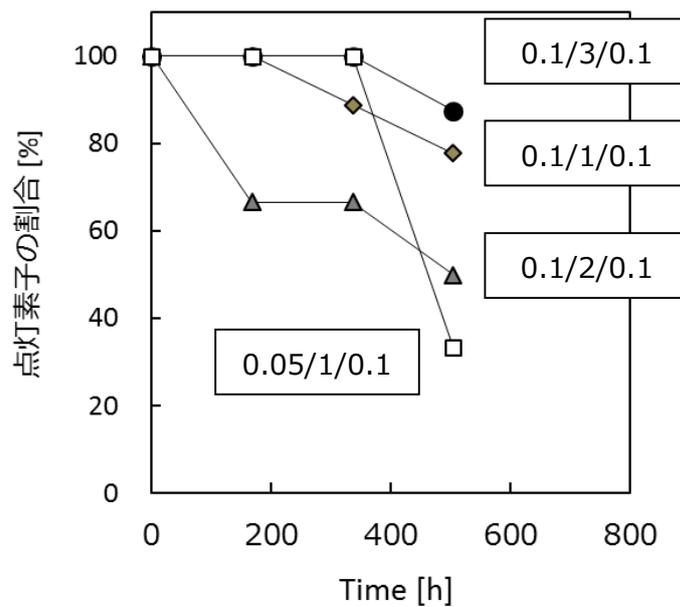


図 6-29 試験時間に対する点灯素子数の変化（積層）

単層サンプル、積層サンプルともに、100 nm 台の膜厚でパッシベーション膜として機能していることが分かる。薄膜封止構造での封止膜においては、カバーガラス-TFT 基板貼り合せ部の接着剤と、ガラス内部に充填されたデシカントにより侵入水分量が低減されるため、薄膜封止構造における封止膜と異なり、100 nm 台の膜厚で機能すると推察される。単層サンプルと比較し、積層サンプルの方が 500 時間経過後の点灯素子の割合が多いことと、単層サンプルにおいては明確な膜厚依存性が見られず、パーティクルの影響によりパッシベーション膜性能がばらついていると推察されることから、固体封止構造でのパッシベーション膜においても、積層構造がよりパーティクルの影響を受けにくい構造であると考えられる。一方、図 6-28 および図 6-29 に示すサンプルにおいては、単層サンプル、積層サンプル共に、1,000 時間に達することなく非点灯となってしまうため、更なる膜厚の最適化が必要であると考えられる。

$\text{SiN}_x$  膜および  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜の最適化を行う事により、 $\text{SiN}_x$  膜 0.5  $\mu\text{m}$  間に  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜中間層を 5  $\mu\text{m}$  挿入した 3 層積層構造にて、25℃ 60 %RH で 10 万時間の寿命を実現する封止性能が確認された。図 6-30 に、85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験時間に対する点灯状態を示す。

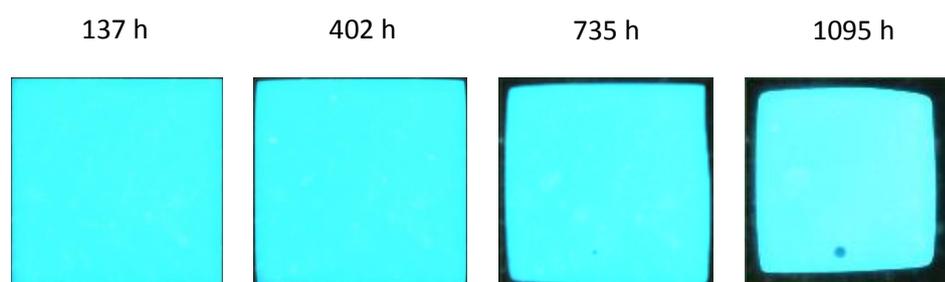


図 6-30 固定封止サンプルの点灯状態

#### 6.4 有機 EL 素子を用いた信頼性評価における留意点

有機 EL 素子を用いた信頼性評価において、材料選定や前処理などに関し、本研究で得られた知見を基に、その留意点を本節にまとめる。

#### 6.4.1 オフライン評価時に必要となる前処理

有機 EL ディスプレイの製造工程においては、カソードの形成から封止膜形成まで、通常は真空一貫で行われる。しかしながら、有機 EL 素子の製作工程と封止膜形成工程が別ラインで行われる場合には、製作直後の素子を、グローブボックス内でアルミ蒸着袋に  $N_2$  封入した場合においても素子に水分が付着するため、付着した水分を除去する前処理が必要となる。

図 6-31 に、製作直後の有機 EL 素子をグローブボックス内でアルミ蒸着袋に  $N_2$  封入し、1 ヶ月グローブボックス内で保管した素子を、グローブボックス内で点灯させた観察画像を示す。グローブボックス内の水分量、酸素量ともに 0.1 ppm である。水分を通しにくいアルミ蒸着袋に  $N_2$  封入し、且つ、水分量、酸素量ともに極めて低い環境下にあったにもかかわらず、小さなダークスポットが多数確認される。

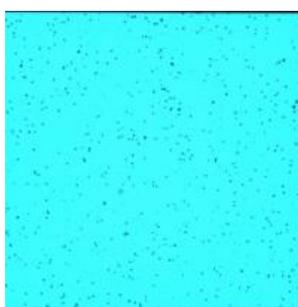


図 6-31 グローブボックス内保管素子の点灯状態

図 6-32 に、アルミ蒸着袋に  $N_2$  封入した素子に対し、素子製作の翌日に  $SiN_x$  膜を 200 nm 成膜したサンプルの外観を示す。観察画像を示す。ITO 電極部に  $SiN_x$  膜によって封じ込められた表面吸着水分起因と見られる、プツプツとした円形の膜の浮き上がりが多数見られる。一方、これらの膜の浮き上がりは、EL 領域を形成するポリイミド部および EL 部には見られない。そこで、本サンプルを点灯させ、ダークスポットの状態を確認した。図 6-33 に、本サンプル

点灯時の観察画像を示す。図 6-31 に示す、グローブボックス内で長期保管した未成膜サンプルと比較し、 $\text{SiN}_x$  膜成膜により、ダークスポットサイズが大きくなっている様子が確認される。図 6-28 より、 $\text{SiN}_x$  膜成膜前の素子表面には水分が付着していたと考えられることから、 $\text{SiN}_x$  膜成膜により水分が閉じ込められ、電極部においては膜浮きとして現れ、EL 部においては EL 層と反応し、未成膜時よりも大きなサイズのダークスポットが観察されたと推察される。

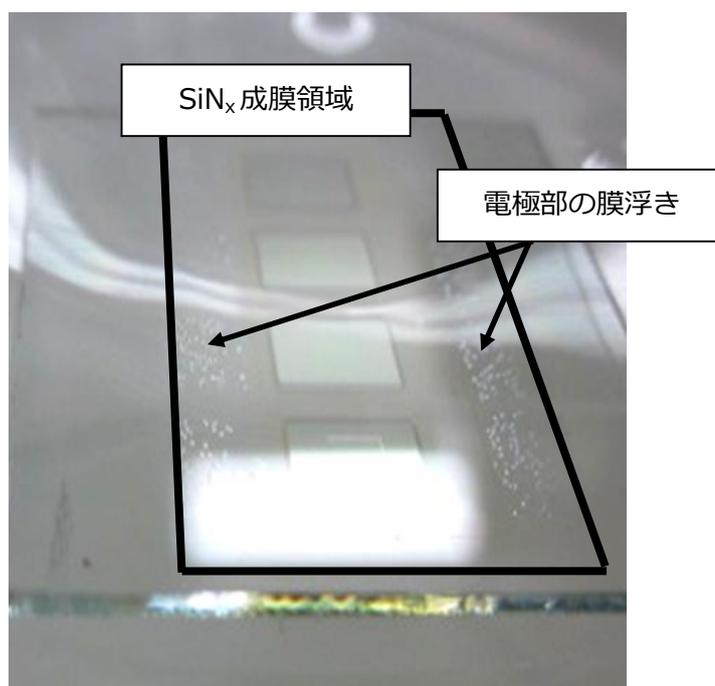


図 6-32  $\text{SiN}_x$  200nm 成膜サンプルの外観

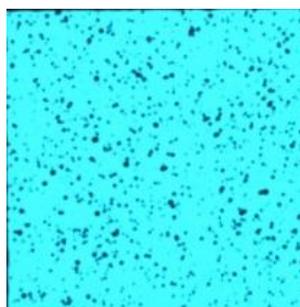


図 6-33  $\text{SiN}_x$  200 nm 成膜サンプルの点灯状態（前処理なし）

そこで、NH<sub>3</sub>プラズマによる表面吸着水分除去の報告を基に[6-6]、本研究においては、SiN<sub>x</sub>膜の原料ガスとして用いているNH<sub>3</sub>によるプラズマ処理を行った。図6-34に、NH<sub>3</sub>プラズマ前処理後にSiN<sub>x</sub>膜を200 nm成膜したサンプルの観察画像を示す。各サンプルは前処理の処理時間が異なり、(a) 50秒、(b) 100秒、(c) 150秒である。NH<sub>3</sub>プラズマ処理の放電条件は下記の通り。処理時間50秒では、ダークスポットの大幅な減少は見られないが、100秒、150秒と前処理時間を長くすることにより、ほぼダークスポットが見られない状態まで低減させる効果が確認された。

<NH<sub>3</sub>プラズマ処理条件>

|          |                 |                        |
|----------|-----------------|------------------------|
| 放電ガス     | Ar              | 70 sccm                |
|          | NH <sub>3</sub> | 250 sccm               |
| プロセス圧力   |                 | 10 Pa                  |
| MW パワー密度 |                 | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| Gap      |                 | 200 mm                 |

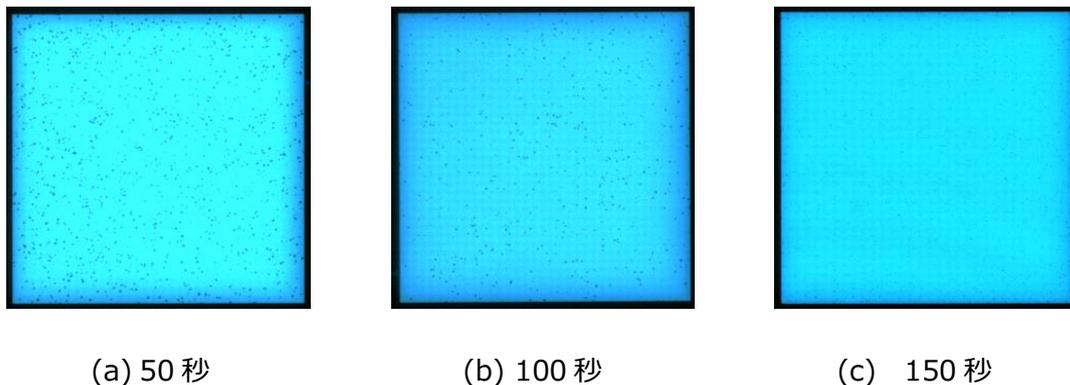


図6-34 SiN<sub>x</sub> 200 nm 成膜サンプルの点灯状態 (NH<sub>3</sub>処理あり)

#### 6.4.2 カバーガラスの選定

固体封止で用いるカバーガラスの選定に当たっては、恒温恒湿テストにおける浸食を考慮する必要がある。一般に、ソーダガラスなどのNaを含むSiO<sub>2</sub>系ガラスに水が付着すると、水の

中の H イオンとガラス中の Na イオンとの間にイオン交換反応が生じて Na イオンが溶出し、水和ケイ酸層が形成されることが知られている[6-7]。その反応メカニズムを図 6-35 に示す。

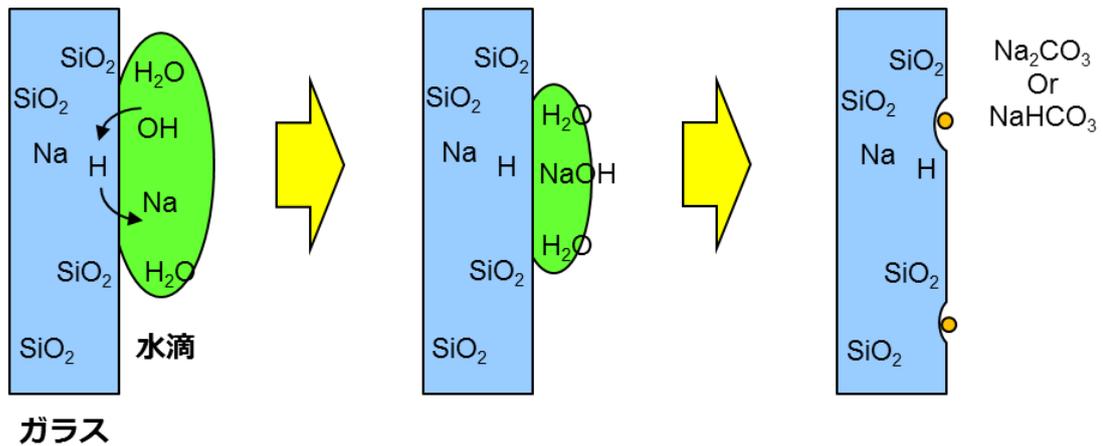


図 6-35 ガラスと水の反応メカニズム

このため、恒温恒湿テストにおいて長時間経過すると、ガラス表面がすりガラスのように白く変質する現象が見られる。図 6-36 に白化した状態ガラスを、図 6-37 に白化したカバーガラス越しに観察した素子の画像を示す。図 6-37 においては、白化したガラスによって観察画像に霧がかかっているような様相が分かるよう、EL 部の外周まで表示している。



図 6-36 白化したガラス

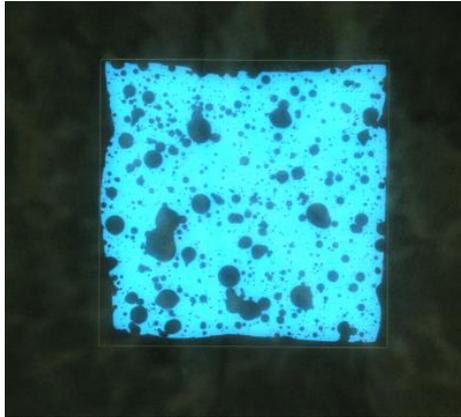


図 6-37 白化したガラス越しに観察した場合の点灯状態

カバーガラスが白化すると、輝度特性に影響を及ぼす可能性がある。このため、カバーガラスの選定に当たっては、アルカリ成分を含まない無アルカリガラスを選定するなどの配慮が必要である。

#### 6.4.3 恒温恒湿試験における留意点

恒温恒湿試験において、時間ごとの I-V-L 特性を測定すると、下記の現象が見られる場合がある。

- (a) I-V 特性における電流値の減少
- (b) I-L 特性における輝度の上昇

本研究におけるこれらの現象を基に、その原因について以下のように考察した。

図 6-38 に、 $\text{SiN}_x$  500 nm 成膜後に固体封止したサンプルの、恒温恒湿試験における I-V 特性を示す。

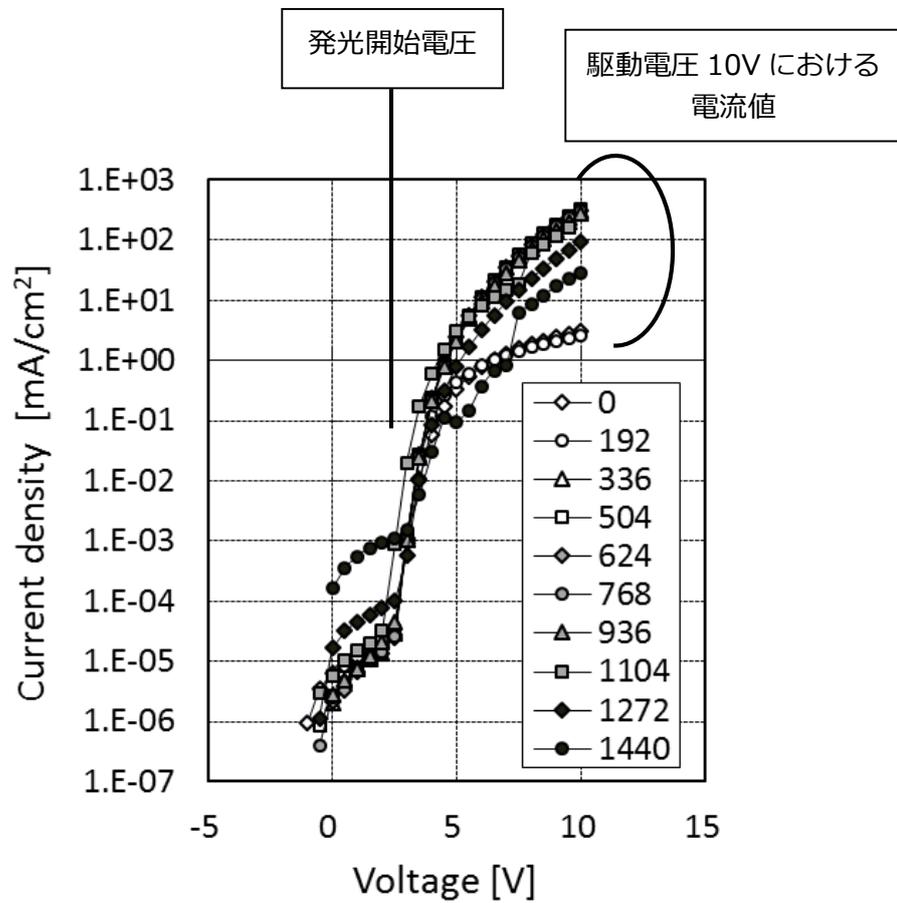


図 6-38 恒温恒湿試験における I-V 特性

発光開始電圧より低い領域で見られるリーク電流は、1,440 時間にて EL 層の劣化によると推察される増加は見られるものの、それ以前ではほとんど増加は見られない。一方、駆動電圧 10 V における電流値は挙動が異なる。

