

酸化亜鉛透明導電膜の開発

山本哲也 *

酒見俊之 **

栗井 清 ***

* 高知工科大学工学部フロンティア工学教室
〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185

** 住友重機械工業株式会社技術開発センター
〒 792-8588 愛媛県新居浜市惣開町 5-2

*** 住友試験検査株式会社
〒 792-8588 愛媛県新居浜市惣開町 5-2

E-mail: *yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

**Tsy_Sakemi@shi.co.jp, **Kys_Awai@shi.co.jp

要約 : Ga ドーピングした酸化亜鉛薄膜をイオンプレーティング法によって成膜した。基板温度は 200 °C であり、Ga の含有量は 3 wt% である。本成膜条件での成膜速度は 170 nm/min であった。抵抗率 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度は $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度は $27 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ である。可視光領域で透過率 90 % 以上のものが得られた。キャリア密度の酸素ガス依存性は不純物無添加酸化亜鉛薄膜よりも弱く、その散乱機構は不純物散乱である。イオンプレーティング法は酸化亜鉛薄膜の大面积も可能であり、有力な透明導電膜を生産できるとともにその応用としてフラットパネル表示装置、および有機物を利用した光デバイス用としても興味深い。

Abstract : Transparent and conductive Ga-doped ZnO films have been deposited at a glass substrate temperature of 200 °C using ion plating system. The deposition rate was nearly the same, being calculated to be almost 170 nm/min for all films. The resistivity as low as $2 \times 10^{-4} \text{ W}\Omega \text{ cm}$ with high carrier concentration of $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Hall mobility of $27 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ and high average transmittance above 90 % in the visible range were obtained from the film deposited under reducing conditions using $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ tablets with Ga_2O_3 content of 3 wt%. Under reducing conditions, the carrier concentrations decreases very slowly with increasing oxygen partial pressure compared with undoped ZnO films. Low temperature deposition of transparent and conducting ZnO thin films prepared by ion-plating system with the plasma beam controller will allow the fabrication of Flat-Panel Display (FPD) on large area substrate or the application of transparent conductive oxide thin films (TCO) to optical devices such as organic devices.

1. はじめに

21世紀は省エネルギー問題、資源問題が大きな課題である。クリーン・エネルギーとしての太陽電池では、光电変換効率の更なる向上、素子の大面积化とともに太陽電池駆動における重要な光入射部の透明電極においてより安価と伴に低消費電力化を実現出来れば、太陽電池製品の普及と需要は大幅に増えることが期待される。また、今後ますます世界市場が大きくなると考えられる液晶表示装置（IDC JAPAN 5/2000, 2006年で4兆6451億円）では、液晶を駆動する透明電極に利用されている錫添加酸化インジウム（ITO）におけるインジウムの資源問題が生じており、早急に代替材料を研究開発しなければならない。

本研究の目的は、酸化亜鉛（ZnO）をベースに、低抵抗化、高光透過率、大面积化を実現、資源問題に拘わらない、安価でかつ、低消費電力を実現させる透明導電膜を研究開発することである。

目的を達成させるコア・テクノロジーは、(1) 薄膜成長法としてアーク放電を利用した蒸着法であるイオン・プレーティング（以下、IPと略称）法 [1]、(2) 電気的特性と光学特性、および耐湿性などを制御するドーピング法としての山本による同時ドーピング法 [24] である。

最終的な目標は以下の通りである。低温成膜（ $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）の下、ドーピングにより、経時変化のない比抵抗で、 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下、可視光領域で透過率 80 % 以上を得ることである。応用として高効率光変換素子の開発も行う。成膜面積は $1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ の大きさである。今年度、 $550 \text{ mm} \times 650 \text{ mm}$ の成膜を行い、実現への目処を確認した [5,6]。

本研究は経済産業省平成 13 年度地域新生コンソーシアム「山本プロジェクト」として四国経済産業局に採択された。平成 15 年度は最終年度である。事業期間は 3 年間、総研究開発費は 3 億円の枠の下、省エネルギー型透明導電酸

