

インジウム系透明導電膜の異常電気抵抗変化

上永, 祐太 / UENAGA, Yuuta

(発行年 / Year)

2009-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2009-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

修士論文

In 系酸化物透明導電膜の
In - S i t u 測定

2008 年度

システム工学専攻

07R6106

上永 祐太

指導教員 高山教授

論文概要

近年、ITO 薄膜は高分子基板など様々な基板上に形成する要請があり、その中には成膜中の基板温度が、100 ~ 150 以下に制限される場合がある。たとえばカラー-STN タイプの液晶ディスプレイ用のカラーフィルタやPET フィルム上、TFT 素子上に透明電極を形成する場合であり、高分子膜の真空中での耐熱限界温度や素子に熱的ダメージを与えないためにはこの程度低い基板温度で成膜しなければならない。アモルファス ITO 薄膜の後熱処理による結晶化温度は 100 ~ 150 なので、100 ~ 150 という基板温度は、ある程度結晶性の良好な低抵抗率膜を成長させるにはかなり低い温度である。

本研究は 90wt% In_2O_3 -10wt% SnO_2 ターゲットを用いて成膜した ITO 薄膜に大気雰囲気、水素雰囲気、酸素雰囲気のもと、熱処理を施すと、異常な電気抵抗を発現することを見出した。よって異常電気抵抗を示した ITO 薄膜の他、ITO 薄膜の主材である In_2O_3 薄膜の電気的変化や構造変化、そして膜表面の変化を調べ、系統的に比較・検討することで異常電気抵抗の原因を検討する。

目次

第1章	緒言
1.1	背景
1.2	透明導電膜とその応用
1.2.1	透明導電膜材料の特質
1.2.2	ITO 薄膜
1.2.3	液晶ディスプレイ
第2章	目的
第3章	実験方法
3.1	成膜
3.2	雰囲気中熱処理(大気・酸素・水素)
3.3	測定
3.3.1	電気特性
3.3.2	表面観察
3.3.3	結晶構造
3.3.4	光透過性
第4章	実験結果および考察
4.1	雰囲気中熱処理による影響
4.1.1	電気特性
4.1.2	表面観察
4.1.3	結晶構造
4.1.4	光透過性
第5章	考察
第6章	結言

参考文献

謝辞

第 1 章 緒言

1.1 背景

高度情報化社会の発展に伴い人に情報を見せるところ，つまり man-machine-interface としてのディスプレイの重要性がこれまでに増大している。メッセージや形を美しく歪みなく表示できるディスプレイ技術なくしては快適な情報化社会は成り立たない。コンピュータの世界ではダウンサイジングの傾向が急激に進み，これに対応してコンピュータとの接点であるディスプレイもまた 軽く，薄く，かつ低消費電力であることが求められている。このような状況のもと CR.T. モニタに代わりフラットパネルディスプレイ (FPD) が登場した。現在では，液晶ディスプレイがその主流であるが次世代のディスプレイも発表されている。

これらの FPD にはガラスのように透明でかつ電気を通す透明導電膜と呼ばれる薄膜が用いられている。中でも ITO (Indium Tin Oxide thin film) 薄膜は液晶ディスプレイに最も多く使用されている透明導電膜である。この ITO 薄膜が，液晶ディスプレイを支える基礎技術である主な要因として 1) 抵抗率の低さ 2) ガラス基板に対する強固な付着力 3) 透明度の高さ 4) 適度な対薬品性 5) 電氣的に安定である などが挙げられる。

しかし，液晶ディスプレイの用途は大型ディスプレイから小型モバイル用のディスプレイと様々に広がっている。昨今においては，モバイル用のディスプレイにおいても大型の液晶ディスプレイと遜色のないディスプレイ表示技術が求められている (Fig1.1, Fig1.2)。このモバイル用の液晶ディスプレイでは薄型，軽量，衝撃に強いなどの特性が求められる。これらの要求を満たすために，ITO 薄膜の成膜過程においてガラス基板に替わりプラスチック基板やカラーフィルタといった高分子基板に直接 ITO 薄膜を付着させることが多くなって来る。これらの高分子基板ではガラス基板と異なり以下の問題点が挙げられる。

- 1) 耐熱限界温度が低い
- 2) 外部による力に弱い

そのため ITO 薄膜特性には抵抗率の低さ，透明度の高さなどに加え，作製時の基板温度を低く抑えること，そして ITO 薄膜中の内部応力を低くするという要求特性を満たした ITO 薄膜の開発が急がれている。

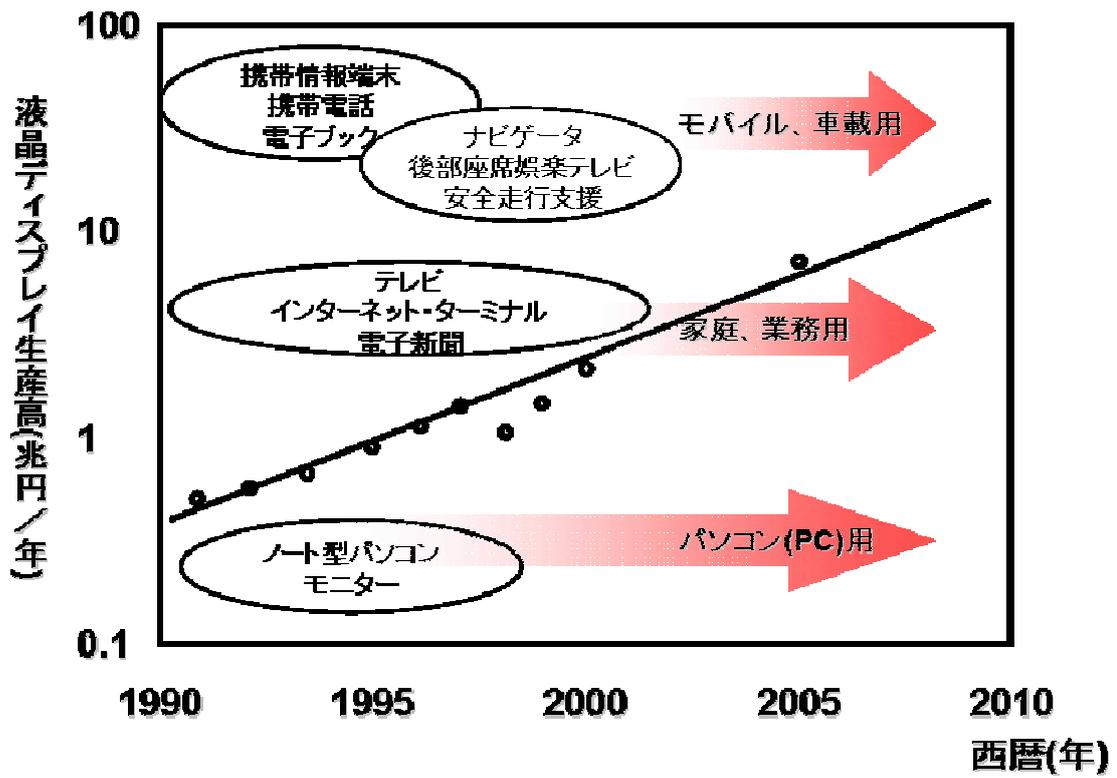


Fig . 1 . 1 成長する液晶市場

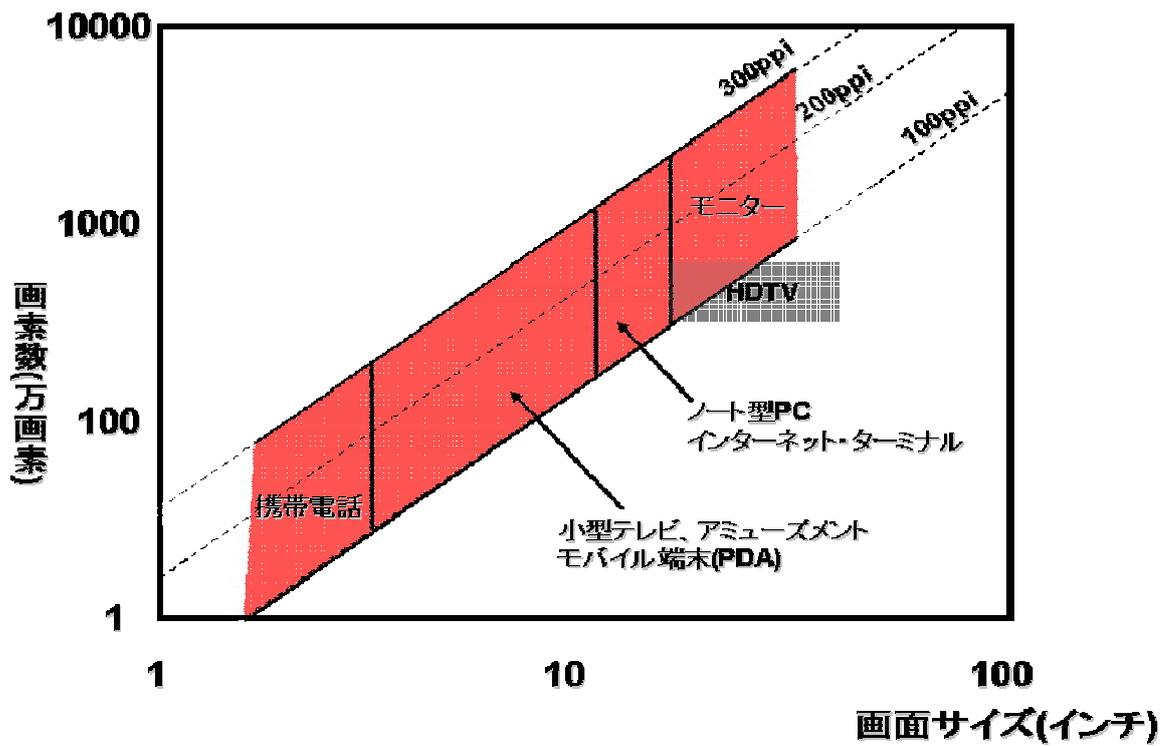


Fig 1.2 液晶の応用市場と画素数

1.2 透明導電膜とその応用

1.2.1 透明導電膜材料の特質

透明導電膜とは、透明である、すなわち可視光の透過率が高い(可視光の波長領域 380 ~ 780nm で透過率が 80%以上)、電気伝導度が高い(抵抗率が約 1×10^{-3} cm 以下)の二つの性質を併せ持つ薄膜のことである。これらの性質を両方同時に持つことにより、透明な電極として液晶表示をはじめ、さまざまな平面形表示素子、太陽電池を含むさまざまな光エレクトロニクスデバイス、そして窓ガラスを含む建築や自動車材料に応用の可能性がある。

