

透明導電膜用ターゲットの最新動向

東京研究所 新材料・無機分野

内海健太郎
 渋谷見哲夫

1. はじめに

近年、LCD（Liquid Crystal Display）、太陽電池市場が急速に拡大しつつある。これらデバイスには、光を透過しかつ電気伝導性を有する透明導電膜が使用されている。その透明導電膜の代表がITO（酸化スズ添加酸化インジウム）である。ITO薄膜は、電導性が高い、高い可視光透過率を持つ、酸を用いた微細加工性に優れるといった特徴を有するため、長年に渡り透明導電膜の主役の座を不動のものとしてきた。

しかし、ITOの原料であるインジウム（In）は希少金属で資源的な問題があり、近年の急激な需要の拡大から安定供給に対する不安が指摘されている。

また、'02～'03年には100US\$/kg程度で安定していた金属Inの建値が、相次ぐ鉱山の閉鎖と需要の増加を受けて急激に上昇し、2005年には1,000US\$/kgを超えるに至った（図1参照）。'06に入り、Inのリサイクル（ターゲット、防着板、エッチング液などからの回収）が進んだこともあり、740US\$/kgで安定しているが、予断を許さない状況である。このような背景から、ITOターゲットの使用効率を増加させる試みやITO代替透明導電膜材料の検討が必要となっている。

ITO薄膜の製造方法は、スプレー熱分解法、Chemical Vapor Deposition（CVD）法等の化学的成膜法と、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等の物理

的成膜法に大別される。中でもスパッタリング法は大面積均一成膜が可能でかつ高性能の膜が得られる成膜法であることから、FPD製造ラインの多くで採用されている。このため、ITOの使用効率向上や代替材料を考える際には、既存設備が有効利用できるスパッタリング法による成膜を前提とし、使用するカソードあるいはターゲットの改良によることが好ましい。

そこで、本稿では一般的なdcマグネトロンスパッタリング用ターゲット材料の観点から、ITOターゲットの使用効率向上を可能とする円筒形ITOターゲットおよびITO代替材料の特徴と開発状況についてまとめる。

2. ITO円筒ターゲット

[1] 円筒ターゲットとは

円筒ターゲットは、図2-(a)に示すように回転しながらスパッタすることが可能な円筒形状のターゲットであり、ローテータブルカソードを備えたスパッタ装置で使用される。全面がエロージョンとなるため、従来のプレーナターゲット図2-(b)と比べて2.5倍以上の高い利用効率となる。また、円筒ターゲットは、プレーナターゲットと厚みおよび幅（円筒ターゲットでは直径）が同じであれば、ターゲットの体積が約3倍となるため、ターゲット寿命の増加が可能である。さらに、熱容量も増加するためターゲットを効率的に冷却できる。そのため、円筒ターゲットは通常のプレーナターゲットでは溶融してしまう程の高パワーを投入することが可能とされており、成膜プロセスのスループットの増加が期待できる。円筒ターゲットの特徴を表1に示す。

表1 円筒ターゲットのメリット

| | |
|---------|---------------------------------|
| 利用効率 | プレーナターゲットの2.5倍 |
| 成膜速度 | プレーナターゲットの最大3倍 |
| ターゲット容量 | プレーナターゲットの3倍 （厚さ、幅/直径が同等な場合） |
| 安定性 | 異常放電少 |

