解説

透明電極膜 ITOの基本物性

原 納 猛*, 高 木 悟*

A Review of Typical Properties of Indium-Tin Oxide Films

Takeshi HARANOU* and Satoru TAKAKI*

Key Words : Transparent Conducting Film, Indium-Tin Oxide, Oxygen Vacancy, *n*-type Donor, Bixbyite Structure

ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)薄膜の電気的及び光学的特性を、広い温度範囲にわたって*n*型半導体を示す酸化インジウム単結晶の性質を基に解説した。ITO薄膜は縮退した半導体であり $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーの低い抵抗率を示す他、3.7 eVの大きなバンドギャップをもつため可視光域で高い透光性を示す。これらの典型的な特性により、ITOは透明電極膜として多方面に広く使用される。

1. はじめに

透明性、電気伝導性は、物質中の電子の振る舞いによって特徴づけられ、一般に、可視光に対し高透過性を示す物としては可視光と電子の相互作用が小さい、すなわち、3 eV以上のバンドギャップをもち、伝導電子数の少ない半導体や絶縁体があげられる。それに対して、高い電気伝導性を示す物としては伝導電子の数が多く、すなわち、各種金属があげられる。この一見相反する特性を同時に示す物質を透明伝導性物質と呼ぶ。

透明伝導性薄膜として、最初に頭に浮かぶ物は、電気伝導性が高いという金属の特性を生かしながら、透過率を上げるために、極力膜厚を薄くした(膜厚5 nm以下)、Au, Ag, Pt, Cu, Rhなどの金属薄膜がある。しかし、金属薄膜は、文字どおり吸収が大きく、安定性も悪いために特殊な用途以外あまり用いられない。次に挙げられるものに、 In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdO , TiO_2 などの酸化物半導体薄膜がある。これらの酸化物半導体は、フェルミ準位が伝導帯に入り込んでおり、いわゆる縮退しているために、電気伝導に寄与する伝導電子密度が、 $10^{18}\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と高く、その結果、比抵抗は、 $10^{-1}\sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$ と高い電気伝導性を示す。一方、これらの酸化物半導体は、3 eV以上のバンドギャップを持つためにバンド間遷移による吸収は350~450 nm以下の紫外領域で生じ、また、伝導電子密度が金属のそれと比

べると、3~4桁小さいために伝導電子による反射、吸収は長波長側にシフトし、1~2 μm 以上の近赤外領域で生じる。その結果、350 nm~1 μm の可視光領域で高い透過性を示す。さらに、可視光領域で、これらの物質の屈折率は、2程度であるために、一般のガラス基板を用いる場合、反射率は膜厚により4~20数%の範囲で変化する。

これらの酸化物半導体では、化学量論組成からのずれによる酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位を形成し、*n*型特性を示す。さらに、適当な元素を添加することによって、伝導電子密度は $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ に増加し、比抵抗も $10^{-3}\sim 10^{-4}\Omega\text{cm}$ まで低下する。しかし、多量の不純物の添加は、伝導電子の不純物散乱を増加させるだけでなく、結晶性も低下し、移動度の低下を招く。

これらの酸化物半導体の中で、透明伝導膜として広く用いられるものに $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜がある。

特に、ITO薄膜は高透光性、高導電性を持ち、真空蒸着法やスパッタ法などの物理的成膜方法によって比較的低温で高品質膜が製造でき、プラスチック基板などへの成膜も可能であり、かつ酸溶液によるウエットエッチングによって透明電極パターンの形成が容易であるなどの理由により、ディスプレイ用として最もよく用いられている。

2. ITO薄膜の電気特性

In_2O_3 の単結晶は、薄い黄色を呈し、通常の条件下ではbixbyite型の立方晶構造をとり、その単位格子は16分子から成り、格子定数は10.118 Åと大きい¹⁾。Inイオンは、図1に示すように、bcc構造の中心に位置し、酸素イオンは、bcc構造の4つの角の内3つの位置を占めている²⁾。価電子帯は、図2に示すように、酸素原子の2p軌道とインジウム原子の3d軌道から形成され、伝導帯はインジウム原子の5s軌道から形成されている³⁾。光学的バンドギャップは約3.7 eVであり、図3に示すように、伝導帯の底は $k=0$ の位置にあるが、価電子帯の頂上は $k=0$ の位置にはない、いわゆる間接遷移型であ

* 旭硝子(株)ニューガラス開発研究所 (〒221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150)
Adv. Glass R. & D. Lab., Asahi Co., Ltd. (1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

図1 C型希土類酸化物の構造をもつ3酸化2インジウム(In_2O_3)における酸素原子とインジウム原子の配置。(1)、(2)に示されるような結晶学的に非等価な2つのインジウム原子の位置がある⁵⁾。

