

●低温プロセス用新規透明電極材料

アドバンストマテリアル研究所 新規ターゲットグループ

土田 裕也
秋池 良
原 浩之
倉持 豪人

1. はじめに

透明電極材料は導電性と可視光領域での透明性を併せ持つことから、ディスプレイや太陽電池などの光学デバイスにおける主要な構成部材の一つとして広く用いられている。中でも、スズ添加酸化インジウム(ITO)は低抵抗かつ高透過率な特性を有することから、上述した用途において不可欠な材料として知られている。ITOは通常、数十～数百nmの厚さの薄膜として用いられ、成膜に関してはスパッタリング法が工業的に最も良く利用されている。スパッタリング法で成膜を行う場合には、準安定相であるアモルファス膜が形成されることから、基板加熱やポストアニールによって熱を加えることで膜を結晶化させることが必要となる。現行のITOでは、結晶化の開始温度が約150～160℃であり^{1)~3)}、十分に低抵抗、高透過率な特性を得るためには200℃以上の高温で熱処理を行うのが一般的である⁴⁾。

一方で、近年ではデバイスの薄型化、軽量化、フレキシブル化の観点から、従来用いられてきたガラスではなく樹脂を基板にしたデバイスの開発が盛んに行われている⁵⁾。樹脂基板を用いる場合、プロセス温度を樹脂基板の融点あるいはガラス転移点以下とする必要がある⁶⁾。さらに、応答速度の短縮といったデバイスの高性能化や画面サイズの大型化の観点から、透明電極材料には一層の低抵抗化が求められている⁷⁾。一般にノート型パソコンなどに使われる10型程度のタッチパネルでは100Ω/□以下の抵抗値である必要があったが、今後は20型以上の大型ディスプレイにおいてもタッチパネルの採用が進む可能性があり、80Ω/□以下まで抵抗値を下げることで求められる⁸⁾。

太陽電池においても、軽量化、コストダウン、フレキシブル化による曲面への設置などの観点から、タッチパネルと同様に樹脂基板を用いたモジュールの開発が行われており、低温プロセスにおいて低抵抗化が可能な透明電極材料の開発が重要である⁹⁾。

このように次世代光学デバイスの透明電極では低温プロセスにおいて低抵抗と高透過率を実現可能な材料

の開発が求められている。

本稿では低温プロセスにおけるタッチパネル製造、太陽電池製造に適した材料として新たに開発した酸化インジウム系透明電極材料の膜特性を中心に紹介する。

2. タッチパネル用新規開発材料USRの特徴

[1] 電気特性

次世代のタッチパネルに用いられる透明電極の要求特性に関して、先に述べたように、今後は樹脂基板上での成膜が可能となる低いプロセス温度で80Ω/□以下の低抵抗を実現することが求められる。膜厚を厚くすると抵抗値が下がる反面、配線パターンが視認されてしまう問題が生じることから、透明電極は20～30nmの膜厚で使用されるのが一般的である。この膜厚で上記抵抗値を達成するためには抵抗率が200μΩ/cm程度であることが必要となる。以上から、汎用樹脂基板の一つであるPET(ポリエチレンテレフタレート)が十分に耐えうると考えられる150℃以下の温度において200μΩ/cmの抵抗率を達成可能な材料の開発を目標とした。

新規開発材料(以下、USRと表記)を用いて作製した薄膜と工業的に広く用いられているITO膜の電気特性を比較した。ここで、低温プロセスでITOを成膜する場合には、スズ添加量の低いITOを用いることが一般的であるため、スズ添加量が3wt.%であるITO(SnO₂:3wt.%)を比較対象とした。成膜はDCマグネトロンスパッタ法で行い、基板はガラス基板、基板温度は室温、膜厚は30nmとした。スパッタガスにはArとO₂を使用し、Ar/O₂の比率、スパッタ電力、スパッタガス圧力の条件最適化を実施した。成膜後の膜サンプルを大気中で加熱処理した後、ホール効果測定により電気特性評価を実施した。このときの加熱処理温度は100～150℃とし、加熱時間は60分とした。表1に150℃,60分加熱後の電気特性を示す。

