

# 機能持続可能な酸化物半導体薄膜を目指す物質設計

山本 哲也\* 宋 華平 牧野 久雄

(受領日：2013年5月7日)

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：本研究では、レアメタル問題の解決策として期待される酸化亜鉛透明導電膜におけるキャリア輸送を支配する因子について議論した。構造解析において、多結晶構造を構成する粒界サイズの基板温度と膜厚依存性を議論した。電気特性解析において、多結晶薄膜によく見られる抵抗率の膜厚依存性について議論した。キャリア密度とホール移動度とはその膜厚依存性が異なり、上記抵抗率の膜厚依存性はホール移動度が決めていることを明確にした。この実験事実と古典的サイズ効果理論との比較解析から、酸化亜鉛透明導電膜のキャリア輸送を決める因子は粒界サイズであり、その増大と共に粒界での電流反射率係数が減少するといった特徴を見出した。これらを基に、機能持続性を有する機能材料の実現を目指す今後の方向性を示した。

## 1. 緒言

本稿では、“持続可能性”を持った“社会”を「持続可能な社会」と定義する。前記定義において、“持続”を“機能持続”へ、“社会”を“半導体薄膜”へ替えると半導体薄膜研究の目的そのものとなる。

“持続可能性 (sustainability)”の観点から議論される事項は、元々の水産資源における資源評価という分野での事項よりも、ごく最近では、“資源”や“廃棄物処理”といった事項となっている。本稿は提言も含め、前者に関連する研究成果を議論したい。

人間活動における“持続可能性”を維持するには、世界各国において、“持続可能な開発”が行われることが必須である。ここに経済成長や限界といった観点から、“持続可能な開発”の担い手となる先進国間及び新興国間、およびそれら双方における利益相反が絡むようになり、“資源”が戦略物資化する。米国エネルギー省 (DOE) による『重要原料戦略 (Critical Materials Strategy)』(2011年12月22日発表)を参照されたい。ポイントは、米国や欧州では、“今後を左右する、命運を分ける”、を意味する“critical”を用いていることにある。

2007年、経済産業省は「希少金属 (レアメタル) 代替材料開発プロジェクト」を立ち上げた。当初、

レアメタルとして、ジスプロシウム、インジウム、タングステンがそのターゲットとなった。これに先んじ、我々は目的としてインジウム (In) 代替を上げ、その解決策となる酸化亜鉛透明導電膜の研究開発を実施してきた。以下、列記する。経済産業省 (以下、経産省、と略称) 地域新生コンソーシアム (以下、地域コンソ、と略称) 研究開発事業：ZnO半導体薄膜デバイスの開発 (2000-2002) / 経産省地域コンソ研究開発事業：透明導電酸化物薄膜の面積化への技術開発 (2001-2003) / 科学技術振興事業団高知県地域結集型共同研究事業：次世代情報デバイス用薄膜ナノ技術の開発 (2003-2007) / 経産省 地域コンソ研究開発事業：酸化物半導体中の設計的原子操作の為の装置およびプロセス開発 (2004-2005) / 経産省 地域コンソ研究開発事業 地域ものづくり革新枠：酸化亜鉛技術をベースとした多機能ハイブリッド部材の設計的創出 (2005-2007)。

上記国家プロジェクトでは、In に対し、使用原単位 50% 削減を目的とした。目的を効果的に達成する解決法として、In 用途の大部分を占める液晶テレビ用透明電極 (基材は In の酸化物) に対する代替材料の開発を実施した。結果は図1に示す通り、成功に至り、企業にとっては、代替技術のレベルを超えて、望むべき新商品開発レベルとなった。

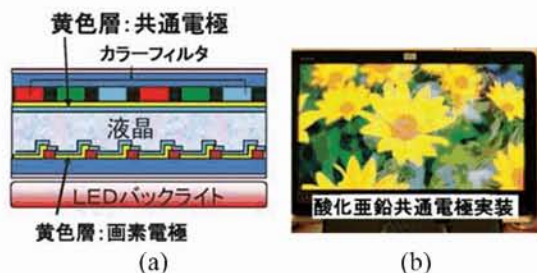


図 1. (a) schematic cross-sectional diagram of LCD TV, (b) display performance of LCD TV mounted with ZnO-based common electrodes.

