

スパッタリング法により作製した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 Thin Films Prepared by Sputtering MethodTomoaki Sugawara, Yoshihiro Taya, Takanori Kobayashi
and Isao Shimono

要 旨

透明電極として広く知られているITO膜の導電性向上を目的に、作製パラメータの一つである基板温度に注目し、導電性に及ぼす基板温度の影響について研究を行った。本研究では、基板を加熱しながら成膜を行うことにより、導電性が向上するという結果を得た。この結果は、従来の報告を支持するものである。ホール係数の測定により、この要因は移動度の増大ではなく、キャリア密度の増加であることが知られた。キャリア密度の増加の原因を見出すために、蛍光X線分析、オージェ電子分光分析、X線光電子分光分析を行った。さらに、Snをドーピングしていない In_2O_3 膜を作製し、Snのドーピングの効果を調べた。本研究で得られた結果は、基板温度の上昇にともないSnが In_2O_3 へ固溶するためにキャリア密度が増加し、導電性が向上する、という考えを支持するものである。

1. はじめに

ITO (Indium Tin Oxide) は In_2O_3 にSnをドーピングしたもので、その優れた透明性と導電性から、液晶、太陽電池、ELランプなどの透明電極材料として利用されている。近年、表示ディスプレイ素子の大型化やパターンニングの微細化にともない、透明電極膜の導電性の向上が要望されている。この様な要望に応えるためには、ITO膜の導電性をコントロールしている要因について詳細に研究することが重要である。

透明電極膜の作製については、電子ビーム蒸着法¹⁾、DCスパッタ法^{2) - 4)}、反応性スパッタ法⁵⁾、マグネトロンスパッタ法^{6) - 8)}などがある。この中でマグネトロンスパッタ法は、成膜速度が大きく、良質の膜を作製できるとされている。マグネトロンスパッタ法において、透明電極膜の導電性を向上させる一つの方法として、基板を加熱しながら

成膜を行うことが知られている。しかし、基板温度を高くしても導電性は上がらないという報告⁷⁾もあり、研究者によって結果はまちまちである。また、基板温度を高くすることにより導電性が向上する原因については諸説が存在する。木村ら²⁾はキャリア密度と移動度の増加を報告し、吉村ら³⁾はキャリア密度は余り増えないが移動度が増加した結果を得ている。さらにS.Rayら⁸⁾は、移動度はほとんど変化せず、キャリア密度のみが増加するとしている。

以上の背景から、本研究では透明電極材料としてITOを選び、RFマグネトロンスパッタ法により透明電極膜を作製した。そして、透明電極膜の導電性の向上を目的とし、成膜の際の基板温度に注目して、ITO膜の導電性に及ぼす基板温度の影響について詳細に研究を行った。

2. 実験方法

ITO膜の作製には、RFマグネトロンスパッタ装置を用いた。10×25×0.6mmの石英板を基板に用い、タングステン製のフィラメントを付けた加熱ステージ上に基板をセットし、成膜を行った。ターゲットには、(株)高純度化学研究所製のITO (95 wt % In₂O₃, 5 wt % SnO₂) と SnO₂ を含まない In₂O₃ を用いた。スパッタは、ベルジャー内を5×10⁻⁶Torrまで排気した後、アルゴンを導入し、1×10⁻³Torrの圧力下で行った。スパッタ電力およびスパッタ時間は、25Wと30min、基板温度は100, 150, 200, 250, 300℃とした。

ITO膜の評価は、ホール係数測定装置(三和無線測器研究所 MI-675)による導電率、キャリア密度、移動度の測定、蛍光X線分析(リガクシステム3080E2)、オージェ電子分光(AES)分析(日本電子 JAMP-7100E)、粉末X線回折(XRD)測定(日本電子 JDX-8020)、及びX線光電子分光(XPS)分析(日本電子 JPS-9000)により行った。膜厚については、成膜時に基板の一部をマスクすることで膜厚相当のステップを形成し、触針式表面あらさ計(日本真空 Dektak 3030ST)を用いて測定した。また膜の透明性は、可視光の透過率測定により評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 基板温度によるITO膜の膜厚

