

低温プロセスによる高品質酸化亜鉛透明導電膜の成膜装置の開発(第2報)

萩原 茂・阿部 治・木島 一広・今津 千竹・松本 俊¹・秋津 哲也¹・鍋谷 暢一¹・望月 英昭²・平木 哲²
藤川 雄一郎²・下玉 利玲²・安部 瑞樹²・保坂 聡樹²・三井 久夫³・塚原 文仁³

Development of Novel low temperature deposition system for high-quality transparent conductive ZnO films (2nd report)

Shigeru HAGIHARA, Osamu ABE, Kazuhiro KIJIMA, Chitake, IMAZU, Takashi MATSUMOTO¹, Tetsuya AKITSU¹
Youichi NABETANI¹, Hideaki MOCHIZUKI², Tetsu HIRAKI², Yuuichiron, FUJIKAWA², Akira SHIMOTAMARI²
Mizuki ABE², Toshiki, HOSAKA², Hisao MITSUI³ and Fumihito TSUKAHARA³

要 約

液晶ディスプレイの主要な部品である透明導電膜は、稀少金属（インジウム）が使用されており、資源枯渇が懸念されている。本研究では、稀少金属を使用せずに酸化亜鉛を用いた透明導電膜の低温成膜プロセスを確立した。成膜時にガリウムを添加することで低温下でのプロセスにおいても抵抗率を目標値まで低下させることが可能となった。ガリウム添加により赤外領域における光透過率が顕著に低下することが判明したが、可視領域において85%以上の平均透過率を得た。本研究により得られた透明導電膜の機械的性質は、液晶ディスプレイなどに使用されているITO膜とほぼ同程度の値となった。また、低温成膜プロセスの確立により、プラスチックシートへの成膜が可能となり、フレキシブルディスプレイなどへの応用が期待できる。

1. 緒 言

薄型テレビやノートパソコン、携帯電話などが普及し、液晶ディスプレイの需要は益々増加している。液晶ディスプレイに使用される主要な部品に透明導電膜がある。現在、透明導電膜には、ITO（酸化インジウムスズ）膜が広く用いられているが、インジウムは高価のみならず資源枯渇の問題もかかえており、代替材料への転換が急務である。

本研究では、稀少金属を用いない次世代透明導電膜として、酸化亜鉛膜の高品質成膜技術を確立すると共に、低温下での成膜を可能とする装置を開発した。

本装置の成膜原理は、酸素プラズマで効率よく発生させた原子状酸素ラジカルと亜鉛蒸気を反応させて、基板上に酸化亜鉛透明導電膜を形成させる方法である。本原理により、基板温度を100℃以下にしたまま成膜が可能となり、プラスチック基板などへの透明導電膜成膜が可能となった。また、省エネかつ低コストでの成膜が可能となり、大量生産向け装置の開発が期待できる。

平成17年度では、(1) 低温プロセスの開発、(2) 透

明導電膜の機械的性能評価、(3) 成膜装置の改良を行った。

2. 研究開発の内容と成果

2-1 低温プロセスの開発

2-1-1 膜質に影響を与える要素

平成16年度では、試作成膜装置の亜鉛のつば温度と亜鉛放出量、酸素流量と酸素プラズマ量などの基本特性を調べ、成膜実験を行うための基本性能を明らかにした。その上で、平成17年度では、膜質に影響を与える各要素の最適値を成膜実験により求めた。

制御可能な成膜条件は、基板温度、亜鉛供給量、酸素プラズマ供給量およびガリウム添加量である。そこで、図1中の番号で示した各条件下で成膜した膜質を調べ、最適な成膜条件を求めた。290℃で成膜したサンプルの抵抗率を図2に示す。ガリウムの供給がない場合には、亜鉛の供給量が多くなることで、抵抗率が低下し、20mΩ・cmまでの導電性を得る結果となった。

