

## CVD/ALD 複合装置の開発

## Development of CVD/ALD Combined System



博士(工学) 寅丸 雅光  
Dr. Masamitsu Toramaru



石田 祐大  
Yuta Ishida



松本 竜弥  
Tatsuya Matsumoto



中田 真生  
Masao Nakata



田中 博也  
Hiroya Tanaka

## 要 旨

フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display : FPD) 分野において、近年、有機 EL (Organic Light Emitting Diode : OLED) ディスプレイの研究開発が FPD メーカー各社で盛んに行なわれている。しかしながら、一般的に OLED は発光材料が酸素や湿気に弱いとされており、水分等の侵入により特性が劣化してしまうことが大きな課題となっている。特に現状の技術では封止膜の性能が不十分であり、FPD メーカー各社は共通してその開発に苦慮している。FPD のフレキシブル化に伴い、従来のガラス封止に代わる封止膜として、無機膜と有機膜を積層する構造が検討されてきた。しかし、この構造は実用的な封止性能を得るためには何層にも積層せねばならず、厚膜になるとともに生産性が悪化するという問題があった。薄くて緻密な膜を成膜する手法として、近年では、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition : ALD) が注目を集めている。当社では開発中の CVD (Chemical Vapor Deposition : CVD) 装置に新規に ALD 装置を加えた複合装置の開発を行っており、CVD 装置による SiNx 膜と ALD 装置による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を積層させることで、従来より薄く、且つ実用的な封止性能を得ることに成功した。

本報告では、CVD/ALD 複合装置による封止膜の性能について述べる。

## — Synopsis —

Recently, the research and development for the display using OLED (Organic Light Emitting Diode) has been actively carried out by the FPD (flat panel display) manufacturing companies. However, OLED is generally known that luminescence materials are weak in oxygen and humidity, and the degradation of luminescence property by the invasion of them is a big problem. Current technology for encapsulation performance is not enough for OLED, and the FPD companies have been facing difficulties for the development of encapsulation films. For the development of flexible display, multi-layer structure of inorganic and organic film has been examined as an encapsulation layer instead of the conventional glass encapsulation. But this multi-structure needs many-layers for workable performance, and it causes problems of too thick film and too low productivity. Recently, ALD (atomic layer deposition) as a method for thinner and higher density film has been attracting attention for encapsulation. By combining the CVD (Chemical Vapor Deposition) system and the ALD system, the CVD/ALD multi-layer films archived thinner thickness than that of the conventional structure film, and the practical performance.

In this report, the performance of encapsulation film with CVD/ALD combined system are described.

## 1. 緒 言

フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display : FPD) 分野において、近年、酸化物半導体 (Indium - Gallium - Zinc - Oxide : IGZO) を薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor : TFT) のチャネル材料に用いた IGZO-TFT 技術や、OLED ディスプレイの研究開発が FPD メーカー各社で盛んに行なわれており、その市場は今後も拡大していくと予想されている<sup>(1)</sup>。しかしながら、OLED ディスプレイにおいては、有機発光層の水分侵入による性能劣化を防ぐために、使用環境において、水蒸気透過率 (Water Vapor Transmission Rate : WVTR)  $10^{-5}$  から  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day オーダーの非常に高いバリア性を持った封止膜が必要とされているが、現状技術では封止膜の性能が不十分であり、その開発に苦慮している。

封止膜に用いられる膜として、プラズマ CVD で形成される窒化シリコン (Silicon Nitride : SiN<sub>x</sub>) 膜が挙げられる。当社では、プラズマ源として誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) を用いた ICP-CVD 装置開発を行なっており、これまで、太陽電池パッシベーション用途 SiN<sub>x</sub> 膜や、TFT ゲート絶縁膜用途 SiN<sub>x</sub> 膜の研究開発を進めてきた<sup>(2)</sup>。

一方、OLED 封止膜として原子層堆積 (Atomic Layer Deposition : ALD) 法による酸化アルミニウム (Aluminum Oxide : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 薄膜が近年注目を集めている。ALD 法は、プロセスの低温化、正確な膜厚制御性、高い膜厚均一性などの優れた特徴を有した薄膜堆積法であり、FPD 分野において今後の適応が期待される有望な技術である<sup>(3)</sup>。