る⁵⁾。

酸化インジウムが電気伝導性を示すのは、単結晶でも化学量論組成からのずれによる酸素空孔が多数存在するためである。すなわち、近接したインジウム原子の5s軌道が酸素空孔の位置で重なり、酸素空孔は、2個の電子を放出するドナー準位を形成する。伝導帯の底からのドナー準位の位置 E_d 、およびその数 N_d は、

$$E_d = E_{d0} - \alpha N_d^{1/3} \dots \dots \dots (1)$$

で表される。R. L. Weiherの実験によれば、 $E_{d0} = 0.093\text{eV}$ 、 $\alpha = 8.15 \times 10^{-8}\text{eV} \cdot \text{cm}$ となり、ドナー準位は N_d の1/3乗に比例して伝導帯に接近し、 $N_d = 1.49 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上で伝導帯に入り込み縮退状態となる⁶⁾。ドナー準位は上記の酸素空孔の他にスズの添加によっても形成される。スズのドーピング機構は明らかではないが、3価のインジウムイオンのサイトに4価のスズイオンが入り、スズ原子が5s電子を1個放出し、ドナー準位を形成する。あるいは、スズイオンが酸化インジウムの格子間に入り、ドナー準位を形成すると考えられている。スズイオンによるドナー準位の位置は酸素空孔のエネルギー位置と同程度であり、区別できていない。

In_2O_3 の薄膜は、100℃以下の基板に形成した場合にはアモルファス状態になり、200℃以上の基板に形成した場合には、 $\langle 222 \rangle$ 、あるいは $\langle 400 \rangle$ 方向に配向した多結晶構造をとる。このような薄膜では多くの構造欠陥が生成され、ほとんどの場合、 10^{19}cm^{-3} 以上の伝導電子密度を持ち、縮退状態になっている。

ITO薄膜において、伝導電子は、酸素空孔などの構造欠陥とスズなどのイオン化不純物によって形成されてい

図2 エネルギー帯モデル³⁾

(a) 低ドーピングの場合は酸素空孔 V_0 とスズドナーSnの2つが寄与しており、フェルミ準位は伝導帯の下約0.03eVにある。

(b) 高ドーピングではドナーは帯を呈し、伝導帯に食い込んでいる。

図3 直接遷位と間接遷位のパンドギャップモデル。

るが、これらの薄膜の電気伝導性を支配するもう一つの要因は伝導電子の移動度である。伝導電子の移動度は各種の散乱効果によって決まり、 $\mu = e\tau/m^*$ で記述され、さらに、緩和時間 τ は、伝導電子の平均速度 v_e と平均自由行程 λ_e を用いて、 $\tau = \lambda_e/v_e$ と記述される。

Weiherによれば、 In_2O_3 の単結晶において、移動度は測定温度(T)依存性を示し、 $T \sim 100\text{K}$ から温度の上昇と共に増加し、150K近傍で最大値をもち、再び減少する。この時、室温では移動度 $160\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示す。これらの現象は、格子振動によるフォノン振動とイオン化不純物散乱の効果によって説明されている⁶⁾。両者が作用している場合、比抵抗 ρ 、移動度 μ は以下のように表すことができる。

$$\rho = \rho_L + \rho_I \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \dots \dots \dots (3)$$

フォノン散乱によって決まる移動度 μ_L は測定温度 T の $3/2$ 乗に比例し⁷⁾、イオン化不純物散乱によって決定される移動度 μ_I は T の $3/2$ 乗に比例する⁸⁾。

図4 ITO薄膜の電気的特性の温度依存性⁹⁾。

一方、通常の電気伝導性の高いITO薄膜では、図4に示すように、縮退効果のために、移動度の温度依存性はほとんど観測されない。さらに、ITO薄膜は多結晶であるために、粒界散乱や粒界でのトラップ準位などが大きく作用していると考えられる。我々は、比抵抗が $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ と電気伝導性の非常に高いITO薄膜を得たが、この理由として結晶間の接触が非常に良く、粒界でのスズの偏析も小さいためと考えている¹⁰⁾。しかし、ITO薄膜が、多結晶であること、 In_2O_3 の結晶構造が複雑であることが現象を複雑にしており、いくつかの報告があるものの現在でも定説はない。伝導機構を明らかにすることはITO薄膜を理解するだけにとどまらず、電気伝導性を含めたITO薄膜の特性向上に大きく寄与するものである。

図5 酸化インジウムとスズドープした酸化インジウム (ITO) 膜の分光透過率と反射率¹¹⁾。

1. In_2O_3 : $N = 1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 50 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $d = 3400 \text{\AA}$
2. 1 wt% SnO_2 ドープ: $N = 2.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 55 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $d = 3400 \text{\AA}$
3. 5 wt% SnO_2 ドープ: $N = 8.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 37 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $d = 3000 \text{\AA}$
4. 10 wt% SnO_2 ドープ: $N = 6.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $\mu = 15 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $d = 3900 \text{\AA}$

