

研究ノート

ダイナミックミキシング法による

ITO薄膜のアニール特性

北海道職業訓練短期大学校 中根 義人

Annealing Effects for Indium-Tin Oxide films by the Dynamic Mixing Method

Yoshihito Nakane

要 約 ダイナミックミキシング法によりエネルギー2および10keVの酸素イオンビームの照射のもとでITO (Indium-Tin Oxide) 薄膜が作製された。Ar雰囲気中400℃、1hrでのアニールにより電気伝導度は1~2桁増加し、イオン照射損傷が伝導度に大きく関与していることがわかった。また薄膜中のSnの大半がドナとして働いておらず、Snを電気的に活性化するためにはSn₂O₃結合を促進させることが伝導度の向上に必要なことがわかった。

1.はじめに

物質の表面改質、薄膜形成法には、イオン注入法、スパッタリング法等様々な方法があるが、その中でイオン注入法と真空蒸着法を組合わせた表面処理技術(ダイナミックミキシング法)が窒化物・酸化物薄膜を中心に勢力的に研究されてきた。¹⁾ この方法は真空蒸着法により基板に原子を凝集させると同時にイオンを基板に照射する薄膜形成法で、以下のような特徴をもつ。イオン原子当りのエネルギーは40keV以下で、通常のイオン注入法の場合よりもかなり低いエネルギーのイオンを使用することにより大電流のイオンビームが容易に得られ、薄膜の高速度成長が期待できる。薄膜形成の初期の段階では、蒸着原子の一部はイオンとの衝突による反跳で基板の内部に侵入すると同時に、イオンも基板に注入され、基板と薄膜との間に基板原子、蒸着原子および注入原子による新しい混合層が基板と薄膜の間に形成される。この層の存在により、薄膜は基板に対して強い付着力を持ち、この上層に基板の原子を含まない蒸着原子と注入イオン原子よりなる化合物薄膜が形成される。また、イオンビー

ムと蒸着原子との相互作用により相図にはない化合物が形成されたり、イオンのエネルギーにより薄膜の結晶化が促進されたり、結晶の配向性が変わるなど興味ある現象がみられる。

我々は、このダイナミックミキシング法でITO (Indium-tin oxide) 膜の合成を試みその評価を行ってきた。²⁾ ITO膜は電気抵抗率が低く光透過率が高いため、液晶、太陽電池の透明電極などオプトエレクトロニクス分野で幅広く用いられており、最近のデバイスの大型化、表示素子のカラー化にともない、さらに光透過率が高く抵抗率の低い高品質な透明電極膜の200℃以下の低温での成長が求められている。ここでは、ダイナミックミキシング法で作製されたITO薄膜のアニール特性を調べるにより電気的、光学的特性を議論する。

