

COP基板上に成膜した酸化亜鉛系透明導電膜

一井 直弥*¹, 上西 俊道*¹, 青木 孝憲*²,
鈴木 晶雄*², 松下 辰彦*²

Transparent Conducting Zinc Oxide Films Fabricated on Cyclo-Olefin Polymer
Substrates

ICHII Naoya*¹, KAMINISHI Toshimichi*¹,
AOKI Takanori*², SUZUKI Akio*² and MATSUSHITA Tatsuhiko*²

Abstract

Zinc oxide (ZnO) and Al-doped zinc oxide (AZO) films were in turn deposited on cyclo-olefin polymer (COP) substrates by means of pulsed laser deposition (PLD) using an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). In the laminated AZO/ZnO structure with ultra-thin layer of AZO (20 nm-thick), resistivity of $1.03 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, Hall mobility of $20.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, and carrier density of $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ were obtained.

Ga-doped zinc oxide (GZO) thin films were deposited on COP substrates at room temperature by means of PLD using FHG of Nd: YAG laser ($\lambda = 266$ nm, laser energy density $2 \sim 16 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) at room temperature. As a result, the resistivity was improved from $6.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ to $5.94 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for films annealed at a laser energy density of $12 \text{ mJ}/\text{cm}^2$.

1. はじめに

近年、フラットパネルディスプレイ、タッチパネルおよび太陽電池の急速な普及に伴い、透明導電膜の需要が飛躍的に増大した。現在、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイなどのフラットパネルディスプレイおよびタッチパネルには透明電極（透明

平成22年1月13日 原稿受理

*¹ 大阪産業大学大学院 工学研究科 電子情報通信工学専攻博士前期課程

*² 大阪産業大学 工学部 電子情報通信工学科

導電膜)の主材料として100%近くITO(酸化インジウムスズ)が使用されている。しかしながら、ここ数年の急激な需要増大に伴うIn(インジウム)の枯渇問題が浮上し、さらにはITO粉末の毒性問題も懸念されはじめている。そこでITOの代替材料として無害且つ豊富で安価な酸化亜鉛(ZnO)系材料が大きな注目を浴びている¹⁾。

酸化亜鉛系を透明導電膜として使用した場合の特徴としては高温成膜の条件下で、ある程度の膜厚を堆積させないと良好な特性が得られないことが挙げられる²⁻⁶⁾。また、既述のデバイス用の透明導電膜の基板には良好な抵抗率が容易に得られるガラス基板、およびフレキシブルで軽量の有機基板が主に使用されている⁷⁾。

今回は種々のフレキシブルデバイスへの応用を目的とし、有機基板の中でも比較的高い耐熱性を有するCOP(シクロオレフィンポリマー)基板上に、パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition:PLD)を用いてAZO(ZnOにAl₂O₃を数wt.%添加)透明導電膜の成膜を行った。また、有機基板特有の荒れた表面形態(簡単に研磨できないため)からの影響を緩和するためにCOP基板-AZO透明導電膜間にバッファ層としてAZOと同じ酸化亜鉛材料のノンドープZnO膜(不純物を一切添加していないピュアーなZnO)を堆積させた。次に、このようにしてCOP基板上に作製したAZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜の実用デバイスへの応用を視野に入れAZO透明導電膜の超薄膜化による特性の変化を調べた。さらに、フレキシブルデバイスへの応用を検討するため低温(室温)成膜を目指しCOP基板上に酸化亜鉛系透明導電膜を作製した後、基板への熱影響を抑えたレーザーアニール法を用いてアニール処理したAZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜の特性についても報告する⁸⁻¹⁰⁾。

2. 実験条件

まず一般に流通されているPET基板と今回の実験に用いたCOP基板の特性をTable 1に、PET基板とCOP基板のXRD特性の比較をFig. 1に示す。これよりCOP基板が吸水率および耐熱性に優れ、ほぼアモルファス状態であることがよくわかる。

