

# 環境を考慮した酸化亜鉛透明導電膜の プラズマ低温合成法

Environmentally aware plasma-synthesis for ZnO transparent conductive film

茨城大学 大学院理工学研究科

准教授 佐藤直幸

# 研究背景

次代に向けて再生可能エネルギーと安心流通原料の低負荷利用  
技術を発展させ、環境循環型社会を継承する

## 環境を考慮する3つの視点

1. 無毒な原料から
2. レアメタルフリー(代替材料)
3. 省エネルギープロセス(低純度原料の使用, 原料使用率の向上, 低温プロセス)

# ZnO系透明導電膜の必要性

再生可能エネルギーを太陽光発電で！

⇒ PVパネル影の有効利用 → **光合成**には, 400-500と650-710 nmの光波長帯(光エネルギーの19%)が必要 → 透明PV → 多接合型PVと並行して開発.

⇒ **適材適所**でエネルギー輸送が不要 → 透明蓄電には, 強誘電体と大面積が必須.

高純度Siフリーで, **エネルギーペイバックタイムの少ない**軽量フレキシブルな薄膜太陽電池 → CIS化合物PV → **無毒**で**非レアメタル** CZTS (非産業廃棄物化) → 透明電極には, 主にスパッタ法で供給されたZnO:Alを使用

## プラズマ低温プロセスの必要性 (スパッタ法からイオンプレーティング法へ)

### 1. 非熱平衡処理の実績技術

⇒ 物性を決定する結晶の配向制御には, アニール処理やイオン衝撃が必要.

⇒ プラズマ中の高エネルギー粒子が原料の原子化を促進 → **低純度Zn原料の有効利用**

### 2. 独自のバイアス手法

⇒ 成膜初期段階でプラズマ中の電子温度を制御して, シート抵抗が下がる次の段階でプラズマと成膜界面に直流バイアスを印加する → イオンの衝撃エネルギーをゼロまで可変可能 → **基板を加熱せず**に所望の物性を得る最適なイオンエネルギーを選べる [特願2009-113721].

### 3. 局所蒸発の適用

⇒ 蒸着面を掃引して**原料の使用率を高める**.

⇒ 上記のバイアス手法が適用できる.

## なぜ、**ノドープ** か？

1. 経時変化の抑制
2. レアメタル添加物の不使用
3. **ノドープ**でどこまで抵抗率が下がるのか？

## なぜ、**VHF** の **ICP** か？

1. 空間電位がVHF領域で時間変化しているのので、時間平均のシースで加速された酸素原子と分子イオンの成長界面における平均エネルギーが異なる.
2. コイル両端の間隔と周波数で電子のフェルミ加速が起こりえる → 高密度原子ラジカル生成 → 粒径サイズの縮小 → 400 nm以下でも抵抗率 $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ 台が予期できる.

成長核が酸素分子イオンの衝撃により破壊され易いので、**プラズマ中の解離度を高めることが重要.**

3. 低気圧において、バッファガスを導入しなくとも低電力で純酸素プラズマを維持できる.
4. 無電極放電によるプラズマへのバイアス.

## スパッタより**蒸着**が有利

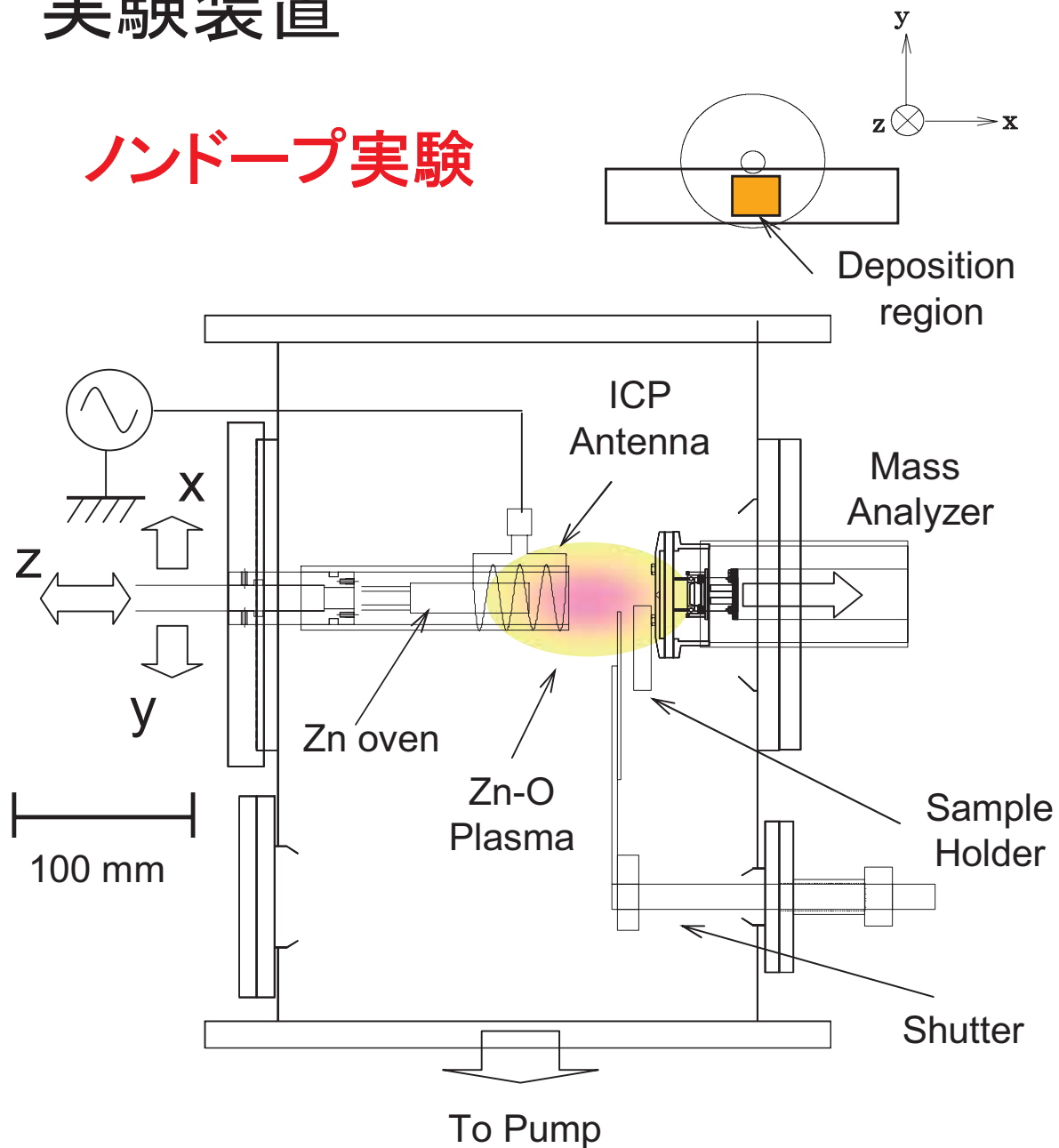
1. 材料合成 → プラスチック系低融点基板
2. デバイス製作 → 有機ELや色素増感太陽電池のパネル
3. スパッタにおいては、電気エネルギーに対する原料粒子の放出エネルギー効率が低く、焼結体となっているターゲット材料の製造にも高いエネルギーを必要とする.