図 6-39 に、駆動電圧 10 V における電流値の、試験時間に対する変化を示す。192 時間から 336 時間にかけて急激に電流値が増加し、 $1 \times 10^0$  mA/cm<sup>2</sup> 台から  $1 \times 10^2$  mA/cm<sup>2</sup> 台へと、2 桁の増加を示している。その後、1,000 時間を超えると減少が始まり、1,440 時間では  $1 \times 10^1$  mA/cm<sup>2</sup> 台へと減少する。

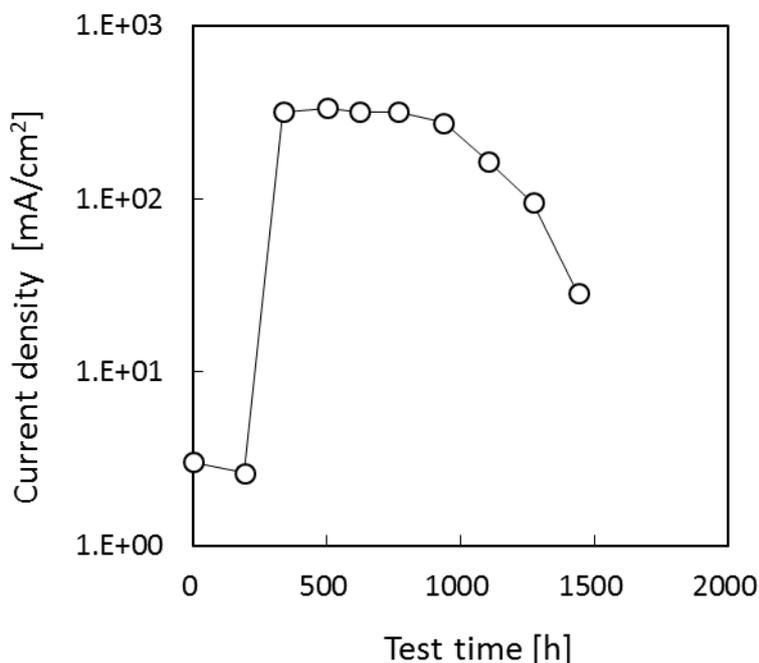


図 6-39 駆動電圧 10 V における電流値の変化

試験時間に対する電流値の減少が EL 層の劣化によるものかを検証するため、I-L 特性データを確認した。図 6-40 に恒温恒湿試験における I-L 特性を、図 6-41 に、10 mA/cm<sup>2</sup> における輝度の、試験時間に対する変化を示す。試験開始時および 192 時間においては電流値が 10 mA/cm<sup>2</sup> に達していないため、図 6-41 にデータが示されていない。図 6-34 から、試験時間に対して輝度は上昇し続け、336 時間では 150 cd/cm<sup>2</sup> であったが、1,440 時間では 900 cd/cm<sup>2</sup> まで上昇している。

これらのデータを踏まえると、図 6-39 における電流値の変化は、有機 EL 素子各層の下記の変化によると推察される。EL 層においては一般的に、蒸着時の加熱ムラなどにより、成膜直後は層内部に欠陥が存在する。192 時間から 336 時間にかけての電流値の増加は、EL 層内部の欠陥などが焼き切れることにより、相対的に効率が良くなったためと推察される[6-8]。一方、1,000 時間から 1,272 時間にかけての電流値の減少は、輝度の減少が見られないことから EL 層の劣化起因ではなく、カソード表面の酸化によると推察される。カソード端部は I-V-L 測定時の給電ピン接触のため、バリア膜やカバーガラスなどで覆われていない。長期間

に亘る高温高湿環境下にあることで電極表面が酸化し、電流が流れにくくなったと推察される。最後に、1,272 時間から 1,440 時間にかけての電流値の減少は、図 6-38 のリーク電流の増加から、素子の劣化によると推察される。図 6-40 において、輝度は上昇を続けているが、輝度の上昇は EL 層内部の微小ショートによっても増加することと、この後の観察で非点灯状態となったことから、EL 層の劣化によると考えられる。

以上を踏まえ、有機 EL 素子を用いた恒温恒湿試験においては、真空内あるいはグローブボックス内での素子の事前焼きなましと、電極部の水蒸気からの保護が必要であると考えられる。素子の事前焼きなましについては、有機 EL 材料により、加熱温度と加熱時間が異なるため、材料メーカーへの確認が必要である。

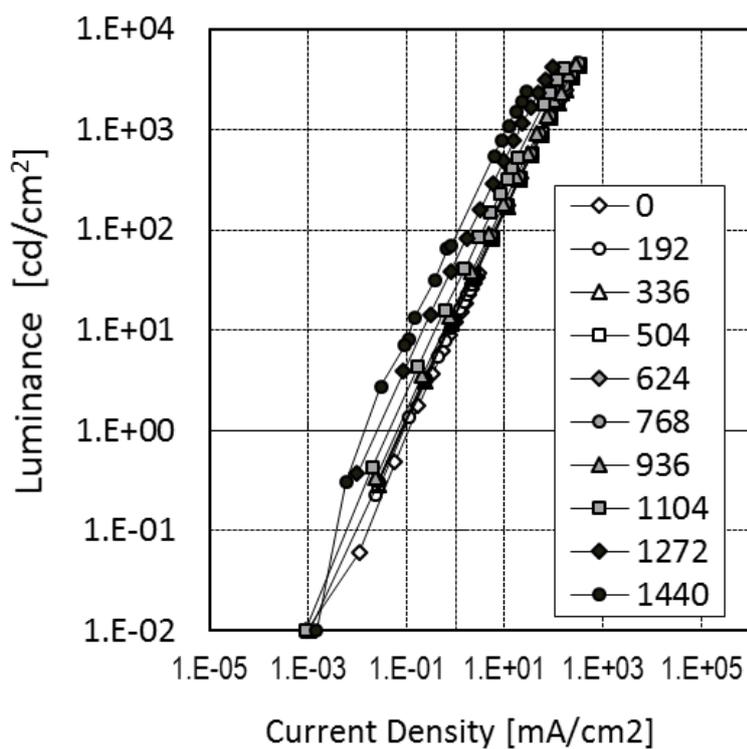


図 6-40 恒温恒湿試験における I-L 特性

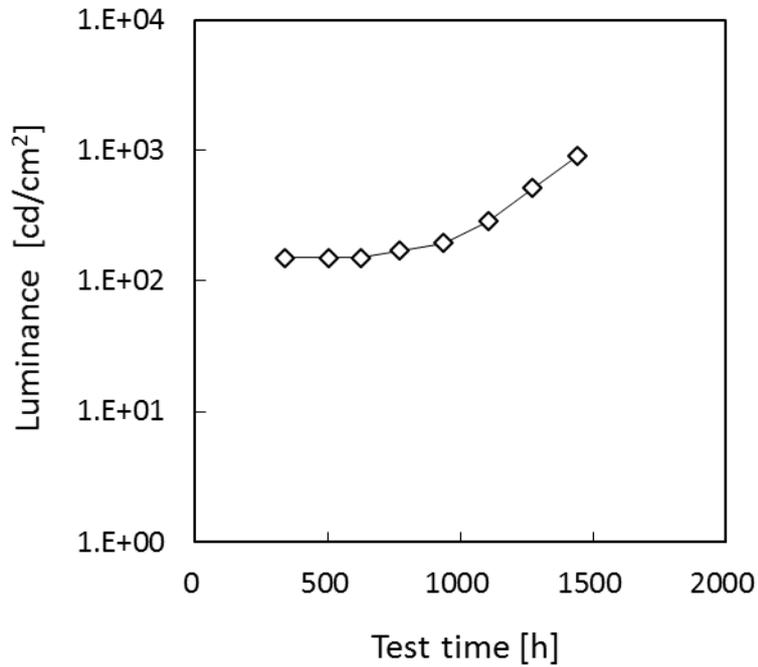


図 6-41 10 mA/cm<sup>2</sup>における輝度の変化

## 6.5 まとめ

本章では、第 5 章までで得られた SiN<sub>x</sub>バリア膜、および、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>中間層を用いた積層構造封止膜において、有機 EL 素子を用いた信頼性評価を行い、高信頼性を示す積層構造について、薄膜封止構造、および、固体封止構造について詳細に検討を行った。また、有機 EL 素子を用いた信頼性評価において、評価の外乱要因となる様々な問題に対し、信頼性評価を適切に実施するための検討を行った。

以下に、本章で得られた知見を小括する。

### 1 薄膜封止構造の信頼性評価

第 5 章までで得られた開発した SiN<sub>x</sub>バリア膜、および、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>中間層を用い、有機 EL 実素子に対して薄膜のみで封止した薄膜封止構造において、高信頼性を示す積層構造の検討を行

った。有機膜中間層は欠陥成長抑制層、欠陥分離層としてだけでなく、パーティクル埋め込み層としても機能する必要がある一方で、中間層膜厚の厚膜化は、水蒸気の侵入部となりうる封止膜端面面積の増大を招くため、最適な中間層膜厚は3  $\mu\text{m}$  程度であると考えられる。一方、三層積層構造では封止性能としては不十分で、 $\text{SiN}_x$ バリア膜1  $\mu\text{m}$  と  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  中間層3  $\mu\text{m}$  を交互に5層積層した構造において、有機ELディスプレイに適用可能な極めて高い封止性能を得た。

先行研究で用いられているパリレン<sup>®</sup>膜を中間層として用いた検討においては、パリレン<sup>®</sup>膜の成膜手法に起因すると推察されるパーティクルにより十分な信頼性が得られない結果となり、本研究における、バリア膜および中間層を同一手法で成膜する封止技術は、生産性を向上するだけでなく、封止膜の信頼性の安定化に寄与する極めて重要な技術であると考えられる。

## 2 固体封止構造の信頼性評価

次に、薄膜封止構造に先行して実用化が望まれる固体封止構造において、パッシベーション膜としての信頼性評価を行った。固体封止構造においては、カバーガラスと固体吸湿材であるデシカントにより侵入水分量が制限されているため、 $\text{SiN}_x$ 膜の薄膜化と層数の低減が可能となり、 $\text{SiN}_x$ 膜0.5  $\mu\text{m}$  間に  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  膜中間層を5  $\mu\text{m}$  挿入した3層積層構造にて、有機ELディスプレイに適用可能な高信頼性を確認した。

## 3 有機EL素子を用いた信頼性評価を適切に行うための取り組み

有機EL素子を用いた信頼性評価には、様々な外乱要因が存在する。本研究で紹介した事例はその一部であることから、信頼性評価の適切に行うためには、有機EL素子を構成する材料や素子構造などに応じて、都度必要な対策を講じる必要がある。



## 第7章 大面積 SWP-CVD 装置の検証

### 7.1 大面積化対応技術

有機 EL ディスプレイの大型化が進む中で、製造工程においては、第6世代基板である 1,500 mm×1,800 mm 以上の基板サイズに対応する装置の大面積化が求められている。

本章では、第6世代基板における面内分布 $\pm 10\%$ を目標とし、大面積 SWP-CVD 装置の検証を行った。

#### 7.1.1 大面積装置における圧力分散構造

真空成膜装置においては一般的に、真空排気時の真空と大気圧の差圧による荷重に耐えるため、天板に補強リブを設置する等の耐圧構造を取っている。従来の SWP-CVD 装置においては、プラズマが生成される誘電体と天板間で真空シールする構造となっており、誘電体全体に荷重がかかる構造となっている。図7-1に、SWP-CVD 装置における従来の真空シール構造を示す。この構造の場合、装置の大面積化が進むと、強度を保つために誘電体の厚みを増す必要がある。大型で厚みのある誘電体は、誘電体そのものの製造だけでなく、誘電体を設置した装置の開閉機構やメンテナンス方法など、装置設計においても大きな課題となる可能性があることから、荷重を分散する構造が必須である。

図7-2に、本研究において開発した真空シール部の圧力分散構造を示す[7-1]。圧力分散構造においては、誘電体をスロットアンテナ部とプラズマ形成部の2段に分割し、スロットアンテナ部の小さな面積で、且つ、各スロットアンテナ部に荷重を分散してシールする構造としている。この構造により、装置を大面積化する場合であってもプラズマ形成部誘電体を厚くする必要は無いことから、大面積化の実現に寄与する構造であると考えられる。

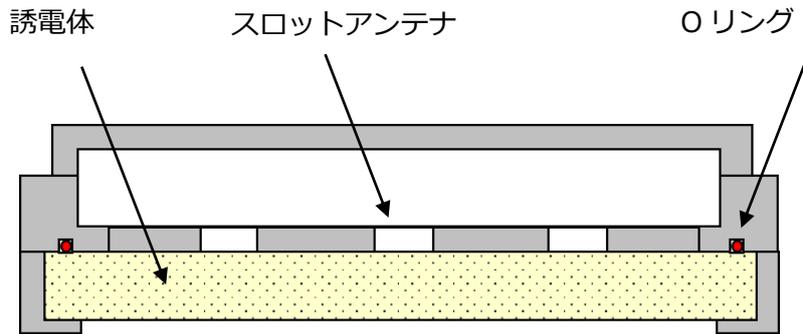


図 7-1 従来のシール構造

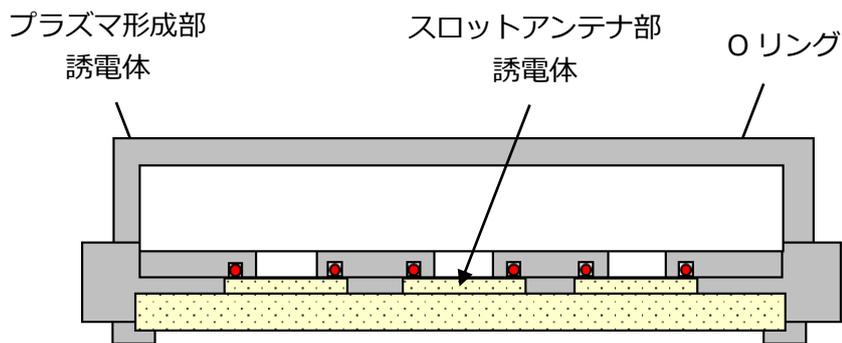


図 7-2 圧力分散構造

### 7.1.2 誘電体の熱割れ対策

大面積化における次の課題として、誘電体の熱割れが挙げられる。誘電体は比熱の大きな材料であることから、製造工程での連続稼動において、放電による温度上昇により割れる場合がある。図 7-3 に、製造工程での稼動状況を想定し、放電と放電休止を繰り返した場合の試験時間に対する誘電体の温度変化を示す。放電条件は、Ar 400 sccm、圧力 10 Pa、マイクロ波パワー密度  $3.22 \text{ W/cm}^2$ 、放電時間 360 s、放電休止時間 610 s。誘電体はコバレント社 SAPPHAL、誘電体サイズは  $180 \times 260 \text{ mm}^2$ 、厚さ 20 mm である。

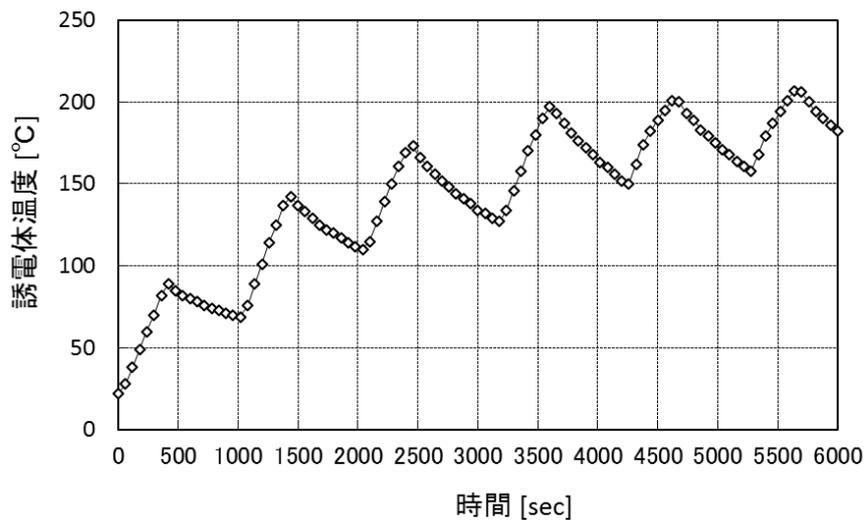


図 7-3 放電・休止時間に対する誘電体の温度変化

放電中は温度が上昇し続け、放電を休止すると温度は下がるが、誘電体の比熱が高いため放電開始前の温度までは下がりず、放電のたびに温度が上昇していく傾向を示している。

そこで、このデータを基に、誘電体全体の中で最も温度が高くなる中心部と、誘電体の熱の放出経路となる誘電体押さえに関し、電力投入時間に対する温度変化をシミュレーションにより求めた。図 7-4 に、解析モデルイメージ図を示す。

