透明導電膜 最近の動向

水 橋 衛^{*1}

Recent Progress in the Transparent Conducting Oxide Thin Films

Mamoru MIZUHASHI

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,
5-10-11 Fuchinobe, Sagami-hara, Kanagawa 229-8558, Japan

(Received December 25, 2007, Accepted June 7, 2008)

An overview on the recent progresses in transparent conducting oxide thin films of In_2O_3 , ZnO and TiO_2 concludes with a proposal that encourages the re-examination of the action and reaction of dopants with the host lattice in order to establish the deposition conditions that suppress the formation of undesirable defects in terms of carrier generation and mobility enhancement.

透明導電膜はマン・マシーン・インタフェースを担う表示デバイスにとって必須の基礎材料であり、液晶が台頭した1970年以前を含めると60年以上にわたる長い開発の歴史を有する。

1. 2000年頃までの開発の流れ

金属材料、とくに高導電性の貴金属（金、銀、銅）では $10^{-6} \Omega\text{cm}$ クラスの比抵抗と可視域～赤外～電波領域にわたり高い反射率を有する。通常は透明な絶縁体である酸化スズは1940年代にSb添加により導電性（ $10^{-3} \Omega\text{cm}$ ）になることが発見され、透明性が要求される窓ガラス等への応用（赤外線反射）が特許化された¹⁾。

1960年代末期、液晶素子が黎明期を迎え、より抵抗の低い透明材料の要求に応える形でスズを2～10%程度添加した酸化インジウム（ITO）が登場し^{2,3)}、比抵抗は1桁低い $10^{-4} \Omega\text{cm}$ となった。1980年代の主要な液晶デバイスはワープロであり、多くの文字を表示できる大面積化競争のためITO成膜業界は低抵抗化と大面積基板の安定供給を迫られた。業界努力の末1990年代に至りdc magnetron sputteringによる生産方式が確立され、ITOの比抵抗は $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と安定した。90年代半ばからactive matrix駆動への切り替わりが本格化し、ITO基板を購入してa-Si TFTアレイを作り液晶パネルを製造していたパネルメーカーは、製造歩留を上げるためにITO成膜プロセスをTFT製造工程に取り込んだ。TFT駆動の液晶ディスプレイはtwist mode（電圧で液晶の偏光状態を変える電圧素子）であるため各画素に電圧がかかればよいので、1990年代まで20年にわたって続けられてきた低抵抗化（目標： $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下）の流れは一旦弱まった。

1990年代後半に入り有機ELが脚光を浴び始める。ELは発光輝度が電流密度に比例する電流素子であり、再び低抵抗化が要求され、加えて、表面平坦化技術が必須となった。EL発光層の厚みは200 nm程度しかないためITOに10 nm程度の表面凹凸があれば先端放電により素子が損傷する可能

性が高まる。表面凹凸をEL層厚の1/10以下にする試みとしてZnOによる下地処理が有効なことが判明した⁴⁾。このZnO膜は通常の核成長制御に用いられる10 nm程度の厚みではなく200 nmと厚い。しかし下地処理は製造工程を増やしコスト高になるため、導電膜のアモルファス化、微結晶化が研究され、 In_2O_3 に亜鉛を加えたIZO膜の登場となった。IZOは導電性の点でITOにやや劣る（ $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度）が基板温度を低くして、いわゆるアモルファス化しても導電性低下が少ない特徴もある。低抵抗化の極限への挑戦では、安定化ジルコニヤ結晶基板上にPLD（pulsed Laser deposition）法で成膜することで $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ という高い導電性が安定的に得られることが明らかにされた⁵⁻⁷⁾。

2002年はPDP元年と称されるが、PDP開発は1960年代イリノイ大学で始まった。ガスの発光現象であるためモノクロ表示しかできないと、米国での開発は途絶えた。その後、富士通と広島大学が地道にカラー化開発を続けた結果、大画面表示デバイスとして復活した。PDPの各表示セルの断面はガラス基板側から透明導電膜、絶縁層、酸化マグネシウム膜の積層構造となっている。当初、絶縁層にはPbOを含むガラスフリットが使われたが、フリットを500℃で熱処理してガラス化する際にガラスに侵食されにくい透明導電膜が必要であったため、化学的に安定な酸化スズが使われた。しかし、酸化スズは安定な分、エッチングによる微細なパターン形成が難しく、ITOへの切り替え進められた結果として、フリットの組成改良が奏功し1990年代からITOになった。さらにPDPは駆動電圧が200 V程度あるため健康・安全の観点から電磁波漏洩が問題視されたため表示パネル前面に反射防止したITO、あるいは銀膜を高屈折率誘電体で挟んだ高透過率電磁シールドが装着されている。なお、ごく最近では金属細線を挟んだグリッドワイヤタイプも多用されている。

