

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業
(経済危機対応・地域活性化予備費事業)

「スパッタ成膜用低酸素含有不純物共添加
酸化亜鉛系粉末製造技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成23年 9月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人岐阜県産業経済振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術の開発

- 2-1 第1 不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発
- 2-2 第2 不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発

第3章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末を用いたスパッタ用焼結体ターゲットの試作

- 3-1 不純物共添加ターゲット用低酸素含有 ZnO 系焼結体の開発

第4章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末及び焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜と膜特性の評価

- 4-1 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び膜特性評価
- 4-2 低酸素含有不純物共添加 ZnO 粉末を出発材料として用いて作製した焼結体をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び膜特性評価

第5章 プロジェクトの管理・運営

第6章 全体総括

- 6-1 研究開発成果
- 6-2 研究開発後の課題
- 6-3 事業化展開

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

◆ 研究開発の背景

透明導電膜は、可視域を含む一部の紫外や近赤外光を透過し、かつ電気を導く高濃度不純物を添加したワイドギャップ半導体の薄膜からなり、透明電極を始めとして広範な用途において実用されている。近年、フラットパネルディスプレイ (FPD)、タッチパネルや薄膜太陽電池用透明電極及びエコガラス窓用熱線反射膜 (熱線反射窓材) 等の用途で透明導電膜の需要が高まっている。特に、CO₂ 排出量の削減を始めとするエネルギー・環境問題から、薄膜太陽電池用透明電極及び熱線反射窓材用途での急激な需要増大が期待されている。これらの用途では、FPD やタッチパネルと異なり透明電極は常に太陽光に曝されるため、室内で使用される場合と比較して安定性に対する要求が厳しくなる。また、薄膜太陽電池用透明電極や熱線反射窓材では通常膜厚約 500 nm 以上の大面積透明導電膜が採用される。膜厚が約 150 もしくは 50 nm 以下で使用され、微細加工が施される FPD 及びタッチパネル用途と比較して大量の材料を使用する。最近、これらの用途に最も適合する透明導電膜材料とその成膜技術について、材料コストに加えて資源・環境問題及び成膜において得られる膜特性と成膜コスト等から総合的に検討した結果が、申請者らを含め多くの研究機関から報告されている。その結果によると、マグネトロンスパッタ成膜する不純物添加酸化亜鉛 (ZnO 系) が最も適合する材料であると結論している。しかし、安価で毒性や資源問題のない ZnO 系透明導電膜は多くの長所を有する反面、他の材料に比べて高度な成膜技術を使用する必要性があり、基板上に生じる膜の抵抗率分布や用途によっては膜の熱的、化学的な安定性等に解決されるべき課題がある。これらの ZnO 系透明導電膜の問題点を改善する材料技術及び成膜技術が、金沢工業大学光電相互変換デバイスシステム研究開発センターにおいて開発されている。すなわち、新規な酸化抑制型マグネトロンスパッタ成膜技術及び不純物共添加材料技術の開発によって膜の抵抗率分布の改善や低抵抗率化及び耐湿・耐熱安定性の改善が実現されている。開発された改善技術を生産機レベルにおいて実用化するためには、酸化抑制型マグネトロンスパッタ成膜に適合する不純物共添加 ZnO 焼結体ターゲットの開発が不可欠である。しかし、現在入手可能な原料粉末を使用して作製可能な焼結体ターゲットでは、酸素含有量が過剰となり所望の特性を実現することは困難である。従って、母体材料である ZnO 粉末にドナー不純物を添加し、且つ化学量論的組成比を制御して作製する低酸

素含有不純物共添加 ZnO 系粉末製造技術の開発が必要である。

◆ 研究目的及び目標

本事業では、スパッタ成膜用ターゲットの重要性に着目して、不純物共添加酸化亜鉛（以下、「酸化亜鉛」を「ZnO」と記す）粉末の化学量論的組成制御技術を開発・高度化することにより、ターゲット製造に最適な酸素含有量が低い不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術を開発する。最終的には、高温、多湿使用環境下において高い安定性を有する低抵抗率 ZnO 系透明導電膜のスパッタ成膜技術を確立し、各種デバイス用透明電極やエコガラス窓用熱線反射膜として実用化する。

低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術の開発における目標達成プロセスにより以下の目標値を実現する。

① 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術の開発

①-1 第1不純物添加低抵抗 ZnO 系粉末の開発

最終目標として、現状の Al、Ga もしくは B 等のドナー不純物を添加した ZnO 系粉末と比較して酸素含有量を 10%以上低減した低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末を実現する（より定量的には③-1を実現する）。

①-2 第2不純物共添加低抵抗 ZnO 系粉末の開発

最終目標として、共添加不純物として、バナジウム、インジウムもしくはモリブデン等を加えた Al、Ga もしくは B 添加 ZnO 粉末において、上記①-1と同程度もしくはそれ以下の低酸素含有不純物共添加 ZnO 粉末を実現する（より定量的には③-2を実現する）。

② 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末を用いたスパッタ用焼結体ターゲットの試作

②-1 不純物共添加ターゲット用低酸素含有 ZnO 系焼結体の開発

最終目標として、上記①-1で実現した低酸素含有不純物添加酸化亜鉛 ZnO 粉末並びに①-2で実現した低酸素含有不純物共添加酸化亜鉛 ZnO 粉末を出発原料として、 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の低抵抗率円形小型低酸素含有スパッタ用ターゲット（直径6インチ程度）を試作する。

③ 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いたスパッタ成膜

更に、低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の性能評価のため、低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いるスパッタ成膜を行い以下の評価を実施

して、上記の①から②の目標値を確認する。

③-1 作製した粉末をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び特性評価

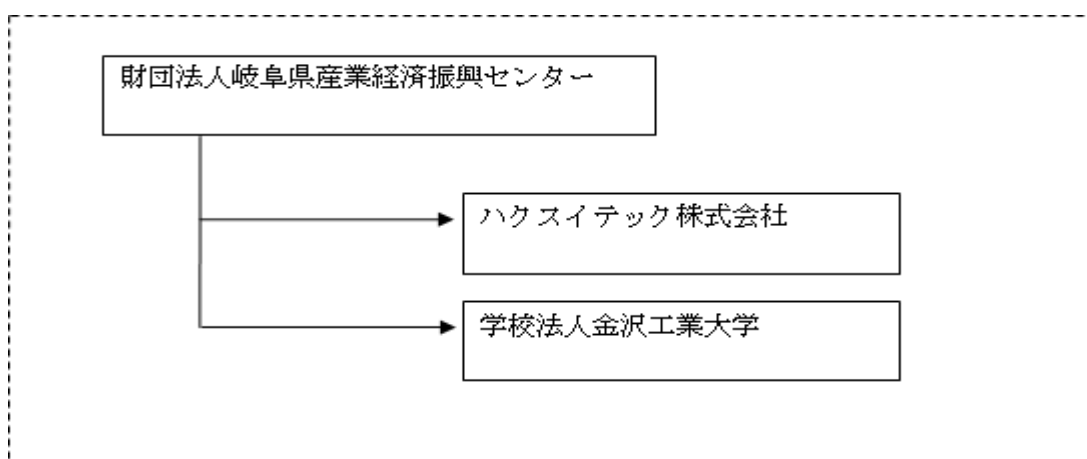
上記①-1 及び①-2 で作製した粉末をターゲットとして用いる成膜による粉末特性評価として、膜の電氣的・光学的特性及び不純物や酸素含有量等の組成分析を実施する。3 年後の目標値として、得られる膜の抵抗率は $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度で平均可視光透過率が 90%以上実現する粉末を実現する。