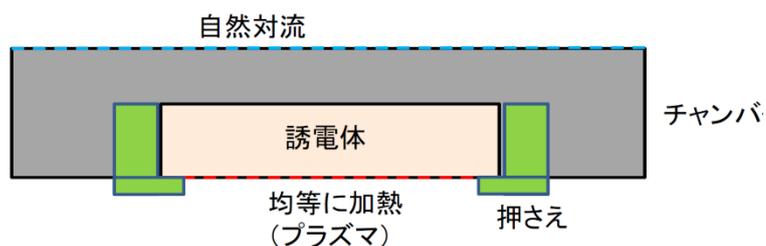
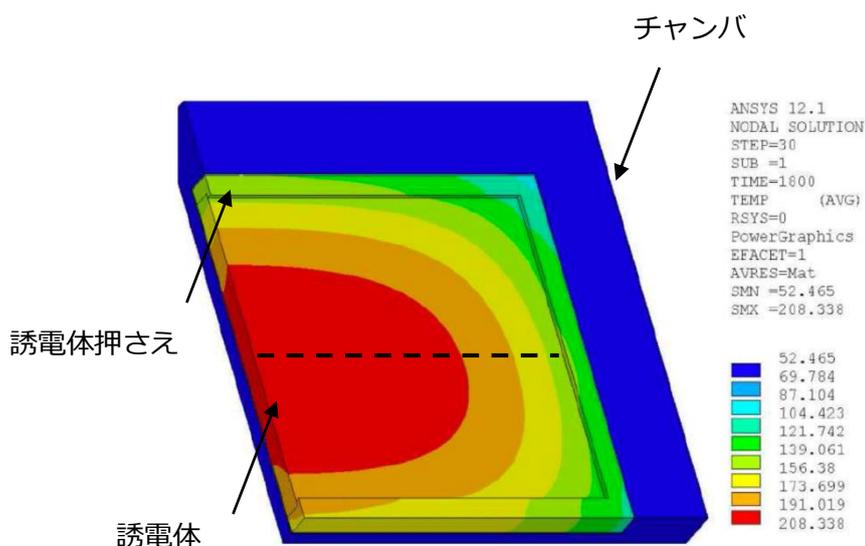


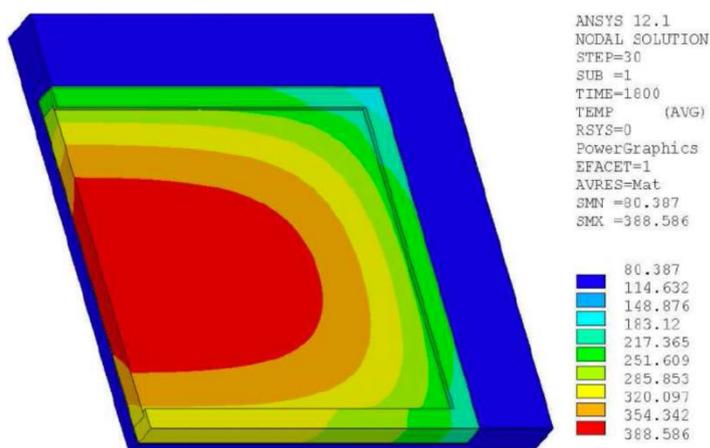
図 7-4 解析モデルイメージ図

境界条件として、誘電体表面の加熱とチャンバの冷却を設定した。プラズマからの加熱は投入電力に比例して誘電体表面に均等に与えられるものとし、この投入電力をシミュレーショ

ンのパラメータとした。チャンバの冷却は自然対流：20℃、 $5\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ とした。図7-3の温度測定結果から、下記2箇所に熱抵抗を設定した。①誘電体-チャンバ間： $0.01\text{ m}^2\cdot\text{K/W}$   
 ②誘電体押さえ-チャンバ間： $0.05\text{ m}^2\cdot\text{K/W}$ 。誘電体サイズは300mm角とし、この誘電体を4枚接触させて設置した場合の温度分布を、形状の対称性から1/2モデルにて計算した。  
 図7-5に、投入電力 $1\text{ W/cm}^2$ と $2\text{ W/cm}^2$ とした場合の1,800秒後の温度分布を示す。



(a)  $1\text{ W/cm}^2$

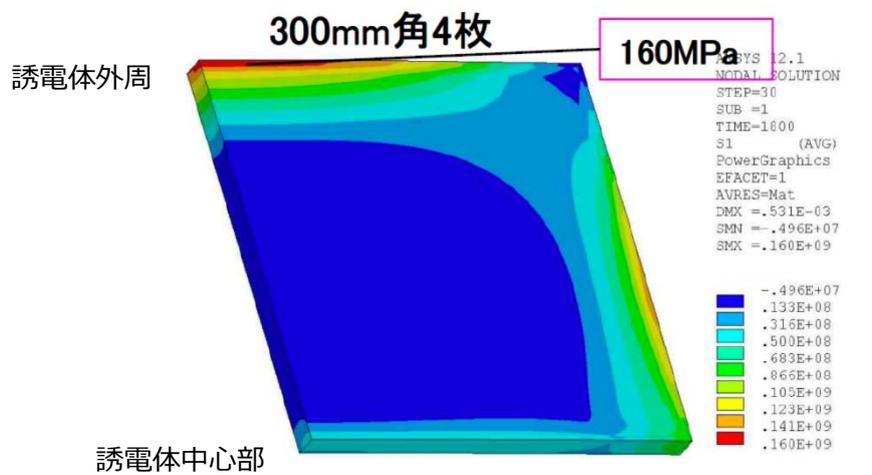


(b)  $2\text{ W/cm}^2$

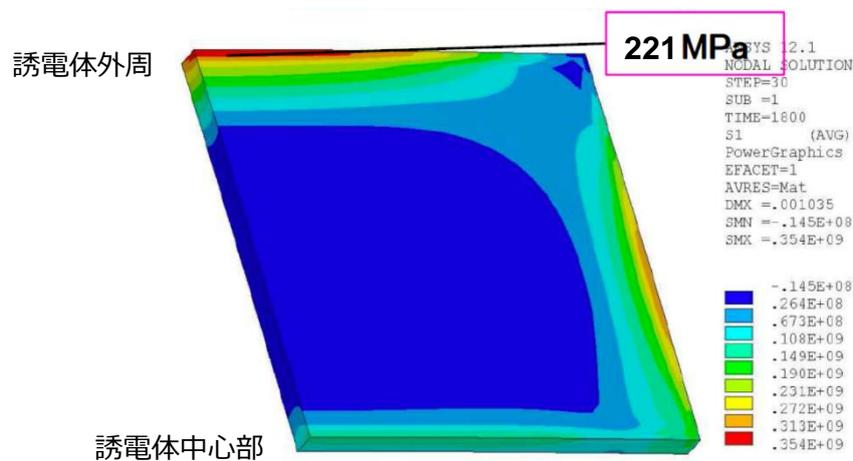
図7-5 1,800秒後の温度分布

誘電体押さえの伝熱性が良いため、いずれの投入電力においても誘電体中心部が高温となり、外周が低温となる傾向となっている。誘電体内で温度差が生じると、この温度差により応力が発生し、臨界値を超えると割れが発生する。本研究で用いている誘電体においては、主応力 200 MPa で割れが発生し、その場合の温度差は 150℃であることが分かっている。

そこで、図7-5の温度分布を基に、誘電体1枚あたりに発生する主応力の面内分布を求めた。図7-6にそのシミュレーション結果を示す。



(a) 1 W/cm<sup>2</sup>



(b) 2 W/cm<sub>2</sub>

図 7-6 1,800 秒後の主応力分布

いずれの投入電力においても応力は誘電体外周で最大となり、投入電力 2 W/cm<sup>2</sup> では、誘電体割れの臨界値である 200 MPa を超える結果となった。

そこで、主応力低減のため、誘電体のサイズ、厚みをそれぞれ 1/2 とした場合について、900 秒後の温度分布と主応力分を計算した。本シミュレーションにおいては、図 7-5 の結果と形状の対称性を踏まえ、1/4 モデルとした。また、本研究における標準条件ではマイクロ波パワー密度 1.57 W/cm<sup>2</sup> であるため、プロセスマージンを考慮し、投入電力を 2 W/cm<sup>2</sup> および 3 W/cm<sup>2</sup> とした。図 7-7 に投入電力 3 W/cm<sup>2</sup> の場合の誘電体 1 枚における温度分布を、図 7-8 に主応力分布を示す。

300 mm 角、厚さ 10 mm の誘電体においては、誘電体中心部と誘電体押さえとの温度差は 250℃となり、この温度差に対応して、最大主応力 536 MPa と、割れを生じる臨界値 200 MPa を超えるのに対し、150 mm 角、厚さ 20 mm の誘電体においては温度差 100℃、最大主応力 141 MPa と大幅に低減されており、誘電体の厚みよりもサイズの低減が温度差の低減に効果的であることが分かる。

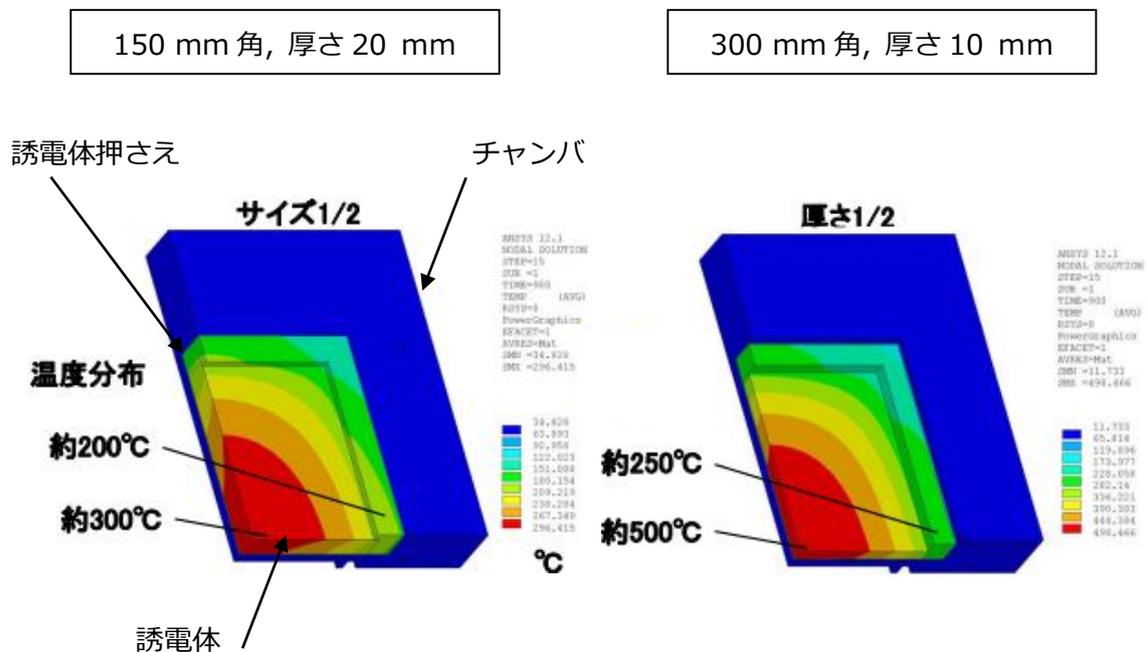


図 7-7 3W/cm<sup>2</sup>、900 秒後の温度分布

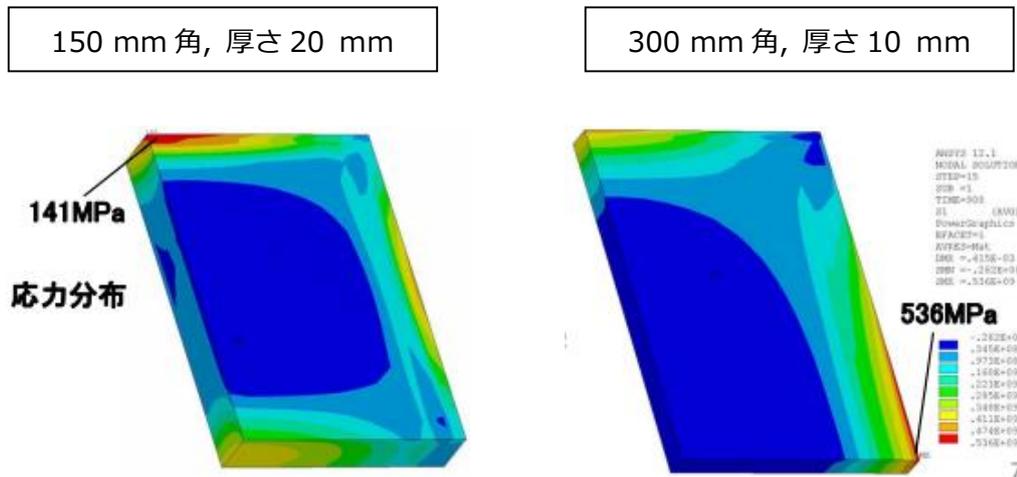


図 7-8 3W/cm<sup>2</sup>、900 秒後の主応力分布

そこで、150 mm 角、厚さ 20 mm の誘電体において、電力投入をさらに継続した場合の誘電体の温度変化を計算した。図 7-9 に、電力投入時間に対する誘電体中心部および誘電体押さえの温度変化を示す。

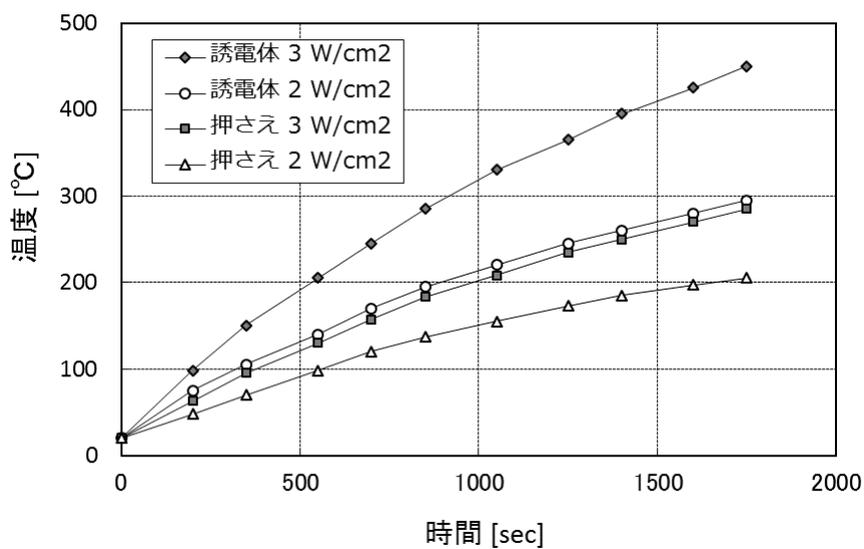


図 7-9 電力投入時間に対する誘電体および誘電体押さえの温度変化

誘電体中心部および誘電体押さえ共、電力投入時間に対し単調に温度が上昇し、誘電体中心部と、誘電体外周に接する誘電体押さえとの温度差が開いていく傾向となる。図 7-10 に、誘電体内に発生する最大主応力の電力投入時間に対する変化を示す。

