

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1報)

工業技術センター¹・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
萩原 茂・河野 裕・木島 一広・阿部 治・八代 浩二・石田 正文・高尾 清利・小松 利安
佐野 正明¹・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 (1st report)

Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, ¹Fuji Industrial Technology Center, ²University of Yamanashi, ³Nakaya Ltd., ⁴Tsukahara Ltd.

Shigeru HAGIHARA, Hiroshi KONO, Kazuhiro KIJIMA, Osamu ABE, Koji YATSUSHIRO, Masafumi ISHIDA, Kiyotoshi TAKAO, Toshiyasu KOMATSU, Masaaki SANO¹, Akihiro TERASAWA¹, Takashi MATSUMOTO², Tetsuya AKITSU², Yoichi NABETANI², Tsutomu MURANAKA², Hideaki MOCHIZUKI³, Satoshi HIRAKI³, Yuichiro FUJIKAWA³, Akihiro FUKASAWA³, Akira SHIMOTAMARI³, Hideaki FURUKAWA³, Masaru SHIMIZU³, Tomoji OKADA³, Fumihito TSUKAHARA⁴ and Hisao MITSUI⁴

要 約

各種プラスチック素材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。またガラス基板上に成膜した酸化亜鉛膜の密着性および硬さを評価したところ、市販の酸化インジウムスズ膜と同等の性能を有していることがわかった。

Abstract

We evaluated wettability of several plastic sheets cleaned with plasma, then we found that polyethylene naphthalate (PEN) sheets are most wettable. And we found that adhesion and hardness of zinc oxide films on glass substrates are equivalent to indium tin oxide films.

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⁾⁴⁾。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。また応用製品としてフレキシブルシートを使用した液晶ディスプレイの試作を行う計画である。

平成19年度にプレ研究として、プラズマ洗浄装置の開発を行った。また平成20年度は、耐熱性プラスチック基板の選定、プラスチック基板表面の洗浄法の検討、膜質評価および液晶ディスプレイの試作について検討した。

2. 実験方法

2-1 プラズマ洗浄装置の開発

開発したプラズマ洗浄装置の概要、外観および主な仕様を、図1、図2および表1にそれぞれ示す。2枚の並行平板電極に、インピーダンス整合を行うマッチングボックスと直流阻止コンデンサを通して高周波電力を加えることで、プラズマを発生させる容量結合型プラズマ発生装置⁵⁾とした。RF電源には、周波数13.56MHz、定格出力500Wの株式会社アルバック製RFS-1305A3を使

用した。またRF電力を高効率で注入するためにインピーダンス整合を行うマッチングボックスには、株式会社アルバック製MBX-1305Aを使用した。真空容器はアルミニウム製とし、真空ポンプを接続するポート、ピラニ真空計を接続するポートおよびプロセスガスを導入するポートを設けた。真空ポンプは排気速度毎分50リットルの油回転ポンプを使用した。プロセスガスとして酸素とアルゴン使用し、ガス供給量を調整できるように接続ポートに流量計を接続した。

表1 開発したプラズマ洗浄装置の主な仕様

真空容器	材質	アルミニウム
	内部寸法	700mm×550mm×70mm
電極	材質	アルミニウム
	寸法	550mm×450mm×5mm
油回転ポンプ	排気速度	毎分50リットル
	到達圧力	6.7×10^{-2} Pa
RF電源	発振方式	水晶発振
	周波数	13.56MHz
	定格出力	500W
マッチングボックス	整合方式	可変コンデンサ (自動マッチング可)

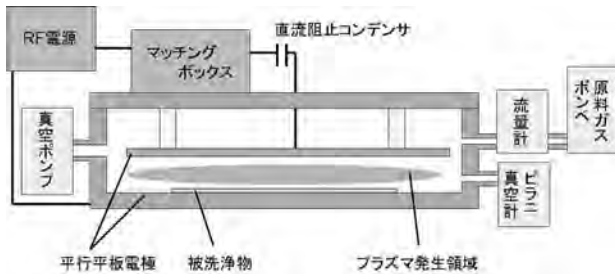


図1 開発したプラズマ洗浄装置の概要

2-2 耐熱性プラスチック基板

耐熱性プラスチック基板の材料として、フレキシブルシートとして使用されているポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリカーボネート (PC) のシートをプラズマ洗浄実験の対象とした。また比較のために耐熱性素材であるポリイミド (PI) のシートに対してもプラズマ洗浄実験を行った。各シートの仕様を表2に示す。

