

酸化亜鉛薄膜の機能性ガラスおよびELランプへの応用

菅原 智明, 下野 功, 田谷 嘉浩, 辻野 二郎*,
 本間 工士*, 阿部 芳彦**, 高橋 浩一***,
 黒川 仁士***, 川島 真一***

Infrared Rays Reflection Glass and Electroluminescent Lamp Using Zinc Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering

Tomoaki Sugawara, Isao Shimono, Yoshihiro Taya, Jiro Tsujino*,
 Norio Homma*, Yoshihiko Abe**, Koichi Takahashi***,
 Masashi Kurokawa*** and Shin-ich Kawashima***

要 旨

高周波スパッタ法を用いて酸化亜鉛膜を石英ガラス基板に作製し、機能性ガラスへの応用を検討した。膜の光学的特性は、波長 $3 \mu\text{m}$ における赤外線反射率が80%以上を示し、一般の低輻射ガラスと同等の赤外線反射特性が得られた。さらに可視光透過率も80%以上と優れており、機能性ガラスへ応用可能なことが知られた。次に、エレクトロルミネッセント (EL) ランプの劣化モードの一種である黒色化を防止するため、ITO フィルムに酸化亜鉛膜をスパッタした2層構造の透明電極を用い、EL ランプを作製した。耐久性試験後の色彩色差測定結果から、EL ランプの黒色化が抑制されることが分かった。

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は3.3eVのワイドギャップ半導体として知られ、将来は青色発光素子、紫外線レーザー等オプトエレクトロニクスへの応用も期待されている。酸化亜鉛は微量の不純物によって、電気的・光学的特性が大きく変化する。例えばAlなどのⅢB族元素を添加するとキャリアが発生して絶縁体から導電体となり、さらには赤外線を反射する性質も発現する。しかし、酸化亜鉛の電気的および光学的特性を任意に制御することは容易ではない。我々は、前報¹⁾において酸化亜鉛を固相反応法で作製した場合、キャリア密度は 10^{20}cm^{-3} 程度で飽和することを報告した。一方、

スパッタ法をはじめとする真空プロセスを用いるとキャリア密度は 10^{20}cm^{-3} 以上となり、赤外線反射膜や透明電極への応用が可能となる²⁾。本報では酸化亜鉛の持つ光学的特性の応用例として機能性ガラス、電気的特性の応用例としてエレクトロルミネッセント (EL) ランプ用透明電極について報告する。

最近、機能性ガラスの一種で赤外線反射特性を有する低輻射 (Low Emissivity : Low-E) ガラスや熱線反射ガラスが、ビルディングや一般住宅に使用されている。特に北国では $3 \mu\text{m}$ 以上の波長の赤外線を反射する Low-E ガラスを用いると、室内の赤外線を反射して窓ガラスの断熱性が上が

