

## 透明導電膜形成用スパッタリングターゲットの開発 (2)

## ITO ターゲットのスパッタリング機構の解析

吉	村	了	治
小	川	展	弘
毛	利		隆
岩	元	哲	志
馬	場	洋	宣
天	満		覚

## Studies on the Sputtering Mechanism of ITO Target

Ryoji YOSHIMURA  
 Nobuhiro OGAWA  
 Takashi MOURI  
 Testushi IWAMOTO  
 Hironori BABA  
 Satoru TENMA

The indium and oxygen emission spectra from the plasma and the variation of target surface compositions have been investigated for the sputtering of ITO (indium tin oxide) targets. High  $O_2^+/In$  ratios of the emission spectra observed for low density targets indicate that the oxygen tends to be sputtered more selectively from low density targets. Relative Sn/In ratio at the target surface varied after sputtering; more decrease of the Sn/In ratio occurred for low density targets as compared with high density ones, while the high Sn/In ratio of ITO films was observed for sputtering of low density targets. These results may be explained that tin(II) oxide evaporated from low density target and co-deposited on substrate with sputtered particles.

## 1. 緒 言

近年、ワープロやパソコンの OA 機器やテレビ等に向けて液晶ディスプレイの市場が急速に拡大している<sup>1)</sup>。一般にこれらの液晶ディスプレイには、画素電極として酸化インジウムにスズをドーパした ITO 透明導電膜が用いられており、液晶の成長に伴い ITO 透明導電膜の市場も飛躍的に拡大している。

このような ITO 透明導電膜は、工業的にはスパッタリング法と真空蒸着法で製造されているが、特に低抵抗

な膜が要求される液晶分野では、ターゲットとして ITO 焼結体を用いるスパッタリング法が使用されている。

我々は、この ITO スパッタリングターゲットの焼結密度とそれを用いて得られる ITO 透明導電膜との関係について詳細な検討を行い、これまでにターゲットを高密度化することにより優れた ITO 膜が得られる事を報告している<sup>2), 3), 4)</sup>。

ITO ターゲットは高密度化することにより、ターゲット自身の導電性、熱伝導性及び抗折力が向上し、成膜

速度の向上, ターゲット表面の還元抑制, 放電の安定化が達成され, さらに高密度化した ITO ターゲットからは (400) 配向の結晶性を示す低抵抗, 高透明, かつ耐摩耗性に優れた ITO 透明導電膜が得られる。

今回, このような ITO ターゲットの高密度化による性能向上の要因を明確にすることを目的として, スパッタリング中のプラズマ発光分析<sup>5)</sup> 及びターゲット表面と膜中の組成分析等の詳細な解析を行った。その結果 ITO ターゲット密度の相違により, スパッタリング機構が異なることが明確となったので報告する。

## 2. 実験方法

### (1) ITO 焼結体ターゲットの調製

今回評価した ITO 焼結体ターゲットは, 前回同様に酸化インジウムに酸化スズを10重量% (9モル%) 添加した混合粉末を加圧成型し, 空气中 1400°C で焼結することによって調製した。

ターゲット密度の調整は, 原料粉末の粒径, 分散性を制御することにより行ない, 焼結温度は同一とした。ターゲット密度は, 焼結体の重量を焼結体の見掛けの体積(焼結体内部の空孔を含む) で除することによる“見掛けの密度”を用いた。

また, 本検討では, 主に見かけ密度85% (図中 H.D. と記載) と見かけ密度65% (図中 L.D. と記載) のターゲットを使用して, ターゲット密度とスパッタリング機構の関係を議論した。

### (2) プラズマ発光分析

対向電極スパッタリング装置に発光分光分析装置を組み込み, スパッタリングによって生じるプラズマ(グロー放電中) の発光分析 (OES: Optical Emission Spectroscopy) を行った。プラズマ発光分析装置を Fig. 1 に示した。

スパッタリングは高周波 (RF) マグネトロンスパッタリング装置を使用し, 高周波電源の周波数は, 13.56 MHz を用い, 装置内での高周波電力の損失をできるだけ少なくするためにマッチング・ボックスでインピーダンスを調整した。排気は, 油回転ポンプと油拡散ポンプ

