

## アークプラズマ援用イオンプレーティング法を用いたフレキシブル透明導電膜の開発

高知工科大学総合研究所マテリアルズデザインセンター 山本 哲也、Palani Rajasekaran

## 概要

ガラス基板上或いはポリエチレンテレフタレートフィルム基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜 (膜厚 100nm) の電気・曲げ特性について議論した。シート抵抗は 51 ~ 54  $\Omega$  /Sq. のオーダーである。基板無加熱条件下、成膜中の基板最高温度が 44 $^{\circ}$ C (膜厚 33nm)、57 $^{\circ}$ C (膜厚 50nm) 及び 82 $^{\circ}$ C (膜厚 100nm) なる熱負荷制御を可能とさせるプラズマ技術を用いるマルチステップ法を開発した。薄膜残留応力と膜特性との関係から制御因子を明確化した。

## はじめに

われわれの研究グループでは透明導電酸化物薄膜 (Transparent Conductive Oxide (TCO) Films) 材料の特性制御と同時に、材料“本来”の潜在的特性に対し、可能限りの割合で顕在化すべく成膜装置 (反応性プラズマ蒸着法: RPD (Reactive Plasma Deposition)) などの開発をも並行して行っている。本稿で扱うポリマー材料基板上に TCO 薄膜を成長させる場合<sup>1-3</sup> (以下、TCO/sub<sub>pl</sub> と略称する) には、無機材料基板 (ガラス基板をも含む) を使用する場合での成長プロセスとは異なる視点や留意点からの成長プロセス開発が必須となる。一方、IV 族元素半導体 (例: シリコン (Si) やダイヤモンド (C) など) や III-V 族化合物半導体 (例: 砒化ガリウム (GaAs) など) を同種ではなく、異種単結晶材料基板上に成長させるヘテロ接合研究分野において従来報告されている多くのその議論と共通となる事項をも含まれる。

前述の IV 族元素半導体や III-V 族化合物半導体においては<sup>4,5</sup>、薄膜構造制御の成功因子は、まずは基板材料の方位及び格子不整合度 (基板材料と堆積薄膜材料との格子定数差  $\Delta a$  と基板材料の格子定数  $a$  の比  $\Delta a/a$ ) の 2 つである。格子定数に焦点を絞ると、薄膜成長と共に、すなわち膜厚が増大すると共に生じる格子緩和の結果、膜厚がある大きさを越える (この膜厚は臨界膜厚と呼称される) と堆積薄膜材料の“本来”の格子定数に近づく。この臨界膜厚を決める因子は、基板材料と堆積薄膜材料との熱膨張係数差  $\Delta a$  である。すなわち、これら半導体材料での材料設計 (初期過程及び成膜後における構造制御) の可否を決める要素 (支配因子) は、「基板材料の方位」、「格子不整合度 (ミスマッチ)  $\Delta a/a$ 」及

び「熱膨張係数差  $\Delta a$ 」である。但し、後者 2 つは互いに独立ではない。 $\Delta a/a$  は、 $\Delta a$  と成膜直後の温度から冷却温度までの温度差とによって補正を受けるからである。

一方、TCO/sub<sub>pl</sub> の場合は、薄膜構造制御の可否を決める要素は、前記の中、 $\Delta a$  のみとなる。それゆえに  $\Delta a$  は材料 (基板及び透明導電膜材料) 選択の有効な指標となることに注意されたい。本稿では Ga 添加酸化亜鉛 (GZO) 薄膜 (=TCO) /sub<sub>pl</sub> に議論を絞る。その理由は TCO の特性は残留応力に大きく依存することから、 $a$  の成膜温度依存性など熱特性に関する確かな情報が必須であることに因る<sup>6</sup>。尚、参考として  $\Delta a$  の材料間の相違は下記の通りである。ガラス基板 ( $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) < ZnO ( $3.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )  $\leq$  SnO<sub>2</sub> ( $4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) < In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) < Sn 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )  $\ll$  ポリマー ( $6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )。ここで個々の材料でのかっこ ( ) 内の数字は  $a$  の大きさ (バルク材料) を表す。