③-2 作製した焼結体をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び特性評価

②で試作された焼結体をターゲットとして用いる成膜による焼結体の評価として、成膜特性（アーキング、成膜レート）及び膜の電氣的・光学的特性及び不純物や酸素含有量等の組成分析を実施する。3 年後の目標値として、成膜速度 90nm/min 以上、及び得られる膜の抵抗率は $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度で平均可視光透過率が 90%以上実現するターゲットを実現する。

1-2 研究体制

◆ 研究組織（全体）



総括研究代表者（PL）

所属：ハクスイテック株式会社

役職：執行役員・技術部長

氏名：山本 泰生

副総括研究代表者（SL）

所属：学校法人金沢工業大学

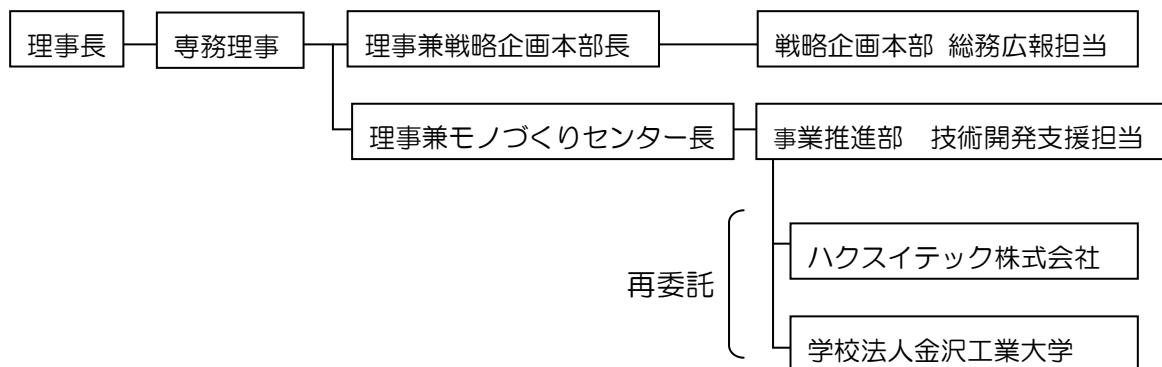
役職：光電相互変換デバイスシステム

研究開発センター所長・教授

◆ 管理体制

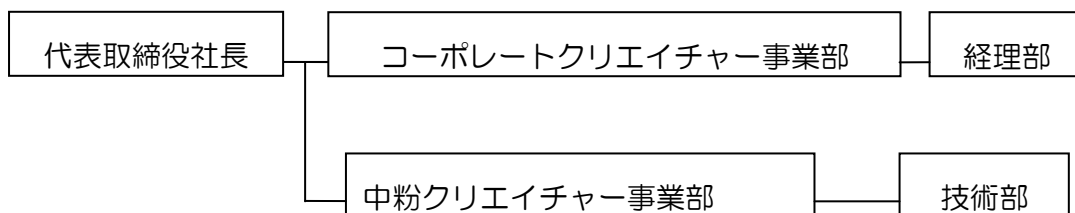
① 管理事業者

財団法人岐阜県産業経済振興センター

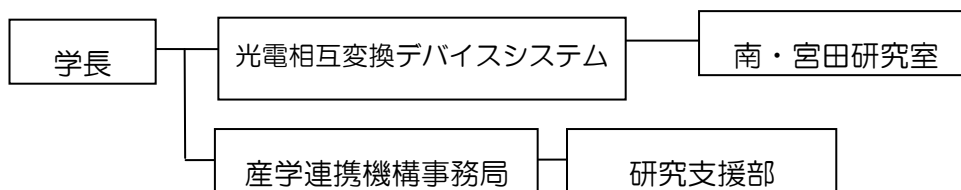


② 再委託先

ハクスイテック株式会社



学校法人金沢工業大学



◆ 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人岐阜県産業経済振興センター

管理員

氏名	所属・役職
石樽 芳直	理事兼モノづくりセンター長
宮田 富	モノづくりセンター事業推進部長
小川 誠	モノづくりセンター事業推進部 主査
大藪周三	モノづくりセンター事業推進部 管理員
竹腰久仁雄	モノづくりセンター事業推進部 管理員
瀬瀬 まゆみ	戦略企画本部 主任

【再委託先】

ハクスイテック株式会社

研究員

氏名	所属・役職
山本 泰生	執行役員 技術部長
黒岩 信幸	技術部 課長
泉 和夫	技術部 主任
藤本 晃	技術部 研究員
中澤 和博	技術部 研究員

学校法人金沢工業大学

研究員

氏名	所属・役職
南 内嗣	光電相互変換デバイスシステム研究開発センター 所長・教授
宮田俊弘	光電相互変換デバイスシステム研究開発センター 研究員・教授

◆ 経理担当者及び業務担当者の所属・氏名

【事業管理者】

財団法人岐阜県産業経済振興センター

(経理担当者) 戦略企画本部 主任 苅谷真男

(業務管理者) モノづくりセンター事業推進部 管理員 大藪周三

【再委託先】

ハクスイテック株式会社

(経理担当者) コーポレートクリエイチャー事業部 経理部長 藤村俊夫

(業務管理者) 中粉クリエイチャー事業部 技術部長 山本泰生

学校法人金沢工業大学

(経理担当者) 産学連携機構事務局研究支援部 研究支援課長 南 宏之

(業務管理者) 光電相互変換デバイスシステム研究開発センター

所長・教授 南 内嗣

1-3 成果概要

1-3-1 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術の開発

湿式反応法で第 1 不純物として Al 0.5, 1.0, 1.5at%並びに Ga 1.0at%添加した ZnO 系粉末を作製し、比表面積 4.8~6.4 m²/g の粉末を得た。比較のためにボールミル法で Al 1.0at%並びに Ga 1.0at%添加した ZnO 系粉末を作製し、比表面積 1.5~3.1m²/g の粉末を得た。第 1 不純物を Al 1.0at%として、第 2 不純物として In 或いは V を 0.2at%を添加した場合には比表面積は 3.0~5.6m²/g を得た。湿式反応法はボールミル法に比べると粒子径の小さい粉末を得るには有効な手法と言える。

添加した不純物の含有量を蛍光 X 線分析で調べたところ、第 1 添加不純物である Al と Ga 及び第 2 添加不純物である In と V の実測値は仕込値とほぼ同じ値となった。

得られた粉末の体積抵抗率を測定したところ、アルミニウムドープ品、ガリウムドープ品共に、湿式反応法で作製した粉の方がボールミル法に比べて抵抗率が低かった。

酸素欠陥について調べるためにフォトルミネッセンスを測定し、低抵抗酸化亜鉛系粉末の導電メカニズムについて考察する基礎データを得た。

作製した粉末の酸素量の増減を調べるため、還元焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成すると、重量増が見られた。重量増加率を比表面積で割り、単位表面積あたりで規格化すると、重量増加率は湿式反応法で 0.017%、ボールミル法で 0.015%であった。第 1 不純物及び第 2 不純物を添加したどの場合でも、同様の重量増が見られた。湿式反応法ではボールミル法に比べ酸素含有量が 13%低減したと推測される。

得られた粉末の焼結性を調べるため、圧粉成型体の熱機械分析により、温度上昇に伴う収縮率の変化を測定した。粉末により焼結が異なることが明確になり、それぞれの粉末に適した焼結温度を把握することができた。

粉末の粒子形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。湿式反応法で作製した粉末はボールミル法に比べ凝集粒径が大きかった。粒子径の大きさや形状は、成型性や焼結性に影響すると推測される。今後、これらの関連性を調べる必要がある。

1-3-2 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末を用いたスパッタ用焼結体ターゲットの試作

前節で述べた熱機械分析の結果を利用して、直径 1 インチの焼結体を作製することによって、粉末の焼結性を調べた。密度 5.6 以上の焼結体を作製することができた。窒素