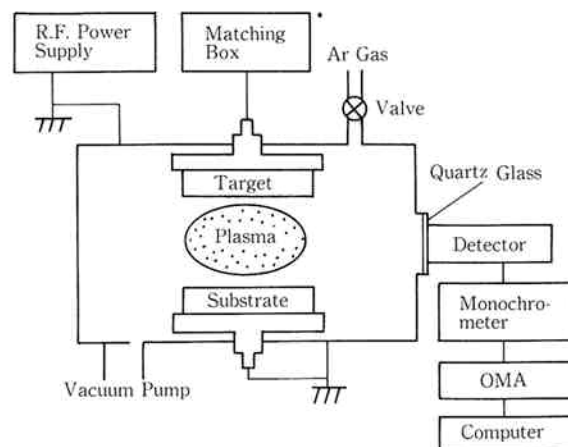


Fig. 1 A schematic drawing of the experimental apparatus of OES.

で行い, バルブより, アルゴンガスを導入し,  $1 \sim 10 \times 10^{-3}$  Torr にてスパッタリングを行った。

プラズマ中の発光は, ディテクターから分光器 (スリット幅=0.1 mm) で分光し, OMA (Optical Multi-channel Analyzer) システム, 及びコンピュータにてデータ処理を行った。

本実験では, ターゲット-基板距離を 5 cm に固定し, ターゲット近傍の発光分析は, ターゲットから 1 cm の位置で, 基板近傍の発光分析は, 基板から 1 cm の位置で行った。

また, In,  $O_2^+$  共に励起発光が可視領域に存在するため, 発光スペクトルの測定範囲は, 300~800 nm とした。

### (3) 組成分析

ITO 膜の酸素/インジウム比, スズ/インジウム比は, EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) により測定した。

また, ターゲット表面のスズ/インジウム比は ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により, 酸素/インジウム比は, 測定前に Ar による 5 分間エッチングを行い, ターゲット表面の吸着酸素の影響を除去した後, AES (Auger Electron Spectrometry) により測定した。

Table 1 Sputtering condition.

No.	Sputtering System	Input Power (W/cm <sup>2</sup> )	Gas Pressure (Torr)	$d_{T-S}$ (mm)	Substrate Temperature (°C)	Related Fig. No.
(1)	RFmagnetron	2~7	Ar $5 \times 10^{-3}$	50	—	Fig. 2, 3,
(2)	RFmagnetron	4	Ar $1 \sim 10 \times 10^{-3}$	50	—	Fig. 4, 5, 6,
(3)	DCmagnetron	4	Ar $6 \times 10^{-3}$	85	250	Fig. 7, 8, 9,

組成分析の結果は、測定時の各元素のピーク強度比を用いて論議した。

〔4〕 スパッタリング条件

プラズマ発光分析、ターゲット及び ITO 膜の組成分析を行ったスパッタリング条件を Table 1 に示した。

〔5〕 ターゲットの湿式電極特性の評価

密度の異なるターゲットの相対的な表面積とスパッタ前後の表面状態を評価するためターゲットの湿式電極特性を測定した。実験は、同一面積 (1 cm<sup>2</sup>) に切り出したターゲットを試験極とし、0.1 M 硫酸第一鉄水溶液中にて酸化還元反応を利用して電流-電圧曲線を測定することによって行った。対極には白金を使用した。

3. 結果と考察

〔1〕 成膜速度

Fig. 2 にプラズマ発光分析で得られたスペクトルを示した。Arをはじめ In, O<sub>2</sub><sup>+</sup> の各発光ピークが観測さ

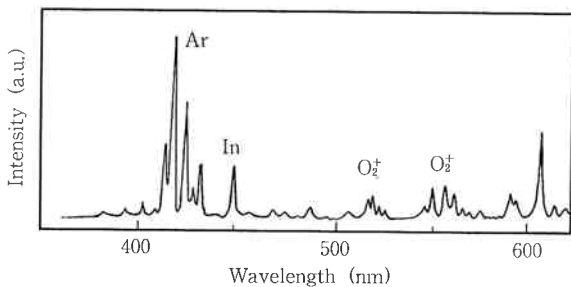


Fig. 2 The optical emission spectrum of the plasma.

