

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760561

研究課題名（和文）次世代透明導電膜スパッタリングプロセスにおける気相・薄膜表面反応過程の解明

研究課題名（英文）gas-surface reaction in sputtering process for transparent conductive oxide

研究代表者

太田 貴之（OHTA TAKAYUKI）

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：10379612

研究成果の概要（和文）：スパッタプロセスは、非常に幅広い薄膜プロセスに用いられている。本研究では、透明導電膜として Indium-zinc-oxide(IZO)膜と Gallium doped zinc-oxide(GZO)に着目し、プロセスの気相と薄膜表面反応過程の解明を行うことを目指した。IZO スパッタプラズマ中の In と Zn 原子密度の同時モニタリングを行い、気相中のラジカル組成と薄膜の組成、抵抗率、キャリア密度、移動度などの電気特性との相関を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Sputtering processes have been widely used as thin film deposition in various fields. In this study, we focused on Indium-zinc-oxide(IZO) and Gallium doped zinc-oxide(GZO) as transparent conductive oxide and investigated gas phase – surface reaction. We monitored In and Zn densities and clarified the relation between radical composition, film composition, and electrical property such as resistivity, carrier density and mobility.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：プラズマ，スパッタリング，透明導電膜，吸収分光，表面反応

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜は、従来の Indium-tin-oxide (ITO) に変わり、ノジュールが少なく加工が容易な Indium-zinc-oxide(IZO)膜や、In の高騰を受けその代替材料として Gallium doped zinc-oxide(GZO)膜が検討されるなど次世代材料の開発が進められている。高機能薄膜を高品質に形成するためには、スパッタリングプラズマ中の様々な粒子のエネルギーや密度などのケミストリーを解明することが重

要となるが、現状ではプロセスのパフォーマンス性能のみに着目され、詳細な気相・薄膜表面反応過程は明らかにされていない。スパッタプロセスを高精度に制御するためには、スパッタ内部の粒子の密度や温度といったプロセス内部の物理的パラメータをモニタリングし、プロセスの気相と薄膜表面反応過程の解明を行うことが重要である。これにより、高機能薄膜の特性向上や新規機能性薄膜を開発するための指針としてフィードバッ

くすることができる。また工業的には、生成に重要なラジカル種を特定し、生産ラインにおける製造装置でプラズマをモニタリングすることにより歩留まりの向上が期待できる。吸収分光法は粒子の絶対密度を測定できる手法として古くから用いられており、申請者はマイクロホローカソード放電(MHCD)を用いた複数の金属原子密度を同時に測定できる吸収分光用光源を開発し、IZO 膜の In 及び Zn 原子の同時絶対密度測定を行ってきた。

本研究では、次世代透明導電膜として IZO と GZO に着目する。どちらも、ドーパ金属原子の含有量や、プラズマ中のアルゴンイオンによるイオン衝撃エネルギー、膜中の酸素欠損や欠陥などが薄膜の性質に大きな影響を与える。一般的に、作製された薄膜の組成比はターゲットの組成比で決まるが、実際にはプロセス条件（電力や圧力）などで変化するため、プラズマ中の原子密度を測定することは非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では、次世代透明導電膜として IZO と GZO に着目し、プロセスの気相と薄膜表面反応過程の解明を行うことを目指した。本研究の目的は以下の2点とした。

我々が開発してきた光源の特性の解明を行った。本光源はカソードからのスパッタ金属の発光を利用するため、光源内圧は100Torr 前後となっており、他の MHCD とは圧力域が異なる。この圧力域でカソード電極構造が MHCD に与える影響（プラズマ生成過程）を調査する。狭帯域レーザーダイオードを用いた吸収分光法から He 励起原子及びスパッタ金属原子の温度から MHCD 生成メカニズムの解明を行う。また、本測定によって得られるプロファイルを適用し、の測定を行うことにより、スパッタプロセス中の金属原子密度をより正確に算出できる。

IZO 及び GZO 薄膜の製膜を行い、膜質の調査を行う。本光源を透明導電膜作製スパッタプロセスに適用する。具体的には、IZO 及び GZO 薄膜スパッタプロセスにおいて、スパッタプラズマ中の In, Zn, Ga 原子の同時密度測定を行った。測定した密度と薄膜特性の評価の比較から、スパッタプロセスの気相・薄膜表面反応過程の解析を行う。プロセスの気相状態と薄膜の性質を系統立てて表面反応過程の解明を行うことが、薄膜の特性向上や新規機能性薄膜の発現へつながる。