2-3 プラズマ洗浄実験

開発したプラズマ洗浄装置により、耐熱性プラスチック基板にプラズマ洗浄処理を行うことで、ぬれ性がどの



図2 開発したプラズマ洗浄装置の外観

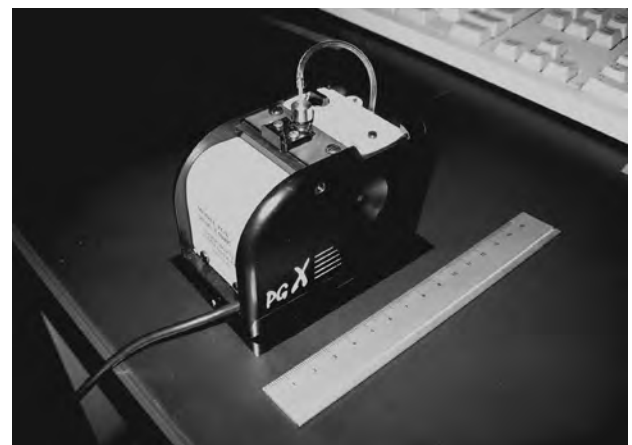


図3 接触角計

表2 フレキシブルシートの仕様

	製品名	メーカー名	連続使用温度	ガラス転移点	融点	絶縁破壊電圧 (kV/mm)	誘電率 (@1kHz)	厚さ (μm)
ポリエチレン ナフタレート (PEN)	テオネックス Q51	帝人デュボン フィルム	180℃ (電氣的) 160℃ (機械的)	155℃	269℃	300	2.9	100
ポリエチレン テレフタレート (PET)	メリネックスS	帝人デュボン フィルム	105℃	110℃	258℃	280	3.1	100
ポリカーボネート (PC)	ECG100	住友 バークライト	120℃ (条件による)	140℃ 前後	240℃	14.8	2.9	100
ポリイミド (PI)	カプトン300V	東レ・ デュボン	240℃ (電氣的) 200℃ (機械的)	—	—	339	3.4	75

ように変わるのか実験を行った。プロセスガスは、酸素およびアルゴンを用い、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、洗浄処理を行った。洗浄処理は0, 5, 10, 30または60秒間行い、処理直後および3時間大気中に放置した後のぬれ性の評価を行った。

ぬれ性の評価にはFIBRO System AB社製の接触角計 Model PGXを使用した。装置の外観を図3に示す。プラズマ洗浄処理を行ったプラスチック基板上に4 μl の純水を静的に滴下し、その液滴の接触角を測定した。接触角が小さいほどぬれ性が良いということになる。



図4 超薄膜スクラッチ試験機

2-4 膜質評価

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密着度および導電膜の硬さが要求される。本研究では、ガラス基板上に成膜したZnO膜3サンプル(サンプル名GZO1, GZO2およびGZO3, 膜厚はいずれも数百nm程度)について、基板と膜との密着性および膜表面の押し込み硬さを測定した。また比較のため、ガラス基板上に成膜したITO膜2サンプル(サンプル名ITO1およびITO2)についても測定を行った。ITO1およびITO2の膜厚は、それぞれ約200nmおよび約100nmである。

基板と膜との密着性は、超薄膜スクラッチ試験機(株式会社レスカ製CSR-2000)を使用して3回測定を行い、その平均値を測定結果とした。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し付け、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⁶⁾であり、測定方法はJIS R3255に規定されている⁷⁾。膜の剥離の検出は、スタイラスの振動を電気信号に変換するカートリッジからの出力信号(以下カートリッジ信号と記す。)を用いて行っている。剥離現象がはっきりと現れない膜の場合には、カートリッジ信号のフーリエ変換を応用した変換信号(以下フーリエ信号と記

表3 スクラッチ試験の条件

スクラッチ速度	10 $\mu\text{m/s}$
バネ定数	100g/mm
スタイラス径	5 μm
励振レベル	100 μm
測定終了荷重	100mN
測定終了時間	60秒

