

高性能 I T O ターゲット

内 海 健 太 郎
高 原 俊 也
鈴 木 祐 一
近 藤 昭 夫

High Performance ITO Target

Kentaro UTSUMI
Toshiya TAKAHARA
Yuichi SUZUKI
Akio KONDO

Thin films of indium tin oxide (ITO) have been widely used for solar cells or flat panel displays as liquid crystal display (LCD) because of their high electric conductivity and transparency at visible wavelength. A preferred method for depositing ITO films is reactive DC magnetron sputtering using ITO targets.

In this study, the influence of shape and density of the ITO target on the sputtering characteristics such as life, deposition rate, discharge voltage and volume of nodules were evaluated at intervals during sputtering for a series of nine targets with various shapes and densities.

As a result, it is found that the enhanced profile target that has enhanced thickness at the erosion racetrack of the target and high density target have excellent performance for the above sputtering characteristics.

Furthermore, the mechanism of nodule formation is also discussed.

1. はじめに

近年、ワープロ、ノートパソコン分野を中心として拡大してきた LCD (Liquid Crystal Display) 市場は、モバイル・コンピュータ、グリーン PC、携帯型アミューズメント、カー・ナビゲーション等の新規用途での需要も見込まれ、さらなる市場の拡大が予測されている¹⁾。一般に、LCD には画素電極として透明導電膜が使用されており、LCD 市場の拡大にともない透明導電膜の需要も急速に拡大しつつある。透明導電膜としては、優れた導電性と光透過性を併せ持つ、ITO (Indium-Tin-Oxide) 薄膜が主として用いられている。ITO 薄膜は、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD 法²⁾ などにより形成されるが、成膜の安定性や生産性の向上といった観点

から、主として ITO 焼結体をターゲットとして用いた DC マグネトロンスパッタリング法により形成されている³⁾。

ITO ターゲットに要求される性能は、スパッタリング特性と薄膜特性に大別される。スパッタリング特性としては、①長寿命であること、②高い成膜速度がターゲットの使用初期から末期にかけて安定して得られること、③低電圧放電が可能なこと、④ノジュールの発生量が少ないこと、が要求される⁴⁻⁶⁾。(ノジュールとは、ターゲットの使用時間の増加にともないターゲット表面に発生する黒色の析出物であり、パーティクル発生の原因と考えられるため、発生量の低減が望まれている。) また、薄膜特性としては、①低抵抗率、高透過率な膜が得られること、②良好なエッチング特性が得られること、が要

求される。こうした要求に対応するため、当社ではターゲットの形状および密度の観点から検討を行ってきた。

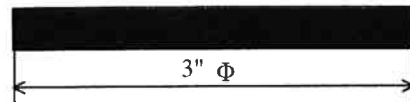
今回当研究室において、ターゲットの形状および密度のスパッタリング特性におよぼす影響を明らかにするため、9種類の形状および密度の異なるターゲットを一定時間放電させる毎に、エロージョン深さ、成膜速度、放電電圧・電流およびノジュール発生量を調べた。その結果、形状の観点からはエロージョン部の厚みを増した当社独自の高効率ターゲット (Enhanced Profile Target) が、また密度の観点からは高密度ターゲットが、前記スパッタリング特性の改善に有効であることが明らかとなった。さらに、ノジュールの発生機構に関する新しい知見を得たので報告する。

2. 実験方法

実験に用いたターゲットの仕様を Table 1 に示す。ターゲット形状の影響を調べる実験には、厚みの異なる2種類のプレーナーターゲット (A, B) および高効率ターゲット (C) を用いた。また、ターゲット密度の影響を調べる実験には、焼結密度が85.3~97.6%の範囲にある同一形状のプレーナーターゲット6種類 (D~I) を用いた。ここで高効率ターゲット (C) の形状は、評価の終了したプレーナーターゲット (A) の最終形状と有限要素法による磁場解析の結果に基づき、Fig. 1 に示す断面図のように設計した。ターゲットは、 In_2O_3 :90[wt.%] と SnO_2 :10[wt.%] の混合粉末を鋳込み成型法⁷⁾ によって成形した後、焼結させて作製した。スパッタリングは、ULVAC 社製スパッタ装置 (SBR-1103T) を用いた DC マグネトロンスパッタリング法により行った。スパッタリング条件を Table 2 に示す。酸素分圧は、薄膜の抵抗率が最小となる値に設定した。各ターゲットを前述のスパッタリング条件で放電させ、一定時

Table 1 Specifications of ITO Targets

Target Identity	Density	Type	
A	88.2	Planar	5[mmt] 3"Φ
B	87.9	Planar	8[mmt] 3"Φ
C	88.2	Enhanced Profile	3"Φ
D	85.3	Planar	6[mmt] 3"Φ
E	89.7	Planar	6[mmt] 3"Φ
F	92.2	Planar	6[mmt] 3"Φ
G	93.9	Planar	6[mmt] 3"Φ
H	96.7	Planar	6[mmt] 3"Φ
I	97.6	Planar	6[mmt] 3"Φ



(a) Planar Target



(b) Enhanced Profile Target

Fig. 1 Schematic illustration of the targets: (a) planar target and (b) enhanced profile target.

