

# ZAO (Al添加ZnO) 薄膜の特性

東京研究所 新材料・機分野 内海健太郎  
飯草 仁志

## 1. はじめに

近年、Liquid Crystal Display (LCD)、Plasma Display Panel (PDP) を中心としてFlat Panel Display (FPD) 市場が急速に拡大している。これらFPDには、可視光に対して透明でかつ導電性を有する透明導電膜が採用されている。その代表がITO (Sn添加酸化インジウム) であり、長年にわたり透明導電膜の主役として君臨してきた。

しかし、ITOの原料となる金属インジウム (In) が希少金属であることから、資源的な問題が以前より指摘されている。また、02～03年にはUS \$ 100/kg程度で安定していた金属Inの建値が、需要の増加を受けて急激に上昇し、2005年にはUS \$ 1,000/kgを超えるに至った (図1参照)。このような背景から、脱In材料への関心が急速に高まっている。

ITO薄膜の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、スプレー法などが報告されている。しかし、FPDの製造ラインでは大面積への均一な成膜が要求されるため、スパッタリング法が採用されている。このため、ITO代替材料の成膜方法もスパッタリング法に適した材料とすることが好ましい。こうすることにより、ターゲットを交換するだけで、材料の変更が可能となる。

本資料では、上記の考えに基づき、一般的なdcマグネトロンスパッタリング用ターゲット材料の観点から、脱In材料候補であるZAO (Al添加ZnO) 薄膜の特

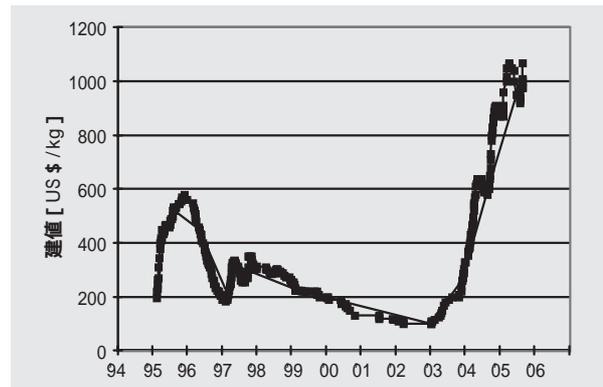


図1 金属インジウム価格の推移

徴についてまとめる。

## 2. 脱In透明導電膜材料

脱In透明導電膜材料の候補を表1にまとめる<sup>1-2)</sup>。これらのうち、酸化鉛系 (PbO<sub>2</sub>) および酸化カドミウム (CdO) 系は毒性の観点から工業的に採用されることは難しいと考えられる。SnO<sub>2</sub>系は、低抵抗な膜を得るには350 以上の高い基板温度が要求されること、また酸に不溶なため微細加工が困難であることから、工業的な採用にはその用途が限定されてしまう。これに対し、ZnO系は安価で豊富な材料であり、毒性も無い。抵抗率も、ITOに匹敵する値が報告されてお

表1 ITO代替材料候補

母材	結晶構造	代表的添加材	抵抗率[ $\mu$ cm]	特徴
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixbyite	Sn	120	代表的透明導電膜 資源、原料高騰問題
ZnO	Wurtzite	Al	190	安価 資源豊富
SnO <sub>2</sub>	Rutile	Sb	1900	高い基板温度が必要 ウエットエッチング困難
PbO <sub>2</sub>	Rutile	Bi	140	毒物
CdO	Na-Cl	In	130	毒物

り、代替材料の有力候補と考えられる。

ZnO系透明導電性は古くから知られていて、低抵抗化のための添加物の検討も行われている。Alを添加したZnO膜（ZAO膜）において $190 \mu \text{ cm}^3$ という低い抵抗率が報告されており、材料としてのポテンシャルが示されている。

ZnO膜の低抵抗率化のために、rfスパッタ法、パルスレーザー蒸着法（PLD法）、真空アークプラズマ蒸着法等の成膜方法による研究が行われてきた。しかし、前述のように工業的な利用を考えた場合には、dcスパッタ法による成膜が好ましい。安定したdc放電に適した高密度で低抵抗の焼結体からなるZnO系スパッタリングターゲットも開発されている<sup>4)</sup>。