3. 研究の方法

(1)マルチマイクロホローカソードランプ
開発した複数の金属元素を同時に絶対密度測定するための吸収分光用光源 (multi-MHCL : multi-Micro Hollow

Cathode Lamp)の概略図を図1に示す。光源の大きさは直径 34mm、長さ 110mm で、4つのホロー部分を有する小型な光源である。この光源の典型的な電極構造と放電条件を以下に示す。内径 0.7mm の Cu のパイプ型電極をカソード電極として用い、Cu のメッシュあるいはホロー電極をアノードとした。様々な金属元素を発光させるために、Cu カソード電極に金属ワイヤを巻いた。直流電源を、安定化抵抗を介して電極に接続した。ガスは He を用い、典型的な放電条件は電圧 400V、電流 40mA、ガス圧力 0.01MPa とした。

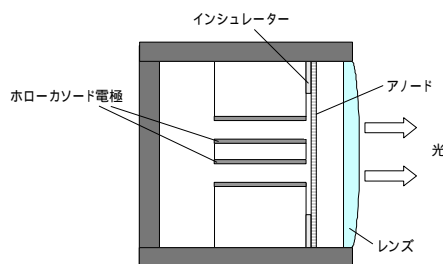


図1 マルチマイクロホローカソードランプの概略図

multi-MHCL は、Cu をベースとなるホローカソード電極として用いた。これは、複数の金属をパイプ電極として用いると、各金属のスパッタ率や励起断面積が異なるために最適なホロー径が異なり、結果として各ホロー電極に対して個別の安定化抵抗が必要になるためである。また、Cu は他の金属に比べて比較的2次電子放出係数が高く、熱伝導性も良い。

ガスは He を用いて、圧力は約 0.01MPa とした。He は Ar に比べて2次電子放出係数が高いことと、高エネルギーを持つ2次電子の数が多くなることによる。また、通常百 μm 径のホローカソード電極では、大気圧程度で最も放電開始電圧が低いが、大気圧程度ではカソード電極のスパッタ作用が望めない。そこで、ガス圧力を大気圧の 1/10 程度にすることでスパッタリング効果を大きくし、通常マイクロホローカソードプラズマでは発光が難しいカソード電極を構成する金属の発光が可能となる。

multi-MHCL は以下のような特徴を持ち、コンパクトで複数の金属を同時に計測可能な光源として期待できる。

- ・ カソード径が数百 μm であるため、点光源に近いので、適切な光学系を組むことができる。その結果、吸収分光法において S/N 比が向上する。
- ・ 放電ボリュームが小さいために、高輝度の発光が得られ、消費電力が抑えられる。

- ・ 光源の大きさがコンパクトであるので、装置に取り付けが容易である。
- ・ ベースカソードに Cu を用いたことにより、金属ごとに安定化抵抗を用意する必要がない。

(2) マルチマイクロホローカソードランプを用いたスパッタリングプロセス中のモニタリング

開発した multi-MHCL を用いて吸収分光法によりマグネトロンスパッタリング中の金属原子密度の計測を行った。図 2 に実験で用いた吸収分光光学系を示す。multi-MHCL から出射された光はマグネトロンスパッタプラズマを透過し、光ファイバーを介しマルチチャンネル分光器で受光される。マグネトロンスパッタ装置のターゲットには RF13.56MHz の電力が印加された。ガスは Ar を用いて、総流量 300sccm、ガス圧力 5Pa でスパッタリングを行った。スパッタリングターゲットの大きさは直径 50mm で、吸収長は 70mm と仮定した。

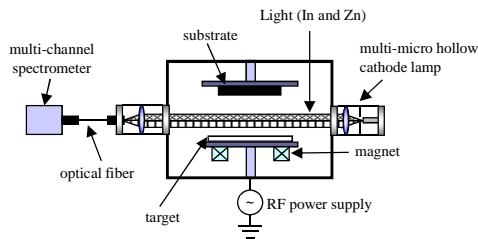


図 2 マルチマイクロホローカソードランプを用いた吸収分光測定用光学系

4. 研究成果

本光源のプラズマ状態を解明するために、狭帯域レーザー吸収分光法を用いて金属原子として Pb 原子の挙動を調べた。圧力約 5-10kPa では、フォークトプロファイルであることがわかった。図 3 のように、並進温度は 500-900K であり、圧力とともに減少した。ローレンツ拡がりは約 0.5-1.3 まで増加した。スパッタリングプラズマ中のスパッタ金属原子の挙動を解明するために、狭帯域レーザー吸収分光法を用いて鉛原子（鉛ターゲット）の並進温度とプロファイルの測定を行った。RF 電力 30W、圧力 5Pa では並進温度 550K のドブラープロファイルであることが判明した。