Table 2 Sputtering Conditions

Target Identity	A, B, C,	D, E, F, G, H, I
Substrate Temperature [°C]	R. T.	R. T.
Sputtering Pressure [Pa]	0.5	0.5
Sputtering Gas: Ar [sccm]	50	50
O ₂ [sccm]	0.3	0.6
O ₂ /Ar [%]	0.6	1.2
DC Power [W]	120	120
Target-Substrate Distance [mm]	35	60

間毎にエロージョン深さ、成膜速度、放電電圧・電流およびターゲットの外観の変化を調べた。また、SEM (Scanning Electron Microscope) を用いてターゲットの表面観察を、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いてノジュールの定性分析を行った。

3. 実験結果および考察

(1) ターゲット形状のスパッタリング特性におよぼす影響

Fig. 2 にエロージョン最深部深さの積算スパッタリング時間依存性を示す。エロージョンの形成速度は、ターゲット形状に依存していないことが明らかとなった。また、ターゲットの寿命は、エロージョン部のターゲットの厚みによって決定されることが明らかとなった。

成膜速度の積算スパッタリング時間依存性を Fig. 3 に示す。厚みの異なるプレーナーターゲットを比べた場合、5[mmt] のターゲットでは約20時間で成膜速度が低下し始めるのに対し、8[mmt] のターゲットでは約30時

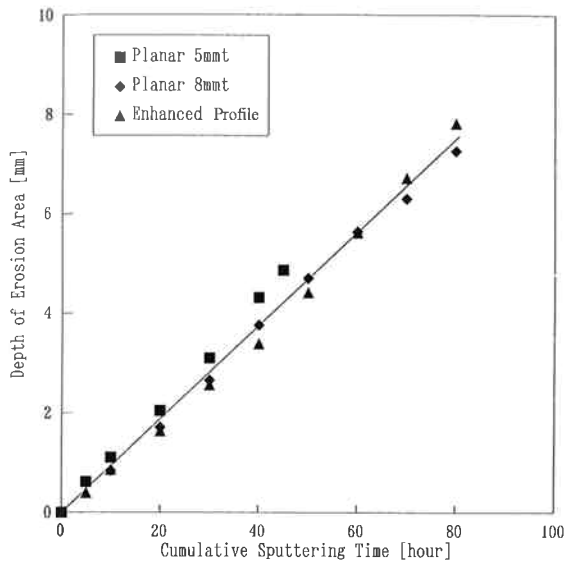


Fig. 2 Depth of the erosion area as a function of cumulative sputtering time.

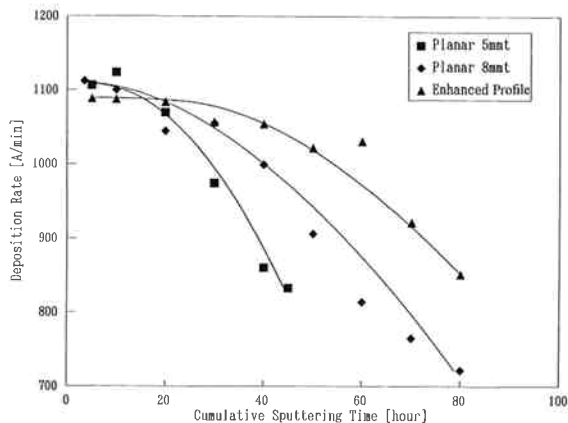


Fig. 3 The relationship between deposition rate and cumulative sputtering time.

