

# 透明導電膜形成用 ZnO 系ターゲット

小 川 展 弘  
限 公 貴  
毛 利 隆

## Study of ZAO Targets

Nobuhiro OGAWA  
Kimitaka KUMA  
Takashi MOURI

Transparent electrical conductive films of aluminum-doped zinc oxide (ZAO) have been prepared by using the DC magnetron sputtering and the effect of target density on the film performance has been investigated. Films of high conductivity and transparency, as well as of high crystallinity and low oxygen vacancies, were obtained by using the high density ZAO targets.

### 1. 緒 言

近年、液晶、EL 等の表示デバイスや太陽電池の実用化が進む中、それに用いる透明電極の重要性が益々クローズアップしている。透明電極（透明導電膜）の材料としては ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) が最も多く用いられているが、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の経済性、化学的安定性等幾つかの問題点も指摘されている。

これまで透明導電膜に関しては化合物半導体を中心に多くの研究がなされているが<sup>1)</sup>、特に最近ドーパントとしてアルミニウムを含有する酸化亜鉛 (Zinc Aluminum Oxide; ZAO) が注目を浴びている<sup>2)</sup>。ZAO 透明導電膜は導電性、透明性及び化学的安定性に優れており、最近では ITO 並の低抵抗化が可能であることも報告されている<sup>3)~8)</sup>。

今回我々は直流スパッタ用の導電性焼結体ターゲット (ZAO ターゲット) を開発し<sup>9)</sup>、特に高密度な ZAO ターゲットから優れた透明導電膜が得られることを見出したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 〔1〕 ZAO 焼結体ターゲットの調製

酸化亜鉛に酸化アルミニウムを 2 wt% (3.5 モル%) 混合し、加圧成型後、空气中 1400°C で焼結させた。出発原料の、平均粒径を 0.5  $\mu\text{m}$  から 3  $\mu\text{m}$  まで変えることによりターゲットの焼結密度を見掛け密度で 65% から 95% の範囲で変化させた。

#### 〔2〕 ZAO 焼結体ターゲットの評価

四探針法により測定した焼結体表面抵抗と、焼結体厚みから比抵抗を求めた。特に低密度な焼結体では吸着酸素により比抵抗にばらつきが生じるため、表面に金を蒸着させて測定した。焼結体密度は焼結体重量を見掛けの体積で除する“見掛けの密度”を測定した。(ZAO 焼結体の密度は 100% を 5.8 g/cm<sup>3</sup> とした。) ターゲットの表面状態は電子顕微鏡 (SEM) によって観察し、最表面の酸素量をオージェー電子分光 (AES) により測定した。

#### 〔3〕 スパッタリング成膜

ZAO 焼結体ターゲットを用い、DC マグネトロンス

Table 1 Sputtering Conditions

Sputtering	DC Magnetron Sputtering
Target Density	68~93%
$d_{T-S}$	20 mm (Parallel to Target)
Ts	RT~300°C
Gas	Pure Ar
Pressure	$7.5 \times 10^{-3}$ Torr
Input power	2 w/cm <sup>2</sup>
Substrate	Corning #7059 glass
Film Thickness	2000 Å

$d_{T-S}$ : Distance between Target and Substrate

Ts: Substrate Temperature

パッタリングにより ZAO 透明導電膜を成膜した。スパッタリング条件は Table 1 に示した。ターゲットは 100 Wh 以上スパッタを行い、特性が安定化したものを用いた。

#### 〔4〕 透明導電膜の評価

透明導電膜の評価はターゲット中心部の直上位置について行った。四探針法により求めた透明導電膜の表面抵抗と段差式膜厚計により求めた膜厚から比抵抗を算出した。さらに Van der Pauw 法によりキャリア密度、ホール移動度を評価した。膜の透明性は 200 nm から 2400 nm の範囲の光透過率を測定し、結晶性はエックス線回折 (XRD) によって評価した。

膜中の酸素量はターゲットと同様オージェ電子分光 (AES) により測定した。

### 3. 結果と考察

#### 〔1〕 ZAO 焼結体ターゲットの特性

##### (1) 比抵抗

Fig. 1 に ZAO 焼結体の密度と比抵抗の関係を示した。高密度な焼結体ほど低抵抗であり、直流スパッタ用のターゲットとしては高密度の方が有利である。

##### (2) SEM 観察

Photo 1, 2 に ZAO 焼結体の SEM 像を示した。高密度な ZAO 焼結体では粒成長及び粒界溶融 (溶着) が見られたが、低密度な ZAO 焼結体ではそれらの現象は見られず、多くの粒界が存在した。

