

# 低温触媒CVD装置の開発

## - 高分子材料へのコーティング -

電子情報部 部家 彰 高野昌宏 米澤保人 南川俊治  
科学技術振興事業団 仁木敏一  
石川製作所 室井 進 小泉彰夫  
北陸先端科学技術大学院大学 増田 淳 梅本宏信 松村英樹

### 1. 目的

高分子材料(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り、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非透過性(バリア性)が低く、その用途は制限されている。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。窒化シリコン( $\text{SiN}_x$ )膜は耐薬品性、バリア性が高く、透明なため、高分子材料の被膜として期待されているが、高分子材料の耐熱温度以下でバリア性の高い膜を形成する技術は確立されていない。

工業試験場では、平成13年10月から研究成果活用プラザ石川において(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、 $\text{SiN}_x$ 膜の形成法の1つである触媒CVD(Cat-CVD)法を用いて、80℃以下の低温でバリア性の高い $\text{SiN}_x$ 膜を形成する装置の研究開発を行っている。

### 2. 内容

#### 2.1 Cat-CVD装置

本研究で用いたCat-CVD装置の概略図を図1に示す。真空槽上部のシャワーヘッドから原料ガスであるシラン( $\text{SiH}_4$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )、水素( $\text{H}_2$ )を導入する。導入されたガスは高温(例えば1700℃)に加熱された触媒体(W線)で接触分解され、フィルム上に飛来し、 $\text{SiN}_x$ 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を有する。これまでに触媒体と基板間距離Dcsを従来の5cmから18cmに離すことで、基板温度を300℃から160℃に低温化できたが、この場合、形成速度が低下するという問題があった。本研究ではわずかに湾曲したSUSプレート中に-20℃の冷媒を循環させ、その上にフィルムを設置することで基材を冷却し、同じ基板温度でもDcsを小さくして形成速度を向上させることが可能となった。

#### 2.2 $\text{SiN}_x$ 膜の形成条件および評価方法

一般に形成温度が低いと低原子密度のバリア性の低い膜が形成されやすい。そのため、本研究では低温でバリア性の高い $\text{SiN}_x$ 膜を形成するために、原料ガスに $\text{H}_2$ を加えることを試みた。

まず、Si基板上に $\text{SiH}_4$ 流量8sccm、 $\text{NH}_3$ 流量

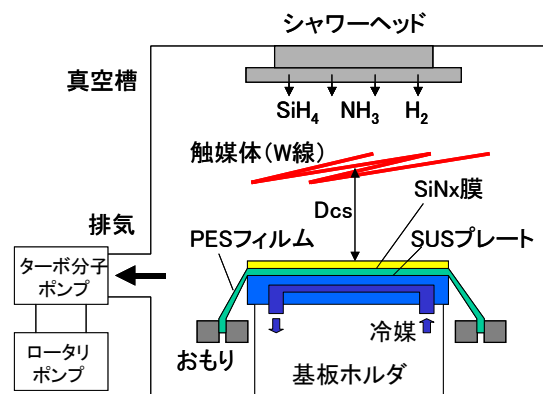


図1 Cat-CVD装置の概略図

200sccm、H<sub>2</sub>流量0、200sccm、触媒体温度1750、ガス圧10Pa、基板温度80 でSiN<sub>x</sub>膜を100nm形成し、SiN<sub>x</sub>膜のバリア性を評価するため、加湿試験(PCT: 121、2気圧、1時間)前後のフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトルの変化を測定した。

次に、PES(ポリエーテルサルホン)フィルム(住友ベークライト(株)製: 170×170×0.2mm)上に表1で示す条件でSiN<sub>x</sub>膜を形成した。Dcsを小さくして形成速度を向上させた場合の条件と従来法で良好なSiN<sub>x</sub>膜が形成される条件で、モコン法により水蒸気透過率(WVTR)を評価し、バリア性の比較を行った。PESフィルムは耐熱温度が180と高いため、160で成膜を行った。

### 2.3 Si基板上的SiN<sub>x</sub>膜のH<sub>2</sub>添加効果

図2にPCT前後のSiN<sub>x</sub>膜のFT-IRスペクトルを示す。H<sub>2</sub>なしの成膜条件ではPCTにより、Si-Oのピーク(1050cm<sup>-1</sup>)が増加し、Si-Nのピーク(830cm<sup>-1</sup>)は減少したことから、SiN<sub>x</sub>膜が酸化したと考えられる。一方、H<sub>2</sub>ありの成膜条件ではPCT後もSi-Oのピークは見られず、バリア性が高いことが示された。このように原料ガスにH<sub>2</sub>を加えることにより、SiN<sub>x</sub>膜のバリア性を向上させることができ、80という低温でありながらも、バリア性の高いSiN<sub>x</sub>膜が形成できることが明らかとなった。

### 2.4 PESフィルム上のSiN<sub>x</sub>膜のバリア性

表2にPESフィルム上のSiN<sub>x</sub>膜のWVTRを示す。従来法より高速で成膜してもWVTRは検出限界以下であった。食品用フィルム包装、液晶ディスプレイ基板、有機EL素子に応用するのに必要なWVTRはそれぞれ1g/m<sup>2</sup>day、0.1g/m<sup>2</sup>day、10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>day以下であり、少なくとも食品用フィルム包装と液晶ディスプレイ基板に応用可能なSiN<sub>x</sub>膜が形成できた。

## 3. 結果

原料ガスにH<sub>2</sub>を加えることにより、80という低温でもバリア性の高いSiN<sub>x</sub>膜を形成できた。また、冷却機構付きSUSプレートを用いてDcsを小さくすることで、基板温度の低温化と形成速度の向上を両立し、形成速度13nm/min、WVTRが0.1g/m<sup>2</sup>day以下のSiN<sub>x</sub>膜をPESフィルム上に形成できた。今後は形成速度の向上(150nm/min以上)および形成条件の最適化によるバリア性の向上(WVTRが10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>day以下)を行い、有機EL素子などへの応用も図りたい。謝辞: 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。

表1 SiN<sub>x</sub>膜の形成条件(PESフィルム上)

条件		
SiH <sub>4</sub> 流量(sccm)	5	3
NH <sub>3</sub> 流量(sccm)	10	400
H <sub>2</sub> 流量(sccm)	500	0
ガス圧力(Pa)	13	1.3
触媒体温度( )	1700	1700
フィルム温度( )	160	160
Dcs(cm)	5	18
形成時間(min)	5	40

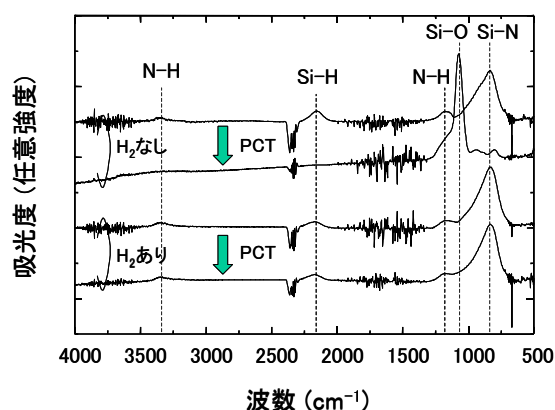


図2 SiN<sub>x</sub>膜のFT-IRスペクトル

表2 SiN<sub>x</sub>膜の特性(PESフィルム上)

条件		
膜厚(nm)	67	55
形成速度(nm/min)	13	1.1
屈折率	2.0	2.0
WVTR*(g/m <sup>2</sup> day)	<0.1	<0.1

\*検出限界 下限0.1g/m<sup>2</sup>day