## 酸化亜鉛透明導電膜:実用化への岐路

## 山本哲也<sup>1</sup>, 三宅亜紀<sup>2</sup>, 山田高寬<sup>3</sup>, 牧野久雄<sup>4</sup>, 山本直樹<sup>5</sup>

## 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: <sup>1</sup>yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp, <sup>2</sup>miyake.aki@kochi-tech.ac.jp, <sup>3</sup>yamada.takahiro@kochi-tech.ac.jp, <sup>4</sup>makino.hisao@kochi-tech.ac.jp, <sup>5</sup>yamamoto.naoki@kochi-tech.ac.jp

要約:Ga 添加酸化亜鉛(GZO)透明導電膜の研究開発は、これまでの基礎物性研究開発フェーズから、透明 電極応用となる液晶ディスプレイパネル実装への応用研究開発フェーズへと今年度、進展した。産学連携に より量産ラインでの3インチサイズパネル試作を行い、パネル連続点灯性能に対する信頼性評価を満足する 結果を得た。広範な応用へ適うための制御を可能にすることと、材料自体のもつ電気特性機能を決める要因 を明確にするために、多結晶薄膜における個々の構造(表面、結晶子内、粒界)因子が与えるキャリア散乱機 構の影響について理論と実験との両面から議論した。その結果、直流マグネトロンスパッタリング法で成膜 された GZO は表面と粒界におけるキャリア散乱機構が強く膜のキャリア移動度へ影響することがわかった。

#### 1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)透明導電膜或いは透明電極への期 待は国内外を問わず、いよいよ高まってきている。 上記ニーズに対して、研究開発においては、電気 特性(抵抗率、シート抵抗など)や光学特性(透過率、 反射率、吸収率など)といった薄膜基礎物性を決め ている要因、機構の解明は尚、混沌としているの が現状である。これは上記、物性が成膜法(スパッ タリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着 法など<sup>1)</sup>)に強く依存し、統一的なコンセプトを構 築、提案することの意味合いを一見無意味とするか のように見えることと、2元化合物薄膜構造が結晶 子と結晶子間に存在する粒界から成る多結晶構造<sup>2)</sup> であることが、定量的な解明を難しくしていること に因る。すなわち、まさに大学研究者が存在価値を 見出し、その力量を発する、或いは試される領域で あることを強調したい。

一方、ZnO透明導電膜を基材とする透明電極に 対する応用<sup>3)</sup>(例:液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display:LCD)、タッチパネル、薄膜太陽電池など) 品質要求特性としては、電気抵抗、光透過率、耐 湿熱性といった薄膜基礎特性の他に、耐アルカリ 性、エッチング加工性、基板との密着強度(膜表面 形状)、および外観品質(表面傷、汚れ、異物およ びピンホールなど)といった項目が挙げられる。加 えて、最近、研究開発の進展及び事業化への勢い が著しい有機発光ダイオード(Organic Light-Emitting Diode: OLED)用電極においては、前記の特性の他、 仕事関数(物質表面において、表面から1個の電子 を無限遠まで取り出すのに必要な最小エネルギー) 特性およびその制御が必須なものとして挙げられ る。

我々は、現在、国家プロジェクト「希少金属代替 材料開発プロジェクト」<sup>4)</sup>を推進している。特に今 年度は「基礎」から「応用」への岐路に当たり、従来の ITO(スズ添加酸化インジウム、Indium(In)-<u>T</u>in(Sn) Oxide)代替材料として、酸化亜鉛(分子式:ZnO、 既存化学物質番号:1-561、CAS.No.:1314-13-2)透 明電極の研究開発を、これまでの透明導電膜特性に 関するフェーズ I (要素(基礎)技術)から、液晶ディ スプレイパネル実装による透明電極応用技術開発 のウェイトが高いフェイズ II (量産ライン対応)へ と大きく進展した<sup>5.6)</sup>。

