パルスレーザー堆積法により 作製したアルミドーパ酸化亜鉛透明導電膜の超薄膜化*

中村 真貴^{*1}・生田 公洋^{*1}・青木 孝憲^{*1}
鈴木 晶雄^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

Ultra Thin Al-doped Transparent Conducting Zinc Oxide Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition Method

Masataka NAKAMURA^{*1}, Kimihiro IKUTA^{*1}, Takanori AOKI^{*1},
Akio SUZUKI^{*1}, Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}

^{*1}Department of Electronics, Information and Communication Engineering, 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 15, 2007, Accepted April 5, 2008)

Approximately 20~110 nm-thick Al-doped transparent conducting zinc oxide (AZO) films have been deposited on glass substrates at temperature of 200~300°C by pulse laser deposition (PLD) using ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). When fabricated at the substrate temperature of 260°C, 40 nm-thick AZO films showed the lowest resistivity of $2.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

1. はじめに

透明導電膜は、液晶テレビやプラズマテレビなどのフラットパネルディスプレイや太陽電池の透明電極として多く用いられており、材料には酸化インジウム錫 (ITO) が使われている。しかし、近年フラットパネルディスプレイが急速に普及したため、ITO の主要材料であるインジウム (In) の枯渇問題が懸念されている¹⁻²⁾。また最近では、ITO 粉末の毒性についても問題視されている。そこで ITO の代替材料として資源が豊富で安価な酸化亜鉛 (ZnO) が注目されている。現在、ITO は超薄膜領域と呼ばれる膜厚 50 nm 以下でも使用可能であるが、ZnO 系透明導電膜では 150 nm 以下で急激に特性が悪化する³⁾。その理由として島状構造から連続膜に移行するのに 50 nm 以上の膜厚が必要となるため、膜表面が粗くなり電気的特性が悪化することなどが挙げられる。我々は以前より、ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いたパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) によりガラス基板上に ZnO 系透明導電膜を作製したことについて報告してきた⁴⁻⁹⁾。今回は、材料に ZnO に酸化アルミニウム (Al_2O_3) を数%添加した AZO を用いて超薄膜領域での作製を行った。

2. 実験条件

Fig. 1 に AZO 透明導電膜の作製に用いた PLD 法の概略図を示す。成膜条件を Table 1 に示す。ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を用い、レーザーエネルギー密度を 1.2 J/cm^2 、繰り返し周波数を 10 Hz、基板を Corning#7059 ガラ

ス基板、到達真空度を $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 、酸素雰囲気圧を 0 Pa、基板-ターゲット間距離を 40 mm、基板温度を 200~300°C、膜厚を 20~110 nm まで変化させ実験を行った。ターゲットは PC 制御により回転運動させ、レーザービームが 1 ヶ所に集

Fig. 1 Illustration of pulsed laser deposition system for AZO films using ArF excimer laser.

Table 1 Preparation conditions.

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193$ nm)	
Laser Energy	60 mJ	
Laser Energy Density	1.2 J/cm^2	
Repetition Frequency	10 Hz	
Target	AZO (Al_2O_3 : 1.5 wt.%)	
Substrate	Corning #7059	
Target to Substrate Distance	40 mm	
Base Pressure	$\sim 10^{-4} \text{ Pa}$	
Gas Pressure	0 Pa	
Substrate Temperature	200~300°C	260°C
Film Thickness	40 nm	20~110 nm

* 平成19年11月15日 第48回真空に関する連合講演会で発表 (15P-20)

^{*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)

中しないようにしてターゲット表面の損傷を防止した。膜の評価は、膜厚測定には段差膜厚計、抵抗率などの電気的特性には van der Pauw 法によるホール効果測定装置、透過率には自記分光光度計を用いて測定を行った。膜厚と膜の反射率の関係から反射防止効果が起こり、透過率が100%になることがある。これはダブルビーム分光計のリファレンスにガラス基板、サンプルには成膜されたガラス基板を用いたからである。また、表面・断面観察は電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM)、結晶構造分析は X 線回折装置 (XRD) で測定した。

3. 実験結果及び考察

膜厚40 nm 一定として基板温度200~300℃まで変化させ実験を行った。Fig. 2 にそのときの電気的特性を示す。基板温度の上昇に伴い抵抗率は減少し、基板温度260℃のとき最も低い抵抗率 $2.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、ホール移動度 $27.7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $8.64 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の良好な値が得られた。さらに基板温度を上昇させると抵抗率は増加した。この要因として基板温度を上昇させたことにより、酸素欠陥が減少しキャリア密度の値が小さくなったためと考えられる。また、移動度は基板温度260℃までは結晶性が向上したため増加した。その結果として基板温度260℃で抵抗率が最も低い値になった。

Fig. 2 Substrate temperature dependence of electric properties for AZO films.

Fig. 3 Substrate temperature dependence of XRD spectra for AZO films.