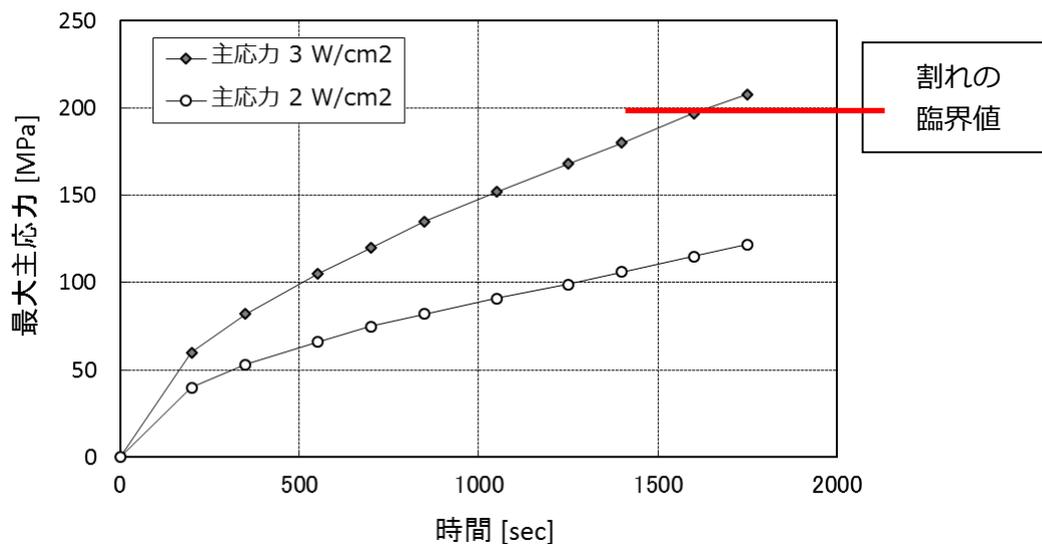


図 7-10 電力投入時間に対する誘電体内の最大主応力の変化

2 W/cm<sup>2</sup>においては、1,750 秒後も際舵手応力は 120 MPa 程度であるのに対し、3 W/cm<sup>2</sup>では 1,600 秒付近で 200 MPa を超えることから、投入電力 3 W/cm<sup>2</sup>においては、1 回当たりのプロセス時間を 1,000 秒程度とした運用が必要であると考えられる。

### 7.1.3 誘電体配置およびガス配管配置の検討

誘電体サイズに関し、150 mm 角、厚さ 20 mm の検証結果が得られたことから、このサイズを基に、誘電体配置について検証した。

大面積成膜装置の設計に際し、当初、図 7-11 に示す誘電体を隣接した配置を想定していたが、前節における誘電体温度のシミュレーション結果を考慮すると、図 7-12 に示す誘電体間

隔を一定距離離し、熱放出しやすい配置にした方が良いと考えられる。

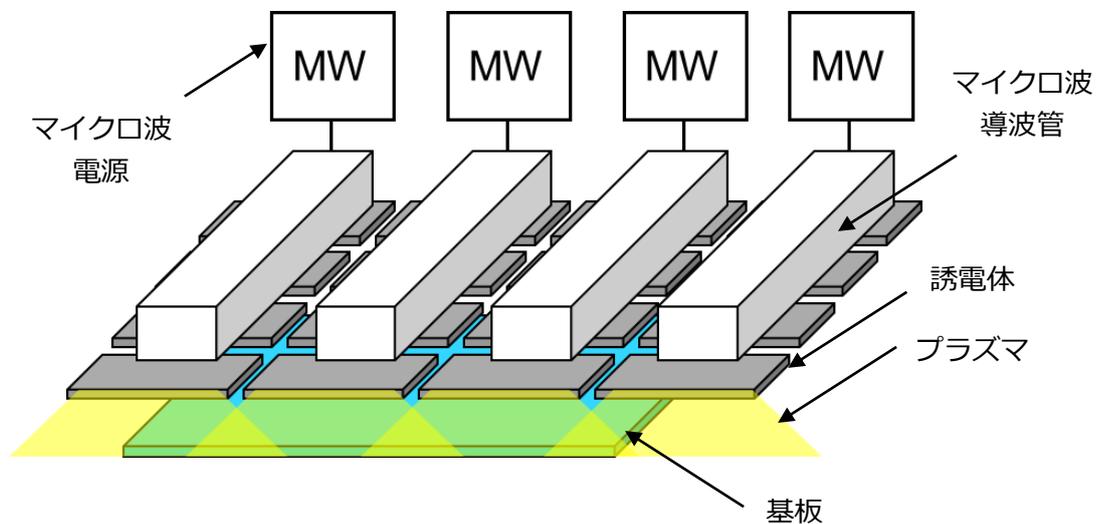


図 7-11 誘電体隣接配置のイメージ図

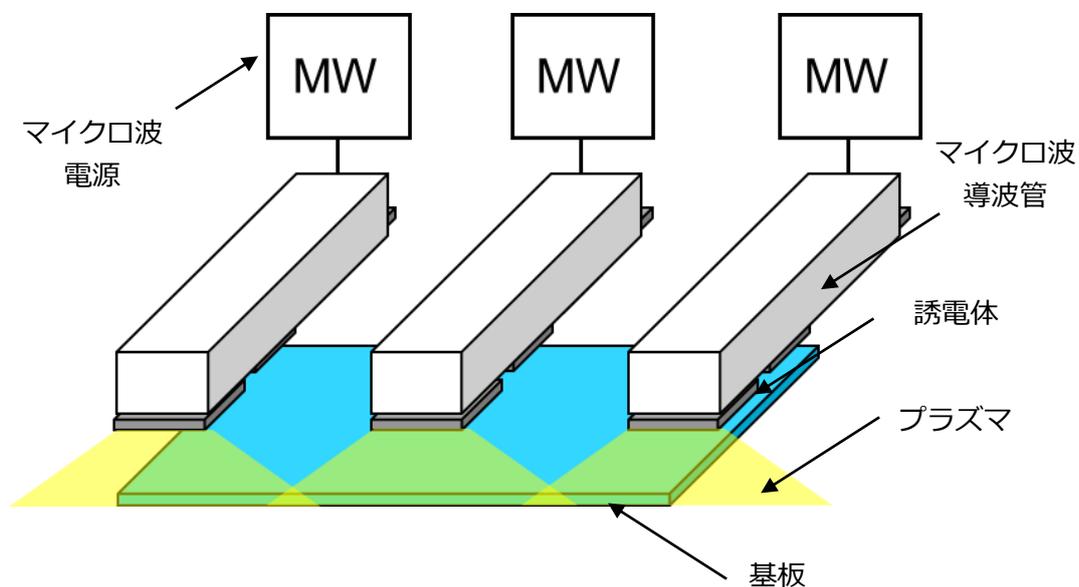


図 7-12 誘電体間隔をあけた配置のイメージ図

本研究で用いた装置においては、図 7-13 に示すラングミュアプローブによるイオン密度の

測定結果から、誘電体の外側の空間までプラズマが広がっていると推察される。測定時の放電条件は、Ar 270 sccm、圧力 10 Pa、マイクロ波パワー密度  $1.57 \text{ W/cm}^2$ 、誘電体からプローブ中心までの距離 150 mm とし、誘電体中心からチャンバ壁に向かってプローブ中心位置を変えて測定を行った。イオン密度は誘電体終端から外側に行くにつれて単調に減少しており、誘電体終端や GND 面である防着板位置で急激に減少することは無い。

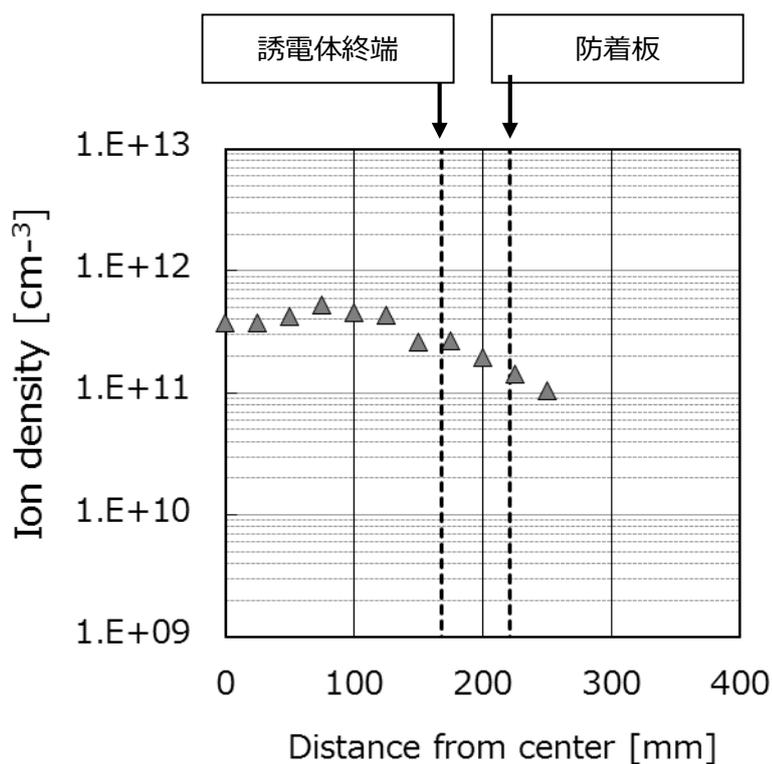


図 7-13 誘電体中心からの距離に対するイオン密度の変化

そこで、誘電体間隔を 60 mm とした 2 枚の誘電体により、誘電体間の隙間が分布に影響するかを確認した。図 7-14 に装置の概略図と外観を示す。180 mm × 330 mm の誘電体を用いたソース 1 および 2 が、60 mm の間隔をあけて配置されている。

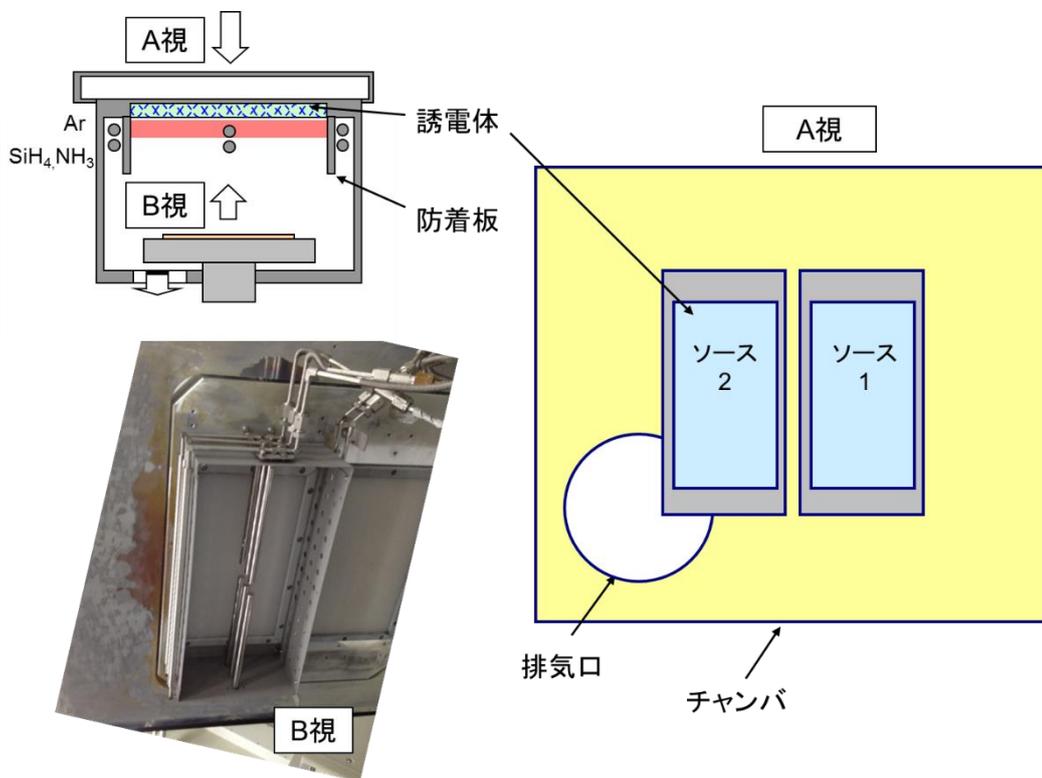


図 7-14 検証装置の概略図

ソース 1 および 2 に対し、図 7-15 に示すガス配管（ガス配管配置-1）によりガスを供給し、膜厚分布を測定した。膜厚分布データを図 7-16 に示す。成膜条件は下記の通り。

内側ガス配管・外側ガス配管とも

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| SiH <sub>4</sub> | 70 sccm                |
| NH <sub>3</sub>  | 500 sccm               |
| Ar               | 350 sccm               |
| 圧力               | 10 Pa                  |
| MW パワー密度         | 1.57 W/cm <sup>2</sup> |
| gap              | 200 mm                 |

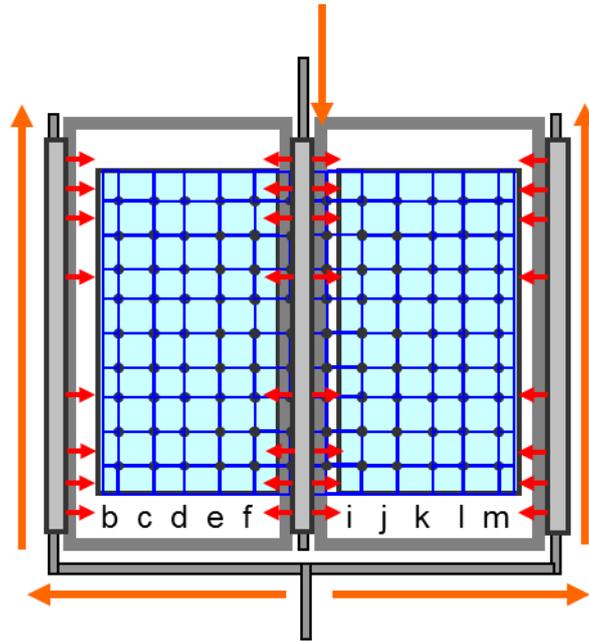


図 7-15 ガス配管配置とガスの流れ（ガス配管配置－1）

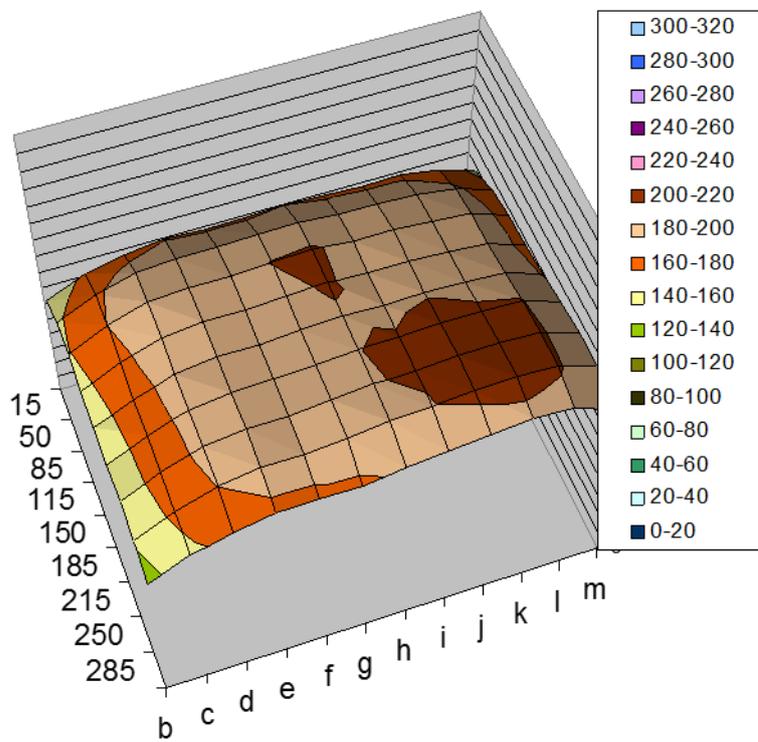


図 7-16 膜厚分布（ガス配管配置－1）

膜厚分布に対するソース間の隙間の影響は見られず、中心部が平坦であることが分かる。

次に、表面波プラズマにより成膜される範囲を確認するため、図 7-15 に示すガス配管配置において、ガスは 2 ソースに対し供給し、放電を 2 ソースのうち一方のソースのみとした場合の分布を確認した。図 7-17 に膜厚分布データを示す。

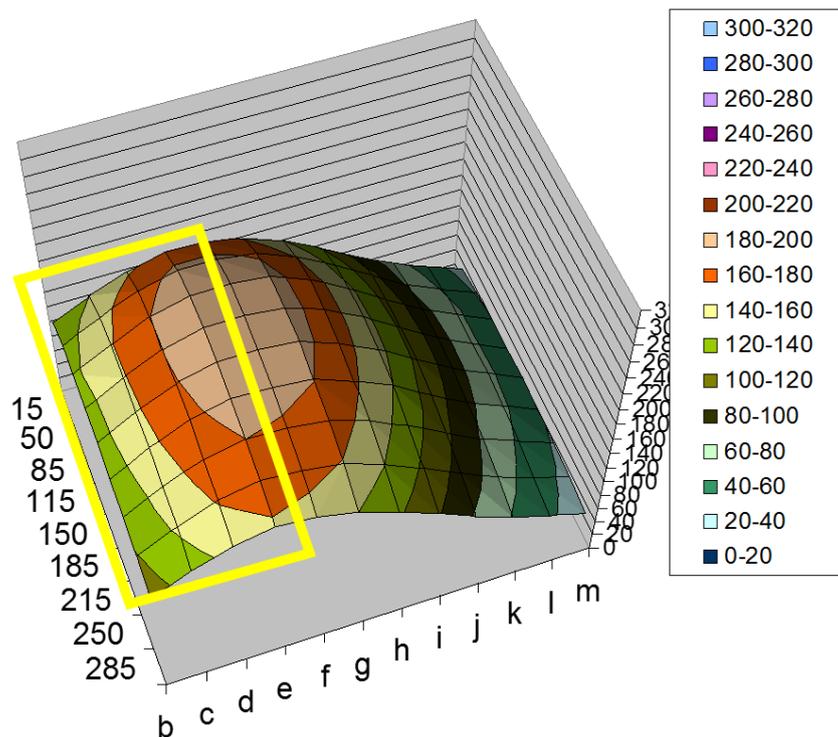


図 7-17 1 ソース放電の膜厚分布 (ガス配管配置 - 1)