間となり、厚みの厚いターゲットの方が長時間に渡り初期の成膜速度が維持できることがわかる。また、高効率ターゲットの成膜速度が低下し始めるまでのスパッタリング時間は約40時間であり、エロージョン部の厚みの等しい 8[mmt] のプレーナータラゲットに比べて長時間に渡り初期の成膜速度が維持できる。しかしながら、成膜速度が低下し始めた後の成膜速度低下率はいずれのターゲットにおいてもほぼ等しくなっている。

放電電流および電圧の積算スパッタリング時間依存性を Fig. 4 に示す。高効率ターゲット使用開始時の、放電電流および電圧値は、厚みの異なる2種類のプレーナータラゲットの中間値を示す。

8[mmt]のプレーナータラゲットと高効率ターゲット

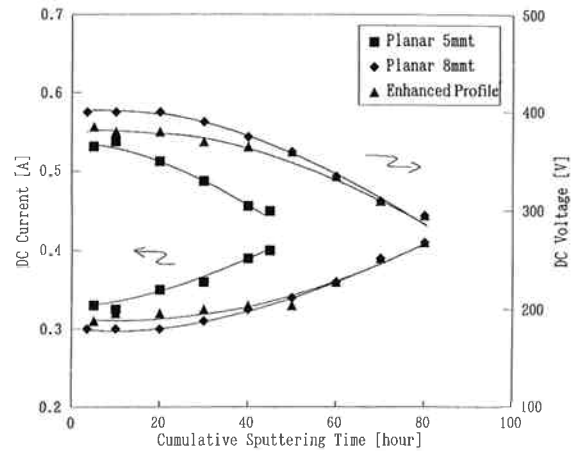


Fig. 4 Changes of DC current and voltage against cumulative sputtering time.

を40および60時間スパッタリングさせた後の外観写真を Fig. 5 に示す。高効率ターゲットは、プレーナータラゲットと比べてエロージョンエリアが広く、またノジュールの発生量が少いことが明らかとなった。

さらに、ノジュールはターゲットの外周部や中心部およびエロージョンの中心部付近では発生せず、エロージョンの最深部近傍の内側もしくは外側に発生し、ターゲットの使用時間の増加にともないエロージョン中心部に向けてその発生領域が移行していることがわかる。

ターゲットの使用効率を Table 3 に示す。高効率ターゲットにおいて、ターゲットの使用効率が大幅に改善されていることがわかる。

以上のように、高効率ターゲットは、初期の成膜速度を長時間維持する事が可能で、等しい厚みのプレーナータラゲットと比べて低電圧放電に適し、ノジュールの発生量が少ないという優れたスパッタリング特性を有することが明らかとなった。また、プレーナータラゲット同士で比較した場合においては、厚さの厚いターゲットの方が、初期の成膜速度を長時間維持できる一方、放電電圧が高くなることがわかった。これらの相違は、個々のターゲットの形状に起因していると考えられる。Fig. 6 に各ターゲットのエロージョン部のスパッタリング開始時の状態を示す模式図を示す。この図において左右のマグネット間を結ぶ点線は、それぞれ磁力線を示している。ITO は非磁性体であるので磁力線はほぼ理想的な状態で分布し、マグネットに近い部分ほど強くなるものと考えられる。

この図から明らかのように、高効率ターゲットはプレーナータラゲットに比べてターゲット表面での磁力線の強度分布が均一になっていることがわかる。このため

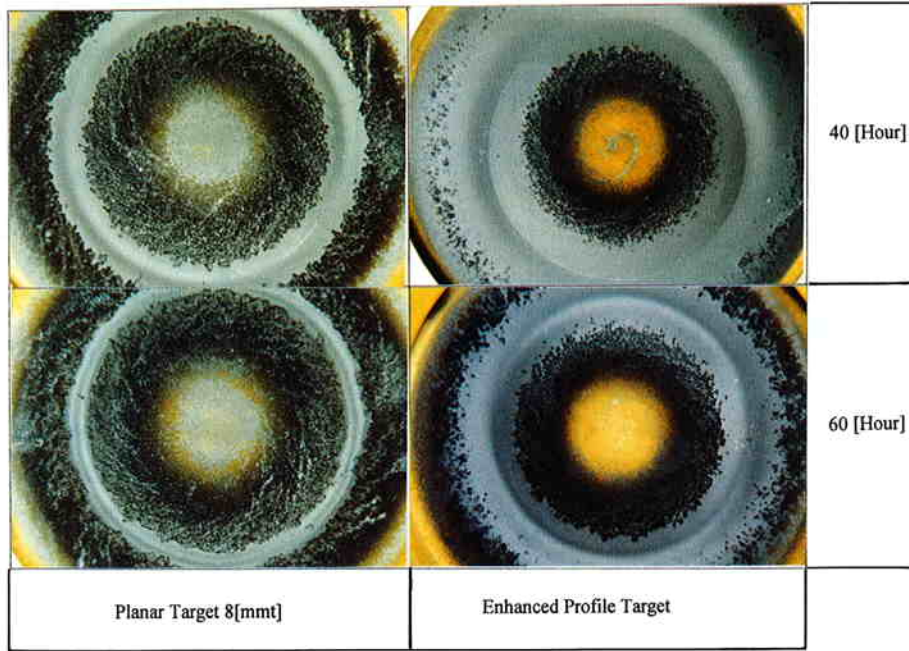


Fig. 5 Photographs of ITO targets with various cumulative sputtering times.