当該国家プロジェクトの目標は、資源問題におけ



図1液晶ディスプレイパネルの断面概要図

る日本の競争力や指導力を強化すべく、機能、製造コストは現状のITOと同等とする条件下で、平成23年度までにLCDパネルコンポーネントとして必要不可欠な透明電極向けIn使用原単位について50%程度の比率分を低減できる製造技術を開発することにある<sup>4)</sup>。

本稿では、今年度の成果を基に開発進捗状況と ZnO 応用範囲発展を睨んだ観点からの技術的課題 (フェイズⅢ)を概説したい。

#### 2. ZnO 共通電極実装 LCD パネル

透明導電極にはカラーフィルタ(CF)側にある共 通電極と液晶シャッタによる光の ON/OFF といった 駆動を担う薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT:)側にある画素電極との2つがある<sup>740</sup>(図1参照)。

共通電極は基本的には"ベタ膜"であり、膜厚は図 1 が示すように画素電極の膜厚よりも 1.5 ~ 3 倍程 度厚い。すなわち、共通電極をすべて In を使用し ない ZnO 基材とする透明導電極とすることで、前 記したプロジェクトの目標は達成する。

共通電極側の最適な成膜温度の高低の制御は、 CF と共通電極との間に画素の平坦性などの改善を 目的とした保護層(耐熱性を有する熱硬化樹脂)の 有無に因る。耐熱性は成膜温度を上げれば良くなる が、耐熱性に難点がある CF へのダメージとの調整 の可否がパネル製作の成否への鍵となる。

図 2 に量産ラインにより 製造したガリウム(Ga) 添加 ZnO(GZO)透明電極(成膜法はマグネトロンス パッタリング法)実装の LCD パネル(サイズ:3イ ンチ、液晶モード:TN(<u>T</u>wisted <u>N</u>ematic)、ノーマ リホワイトモード、画素数:230,400 = 960 × 240) の点灯の様子を示した。

In フリーの GZO 透明導電膜(シート抵抗は数10 Ω/Sq. であり、膜厚は150nm)を図1が示すよう に CF 側の共通電極として、従来のマグネトロン



図 2 ZnO 共通電極実装 LCD パネル映像

スパッタ法でサイズが 320 × 400mm であるマザー ガラス上にある CF 基材上に成膜した(保護膜なし)。 信頼性評価用にパネル面取数は 24 枚とした。但し、 TFT 側の画素電極は ITO を用いた。

量産ライン工程では次に述べる諸条件に対して 耐性(抵抗率の変化率 10% 以下、光学特性変化率 2-3% 以下など)を満足しなければならない<sup>11,12)</sup>。

#### 2.1 耐薬液性・耐熱性・密着性

共通電極として CF 上に低温成膜された GZO 透明電極は、表面洗浄後、その表面にポリイミ ド (polyimide) 配向膜(溝を刻んだ板で,これに液 晶分子を接触させると溝に沿って並び方を変える。 図 1 参照)の焼成工程を経る。この工程では NMP (N-メチル -2- ピロリドン(<u>N-Methyl-2-Pyrrolidone、</u> C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO、CAS No. 872-50-4))などのアミド系(弱)塩 基性極性有機溶媒と塗布性向上のためのグリコー ルエステル系の溶媒に溶解させたポリアミック酸が GZO 透明電極表面に塗布される。その後、イミド 化の工程として温度 230℃ 以上、時間 30 分以上の 加熱焼成処理が行われる。この工程前後で大きな薄 膜物性の変化は許されないことはもちろんである。

上記、加熱処理によるイミド化後は、液晶分子 の配向状態形成を可能とさせるラビング(ZnO 膜上 の配向膜に対して、ナイロンなどの布を巻いたロー ラーを一定圧力で押し込みながら回転させる)工程 を経る。ラビングは、物理的に"こする"といった工 程のため、ラビング布やポリイミド高分子膜表面の 摩擦によって微細な粉塵(ダスト)や静電気が生じ る。これら、いずれの工程においても、GZO 透明 電極の耐性(耐薬液・耐熱・密着性)が確認された。

