

## ESD 法による透明導電膜成膜技術に関する研究 (第 2 報)

尾形 正岐・阿部 治・長田 和真・中村 聖名

Research on the ESD Method for the Thin Film  
using Transparent Conductive Films (2nd Report)

Masaki OGATA, Osamu ABE, Kazuma OSADA and Masana NAKAMURA

## 要 約

透明導電膜の材料として期待されている酸化亜鉛 (ZnO) に着目し, 比較的安価に装置が構成でき, 良好な結晶性をもった成膜が期待できるエレクトロスプレーデポジション (ESD) 法を適用して, ZnO 膜を成膜した. 微量の不純物元素を添加した ZnO 膜の光学的特性や電気的特性を比較し, 可視光領域での透過率が高く, 抵抗率の低くなる添加元素の種類や添加割合を見出すことを目的とした. 不純物元素として Mg, Al, In, Ga を添加し, 元素の種類や添加割合を変えたときの酸化亜鉛膜の抵抗率を比較したところ, 不純物元素を添加することで抵抗率が低下することが分かった. Al ではモル比で 1%程度添加した場合に, In ではモル比で 2%程度添加した場合に, Ga ではモル比で 3%程度添加した場合に抵抗率が最も低くなった. Ar 雰囲気中で 600°Cに加熱すると, 抵抗率が低下した. 特に Ga をモル比で 3%添加した ZnO 膜の場合には  $4.3 \Omega \cdot \text{cm}$  から  $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  に低下した.

## 1. 緒 言

フラットパネルディスプレイ等に用いられる透明導電膜には酸化インジウムスズ (ITO) 膜が広く用いられている. しかし ITO 膜を工業的に量産するにあたっては, ITO 膜の原料となるインジウムが高価であること, 資源枯渇が懸念されることなどの課題がある. こういった点から, ITO の代替となる材料の検討も進められている. 代表的な代替材料としては酸化亜鉛 (ZnO) が挙げられる. ZnO は微量の不純物元素を加えることで低抵抗率化をはかることができる<sup>1),2)</sup>.

現在, 透明導電膜の主要な作成法はスパッタ法であるが, 真空にする必要があるため, 成膜装置が高価であり, 成膜面積に制限が生じるなどの課題がある.

当センターでは, これまで, 安価な装置構成で良好な結晶性をもった成膜が期待できるエレクトロスプレーデポジション (ESD) 法を応用した薄膜形成技術を適用し, 太陽電池セルの研究開発を行ってきた<sup>3)-7)</sup>.

そこで, 本研究では, ITO 膜の代替として期待されている ZnO 膜の成膜に ESD 法を適用し, 低コストで実用に耐えられる透明導電膜の成膜技術の確立を目指した.

これまでに ESD 法により導電性の ZnO 膜を成膜する条件を検討し, 条件を変えたときの抵抗率や可視光領域の透過率を比較した. 平成 25 年度は ZnO に不純物元素としてマグネシウム (Mg), アルミニウム (Al), インジウム (In) をモル比で 5~20%添加して ZnO 膜を成膜

し, 不純物元素の種類と添加割合を変えたときの抵抗率や可視光領域の透過率を比較した. その結果, 不純物元素としては Al と In が有効であり, モル比で 5%添加した場合の抵抗率が低く, 可視光領域の透過率が 80%以上となる結果が得られた<sup>7)</sup>.

本報では平成 25 年度の研究結果を踏まえ, ZnO に不純物元素として Al, In, ガリウム (Ga) をモル比で 1~5%添加して ZnO 膜を成膜して不純物元素の種類と添加割合を変えたときの抵抗率や可視光領域の透過率を比較し, 抵抗率の低くなる添加元素の種類や添加割合を見出したので報告する.

## 2. 実験方法

## 2-1 ESD 法による ZnO 膜の成膜

ESD 法とは, 有機, 無機, 高分子などさまざまな物質の溶液や分散液を静電気力により噴霧させ堆積させる方法である. 溶液や分散液をノズルに通し, ノズルの先端に高電圧をかけると帯電液滴が形成される. 帯電液滴は表面張力を打ち破ることで微細な粒子となり, 静電気力の反発によりスプレーとなる. スプレーとなった微細な粒子は静電気力により対向電極に引き寄せられ, 堆積する.

