パルスレーザー堆積法により低温成膜した Al-Zn-O 系透明導電膜*

安倉 秀明^{*1}・高瀬 康則^{*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}

Transparent Conducting Al-Zn-O Films Prepared at Low Temperature by Pulsed Laser Deposition

Hideaki AGURA^{*1}, Yasunori TAKASE^{*1}, Atsuhiko NAKAMURA^{*1}, Yoshinori HIGASHIMURA^{*1},
Akio SUZUKI^{*1}, Takanori AOKI^{*1}, Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}^{*1}Department of Electronics, Information and Communication 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 May 11, 2006 Accepted July 1, 2006)

50~465-nm-thick Al-doped zinc oxide (AZO: 1.5 wt.% Al₂O₃) films have been prepared on glass substrates at low temperature by pulsed laser deposition (PLD) using ArF excimer laser and Nd:YAG laser. During the deposition process, oxygen with partial pressure of 0~1.6 Pa was introduced in the chamber. As a result, with oxygen partial pressure of 0.5 Pa, an excellent optical transmittance in the visible wavelength range was obtained for 50 to 465-nm-thick AZO films and the lowest resistivity of $3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ was obtained for approximately 405-nm-thick AZO film. FE-SEM and AFM observations revealed that for 50-nm-thick AZO film, some fine particles like the crystal-embryo were recognized on the surfaces. With increased film thickness, the value of surface roughness increased because of large grain size.

1. はじめに

近年、社会の情報化が急速に進みディスプレイの分野では、現行の地上アナログ放送が2011年7月に停波予定であることから、それに合わせて地上デジタルチューナー内蔵のプラズマディスプレイ (PDP) 及び液晶ディスプレイ (LCD) の需要が急増している。また、次世代ディスプレイとして有望視されている有機エレクトロルミネッセンス (EL) ディスプレイの開発も進んでいる。現在、これらのディスプレイ用透明導電膜として実用化されている材料のほとんどが ITO (インジウムスズ酸化物) 透明導電膜¹⁻²⁾であるが、これに含まれるインジウムは諸般の事情で生産量が減少し、さらに消費量の急激な増加により枯渇する恐れがある。そこで最近、資源が豊富 (埋蔵量でインジウムの約10万倍) な酸化亜鉛を用いた透明導電膜が注目されている。

我々は以前よりこの酸化亜鉛に注目し、高品質な薄膜を得ることが出来るパルスレーザー堆積 (PLD) 法にて透明導電膜の作製に関する報告を行ってきた³⁻⁶⁾。現在市販されているフラットディスプレイのほとんどがガラス基板を用いているが、これがプラスチックなどの基板に置き換える事が出来ればディスプレイの軽量化やコスト低下に繋がる。しかしながら、良好な透明導電膜の作製には通常、高温での熱処理過程が必要であるためプラスチックなどの基板に置き換えるためには作製温度の低温化技術の確立が必須である。

そこで今回、著者らはレーザー光源に ArF エキシマレー

ザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$) およびエキシマレーザーでは不可欠のガス交換作業が不要でメンテナンス性に優れた Nd:YAG レーザーの第4高調波 ($\lambda = 266 \text{ nm}$) を用いたパルスレーザー堆積法で、AZO (Al を添加した酸化亜鉛) 透明導電膜を基板温度室温~200℃の低温 (一般的な透明導電膜は300℃以上の高温にて作製) として作製した。その結果、レーザー波長の違いにより大きな変化が現れたので報告する。

2. 実験方法

成膜は Table 1 の条件で行った。AZO 透明導電膜は Corning#7059 ガラス基板に成膜し、基板温度は室温 (約25℃) とした。実験には ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$) および Nd:YAG レーザーの第4高調波 ($\lambda = 266 \text{ nm}$) を用いた。ターゲットは ZnO に Al₂O₃ を1.5 wt.%添加した純度99.99%の50 mmφ×5 mm 厚の焼結体を用い、レーザービームが一個所に集中しないように約4 r.p.m. で回転させて成膜を行った。その他の成膜条件は Table 1 に示す通りである。

