

FPD用ガリウム添加酸化亜鉛透明導電膜の低温成膜装置の開発 (第3報)

萩原 茂・河野 裕・木島 一広・阿部 治・八代 浩二・松本 俊^{*1}・秋津 哲也^{*1}
 鍋谷 暢一^{*1}・村中 司^{*1}・望月 英昭^{*2}・平木 哲^{*2}・藤川雄一郎^{*2}・深沢 明広^{*2}
 下玉利 玲^{*2}・古川 英明^{*2}・清水 勝^{*2}・岡田 智視^{*2}・塚原 文仁^{*3}・三井 久夫^{*3}

Development of Novel Low Temperature Deposition System for Transparent Conductive Ga-doped Zinc Oxide Films to Apply for Flat Panel Displays (3rd report)

Shigeru HAGIHARA, Hiroshi KONO, Kazuhiro KIJIMA, Osamu ABE, Koji YATSUSHIRO
 Takashi MATSUMOTO^{*1}, Tetsuya AKITSU^{*1}, Yoichi NABETANI^{*1}, Tsutomu MURANAKA^{*1}
 Hideaki MOCHIZUKI^{*2}, Satoshi HIRAKI^{*2}, Yuichiro FUJIKAWA^{*2}, Akihiro FUKASAWA^{*2}, Akira SHIMOTAMARI^{*2}
 Hideaki FURUKAWA^{*2}, Masaru SHIMIZU^{*2}, Tomoji OKADA^{*2}, Fumihito TSUKAHARA^{*3} and Hisao MITSUI^{*3}

要 約

フラットパネルディスプレイに適用可能なガリウム添加酸化亜鉛透明導電膜の低温成膜装置を開発するため、成膜装置(1号機および2号機)を使用して成膜実験を行い、性能確認および装置の改良を行った。その結果、可視光透過率については目標値を達成できた。また電気抵抗率、成膜速度および膜厚面内分布については、目標値を達成するための方法が明らかとなった。

1. 緒 言

液晶テレビ、プラズマテレビおよびパソコン用ディスプレイなどに使用されているフラットパネルディスプレイ(FPD)に必要な不可欠な要素部品として透明導電膜がある。液晶ディスプレイは、電圧の印加により液晶分子の配向状態を変化させ、それに伴う光学特性の変化を利用して画像などを表示するデバイスであるが、液晶分子に電圧を印加するための電極として、透明導電膜が用いられている¹⁾。現在、透明導電膜には酸化インジウムスズ(ITO)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をかかえており、他材料への転換が急務である。そこでインジウムを用いない透明導電膜として、ガリウム添加酸化亜鉛(GZO)膜を採用し、フラットパネルディスプレイに適用可能な低温成膜装置を開発することを目的とした。

本研究で開発する成膜装置の原理図等は前報²⁾⁻³⁾のとおりである。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GZO膜を成膜する技術の開発である。平成18年度は、50V型(1180mm×650mm)ガラス基板に適用するための第一ステップと

して、650mm×100mm基板用の成膜装置(1号機)を試作した²⁾。平成19年度では、1号機による成膜実験を通して長尺原料装置と基板保持加熱装置の性能を確認するとともに改良点を抽出し、第二ステップとなる50V型ガラス基板の長辺長1180mmにわたり成膜品質の均一性を確保する機構を備えた2号機を設計製作した³⁾。

平成20年度は、1号機および2号機を使用して成膜実験を行い、性能確認および装置の改良を行うことを目的とし研究を行った。なお本研究は、平成20年度戦略的基盤技術高度化支援事業により、産学官の共同研究として実施した。

2. 酸素プラズマ発生装置の改良

2-1 成膜速度の向上

酸素プラズマ発生装置から酸素原子ラジカルが供給される様子を模式的に図1に示す。従来の酸素プラズマ発生装置は筒状の石英管の端面に1つの噴出孔がある点状原料供給タイプ(I型)であったが、650mmにわたり酸素原子ラジカルを供給するために、2つのT字型石英管を並べて配置し、各石英管の筒面に設けられた4つの噴出孔から酸素原子ラジカルを成膜室に噴出する線状原料供給タイプ(II型)となっている。成膜速度を向上させるためにはこの酸素プラズマ発生装置

