

第3世代透明導電性アモルファス薄膜の創製

森賀俊広^{1*}, 林由佳子¹, 三河通男², 村井啓一郎¹, 富永喜久雄³

Fabrication of Third-Generation Transparent Conducting Amorphous Oxide Thin Films

by

Toshihiro MORIGA^{1*}, Yukako HAYASHI¹, Michio MIKAWA², Kei-ichiro MURAI¹,
Kikuo TOMINAGA³

(Received on January 31, 2005)

Transparent conducting amorphous thin films in the systems of ZnO - In₂O₃ and ZnO - SnO₂ could be deposited on glass substrates by simultaneous DC magnetron sputtering and/or pulsed laser deposition techniques. Post-annealing under the reductive gas flow was effective on improving surface roughness of the amorphous ZnO - In₂O₃ films deposited by the sputtering method. Introduction of Ar gas as a background gas into a chamber enabled to deposit flat transparent conducting amorphous films directly on the substrates by means of the pulsed laser deposition. Resistivity of amorphous ZnO - SnO₂ thin films deposited by the sputtering increased linearly with an increase of zinc content, until the composition reached Zn₂SnO₄. The linear decrease in resistivity was attributable to a linear carrier concentration probably due to that the increased number of zinc cations occupying the tetrahedral sites in the amorphous structure.

Keywords: transparent conducting oxides, thin film, amorphous, zinc oxide, indium oxide, tin oxide, sputtering, pulsed laser deposition

1. まえがき

1. 徳島大学工学部化学応用工学科
Department of Chemical Science and Technology,
Faculty of Engineering, The University of Tokushima
2. 詫間電波高等専門学校通信情報工学科
Department of Telecommunications,
Takuma National College of Technology
3. 徳島大学工学部電気電子工学科
Department of Electric and Electronic Engineering
Faculty of Engineering, The University of Tokushima

*連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町2丁目1番地

透明導電性酸化物は、およそ 380 ~ 760nm の波長を持つ可視光を透過させるにもかかわらず高い電気伝導性を有する酸化物材料で、液晶ディスプレイや発光ダイオード、太陽電池の可視光透過性電極として用いられている。初期の透明導電性酸化物は酸化スズ (SnO₂) を中心に研究が行われていた (第1世代) が、1970年頃、酸化インジウム (In₂O₃) に酸化スズを 5 ~ 10mol% 添加した ITO (=In₂O₃:Sn) が開発され、この ITO が現在透明導電性酸化物として最も普及している (第2世代)。しかしながら、ITO は希少な故高価なインジウムを主成分とする上、300 以上の高温で製膜を行わなければ良い特性が得られないといった問題点を抱えている⁽¹⁾。最近注目されている有機発光ダイオードなどに透明導電性酸化物薄膜を

利用するためには有機・高分子材料への低温でのコーテ

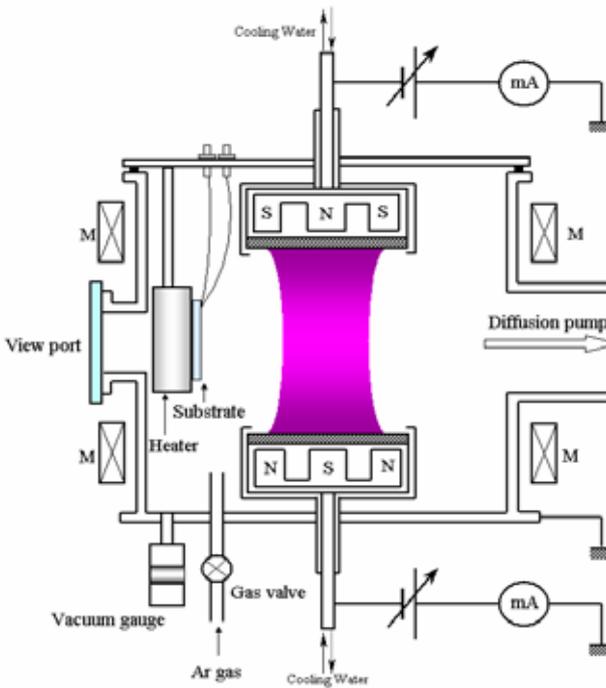


Fig. 1 Schematic drawing of DC sputtering apparatus with facing-target system.