図 1 (a) は、液晶 (LCD: Liquid Crystal Display) TV の断面概要図を示す。図 1 (b) は本稿で報告する酸化亜鉛 (ZnO: Zinc Oxide) を基材とした共通電極 (成膜法は DC マグネトロンスパッタ法) を実装した 20 インチ液晶 TV<sup>1)</sup> の表示状態を示す。共通電極とは図 1 (a) が示す通り、RGB (Red, Green, Blue) あるいは RGBY (Red, Green, Blue, Yellow) カラーフィルタ上に成膜される透明電極である。薄膜トランジスタ側の透明電極は画素電極と呼ばれる。一般に共通電極の膜厚は画素電極の膜厚より厚い。それゆえ、当方らは兵は神速を貴ぶとし、共通電極に対し、100% ITO ((Indium Tin Oxide: Sn 添加酸化インジウム (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 関連技術)) 代替 (全体としては 50% 以上の削減効果となる) を可能とさせる技術を仕上げた。これまでの透明電極 (共通電極および画素電極) の基材は全面 ITO であり、インジウム需要 (例: 1,082 t/年 (2011 年)) の 8~9 割はこの ITO 用途で占められ続けている。

パネルメーカーが表示輝度を評価し、従来商品よりも 5% 高いことが確認された (連続表示信頼性評価は合格)。一方で、次のことはあえて主張したい。科学者である我々にとっては、ITO は“過去の虎の巻”であって、“追いかける虎の巻”ではない。上記国家プロジェクトでは、レアメタル代替はもちろんエネルギー問題へも貢献すべく、可能な限りの低温成膜条件を開発した。低温条件プロセスを可能とさせる材料を当初から戦略的に選択したがゆえに“持続可能な開発”が可能となったわけである。

図 2 (a) に ZnO 多結晶透明導電膜の断面透過型電子顕微鏡像を示した<sup>2)</sup>。結晶子と結晶子との境界にある粒界は、図 2 (b) が示す通り、電流の 1 部を反射させ、その結果、キャリア移動度を下げる。

本稿では機能材料を創り上げる考え方、結果をどう議論し、発展させるか、その一端として機能をいかに持続させるかについて議論と展望とを述べる。

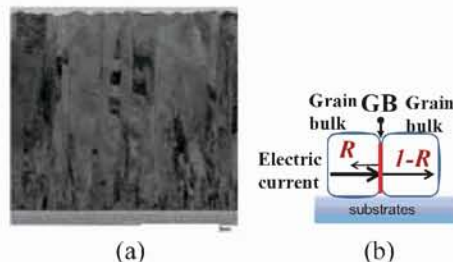


図 2. (a) Cross-sectional TEM image of Ga-doped ZnO films on glass substrates, (b) Lateral-grain-size-effect model:  $R$ , grain boundary (GB) resistance coefficient

## 2. 成膜法

ZnO 透明導電膜は、様々な成膜法により試みられてきている<sup>3)</sup>。我々は、ZnO の昇華性に注目し、2001~2003 年において、直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法 (商品名は RPD (Reactive Plasma Deposition (住友重機株式会社) の成膜法<sup>4)</sup> を開発した (図 3)。工業的に最も使用されている方法は、DC スパッタリング法である。RPD 実績は下記の通りである<sup>5)</sup>。基板 (ガラス) サイズは最大で 130 cm 四方、成膜速度は 170 nm/分 (基板温度 200°C、放電電流 150 A)、そして最少抵抗率  $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  (膜厚: 350 nm) などである。図中、原料タブレット (ZnO(4N) + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3N)、ハクスイテック株式会社製、SKY-Z) 位置を記してある。基板と原料との距離 (ハース電位を決める因子) はおよそ 60 cm である。

ZnO 透明導電膜は、半導体分野ではキャリアが自由電子となる  $n$  型半導体である。詳細<sup>6)</sup>を省くが  $n$  型を目的に使用される添加元素は当方も含め、III 族元素 (例: ホウ素、アルミニウムおよびガリウム) が最も多く使用される。我々は環境耐性を考慮し、第 1 原理電子構造計算により、適当な  $n$  型ドーパントとしてガリウム (Ga) を選択した<sup>6-9)</sup>。

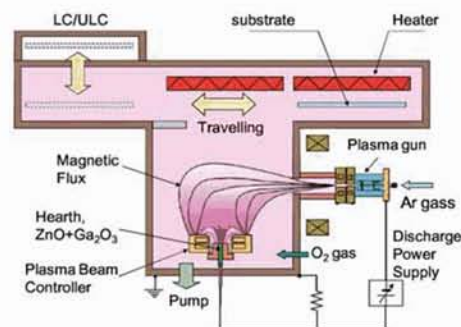


図 3. Schematic diagram of system used for ion-plating deposition with DC arc discharge