膜の評価は、膜厚測定には段差式膜厚計、抵抗率などの電気的特性には van der Pauw 法を用いたホール効果測定装置、透過率などの光学的特性には自記分光光度計を用いて行った。また表面・断面観察は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)、結晶構造分析は X 線回折 (以下 XRD) で行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に Table 1 の条件下で、チャンバー内の酸素分圧を 0~1.6 Pa と変化させて成膜を行った場合の電気的特性を示す。この図より、ArF エキシマレーザーの場合は酸素分圧が0.3~0.5 Pa の時に抵抗率が減少し、抵抗率 ρ は $6.53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (移動度 $\mu = 11.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n =$

* 平成17年11月10日 第46回真空に関する連合講演会で講演 (10P-8, 10P-9)

^{*1} 大阪産業大学工学部電子情報通信工学科 (〒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)

Table 1 Preparation conditions

Laser Nd:YAG Laser ($\lambda = 266$ nm) or ArF Excimer Laser ($\lambda = 193$ nm)	Laser Energy	50 mJ (Nd:YAG Laser) 60 mJ (ArF Excimer Laser)
	Repetition Frequency	10 Hz
	Laser Energy Density	1.0 J/cm ² (Nd:YAG Laser) 1.2 J/cm ² (ArF Excimer Laser)
Chamber	Target	AZO (1.5 wt.% Al ₂ O ₃)
	Substrate	Corning #7059
	Target to Substrate Distance	60 mm (Nd:YAG Laser) 40 mm (ArF Excimer Laser)
	Substrate Temperature	Room Temperature
	Base Pressure	5.0×10^{-4} Pa
	Gas Pressure	0~1.6 Pa (O ₂)
	Film Thickness	50~465 nm

Fig. 1 Electrical properties of the AZO films grown by various gas pressure (O₂).

$8.26 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), Nd:YAG レーザーの場合は酸素分圧が 1.5 Pa の時, 抵抗率 ρ は $6.46 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (移動度 $\mu = 21.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n = 4.58 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) であった. 抵抗率はほぼ同じ値が得られているが, レーザー波長の違いにより, 移動度およびキャリア密度に大きな違いがあることが確認できた. これは, レーザー光が長波長側にシフトすることで熱的なアブレーション過程 (サーマルアブレーション過程) の要素が増えるため, プルーム中の粒子の振る舞いに変化が生じたためではないかと考えられる.

次に, Nd:YAG レーザーを用い, 最小抵抗率が得られた酸素分圧 1.5 Pa にて成膜した透明導電膜を FE-SEM (10 万倍) および AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) により観察した結果を Fig. 2(a) に, 基板を加熱して成膜した場合との違いを見るために基板温度を 100°C および 200°C とした場合の観察結果をそれぞれ Fig. 2(b), Fig. 2(c) に示す. FE-SEM 像より, 基板温度が高いほど結晶粒径が小さく, 密に詰まった構

(a) Room Temperature (25°C)

(b) 100°C

(c) 200°C

Fig. 2 Surfaces of the AZO films fabricated by irradiating laser pulsed with various substrate temperature using Nd:YAG laser: (a) room temperature (about 25°C), (b) 100°C and (c) 200°C.

造となっていることが確認できた. これは, 基板を加熱して成膜することで膜の稠密化が促進されたためである. AFM による分析より, 表面平均粗さ R_a の値は基板温度が室温の時に $R_a = 1.73 \text{ nm}$, 100°C の時 $R_a = 1.70 \text{ nm}$, 200°C の時 $R_a = 1.42 \text{ nm}$ であった. これは, 基板温度が室温の場合の一つ一つの結晶粒径が大きいことから R_a の値が僅かながら大きくなり, 基板温度が 100°C, 200°C の場合は一つ一つの結晶粒径が小さく稠密構造となっていることから R_a の値が小さく

(a)

(b)

Fig. 3 Film thickness dependence of (a) electrical properties and (b) optical transmittance spectra of the AZO films using ArF excimer laser.

