

透明電極用酸化物導電膜

南 内 嗣

Transparent Conducting Oxide Films for Transparent Electrode

Tadatsugu MINAMI

The present status and prospects for further development of transparent conducting oxide (TCO) films that can be practically used for transparent electrode applications is presented in this report. To obtain TCO films suitable for specialized applications, new materials have been actively studied in recent years. Of particular importance are impurity-doped SnO_2 , In_2O_3 and ZnO as well as multicomponent oxides consisting of combinations of ZnO , In_2O_3 and SnO_2 , including some ternary compounds existing in their systems. In practical TCO films, Sn-doped In_2O_3 (ITO) films prepared by magnetron sputtering have been exclusively used for many applications: lowest obtainable resistivity on the order of $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. However, there is some concern about a stable supply of ITO because of the scarcity and high cost of indium and of recent developments in optoelectronic device applications. Al- and Ga-doped ZnO (AZO and GZO) are promising as alternatives to ITO for transparent electrode applications. In particular, AZO thin films are the best candidates because they are composed of source materials that are inexpensive and non-toxic as well as capable of producing films with a low resistivity comparable to that of ITO films, i.e., on the order of $10^{-5} \Omega \text{ cm}$.

Key words: transparent conducting oxide, thin film, transparent electrode, ITO, magnetron sputtering

透明電極等に使用される透明導電膜は、透明（高い可視光透過率）で導電性のある薄膜であり、ガラスやプラスチックフィルム基板上に形成して使用される。用途が広範で多岐にわたる現状では、透明導電膜に要求される性能（特性）はその用途に大きく依存する。ここでは、液晶ディスプレイ（LCD）やプラズマディスプレイパネル（PDP）等をはじめとするフラットパネルディスプレイおよび薄膜太陽電池等の透明電極用途に主眼をおいて、透明導電膜研究開発の現状と展望を述べる。このような透明電極用途では、ワイドギャップ半導体である高濃度不純物ドーパ金属酸化物が透明導電膜材料として採用されている。近年、透明導電性酸化物（TCO）膜の分野における重要な研究開発課題は、大雑把にいうと「低抵抗率化」と「用途適合化」であり、新規な材料開発および成膜技術開発に進展があ

る¹⁻⁵⁾。透明導電膜材料の開発では、特定用途に適合する特性を有する新規な材料として多元系（複合）酸化物の使用が提案され、組成の変化による特性制御が可能な透明導電膜が開発されている。一方、透明導電膜市場の現状は、最も低い抵抗率を実現でき、ほとんどの用途に適用可能なマグネトロンスパッタリング法で作製する錫ドーパ酸化インジウム（ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、通称ITO）薄膜がほぼ独占している。また、ITO透明導電膜の実現可能な性能は、透明電極用途に関する限り、ほぼ限界に近づいていると思われる。

最近、技術的面とは異なるITO問題がクローズアップされている。ITOは、原材料のインジウムが希少金属であり、投機、戦略的物質ともなりうるため、高価で安定供給に懸念がある。特に、近年のインジウム需要の恒常的な増大と相まって、再び訪れたインジウム素材の高騰を契機

金沢工業大学光電相互変換デバイスシステム研究開発センター（〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1）
E-mail: minami@neptune.kanazawa-it.ac.jp

表1 透明電極用 TCO 膜材料.

TCO 材料	//ドープアントもしくは/化合物等
SnO ₂ In ₂ O ₃ ZnO CdO	Sb, F, As, Nb, Ta Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf In, Sn
ZnO-SnO ₂ ZnO-In ₂ O ₃ In ₂ O ₃ -SnO ₂ CdO-SnO ₂ CdO-In ₂ O ₃	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃ Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆ In ₄ Sn ₃ O ₁₂ Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃ CdIn ₂ O ₄
MgIn ₂ O ₄ GaInO ₃ , (Ga, In) ₂ O ₃ CdSb ₂ O ₆	Sn, Ge Y
ZnO-In ₂ O ₃ -SnO ₂ CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂ ZnO-CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ -In ₄ Sn ₃ O ₁₂ CdIn ₂ O ₄ -Cd ₂ SnO ₄

に, ITO の代替材料開発への期待が高まっている. 代替材料の最有力候補として, ZnO 系 (特に, ZnO:Al (AZO) や ZnO:Ga (GZO)) 透明導電膜が期待されている^{1-4,6)}.

1. 透明電極用 TCO 薄膜材料と成膜技術

ここでは, 汎用透明電極用途を対象とするので, エピタキシャル成長単結晶透明導電膜に関する報告は取り上げないことにする. すなわち, 透明電極として実用される薄膜は多結晶もしくはアモルファスであり, 10⁻⁴ Ω cm 台の抵抗率と 80% 以上の平均可視光透過率を実現する材料を対象とする. したがって, これらの材料はエネルギーバンドギャップ (E_g) が約 3 eV 以上で, 10²⁰ cm⁻³ 台以上のキャリア密度をもつ縮退した半導体 (金属的性質を呈する) である. 歴史的に, 金属酸化物を使用する透明電極用材料の研究開発は, n 型半導体を使って実施されてきた^{7,8)}. 一方, p 型酸化物半導体からなる透明導電膜作製の試みは, 1993 年に NiO 薄膜を用いてはじめて報告され⁹⁾, その後新規な透明導電性酸化物半導体材料の提案があり¹⁰⁾, 各種の材料を用いる p 型酸化物半導体薄膜の作製が数多く報告されている¹¹⁻¹³⁾. しかし, 透明電極用途に実用可能な p 型透明導電膜は, 現在までのところ実現されていない.