## 酸素雰囲気における亜鉛蒸発の問題点

1. 自己点火 → オープン温度制御
2. オープン内での結晶化 → 酸素ラジカルの発生タイミング
3. 電場シールド → 誘導結合放電
4. 蒸気の回り込み → アセンブリ配置の工夫

# 実験装置

## ハンドープ実験

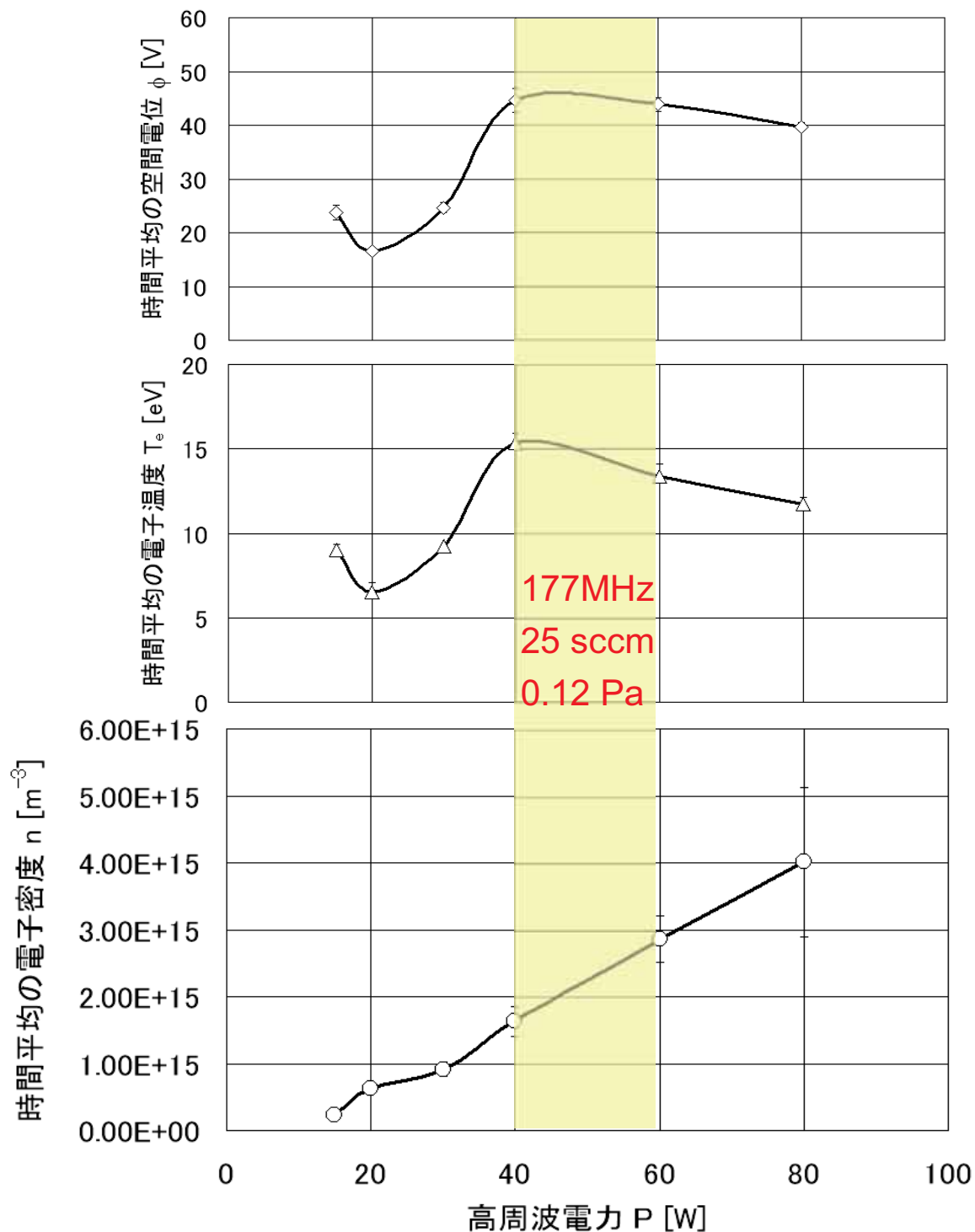


## ZnO透明導電膜の合成手順

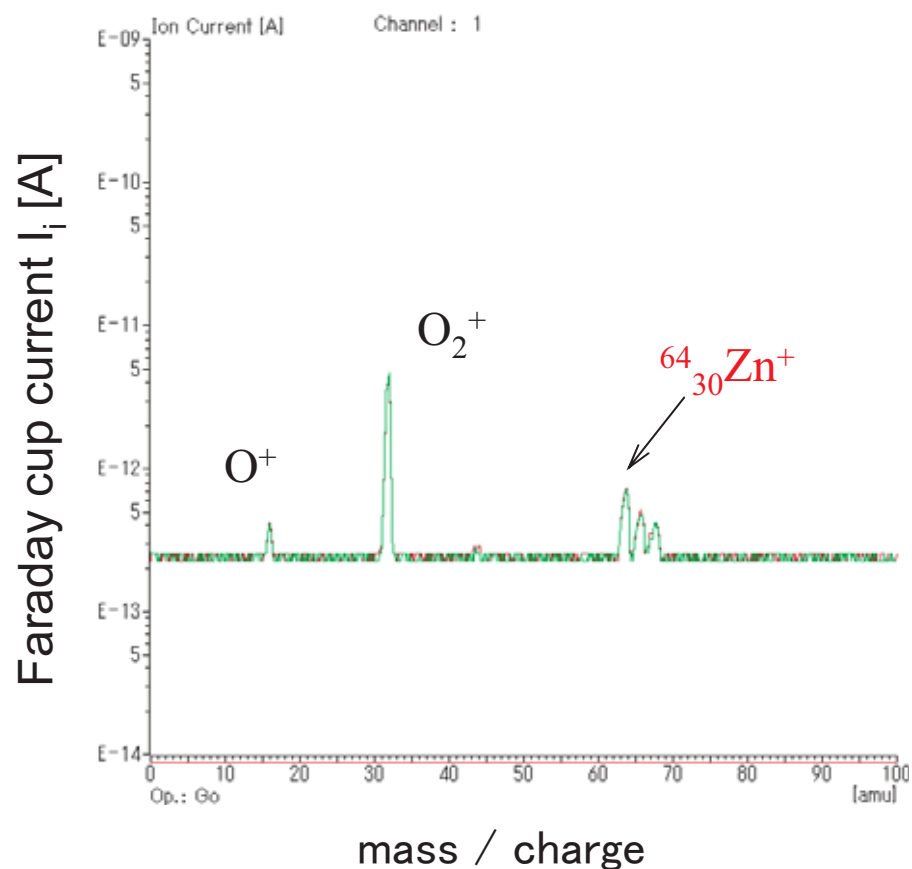
- ① 6N Znショットを石英製オーブンに充填
- ② 排気後, 200 °Cにて1時間のガスだし
- ③ 酸素プラズマを生成
- ④ オーブン温度を上昇
- ⑤ Zn一価正イオンの検出
- ⑥ 430 °C前後で温度を約0.5 °C/分で1時間に亘り上昇
- ⑦ 合成終了

[ 特願2009-113721 ]