ある程度十分な導電性を持つ代表的な電気伝導性酸化物としては、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 、 ZnO 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SbO_4 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系などが報告されている。これらの酸化物半導体は、3eV 以上のバンドギャップを持つため、電子のバンド間遷移による光吸収は 350 ~ 400nm 以上のエネルギーである紫外領域で生じ可視光領域では生じない。可視光の光エネルギーでは、荷電子帯の電子をバンドギャップを超えて伝導帯まで励起するのに十分だからである。そのため可視光域で透明となる。

また、化学量論組成から少し還元気味にずれることにより酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位を形成するため、伝導電子(キャリア濃度)が $10^{18} \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度まで達する。これらの導電性酸化物のバンド構造において、荷電子帯は主として酸素原子の 2p 軌道で、また、伝導帯は金属原子の s 軌道で構成されている。伝導帯に“伝導電子”が存在するために金属に近い状態といえる。伝導帯に電子が入った場合、この s 軌道が空間的に等方的に大きく広がっているために、伝導電子は比較的大きな移動度を持ちうる。

Table 1.1 透明導電体材料

種類	薄膜材料
金属薄膜	Au, Ag, Pt, Cu, Rh, Pd, Al, Cr
酸化物半導体薄膜	In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdO , TiO_2 , CdIn_2O_4 Cd_2SnO_2 , Zn_2SnO_4 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系
スピネル形化合物	MgInO_4 , CdGaO_4
導電性窒化物薄膜	TiN, ZrN, HfN
導電性ホウ化物薄膜	LaB_6
その他	導電性高分子

電気伝導度 [cm^{-1}]はキャリア濃度 $n[\text{cm}^{-3}]$ と移動度 $[\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ を用いて以下の式で与えられる。

$$\sigma = en\mu \quad (1.1)$$

[e は電気素量で $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$]と表すことが出来るので、これらの物質はある程度の導電性を有することがわかる。このように酸化物系の透明導電膜は伝導電子の十分な濃度と移動度を併せ持つ抵抗率[cm](電気伝導度の逆数)が $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ と低い n 型の半導体である。

さらに In_2O_3 には SnO_2 (ITO), SnO_2 には Sb , F , ZnO には In , Ga (GZO), Al (AZO)などをドーパントとして添加することによって伝導電子密度を $10^{20} \sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ に増加させ抵抗率を $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}$ 程度まで低下させることも可能である。

これらの不純物ドーパントは、ITO(Indium Tin Oxide)薄膜の場合では3価の In サイトに4価の Sn が置換型固溶することにより、1原子当たりキャリアを1個放出することができる。しかし、現実には全てのドーパントが置換型固溶するわけではなく、結晶粒内で格子間原子として存在して中性の散乱中心を形成する。あるいは、結晶粒界や表面に偏析する場合があるので、いかに有効にドーパントを置換型固溶させドーピング率を向上させるかがより低い抵抗率の透明電極を作製するための重要なファクターとなる。

1.2.2 ITO 薄膜

フラット・パネル・ディスプレイ(FPD)にはガラスのように透明でかつ電気を通す透明導電膜と呼ばれる薄膜が用いられている。中でもITO(Indium Tin Oxide Thin Film)薄膜は液晶ディスプレイに最も多く使用されている透明導電膜である。このITO薄膜が、液晶ディスプレイを支える基礎技術である主な要因として 1) 抵抗率の低さ 2) ガラス基板に対する強固な付着力 3) 透明度の高さ 4) 適度な対薬品性 5) 電氣的に安定である などが挙げられる。

➤ 【電気的特性】

In_2O_3 は結晶構造が崩れない程度のわずかな還元で化学量論組成から少しずれることにより、室温にて $10^{18} \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度を持つ(キャリア濃度が $1.5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上で縮退する)。これは、近接した In 原子の $5s$ 軌道が酸素空孔の位置で重なることにより、酸素空孔が2個の電子を放出するドナー準位を形成するからであると説明される。このように不純物ドーピングされていない $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 薄膜の電気伝導度は、酸素の不足によって生じる欠陥に大きく依

存するため，成膜中のガス組成(主として酸素分圧)やガスの反応性(活性化の違い，活性種の種類など)，さらには成膜後の焼成条件などに強く支配される．以下に酸素欠陥の形成による反応式を示す．

In_2O_3 から酸素空孔が形成されるとき反応式は



濃度による表現では， $T > 0$ の時



$[\text{O}_v^{2+} + 2e^-]^0$: 0 は中性を表す．

式(1.1)は質量作用の法則より

$$K = C_{e^-}^2 \cdot C_{\text{O}_v^{2+}} \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2} \quad (1.4)$$

$C_{e^-}^2$ は電子の濃度， $C_{\text{O}_v^{2+}}$ は酸素空孔濃度，そして $P_{\text{O}_2}^{3/2}$ は酸素分圧をそれぞれ示す．

式(1.2)より酸素空孔から 1 個の電子を放出するので

$$C_{\text{O}_v^{2+}} = C_{e^-} \quad (1.5)$$

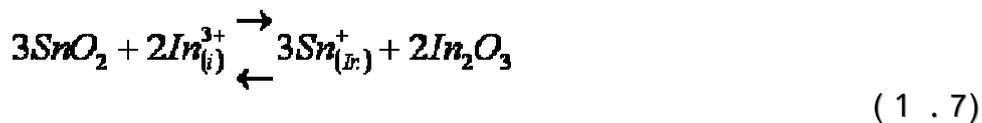
式(1.4)が成り立つ．よって，

$$K = C_{e^-}^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2} \quad \text{or} \quad K = C_{\text{O}_v^{2+}}^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2} \quad (1.6)$$

式(1.5)より，酸素分圧 P_{O_2} が増加すると C_{e^-} は低下するため，抵抗率は増加することがわかる．また，酸素分圧 P_{O_2} を減少すると $C_{\text{O}_v^{2+}}$ は増加し C_{e^-} が増加するため抵抗率は減少する．

In_2O_3 は不純物として 5~10% の Sn をドーピングすることによって $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を安定して得ることができる．この Sn ドーピングは結晶格子中の 3 個のイオンの格子点に 4 個の Sn イオンが置換することにより，Sn が 5s 電子を 1 個放出し，ドナー準位を形成する．以下に In_2O_3 に Sn をドーピングしたときの反応式を示す．

In site に Sn^{4+} が置換し，In は格子間に入りイオン化電子を放出する．

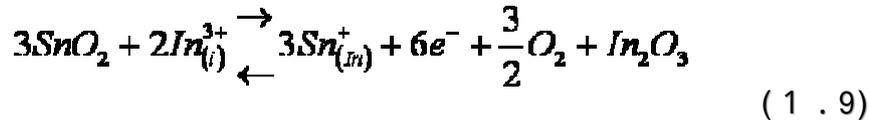


In_2O_3 は格子間に In を放出し，O はガスとして解離する．

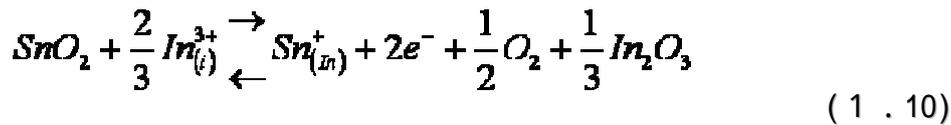


i は格子間原子を示す．

式(1.6)と式(1.7)より



SnO_2 が 1 個置換する時



ITO 薄膜中の Sn 原子の存在形態に関しては主として

- 1) In 原子の格子位置に置換している
- 2) In_2O_3 の格子間原子として存在している
- 3) SnO_2 の中間コンプレックスを形成している
- 4) 結晶粒界，あるいは薄膜表面に偏析している

などが考えられてきた．4) に関しては薄膜表面や結晶粒界では薄膜内部の数倍の Sn 濃度であることが報告されている．また，スパッタリング法や反応性蒸着法で形成された，ある程度可視光域で透明である(大きく還元していない)ITO 薄膜中の Sn 原子のほとんどは全てが 4 価の正イオン(Sn^{4+})であるという報告もされている．さらに，ITO 薄膜ではほとんどの Sn 原子が In 原子の位置に置換しており，その Sn 原子を取り囲むホスト In_2O_3 格子が局所的にひずんでいるという報告もある．

次にこれらのキャリアの移動度を決定する電子の散乱機構としては次の 5 つが考えられる．1) イオン化不純物散乱 2) 中性不純物散乱 3) 格子振動による散乱 4) 転移による散乱 5) 結晶粒界による散乱 ITO 薄膜の低抵抗率化のためにはキャリア濃度を最大にすると同時にこれらの散乱要因を最小にし，かつキャリアの移動度最大にする必要がある．

➤ 【光学的特性】

ITO 薄膜でいう“透明”というのは可視光に対して透明という意味である。すなわち、可視光は波長で 380~780nm、エネルギーで 1.6~3.3eV であり、この領域において光吸収および散乱原因を有しなければ透明となる。

物質はその電子の構造によりエネルギーギャップのあるもの(絶縁体や半導体)とないもの(金属)に大別される。エネルギーギャップのあるものはそのギャップより小さなエネルギーの光照射によって電子のバンド間遷移が起こらず、光を吸収しない。したがって、このエネルギーギャップが約 3.3eV より大きければ無色透明である。酸化物はイオン性でギャップが大きく、無色透明という条件を本来兼ね備えており、安定な物質だからである。

反射される光の波長にはプラズマ周波数(プラズマ振動の周波数)で決められる閾値があり、そのエネルギーより低いエネルギーの光は反射される。プラズマ周波数 ω_p は次式で定義される。

$$\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\epsilon m^*} \quad (1.11)$$

n はキャリア濃度、 q はキャリアの電荷、 ϵ は誘電率をそれぞれ示す。ここで式(1.10)はキャリア濃度の関数になっている。

ITO 薄膜では、プラズマ周波数は近赤外線領域に存在し、赤外線は反射されるが、可視光は反射されない。本来、 In_2O_3 はそのバンドギャップ約 3.3eV までの光を透過することができるので、ITO のキャリア濃度では可視光は ITO を透過することになる。すなわち、ITO に対して可視光は荷電子帯の電子を励起できず、伝導体底部のキャリアによっても反射されない光である。