図中、四角で囲んだエリアが誘電体部の直下であるが、誘電体部以外の放電していないエリアまで連続的に成膜されており、表面波プラズマの広がりが確認された。すなわち、誘電体は、基板に対し一面に配置する必要は無く、誘電体を一定の距離離れた配置が可能であることが確認された。

誘電体を一定間隔あけて配置した場合でも、図 7-12 に示すような、各列のソースによるプラズマが重なり合って 1 つのプラズマ源として機能するならば、分布に最も影響を及ぼすの

はガス配管の配置とガス外配管のガス流量であると考えられる。

そこで、ガス配管を誘電体直下に配置した場合に、配管の影が分布に影響するかを検証した。ソース 1 および 2 に対し、図 7-18 に示すガス配管(ガス配管配置-2)によりガスを供給し、膜厚分布を測定した。膜厚分布データを図 7-19 に示す。成膜条件は下記の通り。

ガス流量

SiH<sub>4</sub> 91 sccm

NH<sub>3</sub> 650 sccm

Ar 350 sccm

圧力 10 Pa

MW パワー密度 1.57 W/cm<sup>2</sup>

gap 200 mm

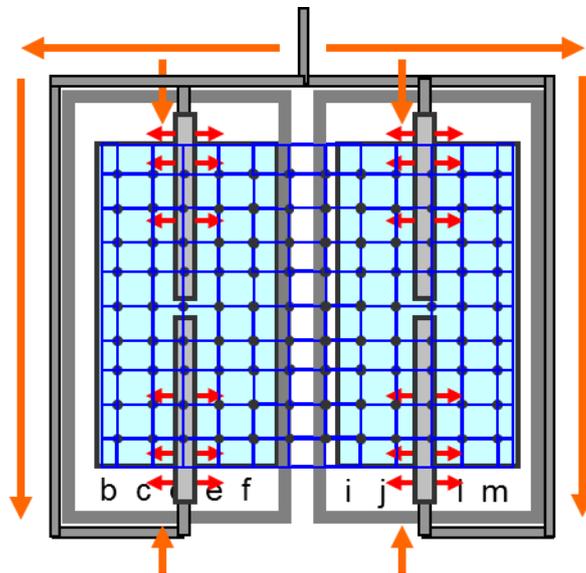


図 7-18 ガス配管配置とガスの流れ (ガス配管配置-2)

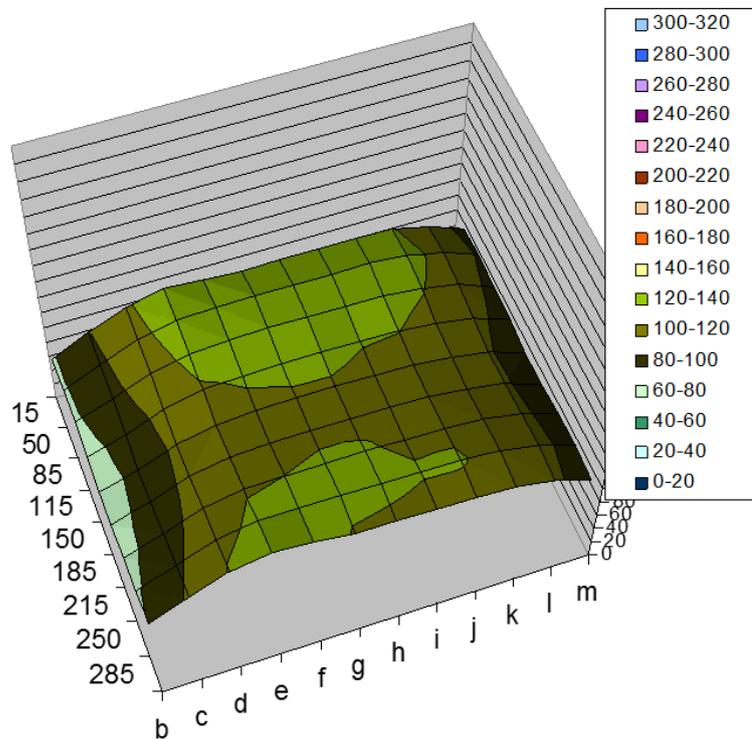


図 7-19 膜厚分布 (ガス配管配置-2)

誘電体直下にガス配管があるにも関わらず、配管の影による膜厚の落ち込みなどは見られない。このことから、誘電体に対して、ガス配管を任意に配置することが可能であることが確認された。

## 7.2 低水素プロセスの開発

前節において、大面積成膜装置の設計に関し、構造や構成部品の寸法に関わる検証を行った。本節においては、製造装置としてのプロセスマージンを考慮し、低水素プロセスの開発を行った。

装置サイズに対し、取り付けられるターボ分子ポンプ (TMP) の数は寸法の制約から取り付

け数に上限があり、例えば、第 6 世代基板に対応した装置においては、取り付け可能な TMP の数は 8 個程度となる。成膜時のガス流量は TMP の水素排気速度で律速するため、選定する TMP の水素排気速度と取り付けられる TMP の数から、流せるガス流量の上限により、成膜速度の上限が自ずと決まってしまう。

本研究における標準条件は、SiH<sub>4</sub> 70 sccm に対し NH<sub>3</sub> 500 sccm と 7 倍強の NH<sub>3</sub> を用いることから、成膜時に大量の水素が発生する。例えば、島津製作所社製ターボ分子ポンプ V3305 を 8 台取り付けられた場合、標準条件のガス流量比から試算したガス流量の上限値により、成膜速度の上限は 2 nm/s となる。この成膜速度自体は低い値ではないが、薄膜封止構造における μm オーダーの膜厚を成膜する場合においては、更に高い成膜速度が要求されると考えられる。このため、NH<sub>3</sub> の一部を N<sub>2</sub> で置き換えることにより、成膜時の水素の発生を抑制した低水素プロセスについて検証した。

表 7-1 に標準条件および低水素プロセス条件を、図 7-20 に、表 7-1 に示す条件で成膜した FTIR スペクトルを示す。FTIR スペクトルは、得られた信号をそれぞれの SiN<sub>x</sub> 膜の膜厚で規格化した。図 7-20 中の成膜条件番号は、表 7-1 の条件番号と対応している。各条件に共通し、放電ガスとして Ar 350 sccm を用い、成膜時の圧力は 10 Pa、マイクロ波パワー密度は 1.57 W/cm<sup>2</sup>、gap は 200 mm とした。

| Condition | SiH <sub>4</sub> [sccm] | NH <sub>3</sub> [sccm] | N <sub>2</sub> [sccm] |
|-----------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1         | 70                      | 500                    | ---                   |
| 2         | 70                      | 250                    | 250                   |
| 3         | 70                      | 125                    | 375                   |

表 7-1 標準条件および NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> 条件における原料ガスの流量

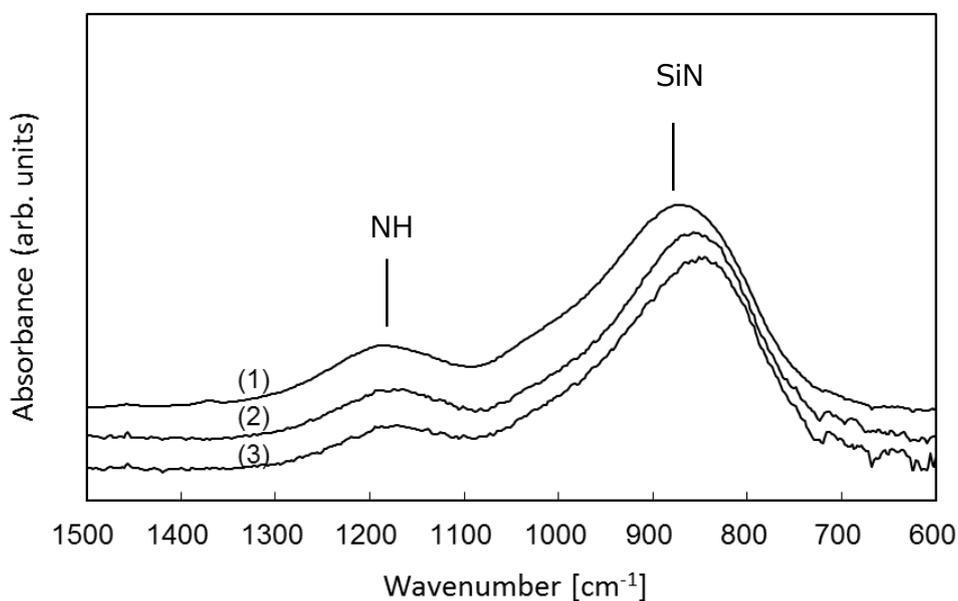


図 7-20 標準条件および  $\text{NH}_3+\text{N}_2$  条件で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の FTIR スペクトル

図 7-19 中、(2)および(3)の低水素プロセス条件においては、 $1180\text{ cm}^{-1}$  付近の NH ピークの減少が見られるものの、 $870\text{ cm}^{-1}$  付近の Si-N 結合に由来したメインピークの強度および形状は同程度である。FTIR スペクトルから結合密度算出する場合、各結合に由来するピークを波形分離し、単独ピークのピーク面積から算出する。図 7-19 から、 $870\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの強度および形状とも同程度であることから、低水素プロセス条件においても標準条件と同程度の Si-N 結合密度であると推察される。

次に、これら 3 条件の膜の屈折率および消光係数を測定した。図 7-21 に、各条件で成膜した  $\text{SiN}_x$  膜の、屈折率および消光係数の波長依存性を示す。番号は、表 7-1 と対応している。

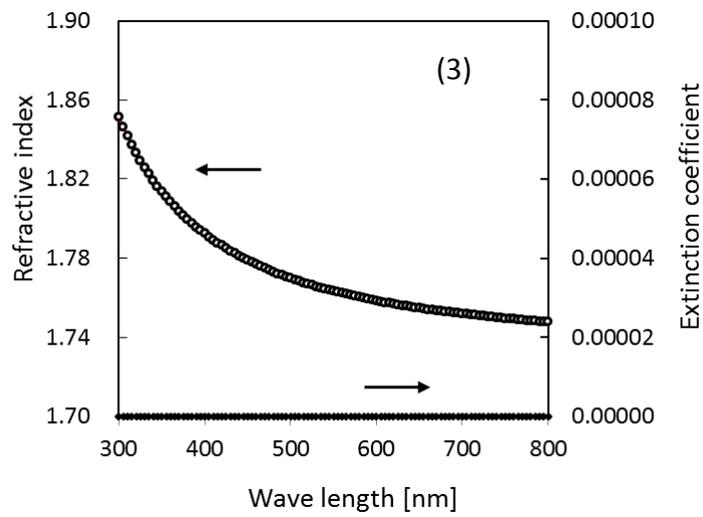
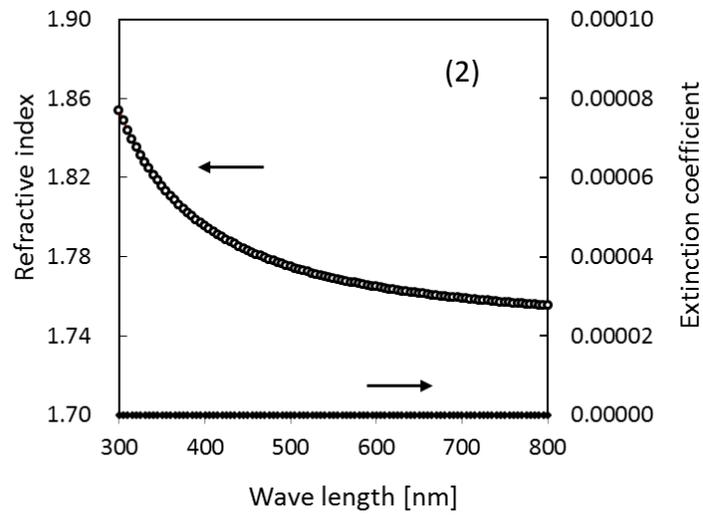
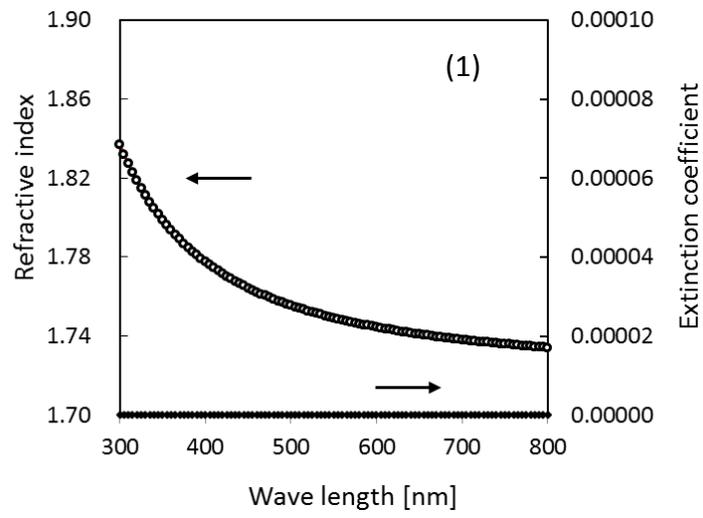


図 7-21 屈折率および消光係数の波長依存性

N<sub>2</sub> 流量の置き換え量が増えると屈折率は若干増加する傾向にあるが、消光係数は全波長に対し 0 であることから、光学的透明性に問題はないと考えられる。

次に、図 7-22 に、有機 EL 素子上に SiN<sub>x</sub> 膜 1 μm、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜 3 μm を交互に 5 層成膜した場合の電流-電圧特性を示す。SiN<sub>x</sub> 膜の成膜条件は、表 7-1 条件 3 の、N<sub>2</sub> 置き換え量が最も多い条件とし、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜成膜条件は、第 5 章で得られた標準条件とした。

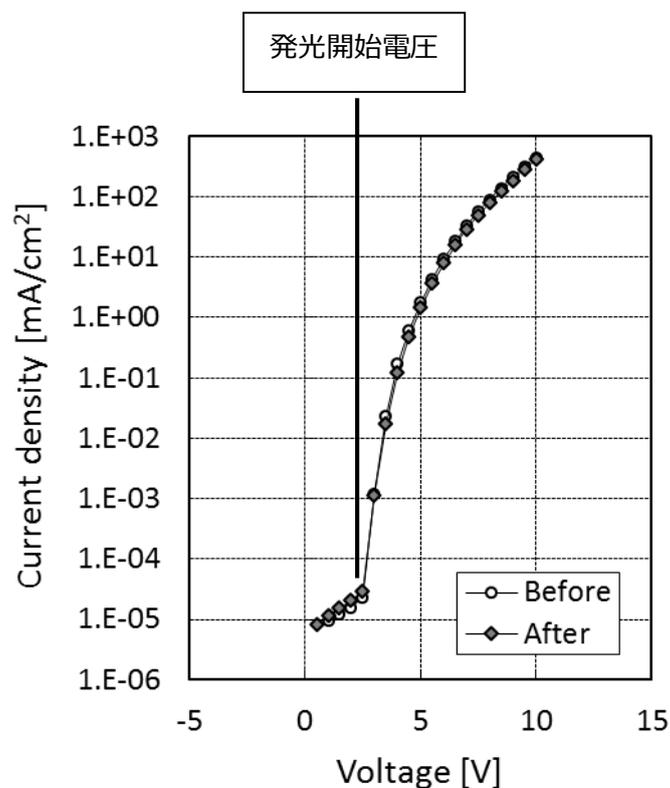


図 7-22 成膜前後の電流-電圧特性

成膜前後での I-V 特性に変化はなく、標準条件での SiN<sub>x</sub> 膜と同様、μm オーダーの膜厚を 5 層成膜した場合においても、成膜によるダメージがない事が確認された。

最後に、有機 EL 素子上に封止膜を形成した場合の信頼性を評価した。封止膜は SiN<sub>x</sub> 膜 0.5 μm 間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 膜中間層を 5 μm 挿入した積層構造とし、図 7-23 に示す固体封止構造にて、

表 7-1 の条件 3 と標準条件 1 との比較を行った。図 7-24 に、85℃ 85 %RH 恒温恒湿試験における素子の点灯状態を示す。図 7-24 の条件番号は表 7-1 と対応し、各観察画像に示す数字は、観察を行った時点の恒温恒湿試験時間を表す。