膜厚は、基板温度が100~300℃までは約300nmとほとんど変わらないが、350℃に上げると急激に薄くなった。この原因として、基板温度が高すぎるために一度成膜された材料が再蒸発したと考えられる。したがって、基板温度350℃の試料については、本研究の対象から除いた。

3.2 基板温度によるITO膜の透明性

図1に、基板温度100℃から300℃で成膜したITO膜の透過率測定結果を示す。いずれの基板温度についても、透過率は波長550nmで80%以上を示している。短波長側では、バンドギャップに対応する波長で吸収が生じ、透過率の低下が見られる。吸収端波長を求めると、基板温度が高いほど短波長側へとシフトする傾向が見られる。これは、キャリア密度の高い半導体に見られるバースタインシフト⁹⁾であり、基板温度が高いほどキャリア密度が増加したことを示唆している。

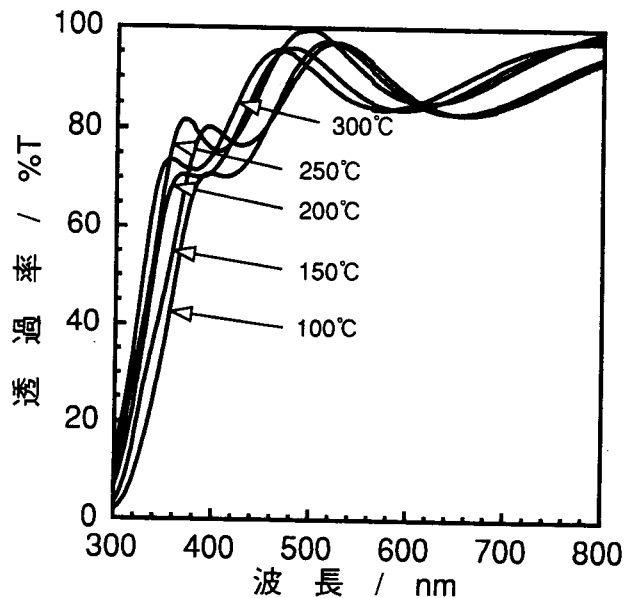


図1 ITO膜の透過率測定結果

3.3 基板温度によるITO膜の導電性

図2に、基板温度によるITO膜の導電率の変化を示す。ITO膜は基板温度を高くするほど導電性も向上することが分かる。この原因を調べるために、ホール係数の測定を行った。図3に、基板温度によるITO膜のキャリア密度と移動度の変化を示す。基板温度が高くなるほどキャリア密度は増加する。一方、移動度の増加は見られない。この結果から、基板温度上昇にともなう導電性向上の原因は、キャリア密度の増加であることが分かる。

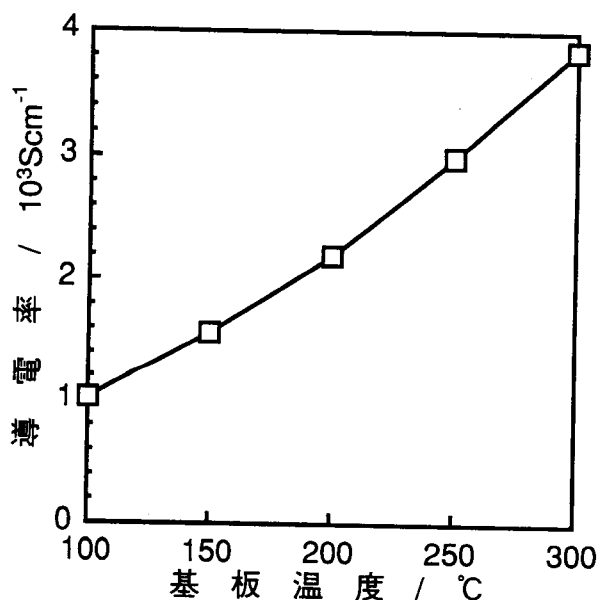


図2 ITO膜の導電率測定結果

度の増加とは反対に若干減少する傾向が見られる。ここで、ITO膜中のSn濃度が一定であっても、ある深さにSnの濃化層があることでキャリア密度が増加することも考えられる。そこで、膜の深さ方向のSn濃度の変化を調べるために、AES分析を行った。図5に、各基板温度におけるSn MN強度のデプスプロファイルを示す。Snのデプスプロファイルから、いずれの基板温度についてもキャリア密度の変化を説明できるほどの大きな違いは見られない。したがって、基板温度上昇にともなうキャリア密度の増加をSn濃度の違いで説明することはできないことが明らかとなった。

