

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19360145
 研究課題名（和文） 次世代ディスプレイ用 SnO₂ 系超低抵抗導電膜の研究
 研究課題名（英文） Study of Ultra Low Resistance Thin Film of SnO₂ for Next Generation Display.
 研究代表者
 佐藤 了平 (SATO RYOHEI)
 大阪大学・先端科学イノベーションセンター・教授
 研究者番号： 80343242

研究成果の概要：

次世代ディスプレイ用 SnO₂ 系超低抵抗導電膜作成技術の構築を目指し、SnO₂-Ta-Nb 系高密度 (95%以上) 焼結ターゲットを実現し、(110)面、(200)面が基板面に垂直な方向での配向により Sn の 5S 軌道の重なりを確保しやすくし移動度の向上を達成し、高温アニール(873K)膜として最も低い $6.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ を達成した。また、Ta, Nb ドープにより、 $3J/cm^2$ での低エネルギー加工ができることを世界で初めて明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	13,000,000	3,900,000	16,900,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 電気電子工学

キーワード： 透明導電膜、フラットパネルディスプレイ、ナノシード層、SnO₂, YAG レーザ加工

1. 研究開始当初の背景

本分野における SnO₂ 系透明導電膜に関する学術的研究をまとめると次の様になる。

- (1) 電氣的導電特性; SnO₂ 系を含む酸化物系透明導電膜の多くは半導体であり、比抵抗 (ρ) は次式の電子キャリア濃度 (n) と移動度 (μ) に支配される。 $\rho = 1/en\mu$
- (2) SnO₂ の結晶構造と電子キャリアの生成、伝導機構; 結晶はルチル構造であり、8 稜面

体の中央に Sn を配置し、その周りに 6 個の酸素を配置している。バンド構造は Sn5s 軌道が伝導バンドで、その下に Donor Level Valance band が存在している。従って、円形 5s 軌道の重なりで Pure SnO₂ でも伝導し、酸素欠陥に起因する Donor Level の増加で縮退した伝導バンドの形成により、さらに良好な導電性を示す、といわれている。

- (3) SnO₂ 系の移動度; Pure SnO₂ 単結晶の

移動度は $100\sim 200(\text{cm}^2/\text{sec})$ といわれている。しかし、成膜した SnO_2 系の移動度はその 1 桁以下である。その原因は格子欠陥散乱、粒界散乱、不純物散乱、等が考えられているが、不明な部分が多い。

(4) Pure SnO_2 薄膜の比抵抗;室温成膜後の比抵抗について、スパッタ成膜時の酸素分圧に依存して比抵抗 $10^{-5}(\Omega\cdot\text{m})$ の極小値を示すことが報告されている。これは酸素分圧に依存して、酸素欠陥の導入によるキャリア濃度と結晶性向上による移動度が相反するためと考えられ、これ以上の低抵抗化が難しいといわれている。報告されていないため不明であるが、熱処理により抵抗値はさらに上昇すると推定される。

2. 研究の目的

ブラウン管に替わるフラットパネルディスプレイ(以下、FPD)の発展は目覚ましく、今後 10 年前後で年間約 3 億台の生産が予想され、数 10 兆円という膨大な新たな市場が形成されつつある。我が国は液晶やプラズマディスプレイといった FPD の基礎研究を早い段階から行い、世界に先駆けて実用化を行ってきた。今後この分野を発展させることは、日本の産業競争力を発展させ、世界に貢献することができ、極めて重要である。

一方、これらの FPD には数多くの重要な材料が用いられているが、その中でも透明導電膜(以下、TCF)が重要である。これまで TCF は図 1 に示す様に、 SnO_2 膜から始まり、より低抵抗で、易パターンニング、高透過率な材料 ITO の開発(産業技術総合研究所関西センター)がなされ、広く FPD に用いられている。しかし、FPD 生産量の急増に伴い希少資源である In が図 2 に示す様に今後 10 年前後に枯渇することが確実であり、この代替材料・プロセスの開発が、必須かつ緊急な課題である。代表的な TCF を ITO と比較(表 1)すると、低抵抗膜としては ZnO が有望であるが、耐久性、対薬品性、誘電体との反応耐性、等の点で問題がある。 SnO_2 はこれらに対して優れているが、まだ

