

酸化亜鉛透明導電膜

山本 哲也⁽¹⁾ 山田 高寛⁽²⁾ 三宅 亜紀⁽³⁾ 岸本 誠一⁽⁴⁾ 牧野 久雄⁽⁵⁾ 山本 直樹⁽⁶⁾
曾我 祐貴⁽⁷⁾ 山本 実⁽⁸⁾ 白井 博史⁽⁹⁾ 河野 禎市郎⁽¹⁰⁾ 今井 秀秋⁽¹¹⁾

⁽¹⁾高知工科大学工学部

^{(1)~(7)}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

^{(10) (11)}旭化成株式会社基盤技術研究所

〒416-8501 静岡県静岡市駿島2-1

^{(8) (9)}旭化成ケミカルズ株式会社

〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光1-3-1

E-mail: ⁽¹⁾yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp, ⁽²⁾yamada.takahiroo@kochi-tech.ac.jp,
⁽³⁾miyake.aki@kochi-tech.ac.jp, ⁽⁴⁾kishimoto.seiichi@kochi-tech.ac.jp,
⁽⁵⁾makino.hisao@kochi-tech.ac.jp, ⁽⁶⁾yamamoto.naoki@kochi-tech.ac.jp

要約 : Ga 添加酸化亜鉛 (GZO) 薄膜は、Sn 添加 In₂O₃ (ITO) と比較して、資源が豊富なこと、コスト面で優位性があること、および毒性がないこと、加えて電気的特性、光学特性においても匹敵する特性をもつことで、大変興味深い薄膜である。GZO 透明導電膜を無加熱条件で、PMMA (= Poly Methyl Meth Acrylate) 基板上、およびガラス基板上に製膜した。製膜方法は、直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法である。製膜された GZO 薄膜は全て多結晶薄膜であり、可視光領域において高い透過率を示す。GZO 薄膜はウルツ鉱型結晶構造を有し、c 軸配向性の強い薄膜である。抵抗率においては、無加熱条件では、ガラス基板、PMMA 基板両者において、膜厚が同じときには、その値の差は小さいことがわかった。また抵抗率は膜厚の増大とともに値が減少する。最大値(膜厚: 12 nm) は $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、最小値(膜厚: 300 nm) は $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ である。一方、基板温度 200°C 条件では、最大値(膜厚: 30 nm) は $4.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、最小値(膜厚: 200 nm) は $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ である。

Abstract : Ga-doped ZnO (GZO) thin films are very attractive on account that they are abundant raw material, cost-effective and non-toxic, they have comparable electrical and optical properties to Sn-doped In₂O₃ (ITO). Transparent conducting GZO films were fabricated on unheated polymethyl methacrylate (PMMA) and glass substrates by ion plating deposition using dc arc-discharge. All of the GZO films, which were polycrystalline and showed high transmittance in the visible region, were ZnO crystallites with a wurzite structure highly oriented along the (002) plane. The resistivity of the GZO films decreased from 2×10^{-3} (film thickness: 12 nm) to $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (film thickness: 300 nm) with increasing film thickness, and at any given film thickness was approximately the same on both substrates. On the other hand, the resistivity of the GZO films prepared on glass substrate at 200 °C decreased from 4.4×10^{-4} (film thickness: 30 nm) to $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (film thickness: 200 nm) with increasing film thickness.

1. はじめに

21世紀、国内外を問わずして解決すべき課題は、対応するイノベーションと共に省エネルギー問題、資源問題である。ロシア、南米、中国などの資源供給国が国際社会で資源高を背景に影響力を拡大する一方で、日本、米国などの資源需要国あるいは資源消費国は、代替材料開発を睨んだ技術を育てていくことが重要である^(1,2)。特に、日本においては、代替材料及びそれを活かす周辺の技術開発は、今世紀の「ものづくり」日本を支え、資源供給国や周辺域における消費国との良好な国際関係を築く上で、必要不可欠である。

液晶テレビ、プラズマテレビなどの大型表示装置、パソコン用モニター、ゲーム機などでのタッチパネルなどの中小型表示装置などを含むディスプレイ産業は今後も順調な成長をしつ続けるといわれる一方で、透明導電膜用に使用される錫添加酸化インジウム (ITO) は、その構成元素であるインジウム (In) がレアメタルであり、資源枯渇の問題とその生産地がほぼ中国に占められるといった寡占化の問題をも抱える。

