

透明導電膜に関する最近の研究動向

青山学院大学 理工学部 (*現: 高知工科大学 総合研究所)

佐藤 泰史*・岡 伸人・重里 有三

Recent progress in transparent conducting oxide films

Yasushi Sato*, Nobuto Oka, and Yuzo Shigesato

School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

(*Present address: Research Institution, Kochi University of Technology)

1. はじめに

ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器にも広く使用されている平面ディスプレイにおいて、透明導電膜は必要不可欠な材料である。例えば、典型的なアクティブマトリクス駆動の液晶パネル(図1)では、液晶層を挟む TFT 基板とカラーフィルター基板に、それぞれ画素電極と共通電極と呼ばれる透明電極を設ける必要があり、高い電気伝導性と可視光透過性を併せ持つ In_2O_3 系薄膜が最もよく使用されている。中でも In_2O_3 に 5~10 atom% 程度の Sn^{4+} をドーピングした ITO (Tin-doped In_2O_3) 薄膜は、 $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ の n 型キャリア密度と 3.7~4.2 eV 以上のバンドギャップを有し、スパッタ成膜において成膜条件を最適化することで、膜厚 100~300 nm の膜で比抵抗: 1.5~2

$\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$, 可視光透過率: 80% 以上という優れた特性を示す [1, 2]。

しかしながら、近年、インジウム (In) の安定供給に関して大きな不安が広がっている。理由としては、① In は希少金属であり、資源の枯渇が懸念される、② 原材料の重鉛鉱石はすべて海外から輸入であり、原産国の政策や生産状況に影響を受けやすい、③ 主要用途である平面ディスプレイ向け透明電極の需要が増加している、といったことが挙げられる。実際に、2002 年から 2005 年にかけて、In の市場価格は 1 kg 当たり \$ 100 から \$ 1000 ドルまで高騰し [3]、In の安定供給に大きな不安を与えた。このため、2004 年頃から安定した原料供給が期待でき、かつ ITO に匹敵する特性を備えた代替材料の探索が本格化している。

透明導電膜は平面ディスプレイに加え、急速に普及が進む太陽電池の透明電極としても欠かすことができない材料であり、これらの需要に対応し安定に供給されることが今後ますます望まれる。そこで本稿では、ITO 代替材料とし