次にバッファ層有無の比較実験を行ったときの成膜条件をTable 2に、AZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜のAZO超薄膜化実験のときの成膜条件をTable 3に示す。成膜はArFエキシマレーザー(波長193 nm)を用いたPLD法で行った。成膜装置の概略図をFig. 2に示す。基板には既述の吸水特性に優れ、熱による膨張、収縮が少ないシクロオレフィンポリマー(COP)(厚み:100 μm)を用いた。また、このCOP有機基板の結晶性や表面形態による影響を抑制するためにCOP基板上にまずバッファ層を成膜した。バッファ層の材料には格子定数をそろえてAZO透明導電膜の結晶成長を促進させるためにノンドープZnOを用いた。透明導電膜の材料には従来より高品質な透明導電膜が得られるZnOに酸化アルミニウム(Al₂O₃)を1.5 wt.%添加したAZOを用いた。成膜条件は、レーザーエネルギー密度を1.0 J/cm²、繰り

Table 1

	COP (Cyclo-Olefin Polymer)	PET (Polyethylene Terephthalate)
比 重	1.01	1.40
吸 水 率	<0.01 %	0.4 %
全 光 線 透 過 率	92 %	89 %
ガラス転移温度	163 °C	80 °C

Table 2

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$)		
Laser Energy	20 mJ		
Laser energy Density	1.0 J/cm ²		
Repetition Frequency	10 Hz		
Target	ZnO	AZO (Al ₂ O ₃ 1.5 wt.%)	
Substrate Temperature	90 °C		
Base Pressure	10 ⁻⁴ Pa		
Gas Pressure (O ₂)	5.3 Pa	0.5 Pa	
Target to Substrate Distance	40 mm		

Film Thickness	AZO	100 nm	100 nm	100 nm
	ZnO	100 nm	0 nm	0 nm
Substrate	Cyclo-Olefin Polymer (100 μm)		Cyclo-Olefin Polymer (100 μm)	Corning#1737

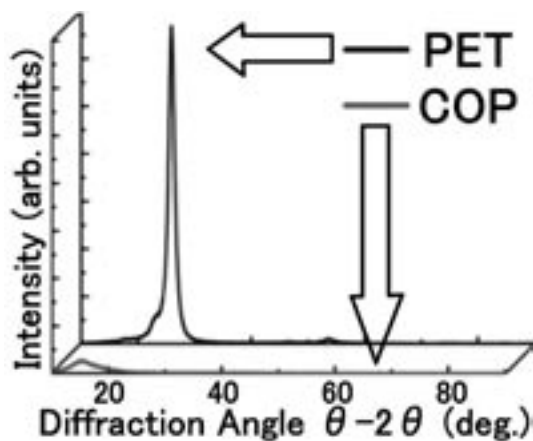


Fig. 1

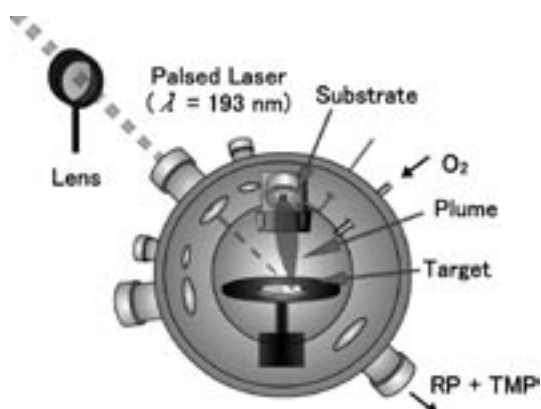


Fig. 2

Table 3

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$)	
Laser Energy	20 mJ	
Laser energy Density	1.0 J/cm ²	
Repetition Frequency	10 Hz	
Target	ZnO	AZO (Al ₂ O ₃ 1.5 wt.%)
Substrate Temperature	90 °C	
Base Pressure	10 ⁻⁴ Pa	
Gas Pressure (O ₂)	5.3 Pa	0.5 Pa
Target to Substrate Distance	40 mm	
Film Thickness	100 nm	20~100 nm
Substrate	Cyclo-Olefin Polymer (100 μm)	



