

当社は、フラットパネルディスプレイ(以下、FPD)用、光ディスク用、薄膜太陽電池用などのスパッタリングターゲット材の製造・販売を行っている。ターゲット材とは、工業的に確立された薄膜形成法の一つであるスパッタリング法にて薄膜を形成する際の材料である。液晶ディスプレイを代表とするFPDにおいては、駆動スイッチである薄膜トランジスタ(以下、TFT)は基本技術であり、その電極や配線形成にスパッタリング法が用いられている。これまでのFPDに対する要求は液晶テレビの大型化が主流であったが、昨今のスマートフォンやタブレットPCの台頭により、高精細、狭額縁、タッチセンサーを組み込んだ多機能化など非常に多様化してきている。

多機能化の一つに有機ELディスプレイの搭載がある。有機ELは液晶と異なる自発光型素子で、高画質であることが特徴であり、また、バックライト不要のためグリーンテクノロジーとしても注目を集めている。発光寿命などの技術的な課題は改善されつつあり、先行する韓国企業だけでなく、日本・台湾・中国の各企業でも相次ぎ新規ラインの建設が始まり、実用化が加速されている。

本稿では、有機ELディスプレイの概要にふれ、同ディスプレイのアノード反射膜向けに開発した薄膜材料の性能について紹介する。

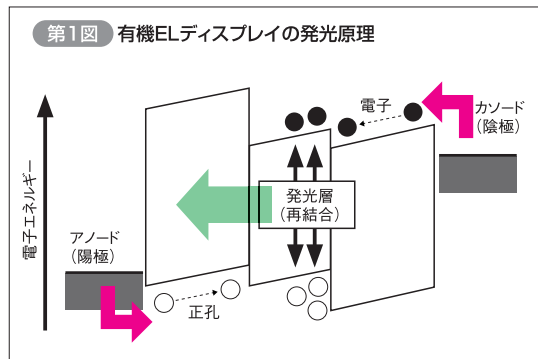


ターゲット事業本部
技術部 技術室
越智 元隆

B-1 有機ELディスプレイの特徴と原理

有機ELディスプレイと液晶ディスプレイの比較を第1表に示す*1)。有機ELは自発光デバイスのため、高コントラスト、広視野角、低消費電力、高応答性、薄型軽量化が可能となる特徴を有する。このことは、屋内・屋外問わず見えやすく、薄型軽量化が可能で、動画に対応した高精細な画質が得られることを示しており、マルチユースなディスプレイという現在のニーズにマッチしているといえる。第1図に有機ELディスプレイの原理を示す。有機ELは発光層に有機化合物を使ったエレクトロルミネッセンス(Electroluminescence, EL)デバイスである。外部から2つの電極のカソードにプラス、アノード

にマイナスの電圧を印加すると、それぞれの電極と有機膜の境界から電子および正孔が注入される。注入された電子と正孔が対極に移動して有機発光層で再結合することで、有機分子を励起状態に押し上げ、元の基底状態へ戻るときに発光層で放出されるエネルギーが有機ELの発光である。



第1表 有機ELディスプレイと液晶ディスプレイの比較

	画質	視野角	動画	寿命	消費電力	薄型・軽量化	大型化
液晶	○	△	△	○	○	○	◎
有機EL	◎	◎	◎	△	◎	◎	△

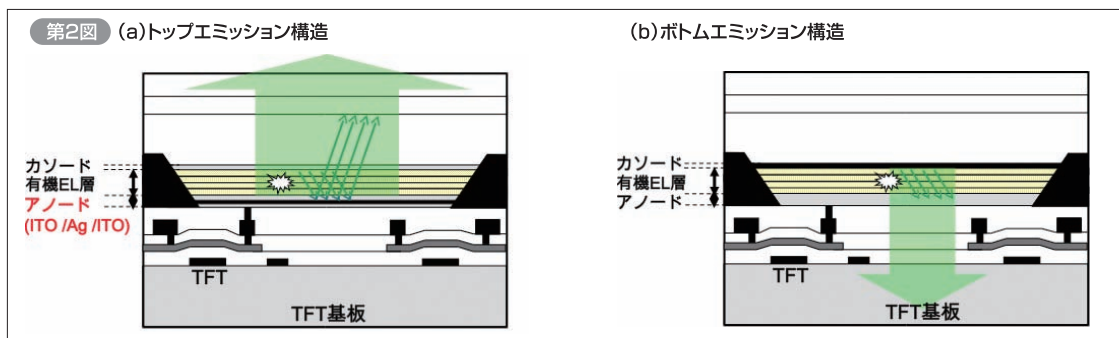
参考文献

*1)
森竜雄:有機ELの本,
(2008), p.25,日刊工業新聞社

B-2 トップエミッション構造

有機ELディスプレイは光取り出し方式によってボトムエミッション構造(第2図(a))とトップエミッション構造(第2図(b))に分類される。スマートフォンやタブレットPCと