ここでは、dcスパッタリング法により形成されたZAO膜の特性をまとめる。本検討では、通常のdcスパッタリング法を用いてガラス基板上に膜を形成しており、dcにrf重畳したスパッタ法や結晶成長を促進させるための特殊な基板（サファイヤ基板など）は使用していない。

### 3. ZAO透明導電膜の特性

#### [1] 抵抗率

ZnO系薄膜をdcスパッタリング法で形成した場合、

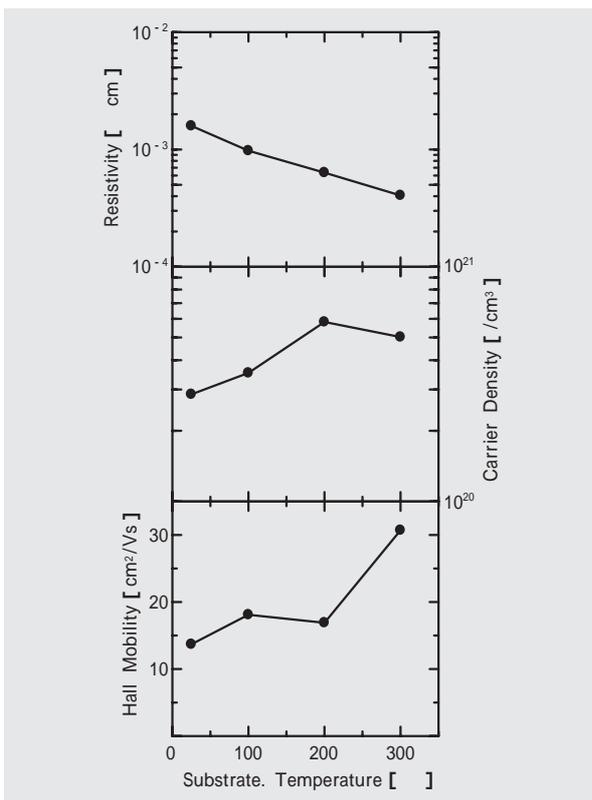


図2 ZAO薄膜抵抗率の基板温度依存性

ターゲットから放出される高エネルギーイオンの影響とターゲットからの供給される過剰酸素の影響により、得られる薄膜の抵抗率がPLD法やrfスパッタリング法と比べて高くなることが知られている。そこで、dcスパッタ法による低抵抗率化を成膜条件の最適化とターゲットの改良により試みた。

#### (1) 基板温度依存性

図2に薄膜抵抗率の基板温度依存性を示す。膜厚は、300nmとした。基板温度の増加にともないキャリア密度、移動度ともに増加し、抵抗率が低下した。得られた薄膜をXRD（X-ray Diffraction）により分析したところ、基板温度の増加にともない回折強度が増加することが示された。基板温度が200に限定される装置あるいはデバイスでは $490 \mu \text{ cm}$ 、300まで加熱可能であれば $380 \mu \text{ cm}$ の抵抗率を得ることができる。

#### (2) 膜厚依存性

透明導電膜の膜厚は、デバイスにより異なる。TFT-LCDでは100nm以下、カラーフィルタでは約150nmが主として採用されている。基板温度 = 200における抵抗率の膜厚依存性を図3に示す。膜厚の低下にともないキャリア密度が著しく減少し、抵抗率が増加した。従来のターゲットを用いた場合には、

