

RF マグネトロンスパッタ法により作製したITO膜 の導電性に及ぼす基板温度の影響

菅原 智明, 田谷 嘉浩, 小林 孝紀, 下野 功

Influence of Substrate Temperature on Conductivity of ITO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Tomoaki Sugawara, Yoshihiro Taya,
Takanori Kobayashi, Isao Shimono

要 旨

透明導電膜は、液晶、EL、太陽電池などの光関連素子には不可欠な材料である。その低抵抗化を図るためには、導電性向上の要因を明らかにすることが必要と思われる。

本研究では、透明導電膜としてよく知られているITO膜をRFマグネトロンスパッタ装置を用い、種々の基板温度において作製した。Hall効果の測定結果から、ITO膜の導電性は基板温度の上昇とともに向上し、その主要因はキャリア密度の増加であることが知られた。ITO膜と In_2O_3 膜との特性の比較から、基板温度の上昇にともなうキャリア生成の主要因は、 In^{3+} サイトへ置換する Sn^{4+} の増加による自由電子の増加と考えられ、Auger電子分光(AES)分析の結果と併せて検討を行った。

1. はじめに

ITOはスズを添加した酸化インジウムであり、透明性と導電性を併せ持っている。このような特性を有する膜は透明導電膜と呼ばれ、ITO膜以外にもAZO(アルミニウムを添加した酸化亜鉛)膜やATO(アンチモンを添加した酸化スズ)膜などが知られている¹⁾。これらの透明導電膜は液晶、EL、ディスプレイ、太陽電池などの透明電極として用いられている。透明導電膜は熱線反射性や電磁遮断性も有し、将来は光デバイス関連以外にも建築あるいは自動車関連などへの応用が考えられ、需要増加が予想されている¹⁾。

ITO膜は代表的な透明導電膜であり、現在知られている透明導電膜の中で最も優れた特性を有しているが、実用に際し低抵抗化が要望されている^{2),3)}。低抵

抗を実現するには、導電性に関係のある作製パラメータを把握し、そのパラメータが特性に及ぼす影響を、詳細に調査・検討することが肝要と思われる。現状の段階において、基板温度が導電性を左右するパラメータの一つであり、ITO膜は基板温度の上昇とともに導電性が向上することが知られている⁴⁾。導電性向上の原因としては、

- 1) キャリア密度と移動度が共に増加する⁵⁾
- 2) 移動度はほとんど変化しないが、キャリア密度が増加する⁶⁾

などが報告されている⁷⁾。ITO膜の低抵抗化を図るためには、導電性向上の機構を明らかにすることが不可欠であると思われる。

本研究では、RFマグネトロンスパッタ装置を用い、種々の基板温度でITO膜を作製した。そし

て、導電性に及ぼす基板温度の影響について調べ、導電性向上の機構について検討を加えた。

2. 実験方法

膜の作製にはRFマグネトロンスパッタ装置を用いた。RFマグネトロンスパッタ法は通常のスパッタ法に比べ、低い圧力で膜の作製が可能のため、より高純度・高性能な膜を作製できるという特長がある。

表1にスパッタ成膜条件を示す。ターゲットには、(株)高純度化学研究所のITOとIn₂O₃の二種類のターゲットを使用した。ITOターゲットのSnO₂添加量は5~10wt%が最適と報告されていることから⁵⁾、今回はSnO₂添加量が5wt%のITOターゲットを選択した。In₂O₃ターゲットはITO膜の特性に及ぼすSnの効果調べる目的で、比較のために用いた。基板にスライドガラスのようなソーダガラスを使用すると、ソーダガラスに含有されているNa⁺が膜のキャリア密度を減少させる可能性がある¹⁾。そのため基板には、一般的に無アルカリガラスのCorning#7059が使用されている。これらの基板では、紫外線の透過率測定が困難である。そこで本研究においては、無アルカリガラスに比べ紫外線の透過性がさらに良好な石英板を用いた。石英板の厚さは0.5mmである。基板温度は、ITO膜の特性が200℃前後の基板温度で大きく変化することが報告されているため⁵⁾、100~300℃の範囲で基板温度を設定した。スパッタ中の導入ガスとして、純度99.99%のArを用いた。

