

大面積 ZnO 透明導電膜実現のための 反応性プラズマ蒸着法と薄膜物性

山本 哲也・岸本 誠一・牧野 久雄
山田 高寛・粟井 清・山田 晃男

Properties of ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films Prepared by a Reactive Plasma Deposition

Tetsuya YAMAMOTO, Seiichi KISHIMOTO, Hisao MAKINO,
Takahiro YAMADA, Kiyoshi AWAI and Teruo YAMADA

We have succeeded in developing transparent conductive Ga-doped zinc oxide (GZO) films on a glass substrate, measuring one square meter, for use in flat-panel displays; the film was prepared by a reactive plasma deposition (RPD). The GZO films exhibited uniform distributions of both resistivity and thickness with an average transmittance above 85% in the visible range. The electrical resistivity, carrier concentration and Hall mobility of the films were $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, $8.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, and $24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectively. From a view point of materials design, we will discuss how to control properties of GZO films.

Key words: zinc oxide, transparent conductive thin films, reactive plasma deposition, gallium

1. 酸化亜鉛透明導電膜

酸化亜鉛 (ZnO) はウルツ鉱型の結晶構造を有し、そのバンドギャップは直接遷移型で、室温において $3.37 \text{ eV}^{1)}$ である。ZnO においては、バンドギャップに該当する波長 368 nm 以下の紫外光を吸収して、電子の励起 (価電子帯から伝導帯への) が起こる。すなわち、電子の励起現象を通して 368 nm 以下の波長の光を吸収することができる。物質による光の吸収は、上記の電子のバンド間遷移に起因するものと、自由電子の運動に起因するものがある。前者は短波長側の吸収として現れ、後者は金属などの導電体における自由電子のプラズマ振動²⁾ による吸収で、長波長側に現れる。この振動に対応するプラズマ共鳴波長 λ_p はキャリアである電子の有効質量とその密度とに依存し、それより長い波長では光を全反射し、より短波長側では透過する。

筆者らの製膜装置である反応性プラズマ蒸着法 (RPD: reactive plasma deposition) で典型的に得られる (基板温度 200°C , 膜厚 200 nm) ガリウム添加 (添加量 $3 \text{ wt}\%$)

ZnO 薄膜 (GZO) ³⁻¹¹⁾ では、後述するようにキャリア密度 $8.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, キャリヤ移動度 $26.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 抵抗率 $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台まで導電性を実現できるが¹²⁾, この場合 λ_p はキャリア電子密度が金属のそれよりも1桁小さいことから、ほぼ $1 \mu\text{m}$ と近赤外領域にとどまる。その結果、より短波長側となる可視光領域では透明となる。すなわち、導電性と透明性とが両立する。

このように GZO 薄膜は高い導電性を有しながら、赤外領域において反射特性、可視光領域では透過率 80% 以上、紫外光側での吸収特性、などの光学特性をあわせもつ透明導電膜として機能する。以下、本稿では、筆者らが研究開発した製膜方法の特徴、それによる GZO 薄膜の物性、および光学産業応用への物性制御のためのポイントについて紹介する。

2. 製膜方法

ZnO は、これまで多くの応用がなされ、さまざまな製膜方法による研究報告がある¹³⁾。基板温度は、CVD, ゴルゲル, スプレーでは 400°C 前後, パルスレーザー蒸着法

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 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185)
E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

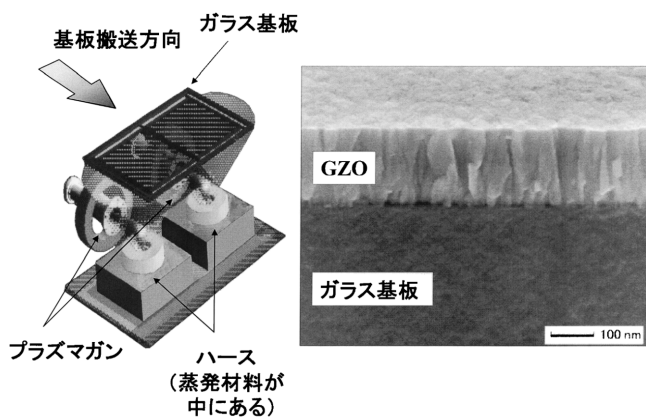


図1 2プラズマガン方式の反応性プラズマ蒸着法 (RPD) の装置概要図 (左図). ガリウム添加 (3 wt%) ZnO 薄膜の断面 SEM 像 (右図). 加速電圧: 5 kV.