Table 3 Efficiency of Consumption for Various ITO Targets

Target	Weight Loss [g]	Efficiency of Consumption [%]
Planar 5[mmt]	34	23.4
Planar 8[mmt]	54	23.6
Enhanced Profile	64	40.5

高効率ターゲットでは表面の凸部全体がほぼ一様にスパッタリングされる。高効率ターゲットの成膜速度が低下し始めるまでのスパッタリング時間が長くなるのは、前述のように凸部全体が均一にスパッタリングされることによると考えられる。そして、積算スパッタリング時間が40時間程度になると、高効率ターゲットの凸部はスパッタリングにより消失し、形状がプレーナーターゲット

に酷似してくるため、それ以降はプレーナーターゲットと同様な割合で成膜速度が低下すると考えられる。

一方、厚みの異なる2種類のプレーナーターゲットを比較すると、ターゲット表面においては両者とも磁力線の強度分布に勾配を持つことがわかる。しかし、その勾配は5[mmt]のターゲットにおいてより急峻となっている。8[mmt]のターゲットの方が5[mmt]のターゲットに比べて成膜速度の低下開始時間が遅くなるのはこの磁力線の分布状態に差があることによると考えられる。

上記の理由によりターゲットのエロージョンエリアがターゲットの形状により異なる結果、発生するジュールの量および時間に差が生じるものと考えられる。

放電電圧および電流値の差が生じる原因については、以下のように考えられる。ITOは導体であるが、若干の抵抗性分をターゲット自身が保有している。プレー

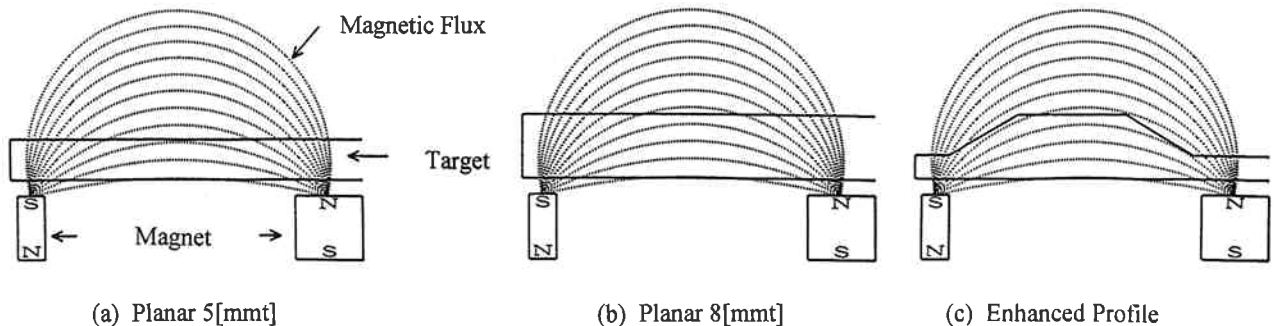


Fig. 6 Cross sectional view of the erosion racetrack for various shape targets.

ターゲット同士を比較した場合、厚みの厚いターゲットの方がターゲットの抵抗が高くなるために高電圧放電となる。高効率ターゲットでは、エロージョン部の厚さは 8[mmt] のプレーナータラゲットと等しいものの、エロージョン部以外の厚さは 3[mm] と薄くなっている。そのため、ターゲットの厚さが部分的に薄くなったことに対応してターゲットのバルク抵抗が低下し、8[mmt] のプレーナータラゲットと比べて放電電圧が低下すると考えられる。

〔2〕 タラゲット密度のスパッタリング特性におよぼす影響

スパッタリング開始前のターゲットの表面 SEM 写真を Fig. 7 に示す。ターゲット密度の増加にともないターゲット表面に存在する空孔の数が増加していることがわかる。

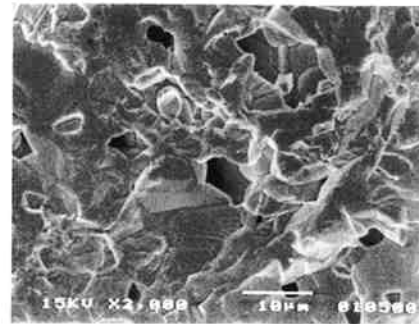
Fig. 8 に深さ方向のエロージョン形成速度のターゲット密度依存性を示す。エロージョン形成速度は、ターゲット密度の増加にともない減少している。すなわち、ターゲットの密度の増加により、長寿命となることを表している。