無色透明性を保ちつつ伝導率を増加させるためにはどの程度までキャリア濃度を多くできるかについては Fig1.4 に示した。反射率はキャリア濃度 $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ から急激に大きくなり長波長側の可視光を反射し始める。したがって無色透明を保つための上限のキャリア濃度は約 $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ということになる。

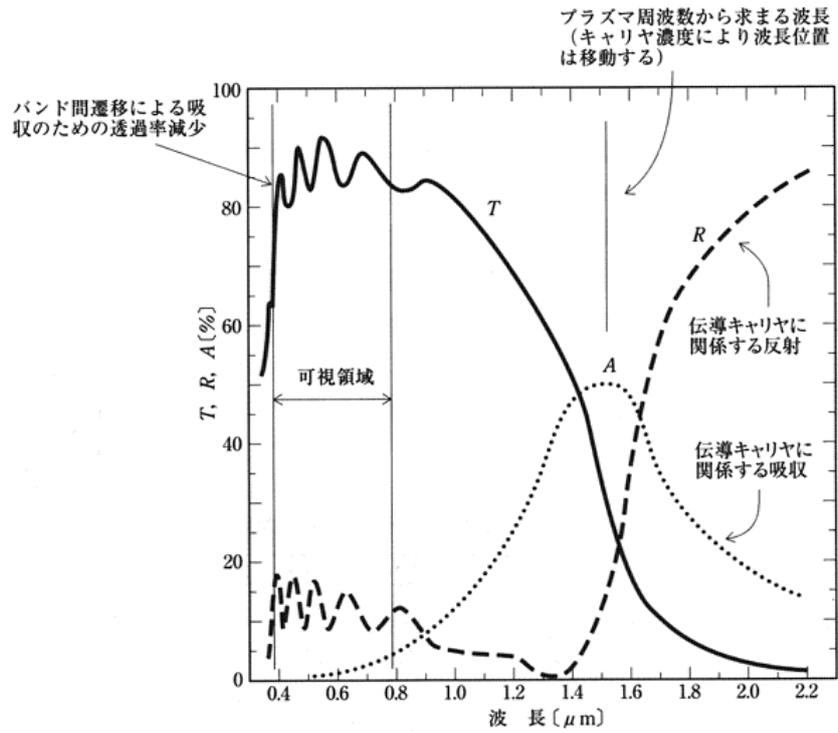


Fig 1.3 光透過率・反射率・吸収スペクトル
(T, R, Aはそれぞれ透過・反射・吸収を示している)

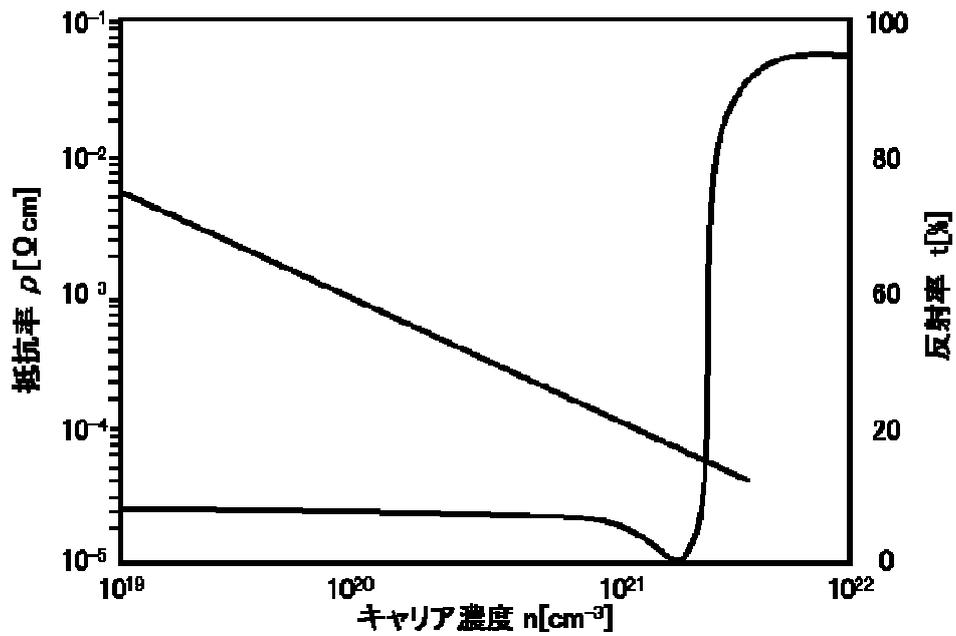


Fig 1.4 可視光域の800nmにおけるキャリア依存性

1.2.3 液晶ディスプレイ

【背景】

液晶ディスプレイ(LCD : liquid crystal display)は1970代の初めにデジタル腕時計や電卓に用いられ人々の目に付くようになった。以来、パーソナルコンピュータ(PC)、テレビやビデオなどのAV機器、車のナビゲータなどとして広く用いられている。LCDでは、薄型・軽量、低電圧・低電力動作などの特徴に加え、多様化するニーズに対応して大容量化、高精細化、カラー化、大面積化などの実現のための技術革新が進んだことで、その応用範囲は家電・民生分野から情報・OA・産業分野まで多岐にわたり拡大してきている。その表示性能はほぼCR.T.に競合できる水準まで近づいてきている。

【原理】

LCDの素子構造は、2枚のガラス基板の上に液晶材に電圧をかけるための電極と液晶分子を並べさせるための配向膜を付け、この2枚のガラス板の間に液晶材を封じ込める。その原理図をFig. 1.5に示す。

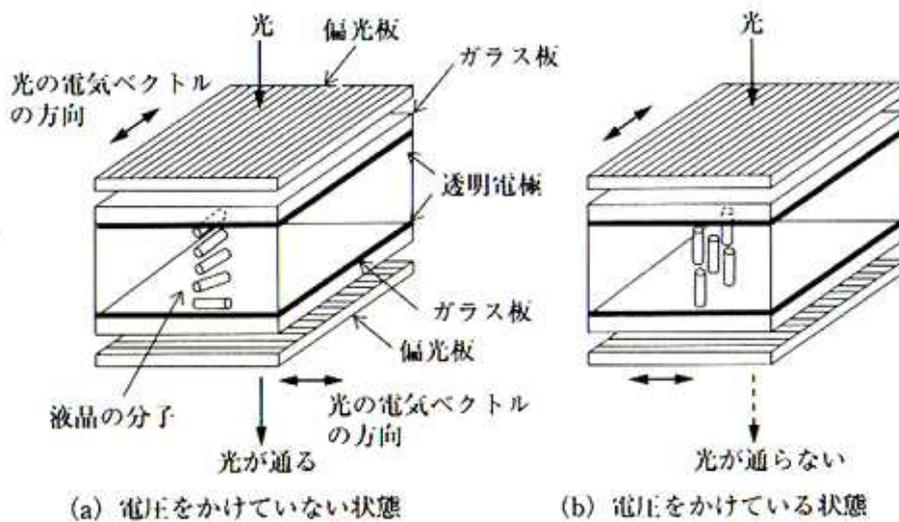


Fig 1.5 液晶表示素子の動作原理図

前述の配向膜はラッピング処理(布でこする処理)を施すと、一方向に細長い溝ができる。この溝に液晶分子を並べさせる。ここで、溝を作る配向膜のラッピング方向は上と下の基板では 90° 異なるようにつくる。このような状態にすることで、液晶分子は 2 つの配向膜間で 90° ねじれて配列する。用いる液晶材料は、ネマティック型液晶材料のために「ねじれネマティック (Twisted Nematic : TN) 型液晶」と呼ばれる。 90° ねじれて配列された液晶材料をはさんだパネルの表と裏にそれぞれ偏光板を貼り付ける。

Fig. 1.5(a)は透明電極の間に電圧がかけていない状態を示し、Fig1.5(b)は電圧がかけている状態を示す。いずれの場合も光が上から入射し上の偏光板を通して偏光となる。いま、電圧がゼロの場合(Fig1.5(a)参照)、偏光板を通過してきた光は、一方向の振動である直線偏光になる。この偏光方向と液晶分子の配列方向があっていると光は液晶分子に入り液晶分子が Fig1.5のように 90° ねじれて配列されているので、光も分子に沿って 90° ねじれる。対向の偏光板は直行した方向(90°)に置かれているので、光は透過し白色に見える。

一方、電圧が加わる場合、偏光板を通過してきた直線偏光は電界の力で液晶分子が Fig1.5(b)のように立ち上がっているため液晶分子の中ではねじれることなく、そのまま進む。対向の偏光板は直行した方向に置かれているので光は透過できず、黒色に見える。

このように電圧のオン・オフによって光がオン・オフできる。また中間の電圧では、光の半透過状態となり灰色に見える。

第 2 章 目的

本研究は 90wt% In_2O_3 -10wt% SnO_2 ターゲットを用いて成膜した ITO 薄膜に大気雰囲気, 水素雰囲気, 酸素雰囲気のもと, 熱処理を施すと, 異常な電気抵抗を発生することを見出した。よって異常電気抵抗を示した ITO 薄膜の他, ITO 薄膜の主材である In_2O_3 薄膜の電気的変化や構造変化, そして膜表面の変化を調べ, 系統的に比較・検討することで異常電気抵抗の原因を特定する。

第3章 実験方法

3.1 成膜

薄膜の体積や加工には、プラズマを使うことが多い。プラズマはイオンや電子などの荷電粒子を含む気体であり、荷電粒子の運動は電界や磁界で制御できる。そのため真空中の気体(ここではイオン)運動、状態を制御できるわけである。またプラズマ中では反応性の極めて高い分子(ラジカル)が生成されるため、通常よりも化学反応が進みやすい状態を作ることができる。従って、プラズマを利用すると、気体分子の運動を制御しつつ、普通では起きにくい反応を生じさせ、材料を加工できる。

