パルスレーザー堆積法により作製した ZnO 系透明導電膜の特性改善*

高瀬 康則^{*1}・安倉 秀明^{*1}・中村 篤宏^{*1}・東村 佳則^{*1}鈴木 晶雄^{*1}・青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}Characteristic Improvement of Ttransparent Conducting
ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition MethodYasunori TAKASE^{*1}, Hideaki AGURA^{*1}, Atsuhiko NAKAMURA^{*1}, Yoshinori HIGASHIMURA^{*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}Okuda Technical Office, 1-2-27 Mozu-Umemachi, Sakai, Osaka, 591-8032, Japan

(Received November 10, 2005, Accepted February 11, 2006)

Approximately 200-nm-thick 1.5 wt.% Al-doped zinc oxide (AZO: 1.5 wt.% Al₂O₃) films have been deposited on glass substrates at 100°C by pulsed laser deposition (PLD) using the fourth harmonic generation (FHG) of Nd: YAG laser ($\lambda = 266$ nm). In order to reduce resistivity of as-deposited films, annealing process was carried out by ArF excimer laser with laser energy density of 34 mJ/cm². As a result, the value of resistivity was not almost improved: $1.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (for as-deposited) and $1.33 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (for annealed). On the other hand, for the films annealed by fourth harmonic generation of Nd:YAG laser with laser energy density of 20 mJ/cm², the value of resistivity was reduced from $1.36 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ to $8.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

1. はじめに

現在、透明導電膜の主な材料としては酸化インジウムスズ (ITO: Indium Tin Oxide) が用いられているが^{1,2)}、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等、薄型フラットパネルディスプレイが普及し、大量のインジウムが使用され枯渇が心配されている。我々は以前より資源が豊富で人体や環境にも無害な酸化亜鉛 (ZnO) をインジウムの代替材料として種々実験を行ってきた^{3,4)}。また、フラットパネルディスプレイのほとんどにはガラス基板が用いられているが、軽量化や生産コストと時間の削減を目的とした場合、プラスチック等の有機基板へ成膜も検討されている。しかしながら、ガラス基板への成膜温度は通常200~300°Cで、熱に弱い有機基板には200°C以下での低温成膜技術が必要不可欠となっている。そこで我々は、酸化亜鉛系透明導電膜の各種特性改善と低温成膜を目指し、パルスレーザー堆積法 (PLD: Pulsed Laser Deposition) を用いて種々実験を行ってきた⁵⁻⁷⁾。また以前に ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193$ nm) を用いて室温成膜した透明導電膜へレーザーアニールを行うことにより、電気的特性を改善できることを報告した^{2,6)}。今回は Nd:YAG レーザーの第4高調波 ($\lambda = 266$ nm) を用いてレーザーアニールを行った結果、特性が改善されたので報告する。

2. 実験条件

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 Nd:YAG レーザーの第4

Table 1 Preparation condition for AZO films, and laser annealing condition for AZO films

Preparation	Laser	Nd: YAG Laser FHG ($\lambda = 266$ nm)
	Laser Energy Density	1 J/cm ²
	Repetition Frequency	10 Hz
	Target to Substrate Distance	60 mm
	Target	AZO (1.5 wt.%)
	Substrate	Corning #7059
	Substrate Temperature	100°C
	Working Pressure	5.3×10^{-4} Pa
	Gas Pressure	0.9 Pa (O ₂)
Laser Annealing	Film Thickness	200 nm
	Laser	Nd: YAG Laser FHG ($\lambda = 266$ nm) ArF Excimer Laser ($\lambda = 193$ nm)
	Laser Energy Density	20 mJ/cm ² (Nd: YAG Laser FHG) 34 mJ/cm ² (ArF Excimer Laser)
	Repetition Frequency	10 Hz
	Substrate Temperature	Room Temperature
	Working Pressure	9.3×10^{-4} Pa
	Annealing Time	15 min

* 平成17年11月10日 第46回真空に関する連合講演会で発表 (10P-5)

^{*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} 奥田技術事務所 (〒591-8032 大阪府堺市百舌鳥梅町 1-2-27)

高調波 ($\lambda = 266$ nm, Spectra-Physics 社, PRO-350)、基板は Corning #7059 ガラス基板、成膜時の基板温度を100°Cとした。ターゲットは AZO 1.5 wt.% (ZnO に Al₂O₃ を1.5 wt.

