

透明導電膜形成用 ZnO 系ターゲットの研究 (2)

—結晶配向ターゲットの開発—

小 川 展 弘
 隈 公 貴
 山 本 和 明
 毛 利 隆

Study of ZAO Targets

—Effect of Target Crystallographic Orientation—

Nobuhiro OGAWA
 Kimitaka KUMA
 Kazuaki YAMAMOTO
 Takashi MOURI

Transparent conducting thin films of Al-doped zinc oxide (ZAO) have been prepared by using the DC magnetron sputtering method and the effect of target crystallographic orientation has been investigated. Films of low resistivity and high transparency were obtained from a wide range of substrate by using crystallographically c-axis crystallographic oriented ZnO:Al (ZAO) targets.

1. 緒 言

近年, 新しい透明導電膜として ZnO 系透明導電膜が注目されている。ZnO 系透明導電膜は透明性, 導電性に優れているだけでなく, 熱的安定性, 化学的安定性等において従来の透明導電膜 (ITO, 酸化錫他) にはない優れた特性を有している¹⁾²⁾。さらに最近ではテクスチャーの ZnO 膜が得られることが見出され, ZnO 系透明導電膜は太陽電池用の透明電極や熱線反射膜としての応用が期待されている³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

ZnO 系透明導電膜の成膜方法としては, スパッタリング法, CVD 法等が検討されてきたが, 工業的にはスパッタリング法が最も優れており, 我々はこれまでに ZnO 系透明導電膜形成用のスパッタリングターゲットとして, 高密度な焼結体ターゲットが優れた特性を有す

ることを報告してきた⁷⁾。

今回, 高密度でなおかつ C 軸に結晶配向した ZnO 系焼結体ターゲットを新たに開発し, さらに優れたスパッタリング特性が得られることを見出したので報告する。

2. 実験方法

(1) C 軸配向 ZnO 系焼結体ターゲット

ドーパントとしてアルミニウムを 3.5 モル% (酸化アルミニウム換算で 2 重量%) 含有し, 結晶軸が C 軸に配向した ZnO 焼結体ターゲット (以下本文中では C 軸配向ターゲット, 図中 C-ZAO と記述) を相対密度 63% から 93% の範囲で調製した。比較として同一組成, 密度 93% の結晶配向していない ZnO 焼結体 (以下本文中では非配向ターゲット, 図中 ZAO と記述) を調製した。焼結体ターゲットの相対密度は焼結体の容積 (内部空孔

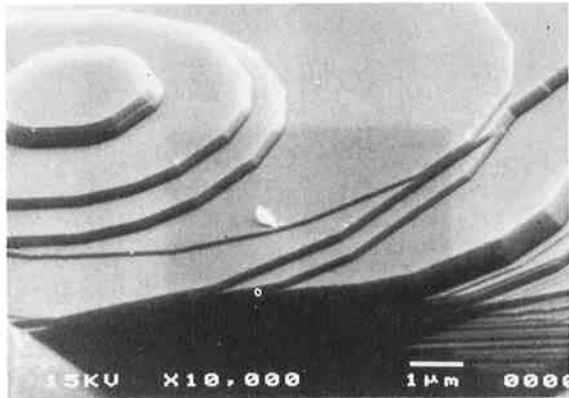


Fig. 1 SEM Image of C-ZAO Target.

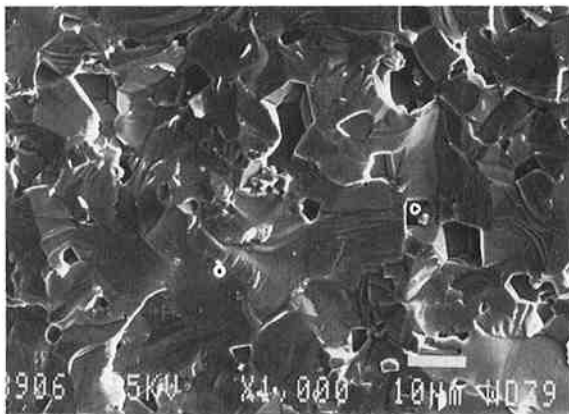


Fig. 2 SEM Image of ZAO Target.

