

# プラスチック基板上に製膜された酸化亜鉛透明導電膜の構造特性、電気特性および光学特性

山本哲也 三宅亜紀 山田高寛 有光徹紘  
森實敏之 牧野久雄 山本直樹

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

**要約:** Ga 添加酸化亜鉛 (GZO) 透明導電膜における構造特性、電気特性および光学特性の膜厚依存性を検討した。GZO 薄膜は直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法を用い、基板に対しては、非加熱条件で、ガラス基板、ポリメチルメタアクリレート (PMMA) 基板およびシクロオレフィンポリマー (COP) 基板上に製膜した。基板に十分に密着した GZO 薄膜は多結晶構造であり、(0002) 面に垂直に、強く配向したものであることがわかった。2種の異なるポリマー基板上に製膜された GZO 薄膜の抵抗率は、膜厚に依存なく、ガラス基板上に製膜された GZO 薄膜の抵抗率とほとんど差のない値を有していることがわかった。COP 基板そして PMMA 基板両者において、得られた GZO 薄膜の抵抗率は膜厚の増大とともにその大きさは減少し、 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  から  $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  までの値をもつことが測定された。

## 1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) 透明導電膜は、これまで、透明でかつ絶縁性が高いガラス基板上に製膜されてきている。ガラス基板は耐熱性が良好であり、その表面の平坦性が高いので、光学用途としてこれまで多くの領域で使用されている。実際、原子間力顕微鏡 (AFM) によってその表面状態を測定すると、平均表面粗さ (Ra) は例 (HOYA 製、NA35、無アルカリガラス) として、0.4nm 程であることが確認される。

ガラス基板上に製膜された ZnO 透明導電膜の出口の具体例<sup>(1)</sup>としては、薄膜太陽電池や発光ダイオード用透明電極、液晶ディスプレイ用電極 (薄膜トランジスタ側面素およびカラーフィルタ側共通電極) および入力表示装置 (タッチパネルなど) 用透明電極など、今後の更なる市場成長が期待される分野での応用が挙げられる。

一方、ZnO は室温での製膜でも、薄膜の結晶化が見られ、低抵抗率、高透過率の実現が可能である。この特性を応用したのが、基板にプラスチックを用いたフレキシブル透明導電膜である<sup>(2)</sup>。

このような応用には、プラスチック自体が可視光領域 (波長領域: 380nm~780nm) において、透明である必要がある。代表的な透明プラスチックには、ポリメチルメタアクリレート (PMMA)、そして、シクロオレフィン

ポリマー (COP) の2つが挙げられる。表1に上記ガラス基板、PMMA および COP 基板の特性 (屈折率、ガラス転移温度  $T_g$ 、比重) をまとめた。屈折率は、いずれも小さく、その結果、全光線透過率はほぼ 92% と高いことがわかる。

表1に示されているように、 $T_g$  に関しては、ガラス基板は高く、熱的に安定である。一方、プラスチック基板の  $T_g$  は 200°C 以下である。ゆえに製膜中における基板温度上昇に対する制御は、これら  $T_g$  を考慮した工夫が必要となる。

本稿では、前年度の PMMA 上製膜<sup>(3,4)</sup>の更なる精査、COP 基板上にバッファ層なしで製膜した ZnO 膜の構造特性、電気および光学特性について検討した研究成果についてまとめる<sup>(5-7)</sup>。

Material name or type	Index of Reflection $n(d)$	Glass transition temperature $T_g, ^\circ\text{C}$	Specific Gravity ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Glass	1.516	702	2.49
poly methyl methacrylate (PMMA)	1.49	105	1.19
COP	1.53	163	1.01

表1. ガラス、PMMA および COP の特性

## 2. 製膜法

製膜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(住友重機械工業株式会社製)を基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から、“反応性プラズマ蒸着法(RPD)”と呼称している<sup>(8)</sup>。

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、膜厚と基板温度制御は、主に搬送速度を調節する。蒸着粒子の生成は、アーク放電により行い、それらのイオン化は、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<sup>(9)</sup>と呼ばれ、低仕事関数(約2.5eV)、高融点(2500℃)である六硼化ランタン(LaB<sub>6</sub>)と製膜室との間に中間電極をもたせることで、圧力勾配が実現される電子銃であることが特徴と言える。詳細は文献<sup>(1,8)</sup>を参照されたい。