Fig. 9 にスパッタリング開始時および開始後30および60時間経過した後の、成膜速度のターゲット密度依存性を示す。成膜速度は、いずれのスパッタリング時間においてもターゲット密度の増加にともない増加することが明らかとなった。また、いずれの密度のターゲットもスパッタリング開始から30時間まではほぼ一定の成膜速度を保っているが、30時間から45時間にかけて成膜速度の低下が始まっている。この成膜速度が低下する現象は、密度の低いターゲットにおいて顕著となる。

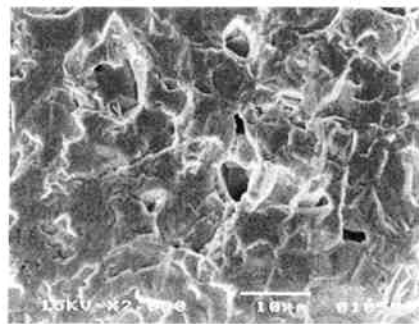
Fig. 10 にスパッタリング開始時および開始後30および60時間経過した後の放電電圧のターゲット密度依存性を示す。放電電圧はターゲット密度の増加にともない減少している。これは、ターゲットの密度の増加にともない Fig. 7 に示したようにターゲットが緻密化し、ターゲットのバルク抵抗値が低下したことによると考えられる。

密度89.7%、93.9%および96.7%のターゲットの30および45時間スパッタリングした後の外観写真を Fig. 11 に示す。ターゲット密度の増加にともないノジュールの発生量が減少することが明らかとなった。

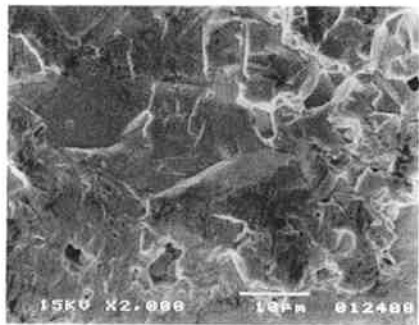
このように、ターゲットを高密度化することにより、長寿命、高成膜速度、低電圧放電および低ノジュールなターゲットが実現可能であることが明らかとなった。



d=89.7 [%]



d=93.9 [%]



d=96.7 [%]

Fig. 7 Surface SEM images of non sputtered ITO targets with various densities.

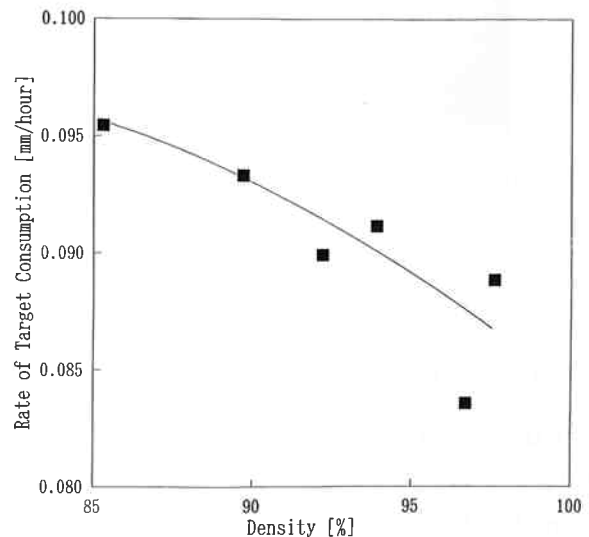


Fig. 8 The relationship between rate of target consumption and target density.

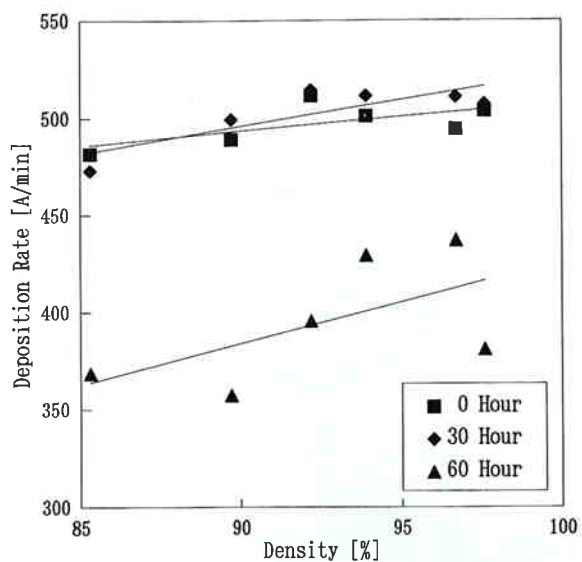


Fig. 9 The relationship between deposition rate and target density for various cumulative sputtering times.