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

TEL 0887-57-2734

FAX 0887-57-2181

E-mail: sato.yasushi@kochi-tech.ac.jp

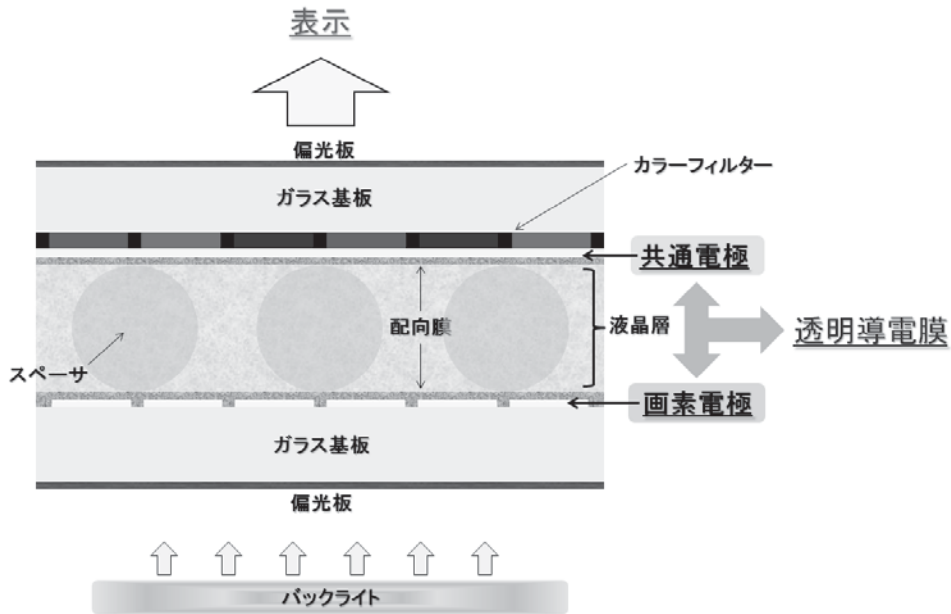


図1 典型的なアクティブマトリクス駆動の液晶パネルの断面概略図

て、将来的な利用が期待されている ZnO 系材料の研究開発を中心に解説する。

2. ITO 代替材料としての ZnO 系薄膜

これまで In_2O_3 系透明導電膜は、直流 (DC) 放電を用いたマグネトロンスパッタ法を用いて製造されてきた。これは、大面積基板への均一コーティングと比較的高い成膜速度が最大の理由である。このため、ITO 代替材料についても DC スパッタ法による成膜が必要条件となる。現在までに ITO 代替材料として報告されている材料には、ZnO 系 [4, 5], SnO_2 系 [6, 7], TiO_2 系 [8, 9], ZnO- SnO_2 系などの複合酸化物 [10, 11] が挙げられる。この中で、Al や Ga をドーピングした ZnO (AZO ならびに GZO) 薄膜は、ITO と同様に $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度を有する n 型縮退半導体であり、マグネトロンスパッタ法を用いてガラス基板上に作製した場合、成膜条件を最適化することで比抵抗： $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率：80% 以上という特性を再現よく得られることから、最

も有望な代替材料と言える。しかしながら、 In_2O_3 系材料と比較すると、特性ならびに実用面でいくつか克服すべき課題がある。

3. ZnO 系透明導電膜に関する特性ならびに実用面での取り組み

スパッタ法で作製した ZnO 系薄膜では、膜面内に電気特性の場所依存性が生じ、特にターゲット上のエロージョンと対抗する位置において、電気特性の著しい低下が見られる。これは、ターゲットから叩き出されたスパッタ粒子と一緒に放出される高エネルギー粒子が、ターゲットに印加された放電電圧により加速され、数 100 eV 程度のエネルギーを有して成長膜表面への衝突することが原因とされ [12]、このようなダメージの低減による特性の改善がまず課題となる。例として、磁場強度により放電電圧を制御し、放電電圧と高エネルギー粒子によるダメージとの関係を検討した研究を紹介する [13]。まずエネルギーアナライザーと質量分析計による分析から、AZO 薄膜のスパッタ成膜

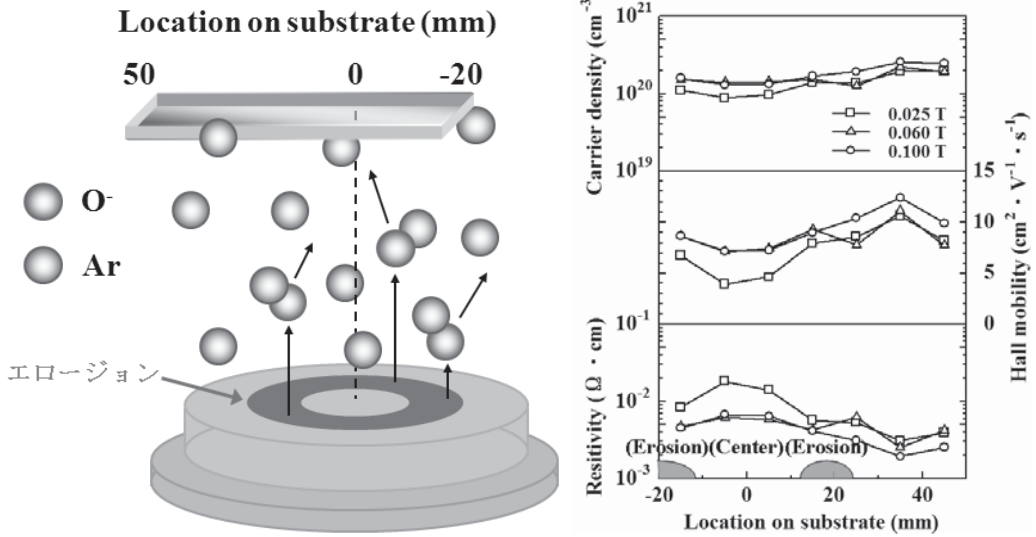


図2 高エネルギー粒子によるAZO薄膜のボンバードメント [13]

(左) スパッターターゲットと基板との位置関係：ターゲットセンターを0 mmとする。(右) 電気特性の場所依存性：ボンバードメントにより、エロージョンならびにセンターに対向する位置での抵抗値が高く、磁場強度の増加に伴い比抵抗は減少していく。

