透明導電性皮膜とその応用

Introduction into The Transparent-electrode and its Applications

川 田 淳 一 郎 *

Junichiro Kawada*

情報機器や各種計器盤には、表示素子としてLCD、ELおよびPDPなどが広く使用されている。本稿では、これら電子機器ディスプレイに使用されている透明導電性皮膜の形成方法と応用例について述べる。

1. まえがき

コンピュータ周辺端末機器のモニタ用入出力表示ディスプレイは、man to machine の重要な部分として、情報機器の普及と共に一般化している。また一方、デジタル時計、カメラ、電子式卓上計算機から自動車、船舶、航空機のダッシュボード、各種計器盤に至るまで、LCD（液晶ディスプレイ）、EL（エレクトロ・ルミネッセンス）およびPDP（プラズマ・ディスプレイ）などが広い分野に表示素子として使用されている。

これら表示素子としてのディスプレイは、いずれも透明導電性皮膜（ネサ膜とも言われている）が電極として使用されている。この目的で使

れる透明導電性皮膜は、高い透明度でしかも低電気抵抗の皮膜であることが望まれている。

本稿では、これら電子機器ディスプレイに使用される透明導電性皮膜の形成方法とその特徴および応用例について述べる。写真1に入出力端末装置例を示す。

2. 各種めっき方法の分類と得失

導電性のある透明な皮膜を形成させるには、種々なめっき方法があるが、ここではそのめっき方法の分類と得失について触れておくことにする¹⁾。

(1) リキッド・プレーティング

電解、無電解めっき、アマルガムめっき

(2) スプレ・プレーティング

噴霧電解、噴霧無電解めっき、溶射めっき

(3) ベーパ・プレーティング

CVD（化学蒸着）

(4) ドライ・プレーティング

真空蒸着、スパッタ・リングなどのPVDめっき

これら分類項目の(1)から(4)に従ってウェットか

写真1 透明導電性皮膜応用のディスプレイを使用した銀行用入出力端末装置

(注) * CVD: Chemical Vapor Depositionの頭文字

**PVD: Physical Vapor Depositionの各頭字

* 日本メクトロン株式会社 南茨城工場 工博
300-12 茨城県稲敷郡基崎村天宝喜 757
02987-2-2011

*Nippon Mektron Co., Ltd., Minami-Ibaraki Factory
757, Amahoki, Kukisaki-mura, Inashiki-gun,
Ibaraki 300-12

らドライ・プロセスになってくる。但し、水銀化合物を使用するアマルガメーションや溶射は広義のウェット方式と考える必要がある。さて、これらのめっき方法は次のような特徴をあげることができる。

2-1 めっき使用材比較

まず、各種めっき方法の使用材の消費状況の比較を行なってみると表1のようになる。

表1からわかるようにベーパー・プレーティングが経済的なめっき方法といえる。また排出物の公害性から見ると、やはり使用量の少ないことが公害物質の排出にも比例するわけであるから有利といえよう。

さらにドライ・プレーティングではいずれの点から見ても有利であるが、設備投資からみるとリキッド・プレーティングの20倍以上、CVDの2倍以上かかるので、その用途、効用を十分考慮する必要がある。

2-2 めっき皮膜の特性

(1) めっき層の内部応力の傾向

$$L.P. > S.P. > V.P.$$

(2) めっき層の均一性（ピンホール含む）

$$L.P. < S.P. < V.P.$$

ベーパー・プレーティングの代表といえるCVDは、めっき薬剤をベーパー状にして反応室へ送入するので、被めっき物への回り込みが良効であり、極めて均一でピンホールの少ないめっき皮膜が得られる。

2-3 その他の得失

めっき装置、量産性、品質管理およびプロセス管理の点からみると、いずれにも一長一短があるが、連続生産および品質管理、排出物管理などから今後はCVDが有利になってこよう。但し、CVDは薬品の性質上、爆発性などの危険物が多いので取扱いには十分な注意が必要である。一方、高品質皮膜の点からはPVD方式が有利である。

3. 透明導電性皮膜の製造方法

3-1 スプレ・プレーティング方法

原理的には、めっき液の噴霧めっきと酸化である。²⁾ まず濃塩酸に塩化第二スズ SnCl_4 と重量

表1 めっき方法と使用材比較

No	めっき方法	使用材比較
1	リキッド・プレーティング(L. P.)	1 とする
2	スプレ・プレーティング(S. P.)	1/30~1/100
3	ベーパー・プレーティング(V. P.)	1/300~1/10000

比で3~5%の三塩化アンチモン SbCl_3 を溶解させ、 $450^\circ \sim 600^\circ \text{C}$ に加熱したガラス板にスプレ式にめっきする。この際、塩化スズおよび塩化アンチモンは熱分解し、下式のように空気中の酸素と反応し酸化物膜となる。

