

RF プラズマアシスト DC スパッタリング法により  
作製した Ga 添加 ZnO 透明導電膜に関する研究

2011 年 8 月

檜木 利雄



# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 はじめに.....	1
1.2 ZnO 透明導電膜の現状.....	6
1.2.1 ZnO 透明導電膜の現状.....	6
1.2.2 抵抗値分布および湿度耐久性の問題.....	6
1.2.3 プラスチック基板上に作製された ZnO 透明導電膜の現状と問題 .....	8
1.3 本論文の目的および構成 .....	10
参考文献.....	12
<b>第2章 ZnO 透明導電膜</b> .....	<b>17</b>
2.1 はじめに.....	17
2.2 酸化亜鉛透明導電膜.....	18
2.2.1 基本物性.....	18
2.2.2 電氣的性質 .....	20
2.2.3 光學的性質 .....	23
2.3 RF プラズマアシストスパッタリング.....	25
2.4 プラスチックフィルム .....	28
2.5 キャリアの移動度, 密度の測定.....	31
2.5.1 光学測定, および Hall 測定による移動度, キャリア密度 .....	31
2.5.2 Hall 効果による測定.....	33
2.5.3 光学モデル .....	35
2.5.4 有効質量.....	37
2.6 まとめ .....	38
参考文献.....	39
<b>第3章 RF プラズマアシスト DC スパッタリングによりガラス基板上に作製した GZO 透明導電膜</b> .....	<b>43</b>
3.1 はじめに.....	43

3.2 実験方法 .....	45
3.3 実験結果 .....	48
3.3.1 RF 電力依存性.....	48
3.3.2 ターゲット-基板間距離依存性.....	52
3.3.3 水素流量依存性.....	55
3.4 RF プラズマによるエロージョン部の膜特性改善 .....	57
3.5 RF プラズマ効果のメカニズム .....	63
3.6 膜の温湿度耐久性.....	68
3.7 光学測定および Hall 測定による劣化機構の推定.....	71
3.7.1 実験方法 .....	71
3.7.2 実験結果 .....	73
3.8 まとめ.....	76
参考文献.....	78
<b>第4章 RF プラズマアシスト DC スパッタリングにより PET フィルム上に作製した GZO 透明導電膜 .....</b>	<b>81</b>
4.1 はじめに .....	81
4.2 実験方法 .....	83
4.3 温湿度耐久性.....	86
4.4 基板依存性 .....	94
4.4.1 PET フィルムからの水分の影響.....	94
4.4.2 ガラス, PET, OBL を塗布した PET 基板上の GZO 膜の特性.....	100
4.5 まとめ.....	105
参考文献.....	106
<b>第5章 Roll to Roll により PET フィルム上に作製した GZO 透明導電膜 .....</b>	<b>109</b>
5.1 はじめに .....	109
5.2 実験方法 .....	110
5.2.1 幅方向分布と有効幅 .....	112
5.2.2 磁場強度依存性.....	113

5.3 実験結果.....	115
5.3.1 RTR による連続成膜で得られた GZO 膜の電気伝導に関する検討 .....	115
5.3.2 曲率を持ったロール上で成膜した影響.....	117
5.3.3 OBL を用いた膜の耐久性およびロールフィルムの作製.....	122
5.4 まとめ .....	124
参考文献.....	125
第 6 章 結論 .....	127
謝辞.....	131
学術論文, 学術講演リスト .....	133



# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

透明導電膜は可視光領域(380~780 nm)において透明であり、電気をよく通す性質の膜を指す。透明導電膜は液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル、タッチパネル、太陽電池、電磁波防止膜、透明ヒーターなど多くの用途に使用され、現在の社会では不可欠なものになっている。これらの用途は、情報化社会の進展によりディスプレイの大型化が進み、また、脱石油による代替エネルギーとしての太陽光発電の推進によって、今後も需要が拡大していくと予想される。上記の用途に使用される透明導電膜の多くがガラス基板上に作製されたものである。しかし、大型化の傾向が強い液晶ディスプレイパネル、小型化・薄型化・軽量化が求められる携帯電話、太陽電池の用途拡大において、ガラス基板を用いた場合、重量、形状自由度などの面で限界があると考えられる。そこで、ガラス基板と比較して軽量、形状自由度を持つプラスチックフィルムに代替し、これらの問題を解決することが必要である。

プラスチックフィルムを基板に用いることの利点として、体積・重量の軽減、柔軟性、形状の自由性などが挙げられる。プラスチックフィルム上の透明導電膜は工業レベルで、タッチパネル電極、液晶ディスプレイ等に使用されている。また、フレキシブル有機 EL ディ스플레이や有機 EL 照明、フレキシブル太陽電池などの電極への応用についても盛んに研究が行われている<sup>(1)-(5)</sup>。一般的なタッチパネルの電極には、0.2~1 kΩ/sq.程度の比較的高シート抵抗のものが使用されている。一方、太陽電池の電極として用いるためには、シート抵抗を可能なかぎり小さくすることが要求される。太陽電池において電極のシート抵抗増加は内部抵抗の増加となり、効率の低下につながるためである。膜のシート抵抗は比抵抗と膜の厚みの積で与えられる。シート抵抗を低くするためには透明電極の厚みを増加させること、もしくは膜の比抵抗を減少させることが必要になる。電極厚みの増加は透過率の減少を引き起こすため光電変換素子に届く光の量が減少し、太陽電池では効率を低下させる。そこで膜の比抵抗を減少し、少ない厚みで低いシート抵抗を実現することが重要となる。

代表的な透明導電膜として用いられている材料を表 1.1 に示す。透明導電膜は無機材料として、酸化物の他、金属薄膜、窒化物、酸化物と金属の積層膜、酸化物と窒化物の積層膜等が用いられている。近年では上記の無機材料の他に有機材料である PEDOT-PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))<sup>(6)</sup>、CNT (Carbon nano tube)<sup>(7)</sup>、グラ

フェン<sup>(8)</sup>なども使用されるようになってきている。しかし有機材料は大量生産、比抵抗、コスト、耐久性などの問題が解決されておらず、まだ実用化には至っていない。酸化物に限り、個々の材料について考えると、 $\text{SnO}_2$ 系は比抵抗を下げるために高温が必要であり、プラスチック基板上の透明導電膜として用いることが難しい。また  $\text{CdO}$  系は毒性の問題があるため、宇宙など限定した用途のみに用いられ、工業用途として用いることは難しいと思われる。その他、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、もしくは  $\text{SnO}_2$  の化合物があるがまだ実用化には至っていない段階である。 $\text{TiO}_2$  に Nb をドーピングしたものを透明導電膜として用いることが可能であると報告された<sup>(9),(10)</sup>が、アニールが必要であり耐熱温度が低いプラスチック基板には用いることが難しい。 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  は、Hayashi ら<sup>(11)</sup>により透明導電膜としての性質を持つことを報告された。この材料は資源として豊富な元素で構成されているが、作製するためには高温が必要でありプラスチック基板に用いることはできない。そのなかで、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 透明導電膜は低温成膜でも ITO に匹敵する比抵抗を持つこと、インジウムと比較し十分な埋蔵量があるとされていることから注目を浴びている材料である。しかし、プラスチックフィルム基板への成膜に関しては研究が行われつつあるが、まだ、ロール状のフィルムへの成膜についてはほとんど行われていないのが現状である。

現在、透明導電膜の材料としてインジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide: 以下 ITO) が最も使用されている。ITO は比抵抗、透過率、耐薬品性、電気的安定性、基板との密着力において、他の材料と比較し優れた特性を持っている。しかし、ITO の主成分であるインジウムは希少金属であり、また、産出される地域が局在しているため投機の対象にもなりやすく価格の高騰が問題となっている。表 1.2 に 2008 年度のインジウム 1 次地金 (鉱石を精錬して生産された地金) の国別供給量を示す。表より大半を中国が占めていることがわかる。また、インジウムの価格は 2001 年の中国亜鉛鉱山事故、2002 年の Metaleurope 社閉鎖等の影響を受け、2005 年には 1,000 \$/kg 以上を記録した。その後価格は下がったが、2011 年においても 500~600 \$/kg であり、2003 年頃の水準と比較すると 5 倍程度の価格で推移している。国内においても唯一の豊羽鉱山が 2006 年に閉鎖となり、リサイクルを除きインジウムはほぼ全量を輸入に頼っている状態である。また、産出国である中国等の需要も伸びているため、今後輸入についても安定的に供給されるかの問題がある。さらに近年 ITO は動物実験で吸引による肺疾患の発生が確認され、吸引の防止に対して対策がなされている<sup>(12)</sup>など、安全性に関しても問題がある。



表 1.1 : 代表的な透明電極用材料

種類	透明電極用材料
金属薄膜	Au, Ag, Pt, Cu, Al, Cr など
酸化物半導体	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SnO <sub>2</sub> (ITO), In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO (IZO), SnO <sub>2</sub> , ZnO - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (GZO), ZnO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AZO), ZnO-SnO <sub>2</sub> , CdO, TiO <sub>2</sub> , CdInO <sub>4</sub> , 12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
スピネル型化合物	MgInO <sub>4</sub> , CaGaO <sub>4</sub>
導電性窒化物	TiN, ZrN, HfN
導電性ほう化物	LaB <sub>6</sub>
金属-酸化物積層体	ITO/Ag, (Cu, Au)/ITO, ZnO/Ag/ZnO
酸化物-窒化物積層体	TiO <sub>2</sub> /TiN/TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /ZrN/ZrO <sub>2</sub>
高分子	PEDOT-PSS, ポリアセチレン, ポリピロールなど
その他	CNT, Graphene

表 1.2 : 世界のインジウム 1 次地金供給量<sup>(13)</sup>

国名	1 次地金供給量 (t)
中国	310
日本	65
カナダ	45
韓国	75
ベルギー	30

次に、透明導電膜の代表的な成膜方法を表 1.3 に示す。透明導電膜の成膜方法は物理気相成長法(PVD), 化学気相成長法(CVD), 液相法に大別され, それぞれの方法に対し様々な方式が提案されている。この中で, 現在プラスチックフィルム基板に対して適していると考えられる方法を表 1.3 中に下線で示した。下線以外のものは, プロセスにおいて高温が必要となるもの, もしくは優れた膜特性が得られるが大面積への成膜が困難であり, プラスチック基板に対し, 工業レベルで用いることは難しい方式である。

抵抗加熱, 電子ビーム加熱, およびイオンプレーティング法は大面積成膜に対し多く

用いられているが、ほとんどの場合、蒸発源が面ではなく電子ビームのスポットによる瞬間的な点蒸発の集合、もしくは小さな面積の蒸発源を複数並べたものであるため、基板の幅方向に対する膜厚・特性の均一性を得ることは難しく、電子部材等には不向きである。化学気相成長法の一つであるプラズマ CVD は材料が限られること、基板温度を上げなければ特性の良い膜を得ることが難しいこと<sup>(14)</sup>などの理由で、プラスチックフィルムに適用することは難しい。また、液相で行う方法は真空を用いるプロセスと比較して簡便な方法であるが、まだ十分な膜の特性が得られておらず<sup>(15)</sup>工業的に用いることは難しい。現在、プラスチックフィルム上へ工業的に透明導電膜を作製する方法として、直流(DC)スパッタリング法が最も用いられている。この理由として、DC スパッタリング法は幅方向、および搬送方向の均一性、高速成膜性に関して他の方法より優れていることが挙げられる。DC スパッタリング法を用いてプラスチック上に特性の優れた膜を作製することが出来れば、大面積の透明導電フィルムを提供することが可能となる。

プラスチックフィルム上に透明導電膜を形成する際、工業的には図 1.1 に示すような巻取り式の真空成膜装置が多く用いられている。巻取り式成膜装置は、ロール状に巻かれたプラスチックフィルムを真空容器内に装填し、順次送り出しながら成膜を行い、成膜されたフィルムを順次巻取る装置、いわゆる Roll to Roll (RTR)である。現在では、フィルムの厚みに依存するが、1m 以上の幅で数千 m の長さのフィルムを装填し、連続的に処理を行うことが可能となっており大面積化に対し有利と考えられる。しかし、プラスチックはガラスと比較し耐熱温度が低い。そのため、プラスチックフィルム上に膜を作製する場合、基板温度を高くすることができず、低い基板温度で膜を作製した場合、得られる膜の電気的特性や環境に対する耐久性等は基板温度が高い場合と比較し劣ることが一般的に知られている。よって、この問題を解決しなければ実用的レベル膜を得ることはできない。

本章では、まずスパッタリング法による ZnO 透明導電膜の研究・開発の現状を概観する。続いてスパッタリング法による ZnO 透明導電膜の問題点、およびプラスチックフィルム上に作製するための問題点を整理する。最後に本研究の目的、本論文の構成について述べる。

表 1.3 : 透明導電膜の代表的な成膜方法

分類	方法	方式
物理気相成膜	蒸着	抵抗加熱, 電子ビーム加熱, Hollow Cathode Gun 加熱, イオンプレーティング, MBE
	スパッタリング	高周波スパッタリング, 直流スパッタリング, 高周波+直流スパッタリング, イオンビームスパッタリング, ECR スパッタリング
	レーザーアブレーション	Pulsed Laser Deposition
化学気相成膜	CVD	熱 CVD, プラズマ CVD, 光 CVD, 大気圧 CVD, Cat-CVD
液相	反応性塗布	スプレー熱分解, ゼル・ゲル, 塗布熱分解 ウェットコーティング, スクリーン印刷

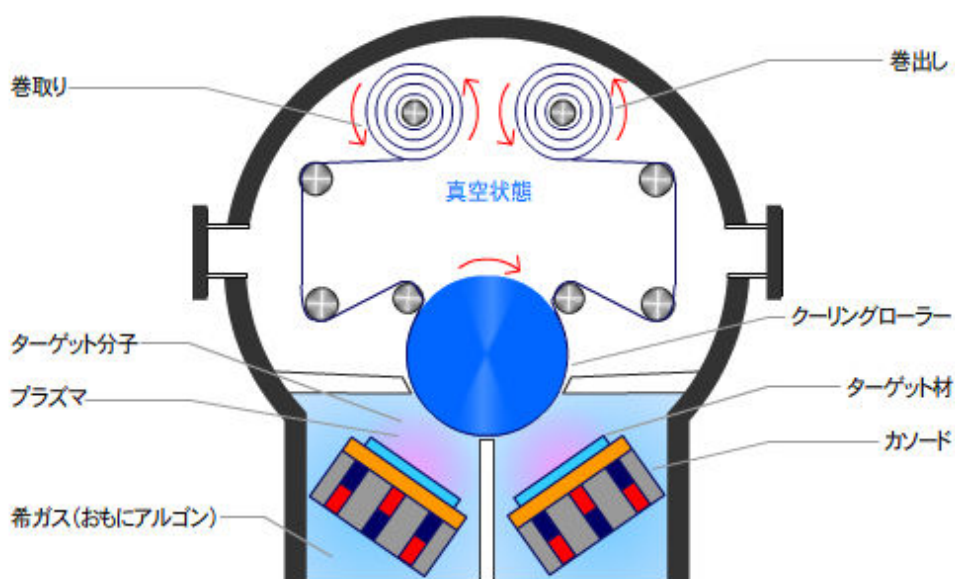


図 1.1 : 巻取り式スパッタリング装置概略図

## 1.2 ZnO 透明導電膜の現状

### 1.2.1 ZnO 透明導電膜の現状

ZnO 透明導電膜に関する研究は、1982年にスパッタリングで作製した ZnO 膜を熱処理することで、80%以上の透過率と  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  程度の比抵抗を有する透明導電膜が作製可能であるという報告<sup>(16)</sup>があった頃から本格的に始まった。国内では、1980年代前半から Minami らにより精力的に研究が進められている<sup>(17),(18)</sup>。1982年には外部磁場を有する高周波(RF)マグネトロンスパッタリングにおいて、ガラス基板上に比抵抗が  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可視光領域の透過率が85%以上の膜を得られたことが報告されている<sup>(17)</sup>。当初、スパッタリングによる ZnO 透明導電膜はアンドープの ZnO を用い、RF スパッタリングによるものがほとんどであった。その後、III族元素を中心に様々な元素のドーピングが行われ<sup>(19)-(21)</sup>、そのなかで比較的低い比抵抗が得られる材料として Al, Ga, B が多く用いられるようになってきた。特にスパッタリングによる ZnO 透明導電膜では、Al, および Ga についてこれまで多くの研究が行われている。さらに、反応性スパッタ法による金属ターゲットを用いた高速スパッタリングを行う試みも報告されている<sup>(22)</sup>。

スパッタリング以外における ZnO 透明導電膜の成膜方法として、電子ビーム加熱を用いた真空蒸着法による Al 添加 ZnO(AZO)膜が報告されている<sup>(23)</sup>。反応性プラズマ蒸着法で作製した Ga 添加 ZnO(GZO)膜において、1m 角のガラス基板上に比抵抗： $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  の膜<sup>(24)</sup>が、また PMMA (Polymethyle methacrylate)シート基板上に比抵抗  $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  の膜<sup>(25)</sup>が得られたことが報告されている。比抵抗の改善では、パルスレーザー堆積法によりガラス基板上の AZO 膜で  $8.54 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗を得られたことが報告されている<sup>(26)</sup>。一方 CVD 法では、ジエチルジンクとトリエチルアルミニウムを用いた大気圧 MOCVD(有機金属 CVD)により  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  の AZO 膜が得られた報告がある<sup>(27)</sup>。その他、スプレー熱分解法<sup>(28)</sup>、ゾル・ゲル法<sup>(29)</sup>等の方法についても盛んに研究が行われている。

### 1.2.2 抵抗値分布および湿度耐久性の問題

RF, DC によらずマグネトロンスパッタリング法を用いて作製された ZnO 透明導電膜は、ターゲットのエロージョン上に対応する部分で比抵抗が大幅に増加する<sup>(18)</sup>。この原因は、ターゲットからの酸素イオンによるボンバードメント<sup>(30),(31)</sup>、もしくは酸素イオン、

および酸素原子の大量供給によるものである<sup>(32)</sup>と報告されている。Roll to Roll（以下：RTR）で膜の作製を行う場合を考えると、図 1.2(a)に示すようにターゲットのエロージョン上を通過しながら成膜される。これにより、図 1.2(b)に示すような膜の内部に比抵抗が高い部分が存在する膜になることが予想される。

マグネトロンスパッタリング法により作製された ZnO 透明導電膜の比抵抗分布を改善するため、これまで様々な方法が試みられている。前述のように、ターゲットの周囲に外部磁場を用いる方法により抵抗値分布が改善されることが報告されている<sup>(18)</sup>。その他に、ターゲットに対し RF を重畳させた DC 電力を供給し、スパッタガスとして Ar と水素を用いる方法<sup>(33)</sup>、もしくは酸素含有量の少ないターゲットを用いる方法<sup>(34)</sup>、ICP（Inductively coupled plasma：誘導結合プラズマ）を用いる方法<sup>(35)</sup>、グリッド状の第三電極を用いる方法<sup>(36)</sup>などが報告されている。これらはガラス基板を用い、基板温度が 200°C 程度の高温で作製した膜の抵抗分布改善に関する報告であり、温湿度に対する耐久性や室温近くでの均一性が得られた報告はほとんどない。また、スパッタリングガスとして Ar と反応性ガスの混合ガスをターゲットに流しており、反応性ガスによる長時間のスパッタリングに対しターゲットが同じ状態を保てない可能性がある。

一般的に ZnO は ITO を比較し湿度に対する耐久性が特に劣る。膜の湿度に対する電気特性の劣化の原因として、結晶粒界への水の吸着が主な原因であると報告されている<sup>(37)</sup>。これまで、耐久性を向上する方法として耐久性の優れた ITO を AZO 膜の上に積層してキャップ層にする方法<sup>(38)</sup>や、Ga をヘビードープすることで膜の結晶構造変化をさせる方法<sup>(39)</sup>が報告されている。しかし、これらの方法はガラス基板上に高温で作製した ZnO 透明導電膜に関するものであり、プラスチックフィルム上に作製されたものについてはほとんど報告がない。

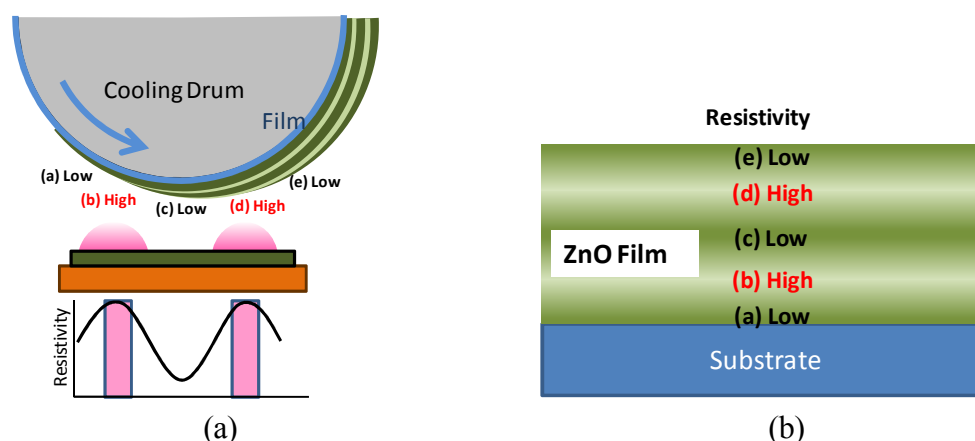


図 1.2：Roll to Roll 法での(a)基板搬送とターゲットの関係，および(b)得られると思われる膜の模式図

### 1.2.3 プラスチック基板上に作製された ZnO 透明導電膜の現状と問題

プラスチックは表 1.4 に示すようにガラスと比較し、軽量・フレキシブル・形状の自由性など優位な点を持っている。しかし、プロセス中で許容される温度はガラスと比較して低く、最も広く用いられているポリエチレンテレフタレート(PET)基板ではガラス転移温度が 80°C と低い。そのため、プロセス中に基板温度を高温に保つことができず、膜の特性を向上させることが難しい。室温付近の基板温度で反応性を向上させるため、ICP アシスト反応性スパッタを用いて、ガラス基板上に比抵抗： $8.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率：80 %以上の AZO 膜を作製した報告されている<sup>(40)</sup>。この報告は ICP プラズマによる反応性の向上を利用した方法であり、低温での電気特性向上が得られているが、プラスチック基板への適用、およびその耐久性についてはあまり検討されていない。

プラスチック基板上の ZnO 透明導電膜において、様々な種類のプラスチック基板に対して作製が試みられている。例えば Miyake ら<sup>(41)</sup>は、シクロオレフィンポリマー(COP)上にイオンプレーティング法で比抵抗： $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜を作製したと報告した。Yamamoto ら<sup>(42)</sup>は同じイオンプレーティング法を用い、ポリメチルメタクリレート(PMMA, アクリル樹脂)基板上に 100 nm の GZO 膜で比抵抗： $5.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、移動度： $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度： $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、透過率：82%の膜を得ている。この方法は、プラズマガンを用いた方法であり、蒸発源の面積が小さいため大面積化には補正板等を用いなければならず、またプラズマが均一でないため、膜の電気的特性において均一な分布が得られない可能性がある。その他の基板として、ポリエチレンスルホン(PES)基板上へ試みられた報告<sup>(43)</sup>もある。PET 基板上の ZnO 透明導電膜について見ると、Fernandez ら<sup>(44)</sup>が RF スパッタ法を用い、比抵抗： $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の AZO 膜を得られたことが、また Kim ら<sup>(45)</sup>は、GZO の成膜前に酸素プラズマで PET 基板を処理することにより電気特性が向上し、600 秒の処理で比抵抗： $3.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、移動度： $6.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度： $1.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の膜を得られたと報告している。その他に Fortunato ら<sup>(46)</sup>は、ポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム基板上に、5 分ごとに On/Off を繰り返しながら RF スパッタリングを行うことで比抵抗： $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、移動度： $8.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度： $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の GZO 膜を作製した。しかし、この方法は基板温度の上昇を抑えるために、間欠的にかつ低レートでのスパッタリングで得られたものであり、高速成膜に関しては問題がある。この時、PEN 上に作製した膜は、同条件で作製したガラス基板上の膜と比較して 5 倍程度比抵抗が増加し、その原因は PEN と ZnO の熱膨張の違いによって生じる残留熱ひずみ等により欠陥が発生するためであると報告されている。また、これらの報告はスパッタリング

による膜の電気的特性の向上についてのみ検討されており，湿度に対する耐久性については検討されていない。

PET等のプラスチック基板上にZnO透明導電膜を作製する場合，基板とZnO膜の間にバッファ層が用いられている。ガラス基板，およびプラスチック基板上のバッファ層として $\text{SiO}_2$ <sup>(47)</sup>， $\text{ZnO}$ <sup>(48)-(50)</sup>， $\text{SiO}_x\text{N}_y$ <sup>(51)</sup>， $\text{SiN}_x$ <sup>(51)</sup>， $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(52)</sup>などの報告がある。これらの報告によれば，バッファ層の効果としてZnO膜の結晶配向性を向上させ，電気特性を改善するとされている。これらの研究は無機物をバッファ層に用いたものである。無機物をスパッタリングで成膜するには反応性スパッタリングを行う必要がある。反応性スパッタリングは，一般的に成膜速度が遅く生産性が悪くなる。そこで，本研究では有機物のバッファ層に着目した。有機物をZnO透明導電膜のバッファ層として用いた例はこれまでほとんどない。有機物のコーティングと反応性スパッタの成膜速度を比較すると，有機物のコーティングが約10～100倍勝り，生産性に関して有利である。また，上記の報告による無機物によるバッファ層はZnO膜の結晶性向上，電気特性の改善，比抵抗分布の改善について行われたものであり耐久性についての報告はほとんどない。

表 1.4 : ガラスとプラスチックの比較

Material	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Allowable Temp. [°C]	Refractive Index
Glass(Corning7059)	2.76	593 (Strain Point)	1.53
Polyethylene Terephthalate (PET)	1.3	80 (Tg)	1.66
Polyethylene Naphthalate (PEN)	1.4	150 (Tg)	1.75
Polyimide (PI)	1.45	260 (Continuous)	

## 1.3 本論文の目的および構成

本論文では、現在、透明導電膜材料の主流であるが、価格・供給の面で不安定要素があるITOの代替材料として有力視されているZnO透明導電膜をプラスチックフィルム上に大面積、かつ長尺で作製する際に問題となる分布の均一性・膜の耐久性の改善、およびそのメカニズムについて明らかにすることを目的とする。

本研究では下記の内容について検討を行った。

- 1) 大面積化の際に問題となる面内の均一性を改善するため、RF プラズマアシストを用い電気特性の均一性の向上、およびプラズマアシスト効果の機構を明らかにする。
- 2) PET フィルム基板上に作製した GZO 膜の耐久性に関する問題点を明確にし、有機バッファ層による耐久性の改善、およびバッファ層の効果を明らかにする。
- 3) Roll to Roll 法により PET 基板上に作製された GZO 膜について、曲率を持った基板への成膜による影響、およびエロージョン上など異なった特性の膜が積層される影響に関して検討を行う。また、有機バッファ層を用い耐久性に優れた膜を作製する。
- 4) GZO 膜の高温高湿度環境下における劣化機構の解明を行う。

本論文は6章で構成される。

第2章では、まず ZnO の基本的物性、透明導電膜としての電氣的性質、光学的性質、有効質量についてまとめる。さらに、本研究で用いる RF プラズマアシストスパッタリング、プラスチックフィルムの性質、Hall 移動度、キャリア密度の測定方法についてまとめる。

第3章では、スパッタリング法で作製した ZnO 透明導電膜において問題となるエロージョン上での比抵抗増加に対してRFプラズマを用いることで抑制し、比抵抗の均一性、および膜比抵抗値の改善について検討を行う。RF プラズマアシストスパッタリング法の基本的な効果を明確にするため、ガラス基板上に作製した GZO 透明導電膜の電氣的・光学的特性、および結晶性について、成膜時の RF 電力・ターゲット-基板間距離・成膜雰囲気依存性について検討を行う。また、膜の温湿度に対する耐久性において、RF 電力との関係について検討を行い、光学測定、Hall 測定による電気特性の変化から、膜の劣化機構の推定する。さらに、得られた結果より RF プラズマによる効果のメカニズムに関して考察する。



第4章では、PET フィルム基板を用いて GZO 膜を作製し、ガラス基板上に作製した膜との比較を行う。また、温湿度に対する耐久性について、プラスチックフィルム上に直接作製した GZO 膜の問題点を明確にし、有機バッファー層を用いた耐久性の改善を行う。PET 上に作製した膜について、電気特性や結晶性についてガラス基板上の膜と比較し、基板からの出る水分の影響に関する考察を行う。

第5章では、第3章、および第4章から得られた結果をもとに、プラズマの効果を考慮した Roll to Roll 成膜装置にて PET 基板への GZO 膜の連続成膜を行う。連続成膜において特有の問題と考えられる曲率を持った基板への成膜、エロージョンによる膜厚方向の特性分布について検討を行う。エロージョンによる膜特性分布について、膜の電気伝導モデルについて検討し、連続成膜の際にエロージョンが膜全体の抵抗値におよぼす影響について考察する。曲率の問題は、膜の配向性について考察を行う。また、第4章で用いた有機バッファー層を用い、連続成膜した膜の耐久性への効果を確認する。

最後に、第6章で本研究の成果を総括する。

## 参考文献

- (1) Fernandez, A. Martinez-Steele, J.J. Gandia, and F.B. Naranjo, “Radio frequency sputter deposition of high-quality conductive and transparent ZnO-Al films on Polymer substrates for thin films solar cells applicatons”, *Thin Solid Films* **517**(2009) 3152.
- (2) Z.A. Wang, J.B. Chu, H.B. Zhu, Z. Sun, Y.W. Chen, and S.M. Huang, “Growth of ZnO:Al films by RF sputtering at room temperate for solar cell applications “, *Solid State Electron*, **53** (2009) 1149.
- (3) K. H. Tsai, J.-S. Huang, M.-Y. Liu, C.-H. Chao, C.-Y. Lee, S.-C. Hung and C.-F. Lina, “High efficiency flexible polymer solar cells based on PET substrates with a nonannealing active layer”, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) B1188.
- (4) H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng and C.-C. Tseng, “The effect of ITO films thickness on the properties of flexible organic light emitting diode”, *Optics Communications*, **259** (2006) 187.
- (5) V.L. Calil, C. Legnani, G.F. Moreira, C. Vilani, K.C. Teixeira, W.G. Quirino, R. Machado, C.A. Achete, and M. Cremona, “Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexiblenext term substrate for OLEDs”, *Thin Solid Films*, **518** (2009) 1419.
- (6) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, Present, and Future”, *Advanced Materials*, **12** (2000) 481.
- (7) M. Kaempgen, G.S. Duesberg, S. Roth, “Transparent carbon nanotube coatings”, *Appl. Sur. Sci.*, **252** (2005) 425.
- (8) S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Natute Nanotechnology*, **5** (2010) 574.
- (9) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. Huong Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Fabrication of low resistivity Nb-doped TiO<sub>2</sub> transparent conductive polycrystalline films on glass by reactive sputtering”, *Jpn. J. App. Phys.*, **46** (2007) 5275.
- (10) T. Hitosugi, A. Ueda, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based transparent conducting oxide films on glass by pulsed laser deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L86.

- (11) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor“, *Nature*, **419** (2002) 462.
- (12) 基安発 1222 第 2 号, (2010.12) .
- (13) 南 博志, “インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等”, 2010.5 金属資源レポート, 88, 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構.
- (14) P. Y. Liu, J. F. Chen, W. D. Sun, “Characterizations of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Sb thin films prepared by PECVD”, *Vacuum*, **76** (2004) 7.
- (15) S. Heusing, P.W. de Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger, M. Veith, “Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes”, *Thin Solid Films*, **518** (2009) 1164.
- (16) O. Caporaretti, “Heat treatment of bias sputtered ZnO films”, *Solid State Commun.*, **42** (1982) 109.
- (17) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field”, *App. Phys. Lett.* **41** (1982) 958.
- (18) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering in an applied external D.C. magnetic field”, *Thin solid films*, **124** (1985) 43.
- (19) T. Minami, H. Sato. H. Nanto, and S. Tanaka, “Group III impurity zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L781.
- (20) T. Minami, H. Sato. H. Nanto, and S. Tanaka, “Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) L776.
- (21) T. Nakada, Y. Ohkubo, N. Murakami, and A. Kunioka, “Transparent conducting boron-doped zinc oxide films deposited by DC magnetron sputtering in B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Ar mixture gas”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 3623.
- (22) M. Kon, P. K. Song, Y. Shigesato, P. Frach, S. Ohno, and K. Suzuki, “Impedance control of reactive sputtering process in Mid-Frequency mode with dual cathodes to Al-doped ZnO films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 263.
- (23) A. Kuroyanagi, “Properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by electron beam evaporation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) 219.

- (24) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto, "Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition", *Superlattices and Microstructures*, **39** (2006) 218.
- (25) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, and N. Yamamoto, "Ga-doped zinc oxide; An attractive potential substitute for ITO, large area coating and control of electrical and optical properties on glass and polymer substrate", *Journal of the SID*, **16/7** (2008) 713.
- (26) 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.
- (27) J. Hu, and R. G. Gordon, "Textured aluminum - doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical - vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 880.
- (28) M. T. Mohammad, A. A. Hashim, and M. H. Al -Maamory, "Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, **99** (2006) 382.
- (29) M. J. Alam, and D. C. Cameron, "Preparation and properties of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide thin films by sol-gel process", *J. Vac. Sci. Tech.*, **A19** (2001), 1642.
- (30) K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei, and Y. Shintani, "Energetic O<sup>-</sup> ions and O atoms in planer magnetron sputtering of ZnO target", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4131.
- (31) K. Tominaga, Y. Sueyoshi, H. Imai, C. Munfei, and Y. Shintani, "Simultaneous measurements of energetic O<sup>-</sup> ions and O atoms in sputtering of zinc oxide target", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4745.
- (32) T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, and H. Toda, "Origin of electrical properties distribution on the surface of ZnO:Al films prepared by magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18** (2000) 1584.
- (33) T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, and Y. Mochizuki, "New Transparent Conducting Al-doped ZnO Film Preparation Techniques for Improving Resistivity Distribution in Magnetron Sputtering Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L409.
- (34) J. Oda, J. Nomoto, T. Miyata, and T. Minami, "Improvements of spatial resistivity distribution in transparent conducting Al-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering", *Thin solid films*, **518** (2010) 2984.
- (35) Y. Matsuda, T. Shiasaki, and M. Shinohara, "Smoothing of resistivity distributions of

- sputtered AZO thin film by the assist of ICP”, Proc. SSP26, A5-01 (2009).
- (36) 朝野 明, 片桐裕則, 黒木雄一郎, 安井寛治, 高田雅介, 赤羽正志, “第三電極を有する RF マグネトロンスパッタ法による ZnO 透明導電膜特性の均一性評価”, 信学技報, **CPM2007-108** (2007) 19.
- (37) T. Tohsophon, J. Hupkes, S. Calnan, W. Reetz, B. Rech, W. Beyer and N. Sirikulrat, “Damp heat stability and annealing behavior of aluminum doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering”, Thin Solid Films, **511-512**, 673-677(2006).
- (38) 生田公洋, 安居利将, 李坪燃, 青木孝憲, 鈴木晶雄, 松下辰彦, 奥田昌宏, “パルスレーザー堆積法で作製した積層型透明導電膜の特性”, J. Vac. Soc. Jpn., **52** (2009) 465.
- (39) Y. Kishimoto, O. Nakagawara, H. Seto, Y. Koshido, and Y. Yoshino, “Improvement in moisture durability of ZnO transparent conductive films with Ga heavy doping process”, Vacuum, **83** (2008) 544.
- (40) S. J. Jung, Y. H. Han, B. M. Koo, J. J. Lee, J.H. Joo, “Low temperature deposition of Al-doped zinc oxide films by ICP-assisted reactive DC magnetron sputtering”, Thin Solid Films, **475** (2005) 275.
- (41) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, “Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films on cyclo olefin polymer substrate by ion plating deposition”, Thin Solid Films, **517** (2008) 1037.
- (42) T. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, T. Morizane, T. Arimitsu, H. Makino, and N. Yamamoto, “Properties of transparent conductive Ga-doped ZnO films on Glass, PMMA and COP substrate”, IEICE Trans. Electron, **E91-C** (2008) 1547.
- (43) C. S. Moon, Y. M. Chung, W. S. Jung, and J. G. Han, “The low temperature process design for Al doped ZnO film synthesis on polymer”, Surface and Coatings Technology, **201** (2007) 5035.
- (44) S. Fernandez, F.B.Naranjo, “Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications”, Solar Energy Materials and Solar Cells, **94** (2010) 157.
- (45) B.-G. Kim, J.-Y. Kim, S.-J. Lee, J.-H. Park, D.-G. Lim and M.-G. Park, “Structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO filmson PET substrate”, Appl. Surface. Sci., **257** (2010) 1063.
- (46) E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins, “Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates:

thickness dependence”, *Thin Solid Films*, **442** (2003) 121.

- (47) E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, A. Viana, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, and R. Martins, “New developments in gallium doped zinc oxide deposited on polymeric substrates by RF magnetron sputtering”, *Surface and Coating Technology*, **180-181** (2004) 20.
- (48) C. Y. Hsu, T. F. Ko, Y. M. Huang, “Influence of ZnO buffer layer on AZO film properties by radio frequency magnetron sputtering”, *J. European Ceramic Society*, **28** (2008) 3065.
- (49) L. Gong, J. Lu, Z. Ye, “Room-temperature growth and optoelectronic properties of GZO/ZnO bilayer films on polycarbonate substrates by magnetron sputtering”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (2010) 1282.
- (50) J. Nomoto, J. Oda, T. Miyata, T. Minami, “Effect of inserting a buffer layer on the characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **519** (2010) 1587.
- (51) T. Matsuda, M. Furuta, T. Hiramatsu, C. Li, H. Huruta, H. Hokari, T. Hirao, “Influence of amorphous buffer layers on the crystallinity of sputter-deposited undoped ZnO films”, *J. Crystal Growth*, **310** (2008) 31.
- (52) Z. L. Pei, X. B. Zhang, G. P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, “Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **497** (2006) 20.

## 第2章 ZnO 透明導電膜

### 2.1 はじめに

酸化亜鉛（分子式：ZnO, CAS No. 1314-13-2）は、工業的に様々な分野で用いられている。その中でも、最も利用用途として多いものはゴムの加硫促進助剤である。その他、紫外線吸収材、光触媒、電気的な特性を利用したバリスタへの利用も行われている。また、電子デバイスへの応用として透明導電膜の他、蛍光材料としても使用されている。近年では、薄膜トランジスタ<sup>(1)</sup>、p-n 結合を実現させることで発光ダイオードへの応用<sup>(2)</sup>、透明な抵抗変化型メモリーへの応用<sup>(3)</sup>も試みられている。また、プラズマ耐性が高いこと、長波長側の透過率が高いことなどから太陽電池用電極への応用も試みられている<sup>(4)</sup>。このように、ZnO は工業的に様々な分野に応用され、その需要は高まっている。

亜鉛は地殻中に 70 mg/kg, 海水中に 4.9 µg/l 存在している<sup>(5)</sup>。世界における亜鉛鉱の埋蔵量は、中国 16%、オーストラリア 10%、ペルー10%、カザフスタン 9%、アメリカ合衆国 7%の順になっている<sup>(6)</sup>。また、鉱石生産量においても中国が最も多く、2009 年には世界の 27%を占めるようになってきている。日本に関してはその多くを輸入に頼っており、主にオーストラリア、ペルー、アメリカ、ボリビアである。

本章では ZnO の基本的性質をまず述べ、次に、電気的性質、ドーパントの選択、透明導電膜に要求される光学的性質について述べる。さらに、本研究で用いた RF プラズマアシスト、プラスチックフィルムの特長について述べる。最後に、測定に用いた移動度、キャリア密度の測定法としての Hall 測定と光学測定について方法とその違いについて述べる。

## 2.2 酸化亜鉛透明導電膜

### 2.2.1 基本物性

ZnO の基本物性を表 2.1 に示す. ZnO はバンドギャップ 3.37 eV の直接遷移型であり, 約 370 nm より短い波長の紫外線を吸収する. 一方, 370 nm 以上の可視光領域では吸収が少なく, 屈折率は 1.9~2.0 と小さい. 例えば, 酸化チタンの屈折率は 2.5~2.7 である. 粒子の散乱強度を表すレイリーの散乱式は, 入射角  $\theta$  に対する強度を  $I(\theta)$  とすると,

$$I(\theta) = \frac{9V^2N}{2d^2\lambda^4} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) (1 + \cos^2 \theta) I_s \quad (2.1)$$

$d$ : 散乱粒子からの距離,  $V$ : 粒子の体積,  $n$ : 屈折率,  $I_s$ : 入射光強度,  
 $N$ : 粒子の個数,  $\theta$ : 入射光に対する角度,  $\lambda$ : 波長

と表され, 屈折率が小さいほど散乱光の強度は減少する. よって, 同じ体積の粒子を比較すると, ZnO は酸化チタンと比較し透明性が高く, 粒子径が十分小さければ(100 nm 以下程度), 透明性の高い粒子を作製することが可能である.

ZnO の結晶構造を図 2.1 に示す. ZnO はウルツ鉱型と呼ばれる六方晶系の構造を持ち, 空間群:  $P6_3mc$ , 点群:  $6mm$  の結晶群に属する. 格子間隔は  $a$  軸, および  $c$  軸方向それぞれ 3.248 Å, および 5.025 Å である. この構造は, 六方最密充填構造の単位格子の位置に Zn, および O 原子を重ねておき, 次に O 原子を垂直方向に単位格子の稜の 3/8 だけ動かしたものと捉えることができ, 一方の原子がつくる正四面体の中心に, 他方の原子が 1 個存在していることになる. 四面体の中心に位置している原子と, 四面体の頂点に位置する原子との距離は 1.992 Å である. また, 四配位の  $Zn^{2+}$  と  $O^{2-}$  イオン半径はそれぞれ 0.74, 1.24 Å であり, 両イオンが接触しているといえる. また, 四面体の稜の長さは, 3.208 Å と両イオンの半径と比較して大きく, 同一イオン間の相互作用はほぼ無視できる. よって, 最も近い Zn-O 間の相互作用により, 基本的バンド構造を形成しているといえる.



