電界を印加した PLD 法で作製した酸化亜鉛系透明導電膜

学生員 安倉 秀明* 正 員 青木 孝憲*
 正 員 鈴木 晶雄* 正 員 松下 辰彦*
 正 員 奥田 昌宏**

Transparent Conducting ZnO Films Prepared by PLD in Electric Field

Hideaki Agura*, Student Member, Takanori Aoki*, Member, Akio Suzuki*, Member, Tatsuhiko Matsushita*, Member,
 Masahiro Okuda**, Member

Approximately 150 nm-thick Al-doped zinc oxide (AZO) films with c-axis orientation have been prepared on glass substrates by pulsed laser deposition (PLD) using a split target divided into AZO(Al_2O_3 : 1 wt.%) and AZO(Al_2O_3 : 2 wt.%), which resulted in the adjustment of film composition by changing the ratio (trace ratio) of the time required to irradiate each side of the target alternately by an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). The film deposition took place at a substrate temperature of 230 °C. The trace ratio of 1 : 1 was employed, resulting in the film component of AZO(Al_2O_3 : 1.5 wt.%). In order to improve the film flatness, D.C. voltage of 150 V was applied perpendicularly to the plume generated between the substrate and the target. As a results, fluctuation of film-thickness improved from 7.8 % for the case without applied voltage to 4.7 %, with applied voltage of 150 V. For the AZO film deposited by irradiating a pulsed laser beam of energy density of 1 J/cm² at repetition frequency of 10 Hz, the lowest resistivity was $2.47 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for the case without applied voltage and $2.59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ with applied voltage of 150 V. An average transmittance of more than 85 % in the visible range were obtained for the AZO films fabricated with and without D.C. voltage of 150 V applied perpendicularly to the plume, providing useful functionality as TCO films in the visible range.

キーワード : PLD 法, 透明導電膜, 酸化亜鉛, 電界印加

Keywords : Pulsed Laser Deposition Method, Transparent Conducting Oxide Films, Zinc Oxide, Field Effect

1. まえがき

酸化物透明導電(TCO : Transparent Conducting Oxide)膜は液晶ディスプレイ(LCD)及びプラズマディスプレイ(PDP), 近年研究が盛んに行われている有機 EL ディスプレイなどフラットタイプのディスプレイ用の透明電極として, また, 太陽電池用の透明電極としても必要不可欠な存在である。現在, 広く用いられている透明導電膜のほとんどは ITO (インジウム・スズ酸化物)⁽¹⁾⁽²⁾である。インジウムは亜鉛の副産物として極微量採掘される稀少金属であることに加え, 中国の亜鉛鉱山の事故や廃鉱などの影響で生産が減少し, 安定供給に懸念がある。さらに需要の増大から価格の高騰

が急激に進んでいる。そこで最近, 埋蔵量ではインジウムの約 400 倍程度と推定される亜鉛を用いた酸化亜鉛(ZnO)系透明導電膜が注目されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。この酸化亜鉛はバンドギャップが約 3.37 eV と広く, 励起子結合エネルギーを約 60 meV 有していることから, 紫外発光素子への応用が期待されている材料でもある。近年では青色発光デバイスが報告され⁽⁶⁾, GaN に替わる安価な青色発光ダイオード材料として期待されている。この酸化亜鉛を透明導電膜として利用する場合, ITO より可視光透過率が高いことや, 酸やアルカリ溶液で容易にエッチングが可能なこと, 成膜方法の自由度が高いなどの利点がある。また, PET(Poly Ethylene Terephthalate)などの有機基板を用いたフレキシブルデバイス作製に必要な低温成膜化(室温)に向けた研究も行われている⁽⁷⁾。近年, 高品質な薄膜デバイスを作製する方法としてパルスレーザ堆積法(PLD 法)が注目され, 高温超電導体の作製や透明導電酸化物半導体デバイスの作製に関する研究も多く報告されている。以前, 著者らは ITO に匹敵する低抵抗率を有する酸化亜鉛透明導電膜を報告した⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかしながら, PLD 法により透明導電膜を実用化

* 大阪産業大学 工学部電気電子工学科
 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1
 Department of Electrical Engineering and Electronics, College of Engineering, Osaka Sangyo University
 3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka, 574-8530

** 大阪府立大学 工学部電子物理工学科
 〒593-8531 大阪府堺市学園町 1-1
 Department of Physics and Electronics, College of Engineering, Osaka Prefecture University
 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593-8531

する際、成膜レートが低く、大面積化が困難であるという問題点を抱えており、種々の解決方法が模索されている⁽¹¹⁾。今回、著者らはレーザ光源に ArF エキシマレーザを用いた PLD 法で、ブルーームに電界を印加して AZO (Al_2O_3 を添加した ZnO) 透明導電膜を作製した。その結果、PLD 法の問題点とされる膜厚分布を減少させることが出来たので報告する。

