

Title	ディスプレイ用酸化インジウム系導電膜の低抵抗化と形態制御に関する研究
Author(s)	高木, 悟
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48464
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	高木 悟 <small>たか き さとる</small>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21192 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	ディスプレイ用酸化インジウム系導電膜の低抵抗化と形態制御に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐藤 了平 (副査) 教授 平田 好則 教授 藤本 公三

論文内容の要旨

本研究では、酸化インジウム系透明導電膜の低抵抗阻害要因の解明と低抵抗化を第一の研究課題とした。第 1 章では、ITO 膜を中心とした透明導電膜の概要と現状、および課題を整理した。

第 2 章では、成膜プロセスの大きく異なるスパッタ法と EB 蒸着法による ITO 膜の結晶歪と Sn 偏析を比較することで、その低抵抗化阻害要因について研究した。その結果、ITO 膜の低抵抗化には、スパッタ法では高速粒子による膜成長のダメージ低減が有効であり、EB 蒸着法では反応性を増加させ、Sn の粒界偏析を抑えることが有効であることを明らかにした。

第 3 章では、前章の仮説をもとに、新たに開発したプラズマ活性化 EB 蒸着法により、 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と従来の半分の低抵抗 ITO 膜を再現性良く実現した。さらに、得られた低抵抗の膜を用いて、従来、十分な調査が行なわれていなかった高いキャリア密度を有する ITO 膜の屈折率やプラズマ波長などの光学特性についても、詳細な研究を行い Drude 理論で説明できることも明らかにした。

第 4 章では、高密度のプラズマが得られる高密度アークプラズマ蒸着法を用い、基板温度 200°C で、従来の半分以下の $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の低抵抗膜を実現した。また、これらの ITO 膜の結晶性や内部応力が、そのパターニング特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

第 5 章では、ITO 膜の低抵抗限界を越えることをめざし、インジウム系酸化物と銀の多層膜を検討した。Ag/酸化物/Ag と Ag 層を 2 分割し、Fabry-Perot 共振構造をとることで、低抵抗と高い可視光透過性を両立できることを明らかにした。さらに、耐久性とパターニング特性を両立させるために、酸化物層として、In と Zn の混合酸化物 (IZO) に着目し、その組成と耐久性との関係を調査した。その結果、ZnO 含有量の増加によって、IZO 膜の非晶質化が進行し、界面付着力低下の原因となる内部応力低減する結果、多層膜の耐湿性が向上することを明らかにした。また、アルカリ耐性向上には IZO 層を ITO で被覆することが有効であることも明らかにした。また、多層膜の構成材料である In_2O_3 、ZnO、および Ag の溶解速度を同等にできる HBr-FeCl_3 エッチング液を新たに開発し、透明電極として十分なパターニングが可能となった。以上の結果、膜厚 210 nm で、比抵抗 $3.8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 、平均可視光透過率 70% と ITO 膜の低抵抗化の限界を容易に越えることのできる透明導電膜を実現した。

第 6 章では、ITO 膜の表面形態について研究を行い、スパッタ膜では、結晶粒が方向を揃え集った領域を形成した

構造をとるのに対して、EB 蒸着膜では、比較的大きな結晶粒が単純な多結晶構造をとることを明らかにした。この差異は、プラズマの有無が初期成長核形成に影響を与えるためと推定した。さらに、酸素がやや不足した膜では、その表面に透明電極としては欠陥となる微小突起が発生するが、その抑制には酸素増加制御が有効であることを明らかにした。

第7章では、前記の微小突起の研究を通じて、スパッタ法を用いて ITO 膜に針状結晶が成長することを新たに発見した。このような ITO 針状構造膜は、その特異な形態から、FED 用のエミッタ電極など多様で、高付加価値な応用の可能性が期待されることから、その成長条件と成長機構について研究することを第二の課題とした。その結果、針状構造膜は、In-Sn 合金ターゲットを用いた反応性スパッタ法で、酸素分圧が低く、スパッタ速度の速い Transition 領域を境に急激に成長することを明らかにした。また、これは過飽和状態下での In-Sn 液滴を触媒とした、いわゆる Self-catalytic VLS 成長によるであることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

近年の急速な普及拡大と性能向上が続いているフラットパネルディスプレイにおいて、表示性能を向上させる重要な材料に透明電極がある。この透明電極は導電性と透明性とを兼ね備えた材料として、スパッタ成膜法等による ITO (Indium Tin Oxide) がディスプレイ用電極として広く適用され、さらなる性能向上、特に低抵抗化が求められている。そこで本論文では ITO の低抵抗化に必要な阻害メカニズムの解明と低抵抗化の限界を明らかにし、さらに低抵抗材料・プロセスを明らかにすることを目的としている。

まず低抵抗化阻害メカニズムの解明を行っている。ITO は Bixbyite 型結晶構造で、単位胞が 16 個の分子からなる複雑な酸化物でありながら、バンドが縮退した n 型の半導体で、低い抵抗値を持っている。その理由は、酸素欠陥及びドーパした Sn の In サイトへの置換によって大量の電子キャリアを生成するためである。スパッタ法による PVD 成膜においても、多結晶ではあるが比較的結晶性が良く、キャリア移動度が高いことが知られ、これまで比抵抗で $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度が得られている。しかし、これを決定するメカニズムが不明であった。本論文では、スパッタ成膜法に対して、EB 蒸着した ITO 膜を詳細に分析・比較することではじめて原因を明らかにした。すなわち、スパッタ成膜では、プラズマ中に存在する高速粒子によるダメージが結晶性を阻害すること、及び EB 蒸着では粒界へのドーパ Sn 偏析による散乱が起こること、これらが支配的な要因であることをはじめて明らかにした。この知見をもとに、両成膜の特徴を取り入れたプラズマ活性化 EB 蒸着法を開発し、比抵抗 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の ITO 膜を実現した。これは、高速粒子によるダメージがなく、結晶成長を促進するプラズマ状態、特にプラズマ電位約 9 V (スパッタでは、数百 V の加速電圧) を見出すとともに、適正な結晶性と酸素欠陥による電子キャリア生成、および Sn の粒界偏析を抑え、有効な不純物ドーパを実現できたためである。これにより、ITO の限界に近い低抵抗化を実現した。さらに、得られた低抵抗の膜を用いて、従来、十分な調査が行なわれていなかった高いキャリア密度を有する ITO 膜の屈折率とプラズマ波長などの光学特性についても、詳細な研究を行い Drude 理論で説明できることも明らかにした。さらに、これらの検討を踏まえて、ITO 薄膜成長の形態制御の可能性を追求し、ディスプレイ用途の平坦膜から、Self-catalytic VLS 成長による ITO 針状構造の形成が可能であることをはじめて明らかにし、形態制御が可能であることを見出した。

そして、さらなる抵抗化のために、ITO に代わる酸化物/銀系多層膜の検討を行い、合成比抵抗がこれまでの ITO 膜の限界を超え (ITO の約 1/3)、かつ他の特性 (透過率、パターンニング性、化学的安定性、等) を全て満足する ITO/IZO/AgPd/IZO/AgPd/IZO を開発し、高性能ディスプレイの可能性を広げている。

以上のように、本論文は ITO の低抵抗化阻害メカニズムとそれに基づく低抵抗化プロセス及び形態制御法をはじめて明らかにしている。これらの成果は透明電極薄膜に限らず、ますます高機能ナノ薄膜システムが求められている分野に重要かつ多大な知見を与えるものであり、工業的かつ学術的に大きな意義を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値があるものと認める。