表 2.1 : ZnO の基本物性

分子式	ZnO
分子量	81.39
融点	2248 K (加圧下)
密度	$5.676 \text{ g/cm}^3$
屈折率	1.9 - 2.0 (可視, 赤外)
比熱	$40.3 \text{ (J/}^\circ\text{C}\cdot\text{mol)}$
熱伝導度	$25.2 \times 10^{-4} \text{ (J/m}\cdot\text{deg}\cdot\text{s)}$ (at 370K)
線熱膨張係数	$2.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (a // c, at 300K) $4.74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (a $\perp$ c, at 300K)
比誘電率	8.15 (at 298 K, 赤外)
結晶構造	六方晶ウルツ鉱型, 空間群 : P63mc, 点群 : 6mm, $a=3.248 \text{ \AA}$ , $c=5.025 \text{ \AA}$

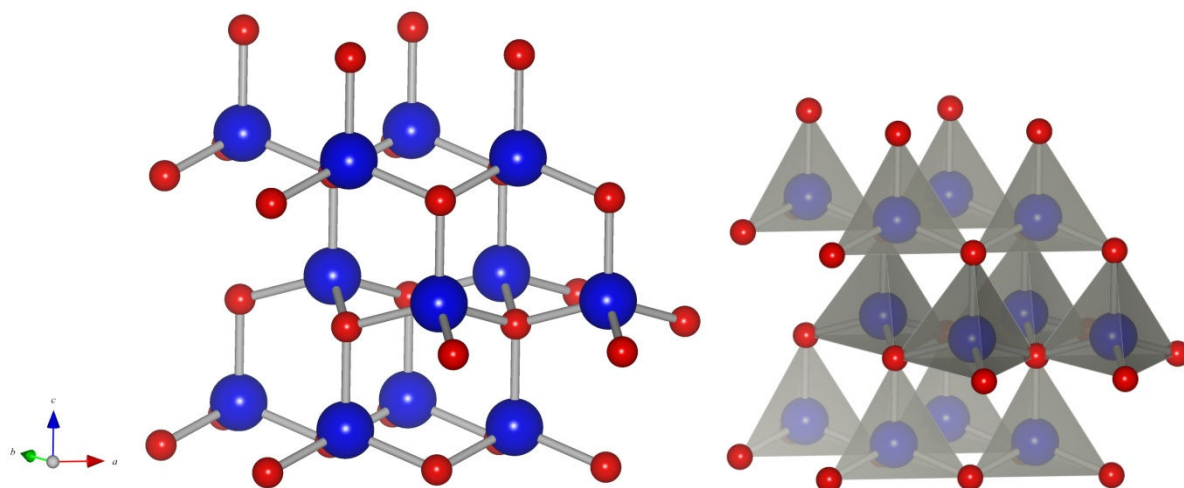


図 2.1 : ZnO の結晶構造 (赤丸 : Zn 原子, 青丸 : O 原子)

## 2.2.2 電氣的性質

膜の電気伝導率  $\sigma$  は、移動度を  $\mu$ 、キャリア密度  $n$ 、電荷を  $q$  とすると、

$$\sigma = qn\mu \quad (2.2)$$

で表される。透明導電膜として求められる特性として、膜の電気伝導率の向上が挙げられる。式(2.2)より電気伝導率を向上させるためには、移動度、もしくはキャリア密度を増加させなければならない。ここでは、右辺の移動度、キャリア密度それぞれに対する影響因子について述べる。

移動度に対する影響因子として、縮退半導体である ZnO はイオン化不純物散乱、中性不純物散乱、フォノン散乱、粒界散乱、転移による散乱などが挙げられる。すなわち、電気伝導率を向上させるためにはこれらの散乱を最小にしながら、キャリア密度を最大にすることが必要となる。ここで、フォノン散乱、転移による散乱は考慮しないでおく。粒界散乱は、結晶が電子の平均自由行程より十分大きな場合、考慮しなくてよい。しかし、低温で成膜を行った ZnO 透明導電膜は粒径が十分大きくないものもあり、粒界散乱が影響する可能性があることを考慮しなければならない。粒界散乱を小さくするためには単位面積当たりの粒界を減少させること、すなわち、粒径の増大を行うことである。膜成長時に基板温度を増加すると粒径が増大するが、温度を上げることができない場合、熱にかわるエネルギーが必要であると考えられる。

次にイオン化不純物散乱であるが、ZnO の場合ドーパントの濃度が増加すると、粒界散乱よりもイオン化不純物散乱の影響が大きくなることが Minami ら<sup>(7)</sup>によって報告されている。ここで、Minami らによって報告された種々の ZnO 透明導電膜におけるキャリア密度と Hall 移動度の関係を図 2.2 に示す。図中の上側の実線は、Brooks-Herring-Dingle (B-H-D)によるイオン化不純物散乱理論、下側の実線は B-H-D 理論に伝導帯の非放物線性による修正を行ったものである。また、鎖線で示されたものは粒界散乱による計算結果である。ZnO のキャリア密度と Hall 移動度の関係は、キャリア密度  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  付近で粒界散乱から外れ、さらにキャリア密度が増加するとイオン化不純物散乱の理論式に一致するようになる。この時、粒界散乱からイオン化不純物散乱への移行は、破線で示されたように粒界散乱とイオン化不純物散乱の逆数の和にほぼ一致することが報告されている。ここで、粒界散乱は  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  付近まで増加していく傾向にあり、イオン化不純物散乱が支配的な領域においても影響を及ぼすと考えられる。よって、粒界散乱を制御することで高移動度と高キャリア密度を両立でき、低い電気抵抗率を実現できるものと考えられる。

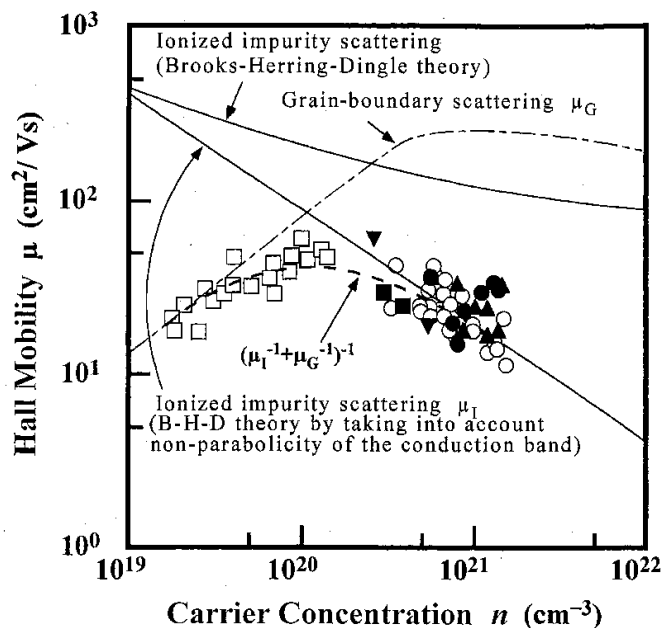


図 2.2 : アンドープ ZnO (□), AZO (○, ●), GZO (▲), Bドープ ZnO (■), その他ドープ ZnO (▼) におけるキャリア密度と Hall 移動度の関係<sup>(7)</sup>

次にキャリア密度について述べる。ZnO は酸素空孔，格子間 Zn がドナーとなり，n 型半導体としての性質をもつ。そのため，欠陥による n 型キャリアに対し，n 型となる元素のドーピングを行うことでキャリア密度を増加させ，電気伝導度を向上させることが期待できる。効率的なドーパントを選択する要件として，第一イオン化エネルギーが低いことが重要になる。図 2.3 に山本<sup>(8)</sup>によって示された各イオンの第一イオン化エネルギーを示す。Zn は 2 つの価電子で 4s 軌道が閉殻しているので，第一イオン化エネルギーは大きくなる。一方，◆で示した III 族元素および IV 族元素を見ると，第一イオン化エネルギーは小さいことがわかる。B は Zn と置換した場合，最外殻である p 軌道のエネルギー準位が低く，共有結合性が強くなるため電子を放出しにくい。これにより，B は高移動度を得るための有効なドーパントとなる。また，Sc, Y は共有結合半径が Zn と比較して大きいため，高濃度をドープすると歪が大きくなる可能性があり使用することは難しい。Si, Ge, Sn はイオン化エネルギーが小さく，高キャリア密度を得るためのドーパントとして期待できる。しかし，共有結合半径の差が大きく構造安定化の処理が必要である。そこで Ga, Al であるが，両者とも Zn の共有結合半径に近く，置換による歪をほとんど無視できる。また，イオン化エネルギーも小さいため，有効なドーパントの候補として多くの研究がこれまで行われている。

次に、表 2.2 に ZnO 透明導電膜における、ドーパントの種類と得られた比抵抗、およびキャリア密度を示す。これから、Al, Ga のドーピングにより低比抵抗, 高キャリア密度の膜が得られていることがわかる。また, B ドープでは, キャリア密度は低いが移動度が高いため, 結果として比抵抗が低くなる。低キャリア密度の膜では近赤外の透過率を高くすることができるため, B ドープ ZnO 膜は太陽電池用電極としての用途が期待できる。

スパッタリングにより作製した ZnO 透明導電膜において, エロージョン上で膜の比抵抗が大幅に増加する傾向があることは 1.2.2 項ですでに述べた。膜の抵抗率増加は酸素の過剰供給, もしくは酸素のボンバードによるものであると考えられている。酸素の供給により酸素空孔が減少しキャリアが減少する。特に, 連続成膜を行う場合において前述のとおり必然的にエロージョン上で成膜された層が膜中に含まれるためその対策が必要となる。

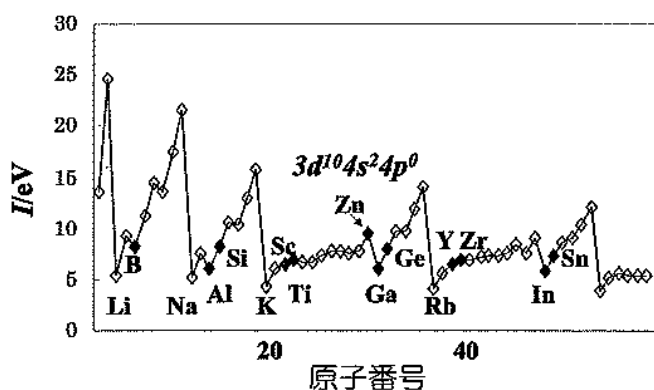


図 2.3 : 各イオンの第一イオン化エネルギー<sup>(8)</sup>

表 2.2 : ZnO のドーパントと比抵抗, キャリア密度<sup>(9)</sup>

添加物	添加量 (at%)	抵抗率 ( $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ )	キャリア密度( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )
Al	1.6-3.2	1.3	15.0
Ga	1.7-6.1	1.2	14.5
B	4.6	2.0	5.4
Y	2.2	7.9	5.8
In	1.2	8.1	3.9
Sc	2.5	3.1	6.7
Si	8.0	4.8	8.8
Ge	1.6	7.4	8.8
Ti	2.0	5.6	6.2
Zr	5.4	5.2	5.5
Hf	4.1	5.5	3.5
F	0.5	4.0	5.0

### 2.2.3 光学的性質

図 2.4 に Chopra ら<sup>(10)</sup>によって報告された ITO 透明導電膜の光の透過(T), 反射(R), 吸収(A)スペクトルを示す. 透明導電膜は可視光領域(380~780 nm)で吸収, 散乱を持たないことが要求される. 短波長側において, バンドギャップより小さいエネルギーの光に対しては電子のバンド間遷移が起こらず光を吸収しない. すなわち, バンドギャップが可視光領域の 380 nm(3.3 eV)より大きければ, 可視光領域での吸収がなく透明になる. 次に, 長波長側では膜のキャリア密度が関係し, プラズマによるキャリアの光反射が現れる. 反射される光の波長はキャリアによるプラズマの振動 (プラズマ周波数)  $\omega_p$  で定められ,

$$\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon m^*} \quad (2.3)$$

と表される. ここで,  $n$  はキャリア密度,  $q$  はキャリアの電荷,  $\epsilon$  は誘電率,  $m^*$  は有効質量である. この時,  $\epsilon$  を真空の誘電率とし,  $m^*$  を 1 として計算すると,  $n$  とプラズマ共鳴波長 (プラズマ振動数を波長に変換したもの) の関係は図 2.5 となる. この図より, 可視光領域の長波長側である波長 800 nm をプラズマ周波数が横切るキャリア密度は  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  となる. しかし, 人間の眼における光の波長に対する感度 (視感度) は明所で 555 nm, 暗所で 507 nm において最も高く, そこから短波長側, 長波長側に離れていくと感度は低くなる. 例えば, 光の波長が 700 nm における明所での感度は 550 nm の 0.4% 程度であり, 吸収波長が 700 nm 程度でも人間の目には透明に見えると考えられる. そこで, 700 nm をプラズマ周波数が横切るキャリア密度を求めると  $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  となり, この程度であれば, 人間の眼には透明に見えると考えられる. 800 nm の波長における反射率とキャリア密度の関係を表すと図 2.6 のように表すことができる<sup>(11),(12)</sup>. 図 2.6 より, キャリア密度が  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  付近を境に反射率が大きく増加している. これは, 図 2.5 に示したように, プラズマ共鳴波長が 800 nm になる位置とよく一致する. これらから透明導電膜において, 可視光での透明性を得るためには  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア密度が限界である. 赤外領域では, 透過, および反射の他に吸収が存在する. 膜の吸収は, 膜中のキャリアの共鳴と関係があり, プラズモンが電場ベクトルを考慮した場合, 表面方向に生じるプラズマ振動と干渉することができると考えられている. そのため, 赤外域での吸収は表面プラズマ振動の共鳴吸収であると考えられると説明されている<sup>(13)</sup>.

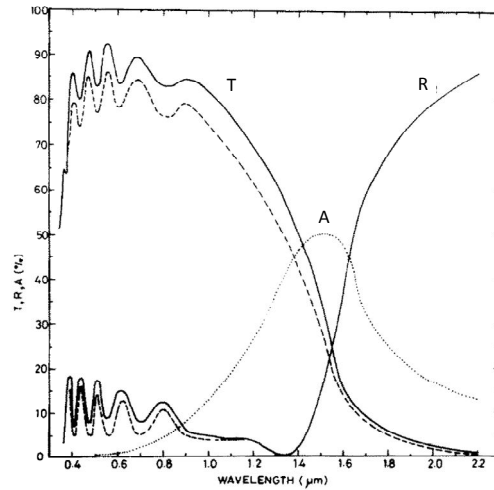


図 2.4 : ITO 透明導電膜の透過, 反射, 吸収スペクトル<sup>(10)</sup> : T : 透過, R : 反射, A:吸収

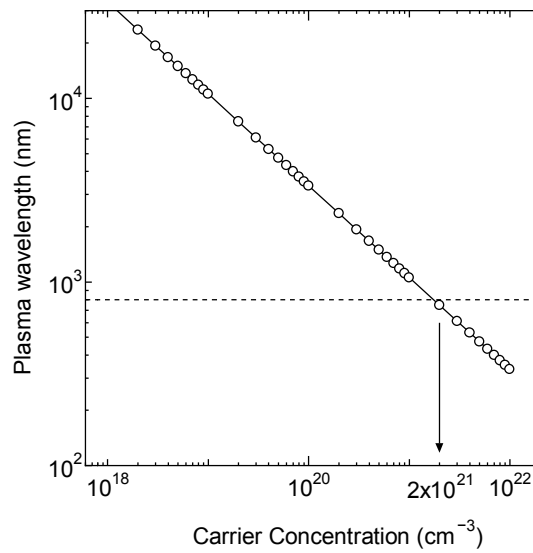


図 2.5 : キャリア密度とプラズマ共鳴波長の関係 ( $m^*=1$ ,  $\epsilon=1$  として計算)

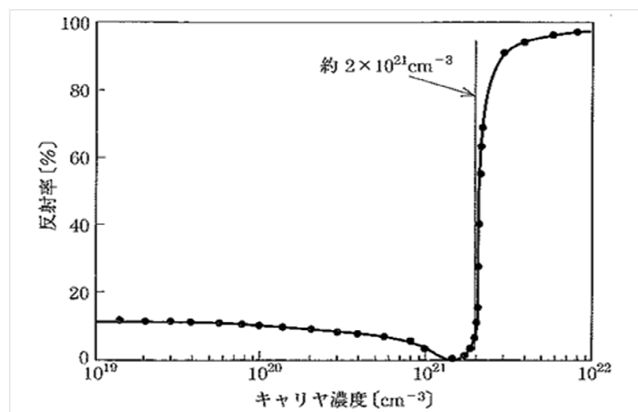


図 2.6 : 800 nm における反射率のキャリア密度依存性<sup>(11)(12)</sup>

## 2.3 RF プラズマアシストスパッタリング

RF プラズマを用いて基板に輸送中の粒子をイオン化し、形成される膜の密着性・反応性を向上させる方法として、RF イオンプレーティング蒸着法が提案されている<sup>(14)</sup>。RF イオンプレーティング蒸着法の装置を図 2.7 に示す。この方式は、抵抗加熱等の蒸発源と基板との間にコイルを設置し、コイルに RF 電力を印加することで、チャンバー内にプラズマを発生させている。発生したプラズマは、導入ガス、蒸発源からの粒子を電離し、イオン・ラジカルを生成する。基板はアース、もしくは DC の負バイアス電位となっているため、イオン化された蒸発源からの粒子はプラズマ電位によって加速され基板に到達する。このとき、蒸発粒子はイオン化されているため、プラズマ電位による加速を受け、通常の真空蒸着と比較して高いエネルギーで基板に到達する。蒸発粒子が高エネルギーで基板に到達することで基板へのアンカー効果、マイグレーション効果が得られ、基板との密着力の増加、結晶性の向上が得られる。また、導入ガスに反応性ガスを用いた場合、蒸発粒子、および反応性ガスがイオン化・ラジカル化しているため、ガスと蒸発粒子の反応性が向上し、酸化物、窒化物、炭化物等を成膜することが可能であると報告されている<sup>(15)-(17)</sup>。

RF イオンプレーティング蒸着法を用いて大面積の成膜を行う場合、蒸発源は通常の真空蒸着と同様のものが用いられる。真空蒸着では、蒸発源として抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビームが主に用いられている。特に、酸化物・窒化物等の高融点材料を蒸発源として用いる場合には、抵抗加熱、高周波誘導加熱を用いることはできず、電子ビームを用いることになる。電子ビーム加熱はフィラメント等から出た熱電子を電界で加速し、蒸発材料に照射することで加熱を行なっている。大面積の蒸発源に対して用いる場合は、コイルによってビームを偏向することで走査している。しかし、この方法では蒸発源の状態や間欠的にビームが照射されることなどにより、幅方向の分布、および長時間の安定性に問題がある。これに対しスパッタリング法は、ターゲットが一様な電位を持つため幅方向の分布は優れていると言ってよい。また、時間安定性はエロージョン、ターゲット組成の変化により変動するが、変化量は小さく大面積・長時間成膜には有効である。

RF イオンプレーティング法に用いられる RF プラズマとスパッタリング法を組み合わせた誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma : 以下 ICP)アシスト DC マグネトロンスパッタリングが提案され、スパッタリングの反応性を向上させる試みが行われた<sup>(18)(19)</sup>。この研究は、金属ターゲットをスパッタリングし、ICP プラズマにより反応性ガスと金

属との反応性を向上させ、化合物を作製する方法として用いられている。Yamashita ら<sup>(18)</sup>が用いた実験装置、およびプラズマ密度の分布を図 2.8 に示す。この結果より、ICP アシストを用いることで通常のスパッタリングと比較し、コイルから離れた位置においても高いプラズマ密度が得られている。ICP アシストスパッタリングを用いることで、ガラス基板上の Al ドープ ZnO 透明導電膜の抵抗値分布の均一化が可能であることが Matsuda らによって報告されている<sup>(20)</sup>。このように、ZnO 透明導電膜の作製において、ICP アシストを用いたスパッタリングは、ガラス基板上において反応性、膜特性の均一化に効果があることが示されているが、プラスチック基板上へ成膜を行い、効果について検討が行われた例はない。

他に、図 2.9 に示す 2 台の圧力勾配型プラズマガン（浦本ガン，UR-Gun）による直流アーク放電を用いたイオンプレーティング法で、1 m 角のガラス基板上に比抵抗： $2.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  で分布の幅が  $\pm 5\%$  の ZnO 透明導電膜を作製された報告がある<sup>(21)</sup>。

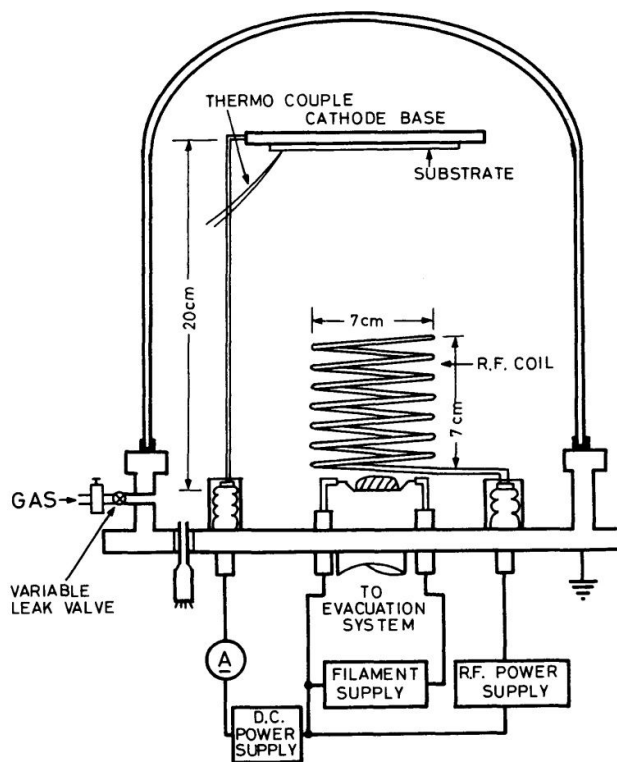


図 2.7 : RF イオンプレーティング蒸着装置<sup>(14)</sup>



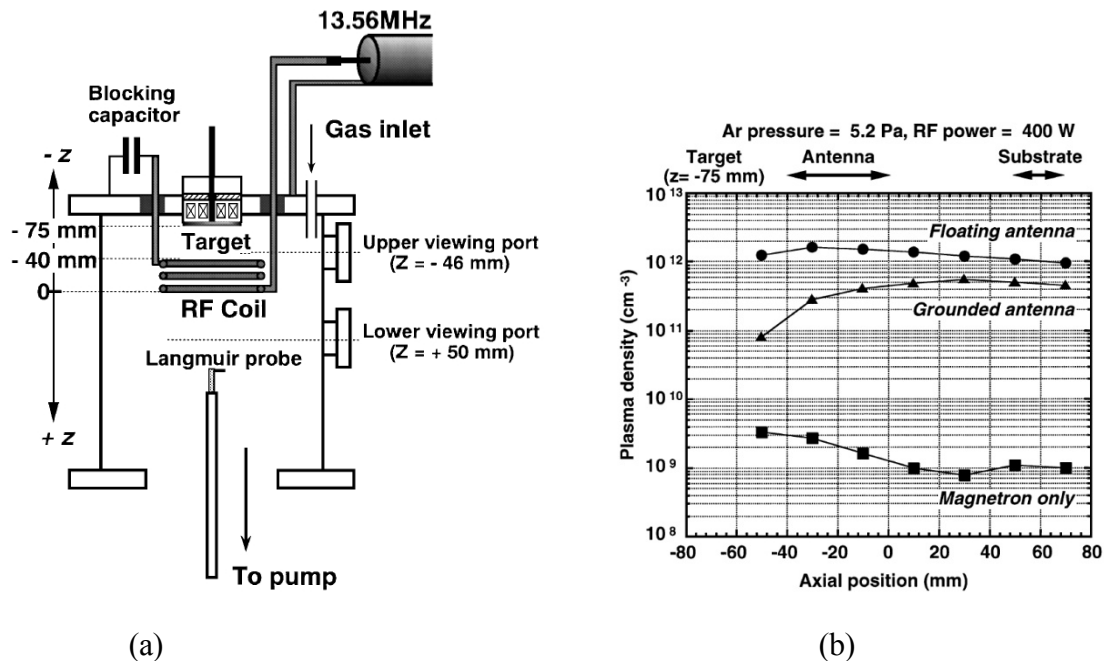


図 2.8 : (a)ICP アシスト平板マグネトロン放電装置および(b)プラズマ密度分布<sup>(18)</sup>

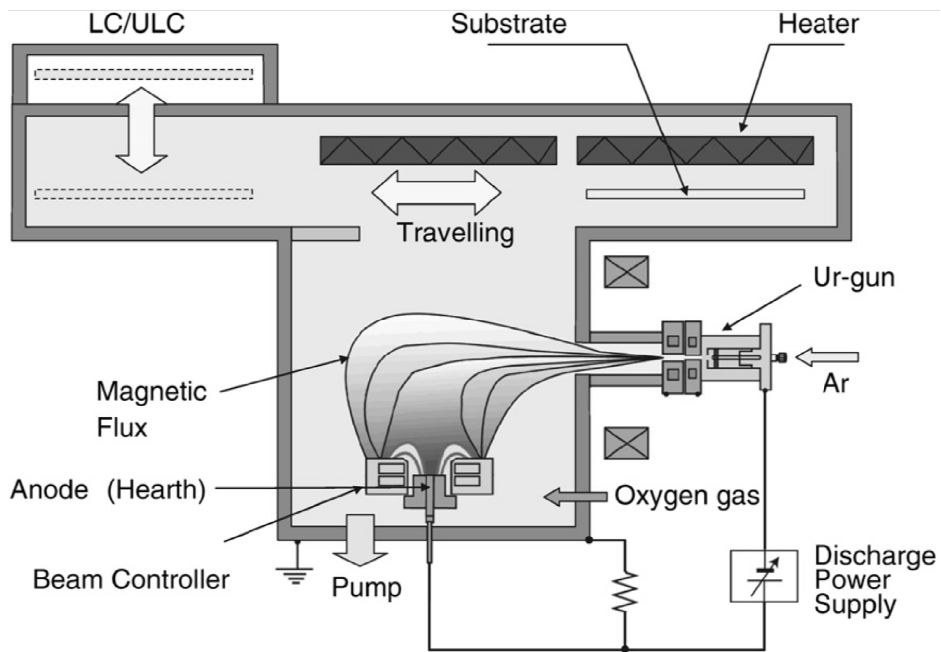


図 2.9 : 直流アーク放電によるイオンプレーティング装置<sup>(22)</sup>

## 2.4 プラスチックフィルム

透明導電性フィルムとは、通常プラスチックフィルム上に透明導電膜を形成したものを指す。プラスチックフィルムとは、JISで「長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例ロールの形で供給される。注-その任意の厚さの限界には国により、かつしばしば材料によって異なるが、ある場合には0.25 mmである。」と定義されている<sup>(23)</sup>。つまり、厚みは250  $\mu\text{m}$ 以下のロール状に巻かれたプラスチックを指している。このように、プラスチックフィルムはガラスと比較し薄いことが特徴とされる。あわせて、第1.2.3項で述べたように比重も小さく割れにくいことから、薄型化、軽量化、耐衝撃性に関して有利である。また、一般的にはロール状で供給されることより、輸送・保管に対しても優れているのが特徴である。フィルム上に膜を作製する場合、ロール状のフィルムを真空チャンバー内に装填し、連続的に送り出しながら、メインロールと呼ばれる大径の冷却（加熱）ロール上で成膜を行う。ガラス基板を用いる場合、平面の基板に対して成膜を行うのに対し、プラスチックフィルムでは少なからず曲率を持った基板に対しであることが異なる点である。

このように、プラスチックフィルムはガラスと比較し有利な点をもっているが、耐熱温度が低いこと、水蒸気を透過することなど不利な面もある。耐熱温度は前章で述べたようにプロセス中の温度の制限となり、膜の特性を低下させる原因となる。さらに、膜の劣化は熱、水分等により引き起こされるため、水蒸気の透過は膜やデバイスなどの劣化原因となる。ガラス基板の場合、基板が水を通さないため膜表面からの劣化のみ考慮すればよい。一方、プラスチックフィルムの場合は基板が水分を透過するため、基板と膜の間に水分のバリア層を設けない限り、基板側からの劣化も発生しうる。特に、有機EL、有機薄膜太陽電池など水分による劣化が顕著なデバイスにおいて、プラスチックフィルム基板の電極を用いる場合には必ず水分に対するバリア層が必要となる。

ここで、表2.3に代表的なプラスチックフィルムの成膜方法および特性を示す。PET、PENはフィルム成形後、搬送方向、および幅方向にそれぞれ延伸が行われる。この延伸工程の有無がその他の材料とは大きく異なる点である。PET、PENは他と比較し、位相差が大きく、ヤング率・熱収縮率が高く、線膨張係数は小さい。フィルムの延伸工程の際、フィルムは延伸方向に対し高分子鎖が並び結晶化がおこる。高分子鎖が並ぶことで機械的強度が増し、ヤング率の増加となって現れる。しかし、高分子鎖が並ぶことにより光学的な等方性が小さくなるため、複屈折率を増加させ、位相差が増加する。特に、インナー型と呼ばれる偏光板の間にタッチパネルを置く方式では、この位相差が問題と

なるため、PET等の位相差の大きなフィルムを用いることはできない。また、延伸を行っているため熱により分子の配向が崩れ、熱収縮率が大きくなる。ここで、ガラス転移温度に着目すると、PETは他の樹脂と比較し低いことがわかる。ガラス転移温度は反応過程によっても変化するが、構造、高分子鎖間の凝集エネルギー、自由体積に強い相関を持つためである<sup>(24)</sup>。現時点での価格では、PETはここに挙げた他の樹脂と比較し優位である。このように、プラスチックフィルムは様々な材料・厚みがあり、用途に対し適したフィルムを選択することが重要となる。

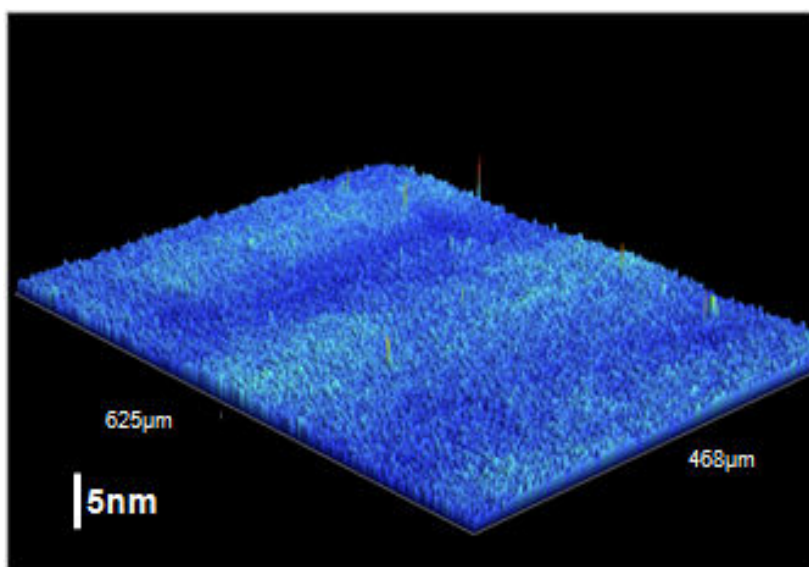
プラスチックフィルムは、ロール状に巻かれたものから順次送り出しながら使用されることを前提としている。加工中においても、搬送ロールに接触しながら搬送されていく。このため、フィルムの表面が平滑であるとフィルムと搬送ロールとの間、またロール状に巻き取った状態でのフィルム同士において、摩擦が大きくなるため傷等が発生し、フィルムの外観を損ねる原因となる。この問題を解決するため、フィラーと呼ばれる微粒子によって表面に突起を形成し、搬送ロールやフィルム同士の接触に対する摩擦を軽減させている。

表 2.3 : 代表的なプラスチックフィルムの成膜方法および特性(厚み : 100 μm)

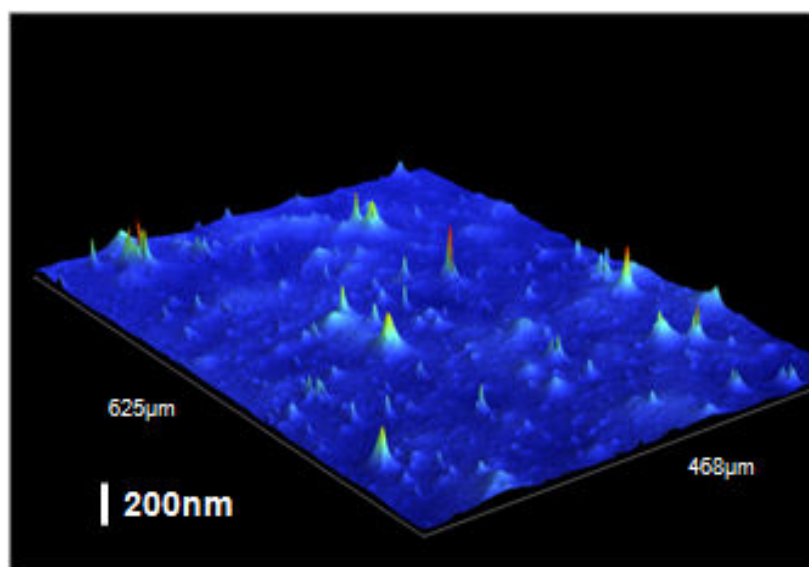
	PET	PEN	PC	PES	COP
成膜方法	溶融押出し	溶融押出し	溶融キャスト	溶融押出し	溶融キャスト
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.40	1.36	1.2	1.37	1.2
全光線透過率 (%)	90	87	92	89	92
Haze (%)	0.5	0.6	0.2	0.3	<0.1
屈折率	1.66	1.75	1.59	1.65	1.53
位相差 (nm)	大	大	10	12	3
ガラス転移点温度 (°C)	80	150	155	223	160
線膨張係数 (ppm/K)	33	20	75	54	60
熱収縮率 (%)	MD:1.0 TD:0.5	MD:0.5 TD:0.1	0.05		0.01
ヤング率 (GPa)	5.4	6.0	2.2	1.2	-
飽和吸水率 (%)	0.5	0.4	0.2	-	0.01
水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> /day)	9	2	50	105	0.3

PET: Polyethylene Terephthalate, PEN: Polyethylene Naphthalate, PC: Poly Carbonate, PES: Poly Ethyl Sulphone, COP: Cyclo Olefin Polymer

ここで、ガラス、および PET 表面のレーザー干渉顕微鏡像を図 2.10 示す。このように、プラスチックフィルムの表面は、平滑なガラスと比較し、表面に 200nm 程度の突起が存在している。したがって、プラスチックフィルム上に膜を作製する場合には、この突起が膜の成長を阻害する可能性がある。突起が問題となる場合は、フィルムの片側にのみ突起を持たせたもの、突起の小さくし数を増やしたもの、コーティング等を行うことで突起をなくすなどの処理が行われている。



(a)



(b)

図 2.10 : (a)ガラスおよび(b)PET 表面のレーザー干渉顕微鏡像

## 2.5 キャリアの移動度, 密度の測定

### 2.5.1 光学測定, および Hall 測定による移動度, キャリア密度

膜におけるキャリアの移動度, および密度は, 電気特性を評価する際に重要なパラメータとなる. 移動度, およびキャリア密度を求める方法として, 電氣的に測定を行う Hall 測定が多く用いられている. Hall 測定は, 膜表面にプローブを接触させ, 電流を流しながら磁界をかけることで発生する電圧から移動度, およびキャリア密度を得ることができる. 多結晶膜に対し Hall 測定を行った場合, 得られる電気特性は図 2.11(a)に示すように, キャリアが複数の結晶粒, および粒界を横断して動いた結果である. よって, プローブ間に存在する結晶粒内, および粒界の特性を含んだ情報であると言える. 一方, 光学的な測定の場合, 図 2.11(b)に示すように結晶粒内のキャリアの動きのみを評価することができる」とされている.

ここで, 光によりキャリアが移動する場合を考える. 膜中のフェルミ速度( $v_F$ )は,

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (2.4)$$

と表される. ここで,  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$ : プランク定数),  $m$  は電子の質量,  $k_F$  はフェルミエネルギーに対応する波数である.  $k_F$  は  $n$  をキャリア密度として,

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.5)$$

であるから, キャリア密度を  $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  とした場合,  $v_F = 10^6 \text{ m/sec}$  のオーダーとなる. また, キャリアの緩和時間( $\tau$ )は, 素電荷量を  $e$ , 抵抗率  $\rho$  とすると,

$$\tau = \frac{m}{ne^2\rho} \quad (2.6)$$

と表される. ここで, キャリア密度を  $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 抵抗率を  $\rho = 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  とした場合,  $10^{-15} \text{ sec}$  のオーダーである. 可視光~近赤外の光の振動数は  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  であるので, 緩和時間と光の振動数はほぼ同じオーダーである. キャリアの平均自由行程( $l$ )は, 式(2.8), および式(2.10)を用いて,

$$l = v_F \tau = 3\pi^{2/3} \frac{\hbar}{e^2} n^{-2/3} \rho^{-1} \quad (2.7)$$

とも表すことができる. 上記の値を代入すると数 nm のオーダーとなる. ここで, ZnO の結晶粒径は数十 nm であるので, 結晶粒界の影響を無視できると考えられる. よって,

光学的に移動度，キャリア密度を算出することで，結晶粒内のみの値を得ることが可能である。

光学的に膜の移動度（光学移動度： $\mu_{opt}$ ），キャリア密度（ $n_{opt}$ ）を求めるため，様々なモデルが提案されている．ZnO 等の半導体のキャリア密度を光学的に求める方法として膜のフリーキャリア吸収を用いた Drude モデルが，紫外/可視域における電子分極のモデルとして Tauc-Lorentz (T-L)モデルが使用されている．膜の光学的な特性を測定する方法として，透過率，および反射率を測定する方法，エリプソメーターを用いて位相差と振幅比から求める方法がある．位相差と振幅比から求める方法と比較し，透過率および反射率から求める方法（R/T 法）は，精度の面で劣るとされている．しかし，R/T 法は，比較的簡便な方法であり，測定が容易なため，光学移動度の測定に用いられている<sup>(25)-(27)</sup>．

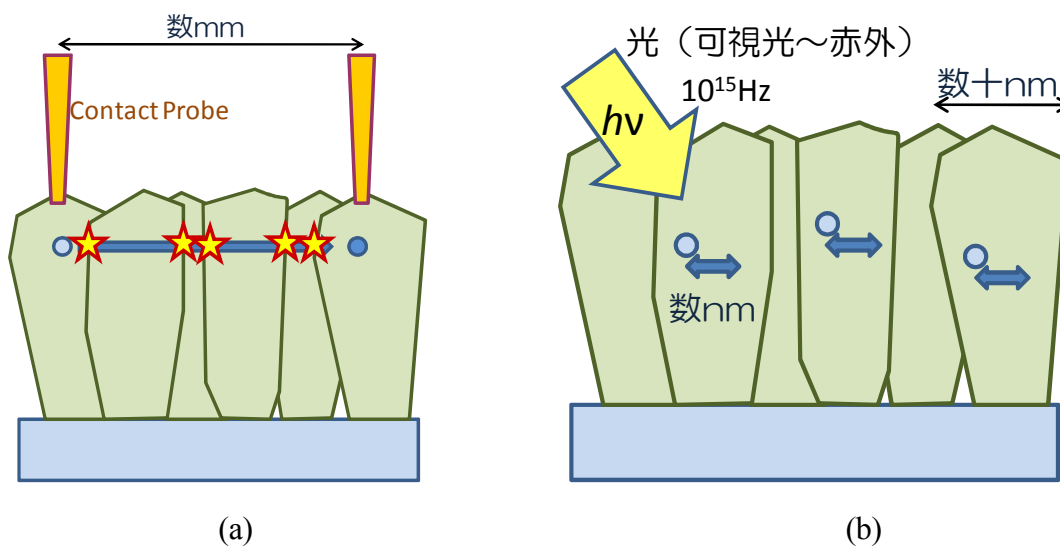


図 2.11 : (a)Hall 測定および(b)光学測定のキャリア移動

## 2.5.2 Hall 効果による測定

Hall 効果は、電流の流れに対し垂直に磁場をかけることにより、電流と磁場の両方に直交する方向に起電力が生じる現象である。Hall 測定により、キャリア密度、移動度などの特性を得ることができる。ここで、図 2.12 に示すような、n 型の半導体に電流  $I$  を流し、電流と直交するように磁界  $\mathbf{B}$  をかけた場合をを考える。キャリアは電子であるので、電流の向きと逆方向に速度  $\mathbf{v}$  で運動する。磁界により、電子にはローレンツ力が作用し、その力を  $\mathbf{F}$  とすると、

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.8)$$

で表される。ここで  $e$  は素電荷量である。電子はローレンツ力により  $y$  方向の力を受けながら運動する。しかし、 $y$  方向には回路が閉じていないので、 $xz$  平面に平行な面にキャリアが蓄積されて電場  $E$  を生じ、これを Hall 電場という。ここでは n 型について示したが、p 型では逆方向にローレンツ力が働き電場の向きが逆になる。

Hall 係数  $R_H$  は、Hall 電場  $E_y$ 、電流密度  $j_x = I/S$  (ただし、 $S$  は  $yz$  平面に平行な面の面積)、磁場  $B$  により、

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad (2.9)$$

と定義される。

キャリア密度  $n$  は単位体積あたりのキャリアの個数を表しているので、

$$j_x = nev_x \quad (2.10)$$

と表すことができる。ここで、物質の比抵抗を  $\sigma$ 、 $x$  方向の電位差を  $V$  とし、外部の電場を  $E_x = V/l$  とすると、オームの法則より、

$$j_x = \sigma E_x \quad (2.11)$$

が得られる。よって、式(2.10)、式(2.11)より、

$$v_x = \frac{\sigma}{ne} E_x \quad (2.12)$$

が得られる。Hall 電場  $E_y$  が生じている定常状態では、電流は  $x$  方向のみに流れるので、ローレンツ力は  $y$  方向のみとなり、ローレンツ力と Hall 電場による力  $eE_y$  は釣り合っているので、

$$eE_y = ev_x B_z \quad (2.13)$$

となり、さらに式(2.10)より、

$$E_y = \frac{1}{nq} j_x B_z \quad (2.14)$$

が得られ、式(2.9)と比較すると、

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (2.15)$$

が得られる。また、 $\sigma$ が既知であれば、移動度 $\mu$ は、

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = R_H \sigma \quad (2.16)$$

で得られる。

Hall 測定は試料の形状、電極の位置と数によりいくつかの測定方法があるが、本研究では Van der Pauw 法を用いた。この方法は、試料形状として理想的には図 2.13(a)に示すものを用いることが望まれるが、実際の測定上、図 2.13(b)のような形状を用いても問題ない。そこで、本研究においても図 2.13(b)の形状を用いて測定を行った。この時、試料の1辺の長さを約 10mm とした。

このように Van der Pauw 法による Hall 測定では、結晶粒径に対し電極間隔が十分広く、粒界、粒内の特性の平均値を測定していることになる。

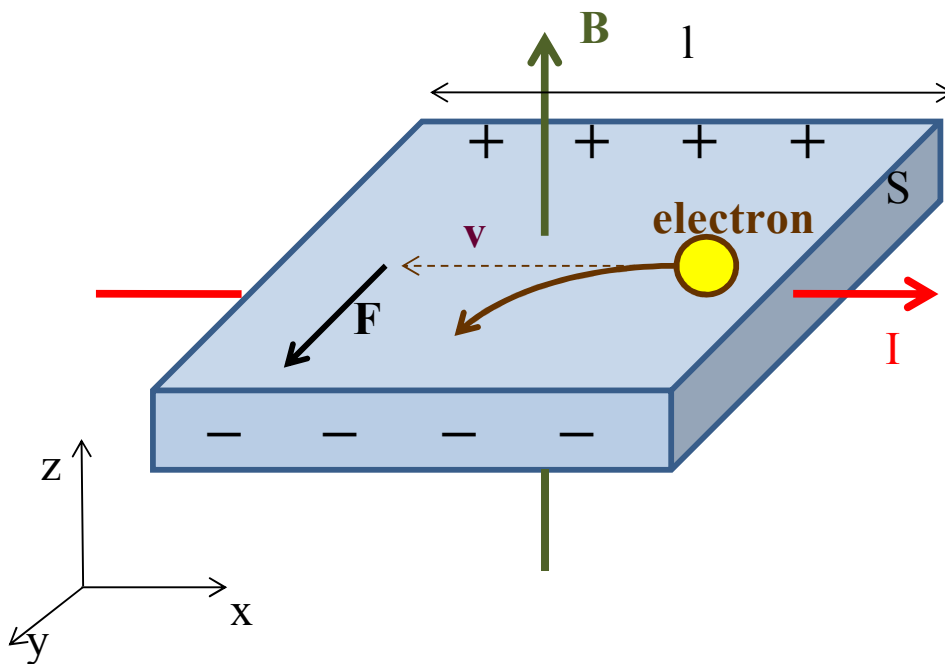


図 2.12 : 電流と磁界の作用によるキャリアの運動



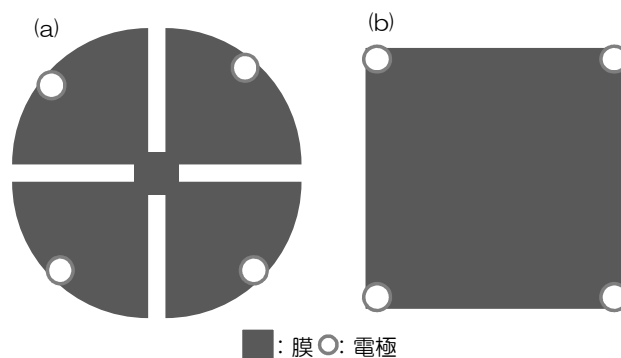


図 2.13 : Van der Pauw 法で用いる試料形状

### 2.5.3 光学モデル

光学的に測定したデータを解析するためには、試料の誘電関数が必要である。しかし、多くの場合、試料の誘電関数は既知ではない。そこで、解析のためには誘電関数のモデル化が必要となる。誘電関数のモデルは、紫外-可視域の電子分極に対するモデルとして、Lorentz モデル、Tauc-Lorentz(T-L)モデル、MDF 理論、および調和振動子近似モデルなどがあり、透明領域では、Sellmeier モデルや Cauchy モデル、フリーキャリア吸収がある場合には Drude モデルが用いられる。

