

# 高帯域透明電極薄膜の開発

電子技術課\* 岩坪 聡、寺澤 孝志、富山県立大学 松田 敏弘

## 1. はじめに

近年の情報化技術の高度化に伴い、LED やレーザなどの発光素子においては記録密度の向上が、また、受光・変換素子においてはさらなる変換効率の改善が求められている。そのためには紫外線を利用することが不可欠であり、電氣的駆動に必要な表面部にある電極膜の透明度は素子の効率を決定する上で非常に重要になってくる。例えば、太陽電池などでこれまで透過できなかった領域の光を利用することができれば、効率は大きく向上することになる。

一般に、数百 nm の厚みの薄膜で紫外領域からの光を透過させるには、5 eV 以上のバンドギャップを持つ材料が必要になるが、この範囲の材料としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  などの絶縁体の酸化物がほとんどで、導電性を示す半導体材料で実用化されている  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする ITO 系の 2.8 eV 程度のバンドギャップでは、不十分である。その他の材料としては、バンドギャップが 5 eV 程度ある  $\text{MgIn}_2\text{O}_4$  や  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  などの酸化物も有望であるが、まだ低抵抗率を示す膜は得られてはいないのが現状である。そこで、一つの解決方法として導電性を示す金属膜を光の吸収が起こらない程薄くすることで、透明度を上げる方法が有効になる。しかしながら、金属膜は一般にその初期成長段階において Volmer-Weber 型の 3 次元的核成長を行うために、数 nm と膜が薄いときには導電性を示さないことが多く、導電性を示すまで膜を厚くした場合、光の透過率は著しく減少してしまう。そこで、筆者らは室温で電極材料として代表的金属である金膜の島状構造の発生を抑制し、連続した層状構造をもつ膜を作製するための技術を開発した。<sup>[1][2]</sup> しかしながら、金属の超薄膜には膜と基板界面での電子散乱効果（サイズ効果）が無視できなくなるため、抵抗値がバルク値に比べて非常に上昇する傾向があった。<sup>[4][5]</sup> 液晶ディスプレイなどのデバイスでは、シート抵抗  $\rho_s$  が  $10 \Omega/\text{sq}$  以下の透明電極が求められている。そこで、透明電極の高帯域化とともに、低抵抗化を図るために金属の超薄膜を電子の主なる伝導層と供給層として利用し、界面での電子散乱を減少させるための超薄膜に近い透明度の高い導電性の酸化物半導体膜との多層の膜構造をとることで、サイズ効果を抑えた透明電極が作製できるかを検討した。

\*現 中央研究所

## 2. 電極材料の光学特性と実験結果

導電性を示す金超薄膜と従来のスパッタ法により作製された 300 nm の膜厚の ITO と GaO 膜の透過率  $T$  を示す。従来のスパッタ法においては、膜が厚いために約 60 % 程度の  $T$  しか得られないが、本研究で得られた Au 超薄膜においては波長が 400 nm 以下の紫外線に対しても 80 % 以上の  $T$  の膜を作製することができた。一方、従来のスパッタ法を用いて作製した膜厚が 300 nm の ITO 膜と GaO 膜では、禁止帯のエネルギー幅に相当する短波長の範囲で光の吸収が起こるために、光の波長  $\lambda$  が 400 ~ 450 nm 以下の可視光の紫から紫外域で  $T$  は急激に減少する。そのため、これらは紫外域の透明電極として使用できないことが分かる。そこで、酸化物半導体との超薄膜からなる多層化を行う場合、なるべく薄い領域で導電性に優れた ITO 等の酸化物半導体の膜を作製する必要がある。そこで、優れた導電性と透明度をもつと同時に滑らかな表面をもつ ITO 膜が作製できる条件を明らかにした。<sup>[3]</sup>

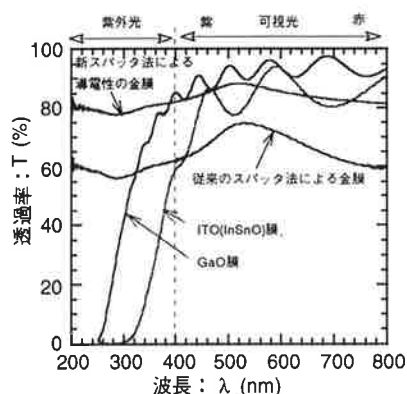


Fig. 1. Transmittance  $T$  spectra of conductive Au, ITO and GaO films.



