真空蒸着およびRFイオンプレーティングによるITO膜の作製

大工原 茂樹*

ITO Films Prepared by Vacuum Deposition and RF Ion Plating

Shigeki DAIKUHARA*

Key Words : ITO Film, Vacuum Deposition, RF Ion Plating

ITO膜を真空蒸着およびRFイオンプレーティングで成膜する場合の成膜条件と膜特性について、低抵抗化、低温プロセス化に注目し述べる。また、現在、生産に用いられている成膜装置についても簡略に述べる。

透過分光特性)の変化について述べる。また、現在、ITO膜の量産に用いられている真空蒸着およびRFイオンプレーティング用の成膜装置についても簡単に述べる。

1. はじめに

液晶ディスプレイの高性能化および需要の拡大によって、透明導電膜として用いられるITO (Indium Tin Oxide) 膜についても、低抵抗化、低温プロセス化、量産性向上が要求されている。

ITO膜の生産は、真空蒸着による成膜が最も早くから実用化されていたが、低抵抗化に限界が見えていることや、カラーフィルター上への低温(200℃以下)での成膜が困難なことなどから、現在では、スパッタリングによる成膜が主流となつつある。しかし、真空蒸着装置にRF(Radio Frequency)電源を追加することで実現できるRFイオンプレーティング¹⁾によれば、低抵抗化、低温成膜が可能であることから、最近、量産設備による生産が始められ、新技術として注目されている。

本稿では、真空蒸着およびRFイオンプレーティングによるITO膜の作製に関して、実験装置を使用して検討した成膜条件と、その膜特性(比抵抗、

2. 成膜条件と膜特性

2. 1 成膜装置および評価方法

成膜条件の検討に用いた装置は、真空槽の内径800mm、高さ1200mmの円筒縦型で前扉式である。高真空排気系は18インチの油拡散ポンプを2本使用し、-130℃程度の冷凍トラップを併用している。真空槽内部の構成を図1に示す。蒸発源

図1 真空槽内部構成図

* ㈱シンクロン（〒140 東京都品川区南大井3-2-6）
SHINCRO Co., Ltd. (2-6, Minami-Ohi 3-
chome, Shinagawa-ku, Tokyo 140)

には電子銃を用い、ベースプレート中心より240 mm偏心した位置にハースが設置されている。基板は $\phi 718$ mmの円板状のホルダーにセットし、電子銃の上600 mmの位置で公転させながら成膜した。イオンプレーティングに用いるRFは13.56 MHzを用い、電子銃の上に設置されたコイル状の電極に印加され、マッチングは自動調整できる。蒸発材はITO焼結タブレット (5 wt% SnO₂) を使用したが、電子銃で加熱蒸発すると酸素が分離し、酸素の欠乏した著しく透過率の低い膜となるため、酸素を導入しながら成膜する必要がある。酸素ガスの導入は、マスフローコントローラーを使用し、成膜中、一定流量流し続けた。したがって、これから述べる成膜条件もガス流量によって圧力は異なっている。酸素ガス流量が、30, 60, 90 SCCMの時の圧力は、それぞれ1.6, 2.4, 3.9 $\times 10^{-2}$ Paである。成膜速度は水晶式成膜コントローラーを使用し、成膜中一定になるように電子銃電力を自動制御した。基板加熱はニクロム線のシーヒーターを使用し、基板裏面から加熱した。基板は青板ガラスおよび光学ガラスBK 7を使用し、膜厚は1500 Å程度とした。

膜特性については、膜厚を表面粗さ計、膜の抵抗を4探針法により測定し、比抵抗を求めた。透過率は分光光度計を用い、基板を含んだ透過率で示した。さらに、膜の外観をSEMで観察し、X線回折で結晶性を調べた。

2. 2 成膜条件による比抵抗の変化

2. 2. 1 真空蒸着

真空蒸着では、低温で実用的なITO膜を得ることは困難なので、基板温度300°C, 200°Cについて検討した。成膜速度は一般的な値である3 Å/secおよび、かなり遅い値である1 Å/secとし、酸素ガス流量を変化した時の膜の比抵抗を図2に示す。この結果、当然のことながら、成膜速度が速い方が最適酸素ガス流量は大きい。また、1 Å/secの場合は、酸素ガス流量が30~80 SCCMという広い範囲でほぼ一定の比抵抗の膜が得られた。この時の比抵抗の値は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