表1 スパッタ成膜条件

ターゲット	ITO(5wt%SnO ₂), In ₂ O ₃
基板	石英
基板温度	100 ~ 300 °C
ガス	Ar
圧力	1×10 ⁻³ Torr
RF 電力	25 W
スパッタ時間	30 min

膜厚は、基板の一部をマスクキングして成膜後、基板と膜との段差を触針式膜厚計により測定した。膜の表面形状を調べる目的で、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。膜の主成相の同定お

よび配向性を調べる目的でX線回折 (XRD) 測定を行った。組成の変化を調べるため、Auger電子分光 (AES) 分析を行った。導電性はHall効果の測定、光学特性は紫外・可視域および赤外域における透過率の測定により評価した。

3. 実験結果および検討

表2に各基板温度で作製した膜の厚さを示す。膜厚はITO膜、In₂O₃膜ともに300nm程度である。

表2 試料の膜厚

基板温度/℃		100	150	200	250	300
膜厚/nm	ターゲット					
	ITO (5wt%SnO ₂)	300	310	270	300	270
	In ₂ O ₃	300	330	340	320	260

図1に基板温度と導電率との関係を示す。ITO膜の導電率は、基板温度の上昇とともに単調に増加する。ITO膜とIn₂O₃膜との導電率の差は、100℃の基板では小さいが、基板温度の上昇とともに徐々に大きくなる。したがって基板温度の上昇にともなう導電性の向上は、ITO膜に含有されるSnが関与すると考えられる。

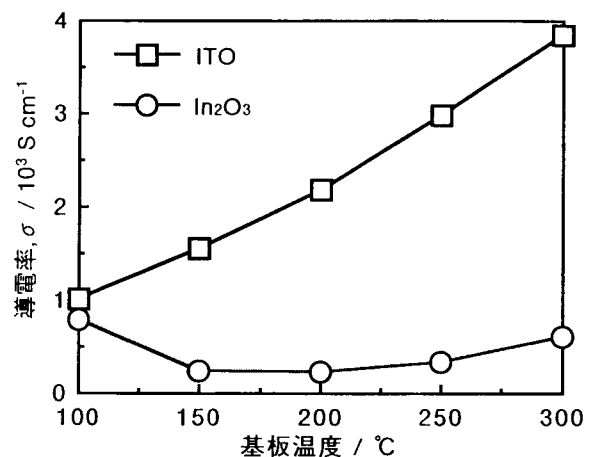


図1 導電率と基板温度との関係

写真1に膜表面のSEM観察結果を示す。ITO膜は基板温度の上昇とともに結晶粒が大きくなっている。結晶粒の増大は膜全体の粒界数の減少につながり、移動度の増加が期待される。しかし、In₂O₃膜についてもITO膜と同様な傾向が見られ、基板温度の上昇にともなうITO膜の導電性向上の理由

