

酸化亜鉛透明導電膜の 成膜プロセス開発と有効活用に関する研究（第2報）

河野 裕・木島 一広・阿部 治・石田 正文・高尾 清利・小松 利安
寺澤 章裕*¹・松本 俊*²・秋津 哲也*²・鍋谷 暢一*²・村中 司*²
望月 英昭*³・平木 哲*³・藤川雄一郎*³・深沢 明広*³・下玉利 玲*³
古川 英明*³・清水 勝*³・岡田 智視*³・塚原 文仁*⁴・三井 久夫*⁴

Development of Deposition Process and Study on Effective Applications of Transparent Conductive Zinc Oxide Films (2nd Report)

Hiroshi KONO, Kazuhiro KIJIMA, Osamu ABE, Masafumi ISHIDA, Kiyotoshi TAKAO,
Toshiyasu KOMATSU, Akihiro TERASAWA*¹, Takashi MATSUMOTO*², Tetsuya AKITSU*²,
Yoichi NABETANI*², Tsutomu MURANAKA*², Hideaki MOCHIZUKI*³, Satoshi HIRAKI*³,
Yuichiro FUJIKAWA*³, Akihiro FUKASAWA*³, Akira SHIMOTAMARI*³, Hideaki FURUKAWA*³,
Masaru SHIMIZU*³, Tomoji OKADA*³, Fumihito TSUKAHARA*⁴ and Hisao MITSUI*⁴

要 約

各種プラスチック基板上に成膜した酸化亜鉛膜の透明性および密着性を評価したところ、基板材料として最も適しているのはポリエチレンナフタレート（PEN）であることが明らかとなった。

1. 緒 言

新しいディスプレイとして、屈曲可能なフレキシブルディスプレイや電子ペーパーが提案されている。これらの商品を大量生産するためには、低温下で高品質かつ高速度での透明導電膜の成膜技術の開発が必要である。

現在、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイの透明導電膜には、酸化インジウムスズ（ITO）膜が使用されているが、インジウムは稀少金属であり、近年の過大需要により枯渇が懸念されている。このような中ITO膜に代わる透明導電膜として酸化亜鉛（ZnO）膜が注目されている。

平成16～17年度に実施した地域新生コンソーシアム研究開発事業では、100℃以下の低温において、実用に耐えうる電気伝導性および可視光透過率を持つZnO透明導電膜を成膜することに成功した^{1), 2)}。しかし、成膜範囲が100mm×100mmと狭く、成膜速度も100nm/hと遅いため、実用化技術としては不十分であった。その後、平成18～20年度に実施した戦略的基盤技術高度化支援事業において、フラットパネルディスプレイ（FPD）

用ZnO透明導電膜の大型成膜装置の開発に取り組んだ^{3)～5)}。この事業では、50V型ガラス基板に高品質なZnO膜を成膜する装置開発を目標として、高品質かつ高速度での成膜技術を開発した。しかしガラス基板への成膜を目的としたため、成膜温度は100℃以上の高温であった。

フレキシブルディスプレイを量産するためには、上記の技術をもとにして、低温下で高品質かつ高速度にZnO透明導電膜を成膜する技術の開発が必要である。そこで、基板材料として耐熱性に優れたプラスチック素材を選定し、熱輻射を抑えた高速成膜プロセスを開発するとともに、基板にプラズマ洗浄を行うことによりZnO膜の成膜時間の短縮と密着性の向上を図ることを研究の目的とした。

昨年度の研究において、各種プラスチック基板にプラズマ洗浄を行い、そのぬれ性を評価したところ、ぬれ性が最も良いのはポリエチレンナフタレート（PEN）であることが明らかとなった⁶⁾。今年度は、各種プラスチック基板とZnO膜の密着性および透明性の評価を行い、フレキシブルディスプレイに適したプラスチック基板を選定した。また、応用製品として、ZnO膜を成膜したプラスチック基板を使用した表示装置を試作した。