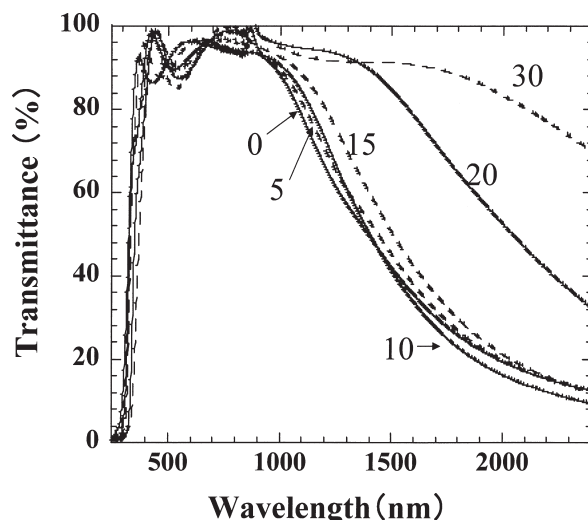


図2 ガリウム添加 (3 wt%) ZnO 薄膜での透過率の酸素ガス流量依存性.

(PLD) では 300°C 前後である. 250°C 以下での低温製膜が可能な方法として, rf マグネトロン (反応性) スパッター法, 無電界めっき法, RPD 法などが挙げられる.

筆者らは, 1 m 角以上の酸化亜鉛薄膜を高速 (製膜レート: 160 nm/min 程度) で製膜, かつ膜厚や抵抗率の基板内分布を制御する ($\pm 5\%$ 以内) ことを目的に, RPD 法を開発してきた³⁻¹¹⁾. この装置における蒸発粒子のエネルギーは 40 eV 前後であり, 真空蒸着法のそれよりも 2 桁大きく, またスパッター法 (大きなエネルギーで 100 eV ほど) のそれよりも十分小さい. これは緻密な膜を実現するとともに, 酸素空孔などの点欠陥を制御するうえで重要な制御因子である. ZnO における 1 結合当たりの凝集エネルギーが 1.89 eV であることを考慮すると, もう少しエネルギーを下げるほうがよいと判断している.

蒸発材料は, (ZnO+Ga₂O₃ (ガリウム含有量 3 wt%)) の焼結体を用いる. その蒸発材料の位置とガラス基板との距離は 0.6 m, 製膜中の圧力は 5~10⁻² Pa である. 製膜中は, 酸化をアシストする酸素ガスを 0~30 sccm の範囲内で製膜室内に供給する.

3. 薄膜物性: 電気特性と光学特性

図1に, 1 m 角のガリウム添加酸化亜鉛 (GZO) 薄膜を製膜した 2 プラズマガン方式の装置概要図 (左図) と, 搬送方向に垂直な方向での断面走査電子顕微鏡 (SEM: JEOL, JSM-6700 F) 像 (右図) を示す. 図1 (左図) が示すプラズマガンは, 陰極部 (材料は LaB₆) と成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ガンであることが特徴である (“浦本ガン” とよばれる). この特徴を以下, 薄膜物性に与える効果と生産性への効果との両面から, さらに解説する.

最初に, 薄膜物性に与える効果について述べる. 陰極が

ガス雰囲気には曝されず, その結果として陰極構成材料の薄膜への混入がない. その効果として, 薄膜特性 (電気特性, 光学特性など) の再現性が良好であることが挙げられる. また, 薄膜物性を制御するうえでの影響が大きい. 特に低抵抗率や高透過率を目指す場合, 高いキャリア移動度の実現が必要不可欠となるが, そのためには, このようなドーパント以外の不純物除去が, その実現の可否を握る. 当該, 反応性プラズマ蒸着法は, イオンプレーティング法の一つであるが, その中でも, このような装置からの不純物制御の可否においては特筆すべきものであると考えている.

次に, 生産性への効果について述べる. 陰極がガス雰囲気には曝されないことは, 陰極寿命を長くし, 安定な長時間製膜が可能となることにつながる. 加えて, 膜厚の成長速度は, 静止製膜換算でおよそ 160 nm/min となり, 上記の長時間製膜実現可の特徴とあわせると, 生産性が高いといった大きな強みがあることがわかっていく. 今回のような, 1 m 角以上のサイズを実現させる場合, 原理的には縦横の一方が無限となるように設計し, 残りの一方はニーズに合わせた設計が可能となるようにすればよい. 実際, 図1 (左図) ではそのようになっており, 基板は1方向に搬送する. 2つのプラズマガンで, その境の調整が可能となれば, それを3つ, 4つと増やすのは容易であり, その順に 2 m 角のものも可能である.

さて, 図1 (右図) における断面 FE-SEM 像が示すように, GZO 薄膜は柱状構造の多結晶薄膜であり, out-of-plane, in-plane X 線回折法 (リガク, ATX-G) によるデータの分析から, 強い *c* 軸配向であることがわかっている.