ZnO における誘電関数モデルは、Drude モデルと Tauc-Lorentz モデルを複合したものと表すことができると報告されている<sup>(28)</sup>。アモルファス、および結晶半導体において、T-L モデルは様々な透明導電膜の実験結果とよく一致することが報告されている<sup>(29)(30)</sup>。T-L モデルは、アモルファス特有のバンドギャップ (Tauc ギャップ) に Lorentz モデルをかけたものである。ここで、T-L モデルにおいて誘電関数の実部を  $\epsilon_1$ 、虚部を  $\epsilon_2$  とすると、次のように表される<sup>(31)</sup>。

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 = \varepsilon_1(\infty) &+ \frac{AC}{\pi\xi^4} \frac{a_{\ln}}{2\alpha En_0} \ln \left( \frac{En_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{En_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right) \\
 &- \frac{A}{\pi\xi^4} \frac{a_{\tan}}{En_0} \left[ \pi - \tan^{-1} \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \tan^{-1} \left( \frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] \\
 &+ 2 \frac{AEn_0}{\pi\xi^4 \alpha} E_g (En^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2 \tan^{-1} \left( 2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\
 &- \frac{AEn_0 C}{\pi\xi^4} \frac{En^2 + E_g^2}{En} \ln \left( \frac{|En - E_g|}{En + E_g} \right) \\
 &+ 2 \frac{AEn_0 C}{\pi\xi^4} E_g \ln \left[ \frac{|En - E_g|(En + E_g)}{\sqrt{(En_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right]
 \end{aligned}$$

(2.17)

$$\varepsilon_2 = \frac{AEn_0 C (En - E_g)^2}{(En^2 - En_0^2)^2 + C^2 En^2} \frac{1}{En} \quad (En > E_g) \quad (2.18(a))$$

$$= 0 \quad (En \geq E_g) \quad (2.18(b))$$

ここで,

$$\alpha_{\ln} = (E_g^2 - En_0^2)En^2 + E_g^2 C^2 - En_0^2 (En_0^2 + 3E_g^2) \quad (2.19(a))$$

$$\alpha_{\tan} = (En^2 - En_0^2)(En_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \quad (2.19(b))$$

$$\xi^4 = (En^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2 / 4 \quad (2.19(c))$$

$$\alpha = \sqrt{4En_0^2 - C^2} \quad (2.19(d))$$

$$\gamma = \sqrt{En_0^2 - C^2/2} \quad (2.19(e))$$

である。T-Lにおける $\varepsilon$ は5つのフィッティングパラメータ： $\varepsilon_1(\infty)$ ,  $A$ ,  $C$ ,  $En_0$ ,  $E_g$ で表され、それぞれ energy-independent contribution to  $\varepsilon_1(E)$ , Amplitude, broadening parameter, Peak transiton, Tauc optical gap である。

また、Drude モデルによる誘電関数  $\varepsilon_D(E)$ は,

$$\varepsilon_D(E) = \frac{A_D}{E^2 - i\gamma_D E} = \left( -\frac{A_D}{E^2 + \gamma_D^2} \right) - i \left( -\frac{A_D \gamma_D}{E^3 + \gamma_D^2 E} \right) \quad (2.20)$$

と表され、 $A_D$ と $\gamma_p$ はAmplitudeとBroaderning parameterでそれぞれ,

$$A_D = \varepsilon_\infty E_p^2 \quad (2.21)$$

$$E_p = \hbar\omega_p = \left( \frac{\hbar^2 e^2 N_{opt}}{m^* \varepsilon_\infty \varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

と表される。ここで、 $\varepsilon_\infty$ は高周波での誘電率、 $\omega_p$ はプラズマ角周波数、 $e$ は電荷、 $N_{opt}$ は光学キャリア密度、 $\omega_0$ は真空の誘電率である。一方、 $\gamma_D$ は、

$$\gamma_D = \hbar\gamma = \frac{\hbar e}{m^* \mu_{opt}} \quad (2.23)$$

と表される。ここで、 $\gamma$ は各周波数の広がり係数である。これより  $m^*$ が既知であれば、 $A_D$ と  $\gamma_D$ の2つのパラメータから  $N_{opt}$ と  $\mu_{opt}$ を求めることができる。

## 2.5.4 有効質量

半導体中の電子の振る舞いを古典力学により考える場合、真空中の電子の質量とは異なる質量を持っているように考えることができる。これを有効質量(Effective mass :  $m^*$ )という。

半導体中の電子は、ニュートン力学として扱うとき、質量が有効質量と等しいかのように振舞うとして有効質量を定義されている。ここで群速度  $v_g$ は、 $v_g = \hbar^{-1} dE/dk$ と表すことができる。加速度は、群速度を時間に関し微分すると求められるので、

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2E}{dkdt} = \hbar^{-1} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (2.24)$$

となる。ここで外力を  $F$  とすると  $\hbar dk/dt = F$  と表すことができるので、

$$F = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \frac{dv_g}{dt} \quad (2.25)$$

となる。よって、右辺の第1項はニュートン力学において質量であるから、これを有効質量  $m^*$ と定義される。よって、

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{d^2E/dk^2} \quad (2.26)$$

である。

## 2.6 まとめ

本章では、ZnO に関する基本的な事項について述べた。ZnO は、現在透明導電膜に広く用いられている ITO と比較し、資源として豊富であり、現在も様々な用途に使用されている。基本物性として可視光領域にバンドギャップを持たず、屈折率もそれほど大きくないため、薄膜で透明な材料あることを説明した。電気的特性において、ZnO の散乱は低キャリア密度では粒界散乱、高密度ではイオン化不純物散乱が支配的である。ZnO 透明導電膜のドーパントとして主に Al, Ga が用いられ、高移動度が必要な場合は B が用いられることを示した。光学特性では、バンドギャップと短波長側の吸収、キャリア密度と長波長側のプラズマ反射について説明し、透明導電膜として必要なバンドギャップ、キャリア密度の条件を示した。RF プラズマスパッタリングでは、そのもととなる RF プラズマアシスト蒸着法について説明し、その問題点について述べた。さらに、ICP アシストスパッタリングにおけるプラズマの密度分布から効果を説明し、現状について述べた。プラスチックフィルムの機械的性質、および熱的性質と成膜方法との関係について説明し、ガラスとのフィルムの表面性状の違いについてその必要性を述べた。最後に、光学測定による移動度、キャリア密度について Hall 測定との違いを示し、本研究に用いた光学モデルについて説明した。光学モデルによる解析の際、必要となる有効質量について、ニュートン力学との関係からその定義を述べた。

## 参考文献

- (1) Y. Kamada, S. Fujita, M. Kimura, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, and T. Hirao, “Effects of chemical stoichiometry of channel region on bias instability in ZnO thin-film transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 103512.
- (2) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki, “Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) L643.
- (3) K. Kinoshita, T. Okutani, H. Tanaka, T. Hinoki, H. Agura, K. Yazawa, K. Ohmi, and S. Kishida, “Flexible and transparent ReRAM with GZO memory layer and GZO-electrodes on large PEN sheet”, *Solid-State Electronics*, **58** (2011) 48.
- (4) A. Favier, D. Muñoz, S. Martín de Nicolás, and P.-J. Ribeyron, “Boron-doped zinc oxide layers grown by metal-organic CVD for silicon heterojunction solar cells applications”, *J. Appl. Phys.*, **95** (2011) 1057.
- (5) *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. By D. R. Lide, 77rd ed., (CRC Press, 1996).
- (6) 渡邊美和, 「2010.11 金属資源レポート」, 159, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構.
- (7) T. Minami, “New n-type transparent conducting oxide”, *MRS Bulletin*, **25** (2000) 40.
- (8) 山本哲也, “透明導電膜”, 八百隆文 (監修) 「ZnO 系の最新技術と応用」, シーエムシー出版, (2007年1月), p.80.
- (9) T. Minami, “New n-type transparent conducting oxide”, *MRS Bulletin*, **25** (2000) 39.
- (10) K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, “Transparent conductors-A status review”, *Thin Solid Films*, **102** (1983) 1.
- (11) J. R. Bellingham, W. A. Phillips, C. J. Adkins, “Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides”, *J. Material Science Letters*, **11** (1992) 263.
- (12) 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 (改訂第2版)」, オーム社, (2006年), p.60.
- (13) 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 (改訂第2版)」, オーム社, (2006年), p.59.
- (14) Y. Murayama, “Structures of gold thin films formed by ion plating”, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **2** (1974) 1.
- (15) Y. Murayama, K. Kashiwagi, and M. Kikuchi, “Aluminum nitride films by rf reactive ion-plating”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (1980) 796.

- (16) Y. Murayama, and T. Takao, “Structure of a silicon carbide film synthesized by R.F. reactive ion plating”, *Thin solid films*, **40** (1977) 309.
- (17) K. Oumi, K. Kashiwagi, H. Kokai, and Y. Murayama, “Oxygenation process of Ti–O films formed by reactive ion plating”, *Jpn. J. Apply. Phys.*, **40** (2001) L468.
- (18) M. Yamashita, Y. Setsuhara, S. Miyake, M. Kumagai, T. Shoji, and J. Musil, “Inductively coupled reactive high-density plasmas designed for sputter deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 4291.
- (19) S. Miyake, Y. Setsuhara, J.Q. Zhang, M. Kamai, B. Kyoh, “Inductively coupled reactive high-density plasmas designed for sputter deposition”, *Surface and Coatings Tecnology*, **97** (1997) 768.
- (20) Y. Matsuda, T. Shiasaki, and M. Shinohara, “Smoothing of resistivity distributions of sputterd AZO thin film by the assist of ICP”, *Proc. SSP26*, A5-01 (2009).
- (21) S. Shirakata T. Sakemim, K. Awai, T. Yamamoto, “Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition”, *Superlattice and Microstructures*, **39** (2006) 218.
- (22) T. Yamada, K. Ikeda, S. Kishimoto, M. Makino, T. Yamamoto, “Effects of oxygen partial pressure on doping properties of Ga-doped ZnO films prepared by ion-plating with traveling substrate”, *Surface and Coating s Technology*, **201** (2006) 4004.
- (23) 「JIS K6900 プラスチックー用語」, 日本工業規格, (1994) .
- (24) S.Yao, “Rerationship between macromolecular structure and glass transition temperature”, *日本レオロジー学会誌*, **28** (2000) 183.
- (25) H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, and T. Yamamoto, “Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films”, *Thin Solid Films*, **518** (2009) 1386.
- (26) I. Kim, K.-S. Lee, T. S. Lee, J.-H. Jeong, B.-K. Cheong, Y.-J. Baik, and W. M. Kim, “Effect of fluorine addition on transparent and conducting Al doped ZnO films”, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 063701.
- (27) J. Steinhäuser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, “Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films”, *Appl. Phys. Let.*, **90** (2007) 142107.
- (28) H. Fujiwara, and M. Kondo, “Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and

- band-edge absorption”, *Physical Review*, **B71** (2005) 075109.
- (29) H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda, “Interface-layer formation in microcrystalline Si:H growth on ZnO substrates studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 2400.
- (30) P. I. Rovira, and R. W. Collins, “Analysis of specular and textured SnO<sub>2</sub>:F films by high speed four-parameter Stokes vector spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 2015.
- (31) 藤原 裕之, 「分光エリプソメトリー」, 丸善, (2003) .





## 第3章 RF プラズマアシスト DC スパッタリングによりガラス基板上に作製した GZO 透明導電膜

### 3.1 はじめに

ZnO 透明導電膜を DC スパッタリング法で作製する場合、ターゲットのエロージョン直上の部分において膜の比抵抗が増加し、比抵抗分布の均一性が悪化する。この比抵抗増加は、エロージョン直上部分への大量の酸素の供給、酸素イオン、ラジカルによるボンバードメントであると考えられていることはすでに第2章で論じた。また、エロージョン上の比抵抗増加の程度は、ターゲットの酸素含有量に関係があると報告されている<sup>(1)</sup>。比抵抗分布の均一化に関して、RF 重畳 DC スパッタリング法や外部磁場を用いる方法、RF プラズマアシスト法など様々な方法が報告されている<sup>(2)-(6)</sup>。これらの報告において、基板温度は 200°C 程度の高温であり、室温近くで均一性が得られた報告はない。また、スパッタリングガスとして、Ar と反応性ガスをターゲットに対して流しており、長時間のスパッタリングで反応性ガスによりターゲットが変質する恐れがある。もしも、エロージョン部分における酸素の影響を抑えられれば、比抵抗の増加を抑制することができるのではないかとと思われる。酸素の影響を抑える方法として、ターゲットからスパッタリングにより弾き出された酸素が基板に到達する前に還元し酸化を抑制する方法、基板に到達した酸素を還元する方法などが考えられる。

一方で、透明導電膜は湿度によって膜の比抵抗が増加する。これは、第 1.2.2 項で論じたように、粒界への水の吸着が原因であるとされている。粒界への水の吸着は、粒界を減少させること、粒界を密にすることで水の侵入を抑制することできると考えられる。基板に到達する粒子に対して RF プラズマにより適度なエネルギーを持たせることが出来れば、結晶性を改善し、水の侵入を抑制できるのではないかと考えられる。

そこで、本研究ではターゲット—基板間、および基板に到達した酸素を還元する方法として、基板近傍に水素を導入し、さらに水素と酸素の反応性を促進するために、RF プラズマをターゲット—基板間に発生させている。このことにより、エロージョン直上の膜の比抵抗改善効果を期待した。また、ターゲット近傍にスパッタリングのための Ar ガスのみを導入することで、反応性ガスとターゲットを空間的に分離する事ができる。このことにより、ターゲット近傍は常に Ar 雰囲気にすることが可能であり、工業的な生産を前提とした長時間のスパッタリングにおいてもターゲットの状態を安定に維持できるものと期待される。

本章では、ターゲット-基板間に発生させた RF プラズマにより、エロージョン直上の膜に対する酸素の過剰供給、およびボンバードメントに対し、還元性ガスである水素との反応性を向上させ、膜の酸化、およびダメージの抑制による比抵抗分布の改善を行った結果について述べる。得られた結果をもとに、成膜中における RF プラズマの効果について考察を行う。また、膜の温湿度に対する耐久性について、RF 電力との関係、および膜の劣化メカニズムについて考察した結果を述べる。本論文の最終目的はプラスチックフィルム上への高性能 Ga ドープ ZnO(GZO)透明導電膜の作製であるが、膜特性に対する RF プラズマの効果検討を行うため、本章ではガラス基板上に作製した GZO 膜のみについて検討した。

## 3.2 実験方法

実験は、図 3.1 に示す RF プラズマアシスト DC スパッタリング装置を用いて行った。基板近傍にプラズマを発生させるため、ターゲットと基板との間に 2.5 ターンのコイルを設置し、周波数 13.56 MHz の高周波電力を印加した。基板は 11x11cm 角の無アルカリガラス(Corning EAGLE2000, 0.7 mm)を用い、10x10cm の範囲に GZO 膜を作製した。本研究は PET フィルムを代表とするプラスチックフィルム上への低温成膜を前提とするため、成膜前、および成膜中において、基板に対し意図的な加熱は行わなかった。ターゲットは 4 inch  $\phi$  の GZO 焼結体ターゲット (旭硝子セラミックス (株) 製) を用いた。ターゲット-基板間(以下: T-S 間)距離は、基板の位置を上下することで変更した。この時、基板と RF 発生用コイルの間隔が同じになるようターゲットとコイルの間隔が異なる 2 種類のコイルを用いた。スパッタリングに用いる Ar ガスはターゲット近傍に導入し、Ar+H<sub>2</sub> ガスはターゲット近傍に流れるよう、ガス導入管を配置した。ガス流量は Ar, Ar+H<sub>2</sub> ガスそれぞれ 30 sccm 一定とした。GZO 膜の厚みはおおよそ 200 nm である。

膜の評価は次の方法で行った。膜厚は蛍光 X 線装置 (リガク製, Primini) を用い、検量線法で測定した。シート抵抗および電気特性は 4 端子式抵抗計 (三菱化学製, Loresta-GP MCP T-610), および Van der Pouw 法による Hall 効果測定装置 (Nanometrics Inc. 製, HL5500PC) を用いた。結晶構造解析は粉末 X 線回折装置 (リガク製, TTR-III: 以下 XRD) および超高分解能電界放出型透過電子顕微鏡 (日立製作所製, HF-2000: 以下 FE-TEM) を、表面及び断面の微細構造観察は超高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (日立製作所製, S-4700: 以下 SEM) を用いた。光学的特性は紫外可視分光光度計 (島津製作所製, UV-3100PC) を用いて測定を行った。膜の電気特性、結晶性の面内分布の測定のため、図 3.2 に示すように、10x10 cm の成膜領域において 1 cm 毎に 10 等分した試料を用いた。その際、ターゲット中心上にあたる位置を 0mm とした。

一方、成膜中におけるチャンバー内部の雰囲気測定のため、プロセスガスモニター (ULVAC 製, Qulee CGM-052) を設置した。また、プラズマ発光分光を行うため、ファイバマルチチャンネル分光器 (Ocean Optics Inc. 製, USB2000) を用い、チャンバーの石英窓を介して設置したファイバーによって採光したプラズマ発光の分光分析を行った。

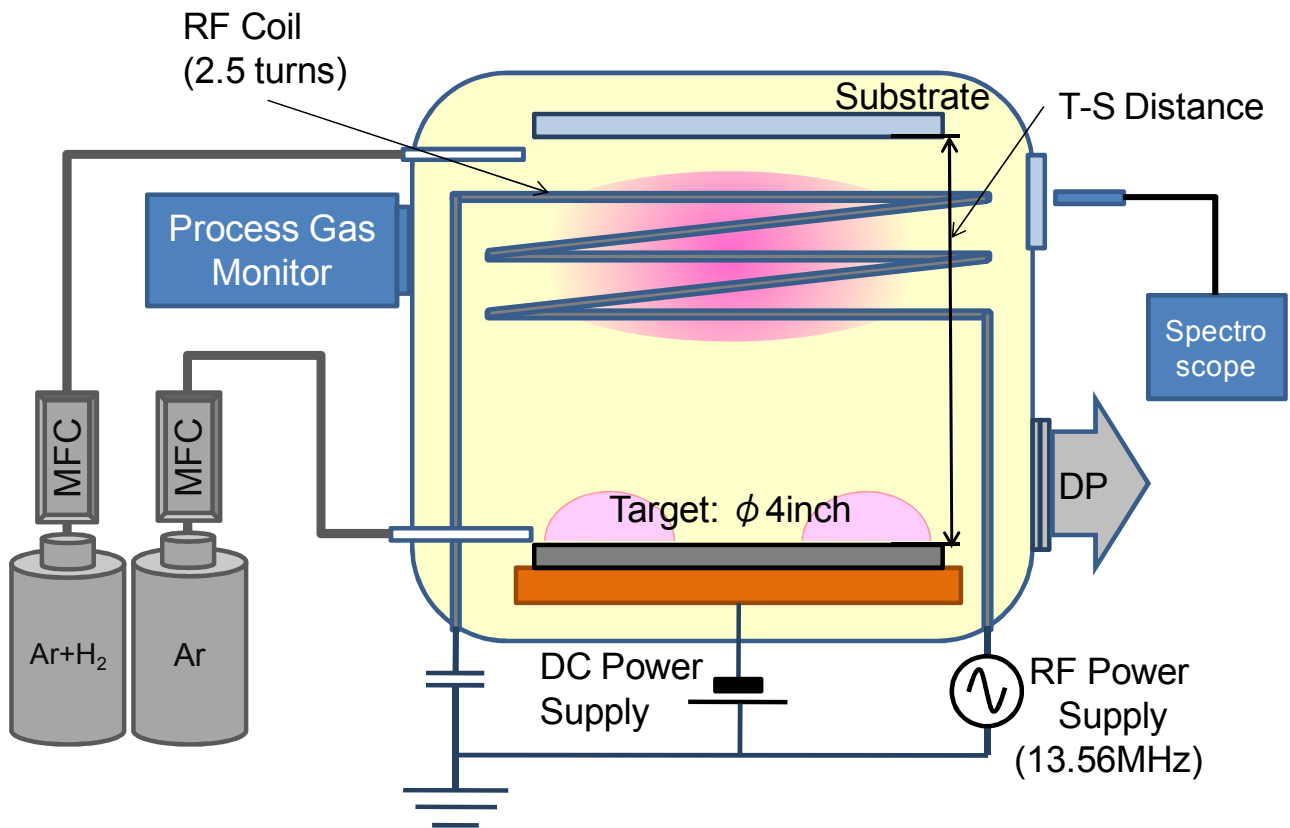


図 3.1 : RF プラズマアシスト DC スパッタリング装置概略図

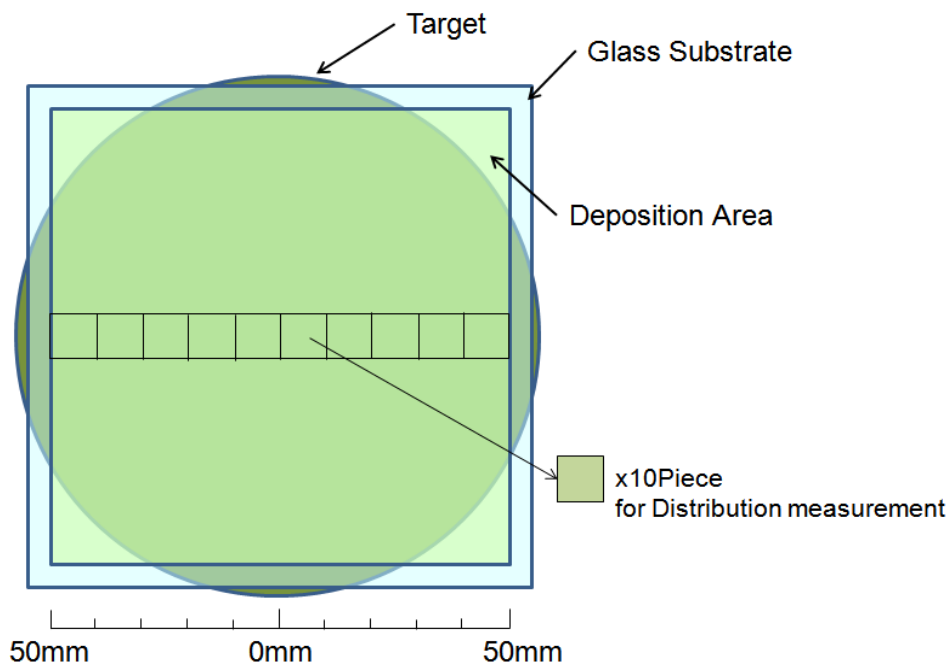


図 3.2 : 分布評価用サンプル切出し位置

RFプラズマアシスト有無によるチャンバー内部の様子を図3.3に示す。図3.3(a)に示すように、RFプラズマアシストを行わない場合、ターゲット上に発生するプラズマの発光のみが見られる。一方、RFプラズマアシスト有りの場合、図3.3(b)に示すようにターゲットのプラズマは見られるが、それ以外にT-S間にもRFコイルによるプラズマの発光が見られる。RFコイルにより励起されたプラズマは、T-S間に局在しているのではなく、チャンバー全体に広がりを持っているように見える。このプラズマにより、基板近傍に導入された反応性ガスの活性化、T-S間の粒子の反応性向上を行うことが期待される。

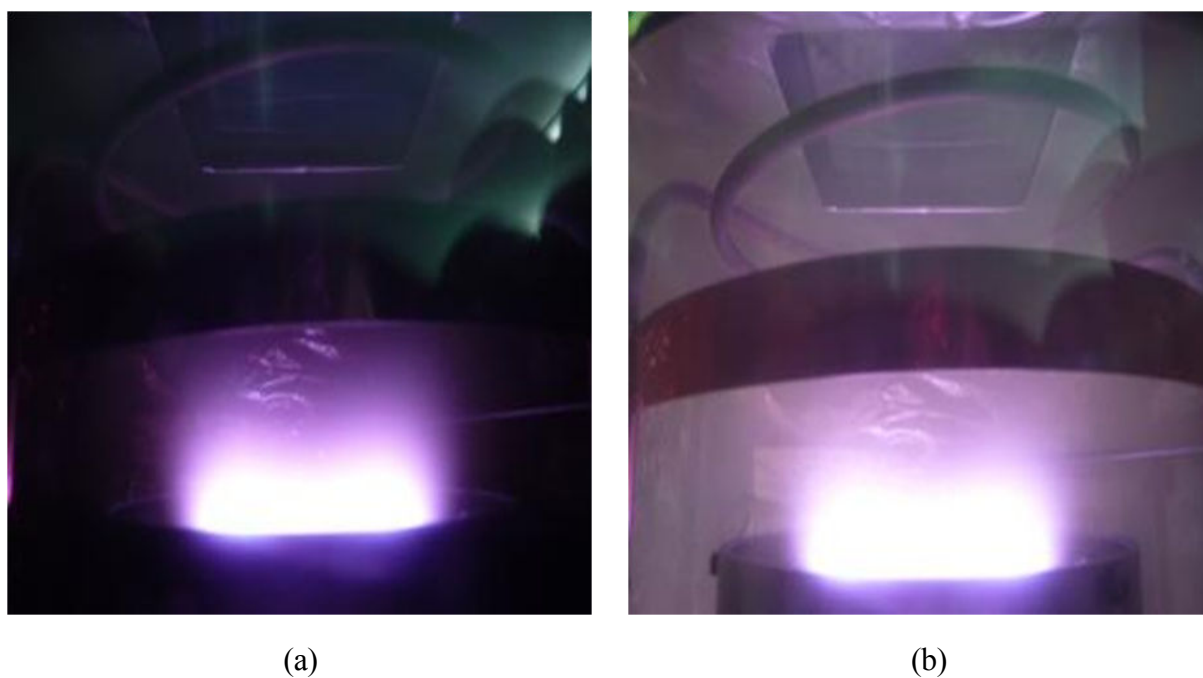


図 3.3 : RFプラズマアシスト有無でのチャンバー内部の様子 : (a) RFプラズマアシスト無し(0 W), (b) RFプラズマアシスト有り(300 W)

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 RF 電力依存性

前節の結果より、コイルを T-S 間に設置し RF 電力を印加することで、基板近傍までプラズマを発生することができた。そこで、RF によって発生するプラズマが GZO 膜の特性に及ぼす影響について検討を行った。実験条件を表 3.1 に示す。スパッタリング電力を 350 W 一定、反応性ガスの Ar に対する水素流量比(以下： $R_{H_2}$ )= 0.1 において、RF 電力を変化させたときのスパッタ電圧、および電流の変化を図 3.4 に示す。スパッタ電圧は RF 電力の増加と共に減少し、電流は増加する傾向が見られる。この時、電圧の減少量は RF 電力を 0 W から 500 W に変化させた場合において 50 V 程度である。これは T-S 間およびチャンバー全体にプラズマが発生することでプラズマ密度が増加し、ターゲットに流れる電流が増加したものと考えられる。スパッタ電源の制御は定電力で行っているため、電流の増加分がスパッタ電圧の減少となって現れたものである。このスパッタ電圧、および電流の変化が RF 電力に対し一次的であることから、RF によるプラズマは RF 電力に比例して密度が増加しているのではないかと考えられる。

次に、図 3.4 と同じ条件 ( $R_{H_2}=0.1$ ) における RF 電力と成膜レートの関係を図 3.5 に示す。この時、成膜レートは基板中心部分に対して算出した。図より、RF 電力 300 W 以下では電力の増加に対し成膜レートは単調に増加し、RF 電力 300 W 以上において飽和する傾向が見られる。300 W 以下ではプラズマ密度の増加によりスパッタレートが向上したものと説明できる。

表 3.1 : 実験条件 (RF 電力依存性)

Target	5.7 wt%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO
Substrate	Glass (Corning EAGLE2000)
Base Pressure	$< 1 \times 10^{-3}$ Pa
Gas Pressure	0.2 Pa
H <sub>2</sub> Gas Flow Ratio	0.1, 0.2
Target – Substrate Distance	120 mm
DC Sputtering Power	350 W
RF Assisted Power	0~500 W
Substrate Temperature	Ambient
Deposition Time (Thickness)	420 sec (Approx. 200 nm)

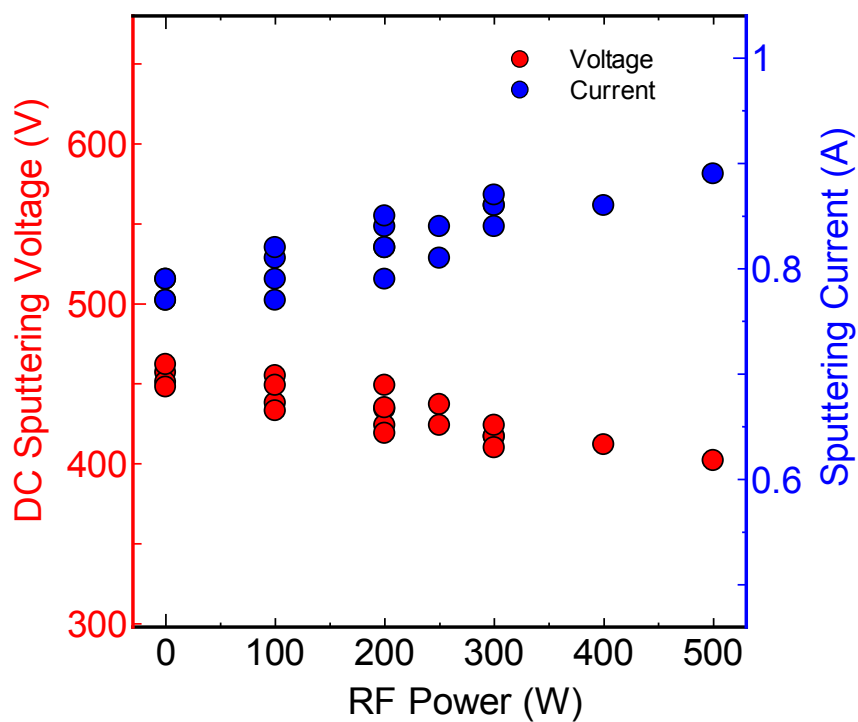


図 3.4 : RF 電力とスパッタリング電圧, 電流の関係

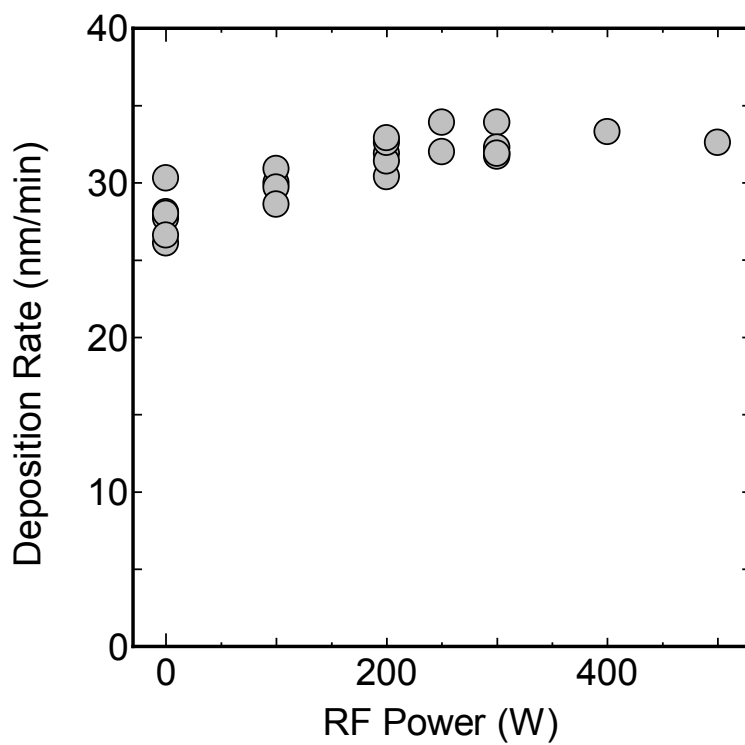


図 3.5 : RF 電力と成膜レートの関係

RF 電力に対する基板の抵抗値分布を見るため、各 RF 電力で作製した GZO 膜のシート抵抗分布を測定した。R<sub>H2</sub>= 0.1, T-S 間距離 : 120 mm において、RF 電力を 0~500 W まで変化させたときに得られた GZO 膜のシート抵抗分布を図 3.6 に示す。膜のシート抵抗は RF 電力 : 0 W のとき、ターゲットのエロージョン直上に相当する中心から 20~40 mm の位置において、中心部分と比較し 3 桁以上高い値となる。RF 電力 : 100~300 W では、RF 電力の増加と共にエロージョン部分のシート抵抗は減少し、300 W で最も低いシート抵抗値になる。この時のエロージョンのシート抵抗値は中心部分とほぼ同じ値である。さらに RF 電力を増加すると膜全体の抵抗値が増加することがわかる。一連の RF 電力の変化で、RF 電力 : 0~300 W において、中心部分のシート抵抗はほとんど変化が見られていない。

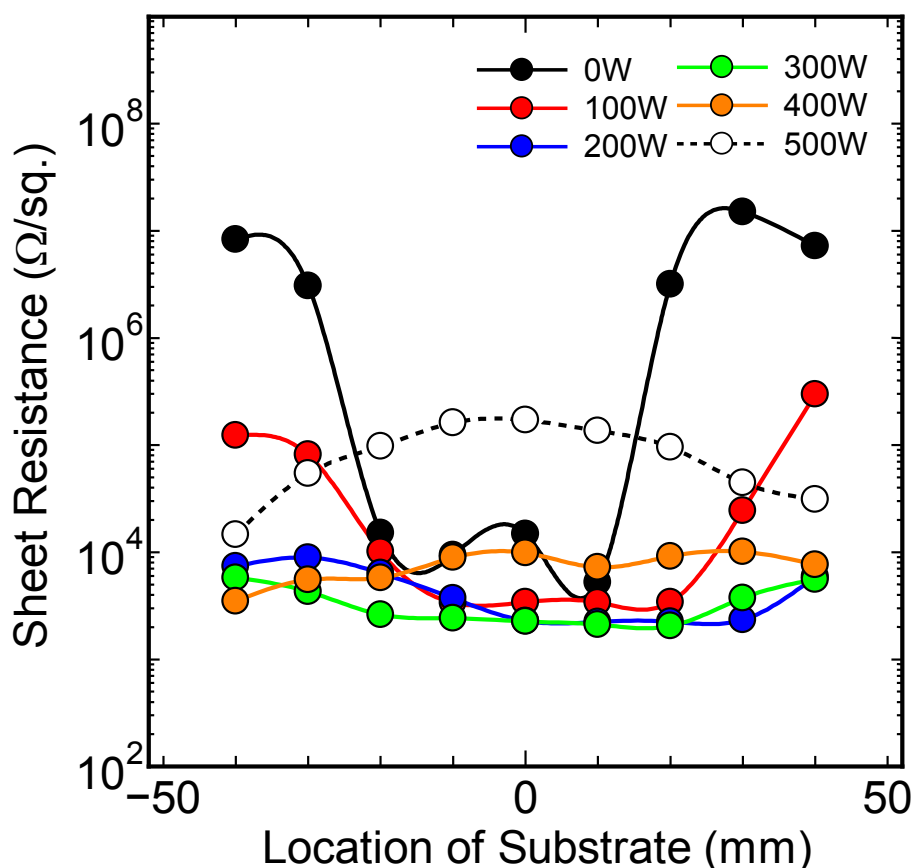


図 3.6 : RF 電力を変化させた場合のシート抵抗の面内分布



得られた膜の中央部分における透過率の分光特性を図 3.7 に示す。すべての条件で作製した膜において、可視光領域では膜の厚みによる干渉が見られる。干渉の違いは成膜時間を一定としたことで、成膜レートの違いにより膜厚の差としてあらわれたものである。RF 電力：0~300 W で作製した膜の透過率はほとんど変化が見られず、400 W 以上において 500 nm 以短の透過率が減少する傾向が見られる。また、近赤外領域において、400 W までは RF 電力の増加に伴い透過率が減少するが 500 W では若干上昇している。この時の各 RF 電力における基板を含む可視光領域、および近赤外領域の平均透過率を表 3.2 にまとめる。

RF 電力に対するシート抵抗および透過率の変化から、RF 電力が 300 W 以下の領域における比抵抗の減少は、RF プラズマによりキャリア密度、および移動度の増加である可能性を示している。また、400 W 以上では、膜の透過率において短波長側に吸収が見られることから、RF プラズマにより過剰に還元が進むことで酸素空孔が過剰となり、有効なキャリアを生成できないこと、また金属としての Zn が発生することなどが考えられる。

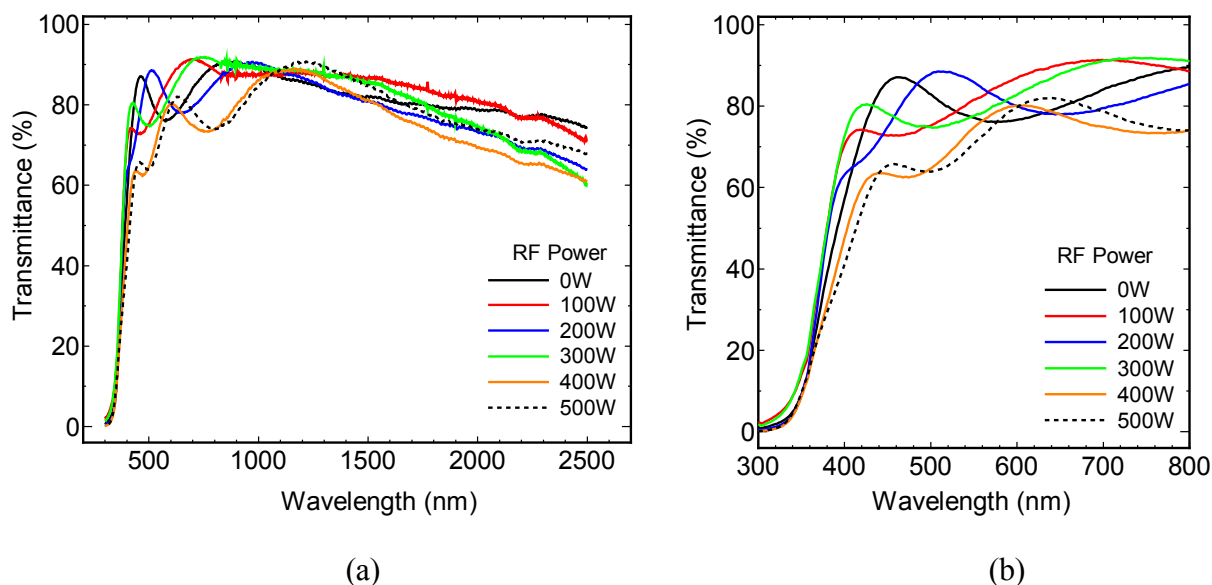


図 3.7 : RF 電力を変化させた場合のターゲット直上の GZO 膜の透過率

: (a) 紫外 - 可視 - 近赤外, (b) 紫外 - 可視

表 3.2 : 可視光および近赤外領域の平均透過率

RF Power (W)	Average Transmittance (%)	
	Visible wavelength range (400 - 800 nm)	Near Infrared wavelength range (800 - 2500 nm)
0	81.3	81.8
100	83.7	83.2
200	80.3	78.5
300	83.6	80.0
400	71.6	75.9
500	71.9	79.2

### 3.3.2 ターゲット-基板間距離依存性

前項では RF 電力依存性に関する検討を行った。結果より、RF 電力の増加とともにエロージョン部分の比抵抗は改善され、RF 電力:300 W において基板内の中央から±40 mm の範囲でほぼ均一な分布を得ることができた。前項では T-S 間距離を 120 mm 一定として成膜を行っていた。T-S 間を短縮することで、RF プラズマを狭い空間に閉じ込め、プラズマの密度が増加し、導入する反応性ガスとスパッタされた粒子との反応性を向上させることができると考え GZO 膜の特性改善を試みた。

実験条件を表 3.3 に示す。T-S 間距離は 70 mm、および 120 mm とした。T-S 間距離を変化させた場合、基板とコイル上端、反応性ガス導入口の相対的な位置は同じとなるようにした。RF 電力は 0, 300 W とし、その他は前項と同一条件で行った。また、膜厚はほぼ 200nm となるよう T-S 間距離に応じ成膜時間を変化させた。

T-S 間距離 : 70, 120 mm,  $R_{H_2} = 0.1$  で作製した GZO 膜の基板中央部、およびエロージョン部のシート抵抗と RF 電力の関係を図 3.8 に示す。T-S 間距離が 120 mm の場合、100W の RF 電力を印加することで中央部とエロージョン部のシート抵抗の差は急激に減少し、その後 300 W まで差は小さくなる傾向が見られる。300 W まで RF 電力を増加した場合に両者の差はほとんどなくなり、均一な分布が得られる。また、T-S 間距離 70 mm では、RF 電力 : 0 W の場合、エロージョンと中央部のシート抵抗の差、およびそれぞれの値は 120 mm の場合と比較し小さい。RF 電力を増加させると、シート抵抗の差は 120 mm の場合と同様に徐々に減少し、300 W でほぼ同じ値となる。この結果より、T-S 間距離 : 70 mm の場合でも RF 電力をコイルに印加し、T-S 間にプラズマを発生させることでエロージョン部分の比抵抗を改善することが可能であることから、T-S 間距離を縮めること

により分布の均一性を保ったまま比抵抗が改善出来ることを確認した。

そこで、T-S間距離の違いによる比抵抗の面内分布の測定を行った。RF電力：300 W、 $R_{H2}=0.1$ において、T-S間距離：70mm、および120 mmで作製したGZO膜の比抵抗の面内分布を図3.9に示す。GZO膜の比抵抗分布は、T-S間距離：70 mm、120 mmそれぞれ、-40～30 mm、-40～40 mmの範囲においてほぼ均一な分布を示している。比抵抗の絶対値は、T-S間距離：120 mmにおいて、 $4\sim 8\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ であるのに対し、70 mmでは $0.8\sim 1.4\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ である。T-S間距離を120 mmから70 mmへと50 mm短縮することにより、比抵抗は1/5程度に改善されることが得られた。

表 3.3：実験条件（ターゲット-基板間距離依存性）

Target	5.7wt%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO
Substrate	Glass (Corning EAGLE2000)
Base Pressure	$< 1\times 10^{-3}$ Pa
Gas Pressure	0.2 Pa
H <sub>2</sub> Gas Flow Ratio	0.1
Target – Substrate Distance	70, 120 mm
DC Sputtering Power	350 W
RF Assisted Power	0, 300W
Substrate Temperature	Ambient
Deposition Time (Thickness)	180 sec (T-S: 70 mm) 420 sec (T-S: 120 mm) (Approx. 200 nm)