2.実験

図1に実験装置の概略を示す。電子銃型蒸着源を2台備え、それぞれが水晶振動子型膜厚制御装置で蒸着速度の制御を行う。イオン源はバケット型で、アーク

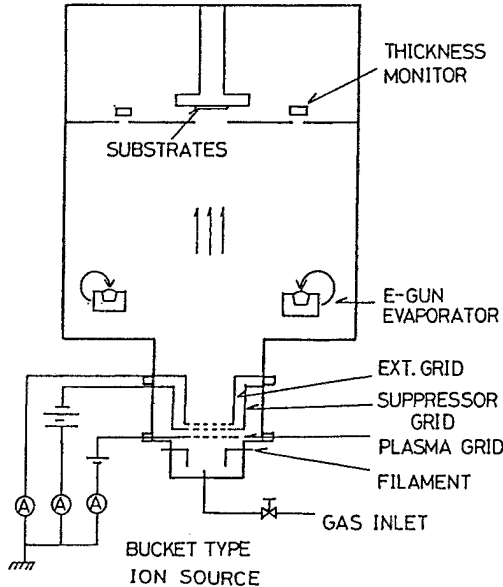


図1 ダイナミックミキシング装置

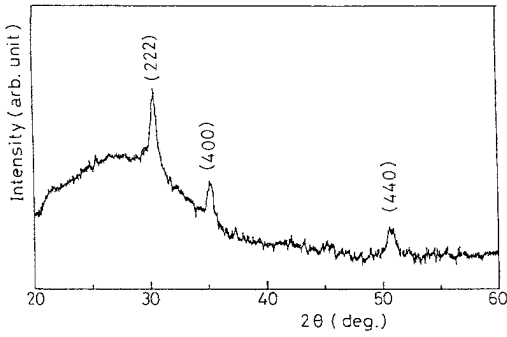
室に電子エミッターとして直径1mmのタングステン・ヘアピン・フィラメントを備えており、アーク室低部には電子追い返し用のマグネット板がある。側部には磁石を12個配置して、ビーム方向に垂直な磁場を形成しする。イオンの出口方向には、プラズマグリッド、サブレッサーグリッド、引出しグリッドがあり、各グリッドには直径2mmの穴が多数あけられていて、一様なビームが得られるよう配置されている。イオンの照射量はファラデーカップおよびグリッド電流にて測定した。酸素イオン電流は加速電圧10kVで最大2.5mA得ることができ、基板の位置でのイオンビームの直径は3cmで、そのイオン電流密度の一様性は $\pm 10\%$ である。このイオン源のイオンを引き出せる加速電圧の下限は5kVであり、5kV以下での実験はグリッド間隔を約半分にし必要に応じてサブレッサーグリッドを外した。この方法により、イオンビームの一様性は低下するが、加速電圧600Vで $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のビーム電流を得ることができた。

基板にはガラス基板およびシリコンウェーハを用いた。両者の基板を試料台上に置き、1台の電子銃型蒸発源からInを他の1台からSnを基板に蒸着しながら、同時に酸素イオンビームを照射し酸化薄膜を作成した。試料作成時の基板の温度は 60°C 以下であり、膜厚は

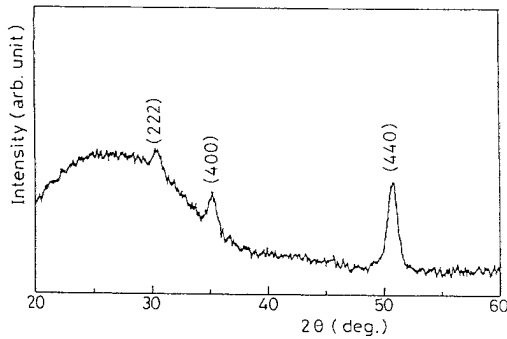
すべて1000Åにした。なお試料作成室は $5 \times 10^{-7}\text{torr}$ の真空度まで油拡散ポンプで排気した。試料作成中の真空度は $5 \times 10^{-5}\text{torr}$ で、この差はイオン源への酸素の導入によるもので、このときイオン源における真空度はほぼ 10^{-3}torr である。また酸素イオンビームは原子イオン O^+ と分子イオン O_2^+ とからなるが、この量の比は約1:1であることがマグネットによる質量分析により確かめられている。酸素イオンの照射量はファラデーカップによって測定したイオン電流値とこの比をもとに計算した。SnとInおよびOとInの蒸着速度の比 $(\text{Sn}/\text{In})_{\text{dep}}$ および $(\text{O}/\text{In})_{\text{dep}}$ は膜厚制御器で測定したIn、Snの蒸着速度と酸素イオンの照射量から求め、これらを変化させることで組成を制御した。ただし、これらの蒸着速度の比は、イオンビームによるスパッタリング効果があるため、必ずしも薄膜の組成を意味するものではない。よって、薄膜の組成はAES (Auger electron spectroscopy) により測定し校正した。原子の結合状態はXPS (X-ray photoelectronspectroscopy) により測定した。XPSの測定に用いられたX線源はMg-K α 線である。またAES、XPSの試料測定室の真空度は 10^{-10}torr 台であった。結晶構造はCu-K α 線による $\theta-2\theta$ ・X線回折法によって評価した。透過率の測定はダブルビーム型分光光度計により、電気抵抗率はVan der Pauw法にて測定した。

