

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77453

(P2010-77453A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/34 (2006.01)	C23C 14/34 A	4K029
C23C 14/08 (2006.01)	C23C 14/08 C	5G307
H01B 5/14 (2006.01)	H01B 5/14 A	5G323
H01B 13/00 (2006.01)	H01B 13/00 503B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-243468 (P2008-243468)	(71) 出願人	000153591
(22) 出願日	平成20年9月23日 (2008.9.23)		株式会社巴川製紙所
			東京都中央区京橋一丁目7番1号
		(72) 発明者	竹地 佑介
			静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株
			式会社巴川製紙所内
		(72) 発明者	茂木 克己
			静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株
			式会社巴川製紙所内
		(72) 発明者	小林 健吉郎
			静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立
			大学法人静岡大学内
		Fターム(参考)	4K029 AA09 AA24 BA49 BC09 CA05
			DC05 DC35 DC39
			5G307 FA01 FA02 FB01 FC09
			5G323 BA02 BB05

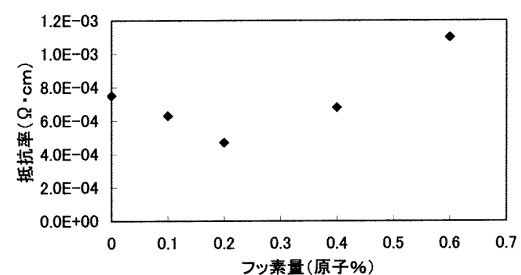
(54) 【発明の名称】 スパッタリング用ターゲット、それを用いた透明導電膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、低抵抗な膜を得るためのスパッタリング用ターゲットおよびそれを用いて形成される透明導電膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ素を含有し、前記フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%以上0.5原子%未満であるスパッタリング用ターゲット。また、酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ化アルミニウムを含有し、フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%以上0.5原子%未満であるターゲットを使用し、スパッタリングにより基板上に透明導電膜を形成する透明導電膜の製造方法。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ素を含有し、前記フッ素の量が全原子数に対して 0.1 原子%以上 0.5 原子%未満であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット。

【請求項 2】

酸化アルミニウムの量が全原子数に対して 1 ~ 4 原子%であることを特徴とする請求項 1 に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項 3】

フッ化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のスパッタリング用ターゲット。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のスパッタリング用ターゲットを用いて得られることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 5】

酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ化アルミニウムを含有し、フッ素の量が全原子数に対して 0.1 原子%以上 0.5 原子%未満であるターゲットを使用し、スパッタリングにより基板上に透明導電膜を形成することを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は酸化亜鉛を主材料とするスパッタリング用ターゲットおよび該ターゲットを用いてなる透明導電膜及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来主に使われている透明導電膜は、酸化インジウムに酸化錫を添加した ITO や酸化錫に酸化アンチモン、フッ素をドーブした TAO、TFO 等である。酸化インジウムに酸化錫を添加した ITO はインジウムが希少金属で高価であるために、コスト高という問題があった。また TAO や TFO は透明性が低く、導電性も不十分であった。

一方で酸化亜鉛は資源が豊富にあり低コストで高い透明性や導電性、および化学的安定性を有しており、透明導電膜として注目されている。酸化亜鉛系透明導電膜はスパッタリング法をはじめとし、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD 法、めっき法など各種製膜法で形成させることが出来る。その中でもスパッタリング法は、比較的結晶性が良好で大面積に膜を形成させるのに適した方法である。

【0003】

従来、酸化亜鉛膜にアルミニウムやガリウム等を添加することにより、高い導電性を得られることが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。一方、酸化アルミニウムを添加した酸化亜鉛を用いてスパッタリング法により低抵抗な膜を形成することも提案されている。しかし従来の技術によれば、酸化亜鉛系透明導電膜が実用レベルにいたることはなかった。これは通常のスパッタリング法では放電空間で発生する高エネルギー荷電粒子が基板表面に入射することによって膜中に残留応力を発生させると共に、さまざまな結晶欠陥が生じる。その結果ドーピング効果の低下やキャリア移動度の減少により、膜の低抵抗性が妨げられていた。

【0004】

【特許文献 1】 特開 2008 - 16240 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、このような課題に対処しようとするものであり、低抵抗な膜を得るためのスパッタリング用ターゲットおよびそれを用いて形成される透明導電膜及びその製造方法を

10

20

30

40

50

提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上述した課題を解決するために種々の研究を重ねた結果、酸化亜鉛を主材料とし、アルミニウムとフッ素が添加されたターゲットを用いることで本発明を完成するに至った。

前記課題を解決する第1の態様は、酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ素を含有し、前記フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%以上0.5原子%未満であることを特徴とするスパッタリング用ターゲットである。