図 1 に ESD 法による成膜の模式図を示す. 本研究では一定量の溶液をシリンジポンプでシリンジからノズルに供給し, ノズルと基板の間に電圧をかけることで噴霧

させ、成膜した。成膜の条件はノズルの先端と基板（以下、本稿では電極間と表記する）の距離を 110mm、電極間の電圧を 12kV とし、シリンジポンプの流量を 8mL/h として 50mL の溶液を処理した。基板はスライドガラスとし、基板の温度は 360°C前後となるよう、ホットプレートからの出力を調節した。シリンジポンプは BAS MICRODIALYSYS 社製 KDSscientific(IC3200)を、ホットプレートは Fisher Scientific 社製 Isotemp Hotplates を、高電圧電源は松定プレジジョン（株）製 HAR-30P1 を用いた。

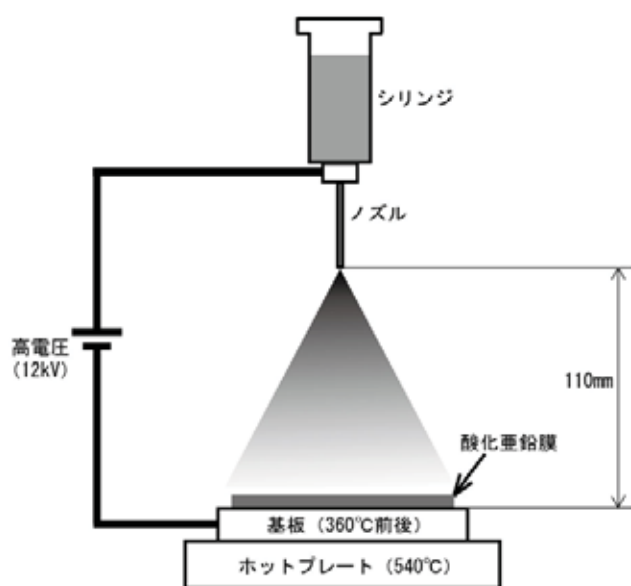


図1 ESD法による成膜の模式図

## 2-2 成膜用溶液の調製

本研究では ZnO に不純物元素として Al, In, Ga をモル比で 1~5% 添加した試料を作製し、膜厚を測定した。そして不純物元素の種類や不純物元素の添加割合を変えた場合の透過率や抵抗率の違いを比較した。

成膜用の溶液は塩化亜鉛 (ZnCl<sub>2</sub>) に塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>)、塩化インジウム (InCl<sub>3</sub>)、塩化ガリウム (GaCl<sub>3</sub>) を総金属モル濃度が 0.006mol/L となるように調製した。溶媒としては水とエタノールを体積比で 7:3 に混合した溶液を用いた。

## 2-3 ZnO 膜の膜厚の測定

表面粗さ輪郭形状測定機（（株）ミットヨ製フォームトレーサエクストリーム CS-H5000CNC）により ZnO 膜の厚さを測定した。

## 2-4 ZnO 膜の抵抗率の測定

抵抗率計（三菱化学（株）製 Loresta-GP MCP-T610）により作製した ZnO 膜の抵抗率を測定した。

## 2-5 ZnO 膜の透過率の測定

紫外可視近赤外分光光度計（（株）島津製作所製 SolidSpec-3700）により 400~700nm の領域の透過率を測定した。

## 2-6 ZnO 膜の結晶性の評価

X 線回折装置（（株）リガク製 Ultima IV）により作製した ZnO 膜の結晶性を調べた。

## 2-7 ZnO 膜の Ar 熱処理

ZnO 膜は不活性ガス雰囲気中で熱処理すると、酸素空孔（酸素原子が脱離してできた結晶格子欠陥）ができ、抵抗率が低下することが報告されている<sup>8)</sup>。熱処理によって ZnO 膜の抵抗率低下が期待できるため、図 2 に示すように、セラミック管状炉（（株）アサヒ理化製作所製 ARF-30K）を用い、Ar 雰囲気中で 600°C に加熱し、3 時間保持した。以下、本稿では Ar 熱処理と表記する。