透明電極用途の n 型半導体からなる酸化物透明導電膜の研究開発は, SnO₂ 系に始まり, 1950 年代にはエレクトロルミネセンス (EL) 研究に採用された. その後長らく, 商品名のネサ膜は, 透明導電膜の代名詞として使用された. 1960 年代に ITO 膜が発見され, 1970 年代には, パターニングが求められる LCD 用透明電極として In₂O₃ 系 (ITO) がネサ膜に取って代わり, 現在に至っている⁸⁾. 1980 年代からは, 資源が豊富で安価な新しい材料として, ZnO 系の研究が本格的にスタートした^{1,2)}. 1990 年代には, 特定用途

表2 実用 TCO 膜材料.

二元化合物	特徴	
SnO ₂ 系	ATO(SnO ₂ :Sb) FTO(SnO ₂ :F)	高い化学的安定性, 高温でも安定 ウェットエッチング困難 低抵抗率は高温での成膜が必要
In ₂ O ₃ 系	ITO(In ₂ O ₃ :Sn)	高価, 希少金属 低温基板上への低抵抗率膜の作製が可能
ZnO 系	AZO(ZnO:Al) GZO(ZnO:Ga)	安価, 資源豊富, ウェットエッチング容易 低温基板上への低抵抗率膜の作製が可能

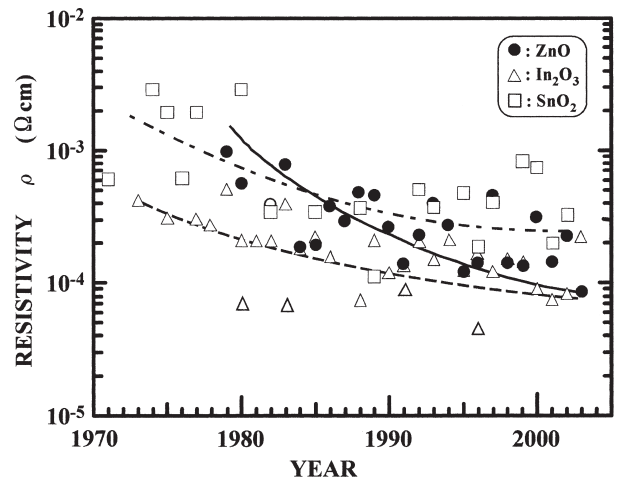


図1 ZnO 系, In₂O₃ および SnO₂ 系透明導電膜の最低抵抗率の変遷.

への適合化を目的として, 新規な材料である多元系 (複合) 酸化物が開発された¹⁴⁾. 以上のように各種透明導電膜材料が報告されているが, 10⁻⁴ Ω cm 台の低抵抗率透明導電膜を作製可能な材料に限ると, 表1に示すような二元化合物の SnO₂, In₂O₃, ZnO および CdO, もしくは構成元素にスズ, インジウム, 亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1つの元素を含む三元化合物もしくは多元系 (複合) 酸化物のみである. 最近, 米国ではカドミウムを含む多元系酸化物が活発に研究されているが, Cdの毒性のため特殊な用途以外では採用できないと思われる¹⁵⁾.

1.1 二元化合物

現在, 実用化されている酸化物透明導電膜材料のほとんどは, 表2に示すような不純物 (表1参照) をドープした二元化合物からなる SnO₂ 系, In₂O₃ 系もしくは ZnO 系である. 過去の主要な学術論文誌での研究報告の量からみると, やはり In₂O₃ 系 (ほとんどが ITO) が最も多く, 続いて ZnO 系 (AZOが多い), SnO₂ 系の順である. また, 最近10年間では, In₂O₃ 系と ZnO 系の研究報告は同程度で,

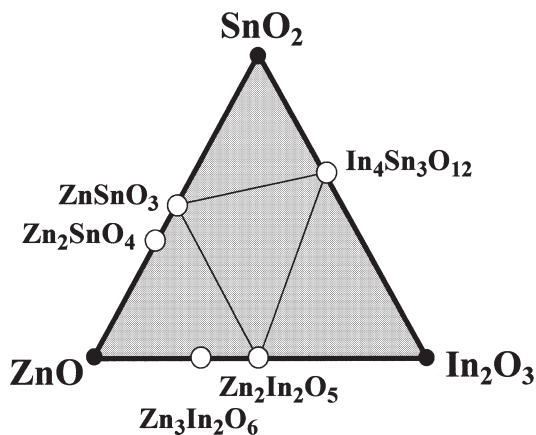


図2 透明電極用 TCO 膜材料.

SnO₂ 系はこれらの半数程度である. 図1から明らかなように, In₂O₃ 系が最も低抵抗率を実現できる. 最近では, $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の低抵抗率 ITO 膜が実用〈生産〉レベルで作製可能である⁵⁾. 同図には, 主要な学術論文誌に掲載された論文の中で, ガラス基板上に作製された膜のみを対象として, おおのこの材料についてその年度内に報告された最も低い抵抗率をプロットしている.

最近の進展で注目すべき点として, SnO₂ 系では低抵抗率 SnO₂:Ta 透明導電膜が報告され¹⁶⁾, ZnO 系では PLD 法を用いて $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の低抵抗率 AZO 透明導電膜が実現されている¹⁷⁾. In₂O₃ 系では大きな進展はないが, 世界で最も先行している日本の ITO 透明導電膜開発の現状に関する報告があるので参考にさせていただきたい⁵⁾. また, 化学的特性 (エッチング速度等) の改善等を目的とする, 複数の不純物のドーピングの有効性が報告されている. ITO における H₂O もしくは亜鉛の共添加, および AZO にバナジウムを共添加した AZO:V 透明導電膜等が報告されている^{5,18-20)}. 例えば, AZO:V 膜では, 電気的特性を大幅に変化することなく, バナジウムの添加に伴うエッチング速度の低減が実現されている. また, ZnO 系では, 有効なエッチング速度の抑制手段として, 低温処理の採用が提案されている.

