スパッタ法によるITOのキャリア生成機構

中西 功 次*

The Carrier Generation Mechanism of ITO Films
Prepared by the Reactive Sputtering from Oxide Targets

Koji NAKANISHI*

Key Words: ITO, Indium Tin Oxide, Conduction Mechanism, DC Sputtering

酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法により作製したITO膜の成膜条件と電気特性の関係を調べ、その伝導機構について検討した。

1. はじめに

ITO膜はフラットディスプレイ用の透明電極として広く用いられており、近年の液晶ディスプレイの大型化、カラー化、市場拡大に伴い、比抵抗、エッチング性、化学・機械的特性など高度な膜特性が要求されてきている。特に、抵抗に関しては単純に低抵抗の膜を得るためには、膜厚を厚くすればよいが、エッチング時間が長くなる、透過率の低下などの問題があり、比抵抗の低いものを得ることは、コストの要求に答える点からも重要である。

ITO膜は蒸着法、メタルターゲットを用いた反応性スパッタから、現在では成膜速度、膜特性の制御性、生産の安定性の点から、酸化物焼結体ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法が多く使われており、 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗の膜が量産されている。一方、実験レベルでは、1983年にRayら¹⁾によりRFマグネトロンスパッタにより $6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗のITO膜が報

告されているのがトップデーターである。また、酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタでは、1986年に弊社のグループ²⁾により $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、最近では、石橋ら³⁾により400℃の基板温度で $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が報告されている。

このように、ITOの膜特性は市場の要求に答えるためには、その限界を追求するレベルにきていると言っても過言でないであろう。しかし、そのアプローチの方法としては、既存のプロセスの改善や新規なプロセスの検討と言う方向で進んでおり、ITO膜の伝導機構そのものについては不明確な点が多い。従って、その伝導機構に関する理解は、低抵抗化を図る上で、更に、多結晶薄膜の物性の観点からも重要であると考えられる。

ここでは、筆者らが酸化物ターゲットを用いたDCスパッタにより作製したITO膜の成膜条件と電気特性の関係を調べることで、キャリア生成の機構について検討した結果を紹介する。

2. ITOのキャリア生成の機構

伝導膜の導電率（比抵抗の逆数）はキャリア密度、ホール移動度と電気素量との積であり、比抵抗を小さくするためには、キャリア密度と移動度の両方を増加させることが必要である。一般にITO膜では、 In_2O_3 結晶格子中の In^{3+} の位置に置換して Sn^{4+} となり一個の電子を放出するSnドナーによるキャリアと還元状態にある酸化インジウム

* 日本板硝子㈱ (〒229 神奈川県相模原市西橋本5-8-1)
Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (8-1, Nishihashimoto 5-chome, Sagamihara-shi, Kanagawa 229)

ムの酸素欠陥が二個の電子を放出する酸素空孔タイプの二種類がある。

ITO・In₂O₃ 薄膜, In₂O₃ 単結晶, In₂O₃ 多結晶についてキャリア密度の熱処理温度・雰囲気酸素分圧依存性を検討することにより, キャリア生成のメカニズムが提案されている。

F. T. Smithら⁴⁾は, RFスパッタITO膜の熱処理によるキャリア密度 (n) と雰囲気酸素分圧 (pO_2) との関係が,

$$n = pO_2^{-m} \quad (m = 0.14 \sim 0.146)$$

で表せることから, Sn⁴⁺ イオンが過剰の酸素と結合してペアーをつくり, Sn₂O₄ の中性コンプレックスを形成し, 次式のようにSn_{in} ドナーを形成するとしている。

$$\{ (2 Sn_{in}) O \} \rightleftharpoons 2 Sn_{in} + 1/2 \cdot O_2$$
$$K = ([Sn_{in}]^2 n^2 pO_2^{1/2}) / [\{ (2 Sn_{in}) O \}]$$

$$[\{ (2 Sn_{in}) O \}] = [Sn_{in}]_T / 2 \text{ で, } Sn_{in} = n \text{ とすると,}$$
$$\therefore n = (K [Sn_{in}]_T / 2)^{1/4} pO_2^{-1/8}$$

一方, J. H. W de Wit⁵⁾は焼結した多結晶In₂O₃ の熱処理温度, 酸素分圧とキャリア密度との関係を調べ, 700~1400℃の温度域では, キャリア密度は酸素分圧に対して-0.19乗の関係が成り立つことから, 次式で表される酸素空孔ドナーによるキャリア生成機構を提案している。

また, Y. Kanai^{6), 7)}はフラックス法により作製したSnドープ (n型), Mgドープ (p型) 単結晶In₂O₃ の電気特性について詳しく検討しており, Sn, Mgのドープにより荷電子制御可能であることを示している。

このように, 薄膜・多結晶・単結晶In₂O₃, 及び単結晶ITOのキャリア生成機構は比較的明確であるが, ITO薄膜では酸素欠陥とSnドナーとの寄与は区別できていない。