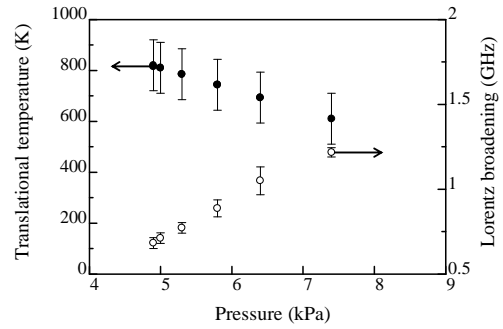


図 3. multi-MHCL の Pb 原子の並進温度とローレンツ拡がりの圧力依存性

これらのプロファイルを用いて GZO 薄膜スパッタプロセス中の Ga 原子と Zn 原子密度を同時測定した。図 4 に密度の RF 電力依存性を示す。スパッタリング条件は、ターゲットとして Ga:7%、ZnO が 93% のものを用い、Ar ガス流量 300sccm、圧力 3Pa とした。図 4 より、Ga 原子と Zn 原子の絶対密度は、RF 電力とともに増加し 10^9 - 10^{10} cm^{-3} であることがわかった。

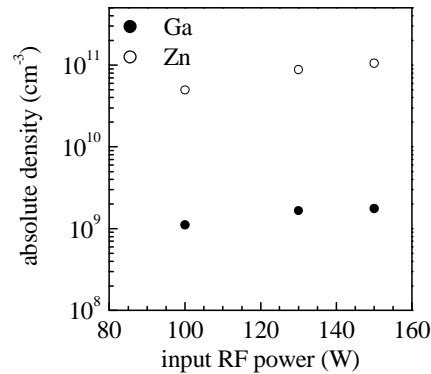


図 4. Ga 原子と Zn 原子の絶対密度の RF 電力依存性

また、IZO 薄膜スパッタプロセス中の In 原子と Zn 原子密度を同時測定した。図 5 に密度の圧力依存性を示す。スパッタリング条件は、ターゲットとして In:10.7%、ZnO が 89.3% のものを用い、Ar ガス流量 300sccm、RF 電力 50W とした。図 5 より、In 原子と Zn 原子の絶対密度は、圧力とともに増加し 10^9 - 10^{11} cm^{-3} であることがわかった。これは圧力の増加によって電子密度が増加したため、ターゲットに入射される Ar イオンが増加したためであると考えられる。また、In と Zn 原子の密度比において、低圧ほど Zn の相対比が大きくなることがわかった。

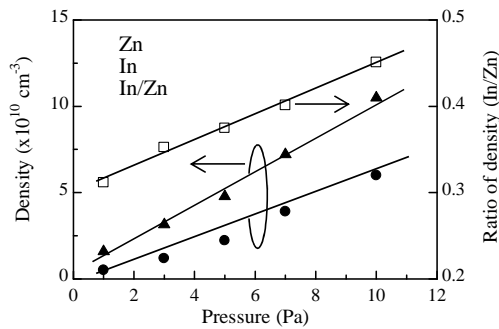


図 5 . In 原子と Zn 原子の絶対密度の圧力依存性

XPS による In(3d), Zn(2p), O(1s)を測定した. 図 6 に, IZO 膜中膜組成比と O(1s)ピークの気相中の In/Zn 比依存性を示す. In と Zn のスペクトルは変化がなかったが, O からは酸素欠損に寄与するピークが見られ, 導出された酸素欠損量は圧力が減少するにつれて増加した. また気相中の In/Zn 比と膜中の組成比の振る舞いが一致した. しかしながら, 比率は大きくことなり, 発光分光計測から InO が主の前駆体である可能性が示唆された. InO が主要なラジカルかどうか, 今後さらに解明を進める必要がある.

