

薄膜プロセスに関する研究

AZO 膜の体積抵抗率に及ぼす飽和湿度環境の影響

阿部 芳彦, 片山 直樹, 辻野 二郎*
本間 工士*, 菅原 智明**, 下野 功**

Study on the Transparent Conducting Films

Effect of Saturated Humidity on Volume Resistivity of Aluminium-doped Zinc Oxide Films

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA, Jiro TSUJINO*
Norio HONMA*, Tomoaki SUGAWARA**, Isao SIMONO**

抄 録

本研究は、透明導電膜の代表である ITO 膜に匹敵する光学や電気抵抗等の性能を有する低コストな代替透明導電膜の開発を目的としている。高周波マグネトロンスパッタ法により AZO 膜を製膜し、その被覆条件による各種特性の違いを評価し性能的にも ITO と同程度の代替透明導電膜が得られることを明らかにした。

さらに、AZO 膜の機能性建材ガラスとしての利用を想定し、大気環境での使用に当たって不可欠な湿度の影響を検討した。数種類の厚さの AZO 膜を作製し、飽和湿度環境下で曝露試験を行い、四端子法による体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)の変化を調べ、湿度曝露および熱処理に伴う変化から劣化メカニズムを検討した。

キーワード：酸化亜鉛膜, 透明導電膜, RF マグネトロンスパッタリング, 体積抵抗率, 湿度, 赤外吸収係数

Abstract

The purpose of this study is development of high-qualified, low-cost transparent conducting films. Transparent conducting Al-doped ZnO (AZO) films were prepared on quartz substrate by using radiofrequency (RF) magnetron sputtering. Their obtained properties could be equal to typical transparent conducting In-doped SnO (ITO) films.

Continuously, in the application of functional pair-glass of AZO films, effect of humidity is a matter of great importance to use. Therefore, Electric and optical properties were investigated with the exposure under environment of saturated humidity. Volume resistivities were slightly increased with exposed periods. A cause of this increase should be connected with absorption and penetration of moisture into film structure.

KEY-WORDS : ZnO film, transparent conductiong film, RF magnetron sputtering, Volume Resistivity, humidity

1. はじめに

透明導電膜は、光に対する透明性と適度な導電性を有する薄膜材料として、光通信関連分野で広く実用化されている機能性薄膜の一つである。透明導電膜では ITO¹⁾(インジウムを添加した酸化錫)膜が良く知られており、OA 機器、携帯電話などの液晶ディスプレイ用の透明電極として多用されて

* 北海道電力(株)

** 北海道立工業技術センター

* Hokkaido Electric Power Co., Inc.

** Hokkaido Industrial Technology Center

事業名：民間等共同研究

課題名：薄膜プロセスに関する研究

いる。同時に、透明導電膜は赤外線や紫外線を反射・吸収しカットする光学的特性や、電磁波を遮断する電磁気的特性を有しているため、熱線反射性、低輻射性、電磁波シールド性などを付加した機能性建材ガラスとして利用が期待されている。

本共同研究は、ITO 膜代替薄膜材料として低コスト化が期待できる酸化亜鉛系透明導電膜（アルミニウムを添加した酸化亜鉛、AZO 膜²⁾）の開発に取り組み、平成10年度に基本となる純酸化亜鉛膜についての製膜条件³⁻⁴⁾、酸、アルカリに対する化学反応性や機械的な耐久性を、平成11年度には作製した AZO 膜の電気的特性・光学的特性の評価と製膜条件、酸化ケイ素や酸化チタン膜などとの積層化による化学的および機械的な耐久性の改良を、平成12年度には AZO 膜、酸化ケイ素、酸化チタンや酸化アルミニウム膜などの保護膜を厚く製膜し、各々単層膜として物性値（硬さ、ヤング率）と酸・アルカリに対する耐食性の評価・解析を検討してきた。

その結果、AZO 単層膜ではほぼ ITO 膜に匹敵する電磁気的・光学的特性を有する透明導電膜を開発することができた。得られた性能の一例を示すと、体積抵抗率は $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で、380nm 以下の紫外線域をほぼ吸収でき、570nm の可視光域での透過率が80%以上、5 μm 以上の赤外線域での反射率は70%以上を示した。

しかし、化学反応性に関しては酸化アルミニウム膜がより安定で耐食性がよいが、物性値は酸化チタン膜が優れており、保護膜としては2種類以上の積層化が必要とされた。

本年度は、機能性建材ガラスとしての利用を想定し、AZO 膜に与える環境因子として一番大きいと思われる湿度の影響を明らかにすることを目標とした。そのため、数種類の厚さの AZO 膜を作製し、飽和湿度環境下で曝露試験を行い、四端子法により体積抵抗率を測定した。また強制的に AZO 膜の熱処理を行い体積抵抗率への影響を調べ、劣化メカニズムの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製方法