ITO膜では抵抗率が331μΩ/cmであり、低温プロセスにおいて低抵抗な膜を得ることができない。一方、USR膜では抵抗率が197μΩ/cmであり、目標値

表1 USRの電気特性

膜厚 30nm 大気中 150℃, 60分アニール	USR	ITO (SnO ₂ : 3wt.%)
シート抵抗 (Ω/\square)	65	108
抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)	197	331
移動度 (cm^2/Vs)	51	37
キャリア密度 (cm^{-3})	6.0×10^{20}	5.1×10^{20}

を達成する十分に低抵抗な膜を得ることが可能である。

図1にUSR膜の抵抗率のアニール温度依存性を示す。

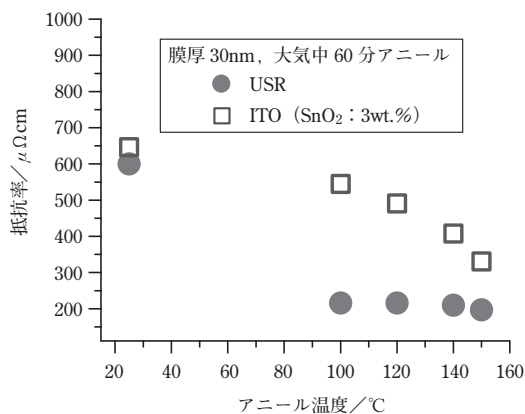


図1 USR膜の抵抗率のアニール温度依存性

USR膜は100℃でも十分に結晶化が進行し、150℃以下の低温プロセスにおいても低抵抗化が可能であることがわかる。

PETやPEN(ポリエチレンナフタレート)などのフィルム基板の実使用温度が130℃~170℃であり、PC(ポリカーボネート)の実使用温度が最大で130℃であることを考慮すると⁶⁾、これら樹脂基板を用いたフレキシブルデバイスの透明電極材料としてUSR膜の適用が期待される。

図2にガラス基板上とPET基板上のそれぞれにUSRを成膜し、大気中60分のポストアニールを行っ

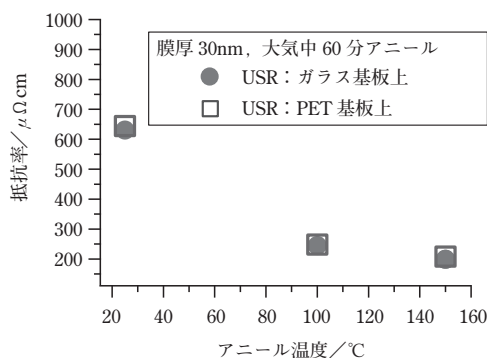


図2 ガラス基板上とPET基板上での抵抗率比較

た後の抵抗率比較を示す。

成膜条件を調整することによって150℃、100℃いずれのアニール温度においても、ガラス基板上と同程度の抵抗率がPET基板上でも得られている。

[2] 光学特性

図3に150℃,60分アニール後のUSR膜の透過スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

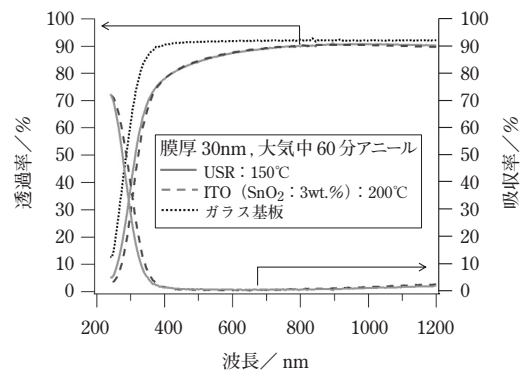


図3 USR膜の透過率・吸収率

比較のために、200℃,60分加熱により完全に結晶化を進行させたITO(SnO₂:3wt.%)膜の透過スペクトルおよび吸収スペクトルも示した。図3のスペクトルは基板を含めた透過率および吸収率であり、膜厚は30nmである。USRは可視光領域において透過率、吸収率ともにITO膜と同等の高い透過率と低い吸収率を示すことがわかる。これは、USR膜がITO膜と同等の良好な光学特性を150℃以下の低温プロセスで発現可能であり、タッチパネルをはじめとした光学デバイスの透明電極を低温プロセスで作製する際に非常に有用な材料であることを意味する。