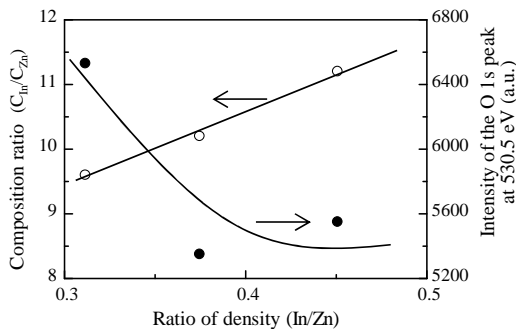


図 6 IZO 膜中膜組成比と O(1s)ピークの In/Zn 依存性

IZO 膜の電気特性を調査したところ, N 型であることがわかった. これは酸素欠損がメインのキャリア生成プロセスであるためである. 図 7 に抵抗率, 図 8 に移動度, 図 9 にキャリア密度の In/Zn 比依存性を示す. 比抵抗は In/Zn の減少にとともに小さくなり, In/Zn=0.31 の時に $5 \times 10^{-6} \text{cm} \cdot \Omega$ であり, ITO と同等の透明導電膜特性を得ることができた.

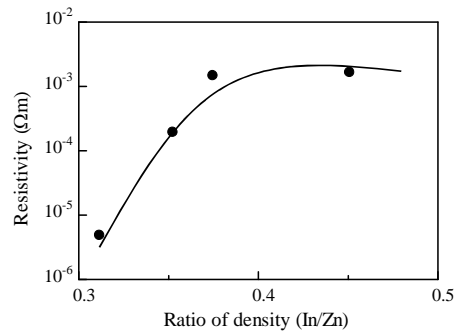


図 7 . 抵抗率の In/Zn 依存性

In/Zn が減少するにつれキャリア密度と移動度は増加した. 移動度が増加した要因は, IZO 膜中の Zn 濃度が増加したためであることが示唆される. 3 価の In の代わりに 2 価の Zn がドーパされると酸素欠損が増加するためである.

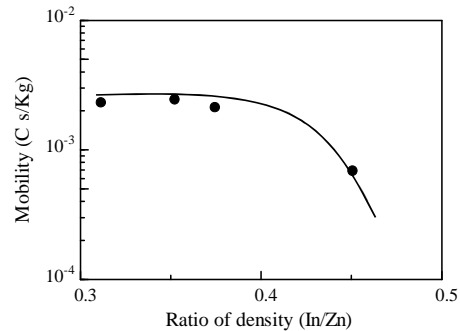


図 8 . 移動度の In/Zn 依存性

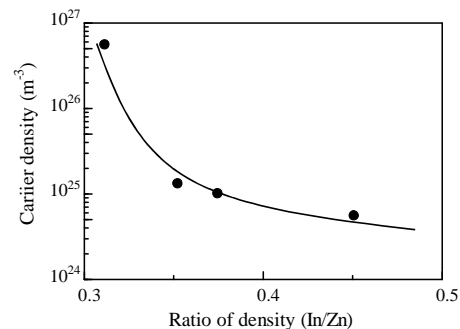


図 9 . キャリア密度の In/Zn 依存性

図 10 に IZO 膜の光透過特性を示す. 波長 450 から 800nm において, 光透過率が 80% 以上であり, 透明導電膜として使用可能な透過特性が得られた. 紫外域の吸収端が圧力が減少するにつれて短波長側にシフトする傾向が得られた. 移動度とキャリア密度の振る舞いに関係するが, 過剰なキャリア密度がフェルミ

準位が伝導帯の裾より大きくなり、その結果バンドギャップが増加する Moss-Burstein theory によるものであることが示唆された。

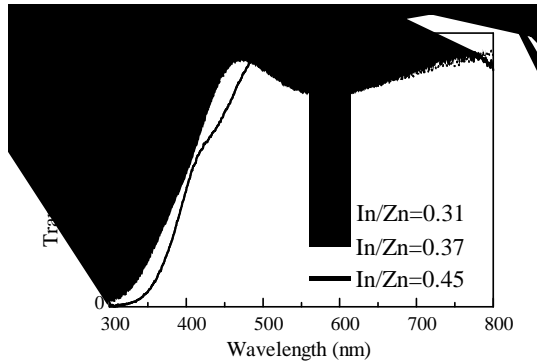


図 10 . IZO 膜の光透過特性

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Mari Inoue, Takayuki Ohta, Naoki Takota, Shigeki Tsuchitani, Masafumi Ito, Seigo Takashima, Hiroyuki Kano, Koji Yamakawa, Keigo Takeda, and Masaru Hori, Line-Profiles and Translational Temperatures of Pb Atoms in Multi-micro Hollow Cathode Lamp Measured by Diode Laser Absorption Spectroscopy, Jpn. J. Appl. Phys.,(2012).査読有, 印刷中

2. 太田貴之, 伊藤昌文, マイクロホローカソード放電による吸収分光用光源を用いたプラズマプロセス中の金属元素密度のモニタリング電気学会論文誌 A, vol. 130, 972-976 (2010).査読有
<http://dx.doi.org/10.1541/ieejfms.130.972>