# 誘導結合プラズマ (ICP) の基礎特性



## 基板へ入射する各種イオン

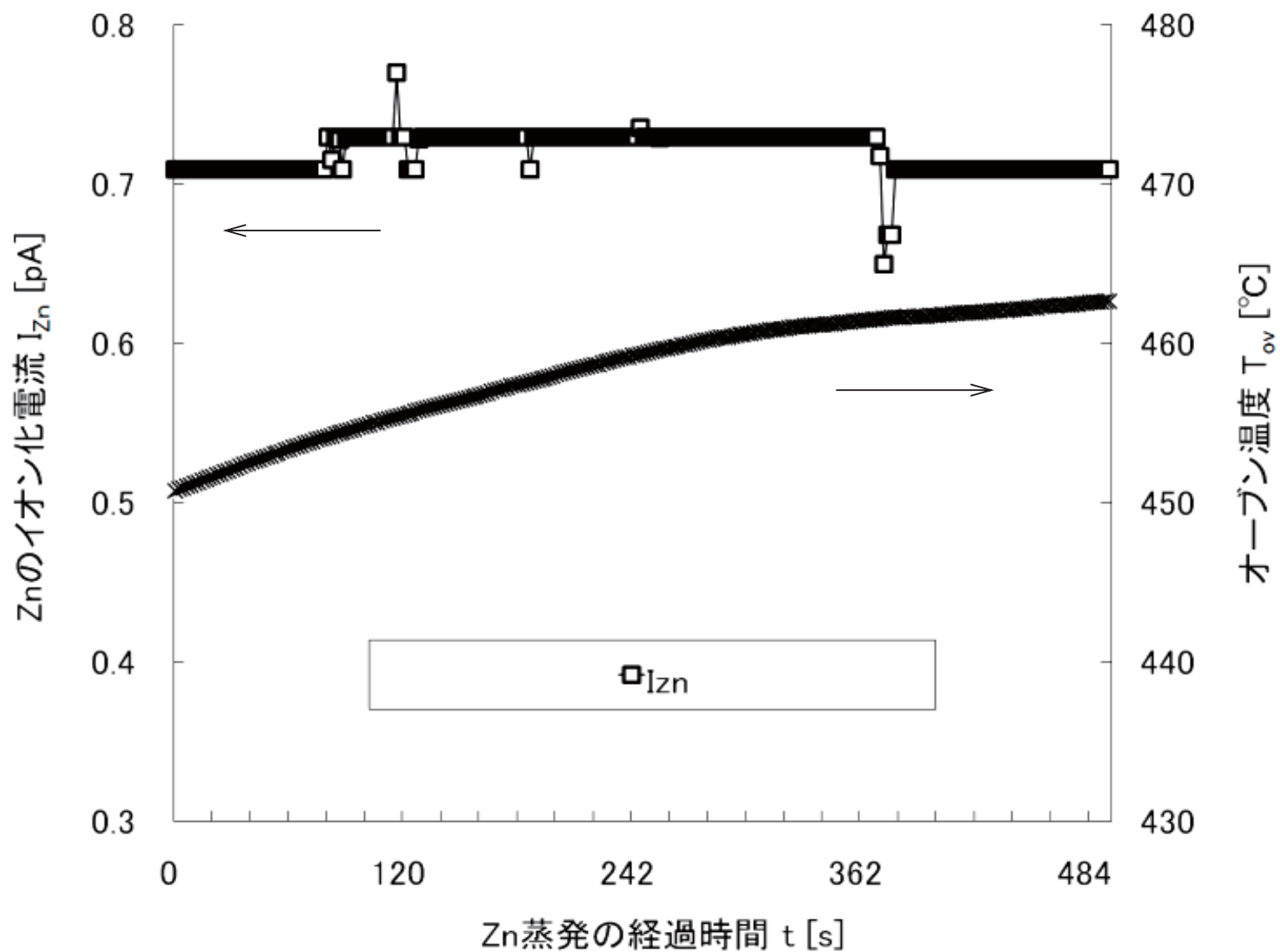


亜鉛-酸素混合プラズマから基板入射する各種イオン. **エミッションなし**

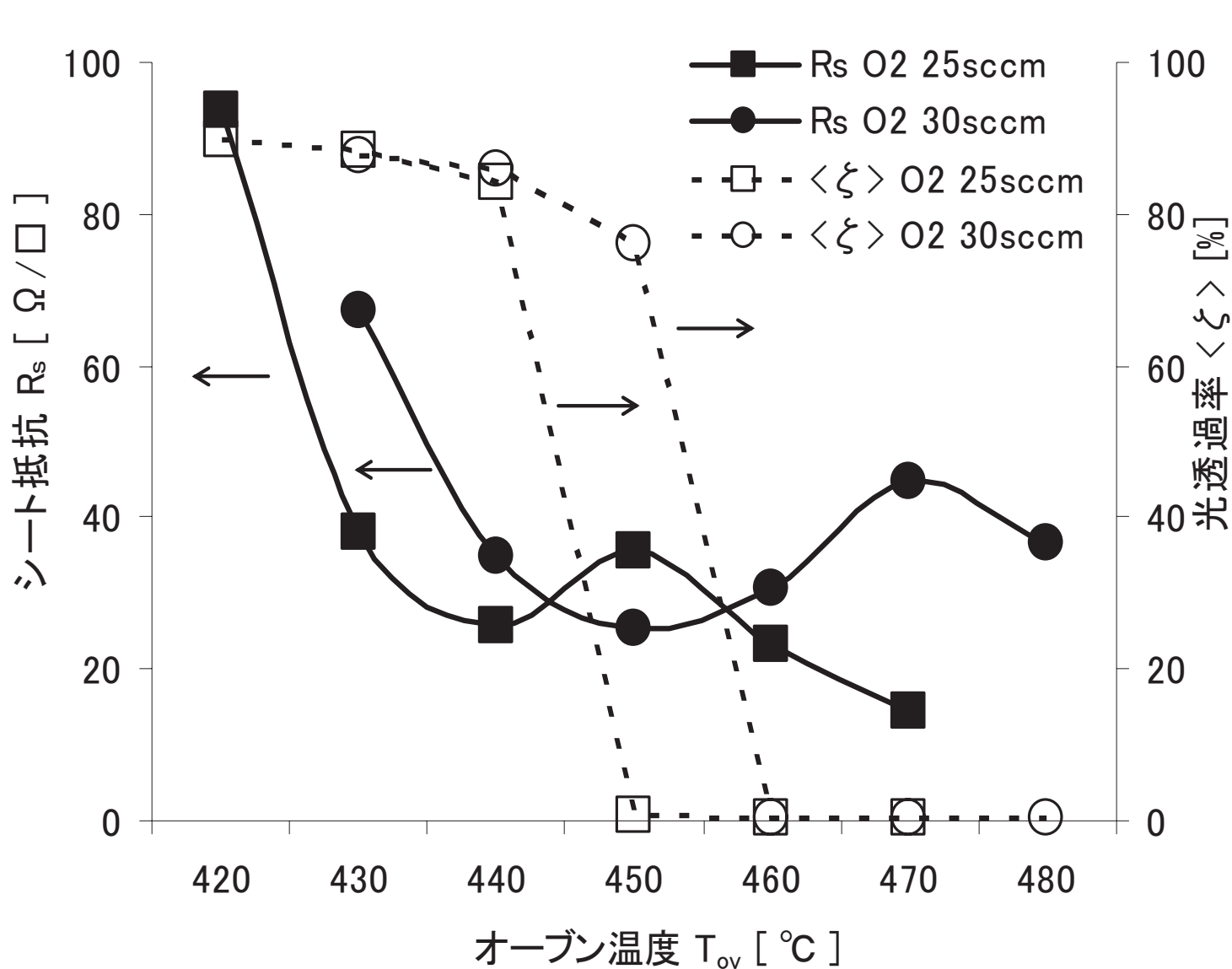
$^{64}_{30}Zn^+$  のフラックスを成膜中にモニターしながら, オープンの温度と位置を制御してフラックスを一定にするシステムを構築中.