化物薄膜の事業化のための研究開発を実施している。

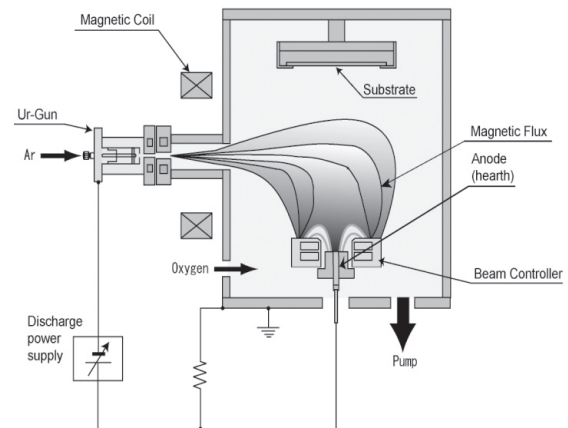


図1 イオンプレーティング法装置の構成図

2. 研究組織と研究方法

本研究組織の特徴は、産官学連携の下、理論・成膜・評価の役割を担う3グループ間での連携による高効率化、スピード化である。年に前期後期の2回の研究委員会を開き、各グループの進捗状況と国内外の研究開発動向、ニーズの再確認および変化などについて議論を行っている。加えて2ヶ月に1回、研究会議を開き、各グループの研究結果をもとに盛んな議論を行ってきた。

成膜方法はイオン・プレーティング法を用いる。図1にその装置の構成をまとめた。イオン・プレーティングとは、半導体薄膜を成膜するとき、蒸発物や反応ガスのイオン化が伴うためにこのように呼ばれている。薄膜の品質は現在量産装置として最も広く用いられているスパッタ装置で得られる薄膜に匹敵あるいはそれを上回る性能を有している [7]。生産性の点では、本研究での成膜条件での成膜速度は $7 \sim 11 \mu \text{ m/h}$ であり、かなりの高速成膜法である。薄膜に与えるダメージについては、スパッタ装置では飛来粒子が基板表面において 100 eV 以上のエネルギーをもつのに比べて、イオンプレーティング法では 40 eV 以下である。その効果は既に ITO において実証されている。プラズマガンは

浦本ガンと呼ばれ、圧力勾配型のガンであり、ガス雰囲気中に陰極が曝されず、その結果として陰極が長寿命である。成膜は CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やスパッタリング法がこれまで旺盛に利用されてきたが、低温成膜では低抵抗は現状では得られていない。パルスレーザー蒸着法 (PLD : Pulsed Laser Deposition) では低比抵抗が得られているが 1 cm 角の成膜面積に留まる。

ZnO 薄膜は不純物無添加状態では伝導型は n 型である。これは化学量論比 (亜鉛 : 酸素 = 1 : 1) からのずれが原因であり、酸素空孔、あるいは格子間亜鉛が浅いドナーとして振る舞うこととして考えられており、亜鉛過剰、酸素不足が熱力学的に安定である。

電気抵抗率は原料の酸化亜鉛焼結体における酸化度、成膜中における酸素ガスの流量 (0-30 sccm まで変化させる) で絶縁性から $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ まで制御可能である。しかし、電気的特性は熱的にも不安定であり、ドナー不純物をドーピングして、金属並みの低抵抗率 ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) および安定な電気的特性を実現できる。

ドーピングに使用するドーパントは次の 5 つの要求項目を可能な限り満たすものを選択する。(1) 溶解度が高い、(2) 蒸気圧が母体の酸化亜鉛に近い、(3) 第 1 イオン化エネルギーが低い、(4) 膜中での安定性が高い、(5) 低コスト。上記 (1)、(3)、(4) に関しては第 1 原理電子構造計算によって実験をせずともその予測が可能 [2-4] である。

解析は以下の通りである。電気抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)、キャリア濃度 $n(\text{cm}^{-3})$ 、移動度 μ (cm^2/Vs) の測定には Van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定 (図 2) を行った。膜中の Ga 含有量の測定には EPMA (Electron Probe Micro Analysis)、XRF (X-Ray Fluorescence analysis)-FP (Fundamental Parameter) を用いた。膜の表面構造の解析には SEM (Scanning Electron Microscope)、AFM (Atomic Force Microscope)