当社では、CVD による SiN<sub>x</sub> 膜と ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を積層することで、水蒸気バリア性に優れた封止膜の成膜に成功した。さらにバリア性を維持しつつ、従来の有機 / 無機が多層化膜よりも薄膜化することにも成功しており、フレキシブル化を見込んだ折り曲げ性能の向上にも取り組んでいる。

本報告では、CVD/ALD 複合装置による多層膜を OLED 用の封止膜に適用すべく、成膜条件や膜構造の最適化を行い、封止特性の評価を行ったのでここに報告する。

## 2. CVD/ALD 複合装置

### 2-1 複合装置の概要

図 1 に開発中の CVD/ALD 複合装置を示す。CVD/ALD 複合装置は、中央に真空ロボットを備えた搬送室があり、ロードロック室×1、CVD プロセス室×2、ALD プロセス室×1、予備加熱室×1 が接続されている。基板サイズは G2 ガラスサイズ (370 × 470mm) が処理可能である。すべてのチャンバーは真空中に保たれており、大気に

暴露することなく、CVD、ALD のプロセスを *in situ* で実施できる。

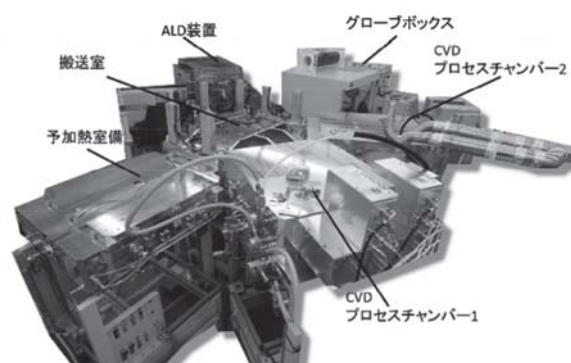


図 1 CVD/ALD 装置全体像

ロードロック室には G2 ガラスサイズ用のグローブボックスが接続されている。これにより、顧客から送られてくる OLED 基板を大気に曝すことなく、通い箱からロードロックへ搬入することができ、成膜後の基板も通い箱に戻すことができる。

ALD のプロセス室は搬送室と反対側にマスクモジュールを備えており、顧客が希望するマスクを載せて成膜可能である。

### 2-2 ICP-CVD 装置

表 1 に CVD 装置の仕様を示す。

表 1 CVD 装置の仕様

項目	仕様
プラズマ方式	ICP-CVD
膜種	SiN <sub>x</sub>
基板寸法	370mm × 470mm
高周波周波数	13.56MHz
最大高周波出力	6kW
最高ステージ温度	400°C
使用ガス	SiH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>

当社のプラズマ CVD 装置は、高密度・低ダメージを特徴とする ICP プラズマにより原料ガスをプラズマ化させ、膜を堆積させている。CVD 装置成膜室内に設置された ICP プラズマ源 4 本に高周波電源 2 系統から、それぞれプラズマ源 2 本ずつに給電し、プラズマを生成させている。プラズマ源は成膜室内に設置されているが、石英で覆われており、プラズマには触れない。ステージは可動式であり、アンテナ-ステージ間距離を変えることで膜へのダメージを調整することも可能である。

SiN<sub>x</sub> 膜の成膜にはモノシランガス (SiH<sub>4</sub>) とアンモニアガス (NH<sub>3</sub>) を使用している。ステージは 400℃ まで昇温可能であるが、OLED 用プロセスとして、PI-Film (耐熱温度 300℃)、PEN-Film (耐熱温度 120℃)、PET-Film (耐熱温度 80℃) などのフィルム基板上に成膜するため、プロセス中の基板温度は 100℃ 以下で行っている。

当社 ICP-CVD 装置での SiN<sub>x</sub> 膜の成膜速度は 60nm/min である。封止膜用では膜厚は 50nm ~ 150nm 堆積させており、後述の ALD 膜と積層させて多層化している。G2 ガラス基板 (370 × 470mm) 上での膜厚分布は ± 5.0%、屈折率分布は ± 0.3% となっている。

