Indium-Tin Oxide 透明導電膜の異常電気抵抗変化

上 永 裕 太 高 山 新 司

法政大学大学院工学研究科システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 9 (2007), pp. 751-757
© 2007 The Japan Institute of Metals

Abnormal Resistivity Change in Indium-Tin Oxide Films

Yuta Uenaga and Shinji Takayama

Dept. of Systems and Control, Hosei University, Tokyo 184-0002

The in-situ resistivity measurement of partial crystalline amorphous ITO films was performed on annealing in various flowing gas atmospheres (air, O₂, H₂). It was found that an abnormal increase of resistivity showing a sharp peak was observed at 250 ~ 300°C regardless of annealing gas atmospheres. The temperatures at the peak were shifted to higher range in the order of H₂, air and O₂ gases. The Hall measurement revealed that the carrier density and Hall mobility both sharply decrease at the resistivity peaks. The activation energy of the abnormal resistivity change was measured to be 0.6~0.9 eV by using the Kissinger's method, whose values are different depending on the annealing atmospheres. The X-ray diffraction profiles and TEM observations revealed that the crystallization took place at ~150°C on a whole specimen area and their crystal grains continuously grew with further increase of annealing temperature. It was tentatively concluded that the realignment of Sn-O bond to generate a neutral ($2\text{Sn}_m^+ \text{O}_i^{2-}$)^x complex was most likely responsible for the present abnormal resistivity change observed.

(Received April 27, 2007; Accepted July 13, 2007)

Keywords: indium-tin-oxide (ITO) film, in-situ resistivity measurement, abnormal resistivity peak

1. 緒 言

今日、液晶ディスプレイはテレビ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等々我々の身近なものになっており、これらの基盤技術の一つとして、透明導電膜は重要な役割を担っている。透明導電膜に求められる特性として、低抵抗率、高い光透過度、低内部応力が挙げられ、今後は耐熱性に乏しいカラーフィルタや高分子基板上への被膜の用途が増加してくると考えられる。現在、液晶ディスプレイで採用されている透明導電膜の大半が ITO 膜 (Indium Tin Oxide thin films) である。ITO 薄膜が採用される主な理由として、他の透明導電膜よりも比較的低温度プロセスで高透過率で低抵抗率が得られるという点が挙げられる。一般に、ITO 膜が導電性を示す原因として、2 つの電気伝導機構があることが知られている。1 つは酸素空孔が生成され、イオン化するときに放出される 2 個の電子が伝導に寄与する機構、もう一つは In 格子点に Sn が置換することにより電子が一個放出され、自由電子となって伝導に寄与する機構である。通常、ITO 膜は 150 ~ 200°C の熱処理を施すことにより、より低抵抗で高透明度な膜を得ているが、これらの熱処理中、電気伝導がどのように変化するのは ITO 導電膜の伝導機構を知る上で、また低抵抗の導電膜を得る上で重要な課題である。

本研究では ITO 膜の電気伝導に及ぼす酸素の影響を明らかにするために、加熱中の電気抵抗変化を酸化雰囲気中(大気、酸素ガス中)と還元雰囲気中(水素ガス中)で連続的に

in-situ 測定し、その伝導機構を詳細に検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

本研究で用いた膜は d.c. マグネトロンスパッタ法で成膜した。95 mass%In₂O₃-5 mass%SnO₂ の焼結体を用いて、背圧 0.67 Pa 投入電力 300 W で Ar + 2 Vol%O₂ ガスを用い、スライドガラス上に膜厚 300 nm で成膜した。これらの膜を用いて、ITO 薄膜の電気伝導機構に及ぼす酸素の影響を調べるために、室温から 400°C まで大気、酸素および水素雰囲気中で 3°C/min の昇温速度で赤外線加熱炉で加熱し、同時に in-situ 電気抵抗値測定(連続測定)を行った。冷却は全て到達温度から室温までは自然冷却で行った。比抵抗率測定には四探針法を、ホール移動度とキャリア密度に関しては Van Der Pauw 法を用いて印加磁場 0.4 テスラーのもとでホール係数を測定し求めた。組織観察については非晶質 ITO 膜の組織は熱に敏感に変化するため、岩塩上に ITO 膜を被膜した試料を用いて透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。結晶構造は X 線回折装置(XRD: X-ray diffractometer)を用いて行った。