を用いた。

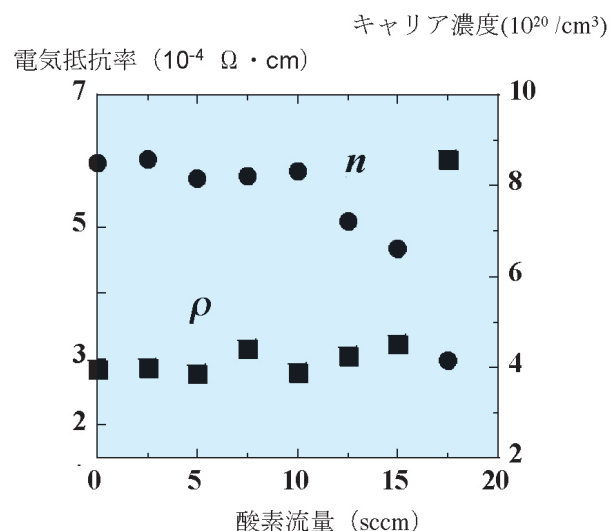


図 2 (a) 電気抵抗率 ρ 、キャリア濃度 n の酸素流量依存性

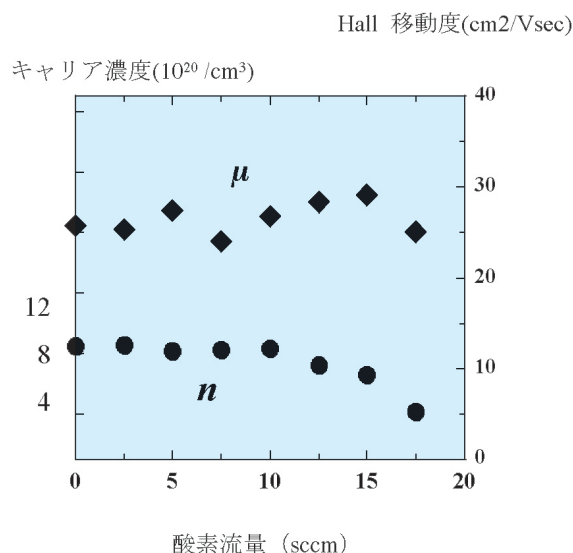


図 2 (b) キャリア濃度 n 、Hall 移動度 μ の酸素流量依存性

結晶配向、格子定数の解析には XRD (X-Ray Diffraction) を用いた。光学特性はフォトルミネッセンス (PL) を用いた。以下では紙面の都合上、それらの 1 部について報告する。年度毎の詳しい報告は経済産業省ホームページを参照、データに関する詳しい議論は投稿論文等を参照されたい [8,9]。

3. 結果と考察

図 2 に Hall 効果測定結果をまとめた。図 2(a)

は抵抗率とキャリア密度の酸素ガス流量依存性を、図 2 (b) ではキャリア密度と Hall 移動度の酸素ガス流量依存性を示している。磁場の強さは 0.5 テスラ、電流は 2 ミリアンペアで測り、サンプルは 1 cm 角のものである。膜厚はほぼ 200 nm である。酸素流量 0-20 sccm の範囲内サンプルのみ示した。最小抵抗率は $2.7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Hall 移動度は $25 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の酸化亜鉛薄膜が得られた。

Ga の原料における含有量は 3 wt% である。原料の含有量から計算される膜中の Ga 最大濃度 (ドーピング効率 100% に該当) は $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。EPMA, XRF から評価した膜中の Ga 濃度はほぼこの値であることがわかった。測定誤差最大 10 % とすると膜中 Ga 含有量は酸素流量とともにゆるやかに減少し、その酸素流量 0 sccm のときに得られる膜中の Ga 濃度に比べて酸素流量 15 あるいは 20 sccm のときの Ga 濃度は 90 % に減少する。これ以上の酸素流量では高抵抗化し、低抵抗率を実現できない。

図 2 から酸素流量が 10 sccm 以下までは抵抗率はほぼ一定である。キャリア密度はゆるやかに減少していることがわかる。酸素流量が 10 sccm 以上、15 sccm 以下では抵抗率が減少するとともにキャリア密度も減少、Hall 移動度は増加する。

図 4 は酸素流量が 15 sccm のときの成膜条件における SEM 像を示す。酸素流量が 0 および 20 sccm のときの SEM 像はこれと大きな差はない。粒界サイズは 30-50 nm と評価した。

散乱機構として南ら [10] は酸化亜鉛薄膜に対しては粒界散乱とイオン化不純物散乱とが大きく寄与していることを実験データから結論を出した。本報告でもこの観点到に絞る。

本研究で得られた Ga ドーピングされた酸化亜鉛薄膜はその不純物状態が縮退していることから、電子ガス (Fermi 気体) において得られている理論的考察を適用する。

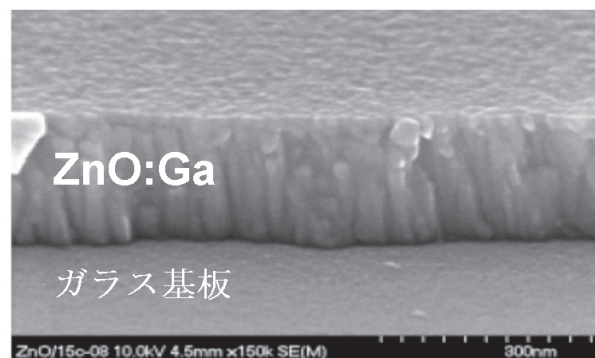


図 3 酸素流量 15 sccm で成膜された ZnO:Ga 薄膜の SEM 像。1 メモリ 30 nm。

キャリア (電子) の平均自由行程 l は Hall 効果測定で得られた抵抗率とキャリア密度から次の式で導かれる。

$$l = (3\pi^2)^{1/3} (\hbar/e^2) \rho^{-1} n^{-2/3}, \quad (1)$$

この式で \hbar はプランク定数 h を 2π で割った値、 e は電子の電荷量である。計算されたキャリアの平均自由行程 l と Hall 移動度 μ との酸素流量依存性を図 4 に示した。