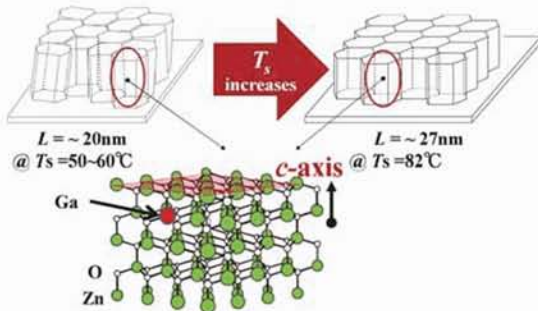


図 4.  $T_s$  vs. crystal structure of polycrystalline GZO

### 3. 薄膜特性

#### 3.1 構造特性

図 4 は、多結晶 Ga 添加 ZnO 薄膜 (GZO) 構造の基板温度 ( $T_s$ ) 依存性の概要図である。図 4 が示す通り、GZO 薄膜は柱状構造であり、基板に平行な横方向の粒界サイズ ( $L$ ) は  $T_s$  上昇と共に増大し、20~27 nm となる。尚、キャリアの平均自由行程は 5 nm 程度<sup>10)</sup> である。図 4 では、 $T_s$  に対する  $L$  の挙動の他に、柱状構造を有する結晶子、その結晶子間の配列の度合いも変化していることに注意されたい。 $T_s$  上昇と共に上記配列度合いは改善されていく。ここで改善とは、結晶子同士がより互いに平行配列となっていく秩序の向上を指す。

これまでの研究から、下記の結果を得ている。前記秩序の構造を伴う  $L$  の増大を誘導する制御因子は 2 つであり、 $T_s$  及び膜厚<sup>11-13)</sup> である。そしてその制御は薄膜のキャリア輸送の特性を決める。以下、議論するキャリア輸送に関しては、最初に膜厚を、そして次に  $L$  をパラメータに選び、展開する。

#### 3.2 電気特性：ホール移動度と光学移動度

多結晶構造におけるキャリア移動度を決める因子は、上記薄膜構造に大きく依存し、成膜法によって主要因子は異なる。図 5、6 は各々、室温ホール効果測定で得るホール移動度 ( $\mu_H$ )、および光学 (例：エリプソメトリー法など) 測定で得る光学移動度 ( $\mu_{opt}$ ) の違いおよび測定結果<sup>13,14)</sup> を整理した。 $\mu_{opt}$  は多結晶を構成する結晶子内でのキャリア移動度であり、その内部にある散乱機構 (イオン化不純物散乱、極性光学型フォノン散乱機構など)<sup>15-17)</sup> によるキャリア散乱の影響を受けたその結果である。一方、 $\mu_H$  は結晶子内散乱だけではなく、粒界散乱をも受けたキャリアの膜中での平均的な移動度を表す。 $\mu_{opt}$  と  $\mu_H$  との比較は、粒界散乱のキャリア輸送へ与える影響の度合いを定量化する<sup>3,13,14,18)</sup>。

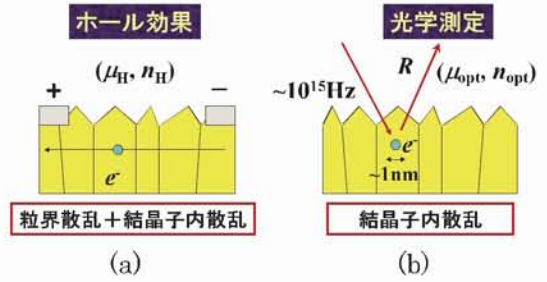


図 5. (a) Hall effect measurements and (b) optical measurements

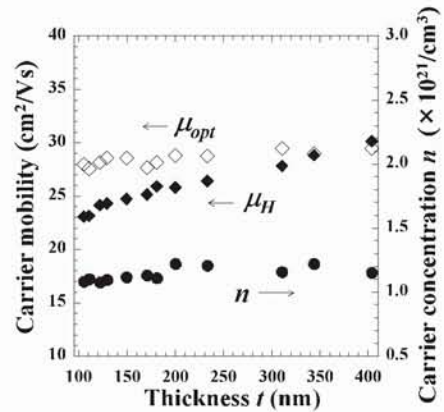


図 6.  $\mu_{opt}$ ,  $\mu_H$  and carrier concentration  $n$  as functions of thickness for polycrystalline GZO

$\mu_H$  と  $\mu_{opt}$  の差が大きくなる程、粒界散乱の寄与が大きい薄膜となる。キャリア電子が粒界を横断する際、その移動を妨げる散乱が全くない場合には、 $\mu_{opt}$  の大きさと  $\mu_H$  の大きさは観察している物理が異なるものの、大きさとしてはほぼ一致するであろう。これは薄膜全体がほぼ単結晶状態の場合に相当することを意味する。多結晶でありながら、単結晶とほぼ同等な特性を実現できる究極の状態である。このような究極材料の実現は、機能材料研究者の夢 (実現可能であることに注意) であるが、過剰なプロセスコストでは意味がない。