*1 国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

から成膜空間に噴出する酸素原子ラジカル量を増大させる必要がある。酸素ガス流量を F 、酸素ガスが活性化される割合（酸素原子ラジカル生成率）を η とすると、酸素原子ラジカル噴出量 I は、

$$I = F \cdot \eta$$

で表される。 η は酸素プラズマ発生装置のマイクロ波電力 W および酸素プラズマ発生装置内圧力 P に依存しており、 P は F と噴出孔径 D に依存している。これらの関係を考慮して I が最大になる F と D を決定するために、I 型および II 型の酸素プラズマ発生装置において、噴出孔径を変えて成膜実験を行った。噴出孔径は、I 型では $d1, d2, d3, d4$ および $d5$ （ただし $d1 < d2 < d3 < d4 < d5$ ）について、また II 型では $D1, D2$ および $D3$ （ただし $D1 < D2 < D3$ ）とした。

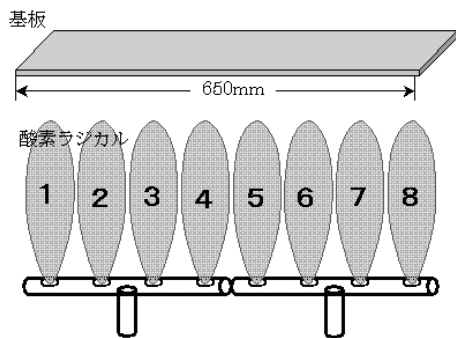


図1 酸素プラズマ発生装置からの酸素ラジカル供給の様子

昨年度の報告³⁾から酸素原子ラジカル生成率 η は F が小さい範囲では一定であるが、 F が大きくなると急激に減少することがわかっている。成膜室の排気速度は一定であるから、 F が大きくなると酸素プラズマ発生装置内圧力 P および成膜室圧力はともに F に比例して増大する。図2と図3にその様子を示す。図2は酸素ガス流量 F と酸素プラズマ発生装置内圧力 P の関係を測定した結果である。それぞれの噴出孔径に対して酸素プラズマ発生装置内圧力 P は酸素ガス流量 F に比例し、 F が一定の場合には噴出孔径が小さいほど P が増大する。図3は酸素ガス流量 F と成膜室圧力の関係である。成膜室圧力は噴出孔径には依存せず、 F のみで決まる。

酸素ラジカル生成率 η を直接測定するのは困難なため、ここでは酸素プラズマ強度に比例すると考えて考察する。酸素プラズマの発光スペクトルは 777nm にピークを持ち、この強度が酸素プラズマ強度に比例すると考えられる。いろいろな酸素セルについて 777nm の発光強度を酸素セル圧力の関数として測定した結果を図4に示す。セル圧力が同じでも孔径が小さいセルでは酸素流量は小さいことは先に述べたとおりであるが、