(a) Bombardment by recoiled Ar (b) Suppressed bombardment  
Fig. 2. SEM images of typical ITO films deposited by Ion beam Sputtering IBS. (Ar gas flow: 2 sccm,  $\text{O}_2$  gas flow: 0.5 sccm)

作製された膜の代表的な表面 SEM 像を図 2 に示す。(a) はイオンビームスパッタ法で Ar イオン衝撃の多い作製

条件の膜、(b)はそれを抑制した条件で作製した膜である。膜の光学・電気的特性と膜形態は作製条件によって大きく変化し、それらを最適化した。

図3にRFマグネトロンスパッタ(RFMS)とイオンビームスパッタ(IFS)、新デュアルイオンビームスパッタ(NDIBS)により作製された金超薄膜とIFSを用いて多層化された透明電極の波長550 nmの透過率 $T_{550}$ と膜のシート抵抗 $\rho_s$ の関係を示す。透明電極としてはなるべく $\rho_s$ が小さく $T_{550}$ が大きいことが必要で、液晶ディスプレイなどのデバイスでは、 $\rho_s$ が $10\Omega$ 以下の低抵抗な透明電極が求められている。その点では、RFMS、IFS、NDIBS、Multi-layerの順で優れた透明電極が作製できることが分かる。特に本研究で開発した多層構造のものは、 $\rho_s$ が $10\Omega/\text{sq}$ でも非常に高い75%以上の透過率をもっている。今後のデバイスへの応用が期待できる。

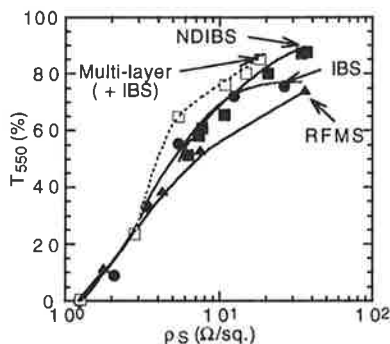


Fig. 3. Relationship between sheet resistivity  $\rho_s$  and transmittance at wavelength of 550 nm  $T_{550}$  of ultrathin Au films deposited various methods and multi-layer films.

### 3. 金属超薄膜透明電極と酸化物半導体透明電極の特性

本研究では膜の初期成長段階に着目し、主に金属超薄膜による透明電極として、金以外にも膜の特性改善にシード層としてよく使用されているPtと高融点金属のTaとITOに含まれる低融点金属のSnに関して、超薄膜による透明電極の可能性を検討した。図4にITO膜を含めてその結果を示す。本研究では、低温で比抵抗 $4 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ のITO膜を得ることができたが、その膜で $10\Omega/\text{sq}$ の $\rho_s$ を得るためには、400 nmの厚みの膜を作製する必

要がありその波長550 nmの透過率 $T_{550}$ は、80%とIFSで作製したAu膜と余り変わらないが、波長300 nmの紫外域になると、図5に示すように金属の超薄膜中でもAuが最も良い特性を示すことが分かった。PtとTaの初期成長はAuと異なり2-3 nmと薄い領域から層状の構造をとるものの、微結晶化により非常に高い抵抗を示した。一方、Snは、Auより大きな島状構造をもつため電極として使用できなかった。以上のことから、AuとITOの多層構造が透明電極として最も優れた特性を示すことがわかった。

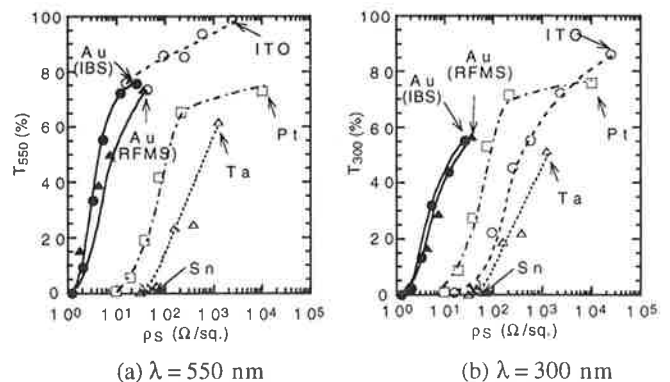


Fig. 4. Relationship between  $\rho_s$  and  $T$  of various films at  $\lambda$  of 550 and 300 nm.

### 4. まとめ

金属と酸化物半導体の表面形態をコントロールすることで、シート抵抗 $\rho_s$ が $10\Omega/\text{sq}$ で75%以上の透過率もつ透明電極を作製することができた。高帯域にするには、金族層を厚く、ITO膜の膜厚を薄くすることが必要で、目的に応じてそれらの比率を最適化する必要があると考えられる。

### 参考文献

- 1) 岩坪 聡:「超薄膜の作製方法」特願 2003-334683
- 2) S. Iwatsubo and M. Naoe: *IEEE Trans. MAG.*, 37, 2298 (2001)
- 3) S. Iwatsubo and M. Naoe: *J. Appl. Phys.*, 93, 7193 (2003)
- 4) S. Iwatsubo: *MRS of J.*, 28 [4], 1161 (2003)
- 5) 岩坪 聡: *真空*, 46, 10, 726 (2003)

キーワード: 紫外線 可視光 透明電極 発光 薄膜 スパッタ

### Preparation of Conductive Films with High Transparency

Satoshi IWATSUBO, Takashi TERASAWA, Toshihiro MATSUDA

Optoelectronic devices such as electro-luminescence (EL) devices, LED, LCD display and solar cells require films of low resistivity with high transparency in the wide range between ultra-violet light and visible light. The multi-layer films of ultrathin metal and semiconductor is good candidates for this application. However, it is difficult to deposit the ultrathin films with smooth using conventional sputtering. So, we have been developed the methods of the ultrathin films with excellent surface morphology and electric properties. As a result, the multi-layer films with a resistivity of  $10\Omega/\text{cm}^2$  and transmittance higher than 75% at wavelength of 550 nm were deposited.