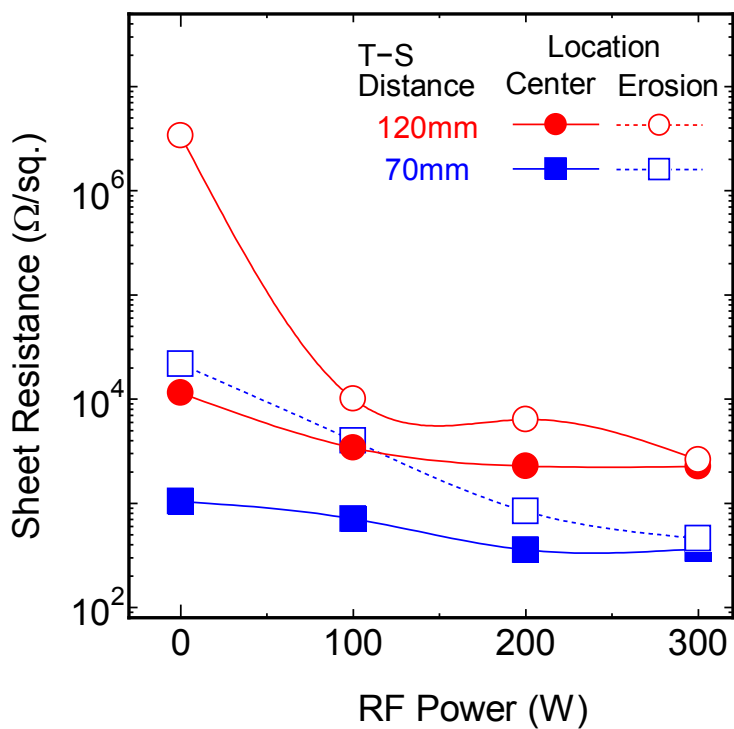


図 3.8 :  $R_{H2}=0.1$  で作製した GZO 膜のシート抵抗と RF 電力, T-S 間距離の関係

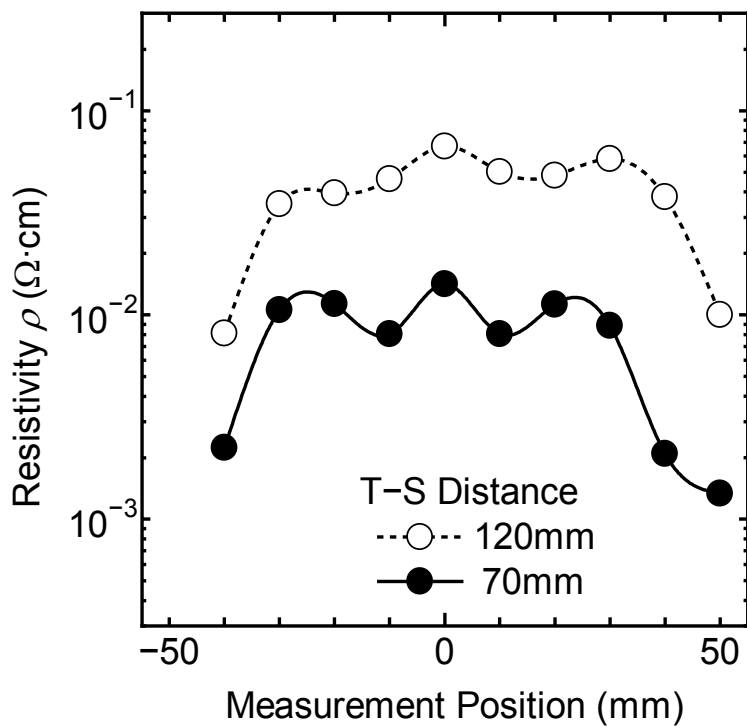


図 3.9 : RF 電力 300W,  $R_{H2}=0.1$  で作製した GZO 膜の比抵抗の面内分布

### 3.3.3 水素流量依存性

本項では、シート抵抗分布の反応性ガスである水素流量に対する依存性について検討を行った結果を述べる。実験条件を表 3.4 に示す。成膜は、RF 電力を 300 W、DC 電力を 350 W 一定とし、T-S 間距離は 120 mm で行った。ターゲット側に流す Ar 量を 30 sccm、基板側に流す Ar+H<sub>2</sub> ガス流量を 50 sccm 一定とし R<sub>H2</sub> を 0~0.1 の範囲で変化させた。

R<sub>H2</sub> に対する基板内のシート抵抗分布を図 3.10 に示す。シート抵抗は R<sub>H2</sub> の増加と共に減少し、基板内の分布も均一化する。RF プラズマを用いて成膜を行っているので、R<sub>H2</sub> の増加はターゲットからの酸素と反応する水素量が増加し、エロージョン部分における比抵抗増加を抑制したためであると考えられる。

図 3.11 に基板中央部における透過率スペクトルを示す。可視領域では大きな変化は見られないが、赤外領域において、水素量の増加とともに透過率が減少する傾向が見られる。赤外領域の透過率の減少は、キャリア密度が増加し、プラズマ吸収波長が短波長側にシフトしたためであると考えられる。

これまでの結果をまとめる。抵抗値分布は RF プラズマを用いず、還元雰囲気のみでは RF プラズマを用いた場合改善されなかった。また、RF プラズマを用い、Ar 雰囲気下で成膜した場合においても比抵抗分布は改善されなかった。これから、均一な比抵抗分布を得るためには、RF プラズマと水素による還元雰囲気の両方が必要であると言える。

表 3.4 : 実験条件 (水素流量依存性)

Target	5.7wt%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO
Substrate	Glass (Corning EAGLE2000)
Base Pressure	< 1×10 <sup>-3</sup> Pa
Gas Pressure	0.3 Pa
H <sub>2</sub> Gas Flow Ratio	0 - 0.1
Target – Substrate Distance	120 mm
DC Sputtering Power	350 W
RF Assisted Power	300W
Substrate Temperature	Ambient
Deposition Time (Thickness)	420 sec (T-S: 120 mm) (Approx. 200 nm)

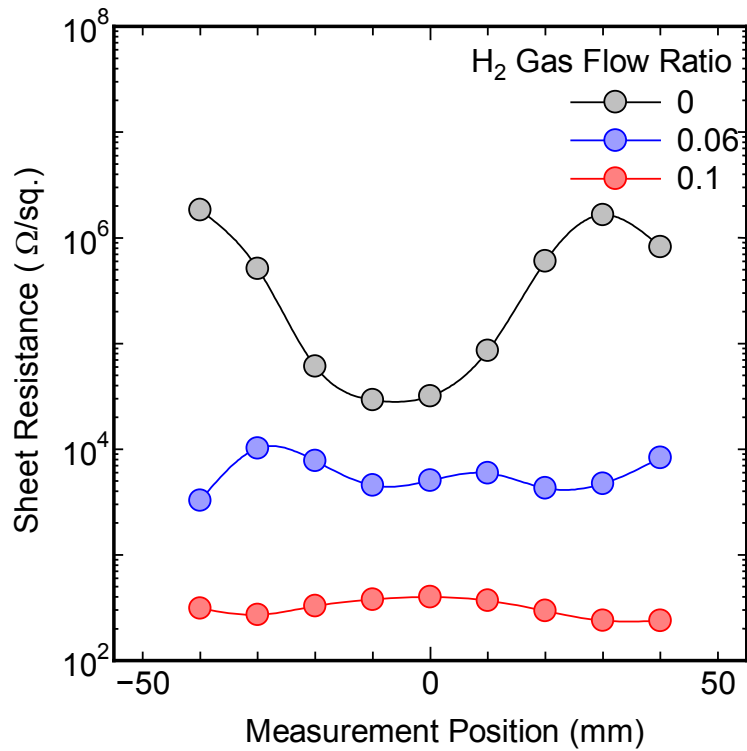


図 3.10 : 水素ガス流量比を変化させたときのシート抵抗分布

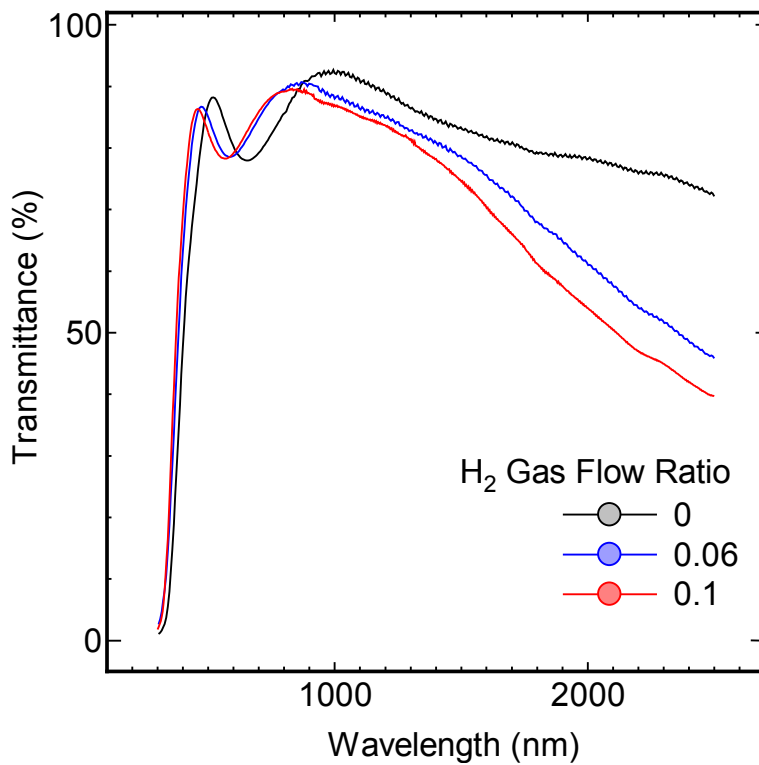


図 3.11 : 基板中央部における水素ガス流量比と透過率の関係

### 3.4 RF プラズマによるエロージョン部の膜特性改善

第 3.3 節において、T-S 間距離を短縮し RF プラズマを用いることで、比抵抗の面内分布を均一にし、値を低減できることを確認した。そこで、本節では RF プラズマがエロージョン上の膜におよぼす効果について検討を行った。RF 電力：0 および 300 W， $R_{H2}=0.1$ ，T-S 間距離：70mm で作製した GZO 膜の比抵抗の面内分布を図 3.12 に示す。RF プラズマを用いない場合，比抵抗はエロージョン部分で  $1.8\sim 4.5\times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ ，中央部分は  $2.0\sim 4.5\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  であり，比抵抗の差は約 10 倍である。RF プラズマを用いた場合，比抵抗はエロージョン部分，中央部分それぞれ  $0.9\sim 1.1\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ ， $0.8\sim 1.4\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  と差はほとんどなく，分布は T-S 間距離：120 mm と同様に改善される。図 3.13 に膜の Hall 移動度，およびキャリア密度の分布を示す。また，エロージョン，および中央部分における，RF 有無での Hall 移動度，キャリア密度，および比抵抗の値を表 3.5 に示す。RF 電力：0W の場合，エロージョン部分に対する中央部分の Hall 移動度，およびキャリア密度の比は，それぞれ 0.25，および 0.5 である。一方，RF 電力：300W におけるエロージョン部分に対する中央部分の Hall 移動度，キャリア密度の比は両者とも 1.0 である。Hall 移動度およびキャリア密度の分布においても，RF プラズマアシストによりほぼ均一になっていることがわかる。

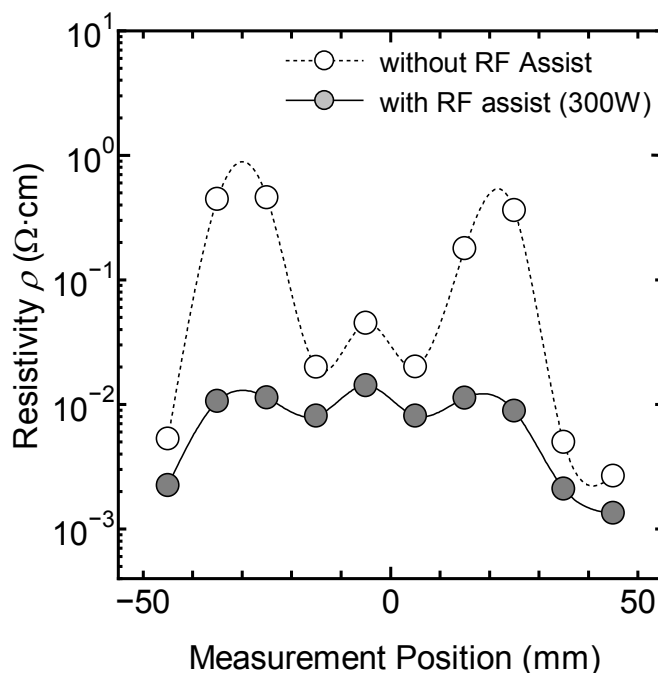


図 3.12 : T-S 間距離：70 mm， $R_{H2}=0.1$  で作製した GZO 膜の比抵抗の面内分布

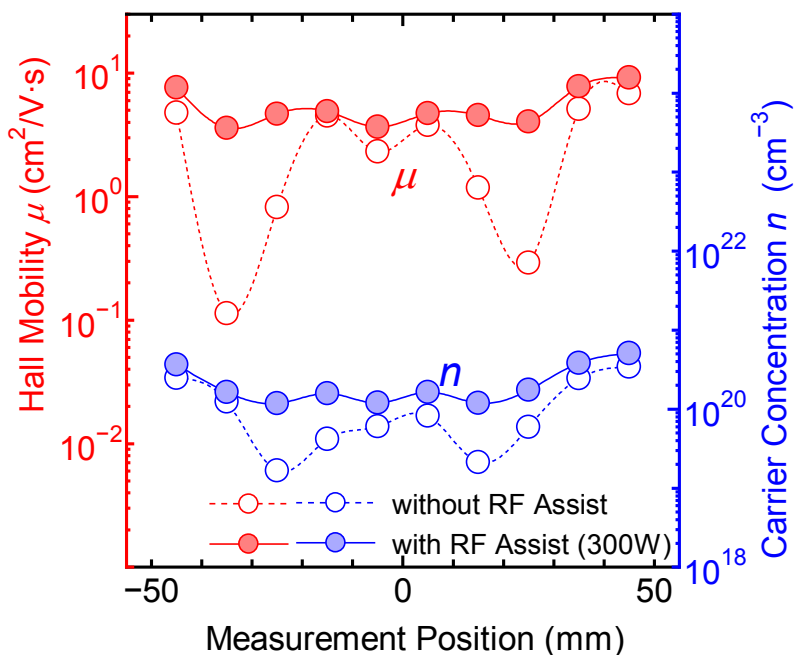


図 3.13 : T-S 間距離 : 70 mm,  $R_{H2} = 0.1$  で作製した GZO 膜の Hall 移動度およびキャリア密度の面内分布

表 3.5 : T-S 間距離 70 mm,  $R_{H2} = 0.1$  で作製した GZO 膜の電気特性

Position	RF Power (W)	Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Hall Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Carrier Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
Center	0	$2.0 \sim 4.5 \times 10^{-2}$	2.3 ~ 4.5	$4.2 \sim 8.2 \times 10^{-19}$
	300	$0.8 \sim 1.4 \times 10^{-2}$	3.6 ~ 4.9	$1.2 \sim 1.7 \times 10^{-20}$
Erosion	0	$1.8 \sim 4.5 \times 10^{-1}$	0.8 ~ 1.2	$1.6 \sim 4.2 \times 10^{-19}$
	300	$0.9 \sim 1.1 \times 10^{-2}$	3.6 ~ 4.6	$1.2 \sim 1.7 \times 10^{-20}$

RF プラズマを T-S 間に発生させることで、エロージョン部分の比抵抗値が大幅に改善された。この理由として、エロージョン部分の Hall 移動度、キャリア密度の両方が増加していることを示した。

そこで、Hall 移動度の増加について詳細な検討を行うため、図 3.12 および図 3.13 で得られた膜の電気特性が改善されたエロージョン部分における、RF プラズマ有無での結晶性の違いを評価した。T-S 間距離 : 70 mm,  $R_{H2} = 0.1$  で作製した GZO 膜の(a)エロージ



オン部分および(b)基板中央部分の XRD パターンを図 3.14 に示す。基板中央部における ZnO(0002)の回折強度は RF プラズマを用いることで増加するが、半値幅に大きな変化は見られない。次に、エロージョン部分の XRD パターンを比較すると、基板中央部分と同様、RF プラズマを用いることでピーク強度が増加する。エロージョン部分の ZnO(0002) 回折ピークの半値幅は RF 電力：0 W の時 2.36°、RF 電力：300 W の時 1.34°であり、RF プラズマを用いることで半値幅が減少する。

エロージョン部分の GZO 膜表面および断面の観察を行った。図 3.15 に(a)RF 電力：0 W で成膜を行った膜、および(b)RF 電力：300 W で作製した膜の表面 SEM 像を示す。RF プラズマアシストの有無による膜の表面を比較すると、膜の結晶粒径が大きく異なっている。RF 電力：0 W の場合、10~20 nm 程度の小粒径結晶の中に 50 nm 程度の粒径のものが散在している。一方、RF 電力：300 W で作製した膜の結晶粒径は大部分が 80~100 nm であり、その中に 20 nm 程度のものが存在している。膜の結晶粒界では、不純物が偏析し粒界散乱により移動度が低下する。結晶粒径の増加は、単位面積当りの粒界の数を減少する結果となり、移動度が増加したものと考えている。

さらに詳細な検討を行うため RF 電力：0, 300 W で作製した GZO 膜におけるエロージョン部分の断面 TEM 像、および膜表面近傍の電子線回折像を図 3.16 に示す。(a)RF 電力：0 W で作製した膜と(b)RF 電力：300 W で作製した膜の断面 TEM 像より、両方とも結晶は基板との界面から柱状に成長していることが確認できる。しかし、結晶粒の大きさ(柱の幅)を比較すると、表面の SEM 観察を行った結果とほぼ一致し、膜の断面全てにおいて結晶粒の大きさが異なっていることがわかる。また、結晶粒界は RF 電力：300 W で作製した膜の方が明瞭である。さらに両者の GZO 膜表面近傍の電子線回折像を比較すると、(c)RF 電力：0 W では回折パターンはリング状であり配向性が悪いことがわかる。結晶面のスポットとしてあらわれているものは、ZnO(0002)の他、Out-of-Plane での XRD パターンでは見られなかった ZnO(101)、ZnO(100)が見られることから、完全に ZnO(0002)、すなわち c 軸には配向しておらず、様々な配向が混在していることがわかる。一方、(d)RF 電力：300 W で作製した膜の回折像は、RF 電力：0 W の場合と比較し、ZnO(0002)のスポットが明瞭でありリング状には見られない。このとき、RF 電力：0 W で作製した膜に見られた他面による回折スポットはほとんど見られない。以上の結果および XRD パターンの結果を考慮すると、RF プラズマを用いることで、c 軸に強く配向した膜が得られることが確認された。キャリア密度との RF 電力関係は次節で論じる。

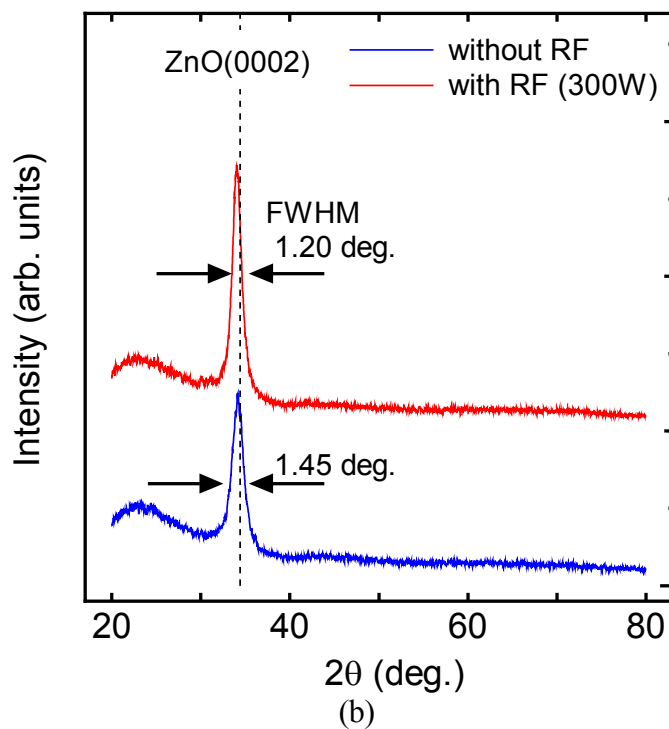
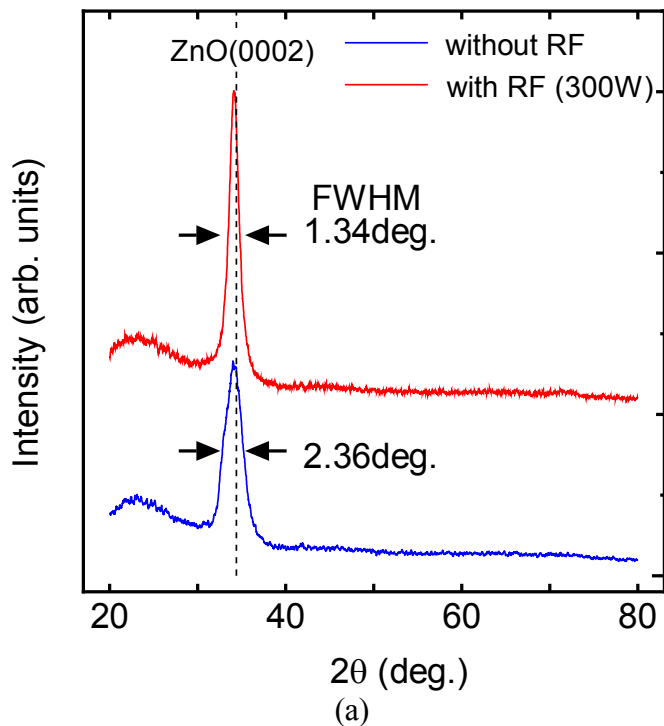
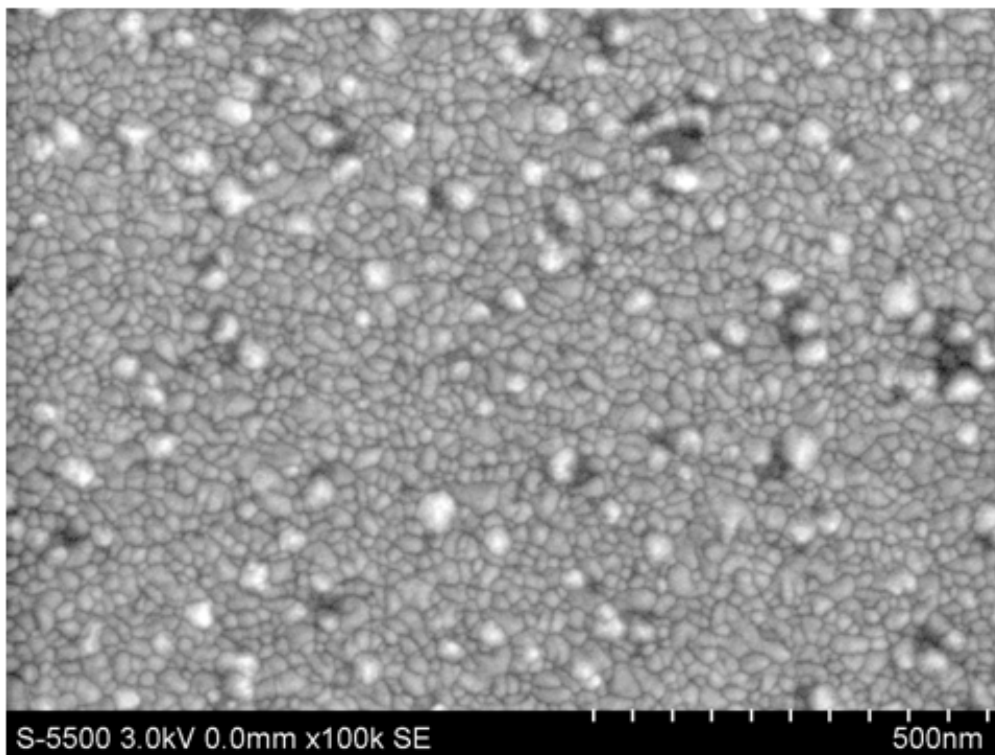
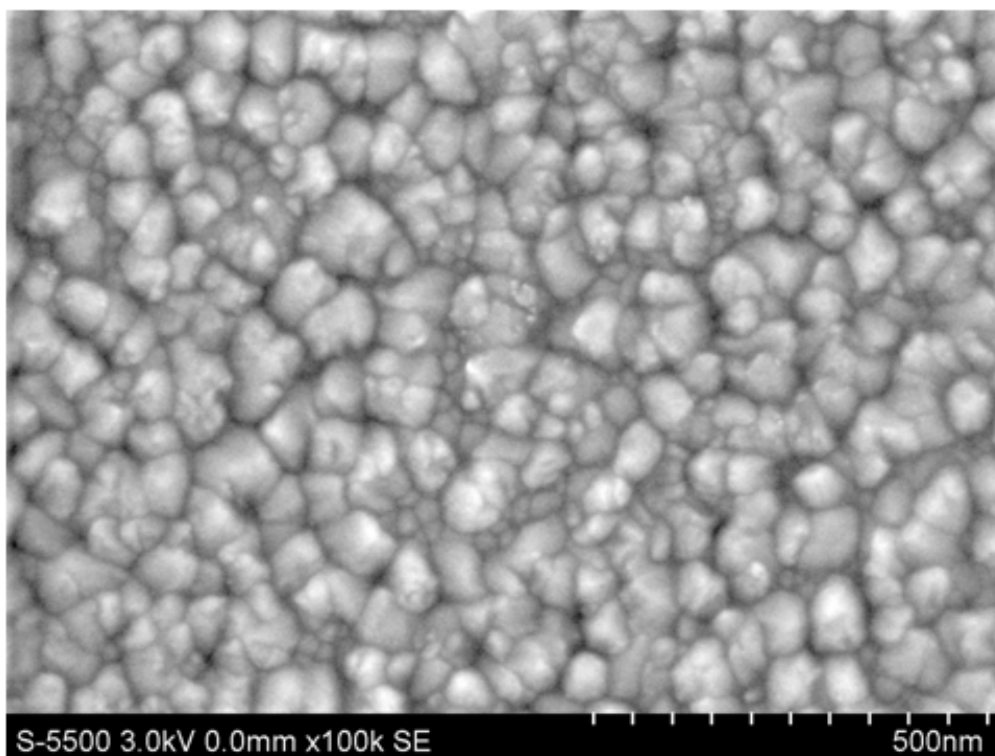


図 3.14 : T-S 間距離 70mm, RF 電力 300W,  $R_{H2} = 0.1$  で作製した GZO 膜の XRD パターン : (a) エロージョン部, (b)中央部



(a)



(b)

図 3.15 :  $R_{H_2}=0.1$  において, (a)RF 電力 : 0 W および(b)RF 電力 : 300 W で作製した GZO 膜のエロージョン部分の表面 SEM 像

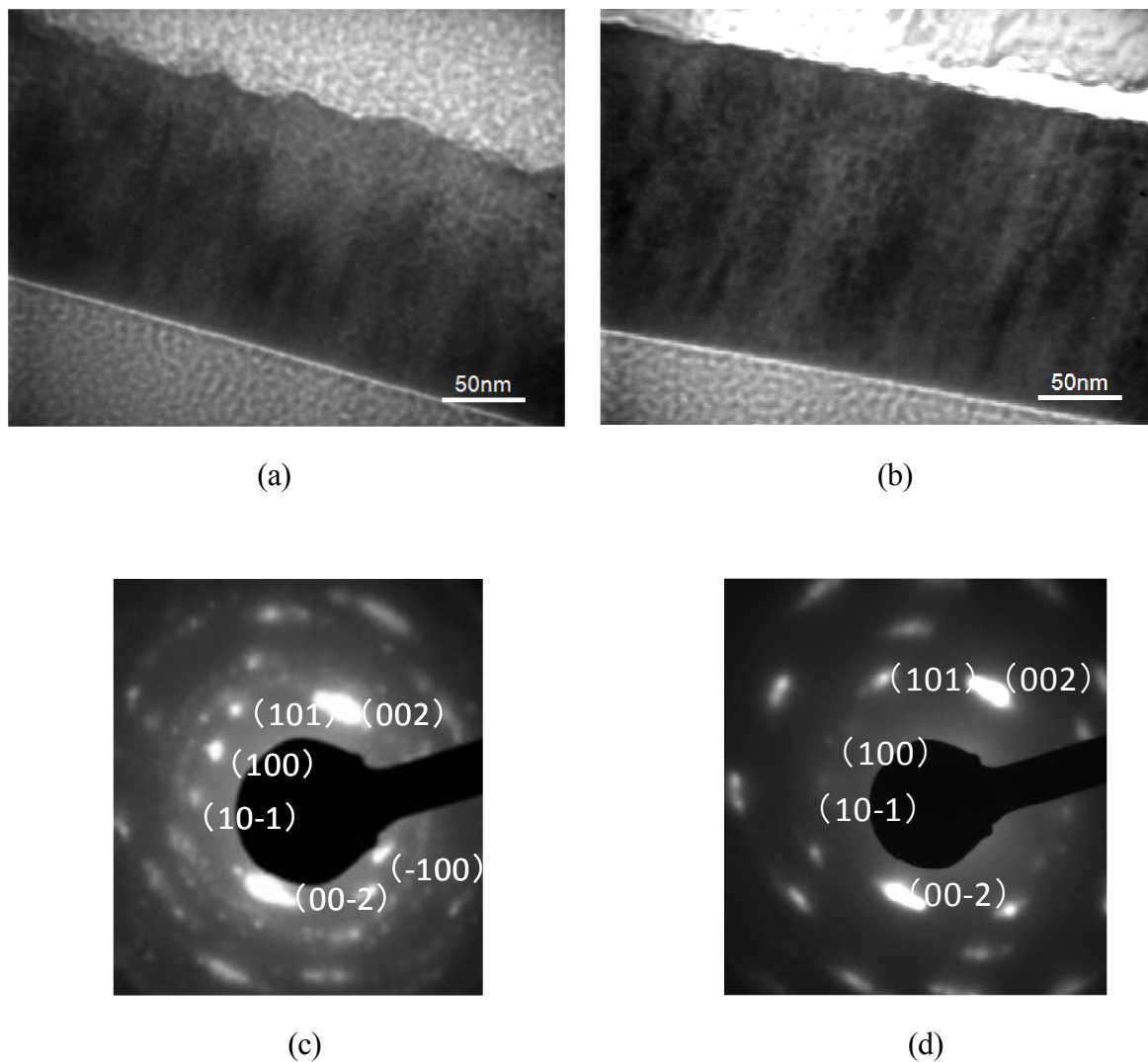


図 3.16 :  $R_{H_2}=0.1$  で作製した GZO 膜の断面 TEM 像および電子線回折像 : (a) RF 電力 : 0 W での断面 TEM 像, (b) RF 電力 : 300 W での断面 TEM 像, (c) RF 電力 : 0 W での電子線回折像, (d) RF 電力 : 300 W での電子線回折像

### 3.5 RF プラズマ効果のメカニズム

本節では、これまで得られた結果から、ガラス基板上に RF プラズマアシストスパッタリングにより作製した GZO 膜におけるエロージョン上での比抵抗の低減、および膜の耐久性に与えるプラズマの効果のメカニズムについて考察を行う。すでに、前節でエロージョン上での移動度の増加は結晶粒径の増加、結晶性の向上によるものであることを示した。ここでは、プラズマによる水素と酸素の反応を中心に、エロージョン上でのキャリア密度の増加、結晶性の改善について考察する。

Li ら<sup>(7)</sup>は Ti ターゲット、および Ar, N<sub>2</sub> ガスを用い、基板とターゲットの間に ICP コイルを設置してプラズマを発生させたときのイオンフラックス密度が RF 電力の増加と共に徐々に増加することを報告した。これより、ICP プラズマを用いた場合、RF 電力の増加と共に基板に到達するイオンフラックスの量は増加し、基板近傍での反応性が向上していることを示唆している。また、Yamashita ら<sup>(8)</sup>によって、DC スパッタリングのみの場合と比較し、ICP アシストを用いることで基板付近のプラズマ密度が大幅に増加すると報告されている。Minami ら<sup>(9)</sup>はターゲットのエロージョン上ではエネルギーを持った酸素原子、もしくは酸素イオンのボンバードメントにより結晶性が悪くなると結論している。また、Tominaga ら<sup>(10)</sup>は、エロージョン上に対応する部分の膜で、エネルギーを持った酸素原子によるボンバードメントにより結晶粒径が減少すると報告している。

そこで、T-S 間に発生するプラズマの分光測定を行うことでプラズマ中のイオンを測定し、RF プラズマにより反応性が向上するかの確認を行った。T-S 間の発光を観測するため、石英窓越しに固定したファイバーを用いて、プラズマの発光を採光した。ファイバーの開口部(0.5 mm φ)は、高さ方向においてターゲット上面より 55 mm の位置に、幅方向においてターゲット中央部となるよう設置した。成膜中に発生したプラズマの発光スペクトル分布と RF 電力の関係を図 3.17 に示す。スペクトルからイオン、および活性種の発光による鋭いピークが見られる。本検討では、プラズマ中における Zn<sup>+</sup> (636.3 nm), H<sup>+</sup> (656.4 nm) および O<sup>-</sup> (777 nm) に着目した。T-S 間距離 120mm で得られた Zn<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, および O<sup>-</sup> の発光強度と RF の電力の関係を図 3.18(a)~(c) にそれぞれ示す。すべての発光強度は RF 電力の増加と共に増加する傾向が見られる。これは、RF 電力の増加によりイオンの密度が増加しているものと考えられる。

エロージョン上の膜に入射する酸素量であるが、本研究では基板近傍に水素を流すことで酸素との反応性を向上させている。プラズマにより基板に入射するイオンフラックスが増加し、基板上でターゲットからの酸素と還元性ガスである水素との反応性が高ま

るため、膜中に取り込まれる酸素量を減少させていると考えられる。次に、膜の結晶性について考察する。基板に対するプラズマとターゲットの電位は極性が反対になる。すなわち、RF プラズマがない場合はイオンがターゲットー基板間の電位で加速されて入射するが、RF プラズマを用いた場合はプラズマー基板間の電位分だけイオンが減速して入射するため、ボンバードメントが緩和されるのではないかと考えられる。また、膜を構成する Zn, Ga もイオン化されていると考えられるので、プラズマの電位による加速により適度な運動エネルギーを持って基板に入射し、基板上のマイグレーションが増加することで、酸素によるボンバードメント効果を抑制し、結晶性が向上するものと考えられる。

これらをまとめると、図 3.19 に示すような反応がチャンバー内で起こっているものと考えられる。図(a)に示すように、RF プラズマを用いない場合、ターゲットのエロージョン部分からの酸素がエロージョン上の膜の酸素空孔を減少させ、キャリア密度を減少させる。また、酸素のボンバードメント効果により結晶性を悪化させるため移動度を減少させる。よって、キャリア密度、移動度ともに小さくなり比抵抗を増加させている。一方、図(b)に示すように RF プラズマを用いた場合、プラズマによりチャンバー内の粒子のイオン化が促進され、基板上での水素と酸素の反応性が向上する。水素と酸素の反応により、過剰な酸素が減少することで、酸素空孔の減少によるキャリア密度の低下を抑制し、ドーパントが絶縁性の酸化物にならず結晶中に取り込まれることでキャリア密度の増加が得られると考えられる。また、適度なエネルギーを持った Zn, Ga が基板に入射することでマイグレーションが向上し、酸素ボンバードメントによる結晶性の低下を抑制するものと考えられる。移動度、およびキャリア密度が共に増加することは、ZnO 透明導電膜において依然として粒界散乱が支配的な領域であることを意味しており、さらなる結晶性の向上による電気特性の改善が期待できる。

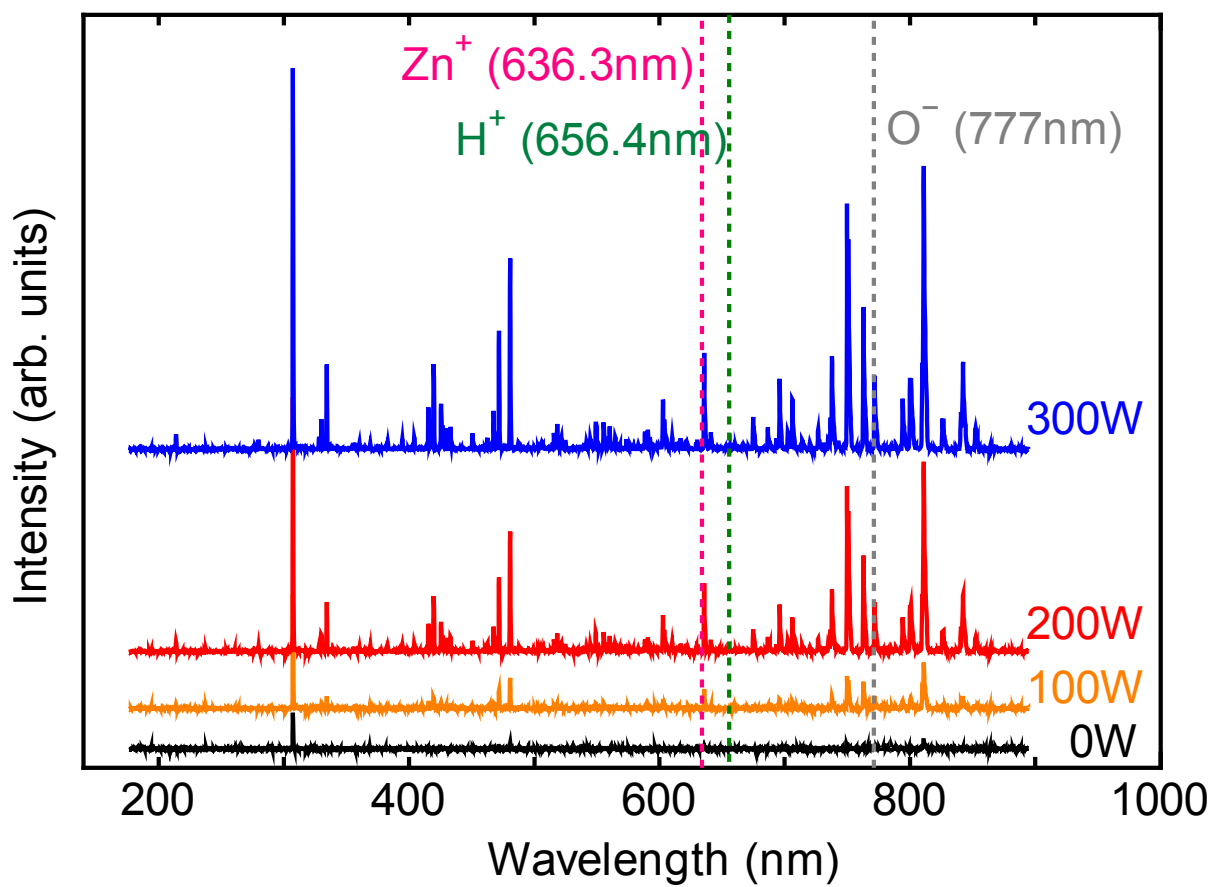


図 3.17 : プラズマ発光分光測定結果

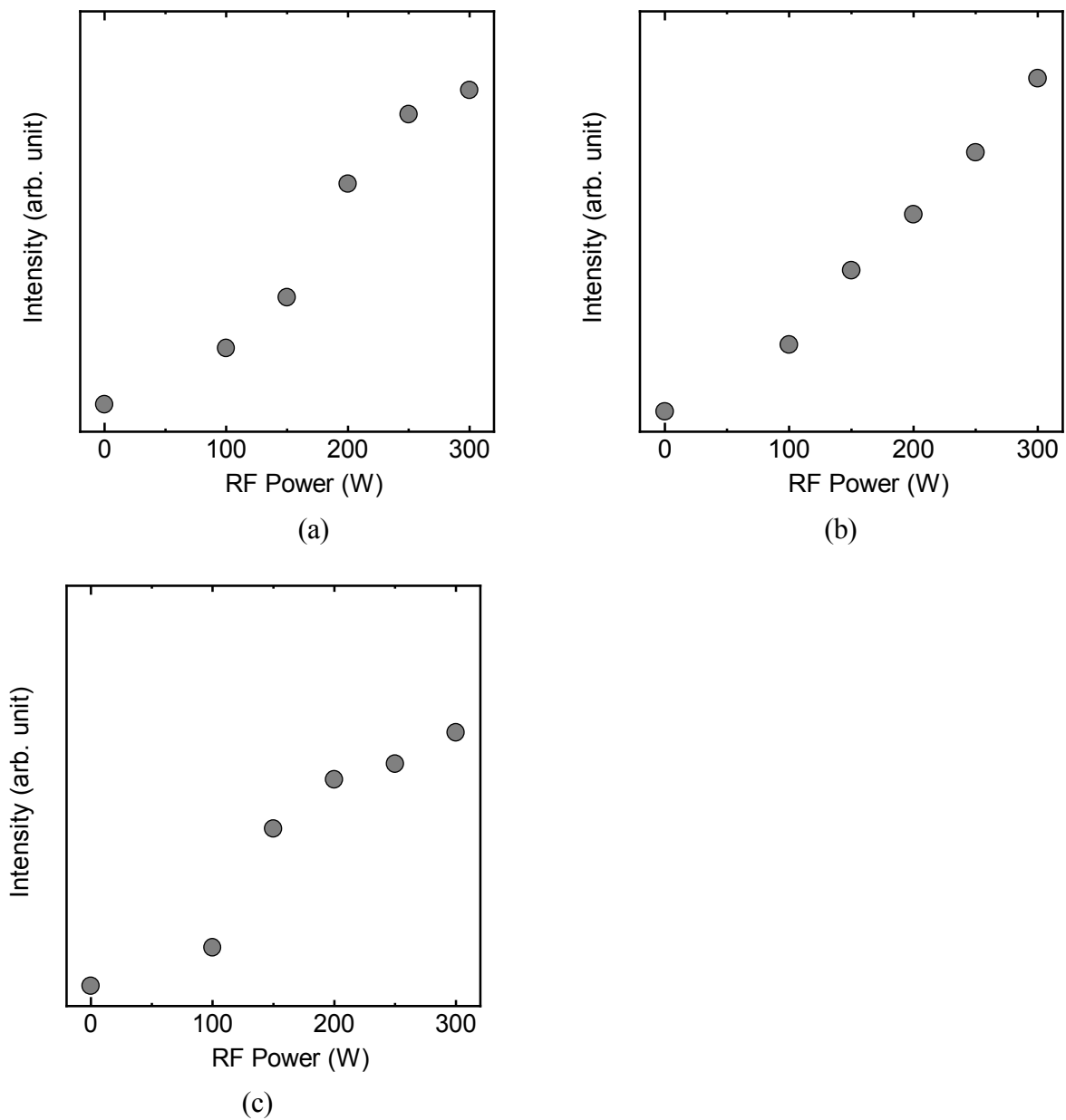


図 3.18 : 成膜中における(a)Zn<sup>+</sup>, (b)H<sup>+</sup>, (c)Oの発光強度と RF 電力の関係



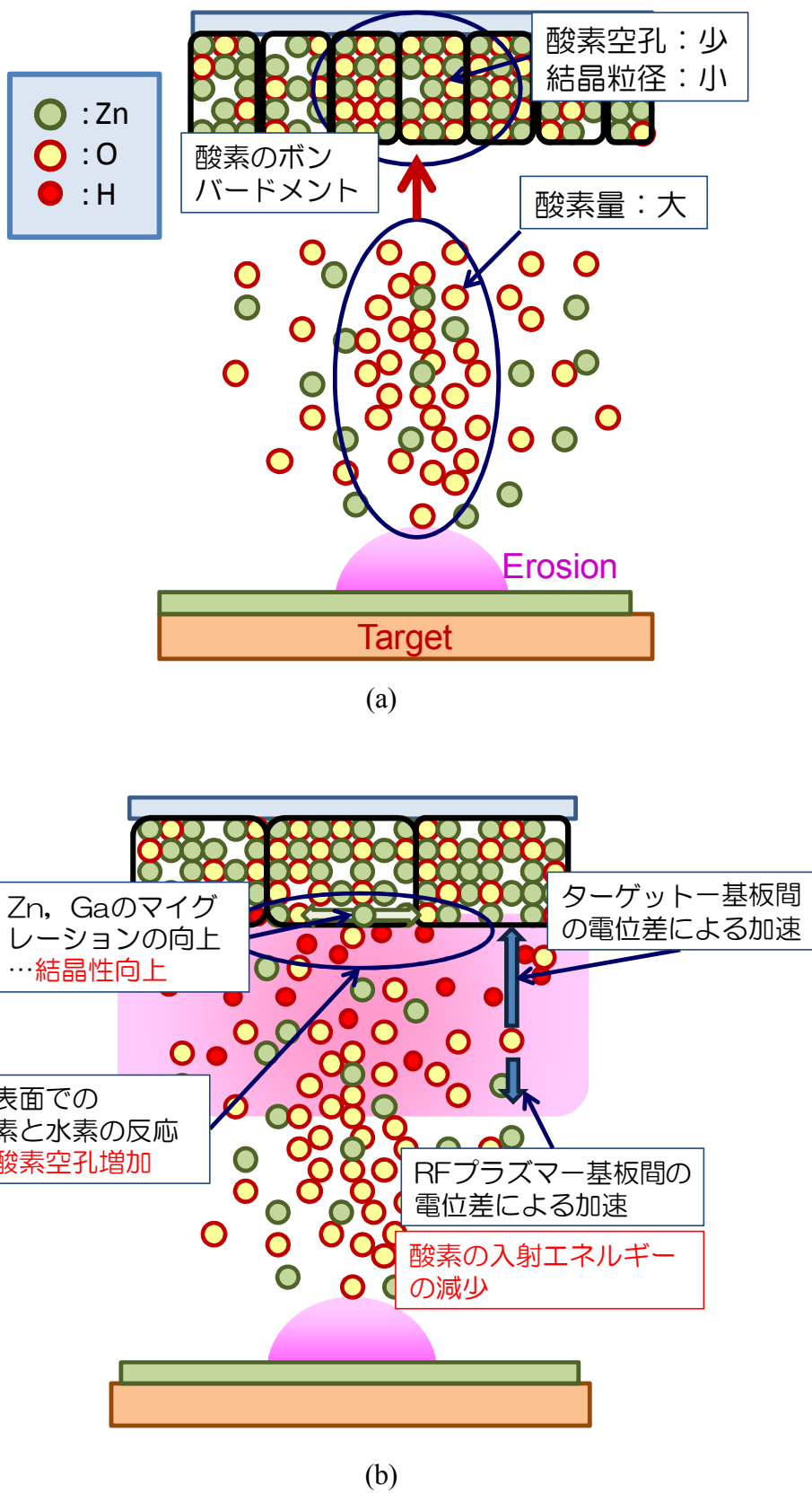


図 3.19 : RF プラズマアシストの効果 : (a)RF プラズマを用いない場合, (b) RF プラズマを用いた場合

### 3.6 膜の温湿度耐久性

ZnO 透明導電膜において、温度と湿度の両方が作用した場合、膜の比抵抗が増加する。温湿度に対する耐久性向上の方法として、さまざまな方法が報告されていることは第 1.2.2 項で論じた。また、これまでの結果より、RF プラズマを成膜中に用いることで膜の比抵抗、およびその分布が改善されることを示した。そこで、本項では RF プラズマアシスト DC スパッタリング法で作製した膜の温湿度に対する耐久性の評価を行った結果について述べる。

