

## 新しい透明導電膜としての酸化亜鉛薄膜

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター

松原 浩司

### ZnO as new-generation transparent conducting films

Koji Matsubara

Research Center for Photovoltaics,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

#### 1. はじめに

フラットパネルディスプレイ (FPD) の市場は今後も拡大し、台湾 PIDA の 2003 年 12 月発表データによれば、2002 年に 314 億ドルだった市場規模は 2006 年には 690 億ドルにまでなるとの予測がされている。その間の FPD の単価の低下を考慮すると出荷台数ではさらに大きな伸びが考えられる。例えばプラズマディスプレイ (PDP) の需要予測は 2006 年には 430 万台と 2004 年 (195 万台) の 2 倍以上となっている。現在これらを支えているのが透明導電膜をつけた大型のガラス基板である。透明導電膜の別の用途としては、赤外線反射ガラス (low-e window などと呼ばれる) があげられる。これは、透明導電膜が赤外線領域の光 (熱) を反射する性質を利用したもので、建築用や自動車用などで冷房負荷を軽減するためなどに用いられる。一方、市場規模としては現在それほど大きくはないが、太陽電池の透明電極としても透明導電膜は不可欠な要素である。現在使われている化石燃料は炭酸ガスの発生により地球温暖化

の原因となることが問題視されており、これらの問題を解決するために太陽光、風力、地熱など様々なクリーンエネルギーが研究されている。地球上に入射する太陽光エネルギーは世界のエネルギー消費の 1 万倍以上であり、これを如何に効率よく電力に変換するかは大きな課題である。

このように透明導電膜は、現在の我々の情報化社会を支える技術であるとともに、エネルギー消費の低減やクリーンエネルギーの創出によって未来の我々の生活をも支える重要な技術要素である。本稿では透明導電膜の一般的な性質や作製法について簡単に述べた後、我々が取り組んでいる酸化亜鉛系透明導電膜の研究について紹介する。

#### 2. 透明導電膜とは？

透明導電膜とはどのようなものか？ 読んで字のごとく、「透明」で「導電性」のある膜であるが、ではどの程度の透過率をもって「透明」とし、どれほどの抵抗で「導電性」とするのか。一般には、可視光の波長域で透過率が約 80% 以上、抵抗率が  $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  以下程度をさす。初期の透明導電膜としては、ごく薄い (3~15

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
TEL 029-861-5595  
E-mail: koji.matsubara@aist.go.jp

nm 程度) 金属膜が利用されていた。これである程度の光透過率と導電性を実現できたわけだが、実際には吸収が大きいことや機械的安定性が悪い(剥がれやすい)などの問題点があった。そこで、酸化物、窒化物、ホウ化物などが研究されたが、その中で現在広く利用されているのは酸化物である。代表的な材料としては、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化カドミウム( $\text{CdO}$ )などがある。とくに  $\text{In}_2\text{O}_3$  に Sn を少量ドーパした ITO (Indium Tin Oxide) は現在最も広く利用されている透明導電膜材料である。

ITO の主原料であるインジウムは主に亜鉛を精錬する際に出る微量副産物で、稀少金属である。先に述べた FPD 用の透明導電膜はそのほとんどが ITO を用いているため、現状では FPD 市場の拡大は即ち ITO の需要増につながる。現在のインジウムの需要は日本だけでも年間 400 トン以上あるといわれており、その 90 % 近くが透明導電膜用である。埋蔵量が 2,500 トンといわれており<sup>1)</sup>、この数字だけからすると数年で確実に枯渇することになる。実際にはかなりのリサイクルが行なわれているため、すぐに枯渇するというにはならないが、その需給の逼迫により投機対象となったり、売り惜しみが行なわれるなどして、価格は不安定でここ 2 年ほどで 10 倍近くに跳ね上がっている<sup>2)</sup>(図 1 参照)。このような事情から、ITO に代わる透明導電膜の必要性が高まっている。