膜厚 100nm  $1290 \mu \text{ cm}$

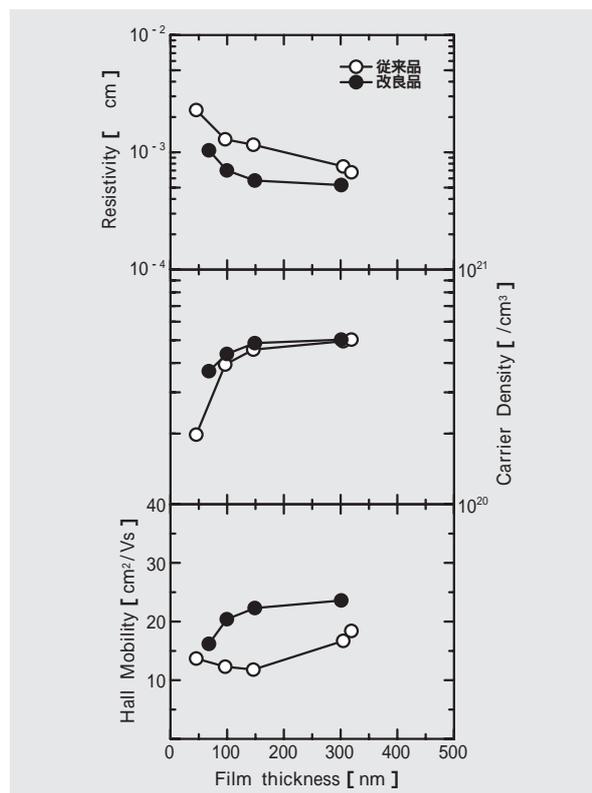


図3 ZAO薄膜抵抗率の膜厚依存性

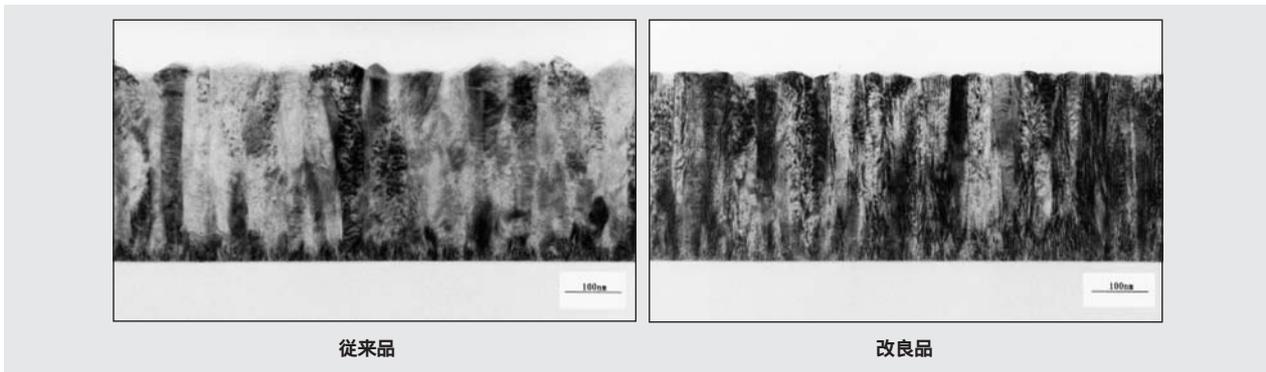


図4 ZAO薄膜の断面TEM像

膜厚150nm 1200  $\mu$  cm  
 とITO (200  $\mu$  cm以下) と比べて一桁高い値となった。

そこで、ZAOターゲットの改良を行い抵抗率の低減を試みた。結果を図3中に示す。これにより、

膜厚100nm 700  $\mu$  cm

膜厚150nm 580  $\mu$  cm

と大幅な抵抗率の低減に成功した。薄膜の断面構造をFE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscope) を用いて観察した。結果を図4に示す。従来からのターゲットを用いた場合では、薄膜を形成する結晶粒が基板に対して垂直方向から角度を持って雑然と成長している。これに対し、改良ターゲットを用いた場合では、結晶粒が基板に対して垂直方向に揃って整然と成長していることがわかる。この結晶性の向上が、キャリア密度および移動度の向上に寄与したと考えられる。