Fig. 3

Table 4

Laser	Nd : YAG Laser (FHG : $\lambda = 266 \text{ nm}$)	
Laser Energy Density	0.16 J/cm ²	
Repetition Frequency	10 Hz	
Target	ZnO	AZO (Al ₂ O ₃ 1.5 wt.%)
Substrate	Cyclo-Olefin Polymer (188 μm)	
Substrate Temperature	R.T.	
Target to Substrate Distance	40 mm	
Base Pressure	~10 ⁻⁴ Pa	
Gas Pressure (O ₂)	5.0 Pa	2.5 Pa
Film Thickness	50 nm	200nm

返し周波数を10 Hz, 到達真空度を $\sim 10^{-4}$ Pa, 酸素雰囲気圧をノンドープZnO膜の成膜時は5.3Pa, AZO透明導電膜の成膜時は0.5 Pa, 基板-ターゲット間距離を40 mm, 基板温度を90℃として成膜を行った。バッファ層有無の比較実験を行った試料の概略図をFig. 3に, AZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜のAZO超薄膜化実験の試料の概略図をFig. 4に示す。これらのAZO透明導電膜などの評価は, 膜厚測定には段差式膜厚計, 電気的特性にはvan der Pauw法によるホール効果測定, 光学的特性(透過率など)には自記分光光度計を用いて測定を行った。また, X線回折装置(XRD)により結晶構造解析, 膜の表面形態について原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定を行った。

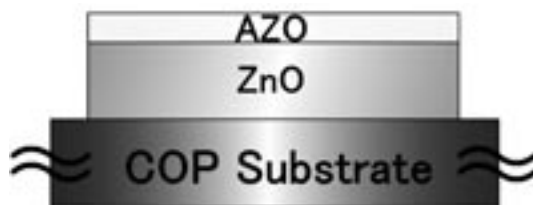


Fig. 4

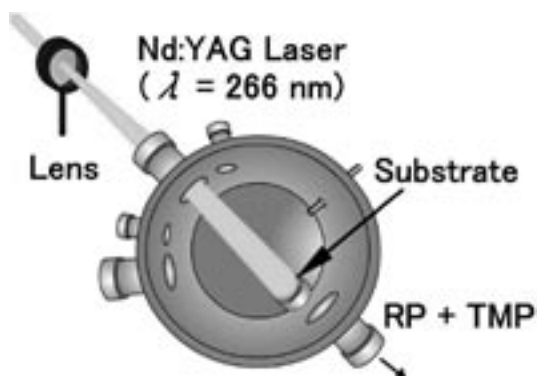


Fig. 5

次にレーザーアニール実験のバッファ層, 透明導電膜の成膜条件をTable 4に示す。レーザーアニール実験で使用した実験装置の概略図をFig. 5に示す。本実験に既述のCOP(厚み: $188 \mu\text{m}$)基板を用いた。透明導電膜には超薄膜化実験と同様にAZO(1.5 wt.%)を用いた。成膜にはNd:YAGレーザー第4高調波(波長266 nm)を用いたPLD法でレーザーエネルギー密度を 0.16 J/cm^2 , 成膜温度を室温, 繰り返し周波数10 Hz, 到達真空度を $\sim 10^{-4}$ Pa, 酸素雰囲気圧をバッファ層成膜時は5.0 Pa, 透明導電膜成膜時は2.5 Pa, 基板とターゲット間距離を40mmとして成膜を行った。またレーザーアニールの条件をTable 5に示す。アニール用のレーザー光源には成膜時と同様のNd:YAGレーザー第4高調波(波長266 nm)を用い, レーザーエネルギー密度を $2 \sim 16 \text{ mJ/cm}^2$ と変化させて,

Table 5

Laser	Nd : YAG Laser (FHG : $\lambda = 266 \text{ nm}$)
Laser Energy Density	$2 \sim 16 \text{ mJ/cm}^2$
Repetition Frequency	10 Hz
Substrate Temperature	R.T.
Base Pressure	$\sim 10^{-4} \text{ Pa}$
Annealing Time	1 min