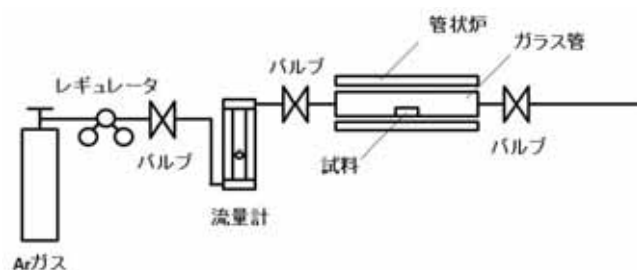


図2 熱処理装置の概略

## 2-8 ZnO 膜のキャリア濃度の測定

9mm×9mm に切断したガラス基板に ESD 法により不純物元素を添加した ZnO 膜を成膜し、ホール係数測定装置（（株）東陽テクニカ製 ResiTest8330）により、キャリア濃度と抵抗率を測定した。

## 3. 結果

### 3-1 ZnO 膜の膜厚測定結果

表面粗さ輪郭形状測定機により ZnO 膜の厚さを測定した。10 試料の平均値は 139.3nm で、膜厚 100nm 程度の ZnO 膜が成膜された。

### 3-2 ZnO 膜の抵抗率測定結果

図 3 に Ga, In, Al をモル比で 1~5% 添加した ZnO 膜の、抵抗率計による測定結果を示す。Ga ではモル比で 3% 程度添加した場合に、In ではモル比で 2% 程度添加した場合に、Al ではモル比で 1% 程度添加した場合に抵抗率が低くなった。

### 3-3 ZnO 膜の透過率測定結果

紫外可視近赤外分光光度計により 400~700nm の領域の透過率を測定した結果を図 4 から図 6 に示す。可視光領域 (400~700nm) における透過率は In, Ga をモル比で 1%, 2%, 5% の割合で添加した場合は 80% 以上で

