レーザーアブレーション法により作製したアルミニウムドーパ 酸化亜鉛 (AZO) 膜のレーザーアニールによる特性改善*

甫木 茂靖^{*1}・鈴木 晶雄^{*1}・青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

The Improved Characteristics Through Laser Annealing for the Al-Doped ZnO Films Prepared by the Laser Ablation Method

Shigeyasu HOKI^{*1}, Akio SUZUKI^{*1}, Takanori AOKI^{*1},
Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}

^{*1}Department of Electrical Engineering and Electronics, College of Engineering, Osaka Sangyo University,
3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574-8530, Japan

^{*2}Department of Physics and Electronics, College of Engineering, Osaka Prefecture University,
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593-8531, Japan

(Received October 28, 2004, Accepted February 12, 2005)

ZnO films doped with 1.5 wt% Al_2O_3 (AZO films) have been deposited, in oxygen with a partial pressure of 0.1 Pa, on glass substrate using a pulsed laser deposition technique with an ArF laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$). When as-deposited, a repetition rate of 10 Hz, an energy density of 4 J/cm^2 , and an irradiation time of 30 min were used. After an annealing performed with the energy density $10 \sim 40 \text{ mJ/cm}^2$ for 30 min, it was found that resistivity decreased from $1.26 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ to $9.58 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and surface roughness of the films Ra decreased from 2.1 nm to 1.8 nm.

1. はじめに

近年、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイが普及し、今後有機 EL ディスプレイなど透明電極を使用した表示装置の発展が見込まれる。しかし、これらに使用している透明電極の主材料であるインジウムは枯渇するといわれており、現在インジウムの価格は高騰している。これらの現状から次世代ディスプレイの普及には透明電極の主原料であるインジウムの代替品によるコストダウンが必要不可欠である。我々は以前よりインジウムの代替品の一つである酸化亜鉛に注目し酸化亜鉛系透明導電膜の研究を進めてきた。

また、フラットパネルディスプレイのほとんどがガラス基板を用いており、このガラス基板をプラスチックなどの基板に代えることができれば、製品の軽量化やコスト低下に繋がる。しかし一般的に良好な透明導電膜の作製には通常 200°C 以上の基板温度が必要となるため、プラスチックなどの耐熱性の低い材料を透明導電膜の基板として用いるためには、成膜技術の低温化を確立することが必至となる。

我々は従来より、酸化亜鉛系透明導電膜の実用化¹⁻³⁾と透明導電膜の室温成膜⁴⁾を目指し、レーザーアブレーション法において種々成膜条件を変化させ実験を行ってきた。今回は、レーザーアブレーション法により作製した AZO 透明導電膜にレーザーアニール⁵⁻⁶⁾を施し、抵抗率を下げることを目的とし実験を行った。また、デバイスに応用するにあたり、

表面の平滑さが要求されるためアニールのエッチング効果による膜の表面荒さ改善も目指して実験を行った。その結果、ArF エキシマレーザーでレーザーアニールを施すことにより抵抗率を下げることに及び膜の表面粗さが改善できたので報告する。

2. 実験方法

成膜はパルスレーザー堆積法を用いて Table 1 の条件で行った。実験に用いたレーザーは波長 193 nm の ArF エキシマレーザー（日本電池, EXL-210）で、本実験ではレーザー出力 240 mJ 、繰り返し周波数 10 Hz とした。レーザービームは石英レンズで絞りターゲットに集光させ、エネルギー密度約 4 J/cm^2 で用いた。ターゲットは ZnO に Al_2O_3 を $1.5 \text{ wt}\%$ 添加した $50 \text{ mm}\phi \times 5 \text{ mm}$ 厚の焼結体を用い（日鉱マテリアルズ製 AZO）、パソコン制御のターゲットローテーター

Table 1 Preparation conditions

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$)
Laser energy density	4 J/cm^2
Repetition frequency	10 Hz
Target to substrate distance	60 mm
Target	AZO ($1.5 \text{ wt}\%$)
Substrate	Corning #7059
Substrate temperature	R.T.
Working pressure	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
Gas pressure	0.1 Pa (O_2)
Rotation speed	100 r.p.m.
Ablation time	30 min

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表 (28P-42)

^{*1} 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)

^{*2} 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)

Fig. 1 A schematic diagram of the pulsed-laser deposition.

Fig. 2 A schematic diagram of the laser annealing system.

Table 2 Annealing conditions.

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193$ nm)
Laser energy density	10~40 mJ/cm ²
Repetition frequency	10 Hz
Substrate temperature	R.T.
Working pressure	1×10^{-3} Pa
Annealing time	30 min

でレーザービームがターゲットの一箇所に集中しないように常時回転させながら成膜を行った。ターゲットと基板間の距離は60 mmとした。AZO薄膜はコーニング#7059ガラス基板に成膜し、基板温度は室温とした。また、アニール前の膜を同一条件で成膜するためにFig. 1の成膜装置を使い基板を100 r.p.m.で回転させ、一度に4枚の基板に成膜した。その他の条件はTable 1に示す通りで成膜後にFig. 2のアニール装置を用いてTable 2の条件でレーザーアニールを行った。レーザーは成膜時と同じArFエキシマレーザーを用い、繰り返し周波数は10 Hzとした。膜全体にアニールを施すため凹レンズによりレーザービームを広げ、エネルギー密度を約10~40 mJ/cm²に変化させアニールを行った。尚、基板温度は今回の実験において測定の結果すべて室温に近い値であった。

薄膜の評価法は次の通りである。膜厚測定は段差式膜厚計 (KLA TENCOR 社, P-10)、抵抗率などの電気的特性は van der Pauw を用いたホール効果測定装置 (BIO-RAD 社, HL5500PC)、透過率などの光学的特性は自記分光光度計 (日立, U-3500) を用いた。結晶構造解析にはX線回析装置 (島津, XRD-6100) を用い、表面観察は原子間力顕微鏡

Fig. 3 Laser energy density dependence of electrical properties for AZO films prepared under oxygen gas pressure of 0.1 Pa.