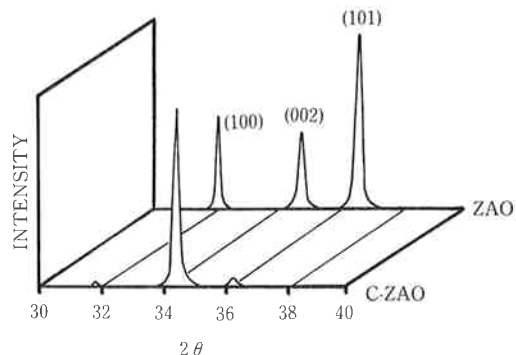


Fig. 3 XRD Patterns of C-ZAO and ZAO Targets.

を含む)をその重量で除した“みかけ密度”を ZnO の理論密度 5.8 g/cm^3 で除して求めた。

C軸配向ターゲット及び従来ターゲットの SEM 像を Fig. 1, 2 に、エックス線回折パターンを Fig. 3 に示した。

(2) スパッタリング

C軸配向ターゲット及び非配向ターゲットを用い、DC マグネトロンスパッタリングにより透明導電膜を成膜した。スパッタリング装置の概略を Fig. 4 に示した。

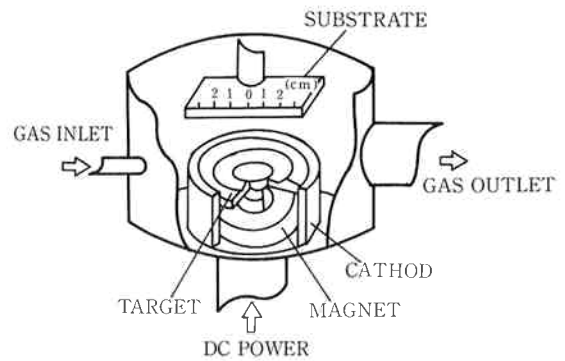


Fig. 4 Schematic Diagram of Sputtering Apparatus.

Table 1 Sputtering Conditions

Sputtering	DC Magnetron Sputtering
Target Size	3 inch ϕ
d_{TS}	40 mm (Parallel to Target)
T_s	RT
Gas	Pure Ar
Pressure	7.5×10^{-3} Torr
Input Power	80 W
Substrate	Corning #7059 (6 cm \times 2 cm)
Film Thickness	5000 Å \sim 1 μm

d_{TS} : Distance between Target and Substrate
 T_s : Substrate Temperature

スパッタリングの条件は特にことわらない限り Table. 1 の条件で行った。

(3) 透明導電膜の物性評価

以下の物性に関し透明導電膜の評価を行った。

評価はターゲット中心部直上からターゲットのエロージョンエリア対向部の範囲について行った。

(評価項目)

- (1) 導電性: 四探針法による比抵抗測定。
- (2) 光学特性: 200 nm から 2400 nm の光透過率測定。
- (3) 結晶性: エックス線回折 (XRD) 測定。
- (4) 膜組成: オージェ電子分光法による膜中の相対酸素含有量を測定。

3. ターゲットの結晶配向効果 (仮説)

スパッタリングによる ZnO 系透明導電膜は、ターゲットのエロージョンエリアに対向する基板位置で酸素が過剰となるため、高性能な膜を得るためにはスパッタ空間へ磁場あるいはシャッターを導入し、不均一となる部分をシールド、除去しなければならなかった⁸⁾⁹⁾。このような問題を解決し、従来の装置で優れた透明導電膜を得るには、ターゲットからスパッタされる粒子の分布を均