成膜技術では, 直流アーク放電プラズマを加熱源として使用する, 真空蒸着法の一つであるアークプラズマ蒸着 (イオンプレーティング) 法を用いた低抵抗率 ITO や, ZnO:Ga (GZO) 薄膜等の大面積高速成膜が報告されている²¹⁻²³⁾. アークプラズマ蒸着 (VAPE) 法では, マグネトロンスパッタリング (MSP) 法で問題となる基板上での抵抗率分布が発生しないため, 低抵抗率化にも有利である. さらに, 塊状酸化物焼結体ペレットを使用できるので, 原材料コストの差を製品コストに反映できる可能性がある

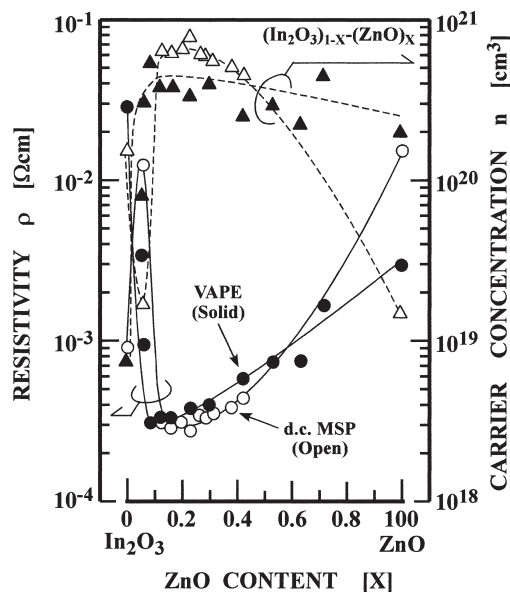


図3 (In₂O₃-ZnO) 系膜の抵抗率およびキャリアー密度の組成依存性.

る²²⁾. しかし, 原理上, 蒸気圧の大きく異なる複数の材料を同時に蒸着することができないため, AZO 膜の作製は困難である. また, 各種パルス MSP 法による金属ターゲットを使用する反応性 MSP 法を用いた ITO や, ZnO 系薄膜の大面積高速成膜が報告されている²⁴⁻²⁶⁾. 一方, 研究等の実験室レベルでの小面積少量成膜では, パルスレーザー蒸着 (PLD) 法や, 粉末ターゲットを使用する高周波マグネトロンスパッタリング (rfMSP) 法の採用が有効である³⁾. また, PLD 法や rfMSP 法では, ターゲットと金属組成が同一な膜を作製可能であり, これらの成膜技術は多元系 (複合) 酸化物透明導電膜の作製にも有効である. 特に, PLD 法では, $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の低抵抗率が ITO や AZO 透明導電膜において実現され, 低抵抗率化には最もすぐれた成膜技術であるといえる.

1.2 三元化合物と多元系 (複合) 金属酸化物

近年, 特定用途への応用を目的とした多元系 (複合) 酸化物透明導電膜材料の開発が活発になされている^{1,2,14)}. 例えば, 図2に示すように, 組成制御による物性制御を目的として多くの新規な多元系酸化物透明導電膜が開発されている. また, 同図に示す系においては, (ZnO-In₂O₃) 系の三元化合物 Zn₂In₂O₅, Zn₃In₂O₆, (In₂O₃-SnO₂) 系の In₄Sn₃O₁₂ および (ZnO-SnO₂) 系の Zn₂SnO₄ や ZnSnO₃ 等も透明導電性材料であることが見いだされている^{1,2,14)}. 特に, 異なる二元化合物 (もしくは異なる三元化合物) の組み合わせからなる多元系酸化物では, 組成制御により二元化合物 (もしくは三元化合物) 単独では不可能な多様な特性を有する透明導電膜が実現されている. 一例として, 図3は,

MSP 法および VAPE 法で作製した (In₂O₃-ZnO) 系透明導電膜の抵抗率およびキャリア密度の組成依存性を示している²²⁾。亜鉛含有量 (Zn/(In+Zn) 原子比) が約 10 at.% 以上では抵抗率が減少し、最低値をとり、広い範囲で 10⁻⁴ Ω cm 台の低抵抗率を実現できる。また、光学的、化学的および結晶学的特性等も、亜鉛含有量に依存して変化する。例えば、酸によるウェットエッチングの速度は、亜鉛含有量の増加とともに高くなる。低温基板上に作製された亜鉛含有量が約 10~90 at.% の膜はアモルファスである。このアモルファス (In₂O₃-ZnO) 系透明導電膜は、低温基板上では ITO と同程度の低抵抗率を実現でき、ITO と比べて表面の凹凸が少なくエッチング特性が改善でき、有機 EL (OLED) ディスプレイ等の透明電極に採用されている³⁾。

一方、化合物の生成がない多元系 (複合) 酸化物透明導電膜では、抵抗率が金属膜の場合と同様に組成変化とともに単調に変化し、光学的吸収端も誘電体膜の場合と同様に両化合物間を単調に変化する^{1,2,14)}。化学的特性は膜の結晶性に影響されるが、エッチング特性を含めて膜を構成する金属元素の種類と含有量にほぼ依存するため、組成制御により大幅に変化させられる。また、仕事関数 (ϕ) や E_g は、多元系酸化物では、組成制御によって両化合物間を任意に変化させることができる。さらに、屈折率は膜の緻密さ (堆積密度) に影響されるが、 E_g 近傍の分散を除けば、組成制御によって両化合物間を任意に変化させることができる^{1,2,14)}。しかし、多元系酸化物透明導電膜における実用成膜技術の確立が今後の課題である。

上述のような多元化合物や複合酸化物によって材料のもつそれぞれの特徴を生かして新しい特性を実現する方法とは異なり、特性の異なるそれぞれの薄膜を積層して新しい特性を実現する方法も報告されている²⁷⁾。異なる種類の TCO 薄膜からなる積層構造、および保護膜や特性改善を目的にベース TCO 膜上への異なる TCO 薄膜のコーティングが報告されている^{5,28)}。また、透明ヒートミラーへの応用で採用された誘電体薄膜で Ag 薄膜をサンドイッチする積層構造と同様に、TCO 薄膜で Ag 薄膜をサンドイッチした透明導電膜が開発されている⁴⁾。