で発生する高エネルギー粒子は酸素負イオン (O^-) であり、放電電圧に相当するエネルギーを有して基板面に到達することが確認された。次に、電力 50 W でターゲットに印加する磁場を 0.025 T から 0.100 T まで変化させたところ、 O^- のエネルギーは 403 eV から 337 eV まで低下するとともに膜中央付近の電気特性に改善が見られた (図2)。この結果は、スパッタガスの種類を変え放電電圧を制御した実験結果 [14] と一致し、高エネルギー粒子によるボンバードメントの抑制が場所依存性の改善につながることを示唆される。また、高周波 (RF) を重畳した DC スパッタ法による AZO 薄膜の作製でも、投入する RF 電力の増加に応じて放電電圧が低下し、それに伴い電気特性も改善することがわかった [15]。一方、活性化酸素の過剰供給による膜の酸化が場所依存性の原因であるとして、成膜時に水素ガスを使用することで膜の過剰な酸化を抑制し場所依存性を低減した報告もある [16, 17]。水素ガスの利用については、電気特性に対する成膜時の到達圧力の影

響を改善する効果 [5] もあり、ZnO 系薄膜の高品質化につがる手法の一つと言える。

また、ガラス基板上に作製した ZnO 系薄膜には顕著な膜厚依存性が存在し、100 nm 以下の膜では電気特性は大きく低下する [18]。これは、ガラス基板との界面付近で生じる結晶性の低下や表面や粒界への吸着物の影響が考えられる。さらに ZnO 自体が化学的安定性に乏しいため、特に 100 nm 以下の膜では耐湿特性に問題がある [19–21]。このため、ZnO 系薄膜を透明電極として使用する場合、膜厚 50 nm 以上の用途に限定することが提案されている [21]。なお、V や In などの第 3 成分の添加による耐湿性の改善も報告されている [21, 22]。

一方、ZnO 系薄膜の実用化に向けての取り組みとして、ウェットエッチング技術の開発が挙げられる。ZnO 薄膜は In_2O_3 系に比べて化学的安定性が低く、酸・アルカリに対して容易に溶解してしまい、エッチング特性の制御に難がある。この課題に対して近年大きな進展が見られ、フォトリソグラフィ関連薬液とエッチング

用薬液の酸性度や加工条件を詳細に検討した結果、エッチング残渣が少なく、CDロスが0.1-0.2 μm 、Line/Spaceが4 μm /4 μm という微細パターンが可能になった [23]。そして、良好なエッチング特性を得るためには、使用する各種薬液の pH 管理が重要であることも併せて報告されている [24]。

さらに、スパッタ成膜において製造コストを低減させる上で成膜速度の高速化は最も有効な手段である。ITO 薄膜の製造には DC 放電と酸化ターゲットを基本としたスパッタ成膜が主流であるが、金属に比べてセラミックスの熱伝導性は低いため、ターゲットへの大電力投入による成膜速度の向上は難しく、またセラミックスターゲットの製造コストは金属に比べて高い。これらの点から金属ターゲットによる反応性スパッタ法の利用には大きなメリットがある。しかしながら、酸素ガスを用いた反応性スパッタ法で通常の流量制御を行う場合、金属ターゲット表面の酸化状態は、ある流量領域で急激に変化し（遷移領域）、成膜速度の制御が不可能になる。これに対して、ドイツの FEP (Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik) において、ターゲット表面の酸化状態が一定になるように酸素ガス流量を精度よく制御できるプラズマ発光やインピーダンスによる in-situ フィードバックシステムとアーキングの発生を極めて小さくできる中周波のバイポーラパルス技術が開発され、高品質の多結晶 AZO 薄膜を遷移領域内で高速成膜することが可能になった [25, 26]。さらに上記のフィードバックシステムとユニポーラパルスとの組み合わせでは、比抵抗： $3.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、可視光透過率：80% 以上を有する AZO 薄膜を 385~390 nm/min という高速で成膜することに成功している [27, 28]。この他、ホロカソード放電を用いたガスフロースパッタ法による検討も行われ、比抵抗： $5.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、可視光透過率：80% 以上を有する AZO 薄膜を約 200~220 nm/min で成膜したことも報告されてい

る [29]。

4. ITO 代替材料に対する今後の展望

ZnO 系薄膜は最も現実的な ITO 代替材料であり、特性ならびに実用面での課題も研究レベルではほぼ克服できる段階まできている。事実、GZO 薄膜を共通電極にした 3 インチの液晶パネル（画素電極には ITO 薄膜を使用）を搭載した平面ディスプレイが試作され [30]、見た目の色調は ITO に遜色ないことが確認されている。また、GZO 薄膜を使用した 20 インチ平面ディスプレイの試作も行われている [31]。