プラズマ強度は酸素流量よりむしろ酸素セル圧力で決定されることがわかる。圧力の増加と共にプラズマ強度は減少する。

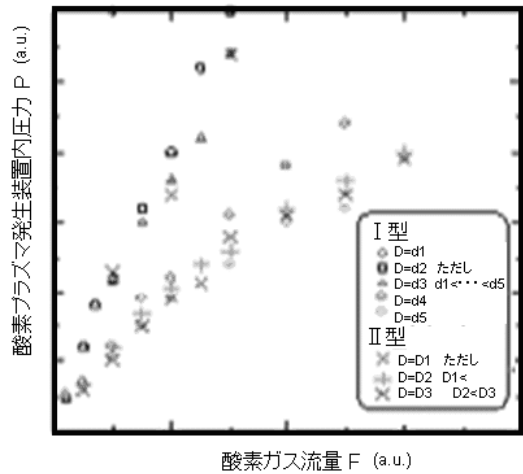


図2 酸素流量と酸素プラズマ発生装置内圧力の関係

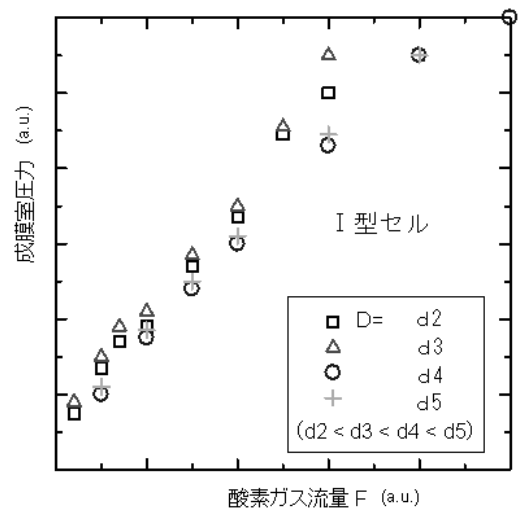


図3 酸素ガス流量と成膜室圧力の関係

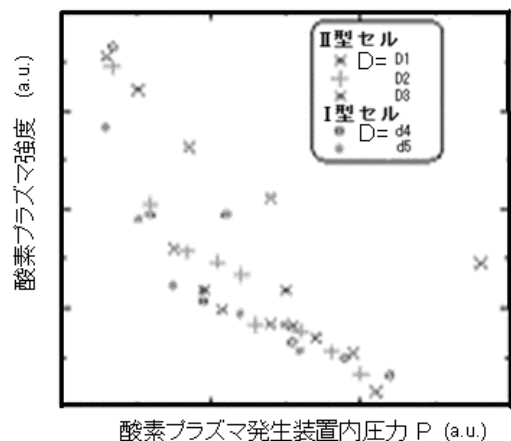


図4 酸素プラズマ発生装置内圧力と酸素プラズマ強度の関係

以上の結果をまとめる．孔径一定のもとで酸素流量を増加させると流量が小さい間はセル圧力が適正範囲内に収まり、酸素原子ラジカル生成率 η の低下はなく、ラジカル噴出量は酸素ガス流量と共に増加する．酸素ガス流量がさらに増加すると酸素プラズマ発生装置内圧力が適正範囲以上に上昇して酸素原子ラジカル生成率 η が低下するために、酸素原子ラジカル噴出量が飽和あるいは減少する．このために成膜速度は酸素ガス流量の増加とともに増加せず、飽和あるいは減少した．この飽和あるいは減少を回避するためには噴出孔径を酸素ガス流量に応じて最適化し、酸素原子ラジカル噴出量を最大にする酸素ガス流量と孔径の組み合わせを見つければよい．そこで孔径を調節した酸素プラズマ発生装置を用いて成膜実験した結果を図 5 に示す．横軸は亜鉛温度と酸素流量、縦軸は成膜速度である．酸素流量を一定の下で亜鉛温度を上昇させて亜鉛供給を増やすと成膜速度は亜鉛供給量にほぼ比例して増加した．このデータは、亜鉛原料に比較して酸素原料が十分大量に供給されていることを示しており、この酸素プラズマ発生装置で $0.9\mu\text{m/h}$ の成膜速度を得た．酸素プラズマ発生装置をもう 1 基増やすことにより、成膜速度は $1.8\mu\text{m/h}$ まで向上するため、目標成膜速度である $1.0\mu\text{m/h}$ を達成できる目処があった．

一方、酸素流量が増加すると図 3 に示したように成膜室の圧力が上昇する．成膜室の圧力上昇は酸素原子ラジカルと亜鉛原子の自由行程を減少させ、成膜速度の減少と膜質の低下を引き起こす．これを防ぐためにターボ分子ポンプを 2 基増設し、排気速度を向上させた．

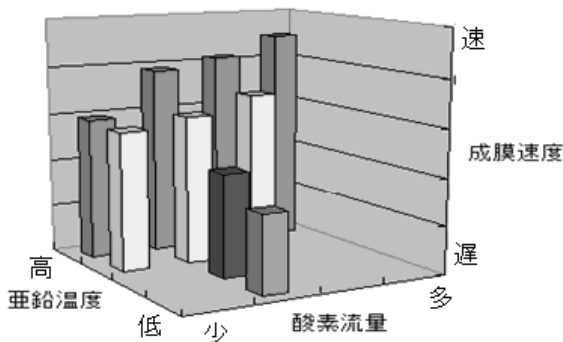


図 5 酸素ガス流量、亜鉛温度および成膜速度の関係

2-2 650mm にわたる膜厚均一性の向上

図 1 に示すように、基板の 650mm 方向に沿った直線上に 8 個の酸素ラジカル噴出孔が等間隔で配置されており、各噴出口からの噴出量の重ね合わせにより、基板上への酸素ラジカル供給量が計算できる．650mm × 100mm 基板に成膜した ZnO 膜について測定した 650mm 方向の膜厚分布を図 6(a) に示す．図中に酸素噴出孔の位置 (1~8) を示した．膜厚分布は M 字型を示し、各酸素噴出孔の位置に対応して膜厚分布にコブが見られたため、膜厚分布は活性酸素供給分布の影響を受けていることがわかった．図 6(b) は計算により求めた各噴出孔からの酸素ラジカル供給量の分布およびその重ねあわせである．図 6(a) の両端での膜厚低下は図 6(b) の供給量分布で説明できる．中央部の膜厚低下は、図 6(a) に示す噴出孔 1, 4, 5 および 8 からのラジカル噴出量が他に比較して 2 割程度小さいためだと考えられる．そのため M 字型の膜厚分布となっている．この仮定の下に計算した酸素ラジカルの供給量分布は図 7 に示すように測定膜厚分布を良く再現する．