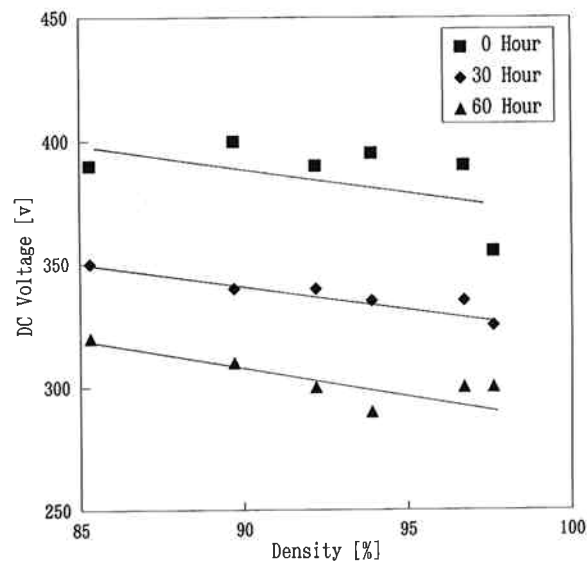


Fig. 10 Changes of DC sputtering voltage against target density for various cumulative sputtering times.

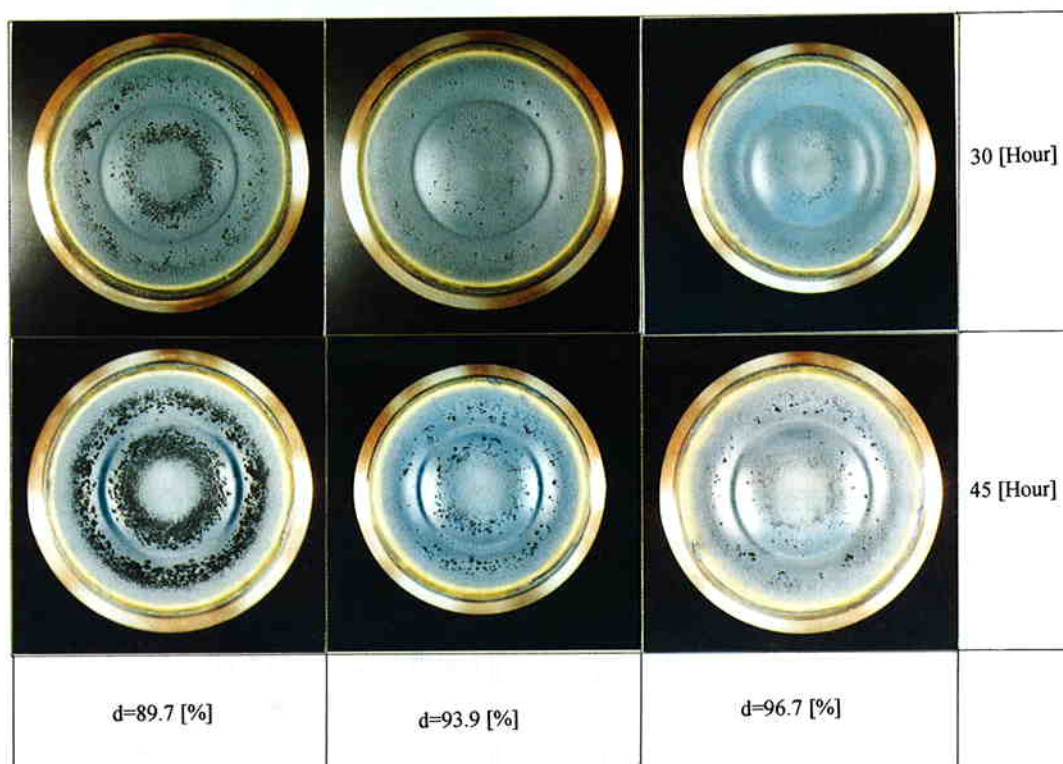


Fig. 11 Photographs of ITO targets with various cumulative sputtering times.

4. ノジュールの分析

SEM によるターゲットの表面観察および EDS によるノジュールの定性分析を行った。

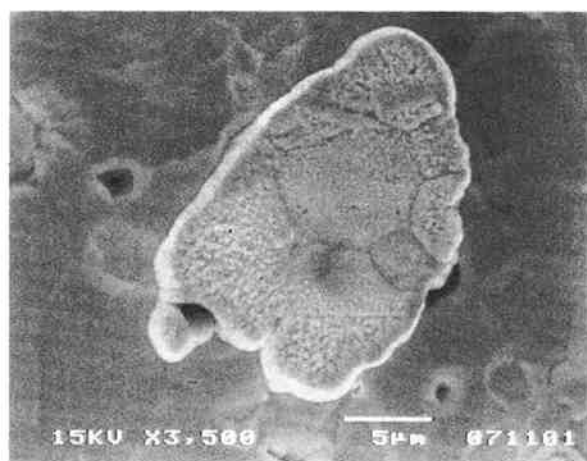
Fig. 12 は、ノジュール発生機構解析用に新たに用意した ITO ターゲット (密度=93.0%) を、5分(a)および60分(b)スパッタリングさせた後のターゲット表面の