アニール時間を1分間、温度は室温で行った。AZO透明導電膜などの評価には超薄膜化実験と同様の方法・装置を用いた。

3. 実験結果及び考察

1. バッファ層有無の比較実験

バッファ層有無の比較実験を行ったときの電気的特性をFig.6に示す。尚、バッファ層に用いたノンドープZnOは、単層では極めて高抵抗でホール効果測定装置での測定が不可能であったため、電気的特性の評価ではガラスおよび有機基板と同様に絶縁物として扱った。Fig.6より、バッファ層を用いたAZO/ノンドープZnO透明導電膜ではキャリア密度 $4.84 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $17.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、抵抗率 $7.49 \times 10^{-4} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ が得られ、COP基板上にAZO膜を100 nm単層で成膜したときより大幅に改善されていることがわかった。この理由として、バッファ

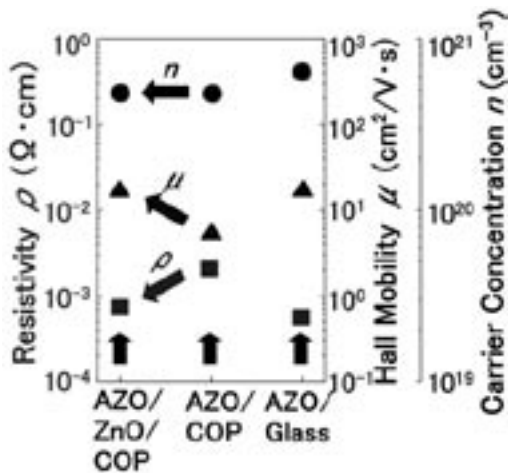


Fig. 6

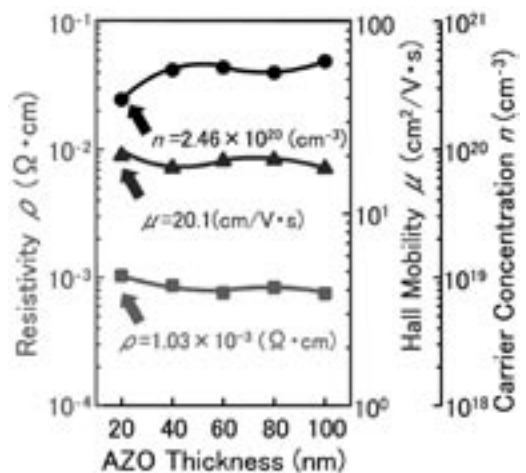


Fig. 7

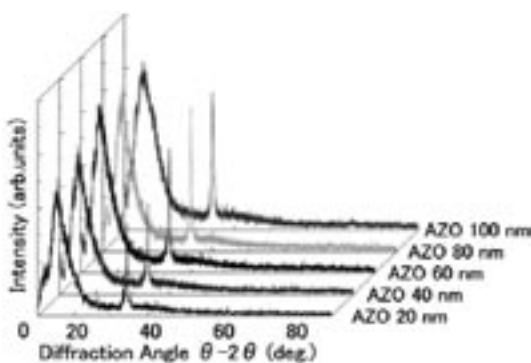


Fig. 8

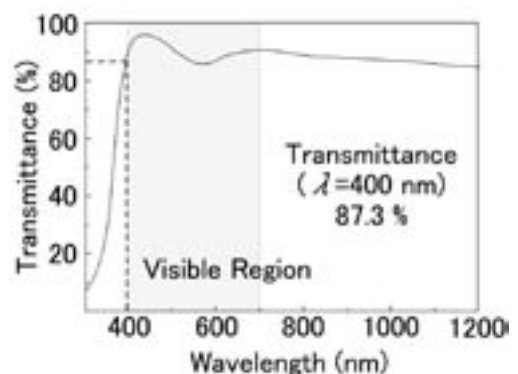


Fig. 9

層として使用したノンドープZnO膜とAZO透明導電膜の格子定数が極めて近い酸化亜鉛系材料のため、AZO透明導電膜の原子配列がノンドープZnO上に堆積した直後から結晶性の良い状態を保ちながら膜の成長が進み膜全体の結晶性が大きく向上し、結果的に移動度が増加し電気的特性が飛躍的に改善されたのではないかと考えられる。また、光学的特性では可視光領域において、透明導電膜の定義を十分に満足する85.0 %以上の平均透過率が得られた。