2. 透明電極用 TCO 薄膜の電気的特性

TCO の低抵抗率化は、実現されるキャリア密度 (n) および移動度 (μ) によって制限される。ITO や AZO のような n が 10²¹ cm⁻³ 近傍の縮退した半導体では、理想的には μ がイオン化不純物散乱に支配される。しかし、汎用透明電極用途の ITO や ZnO 系透明導電膜は多結晶であり、実際はイオン化不純物散乱以外の μ を低下させる散乱機

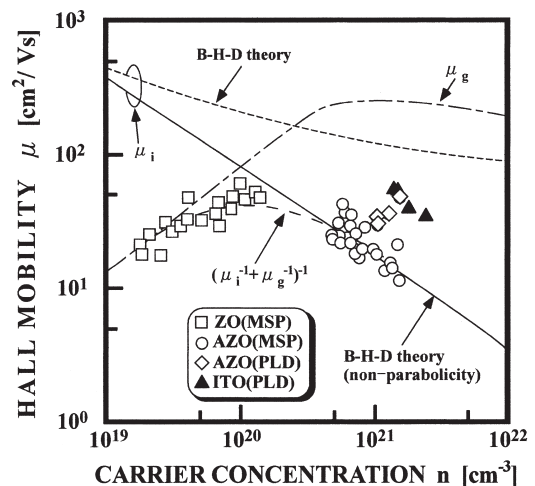


図4 ZnO系およびITO膜の移動度とキャリア密度の関係。

構が影響する。一例として、図4に、 n が 10²⁰~10²¹ cm⁻³ 台の ZnO 系薄膜の移動度とキャリア密度の (μ - n) 関係 (実験値および理論値) を示す。また、図中には比較のため、 n が 10²¹ cm⁻³ 台の ITO 薄膜の結果もプロットしている⁹⁾。実験結果に注目すると、約 1×10²⁰ cm⁻³ までは n の増大に伴って μ が増加しているが、さらに n が増大すると μ が減少し、約 1×10²⁰ cm⁻³ 近傍を境に μ - n 関係が逆転している。約 1×10²⁰ cm⁻³ 以下での μ の増加は、膜の結晶性と関係する粒界散乱 (移動度の理論値 μ_g を一点鎖線で示す) から説明される²⁹⁾。一方、さらなる n の増大に伴う μ の減少は、イオン化不純物散乱で説明される。理論的な検討として、図4に、Brooks-Herring-Dingle (B-H-D) のイオン化不純物散乱理論 (破線)、および B-H-D の理論に伝導帯の非放物線性 (伝導帯の有効質量 (m_c^*) がエネルギーに依存) を考慮したイオン化不純物散乱理論 (実線) を使って算出した移動度 (μ_i) を示している^{1,2,29,30)}。図から明らかのように、 n が 10²¹ cm⁻³ 近傍の μ - n 関係は、イオン化不純物散乱の理論計算による μ_i の変化とよく一致している。また、イオン化不純物散乱の理論解析によると、 μ は n によって一義的に決定され、ITO と AZO では期待される移動度は同程度 (m_c^* が同程度) となる。

図4において、 n が 1×10²¹ cm⁻³ 付近の実験値に注目すると、 μ は約 10~50 cm²/Vs 程度まで変化している。このような μ の変化は、イオン化不純物散乱では説明できない。また、表3の数値例からも明らかのように、 n は同程度であるが、 μ は PLD 法で作製された膜 (\diamond) のほうが MSP 法 (\square) より高い傾向にあり、また ITO のほうが AZO よりやや高い傾向にある。すなわち、汎用成膜技術である MSP 法では、PLD 法と比較して低い μ が低抵抗率化

表3 低抵抗率 AZO および ITO 膜の電気的特性.

TCO 材料	成膜方法 (温度)	抵抗率 $\times 10^{-5}$ [Ω cm]	キャリアー密度 $\times 10^{21}$ [cm^{-3}]	ホール移動度 [cm^2/Vs]
AZO	PLD (230°C)	8.5	1.5	47.6
	rfMSP (加熱なし)	19.0	1.5	22.0
	dcMSP (250°C)	27.0	0.9	25.0
ITO	PLD (200°C)	8.9	1.3	54.1
	PLD (300°C)	7.2	2.5	33.2
	Spray pyrolysis (600°C)	9.5	1.8	40.0
	PLD (400°C)	8.45	1.38	53.5
	rfMSP (250°C)	20.0	0.71	44.0
	dcMSP (185°C)	18.0	1.4	25.0

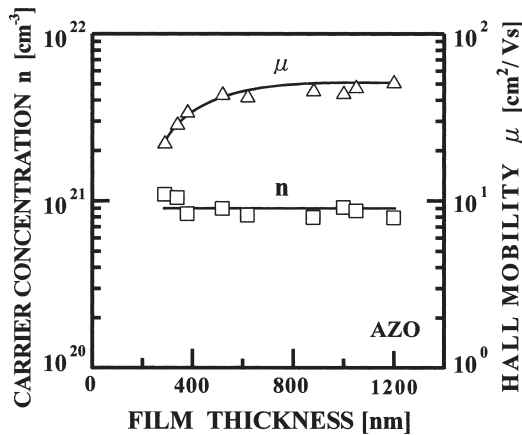


図5 AZO 膜のキャリアー密度 (□) およびホール移動度 (△) の膜厚依存性.