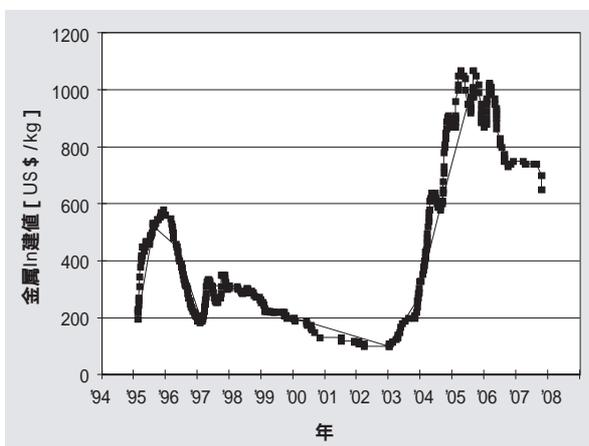


図1 金属インジウム価格の推移

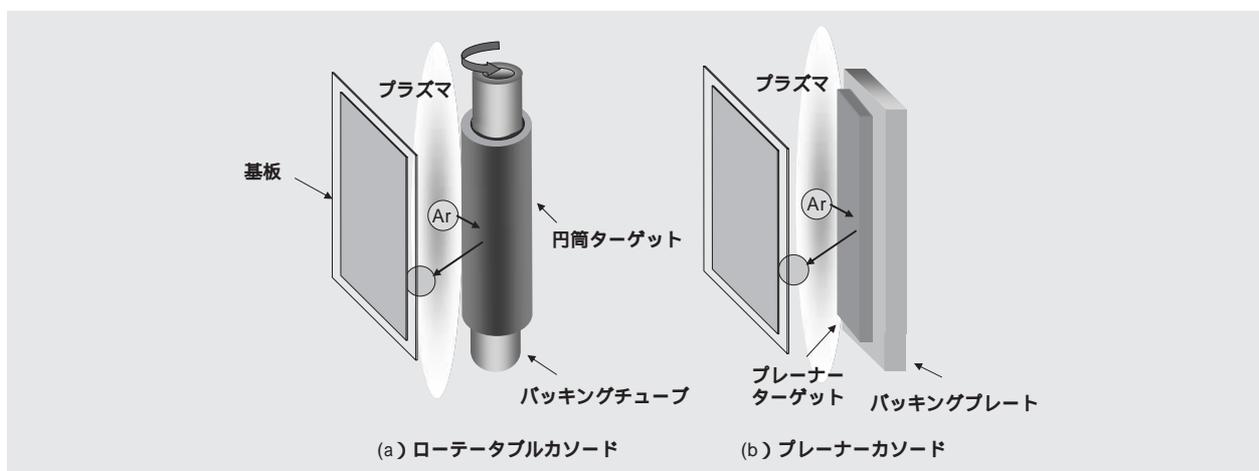


図2 成膜イメージ図

このような特徴を活かし、円筒ターゲットはこれまで主に建築建材用や自動車ガラス用のコーティングに使用されてきた。しかし、今までFPDの分野では以下の理由で円筒ターゲットの普及が進んでいなかった。

- ・ 比較的小さな基板サイズではローテータブルカソードの費用対効果が得られない
- ・ 実生産に使用可能なITO円筒ターゲットが存在していなかった

ところが、最近になってFPDの分野でも基板の大型化が進み、かつコスト削減へ必要性が増加したことなどからローテータブルカソードを導入し円筒ターゲットを使用しようとする試みが始まっている。

[2] ITO円筒ターゲットについて

円筒ターゲットは、円筒形状のバックングチューブ上に形成される(図2-(a))。バックングチューブはターゲットを支持し、チューブ内部に流れる冷却水によりターゲットを冷却する役割を持つ。ターゲットが加工しやすい金属材料は比較的簡単に円筒形状に成形でき、バックングチューブに接合できる。しかし、セラミックス材料のように成形・加工が難しい材料は、溶射法によりバックングチューブ上に直接形成されるのが一般的であった。溶射法は、加熱により熔融または軟化させた粒子状の材料を基材(ここではバックングチューブ)表面に衝突させて凝固・堆積させる方法のため、気泡がターゲット内に残存しやすく、肉厚で高密度ターゲットを作成することは難しいとされている。しかし、ITOターゲットの場合、ターゲットの密度は放電や膜特性に大きな影響を与えることが知られており、そのため密度の高いターゲットが望まれている。

図3に、プレーナターゲットの場合のITOターゲ

ット密度に対するパーティクル発生量および膜の抵抗率の関係を示す。ITOターゲットは密度が高いほどパーティクルが少なく膜の抵抗率も低い。また、ターゲット密度は、スパッタ時間の経過に伴いITOターゲット表面に発生する黒色の突起(ノジュール)の発生とも相関があることが知られている¹⁻⁴⁾。そのため、ターゲット製造メーカーはターゲットの密度を高めることにより放電安定性を改善してきた。現在では、99.5%以上の極めて高い密度のプレーナターゲットが一般的に使用されるようになっている。従って、円筒ターゲットにおいても、現在のプレーナターゲットと同等の密度を備えていることが望ましいと考えられる。