先にあげた ITO 以外の透明導電膜材料のうち、 $\text{CdO}$  は非常に低い抵抗率を示す透明導電膜材料であるが、カドミウムの毒性の問題からほとんど実用化はされていない。一方、錫は比較的豊富に存在するが、 $\text{SnO}_2$  系の透明導電膜は一般に抵抗率がやや高く、また高温で成膜する必要がある。これらに比べ、亜鉛はこれらの金属元素の中でもっとも豊富に存在し、安価で、毒性の無い材料である。これを用いた  $\text{ZnO}$  透明導電膜は低温成膜で高い透明性と比較的低い抵抗率を実現できることがわかってきており、

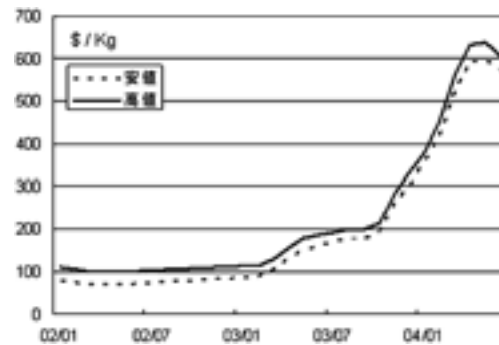


図 1 海外のインジウムの価格推移(純度 99.97%)  
ロンドンメタルプリティン誌市況より<sup>2)</sup>。  
1998 年以降下落傾向にあったインジウム価格は 2003 年当初から急激に上昇した。

ITO の代替材料として注目されている。

ITO を含めて、透明導電膜の求められているのは、1. さらなる低抵抗化、2. 大面積化、3. 高速成膜、4. 低温成膜、5. パターニングに適した特性、などがあげられる。

近年のディスプレイの大型化により大面積・高速成膜技術が必要となっている。大面積になると、現状の抵抗率ではロスが大きくなるという問題が生じるため、透明導電膜のさらなる低抵抗化が必要になる。e-ペーパーと呼ばれるフレキシブルディスプレイなどのためにはガラス基板のみでなくフレキシブルな樹脂基板上への成膜が必要であり、そのための技術として低温成膜技術は重要である。

### 3. 透明導電膜の成膜方法

$\text{ZnO}$  をはじめとする透明導電膜の作製方法として最もポピュラーなものはスパッタリング法である。スパッタ法は工業的にも広く用いられており、大面積の成膜も可能である。DC スパッタでは放電の安定性、制御性などが良く、装置が簡易であることから低コストで成膜ができるというメリットがあるが、一方で膜の均一性に課題がある。高周波スパッタ法では、DC に比べて装置が多少複雑になり制御も煩雑にな

るが、高いプラズマ密度が得られることから低抵抗な膜が得られる傾向にある。また、均一性も良好な膜が得られる。スパッタ法の問題点としてよくあげられるのが、高エネルギーの粒子による膜および下地層へのダメージである。スパッタリング法では普通に蒸着に寄与する粒子のエネルギーは数～10 eV 程度と低いが、反跳粒子と呼ばれる基板ターゲット間の電界で加速された高エネルギーの荷電粒子が膜や下地にダメージをおよぼす。

化学気相成長 (CVD) 法は化学種を熱分解で基板上に堆積する方法で、大面積の成膜が可能であるが、化学種の熱分解過程を必要とするため基本的に高い成膜温度が必要である。また、各種材料に適した原料物質の開発が必要であるという問題点もある。

スプレー法は簡便な装置で大面積を作製できる方法であるが、CVD 法と同様に化学種の熱分解過程を必要とするため高い成膜温度が必要であり、現在まであまり良い結果は得られていない。

