

2023年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「安価で環境負荷が低く大規模生産が可能なフレキシブル透明導電シートの開発」

[ 島根大学・教授 ] [ 山田 容士 ]

1. はじめに

透明導電膜はディスプレイ・タッチパネルや太陽電池の透明電極や透明ヒーターとして応用される。現在多くのデバイスで使用されている透明導電材料のスズ添加酸化インジウム(ITO)は、高価格・供給不安定性の材料であることから代替材料が強く求められている。酸化亜鉛(ZnO)はAlやGaなどの適切な元素を添加することで、ITOとほぼ同等の電氣的・光学的特性( $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  台の低い抵抗率と80%以上の高い光透過率)を実現することから、安価・大量供給という経済的利点を有する低環境負荷の材料として期待されている。

透明導電膜を用いるデバイスでは、近年、使用用途や状況に応じて自在に形状を付与できる形状付与性や屈伸が可能なフレキシブル化が求められている。ところが、ZnO系透明導電膜を大面積・高速成膜が有利なスパッタリング法で成膜すると、特性を安定させるための基板加熱が必要であった。そのため、一般に耐熱性の低いフレキシブルなポリマー基板は使用が困難であった。本研究では、基板を加熱することなく高い特性のGa添加ZnO(GZO)系透明導電膜が得られるZn供給スパッタリング成膜法をポリマー基板に展開することで、従来の高価格・高環境負荷のITO材料を代替し得る低コスト・低環境負荷のフレキシブル透明導電膜シートの成膜技術を確立することを目的に研究を行った。研究の到達目標としてGZO膜のフレキシブル透明ヒーターを試作することと設定し、ポリマー基板上にGZO膜を形成する際の成膜条件と特性の関係を詳細に調査した。

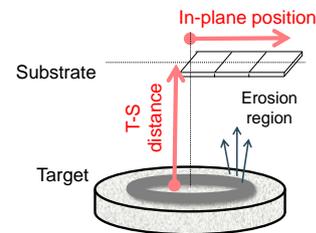


図3 configuration of sputtering system

図1 スパッタリング成膜のターゲットと基板の配置

2. 概要

ZnO系導電性薄膜を通常のスパッタリング法で無加熱で成膜すると、用いるターゲットや成膜条件、さらには意図しない条件の変動により、特性のばらつきや基板面内での特性の不均一が大きいことが課題として知られている。例えば、図1に示す円板形ターゲットに対向して配置した基板にGZO膜を成膜すると、基板面内の抵抗率の分布はターゲット直上(中心部)では低く、中心から少し離れた部分(エロージョン部)では高くなる(図2)。また、ターゲットと基板との間隔(T-S間隔)に対する抵抗率の変化は、図3(図中の黒のシンボル)に示すように間隔が長くなると非常に高くなる。

一方、島根大学にて開発したZn供給スパッタリング法により成膜すると、図2、3の赤のシンボルで示すよ

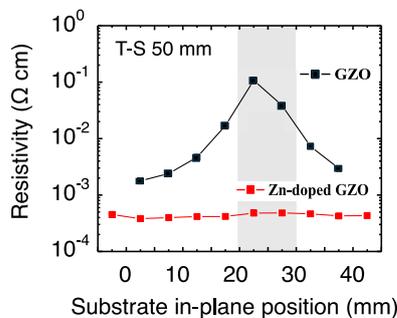


図2 抵抗率の基板位置依存性(圧力 1Pa, T-S 間隔 50mm)

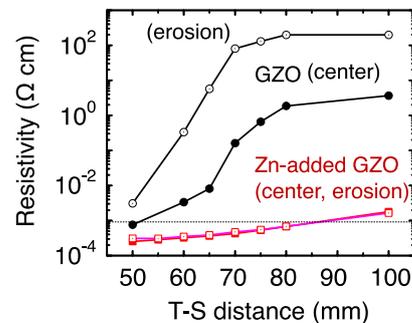


図3 抵抗率の T-S 間隔依存性(圧力 1Pa)

うに、GZO 膜の面内不均一性を大きく改善できることが分かった。この成膜技術を用いて、フレキシブルなポリマー基板上に GZO 膜の無加熱成膜を行なった。

対象とするフレキシブル基板の候補として、汎用性が高く安価なポリエチレンテレフタレート (PET) (耐熱温度 150°C 程度以下)、PET よりもやや耐熱性に優れたポリエチレンナフタレート (PEN) (耐熱温度 150°C 程度)、および、耐熱性に優れたポリアミド (耐熱温度 250°C 前後) を選定した。その中で、成膜条件とポリマー基板の膜特性の関係把握には PEN を使用した。また、ヒーター試作用の大面积成膜には、実用的な PET、および、ポリアミドを試した。