[3] 薄膜の信頼性

次世代のタッチパネルはスマートフォンやタブレット等の可搬性を有した端末に用いられることが多く、使用環境も多岐にわたることが予想されるため、熱や水分にさらされるような環境下においても安定に動作することが要求される。この安定性を確認するため、USR膜の耐久性試験を実施した。試験方法として、加熱処理後の薄膜を大気雰囲気下で温度85℃、湿度85%の恒温恒湿条件で保持したときの電気抵抗の経時変化を観測する方法をとった。

図4にUSR結晶膜の抵抗変化比($R_{\text{after}}/R_{\text{initial}}$)の経時変化の結果を示す。

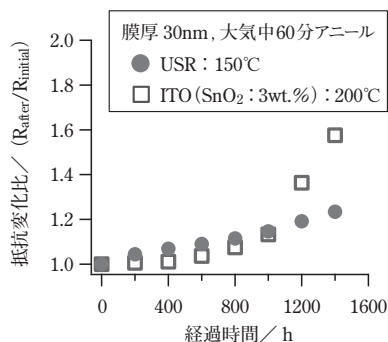


図4 USR膜の抵抗変化比の経時変化

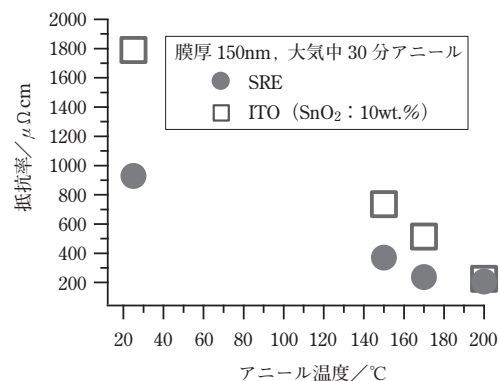


図5 SRE膜の抵抗率のアニール温度依存性

USR結晶膜はITO結晶膜と同等以上の高い耐久性、信頼性を有していることがわかる。

3. 太陽電池用新規開発材料 SRE の特徴

[1] 電気特性

新規開発材料（以下、SREと表記）を用いて作製した薄膜とITO膜の電気特性を比較した。ここで、現行の太陽電池は200°C程度のプロセス温度で透明電極を製造することが多く、スズを10wt.%添加したITO (SnO₂:10wt.%)を用いることが一般的であるため、これを比較対象とした。

成膜はDCマグネトロンスパッタ法で行い、基板はガラス基板、基板温度は室温、膜厚は150nmとし、加熱時間は30分とした。前述のタッチパネル用新規開発材料と同様の条件最適化、電気特性評価を実施した。表2に200°C, 30分加熱後の電気特性を示す。

表2 SREの電気特性

膜厚 150nm 大気中 200°C, 30分アニール	SRE	ITO (SnO ₂ : 3wt.%)
シート抵抗 (Ω/□)	14	15
抵抗率 (μΩcm)	206	225
移動度 (cm ² /Vs)	95	20
キャリア密度 (cm ⁻³)	3.2×10 ²⁰	1.3×10 ²¹

SREは現行のプロセス温度においてITOを凌ぐ低抵抗を示すほか、ITOとは異なりキャリア密度ではなく移動度の高さが低抵抗の要因となっている。詳細は後述するが、低キャリア密度、高移動度により低抵抗を示すことは太陽電池用の透明電極材料として理想的な電気特性である。

次に、図5にSRE膜およびITO膜の抵抗率のアニール温度依存性を示す。

SRE膜はITOより低温から結晶化が進行し、低温度プロセスでITO以上の低抵抗化が可能な材料である。PETやPENなどのフィルム基板の実使用温度が130°C~170°Cであることを考慮すると、樹脂基板を用いたフレキシブル太陽電池の透明電極材料としてSREの適用が期待される。