3. ITO薄膜の光学特性

図5に示すようなITO薄膜の光学特性は、バンドギャップの広い縮退した半導体という特徴から、3つの波長領域における挙動で説明できる。

3.1 紫外領域での光学特性

波長350nm以下の紫外領域においては、価電子帯にある電子の伝導帯への遷移によって大きな吸収が生じる。バンド間直接遷移による吸収係数の立ち上がりは、基本的には、バンドギャップ E_g によって決まり、(4)式で表せる¹²⁾。

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

しかし、ITO薄膜のように縮退した半導体の場合には、

図6 吸収係数 α の自乗(α^2)と光子エネルギー($h\nu$)の関係¹³⁾。 N は伝導電子密度。

1. $4.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$
2. $1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$
3. $1.8 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$
4. $2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$

図7 $N^{2/3}$ (N は伝導電子密度) を関数としたITO薄膜の直接遷位(曲線1)と間接遷位(曲線2)のバンドギャップ¹³⁾。

Burstein¹³⁾—Moss¹⁴⁾効果によって光学的バンドギャップが短波長側にシフトする現象 ($\Delta E_g \sim 0.6 \text{ eV}$) が観測される (図6, 図7)。すなわち, 縮退していない場合には伝導帯が空のために, 価電子帯にある電子の伝導帯への遷移は伝導帯の底より上のエネルギーレベルで可能となり, $h\nu \geq E_g$ となる波長領域でバンド間吸収が生じる。これに対し, 縮退している場合には, 伝導帯は伝導帯の底からフェルミレベルまで電子が詰まっているために, 価電子帯にある電子の伝導帯への遷移は, 伝導帯の底よりフェルミレベル分だけ上のエネルギーレベル以上から可能となり, バンド間吸収端は $h\nu \geq E_g + E_F$ 分だけ短波長側へシフトする。すなわち, Burstein—Moss効果によるエネルギーシフトは, 自由電子ガスのフェルミエネルギーと同様の式で表される。

$$E_g - E_{g0} = \frac{h^2}{2 m_{vc}} (3 \pi^2 N)^{2/3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで, E_{g0} は縮退していない場合のエネルギーギャップで, N は伝導電子密度を表す。さらに, m_{vc} は換算質量で,

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \quad \dots\dots\dots(6)$$

で表され, m_c と m_v は, それぞれ伝導帯と価電子帯の有効質量である。以上のように, Burstein—Moss効果によるエネルギーシフトは, 伝導電子密度 N の $2/3$ 乗に比例し, $E_{g0} \sim 3.75 \text{ eV}^{(5)}$, $m_{vc} \sim 0.55 m_0$ (m_0 は, 電子の静止質量)¹⁵⁾ と報告されている。

さらに, ITO薄膜では, (4)式で表される直接遷移の他に, $K \approx 0$ での間接遷移による吸収も観測されている^{5), 16)}。すなわち, 間接遷移による吸収は,

$$\alpha' \propto (h\nu - E_g')^2 \quad \dots\dots\dots(7)$$

で表され, E_g' は間接遷移のエネルギーギャップである。直接遷移に見られるように E_g' も伝導電子密度によって,

$$E_g' - E_{g0}' \propto N^{2/3} \quad \dots\dots\dots(8)$$

のように変化する。しかし, ITO薄膜の間接遷移による吸収端シフトのメカニズムの解明は, 十分ではない。

以上の他に, 伝導電子密度の変化に伴ってバンドの形が変化する可能性, 電子—電子散乱, 電子—不純物散乱によってバンドが変位する可能性が指摘されている。バンドの形の変化は, 有効質量の変化として現れるので観測にかかり易く, Ohhataらの報告によれば, 伝導電子密度が 3×10^{19} から $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に増加すると有効質量は $0.3 m_0$ から $0.4 m_0$ に増加する¹⁶⁾。さらに, 電子—不純物散乱効果によってエネルギーギャップが狭くなるというGranqvistらの報告もある¹⁷⁾。

3. 2 近赤外領域の光学特性

ITO薄膜は縮退状態にあるために, 近赤外領域での光学特性は, 金属薄膜と同様にプラズマ振動によって特徴づけられる。減衰を考慮した電子の運動を古典的に導い

たDrudeの理論から考察すると, 屈折率 n と消衰係数 k は,

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_c \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$2nk = \varepsilon_c \left(\frac{\omega_p^2}{\omega \tau (\omega^2 + \tau^{-2})} \right) \quad \dots\dots\dots(10)$$