雰囲気下で焼結した場合は大気雰囲気焼結よりも抵抗率が低くなった。焼結体のフォトルミネッセンスを測定し、低抵抗酸化亜鉛の導電メカニズムについて考察する基礎データを得た。

焼結体の抵抗率の温度依存性を調べたところ、温度上昇すると抵抗率が若干高くなる傾向が見られた。これに対して V 添加品は温度上昇すると抵抗率が低くなった。

焼結体の熱伝導率は温度上昇と共に低くなった。

SEM 観察の結果、添加物の種類によって焼結体表面の粒子形状が異なることがわかった。焼結体内部では空隙が見られたので、成型・焼結技術に改良の余地があると思われる。

直径 3 インチ程度のターゲットを試作したところ、湿式反応 Al 1.0at%品で相対密度 99.6%、湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%品で相対密度 96.9%のターゲットを得ることができた。ターゲット表面を研磨後、表面観察した。湿式反応 Al 1.0at%品では斑点が、湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%品では色むらが見られた。また、3 インチ・ターゲットの抵抗率を測定したところ、1 インチ焼結体と比べると抵抗率が高い結果となったことを合わせて考えると、成型・焼結技術に改良の余地があると思われる。

直径 6 インチ程度のターゲットの外注試作において、相対密度 95%以上のターゲットを試作することができた。四探針法でターゲットの抵抗率を測定し、ホール効果法による抵抗率を推定したところ、湿式反応 Al 1.0at%_CIP（冷間等方圧プレス品）で $1.69 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、湿式反応 Al 1.0at%_HP（ホットプレス品）で $5.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を得た。目標とした抵抗率を達成することができたと判断される。

1-3-3 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末及び焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜

1-3-3-1 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び膜特性評価

低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いたスパッタ成膜及び作製した膜の特性評価を実施した。薄膜太陽電池用透明電極用途を想定した Al 含有量を Al/Zn+Al 原子比約 1%として調整した ZnO 系粉末をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の抵抗率 (ρ)、ホール移動度 (μ) 及びキャリア密度 (n) 等の電気的特性の評価、並びに透過

率等の光学的特性の評価を実施した結果、市販の ZnO 及び Al₂O₃粉末上記と同様の Al 含有量に調整し、焼成して作製した粉末をターゲットに用いて作製した AZO 膜と比較して、基板上での抵抗率分布を大幅な低減を実現できた。

また、作製した AZO 膜の最低抵抗率は約 $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であったが、膜厚が約 500nm であり、かつ太陽電池用透明電極への応用を目的として、膜中の Al 含有量を約 0.7at.%と低抵抗を実現できる Al 含有量と比較してかなり少な目に設定していることから、研究開発目標値である $3-4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と比較して抵抗率が高い結果となった。したがって、Al 含有量を低抵抗率を得られやすい含有量に調整した粉末ターゲットを用い、膜厚を厚く作製することにより研究開発目標である $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ をほぼ達成できると考えられる。

作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高い透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、膜単体では 90%以上の透過率を実現できており、研究開発目標の平均可視光透過率 90%以上を達成できた。

1-3-3-2 低酸素含有不純物共添加 ZnO 粉末を出発材料として用いて作製した焼結体をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び膜特性評価

低酸素含有不純物共添加 ZnO 系焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜及び作製した膜の特性評価を実施した。1-3-1 で述べた薄膜太陽電池用透明電極用途を想定した Al 含有量を Al/Zn+Al 原子比約 1%として調整した低酸素含有 ZnO 系粉末を出発材料として作製した焼結体をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の抵抗率 (ρ)、ホール移動度 (μ) 及びキャリア密度 (n) 等の電気的特性の評価、並びに透過率等の光学的特性の評価を実施した結果、最低抵抗率 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を実現できた、この値は、同様の成膜条件下で、市販の Al 含有量約 0.75at.%の AZO 焼結体をターゲットに用いて作製した AZO 膜の最低抵抗率が $9.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であったことと比較して、最低抵抗率の大幅な低減を実現できた。膜中の Al 含有量を約 0.7at.%と低抵抗を実現できる Al 含有量と比較してかなり少な目に設定していることから、研究開発目標値である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と比較すると抵抗率が高い結果となったが、Al 含有量を低抵抗率を得られやすい含有量に調整した焼結体ター

ゲットを用い、膜厚を厚く作製することにより研究開発目標である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ をほぼ達成できると考えられる。

しかしながら、低酸素含有 ZnO 系焼結体をターゲットに用いて作製した AZO 膜においては、市販の AZO 焼結体ターゲットを用いて作製した AZO 膜と比較して基板上での膜の抵抗率分布の抑制は実現できなかった。これは作製した焼結体ターゲットには焼結の不均一性が観察されること等から、ターゲット製造プロセスの完成度が不十分である可能性が高く、低酸素含有 ZnO 系粉末の長所を十分に活かしてきていない可能性が高いことがわかった。

作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、膜単体では研究開発目標である 90%以上の透過率を実現できた。

また、作製した AZO 膜に化学的なエッチング処理を施すことにより表面テクスチャー構造を形成し、光の散乱効果の評価を実施した。その結果、膜厚 $2 \mu \text{m}$ に成膜した AZO 膜を表面から約 400nm の深さまでエッチングすることにより表面にテクスチャー構造を形成できた。膜の光の散乱効果の評価指標としては一般にヘイズ率が用いられるが、作成した AZO 膜は、波長 400-1200nm の範囲で 90-20%のヘイズ率が実現でき、十分な光散乱効果が得られることがわかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人岐阜県産業経済振興センター モノづくりセンター 事業推進部 大藪 周三

電話 058-277-1093 FAX 058-273-5961

E-mail ooyabu@gpc-gifu.or.jp

第2章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末の製造技術の開発

(実施者：ハクスイテック株式会社)

湿式反応法で比表面積 $4.8 \sim 6.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ボールミル法で $1.5 \sim 3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末を得た。湿式反応法で作製した粉末はボールミル法に比べると比表面積が大きい結果となった。湿式反応法は粒子径の小さい粉末を得るには有効な手法と言える。第 2 不純物を添加した場合では比表面積は $3.0 \sim 5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、湿式法では粒子径の小さい粉末を得るこ

とができた。

不純物を添加した低抵抗の酸化亜鉛系粉末について、第1添加不純物である Al と Ga 及び第2添加不純物である In と V の定量分析を、蛍光 X 線で検量線を作製して行ったところ、実測値は仕込値とほぼ同じ値となった。

アルミニウムドープ品、ガリウムドープ品共に、ボールミル法に比べ湿式反応法で作製した粉の方が、体積抵抗率が低くなった。同じ充填密度で比較すると、アルミニウム添加品で 1/50,000、ガリウム添加品で 1/3 となった。アルミニウムドープ品に比べてガリウムドープ品の方が、体積抵抗率が低くなった。同じ充填密度で比較すると、湿式反応法で 1/280、ボールミル法で 1/3,000,000 となった。第1不純物 Al に加えて第2不純物 In や V を共添加した粉は、第1不純物のみを添加した場合と比べて同等以下の体積抵抗率となった。同じ充填密度で比較すると、In 添加品で 1/5、V 添加品で 1/18 となった。

今回測定したフォトルミネッセンスの結果から、酸素欠陥の有無について議論するのは難しいが、低抵抗酸化亜鉛系粉末の導電メカニズムについて考察する基礎データが得られた。第2不純物を加えると、バンド端の励起子によると推測される 379nm 付近での発光と酸素欠陥または格子間亜鉛などによると推測される 510nm 付近での弱い発光が観察された。