Fig. 3 に基板温度依存性の X 線回折結果を示す。基板温度を上昇させると共に、ZnO(0002)面の回折ピークが大きくなった。この要因として、基板温度を上昇させたことにより結晶化が促進され結晶構造が改善されたと考えられる。これは Fig. 1 に示す移動度の増加と一致している。

Fig. 4 に基板温度260℃で作製した膜の光学的特性を示す。可視光領域 (波長400~700 nm) における平均透過率は全ての膜で90%以上を有しており、最も低い抵抗率を得た基板温度260℃の時の平均透過率は94.2%で、透明導電膜として十分機能する値が得られた。

次に、基板温度を260℃一定として膜厚を20~110nm まで変化させ実験を行った。Fig. 5 に電気的特性を示す。膜厚が20 nm の時、抵抗率 $3.91 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、ホール移動度 $22.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $7.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値が得られた。さらに膜厚を増加させた場合、抵抗率が減少し、膜厚が40 nm の時、 $2.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、膜厚が110 nm の時に $2.14 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ となった。この主な要因としては、膜厚の増加と共に結晶性が向上し、これが移動度の増加につながったためと考えられる。

Fig. 6 に膜厚依存性の X 線回折結果を示す。膜厚を増加させると共に、ZnO(0002)面の回折ピークが大きくなった。また半値幅を求めたところ、膜厚20 nm, 40 nm, 110 nm

Fig. 4 Optical properties of 40 nm-thick AZO film prepared at substrate temperature of 260°C.

Fig. 5 Film thickness dependence of electric properties for AZO films.

Fig. 6 Film thickness dependence of XRD spectra for AZO films.

Fig. 7 Film thickness dependence of optical properties for AZO films.

それぞれ 0.5500° , 0.3845° , 0.2979° であった。また、Fig. 5の膜厚増加に伴いホール移動度が増加しているために結晶粒界などの散乱が少ないことが挙げられる。これらのことから結晶性が良くなっていると考えられる。

Fig. 7に光学的特性の膜厚依存性を示す。可視光領域（波長400～700 nm）における平均透過率は全ての膜で90%以上を有し、膜厚20 nmで95.1%，40 nmで94.2%，110 nmで96.6%の値が得られた。また、長波長側の透過率が減少した要因として、膜厚の増加とそれに伴う膜中に含まれる自由電子の増加によるプラズマ共鳴現象が考えられる。

Fig. 8に膜厚20 nm, 40 nm, 110 nmのFE-SEM像およびAFM像を示す。SEM像より全ての膜で、剥離や空隙などは確認できず、膜厚20 nmでも島状構造は確認できなかった。超薄膜領域で島状構造が確認できなかった要因としては、最適化されたPLD法を用いた成膜方法では、ターゲット材料を原子レベルまで分解または溶解して基板に堆積させているため、膜厚20 nmでも膜形成ができたと考えられる。また、表面平均粗さ R_a は膜厚20 nmで1.78 nm, 40 nmで2.41 nm, 110 nmで3.19 nmで膜厚が増加すると共に粗くなった。これは結晶性の向上により、結晶の粒径が大きくなったためと考えられる。

4. ま と め

PLD法でガラス基板上にAZO透明導電膜を作製し、以下の結果を得た。

1) 基板温度260℃、膜厚40 nmの時、最も低い抵抗率

Fig. 8 FE-SEM and AFM images of AZO films with (a) 20 nm-thick, (b) 40 nm-thick, (c) 110 nm-thick.

$2.61 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の良好な値が得られた。

2) 超薄膜領域の膜厚20 nmにおいても、抵抗率 $3.91 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗なAZO透明導電膜が得られた。

3) いずれの薄膜も可視光領域における平均透過率は90%以上を有していた。

4) FE-SEMおよびAFMにより、超薄膜領域（膜厚20 nm）において島状構造は確認できず、また表面平均粗さ R_a は1.78 nmの平坦な膜が得られた。

〔文 献〕

- 1) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L71.
- 2) 南内 嗣: 応用物理 **75**, 1218 (2006).
- 3) T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 051915.
- 4) A. Suzuki, T. Matsushita, Y. Sakamoto, N. Wada, T. Fukuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 5457.
- 5) Holmelund, E, Schou, J, Thestrup, B, Tougaard, S, Johnson, E, Nielsen, M. M, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004. Vol. 79 Issue 4-6. p1137.
- 6) H. Agura, Y. Takase, A. Nakamura, Y. Higashimura, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, M. Okuda: Shinku, **49** (2006) 562.
- 7) H. Agura, K. Uehara, K. Takahashi, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, M. Okuda: Shinku, **49** (2006) 377.
- 8) Y. Takase, H. Agura, A. Nakamura, Y. Higashimura, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, M. Okuda: Shinku, **49** (2006) 153.
- 9) A. Suzuki: Shinku, **50** (2007) 118.