す。)をもとに剥離を判断する⁸⁾。試験機の外観を図4に、また試験条件を表3に示す。

膜表面の押し込み硬さの測定は、微小押し込み硬さ試験機(アジレント・テクノロジー株式会社製 ナノインデントーG200)を使用して16回測定を行い、その平均値を測定結果とした。この試験機は、膜表面にBerkovich型圧子を押し込んだときの最大荷重を圧子投影面積で除することにより、押し込み硬さを測定するものである。つまり、押し込み硬さは膜表面が支える平均圧力ということになり、単位はPaとなる。測定方法はISO14577に規定されている⁹⁾。本試験機のように圧子を押し込んで硬さを測定する場合、下地の基板の影響を受けないようにする必要がある。そのためには、膜と同程度の硬さの基板上に、押し込み深さに比べて十分に厚

い膜を成膜したサンプルを用いて測定するのが望ましいが、薄膜の場合には、圧子の押し込み量が膜厚の20%以下であれば下地の影響無しに硬さが測定できるという経験則が知られている¹⁰⁾。今回最も膜厚の薄いサンプルはITO2で約100nmである。そこで、押し込み量が膜厚の20%である20nm以下となるように、最大荷重を10mgfとして試験を行った。また比較のためスライドガラスでも試験を行った。試験機の外観を図5に、また試験条件を表4に示す。



図5 微小押し込み硬さ試験機(左：外観 右：測定部)

表4 押し込み硬さ試験の条件

最大荷重	10mgf
荷重印加時間	15秒
最大荷重保持時間	10秒
許容ドリフト速度	0.05nm/s
ポアソン比	0.25
除荷割合	90%

3. 結果と考察

3-1 プラズマ洗浄実験

PENシートの接触角測定時の液滴の様子を図6に示す。プラズマ洗浄を行うことにより、接触角が小さくなり、大気中に3時間放置した後も、ぬれ性を維持していることがわかる。プラズマ洗浄後の接触角の測定結果を図7および図8に示す。図7は処理直後の測定結果であり、図8は3時間大気中に放置した後の測定結果である。凡例ではシート名とプロセスガスを表示しており、PENシートに酸素プラズマによる洗浄を行った場合にはPEN_O2、PENシートにアルゴンプラズマによる洗浄を行った場合にはPEN_Arと表記した。

プラズマ処理前のぬれ性は、PC<PET<PI<PENの順であり、プラズマ処理10秒後の濡れ性は、PC<PET<PEN<PIとなった。またプロセスガスには酸素を使用したほうがぬれ性が良くなること、処理時間は10秒

で十分でありそれ以上長くしてもぬれ性はあまり変わらないことがわかった。プラズマ洗浄直後はぬれ性が最も良く、その後大気中に放置している時間に応じて、徐々に悪化していく。しかし大気中に3時間放置した後も接触角は、未処理の状態と比較して、PENで約4割、PET、PCで約6割の値を維持している。成膜前にプラズマ洗浄を行うことにより、基板のぬれ性が向上し、成膜時間の短縮や密着性の向上などが期待される。実験の結果、ぬれ性が最も良いのはPENであり、耐熱温度もPET、PCよりも高いため、基盤材料としてはPENが最も適していると思われる。今後プラズマ処理の有無により、成膜時間や密着性に变化が現れるかを検証する。



図6 PENシートの接触角測定時の液滴の様子

(左) 処理前 (中央) 酸素10秒処理 直後
(右) 酸素10秒処理 3時間放置後

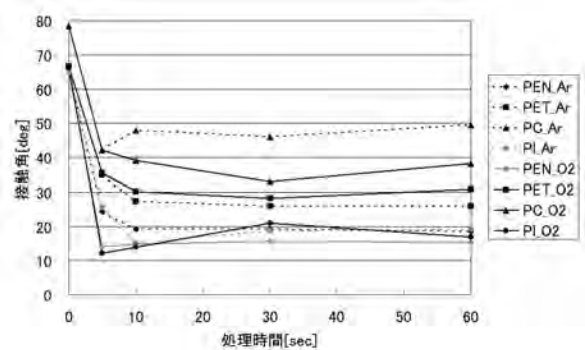


図7 接触角のプラズマ洗浄時間依存
(大気中の放置時間0の場合)