いった中小型ディスプレイはトップエミッション構造が主流になるが、TFTの上に発光素子を配置して光を基板と逆方向に取り出すことで、開口率を広く取れる利点が



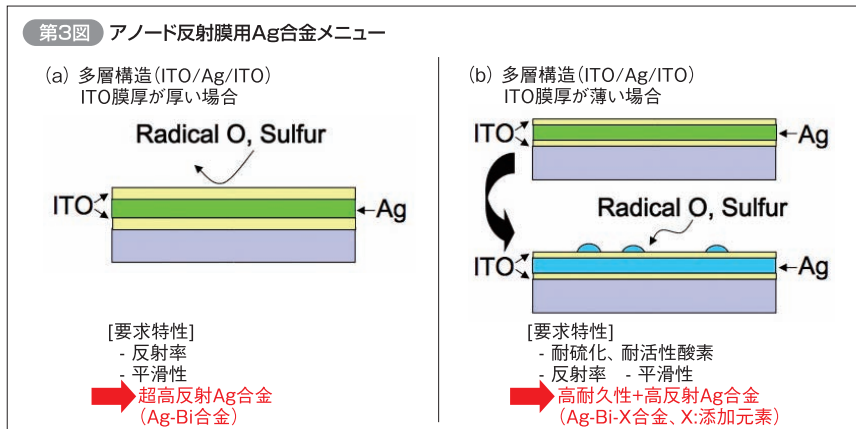
* 2) 時任静士: THE CHEMICAL TIMES, Vol.216 (2010) No.2, p.7
 * 3) 八尋正幸ほか: Material Matters Basics, Vol.1 (2009) No.1, p.15
 * 4) 高木ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.55 (2005) No.1, p.17-20

あるためである。有機ELの「発光効率」として、「電流効率」、「電力効率*2)」、「量子効率*3)」がよく用いられており、本構造を採用することによって、同じ輝度を得るときのピクセル単位あたりの電流密度を低く抑えることができるので電流効率が向上する。よって発光有機

層の長寿命化も可能になる。この際、トップエミッション構造のアノードはその方式ゆえ、上面に光を取り出すアノード反射膜(金属薄膜)をITO(酸化インジウムスズ)などの透明導電膜でサンドイッチする多層構造が多く採用される(以下、透明導電膜をITOで記載する)。

B-3 アノード反射膜—Ag 合金薄膜

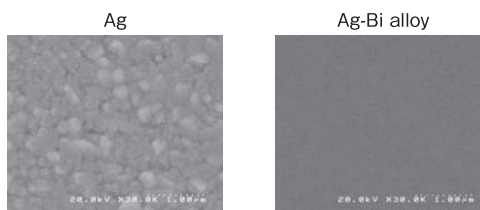
多層構造アノードは発光効率を高めるために高反射率が求められる。金属薄膜の中でもAg薄膜は非常に優れた初期反射率を有しており、当社はアノード反射膜用に2種類のAg合金を商品化した。第3図に大別する。



B-4 Ag-Bi 合金薄膜

多層構造アノード(ITO/Ag/ITO)は、ITO膜厚が厚いほどITO膜による光吸収があるためにアノード反射膜に高い初期反射率が求められるとともに、デバイス作製に伴う耐熱性が求められる。当社は光ディスク用反射膜として、Ag-Bi系合金ターゲット材を開発してきた*4)。第4図に、当社が開発したアノード反射膜用に成分を調整したAg-Biの二元系合金におけるAg薄膜の環境試験後の表面モフォロジーを示し、第2表に多層構造における熱処理後の平均表面粗さと反射率を示す。Ag-Bi系合金は上層にBi₂O₃表面層、下層に純Agに近い成分のAg-Bi合金薄膜からなる自己二層膜を形成する特徴を有しており、上層Bi₂O₃表面層はAgの表面拡散を抑制することによって熱に起因する凝集を抑制していることがわかる。また、同Ag-Biの二元系は純Agに匹敵する高反射率と耐熱性確保にとまなう高平滑性を有する特徴を持つことが示された。

第4図 純Ag薄膜およびAg-Bi合金薄膜の環境試験後の表面モフォロジーの比較



Ag (100nm) single-layered films on glass after 24hrs test at 85°C and 85% relative humidity