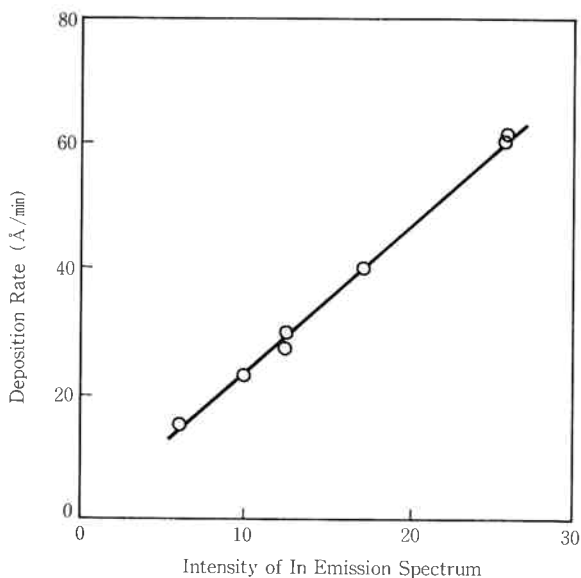


Fig. 3 The relationship between deposition rate and intensity of In emission spectra by OES.

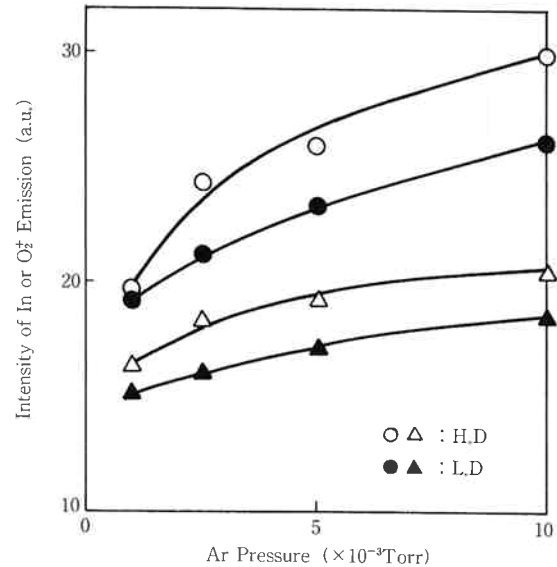


Fig. 4 Intensity of In (○●) and O<sub>2</sub><sup>+</sup> (△▲) emission spectra for nearby substrate by OES.

れた。しかし、今回はスズの発光ピークは帰属できなかった。

Fig. 3 に、R. F. 電力を変化させてプラズマ発光分析を行った In 発光強度 (451.6nm) と成膜速度の関係を示した。プラズマ中の In 発光強度に対して成膜速度が直線的に増加しており、スパッタリングされた In 原子の増加によって、成膜速度が増大していると考えられる。

次に、基板近傍に於ける高密度ターゲットと低密度ターゲットの In 及び O<sub>2</sub><sup>+</sup> 発光強度を Fig. 4 に示した。ここで、各々の発光強度は、451.6 nm の In の発光と 554.8 nm の O<sub>2</sub><sup>+</sup> の発光を用いた。

Ar 圧力の増加と共に In 発光強度は増加し、Ar 圧力と共にスパッタリングされた In 原子が増加している。さらに、高密度ターゲットを使用した場合、変化させた Ar 圧力範囲内に於いて低密度ターゲットの場合より In, O<sub>2</sub><sup>+</sup> 両発光強度とも常に大きく、高密度 ITO ターゲットをスパッタリングした場合、低密度ターゲットの場合に比べ相対的にスパッタ粒子が多く、成膜速度が速くなることが示された。

この現象は前報で指摘したようにターゲット表面の違いに因るものと考えられる。

〔2〕 酸素のスパッタリング機構

Fig. 5 に高密度ターゲットと低密度ターゲットのターゲット近傍での In, O<sub>2</sub><sup>+</sup> 発光強度を示した。基板近傍では、In, O<sub>2</sub><sup>+</sup> 両発光強度とも高密度ターゲットをスパッタリングした場合の方が大きい。ターゲット近傍では、Ar 圧力の増加と共に低密度ターゲットの O<sub>2</sub><sup>+</sup> 発

