

透明導電膜形成用スパッタリングターゲットの開発 (3)

——低温成膜用 ITO ターゲットの開発——

吉 村 了 治
小 川 展 弘
毛 利 隆

Studies on Sputtering Characteristics of ITO Target

Ryoji YOSHIMURA
Nobuhiro OGAWA
Takashi MOURI

Transparent conducting thin films of Sn-doped indium oxide (ITO) have been prepared by using the DC magnetron sputtering method based on ITO target. The characteristics of ITO thin films obtained were dependent both on target densities and on substrate temperatures.

1. 緒 言

現在、酸化インジウムに酸化スズをドーピングした ITO 透明導電膜は、LCD (Liquid Crystal Display) を代表とする表示デバイスの駆動電極として幅広く利用されている。これまで、LCD は単純マトリックス型のモノクロが主流であり、その電極は ITO 焼結体を加熱されたガラス基板上にスパッタリングして成膜されていた。しかし近年、LCD のカラー化が進み、耐熱性の低いカラーフィルター上へ高性能な ITO 透明導電膜をスパッタ成膜することが要求されるようになり、さらに TFT (Thin Film Transistor), MIM (Metal-Insulator-Metal) などのスイッチング素子を使用したアクティブマトリックス型のカラー LCD が開発され、ITO 膜を低温で成膜する必要に迫られている¹⁾。

我々は、これまでに ITO 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、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きた^{2)~7)}。

また ITO ターゲットのプラズマ発光分析により、

ターゲットの高密度化が酸素の選択スパッタリングを抑制する等の知見を指摘してきた⁸⁾。

今回、ターゲット密度とスパッタ時の成膜温度及び成膜特性に関し一連の検討を行い、特に90%以上の高密度ターゲットから低温基板上に優れた ITO 透明導電膜が得られる事を見出したので報告する。

2. 実験方法

〔1〕 ITO 焼結体ターゲットの調製

ITO 焼結体ターゲットは、酸化インジウムに酸化スズを10重量% (17モル%) 添加した混合粉末を加圧成型し、空气中で常圧焼結することによって調製した。

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”を用いて、酸化インジウムの真密度 (7.15 g/cc) に対する相対密度 (図中“d”と記載) として示した。

〔2〕 スパッタリング条件

〔1〕で調製したターゲットをD. C. マグネトロンスパッタリングにより評価した。スパッタリング条件は

Table 1 Sputtering Conditions.

Target Size	3 inch ϕ ×5 mm t
Input Power	33~35 W
Gas Pressure	2.6×10^{-3} Torr (pure Ar)
Target-Substrate Distance	40 mm
Substrate Temp. (Ts)	RT~300°C