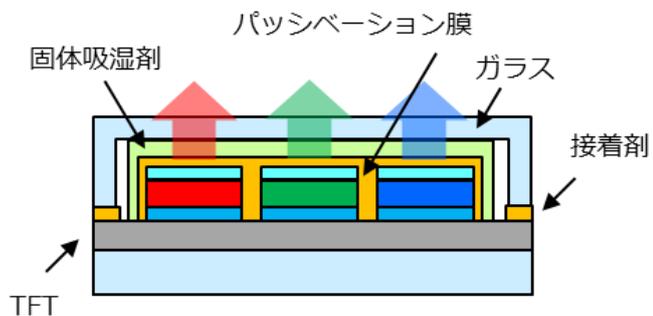
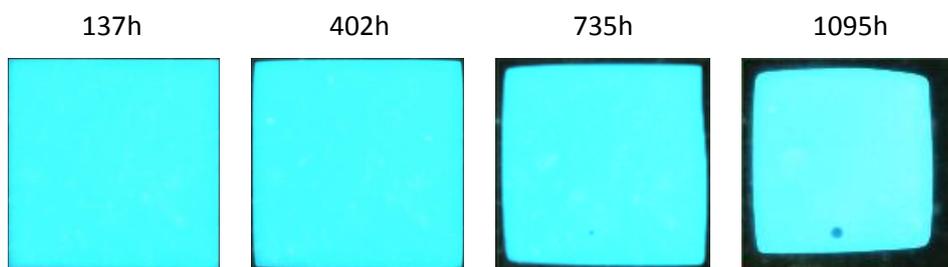
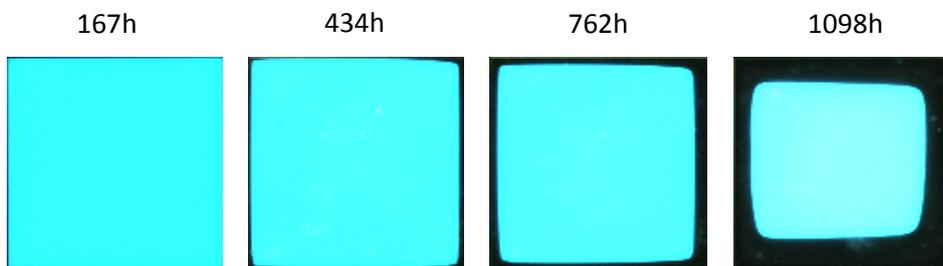


図 7-23 固体封止サンプルの封止構造



(1) 標準条件



(3) NH<sub>3</sub> 62.5, N<sub>2</sub> 187.5 条件

図 7-24 固体封止サンプルの点灯状態

図 7-24 の(1)および(3)のいずれにおいても、1,000 時間以上ダークスポットの発生や非点灯などの現象は見られず、表 7-1 条件 3 の N<sub>2</sub> 置き換え量が最も多い条件で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜においても、標準条件と同等の高信頼性が確認された。すなわち、NH<sub>3</sub> の半分以上を N<sub>2</sub> に置き換えることが可能であることが確認され、成膜時の水素発生量の低減により、大面積成膜装置においても、高速成膜が可能となる指針が得られた。

今回、有機 EL 素子において信頼性が確認された NH<sub>3</sub> の 3/4 を N<sub>2</sub> に置き換える条件における成膜速度の上限は、島津製作所製ターボ分子ポンプ V3305 を 8 台取り付けた場合 5.8 nm/s となり、標準条件における 2 nm/s の 3 倍近い成膜速度が見込める結果となった。

### 7.3 第 6 世代基板での面内分布

前節までの検討を踏まえ、第 6 世代基板のハーフサイズの 900 mm×1500 mm 基板に成膜可能な大面積 SWP-CVD 装置を製作した。図 7-25 に装置外観を、図 7-26 に装置内部を示す。

フットプリントを考慮し、装置は縦型とした。扉側に 150 mm 角の誘電体を 12 枚 1 列に並べたソースを 3 列設置し、各ソースに対するマイクロ波電源接続部は、物理的な干渉を考慮して上下に交互に配置した。誘電体間隔は予備実験を基に誘電体幅と同じ 150 mm とし、ガス配管は配管間隔を調整できるよう、ベース配管に接続部を複数設けた構造とした。



図 7-25  
大面積 SWP-CVD 装置外観



図 7-26  
大面積 SWP-CVD 装置内部

ガス配管間隔とガス噴出し穴間隔の最適化によりガス供給の均一化を行い、下記に示す成膜条件にて、900 mm×1500 mm のエリアで、面内膜厚分布 8.0 %、面内屈折率分布 1.2 %を得た。図 7-27 に、膜厚および屈折率の面内分布のグラフを示す。膜質を反映する屈折率の分布が 1 %台と小さく、900 mm×1500 mm と大面積においても、均一な封止性能が得られると考えられる。

ガス流量

|                  |           |
|------------------|-----------|
| SiH <sub>4</sub> | 300 sccm  |
| NH <sub>3</sub>  | 1072 sccm |
| N <sub>2</sub>   | 1072 sccm |

圧力 10 Pa

MW パワー密度 1.63 W/cm<sup>2</sup>

gap 200 mm

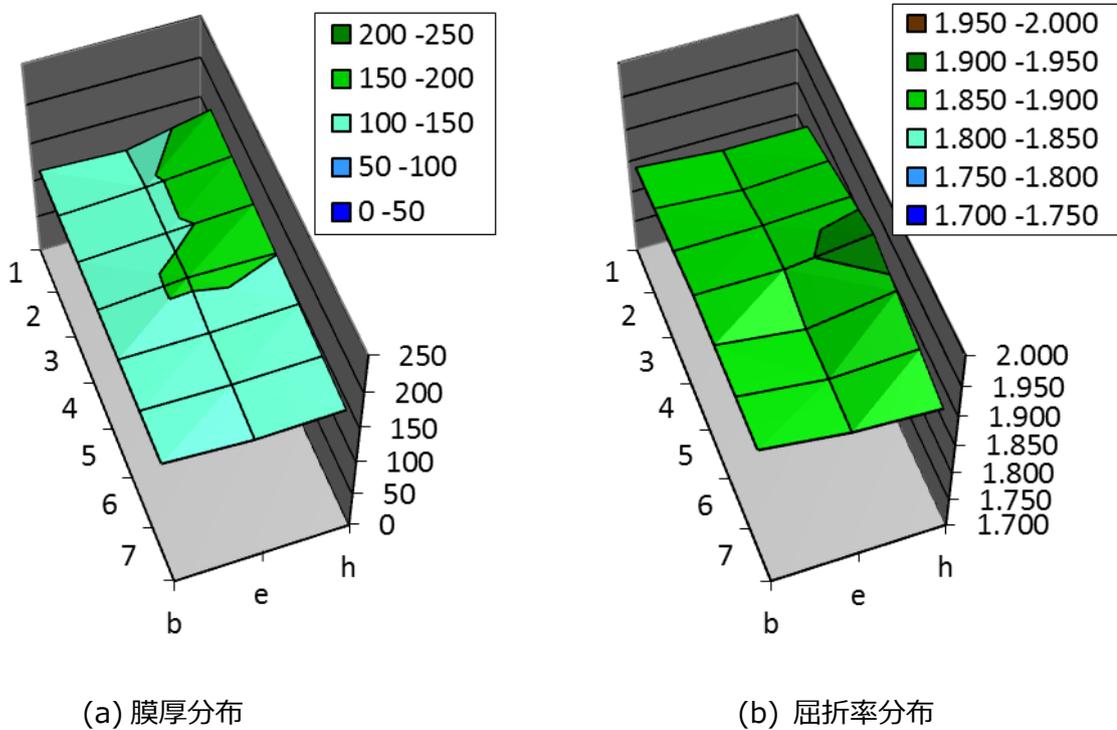


図 7-27 大面積 SWP-CVD 装置における面内分布

## 7.4 まとめ

本章では、第6章までで得られた高い封止性能を示す封止構造を、大面積成膜において均一に成膜するための検討を行った。大面積成膜装置の製作にあたっては、実用レベルの装置設計を目指し、装置を構成する様々な要素の検討を詳細に行った。

以下に、本章で得られた知見を小括する。

### 1 大面積化対応技術

大型ディスプレイ成膜に対応した大面積成膜 SWP-CVD 装置の製作において、装置強度および装置コストの観点から、誘電体周りの設計が重要となる。本研究においては、従来は真空シール部であった誘電体に、大気圧と真空の差圧が直接掛からないようにする圧力分散構造を用い、放電時の温度上昇による誘電体の熱割れシミュレーション結果を反映したサイズの誘電体を、一定間隔離して配置することにより、メカ的な強度および耐久性と装置コストを考慮した設計とした。

### 2 低水素プロセスの開発

大面積成膜装置においては、取り付けられるターボ分子ポンプ (TMP) の数は寸法の制約から取り付け数に上限があり、成膜時のガス流量は TMP の水素排気速度で律速するため、流せるガス流量の上限から成膜速度の上限が決まってしまう。成膜時の水素発生低減の為、標準条件における  $\text{NH}_3$  の 3/4 を  $\text{N}_2$  に置き換えた条件で成膜した  $\text{SiN}_x$  バリア膜を用い、固体封止構造にて、従来の  $\text{SiN}_x$  膜と同等の高信頼性を確認した。これにより、標準条件の 3 倍近い成膜速度が見込める結果となった。

### 3 第6世代基板での面内分布

本章での装置設計に関する検討を踏まえ、第6世代基板のハーフサイズの 900 mm×1500 mm 基板に成膜可能な大面積 SWP-CVD 装置を製作した。ガス配管間隔とガス噴出し穴間隔の最適化によりガス供給の均一化を行い、900 mm×1500 mm のエリアで、面内膜厚分布 8.0 %、面内屈折率分布 1.2 % の良好な結果を得た。特に、膜質を反映する屈折率の分布が 1 % 台と小さく、900 mm×1500 mm と大面積においても、均一な封止性能が得られると考えられる。

以上から、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な封止構造を、大面積に均一に成膜する為の装置設計技術を得た。



## 第 8 章 結論

第 1 章序論にて述べたように、有機 EL ディスプレイのボトムエミッション型からトップエミッション型への光取り出し方式の移行に伴い、低温形成透明バリア膜の開発が急務となっている。

本論文においては、低ダメージ、且つ、高分解性プラズマである表面波プラズマ化学気相成長法を用いて形成した  $\text{SiN}_x$  膜について、常温常湿 25°C60% で 10 万時間のディスプレイ寿命を実現する為の薄膜封止技術の開発を行った。

以下に、本研究により得られた知見を総覧する。

第 2 章では、本研究で用いた装置におけるプラズマ計測により、プラズマが生成される誘電体から 200 mm 程度離れた距離においても、低電子温度、且つ、高電子密度であることが確認された。

第 3 章では、トップエミッション型有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な、高透明  $\text{SiN}_x$  膜の開発を行った。先行研究から、一般的な成膜手法である CCP-CVD 法にて高透明  $\text{SiN}_x$  膜を得るには、200°C 程度の基板加熱と併せて  $\text{SiH}_4$  に対し 32 倍の  $\text{NH}_3$  を用いるが、SWP-CVD 法においては、 $\text{SiH}_4$  に対し 5 倍の  $\text{NH}_3$  で光学的バンドギャップ 5.3 eV の高透明  $\text{SiN}_x$  膜が得られた。SWP 高分解性プラズマによって、低温でも効率良く原料ガスが分解されているため、低温で高透明な  $\text{SiN}_x$  膜が得られたと考えられる。

$\text{SiN}_x$  膜の透明性と膜構造との相関を検証したところ、最も光学的透過率の高い高透明  $\text{SiN}_x$  膜においては、化学量論的組成比に近い N/Si 元素比となっており、光学的バンドギャップ 2.5 eV 程度の着色  $\text{SiN}_x$  膜においては、Si-Si 結合および Si ダングリングボンドの存在が示唆される分析結果を得た。すなわち、高透明  $\text{SiN}_x$  膜を得るには、化学量論的組成比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に近づけることが重要であるとの知見を得た。

第 4 章では、第 3 章での高透明性に加え、高バリア性も併せて有する  $\text{SiN}_x$  膜の開発を行った。第 3 章で得られた高透明  $\text{SiN}_x$  膜となるガス流量比にて、プラズマが発生する誘電体表面から基板までの距離 : gap を離すことにより、有機 EL ディスプレイ向けバリア膜に適用可能な、極めて低い水蒸気透過率が得られた。高バリア性が得られた条件は、第 3 章において高透

明性が得られた条件と同一であり、N/Si 元素比を化学量論的組成比に近づけることにより、透明で高バリア性を有する SiN<sub>x</sub> 膜が得られるとの知見を得た。

gap に対する膜構造の変化を検証したところ、gap 175 mm 以上で N/Si 元素比一定であるにもかかわらず、gap の増加と共に膜密度は増加し、gap 225 mm 付近で最大となっていることが確認された。gap を離すことにより、NH 結合を主とする膜中水素濃度が減少し、膜密度が増加することにより水蒸気透過率が低減されたと考えられる。

気相中のラジカル空間分布を計測したところ、膜の前駆体の指標となる SiH ラジカルに対し、H ラジカルおよび NH ラジカルがより急激に指数関数的に減少する、膜中 NH 結合密度の減少と対応する傾向が確認された。

SiN<sub>x</sub> 膜の低温成膜においては、表面反応の役割は限定的で、気相中の前駆体の結合状態が膜構造に反映されやすいと考えられる。低温で高バリア SiN<sub>x</sub> 膜を得るには、気相中での前駆体ラジカルの形成と、膜表面での H 引き抜き反応を担う SiH<sub>3</sub> ラジカルの維持が重要と考えられる。本研究においては、gap が離れた位置においても高分解性を有する表面波プラズマにより、gap 200 mm 近傍で前駆体形成反応と SiH<sub>3</sub> ラジカルが維持されることで、膜密度の向上により有機 EL バリア膜に適用可能な  $1 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/d 以下の極めて低い水蒸気透過率が得られたと考えられる。

第 5 章では、実際の有機 EL 素子上での封止膜の信頼性向上を目的とした、積層構造の開発を行った。SiN<sub>x</sub> 膜などの無機バリア膜においては、パーティクルや素子形状に起因するクラックなどの巨視的な欠陥が、膜表面まで連続的に成長し、膜本来のバリア性を発揮できない信頼性の低下が問題となる。先行研究による報告を基に、ヘキサメチルジシロキサン (Hexamethyldisiloxane: HMDSO) を用いた SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層の開発を行い、SiN<sub>x</sub> 膜 1 μm 間に、SiOC 的な膜 3 μm を挿入した 3 層積層構造とすることにより、有機 EL ディスプレイに適用可能な高いバリア性を得た。SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層は、SiN<sub>x</sub> バリア膜と同じく SWP-CVD 法で成膜されることから、バリア膜と中間層の同一手法での成膜により、封止膜の信頼性向上と生産性との両立が実現されたと考えられる。

SiN<sub>x</sub> バリア膜間に SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を挿入した積層構造において、中間層膜厚数 μm 程度で水蒸気の侵入に対する桁違いの遅延効果が得られるメカニズムは、SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層のバリア性が低いことから、Shaepkens らの報告による、“Conduction Limited”の効果によると考えられる。SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 中間層を用いた積層構造は、欠陥間距離が 100 μm 程度と離れたバリア性の高い膜で、

有機膜で充填された高さ数 $\mu\text{m}$ 程度の空間に相当し、このような空間中を水分子が進む場合、水分子がバリア膜に衝突を繰り返すことにより、水分子の侵入速度の上昇が抑制され、侵入経路の複雑化および経路長の増加に繋がると推察される。

第6章では、第5章までで得られた $\text{SiN}_x$ バリア膜、および、 $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 中間層を用いた積層構造封止膜において、有機EL素子を用いた信頼性評価を行い、高信頼性を示す積層構造について、薄膜封止構造、および、固体封止構造について討を行った。

有機膜中間層を用いた積層構造においては、有機膜中間層は欠陥成長抑制層、欠陥分離層としてだけでなく、パーティクル埋め込み層としても機能する必要がある。一方で、中間層膜厚の厚膜化は、水蒸気の侵入部となりうる封止膜端面面積の増大を招くため、最適な中間層膜厚は $3\mu\text{m}$ 程度であると考えられる。積層総数に関しては、三層構造では封止性能としては不十分で、 $\text{SiN}_x$ バリア膜 $1\mu\text{m}$ と $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 中間層 $3\mu\text{m}$ を交互に5層積層した薄膜封止構造において、有機ELディスプレイに適用可能な極めて高い封止性能を得た。

先行研究で用いられているパリレン<sup>®</sup>膜を中間層として用いた検討においては、パリレン<sup>®</sup>膜の成膜手法に起因すると推察されるパーティクルにより十分な信頼性が得られない結果となり、本研究における、バリア膜および中間層を同一手法で成膜する封止技術は、生産性を向上するだけでなく、封止膜の信頼性の安定化に寄与する極めて重要な技術であると考えられる。