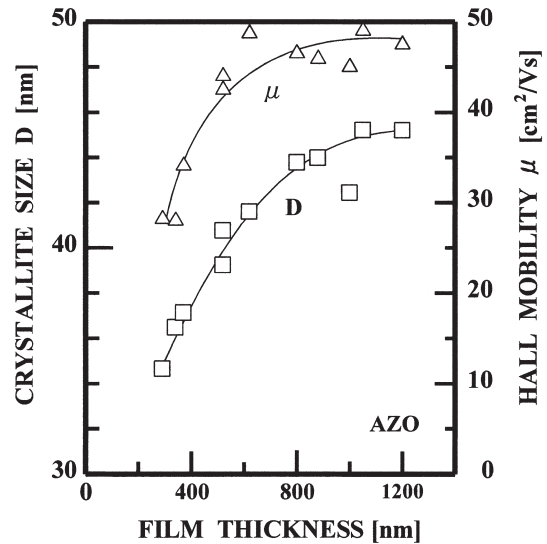


図6 AZO 膜のホール移動度 (△) と結晶子サイズ (□) の膜厚依存性.

を妨げている。以上のように TCO の低抵抗率化に注目すると、その制限は μ が主因であり、低抵抗率化にはこの原因究明が不可欠である。

通常の PLD 法で作製した AZO 膜では、再現性よく $1 \times 10^{-4} \Omega$ cm 台の低抵抗率を実現できるが、 μ は膜厚に強く依存する³¹⁾。図5に示すように、 n は膜厚にほとんど依存しないが、 μ は膜厚の増加に伴って高くなっている。作製された AZO 膜は C 軸配向した多結晶であるが、X 線回折測定から評価した結晶性が、膜厚の増加に伴って改善されることがわかった。すなわち、図6に示すように、結晶子サイズの膜厚依存性と μ の膜厚依存性との間には相関が認められた。これは、AZO 薄膜の μ が膜の格子欠陥(結晶性)に影響されていることを示唆する。一方、 n が 10^{21}cm^{-3} 台の AZO 膜では、粒界散乱を生じるポテンシャル障壁はキャリアーのスクリーニング効果により大きく低減する。また、約 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の n を有する AZO 膜の $10 \sim 50 \text{cm}^2/\text{Vs}$ までの μ の増加は、約 $2 \sim 10 \text{nm}$ の平均自由行程の増加に相当し、平均結晶粒径(約 $30 \sim 40 \text{nm}$)より小さい。これらの事実は、結晶粒界散乱の影響を無視できることを意味するため、上述の結果と矛盾する。しかし、結晶粒界での格子欠陥が残る可能性はある。特に、 μ が PLD 法に比

べて低い MSP 法で作製する AZO 膜において μ を改善するためには、結晶粒界との関連から、点欠陥や転移等の結晶の不完全性、ならびに活性で過剰な酸素の存在下での結晶の不完全性の生成機構についてのミクロな検討が必要である。一方、ITO 薄膜の場合においても、移動度は主としてイオン化不純物散乱に支配されるが、AZO と異なり粒界散乱の影響は重要ではないと考えられている。したがって、上述の PLD 法で作製した膜の μ が MSP 法で作製した膜よりも大きい理由は、主として作製された膜の結晶性の違いが原因と思われ、今後、 μ の低下要因となる添加不純物および格子欠陥ならびにこれらの複合体の影響についてのミクロな研究が必要である。

図4および表3の結果において、PLD 法では AZO および ITO 膜のいずれにおいても、 $10^{-5} \Omega$ cm 台の低抵抗率が実現されている点に注目すべきである。すなわち、ITO の代替材料として有望な AZO では、実現可能な抵抗率において、上述の理論計算で予想した通り ITO と遜色のない材料であることが実証されている。一方、これまでの議論で

は μ に注目したが、 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を実現するためには、 n が 10^{21} cm^{-3} 台の薄膜を作製することが必須である。ITO 薄膜の場合は、 $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を高温基板上に実現可能であるが、ZnO 系の場合は高温での酸化促進のため困難である⁶⁾。すなわち、不純物添加 ZnO では、成膜技術と関連するが、 10^{21} cm^{-3} 台の n は低温基板上において実現可能であるが、低温での高い移動度の実現が困難であり、ITO 膜の場合と比べて低抵抗率化が難しい。このことは、ZnO 系透明導電膜の作製において、特に注意すべき重要な問題である。例えば、MSP 法を用いて ITO 膜を作製する場合は成膜雰囲気中に酸素ガスの導入を必要とするが、ZnO 系では不要である。結果として、ZnO 系では酸素が主としてターゲットから供給されるため、ターゲット表面と平行に配置された基板上に到達する酸素の量と活性度は非常に顕著な分布を呈し、エロージョン領域に対向する基板上では、通常酸化過剰となっている場合が多い。基板上でのこれらの分布は、作製される膜の電気的および結晶学的特性に影響する。ZnO 系透明導電膜を MSP 法で作製する場合に問題となる電気的特性の分布は、この酸素の量と活性度の分布がおもな原因である^{1,6,32)}。すなわち、広く認識されている、ターゲット表面で加速された酸素負イオン等の高エネルギー酸素の照射ダメージは主因ではない³³⁾。

特に、 μ が粒界散乱 (n と μ の両方がともに増減する) に影響される ZnO 系透明導電膜では、結晶粒界上への酸素の吸着が粒界散乱の原因であるため、 n が 10^{21} cm^{-3} 台の膜を作製するためには成膜中の酸化抑制が不可欠である。汎用成膜技術である直流マグネトロンスパッタリング (dcMSP) 法を用いて低抵抗率 ZnO 系透明導電膜を作製するためには、酸化が抑制された雰囲気中 (特に、エロージョン領域対向部の基板上) での、低酸素含有酸化物焼結体ターゲットを使用することが望まれる。先に述べた、高真空下で活性度の低いプラズマを利用するアークプラズマ蒸着法、および各種パルス MSP 法での金属ターゲットを使用する反応性 MSP 法等の採用が有効であると思われる²¹⁻²⁶⁾。