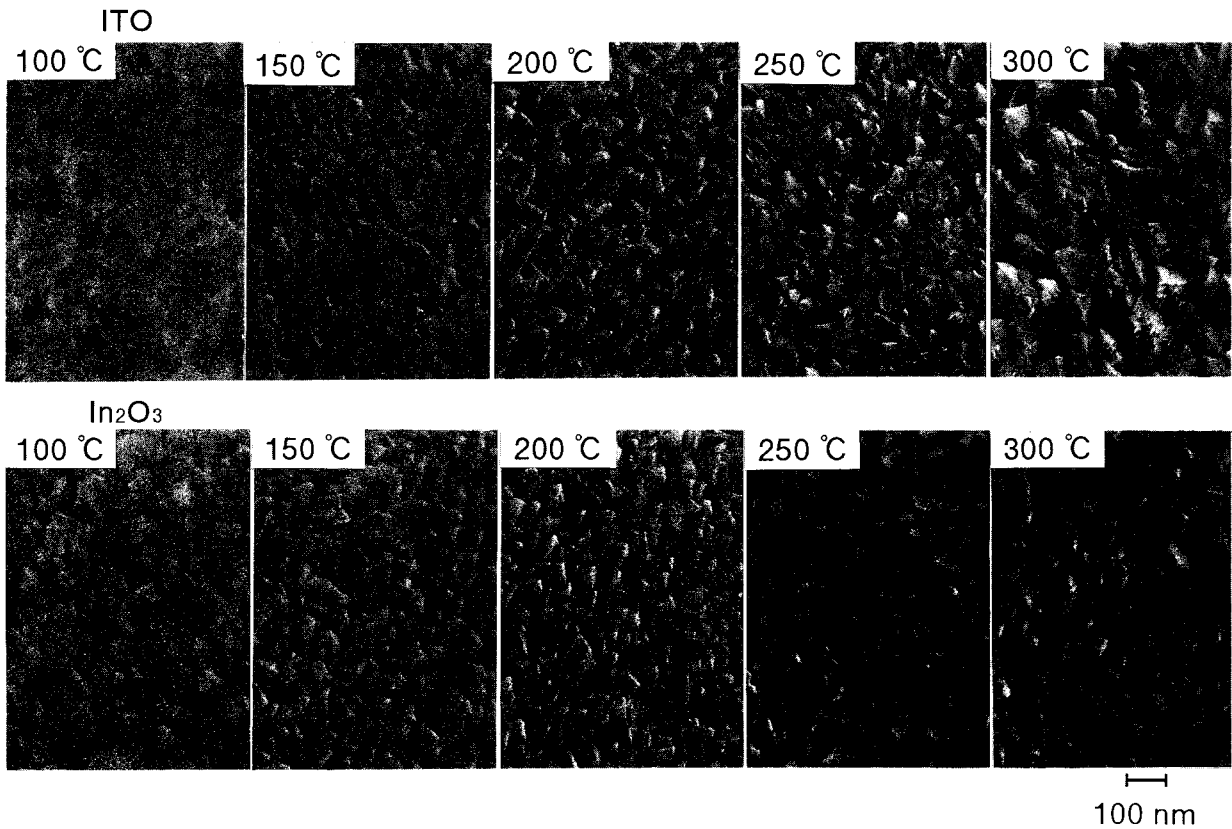


写真1 基板温度100~300 °Cで作製した試料のSEM観察結果

は、結晶粒の大きさだけで説明できないと思われる。

図2にXRD測定結果を示す。ITO膜、In₂O₃膜ともに、基板温度の上昇にしたがい(222)ピーク強度は大きくなり、相対的に(211)ピーク強度は小さくなる傾向が認められる。したがって、基板温度の上昇にともなうITO膜の導電性向上の理由は、XRD測定だけで説明できないと思われる。

導電率は次式で表される。

$$\sigma = en\mu$$

ここで、

- σ : 導電率 (Scm⁻¹)
- e : 電子の電荷量, 1.602×10^{-19} (C)
- n : キャリア密度 (cm⁻³)
- μ : 移動度 (cm²V⁻¹s⁻¹)

である。導電率はキャリア密度と移動度との積に比例するため、導電率の向上の原因としては、キャリア密度および移動度の増加が考えられる。

図3にHall移動度と基板温度との関係を示す。ITO膜、In₂O₃膜ともにHall移動度は30~40cm²V⁻¹s⁻¹程度であり、基板温度の上昇に対するHall移動度の変化は小さい。以上のSEM観察、XRD測定、Hall測定の結果から、移動度の増加の促進に対して、基板温度の上昇にともなう結晶性の向上効果は小さいと思われる。

