

酸化亜鉛透明導電膜

山本 哲也* 山田 高寛* 岸本 誠一*
牧野 久雄* 山田 晃男**

*高知工科大学総合研究所マテリアルデザインセンター
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

**高知工科大学総合研究所
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

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

要約: われわれは反応性プラズマ蒸着法により、ガリウム添加酸化亜鉛 (GZO) 透明導電膜を製膜している。本年度は、基板搬送機構を用いて、ガラス基板温度200℃、サンプルサイズ縦横各々20cm角の大きさにおいて、抵抗率 $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、および可視光領域において透過率90%以上の特性をもつ良好な透明導電膜を作製することに成功した。第1原理電子構造計算を含む理論と実験との両面からのマテリアルデザイン、すなわち、出口を実現すべく GZO 薄膜における価電子制御法について解説する。

Abstract: We have succeeded in fabricating Ga-doped ZO (GZO) films with low resistivity of $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ and high transmittance more than 90% in the visible wave length region on a glass substrate at temperature of 200℃ with a size of up to 20cm × 20cm. The GZO films were prepared by reactive plasma deposition (RPD) with traveling substrate mechanism. On the basis of the analysis of data obtained by *ab-initio* electronic band structure calculations and experiments, we have discussed how to obtain electrical and optical properties required for application by controlling the main process parameters, oxygen partial pressure.

1. はじめに

II-VI 族化合物半導体としての酸化亜鉛 (ZnO) は、電気、光学、磁気特性の3つの制御を可能とさせる低コストでかつ安定供給を伴う有望な材料である。ZnO は直接遷移型であり、そのバンドギャップ (E_g) は 3.2 eV である。上記、 E_g の大きさから、紫外光領域 (波長 380 nm 以下) において電子励起機構に基づ

く優れた吸収特性をもち、可視光領域 (波長 380 nm 以上、780 nm 以下) においては高い透過率 (90%以上) を有し、透明となる。近赤外領域 (波長 780 nm 以上、2500 nm 以下) においてはホール移動度などに応じた反射特性の制御が可能である。このように紫外光領域、可視光領域、赤外光領域、これら3つの領域において、それぞれ上述した特徴をもつ。これら光学

物性における諸特性を独立に、或いは組み合わせることで、それらに応じた紫外線カット、あるいは熱線防止機能を持った製品として、ビジネスおよびその展開が生み出されよう。

一方、絶縁性 (Zn/O 比がほぼ1) のものから、Ⅲ族元素 (アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) など) などをドーピングすることで、錫添加酸化インジウム (ITO) 膜、アンチモン添加酸化錫 (Sb-doped SnO₂) 膜のほぼ中間に位置する $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の低い抵抗率が、上で述べた光学特性を伴いながら、得られる。われわれは、1 m 角のガラス基板上 (無アルカリガラス、基板温度 200 °C) で上記抵抗率を実現した¹⁻⁴⁾。面内の膜厚、抵抗率の分布は共に $\pm 5\%$ 以内に留まる。加えて薄膜表面の平均粗さは、1 nm 以下となることが確認されている。可視光領域における透過率は 90% 以上である¹⁻⁴⁾。

これら良好な電気特性、光学特性および平坦な表面状態を合わせもつ ZnO 薄膜は、ディスプレイ用透明導電膜、機能性透明フィルムとしての応用に、国内外で、大きな期待がよせられている。その理由として、結晶化温度が低く、その結果、基板温度が室温から 200 °C の範囲内で、良特性を実現できるばかりでなく、母体材料における低コストかつ安定供給性といった面も持ち合わせていることが挙げられよう。これらは産業化、および関連事業を推進していく上で重要な因子となる。

2. Ga 添加酸化亜鉛薄膜 (GZO)

われわれは ZnO 薄膜用基板として、実用上、ガラス基板、プラスチック基板 (シート、フィルム) の両方を検討している。本稿では、未だリサーチレベルであるプラスチック基板上での ZnO 薄膜の成果に基づいた報告ではなく、実用化レベルと判断しているガラス基板 (無アルカリガラス、NH テクノ製、NA35、厚さ 0.7 mm) 上、ガリウム添加 ZnO 薄膜 (GZO) について、成果を報告する⁴⁻⁷⁾。

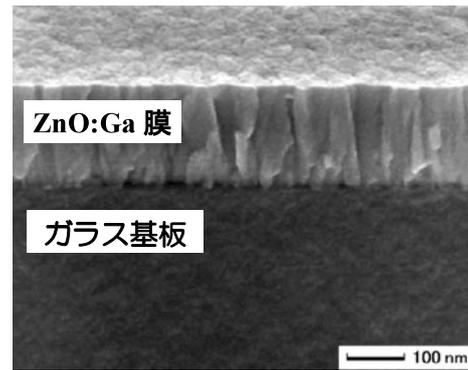


図1. ガラス基板上、Ga 添加 (3 wt.%) ZnO 薄膜の断面走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像

