

フラットパネルディスプレイ用透明導電膜

金沢工業大学
光電相互変換デバイスシステム研究開発センター

南 内 嗣

Transparent conducting films for flat panel display

Tadatsugu Minami

Optoelectronic Device System R & D Center
Kanazawa Institute of Technology

Abstract

フラットパネルディスプレイの透明電極としては広く使用されているワイドギャップ酸化物半導体からなる透明導電性薄膜の現状と今後の問題点を述べている。現在、成膜技術として直流マグネトロンスパッタリング法を用いて作製するスズ添加酸化インジウム (ITO) 透明導電膜が実用の主流である。しかし、主原料である In は希少金属であり高価なため、将来的には安定供給が懸念される。ITO の代替材料の開発が切望され、ZnO 系が最有力候補である。

1. はじめに

フラットパネルディスプレイ (FPD; Flat Panel Display) では、動作原理は異なっても構成要素の一つとして透明電極が不可欠である。FPD 用透明電極には、高い可視光透過率と低いシート抵抗が求められ、ワイドギャップ酸化物半導体からなる透明導電膜が広く使用されている^{1)~4)}。ここでは、最も広く実用されている液晶ディスプレイ (LCD; Liquid Crystal Display)、大画面用として普及しつつあるプラズマディスプレイ (PDP; Plasma Display Panel)、小型携帯機器等から実用化が進んでいる有機エレクトロルミネッセントディスプレイ (有機 ELD; Electroluminescent Display)、計測・制御機器等で実用されている無機エレクトロルミ

ネッセントディスプレイ (無機 ELD) 等に使用されている FPD 用透明導電膜の動向について述べる。

2. 透明導電膜の基礎

実用可能な透明導電膜用材料としては、金属、酸化物半導体及び窒化物半導体等を挙げられるが、特殊な用途を除けば酸化物半導体が使用されている。これまでに透明導電性酸化物では、図 1 に示すように不純物を添加した二元化合物の SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO もしくは CdO 、構成元素として Sn, In, Zn もしくは Cd の内の少なくとも一つの元素を含む三元化合物や多元系 (複合) 酸化物等において低抵抗率の透明導電膜が実現 (Cd の毒性のため、Cd を含む透明導電膜はここでは取り上げていない) されている。現在、FPD 用透明電極に用いる透明導電膜用材料としては一部で SnO_2 系、 $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$

〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1
TEL 076-294-0695
FAX 076-294-0695
minami@neptune.kanazawa-it.ac.jp

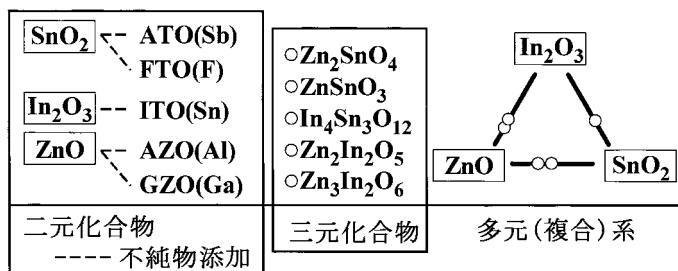


図 1 酸化物透明導電膜材料

表 1 透明電極用酸化物透明導電膜材料の特徴

二元化合物	ドーパント	特 徴	エッチャント
ZnO	Al, Ga (Si, Sc, B, In, Y, F, V, Ge, Ti, Zr, Hf)	安価 資源豊富 ITOに近い低抵抗率 ウェットエッチング容易 酸, アルカリ耐性やや低い	HCl, 他
In ₂ O ₃	Sn (Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te)	高価 希少金属 最も低い抵抗率	HI, HBr HCl+FeCl ₃ HCl+HNO ₃ , 他
SnO ₂	F, Sb (Nb, Ta)	高い化学的安定性 低抵抗率 高温でも安定 ウェットエッチング困難	HCl (+ Zn 粉末) (リストオフ)