酸化亜鉛は粒界に酸素が吸着し、ポテンシャル障壁を形成することが知られており、低密度な ZAO 焼結体ではこの様な粒界の数に比例して抵抗が高くなっていると考えられる。

##### (3) 酸素分析

ZAO 焼結体ターゲット表面の酸素含有量をオージェ

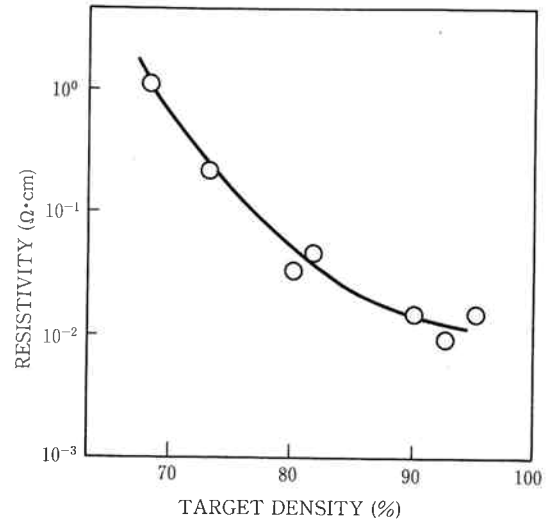


Fig. 1 Resistivity of ZAO Targets with Several Densities.

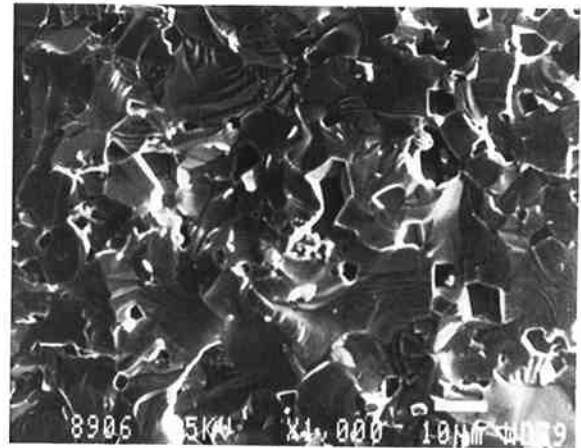


Photo 1 SEM Image of ZAO Target 93% in Density.

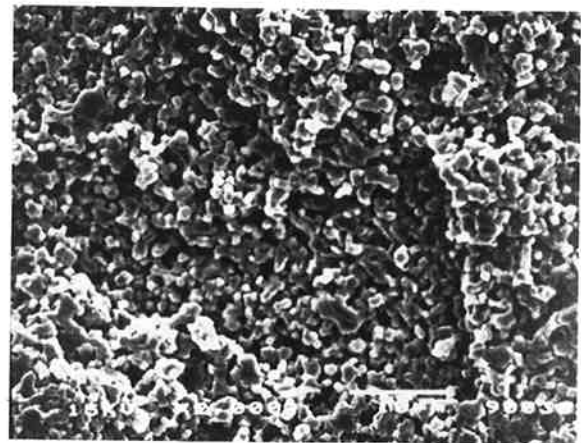


Photo 2 SEM Image of ZAO Target 68% in Density.

電子分光によって測定した結果を Fig. 2 に示した。

スパッタ前では低密度ターゲットの方が酸素含有量が多かったが、これは Photo 2 で示したように低密度焼結体では焼結粒子が小さく、表面積が大きいためと考えられる。しかし低密度なターゲットはスパッタにより表

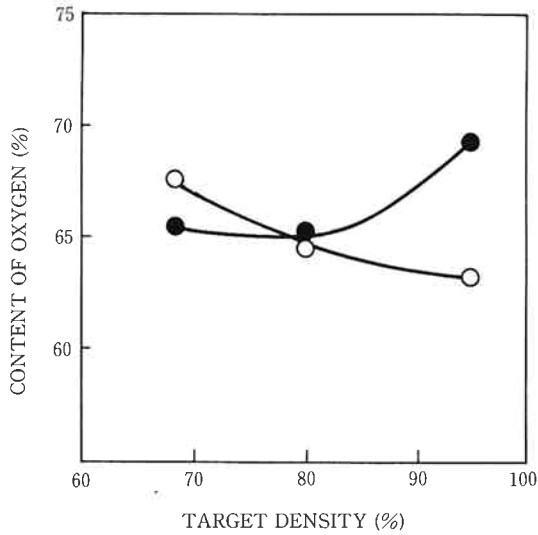


Fig. 2 Oxygen Contents at ZAO Target's Surfaces before (○) and after (●) Sputtering.