Table 1 に示した。

また、基板には、Corning #7059 をプロパノールで10分間超音波洗浄して使用した。

(3) 透明導電膜の物性評価

透明導電膜の表面抵抗は四探針法によって測定し、表面あらさ計によって求めた膜厚から比抵抗換算を行った。

また、透明導電膜のキャリア密度及びホール移動度は Van der Pauw 法により求めた。

ITO 膜の酸素/インジウム比、スズ/インジウム比は、AES (Auger Electron Spectroscopy) により測定した。

3. 結果と考察

(1) 透明導電膜の特性

(1) 比抵抗

Fig. 1 にスパッタリングによって得られた膜の比抵抗とターゲット密度の関係を示した。

300°C 基板においては、得られる膜の比抵抗は用い

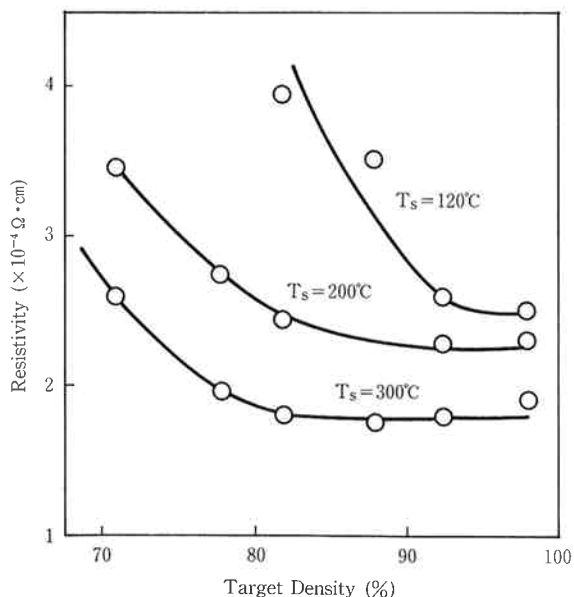


Fig. 1 Effect of target density on resistivities of ITO films deposited at various substrate temperatures.

るターゲットの密度が80%以上でほぼ一定となった。

しかし、200°C、120°C の低温基板上では、ターゲット密度が80%から増大すると共に得られる膜の比抵抗は低下し、特に密度90%以上で 120°C 基板上に 3×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗な膜が得られた。

(2) ホール移動度とキャリア密度

スパッタ成膜した膜のホール移動度とキャリア密度を Van der Pauw 法により測定した (Fig. 2)。基板温度が 300°C では、ターゲット密度の上昇と共にホール移動度は増大し、一方、キャリア密度は減少し、これらの効果が相殺されることにより、ターゲット密度が80~100%の間では、得られる膜の比抵抗はほぼ一定であった。

一方、120°C の基板温度では、密度90%以上のターゲットから得られた膜は、ホール移動度は若干低下したが、キャリア密度は著しく増大し、膜の比抵抗は低下した。ターゲットを高密度化することにより低温基板上で透明導電膜の低抵抗化が可能となるのは、キャリア密度の増加が支配的な因子であると考えられる。

(3) 組成分析

Fig. 3, 4 に ITO 膜の組成分析の結果を示した。

ターゲット密度の上昇と共に膜の O/In 比は増大した (Fig. 3)。我々は ITO ターゲットのプラズマ診断を行い、密度の低いターゲットでは軽元素である酸素の選択スパッタリングによってターゲット表面が還元され、膜中の O/In 比が低下することを報告している⁸⁾。このことから、密度90%以上のターゲットから得られた膜の性能向上も膜中酸素量が大きく影響を及ぼしていると予測され

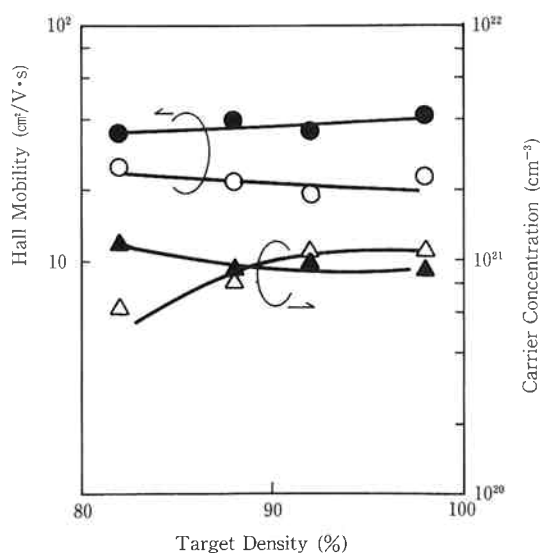


Fig. 2 Effect of target density on the electrical properties of ITO films deposited at 300°C (●▲) and 120°C (○△).

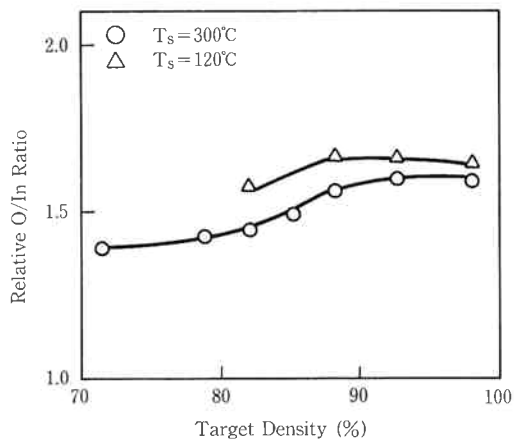


Fig. 3 Effect of target density on relative oxygen/indium ratios of ITO films.