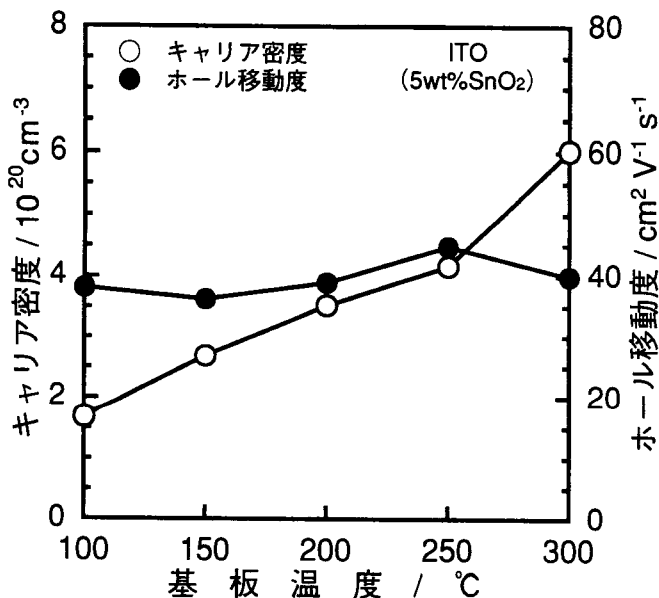


図3 ITO膜のキャリア密度およびホール移動測定結果

3.4 基板温度によるITO膜のSn濃度と化学状態

キャリア密度の増加の主な要因としては、Sn濃度に起因するものと、酸素欠陥濃度に起因するものの二種類が考えられる。そこで、まずはじめに、各温度で成膜したITO膜中のSn濃度に違いがないかを調べるために、蛍光X線分析を行った。図4に、基板温度によるITO膜のSn $L\alpha$ とIn $L\alpha$ の強度比の変化を示す。Sn濃度は基板温度が250℃まではほとんど変わらず、300℃でキャリア密

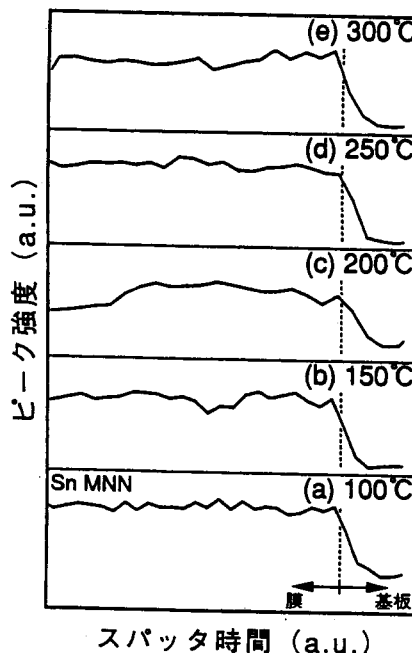


図5 ITO膜のSnのデプスプロファイル (a)100℃ (b)150℃ (c)200℃ (d)250℃ (e)300℃

ITO膜において、Snがキャリアの生成に寄与するためには、膜中に SnO_2 として存在するのではなく、 In_2O_3 へ固溶しなければならない。J.Kanazawaら⁶⁾はメスバウアー分光分析を行い、ITO膜の導電性の違いはSnの固溶に起因すると報告している。しかし、メスバウアースペクトルの差はわずかであり、他にもSnの化学状態の違いを示す実験結果の蓄積が必要と考えられる。