以上のまとめとして、ガラス基板上に MSP 法で作製されるキャリア密度が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 台の TCO 膜において、移動度は主としてイオン化不純物散乱に支配されるが、結晶性の影響を受けている。したがって、汎用透明電極としてガラス基板上に MSP 法で作製される多結晶 ITO や AZO 等の透明導電膜では、実用可能な抵抗率は $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台が限界であるといえる。一方、汎用透明電極用途では、電気的特性の使用環境適合性が問題となるこ

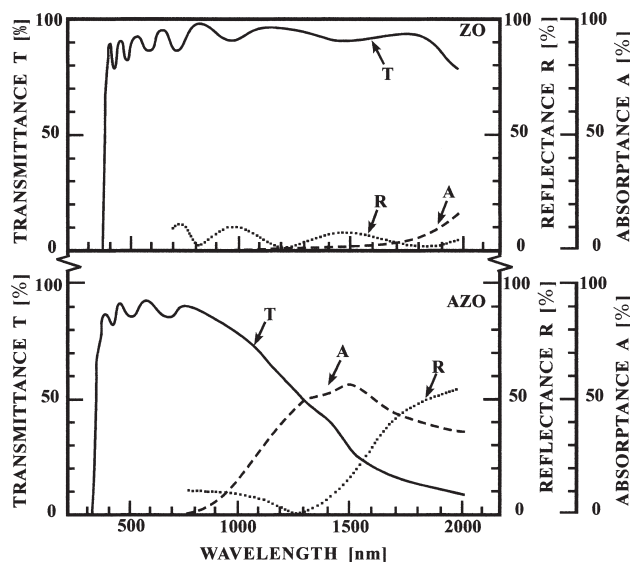


図7 ZO および AZO 膜の光学的特性。

とがある。表 2 に示したように、使用雰囲気および成膜温度等に依存するが、基板ガラスの使用限界 ($500 \sim 600^\circ \text{C}$ 程度) 以下での使用において、抵抗率が増加するという問題がある^{3,30)}。ZnO 系は酸化性雰囲気中での抵抗率の高温耐性 (安定性) が低く、 SnO_2 系が最もすぐれている³⁴⁾。一方、還元性雰囲気中では SnO_2 系の耐性 (還元による着色等) が低く、ZnO 系が最もすぐれている。PDP を除くフラットパネルディスプレイでは、通常 200°C 程度までの抵抗率の耐性が要求されるが、低温成膜した場合でも、ITO および ZnO 系 (AZO や GZO) 膜では実用上問題は無い。しかし、PDP の製造プロセスでは、大気中 500°C 程度の耐性が必要とされ、ZnO 系の使用は困難であり、ITO でもわずかな抵抗率の増加が認められる。安定な材料は SnO_2 系のみであるが、エッチング加工に問題があり、現状ではパターンニング加工性にすぐれる ITO が抵抗率増加の犠牲を払って採用されている³⁵⁾。

3. 透明電極用 TCO 薄膜の光学的特性

表 1 に示した TCO 材料は、 E_g が約 $2.9 \sim 3.8 \text{ eV}$ であり、薄膜では可視光域の電磁波をほとんど吸収しない。また、これらの薄膜の屈折率はほぼ 2 である。キャリア (自由電子) 密度 (n) が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 台の縮退した半導体では、光学的特性 (透過率) が電気的特性と無関係ではない。図 7 に、一例として、ZO および AZO 透明導電膜 (n , 膜厚はそれぞれ約 5.0×10^{19} と約 575 および $1.32 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と 425 nm) の紫外から近赤外までの透過スペクトル (T), 反射スペクトル (R) および吸収スペクトル (A) を示す³⁰⁾。短波長域の透過率を制限する吸収端は、結晶の価

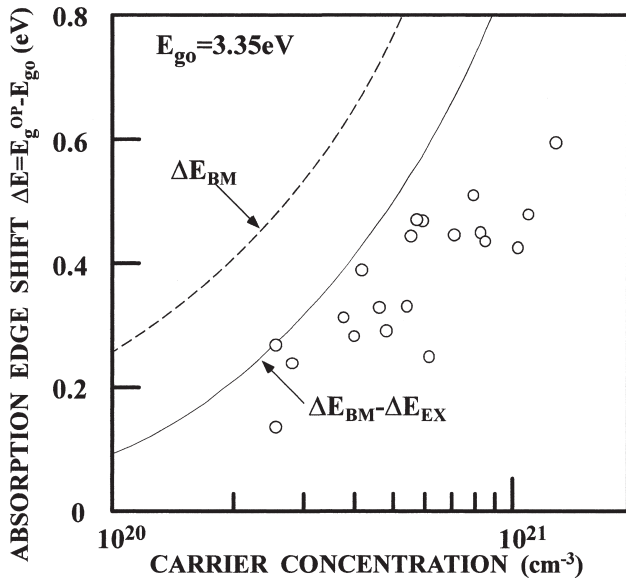


図8 ZO および AZO 膜の吸収端エネルギーシフトとキャリア密度の関係。

電子結合に起因する伝導帯と価電子帯間遷移 (E_g) から推定される。しかし、実際の遷移は、 n に関係するバンドフィリング効果 (バースタイン-モス効果) および多体効果によるバンド沈下等を考慮する必要がある^{30,36-38}。図8は、ZO および AZO 膜の吸収端エネルギー (光学的バンドギャップ (E_{gOP})) の実験値と、バンドフィリング効果による吸収端のブルーシフト (ΔE_{BM}) を考慮した理論値 (破線)、および多体効果によるレッドシフト (ΔE_{EX}) と ΔE_{BM} を考慮した理論値 (実線) を示している^{36,38}。通常、 $\Delta E_{BM} > \Delta E_{EX}$ であり、吸収端は n の増加に伴ってブルーシフトする。

