

2019年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「レアメタルで高価な In 系を代替する高特性で安価な ZnO 系透明電極用ターゲット開発」

研究代表者： [島根大学, 教授] [山田 容士]

共同提案者： [島根大学, 教授] [北村 寿宏]

1. はじめに

先進デバイスである有機 EL や液晶ディスプレイでは透明な電極材料が必要である。現在広く使われている材料はインジウム・スズ酸化物 (ITO) の薄膜である。しかしながら ITO は、構成元素の In が希少金属で価格が高く、環境負荷が大きい上に安全性への懸念もあることから、代替材料が求められている。

透明導電性を有する酸化亜鉛 (ZnO) 系材料は、ITO より可視光透過率と電子移動度が高く原料価格が圧倒的に安価 (Zn は In の約 1/100 の重量単価) である。産業応用の観点から考えると成膜法は、高速大面積膜形成を実現するスパッタリング成膜法が望ましい。ところが、この手法を ZnO 系透明導電膜に適用すると、しばしば、(1)電気抵抗率が高めで、(2)顕著な面内不均一性が生じる。また、(3)特性の装置依存性が顕著であることも知られている。そこで、本研究開発では、ZnO 系透明導電膜を形成する技術、とくに装置依存なく大面積均一で高特性の膜形成技術を開発するために、成膜条件ウインドウの広いスパッタターゲットを開発しその有用性を検証することを目的とし研究を行った。

2. 概要

ZnO 薄膜の電気伝導率 σ (電気抵抗率の逆数) は、キャリアである電子の密度 n 、移動度 μ 、電荷素量 e の積 ($\sigma = ne\mu$) で表される。低抵抗を得るための電子密度の付与は、微量不純物 (Al, Ga) の添加、すなわち、Zn 位置への Al, Ga の置換により行われる。しかしながら、不純物元素の価数制御が不十分であったり結晶中に原子空孔や格子間原子が発生したりすると、電子密度の減少を引き起こし、抵抗率の上昇をもたらす。我々の研究室で行っている Ga 添加 ZnO (GZO) 膜の結晶欠陥と電子密度の詳細な研究の結果、ZnO 結晶中の Zn 空孔を低減させることで電子密度の減少を防げることが明らかになった (論文1-3)。その研究のポイントを図1に示す。Ga 添加 ZnO (GZO) 膜の層間に金属 Zn 層を挿入した積層構造膜を形成し、それを熱処理すると、 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度の高い特性が容易に再現性よく得られる。さらに、大面積にわたって特性が均一化する。これは、熱処理により Zn が GZO 膜中に固相内拡散し、その結果、Zn 空孔が低減したためと理解できる。つまり、膜中の Zn 濃度を増加させることが重要である。

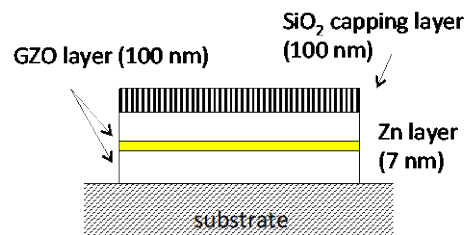


図1 Zn挿入GZO積層膜

この知見を産業応用可能なスパッタリング技術に展開するために、図2の模式図に示した金属 Zn を添加した GZO ターゲットを検討した。従来のターゲット技術としては、還元性の ZnO を原料に用いることで低抵抗化するという報告が散見され、市販ターゲットも還元性のものが多い。しかしながら、成膜条件と装置への依存性が顕著であり、安定して最高特性を得ることが困難である。それに対する本研究の特徴は、形成した膜への Zn 原子の供給という新規な指針に基づいた汎用スパッタリングターゲットにより高特性な膜を実現することにある。積層構造膜を形成することなく、

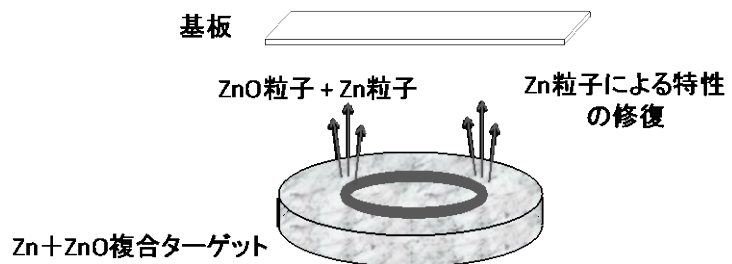


図2 Zn添加GZOターゲット

ターゲットの組成・組織を最適化することで、高い光電気特性の膜を安定して形成できるのであれば、そのインパクトは非常に高い。この指針の元で、Ga 添加 ZnO (GZO) を取り上げ、Zn の添加効果、Ga 添加量の抵抗率に及ぼす影響、導電性の面内分布、Zn 添加焼結体 GZO ターゲットの作成とその特評価を行った。その結果、Zn 添加ターゲットは GZO 膜の低抵抗化を実現し、制御性の高い技術への発展が期待できる知見が得られた。

3. 研究成果および今後の課題

(1) ターゲット組成 (Zn) 依存性

ターゲット中の金属 Zn 量を変化させ GZO 膜の電気特性を調べた。添加 Zn 量と抵抗率の関係を図3に示す。図3には異なる成膜圧力での抵抗率の値をプロットしている。Zn 添加量が 5at%以上で低抵抗化し $3\sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の良好な特性が得られた。それ以上の Zn 量の増加に対しては抵抗率はほぼ一定であった。抵抗率は成膜圧力が低い方が低くなることが分かった。