酸化アンチモンを3~5%含むことによって、100%酸化スズの場合より電気抵抗を数分の一に減少させることが可能である。しかしアンチモン含量が多くなってくると淡褐色から褐色と変化し、光の透過度が低下してくる難がある。

一方、ガラスの温度分布によって透明導電性膜に厚さの不均一性および内部応力の不均一性を生じやすく、光のリング状干渉色の発生または皮膜のクラック発生をみる場合があるので、反応炉の温度管理、スプレ管理を十分にすることがある。

4. CVDによる方法

CVDによる方法として、その反応メカニズムによって(1)置換形、(2)加水分解形、(3)酸化形などに分類することができる。本稿では(2)の加水分解形を応用して容易に透明導電性膜を形成する場合を述べよう。

4-1 使用薬品の準備

まず膜厚を約1000 Å、処理面積約2 m²に必要な薬品を次のように用意する。

SnCl_4	5 ml	すべて別々の容器 に準備する
SbCl_3	0.2 ml	
メタノール	35 ml	
純水	6~8 ml	

SnCl_4 および SbCl_3 は極めて吸湿性の加水分解しやすい化学薬品で、人体などに付着すると薬傷を生じ、呼吸器を痛めるなど取扱いに注意する必

図 1 CVD 装置の概要

要がある。

4-2 膜の形成

4-1 項で準備した材料を図 1 で示した装置のバブラに入れる。装置は硬質ガラス製を用いている。バブラ・コックにはシリコン・グリースを少量つけ、スムーズに調整できるようにしておく。キャリアガスには窒素ガスまたはヘリウムガスを除湿して使用する。除湿剤としては十分再生したモレキュラシーブまたはアルミナゲルを使用する。

まず、キャリア・ガスのコックをあけ、必要流

量を流量計目盛で設定する。各ガスを反応槽に導入し混合させる。実際には反応槽温度を 500°C に加熱した雰囲気中で $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{HCl}$ などの加水分解反応をおこさせ、 $\text{SnCl}_4 + \text{SbCl}_3$ を $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 皮膜とする。この場合も Sb_2O_3 は透明導電性皮膜の電気抵抗を低下させる作用をするためのドーパントである。

この方法によって生成した透明導電性皮膜は、 $185 \Omega/\text{cm}^2$ 程度の比抵抗を持つものであるが、膜をさらに成長させることによって比抵抗をさらに小さくすることができるが、透明性を低下させてしまうので $50 \sim 100 \Omega/\text{cm}^2$ 程度が限度である。

写真 2 に透明導電性皮膜の連続製造装置の外観を示す。これはコンベア式になっており、ガラス板を送入してやると、加熱反応、冷却と一連のプロセスで量産できるようになっている。写真 3 は本装置の試薬のバブラおよびガス流量調整装置を示す。写真 4 は混合ガスの導入による反応槽を示す。

写真 2 透明導電性皮膜の連続製造装置の外観

写真 3 試薬のバブラ装置

写真 4 CVD の反応槽

5. PVDによる方法

PVDによる方法としては(1)スパッタ式、(2)電子ビーム蒸着式の二方法に分けられる。蒸着速度が早いという点で(1)の方法が一般的と言える。

5-1 蒸着装置と計測方法

本項では、電子ビーム蒸着装置を使用した場合について述べる。まず蒸着装置としてはドラム型のステンレス・スチール製の真空チャンバー（ 1×10^{-7} mm Hg）中に蒸着源（この場合 SnO_2 、 In_2O_3 、 Sb_2O_3 の3ソース式）および電子銃がセットされている。

写真5に電子ビーム蒸着装置の外観を示す。真空チャンバー内にガラス被蒸着板（基板）をセットする。ガラス板は可及的均一に赤外線ランプで照射し、蒸着膜の成長する時間、加熱する。赤外線加熱温度は約400℃である。

蒸着源とガラス板との間は、ガラスサイズにもよるが筆者の場合では250～300 mmである。蒸着源を電子ビームで加熱することによって SnO_2 または In_2O_3 の結晶粒（2～3 μm径）は溶解、蒸発し、除々にガラス板上に蒸着析出してくる。

蒸着量は蒸着モニタによって蒸着中にチェックされるが、確認手段としては触針式表面粗さ計およびエリプソメトリ法によって膜厚を実測することができる。

このようにして $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ または $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ 、または SnO_2 などの導電性皮膜をガラス板上に析出形成することができる。

5-2 生成膜の特性

PVD方法によって形成した透明導電性皮膜は、先の2方法によって生成したいずれの膜よりも均一性と透明性に秀れている。

最近では、先にも述べたように入出力端末機器として使用されるモニタ・ディスプレイでは、ドット表示式の高解像度用が多用されている。したがってファイン・パタン用低抵抗透明導電性皮膜の要求が高く、導電率および光透過率で秀れた膜がどんどん開発されている。