基板を無機材料基板からポリマー材料 (ベースフィルム) 基板とした場合、上記では TCO/sub<sub>pl</sub> と表記したが、正確には無機材料基板では加える必要がない層が必要である。具体例は下記の通りである。TCO/sub<sub>pl</sub> (=hard coating 層 /base film (ポリマーフィルム) /gas barrier 層 / hard coating 層)。理由は個々のポリマーフィルムは、利点 (軽量、可撓性及び耐衝撃性など) とは対極的に耐熱性、吸湿性、ガス透過性、剛性及び寸法安定性などの点で無機材料特性と比較して、補うべき物性があることに因る。紙面の都合上及び各論を避けるべく、本稿では重要な基本制御としての  $\Delta a$  に因る残留応力制御に関わる議論に主眼を置く。本稿ではポリマー基板材料としてポリエチレンテレフタレート (PEN) を選ぶ。理由は PEN はポリエチレンテレフタレート (PET) と同様に結晶性高分子であり、延伸して配向結晶化させていることから  $a$  がより小さいからである。

本稿の目的とするところは、フレキシブル透明導電膜の実現であり、その目的を達成するための目標の 1 つが薄膜成長温度 (非平衡状態を用いる成膜装置故に成長時の最高温度として定義する) と室温までの冷却過程で生じる残留熱応力の低減である。いかにして実現させるか、そこが学術的にも技術的にも重要である。そしてそれら熱・機械特性制御が電

気特性制御に直接関わる事例として理解される定量的な議論を以下、図る。

## 2. 成膜法

PEN のガラス転移温度及び  $\alpha$  は、それぞれ、 $121^{\circ}\text{C}$ 、及び  $20 \times -21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  である。ガラス転移温度とはポリマー分子の相対的な位置は変化しないが分子主鎖が回転や振動（マイクロブラウン運動）を始める、または停止する温度である。この温度以下ではガラス状態（分子の運動性が低い状態）に凍結するのでガラス転移温度と呼称されている。われわれは、次章で詳述するが成膜時での最高温度  $T_{\text{max}}$ （ヒータ加熱による平衡状態温度ではないことに注意されたい）は  $85^{\circ}\text{C}$  を超えないような条件を採用した。

それを可能とさせるのが当方で用いている RPD 装置であり、基板搬送式（図 2 参照）である。主な成膜条件は基板温度（ヒータ加熱による）、放電電流、酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) 流量などとなる。実際はこれら成膜条件をある大きさに個々固定して、基板搬送速度を変えることで膜厚（数 nm から数  $\mu\text{m}$  の範囲内）

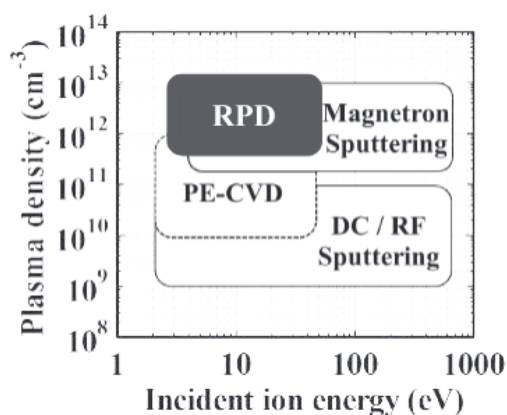


図 1. 代表的な成膜法における技術比較

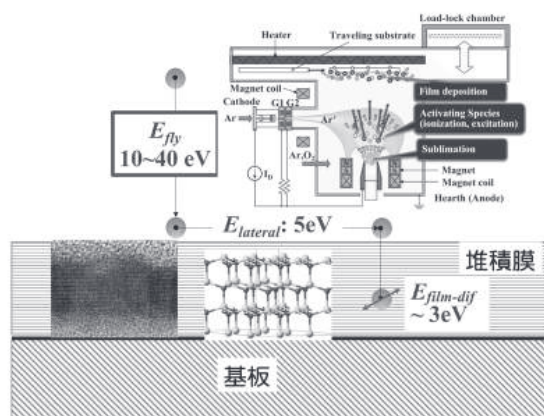


図 2. 反応性プラズマ蒸着法における成膜主要因子。右上挿入図：反応性プラズマ蒸着法の概要図。

を自在制御し、薄膜マイクロ構造・電気・光学及び機械特性を設計的に制御する。典型的なサンプルサイズ及び薄膜成長速度は各々  $50\text{cm} \times 50\text{cm}$  及び  $170 \sim 200 \text{ nm/min}$  である。RPD は高密度プラズマ ( $10^{12} \sim 10^{13}/\text{cm}^3$ ) を生成する直流アーク放電を用いることにその特長がある。