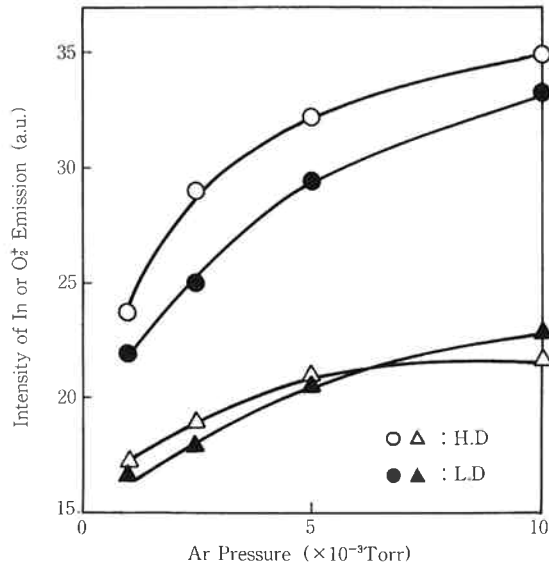


Fig. 5 Intensity of In (○●) and  $O_2^+$  (△▲) emission spectra for nearby target by OES.

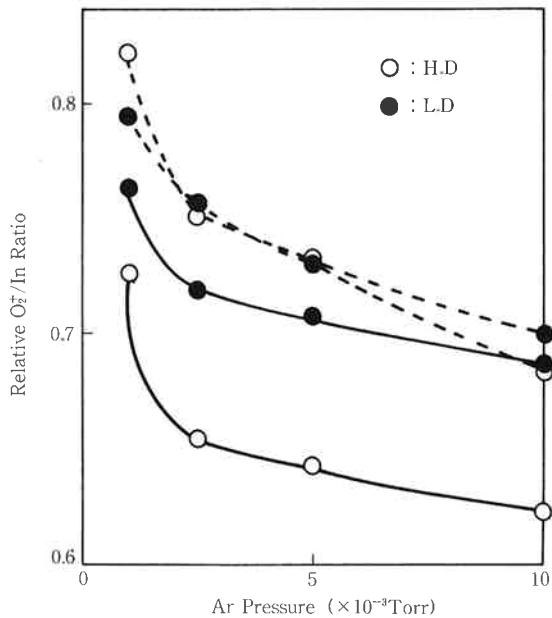


Fig. 6 Relative  $O_2^+/In$  ratios for nearby target (—) and nearby substrate (---) by OES.

光強度が高密度ターゲットより増大した。

Fig. 6 に  $O_2^+/In$  の発光強度比を示した。ターゲット近傍に於いて低密度ターゲットをスパッタリングした際、 $O_2^+/In$  の発光強度比は常に大きく、これは、低密度ターゲットでは軽元素である酸素が選択的にスパッタリングされていることを示している<sup>6)</sup>。即ち、著者らが前報で指摘した低密度ターゲットに於ける酸素の選択スパッタリング機構が実証されたと考えることができる。

一方、基板近傍では、ターゲット密度差による  $O_2^+/In$  の発光強度比の差は見出せず、ターゲット近傍で観

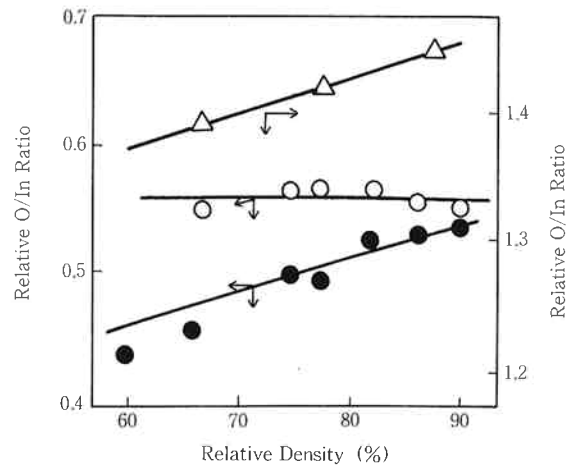


Fig. 7 Relative oxygen/indium ratios for target surfaces and films.

○: Target surface before sputtering.  
●: Target surface after sputtering.  
△: ITO films.