2. AZOの超薄膜化実験

AZO膜超薄膜化実験の電気的特性をFig. 7に示す。これより、AZO透明導電膜の膜厚の減少に伴ってキャリア密度と抵抗率が低下したことがわかる。具体的にはAZO透明導電膜が20 nmの時、キャリア密度 $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $20.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、抵抗率 $1.03 \times 10^{-3} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ が得られた。これらの結果よりバッファ層のノンドープZnO膜を堆積させたことによりAZO透明導電膜の結晶性は改善されたが、AZO透明導電膜が20 nmでは膜厚が薄すぎるため、効率的なキャリア生成に至らずキャリア密度が減少し、さらには移動度も上がらないため抵抗率が悪化したと考えられる。

AZO膜超薄膜化実験のXRDによる結晶性の評価結果をFig. 8に示す。これより、回折角 34° 付近にZnO (0002) 面のピークが観察できたため、C軸に結晶配向していることが確認できた。また、AZO透明導電膜の膜厚の減少に伴い結晶性が低下したため、特に膜厚20 nmの回折ピークが著しく低下した。これらの結果からAZO透明導電膜の膜厚が20 nm程度ではC軸配向への結晶成長が不十分と考えられる。これらの結果は電気的特性の結果と良く一致している。

AZO膜超薄膜化実験の光学的特性の評価結果をFig. 9に示す。可視光領域において、すべての膜で85.0 %以上の平均透過率が得られ、特にAZO透明導電膜が20 nmの時は、膜厚が反映し可視光領域における平均透過率は92.6 %と良好な結果が得られた。

AZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜のAZO (20 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜とAZO (100 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜のFE-SEM像をFig.10に示す。これより、いずれの試料も膜表面に剥離やひび割れがなく良好な成膜状態であることがわかった。

Fig.10同様にAZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜のAZO (20 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜とAZO (100 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜のAFM像をFig.11に示す。表面平均粗さ R_a はAZO (20 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜の時 $R_a = 6.71 \text{ nm}$ 、AZO (100 nm) /ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜の時 $R_a = 7.76 \text{ nm}$ とほぼ同等の値が得られた。

