

フィルム上への非透湿性窒化膜の形成

機械電子部 部家彰 米澤保人 南川俊治

1. 目的

プラスチックフィルムは安価、軽量、壊れにくい、フレキシブルという利点があるため、ペットボトル等、多くの製品に利用されている。しかし、ガスまたは水蒸気の透過性が高く、バリア性がないため、その用途は制限される。そのため、薄膜でコートしてバリア性を付加する研究が行われている。また、プラスチックはシリコンのような無機材料と異なり、耐熱温度が100 程度と低いため、保護膜材料を100 以下の低温で形成する必要がある。

一方、窒化シリコン (SiN_x) 膜は耐薬品性、耐湿性が高く、透明であることから、保護膜として期待されている。 SiN_x 膜の形成法として、触媒CVD (Cat-CVD) 法がある。この方法は真空装置内に設置した加熱触媒体により原料ガスを接触分解し、400 以下の低温で薄膜を形成する方法で、従来の方法に比べ、一度に大きな面積に形成でき、基板にダメージを与えることがない。

工業試験場では、このCat-CVD法を用いて、平成13年10月から研究成果活用プラザ・石川を中心に(株)石川製作所と北陸先端科学技術大学院大学と共同で「低温触媒CVD装置の開発」をテーマとして、100 以下の低温で非透湿性の SiN_x 膜を形成する装置の研究開発を行っている。

本稿では、これまでに得た成果について紹介する。

2. 内容

2.1 Cat-CVD装置

図1に本プロジェクトで開発中のロールフィルム用Cat-CVD装置の概略図を示す。真空装置中に下部のシャワーヘッドから原料ガスであるシラン (SiH_4) およびアンモニア (NH_3) を導入する。導入されたガスは1700 と高温に加熱された触媒体 (W線) で接触分解され、フィルム基板の上に飛来し、 SiN_x 膜が形成される。

このように、Cat-CVD法は基板から離れた場所で原料ガスを分解するため、基板温度を低温化しやすい機構ではあるが、基板を強制的に冷却しなければ、触媒体からの熱放射により、基板温度は上昇する。本研究では低温形成した SiN_x 膜の基礎特性を評価するために、触媒体と基板との間を従来の5cmから18cmに離すことで、従来の基板温度300 から160 への低温化を実現した。

2.2 SiN_x 膜の形成条件および評価方法

表1に SiN_x 膜の形成条件を示す。 NH_3 流量を400sccmに固定し、 SiH_4 流量を1~5sccmと変化させた。まず、Si基板上に SiN_x 膜を形成し、N/Si組成比を表す屈折率、緻密性を表す16BHF (20.8%緩衝フッ化アンモニウム) 溶液によるエッチ

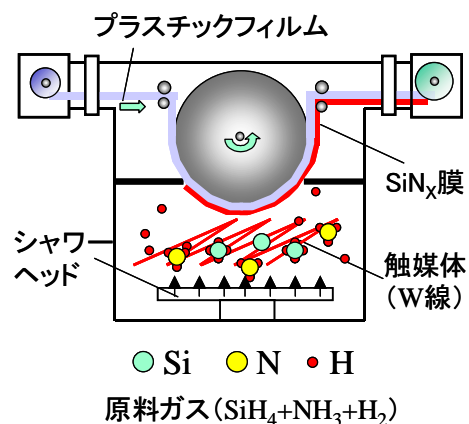


図1 開発中のCat-CVD装置の概略図

ングレートを評価した。膜厚はエリプソメータで測定した。その結果から、最も膜質がよい条件でPETフィルム（厚み50 μ m）上にSiN_x膜を形成した。

2.3 Si基板上的SiN_x膜

図2にSi基板の上に形成したSiN_x膜の屈折率とBHFエッチングレートのSiH₄流量依存性を示す。SiH₄流量が増加するにつれ、屈折率は単調に増加し、SiH₄流量3sccmで化学量論組成（Si:N=3:4）であると考えられる屈折率2.0のSiN_x膜が得られた。エッチング速度はSiH₄流量3sccmを最小とした。

2.4 PETフィルム基板上的SiN_x膜

以上の結果から、SiH₄流量3sccmで形成した膜が化学量論組成に近く、膜密度が緻密であることが明らかとなったため、この条件でPET基板の上にSiN_x膜を形成し、酸素透過性、水蒸気透過性を評価した。結果を表2に示す。表には、食品用フィルム包装と次世代ディスプレイと言われている有機EL素子保護膜に必要な性能も示す。食品用フィルム包装には応用可能な膜が作成できることが明らかとなった。

表1 SiN_x膜の形成条件（Si基板上）

SiH ₄ 流量	1~5sccm
NH ₃ 流量	400sccm
ガス圧力	10mTorr
触媒体温度	1700
基板温度	160
触媒体-基板間距離	18cm
形成時間	60min

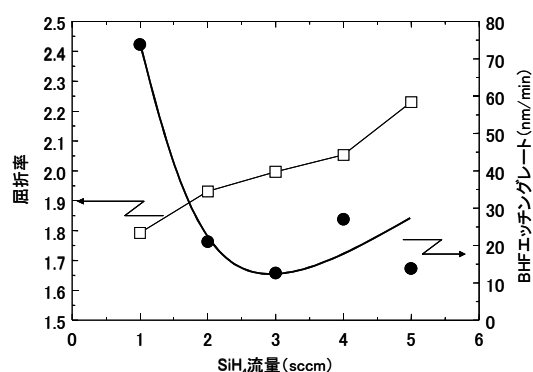


図2 SiN_x膜の屈折率とBHFエッチングレートのSiH₄流量依存性

表2 SiN_xの透湿度および酸素透過度（PET基板上）

	透湿度	酸素透過度
SiN _x /PET基板	0.2g/m ² day	0.6cc/m ² day
必要性能（食品用フィルム包装）	1g/m ² day以下	1cc/m ² day以下
必要性能（有機EL）	10 ⁻⁶ g/m ² day以下	10 ⁻³ cc/m ² day以下

3. 結果

Cat-CVD法を用いて食品用フィルム包装に適応可能な非透湿SiN_x膜を形成することができた。今後は100℃以下での低温形成を実現すると共に、SiN_x膜中のピンホールやクラックを少なくしたり、膜質の最適化を行うことで、有機EL素子保護膜などへの応用も図りたい。

本研究の一部は科学技術振興事業団の重点地域研究開発促進事業に基づき行われた。