Fig. 1 Schematic diagram of the chamber: (a) pulsed laser deposition system and (b) laser annealing system.

%添加)を使用した。真空チャンバー内はロータリーポンプとターボ分子ポンプで 10^{-4} Pa 台まで真空排気したのち酸素雰囲気圧を 0.9 Pa とした。レーザービームは凸レンズで絞り真空チャンバー内のターゲットに集光させ、レーザーエネルギー密度を 1 J/cm^2 、繰り返し周波数は 10 Hz で成膜を行い、膜厚は約 200 nm とした。またターゲットの一部分のみのアブレーションを防ぐため一定速度で回転させ、膜厚分布を抑制するためガラス基板はコンピュータ制御により上下左右に往復運動をさせて成膜を行った。成膜時の装置略図を Fig. 1(a) に示す。レーザーアニールには成膜時に使用した Nd:YAG レーザーの第 4 高調波を用いた。レーザービームを凹レンズで拡げレーザーエネルギー密度を 20 mJ/cm^2 として、真空チャンバー内に設置した透明導電膜へ直接レーザー光を照射し、15 分間レーザーアニールを行った。この時、膜全体を均一にレーザーアニールするため、コンピュータ制御によりサンプルを上下に往復運動させて行った。レーザーアニール時の装置略図を Fig. 1(b) に示す。また比較の為、以前用いた ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$, 日本電池製, EXL-210) でレーザーエネルギー密度を 34 mJ/cm^2 としてレーザーアニールを行った。

作製した薄膜の評価方法は次の通りである。膜厚測定は触針式段差膜厚計 (KLA TENCOR 社, P-10), 抵抗率などの電気的特性は van der Pauw の 4 探針法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分光光度計 (日立製, U-3500), 結晶構造解析には X 線回折装置 (島津製, XRD-6100, 以下 XRD), 表面観察は走査電子顕微鏡 (日立製, S-4700, 以下 FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (Topometrix 社, TMX-2000, 以下 AFM) で行った。

3. 実験結果及び考察

Nd:YAG レーザーを用いて Table 1 の条件下で成膜した

Fig. 2 Electrical properties of AZO films deposited on glass substrates: dependence of annealing time in AZO films.

Fig. 3 XRD spectra of the AZO films annealing with FHG of Nd: YAG laser and ArF excimer laser: annealing time dependence.

透明導電膜に ArF エキシマレーザーおよび Nd:YAG レーザーを用いて Table 1 のレーザーアニールの条件下でレーザーアニールを行った時の電気的特性を Fig. 2 に示す。ArF エキシマレーザーによりレーザーアニールを行った結果、抵抗率は $1.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $1.33 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と大きな改善は見られなかった。しかし、波長 266 nm の Nd:YAG レーザーによりレーザーアニールを行った結果、抵抗率が $1.36 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $8.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と大きく改善させることができた。抵抗率を改善できた主な要因は、ArF エキシマレーザーでレーザーアニールを行うとホール移動度の変化は少ないが、レーザーアニールによって膜中の酸素欠陥が適度に増加し、キャリア密度が上昇したため抵抗率を改善できたと考えられる。それに対し、Nd:YAG レーザーでレーザーアニールを行った場合、ホール移動度が増加し、キャリア密度も ArF エキシマレーザーの場合より大きく増加しているため、相乗効果で抵抗率が大きく改善できた。

次に XRD による結晶性の測定結果を Fig. 3 に示す。これより、Nd:YAG レーザーで作製した透明導電膜は結晶成長はほとんど確認できずアモルファス状の膜となっている。この透明導電膜へ ArF エキシマレーザーおよび Nd:YAG レーザーでレーザーアニールを行った後も結晶性に大きな変化は見られなかった。この結果から、ArF エキシマレー

Fig. 4 Optical transmittance spectra of approximately 200-nm-thick AZO films obtained before and after the annealing with FHG of Nd: YAG laser and ArF excimer laser.