#### 2.2 画素電極応用への技術

TFT アレイ基板側での透明電極は、エッチング により各画素電極としてドット状に均一にパター ニングされる。このために前述した共通電極応用と は決定的に異なる加工技術が必要不可欠となる。

従来の ITO ではウエットエッチングには塩化鉄 (Ⅲ)(FeCl<sub>3</sub>: 銅箔を腐食するプリント基板のエッチ ング剤として利用されている) 一塩酸(HCl)の混合 系、塩酸─硝酸の混合系、シュウ酸などが、エッチ ング液として用いられてきた。

ZnO は酸およびアルカリ両方に容易に反応す る。すなわち、ZnO は両性酸化物である<sup>7)</sup>。このた め、我々は GZO に適当な強アルカリ性現像液、剥 離液を用いるホトリソグラフィ工程耐性の検討と ともに、ZnO 膜エッチング工程での CD ロス (Critical Dimension:サイドエッチング長)を最小にする ZnO 膜専用のエッチング液開発とその加工技術の検討 を行っている。

両性酸化物としての ZnO の性質は金属 Zn の性質 に基因する。すなわち、Zn および ZnO はアルミニ ウム(Al)、スズ(Sn)および鉛(Pb)、そしてそれぞ れの酸化物と同様に、以下のように酸性溶液中で容 易に反応し、Zn<sup>2+</sup>イオンになって溶解する。

反応例:Zn+2HCl→ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>、

 $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$ 

一方、塩基性溶液中でも、容易に反応し、Zn(OH)<sup>2</sup> イオンになって溶解することがわかっている。

反応例: Zn+2NaOH+2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub> [Zn(OH)<sub>4</sub>] +H<sub>2</sub>、 ZnO+2NaOH+H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Na<sub>2</sub> [Zn(OH)<sub>4</sub>]

尚、上記反応式では HCl は希塩酸、NaOH は過 剰な水溶液を想定している。

さて、ZnO 透明電極を窓層として使用する CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>)系薄膜太陽電池はドイツでの研究開発 が終了し、現在では事業化されている。国内でも 昭和シェル石油株式会社、株式会社ホンダソルテッ クなどが事業化に成功を収め、更なる展開が計られ ている。昭和シェル石油株式会社と昭和シェルソー ラーは 2008 年 7 月 3 日、「CIS 太陽電池を 2011 年 を目標に年間 1GW 規模で量産する計画である」と 正式に発表した。1GW は原子力発電所 1 基の最大 出力に相当する。

この応用にて従来、検討されてきたエッチング 液には、シュウ酸(oxalic acid: HOOC - COOH で 表わされるジカルボン酸のうち、もっとも単純な もの。IUPAC 命名法ではエタン二酸(ethanedioic acid))とポリスルホン化合物(polysulfone: スルホ ニル基(-SO<sub>2</sub>-)を含む繰り返し構造を持った合 成高分子化合物)、塩化アンモニウム(ammonium chloride: NH4Cl)などが挙げられる。しかしながら、 これまで、それぞれ、難溶性のシュウ酸亜鉛の析



0 40 (μm)

図 3 弱酸性有機酸エッチング液による ZnO 薄膜の 微細加工<sup>6</sup>

出、密着性やリークに影響する残渣などの解決すべ き課題をもっており、新規なエッチング液の開発 が期待されてきた。そういった背景の中で、今年 度の研究開発の結果、半導体・液晶リソグラフィー 用のポジレジスト用現像液として広く使用される TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)系現像液 (pH 11 ~ 13)では、剥離液浸漬による GZO 膜厚減 少は殆ど無く、剥離液6分浸漬でも、その光学透 過率変動を 0.1% 以内に抑止できることがわかった。 尚、10wt% の NaOH 水溶液 10 分浸漬で GZO 膜は 殆ど無くなった(前記反応例参照)。