3. ITO薄膜のキャリア生成機構

3. 1 ITO薄膜のキャリア生成機構

これまでの報告では, 作製された薄膜, 多結晶のキャリア密度の熱処理温度・酸素分圧依存性を検討することにより, 伝導機構を議論しているがここではスパッタITO薄膜のキャリア生成機構に

ついて, 膜成長の基板表面での酸化インジウムムの酸化還元反応を仮定して, 膜成長時の酸素分圧 (pO_2), 基板温度 (T) 依存性から説明する。

次式で表されるスパッタ時の基板表面での酸化インジウムムの酸素欠陥 (V_o) 生成の熱平衡反応を仮定する。

平衡定数 K_{ox} はエンタルピー (ΔH_{ox}), エントロピー (ΔS_{ox}) を用いて次式で表される。

$$\Delta H_{ox} - T \Delta S_{ox} = -kT \cdot \ln K_{ox}$$

T ; 温度 k ; ボルツマン定数

また, 質量作用の法則より,

$$K_{ox} = [V_o]^3 N^6 pO_2^{3/2}$$

N ; キャリア密度

酸素欠陥が二個のキャリアを生成するので, $[V_o] = N$ であることを考慮すると, 酸素欠陥によるキャリア密度 N は, 以下のように書ける。

$$\ln N = -\Delta H_{ox} / 9 kT + \Delta S_{ox} / 9 k$$
$$-0.17 \cdot \ln pO_2 - 0.11 \cdot \ln (1/8) \cdots \cdots (2)$$

従って, 酸素欠陥によるキャリア密度は成膜時の基板温度と酸素分圧で表すことができる。

3. 2 実験・結果

基板温度, 酸素分圧をパラメーターに成膜したITO膜を大気中で熱処理し, 熱処理前後のキャリア密度の変化は酸素欠陥が消滅したことによると考え, Snドープアントによるキャリアと分離し, アズデポ膜の酸素欠陥により生成したキャリア密度を算出した。

ITO膜を大気中で温度をパラメーターに熱処理した場合, 移動度は300~650℃の温度域においてアズデポ膜と同じであり, キャリア濃度は400℃以上の温度域で一定となることから, 400℃以上, 2時間の熱処理によりアズデポ膜は完全に酸化されると考えられる。従って, 熱処理条件は500℃, 2時間とした。

図1に基板温度320℃で酸素ガス流量 (Ar + O₂ = 100sccm一定) を変化させてスパッタした膜の, 図2に酸素ガス流量を1sccm (酸素分圧; 1.0×10^{-5} Torr) で, 基板温度を変化させてスパッタした膜の熱処理前後の比抵抗, キャリア密度, 移動度の変化を示した。

図1 酸素ガス流量をパラメータに成膜したITOの比抵抗, 移動度, キャリア密度の熱処理による変化

図2 基板温度をパラメータに成膜したITOの比抵抗, 移動度, キャリア密度の熱処理による変化

図3に熱処理前後のキャリア密度の変化量と成膜時の基板温度の逆数との関係をプロットした。

200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の基板温度で成膜した場合は良い直線性があり, エンタルピー, エントロピーは各々 1.29eV, 0.037eVであった。

図4に図3にプロットした膜の熱処理温度によるキャリア密度, 比抵抗の変化を示したが, 200 $^{\circ}\text{C}$ より高い基板温度で成膜したITOのキャリア密度は単調減少するのに対し, 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下の膜のキャリア密度は300 $^{\circ}\text{C}$ まで増加し, その後減少する傾向を示す。これは, A. J. Steckl⁸⁾らが室温でスパッタした非晶質のITO薄膜を熱処理することにより, 200 $^{\circ}\text{C}$ までの昇温過程では結晶化, 200~500 $^{\circ}\text{C}$ の過程では雰囲気中の酸素との平衡反応であることをバンドギャップの測定から推定しているように, X線回折の測定では, 100 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ でスパッタした膜は結晶化しているが, 非晶質の混在した構造になっており, 再結晶化が起きているためであると考えられる。従って, 図3において150 $^{\circ}\text{C}$ 以下の基板温度では(2)式からずれるのは, 熱処理により構造の再構成が起これ, 熱処理前後のキャリア密度の変化量は, アズデポ膜の酸素欠陥によるキャリア密度を正確に反映していないためであると考えられる。

図3 酸素欠陥ドナーによるキャリア密度と成膜時の基板温度との関係

図4 種々の基板温度で成膜したITOの比抵抗，キャリア密度の熱処理温度依存性

図5に基板温度を320 $^{\circ}\text{C}$ で一定とした場合の熱処理前後のキャリア密度の変化量と酸素分圧との関係プロットした。低酸素分圧（ 6×10^{-5} Torr 以下）では良い直線性があり、その傾きは -0.23 で (2) 式の -0.17 と良く一致する。高酸素分圧領域では (2) 式の関係からずれており、(1) 式とは別の反応過程が支配的になってくることを示している。高酸素分圧では、篠木⁹⁾が述べているように酸化物の反応性スパッタにおいても、酸素とターゲットとの反応によるモード転移が関係していると考えている。