# Zn蒸発 ( $^{64}_{30}\text{Zn}^+$ ) の安定度

10  $\mu\text{W}$  台のヒータ電力制御



# ZnとOの組成比制御 その1



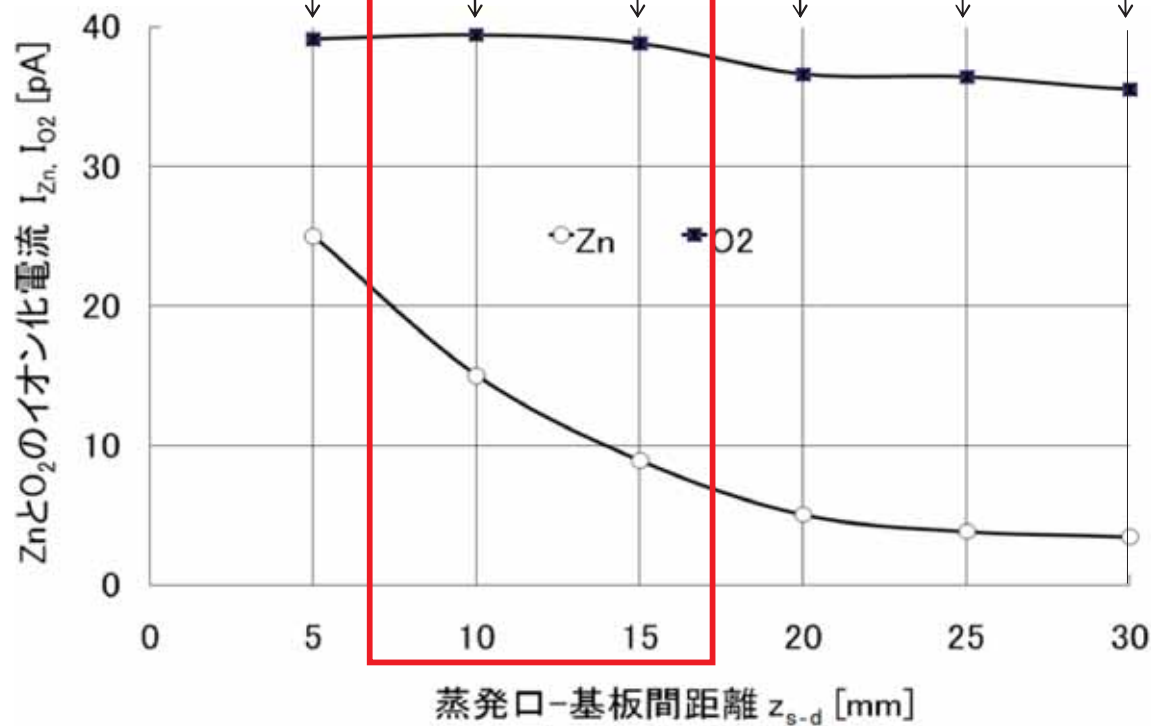
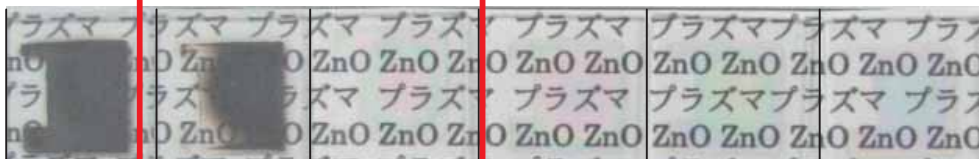


# ZnとOの組成比制御 その2

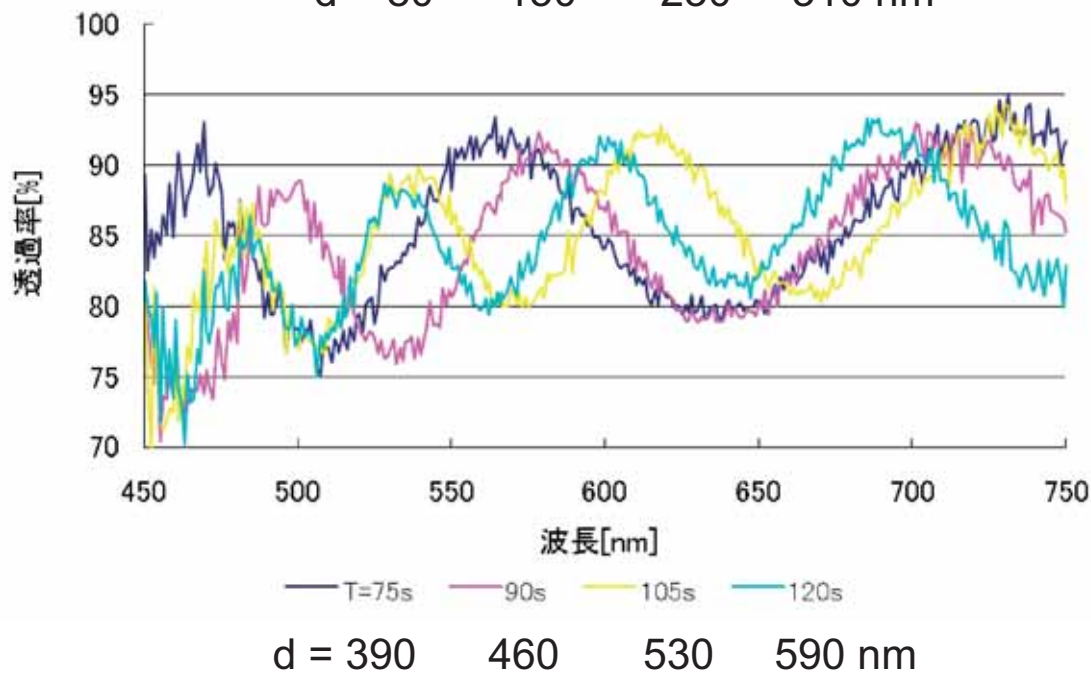