[3] 東ソーITO円筒ターゲットの特徴

東ソーは長年にわたり、粉末を成形、焼成して相対密度99.7%以上の高密度ターゲットを製造販売してきた。そして、FPD分野での豊富な実績と技術ノウハウを有している。また、高効率ターゲット(エロージョ

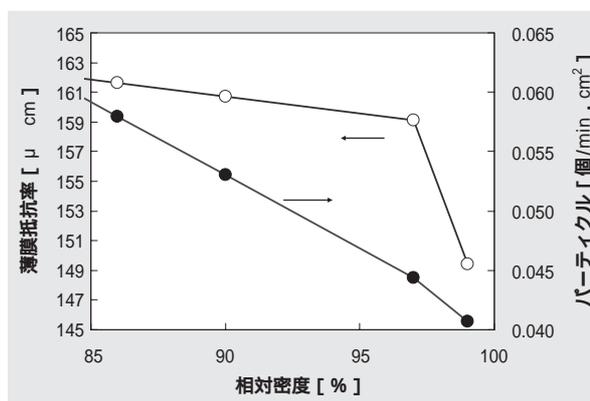


図3 ターゲット相対密度と薄膜抵抗率およびパーティクル付着数の関係

ンの部分を肉厚にしたターゲット)の様な色々な形状のターゲットの生産も手がけている(図4)。今回、ここで培った異形状ターゲットの製造術を活用し、プレーナータラゲットと同等の製法で高品質な円筒ターゲットの開発に成功した。更に、独自のボンディング技術により従来のプレーナと同等のボンディング材料によりバックングチューブと円筒ターゲットを接合する事にも成功した。これにより、スパッタリング中に発生するターゲットとバックングチューブの応力をボンディング層で緩和することが可能となり、プレーナターゲットと同様にターゲットのクラックを抑制することができるようになった。図5に内径133mm, 厚さ7mm, 長さ1000mmの多分割ITO円筒ターゲットの外観写真を示す。また、表2に東ソーのITO円筒ターゲットの特徴を示す。

我々が開発したITO円筒ターゲットの製造方法はZAOターゲット等の他の材料へも応用が可能であり、FPD分野のみならず太陽電池など種々の分野における円筒ターゲットの応用に道を開くものと考えられる。



図4 高効率ターゲット



図5 円筒ターゲット

表2 東ソーITO円筒ターゲットの特徴

| | |
|-------|-----------|
| 内径 | 3" ~ 6" |
| 密度 | > 99.7% |
| 純度 | > 99.995% |
| 厚み | 5 ~ 15mm |
| Sn分散性 | プレーナと同等 |

3. ITO代替の可能性を探る

ITO代替透明導電膜の開発は、急激に活発化している。ITO代替透明導電膜材料の候補を表3にまとめる^{5)・6)}。

これらのうち、酸化鉛および酸化カドミウムを母材とする材料は、環境負荷の観点から工業的な使用は難しいと考えられる。酸化錫を母材とした場合は、低抵抗率な膜を得るためには350 以上の高い基板温度が必要とされ、また酸に不要なためにウエットエッチングによるパターニングが困難であり、工業的な利用にはその用途が限定されてしまう。

この他、Nb添加TiO₂という材料も報告されているが、上記酸化スズ同様、酸に不溶なため工業的な利用にはその用途が限定されてしまう。

これに対し、酸化亜鉛を母材とする材料は、安価で資源に富み、毒性も無いといった利点を有している。酸化亜鉛を母材とする透明導電膜の研究は古くから行われており、低抵抗率化のための添加物の検討がなされている。主な添加物と得られる薄膜の抵抗率の関係を表4に示す⁷⁾。Alを添加したZnO膜(ZAO膜)において190 μ cm⁸⁾というITOに匹敵するような低い抵抗率が報告されている。

ZnO膜の低抵抗率化のために、rfスパッタ法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)、真空アークプラズマ蒸着法等の成膜方法による研究が行われてきた。しかし、第1項でも述べたように工業的な利用を考えた場合には、dcスパッタ法による成膜が好ましい。そして、安定したdc放電に適した高密度かつ低抵抗の焼結体からなるターゲットも開発されている⁹⁾。