第1不純物を添加して還元焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成すると、重量増が見られた。ボールミル法に比べ湿式反応法は5倍程度の重量増加率であった。粉の表面が酸化することによって重量が増加したものと考えられる。重量増加率を比表面積で割り、単位表面積あたりで規格化すると、重量増加率は湿式反応法で 0.017%、ボールミル法で 0.015%であった。湿式反応法ではボールミル法に比べ酸素含有量が 13%低減したと推測される。第2不純物を添加して還元焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成した場合も、同様に重量増が見られた。ボールミル法に比べ In を共添加した湿式反応法は2倍程度の重量増加率であった。重量増加率を比表面積で割って規格化すると、In を共添加した湿式反応法は 0.017%増であったので、In を共添加した湿式反応法ではボールミル法に比べ酸素含有量が 13%低減したと推測される。

ボールミル品と湿式反応品では焼結が進む条件が異なった。湿式反応品はより高温で焼結が進んだ。湿式反応では添加物の違いでも焼結の進み方が異なった。Al 添加品は 1050°C 付近で収縮率のピークが見られたが、Ga 添加品は 900°C 付近と 1200°C 付近

で2つの収縮率のピークが見られた。焼結添加する不純物の種類により焼結条件を検討する必要があることが分かった。第2不純物としてV共添加品は焼結条件が大きく異なり、1100℃付近で焼結が急激に進んだ。Vの僅かな添加量が影響したと推測される。また、大気雰囲気と比べ窒素雰囲気では、より低温で焼結が進んだ。焼結雰囲気によっても焼結条件を検討する必要がある。

湿式反応法で作製した粉末はボールミル法に比べ凝集粒径が大きかった。湿式反応で生成した微粒子による凝集と推測される。第1不純物添加の場合と同様に第2不純物添加品と同様に、ボールミル法に比べ湿式反応法で作製した粉末は凝集粒径が大きかった。湿式反応で生成した微粒子による凝集と推測される。粒子径の大きさや形状は、成型性や焼結性に影響すると推測される。今後、これらの関連性を調べる必要がある。

2-1 第1不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発 <<研究開発項目①-1>>

本節の計画と実績を表2-1にまとめた。

表2-1. 実施項目と計画および実績

実施項目	計画	実績
粉末の作製	湿式反応によって、Zn主成分に対して、第1添加物としてAl、GaもしくはB等のドナー不純物を添加した前駆体を合成し、これを雰囲気制御した温度条件のもとで焼成することによって均一固溶させた酸化亜鉛粉末を作製し、低酸素含有不純物添加ZnO系粉末を実現する。焼成雰囲気としては、窒素ガスのような不活性ガスの他に、還元性ガスを用いる。	湿式反応によって、Zn主成分に対して、第1添加物としてAl、Ga、Bのドナー不純物を添加した前駆体を合成した。これらを雰囲気制御した温度条件のもとで焼成することによって均一固溶させた低酸素含有不純物添加ZnO系粉末を作製した。焼成雰囲気としては、水素ガスを用いた。比較材料として、ボールミル法で酸化亜鉛粉末と酸化アルミニウム粉末または酸化ガリウム粉末を混合した粉末を作製した。
不純物	得られたZnO系粉末の不純物分析を行う。	蛍光X線分析装置で得られたZnO系粉末の不純物を分析した。
比表面積	計画なし。	BET法により粉末の比表面積を測定した。
体積抵抗率	オートグラフを用いて粉末の圧密と比抵抗の関係を計測する。	オートグラフを用いて粉末の圧密と比抵抗の関係を計測した。
酸素欠陥	分光蛍光光度計を用いて格子欠陥を調べることにより酸素欠陥と蛍光の関係を分析する。	分光蛍光光度計で蛍光を測定し、基礎データを取得した。水素ガス雰囲気で焼成した直後の粉末を大気雰囲気で焼成し重量変化を測定した。

焼結条件	冷間等方圧プレスで作製した圧粉体テストピースの熱機械分析によって焼結条件を把握する。	冷間等方圧プレスで作製した圧粉体テストピースの熱機械分析によって焼結条件を把握した。
SEM	計画なし	粉末をSEMで観察した。

次に第1不純物添加 ZnO 系粉末に関する上記の実績に対応するデータの例を示す。

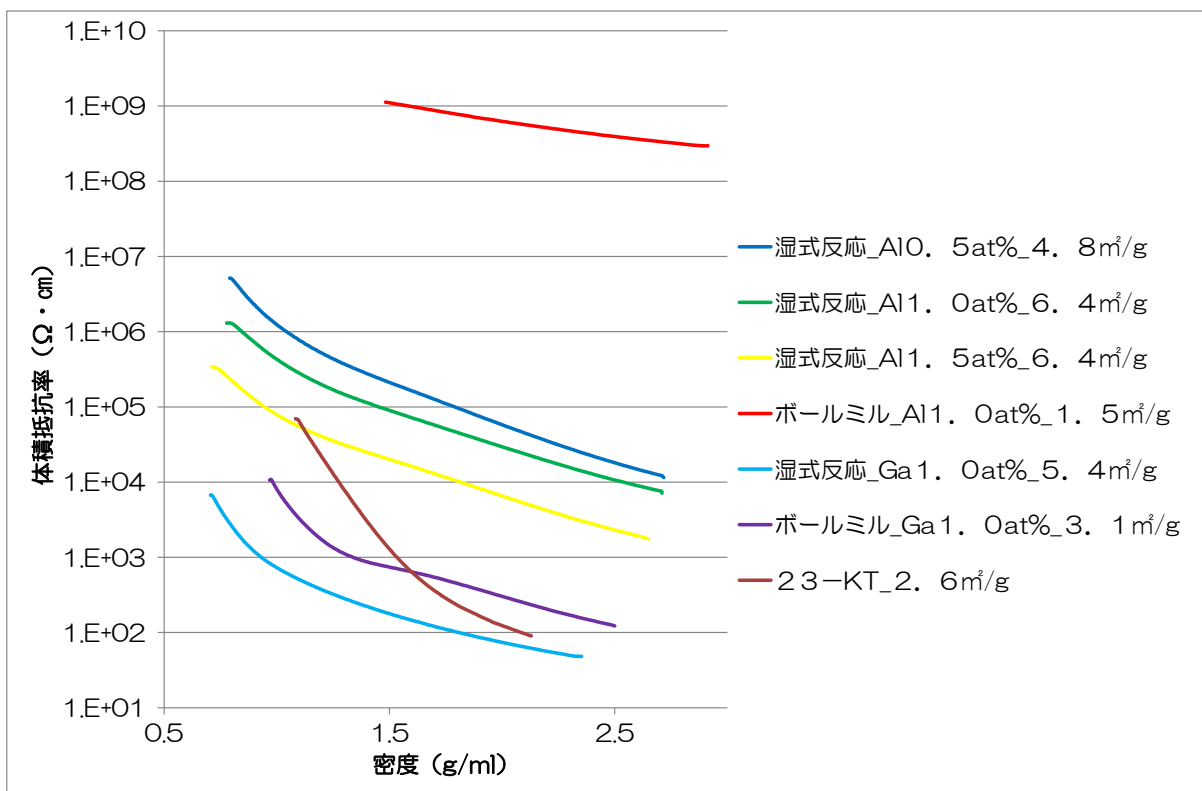


図 2-1. オートグラフを用いて測定した粉体の圧密度と体積抵抗率測定の関係

表 2-2. 800°C 大気雰囲気加熱後の重量増加率と比表面積による規格化

	重量増加率	重量増加率 /比表面積
湿式反応_Al1. 0at%_6. 4m ² /g	0. 109%	0. 017%
ボールミル_Al1. 0at%_1. 5m ² /g	0. 023%	0. 015%