第2表 純Ag薄膜およびAg-Bi合金薄膜を用いた多層構造(ITO/Ag/ITO)の熱処理後の表面粗さおよび反射率

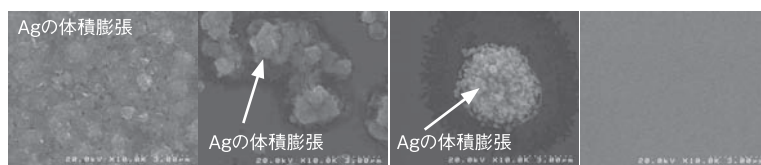
Film (at%)	Average surface roughness Ra (nm)	Reflectivity wavelength 450nm (%)	Reflectivity wavelength 550nm (%)
Ag	1.1	94.2	97.2
Ag-Bi alloy	0.7	94.1	97.0

ITO (7nm)/Ag (100nm)/ITO (7nm) multi-layered films on glass after 1hr test at 250°C

B-5 極薄ITOとの組み合わせに適したAg-Bi-X合金薄膜

一方、多層構造アノードのITO膜厚がきわめて薄い場合(膜厚≦7nm程度を指す)は、ITO膜による光吸収は小さいもののピンホールといった欠陥を生じやすい。たとえば、第5図に示すように、硫化試験および活性化試験による反射率変化を調べると、純Ag薄膜を用いた多層構造アノードにおいて、試験時間が長いほど純Ag薄膜が黒色化する、すなわち、体積膨張して表面荒れを誘発するために反射率が低下している。第6図に示すように、それぞれの試験後に体積膨張した純Ag薄膜の表面状態をX線光電子分光法(XPS)で

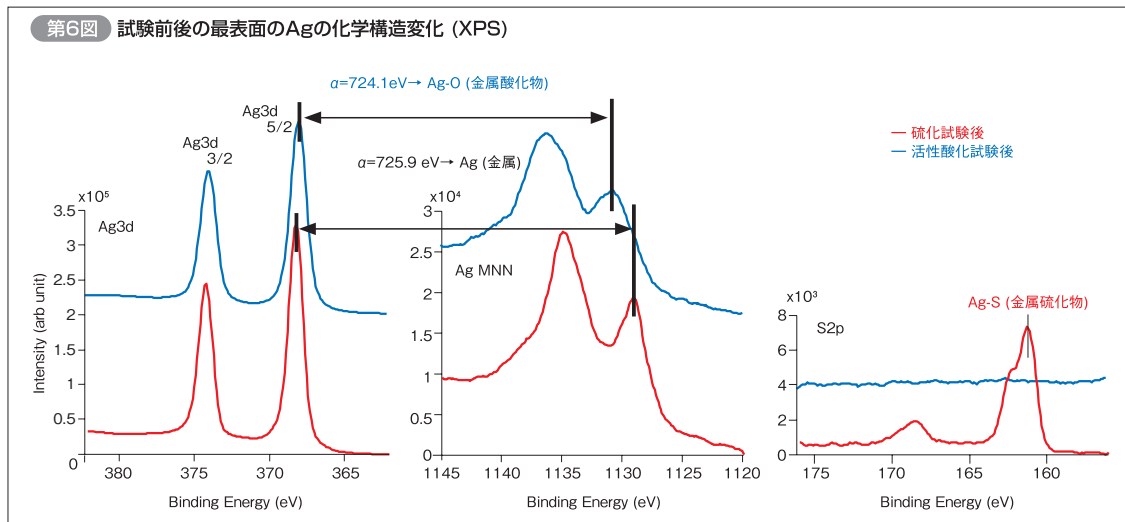
第5図 純Ag薄膜を用いた多層構造(ITO/Ag/ITO)における硫化試験および活性化試験による反射率変化