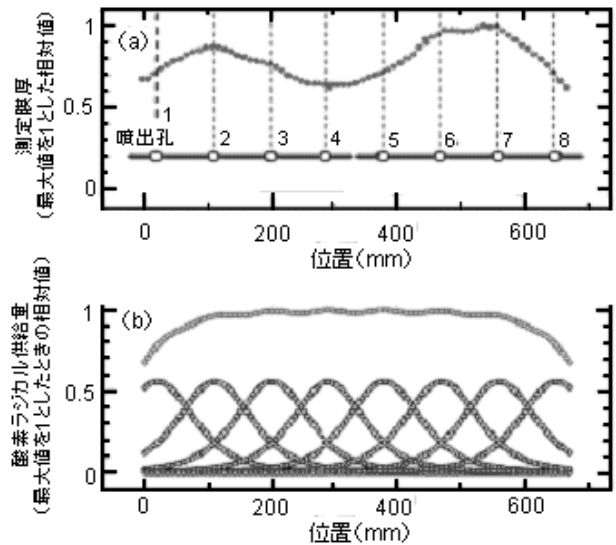


図 6 650mm にわたる膜厚分布 (a) と原料供給量分布 (b)

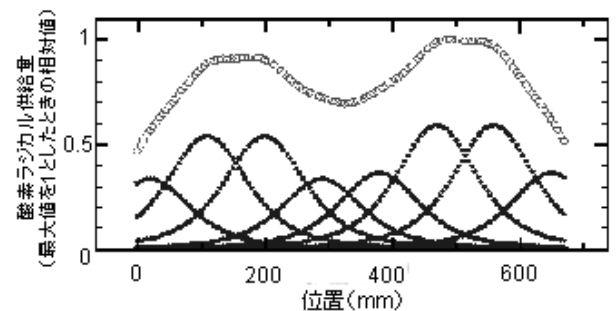


図 7 膜厚分布を再現する酸素ラジカル供給量分布

次に、酸素プラズマ発生装置の T 字型石英管から噴出する酸素ガスの量を、コンピュータシミュレーションにより求めた。図 1 に示すように T 字型石英管には 1 つの流入口と 4 つの噴出孔がある。ただし、酸素プラズマセルの対称性を考慮して、図 8 に示すように全体の 1/4 のみをモデル化した。噴出孔の径の違いにより酸素ガスの流出量がどのように変化するかを、熱流体解析ソフトウェア ANSYS CFX 11.0 (サイバネットシステム株式会社製) を使用して行った。表 1 に解析に使用した酸素ガスの物性値を示す。解析条件として、流入口から 30sccm の酸素ガスを注入するものとし、噴出孔の圧力 (成膜室圧力) は P1 または P2 とした。また T 字型石英管の中心側および端側の噴出孔径をそれぞれ D_{in} および D_{out} とし、 D_{out}/D_{in} を 1 または 1.2 としてシミュレーションを行った。

表 1 解析に使用した酸素ガスの物性値

密度	$32 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
動粘度	$1.92 \times 10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

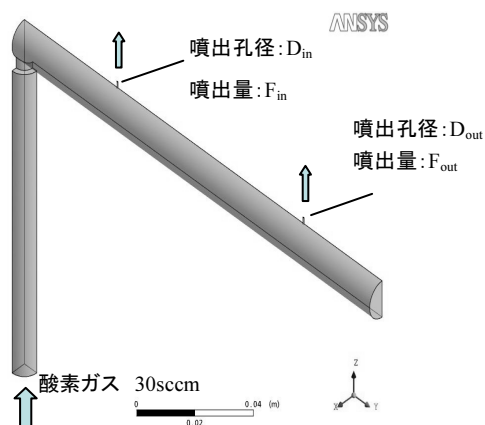


図 8 T 字型石英管の解析モデル

図 9 にシミュレーション結果を示す。中心側および端側の噴出孔径の比 D_{out}/D_{in} に対する、中心側および端側の噴出量の比 F_{out}/F_{in} をプロットした。中心側と端側の噴出孔径が等しい場合には、成膜室圧力によらず、噴出量はほぼ変わらないことがわかった。噴出孔 1, 4, 5 および 8 からラジカル噴出量が他に比較して 2 割程度小さいのは酸素ラジカル生成率 η が小さいためと考えられる。また、端側の噴出孔径を 1.2 倍にすると、外側の噴出量は 1.6~1.7 倍に増えることがわかった。各噴出孔における酸素ラジカル含有割合を考慮に入れて孔径を設計することで 650mm にわたる膜厚均一性を確保できる目処がたった。