現在、様々な様式の成膜装置が考案され、そして国内外装置メーカーから製造され、研究開発現場や製造ラインで利用されている。ここでは飛来粒子のエネルギーとプラズマ密度との関係において代表的な他の成膜方法（装置）との比較を図 1 に整理した。同図中、RPD と記されているのが本稿で用いている成膜装置である。プラズマを援用する化学気相成長法（PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition）とは飛来粒子のエネルギーの大きさに共通性があり、ほぼ同程度である。PE-CVD は電子サイクロトロン共鳴プラズマを利用しているので、高速成膜が可能となる。かつ薄膜と基板との密着性が優れているなどの利点がある。一方、マグネトロンスパッタリング法とはプラズマ密度の大きさに共通点がある。該成膜法は工業的にも優れ、汎用性が高い。RPD の特長は PE-CVD とマグネトロンスパッタリング法におけるそれぞれの利点を 1 つの装置で合わせもっていることにある。

今回の研究開発では銅板上にある PEN（すなわち、PEN/銅板の表示が正確であるが以下では PEN 基板と略称する）が透明導電膜が堆積されるまでは室温熱平衡状態に留まるようヒータ加熱を一切しなかった。膜成長を促進させる主エネルギー源はプラズマ放射によるものではない。該主エネルギー源は飛来粒子エネルギー  $E_{\text{fly}}$  となる。 $E_{\text{fly}}$  は基板上に到達したときに 3 つのエネルギーとして分割される。1 つめは熱エネルギー  $E_{\text{heat}}$ 、2 つめは基板表面（成長薄膜表面）上横拡散エネルギー  $E_{\text{lateral}}$  そして 3 つめは薄膜中への拡散・侵入エネルギー  $E_{\text{film-dif}}$  である。それらを表したのが図 2（RPD 装置の概要図も含む）。同図中、 $E_{\text{lateral}}$  そして  $E_{\text{film-dif}}$  に必要なエネルギーを記した。ZnO 系透明導電膜堆積に関わる ZnO の 1 化学結合当たりの凝集エネルギー  $E_{\text{coh}}$  は  $1.89 \text{ eV}$  である。図 3 は ZnO の結晶構造（ウルツ鉱型（空間群：））である。これらから ZnO 透明導電膜 PEN/銅板の成膜においては、 $E_{\text{heat}} > 10 \text{ eV}$  ( $-E_{\text{lateral}} + E_{\text{film-dif}} + E_{\text{coh}}$ ) のエネルギー供給は必須である。実際の成膜では  $45 \text{ eV} > E_{\text{heat}} > 10 \text{ eV}$  の範囲にて行っている。

## 3. 成膜プロセスとプロセス最高温度

Ga 添加 ZnO (GZO と略称) 透明導電膜の膜厚は  $100\text{nm}$  とした。成膜のための原料（ハクスイ社製：SKY-Z）においては  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ （純度 3N）にて 4wt.% (=3.6



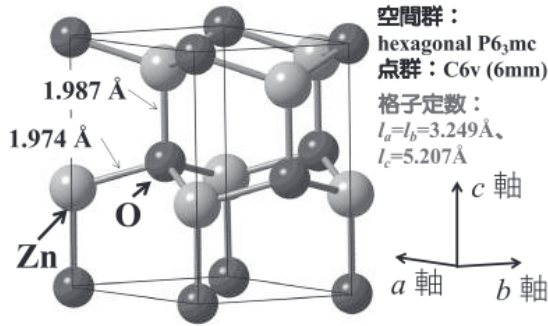


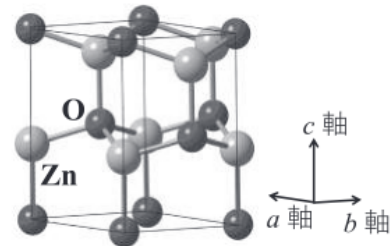
図 3. 酸化亜鉛の結晶構造.