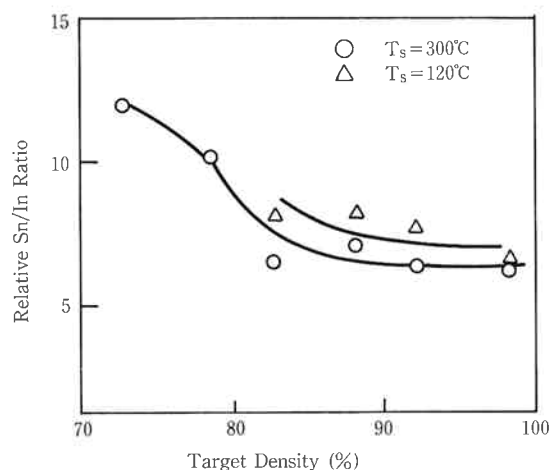


Fig. 4 Effect of target density on relative tin/indium ratios of ITO films.

る。

120°C の低温基板では、密度82%のターゲットから得られた膜は酸素含有量が少ないために酸素欠陥が過剰となり、絶縁性の低級酸化物が生成し、キャリア密度が低下していると考えられる。一方、密度90%以上のター

ゲットから得られた膜は、酸素含有量が多く、低級酸化物の生成が少ないため、高いキャリア密度を持つと考えられる。高温基板では基板温度の上昇と共に密度90%以上のターゲットから得られる膜は酸化が促進し、120°C

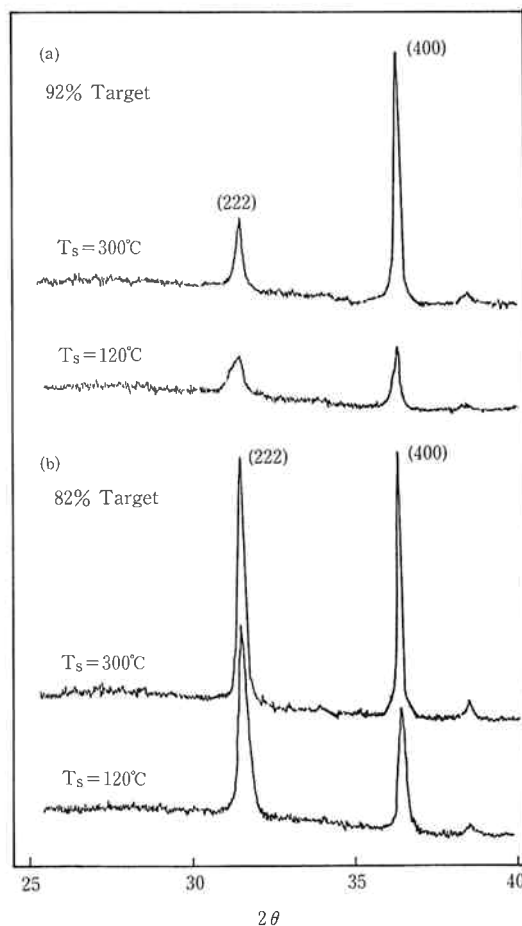
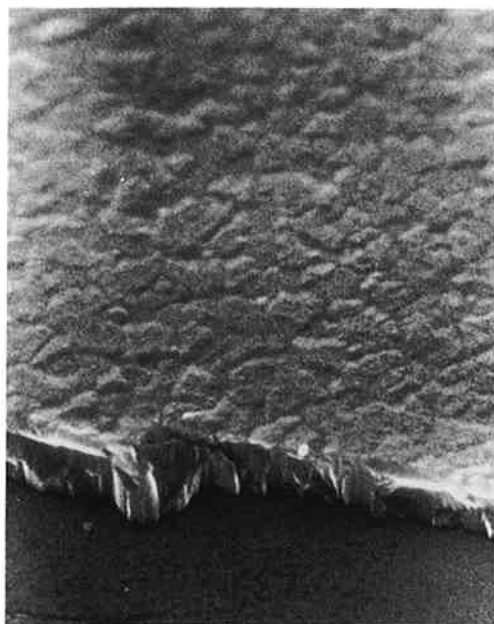


