

## 高性能ITOターゲット (3)

内 海 健 太 郎  
 長 崎 裕 一  
 伊 藤 謙 一  
 寺 岡 秀 樹  
 黒 澤 聡

### High Performance ITO Target Part 3

Kentaro UTSUMI  
 Yuichi NAGASAKI  
 Kenichi ITO  
 Hideki TERAOKA  
 Satoshi KUROSAWA

Seven ITO targets ( $\text{SnO}_2; 10 \text{ wt}\%$ ) of grain sizes from 1.98 to 4.48  $\mu\text{m}$  and of different bulk resistivity have been developed in which the bulk resistivity was controlled by varying the oxygen content of the targets. Sputtering tests were performed on these targets using a load-lock type DC magnetron sputtering system, which revealed that the grain sizes of the targets have no effect on the film characteristics. The decrease of oxygen content in the targets led to the increase of the optimum partial pressure of oxygen in sputtering gas, which was found to result in the increase of minimum resistivity. Based on the measurement of the Hall effect, the increase in resistivity of the thin films has been attributed to the decrease of the ionized scattering centers. Recent advance in the development of nodule-less ITO targets has also been described.

#### 1. はじめに

Indium Tin Oxide (ITO) 薄膜は高導電性、高透過率といった特徴を有し、更に微細加工も容易に行えることから、フラットパネルディスプレイ (FPD) 用表示電極、太陽電池用窓材、帯電防止膜等の広範囲な分野に渡って用いられている。特に、近年のノート型パソコンの普及やデスクトップコンピューター用モニターへの液晶ディスプレイ (LCD) の採用により、LCD市場が拡大するとともにITO薄膜に対する需要

も急速に高まっている。

ITO薄膜の製造方法は、スプレー熱分解法<sup>1)</sup>、Chemical Vapor Deposition (CVD) 法<sup>2)</sup>等の化学的成膜法と、電子ビーム蒸着法<sup>3)</sup>、スパッタリング法<sup>4)</sup>等の物理的成膜法に大別される。中でもスパッタリング法は大面積均一成膜が可能でかつ高性能の膜が得られる成膜法であることから、様々な分野で使用されている。

スパッタリング法によりITO薄膜を製造する場合、用いるスパッタリングターゲットとしては金属インジ

ウムおよび金属スズからなる合金ターゲット (ITターゲット) あるいは酸化インジウムと酸化スズからなる複合酸化物ターゲット (ITOターゲット) が用いられる。このうち、ITOターゲットを用いる方法は、ITターゲットを用いる方法と比較して、得られる膜の抵抗値および透過率の経時変化が少なく成膜条件のコントロールが容易であるため、ITO薄膜製造方法の主流となっている。

近年のLCDの大面積化、高精細化にともない、①ITO薄膜の低抵抗化、②ノジュールの低減が要求されている。ノジュールとは、ITOターゲットをアルゴンガスと酸化ガスとの混合ガス雰囲気中で連続してスパッタリングした場合、積算スパッタリング時間の増加と共にターゲット表面に現れる黒色物で、ターゲットの一部がスパッタリングされず掘れ残ることにより形成される<sup>6)</sup>。このノジュールは、ターゲットのエロージョン部の周囲に析出するため、スパッタリング時の異常放電の原因となりやすく、またそれ自身が異物 (パーティクル) の発生源となることが知られている。その結果、連続してスパッタリングを行うと、形成された薄膜中に異物欠陥が発生し、これが液晶表示装置等のフラットパネルディスプレイの製造歩留まりを低下させる原因となっている。

ITO薄膜の抵抗率を低下させる試みとして、成膜方法からのアプローチでは、低放電電圧スパッタリング法<sup>6)</sup>が報告されている。また、ITOターゲットからのアプローチでは、ターゲットを高密度化する方法<sup>7)</sup>が報告されている。

ITO成膜時のノジュール発生量を低減させる試みとしては、ターゲット形状の変更<sup>8)</sup>、ターゲットの高密度化<sup>9)</sup>、ターゲットの表面粗さの低下<sup>10)</sup>等が報告されている。

