イオンビームスパッタリング法によるITO薄膜の 低温成膜におけるHeイオンビーム照射効果*

須崎嘉文** 鹿間共一*** 福井智史*** 樋口弘志*** 田中 治† 梶谷孝啓†

Effect of He Ion Beam Irradiation on the ITO Films Prepared by IBS Method

Yoshifumi SUZAKI, Tomokazu SHIKAMA, Satoshi FUKUI, Hiroshi HIGUCHI,
Osamu TANAKA and Takahiro KAJITANI

Indium tin oxide (ITO) films were prepared on glass substrates at low temperatures by ion beam sputtering. Growth of the films was assisted by He ion beam irradiation. Optical transmission and electrical resistivity were then measured. In addition, FE-SEM was used to observe the films' microstructure, which was further studied by X-ray diffraction measurements. The relation between beam voltage, transmission rate and electrical resistivity is shown in this study. Finally, theoretical calculation of the Hall mobility and carrier density in ITO films by the Van der Pauw's method is discussed.

Key words: ion beam sputtering, low-temperature preparation, indium tin oxide film, helium ion beam irradiation

1. 緒 言

ITO は可視光における透明導電性薄膜であり、液晶パネルディスプレイや太陽電池などのオプトエレクトロニックデバイスの透明電極として広く用いられる¹⁾。また、ITO は可視光に対して透明でありながら赤外線に対して反射率が高いため、熱線防止膜としての応用も期待されている²⁾。近年、これらのデバイスの性能向上が急務であり、ITO の品質向上に関する要求も高くなっている。さらに、これらのデバイスの用途拡大を目的として、フレキシブルな高分子フィルム基板上への成膜が要求されるようになった³⁾。

一般に、ITO 薄膜の作製法としては電子ビーム蒸着法⁴⁾やマグネトロンスパッタリング法⁵⁾などが用いられている。これらの成膜法では通常、基板温度を 300~400 °C 程度にまで加熱して成膜する必要がある。しかしながら、高分子フィルム基板上への成膜においては、基板温度を少なくとも 150 °C 以下の低温に保つ必要があり、一般の成膜法では製作が難しい。

これらの成膜法のうち、マグネトロンスパッタリング法では、スパッタプロセスにおいて、プラズマ中に存在する高エネルギー粒子（高エネルギー性粒子：Ar⁰、ならびに負イオン：O⁻が成長中の薄膜表面へ照射されることにより均一ひずみが増加し、結晶性が悪くなる問題がある⁶⁾。

一方、成長中の薄膜表面への高エネルギー粒子の照射が少ないスパッタリング法として、イオンビームスパッタリング法がある。この成膜法には、イオンビームを作るためのプラズマ生成室が成膜室と分離しているため、成長中の薄膜表面が直接プラズマにさらされることがない特徴がある。またこの特徴により、薄膜成長中における基板温度の上昇が少ない。

したがって本研究では、ITO 薄膜の低温成膜を目的とするた

め、成膜法としてイオンビームスパッタリング法を採用した⁷⁾。さらに、成長中の薄膜表面に He イオンビームを照射することにより薄膜の物性および微視組織の変化を調べた。

2. 実験方法

本研究で用いたデュアルイオンビームスパッタリング装置の真空槽内の構造を図 1 に示す。

図中に示したように本装置はスパッタ用とアシスト用の 2 基のイオンガン（カウフマン型）を装備している。ターゲット表面と約 45° の角度をもつ位置に設置したスパッタイオンガンより Ar イオンビームを照射し、ターゲット材料をスパッタする。一方、基板表面と約 45° の角度に設置したアシストイオンガンに He ガスを導入し、成長中の薄膜表面に He イオンビームを照射する。これは成長中の薄膜表面に適度なエネルギーを与えることを目的として導入した。ターゲットに In₂O₃ に SnO₂ を 10 wt% 混合した焼結ターゲットを用いた。なお、排気系にはターボ分子ポンプを用い、補助排気用に油回転ポンプを用いた。