各セラミックス薄膜試料は高周波マグネトロンスパッタリング装置⁵⁾ (SPF-332H, 日電アネルバ^株) を用いて作製した。ターゲットは75.6mm 径の特製 ZnO - 2 wt% Al₂O₃ 板である。スパッタガスには超高純度アルゴンガス (99.9999%)、ヘリウムガス (99.995%) を用い、試料基板は熔融石英 (20 × 20 × 0.6mm^t) とスライドガラス (25 × 50 × 1.0mm^t) の2種類とした。製膜条件はスパッタ圧力がアルゴンガスで5 Pa、ヘリウムガスで1 Pa とし、高周波出力100W、製膜時間120~15min、基板温度298~673K であった。

製膜に当たってはアルゴンプラズマによるスパッタ膜への

ダメージを考慮して、ターゲット中心直下と45~50mm 離れた位置の2箇所熔融石英板試料を設置した。

2.2 AZO 膜表面の観察

AZO 膜は作製後および曝露試験後、ナノスコープ（原子間力顕微鏡、^株東陽テクニカ）を用いて観察し、三次元像を得るとともに表面粗さを測定し、曝露試験の中間に実施した熱処理による AZO 膜形態への影響について調べた⁶⁾。

2.3 AZO 膜厚の測定

AZO 膜の厚さは、蛍光 X 線膜厚計 (micro II, 理学電機工業^株) を用いて測定した。測定に当たって数種類の膜厚サンプルを段差法により作製し、段差を表面粗さ計により測定し標準試料とした。標準試料に基づき励起法により検量線を作成し、製膜した試料の膜厚を求めた。

2.4 光学特性の測定

AZO 膜の光学特性、近赤外線域 (5 μm) での吸光度をフーリエ変換赤外分光光度計 (System 2000FT-IR, PERKIN ELMER) を用いて測定した。赤外透過曲線から吸光度を算出し、単位膜厚当たりの数値を求め、吸光係数として表示することとした。また、測定に当たっては未処理の熔融石英板を校正のために用いた。

2.5 電気特性の測定

AZO 膜の電気抵抗（体積抵抗率、 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は、抵抗率計 (Loresta AP, 三菱油化^株) を用いて恒温恒湿室 (298K, 55%) 内で測定した。曝露試験は323K、飽和湿度に保った小型恒温恒湿槽内で所定時間放置することで行った。測定に当たっては AZO 膜表面の水膜の厚さが体積抵抗率に影響を及ぼすと考えられるため、試料は測定前に1.8~3.6kS 間室内に放置した後、測定を開始した。

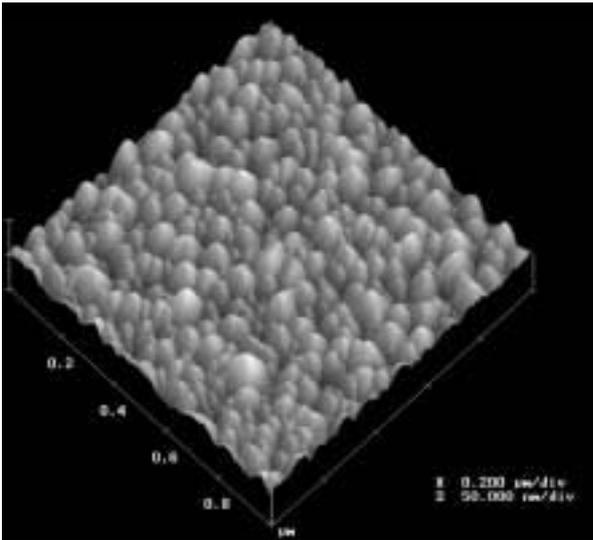
3. 結果および考察

3.1 AZO 膜の表面形態の AFM 観察

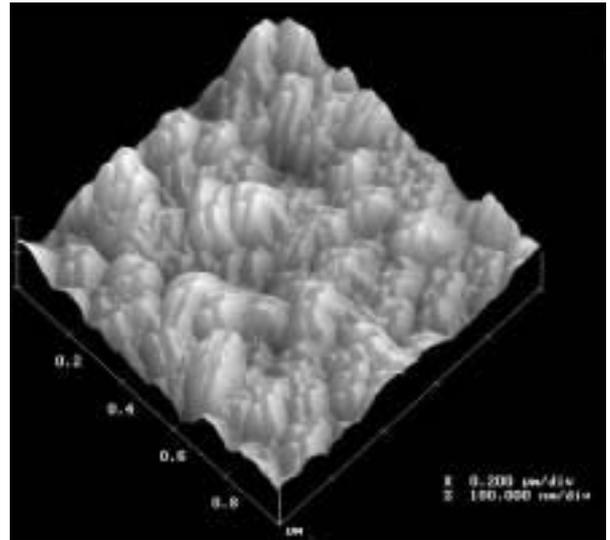
3.1.1 AZO 膜の表面粗さ (R_z)