SEM 写真である。Fig. 12-(a) において、ターゲット表面に存在する空孔の外縁部に、ノジュールの核になると考えられる突起物が観察される。SEM 写真において、この突起物のコントラストが白っぽくなっていることから、突起物は周囲に比べて抵抗の高い物質であると考えられる。

また、Fig. 12-(b) においては、前記突起物を内在す



(a) 5 [min]



(b) 60 [min]

Fig. 12 Surface SEM images of sputtered ITO target: (a) 5 minutes and (b) 60 minutes.

るノジュールの成長が観察される。以上の結果から、空孔外縁部の高抵抗な核の形成がノジュール発生の起因となっていると考えられる。さらに、ノジュールの頂上部には、ターゲットの結晶粒界が観察される。これは、ノジュールがスパッタリング残りにより構成されていることを示唆している。

EDS による分析結果から、ノジュールは In および Sn から形成されており、その他の不純物は検出されなかった。

5. ノジュール発生機構の解析

ノジュールの発生機構に関しては、以下のような原因が考えられる。

(a) ターゲット中の不純物の影響

- (b) スパッタリングされた粒子のターゲットへの再付着
- (c) 斜めに飛来したスパッタリング粒子の付着
- (d) スパッタリング残り

ここで、今回の実験により明らかとなった現象をまとめると次のようになる。

- ① ノジュールは、ターゲットの中心部、外周部およびエロージョンの最深部付近では発生しない。
- ② ノジュールは、ターゲットの使用時間の増加にともないエロージョン最深部へ向けてその面積を拡大する。
- ③ ターゲット密度の増加にともない、ノジュールの発生量は減少する。
- ④ ターゲット表面の空孔の外縁部には、ノジュールの発生要因となるような高抵抗な核が観察される。
- ⑤ ノジュールの頂上部にはターゲットの結晶粒界が観察される。
- ⑥ EDS による分析からは、ノジュール部に不純物元素は認められない。

ノジュールの発生原因を、(a)のターゲット中の不純物の影響と仮定する。この場合、同一の原料粉を使用した今回の実験では、ターゲット密度の増加にともないターゲットの単位体積あたりの不純物量が増加し、ノジュールの発生量が増えると考えられる。しかし、上記第③項で述べたように、密度の増加にともないノジュールの発生量は低減している。

次に、発生原因を(b)のスパッタリングされた粒子の再付着と仮定する。この場合、ターゲットの中心部や周辺部においてもノジュールが発生すると考えられる。しかし、上記第①項で述べたように、そのような現象は観察されていない。

さらに、発生原因を(c)の斜めに飛来したスパッタリング粒子の付着と仮定する。しかし、再付着によって成長したノジュールが Fig. 12-(b) に示したような結晶粒界を有するとは考えられない。

そこで我々は、ノジュールの発生原因を(d)のスパッタリング残りと考え、ノジュールの発生のメカニズムを以下のように推察した。

- ① 使用前のターゲットの表面および内部には多数の空孔が存在する。(Fig. 13-(a))
- ② 空孔の外縁部で微少なアーク放電が発生しノジュールの核となる絶縁性物質が形成される。(このような核はターゲット表面全体で発生していると考えられるが、エロージョンの中心部のようなスパッタリングが激しく行われるような領域では、形成された核がその導電性とは無関係にターゲット表面から弾き飛ばされ