Fig. 1 Schematic diagram of dual ion beam sputtering deposition system

* 原稿受付 平成 12 年 1 月 24 日

** 正 会 員 高松工業高等専門学校（現、香川大学工学部；高松市林町 2217-20）

*** 高松工業高等専門学校（高松市勅使町 355）

† 大倉工業（株）（丸亀市中津町 1515）

Fig. 2 Schematic diagram and electric system of Kaufman type ion gun

本装置では、 $\phi 3$ cm カウフマン型イオンガン (Iontech 製, 3.0-1500-100) および同電源 (Iontech 製, MSP-3000FC) を 2 基装備している。図 2 に、本装置に装備したカウフマン型イオンガンの内部構造および電気系統を示す。カソードから熱放出された電子はカソードーアノード間の電位差分のエネルギーをもち、中心軸に沿った方向の磁界により、らせん軌道を描きながらアノードに達する。この電子による衝撃でガスを電離イオン化してプラズマを作り、このプラズマ中から多孔状のスクリーングリッドでイオンを高真空中に引き出す。スクリーングリッドはカソードと同電位であり、負電位のアクセラレータグリッドによってイオンビームが引き出される。この時、イオンビームのエネルギーはビーム電圧によって決まる。また、アクセラレータグリッド前方にニュートライザを設置している。ニュートライザから熱電子を放出しイオンビームの正電荷を電気的に中和させ、ターゲット等のチャージアップを防いでいる。

ITO 薄膜はガラス (#7059) 基板上に室温で作製した。成膜時のスパッタイオンガンの動作条件は、Ar ガス流量 4 ccm、ビーム電圧 1000 V、ビーム電流 30 mA とした。一方、アシストイオンガンの動作条件は、He ガス流量 100 ccm、ビーム電圧 70, 150 V、ビーム電流 2 mA とした。また、基板近傍に O_2 ガス (流量 2~8 ccm) を供給した。この条件における酸素分圧は $9.0 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-3}$ Pa であった。なお、成膜室の到達真空度は 1.1×10^{-5} Pa、成膜中の真空度は約 4.0×10^{-2} Pa であった。

作製した ITO 薄膜の可視光透過率の測定には、自記分光光度計 (島津製作所製, UV-3100) を用い、波長領域 400~800 nm の平均の透過率を求めた。また、抵抗率は四探針法によって測定し、ホール移動度およびキャリア密度は Van der Pauw 法⁸⁾によって、0.68 T の磁束密度で測定した。膜厚は繰返し反射干渉計 (溝尻光学工業製, BM-4 型) によって測定した。

作製した薄膜の原子的な構造を調べるために、X 線回折測定を行った。測定には、マックスサイエンス社製, M03X-HF を用い、 CuK_{α} 線 (40 kV, 40 mA), $\theta-2\theta$ 法により行った。さらに、薄膜の微視組織を調べるために、薄膜表面の高分解能 SEM 観察 (日立製作所製, FE-SEM S-900 型) を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 アシストイオンビーム照射による薄膜物性の変化

本研究で作製した薄膜試料の成膜時間は、いずれも 60 min

Fig. 3 Variations in optical transmittance and electrical resistivity with the assisted ion beam voltage and O_2 flow rate

Fig. 4 Variations in Hall mobility and carrier density with the assisted ion beam voltage and O_2 flow rate

一定とした。このとき、膜厚はいずれも 300 nm で一定値をとり、成膜条件による膜厚の変化は得られなかった。

薄膜の物性としてまずはじめに、薄膜成長中の薄膜表面に照射する He イオンビームのビーム電圧および供給する O_2 ガス流量を変化させたときの、薄膜物性の変化を調べた。 O_2 ガス流量を 2, 4, 8 ccm としたときの、He イオンビームのビーム電圧を変化して作製した ITO 薄膜の透過率および抵抗率の変化の様子を図 3 に示す。He イオンビームの照射を行わずに、He ガスを流しただけで成膜した結果を、図中 No assistance と示した。透過率についてみると、 O_2 ガス流量が 4, 8 ccm のとき、いずれも 80 % 以上の高透過率を示し He イオンビームの照射による変化はほとんど見られなかった。ところが、2 ccm においては 150 V の He イオンビーム照射によって透過率が 60 % 近くまで減少した。膜厚の変化は無いことから、このことは薄膜の組織的な変化によるものと予想できる。一方抵抗率は、70 V の He イオンビーム照射によって減少した。ところが 150 V の照射では反対に増加した。以上の結果より、70 V の He イオンビーム照射が ITO 薄膜の抵抗率の減少に効果があることがわかった。

Fig.5 X-ray diffraction profiles of ITO films (O_2 flow rate: 2 ccm). (a) no assistance, (b) assisted ion beam voltage: 70 V, (c) assisted ion beam voltage: 150 V