3.1.1 DC プラズマ

プラズマは気体分子の一部が電離し、正イオン、電子、中性子からなっており、電氣的にニュートラルな状態にあることをいう。プラズマを作る単純な方法は放電現象を利用することであり、成膜の様な微細加工で用いるプラズマは総て、希薄気体に電界ないし電磁界を作用させて人工的に作られている。中でも最も基本的な方法は、直流(Direct Current : DC)プラズマである。DC プラズマ装置内では、真空容器内に二つの電極が向かい合うように配置されている。容器内は希薄気体で満たされ、電極間には高圧直流電源が接続されている。通常アノードはアース極で0V、カソードは1kV程度の電位である。

容器内を100Pa程度の真空にして、対向電極間に電圧を加える。気体は絶縁体なので電流は流れないが、特定の放電電圧になると絶縁破壊が起き電流が流れる。開始時の放電はアーク放電とよばれる電離度が高く大電流が流れる放電であり、このとき大量のイオンや電子が生成される。生成した電子は電界中をアノードに向かって加速されエネルギーを得る。十分なエネルギーを得た電子と分子が電離衝突を起こすと、電離で生じた電子と合わせて二つの電子が得られる。プラズマ中では、これらの電子が電界で加速され、また別の電子に衝突する為、次々と電子が倍増し雪崩的に電離が進む。しかしイオンと電子は再結合し、次々と消滅してしまうので、安定したプラズマを得るには電離を起こすのに必要な電子をプラズマ外から安定供給しなければならない。その仕組みはプラズマ内部や電極部でのイオンや電子の振る舞いと関わっている。以下にプラズマ内部の電氣的性質、電子の生成機構について述べる。

1)アノードとカソードの電位

アノード電位は0V固定であり、プラズマはアノードから見てやや正となっている。一方カソードは大きく負に固定されていて電極前方には険しい電位勾配を持つシースが形成される。その為プラズマからシースに進入したイオンは大

きなエネルギーを得てカソードに衝突する。イオン衝突によってカソードを構成する原子の荷電子が剥ぎ取られ、2次電子として外部に放出される。生成した2次電子は、イオンとは逆向きにプラズマに向かって走行し、さらにはシースにより加速する。最終的には大きなエネルギーを得てプラズマ部に進入する。

2) グロー部

グロー部とは、その名の通り発光している部分であり、我々がプラズマとして認識している部分である。発光が持続していることからわかるように、励起、緩和、電離、そして再結合が常時起きている。電離には、先ほど述べたカソードシースから供給される高エネルギーの電子が関係している。しかしあまりに高いエネルギーの場合は、電子の速度が速すぎるため、原子核の近くを走行する際に受けるクーロン相互作用の働く時間が短くなってしまふ。その為、運動量、及び速度変化も小さいので失うエネルギーも小さくなり、散乱断面積が減少する。

内部気体が Ar の場合、イオン化ポテンシャルは約 16eV であり、この値以上のエネルギーを持った電子が気体分子をイオン化するのだが、このような高エネルギーを持った電子が直接電離衝突を引き起こすわけではない。プラズマ内で種々の過程を経て、電子のエネルギーが中程度にまで減少することで初めて、電離あるいは励起や緩和衝突を起こすことができるようになる。しかし、かなりの電子は高エネルギーを維持したまま、アノードシース障壁を乗り越え、アノードに衝突する。

3) シース

両端の電極の近くのシース部は発光していない。アノード側の電子は大きな運動エネルギーを持っているがアノードへの流出量が多いので電子密度が低くなり、発光強度は極めて小さい。一方カソード側についていえば、電子のエネルギーが低すぎて電離・再結合が起こらない為である。しかしカソードシース領域内では電界が極めて強い為、イオンがカソードに向かって強く加速され、カソード表面に大きなエネルギーをもって入射する。カソードシース内を通過

するイオン流の束は電子温度を T_e 、 e を自然対数の底として $n_i \sqrt{\frac{kT_e}{qm_i}}$ である。

これは自由に運動するイオンがつくる流量 $n_i v_i / 4$ よりもかなり大きな値であるが、シース内にイオンを引き込むような加速領域(プリシース)が存在するためである。イオンの速度に電子温度 T_e が含まれるのは、シースの電位分布が電子の濃度で決まっていることによる。成膜等の加工の立場からはイオン流束

は大きいほうがよく，その為にはプラズマ密度($n_i=n_e$)と電子温度 T_e を高くしなければならぬことがわかる．またイオンはシースで加速されるので，シース電位差を V とすると，電極に衝突するときには $E = qV$ のエネルギーを持つ．

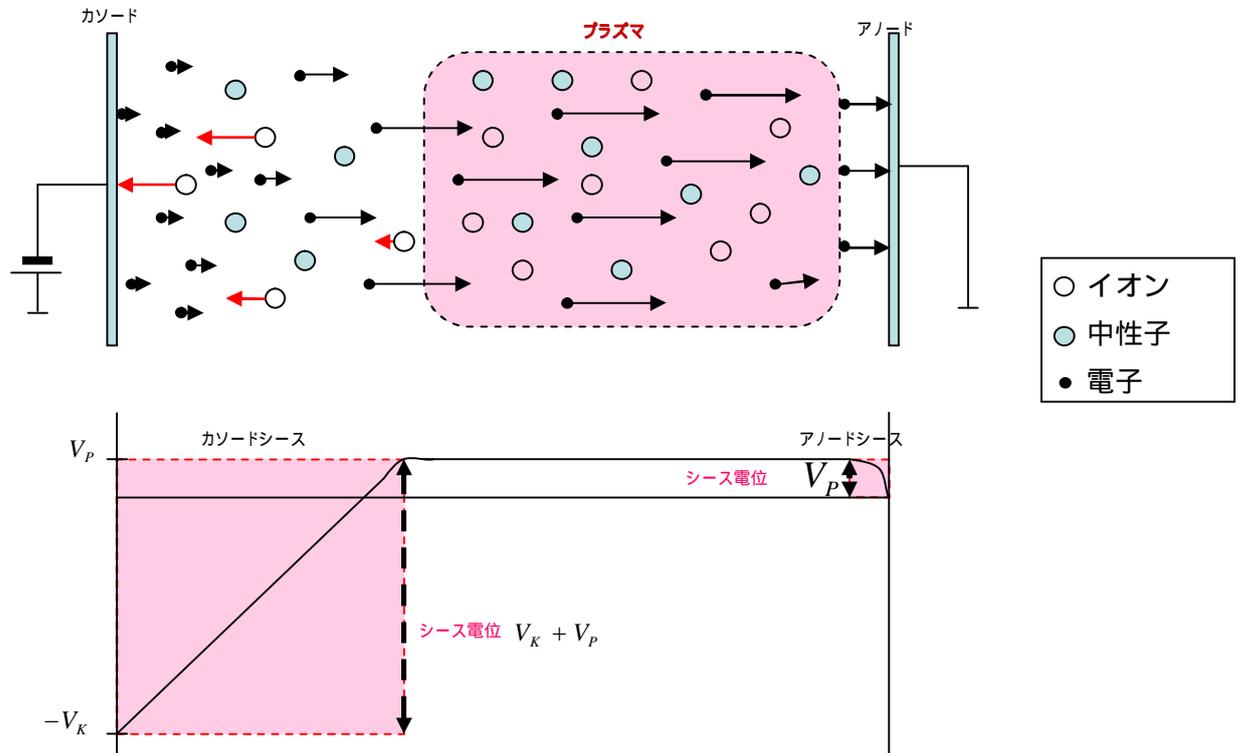


図 3.1 直流プラズマ装置内のイオンの動き

3.1.2 スパッタリング法

Ar 等の気体でプラズマを発生させ，プラズマ中のイオンを原料インゴット（ターゲット）にぶつけると，後述のスパッタリング現象(3.1.3)によって，粒子(原子)が飛び出す．

スパッタリング現象とは，イオンや中性粒子が固体表面に入射しその構成粒子を叩き出す現象である．例えば小石を投げつけた場合は，運動量と運動エネルギーは砂利に転移し，砂利は重力に打ち勝って飛び出す．固体原子の場合，質量は小さすぎるので重力は問題にならないが，代わりに原子同士の結合エネルギーに打ち勝つ必要がある．中性粒子とイオンは質量が等しく作用もほとんど同じであるので，以下ではイオンをぶつけたものとして入射粒子と固体の相互作用を説明する．

ぶつかったイオンが原子を叩き出すためには，イオンの入射エネルギーと運動量の一部がターゲットに転移し，周囲の原子との結合を断ち切って自由に運動できるほどの大きなエネルギーを獲得できなければならない．その為，スパ

スパッタリングが起きるためには入射イオンのエネルギーがある閾エネルギー(スレッシュホールドエネルギー)を超えなければならない。この場合でも外に飛び出すことができるのは表面のほんの数原子層程度の極めて浅い領域のものである。しかし、スパッタリング放出された粒子の持つ運動エネルギーは10~50eVもあり、他の成膜法で粒子が得る運動エネルギーの100倍以上も大きい。このような大きなエネルギーを持って基板に入射したターゲット粒子は、直ぐにエネルギーを失わず、エネルギーを保持したまま多少ではあるが動き回ることができる。これは膜質や段差被覆性を向上させる効果がある。

閾エネルギーイオン以下の場合、入射イオンは弾性反射し、衝突箇所周辺の原子を振動させる(熱エネルギーを与える)のみに留まる。入射エネルギーが閾エネルギーよりも非常に高い場合(>約10keV)には、イオンはターゲット層の原子とカスケード衝突し、深く埋もれてしまうイオンテンプレションという現象が起こりスパッタリングは起き難くなる。

3.1.3 DC マグネトロンスパッタリング

磁界がプラズマが印加されると、ローレンツ力 $F = q \cdot v \times B$ が働き、電子は磁界と速度方向の両方に垂直な速度成分を持つ。もし $|v|$ が一定であれば、このよ