ィングが必須であり、透明導電性酸化物の応用性を広げるためにはこれらの問題点をクリアした新しいと透明導電性酸化物の開発が急がれている。

我々の研究グループでは、酸化亜鉛 - 酸化インジウム系複酸化物がITOに取って代わる次世代の透明導電性酸化物として有望であると考え、まずバルク（粉体）状態での酸化亜鉛 - 酸化インジウム系の相平衡関係およびその結晶構造と透明導電性との関係を明らかにした⁽²⁾。次いでこの複酸化物の薄膜化に着手したが、金属組成比にしてIn : Zn=2~3 : 8~7 とITOに比べ酸化インジウムの含有量を抑えた上で、対向ターゲット式DCスパッタリング装置で製膜した透明導電性アモルファス薄膜が $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の非常に低い抵抗率を示すことを明らかにした⁽³⁾。対向ターゲット式DCスパッタリング装置では原料の2つのターゲットと膜として堆積させる基板が直交した配置になっており、ターゲットからたたき出された原料のクラスター粒子が直接基板にたたきつけられないため基板温度が上昇しないのでアモルファス薄膜が生成するが、このアモルファス化により薄膜中に大量の酸素欠損が導入され、これが電気伝導を担う電子キャリアを生成するため低い抵抗率が実現できたのではないかと考えられる。本プロジェクトでは、このアモルファスの特徴を積極的に取り入れた第3世代と呼ぶべき酸化亜鉛 - 酸化インジウム系および酸化亜鉛 - 酸化スズ系の透明導電性アモルファス薄膜を開発したので報告する。

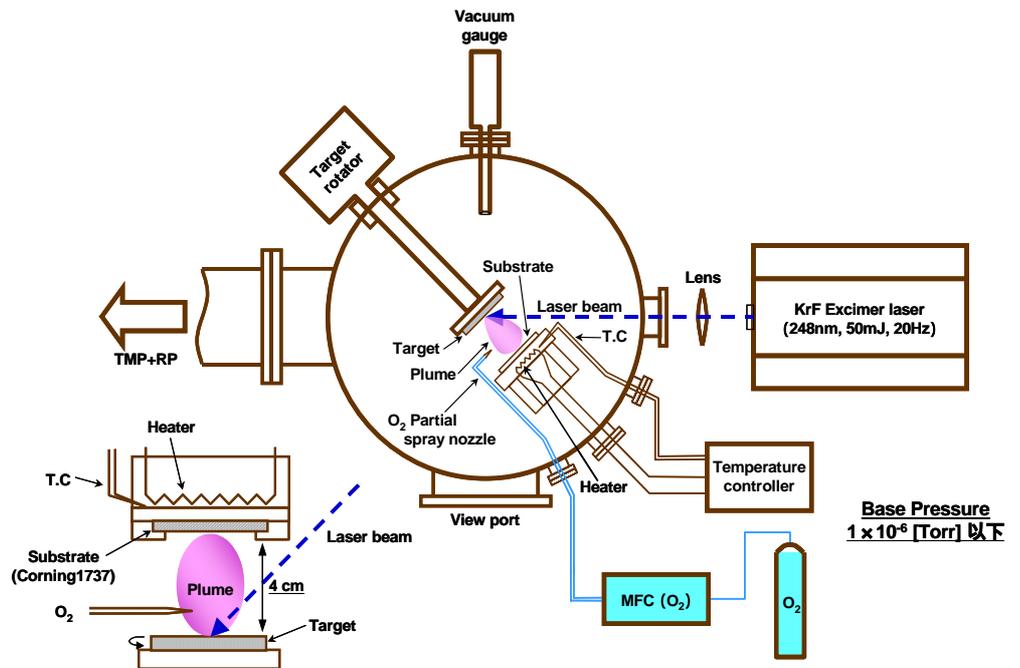


Fig. 2 Schematic drawing of pulsed laser deposition apparatus.