膜の温度、および湿度に対する耐久性の指標として 60°C - 95 %RH の環境下に 250 時間保持し、保持前後の GZO 膜のシート抵抗値の比を用いた。評価に用いたのは基板中央部分の膜である。

$R_{H2} = 0.1$ 、T-S 間距離：120 mm で作製した GZO 膜の RF 電力と耐久試験前後の比抵抗の値を図 3.20 に示す。膜の耐久試験前(As Deposited)の比抵抗は、第 3.3.1 節で述べたように RF 電力の増加とともに若干減少している。一方、GZO 膜の耐久性試験後(After Aging)の比抵抗は RF 電力：0 W のときに最も大きく、RF 電力の増加とともに減少し、200~300 W で試験前の値に近い値となる。図 3.20 で示した膜の耐久性試験前後の比抵抗変化率と RF 電力の関係を図 3.21 に示す。比抵抗の変化率は、RF 電力：0 W のとき 8~16 であったものが RF 電力の増加とともに減少し、300 W において 1.17 と最も低い値を示している。RF プラズマアシストを用いることで比抵抗が改善されるとともに、温湿度耐久性も向上することがわかった。

耐久性試験における比抵抗変化について、さらに詳細な検討を行うため、図 3.22 に移動度、およびキャリア密度の耐久性試験前後の値を示す。移動度は耐久性試験前後において、RF 電力の増加とともに若干増加したが大きな変化は見られない。一方、キャリア密度は RF 電力の増加とともに耐久性試験前後の値がともに増加し、200 W において最も高い値を示す。その後、RF 電力の増加とともに若干減少する。移動度、およびキャリア密度の変化率と RF 電力の関係を図 3.23 に示す。図より、RF 電力に対し移動度に大きな変化は見られず 0.8~2.0 の間である。一方、キャリア密度の変化率は、RF 電力 0 W で 0.1 程度であったものが RF 電力の増加とともに 1 に近づき、200~300 W における変化率は 0.6~0.7 である。これらの結果より、RF プラズマアシストによる温湿度耐久性の改善はキャリア密度の減少を抑制したことによる影響が大きいことがわかった。

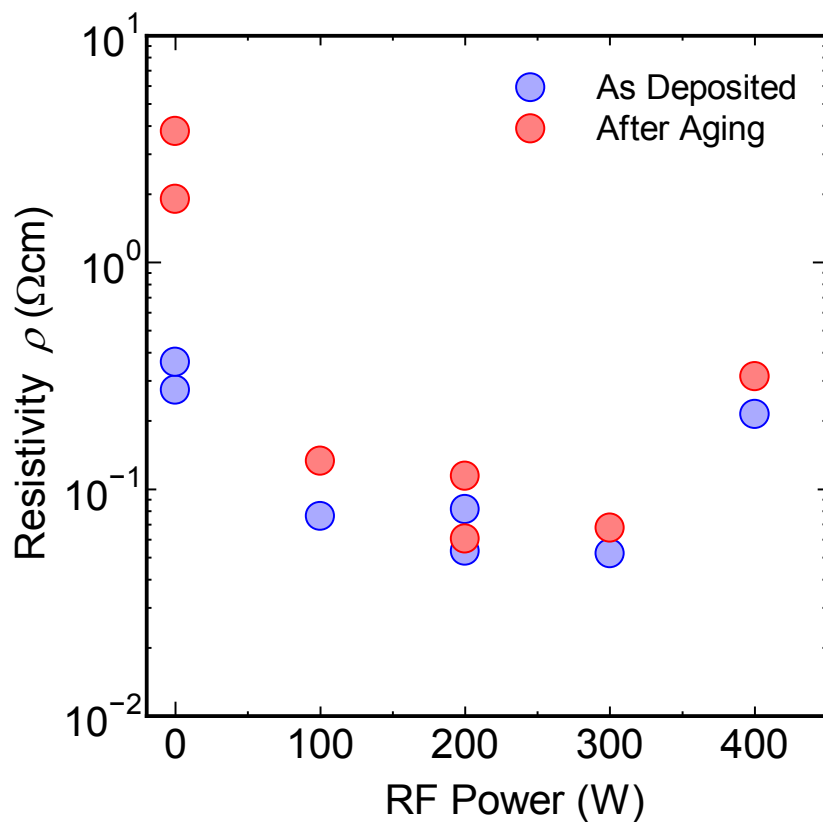


図 3.20 : RF 電力と耐久試験前(As Deposited) と試験後(After Aging)の比抵抗

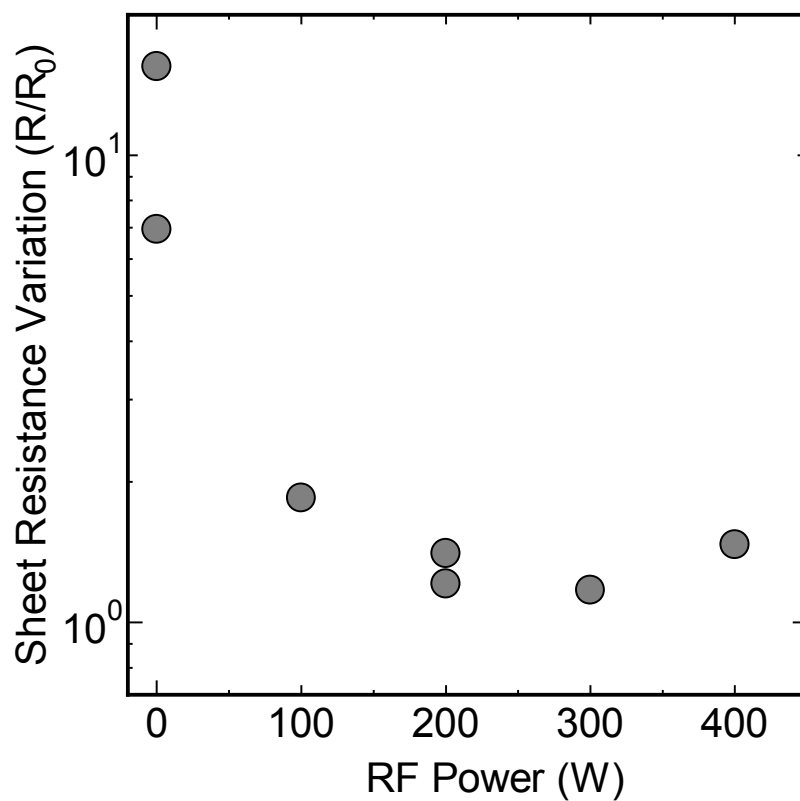


図 3.21 : RF 電力と抵抗変化率の関係

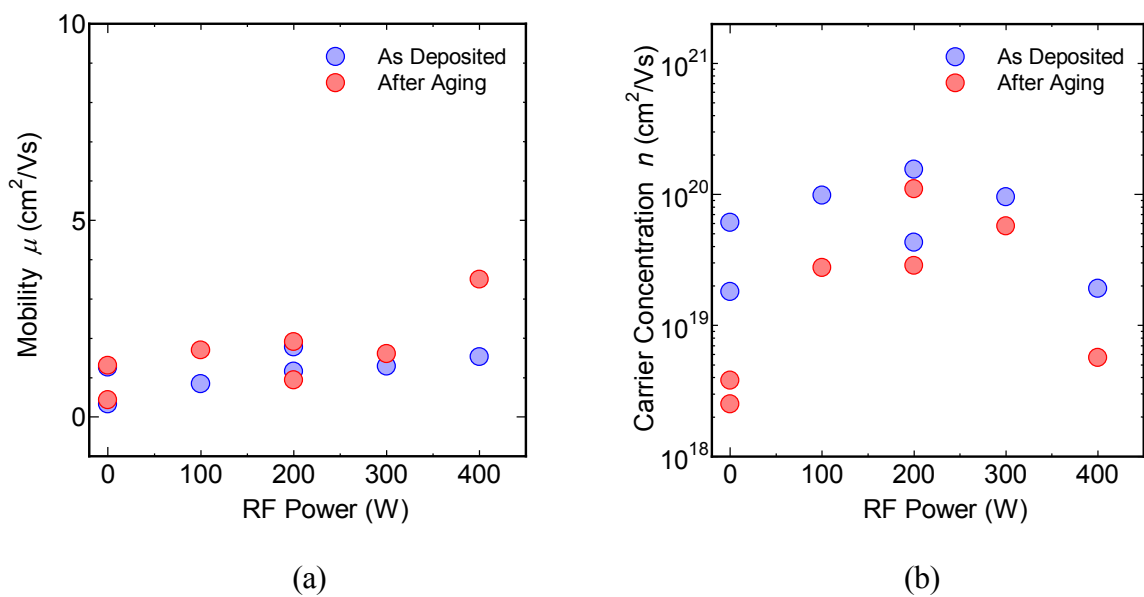


図 3.22 : RF 電力と耐久性試験前後の(a)移動度, および(b)キャリア密度

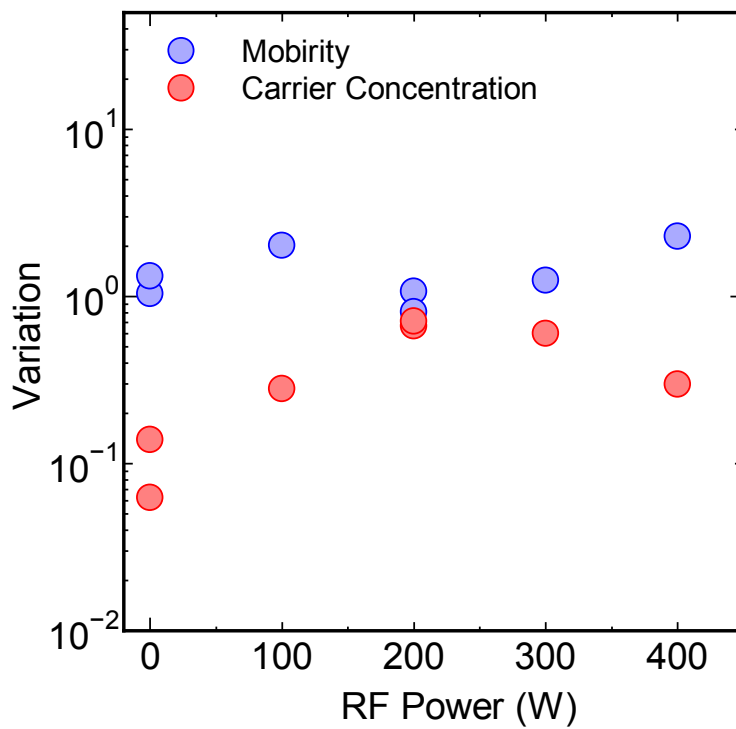


図 3.23 : RF 電力と移動度, キャリア密度の変化率の関係

### 3.7 光学測定および Hall 測定による劣化機構の推定

これまで、透過率、反射率、およびエリプソメーターを用いた測定により、酸化物透明導電膜の光学的な移動度、キャリア密度についての報告がされている<sup>(11)-(16)</sup>。光学測定による移動度、キャリア密度は結晶粒内の値のみを表していることはすでに述べた。移動度、キャリア密度は膜の透過率、および反射率が測定出来れば、Tauc-Lorentz および Drude モデルを用いたフィッティングより算出可能である。

ZnO 透明導電膜では、Hall 移動度と光学移動度が膜の厚みが増加することで一致するようになるとの報告がされている<sup>(8)</sup>。また、ZnO 膜を高温でアニールした場合、Hall 測定と光学測定のキャリア密度の変化は一致するが、移動度の変化は異なった挙動を示すことも報告されている<sup>(12)</sup>。

本節では、ガラス基板上に作製した GZO 透明導電膜について、温湿度耐久試験前後の Hall 測定および光学測定によって得られた移動度、キャリア密度を比較し、劣化機構の推定を行った結果について論じる。

#### 3.7.1 実験方法

実験は、膜の透過率および反射率の測定結果に対し、紫外から可視光領域では Tauc-Lorentz モデルを、近赤外領域のフリーキャリア吸収に対しては Drude モデルを用いて、光学移動度、キャリア密度の評価を行った。光学モデルは図 3.24 に示す基板上に GZO 膜が積層された単純なもので行った。このとき、GZO 膜の表面あらかさは考慮していない。Drude モデルの解析に用いた有効質量  $m^*$  は、Fujiwara ら<sup>(17)</sup>によって報告された、

$$m^* = (0.280 + 0.010 \times 10^{-20} N_{Hall}) m_0 \quad (3.1)$$

を用いた。ここで、 $N_{Hall}$  は Hall 測定で得られたキャリア密度である。モデルの透過率、および反射率に対するフィッティングは最小二乗法を用いて行なった。

図 3.25 にガラス基板上 GZO 膜の透過率、および反射率に対してフィッティングを行った結果を示す。膜の反射率は、実験により得られた分光特性と光学モデルによる計算結果との間でよい一致が見られる。また、透過率は 800~1200 nm の領域で若干差が見られるがほぼ一致している。この時の Hall 測定による移動度( $\mu_{Hall}$ )、キャリア密度( $n_{Hall}$ )、および光学測定による移動度( $\mu_{opt}$ )、キャリア密度( $n_{opt}$ )を表 3.6 に示す。キャリア密度は  $n_{Hall}$  と  $n_{opt}$  の値がほぼ一致している。キャリア密度は結晶粒内のものが支配的であり、値は一致するものと考えられる。移動度の差は、結晶粒内と粒界を合わせた膜全体と結

晶粒内の値の差としてあらわれているものと考えられる。

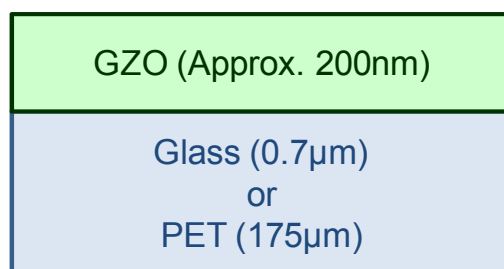


図 3.24 : 光学移動度推定に用いたモデル

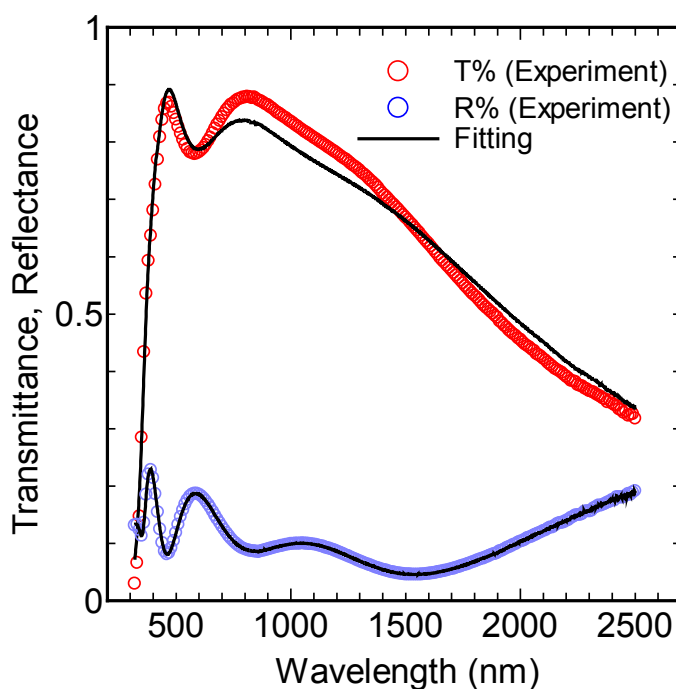


図 3.25 : ガラス基板上に作製した GZO 膜のフィッティング結果

表 3.6 : 図 3.25 に示す試料の Hall および光学測定により得られた移動度およびキャリア密度

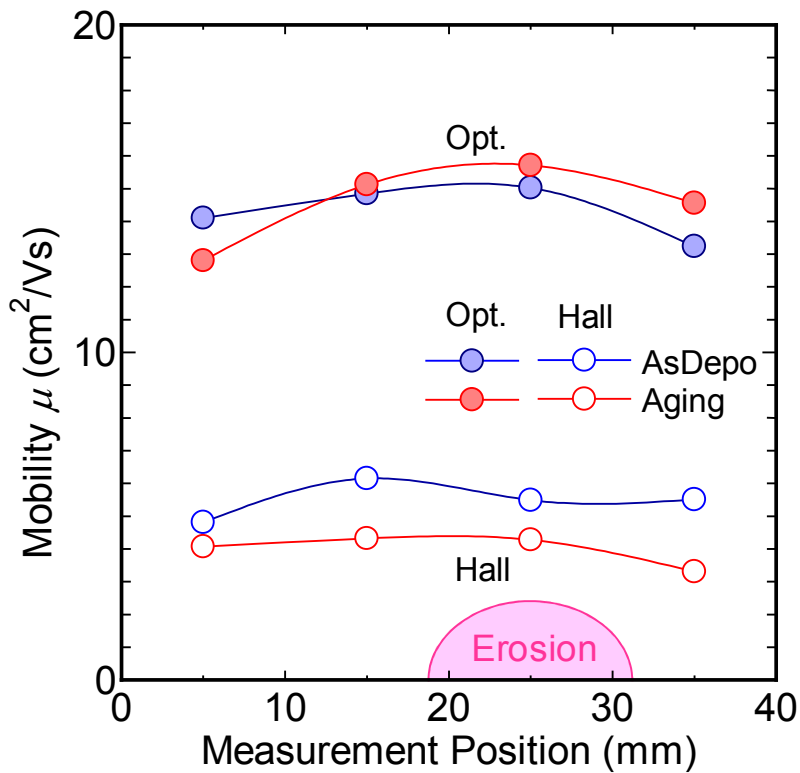
Method	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Carrier Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
Experiment (Hall)	4.81	$2.64 \times 10^{20}$
Estimated (Optical)	14.1	$2.53 \times 10^{20}$

### 3.7.2 実験結果

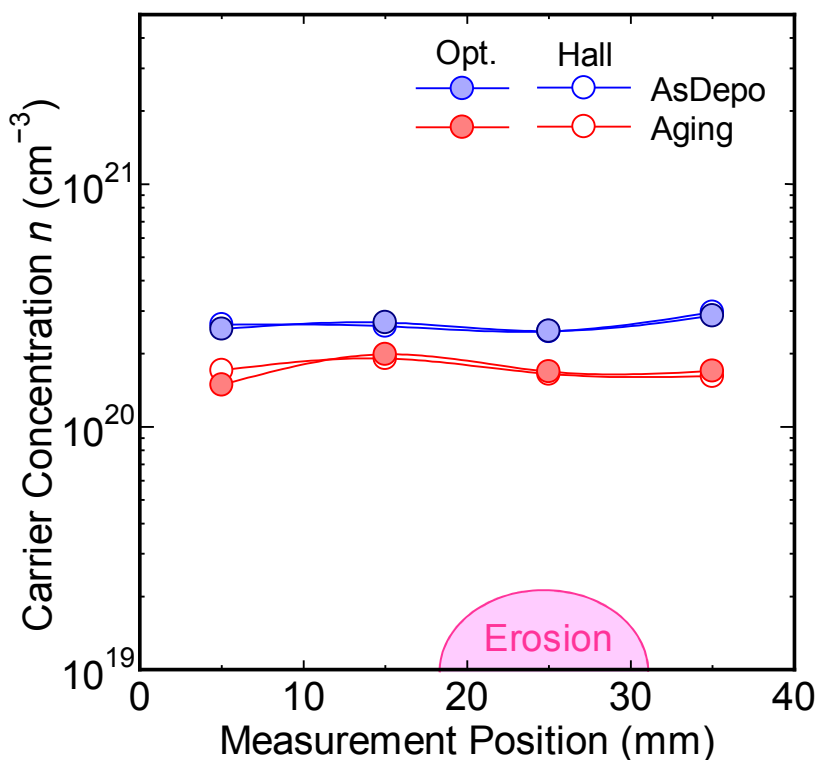
評価に用いた GZO 膜は、ガラス基板上で温湿度耐久試験の劣化を意図的に生じさせるため、水素流量比( $R_{H_2}$ )を 0.2 に増加させた強制還元雰囲気で作製したものをを用いた。光学測定、および Hall 測定で得られた耐久試験前後の移動度、キャリア密度を図 3.26 に示す。移動度について比較すると、光学測定の値は Hall 測定に対して 2.5 倍程度である。耐久試験前の移動度の分布は Hall 測定と光学測定で同じ傾向が見られる。また、キャリア密度は値、分布ともほぼ一致した。これらの結果より、ガラス基板上に作製した GZO 膜は粒内では高い移動度を示すが、粒界の影響が大きく、膜全体では移動度が小さく測定されているものと考えられる。

温湿度に対する耐久試験前後での光学測定、および Hall 測定で得られた移動度、キャリア密度の変化率を図 3.27 に示す。キャリア密度は光学測定、Hall 測定ともに同じ変化を示している。これはキャリア密度の減少について、粒界の影響はなく結晶粒内のキャリア密度のみ変化していることを示している。キャリア密度の減少について 2 つの要因が考えられる。1 つは水分により結晶粒内のキャリアとなっている酸素空孔などが消滅することである。また、もう 1 つは膜の表面および粒界に水分が付着するとポテンシャルが変化し、バリアの高さが増加する。バリアの高さの増加は結晶粒内の有効なキャリアを減少させる。そのため、結晶粒内のキャリア密度は変化していないが、有効なキャリアが減少するため、見かけ上のキャリア密度が減少したように測定されたものと考えられる。

一方、移動度についてみると、光学測定では耐久試験前後においてほとんど変化がしないのに対し、Hall 測定では減少する。光学移動度は結晶粒内の移動度を表しているものと考えられるので、粒内での変化はほとんどないと言える。一方、Hall 測定による移動度は若干減少しており、粒界で移動度が減少していると言える。これより、粒界でのみ何らかの散乱因子が増加しているものと考えられる。よって、本実験の結果より RF プラズマアシストで作製した GZO 膜の温湿度による劣化は、結晶粒内のキャリア密度の減少と、結晶粒界での散乱の増加が支配的であることを示唆していると考えられる。



(a)



(b)

図 3.26: RF 電力 300W, 水素ガス流量比 0.2 で作製した GZO 膜の光学的(opt)および Hall 測定(Hall) による(a)移動度および(b)キャリア密度の面内分布



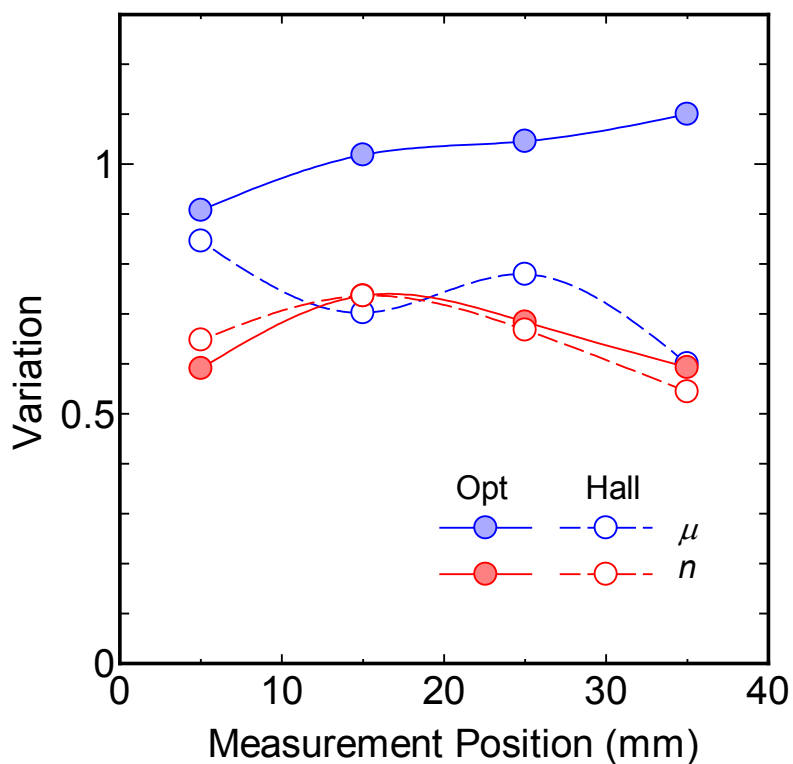


図 3.27 : 光学測定, および Hall 測定で得られた移動度, およびキャリア密度の耐久性試験における変化率

### 3.8 まとめ

本章では、RF プラズマアシスト DC スパッタリング法を用いてガラス基板上に GZO 膜を作製し、電気特性、結晶性、および温湿度に対する耐久性について検討を行った。

RF プラズマアシストを行うことにより、通常の DC マグネトロンスパッタリングと比較しチャンバー内にプラズマが広がり、基板近傍にもプラズマによる発光を確認した。RF 電力を変化させて成膜した場合、RF 電力の増加と共にターゲットに流れる電流が増加し、プラズマ密度が増加していることを確認した。

反応性ガスとして水素を用いて作製した GZO 膜の基板内における電気特性の分布について、RF 電力、T-S 間距離、水素濃度の依存性について検討を行った。均一な電気特性の分布を得るためには RF プラズマと還元性の雰囲気との両方が必要であることがわかった。RF 電力の増加により電気的特性の均一性が増加することを示した。RF プラズマアシストを用い T-S 間距離を短縮することで、分布の均一性を保ったまま比抵抗および透過率が改善されることを示した。これは T-S 間を短縮することで、プラズマが発生する空間を狭くし、プラズマ密度が増加するため、水素の反応性が向上したと考えられる。RF プラズマを用いて GZO 膜を作製する場合、水素濃度を増加することで膜の比抵抗の減少、および分布の均一性の改善が得られることを示した。水素濃度の増加は Zn、酸素に対する水素の量が増加しているため、酸素空孔が増加したと考えられる。これらの結果をもとに、T-S 間距離：70mm、水素流量比：0.1 で GZO 膜を作製した結果、RF プラズマアシストを用いない場合において基板中央部分の比抵抗が  $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、エロージョン部分の比抵抗が  $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  と 10 倍程度の差があったものが、RF 電力：300 W で作製することにより比抵抗  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、移動度  $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と電気抵抗が改善され、かつ面内分布が均一な膜が得られた。

65°C-95%RH の雰囲気下に 250 時間保持した場合の温湿度に対する耐久性は、RF プラズマアシストを行うことで大幅に改善された。RF プラズマアシストを用いない場合、比抵抗は試験後に試験前のものと比較し 6~10 倍となった。一方、RF プラズマアシストを用いた場合の変化率は 1.17 倍とほとんど変化は見られなかった。膜の劣化はキャリア密度の減少を抑制したためである。意図的に強制還元雰囲気下で作製した膜の温湿度による劣化は、粒内のキャリア密度の減少と結晶粒界で起こっているものと考えられる。キャリア密度の減少は、粒内の劣化、もしくは粒界ポテンシャルの増加による有効なキャリア密度の減少によるものと考えている。移動度は、光学測定でほとんど変化が見られなかったのに対し、Hall 測定では減少していた。このため、移動度の低下は結晶粒内で

なく粒界で起こっていることが示唆された。

得られた結果より、RFプラズマアシストの効果について考察を行った。キャリア密度の増加は基板上での酸素と水素の反応により酸素空孔が生成され、また過剰な酸素が抑制されることでGaのドーピング効果が向上するためと考えられる。移動度の増加は、プラズマと基板との間の電位がターゲットからの酸素イオンの入射エネルギーを減少させることから、酸素のボンバードメントが抑制され、また、Zn、Gaイオンが適度なエネルギーで基板に入射することによってマイグレーション効果が向上し、結晶粒径の増加ならびに結晶性が向上するためと考えられる。

本章では、RFプラズマアシストを用いることで、ガラス基板上に作製したGZO膜の特性、および均一性を改善できることを示した。これらの結果を用いることで、本研究の目的であるプラスチックフィルム上のGZO膜の特性改善を行うことができると考えられる。

## 参考文献

- (1) T. Minami, J. Oda, J. Nomoto, and T. Miyata, “Spatial resistivity distribution of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited on substrates by dc magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A28** (2010) 842.
- (2) T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, and Y. Mochizuki, “New transparent conducting Al-doped ZnO films preparation techniques for improving resistivity distribution in magnetron sputtering deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L409.
- (3) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering in an applied external D.C. magnetic field”, *Thin solid films*, **124** (1985) 43.
- (4) J. Oda, J. Nomoto, T. Miyata, and T. Minami, “Improvements of spatial resistivity distribution in transparent conducting Al-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering”, *Thin solid films*, **518** (2010) 2984.
- (5) Y. Matsuda, T. Shiasaki, and M. Shinohara, “Smoothing of resistivity distributions of sputtered AZO thin film by the assist of ICP”, *Proc. SSP26*, A5-01 (2009).
- (6) 朝野 明, 片桐裕則, 黒木雄一郎, 安井寛治, 高田雅介, 赤羽正志, 「第三電極を有する RF マグネトロンスパッタ法による ZnO 透明導電膜特性の均一性評価」, *信学技報*, **CPM2007-108** (2007) 19.
- (7) Z. Li, S. Miyake, and M. Mori, “Plasma properties and ion energy distribution in DC magnetron sputtering assisted by inductively coupled RF plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 7086.
- (8) M. Yamashita, Y. Setsuhara, S. Miyake, M. Kumagai, T. Shoji, and J. Musil, “Inductively coupled reactive high-density plasmas designed for sputter deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 4291.
- (9) T. Minami, H. Nanto, H. Sato, and S. Takata, “Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminum-doped ZnO thin films prepared by R.F. magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **164** (1988) 275.
- (10) K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, “Influence of energetic oxygen bombardment on conductive ZnO films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 (1985) 944.
- (11) T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, “Ingrain and grain boundary scattering effects on electron mobility of transparent conducting polycrystalline Ga-doped

- ZnO films”, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 123534.
- (12) H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, and T. Yamamoto, “Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films”, *Thin Solid Films*, **518** (2009) 1386.
- (13) J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, “Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 142107.
- (14) Z. Qiao, C. Agashe, D. Mergel, “Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films”, *Thin Solid Films*, **496** (2006) 520.
- (15) S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber, “Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films”, *Thin Solid Films*, **342** (1999) 167.
- (16) C. H. L. Weijtens, and P. A. C. Vanloon, “Influence of annealing on the optical properties of indium tin oxide”, *Thin Solid Films*, **196** (1991) 1.
- (17) H. Fujiwara, M. Kondo, “Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and  $\text{In}_2\text{O}_3$ :Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption”, *Physical Review B*, **71** (2005) 075109.



## 第4章 RF プラズマアシスト DC スパッタリングにより PET フィルム上に作製した GZO 透明導電膜

### 4.1 はじめに

第1章では、RF プラズマアシスト DC スパッタリングの基本的な特性を得るため、ガラス基板を用いて成膜を行った。ガラス基板上への ZnO 透明導電膜は、成膜中において基板の加熱が可能であり、膜特性の向上が期待できる。しかし、高分子樹脂基板では高温での基板加熱を行うことができない。また、ガラスと異なり基板が水分を吸収しているため、室温付近に基板温度を保持したとしてもスパッタリングの輻射熱等で水分が基板から放出され膜に取り込まれる可能性がある。これらの理由で、高分子樹脂上への成膜では、ガラス基板とは異なる挙動が現れると予想される。また、温湿度に対する耐久性においても、特に数百  $\mu\text{m}$  の厚みであるフィルム状の高分子樹脂上へ成膜する場合には、ZnO 膜表面からだけでなく、樹脂側からの水分の侵入による劣化に対しても考慮しなければならないなど様々な問題が懸念される。

このように、プラスチックフィルム上への成膜を行うには、ガラス基板とは異なる点を考慮しなければならない。プラスチック上の ZnO 透明導電膜に関する研究は、PET, PEN, PMMA など様々な樹脂に対して行われている<sup>(1)-(8)</sup>。しかし、これらの研究の中で特にスパッタリング法で作製したものについて、均一性に関して報告されているものはない。また、膜の特性向上のため、基板と ZnO 膜との間に無機バッファ層が用いられている<sup>(9)-(15)</sup>。これらの研究は、バッファ層による膜の電気特性、結晶性の向上について検討がなされたものであり、耐久性に関するバッファ層の報告例はない。本研究では、バッファ層として有機膜を用いた。有機膜は通常ウェットコーティング法により成膜される。ウェットコーティング法は大気中で塗布を行い、塗料に応じて熱や紫外線で硬化し膜を形成する方法である。そのため、スパッタリング等による無機膜の形成と比較し、数十倍～数百倍の成膜速度があり、真空を用いないためコストの面で有利である。

本章では、まず PET フィルム上に作製した GZO 膜の温湿度耐久性についてガラス基板上の膜との比較を行い、問題点を明確にするとともに、有機バッファ層 (Organic-Buffer-Layer : 以下 OBL) を用いた耐久性に改善について述べる。そして、PET フィルムとガラス基板との膨張係数の差に着目し、温湿度による劣化メカニズムを明らかにしたうえで、耐久性改善のために OBL を用いた場合の劣化に対する効果、改善メカニズムについて考察する。さらに、GZO 膜の特性に対する基板依存性について述べる。

基板として、ガラス、PET、OBL塗布PETを用い、得られた膜の電気特性、光学特性、および結晶性について、基板による違いを明らかにし、その要因を考察する。



## 4.2 実験方法

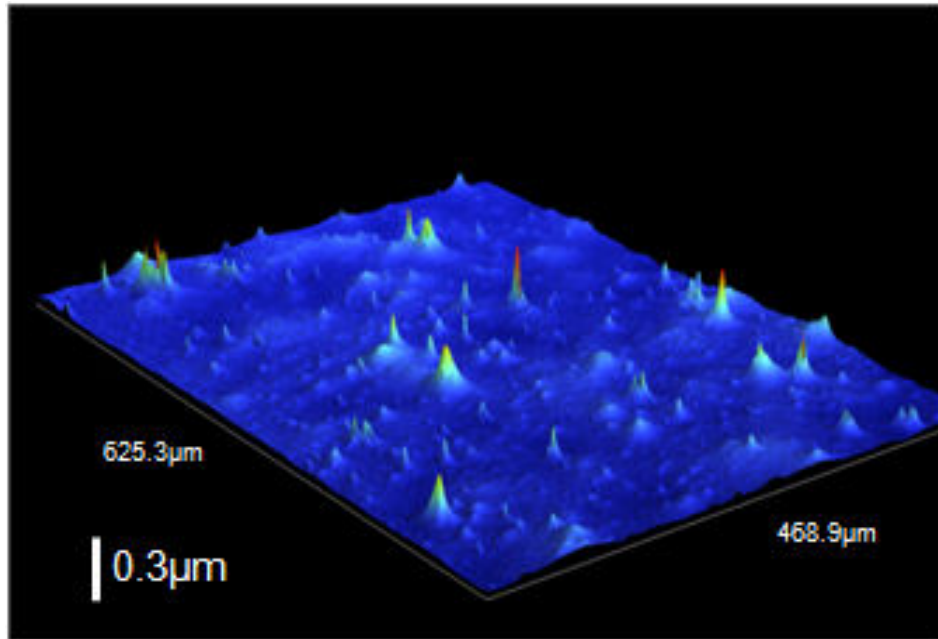
成膜はガラス基板と同様, 図 3.1 に示す装置を用いて行った. 実験条件の詳細を表 4.1 に示す. 基板は, 高分子樹脂の中で最も代表的であり, 工業的に多く使用されている PET を用いた. PET フィルムの物性を表 4.2 に示す. PET フィルム基板として 175  $\mu\text{m}$  厚の帝人デュポンフィルム製の市販品を用いた. ロール状の PET フィルムを巻き取る場合, フィルム表面の平滑性が良いと搬送用のロールとの摩擦が大きくなり, 巻き取り性が悪くなる. そのため, 通常はフィルムの表面付近にフィラーと呼ばれる無機微粒子が分散されている. また, 高分子ポリマーの塗布などの密着性を向上するための前処理を行っている場合がある. 本研究で用いた PET フィルムの表面形状をレーザー干渉顕微鏡 (Bruker 製, Contour GT-K1 System)を用いて測定した. その結果を図 4.1(a)平滑面, および(b)処理面にそれぞれ示す. GZO 膜は PET 上に直接成膜を行うため, 表面の平滑性が良い平滑面側を用いた. PET フィルム上に作製した膜の電気特性, 光学特性および温湿度に対する耐久性については第 1 章と同様の方法で測定を行った.

