

平成 2 7 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「溶媒可溶ポリイミドを用いた有機 EL 用バリア構造の試作」

研究開発成果等報告書

平成 2 8 年 3 月

委託者 関東経済産業局
委託先 株式会社つくば研究支援センター

目次

	頁
第 1 章 研究開発の概要	1
1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1－2 研究体制	5
1－3 成果概要	8
1－4 当該研究開発の連絡窓口	11
第 2 章 本論	12
2－1 ①有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発	12
2－2 ②バリア膜用 ALD プロセスの開発	21
2－3 ③バリア膜の試作・評価	29
第 3 章 まとめ	32

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

【研究背景】

次世代のディスプレイ技術として、有機 EL 材料、パネル製造技術の開発が活発に行われている。特に、中小型のスマートフォン向けの高品質なディスプレイに対する需要が大きいことから、量産技術の更なる発展と、低コスト化が要求されている。特に、有機物の高機能化学合成に関しては、日本が国際的にリードを持つ大切な分野であり、先端技術の開発で先行することにより、国際競争力を確保するために、必要不可欠である。

近年、平面ディスプレイの成長は目覚ましいものがある。携帯機器などに使用される小型のものから、パソコン用ディスプレイ、40 インチ以上の壁掛けテレビまでもが市場に導入され、大きな成長を遂げている。その中で特に小型のものに注目すれば、その多くが液晶ディスプレイであることに気がつく。液晶ディスプレイは STN や TFT 方式など機器に応じた方式を適用することで、携帯電話やパソコン用ディスプレイなどに採用されて大きな地位を築いている。近年では、量子ドットからのスペクトル線幅の小さい蛍光を利用することにより、コントラストの優れたディスプレイが実現されるようになり、発光源に対する高寿命化と狭スペクトル線幅の両立の必要性はなくなりつつある。このことから、有機 EL ディスプレイに関しては、長寿命でスペクトル線幅の広い有機 EL 素子を用いる可能性が高まり、急速に実用化が進んでいると考えられる。有機 EL は自発光であるため視認性が良く、液晶ディスプレイで用いられるようなバックライトが必要ない。また応答速度も速いので動画表示を必要とする機器に非常に適している。現在のところ日本ではカーステレオ向けに市場導入されており、またアメリカにおいては、マルチカラーディスプレイを搭載した携帯電話が市場導入され、その表示品位の高さが実証されている。

さらにはアクティブ素子を用いた有機 EL パネルも相次いで発表されており、開発競争に拍車がかかっている。現在の有機 EL ディスプレイはガラス基板上に形成されているが、この基板をガラスから樹脂に変えることで、さらに有機 EL の応用範囲を広げることが出来る。樹脂基板を用いることによって、素子をより薄く、軽くすることができる。樹脂であるがゆえの柔軟性を生かして、これまでの枠にとらわれない様々な形状のディスプレイを実現することができ、曲面表示やフレキシブルなディスプレイが可能になる。有機 EL 用の樹脂基板に求められる要件としては以下のことが挙げられる。

- (1) 光学特性(高透明性)
- (2) 耐環境性(耐熱性, 耐溶剤性)
- (3) ガスバリア性(酸素バリア, 水蒸気バリア)
- (4) 表面平滑性

現在、これらのすべての要件を満たす樹脂は存在しない。今後も樹脂単体でこれらを満たすものは難しいと考えられる。これらの中で特に(3)ガスバリア性は低い。有機 EL において劣化防止のためには図 1-1 に示すように最高レベルのガス・水蒸気に対するバリア性能を持つことが必要不可欠である。電子ペーパーや太陽電池に対して 2 ケタ以

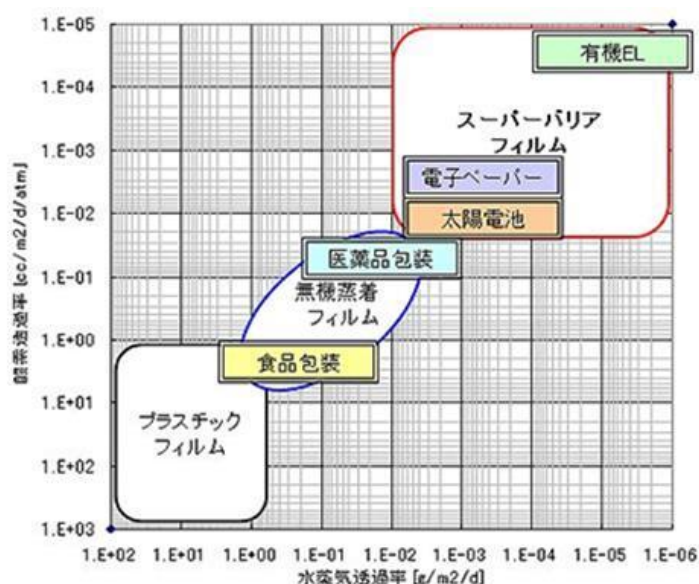


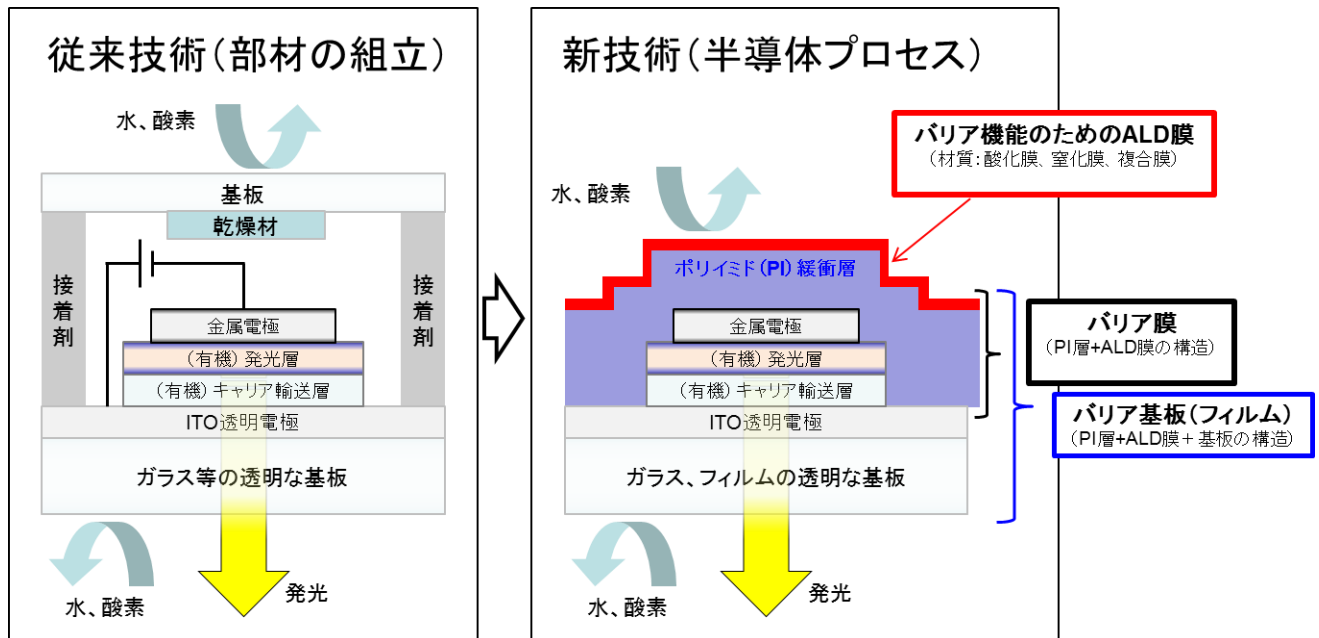
図 1-1 有機 EL バリア層の要求特性

上のバリア性能 ($10^{-4}\text{g/m}^2/\text{d}$ 以上) を持つことが必要である。

そのため樹脂基板に、これらの機能を持たせるための膜を成膜するなどの複合化した有機 EL の封止技術の開発が期待されている。

【研究目的及び目標】

図 1－2 に示す様に、従来の技術は、ガラス等の透明な基板の上に、ITO 等の透明電極、有機 EL 特性を出現させる各層、金属電極を各々形成する。その後、有機 EL を構成する有機材料が酸素、水蒸気および湿度等の水で劣化することから、これらをバリアするために、接着剤からなるスペーサーを介して、乾燥材を搭載した基板の貼りあわせを行い、有機 EL 素子を密閉して中空構造にしている。従って、図 B に示される多くの課題があり、これらを同時に解決することは困難であった。我々の提案する新技術においては、中空構造に変えて、電子部品等で多く使われているポリイミド、特に溶媒可溶性のポリイミド溶液をコーティングして保護する。これにより従来技術よりも薄板化でき、且つ、複雑な貼り合わせ工程が、単純な塗布工程へと変わるため、工程数削減にも繋がる。また、上下の基板をいずれもポリイミドを用いることによりフレキシブル化することもできる。一方、ポリイミド単独では十分な防湿特性を備えていない。これに対しては、ガス、水へのバリア性が半導体集積回路で実証されている最も高性能なバリア性を有する原子層堆積 (ALD=Atomic Layer Deposition。以下「ALD」という) 膜層をポリイミド膜上に形成することにより確保する。これらの結果、図 1－1 に挙げているように、高寿命化、小型化、低コスト化が期待される。



	課 題	特 徴	
薄型化	中空構造のため厚くなり薄板化が 困難 。	ポリイミド緩衝膜を塗布で有機EL素子を保護するため、ポリイミド塗布膜厚までの薄板化が 可能 。	⇒ 小型化
フレキシブル化	中空構造維持のためフィルムの使用は難しく、フレキシブル化が 困難 。	透明基板に透明なポリイミドフィルムを利用することにより 可能 。	
製造材料からの影響	中空構造形成の接着剤からガス発生。中空のため加熱、真空等の脱ガス工程が 困難 。	ポリイミドが被覆された構造のため、真空脱ガス処理が 可能 。	⇒ 長寿命化
水・ガスへのバリア性能	無機、有機等の複数の多層膜構造で作成。	緻密な膜質性を有しているALD膜の適応による高いバリア性能が 可能 。	
製造工程起因からの保護	有機EL素子が工程中の熱・プラズマ変性のダメージに晒されるため、工程管理が 困難 。	ポリイミド緩衝膜で有機EL素子を保護するため、工程中の熱・プラズマ変性から保護が 可能 。	⇒ 低コスト化
バリア膜成膜管理	多層膜形成工程が多く、工程が 複雑 。	ALD法が原子層レベルで膜厚をコントロール出来るため工程管理が 安易 。	

図 1 - 2 従来技術と新技術の比較

ALD 法においてバリア層を成膜するにあたり、通常は試料を 250℃程度の高温に加熱して行われる。しかし、有機 EL の有機材料は熱に弱く、有機 EL 材料に対する温度の許容値は 100℃以下と厳しい条件にある。そのため有機 EL 層の周りにバリア層を成膜する場合、有機 EL 層にダメージを与えないためには低温での成膜が必要となる。プラズマを利用した ALD 法の最適化により、150℃以下の成膜が可能であるが、より低温での成膜を検討する。

一方、単純に ALD 膜を有機 EL 層上に形成した場合、高エネルギーのプラズマが有機 EL 材料に直接接触することにより、材料自体が変性してダメージを受けるため、有機 EL 層にバリア層を直接成膜出来ないことが問題である。この問題を解決するために、ポリイミドを緩衝層として ALD 膜と有機 EL 層の間に形成して、ALD 層の形成に伴うプラズマと熱を有機 EL 層から緩和、遮断することが有効であると考えられる。この緩衝層として用いるポリイミドには、ポリイミドを塗布する基板および、その後 ALD 法にて成膜するバリア膜との密着性を確保しつつ成膜できる必要がある。そのため、これらの特性を有するポリイミド組成物を開発し実現する。

また、図Aの新技術構造を、さらに簡便な工程で作成するため、ALD 法によるバリア層と、密着性を有したポリイミド緩衝層とを予め一体とした有機 EL 素子基板への貼り合せ可能な複合接着フィルムの開発を行う。

これを基板としても用いることにより、上下ともにポリイミドを用いたフレキシブル化が可能となる。その際、発光する面のポリイミドは高い光透過性を有している必要がある。そのため、密着性ととも透明性の特性を有するポリイミド組成物を開発し実現する。複合接着フィルムの実現により、フレキシブルエレクトロニクス分野への各種応用が期待される。