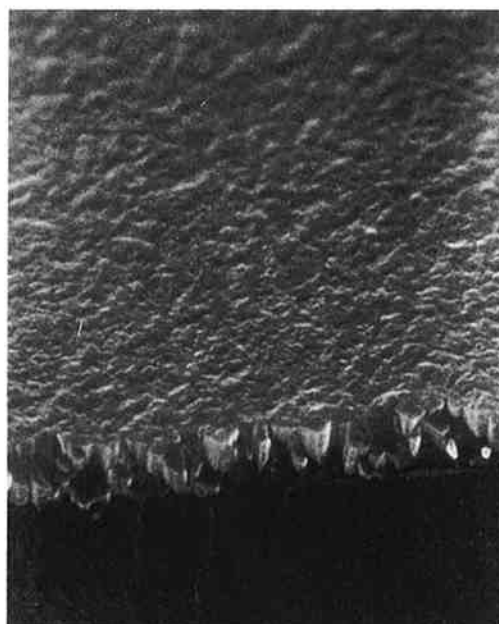
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of sputtered films using ITO target with (a) 92% density and (b) 82% density.

(a) 92% Target

Ts=300°C

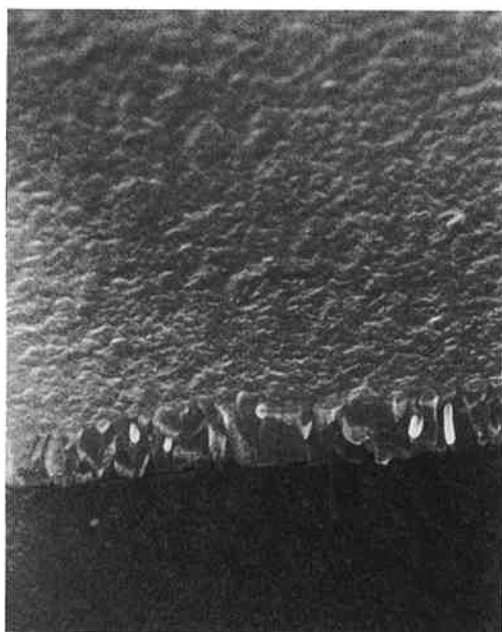


Ts=120°C



(b) 82% Target

Ts=300°C



Ts=120°C

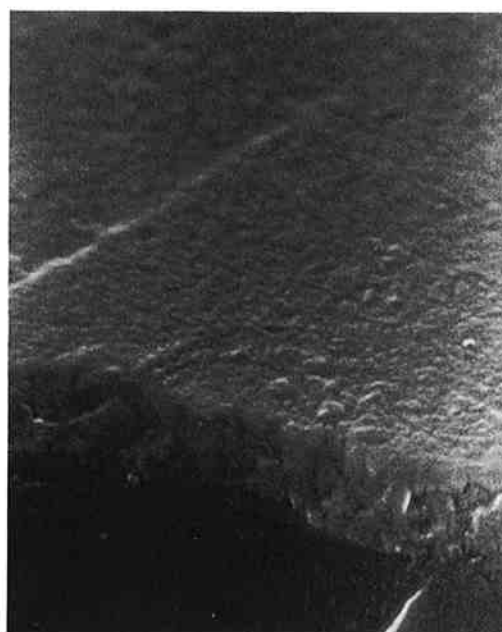


Fig. 6 SEM photographs of sputtered films using ITO target with (a) 92% density and (b) 82% density.