作製した AZO 膜の表面状態、特に表面粗さと製膜時間及び基板温度の影響を AFM 装置を用いて観察するとともに、表面粗さ (10点平均粗さ、 R_z) を測定した。

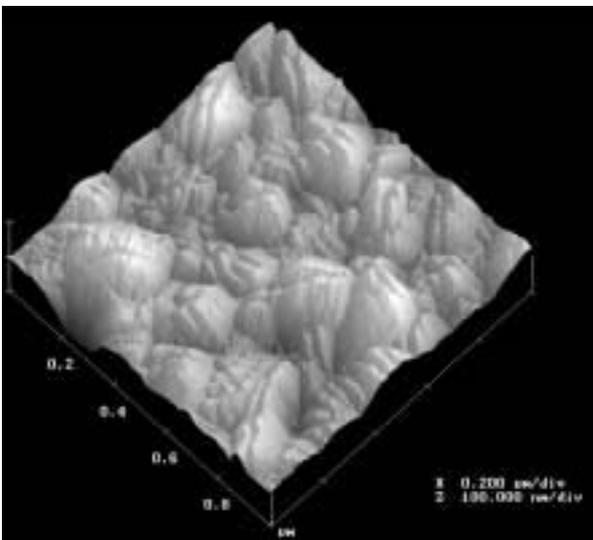
AZO 膜の表面形態に及ぼす基板温度の影響は、図1に示すように基板温度が高いほど、また、コーティング時間が長いほど大きくなる傾向を示している。基板温度の影響は473K 以上で、コーティング時間の影響は10.8ks 以上でほぼ一定になっている。これは温度が高く時間が長いほど、膜の最外表面（プラズマ側）での物質移動が盛んで、それに伴い物質供給が増え堆積速度が早くなるためであるが、同時に析



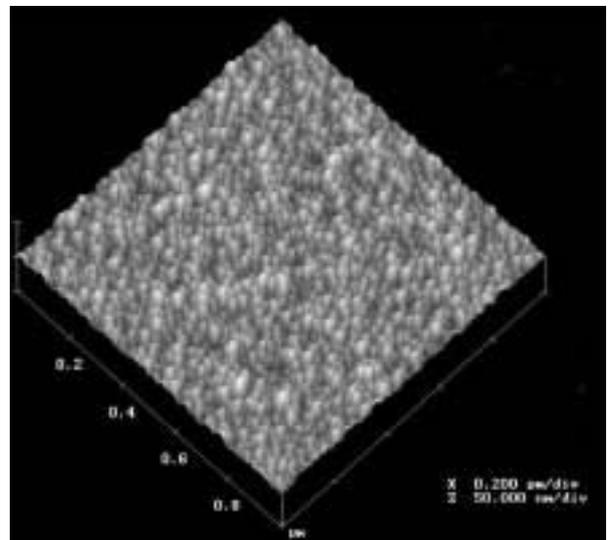
(a) 298K, アルゴンプラズマ



(b) 473K, アルゴンプラズマ



(c) 673K, アルゴンプラズマ



(d) 298K, ヘリウムプラズマ

写真1 AZO 膜の AFM 像 (高周波出力25W, コーティング時間18.0ks)

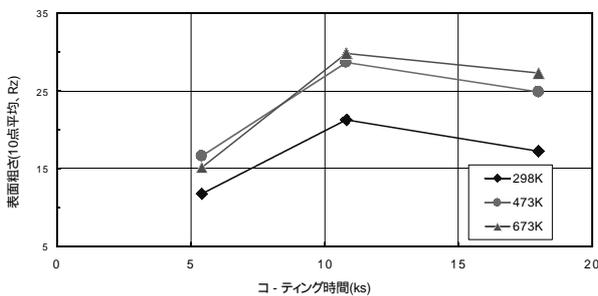


図1 AZO 膜の表面粗さに及ぼすコーティング時間の影響

表1 AZO 膜の表面粗さに及ぼすガス種の影響 (高周波出力25W, 598K)

