超高密度 Indium-Tin-Oxide ターゲットのランニング試験*

横川 敏雄**・田中 理子**・江島光一郎**

天羽 隆一**・吉澤 秀二**

(受理1993年12月1日, 掲載決定1994年2月5日)

Running Test for Ultra High Density ITO Target

Toshio YOKOKAWA, Satoko TANAKA, Koichiro ESHIMA

Ryuichi AMOH and Shuji YOSHIZAWA

(Central Research Lab., Dowa Mining Co., Ltd., 277-1 Tobuki-cho, Hachioji, Tokyo 192, Japan)

(Received December 1, 1993, Accepted February 5, 1994)

1. はじめに

ITO (Indium-Tin-Oxide) 薄膜は, 優れた透明導電膜として各種のフラットパネルディスプレイや, 太陽電池等を使用されている. その成膜には真空蒸着法, イオンプレーティング法, スパッタリング法が使用されているが, 成膜安定性が比較的良好であることから ITO 焼結体ターゲットを使用した DC マグネトロンスパッタ法が主流となっている¹⁾.

現在, 使用されている ITO 焼結体ターゲットはその密度によって相対密度70%程度の中密度品 (Medium Density ITO Target), 相対密度90%程度の高密度品 (High Density ITO Target) に大別されている.

ITO 焼結体ターゲットは In-Sn 合金ターゲットを使用した場合に比べ成膜の安定性が向上するが使用時間の増加とともにターゲット表面が黒化し, 突起物 (ノジュール) が発生することが問題となっている. 成膜の安定性を維持するためにはターゲット表面の黒化層, ノジュールの除去が必要である. 特に, 中密度品ではターゲット表面の黒化が著しく, 量産ラインにおける生産効率を低下させている. 著者らは, ITO 焼結体ターゲットの密度と耐黒化性, 成膜の安定性の関係を調査し, 高密度

Table 1 Sputtering conditions

ITO Target	SnO ₂ : 10 wt% $\phi 4'' \times 6 t$ Relative density: 99.0, 93.0, 70.0%
Ultimate pressure	6.7×10^{-5} Pa
Sputtering pressure	2.0×10^{-1} Pa
Input power density	1.1 W/cm ²
Discharge current	0.2 A
Gas flow rate	Ar 29.7 sccm O ₂ 0.3 sccm
Target-substrate distance	50 mm
Substrate	Corning 7059
Substrate temperature (Ts)	110, 190, 290°C
Film thickness	1300Å

ターゲット材において耐黒化性が向上することを確認している²⁾. 新たに開発した相対密度99%の超高密度 ITO ターゲット (Ultra High Density ITO Target) において耐黒化性が大幅に改善され, また, 成膜の安定性が得られたため, 以下に報告する.

2. 実験方法

ITO 焼結体ターゲットのランニング試験にはロードロック式 DC マグネトロンスパッタ装置を使用した. 表1にランニング試験条件と成膜条件を示す. ターゲットには常圧焼結法によって作製した相対密度99% (7.08

* 平成5年10月29日 第34回真空に関する連合講演会で講演

** 同和鉱業株式会社 中央研究所 (〒192 東京都八王子市戸吹町277-1)

Fig. 1 SEM photographs of ITO Targets.

Fig. 2 Photographs of ITO Targets with various elapsed power.

g/cm^3) の ITO 焼結体と比較のために相対密度 70, 93% ITO 焼結体を使用した。SnO₂ 添加量はすべて 10 wt% である。Fig. 1 に超高密度 (UHD) ターゲット並びに比較のために中密度 (MD), 高密度 (HD) ターゲットの表面 SEM 写真を示す。

電気的特性は直流四端子法により、比抵抗、ホール移動度、キャリア濃度を測定した。光学特性は、ダブルビーム分光光度計 (日立製作所製 U-3210) を用いて波長 540 nm の大気に対する透過率を測定した。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 に積算電力の増加にともなう UHD ターゲット表面状態の変化を MD, HD ターゲットと比較して示す。UHD ターゲットではターゲット寿命に達してもターゲット表面に黒化やノジュールの発生はない。一方、MD ターゲットの場合には使用開始の初期段階で黒化、ノジュールが発生する。また、HD ターゲットの場合には黒化はしないが、ターゲット寿命付近になると MD ターゲットの場合と同様にエロージョン断面の最深部を

Fig. 3 The weight of ITO released from target versus the depth of erosion.