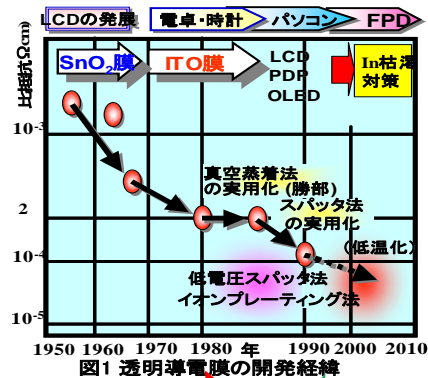


図1 透明導電膜の開発経緯

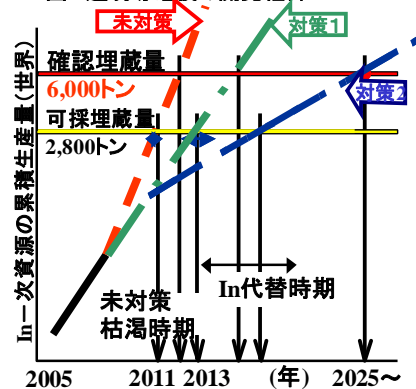


図2 Inの枯渇と対策¹⁾

表1 代表的な透明導電膜の性質

透明導電膜特性	ITO	SnO_2	ZnO
低抵抗	◎	×	△
高可視光透過性	◎	◎	◎
耐久性	○	◎	×
易パターンニング	◎	×	×~△
成膜容易性	◎	△	△~◎
焼結ターゲット(95%~)	◎	×	△
原材料価格		◎	◎

高抵抗でパターンニングが難しく、CVD 成膜方法により太陽電池、等の用途に限られていた。

さらに、FPD 用の TCF としては、均一膜厚・膜質かつ高速成膜が可能なスパッタ成膜法が必須であり、ITO と同様な高焼結密度(95%以上)ターゲットが必要であるが、 SnO_2 系ははまだ達成できていない。

そこで本研究では、これらの課題を解決し、ITO に替わる新しい SnO_2 系透明導電膜の開発を目的としている。

3. 研究の方法

超低抵抗 SnO_2 系透明導電薄膜形成方式を開発する。さらに低抵抗化メカニズムを物理的

に推察し、理論的モデルを導出する。

(1) ナノシード層を用いた薄膜のエピタキシャル成長に関する基礎研究

SnO₂ のエピタキシャル成長は、これまでサファイア基板(000/面、r-cut 面)上に高温 700℃でALCVD(Atomic-Layer Chemical Vaper Deposition)や比較的低温(120~400℃)でのフェムト秒レーザデポジション、等の方法で成功しているが、10~30nmと薄く、比抵抗10⁻⁵Ω・mオーダー、かつ成膜レートが小さくディスプレイ用途には程遠い。但し、エピ層は薄い極めてシャープなXRD ピークを示していることから、結晶性は高いと予想される。にもかかわらず、比抵抗が下らない原因は高温で低成膜レートであるため O₂ 欠陥によるキャリア濃度が減少しているためと推定される。本研究では、これらの重要な知見をベースに Ta₂O₅、Nb₂O₅、をドーブした SnO₂ 系の薄膜を用いてキャリア濃度を維持しながら、適正な温度、レートでの成膜によるエピ成長を次の手順で行う。

- ① ガラス基板(アモルファス)上ナノシード層形成
極薄で結晶性の良い Al and Ti を成膜後、酸化処理で Al₂O₃ and Ti₂O₅ を形成
- ② Ta、Nb ドープ・高密度 SnO₂ 系スパッタターゲットの作成
- ③ 適性成膜条件の探索
- ④ 分析評価(結晶性、キャリア濃度、移動度、比抵抗、等の測定・観察)・フィードバック