at.%) とした。成膜前の base pressure は  $7 \times 10^{-5}$  Pa、成膜時での working pressure は 0.65 Pa である。前記条件での成膜速度は 180nm/min となる。ガラス基板上的成膜時には基板ダメージを考慮する必要はなく、0.2 Pa にて高速成膜する。膜厚を 100nm とするその成膜では、1 回にて膜厚 100nm を成膜する場合、2 回或いは 3 回にてトータルとしての膜厚が 100nm となるように成膜する場合には、 $E_{heat}$  の大きさが異なることに因る  $T_{max}$  に相違が生じる。熱電対による測定から、各々、成膜 1 回ずつでの  $T_{max}$  は 82°C (膜厚：100nm)、57°C (膜厚：50nm) 及び 44°C (膜厚：34 nm) となることが観察された。これらサンプルでは、最終膜厚 100nm の成膜後、十分に時間をかけて室温まで下げたその緩和状態では、屈曲、ポリマーフィルムからの剥離、或いは GZO 透明導電膜内でのクラックは観察されなかった。GZO 透明導電膜 / ポリマー材料界面での密着性に問題がないことは光学干渉の実験により確認をとっている。該緩和状態で XRD 回折による結晶構造評価や Hall 効果測定を行ったその結果を議論する前にウルツ鉱型 GZO 透明導電膜内に生じる残留応力の定量化について次章で議論する。

#### 4. 2 軸応力モデルによる残留応力評価

本稿での実験では、RPD を用いて GZO 薄膜をガラス基板或いはポリマーフィルム基板上に成膜後、大気中にて室温まで下げる。十分な応力緩和が成され、屈曲した状態ではない、及びバックル (座屈: “しわしわ”) といった形態で圧縮応力での緩和機構) 発生やクラック (割れ目、裂け目といった形態で引っ張り応力での緩和機構) 発生が観られていないサンプルでの議論を展開する。

薄膜中での残留応力 ( $\sigma$ ) は真応力 ( $\sigma_{int}$ ) と熱応力 ( $\sigma_{th}$ ) とからなり、互いに独立と仮定する。すなわち、 $\sigma = \sigma_{int} + \sigma_{th}$  である。 $\sigma_{int}$  は点欠陥や結晶欠陥などに因る。一般に  $\sigma_{th}$  は薄膜成長時の基板温度 (平衡状態) と測定温度 (本件では室温) との差  $\Delta T$ 、



$$\sigma_{GZO.f}^{XRD} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \frac{c_{GZO.f} - c_{GZO.pow}}{c_{GZO.pow}}$$

$$\sigma_{GZO.f}^{XRD} [\text{GPa}] = -233\varepsilon$$

図 4. 酸化亜鉛における応力 2 軸モデルと残留応力のモデル式.

$\Delta a$  として GZO 薄膜のヤング率  $E_f$  との積に比例する ( $\sigma_{th} (<0) = \Delta a (<0) \times \Delta T (>0) \times E_f$ ) と考える。本稿では平衡状態ではないことと結晶構造とを考え、次の方法にて  $\sigma$  を定量化する。

図 3 が示す ZnO ウルツ鉱型ヘキサゴナル結晶における典型的な残留応力 ( $\sigma$ ) は 2 軸応力モデル (biaxial stress model) で説明される (図 4 参照)。GZO 薄膜での in-plane ( $ab$  面)  $\sigma$  は GZO 薄膜の  $c$  軸格子定数 ( $c_{GZO.f}$ ) と応力フリーの粉末 GZO でのそれ ( $c_{GZO.pow}$ ) との差の比率、すなわち歪み (同図中の  $\varepsilon$ ) 及び弾性 stiffness 定数  $c_{ij}$  とで計算される<sup>9,10</sup>。同図中にそれらの式を表した。同図中  $\sigma$  では GZO 薄膜の略記 GZO.f を下付添字にて、X 線回折法による解析を意味する XRD を上付添字を付す)

同図中の式から  $c_{GZO.f}$  が  $c_{GZO.pow}$  に対し、大きい場合には、残留応力の符号はマイナスとなることが判る。これは in-plane ( $ab$  面) では残留圧縮応力であることを意味する。この場合、薄膜と粉末での  $a$  軸格子数の比較では上記とは正反対の結果が予想される。理由は薄膜が抱える応力エネルギー増大を可能な限り抑えるべく単位胞体積 ( $\propto a$  軸格子数の 2 乗  $\times c_{GZO.f}$ ) 変化となることが容易に推測されるからである。実際、次章においてそれらを示す。

