ArF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法で 成膜した積層透明導電膜の特性*

東村 佳則^{*1}・中村 真貴^{*1}・奥野 智也^{*1}・安倉 秀明^{*1}
鈴木 晶雄^{*1}・青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

Characteristic of Transparent Conducting ZnO Films with Stacking Structure Prepared by Pulsed Laser Deposition Method using ArF Excimer Laser

Yoshinori HIGASHIMURA^{*1}, Masataka NAKAMURA^{*1}, Tomoya OKUNO^{*1}, Hideaki AGURA^{*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 November 7, 2006 Accepted January 13, 2007)

Approximately 300 nm-thick transparent conducting zinc oxide (TCO) films with a stacking structure of ITO (150 nm) and AZO (150 nm) have been deposited on glass substrates at various temperature. When fabricated with oxygen partial pressure of 0.5 Pa for ITO layer and 0 Pa for AZO layer at substrate temperature of 220°C, the lowest resistivity of $2.04 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and the sheet resistance of $6.83 \Omega/\square$ were obtained for the TCO films. These data were almost the same to that of 300 nm-thick ITO films, which was useful to the reduction of rare indium element.

1. はじめに

近年、プラズマディスプレイ (PDP) や液晶ディスプレイ (LCD), または電力小売の自由化, CO₂ 削減による地球温暖化防止により太陽電池が急速に普及し透明導電膜の需要が増加している. これらの透明導電膜のほとんどに希少金属であるインジウムが使用され, 消費量の急激な増加により枯渇が懸念されている¹⁻³⁾. そこで最近, インジウムに替わる材料として, 資源が豊富な酸化亜鉛に注目し, 酸化亜鉛系透明導電膜の研究が精力的に進められている⁴⁻⁶⁾.

しかしながら, 酸化亜鉛を主要材料とする透明導電膜は実用化される段階までには至っていないのが現状である.

以前にスパッタ法で ZnO (酸化亜鉛) 膜の上に ITO (酸化インジウムスズ) 膜を積層させた膜の結晶方位についての報告はされているが⁷⁾, 今回, 著者らは ArF エキシマレーザー (波長193 nm) を用いた PLD (Pulsed Laser Deposition) 法で積層膜の成膜を行った.

すなわち, ターゲット材料には現在実用化されている ITO と試作段階にある AZO (アルミニウムをドーブした酸化亜鉛) を用い, 積層させることで両者の特徴を生かし, かつインジウムの枯渇問題を視野に入れた省インジウム化を目的として, ITO + AZO 積層透明導電膜の作製を行った. その結果, 良好な結果が得られたので報告する.

2. 実験方法

成膜は Table 1 の条件で行った. ITO + AZO 積層透明導

Table 1 Preparation conditions of transparent conducting zinc oxide films with stacking structure of ITO + AZO

Laser ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$)	Laser Energy	60 mJ
	Repetition Frequency	10 Hz
	Laser Energy Density	1.2 J/cm ²
Chamber	Target	ITO (10 wt.% SnO ₂) AZO (1.5 wt.% Al ₂ O ₃)
	Substrate	Corning #7059
	Target to Substrate Distance	40 mm
	Substrate Temperature	150~240°C
	Base Pressure	$\sim \times 10^{-4} \text{ Pa}$
	Gas Pressure	ITO : 0.5 Pa (O ₂) AZO : 0 Pa
	Film Thickness	300 nm ITO : 150 nm AZO : 150 nm

電膜は Corning#7059 ガラス基板上に膜厚が約300 nm (上層部に ITO : 150 nm, 下層部に AZO : 150 nm) 一定となるように成膜した. 実験には ArF エキシマレーザー (波長193 nm) を用いた. レーザービームは凸レンズで絞られ, エネルギー密度を約1.2 J/cm² としてターゲットに集光させた. ターゲットは ITO 10 wt.% (In₂O₃ に SnO₂ を10 wt.%添加), AZO 1.5 wt.% (ZnO に Al₂O₃ を1.5 wt.%添加) を用い, レーザービームが一個所に集中しないようにするため PC 制御により回転運動させて成膜を行った. 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後に酸素雰囲気圧を ITO には0.5 Pa, AZO には0 Pa と

* 平成18年11月7日 第47回真空に関する連合講演会で発表 (7P-10)

^{*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)

Fig. 1 Illustration of transparent conducting zinc oxide films with stacking structure of ITO + AZO.