【0007】

また、第2の態様は、第1の態様に加えて酸化アルミニウムの量が全原子数に対して1~4原子%であることを特徴とするスパッタリング用ターゲットである。

また、第3の態様は、第1又は2の態様に加えてフッ化アルミニウムを含むことを特徴とするスパッタリング用ターゲットである。

また、本発明の透明導電膜は、前記第1乃至3の態様のスパッタリング用ターゲットを用いて得られることを特徴とする。

また、本発明の透明導電膜の製造方法は、酸化亜鉛、酸化アルミニウム及びフッ化アルミニウムを含有し、フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%以上0.5原子%未満であるターゲットを使用し、スパッタリングにより基板上に透明導電膜を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によればアルミニウム添加酸化亜鉛にさらにフッ素を添加したターゲットを用いて酸化亜鉛透明導電膜を作成することにより、従来の酸化亜鉛透明導電膜よりも低抵抗化を達成させることができた。

特許文献1では、フッ化亜鉛を用いて透明導電膜を作製しているが、フッ素の量が0.5~3原子%である。本発明においては、0.5原子%未満と非常に微量でフッ素の低抵抗効果を発揮することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明の透明導電膜の製造方法に適用するスパッタリング装置の一例を示す。スパッタリング装置においては真空排気系8とスパッタガス導入管6がチャンバ(スパッタ室)100と連結されている。

チャンバ100内にマグネットを内蔵した陰極3により支持されたターゲット4と透明導電膜を形成するガラス基板2を陽極1と対向配置する。

【0010】

まず、チャンバ100内を 2.0×10^{-3} Torr以下まで減圧し、安定化させた後、セラミックヒータ5の電源を入れてガラス基板2を100 程度に加熱し、アルゴンガスをスパッタガス導入管6からチャンバ100内に 2.0×10^{-3} Torr程度になるように供給する。

チャンバ100内の圧力は、 $1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ Torrの範囲で調整するのが好ましい。 1×10^{-3} Torr未満の圧力では、放電が安定せず、異常放電しやすくなる。 10×10^{-3} Torrより高い圧力では、プラズマ密度が低くなり、スパッタ効率が悪くなると共に、粗密な膜になりやすい。

ガラス基板2の温度は100 ~ 200 の範囲で調整するのが好ましい。200 より高い温度では抵抗率に起因する電子濃度の低下が起りやすく、100 未満の温度では、抵抗率に起因する酸化亜鉛の結晶化が十分に行われなくなり、抵抗率の上昇が起りやすいためである。

【0011】

次にチャンバ100内の圧力が安定した後、高周波電源7により陰極3に13.56 MHzの高周波電力を印加し、100 Wの出力でターゲット4をスパッタさせ、2時間堆積反応を行う。出力は80 Wから120 Wの範囲で調整するのが好ましい。80 W未満の出力では十分な結晶成長を達成することができず、抵抗率の上昇をもたらしやすい。120 Wより高い場合では逆に薄膜表面に損傷を与えてしまい、結晶構造の乱れた膜ができ、抵抗率が上昇しやすい。

スパッタさせ堆積された透明導電膜の厚さは50～4000 程度である。

【0012】

前記ターゲット4としては、酸化亜鉛、アルミニウム及びフッ素を含有し、前記フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%以上0.5原子%未満であることが必要であり、更に0.1原子%以上0.4原子%以下が好ましい。フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%未満である場合は、フッ素添加の効果が現れず、抵抗率が低下しない。一方、0.5原子%以上である場合は、電子濃度の低下を招き、抵抗率が上昇してしまう。また、ターゲット4としては、酸化アルミニウムの量が全原子数に対して1～4原子%であることが、電子濃度を上昇させ、抵抗率を低下させるために好ましい。

上記のようにターゲット4のフッ素の量及びアルミニウムの量を調整するために、酸化亜鉛（以下、ZnOという）、酸化アルミニウム（以下、Al₂O₃という）及びフッ化アルミニウム（以下、AlF₃という）を用いることが必要である。ターゲット4は、これらのZnO、Al₂O₃及びAlF₃を粉末にしたものを混合して陰極3上におかれる。特にターゲット4のフッ素の量及びアルミニウムの量を調整するために、AlF₃の量を変えることが容易に制御することができるため好ましい。

【0013】

本発明のターゲット4としては、酸化ガリウム（Ga₂O₃）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化錫（SnO₂）、酸化アンチモン（Sb₂O₅）、酸化テルル（TeO₂）などの酸化物を含有してもよい。

【0014】

本発明における基板としては特に制限はなく、金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス、プラスチック等、通常真空製膜で製膜する際に使用される基板はいずれも使用することが出来る。また基板の加熱温度も20～500 程度好ましくは20～200 程度の範囲で選択することができる。

【0015】

次に実施例により本発明を説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】

【0016】

図1の高周波マグネトロンスパッタリング装置を使用し、陽極1上にガラス基板2を設置し、陰極上3にはターゲット4として、ZnO粉末とAl₂O₃粉末（酸化アルミニウムの量が全原子数に対して2.5原子%）とAlF₃粉末（フッ素の量が全原子数に対して0.1原子%）とをよく混合したものを配置した。

チャンバ100内を2.0×10⁻³ Torr以下まで減圧し、安定化させた後、セラミックヒータ5の電源を入れてガラス基板2を100 に加熱し、スパッタガス導入管6からアルゴンガスをチャンバ100内に2.0×10⁻³ Torrになるように供給した。