そこで我々は、Snの化学状態について調べるためにXRD測定とXPS分析を行った。図6に、基板温度によるXRDパターンの変化を示す。基板温度の上昇とともに、ITO膜の SnO_2 の回折ピークが減少すると予測し、 SnO_2 に注目してステップ幅0.04deg、計測時間20secで詳細に測定した。

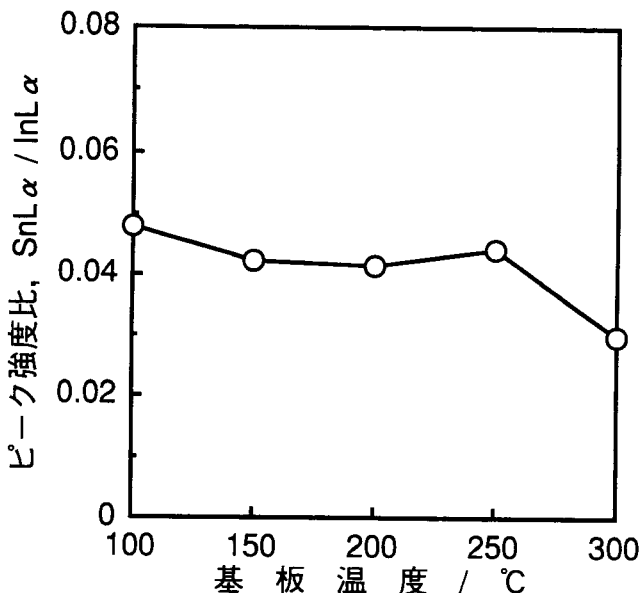


図4 ITO膜の蛍光X線分析結果

しかし、いずれの試料においてもSnO₂の回折ピークは見られない。この原因として、SnO₂は非晶質又は微結晶として膜中に存在するために検出できなかったと考えられる。

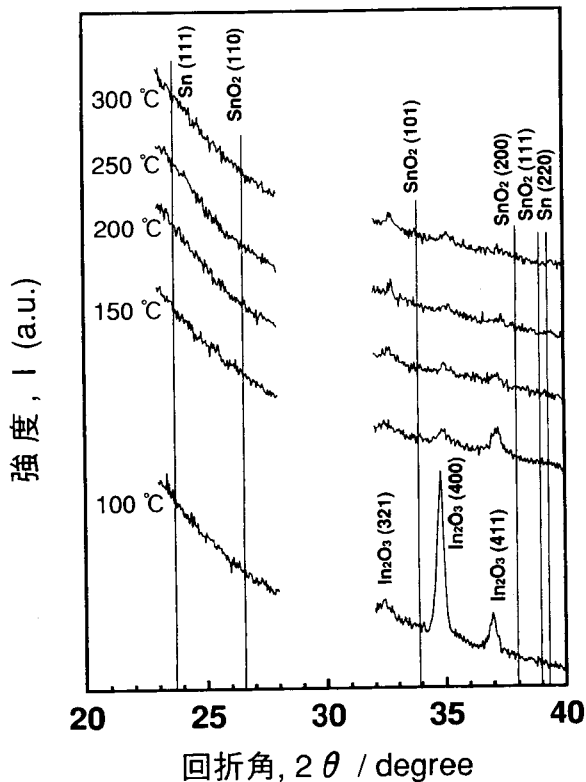


図6 ITO膜のXRDパターン

図7に、基板温度によるSn 3d_{5/2}スペクトルの変化を示す。基板温度の変化にともなうSn 3d_{5/2}スペクトルのケミカルシフトは見られず、Snの化学状態の違いを検出することはできなかった。この原因として、Snの固溶に対するSn 3d_{5/2}スペクトルのシフトはごくわずかであると考えられる。