[2] 光学特性

図6に200°C, 30分アニール後のSRE膜の透過スペクトルおよび吸収スペクトルを示す。

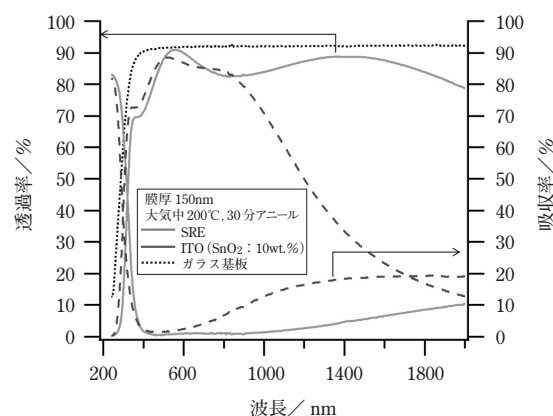


図6 SRE膜の透過率・吸収率

比較のために、ITO (SnO₂:10wt.%)膜の透過スペクトルおよび吸収スペクトルも示した。図6のスペクトルは基板を含めた透過率および吸収率であり、膜厚は150nmである。SREはキャリア密度が低いためにフリーキャリア吸収が少なく¹⁰⁾、ITOと比べて赤外領域で非常に高い透過率を示す。そのため、SREを透明電極に用いることで赤外領域の光の有効活用による発電効率の向上が期待される。

[3] 薄膜の信頼性

太陽電池は基本的に屋外に設置されるため、熱や水分に対する耐久性が要求される。この安定性を確認するため、膜の耐久性試験を実施した。試験方法として、加熱処理後の薄膜を大気雰囲気下で温度 85℃、湿度 85%の恒温恒湿条件で保持したときの電気抵抗の経時変化を観測する方法をとった。

図 7 に SRE 結晶膜および ITO 結晶膜 (SnO₂:10wt.%) の抵抗変化比 ($R_{\text{after}}/R_{\text{initial}}$) の経時変化の結果を示す。

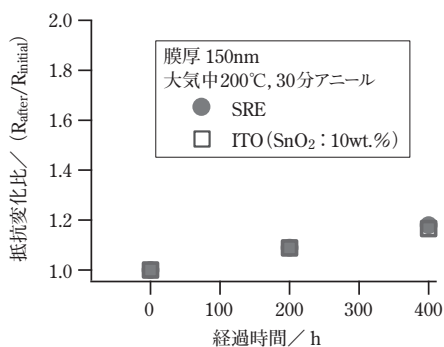


図 7 SRE 膜の抵抗変化比の経時変化

SRE 結晶膜は ITO 結晶膜と同程度の高い耐久性、信頼性を有していることがわかる。

4. まとめ

樹脂基板を用いた光学デバイスへの応用展開として、低温プロセス用の透明電極材料を開発した。タッチパネル用途としては、新たな酸化インジウム系透明電極材料である USR を開発した。USR は 150℃以下の低温プロセスで十分な低抵抗、高透過率、高信頼性を併せ持つ材料である。

さらに太陽電池用途として、新たな酸化インジウム系透明電極材料である SRE を開発した。SRE は低温度プロセスにおいて従来の ITO より低抵抗な電気特性を示すほか、赤外領域における高透過性を有するため、SRE を用いることで発電効率の向上が期待される。

上記 2 つの新規開発材料は特に、樹脂基板を用いたフレキシブルデバイスの透明電極として今後の応用が期待される。

参考文献

- 1) S.Muranaka, Y.Bando and T.Takada., Thin Solid Films, 151, 355 (1987)
- 2) Y.Shigesato, D.C.Paine and T.E.Haynes, Advanced Materials '93, IV, Laser and Ion Beam Modification of Materials, 503, Elsevier, Amsterdam (1994)
- 3) Cleve W.Ow-Yang, Doren Spinner, Y.Shigesato and D.C.Paine, J.Appl.Phys., 83 (1), 145 (1998)
- 4) 中野智史, 徳弘節夫, 中村新吾, 山本幸司, 透明導電膜の反射防止膜への応用, KONICA TECHNICAL REPORT VOL.14 (2001)
- 5) 栗田泰市郎, NHK 技研 R&D, 145 (2014)
- 6) 日経 B P 社, タッチパネル最前線 2013-2014, 105 (2012)
- 7) 三谷雄二, 中谷健司, 日本ゴム協会誌, 84 巻, 第 8 号 (2011)
- 8) 日経 B P 社, タッチパネル最前線 2013-2014, 109 (2012)
- 9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO 再生可能エネルギー技術白書第 2 版, 第 2 章, 14 (2014)
- 10) 藤原裕之, 分光エリプソメトリー第 2 版, 172 (2011)