[2] 光学特性

膜厚 = 150nmにおける透過率および反射率を図5に示す。ITOと同等の透過率が得られている。特に400

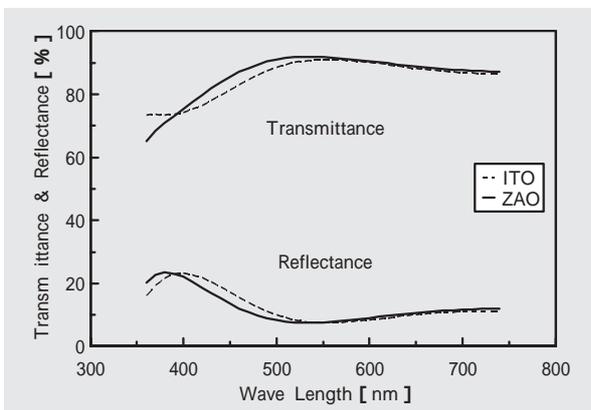


図5 透過率および反射率のITOとの比較

~500nmの波長域においては、ITOと比べて約4%高い値を示した。光学特性に関しては、問題なく使用可能である。

[3] エッチング性

透明導電膜のエッチング工程では、酸 (エッチャント) およびアルカリ (剥離液) に浸される。現行のITOと同様に弱酸で溶解し、アルカリに対しては不溶であることが要求される。表2に酸 (5% 稼酸) およびアルカリ (5% KOH) に対する溶解速度を示す。稼酸に対しては、非晶質ITOの70倍もの溶解速度を示した。これほどに溶解速度が速いと、プロセスコントロールが困難であるという問題点が生じる。また、アルカリに対して溶解する点も大きな問題である。しかし、現在では薬液メーカーによるエッチング液、剥離液の改良により、エッチング可能となっている。

表2 酸・アルカリに対する溶解速度の比較

	ZAO	a-ITO
5% 稼酸 40 [nm/s]	11.5 ~ 13.6	0.18
5% KOH 40 [nm/s]	0.83 ~ 1.15	溶けない

ITOをエッチングする際に、ITOとAl電極が接触した状態でアルカリ溶液に浸すと局部電池効果によりITOが還元されて黒化し、Alが溶け出す現象が知られている<sup>5)</sup>。しかし、ZAO膜とAl電極の間では前記電池効果は起こらない (図6参照)。これは、ITOが溶ける際の反応が電気化学溶解であるのに対し、ZAOは単なる化学溶解であるために電子の授受が無いことと考えられる。

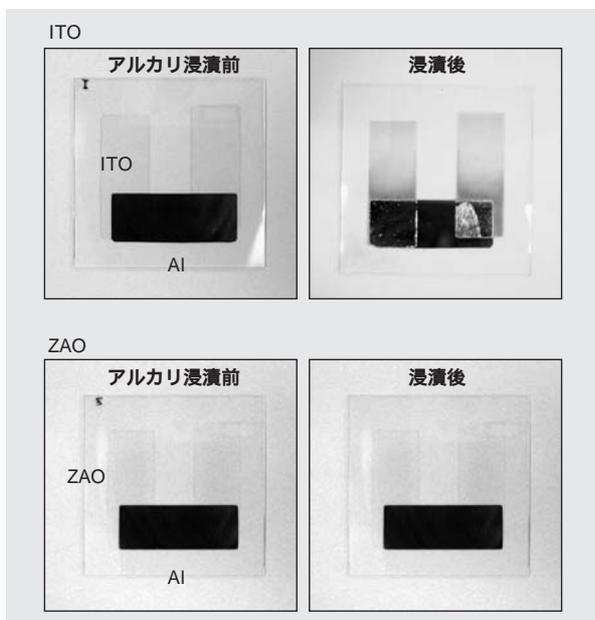


図6 電池効果

#### 4. まとめ

脱In材料候補のZAOは、抵抗率はITOに及ばないものの透過率は同等からそれ以上であり、エッチングも可能となっている。200  $\mu$  cm以下の良好な抵抗率が要求されるデバイスでの採用は困難であっても、デバイスの設計あるいはスペックを見直すことにより使用可能の分野もあると考えられる。

#### References

- 1) 透明導電膜の技術、日本学術振興会 - 透明酸化物光・電子材料第166委員会編 -、オーム社、119 - 161 (1999)。
- 2) 透明導電膜の新展開、監修：澤田豊、シーエムシー出版、31 - 35 (2002)。
- 3) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, J. Appl. Phys., 23, 280 (1984)。
- 4) 日本国特許第2805813号公報
- 5) 透明導電膜の技術、日本学術振興会 - 透明酸化物光・電子材料第166委員会編 -、オーム社、235 - 237 (1999)。