

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540485

研究課題名(和文) 金属添加酸化亜鉛透明導電膜スパッタ成膜過程における
プラズマ支援効果研究課題名(英文) Plasma-Assist Effect on the Sputter-Deposition Process of
Transparent Conductive Metal-doped Zinc Oxide Thin Films

研究代表者

松田 良信 (MATSUDA YOSHINOBU)

長崎大学・工学部・准教授

研究者番号：60199817

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛は低価格で環境に優しく、これまで広く用いられてきたインジウム・スズ酸化物の代替透明導電膜材料として期待されている。誘導結合プラズマ(ICP)で支援したマグネトロンスパッタリングが、アルミニウム添加酸化亜鉛(AZO)薄膜の形成に適用された。ICP支援により、高い透明度と低い電気抵抗をもつ良質なAZO薄膜が得られた。

研究成果の概要(英文)：Zinc oxide (ZnO) is an environmentally-friendly, low-cost and promising transparent conductive material to replace indium tin oxide (ITO) which has been widely-used so far. Inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering has been applied for the deposition of transparent conductive aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films. Good quality AZO thin films with high transmittance and low resistivity have been successfully obtained by the assist with ICP.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：プラズマ理工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：スパッタリング、誘導結合プラズマ、透明導電膜、酸化亜鉛、プレーナマグネロン、電気導電率、吸収分光、熱流束

1. 研究開始当初の背景

(1) 透明導電性薄膜は、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、有機ELディスプレイ(EL)などのフラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池の透明導電極として、また、赤外線反射膜、電磁波吸収膜などとして、今日欠くことができない機能性薄膜である。成膜が容易で優れたパターンニング加工性を有し、可視域での高い透過率と最も低い抵抗率を実現可能なスズ(Sn)添加酸化インジウム In₂O₃ (Indium Tin Oxide; ITO)がその主流である。しかし、ITO

の主要構成元素である In は資源枯渇が憂慮されている希少金属であり、ITOの粉末は生体に有害であり、代替材料の開発が急務となっている。このような中、生体安全性と省資源・低コストという面から、AlやGaなどの金属を添加した酸化亜鉛(ZnO系)薄膜が注目を集めている。ZnO系透明導電膜は以前から薄膜太陽電池用透明電極として採用されてきたが、FPD用透明電極としての本格的な採用には至っていない。それは、FPD用として要求される透明導電性と安定性のレベルに未だに達していないからである。金属添加

ZnO は ITO と比べて固有の抵抗率が高い上に、基板上的抵抗率分布に不均一が出やすい、還元性雰囲気では強いが酸化性雰囲気では抵抗率の高温耐性や経時安定性が低いなど、問題点が多い。特に直流マグネトロンスパッタリングを行った場合の基板面内の抵抗率分布には、リング状のターゲット侵食領域に対向する基板面位置での膜抵抗率が著しく高くなる傾向が ITO の場合よりも強い。抵抗率が高い部分が局所的に存在すれば、大面積基板を横移動しながら成膜した場合、基板全体の導電性は最も低い導電率の部分で制限されるため、最も抵抗率が高い部分の抵抗率をいかに低下させるかが重要である。以上、高品質 ZnO 系透明導電膜の信頼性の高い作成プロセスの確立は極めて重要である。

(2) そこで、代表者は、①ターゲットのスパッタ電圧を著しく低減し、基板上的薄膜への高エネルギーイオン入射を抑制することで、薄膜の損傷を低減できる可能性を有し、②低融点基板上に高品質のアモルファス薄膜や結晶薄膜を制御して作成できる可能性を有し、③高密度プラズマの重畳によりマグネトロンの侵食領域をより平坦化してターゲット前面を有効利用できる可能性を有する、高周波誘導結合プラズマ (ICP) を併用したスパッタリング法 (ICP 支援スパッタリング法) の利用に着目し、アルミ添加酸化亜鉛 (AZO) 薄膜のスパッタ成膜に関する研究を行ってきた。その結果、ICP 支援スパッタによって、ターゲット電圧を大幅に低減して高速成膜でき、ターゲット前面の基板面内の AZO 膜の抵抗率を低下させるだけでなく、その空間分布の平坦化にも有効であることを見出した。また、酸化亜鉛薄膜の膜質 (結晶化度、結晶配向、表面粗さ、光透過率、導電率) と外部パラメータとの相関を実験的にある程度明らかにすることができた。しかし、ICP 支援電力がプラズマと膜質に及ぼす効果をプラズマ・表面相互作用の観点から定量的に議論するには至っていなかった。