挟む両側のエロージョン部分にノジュールが発生してくる。黒化は Ar イオンによってスパッタリングされたターゲット表面から酸素が抜けて In₂O などの黒色の低級酸化物質がターゲット表面に形成される現象であり、ノ

ジュールはこれらの黒化部分のうち特にスパッタリングされ難い部分が突起状に取り残されたものと考えられる。ターゲット表面での黒化、ノジュールの発生を下記①から④に示す速度で考察する。①ターゲット表面の酸素が選択スパッタされて、ターゲット表面に In_2O などの黒色の低級酸化物層が形成される時の形成速度 D_1 ②スパッタリングによってターゲットから放出された In_2O などの低級酸化物がスパッタガスによって散乱され、ターゲット表面に再付着する時の堆積速度 D_2 ③上記①、②で形成された低級酸化物層のスパッタエッチング速度 E_1 ④黒化していない部分のスパッタエッチング速度 E_2 とする。①～④に示す各速度の大小関係によっておよそその黒化の進行速度がわかる。 $D_1 + D_2 - E_1 \leq 0$ (1)式が成り立つならばターゲット表面は黒化せず、ノジュールの発生もなく、速度 E_2 でターゲットの侵食が進む。 $D_1 + D_2 - E_1 > 0$ (2)式が成り立つならばターゲット表面は黒化し、ノジュールが発生し易くなる。プレーナマグネトロンカソードでターゲットをスパッタリングした場合にはエロージョンの最深部付近でターゲットのエッチング速度が最大となる。このためエロージョン最深部では(1)式が成り立ち、黒化、ノジュールの発生は無い。一方、エロージョンの最深部を挟む両側のエロージョン部分では、マグネトロンカソードの性能上、ターゲットのエッチング速度が遅くなる。また、エロージョン断面の幾何学的形状から再付着物質の堆積速度 D_2 は大きくなる。このために(2)式が成り立ち、黒化およびノジュールが発生し易くなる。Fig. 1, 2に示されるようにノジュールの発生量はターゲット中に存在する空孔が大きく、数が多いほど多くなっている。これは、空孔内に堆積した低級酸化物はスパッタエッチングされづらいために、厚く堆積し、これが核となってノジュールが

発生するためと考えられる。

Fig. 3にUHD, HD, MDターゲットにおけるITOの放出量とエロージョン深さとの関係を示す。各ターゲットのITO放出量は相対密度に比例し、UHDターゲットのITO放出量はMDターゲットの約1.4倍である。UHD, HDターゲットのITO放出量はターゲット寿命まではほぼ直線的に増加し、スパッタリングが安定に行われている。

Fig. 4に放電電圧と積算電力の関係を示す。ターゲットの密度が高いほど放電電圧は低下し、UHDターゲットの放電電圧はMDターゲットに比べて約50 V低下する。また、UHDターゲットの放電電圧は積算電力の増加とともに単調に低下した。一方、HD, MDターゲットの放電電圧はノジュールの発生する5 kWhr付近から低下せず、一定の値となった。

Fig. 5にUHDターゲットを使用した場合における単位投入電力当りの成膜速度と積算電力との関係を示す。ターゲット寿命まで成膜速度は安定である。

Fig. 6にUHDターゲットを使用して成膜されたITO薄膜の電気的特性の積算電力依存性を示す。低抵抗、ホール移動度、キャリア濃度ともにターゲット寿命まで安定である。基板温度 290°C において比抵抗 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。

Fig. 7にUHDターゲットを使用して成膜したITO薄膜の透過率の積算電力依存性を示す。透過率は90%前後であり、ターゲット寿命まで大きな変動はない。

4. ま と め

ITO焼結体ターゲットの密度を相対密度を99%まで

Fig. 4 Discharge voltage versus elapsed power.

Fig. 5 Deposition rate per unit power versus elapsed power at various substrate temperature.

Fig. 6 Electrical properties of ITO films versus elapsed power.

超高密度化することによって下記に示す効果が確認された。(1)ターゲット中に存在する空孔の大きさと数を減らすことによって、ターゲット寿命までノジュールの発生を防止できる。(2)ターゲット寿命までに UHD ターゲットから放出される ITO の放出量は MD ターゲットの約1.4倍であり、密度比に比例する。(3) UHD ターゲットの放電電圧は MD ターゲットに比べて約50 V 低下する。(4)成膜速度をターゲット寿命まで一定に保てる。(5) UHD ターゲットで成膜した ITO 薄膜の比抵抗、ホール移動度、キャリア濃度、透過率はターゲット寿命ま

Fig. 7 Optical transmittance of ITO films versus elapsed power.

で一定である。

謝 辞

電気的特性評価をご指導頂いた、東京科学技術大学藤田安彦教授に深く感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 鈴木, 水橋: 機能材料, 4, (1984) 5.
- 2) 天羽, 緒方, 横川, 江島, 戸石, 永田: 第39回応用物理関係連合講演会講演予稿集, (1992) 381.