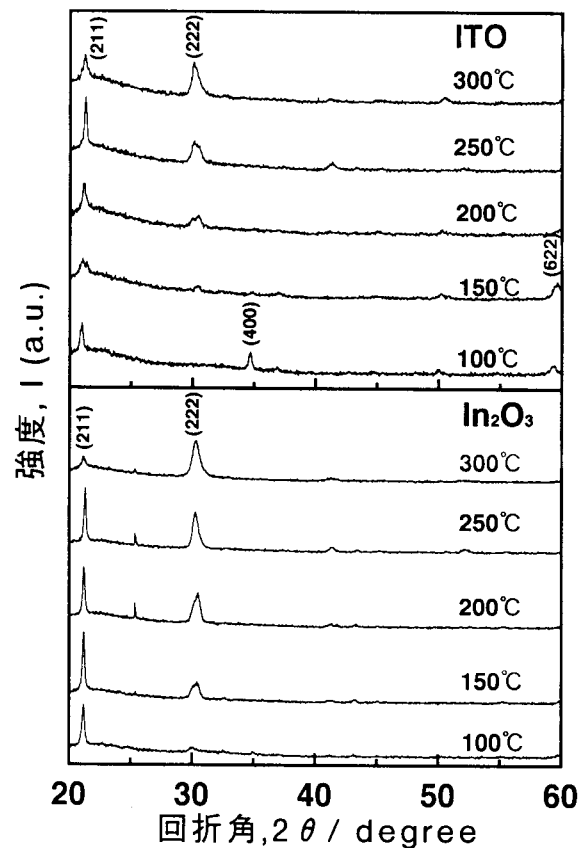


図2 基板温度100~300 °Cで作製した試料のXRDパターン

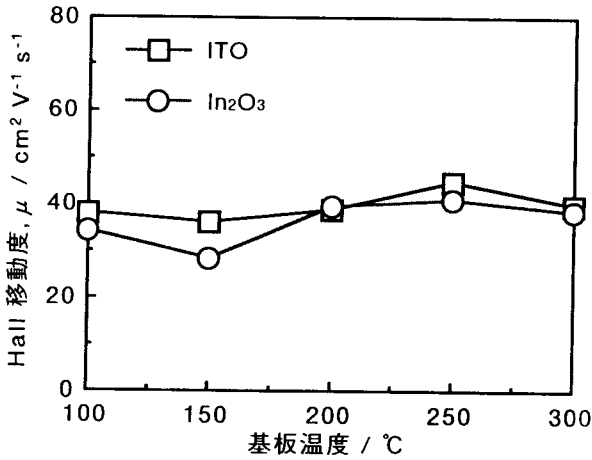


図3 Hall移動度と基板温度との関係

図4に、キャリア密度と基板温度との関係を示す。ITO膜は基板温度の上昇とともに単調に増加する。ITO膜とIn₂O₃膜とのキャリア密度の差は、100℃の基板では小さいが、基板温度の上昇とともに徐々に大きくなる傾向を示す。これは、図1の導電率の測定結果と同様である。

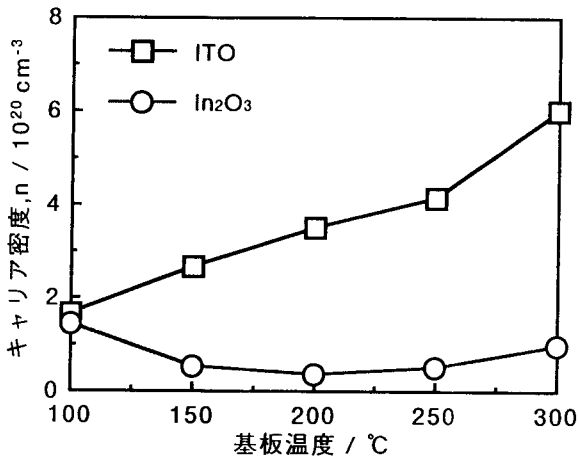


図4 キャリア密度と基板温度との関係

図5に、作製した膜の導電率とキャリア密度との関係を示す。導電率とキャリア密度との間に正比例の関係が認められる。したがって、基板温度の上昇による導電性の向上は、主にキャリア密度の増加に起因すると考えられる。