と記述され, (9)式と(10)式は実数部と虚数部を表し, ε_c は, 縮退していない場合の誘電率を, τ は伝導電子の緩和時間を示す。また, $\omega_p^2 = 4 \pi N e^2 / m^*$ は系内のすべての電子が同位相で自由振動をする固有振動数でプラズマ振動数と呼ばれる。 N は伝導電子密度, m^* は電子の有効質量を表す。いま, 減衰が非常に小さい場合, すなわち, $\omega \tau \gg 1$ を満足する場合,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_c \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad \dots\dots\dots(11)$$

と簡略化できる。(11)式より, $\omega > \omega_p$ の時 ε は正の数となり, 入射光は系内を伝播できるが, 電子の運動が光の周波数に追い付けないために, ほとんど透過してしまう。 $\omega = \omega_p$ の時 ε は0となり, プラズマによる共鳴吸収が起こり, 入射光のほとんどは, 自由電子により吸収される。さらに, $\omega < \omega_p$ の時 ε は負の数となり, 入射光は系内を伝播できず, 全反射される。 ω_p は, 伝導電子密度 N によって決まり, 縮退したITO薄膜では, $\lambda_p = 2 \pi / \omega_p = 1 \sim 2 \mu\text{m}$ の近赤外領域にある。すなわち, $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の領域で大きなプラズマ吸収を生じ, それより長い波長領域では, 高い反射特性を示す。

3. 3 可視領域での光学特性

波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の可視域では, バンド間遷移とプラズマ吸収のテイル部の影響を若干受けるものの, ほとんど透明である。この領域での屈折率 n は $2.0 \sim 1.8$ で, ガラスを基板に用いた場合, 薄膜の干渉効果により, 反射率は膜厚によって $4 \sim 20$ 数% の範囲で変化する。

4. おわりに

透明伝導体であるITO薄膜の電気的及び光学的な基本物性を, 酸化インジウム単結晶の構造モデルとスズドープによる伝導電子密度の増大によって生じる効果を基に解説した。しかし, 酸化インジウム薄膜は単結晶とは異なって多くの粒界をもつ多結晶体であり, 縮退した半導体であることなどが現象を複雑にしているために, ドープされたスズの薄膜中での存在状態や伝導電子発生機構などの明解なモデルは確立されていない。

1986年頃までの透明伝導膜に関する研究は, 低比抵抗値そのものを追求したものが多く, 最も低い比抵抗として, $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台のITO薄膜の報告がある^{15), 18)}。しかし, 現在まで, これらの研究成果は製品として反映されておらず, 実商レベルで比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の壁をなかなか克服できないのが現状である。

その理由は再現性、成膜プロセス制御性などに問題があるだけでなく、基本的な ITO 多結晶膜の伝導機構も明確になっていないためである。最近の研究動向は薄膜の結晶構造や粒界に関する地道な活動と、新規なプロセス開発に主流が移行しつつあり、これらの成果は近い将来、 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の透明伝導膜の量産化に生かされるものと期待される。

(1988-10-5 受理)

文 献

- 1) ASTM card 6-0416
- 2) M. Marezio; *Acta. Cryst.*, **20**, 723 (1966)
- 3) I. Hamberg; Ph. D. Thesis (Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 1984)
- 4) J. C. C. Fan, J. B. Goodenough; *J. Appl. Phys.*, **48**, 3524 (1977)
- 5) R. L. Weiher, R. P. Ley; *J. Appl. Phys.*, **37**, 299 (1966)
- 6) R. L. Weiher; *J. Appl. Phys.*, **33**, (9), 2834 (1962)
- 7) J. Bardeen, W. Shockley; *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950)
- 8) E. Conwell, Weisskopf; *Phys. Rev.*, **77**, 388 (1950)
- 9) 水橋 衛; 東京大学博士論文, p. 23 (1983)
- 10) S. Takaki, K. Matsumoto, K. Suzuki; 4th International Conference on Solid Films and Surfaces, Hamamatsu, Japan, 2Ca-6 (1987)
- 11) 野口 悟, 水橋 衛, 坂田浩伸; 旭硝子研究報告, **28**, No. 1, 25 (1978)
- 12) J. Bardeen, F. J. Blatt, L. J. Hall; Photoconductivity Conference., 1954, p. 146 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956)
- 13) E. Burstein; *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954)
- 14) T. S. Moss; *Proc. Phys. Soc. London*, B67, 775 (1954)
- 15) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, A. K. Barua; *J. Appl. Phys.*, **54**, (6), 3497 (1983)
- 16) Y. Ohhata, F. Shinoki, S. Yoshida; *Thin Solid Films*, **59**, 255 (1979)
- 17) I. Hamberg, G. Granqvist; *J. Appl. Phys.*, **60**, (11), R123 (1986)
- 18) P. Nath, R. F. Bunshah, B. M. Basol, O. M. Staffsud; *Thin Solid Films*, **72**, 463 (1980)