* 北海道電力(株)総合研究所
 ** 北海道立工業試験場
 *** (株)エルフィン

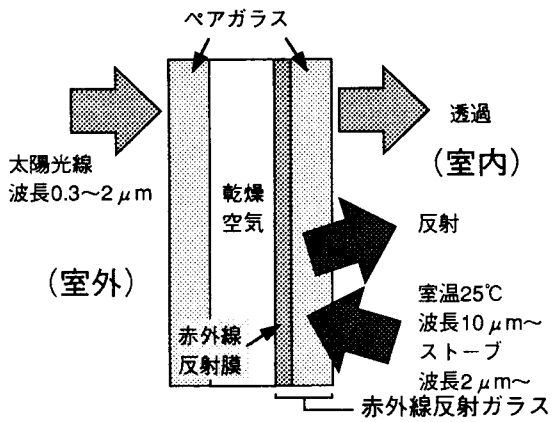


図1 Low-E ガラスの基本的構造

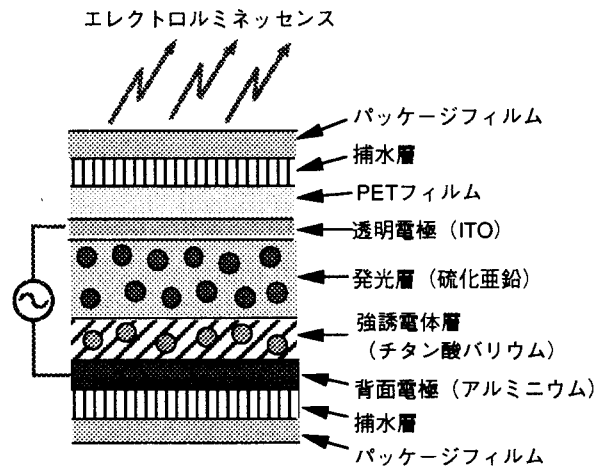


図2 EL ランプの断面構造

り、大きな省エネ効果が期待できる。図1に、Low-Eガラスの構造を示す。現在、Low-Eガラスの赤外線反射層としては、赤外線反射特性と可視光透明性という相反する光学的特性を実現するために、金属薄膜と透明性酸化物薄膜の多層構造が用いられている。我々は、可視光に対して透明な酸化亜鉛を赤外線反射層に応用すると、単層構造となって製造プロセスが簡便化され、さらに金属薄膜を使用しないため可視光透明性という点でも優れたものが作製できると考えた。そこで、北海道電力(株)総合研究所が中心となり、酸化亜鉛膜をスパッタ法、熱プラズマ蒸着法³⁾、イオンプレーティング法⁴⁾などの真空プロセスで作製し、評価を行ってきた。その中から本報ではスパッタ法で作製した酸化亜鉛膜について述べる。

次に、ELランプ用透明電極の開発について説明する。ELランプは面状に発光する素子で、携帯情報端末、自動車用装飾品、道路標識、屋外広告看板などに応用されている。当函館地域では平成4年に異業種交流グループ「EL商品開発研究会」が発足し、協同組合を経て、平成12年には株式会社の設立に至っている。当センターではELランプの耐候性⁵⁾や導電性ペーストの開発⁶⁾等、ELランプに関する研究開発を行ってきた。今後、ELランプの性能をさらに向上させ、屋外のような過酷な環境でも長寿命のELランプの開発が重要と考えている。図2にELランプの断面構造を示す。ELランプを屋外で長時間発光させると、表面が黒く変色して輝度が低下し、ELランプの交換が必要となる。これまでの研究から、ELランプの黒色化は透明電極であるインジウム・スズ

酸化物 (ITO) の劣化が原因であり⁷⁾、ITOの発光層側から黒色化することが分かっている。解決方法としては、ITOに代わる新透明電極材料の開発、またはITOの劣化を抑える構造を持った新透明電極の開発などが上げられる。現状ではITOを越える導電性を有する透明電極材料は見つからないため、我々はITOと化学的に安定な酸化亜鉛とを組み合わせた新しい構造の透明電極について検討した。

2. 実験方法

2.1 Low-Eガラス用酸化亜鉛膜の作製

成膜には高周波マグネトロンスパッタ装置を使用した。図3に成膜の概略図を示す。ターゲットにはアルミナを2wt%添加した直径4インチの酸化亜鉛焼結体、スパッタガスには純度99.999%のアルゴンガスを用い、高周波電力を50Wとして石英ガラス基板に100minスパッタした。また、成膜は図3のように石英ガラス基板をターゲットの中心軸から20mmと60mm離れた2ヶ所で行っ

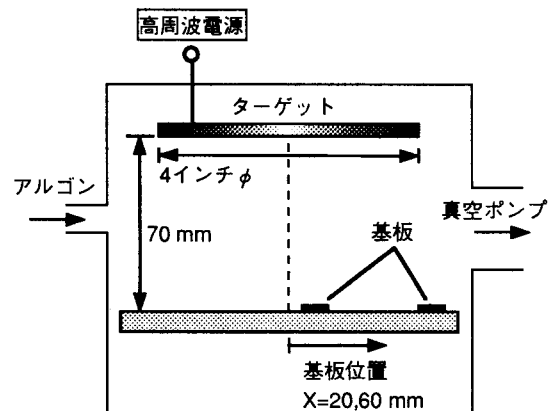


図3 スパッタ成膜の概略図

た。

赤外線反射特性は、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析によって透過率を測定し、評価した。可視光透過率の測定には紫外・可視透過率測定装置を用いた。電気的特性は、ファン・デル・パウ法によって抵抗率、キャリア密度、移動度を測定した。結晶性はX線回折により評価した。膜厚測定には触針式膜厚計を用い、膜のアルミナ濃度は蛍光X線分析によって求めた。また、波長分散X線分析による膜のアルゴン分析も行った。