成膜条件と膜特性の関係を調べる実験として、PEN 基板と石英ガラス基板を並べて設置し、成膜圧力と T-S 間隔に対してそれぞれの基板の GZO 膜の電気特性がどのように変化するかを調べた。その結果、成膜圧力 0.3 Pa、T-S 間隔 80mm の時、抵抗率が  $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  でシート抵抗が 25  $\Omega$  となり、当初の目標値を満足する特性の透明導電膜を得た。また、大面积成膜では、ポリアミドのシートを用いることで透明性が高く石英基板上の膜と同等の電気特性の膜を得た。当初目標の透明ヒーターを作製するところまでは研究期間内に達成することはできなかったが、適切な基材を選定することで実現可能であるとの知見を得た。

### 3. 研究成果および今後の課題

#### (抵抗率の成膜圧力依存性)

スパッタリング成膜時の T-S 間隔が狭いと、PEN 基板がターゲットからの輻射熱により変質することが予備実験から分かったため、ダメージの少ない T-S 間隔 80mm での成膜における GZO 膜の抵抗率の成膜圧力依存性を調べた。その際、PEN 基板上の膜特性は同時に成膜した石英ガラス基板上の膜と比較することで評価した。図4に示すように、石英ガラス基板上の GZO 膜 (黒のシンボル) では 0.3 Pa 成膜で  $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  の抵抗率が得られた。圧力が高くなると抵抗率は上昇したものの、2 Pa でも  $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  程度と低い値を維持することが確認された。図中の Center (中心部) と Erosion (エロージョン部) の抵抗率が示すように、基板面内の分布も極めて均一であった。一方、PEN 基板上に成膜した膜 (赤のシンボル) では、抵抗率が石英ガラス基板よりも高かった。表面を観察すると PET 基板上の膜にはクラックが発生していたことから、それが電気伝導を阻害したものと考えられる。

#### (抵抗率の T-S 間隔依存性)

低い抵抗率が得られる 0.3 Pa 成膜における抵抗率の T-S 間隔依存性を図5に示す。石英ガラス基板上の膜は T-S 間隔が長くなるにつれて緩やかに上昇し、T-S 間隔が 70mm から 100mm となると約3倍になった。一方、PEN 基板上の膜は、T-S 間隔が 70mm の時は基板の変形が大きく中心部の抵抗率の測定ができなかった。また、PEN 基板の抵抗率の T-S 間隔依存性は、石英ガラス基板よりもばらつきが大きいことが分かった。顕微鏡により表面を観察すると、PEN 基板上の GZO 膜にはクラックの存在が認められたことから、PEN 基板上の膜のばらつきが大きいのは、GZO 膜に生じたクラックの度合いが成膜ごとに異なるためと考えられる。本実験のスパッタリング装置ではターゲットからの輻射熱により、T-S 間隔が 50mm の時に基板は 180°C 程度に加熱される。温度上昇はポリマー基板の膨張・収縮や変形を引き起こすと考えられ、これによりクラックの発生などのダメージが生じたと考えられる。

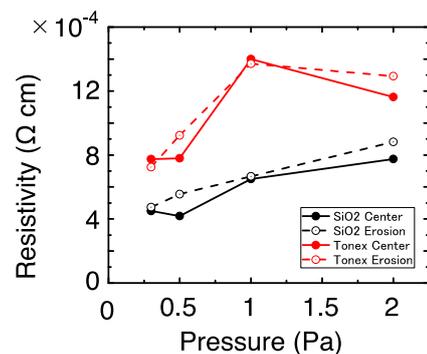


図4 T-S 80mm での成膜圧力依存性

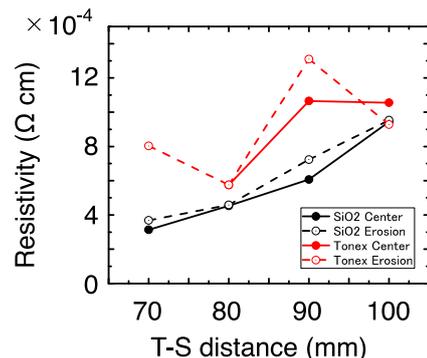


図5 0.3 Pa での T-S 依存性 (抵抗率)

### (シート抵抗の T-S 間隔依存性)

デバイスの性能に重要なシート抵抗の T-S 依存性を図6に示す。PEN 基板の方が石英ガラス基板よりもシート抵抗がやや高くばらつきが大きいのは抵抗率のデータと同じである。PET 基板膜において T-S 間隔が 70mm の時のシート抵抗は 26 Ω であり当初の目標値をほぼ達成することができた。T-S 間隔が 100mm の成膜では石英ガラス基板と PEN 基板のシート抵抗、抵抗率ともにほぼ同じであることから、PEN 基板の変形や膜のクラックを防止することで石英ガラス基板と同等の特性を得ることが実証された。