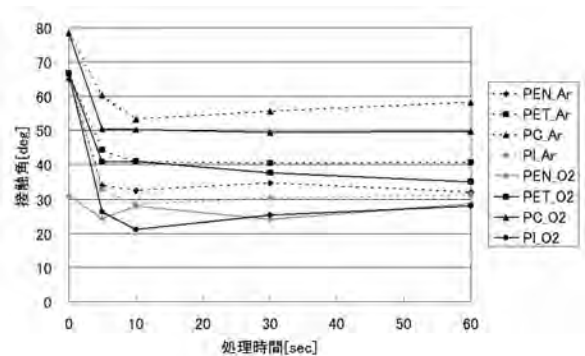


図8 接触角のプラズマ洗浄時間依存
(大気中の放置時間3時間の場合)

3-2 密着性評価

図9にサンプルGZO2のカートリッジ信号、フーリエ信号および印加荷重値の時間変化を示す。剥離が発生した場所は、カートリッジ信号に加えて、膜面の様子を観察することで行う必要がある⁷⁾ため、膜面の様子もあわせて示す。カートリッジ出力信号の変化と膜の状態から、膜全体が剥離した場所(図9中の②)が特定でき、そのときの印加荷重値(図9中のa)を読み取ることができる。また、カートリッジ信号には特に変化は見られないが、フーリエ信号が急激に変化している点があり、このときの膜の状態を観察すると、膜面がわずかに変色し、剥離が始まっている様子がわかる(図9中の①)。このことから部分剥離が開始したときの印加荷重値(図9中のb)を求めることができる。このようにして求めた剥離時の印加荷重値を表5に示す。また、各サンプルの膜面の様子を図10に示す。

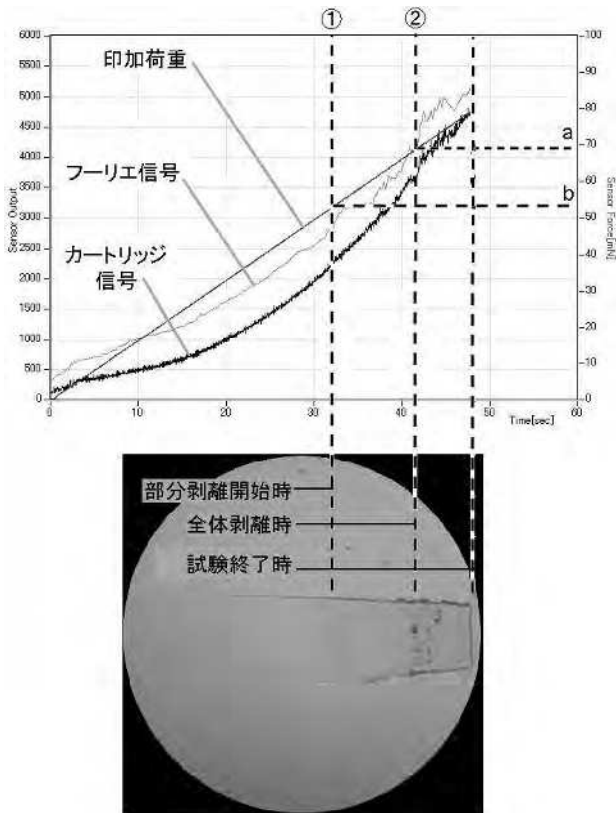


図9 GZO2のカートリッジ信号、フーリエ信号および印加荷重値の時間変化とそのときの膜面の様子

表5に示すように、GZO1およびGZO2の部分剥離開始時および全体剥離時の荷重値はITOと同等もしくはそれ以上であることがわかった。また本試験機メーカーのホームページに掲載されているITO膜の測定事例によると、全体剥離時の荷重値は43.0mNであり¹¹⁾、GZO1およびGZO2の剥離時の荷重値はこの値よりも大きい。そのため、GZO1およびGZO2についてはITOと同等もしくは

はそれ以上の密着性を有していることがわかった。また図9および図10に示すように、GZO1、GZO2、ITO1およびITO2では、部分剥離が起きた後に、全体剥離が起きており、剥離の挙動も一致している。しかしGZO3は、全体剥離時の荷重値がGZO1およびGZO2の約1/3と小さい値であり、全体が一気に剥離している。今回のサンプルは成膜時にプラズマ洗浄を行っていないため、ガラス表面に汚れがあった場合には、ガラス基板とGZO膜の密着性が弱くなっている可能性がある。今後プラズマ処理の有無により、密着性に変化が現れるかを検証すること、およびプラスチック基板上に成膜したZnO膜の密着性を評価することが課題である。