図 6 が示す通り、 $\mu_H$  は膜厚にほぼ比例し、増大する。一方、キャリア密度  $n$  と  $\mu_{opt}$  とは、膜厚依存性がほぼ見られない。これは結晶子内での電子輸送に与える散乱機構の寄与は、膜厚が変化してもほぼ変わらないことを示す。注意すべきは、膜厚が薄い場合、 $\mu_{opt}$  と  $\mu_H$  とに大きな差が観察されることである。すなわち、粒界散乱の寄与が大きい薄膜となっていることを表す。膜厚の増大に伴い、 $\mu_H$  は増大し、 $\mu_{opt}$  の大きさへと近づいていくことがわかる。図 6 は粒界散乱の電子移動への寄与が、膜厚増大と共に減少していることを明確に示す。

実際、 $\mu_H$  の大きさが、 $\mu_{opt}$  の大きさとほぼ等しい膜厚 344nm の薄膜の抵抗率の大きさは  $1.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  へと低減化し、ITO の抵抗率とほぼ同程度の大きさが得られることがわかった。

次に理論的な議論を行う。多結晶構造薄膜での  $\mu_H$  は大きく分けて結晶子内でのキャリア移動度  $\mu_{in-grain}$  と粒界でのキャリア移動度  $\mu_{gb}$  とで下記の通りに表わされる<sup>2,13,14</sup>。

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_{in-grain}} + \frac{1}{\mu_{gb}} \quad (1)$$

$\mu_{in-grain}$  を光学測定実験で得られた  $\mu_{opt}$  で近似すると、式 (1) は下記の通りとなる<sup>2,13,14</sup>。

$$\frac{\mu_{opt}}{\mu_{gb}} = \frac{\mu_{opt} - \mu_H}{\mu_H} \quad (2)$$

式 (2) は粒界散乱の寄与の程度を定量化する。粒界に散乱因子（吸着子、ドーパントの析出物など）がなく、 $\mu_{gb}$  の大きさが  $\mu_{opt}$  の大きさに比べ大きく、 $\mu_{opt}/\mu_{gb} \sim 0$  の場合、式 (2) より  $\mu_H \approx \mu_{opt}$  となる。得られている最少抵抗率  $1.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  (膜厚: 350 nm) をもつ GZO 薄膜では、図 6 より、 $\mu_H \approx \mu_{opt}$  なる関係が得られている<sup>2,13,14</sup>。

次節では、 $L$  をパラメータとしたキャリア輸送に関する議論を行う。

### 3.3 古典的サイズ効果理論

Mayadas と Shatzkes は多結晶金属薄膜における粒界散乱のキャリア輸送に関する理論的議論を展開した<sup>19</sup>。図 2 (b) がそれに対応する。粒界が規則的に互いに平行にかつ、その大きさが一様である、といった周期境界条件化でボルツマン方程式を薄膜の抵抗率  $\rho_f$  に対し解くと、下記の通りとなる。

$$\rho_f = \rho_b \left\{ 1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right\}^{-1} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_b}{L} \frac{R_{gb}}{1 - R_{gb}} \quad (4)$$

ここで、 $\rho_b$  はバルクの抵抗率で、粒界散乱の影響は全くない本質的なキャリア移動度となる。主要散乱因子は極性光学型フォノン散乱と不純物散乱とである<sup>15-17</sup>。 $\lambda_b$  はそれに相当する平均自由行程 (mean free path) を指す。 $R_{gb}$  は粒界での電流の反射率を表し、その大きさは 0 から 1 となる。一方で  $1 - R_{gb}$  は粒界散乱を受けないキャリア透過率となる。

多結晶 GZO 薄膜におけるキャリア輸送機構が、多結晶金属 (例: Cu や Al など) と異なるのは、結晶子内のキャリア密度が一定ではないことに因る。多結晶金属では「結晶子内でのキャリア密度を一定にした状態」で、粒界サイズのみを制御できる。そのときは図 2(b) で示す粒界散乱機構のみに焦点を絞った Mayadas と Shatzkes (MS 理論)<sup>19</sup> が有効である。我々は図 6 に表されている  $n$  の膜厚依存性が十分に小さいことに着目し、MS 理論の適用を試みた<sup>2,14</sup>。 $\rho_b$  と  $\lambda_b$  の大きさに対し、膜厚  $8 \mu\text{m}$  の GZO 薄膜での抵抗率  $1.56 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  及び  $8.03 \text{ nm}$  を用いて議論を実施した。 $L$  は平均粒界サイズである。式 (4) での  $\alpha$  の大きさを考慮し、式 (3) を展開すると下記の通りとなる。

$$\rho_f = \rho_b \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{R_{gb}}{1 - R_{gb}} \frac{\lambda_b}{L} \right) \quad (5)$$