この場合では In_2O_3 に SnO_2 を重量比で5%前後含有したもので、膜厚3000 Åで導電率10 Ω/□

程度のものが報告されている。³⁾ この場合の膜厚と抵抗率の関係は図2のように示される。

膜厚5 μm以上で抵抗率の変化が極めて小さくなるのは、0.5 μm厚以上の膜では析出物の結晶粒が大きく成長し、酸化度が異なるためと考えられるが明かでない。

次に膜厚と透過率についてみると図3の関係が

写真5 透明導電性皮膜の電子ビーム蒸着装置

図2 抵抗率の膜厚依存性

図3 膜厚と透過率の関係

図4 透明導電性パタン電極の形成プロセス

ある。透過率は測定光の波長によって変化するのが特徴である。ここで透過率を T とすると吸収係数 α との間には次式(3)の関係がある。

$$T = I_r / I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (3)$$

但し、 I_r ：透過光の強さ、 I_0 ：入射光の強さ、 x ：透過深さ、である。

In_2O_3 系の膜は SnO_2 系より表面硬度が低いのが欠点であるが、その低抵抗性と高透過率の優秀性から、これからのファイン・パタン用透明導電性皮膜として効果的である。

6. 透明導電性皮膜の応用

先にも述べたように、透明導電性皮膜を各種ディスプレイに使用するため、透明導電性電極を形成しなければならない。一般的には、ファイン・パタン形成にはフォトリソグラフィ方式が、ラフな電極パタン（たとえばニューメリック・タイプなど）では、エッチング・レジストをスクリーン印刷方式で印刷した後、エッチング液として30%硝酸また

は塩化第2鉄液などでエッチングする。パタン形成プロセスを図4に示す。

6-1 エレクトロ・ルミネッセンス (EL)

エレクトロ・ルミネッセンスをディスプレイに使用することはすでに20年前から手掛けられていたが、当時は動作電圧が高く（200～250 V）、輝度が低いうえに寿命も短かくて（200～500時間）実用性が低かった。

最近では蛍光剤の研究が進み、輝度も50フートランバード以上のもので寿命も5000時間、動作電圧も120 Vと低圧動作のディスプレイ素子が得られるようになった。

発光色では緑、青、黄、橙色などがあり、一部ではすでに入出力端末に使用されている。ELディスプレイ素子の見取断面図を図5に示す。

6-2 プラズマ・ディスプレイ (PDP)

ELでは透明導電性皮膜に蛍光物質を蒸着させたが、プラズマ・ディスプレイでは二枚の透明導電性電極を約90 μm のスペーサをおいて二枚のガラ

図5 EL装置断面図と透明導電性膜

図6 プラズマ・ディスプレイの概要

写真6 全国の銀行で入出力端末に使用しているプラズマ・ディスプレイのモニタ表示（透明導電性電極を使用し、高輝度の文字、数字を表示できる）

ス周囲を封止剤で密着させ、その間隙にHe-Ne（Neを3%含む）ガスを封入する。

ディスプレイの構成は図6で示したようになっている。写真6に現在、日本全国の銀行で使用されている入出力端末機器用モニタディスプレイ装置例を示す。なおELおよびPDPを使用した入出力端末の駆動回路のブロック・ダイアグラムを図7に示す。

7. ま と め

透明導電性皮膜とその応用についての概要を述

べたが、透明導電性皮膜のめっきは、機能めっきの最たるものの一種と言える。

今後エレクトロニクスでは、オフィス・オートメーションおよびプロセス・オートメーションなど多くのディスプレイを必要とするわけであるが、いずれにせよ電子的なディスプレイである限り透明導電性皮膜を必要とする。

ここで今後さらにもう一桁小さい低抵抗膜 $0.5 \sim 1 \Omega/\text{cm}^2$ で、透過光率90%以上、 200°C の耐熱性の皮膜の出現が待たれる。本稿の読者に幾莫かのインパクトを与えられれば筆者の幸とするところである。

参考文献

- (1) 川田：金属表面技術協会，表面硬化部会；新しい表面硬化法，化学蒸着法（CVD）と表面硬化，51．9．10，P．1～2
- (2) 川田：金属表面技術協会，めっき研究会昭和56年，9月例会資料，P．10
- (3) 高橋：同上資料，P．2

◎ その他CVD 関係の有力な情報源として，

- (1) Chemical Vapor Deposition 4th International Conf. 1973.
- (2) Chemical Vapor Deposition 5th International Conf. 1975.

図7 EL または PDP の駆動回路のブロックダイアグラム