(3) 金属ターゲットスパッタを ICP で支援する電離スパッタは、元々集積化 IC 作成プロセスの高アスペクト比トレンチへの銅埋め込みやバッファ層の形成の興味から、1990 年代前半に大阪大学、米国 IBM、Northeastern 大学のグループで提案され、現在では、トレンチ内の拡散バリア層の形成に広く利用されている。1990 年代後半になると、イオンプレーティングとの類似性から、耐磨耗性ハード薄膜材料 (主に TiN などの窒化物) や絶縁薄膜材料 (アルミナ) などの反応性プロセスに応用されるようになり、2000 年頃から、米国 (イリノイ大学、ノースイースタン大学など)、韓国 (ソウル大学など)、日本 (京都大学、金沢工業大学、長崎大学など)、欧州の企業・大学で反応性電離スパッタ

の研究が立ち上がった。ICP 支援スパッタリングによる ZnO 薄膜形成については、ソウル大 J.J.Lee らのグループがすでに先行してプロセス応用技術開発を行っていたが、複合酸化物ターゲットのプラズマ支援スパッタリングという複雑さも手伝って、ICP 支援スパッタリングによる ZnO 形成プロセスの本質的解明はほとんどなされていないのが実情であった。

2. 研究の目的

本研究における研究目的は次の通りである。
(1) Al 添加 ZnO 膜の ICP 支援スパッタリング成膜過程において ICP 電力がプロセスにおける諸量に及ぼす影響と効果を、プラズマ・表面相互作用の観点から調査する。

(2) 以上の ICP 支援スパッタリングによる Al 添加 ZnO 膜形成プロセスの理解を元に、本方法の有効性と問題点を明らかにし、ITO 代替材料として期待される Al 添加 ZnO 膜の最適な作成プロセス像を探る。

3. 研究の方法

図 1 に本研究で使用した実験装置の概略図を示す。真空装置の側面には、直径 60mm のアルミナを 2 重量%含有した AZO ターゲットを装着した直流プレーナマグネトロン陰極とそれと対向して基板を設置し、容器中央には絶縁被覆し水冷した直径 1/4 インチ・直径 100mm の一巻き銅製コイルアンテナが設置してある。マグネトロンプラズマは、高電圧直流電源 (1kV, 2A) によりターゲット電極に負の直流電圧を印加して発生させた。コイルアンテナに 13.56MHz の高周波 (0-300W) を印加して誘導結合プラズマ (ICP) を発生させ、30mTorr 程度の動作気圧で ICP 支援スパッタ法により AZO 膜を作製する。成膜後、基板を真空容器から取り出し、膜厚 (成膜速度)、抵抗率、透過率 (吸収係数)、結晶配向性を評価するとともに、それらの基板面内分布を評価した。膜厚測定には、触針式段差計を用いた。膜導電率は 4 探針法で測定した。面抵抗測定結果と膜厚測定結果と組み合わせ、さらに基板形状と探針間距離から決まる幾何学補正を行なうことにより、薄膜の電気抵抗率を評価した。透過率の測定は、ハロゲンランプと光ファイバ分光器で構成した分光光度計で行なった。膜厚が異なる場合、このようにして求めた透過率では光学特性の比較評価ができないので、光吸収係数 α (単位厚さ当りの光吸収率) を $\ln(1/T)/d$ で評価した。ここで、T は透過率、d は膜厚である。この α の値が $0.5 \mu\text{m}^{-1}$ 程度であれば透過率は良好であると考えられる。ちなみに膜厚 300nm で透過率 90% の膜で吸収係数は約 $0.4 \mu\text{m}^{-1}$ である。また、結晶性は X 線回折 (RIGAKU、RINT2000) により評価した。

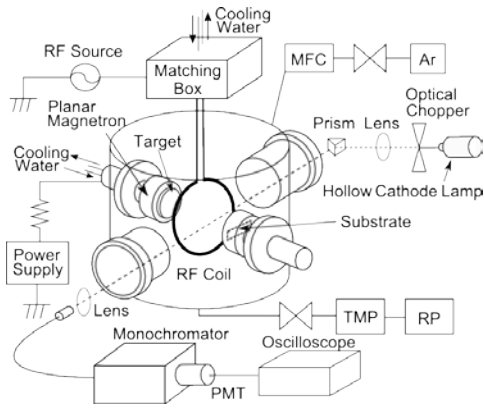


図1 実験装置図 (吸収分光計測系を含む)