2. 製膜方法

2-1. DCマグネトロンスパッタリング法による酸化亜鉛 - 酸化インジウム系および酸化亜鉛 - 酸化スズ系薄膜の作製⁽⁴⁻⁷⁾

図 1 に本研究で用いた対向ターゲット式DCマグネトロンスパッタリング装置の概略を示した。時計の 12 時の位置に酸化インジウム（あるいは酸化スズ）ターゲットを、6 時の位置に酸化亜鉛ターゲットを設置し、両ターゲットに対し直交する 9 時の位置にガラス基板を設置した。予め 1×10^{-6} Torrまで真空排気した後、チャンパー内にスパッタガスとしてArガスを導入し、 1×10^{-3} Torrの圧力下で 2 時間スパッタリングを行った。基板温度は 150 を中心に、350 まで上昇させた。基板に堆積させる酸化亜鉛と酸化インジウム（あるいは酸化スズ）の比は、それぞれのターゲットに印加する電流値により制御した。酸化亜鉛ターゲット、酸化インジウム（あるいは酸化スズ）ターゲットに印加する電流をそれぞれ I_{Zn} 、 I_{In} （あるいは I_{Sn} ）とし、電流比 $\delta = I_{Zn} / (I_{Zn} + I_{In})$ または $\delta = I_{Zn} / (I_{Zn} + I_{Sn})$ で定義した。電流比が $0 \leq \delta \leq 0.50$ の場合、 I_{In} （あるいは I_{Sn} ）を 80mA に固定し I_{Zn} を 0 から 80mA まで変化させた。 $0.50 \leq \delta \leq 1.00$ においてはこの逆を行った。ターゲットと基板の位置関係からわかるように、この対向ターゲット式スパッタリング法では基板の位置により組成のばらつきがおきやすいので、基板を 1 分間に 10 回転させて組成の均一性を確保した。

2-2. パルスレーザー蒸着法（PLD法）による酸化亜鉛 - 酸化インジウム系薄膜の作製^(8,9)

図 2 に本研究で用いたパルスレーザー蒸着装置の概略を示した。ターゲットは、酸化亜鉛と酸化インジウムを所定の割合で混合し、1000 で 1 時間焼結させて作製した。ターゲットの組成はこれ以後、酸化亜鉛と酸化インジウムの金属元素あたりの混合モル比 x で表す。予め 1×10^{-6} Torrまで真空排気した後、チャンパー内に O_2 ガスあるいは $O_2 + Ar$ 混合ガスを導入し、 1×10^{-3} Torr程度の圧力下で 25 分間（30000shots）蒸着を行った。フッククリプトンエキシマレーザーから発する 248nm のレーザー光をターゲット表面に集光し、ターゲット表面の酸化亜鉛や酸化インジウムを蒸発させ、ガラス基板上に堆積させた。レーザー出力は 50mJ（ターゲット表面上では $2J/cm^2$ ）、パルス周期は 20Hz とした。ヒーターの加熱温度は 300 を基本とした。ヒーター温度が 300 の時、基板表面上では約 200 を示した。

3. 結果と考察

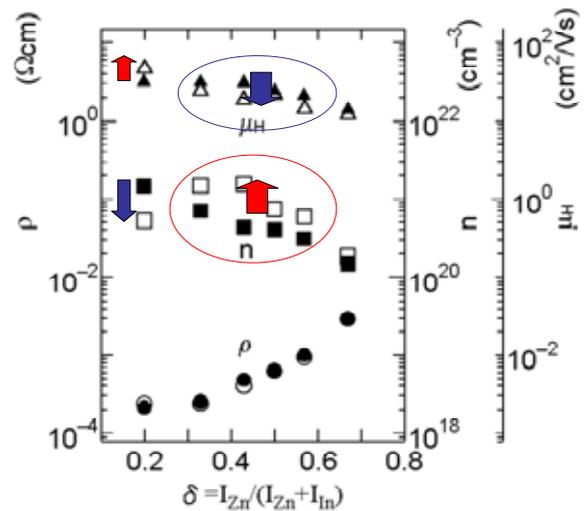


Fig. 3 Electrical parameters for amorphous ZnO-In₂O₃ films deposited by the sputtering method. Closed and open symbols are for as-deposited and as-annealed films. Triangles, squares and circles represent Hall mobility, carrier concentration and resistivity, respectively.

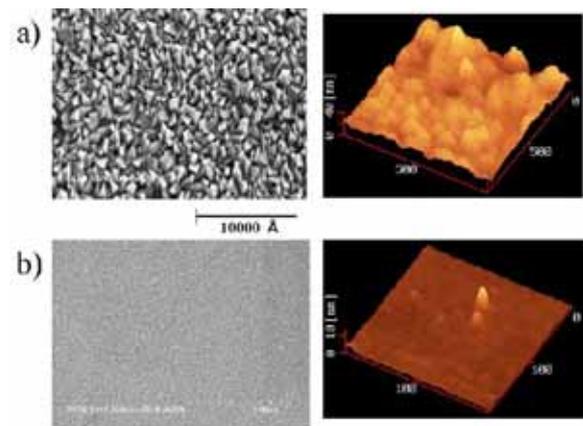


Fig.4 SEM (left-hand) and AFM (right-hand) images of amorphous ZnO-In₂O₃ films by the sputtering method. a): before annealing, and b): after annealing.