図6に紫外線の透過率を示す。ITO膜のスペクトルのスロープは、基板温度の上昇とともに短波長側へシフトしている。一方、In₂O₃膜には、スペクトルのスロープの短波長側へのシフトがほとんど認められない。ITO膜のスペクトルのスロープが短波長側へシフトする原因としては、Burstein効果が考えられる。Burstein効果は、キャリア密度の増加にともない吸収端が短波長側へシフトする現

象である。したがって、ITO膜において、基板温度の上昇とともにスペクトルのスロープが短波長側へシフトしたのは、キャリア密度が増加したためと考えられる。

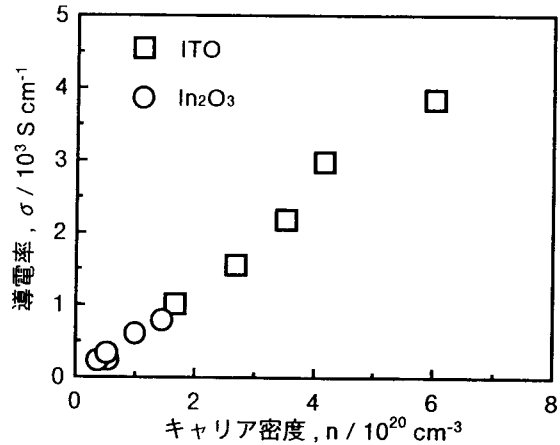


図5 導電率とキャリア密度との関係

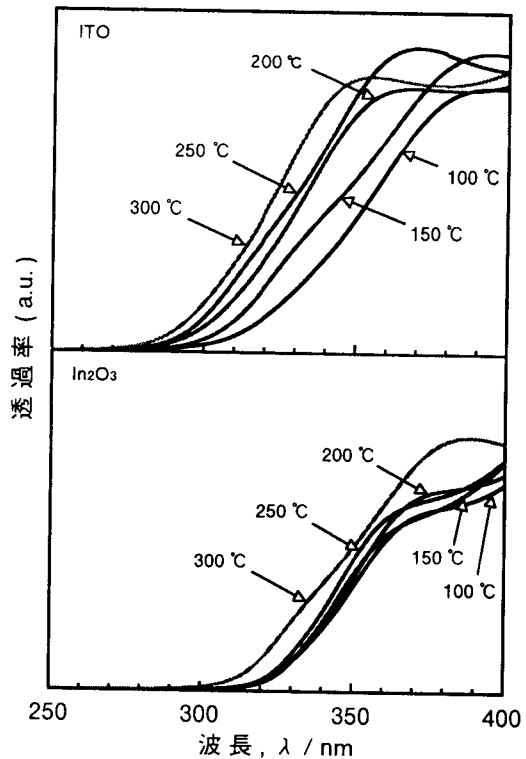


図6 基板温度100~300℃で作製した試料の紫外線透過率

図7に赤外線透過率を示す。ITO膜のスペクトルのスロープは、基板温度の上昇にしたがい短波長側へのシフトが認められる。一方、In₂O₃膜には、基板温度の上昇にともなうスペクトルのスロープのシフトが見られない。ITO膜のスペクトルのスロープが短波長側へとシフトする原因の一つ

に、プラズマ波長の変化が考えられる。プラズマ波長は、次式で表される。

$$\lambda_p = 2\pi c / (ne^2 \epsilon_0 m^*)^{1/2}$$

ただし、

- λ_p : プラズマ波長 (m)
- n : キャリア密度 (m^{-3})
- e : 電子の電荷量, 1.602×10^{-19} (C)
- ϵ_0 : 真空の誘電率, 8.854×10^{-12} (F/m)
- m^* : 電子の有効質量, (9.109×10^{-31})(kg)
- c : 光速度, 2.998×10^8 (m/s)