上記条件である  $n$  を一定にした状態を近似的に満足する GZO 薄膜で、 $L$  のみを制御した実験結果に、式 (5) を適用し、図 2(b) 中の  $R$  が  $L$  とどのような関係があるのかを見出し、最近、報告した<sup>2)</sup>。図 7 (図 2(b) 中の  $R$  は当該図では  $R_{gb}$  に相当する) がその理論解析の結果である。ホール効果の測定から  $\rho_f$ 、X線回折結果の解析から  $L$  を評価し、実験結果と式 (5) とから結果を得たものである<sup>2)</sup>。

図 7 が示す通り、粒界サイズ  $L$  増大と共に  $R_{gb}$  が減少する。現段階では、この原因は下記の通りと推測している。図 4 に示す通り、 $L$  増大は、結晶子間の平行配列度合いの改善 (ここまでは測定で確認済) を伴う。これは粒界における原子間での化学結合形成の連続性が向上することを意味する。具体的には図 8 を参照されたい。

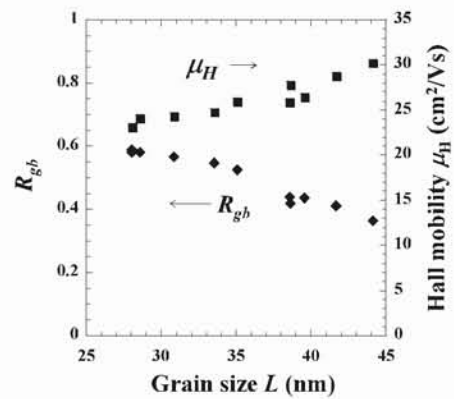


図 7. Grain boundary resistance coefficient  $R_{gb}$  and Hall mobility  $\mu_H$  plotted against grain size  $L$  for GZO films



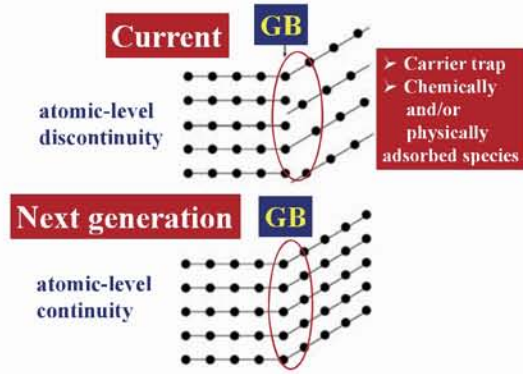


図 8. The upper (lower) figure is a schematic microstructure of the neighborhood in the vicinity of a grain boundary with atomic-level discontinuity (continuity)

図 8 上部は現状での薄い膜厚での粒界及びその近隣の結晶子に該当する。一方、図 8 下部は今後目指すべき粒界の概要図を示した。

図 8 上部では、粒界付近で、化学結合の形成に不連続性があることが理解されるであろう。粒界サイズ  $L$  が小さい薄膜は同図に該当する。この場合、上記不連続性を有する空間領域に不純物原子などが混入する。この混入は、原子配列の乱れをさらに助長することとなり、キャリアは大きく散乱される。その結果、 $R_{gb}$  は大きくなる。

図 8 下部では結晶子間での原子配列における角度に違いはあるものの、化学結合の不連続性は解消され、連続性（原子間距離など）のある状態となっている。当該連続性を有する薄膜では、 $R_{gb}$  は激減し、 $\mu_{gb}$ （式 (2) 参照）が飛躍的に大きくなる。その結果、式 (2) における左辺  $\mu_{opt} / \mu_{gb}$  は小さくなり、右辺から  $\mu_{opt} \equiv \mu_{H}$  となることがわかっていく。これは実質、キャリアに対する粒界散乱効果が働かなくなることを意味し、これが究極機能（達成し得る大きなキャリア移動度）を有する透明導電膜である。

### 3.4 電気特性の持続性主要因子

前節で述べた粒界の連続性は GZO 薄膜のキャリア輸送特性を決める重要な制御因子である一方、機能持続性制御にとっては、現段階で全く知見がない。一方、結晶子の緻密さは、充填密度、としての定義が使用され、その定義に基づいた定量的な評価による議論が可能である。成膜中の酸素ガス流量の増大は GZO 薄膜の充填密度を増大させる。充填密度増大は、耐湿熱性（60 °C、95%湿度下で 500 時間後、抵抗率の変化度合を評価する）において大き

な改善に直結する。具体的には下記の通りである。

酸素ガス流量が小さい条件で成膜された GZO 薄膜（充填密度が小さい）では、耐湿熱性すなわち、水の浸入による影響は主には結晶子内に集中し、化学吸着の結果、 $n$  と共に  $\mu_{H}$  が大きく減少する。その結果、抵抗率（ $\propto 1/(n \times \mu_{H})$ ）が大きく増大する。