3-1. 酸化亜鉛 - 酸化インジウム系薄膜の特性に及ぼすアニール効果^(4,5)

更なる薄膜の低抵抗化をめざして、対向ターゲット式DCスパッタリング法により作製したアモルファス薄膜を還元雰囲気下 ($H_2 : Ar = 4 : 96$)、400 でアニール処理し、構造や特性の変化を調べた。アモルファス薄膜がアニール処理により酸化インジウムに結晶化しなかった試料については、処理後キャリア濃度（図 3 の n ）が 2 ~ 3 倍になったもののキャリア移動度（図 3 の μ_H ）が減少して互いに相殺しあい、抵抗率はほとんど変化しなかった。しかしながら、走査型電子顕微鏡およびプロ-

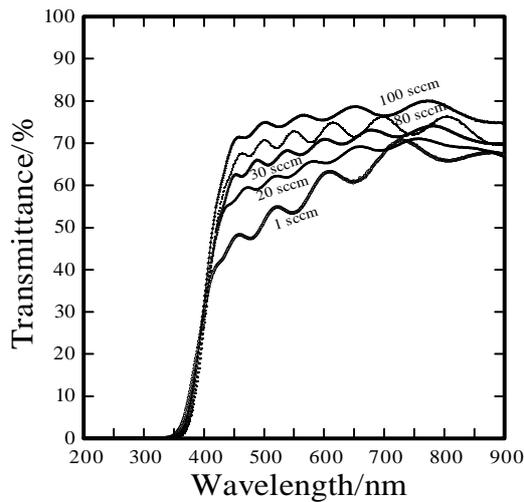


Fig. 5 Optical transmission spectra for for amorphous ZnO-In₂O₃ films deposited by the PLD method.

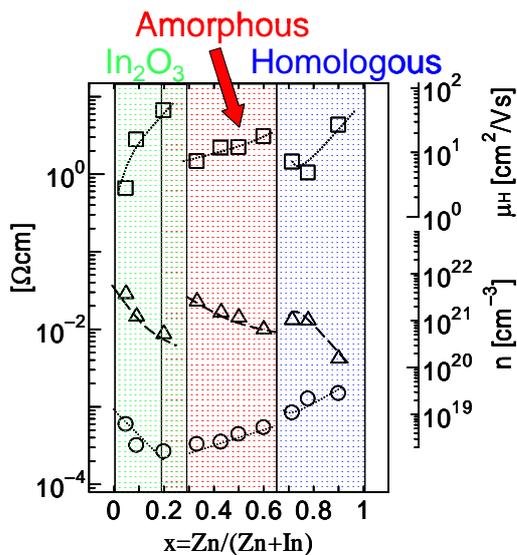


Fig. 6 Electrical parameters for amorphous ZnO-In₂O₃ films deposited by the PLD method. Squares, triangles and circles represent Hall mobility, carrier concentration and resistivity, respectively.

プローブ顕微鏡を用いて膜の表面観察を行ったところ、図4に示したようにアニール処理により非常にフラットな膜に変化したことがわかった。透明導電性酸化物薄膜は透明電極として用いられるが、電極どうしの短絡をおこさないためにも表面の平滑性は大変重要な課題である。DC

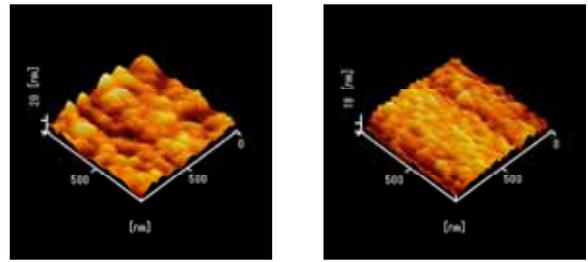


Fig. 7 AFM images of amorphous ZnO-In₂O₃ films by the PLD method. Left: O₂ 60ccm, and Right: O₂ 30ccm + Ar 30ccm.