である。プラズマ波長はキャリア密度の平方根に反比例する。したがって、ITO膜のスペクトルのスロープが基板温度の上昇とともに短波長側へシフトしたのはプラズマ波長が小さくなったためであり、これはキャリア密度が増加した結果と考えられる。以上、Hall効果および透過率の測定結果から、ITO膜の導電性が基板温度の上昇とともに向上した主要因は、移動度の変化ではなく、キャリア密度の増加であると判断される。

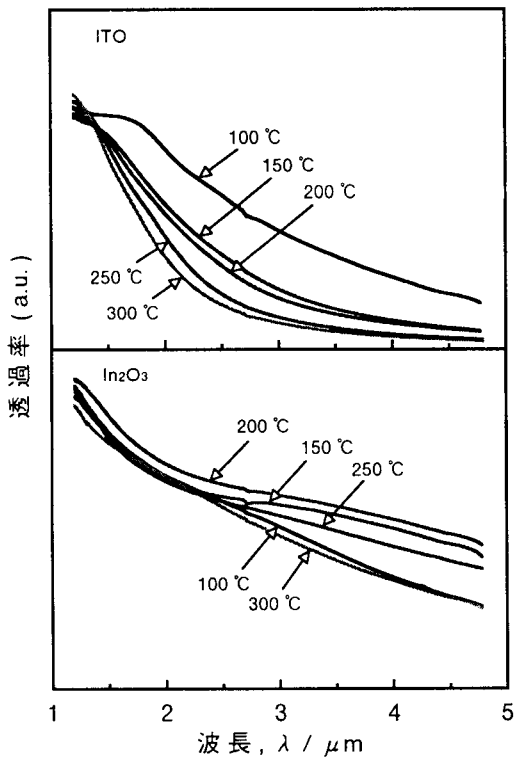


図7 基板温度100~300℃で作製した試料の赤外線透過率

ITOはn型半導体であり、自由電子としては、0欠陥により生成するものと、 Sn^{4+} が In^{3+} サイトに置換したために生成するものの二種類が考えられる。 In_2O_3 膜には Sn^{4+} が存在しないので、自由電子は0欠陥により生成すると考えられる。一方、ITO膜

と In_2O_3 膜とにおいて、基板温度の上昇にともないキャリア密度に差が生じる原因は、 Sn の添加の効果が主要因であると仮定すると、基板温度の上昇とともに In^{3+} サイトに置換する Sn^{4+} が増加した結果と推察される。

図8に、ITO膜の基板温度の上昇にともなう SnO_2 の変化の様子を模式的に示す。上述の推察が正しければ、基板温度の低いITO膜には SnO_2 が存在し、基板温度の上昇にともない SnO_2 の Sn^{4+} が In_2O_3 の In^{3+} サイトに置換型固溶するため、 SnO_2 は減少すると予想される。

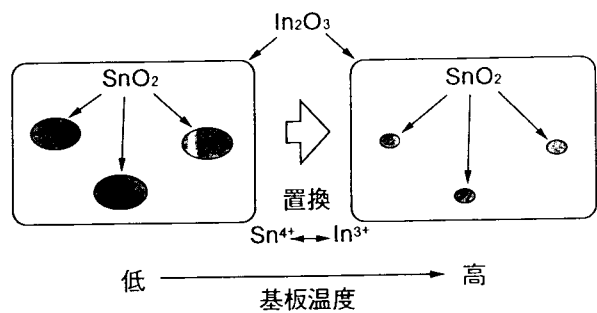


図8 基板温度の上昇にともなうITO膜に添加された SnO_2 の変化に関する模式図

図9にITO, In_2O_3 , SnO_2 のAuger電子スペクトルを示す。ITOの410~430eV付近のAuger電子スペクトルには、三つのピークが観察される。これらのピークをエネルギーが小さい順にピークA, ピークB, ピークCとする。ピークAは、 In のピークと Sn のポジティブピークの和である。ピークBは、 In と Sn のそれぞれのピークの和である。ピークCは、 Sn のピークであることがわかる。

