

第4編 第17章

有機EL用CVD装置

サマコ

1. はじめに

薄型・軽量・大型化に加え、曲面表示まで視野に入れた有機ELフィルムディスプレイの開発^{1), 2)}が進められているが、これを実現するためには、フレキシビリティのある透明な（バックエミッション対応）ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリカーボネート（PC）フィルムといった樹脂基板の採用や、透明な有機/無機材料など（トップエミッション対応）による封止が必要である。

当社は、液体原料を用いるCVD装置（LS-CVD装置）により上記の実現を目指し、装置開発・プロセス開発を行っている。

2. 当社のLS-CVD装置

当社には、平行平板型のプラズマLS-CVD装置（容量結合型）として、その成膜方式から2種類の装置がある。図1にLS-CVD装置の概要およびセルフバイアス電圧の発生原理を示す。

図1(a)は、当社ではアノードカップリング型（Aモード）と呼んでいる、他社も採用している成膜方式であり、一般的なプラズマCVD装置である。シャワー板

（原料供給）を兼ねた上部電極にブロッキングコンデンサを介してRF（13.56MHz）を印加し、接地した基板加熱構造を持つ基板ステージとの間でプラズマを発生させ、基板ステージ上に置いた試料に成膜をする方式である。

一方、図1(b)は、当社ではカソードカップリング型（Cモード）と呼んでいる、独自のプラズマCVD装置である。装置構成としては、平行平板電極の上下にそれぞれ、シャワー板加熱、基板加熱を設けた構造をイメージしてもらいたい。上部電極を兼ねたシャワー板（液体原料供給）は接地されており、加熱機構を設けた基板ステージにブロッキングコンデンサを介してRF（13.56MHz）を印加し、プラズマを発生させ、基板ステージに置いた試料に成膜させる方式である。

図1(c)において、プラズマ中の電子とイオンの移動度の差により電子が消滅するためプラズマ中の中性が崩れる。これを補正するようにブロッキングコンデンサにセルフバイアス電圧（ V_{dc} ）が生じる。この V_{dc} によるシース電界により、基板ステージ近傍のプラズマシース端よりエネルギーを持つイオンが試料へ流入する。この方式により高速成膜、厚膜成膜（ $\sim 100\mu\text{m}$ ）、ス

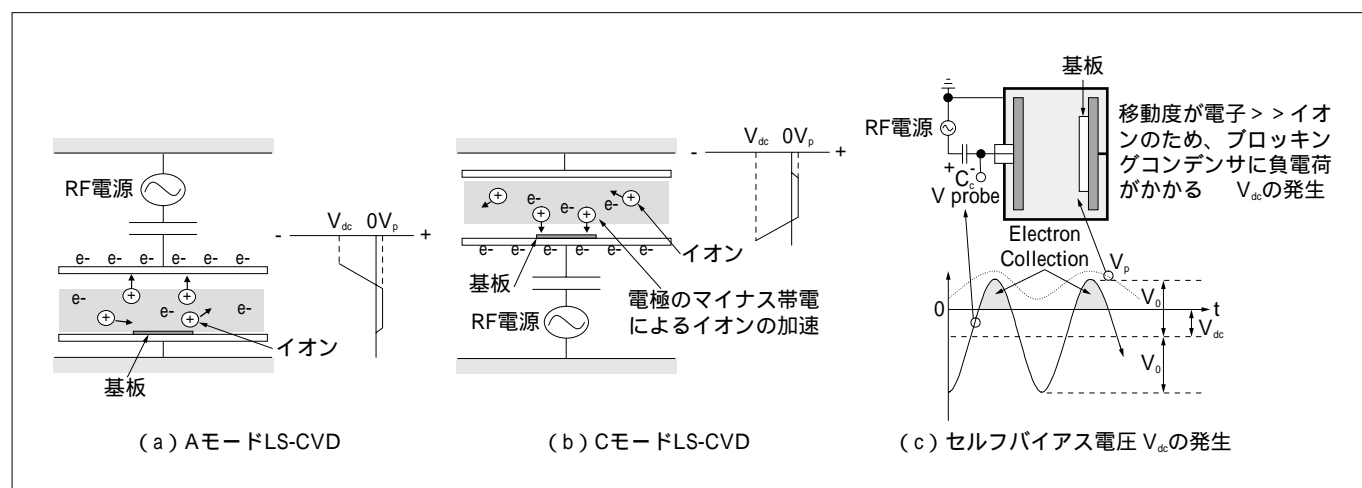


図1 プラズマLS-CVD装置の概要およびセルフバイアス電圧の発生原理



トレス制御、緻密な膜質、低温成膜などが可能になる。この方式をベースにすれば、RFの周波数を変えるAモードと併用し、上部電極へのRF印加などの装置バリエーションは容易に考えられる。

