

プラスチックフィルムへの非透湿コーティング法の開発

電子情報部 部家 彰 高野昌宏 米澤保人 南川俊治
 石川製作所 仁木敏一 室井 進 南 茂平
 北陸先端科学技術大学院大学 大園哲郎 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湿性(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(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。この技術が確立されれば, フレキシブル有機 EL ディスプレイや機能性プラスチックフィルム(食品・医薬品・化粧品の包装紙など)の形成が可能となる(図1)。

工業試験場では, 平成13年10月から3年間, 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, 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 SiN_x 膜を形成する装置の研究開発を行った。

2. 内容

2.1 低温用基板ホルダの開発

Cat-CVD法とは, 真空装置中に設置された加熱触媒体線(タングステン(W)線)上で原料ガスを接触分解し, 目的とする基材上に薄膜を形成する手法である。原料ガスにシラン(SiH_4), アンモニア(NH_3), 水素(H_2)を用いることで SiN_x 膜を形成できる。

本手法は, 基板から離れた場所で原料ガスを分解するが, 基板を強制的に冷却しなければ, 触媒体からの熱輻射ならびにガスによる熱輸送により, 基板温度は上昇する。そこで, 基板温度の低温化および制御性改善を目的に, Siなどの導電性基板用の静電チャック基板ホルダ(図2A)とプラスチックフィル

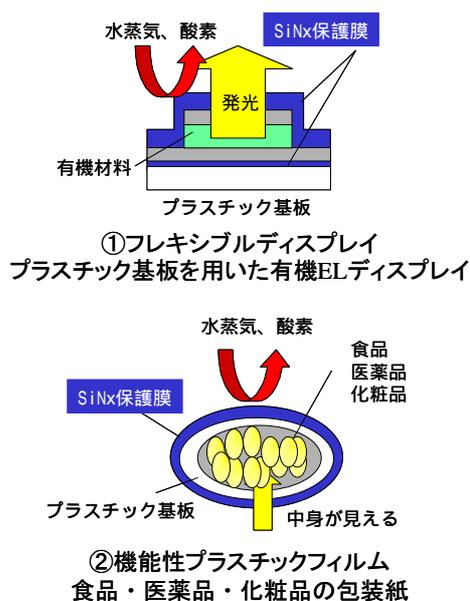


図1 低温 SiN_x 膜の応用例

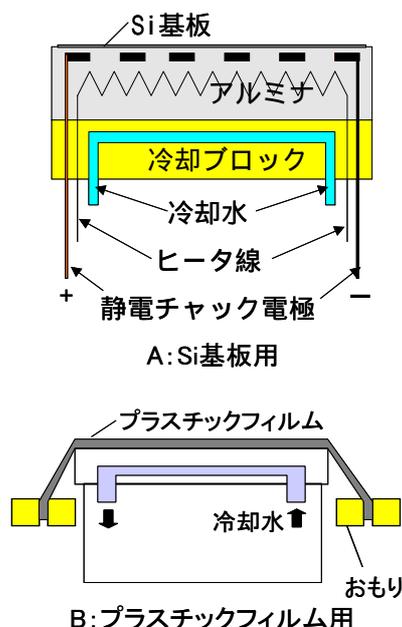


図2 開発した基板冷却ホルダ

ムなどの非導電性基板用ホルダ(図2B)を作製し、触媒体加熱時の基板温度を評価した。これらのホルダを用いることで、ホルダと基板の間の熱接触を良好にでき、基板表面を80 以下の低温に抑制できた。

2.2 良質SiN_x膜の形成

2.2.1 H₂ガス添加の効果

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。低温でバリア性の高いSiN_x膜を形成するために、原料ガスにH₂を加えることを試みた。これは膜中の余分なHを引き抜くとともに、そのとき発生するエネルギーや原子状水素の再結合エネルギーにより成長表面を局所加熱することで、膜が緻密になることが期待されるためである。