図1に、ガラス基板上で製膜された GZO 薄膜のフィールドエミッション型の走査電子顕微鏡 (FE-SEM: JEOL JSM-6700F) による断面像を記した。図1が示すように GZO 薄膜は多結晶であり、緻密な柱状構造、および平坦な表面 (原子間力顕微鏡 AFM によると、平均粗さ R_a は 1 nm 以下である) がわかってい。また高分解能 X 線回折 (XRD: 株式会社リガク製、ATX-G) により、*c* 軸がほぼ、ガラス基板に垂直になるような構造をとることがわかっている。横方向の結晶子のサイズは、約 20 nm 程で、このサイズは酸素ガス流量の増加とともに、ゆるやかに増大することも同測定や FE-SEM 像、および透過型電子顕微鏡からのクロスチェックで確認された。以下、構造、物性 (電気、光学)、その特徴について詳述する。

第1に蒸発材料中にある Ga 濃度と製膜された GZO 薄膜中にある Ga 濃度とは、ほぼ同程度であることを強調したい。蒸発材料 (ZnO+Ga₂O₃ の焼結体) 中での Ga 濃度に対する、GZO 薄膜でのホール効果測定によるキャリア密度の割合は 90% 以上となる。この結果は、XRD、二次イオン質量分析法 (ATOMIKA 製、SIMS4100)、ラマン分光法 (HORIBA-Jobin 社製、Yvon T64000)、第一原理電子構造計算らによるデータからの Ga の GZO 薄膜中における占有サイトに対する評価結果と良く整合する⁷⁾。

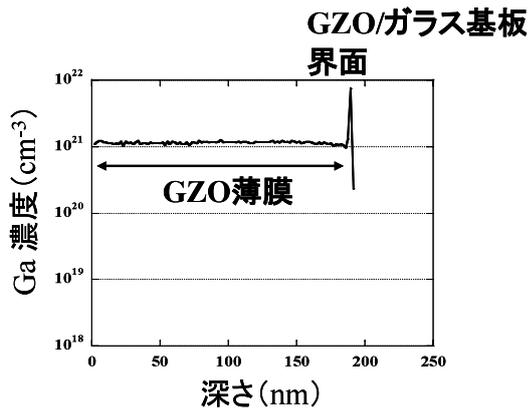


図2. GZO 薄膜における Ga プロファイル

図2にSIMSによるドーパントであるGaの薄膜表面から、(GZO)/(ガラス基板)界面までのプロファイルを示した。図が示すように、成長中、ほぼ同濃度でGaが薄膜中にドーピングされていることが確認された。加えて図3に(GZO)/(ガラス基板)界面付近の透過型電子顕微鏡による断面像を表した。図3が示すように、ガラス基板ほぼ直上から、秩序ある格子縞が見られ、蒸着でありながら、高品質な結晶状態が実現していることがわかってきた。

第2に抵抗率は再現性良く $2.27 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (キャリア密度: $9.69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Hall 移動度: $28.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 近辺が得られている。これらは、ほぼGa添加量3-5 wt.%において、製膜中の酸素ガス流量を制御することで得られる。本年度の前半は、この再現性の確認に研究開発のポイントを絞った。シート抵抗は膜厚235 nm ($0.235 \mu\text{m}$) で $10 \Omega/\square$ を下回る。製膜中における酸素ガス流量は重要パラメータの1つであるが、それに対する電気特性のウィンドウが広いことがわかったことは、産業への応用上、特に重要なことである。一方、抵抗率を制御するには、キャリア密度とホール移動度の2つの制御が必要であるが、どちらを優先するかは出口に依る。光学特性における可視光領域における透過率を優先させる出口に対しては、高キャリア密度よりも高キャリア移動度を実現することが望ましい。これは自由電子吸収

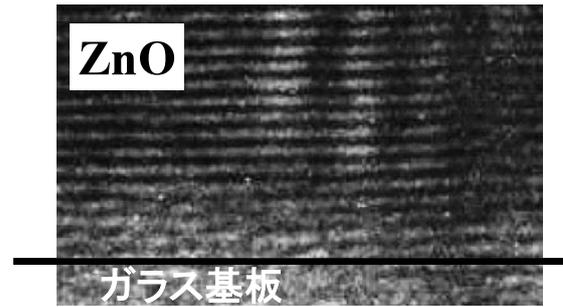


図3. (GZO)/(ガラス基板) 界面付近の断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像

と呼ばれる現象に因る。これはプラズマ共鳴波長 λ_p と呼ばれる波長で入射光が強く吸収される現象である。この波長は光速 c 、自由電子濃度 (電荷) $n(e)$ 、真空の誘電率 ϵ_0 、格子誘電率 ϵ_g 、有効質量 m^* 、緩和時間 τ から、Drude の自由電子理論によって次のように与えられる。