一方、半導体である TCO 膜は、吸収端より長波長域は透明と考えられるが、 n が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 台の TCO 膜では、図7に示すように近赤外域は透過しない。この透過率の減少は、図7からわかるように、吸収と反射による。吸収は伝導吸収が主因であるが、共鳴吸収と反射は、 n が金属より1桁以上低い (有効質量 (m^*) も金属より小さい) TCO 膜におけるプラズマ振動 (プラズマ周波数、 ν_p は n と m^* に依存) が原因である。この共鳴励起された自由電子密度の振動は、自由電子の散乱による緩和時間 τ_s (μ と m^* に依存) が電磁波の振動周期 (T) と同程度であると吸収を生じ、 τ_s は吸収ピークの高さおよび半値幅に影響する^{15,30}。また、実験的には、吸収のピーク位置から ν_p を推定できる。そして、金属と同様に ν_p より高周波の電磁波に対しては透明で、低周波域に対しては完全反射である。しかし、伝導吸収および欠陥準位や不純物準位を介した吸収が影響するため、銀やアルミニウム等の金属とは異なり、TCO 膜では完全反射が実現されない場合もある。これらの

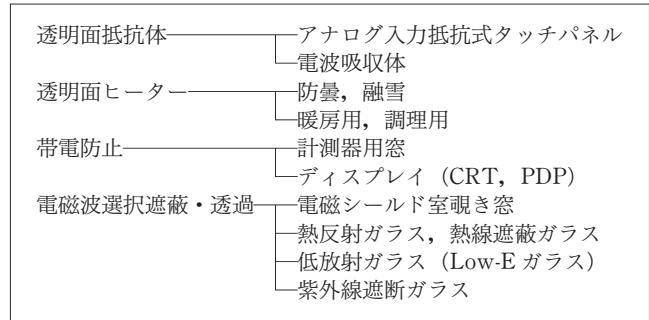


図9 TCO 膜の透明電極以外の用途。

近赤外域で生じる吸収は、近赤外レーザー照射による透明電極のパターニング等に対しては有効であると思われる。以上のように、透明導電膜の光学的特性 (可視光透過率) に電気的特性 (n および μ) が関係している。TCO 膜では、 n が $3 \sim 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで増加するとプラズマ周波数は可視域に入り、可視域長波長側の透過率が低下するため着色する。そこで、上述の透過率の減少が可視域に及ぶ n が TCO 膜の低抵抗率化の限界といえるが、実状は前章で述べたように μ が制限している。

一方、TCO 膜の透過率は、膜の表面状態に影響されることがある。TCO 膜の表面に故意に光の波長程度のテクスチャー構造 (凹凸構造) を形成すると、光の閉じ込め効果を期待でき、太陽電池の高効率化等に有効である^{3,4,38}。SnO₂ 系では、高温成膜されるため結晶成長が進み、膜を厚くすると、比較的容易にテクスチャー構造が形成される。ZnO 系では、C 軸配向成長を抑え、等方成長させると、MSP 法でも低温基板上にテクスチャー構造を容易に形成することができる^{30,38}。例えば、ガラス基板上に形成された適当なテクスチャー構造 (凹凸の大きさおよび形状に依存) を有する透明導電膜に、可視光が垂直に入射すると、短波長域がカット (大きく散乱) された光が透過する。また、角度をもって膜に入射した可視光は薄膜内に閉じ込められ (臨界角)、膜が乳白色 (ミルクイ) に見える。以上とはまったく逆に、有機 EL (OLED) 等の極薄膜デバイス用透明電極では、表面の凹凸を極端に嫌うため、基板および TCO 膜の表面研磨やアモルファス TCO が採用されることもある³⁾。

4. TCO 膜の透明電極以外の用途

TCO 膜は透明電極以外に、図9に示すような用途で使用されている^{3,4,38,39}。透明面抵抗体や透明面ヒーター等では、透明電極用途より少し高めの抵抗率が求められる。透明面抵抗体は、PET 等のプラスチック基板やガラス上に成膜した ITO や SnO₂ 系が使用されている^{3,4}。透明面ヒーターで

は、特殊な用途を除きほとんどは高温、大気中で安定な SnO₂ 系をガラス基板上に成膜して使用される⁴⁾。CVD 法を用いる高温成膜技術で SnO₂ 薄膜と SiO₂ 薄膜からなる積層膜を形成したガラスは、透明面ヒーター、帯電防止、電磁波遮断および遠赤外線反射用途に採用され、また低放射 (Low-E) ガラスとしても使用可能である^{3,4,38)}。低い抵抗率が必要ではなく透明で導電性があればよいような用途では、ITO や SnO₂ 系の微粒子を適当なバインダーに分散して塗布する透明赤外線遮断への応用や、ITO 粉末を SiO₂ マトリックスと組み合わせた反射防止と電磁波漏洩防止への応用が報告されている^{4,38)}。また、PET フィルム上に成膜した ITO 薄膜を抵抗皮膜として用いるミリ波電波吸収体の報告がある⁴⁰⁾。

以上、汎用透明電極用途に用いられている TCO 膜の低抵抗率化と用途適合化に視点を置いて、研究開発の現状と展望を述べた。材料とその成膜技術の現状では、一部の用途を除けば、マグネトロンスパッタリング法で作製する In₂O₃:Sn (ITO) 薄膜が市場をほぼ独占している。そして、ITO の低抵抗率化に対する研究開発は、すでに限界に近づいている。しかし、ITO は原材料のインジウムが希少金属で高価なため、将来的には安定供給や資源面での懸念があり、代替材料の開発が急務である。ITO 透明導電膜の代替材料としては、ZnO:Al (AZO) と ZnO:Ga (GZO) 等の ZnO 系が期待されている。特に、コストや資源問題がなく、低抵抗率化において ITO と遜色がない材料である AZO が最も有望である。一方、ZnO, In₂O₃ および SnO₂ からなる多元系 (複合) 酸化物の採用は、特定用途に適合する透明導電膜の実現が期待される。

