

(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2004-183038

(P2004-183038A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

C23C 14/16

C23C 14/24

F I

C23C 14/16

C23C 14/24

Z

N

テーマコード (参考)

4K029

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-350571 (P2002-350571)

(22) 出願日 平成14年12月3日 (2002.12.3)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 大橋 直樹

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 羽田 肇

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 大垣 武

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立

行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA24 BA10 BB02 BB03

BD02 CA01 DB18

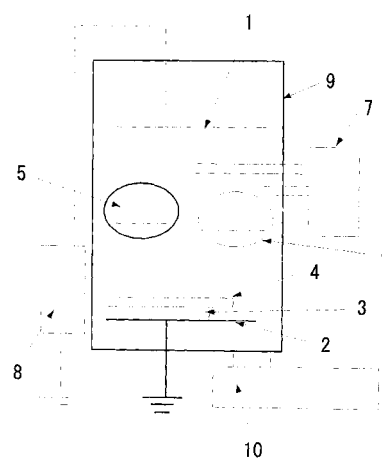
(54) 【発明の名称】 n型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法

(57) 【要約】

【課題】電気抵抗体、センサー材料を含む電子材料として有用な酸化亜鉛への低接触抵抗電極の形成。

【手段】インジウム金属を加熱・蒸発させ、これを酸化亜鉛表面に固着させて電極を形成する。この際、インジウム金属の酸化による接触抵抗の上昇を避けるため、特に、直流プラズマを利用して蒸着インジウムの密着性を向上させる。さらに、インジウム金属の蒸着の後に、直流プラズマの発生を停止し、真空を破ることなく、インジウム金属電極上に、酸化防止のための貴金属膜を蒸着させるとよい。インジウム金属の圧着や通常の蒸着に比べて高い密着性が得られるため、安定したオーミック性と低抵抗性が実現される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空槽に、直流プラズマ放電を可能とするためのアノード電極と該アノード電極に対向して配置したカソード電極と、インジウム金属の真空加熱蒸着を実現するに足る高温を実現できるインジウム金属を充填した加熱容器と、を配置し、該カソード電極上に n 型伝導性酸化亜鉛を用いた電気、電子素子を配置し、該真空槽内を排気し、しかる後に、アルゴンガスを真空槽に導入し、直流プラズマが発生するに適当な圧力を保持し、直流プラズマが発生した状態において、インジウム金属を加熱・蒸発させて、n 型伝導性酸化亜鉛表面に直流電界下でプラズマを照射しながらインジウムを蒸着させてインジウム金属電極を形成することを特徴とする n 型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法であって、インジウム金属の蒸着の後に、直流プラズマの発生を停止し、真空を破ることなく、インジウム金属電極上に、酸化防止のための貴金属膜を蒸着させることを特徴とする n 型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、n 型伝導性を特徴とする酸化亜鉛を用いた電気抵抗体、センサー、バリスター、透明電極などの電気、電子素子の酸化亜鉛上へ低抵抗でオーミック性の良い金属電極を形成する方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

一般に、金属と半導体との接合においては、金属の仕事関数と半導体の電子親和力によって決定されるエネルギー障壁が形成されるため、オーミック性に優れた低抵抗電極を形成するには、様々な努力がなされてきている。これまで、電気、電子素子に利用される酸化亜鉛へのオーミック電極は銀ペースト等の金属微粒子を分散させたペーストの塗布とその焼き付け、あるいは、金をはじめとする金属のスパッタ蒸着によって形成されてきた。

【0003】

また、インジウムが低抵抗の電極として利用可能であることが知られてきている。特に、n 型にドーピングされた酸化亜鉛に対してインジウムが有効である（例えば、非特許文献 1 参照）。インジウム電極の形成には、インジウム箔を圧着する方法、インジウム・ガリウム系アマルガムを塗布する方法、あるいは、インジウム系の金属を半田として利用する方法が用いられている。

30

【0004】

【非特許文献 1】

N. Ohashi et al., Japanese Journal of Applied Physics Vol. 38, pp 5028 - 5032, 1999

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

酸化亜鉛へのインジウム電極の形成方法において、インジウム・ガリウム系のアマルガムを塗布すると、酸化亜鉛との反応が起こり、酸化亜鉛単結晶表面にダメージを与えることがあった。さらに、焼き付けを必要とする電極では、温度履歴に敏感な酸化亜鉛の欠陥構造を変質させてしまうこともあった。また、塗布による方法では微小な素子への電極形成が困難である。