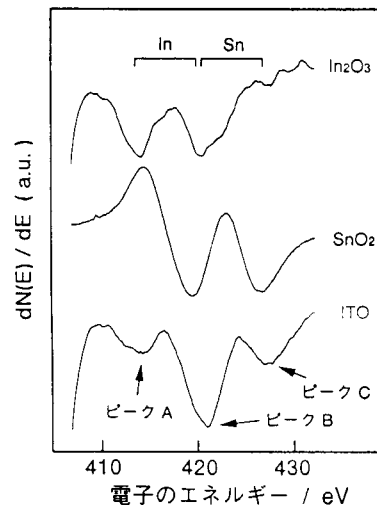


図9 ITO, In_2O_3 , SnO_2 のAuger電子スペクトル

図10に各基板温度のAuger電子スペクトルを示す。ピークAは基板温度の上昇とともに強くなり、ピークBとピークCは弱くなる傾向が認められる。このことは、基板温度の上昇にともない、Snのピーク強度が減少することを示している。これらAuger電子スペクトルの変化の理由は、次のように考えられる。基板温度の上昇にしたがい、徐々に SnO_2 の Sn^{4+} が In_2O_3 の In^{3+} サイトに置換する。このときSnのAuger電子スペクトルは、結合状態の変化によりケミカルシフトを生ずる。その結果、Snのピークはブロードとなり、強度が見かけ上小さくなると推察される。基板温度の上昇にしたがうAuger電子スペクトルの変化は、上述した推察の正当性を裏付ける一結果と考えられる。

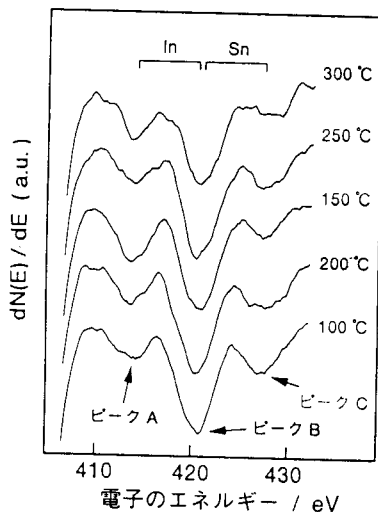


図10 基板温度100～300℃で作製したITO膜のAuger電子スペクトル

4. まとめ

ITO膜の基板温度の上昇にともなう導電性向上の要因を明らかにするために、種々の基板温度で試料を作製し、特性の変化を In_2O_3 膜と比較・検討を

行い、以下の知見を得た。

- 1) ITO膜の導電性は、基板温度の上昇とともに向上する。
- 2) ITO膜の基板温度の上昇にともなう導電性の向上は、移動度の増加ではなく、主にキャリア密度の増加が要因である。
- 3) ITO膜の基板温度の上昇にともなうキャリア密度の増加は、0欠陥による自由電子の増加よりも、 In^{3+} サイトへ Sn^{4+} が置換することで生成される自由電子の増加が主要因と推察される。

今後の研究課題として、種々の作製条件がITO膜の導電性に及ぼす影響を詳細に調査し、より低抵抗なITO膜を低温基板上に作製する所存である。

謝 辞

本研究の実施にあたり、御協力・御助言下さった三和無線測器研究所 高瀬雅美氏、日本電子株式会社 金澤俊之氏に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 澤田 豊；機能材料，3月号（1990），P50～58.
- 2) 樋口 靖，石橋 暁，太田賀文，中村久三；プラスチック加工技術，Vol. 17, No. 3（1990），P12～18.
- 3) 澤田 豊；新素材，No. 12（1991），P25～29.
- 4) 曾野健三，斉藤英昭；表示デバイスと材料，Vol. 24, No. 122（1993），P41～46.
- 5) 木村 浩，渡辺 弘，石原 哲，鈴木義雄，伊東 孝；真空，Vol. 30, No. 6（1987），P546～554.
- 6) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua；J. Appl. Phys.，Vol. 54,（1983），P3497～3501.
- 7) 渡辺英夫，高田 稔，笠間泰彦；CPM88-46, Vol. 88, No. 161（1988），P71～77.