上記の特性面での改善のほかに、成膜プロセスの低温化の流れがある。時間短縮、安全性向上によるコスト削減を可能にするので重要な開発項目となっている。

現時点で透明性・導電性・微細加工性・化学的安定性いずれの点についてもITOを凌駕する材料はない。ITOは真に優れた材料であるが、鉛を含むハンダの衰退に伴いその主原料たる亜鉛採掘が減少し、2006年に至り亜鉛の副生物であ

^{*1} 青山学院大学大学院理工学部（神奈川県相模原市淵野辺5-10-11）

る In の高騰が始まった。In は元々希少資源であるから、より高機能な半導体 InSb や GaInAs 用に温存すべく、1980 年代から ZnO 系を筆頭に代替材料の探索が行われてきたが、ここにきて新たに TiO₂ が加わった^{8,9)}。

ZnO 膜のドーパントの主流は周期表右隣の Al であり、添加量は 2~3% である。AZO 膜の比抵抗は基板を 200~300°C 程度に加熱した dc スパッタで $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度が得られるが、膜厚 400 nm 以上の厚膜の場合の結果である。200 nm 以下の膜厚の薄い領域で比抵抗が数倍に急増してしまうこと、ZnO が弱酸に対してすら非常に容易に侵食されることが液晶分野への販路が開けない大きなネックになっている。しかし、膜が厚くてもシート抵抗が低ければよく、かつ、厚膜で生じる表面凹凸は光閉じ込めの観点からむしろ歓迎される太陽電池用には大いに期待されており、太陽電池向け表面形状の最適化や成膜速度の向上が研究開発の対象となっている¹⁰⁾。また、ドーパントとしては Al 以外に B, Ga を添加した BZO・GZO 膜も検討されている¹¹⁻¹⁴⁾。低抵抗化視点からいえば、PLD (pulsed Laser deposition) 法で 2003 年に GZO 膜で $10^{-5} \Omega\text{cm}$ にまで到達した¹³⁾。200 nm 以下の膜厚領域で ITO と同レベルになる可能性の追求が続いている。

本特集で採り上げられている意外な導電材料 TiO₂ は 5 価の Nb をドーブすることで得られるアナターゼ結晶膜である。しかしながら、高い導電性 ($2.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) を示すのは SrTiO₃ 単結晶基板上へ PLD 法でエピタキシャル成長させた場合¹⁵⁾に限られている。ガラス基板では常温成膜後の還元熱処理で $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られている¹⁶⁾。化学的な安定性にきわめて優れ、かつ、In に比べると資源的な問題も全くないので、導電性発現のメカニズム研究、およびガラスのような基板であっても通用する技術開発につながる研究が進められている。

2. 導電性の改善の視点

電気伝導度は $\sigma = n_e e \mu$ であるから、移動度 μ を高くすると、キャリア密度 n_e を高めることが導電性の改善に寄与する。

2.1 移動度

移動度 μ と平均自由行程 l との関係は ITO 膜では大まかに

$$l = 0.14 \mu \quad (1)$$

である。単位は $l[\text{nm}]$, $\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 。係数 0.14 はどのタイプの散乱中心からの寄与が主体であるかに依存する。導電性の高い ITO の場合にはイオン化不純物散乱が優勢であるから、そのような場合の係数が 0.14 と理解すればよい。

散乱中心のタイプを識別できる場合の移動度は

$$1/\mu = 1/\mu_1 + 1/\mu_2 + 1/\mu_3 + 1/\mu_4 + \dots \quad (2)$$

で与えられる。散乱中心として、正しく帯電した格子点上の不純物イオン、格子点以外の場所を占める中性不純物原子あるいはその集合体であるクラスター、酸素欠陥など負帯電したイオン、格子点の熱振動であるフォノン、その他成膜中に膜に取り込まれたガス分子、水分子などの意図しない不純物、更には粒界や表面がある。電子輸送の一般論は文献¹⁷⁾に詳しい。キャリア散乱を区別して議論する場合の知識としては

以下のような文献がある。不純物散乱機構全体¹⁸⁾、中性不純物散乱^{19,20)}、イオン化不純物散乱²¹⁻²³⁾など古いものであるが重要である。(2)式から、移動度を小さくするような優勢な散乱プロセスが移動度を決めることができるが、拮抗しているプロセスがいくつかあれば事情はかなり異なったものになり、いろいろな改良改善の余地がでてくる。