## 3. PMMA 上 Ga 添加酸化亜鉛薄膜

最初に PMMA 基板上での Ga 添加 ZnO(GZO)薄膜の物性を解説する<sup>(6,7)</sup>。PMMA 基板はエステル系プラスチックであり、吸水率が 0.3% と高い。このような場合、プラスチック内における水分の除去を目的とした予備加熱や、出ガスによる薄膜成長への悪影響

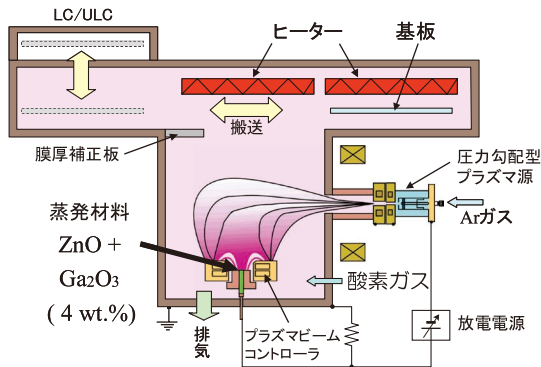


図1. 反応性プラズマ蒸着法の概要

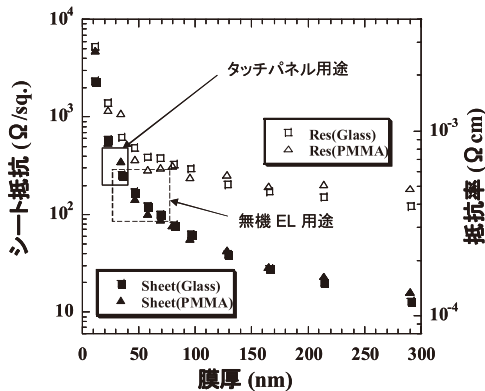


図2. PMMA 基板上 GZO 薄膜における抵抗率の膜厚依存性

を阻止するためのバッファ層挿入といったプロセスを踏む必要がある。

図2にGZO薄膜における電気特性(シート抵抗および抵抗率)をまとめた。電気特性は van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定法によって求めた。測定温度は室温である。比較のため同じ製膜条件(無加熱)において、ガラス基板上に製膜したGZO薄膜の測定結果を加えた。図中、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2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、同じ膜厚においては、より低いことがわかった。これは、Hall 効果の測定結果から、キャリア密度の大きさは両基板において、差がほとんどない一方で、Hall 移動度は PMMA 基板上 GZO 薄膜が小さいことに因る。図3にそのキャリア密度、Hall 移動度の膜厚依存性をまとめた。

Hall 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。すなわち、Hall 効果測定の解析より、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。

高分解能 XRD(リガク製 ATX-G)において、in-plane

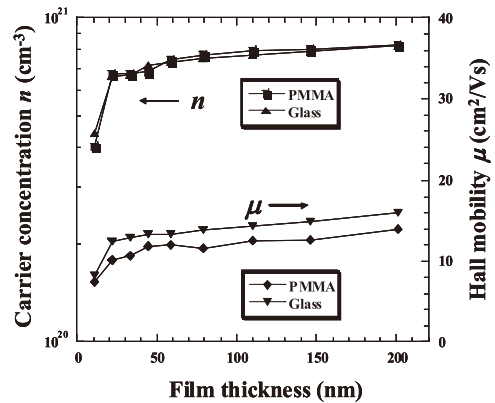


図3. ガラス基板および PMMA 基板上 GZO 薄膜における抵抗率および Hall 移動度の膜厚依存性

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った。

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、Hall 移動度は大きく減少する。

これまで述べてきたような、PMMA 上 GZO 薄膜製膜技術では、現在、出ガス抑止が十分機能していない。今後、その解決策の有効性の度合いが応用の範囲の大小を決めると言えよう。

改めて、出ガス抑止機能をもつバッファ層の検討およびその堆積が、粒界サイズの増大をもたらすかどうか、それが研究開発テーマである。

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 < 20nm、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ことを強調したい。

図 4 に、膜厚の異なる 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。PMMA 基板には紫外線吸収材が混入されているために、図が示すように急峻なる紫外線カットが観察される。

図より、導電性 GZO 薄膜は、膜厚を制御することで、本来の高透過率が活かされ、波長 550nm で透過率 80% 以上の高透過率を実現できる特性をもつことがわかった。