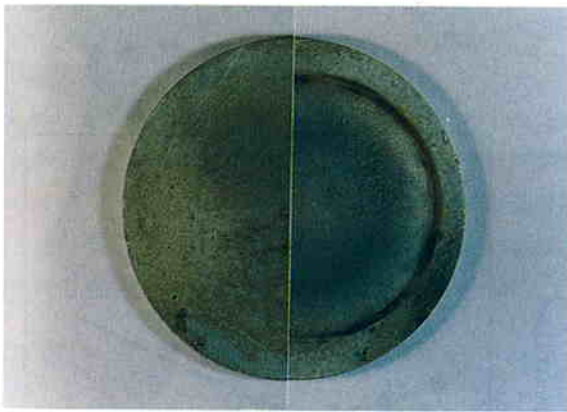


Photo 3 ZAO Target of 93% with Density before (Left) and after (Right) Sputtering.

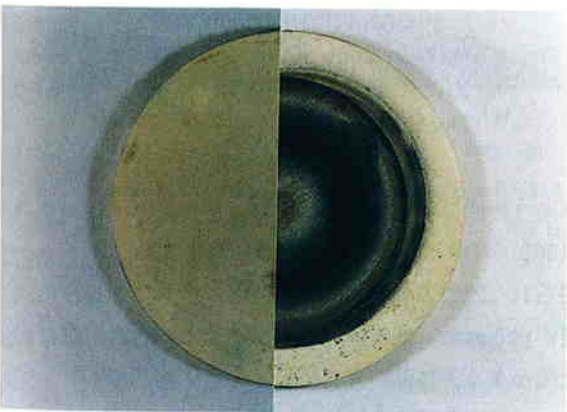


Photo 4 ZAO Target with 68% in Density before (Left) and after (Right) Sputtering.

面が還元され、黒色化した。

一方高密度ターゲットではスパッタにより還元されることなく、特に90%以上の高密度なターゲットでは逆に酸化される傾向が見られた。

Photo 3, 4 にスパッタ前後の高密度ターゲット及び低密度ターゲットの表面の色調を示した。低密度ターゲットはスパッタ前は黄色であったが、スパッタすることによりエロージョン部が著しく黒色化し、その周りが多少白くなった。白い部分はエロージョン部から放出された酸素により再酸化されていると考えられる。

高密度ターゲットはスパッタ前は表面が緑色、内部が青色であったが、スパッタ後では内部の青色が露出しただけで還元による黒色化は見られなかった。(高密度ZAO 焼結体の本来の色は青色であり、研磨加工による表面の緑色化は結晶構造の乱れによるものと推定される。)

我々は以前に ITO 焼結体ターゲットの還元に関し報告している<sup>10)11)</sup>。低密度な ITO ターゲットが還元される原因として、ターゲットが多孔質であること及び高蒸気圧成分 (SnO) が蒸発することが原因であると推定した。しかし ZAO ターゲットでは、特に蒸発しやすい成分が含まれていないことより、低密度 (多孔質) な焼結体ターゲットはその構成成分に関係なく、スパッタによって還元され易い特性を持つと考えることが出来る。

## (2) 透明導電膜の特性

### (1) 比抵抗

基板温度を室温から 300°C まで変化させて成膜した透明導電膜の比抵抗、キャリア密度、ホール移動度を Fig. 3 に示した。全ての基板温度において高密度ターゲットから低抵抗な膜が得られた。また高密度ターゲットでは膜のキャリア密度、ホール移動度が安定的に高い値を示したが、低密度ターゲットではそれらが基板温度によって大きく変化した。

ZAO 透明導電膜の導電性はドーパントのアルミニウムと酸素欠陥による n 型半導性によるが、低密度ターゲットを用いて作成した膜は、導電性が基板温度、即ち膜の酸化状態によって大きく変化していることから、酸素欠陥によるキャリアが多い膜であると考えられる。そのため基板温度の上昇に伴う酸化によりキャリア密度は減少し、逆に膜の結晶性 (規則性) が向上することによりホール移動度は増加している。一方高密度ターゲットを用いて作成した膜は、導電性の基板温度依存性が小さく、キャリアの多くがドーパントのアルミニウムによる透明導電膜であると考えられる。