### (大面積ポリマーシート基板への成膜)

得られた結果をもとに 100mm×100mm の大面積ポリマー基板への成膜を、成膜圧力 0.3Pa、T-S 間隔 100mm の条件でおこなった。ポリマーシートを SUS のベースに粘着剤でポリマーシートを貼り付け、スパッタリング装置の所定の位置に設置した。基板に PET を用いた場合には、基板の中心付近にうねりや光の散乱による白色化が認められた。テスターによる抵抗値は、比較的透明な周辺部分では 400 Ω 台であったが、光学的な特性劣化が生じた中心部分では 1k Ω を超えていた。小面積基板の成膜では見られなかった特性低下であることから、大面積成膜では熱の影響の程度が異なると推測される。一方、基板にポリアミドを用いた場合には、無色透明の導電膜が得られ、ポリマーに対するダメージや膜のクラックは認められなかった。テスターの抵抗値は基板中心部で 90 Ω 程度、周辺部で 130 Ω 程度であった(図7)。T-S 間隔を 80mm に変えて新たに成膜したところ、中心部では 40 Ω 台、周辺部でも 100 Ω 程度の膜が得られた。これらの値は石英ガラス基板とほぼ同等であることから、ポリマーの材質を最適化することで本研究の成膜技術を比較的容易に実装化可能であるとの見通しを得た。

### (今後の課題)

今回の研究期間内では透明ヒーターの試作まで進めることができず、スパッタリング法による ZnO 系透明導電膜のポリマー基材上へのデバイス形成を実証することが課題として残された。また、本研究課題では取り上げなかった事柄であるが、ZnO 系透明導電膜のさらなる低抵抗化を可能とする 30nm 以下の極薄膜での特性の向上化がある。これにより特性向上と同時に、より高度なフレキシブル性が要求される折りたたみ型スマートフォンへの適用も可能となる。

### 4. おわりに

Zn 供給スパッタリング法を用いることで基板を加熱することなくポリマー基材上に低抵抗な Zn 系透明導電膜が形成可能であることを実証した。特に耐熱性の高いポリアミド基板を用いることで、実用的な成膜条件で良好な透明導電膜を形成できると分かった。経済と環境の観点から ZnO 系透明導電膜をデバイスに実装化することが強く期待される。

### 5. 本研究の今後の計画

透明ヒーターの試作やその他のタッチパネル・太陽電池などの形状付与性の高いフレキシブルデバイスへの実装化に向けた取り組みを行うことで、本技術の産業界への採用を推進する。それを実施するための研究助成の獲得を図る。また、より経済的に有利であり汎用的に用いられる PET、PEN などの基材を用いることのできる成膜法の開発や、さらなる低抵抗化のための極薄膜の低抵抗化を実現するために重要

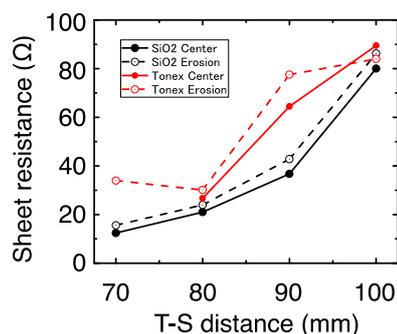


図6 0.3 Pa での T-S 依存性(シート抵抗)



図7 透明導電性ポリマーシートの写真

な移動度の制御因子の解明などの基礎的な研究を引き続き推進する。

## 6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

発明名称:フレキシブル透明導電膜作製用スパッタリングターゲット

出願番号:特願 2023-149883

発明者:山田容士, 船木修平, 白敷柊也

特許権者:国立大学法人島根大学

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

1. Improved sputtering method to deposit high conducting doped ZnO films without substrate heating, Yasuji Yamada, Yumika Yamada, Shuhei Funaki, Applied Physics Express 16, 105502 (2023)

2. Variation in electrical and structural properties of Ga-doped ZnO films caused by oxygen out-diffusion, Rei Sugiura, Yasuji Yamada and Shuhei Funaki, Trans. Mat. Res.Soc. Japan 46 (2021) 33-37

3. Electrical Resistivity Reduction and Spatial Homogenization of Ga-doped ZnO Film by Zn Layer Insertion, Yasuji Yamada, Orkut Sancakoglu, Rei Sugiura, Motonari Shoriki, and Shuhei Funaki, Thin Solid Films 707 (2020) 138069

4. Resistivity reduction in Ga-doped ZnO films with a barrier layer that prevents Zn desorption, Yasuji Yamada, Sota Inoue, Hiroki Kikuchi, Shuhei Funaki, Thin Solid Films, 657 (2018) 50-54

5. Positional variation and annealing effect in magnetron sputtered Ga-doped ZnO films, Yasuji Yamada, Kazuha Kadowaki, Hiroki Kikuchi, Shuhei Funaki, Shugo Kubo, Thin Solid Films, 609 (2016) 25-29

## 学会発表

1. Low resistivity ZnO transparent films on polymer substrates by Modified Sputtering Method, Yasuji Yamada, Toya Shirasu, Yugo Tamai, Shuhei Funaki, Materials Research Meeting 2023 (2023年12月)

2. Zn 供給成膜による ZnO 結晶の結晶欠陥と電位特性, 山田祐美加, 船木修平, 山田容士, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会(2024年3月)

3. Mg 添加ターゲットによるスパッタ GZO 膜の電気特性変化, 阿部秀悟, 土江晃太郎, 船木修平, 山田容士, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会(2024年3月)

(3) 本研究会の参加企業・団体名

株式会社 テック

以上