高出力エキシマレーザーを用いたパルスレーザー
堆積法で作製した酸化インジウムスズ透明導電膜*鈴木 晶雄^{*1}・守 昭人^{*1}・坂本 淳^{*1}・谷 善之^{*1}
青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

(受理2001年11月22日, 掲載決定2002年2月2日)

Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films Prepared by
Pulsed Laser Deposition Using High Power ArF Excimer LaserAkio SUZUKI^{*1}, Akihito MORI^{*1}, Jun SAKAMOTO^{*1}, Yoshiyuki TANI^{*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 November 22, 2001, Accepted February 2, 2002)

In₂O₃ doped with 5 wt% SnO₂ (indium-tin oxide (ITO) (5 wt%)) films were deposited on glass substrates by pulsed laser deposition using an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). In all experiments, repetition rates of 1~50 Hz, the energy density of 6 J/cm², and an ablation time of 30~900 sec were used. A lowest resistivity of $8.45 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ and an optical transmittance of more than 80% in the visible range of the spectrum were obtained for ITO (5 wt%) films of approximately 300-nm thickness fabricated at a substrate temperature of 400°C and oxygen pressure of 10 Pa. Smooth surfaces with an average surface roughness of 1.26 nm were observed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM).

1. はじめに

近年、電子ディスプレイデバイスの分野では液晶ディスプレイ (LCD) 及びプラズマディスプレイ (PDP) などフラットタイプのディスプレイが、数々の優れた特徴を有することからブラウン管タイプ (CRT) に代わり急速に普及し始めている。最近では有機エレクトロルミネッセンス (EL) が高品質な光を発することから次世代フラットディスプレイとして大きな注目を浴びてい

る。現在、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 (酸化インジウムスズ) 薄膜で、その他の用途ではSnO₂, AZO (アルミをドープした酸化亜鉛) 及びGZO (Gaをドープした酸化亜鉛) 薄膜などがある。また、透明導電膜を作製する手段として種々成膜法が考案されてきたが、近年、高品質な透明導電膜を容易に得る手法としてパルスレーザー堆積法 (PLD法) が注目され、数多く報告されてきた¹⁻⁶⁾。最近ではPLD法で極めて低い抵抗率 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台を有するITO透明導電膜が作製された⁹⁻¹¹⁾。しかしながら透明導電膜を作製する手段としてPLD法の実用化を目指したとき、堆積レートが低く大面積化が困難であることが問題となり現在解決方法が模索されている。そこで、著らは従来のPLD法で用いられるレーザーより高出力・

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表 (18P-58)

^{*1} 大阪産業大学工学部電気電子工学科 (〒574-8530 大阪府大東市市垣内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)

Table 1 Preparation conditions

Laser	Laser Energy	300 mJ
ArF Excimer Laser $\lambda = 193 \text{ nm}$	Repetition Rate Laser Energy Density	1 Hz~50 Hz 6 J/cm ²
Chamber	Target	ITO (5 wt% SnO ₂)
	Substrate	Corning #7059
	Target to Substrate Distance	10 mm~80 mm
	Substrate Temperature	400°C
	Base Pressure	$\sim 10^{-4} \text{ Pa}$
	Gas Pressure	$10^{-1} \sim 10 \text{ Pa}$ (in O ₂)
	Ablation Time	30 sec~900 sec

高繰返し周波数のArFエキシマレーザー用い、ITO透明導電膜を作製することを提案した¹²⁻¹⁴⁾。その結果、従来に比べて約87倍（当研究室比）の高堆積レート化が達成でき、さらに膜厚約300 nmで $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の極めて低い抵抗率と90%以上の高い可視光平均透過率（波長400~700 nmの透過率の平均値）および表面平均粗さRaが1.0 nm前後の平滑な膜が得られた。また、この高品質なITO透明導電膜は再現性良く作製できることも分かったのでこれらの結果を報告する。