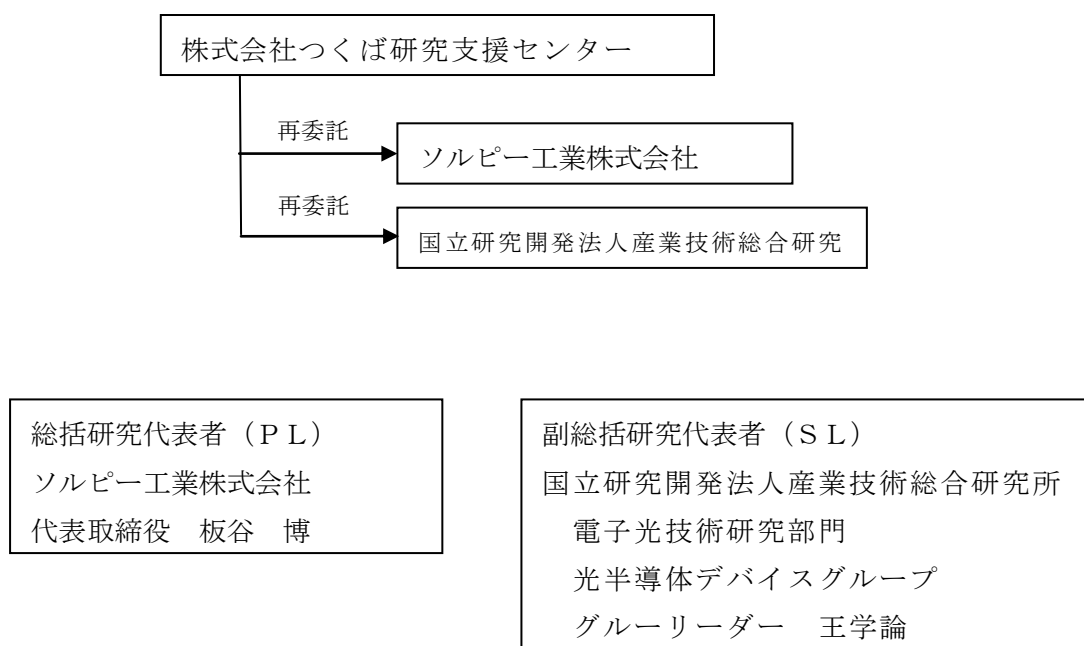
本研究開発の目的は、ALD による緻密なガスバリア膜とその成膜時に下地の有機 EL 層の保護（緩衝）層としてポリイミド樹脂を組み合わせることで、有機 EL における良好なガスバリア構造を実現し、併せて、耐熱信頼性も高めた次世代有機 EL ディスプレイの長寿命・薄型軽量化に対応した材料並びにその製造プロセスを開発することである。

研究の目標としては、有機 EL 層は許容温度が 100℃以下と低いため、ガスバリア膜としてプラズマを利用した ALD 技術の低温プロセスを開発し、100℃以下の成膜においてもガスバリア性を持つ高品質バリア層形成プロセスの確立、並びにポリイミド樹脂についても、溶媒を飛ばすことでポリイミド膜とすることができる溶媒可溶ポリイミドによる緩衝層形成に適したポリイミド組成を選定し、それを用いたバリア膜構造の形成プロセスを確立することである。これらの課題を達成するために、以下の点を具体的な目標とする。

- ①ALD 法によるバリア膜を成膜することができる有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発
- ②バリア膜用 ALD プロセスの開発
- ③バリア膜の試作・評価

1－2 研究体制

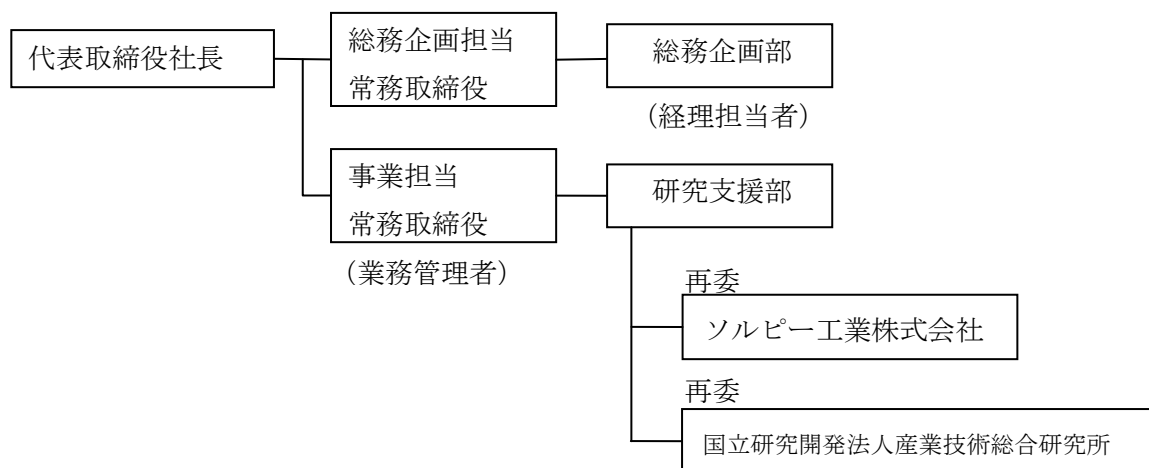
【研究組織（全体）】



【管理体制】

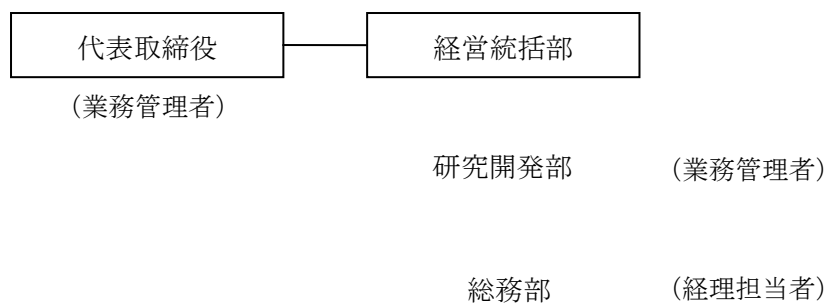
＜事業管理機関＞

[株式会社つくば研究支援センター]

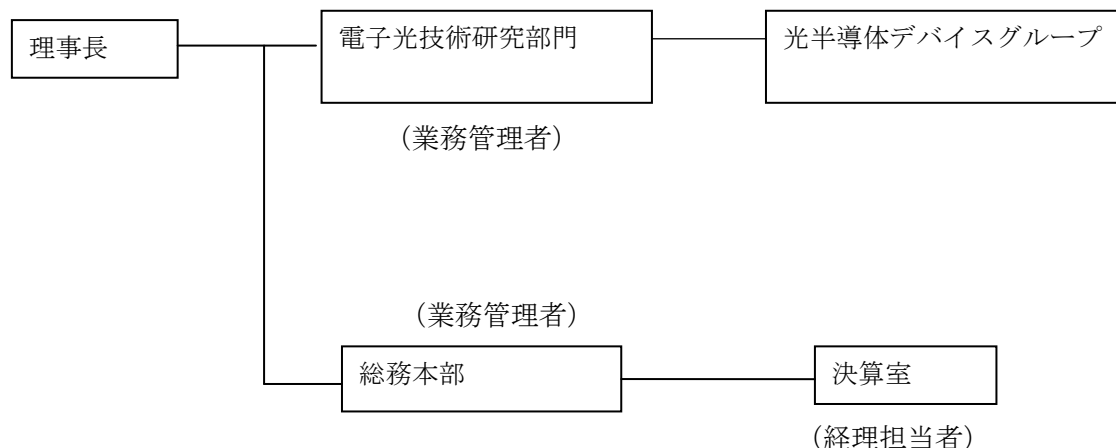


<再委託先>

[ソルピー工業株式会社]



[国立研究開発法人産業技術総合研究所]



【管理員及び研究員】

<事業管理機関>

[株式会社つくば研究支援センター]

(管理員)

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
高田 青史	研究支援部 次長	④
五井 博	研究支援部	④
大月 彰子	研究支援部	④

<再委託先>

(研究員)

[ソルピー工業株式会社]

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
板谷 博	代表取締役	①
石川 誠二	研究開発部 主任研究員	①
西尾 一章	研究開発部 主任研究員 (兼)総務部	①
ゴルワドカル スチェータ	経営統括部 技術担当取締役	②
石井 裕之	研究開発部 技術顧問	②
坂村 祐一	研究開発部 研究員	②

[国立研究開発法人産業技術総合研究所]

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
王 学論	電子光技術研究部門 光半導体デバイスグループ グループリーダー	③
板谷 太郎	ナノエレクトロニクス研究部門 新材料・機能インテグレーショングループ 主任研究員	③

【経理担当者及び業務管理者の所属、氏名】

<事業管理機関>

[株式会社つくば研究支援センター]

(経理担当者) 総務企画部 課長 沼田 きみ江

(業務管理者) 常務取締役 三石 安

<再委託先>

[ソルピー工業株式会社]

(経理担当者) 研究開発部 主任研究員 (兼) 総務部 西尾 一章

(業務管理者) 代表取締役 板谷 博

研究開発部 技術顧問 石井 裕之

[国立研究開発法人産業技術総合研究所]

(経理担当者) 総務本部 決算室長 新井 清和

(業務管理者) 電子光技術研究部門長 森 雅彦

【他からの指導・協力者】

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
板谷 博	ソルピー工業株式会社 代表取締役	P L
王 学論	国立研究開発法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門光半導体デバイスグループ グループリーダー	S L
三石 安	株式会社つくば研究支援センター 常務取締役	
西尾 一章	ソルピー工業株式会社 研究開発部 主任研究員 (兼) 総務部	
板谷 太郎	国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門 新材料・機能インテグレーショングループ 主任研究員	
高田 青史	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部次長	

五井 博	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部	
大月 彰子	株式会社つくば研究支援センター 研究支援部	
小野 雅敏	株式会社船井電機新応用技術研究所 代表取締役	アドバイザー
竹市 力	学校法人豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 教授	アドバイザー
下川 裕人	宇部興産株式会社 電子情報材料BU Gリーダー	アドバイザー

1-3 成果概要

【研究開発の目標】

有機 EL 用バリア膜を構成するポリイミドとして、透明性と密着性を有する溶媒可溶ポリイミド及びフィルムの開発を行う。また、バリア膜の構成材料としての ALD 法による酸化膜・窒化膜・複合膜の形成プロセスの開発を行い、バリア膜としての特性を評価する。

① 有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発

透明と密着性を両立したポリイミド溶液の開発を行うとともに、ALD 膜と基板双方との高い密着性を有し、膜及びフィルムにおいて割れの発生しないポリイミド溶液の開発を行う。

② バリア膜用 ALD プロセスの開発

ALD 酸化膜・窒化膜・複合膜の試作・評価を行う。

③ バリア膜の試作・評価

ALD 酸化膜・窒化膜・複合膜に対するバリア特性の評価を行う。

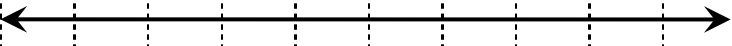
④ プロジェクトの管理・運営

事業管理機関において、本プロジェクトの管理、調整、研究開発推進委員会開催を行う。

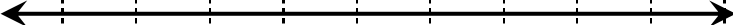
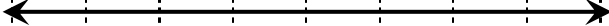
【平成 25 年度の実施日程】

実 施 内 容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
①有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発						←	→					→
②バリア膜用 ALD プロセスの開発						←	→					→
③バリア膜の試作・評価							←	→				→

【平成26年度の実施日程】

実 施 内 容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
①有機 EL 用溶媒可溶 ポリイミドの開発												
②バリア膜用 ALD プロセスの開発												
③バリア膜の試作・評価												

【平成27年度の実施日程】

実 施 内 容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
①有機 EL 用溶媒可溶 ポリイミドの開発													
②バリア膜用 ALD プロセスの開発													
③バリア膜の試作・評価													
④プロジェクトの管理・運営													
研究開発推進委員会 成果報告書作成						○			○		○		

【目標達成状況】

ポリイミドとしては、透明性と密着性を両立したポリイミドの開発を行った。原料選定を行い、その結果を基にポリイミド組成改良を実施して、波長 400nm での透過率 90%以上を達成した。また、原料を更に改良することにより、380nm における透過率 90%以上を達成した。更に、低沸点溶媒可溶ポリイミドと、透明無着色な自己支持性フィルムの開発を行い、低沸点溶剤可溶のポリイミドを見出し、それらのポリイミドが有機ELにダメージを与えない処理温度（100℃）で基板、ならびに ALD 膜と高い密着性を示すことを明らかにするとともに、芳香族ポリイミドからも低沸点溶剤可溶のポリイミドを見出し、バッファ膜としての耐熱性、信頼性の向上を実現した。最終的には、有機ELの ALD 積層基板として、透明ポリイミドをフィルム化し、フレキシブルフィルム基板としても期待できる、強度のあるポリイミド透明フィルムを得ることが出来た。

バリア膜の試作と評価に関して、酸化膜・窒化膜・複合膜の成膜レシピを構築し、目標のバリア性能を達成した。

【平成 25 年度の成果一覧】

研究開発項目	成果
①有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発	
①ー 1. 溶媒可溶性ポリイミドの原料選定	透明性、密着性を両立したポリイミド溶液を開発する為の原料選定を、オリゴマーの反応と物性により選定した。
①ー 2. 透明性と密着性両立のポリイミド溶液開発	十分な密着強度を保有しつつ、400nm においても透過率 90% 以上を示すポリイミド溶液の開発に成功した。
①ー 3. 透明性を主体としたポリイミド溶液の開発	脂肪族ジアミンを組み込んだポリイミド組成の改良を行い、380nm においても 90% 以上の透過率を示すポリイミド溶液の開発に成功した。
②バリア膜用 ALD プロセスの開発	
②ー 1. ALD 酸化膜の試作と評価	酸化アルミニウム、酸化チタンの成膜条件の確認を行い、有機 EL に適応する条件を構築した。100℃以下の成膜が可能なことを確認した。
③バリア膜の試作・評価	
③ー 1. ALD 酸化膜によるバリア膜の試作・評価	低温熱 ALD において成膜した酸化アルミニウムを用いてバリア膜を試作し、酸素透過率 10^{-3} cc/m ² /day 以下と比較的高いバリア性能を確認した。