あった。Al をモル比で 1%, 2% の割合で添加した場合は 80% 以上であるが 5% の割合で添加した場合は 79.1% であった。

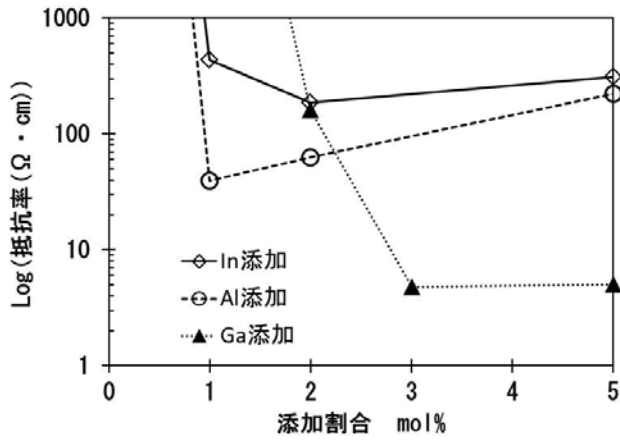


図3 不純物元素添加割合を変えたときの抵抗率

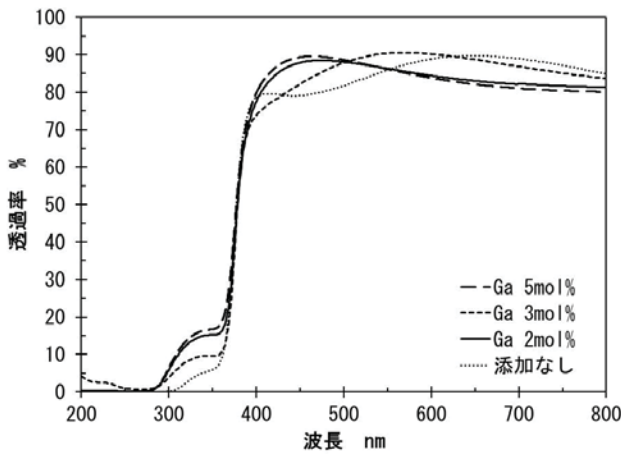


図4 Ga を添加した場合の透過率

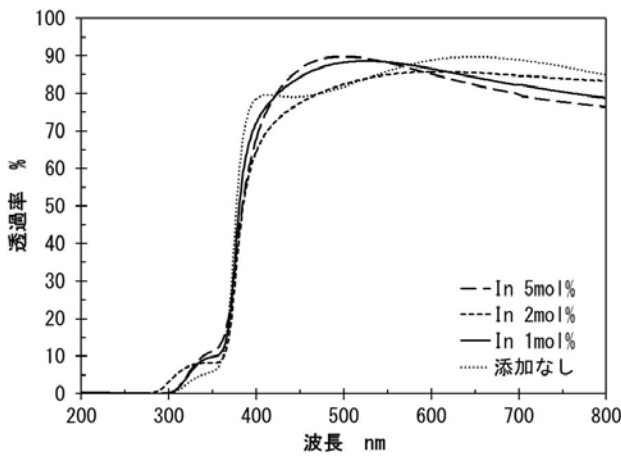


図5 In を添加した場合の透過率

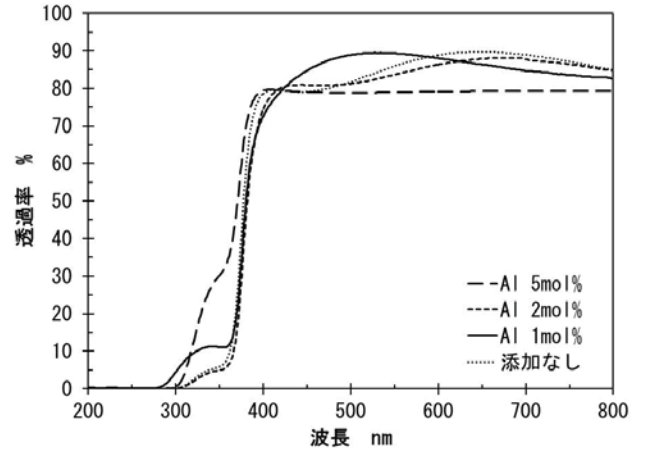


図6 Al を添加した場合の透過率

### 3-4 ZnO 膜の結晶性の評価

X 線回折装置により、作製した ZnO 膜の結晶性を調べた。ZnO の (100) 面, (002) 面, (101) 面のピークは三強線と呼ばれ, PDF カード番号 01-37-1451 によると回折角  $2\theta$  が  $31.77^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.25^\circ$  にそれぞれ現れる。

図7には一例として, Al をモル比で 5% 添加した ZnO 膜, In をモル比で 5% 添加した ZnO 膜, Ga をモル比で 5% 添加した ZnO 膜の X 線回折パターンを示す。作製した ZnO 膜は三強線のピークを有しており, 結晶性を有していることが確認できた。

図8から図10に Ar 熱処理前後の ZnO 膜の X 線回折パターンを比較した結果を示す。Ar 熱処理後の ZnO 膜は三強線のピーク強度が弱まり, 三強線以外に, 回折角  $2\theta$  が  $38.25^\circ$  のところにピークが現れている。