系や ZnO 系等が使用されているが、スズ添加酸化インジウム (In₂O₃: Sn; 通称 ITO) が主流である。すなわち、表 1 に示すように FPD の種類によって透明導電膜の特性に対する要求は異なるが、電気的特性とエッチング加工性及び成膜技術等から総合的に判断して、現状では ITO が最も優れた適合材料であり広く実用されている。

しかし、性能面で優れた特性を有する ITO 透明導電膜も大量使用に際して重大な問題点がある。ITO の主原料のインジウム (In) は地殻埋蔵量が少なく希少金属であり高価なため、資源的のみならず戦略的にも将来的な安定供給が懸念される。従って、ITO の代替材料の開発が切望され、最有力候補材料として安価な ZnO 系が注目されている。

FPD 用透明電極に用いる透明導電膜では、抵抗率 (ρ) は $10^{-4} \Omega\text{cm}$ オーダーで、可視光域での透過率は 80% 以上が必要である。 ρ が $10^{-5} \Omega\text{cm}$ オーダー (キャリア密度 n が $2 \sim 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上) まで低下した透明導電膜では、この基本的性能である抵抗率 (あるいは導電率) と可視光透過率は独立ではなく、可視光の長波長域の透過率が n の増加に伴って低減する。また、物性的には縮退した n 形半導体であり単結晶に近い結晶性を有する低抵抗透明導電膜においては、移動度はイオン化不純物散乱に支配される。^{1), 5)} 一方、多結晶 ITO 薄膜では中性不純物散乱、多結晶 ZnO 系や SnO₂ 系では粒界散乱が影響する。また、非晶質の ITO や多元系酸化物薄膜では不純物添加によるキャリア生成は殆ど期待できない。それ故、

表2 各種フラットパネルディスプレイ用透明電極

ディスプレイ種類		目的	材料
LCD		表示用電極（配線）	ITO
PDP		表示用電極（配線）	ITO, SnO ₂ 系
ELD	無機 ELD	表示用電極, 配線	ITO, ZnO 系
	有機 ELD	表示用, コンタクト電極, 配線	ITO, ZnO-In ₂ O ₃ 系, ZnO 系
FED		表示用電極	ITO
VFD		表示用電極	ITO

透明導電膜のさらなる低抵抗率化の実現には、多結晶や非晶質薄膜では結晶性の改善が必要であるが、理論的にはキャリア（伝導電子）密度の増大が有効である^{1),5)}。また、結晶性は透明導電膜中での光散乱及び吸収端のテイリングと関係し、移動度はプラズマ共鳴緩和に関係していずれも膜の可視光透過率に影響する可能性がある。従って、キャリア散乱機構とキャリア生成起源の詳細な検討と共に、薄膜の結晶性向上が重要であり実用上は成膜条件とその制御が最も現実的な問題である。

3. 成膜技術

FPD 用透明電極に使用される酸化物透明導電膜では、大面積基板上に高速成膜することが要求されるが、これに伴う問題点を生じることもある。例えば、直流マグネトロンスパッタリング法を用いる ITO 透明導電膜作製では、ターゲットのエロージョン領域でのノジュールの発生と異常放電等の問題がある。現在では、高密度酸化物焼結体ターゲットの開発及び直流マグネトロンスパッタリング法の改良（高周波重畳直流やパルス重畳直流、ターゲット磁界移動及び低電圧スパッタリング等）により著しく改善がなされ、低抵抗率 ITO 薄膜の高速安定成膜が可能となっている^{6),7)}。また、マグネトロンスパッタリング法ではマグネロン陰極の放電の空間分布のため、基板上に作製された膜にはエロージョンパターンを反映した特性の分布を生じる。この効果は ITO 透明導電膜作製

では比較的小さいが、ZnO 系及び低温基板上に作製される場合において顕著である。ITO 透明導電膜作製における低電圧スパッタリングの採用は、分布の抑制と低抵抗率化が期待できる⁸⁾。しかし、スパッタリング法では、大面積酸化物焼結体ターゲットは材料費と加工費が嵩み高価である。高周波マグネトロンスパッタリングでは、直流の場合に比べて成膜チャンパー中の酸素(量と活性度)分布が緩和され、エロージョンパターンを反映した分布を低減でき、基板へのダメージも低減できるとの報告がある。