2-2 第2不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発 <<研究開発項目①-2>>

本節の計画と実績を表 2-3 にまとめた。

表 2-3. 実施項目と計画及び実績

実施項目	計画	実績
粉末の作製	湿式反応によって、Zn 主成分に対して、第1添加物としての Al、Ga もしくは B 等のドナー不純物に加	湿式反応によって、Zn 主成分に対して、第1添加物としての Al のドナー不純物に加えて、

	えて、第2共添加不純物としてバナジウム、インジウムもしくはモリブデン等を加えた前駆体を合成し、これを雰囲気制御した温度条件のもとで焼成することによって均一固溶させた酸化亜鉛粉末を作製し、上記 2-1 と同等以下の低抵抗率・低酸素含有量の不純物共添加 ZnO 系粉末を実現する。焼成雰囲気としては、窒素ガスのような不活性ガスの他に、還元性ガスを用いる。	第2共添加不純物としてバナジウム、インジウムもしくはモリブデンを加えた前駆体を合成し、これを雰囲気制御した温度条件のもとで焼成することによって均一固溶させた酸化亜鉛粉末を作製し、上記 2-1 と同等以下の低抵抗率・低酸素含有量の不純物共添加 ZnO 系粉末を作製した。焼成雰囲気としては、水素ガスを用いた。
不純物	得られた ZnO 系粉末の不純物分析を行う。	蛍光 X 線分析装置で得られた ZnO 系粉末の不純物分析を行った。
比表面積	計画なし。	BET 法により粉末の比表面積測定を行った。
体積抵抗率	オートグラフを用いて粉末の圧密と比抵抗の関係を計測する。	オートグラフを用いて粉末の圧密と比抵抗の関係を計測した。
酸素欠陥	分光蛍光光度計を用いて格子欠陥を調べることにより酸素欠陥と蛍光の関係を分析する。	分光蛍光光度計で蛍光を測定し、基礎データを取得した。水素ガス雰囲気中で焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成し重量変化を測定した。
焼結条件	冷間等方圧プレスで作製した圧粉体テストピースの熱機械分析によって焼結条件を把握する。	冷間等方圧プレスで作製した圧粉体テストピースの熱機械分析によって焼結条件を把握した。
SEM	計画なし	粉末を SEM で観察した。

次の表 2-4 に第2不純物添加 ZnO 系粉末に関して酸素含有量低減を計測した例を示す。

表 2-4. 800°C大気雰囲気加熱後の重量増加率と比表面積による規格化

	重量増加率	重量増加率 ／比表面積
湿式反応_ Al 1.0at%+In 0.2at%_3.0 m ² /g	0.050%	0.017%
ボールミル_ Al 1.0at%_1.5 m ² /g (比較材料)	0.023%	0.015%

第3章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末を用いたスパッタ用焼結体ターゲットの試作 (実施者：ハクスイテック株式会社)

3-1 不純物共添加ターゲット用低酸素含有 ZnO 系焼結体の開発

<<研究開発項目②-1>>

前節で述べた熱機械分析の結果を利用して、直径1インチの焼結体を作製することによって、粉末の焼結性を調べた。密度 5.6 以上の焼結体を作製することができた。窒素雰囲気下で焼結した場合は大気雰囲気焼結よりも抵抗率が低くなり、Al 1.0at%添加品で $7.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、Al 1.0at%+In 0.2at%添加品で $1.06 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度は $1.89 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となった。

焼結体のフォトルミネッセンスを測定したところ、窒素雰囲気焼結では、510nm 付近の格子間亜鉛または酸素欠陥を示すと推測されるピークは見られなかったが、大気雰囲気焼結では 510nm 付近のピークが見られた。V 添加品で最も強いピークが見られた。粉末の試験結果と同様に、今回のフォトルミネッセンスの結果から、低抵抗酸化亜鉛の導電メカニズムについて考察する基礎データが得られた。

焼結体の抵抗率の温度依存性を調べたところ、温度上昇すると抵抗率が若干高くなる傾向が見られた。これに対して V 添加品は温度上昇すると抵抗率が低くなった。また、焼結体の熱伝導率は温度上昇と共に低くなった。

SEM 観察の結果、添加物の種類によって焼結体表面の粒子形状が異なることがわかった。Al 添加品ではボールミル法に比べ湿式反応法の方が、粒子径が小さかった。焼結体内部では空隙が見られたので、成型・焼結技術に改良の余地があると思われる。

直径3インチ程度のターゲット試作において、湿式反応 Al 1.0at%品で相対密度 99.6%、湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%品で相対密度 96.9%のターゲットを試作することができた。ターゲット表面を研磨後、表面観察した。湿式反応 Al 1.0at%品では斑点が、湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%品では色むらが見られた。四探針法（三菱化学社製ロレスターEP）でターゲットの抵抗率を測定した。1インチ焼結体と比べると抵抗率が高い結果となった。成型・焼結条件に改良の余地があると思われる。

直径6インチ程度のターゲットの外注試作において、相対密度95%以上のターゲットを試作することができた。四探針法（三菱化学社製ロレスターEP）でターゲットの抵抗率を測定した。1インチ焼結体で調べた相関からホール効果法による抵抗率を推測すると、湿式反応 Al 1.0at%_CIP（冷間等方圧プレス品）で $1.69 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、湿式反応 Al 1.0at%_HP（ホットプレス品）で $5.00 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を得た。

本節の計画と実績を次表にまとめた。

表 3-1. 実施項目と計画及び実績

実施項目	計画	実績
密度	計画なし。	1次成型品と冷間等方圧プレス品及び焼結体の寸法測定により密度を測定した。焼結体は、アルキメデス法でも測定した。
ホール効果	焼結体の低抵抗を担うキャリア濃度と易動度をホール効果測定装置する。	焼結体の低抵抗を担うキャリア濃度と易動度及び体積抵抗率をホール効果測定装置した。
酸素欠陥	酸素欠陥を分光蛍光光度計で測定する。	分光蛍光光度計で蛍光を測定し、基礎データを取得した。
抵抗率温度依存性	焼結体比抵抗の温度依存性を熱物性測定装置で評価する。	焼結体比抵抗の温度依存性を熱物性測定装置にて評価した。
熱伝導率温度依存性	熱伝導度の温度依存性を熱物性測定装置で評価する	熱伝導度の温度依存性を熱物性測定装置で評価した。
SEM	計画なし。	焼結体表面及び内部をSEMで観察した。
直径3インチ程度のターゲット試作	冷間等方圧プレスによって直径3インチ程度の成型体を試作し、雰囲気焼結することによって、成型条件・焼結条件を調べる。	冷間等方圧プレスによって直径3インチ程度の成型体を試作し、大気雰囲気焼結することによって、成型条件・焼結条件を調べた。
直径6インチ程度のターゲット試作	直径6インチ、従来品と比較して10%以上酸素含有量を低減した円形小型スパッタ成膜用焼結体ターゲットを試作する。 6インチ程度の成型・焼結は外注にて行う。	直径6インチの円形小型スパッタ成膜用焼結体ターゲットを試作した。 圧粉体成型-焼結法と併せてホットプレス法で外注にて作製した。

表 3-2. 大気雰囲気焼結体のキャリア濃度、易動度、抵抗率測定結果

	キャリア濃度 (cm^{-3})	易動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
湿式反応 Al 0.5at%	-5.91E+19	56.3	1.89E-03
湿式反応 Al 1.0at%	-5.05E+19	64.1	1.95E-03
湿式反応 Al 1.5at%	-6.27E+19	52.8	1.95E-03
ボールミル Al 1.0at%	-5.53E+19	52.3	2.17E-03
湿式反応 Ga 1.0at%	-9.00E+19	36.4	2.38E-03
ボールミル Ga 1.0at%	-5.85E+19	39.6	2.81E-03
湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%	-5.44E+19	43.7	2.66E-03
湿式反応 Al 1.0at%+V 0.2at%	-1.22E+19	8.76E-03	7.16E+01