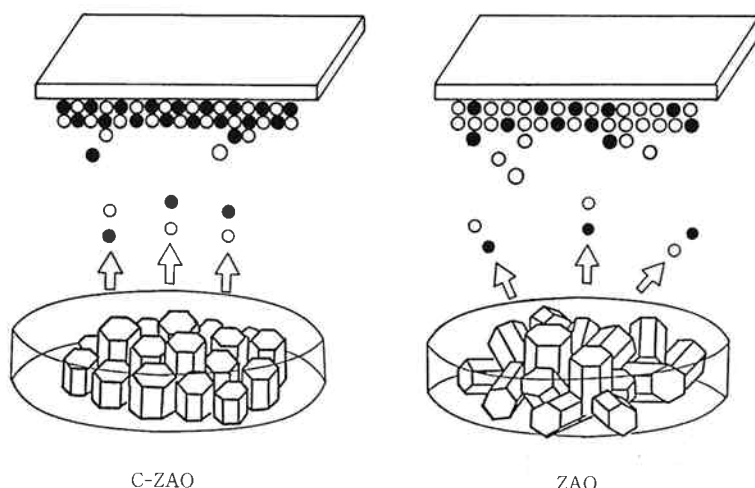


Fig. 5 Schematic Image of Sputtering Mechanisms for C-ZAO and ZAO Targets.

一にすることが必要である。

これまで金属あるいは単結晶のターゲットで、スパッタ粒子の分布がターゲットの結晶軸方向に影響されることが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。我々はこのメカニズムが複数の元素で構成された金属酸化物の様なターゲットでも適用できれば、均一な膜を得ることができると考えた。

Fig. 5 にC軸配向ターゲットと非配向ターゲットのスパッタメカニズムの違いを模式的に示した。

4. 結果と考察

(1) 透明導電膜の物性評価

(1) 導電性 (比抵抗)

密度93%のC軸配向ターゲットと同密度の非配向ターゲットから得られた透明導電膜の比抵抗を Fig. 6 に示した。C軸配向ターゲットでは非配向ターゲットに比べ均一な抵抗分布の膜が得られた。(膜厚 5000 Å)

工業的に成膜する場合、移動基板あるいは回転基板が用いられるが、非配向ターゲットではエロージョンエリア対向部で得られる膜の抵抗が高いため、その部分をシールドしなければ膜の抵抗は全体的に高くなる。

一方C軸配向ターゲットでは、基板全面で低抵抗な膜が得られるため、エロージョンエリア対向部をシールドしなくても全体的に低抵抗な膜が得られる。

(2) 光学特性

Fig. 7 に透明導電膜の光透過率を示した。透過データはガラス基板の透過率を含んでおり、ガラス基板の透過率は可視光領域で約90%である。(膜厚 1 μm)

可視光領域ではいずれのターゲットからも透明性の高い膜が得られた。一方赤外領域ではC軸配向ターゲットから透過率の低い膜、すなわち赤外光遮蔽効果の高い膜

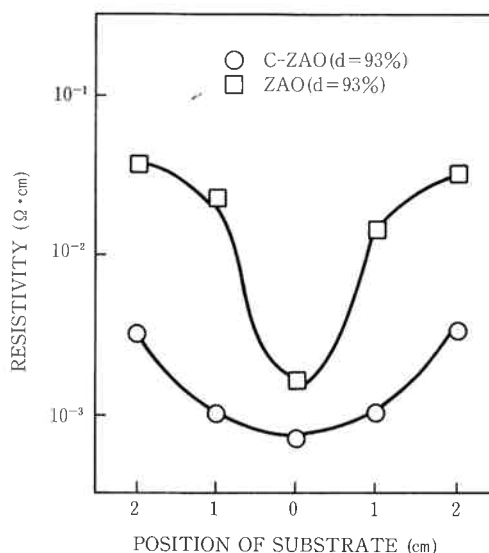


Fig. 6 Variations of Film Resistivity by using C-ZAO and ZAO Targets.

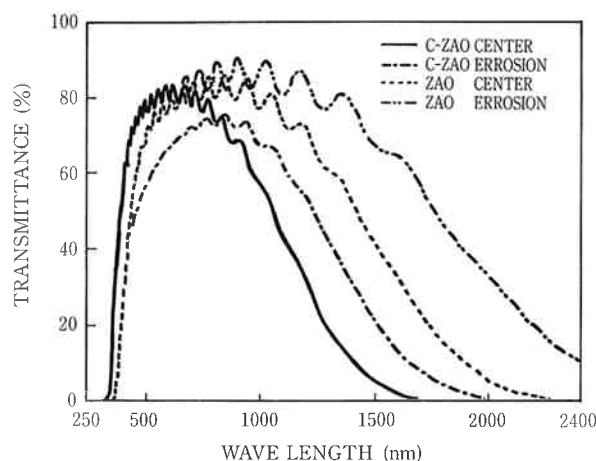


Fig. 7 Transmittance of ZnO:Al Films.