当方の研究室では、平成13年度経済産業省地域新生コンソーシアムにおいて、省エネ枠の中で、この課題を解決すべく、材料を酸化亜鉛に絞り、理論、実験、事業化ビジネススタイルといった3つの領域に亘って、研究開発を実施している。

最近では、単なる代替としてよりも、酸化亜鉛ならでの応用を開発すべく、タッチパネル、電磁遮蔽膜（紫外領域、近赤外領域、赤外領域、マイクロ波領域など）⁽³⁾、紫外線センサーを含む各種センサーなどの研究開発、および抗菌性などといったこれまでの電気特性、光学特性とは別の分野における特性を調査し、それを応用した製品開発を地元の企業と現在、実施している（平成16年度採択、経済産業省「地域新生コンソーシアム・ものづくり革新枠」）⁽⁴⁾。

その一方で、ワイドギャップ半導体としての応用において、高い励起子結合エネルギー（60meV）に注目し、紫外光領域を睨んだ発光素子（LED）研究開発も、米国、フランス、ドイツを中心としたヨーロッパ、および中国、韓国、台湾などで盛んである。著者の一人である山本哲也が提案したワイドギャップ半導体中での浅いアクセプター準位を形成するための解決策である“同時ドーピング法”⁽⁵⁻⁷⁾は、先のヨーロッパ、アジア中での試みがなされている。

本稿では、酸化亜鉛透明導電膜に絞り、特にここ1年間での主要な成果をまとめてみたい。詳しい解説は参考文献⁽⁸⁻¹⁰⁾を見られたい。

最初に、先のコンソーシアムで開発した独自の製膜法である、“反応性プラズマ蒸着法”を簡単に紹介し、次にガリウム (Ga) 添加酸化亜鉛 (GZO) における低抵抗化への試み、さらにフレキシブルエレクトロニクスを睨んだアクリル (PMMA) 基板上製膜での成果についてまとめ、最後に今後の展望について言及したい。

2. 反応性プラズマ蒸着法

製膜方法は直流アーク放電を用いたイオンプレーティング (IP) 法（住友重機械工業(株)製）を基に ZnO 用に改良を加えながら研究開発を行っている。我々はその製膜装置の特徴を顕にするために、“反応性プラズマ蒸着法 (RPD)” と呼称している。

図1にその装置の概要をまとめた。基板は搬送形式であり、膜厚制御には、主に搬送速度を調節して行っている。蒸着粒子の生成は、アーク放電によるものである。生成した蒸着粒子（保有エネルギー：0.1eV程度）のイオン化は、蒸着源とガラス基板との間に励起した Ar ガスプラズマによって効率よく実現される。それをもたらすプラズマガンは浦本ガン⁽¹¹⁾と呼ばれ、低仕事関数 (= ~ 2.5 eV)、高融点 (= 2500 °C)

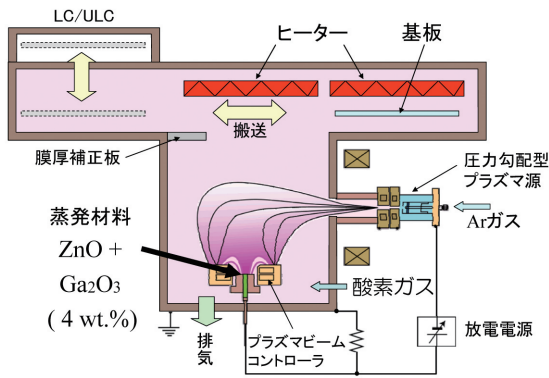


図1. 反応性プラズマ蒸着法の概要

である六硼化ランタン (LaB_6) と製膜室との間に中間電極をもたせることで、圧力勾配を実現している電子銃であることが特徴である。詳細は文献⁽⁸⁻¹⁰⁾を参照されたい。