以上の結果から、本研究においても基板温度によるSnの化学状態の違いを明確にすることはできなかった。

3.5 基板温度によるIn₂O₃膜の導電性

Snのドーピングの効果を調べるために、SnがドーピングされていないIn₂O₃膜を作製し、導電率、キャリア密度、移動度の測定を行った。図8に、基板温度によるIn₂O₃膜の導電率の変化を、図9にキャリア密度と移動度の変化を示す。In₂O₃膜はSnをドーピングしていないのであるから、この膜に生成したキャリアの主な要因は、前述した酸素欠陥に起因するものと考えられる。図8より、基板温度を変化させてもIn₂O₃膜の導電率はほぼ一定で、基板温度による影響は見られない。キャリア

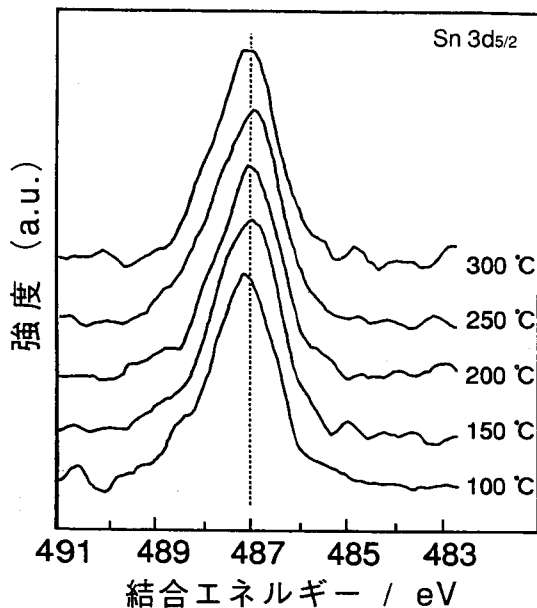


図7 ITO膜のXPS分析結果

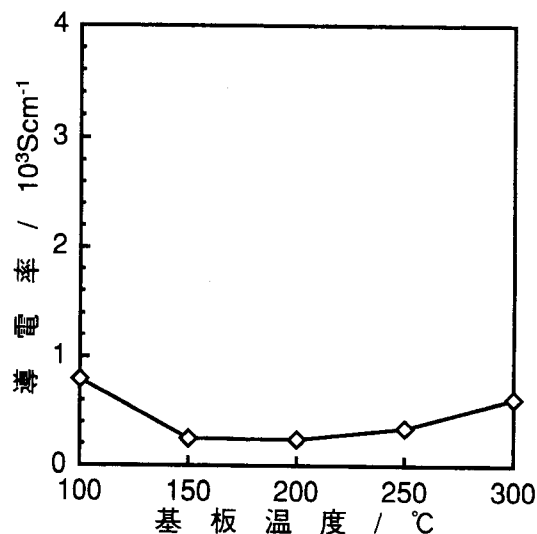


図8 In₂O₃膜の導電率測定結果

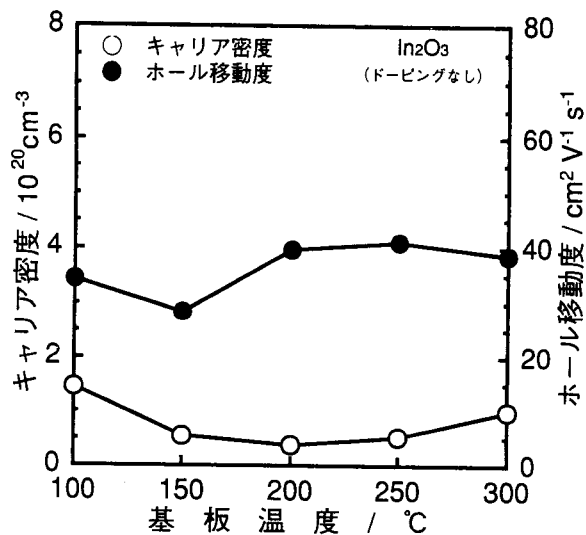


図9 In₂O₃膜のキャリア密度およびホール移動度測定結果

ア密度と移動度についても基板温度上昇にともなう増加は見られない。これより、基板温度を変化させても、酸素欠陥濃度に起因するキャリア濃度の増減はほとんどないと考えられる。