### 2-3 ALD 装置

表 2 に ALD 装置の仕様を示す。当社の ALD 装置はプラズマアシスト型の ALD 装置 (PEALD) である。

表 2 ALD 装置の仕様

項目	仕様
プラズマ方式	プラズマALD (CCP)
膜種	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
基板寸法	370mm × 470mm
高周波周波数	13.56MHz
最大高周波出力	2kW
最高ステージ温度	120℃
使用ガス	TMA、O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub>

ALD 法は、フィンランドの T. Suntola により発明されたもので、薄膜を原子層単位で形成する技術である<sup>(4)</sup>。図 2 に ALD 法の成膜メカニズムを示す。2 種類の反応物を原料として膜を成膜する場合には、①形成しようとする薄膜の構成元素を含有する第一反応物を基板へ供給し、化学吸着させ、②過剰な第一反応物及び副生成物を排気し、③第二反応物を供給し、基板に吸着した第一反応物と反応させた後、④過剰な第二反応物及び副生成物を排気する。以上の一連の動作を 1 サイクルとし、サイクル数を制御することで所望の膜厚を得る。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の成膜においては、TMA (trimethylaluminum) が第一反応物、O<sub>2</sub> が第二反応物である。反応過程において、表面反応の自己停止機構が作用するため、膜厚均一性、膜厚制御性、段差被覆性に優れた膜を成膜することが可能である。

ALD プロセスは、反応の活性化手段の面から、熱 ALD 法と PEALD 法の二つに大別することができる。熱 ALD 法は、装置の簡略化、低コスト化などが可能であるが、使用する反応ガスによってはその反応活性に乏しく、成膜速度が遅いことや、緻密な膜ができにくいなどの問題がある。PEALD 法は、熱 ALD 法と比較して、成膜速度、プロセスの低温化、膜の緻密化などを向上させるとい

う報告が多数あり<sup>(5) (6) (7)</sup>、放電条件を変えることで膜応力の制御も可能である。100℃ 以下の低温成膜が必要であるフレキシブルディスプレイ向けの成膜においては、PEALD 法は非常に有効な手段であると言える。

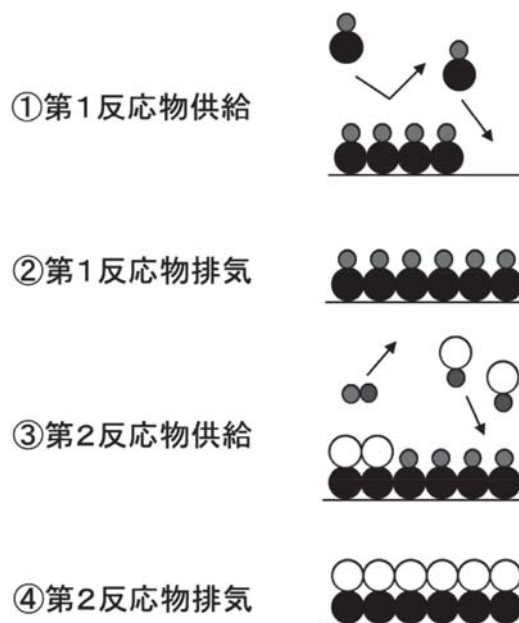


図 2 ALD の成膜メカニズム

## 3. ALD+CVD 複合膜の特性

### 3-1 ALD による優れた欠陥補修作用

OLED 上に成膜するために、成膜時の温度は 100℃ 以下の低温にせざるを得ない。低温で成膜した SiN<sub>x</sub> 膜は細かな欠陥が発生してしまうため、当社 CVD 装置による SiN<sub>x</sub> 膜の単膜での水蒸気透過率は 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>/day オーダーである。そこで SiN<sub>x</sub> 膜の上層に、ALD 装置により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を成膜する。ALD 法には、低温で緻密な膜を形成できること、さらには、図 3 に示すような優れた段差被覆性によって欠陥を修復できるという利点がある。

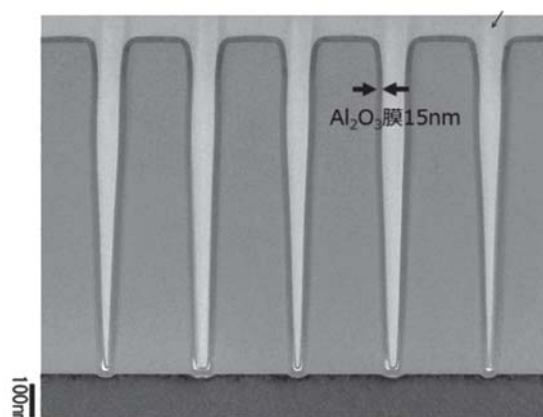


図 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 段差被覆性 (プラズマ ALD@80℃)