基板に比べ酸素格子欠陥が減少し、キャリア密度は低下すると推測している。

一方、膜中のスズ量に関してはターゲット密度80%以上では大きな相違は見られなかった。

ターゲットを高密度化することにより、ターゲットの熱伝導性の増大によりターゲットの冷却効率は向上し、ターゲット表面からの一酸化スズの蒸発は抑制される³⁾。

ターゲット密度の増大と共に膜中の Sn/In 比は低下するが、密度80%以上でほぼ一定となった。

ITO 膜のキャリア密度は、酸素の格子欠陥とスズのドーパント量で決定されるが、密度80%以上のターゲットを使用した場合に膜中のスズ含有量が一定であることから、80%以上のターゲットから得られる膜では、スズ含有量はキャリア密度に大きく影響していないと考えら

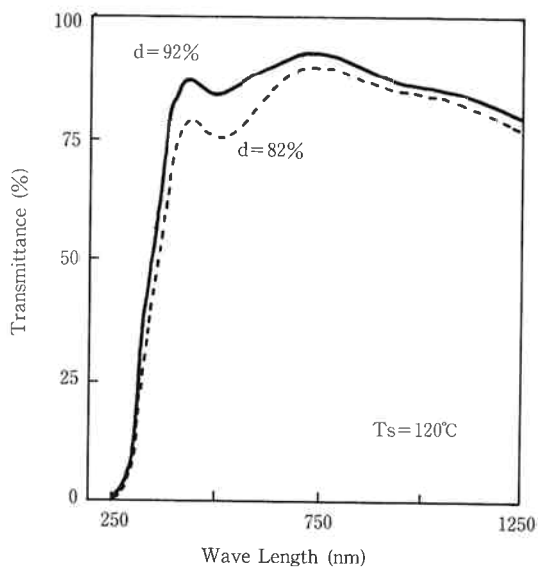


Fig. 7 Optical transmittance of films deposited at 120°C using ITO target with 92% density (—) and 82% density (-----).

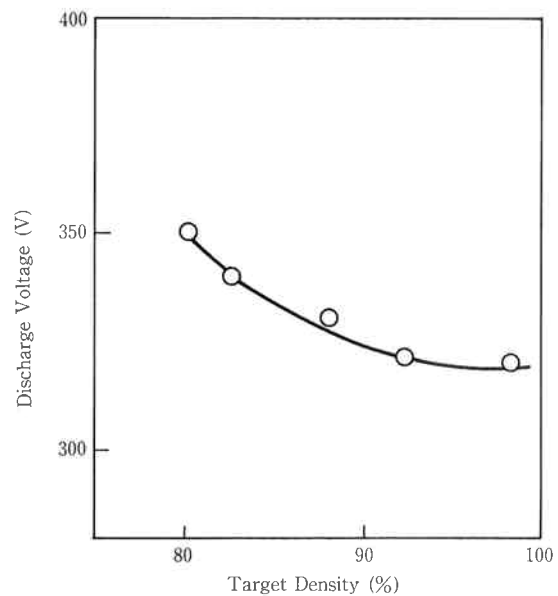


Fig. 8 Relationship between discharge voltage and target density at constant current (0.1 A).