さらに電気的性質について詳しく調べるためにホール効果の測定を行った。図4に、Heイオンビームのビーム電圧および O_2 ガス流量によるホール移動度およびキャリア密度の変化を示す。 O_2 ガス流量が大きいほどホール移動度は大きい、いずれの流量においてもHeイオンビームの照射によってホール移動度は減少した。一方キャリア密度は、70 VのHeイオンビーム照射によって増加し、その増加の割合は、 O_2 ガス流量が小さいほど大きくなった。しかしながら150 Vにおいてはキャリア密度は減少した。

以上の結果より、ビーム電圧70 VのHeイオンビーム照射がキャリア密度の増加をまねき、抵抗率が減少したことがわかった。しかしながら、Heイオンビーム照射によってホール移動度は減少したこと、ビーム電圧150 Vではホール移動度、キャリア密度共に減少してしまったこともわかった。

3.2 X線回折測定による結晶構造の解析

ITOの結晶構造がHeイオンビーム照射によりどのように影響を受けたかを調べるためにX線回折測定を行った。図5(a)~(c)に、 O_2 ガス流量2 ccmで作製したITO薄膜試料のX線回折プロファイルがHeイオンビームのビーム電圧によりどのように変化したかを示す。(a)は、Heイオンビーム照射を行わずに作製した薄膜試料の結果である。図中、指数付けされた位置にITO結晶ピークが観測された。(b)は、ビーム電圧70 VのHeイオンビームを照射して作製した薄膜試料の結果である。これにもITO結晶のピークが観測されたが、(a)と比較してピーク強度は大きく、半値幅は小さくなっていることから、結晶性が良くなったことがわかる。また、(222)面のピーク強度の割合が大きくなったことから、若干配向していることがわかった。(c)は、ビーム電圧150 Vの結果である。(400)、(622)面のピークがどちらもほとんど無くなっていること、また、その他のピークも低くなっていることから、この条件では結晶性が悪くなったことがわかる。続いて図6(a)~(c)に、 O_2 ガス流量8 ccmで作製したITO薄膜試料のX線回折プロファイルを示す。(a)はHeイオンビーム照射を行わなかった薄膜試料の結果である。

Fig.6 X-ray diffraction profiles of ITO films (O_2 flow rate: 8 ccm). (a) no assistance, (b) assisted ion beam voltage: 70 V, (c) assisted ion beam voltage: 150 V

Fig.7 Variation in lattice parameter calculated from (222) or (400) peaks shown in the X-ray diffraction profiles in Fig.5 (O_2 flow rate: 2 ccm)

O_2 ガス流量2 ccmの結果と異なり、結晶ピークは観測されなかったことから、非晶質の構造をもつことがわかった。この薄膜試料は、前項で述べたように透過率が大きく抵抗率が小さいのは、非晶質であることに関係しているのかもしれない。(b)は、70 VのHeイオンビーム照射を行った薄膜試料の結果である。ITO結晶のピークが観測されたが、ピーク強度は小さく(222)面のピークが無いことから結晶性は良くないことがわかった。(c)はビーム電圧が150 Vの結果である。(b)と同様の結晶ピークが観測されたものの強度は小さくなっている。

図7に、 O_2 ガス流量2 ccmで作製した薄膜試料において図5で観測されたピーク位置から計算したITO結晶の格子定数をまとめて示す。○および●は O_2 ガス流量2 ccmで作製した薄膜試料の結果であり、それぞれ(222)および(400)面のピーク位置から計算した。図中の破線は In_2O_3 結晶の格子定数1.0118 nmを示している。Heイオンビーム照射を行わないとき(400)面の間隔に比べて(222)面の間隔が大きい。このことから結晶が若干ひずんでいることがわかるが、ビーム電圧70 VのHeイオ

Fig. 8 Crystal grain size calculated from (222) or (400) peaks shown in the X-ray diffraction profiles in Fig. 5 (O_2 flow rate: 2 ccm)