スパッタリングによって作製した酸化亜鉛 - 酸化インジウム系アモルファス薄膜は残念ながら表面平滑性には乏しかったが、アニーリングという手法により透明導電性を損なうことなく表面平滑性に優れたアモルファス薄膜を作製することが可能になった。

3-2. PLD法による酸化亜鉛 - 酸化インジウム系薄膜の作製^(8,9)

先にも述べたように、対向ターゲット式DCスパッタリング装置を用いることにより低抵抗率を有するアモルファス薄膜を作製することに成功したが、次にPLD法を用いて低抵抗率を有する酸化亜鉛 - 酸化インジウム系アモルファス薄膜の作製を試みた。PLD法は大面積に対する製膜には向かないが、一般にターゲットと堆積させた膜との組成のずれが小さいと言われている。PLD法を用いて薄膜を堆積させると、酸素ガスを導入しないと膜全体が黒ずみ可視光透過率が極端に低下する現象が見られた。これは、酸化亜鉛や酸化インジウムが金属の状態まで還元されていることを示唆している。酸素を30ccm以上導入することにより可視光線の平均透過率60%以上を確保することができた(図5)。電気的特性ではビックスパイト型酸化インジウム相もまだ見受けられるが、アモルファス相が出現しはじめるインジウムリッチな組成領域で、 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の非常に低い抵抗率を示すアモルファス薄膜を作製できることが明らかになった(図6)。

図7の左側にプローブ顕微鏡を用いて観察した上記薄膜の表面状態を示した。対向ターゲット式DCスパッタリング法で作製したas-depo膜と同様に表面の激しい凹凸が観察された。バックグラウンドガスとして、酸素と同量のArガスを酸素と同時に導入したところ、ターゲットからたたき出された酸化亜鉛 - 酸化インジウムクラスターの運動エネルギーがArと衝突することにより小さくなり、その結果膜表面が非常にフラットな状態に変

化したと考えられる（図7右）。

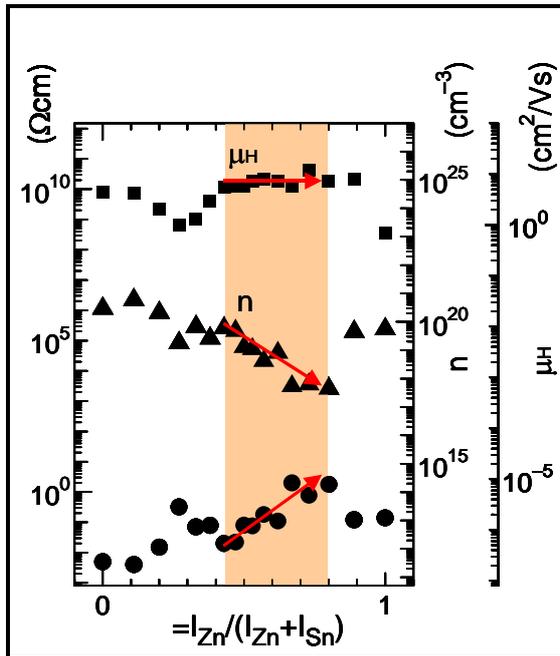


Fig.8 Electrical parameters for amorphous ZnO-SnO₂ films deposited by the sputtering method. Squares, triangles and circles represent Hall mobility, carrier concentration and resistivity, respectively.

3-3. 対向ターゲット式DCスパッタリング法による酸化亜鉛 - 酸化スズ系薄膜の作製^(6,7)

稀少な酸化インジウムを含まず、有害な酸化カドミウムを含まない環境に優しい透明導電性酸化物として酸化亜鉛 - 酸化スズ系アモルファス薄膜を、対向ターゲット式DCスパッタリング法を用いて作製した。作製した薄膜の電気的特性を図8に示した。アモルファスが生成する領域では、酸化スズの含有量に比例して抵抗率は低くなった。X線回折およびXAFS（X線吸収微細構造、図9）解析を行い、アモルファス相における金属イオンの局所構造について検討した。δが増加してもSn-K XANESスペクトルの形状にほとんど変化が見られないことから、スズの局所構造はほとんど変化しないことが明らかになった。一方、亜鉛は6配位席を占めるイルメナイト型ZnSnO₃に近い構造から6配位席と4配位席を占めることのできるスピネル型Zn₂SnO₄に近い構造へと変化することが明らかになった。通常4配位席を陽イオンが占める場合6配位席を占める場合に比べイオン結合性が低下し（共有結合性が増加し）酸素欠損が起こりにくくなる。このアモルファス相におけるキャリアは電子でありその電子は通常酸素欠損から生じるが、図8において抵抗率