2-1-2 GA添加の効果

酸素プラズマと亜鉛の供給のみでの成膜では、十分な導電性が得られない。そこで、ドナー不純物であるガリウムを添加させることにより、キャリア密度が向上し、

* 1 独立大学法人 山梨大学

* 2 株式会社 中家製作所

* 3 有限会社 塚原製作所

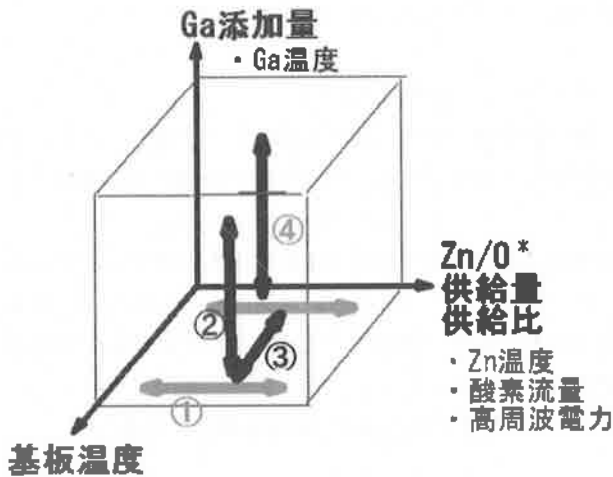


図1 制御可能な成膜条件

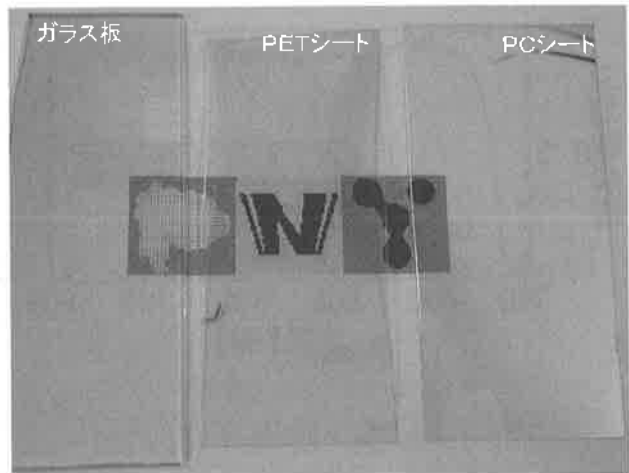


図4 各種材料への成膜例

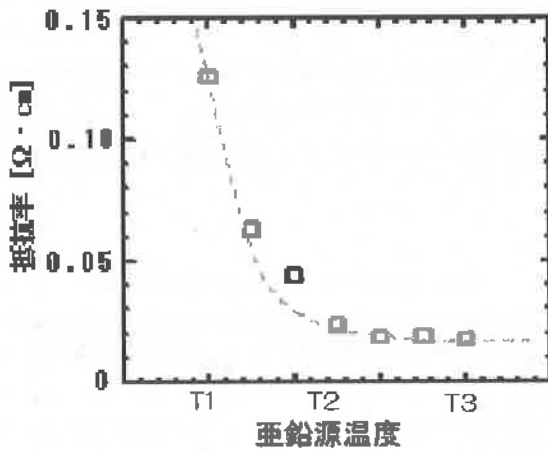


図2 亜鉛濃度と抵抗率の関係 (290°C)

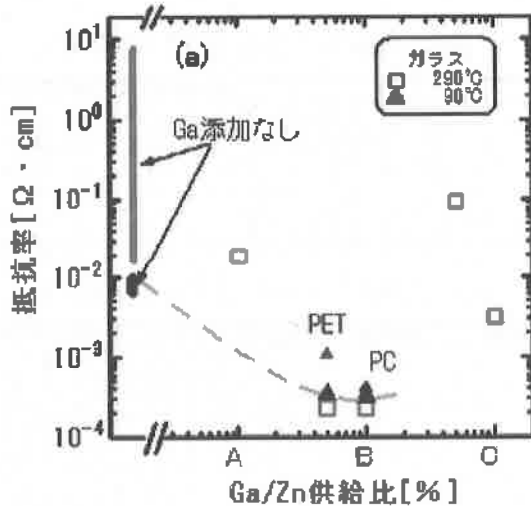


図3 ガリウム添加と抵抗率

優れた導電性が得られると考えられる。ガリウム添加による抵抗率の変化を図3に示す。ガリウムを供給することにより抵抗率が低下し、供給比を最適化することにより、基板温度が90°Cであっても $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率が得られた。

2-1-3 実験結果と考察

亜鉛供給量、酸素プラズマ供給量およびガリウム添加量を最適化することにより、基板温度が90°Cでも、ITO透明導電膜と同程度の抵抗率が得られる成膜条件を得た。成膜温度が、100°Cとなることから、各種プラスチック基板への成膜が可能となった。ガラス、PET、PCへ成膜した例を図4へ示す。

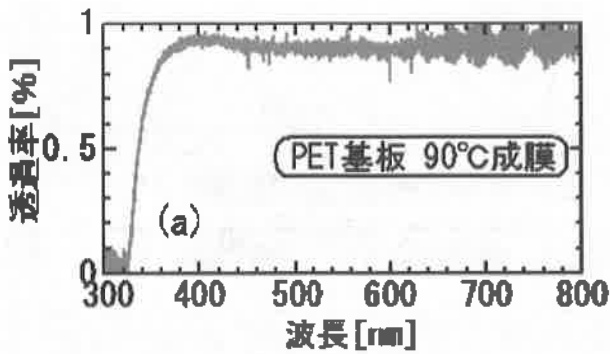
PET基板に成膜したサンプルの光透過率測定結果を図5に示す。可視領域については、85%の平均光透過率が得られた。