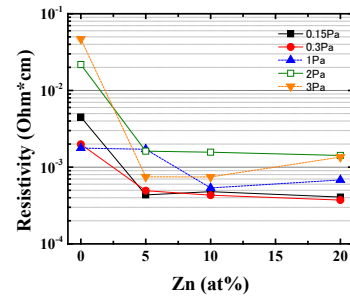


図3 Zn 添加量依存性

(2) ターゲット組成 (Ga) 依存性

ドーパントである Ga 添加量を変化させた時の抵抗率を図4に示す。この時の金属 Zn 量は 10at%である。Ga 添加量を増加させると抵抗率が減少した。さらに、Ga 量が低い方がドーパント活性化率が高いことがキャリア密度の評価から判明した。GZO 膜中の結晶欠陥は固溶した Ga が関係する複合欠陥であることが推定される。

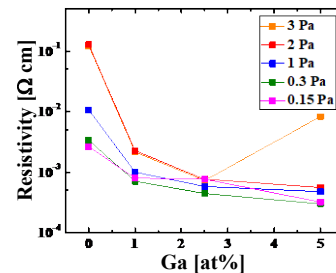


図4 Ga 添加量依存性

(3) 成膜圧力依存性

図3、図4で示すように、抵抗率は成膜圧力が低い方が低いと分かった。一方、X線解析による膜の結晶性の評価からは、結晶完全性は成膜圧力とあまり関連しなかった。このことは、成膜圧力による電気特性の変化は、単に結晶の周期構造が乱れたためではないことを示唆している。圧力が高い雰囲気での成膜では、移動度は大きく変化せずキャリア密度が減少していたことから、アクセプター性の欠陥が結晶中に導入されたと考えられる。

(4) 焼結体ターゲットの作製

Zn 添加 ZnO 系材料の粉末ターゲットを焼結体にする場合、出発原料が金属と酸化物の混合物であることから、金属が酸化しやすいことと焼結温度が金属の融点を越えることが技術的課題であった。これを解決するために、比較的低温でかつ極短時間で焼結が進行するパルス電流焼結法を試みた。粉末ターゲットにて良好な特性が得られた金属 Zn を 10at%添加した GZO (Ga5at%:ZnO)混合粉末を用いて製造した焼結体ターゲットは、相対密度が約 90%のものであった。図5にバックリングプレートに貼り付けた状態のスパッタリングターゲットの写真を示す。本技術の事業化に向けた技術要素の一つが開発できたといえる。

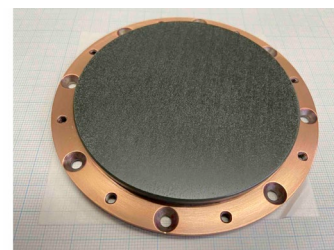


図5 焼結体ターゲット

(5) 今後の課題

この焼結体ターゲットで形成した膜は、黄色く着色しており、抵抗率の値も粉末ターゲットより1桁程度高かった。なにかしら意図しない事象が製造した焼結体ターゲットに発生したと思われる。

4. おわりに

Zn 添加ターゲットによる成膜で、 $3-5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の良好な特性の膜を再現性よく製造できることを確認した。また、高特性の膜の形成条件を明らかにすることができた。金属 Zn を添加した焼結体ターゲットを製造できたことは、ターゲット製造そのものを事業として展開できるポテンシャルを期待できる。

5. 本研究の今後の計画

Zn 添加焼結体ターゲットの特性については、当初期待したものが得られなかったが、その理由は、原理的なものではなく、おそらく製造工程の最適化がなされていないことによるものと考えられる。焼結体ターゲットの製造上の課題を抽出し解決し、粉末ターゲットと同様の高特性である実証データを付加することで、製造技術上の知的財産を確保することが重要と考えている。

また、本技術を樹脂基板に応用しフレキシブルな透明導電膜を形成する技術を確立することを計画している。それにより、安価な ZnO 系透明導電膜のより広い用途開発へつながるものと考ええる。

6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

「透明導電膜作成方法および透明導電膜素材」, 特許 594318 号, 平成 23 年 7 月 29 日

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

投稿論文

1. Resistivity reduction in Ga-doped ZnO films with a barrier layer that prevents Zn desorption, Yasuji Yamada, Sota Inoue, Hiroki Kikuchi, Shuhei Funaki, Thin Solid Films, 657 (2018) 50-54

(ZnO 系膜からの Zn 脱離を防ぐことによる抵抗減少を示した本研究開発の指針に当たる論文)

2. Positional variation and annealing effect in magnetron sputtered Ga-doped ZnO films, Yasuji Yamada, Kazuha Kadowaki, Hiroki Kikuchi, Shuhei Funaki, Shugo Kubo, Thin Solid Films, 609 (2016) 25-29

3. Electrical Resistivity Reduction and Spatial Homogenization of Ga-doped ZnO Film by Zn Layer Insertion, Yasuji Yamada, Orkut Sancakoglu, Rei Sugiura, Motonari Shoriki, and Shuhei Funaki, accepted for publication in Thin Solid Films

学会発表

1. Ga Amount Dependence of Electrical Properties for Ga doped ZnO Films Yumika Yamada, Rei Sugiura, Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, 20th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA2019), (Perth, Australia)

2, Homogeneous and Low-Resistivity ZnO Films by Zn Insertion Yasuji Yamada, Orkut Sancakoglu, Rei Sugiura, Yumika Yamada, Shuhei Funaki, MATERIALS RESEARCH MEETING 2019, (Yokohama)

3. Ga:ZnO 膜への Zn 供給による高キャリア密度化と高移動度化, 山下 雅貴, 杉浦 怜, 山田 祐美加, 船木 修平, 山田 容士, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会(2020 年 3 月みなし発表)

(3) 本研究会の参加企業・団体名

エス・エス・アロイ株式会社 (広島県東広島市鏡山 3-13-26)



競輪の補助事業

この事業は、競輪の補助を受けて実施しました。

<https://www.jka-cycle.jp/>