表 4.1 : 実験条件

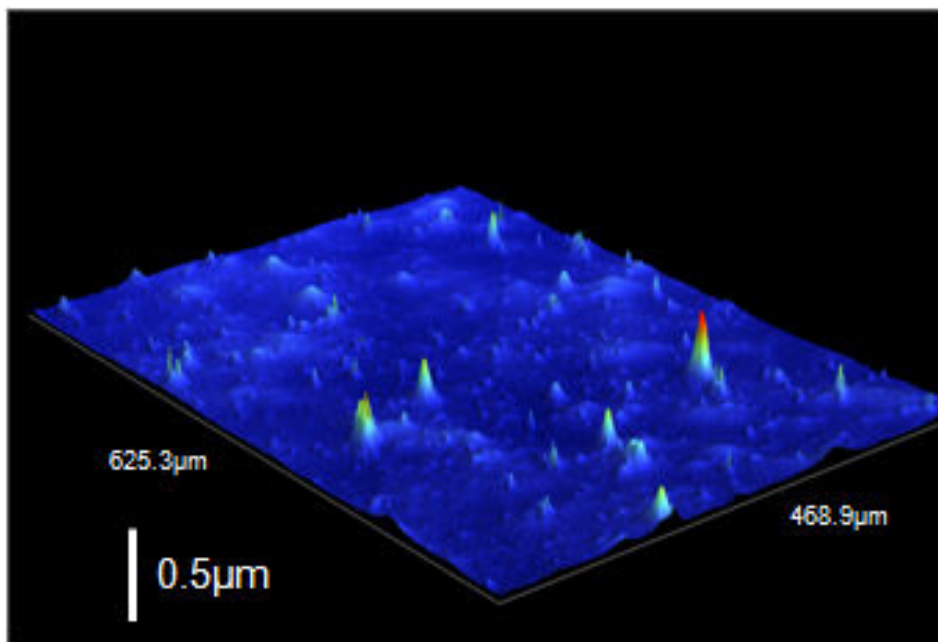
Target	5.7wt%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO
Substrate	PET (175 $\mu\text{m}$ , Teijin DuPont) Organic-Buffer-Layer Coated PET Glass (Corning EAGLE2000) : Reference
Base Pressure	$<1 \times 10^{-3}$ Pa
Gas Pressure	0.2Pa
Target – Substrate Distance	70 mm
DC Sputtering Power	350W
RF Assisted Power	0~200W
Substrate Temperature	Ambient
Deposition Time (Thickness)	180 sec (Approx. 200 nm)
Reliability Test Storage Condition	60 <sup>o</sup> C-95%RH $\times$ 250 hr

表 4.2 : PET フィルムの物性

Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.40
Total luminous of transmittance (%)	90
Haze (%)	0.5
Refraction index	1.66
Glass transition temperature (°C)	80
Linear expansion coefficient (ppm/K)	33
Thermal Shrinkage coefficient (%)	MD (Machine Direction) :1.0 TD (Tensile Direction) :0.5
Young's Modulus (GPa)	5.4
Saturated water absorption coefficient (%)	0.5
Water vapor transmission rate (%)	9



(a)



(b)

図 4.1 : PET フィルムの(a)平滑面および(b)処理面の表面形状像

### 4.3 温湿度耐久性

PETフィルム上、およびガラス基板上に作製したGZO膜の温湿度耐久性試験における抵抗変化率を図4.2に示す。第1章で述べたように、ガラス基板上に作製したGZO膜の比抵抗は、RFプラズマアシストを用いることで試験前後においてほとんど変化は見られない。一方、PETフィルム上に作製したGZO膜の抵抗変化率は6~100である。同一条件で作製したにもかかわらず、ガラス上と比較しPETフィルム上のGZO膜は温湿度に対する耐久性が悪化する。この原因の検討を行うため、PETフィルム上に作製した膜の表面観察を行った。耐久試験前後の膜の表面を図4.3に示す。図4.3(a)は試験前であり、(b)は試験後のものである。これを比較すると、試験前の膜はフィルムのフィラーによる突起は見られるが一様に膜が成膜されていた。一方、試験後の膜では多数のクラックが見られる。そこで、クラック部分を詳細に観察した結果を図4.4に示す。図より、膜のクラックの形態として、クラック部分の膜が剥がれ落ちているもの、膜が盛り上がっているものが見られる。試験後の抵抗値の増加は、クラックによって膜の導電性が悪化することで生じたものと考えられる。

膜のクラック発生原因について、温度および湿度による膨張の差を考える。ZnOおよびPETフィルムの温度、湿度に対する膨張係数を表4.3に示す。PETフィルムは高分子樹脂であるため、温度および湿度に対し膨張する。それに対し、ガラス基板は吸湿しないため湿度に対する膨張はないものと考えられる。また、セラミックスであるZnO膜も湿度に対する膨張は考慮しなくても良いものと考えられる。よって、湿度によるガラスとZnO膜の膨張係数の差は考えられない。次に、今回用いたPET基板とZnOの膨張係数を比較すると、熱膨張係数で30 ppm、湿度膨張係数で10 ppm程度ZnOと異なる。一方、ガラス基板ではZnOとの熱膨張係数の差は0.1 ppmでありほとんど無視できる。このことから、PET基板上に直接GZO膜を作製した場合、高温高湿下で保持されると、この膨張係数の差により基板とGZO膜の間に大きな膨張の差が生じる。この膨張係数の差による応力に対し、膜の強度が弱ければ膜にクラックが生じると考えられる。

以上より、PET上に直接GZO膜を作製した場合、この膨張係数の差による応力を除去することは難しく、実用に供することは難しい。

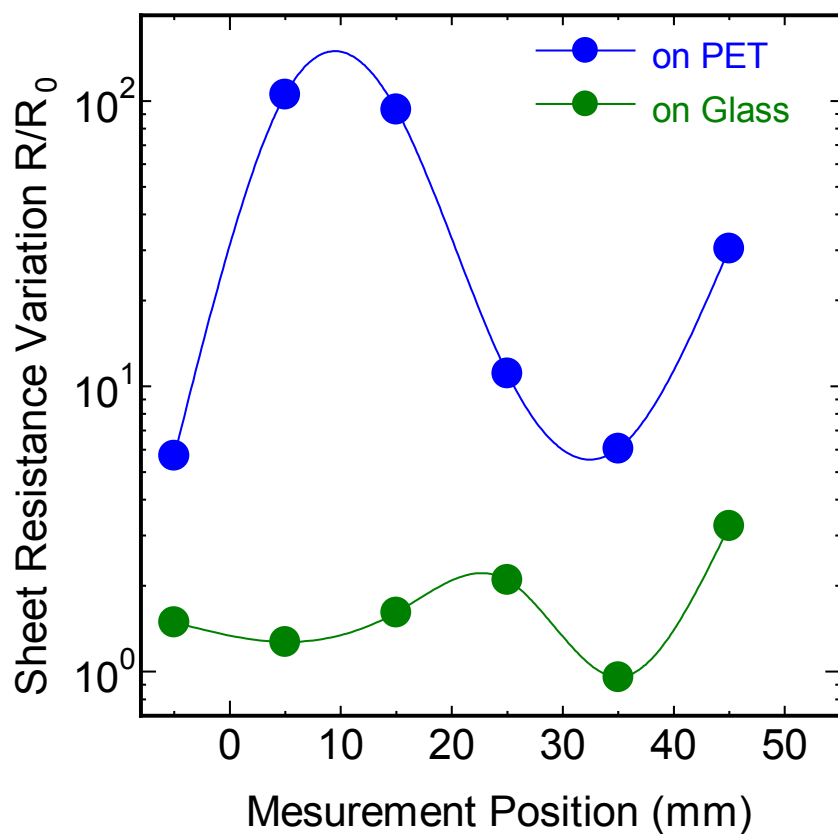


図 4.2 : PET 上およびガラス基板上に作製した GZO 膜の温湿度耐久性

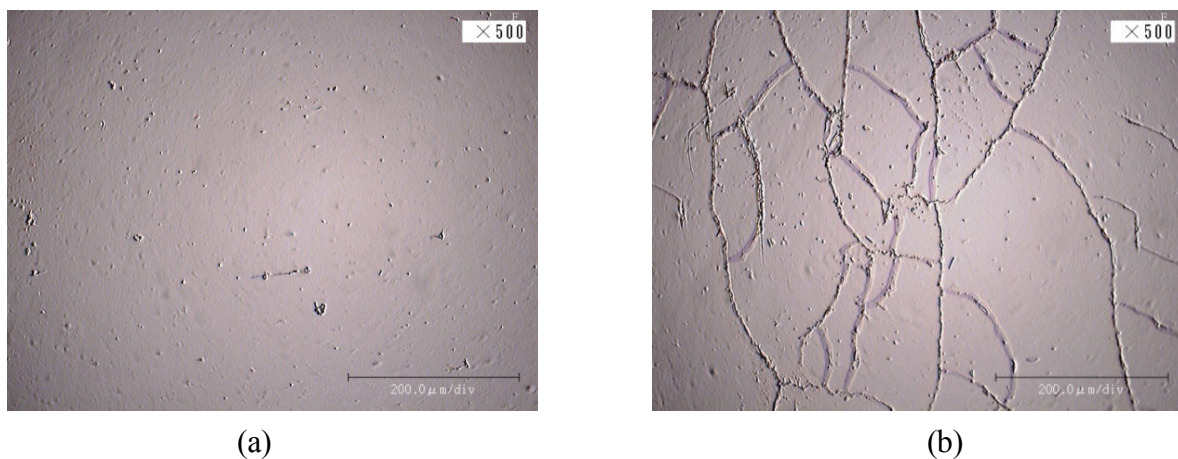


図 4.3 : PET 上に作製した GZO 膜の(a)成膜後および(b)温湿度耐久性試験後の膜表面の光学顕微鏡像

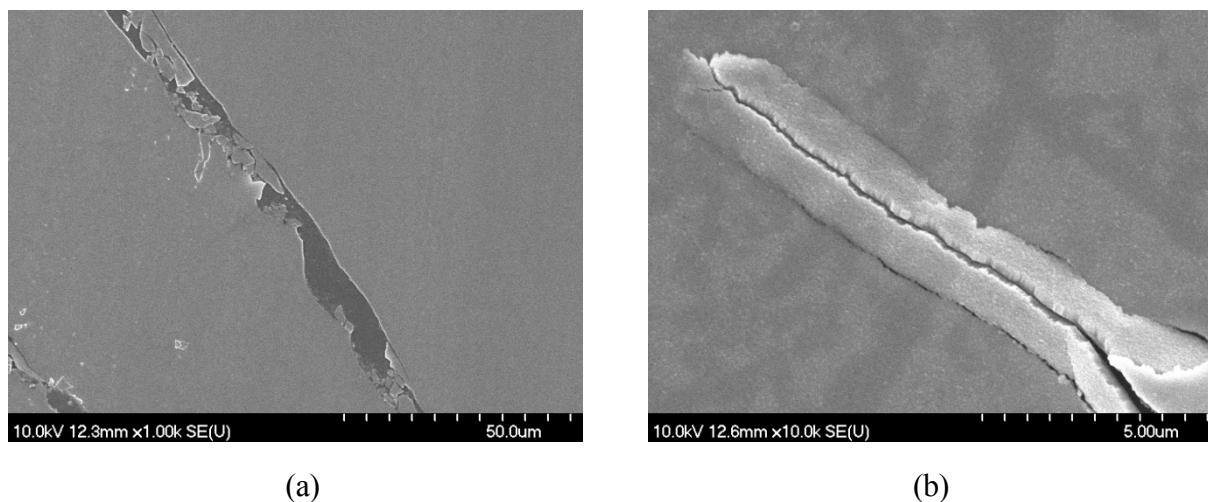


図 4.4 : クラック部分の SEM 像 : (a) 膜が剥がれている状態, (b) 盛り上がっている状態

表 4.3 : 熱膨張係数および湿度膨張係数

	ZnO	Glass	PET
Thermal expansion coefficient (ppm/K)	3.2(a//)	3.1	33
Hydroscopic expansion coefficient (ppm/%)	-	-	12

耐久性の向上を目的とし、OBL を PET 基板と GZO 膜の間に挿入した結果について述べる。PET フィルムの平滑面側に有機シリコン系の OBL を塗布し、その上に GZO 膜の作製を行った。図 4.5 に OBL の(a)構造、および(b)成膜後の結合状態を示す。OBL の材料は一つの分子中に Si と 2 種類の官能基を持っており、それぞれ有機物との反応や相互作用をもつものと (図中 X) , 無機物と酸素を介して結合する官能基 (図中 OR) を持っている。この材料を GZO 膜と基板との間に用いることで、X は有機物である基板の PET フィルムと、OR は加水分解、縮合反応を経て無機物である ZnO と結合し、ZnO-OBL-基板相互の密着性向上が期待できる。また、材料として柔軟性があるものを用いることが出来れば、GZO 膜と PET との間の膨張係数の差を吸収できるのではないかと考えた。

OBL のコーティング条件を表 4.4 に示す。OBL は市販の有機シリコンを用い、乾燥後に所定の厚みになるよう有機溶剤で希釈したのち、ワイヤーバーを用いて塗布した。このとき、PET フィルムに対し前処理等は行わなかった。塗布後、温風を用いて有機溶剤成分を蒸発させた後、OBL 層の硬化を促進するため、150°C の温風乾燥器に 60 秒間

保持することにより OBL 塗布基板を得た.

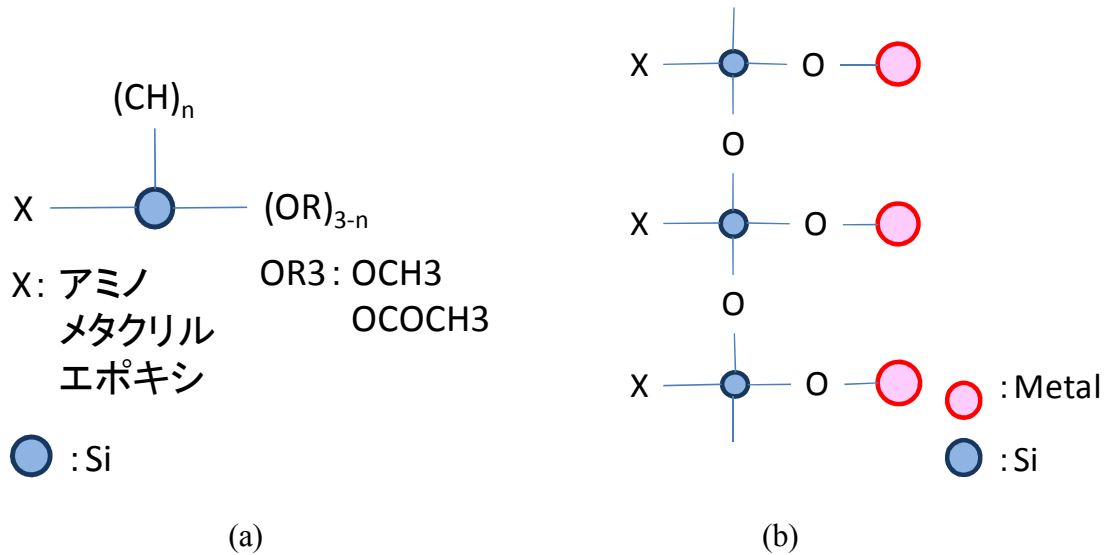


図 4.5 : 有機バッファー層の(a)構造, (b)成膜後の結合状態

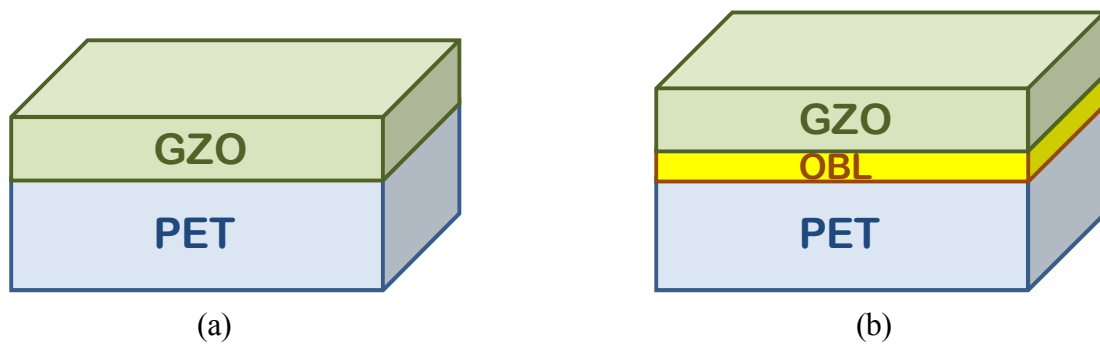


図 4.6 : GZO 膜の構成 : (a)PET 上 GZO 膜, (b)OBL 上 GZO 膜

表 4.4 : OBL コーティング条件

Coating method	Wire bar coating
Material	Organic silicone
Cure condition	150°C - 60sec
Thickness	30nm (After curing)

図 4.7(a)に PET 基板, (b), (c), (d)にそれぞれ OBL を 30, 70, 140 nm 塗布した PET 基板表面の AFM 像を示す. OBL を塗布していない PET 基板では, 前述のように基板表面にフィラーの突起, および微細な凸凹が見られる. OBL 塗布後の PET 基板 (以下 OBL/PET) では, すべての厚みにおいて PET 基板に見られた微細な凸凹の高さが減少し, 平滑性が向上している. PET, およびそれぞれの OBL 膜厚に対する算術平均粗さ(Ra)を表 4.5 に示す. OBL を塗布することで, PET 表面では 3.78 nm であった Ra が 1.47~1.79 nm と約 1/2 に減少している. PET フィルムは製膜を行う際, 溶融押し出し法で仕上がりが厚みより厚く作製された後, 長さ方向と幅方向に延伸される. この際, ロールに接触するため, ロールの表面粗さがフィルムに転写され, 膜表面の粗さとして現れたものと考えられる. PET 上に液体を用いたコーティングを行う際には, ポリマーの固形分濃度を調整することで, 乾燥・硬化した状態よりも厚い液体の膜を作製することとなる. その際, PET と濡れ性の良いものを溶媒として用いているので, PET 表面の凹凸に液体が侵入し, 平坦な状態にすることが可能である. このことから, OBL の表面粗さは塗布を行っていない PET フィルムより減少したのと考えている. AFM のよる観察結果より, OBL の表面あらかさが OBL 厚みに対しほとんど変化がなかったことから, 本検討では OBL 厚みを 30 nm 一定とした.

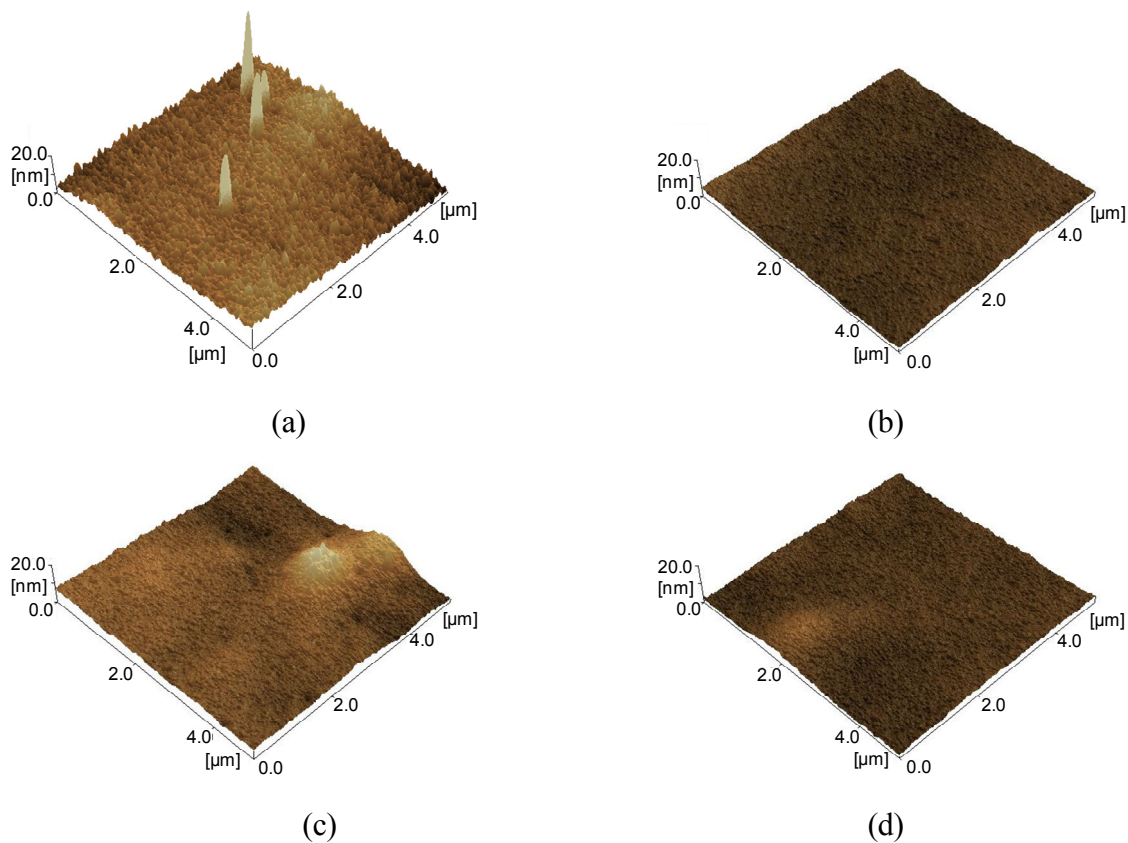


図 4.7: PET および OBL/PET 表面の AFM 像: (a)PET, (b)OBL 30nm, (c) OBL 70nm, (d) OBL140nm



表 4.5 : PET および OBL 塗布後 PET 表面の算術平均粗さ

OBL Thickness (nm)	0	30	70	140
Calculated average roughness : Ra (nm)	3.78	1.47	1.79	1.77

図 4.8 に OBL/PET, PET, およびガラス上に作製した GZO 膜の温湿度に対する耐久性試験結果を示す. 横軸は測定を行った基板中心からの位置とした. 上述のように, PET 上に直接作製した GZO 膜は耐久性試験前後の抵抗変化率がガラス上の膜と比較し大きくなり, 実用に供することは難しい. 一方, OBL/PET 上の膜は 45 mm の位置を除き, 抵抗変化率が 1.2~2.1 であり, ガラス上の膜と同等の耐久性を有している.

図 4.3 において, PET 上に直接 GZO を作製した場合, 耐久性試験後の膜にクラックが発生していた. ここで, 抵抗変化率が小さかった OBL/PET 上の GZO 膜について, 試験前後の膜表面の光学顕微鏡による観察を行った. その結果を図 4.9 に示す. OBL/PET 上の GZO 膜は耐久性試験前後において膜の形態に変化は見られず, 同じ状態であると言える. 試験後の膜には, 試験前より発生していた PET フィルムのフィラー等に起因すると考えられる点状の欠陥が見られるが, PET 上の膜に見られたようなクラックは発生していない.

次に, OBL の有無により, 耐久性試験前後における抵抗変化率に差が生じた原因について検討する. PET 上の耐久性が悪くなった原因として, 膜と基板との膨張係数の差によるクラックの発生であると述べた. 一方, OBL/PET 上の作製した膜において, 耐久性試験後にクラックは観察されなかった. 抵抗変化率も小さかったことから, 膜自体の劣化はほとんど無く, クラックの発生が PET 上の GZO 膜における劣化の主な原因であると言える. クラックの発生は, 膜と基板との間の膨張係数の差による応力によるものであると考えられ, OBL はこの応力を緩和し, クラックの発生を抑制したものである. 以下に OBL のクラック抑制効果について考察する.

膜のクラック抑制に対する OBL の効果について, 図 4.10 に示すような機構を考えている. 図 4.10(a)に示すように, OBL がない場合, GZO 膜と PET フィルムの膨張係数の差により GZO 膜にクラックが生じる. 一方, OBL を用いた場合, OBL は PET フィルムと GZO 膜の両方に対し, 化学結合による密着性を持っている. OBL は PET フィルムと比較し結晶化していないこと, 分子間の結合が少ないことなどから, 柔軟性が高いと考えられる. この OBL の柔軟性により, PET フィルムと GZO 膜の膨張係数の差により発生する応力を緩和することができたものと考えている.

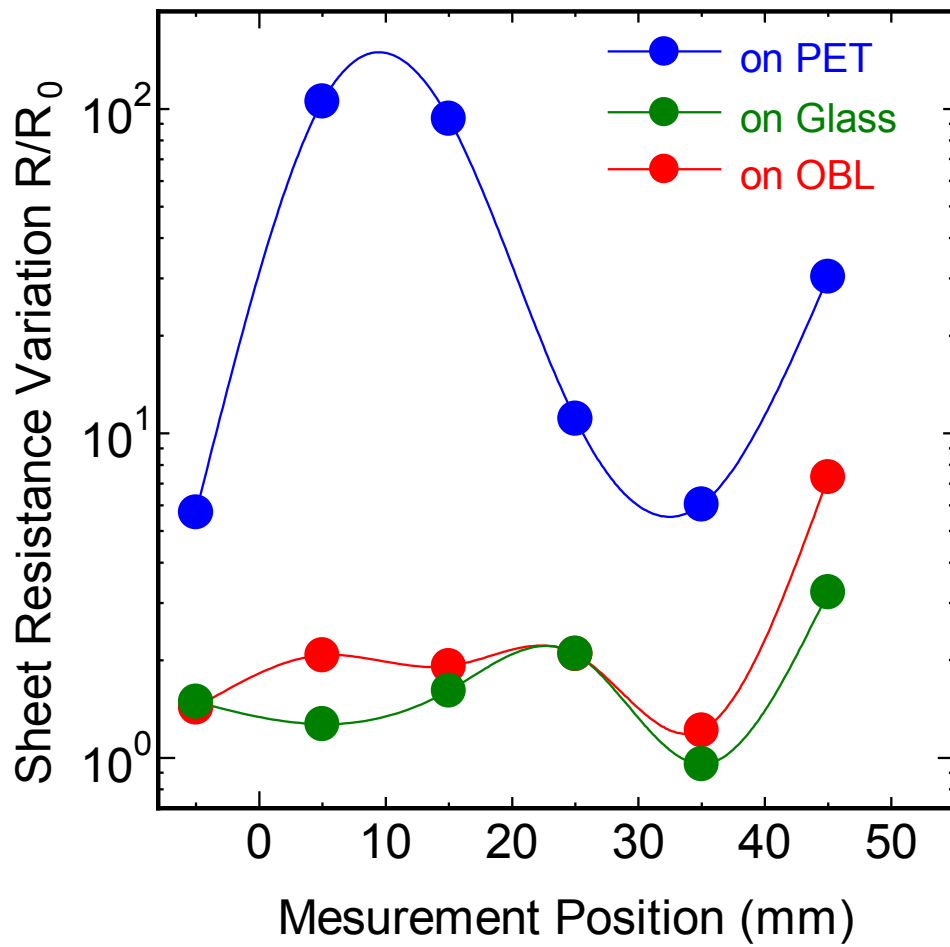


図 4.8 : OBL/PET, PET およびガラス基板上に作製した GZO 膜の温湿度に対する耐久性

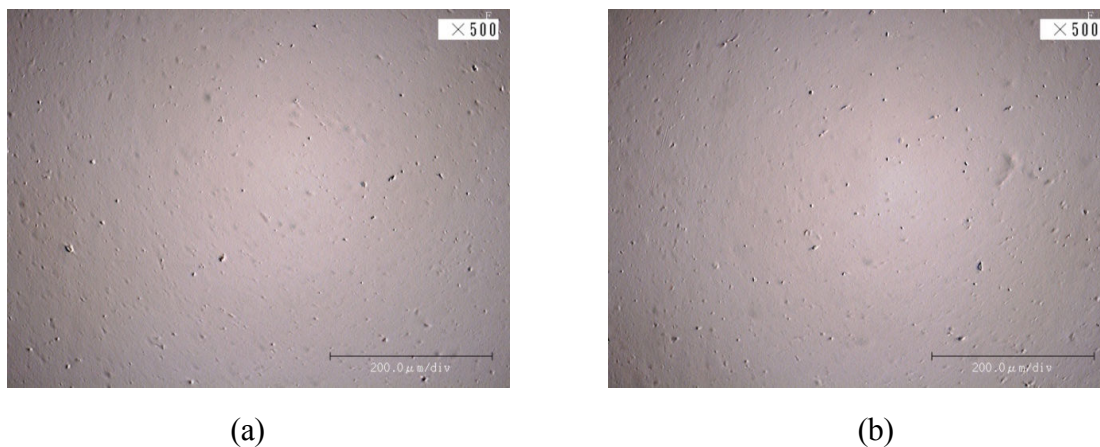
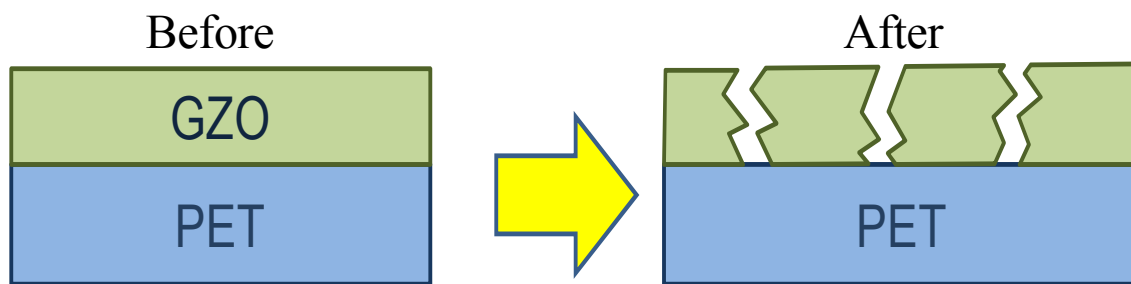
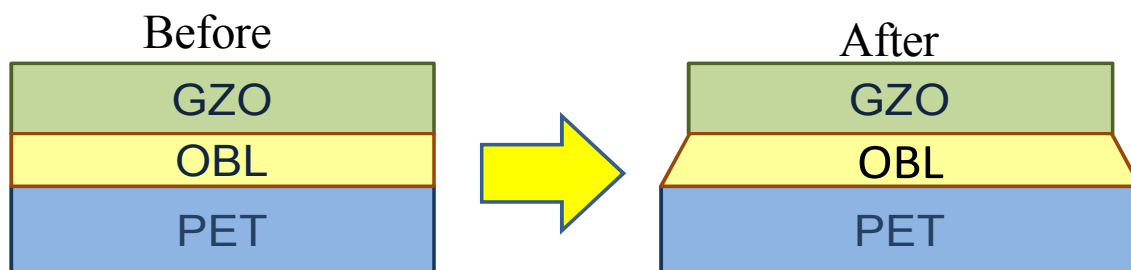


図 4.9: 温湿度耐久性試験前後における OBL/PET 基板上に作製した GZO 膜の光学顕微鏡像: (a) 試験前, (b) 試験後



(a)



(b)

図 4.10 : 温湿度に対する耐久性試験前後膜状態 : (a)PET 上に GZO 膜を直接成膜した場合, (b)OBL/PET 上に GZO 膜を成膜した場合

## 4.4 基板依存性

### 4.4.1 PETフィルムからの水分の影響

前節では、PETフィルム上のGZO膜に対し、OBLを用いることで膜の温湿度に対する耐久性が向上できることを示した。そこで、本項ではガラスおよびPETフィルム基板上に作製したGZO膜の電気的特性、光学的特性、および結晶性について述べる。

RFプラズマアシストを用いず、ガラスおよびPETフィルム基板上に作製したGZO膜の比抵抗分布を図4.11に示す。 $R_{H2}=0.1$ では、エロージョン上に相当する20~30mmの位置において比抵抗の増加が見られた。この時、PET基板上の膜における比抵抗の増加量はガラス基板のものと比較し若干減少している。また、 $R_{H2}=0.2$ で作製したガラス基板上GZO膜の比抵抗分布は、エロージョン上において比抵抗の増加が見られる。一方、PETフィルム上に作製した膜では、エロージョン上の比抵抗増加が顕著でなく、分布の均一性がガラス基板上と比較し増加する。ガラス基板とPET基板上に作製されたGZO膜の比抵抗分布を比較すると、ガラス上に作製されたGZO膜のほうがエロージョン上の比抵抗増加が顕著であることがわかった。

$R_{H2}=0.2$ において、ガラスとPETフィルム上の膜の比抵抗分布に顕著な差が見られた。そこで、さらに電気特性を詳細に見るため膜のHall効果測定を行い、移動度とキャリア密度の分布の測定を行った。その結果を図4.12に示す。移動度の分布はガラス基板上、PETフィルム基板上の両方においてエロージョン部での低下が見られる。変化量はガラス基板上の膜の方が大きい。キャリア密度はガラス基板上の膜では、エロージョン上で大きく低下する部分が見られるが、PETフィルム上の膜では大きな低下は見られない。この結果から、基板による比抵抗分布の違いは移動度、キャリア密度の両方が作用していることがわかった。

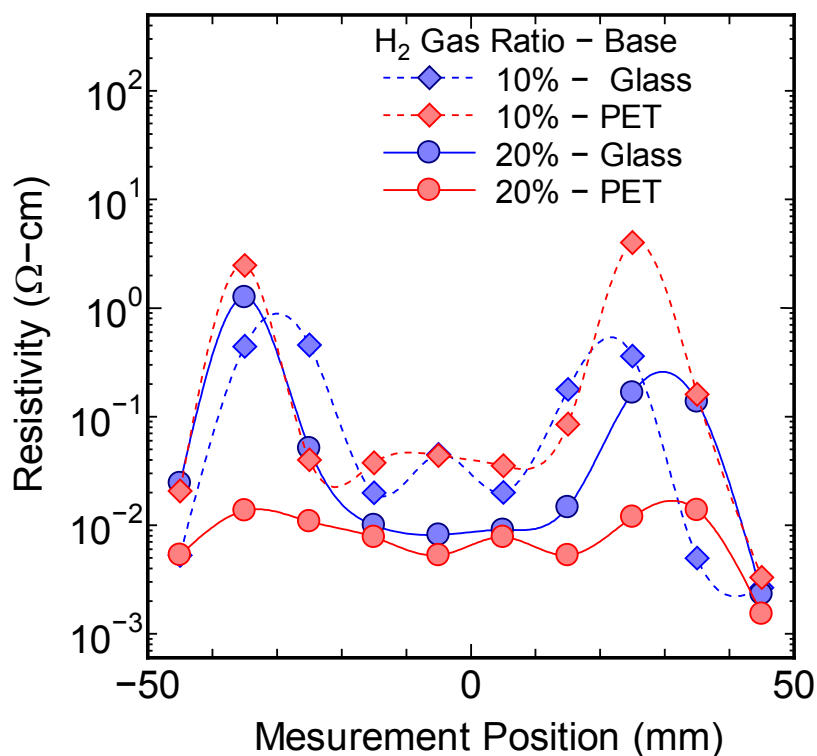


図 4.11 : RF 電力 0W でガラスおよび PET 基板上に作製した GZO 膜の比抵抗分布

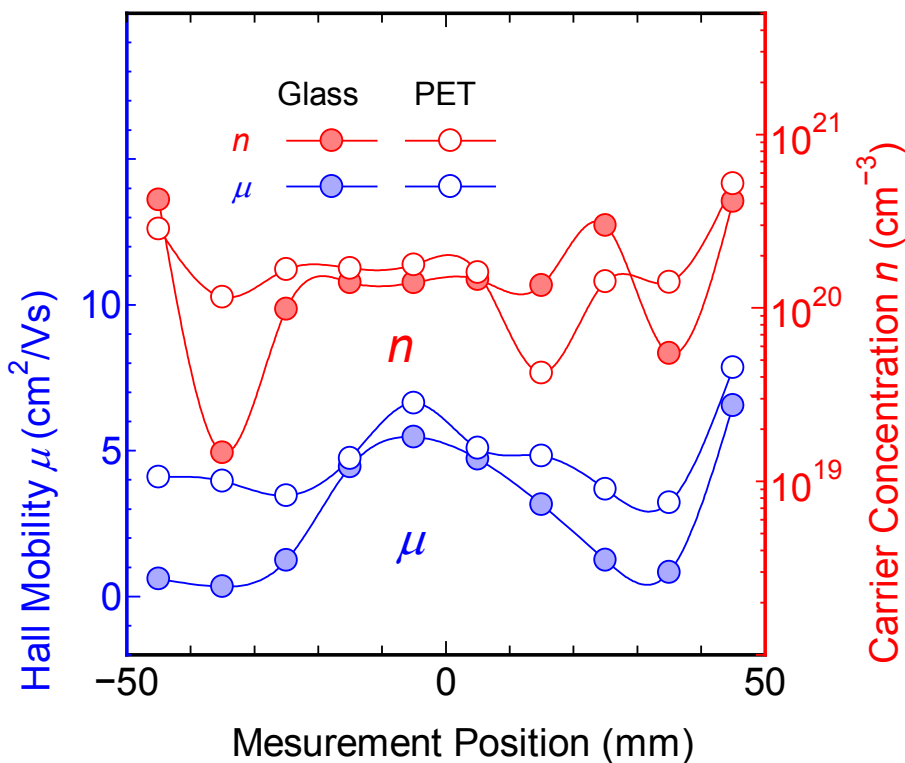


図 4.12 :  $R_{H2}=0.2$  , RF 電力 0W で作製したガラスおよび PET 上に作製した GZO 膜の Hall 移動度およびキャリア密度分布

基板の違いによる移動度の差について、その原因を検討するため、GZO膜のエロージョン部のXRD測定を行った。RF電力：0W， $R_{H2}=0.2$ 作製したGZO膜のXRDパターンを図4.13に示す。ガラス上，PETフィルム上のGZO膜の両方にZnO(0002)の回折ピークが見られる。36°および44°付近に見られるピークは試料ホルダーに用いたAlのものである。PET上GZO膜の回折強度はガラス上のものと比較し低い。PETフィルム上の膜のピークの強度が小さくなった原因は、ガラスと比較し表面平滑性が悪く、PETフィルムは配向性を持っているため、結晶の成長が阻害されのではないかと考えている。

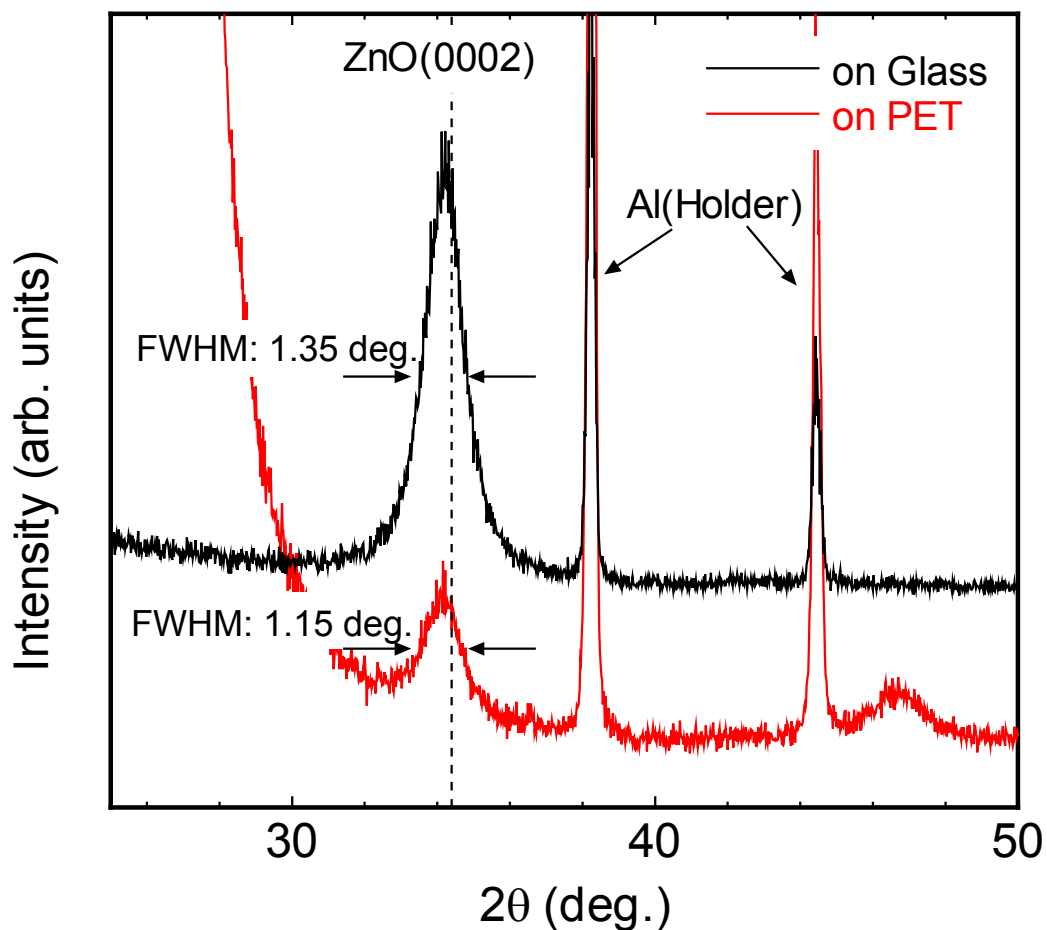


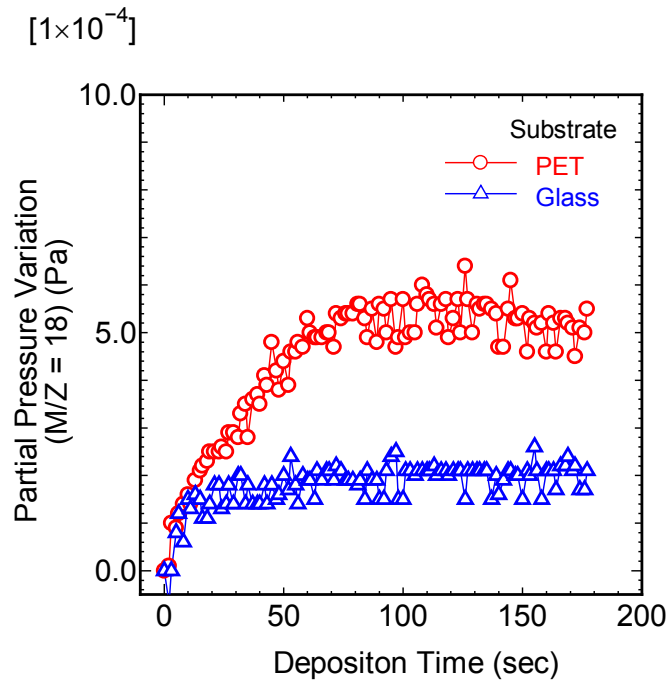
図 4.13 : RF 電力 0W,  $R_{H2}=0.2$  作製した GZO 膜のエロージョン部分における XRD パターン

PET フィルム上に RF プラズマを用いずに作製した GZO において、キャリア密度分布の均一性がガラスと比較して向上していた。GZO 膜のキャリア密度はドーパントによるものと酸素空孔によるものが主である。今回の実験条件では、Ga の添加量を変化させていないのでドーパント量の変化は考えにくい。よって、得られたキャリア密度の増加は、酸素空孔が増加したためではないかと考えた。酸素空孔の量は成膜中の雰囲気に影響され、雰囲気中の酸素量が減少することで増加すると考えられる。そこで RF 電力 : 0 W,  $R_{H2} = 0.2$  の条件で、PET フィルム基板上、およびガラス基板上に GZO 膜を作製した時の雰囲気を 4 重極質量分析計を備えたプロセスガスモニターで測定した。成膜開始時からの分圧の変化量を(a)質量数(M/Z)18, および(b)32 について測定した結果を図 4.14 に示す。M/Z = 18, および 32 は、それぞれ水, および酸素分子を想定している。図 4.14(a) より、ガラス, PET フィルムともに成膜開始(0sec)後から徐々に分圧が増加している。両者を比較すると、PET フィルム基板上の方がガラス基板より圧力の変化量が多い。図 4.14(b)において、酸素分子の分圧は PET フィルム, ガラス基板の両方ともほとんど変化が見られない。これより、PET フィルム基板上に GZO 膜を作製する場合、ガラスと比較して水分子と考えられる M/Z = 18 の量が増加し、酸素量はほとんど変化がないことがわかった。ガラスと比較し PET フィルムは吸湿量が大きく、基板が加熱されることで基板中存在する水が放出される。両者の成膜中の水分圧の差は、PET フィルム中にあった水分子が成膜過程において加熱されることにより放出されたものであると考えられる。

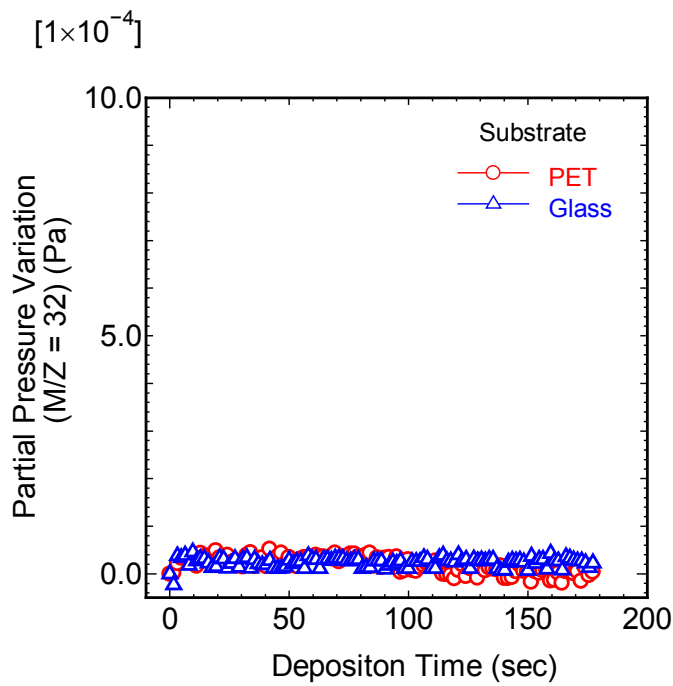
RF プラズマを用いずに作製した PET フィルム基板上 GZO 膜でのエロージョン上における比抵抗の減少は、PET フィルム基板から放出された水が関係していると考えられる。水はプラズマにより 2 つの H 原子と 1 つの O 原子、もしくは H 原子と OH 分子に分解されると考えられる。水が分解されると、酸素と比較し水素の量が 2 倍生成されチャンバー内の雰囲気が還元雰囲気になること、もしくは、H と OH に分解された場合は OH の酸化作用により酸化雰囲気になると考えられる。

PET フィルム基板の膜における、水の影響についてガラス基板上での確認実験を行った。図 4.15 に示すとおり、基板近傍の導入ガスとして H<sub>2</sub>O 中にてバブリングを行った Ar ガスをガラス基板上に供給しながら GZO 膜を作製した。この時のシート抵抗分布を図 4.16 に示す。RF プラズマを用いない場合、水の導入量の増加と共に比抵抗は増加する。一方、RF プラズマを用いた場合、水の導入量と共にシート抵抗は減少する。この結果から、水の導入は RF プラズマを用いない場合に酸化作用として働き、逆にプラズマを用いた場合は還元作用に働く傾向があると言える。PET フィルム上の GZO 膜の場合、水は PET 基板から出たのちプラズマで分解され、還元反応に寄与しているのではないか

と考えられる.