しかしながら、現段階において、ITO に代わり ZnO 系薄膜を製造工程に導入する動きはほとんどみられない。これは、① 009 年以降の In 価格が 1 kg 当たり \$ 300~500 で推移し [3]、当面の In 供給が確保されていること、② 加えて、ZnO 系薄膜の導入には工程全体の大掛かりな見直しが必要になり [32]、変更に伴う大きな負担が生じること、が理由として挙げられる。よって、本格的な ZnO 系薄膜の導入には、今後の In の価格動向が鍵となる。ただし、現実問題として In が希少元素である以上、ITO 代替材料の導入は近い将来必要である。そのため、現時点から産業界を含めた実用化への取り組みが必要であると思われる。

参考文献

1. 重里有三, 安井至, セラミックス, 31 (1996) 842.
2. 細野秀雄, セラミックス, 42 (2007) 2
3. 南博志, 金属資源レポート, 40 (2010) 81.
4. T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L 280.
5. P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 411 (2002) 82.
6. H. Kaneko and K. Miyake, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3629.
7. T. Ishida, O. Tabata, J. I. Park, S. H. Shin, H. Magara, S. Tamura, S. Mochizuki, and T. Mihara, Thin Solid Films, 281-282 (1996) 228.
8. T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa,

- Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 212106.
9. Y. Sato, Y. Sanno, C. Tasaki, N. Oka, T. Kamiyama and Y. Shigesato, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 851.
 10. T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and H. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L 1693
 11. Y. Sato, J. Kiyohara, A. Hasegawa, T. Hattori, M. Ishida, N. Hamada, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 518 (2009) 1304.
 12. K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, and O. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 944.
 13. N. Tsukamoto, D. Watanabe, M. Saito, Y. Sato, N. Oka, and Y. Shigesato, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 846.
 14. Y. Sato, K. Ishihara, N. Oka, and Y. Shigesato, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 895.
 15. N. Ito, N. Oka, Y. Sato, and Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 071103.
 16. T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, and H. Toda, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1584.
 17. T. Minami, Y. Ohtani, T. Miyata, and T. Kuboi, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 1172.
10 see 3-2
 18. T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 051915.
 19. O. Nakagawara, Y. Kishimoto, H. Seto, Y. Koshido, Y. Yoshino, and T. Makino, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 091904 (2006).
 20. T. Miyata, Y. Ohtani, T. Kuboi, and T. Minami, Thin Solid Films 516 (2008) 1354.
 21. 南内嗣, 透明導電膜の新展開Ⅲ, 第13章LCD用ZnO系透明電極, p 165 (2008)
 22. 千住晶, 黒岩信幸, 山本泰生, 山田高寛, 牧野久雄, 山本直樹, 山本哲也, 第57回応用物理学関係連合講演会予稿集, 18 p-TL-5 (2010).
 23. N. Yamamoto, S. Okabe, M. Matsubara, T. Maruyama, H. Makino, T. Yamada, S. Osone, and T. Yamamoto, ECS Trans. 25 (2010) 25.
 24. 山本直樹, 大曾根聡, 牧野久雄, 山田高寛, 山本哲也, 第71回応用物理学学会学術講演会, 15 a-ZJ-6 (2010).
 25. M. Kon, P. K. Song, Y. Shigesato, P. Frach, A. Mizukami and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 814.
 26. M. Kon, P. K. Song, Y. Shigesato, P. Frach, S. Ohno and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 263.
 27. K. Hirohata, Y. Nishi, N. Tsukamoto, N. Oka, Y. Sato, I. Yamamoto, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 518 (2010) 2980.
 28. Y. Nishi, K. Hirohata, N. Tsukamoto, Y. Sato, N. Oka, and Y. Shigesato, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 890.
 29. H. Takeda, Y. Sato, Y. Iwabuchi, M. Yoshikawa, and Y. Shigesato, Thin Solid Film 517 (2009) 3048-3052.
 30. N. Yamamoto, T. Yamada, H. Makino and T. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) J 13-J 20.
 31. <http://www.kagakugijutsu-festa.jp/exhibition/exhibitors/1/company/ja/140.html>
 32. 中原健, 透明導電膜の新展開Ⅲ, 第13章ZnO系透明導電膜の新しい応用展開, p 284 (2008).