上述のように、低抵抗化、低ノジュール化のいずれの目的に対してもターゲットの高密度化が有効であり、これまでの開発は高密度化に絞られてきた。しかし、相対密度が99%を越える製品が市販されている現状では、密度以外の要因により上記問題を解決していく必要がある。

本研究では、更なる薄膜の低抵抗化を目的として、ターゲットに使用されるITO焼結体の密度を99%以上に維持しながら結晶粒径および酸素含有量の異なる焼結体を開発し、焼結体の密度以外の要因が成膜特性および薄膜特性に与える影響を調べ、薄膜の低抵抗率化の可能性について考察した。また、低ノジュール化に

向けた最近の開発動向についても概説する。

## 2. 薄膜特性に対する結晶粒径の影響

ITO薄膜の抵抗率の低下には、前述のようにスパッタリング時の放電電圧を低下させるのが有効である。ITO焼結体の結晶粒径を変化させ、2次電子の放出確率を高めることで、放電電圧を低下させ、薄膜の抵抗率を減少させることを目的として本実験を実施した。

### [1] 実験方法

90 [wt. %] の酸化インジウムと10 [wt. %] の酸化スズを混合してITO粉末を得た。得られた粉末を、一軸プレス、cold isostatic pressing (CIP) した後、常圧酸素雰囲気焼結することによりITO焼結体を作製した。焼結体の結晶粒径は、焼結条件により変化させた。焼結密度を99.5%以上に維持しながら、結晶粒径が1.98~4.58 [ $\mu\text{m}$ ] と異なる焼結体を得た。得られた焼結体の物性をTable 1に示す。なお、密度はアルキメデス法により測定し、ITO ( $\text{SnO}_2$ :10wt. %) の真密度を7.156 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] として算出した。結晶粒径は、コード法により測定した。得られた焼結体を4 [インチ]  $\times$  7 [インチ]  $\times$  6 [mm] に加工した後、バックリングプレート上にボンディングしてターゲットとした。

成膜は、ロードロックタイプのDCマグネトロジスパッタリング装置を用いて、コーニング#7059基板上行った。スパッタリング条件をTable 2に示す。ターゲット上の磁束密度は、1000 [Gauss] とした。

スパッタリング時の放電電圧、薄膜の抵抗率、ホー

Table 1 Specification of the Targets

	Grain Size [ $\mu\text{m}$ ]	Relative Density [%]
A	1.98	99.5
B	2.45	99.8
C	3.31	99.8
D	4.48	99.9

Table 2 Sputtering Conditions

Substrate Temperature	200 [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Sputtering Gas	Ar, Ar+O <sub>2</sub>
Sputtering Pressure	5.0 [mTorr]
DC Power	600 [W] (3.32 [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ])
Target-Substrate Distance	10 [cm]
Film thickness	50 [nm]

ル効果および透過率の測定を実施した。薄膜の抵抗率は四探針法を用いて測定した。また、ホール効果を用いて移動度およびキャリア密度を測定した。透過率の測定には空気をリファレンスとし、ガラス基板込みでの透過率を測定した。

〔2〕 実験結果および考察

放電電圧に対するITO焼結体の結晶粒径依存性をFig. 1に示す。放電電圧は、結晶粒径に依らずほぼ一定の値を示した。

薄膜の抵抗率に対する成膜時の酸素分圧依存性をFig. 2に示す。いずれのターゲットを用いた場合においても、 $O_2/Ar=0.1\%$ の時に、最小の抵抗率が得られた。各ターゲットで最小の抵抗率を示した試料に対してホール効果の測定を行い、移動度およびキャリア密度を測定した。結果をFig. 3に示す。抵抗率、移動度、キャリア密度ともに、焼結体の結晶粒径による依存性は認められなかった。

最小の抵抗率を示した試料の透過率測定結果をFig. 4に示す。透過率は焼結体の結晶粒径に依存しないことが示された。

以上のように、いずれの測定項目においても成膜特性、薄膜特性に差は認められなかった。今回の実験範囲である $1.98\sim 4.48 [\mu m]$ の間での結晶粒径の変化では、スパッタリング中のターゲット表面での2次電