パルスレーザ堆積 (PLD) 法は、1990 年代前半から酸化物超伝導体の研究に広く用いられ、高品質な酸化物薄膜を作製する方法として利用されている成膜方法である。基本的には、真空中においたターゲット材料をレーザパルスでアブレーションして、ターゲットに対向して設置した基板に膜を堆積するものである。PLD 法の特徴としては、スパッタリング同様ターゲットと膜の組成のずれが小さいことがあげられる。ターゲットを取り替えるだけで簡単に異なる材料の膜を作製できるため材料探索などには非常に有用な装置である。蒸着種のエネルギーは数 10 eV 程度であるが、スパッタのイオンダメージなどに比べると低く、低ダメージでの成膜が期待される。PLD 法の大きな問題点は、大面積化が困難である点であるが、最近、大面積の PLD 装置の開発も行なわれている<sup>3)</sup>。

#### 4. ZnO の特徴

さて、我々は ITO に代わる透明導電膜材料として ZnO の研究を行なっているわけだが、なぜ ZnO なのか。先にも書いたように ZnO の主原料である亜鉛は非常に豊富な資源であり、そのためコストも安い。(現状では、純度 99.99 % の Zn インゴットの価格は In インゴットの 1/5 程度である一方、高純度の ZnO 焼結体の価格は ITO と同程度である。しかし ZnO は量産化による価格の低下は期待できる。) また、毒性についても、In や Sn よりも低いといわれている。一方、透明導電膜の基本性能である抵抗率に関しては ITO に迫っており、研究レベルでは汎用の ITO よりも低い抵抗率も報告されている。また、透過率も非常に高く ITO にも劣らない。さらに比較的低温でも良好な特性が得られることがわかっている。これらの事情から、我々は ITO に代わる透明導電膜材料として ZnO に注目して研究を行なっている。

現在の FPD などに使われている ITO を ZnO に置き換えようとする、すでに完成された工程が存在するため、単に透明導電膜の部分を置き換えるだけではなく前後のプロセスの見直しまでも迫られる可能性がある。特に、ITO は酸アルカリにほとんど侵されないのに対し、ZnO はこれらに容易に溶けるため、パターンニングなどのプロセスに影響が出る。しかし我々が現在取り組んでいる化合物薄膜太陽電池の分野では、まだ十分に実用化がされていないため、ZnO に適したプロセスを開発しつつ、これからの市場として ZnO を利用することが期待できる。

以下では、上述したのいくつかの課題に対して我々の取り組みを紹介させていただく。

#### 5. 低温・低ダメージ成膜技術<sup>4),5)</sup>

我々は、低温、低ダメージ成膜をめざして PLD 法による ZnO 系透明導電膜の作製を行な

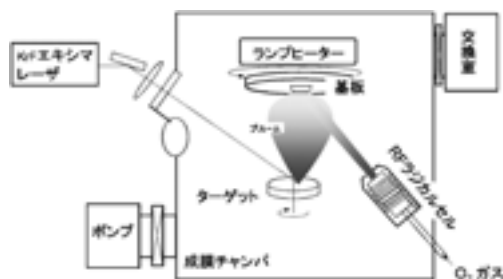


図2 ラジカルアシスト PLD 装置。

った。図2に我々のPLD装置の模式図を示す。KrFエキシマレーザー（波長248 nm，パルス幅30 ns）を石英レンズで集光し真空チャンバ内のターゲットに照射する。アプレートされたターゲット材は，ターゲットと対向して設置された基板上に堆積する。この際ターゲットは，同一位置が繰り返しアプレートされることを避けるため自転および往復並進運動をする。また堆積膜の広い均一性を確保するため，基板も自転および往復並進運動を行なう。基板は，基板ホルダ背面に設置したランプヒータにより加熱できる。基板温度は，同じく基板ホルダ背面に設置された熱電対でモニタする。成膜中に酸素欠損などを補うために酸素ガスを導入できるようになっているが，本装置ではこれを分子状酸素（生ガス）のほかに，酸素ラジカルとしても供給することができる。これにより，低温でも酸素欠損をうまく補うことが可能になる。我々は，還元雰囲気中で焼結した酸素欠損した焼結体ターゲットを用いた場合でも，ラジカルを利用することで可視光平均透過率86%（膜厚0.7  $\mu\text{m}$ ），抵抗率  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  のAlドーピングZnO透明導電膜を，基板加熱なしで作製することに成功している<sup>4)</sup>。また，分子状酸素を用い基板温度200℃以下と比較的低い温度で太陽電池の透明導電膜の作製を行なった。ターゲットへのドーパントとして $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の3種類を検討した。ガラス上への単膜作製の結果，AlドーピングZnOとGaドーピングZnOで $2.5 \times 10^{-4}$