ンビーム照射によって両者の値は等しくなり ITO 結晶のひずみ異方性が改善されたことがわかる。また、格子定数の値は小さくなり In_2O_3 結晶の値に近づいた。ところがビーム電圧 150 V の結果では、格子定数の値は逆に大きくなり異方性も増加した。ITO 結晶は、 In_2O_3 結晶中の In の代わりに Sn が一部置換した結晶であり、格子定数は若干大きくなる。Shigesato ら⁹⁾ は 10 wt% の SnO_2 粉末と In_2O_3 粉末を混合した後 1500 °C で 1 時間焼結する方法で ITO 結晶粉末を作製し、その X 線回折測定を行った。その結果、格子定数の増加の割合は 0.18 %、また、DC スパッタリング法によって基板温度 400 °C で作製した ITO 薄膜における値は 0.99 % と報告した。一方、本研究の結果では、He イオンビーム電圧 70 V、 O_2 ガス流量 2 ccm で作製した場合でも、1.8 % とかなり大きい値である。成膜中の基板加熱は行っていないことから、この格子定数の増加は Sn の固溶や熱応力によるものよりも、主として結晶学的な欠陥に起因していると考えられる。ビーム電圧 70 V の He イオンビーム照射によってキャリア密度は増加し、抵抗率は減少したが、完全な ITO 結晶はまだ得られておらず、膜内には多くの欠陥を含んでいることがわかった。

図 8 に、 O_2 ガス流量 2 ccm で作製した薄膜試料において図 5 で観測されたピークの半値幅からシェラーの式¹⁰⁾を用いて計算した結晶粒径を示す。○および●はそれぞれ、(222)面および(400)面のピーク位置から計算した値である。ビーム電圧 70 V の He イオンビーム照射を行うことによって結晶粒径は増加し、異方性が無くなっていることがわかる。ところが、ビーム電圧 150 V の条件では結晶粒径が減少し、異方性は増加した。

3.3 高分解能 SEM による微視組織の観察

He イオンビームの照射により、ITO 薄膜の微視組織がどのように影響を受けるかを調べるために高分解能 SEM による観察を行った。図 9 (a)~(c)に、 O_2 ガス流量 2 ccm で作製した薄膜試料における典型的な観察結果を示す。図 9 (a)は、He イオンビーム照射を行わずに作製した試料の結果である。粒径が 20 ~ 30 nm の結晶粒のサブグレインが観察され、これらの結晶粒が集まって 100 nm 程度の結晶粒領域を形成している。このような組織の上に均質でない様子の異なる組織が観察されている。図 9 (b)は、ビーム電圧 70 V の He イオンビームを照射して作製した試料の結果である。図 9 (a)とは全く異なり、40 nm 程度の細かい結晶粒からなる単純な多結晶構造を形成している。図

Fig. 9 Typical SEM observation of ITO films (O_2 flow rate: 2 ccm). (a) no assistance, (b) assisted ion beam voltage: 70 V, (c) assisted ion beam voltage: 150 V

9 (c)は、ビーム電圧 150 V の結果で、20 ~ 30 nm 程度の単純な多結晶構造の中に粒径 100 nm 程度の別の組織が成長してきている。

これらの結果と前項で述べた X 線回折結果を考えあわせると次のようなことが考えられる。He イオンビームを照射しない場合は小さい粒のサブグレインが集まって、結晶性は良くないが比較的大きな結晶粒領域を形成しているために透過率、ホール移動度は比較的大きい。一方、ビーム電圧 70 V の He イオンビーム照射を行うと、均一で単純な結晶性の高い多結晶粒が

Fig. 10 Typical SEM observation of ITO films (O_2 flow rate: 8 ccm, assisted ion beam voltage: 70 V)

形成されることによって、抵抗率の減少、キャリア密度の増加の原因となった。ところがビーム電圧 150 V の結果では、照射する He イオンのエネルギーが大きすぎるため結晶粒がダメージを受けて、かえって粒径が小さくなり、キャリア密度、ホール移動度の減少および透過率の減少をまねいたと考えられる。さらに、析出物のような組織が成長したことも原因になったといえる。

図 10 に、 O_2 ガス流量 8 ccm で、ビーム電圧 70 V の He イオンビーム照射を行って作製した薄膜試料における典型的な観察結果を示す。100~250 nm 程度の結晶粒のようなものが観察されている。X 線回折の結果では、結晶ピークは小さかったことから単純な多結晶構造とは考えられない。また一部に、20 nm 程度の結晶粒のサブグレインも観察されている。 O_2 ガス流量を大きくしたときに生じるこのような特徴のある組織に起因して、透過率、ホール移動度は大きく、抵抗率は小さくなったと考えられるが、今回の結果だけでは He イオンビーム照射の影響を含めて十分な結論は得られなかった。