#### 5. 残留応力と薄膜特性

##### 5-1. 残留応力と薄膜構造特性

図 5 は 1 回成膜 (膜厚 = 100nm/ 回)、2 回成膜 (膜厚 = 50nm/ 回) 及び 3 回成膜 (膜厚 = 33nm/ 回) された全膜厚 100nm GZO 薄膜の  $c_{GZO.f}$  及び  $a$  軸格子定数の  $T_{max}$  依存性を示す。同図中、粉末 GZO での前記 2 つの格子定数<sup>8</sup> を用いた残留応力計算値 (図 4) を記した。図 5 が示す通り  $c$  ( $a$ ) 軸格子定数では  $T_{max}$  に関係なく PEN 基板上 GZO 薄膜のそれらに対し、ガラス基板上 GZO 薄膜の方が小さい (大きい)

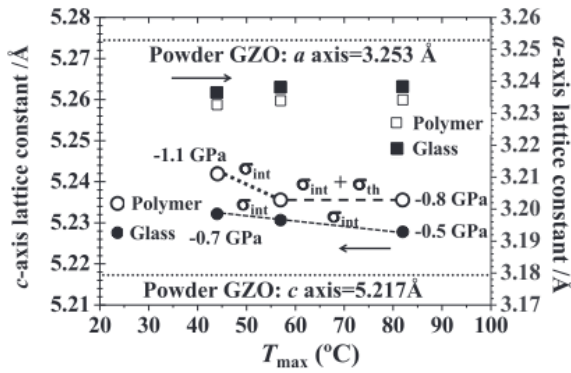


図5. 異なる材料基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜の格子定数と成膜プロセス最高温度との関係。

ことが判る。すなわち残留応力の基板依存性が明白である。

ガラス基板上 GZO 薄膜では  $T_{max}$  増大と共に  $c_{GZO,f}$  が減少する一方で、 $a$  軸格子定数はゆっくりと増大する。in-plane ( $ab$  面)  $\sigma_{GZO,f}$  の大きさは  $T_{max}$  増大と共に減少していくことから  $\sigma_{int}$  ( $>\sigma_{th}$ ) がこの温度領域では主と判断した。PEN 基板上での GZO 薄膜の  $\sigma_{GZO,f}$  は興味深い  $T_{max}$  依存性が観察された。 $T_{max}$  が 44°C から 57°C までは前述と同様な  $\sigma_{GZO,f}$  の  $T_{max}$  依存性となる。この温度領域では  $\sigma_{th}$  の絶対値  $M$  ( $\sigma_{th}$ ) 増分よりも  $\sigma_{int}$  の絶対値  $M$  ( $\sigma_{int}$ ) が  $T_{max}$  増大と共に大きく減少したと推察される。この場合、 $T_{max}$  の 57°C から 82°C までの増大は  $T_{max}>57^\circ\text{C}$  付近において  $M$  ( $\sigma_{int}$ )  $< M$  ( $\sigma_{th}$ ) となり、その結果、 $\sigma_{GZO,f}$  ( $=\sigma_{int}+\sigma_{th}$ ) の大きさは殆ど変化が観られなくなる。

## 5-2. 残留応力と電気特性(キャリア密度とホール移動度)

図6では全膜厚 100nm GZO 薄膜の電気特性において異なる成膜回数依存性をまとめた。測定は室温

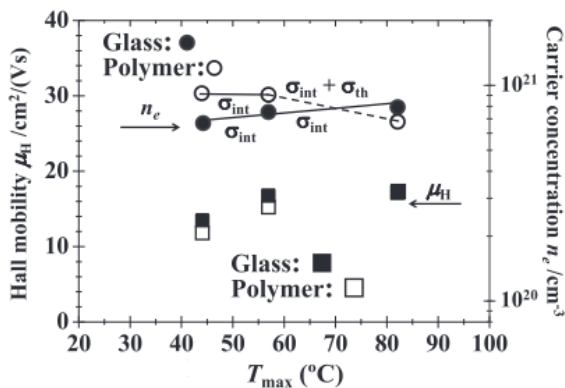


図6. 異なる材料基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜のホール移動度及びキャリア密度と成膜プロセス最高温度との関係。