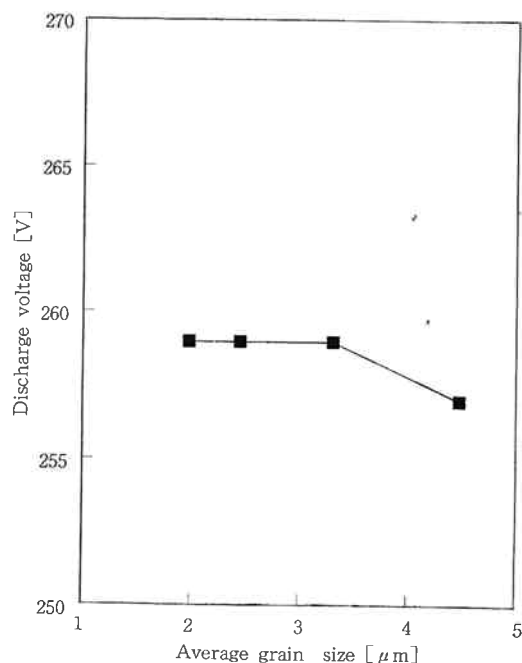


Fig. 1 The relationship between the discharge voltage and average grain size.

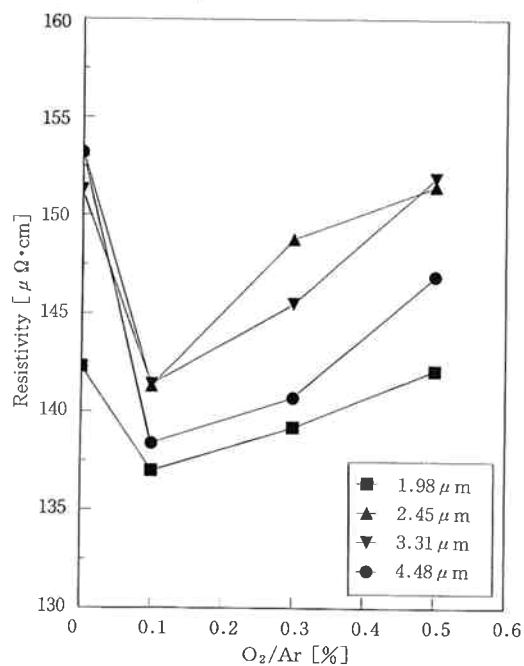


Fig. 2 The dependence of the resistivity on  $O_2/Ar$  of the sputtering gases.

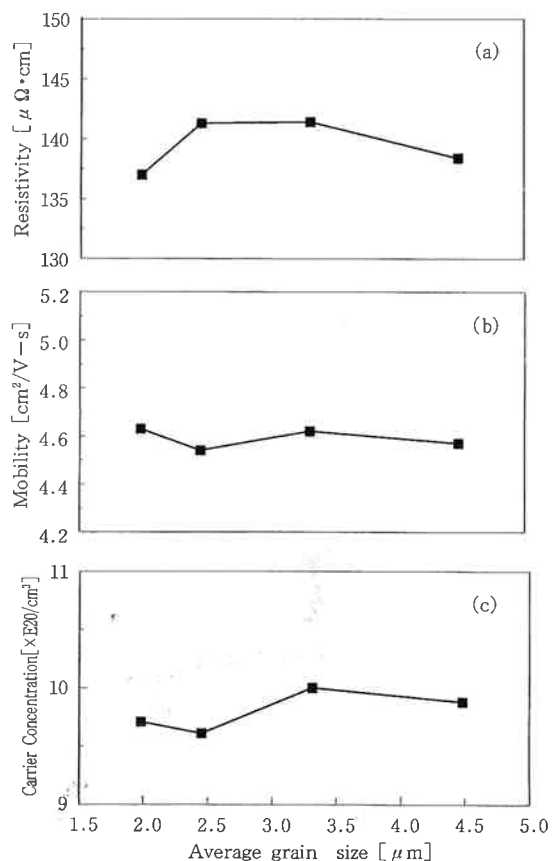


Fig. 3 The dependence of (a) Resistivity, (b) Mobility and (c) Carrier Concentration on average grain size.