キャリア密度の高い ITO 膜ではイオン化不純物散乱が支配的であることが定説になっているが、低温形成 ITO やアモルファス IZO になれば各散乱機構の寄与が異なってくるはずである。これら ITO, IZO 膜、あるいは新しいドーパントを導入した In₂O₃ 膜²⁴⁻²⁹⁾に関する散乱機構の議論はまだ殆どなく、今後の解明に期待したい。さらに、キャリアを生成しないが散乱中心にはなりえる構造欠陥型散乱中心(中性不純物、ボイド、転位、粒界など)についても、どれかが優勢な状況をつくり、それらの寄与を明らかにすることも材料物性の基本的理解のうえで重要である。

ごく最近になって、デバイス応用の観点から ITO 膜の移動度を高める目的の研究が見られるようになってきた²⁹⁾。フラットパネルディスプレイに留まらず太陽電池、EL, LED, ウェーブガイドなどの領域では今まで以上に透明であること、あるいは高い耐熱性²⁵⁾が意味を持つと考えられ始めている。前者では自由電子吸収が可視域に影響しないようキャリア密度を低めに抑え、移動度を稼ぐことで導電性を高めることが研究の目的である。移動度を高めるのに必要なことは多結晶体としての結晶性の良質を損なわない組成や構造をつくることで、この部分の解明が次世代透明導電膜につながる基盤技術となるであろうことは疑いない。

2.2 キャリヤ密度

電流を運ぶのは化学結合の形成に使われていない自由電子であり、ITO 材料開発史的に言えば $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ から倍増して現在の高導電性 ITO で $(1.2 \sim 1.3) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となっている。

自由電子の起源は、In₂O₃ に Sn 原子をドーブすることで Sn⁴⁺ が格子点の In³⁺ に置換するときに余剰になる 1 個の電子であるが、In₂O₃ は酸素のない雰囲気中で 300~400°C 程度の比較的低温で処理するだけで、つまり Sn 添加なしでも $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 程度の比抵抗となることも知られている。即ち酸素空孔も自由電子生成にかなり寄与しており³⁰⁾、酸素分圧と Sn 添加量を変数にしてキャリア密度を算出するモデル化も行なわれている³¹⁾。また、よく知られたことであるが、2% 以上のドーブになると加えたものの全てが格子点の In³⁺ を置換し最大原子価に正しくイオン化して自由電子を放出するわけではなく、無駄になってどこかの片隅に存在している³²⁾。

しかしここで大切な前提があることを忘れてはならない。すなわち、かなりのドープレベルまで母体の In₂O₃ の結晶構造が良い状態で維持されているという前提である。300°C 以上の高温成膜が低抵抗 ITO を得やすいのは飛来原子や分子の表面移動度が大きいからであり、やや低温基板であっても成膜速度の遅い PLD 法を使うと $10^{-5} \Omega\text{cm}$ 台の比抵抗が得られるのも同じ理由で当然といえる。ITO 薄膜の場合、基板温度が 300°C もあれば膜厚が 50 nm 以下でも鋭い回折線が得られる。これは薄膜成長の初期段階で良質な微結晶がで

き、微結晶同士が互いにスムーズに繋がっていることを表わしており、 In_2O_3 の単位胞 (Unit Cell) がSn不純物のような異物の存在に対して多少の内部変形を許して柔軟に振舞えるだけの十分な空間を擁していることがその背景にあるのではないかとの想像を掻き立てる³³⁾。このあたりの詳細な構造解析はまだこれからという状態である。他方、ZnO或いはZnO:Al膜の場合、この程度の薄い膜での結晶性はよくない。厚膜で低抵抗化する理由のひとつに微結晶生成メカニズムの違いが指摘されている^{34,35)}。

一方で、せっかくできた自由電子が捕獲されるメカニズムも存在する筈で、測定にかかる自由電子密度は、生成された電子から捕獲された電子を除いたものということになる。どこかの片隅にあるものが Sn^{2+} や Sn^{3+} 、更には膜表面や空隙に吸着した酸素や水分子であればこれらがイオン化して電子を捕獲したとしても何の不思議もない。

3. ま と め

以上述べてきたことから分かるように、ITOの場合イオン化不純物散乱を通じてキャリアの移動を阻害する要因にキャリア自身が深く関わる関係になっているため、これらを孤立に最適化することはできない。この視点に立って展開方向を探ると以下のようになると考える。

導電性を高める点に着目する場合、要因は良好な結晶性を維持すること、キャリアを捕捉するような構造欠陥をつくらないことであり、そのためには(1)成膜プロセスによる構造欠陥生成を抑制する配慮(あるいは、成膜方法選択の見直し)、(2)不純物の種類およびその必要最小限のドーピングレベルを改めて精査(構造歪最小化、粒界析出物を最小化して移動度の最大化を図る)、(3)その中から望ましい物性を示す光吸収の少ないものを選ぶということであろう。