3. 有機EL用LS-CVD装置

有機ELフィルムディスプレイへの封止膜形成装置としては、研究開発・少量生産に対応する「PD-3802L」、研究試作用の「PD-2202L」がある。写真1にPD-3802Lの外観を示す。反応室は、Aモード、Cモード各1室の計2室構成になっており、異なった膜材料、あるいは異なった膜質の積層成膜ができるようになっている。耐環境性に弱い有機ELデバイスを扱うために、トランスファボックス、およびグローブボックス（ドライ室素環境）を設けている。



写真1「PD-3802L」

4. 成膜プロセス

4.1 封止膜としての条件

有機ELフィルムディスプレイに要求される封止膜の特性として、ピット、パーティクルがないこと、カバレッジが良いこと、プラズマダメージがないこと、成膜温度が100℃以下（場合により80℃以下）であること、低応力および成膜後に応力変化がないこと、成膜後に膜からの脱ガスがないこと、可視領域で透明であること、高耐湿性が $\sim 10^{-6} \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ であること、などが挙げられる。

4.2 当社での成膜プロセス提案

当社のAモード/CモードプラズマLS-CVD装置による同一原料を用いた有機ELフィルムディスプレイ用封止膜の成膜プロセス提案を以下に示す。

成膜用液体原料

当社では爆発性がある SiH_4 を用いることなく、安全な液体有機ケイ素化合物であるSN1（当社にて命名）、 NH_3 、および添加ガスAを用いた SiN 成膜の開発を行っている。厳密には有機物を用いているため、炭素混入は避けられないが、成膜条件により炭素混入量を制御できる。

Aモード、CモードLS-CVD成膜と特性

全ての試料は、188 μm 厚のPETフィルム上に設定温度100℃で成膜している。PETフィルム自体の耐湿性（水蒸気透過率）は $\sim 9 \text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

図2にAモードLS-CVDにより成膜したガスA流量に対する応力、屈折率およびカバレッジを示す。低温成膜にもかかわらず、1週間の大気中放置後でも屈折率変化・応力変化はほとんど認められないことから、酸

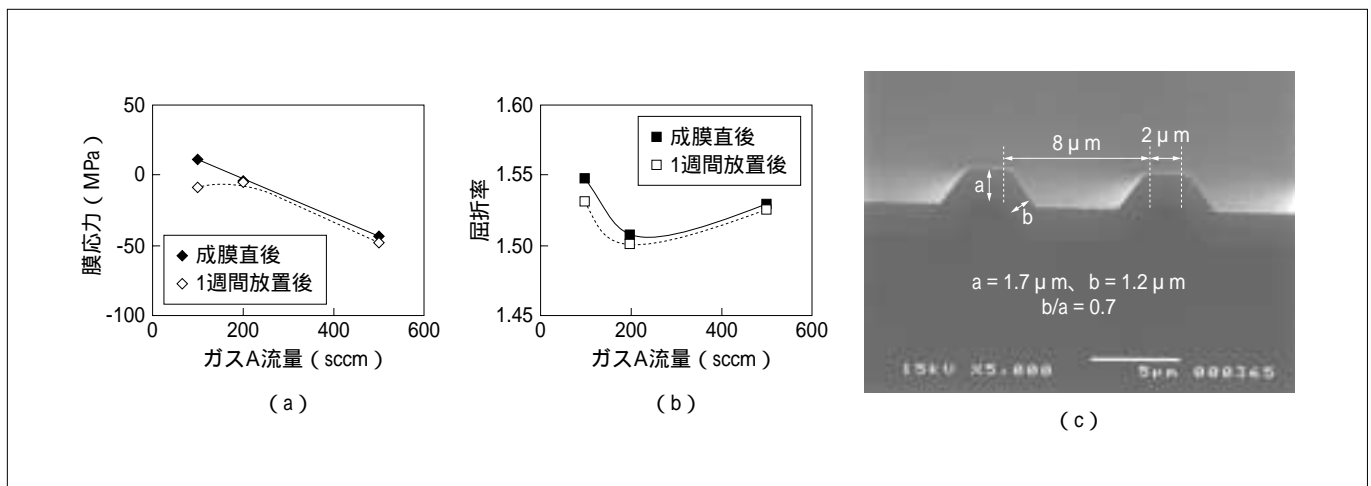


図2 SN1液体原料を用いたAモードLS-CVDで成膜した膜特性



素・水分との反応がなく、かつ失活していないラジカルが存在しない膜が形成されていると判断できる。応力に関しても - 50MPa (圧縮) 以下と非常に小さい値を示す。カバレッジも良好である。なお、可視領域の光透過率は90%以上である。