基板温度200°Cの場合は、1 Å/secでしか透明導電膜としてのITO膜は得られなかった。この時の比抵抗は $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

図2 真空蒸着によるITO膜の比抵抗

- ① 基板温度 300°C, 成膜速度 3 Å/sec
- ② 基板温度 300°C, 成膜速度 1 Å/sec
- ③ 基板温度 200°C, 成膜速度 1 Å/sec

図3 RFイオンプレーティングによるITO膜の比抵抗

基板温度 300°C, RF電力 200W

成膜速度

- ① 4 Å/sec, ② 5 Å/sec
- ③ 6 Å/sec, ④ 7 Å/sec

2. 2. 2 RFイオンプレーティング

基板温度300°C, RF電力を200Wとし、成膜速度を変化した場合の、酸素ガス流量と膜の比抵抗の関係を図3に示す。これによれば、成膜速度が速いにもかかわらず、比抵抗が最小となる酸素ガス流量は、真空蒸着に比較して少ない。これはRF放電によって酸素ガスが活性化しているためと考えられる。図示はしないが、RF電力を100W

から600Wまで変化させると、比抵抗を最小とするための酸素ガス流量は、RF電力100, 200, 400, 600Wに対して、それぞれ37, 30, 18, 15SCCMであった。また、比抵抗は $1.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、真空蒸着における値よりかなり小さい。

基板温度200℃においても、成膜条件に関しては同様な傾向がある。RF電力200, 400Wに対して、最適ガス流量は55, 30SCCMで、比抵抗は $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。サンプルによっては、比抵抗が $1.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の、基板加熱300℃とほとんど変わらない膜も得られている。

基板無加熱の場合は、比抵抗はRF電力に依存し、大きく変化する。RF電力200Wでは、最適条件の酸素ガス流量60SCCMの時、比抵抗 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるが、RF電力を1000Wにすると、酸素ガス流量20SCCMで、 $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜が得られた。この成膜中の基板温度上昇は45℃程度であった。各基板温度における比抵抗のRF電力依存性を図4に示す。

2. 3 比抵抗と透過率の関係

ITO膜は、波長400～800nmの可視領域において、ほとんど透明である。しかし、比抵抗が最小値となる膜は、わずかに吸収を持っている。図5に、基板温度200℃、RF電力200W、成膜速度6

Å/secで成膜した3サンプルの透過分光特性を示す。ITO膜は屈折率が1.8～2.0で、ガラス基板（屈折率1.52程度）に成膜すると、干渉効果によって波状の分光特性を示す。波の高い極値部分が光学の膜厚（形状膜厚と屈折率の積）が波長の1/4の偶数倍で、このサンプルの膜厚では、500～550nmのピーク部分が、波長の2/4倍になっている。この部分で、基板の透過率曲線に接すれば、この波長において膜に吸収がないと判断できる。もし離れていれば、その分だけ吸収を持っている。図5の例では、③のサンプルが最も吸収が少ない。この3サンプルは、酸素ガスの導入量が異なるだけで、他の成膜条件は同じである。比抵抗は②のサンプルが最も低く、 $1.51 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であるが、③は②より膜の酸化が進み、膜の吸収は減少しているが、比抵抗は $1.70 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と増加している。①は、酸素ガス流量を少なくしたサンプルであるが、酸素不足となり、膜の吸収が増加し、比抵抗も $1.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と増加している。この結果から、比抵抗が最小となる膜は、可視域での透過分光特性において、ある程度の吸収を持っていることがわかる。この傾向は、基板温度が300℃および無加熱でも同様であった。た

図4 比抵抗のRF電力依存性
成膜速度 6 Å/sec
基板温度
① 300℃, ② 200℃, ③ 無加熱

図5 基板温度 200℃の透過分光特性
RF電力 200W, 成膜速度 6 Å/sec
O₂ガス流量
① 50sccm, ② 55sccm, ③ 60sccm

図6 各基板温度における透過分光特性
RFイオンプレーティング
① 300℃, ② 200℃, ③ 無加熱
真空蒸着
④ 300℃

だし、基板温度が高ければ、全体的に吸収は少なくなり、基板温度300℃で比抵抗 $1.30 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜の吸収は約2%である。真空蒸着および各温度でのRFイオンプレーティングによる膜の透過分光特性を図6に示す。これらは、各温度における最も比抵抗の低くなる成膜条件のものである。