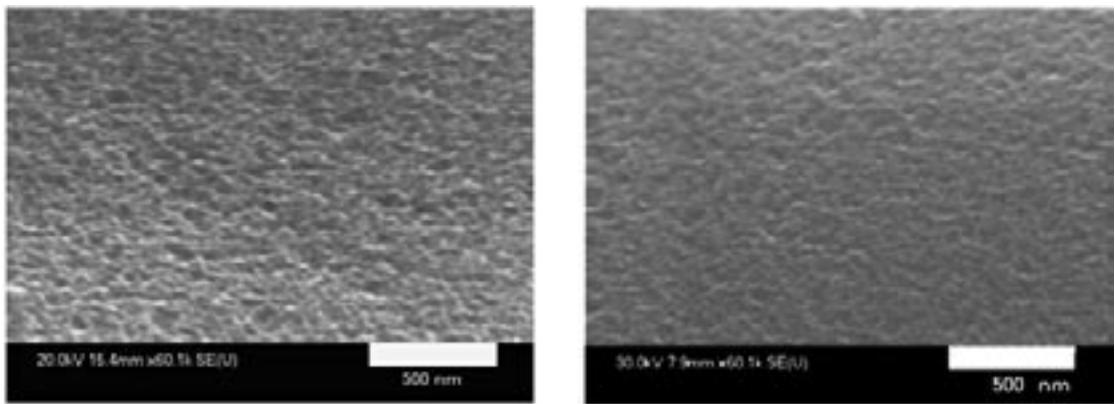


Fig.10

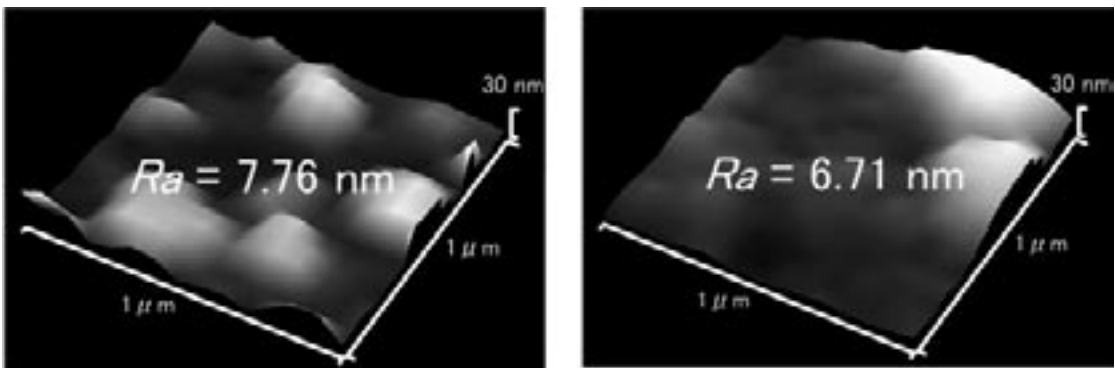


Fig.11

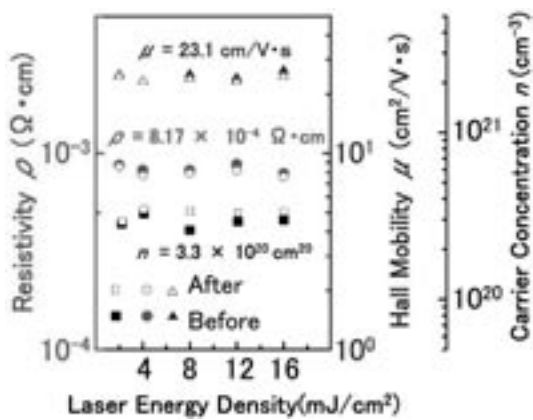


Fig.12

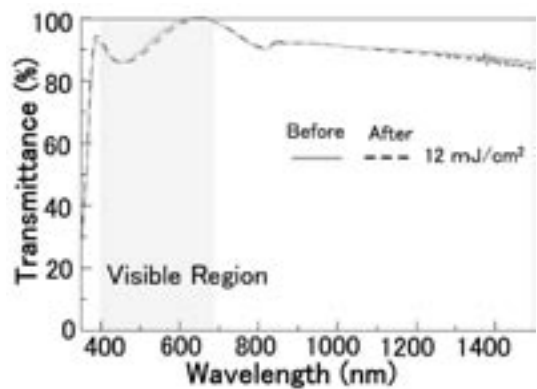


Fig.13

3. レーザーアニール実験

レーザーアニール実験を行ったときの電気的特性をFig.12に示す。レーザーエネルギー密度を2~16 mJ/cm²と変化させてアニールを施したすべての膜で抵抗率の改善が見られた。特にレーザーエネルギー密度12 mJ/cm²ではアニールを施した時に、改善率7.2%の改善が確認できた。

レーザーアニール前とレーザーエネルギー密度12 mJ/cm²でアニールを施した後の光学的特性の比較をFig.13に示す。アニール前、アニール後共に可視光領域（波長380~780 nm）における平均透過率は85%以上有していることが確認できた。また、レーザーアニールを施すことによって短波長側での透過率変化は見られなかったが、キャリア密度の増加によるプラズマ共鳴現象により長波長側で若干の透過率の減少が確認できた。この測定結果からレーザーアニールによりキャリア密度が増加する現象を光学的特性からも確認できた。