*1 山梨県富士工業技術センター

*2 国立大学法人山梨大学

*3 株式会社中家製作所

*4 有限会社塚原製作所

2. 実験方法

2-1 成膜方法

本研究で使用している成膜装置の原理図を図1に示す。亜鉛とガリウムの加熱蒸発装置および酸素原子ラジカル源となる酸素プラズマ発生装置が独立して成膜容器内に設置される構造となっている。酸素プラズマ発生装置では、外部から流量を精密に制御した酸素ガスを高周波 (RF) 電力またはマイクロ波電力により励起し、酸素原子ラジカルを発生させる。酸素原子ラジカルは細孔を通して成膜空間に均一に噴出され、基板に達する。亜鉛原料とガリウム原料は、それぞれ最適な蒸気圧で蒸発する温度に精密に加熱制御され、成膜空間に均一な亜鉛蒸気とガリウム蒸気を噴出する。その結果、基板表面で酸素原子ラジカル、亜鉛原子、ガリウム原子が反応しガリウム添加ZnO膜が堆積する。なおガリウムは膜の導電性を向上させるために添加している。各原料元素を独立して供給する⁷⁾ので、高精度な成膜が可能となる。本装置の実用化に向けた課題は、FPD用の大型基板に対して均一に高品質ZnO膜を成膜する技術の開発である。

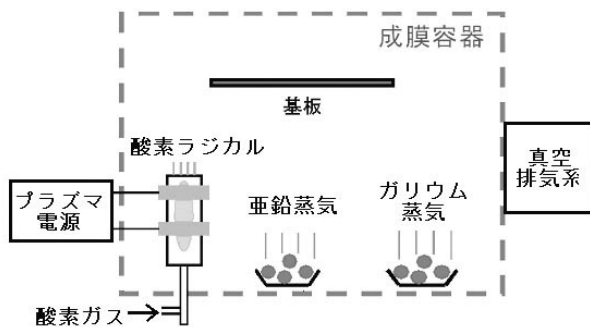


図1 GZO低温成膜装置の原理図

2-2 プラスチック基板

プラスチック基板の材料にはポリエチレンナフタレート (PEN, 帝人デュポンフィルム(株)製テオネクス Q65F-100)、ポリエチレンテレフタレート (PET, 帝人デュポンフィルム(株)製、メリネクスS-100) およびポリカーボネート (PC, 住友ベークライト(株)製, ECG100) のシートを使用した。厚みはいずれも100 μ mである。

2-3 透明性評価

液晶ディスプレイや電子ペーパーなどで使用する透明導電膜では、可視光領域で透明であることが求められる。これまで我々がガラス基板上に成膜したZnO膜 (以下、ガラス基板上膜と記す) において、可視光透過率は80%以上であった⁸⁾。プラスチック基板上に成膜したZnO膜 (以下、プラスチック基板上膜、もしくは個別に

PEN, PETまたはPC基板上膜と記す) においても、同様の可視光透過率を達成しているかを検証するために紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光(株)製, V-570) を使用して、波長190nm~2500nmまでの光に対する透過率スペクトルを測定した。

2-4 密着性評価

基板と膜との密着性は、超薄膜スクラッチ試験機 (株) レスカ製, CSR-2000) を使用して膜が剥離する荷重値を3回測定し、その平均値を求めた。この試験機は、一定の曲率半径を持つ硬いダイヤモンド製スタイラスを膜面に押付け、荷重を増加させながら膜面を引っ掻き、膜の剥離が発生する荷重値を測定することにより密着性を評価するもの⁹⁾であり、測定方法はJIS R3255に規定されている¹⁰⁾。試験条件を表1に示す。

基板の違いによる密着性の評価とともに、成膜前の基板にプラズマ洗浄処理を行った場合に密着性に変化が現れるかについても検討した。プロセスガスには酸素を用い、プロセスガス導入時の真空容器内圧力が40Paとなるように調整した後、RF電力100Wを投入し、平行平板電極間にプラズマを発生させ、プラズマ洗浄処理を5分間行った。この基板と未処理の基板に対して同時に成膜を行い、密着性を評価した。

表1 スクラッチ試験の条件

スクラッチ速度	10 μ m/s
バネ定数	0.98N/mm
スタイラス径	15 μ m
励振レベル	100 μ m
測定終了荷重	100mN
測定終了時間	300秒