3. 結 果

本研究で作製した ITO 膜の代表的な X 線回折プロファイルを Fig. 1 に示す。図で示す如く、試料はすべて非晶質相

と結晶質相が混在した部分結晶化の非晶質膜であった。これらの膜を用いて室温 (RT) から 400°C まで大気雰囲気中熱処理で in-situ 電気比抵抗測定を行った代表的な結果を Fig. 2 に示す。電気比抵抗の連続的温度変化は、150°C 付近で少し上昇した後、250°C から 300°C にかけて異常に大きくなり急峻なピーク (以後異常比抵抗ピークと呼ぶ) を形成した後、さらに 400°C までの昇温で緩やかに減少している。150°C 付近の抵抗値のわずかな上昇は、同時に作成したときの試料位置によって逆に減少するものもあり、膜中の局所構造が微妙に異なる為か再現性にばらつきが認められた。しかし、250°C から 300°C にかけての異常比抵抗ピークは本報告で作成したすべての試料で再現性よく観察され、部分結晶化した非晶質 ITO 膜特有の現象と考えられる。ここで注目すべきことは、一般に部分結晶化した非晶質金属あるいは合金膜では、温度上昇とともに非晶質部が結晶化することにより電気抵抗は大きく減少するが、非晶質あるいは部分結晶化した ITO 膜ではそれとはことなり、高温で電気抵抗が大きく増加したあと減少して急峻なピークを形成していることである。しかし、400°C で加熱を中止して、その後自然冷却すると、合金非晶質膜と同様、比抵抗値はもはや元の曲線をたどらずに不可逆的に室温まではほぼ直線的に変化している。次に続けて同じ膜を前と同じ熱処理条件下で 400°C まで加熱冷却させて in-situ 比抵抗測定を行うと、図から明らかなように、もはや異常比抵抗ピークは現れず、ほぼ直線的に上昇下降して可逆的に比抵抗値は変化する。

Fig. 1 Representative x-ray diffraction profile of ITO films used in present study.

Fig. 2 In-situ resistivity change with (a) first and (b) second thermal cycles for partially crystallized ITO films.

ITO 薄膜の導電機構はスパッタ時の酸素圧に大きく依存することが知られており、特に酸素圧の違いによって生じる局所的構造変化および酸素空孔濃度変化が大きく影響することが知られている¹⁻⁴⁾。そこで、これら異常電気抵抗を示すピークが酸素に関与しているかどうかを調べるために、上記と同じ条件で同じ時に作製した部分結晶化非晶質 ITO 膜を用いて、水素ガスでの還元雰囲気中熱処理、酸素ガスおよび大気中での酸化雰囲気中熱処理を行いながら同様の in-situ 比抵抗測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。いずれのガス雰囲気中でも 250°C から 280°C で前と同様、異常電気比抵抗ピークが顕著に観察され、そのピーク温度は水素、大気、酸素の順に高くなっている。またピークの高さは酸素雰囲気中が最も高く、水素、大気の順に低くなっている。本研究で用いたガスは多かれ少なかれ酸素を含んでいることを考慮すると (水素は純度 4 N を使用)、酸素ガス雰囲気中が最もピーク温度、ピーク高さが高いことから、酸素が異常比抵抗ピーク形成に大きな役割を演じていることが伺える。

次にこれら異常電気抵抗変化をさらに詳しく調べるために、in-situ 電気比抵抗測定途中で比抵抗が上昇する前の 150°C 付近と電気比抵抗が最大値を示す 280°C 付近で、熱処理を停止して自然冷却させたときのそれぞれの比抵抗変化を測定した。大気中熱処理雰囲気中でのそれらの代表的な結果を Fig. 4 に示す。図から明らかなように、いずれの熱処理温度途中停止による熱サイクルの比抵抗変化は可逆的に戻らず、ほぼ熱処理温度を停止した時の電気比抵抗値を保ったまま室温に戻っている。これら各温度での熱サイクルの比抵抗の不可逆変化は、酸素、水素、大気のガスの種類によらず、本測

Fig. 3 In-situ resistivity change with thermal cycle in (a) air, (b) H₂, and (c) O₂ gases.

Fig. 4 In-situ resistivity change of ITO films with the thermal cycles in air at various temperatures.