単位: nm

	5.4ks	10.8ks	18.0ks	27.0ks
アルゴンガス	11.78	21.23	17.28	35.48
ヘリウムガス	—	—	10.17	18.19

出粒子の再蒸発現象も活発化し物質の収支バランスがとれるためであると考えられる。さらにプラズマに曝されていることによる析出形態の電磁気的な強制による影響も考えられるが、通常高周波出力が同じであると Ar プラズマイオンの運動エネルギーもあまり変わらないので、その寄与分は小さいと考える。

スパッタガス種の影響では、ヘリウムガスの方がスパッタ圧力が低く、スパッタ率も極めて小さいため、スパッタ粒子の数や運動エネルギーも小さいと考えられる。AZO 膜の成長速度が遅いことや析出面での拡散や移動距離が小さく、析出サイトでの優先成長が抑えられるために、表面粗さが小さく、より均一な成長形態を示す。表1にAZO 膜の表面粗さに及ぼすスパッタガス種の影響を示すが、ヘリウムガスの方が平滑に近いことがわかる。

写真1に製膜したAZO 膜表面(三次元表示)を示す。そ

それぞれ(a)基板温度298K,(b)473K,(c)673Kでアルゴンプラズマを,(d)は(a)と同じでヘリウムプラズマを用いて製膜したもので、他の条件(高周波出力25W,コーティング時間18.0ks)は同じである。写真より基板温度が高くなるほどAZO膜粒子の成長が認められ、ヘリウムガスプラズマでは粒子の成長が抑制されているのがわかる。

3.1.2 試料位置の影響について

表2にAZO膜の表面粗さに及ぼす基板温度の影響を試料位置別に示す。製膜時間は3.6ksと一定であるが、AZO膜の膜厚は中央で550~865nm,周辺で344~500nmの範囲にあり、試料位置や製膜条件の再現性に問題があることがわかる(製膜条件は高周波出力100W,コーティング時間3.6ks)。

表面粗さは概ね中央の方が周辺より大きな数値を示し、基板温度が高くなる(結晶化が進む)ほど大きくなる。これは結晶化温度以上になると、表面拡散による物質移動や再蒸発しやすくなるためである。

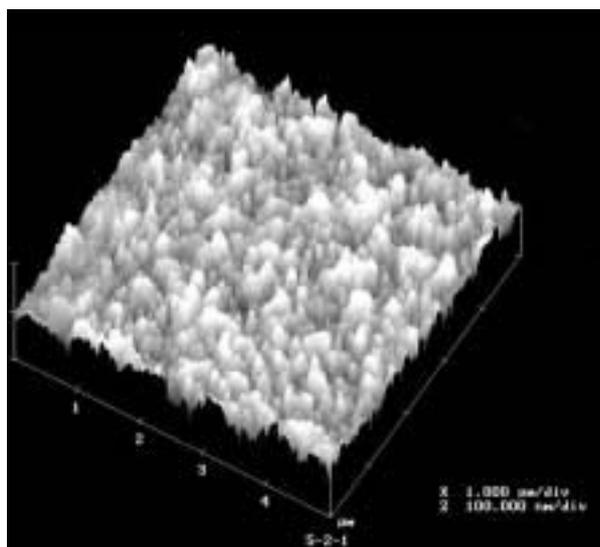
表2 試料位置によるAZO膜の表面粗さの違い

単位: nm

	298K	473K	573K	673K
中央	38.34	34.87	43.05	50.68
周辺	28.87	40.26	55.82	34.84

写真2に試料位置を変えて製膜したAZO膜表面を示す。試料位置(ターゲット中心からの距離の違い)によって、膜形態、特に膜を構成しているAZO粒子のサイズが異なっていることがわかる。

この傾向は298~673Kの基板温度範囲でも同様で、電磁気的及び光学特性にも明らかに差異が認められている。この特性の違いは主に製膜時のArガスプラズマにより導入された



(a)基板位置:中央(膜厚604nm)

膜構造の損傷・欠陥に由来していると考えられる。さらに、膜の結晶化温度(473~573K)前後でも全てに同じ傾向が認められていることから、Arガスなどの吸蔵やZnO構造へのAlの置換固溶の不均一さによる影響なども考慮に入れる必要がある。

3.2 基本AZO膜の体積抵抗率について

AZO膜の特徴について試料位置(中央,周辺)による影響を示す。ほぼ同一の膜厚範囲(製膜時間1.8ks,中央150~190nm,周辺100~170nm)にあるAZO膜を対象として、体積抵抗率に及ぼす基板温度の影響を図2に示す。図より基板温度が高くなるにつれて、抵抗率が高くなる傾向を示しており、概して中央の方が高いことがわかる。