基板温度 200°C, 膜厚 200 nm の条件下で得られる GZO 薄膜のホール効果測定 (ACCENT, HL 5500 PC) による電気特性は, キャリヤー密度 $8.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, キャリヤー移動度 $26.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 抵抗率 $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となる¹²⁾. 抵抗率がこれよりも 1 桁高いシート抵抗 $10^2 \Omega/\square$ を示す GZO 薄膜では, 温度 85°C, 湿度 85% の条件下で, 1000 時間経た後でも抵抗率はほとんど変化がみられないことを確かめている.

図 2 に, 静止製膜法で製膜した GZO 薄膜で得られる透過率の各酸素流量依存性を示した. 図中の数字は酸素ガス流量を示している. 可視光領域では酸素ガス流量に依存せず, 十分に 80% 以上の透過率を示す. 一方, 近赤外領域では酸素ガス流量依存性が大きいことがわかる. また, 紫外光領域での短波長側でも透過率の酸素ガス流量依存性が大きく, キャリヤー密度が大きい GZO 薄膜 (酸素ガス流量が少ない場合に得られる) ではより短波長側での吸収がみられ, 各波長領域での透過率の制御が可能であることがわかる.

4. 出口 (光学産業) に応じた透過率の制御

薄膜の光の吸収率 A は, シート抵抗を R_s , キャリヤー密度を n_e , キャリヤー移動度を μ , 膜厚を l , 吸収係数を α とすると, 下記のように表される.

$$A = 1 - \exp(-\alpha \cdot l) = 1 - \exp(\gamma / (R_s \cdot \mu)) \quad (1)$$

ここで, γ は $\gamma \equiv -e\lambda / (\pi n c^3 m^* \tau)$ で与えられる負の値をもつ定数である. λ は波長, e は電子の電荷, n は屈折率, c は光速, m^* は電子の有効質量, τ は緩和時間である.

式 (1) が示すように, 一定の吸収係数 (一定の波長) では, 膜厚 l が増大 (減少) すれば吸収率 A は増大 (減少) する. この変化分は波長の大きさによることに注意されたい. また, 一定のシート抵抗 R_s では, そのキャリヤー移動度 μ が増大 (減少) すれば, 吸収率は減少 (増大) する. すなわち, 高透過率, 高導電性の両立は, 高キャリヤー移動度の実現の可否がその実現の有無を決めることになる. 実際, このような観点からの長波長側での透過率の制御の可否を筆者らは確認している.

安価で資源が豊富である ZnO は, さまざまなドーパントによるドーピングが可能であり, かつ低温製膜が可能であることから, 他の透明導電膜材料にはないさまざまな光学産業における出口の可能性を有し, その寄与は計り知れな

い. われわれが主催する ZnO フォーラム 21 では, いくつかの事業化を目指した研究会を開き, このような議論を旺盛に実施している.

最後に, 住友重機械工業株式会社酒見俊之氏に有意義な議論をしていただいたことを感謝します. 本研究開発は, 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応用) の支援を受けている.

文 献

- 1) R. C. Weast (ed): *Handbook of Chemistry & Physics*, 53rd ed. (CRC Press, 1972-1973).
- 2) T. Makino, C. H. Chia, Nguen T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma: "Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 975-977.
- 3) P. Grosse, 金原 繁 (監訳): *電子物性の基礎* (オーム社, 1993) p. 122.
- 4) 山本哲也, 酒見俊之, 粟井 清, 白方 祥, 碓 哲雄, 中田時夫, 仁木 栄, 矢野哲夫: "世界初, 酸化亜鉛で透明導電膜の大型化に成功", *月刊ディスプレイ*, **10** (2004) 70-74.
- 5) 山本哲也, 酒見俊之, 粟井 清, 白方 祥: "反応性プラズマ蒸着法による酸化亜鉛透明電極膜", *コンバーテック*, **375** (2004) 68-71.
- 6) 山本哲也, 池田圭吾, 岸本誠一, 酒見俊之, 粟井 清, 白方 祥, 碓 哲雄, 中田時夫, 仁木 栄, 矢野哲夫: "反応性プラズマ蒸着法による Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜", *機能材料*, **24** (2004) 44-54.
- 7) 山本哲也, 酒見俊之, 粟井 清, 白方 祥: "アーク放電蒸着法による酸化亜鉛薄膜の物性制御", *真空*, **47** (2004) 742-747.
- 8) 山本哲也: *最新透明導電膜動向* (情報機構, 2005) pp. 172-196, pp. 333-342.
- 9) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto: "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by URT-IP method," *Thin Solid Films*, **445** (2003) 278-283.
- 10) K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tampo and S. Niki: "Growth and electrical properties of ZnO thin films deposited by novel ion plating method," *Thin Solid Films*, **445** (2003) 274-277.
- 11) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto: "Optical and electrical properties of URT-IP ZnO thin films for photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, **451-452** (2004) 212-218.
- 12) 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*, **451-452** (2004) 439-442.
- 13) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編: *透明導電膜の技術* (オーム社, 1999) p. 139.

(2005 年 2 月 23 日受理)