次に、アニールを施すことによるAZO透明導電膜の結晶構造の変化を解析するためにXRDのOut - Of - PlaneのXRDパターンをFig.14に示す。これより、アニール前とレーザーエネルギー密度2~16 mJ/cm²でアニールを施した膜のすべてで回折角34°付近にZnO (0002)面のピークが確認できた。さらにZnO (0002)面の半値幅(FWHM)はアニール前で0.424°から、電気的特性が最も改善したレーザーエネルギー密度12 mJ/cm²でのアニール後では0.437°まで大きくなり、全般に同様の傾向を示すこともわかった。

レーザーアニールを施す前の表面形態、最も電気的特性が改善されたレーザーエネルギー密度12 mJ/cm²でアニールを施したときのAFM像をFig.15に示す。アニール前には表面平均粗さRa = 1.45 nmと膜表面が比較的平坦であることが確認できた。アニールを施したときにはRa = 3.91 nmと若干粗くなった。これはレーザーアニールによって膜表面がエッチングされたためと考えられる。

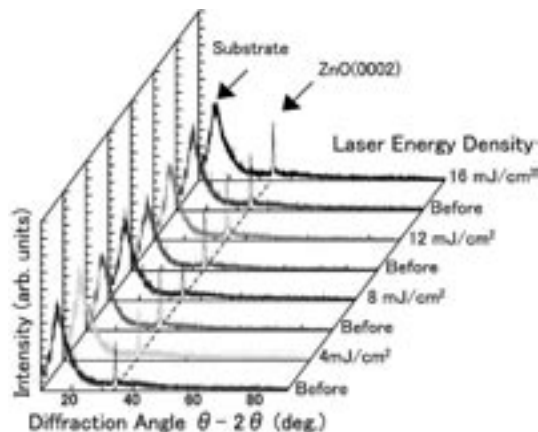


Fig.14

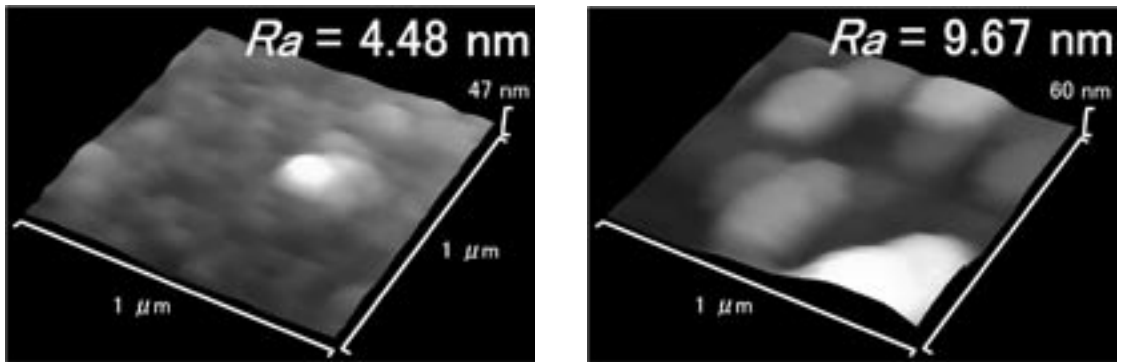


Fig.15

以上の結果より、COP基板上に作製したAZO透明導電膜に対してレーザーアニールを施すことにより特性が改善できたが、主たる要因としては次のことが考えられる。レーザーアニールによってXRDパターンの半地幅（FWHM）の値が大きくなった結果から結晶性の悪化により、格子間亜鉛や酸素欠陥などの格子欠陥が増加したために、キャリア密度が増加したと考えられる。また、レーザーエネルギー密度 12 mJ/cm^2 でアニールを施したときに最も高い改善率10%が得られた要因として、レーザーエネルギー密度が 12 mJ/cm^2 より弱い場合にはレーザーアニールによる膜への影響が少なくなり、格子欠陥に変化が無かったためと考えられる。さらに、 12 mJ/cm^2 より強いレーザーエネルギー密度の場合、AZO透明導電膜自体にアブレーション現象が生じたことで、格子欠陥が多く存在する膜表面部分が選択的にエッチングされた結果、キャリア密度が変化しなかったと考えられる。