した。その他の成膜条件は Table 1 に示す通りである。Fig. 1 に積層させた膜の概略図を示す。

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）、結晶構造分析は X 線回折の In-Plane 測定で行った。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に Table 1 の条件下で ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）を用い、チャンバー内の酸素分圧を ITO : 0.5 Pa, AZO : 0 Pa, 膜厚を ITO : 150 nm, AZO : 150 nm, 基板温度を 160°C ~ 240°C と変化させて成膜した ITO 透明導電膜と AZO 透明導電膜の電気的特性（抵抗率 ρ , 移動度 μ , キャリア密度 n ）を示す。この図より、ITO は基板温度 180°C の時に最も抵抗率が減少し、さらに温度を上げると抵抗率は上昇した。また、AZO は基板温度を上げることで、抵抗率が減少する傾向を示した。

Fig. 3 には ITO と AZO の成膜条件において同じ基板温度で Table 1 の条件下で合計膜厚 300 nm（ITO : 150 nm, AZO : 150 nm）として積層させた膜の電気的特性 {抵抗率 $\rho_{(ITO+AZO)}$ (ITO + AZO 積層時の平均的な抵抗率), 移動度 $\mu_{(ITO+AZO)}$ (ITO + AZO 積層時の平均的な移動度), キャリア密度 $n_{(ITO+AZO)}$ (ITO + AZO 積層時の平均的なキャリア密度)}, Table 2 にはこの時の膜全体のシート抵抗 R_s を示す。この図より、基板温度 200 ~ 220°C の時に抵抗率が減少し、基板温度 220°C の時に最小抵抗率 $\rho_{(ITO+AZO)}$ は $2.04 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ （移動度 $\mu_{(ITO+AZO)} = 34.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n_{(ITO+AZO)} = 8.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）、シート抵抗 R_s は $6.83 \Omega/\square$ であった。さらに温度を増加させると抵抗率が上昇した。また、成膜時の基板温度を 200°C として同条件下で ITO の膜厚を 300 nm とした膜と ITO + AZO を積層させた膜の電気的特性とシート抵抗の比較を Table 3 に示す。この結果より、ITO + AZO を積層させた膜では ITO 膜と同様の値を得ることができ、計算上 ITO（インジウム）の使用率を 50% 削減することができた。

次に、ITO + AZO 積層透明導電膜と ITO 透明導電膜を自記分光光度計により測定した透過率スペクトルを Fig. 4 に示す。この図より、どちらの膜も可視光領域（波長 400 ~ 700 nm）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ることがよくわかる。また、

Fig. 2 Electrical properties of ITO films and AZO films at various substrate temperatures.

Fig. 3 Electrical properties of 300 nm-thick TCO films with the stacking layer of ITO (150 nm) and AZO (150 nm).

Table 2 Sheet resistance of 300 nm-thick TCO films with the stacking layer of ITO and AZO, fabricated at various substrate temperatures

Substrate Temperature (°C)	160	180	200	220	240
Sheet Resistance ($\Omega/\square$)	7.81	7.32	6.86	6.83	7.63

Table 3 Comparison of electrical properties of 300 nm-thick TCO films with the stacking layer and that of 300 nm-thick ITO films, fabricated at substrate temperature of 200°C

	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Sheet Resistance ($\Omega/\square$)	Hall Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Carrier Concentration (cm^{-3})
ITO	2.17×10^{-4}	6.88	38.6	7.47×10^{20}
ITO + AZO	2.16×10^{-4}	6.86	33.4	8.68×10^{20}

ITO 透明導電膜より ITO + AZO 積層透明導電膜のスペクトルでは長波長側の透過率が減少している。これは ITO +

Fig. 4 A comparison of optical properties of 300 nm-thick TCO films with the stacking layer and that of 300 nm-thick ITO films, fabricated at substrate temperature of 200°C.