酸素ガス流量が大きい条件（酸素ラジカルの濃度が高いと考えている）で成膜された GZO 薄膜（充填密度が大きい）では、水の浸入による影響は主には粒界に集中し、 $n$  には変化がほとんど見られず、粒界での物理吸着の結果、 $\mu_{gb}$  が増大し、 $\mu_{H}$  が減少する。その結果、抵抗率の増大は前者に比べ、激減（+10% 以下）する。

現段階では、多結晶 GZO 透明導電膜が機能持続可能であるか否かの議論として、導電性機能の耐湿熱性に焦点を絞った研究を進めている<sup>20,21</sup>。この研究成果に基づいた特許の出願<sup>21,22</sup>は定期的にあるものの、酸素ラジカルの粒界への影響の解明は今後となる。

### 3.5 光学特性：電気特性との両立

透明導電膜は導電性と透明性とを両立させねばならない。これら特性の関係を理論的根拠をもって理解するには、Drude 理論が有効である。Drude 理論に基づく、GZO 透明導電膜の誘電関数  $\varepsilon(\omega)$  は下記の通りとなる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \right) \quad (6)$$

ここで  $\varepsilon_{\infty}$  は高周波誘電率、 $\tau$  はキャリア緩和時間、そして  $\omega_p$  はプラズマ共鳴振動数である。 $\omega_p$  は下記の通りである。

$$\omega_p = \left( \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*} \right)^{1/2} \quad (7)$$

ここで  $N$  はキャリア密度、 $\varepsilon_0$  は真空誘電率、そして  $m^*$  はキャリアの有効質量である。これまでに  $n$  と記してきたキャリア密度は、電気特性測定結果に基づいていた。以降のキャリア密度は光学特性測定で得られるキャリア密度となり、測定に関わる物理現象が異なる。そこで式 (7) では、 $N$  の略記号とした。透明導電膜の光学特性は各波長の屈折率  $n_r$  及び消衰係数  $k$  の制御で決定される。透明導電膜では、 $N$  が大きいために、キャリア（自由



電子) 吸収が可視光長波長領域から近赤外光領域で観察され、透過率が下がる。これらが複雑に絡まる様子を端的に表すのが、以下の式 (8) に示す誘電関数の実部 ( $Re \epsilon$ ) である。

$$Re \epsilon = \epsilon' = n_r^2 - k^2 = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right) \quad (8)$$

$N$  を過大に増大させると式 (7) より  $\omega_p$  は増大する。このときキャリア (自由電子) 吸収が増えるために可視光領域 (長波長側) でも  $k$  が増大し、式 (8) より、 $n_r$  がその影響を受ける。結果として  $k$  が増大する波長領域で、透過率が減少してしまう<sup>24)</sup>。

図 9 にキャリア密度  $N$  が異なる 3 つのサンプル ( $N_1 > N_2 > N_3$ ; 添え字数字は図 9 におけるサンプル番号に合わせている) について、Drude 理論から求められた各波長での  $n_r$  と  $k$  とを示す。 $N$  増大と共に  $k$  が増大 (特に長波長側) していることがわかる。

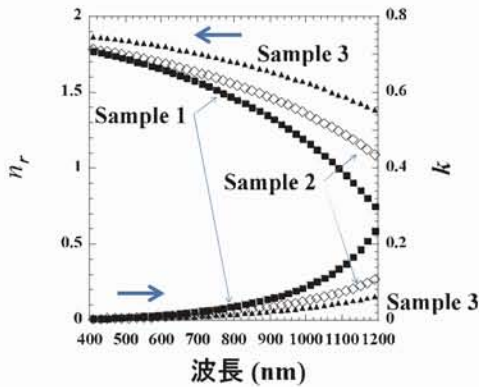


図 9. Refractive index  $n_r$  and extinction coefficient  $k$  of GZO films with different carrier concentrations  $N$

式 (6) から式 (8) での  $\epsilon_\infty$  は、本質的に電子の分極性を反映したものである。透過率の減少を招く  $n_r$  の増大を避けるべく、すなわち、 $\epsilon_\infty$  の増大とならぬようにするために、イオン性が強い化学結合を形成する Ga を添加元素として選択している。導電性と光学特性とは相反関係にある。上述した通り、Ga 添加は、本質的に透過率増大には大きく寄与する一方で、導電性向上には決してベストな候補ではない。なぜなら、Ga の波動関数は局在傾向にあり、良好なキャリア輸送に関しては本質的に負の効果をもたらすからである。