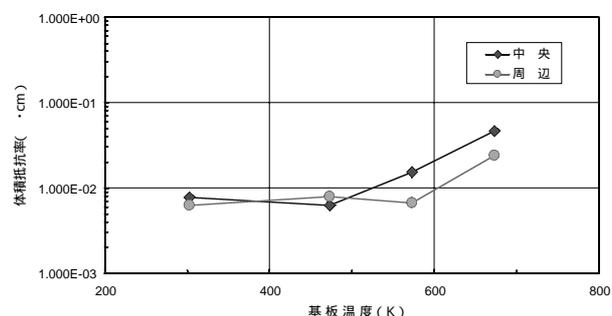
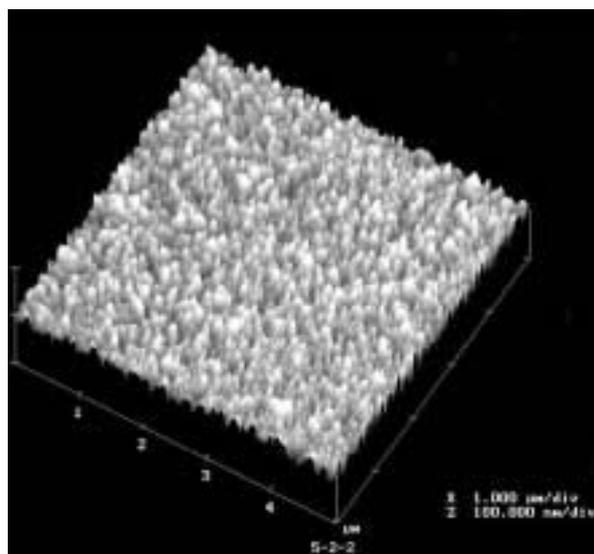


図2 AZO膜の体積抵抗率に及ぼす基板温度の影響

3.3 基本AZO膜の赤外吸収特性について

これまでAZO膜の透過率を光学特性の指針の一つとして示してきたが、その数値は膜厚の影響を考慮していないため、透明膜であっても物質吸収により厚くなるほど小さくなっていった。そこで本年度は光学特性を物質固有の数値として表示するために、まず吸光度を求め膜厚を考慮し、次の式に



(b)基板位置:周辺(膜厚285nm)

写真2 AZO膜のAFM像(基板温度473K,製膜時間3.6ks)

従い物質固有の吸光係数の形で求めることとした。

(液体の場合) c : 濃度
 $\log(10/I) = c \cdot d \cdot \epsilon$ d : 光路長
 ϵ : モル吸収係数
 (固体の場合) D : 吸収係数 (吸光係数)
 $\log(10/I) = D \cdot d$ d : 厚さ

最初に波長 $5\mu\text{m}$ (2000cm^{-1}) での吸光度を測定し、次に $D = \log(10/I)/d$ の式から吸光係数を求めた。図3に吸光係数に及ぼす基板温度の影響(コーティング時間1.8ks)を示す。吸光係数の全体傾向は基板温度が高くなるにつれて小さくなり、数値的には基板位置が周辺の方が若干高目であるが、その差はあまり大きくないことがわかる。また573kにおいて吸光係数が大きな数値を示しているが、この温度はAZO膜の473K以上での結晶化に引き続く成長過程に相当し、本質的には同じ結晶構造を維持しているはずなので、吸光係数の大きな変動は予想し得ない現象であった。各基板温度に応じて、結晶化過程としてはアモルファス(298K)→核発生(423K)→微結晶化(473K)→粒成長の各段階が考えられ、一方膜構造の結晶系の遷移温度(柱状晶→等軸晶)がこれらの製膜温度範囲にあることや、結晶化の進行に伴ってAZO膜が有色→透光性に変わることなどの影響を考慮しなければならないと考えている。しかし、その原因については現時点では明確な説明を得るまでには至っていない。

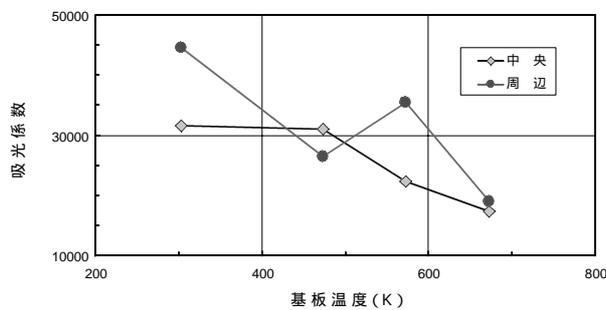


図3 AZO膜の吸光係数に及ぼす基板温度の影響

また、体積抵抗率と吸光係数の挙動の違いは、各々の性質を発現するためのメカニズムの違いによるものであり、前者は不純物散乱に、後者は色中心などのAZO結晶の原子構造に依存すると考えられる。