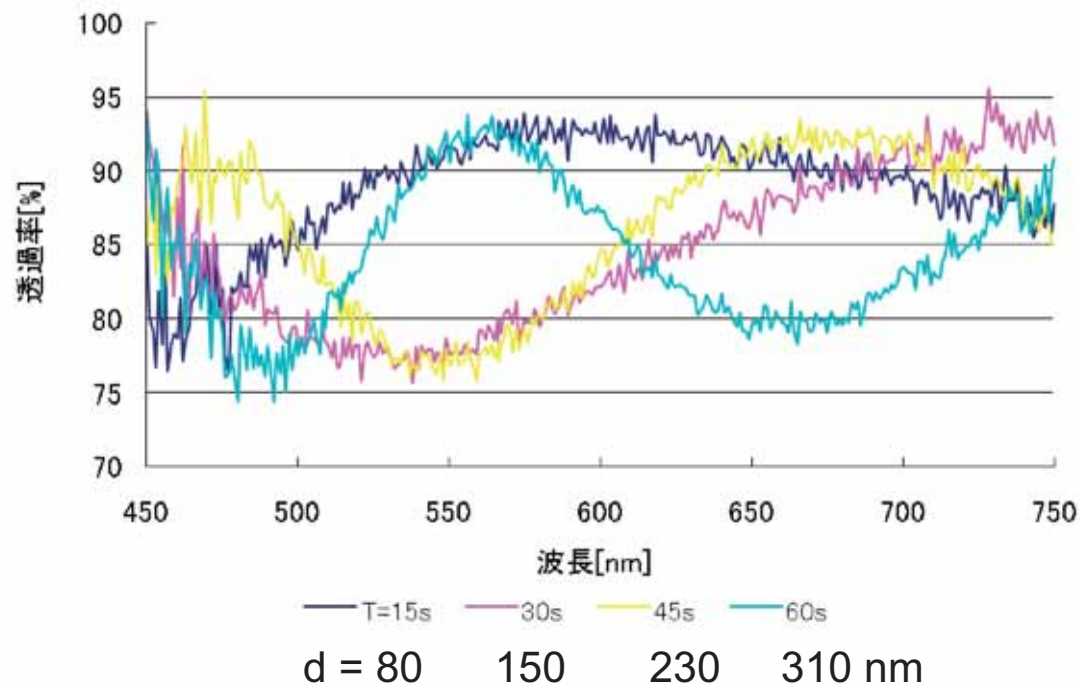
$z_{s-d}$ [mm]	5	10	15	20	25	30
平均膜厚 $d_s$ [nm]	3000	500	350	260	240	150
シート抵抗 $R_s$ [ $\Omega/\square$ ]	3.1	38.9	180	1634	2179	12918
抵抗率 $\rho$ [ $\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ]	9.3	19.5	63	425	523	1938