まず、Si基板上にSiH₄流量8sccm、NH₃流量200sccm、触媒体温度1750、ガス圧10Pa、基板温度80と固定し、H₂流量を0、200sccmと変化させて、厚み100nmのSiN_x膜を形成した。SiN_x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。

図3にPCT前後のSiN_x膜のFT-IRスペクトルを示す。SiN_x膜に耐湿性がない場合、SiN_x膜自体の酸化、もしくはSiN_x膜を透過したH₂OによるSi基板表面の酸化が起こり(図3の挿入図)、Si-Oのピーク(1050cm⁻¹)が増加する。H₂なしの成膜条件では、PCTによりSi-Oのピークが増加し、Si-Nのピーク(830cm⁻¹)は減少したことから、SiN_x膜が酸化したと考えられる。一方、H₂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H₂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_x膜を形成できた。また、形成条件をさらに調整することにより、水蒸気透過率が0.1g/m²day(モコン法の検出限界)以下のSiN_x膜も形成できた。

2.2.2 内部応力

有機ELデバイスの保護膜として応用する場合、保護膜の内部応力により、下地の有機EL材料にクラックが生じたり、場合によっては剥離することもある。そこで、SiN_x膜の内部応力の評価を行った。図4に、SiN_x膜の内部応力とN/Si比(X線光電子分光法による評価)のSiH₄流量依存性を示す。ここではNH₃流量20sccm、H₂流量400sccm、触媒体温度1800、ガス圧10Pa、基板温度80と固定し、SiH₄流量を6~18sccmまで変化させてSiN_x膜をSi基板上に形成した。

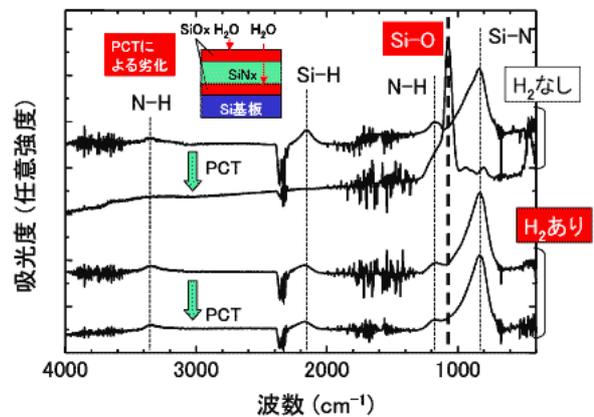


図3 SiN_x膜のFT-IRスペクトル (H₂添加の効果)

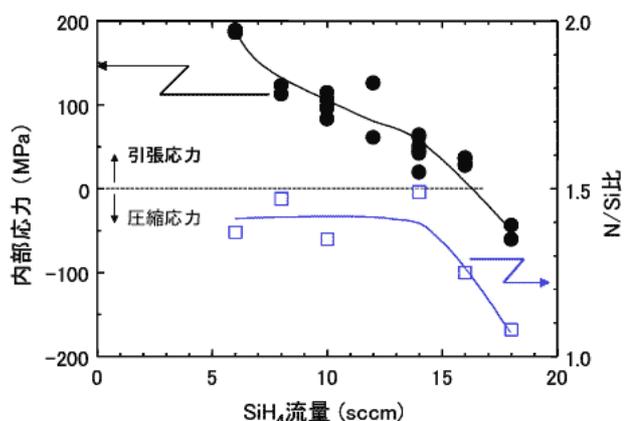


図4 内部応力とN/Si比のSiH₄流量依存性

SiH₄流量が増加するにつれ、SiN_x膜のN/Si組成比は減少した。内部応力はSiH₄流量が増加し、SiN_x膜がシリッチになるに従い、引張から圧縮に変化した。このようにSiH₄流量を変化させることにより、SiN_x膜の内部応力を制御することができ、内部応力が概ね0MPaのSiN_x膜を形成できた。