うな場によって運動する電子は半径 $r = \frac{m_e v}{qB}$ の円運動を描く(イオンも同様

であるが質量が大きいため、微細加工用プラズマ装置で用いる程度の磁界ではほとんど影響を受けない)。電子が円運動すれば、並進運動の場合に比べて運動距離は著しく増大する。飛行距離が増大すれば、その分イオン化率(プラズマ密度)も高くなる更に円運動を描いた電子が電極に衝突して二次電子を発生させるように磁界を配置すれば、イオン化率はますます高くなる。すなわち、ターゲットに平行な磁束があれば、ターゲット表面から飛び出した電子はマグネatron運動により、半円軌道を描いて再びターゲットに戻ってくる。このような磁界を作るため、ターゲットの周縁部から中心部に向かって磁力線ができるように、裏面に磁石を配置する。マグネatron運動によって電子の運動経路が長くなるので、プラズマ密度が増大し、イオン量が増大する。その結果、スパッタ速度が飛躍的に増大し、1 μ m/min 以上の高い成膜速度を得ることができる。また、より低圧でプラズマが生成できるようになる。

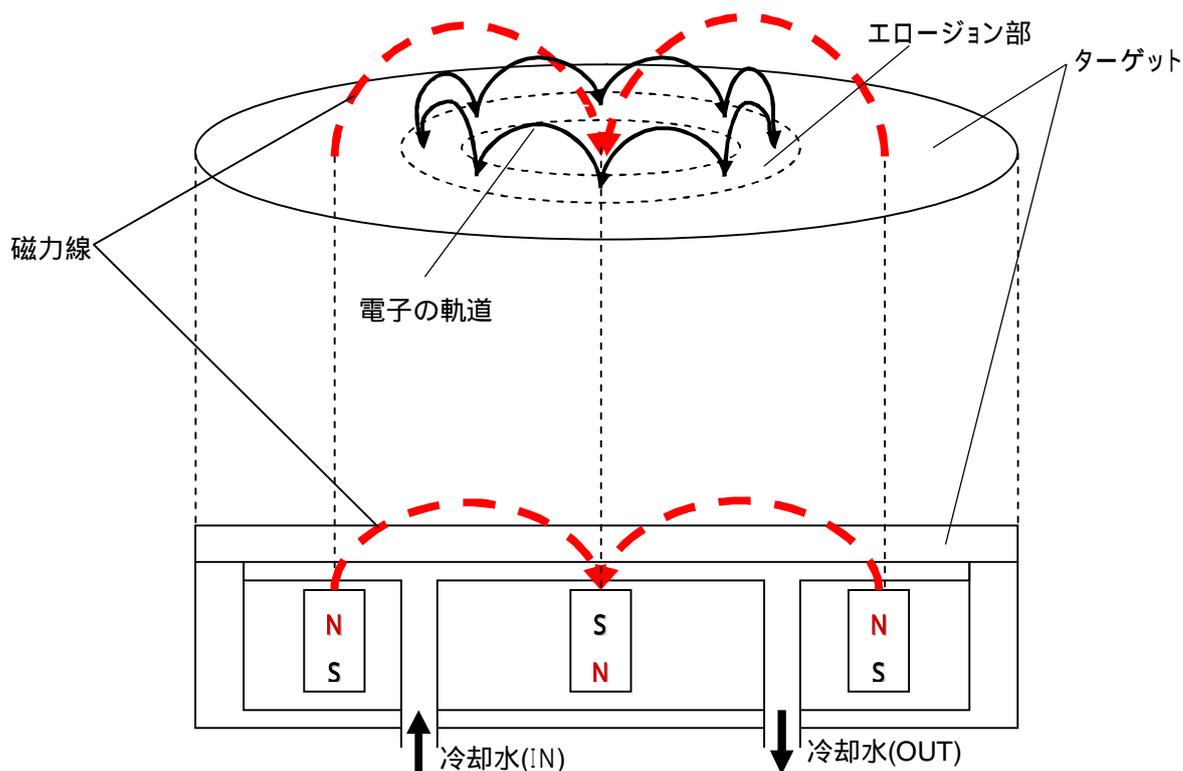


図 3.2 円形プレーナーマグネトロンスパッタ装置の断面図

本研究では，cover glass 上に 90wt% In_2O_3 -10wt% SnO_2 焼結ターゲットおよび 100wt% In_2O_3 焼結体ターゲットに DC マグネトロンスパッタリングを投入電力 300W で施し成膜した．成膜雰囲気は $\text{Ar}+4\text{vol}\%\text{O}_2$ 混合ガスを全圧 5mTorr 用いた．膜厚は 2000 である．

3.2 雰囲気中熱処理(大気・酸素・水素)

成膜した IT0 薄膜を赤外線熱処理炉を用い，大気雰囲気，酸素雰囲気，そして水素雰囲気を 1 気圧の状態のもとで 3 /min の昇温速度で室温 (R.T.) から 400 まで熱処理を施した．熱処理後の冷却は各雰囲気の中で室温まで自然冷却した．

ここで，酸素・水素・大気雰囲気を用いた理由として，1.2.2 でも述べたように，IT0 薄膜の導電性の理由として酸素欠陥を形成することが挙げられる．酸素雰囲気中熱処理では，IT0 薄膜中に積極的に酸素を導入することを目的とした．それに対し，水素雰囲気中熱処理では，IT0 薄膜中から酸素を還元することを目的とした．大気雰囲気中熱処理は数多くの研究機関で行われており，

本研究において熱処理を施した時の基準として比較のために調べた。

3.3 測定

3.3.1 電気特性

➤ 四探針法

【理論】

一直線に並んだ 4 本の探針を電極とし試料表面に押し付ける測定方法を四探針法という。外側の 2 本の探針間に電流を流し、内側の 2 本の探針間に表れる電圧を測定する。探針の間隔が互いに等しく、 s であり、試料の厚さが s より十分厚いとき抵抗率は

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I}$$

で与えられる。探針は先端を尖らせたタングステンカーバイトなどの硬い金属で、1 mm 程度の間隔である。このため、薄膜では補正がひつようである。厚さ W の試料にに対して、

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot W \cdot CF \quad W: \text{膜厚} \quad CF: \text{補正係数}$$

➤ van der pauw 法

【理論】

電気特性は van der pauw 法を用いて測定した。この方法は、膜厚が均一で不純物分布が一様である試料であれば、小さな試料でも 4 つの電極を用いて電気抵抗の測定可能であるという利点を待つ。また、半導体では電子や正孔の挙動をしらべることにより電気特性を求めることができ、それらの運動の法則は電気伝導度やホール効果の解説に応用される。逆に、電導度やホール係数を求めることで、電子や正孔の振る舞いに関わる移動度やキャリア濃度を導くことが可能となる。Van der Pauw 法はこのホール係数を測定する手法である。

【測定方法】

Fig. 3.1(a)のように薄膜上の a~d の電極について測定を行う．電極 a-b 間に電流を流すと電極 c-d 間に電圧が生じ，同様に電極 b-c 間に電流を流すと電極 d-a 間に電圧が生じる．ここで， $R_{ab,cd}$, $R_{bc,da}$ の関数で試料形状による生じるファクターの補正項であり， $R_{ab,cd} / R_{bc,da} < 10$ であれば式(3.2)で近似することができる．

$$\rho = \frac{\pi f}{2 \ln 2} (R_{cb,fd} + R_{fc,da}) f \left(\frac{R_{ab,cd}}{R_{bc,da}} \right) \quad (3.1)$$

$$f = 1 - 0.3466 \left(\frac{R_{ab,cd} - R_{bc,da}}{R_{ab,cd} + R_{bc,da}} \right) - 0.0924 \left(\frac{R_{ab,cd} - R_{bc,da}}{R_{ab,cd} + R_{bc,da}} \right)^2 \quad (3.2)$$

次に，ホール係数 R_H を求める．任意の磁場 H を試料表面に垂直に印加し，対角にある電極 b-d 間に電流 I_{bd} を流したときに電極 a-c 間に発生する電圧を V_{ac} とする．同様な配置で試料に磁場を印加しないときに発生する電圧を V_{ac0} とすると，ホール係数 R_H は式(3.3)のように示される．

$$R_H = \frac{f}{H} \Delta R_{bd,ac} \times 10^8 \quad (3.3)$$

ここで， $R_{bd,ac}$ は次式とする．

$$\Delta R_{bd,ac} = \left| \frac{V_{ac} - V_{ac0}}{I_{bd}} \right| \quad (3.4)$$