ガリウムを添加することにより、実用可能なレベルの導電性が得られた。また、酸化亜鉛による低温プロセスが確立され、目標値を上回る光透過率が得られた。電気的、光学的には、ほぼITO膜と同レベルに達したと考えられる。今後は、量産に向けた高速成膜装置の設計開発に取り組む計画である。

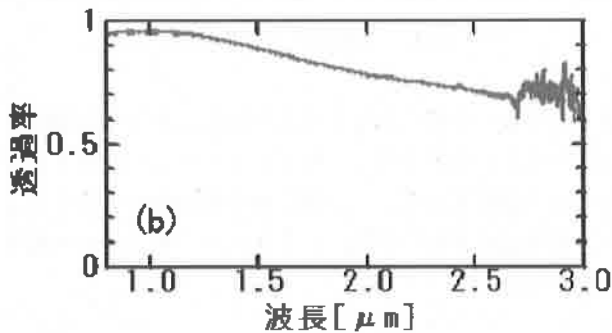
2-2 透明導電膜の機械的性能の評価

2-2-1 機械的性能の評価要素

透明導電膜は、液晶ディスプレイなどに使用されるが、機械的性能として導電膜と基板との剥離強度、導電膜の硬さ、膜表面の精度が要求される。本研究では、低温プロセスにより得られた各サンプルについて、基板と膜との密着性試験、膜表面の硬度測定、表面あらさを測定し、評価を行った。



(a) 紫外線付近の光透過率



(b) 赤外線領域の光透過率

図5 成膜したPET基板の光透過特性

2-2-2 実験結果

膜表面の硬度測定は、超微小硬さ試験機〔株〕エリオニクス社製ENT-1100a〕を使用して行った。測定結果を表1に示す。プラスチック基板では、試験荷重1000mgfでの膜の硬さが小さい値を示したが、これは基板材料が柔らかいことから、圧子による加圧により基板がクッションになり凹んだと考えられる。試験荷重30mgfでは、ガラス基板および基板上的膜には圧痕が形成されないことから、膜の硬さはガラス基板よりも硬いことが予想できる。膜の硬さを正確に計測するためには、硬い基板材料を用いて、十分な厚さの製膜をしなければならない。

基板と膜の密着強度は、超薄膜スクラッチ試験機〔株〕レスカ社製CSR-2000〕を使用して測定した。測定結果を表2に示す。100℃以下での成膜では、膜の一部が小さな荷重値で剥がれはじめる現象が確認できた。これは、基板上に残留した洗浄液が、低温下では蒸発せずに残ってしまった事が原因と考えられる。

膜の表面状態は、原子間力顕微鏡〔SSIナノテクノロジー(株)社製SPA-500〕を用いて観察した。表面あらさの測定結果を表3に示す。ガラス基板の成膜では、ITO膜とほぼ同等の表面精度が得られた。プラスチック基板は、高温下での成膜で著しい精度の低下を確認した。高熱によ

りプラスチックの表面が溶けたためと考えられる。

2-2-3 結果の考察

膜の密着性、硬度および表面あらさを測定したが、ガラス基板ではITO膜とほぼ同等の性能が得られ、液晶ディスプレイなどへの使用が可能と考えられる。プラスチック基板では、基板の硬度に比較して膜の硬度が非常に高いが、通常使用での基板の折れ曲げによる膜の剥離は確認できなかった。液晶ディスプレイなどに要求される機械的性能は、十分にあると考えられ、薄型、フレキシブルディスプレイなど、幅広い応用が期待できる。

2-3 成膜装置の改良

2-3-1 酸素プラズマセルの高性能化

平成18年度では、亜鉛るつばの直接加熱方式を取り入れ、亜鉛原子供給の高能率化を図った。成膜速度をさらに高速化するためには、酸素プラズマセルの高性能化が不可欠である。そこで、電磁界シミュレーションを用いて、励起周波数の違いによる電界強度分布の変化を確認した。

表1 試験サンプルの硬度測定結果

試験サンプルのデータ			試験荷重 (mgf)	押し込み 深さ(μm)	押し込み硬さ (mgf/μm ²)
試験材料	成膜温度(°C)	膜厚(nm)			
ZnO膜 (ガラス基板)	400	788.4	30	36.88	1798
ZnO膜 (PC基板)	60	910	30	67.85	830
ZnO膜 (PVC基板)	50	867	30	61.51	895
ガラス基板	-	-	30	44.26	1323
PC基板	-	-	30	256.76	29.6
PVC基板	-	-	30	245.53	31.0
ITO膜 (ガラス基板)	不明	100	100	67.32	1958