2.2.3 室温形成

プラスチック材料の熱膨張係数は、SiN_x膜に比べて1桁ほど高い。そのため、形成温度が80℃と低い場合でも、室温に戻した際に、熱応力によるクラックが発生することが懸念される。さらに低温(室温)で形成できれば、そのようなクラックを低減できると考えられる。

次に、形成温度を低温化しても、良質なSiN_x膜が得られるか否かを検討した。ここでは、SiH₄流量10sccm、NH₃流量20sccm、H₂流量400sccm、触媒体温度1800℃、ガス圧20Paと固定し、形成温度を室温~100℃まで変化させてSiN_x膜を形成した。

図5に屈折率とN/Si比の形成温度依存性を示す。形成温度が減少すると、N/Si組成比が変化しないにもかかわらず屈折率が減少したことから、SiN_x膜の原子密度は減少したと考えられる。また、室温形成したSiN_x膜はHを25%も含み、耐湿性を有しないことが懸念されるため、PCTによる耐湿性の評価を行った。その結果を図6に示す。室温形成においてもPCTによるSiN_x膜の酸化は起こらず、耐湿性を有するSiN_x膜が形成できた。また、内部応力は室温形成の場合、概ね0MPaであり、基板温度が増加するにつれてリニアに増加したことから、SiN_x膜の内部応力発生の主原因は熱応力によることが示された。

2.2.4 高速形成

以上のようにCat-CVD法では低温で良質なSiN_x膜を形成できることが明らかとなったが、産業界に応用するためには、有機ELディスプレイなど付加価値の高いものでも、形成速度100nm/minが要求される。先に示した条件における形成速度は10nm/min程度であり、10倍程度の高速化が必要である。そこで高速形成に関する検討を行った。

形成条件は、SiH₄流量30sccm、NH₃流量20sccm、H₂流量400sccm、触媒体温度1750℃、である。形成速度、屈折率、16BHFエッチレートのガス圧依存性を図7に示す。SiH₄

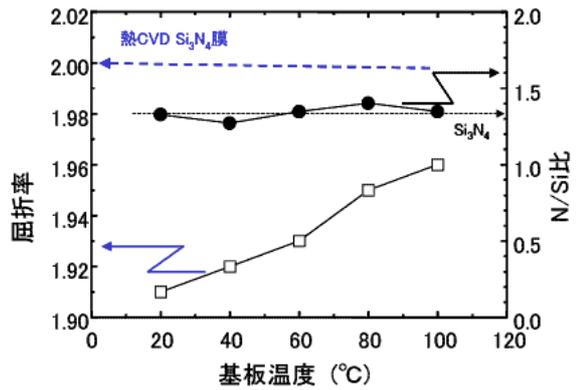


図5 屈折率とN/Si比の基板温度依存性

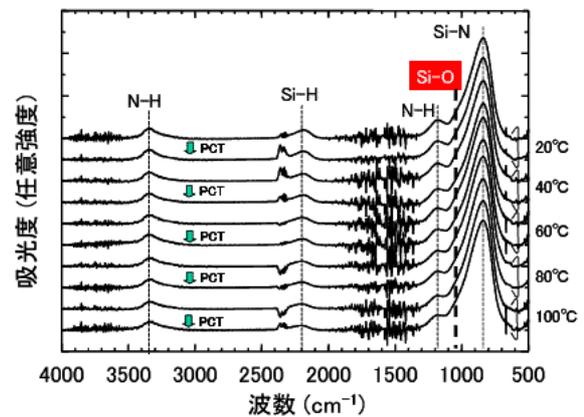


図6 SiN_x膜のFT-IRスペクトル (形成温度依存性)