2.2 ITOフィルムへの酸化亜鉛膜の形成およびELランプの作製

PETフィルムにITOが厚さ約50nm蒸着された市販のITOフィルムに、酸化亜鉛を10minスパッタし、厚さ約60nmの酸化亜鉛膜を形成した。ELランプの作製については、アルミニウム箔にチタン酸バリウムを約30 μ mの厚さに塗布して乾燥後、その上に硫化亜鉛系蛍光体を50~70 μ mの厚さに塗布し、乾燥させてコート箔を作製した。その後、酸化亜鉛膜を形成したITOフィルムに電極端子を取り付け、熱ロール法でコート箔と融着させた。最後に全体を補水フィルムとパッケージフィルムでラミネートした。

ELランプの耐久性試験は、温度70 $^{\circ}$ C、湿度30%の恒温恒湿条件とし、試料に100V、400Hzの交流電圧を印加して連続点灯させ、劣化を加速させた。黒色化は色彩色差測定により評価した。また、オージェ電子分光分析装置を用いて酸化亜鉛膜/ITOフィルムの深さ方向分析も行った。

3. 実験結果および検討

3.1 酸化亜鉛膜のLow-Eガラスへの応用

表1に成膜条件、膜厚およびアルミナ濃度を示す。膜の厚さは基板位置20mmで637nm、基板位置60mmでは433nmとなり、ターゲットの中心に近いほど厚くなった。蛍光X線分析から求めた膜のアルミナ濃度は基板位置20mmで3.7wt%、基板位置60mmで3.8wt%であり、ターゲットのアルミナ濃度 (2wt%) よりも少し高い値を示した。一般にスパッタ法の場合、ターゲット組成と膜組成との間にずれが生じることから、組成の厳密な制御にはさらなる技術開発が必要である。

膜のFT-IR測定結果を図4に示す。基板位置

が20mmの試料は波長1~5 μ mの赤外線をほとんど透過するが、60mmの試料については波長3 μ mの赤外線透過率が10%以下となった。基板位置60mmの試料の赤外線反射率を測定したところ、波長3 μ mで反射率は80%以上を示し、一般のLow-Eガラスと同等の赤外線反射特性であることが分かった。さらに可視光透明性についても透過率は80%以上の優れた特性を示した。表2にホール測定結果を示す。基板位置20mmの試料のキャリア密度が $1.53 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であるのに対して、基板位置60mmの試料は $4.55 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であることから、

表1 成膜条件、膜厚およびアルミナ濃度

ターゲット	2 wt%アルミナ - 98 wt%酸化亜鉛	
アルゴンガス圧力	1 mTorr	
高周波電力	50 W	
基板	石英ガラス	
基板温度	R.T. (約40 $^{\circ}$ C)	
スパッタ時間	100 min	
基板位置 (mm)	20	60
成膜速度 (nm/min)	6.4	4.3
膜厚 (nm)	637	433
アルミナ濃度 (wt%)	3.7	3.8

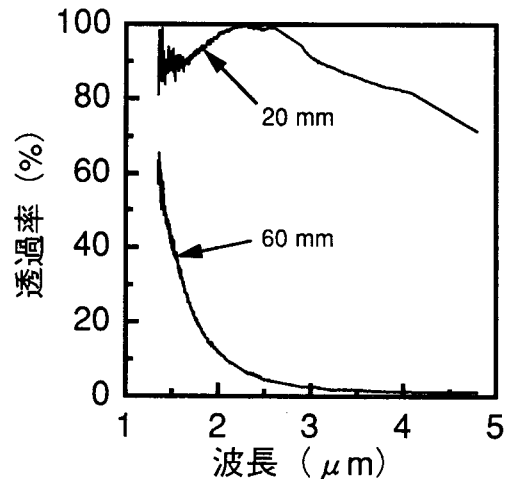


図4 酸化亜鉛膜のFT-IR測定結果

表2 酸化亜鉛膜のホール測定結果

基板位置	キャリア密度 (cm ⁻³)	移動度 (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	抵抗率 (Ω·cm)
20 mm	1.53×10^{19}	0.143	2.85
60 mm	4.55×10^{20}	13.2	1.04×10^3