2. 実験装置および方法

成膜は表 1 の条件で行った。AZO 透明導電膜はコーニング #7059 ガラス基板上に成膜し、基板温度は 230°C (過去の実験により得られた最適温度) とした。実験に用いたレーザは波長 193 nm の ArF エキシマレーザである。レーザビームは石英レンズによりスポット径を約 $1/20$ に絞りターゲット表面に集光させ、エネルギー密度を 1 J/cm^2 とした。ターゲットには AZO(Al_2O_3 : $1\text{ wt.}\%$)と AZO(Al_2O_3 : $2\text{ wt.}\%$)の純度 99.99% の $50\text{ mm } \phi \times 5\text{ mm}$ 厚の焼結体を用いた。また、レーザビームが 1 点に集中しないようにパソコンとパルスモータでプログラマブル制御し、組成制御を行うために 2

分割スプリッターターゲット方式により往復回転運動させて成膜した。その他の成膜条件は表 1 に示す通りである。

図 1 に成膜に用いたチャンバーの概略図および電極配置の模式図を示す。電極は図に示すように発生したプラズマブルーームに対して垂直に印加されるように電極間隔を 30 mm とし、 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ のステンレス製メッシュを配置した。成膜された AZO 透明導電膜は以下の装置を用いて評価を行った。膜厚は触針式段差計、電気的特性は Van der Pauw 法によるホール効果測定装置、光学的特性は自記分光光度計、表面・断面観察は高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (以下 FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (以下 AFM)、結晶構造解析は X 線回折装置 (以下 XRD) および分析型高分解能電界放出型透過電子顕微鏡 (以下 FE-TEM) を用いてそれぞれ評価を行った。

3. 実験結果及び考察

図 2 に図 1 の電極間に 150 V の直流電圧を印加したとき、図 1 の抵抗 R に流れる電流波形を示す。この図より、電流が流れた時間は約 $7\text{ }\mu\text{s}$ であった。電極の長さ 25 mm を用いて計算すると、ブルーーム内の粒子がターゲット表面から基板に到達する平均速度は約 $12,800\text{ km/h}$ と推測される。こ

表 1 成膜条件

Table 1. Preparation conditions.

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda=193\text{ nm}$)
Laser Energy	40 mJ
Laser Energy Density	1 J/cm^2
Repetition Frequency	10 Hz
Target to Substrate Distance	40 mm
Target	AZO (Al_2O_3 : $1.5\text{ wt.}\%$)
Substrate	Corning #7059
Substrate Temperature	230°C
Base Pressure	$\sim 10^{-4}\text{ Pa}$
Applied Voltage	0, 150 V (D.C.)

図 1 成膜装置図

Fig. 1. Illustration of pulsed laser deposition system for AZO films using ArF excimer laser.

図 2 電極間に 150 V の電圧を印加したときのブルーームに流れる電流波形

Fig. 2. Wave-form of current flowing in the series-resistance R of Fig. 1 when D.C. voltage of 150 V applied perpendicularly to the plume generated between target and substrate.

表 2 電気的特性

Table 2. Electrical properties for AZO films grown with and without voltage applied perpendicularly to the plume.

Applied Voltage (D.C.) (V)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Hall Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Carrier Concentration (cm^{-3})
0	2.47×10^{-4}	28.2	8.97×10^{20}
150	2.59×10^{-4}	26.9	8.95×10^{20}

図 3 透過率スペクトル

Fig. 3. Optical transmittance spectra of 150 nm-thick AZO films deposited with and without applied voltage.

表 3 膜厚測定値

Table 3. Measured values of film thickness.

Measured Point Number	Applied Voltage: 0 V (D.C.)		Applied Voltage: 150 V (D.C.)	
	Film Thickness (nm)	Δ (nm)	Film Thickness (nm)	Δ (nm)
1	145	11	148	6
2	162	6	163	9
3	163	7	163	9
4	165	9	154	0
5	164	8	156	2
6	171	15	159	5
7	172	16	158	4
8	165	9	157	3
9	170	14	160	6
10	166	10	163	9
11	150	6	159	5
12	136	20	146	8
13	139	17	142	12
14	144	12	142	12
15	141	15	145	9
16	139	17	141	13
Average: 156 nm			Average: 154 nm	
Dispersion Average: 7.8 %			Dispersion Average: 4.7 %	

10 mm

10 mm

16 15 14 13

1 2 3 4

AZO Film

12 11 10 9

5 6 7 8

Glass Substrate

の結果より、PLD 法では粒子の運動エネルギーが高いことから、基板への付着力が強い膜が形成できるのではないかと考えられる。次に、プルームに電界を印加して成膜を行った場合および電界印加無しの場合の電気的特性を表 2 に示す。この表より、電界印加無しの場合、 $2.47 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の最小抵抗率が得られ、電界印加ありの場合、 $2.59 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の最小抵抗率が得られた。移動度の値に僅かではあるが変化が現れたために抵抗率の値が変化した。次に、膜厚測定を行った結果を表 3 に示す。測定値を元に、これらの平均値を算出し、ばらつきを計算したところ、電界を印加せ

図 4 電界印加無しの FE-SEM および AFM 像(a)と電界印加ありの FE-SEM および AFM 像(b)

Fig. 4. High-resolution FE-SEM and AFM micrographs obtained for the AZO films fabricated (a) without and (b) with D.C. voltage of 150 V applied perpendicularly to the plume.