40

【0006】

上記の非特許文献 1 に示されるように、酸化亜鉛に対してインジウムが高濃度に拡散した場合、亜鉛とインジウムとからなる複合酸化物を形成する可能性があり、この複合酸化物は絶縁体になり易い性質を持つ。

【0007】

50

通常のインジウム蒸着では、インジウムが酸化亜鉛に拡散してこのような問題を引き起こす可能性がある。さらに、インジウムが酸化されることによって、電極の特性が失われることがある。

【0008】

本発明の課題は、電気、電子素子に利用されるn型伝導性を特徴とする酸化亜鉛との接触抵抗が小さく、また、耐酸化性に優れたインジウム金属電極を蒸着法により形成することである。特に、1ミリを下回るサイズの小型の良質なインジウム金属電極をn型伝導性酸化亜鉛膜上に形成すること、また、熱処理を施すことなく、すなわち、酸化亜鉛材料の欠陥構造や不純物の状態を変化させることなく、小型の電極を形成する技術を提供することを課題とする。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、低い接触抵抗を実現してくれる金属であるインジウムを酸化亜鉛に拡散せず、且つ密着性よく付着させる条件で蒸着する方法を見出した。

この方法によれば、インジウム金属が付着しないための覆いをマスクによってかけ、必要な部分にのみ蒸着することが可能であり、小型の電極を容易に形成することができる。

【0010】

さらに、蒸着膜は薄く、また、酸化亜鉛を室温で蒸着した後に、大気中に曝すと、インジウムが酸化して電極としての特性が損なわれるため、耐酸化性に優れた被膜を連続して蒸着することによってこの問題も解決可能であることを見出した。

20

【0011】

すなわち、本発明は、(1)真空槽に、直流プラズマ放電を可能とするためのアノード電極と該アノード電極に対向して配置したカソード電極と、インジウム金属の真空加熱蒸着を実現するに足る高温を実現できるインジウム金属を充填した加熱容器と、を配置し、該カソード電極上にn型伝導性酸化亜鉛を用いた電子素子を配置し、該真空槽内を気し、しかる後に、アルゴンガスを真空槽に導入し、直流プラズマが発生するに適当な圧力を保持し、直流プラズマが発生した状態において、インジウム金属を加熱・蒸発させて、n型伝導性酸化亜鉛表面に直流電界下でプラズマを照射しながらインジウムを蒸着させてインジウム金属電極を形成することを特徴とするn型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法、である。

30

【0012】

また、本発明は、(2)上記(1)の酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法であって、インジウム金属蒸着の後に、直流プラズマの発生を停止し、真空を破ることなく、インジウム金属電極上に、酸化防止のための貴金属膜を蒸着させることを特徴とするn型伝導性酸化亜鉛上への低接触抵抗電極の形成法、である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の方法を実施するためには、下記のような直流プラズマ真空蒸着装置を使用する。真空槽内には、直流プラズマ放電を可能とし、n型伝導性酸化亜鉛表面に直流電界下でプラズマを照射するためのアノード電極とカソード電極を対向して設置する。n型伝導性酸化亜鉛を用いた電気、電子素子は、カソード電極上に配置して酸化亜鉛膜表面をアノード電極に対向させる。

40

【0014】

真空槽内に抵抗線加熱又はそれと同等の加熱機構を設置する。この加熱機構は、インジウムを真空蒸着するに足る高温を発生できる加熱機構とする。この加熱機構によって加熱される加熱容器は、抵抗加熱ヒーターを成形してバスケット状にしたものが望ましいが、磁器坩堝を抵抗線加熱する等、インジウムを加熱蒸発させることが可能な機構であれば特に限定されない。この加熱容器に蒸発させるインジウム金属を充填する。

【0015】

インジウムを充填した加熱容器は、直流プラズマ放電用の対向する電極の間に設置するこ

50

とが好ましいが、蒸発したインジウムが酸化亜鉛膜表面に蒸着される配置となっていれば、その他の設置場所でも構わない。

【0016】

上記のとおり、アノード電極とカソード電極及びインジウムを充填した加熱容器を真空槽に配置し、カソード電極上にn型伝導性酸化亜鉛を用いた電気、電子素子を配置した後に、真空槽を排気する。真空槽の真空排気機構は適宜のものを使用できる。排気前に真空槽内をアルゴンガスで置換しパージすることによって、真空槽内の酸素成分を除き、インジウム金属の酸化を防止することが望ましい。