3. 3 Sn ドナーの寄与

図1、図2に示したように、熱処理後のキャリア密度は、酸素ガス流量をパラメータに成膜したシリーズで $2.4 \sim 2.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、基板温度をパラメータにしたシリーズで、 $2.3 \sim 3.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ であった。従って、Snドナーによるキャリア密度は成膜条件にあまり依存せず $2 \sim 3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 程度と見積もられる。

これは、完全な酸化インジウム結晶中インジウムのサイト数が $3.1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ であることを考

図5 酸素欠陥ドナーによるキャリア密度と成膜時の酸素分圧との関係

慮すれば、ドーパされたSnの1/10程度しかドナーとして働いていないと考えられる。

フラックス法で作製した In_2O_3 単結晶にSnをドーパした場合、キャリア密度は結晶中のSn濃度が $6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以上では、 $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ で飽和し、ドーピング効率は最大50%である⁶⁾。また、スパッタITO膜のSnドナーによるキャリア密度と単結晶ITO膜のキャリア密度の飽和値は良く一致することから、スパッタITO膜においても、単結晶と同様の機構でドーパされていると考えられる。

3. 4 低電圧法により成膜したITOのキャリア密度

石橋³⁾は、スパッタ時の放電電圧を下げることで膜へのイオンダメージを低減させ、ITOの低抵抗化に有効であると報告している。しかし、上述のキャリア生成の考え方では、キャリア密度は酸素分圧と基板温度の関数であり、基本的には他の成膜パラメータに影響されない。また、成膜速度を一定にする場合、放電電圧を低下させると電流を上げなければならない（パワー一定）ので、結果的にプラズマ密度が上がり、プラズマの活性化が図られ、酸素の影響（ターゲット、プラズマ中、膜への）が異なることが予想される。従って、上述のキャリア生成機構が成立しているかどうかは、その妥当性確認の観点から重要である。

低電圧法でスパッタしたITO膜の大気中熱処理

図6 種々のスパッタ電圧で成膜したITOの酸素欠陥ドナーによるキャリア密度と成膜時の酸素分圧との関係

図7 種々のスパッタ電圧で成膜したITOの酸素欠陥ドナーによるキャリア密度と成膜時の基板温度との関係

前後のキャリア密度変化より算出した酸素欠陥ドナーによるキャリア密度とスパッタ時の酸素分圧との関係を図6に、また、基板温度との関係を図7に示したが、放電電圧に依存せず、(2)式が成立していることが分かる。即ち、低電圧スパッタにおいても、(1)式で表される反応によりキャリアが生成していると考えられる。

ここでは述べないが、筆者らの実験では低電圧の効果は移動度の向上にあり、ITO薄膜では粒界散乱が支配的であるため、粒径と粒界の状態(ト

ラップ、バリアハイト)が関係していると考えている。

4. おわりに

酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタによるITO膜において、低比抵抗の得られる低酸素分圧、200℃以上の成膜条件では、キャリア生成機構を膜成長時の基板表面での酸化インジウムの酸化還元熱平衡反応により説明できることを述べた。このことは、膜成長時の膜成長面と酸素との反応が重要な役割を果たしていることを示唆しており、伝導機構のみならず、反応性スパッタにおける膜成長機構の観点からも興味深い。

また、キャリア密度は酸素分圧と基板温度との関数であり、スパッタ条件ではキャリア密度の制御に限界があることを意味している。従って、キャリア密度改善のためには、①Snドナー、または他のドナーの導入によるドーピング効率の向上、②酸化インジウムの酸化還元反応の促進(あるいは、部分的に他の還元反応を導入する)などの方法が考えられ、この観点からのターゲットの改良が低抵抗化の一つの重要なアプローチとなろう。

(1991-10-30 受理)

文 献

- 1) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Bhtabyal and A. K. Barua ; *J. Appl. Phys.*, **54**, 6, 3497 (1983)
- 2) 草野英二, 円城寺勝久 ; 第33回応用物理学会講演予稿集, 論文番号 4 p-ZD-10 (1986)
- 3) 石橋 暁, 樋口 靖, 太田賀文, 中村久三 ; 第50回応用物理学会予稿集, 論文番号 29a-G-7 (1989)
- 4) F. T. J. Smith and S. L. ; 2388 (1981)
- 5) J. H. W. de Wit, G. van Unen and M. Laher ; *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 819 (1977)
- 6) Y. Kanai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1, L12 (1984)
- 7) Y. Kanai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 5, L361 (1985)
- 8) A. J. Steckl and G. Mohammed ; *J. Appl. Phys.*, **51**, 7, 3890 (1980)
- 9) 篠木藤敏 ; 高周波スパッタ堆積法の機構に関する研究, 電子技術総合研究所研究報告第806号 (1980)