3. Ga 添加酸化亜鉛薄膜

最初に、基板温度 200°C 製膜でのGZO薄膜 (Ga_2O_3 : 4 wt%) について以下、報告する。

表1に典型的な製膜条件をまとめた。基板(無アルカリガラス基板: NHテクノ製、膜厚07mm)は搬送形式にしており、膜厚は主にこの搬送速度を調節して制御している。サンプルサイズは $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ であり、面内膜厚、抵抗率の分布は、 $\pm 5\%$ 以内である。導電性制御については、ドーパントをGaに絞っているが、ドーパントの選択に対する考え方などは当方の文献を参照されたい⁽⁵⁻¹⁰⁾。添加量は当該基板温度で抵抗率が最低となる量として最適化している⁽¹²⁾。

図2に断面走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL, FE-SEM, JSM-6700F) 像を記した。図が示すようにRPD製膜によるGZO薄膜は緻密な柱状構造を形成していることがわかる。断面透過型電子顕微鏡像、高分解能X線回折測定(リガクATX-G)などとのクロスチェックから、ガラス基板に対して垂直方向の結晶子(粒界)サイズは、膜厚 100 nm 以下では $15\text{--}20\text{ nm}$ 、膜厚 100 nm 以上では、 $20\text{--}30\text{ nm}$ となることがわかっている。

表1. 製膜条件

基底圧力: $2 \times 10^{-5}\text{ Pa}$
ARC 放電電流: 150 A
製膜圧力: 0.3 Pa
基板温度: 200°C
膜厚: $30 \sim 600\text{ nm}$
製膜レート: 180 nm/min

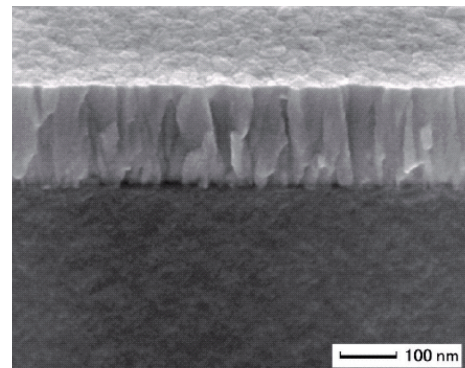


図2. ガラス基板上GZO薄膜の断面SEM像

原子間力顕微鏡 (AFM: JEOL JSPM-4210) による表面観察では、表面の凹凸が必ずしも個々の結晶子を表しているわけではないが、膜厚と共に結晶子(ガラス基板に垂直方向)サイズが大きく成長していることが観察された。ガラス基板の平均粗さ R_a は 0.4 nm である。自乗平均粗さ R_{MS} と合わせたGZO薄膜の測定データは、次の通りである。膜厚 30 nm では $R_a = 0.5\text{ nm}$ 、 $R_{MS} = 0.6\text{ nm}$ 、膜厚 147 nm では $R_a = 1.2\text{ nm}$ 、 $R_{MS} = 1.6\text{ nm}$ 、および膜厚 560 nm では $R_a = 2.2\text{ nm}$ 、 $R_{MS} = 2.6\text{ nm}$ となる。膜の成長と共に R_a はゆるやかに大きくなる。表面の平坦性においては、膜厚 200 nm 以下では表面が平坦であるが、膜厚 500 nm 以上では荒れて、 2 nm を超えることがわかった。

次に格子定数の膜厚依存性について議論する。in-plane および out-of-plane XRD 測定より、膜厚 100 nm 以下での薄膜では、バルクの酸化亜鉛よりも a 軸が縮む一方で、 c 軸が伸びる。またそれ以上の膜厚では縮んでいた a 軸が伸びる一方で、伸びていた c 軸が縮んで、その結果、バルク酸化亜鉛の格子定数に近づく

といった動きが見られる。尚、基本格子としての体積は、膜厚には依存しないことは確認している。この格子定数の膜厚による動きは、電子ビーム（材料を昇華させる役割）と RF（飛来粒子のイオン化の役割）とを用いた製膜法による無添加 ZnO においても同様な動きが観察されている⁽¹³⁾。

上述したことから、キャリア（電子）への散乱機構としては、膜厚 100 nm 境に分かれる。

膜厚 100 nm 以下での薄膜では、(i) 小さな結晶子サイズに因る粒界散乱と (ii) 圧縮応力が 2 次元成長の際、生じ、その結果、配向性の低下および真性欠陥が多く発生することによる多くのキャリア消滅と複合欠陥での大きな散乱断面積に因るホール移動度の減少とが予想される。