条件での Hall 効果測定法を用いた。同図ではキャリア密度 ( $n_e$ ) とホール移動度 ( $\mu_H$ ) とを整理した。加えて前節で結論された残留応力における主因子を記した。ガラス基板上 GZO 薄膜では  $n_e$  及び  $\mu_H$  共  $T_{max}$  増大と共に増大する。 $n_e$  は  $6.68 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  から  $7.93 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  までの増大 (同図中、黒実線) となる中、 $\mu_H$  の増大と残留圧縮真応力  $\sigma_{int}$  の減少とを考慮すれば結晶性の向上がもたらすその結果 (ドーパントの活性化率と格子の長距離秩序増大) と判断される。一方、PEN 基板上 GZO 薄膜では図6が示す通り、 $T_{max}$  の 57°C から 82°C までの増大は  $n_e$  の大きさを  $8.93 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  から  $6.88 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  まで減少させる (同図中、黒破線)。以下ではこの  $n_e$  減少と前節で述べた熱応力増大との両者を絡めた議論を行いたい。

$T_{max}=82^\circ\text{C}$  での PEN 基板上 GZO 薄膜では、成膜後、室温までの冷却過程、すなわち格子緩和過程において PEN 基板からの外力に対し、GZO 薄膜中では抵抗力が生じる。先の残留熱応力の式 (4.2 節:  $\sigma_{th} (<0) = \Delta a (<0) \times \Delta T (>0) \times E_f$ ) から、残留熱応力が主となったその原因は GZO 薄膜のヤング率が大きくなったことと考えている。ではなぜ、大きくなるのか? その機構は以下の通りと推察した。GZO 薄膜成膜中に酸素空孔生成の結果生じた自由な状態となって膜中に残留している酸素原子は格子緩和中に膜中を拡散する。冷却過程であることから膜からの蒸発はなく、落ち着く状態は下記2つの場合となる。1つは格子間 ( $O_i$ )、その他は粒界表面吸着 ( $O_{ad}$ ) である。これら欠陥状態の酸素原子は強い電子親和性に因り、キャリア電子の一部を捕獲する。その結果、エネルギー安定化を伴う酸素イオン ( $O^-$ ) へと化学状態が変わると容易に予想される。この機構は  $n_e$  の減少をもたらすと共に外力に対し、変形し難い薄膜となり得る。すなわち、ヤング率の増大を誘導する。

## 5-3. 残留応力と電気特性 (電気抵抗率)

図7では全膜厚 100nm GZO 薄膜の電気抵抗率 ( $\rho \propto 1/(n_e \times \mu_H)$ ) において異なる成膜回数依存性をまとめた。5-1 節で結論された残留応力における主因子を記した。加えて膜厚 100nm を考慮したシート抵抗値 ( $R = \rho / \text{膜厚}$ , 単位:  $\Omega/\text{Sq}$ ) に該当する  $\rho$  の大きさに破線を挿入した。同図が示す通り、ガラス基板上 GZO 薄膜 (残留応力の主因子は  $\sigma_{int}$ ) では  $T_{max}$  増大と共に  $\rho$  が減少する。 $T_{max}=82^\circ\text{C}$  での 1 回成膜では  $R=46 \Omega/\text{Sq}$  まで下がる。一方、PEN 基板上 GZO 薄膜では残留応力の主因子が  $\sigma_{int}$  となる  $T_{max}$  が 44°C から 57°C までの温度領域では前者 ( $5.35 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $4.88 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  まで減少) と同様に  $T_{max}$



増大と共に  $\rho$  が減少 ( $\rho = 5.34 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $\rho = 5.10 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) する。その後、残留応力の主因子が  $\sigma_{\text{th}}$  となる  $T_{\text{max}}$  が 57°C から 82°C までの増大温度領域では図 6 が示す  $n_e$  の減少が  $\rho$  の増大 ( $n_e = 5.10 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $n_e = 5.20 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) をもたらす。

#### 5-4. 残留応力と曲げ特性

ポリマーフィルムを基板材料として用いるそのメリットはガラス材料基板の場合と比較すると耐衝撃性と軽量性が挙げられる。加えて物質の弾性変形のしやすさを示す可撓性 (flexibility)、すなわち曲げ特性の制御が可能となることもメリットとして挙げられる。この節では 5.1 節で議論された残留応力の大きさや主因子 ( $\sigma_{\text{int}}$ ,  $\sigma_{\text{th}}$  のいずれか) の  $T_{\text{max}}$  依存性がいかに曲げ特性へと関わるか議論する。本稿では曲げ特性として、透明導電膜に必要な電気特性の外力耐性なる観点から議論する。

具体的には図 8 に示す通り、GZO/PEN/心棒と心棒/GZO/PEN/との異なる 2 つの場合に分けて、屈曲前の  $\rho_b$  と後の  $\rho_a$  との比 ( $\rho_a/\rho_b$ ) と心棒の直径