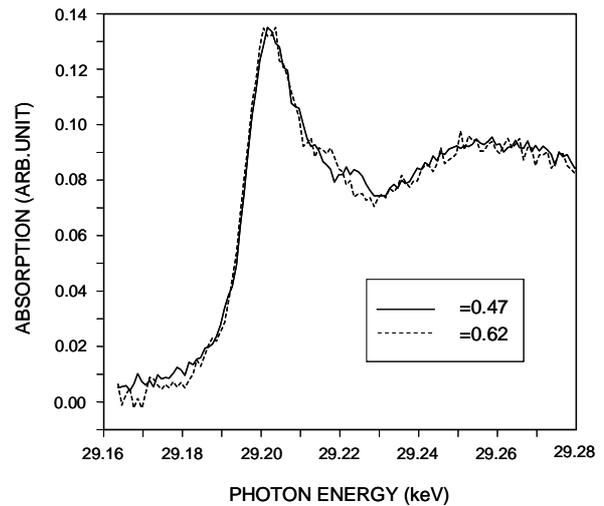


Fig. 9 Sn-K XANES spectra of amorphous ZnO-SnO₂ films.

の減少はキャリア濃度の減少していることから考えてもこの考察は妥当であると考えられる。しかし、その最小抵抗率でも $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と、実用化にはまだ2桁ほど抵抗率を下げる必要がある。

4. 謝辞

このプロジェクトを推進するに当たり格別のご配慮、ご助言を頂きました徳島大学工学部教授 中林一朗先生には心からお礼申し上げます。また、我々の実験をお手伝い頂いた、徳島大学大学院工学研究科博士前期課程化学応用工学専攻を修了された福島明彦、近藤久美子両氏、在学中の松尾圭一郎、榊原友士、西村勇介両氏にも厚くお礼申し上げます。このプロジェクトの成果の一部は、当大学大学院工学研究科博士後期課程物質材料工学専攻社会人学生として在籍している林由佳子、三河通男両氏の学位論文として使用する予定である。

5. 参考文献

- 1) R.G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin, 2000(8), 22-27 (2000).
- 2) T. Moriga, D.D. Edwards, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, I. Nakabayashi, "Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide - Indium Oxide System", J. Am. Ceram. Soc., 81(5), 1310-1316 (1998).
- 3) T. Moriga, T. Okamoto, K. Hiruta, A. Fujiwara, I. Nakabayashi, K. Tominaga, "Structures and Physical Properties of Films Deposited Simultaneous DC Sputtering of ZnO and In₂O₃ or ITO Target", J. Solid State Chem.,

155(2), 312-319 (2000).

- 4) A. Fukushima, Y. Hayashi, K. Kondo, T. Moriga, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, "Annealing Effects on Transparent Conducting Properties of Amorphous ZnO and In₂O₃ Films", Int. J. Mod. Phys. B, 8&9, 1188-1192 (2003).
- 5) T. Moriga, S. Hosokawa, T. Sakamoto, A. Fukushima, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, "Transparent Conducting Amorphous Oxides in Zinc Oxide - Indium Oxide System", Advances in Science and Technology ,33 Part D, 1051-1060 (2003).
- 6) Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga, "ZnO - SnO₂ Transparent Conductive Films Deposited by Opposed Target Sputtering System of ZnO and SnO₂ targets", Vacuum, 74, 607-611 (2004).
- 7) T. Moriga, Y. Hayashi, K. Kondo, Y. Nishimura, K. Murai, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga, "Transparent Conducting Amorphous Zn-Sn-O Films Deposited by Simultaneous dc Sputtering", J. Vac. Sci. Tech. A, 22(4), 1705-1710 (2004).
- 8) T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, J.B. Metson, "Effects of Introduction of Argon on Structural and Transparent Conducting Properties of ZnO - In₂O₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", Thin Solid Films, in press (2005).
- 9) M. Mikawa, T. Moriga, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, "Preparation of ZnO - In₂O₃ Transparent Conducting Thin Films by Pulsed Laser Deposition", to be submitted to Mater. Res. Bull.