膜厚 100 nm 以上では、緻密性が向上し、キャリアに対する散乱機構は、ドーピングによる不純物散乱が主体となることが容易に予想される。

電気特性、光学特性は、各々 Hall 効果測定、各波長での透過率（分光測定）によって評価した。

ガラス基板上 GZO 薄膜における電気特性と光学特性とを図 3、図 4 に各々まとめた。図 3 中、現在用いられているスペックを記した。

図 3 が示すように、抵抗率は膜厚に依存する。膜厚 30 nm の GZO でも抵抗率 $4.4 \mu\Omega\text{m}$

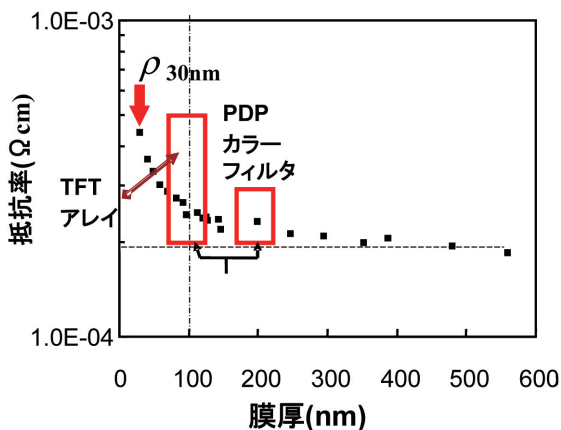


図 3. GZO 薄膜における抵抗率の膜厚依存性

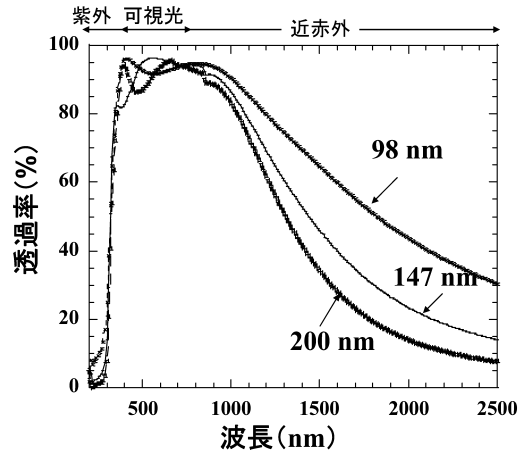


図 4. 各波長における GZO 薄膜の透過率

(シート抵抗： $147 \Omega/\text{sq}$) といった低い抵抗率が実現している。膜厚 200 nm の GZO でも抵抗率 $2.2 \mu\Omega\text{m}$ といった低い抵抗率が実現している。

Hall 効果の測定から判明しているのは、膜厚 100 nm 以下では、膜厚増加とともにキャリア密度、ホール移動度両方が増加していく。

今後は結晶性の改善を行い、本来の不純物散乱が主機構となるようにしたい。一方、膜厚 100 nm 以上では膜厚増加と共にキャリア密度が若干減少すると共にホール移動度は増加する。膜厚が 500 nm 以上となるとキャリア密度 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 台で、ホール移動度は $30 \text{cm}^2/\text{Vs}$ を越える。