(a)



(b)

図 4.14 : PET 上およびガラス基板上への GZO 膜作製時におけるチャンバー内の分圧測定結果 :  
(a) $M/Z=18$ , (b) $M/Z=32$



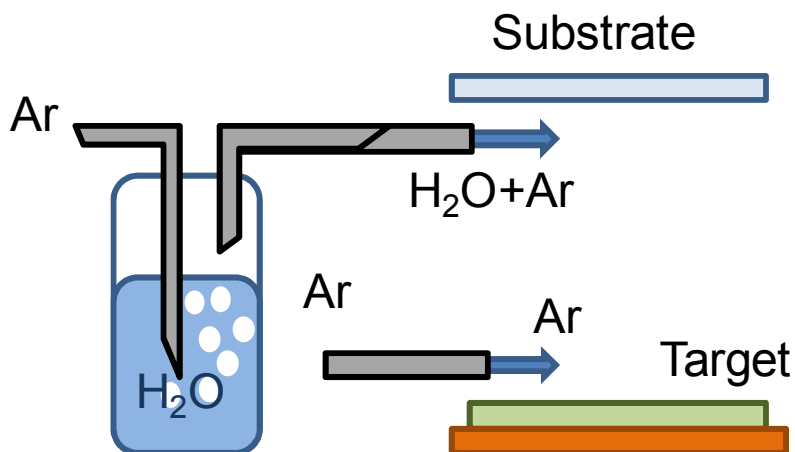


図 4.15 : チャンバー内への水の導入方法

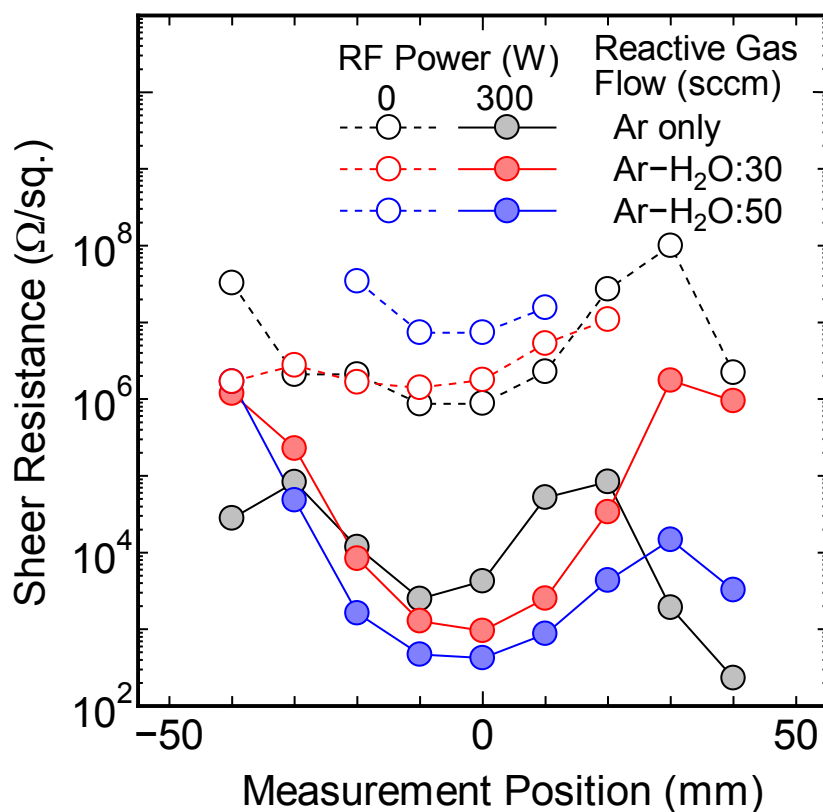


図 4.16 : 水を導入してガラス基板に作製したGZO膜のシート抵抗分布

### 4.4.2 ガラス, PET, OBL を塗布した PET 基板上的 GZO 膜の特性

ガラス, PET フィルム(以下: PET), および OBL を塗布した PET 上(以下: OBL/PET) に, RF 電力: 200 W で作製した GZO 膜の電気特性の基板内分布を図 4.17~図 4.19 に示す. すべての基板において, 水素濃度の増加と共に膜の比抵抗は減少し, 分布の均一性が向上する. 基板による比抵抗分布の違いを見るため, それぞれの基板上に  $R_{H2} = 0.2$  で作製した膜の比抵抗分布を図 4.20 に示す. それぞれの基板における比抵抗の平均値に大きな違いは見られない. しかし, 分布について見ると, 均一性は Glass < OBL/PET < PET の順に改善される. 移動度の分布はガラス基板において見られるが, PET と OBL/PET 上に作製した膜の間に大きな違いは見られない. 一方, キャリア密度は PET 上の膜において均一な分布になっている. キャリア密度は膜の酸素空孔が関係しており, 前項で述べたように基板からの水が影響していると考えられる. よって, PET 基板に作製した膜の基板内における良好な均一性は, ガラスに比べ PET 基板からの水の量が多いためであるといえる.

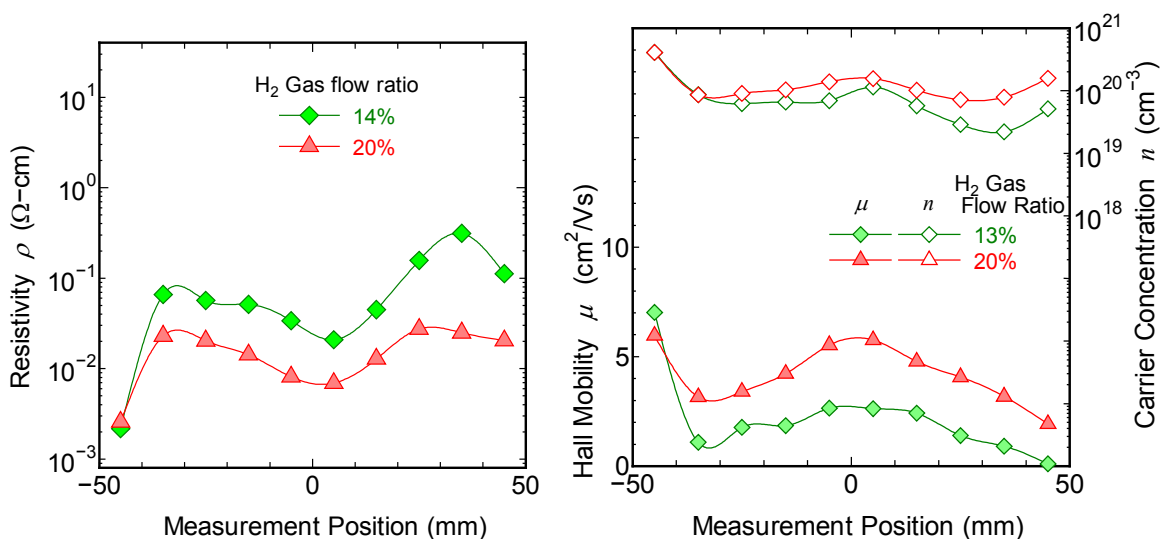
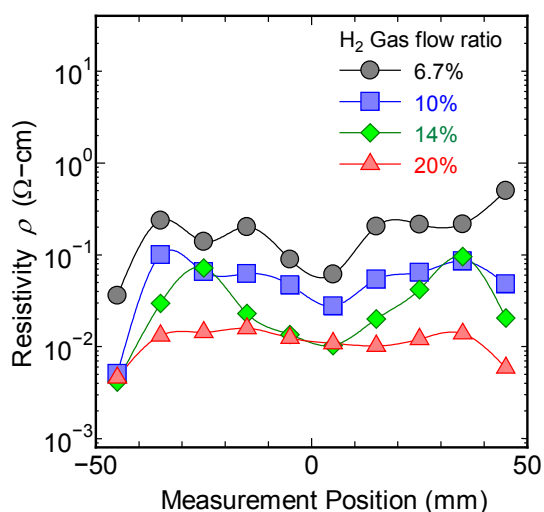
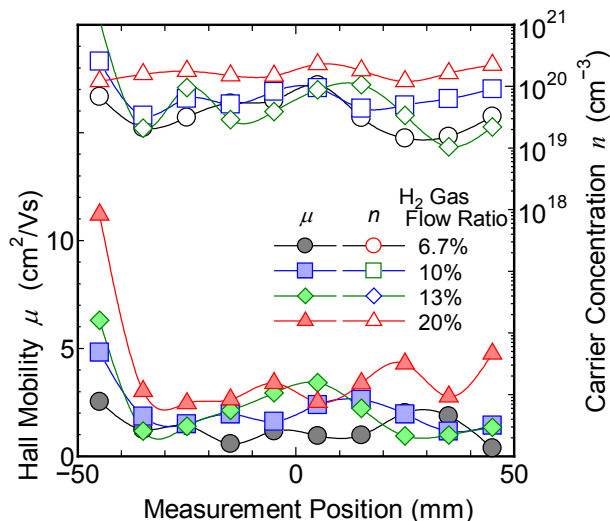


図 4.17 : RF 電力 200W でガラス基板上に作製した GZO 膜の電気特性 : (a)比抵抗, (b)Hall 移動度およびキャリア密度

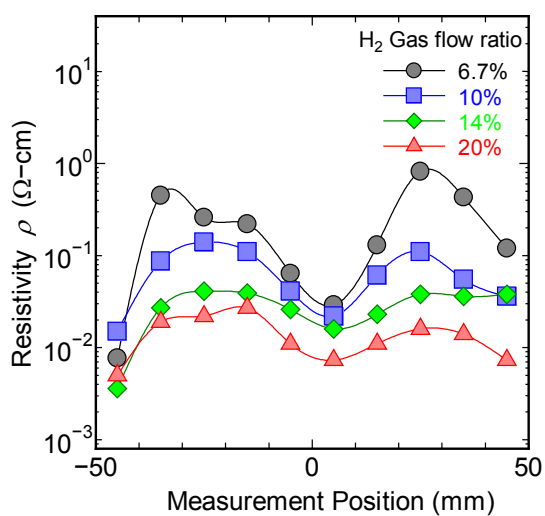


(a)

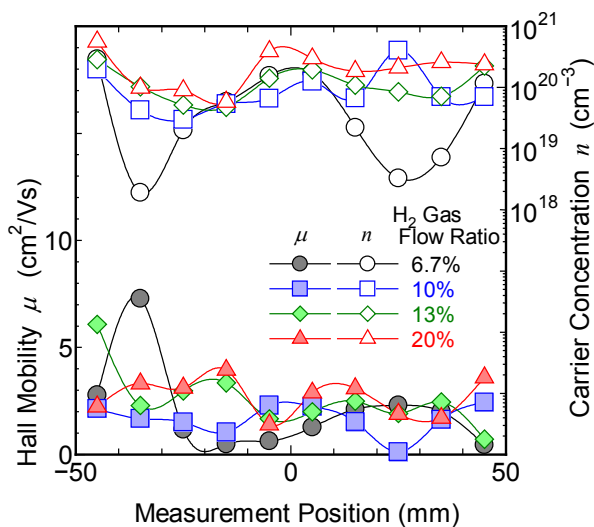


(b)

図 4.18 : RF 電力 : 200W で PET 基板上に作製した GZO 膜の電気特性 : (a)比抵抗, (b)Hall 移動度およびキャリア密度



(a)



(b)

図 4.19: RF 電力:200W で OBL 塗布 PET 基板上に作製した GZO 膜の電気特性:(a)比抵抗, (b)Hall 移動度およびキャリア密度

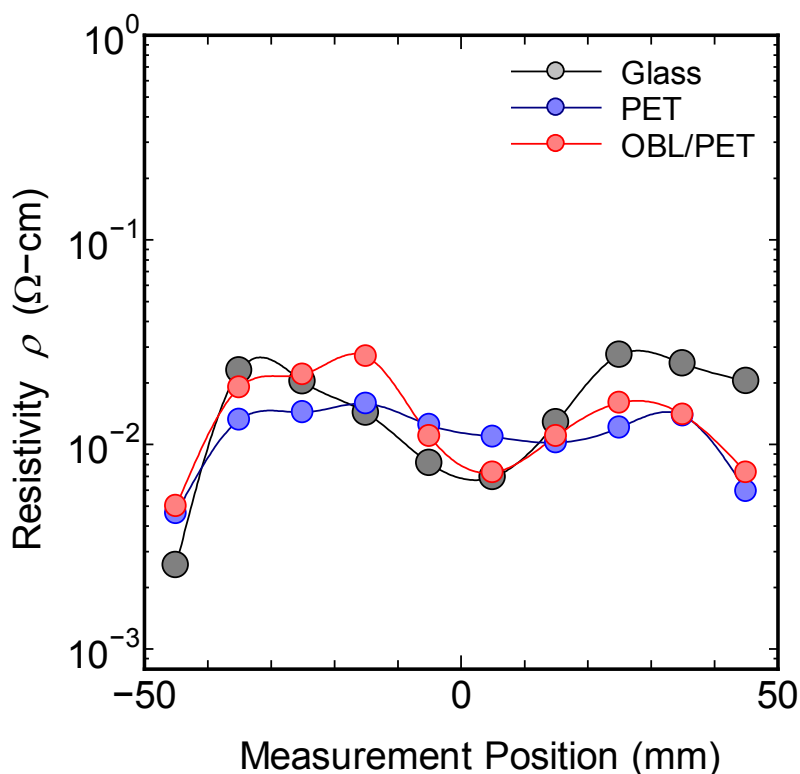


図 4.20 : RF 電力 : 200W,  $R_{H2}=0.2$  で作製した GZO 膜の比抵抗分布

ガラス, PET, および OBL/PET 上に作製した GZO 膜の中央部分における基板を含んだ透過率および基板の紫外～近赤外の透過率を図 4.21 に示す. GZO 膜の可視光領域における透過率は PET, OBL/PET < ガラスの順である. 基板を含んだ可視光領域の平均透過率, および基板の透過率を考慮した GZO 膜のみの平均透過率を表 4.6 に示す. OBL/PET 上とガラス上の膜の透過率を比較すると, OBL/PET 上の膜の方が, 9%程度透過率が減少している. しかし, 基板を含まない場合の透過率の差は 2%程度の減少であることから, OBL/PET 上に作製することによって, GZO 膜自体の透過率はそれほど低下しない. また, PET 上と比較し, OBL 上に作製した膜の透過率が若干増加した. 近赤外領域の透過率を比較すると, OBL/PET < PET < ガラスの順である. 近赤外での透過率は膜のキャリア密度と関係がある. そこで, それぞれの膜の基板中央部でのキャリア密度は, ガラス上 :  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , PET 上 :  $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , OBL/PET 上 :  $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり, 基板による近赤外領域での透過率の違いはキャリア密度の変化を反映しているものであると言える.

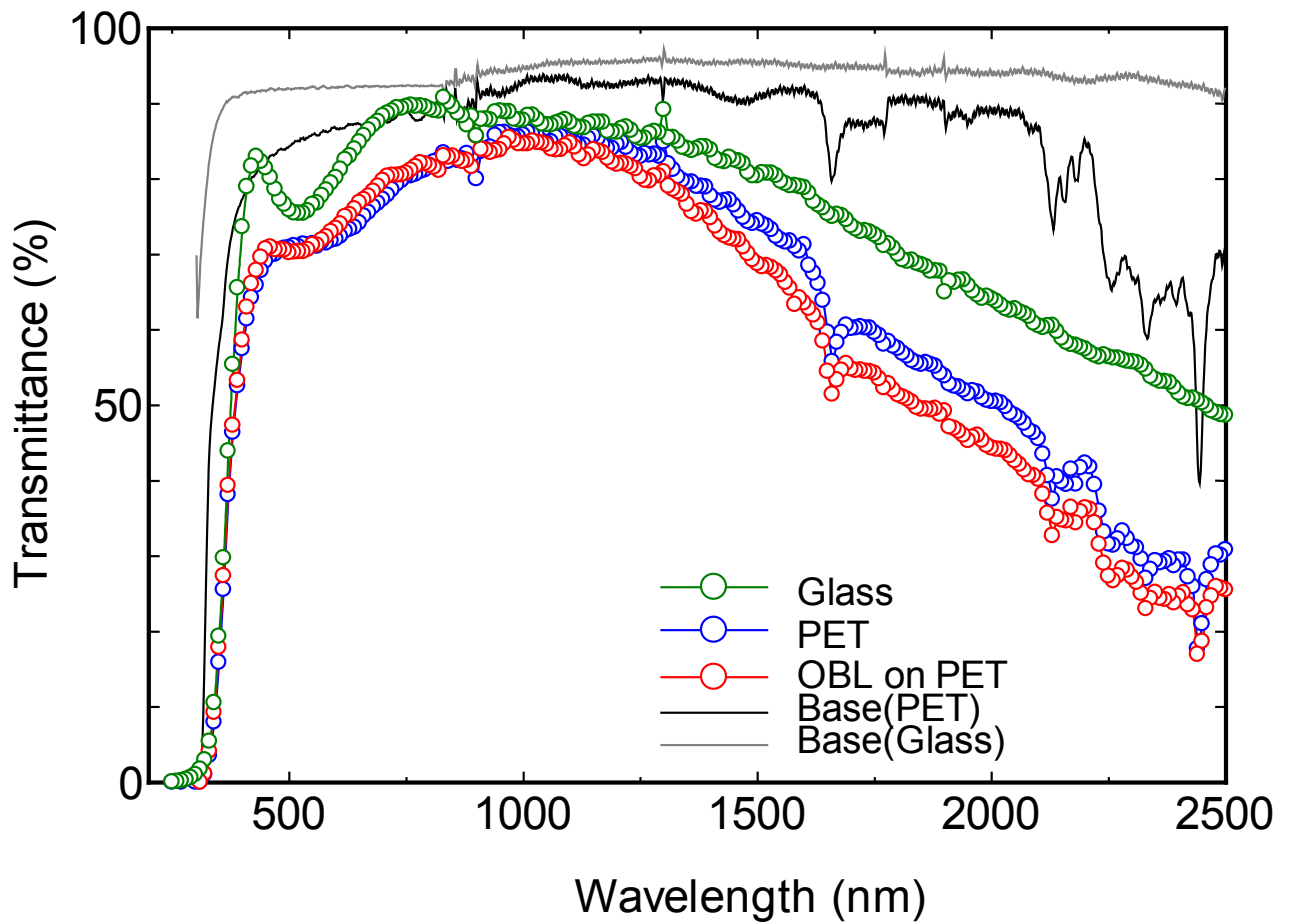


図 4.21 : RF 電力 200W,  $R_{H_2} = 0.2$  でガラス, PET および OBL/PET 上に作製した GZO 膜の透過率分光特性

表 4.6 : 可視光領域の平均透過率

	Glass	PET	OBL/PET
基板を含む	82.6	73.3	74.2
基板を含まない	89.6	86.2	87.3

ガラス、PETおよびOBL/PET上にRF電力：200 W， $R_{H2} = 0.2$ で作製したGZO膜の基板中央部におけるXRDパターンを図4.22に示す。すべての基板においてZnO(0002)のピークが見られる。このピークの半値幅はガラス、PET、OBL/PET上、それぞれ $1.50^\circ$ 、 $1.57^\circ$ 、および $1.05^\circ$ である。OBL/PET上に作製することにより半値幅が減少している。本結果より、OBL/PET上に作製されたGZO膜はPETフィルム上の膜と比較し、結晶性がよくなっていると考えられる。各基板におけるピーク強度、および積分強度は、PET < OBL/PET < ガラスの順である。積分強度は単位体積あたりの結晶の数に関係する。よって、結晶化はガラス基板上の膜が高くPET上のものは低いのではないかと考えられる。

PEN基板に対し、無機のバッファ層として $SiO_2$ を用いることで、XRDのピーク強度が増加し結晶性がよくなることが報告されている<sup>(16)</sup>。今回用いたOBLは、Si-Oの結合を多く含んでおり、 $SiO_2$ バッファ層と同様の効果をOBLで得られたものと考えている。また、比抵抗分布がガラスとPETの間であったのは、XRDの結果より結晶性がよくなっていることから、ガラスに近い基板の上に成膜されたこと、膜の成長初期に結晶性のよいGZO膜が形成され、膜自身がバリア層となるため基板からの水を抑制した可能性もある。

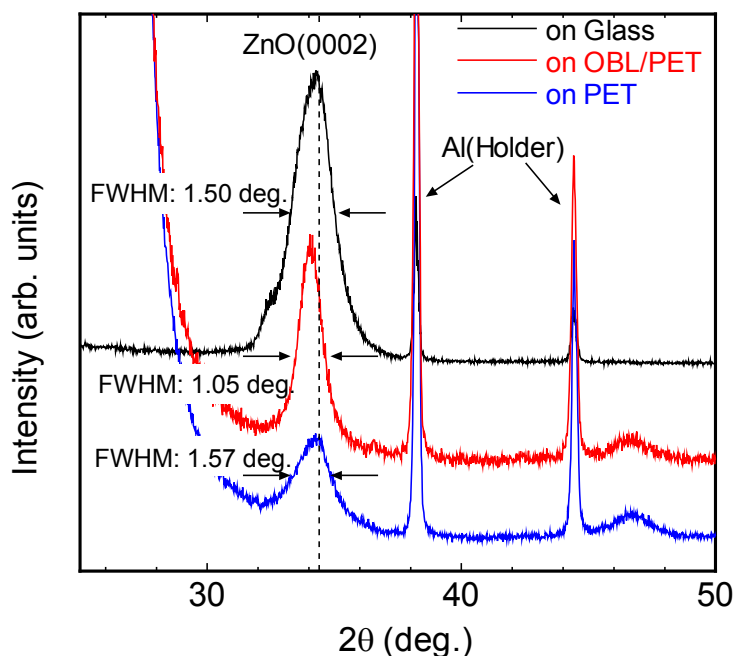


図 4.22 : RF 電力 : 200W,  $R_{H2} = 0.2$  でPET およびOBL/PET 上に作製したGZO膜のXRDパターン

## 4.5 まとめ

本章では RF プラズマアシスト DC スパッタリングにより PET フィルム基板上に作製した GZO 膜の電氣的・光学的特性、および耐久性について検討を行った。

PET 上に直接作製した GZO 膜の耐久性はガラスと比較し大幅に悪化した。これは、耐久試験において、膜にクラックが発生し電気伝導が低下ためである。この原因は、PET 基板と GZO 膜との間の膨張係数の差により応力が発生し、クラックとなったためと考えられる。そこで、GZO 膜と基板との間に両者と密着が優れる有機バッファー層を挿入し、クラックを抑制することで耐久性の向上を試みた。その結果、PET 基板上に直接作製した膜は 60°C-95%RH に 250 時間保持した後の比抵抗が 6~100 倍に増加したのに対し、有機バッファー層を挿入すると 1.2~2.1 倍の増加になり、ガラス基板と同等の耐久性が得られることが確認された。有機バッファー層の効果は有機と無機の両方に密着性が良いこと、および有機バッファー層がアモルファスで柔軟性に優れていることから、膨張係数の差による応力を吸収し、クラックの発生を抑制したと考えている。

ガラス、および PET 基板上に GZO 膜を作製した結果、水素量が多い場合にはガラスと PET フィルム上で異なる比抵抗分布となった。これは、PET 基板上に GZO 膜を作製する際、PET 基板から発生した水分が、プラズマにより  $H^+$  と  $OH^-$ 、もしくは  $2H^+$  と  $O^{2-}$  に分解し、GZO 膜に対する還元作用として働いたために比抵抗が改善されたものと考えられる。

基板による電氣的・光学的特性、および結晶性の違いについて調べた。PET 上に作製した場合においても、ガラス基板と同等の透過率の膜が得られた。ガラスと OBL/PET 上の膜の可視光領域における透過率を比較すると、基板の影響を除いた場合 2%程度であるため、ガラス基板上と同等の透過率を持った膜が得られることを確認した。GZO 膜の比抵抗分布は、ガラス、OBL/PET、PET 基板の順で均一になった。XRD による結果において、回折強度は PET 上、OBL/PET 上、ガラス上の膜の順に高くなった。比抵抗分布において、OBL/PET がガラスと PET の中間の特性を示した理由として、OBL を塗布することで PET の配向性を消して、ガラスに近い状態になったこと、GZO 膜結晶性の向上によるバリア効果により基板からの水が抑制されることが考えられる。

以上の結果より、これまで PET 上の GZO 膜では先例のない有機バッファー層を用いることで、膜の耐久性、透過率を向上させ、かつ、RF プラズマ DC アシストスパッタリングにより分布の均一性が得られることから、本方法は PET 上 GZO 膜の電氣的特性、および高温高湿度にに対する耐久性について有効であると考えられる。

## 参考文献

- (1) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, "Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO films on cycloolefin polymer substrate by ion plating deposition", *Thin Solid Films*, **517** (2008) 1037.
- (2) T. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, T. Morizane, T. Arimitsu, H. Makino, and N. Yamamoto, "Properties of transparent conductive Ga-doped ZnO films on Glass, PMMA and COP substrate", *IEICE Trans. Electron*, **E91-C** (2008) 1547.
- (3) A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, and T. Endo, "Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique", *Thin Solid Films*, **496** (2006) 112.
- (4) C. S. Moon, Y. M. Chung, W. S. Jung, and J. G. Han, "The low temperature process design for Al doped ZnO film synthesis on polymer", *Surface and Coatings Technology*, **201** (2007) 5035.
- (5) E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins, "Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependence", *Thin Solid Films*, **442** (2003) 121.
- (6) B.-G. Kim, J.-Y. Kim, S.-J. Lee, J.-H. Park, D.-G. Lim and M.-G. Park, "Structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO film on PET substrate", *Appl. Surface. Sci.*, **257** (2010) 1063.
- (7) S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J.J. Gandia, and F.B. Naranjo, "Radio frequency sputter deposition of high-quality conductive and transparent ZnO-Al films on Polymer substrates for thin films solar cells applications", *Thin Solid Films* **517**(2009) 3152.
- (8) D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma, Q.P. Wang, R.W. Gao, H.L. Ma, "Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering", *Appl. Surface Sci.*, **158** (2000) 43.
- (9) E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, A. Viana, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, and R. Martins, "New developments in gallium doped zinc oxide deposited on polymeric substrates by RF magnetron sputtering", *Surface and Coating Technology*, **180-181** (2004) 20.
- (10) C. Y. Hsu, T. F. Ko, Y. M. Huang, "Influence of ZnO buffer layer on AZO film properties by radio frequency magnetron sputtering", *J. European Ceramic Society*, **28** (2008) 3065.



- (11)L. Gong, J. Lu, Z. Ye, “Room-temperature growth and optoelectronic properties of GZO/ZnO bilayer films on polycarbonate substrates by magnetron sputtering”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94** (2010) 1282.
- (12)J. Nomoto, J. Oda, T. Miyata, T. Minami, “Effect of inserting a buffer layer on the characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **519** (2010) 1587.
- (13)T. Matsuda, M. Furuta, T. Hiramatsu, C. Li, H. Huruta, H. Hokari, T. Hirao, “Influence of amorphous buffer layers on the crystallinity of sputter-deposited undoped ZnO films”, *J. Crystal Growth*, **310** (2008) 31.
- (14)Z. L. Pei, X. B. Zhang, G. P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, “Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **497** (2006) 20.
- (15)J. Nomoto, J. Oda, T. Miyata, T. Minami, “Effect of inserting a buffer layer on the characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, **519** (2010) 1587.
- (16)E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Marques, A. Viana, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, and R. Martins, “New developments in gallium doped zinc oxide deposited on polymeric substrates by RF magnetron sputtering”, *Surface and Coating Technology*, **180-181** (2004) 20.



## 第5章 Roll to Roll により PET フィルム上に作製した GZO 透明導電膜

### 5.1 はじめに

第1章ではプラズマ密度の増加により、エロージョン上の比抵抗増加の抑制、および膜の耐久性が向上することを述べた。また、第1章では PET フィルム基板上に GZO 膜を作製する際、OBL を基板と GZO 膜の間に挿入することで、温湿度に対する耐久性が向上することを示した。これらの結果は静止成膜により作製された膜で得られたものである。本研究の最終目的は大面積・均一成膜における特性の向上である。フィルム基板に対し大面積の処理を行う方法として、Roll to Roll (RTR) での成膜が一般的に行われている。RTR でのプラスチックフィルム上への成膜は、Al などの金属蒸着、磁性材料<sup>(1)</sup>、酸化物等、様々な材料が行われ、特に透明導電膜では ITO を中心に研究が行われている<sup>(2)-(5)</sup>。また、近年ではプリンタブルエレクトロニクスを中心とする真空を用いないプロセスについても研究が行われ<sup>(6)</sup>、RTR 成膜の要求は高まっている。

真空成膜におけるバッチ処理と RTR との違いは、バッチ処理では基板がターゲットに対して静止しているのに対し、RTR では基板はターゲットに対する相対的な位置を連続的に変化させながら成膜されることである。基板に対しターゲットの位置が相対的に変化すると、静止させて成膜した場合に得られた特性分布に応じた膜が連続的に形成され、バッチ処理とは異なる特性となることが予測される。また、RTR では成膜時に曲率を持ったフィルムに成膜されることになるため、曲率が膜特性に影響を与える可能性がある。

本章では、磁場強度を増加させることにより、基板近傍で高密度なプラズマが得られるよう構成した RTR 成膜装置を用い、PET フィルム上への GZO 膜の連続作製を検討する。基板がターゲットに対し一定の曲率を持ちながら、連続的に位置を変化させて作製された膜の結晶成長に関しても合わせて論じる。最後に、第1章で温湿度に対する耐久性の向上に効果のあった OBL について、RTR 成膜への適用も試みる。

## 5.2 実験方法

実験は、図 5.1 に示す RTR の成膜装置を用いて行った。本装置は第 1 章において、RF プラズマ強度を増加することで膜の比抵抗分布の均一性が得られた結果から、ターゲットの磁場強度を増加し、高密度プラズマをターゲットー基板(以下:T-S)間に発生させ、比抵抗分布の均一性が得られる構成とした。さらに、本装置は T-S 間を短縮することでプラズマ密度を増加させる効果を得ている。

ターゲットはこれまでの実験に用いたものと同じ組成・製法で作製した矩形(450×110 mm)の 5.7 wt% GaO<sub>3</sub>-ZnO 焼結体を用いた。ターゲットとメインロールの最下部との距離は 60 mm とした。本装置はメインロールの内部に熱媒体を循環し、メインロールを加熱・冷却する機能を持つ、そこで媒体の温度を基板温度とした。基板は 350 mm 幅の第 1 章と同じ PET フィルムを用いた。静止成膜を行った際の特性分布を図 5.2 に示すような位置で調べた。静止成膜では、フィルムの幅方向、および搬送方向に、それぞれ 300 mm、200 mm の幅で開口部を設けた。よって、成膜される範囲は 300×200 mm である。ロールの最下点かつ、幅方向の中心となる位置を 0 mm とし、搬送方向、幅方向に、それぞれ 10 mm 間隔で試料を切り出し測定に用いた。

表 5.1 : 実験条件 (RTR)

Target	5.7wt%Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO
Substrate	PET(175 μm)
Base Pressure	<1×10 <sup>-3</sup> Pa
Total Gas Pressure	0.2 Pa
Target-Substrate Distance	60 mm
Thickness	Approx. : 200 nm

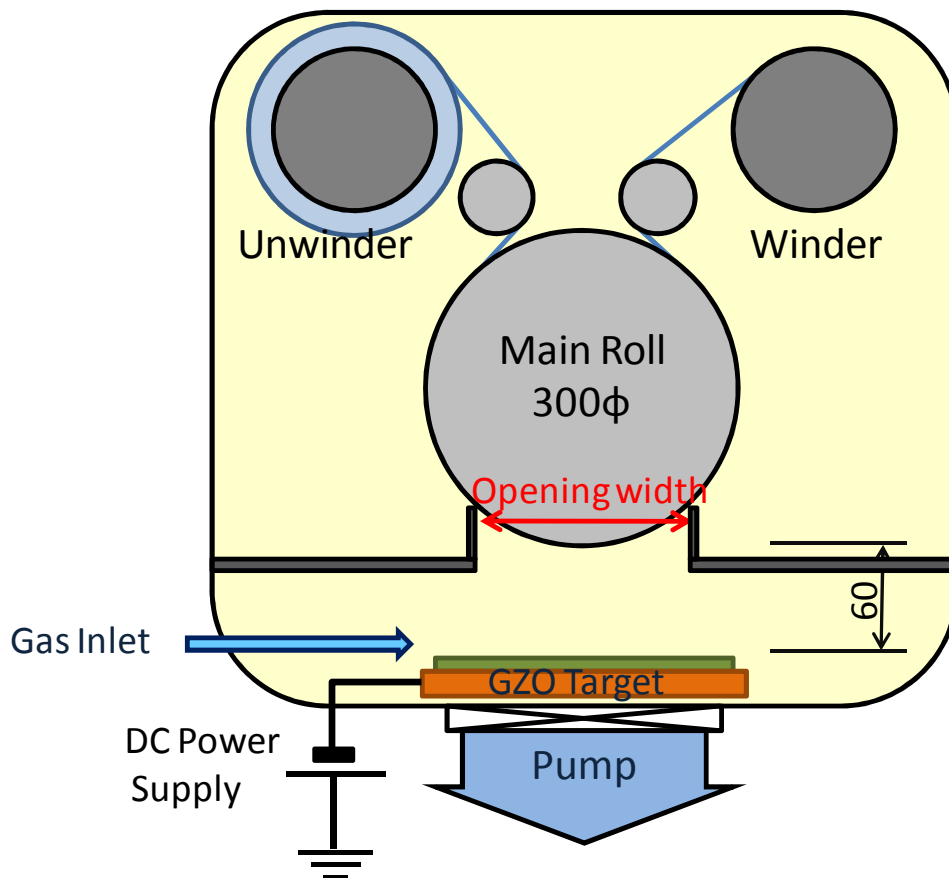


図 5.1 : RTR 成膜装置概略図

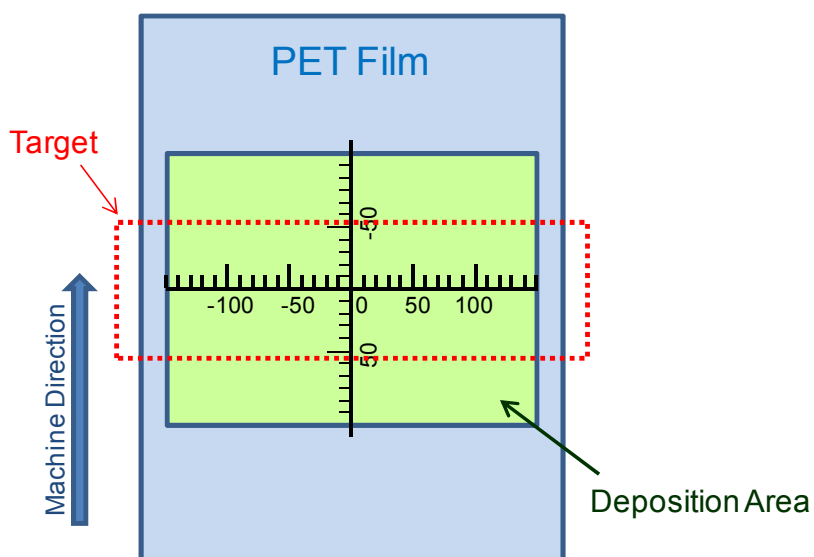


図 5.2 : 分布測定時における位置

### 5.2.1 幅方向分布と有効幅

本装置で得られた膜の幅方向に対して均一な特性が得られる領域を確認するため、搬送しながら成膜した（連続成膜）時の比抵抗分布，移動度，およびキャリア密度の測定を行った。

$R_{H2}=0$  および  $0.2$  において，連続で成膜を行った場合の(a)膜厚，比抵抗，および(b)Hall 移動度，キャリア密度の幅方向分布を図 5.3 に示す．膜厚は中心(0 mm)より 30 mm 以内において，ほぼ一定の値を示し，比抵抗は  $\pm 60$  mm 以内で一定の値である．Hall 移動度は若干の差はあるが， $\pm 60$  mm 以内においてほぼ一定であり，キャリア密度は幅方向のほぼ全てにおいて一定の値である。

この結果より，膜の評価を行う際は，幅方向に対し中心より  $\pm 60$  mm 以内の範囲を用いて評価を行った。

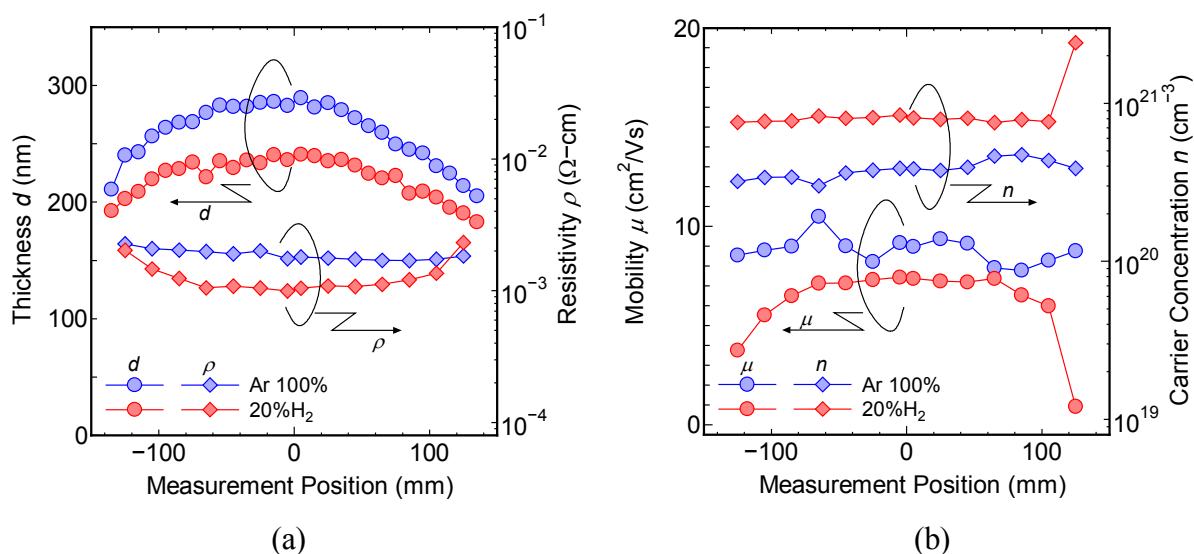


図 5.3 :  $R_{H2}=0$ ，および  $0.2$  で連続成膜を行った場合の(a)膜厚，比抵抗分布，および(b)Hall 移動度，キャリア密度分布

## 5.2.2 磁場強度依存性

本装置で用いたスパッタリングカソードの磁場強度に対し、エロージョン上の比抵抗低減に関する有効性を確認するため、磁場強度を変化させた場合における静止成膜の比抵抗分布を確認した。表 5.2 に本項での実験条件を示す。磁場強度を高強度(Strong)と磁場を弱くした場合(Weak)の 2 つを用い、図 5.4 に示す位置の水平磁場強度を測定した。その他の条件については表 5.1 に示したものをを用いた。磁場強度を変更して静止成膜を行った場合の GZO 膜の比抵抗を図 5.5 に示す。磁場強度が Strong の場合において、エロージョン上の比抵抗増加はほとんど見られず、磁場強度の増加によるプラズマ密度の増加が比抵抗増加の抑制に効果があることを確認した。よって、本章の検討では Strong の磁場強度を用いて膜を作製することとした。

表 5.2 : 実験条件 (磁場強度依存性)

Reactive gas flow ratio	0.2
Horizontal magnetic field ; Target surface (mT)	weak: 25.7 (short side), 35.2 (long side) strong: 46.5(short side), 61.8 (long side)
Sputtering Power (kW)	2.1
Deposition Time (sec)	60

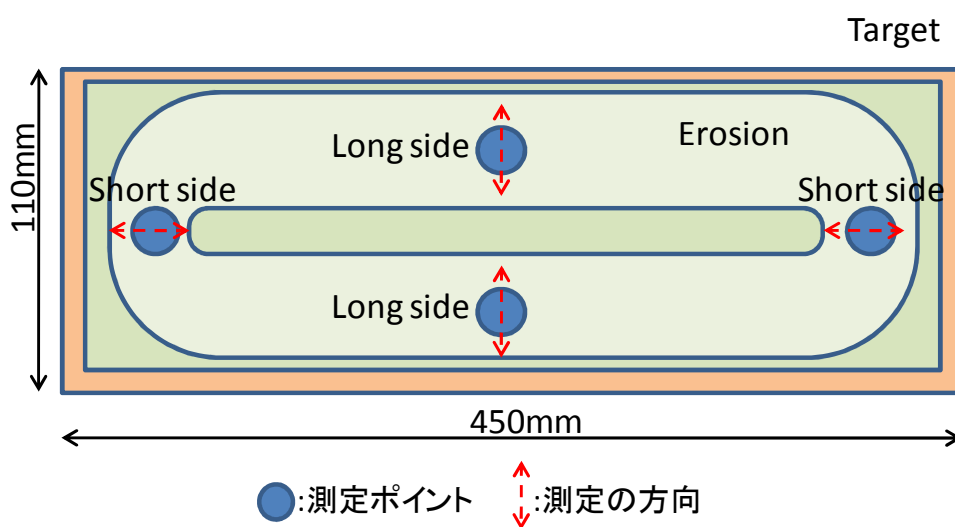


図 5.4 : 磁場測定位置および方向

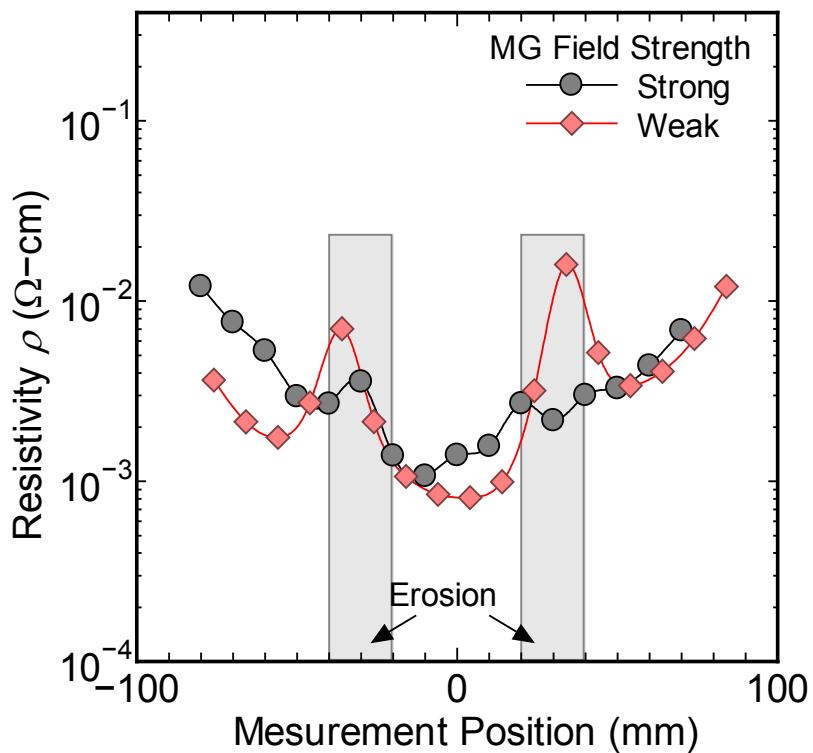


図 5.5 : ターゲットの磁場強度を変化させて静止成膜で得られた GZO 膜の比抵抗分布



## 5.3 実験結果

### 5.3.1 RTR による連続成膜で得られた GZO 膜の電気伝導に関する検討

RTR により連続成膜を行った場合の電気伝導について検討を行った。連続成膜を行った場合、前述のように電気的特性が一定でないため、異なる特性の膜を連続して積層することになり、膜中においても膜厚方向に比抵抗の分布ができる可能性がある。そこで、静止成膜で得られた電気特性を用いた電気伝導モデルと、実験で得られた膜の比抵抗の比較を行った。用いた電気伝導モデルを図 5.6 に示す。膜の電気抵抗を測定する際、プローブを膜表面に接触させ、印加電圧と検出される電流値によって算出している。本検討では膜の厚み方向に対する電圧は一定と仮定した。