測された低密度ターゲットの酸素の選択スパッタリングの現象は消失した。

このような結果は、DC マグネトロンスパッタリング時のターゲット表面及び ITO 膜中酸素の定量分析結果からも証明された。

Fig. 7 にターゲット表面と ITO 膜中に於ける O/In 比の測定結果を示した。スパッタ前はターゲット密度差によらず O/In 比は一定である。スパッタ後には高密度ターゲットの O/In 比に差が認められなかったが、ターゲット密度が低下するに従い、スパッタ後のターゲット表面の O/In 比に著しい減少が認められ、プラズマ発光分析の解析結果と同様低密度ターゲットに於いて、酸素が選択的にスパッタリングされていることが認められた。

これまで低密度ターゲットの表面はスパッタリングによって還元され、黒色の不完全酸化物あるいは低級酸化物が生成すると言われていたが<sup>7)</sup>、Fig. 8 に示したターゲット表面の湿式電極評価でも、低密度ターゲットの表面がスパッタリングされることにより大きく変化していることが認められた。このようなターゲット表面での還元は、酸素の選択スパッタリングによるターゲット表面の酸素量の低減により生じると説明できる。

一方、ITO 膜中の酸素含有量は、ターゲット密度の低下に伴い減少した。プラズマ発光分析の結果でも、基板近傍では、低密度ターゲットの酸素の選択スパッタリング現象は消失することから、低密度ターゲットに於いて選択スパッタされた軽い酸素の大部分は、膜中に取り込まれることなく、O、 $O_2$  等の状態で系外へ排気されて

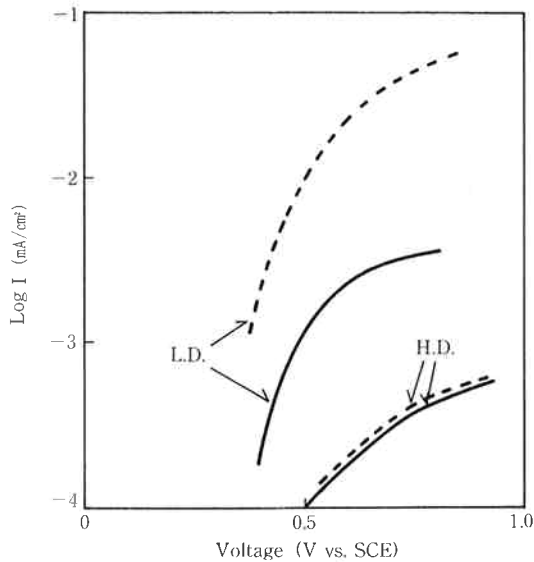


Fig. 8 The electro-chemical characteristics of ITO target surface before sputtering (—) and after sputtering (---) for Redox reaction in Iron (II) Sulfate solution.

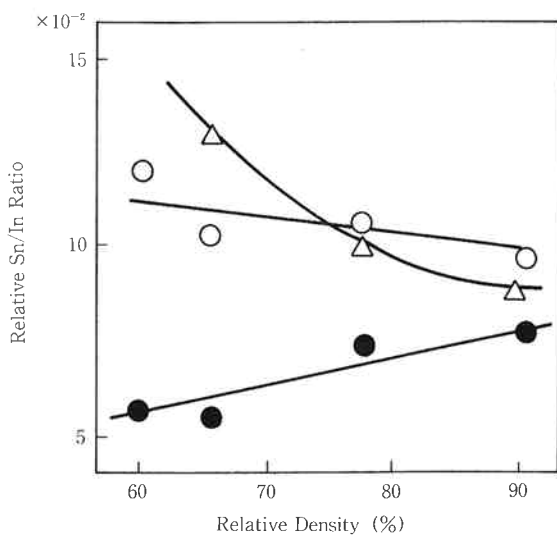


Fig. 9 Relative tin/Indium ratios for target surfaces and films.

- : Target surface before sputtering.
- : Target surface after sputtering.
- △ : ITO films.