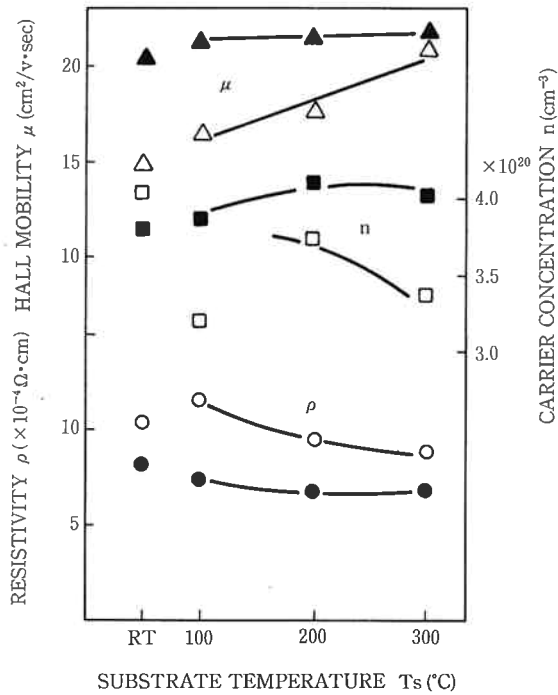


Fig. 3 Substrate Temperature Dependence of  $\mu$ ,  $n$  and  $\rho$  for ZAO Films by using ZAO Targets 68% ( $\triangle$   $\square$   $\circ$ ) and 93% ( $\blacktriangle$   $\blacksquare$   $\bullet$ ) in Density.

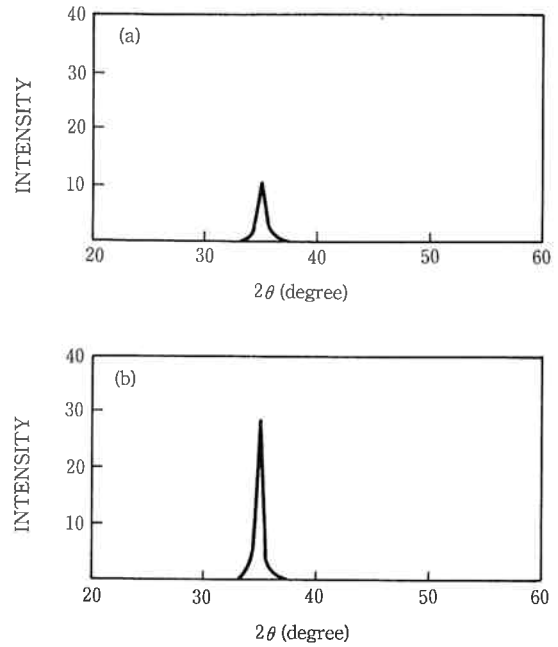


Fig. 5 XRD Patterns for ZAO Films by using ZAO Targets with 68% (a) and 93% (b) in Density.

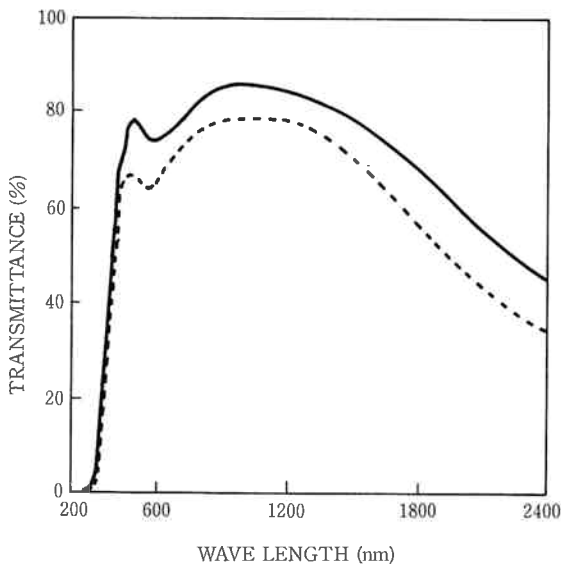


Fig. 4 Transmittance of ZAO Films by using ZAO Targets with 68% (----) and 93% (—) in Density.