トップエミッション型有機ELディスプレイにおいて、薄膜封止構造に先行して実用化が望まれる固体封止構造への適用を検討した。

次に、薄膜封止構造に先行して実用化が望まれる固体封止構造において、パッシベーション膜としての信頼性評価を行った。固体封止構造においては、カバーガラスと固体吸湿材であるデシカントにより侵入水分量が制限されているため、 $\text{SiN}_x$ 膜の薄膜化と層数の低減が可能となり、 $\text{SiN}_x$ 膜 $0.5\mu\text{m}$ 間に $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 膜中間層を $5\mu\text{m}$ 挿入した3層積層構造にて、有機ELディスプレイに適用可能な高信頼性を確認した。

第7章では、大型ディスプレイ製造に適用可能な大面積SWP-CVD装置について検討した。

従来は真空シール部であった誘電体に、大気圧と真空の差圧が直接掛からないようにする圧力分散構造を用い、放電時の温度上昇による誘電体の熱割れシミュレーション結果を反映したサイズの誘電体を、一定間隔離して配置することにより、メカ的な強度および耐久性と装置コストを考慮した設計とした。

次に、成膜速度を制約する成膜時の水素発生低減の為、標準条件における  $\text{NH}_3$  の  $3/4$  を  $\text{N}_2$  に置き換えた条件で成膜した  $\text{SiN}_x$  バリア膜を用い、固体封止構造にて、従来の  $\text{SiN}_x$  膜と同等の高信頼性を確認した。これにより、標準条件の 3 倍近い成膜速度が見込める結果となった。

第 6 世代基板のハーフサイズの  $900 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$  基板に成膜可能な大面積 SWP-CVD 装置を製作し、ガス供給の均一化により、 $900 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$  のエリアで、面内膜厚分布 8.0 %、面内屈折率分布 1.2 % の良好な結果を得た。

有機 EL ディスプレイは視認性、応答速度、消費電力等の点で従来の液晶ディスプレイより優れており、トップエミッション型への移行は、その優位性をさらに強めるものである。

ディスプレイの大型化と軽量化を両立する技術として、プラスチック基板を用いたフレキシブルディスプレイの開発が進められているが、バックライトが必要な液晶ディスプレイにおいては、薄型化・柔軟化には限界があり、自発光デバイスである有機 EL ディスプレイが最も実用化に近いと考えられる。

本研究で開発に成功した薄膜封止技術は、ディスプレイ形状の自由度を飛躍的に向上させ、薄型化・軽量化を強力に促進するものであり、一般的なディスプレイ用途に留まらず、パブリックビューイングモニターなどの更なる大型化への貢献が期待される。

## 参考文献

### 第 1 章

- [1-1] J.S. Lewis and M.S. Weaver, Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices, *J. Select. Top. Quantum Electron* **10** (2004) 45-57.
- [1-2] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **51** (12) (1987) 913-915.
- [1-3] G. He, C. Rothe, S. Murano, A. Werner, O. Zeika, and J. Birnstock, White stacked OLED with 38 lm/W and 100,000-hour lifetime at 1000 cd/m<sup>2</sup> for display and lighting applications, *J. Soc. Info. Display* **17** (2) (2009) 159-165.
- [1-4] G. Nisato, P.C.P. Bouten, P.J. Slikkerveer, W.D. Bennett, G.L. Graff, N. Rutherford, and L. Wiese, *Proceeding Asia Display/IDW '01* (2001) 1435-1438.
- [1-5] 城戸淳二, 有機 EL のすべて, 日本実業出版社 (2003) p. 99.
- [1-6] T. Ishibashi, J. Yamada, T. Hirano, Y. Iwase, Y. Sato, R. Nakagawa, M. Sekiya, T. Sasaoka, and T. Urabe, Active matrix organic light emitting diode display based on 'Super Top Emission' technology, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 4392- 4395.
- [1-7] S. Hong, C. Jeon, S. Song, J. Kim, J. Lee, D. Kim, S. Jeong, H. Nam, J. Lee, W. Yang, S. Park, Y. Tak, J. Ryu, C. Kim, B. Ahn, and S. Yeo, Development of Commercial Flexible AMOLEDs, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **45** (1) (2014) 334-337.
- [1-8] F. Li, E. Smits, L. van Leuken, de G. Haas, T. Ellis, Jan-Laurens van der Steen, A. Tripathi, K. Myny, M. Ameys, S. Schols, P. Heremans, and G. Gelinck, Integration of Flexible AMOLED Displays Using Oxide Semiconductor TFT Backplanes, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **45** (1) (2014) 431-434.
- [1-9] P.E. Burrows, G.L. Graff, M.E. Gross, P.M. Martin, M.K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennet and M.B. Sullivan, Ultra Barrier Flexible Substrates for Flat Panel Displays, *Displays* **22** (2) (2001) 65-69.
- [1-10] M.S. Weaver, L.A. Michalski, K. Rajan, M.A. Rothman, J.A. Silvernail, and J.J. Brown, Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrate, *Appl. Phys. Lett.* **81** (16) (2002) 2929-2931.

- [1-11] Sang-Hee K. Park, J. Oh, Chi-Sun Jwang, Jeong-Ik Lee, Y. S. Yang, and H. Y. Chu, Ultrathin Film Encapsulation of an OLED by ALD, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2) (2005) H21-H23.
- [1-12] E. Langereis, M. Creatore, S.B.S. Heil, M.C.M. van de Sanden, and W.M. Kesseks, Plasma-assisted atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moisture permeation barriers on polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 081915 (2006), pp. 1-3.
- [1-13] L. Zambov, K. Weidner, V. Shamamian, R. Camilletti, U. Pernisz, M. Loboda, and G. Cerny, Advanced chemical vapor deposition silicon carbide barrier technology for ultralow permeability applications, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 24** (5) (2006) 1706-1713.
- [1-14] Tsai-Ning Chen, Dong-Sing Wu, Chia-Cheng Wu, Cheng-Chung Chiang, Yung-Pei Chen, and Ray-Hua Horng, Improvements of permeation barrier coatings using encapsulation parylene interlayers for flexible electronic application, *Plasma Process. Polym.* **4** (2007) 180-185.
- [1-15] T. Oyaidu, Y. Ogawa, K. Tsurumaki, K. Ohdaira, and H. Matsumura, Formation of gas barrier films by Cat-CVD method using organic silicon compounds, *Thin Solid Films* **516** (2008) 604-606.
- [1-16] Y.G. Lee, Yun-Hyuk Choi, I.S. Kee, H.S. Shim, Y.W. Jin, S. Lee, K.H. Koh, and S. Lee, Thin-film encapsulation of top-emission organic light-emitting devices with polyuria/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid multi-layers, *Org. Electro.* **10** (2009) 1352-1355
- [1-17] J. Fahlteich, S. Barth, M. Fahland, and N. Schiller, All-in-vacuum deposited transparent multilayer barriers on polymer substrates, *Vakuum in Forschung und Praxis: Best of Glass* (2010) 30-34.
- [1-18] S. W. Seo, E. Jung, L.S. Bu, H.K. Chung, S.M. Cho, Moisture Barrier property of multilater structures for thin film encapsulation of flexible OLED lightings, *Proceeding IDW '11* (2011) 863-865.
- [1-19] J. Fahlteich, S. Amberg-Schwab, U. Weber, K. Noller, O. Miesbauer, C. Boeffel, and N. Schiller, Ultra-high Barriers for encapsulation of flexible displays and lightning devices, *SID 2013 Digest* (2013) 354-357.
- [1-20] T. Bulow, H. Gargouri, M. Siebert, R. Rudoiph, Hans-Hermann Johanners, and W. Kowalsky, Moisture barrier properties of thin organic-inorganic multilayers

prepared by plasma-enhanced ALD and CVD in one reactor, *Nanoscale Research Letters*. **9** (223) (2014) 1-6.

[1-21] M. Shaepkens, T.W. Kim, A.G. Erlat, M. Yan, K.W. Flanagan, Ultrahigh barrier coating deposition on polycarbonate substrates, *J. Vac. Sci. Technol., A* **22** (4) (2004) 1716-1722.

[1-22] D.L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill Education (1995) pp. 159-161.

[1-23] 草野英二, はじめての薄膜作製技術, 工業調査会 (2006) pp. 96-98.

[1-24] M. D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam, and S.M. George, Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition, *Chem. Mater* **16** (2004) 639-645.

## 第2章

- [2-1] S. Noda, Electron Energy Distribution Function in Various Types of Plasma, The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research **77** (2001) 652-659.
- [2-2] 山本伸彦, マイクロ波表面波プラズマを用いたシリコン酸化窒化, J. Plasma Fusion Research **87** (1) (2011) 4-8.
- [2-3] 寒川誠二, プラズマエッチングと電子エネルギー分布関数, プラズマ・核融合学会誌 **77** (7) (2001) 666-673.
- [2-4] 八坂保能, 板谷良平, 高周波・マイクロ波放電, プラズマ・核融合学会誌 **74** (4) (1993) 336-342.
- [2-5] N. Suzuki, H. Kitagawa, and S. Uchiyama, Stable surface-wave plasma through excitation of standing surface wave using plane multislotted antenna, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 3930-3935.
- [2-6] T. Goto, M. Hirayama, H. Yamauchi, M. Moriguchi, S. Sugawa, and T. Ohmi, A New Microwave-Excited Plasma Etching Equipment for Separating Plasma Excited Region from Etching Process Region, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 1887-1891.
- [2-7] T. Yamamoto, N. Thang Chien, M. Ando, N. Goto, M. Hirayama, and T. Ohmi, Design of Radial Line Slot Antennas at 8.3 GHz for Large Area Uniform Plasma Generation, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 2082-2088.
- [2-8] 菅井秀郎, 電子エネルギー分布関数とラジカル組成, プラズマ核融合学会誌 **77** (7) (2001) 660-665.
- [2-7] A. Matsuda, Microcrystalline silicon. Growth and device application, J. Non-Cryst. Solids **338-340** (2004) 1-12.
- [2-9] ASTM F1249-13, Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [2-10] ASTM E96 / E96M-15, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [2-11] Nilsson, P. O. and G. Forssell, Optical properties of calcium, Phys. Rev. B **16**

(1977) 3352-3358.

- [2-12] J.S. Lewis and M.S. Weaver, Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices, *J. Select. Top. Quantum Electron* 10 (2004) 45-57.
- [2-13] H. Hayashi, S. Morishita, T. Tatsumi, Y. Hikosaka, S. Noda, H. Nakagawa, S. Kobayashi, and M. Inoue, Mechanism of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> dissociation in parallel-plate-type plasma, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (5) (1999) 2557-2571.
- [2-14] J. W. Coburn and M. Chen, Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3134-3136.

### 第3章

- [3-1] I. Ay, H. Tolunay, Optical transmission measurements on glow-discharge amorphous silicon nitride films, *Turk. J. Phys.* **25** (2001) 215-222.
- [3-2] M. Lipinski, Silicon nitride for photovoltaic application, *Arch. Mater. Sci. Eng.* **46** (2010) 69-87.
- [3-3] F. Demichelis, G. Crovini, F. Giorgis, C.F. Pirri, E. Tresso, Hydrogenated amorphous silicon-nitrogen alloys, a-SiN<sub>x</sub>:H<sub>y</sub>: a wide band gap material for optoelectronic devices, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1730-1735.
- [3-4] Y. Manabe, T. Mitsuyu, Silicon nitride thin films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 2475-2480.
- [3-5] J.H. Lambert, *Photometry, or, on the measure and gradations of light, colors, and shade*, Germany: Eberhardt Klett, 1760, p. 391.
- [3-6] A. Beer, Determination of the absorption of red light in colored liquids, *Annalen der Physik und Chemie.* **86** (1852) 78-88.
- [3-7] J.D.J. Ingle and S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, New Jersey: Prentice Hall, 1988, pp. 16-17.
- [3-8] A. Madan, M. P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, 1988, p. 152.
- [3-9] F. Giorgis, P. Mandracci, L.D. Negro, C. Mazzoleni, L. Pavesi, Optical absorption and luminescence properties of wide-band gap amorphous silicon based alloys, *J. Non-Cryst. Solids* **266** (2000) 588-592.
- [3-10] H.V. Boeing: *Fundamentals of plasma chemistry and technology*, Technomic, Lancaster (1988) p. 68.
- [3-11] M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, and A. Matsuda, Chemical-reaction dependence of plasma parameter in reactive silane plasma, *Science and Technology of Advanced Materials* **2** (2001) 495-503.
- [3-12] 前田和夫, *VLSI と CVD – 半導体デバイスへの CVD 技術の応用*, 槇書店 (1997) pp.

202-208.

- [3-13] G.N. Parsons, J.H. Souk, and J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991) 1553-1560.
- [3-14] E. Vianello, L. Perniola, P. Blaise, G. Molas, J.P. Colonna, F. Driussi, P. Palestri, D. Esseni, L. Selmi, N. Rochat, C. Licitra, D. Lafond, R. Kies, G. Reibold, B. De Salvo, and F. Boulanger, Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International (2009) 4.5.1-4.5.4.
- [3-15] M. P. Seah, Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si. VI. Evaluation of uncertainties in thickness measurement using XPS, *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 300-309.
- [3-16] Z. Yin, and F.W. Smith, Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis, *The American Physical Society* **42** (6) (1990) 3666-3675.
- [3-17] T. Makino, and M. Maeda, Bonds and defects in plasma-deposited silicon nitride using SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar mixture, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 1300-1306.
- [3-18] J.F. Conley, and P.M. Lenahan, Room temperature reactions involving silicon dangling bond centers and molecular hydrogen in amorphous SiO<sub>2</sub> thin films on silicon, *Nuclear Science, IEEE Transactions* **39** (6) (1992) 2186 - 2191.
- [3-19] D.V. Tsu, G. Lucovsky, and M.J. Mantini, Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Physical Review B.* **33** (10) (1986) 7069-7076.
- [3-20] G.N. Parsons, J.H. Souk, and J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991) 1553-1560.

## 第4章

- [4-1] ASTM F1249-13, Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [4-2] 前田和夫, VLSI と CVD—半導体デバイスへの CVD 技術の応用, 槇書店 (1997) pp. 202-208.
- [4-3] G.N. Parsons, J.H. Souk, and J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991) 1553-1560.
- [4-4] D.V. Tsu, G. Lucovsky, M.J. Mantini, Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Physical Review B.* **33** (10) (1986) 7069-7076.
- [4-5] E.A. Taft, Characterization of silicon nitride films, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1341-1346.
- [4-6] G. Lucovsky, J. Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler, W. Czubytyj, Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si:H films, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3234-3240.
- [4-7] R. Ambrosio, A. Torres, A. Kosarev, M. Landa, and A. Heredia, Effect of the hydrogen content in the optical properties and etching of silicon nitride films deposited by PECVD for uncooled microbolometers, *Master. Pres. Soc. Symp. Proc.* **862** (2005) A9.6.1-A9.6.6.
- [4-8] A. Matsuda, Microcrystalline silicon. Growth and device application, *J. Non-Cryst. Solids* **338-340** (2004) 1-12.
- [4-9] H. Jia, J.K. Saha, N. Ohse, H. Shirai, High-rate synthesis of microcrystalline silicon films using high-density SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasma, *Thin solid films* **515** (2007) 6713-6720.
- [4-10] A. Gicquel, M. Chenevier, Kh. Hassouni, A. Tserepi, and M. Dubus, Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy

- evolution in plasma assisted diamond deposition reactors, *J. Appl. Phys.* **83** (12) (1998) 7504-7521.
- [4-11] A. Dasgupta, M. Blaha, and J.L. Giuliani, Electron-impact excitation from the ground and the metastable levels of Ar I, *Phys. Rev. A* **61** (1999) 012703-1 - 012703-10.
- [4-12] H. Akatsuka, *Progresses in Experimental Study of N<sub>2</sub> Plasma Diagnostics by Optical Emission Spectroscopy, Chemical Kinetics*, InTech (2012) Chapter 13 pp. 283-308.
- [4-13] Y.K. Kim, W. Hwang, and N.M. Weinberger, Electron-impact ionization cross sections of atmospheric molecules, *J. Chem. Phys.* **106** (3), 15 January (1997) 1026-1033.
- [4-14] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, M. Yoshino, Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions, *J. Phys. Ref. Data* **19** (1990) 617-636.
- [4-15] K. Kinoshita, S. Noda, M. Okigawa, Y. Hikosaka, N. Itabashi, M. Inoue, Monitoring of electron energy distribution change from optical emission for nonmagnetic ultrahigh-frequency plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 2400-2405.
- [4-16] 前田和夫, *VLSI と CVD – 半導体デバイスへの CVD 技術の応用*, 槇書店 (1997) pp. 202-208.
- [4-17] G.N. Parsons, J.H. Souk, and J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991) 1553-1560.
- [4-18] D.L. Smith, A.S. Alimonda, Chau-Chen Chen, S.E. Ready, and B. Wacker, Mechanism of SiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> deposition from NH<sub>3</sub>-SiH<sub>4</sub> plasma, *J. Electrochem. Soc.* **137** (2) (1990) 614-623.
- [4-19] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> during deposition of a-Si:H and a-C:H from H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, and CH<sub>4</sub> discharges, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1) (1998) 278-289.
- [4-20] D.V. Tsu, G. Lucovsky, and M.J. Mantini, Local atomic structure in thin films of

silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Physical Review B*. **33** (10) (1986) 7069-7076.