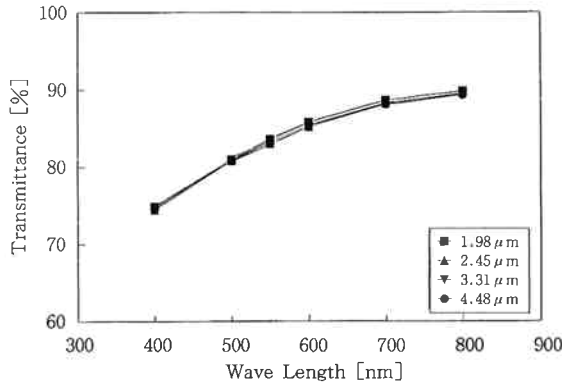


Fig. 4 Transmittance.

子放出確率に変化は生じなかったと考えられる。そのため、いずれの焼結体を用いた場合でも放電電圧がほぼ一定であり、その結果、負の高エネルギー粒子による膜への影響も変化せず、抵抗率、移動度、キャリア密度にも変化がなかったと考えられる。

### 3. 薄膜特性に体する酸素含有量の影響

近年、薄膜の低抵抗率化を目的として、高磁束密度下でのスパッタリング法やRF重畳技術が採用されている。このような成膜法は、プラズマ密度を増加させ、プラズマインピーダンスを低下させると同時に、基板上的酸化を促進させるという特徴を有している。そのため、このような成膜方法を用いた場合、薄膜の抵抗率を最小とするための成膜時の酸素分圧（最適酸素分圧）が非常に小さくなり、制御性が低下するという問題が生じつつある。

本実験は、上記問題の解決および薄膜の低抵抗率化を目的として実施した。

#### 〔1〕 実験方法

90 [wt. %] の酸化インジウムと10 [wt. %] の酸化スズを混合してITO粉末を得た。得られた粉末を、一軸プレス、CIPした後、常圧酸素雰囲気焼結することによりITO焼結体を作製した。焼結体の酸素含有量は、焼結条件により変化させた。得られた焼結体の仕様をTable 3に示す。焼結密度を99.5%以上に維持し

ながら、酸素含有量が異なる焼結体を得た。焼結体の定量分析は、EPMAを用いて測定した。得られた焼結体を4 [インチ] × 7 [インチ] × 6 [mm] に加工した後、バックリングプレート上にボンディングしてターゲットとした。

成膜は、ロードロックタイプのDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、コーニング#7059基板に行った。スパッタリング条件をTable 2に示す。ターゲット上の磁束密度は、1000 [Gauss] とした。

スパッタリング時の放電電圧、薄膜の抵抗率、ホール効果および透過率の測定を実施した。薄膜の抵抗率は四探針法を用いて測定した。また、ホール効果を用いて移動度およびキャリア密度を測定した。透過率の測定は空気をリファレンスとし、ガラス基板込みでの透過率を測定した。

#### 〔2〕 実験結果及び考察

酸素含有量の異なる3種類のターゲットを得た。得られた焼結体のバルク抵抗率を測定したところ、酸素含有量の最も少ない焼結体で91 [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ] という極めて低い値を得た。酸素含有量の少ないターゲットでは、より多くの酸素欠陥を有し、これら酸素欠陥によりキャリアが生成され、バルク抵抗率が低下したと考えられる。

Fig. 5に放電電圧の焼結体中酸素含有量依存性を示す。放電電圧は、酸素含有量に依らずほぼ一定の値を示した。焼結体中の酸素含有量は、ターゲット表面での2次電子放出確率やプラズマインピーダンスに影響を与えないことが示された。

成膜時の酸素分圧に体する薄膜の抵抗率依存性をFig. 6に示す。最適酸素分圧はターゲットにより異なり、焼結体中の酸素含有量が増加するのにもない低下した。得られる最小の抵抗率値もターゲットにより異なり、焼結体中の酸素含有量が増加するのにもない低下した。

各ターゲットで最小の抵抗率を示した試料に対してホール効果の測定を行い、移動度およびキャリア密度を測定した。結果をFig. 7に示す。焼結体中の酸素含

Table 3 The Specification of the Targets

	Relative Density [%]	Oxygen content [atm. %]	Bulk resistivity [ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ]
D	99.8	61.3	158
E	99.8	61.2	124
F	99.6	60.7	91