図3にCモードLS-CVDにより成膜したガスA/(NH₃ + ガスA) 流量比と可視領域の光透過率、応力および耐湿性を示す。膜厚は0.2 μmとした。A/(NH₃ + ガスA) 流量比 0.75では、可視領域の光透過率は、90%以上を示す。応力は - 550MPa (圧縮) と非常に大きい値を示し、有機ELデバイス上に成膜した場合デバイスが剥離する。耐湿性に関しては、最小値で ~ 0.035g/m²・dayが得られている。膜厚0.2 μmでおそらくピットの存在が予測される膜としては良好な値である。

樹脂基板、有機ELデバイスへの封止膜

AモードLS-CVDでは、低応力で

あるが耐湿性に劣る成膜になる。CモードLS-CVDでは、応力は大きいが耐湿性は良好な膜が形成できる。前述の封止膜としての条件を満足させる手法としてAモードLS-CVD膜を応力緩和層、CモードLS-CVD膜を耐湿層として積層させることが考えられる。写真2に、100 °でPETフィルム上にCモードLS-CVD膜のみとCモード/AモードLS-CVD膜を積層させた状態の比較を示す。積層により応力が緩和されていることが確認できる。従って、多層化によりトータルとして低応力、上層成膜時に下層のピットが覆われるので低ピット密度、高耐湿性を有する膜が形成できると考えられる。成膜用のLS-CVD装置としては、AモードLS-CVD成膜、CモードLS-CVD成膜が可能な2反応室構成になる。

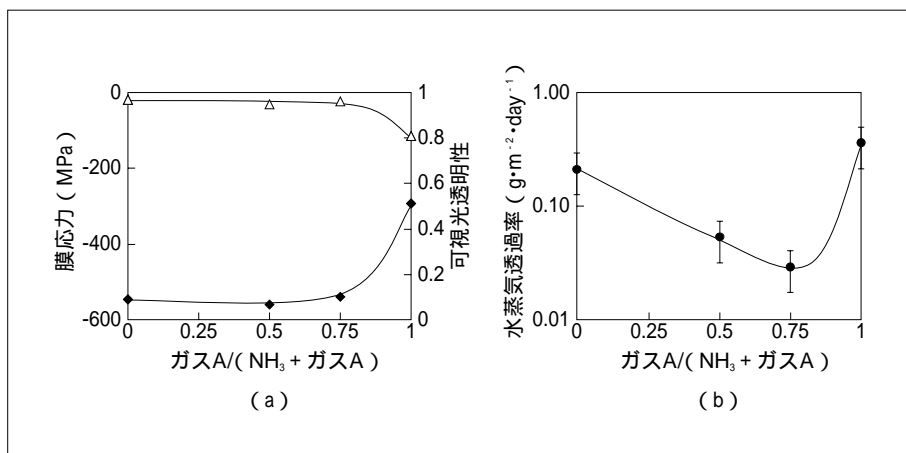


図3 SN1液体原料を用いCモードLS-CVDで成膜した膜特性

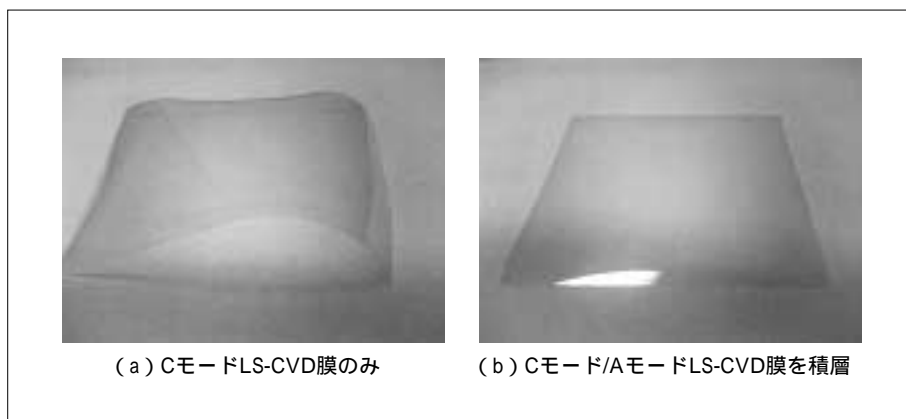


写真2 SN1液体原料を用いて成膜した応力緩和層の効果 (PETフィルムのそりが抑えられている)

5. おわりに

応力緩和層/耐湿膜を1層成膜した時、ダークスポットの発生、エッジより非発光部の進行が確認された。応力緩和層と耐湿膜の膜厚、積層数などの最適化、および応力緩和層の物性確認 (膜からの脱ガスの有無) による発光の長寿命化が今後の課題である。

参考文献

- 1) Jay S. Lewis, Michael S. Weaver : Submitted to Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 7, 1 (2003)
- 2) 杉本晃、吉田綾子、宮寺俊之 : PIONEER R&D, Vol.11, No.3