## 第 5 章

- [5-1] M. Shaepkens, T.W. Kim, A.G. Erlat, M. Yan, K.W. Flanagan, Ultrahigh barrier coating deposition on polycarbonate substrates, *J. Vac. Sci. Technol., A* **22** (4) (2004) 1716-1722.
- [5-2] R.F. Carcia, R.S. McLean, M.D. Groner, A.A. Dameron, and S.M. George, Gas diffusion ultrabarriers on polymer substrates using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 023533.
- [5-3] M. Hanika, H. C. Langowski, U. Moosheimer, Layer defects and synergetic effect between inorganic and organic layers, 45th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters (2002) 519-523.
- [5-4] J. Fahlteich, S. Mogck, T. Wanski, and N. Schiller, The role of defects in single- and multi-layer barriers for flexible electronics, *SVC Bulletin* **36** (2014) 36-43.
- [5-5] A.S. da Silva Sobrinho, M. Latreche, G. Czeremuskin, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3190-3198.
- [5-6] T.N. Chen, D.S. Wu, C.C. Wu, C.C. Chiang, Y.P. Chen and R.H. Horng, High-performance transparent barrier films of SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub> stacks on flexible polymer substrates, *J. Electrochem. Soc.* **153** (10) (2006) F244-F248.
- [5-7] D.V. Tsu, G. Lucovsky, and M.J. Mantini, Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Physical Review B.* **33** (10) (1986) 7069-7076.
- [5-8] G.N. Parsons, J.H. Souk, and J. Batey, Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **70** (3) (1991) 1553-1560.
- [5-9] Tsai-Ning Chen, Dong-Sing Wu, Chia-Cheng Wu, Cheng-Chung Chiang, Yung-Pei Chen, and Ray-Hua Horng, Improvements of permeation barrier coatings using

- encapsulation parylene interlayers for flexible electronic application, *Plasma Process. Polym.* **4** (2007) 180-185.
- [5-10] Record of CAS RN 107-46-0 in the GESTIS Substance Database of the IFA, accessed on March 11, 2015.
- [5-11] P. Mandlik, J. Gartside, L. Han, I-Chun Chen, S. Wagner, J.A. Silvernail, Rui-Qing Ma, M. Hack, and J. J. Brown, A single-layer permeation barrier for organic light-emitting displays, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 103309-1-3.
- [5-12] R. Reuter, K. Rügner, D. Ellerweg, T. des los Arcos, A. von Keudell, J. Benedikt, The role of oxygen and surface reactions in the deposition of silicon oxide like films from HMDSO at atmospheric pressure, *Plasma Process. Polym.* **9** (2012) 1116-1124.
- [5-13] D. Magni, Ch. Deschenaux, Ch. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34** (2001) 87-94.
- [5-14] A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Cotrino, A.R.Gonzalez-Elipe, Deposition of thin films of  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$  in a surfatron microwave plasma reactor with hexamethyldisiloxane as precursor, *Chem. Vap. Depos.* **11** (2005) 317-323.
- [5-15] H.R. Philipp, Silicon dioxide (glass), handbook of optical constants of solid, in: E.D. Palik (Ed.), Academic, New York, 1985, p. 749.
- [5-16] B. Brixner, Refractive-index interpolation for fused silica, *J. Opt. Soc. Am.* **57** (1967) 674-676.
- [5-17] E. Finson and J. Felts, Transparent  $\text{SiO}_2$  Barrier Coatings: Conversion and Production Status, 37th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters (1994) 139-143.
- [5-18] G.L. Graff, R.E. Williford, and P.E. Burrows, Mechanism of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation, *J. Appl. Phys.* **96** (4) (2004) 1840-1849.
- [5-19] J. Greener, K.C. Ng, K.M. Vaeth, T.M. Smith, Moisture permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display, *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (2007) 3534-3542.

[5-20] J. Greener, K.C. Ng, K.M. Vaeth, T.M. Smith, Moisture permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display, *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (2007) 3534-3542.

## 第 6 章

- [6-1] J. Fahlteich, S. Mogck, T. Wanski, and N. Schiller, The role of defects in single- and multi-layer barriers for flexible electronics, *SVC Bulletin* **36** (2014) 36-43.
- [6-2] W. F. Gorham, A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes, *J Polym Sci A*, **1** (1966) 3027–3039.
- [6-3] M. Shaepkens, T.W. Kim, A.G. Erlat, M. Yan, K.W. Flanagan, Ultrahigh barrier coating deposition on polycarbonate substrates, *J. Vac. Sci. Technol., A* **22** (4) (2004) 1716-1722.
- [6-4] Tsai-Ning Chen, Dong-Sing Wu, Chia-Cheng Wu, Cheng-Chung Chiang, Yung-Pei Chen, and Ray-Hua Horng, Improvements of permeation barrier coatings using encapsulation parylene interlayers for flexible electronic application, *Plasma Process. Polym.* **4** (2007) 180-185.
- [6-5] G.L. Graff, R.E. Williford, and P.E. Burrows, Mechanism of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation, *J. Appl. Phys.* **96** (4) (2004) 1840-1849.
- [6-6] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization, *Plasma Process. Polym.* **3** (2006) 392–418.
- [6-7] 土橋正二, ガラス表面の物理学, 講談社 (1979/05) pp. 169~214.
- [6-8] 前田祐, 湯口貴彦, 向井直礼, 岩崎好孝, 上野智雄, TPD/Alq<sub>3</sub> 構造有機 EL への後処理が素子特性に及ぼす影響, 電子情報通信学会技術研究報告. OME, 有機エレクトロニクス 110(59), 15-19, 2010-05-20

## 第 7 章

[7-1] 特許 4803179



## 記号および略称一覧

### 第 1 章

|      |                                    |
|------|------------------------------------|
| EL   | electro-luminescent                |
| TFT  | Thin Film Transistor               |
| WVTR | Water Vapor Transmittance : 水蒸気透過率 |
| ALD  | Atomic Layer Deposition            |
| CVD  | Chemical Vapor Deposition          |

### 第 2 章

|              |  |
|--------------|--|
| EEDF         | Electron Energy Distribution Function の略で、電子エネルギー分布関数。 |
| SWP          | Surface Wave Plasma : 表面波プラズマ                          |
| ECR          | Electron Cyclotron Resonance : 電子サイクロトロン共鳴プラズマ         |
| ICP          | Inductivity Coupled Plasma : 誘導結合性プラズマ                 |
| CCP          | Capacitively Coupled Plasma : 容量結合性プラズマ                |
| gap          | プラズマ-基板間距離   |
| RF           | Radio Frequency  |
| VHF          | Very High Frequency                                    |
| $\omega$     | 角周波数   |
| $\epsilon_d$ | 誘電体窓の誘電率   |
| c            | 光速   |
| k            | 波数   |
| $\omega / k$ | マイクロ波の位相速度   |
| $\omega_p$   | プラズマ周波数  |
| $\epsilon_p$ | プラズマ周波数 $\omega_p$ の場合の誘電率                             |
| $\delta$     | Skin Depth   |
| $T_e$        | 電子温度   |
| $n_e$        | 電子密度   |

|      |   |
|------|---|
| FZ   | Floating Zone 法   |
| CZ   | Czochralski 法   |
| SE   | Spectroscopic Ellipsometry                              |
| FTIR | Fourier transform infrared spectroscopy : フーリエ変換赤外分光光度計 |
| RBS  | Rutherford Back Scattering : ラザフォード後方散乱分光法              |
| HFS  | Hydrogen Forward scattering Spectrometry : ラザフォード前方散乱法  |
| XPS  | X-ray Photoelectron Spectroscopy : X線光電子分光法             |
| SPM  | Scanning Probe Microscope : 走査型プローブ顕微鏡                  |
| OES  | Optical Emission Spectroscopy : 発光分光分析                  |
| CCD  | Charge-Coupled Device                                   |

### 第3章

|          |            |
|----------|------------|
| $\alpha$ | 吸光度        |
| $I_0$    | 入射光強度      |
| $I_1$    | 透過光強度      |
| $t$      | 膜厚         |
| $E_{04}$ | 光学的バンドギャップ |

## 本研究に関する業績一覧

### I -a. 論文

1. S. Ueno, M. Yomogida, Y. Konishi, and K. Azuma, Highly reliable encapsulation films for OLEDs composed of SiNx and SiOxCy prepared using SWP-CVD, ECS Transactions, **50** (41) (2013) 57-64.
2. S. Ueno, Y. Konishi, and K. Azuma, Highly water-impermeable SiNx film prepared using surface-wave-plasma chemical vapor deposition and improvement of the barrier performance for organic light-emitting displays, Thin Solid Films, **580** (2015) 116-119.
3. S. Ueno, Y. Konishi, and K. Azuma, The structures of highly transparent, water impermeable SiNx films prepared using surface-wave-plasma chemical vapor deposition for organic light-emitting displays, Thin Solid Films, **580** (2015) 106-110.
4. S. Ueno, Y. Konishi, and K. Azuma, Development of an intermediate layer for the highly reliable encapsulation structures of OLED display, ECS Journal of Solid State Science and Technology, **5** (3) (2016) R21-R25.

### I -b. 論文 (共著)

1. K. Azuma, S. Ueno, M. Suzuki, Y. Konishi, and S. Ishida, Novel Surface-Wave-Excited Plasma-Enhanced CVD System with Reciprocated Substrate Ambulation Mechanism, ECS Transactions, **28** (15) (2010) 27-33.
2. 東 和文, 上野 智子, 小西 善之, 表面波プラズマ CVD 法を用いた有機 EL 向け透明封止膜の開発, 島津評論, **69** (3・4) (2013.3) 303-312.
3. K. Azuma, S. Ueno, Y. Konishi, and K. Takahashi, Transparent Silicon Nitride Films Prepared by Surface Wave Plasma Chemical Vapor Deposition under Low Temperature Conditions, Thin Solid Films, **580** (2015) 111-115.

### II -a. 国際会議

1. S. Ueno, M. Yomogida, M. Suzuki, Y. Konishi and K. Azuma, Low-Hydrogen-Content Transparent SiNx Film Prepared at Low-Temperature by Surface-Wave-Plasma CVD,

IDW '10 The 17th International Display Workshop, Fukuoka International Congress Center, 2010

2. S. Ueno, M. Yomogida, M. Suzuki, Y. Konishi and K. Azuma, Highly reliable encapsulation films for OLEDs composed of SiNx and SiOxCy prepared using SWP-CVD, ECS PRiME 2012, Hawaii convention center, 2012

## II -b. 国際会議 (共著)

1. K. Azuma, S. Ueno, M. Suzuki, Y. Konishi and S. Ishida, Novel Surface-Wave-Excited PE-CVD System with Reciprocated Substrate Ambulation Mechanism, Electrochemical Society 217th Meeting, 2010
2. K. Azuma, S. Ueno, M. Suzuki, Y. Konishi and S. Ishida, Low-Hydrogen-Content SiNx Films Prepared Under Low-Temperature Conditions and Its Application to Encapsulation Layers for Top-Emission Organic Light-Emitting Devices, 7th International Conference of Reactive Plasma, 2010
3. K. Azuma, S. Ueno, M. Suzuki, Y. Konishi, S. Ishida and M. Yomogida, Surface-wave-plasma chemical vapor deposition of SiNx for thin-film encapsulation of organic light-emitting displays, Eurodisplay 2011, 2011

## III -a. 国内学会

1. 上野 智子, 鈴木 正康, 小西 善之, 東 和文, 石田 進一郎, 基板往復移動機構を備えた SWP-CVD 装置, 2010 年春季 第 57 回応用物理学関連学術講演会, 東海大学, 2010 年
2. 上野 智子, 蓬田 守, 鈴木 正康, 小西 善之, 石田 進一郎, 東 和文, 表面波プラズマ CVD 法を用いた低水素含有 SiNx 膜の低温形成, 2010 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年
3. 上野 智子, 蓬田 守, 鈴木 正康, 小西 善之, 石田 進一郎, 東 和文, 表面波プラズマ CVD 法を用いた低水素含有 SiNx 膜の低温形成(2), 2011 年春季 第 58 回応用物理学関連学術講演会, 神奈川工科大学, 2011 年
4. 上野 智子, 蓬田 守, 東 和文, 今野 圭二, 新井 隆之, 高橋 昌之, 梶田 徹, 有機 EL ディスプレイ用透明封止技術, 有機 EL 討論会第 14 回例会, 日本科学みらい館, 2012

#### IV. 受賞

1. IDW '10 Outstanding Poster Paper Award.

#### V-a. 特許

1. 特願 2010-194973, 非品質窒化珪素膜およびその製造方法, 2010 年 8 月 31 日出願
2. 特開 2013-145668, 有機 E L 封止膜、有機 E L 素子、および、有機 E L 封止膜製造方法, 2012 年 01 月 13 日出願
3. 特願 2012-531862, 非晶質窒化珪素膜およびその製造方法, 2011 年 8 月 29 日出願

#### IV-b. 特許 (共著)

1. 特開 2011-231357, ガスバリア性薄膜、およびそれを用いた有機デバイス, 2010 年 4 月 26 日出願
2. 特開 2012-104544, プラズマ処理装置および処理方法, 2010 年 11 月 8 日出願
3. 特開 2012-129253, 表面波プラズマ C V D 装置および成膜方法, 2010 年 12 月 13 日出願
4. 特開 2013-187407, 薄膜トランジスタの製造方法、及び表示装置の製造方法, 2012 年 3 月 8 日出願
5. 特開 2014-214173, ガスバリア性薄膜、ガスバリア性フィルム、有機エレクトロルミネセンス装置及びガスバリア性薄膜の形成方法, 2013 年 4 月 23 日出願



## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導、ご助言、ならびにご鞭撻を賜りました、埼玉大学大学院 理工学研究科 物質科学部門 物理機能系専攻 機能材料工学コース 白井肇 教授に心から深く感謝申し上げます。

また、ご多忙の中、審査委員をご快諾いただき、ご助言を賜りました、埼玉大学大学院 理工学研究科 物質科学部門 鎌田憲彦 教授、酒井政道 教授、ならびに上野啓司 准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、2009年から2014年に亘り、島津製作所 産業機械事業部（旧事業部名 半導体機器事業部）、および、基盤技術研究所の共同研究開発において行われたものである。本研究を遂行する機会を与えてくださった、基盤技術研究所 石田進一郎 部長（元 半導体機器事業部 技術部長）、本研究の遂行に当たり、多岐に亘るご支援を賜りました、産業機械事業部 篠原真 事業部長に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行と論文の作成に当たり、いつもご指導、ご助言、ならびに暖かい励ましのお言葉をいただきました、基盤技術研究所 東和文 部長に心から深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に当たり、共に実験を行い、ご助言、ならびにご協力を賜りました、総合デザインセンター 小西善之 課長（元 産業機械事業部 事業開発部）、島津エミット株式会社 技術部 鈴木正康 副部長（原籍 島津製作所 産業機械事業部 事業開発部）、島津エミット株式会社 製造部 蓬田守 主任、島津エミット株式会社 技術部 西原隆治 主任（原籍 島津製作所 産業機械事業部 事業開発部）に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に当たり、ご助言を賜りました、産業機械事業部 事業開発部 猿渡哲也 課長に深く感謝申し上げます。

本論文の作成に当たり、多岐に亘るご支援を賜りました、産業機械事業部 事業開発部 平塚昌夫 部長、産業機械事業部 事業開発部 生地望 部長に深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、2008年から2013年に亘って実施された、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託研究「次世代大型有機 EL ディスプレイ基盤技術の開発（グリーンITプロジェクト）」において得られた成果によるものであり、NEDOに謝意を表しますとともに、関係者の方々に深く感謝申し上げます。研究の遂行に当たり、ご助言を賜りました、プロジェクトリーダー ソニー株式会社 占部哲夫氏、プロジェクトリーダー代行 独立行政法人産業技術総合研究所 茨木伸樹博士、独立行政法人 産業技術総合研究所 鎌田俊英博士に深く感謝申し上げます。固体封止構造の開発にあたり、実験上のご助力および分析データをご提

供いただいた、JSR 株式会社 今野圭二博士、新井隆之博士、宮迫毅明博士に深く感謝申し上げます。信頼性の評価にあたり、有機 EL 素子をご提供いただいた、長州産業株式会社 田尾鋭司氏、青江一規氏に深く感謝申し上げます。光取り出し効率の評価にあたり、シミュレーションを行っていただいた、金沢工業大学の三上明義 教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行と論文の作成は、長期に亘り多くの関係者の方々からのご協力を得て実施することができたものであり、ご協力いただいた全ての方々に深く感謝申し上げます。

2016 年 1 月

上野智子