いると考えられた。

(3) スズのスパッタリング機構

Fig. 9 にターゲット表面と ITO 膜中の Sn/In 比を示した。スパッタ前では、ターゲット密度に因らずターゲット表面の Sn/In 比はほぼ一定であったが、スパッタ後では、ターゲット密度の低下と共にターゲット表面でのスズの著しい減少が認められた。

一方、膜中の Sn/In 比は、ターゲット密度の低下と共に増加した。

ここでスズとインジウムの原子量がほぼ同じであることから、このような現象をスパッタリング率の相違により説明することはできない。

そこで、我々は、このような現象にはスパッタリング以外の蒸着が関与していると考えた。

熱伝導性が低い低密度ターゲットはスパッタリング中に高温に加熱されるため、高い蒸気圧を有する一酸化スズが蒸発 (又は昇華) することによってターゲットから放出され、この蒸発分子がスパッタ粒子と並行して膜中に蒸着しているものと考えられる。ここで、低密度ターゲットは多孔質で表面積が大きく、低密度ターゲットからのスズ成分の蒸発を促進することは容易に類推できる。

Fig. 10 に ITO ターゲットにおける各成分の蒸気圧を示した<sup>8)</sup>。特に一酸化スズは蒸気圧が高く、スパッタリングによる加熱で蒸発する可能性が考えられる。一般に、スパッタリング時にターゲット表面はかなり高温になると言われているが、ITO ターゲットの場合でも同様に、熱伝導性の低い低密度ターゲットの場合、温度が高くなると予想される。ITO ターゲットに於ける焼結密度の上昇に伴う熱伝導性の向上については既に報告している。

一方ターゲットの密度差による表面積の違いは Fig. 8 に示した湿式電極特性によって評価することができ、一定電圧における酸化還元電流の比較から低密度ターゲットでは高密度ターゲットの10倍以上の大きい表面積を有する事が示された。

以上のように、低密度ターゲットから得られる ITO 膜の特性低下は、スパッタリング機構と同時に蒸着機構を伴っていることによって説明できるが、このような結果は ITO 透明導電膜の X線回折結果からも推察できる。

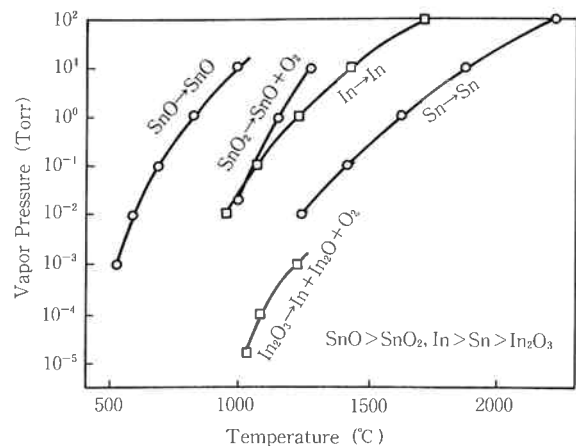


Fig. 10 The relationship between vapor pressure and temperature.

一般に、真空蒸着法で得られる ITO 膜は、(222) 配向性を示し、一方スパッタリング法で得られる膜は、(400) 配向性を示し<sup>9)</sup>、(222) 配向性膜よりも低抵抗である<sup>10)</sup> と言われている。X線回折の結果<sup>2)</sup> では高密度ターゲットから得られた膜は(400)配向性を示し、低密度ターゲットから得られた膜は(222)配向性を示すことから低密度ターゲットでは何等かの物質の蒸着機構が関与していることは明確である。

また、ターゲットから蒸着した一酸化スズは、前章で議論した酸素に比べて重いため、系外に排気されるより膜中に取り込まれる確率が高く、膜中の Sn/In は増加するものと考えられる。さらに低密度ターゲットから得られる ITO 膜の透明性が低いことは<sup>2)</sup>、低密度ターゲットから放出される黒色物質の一酸化スズが蒸着していると考えれば説明できる。

このような一酸化スズの蒸着機構は、低密度ターゲット表面に於いて、



の反応で進行し、この蒸発により低密度ターゲット表面の還元も促進すると考えられる。この事は、プラズマ発光分析による結果とも一致し、ターゲット密度の低下に伴う酸素の選択スパッタリングの原因の一つと考えている。

