

2段階アニールによる Nb:TiO₂ 透明導電膜作製プロセスウィンドウの拡大 Enlarged process window in Nb:TiO₂ transparent conductive films with two-step anneal

KAST¹, CREST², 東大理³ ○中尾祥一郎^{1,2}, 廣瀬靖^{1,2,3}, 長谷川哲也^{1,2,3}

KAST¹, CREST², Univ. of Tokyo³ ○S. Nakao^{1,2}, Y. Hirose^{1,2,3}, T. Hasegawa^{1,2,3}

E-mail: tg-s-nakao@newkast.or.jp

【背景】透明導電膜は酸素不定比がその電気特性に大きな影響を与える。その為、成膜酸素分圧 (P_{O_2}) がもっとも重要な成膜パラメータとなる。実用の観点からは広い P_{O_2} で低い抵抗率 (ρ) が得られる事、すなわちプロセスウィンドウが広い事が望ましい。

我々はこれまでアナターゼ型 Nb:TiO₂(TNO)透明導電膜の実用化に取り組んできた。本系は非晶質の前駆体を還元雰囲気でのアニールによって結晶化させる事で低い ρ の多結晶薄膜を得る事が出来る。しかしながら、本手法はプロセスウィンドウが狭く、最適 P_{O_2} からの僅かな逸脱で ρ が大きく増加する欠点があった。

今回、TNO の ρ の強い P_{O_2} 依存性がアニールに伴うクラック生成に起因する事を突き止めた。更にクラック生成を防止する事により広プロセスウィンドウ化に成功したので報告する。

【実験】TNO(Nb2%)薄膜を、RF マグネトロンスパッタ法によって非加熱の無アルカリガラス基板上に堆積した。スパッタ全圧は 1 Pa とした。得られた非晶質薄膜を水素雰囲気 600 度の 1 段階アニール、もしくは後述の 2 段階アニールによって結晶化させた。クラックの評価は SEM および暗視野光学顕微鏡(DFOM)観察によって行った。DFOM 観察は簡便ながら、mm から 3 μ m 程度の空間分解能でシームレスにクラック評価が可能な強力な手法である。

【結果】図インセットは典型的な高抵抗 TNO 薄膜の DFOM 像である。全面にクラックが観測されている。その一方、低抵抗な試料においてはクラックは観測されなかった。クラックの有無・密度と ρ には強い相関が見られた。クラックの生成には基板と薄膜の熱膨張率の差と、結晶化に伴う薄膜の密度変化の両方が寄与していると考えられる。

次にクラックの生成を防ぐ事を試みた。アニールには 2 つの役割、結晶化と過剰酸素の除去がある。我々は 1 段階アニールにおける非等温過程での結晶化に問題があると考えた。そこで低温アニール(大気中 300 度)によって等温過程で結晶化させ、その後、還元アニール(水素雰囲気 600 度)を行った。この 2 段階アニール法を用いるとクラック生成が抑制出来る事が分かった。図は ρ の P_{O_2} 依存性である。1 段階アニールの ρ の強い P_{O_2} 依存性が 2 段階アニールによって解消された。本手法によるプロセスウィンドウの拡大は TNO の実用化に大きく寄与すると考えられる。

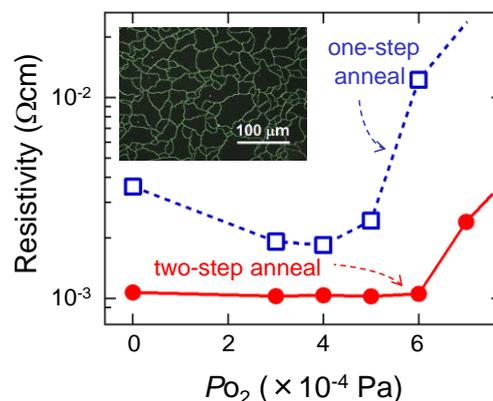


Fig. P_{O_2} dependence of ρ of TNO films with one-step anneal (squares) and two-step anneal (circles). Inset shows a typical DFOM image for highly resistive TNO films.