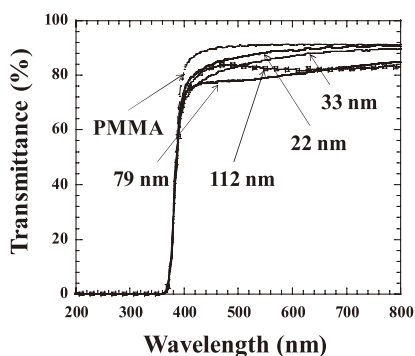


図 4. GZO/PMMA の分光特性

#### 4. COP 上 Ga 添加酸化亜鉛薄膜

COP 基板は、吸水率が 0.01% と PMMA 基板と比べると 1 桁小さい。また、 $T_g$  や荷重たわみ温度が、それぞれ 160°C、161°C と高く、PMMA 基板や PC(ポリカーボネート)基板での吸水率や複屈折が大きい(複屈折 < 60nm)といった課題を解決した。下記、GZO 薄膜は密着性もクロスカットテープ剥離試験から良好であることがわかっている。

樹脂基板上に透明導電膜を製膜する上で注意しなければならない項目は下記の通りである<sup>(10)</sup>。

- (1) 製膜室内における真空中での脱ガス、および製膜圧力、
- (2) 耐熱性を考慮した基板温度の調整、
- (3) 製膜前の脱ガスを目的とした予備加熱、あるいは脱ガス封止のためのオーバーコート処理の必要の有無およびその製膜、製膜後の後処理(アニーリングなど)、
- (4) 表面上に発生するオリゴマーの有無、およびその表面特性への影響

最初に、GZO 薄膜の構造特性を記す。図 5 に高分解能 XRD(リガク ATX-G)の(002)ピークの半値幅(FWHM)測定結果をまとめた。基板温度 200°C 以下では 0.3° 以下となるが、それに比べると基板に関係なく大きいことがわかる。これは結晶性の低下を意味し、その結果、主に Hall 移動度の低下を誘導してしまう。この見込みは Hall 効果測定で確認した。

図 6 に 3 種類の異なる基板(ガラス、COP、PMMA)上に製膜した GZO 薄膜( $\text{Ga}_2\text{O}_3:3\text{wt}\%$ )における Hall 効果測定結果をまとめた。

いずれの GZO 薄膜もその抵抗率は膜厚増加とともにその大きさが減少していくことがわかる。図 5 で示される結晶性の膜厚依存性の傾向と、図 6 で見られる電気特性の膜厚依存性の傾向とがよく符合することがわらう。

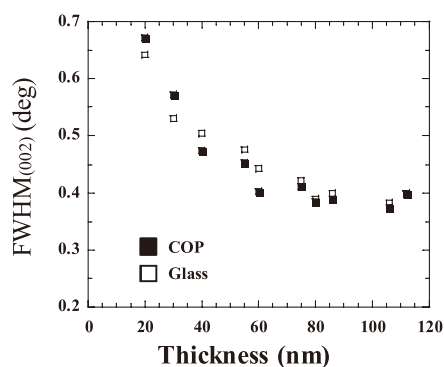


図 5. GZO/COP における FWHM(002)の膜厚依存性

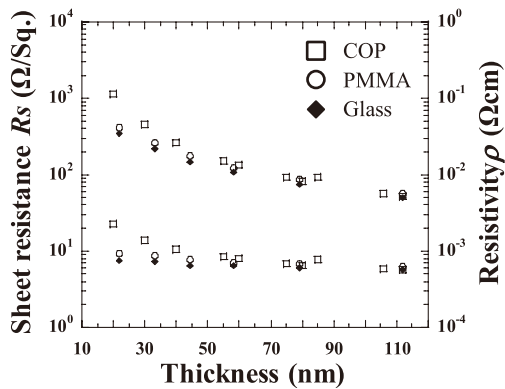


図 6. GZO/glass、GZO/COP、GZO/PMMA におけるシート抵抗  $R_s$ 、および抵抗率  $\rho$  の膜厚依存性

膜厚 50nm ではガラス基板上 GZO 薄膜と PMMA 基板上 GZO 薄膜の抵抗率はほぼ同じ大きさをとる一方で、COP 基板上 GZO 薄膜の抵抗率は、前記 2 種類の異なる基板上 GZO 薄膜の抵抗率よりも少々大きいことがわかった。この原因は Hall 効果測定結果より、キャリア密度がより小さいことに因る。PMMA 基板ではバッファ層を設けていることから、製膜中での基板温度の上昇が、前記 COP 基板での場合に比べて、より高いことがわかっている。