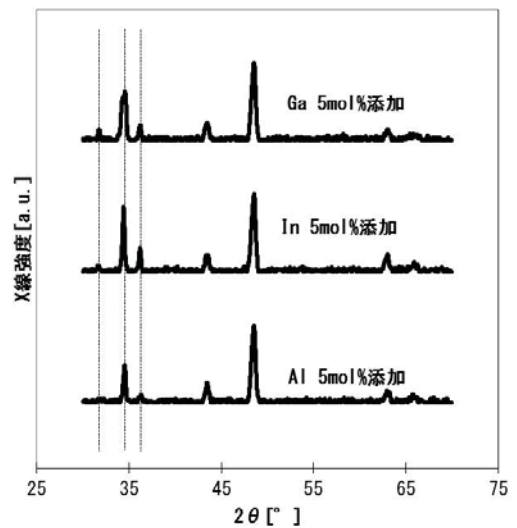


図7 Al, In, Ga をモル比で 5% 添加した場合の ZnO 膜の X 線回折パターン。点線は三強線。

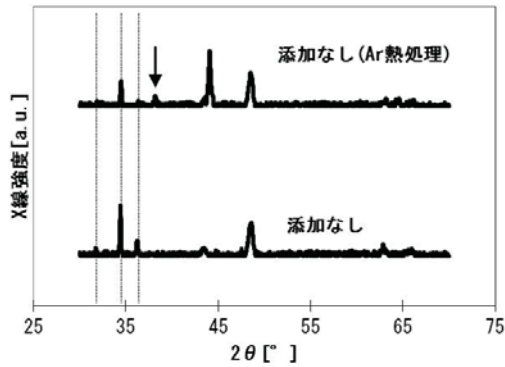


図8 Ar熱処理前後のZnO膜（不純物元素を添加していない場合）のX線回折パターン比較．点線は三強線．矢印は38.25°のピーク．

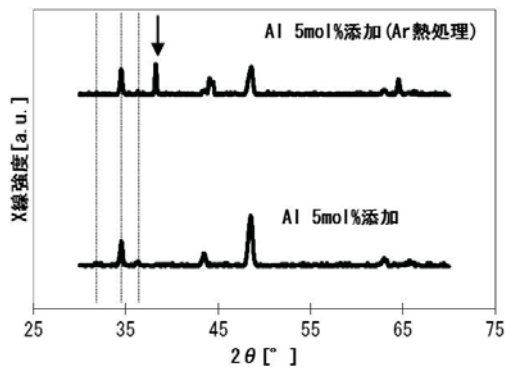


図9 Ar熱処理前後のZnO膜（Alをモル比で5%添加した場合）のX線回折パターン比較．点線は三強線．矢印は38.25°のピーク．

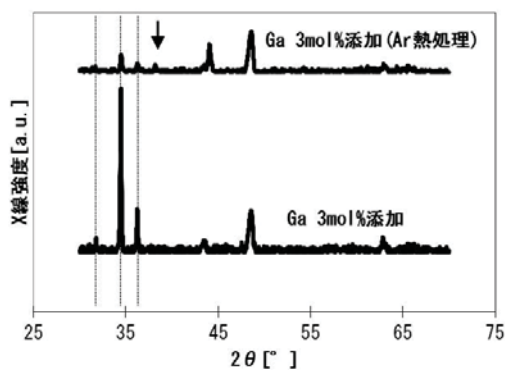


図10 Ar熱処理前後のZnO膜（Gaをモル比で3%添加した場合）のX線回折パターン比較．点線は三強線．矢印は38.25°のピーク．

### 3-5 Ar熱処理前後の抵抗率の比較

表1にホール係数測定装置により測定した，Ar熱処理前後のZnO膜の抵抗率，キャリア濃度を示す．いずれの場合も，熱処理を施すことにより抵抗率が低くなっ

ていた．最も効果があったのはGaをモル比で3%添加したZnO膜を熱処理した場合で，抵抗率は $4.3\Omega\cdot\text{cm}$ から $1.5\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ に低下し，キャリア濃度は $9.3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ から $8.3\times 10^{19}/\text{cm}^3$ に増大した．

## 4. 考察

### 4-1 不純物元素の最適な添加割合

南<sup>1)</sup>はマグネットスパッタリング法によりAlを添加したZnO膜を成膜し， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加量を1~2wt%（Alのモル比で1.6~3.2%）とした場合に抵抗率が最も低くなることを報告している．本研究ではAlをモル比で1%とした場合に抵抗率が最も低くなる結果が得られており，Alを添加する場合にはモル比で概ね1~2%程度が最適な添加割合であると考えられる．

佐藤<sup>2)</sup>はDCスパッタリング法によりGaを添加したZnO膜を成膜し，基板温度を300℃とし， $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 添加量を4.5~5.7wt%（Gaのモル比で3.9~5.0%）とした場合に抵抗率が最も低くなることを報告している．本研究ではGaをモル比で3%とした場合に抵抗率が最も低くなる結果が得られており，Gaを添加する場合にはモル比で概ね3~4%程度が最適な添加割合であると考えられる．

### 4-2 Ar熱処理前後のZnO膜の結晶性の変化

図8から図10に示したとおり，Ar熱処理したZnO膜は三強線のピーク強度が弱まり，三強線以外に，回折角 $2\theta$ が38.25°のところにピークが現れている．Ar熱処理によりZnOの結晶構造が変化したと考えられる．

小嶋ら<sup>8)</sup>は500℃に加熱したAr+ $\text{H}_2$ 雰囲気中でスピコート法により作製したZnO膜を熱処理し，熱処理を施すことによって酸素原子の脱離が進行し，酸素空孔が形成され，抵抗率が低くなることを報告している．また，清水ら<sup>9)</sup>はスパッタリングターゲットをZn，スパッタリングガスをAr- $\text{O}_2$ としてArと $\text{O}_2$ の混合割合とスパッタリングガス圧力を変えてZnO膜を作製し，結晶構造や電氣的，光学的特性を比較している．ZnO膜の酸素空孔が多くなると抵抗率が低くなること，結晶粒の小さい多結晶は電子が結晶粒界を伝導することで抵抗率が低くなることを報告している．