図3に、GZO 透明導電膜の微細加工パターンを 示す。当方では有機酸系エッチング液の酸性度と加 工性との関係を検討し、弱酸性エッチング液は加工 形状を良好とさせ、エッチング残渣も少ないことが わかった。加えて、50nm ~ 100nm 厚 GZO 膜にお いて、弱酸性液を用いることで、CD ロス 0.5  $\mu$  m を達成し、ライン/スペース = 4  $\mu$  m/4  $\mu$  m のパ ターン実現が可能となった<sup>6)</sup>。今後も、ライン/ス ペース = 3  $\mu$  m/3  $\mu$  mの微細パターンへの加工技 術研究開発を続行する。

#### 3. 電気特性への粒界散乱の影響

前章で述べた開発では、透明導電膜と基板との屈 折率の違いから生じる光干渉による最大透過率が、 人間の最大視感度(luminosity factor、分光視感効果 度とも呼ばれる)波長 555nm 近辺に当たることを目 的に膜厚を決めている。すなわち、ある特定膜厚で の特性をパネル性能へ応用したものである。

ここ最近、我々は金属多結薄膜と同様に ZnO 多 結晶薄膜においても、広範な膜厚変化領域 0.03-2 μmを設定し、Hall 効果測定の結果から、抵抗率、 キャリア密度及び Hall 移動度が膜厚に大きく依存 することを報告してきた<sup>13-16</sup>。 我々は、前述した応用への研究開発と並行して、 改めて材料自体が本質的に有する電気特性を決め る因子を明確化する基礎研究も並列に進めている。 本章では、それに関する今年度の成果を報告する。

#### 3.1 散乱因子

多結晶 ZnO 薄膜における検討すべきキャリア(伝 導電子)散乱因子は下記の通りである。

(1)表面散乱( 膜厚 t < 100nm)、(2)粒界散乱(多 結晶薄膜において特徴)、(3)イオン化不純物散乱 (キャリア密度: $10^{20} - 10^{21}$ cm<sup>-3</sup>)、(4)中性散乱(不 活性添加元素)、(5)光学フォノン(極性結晶)。

ZnOは、共有結合型半導体(例:シリコン、ゲル マニウム、ダイヤモンドなど)結晶構造に見られる zinc-blend型結晶構造ではなく、イオン性化学結合 に見られるウルツ鉱型結晶構造(例:窒化ガリウム など)をとる。この場合、欠陥の生成エンタルピー が低く,母体内に不定比性欠陥を内包しやすい。実 際、電子供与型欠陥(格子間Zn(Zni)や酸素空孔 (Vo))を過剰に含み、n型の単極性を示す。格子欠 陥には、0次元の不純物、原子空孔および自己格子 間原子、1次元の転位、2次元の積層欠陥等がある<sup>7)</sup>。

半導体結晶の電気・光学的性質は、上記格子欠陥 によって影響され、さらに自己補償効果が強く生じ る。これは、結晶中に電気的に活発な不純物が導入 されると結晶内部では電気的中性を保持するため に不純物と反対の電荷にイオン化した格子欠陥が 生じる。その補償比はイオン性化学結合では40% 程となる。

我々は ZnO へ導電性を高めるために高濃度( $10^{20}$ - $10^{21}$ cm<sup>-3</sup> 程度)のⅢ族元素 Ga をドーピングしている。 この場合には、結晶内に正孔供与型欠陥(Zn 空孔 ( $V_{Zn}$ ))が生成し、自己補償や結晶性の劣化を起こす。 特に多結晶薄膜構造に特有な結晶粒界は、電子補償 の中心として働くことが知られている。そこでは上 記  $V_{Zn}$ のような正孔供与型欠陥が生成される。すな わち、キャリアの自己補償効果を誘導する。