Fig. 4 Improvement rate of the resistivity.

(Topometrix 社, TMX-2000, 以下 AFM) で行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 3 に Table 1 の条件下で成膜した膜に Table 2 の条件を用いてレーザーアニールを施したときの電気的特性を示す。なお膜厚はおおよそ100 nmであった。また、抵抗率についての改善比率をFig. 4に示す。Fig. 3 及び Fig. 4 の両図とも横軸はアニール時のレーザーエネルギー密度である。これらの図から低温成膜を行った膜にレーザーアニールを施すことで抵抗率が減少したことが明らかとなった。Fig. 3 からこの抵抗率が減少した主な要因はキャリア密度の増加のためであると考えられる。これらの膜は、XRD 測定の結果から全ての膜がアモルファスライクでありレーザーアニールを施した後も変化は無かった。すなわち結晶構造には大きな影響が出ない程度のレーザーのエネルギーにより酸素欠陥が増加し、キャリアが増加したと考えられるが、詳しいメカニズムについては現在検討中である。今回の実験では、抵抗率 $1.26 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜にエネルギー密度34 mJ/cm²のレーザーアニールを30分間、施すことにより $9.58 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られ抵抗率を約24%低減することができた。

Fig. 5 に自記分光光度計により測定した透過率のスペクトルを示す。レーザーアニールの条件をエネルギー密度10 mJ/cm², 34 mJ/cm², 40 mJ/cm²と変化させたアニール前とアニール後の透過率スペクトルである。アニールを施すことにより長波長側の透過率が減少している。この理由としてはキャリアの増加によるプラズマ共鳴現象により反射率が増大

Fig. 5 Optical transmittance spectra of the AZO films before and after the annealing.

Fig. 6 AFM images obtained for the AZO films, (a) the as-deposited, and (b) the annealed states (34 mJ), (c) the annealed states (40 mJ).

し、透過率が減少したと考えられる。このように光学的測定からもレーザーアニールによりキャリア密度が増加したこと

がわかる。なお可視光平均透過率は全ての膜で、80%以上の値が得られ透明導電膜として充分機能することがわかった。

Fig. 6にAFMによる表面平均粗さを測定した結果を示す。これより、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ において $R_a=2.1\text{ nm}$ の膜に $34\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のレーザーアニールを施すことにより $R_a=1.8\text{ nm}$ に改善することができた。しかし、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のレーザーアニールを施すと $R_a=4.6\text{ nm}$ となり、表面が荒れた。レーザーアニールにより電子励起と温度上昇による原子・分子放出が表面の尖った部分から起こった結果、若干エッチングされたと考えている。40 mJではアニールエネルギーが過剰であり膜表面で過度的な溶融が起こったと考えられる。これらの結果とFig. 4から今回の成膜条件でのレーザーアニールは、アニールエネルギーは34 mJ付近に適正値があるとわかった。

4. ま と め

ArF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法でAZO透明導電膜を室温で成膜し、レーザーアニールを施し、以下の結果を得た。

- 1) 室温成膜したAZO薄膜にレーザーアニールを施すことで、キャリアを増加させ抵抗率を減少させることができた。
- 2) 0.1 Paの酸素雰囲気下での室温成膜したAZO薄膜にレーザーアニールを行うことで抵抗率を $1.26 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $9.58 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ へと改善することができた(約24%の低減)。
- 3) 今回の成膜条件では、34 mJ付近のレーザーアニールエネルギーで表面凹凸を $R_a=2.1\text{ nm}$ から $R_a=1.8\text{ nm}$ へと改善することができた。一方、エネルギー過剰(40 mJ)のレーザーアニールを行うと表面凹凸が $R_a=2.1\text{ nm}$ から $R_a=4.6\text{ nm}$ へと増加した。

〔文 献〕

- 1) 鈴木晶雄, 米山佳孝, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, **44** (2001) 179.
- 2) 安倉秀明, 鈴木晶雄, 谷 善之, 青木孝憲, 松下辰彦, 沖中広和, 甫木茂靖, 奥田昌宏: 真空, **46** (2003) 752.
- 3) 安倉秀明, 沖中広和, 甫木茂靖, 鈴木晶雄, 谷 善之, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 電気学会論文誌C, **123** (2003) 1916.
- 4) 鈴木晶雄, 谷 善之, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, **46** (2003) 632.
- 5) 甫木茂靖, 鈴木晶雄, 青木 孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, **47** (2004) 183.
- 6) 矢野哲夫: プラスチックLCDの材料技術と低温プロセス, (技術情報協会, 東京, 2002, 初版), 第3章, **65**.