図4の透過率の低下はプラズマ振動による赤外線反射と考えられる。自由電子による共鳴振動のプラズマ波長 λ_p は以下の式で表される⁸⁾。

$$\lambda_p^2 = (2\pi c)^2 \epsilon m^* / (e^2 n_e)$$

ここで、 c は光速、 ϵ は誘電率、 m^* は有効質量、 e は電子の電荷量、 n_e は自由電子密度で、全てMKS単位系である。酸化亜鉛の比誘電率を9、有効質量を $0.3m_0$ として、基板位置60mmの試料のキャリア密度から λ_p を計算すると $2.5\mu m$ となり、図4の結果とよく一致する。

本実験の赤外線反射特性は基板位置20mmと60mmで大きく変化した。試料のアルゴン分析結果およびX線回折結果から、60mmの基板位置で成膜することによって基板に衝突するアルゴン原子が減少し、膜のダメージが低減することで、c軸配向した結晶性の膜が形成することが知られた。その結果、キャリアをトラップする欠陥が少なくなり、キャリア密度が高くなったため赤外線反射が生じたものと考えられる。

今後の課題としては膜の大面积化と成膜速度の向上が上げられ、本研究成果を生かした装置開発が肝要と考えている。

3.2 酸化亜鉛膜のELランプへの応用

図5にITOフィルムおよび酸化亜鉛膜が付いたITOフィルムの可視光透過率を示す。酸化亜鉛膜を形成したITOフィルムは、ITOフィルム単独のものと比較して短波長側で透過率が少し低いことが分かる。これは酸化亜鉛膜に欠陥が僅かに存在し、可視光を吸収するような深い準位を形

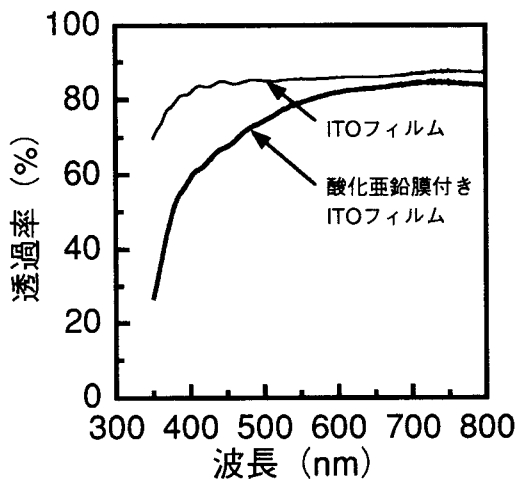


図5 可視光透過率測定結果

成しているためと考えられる。しかし、目視では短波長側の透過率の低下は気にならず、透明性は問題ないと判断した。また、可視光よりも短波長の紫外線については酸化亜鉛に紫外線吸収性があるため、太陽の紫外線からELランプを保護する効果も期待でき、屋外向けELランプに適した材料と思われる。

図6にITOフィルムを用いて作製した従来型ELランプと、本研究で試作した新しい構造の透明電極を用いたELランプの耐久性試験前後の色彩色差測定結果を示す。この図から、新しい構造の透明電極を用いたELランプは明度および彩度の低下が抑えられており、ITOの黒色化抑制に効果があるものと考えられる。しかしながら試作品は耐久性試験により明度と彩度の両方が低くなっていることから、酸化亜鉛膜のさらなる性能向上