3. 結果と考察

3-1 透明性評価

図2, 図3および図4に、PEN, PETおよびPCの基板と基板上膜の透過率スペクトルをそれぞれ示す。また各サンプルの膜厚と抵抗率を表2に示す。波長400~700nmの可視光領域において、PENおよびPC基板の透過率は80%以上であったが、PET基板の透過率は80%未満であった。

これらの基板上に透明膜を成膜した場合、可視光領域においては、透明膜の膜厚が増えるにつれて透過率は減少し、膜厚と表面状態に応じて、透過率スペクトルが波形となる¹¹⁾。この波形の振幅が大きいと光の干渉による縞の発生や、特定波長域の光が透過しにくくなるといった可能性がある。可視光領域において透過率スペクトルの波形の振幅が小さく、かつ透過率が80%以上ある膜

が望ましいということになる。

また一般的に透明導電膜の特性として、可視光領域では透明であるが、プラズマ吸収波長を超えた赤外光領域では金属的な反射特性を示し、透過率は減少する^{8), 12)}。今回の測定においても、赤外光領域での透過率の減少が見られ、透明導電膜特有のスペクトルを示している。

図2に示すPEN1は、可視光領域において波形の振幅が大きく、透過率が80%未満となる波長域がある。一方PEN2は、波形の振幅が小さく可視光領域の透過率も80%以上である。波形の振幅の違いは膜厚の違いによるものと思われる。抵抗率を十分小さくできるのであれば、膜厚は小さい方が望ましいことがわかる。PEN2の抵抗率は $3.33 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と十分に小さく、可視光領域の透過率も80%以上であり、波形の振幅も小さいため、透明導電膜として十分に活用できるとと思われる。

図3に示すPET1およびPET2、および図4に示すPC1およびPC2は膜厚と抵抗率がほぼ等しいサンプルであり、透過率スペクトルもほぼ同じである。PET1およびPET2は可視光領域の透過率は80%に満たないため、透明導電膜には適さないと思われる。なお膜厚は200nm以上あるため、可視光領域において波型の透過率スペクトルが現れてもおかしくないが、PET基板自体の透過率が低いためになだらかな変化となっている。PC1およびPC2は可視光領域において透過率スペクトルに振幅の大きな波形が現れているため、光の干渉による縞が発生する可能性があるが、可視光領域の透過率は80%以上

表2 各サンプルの膜厚と抵抗率

サンプル名	膜厚 (nm)	抵抗率 (Ωcm)
PEN1	254	1.19×10^{-3}
PEN2	97	3.33×10^{-4}
PET1	218	1.02×10^{-3}
PET2	253	1.04×10^{-3}
PC1	274	1.10×10^{-3}
PC2	293	1.34×10^{-3}

