薄膜酸化物の電気伝導度測定法に関する二、三の検討

後藤和弘* 永田和宏* 張力偉**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 8 (1989), pp. 834-835

Discussion on Measuring Methods of Electrical Conductivity of Thin Films of Metal Oxides

Kazuhiro Silvester Goto*, Kazuhiro Nagata* and Li-Wei Zhang**

Keywords: electric conductivity, thin films, metal oxides, electrochromic display

I. 緒 言

薄膜酸化物は近年、エレクトロクロミック表示デバイスや薄型リチウム電池などの数多くの電子デバイスに広く用いられている⁽¹⁾。これら薄膜酸化物の電気伝導度を測定することは工業的にも重要な意義を有するが、その測定方法は金属酸化物の大きなサンプルの場合と異なり種々の問題があることが指摘されている。著者らは近年 WO_3 -薄膜、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系薄膜、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 透明電極薄膜の電気伝導度を測定してきたが⁽²⁾⁽³⁾、本論文ではその測定法に2, 3の検討を加えた。

II. 膜厚方向の電気伝導度の測定方法

電気伝導度の測定には交流ブリッジ法や複素インピーダンスプロット法(Cole-Coleプロット)などがあるが、いずれの場合も下記の事項を満足するような電極間距離と断面積を規定しなければならない。

- (1) 全抵抗が $5\ \Omega$ から $10\ \text{k}\Omega$ の範囲に入るようにする。
- (2) 界面インピーダンスが全抵抗の10%以下になるようにする。
- (3) 界面インピーダンスを除くため数 $100\ \text{Hz}$ から $50\ \text{kHz}$ の範囲の交流を用いる。

(4) 薄膜の場合にはとくに膜断面を貫通して上下の電極が短絡する事を防がねばならない。

(5) 電気伝導度の小さい薄膜の場合は電極間のキャパシタンスを小さくしなければならない。

上記(1)で抵抗値を $5\ \Omega$ からの値をとるとした理由は、普通リード線の抵抗値として1から $2\ \Omega$ を示すからであり、 $10\ \text{k}\Omega$ 以内の値をとるとするのはブリッジの検流計の感度を上げるためである。

(2)の界面インピーダンスは薄膜酸化物がイオン伝導体である場合のみ生ずるが、これがリード線の抵抗を含めた全抵抗の10%以下程度の値をとることが望ましいという意味である。

(3)の界面インピーダンスは、イオン伝導性酸化物の場合拡散インピーダンスとなるので⁽⁴⁾⁽⁵⁾、全インピーダンスを交流の周波数無限大に外挿することによって抵抗成分だけが求められる。

(4)は薄膜固有の問題であり、Fig. 1に示すように薄膜は一見平滑で緻密そうに見えても一カ所でも細孔が貫通していると電気伝導度測定には決定的な支障を来す。図の

Fig. 1 Two methods to make upper electrode by (a) evaporation and by (b) mechanical pressing of film of noble metals.

(a)は上の電極を蒸着法、スパッタリング法、CVD法などで作った場合の想定図を示すが、上部電極が3カ所でも下部電極に貫通し短絡してしまっている状況を与えている。一方、(b)の場合は上部電極のみ白金箔か金箔を機械的にプレスして作った場合で、たとえ細孔が貫通していても薄膜の電気伝導度を測定することが可能となる。

(5)の電極間のキャパシタンスは薄膜の誘電率によって決まる。たとえば、ガラスの薄膜では比誘電率は5から9の値をとるから、膜厚を $1\ \mu\text{m}$ 、電極の面積を $10^{-5}\ \text{m}^2$ とすると電極間のキャパシタンスは約 $1\ \mu\text{F}$ となり、インピーダンスは $100\ \text{kHz}$ で約 $100\ \Omega$ 、 $10\ \text{kHz}$ で約 $1\ \text{k}\Omega$ 、 $1\ \text{kHz}$ で約 $10\ \text{k}\Omega$ 、となる。薄膜の電気伝導度を $10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ とすると抵抗値は $1\ \text{k}\Omega$ になるので、 $10\ \text{kHz}$ の交流の場合全体のインピーダンスは薄膜の抵抗の $1/\sqrt{2}$ になる。このような場合には、交流の周波数を大きくすることにしたいが、全体のインピーダンスはゼロに近付くことになる。したがって、界面インピーダンスを考慮して全インピーダンスを交流の周波数無限大に外挿するには $1\ \text{kHz}$ 以下の測定点を用いて外挿しなければならない。すなわち、このような方法で薄膜の抵抗値を求めるためには薄膜の誘電率を考えると共に、電極間のキャパシタンスによるインピーダンスが十分小さくなる周波数を用いる必要がある。とくに誘電率の大きい物質や、非常に薄い膜厚の場合には十分注意する必要がある。