近年開発された真空アークプラズマ蒸着（イオンプレーティング）法では、低抵抗率酸化物透明導電膜を高速成膜でき、かつターゲット利用率の向上と加工費の低減が期待できる。また、成膜過程はアーク放電を利用するため高エネルギー粒子を生成しないので、基板へのダメージの少ないソフトな成膜が期待できる^{6),7)}。これまでに真空アークプラズマ蒸着法では、ITO, ZnO: Ga (GZO) 及び ZnO-In₂O₃ 系多元酸化物透明導電膜が作製され、マグネトロンスパッタリング成膜に勝るとも劣らない優れた特性が実現されている。一方、SnO₂ 系透明導電膜は低抵抗率を得るためには高温での成膜が必要であり、化学気相成長（CVD）法等が用いられる。また、低抵抗率膜の作製は期待できないが、印刷ペーストや塗布液を使用する印刷法やコーティング法で成膜する技術も開発されている。また、特定用途に適合する特性を実現可能な多元系酸化物透明導電膜では、実用的成膜技術の開発が今後の課題である。

現在、マグネトロンスパッタリング法や真空アークプラズマ蒸着法を用いて高温基板上に透明導電膜を作製すると、可視光透過率 80%以上を有した、抵抗率 $1 \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の ITO, $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の ZnO 系 (AZO や GZO), そして $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の SnO_2 系 (FTO) を実現可能である。FPD メーカーが内製する場合もあるが、多くのガラスメーカー及び成膜企業は各種 FPD 仕様に対応した ITO コートガラスやパターン加工 ITO 透明電極付きガラス等を市販している¹⁰⁾。1300 mm × 2500 mm 大面積ガラス基板上への ITO 透明導電膜の作製も可能である。また、PDP 用として SnO_2 系透明導電膜付きガラスも入手可能である。

以上では大面積基板上への成膜技術に注目して述べたが、実験室での小面積基板上への成膜では、レーザーアブレーションを利用するパルスレーザー蒸着 (PLD) 法や高周波マグネトロンスパッタリング法が各種酸化物透明導電膜作製に有効である。特に、PLD 法や高周波マグネトロンスパッタリング法 (粉末ターゲットを使用可能) ではターゲットの金属組成と同等の膜を作製可能であり、新規な材料開発や多元系 (複合) 透明導電膜の作製に有効である。最近、PLD 法では $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 台の極めて低抵抗率の ITO 及び AZO (ZnO: Al) 透明導電膜が実現されている¹¹⁾。

4. FPD 用透明導電膜

FPD では、電極を光が通過する必要のある場合は透明電極が用いられ、多くの場合は電極のみならず配線としても働いている。この透明電極配線のシート抵抗を十分に低くできない場合は、透明導電膜と金属バス配線の組み合わせが採用されている。また、酸化物透明導電膜で金属薄膜をサンドイッチする構造 (透過率の低減及び化学的な安定性やパターンニングに問題はある) を採用することによりシート抵抗の低減を実現できる⁸⁾。

使用する成膜技術とその条件に依存するが、ITO, ZnO 系や $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 系等では 100°C 程度の低温基板上でも $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗率を実現できるが、 SnO_2 系では困難である。ITO 透明導電膜では約 600°C 程度までの基板温度の上昇に伴って、抵抗率の低減、化学的安定性 (薬品耐性) 及び可視光透過率の向上が期待できる。ZnO 系では約 450°C 程度までの基板上に作製された場合は ITO と同様の改善効果が期待できる。一方、結晶性や添加する不純物の種類と量に依存するが、適当な不純物添加により耐熱特性 (安定性) や化学的特性 (エッチング速度等の薬品耐性) を制御できる。耐熱安定性や化学的安定性は、 SnO_2 系、 In_2O_3 系、ZnO 系の順で高い耐性が期待できる。また、大幅な特性制御や物性制御は多元 (複合) 酸化物を使用すると実現可能である。従って、FPD の種類や構造によって透明電極に求められる特性 (性能) や成膜条件の多様化に伴って、今後は特定用途に適合する材料設計及び成膜技術の最適化が必要である^{1), 4)}。