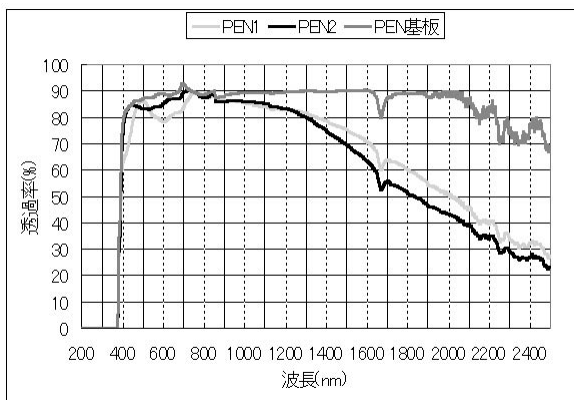


図2 PEN基板とPEN基板上膜の透過率スペクトル

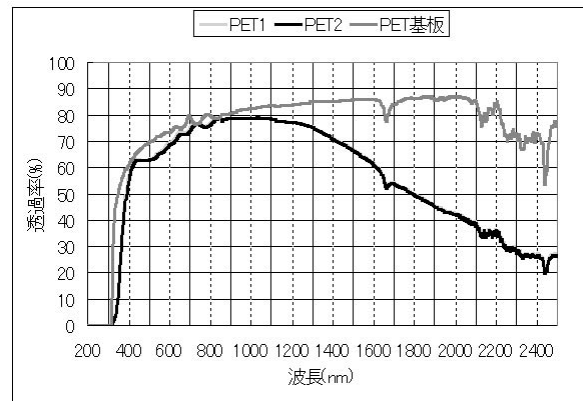


図3 PET基板とPET基板上膜の透過率スペクトル

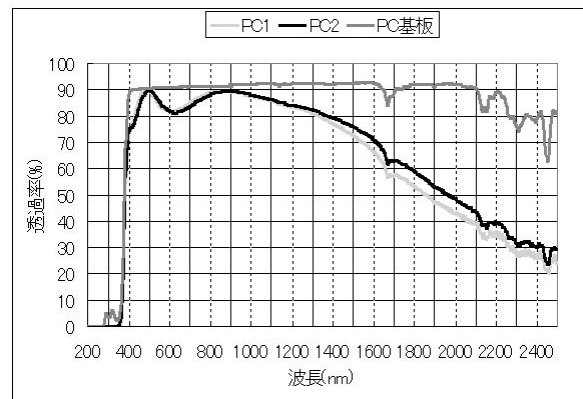


図4 PC基板とPC基板上膜の透過率スペクトル

と良好であった。

以上の透明性の評価から、フレキシブルディスプレイのプラスチック基板材料としてPENまたはPC基板が適していることがわかった。

3-2 密着性評価

図5、図6および図7にPEN、PETおよびPC基板上膜のスクラッチ試験の結果と、そのときの膜面の様子を示す。横軸は時間であり、左の縦軸がカートリッジ信号の出力値、右の縦軸が印加荷重値である。直線的に変化しているのが印加荷重の時間変化であり、もう一方の曲

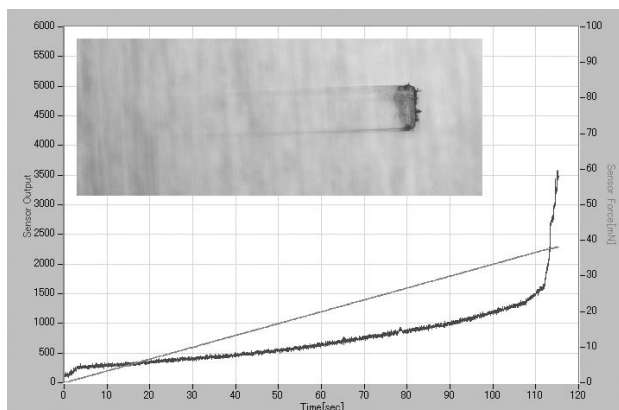


図5 PEN2のスクラッチ試験結果とそのときの膜面の様子

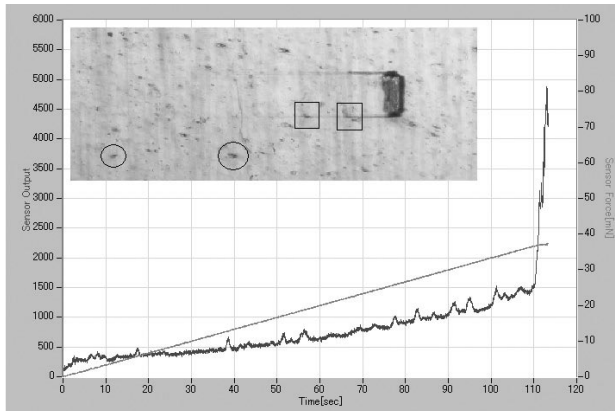


図6 PET1のスクラッチ試験結果とそのときの膜面の様子

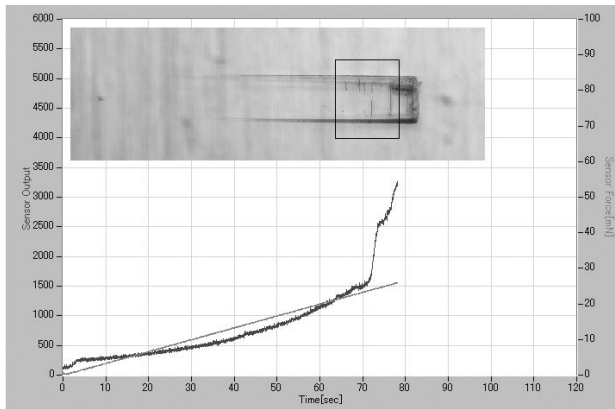


図7 PC1のスクラッチ試験結果とそのときの膜面の様子

線がカートリッジ信号の時間変化である。剥離が発生すると、カートリッジ信号が急激に増加するので、そのときの印加荷重値を剥離荷重値として読み取った。また膜面の様子も同時に観察し、剥離が発生しているかどうかを確認した。