【平成 26 年度の成果一覧】

研究開発項目	成果
①有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発	
①ー 1. 溶媒可溶性ポリイミドの原料選定	ガラス基板上にポリイミド膜を形成し、その上に ALD による窒化膜を形成したサンプル剥離試験を行い、1cm ² 当たり 3,000g 以上で剥離しない材料の開発に成功した。
②バリア膜用 ALD プロセスの開発	
②ー 1. ALD 窒化膜の試作と評価	窒化シリコン、窒化アルミニウムの成膜条件と、その条件における成膜レートの確認を行い、100℃以下の成膜が可能なことを確認した。
③バリア膜の試作・評価	
③ー 1. ALD 窒化膜によるバリア膜の試作・評価	低温プラズマ ALD において成膜した窒化アルミニウムを用いてバリア膜を試作し、酸素透過率 10^{-4} cc/m ² /day 以下と目標性能を達成した。

【平成 27 年度の成果一覧】

研究開発項目	成果
①有機 EL 用溶媒可溶ポリイミドの開発	
①ー 1. 溶媒可溶性ポリイミド	基板フィルムと ALD との良好な密着性を実現した 100℃以下での製膜を可能とする低沸点溶媒可溶ポリイミドを開発した。
②バリア膜用 ALD プロセスの開発	
②ー 1. ALD 複合膜の試作と評価	ALD による複合膜の成膜条件を開発し、有機 EL に適応可能な 80℃での成膜条件を確認した。
③バリア膜の試作・評価	
③ー 1. ALD 複合膜によるバリア膜の試作・評価	低温プラズマ ALD において成膜した複合膜をポリイミドフィルム上に形成し、酸素透過率 10^{-4} cc/m ² /day 以下と目標性能を達成した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

(フリガナ)：タカタ セイシ

氏名： 高田青史

所属組織名：株式会社つくば研究支援センター

所属役職：研究支援部次長

Tel: 029-858-6000 Fax: 029-858-6014

E-mail: tci-is@tsukuba-tci.co.jp

第2章 本論

2-1 ①有機EL用溶媒可溶ポリイミドの開発

2-1-1 溶媒可溶性ポリイミドの原料選定

ポリイミドとは一般に、図2-1-1に示すように、ジ酸無水物とジアミンをアシル化・脱水環化反応させて高分子量化したものであり、デュポン社製のカプトン、宇部興産製のユーピレックスなどが有名である。これらのポリイミドはいずれも溶媒に不溶性であり、通常フィルムの形態で販売されている。脱水環化反応をしないポリアミド酸は溶媒に可溶性である。そのため、アシル化のみしたポリアミド酸溶液をコーティング用として販売されているが、コーティングした後に300℃以上の高温で脱水環化反応をさせる必要があり、加熱時の酸化を防ぐために大量の窒素等の不活性ガスを用い酸素濃度を低減することが必要である。しかしそれでもコーティングした品物に対しての熱暴露があり、大きくダメージを与える。また、ポリアミド酸のアミド基は容易に切断されることから、その溶液の保存安定性は著しく悪く、保存には低温管理保管を要する。これらの使い難さはいずれも脱水環化反応を行っていないことに由来する。そのため、脱水環化反応をした状態で溶媒に溶解する溶媒可溶性ポリイミドが求められており、これまで各社が取り組み、上市されている。

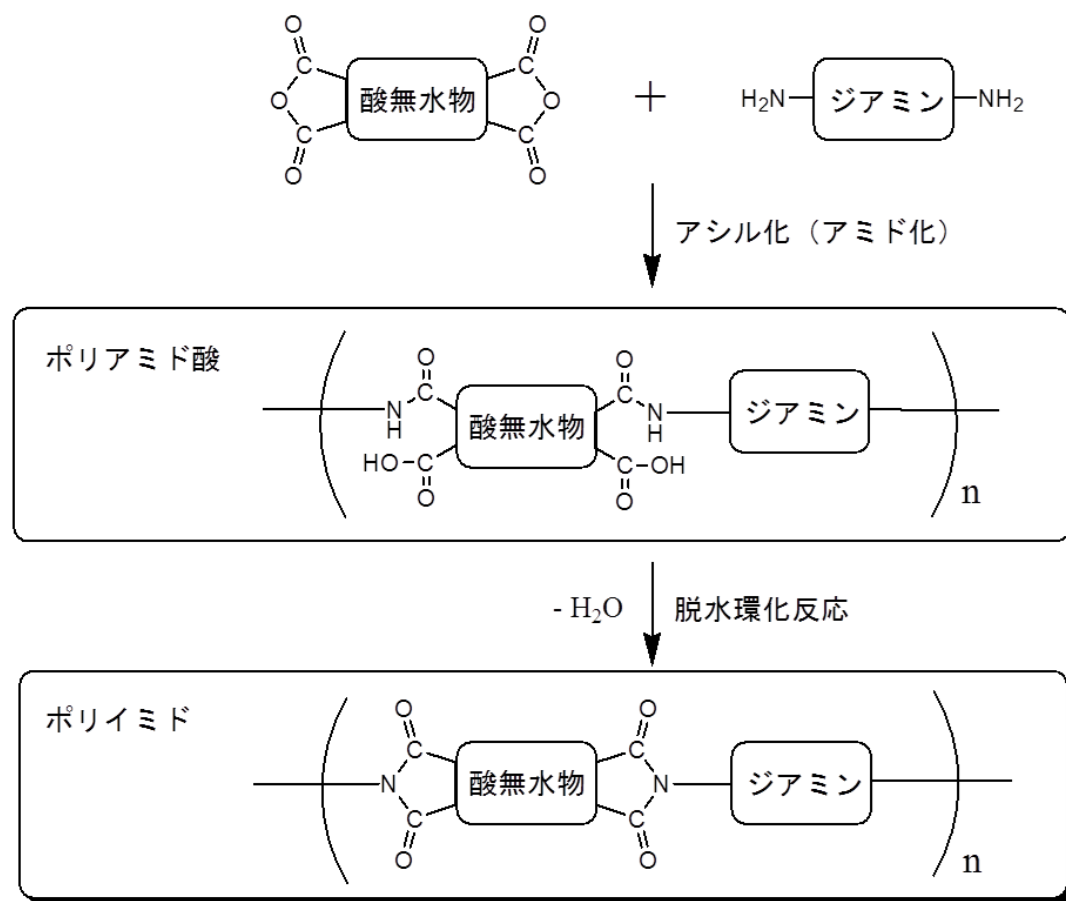


図2-1-1 ポリイミド合成 反応式

これまでソルピー工業では、高耐熱性を有する溶媒可溶性ポリイミド溶液を開発してきたが、高耐熱性を付与しているが故、分子構造は強直であり強い着色を有する。

透明性と密着性を有する溶媒可溶ポリイミドの開発にあたり、まずは、原料の選定を行い、透明性と密着性と溶媒可溶性とを付与できるポリイミド原料を調べた。

ソルピー工業の溶媒可溶ポリイミド溶液の製造法は、図2-1-2に示すように、まず酸無水物とジアミンのモル比率をずらして溶液中で溶媒可溶のイミドオリゴマーを作成し、その後、トータルの酸無水物とジアミンのモル比率がほぼ同数になる様に、更に酸無水物とジアミンを加えて反応させて溶媒可溶ポリイミド溶液を得る。この合成方法は、原料を順次加えていく逐次重縮合で行うため、溶媒可溶性は中分子量の初期逐次重縮合物であるイミドオリゴマーの溶解性の特性に依存しているところが大きく、そのオリゴマーの溶解性を調査することは非常に重要である。そのため、各種のジ酸無水物、ジアミンを用いてオリゴマーを作成し溶媒可溶性を調査した。更に、溶媒可溶性を示したオリゴマーに関して、透明性を付与するための検討材料として、そのオリゴマーの着色についても調査した。

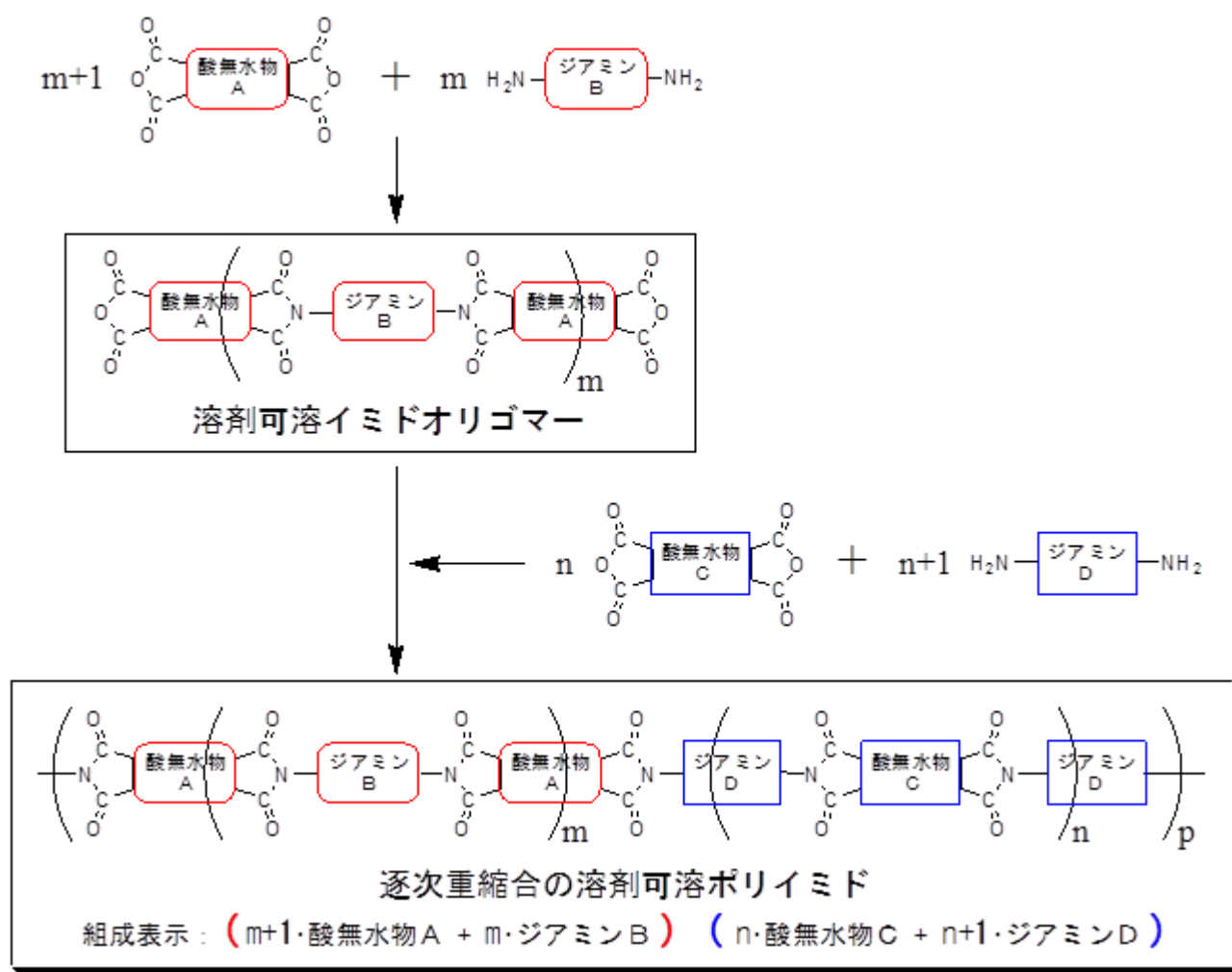


図2-1-2 逐次重縮合の溶媒可溶ポリイミド

溶媒可溶性を調査するにあたり、上市されており入手が安易で、比較的に耐熱性が得られる原料のジ酸無水物として6種類、ジアミンとして16種類を用いた。ジ酸無水物とジアミンをそれぞれに1種ずつ取り出し、合成溶媒と共に反応装置に加えイミドオリゴマーを合成した。合成した各オリゴマー溶液の透過率から10 μm厚さの膜厚に換算した。測定波長は450nmとした。ポリイミドの透過率は着色（光吸収）があればあるほど低くなる。ポリイミドの光吸収は、主に高分子鎖内のイミド基と芳香族（ベンゼン環）