有量の増加にともない、移動度が減少しキャリア密度が増加した。これらの結果は、酸素含有量の高い焼結体を用いて成膜することにより、薄膜中に多くのイオン化散乱中心が形成されることを示している。

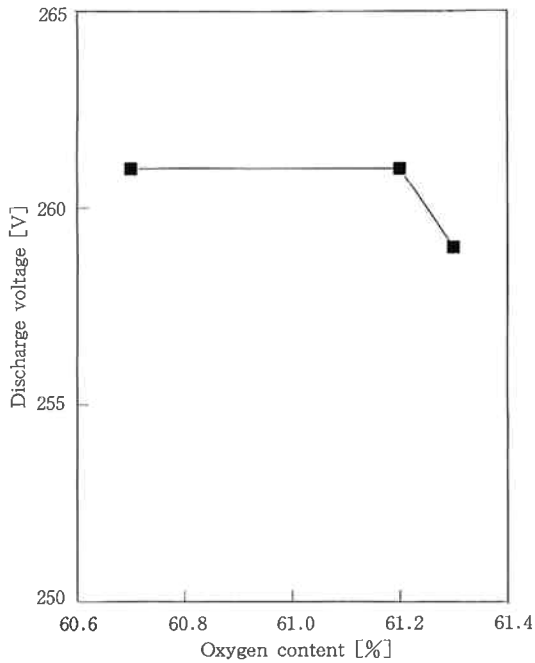


Fig. 5 The relationship between the discharge voltage and oxygen content of the target.

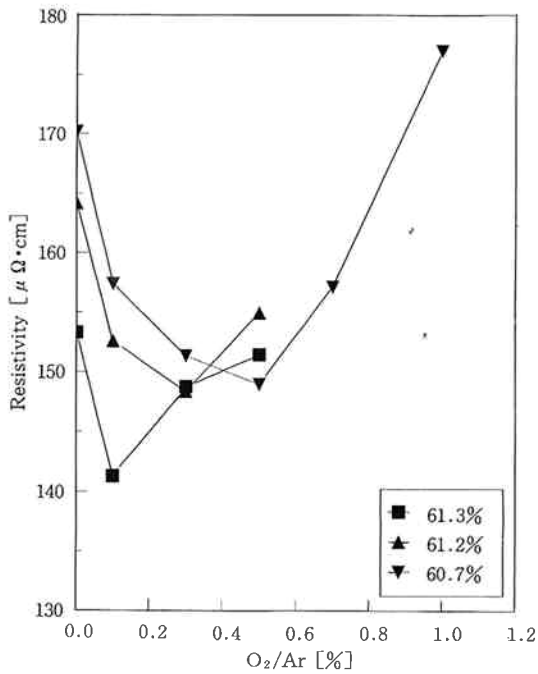


Fig. 6 The dependence of the resistivity on O<sub>2</sub>/Ar of the sputtering gases.