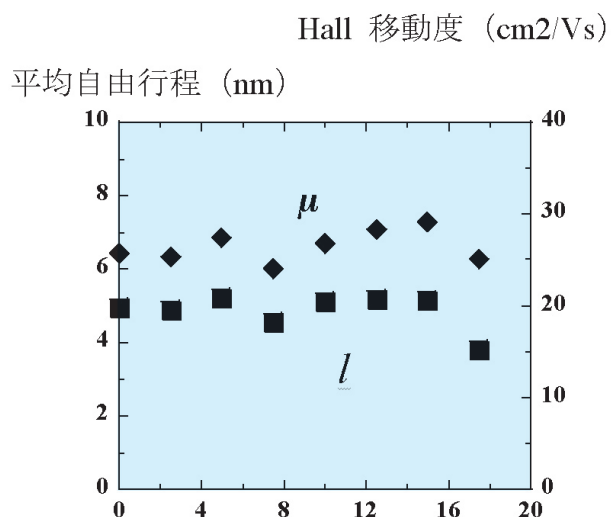


図 4 平均自由行程 l と Hall 移動度 μ の酸素流量依存性

キャリアの平均自由行程 l は酸素流量 10 sccm まではほぼ一定で 5 nm であることがわかり、粒界サイズである 30-50 nm よりもかなり小さい。これは散乱機構として粒界散乱よりもイオ

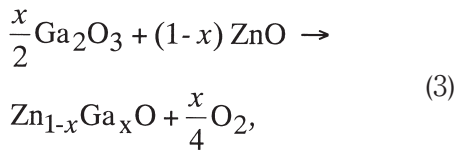
ン化不純物散乱の方が強く影響することを意味する。

次に酸素流量が少ない還元領域でのキャリア濃度 n と酸素分圧 p_{O_2} 依存性を熱平衡理論から議論してみよう。無添加酸化亜鉛薄膜では次のような関係が平衡理論的に予想され、実験でも確認されている。

$$n = (Zn_i) \propto p_{O_2}^{-1/4}, \quad (2)$$

上式 (2) はキャリアである電子は格子間亜鉛 (Zn_i) から供給されると仮定したときのものであり、供給される電子数は1個の Zn_i 当たり1個としたものである。原理的には格子間亜鉛は電子を2個供給できるが、それは酸素分圧依存性を精度よく測定すれば判断できる。

Ga ドーピングされた酸化亜鉛薄膜ではどうなるであろうか。反応式は下記の通りとなる。



このとき、Ga は酸素を安定化させるといった第1原理電子構造計算の結果 [2-4, 11, 12] を用いて酸素空孔、格子間亜鉛の量は Ga ドーピングした場合、そのドーピング量に比べて十分無視できるとする。この仮定が正しいとすると次の関係式が得られる。

$$n = (Ga_{Zn}) \propto p_{O_2}^{-1/8}, \quad (4)$$

式 (4) と式 (2) とから、無添加酸化亜鉛薄膜に比べて Ga ドーピングされた酸化亜鉛薄膜は酸素分圧依存性が小さくなることがわかる。

式 (4) を実際の Hall 効果測定結果に当てはめた結果を図5にまとめた。図が示すようにこの平衡理論式は実験データを十分には説明で

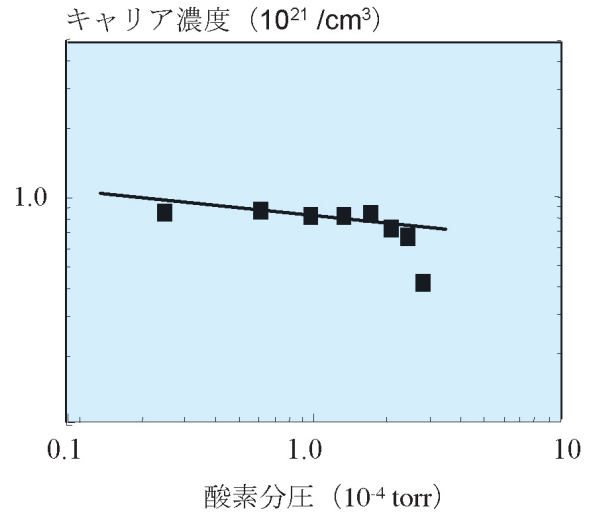


図5 キャリア密度の酸素分圧依存性。図中の直線は本文中の式 (4)。

きないが、その傾向は再現できる。このことはイオンプレーティング法による成膜法は非平衡状態での成膜プロセスを経るが、それはドーピングを可能にするばかりではなく、結果として平衡理論に従う安定な薄膜が実現されていることを意味する。