部位との分子内電荷移動錯体と、分子鎖と分子鎖との分子パッキングなどの相互作用による分子間電荷移動錯体によるところが大きい。

2-1-2 透明性と密着性を両立したポリイミド溶液の開発

ソルピー工業では以前から、主として芳香族ジ酸無水物、芳香族ジアミンからなる密着性を有する耐熱性ポリイミド溶液の開発に取り組み、“Solpit-A”として上市している。今回、その密着性を持ちながら、更に透明性を付与することが必要である。そのため、まずはSolpit-Aを基本組成とし、2-1-1で検討して得られたイミドオリゴマーの溶解性と透明性の結果を踏まえ、組成改良を行った。まず、Solpit-Aが有している透過率特性を確認した。比較のために、市販されているポリイミドフィルム“ユーピレックス”も確認した。それぞれの透過率は比較するために膜厚を5 μ mとした。その結果を図2-1-3に示す。

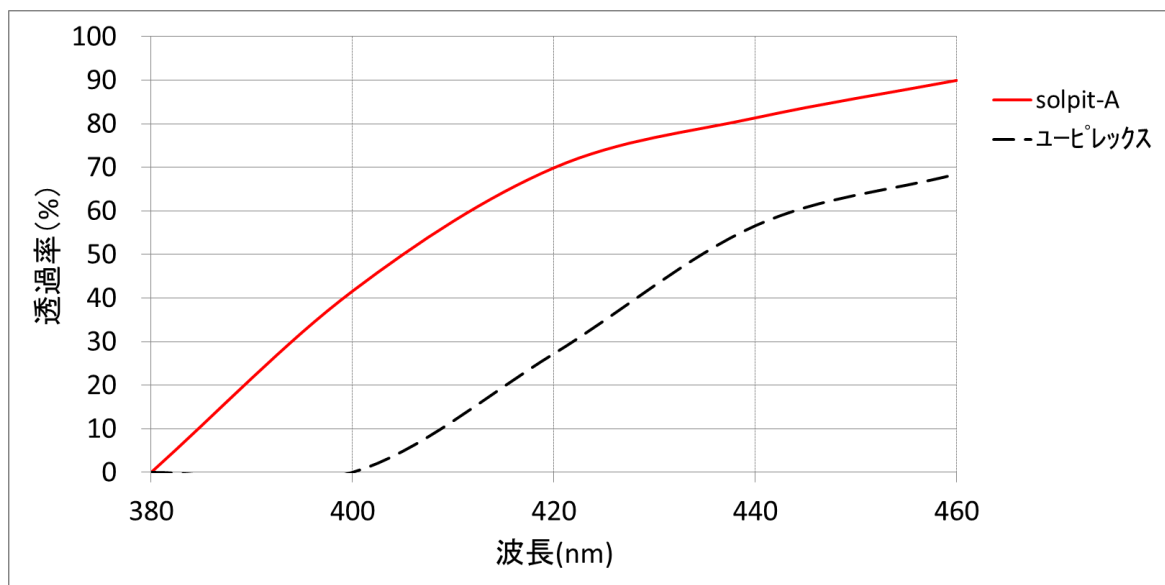


図2-1-3 Solpit-A とユーピレックスの透過率

ユーピレックスはジ酸無水物として s-BPDA と、ジアミンとして 44DADE からなる、ジ酸無水物とジアミンが1種類ずつのホモポリマーである。Solpit-A は、逐次重縮合で出来たポリイミドであり、の3段逐次重縮合物である。Solpit-A は、ユーピレックスに比べ20%程度高い透過率を示しているが、それでも420nmにおいて約70%の透過率であることから、透明性を目的とした場合、この透過率特性は十分ではない。この solpit-A をベースにしてジ酸無水物、ジアミンを変更してポリイミドの組成改良を行った。改良した溶媒可溶性ポリイミドの透過率を図2-1-4に示す。

透過率の測定は、各ポリイミド溶液をガラス板にコーティング後、100℃のホットプレート上に置き乾燥させた。乾燥後、ガラス板から剥離し、熱風循環乾燥機にて150℃で加熱した。得られた各厚さのフィルムに関して透過率を測定し、5 μ m換算した値を透過率とした。

図2-1-5のNo.3の透過率を見ると、No.2と比較して、420nm以下においてNo.3の方が高透過率を示している。しかし、420nm以降の波長においては殆ど一致して大きな差が見られないため、この改良経路ではNo.2、No.3の420nmで75%レベルまでしか透過率が改善できないことが判った。図2-1-5の透過率の結果を見ると、合成したNo.4の透過率はSolpit-A、No.3と比較して、高くなっていることが判る。特に420nmにおいて、Solpit-Aは透過率70%、No.3は透過率75%であったのに対し、No.4では透過

率 94%と非常に高い値を示している。また、380nm において Solpit-A、No. 3 では殆ど透過率 0%に近く、殆ど透過しないのに対し、No. 4 では 60%と非常に高い透過率を示す。

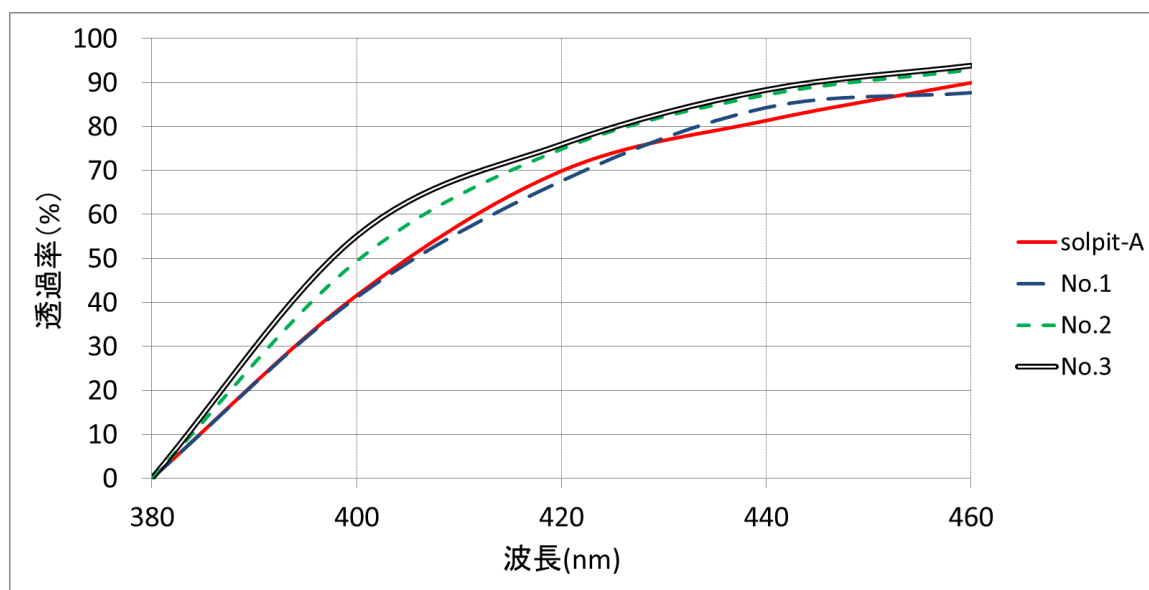


図 2－1－4 Solpit-A の組成改良 PI①の透過率

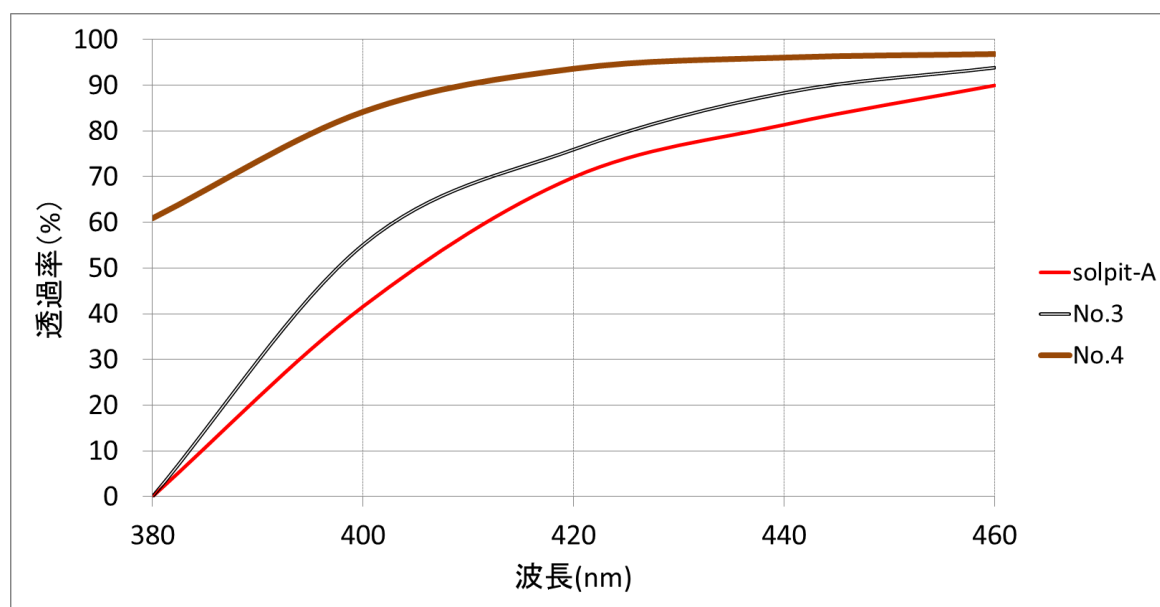


図 2－1－5 Solpit-A の組成改良 PI②の透過率

次に、No. 7 のポリイミド溶液をガラス板にコーティングし、180℃で乾燥した試料、及び、220℃で乾燥した試料を用いて、J I S K 5 6 0 0 に規定されているような、基盤目状へのクロスカット法による密着性テストによるガラスへの密着性評価を行ったところ、180℃乾燥、220℃乾燥いずれにおいても全く剥離は見られなく高い密着性が確認できた。これらの結果から、透過性を有する密着性ポリイミドへと改良することが出来た。

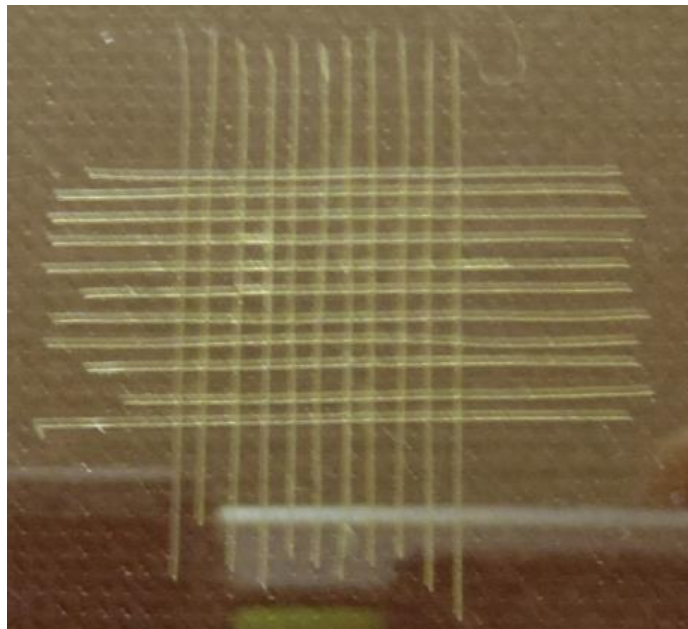


図 2-1-6 No.7 の基盤目クロスカットテスト後の

2-1-3 透明性を主体としたポリイミド溶液の開発

2-1-2において、主としてジ酸無水物、ジアミンがベンゼン環に直接結合している、いわゆる芳香族系原料を用いた透明と密着性を両立した溶媒可溶ポリイミドの開発を行った。ポリイミドの透過率（着色、光吸収）は、主に高分子鎖内のイミド基と芳香族（ベンゼン環）部位との分子内電荷移動錯体と、分子鎖-分子鎖相互作用による分子間電荷移動錯体によるところが大きい。そのため、芳香族原料の一部を脂肪族原料に変えることにより分子間電荷移動錯体の形成を防ぎ、また、酸無水物およびアミンが置換されている炭素が多重結合のない脂肪族飽和炭素になるため、分子内電荷移動錯体の形成をも防ぐ。その結果、更なる高透過率が見込めると考えられる。そのため、2-1-2で開発したポリイミドに比べ、密着性よりも更なる高透過率性に着目して、透明性を主体とした溶媒可溶ポリイミドの開発を行った。

脂肪族原料として、脂肪族ジ酸無水物は選択利用できる化合物種類が非常に少ないが、脂肪族ジアミンにおいては、直鎖炭化水素である、例えば6, 6-ナイロンの原料であるヘキサメチレンジアミンなど、アルキルジアミンが多種類あり広く使われている。しかし分子内の結合が直鎖状で1本しかなく、これらを用いたポリイミドでは耐熱性の大きな劣化が予測される。そのため、脂肪族ジアミンは主として結合が2本以上ある脂環式（脂肪族環状式）ジアミンを含む、アミノ基の置換している炭素が脂肪族飽和炭素である脂肪族ジアミンを用いた