【0017】

真空槽内の排気が完了した後に、アルゴンガスを真空槽に導入し、直流プラズマが安定して発生するに適切な圧力を保持する。この際の圧力（真空度）は、数パスカル程度であるが、使用する真空槽、放電電極の形状、放電用電圧によって、適当な真空度を選択する。

【0018】

真空度が安定した状況下で、放電電極に電圧を印加し、真空槽内にアルゴンプラズマを形成する。このアルゴンプラズマが発生した後に、先に示したインジウムを充填した加熱装置により、インジウム金属の蒸発を開始する。所望の厚さの電極が形成されるに足るインジウムを蒸着した後に、加熱装置の温度を降下させ、直流プラズマの発生を停止する。

【0019】

この直流プラズマの照射下において蒸着を実施することによって、電極を付けようとする酸化亜鉛を用いた電気、電子素子へのインジウム金属電極の密着強度が増加する。その詳細な機構については不明である。プラズマ照射を施さないインジウム金属電極では、大気中で酸化されやすい蛍光が認められ、また、電極の接触抵抗の値にばらつきが認められた。一方、プラズマ照射下でインジウム金属電極を形成した場合、ばらつきが少なく、比較的酸化されにくい電極が得られた。

【0020】

このプラズマ照射の効果は、プラズマ中のイオンが直流電極で加速され、イオン密度を高めて酸化亜鉛表面上に堆積中のインジウムに叩きつけられることによって、イオンの運動エネルギーが熱エネルギーとして堆積中のインジウムに与えられ、その効果によって、酸化亜鉛表面上に堆積したインジウムが孤立した微粒子とならず、粒子間の結合が形成された多結晶体の状態になることによって密着性が強化されるためと理解される。

【0021】

しかし、一方で、過剰なエネルギーをもった化学種が酸化亜鉛表面又は堆積中のインジウム薄膜に衝突した場合、必要以上の熱エネルギーが加えられ、酸化亜鉛中の欠陥の形成又は堆積中のインジウムが酸化亜鉛と反応するという問題が生じる。現実には、r.f.スパッタリング法で合成された酸化亜鉛は、高い欠陥密度を持つことが知られており（"Microstructure of Zinc Oxide Grown by rf Magnetron Sputtering; Aspect of Oxygen Vacancy" T. Oginno, M. Komatsu, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, T. Takenaka, K. Oki, N. Kuwano and H. Haneda, Key Engineering Materials, Vol. 181~182, (2000) pp101~104, Trans. Tech. Publ.）、高出力の高周波プラズマを用いることは、酸化亜鉛にダメージを与えることになるため、交流の高出力のプラズマを用いることは、高エネルギーの粒子を照射し密着性を高めるという意味において有効ではあるが、電極を形成しようとする対象物である酸化亜鉛へのダメージの導入をおそれる場合、高出力の交流プラズマを用いることは好ましくない。

【0022】

インジウム金属電極を付着した試料を酸素を含まない雰囲気下で熱処理することによっても、インジウム金属と酸化亜鉛の密着性を高めることは可能であるが、その場合、酸化亜鉛素子自身の温度も上昇し、酸化亜鉛の変質を招く恐れがある。プラズマからのイオン照

射では、電極部分のみの局所的な加熱が実現するという長所が有るためと、理解される。

【0023】

インジウム金属電極を形成した後、酸化性雰囲気下での該電極付き酸化亜鉛の使用、又は、酸化性雰囲気下での工程を経る場合、形成したインジウム金属電極の表面が酸化され、インジウム自身の電気伝導性が損なわれる場合がある。これを避けるために、インジウム金属電極を形成した後に、インジウム金属電極上に金をはじめとする耐酸化性の強い貴金属を酸化防止膜として形成する。

【0024】

そのために、インジウムを加熱蒸発させる加熱容器の他に金などを加熱蒸発させる加熱容器を真空槽内に設けておけば、そのまま真空蒸着装置内においてその真空を破ることなく、酸化防止膜をインジウム金属電極上に蒸着できる。なお、この酸化防止膜の形成のための金属膜の形成にはプラズマによりエネルギーの高い粒子が降り注ぐ方法を用いても、酸化亜鉛がインジウムで被覆されているので酸化亜鉛への直接のダメージは小さくなる。