試験時間 長い 反射率 劣悪 ← 試験時間 短い 反射率 良好

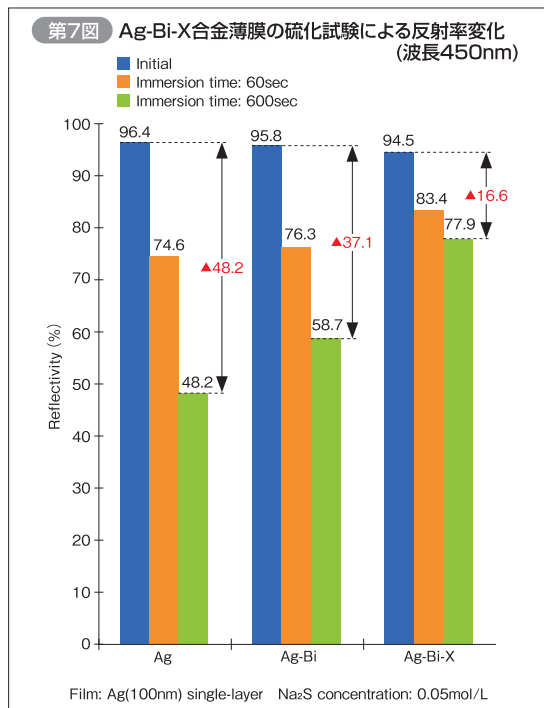
ITO(7nm)/Ag(100nm)/ITO(7nm) multi-layered films on glass

第6図 試験前後の最表面のAgの化学構造変化 (XPS)

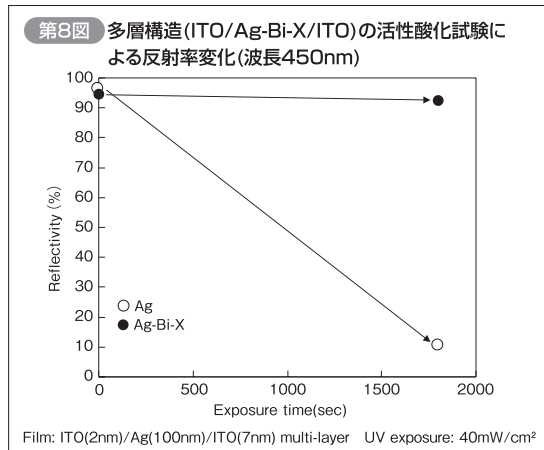


分析すると、硫化物や酸化物を示すAg-S、Ag-Oに対応するシグナルが観察された。これらの現象は、純Ag薄膜は硫化やUVで発生するオゾンや酸素プラズマ等の活性酸素に対して耐久性が弱いという欠点を有するため、ITO膜の欠陥を介して、純Ag薄膜が容易に影響を受けて反応物を形成し、反射率が劣化したことによるものである。我々はこれら課題を受けて、前述したAg-Bi合金をベースに、極薄ITOとの組み合わせに適した耐久性を付与したAg-Bi-X合金(Xは添加元素)を開発した。Ag-Bi-X合金における硫化試験による反射率の変化を第7図に示す。ここでは、硫化試験に実際の製造プロセスで用いられる硫化よりも厳しい条件である0.05mol/LのNa₂S水溶液を用いており、製品への応用には20%程度の低下にとどまるのが好ましい。X元素を添加することによって高い初期反射率を保ちながら(波長450nmの反射率 $\geq 94\%$)耐硫化性を向上することに成功した。これは合金元素であるXが表面に濃化し、なおかつ、酸化状態で存在することを確認しており、バリア層として機能していることによるものである。次に、Ag-Bi-X合金における極薄ITOを用いた多層構造での活性酸化試験による反射率の変化を第8図に示す。ここでは、ITO膜厚を2nmという非常に薄い膜厚に設定して加速評価しているが、反射率の低下を抑制できることを示しており、上記バリア層が活性酸素に耐性を有することがみとめられた。実際のプロセスでは、動作電圧の低減すなわち電力効率の向上のために、アノード電極ITOの表面状態制御として、UV照射や酸素プラズマ照射といった活性酸素の照射が適用される場合が多いので*5)、そのような活性酸素処理によっても反射率低下が抑制できることは注目すべき特徴である。今後求められるであろう発光効率のさらなる向上には、本材料の利用が大いに貢献できると期待される。

第7図 Ag-Bi-X合金薄膜の硫化試験による反射率変化 (波長450nm)



第8図 多層構造 (ITO/Ag-Bi-X/ITO)の活性酸化試験による反射率変化(波長450nm)



参考文献

*5) Kiyoshi Sugiyama et al.: Journal of Applied Physics, Vol.87 (2000) No.1, p.297

本稿では、有機ELディスプレイ用の薄膜材料を紹介した。我々が開発したアノード反射膜用のAg合金薄膜は、高反射というAg薄膜の特徴を最大限に活かしつつ、課題となる耐久性や耐熱性を付与することができる。有機ELディスプレイは、自発光型という特徴を活かして、3D (スリーディー) 動

画などの高画質化に対応できるだけでなく、軽く・割れないディスプレイとしての期待も高く、今後もニーズが増していくと思われる。新規ディスプレイの隆盛に向けて、材料メーカーとしてより貢献できるよう取り組みを進めていく所存である。