3. 結果および考察

AESによる組成分析の結果から、薄膜が In_2O_3 の化学量論的組成を示すのは $(\text{O}/\text{In})_{\text{dep}}$ がほぼ2.3のときであった。図2は $(\text{O}/\text{In})_{\text{dep}}=2.3$ 、酸素イオンの加速電圧が $E_0=2$ 、10kVで作製されたITO薄膜の代表的なX線回折パターンで、低角側のブロードなピークはガラス基板からによるものである。 In_2O_3 結晶は立方晶系で螢石(CaF $_2$)型の O^{2-} の $1/4$ が空格子になった型であり、ITOの結晶構造はSnの添加量によるが、基本的には In_2O_3 結晶構造を保持している。薄膜中の I_2O_3 は $E_0=10\text{kV}$ では、 $\langle 111 \rangle$ 方向に強く配向しているが、イオンビームの



(a) EO=10kV

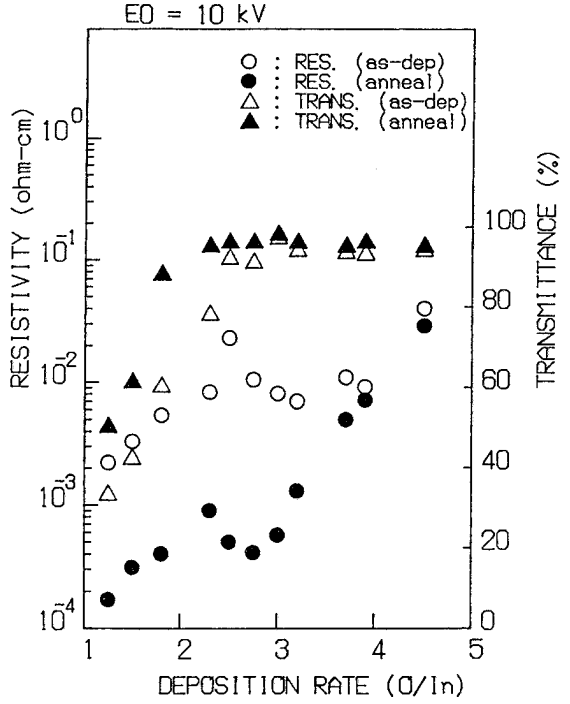


(b) EO=2kV

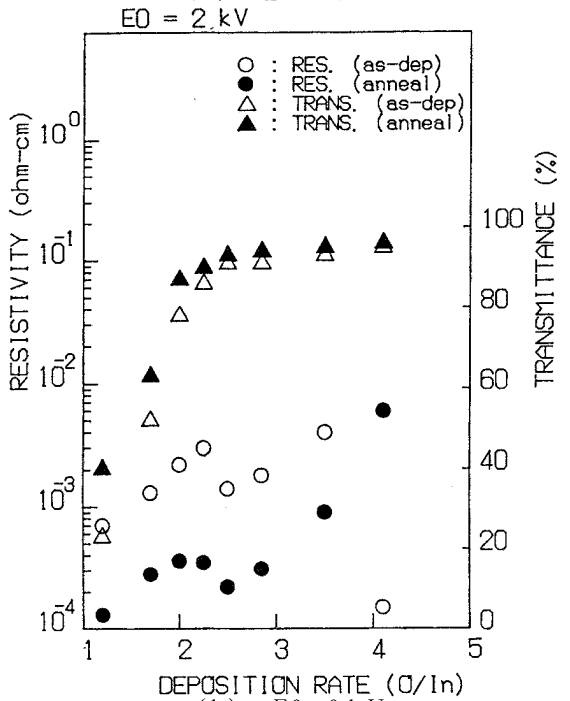
図2 ITOの薄膜のX線回析図形

エネルギーの低下により、EO=2kVでは<110>方向に変化している。<100>配向したITO膜³⁾は電気伝導度が向上すると言われているが、本実験ではその様な配向性のある薄膜は得ることができなかった。