定の 400°C までの温度範囲ですべて同じ傾向を示した。一方、ITO 導電膜は n 型半導体であることからその電気伝導度はキャリア電子濃度 n と移動度 μ に大きく依存することがよく知られている。Fig. 5(a), (b) は Fig. 4 の各温度熱処理後の同一試料を用いて室温でホール係数を測定し、キャリア電子濃度とホール移動度を算出した結果を熱処理温度の関数としてそれぞれ示したものである。図の結果から、異常電気抵抗のピークを示す温度でキャリア濃度もホール移動度も大きく減少している。ホール係数測定からのホール移動度の算出は測定比抵抗値を用いて算出するため、真のキャリアの移動度を示しているかどうかは不確定であるが、キャリア濃度と移動度の急激な減少が異常電気抵抗のピークの大きな起因となっていることが分かる。ITO 膜の導電機構はまた、 In_2O_3 ビックスサイト構造の In サイトを置換した Sn 原子周

りの酸素空孔配置に大きく依存することが知られていることから⁴⁻⁶⁾、これら電気比抵抗の熱サイクルによる不可逆変化は、酸素が関与した構造変化によってもたらされたものと考えられる。

次にその熱処理による膜構造変化を X 線回折 (XRD) 測定と透過電子顕微鏡 (TEM) 観察で調べた。まず、ITO 膜各雰囲気中熱処理後の XRD 回折プロファイル測定結果を Fig. 6(a) (酸素中熱処理)、(b) (大気中熱処理)、(c) (水素中熱処理) にそれぞれ示す。図では作製したままの膜、および Fig. 3 と同じ測定条件で異常電気比抵抗変化を示す前の 150°C 熱処理後の熱履歴の膜、異常電気比抵抗ピーク時の温度履歴の膜、並びに比抵抗ピーク後の 400°C 熱履歴の膜のそれぞれの測定結果を示してある。酸化あるいは還元熱処理雰囲気にかかわらず、 150°C の熱履歴後は In_2O_3 ビックスサイト構造

Fig. 5 (a) carrier density n and (b) mobility μ_H for the ITO samples in Fig. 4.

Fig. 6 X-ray diffraction profiles of the samples after heat cycles at various temperatures in (a) O_2 , (b) air and (c) H_2 gas atmospheres, respectively.

(a)

(b)

(c)

Fig. 7 TEM images of the ITO films after heat cycles at various temperatures in (a) O₂, (b) air and (c) H₂ gas atmospheres, respectively.

の各回折強度が大きくなり結晶成長が促進している．しかし，異常電気比抵抗を示す温度以後は回折強度に変化がないことから，XRD の結果からは，比抵抗ピーク温度で試料全体の結晶成長が完了したことが伺える．次に，岩塩上に Fig. 6 と同じ条件で作製した膜を用いて，同じ条件で熱処理をした膜の TEM 観察結果を Fig. 7(a) (酸素中熱処理)，(b) (大気中熱処理)，(c) (水素中熱処理) にそれぞれ示す．Fig. 6 の X 線回折結果と対応して，作製したまま(as-depo)の膜では非晶質相と結晶質相との混在相であるが，150℃では結晶化が促進され試料全体が既に結晶化している．また，比抵抗ピーク温度では水素雰囲気中熱処理試料をのぞいて，試料全体が結晶粒が明確化した完全結晶粒で被われ，それが400℃でさらに大きく成長していることが分かる．水素雰囲気中では X 線回折結果からも伺えるように，還元雰囲気中熱処理であるため，酸化膜の結晶成長が遅れたものと考えられる．これらの XRD, TEM 結果から注目すべきことは，熱処理時の比抵抗の増大は，従来報告されている非晶質相から結晶質相での相変化中に起こる³⁾のではなく，試料全体が結晶化後の結晶成長中に起きていることである．その結晶成長時に酸素が何らかの形で関与して異常電気比抵抗のピークが現れると考えられる．このことを明らかにするために，この異常電気比抵抗ピークを示す組織変化の活性化エネルギーをキッシンジャー法を用いて求めた．各雰囲気気で昇温速度を3℃/min から，10℃/min, 20℃/min, 40℃/min と変化させ，

Fig. 8 Kissinger's plot for the samples annealed in (a) O₂, (b) air and H₂, respectively.

Table 1 Activation energy of the abnormal resistivity peaks measured in O₂, air and H₂ gas atmospheres.