一方、膜厚 50nm を越えると、異なる 3 種類の基板上での GZO 薄膜の抵抗率にはほとんど大きさに差がないことがわかる。膜厚 110nm では、それらの抵抗率は  $5.7\text{--}6.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  程度と低い抵抗率が得られることがわかった。構造的には線熱膨張率の大きさの違い（およそ 1 桁）が原因となるクラックなどの発生も十分抑えられていることが光学顕微鏡のレベルで確認されている。

ZnO 薄膜の線熱膨張率は、 $a$  軸方向では GaN、AlN のそれらよりも若干大きく、 $c$  軸方向では GaN の値とほぼ同じである。使用しているガラス基板の線熱膨張率は  $3.73 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であり、ZnO のそれとほぼ同じ値である。一方、プラスチック基板は一般に 1 桁大きい。

次に光学特性へ移る。ZnO の屈折率  $n$  は、ほぼ ITO や  $\text{SnO}_2$  の  $n = 2.1 \sim 2.2$  よりも小さい値であり、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の  $n = 2.52$  (アナターズ)、 $n = 2.71$  (ルチル) よりも小さい。すなわち表面反射が抑えられ、透明性が高いことが大きな特徴である。この屈折率の違いは原子の分極率と密度に依存する。Zn 原子の分極率は  $73 \times 10^{-30} \text{m}^{-3}$  であり、In や Sn の  $96 \times 10^{-30} \text{m}^{-3}$  と比較してより小さい。原子密度に大きな差が 3 者になると、屈折率は ZnO が他の  $\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{SnO}_2$  に比べて小さくなる。

さて、ZnO の屈折率よりも 1.5 前後と小さい屈折率を有する本件の 3 種類の基板上で、光学的に平坦な薄膜が基板と平行に堆積されれば、屈折率の違いが原因となる光干渉が観察される。

多重反射を考慮し、十分透明とすると、透過率  $T$  は次式となる<sup>(10)</sup>。

$$T = \frac{4n_0 n_{\text{PMMA}}}{(n_0 \cos \delta + n_{\text{PMMA}} \cos \delta)^2 + \left( n_0 n_{\text{PMMA}} \frac{\sin \delta}{n_{\text{GZO}}} + n_{\text{GZO}} \sin \delta \right)^2} \quad (1)$$

ここで、 $n_0$  は空気中の屈折率で、その大きさは 1、 $\delta$  は位相差  $\frac{4\pi}{\lambda} n_{\text{GZO}} d$  ( $d$ : 膜厚) である。

屈折率の下付き添え字は薄膜や基板の物質名を表し、COP 基板であれば、 $n_{\text{PMMA}} \rightarrow n_{\text{COP}}$  となる。式 (1) より、膜厚が 70nm 以下の場合、可視光領域での透過率の干渉による極小、極大が見られず、波長増加に関して単調増加に見える。図 7、図 8 にガラス基板上 GZO 薄膜、COP 基板上 GZO 薄膜における分光透過率の測定結果 (日立 U4100) をまとめた。いずれの GZO 薄膜も透過率が高いことがわかった。

図 7、8 および前記図 4 が示すように、基板の種類に関係なく、可視光領域における平均の透過率および人間の視感度が高い波長 550nm における透過率は 80% を上回ることを強調したい。膜厚が 10-30 nm GZO 薄膜では、可視光領域において、前記干渉によるブロードな谷間が位相差の動きが緩慢で観察されない。一方で膜厚 80nm 以上では明確に干渉が観察される。

精度をもった屈折率の評価は現在、検討中ではあるが、分光エリプソメトリを用いたモデル評価では、可視光領域における短波長側で 1.7 ~ 1.85 と評価され、プラズマ吸収の影響が現れる 550nm 以上の長波長側では、1.85 ~ 2.0 となった。