(2) 高エネルギー高密度プラズマスパッタ方式による結晶性向上の基礎研究

ガラス基板(アモルファス)に直接に SnO₂ を成膜する際、プラズマ有の場合、結晶性は大幅に向上する。そこで、シード層有無のガラス基板を用いて高密度プラズマ成膜で擬似エピ成長と結晶粒成長とによる結晶性向上の可能性を得る。

- ① 高密度プラズマ発生スパッタ装置の試作導入
- ② (1)で形成したシード層形成有無基板上にスパッタ成膜
- ③ 適性成膜条件の探索

④ バリア層形成(SiO₂、等)有無で高温(~600℃)熱処理

⑤ 分析評価(結晶性、キャリア濃度、移動度、比抵抗、等の測定・観察)・フィードバック

(3) 低抵抗かつ高速・高精度レーザ加工が可能な最適 SnO₂ 系薄膜の導出と、その加工メカニズムの明確化

電子キャリア濃度に依存したプラズマ共鳴吸収とともに、レーザとドーブ材(不純物)、等との相互作用の効果とレーザ加工メカニズムを明らかにし、低抵抗かつ超高速・高精度加工に最適な SnO₂ 系薄膜を明らかにする。

- ① 多様な成膜条件による SnO₂ 系薄膜の作成
- ② YAG レーザを用いた低エネルギー加工可能な成膜条件の探索
- ③ ドープ材料による低エネルギー加工への影響の検討
- ④ 分析評価・フィードバック

4. 研究成果

(1) 対象とした SnO₂-Ta-Nb 系高密度(95%以上)焼結ターゲットを協力企業と開発し、生産用スパッタターゲットを実現した。

(2)組成

キャリア濃度が増加、結晶性低下によるキャリア移動度の低下、ターゲットの焼結密度が高いという3条件を満たす組成を検討した結果、Ta₂O₅ を 3wt%、Nb を 1wt% ドープしたターゲットを用いて成膜をした。

(3)成膜条件

① 成膜方法

成膜方法による SnO₂ 膜の違いを示すために図3にスパッタ法と EB プラズマ蒸着法により作成した SnO₂ 膜の ESCA の結果を示す。これにより深さ方向にたいする結合状態の変化を調べた。図 3(a)より EB 蒸着法はガラス基板に近いところでは 3d_{3/2} と 3d_{5/2} 軌道の結合エネルギーでピークを示しているが表

面に近くなるほどピークがシフトして SnO_2 組成から大きくシフトしている。一方図 3(b) に示す。スパッタ法では膜の深さ方向に関わらず $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ 軌道の結合エネルギーでピークを示しており膜全体が SnO_2 として結晶化していることを示している。

② 酸素分圧

酸素の量は組成や酸素欠陥量をそのまま決めるのでキャリア濃度やキャリア移動度に現れる膜質に大きく影響する。図 4 の細線に一般的な酸素分圧と比抵抗の関係を示す。これは酸素分圧が低いと酸素量が足りないため SnO_2 はルチル構造を取れなくなり電子の移動ができなくなる。

よってキャリア移動度が低下すると考えられる。しかし酸素分圧が高すぎても酸素が過剰になったり、スパッタされた粒子が酸素粒子と衝突することでエネルギーを失ってしまったりすることで、結晶性が悪化しキャリア移動度が低下することが考えられる。これより比抵抗は酸素分圧によって大きく変化するある酸素分圧で極小値を示すことがわかる。また、太線は加熱成膜であり、加熱成膜により膜質の向上により抵抗値の低下が確認できた。