Fig. 5 High-resolution FE-SEM and AFM images of AZO (1.5 wt.%) films obtained (a) before annealing (b) after the annealing with ArF excimer laser and (c) after the annealing with FHG of Nd: YAG laser.

ザーおよび Nd:YAG レーザーで、結晶構造には大きな影響を与えないことがわかった。

室温でのレーザーアニール前と、Nd:YAG レーザーおよび ArF エキシマレーザーでレーザーアニールを行った後の光学的特性を Fig. 4 に示す。レーザーアニールを行う前後共に、可視光領域 ($\lambda = 400 \sim 700$ nm) において、80%以上の透過率を有し、透明導電膜として十分機能することがわかった。また Fig. 4 の透過スペクトルを見ると、ArF エキシマレーザーを用いたレーザーアニール後の吸収端は長波長側にシフトしているが、Nd:YAG レーザーを用いたレーザーアニール後の吸収端は短波長側へシフトしている。この短波長側へのシフトは Burnstein shift を観測しているとする

と、非常に興味深い Nd:YAG レーザーのレーザーアニール効果と考えられる。さらに、この光学的性質の変化がキャリア移動度と関連していると思われる点も興味深い。

FE-SEM による表面・断面観察の結果と AFM による測定結果をまとめて Fig. 5 に示す。レーザーアニールによる表面形態の変化を FE-SEM で観察した結果、大きな変化は確認できなかった。しかし AFM により表面平均粗さ Ra の値を測定した結果、レーザーアニールを行う前では $Ra = 2.71$ nm であったのに対し、ArF エキシマレーザーによりレーザーアニールを行った後では $Ra = 2.92$ nm, Nd:YAG レーザーによりレーザーアニールを行った後では $Ra = 3.68$ nm となった。これより、レーザーアニールを行うことによって表面平均粗さ Ra の値が大きくなり、また ArF エキシマレーザーよりも、Nd:YAG レーザーを用いてレーザーアニールを行うと表面平均粗さ Ra の値が若干大きくなることがわかった。レーザーアニールは膜表面の尖った部分からエッチングされると考えられているが、今回の実験では ArF エキシマレーザーより長波長の Nd:YAG レーザーでレーザーアニールを行うことにより、膜表面での溶融現象を伴い膜表面が荒れ、表面平均粗さ Ra の値が若干大きくなったと考えられる。

4. ま と め

Nd:YAG レーザーを用いてパルスレーザー堆積法で酸化亜鉛系透明導電膜を100°Cで成膜し、Nd:YAG レーザー及び ArF エキシマレーザーでレーザーアニールを行い、以下の結果を得た。

- 1) Nd:YAG レーザーと ArF エキシマレーザーでレーザーアニールを行った結果、どちらのレーザーを用いても抵抗率の改善が見られ、特に Nd:YAG レーザーでレーザーアニールを行うと大きな改善率を得ることができた。
- 2) レーザーアニールによる結晶構造への影響は見られなかった。
- 3) ArF エキシマレーザーよりも、Nd:YAG レーザーを用いてレーザーアニールを行うと表面平均粗さ Ra の値が若干大きくなることがわかった。

〔文 献〕

- 1) F. O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui and M. Motoyama: Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2710.
- 2) 甫木茂靖, 鈴木晶雄, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 47巻3号 (2004) 183.
- 3) A. Suzuki, T. Matsushita, Y. Sakamoto, N. Wada, T. Fukuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 5457.
- 4) 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.
- 5) H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda: Thin Solid Films, 445 (2003) 263.
- 6) 甫木茂靖, 鈴木晶雄, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 48巻3号 (2005) 169.
- 7) 安倉秀明, 沖中広和, 鈴木晶雄, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 48巻3号 (2005) 172.