今後の研究課題は上記課題への解決策として、2 つのアプローチが考えられる。1 つはベストなドーパント候補を探すことである。もう 1 つは、Ga 添加による光学特性への正の効果を維持しつつ、電気

特性への負の効果を抑える効果を有する他の元素を理論的に選択し、同時添加することである。人員数と費用対効果から、現在はいずれの策をとるかその岐路に当たっている。

#### 4. 結言

本研究では、レアメタル (希少金属) インジウムを用いない ZnO 系透明導電膜における研究の現状と課題について解説した。設計指針についても理論的な面から、逐次言及した。多結晶薄膜構造の特徴およびその特徴が反映する電気特性およびその機能持続性については今後もさらに議論が必要である。特に、電気特性と光学特性とをいかに両立させるかが鍵である。そしてその制御に対する研究が機能材料としての機能持続性を決める支配因子解明にもつながることを切に希望する。本研究は、究極の機能材料実現とともに資源有効活用へ大きな寄与を果たすものと自負する。

資源問題に対し、アメリカでの研究開発に経験がある第 1 著者として、最後に改めて触れたい。資源対策の本質は、“資源に乏しい (多くの日本人が使う)” 我が国に対する恒常的危機意識の持続である。レアメタルと同様にレアアースといった言葉も外交問題から、今は馴染みが深まった。希少金属代替材料開発プロジェクトを推進していたさ中である 2010 年 9 月 29 日、アメリカ下院本会議において、当該国国内におけるレアアースの自給体制を確立する法案が異例ともいえる短期間で可決された。レアメタルとレアアースとは、お金を出せば買えた時代は終焉し、戦略物資化した。我が国でも代替技術の開発や使用削減努力を強化する必要性を強く感じる。実際、本年、カリフォルニア、San Diego で開催される国際会議で、第 1 著者は招待講演として、“持続可能性 (sustainability)” について議論する。

既存用途市場或いはその延長上での用途市場に大きな変化がないとする立場 (希望的仮定) では、既存生産プロセスの減価償却や国内特有の簿価事情、国際為替事情を考慮すると短期的な位置づけとなる ITO 中でのインジウム使用量削減およびリサイクルがより有効である。一方で、“資源に乏しい” といった本質的な課題に立ち戻り、中長期的な位置づけとなるインジウムを使用しない代替材料及び新規用途誘導材料の研究開発に継続的に取り組む体制が望まれることを最後に付言して擱筆する。

## 謝辞

本研究は経済産業省・NEDO 希少金属代替材料開発プロジェクト、テーマ名：透明電極向けインジウム代替材料開発、の研究助成（2007-2011）により行われた。当該プロジェクトメンバーでの参加企業一同および当方らの研究開発に対し、志を持って支援された方々に紙面を借りて御礼を申し上げる。

本報告の後半は、科研費基盤研究（A）（独立行政法人日本学術振興会）テーマ名：吸着酸素化学状態制御による高感度水素センサー、Grant Number 30320120 により、現在実施中（2012~）である。水素社会に関する議論は、クリントン政権から継続されている。水素社会安全担保技術として研究成果を出す所存である。

## 文献

- 1) N. Yamamoto, H. Makino, S. Ozone, A. Ujihara, T. Ito, H. Hokari, T. Maruyama and T. Yamamoto, "Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels", *Thin Solid Films*, Vol. 520, Issue 12, pp. 4131–4138, 2012.
- 2) T. Yamamoto, H. Song and H. Makino, "Effects of grain boundary scattering on carrier transport of highly transparent conductive Ga-doped ZnO polycrystalline films", *physica status solidi (c)*, Vol. 10, Issue 4, pp.603–606, 2013.
- 3) 山本哲也、牧野久雄、山本直樹, "透明導電膜", 「酸化亜鉛の最先端技術と将来」第4章、山本哲也監修、株式会社シーエムシー出版, pp. 108–125, 2011.
- 4) 山本哲也, "アーク放電蒸着法," 「脱 ITO に向けた透明導電膜の低抵抗・低温・大面積成膜技術」第2章第3節、技術情報協会、pp. 149–160, 2005.
- 5) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by URT-IP Method", *Thin Solid Films*, Vol. 445, Issue 2, pp. 278–283, 2003.
- 6) 山本哲也, "電気・光・スピン特性の制御と未来への展開", 「酸化亜鉛の最先端技術と将来」第7章、山本哲也監修、株式会社シーエムシー出版, pp. 213–233, 2011.
- 7) 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, Part. 2, 2B, pp. L166–L169, 1999.
- 8) T. Yamamoto, "Codoping for the fabrication of *p*-type ZnO", *Thin Solid Films*, Vol. 420–421, pp.100–106, 2002.
- 9) 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.
- 10) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai and S. Shirakata, "Dependence of carrier concentrations on oxygen pressure for Ga-doped ZnO prepared by ion plating method", *Thin Solid Films*, Vol. 451–452, pp.439–442, 2004.
- 11) 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*, Vol. 16, Issue 7, pp.713–719, 2008.
- 12) 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", Invited Paper, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, E91-C, No.10, pp.1547–1553, 2008.
- 13) T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Ingrain and grain boundary scattering effects on electron mobility of transparent conducting polycrystalline Ga-doped ZnO films", *J. Appl. Phys.* Vol. 107, No. 12, pp.123534 1–8, 2010.
- 14) T. Yamamoto, H. Song, H. Makino and N. Yamamoto, "Carrier Transport through Grain Boundaries in Highly Transparent Conductive Ga-doped ZnO Films", Invited, ECS Transactions, edit by D. Misra, D. Bauza, Z.Chen, T. Chikyo, H. Iwai, Y. Obeng and S. Datta, Vol. 45, pp.401–410, 2012.
- 15) H. Y. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, A. B. Yankovich, A. V. Kvit, P. M. Voyles and H. Morkoç, "Electron scattering mechanisms in GZO films grown on a-sapphire substrates by plasma-enhanced molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* Vol. 111, Issue 10, pp.103713 1–9, 2012.