2-1-4 低温処理でガラス基板への密着性の高いポリイミド溶液の検討

ポリイミド膜（ポリイミド溶液からの乾燥・熱処理膜）と基板との密着性は、以下の

1. 機械的相互作用
2. 物理的相互作用
3. 化学的相互作用

接着のメカニズムにより大きくすることが期待される。

機械的相互作用は、アンカー効果と言われ、基板表面の孔や谷間に液状接着剤が入り込んで、そこで固まることによって接着が成り立つという考え方で、今回の積層膜ではポリイミド膜とALD膜間の密着性には寄与で

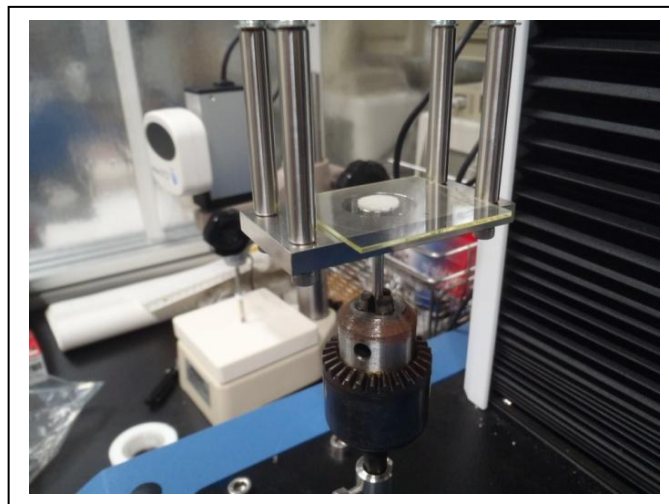
きるが、ガラス基板は均一平滑を基本とするためポリイミド組成による機械的相互作用の差異は生じない。一方、ガラス基板表面とポリイミド膜との間では、二次結合力ともいう分子間の引き合う力（水素結合、ファン・デル・ワールス力）が働き、これら物理的相互作用による結合力が生じる。この結合力は、膜が原子単位で近接することで高くなり、ポリイミド溶液が基板によく濡れることと、乾燥過程での歪が小さいこと、さらに、それが乾燥したポリイミド膜も基板に親和性が高いことが必要である。化学的相互作用は、一次結合力といって最も強い接着力が期待される共有結合や水素結合をいい、ガラス基板とポリイミド膜との間で化学結合（共有結合、イオン結合、金属結合など）することで、強い結合力が生じ、密着力は最も高くなる。

密着性の評価プロセスを、以下に記す。洗浄・乾燥した 35mm[□]のガラス基板に、ポリイミド溶液をスピナーにより塗布し、80℃ホットプレート上に 20 分静置することでポリイミド乾燥膜を得た。それをガラス基板ごと 100℃ホットプレート上に 30 分置いた後、常温に戻し、ガラス板との密着性を評価した。引き続き 180℃のホットプレート上に 30 分置き、密着性を評価した。220℃、300℃についても同様にして密着性を評価した。密着評価は基盤目テープ剥離試験（J I S K-5400）で行い、1mm[□]の 100 個の柵目を作り、接着テープを貼り付けた後テープを一気に剥離し、その際の剥離しなかった柵目の数で評価した。

ポリイミド溶液のガラス基板への密着力は、①成膜される際の溶媒が飛散するために生じる収縮歪と②成膜温度でのポリイミドとガラス基板間の結合力、それに③常温に戻るまでの歪が主に働いている。No. 20 のように側鎖のない芳香族系のポリイミドでも 300℃処理により密着がでている。低温での介在物としては、ガラス基板表面のものも含めた不純物と溶媒がある。ポリイミドの場合、極性が高いためガラス基板への濡れには溶媒が不可欠と考えられるが、溶媒の残存量が多いとポリイミド膜の凝集力が下がり、ポリイミドの NMP 溶液からの塗膜は、NMP がポリイミドのイミド構造との親和性が高いため 200℃熱処理後でも数%の NMP を含んでおり、この残存量が密着にマイナスに働いていると考えられる。

密着評価として基盤目テープ剥離試験（J I S-5400）を用いてきたが、この方法は簡易に評価する方法としては適するが定性的であり、強度としての値を定量的に得られないことと、ポリイミド膜の上に ALD 膜を積層し、ポリイミド膜と ALD 膜の密着性を評価する際には、無機膜のためこの方法は使えない。そこで、両者を同一の方法で測定するため、Z 軸方向への剥離強度を測定することとした。測定装置は引っ張り試験機に測定用の治具を試作・取り付け、密着面を垂直方向に剥離し、その強度を測定するようにした。

図 2-1-7 に用いた引っ張り試験機の概観を示す。剥離測定治具は、図 2-1-8 に示すように、基板の塗布面に丸金属棒を固定し、その金属棒を上方から吊り下げた枠の中心孔を通して下側の試験機固定締め具で固定。吊り下げ枠を上方に引き上げることで、丸棒が固定された部分の基板周囲が引っ張られ金属丸棒の固定部の塗膜に Z 軸方向の張力がかかる。塗膜と金属棒の固定には両面テープを使用し、この両面テープの剥離強度は 2kg/cm² 以上あった。



装置外観 引張試験

図 2-1-7 剥離測定治具部 図 2-1-8 使用した引っ張り試験機

この装置を用いてZ軸はくり強度を測定した。密着面積は、測定の際、丸棒に合わせて丸棒の周囲の塗膜に切れ目をつけることで、丸棒断面積に合わせた。結果を図 2-1-9 に示す。基盤目剥離試験で 100/100 は、密着力 2 kg/cm^2 以上を示している。

重合 No.	基盤目剥離		Z 軸剥離強度 (kg/cm^2)	
	(220℃)	(300℃)	(220℃)	(300℃)
1	80/100	100/100	>2.8	>2.5
4	0/100	0/100	0.2	
5	100/100	100/100	>2.8	>2.8

図 2-1-9 密着試験の比較

2-1-5 低沸点溶媒可溶ポリイミド

ポリイミドの合成は、イミド閉環反応を進めるためと、生成したポリイミドを溶解させるため通常は沸点の高い極性溶媒を用いる。もっとも溶解性が高く、高重合物が得られる NMP は、ポリイミドのイミド環と酸・塩基の相互作用により沸点を超えてもポリイミド膜から蒸発せず、減圧によっても低温除去は困難であり、事前の加熱処理温度以上の温度では脱ガスが避けられない。先に合成したポリイミドを用い、その 200℃ 乾燥した膜を作成し、その低沸点溶剤への溶解性を調べた。溶剤は環状エーテル、脂肪族エーテル、環状ケトン、脂肪族ケトン、環状エステル、脂肪族エステルから選択し濃度 5% になるように調整した。混合した溶液の概観観察の結果ではあるが環状溶剤以外に溶解するポリイミドは見いだせなかった。

次に、ジアミノポリシロキサンを原料ジアミンの一部に加えたポリイミドを合成しガラス密着、汎用溶剤への溶解性を調べた。分子量をあげるため高濃度の重合系を検討し、γブチロラクトンと脂肪族エーテルあるいは脂肪族エステルを組み合わせた溶媒系で高濃度での重合が可能なことを見出し、ガラス密着も 180℃処理から良好な値が得られた。

2-1-6 溶媒置換ポリイミド溶液の作成とALD薄膜の形成

ここまでで脂環式構造やシロキサン構造を含むポリイミド膜に低沸点溶剤への溶解性が示されたので、ポリイミドの重合溶液からポリイミドを粉末析出させ、NMPなどの重合溶媒を除いたポリイミドの微粉末を得、それをジオキソラン、シクロペンタノンへ溶解させた溶液を調整、そのポリイミド溶液の塗布・密着性を評価した。粉末回収したポリイミドについて、溶媒中に少量ずつ投入し、50℃で加温溶解させた。常温に戻した状態での濁りを観察し、透明な溶液には、さらにポリイミド粉末の投入量を増した。それを繰り返すことでポリイミド濃度 20%になるまでの溶解度を調べた。

各種ポリイミドで低沸点溶媒の 20%濃度溶液を作ることが可能であったが、ポリイミド膜の熱物性から比較すると、脂環式系は熱分解温度が 300℃前後と低くなることが欠点となり、シロキサン系（は熱分解温度は比較的高温であるが、ガラス転移温度がシロキサン含有量とともに下がるため用途が限定される。対して芳香族系は、熱分解温度、ガラス転移点とも他に比較して高く、3 者の中で保護膜としては最も適しているといえる。

次に基盤目剥離で良好な結果を示した塗膜について Z 軸方向剥離強度を測定した。測定後の塗膜面には伸び、剥離は認められず、測定治具への試料の固定に使用した粘着テープが破壊されており、測定された値は粘着テープの破壊強度である。その剥離強さを加えてもポリイミドの密着面は変形していないことからポリイミドとガラス基板との密着強度は、それ以上あるといえる。

得られたガラス基板上のポリイミド膜に ALD 膜を製膜した。製膜したポリイミド・ALD 膜の積層膜の密着強度を Z 軸方向剥離強度試験で測定した。試料は、表に記載の組成、溶媒のポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、表記載の最終熱処理温度で処理したポリイミド膜に ALD を厚さ 100nm で作った。この積層膜の ALD 膜表面を粘着テープを介して測定治具に固定し、測定した。100℃処理ポリイミド膜に対しても、ALD 膜は十分な密着強度が認められた。当初は、ALD 膜のポリイミド膜への密着性を出すためには、ポリイミド膜表面に官能基を持たせ ALD 膜と結合を形成させることが必要かと考えていたが、今回のポリイミドは、側鎖に特段の官能基を持っておらず、ALD 膜の製膜時にプラズマ雰囲気になることで、ポリイミド膜表面が密着に有利な形に改質された可能性がある。

2-1-7 透明無着色の自己支持性フィルムの検討

これまでに得られたポリイミドの無着色化の検討結果をもとに、有機 EL 板側フィルムとして ALD 層可能な無着色ポリイミドフィルムの検討を行った。基板側フィルムとしては自己支持性フィルムとする必要があり、ここまでの基板上に塗布するバッファ用ポリイミドより高いポリイミド強度を備えていることが必要である。このためには全芳香族ポリイミドが適している。透過率の高い組成について、市販品のポリイミドフィルムと比較し、20 μm 厚さでの 400 nm 前後の透過率曲線を図 2-1-11 に示す。赤線が市販品であり、透過率の落ち始めが波長 400 nm にあり、これはポリイミドの構造に基づく吸収である。今回のポリイミドは、可視光領域にそのような吸収がないためディスプレイ用途にも適用可能である。

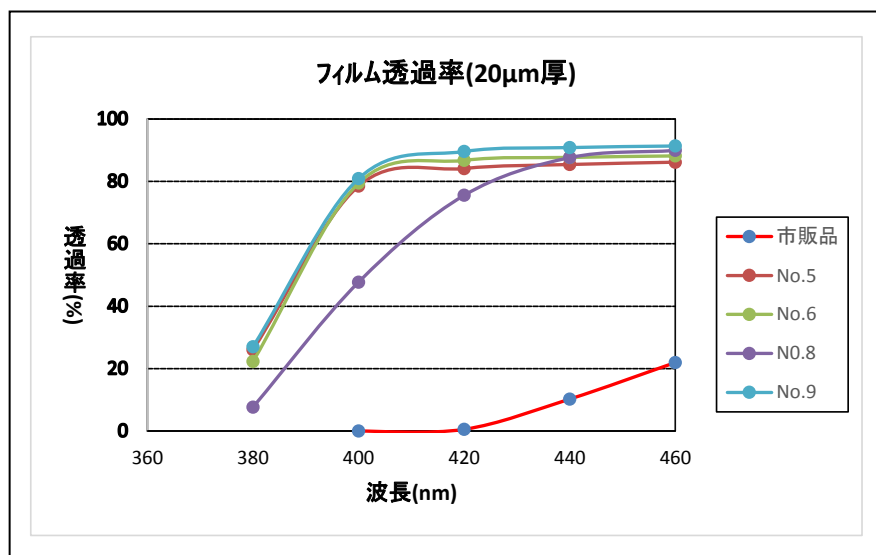


図 2 - 1 - 1 1 ポリイミドフィルムの透過率

2-2 ②バリア膜用 ALD プロセスの開発

2-2-1 ALD について

ALD は原子層堆積 (Atomic Layer Deposition) の略称で、緻密な成膜が可能であることから、水蒸気、ガス (酸素) から有機 E L 素子を保護する目的で、ALD による無機膜について検討する。ALD による成膜は、有機金属化合物からなる原料と、その原料に対する酸化剤からなる。例えば、よく ALD で成膜される膜として酸化アルミニウムが挙げられる。酸化アルミニウムを ALD で成膜する場合、加熱により成膜促進を行うとき (以下この成膜条件を熱 ALD と言う)、原料として、トリメチルアルミニウム (TMA) を用いる。TMA は自然発火性を有するほど反応性に富んでいる物質である。TMA に対する酸化剤としては、水を用いる。これらの反応のモードを図 2-2-1 に示す。