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\sqrt{(e^2 n / \epsilon_0 \epsilon_g m^* - 1/\tau^2)}} \quad (1)$$

通常の金属のように自由電子濃度が 10^{22} cm^{-3} 台となるとプラズマ共鳴波長 λ_p は紫外領域となる。この場合、可視光領域の波長をもつ光は全反射され、金属光沢の原因となる。

高濃度ドーピングされたGZO 薄膜では、キャリア密度は 10^{21} cm^{-3} 前後となり、 λ_p は近赤外領域に留まる。その結果、可視光領域の波長をもつ光は透過する。しかしながら、プラズマ共鳴による吸収は可視光領域における赤色領域で弱まるもののわずかに残る。これは透過率の減少を導く。そこで、可視光領域全領域において、高透過率を実現させるためには、キャリア密度を減少させ、プラズマ共鳴波長 λ_p をより長波長側にシフトさせる一方で、可能な限りホール移動度を向上させることがその最適な制御法となる。

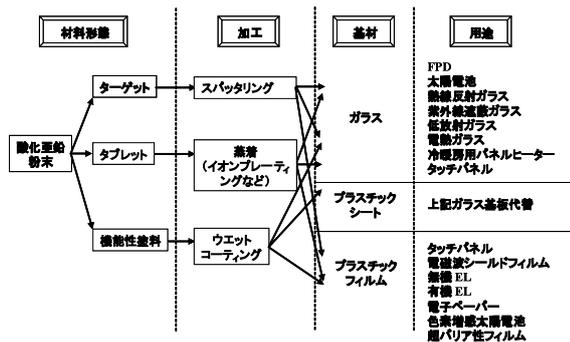


図4. 酸化亜鉛粉末をベースとした材料形態、加工、基材および用途

3. 最後に

本年度は、低抵抗率を実現すべく、膜厚を550 nmまで成長させ、シート抵抗 $3.27\Omega/\square$ 、抵抗率 $1.8 \times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 、キャリア密度 $1.1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $31.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ なる物性をもつGZO（蒸発材料：Ga濃度、4 wt.%、ハクスイテック株式会社製）薄膜を実現させた。この膜厚では、ITO膜では多少、着色が認められるが、応用には解決すべき課題として挙げられていたが、GZO薄膜では認められなかった。来年度は更なる低抵抗率実現のための研究開発を続行する予定である。

図4には、酸化亜鉛粉末をベースとした出口に至る必要な要素技術をまとめた。本稿では、出口に応じたマテリアルデザインに基づくGZO薄膜の特徴については、特許などの制約から省略したが、出口はいずれも大きな市場を背景にしたものであり、今後の発展が期待される。

フラットパネルディスプレイ（FPD）は、LCD、PDP、OLEDそして今後の大きなテーマとされるPlastic Electronics & Flexible Displaysといった多様化の方向へ進んでいる。コスト（利益）を考えれば、低コスト材料、低コストプロセスが伴わなければ、エレクトロニクス革命として意味をもたない。この観点から、材料にはZnO、プロセスにはロール・トゥ・ロール、インクジェットによる製造技術などがその

有力候補となろう。基本路線として“ドライ”から“ウエット”への研究開発が今後、盛んとなる。このようなコンセプトをも含めた多様化の時代に合ったZnOは今後21世紀材料として、多くの研究開発とそれに応じたビジネス展開がなされるであろう⁸⁾。

文献

- (1) 日経産業新聞：2004年1月8日第1面掲載.
- (2) 日経エレクトロニクス：4/12号、63(2004).
- (3) T. Yamamoto, M. Osada and T. Sakemi, "Micro-structures of Ga-Doped ZnO Films Prepared by a DC-arc Ion Plating Method", The Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF, April 19-April 23, 2004, San Diego, California, USA.
- (4) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto, "Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition", Superlattices and Microstructures, 39 (2006) pp.218-228.
- (5) M. Osada, T. Sakemi and T. Yamamoto, "The effects of oxygen partial pressure on local structural properties for Ga-doped ZnO thin films", Thin Solid Films, 494 (2006) pp. 38-41.
- (6) T. Yamamoto, Invited, 6th Pacific Rim Conf. on Ceramic and Glass Technology, September 11-16, 2005, Marriott Wailea Resort, Maui, Hawaii, "Zinc Oxide: An Attractive Potential Substitute for ITO, Applications and Future Prospects".
- (7) T. Yamamoto, T. Mitsunaga, M. Osada, K. Ikeda, S. Kishimoto, K. Awai, H.

Makino, T. Yamada, T. Sakemi and S. Shirakata, "Effects of oxygen-gas flow rate on lattice dynamics and microstructures for Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive

plasma deposition", *Superlattices and Microstructures*, 38 (2005) pp.269-376.

- (8) 山本哲也、栗井清、岸本誠一、牧野久雄、山田高寛、「酸化亜鉛」、*工業材料*、第54巻第1号 (2006) pp.34-35.