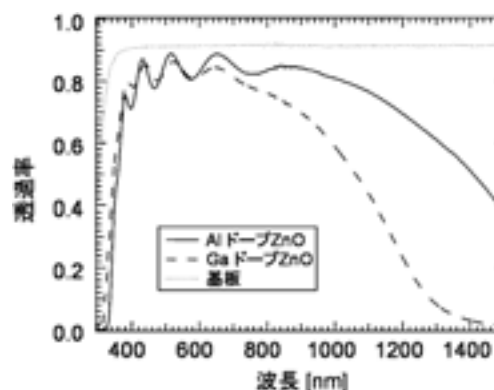


図3 GaドーピングおよびAlドーピングZnO透明導電膜の透過スペクトル。

$\Omega\text{cm}$ と同程度の低い抵抗率が得られた。同じ抵抗率でもGaドーピングZnOはキャリア濃度が $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と高く，キャリアによる光反射のために図3に示すように近赤外での透過率が低下する。一方，AlドーピングZnOではGaドーピングZnOよりも低いキャリア濃度と高い移動度で同程度の抵抗率が得られているため，近赤外領域まで含めた透過率が高く，太陽電池特性には適していることを示した<sup>5)</sup>。

## 6. 大面積，高速成膜技術<sup>6)</sup>

ディスプレイの大型化によって，透明導電膜も大面積を高速に成膜する技術が必要になっている。我々は，高知工科大学，住友重機械工業等とともに経済産業省平成13年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「透明導電酸化物薄膜の大面積化への技術開発」で，ZnO透明導電膜の大面積，高速成膜技術の開発に取り組んできた。大面積を高速に成膜する技術として，反応性プラズマ蒸着法（RPD: Reactive Plasma Deposition）という方法を用いた。これは従来イオンプレーティング法と呼ばれ，切削工具用コーティングに用いられてきた方法である。装置の概略を図4に示す。材料を装着したハース（アノード）とカソード電極の間のア

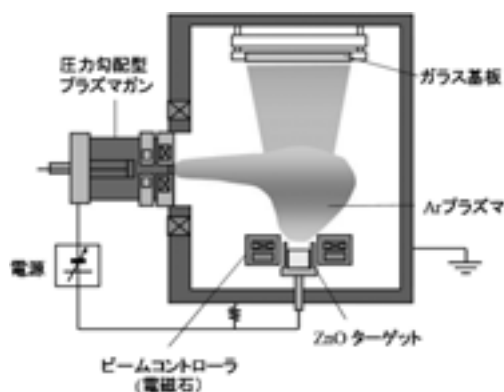


図4 RPD装置。

ーク放電により材料物質を蒸発させ、蒸発粒子を蒸着源と基板の間に励起した Ar プラズマによって効率よくイオン化する。プラズマの生成には浦本ガンと呼ばれる圧力勾配型で陰極寿命の長いプラズマガンが用いられる。本装置の特徴として、低運動エネルギー、高速成膜、大面積均一性などがあげられる。本装置での飛来粒子のエネルギーは 40 eV 以下であり、通常の真空蒸着法での粒子とスパッタリング法での反跳粒子の中間のエネルギーであり、比較的ソフトな堆積方法といえる。本装置は大電流で駆動することができ、その結果、高い成膜速度が得られる。また、ビームコントローラと呼ばれる複数の電磁石を配置することで、プラズマの形状、状態を制御しており、直径約 30 ミリの単一ターゲットを用いた場合でも広い面積にわたって均一性の高い膜が作製できる。