れる。

(4) 結晶性と膜モロホロジー

Fig. 5 に密度92%と82%のターゲットを用い、300°C、120°C 基板上に成膜した膜のX線回折パターンを示した。

密度92%のターゲットから得られた膜は(400)配向性が高いことがわかる。また、膜の結晶性が基板温度に大きく依存し、120°C 基板では大部分アモルファスであった。

一方、密度82%のターゲットから得られた膜は(400)配向性は低く、120°C 基板でも結晶性の膜となった。

Fig. 6 に膜のSEM写真を示した。

300°C 基板では密度92%のターゲットから得られた膜は、結晶粒が大きく、緻密な膜であった。また120°C 基板でも、密度の高いターゲットから得られた膜ほど緻密であった。

300°C 基板では、SEM観察の結果、ターゲット密度の上昇と共に得られた膜の結晶性は向上しており、Fig. 2 のホール移動度の結果と一致している。一方、120°C 基板では、密度92%のターゲットから得られる膜はアモルファスであるにもかかわらずホール移動度が高く、緻密で(400)配向であることが電子の移動に適していると考えられる。

(6) 透明性

Fig. 7 に120°C 基板上に得られた膜の可視光透過率の測定結果を示した。

密度92%のターゲットを用いて得られた膜は密度82%を用いて得られた膜と比較して可視光透過率が高いことがわかる。

これは、密度82%のターゲットから得られた膜は、92%から得られた膜に比べ、黒色の低級酸化物を多く含んでいるためと予測される。

(2) スパッタリング特性

(1) 放電電圧

Fig. 8 に電流を一定とした時のターゲット密度とスパッタ電圧の関係を示した。ターゲット密度が増加するに従い、スパッタ電圧は低下した。これはターゲット密度の向上により、焼結体の粒界抵抗が減少し、ターゲット抵抗が低下する²⁾事が一つの要因と考えられる。

樋口ら⁹⁾はスパッタリング時の電圧を低下させ、酸素負イオンによる膜へのダメージを低減することによりITO膜の低抵抗化が可能であると説明している。

密度80%のターゲットをスパッタリングした場合、酸素負イオンがスパッタ電圧により加速され、ITO膜にイオンダメージを与え、その結果得られる膜は多孔質になると考えられる。

我々は、ターゲットを高密度化することにより、スパッタ電圧を低下させ、膜へのイオンダメージを抑制し、その結果、緻密で(400)に強く配向した膜ができると考えている。このような緻密な膜は、LCD用の透明電極として加工する際に、エッチングの高精度化、ピンホー

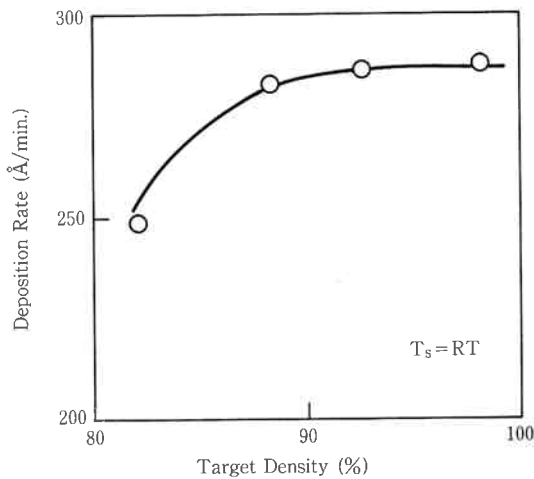


Fig. 9 Relationship between deposition rate and target density at constant current (0.1 A).

ルフリー、基板附着性等の向上が期待される。

(2) 成膜速度

Fig. 9 にターゲット密度と成膜速度の関係を示した。ターゲット密度を80%から90%以上に向上させることにより成膜速度は増大し、前記したスパッタ電圧の低下と共に工業的な生産性を向上させることができる。

(3) ノジュールの抑制

ITO 膜を工業的に成膜する際、ITO ターゲット表面の黒色化が問題となっている。

ターゲットを長時間スパッタするとターゲット表面が還元され、黒色の低級酸化物からなる突起物（ノジュール）が発生し、得られる膜の性能が低下する。このため、ターゲット表面を定期的にクリーニングしなければならず、膜の生産性を大きく低下させている。