表3 ITO代替材料候補

| 母材 | 代表的添加材 | 抵抗率 (μ cm) | 特徴 |
|------------------|--------|------------|--------------------------|
| ZnO | Al | 190 | 安価で、資源に富む |
| SnO ₂ | Sb | 1900 | 高い基板温度が必要 ウエットエッチング困難 |
| PbO ₂ | Bi | 140 | 環境負荷物質 |
| CdO | In | 130 | 環境負荷物質 |

表4 ZnOへの各種添加材料と抵抗率

| 添加材 | 添加量 (wt.%) | 薄膜抵抗率 (μ cm) | 添加材 | 添加量 (wt.%) | 薄膜抵抗率 (μ cm) |
|--------------------------------|------------|-------------------|-------------------------------|------------|-------------------|
| 添加無し | 0 | 1400 | SiO ₂ | 2 | 470 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 190 | SiO | 6 | 480 |
| AlF ₃ | 3 | 490 | TiO ₂ | 2 | 560 |
| B ₂ O ₃ | 4 | 640 | ZrO ₂ | 8 | 520 |
| Ga ₂ O ₃ | 2 | 530 | HfO ₂ | 10 | 550 |
| GeO ₂ | 2 | 740 | Y ₂ O ₃ | 3 | 810 |

ここでは、dcスパッタリング法により形成されたZAO膜の特性をまとめる。本検討では、通常のdcスパッタリング法を用いてガラス基板上に膜を形成しており、dcにrf重畳したスパッタ法や結晶成長を促進させるための特殊な基板（サファイヤ基板など）は使用していない。

[1] 電気特性

ZnO系薄膜をdcスパッタリング法で形成した場合、ターゲットから放出される高エネルギーイオンの影響とターゲットからの供給される過剰酸素の影響により、得られる薄膜の抵抗率が上述の他の成膜方法と比べて高くなることが知られている。dcスパッタ法による低抵抗率化を成膜条件の最適化とターゲットの改良により試みた。

透明導電膜の膜厚は、デバイスにより異なる。そのため、膜厚依存性を評価した。成膜時の基板温度は、得られる薄膜の結晶性を向上させるため、200 °Cである。

抵抗率の膜厚依存性を図6に示す。膜厚の低下にともないキャリア密度が著しく減少し、抵抗率が増加した。従来のターゲットを用いた場合には、

膜厚100nm 1300 μ cm

膜厚150nm 1200 μ cm

とITOと比べて一桁高い値となった。

そこで、ZAOターゲットの改良を行い抵抗率の低減を試みた。結果を図6中に示す。これにより、

膜厚100nm 700 μ cm

膜厚150nm 580 μ cm

と大幅な抵抗率の低減に成功した。薄膜の断面構造をFE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscope) を用いて観察した。結果を図7に示す。従来品を用いた場合では、薄膜を形成する結晶粒が基板に対して垂直方向から角度を持って雑然と成長している。これに対し、改良ターゲットを用いた場合では、結晶粒が基板に対して垂直方向に揃って整然と成長し