PEN基板上膜では印加荷重が増えるにつれて、カートリッジ信号が滑らかに増加し、37.2mNが印加されたときにカートリッジ信号が急激に増えているのがわかる。膜面の様子を見てもきれいに剥離していることがわかる。

一方、PET基板上膜では、カートリッジ信号は同様に増加していき、剥離の前にところどころに微小な増加が見られる。膜面の様子を見ると、膜の一部が剥離している部分(図6中の□囲み部分)や、表面の凹凸(図6中の○囲み部分)が見られる。これらの膜面の状態によってカートリッジ信号に変化が出ていると思われる。なお剥離荷重値は36.7mNであった。

PC基板上膜ではPEN基板上膜と同様にカートリッジ信号が滑らかに増加しているが、剥離荷重値は23.7mNとPENおよびPET基板上膜よりも小さい。また膜面の様子を見ると膜の一部に筋状の変化(図7中の□囲み部分)があることがわかる。これは膜が剥離したため、もしくは膜の内部に不均一な部分があるためと思われる。

各サンプルについてのスクラッチ試験の結果を表3に示す。PEN基板上膜では全体が剥離する荷重値が最も高く、部分的な剥離、表面の凹凸および膜内部の不均一な部分などが少ないことがわかった。

次に、成膜前の基板にプラズマ洗浄処理を行った場合に密着性が変化するかを調べた。違いを明らかにするために、プラズマ洗浄処理を行った基板と、行っていない基板に対して、同時にZnOを成膜し、そのサンプルについてスクラッチ試験を行った。またガラス基板とプラスチック基板との比較のために、ガラス基板についても成膜を行い、スクラッチ試験を行った。表4に各サンプルについて3回測定した結果を示す。

ガラス基板上膜に関しては、プラズマ洗浄処理を行っ

表3 プラスチック基板上膜のスクラッチ試験の結果

サンプル名	No.	剥離荷重値 (mN)	剥離前の挙動
PEN1	1回目	38.8	特になし
	2回目	37.8	
	3回目	37.3	
	平均	38.0	
PEN2	1回目	37.2	特になし
	2回目	36.5	
	3回目	35.6	
	平均	36.4	
PET1	1回目	36.7	部分剥離、 表面の凹凸あり
	2回目	33.7	表面の凹凸あり
	3回目	27.6	
	平均	32.7	
PET2	1回目	29.6	表面の凹凸あり
	2回目	30.3	
	3回目	37.3	部分剥離、 表面の凹凸あり
	平均	32.4	
PC1	1回目	23.7	筋状の変化あり
	2回目	24.2	
	3回目	23.7	
	平均	23.9	
PC2	1回目	23.8	特になし
	2回目	22.4	
	3回目	23.6	筋状の変化あり
	平均	23.3	