このようなノジュールの発生は、軽元素である酸素が選択的にスパッタリングされ、ターゲット表面が還元されることに起因すると考えられている⁸⁾。

Fig. 10 に密度82%と92%のターゲットについて、スパッタ電流を一定とした際の、スパッタ電圧の経時変化を示した。

密度92%のターゲットは、82%のターゲットに比べ、放電電圧の上昇が起りにくく、またターゲット裏面に冷却水を流さなかった場合、スパッタ電圧は急激に上昇し、表面は黒色化した。

このことから、ターゲット表面の温度もノジュール発生の原因と推定され、ターゲット密度の増大にともない熱伝導性が向上することが知られており²⁾、ターゲット密度の増大によりターゲット表面の冷却効率が改善されることもノジュール低減の一つの要因を考えられる。

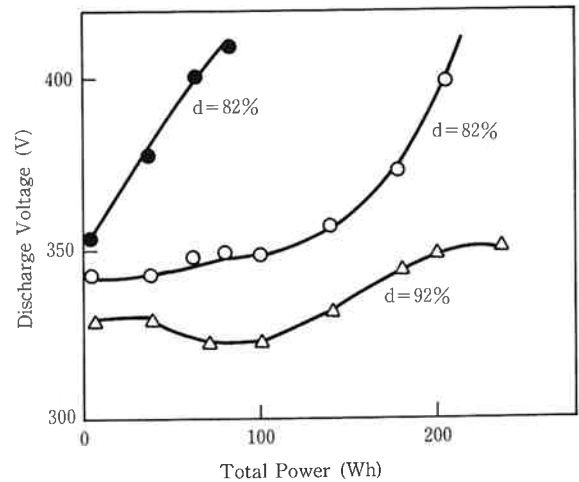


Fig. 10 Dependence of discharge voltage on target density at constant current (0.1 A).

△○ : water-cooling target
● : air-cooling target

4. ま と め

今回、ターゲット密度とスパッタ時の成膜温度及び成膜特性について詳細な検討を行い、特に90%以上の高密度ターゲットに於いて得られる膜の電気的特性、組成、構造的特徴を明確にし、さらに工業的な生産性に有用なスパッタ特性を見出す事ができた。

(1) 密度90%以上の ITO ターゲットから得られた膜特性を要約すると以下のようになる。

〈120°C 基板〉

- 1) 低温基板上に得られる膜の比抵抗は低下し、120°C 基板上に $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜が得られる。
- 2) キャリア密度が高く、膜中酸素量の多い膜となる。低抵抗化は、絶縁性の低級酸化物が減少し、キャリア密度が増大するためと考えられる。
- 3) アモルファスで緻密な膜が得られる。
- 4) 透明性の高い膜となる。

〈300°C 基板〉

- 1) 高温基板上では得られる膜の比抵抗は密度80%を用いた場合と同程度であった。
- 2) ホール移動度が高く、キャリア密度の低い膜となる。移動度の向上とキャリア密度の低下が相殺されるため密度80%を用いた場合と同程度の比抵抗となる。
- 3) (400) 配向性で、結晶性の高い膜となる。

(2) 密度90%以上の ITO ターゲットは以下のようなスパッタ特性が向上する。

- 1) スパッタ電圧が低く, 得られる膜のイオンダメージを低減することができる。
- 2) スパッタ速度が速い。
- 3) ノジュールが発生しにくい。

文 献

- 1) “フラットパネル・ディスプレイ1991”, 日経 BP 社電子グループ編 (1990)
- 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予稿集” 31p-ZH-3 (1990)
- 5) 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆, 岩元哲志; “第51回応用物理学学会学術講演会予稿集” 28p-C-15 (1990)
- 6) 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆; “第52回応用物理学学会学術講演会予稿集” 10a-SR-8 (1991)
- 7) 隈 公貴, 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆; “第39回応用物理学関係連合講演会予稿集” 28p-ZW-15 (1991)
- 8) 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)
- 9) 石橋 暁, 樋口 靖; “ULVAC TECHNICAL JOURNAL”, No. 31, 9(1989)



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
副主任研究員



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