この2つの成膜方法を組み合わせることで、低温で形成されたSiNx膜の欠陥をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜にて修復することができ、バリア性能に優れた有機EL封止膜が形成できると考えられる。

図4に、PEN基板の上にCVD/ALDを積層した膜と、それとは逆にALD/CVDと積層した膜をそれぞれ封止膜としたサンプルを作製し、OLED発光試験を行った結果を示す。サンプル保持の条件は60℃-90%RHである。ALD/CVD/PEN構造のサンプルは186hまでダークスポットがほとんど観察されなかったのに対して、CVD/ALD/PEN構造のサンプルの方はわずか39hで多くのダークスポットが観察され、時間を追うごとに激しく劣化した。これは前述したように、ALD膜がCVD膜の欠陥を修復することで封止性を向上させていることを示す証拠である。CVD膜とALD膜がそれぞれ単独で封止性を発揮するならば、どちらの場合でも同様の封止性能を示すと考えられるが、膜構造によって違いが見られた。つまりそれぞれ単独では十分な性能を発揮できないことを示している。これは封止性能の点ではCVD膜とALD膜の順番が重要であると言える。

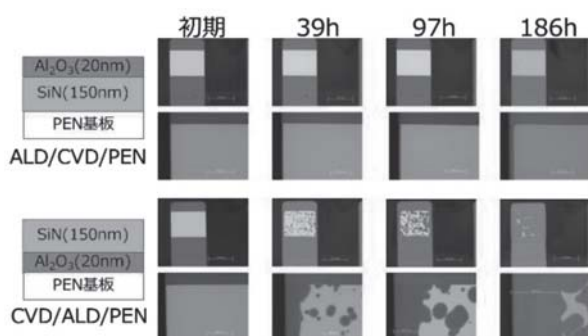


図4 ALD/CVD/PEN構造(上)とCVD/ALD/PEN構造(下)

図5にCVDによるSiNx膜とALDによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の4種類の膜構造を示す。条件①と③はSiNx単膜の条件であり、膜厚が150nmと1000nmである。条件②と④はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(ALD)との複合膜となっており、SiNxの膜厚は150nmと1000nmである。ここで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚は20nmで一定とし、SiNx膜1000nmの条件においては、中間にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を挟む膜構造となっている。ALD装置によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の成膜条件は次の通りである。RF Power=800W、成膜圧力=100Pa、ステージ設定温度=80℃、予備加熱=2min、サイクル数:120cycle(1cycle=3.8sec)

表3には、図5で示した4種類の膜構造の膜特性とWVTR測定の測定結果を示す。SiNx膜が厚いものは、成膜時間が長くなっているため、成膜温度は高めている。



図5 SiNx膜とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の膜構造

表3 測定用成膜条件の膜特性

条件	成膜温度 [°C]	屈折率	膜厚 [nm]	成膜速度 [nm/min]	WVTR [g/m <sup>2</sup> /day]
①	90	1.926	152.6	8.0	1.7×10 <sup>-3</sup>
②	85	1.891	161.0	8.5	≤1.0×10 <sup>-6</sup>
③	120	1.945	1075.6	19.2	9.7×10 <sup>-5</sup>
④	120	1.948	①533.0/②495.0	①22.2/20.6	≤1.0×10 <sup>-6</sup>

WVTR測定の結果は、条件②、④のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(ALD)との複合膜がSiNx単膜よりも良く、SiNx膜の膜厚によらず、測定限界値である1.0×10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>/dayを下回った。これは図4でも見られたように、ALDによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜によるSiNx膜の欠陥補修効果によるものだと考えられる。

SiNx単膜では、厚膜の方が良い結果が得られた。この結果より、ALD装置との複合膜であるならばSiNx膜の膜厚は150nm、成膜温度90℃程度であっても、良好なWVTR値を得ることが出来ると言える。