(2) 透明性

Fig. 4 に透明導電膜の光透過率を示した。高密度ターゲットの方が常に透明性に優れた膜が得られた。

先に述べたように低密度ターゲットを用いて作成した膜は酸素欠陥が多いことにより透明性が低くなっていると考えられる。

(3) 結晶性

Fig. 5 に基板温度 200°C で成膜した透明導電膜のエ

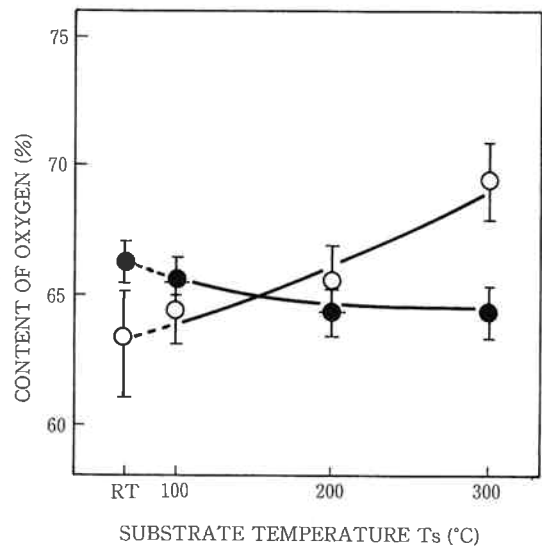


Fig. 6 Oxygen Contents for ZAO Films by using ZAO Targets with 68% ( $\circ$ ) and 93% ( $\bullet$ ) in Density.

ックス線回折パターンを示した。得られた膜はいずれも (002) の単一配向であったが、高密度ターゲットから得られた膜の方が常にピーク強度が大きく結晶性の高い膜が得られた。低密度ターゲットでは得られた膜に酸素欠陥が多く、結晶が乱れていると考えられる。

(4) 酸素分析

オージェー電子分光による透明導電膜の酸素分析結果を Fig. 6 に示した。

高密度 ZAO ターゲットによる膜は酸素濃度の基板温度依存性が小さく、基板温度を上げると逆に酸素が減少する傾向があった。一方低密度 ZAO ターゲットによる膜は基板温度上昇に伴い酸素量は増加し、特に高温基板上では酸化され過ぎる傾向があった。先に示したように ZAO 膜では膜の酸化還元は導電性、透明性及び結晶性に大きく影響するため、成膜用のターゲットとしては亜鉛原子と酸素原子をより均一に供給できる高密度ターゲットの方が好ましいと考えられる。

#### 4. ま と め

今回検討した高密度 ZAO ターゲットの特徴をまとめると以下ようになる。

- 1) ターゲット抵抗が低く、直流スパッタリング用ターゲットとして適している。
- 2) ターゲットが還元されない。
- 3) 低抵抗で高透明な透明導電膜が得られる。

#### 5. 今後の展望

ZAO 透明導電膜は透明性、導電性及び化学的な安定性に優れているため、今後幅広い分野での実用化が期待されている。また ZAO 透明導電膜は膜特性の基板温度依存性が小さく、最近注目されている成膜温度の低温化にも対応可能な材料である。

#### 6. 謝 辞

本研究を進めるにあたり終始適切な指導をしていただ

きました金沢工業大学電気工学科電子デバイスシステム研究所の南 内嗣教授に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 津田惟雄他；“電気伝導性酸化物”，裳華房 (1987)
- 2) 南 内嗣；“アイオニクス”，10月号，97 (1989)
- 3) T. Minami, K. Oohashi, S. Takata, T. Mouri, N. Ogawa; *Thin Solid Films*, 193/194, 721-729 (1990)
- 4) 南 内嗣, 高田新三, 大橋一男, 福島和宏, 毛利隆, 小川展弘；“第50回応用物理学会学術講演会予稿集”，第2分冊，p. 418, 29a-G-9 (1989)
- 5) 南 内嗣, 高田新三, 大橋一男, 毛利 隆, 小川展弘；“第37回応用物理学会学術講演会予稿集”，第2分冊，p. 416, 31p-ZH-8 (1990)
- 6) 南 内嗣, 高田新三, 大橋一男, 臼田孝之, 毛利隆, 小川展弘；“第51回応用物理学会学術講演会予稿集”，第2分冊，p. 427, 28p-C-1 (1990)
- 7) N. Ogawa, T. Mouri, T. Iwamoto, T. Minami, S. Takata; *33rd Annual Technical Conference Proceedings of SVC*. 257 (1990)
- 8) 特願平 1-95318 他
- 9) 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)
- 10) 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆, 岩元哲志, 馬場洋宣, 天満 覚；“東ソー研究報告”，35(1), 9 (1991)



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 隈 公 貴  
Kimitaka KUMA  
入社 平成1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 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