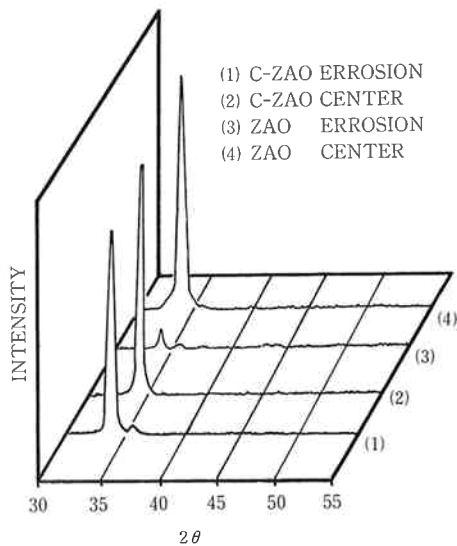


Fig. 8 XRD Patterns of ZnO:Al Films.

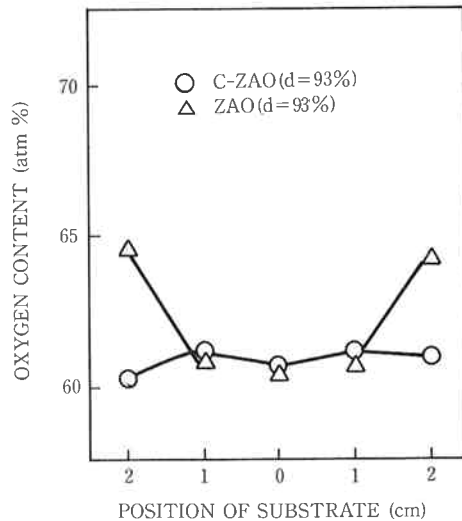


Fig. 9 Oxygen Contents of ZnO:Al Films.

が得られた。赤外光の遮蔽（反射）は膜中の自由電子によるものであり、C軸配向ターゲットによる膜は導電性が高いために赤外光遮蔽効果が大きいと説明できる。

(3) 結晶性

Fig. 8 に透明導電膜のエックス線回折パターンを示した。（膜厚 5000 Å）

C軸配向ターゲットでは全ての基板位置において結晶性の高い膜が得られたが、非配向ターゲットでは、エロージョンエリア対向部で著しく膜の結晶性が低下した。

移動基板を用いた場合、非配向ターゲットではエロージョンエリア対向部で結晶性の低い膜がつくため、得られる膜の結晶性は全体的に低下し、アモルファスとなり易いが、C軸配向ターゲットでは結晶性の高い膜が成膜可能である。

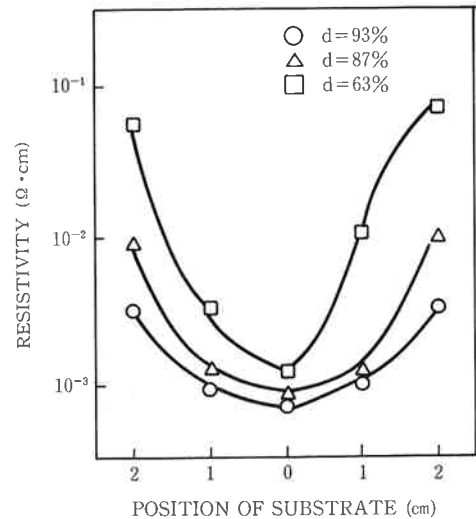


Fig. 10 Dependence of Film Resistivity on C-ZAO Target Density.