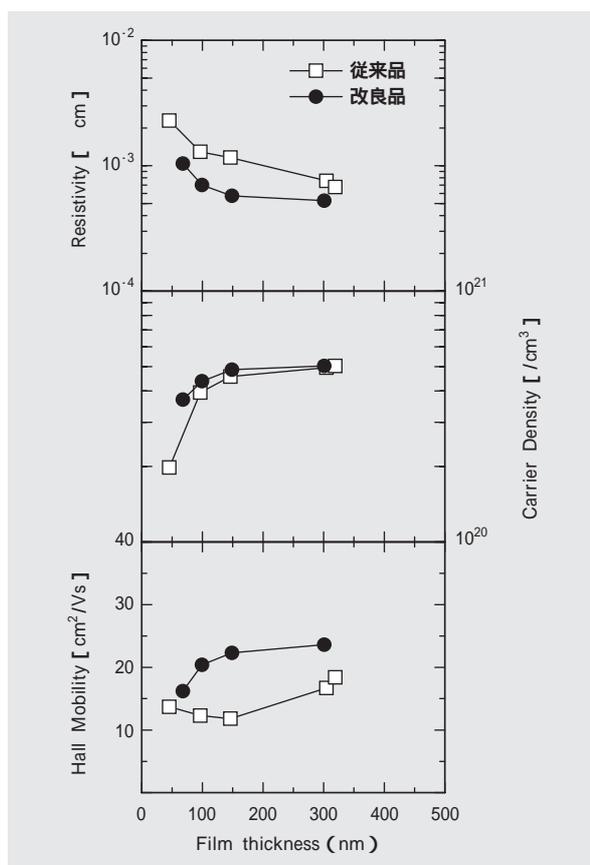


図6 ZAO薄膜抵抗率の膜厚依存性

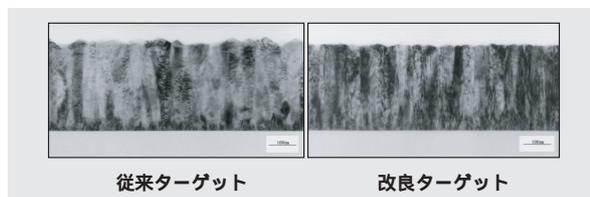


図7 ZAO薄膜の断面TEM像

ていることがわかる。この結晶性の向上が、キャリア密度および移動度の向上に寄与したと考えられる。

このように膜厚100nmで抵抗率を10000 μ cm以下に低下できたため、特に抵抗率を要求しないデバイスでは使用の目処が立った。

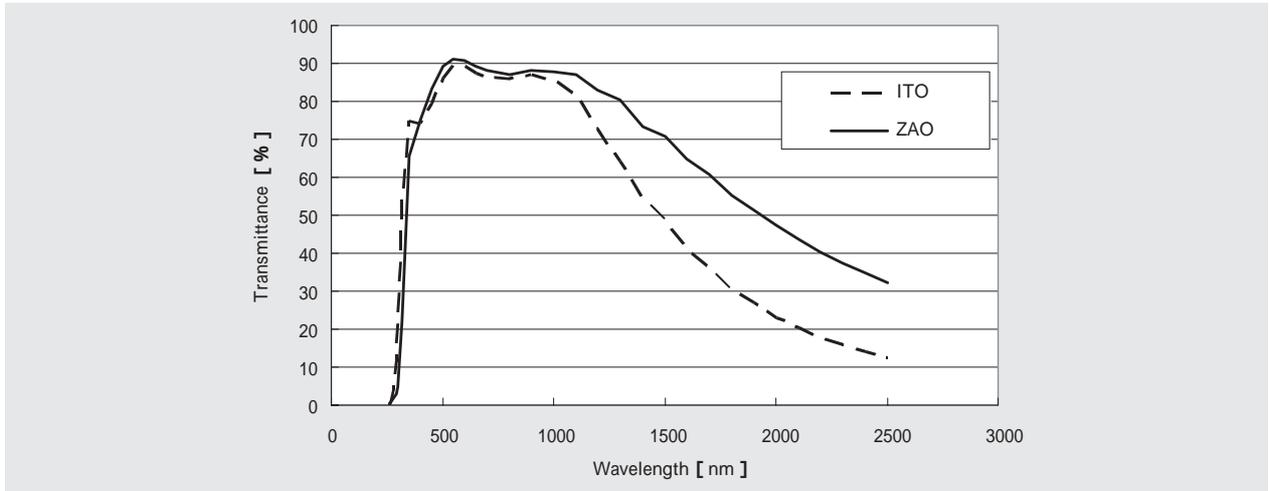


図8 透過率および反射率のITOとの比較

[2] 光学特性

膜厚 = 150nmにおける透過率を図8に示す。可視光領域ではITOと同等の透過率であるが、赤外領域ではITOよりも高い透過率を有しており、近赤外領域に感度を有する薄膜太陽電池に適している。

表5 ZAO膜の溶解速度

| 材料 | ZAO | a-ITO |
|------------|-------------|-------|
| 稀酸 (nm/s) | 11.5 ~ 13.6 | 0.18 |
| KOH (nm/s) | 0.83 ~ 1.15 | 不溶 |

[3] エッチング性

透明導電膜のエッチング工程では、酸（エッチャント）およびアルカリ（剥離液）が使用される。非晶質ITOのように弱酸で溶解しアルカリに対しては不溶であることが要求される。表5に酸（5%稀酸）およびアルカリ（5%KOH）に対する溶解速度を示す。稀酸に対しては、非晶質ITOの70倍もの溶解速度を示した。これほどに速いと、プロセス制御が困難となる。また、アルカリに対して、ITOは不溶であるのに対し、ZAOは溶解するという問題点が明らかとなった。しかし、現在では薬液メーカーによるエッチング液、剥離液の改良により、問題なくエッチング可能となっている。