一般的に単膜の封止性能は、SiNx膜のほうがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜よりも高く、むしろAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は水には弱い<sup>(8)(9)(10)</sup>。つまり封止性能はSiNx膜の膜質によるものが大きく、ALDによるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜はCVD膜の欠陥を補修することでクラック等からのリークを防いでいると考えられる。これらの結果から当社のCVD/ALDによる封止膜は、条件④に示すようなCVD/ALD/CVDの構造で、樹脂フィルム側から封止用SiNx膜、欠陥補修用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、封止用+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の保護用SiNx膜のサンドイッチ構造を標準構造としている。

### 3-2 折り曲げ耐性とWVTR値

フレキシブルディスプレイ用途への適用を考えた場合、WVTRの性能だけでなく、折り曲げ耐性が重要となる。折り曲げ試験による複合膜の折り曲げ耐性の評価と折り曲げ試験後のWVTR値の評価を行った。

PEN-Film及びPI-Film上にSiNx膜/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜/SiNx膜を堆積し、複合膜を作製した。複合膜作製後、ユアサシステム機器製折り曲げ試験機(型式:DLMLH-FU)により折り曲げ試験を実施した。図6に装置外観と概略図を示す。測定は国際規格IEC 62715-6-1に準拠した手法で行っている。

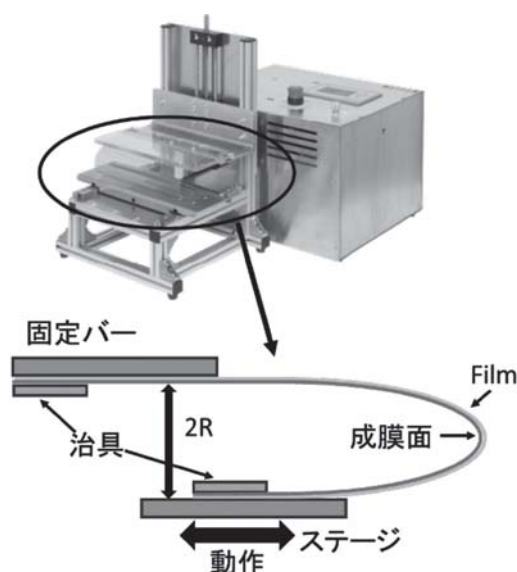


図6 折り曲げ試験装置の外観と解略図

折り曲げ試験の評価は、[試験①] 曲げ半径による折り曲げ耐性、[試験②] 折り曲げによる WVTR 値への影響の2種類を実施した。

SiNx 膜の膜厚は、表3に示す膜厚による成膜条件に基づき、[試験①]では膜厚150nmに固定し、試験②では150nm、225nm、500nmの3水準とした。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜はすべて膜厚20nmとした。折り曲げ試験条件は、ステージ稼働速度60rpm、ステージ稼働距離±40mm、曲げ回数10000回とした。屈曲半径RはR=5mm、7mm、10mmとして、レーザー顕微鏡にて折り曲げ試験後の複合膜の表面観察を行い、クラック発生の様子を観察した。

折り曲げ試験後、レーザー顕微鏡を用いた表面状態の観察した結果を表4に示す。

表4 折り曲げ試験後の表面クラックの有無

CVD/ALD複合膜 SiNx :150nm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :20nm	SiNx	膜表面状態	
	樹脂フィルム	PEN-FILM	PI-Film
屈曲半径	5mm	×	○
	7mm	○	○
	10mm	○	○

図7に樹脂フィルム基板をPEN-Film (t=125μm)とした場合に屈曲半径を10mm～5mmに変えた時の折り曲げ試験後の膜の表面のレーザー顕微鏡像、図8にPI-Film (t=38μm)とした場合の折り曲げ試験後の表面のレーザー顕微鏡像を示す。

下地の樹脂フィルム基板がPEN-Filmの場合、R=7mmまではクラックの発生はないが、R=5mmではクラックの発生を確認した。PI-Filmの場合はR=5mmにおいても

クラックは発生しなかった。成膜した膜厚、膜構造が同じにもかかわらず折り曲げ耐性が異なる結果が得られた。これは樹脂フィルムの表面状態や形状、残留水分、厚みなどの影響が考えられる。今後樹脂フィルム基板の材質、厚み、前処理などの影響を調査する必要がある。