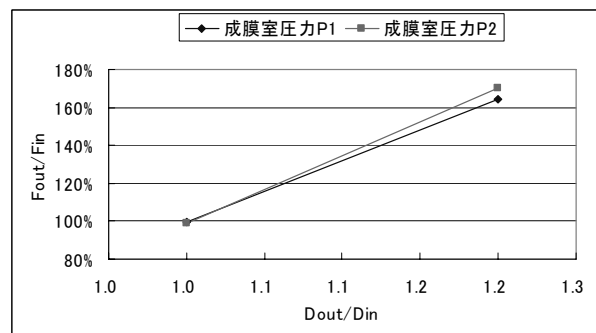


図 9 酸素ガス 30sccm 注入時の噴出量のシミュレーション結果

3. 基板移動機構を備えた成膜装置

本成膜装置において 50V 型基板の長手方向の均一成膜を確保する要素技術は、基板を移動させながら成膜する技術である。50V 型基板に適用するためには 1000mm 以上の移動距離が必要になるが、本研究開発では基板移動の要素技術を確認するための移動距離として 300mm を設定し、速度可変移動が可能な基板保持装置を設計試作して 2 号機に組み込んだ。図 10 に 2 号機の外観を示す。またこの 2 号機で成膜した GZO 膜を図 11 に示す。

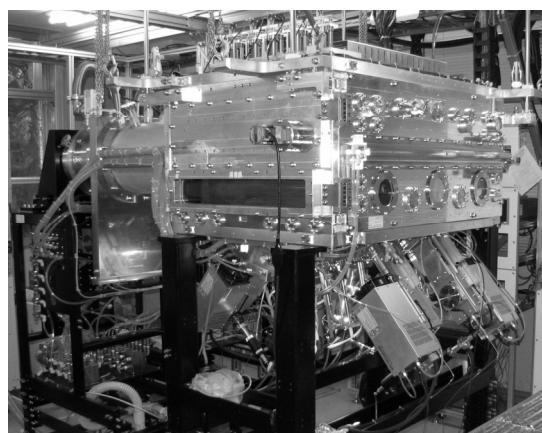


図 10 2号機の外観



図 11 2号機で成膜した GZO 膜 (基板サイズ: 650mm × 300mm)

この 2 号機で成膜した GZO 透明導電膜の達成目標と実績値を表 2 に示す。可視光透過率および移動方向の膜厚面内分布は達成済みである。電気抵抗率についてはガリウム添加量の調整により、成膜速度については酸素プラズマ発生装置をもう 1 基追加することにより、65cm 方向の膜厚面内分布について酸素プラズマ発生装置の噴出孔の穴径の最適化を行うことにより、達成できる目処がついている。

表 2 2 号機で成膜した GZO 膜の達成目標と実績値

	目標値	実績値
電気抵抗率	$1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下	$8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
可視光透過率	80%以上	80%
成膜速度	1 $\mu\text{m/h}$ 以上	0.9 $\mu\text{m/h}$
膜厚面内分布 (65cm 方向)	$\pm 5\%$ 以下	$\pm 12\%$
膜厚面内分布 (移動方向)	$\pm 5\%$ 以下	$\pm 5\%$

4. 結 言

成膜装置 (1 号機および 2 号機) を使用して成膜実験を行い、性能確認および装置の改良を行った。その結果、可視光透過率については目標値を達成できた。また電気抵抗率、成膜速度および膜厚面内分布については、目標値を達成するための方法が明らかとなった。基板移動機構を有する成膜装置を開発することができたため、装置を移動方向に大きくすることで、より大型な基板にも対応可能となる。

参考文献

- 1) オプトロニクス社編集部：キーワード解説光技術総合辞典，オプトロニクス社，P.37，237-238 (2004)
- 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.21，P.64-67 (2007)
- 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.22，P.40-43 (2008)