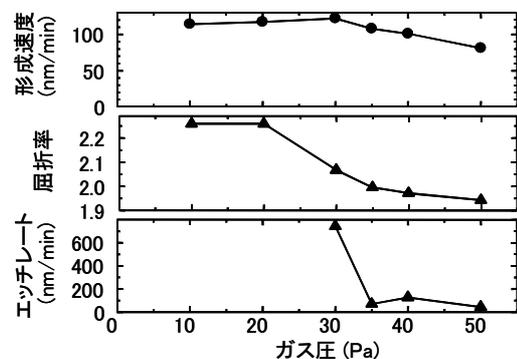


図7 形成速度、屈折率、16BHFエッチレートのガス圧依存性

流量を大幅に増加させたことにより, 100nm/min という高速でSiN_x膜を形成できた。しかし, SiN_x膜がSiリッチになりやすく, 着色するといった問題があった。そこで, NH₃流量を100sccmと調整することで, 透明なSiN_x膜を100nm/min以上で形成することに成功した。さらに内部応力も20MPaと低い値を示した。

2.3 有機ELディスプレイへの実装試験

以上の結果から, SiN_x膜の最適形成条件を用いて有機ELディスプレイへの実装試験を行った。SiN_x膜の形成条件は, SiH₄流量16sccm, NH₃流量20sccm, H₂流量400sccm, 触媒体温度1800, ガス圧20Pa, 基板温度80 である。実装試験の結果を図8に示す。加速試験(85, 85%RH)の結果から, 実用環境で少なくとも7000時間は劣化しないことを確認した。

2.4 ロールツーロール型Cat-CVD装置の作製

上記の結果をもとに, ロールツーロール型Cat-CVD装置を作製した。装置の概念図と外観写真を図9に示す。本装置の仕様を表1に示した。本装置により透明かつ耐湿性を有するSiN_x膜が形成できることを確認した。

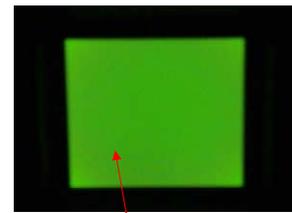
3. 結果

SiN_x膜の低温形成に関して以下の成果が得られた。

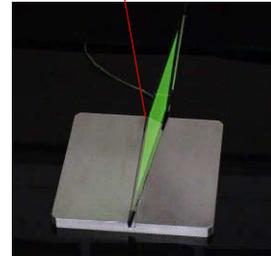
- (1) 原料ガス(SiH₄+NH₃)に H₂を加えることにより, 80 以下で耐湿性 SiN_x膜が形成できる。
- (2) SiH₄流量が増加するにつれ, 内部応力は引張から圧縮に変化し, 形成条件により内部応力を制御できる。
- (3) 室温で低応力(概ね 0MPa)かつ耐湿性を有する SiN_x膜が形成できる。
- (4) SiH₄流量, NH₃流量, ガス圧を調整することにより, 膜質を低下させることなく, 100nm/min で SiN_x膜を形成できる。

本研究では, 水蒸気透過率 0.1g/m²day 以下の SiN_x膜の形成に成功し, 食品, 医薬品, 化粧品の包装紙における必要性能を満たすことができた。今後, 形成条件の最適化, 有機膜との多層化などを行うことにより, 要求性能が高い有機 EL ディスプレイへの応用が期待される。

謝辞: 本研究の一部は, 科学技術振興機構の重点地域研究開発促進事業に基づき行われた。

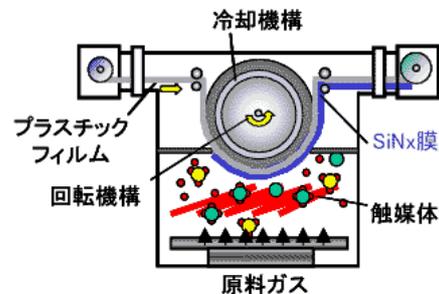


発光部前面



有機EL側面

図8 有機ELディスプレイへの実装試験



A:概念図



B:実物写真

図9 開発したロールツーロール型Cat-CVD装置の概念図と外観写真

表1 ロールツーロール型Cat-CVD装置の仕様

フィルム幅	250 ~ 350mm (成膜幅300mm)
フィルム巻き径	最大250mm (コア外径160mm)
走行速度	0.1 ~ 20m/min
成膜ロール温度	-20 ~ 80