最小の抵抗率を示した試料の透過率測定結果をFig. 8に示す。透過率は焼結体中の酸素含有量に依存しないことが示された。

酸素含有量が低くバルク抵抗率の低いターゲットを用いて成膜しても、得られる薄膜の抵抗率は低下せず、逆に上昇してしまう結果となった。各ターゲット共に

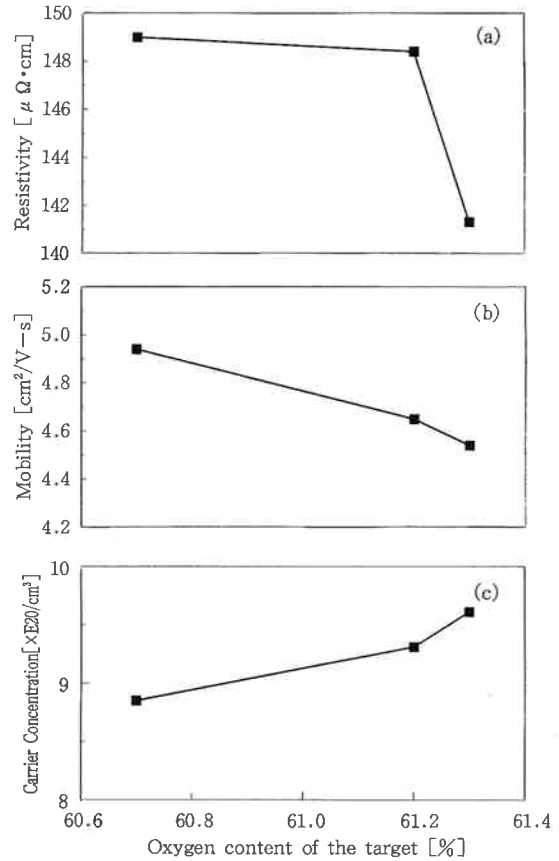


Fig. 7 The dependence of (a) Resistivity, (b) Mobility and (c) Carrier Concentration on the oxygen content of the target.

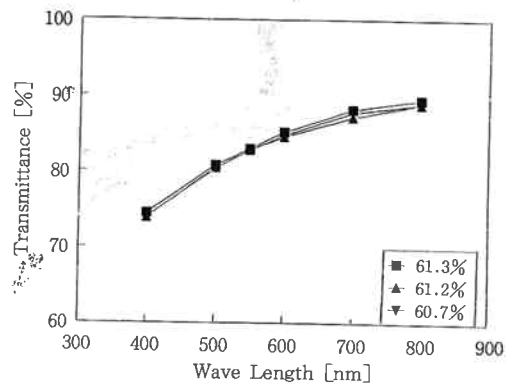


Fig. 8 Transmittance.

成膜時の酸素供給量（ターゲットから供給される酸素とスパッタリングガスとして供給される酸素）は最適化されているにもかかわらず、薄膜の最小抵抗率値に差が生じた。このことは、ターゲットから供給される酸素とスパッタリングガスとして供給される酸素では役割が異なり、ターゲットから供給される酸素の方がより効果的にイオン化散乱中心を形成したためと考えられる。成膜時の制御性を考慮しなければ、ターゲット中の酸素量を増加させ、スパッタリングガスとしての酸素の供給量を低下させることにより、薄膜の抵抗率を低減できる可能性が示された。

また、これらの結果から、酸素含有量の少ないターゲットは、近年の酸素との反応性が高いようなスパッタリング方式を用いた成膜装置の制御性の向上に有効であることが示された。

#### 4. 低ジュールITOターゲットの開発

1996年の東ソー研究報告においてITO焼結体を超高密度化（99%以上）することにより、ジュールレス化を達成したことを報告した<sup>9)</sup>。しかし、全ての成膜条件においてジュールレス化が達成されたわけではなく、低ジュール化に対する要求は依然として強い。そこで、今後の低ジュールターゲットの開発・評価を行うためには、現行品でジュールが多発するように連続放電試験条件を設定する必要性が生じた。そのため、新しい連続放電試験条件を設定した。従来の条件と合わせて新しい試験条件をTable 4に示す。開発は、この新しい試験条件下でのジュール発生量の低減を目的とした。

##### 〔1〕 実験方法

ITOターゲットの製造工程をFig. 9に示す。Fig. 9に示したITO粉末からボンディングまでの全ての工程に渡って見直しを実施し、各工程において対策を施したターゲットを作製し連続放電試験を実施した。試験条件は、Table 4に示す新条件とした。

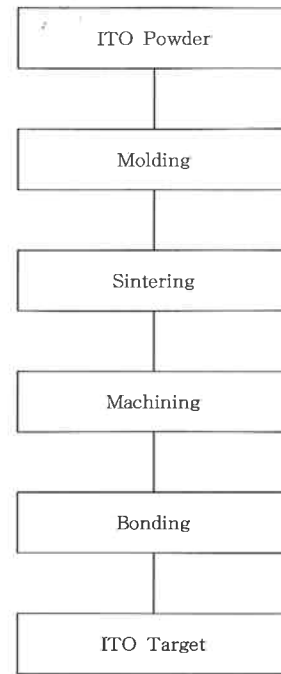


Fig. 9 The diagram of the manufacturing process of ITO target.