#### 3.2 粒界散乱効果

以下、成膜法による薄膜特性相違点を粒界散乱 効果の観点から検討した今年度の成果を報告する。 光学測定から得た光学移動度 μopt と van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定により得られた Hall 移動 度 μHall との大小関係を比較、議論することを試みた。 図4にその骨子を記した。μopt は、高振動数 10<sup>14</sup>

~ 10<sup>15</sup>Hz 電場中でのキャリア電子の振動運動を表す。



図 4 (a) Hall 効果測定、(b) 光学測定

典型的な金属である銅(Cu)中でのキャリア電子 の Fermi 速度  $V_F$ (Cu)は 1.57 × 10<sup>6</sup> m/s であり、緩和 時間  $\tau$  (Cu)は 2.7 × 10<sup>14</sup> s である。すなわち、平 均自由行程  $\lambda$  (Cu) =  $V_F$ (Cu) ×  $\tau$  (Cu)は 42nm であ る。一方、GZO 薄膜の上記測定条件下では  $\tau$  (GZO) は 10<sup>15</sup> s であり、 $V_F$ (GZO)は 10<sup>5</sup>m/s 程度である。こ のときの平均自由行程  $\lambda$  (GZO) =  $V_F$ (GZO) ×  $\tau$ (GZO)は、1nm 前後である。この大きさは GZO 薄 膜中の粒界サイズ(15-40nm)よりも十分小さい。そ の結果、キャリア運動の粒界散乱確率は十分小さ く、その影響は無視できることとなる。換言すれば  $\mu_{opt}$ は、粒界内の散乱に絞られた評価となる。

仮に粒界散乱のキャリア運動への影響が全く無 視できる場合には $\mu_{opt} = \mu_{Hall}$ となる。一方で影響が 大きくなるにつれて  $\Delta \mu \equiv \mu_{opt} - \mu_{Hall}$ (>0)は大きく なることが分かり、その影響の度合いを評価できる。  $\mu_{opt}$ の評価法には大きく2つ考えられる。

1つは分光反射率を測定し、プラズマ波長をその 最小値から評価し、緩和時間を見積もる。その結果 を緩和時間とキャリア移動度との関係式  $\mu = e\tau/m_e^*$ に適用し、 $\mu_{opt}$ を算出する。ここで  $m_e^*$ はキャリ アの有効質量である。

もう1つは分光エリプソメトリを用い、反射光の 位相差及び振幅比を測定し、その結果と誘電関数モ デルとを合わせて緩和時間を見積もり、μopt を上記 と同じ関係式で評価する<sup>17)</sup>。

上記2つの方法とも、キャリアの有効質量  $m_e^*$ と 高周波誘電率  $\varepsilon_{\infty}$ の大きさには不確定性さが残るこ とは否めないことに言及したい。

当方の研究室での直流アーク放電を用いたイオ ンプレーティング法(反応性プラズマ蒸着法: RPD) と直流マグネトロンスパッタリング法(DC-MS)と では、これまでの研究成果より、前者の方の抵抗率 が半分近く小さい。これはμに大きな差があること がその原因である。



図 5 左図:直流マグネトロンスパッタリング法に よる GZO 膜のキャリア密度、キャリア移動 度、右図: RPD 法による GZO 膜のキャリア 密度、キャリア移動度

DC-MS と RPD とにより成膜した GZO 透明導 電膜において、分光反射率から求めた(N<sub>opt</sub>, μ<sub>opt</sub>)と Hall 効果測定から求めた(N<sub>Hall</sub>, μ<sub>Hall</sub>)を成膜後の熱処 理効果の観点からまとめたのが図5である<sup>18,19</sup>。

いずれの方法による GZO 透明導電膜は 250 Cまでは電気特性は安定であるが、図が示すように、 DC-MS による薄膜では  $\Delta \mu \equiv \mu_{opt} - \mu_{Hall}$ が大きいこ とがわかった。来年度はこの原因解明と解決策の考 案および解決が目標である。