参考として、図4と図5にコーティング時間3.6ks(前述の2倍以上の膜厚)での体積抵抗率と吸光係数に及ぼす基板温度の影響を示す。この場合には基板位置による影響が明瞭に認められ、中央の方が常に体積抵抗率が高く、吸光係数は低いことがわかる。AZO膜としては体積抵抗率が低く、吸光係数が高い方が優れた特性を有しているため、これらの図から体積抵抗率の極小値と吸光係数の極大値が得られる基板温度を求めると、それぞれ473Kと573Kであった。総合的には基板温度573Kの製膜条件の方が優れていることになる。

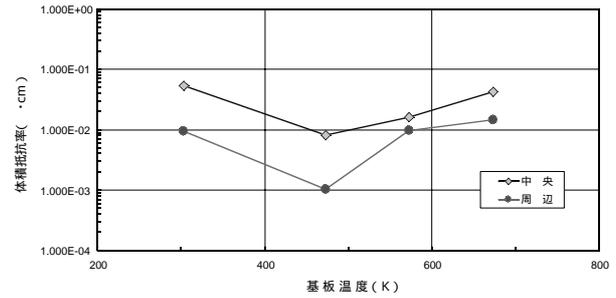


図4 AZO膜の体積抵抗率に及ぼす基板温度の影響(製膜時間3.6ks)

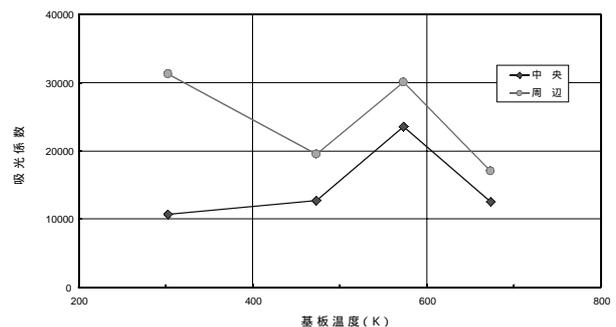


図5 AZO膜の吸光係数に及ぼす基板温度の影響(製膜時間3.6ks)

3.4 高湿度環境下でのAZO膜の特性変化

製膜したAZO膜は、次のような飽和湿度環境のもとで所定時間曝露を行い、一定時間ごとに取り出し、前述のように恒温恒湿室内に一定時間放置し、体積抵抗率を測定した。

湿度環境としては、323Kに保持した恒温槽内に置いた純水(200ml)容器から水蒸気を放出させ、槽内を飽和させることによって行った。2シリーズの曝露試験を行い、総曝露時間はそれぞれ試料1:160日間(13,824ks)、試料2:137日間(11,837ks)とした。また、一部試料について、473K、86.4ks、炉冷の条件で熱処理を行い、AZO膜中に吸着された水分を除去し、引き続き曝露試験を行って体積抵抗率の変化を調べた。熱処理時の炉内雰囲気は前者がHe置換、後者が大気中であった。

FTIRによる赤外線吸収特性の測定は、製膜後恒湿箱(相対湿度約30%)に保管した試料と曝露試験終了後の試料について実施し、曝露途中では測定しなかった。

3.4.1 体積抵抗率と曝露時間について

図6と図7に試料1と2の中心部で測定した体積抵抗率の湿度による影響を示す。何れの試料とも、曝露により抵抗率の増加が認められ、特に図7で比較的大きな変化を示している。その後曝露時間が増すにつれて、増加率は異なるが全てのAZO膜で抵抗率は増加している