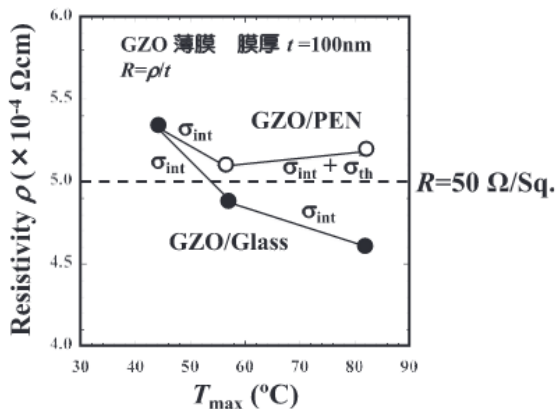


図 7. 異なる材料基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜の電気抵抗率と成膜プロセス最高温度との関係。

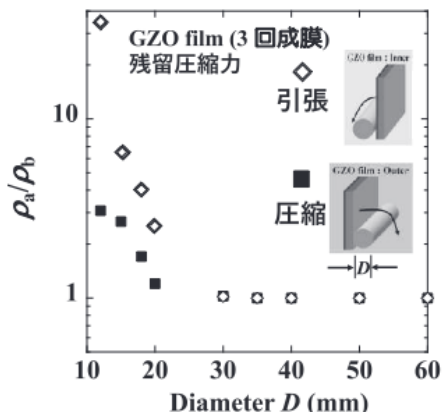


図 8. PEN 基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜 (3 回成膜法) の曲げ特性。

(Diameter) との相関関係を検討した。RPD により成膜された GZO 薄膜は本件で検討する基板材料に拘わらず、残留圧縮応力を呈する。これは CVD 法を成膜技術として用いた場合とは対極的である。

図 8 は  $T_{\text{max}}=44^\circ\text{C}$  条件下、3 回成膜法による GZO 薄膜の  $\rho_a/\rho_b$  の Diameter 依存性である。該膜では GZO/PEN 界面及び 2 つの同材料 GZO/GZO 界面が存在する。同図が示す通り、GZO 薄膜が心棒に対し、PEN 基板よりも外部側にあり、曲げた際に生じる外力が圧縮応力として GZO 薄膜へ負荷される場合、Diameter が 20mm 以上では  $\rho_a/\rho_b$  の変化は殆ど観察されなかった。一方、Diameter=20mm において、GZO 薄膜内残留圧縮応力とは正反対の引張応力が外力負荷される場合、 $\rho_a/\rho_b$  の増大はより大きくなる。Diameter が更に小さくなると共に同一の Diameter において異なる 2 つの型の外力負荷による  $\rho_a/\rho_b$  の差は急激に増大することが判った。

そこで外力負荷として引張応力の場合に焦点を絞ったものが図 9 である。同図が示す通り、Diameter が 30mm 以上では成膜回数 (すなわち、界面の個数) に関わらず、 $\rho_a/\rho_b$  の変化は殆ど観察されなかった。一方、Diameter が 20mm 以下では同一の Diameter で比較すると成膜回数 (界面の個数) の減少は  $\rho_a/\rho_b$  の変化に顕著に影響することが判った。特に Diameter=15mm の場合では顕著であった。

以下では定量的な実証性は現時点ではないが、前記挙動は 2 つの原因が考えられる。1 つめは  $T_{\text{max}}$  が 57°C から 82°C の場合では 5.1 節で議論した通り、残留応力  $s$  の主因子は  $\sigma_{\text{int}}$  から  $\sigma_{\text{th}}$  へと変わることから、膜中での応力分布の空間一様性が乏しくなることでヤング率の場所むらが生じる。ヤング率は原子間凝集状態を反映することから、 $n_e$  の不均一分布及び  $\mu_{\text{H}}$  の減少に因る  $r$  の増大をもたらそう。他は GZO/PEN 界面で発生する応力をもたらす GZO 薄膜のヤ