表2 試験サンプルの密着性試験結果

成膜材料	成膜温度(°C)	膜厚(μm)	境界剥離荷重(mN) (完全に剥離する荷重)		
			最小	最大	平均
ZnO	74	1026	94.7	107.1	100.5
	100	1009	85.4	88.6	87.1
	200	1008	96.3	104.5	101.1
	300	1007	107.7	112.9	115.0
	400	1010	107.8	118.9	113.6
	-	180	113.5	138.6	127.3
ITO	-	200	84.5	69.5	87.2

表3 試験サンプルの表面あらさ測定結果

成膜材料	基板材質	温度(°C)	膜厚(nm)	平均あらさ(nm)
ZnO	PVC	47	967	14.990
		50	967	13.130
		60	787	9.882
		70	974	12.020
		60	910	15.030
		100	945	13.780
	ガラス	140	984	23.520
		74	1026	2.300
		100	1009	1.308
		200	1008	1.515
		300	1007	1.534
		400	1006	1.943
ITO	ガラス	-	100	2.787
		-	180	1.031
		-	200	2.120

2-3-2 電磁界シミュレーションの結果と考察

高周波励起による電極間の酸素ラジカル発生率を向上させるために、電極間の電位差を大きくする必要がある。電磁界シミュレーションを用いて2つの励起周波数について電極間電位の解析を行った。それぞれの電極間の電界分布を図6に示した。周波数Bが、従来使用していた周波数Aよりも15%向上することが判明した。

成膜速度を向上させるためには、大きな酸素ラジカルの供給が不可欠である。励起周波数の最適化により酸素ラジカル発生率が向上することから、実用装置への適用を進める計画である。

3. 考察

100℃以下で透明導電膜を成膜するプロセスを開発し、 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率と85%の可視光平均透過率を達成した。現在広く使用されているITO膜とほぼ同程度の性能が得られたことから、ITO膜に代わる素材として酸化亜鉛が、広く普及されると期待される。開発したプロセスは、低消費電力のグロー放電¹⁾を利用しており、環境負荷が小さいだけでなく、各原料元素を独立して供給²⁾することから、高精度の成膜が可能となる。また、プラスチックシートへの成膜が可能であることから、極薄、超軽量な液晶ディスプレイなどへの応用が期待される。また、透明な電磁シールドとしての応用も考えられる。

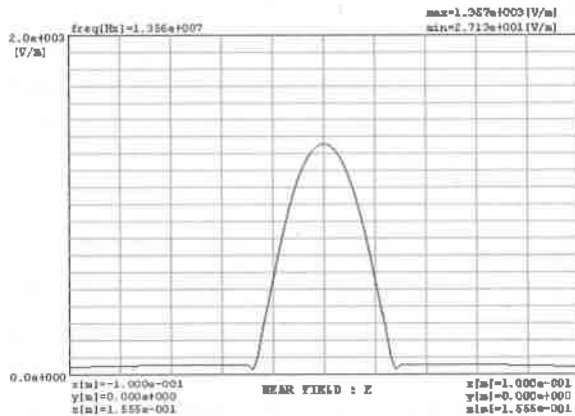
今後は、透明導電膜の高速成膜技術を確立し、大量生産システムを開発する計画である。

4. 結 言

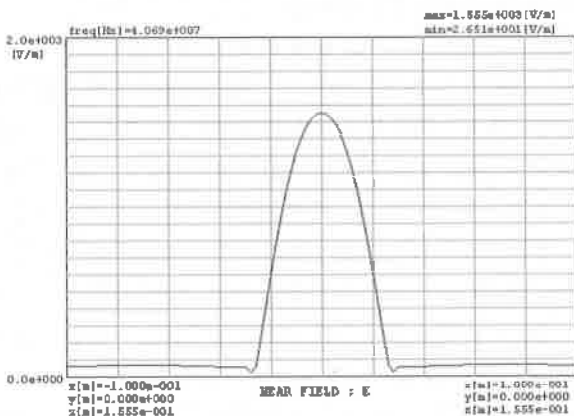
本研究開発は、関東経済産業局平成17年度地域新生コンソーシアム研究開発事業で実施した。この事業は、平成16年度・17年度の2年間で研究開発を実施し、透明導電膜の量産装置開発へ適用する計画である。

参考文献

- 1) T. Matsumoto et al.: p-type doping of ZnSe with a novel nitrogen exciter, J. Cryst. Growth, vol. 138, p403-407 (1994).
- 2) T. Matsumoto et al.: Plasma assisted MBE growth and characterization of hexagonal ZnO on GaAs (111) substrates, Proceedings of 1st Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, p153-156 (2003).



(a) 周波数Aの場合の電位



(b) 周波数Bの場合の電位

図6 電極間の電位シミュレーション結果