- 16) J. S. Kim, J.-h. Jeong, J. K. Park, Y. J. Baik, I. H. Kim, T.-Y. Seon, and W. M. Kim, "Optical analysis of doped ZnO thin films using nonparabolic conduction-band parameters", *J. Appl. Phys.* Vol. 111, Issue 12, pp.123507 1–9, 2012.
- 17) T. Terasako, H. Song, H. Makino, S. Shirakata and T. Yamamoto, "Temperature dependence of electrical properties of Ga-doped ZnO films deposited by ion plating with DC arc discharge", *Thin Solid Films*, Vol. 528, Issue 15, pp.19–25, 2013.
- 18) 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. B* Vol. 71, Issue 7, pp.075109 1–10, 2005.
- 19) A. F. Mayadas and M. Shatzkes, "Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces", *Phys. Rev. B* 1, pp.1382–1389, 1970.
- 20) H. Makino, Y. Sato, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Changes in electrical and optical properties of polycrystalline Ga-doped ZnO thin films due to thermal desorption of zinc", *Thin Solid Films*, Vol. 520, Issue 5, pp. 1407–1410, 2011.
- 21) Y. Sato, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto, "Structural, electrical and moisture resistance properties of Ga-doped ZnO films", *Thin Solid Films*, Vol. 520, Issue 5, pp. 1395–1399, 2011.
- 22) 山本哲也、宋華平、牧野久雄、"透明導電性酸化亜鉛薄膜及び該透明導電性酸化亜鉛薄膜の製造方法"、H23027.
- 23) 山本哲也、宋華平、牧野久雄、"透明導電性酸化亜鉛薄膜"、H24023.
- 24) 山本哲也、佐藤泰史、牧野久雄、山本直樹、"薄膜太陽電池用 ZnO 系透明導電膜"、「超高効率太陽電池・関連材料の最前線」第 2 章 5、荒川泰彦監修、株式会社シーエムシー出版、pp. 56–74, 2011.



# Materials Design for Oxide Semiconductors with Ultimate Function: An effort to Promote More Sustainable Society

Tetsuya Yamamoto<sup>\*</sup>, Huaping Song, Hisao Makino

(Received: May 7th, 2013)

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

<sup>\*</sup> E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** We investigated factors that limit carrier transport of highly transparent conductive *n*-type Ga-doped ZnO (GZO) polycrystalline films. Substitution of ITO by ZnO materials will give a resolution to the critical resource issues. Structural analysis showed that grain size ( $L$ ) of the GZO films strongly depends on both substrate temperature and their thicknesses ( $t$ ). On the basis of the analysis of data obtained by Hall effect measurements at room temperature, we found  $t$  dependence of the electrical resistivity ( $\rho$ ) of the GZO films as well as those of polycrystalline metal films such as copper and aluminum films. Hall mobility ( $\mu_H$ ) determines the behavior of  $\rho$ . The dominant role of grain boundary scattering in carrier transport in the films was demonstrated by varying  $t$  and  $L$ . With increasing  $t$ , the  $L$  increases and the alignment of the  $c$ -axis between the columnar grains is improved. A comparison of  $\mu_H$  and optical mobility showed that for GZO films, carrier transport is mainly limited by grain boundary scattering. By comparing an  $L$ -effect theory with experimental data, we found that the grain boundary resistance coefficient decreases with increasing  $L$ . Based on the above findings, we propose materials design to achieve ultimate functional materials with sustainable function.