ホール係数 R_H は正負の符号を持ち，正負により主キャリア種の判別を行うことが同時にできる．

次にホール移動度 μ とキャリア濃度 n をこれまでに求めた比抵抗 とホール係数 R_H から次式で求めることができる． e は電子素量である．

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.5)$$

$$n = \frac{1}{e R_H} \quad (3.6)$$

ホール移動度 μ_H はキャリアの移動し易さを示しキャリア濃度 n はキャリアの単位体積あたりの数を示す重要な電気特性であり抵抗率 とは次式のような関係がある．

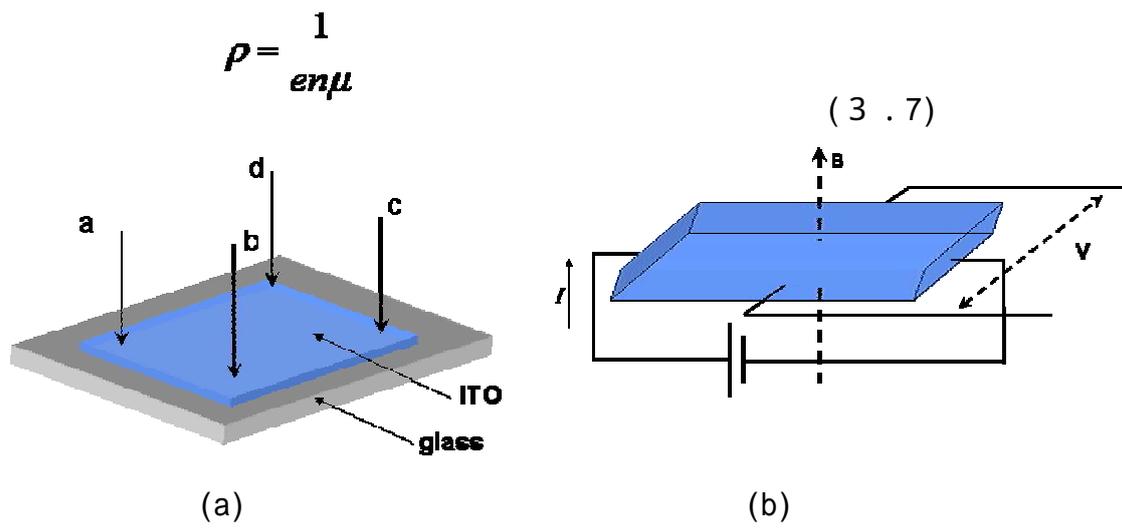


Fig 3.1 電気特性測定
 (a)電気特性測定端子 (b)ホール効果測定原理

3.3.2 表面観察

透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)を用いて、微視的な組織及び構造を解析する。

【原理・特徴】

透過電子顕微鏡は試料に電子線を照射し、その内部構造を観察する装置で、試料の形状及び表面構造、凝集度合い、結晶パターン、格子欠陥の存在、結晶の配向性などがわかる。試料に電子線を照射すると、試料を透過する電子(透過電子)と相互作用により散乱する電子(散乱電子)が生じる。通常は対物絞りにより散乱電子をカットし、透過電子のみを結像させる明視野像を観察する。一方、散乱電子を結像させた場合、暗視野像が得られる。透過電子顕微鏡では、観察を高真空中で行い、光源に電子線を、レンズは電磁レンズが用いられている。電子線は可視光線より波長が短いため、光学顕微鏡より高倍率の観察が可能になる。鏡体は照射系、試料室、結像系、カメラからなり、そのほかに鏡体を排気するための真空系、電子線を加速するための高圧電源、レンズを励起するためのレンズ電源がある。電子銃から出た電子線は加速され、コンデンサレンズで適当に絞られて、試料を照射する。試料の出し入れは、エアロックにより、鏡体の真空を破ることなく短時間(1~2分)でできる。試料を透過した電子は対物、中間、投影の3つのレンズで蛍光板上に結像させられる。図に透過電子顕微鏡の原理図を示す。

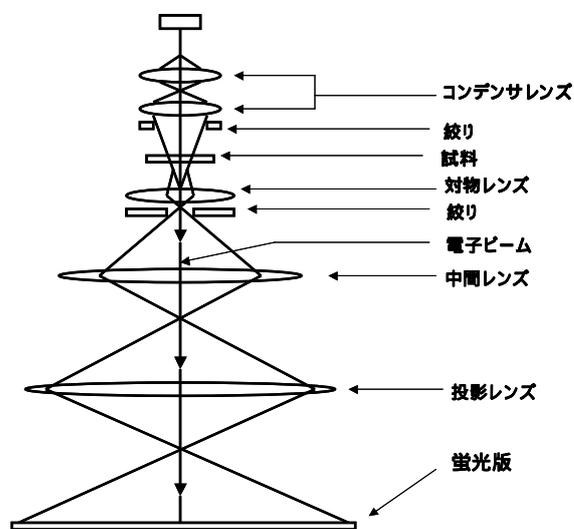


Fig 3.2.1 TEM 原理図

光学顕微鏡では、レンズの強さを変えられないため、倍率を変えるにはレンズを取り替え、ピントを合わせるには物体と対物レンズの距離を変えるのだが、電子顕微鏡では、レンズの励起電流を変えて強さを変えるから、倍率の変化もピント合わせも制御板のノブを回すだけでできる。さらに、試料の回折図形を蛍光板上に出すこともできる。写真を写すには、まず像を見ながら試料微動によってよい視野を探す。この間、適当に倍率を選び、またピントを合わせる。今、5万倍で見ているとすると、蛍光板上の1mmが試料面上の200 μm 、すなわち、光の波長の約30分の1にしかすぎない。フィルムは蛍光板上の真下に置いてあり、電子線を直接当てて感光させる。レンズの露出時間は大体10秒ほどである。高圧電源は非常に安定な電流で、電圧変動率 $\Delta V/V$ が 1×10^{-5} 以下にしてある。この安定が悪いと色収差がでる。レンズ電流の変動率 $\Delta I/I$ についても同等以上の安定度が要求される。このような電源は電子顕微鏡で初めて開発されたものである。鏡体内の圧力は 1×10^{-4} Torr の程度でも良いが、電子銃は 10^{-6} Torr 以下に保つことが必要である。真空が悪いとフィラメントの寿命が短くなるだけでなく、微小な放電が起こり、照射がちらつく。

➤ 照射系

電子線は2重コンデンサで適当に絞られて試料を照射する、第1コンデンサは焦点距離が短く、電子源を1/100程度に縮小し、第2コンデンサは焦点距離が長く、縮小された電子源をほぼ1:1で試料面の近くに取り出す。第2コンデンサでは非点補正装置が必要である。

照射に要求される3つの条件について説明する。

照射の電流密度 i が高いこと：蛍光板を肉眼で見うる程度に光らせるには 10^{-11} A/cm^2 以上の電流密度が必要である。従って10万倍で見るためには、試料面上で少なくとも 10^{-1} A/cm^2 が必要になる。40万倍ともなると、 1 A/cm^2 以上ないと、蛍光板上の像を観察できない。照射を強くすると、それによる試料の温度上昇や損害などが激しくなるので、照射面積を小さくする。

照射面積が小さいこと：前述のように、電子顕微鏡の電子照射はきわめて強いから、試料の温度上昇を防ぐ為、照射面積は小さい方が望ましい。また、電子に照射されたところは汚染され、また損傷を受けるから、照射面積は最小限

にとどめ、観察中に試料が劣化したら、直ちに付近の新鮮なところに変えて観察や撮影を行う。たとえば、1万倍で見ているときには試料面上の $10\ \mu\text{m}$ が蛍光板上の全面積の径($\sim 10\ \text{cm}$)に相当するから、照射面積は $10\ \mu\text{m}$ で足りる。10万倍なら $1\ \mu\text{m}$ でよい、2重コンデンサを有する現在の商用器では $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の照射は困難でない。しかし、この程度に小さくすると、照射の位置が $1\ \mu\text{m}$ ずれても視野が真暗になるから、ビームの径を小さくすると同時にその方向を安定にしなければならない。人間の髪の毛(約 $20\ \mu\text{m}$)の10分の1以下の太さの電子線で、試料の1点を揺らぎなく照射できるのはすばらしいことである。

照射の開き角が小さいこと:この要求は、よい像を得るために必要である。しかし、Helmholtz-Lagrangeの法則というのがある。一定の光源(電子源)に対する輝度、すなわち、 $i/(2\theta)^2$ は不変である。従って、電流密度*i*を増すには、 θ を増さねばならない。 θ を小さく保って*i*を増すには、光源自身の輝度を増さねばならない。

➤ 結像系

結像系は対物レンズ、中間レンズ、投影レンズの3段系である。(図4-3)倍率を変化するだけならば、2段でも一応は事は足りるが、広い倍率の範囲で歪のない像を作り、さらに回折図形も蛍光板上で観察しようとする、3段が必要になる。しかし、投影レンズは写真の引き伸ばし機のように、終段像を直接の館さ圧に適する大きさに拡大するものと考えればよい。細かい点になると、歪その他の収差を除くためにいろいろの工夫があるが、ここではそれらに立ち入らない。以下では、投影レンズを除き、対物レンズを中間レンズの2段系について説明する。

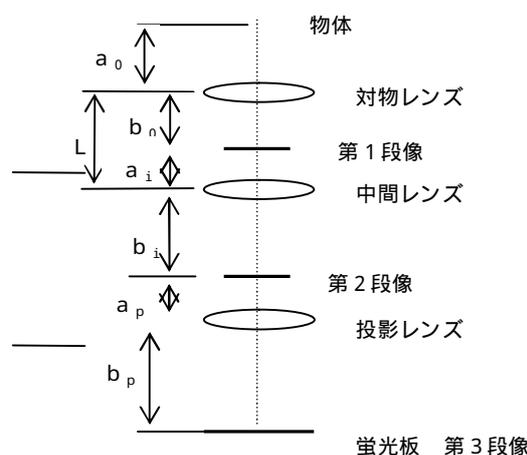


Fig 3.2.2 結像系

まず，対物レンズと中間レンズにレンズ公式

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (1.1)$$

を適用してみる．今日の電子顕微鏡では試料の位置が固定されており，試料と対物レンズの距離 a_o は一定なので，焦点距離 f_o を変化すると b_o が変化する（添字 o は object）．対物レンズと中間レンズとの間隔 l は固定されているから b_i はすでに与えられている．したがって， f_o が与えられた場合は，中間レンズの強さ $1/f_i$ を $(1/a_i + 1/b_i)$ になるように調整してピントを合わせる．

このようにしたとき， $M = b/a$ で計算すると 2 段系の倍率は，

$$M = \left(\frac{b_o}{a_o}\right) \left\{ \frac{b_i}{l - b_o} \right\} \quad (1.2)$$

となる．ここで変化するパラメーターは b_o のみである． b_o をからまで変化させれば，倍率は 0 から まで変化する．それに対応する対物レンズの強さを調べてみると，高倍率の広い範囲に対して， $1/f_o$ はほとんど一定で $1/a_o$ に等

しいが，低倍率を得るには，極度に強くしなくてはならない． b_o を増して，

$l < b_o < (l + b_i)$ の範囲にすると，ここでは $1/f_i$ が負になるので，これは実現で

きない．さらに b_o を広げ， $(l + b_i) < b_o < +\infty$ にし，また $+\infty$ は $-\infty$ に続くと考え

て，引き続き $-\infty < b_o < (-a_o)$ の範囲で変化させると，像が逆転して（倍率が負），

倍率は低い値をとる．この範囲では，対物，中間，いずれのレンズも弱くてすむから，低倍率を得るには，通常，この範囲を使う．対物レンズの強さをその一定値にしておき，中間レンズの強さを変えれば，倍率を変化させうる．この間，像は多少ぼけても一応は見るできるので，実際の操作では，まず，中間レンズによって倍率を決め，次に，対物レンズをわずかに調整して焦点を合わせる．

➤ 収差と分解能

レンズにはいろいろな収差があって、1点から出た電子が必ずしも1点には集まらない。

回折収差：これは試料上の点の情報が像を結ぶときに点にならず、ぼけることで(面積をもつ)波を扱う上でさけられないものである。これは物体から出た散乱波をすべて結像に寄与させることができないことによるもので、点からでた情報をすべて回収できないために起きるものといつてよい。回折収差による、