図 5 XRD パターン(a)および FE-TEM 像(b)

Fig. 5. (a) XRD spectra and (b) FE-TEM images, for the AZO films fabricated under the conditions of [a] without and [b] with D.C. voltage of 150 V applied perpendicularly to the plume.

ずに成膜した場合は約 8 %、電界を印加して成膜した場合は約 5 %の膜厚分布であった。アブレーションによる原子放出の空間分布シミュレーションを考慮すると、今回の実験におけるレーザエネルギー、ターゲット・基板間距離および 10 mm×10 mm の膜サイズでは約 10 %の膜厚分布が生じると考えられるが、電界を印加して成膜した場合、PLD 法で問題点とされる膜厚分布が低減されていることがわかった。また、PLD 法では通常、基板の端はエッジ効果により膜厚が厚くなるが、この実験の成膜条件ではエッジ効果と膜中央付近の盛り上がり相殺されることで明確なエッジ効果は現れなかった。さらに、電界を印加して成膜を行う

- (1) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, and M. Okuda : "Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to plume", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40, L401-L403 (2001-4)
- (2) H. Izumi, F. O. Adurodiya, T. Kaneyoshi, T. Ishihara, H. Yoshioka, and M. Motoyama : "Electrical and structural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.* 91, Issue 3, pp.1213-1218 (2002-3)
- (3) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Fukuda, H. Fujiwara, and M. Okuda : "Preparation of Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared by Laser Ablation Method Using Split Target", *IEEEJ Trans. FM*, Vol. 117-A, No. 4, pp. 405-410(1997-4)(in Japanese)
鈴木晶雄・松下辰彦・福田智也・藤原秀規・奥田昌宏 : 「スプリットターゲットを用いたレーザアブレーション法による ZnO 系透明導電膜の作製」, *電学論誌 A*, 117, 4, pp.405-410 (1997-4)
- (4) T. Minami, S. Ida, T. Miyata, and Y. Minamino : "Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation", *Thin Solid Films*, Vol.445, Issue 2, 15 December 2003, pp.268-273
- (5) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto : "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by URT-IP method", *Thin Solid Films*, Vol.445, Issue 2, 15 December 2003, pp.278-283
- (6) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki : "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light emitting diode based on ZnO", *Nature Materials*, Vol. 4, No. 1, pp.42-46 (2005-1)
- (7) Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, and L. S. Wen : "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films", *J. Appl. Phys.* 90, Issue 7, pp. 3432-3436 (2001-10)
- (8) H. Agura, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, H. Okinaka, S. Hoki, and M. Okuda : "Transparent Conducting Al-Zn-O Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition in Magnetic Field Perpendicular to the Plume", *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. 46, No. 10, pp.752-755 (2003-10) (in Japanese)
安倉秀明・鈴木晶雄・青木孝憲・松下辰彦・沖中広和・甫木茂靖・奥田昌宏 : 「パルスレーザー堆積法でブルームに磁場を印加して作製した Al-Zn-O 系透明導電膜」 *真空協会論文誌「真空」*, 46, 10, pp.752-755 (2003-10) (in Japanese)
- (9) H. Agura, H. Okinaka, S. Hoki, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita, and M. Okuda : "Low-Resistive and Transparent AZO Films Prepared by PLD in Magnetic Field", *IEEEJ Trans. EIS*, Vol. 123, No. 11, pp. 1916-1920 (2003-11) (in Japanese)
安倉秀明・沖中広和・甫木茂靖・青木孝憲・鈴木晶雄・松下辰彦・奥田昌宏 : 「磁場を印加した PLD 法で作製した低抵抗 AZO 系透明導電膜」, *電気学会論文誌 C*, 123 11, pp.1916-1920 (2003-11)
- (10) H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda : "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films* Volume 445, Issue 2, 15 December, pp.263-267 (2003)
- (11) M. A. Morales-Paliza, R. F. Haglund, Jr., and L. C. Feldman : "Mechanisms of oxygen incorporation in indium-tin-oxide films deposited by laser ablation at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 80, Issue 20, pp.3757-3759 (2002-5)