表1に示したように，Ar熱処理前後でZnO膜の抵抗率を比較すると，Ar熱処理後のZnO膜は抵抗率が低くなっていた．これはZnO膜に熱処理を施すことで酸素原子が脱離し，結晶格子欠陥ができることで抵抗率が低くなったためだと考えられる．

表1 Ar 熱処理前後の ZnO 膜の抵抗率, キャリア濃度の測定結果

試料	抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$	キャリア濃度 $1/\text{cm}^3$
添加なし (前)	$2.66 \times 10^1$	$2.44 \times 10^{16}$
添加なし (後)	$1.48 \times 10^{-1}$	$1.85 \times 10^{19}$
Al 1mol% 添加 (前)	$9.25 \times 10^0$	$1.84 \times 10^{12}$
Al 1mol% 添加 (後)	$3.97 \times 10^{-1}$	$6.07 \times 10^{18}$
In 1mol% 添加 (前)	$5.69 \times 10^0$	$1.31 \times 10^{18}$
In 1mol% 添加 (後)	$3.27 \times 10^{-1}$	$1.09 \times 10^{18}$
Ga 3mol% 添加 (前)	$4.30 \times 10^0$	$9.32 \times 10^{17}$
Ga 3mol% 添加 (後)	$1.53 \times 10^{-2}$	$8.25 \times 10^{19}$

## 5. 結 言

本研究では ESD 法により ZnO 膜を成膜した。膜厚 100nm 程度の、結晶性を有する ZnO 膜が成膜され、不純物元素として Mg, Al, In, Ga を添加し、元素の種類や添加割合を変えたときの ZnO 膜の抵抗率を比較したところ、不純物元素を添加することで抵抗率が低下することが分かった。Al ではモル比で 1% 程度添加した場合に、In ではモル比で 2% 程度添加した場合に、Ga ではモル比で 3% 程度添加した場合に抵抗率が最も低くなり、それぞれ可視光領域の透過率は 80% 以上となった。また、Ar 雰囲気中で 600°C に加熱する熱処理を施すと、抵抗率が低下した。特に Ga をモル比で 3% 添加した ZnO 膜の場合には  $4.3 \Omega \cdot \text{cm}$  から  $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  に低下した。

## 謝 辞

本研究をすすめるにあたり、首都圏公設試験研究機関連携体 (TKF) の制度である「ミニインターンシップ」を利用し、千葉県産業支援技術研究所のホール係数測定装置を使用させて頂きました。ご指導頂きました千葉県産業支援技術研究所生産技術研究室の城之内一茂主任上席研究員、大谷大輔上席研究員に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 南内嗣: ZnO 系透明導電膜, 澤田豊監修, 透明導電膜, 株式会社シーエムシー出版, P.6-19 (2005)
- 2) 佐藤一夫: Ga 添加 ZnO (GZO) 膜, 澤田豊監修, 透明導電膜, 株式会社シーエムシー出版, P.28-36 (2005)
- 3) 吉村千秋, 古屋雅章, 早川亮, 加藤孝正: 化合物半導体多層太陽電池の開発, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書第 5 号, P.77-83 (2010)

- 4) 吉村千秋, 古屋雅章, 早川亮, 加藤孝正: 化合物半導体多層太陽電池の開発, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書第 6 号, P.21-32 (2011)
- 5) 古屋雅章, 吉村千秋, 阿部治, 尾形正岐: 化合物半導体太陽電池の開発, 山梨県富士工業技術センター平成 23 年度業務・研究報告, P.36-41 (2012)
- 6) 古屋雅章, 吉村千秋, 阿部治, 尾形正岐: ESD 法による太陽電池用薄膜の作成技術に関する研究, 山梨県富士工業技術センター平成 24 年度業務・研究報告, P.68-72 (2013)
- 7) 中村聖名, 古屋雅章, 阿部治, 山田博之, 尾形正岐: ESD 法による透明導電膜成膜技術に関する研究 (第 1 報), 山梨県富士工業技術センター平成 25 年度業務・研究報告, P.67-70 (2014)
- 8) 小嶋稔, 新宮政人, 吉野賢二, 碓哲雄: スピンコート法による酸化亜鉛薄膜作製, 宮崎大学工学部紀要, 41, P.123-127 (2012)
- 9) 清水秀巳, 岩田航: 反応性 RF スパッタリングによる ZnO 薄膜の作製における酸素濃度の効果, 愛知教育大学研究報告, 57 (芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編), P.43-49 (2008)