文 献

- 1) T. Minami: "New n-type transparent conducting oxides," MRS Bull., **25** (2000) 38-44.
- 2) T. Minami: "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," Semicond. Sci. Technol., **20** (2005) S35-S44.
- 3) 南 内嗣ほか: 最新透明導電膜動向—材料設計と製膜技術・応用展開— (情報機構, 2005).
- 4) 澤田 豊 (監修): 透明導電膜の新展開 (シーエムシー, 2002).
- 5) 一ノ瀬昇ほか: "透明導電膜の最新動向", 月刊ディスプレイ, **9**, No.8 (2003) 3-54.
- 6) 南 内嗣: "ITO の代替材料としての ZnO 系透明導電膜", 応用物理学会応用電子物性分科会誌, **11** (2005) 4-9.
- 7) H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish: *Semiconducting Transparent Thin Films* (Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995).
- 8) 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).
- 9) H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada: "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering," Thin Solid Films, **236** (1993) 27-31.
- 10) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," Nature, **389** (1997) 939-941.
- 11) J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager and R. L. Hoffman: "p-Type oxides for use in transparent diodes," Thin Solid Films, **411** (2002) 119-124.
- 12) T. Minami, K. Shimokawa and T. Miyata: "P-type transparent conducting In₂O₃-Ag₂O thin films prepared by rf magnetron sputtering," J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (1998) 1218-1221.
- 13) S. Suzuki, T. Miyata and T. Minami: "P-type semiconducting Cu₂O-CoO thin films prepared by magnetron sputtering," J. Vac. Sci. Technol. A, **21** (2003) 1336-1341.
- 14) T. Minami: "Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering," J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (1999) 1765-1772.
- 15) T. J. Coutts, D. L. Young and X. Li: "Characterization of transparent conducting oxides," MRS Bull., **25** (2000) 58-65.
- 16) S. W. Lee, Y. W. Kim and H. Chen: "Electrical properties of Ta-doped SnO₂ thin films prepared by the metal-organic chemical-vapor deposition method," Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 350-352.
- 17) H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda: "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition," Thin Solid Films, **445** (2003) 263-267.
- 18) T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda and T. Miyata: "Transparent conducting zinc-co-doped ITO films prepared by magnetron sputtering," Thin Solid Films, **373** (2000) 189-194.
- 19) T. Minami, S. Suzuki and T. Miyata: "Transparent conducting impurity-co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering," Thin Solid Films, **398-399** (2001) 53-58.
- 20) S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami: "Transparent conducting V-co-doped AZO thin films prepared by magnetron sputtering," Thin Solid Films, **434** (2003) 14-19.
- 21) H. Hirasawa, M. Yoshida, S. Nakamura, Y. Suzuki, S. Okada and K. Kondo: "ZnO:Ga conducting-films grown by DC arc-discharge ionplating," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67** (2001) 231-236.
- 22) 南 内嗣, 宮田俊弘: "アークプラズマ蒸着法による ZnO 系透明導電膜の作製", 真空, **47** (2004) 734-741.
- 23) 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.
- 24) 鈴木巧一, 小島啓安: "透明酸化膜の欧州最新作成技術—パルススパッタ法, プラズマ活性化蒸着法, ナノ微粒子ウエットケミカル法—", 月刊ディスプレイ, **7**, No.9 (2001) 86.
- 25) M. Kon, P. K. Song, Y. Shigesato, P. Frachl, A. Mizukami and K. Suzuki: "Al-doped ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering in mid-frequency mode with dual cathodes," Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 814-819.
- 26) N. Malkomes, M. Vergohl and B. Szyszka: "Properties of

- aluminum-doped zinc oxide films deposited by high rate mid-frequency reactive magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** (2001) 414-419.
- 27) J. J. Robbins and C. A. Wolden: “High mobility oxides: Engineered structures to overcome intrinsic performance limitations of transparent conducting oxides,” *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 3933-3935.
- 28) E. J. J. Martin, M. Yan, M. Lane, J. Ireland, C. R. Kannewurf and R. P. H. Chang: “Properties of multilayer transparent conducting oxide films,” *Thin Solid Films*, **461** (2004) 309-315.
- 29) T. Minami, S. Suzuki and T. Miyata: “Electrical conduction mechanism of highly transparent and conductive ZnO thin films,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **666** (2001) F1.3.1.
- 30) 佐藤博十志: “新しい透明導電膜の開発とその応用への適合化に関する研究 (博士論文)”, (金沢工業大学, 1994).
- 31) H. Tanaka, K. Ihara, T. Miyata, H. Sato and T. Minami: “Low resistivity polycrystalline ZnO: Al thin films prepared by pulsed laser deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (2004) 1757-1762.
- 32) T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto and H. Toda: “Origin of electrical property distribution on the surface of ZnO: Al films prepared by magnetron sputtering,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18** (2000) 1584-1589.
- 33) K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada: “Influence of energetic oxygen bombardment on conductive ZnO films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) 944-949.
- 34) T. Minami, T. Miyata and Y. Yamamoto: “Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperature,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 1822-1826.
- 35) 内田龍男, 内池平樹(監修): フラットパネルディスプレイ大事典 (工業調査会, 2001) pp. 139-142.
- 36) T. Minami, H. Nanto and S. Takata: “Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L605-L607.
- 37) Z. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist: “Optical properties of sputter-deposited ZnO: Al thin films,” *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 5117-5131.
- 38) 澤田 豊(監修): 透明導電膜の新展開 (シーエムシー, 1999).
- 39) 南 内嗣ほか: 新しい透明導電膜の成膜・材料技術と開発動向, 応用展開 (情報機構, 2001).
- 40) 橋本 修: “ミリ波帯用電波吸収体技術”, 電子情報通信学会誌, **83** (2000) 691-694.

(2005年2月25日受理)