## 5. まとめ

ガラス基板、PMMA 基板、COP 基板といった 3 種類の透明基板上での GZO 薄膜の特性について議論した。 $T_g$  の低いプラスチック基板では、透明導電膜を得るためには、基板への熱ダメージ、線熱膨張率の違いなどから生じるクラック発生を抑える製膜プロセスの開発が必要不可欠である。得られた GZO 薄膜の特性はタッチパネル、無機 EL などの適用条件を満足するものであった。

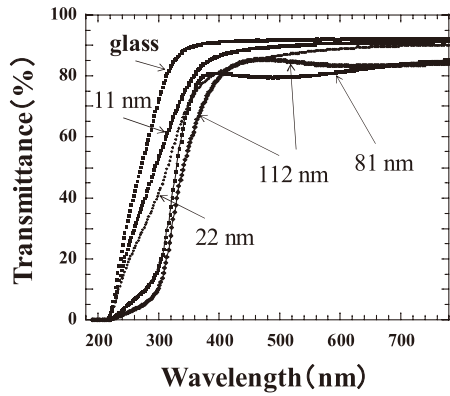


図 7. GZO/glass の紫外・可視光領域分光透過率

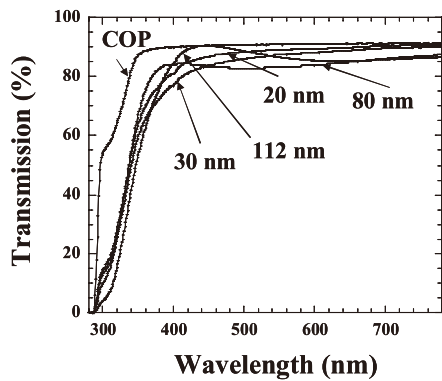


図 8. GZO/COP の紫外・可視光領域分光透過率

## 謝辞

この研究は、日本私立学校振興・共済事業団から私立大学等経常費補助金の特別補助によって一部援助を受けた。

## 参考文献

- (1) 山本哲也分担筆, 「最新透明導電膜動向」第 6 章「酸化亜鉛」, 情報機構, 2005.
- (2) 山本哲也, 山本直樹, 牧野久雄, 山田高寛, 三宅重紀, 工業材料, 56 (2008) 48.
- (3) S. Soga, T. Yamamoto, T. Kohno, H. Imai, M. Yamamoto, H. Shirai, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino and S. Kishimoto, SID Int. Asia Display, March 12-16 2007, Shanghai, China.
- (4) 山本哲也, 招待講演, The 10th Asian Symposium on Information Display, 2-3 August, 2007, Orchard Hotel, Singapore.
- (5) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, The 10th Asian Symposium on Information Display, August 2-3, 2007, Orchard Hotel, Singapore.
- (6) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, S. Kishimoto, N. Yamamoto, T. Yamamoto, The 14th Int. Display Workshops, December 5-7, 2007, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan.
- (7) T. Yamamoto, 招待講演, The 14th Int. Display Workshops, December 5-7, 2007, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan.
- (8) 山本哲也分担筆, 「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「アーケ放電蒸着法」, 株式会社技術情報協会, 2005.
- (9) 浦本上進, 溶融塩, 31 (1988) 47.
- (10) 山本哲也分担筆, 最新透明導電膜大全集, 第 4 章 酸化亜鉛透明導電膜, 情報機構, 2007.

# **Structural, electrical and optical properties of highly transparent conductive Ga-doped ZnO films deposited on plastic substrates**

**Tetsuya Yamamoto, Aki Miyake, Takahiro Yamada, Tetsuhiro Arimitsu,  
Toshiyuki Morizane, Hisao Makino and Naoki Yamamoto**

Materials Design Center, Research Institute,  
Kochi University of Technology  
Tosayamada, Kami-city, Kochi 782-8502 JAPAN  
E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** The dependences of the structural, electrical and optical properties of highly transparent conductive Ga-doped ZnO (GZO) films on thickness have been studied. GZO films were prepared on unheated glass, polymethyl methacrylate (PMMA) and cyclo olefin polymer (COP) substrates by ion plating deposition with direct-current arc discharge. Polycrystalline GZO films with good adherence to a substrate having a (0002) preferred orientation have been obtained. Very little difference was found between the resistivity values of the GZO films on the glass substrate and those of the GZO films on the different polymer substrates, at any given film thickness. On both plastic substrates, the resistivity of the GZO films decreased from  $2 \times 10^{-3}$  to  $5 \times 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  with film thickness.