表5 スクラッチ試験の結果

	剥離荷重 (mN)	
	部分剥離開始時	全体剥離時
GZO1	54.5	66.6
GZO2	53.5	69.0
GZO3	—	23.0
ITO1	43.9	59.9
ITO2	51.5	67.2

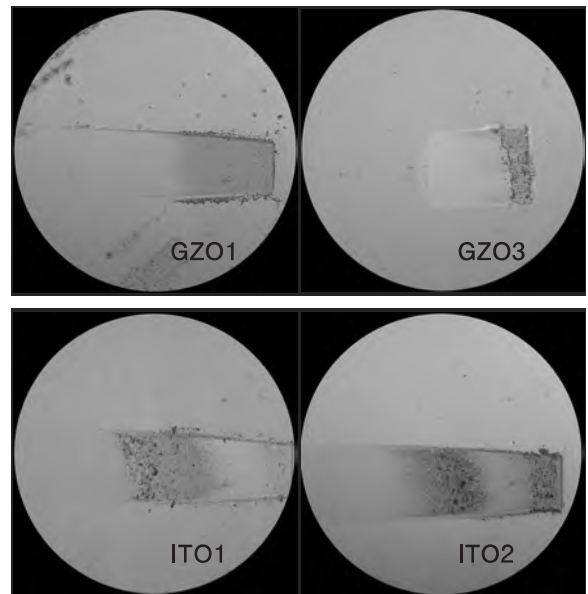


図10 スクラッチ試験を行った膜表面の様子

3-3 押し込み硬さ測定

図11および図12に、GZO1およびGZO3における、印加した荷重に対する押し込み深さの測定結果をそれぞれ示す。各測定において16回測定を行っているが、膜表面に凹凸がなく均質な膜であれば、図11に示すように安定した荷重-押し込み深さ曲線が得られる。しかし、膜表面に凹凸があったり、均質な膜が得られていない場合には、図12に示すように荷重-押し込み深さ曲線

にばらつきが見られる。押し込み硬さ測定を行った各サンプルの表面の様子を図13に示す。GZO3では膜が付いていない部分が多数あり、膜質が均一でないことがわかる。またスライドガラスの表面には無数の線状のくぼみがあることがわかる。

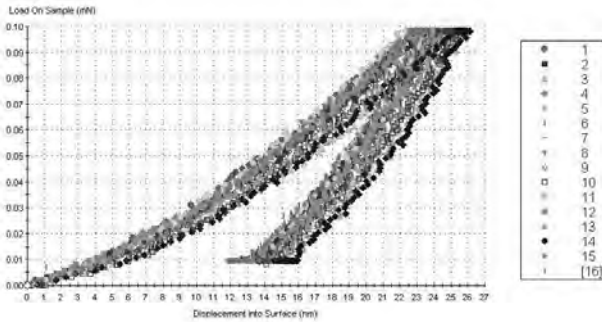


図11 GZO1における荷重—押し込み深さ曲線

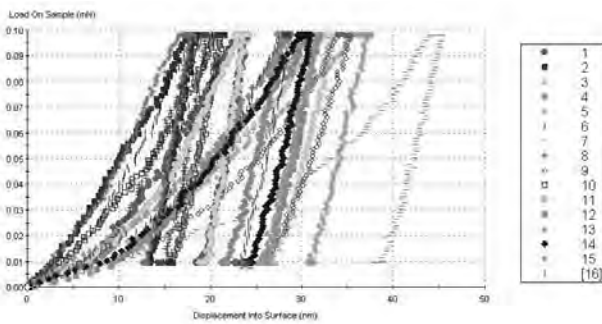


図12 GZO3における荷重—押し込み深さ曲線

これらサンプルの押し込み硬さの測定結果を図14に示す。押し込み硬さに加えてそのときの最大押し込み深さもプロットした。各サンプルで16回測定を行っており、その平均値を示してある。最大押し込み深さはいずれも膜厚の20%以下になっており、妥当な測定が行えている。酸化亜鉛膜の押し込み硬さは、ITOには若干劣るが、スライドガラスとほぼ同じ硬さを有していることが確認できた。また押し込み硬さについては平均値に加えてそのばらつきを示した。GZO3およびスライドガラスではばらつきが大きくなっているが、GZO1やITO2では、安定した結果が得られている。測定値のばらつきは、表面粗さに起因しているため、今後、表面ができるだけきれいなサンプルを作製し、引き続き測定を行う計画である。また、プラスチック基板上に成膜したZnO膜の硬さについても評価を行う。