ぼけの半径 δ_D は、開き角を α とすると $\delta_D = \frac{0.61\lambda}{\alpha}$ となる。この式より、波長

の長いものほど分解能が悪いことがわかる。光学顕微鏡は光の波長が長いために分解能がこれ以上あがらなく、そのために、もっと波長の短い電子波を用いた電子顕微鏡が必要となった。

球面収差：波長が小さい電子顕微鏡では、その波長に相当して光学顕微鏡の10万倍以上の分解能が出せるか、というところではない。球面収差という波長が短いほど大きくなる収差のためである。球面収差はレンズで曲げられる確度が高いほど、焦点より近くに集結してしまうために起きる収差である。光学電子顕微鏡では、凹レンズがあるため、この収差を除去できるが、電子顕微鏡では凹レンズが作れないため除去できない。この球面収差によるぼけの半径

を δ_s 、球面収差の比例係数を C_s とすると、 $\delta_s = C_s \alpha^3$ (α ：開き角)とな

る。 $\delta_o = \delta_D + \delta_s$ の極小値を与える α は、 $\alpha = (0.203\lambda / C_s)$ となる。

非対称収差：磁界や電界が軸対称から外れることによる収差で非点、アスティグマという。この収差はレンズの孔が真円でないため、またはポールピースの材料の磁性に方向性があるために起こる。

色収差：電子線の加速電圧、またはレンズの励起電流の変動による収差である。光はその波長ごとに屈折率が異なる。したがって、レンズを通過した光は波長ごとに異なった位置で像を結ぶので、像に色のにじみがあるように感じられる。これを色収差という。

➤ 制限視野回折

大きな電子顕微鏡の特徴は、電子回折像を見ることができるということである。これは試料の性質、特に原子の並び方がわかる重要な情報である。X線を用いてもこの情報を得ることができるが、照射域の像との対応がない。高倍率での像観察と、同一の照射域で極微小ナノメータ領域で電子線回折の情報を得ることができる。

電子を極薄い試料に照射すると、電子は試料を透過する際に散乱される。この時に電子回折像を得ることができ、大きな特徴として、電子回折法という重要な活用法もある。この電子回折法を用いると、結晶性試料内の分子・原子の配列を調べることができる。それでこの方法は材料科学の分野で重要な役割を果たしている。

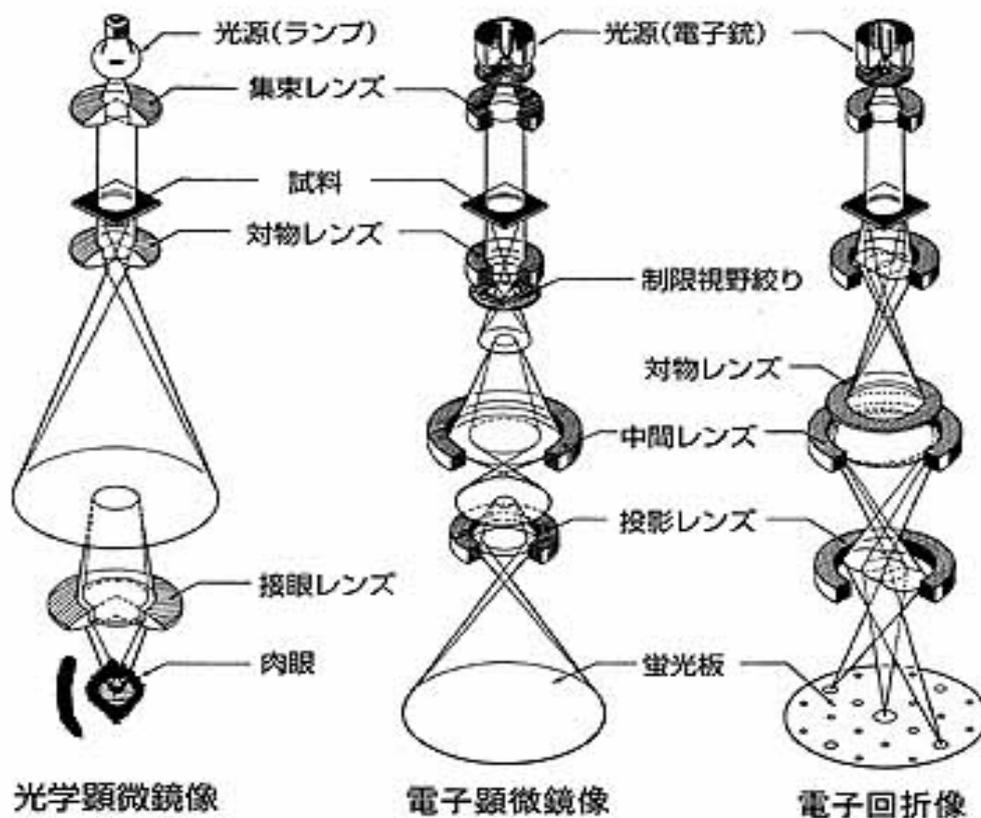


Fig 3.2.3

➤ 電子顕微鏡と電子回折

単結晶試料に平行な電子線が入射したとする。電子線は結晶内を直進して結晶を透過する電子線（透過波）と、結晶内でブラッグ回折を起こして入射電子

線に対し 2θ (θ : ブラッグ角) の角度で回折される回折電子線 (回折波) に分かれる。透過波, 回折波のいずれも対物レンズの後焦点面に焦点を結んだ後, 像面に試料と像を結ぶ。

ここで後焦点面上にフィルムを置けば電子回折図形が得られる。像面にフィルムを置けば試料の拡大像, すなわち, 電子顕微鏡像が得られる。実際には, 対物レンズの下方に置かれている中間レンズの焦点距離 (すなわち, 中間レンズの電磁石の励磁電流) を調整して, 中間レンズ, 投影レンズの下方に置かれたフィルム上に電子回折図形または電子顕微鏡像を結像させる。

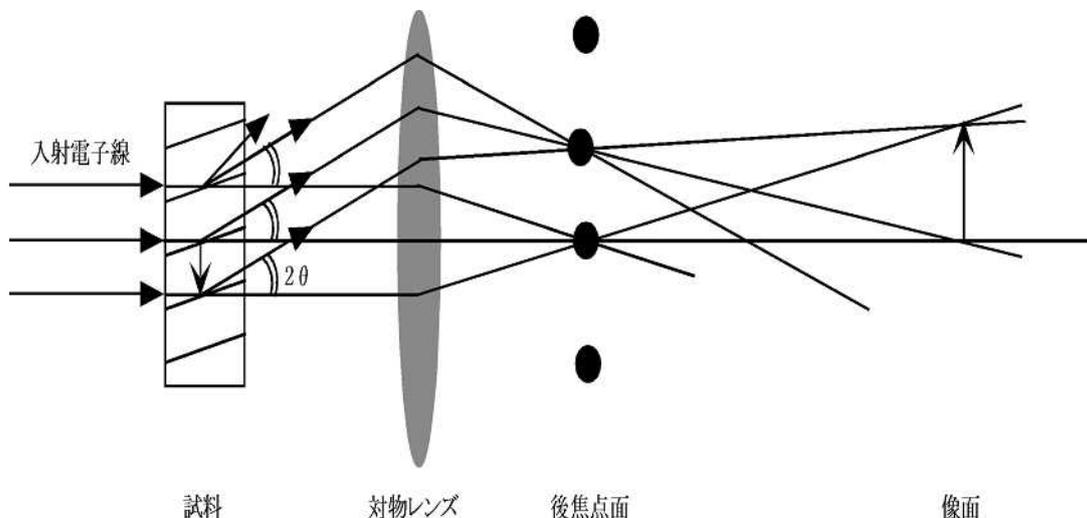


Fig 3.2.4 電子回折図形原理図

エワルド球が逆格子点 g_{hkl}^* を切ると (hkl) 面はブラッグ回折を起こす。試料とフィルムの上にレンズがない場合, ブラッグ回折を起こした回折波はフィルム上に投影される。これを回折斑点 (diffraction spot) という。 (hkl) 面 (面間隔 d_{hkl}) からの回折斑点と透過波の斑点 (direct spot) の距離 r_{hkl} は, フィルム上で

$$r_{hkl} d_{hkl} = L \quad (4 - 1)$$

の関係がある。ここで, λ は電子線の波長, L は試料とフィルム間の距離でカメラ長 (camera length) と呼ばれる。右辺の L は試料の物理的性質には

関係ない装置定数で、カメラ定数 (camera constant) と呼ばれる。電子顕微鏡では試料とフィルムの間に対物レンズ、中間レンズ、投影レンズの距離は異なるが、便宜上 L をカメラ長と呼ぶ。

立方晶に対しては、

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (a: \text{格子定数}) \quad (4 - 2)$$

で表されるから

$$r_{hkl} = \left(\frac{\lambda L}{a} \right) (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (4 - 2)$$

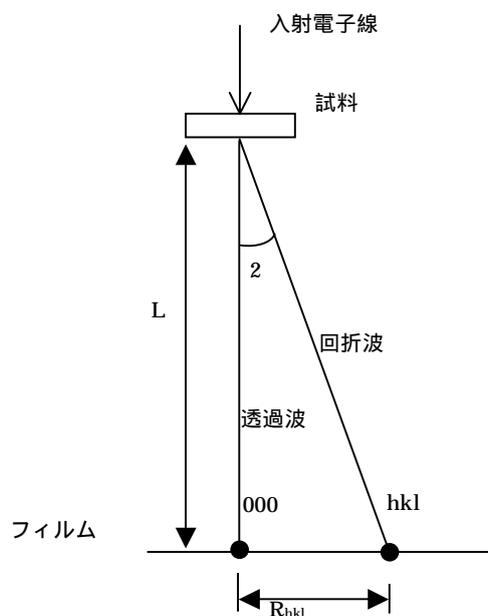


Fig 3.2.5 回折斑点の位置関係

3.3.3 結晶構造

➤ 結晶構造解析

結晶に入射したX線は結晶を構成する原子を振動させるので、結晶の原子からは、入射X線と同じ波長のX線が発生する。この発生したX線は、原子を中心とする球面波となる。隣り合った原子1、原子2を考えた時、この二つの原子から発生したX線波の位相が出発点の位置では完全に揃っていたとしても、ある地点 A に到達するまでに原子2で発生した波は 程余分な距離を進まなければならない。この の値が、もし波長の整数倍であれば、位相は完全に一致しているので、二つの波は強め合い、重ね合わせた合成波の振幅は2倍となる。またこの行路差は方向によって異なるので が $\lambda/2$ だけずれた値となる方向では位相は完全に逆転し、二つの波は打ち消しあい合成波の振幅はゼロになる。