表 3-3. 窒素雰囲気焼結体のキャリア濃度、移動度、抵抗率測定結果

	キャリア濃度 (cm^{-3})	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
湿式反応 Al 1.0at%	-1.29E+20	62.0	8.05E-04
湿式反応 Al 1.0at% 表面研磨後	-1.34E+20	72.2	7.62E-04
湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at%	-1.89E+20	48.1	1.16E-03
湿式反応 Al 1.0at%+In 0.2at% 表面研磨後	-1.43E+20	50.7	1.06E-03

表 3-4. 研磨後の直径6インチ焼結体の抵抗率（単位： Ωcm ）

	四探針法	ホール効果法推測値
ボールミル Al 1.0at%_CIP	1.47E-02	6.51E-03
湿式反応 Al 1.0at%_CIP	3.98E-03	1.69E-03
湿式反応 Al 1.0at%_HP	1.19E-03	5.00E-04
湿式反応 Al 1.0at%+V 0.2at%	1.74E+02	8.00E+01
23-KT_CIP	2.87E-03	1.22E-03
湿式反応 Ga3.5at%_CIP	6.24E+03	2.87E+03
湿式反応 Al 1.0at%+V 0.2at%_HP	2.59E-03	1.14E-03
ノンドープ ZnO_CIP	—	—

第4章 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末及び焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜と膜特性の評価

（実施者：金沢工業大学）

4-1 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び特性評価：

<<研究開発項目③-1>>

【研究実施内容及び成果】

低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いたスパッタ成膜及び作製した膜の特性評価を実施した。例えば、薄膜太陽電池用透明電極用途を想定した Al 含有量を

Al/Zn+Al 原子比約 1%として調整した ZnO 系粉末をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の抵抗率 (ρ)、ホール移動度 (μ) 及びキャリア密度 (n) 等の電気的特性の評価、並びに透過率等の光学的特性の評価を実施した結果、市販の ZnO 及び Al₂O₃粉末上記と同様の Al 含有量に調整し、焼成して作製した粉末をターゲットに用いて作製した AZO 膜と比較して、基板上での抵抗率分布を大幅な低減を実現できた。図 4-1 に、23-KT 粉末及びレファレンス粉末をそれぞれターゲットに用いて作製した AZO 膜の電気的特性の基板上での分布を示した。

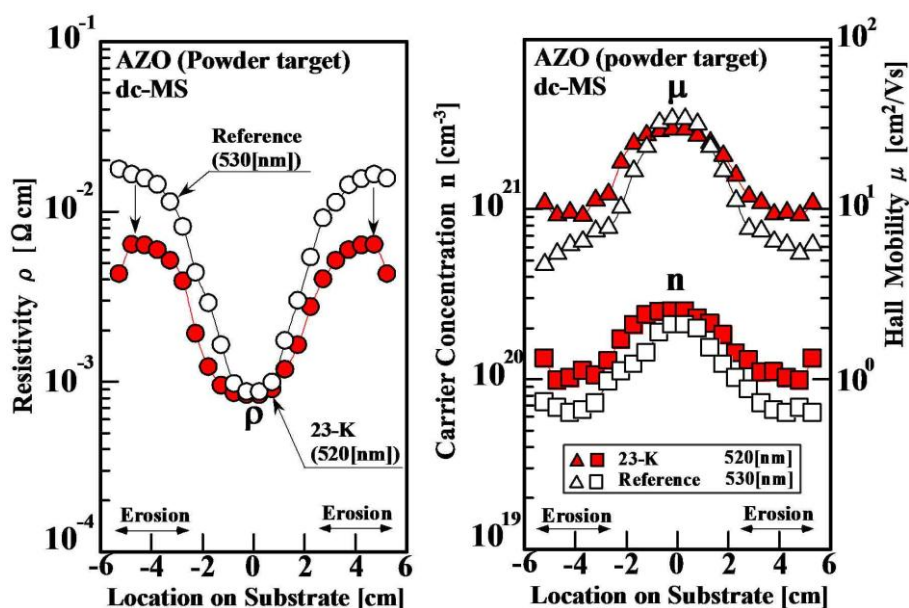


図 4-1 23-KT 及びレファレンス粉末をそれぞれターゲットに用いて作製した AZO 膜の抵抗率、ホール移動度及びキャリア密度の基板上での分布

また、作製した AZO 膜の最低抵抗率は約 $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であったが、膜厚が約 500nm であり、かつ太陽電池用透明電極への応用を目的として、膜中の Al 含有量を約 0.7at.% と低抵抗を実現できる Al 含有量と比較してかなり少な目に設定していることから、研究開発目標値である $3-4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と比較して抵抗率が高い結果となった。したがって、Al 含有量を低抵抗率を得られやすい含有量に調整した粉末ターゲットを用い、膜厚を厚く作製することにより研究開発目標である $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ をほぼ達成できると考えられる。

作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高い透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、膜単体では 90%以上の透過率を実現できており、研究開発目標

の平均可視光透過率 90%以上を達成できた。図 4-2 に、23-KT 粉末及びレファレンス粉末をターゲットに用いてそれぞれ作製した AZO 薄膜の典型的な透過率スペクトルを示した。

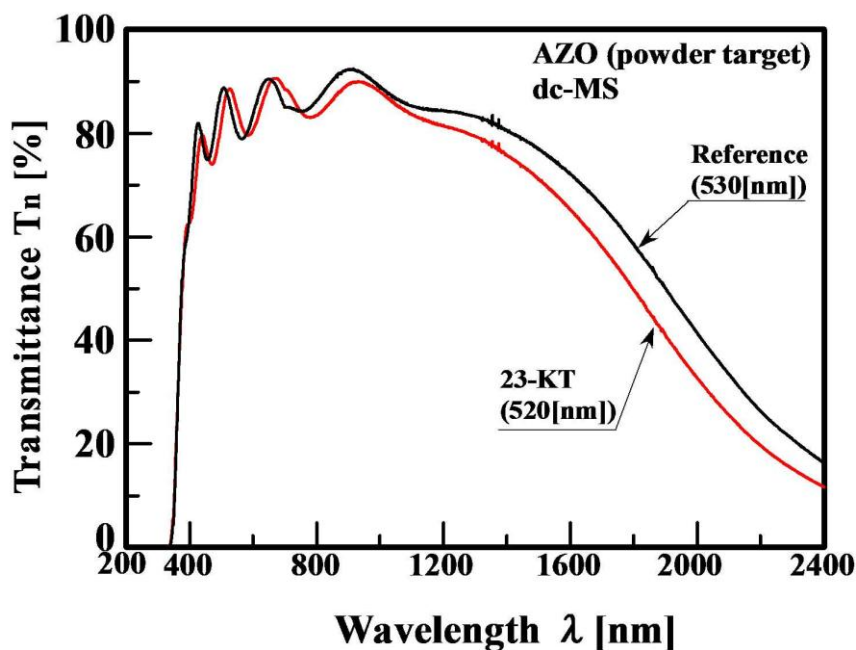


図 4-2 AZO 膜の典型的な透過率スペクトル

4-2 低酸素含有不純物共添加 ZnO 粉末を出発材料として用いて作製した焼結体をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び特性評価 <<研究開発項目③-2>>

【研究実施内容及び成果】

低酸素含有不純物共添加 ZnO 系焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜及び作製した膜の特性評価を実施した。薄膜太陽電池用透明電極用途を想定した Al 含有量を Al/Zn+Al 原子比約 1%として調整した低酸素含有 ZnO 系粉末を出発材料として作製した焼結体（図 4-3）をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の抵抗率 (ρ)、ホール移動度 (μ) 及びキャリア密度 (n) 等の電気的特性の評価、並びに透過率等の光学的特性の評価を実施した結果、最低抵抗率 $5.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を実現できた、この値は、同様の成膜条件下で、市販の Al 含有量約 0.75at.%の AZO 焼結体をターゲットに用いて作製した AZO 膜の最低抵抗率が $9.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であったことと比較して、最低抵抗率の大幅な低減を実現できた。膜中の Al 含有量を約