AZO膜は熱処理によって体積抵抗率がほぼ1オーダー(10倍)増加するが、その後の曝露では一定、若しくは僅かに低

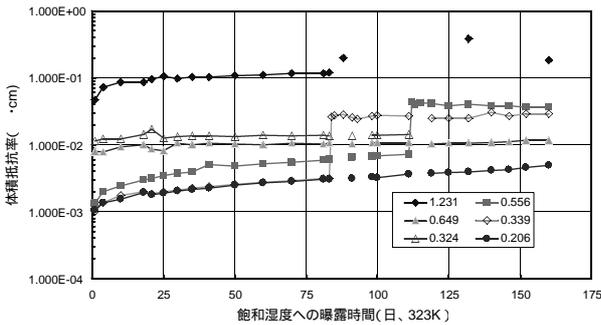


図6 AZO 膜の体積抵抗率変化（湿度の影響，試料1）

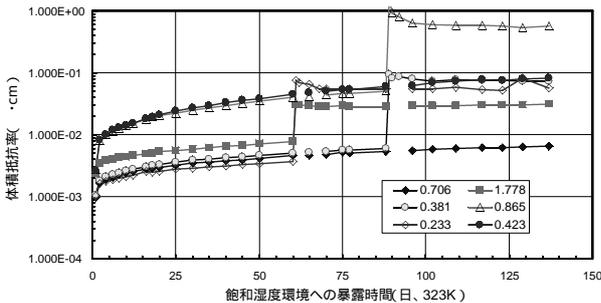


図7 AZO 膜の体積抵抗率変化（湿度の影響，試料2）

下する。この増加と回復は、熱処理による膜中の水分除去に伴う膜構造の変化と関係があると推定した。また図8に試料2の例を示す。

なお、図中で試料1の84日と112日以降に見られる測定値の上昇と消失は、それぞれ熱処理によるAZO膜の体積抵抗率の急激な増加によるもので、後者の場合は測定不能であったことを示しており、AZO膜試料として絶縁性の膜となったことを意味している。図より試料2では熱処理による体積抵抗率の増加が68日と89日以降で認められている。このような急激な体積抵抗率の変動が起こる原因として、現段階では明確ではないが、次のように考えている。AZO膜は飽和湿度下に曝されると、化学吸着に基づく膜表面への水分の付着が生じる。

膜構造は基板温度が融点の0.3以下であることから、基本的には柱状晶で、隣接する結晶粒間の不整合部分をもつことが知られている。水分は徐々にこの間隙を通じて膜内部に深く進入し、定期的な測定時の恒温湿恒湿環境での放置程度で

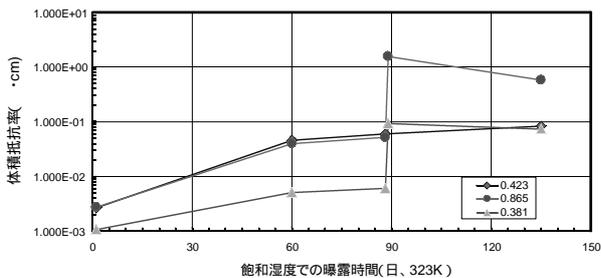


図8 熱処理による体積抵抗率の変化（473K，試料2）

は、水分のごく一部が放出されるだけである。曝露時間の経過とともに膜内部の水分量は多くなり、次第に膜内部の空隙も広がっていくため、徐々に体積抵抗率が高くなる。従って、熱処理による急激な温度上昇と急速な膜内部からの水分蒸発により、膜内部にダメージを与え新たな割れなどの発生を招くことが想定される。その結果大きな抵抗率の上昇となるが、曝露を繰り返すと膜内部に水分が浸透することによって抵抗率が回復すると考えている。

3.4.2 吸光係数の湿度劣化について

AZO膜の赤外線域での反射率は2,000カイザー（波長5 μm ）での数値で判断している。前報では使用装置の性能上反射率を直接測定できなかったため、透過しない赤外線量＝吸収赤外線量を反射率の代用に用いた。この数値は光学特性を比較するための目安としてはよいが、厳密な反射率を示すものではなかった。そのため本年度は物質固有の数値である吸光係数を用いて、湿度の影響を比較することとした。①製膜後デシケータに保管（乾燥保管）、②連続曝露試験（熱処理なし）、③曝露試験の途中で熱処理（熱処理）の3種類の試料について、5 μm を含む近赤外線域の吸光係数を比較した。

図9と10に近赤外線域での挙動を示す。吸光係数は中心・周辺とも同様の傾向を示し、乾燥保管より飽和湿度へ曝露した方が若干吸光係数が上がっているが、熱処理によって全体の数値が低くなっている。その低下率は周辺の方が変化幅が小さい。吸光係数は物質固有の数値とされていることから、熱処理によってAZO膜内に赤外線の透過を妨げる要因（例