EO=2, 10kVで作製された薄膜の(O/In) depに対する電気抵抗率と光透過率(波長は550nm)の関係が図3にそれぞれ○および△で示してある。ただし、(Sn/In) dep=0.2である。電気抵抗率は(O/In) dep=2.3、すなわち化学量論的組成の近傍で極小を示し、光透過率はこれ以下の領域で急速に低下している。(O/In) dep<1.0での抵抗率の減少は酸素と結合にあずからない金属的な状態のInによるものであり、光透過率の低下も同じ原因によると考えられる。これらの試料をAr雰囲気中において400℃で1hrアニールした。図3にアニール後の抵抗率と光透過率がそれ



(a) EO=10kV



(b) EO=2kV

図3 ITO薄膜の(O/In) depに対する電気抵抗率と光透過率の関係

ぞれ●および▲で示されている。抵抗は1~2桁オーダーで大きく減少しているが、これはITO薄膜の酸素イオンビームによる照射損傷の回復によるものである。E0=10kVのときの方が2kVのときより抵抗が全体的に大きいのはこの損傷が強いためと考えられる。光透過率は(O/In) dep>2.3 ではアニール前後でほとんど変化しないが、(O/In) dep<2.3 では大きく増加している。これはアニール前に結合がきれた状態のIn、O原子が多数存在し、アニールによりIn-O結合を形成するためによると考えられる。

(O/In) dep>4.0では過酸化状態で抵抗率の変化はほとんどない。また、In³⁺の周りには6個のO²⁻が存在し、In-Oの結合はO²⁻ 2p軌道で行われている。化学量論的組成ではInおよびOの最外殻電子はすべて結合にあずかっており、自由電子は存在せず、光吸収端は約354nm、エネルギーギャップは約3.5eVの絶縁体である。In₂O₃を還元すると、結晶中に酸素の空孔が生じ空孔の周りのIn³⁺から結合にあずからない2個の電子が供給され、これらの電子がIn³⁺の5s軌道からなる伝導帯に励起されIn₂O₃の導電性が生じる。図3の(O/In) dep<2.3での抵抗の増加は、Oの空孔は電子を供給するが、空孔の増加にともない空孔の散乱体としての効果が強くなるためと考えられる。

In₂O₃にSnをドーブすると4個のSnが3個のInと置換し、やはり結合にあずからない電子が1つ供給される。ドーブしたSnがすべてドナとして働いているとすると、(Sn/In) dep = 0.2の場合、これを組成として単純計算すると自由電子密度は約2.5×10²¹cm⁻³となる。しかし実際の薄膜でのホール係数の測定値ではこれより1桁以上電子密度は小さい。従って、大部分のSnはドナとして働いていないことになる。この原因を調べるために光電子スペクトルを測定した。

E0=10kV、(O/In) dep=2.3の試料のアニール前後でのSn-3d5/2軌道の電子のXPSスペクトルを図4に示す。アニール前のスペクトルはほぼ1つのピークからなるが、アニール後のスペクトルは明らかに2つのピークからなり、高エネルギー側がSn₂O₃結合、低エネルギー側がSn₂O₄結合によるピークと考えられる。⁴⁾⁵⁾