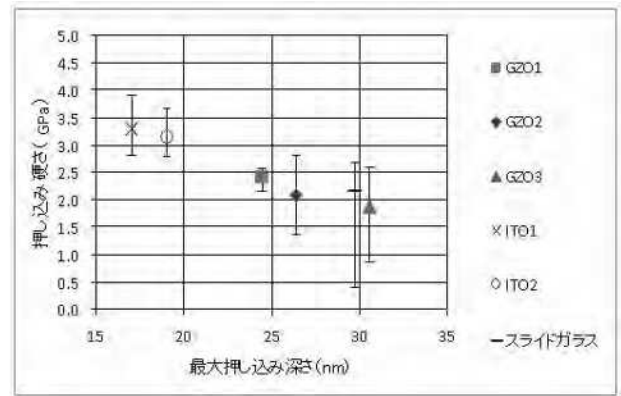


図14 押し込み硬さ測定の結果

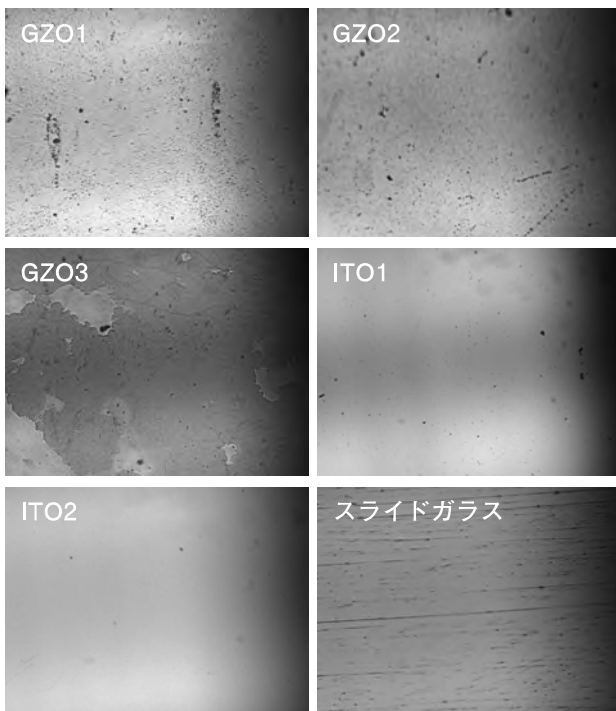


図13 押し込み硬さ測定を行った膜表面の様子

3-4 ZnO膜を使用した液晶ディスプレイの試作

本研究においてZnO膜を使用した応用製品として、フレキシブルな液晶ディスプレイの試作を検討している。平成20年度は、ZnO膜で回路パターンを形成するために、不要な部分をエッチングにより除去する方法について実験を行ったところ、36%の塩酸を水で10倍に希釈した溶液中に、約10秒浸すことでZnO膜が除去できることがわかった。今後、ZnO膜による回路パターンを形成したガラス基板を用いて、液晶ディスプレイの試作を行う計画である。

4. 結 言

プラズマ洗浄装置を開発し、耐熱性プラスチック基板に対するプラズマ洗浄を行ったところ、ぬれ性の向上が認められた。ぬれ性が最も良いのはポリエチレンテレフタレート (PEN) であることが明らかとなった。またガラス基板上に成膜した酸化亜鉛膜の密着性および硬さを評価したところ、市販の酸化インジウムスズ膜と同等の性能を有していることがわかった。

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) 菅井秀郎: プラズマエレクトロニクス, オーム社, P.106-116 (2000)
- 6) 技術情報協会: 薄膜の機械的特性と評価・制御技術, 技術情報協会, P.219-220 (2001)
- 7) 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)
- 8) 興野登, 河底宏明, 新井大輔他: Symp Microjoining Assem Technol Electron, Vol.10, P.83-88 (2004)
- 9) 財団法人規格協会: ISO 14577 Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters- (2002)
- 10) (株)東陽テクニカ分析システム部表面分析システムグループ: 押し込み法による機械特性試験, P.52-53 (2000)
- 11) (株)レスカホームページ (http://www.rhesca.co.jp/lineup/csr/csr2000_measurement_03.html) から