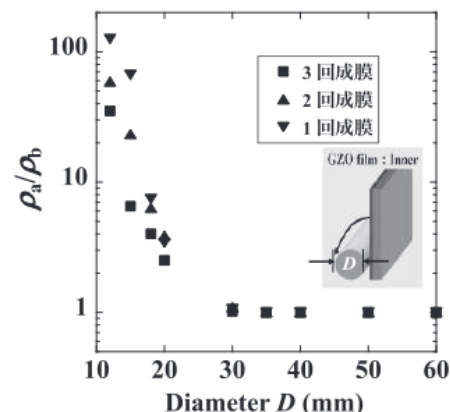


図 9. 異なる成膜回数により成膜された PEN 基板上 Ga 添加酸化亜鉛透明導電膜の曲げ特性。

ング率変化である。異なる材料からなる2つの層が接する界面付近では、外的な力によるひずみ、そしてその度合いは各々の材料のヤング率に依存する。前記界面で発生する応力は本来はGZO薄膜とPEN基板の変形を抑える方向に寄与するが、 $\sigma_{th}$ が及ぼす前記格子不均一性は該界面の本来の効果を抑えよう。この負の効果も原因の1つと考える。

#### おわりに

本稿ではGZO透明導電膜材料を基にするフレキシブル透明導電膜の実現を目的とする成膜技術と成膜プロセス研究開発及びその成果について整理した。GZO透明導電膜は多結晶薄膜であることを注記する。紙面の都合上、省いた光学特性をも考慮した機械・電気・光学特性制御因子をいかに有機的に関連付け、かつ設計的に制御するかがポイントである。異種材料の(固相/固相)界面は薄膜材料の表面(固相/気相)と同様にエネルギー的に高いが、前節最終で言及した本来の役割をいかに機能させるか、その解決となる成膜プロセスの系統的な研究開発が望まれる。本稿で紹介した高密度アークプラズマ技術は従来と同様、正イオンを用いるものである。当方では負イオン(例:酸素負( $O^-$ )イオン)を用いる技術も開発中であり<sup>11,12</sup>、その目的は同様であることに最後に触れ掲筆する。

#### 謝辞

本研究の一部はNEDOプロジェクト「希少金属代替材料開発プロジェクト」(2007-2011)において産学連携が果たした成膜技術(耐熱性の弱いカラーフィルタ上へのGZO透明導電膜の成膜技術)の更なる発展でもある。当時の関係者に紙面をお借りし深く感謝申し上げます。ポリエステル基板上GZO薄膜での研究開発はリンテック株式会社が主となったプロジェクト(科学技術振興機構(JST)「企業研究者活用型基礎研究推進事業」(2009-2010)からの支援)成果が前記と同様、ここ10年間で更なるRPD成膜技術の発展を誘導した。そして科学としての促進をも遂げている。同社近藤健様、永元公市様並びに小宮山幹夫様並びにポリマーフィルム研究開発関係者一同に重ねてお礼を申し上げます。

#### 参考文献

- 1) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto, *J. Soc. Inf. Display* **16**/7 (2008) pp. 713-719.
- 2) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, T. Morizane, T. Arimitsu, H. Makino, N. Yamamoto,

E91-C, (2008) pp. 1547-1553.

- 3) K. Nagamoto, K. Kato, S. Naganawa, T. Kondo, Y. Sato, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **520** (2011) pp. 1411-1415.
- 4) Landolt-Börnstein, New Series III-8, "Epitaxy Data of Inorganic and Organic Crystals", K-H Hellwege ed., Springer, 1972.
- 5) 中嶋一雄:エピタキシャル成長のメカニズム(中嶋一雄編, 共立出版, 2002) 第1章 pp. 1-20.
- 6) N. Yamamoto, H. Makino, T. Yamamoto, *Adv. Mater. Sci. Eng.* Vol. 2011, Article ID 136127, 10 pages doi: 10.1155/2011/136127.
- 7) W. A. Harrison, "Electronic structure and the properties of solids, The physics of the chemical bond", pp. 176, TABLE 7-3, Dover Publications, Inc., New York (1989).
- 8) R. Wang, A. W. Sleight, *Chem. Mater.* **8** (1996) pp. 433-439.
- 9) R. W. Hoffman, "Physics of Nonmetallic Thin Films", Eds. C. H. S. Dupy and A. Cachard, New York, 1976, p. 273.
- 10) Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, K. Y. Tse, H. H. Hng, *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) pp. 1597-1604.
- 11) 日刊工業新聞 機械・ロボット・航空機 1 2022年1月17日.
- 12) Y. Furubayashi, M. Maehara, H. Kitami, T. Sakemi, T. Yamamoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** (2021) pp. 145110-1-12.