4. まとめ

COP基板上に成膜したAZO（100 nm）/ノンドープZnO（100 nm）積層型透明導電膜とCOP基板上に成膜したAZO（100 nm）透明導電膜とガラス基板上に成膜したAZO（100 nm）透明導電膜の3種類の透明導電膜の比較を行い以下の結果を得られた。

1) バッファ層を用いた AZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜ではキャリア密度 $4.84 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $17.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、抵抗率 $7.84 \times 10^{-4} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ が得られ、AZOを100 nm単層で成膜したときより大幅に改善された。

次に低温で作製したAZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜のAZO膜の超薄膜化を行い以下の結果を得られた。

1) AZO透明導電膜の膜厚の減少に伴ってキャリア密度と抵抗率が低下し、AZO透明導電膜が20 nmの時、キャリア密度 $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度 $20.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、抵抗率 1.03×10^{-3}

$\Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。

- 2) 光学的特性では可視光領域において、85.0 %以上の平均透過率が得られ、AZO透明導電膜が20 nmの時、特に可視光領域における平均透過率は92.6 %の良好な値が得られた。
- 3) ZnO (0002) 面のピークが観察できたため、C軸に結晶配向していることが確認できた。
- 4) AZO (20 nm) / ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜とAZO (100 nm) / ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜のFE-SEM像の観察結果より、いずれの膜も膜表面に剥離やひび割れがなく良好な成膜状態であることがわかった。
- 5) AZO (20 nm) / ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電膜では $R_a = 6.91 \text{ nm}$, AZO (100 nm) / ノンドープZnO (100 nm) 積層型透明導電では $R_a = 7.76 \text{ nm}$ と比較的平坦な膜が得られていることがわかった。

次にAZO/ノンドープZnO積層型透明導電膜にレーザーアニールを施し以下の結果が得られた。

- 1) エネルギー密度を変化させてレーザーアニールを施した結果、 $12 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ のとき、抵抗率が $8.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $7.71 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ へと7.2%の抵抗率の改善率が得られた。
- 2) 光学的特性ではレーザーアニールを施すことによりキャリア密度が上昇し、長波長側でプラズマ共鳴現象による透過率の若干の低下が見られたが、可視光領域における平均透過率は85 %以上を有し透明導電膜の定義を十分満足する値であった。
- 3) XRD (Out - Of - Plane) 測定の結果からFWHMの値がレーザーアニールを施すことにより大きくなった。これより、格子欠陥の増加によって結晶性の悪化を示唆する結果が得られた。
- 4) AFMによる表面形態の観察からレーザーアニールを施すことにより表面平均粗さが粗くなっていることが確認できた。

【参考文献】

- 1) T. Minami: *Oyo Buturi*, 75 (2006) 1218.
- 2) T. Maeda, H. Agura, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: *Shinku*, 49 (2006) 150.
- 3) Y. Takase, H. Agura, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: *Shinku*, 49 (2006) 153.
- 4) T. Yao: *ZnO its Most Up-to-date Technology and Application, Perspectives* (CMC Publishing Co.,Ltd., Tokyo, 2007) p86.
- 5) T. Minami: *MRS BULLETIN*, 25 (2000) 38.
- 6) T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 166.
- 7) A. Taniguchi: *New transparent conductive film its deposition, material technology, development trend, and application progressing* (JOHOKIKO Co.,Ltd., Tokyo, 2003) p140.
- 8) Y. Ueno, N. Ichii, T. Kaminishi, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: *J. Vac. Soc.*

Jpn., 52 (2009) 153.

9) K. Nakamura, Y. Nakamura, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita and M. Okuda: J. Vac. Soc. Jpn., 52 (2009) 156.

10) M. Osada, T. Sakemi and T. Yamamoto: Thin Solid Films, 494 (2006) 38.