##### 〔2〕 実験結果

###### (1) 現行品の評価

現行の超高密度ターゲットをTable 4のRevisedに示す条件下で試験した結果をFig. 10(a)に示す。超高密度ターゲットにおいても多量のジュールが発生した。

###### (2) 粉末の改良

原料粉末の調製方法に改善を施したターゲットを作製し連続放電試験を実施した。結果をFig. 10(b)に示す。著しいジュール低減効果が確認された。

###### (3) 成形法の改良

当社は成形法に鋳込み成形法を採用している。この鋳込み方法に改善を施したターゲットを作製し連続放電試験を実施した。結果をFig. 10(c)に示す。著しいジュール低減効果が認識された。

###### (4) 焼結方法の改善

焼結条件の改善を施したターゲットを作製し連続放

Table 4 Sputtering Conditions

	Conventional	Revised
O <sub>2</sub> /Ar	Optimized for thin film resistivity	
Sputtering Pressure [mTorr]	5	7
DC Power [W]	600	300
DC Power Density [W/cm <sup>2</sup> ]	3.32	1.66

電試験を実施した。結果をFig. 10(d)に示す。極めて著しいノジュール低減効果が確認された。

(5) 加工方法の改善

加工条件の改善を実施した。

(6) ボンディング

ボンディング方法の改善を施したターゲットを作製し連続放電試験を実施した。結果をFig. 10(e)に示す。ノジュール低減効果が確認された。

(7) 上記手法の混合

上記(1)~(5)に示した全ての手法を取り入れたターゲットを作製し連続放電試験を実施した。結果をFig. 10(f)に示す。新しいスパッタリング条件下においても、ほぼノジュールレス化を達成することができた。