た場合に剥離荷重値が増加しており、密着性が向上することがわかった。プラスチック基板に関しては、プラズマ洗浄処理を行ったサンプルの方が剥離荷重値が小さく

表4 プラズマ洗浄処理の有無とスクラッチ試験の結果

サンプル名	No.	剥離荷重値 (mN)	剥離前の挙動
PEN プラズマ 処理なし	1回目	33.8	僅かな部分剥離あり
	2回目	33.5	特になし
	3回目	33.1	僅かな部分剥離あり
	平均	33.5	
PEN プラズマ 処理あり	1回目	30.3	特になし
	2回目	28.6	
	3回目	30.0	
	平均	29.6	
PET プラズマ 処理なし	1回目	30.4	部分剥離, 表面の凹凸あり
	2回目	33.6	
	3回目	30.7	
	平均	31.6	
PET プラズマ 処理あり	1回目	18.7	部分剥離, 表面の凹凸あり
	2回目	19.0	
	3回目	19.8	
	平均	19.2	
PC プラズマ 処理なし	1回目	21.1	筋状の変化あり
	2回目	21.1	特になし
	3回目	21.2	僅かな部分剥離あり
	平均	21.1	
PC プラズマ 処理あり	1回目	18.8	筋状の変化あり
	2回目	19.2	
	3回目	19.8	
	平均	19.3	
ガラス プラズマ 処理なし	1回目	29.5	部分剥離あり
	2回目	21.7	
	3回目	29.9	
	平均	27.0	
ガラス プラズマ 処理あり	1回目	31.8	部分剥離あり
	2回目	32.5	
	3回目	35.4	
	平均	33.2	

なっているが、PENおよびPC基板上膜ではその差は僅かなものであった。またPEN基板上膜では、プラズマ洗浄処理を行わないサンプルにおいて、僅かな部分的剥離が発生することがあったが、プラズマ洗浄処理を行ったサンプルではきれいに剥離していることがわかった。PET基板上膜では剥離荷重値の低下が著しく、プラズマ洗浄処理により密着性が低下してしまうことがわかった。プラズマ洗浄処理は基板表面の付着物を取り除くのに有効であり、PENおよびPC基板上膜では密着性の低下も僅かなものであるため、PEN、PCおよびガラス基板に対する成膜の前処理として、プラズマ洗浄処理を行うことは問題ないと思われる。

次に、ガラス基板上膜とプラスチック基板上膜の剥離荷重値を比較すると、プラズマ洗浄処理を行わなかった場合は、PEN>PET>ガラス>PCとなっており、プラズマ洗浄処理を行った場合は、ガラス≥PEN>PC≥PETとなっている。PEN基板上膜についてはガラス基板上膜と同等の密着性があることが確認できた。

以上の密着性の評価から、フレキシブルディスプレイのプラスチック基板材料としてPEN基板が適しており、透明性および密着性の評価の両方において適しているのはPEN基板であることが明らかとなった。

3-3 プラスチック基板上膜を使用した表示装置の試作

本研究においてZnO膜を使用した応用製品として、プラスチック基板上膜を使用した表示装置を試作した。プラスチック基板にはPENを使用した。図8に試作した



図8 試作したPEN基板上膜を使用した表示装置

表示装置の外観を示す。

4. 結 言

各種プラスチック基板上に成膜した酸化亜鉛膜の透明性および密着性を評価したところ、最も適しているのはポリエチレンナフタレート (PEN) であることが明らかとなった。またPEN基板上に成膜したZnO膜を用いて、表示装置の試作を行った。

参考文献

- 1) 萩原 茂, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県工業技術センター研究報告, No.19, p.120-123 (2005)
- 2) 萩原 茂, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県工業技術センター研究報告, No.20, p.92-95 (2006)
- 3) 萩原 茂, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県工業技術センター研究報告, No.21, p.64-67 (2007)
- 4) 萩原 茂, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県工業技術センター研究報告, No.22, p.40-43 (2008)
- 5) 萩原 茂, 河野 裕, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県工業技術センター研究報告, No.23, p.11-15 (2009)
- 6) 萩原 茂, 河野 裕, 木島 一広, 阿部 治, 他: 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, No.4, p.63-69 (2009)
- 7) 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, p.153-156 (2003) .
- 8) 松本 俊: 月刊ディスプレイ, Vol.14, No.5, p.68-73 (2008)
- 9) 技術情報協会: 薄膜の機械的特性と評価・制御技術, p.219-220 (2001)
- 10) 財団法人規格協会: JIS R 3255ガラスを基板とした薄膜の付着性試験方法 (1997)
- 11) 上條 幹人, 有泉 直子, 萩原 義人, 日原 正彦: 山梨県工業技術センター研究報告, No.9, p.95-99 (1995)
- 12) 田畑 三郎, 光機能材料マニュアル編集幹事会: 光機能材料マニュアル, オプトロニクス社, p.347-361 (1997)