#### 4. おわりに

本稿では、実用化技術に踏み込んだ ZnO 透明導 電膜研究開発の最新成果について報告した。今回の 試作は既存の量産ラインでのものであり、実用的に は信頼性評価の結果、使用可能であることが明白と なった。パネル光学性能は、従来の ITO 透明導電 膜と同程度のものが得られている。

今後は2つのアプローチが必要不可欠である。1 つめは ZnO のもつ光学特性を活かす周辺技術を構 築すること、2つめは徹底的な信頼性評価を実施す ることである。前者に関連する研究開発はすでに始 まっており、報告もすでにある<sup>20,21</sup>。

希少金属代替技術の試みが単なる一過性となら ぬよう、技術大国日本といわれてきた名誉ある海外 からの評価をプロジェクトメンバーと共にさらに 磨き上げたい。

#### 謝辞

本研究開発は、経済産業省希少金属代替材料開発 プロジェクト(平成 20 年度以降は NEDO プロジェ クト)の支援を受けたものである。誌面をお借りし て関係者一同に感謝の意を表したい。

カシオ計算機株式会社:森田英裕部長、保苅一志 チーフエンジニアにおいては ZnO 透明電極実装液 晶ディスプレイパネル製作、ジオマテック株式会 社:氏原彰センター長、平島義典主任研究員、岩岡 啓明研究員、伊東孝洋研究員においては CF 側透明 電極の成膜において、多大なるご協力を頂いた。誌 面をお借りして感謝の意を表したい。

#### 文献

- 南内嗣分担筆、"マグネトロンスパッタ製膜と不 純物共添加"、pp. 165-180、山本哲也分担筆、"アー クプラズマ蒸着製膜と ZnO 薄膜性能"、pp. 181-195、透明導電膜の新展開 III - ITO とその代替材 料開発の現状-、シーエムシー出版、2008。
- 2)山本哲也、山本直樹、牧野久雄、山田高寛、三 宅亜紀、"酸化亜鉛"、工業材料、vol.56、No.1、 pp.48-49、2008。
- 山本哲也、三宅亜紀、山田高寛、牧野久雄、山本直樹、"酸化亜鉛透明導電膜付プラスチック基板:最新技術の動向と研究開発状況"、光学フィルム特集号、株式会社矢野経済研究所、pp.91-104、 May 16、2008。
- 4) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機 構 (NEDO) home page, http://www.nedo.go.jp /activities/portal/p08023.html。
- 5) 平成20年4月24日 日経産業新聞第1面掲載「インジウム使用75%減」。
- 6) 平成 21 年 3 月 09 日 日経産業新聞第 1 面掲載「液 晶パネル酸化亜鉛で薄膜 インジウム不要」。
- 7)山本哲也、"解説「酸化亜鉛研究開発の動向と今後の展開」"、工業材料 特集 可能性広がる酸化亜鉛 実用化に向けた開発動向を探る 、Vol.56 No.10、pp.18-23、2008。
- 8)山本哲也、山田高寛、三宅亜紀、牧野久雄、山本 直樹、"事例・トピックス「酸化亜鉛の透明導電膜 実用化に向けた技術開発」"、特集 可能性広がる 酸化亜鉛 – 実用化に向けた開発動向を探る – 工業材料、Vol.56 No.10、pp.45-48 2008。
- 9)山本哲也、山田高寛、三宅亜紀、牧野久雄、山 本直樹、"ZnO 薄膜の可能性を徹底検証 共通電極 素材として LCD へ応用 RPD 法成膜で実用化に 向けた透明導電膜"、Semiconductor FPD World,