堆積時間: 60 秒

15 mm  
↑  
↓



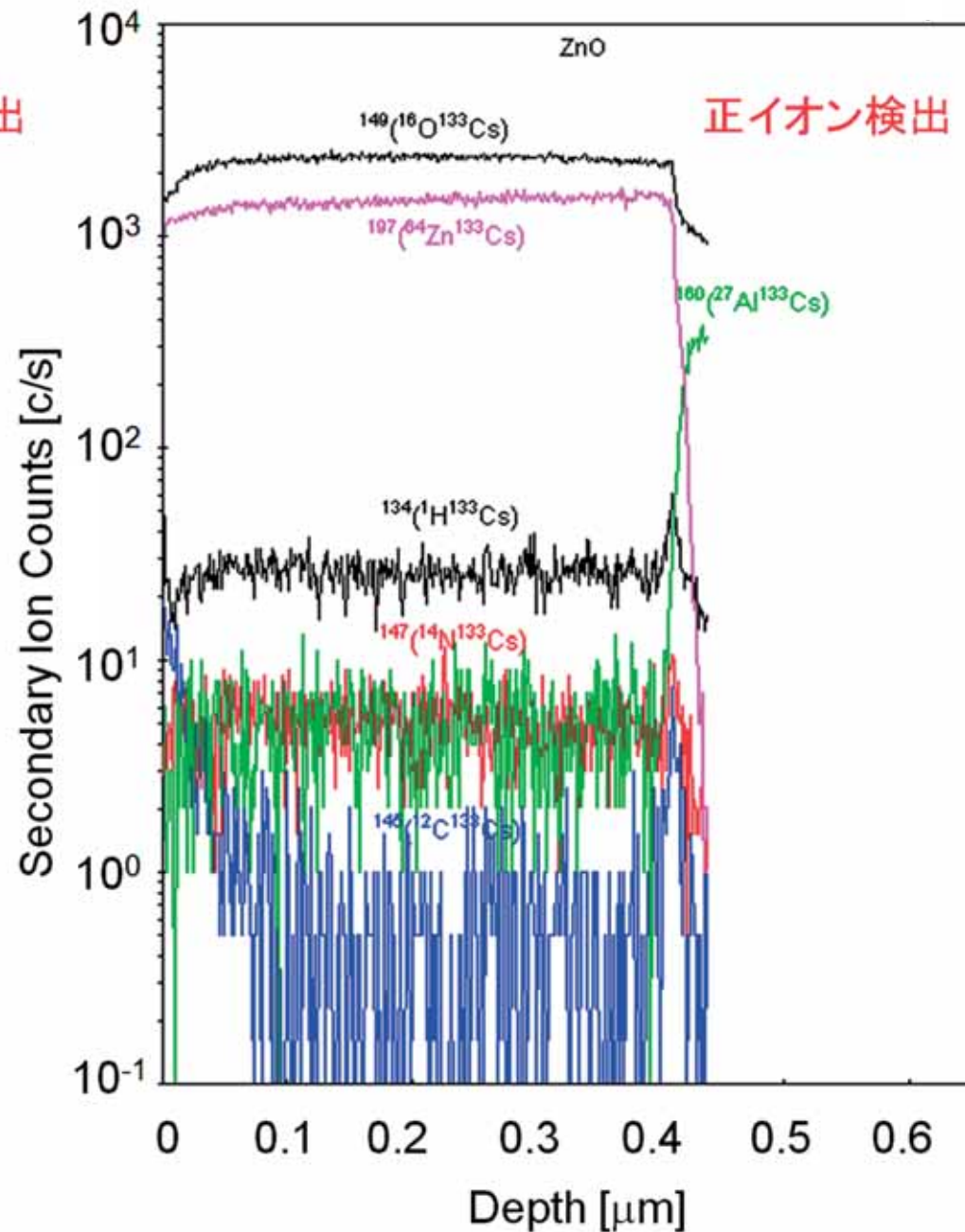
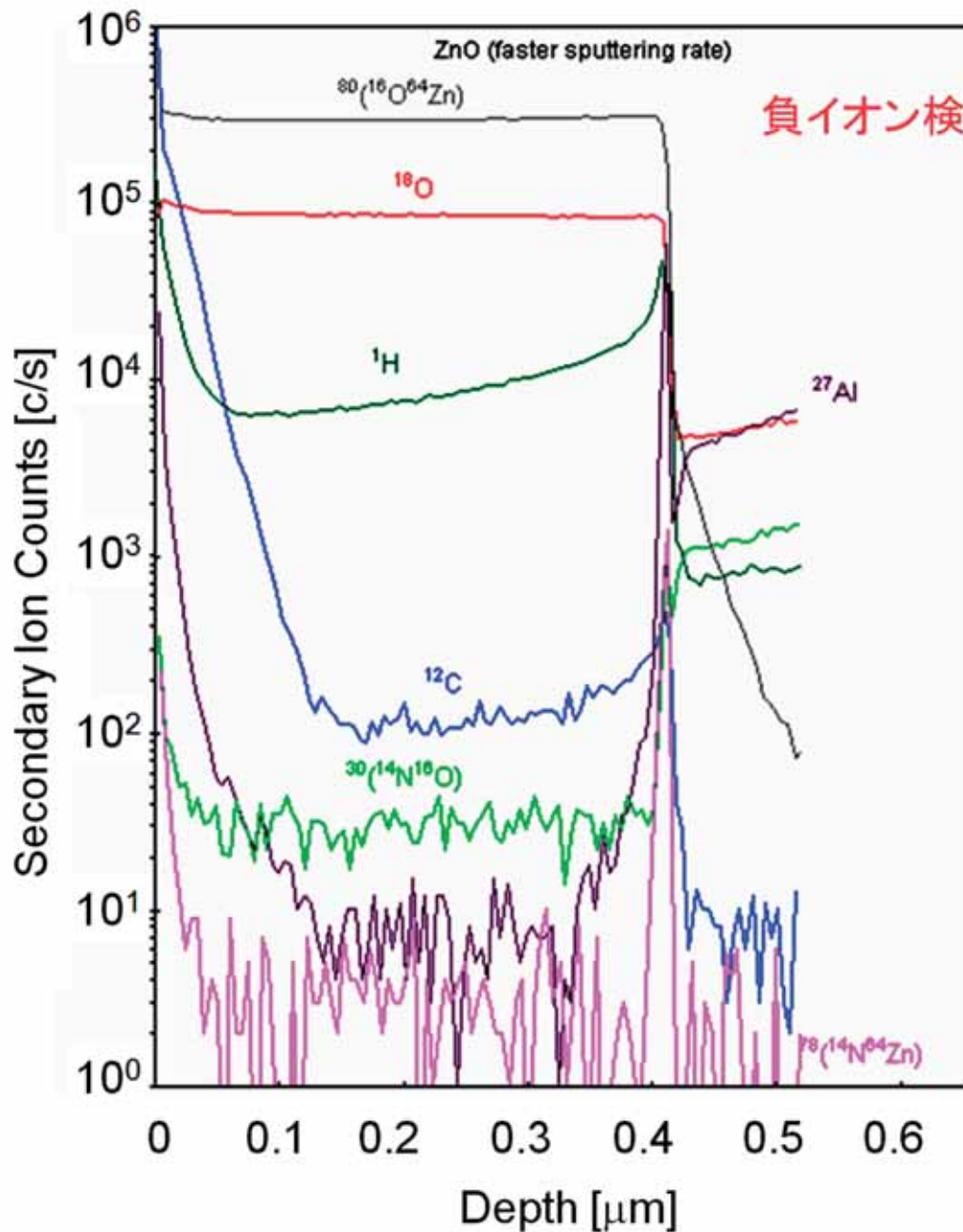
# 分光法による透過率測定