とはいえ、上記の判断に至る知識はまだITOですら不十分である。また、他材料で今後さらに議論を深めるべきところは、ZnOではイオン化不純物散乱のほかに薄い膜段階から良質な結晶を得る手段・方法や粒界散乱の影響、 TiO_2 :Nbではフォノン散乱の影響を定量的に把握することである。さらに電子デバイス分野では良質な界面親和性設計のための基礎データ(フェルミレベルの位置、真空準位位置、拡散長など)蓄積が望まれるところである。

〔文 献〕

- USP2, 429, 420 (出願 Oct. 5, 1942) および 2, 564, 706 (May 2, 1946).
- H. J. J. van Boort and R. Groth: Philips Tech. Rev., **29** (1968) 17.
- D. B. Fraser and H. D. Cook: J. Electrochem. Soc., **119** (1972) 1368.
- C. H. Yi, I. Yasui and Y. Shigesato: Jap. J. Appl. Phys., **34** (1995) 1638.
- N. Taga, H. Odaka, Y. Shigesato, I. Yasui and T. E. Haynes: J. Appl. Phys., **80** (1996) 978.
- H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe and H. Hosono: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 2740.
- H. Ohta, M. Orita, M. Hirano and H. Hosono: J. Appl. Phys., **96** (2002) 3547.
- Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 252101.
- Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, M. Ohtani, K. Nakajima, T. Cjikyow, T. Shimada and T. Hasegawa: Mater. Res. Soc. Symposium Proc., 905E (2006) 0905-DD02-01.1.
- C. Agashe, O. Kluth, G. Schöpe, H. Siekmann, J. Hüpkes and B. Rech: Thin Solid Films, **442** (2003) 167.
- H. Ogura, A. Suzuki, T. Matsusita, T. Aoki and M. Okuda: Thin Solid Films, **445** (2003) 263.
- T. Nakada, Y. Ohkubo, N. Murakami and A. Kunioka: Jap. J. Appl. Phys., **34** (1995) 3623.
- T. Minami, H. Nanto and S. Takada: Jap. J. Appl. Phys., **24** (1985) 781.
- 宋豊根, 重里有三, 月刊マテリアルインテグレーション, 1999年12月号, pp. 15.
- 古林 寛, 一杉太郎, 山本幸生, 廣瀬 靖, 稲葉和久, 木野田剛, 島田敏宏, 長谷川哲也, 寺嶋孝仁, 高野幹夫, 学振第166委員会第30回研究会資料 (2005年1月27日) pp. 47.
- <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/sschem/haselab/>
- アシュクロフト・マーミン, 固体物理の基礎, 16章および26章, 吉岡書店, 物理学叢書 (1982).
- E. Conwell and V. F. Weisskopf: Phys. Rev., **77** (1950) 388.
- C. Erginsoy: Phys. Rev., **79** (1950) 1013.
- T. C. McGill and R. Baron: Phys. Rev., **B11** (1975) 5208.
- W. ショックレイ, 半導体物理学, 11章, 吉岡書店 (1963).
- R. B. Dingle: Phil. Mag., **46** (1955) 831.
- P. Große, 電子物性の基礎, 6章, 金原繁監修, 水橋衛訳, オーム社 (1993).
- Y. Shigesato, N. Shin, M. Kamei, P. K. Song and I. Yasui: Jap. J. Appl. Phys., **39** (2000) 6422.
- T. Asikainen, M. Ritala and M. Leskela: Thin Solid Films, **440** (2003) 152.
- P. K. Song, Y. Shimada, Y. Shigesato, T. Hattori, M. Ishida and K. Saegusa: Thin Solid Films, **442** (2003) 184.
- S. Y. Sun and J.-L. Huang: J. Matr. Res., **20** (2005) 247.
- B. Yaglioglu, Y.-J. Huang, H.-Y. Yeom and D. C. Paine: Thin Solid Films, **496** (2006) 89.
- M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins and D. S. Ginley: Thin Solid Films, **496** (2006) 70.
- M. Mizuhashi: Thin Solid Films, **76** (1981) 97.
- G. Frank and H. Köstlin: Appl. Phys., **A27** (1982) 197.
- Y. Shigesato and D. C. Paine: J. Appl. Phys., **73** (1993) 3805.
- F. Utsuno, H. Inoue, I. Yasui, Y. Shimane, S. Tomai, S. Matsuzaki, K. Inoue, I. Hirose, M. Sato and T. Honma: Thin Solid Films, **496** (2006) 95.
- J.-H. Lee and B.-O. Park: Thin Solid Films, **426** (2003) 94.
- I. Petrov, V. Orlinov and A. Misius: Thin Solid Films, **120** (1984) 55.