#### 4. ま と め

今回、ITO ターゲットのプラズマ発光分析、及び組成分析等の検討により、ターゲットの高密度化によるスパッタリング機構の相違を解明した。

ITO ターゲットの焼結密度の増大に伴い、以下のようなスパッタリング機構の相違が明確となった。

- (1) スパッタリング速度が増大する。
- (2) 酸素の選択スパッタリングが少なくなる。
- (3) 一酸化スズの蒸着量が低下する。

以上のようなスパッタリング機構の違いにより、高密

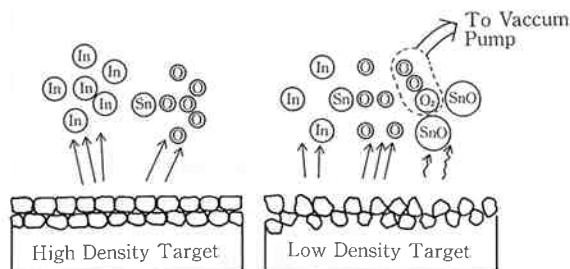


Fig. 11 Schematic diagrams of sputtering mechanism for ITO targets.

度ターゲットから得られる ITO 透明導電膜は、低抵抗、高透明となることが明らかとなった。

Fig. 11 に密度の異なるターゲットのスパッタリング機構を模式的に示した。

#### 5. 今後の展望

我々はこれまで、基板温度が比較的高いガラス基板上へスパッタリング成膜された ITO 透明導電膜と ITO ターゲットの焼結密度の関係について検討してきた。

しかし、今後液晶ディスプレイの分野では、アクティブマトリックスによるカラー化が行われようとしており<sup>1)</sup>、ITO 透明導電膜を耐熱温度の低いカラーフィルター上へ成膜する方法が検討されている<sup>11)</sup>。

このような状況を踏まえ、低温基板上へ高性能（低抵抗）な成膜が可能な ITO ターゲットについて検討中である。

#### 6. 謝 辞

本研究は、東洋大学電気工学科村山洋一教授・柏木邦宏助教の多大な御指導、御助言により行われたものであり、さらにプラズマ診断の測定においては同研究室の伊藤治氏に多大なる御助力を頂きました。ここに心から感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) “フラットパネル・ディスプレイ1990”，日経BP社電子グループ編（1989）
- 2) 小川展弘，吉村了治，毛利 隆，岩元哲志，馬場洋宣，天満 覚；“東ソー研究報告”，34[2] 99（1990）
- 3) 小川展弘，毛利 隆，南 内嗣，友藤哲志，高田新三；“第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集” 31p-ZH-2（1990）
- 4) 岩元哲志，小川展弘，吉田康宣，馬場洋宣，天満 覚；“第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集” 31p-ZH-3（1990）
- 5) 伊藤 治，柏木邦宏，村山洋一，小川展弘，毛利 隆；“第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集” 29p-PB-1（1990）
- 6) 志水隆一，山村泰道，松波紀明，西道雅子博，伊藤憲昭；“応用物理”，50(5)，470（1981）
- 7) 石橋 暁，樋口 靖；ULVAC TECHNICAL JOURNAL No. 31, 9（1989）
- 8) R. P. Burns; *J. C. P.*, 44(9), 3307（1966）他
- 9) 原納 猛；SPUTTERING & PLASMA PROC.

CESSES, 5(3), 113 (1990)

10) 木村 浩, 渡辺 弘, 石原 哲, 鈴木義雄, 伊東 孝; “真空”, 30, 546 (1987)

11) 久保田英志, 松浦武利, 福田幸夫, 五十嵐賢; “第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集” 31p-ZH-1 (1990)



著 者  
氏名 吉 村 了 治  
Ryoji YOSHIMURA  
入社 昭和62年 4月 1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第一研究室



著 者  
氏名 小 川 展 弘  
Nobuhiro OGAWA  
入社 昭和60年 4月 1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第一研究室  
副主任研究員



著 者  
氏名 毛 利 隆  
Takashi MOURI  
入社 昭和46年 4月 1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第一研究室  
第一研究室長



著 者  
氏名 岩 元 哲 志  
Tetsushi IWAMOTO  
入社 昭和59年 4月 2日  
所属 金属事業部  
山形工場  
開発室  
主事



著 者  
氏名 馬 場 洋 宣  
Hironori BABA  
入社 昭和60年 4月 1日  
所属 金属事業部  
山形工場  
開発室



著 者  
氏名 天 満 覚  
Satoru TENMA  
入社 昭和39年 4月 1日  
所属 本社  
生産管理部  
参事