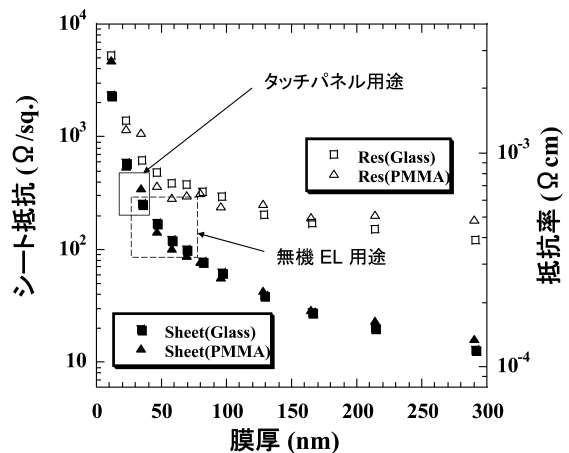


図 5. PMMA 基板上 GZO 薄膜における抵抗率の膜厚依存性

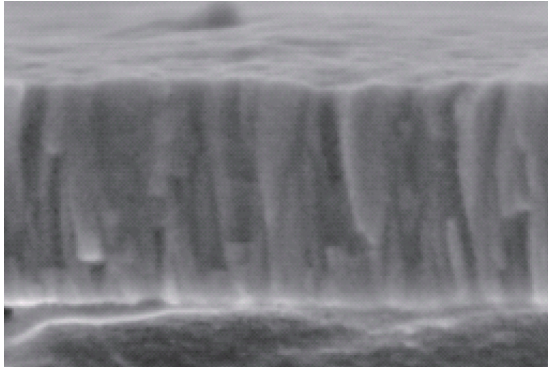


図6. PMMA 上 GZO 薄膜の断面 SEM 像

光学特性 (図4) においては、紫外光領域で吸収、可視光領域で高透過率 (550nm で 85 % 以上)、近赤外領域では高キャリア密度 ($1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 台) を反映して高い反射率を示す。

さて、次に PMMA 基板上での GZO 薄膜の物性に移る⁽¹⁴⁾。GZO 薄膜における電気特性 (シート抵抗および抵抗率) を図5にまとめた。

比較のために同じ製膜パラメータにおいて、ガラス基板 (無加熱) 上製膜した GZO 薄膜についての評価をも加えてある。また参考としてタッチパネル用途、および無機 EL 用途でのシート抵抗と対応する膜厚とを示してある。

図5が示すように PMMA 基板上での GZO 薄膜は、同製膜条件下でのガラス基板上、製膜サンプルとほぼ同程度の抵抗率 (シート抵抗) を実現できることがわかったが、ガラス基板製膜の方が、同じ膜厚において、より低いことがわかった。これは、Hall 効果の測定結果から、キャリア密度は両基板において、ほぼ差がない一方で、ホール移動度は PMMA 基板上 GZO 薄膜が小さいことに因る。抵抗率はキャリア密度とホール移動度との積に反比例する。

ホール移動度が減少するのは、主に2つの原因が考えられる。1つ目は薄膜の抵抗が粒界散乱に依存している場合で、特にその粒界サイズが小さい場合に減少の度合いが高い。2つ目は薄膜の抵抗が不純物散乱に支配されている場合で、キャリア密度が高い場合である。

測定データを解析することで、無加熱基板の

条件では、ガラス基板、PMMA 基板に関わりなく、キャリアの散乱機構は主に、粒界散乱であることがわかっている。すなわち、Hall 効果測定の結果より、基板無過熱での製膜では、薄膜の膜厚増大と共に、キャリア密度、ホール移動度の両方が相関して増大する。

図6に PMMA 上 GZO 薄膜の断面 SEM 像を示す。図2と同様に PMMA 上 GZO 薄膜の場合も基板にほぼ垂直に立つ柱状構造であることがわかる。高分解能 XRD (リガク製 ATX-G) において、in-plane XRD 測定による解析から、ガラス基板上 GZO 薄膜における粒界サイズと比較して、PMMA 上 GZO 薄膜のそれはほぼ6割から7割程度となることがわかる。

このような小さな粒界サイズが生じてしまう場合には、全体の体積に対する粒界の割合が当然、大きくなり、不純物 (この場合、主にはドナーである Ga) の粒界偏析、および成分元素の不均一分布を促すことが容易に推測される。特に後者では、粒界内での元素の周期性が壊れることで、キャリアの運動量が保存されず、ホール移動度は大きく減少する。

これまで述べてきたように、今後、PMMA 上 GZO 薄膜研究開発では、より抵抗率の減少を目指すことが目的のときには、粒界サイズと製膜パラメーターとの相関を検討し、それら解析に基づく薄膜成長モデル構築の正否を明白にすることが、目的達成のための近道といえよう。

さて、次に光学特性に移る。PMMA は等法性材料であり、光学用透明性プラスチックとして、PC (ポリカーボネート) と共に代表するものであることは言うまでもない。全光線透過率 92 %、屈折率 1.49、複屈折 < 20 nm、光弾性係数 $6.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$ 、といった光学薄膜として優位な特性をもつ。但し、ガラス転移温度が 105°C (PC は 145°C) と低く、また飽和吸水率が 2 % (PC は 0.4%) と高い。プラズマを