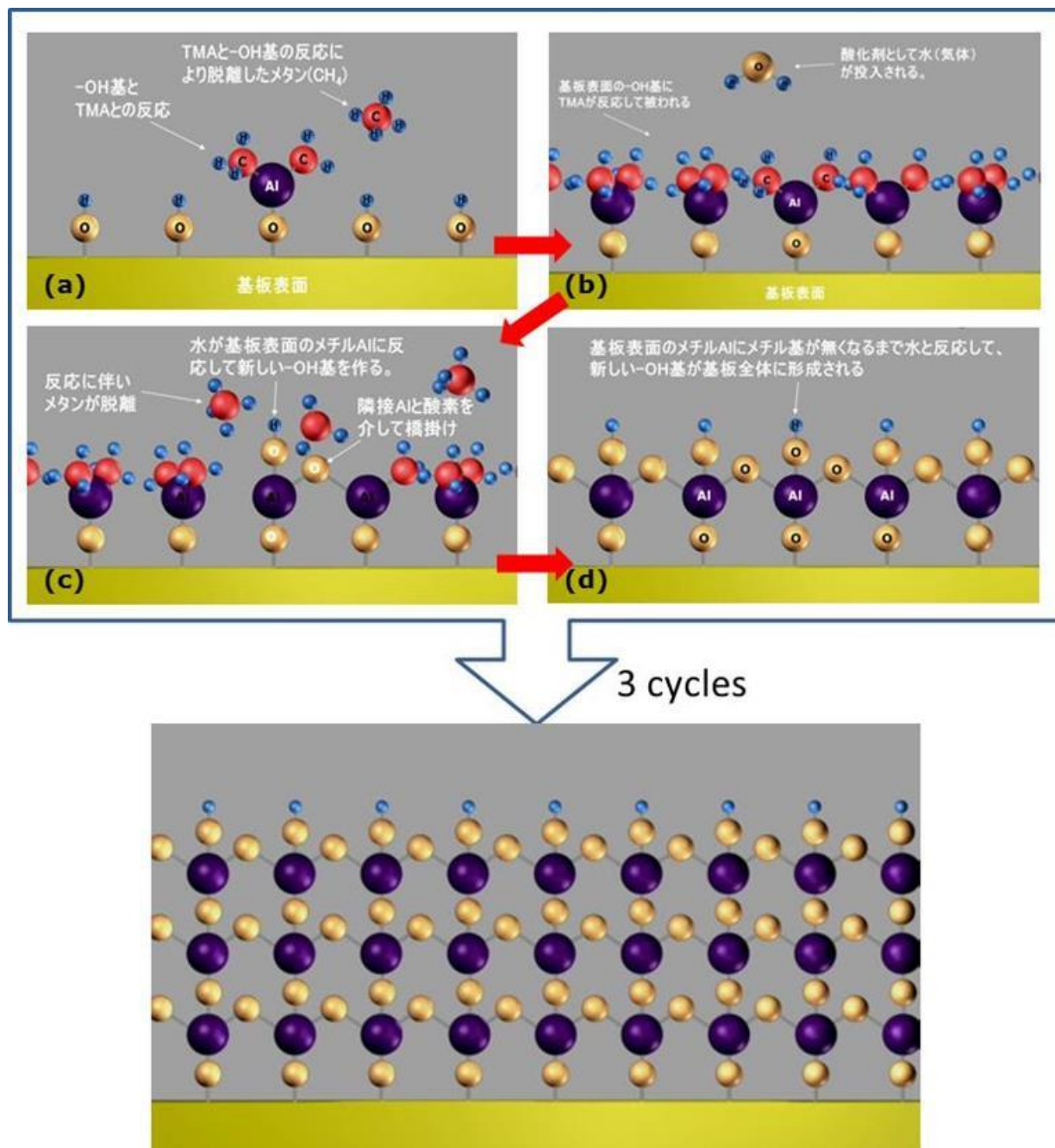


図 2-2-1 ALD 反応模式図

まず、(a)の状態は、チャンバー内に設置した基板に、TMA が投入された状態を示している。投入された TMA は吸着により基板表面に接近する。基板の表面には、基板の酸化によって予め作られた水酸基 ($-OH$ 基) が無数に存在する。その水酸基に対して TMA が反応し、水酸基の酸素原子 (O) とアルミニウム原子 (Al) が反応し基板に残り、元々酸素原子に置換していた水素 (H) と、トリメチルアルミニウムのメチル基 ($-CH_3$) が反応してメタン (CH_4) として脱離する。これは、TMA が存在する限り基板全面において起こる。ある時間、チャンバー内に TMA を充満させ基板表面と反応させた後、余剰な TMA と脱離したメタンを除去するためにチャンバー内を真空に引く。(b)の状態は、余剰 TMA を真空に引いて TMA を除去され、TMA が基板全面の水酸基と反応し、基板表面が TMA の反応物で被いつくされた状態に、ガス状の水 (H_2O) が投入された状態を示す。(c)の状態は、(b)で投入された水分子が、基板表面にある TMA の反応物の残存しているメチル基に対して反応を起こしている状態の図である。投入された水分子は、残存メチル基に対して反応し、メチル基をメタンとして脱離する。反応した水分子は、Al 上で水酸基になる場合と、更にその水酸基が隣接する Al と反応して、Al-Al 間で酸素を介して橋掛けした結合になる場合がある。ある時間、チャンバー内にガス状の水を充満させ反応させた後、余剰な水分子と脱離したメタンを除去するためにチャンバー内を真空に引く。基板表面は再び水酸基が無数に存在する形となる。ここまでの (a) から (d) までのプロセスが ALD というところの 1 サイクルである。原料から着目すると、①原料投入と充満、②真空引き、③酸化剤投入と充満、④真空引き、という 4 工程で 1 サイクルとして成膜が行われる。この際、①、②で得られる膜の厚さは、反応する TMA 1 原子の厚さであり、③、④で得られる膜の厚さは、反応する水 1 原子の厚さである。そのため、1 サイクルで成膜される厚さは分子レベルで制御、堆積されるため、原子層堆積と呼ばれる。1 サイクルの成膜厚さが殆ど一定しているため、必要な膜厚にするためには、必要なサイクル数だけ行えばよく、薄膜を操作性良く成膜出来る点がこの ALD 法の利点である。一方、成膜が 1 原子層ごとに行われるため、厚膜を成膜するには膨大なサイクル数が必要となるため、厚膜の成膜には不向きである。3 サイクル行くと、図 2-2-1 の下部に示すように原子 3 層分の膜厚で成膜することが出来る。

また、もう一方の ALD による成膜として、熱ではなくプラズマを利用した PEALD (Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition) という方法がある。これは、原料の投入は同じだが、酸化剤を水から酸素に変えて、更に酸素投入時にプラズマでラジカル化し、基板表面にある有機金属化合物を酸素ラジカルで酸化して行う方法である。これは、大きな熱エネルギーが無くとも、酸素ラジカル自体が非常に強い活性種であるため、比較的低温でも酸化を起こすことが出来る。そのため、熱耐性の低い材料など、できるだけ低温で ALD による成膜を行いたいなどの際に用いられる。また、原料が有機金属化合物であり、反応によりその有機部位が脱離するが僅かに脱離した有機部位が基板表面に留まる場合や、もしくは、元々未反応として金属原子に結合したままの状態で有機部位が残存する場合などが極僅かだか発生する。しかし酸素ラジカルを使用した場合、強力な酸化剤であるため、成膜している表面にある有機成分を分解してチャンバー外に除去ができるようになるため、膜中の取り込まれる炭素分が非常に低くなり、その結果、熱 ALD と比較して、更に高品質な膜が得られる場合がある。また、酸素を他の分子、例えば窒素などを用いれば窒化膜も得ることが可能となる。

ALD の成膜による利点として、反応させる原料には何れもガスを用いるため、どのような形状に対しても均一に成膜が出来る点がある。原料ガスが吸着できる状況であれば、どのような状態であっても成膜することができる。例えば、図 2-2-2 に示すような直径は小さいが非常に深い穴、いわゆる高アスペク

トな構造の内部への均一な成膜等にその威力を発揮する。ある装置では、穴の直径が1に対し深さ1000以上の構造においても側面、底面のいずれも均一に成膜することが出来ている。

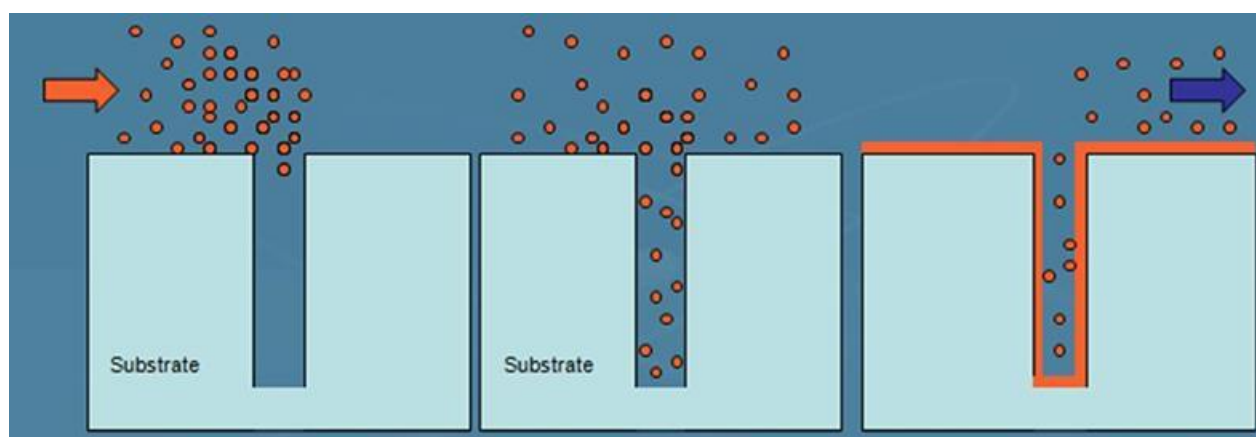


図2-2-2 高アスペクト比へのALDによる成膜 模式

また、成膜出来る膜質は、酸化アルミニウムだけではなく、原料の有機金属化合物を様々に変えることにより、変更することができる。図2-2-3の周期表の内、現在酸化膜として成膜が可能な元素をクリーム色で塗りつぶして表示している。2族から14族の元素が中心である。この図から様々な元素からなる酸化膜が形成可能ということが判る。これら元素はいずれも、錯体を含む有機金属化合物として用い、数多くの種類が製造され上市されている。これら原料の特性としては、ガス化しやすくするためのある程度以上の高い蒸気圧が必要である。TMAのように室温下で液体の原料はそれほど多くなく、殆どは固体である。何れも専用容器に充填され、原料によっては蒸気圧を上げるために容器を加熱することにより蒸発を促してチャンバー内へと投入される。一方、酸化剤を水から他の分子へ変更することにより、様々な化合物を成膜することも出来る。例えば、アンモニア等の窒素化合物を用いることにより窒化膜を、硫化水素を用いることにより硫化物を、それぞれ成膜することが出来る。

図 2-2-3 元素周期表と ALD での酸化膜への適応元素

用いる原料によって反応条件は様々であるが、一般的に、反応温度は図 2-2-4 の関係性を持っている。ALD の反応温度には、適した温度領域が存在する。この温度領域においては、原料が基板表面と吸着後速やかに反応するため、化学（反応が支配した）吸着である。その結果、成膜レートは殆ど変化なく、ほぼ一定した値となる。そのため安定して制御された成膜が可能となる。一方、ALD に適した温度より低い場合、原料は基板表面に凝縮し物理的に吸着される。この状態は、原料分子が基板表面に対して複数の厚さ吸着した状態である。また、温度が低いため熱エネルギーが少なく、反応が十分に進まない。そのため、この成膜温度条件領域で成膜すると、成膜レートを十分にコントロールできず、また膜質も ALD に適した条件の膜と比較して悪い。原料が固体で加熱してチャンバー内に投入される場合には、凝縮の方が強くなり成膜レートが上がる傾向にある。一方、原料が液体、気体であれば、凝縮はしにくく反応のためのエネルギーが低いことにより、反応せずそのまま真空中に引かれチャンバー外に除去される。そのため成膜レートが ALD に適した条件に比べ低下する。更に、ALD に適した温度より高い場合は、原料が基板に到着する前にもチャンバー内で分解が起こり、その成膜は CVD（Chemical Vapor Deposition）のように、成膜する物質が降り積もるようなモードにて成膜される。そのため、ALD 最適温度条件では真空中に引いてチャンバー外に除去される原料も分解して成膜因子に加わるため、ALD 最適温度条件よりも成膜レートが上昇する。また、CVD のような膜質のため、ALD に比べ緻密さが低減する。また、熱に対して分解しにくい原料の場合、基板に吸着した原料が基板表面の高い温度により再度脱着し、その後の真空中に引くことにより系外に除去されるため ALD 最適温度条件に比べ成膜レートが低下する。これらは原料の熱安定性に依存する。これら一連のことから、原料の物性に応じて最適な ALD 成膜温度領域が存在することが判る。