2. 実験方法

成膜はTable 1の条件で行った。ITO薄膜はコーニング#7059ガラス基板に成膜し、基板温度は400°C一定とした。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（LAMDAPHISIK社、LPX-305i）で最大パルス出力は500 mJ、最高繰返し周波数は50 Hzの能力を有するが、本実験では300 mJ、30 Hzを用いた。レーザービームは石英レンズでスポット径を約1/20に絞りターゲットに集光させエネルギー密度約6 J/cm²で用いた。ターゲットはIn₂O₃にSnO₂を5 wt%添加した純度99.999%の50 mmφ×5 mm厚の焼結体（フルウチ化学株式会社製）を用い、パソコン制御のターゲットローテーターでレーザービームが一個所に集中しないように毎分1回転の速度で常時回転させながら成膜した。ターゲットと基板間の距離は今回成膜レートを変化させるため10~80 mmと大きく変化させた。また、薄膜の酸化度合いを調べるため酸素分圧を $10^{-1} \sim 10 \text{ Pa}$ と大きく変化させた。その他の成膜条件はTable 1に示す通りで、成膜装置は既に報告しているパルスレーザー堆積装置と基本的に同様な構成となっている^{2-7,11-14)}。

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性

Fig. 1 The dependence of resistivity, carrier concentration, Hall mobility and deposition rate on the target-substrate distance for ITO (5 wt%) films of approximately 300-nm thickness. The substrate temperature was kept at 400°C and the oxygen pressure at $3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ during deposition.

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己分光光度計（日立、U-3500）を用いた。また、表面・断面観察は高分解能電界放出型走査電子顕微鏡（日立、S-4700、以下 FE-SEM）および原子間力顕微鏡（Topometrix 社、TMX-2000、以下 AFM）で行なった。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1 に Table 1 の条件下で酸素分圧を $3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ とし ITO 透明導電膜を作製したときの電気的特性および堆積レートのターゲット基板間距離依存性を示す。これより堆積レートは、ターゲット基板間距離を近づけるほど増加し、10 mm のときに 7.3 nm/sec と極めて大きな値となり、80 mm のときの約15倍となった。この値は当研究室で今まで報告してきた通常の堆積レートの値の約87倍となった¹²⁾。従って、膜厚200~300 nm の ITO 透明導電膜を作製するには成膜時間は約30~40 sec しか必要とせず大面積化に繋がる極めて高速な成膜が可能であることが分かった。また、ターゲット基板間距離を近づけるとキャリア密度とホール移動度が増加し、そのため抵抗率は減少した。そしてターゲット基板間距離10 mm のとき抵抗率 $1.15 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の良好な値が得られた。しかしながら、このとき自己分光光度計を用いた透過率のスペクトル測定の結果、可視光平均透過率は74.2%の値しか得られなかった。

そこで、その原因を調べるために FE-SEM により表面 SEM 像および AFM により表面平均粗さを測定した。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a), (b) および (c) はそれぞれターゲット基板間距離が40 mm, 20 mm お

T-S Distance : 40mm
Ra : 1.25nm ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)

T-S Distance : 20mm
Ra : 2.85nm ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)

T-S Distance : 10mm
Ra : 11.48nm ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)

Fig. 2 High-resolution SEM images obtained for ITO (5 wt%) films fabricated under oxygen pressure of 3.3×10^{-1} Pa and T-S distance of (a) 40 mm, (b) 20 mm or (c) 10 mm.

よび10 mm のときの結果である(尚60 mm と80 mm は、ほぼ40 mm のときと同様の結果であった)。これより、明らかにターゲット基板間距離を20 mm に近づけると表面形態が悪化することが明確に分かった(表面平均粗さ Ra の値が40 mm のときの1.25 nm から2.85 nm と大きくなった)。さらに10 mm まで近づけると極めて大きな粒径の凹凸が存在し表面形態が大きく荒れることが分かった(Ra の値が11.48 nm)。これより粒径サイズは分光器の測定波長つまり可視光域の入射光の波長と近いた

O₂ (10Pa)

(a)

(b)

Ra : 1.26nm ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)

Fig. 3 High-resolution SEM image (a) and AFM image, (b) obtained for the ITO (5 wt%) film deposited under an oxygen pressure of 10 Pa and the T-S distance of 10 mm.