GAS	O ₂	Air	H ₂
Activation energy (eV)	0.77	0.64	0.88

比抵抗がピークとなる温度変化を求めてキッシンジャープロットを行った結果を Fig. 8 に示す．これらの直線の勾配からそれぞれの活性エネルギーを求めた結果を Table 1 に示す．大気，酸素，水素雰囲気の順序で活性化エネルギーが大きくなり，約 0.6～0.9 eV の比較的低い値を示している．こ

これらの値は In_2O_3 から酸素が解離するエネルギー, $4.8 \text{ eV}^{(7)}$ また酸素の In_2O_3 酸化物中での拡散エネルギー, 約 $5 \text{ eV}^{(8)}$ や In と酸素の化学結合エネルギー, 約 3.3 eV あるいは Sn と酸素の化学結合エネルギー, 約 $5.5 \text{ eV}^{(9)}$ と比べてはるかに小さい. しかし, 非晶質 ITO 膜が結晶化するときの活性化エネルギーとして求められた $0.67 \text{ eV}^{(10)}$, $0.77 \text{ eV}^{(11)}$ に近い値を示していることは興味深い. 以上の結果から, 比抵抗の異常ピークは試料全体が結晶化後の結晶成長中に酸素が関与する局所構造変化により, キャリア濃度が急激に増減して起こる現象だと考えられる.

4. 考 察

250~300°C での異常電気比抵抗ピークの原因について考えてみる. ITO 薄膜の導電機構は, 主に In の Sn 置換と酸素空孔のイオン化によるそれぞれの電子放出によることがよく知られているが, 以下の事実も明らかにされてきた. すなわち, (1) ITO 膜では Sn が活性化して電子を放出しやすい構造として b-サイトと d-サイトの Sn 置換結晶構造が存在する^(4,6). (2) Sn 原子は非晶質相では中性で伝導に寄与せず, 結晶質相で電子を放出し伝導に寄与する^(3,12-15). (3) 大気中での電気抵抗の減少は主にイオン化した酸素空孔が関与する^(2,12). (4) 中性 Sn-O_i クラスタ (O_i : 侵入型酸素) の形成により電気抵抗が変化する^(1,4,16-20). (5) In 酸化物では非晶質と結晶質の構造による電子散乱の程度は金属非晶質膜と比べて極めて小さい⁽¹²⁾. 従って, これらの事実から, ITO 膜の熱処理で, そのキャリア濃度を減少させ, 電気抵抗をあげる原因としては, 中性 Sn-O_i クラスタの形成が考えられる. これらの中性クラスタの生成は, 最初 Frank と Kstlin により提案され⁽¹⁶⁾, ITO 結晶構造の Sn 置換構造の b-サイトと d-サイトの酸素欠損位置に酸素原子が侵入し, この侵入型酸素 O_i と Sn 原子との結び付きにより中性クラスタ ($2\text{Sn}_{\text{In}}^+\text{O}_i^{2-}$)^x が生成されると考えられた. その後, 電気伝導度の酸素分圧依存性⁽¹⁾や Sn 添加濃度依存性⁽¹⁷⁾等の実験, および X 線と中性子線回折^(4,5)や EXAFS⁽¹⁷⁾, メスバウアー^(19,20)等の解析により ITO 膜の格子欠陥構造としてこれら中性クラスタの存在が広く受け入れられている. さらに Warshkow 等⁽²¹⁾は計算により Sn^{4+} イオンは侵入型酸素イオンと比較的緩やかに結合していることや, 特に b サイトの置換 Sn イオンが優先的に侵入型酸素と結びつきやすいことを明らかにした. それ故, 異常電気抵抗のピークを示す反応の活性化エネルギーが $0.6\sim 0.7 \text{ eV}$ と酸素の拡散エネルギー (約 5 eV) と比べて極めて低いことを考慮すると, ITO 薄膜内で Sn と酸素による局所的な再配列により中性クラスタ ($2\text{Sn}_{\text{In}}^+\text{O}_i^{2-}$)^x が生成され, そのことによりキャリア電子が失われ比抵抗が異常に増大すると考えられる. その中性クラスタ生成反応式は以下の如く表せる⁽⁴⁾. ここで x は中性を意味する.