[4] 耐熱・湿性の改善

上述のように、一部のデバイスでは抵抗率の要求を満たし、透過率は実用上問題なく、ウェットエッチングによるパターニングも可能となった。次に問われるのが耐久性である。そこで、大気中での耐熱性（大気中、200~250℃、30分）および耐湿性（60%、90%RH、1000時間）を調べた。結果を図9、10に示す。グラフは、耐熱・耐湿処理前後での抵抗率の変化を示しており、1に近いほど変化が小さいことを意味する。ZAOでは、ITOに比べ大幅に耐熱・耐湿性が劣ることが判明した。そこで、さらにターゲット面からの改良を行い、ZAO-S1を開発し、ITOと同等の耐熱・耐湿

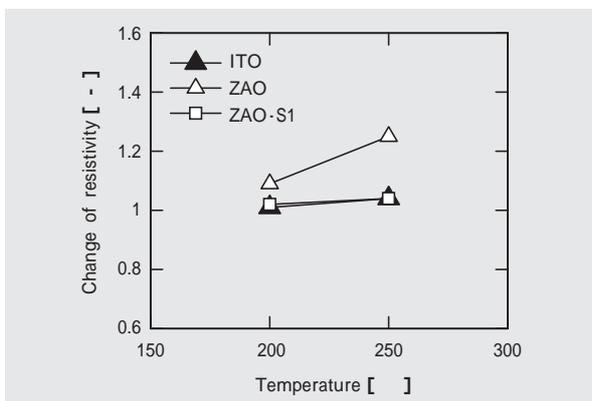


図9 ZAO薄膜の耐熱性

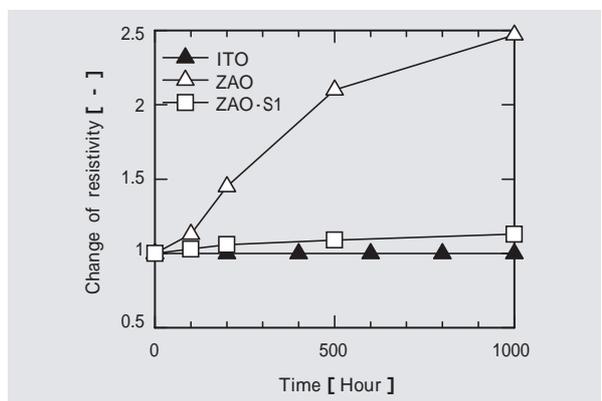


図10 ZAO薄膜の耐湿性

性を達成した(図9, 10)。このZAO-S1は耐薬品性も向上されており、ITO代替候補の一番手と考えられる。

4.まとめ

ITO代替材料の現状としてZAO薄膜の特性についてまとめた。抵抗率はまだITOに及ばないものの透過率は同等からそれ以上であり、エッチングも可能となった。課題であった耐熱・耐湿性も改善され、デバイスの設計あるいはスペックを見直すことにより使用可能の分野もあると考えられる。

また、ITOの使用効率向上を目的とした円筒形ITOターゲットも開発されている。

資源問題、薄膜特性、経済性、市場推移など様々な角度から検討を行い、最適な材料および成膜方法が今後選択されていくものと思われる。

References

- 1) 内海健太郎、高原俊也、鈴木祐一、近藤昭夫：東ソー研究報告、38、33 (1994)
- 2) 天羽隆一、吉澤秀二、真空、37 (3)、236 (1994)
- 3) 尾野直紀：電子材料、6月別冊、45 (1996)
- 4) 中島光一、斉藤亨、熊原吉一、久保山且也、ディスプレイ、2 (9)、95 (1996)
- 5) 透明導電膜の技術、日本学術振興会 - 透明酸化物光・電子材料第166委員会編 -、オーム社、119 - 161 (1999)
- 6) 澤田豊、透明導電膜の新展開、シーエムシー出版、31 - 35 (2002)
- 7) 南内嗣、日本学術振興会第166委員会第5回研究会資料、11 (1998)
- 8) T. Minami, H. Nanto, S. Takata, J. Appl. Phys., 23, 280 (1984)
- 9) 日本国特許第2805813号公報