ZnO 透明導電膜の作製実験は、Ga 濃度 3 wt% の ZnO ターゲットを用いて、反応ガスとして酸素ガスを Ar に少量混合して行なった。基板温度 200°C でガラス基板 (NH テクノ製無アルカリガラス NA35; 200 mm × 200 mm × 0.7 mm) 上に作製した膜の最小の抵抗率は  $2.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  が得られている。成膜は基板を静止させて行ない、成膜時の成膜速度は 7~11  $\mu\text{m}/\text{h}$  であった。

より大型の基板への成膜に対応するため、プ

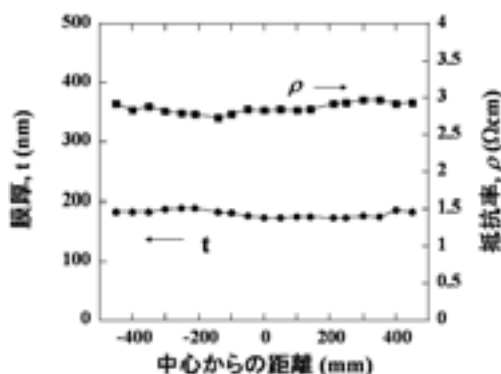


図5 RPDによる大面積GaドーピングZnOの面内均一性。

ラズマガンターゲットの対を 1 つから 2 つに増やし、さらに搬送成膜を行なった。基板搬送方向と垂直な方向 (基板の幅方向) にプラズマガンを二つ並べて、成膜を行なった。2 個のプラズマガンの間の領域と、プラズマガンの外側 (両端) 付近のプラズマの制御を適切に行なった結果、幅約 1 m にわたって均一な膜が作製できた。図 5 に基板幅方向の膜厚と抵抗率の分布を示す。膜厚ゆらぎは中央値 180 nm に対し  $\pm 5\%$  以内、抵抗率も  $2.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  と低く、面内分布も  $\pm 5\%$  以内であった。

## 7. 応用技術：GaN の p 型電極として<sup>7)</sup>

ZnO 透明導電膜のエレクトロニクスへの応用として、我々はローム株式会社と共同で GaN 系青色 LED の p 型電極層としての応用研究を行なった。GaN 系 LED では、p 型電極として非常に薄い ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) Ni-Au 系の金属電極を用いるのが一般的であるが、金属であるため薄くしても完全に透明ではなく、青色の透過率は 55% 程度と低い。この金属電極を Ga ドープの ZnO 透明電極に置き換えることで発光強度を約 2 倍に向上させることができた。さらに優れた点として、Ni-Au 系電極の場合 p 型 GaN との接触部分の電気特性をオーミック特性にす

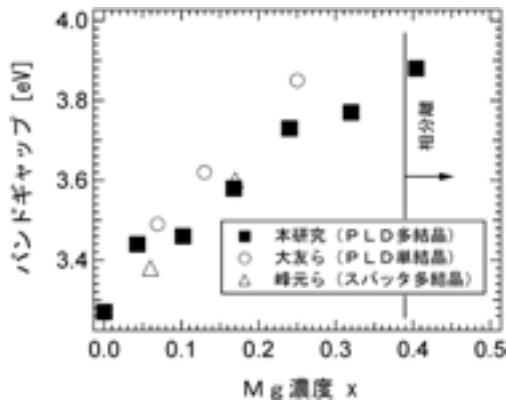


図6 MgO との混晶化による ZnO のバンドギャップ変化。  
ノンドープ ZnO と MgO の混晶の場合。他研究機関で報告されている値も示した。

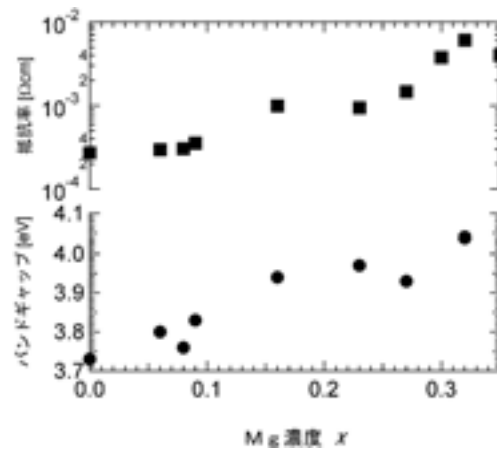


図7 Al ドープ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  の抵抗率とバンドギャップエネルギー。