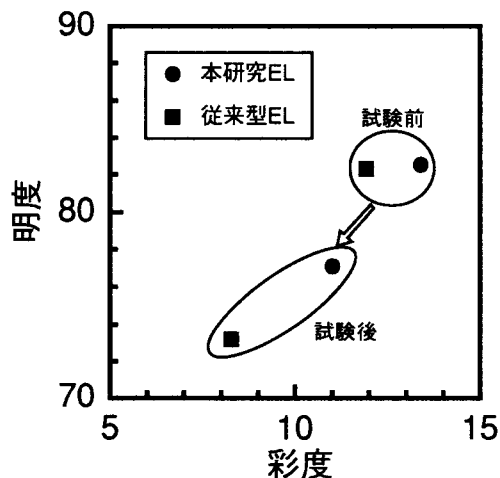


図6 ELランプの色彩色差測定結果

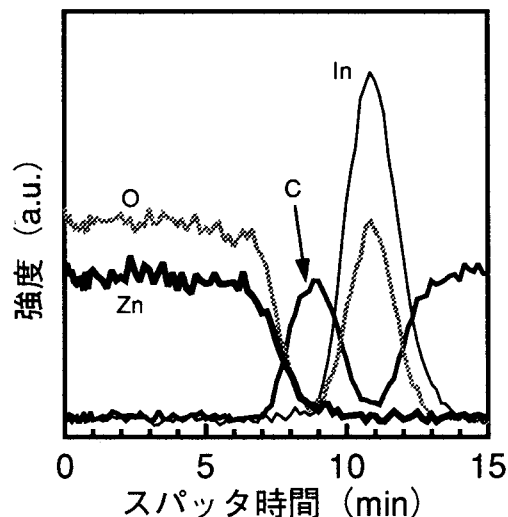


図7 酸化亜鉛膜/ITOフィルムのAES深さ方向分析結果

参考文献

が望まれる。本実験の酸化亜鉛膜/ITOフィルムのオージェ電子分光分析結果を図7に示す。その結果、酸化亜鉛膜とITOフィルムとの間には樹脂が存在しており、今回用いた市販のITOフィルムに接着剤としてコーティングされていることが分かった。酸化亜鉛膜の性能を上げてELランプの黒色化をさらに抑制するためのアイデアとして、酸化亜鉛をITOに直接成膜する方法が考えられ、今後の検討課題と考えている。

4. ま と め

酸化亜鉛膜の応用として、機能性ガラスの開発とELランプ用透明電極の開発を行った。

スパッタ法を用いて作製した酸化亜鉛膜は、一般のLow-Eガラスと同等の赤外線反射特性を持つことが分かった。さらに可視光透過率についても80%以上の優れた透明性を示し、機能性ガラスへの応用が期待できる。課題としては高速成膜と大面積化が上げられ、本研究成果を生かした装置開発が肝要と考えている。

一方、ITOの劣化防止のために酸化亜鉛膜をスパッタした2層構造のITOフィルムを用い、ELランプを作製した。耐久性試験の結果、ELランプの黒色化抑制に効果があることが分かった。今後の展開としては、ITOメーカーと連携してELランプ用透明電極を開発して行きたいと考えている。

謝 辞

本研究の実施にあたりご指導いただいた室蘭工業大 福田 永 先生および北海道職業能力開発大学校 西野元一 先生、吉野正樹 先生に心から感謝致します。

- 1) 下野 功, 菅原智明: 北海道立工業技術センター研究報告, No.6 (2000), p.1~7
- 2) 下野 功, 菅原智明, 田谷嘉浩, 辻野二郎, 本間工士: 北海道立工業技術センター研究報告, No.7 (2002), p.31~36
- 3) J. Tsujino, N. Homma, T. Sugawara, I. Shimono and Y. Abe: Thin Solid Films, Vol.407, (2002), p.86~91
- 4) 辻野二郎, 本間工士, 菅原智明, 下野 功, 阿部芳彦: 北海道電力(株)総合研究所研究年報, Vol.30, (1999), p.68~73
- 5) 菅原智明, 小林孝紀, 加賀 壽, 川島真一, 黒川仁士: 北海道立工業技術センター研究報告, No.66 (2000), p.42~44
- 6) 特許, 登録番号5840432 (米国)
- 7) 菅原智明, 山田俊一, 下野 功: 電気学会論文誌A, Vol.118-A, No.7/8 (1998), p.812~818
- 8) 日本学術振興会透明酸化物 光・電子材料第166委員会: 透明導電膜の技術 (オーム社), (1999), p.34