0.7at.%と低抵抗を実現できる Al 含有量と比較してかなり少な目に設定していることから、研究開発目標値である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と比較すると抵抗率が高い結果となったが、Al 含有量を低抵抗率を得られやすい含有量に調整した焼結体ターゲットを用い、膜厚を厚く作製することにより研究開発目標である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ をほぼ達成できると考えられる。



図 4-3 直径 6 インチ 23-KT 焼結体ターゲット

しかしながら、低酸素含有 ZnO 系焼結体をターゲットに用いて作製した AZO 膜においては、市販の AZO 焼結体ターゲットを用いて作製した AZO 膜と比較して基板上での膜の抵抗率分布の抑制は実現できなかった。これは作製した焼結体ターゲットには焼結の不均一性が観察されること等から、ターゲット製造プロセスの完成度が不十分である可能性が高く、低酸素含有 ZnO 系粉末の長所を十分に活かしてきれていない可能性が高いことがわかった。

作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、膜単体では研究開発目標である 90%以上の透過率を実現できた。

また、作製した AZO 膜に化学的なエッチング処理を施すことにより表面テクスチャー構造を形成し、光の散乱効果の評価を実施した。その結果、膜厚 $2 \mu\text{m}$ に成膜した AZO 膜を表面から約 400nm の深さまでエッチングすることにより表面にテクスチャー構造を形成できた。膜の光の散乱効果の評価指標としては一般にヘイズ率が用いられるが、。作成した AZO 膜は、波長 400-1200nm の範囲で 90-20%のヘイズ率を実現でき、十分な光散乱効果が得られることがわかった。

また、図 4-4 に as-deposited 及び表面テクスチャー構造を形成した AZO 膜の表面 SEM（電子顕微鏡）写真を示す。図 4-5 に、その膜の垂直透過率及び拡散透過率スペクトルを示す。また同図には、比較のために as-deposited（エッチング処理無し）AZO 膜についても示した。

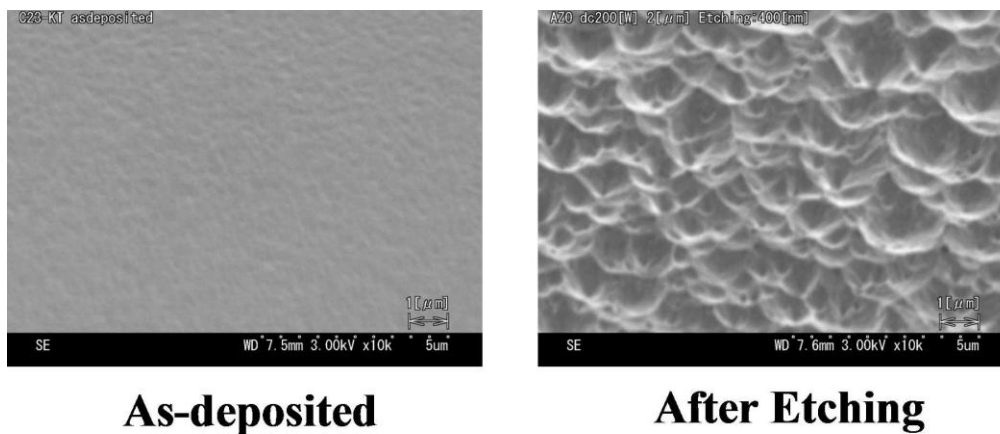


図 4-4 as-deposited 及びエッチング処理を施した AZO 膜の SEM 像

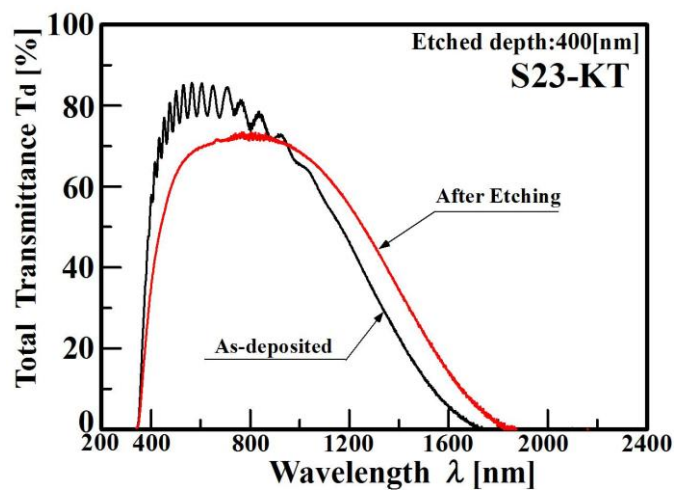


図 4-5 as-deposited 及びエッチング処理を施した AZO 膜の垂直透過率及び拡散透過率スペクトル

第5章 プロジェクトの管理・運営

総括研究代表者並びに副総括研究代表者と管理法人の連絡調整のもとでプロジェクトの進行管理を行った。

その中で、次の日程で研究開発委員会を開催した。

◆ 研究開発委員会の開催

平成 23 年 5 月 18 日 第 1 回委員会

平成 23 年 9 月 9 日 第 2 回委員会

第6章 全体総括

6-1 研究開発成果

2-1 の第 1 不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発では、現状の Al、Ga もしくは B 等のドナー不純物を添加した ZnO 系粉末と比較して酸素含有量を 10%以上低減した低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末を実現することを最終目標とした。還元焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成し重量増を測定した。ボールミル法に比べ湿式反応法は 5 倍程度の重量増加率であった。粉の表面が酸化することで重量が増加したと推測し、重量増加率を比表面積で割り規格化した。湿式反応法で 0.017%、ボールミル法で 0.015%であった。湿式反応法ではボールミル法に比べ酸素含有量が 13%低減したと推測される。

2-2 の第 2 不純物添加低抵抗系粉末の製造技術の開発では、共添加不純物として、バナジウム、インジウムもしくはモリブデン等を加えた Al、Ga、もしくは B 添加 ZnO 粉末において、上記 2-1 と同程度もしくはそれ以下の低酸素含有不純物共添加 ZnO 粉末を実現することを最終目標とした。還元焼成した直後の粉末を大気雰囲気中で焼成し重量増を測定した。ボールミル法に比べアルミニウムにインジウムを共添加した湿式反応法は 2 倍程度の重量増加率であった。粉の表面が酸化することで重量が増加したと推測し、重量増加率を比表面積で割り規格化した。インジウムを共添加した湿式反応法で 0.017%であった。インジウムを共添加した湿式反応法ではボールミル法に比べ酸素含有量が 13%低減したと推測される。

3-1 の不純物共添加ターゲット用低酸素含有 ZnO 系焼結体の開発では、上記 2-1 で実現した低酸素含有不純物添加酸化亜鉛粉末並びに 2-2 で実現した低酸素含有不純物共

添加酸化亜鉛粉末を出発原料として、 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の低抵抗率円形小型低酸素含有スパッタ用ターゲット（直径6インチ程度）を試作することを最終目標とした。抵抗率の評価は1インチ程度の焼結体で行い、2-1 の低酸素含有不純物添加酸化亜鉛粉末 Al 1.0at%品で $7.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、2-2 の低酸素含有不純物共添加酸化亜鉛粉末 Al 1.0at%+In 0.2at%添加品で $1.06 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率であった。目標に対して1.5から2.1倍高い抵抗率であった。SEMで焼結体内部を観察すると、空隙が見られる。成型・焼結技術によりまだ改善されると思われる。直径6インチの Al 1.0at%ホットプレス法焼結体では表面抵抗より推定した抵抗率は $5.00 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を達成したと見られる。