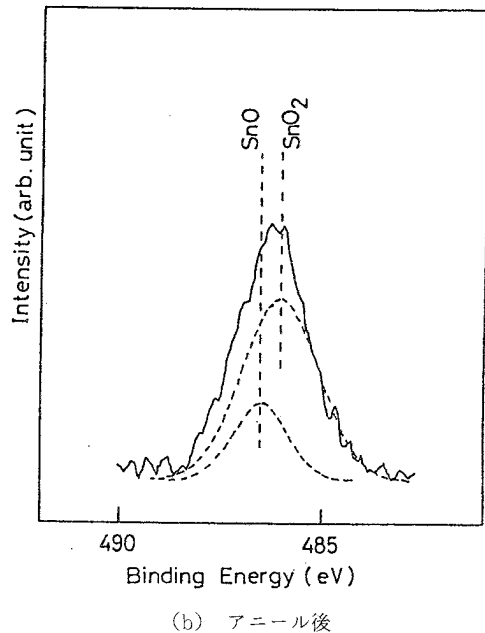
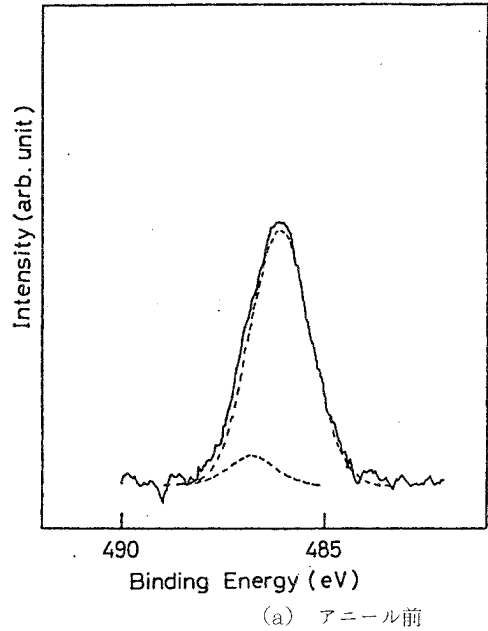


図4 Sn-3d5/2のXPSスペクトル

図4の波線は各々のスペクトルをガウス形として波形分離したものである。Sn₂O₃結合のピークはInとSnが置換したものであるが、Sn₂O₃結合を示すものは隣接したIn位置にSnが入り、さらに格子間位置に余分のOが入って、局所的にSn₂O₃を構成していると

考えられる。従って、後者の場合は電気的には中性で電子を供給しない。明らかにアニール前後で Sn_2O_3 結合をしているSnは大きく増加しており、抵抗がアニール後に小さくなる原因の一つと考えられる。これはOの空孔とともにSnの結合状態が電気伝導に大きく作用することを示す。E0=2,10kVの加速電圧ではSnのほとんどが電気的に不活性である。

4. まとめ

ダイナミックミキシング法により作製されたITO薄膜のアニール特性を評価することにより以下のことが明らかになった。第1にアニール前のITO薄膜はイオン照射のための損傷により電気抵抗が全般的に大きく、400°C1hr程度のアニールにより大きく改善される。イオンビームの加速電圧が高いほどその損傷は強いと考えられる。また薄膜中のSnの結合状態が電気伝導に強い影響を与えることが明らかになった。従って、低温で高光透過率、低抵抗のITO膜を作製するためには、イオン照射による損傷を軽減するとともに、薄膜中のSnの電気的に活性化することが必要である。本研究の一部は平成2年度指定研究によりなされたことを付記し感謝の意にかえる。

参考文献

- 1) F.Fujimoto, Vacuum 39(1989)361.
- 2) Y.Nakane,H.Masuta,Y.Honda,F.Fujimoto, T.Miyazaki and S.Yano, Nucl. Instr. and Meth. B59/60(1991)264.
- 3) 木村浩, 渡辺弘, 石原哲, 鈴木義雄, 伊藤孝, 真空 6(1987)16.
- 4) H.Willemen, D.F.Vondel and G.P.Kelen, Inorg. Chem. Acta. 34(1979)175.
- 5) A.W.C.Lin, N.R.Armstrong and T.Kuwata, Anal. Chem. 49(1977)1228.