III. 膜面に平行な方向の電気伝導度の測定法

金属酸化物の薄膜の作成条件と細孔分布には強い関係があると考えられているが現在までに系統的な研究はほとんど

* 東京工業大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学大学院生、現在：NKK(株)鉄鋼研究所(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Present address: Steel Research Center, NKK Co. Ltd., Kawasaki)

どなされていない。細孔による短絡を避けるため、あるいは膜抵抗が非常に小さくて測定器の測定限界を越える場合は、Fig. 2 のように膜面に平行な方向に 4 端子法のための電極を銀ペーストで作る方法もある。Fig. 2 は CGW#7059 の基板ガラス ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) の上にエレクトロクロミック素子に用いられる⁽²⁾ WO_{3-x} 膜を厚さ約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ にスパッタリング法で成長させたものである。W-O 系には平衡相として WO_2 , $\text{WO}_{2.72}$, $\text{WO}_{2.90}$, WO_3 の 4 形態の酸化物があるので、Fig. 2 に示す WO_{3-x} 膜を基板と共に 400°C に保持し種々の CO/CO_2 混合ガスを供給し、長時間保持してこれら 4 種の安定相を作りその各々の電気伝導度を測定した。 WO_3 の抵抗は大きすぎ測定が困難であったが、他種酸化物については測定可能な範囲に入っていることが分かった。

Fig. 2 と全く同様な方法で、90 at% In_2O_3 -10% SnO_2 (ITO) 透明電極の抵抗が比較的精度良く測定できたので別報⁽³⁾で報告した。

Fig. 2 Four platinum electrodes fixed onto WO_{3-x} film by silver paste.

IV. 電気伝導度の測定例

一般に薄膜の膜厚方向と膜面に平行な方向では電気伝導度値は多少異なると考えられるが、ほとんど同じ値をとると考えられる場合には Fig. 3 に示すような種々の電極作成方法が可能となる。

伊藤、宮内、大井⁽⁶⁾は1983年にアモルファス状の $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 薄膜の電気伝導度を楕形電極で測定し、 Li_2O の含有量が増加すると電気伝導度が非常に大きくなる事、したがって、この薄膜は Li^+ イオン伝導体である事を報告している。

本研究では前述のガラス基板の上に種々の $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 2 元系アモルファス膜を約 0.8 から $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに真空蒸着法で成長させた⁽⁷⁾。Fig. 3 の (a) はいわゆる楕形の 2 端子電極であり、その作り方は少し腰の硬い薄い紙を図 (a) の斜線の入っている部分の形に切ってマスクとして金を真

Fig. 3 Three types electrodes to measure the electrical conductivity of thin film of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

Fig. 4 Relation between logarithm of electrical conductivity and reciprocal absolute temperature on thin film of $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

空蒸着させる。手で紙を切ることで電極間距離を 1 mm 以下にし難いため、電気伝導度の大きい値をとる組成範囲と温度範囲の測定にはこの方法を用いる事ができる。Fig. 3 の (b) はガラス基板上に順に金の膜、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 膜、金の膜を全て真空蒸着法で作った場合を示すが、Fig. 1 の (a) の様な理由で電極同士が短絡してしまい測定が不可能になる事が多かった。一方、(c) 図は一番上の金電極(中心に白金線を点溶接)を Fig. 1 の (b) の方法で作成したもので測定は容易になった。

Fig. 4 は Fig. 3 の (c) の方法で測定した薄膜の電気伝導度値である。図中 3 種の異なる点は、同じ条件で作製した 3 枚の薄膜の電気伝導度のばらつきの程度を示している。また、薄膜の組成は分析していないが、別報⁽⁷⁾を参考にすると本実験では基板温度を加熱していないので蒸発源の $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 融体の混合比 3 : 2 に近い組成を薄膜が有しているものと推定される⁽⁷⁾。前記の伊藤、宮内、大井⁽⁶⁾のデータを点線で示してあるが、比較的良く一致していると考えられる。

本研究で電気伝導度の測定を昭和63年度の卒業研究とした小川光由、岡本隆浩両工学士に感謝の意を表する。

文 献

- (1) K. S. Goto: *Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier Publ., Amsterdam, (1988).
- (2) 張力偉, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 53(1989), 9号掲載予定.
- (3) 張力偉, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (4) W. Kagohashi and K. S. Goto: *Trans. ISIJ*, 13 (1973), 377.
- (5) K. Nagata and K. S. Goto: *Ironmaking and Steelmaking*, 4(1977), 23.
- (6) Y. Ito, K. Miyauchi and T. Oi: *J. Non-Crystal. Solids*, 57(1983), 389.
- (7) 張力偉, 須佐匡裕, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 51(1987), 446.

(1989年6月9日受理)