め透過率の減少に繋がったと考えられる。尚、また、ITO 薄膜の種々の特性において膜中の Sn 濃度の影響を調べるため EDS 測定を行った。その結果ターゲット基板間距離にほとんど依存しないで一定値を示すことが分かった。

そこで著者らは、以前の実験結果¹²⁾から表面形態は大きく酸素分圧に依存することが判明しているの、酸素分圧を変化させて同様の実験を行った。

次に最も良好な電気的特性を示したターゲット基板間距離10 mm の条件で成膜した場合に酸素分圧を通常の約30倍の10 Pa に増加させたときの FE-SEM 像と AFM 像を **Fig. 3** に示す。これより顕著に表面形態が改善されることが分かった。AFM により測定した表面平均粗さ Ra の値は Fig. 1 および Fig. 2 のターゲット基板間距離が40 mm~80 mm のときの値とほぼ同じ1.26 nm が得られた。このときの電気的特性および光学的特性を **Table 2** に示す。ここでの試料番号とは実験の回数を表し、全部で4回行い、そのうちの3回分を記載した。

これより抵抗率は膜厚300 nm 前後で $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の極めて低い抵抗率が得られた。また、このときの可視光平均透過率は80~90%の値を示し、表面形態の観察より平滑な膜 (Ra は約1.25 nm) が得られた。

Table 2 Electrical and optical properties of ITO (5 wt%) film grown in oxygen pressure of 10 Pa at T-S distance of 10 mm

Sample number	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Hall Mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Carrier Concentration (cm^{-3})	Average Transmittance (%)	Thickness (nm)
1	8.45×10^{-5}	53.5	1.38×10^{21}	83.7	315.
2	9.72×10^{-5}	58.9	1.09×10^{21}	82.7	321
3	8.78×10^{-5}	51.6	1.38×10^{21}	90.7	281

Fig. 4 Optical transmittance spectra of sample No. 1 listed in Table 2. The inset gives the proof of high transmittance.

Fig. 4にTable 2の試料番号1の透過率スペクトルを示す。図中の挿入図は、実際に書類（普通紙印刷物）の上にITO透明導電膜を置きデジタルカメラで撮影した写真である。(a)はITOを部分的に（写真点線内）堆積させたガラス基板上で、(b)はなにも堆積させていないガラスである。これより、印刷物の文字が通常ガラスとほとんど同様に明確に読み取ることができ高い透過率を有していることが分かった。透過率のスペクトル図より自由電子のプラズマ共鳴現象により長波長側（ $\lambda = 800 \text{ nm}$ 以上）で急激に減少し、大きなキャリア密度が得られていることが分かった。

このような低い抵抗率と高い可視光平均透過率を有したITO透明導電膜は、本実験手法において約70～80%の高い確率で再現性良く作製できることが分かった。

4. ま と め

レーザーエネルギー密度 $6 \text{ J}/\text{cm}^2$ 、繰り返し周波数30 Hzの高出力ArFエキシマレーザーを用いたPLD法でITO透明導電膜を作製し以下の結果を得た。

- ターゲット基板間距離を80 mmから10 mmまで近づけると、堆積レートは急激に増加し（約15倍）、抵抗率は単調に減少した。

- ターゲット基板間距離を10 mmとした場合、表面形態が大きく荒れ、透過率が減少した。
- ターゲット基板間距離を10 mmとし酸素分圧を通常の $3.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ から約30倍の10 Paに増加したとき、 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低抵抗率と高い透過率および平滑な表面形態を有するITO透明導電膜が再現性良く作製できた。

【文 献】

- J. P. Zheng and H. S. Kwok: Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1.
- A. Suzuki, T. Matsushita, Y. Sakamoto, N. Wada, T. Fukuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L56.
- 鈴木晶雄・松下辰彦・坂本吉亮・和田直己・奥田昌宏：真空，**39** (1996) 331.
- A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, T. Fukuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 5457.
- 鈴木晶雄・松下辰彦・福田智也・藤原秀規・奥田昌宏：電気学会論文誌A，**117** (1997) 405.
- 鈴木晶雄・藤原秀規・福田智也・青木孝憲・松下辰彦・奥田昌宏：真空，**41** (1998) 270.
- A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L71.
- H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey: J. Appl. Phys., **86** (1999) 6451.
- Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe and H. Hosono: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 2740.
- F. O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yosioka, M. Motoyama and K. Murai: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L377.
- A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L401.
- 守 昭人，他：応用物理学会学術講演会予稿集（平成13年春）31a-P15-22.
- 守 昭人，他：応用物理学会学術講演会予稿集（平成13年秋）13a-ZX-4.
- A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori and M. Okuda: 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, November 8, (2001).