上記のように、焼結体の密度以外の要因を丁寧に検討することにより、より一層の低ノジュール化を達成した。

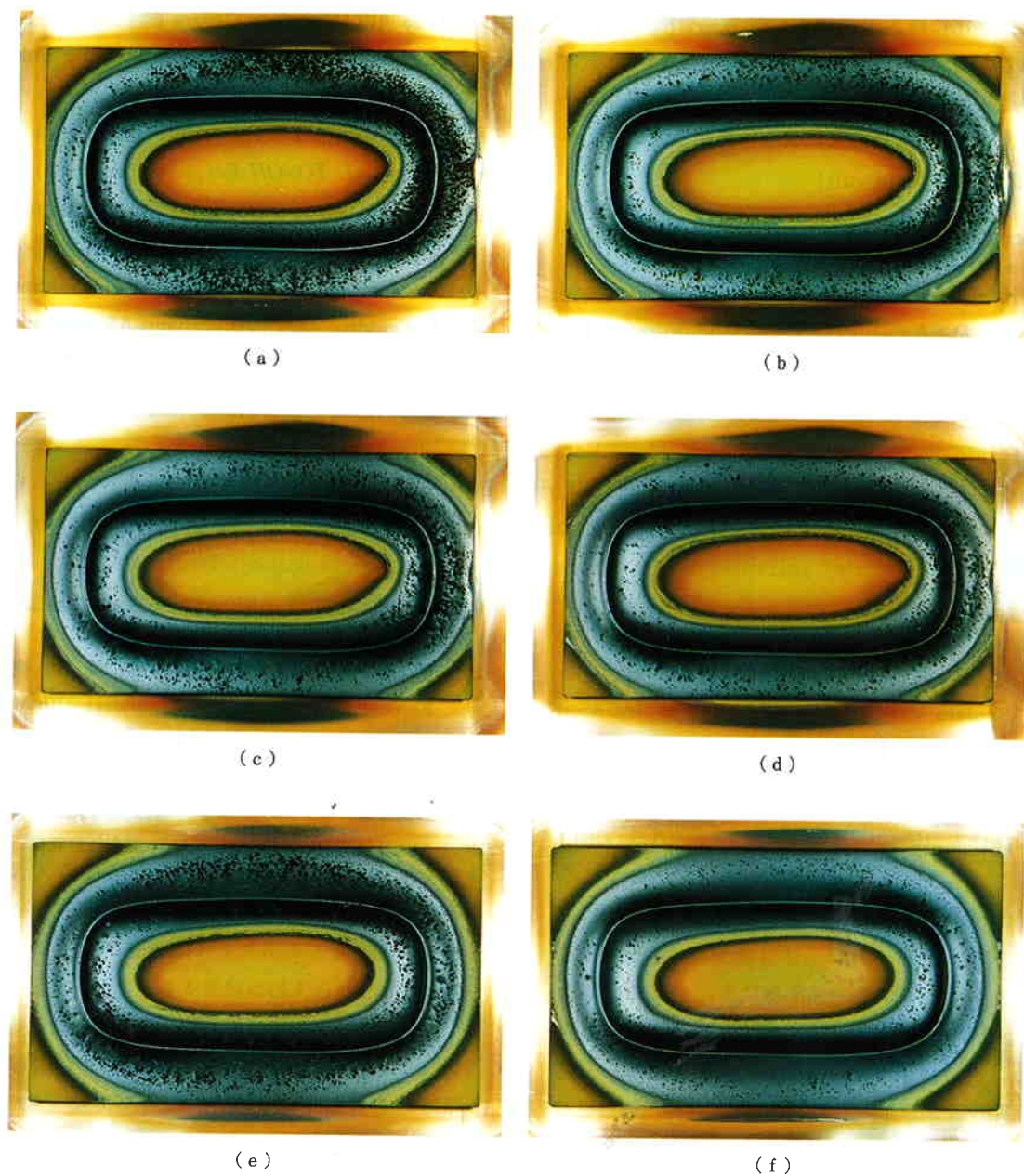


Fig. 10 Photographs of conventional ultra high density target (a) and improved ultra high density targets (b)-(f).

## 5. まとめ

今回の実験の結果以下のことが明らかとなった。

(1) ITO焼結体の結晶粒径は、放電特性および薄膜特性に顕著な影響を与えない。

(2) ITO焼結体中の酸素量を低下させると、最適酸素分圧値は増加したものの、得られる最小の抵抗率は増加した。この低酸素ターゲットは、近年の酸素との反応性が高いようなスパッタリング方式を用いた成膜装置の制御性を向上できる点で有効と考えられる。薄膜の低抵抗率化には、焼結体中の酸素量を増加させることが有効と考えられる。

(3) 製造工程の各プロセスにおいて、密度要因以外の項目を詳細に検討することにより、更なる低ジュール化に成功した。

## References

- 1) A. K. Saxena, S. P. Singh, R. Thangaraj and O. P. Agnihotri, *Thin Solid Films*, 117, 95 (1984)
- 2) T. Maruyama and K. Fukui, *Thin Solid Films*, 203, 297 (1991)
- 3) I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 60, 11 (1986)
- 4) R. Latz, K. Michael and M. Scherer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2, 30(2A), 149 (1991)
- 5) K. Utsumi and A. Kondo, *Transactions of MRS of Japan*, 20, 542 (1996)
- 6) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, (3), 1403 (1990)
- 7) K. Utsumi, O. Matsunaga and T. Takahata, *Thin Solid Films*, 334, 30 (1998)
- 8) K. Utsumi, T. Takahara, Y. Suzuki and A. Kondo, *J. TOSOH Res.*, 38, 33 (1994)
- 9) K. Utsumi, Y. Nagasaki, O. Matsunaga and A. Kondo, *J. TOSOH Res.*, 40, 13 (1996)
- 10) K. Utsumi, Y. Suzuki, T. Takahara and A. Kondo, *The 55th Autumn Meeting of JSPA*, 20p-N-5, 400 (1994)



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  
無機分野  
主任研究員



著者

氏名 長崎 裕一  
Yuichi NAGASAKI  
入社 昭和62年4月1日  
所属 東京研究所  
無機分野  
主任研究員



著者

氏名 伊藤 謙一  
Kenichi ITO  
入社 平成3年4月1日  
所属 東京研究所  
無機分野  
副主任研究員



著者

氏名 寺岡 秀樹  
Hideki TERAOKA  
入社 平成8年4月1日  
所属 東京研究所  
無機分野  
副主任研究員



著者

氏名 黒澤 聡  
Satoshi KUROSAWA  
入社 昭和61年4月1日  
所属 東京研究所  
無機分野  
主任研究員