研究は以下の流れで実施した。

- (1) 成膜過程のキャラクタリゼーション
真空排気・ベーキング・基板洗浄をルーチン化することで、到達真空度とターゲット・基板の表面初期状態のキャラクタリゼーション手順を確立し、実験の再現性を向上させる。
- (2) ターゲット・ICP用RFコイル・基板間の距離とプロセス気圧の最適化を図る。
- (3) ICP支援電力がプロセス諸量及ぼす影響を評価する。
 - ① ターゲット電流、ターゲット電圧への影響を調査する。
 - ② プラズマの電子密度・電子温度への影響を調査する。
 - ③ ホローカソードランプまたは発光ダイオードを光源とする光吸収法を用いてスパッタ金属原子密度を計測し、成膜速度とも比較することで基板入射粒子束を評価し、それらへの影響を調査する。
 - ④ サーマルプローブを製作し、それを用いて基板入射エネルギー束を計測し、それへの影響を調査する。
 - ⑤ 薄膜の成膜速度(膜厚段差計)、抵抗率(4探針法)、光透過率(分光計測)、膜組成(XPS)、結晶性(XRD)への影響を調査する。()内は使用した測定器具および方法である。
- (4) ICP支援スパッタリングにおけるよるAl添加 ZnO 膜形成プロセスの有効性と問題点の確認

4. 研究成果

- (1) まず最初に真空排気・ベーキング・基板洗浄をルーチン化することで、到達真空度とターゲット・基板の表面初期状態のキャラクタリゼーション手順を確立し、実験の再現性を向上させた。
- (2) 次に、ターゲット・ICP用RFコイル・基板間の距離とプロセス気圧を変化させて成膜速度やAZO膜の膜特性を評価し、

それらのトレードオフ条件として最適化を行なった。その結果、気圧30mTorrでターゲット・ICP用RFコイル間距離とコイル・基板間距離はともに40mmとしたときが、最適であることを見出した。

- (3) ICP支援電力がプロセス諸量及ぼす影響を以下の項目について調査した。

① ターゲット電圧・電流への影響

ターゲット電圧及びターゲット電流のICP RF電力依存性を図2に示す。図より、ICP RF電力が増加すると放電電圧が減少し、放電電流が増加することがわかる。この理由は、ICP RF電力を増加するとターゲット前面でのプラズマ密度が増し、そのためターゲット電力を一定に保った場合、低い低電圧でもターゲットへのイオン電流が増加するためである。低いターゲット電圧でのスパッタリングは、基板の膜損傷の低減に直結する。また、低電圧スパッタリングはアーキングの低減の見地からも好都合である。さらに、マグネトロン放電にICPを重ねた場合、ターゲット面上のスパッタリング領域がターゲット全体に拡大するので、ターゲット利用効率の向上と基板面内の膜質分布の平坦化に寄与する効果がある。

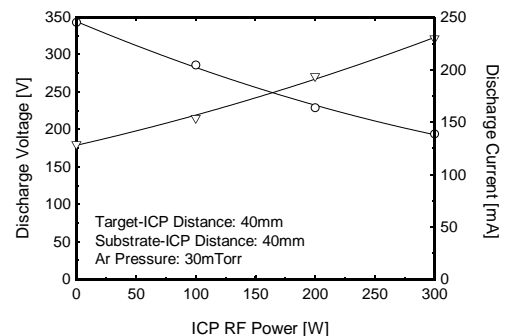


図2 ターゲット電圧・電流のICP電力依存性

② プラズマの電子密度・電子温度への影響

基板付近のプラズマ密度はICP電力の増加に伴い増加するが、電子温度はほとんど変化しないことがわかった。

③ 気相スパッタ金属原子密度への影響

ZnとAlの原子密度を、ホローカソードランプ光源を用い、それぞれ遷移波長307.59nm, 396.15nmの吸収線を用いて測定した結果を図3に示す。ICP-RF電力の増加に対しAl原子密度は徐々に増加する傾向を示したが、Zn原子密度は急送した後飽和傾向を示した。この違いは、Znは蒸気圧が高く、チャンバー壁やコイルアンテナに堆積したZn原子がICPの発生にともなって再放出されたためではないかと考えられる。Alの密度絶対値は他の測定とのクロスチェックに

より信頼性が高いことが確認されたが、Znの密度絶対値の信頼性には検討が必要である。ただし、Znに対するAlの相対密度比は0Wを除いてICP電力の増加とともに増加する傾向にあり、この傾向は膜中のAl/Zn組成比のICP電力依存性と矛盾しないことがわかった。成膜速度との比較から、基板入射粒子束は、Alに対して $10^{13} \sim 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、Znに対して $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ と推定された。