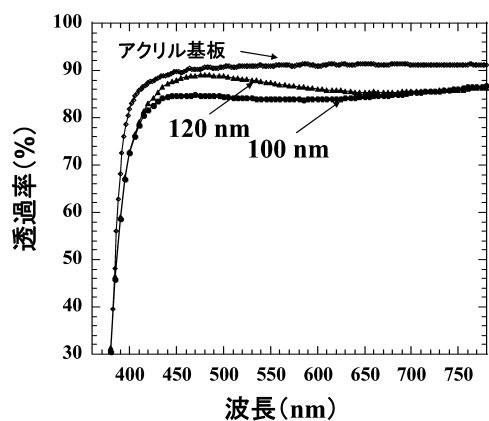


図7. GZO/PMMAの分光特性

用いた製膜法ではこの点を考慮したプロセス開発と表面処理とが技術的に必要不可欠である。

図7には、膜厚 100 nm、120 nm の GZO 薄膜について分光測定結果（可視光領域）を表した。PMMA 基板のみの分光特性も付与してある。図より、導電性 GZO 薄膜は、本来の高透過率を活かし、波長 550 nm で透過率84%以上の高透過率を実現できることがわかった。

4. おわりに

今年度は、抵抗率の低下をもたらす機構解明といった基礎研究と ZnO ならではの応用研究開発の2つの面において成果を見出した。特に膜厚数 10 nm での抵抗率は、弊研究室が国内外で群を抜いた数値を再現性良く実現できる。一方で原子層単位において積層することで、ドーピング技術に対し、ブレイクスルーを起こす基礎研究も牧野久雄助教授により、着実に進んでいる。

本研究開発の1部に当たっては、高知県地域結集型共同研究事業（JST）の支援を受けている。紙面を借りて感謝を申し上げたい。研究開発遂行に当たっては、弊研究室秘書西川麻衣子による尽力が多大であることを言及したい。

文献

- (1) NIKKEI ELECTRONICS, 4, 63(2004).
- (2) 山本哲也, "レアメタルクライシスを乗り越え「ものづくり日本」の完全なる再生21世紀材料 酸化亜鉛", 技術総合誌「OHM」, vol. 93, no.4, pp. 32-36, Apr., 2006.
- (3) 日経産業新聞, 平成18年11月16日第15ページ掲載. 日本経済新聞, 平成18年11月10日四国版掲載.
- (4) 高知新聞, 平成18年6月23日掲載.
- (5) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO", Jpn. J. Appl. Phys. vol.38, no.2B, pp.L166-L169, Feb. 1999.
- (6) T. Yamamoto, "Codoping for the fabrication of p-type ZnO", Thin Solid Films, vol.420-421, no.2, pp.100-106, Dec. 2006.
- (7) T. Yamamoto, "Codoping Method for Solutions to Doping Problems in Wide-Band-Gap Semiconductors", physica status solidi (a) vol.193, no.3, pp.423-433, 2002.
- (8) 山本哲也, 脱 ITO に向けた透明導電膜の低抵抗・低温・大面積製膜技術 第2章アーク放電蒸着法, 株式会社技術情報協会, July, 2005.
- (9) 山本哲也, 最新透明導電膜動向～材料設計と製膜技術・応用展開～第6章 酸化亜鉛、第13章 次世代透明導電膜としての酸化亜鉛透明導電膜, 情報機構, January 2005.
- (10) 山本哲也, ZnO 系の最新技術と応用 第3章 透明導電膜, January 2007.
- (11) 浦本上進, 溶融塩, vol.31, p.47, 1988.
- (12) T. Yamada, K. Ikeda, S. Kishimoto, H. Makino and T. Yamamoto, "Effects of oxygen partial pressure on doping properties of Ga-doped ZnO films

- prepared by ion-plating with traveling substrate", Surf. & Coat. Tech., vol. 201, pp.4004-4007 2006.
- (13) S. Kishimoto, T. Yamada, K. Ikeda, H. Makino and T. Yamamoto, "Effects of oxygen partial pressure on film growth and electrical properties of undoped ZnO films with thickness below 100 nm", Surf. & Coat. Tech., vol. 201, pp.4000-4003, 2006.
- (14) S. Soga, T. Yamamoto, T. Kohno, H. Imai, M. Yamamoto, H. Shirai, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino and S. Kishimoto, "Electrical and Optical Characteristics of Ga-Doped ZnO Films Deposited on PMMA Substrates", to be presented in SID Int. Asia Display, March 12-16 2007, Shanghai, China.