以上より、 O_2 ガス流量を小さくした条件において、イオンビームスパッタリングによる成膜中の薄膜表面に、ビーム電圧 70 V の He イオンビーム照射を行うことによって結晶性の良い均一な ITO 多結晶薄膜を作製することができた。しかしながら、完全で十分な大きさの ITO 結晶粒を得ることはできなかった。今後、これらを改善する He イオンビームの照射方法を検討する必要がある。

4. 結 言

イオンビームスパッタリング法において、成長中の薄膜表面に He イオンビームを照射することによって、ITO 薄膜を低温で成膜することを目的とした。He イオンビームの照射およびビーム電圧の増加に伴う薄膜物性の変化と結晶構造・微視組織の変化とを比較検討することにより、以下の結果が得られた。

- (1) O_2 ガス流量 2 ccm の条件において、成長中の薄膜表面にビーム電圧 70 V の He イオンビームを照射することによって、室温でも結晶性の良い均一な ITO 多結晶薄膜を作製することができ、照射しないときと比較してキャリア密度の大きい、抵抗率の小さい薄膜を作製することができた。しかしながら、完全で十分な大きさの ITO 結晶粒を得ることはできなかった。

- (2) O_2 ガス流量 2 ccm の条件において、成長中の膜表面にビーム電圧 150 V の He イオンビームを照射することによって、結晶粒径が小さくなり、抵抗率は増加してしまった。一部異なる組織も観察され、ビーム電圧を高くすることによってかえって薄膜にダメージを与えらると思われる。

- (3) O_2 ガス流量 8 ccm の条件においては、非晶質の ITO 薄膜が得られた。He イオンビームの照射によって、一部、結晶粒のサブグレインが観察され、透過率、抵抗率共に改善されたが、低効率は最小値でも $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ にとどまり、高温で作製した ITO における一般的な値 $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ⁷⁾ には及ばず、今回の結果からは十分な結論は得られなかった。

He イオンビームを照射することで ITO の結晶性・組織を改善することができたが、条件によっては悪影響も与えることがわかった。今後さらに、成膜条件の検討が必要である。

謝 辞

高分解能 SEM 観察にあたりご指導および助言を頂きました、姫路工業大学井上尚三先生に感謝いたします。また、本研究の一部は(財)エレキテル尾崎財団第 4 回源内賞研究助成を受けて行われたことを記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura: Mechanism of Carrier Transport in Highly Efficient Solar Cells Having Indium Tin Oxide/Si Junctions, *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991) 1736.
- 2) Hamberg and C. G. Granqvist: Evaporated Sn-doped In_2O_3 Films Basic Optical Properties and Applications to Energy-efficient Windows, *J. Appl. Phys.*, **60**, (1986) R123.
- 3) 重里有三, 安井至: ITO 透明導電薄膜はここまで分かってきた, ニューセラミックス, **4** (1996) 5.
- 4) S. Takaki, K. Matsumoto and K. Suzuki: Properties of Highly Conducting ITO Films Prepared by Ion Plating, *33/34*, (1988) 919.
- 5) C.H. Yi, I. Yasui and Y. Shigesato: Effects of Tin Concentrations on Structural Characteristics and Electro-optical Properties of Tin-doped Indium Oxide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, (1995) 600.
- 6) K. Ishibashi, K. Hirata and N. Hosokawa: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, (1992) 1718.
- 7) 重里有三, 林泰夫, 高木悟, 亀井雅之, 尾山卓司, 安井至: DC マグネトロンスパッタリングによる低抵抗 ITO 薄膜の作製と物性評価, 旭硝子研究報告, **44**, (1994) 19.
- 8) 須崎嘉文, 鹿間共一, 田中治, 樋口弘志, 中村茂昭: イオンビームスパッタリング法による ITO 薄膜の低温成膜におけるイオンビーム照射効果, 電子情報通信学会論文誌, C-II-J81, (1998) 613.Y.
- 9) Shigesato, S. Takaki and T. Haranou: Electrical and Structural Properties of Low Resistivity Tin-doped Indium Oxide Films, *J. Appl. Phys.*, **71**, (1992) 3356.
- 10) L.V. Van der Pauw: A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, *Philips Research Reports*, **13**, (1958) 1.
- 11) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranou: Crystallinity and Electrical Properties of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, **48/49**, (1991) 269.
- 12) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会: 薄膜ハンドブック, オーム社, (1983) 375.