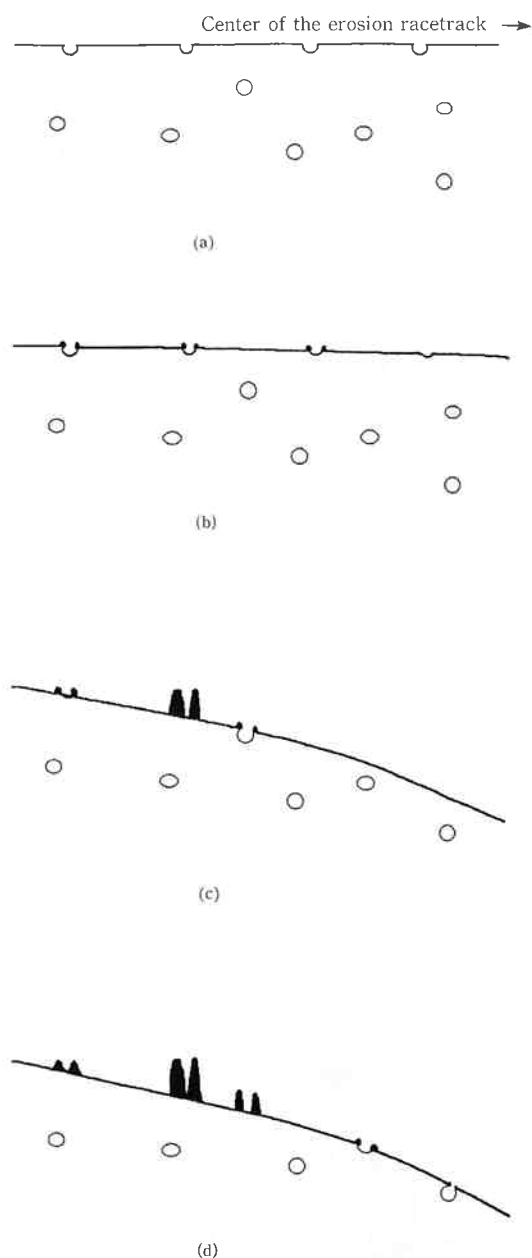


Fig. 13 Schematic illustration of mechanism of nodule growth: (a) non sputtered target surface, (b) formation of high resistance matter, (c) growth of the nodules with the increase of cumulative sputtering time and (d) shift of nodule area from edge to center of the erosion racetrack with the increase of cumulative sputtering time.

る。その結果、スパッタリングの程度が激しくないエロージョン中心から若干内側および外側に限り、表面の核が残存すると考えられる。(Fig. 13-(b))

- ③ ITO のスパッタリングは DC で行われるため、発生した核および周囲にはイオン化した Ar 原子が衝突せず、逆にその周囲は盛んにスパッタリングされる。

結果として、ノジュールの核およびその周囲が浮き上がる形で次第に大きなノジュールへと成長する。この時、ターゲットの中心部や最外周部のようなスパッタリングが殆ど起こらないような領域では、核が発生してもその周囲がスパッタリングされないでノジュールの成長は起こらない。(Fig. 13-(c))

- ④ スパッタリング時間の経過にともないプラズマがエロージョン中心部に集中するためノジュールの成長は停止する。
- ⑤ 上記①から③の現象がスパッタリング時間の経過と共に次第にエロージョン中心部へ移動しながら連続して発生するため、スパッタリング時間の経過にともないノジュールの発生領域がエロージョンの中心方向へ拡大する。(Fig. 13-(d))

しかし、最初の核の発生に関しては、未だ不明瞭な点が多く、今後の検討が必要である。

5. ま と め

今回の実験の結果、以下に示すことが明らかとなった。

- 1) 高効率ターゲットは、スパッタリング特性の改善に非常に有効である。特に、初期の成膜速度を長時間維持する事が可能となる。これは、ターゲット上の磁力線の分布状態の変化によると考えられる。
- 2) 高密度ターゲットも、スパッタリング特性の改善に非常に有効である。特に、ノジュール発生量を低減することが可能となる。これは、ターゲット中のポアの数が増加することによると考えられる。
- 3) ノジュールは、ターゲット表面の空孔外縁部で発生するアーク放電により、高抵抗の核が形成され、該核の部分でスパッタリングされずその周囲がスパッタリングされることにより発生し成長すると考えられる。

References

- 1) *FLATPANEL DISPLAY* (Nikkei Microdevice), 50 (1994).
- 2) T. Maruyama and K. Fukui, *Thin Solid Films*, 203, 297 (1991).
- 3) R. Latz, K. Michael and M. Scherer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2, 30(2A), 149 (1991).
- 4) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nkamura, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 3, 1403 (1990).
- 5) B.L. Gehman, S. Jonsson, T. Rodolph, M. Scherer, M. Weigert and R. Werner, *Thin Solid Films*, 220, 333 (1992).

6) T. Yokokawa, S. Tanaka, K. Eshima, R. Amoh
and S. Toshizawa, *Shinnku*, 37, 3, 344 (1994).

7) 岩元・他、日本国特許、特開平1-290550.



著者

氏名 内海 健太郎
Kentaro UTSUMI
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究所
副主任研究員



著者

氏名 高原 俊也
Toshiya TAKAHARA
入社 昭和61年4月1日
所属 東京研究所
副主任研究員



著者

氏名 鈴木 祐一
Yuichi SUZUKI
入社 昭和62年4月1日
所属 東京研究所
副主任研究員



著者

氏名 近藤 昭夫
Akio KONDO
入社 昭和51年4月16日
所属 東京研究所
主席研究員