安 倉 秀 明

(学生員) 1980 年 12 月 23 日生。2004 年 3 月大阪産業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。現在、同大学大学院工学研究科生産システム工学専攻博士後期課程在籍。修士(工学)。応用物理学会、日本真空協会、レーザー学会会員。

ことで、フラグメントに電流が流れ、イオン偏向によりイオン密度に偏りが生じ、ブルーム粒子の挙動が制御され、結果的に膜全体の膜厚分布の低減を導いたものと考えている。

次に、これらの膜の透過率スペクトルを図 3 に示す。この図より、両者に大きな変化は見られず、可視光領域 ($\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$) においても平均透過率が 85 %以上を有し、透明導電膜として十分機能する高透過率な膜であることがわかった。

図 4 にそれらの膜を FE-SEM および AFM により表面観察を行った結果を示す。まず、(a)は電界を印加しない場合で膜表面には 50 nm 前後の結晶構造が確認できた。表面平均粗さ Ra の値は 0.63 nm と平坦性が求められる透明導電膜には十分な値であった。(b)の電界を印加した場合は、表面平均粗さ Ra の値が 0.79 nm と若干ではあるが増加したが、透明導電膜としては十分な値を有している。

図 5 に電界印加の有無による θ -2 θ スキャンした XRD パターンおよび FE-TEM による格子像を示す。XRD パターンより、両者とも基板表面に対して垂直に c 軸配向していることを示す ZnO(0002)面および ZnO(0004)面の回折ピークが現れ、単結晶に近い透明導電膜が得られていることがわかる。ZnO(0002)面の回折ピークの半値幅(FWHM)を求めたところ、電界を印加せずに成膜を行った場合は 0.80° 、電界を印加して成膜した場合は 0.90° であった。これは、表 2 に示した電気的特性の移動度の値が変化したことと一致し、僅かではあるが結晶格子が乱れていることが推測される。FE-TEM 像からは電界を印加せずに成膜を行った場合は結晶格子が整列した構造となっているのに対し、電界を印加した場合は一部分ではあるが、結晶格子が乱れた構造となっていることが確認できた。これは、XRD パターンと良く一致している。以上より、電界を印加して成膜した場合、膜の均一化は図れたが、電気的特性すなわち抵抗率の値は大きく変化しなかった。また、結晶構造の観点から見ると、一部に格子の乱れを発生させることがわかった。

4. ま と め

ArF エキシマレーザを用いた PLD 法でブルームに対し、垂直な電界を印加して AZO 透明導電膜を作製し、以下の結果を得た。

- (1) ブルームに電界を印加することで電気的特性すなわち、ホール移動度の値が減少することがわかった。
- (2) 電界を印加して作製することで、PLD 法で問題点とされる膜厚分布の発生を抑制出来ることがわかった。
- (3) FE-TEM による解析で、一部の格子の乱れでも結晶性および移動度の値に影響を及ぼすことがわかった。
- (4) 透過率スペクトルに変化は見られなかった。

以上のことから実用上有意義な結果を得た。

(平成 17 年 2 月 23 日受付, 平成 17 年 6 月 24 日再受付)

青 木 孝 憲

(正員) 1966年3月25日生。1988年3月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。同年大阪産業大学勤務。相変化、酸化物光記録の研究に従事。応用物理学会，日本真空協会，電子情報通信学会，レーザー学会会員。

松 下 辰 彦

(正員) 1941年4月12日生。1973年3月大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。1983年4月大阪産業大学工学部教授。カルコゲナイド薄膜を用いたソーラーセルおよび光記録膜，Bi系超伝導，ZnO系透明導電膜，環境半導体の研究に従事。電子情報通信学会，応用物理学会，日本物理学会，米国光学会，電気化学協会，レーザー学会会員。

鈴 木 晶 雄

(正員) 1951年4月30日生。1975年3月大阪産業大学工学部機械工学科卒業。同年大阪産業大学勤務。太陽電池，光記録膜，超伝導，透明導電膜，環境半導体の研究に従事。2002年4月大阪産業大学電気電子工学科教授。博士(工学)。応用物理学会，日本真空協会，日本MRS，電子情報通信学会，レーザー学会，電子顕微鏡学会，材料学会，太陽エネルギー学会会員。日本材料学会企画事業委員会委員，半導体エレクトロニクス部門委員会委員，日本真空協会関西支部幹事。

奥 田 昌 宏

(正員) 1933年2月7日生。1957年3月大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月島津製作所入社。1982年12月大阪府立大学工学部教授。1996年3月大阪府立大学名誉教授。工学博士。負性抵抗ダイオード，電子写真，カルコゲナイド薄膜を用いたソーラーセルおよび光記録膜，光導波路，分布帰還型レーザー，超伝導，ZnO系透明導電膜の研究に従事。電子情報通信学会，応用物理学会，日本物理学会，レーザー学会会員。