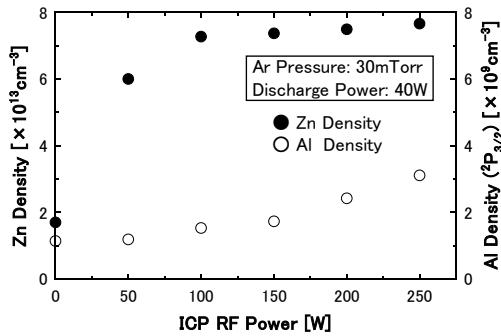


図3 スパッタ Al、Zn 原子密度の ICP 電力依存性

④ 基板入射エネルギー束への影響

温度勾配を測定し基板流入エネルギー束を計測できるサーマルプローブを製作し、動作確認試験を十分行なった後、マグネトロン放電単体時、ICP 単体時および ICP 支援スパッタ時のエネルギー束の違いを調査した。入射エネルギー束の ICP 電力依存性を図4に示す。ICP 支援のないマグネトロン放電だけではエネルギー束は 50Wm^{-2} 程度であったが、ICP 支援電力の増加とともに増加し実験条件下では $1000 \sim 2000 \text{Wm}^{-2}$ に達することがわかった。この結果はプラズマ密度の ICP 電力依存性ともよく一致し、基板入射エネルギー束が ICP 中のイオンと電子の流入に支配されていることを示している。

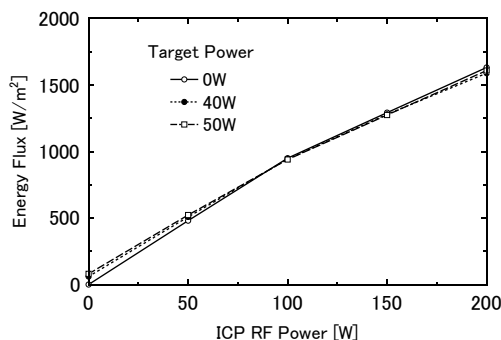


図4 エネルギー流入束の ICP 電力依存性

⑤ 薄膜の成膜速度、抵抗率、光透過率、膜組成、結晶性への影響

薄膜に関する諸量の ICP 電力依存性を図5～図9に示す。図5より、成膜速度に関しては気相中のスパッタ原子密度の ICP 電力依存性と同様の傾向を示すことがわかる。

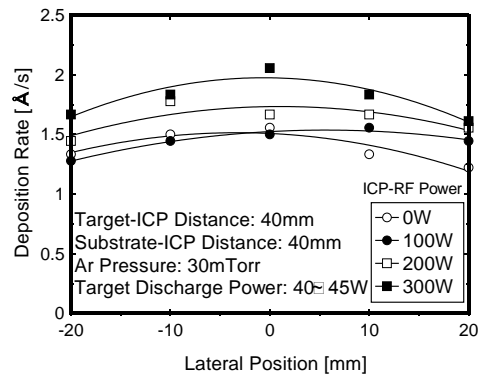


図5 成膜速度面内分布の ICP 電力依存性

図6より、膜抵抗率は ICP 電力が増加するにつれて急激に減少し、すなわち導電性が向上することがわかる。15～20V 程度の空間電位をもつ高密度 ICP が発生するに伴い、基板へのイオン照射が増加し、それにより膜質が向上したことがわかる。

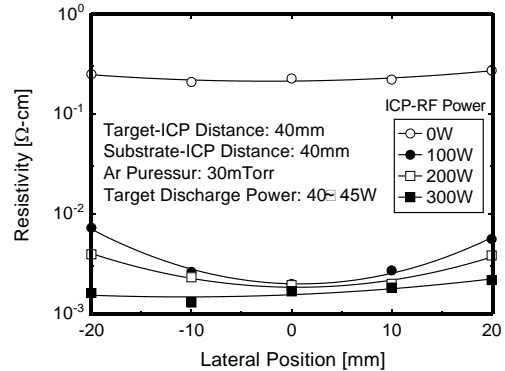


図6 膜抵抗率面内分布の ICP 電力依存性

図7より、ICP 電力の増加は透明度の向上にも寄与することがわかる。200W 以上の透過率は300nm 膜厚換算で90%以上である。

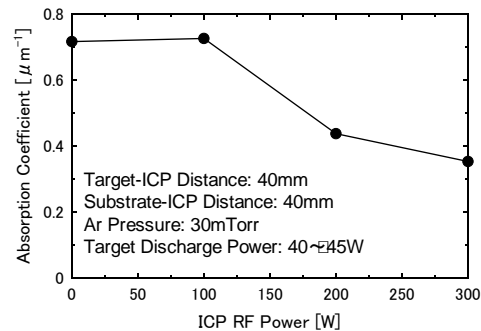


図7 光透過率(吸光度)の ICP 電力依存性

図8は、ICP 電力の増加に伴い膜中の Al 含有比率 (XPS 分析結果) が徐々に増加しそれと膜抵抗率の低下が良い相関をもつことを示している。膜中の Al 含有比率の増加傾向は気相中のスパッタ Al 原子密度の増加傾向と良い一致を示した。