なったと思われる。

Fig. 3(a)に ArF エキシマレーザを用い、膜厚を変化させて成膜を行った場合の電気的特性を示す。この図より膜厚が405 nmの時、最も抵抗率が減少し、抵抗率 ρ は $3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ （移動度 $\mu = 19.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $n = 9.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）であった。これらの薄膜および Nd:YAG レーザにて最小抵抗率が得られた酸素分圧が1.5 Paの薄膜を自記分光光度計により透過率スペクトルを測定した結果を **Fig. 3(b)**に示す。この図より、いずれの膜も可視光領域における平均透過率は80%以上を有し、透明導電膜として十分機能する値であった。また、膜厚を増加させるにつれて長波長側の透過率が減少しているが、これは膜中の自由電子のプラズマ共鳴現象および膜厚の増加により透過率が減少したためである。

Fig. 4に膜厚を変化させて成膜したときの XRD パターンを示す。この図より、膜厚が405 nmの時に最も ZnO(0002)面の回折強度が大きく、結晶性が良いことがわかる。この時の ZnO(0002)面の半値幅 (FWHM) を求めたところ、 0.351° と室温成膜としては良好な値であった。XRD 測定では通常、膜厚の増加に伴い回折強度が大きくなるが、膜厚が465 nmの場合は405 nmと比べて回折強度が小さくなっている。これは、膜厚が400 nmを超えると膜の成長過程で格子の乱れが発生したためと思われる。

Fig. 4 XRD spectra of the AZO films prepared by laser deposition with various film thickness.

(a) 155 nm

(b) 265 nm

(c) 405 nm

Fig. 5 High-resolution FE-SEM and AFM images of the AZO films fabricated by irradiating laser pulsed with various film thickness: (a) 265 nm (b) 405 nm and (c) 465 nm.

次に、膜厚を(a)155 nm、(b)265 nm および(c)405 nm として成膜を行った薄膜の表面・断面を FE-SEM (5 万倍)で観察した結果および表面平均粗さを AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)により測定した結果を **Fig. 5**に示す。FE-SEM 像より、全て断面に柱状結晶が確認できた。これは、Fig. 4の XRD パターンの面回折ピークとよく一致し、基板に垂直に柱状の結晶として、すなわち c 軸配向していることがわかる。また、AFM により表面平均粗さ R_a を求めたところ、膜厚が薄い場合はアモルファス状の結晶構造となることで R_a の値は小さく、膜厚を増加させると結晶成長が促進され個々の結晶粒径が大きく成長したことで R_a の値は増加した。以上の結果より、膜厚の違いにより膜の表面構造および結晶構造に大きな影響を与えることが分かった。

4. ま と め

ArF エキシマレーザーおよび Nd:YAG レーザーを用いたパルスレーザー堆積法で透明導電膜を作製し以下の結果を得た.

1) 基板温度を室温として成膜を行う場合, チャンバー内に酸素を導入することで膜中の酸素空孔を減少させ, 酸素欠陥の適正化を図ることで, 抵抗率が減少した.

2) 基板温度を室温 (約25°C)・100°C・200°Cとした膜を FE-SEM および AFM により分析を行った結果, 基板温度が高いほど結晶粒径が小さく, 密に詰まった構造となり表面平均粗さ Ra の値も小さくなった.

3) XRD による分析結果より, 膜厚を厚くすると基板に垂直に柱状結晶が成長した c 軸配向を示す ZnO(0002)面の回折ピークが大きくなり, 結晶化が促進されることがわかった.

4) 膜厚を変化させることで電気的特性が顕著に変化し, 膜厚405 nm で最小抵抗率 $\rho=3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (移動度 $\mu=19.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n=9.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) の室温成膜では良好な結果を得た.

〔文 献〕

- 1) Hirokazu Izumi, Tsuguo Ishihara, Hideki Yoshioka and Muneyuki Motoyama: Thin Solid Films, Vol. 411, (2002) 32.
- 2) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori and M. Okuda: Thin Solid Films, Vol. 411, (2002) 23.
- 3) 鈴木晶雄, 石田大顕, 振木昌成, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 42巻3号 (1999) 321.
- 4) 鈴木晶雄, 谷 善之, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 46巻8号 (2003) 632.
- 5) 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: 電気学会論文誌 C, 123巻, (2003) 1916.
- 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.