例えば、マグネトロンスパッタリング法で成膜した In_2O_3 系薄膜では、低温基板上にアモルファス薄膜を作製した場合は不純物を添加していない In_2O_3 薄膜でも $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 台の低抵抗率透明導電膜を実現できるが、不純物を添加しても抵抗率の減少は期待できない。しかし、Sn を添加すると膜の耐熱性は改善される。一方、基板温度を約 150°C 以上で多結晶 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 系薄膜を作製すると約 10 wt.% の SnO_2 を添加した In_2O_3 ターゲットを使用すると最低抵抗率膜 (すなわち、ITO) を実現できる。また、得られる膜の表面モルフォロジ、結晶性そして結晶化温度等は Sn の添加量に影響され、添加量の増加に伴い膜の酸によるエッチング速度は減少する。他の同様な例として、ITO に Zn を添加すると約 10 at.% で最低抵抗率を実現でき、Zn 添加量の増加と共に酸に対するエッチング速度が増加する⁴⁾。

4.1 LCD

非発光型で電圧駆動の LCD では表示形態が透過型、反射型そしてプロジェクション型等に分類され、透過型やプロジェクション型では入射光側の電極と出射光側の電極のいずれも酸化物透明導電膜からなる透明電極が使用されている。一方、反射型では光が出入りする側の電極のみが透明電極である。パッシブマトリクス駆動方式では、ストライプ状電極を互いに直交させて対向配置したマトリクス電極の交差部分が各画素となる。使用される透明電極のシート抵抗が直接表示品質に影響するため、画面サイズが大きくなると低シート抵抗化（実用化の困難な $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ オーダーの低抵抗率の実現）が必要とされる。一方、各画素にそれぞれトランジスタのようなアクティブデバイスを配置するアクティブマトリクス方式では、金属バス配線を使用することにより透明電極のシート抵抗が表示品質に及ぼす影響を低減できる。また、フルカラー LCD におけるカラーフィルタ上への透明電極形成や軽量であるが高温耐性の低いプラスチック基板上への透明電極形成等では、低温基板上への低抵抗率透明導電膜の作製が求められる。以上のように多様な特性（性能）が要求される LCD 用透明電極には、現状では直流マグネトロンスパッタリング法で作製する ITO 透明導電膜が使用されている。

4.2 PDP

現在、主流である面放電型 PDP では、蛍光体からの発光を取り出す前面基板上に形成される表示電極は維持電極（サステイン電極）とバス電極からなり、サステイン電極には酸化物透明導電膜からなる透明電極が使用され、透明電極では不十分な導電性を補い、かつ透光性を犠牲にしないように透明電極上に出来る限り狭い金属バス電極の形成が求められる⁸⁾。特に、PDP の製造では 500°C を超える高温下での封止工程が必要であるため、耐熱性や化学的安定性に優れた $\text{SnO}_2\text{: Sb (ATO)}$ や $\text{SnO}_2\text{: F (FTO)}$ 透明導電膜を使用することもある。ウェット

エッチングが困難な場合はリフトオフ法でのパターニング技術が使用されている。しかし、 SnO_2 系より耐熱性に劣るが、優れた透明導電性を有し、エッチング加工が容易な ITO 透明導電膜が主流である。また、PDP では透明導電膜が透明電極や配線以外に、不要電波のシールド効果や紫外線と近赤外線の遮断特性を有するため、可視光のみを選択透過する電磁波選択透過膜として使用されることもある。