【0017】

チャンバ100内の圧力が安定した後、高周波電源7により陰極に13.56 MHzの高周波電力を印加し、100 Wの出力でターゲット4をスパッタさせ、2時間堆積反応を行った。

得られた膜の抵抗率及び電子濃度はファンデアポール法によって測定し、抵抗率6.3×10⁻⁴ Ω・cm、電子濃度4.1×10²⁰ cm⁻³であった。

【実施例2】

【 0 0 1 8 】

ターゲット 4 に添加する AlF_3 粉末としてフッ素の量が全原子数に対して 0.2 原子 % のものを使用する以外はすべて実施例 1 と同じとし、スパッタリング法により透明導電膜を形成した。得られた膜の抵抗率は $4.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、電子濃度 $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【 実施例 3 】

【 0 0 1 9 】

ターゲット 4 に添加する AlF_3 粉末としてフッ素の量が全原子数に対して 0.4 原子 % のものを使用する以外はすべて実施例 1 と同じとし、透明導電膜を形成した。得られた膜の抵抗率 $6.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、電子濃度 $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

10

【 0 0 2 0 】

[比較例 1]

ターゲット 4 として AlF_3 粉末を含有させない以外（フッ素の量が全原子数に対して 0 原子 %）はすべて実施例 1 と同じとし、透明導電膜を形成した。得られた膜の抵抗率 $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、電子濃度 $3.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【 0 0 2 1 】

[比較例 2]

ターゲット 4 に添加する AlF_3 粉末としてフッ素の量が全原子数に対して 0.6 原子 % のものを使用する以外はすべて実施例 1 と同じとし、透明導電膜を形成した。得られた膜の抵抗率 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、電子濃度 $3.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

20

【 0 0 2 2 】

得られたアルミニウム、フッ素ドーパ酸化亜鉛透明導電膜について、膜の抵抗率とターゲット中のフッ素量との関係を測定した結果を図 2 に示した。

図 2 に見られるようにフッ素の量が全原子数に対して 0.1 原子 % 以上 0.5 原子 % 未満の実施例 1 ~ 3 の場合は、膜の抵抗率が極めて低いことが確認された。特にフッ素の量が全原子数に対して 0.1 原子 % 以上 0.4 原子 % 以下の場合では、抵抗率が $7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ より低く、極めて抵抗を低減させる効果があることが確認された。

【 0 0 2 3 】

また、得られたアルミニウム、フッ素ドーパ酸化亜鉛透明導電膜について、膜の電子濃度とターゲット中のフッ素量との関係を測定した結果を図 3 に示した。

30

図 3 に見られるようにフッ素の量が全原子数に対して 0.1 原子 % 以上 0.5 原子 % 未満の実施例 1 ~ 3 の場合は、 $4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子濃度を有し高いことが確認された。電子濃度が高い場合は、導電性に起因する電子の数が多いため、抵抗率を低下させることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 本発明に用いられるスパッタリング装置の一例を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施例の結果から得られた膜の抵抗率とターゲット中のフッ素量との関係を示した図である。

【 図 3 】 本発明の実施例の結果から得られた膜の電子濃度とターゲット中のフッ素量との関係を示した図である。

40

【 符号の説明 】

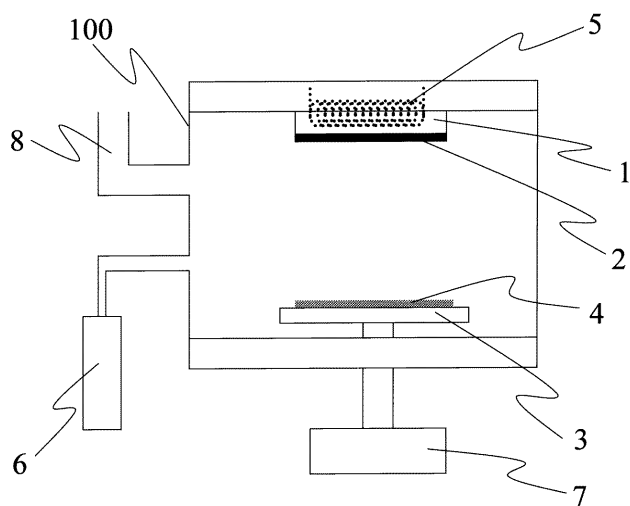
【 0 0 2 5 】

- 1 陽極
- 2 ガラス基板
- 3 陰極
- 4 ターゲット
- 5 セラミックヒータ
- 6 スパッタガス導入管
- 7 高周波電源

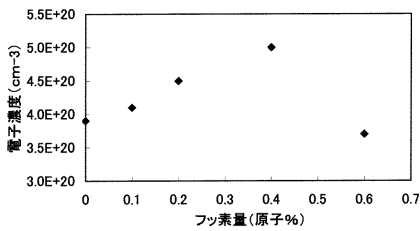
50

8 真空排気系

【図 1】



【図 3】



【図 2】