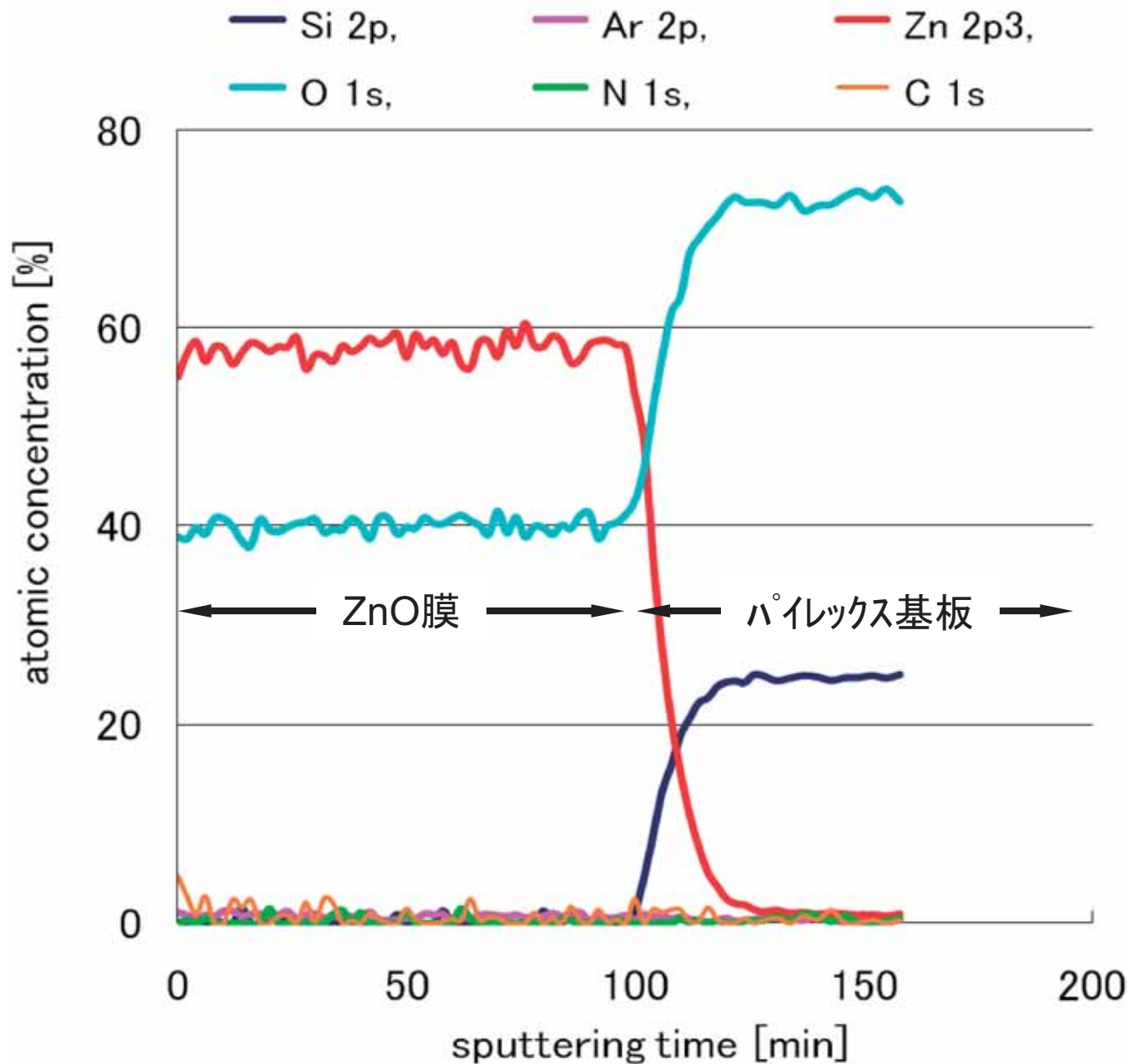
堆積時間Tを変えた場合、透過率の波長依存性

干渉効果により波打っているため、可視光における平均透過率は、85%を超えている。

# 不純物含有の検証 その1 SIMS (NTT-AT分析グループへ依頼)



## 不純物含有の検証 その2 XPS (文部科学省NPPPへ依頼)



ZnとO以外の元素を無添加で透明導電膜をプラズマ低温合成

これまでのトップデータとして、膜厚500~800 nmにおいて、抵抗率 $6.9 \sim 7.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、可視光透過率85%が得られている。

純度99.99%のZnを蒸発させても $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 台の再現性は、良好。

# 従来技術とその問題点

透明導電膜の製造法として既に実用化されているものには、スパッタ法、反応性プラズマ蒸着法、導電性高分子塗布法等があげられます。しかしながら、

**スパッタ法**において、

- ⇒ ターゲットが高価である。
- ⇒ スパッタプロセスのエネルギー消費が大きく、高温処理と原料使用率に改善を要する。
- ⇒ 結晶配向を決定するイオンのエネルギーが制御しにくい。

**反応性プラズマ蒸着法**において、

- ⇒ ドーピングに必要なGaがレアメタルである。
- ⇒ アークプラズマのため、高温処理と原料使用率に改善を要する。
- ⇒ 結晶配向を決定するイオン衝撃の制御が困難である。

**導電性高分子塗布法**において、

- ⇒ 有機溶剤の使用、産業廃棄物？
- ⇒ 金属ナノ粒子の非レアメタル化と製造コスト
- ⇒ 透明性の向上とシート抵抗の低減
- ⇒ 耐候性(紫外線による経時変化等)の検証

等の問題と課題があり、いずれの方法も非毒性、レアメタルフリー、及び省エネルギープロセスを両立していない。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の限界であった、添加元素なしでも純度99.99 %の亜鉛ワイヤーを用いて $10^{-3}$  Ωcm台の再現性に成功した.
- 従来はITOや酸化スズ使用の点で工業用部材として多用されてきたが、無添加ZnOでシート抵抗が数十Ω/□まで低下したため、透明ヒータとして応用範囲の広がりが期待できる.
- 本技術の適用により、ZnO:Alターゲットを純度99.99 %のZnワイヤーに置き換えることにより、原料値段と使用率の関係から、製造コストが 1 / 200程度まで削減されることが期待される.