Technology Plus, Vol. 28, No.1, pp.64-66,  $2009_{\circ}$ 

- 10)山本哲也、山田高寛、三宅亜紀、牧野久雄、山 本直樹、"反応性プラズマ蒸着法による ZnO 薄膜 の特性と応用"、マテリアルインテグレーション、 Vol.21、No.10、pp.7-12、2008。
- 11) N. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, S. Kishimoto, and T. Yamamoto, "Relationship Between Residual Stress and Crystallographic Structure in Ga-Doped ZnO Film", J. Electrochemical Soc., 155, No.9, pp. J221-J225, 2008.
- 12) T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Effect of thermal annealing on electrical properties of transparent conductive Gadoped ZnO films prepared by ion plating using directcurrent arc discharge", Thin Solid Films, 517, Issue 10, pp. 3134-3137, 2009.
- 13) T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Low-resistivity Ga-doped ZnO thin films of less than 100 nm thickness prepared by ion plating with direct current arc discharge", Appl. Phys. Lett. 91, 051915, 2007.
- 14) T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Dependences of structural and electrical properties on thickness of polycrystalline Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition", Superlattices and Microstructures, 42, pp.68-73, 2007.
- 15) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, T. Morizane,
  T. Arimitsu, H. Makino, and N. Yamamoto,
  "Properties of Transparent Conductive Ga-Doped ZnO Films on Glass, PMMA and COP Substrates",
  招待論文, IEICE TRANSACTIONS on Electronics,
  E91-C, No.10, pp.1547-1553, Oct.01. 2008.
- 16) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake,
  - H. Makino and N. Yamamoto, "Ga-Doped Zinc Oxide: an Attractive Potential Substitute for ITO, Large

Area Coating and Control of Electrical and Optical Properties on Glass and Polymer Substrates", J. Soc. Inf. Display 16/7 pp.713-719, 2008.

- 17) H. Fujiwara and M. Kondo, "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption", Phys. Rev. B71, 075109, 2005.
- 18) H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada,
  Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari,
  H. Aoki, T. Yamamoto, "Influence of Thermal Annealing on Electrical and Optical Properties of Ga-Doped ZnO Thin Films", The Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF 2009, April 27-May 1, 2009, Town and Country Hotel, San Diego, California, USA.
- H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada,
  Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari,
  M. Yoshida, H. Morita and T. Yamamoto, "Ga-doped ZnO transparent conductive film as substitution for ITO common electrode in TFT-LCDs", 2009 Society for Information Display (SID) International

Symposium, Seminar, and Exhibition, May 31 - June 5, 2009, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, TX, USA.

- 20) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films on cyclo-olefin polymer substrates", Thin Solid Films, 57, pp. 3130-3132, 2009.
- 21) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of Gadoped ZnO films on cycro olefin polymer substrate by ion plating deposition", Thin Solid Films, 517, pp.1037-1041, 2008.

# ZnO-Based Highly Transparent Conductive Films: From Basic Study Towards Application

# Tetsuya Yamamoto<sup>1</sup>, Aki Miyake<sup>2</sup>, Takahiro Yamada<sup>3</sup>, Hisao Makino<sup>4</sup> and Naoki Yamamoto<sup>5</sup>

Materials Design Center, Research Institute, Kochi University of Technology 185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502 JAPAN

E-mail: <sup>1</sup>yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp, <sup>2</sup>miyake.aki@kochi-tech.ac.jp, <sup>3</sup>yamada.takahiro@kochi-tech.ac.jp, <sup>4</sup>makino.hisao@kochi-tech.ac.jp, <sup>5</sup>yamamoto.naoki@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** This year the R&D of ZnO-based highly transparent conductive films in our laboratory progressed at the phase of application of the fabrication of the liquid crystal display (LCD) panels of Ga-doped-ZnO (GZO)-based transparent electrode mounting. Three-inch size LCD panel making by the mass production line for trial purposes has been performed by the industry-university cooperation in a national project. The aim of our basic research this year is to clarify the factor that determines the electrical properties for use in a wide application. The influence of electron scattering processes within in-grain and grain-boundary on electrical properties in polycrystalline thin films, together with the post-annealing treatment dependence of the electrical data, was discussed from both the theory and the experiment. As a result, it has been understood that the mobility in polycrystalline GZO films prepared by dc magnetron sputtering is strongly limited by both in-grain and grain-boundary scattering processes.