③ 成膜レート

成膜レートを変えるため、RF のパワーを変えて成膜し、その膜質を XRD を用いて評価した。その結果が図 5 である。この結果より、30W で成膜したときの方がピークは高くなりキャリア移動度は 50W で成膜したものは $7.05\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、30W で成膜したものは $9.72\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となり低速度で成膜したことで結晶性が向上しキャリア移動度が高くなった。これは成膜レートを低くすることで SnO_2 を基板上でゆっくり成膜させることが出来るため配向性が良くなりその結果、結晶性が向上しキャリア移動度が増加するため

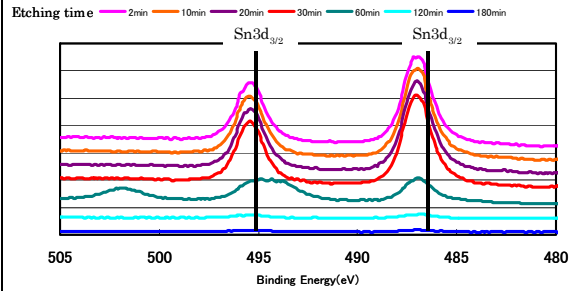


図 3(a) EB 蒸着膜の ESCA 分析結果

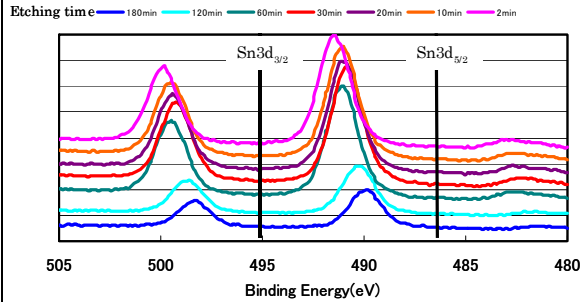


図 3(b) スパッタ蒸着膜の ESCA 分析結果

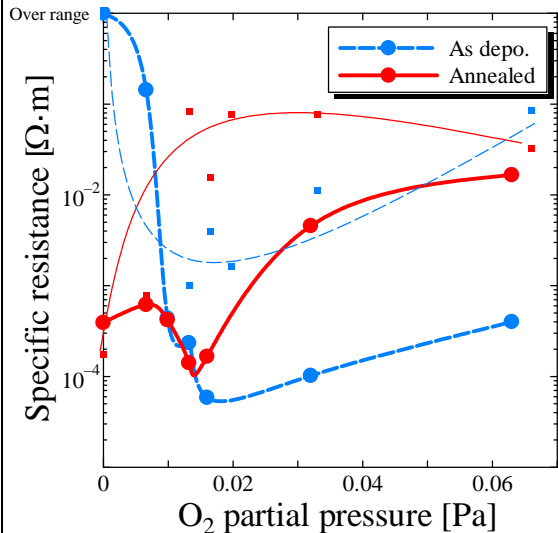


図 4 酸素分圧と抵抗率の関係
RF Power — 50[W] — 30[W]

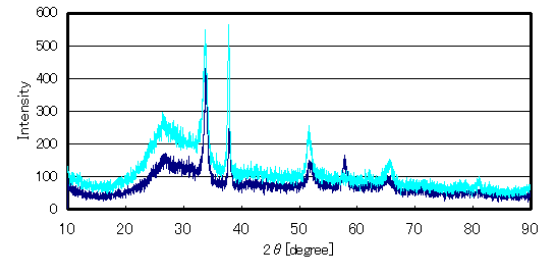


図 5 成膜レートと結晶の配向性の関係

だと考えられる。

④ キャリア移動度の評価

比抵抗の値を決定する因子としてキャリア濃度とキャリア移動度があげられ、今回は

キャリア移動度に着目し、キャリア移動度の値に影響を与える因子として結晶性、移動路、Ta など不純物の影響、酸素欠陥や空孔などの格子欠陥による散乱、粒界等があげられるが、これらの因子の中から特に結晶性と移動度の関係について研究を行った。

SnO₂ 膜の結晶性を評価するために、基板に平行な面(Out of Plane)と基板に垂直な面(In Plane)の二つの XRD 解析を行った。本研究では基板であるガラスが 1.8mm であるのに対し SnO₂ は 300nm 程度であるから Out of Plane では正確な評価が行えないと考え、今回は薄膜 XRD の結果を用いて結晶性の評価を行うことにした。