(4) 膜組成

オーグー電子分光法による膜中の相対酸素量を Fig. 9 に示した。（膜厚 5000 Å）

C軸配向ターゲットでは基板全体で酸素含有量が均一であったが、非配向ターゲットではエロージョンエリア対向部で膜中酸素が著しく増加した。

これまで示した膜の導電性、結晶性及び光学的特性は全てこの組成分布が影響している。C軸配向ターゲットによる膜は化学量論組成に近いので、低温で結晶化が進み、導電性、光学的特性の優れた透明導電膜が得られたと説明できる。

(5) ターゲット密度の影響

Fig. 10 にC軸配向ターゲットの密度と膜の抵抗分布の関係を示した。（膜厚 5000 Å）

低密度なC軸配向ターゲットでは膜抵抗に分布が生じ、非配向ターゲットの特性に近くなった。

我々はこれまでに低密度な焼結体ターゲットではスパッタリングによりターゲット表面が変化（還元）することを報告してきたが¹²⁾¹³⁾、今回C軸配向ターゲットの評価により、低密度な焼結体ターゲットではスパッタリングによって表面の結晶性が壊れることが示された。

高性能な透明導電膜を得るためには、C軸配向ターゲットは高密度でなくてはならない。

以上C軸配向ターゲットは均一な透明導電膜の形成に優れた特性を発揮するが、その様な特性はスパッタ条件の影響を受け、最適なスパッタ条件の設定が必要である。

以下スパッタ条件に関して議論する。

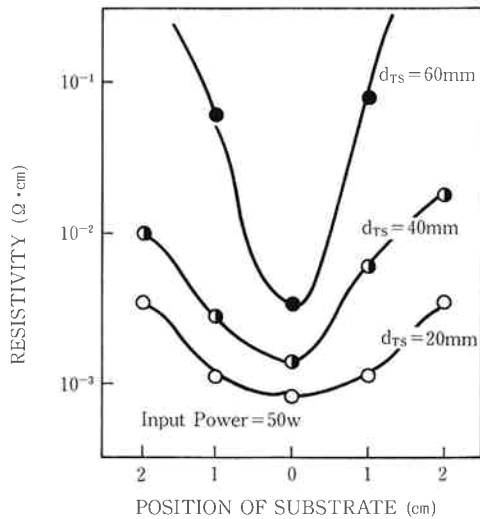


Fig. 11 Dependence of Film Resistivity on Target-Substrate Distance.

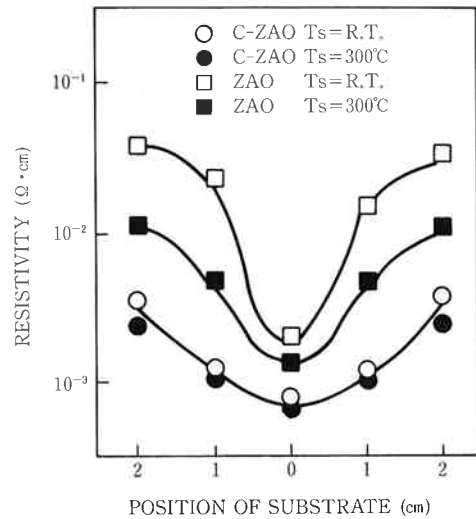


Fig. 13 Dependence of Film Resistivity on Substrate Temperature.

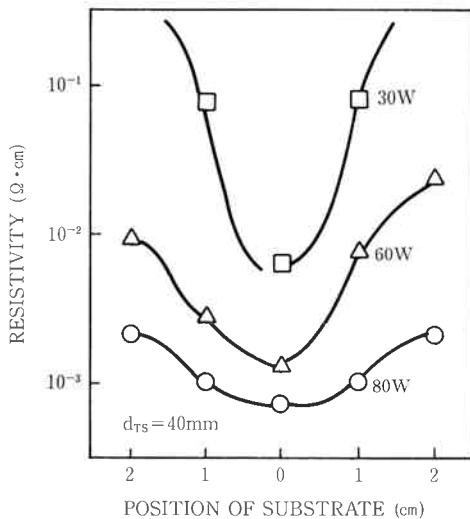


Fig. 12 Dependence of Film Resistivity on Input Power.