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 井上真理, 太田貴之, 家苗毅司, 堤 隆嘉, 菊地邦友, 土谷茂樹, 伊藤昌文, 堀 勝 レーザ吸収分光法を用いたマイクロホローカソード放電中の準安定 He 原子密度と温度測定, 第 72 回応用物理学会学術講演会 31a-ZJ-13 山形大学 小白川キャンパス 2011 年 8 月 29 日 ~ 9 月 2 日

2. M.Inoue, T.Ohta, M.Ito, and M.Hori, Characteristics of Indium-zinc-oxide Films Formed by Magnetron Sputtering Based on Gas Phase Monitoring, The 5th International Conference on PLASMA-NanoTechnology & Science (IC-PLANTS 2012), p-53, Freude, Inuyama International Sightseeing Center, Aichi, Japan, March, 9-10, 2012

3. M. Inoue, T. Ohta, N. Takota, M. Ito, M. Hori, Formation of indium-zinc-oxide film using RF

magnetron sputtering diagnosed by ultra violet absorption spectroscopy, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012), P3019A, Chubu University, Aichi, Japan, March, 4-8, 2012

4. M.Inoue, T.Ohta, T.Kanae, M.Ito, M.Hori, Kinetics of metastable He atom middle pressure in micro hollow cathode discharge 64th Annual Gaseous electronics Conference, DT3.00007, Salt Lake City, USA, 14-18, November, 2011

5. M. Inoue, T. Ohta, T. Kanae, M. Ito, M. Hori, Behaviors of metastable He atoms in the multi-Micro Hollow Cathode Lamp measured by laser absorption spectroscopy, 30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, B6-144, Belfast, United kingdom, 9.Aug-2.Sept, 2011.

6. 井上真里, 太田貴之, 家苗毅司, 伊藤昌文, 加納浩之, 山川晃司, 堀 勝, レーザ吸収分光法を用いたマイクロホローカソード放電中の準安定 He 原子の挙動, 第 58 回応用物理学会関係連合講演会, 24p-EB-13, 2011 年 3 月 24 ~ 3 月 27 日, 神奈川工科大学

7. M. Inoue, T. Ohta, T. Kanae, N. Takota, M. Ito, H. Kano, K. Yamakawa, and M. Hori, Behavior of Atomic Species in the Multi-Micro Hollow Cathode Lamp Measured by Laser Absorption Spectroscopy, The 4th International Conference on PLASMA NanoTechnology & Science (IC-PLANTS 2011), P-47, Takayama Public Cultural Hall, gifu, 10-12, March, 2011

8. M. Inoue, T. Ohta, T. Kanae, M. Ito, K. Yamakawa, M. Hori, Behavior of Metastable He Atom in the Multi-Micro Hollow Cathode Lamp Measured by Laser Absorption Spectroscopy, 3rd international symposium on advanced plasma science and its application for nitrides and nanomaterials (IS plasma 2011), P2-012, pp.102, Nagoya, 6-9, March, 2011

9 M. Inoue, T. Ohta, N. Takota, M. Ito, H. Kano, K. Yamakawa, and M. Hori, Behaviors of Pb Atom in the Multi-Micro Hollow Cathode Lamp Measured by Diode Laser Absorption Spectroscopy, 3rd international symposium on advanced plasma science and its application for nitrides and nanomaterials (IS plasma 2011), P1-001, pp.55, Nagoya, 6-9, March, 2011

10. T. Ohta, M. Inoue, N. Takota, M. Ito, and M.

Hori, Formation mechanism of indium-zinc-oxide film using RF magnetron sputtering based on optical diagnostics of gas phase, 63rd Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, CTP184, Paris, France, 4-8, October, 2010

11. 井上 真里, 太田 貴之, 田子多 直樹, 伊藤 昌文, 加納浩之, 山川晃司, 堀 勝, 狭帯域レーザー吸収分光法を用いたマイクロホロカソード放電中の Pb 原子密度と温度測定
第 71 回応用物理学会学術講演会, 15a-D-13, 2010 年 9 月 14 ~ 9 月 17 日, 長崎大学

12. T. Ohta, Optical diagnostics of plasma processing, 1st international workshop on plasma scientech for all something (Plasas-1), Beijing, China, 15-16, May 2010

6 . 研究組織

(1)研究代表者

太田 貴之 (OHTA TAKAYUKI)
名城大学・理工学部・准教授
研究者番号 : 10379612