Fig. 5 XRD (In-Plane) spectra of the films with the stacking structure of ITO and AZO.

AZO 積層透明導電膜のキャリア密度が上昇したことより、膜中における自由電子のプラズマ共鳴現象で透過率が減少したためと考えられる。

次に、X 線回折の In-Plane 測定による ITO + AZO 積層透明導電膜の XRD パターンを Fig. 5 に示す。この図より、X 線の入射角を変えることで、入射角 0.3° の時に In_2O_3 (440) 面、入射角 0.5° ~ 1.0° の時に In_2O_3 (211) 面と In_2O_3 (431) 面、 ZnO (110) 面と ZnO (100) 面が現れた。この結果より、入射角を深くすることで積層させた膜は ITO と AZO が内部で混合せず、二層に分離して積層していることがわかった。

次に、ITO + AZO 積層透明導電膜の表面・断面を FE-SEM (5 万倍) で観察した結果を Fig. 6 に示す。FE-SEM 像より、ITO + AZO 積層透明導電膜は剥離や空隙もなく、二層に積層していることが確認できた。これより Fig. 5 の XRD パターンと一致したことがわかった。

Fig. 6 High-resolution FE-SEM micrographs obtained for the films with the stacking structure of ITO and AZO.

4. ま と め

ArF エキシマレーザーを用いた PLD 法で ITO + AZO 積層透明導電膜を作製し、以下の結果を得た。

1) 基板温度を変化させて、合計膜厚 300 nm (ITO : 150 nm, AZO : 150 nm) として積層を行った結果、基板温度 220°C の時に最小抵抗率 $\rho_{(\text{ITO}+\text{AZO})} = 2.04 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (移動度 $\mu_{(\text{ITO}+\text{AZO})} = 34.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n_{(\text{ITO}+\text{AZO})} = 8.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)、シート抵抗 $R_s = 6.83 \Omega/\square$ の値を得た。

2) 膜厚 300 nm とした ITO 透明導電膜と合計膜厚 300 nm とした ITO + AZO 積層透明導電膜を比較すると、抵抗率とシート抵抗は同じ値を得ることができ、ITO (インジウム) の使用率を 50% 削減することができた。

3) XRD の In-Plane 測定結果より、積層させた膜は内部で ITO と AZO が混合せず、二層に積層していることがわかった。また、FE-SEM 像で膜断面を観察したところ、二層に積層していることが確認できた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社リガクの太田弘道氏には X 線回折の In-Plane 測定を行っていただき、ここに感謝の意を称します。

〔文 献〕

- 1) F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui and M. Motoyama: Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2710.
- 2) 鈴木晶雄, 守 昭人, 坂本 淳, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 45 巻 3 号 (2002) 243.
- 3) 南内 嗣: 応用物理, 75 巻 10 号 (2006) 1218.
- 4) 安倉秀明, 沖中広和, 青木孝憲, 鈴木晶雄, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 48 巻 3 号 (2005) 172.
- 5) 高瀬康則, 安倉秀明, 中村篤宏, 東村佳則, 鈴木晶雄, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 49 巻 3 号 (2006) 153.
- 6) 安倉秀明, 高瀬康則, 中村篤宏, 東村佳則, 鈴木晶雄, 青木孝憲, 松下辰彦, 奥田昌宏: 真空, 49 巻 9 号 (2006) 562.
- 7) C. H. Yi, I. Yasui and Y. Shigesato: Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 1638.