るためには熱処理が必要であるが、Ga ドープ ZnO では熱処理なしで良好なオーミック特性が得られた。信頼性試験の結果も良好で、Ga ドープ ZnO が実用上問題ないことが確認されている。

## 8. 透明導電膜の高機能化<sup>8),9)</sup>

ZnO は MgO との混晶化によるバンドギャップが大きくなることが知られている。図6は Mg 濃度とバンドギャップの関係を示す。(CdO との混晶化ではバンドギャップは小さくなる。)我々は、バンドギャップ制御された透明導電膜という概念を提案し、ZnO と MgO の混晶 ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ) に Al などの不純物をドーピングすることでこれを実現した。先の GaN 系 LED など、さらに短波長の紫外 LED などを実現するためには紫外域で透明な (バンドギャップの大きな) 透明導電膜が必要になる。また、太陽電池などのデバイスにおいては、各層のバンドの関係 (Type I か Type II か) が素子特性に大きく影響することが知られており、バンド制御された透明導電膜はその意味でも重要である。実際、宇宙用などで特に期待されている高

効率が得られる  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) 薄膜太陽電池では、p 型吸収層である CIGS と n 型 ZnO の関係がそのままでは Type II となっているため太陽電池の発電効率がほとんど得られないが、バッファ層として CdS を挿入することで Type I 型として高い効率を得ている。我々は、この ZnO を  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  に置き換えることでバッファ層なしで Type I 型として高い効率を得ることを目指して現在研究を行なっている。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  透明導電膜は、PLD を用いて作製している。図7に Al 濃度を 2.3 at% と固定して Mg 濃度を変化させたときの膜のバンドギャップエネルギーと電気特性を示す。Mg 濃度が増えるにしたがって抵抗率が上昇していることがわかる。Al 濃度 2.3 at% という条件では、先に述べた透明導電膜の最低条件である抵抗率が  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  以下を実現できる最大の Mg 濃度は  $x=0.23$  で、このときのバンドギャップは 4 eV 程度である。このように透明導電膜としての特性を満たしつつ任意のバンドギャップを選べることは、太陽電池や受発光デバイスなどの半導体デバイスのバンドダイアグラムの設計の自由度を向上させ、それらのデバイスの効率向上に大きく寄与するものと期待される。透明導電膜を単なる「透明で電気を通

す膜」としてだけでなく，半導体としてとらえることで新しい応用分野，有効な利用手段が見つかるものと考ええる。

#### 参考文献

- 1) Mineral Commodity Summaries 2004 (USGS)  
より．埋蔵量ベースでは 6000 トン．
- 2) 工業レアメタル 120, 108 (2004)．
- 3) 酒井滋樹ほか：第 50 回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集 p. 675 (2003)．
- 4) K. Matsubara et al.: Thin Solid Films 422, 176 (2002)．
- 5) K. Matsubara et al.: Thin Solid Films 431, 369 (2003)．
- 6) 山本哲也ほか：月刊ディスプレイ 2004 年 6 月号 p. 70．
- 7) 田村謙太郎ほか：日経エレクトロニクス 2004 年 9 月 13 日号 p. 143．
- 8) K. Matsubara et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 763, 295 (2003)．
- 9) K. Matsubara et al.: Appl. Phys. Lett. 85, 1374 (2004)．
- 10) A. Ohtomo et al.: Appl. Phys. Lett. 72, 2466 (1998)．
- 11) Minemoto et al.: Thin Solid Films 372, 173 (2000)．