以上の結果から、基板温度の上昇にともなうITO膜の導電性向上はSnに起因すると考えられる。キャリア密度の増加の機構については次のように推察した。スパッタリング現象によってターゲットからスパッタされたInイオン、Snイオン、及びOイオンは、基板上へと堆積する。この時、特に基板の加熱が行われなくても、基板上へと到達したInイオンとOイオンは容易に In_2O_3 を形成することができる。しかし、Snイオンは In_2O_3 へと固溶することはできない。この場合のキャリア生成の主要因は、酸素欠陥に起因するものと考えられる。一方、基板温度が高くなるとSnイオンは徐々に In_2O_3 へと固溶する。この場合のキャリア生成の主要因は、実際に In_2O_3 へと固溶したSnイオン濃度に起因するものと考えられる。

本研究の結論として、ITO膜の低抵抗化を図るためには、ITO膜にドーパしたSnイオンを In_2O_3 へと固溶させて、キャリア濃度を増加させることが肝要であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、RFマグネトロンスパッタ法を用いてITO膜を作製し、導電性に及ぼす基板温度の影響について詳細な研究を行った。以下に結果を示す。

- (1) 透明性については、いずれの基板温度でも透過率80%以上を示す良好なITO膜を作製できた。
- (2) 導電性については、300℃の基板温度で最も導電性の高い良好なITO膜を作製できた。
- (3) 基板温度上昇にともなう導電性向上の原因は、移動度の増大ではなく、キャリア密度の増加によるものであることが分かった。
- (4) In_2O_3 膜との比較により、ITO膜の基板温度上昇にともなう導電性向上の原因は、Snの固溶が促進するためにキャリア密度が増加した結果と考えられた。

謝 辞

本研究のホール効果測定は三和無線測器研究所

高瀬雅美氏に、XPS分析は日本電子(株)飯島善時氏にご協力いただいた。記して、深く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) K.Suzuki, N.Hashimoto, T.Oyama, J. Shimizu, Y.Akao, and H.Kojima : Large Scale and Low Resistance ITO Films Formed at High Deposition Rates, *Thin Solid Films*, 226, 1 (1993) 104~109
- 2) 木村 浩, 渡辺 弘, 石原 哲, 鈴木義雄, 伊東 孝 : 酸化物ターゲットを用いたDCスパッタITO膜, *真空*, 30, 6 (1987)546~554
- 3) 吉村了治, 小川展弘, 毛利 隆 : 透明導電膜形成用スパッタリングターゲットの開発 (3) - 低温成膜用ITOターゲットの開発 -, *J. TOSOH Res.*, 36, 2 (1992) 153~159
- 4) S.Ishibashi, Y.Higuchi, Y.Ota, and K. Nakamura : Low Resistivity Indium-Tin Oxide Transparent Conductive Films.I. Effect of Sputtering Voltage on Electrical Property of Films, *J.Vac.Sci.Technol.*, A8, 3 (1990) 1403~1406
- 5) M.Hoheisel, A.Mitwalsky, and C.Mrotzek : Microstructure and Etching Properties of Sputtered Indium-Tin Oxide (ITO), *phys.state.sol.(a)*, 123, 2 (1991) 461~472
- 6) J.Kanazawa, T.Haranoh, and K.Matsumoto : Effect of Chemical State of doped Sn on the Electrical Properties of Sputtered ITO Films, *Vacuum*, 41, 4-6 (1990) 1463~1465
- 7) M.Buchanan, J.B.Webb, and D.F.Williams : Preparation of Conducting and Transparent Thin Films of Tin-Doped Indium Oxide by Magnetron Sputtering, *Appl. Phys.Lett.*, 37, 2 (1980) 213~215
- 8) Swati Ray, Ratnabali Banarjee, N.Basu, A.K.Batabyal, and A.K.Barua : Properties of Tin Doped Indium Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *J. Appl.Phys.*, 54, 6 (1983) 3497~3501
- 9) 河東田 隆, 菅野卓雄, 奥村次徳, 古宮 聰, 尾関雅志, 上田 修 : 半導体評価技術 (産業図書(株)), (1989), 118