4.3 有機 ELD

有機 ELD は、直流電流駆動型デバイスであり、陽極から注入される正孔（ホール）と陰極から注入される電子が、キャリア輸送を経て発光層で再結合する。その動作原理から有機発光ダイオード（OLED）とも呼ばれる。基板側から発光を取り出す場合は、陽極として酸化物透明導電膜からなる透明電極が使用されている。一方、上部陰極側から光を取り出す反転構造（トップエミッション）の場合は陰極として金属の超薄膜上に透明導電膜を形成した透明電極を使用する⁸⁾。また、シースルータイプの透明有機 ELD では、陽極と陰極の両面に透明電極が形成されている。有機 ELD の透明電極では、上述の LCD 用や PDP 用とは異なる以下の点が特別に考慮されねばならない⁴⁾。①励起過程がキャリア注入形で生じるため透明電極が陽極の場合は、透明導電膜の仕事関数がホール注入障壁高さに影響する。②透明電極上に形成する有機層の膜厚が薄いため透明電極の表面粗さ（凹凸）を極度に小さくしなければならない。①では、陽極に使用する透明電極は大きな仕事関数が、陰極に使用する透明導電膜は小さな仕事関数を持つ透明導電膜材料の使用が望ましい。酸化物透明導電膜の仕事関数は、材料の種類や多元系酸化物では組成を制御すると変化させられるが、図 2 から明らかなように 4.5 から 5.4 eV の範囲である。他の有効な方法としては、酸素プラズマによる表面処理等や各種バッファ層の挿入等が近年多くの研究報告がある^{4),7),10)}。②では、表面の凹凸を小さくする研

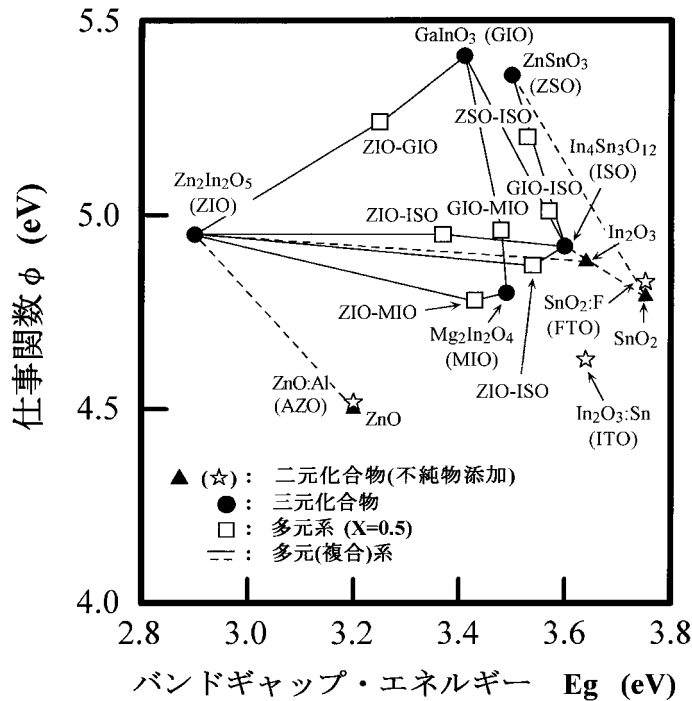


図2 酸化物透明導電膜材料の仕事関数とバンドギャップの関係

磨を施した基板の採用やさらに透明導電膜表面の研磨が実施されている。

現在、有機 ELD 用透明電極には主として ITO 透明導電膜が使用されているが、低温基板上に低抵抗率で表面凹凸の小さいアモルファス薄膜が形成できる ZnO-In₂O₃ 系透明導電膜も使用されている。また、金属バス配線を使用することによるパッシブマトリクス駆動方式による透明電極の低シート抵抗化も採用されている。しかし、小型を除けばアクティブマトリクス駆動方式が主流である。

4.4 無機 ELD

最近、長年の悲願であった高輝度で色純度の良い青色蛍光体が開発され、高輝度フルカラー無機薄膜 ELD が実用化に一步近付いたと言える⁷⁾。無機 ELD には発光層の形態から、分散型と薄膜型に大別される¹⁰⁾。分散型 ELD は、有機プラスチックフィルム上に形成した透明電極上に蛍光体粉末を有機バインダー中に分散さ