その結果、SnO₂ の各結晶方位の強度と、移動度には図 6 に示すような関係があることが明らかになった。特に、相関のある基板に垂直な方向での(110)と(200)面の配向性が移動度を支配していることが分かる。この結果は、SnO₂ の導電機構である、Sn の 5s 軌道の重なりに必要な結晶方位と相関があり、妥当な結論であると考えられる。

(4) レーザ加工

(1)~(3)の検討を通して、作成した種々の条件で制作した SnO₂ 系膜をレーザーで加工したときに必要なエネルギーを調べたのが図 7 である。また、図中の赤線はプラズマ共鳴吸収を想定した場合に想定される予想曲線である。この図に示すように、多くの結果はこの予想曲線に近い結果を出しているものの、左下にグラフから大きく外れて低エネルギーで加工されている結果を見いだした。そこで、これらの試料をカソードルミネッセンス法により分析を行った。その結果、レーザー光エネルギーに近い中間準位の存在を見いだした。これにより、レーザー加工時の数十 ns の時間内で、中間準位キャリアの励起とそれに続く共鳴吸収が起こり低

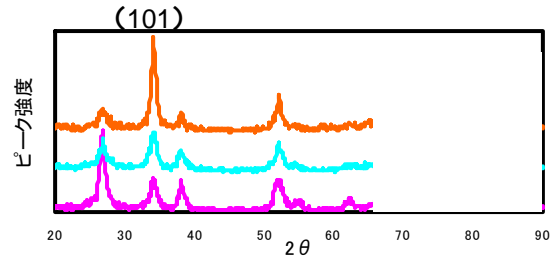


図 6(a) 成膜条件と配向性の関係

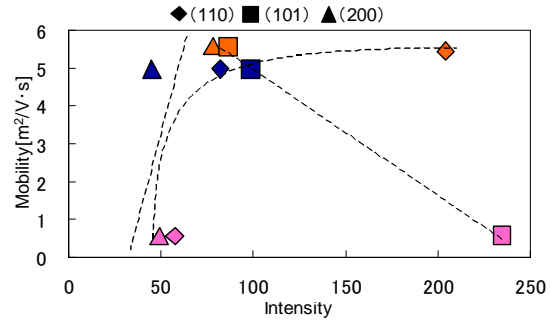


図 6(b) 配向性と移動度の関係

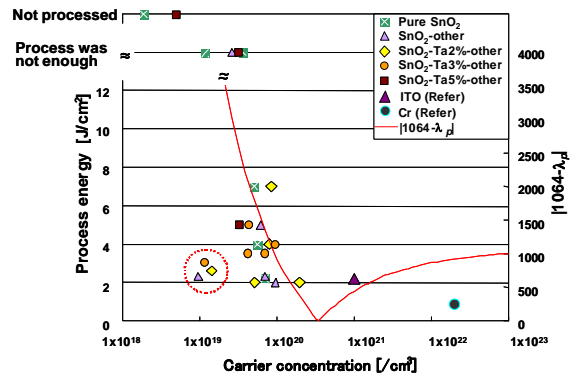
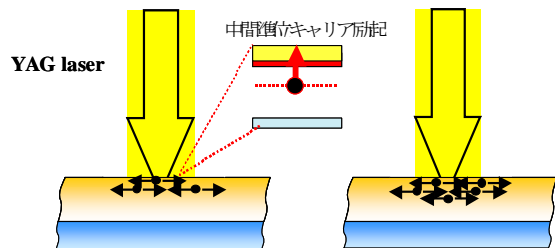