モデルによる膜の抵抗値の算出は次のように行なった。搬送方向に対し有効な長さである ±80 mm を 10 mm 毎に分割すると、17 の部分に分けることができる。また、成膜の開始の位置を 1 とし、最終となる部分を 17 とした。i 番目位置における比抵抗値を  $R_i$ 、その位置における静止成膜時の膜厚を  $d_i$ 、比抵抗を  $\rho_i$ 、RTR による連続成膜時の膜厚を  $d_{roll}$  とする。静止成膜時の i 番目の位置の厚みが連続成膜時に寄与する厚みは、

$$\frac{d_i}{\sum_{n=1}^{17} d_n} d_{roll} \quad (5.1)$$

である。静止成膜時の比抵抗分布より  $\rho_x$  が得られているので、 $R_x$  は、

$$R_i = \rho_i / \left( \frac{d_i}{\sum_{n=1}^{17} d_n} d_{roll} \right) \quad (5.2)$$

と表すことができる。モデルによって得られる膜の合成抵抗（シート抵抗）を  $R_{calc.}$  とすると、 $R_{calc.}$  はそれぞれの位置で得られた抵抗が並列に接続されたものと考えられ、

$$R_{calc.} = \frac{1}{\sum_{n=1}^{17} (1/R_i)} \quad (5.3)$$

が得られる。得られた  $R_{calc.}$  から、膜の比抵抗  $\rho_{calc.} = R_{calc.} / d_{roll}$  を求めた。

上記モデルに対し、図 5.7(a) に示す搬送方向に対する比抵抗分布用いて計算を行った。その結果を表 5.3 および図 5.7(b) に示す。モデルによる比抵抗値 ( $\rho_{calc.}$ )、および実験により得られた比抵抗 ( $\rho_{meas.}$ ) は、それぞれ  $1.77 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、および  $1.30 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  である。このとき、実験値に対するモデルの比抵抗値は 1.36 倍を示した。

この結果より、連続成膜による図 5.6 で示したモデルでは実験値との差が見られた。

膜の結晶性は成長の際の下地によって影響を受け、エロージョン部分の結晶性はそれまでに成長した膜の上に形成されるため、静止時で得られた結晶性とは異なる可能性があることが考えられる。

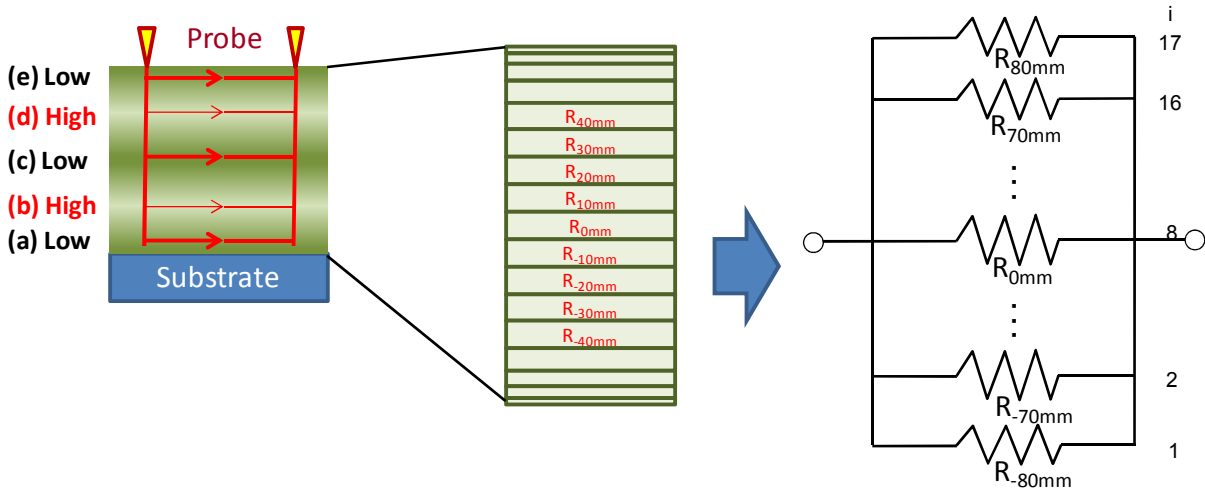


図 5.6 : 連続成膜を行った場合の電気伝導モデル

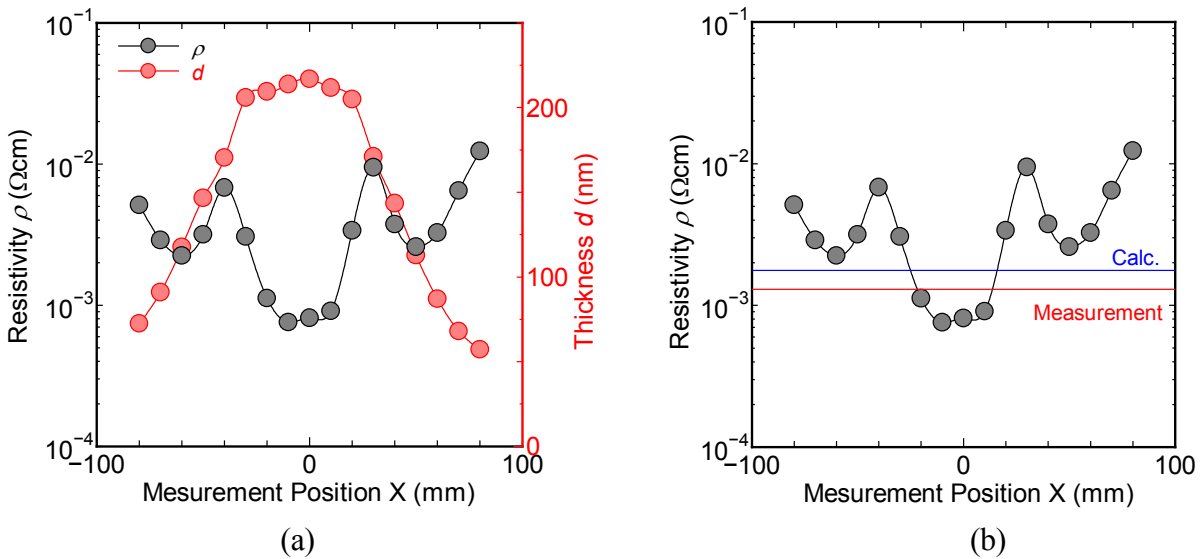


図 5.7 : 電気伝導モデルに用いた(a)膜厚, 比抵抗分布および(b)計算結果

表 5.3 : 計算結果一覧

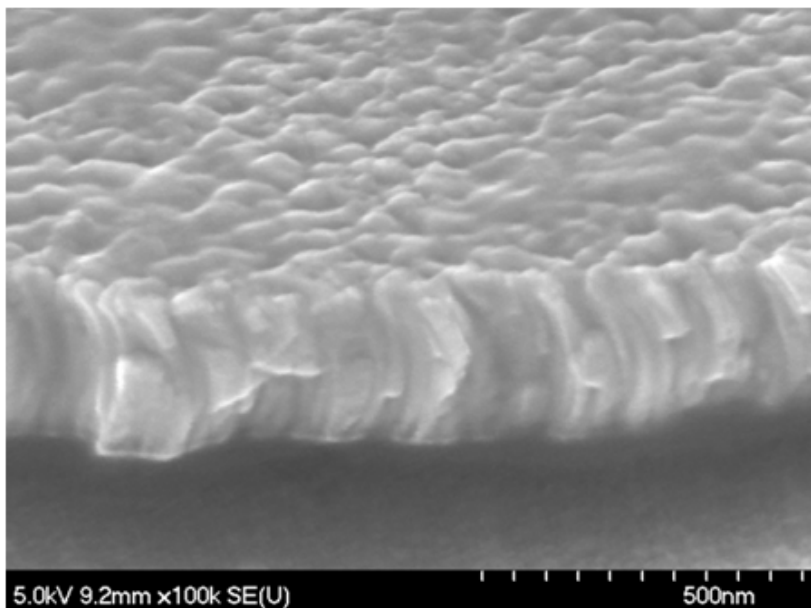
i	Position (mm)	Thickness: $d_i$ (nm)	Resistivity: $\rho_i$ ( $\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ )	$d_i/\Sigma d_n$ (%)	$d_{roll}(d_i/\Sigma d_n)$ (nm)	$R_i$ ( $\Omega$ )
1	-80	72.5	5.1	2.9	7.0	7.29
2	-70	91.0	2.9	3.6	8.8	3.28
3	-60	117.7	2.2	4.7	11.4	1.97
4	-50	146.6	3.2	5.9	14.2	2.23
5	-40	170.4	6.8	6.8	16.5	4.12
6	-30	205.8	3.1	8.2	19.9	1.54
7	-20	209.4	1.1	8.4	20.3	0.55
8	-10	213.7	0.8	8.5	20.7	0.37
9	0	216.9	0.8	8.7	21.0	0.39
10	10	211.6	0.9	8.5	20.5	0.44
11	20	204.9	3.4	8.2	19.8	1.70
12	30	171.0	9.5	6.8	16.6	5.71
13	40	143.4	3.7	5.7	13.9	2.70
14	50	112.8	2.6	4.5	10.9	2.37
15	60	87.1	3.3	3.5	8.4	3.86
16	70	68.0	6.5	2.7	6.6	9.84
17	80	57.2	12.3	2.3	5.5	22.28

### 5.3.2 曲率を持ったロール上で成膜した影響

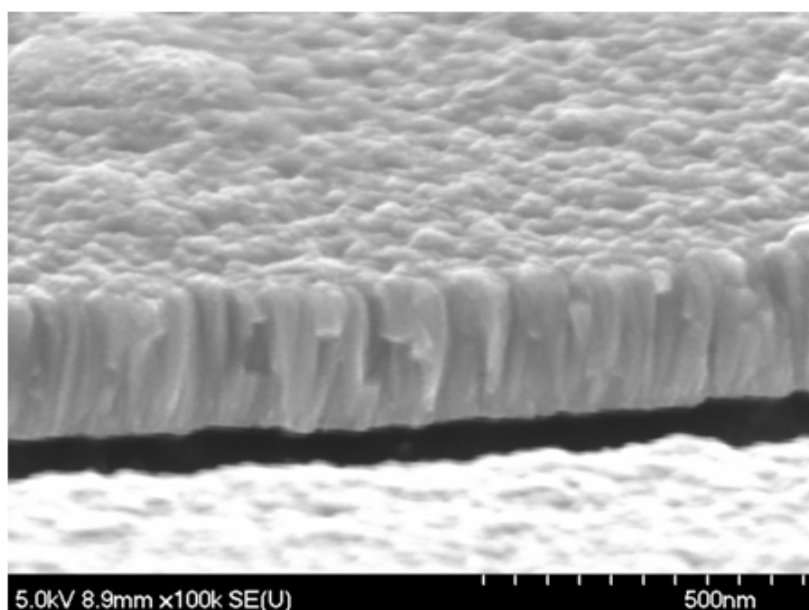
RTR では、曲率を持ったロールに接触したフィルム上へ膜を作製する。そこで、成膜時に搬送方向に対する開口幅を変化させ、ロールの曲率が及ぼす影響について検討を行った。図 5.8 に開口幅(a)200 mm、および(b)50 mm で作製した GZO 膜の表面、および断面 SEM 像を示す。断面の様子を比較すると、開口幅 200 mm で作製した膜は基板に対して垂直に膜が成長せず円弧状に曲がって成長している。一方、開口幅 50 mm で作製した膜は基板に対し垂直に結晶が成長していることがわかる。

開口幅による結晶成長の違いは下記のように考えられる。RTR で成膜を行う場合、図 5.9(a)に示すように、円筒形の回転するメインロールの一部に基板が接した状態で搬送され、膜はマスクの開口部分によって制限された領域で成膜される。この時、マクロに見た粒子の運動方向はターゲットから基板に向かうことになる。開口幅が広い場合、成膜初期において粒子は斜め方向より入射し、その後、メインロールの回転にともない基板に対する粒子の入射方向は垂直になり、さらにメインロールが回転すると成膜初期とは逆方向に粒子が入射する。成膜初期、中期、および終期における基板へのターゲットか

らの粒子が到達する方向、およびその時の膜成長に対する模式図を図 5.9(b)に示す。このように、ZnO 膜はターゲットからの粒子の運動方向に沿って結晶が成長するとすると、SEM 観察より得られたような結晶が得られると考えられる。一方、図 5.9(a)に赤で示すマスクの開口幅が 50 mm の場合では、粒子の斜め方向から入射が制限され、垂直に入射する成分がほとんどとなるため、膜の結晶が基板に対し垂直に成長するものと考えられる。



(a)



(b)

図 5.8 : 開口幅(a)200 mm および(b)50 mm で作製し GZO 膜の表面および断面 SEM 像

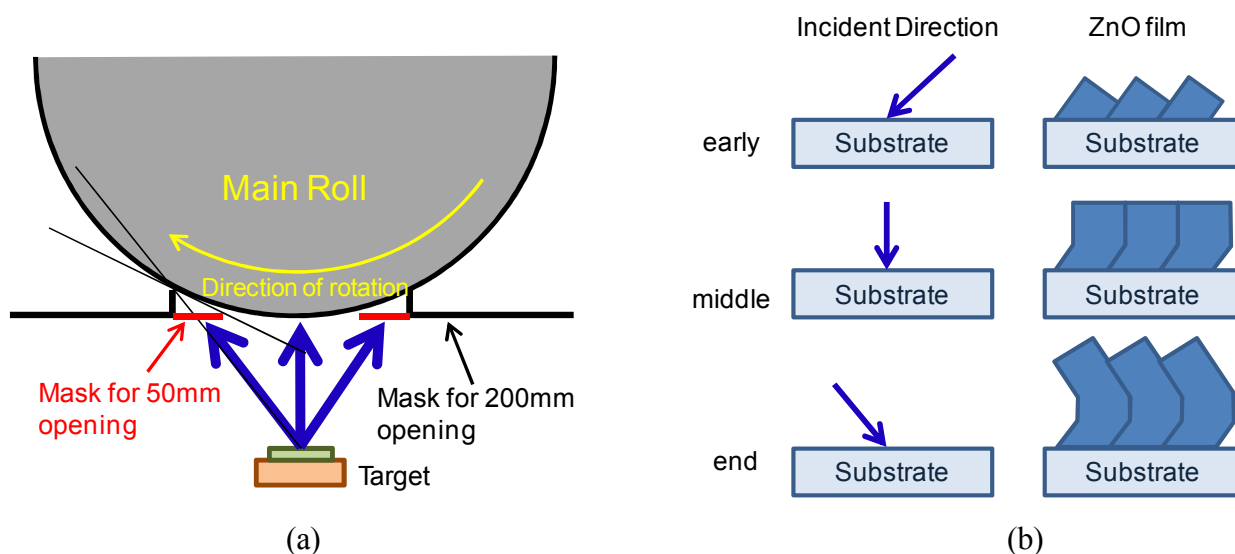


図 5.9 : 成膜時の(a)入射角の変化および(b)結晶成長過程

開口幅を変更することで結晶の成長形態が異なる結果を図 5.8 の SEM 像より得た。ここで、結晶の成長方向が変化した場合に結晶配向に変化が生じるかを確認するため、ZnO(0002)に対する XRD の極点図測定を行った。図 5.10 に開口幅(a)200 mm, および(b)50 mm で作製した GZO 膜の極点図を, 図 5.10(c)に試料の基板に垂直な軸の回転  $\beta = 0^\circ$  において、基板のあおり角度  $\alpha$  を変化させたときの強度分布を示す。極点図より、開口幅によらず中心部のピークのみ見られ、強度分布は角度によらずほぼ一定である。開口幅を 200 mm から 50 mm にすることで、中央のピークの立ち上がりが鋭くなっている。次に、 $\beta = 0^\circ$  での分布を比較すると、強度の違いは見られるが強度分布に大きな違いは見られない。この結果より、膜の結晶成長の形態によらず、配向は基板に垂直であることを示唆しているものと考えられる。

図 5.11 に開口幅 200 mm, および 50 mm で作製した GZO 膜の面内における配向性を調べるため XRD で In-Plane 測定を行った結果を示す。回折パターンより、開口幅に関わらず  $2\theta_x = 20 \sim 40^\circ$  において ZnO(100), ZnO(101)の回折が見られる。回折強度は開口幅 50mm の方が大きいですがピーク位置に的变化は殆ど見られない。

以上の結果より、RTR により作製した GZO 膜において、結晶が曲がって成長することが観察された。その時、結晶の配向は図 5.12 に示すように、基板に対し c 軸が垂直に成長していることが示唆される。

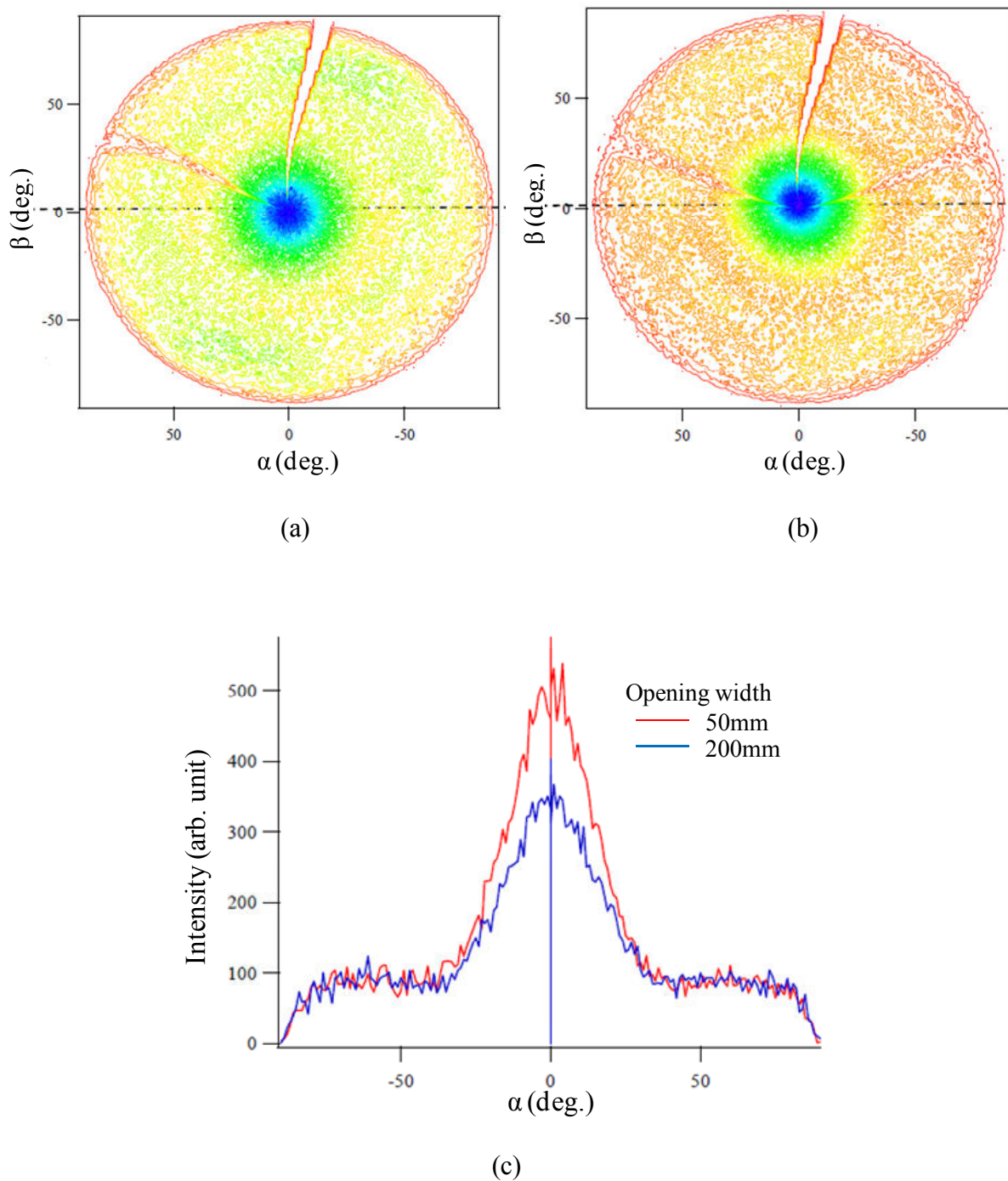


図 5.10 : 開口幅(a)200mm および(b)50mm で作製した GZO 膜の XRD 極点図および(c) $\beta = 0^\circ$ での強度分布

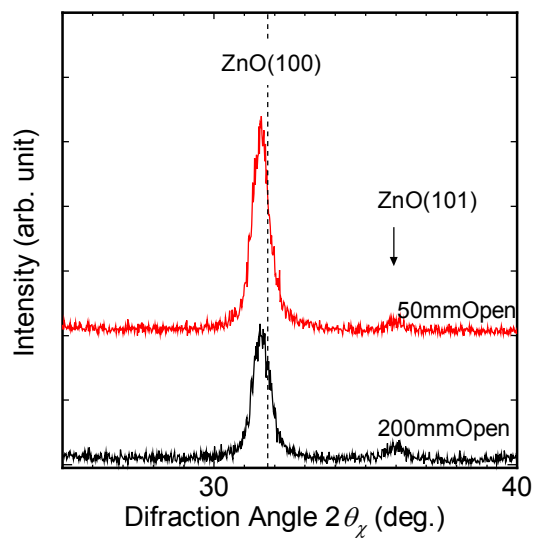


図 5.11 : 開口幅を変えて作製した GZO 膜の In-plane XRD パターン

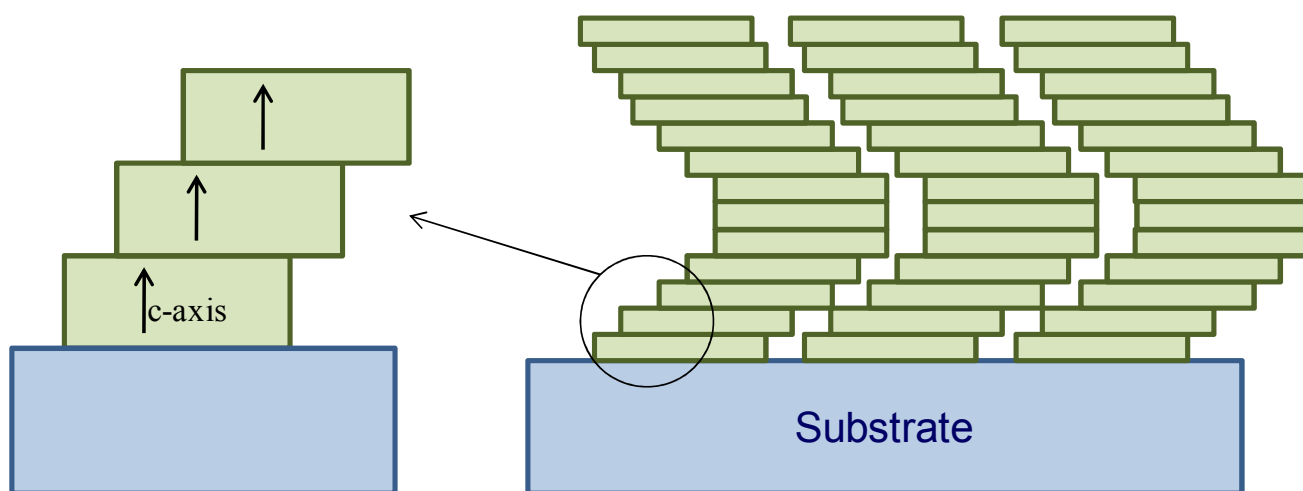


図 5.12 : RTR で作製した GZO 膜の配向

### 5.3.3 OBL を用いた膜の耐久性およびロールフィルムの作製

第 4.3 節において、OBL を用いることで GZO 膜の温湿度に対する耐久性を向上することが可能であることを述べた。また、5.3.2 項で RTR による成膜では、結晶が湾曲して成長すること示した。そこで、本項では OBL/PET 上に RTR による成膜によって、湾曲した結晶をもつ GZO 膜の耐久性について確認を行った。

OBL/PET 上、および PET 上に基板温度：40°C、開口幅：200 mm で作製した GZO 膜の水素ガス流量比と温湿度に対する耐久性の関係を図 5.13 に示す。水素流量比 0.1 で OBL/PET 上に作製した GZO 膜の温湿度耐久試験における抵抗変化率は 1.7 であり、同じ条件で作製した PET 上の膜は  $4.6 \times 10^5$  である。この時、水素流量比 0.1 で作製した膜の試験前における比抵抗は  $1.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また、水素流量比 0.2 においても OBL を用いることで PET 上に作製した膜より耐久性が向上する。しかし、水素流量比 0.2 で OBL/PET 上に作製した膜の抵抗変化率は 10 程度であり、実用に供することはできない。この結果より、RTR 成膜においても OBL を用いることで GZO 膜の耐久性が向上することを確認した。

図 5.14 に RTR 法で PET フィルム上に作製した GZO 膜の外観を示す。フィルムの幅 350 mm、成膜幅は 300 mm である。図の(a)は抵抗膜式タッチパネル用を想定したシート抵抗：500  $\Omega/\text{sq}$ 、全光線透過率 (D65 光源)：87%の透明導電性フィルムであり、(b)は太陽電池用電極を想定したシート抵抗：13  $\Omega/\text{sq}$  (比抵抗： $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , Hall 移動度：9  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , キャリア密度： $7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )、全光線透過率 (D65 光源)：77%の導電性フィルムである。このように、RTR 法にて実際のアプリケーションを考慮したロール状の透明導電性フィルムを作製することができた。



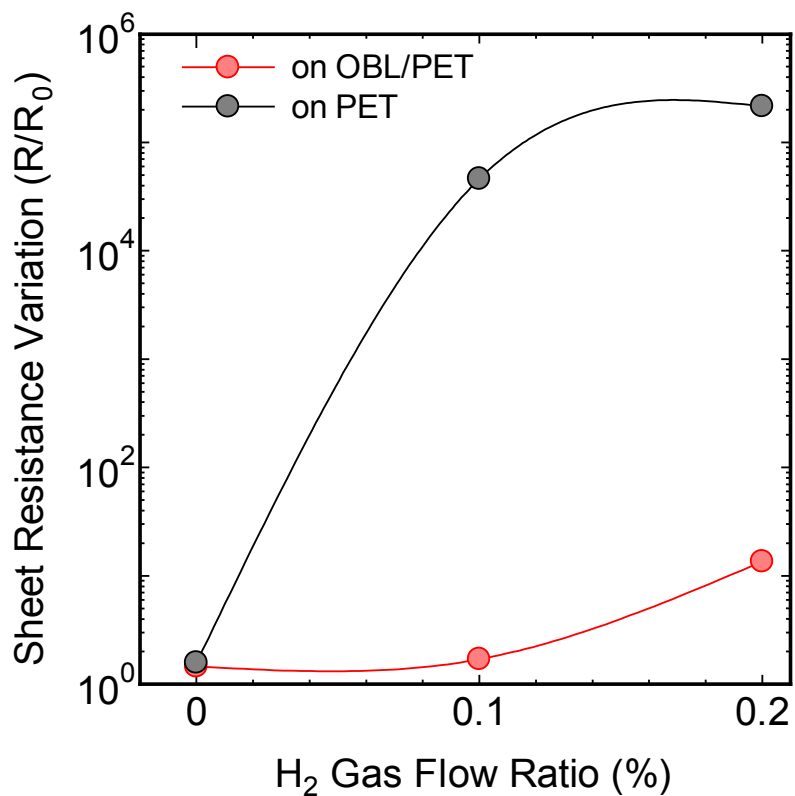


図 5.13 : 基板温度 40°C において RTR で作製した GZO 膜の温湿度耐久性



図 5.14 : RTR 法で作製した PET 上 GZO 透明導電膜 : (a)シート抵抗 500 Ω/sq., (b)シート抵抗 13 Ω/sq.

## 5.4 まとめ

強磁場のスパッタリングカソードを用いて、高密度のプラズマをターゲット-基板間に発生させることで、エロージョン上の比抵抗増加を抑制した RTR で成膜装置を用い、PET フィルム上に連続で GZO 膜の成膜を行った。

磁場強度を増加させることでエロージョン上の比抵抗増加を抑制出来ることを確認した。磁場強度が強い場合、エロージョン上の大きな比抵抗増加は見られなかったが、磁場強度を低下させて成膜した場合、比抵抗増加が顕著となった。磁場強度減少によるプラズマ密度の低下が比抵抗増加に影響しているものと考えられる。

RTR により連続で作製した膜の比抵抗と、同じ条件で静止成膜を行った際に得られた比抵抗分布を用い、膜の厚み方向に対する比抵抗分布に対する並列接続モデルとの比較を行った。RTR による成膜において、エロージョンの比抵抗増加の影響は、連続で成膜を行った際、大きな影響を及ぼさないことを確認した。モデルと実験値との比較を行うと、実験値が低い値を示した。これは、エロージョン上で成膜される際、それまでに基板上に成長した GZO 膜の上に形成されるため、静止成膜時に得られた結晶性とは異なる成長をするためであると考えられる。

RTR で作製した場合、搬送方向に対する開口幅の大きさにより結晶の成長形態が異なることがわかった。これは、ターゲットからのスパッタされた粒子の飛来方向と基板が接触しているロールの曲率との関係で発生する。XRD による膜の評価より、円弧状に成長した結晶においても c 軸は基板に対し垂直に配向していることを確認した。

OBL を塗布した PET フィルム上に RTR で温湿度耐久性試験での比抵抗変化が少ない GZO 膜を作製した。この時、PET 上の GZO 膜は耐久試験の条件である 65°C-95%RH に 250 時間保持した場合、比抵抗は  $4.5 \times 10^5$  倍に増加したのに対し、OBL を塗布した PET を基板として用いることで、耐久試験後の抵抗変化を 1.7 倍に低減した。また、実際のアプリケーションを考慮した抵抗膜式タッチパネル用のシート抵抗  $500 \Omega/\text{sq.}$ 、全光線透過率 87%の透明導電性フィルムと、太陽電池用電極を想定したシート抵抗  $13 \Omega/\text{sq.}$ 、全光線透過率 77%のフィルムを作製することができた。

## 参考文献

- (1) K. Yoshida, K. Imagawa, Y. Honda, M. Futamoto, and H. Daimon, “Magnetic and microstructural properties of Co-Cr fabricated by continuous roll coater”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 1240.
- (2) K. Noda, H. Sato, H. Iwata, and M. Yamada, “Characterization of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  Film on Roll-to-Roll Flexible Plastic Substrate Prepared by DC Magnetron Sputtering”, *Jp. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 217.
- (3) K.-H. Choi, J.-A. Jeong, J.-W. Kang, D.-G. Kim, J. K. Kim, S.-I. Na, D.-Y. Kim, S.-S. Kim, and H.-K. Kim, “Characteristics of flexible indium tin oxide electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process for flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93** (2009) 1248.
- (4) S. Ie, J.-H. Kim, B. T. Bae, D.-H. Park, J.-W. Choi, and W.-K. Choi, “Amorphous indium tin oxide electrodes for piezoelectric and light-emitting device deposited by vacuum roll to roll process”, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 4015.
- (5) Y.-S. Park, H.-K. Kim, S.-W. Jeong, and W.-J. Cho, “Highly flexible indium zinc oxide electrode grown on PET substrate by cost efficient roll-to-roll sputtering process”, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 3071.
- (6) M. Manceau, D. Angmo, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules”, *Organic Electronics*, **12** (2011) 566.
- (7) Y. Leterrier, A. Pinyol, L. Rougier, J. H. Waller, J.-A. Månson, P. J.J. Dumont, J. Andersons, J. Modniks, M. Campo, P. Sauer, and J. Schwenzel, “Influences of roll-to-roll process and polymer substrate anisotropies on the tensile failure of thin oxide films”, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 6984.
- (8) F. Wu, L. Fang, Y. J. Pan, K. Zhou, Q. L. Huang, C. Y. Kong, “Effect of substrate temperature on the structural, electrical and optical properties of ZnO:Ga thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Physica E* **43** (2010) 228.



## 第6章 結論

本論文では、ITO に替わる透明導電膜材料として、Ga 添加 ZnO 透明導電膜の特性、および耐久性の向上に関する検討を行った。まず、RF プラズマアシスト DC スパッタリング法を用い、スパッタリング法で作製した膜において問題となるエロージョン上の比抵抗増加の抑制、温湿度に対する耐久性向上に関する検討を行った。また、RF プラズマの効果について考察した。プラスチック基板上の膜に対する温湿度耐久性について、膜の劣化機構に関する検討を行い、有機バッファ層による改善効果とそのメカニズムを明らかにした。プラズマ密度を増加させた Roll to Roll 成膜装置を用い、プラスチック基板上に連続で作製した GZO 膜の結晶構造を明らかにするとともに、有機バッファ層を用いて耐久性を満足する膜の作製することに成功した。光学測定と Hall 測定より、膜の劣化機構について検討を行った。以下に、本研究で得られた結果を要約し結論とする。

- 1) ガラス基板上の GZO 透明導電膜において、還元雰囲気中で RF プラズマアシスト DC スパッタリング法を用いることにより、エロージョン上の比抵抗が改善され、基板内の均一な比抵抗分布が得られることを示した。T-S 間距離：70 mm，RF 電力：300W で作製することにより、ガラス基板上において比抵抗： $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，移動度： $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，キャリア密度： $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の GZO 透明導電膜が得られた。比抵抗分布の均一性は、一定の RF 電力まで均一性が増加していくことを確認した。RF 電力の増加により、ターゲットの電流量が増加していることから、空間内のプラズマ密度が増加していることを確認した。

エロージョン上の比抵抗の改善は、移動度、キャリア密度、両方の増加であることを確認した。移動度、キャリア密度について、RF プラズマの効果を次のように考察した。エロージョン上の移動度の増加は、RF プラズマにより酸素のボンバードメントが低減されることで結晶粒径が向上し、粒界散乱が減少したためであると考えられる。また、エロージョン上におけるキャリア密度の増加は、還元性ガスである水素の反応性が向上し、基板上で酸素と水素が反応することで、酸素空孔が増加もしくは絶縁性の酸化物が減少したためであると考えられる。

RF プラズマアシストにより、温湿度に対する膜の耐久性が向上することを確認した。これは RF プラズマにより、粒界の減少および膜密度が向上し、粒界への水分の吸着が減少したためであると考えられる。

- 2) RF プラズマアシスト DC スパッタリング法を用いて、PET フィルム基板上に GZO 透明導電膜を作製した。ガラス基板と同様、RF プラズマアシストにより基板内での比抵抗が均一になることを確認した。PET 基板上に強い水素雰囲気下で作製した膜において、RF プラズマを用いない場合でも比抵抗分布が均一になった。これは、チャンバー内の水分圧の変化より PET 基板から大量の水が発生していることが考えられ、プラズマと水の相互効果により比抵抗の均一性が増加したものと結論付けた。
- 3) PET 上に直接作製した膜において、RF プラズマの有無によらず、ガラス基板と同等の温湿度に対する耐久性が得られなかった。耐久性悪化の原因は膜のクラックの発生によるものであった。膜のクラックの発生は基板と膜の膨張係数の差によるものである。そこで、有機バッファ層を基板と膜の間に挿入し、PET 基板上に作製した GZO 透明導電膜の耐久性の改善を試みた。その結果、65°C-95%RH に 250 時間保持した場合の抵抗変化が 1.2~2.1 倍と、ガラス基板と同等の耐久性が得られた。有機バッファ層は、基板と ZnO 膜の膨張係数の差によって生じる応力をバッファ層の柔軟性で緩和していると考えられる。

この結果を用い、Roll to Roll による連続成膜で有機バッファ層による温湿度耐久性の改善を行った結果、静止成膜と同様、改善効果があることを確認した。
- 4) スパッタリングカソードの磁場強度を増加させることで、均一な比抵抗分布が得られるプラズマ強度を持つように装置設計を行った Roll to Roll 成膜装置を用い、GZO 透明導電膜を連続で作製した。エロージョン上で成膜される部分が連続で成膜した膜におよぼす影響は、並列の抵抗接続モデルを用いてモデルとの比較検討を行った結果、膜全体の比抵抗に対し大きな影響を持たないことを示した。連続成膜で作製した膜の結晶成長は、フィルムの搬送に対する開口幅によって、静止成膜とは異なる成長が見られることを確認した。しかし、結晶の配向は結晶の成長形態によらず、基板に対し c 軸が垂直に成長していることを明らかにした。
- 5) 光学的測定、および Hall 測定による膜の移動度、キャリア密度の耐久性試験前後における変化を比較した。ガラス基板に作製した膜は、膜の劣化が主に結晶粒界で起こっており、結晶粒内における変化が少ないことを示唆する結果を得た。

本研究において、実際のアプリケーションを想定した抵抗膜式タッチパネル用のシー

ト抵抗：500  $\Omega/\text{sq.}$ ，全光線透過率：87%の透明導電性フィルムと，太陽電池用電極用のシート抵抗：13  $\Omega/\text{sq.}$ ，全光線透過率：77%のフィルムを作製することができた。しかし，プラスチックフィルム上のITOと比較して比抵抗が高く，同一のシート抵抗の場合では透過率が低い。現状の特性でも電極として使用可能であるが，今後さらなる比抵抗の改善が出来れば，ITO代替としての目的だけでなく，短波長側の吸収が少ないなどのZnOの特徴を生かして，クリーンなエネルギーである太陽電池の高効率な電極として用いることができ，大きな需要が見込める他，産業の発展に貢献出来ればと思われる。





## 謝辞

本研究の遂行，および本論文をまとめるにあたり，終始丁寧なご指導，親身なご助言とご鞭撻を賜りました鳥取大学大学院情報エレクトロニクス専攻准教授 大観光徳先生に深く感謝いたします。先生のご指導により，私自身の未熟さと至らなさを実感し，今後の社会人生活における糧になるものであります。また，本論文に関し適切なご助言，ご指導をいただきました同専攻教授 岸田悟先生，ならびに教授 安東孝止先生に深く御礼申し上げます。本研究を行うにあたり，多くのご討論，ご指導をいただきました同専攻 助教 木下健太郎先生に感謝いたします。また，測定に関しまして，ご指導，ご便宜をお図りいただきました同専攻准教授 阿部友紀先生，准教授 市野邦夫先生，並びに同専攻の先生方に感謝いたします。

Hall 効果測定，TEM 観察において，ご便宜をお図りいただき，また，本研究に関しご助言をいただきました大阪産業大学工学部電子情報通信工学科教授 鈴木晶雄先生に深く感謝いたします。光学移動度の解析，XRD 測定に関しまして，ご便宜をお図りいただき，研究に関しご討論頂きました高知工科大学総合研究所マテリアルデザインセンターセンター長 教授 山本哲也先生，ならびに准教授 牧野久雄先生に深く感謝いたします。

鳥取大学大学院博士課程への入学の機会を与えていただき，また，3年の間にわたりご支援をいただきました尾池工業株式会社 代表取締役社長 尾池均氏，同取締役技術本部長 山本眞也氏，ならびに，同フロンティアセンター研究開発部門長 矢沢健児氏に深く御礼申し上げます。

本学博士課程に社会人博士として入学し，ともに励まし合いながら研究を行うことができました，鳥取大学大学院博士課程 大倉央氏，小菅将洋氏，佐々木貴啓氏，宮本快暢氏，ならびに矢田竜也氏に感謝いたします。また，鳥取大学附属電子ディスプレイ研究センター客員教授 苗村省平先生，事務担当 入江いずみ氏，同 見生君江氏，並びに同センターの方々に感謝いたします。

本実験を行うにあたり，ご協力いただいた，尾池工業株式会社フロンティアセンター 今野正則氏，安倉秀明氏，ならびにフロンティアセンター，尾池工業株式会社の方々に感謝いたします。また，本研究を行うにあたりご協力いただいた方々に感謝いたします。

最後に，これまで暖かく見守り，支え，応援してくれた妻 有香と長男 蒼一郎に感謝の意を表し，謝辞といたします。



## 学術論文, 学術講演リスト

### 1. 主論文

- (1) T. Hinoki, K. Yazawa, K. Kinoshita, K. Ohmi, S. Kishida

“Ga doped ZnO thin films prepared by RF plasma assisted DC magnetron sputtering under reductive atmosphere without heating substrates”

Phys. Status Solidi, C7, (2010), 1559 - 1561. ー第 3 章ー

- (2) T. Hinoki, C. Kyuhara, H. Agura, K. Yazawa, K. Kinoshita, K. Ohmi

“Effect of organic-buffer-layer on electrical property and environmental reliability of Ga-doped ZnO films prepared by RF plasma assisted DC magnetron sputtering on plastic substrate”

Thin Solid Films, 519 (2010) , 1525-1529. ー第 4 章ー

## 2. 国際・国内会議発表 (主筆のみ)

(1) 檜木利雄, 安倉秀明, 矢沢健児, 大観光徳

“RF-Plasma アシスト直流スパッタリングにより非加熱基板上に作製した GZO 透明導電膜”

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 茨城, 筑波大学 (2009 年 3 月 30 日~4 月 2 日),  
1p-ZK-5.

(2) T. Hinoki, K. Yazawa, K. Kinoshit, K. Ohmi, S. Kishida

“Ga doped ZnO thin films prepared by RF-Plasma assisted DC magnetron sputtering without heating substrates”

The 14th International Conference on II-VI compounds, St. Petersburg, Russia, Aug. 23-29,  
2009, Th5p-8.

(3) 檜木利雄, 安倉秀明, 矢沢健児, 木下健太郎, 大観光徳, 岸田悟

“RF-Plasma アシスト直流スパッタリングにより非加熱基板に作製した GZO 透明導電膜(II) — ターゲット-基板間距離の電気特性への影響 —”

第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山, 富山大学, (2009 年 9 月 8 日~9 月 11 日),  
10p-J-9.

(4) 檜木利雄, 安倉秀明, 矢沢健児, 木下健太郎, 大観光徳, 岸田悟

“RF Plasma アシスト直流スパッタリングにより PET 基板上に作製した GZO 透明導電膜”

第 57 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川, 東海大学, (2010 年 3 月 17 日~3 月 20 日), 18p-TL-10.

- (5) T. Hinoki, C. Kyuhara, H. Agura, K. Yazawa, K. Kinoshita, K. Ohmi  
“GZO Transparent Conductive Films Prepared by RF Plasma Assisted DC Magnetron Sputtering on Plastic Substrate without Intentional Substrate Heating”  
53rd Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference Proceedings, Orlando, FL, USA, April 17-22, 2010, pp. 604-607.
- (6) T. Hinoki, C. Kyuhara, H. Agura, K. Yazawa, K. Kinoshita, K. Ohmi  
“Effect of organic-buffer-layer on electrical property and environmental reliability of Ga-doped ZnO films prepared by RF plasma assisted DC magnetron sputtering on plastic substrate”  
38th International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films, San Diego, CA, USA, April 26-30, 2010, C2-1-12.
- (7) 檜木利雄, 安倉秀明, 矢沢健児, 木下健太郎, 大観光徳, 岸田悟  
“直流スパッタリングにより PET 基板上に Roll to Roll 法で連続作製した GZO 透明導電膜”  
第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎, 長崎大学, 2010 年 9 月 14 日～17 日, 16p-ZJ-4.
- (8) 檜木利雄, 安倉秀明, 矢沢健児, 木下健太郎, 大観光徳, 岸田悟  
“直流スパッタリングにより PET 基板上に Roll to Roll で作製した GZO 膜の耐湿熱性”  
第 58 回応用物理学会学術講演会, 神奈川, 神奈川工科大, 2011 年 3 月 24 日～27 日, 24a-BS-8.