せた発光層と強誘電体粉末を有機バインダー中に分散させた絶縁層を積層してアルミニウムフォイル金属電極で挟んだ構造からなるためフレキシブルである。透明電極は PET フィルム等の上に低温で形成した ITO 透明導電膜が使用されている。無機薄膜型 ELD の基本構造は、基板上に無機材料薄膜からなる電極、絶縁層、発光層、絶縁層、電極の順に積層している。これは 2 重絶縁層構造薄膜 ELD と呼ばれ、交流電圧を印加して駆動され、通常ガラス基板上の電極には透明電極を使用して、発光を基板側から取り出すための背面電極には金属薄膜を使用する。また、ガラス基板上の電極に金属電極を使用する反転構造、及びセラミックス基板と厚膜絶縁層を用いる無機薄膜 ELD では、薄膜発光層もしくは薄膜絶縁層上に発光を取り出す対向電極として透明電極が形成される。シースルータイプの透明無機 ELD では、基板上と薄膜絶縁層上の両面に透明電極が形成

されている。無機薄膜 ELD 用透明電極として使用される透明導電膜は ITO が主流であるが、AZO 等の ZnO 系でも約 20 年間の長い使用実績がある⁷⁾。

4.5 その他の FPD

上述した以外の FPD として、長年に渡って実用されている蛍光表示管 (VFD) 及び現在活発な研究開発が続けられている電界放出ディスプレイ (FED) が挙げられる。いずれも動作原理は、陰極から放出される電子を電界で陽極に向かって加速して、陽極上に塗布した蛍光体粉末を電子線励起、発光させている。陰極線管 (CRT) は点電子源を使用した高電圧小電流で動作しているが、VFD 及び FED ではそれぞれ線状 (熱電子源) 及び 2 次元分布電子源 (冷陰極電界放出源) を使用して、低電圧大電流で動作する FPD を実現している。これらの FPD の陽極は加速電極及び帯電防止作用を持っている透明電極であり、ITO 透明導電膜が使用されている⁸⁾。

5. 今後の FPD 用透明導電膜

上述のように現状では、FPD 用透明電極に最も適合する材料は ITO である。これは ITO 成膜技術の最適化に関する長年の研究開発の賜物であり、他の材料に対する同様の努力が払われた結果ではないことに注意すべきである。換言すれば、ITO はマグネトロンスパッタリング成膜技術と相性の良い材料であったと言える。しかし、ITO には資源と価格面での重大な問題点がある。今後、ITO の代替材料を In を使用しない材料で実現することが求められ

る。酸化物では ZnO 系以外に使用できる可能性のある材料は見当たらない。1983 年に著者らが AZO 透明導電膜で初めて抵抗率 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を実現して以来、透明電極として約 20 年の使用実績があり、パターン加工プロセスも低温ウエットエッチングの採用で解決でき、ドライエッチングの導入の有効性も実証されているので、今後は ZnO 系に適した成膜技術の開発が求められる。

参考文献

- 1) T. Minami: MRS Bulletin 25/8, 38 (2000).
- 2) T. Minami: J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), 1765 (1999).
- 3) 日本学術振興会透明酸化物・電子材料第 166 委員会編:「透明導電膜の技術」, オーム社, (1999).
- 4) 澤田 豊監修:「透明導電膜の新展開」, シーエムシー, (1999).
- 5) T. Minami, S. Suzuki and T. Miyata: Mat. Res. Symp. Proc., 666, F1.3.1. (2001).
- 6) 「月刊ディスプレイ」, Vol. 5, No. 9, pp. 2-89 (1999).
- 7) 「月刊ディスプレイ」, Vol. 7, No. 9, pp. 1-97 (2001).
- 8) 内田龍男, 内池平樹監修:「フラットパネルディスプレイ大事典」, 工業調査会, (2001).
- 9) 南 内嗣:「新しい透明導電膜の成膜・材料技術と開発動向」, 応用展開, 情報機構 p. 124 (2001).
- 10) 「セラミックス」, 38[3], pp. 156-194 (2003).
- 11) 安倉秀明, 沖中広和, 青木孝憲, 鈴木晶雄, 松下辰彦, 奥田昌宏: 第 50 回応用物理学関係連合講演会, 講演予稿集 No. 2, 28a-S-8, p. 673 (2003).