4. まとめ

高コストでインジウムに資源問題を抱えるITO は表示装置における今後の大面積ブームに影をさす。酸化亜鉛透明導電膜研究開発は学問的にも重要であるが、上記の事情から実用的な研究開発の様相が強い。一方、アーク放電を用いたイオンプレーティング法は一般に高速成膜、大面積可能、低ダメージの能力を持ちながら、これまで透明導電膜をはじめとして決してユーザーは多くない。こういった事情は視点を変えれば、ビジネスチャンスとも捉え得るであろう。

最近、あるメーカーで高い光電変換率が発表されたカルコパイライト型薄膜太陽電池 (光吸収層は $CuInGaSe_2$ (CIGS)) には透明導電膜の特性として可視光領域 (380-780 nm) から 1000 nm まで高い透過率 (80 % 以上) と大きな Hall 移動度が要求される。本酸化亜鉛薄膜は紙面の

都合上、省略したが、この両方を満足する。カルコパイライト型薄膜太陽電池への応用を現在、行っている。

透明導電膜は ITO をはじめとして ZnO の他に酸化スズ (SnO_2) も長く研究されている。その中でも、毒性がなく、資源的にも豊富でかつ安価な ZnO は注目されてしかるべきである。最近ではワイドバンドギャップ半導体としての ZnO に研究の視点が集中し、その結果として短期間にその結晶性が良くなってきている。これは青色発光ダイオードに応用された窒化ガリウム (GaN) と似た現象である。多元系化合物という事情から、その欠陥構造、およびそれが与える電気的特性、光学特性への影響については明らかにされてはいないことが多い。実用化のためには必ずしもその解析および理解が必要ではないが、産官学連携としての学の立場として、実用化とともに特許とは別の意味で知的財産として学問的に明らかにしていくことが必要である。本報告が読者に与えるデータとそれに関連する議論は少ないページ数ながらも多いと自負したい。

本研究で得られた酸化亜鉛薄膜の抵抗率は $2 \times 10^4 \text{ W}\Omega \text{ cm}$ であり、キャリア濃度は $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Hall 移動度は $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。透過率は 380 - 1000 nm の波長領域で 90 % 以上となる。より低抵抗化が要求されており、かつエッチング特性などこれからも開発すべき項目は多い。これらを解決しながら、現在はサンプル・リリースしている現状であることを最後に言及したい。

本研究において、XRF, SEM, TEM は旭化成株式会社基盤技術研究所ナノ構造解析グループに分析を依頼した。今井秀秋工学博士、河野禎市郎氏、山口富男氏、名雪健史氏に感謝いたし

ます。名古屋工業大学材料工学科、森川浩志教授については、TEM、電子線回折に関するご指導をして頂いたことを紙面を借りて感謝いたします。

文献

- [1] 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、p.211.
- [2] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO", Jpn. J. Appl. Phys. 38, pp.L166-L169 (1999).
- [3] T. Yamamoto, "Codoping for the fabrication of p-type ZnO", Thin Solid Films, 420-421, pp.100-106(2002).
- [4] T. Yamamoto, "Codoping Method for Solutions to Doping Problems in Wide-Band-Gap Semiconductors", physica status solidi (a) 193, 3, pp.423-433(2002).
- [5] T. Sakemi, et al., to be published in Proceeding of 2003 MRS Spring Meeting, San Francisco.
- [6] 日本経済新聞、平成 15 年 1 月 17 日掲載
- [7] 栗井清、信学技報、EID96, 58, pp.55-60(1996)
- [8] S. Shirakata et al., to be published in Thin Solid Films
- [9] T. Yamamoto et al., to be published in Thin Solid Films
- [10] T. Minami, MRS Bulletin 25,8, pp.38-44 (2000).
- [11] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, "Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method", Journal of Crystal Growth, 214/215, pp.552-555 (2000).
- [12] 山本哲也, "同時ドーピング法によるワイドバンドギャップ半導体の価電子制御" NEW DIAMOND, 第 60 号, pp.18-23 (2001).