図 7 成膜条件と必要エネルギーの関係



(a)中間準位キャリア励起 (b)共鳴吸収の増大
図 8 加工メカニズム

エネルギー加工できるというこれまでにない図 8 の加工メカニズムを明らかにした。

(5) まとめ

以上の検討を通して、(110)面、(200)面が基板面に垂直な方向で配向している時に特に移動度が高い傾向が得られ、Sn の 5s 軌道の重なりを確保しやすくなる事を明らかにし、Ta, Nb ド

ープとの併用により酸素分圧 0.66×10^{-3} Pa、Ar 分圧 3.4×10^{-1} Pa、RF パワー 30W、成膜レート 7.07×10^{-2} nm/s、の成膜条件で、アニール (873K)した膜として最も低い $6.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ を達成した。また、Ta、NbドーパによりSnO₂膜中に中間準位が形成されることを明らかにし、この中間準位の電子がレーザーにより励起され吸収率を向上でき、 $3\text{J}/\text{cm}^2$ での低エネルギー加工ができることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[論文] (計 5 件)

- ① 臼井 玲大、佐藤 了平 他、「YAGレーザーを用いたSnO₂系導電薄膜の高速加工とその加工メカニズムに関する研究」, Proc. of the 15th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Vol.15, 237-242, 2009, 査読有り
- ② 臼井 玲大、佐藤 了平 他、「YAGレーザーを用いたSnO₂系薄膜パターンの高速加工とその加工メカニズムに関する研究」, 溶接学会論文集, Vol.27, 48-54, 2009, 査読有り
- ③ Reo Usui, Yu Mihara, Eiji Morinaga, Yoshiharu Iwata, Ryohei Satoh, “Mechanism and Advanced Application of Rapid Laser Processing on SnO₂ Thin Films for FPD Manufacture”, Society for Information Display 2008 International Symposium Digest of Technical Papers, Vol.39, 740-743, 2008, 査読有り
- ④ Yu Mihara, Ryohei Satoh, Reo Usui, Eiji Morinaga, Yoshiharu Iwata, “Ta-doped SnO₂ thin films for PDP”, Society for Information Display 2007 International Symposium Digest of Technical Papers, Vol.38, 399-402, 2007, 査読有り
- ⑤ Reo Usui, Yu Mihara, Ryohei Satoh, Eiji Morinaga, Yoshiharu Iwata, “Advanced application of direct laser process on SnO₂ thin films for FPDs”, Society for Information Display 2007 International Symposium Digest of Technical Papers, Vol.38, 1709-1712, 2007, 査読有り

[学会発表] (計 3 件)

- ① Reo Usui, Yu Mihara, Eiji Morinaga, Yoshiharu Iwata, Ryohei Satoh, “Mechanism and Advanced Application of Rapid Laser Processing on SnO₂ Thin Films

for FPD Manufacture”, Society for Information Display 2008 International Symposium, 2008.5., Los Angeles

- ② 臼井玲大、佐藤了平、三原雄、岩田剛治、森永英二、「YAGレーザーによるSnO₂系薄膜微細加工技術に関する研究」, Proc. of the 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Vol.14, 303-306, 2008, 査読有り
- ③ 三原雄、佐藤了平、臼井玲大、岩田剛治、森永英二、磯野貴充、「結晶性向上によるSnO₂系透明薄膜電極の低抵抗化」, Proc. of the 14th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Vol.14, 379-384, 2008, 査読有り

[図書] (計 1 件)

- ① 佐藤了平他、「最新透明導電膜大全集～材料別特性と代替展望／サイクル・工程別ノウハウ・応用別要求特性等～」, 情報機構、2007

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 了平 (SATO RYOHEI)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・教授

研究者番号:80343242

(2) 研究分担者

福田 武司 (FUKUDA TAKESHI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号:50354585

木村 吉秀 (KIMURA YOSHIHIDE)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号:70221215

岩田 剛治 (IWATA YOSHIHARU)

大阪大学・先端科学イノベーションセンター・准教授

研究者番号:30263205

森永 英二 (MORINAGA EIJI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号:80432508

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

尾野 直紀

高木 透

山川 洋幸