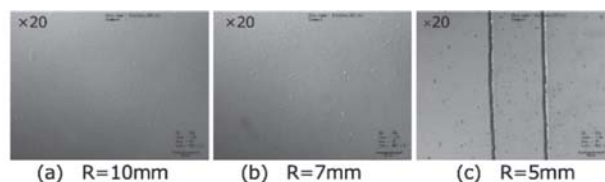


図7 折り曲げ試験後の表面SEM像 (PEN-Film)

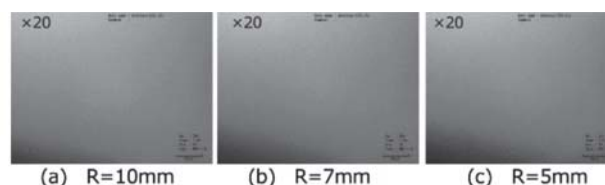


図8 折り曲げ試験後の表面SEM像 (PI-Film)

表5には、PEN-Film上で折り曲げ試験 (R=20mm、10000回) 実施前後の WVTR 測定の結果を、表6には、PI-Filmにおける折り曲げ試験前後の WVTR 測定の結果を示す。どの条件においても折り曲げ試験前の方が封止性能はやや優れている結果である。折り曲げ試験によって WVTR 値が悪化した原因は、折り曲げの繰り返しによって膜にマイクロクラックが生じた結果だと考えられるが、SEM観察などではクラックは確認できていない。折り曲げ試験後の膜であっても、10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>/day オーダーの封止性能が得られており、良好な結果が得られている。

本評価の屈曲半径R=20mmは客先要求値を反映した条件であるが、将来は一桁の曲げ半径が要求されることが予想される。基板、複合膜種、膜構成次第で、WVTR値及び曲げ耐性は変化することが本結果からもわかる。より屈曲半径を厳しくした試験も順次実施しており、曲げ半径≤10mmにおいて、WVTR≤1E<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>/dayを達成することが可能な複合膜の開発を進めている。

表5 折り曲げ試験による WVTR への影響 (PEN-Film)

Film	SiNx膜 [nm]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜 [nm]	処理時間 [hr]	WVTR [g/m <sup>2</sup> /day]	折り曲げ (R=20mm, 10k)
PEN-Film (t=125μm)	150	20	1000	1.6×10 <sup>-5</sup>	前
				≤1.0×10 <sup>-6</sup>	後
	225			2.6×10 <sup>-5</sup>	前
				≤1.0×10 <sup>-6</sup>	後
	500			1.5×10 <sup>-5</sup>	前
				≤1.0×10 <sup>-6</sup>	後

表6 折り曲げ試験による WVTR への影響 (PI-Film)

Film	SiNx膜 [nm]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜 [nm]	処理時間 [hr]	WVTR [g/m <sup>2</sup> /day]	折り曲げ (R=20mm, 10k)
PI-Film (t=38μm)	150	20	1000	8.9×10 <sup>-5</sup>	前
				1.4×10 <sup>-5</sup>	後
	225			≤1.0×10 <sup>-6</sup>	前
				≤1.0×10 <sup>-6</sup>	後
	500			5.1×10 <sup>-5</sup>	前
				4.4×10 <sup>-6</sup>	後

### 3-3 SiNx 膜の薄膜化

折り曲げによって WVTR 値が低下する原因として膜へのクラックの発生が推察される。一般的に SiNx 膜は封止性能を上げる、つまり膜密度を上げる方向に膜質を調整すると膜が固くなってしまふ。これは膜厚が厚ければ厚いほど膜の柔軟性が下がり、折り曲げた際に割れやすい膜になっていると言える。この対策として、膜を薄膜化することにより、クラックの発生を抑制することが出来ると考えられる。

これまでの開発により、低温成膜における SiNx 膜の膜質が向上してきたこともあり、現状の膜質での複合膜における SiNx 膜の膜厚の影響について、Ca 法を用いた WVTR 測定による調査を行った。

図 9 は ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚を 20nm に固定して、CVD による SiNx 膜の膜厚を 150nm, 100nm, 50nm に変えた時の膜構造を示している。