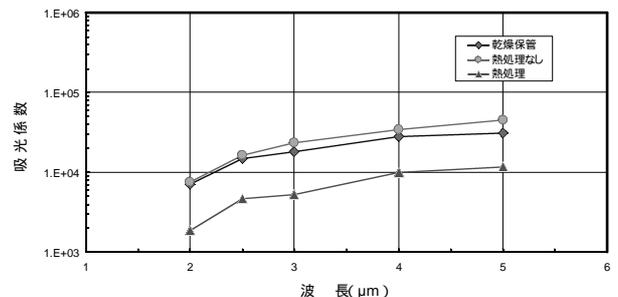


図9 AZO 膜の近赤外線域における吸光係数（基板位置：中央）

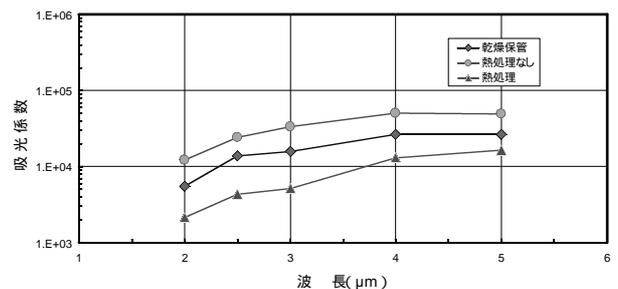


図10 AZO 膜の近赤外線域における吸光係数（基板位置：周辺）

えば、空隙など)が導入されたものと考えざるを得ない。

体積抵抗率との比較では、通常は曝露により増加し熱処理によって急増する現象とは異なっている。これは熱処理によって AZO 皮膜内に微細割れなどの体積抵抗率を上昇させる要因が生じたためと考えられる。また、熱処理後の体積抵抗率が維持もしくは減少する回復現象を示していたことから、微細割れへの水分吸着・浸透による導電性の回復についての検討が必要と思われる。

一方、吸光係数への微細割れの影響(気相、固相界面での赤外光の屈折)の影響は、AZO 膜表面での水膜の形成及び膜内の微細割れへの水分の吸着による赤外線吸収を考えると、近赤外線での挙動や試料の処理に基づく挙動はあまり大きく現れないと考えている。

4.まとめ

AZO 膜を機能性建材ガラスとして適用することを目的に、飽和湿度下での曝露試験を行い、実用化に当たっての課題を検討した。その結果、AZO 膜の膜厚や基板位置(Ar ガススパッタによる欠陥導入の可能性大)によって、体積抵抗率に大きな差が生じることがわかった。

また、ペアガラスの夏場での温度上昇を考え、AZO 膜中に吸着した水分の完全除去を行って、その後の体積抵抗率の変化を調べた。しかし、熱処理温度(473K)が高すぎたために、皮膜構造内に微細欠陥や空隙を導入する結果となり、体積抵抗率が10倍前後の上昇を招いた。そのため、実用化に当たっては最大80℃程度の温度範囲で、水分の脱吸着の影響を調べる必要があることがわかった。

これまで赤外領域の反射率を赤外線が透過しない量として表示(100-透過率)してきたが、本報告では厳密な赤外領域として5 μ mでの吸光係数を算出し、膜の吸光係数として評価することとした。その結果、AZO 膜が置かれた環境によって吸光係数が変化することが確認され、製膜時の基板温度や基板位置の影響を受けることが確認された。

飽和湿度による体積抵抗率の変動はあまり大きくなく、実際の使用環境(複層ガラスの内面コーティングとしての適用)を乾燥空気~60%~90%(稀)と想定すると、相対湿度による劣化はあまり激しくないと考える。

以上のことから、AZO 膜の機能性建材ガラスとしての利用は、①十分な導電性を維持し、電磁波遮蔽膜として機能可能であり、急激な熱変動(150℃)を負荷しない限りは劣化は極めて少ないこと、②赤外線に対する吸光係数も明確な環境依存性を示さないこと、③AZO 膜の硬さも1,000以上(Hv)であり、十分な耐摩耗性を有していることなどから、実際の生活環境(高湿度)に曝されても充分機能性を維持し耐久性を発揮できると考えられる。しかし、現在市販されている機能性建材ガラスと比べると、機能は遙かに優れているが数倍

のコスト高が見込まれるため、急速な普及・実用化にはもう少し時間を要すると思われる。

引用文献

- 1) 水橋 衛;パリティ Vol.12, No.12, p.20 (1997)
- 2) 南 内嗣;応用物理 Vol.61, No.12, p.1255 (1992)
- 3) 辻 隆志, 小嶋裕之, 広橋光治;表面技術 Vol.46, No.9, p.996 (1998)
- 4) T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa & T. Mouri; J. J. Appl. Phys., Vol.31, No.8A, p. L1106 (1992)
- 5) R. F. Bunshah et al; DEPOSITION TECHNOLOGIES for FILMS and COATING -Developments and Applications-, NOYES PUBLICATIONS, 1982
- 6) 阿部芳彦, 片山直樹, 辻野二郎, 本間工士;平成11年度民間共同研究報告書「薄膜プロセスに関する研究」