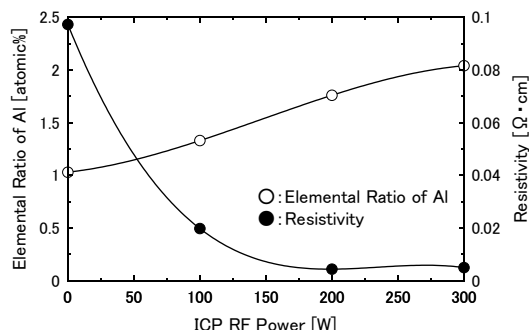


図8 膜中 Al の含有比率と膜抵抗率の ICP 電力依存性

図9は膜の XRD 分析結果である。膜は (002) 面に優先配向し、ICP 電力の増加に伴い結晶化が促進されることがわかる。

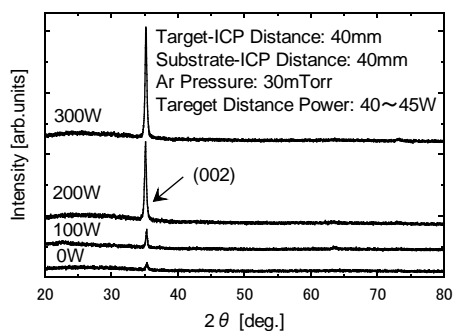


図9 AZO 膜結晶性の ICP 電力依存性

(4) ICP 支援スパッタリングにおけるよる Al 添加 ZnO 膜形成プロセスの有効性と問題点の確認

以上、ICP 支援スパッタリングにおける ICP 電力の効果は次のように要約できる。

- ① ターゲット電圧が大幅に低下するので、アーク発生が起こりにくく放電が安定し、薄膜内部の欠陥や損傷が少なくなり、これにより酸化亜鉛薄膜の電気導電率が向上する。
- ② ICP 支援によりマグネトロンターゲット侵食領域が拡大し、ターゲット利用率が向上するとともに、基板面内における膜質の不均一性が解消する。
- ③ ICP 支援スパッタリングにおいては高密度プラズマの存在によりスパッタ粒子のイオン化が促進されると同時に、基板入射エネルギー束が増加するため、結晶化度の高い薄膜が容易に形成でき、膜抵抗率が低下 (導電性の向上) する。

しかし、本研究では ITO 並の膜抵抗率を得るまでには至らなかった。また、次のような課題があることもわかった。

- ・ICP 支援用コイルの制約で大面積化が困難
 - ・基板加熱により低融点基板への適用が困難
- これらの課題は、成膜初期の下地バッファ層をさらに高品質化したり、また容量結合プラズマ重畳プレーナマグネトロンを利用したりすることで克服できると思われる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件)

① R. Shindo, Y. Matsuda, Deposition of Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films by ICP-Assisted Sputtering, Proceedings of TENCON 2010 IEEE Region 10 Conference, November 21-24 2010, Fukuoka Japan, 査読有, 2010, pp.1002-1006

② H. Kitagawa, Y. Matsuda, Thermal Probe Measurements of Energy Flux onto a Substrate during ICP Assisted Sputter-Deposition, Proceedings of TENCON 2010 IEEE Region 10 Conference, November 21-24 2010, Fukuoka Japan, 査読有, 2010, pp. 2208-2212

[学会発表] (計54件)

① 松田 良信, 誘導結合プラズマ支援スパッタ過程における基板入射熱流束測定, 2011 年春季第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 2011. 3. 24, 厚木市

② 松田 良信, 紫外 LED を用いたスパッタ Al 原子密度の吸収計測 (II), 2011 年春季第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 2011. 3. 24, 厚木市

[図書] (計1件)

① 松田良信, 他, 電気学会基礎・材料・共通部門技術報告、メタルスパッタリングプラズマの高度化とその最新動向, No. 1162, 2009, pp.39-42

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.eee.nagasaki-u.ac.jp/~plasma/matsuda/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 良信 (MATSUDA YOSHINOBU)
長崎大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60199817