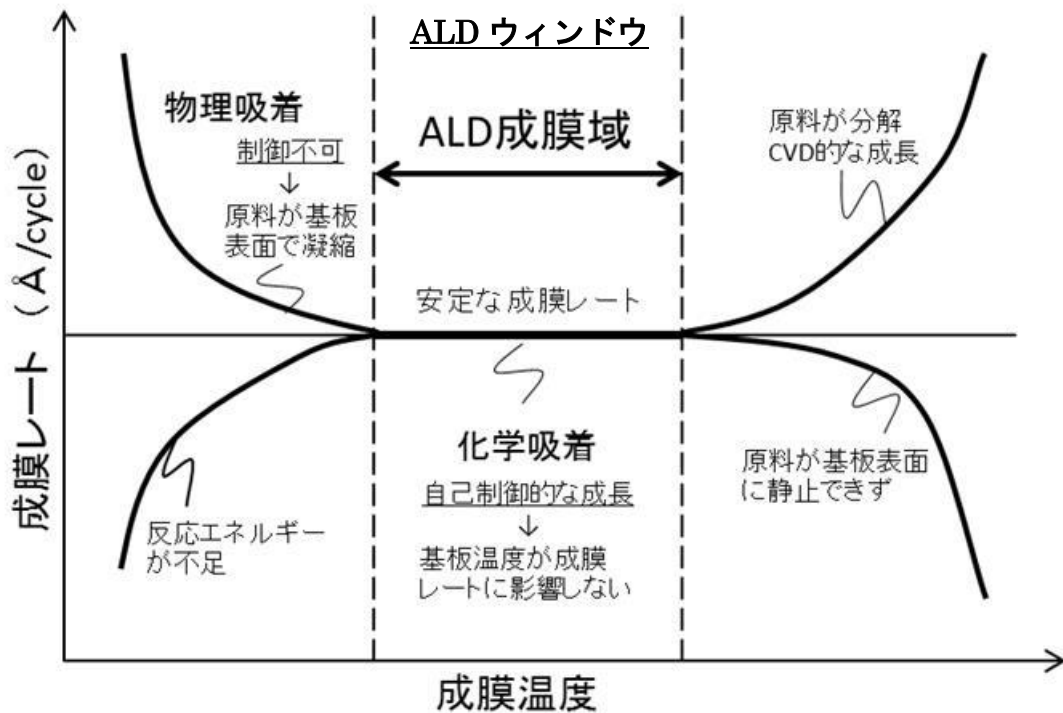


図 2-2-4 ALD の成膜温度の関係性

今回、バリア機能のための ALD 膜を試作、評価するにあたり、ウルトラテック社製 ALD Fiji を導入し、有機 EL 用バリア膜を得るための ALD 膜の検討を行う。その装置は、主要な構造として、成膜する基板を加熱できる機構を内包した真空チャンバーと、原料、酸化剤等を流す精密ガス供給システムから成っている。図 2-2-5 に装置外観と装置構造を示す。図 2-2-5 の外観写真の①が原料のシリンダキャビネット収納スペースとなっている。シリンダキャビネットの直上にはシリンダとチャンバー内との開閉バルブがある。少量のガス化した原料をチャンバー内に投入するため、このバルブはミリ秒の速度で開閉を行う。この精密に高速に動作する開閉バルブの技術は ALD 装置のキー技術である。外観写真の②は真空チャンバーである。①と②をつなぐラインは全て加熱され、原料がチャンバーまでの間に凝縮しないようになっている。チャンバー中心には基板を搭載するトレーがあり、その直下にはブロックヒーターがありトレーを含め基板を加熱する。チャンバーは原料がチャンバー内の基板上に均一に流れるようにトランペット形状となっている。チャンバー自体も、原料が凝集しないように加熱している。その他、チャンバー内を清浄に保ち、原料のコンタミネーションを防ぐ目的で不活性ガスのアルゴンを流すラインが接続されている。チャンバー下部には、系内を真空にするための真空ポンプを搭載している。③は装置電源類と、制御装置が収まっている。これらのことから、装置としては比較的簡単な機構で出来ている。この装置を用いて以降のバリア機能のための ALD 膜の試作を行う。

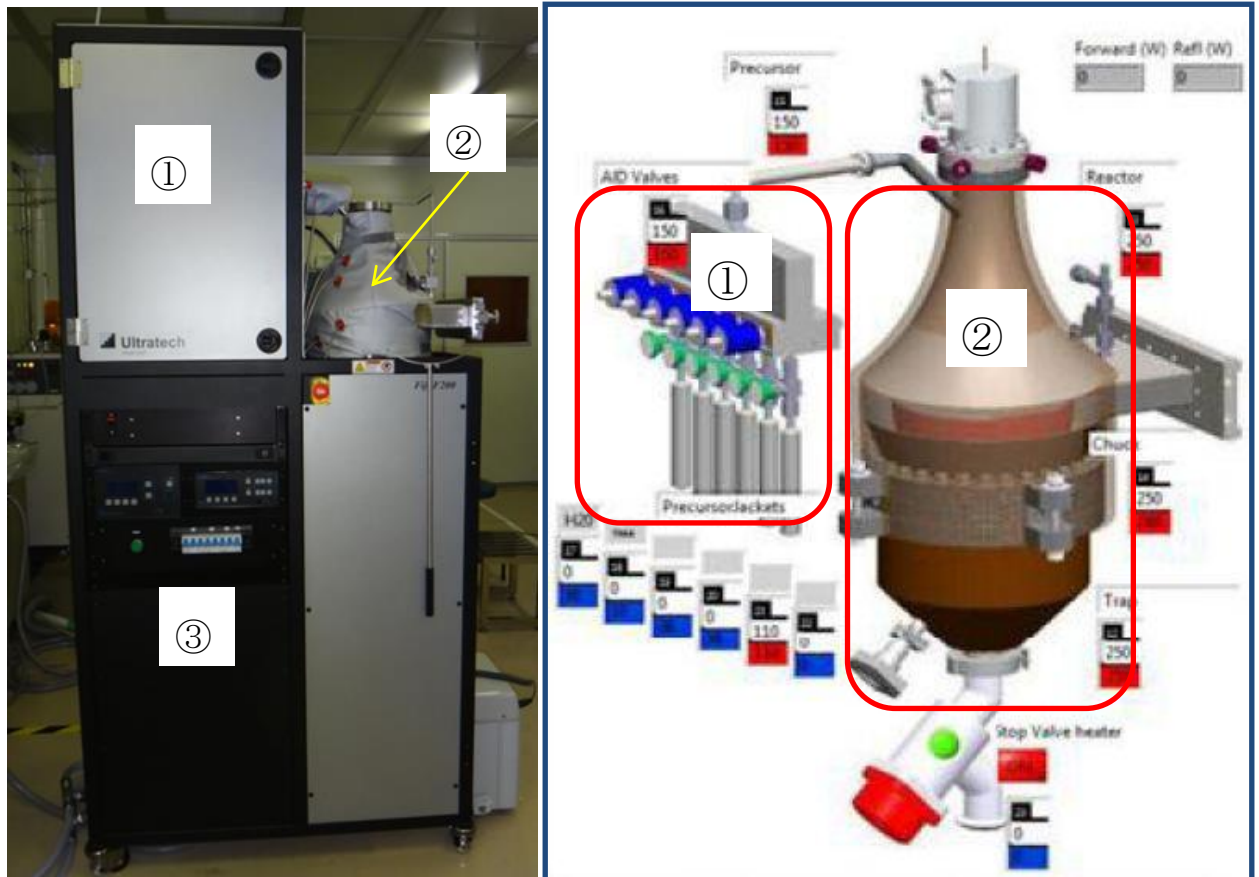


図 2-2-5 導入した ALD 外観とその装置構造図

2-2-2 ALD 酸化膜の試作と評価

ALD でのバリア機能のための酸化膜を形成するにあたり、装置性能の確認も含め、成膜特性を調べた。本年度の導入装置では熱 ALD 法による酸化アルミニウム (Al_2O_3) について検討した。原料は TMA を用い、酸化剤には水を用いた。成膜温度は 250°C とし、1 サイクルの成膜プロセスとして、①水をチャンバー内に投入し、0.066 秒後にバルブを閉め、10 秒間水を反応させ、チャンバー内を真空中に引き、TMAA をチャンバー内に投入し、0.06 秒後にバルブを閉め、10 秒間 TMA を反応させ、チャンバー内を真空中に引く。これを 200 サイクル行った。この成膜の間、常にアルゴンをキャリアガスとしてチャンバー内にフローした。成膜レートは、約 $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) であった。また、シリコンウェハー面内で 5 点計測した結果から、(最大膜厚-最小膜厚)/平均膜厚で計算した均一性は 5% 以下と良好な結果が得られた。

酸化アルミニウムの他に酸化チタン (TiO_2) の成膜に関しても検討した。原料は、ジメチルアミノ基がチタン原子に対して 4 つ置換したテトラキス (ジメチルアミノ) チタニウム (TDMAT: $(\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4)$) をシリンダを 75°C に加熱して用い、酸化剤には水を用いた。成膜温度は 250°C とし。その成膜レートは約 $0.4 \text{ \AA}/\text{cycle}$ であった。また、シリコンウェハー面内で 5 点計測した結果から、(最大膜厚-最小膜厚)/平均膜厚で計算した均一性は 5% 以下と良好な面内均一性が得られた

2-2-3 ALD 窒化膜の試作と評価

窒化膜は、酸化膜に対して、水蒸気や酸素に対するバリア特性が優れていることから、窒化膜バリアの形成を行った。窒化膜を形成する場合、酸化膜と異なり水を還元剤として用いることが出来ないことから、アンモニアをプラズマ放電で分解して窒素ラジカルを形成して窒化膜を形成することが多い。導入したげウルトラテック社

製の原子層堆積装置（型式 Fiji）に対して窒化ユニットを導入し、窒化膜の形成を行った。図 2-2-6 に導入した窒化ユニットの写真と構成を示す。原子層堆積装置は、成膜する基板を加熱できる機構を内包した真空チャンバーと、原料、酸化剤等を流す精密ガス供給システムから成っている。チャンバー中心には基板を搭載するトレーがあり、その直下にはブロックヒーターがありトレーを含め基板を加熱する。チャンバーは原料がチャンバー内の基板の上に均一に流れるようにトランペット形状となっている。チャンバー自体も、原料が凝集しないように加熱している。その他、チャンバー内を清浄に保ち、原料のコンタミネーションを防ぐ目的で不活性ガスのアルゴン flows ラインが接続されている。チャンバー下部には、系内を真空にするための真空ポンプが接続されている。窒化ユニットについては、プラズマ生成部と電子制御部から構成されており、ガスの導入、成膜条件がプログラムで電子的に制御される。窒化膜の形成では、成膜ガスも変える場合があり、シリコン窒化膜の場合は、TDMASi を用いることが多い。TDMASi の分子構造を図 2-2-7 に示す。アミノ基が 3 つ入った構造をしている。

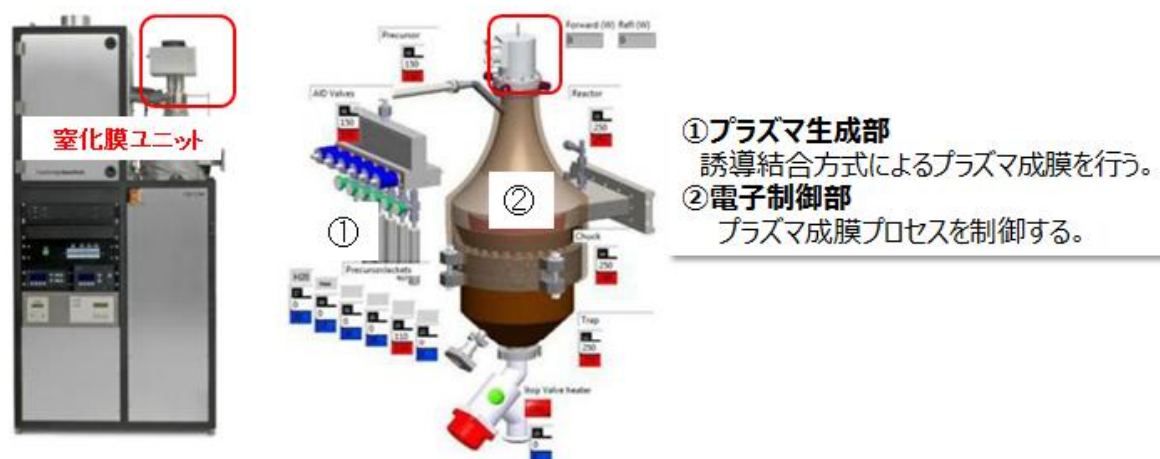


図 2-2-6 導入された窒化ユニット

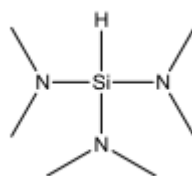


図 2-2-7 TDMASi の分子構造

2-2-4 ALD 複合膜の試作と評価

窒化膜は、酸化膜と比較して、水蒸気や酸素に対するバリア特性が優れているが、固く割れやすいことから、ピンホールやクラックを発生しやすい。酸化膜と窒化膜を複合することを可能とする図2-2-8に示す複合膜ユニットを導入し、複合膜の形成プロセスの開発を行った。