上記反応式を用いて異常電気比抵抗ピーク形成機構を説明すると, 酸素雰囲気中では b-サイトの酸素空孔の位置に, 酸

素が格子間原子として入り Sn イオンと結びつくと Sn サイトは中性化し, クラスタとなる. その際に電子が失われるために比抵抗率が上昇する. しかし Sn と O は緩やかに結合していることから, 高温化ではそのクラスタが式 (1) の左側への反応で解離することにより, 電子が放出されるため比抵抗が減少し, その結果, 電気比抵抗の異常なピークが形成されると考えられる. さらに高温になると ITO 膜は試料全体が完全結晶化で化学量論的な安定構造となるため, これ以後の熱処理サイクルでは酸素の結合と解離による異常電気比抵抗ピークは現れない. しかし, これらの結論を強く支持するにはさらなる詳細な構造解析の実験が必要であり, 現在これらの結論を実証するための実験が進行中である.

5. 結 言

本研究をまとめると以下ようになる.

- (1) 部分結晶化した非晶質 ITO 透明導電膜に大気, 酸素, 水素雰囲気中で熱処理を施すと 250~300°C で異常電気比抵抗のピークが認められた.
- (2) それらの異常電気抵抗ピークは試料全体が結晶化後の結晶成長中に起こる.
- (3) キッシンジャー法により異常な電気抵抗ピークを生じさせる組織変化の活性化エネルギーの値として $0.64\sim 0.88 \text{ eV}$ を得た.
- (4) これらの低い活性化エネルギーより, 異常電気比抵抗ピーク形成の伝導機構の原因は, 酸素と Sn の局所的な再配列により, Sn サイトがクラスタ化し, 電子が放出されなくなったため比抵抗が上昇し, 高温化では逆にクラスタが解離することによって電子が放出され比抵抗率が減少すると説明される.
- (5) 完全結晶化後は化学量論的な安定構造となるため, 加熱冷却の熱サイクルにより異常比抵抗ピークは現れず, 電気抵抗は可逆的に変化する.

文 献

- 1) F. T. J. Smith and S. L. Lyu: J. Electrochem. Soc. **128**(1981) 2388-2394.
- 2) D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford and C. O. Yang: J. Appl. Phys. **85**(1999) 8445-8450.
- 3) H. Morikawa and M. Fujita: Thin Solid Films **359**(1999) 61-67.
- 4) T. O. Mason, G. B. González, J.-H. Hwang and D. R. Kammler: Phys. Chem. Phys. **5**(2003) 2183-2189.
- 5) M. Quass, C. Eggs and H. Wulff: Thin Solid Films **332**(1998) 277-281.
- 6) Nihon-Gakujutsu-Shinkokai, Transparent Oxide · Electronic Materials 166 Committee ed., "Technology of Transparent Conducting films", Ohmsha. Co. 1999, p. 89.
- 7) J. L. Vossen and J. J. O'Neill, Jr: RCA Review **29**(1968) 149.
- 8) NIMS Diffusion Data Base (<http://mits.nims.go.jp/>).
- 9) D. R. Lide (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed. CRC Press, 2002/2008, pp. 9-57-9-56.
- 10) Cleva W. Ow-Yang, Doren Spinner, Y. Shigesato and David C. Paine: J. Appl. Phys. **82**(1)(1998) 145-154.
- 11) H. Wulff, M. Quass, H. Steffen and R. Hippler: Thin Solid Films **377-378**(2000) 418-424.
- 12) J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins: J. Phys., Condens. Matter **2**(1990) 6207-6221.
- 13) T. A. Gessert, D. L. Williamson, T. J. Coutts, A. J. Nelson, K. M. Jones, R. D. Dhere, H. Aharoni and P. Zurcher: J. Vac. Sci. Technol. **A5**(1987) 1314-1315.

- 14) Y. Shigesato and D. C. Paine: Appl. Phys. Lett. **62**(1993) 1268–1270.
- 15) H. Morikawa and M. Fujita: Thin Solid Films, **339**(1999) 309–313.
- 16) G. Frank and H. Köstlin: Appl. Phys. A. **27**(1982) 197–206.
- 17) Ph. Parent, H. Dexpert and G. Tourillon: J. Electrochem. Soc. **139**(1992) 276–281.
- 18) C. H. L. Weijtens: J. Electrochem. Soc. **138**(1991) 3432–3434.
- 19) N. Nadaud, N. Lequex, M. Nanot, J. Jove and T. Roisnel: J. Solid State Chem. **135**(1998) 140–148.
- 20) N. Yamada, I. Yasui, Y. Shigesato, H. Li, Y. Ujihara and K. Nomura: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999) 2856–2862.
- 21) O. Warschkow, D. E. Ellis, G. B. Gonzalez and T. Mason: J. Am. Ceram. Soc. **86**(2003) 1700–1711.