〔2〕 スパッタ条件依存性

(1) ターゲットー基板間距離, 投入電力の影響

ターゲットー基板間距離 (d_{TS}) と膜の比抵抗分布の関係を Fig. 11 に示した。(膜厚 5000 Å) ターゲットー基板間距離が長くなるにつれて明らかに膜の均一性が低下した。

一方ターゲットー基板間距離が長い場合においても, スパッタ時の投入電力の増大に伴い膜の均一性は再び向上した。ターゲットー基板間距離一定 ($d_{TS}=40$ mm) で, 投入電力を変化させた場合の比抵抗分布を Fig. 12 に示した。

ターゲットー基板間距離が長くなることによって膜の均一性が失われるのは, スパッタ粒子が雰囲気ガスによ

って散乱されることが原因であると考えられる。一方投入電力を上げることにより膜の均一性が再び向上するのは, スパッタ粒子に十分な運動エネルギーを与えた場合, ガス散乱の影響を受け難く, スパッタ粒子の初期分布が保たれるためと説明できる。

(2) 基板温度の影響

膜比抵抗の基板温度依存性を Fig. 13 に示した。(膜厚 5000 Å)

C軸配向ターゲットでは基板加熱の有無にかかわらず常に均一な抵抗が得られた。非配向ターゲットでは加熱基板でのみ比較的均一な抵抗が得られ, 低温基板では分布の大きな膜しか得られなかった。

非配向ターゲットでは基板上に非化学量論組成の粒子が供給されるため, 低抵抗な膜を得るためには基板温度を高くし, 膜の結晶化を促進する必要がある。一方C軸配向ターゲットでは基板上に化学量論組成に近い粒子が規則正しく供給され, 基板温度にかかわらず結晶化が進み易く, 低抵抗な膜が得られると考えられる。従ってC軸配向ターゲットは低温基板での成膜特性に優れ, 特に樹脂等の加熱できない基板上への透明導電膜形成に優れている。

5. ま と め

C軸に結晶配向した ZnO 系の焼結体ターゲットを製作し, そのスパッタリング特性を評価した。その結果, C軸配向ターゲットでのスパッタリングにより膜の均一性が向上し, 低抵抗, 高透明の膜が得られることが明らかとなった。本検討結果より, ZnO の様な金属酸化物

においてもスパッタ粒子がターゲットの結晶軸に影響を受けると考えることができる。

以下にC軸配向ターゲットの特性を整理した。

- (1) C軸配向ターゲットからは導電性、組成の均一な透明導電膜が得られる。
- (2) しかしターゲット密度が低下するとスパッタリングによってターゲット表面の結晶性が破壊され、結晶配向の効果が得られない。
- (3) スパッタ粒子がガス散乱を受ける条件では、C軸配向ターゲットの特性が十分に発揮されない。

6. 今後の展望

ZnO系透明導電膜は多くの分野でその応用が期待できるが、太陽電池用の透明電極として最近注目されており、さらに熱線反射膜や表示分野への応用も期待される。

7. 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) T. Minami et al; Thin Solid Films, 176, 277

(1989)

- 2) 若山 裕, 佐々木幹夫, 松井雄志, 佐藤一夫; “第52回応用物理学会学術講演会” 28-C-5 (1990)
- 3) 南 内嗣・他; “第38回応用物理学関係連合講演会” 30a-P-1 (1991)
- 4) 南 内嗣・他; “第52回応用物理学会学術講演会” 10a-SR-11 (1991)
- 5) 小長井誠・他; “第38回応用物理学関係連合講演会” 29a-SL-11 (1991)
- 6) 中田時夫・他; “第38回応用物理学関係連合講演会” 29a-SL-12 (1991)
- 7) 小川展弘, 隈 公貴, 毛利 隆; “東ソー研究報告” 35(2), 93 (1991)
- 8) T. Minami et al; Thin Solid Films, 193/194, 721 (1990)
- 9) 特願平1-250517 他
- 10) G. K. Wehner; J. Appl. Phys. 26, 1056 (1955) 他
- 11) G. E. Wickersham, Jr.; J. Vac. Sci. Technol. A5(4), Jul/Aug 1755 (1987)
- 12) 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 (1991)
- 13) 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 山本和明
Kazuaki YAMAMOTO
入社 昭和50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