図2-2-8 導入された複合膜ユニット

ポリイミドフィルムに原料ガスが吸着するプロセスを図2-2-9に示す。原料ガスがフィルム表面に到達し、ガス・液相状態となり、Stripe 相を経て、中間相を経て、細密構造が形成される。この場合、ポリイミドフィルムの下地相の化学状態を制御することが大切になる。ポリイミドフィルムとしては、耐熱性の最も優れている宇部興産(株)製のユーピレックスを用いた。

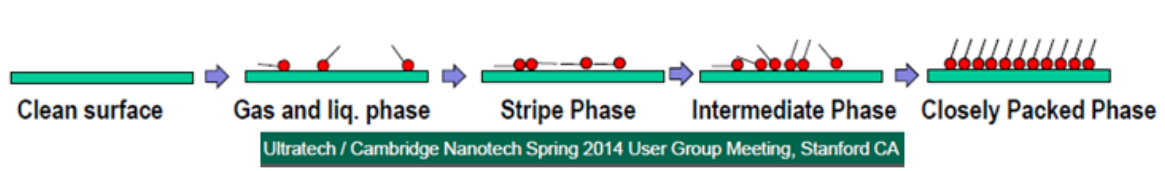


図2-2-9 ポリイミド膜上へのALD 製膜プロセス

評価用バリア構造の断面構造を図2-2-10に示す。ポリイミドフィルム上に、ソルピー工業(株)で開発された溶媒可溶ポリイミドを塗布乾燥し、その上にALDによる複合膜の形成を行う。ポリイミドフィルム上への複合膜の形成は、密着性を確保して行わないと、ピンホールやクラックを発生するなどの問題がある。

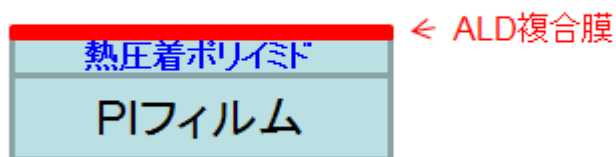


図2-2-10 評価用バリア構造図

2-3 ③バリア膜の試作・評価

2-3-1 ALD 酸化膜バリア膜の試作・評価

有機 EL において、酸素、水蒸気による劣化を抑えるための封止技術は非常に重要な要素技術である。有機 EL 素子に水分が侵入した際の劣化例を図 2-3-1 に示す。図に示すように、水分が有機 EL 中に侵入すると、有機 EL を構成する有機分子が劣化し、その劣化した箇所は発光せず黒色のままになる。これらは有機分子が水、酸素などに対して耐性が低く酸化等を生じやすいことに依存する。有機分子の開発により更に酸化耐性を有する分子が出現する可能性もあるが、有機分子である限り、その酸化耐性の飛躍的な向上は難しく、封止技術は必須となる。

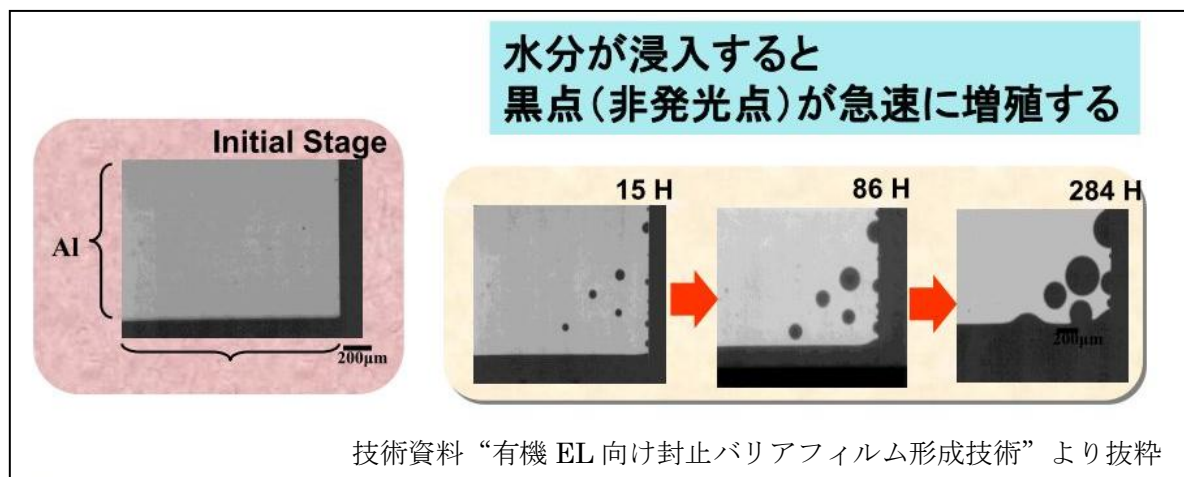


図 2-3-1 有機 EL 素子の水分劣化

本年度は、ALD 酸化膜によるバリア膜を検討するが、熱 ALD おいて、150℃付近まで大きく成膜レートの低下もせず、比較的低温での成膜が可能である。この条件を用いて、ポリイミドフィルム“Kapton®”の上に熱 ALD 法で酸化アルミニウムを低温成膜した。成膜温度は、150℃と 180℃で行った。その結果、150℃、180℃共に熱 ALD で成膜した酸化アルミニウム膜に、クラック、剥離は見られなかった。得られたポリイミドと酸化アルミニウムからなる複合膜に関して、酸素透過率を測定した。得られた結果を図 2-3-2 に示す。

成膜温度 (℃)	膜厚 (Å)	酸素透過率 (cc/m ² /d)
150	100	<10 ⁻³
180	100	<10 ⁻³

図 2-3-2 熱 ALD 成膜 Al₂O₃ バリア特性

2-3-2 ALD 窒化膜バリアの試作・評価

評価用バリア構造の断面構造を図 2-3-3 に示す。ポリイミドフィルム上に、ソルピー工業㈱で開発された溶媒可溶ポリイミドを塗布乾燥し、その上に ALD による窒化膜の形成を行う。ポリイミドフィルム上への直接成膜は、密着性の確保の点から非常に難しい。また、表面活性化を行っての直接成膜も可能であるが、表面付着物の脱離などの問題がある。試作された窒化膜のバリア特性を図 2-3-4 に示す。ポリイミドフィルムの表面

処理、溶媒可溶ポリイミドの撥水処理等のプロセスを取り入れることにより、成膜温度 60 度において目標性能を達成した。

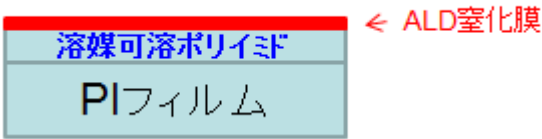


図 2－3－3 評価用バリア構造図

	窒化膜のみ (酸素) g/m ² d (水蒸気) cc/m ² ・d・atm	界面に酸化膜有り 来年の複合膜予備試験
Si3N4:100nm 60℃	(酸素) <1x10 ⁻⁴ (水蒸気) <1x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵

図 2－3－4 試作された窒化膜のバリア特性

2－3－3 ALD 複合膜バリアの試作評価

バリア膜評価の標準的な手法を図 2－3－5 に示す。図で解説されているように、バリア膜を通過した水または酸素分子を質量分析により評価を行う。この方式は、非常に高感度な計測手法である。

Highly Sensitive and Rapid Measurement of Gas Barrier Properties of Flexible Films and Sealing Resins Based on a Low Temperature Trap and Mass Spectroscopy
T. Shimada, Y. Takahashi, and T. Kanno, Applied Physics Express 3 (2010) 021701.

超高真空中で水分子をイオン化して質量分析計を用いることで高感度化。(水分子1個の検出可能)
冷却トラップを透過した水分のみを捕集、昇温によって超高真空中に一気に放出することでS/N比を向上。

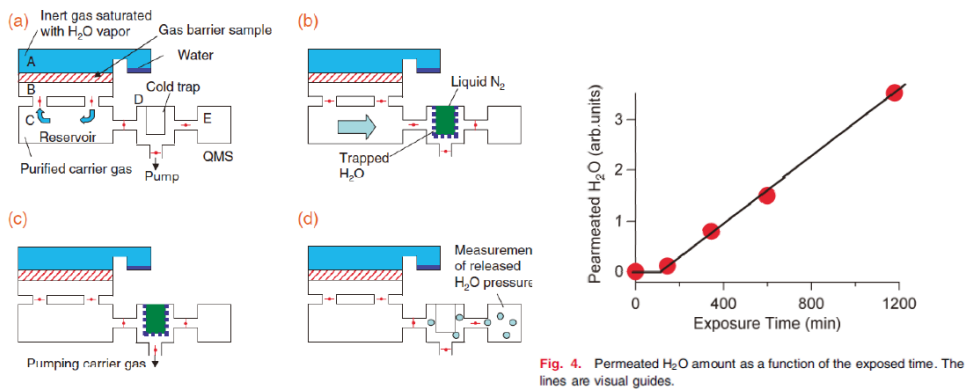


図 2－3－5 バリア膜の標準的な評価手法

バリア膜を通過する水または酸素分子の挙動については、表面への吸着・膜中の拡散・裏面からの放出と、複数のプロセスの重なったものとなる。今回測定に用いたシステムを図 2－3－6 に示す。図 2－3－7 に評価部

を示す。評価用フィルムに対して、2重の真空シールをする形となっており、上方から評価用ガスを流し、下方で真空排気を行い、通過してきたガスに対する真空度の測定を行う。

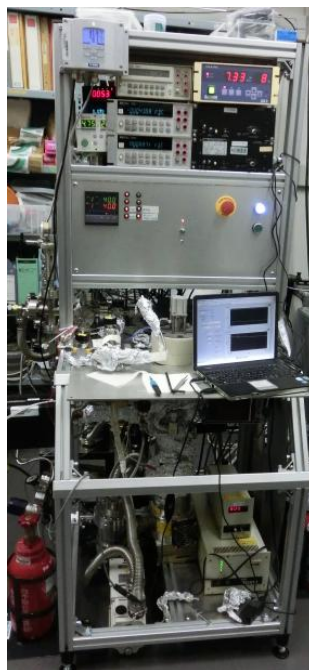


図 2-3-6 バリア膜評価システム

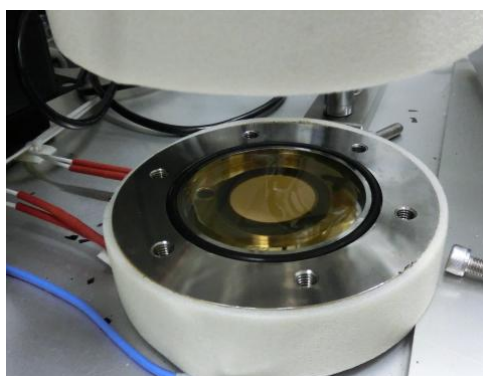


図 2-3-7 バリア膜評価部

通常のユーピレックスフィルムにおいては、水蒸気の照射から5分でフィルムを透過して真空度が悪化するが、本サンプルではそのような現象は見られない。また、24時間の計測においても水蒸気通過に起因する真空度の大きな劣化が見られない。これは、評価用フィルムにピンホールやクラックがないことを意味しており、複合膜の形成がバリア膜の性能向上に貢献したためと考えられる。

第3章 まとめ

有機 EL の要素技術として、有機 EL 保護用の透明性と密着性を両立したポリイミド溶液の開発と ALD を用いたバリア膜の試作と評価を行った。

溶媒可溶ポリイミドに関しては、透明性と密着性を両立した組成の検証を進め、更にはフィルム化を行うとともに、ALD 膜との良好な密着性も得られ、ピンホールやスクラッチの無いバリア膜の試作まで実施した。

溶媒可溶ポリイミドに関しては、ポリイミドを構成する原料に関して、オリゴマーからその溶解性、透明性物性を確認することにより、その後の目的とするポリイミドへの改良するための原料選定を行った。その結果、透明性と密着性を両立したポリイミド溶液の開発を合理的に進めることができ、400nm で 90%以上の透過率を示し良好な密着性を有するポリイミド溶液を開発することが出来た。また、更に、原料の一部を脂肪族へ変更することにより、更に低波長である 380nm において 90%以上の透過率を示すポリイミド溶液をも開発することが出来た。

ALD によるバリア膜の形成に関しては、(i)熱 ALD 法により酸化膜の形成、(ii)プラズマ ALD 法による窒化膜の形成、(iii)これらの複合膜の形成と、バリア膜の高度化を推進した。特にプラズマプロセスの導入により、100℃以下の低温でのバリア膜形成プロセスの開発を行った。プロセス開発においては、ガラス基板上への成膜から、フィルム上への薄膜形成と進み、自己保持状態での成膜のスタイルを新規に考案した。新規考案のスタイルでの複合膜の形成を進め、窒化膜の厚膜化で問題となるピンホールやクラックについて、直径 10 c mの面積において、ピンホールやクラックの無い ALD バリア膜の形成が可能となった。

バリア膜の評価に関しては、質量分析を応用したシステムによる評価を進めた。バリア膜の高性能化に伴い、評価サンプルの大型化と長時間化が進行しており、サンプルの小型化と短時間化が今後の課題と認識された。