図 9 複合膜の薄膜化膜構造

表 7 には、SiNx 膜・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚を変えた複合膜の WVTR 測定の結果を示す。SiNx 膜の膜厚を 50nm まで薄くしても、WVTR 値は Ca 法の測定下限値である  $1.0 \times 10^{-6} \text{g/m}^2/\text{day}$  以下の特性を得ることに成功した。これは従来 SiNx 膜を 150nm 成膜していた時間を 1/3 に下げられることを意味しており、膜の柔軟性だけでなく、スループットの改善にも貢献している。

表 7 SiNx 膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚を変えた時の WVTR 値

Film	膜構造	SiNx膜 [nm]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜 [nm]	処理時間 [hr]	WVTR [g/m <sup>2</sup> /day]
PEN-Film (t=125 μm)	SiNx	150	20	1000	$\leq 1.0 \times 10^{-6}$
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100			$\leq 1.0 \times 10^{-6}$
	SiNx	50	15		$\leq 1.0 \times 10^{-6}$
	樹脂フィルム	50			10

さらに、表 7 には追加試験として実施した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を薄くした場合の WVTR 測定結果も同時に示す。SiNx 膜の膜厚を 50nm とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚を 20nm から 15nm、10nm に変更した。表 7 より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚が 15nm では測定下限値を維持しているが、10nm まで薄くすると、WVTR 値は  $10^{-4} \text{g/m}^2/\text{day}$  オーダーまで低下していることが確認された。この結果より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、膜厚 15nm 以上必要であることが分かった。封止膜の膜厚は SiNx 膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を合わせて 115nm まで薄膜化することができた。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は ALD 法の特性上、一層ずつ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を積み重ねているため、成膜時間が非常に長い。SiNx 膜の膜厚を 50nm よりも薄くしたことによる時間短縮率よりも、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚を薄くすることで得られる時間短縮率の方がより効果が高い。

封止膜の膜厚を薄くすることはフレキシブル化には重要であるが、膜厚を薄くすると、パーティクルがあった場合の保護性能は落ちてしまう。膜質の改善とともに、装置のパーティクル対策も重要となる。

## 4. 結 言

フレキシブル化も見据えた OLED 用の封止膜として CVD 装置による SiNx 膜と ALD 装置による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の複合膜について言及した。

SiNx 膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、それぞれ単膜では十分な封止性能を得られない。CVD 膜の緻密性と ALD 膜の被覆性を生かして、これらを多層化することで、80℃ 程度の低温成膜であっても、WVTR 値  $10^{-6} \text{g/m}^2/\text{day}$  以下の封止性能を得ることに成功した。

CVD 膜と ALD 膜の複合膜成膜においては、CVD 膜の欠陥やクラックを ALD 膜がうまく補修してくれるように成膜することが重要であり、成膜の順序が封止特性に大きな影響を与えることが確認できた。

複合膜ではこれまでの開発により封止膜厚 115nm 程度の薄膜化に成功している。これは従来の数 μm 程度の有機層/無機層の多層膜と比べてもはるかに薄く、生産性や折り曲げ性において有利であると考えられる。

現状は屈曲半径 10mm 程度で封止性能に影響が出ているが、今後はさらに実用レベルに近づけるべく曲げ半径  $\leq 10\text{mm}$  において、WVTR  $\leq 1\text{E}^{-5} \text{g/m}^2/\text{day}$  を達成することが可能な複合膜の開発を進める。

## 参 考 文 献

- (1) N. Grossiord, et al, Org. Electron. 13 (2012) p432
- (2) 松本竜弥：電気特性評価による新旧平面アンテナの性能評価 平成 25 年度業務論文
- (3) 鷲尾圭亮 他：大面積 ALD 成膜装置の開発，三井造船技報 No.194 (2008), p.7-12
- (4) T. Suntola : nadbook of crystal growth, 14 (1994), p.601
- (5) K. Washio, et al. : Large Scaled Atomic Layer Deposition Reactor for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in FPD Applications, IDW07, 2 (2007), p.549
- (6) J. W. Lim, et al, J. Appl. Phys., 42 (2003), p.L663
- (7) S. Ha, et al, Thin Solid Films, 476 (2005), p.252
- (8) P. F. Carcia, et al, J. Appl Phys, 106 (2009), p023533
- (9) A. A. Dameron, et al, J. phys. Chem. C112 (2008), p4573
- (10) A. P. Ghosh, et al, Appl. Phys. Lett. 86 (2005), p223503