4-1 では薄膜太陽電池用透明電極用途を想定した Al 含有量を Al/Zn+Al 原子比約1%として調整した ZnO 系粉末をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の電気的特性の評価、並びに透過率等の光学的特性の評価を実施した結果、市販の ZnO 及び Al_2O_3 粉末上記と同様の Al 含有量に調整し、焼成して作製した粉末をターゲットに用いて作製した AZO 膜と比較して、基板上での抵抗率分布の大幅な低減を実現できた。また、作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高い透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、AZO 膜単体では 90%以上の透過率を実現できており、研究開発目標の平均可視光透過率 90%以上を達成できた。

4-2 では低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末を出発材料として作製した焼結体をターゲットに用いるマグネトロンスパッタリング法による ZnO 系透明導電膜の作製及び特性評価を実施し、以下の研究成果を得ることができた。

例えば、薄膜太陽電池用透明電極用途を想定して調整した低酸素含有 ZnO 系粉末を出発材料として作製した焼結体をターゲットに用いて膜厚約 500nm の AZO 薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製し、作製した膜の電気的特性の評価、並びに透過率等の光学的特性の評価を実施した結果、最低抵抗率 $5.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を実現できた、膜中の Al 含有量を約 0.7at.%と低抵抗を実現できる Al 含有量と比較してかなり少な目に設定していることから、研究開発目標値である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と比較すると抵抗率が高い結果となったが、Al 含有量を低抵抗率を得られやすい含有量に調整した焼結体ターゲットを用い、膜厚を厚く作製することにより研究開発目標である $2-3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ をほぼ達成できると考えられる。しかしながら、低酸素含有 ZnO 系焼結体をターゲットに用い

て作製した AZO 膜においては、市販の AZO 焼結体ターゲットを用いて作製した AZO 膜と比較して基板上での膜の抵抗率分布の抑制は実現できなかった。これは作製した焼結体ターゲットには焼結の不均一性が観察されること等から、ターゲット製造プロセスの完成度が不十分である可能性が高く、低酸素含有 ZnO 系粉末の長所を十分に活かしてきていない可能性が高いことがわかった。

作製した AZO 膜は可視光から近赤外領域(波長 1300nm 程度)まで 85%以上の高透過率を実現できた。当該スペクトルは、基板であるガラスでの反射及び吸収を含んだ状態でのデータであることから、AZO 膜単体では研究開発目標である 90%以上の透過率を実現できた。また、作製した AZO 膜に化学的なエッチング処理を施すことにより表面テクスチャー構造を形成し、光の散乱効果の評価を実施した。その結果、膜厚 2 μ m に成膜した AZO 膜を表面から約 400nm の深さまでエッチングすることにより表面にテクスチャー構造を形成でき、十分な光散乱効果が得られることがわかった。

6-2 研究開発後の課題：補完研究に向けた取り組み

6-2-1 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系粉末をターゲットに用いたスパッタ成膜

今回、成膜及び特性評価を実施した Al 添加 ZnO (AZO) 粉末(サンプルコード：23-KT) 以外にハクスイテックにおいて作製された低酸素含有 ZnO 系粉末を表 6-1 に示す。同図に示すように、AZO 粉末においては、Al 含有量及び粉末粒径を変化させている。これらの粉末をターゲットに用いてスパッタ成膜を実施し、その膜特性を評価することにより、不純物添加量及び粒径の最適化のためのデータをハクスイテックにフィードバックする。また、V 共添加 AZO 粉末をターゲットとして用いて作製する AZO:V 薄膜については、膜の電氣的及び光学的特性に加えて、特に太陽電池用透明導電膜として重要な性能である高温・高湿度雰囲気下での長期にわたる経時安定性の評価を実施し、データをハクスイテックにフィードバックする予定である。

6-2-2 低酸素含有不純物共添加 ZnO 系焼結体をターゲットに用いたスパッタ成膜

今回、成膜及び特性評価を実施した Al 添加 ZnO (AZO) 粉末(サンプルコード：23-KT) を出発材料に用いた焼結体ターゲット以外にハクスイテックにおいて作製された低酸素含有 ZnO 系焼結体ターゲットを図 6-1 に示す。同図に示すように、AZO 粉末においては、Al 含有量及び粒径の異なる粉末を出発材料として焼結体ターゲットを作製

している。これらの焼結体ターゲットに用いてスパッタ成膜を実施し、その膜特性を評価することにより、焼結体ターゲット製造における出発材料粉末の不純物添加量及び粒径の最適化のためのデータをハクスイテックにフィードバックする。また、V 共添加 AZO 焼結体をターゲットとして用いて作製する AZO*V 薄膜については、上述した粉末の場合と同様に、膜の電氣的及び光学的特性に加えて、特に太陽電池用透明導電膜として重要な性能である高温・高湿度雰囲気下での長期にわたる経時安定性の評価を実施し、データをハクスイテックにフィードバックする。今回成膜及び特性評価を実施した 23-KT 焼結体ターゲットにおいては、上述したように焼結体作製プロセスにおいて、焼結の不均一性や酸化が生じている恐れがあり、必ずしも材料粉末の優れた酸素抑制効果を十分に活かしきれていないと思われる。従って、補完研究においては、セラミック焼結体製造のスペシャリストであるアドバイザー企業とのコラボレーション等を積極的に進めることにより焼結体製造技術の向上を図る予定である。

6-3 事業化展開

粉末としては従来法より低抵抗かつ低酸素と推測されるものを作製することができた。今後はターゲットメーカーへの PR、ユーザーからの評価結果に対するフィードバックを行い、ターゲット向けの低酸素含有不純物添加酸化亜鉛粉末のデファクトスタンダードとなることを目指す。

現在の国内スパッタ用ターゲット材向け ZnO 粉末の販売量は 10 t / y 程度であると推定される。この販売量はスパッタ用ターゲット材の試作段階であり、各需要家で ZnO 製膜の安定性等において様々な問題を抱えている。今回の開発テーマである低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末の開発を達成することで、スパッタリング向け ZnO 系ターゲット材を使った、安定した製膜結果が得られ、各用途での本格的な ZnO 系スパッタ用ターゲット材の採用が促進されることが可能となる。

ディスプレイ向けは既に量産化の市場になっており透明導電膜の材料置き換えはタイミングを計っている段階である。レアメタルの供給不安は需要家も認識しており、開発した低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末とその粉末を原料としたターゲットサンプルまたその製膜データを提供することで、安定した透明導電膜の実現が可能であることを実証していく。有機 EL など新規事業の立ち上げには ZnO 系ターゲット材が採用されるように備える。

薄膜系太陽電池向けの導電膜の形成は ZnO が注目されまた、採用は始まっている。しかし発電効率の向上には長波長の制御が不可欠であり、今現在は実現されていない。この長波長制御を解決した低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末は需要家が待ち望んでいる内容であり、開発と同時に実需が期待できる。したがって 1 年目の検証後 2 年目以降からの本格的導入を見込むことができる。薄膜系太陽電池の市場拡大と共に開発した ZnO 系粉末の販売を拡販していく。ターゲット材サンプルとその製膜データが長波長の制御されていることを実証することで ZnO 系粉末の販売につなげる。

省エネ用エコ硝子はすでに銀超薄膜などで市場が立ち上がっている。ZnO でこの機能を実現することは、低コストまた可視光の透過率向上が実現でき、需要をさらに喚起させうる内容である。1 年目からの低酸素含有不純物添加 ZnO 系粉末の販売を見込む。ターゲット材とその製膜データを提供することでこの性能を証明し、開発した ZnO 系粉末の販売につなげる。