# 想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、透明ヒータの製造に適用することで、ロール・トゥ・ロール増産のメリットが大きいと考えられる。
- また、達成されたシート抵抗に着目すると、透明ヒータや化合物太陽電池といった分野や用途に展開することも可能と思われる。
- 上記以外に、酸化物エレクトロニクス材料の特性改善効果が得られることも期待される。

# 想定される業界

- 利用者・対象

太陽電池, 透明ヒータ, タッチパネル等の真空プロセス製造メーカー



# 実用化に向けた課題

- 現在, 抵抗率について $10^{-3}$   $\Omega\text{cm}$ 台の再現性が可能なところまで開発済み. しかし,  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ での再現性の点が未解決である. 実験データが乏しいので, マンパワーにより, 早期に $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ 台を狙いたい.
- 透明ヒータの実用化に向けて, 大面積処理の技術を確立する必要がある.
- 今後, 高分子フレキシブル基板への堆積について実験データを取得し, 薄膜太陽電池パネル等に適用していく場合の条件設定を絞り込んでいく.

# 企業への期待

- 未解決の再現性については、プラズマ制御の技術改良により克服できると考えています。プラズマ成膜を検討されている企業へ、装置組み上げから対応いたします。
- 薄膜太陽電池（特に、 $\text{ZnO}/\text{CuAlO}_2$ 透明太陽電池）製造の技術を持つ、あるいは持ちたい企業との共同研究を希望いたします。
- また、透明な強誘電体薄膜を用いた透明コンデンサ開発を視野に入れている企業と本技術の有効性を確認して行きたい。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 酸化亜鉛透明導電膜の製造方法及びこの方法を実施するための製造装置
- 出願番号 : 特願2009-113721
- 出願人 : 茨城大学
- 発明者 : 佐藤直幸, 池畑 隆

# お問い合わせ先



茨城大学

産学官連携イノベーション創成機構

知的財産部門

片上浩三

TEL: 0294-38-7281

FAX: 0294-38-5240

e-mail: [katakami@mx.ibaraki.ac.jp](mailto:katakami@mx.ibaraki.ac.jp)