2. 4 膜の外観と結晶性

真空蒸着とRFイオンプレーティングの膜の外観をSEMで観察すると、RFイオンプレーティング膜の方が表面が平滑である。ただし、RF電力が1000Wの無加熱での膜は凹凸が大きい。

X線回折により結晶性を調べると、真空蒸着によるITO膜は典型的な多結晶膜であるが、RFイオンプレーティング膜は、〈222〉方向への配向性が強くなっている。また、RFイオンプレーティングによる基板無加熱の膜は非晶質であった。

3. ITO膜の量産装置

ITO膜の量産には、大型バッチ式か、インライン式の装置が使用されるが、真空蒸着とRFイオ

図7 量産装置による真空蒸着ITO膜の透過分光特性のバラツキ

ンプレーティングにはバッチ式が、スパッタリングにはバッチ式、インライン式がともに用いられる。

真空蒸着およびRFイオンプレーティングに用いられているバッチ式の量産装置は、真空槽の直径が約2mの円筒縦型で、基板は、内部に設けられた回転する円筒に縦にセットする、いわゆるカールセル型である。電子銃は、真空槽中央に、段違いに複数台設置されている。膜厚分布は、電子銃の配置と、基板直前に設置された膜厚補正板(形を整えた遮蔽板)により調整する。1バッチでの処理量は、300mm角の基板で45枚である。処理時間は、排気時間、加熱時間を含めて、1バッチ40~60分である。この装置における成膜条件と膜質の関係は、本項の前半で述べた実験装置による結果と、絶対値は若干異なるが、傾向は同様である。図7に、このタイプの量産装置を用い、真空蒸着で成膜したITO膜の透過分光特性を示す。このデータは、膜厚、膜質にむらの生じ易い縦方向の長さ900mmにわたって、150mm間隔で7点測定したものである。成膜条件は、基板温度300℃、平均成膜速度 $3.9 \text{ \AA/sec}$ 、平均膜厚は $2660 \text{ \AA}$ である。ここで、各測定曲線の基板上での位置に関しては、膜厚分布が膜厚補正板の形によって調整できるため、示してもあまり意味を持たないので省略した。この図では、バラツキの程度を見ていただきたい。透過分光特性の波のずれは、ピーク値の波長のずれが光学的膜厚のずれを、振幅の

違いが屈折率の違いを，ピークの高さの違いが吸収の量の違いを表わしている。この例では，光学膜厚分布は $\pm 3\%$ である。また，別に測定した比抵抗のパラッキは $1.9\sim 2.5\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲内であった。

4. おわりに

真空蒸着およびRFイオンプレーティングによるITO膜の作製について述べた。まとめると、

- (1) 基板温度 300°C において，真空蒸着とRFイオンプレーティング膜は，ほぼ同等の透過率を持つが，比抵抗はRFイオンプレーティング膜の方が低い。
- (2) 基板温度 200°C の時，真空蒸着では成膜速度を $1\text{ \AA}/\text{sec}$ 程度にしなければならないが，RFイオンプレーティングでは，基板温度 300°C の時と同じ成膜速度で，それほど差のない膜が得られる。
- (3) RFイオンプレーティングでは，基板無加熱で

も透明導電膜として実用に供せられる膜が得られる。

ITO膜は，膜特性において，今後さらに高性能化が要求されている。現在主流となりつつあるスパッタリングによる成膜に関しても，要求を十分に満たしているとは言えない。このような状況でどのような成膜方法によればさらに低抵抗化が可能なのか，また，限界はどの程度なのかという観点での研究が進められている。

RFイオンプレーティングに関しても，その成膜条件，膜特性についての研究は十分ではなく，さらに膜特性の改善が期待できる技術であることから，今後の研究の成果が待たれる。

(1991-11-11 受理)

文 献

- 1) 村山洋一，松本政之，柏木邦宏；応用物理，43，687 (1974)