【0025】

【実施例】

実施例 1

図 1 に示す構成の真空蒸着装置において、n 型伝導性酸化亜鉛を用いた電気、電子素子 3 を直径 0.2 mm の円形の穴を多数個設けた厚さ 0.2 mm のステンレス鋼からなるマスク 4 で覆い、プラズマ発生用に設置した下部カソード電極板 2 上に配置した。プラズマ発生用の上部アノード電極板 1 と下部カソード電極板 2 の間に、バスケット状に成形した第 1 の抵抗加熱ヒーター 5 を配置し、真空槽 9 の外部に設けた加熱用電源 7 に接続した。この抵抗加熱ヒーター 5 のバスケット部分に、金属インジウム粒子を充填した。

【0026】

これらの準備が完了した後に、真空槽を排気装置 10 により排気し、 10^{-3} パスカルまで排気した。その後、真空槽 9 に流量制御弁を介してアルゴンガスを導入し、真空度が 10 パスカルほどで安定した状態を維持した。この真空度の安定が実現された後に、真空槽 9 外に設置された直流プラズマ発生用電源 8 に電圧を印加し、直流プラズマを発生させた。

【0027】

プラズマの発生が確認された後に、インジウム金属を充填した抵抗加熱ヒーター 5 に、加熱用電源 7 から電流を通じ、インジウム金属を加熱・溶融・蒸発させ、直流電界下でプラズマを照射しながらインジウム金属を電気、電子素子 3 の酸化亜鉛膜上にマスクに沿って膜厚が約 300 ナノメートルとなるように蒸着した。この蒸着の後に、抵抗加熱ヒーター 5 への通電を停止し、インジウム金属の蒸発を終了し、プラズマ発生用電源を遮断して、インジウム金属電極の形成を終了した。

【0028】

得られたインジウム金属電極について、オーミック特性の評価を行った結果、 $1\text{ nA} \sim 0.1\text{ A}$ の範囲で、電極抵抗の直線性が認められ、良好なオーミック接触が形成されたことが確認された。

【0029】

実施例 2

実施例 1 と同じ方法でインジウム金属電極の形成を終了した後、金を蒸発させるためのバスケット状に成形した第 2 の抵抗加熱ヒーター 6 へ電力を通じ、金を蒸着させて先に蒸着したインジウム金属電極の上に膜厚が約 300 ナノメートルとなるように金薄膜を蒸着した。

得られた金薄膜で被覆したインジウム金属電極について、オーミック特性の評価を行った結果、 $1\text{ nA} \sim 0.1\text{ A}$ の範囲で、電極抵抗の直線性が認められ、良好なオーミック接触が形成されたことが確認された。

【0030】

比較例 1

10

20

30

40

50

真空槽 9 外に設置された直流プラズマ発生用電源 8 に電圧を印加しないで、直流プラズマを発生させなかったことを除いて、実施例 1 と同じ方法で酸化亜鉛膜上にインジウム金属電極を形成した。

【 0 0 3 1 】

このインジウム金属電極を形成した電気、電子素子を大気中に取り出したところ、インジウム金属部分の金属光沢が失われ、白色化した。この白色化に伴い、インジウム金属の表面が高抵抗化し、実施例 1 及び 2 で得られた電極特性は実現されず、高抵抗の接触抵抗が認められた。

【 0 0 3 2 】

【 発明の効果 】

本発明の方法によれば、電気、電子素子に利用される n 型伝導性酸化亜鉛膜にインジウム金属電極を真空蒸着によって形成する方法を採用した場合に問題となる電極の密着性、インジウム金属電極が持つ低い耐酸化性を改善することによって、オーミック性に優れた安定した低抵抗インジウム金属電極を形成することができ、インジウム金属電極の接触抵抗による発熱を低減し、また、インジウム金属電極の抵抗によるノイズの発生を低減することが可能であり、電気、電子素子の安定動作を実現することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の方法を実施する直流プラズマ真空蒸着装置の概略図である。

【 符号の説明 】

- 1 アノード電極
- 2 カソード電極
- 3 n 型伝導性酸化亜鉛を用いた電気、電子素子
- 4 マスク
- 5 バスケット状に成形した第 1 の抵抗加熱ヒーター
- 6 バスケット状に成形した第 2 の抵抗加熱ヒーター
- 7 抵抗加熱ヒーター加熱用電源
- 8 直流プラズマ電源
- 9 真空槽
- 10 排気装置

20

【図 1】