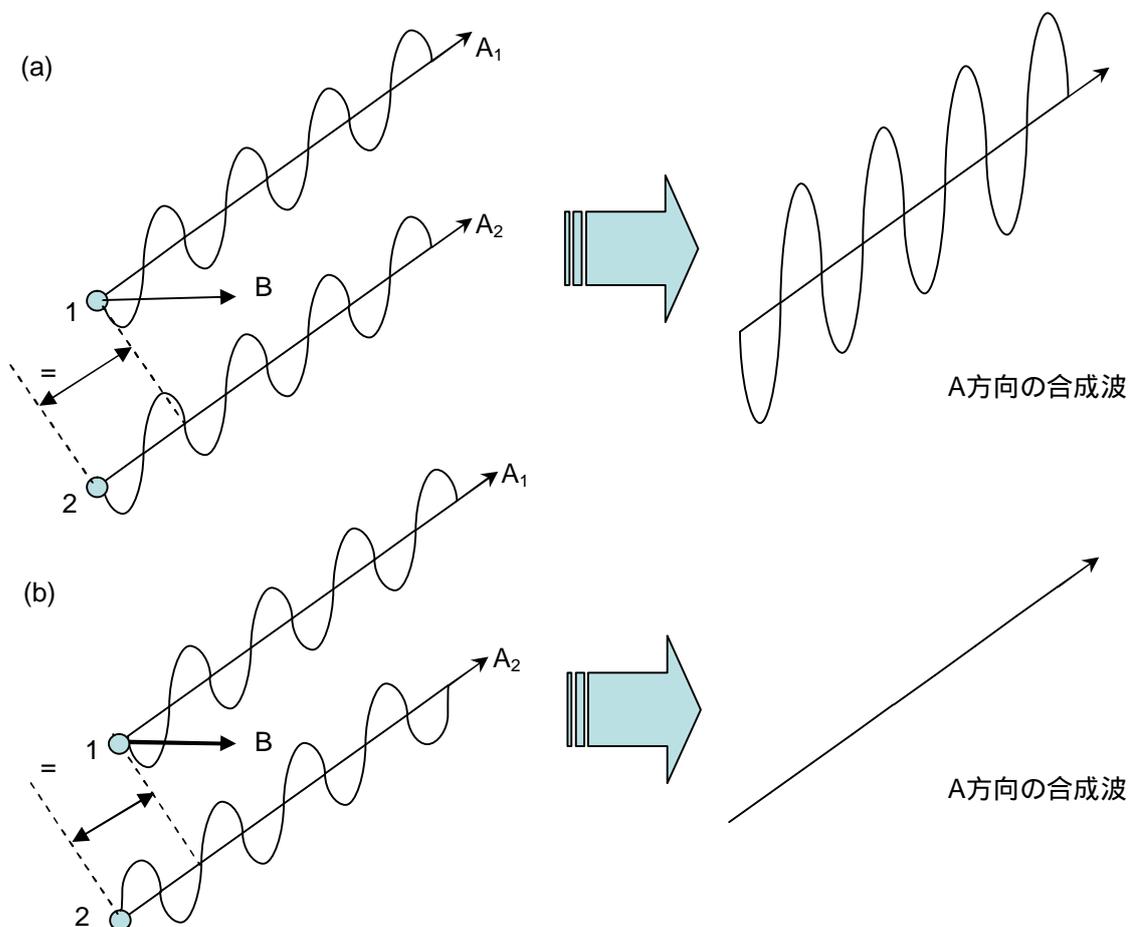


Fig 3.3.1 波の干渉と位相差

周期的に規則正しい配列をした原子からの散乱(Scattering) X線は、ブラッグ条件を満足する非常に限られた方向での位相の干渉を生じ、その散乱強度は非常に強い。一方ブラッグの条件を満足しないあらゆる方向では、散乱 X線は互いに弱めあう様に干渉するので、その強度は通常検知できないほど弱い。このような散乱を回折(Diffraction)と呼ぶ。

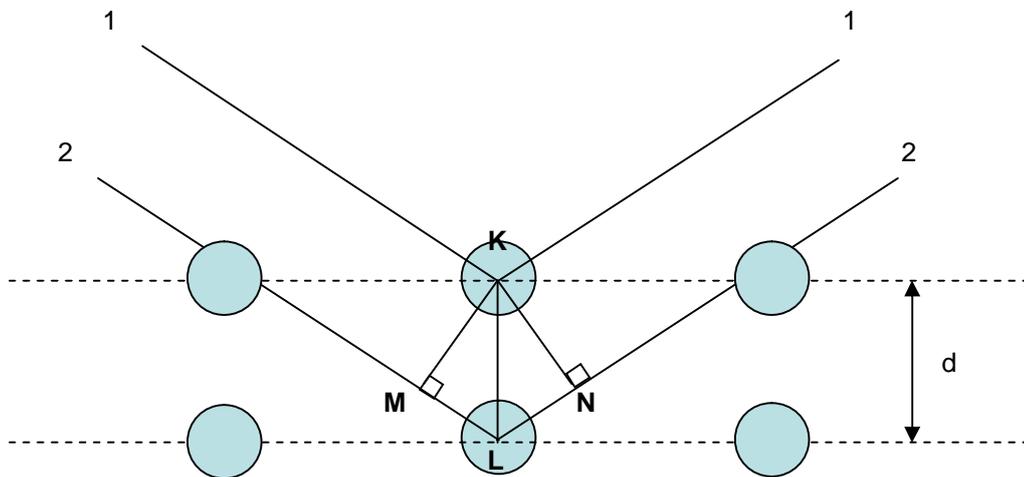


Fig 3.3.2 結晶による X線の回折

入射 X線 1 と 2 はそれぞれ原始 K、L で散乱され X線経路 1 K 1 と 2 L 2 の行路差は、 $ML + LN = d \sin \theta_1 + d \sin \theta_2$ で与えられる。この行路差は、P と K、あるいは S と L という同じ面に位置する原子によって散乱された X線の行路差がゼロであることからわかるように、S と P で同じ方向に散乱された X線の行路差にも等しい。もし仮にこの行路差が入射 X線の波長の整数倍ならば、すなわち

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

の関係を満足する場合、1 と 2 の散乱 X線の位相完全に一致する。この関係は W. L. Bragg によって定式化されたことから、「ブラッグの条件」と呼ばれている。言い換えると、X線を結晶に入射した場合に回折が起こるかどうかは、使用した X線がこの条件を満足しているかどうかによって決まる。

上記の式における n は反射(回折)の次数と呼ばれ、隣接する結晶面で散乱された X線の行路差を波長で表した場合の数に等しい。波長 λ と面間距離 d が固定されている場合、 $n = 1, 2, 3, \dots$ に対応して回折はいくつかの散乱角 $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ でおこる。一次の反射($n = 1$)は、隣接する結晶面で散乱された 1 と

2 のX線の位相が1波長ずれ、さらにその次の面とは2波長ずれている。この関係性が全ての結晶面について成立する。従って、結晶中のすべての原子によって散乱されたX線は完全に位相が一致しており、その結果、散乱されたX線は互いに強めあうように干渉し、Fig3.3.2 中に示す方向に回折波を形成する。一方、これ以外のすべての方向では、原子によって散乱されたX線は、位相が互いにずれているため弱めあい、消滅する。

結晶によるX線の回折現象は、鏡による可視光線の反射と非常に類似しているが、回折と反射は少なくとも3つの点で根本的に異なっている。

(1)結晶により回折されたX線は、入射X線に照射された全ての原子からの散乱X線によって形成される。可視光の反射は薄い表面層のみで起こっている。

(2)結晶による一定の波長をもった単色X線の回折は、ブラッグ条件を満足するような特定の入射角のみで起こる。可視光の反射は、あらゆる方向で起こる。

(3)鏡による可視光の反射はほぼ100%であり、反射によって入射光の強度は殆ど低下しない。一方、回折X線強度は、入射強度に比べ非常に小さい。

なお、X線でも約 0.1° 程度の非常に浅い角度で物質表面にX線を入射させると、可視光と同様に「反射」を起こす。この現象はX線の「全反射現象」と呼ばれ、表面構造や化学分析に応用される別の現象である。

X線回折装置を用いて測定される薄膜の結晶構造には3種類の光学系がある。本実験では、試料面に対して常に平行方向に存在する結晶成分を解析できる対称反射光学系を用いた。以下にその測定系を述べる。

【対称反射光学系】

対称反射光学系は結晶同定や回折プロファイルの精密測定に利用され、入射角度 θ と回折角度 2θ をリンクさせて走査する。従って、入射X線の分析深さ以上の試料厚があれば、回折に寄与する試料中の結晶体積が一定になる特徴を持っている。また、得られる情報は常に試料面に対して平行方向に存在する結晶成分のみである。

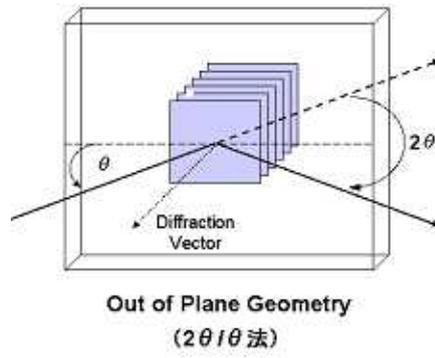


Fig 3.3 X線回折測定的光学系

第4章 実験結果

実験の流れ

実験の流れは以下の通りである。

1. 熱処理
 - 1.1 大気雰囲気中熱処理での連続 In-Situ 電気抵抗測定
 - 1.2 3 雰囲気(大気,水素および酸素)中熱処理での In-Situ 電気抵抗測定
2. キッシンジャー法
3. ホール効果測定
4. 電子顕微鏡(TEM)による結晶表面観察
5. X 線回折装置(XRD)による結晶構造観察

現在の ITO 薄膜の作製過程においては、熱処理というのはよりよい電気特性や低内部応力などを得るために重要な方法である。

ITO 薄膜において低抵抗率を実現するためには薄膜中の酸素欠陥、すなわち酸素空孔を多く形成する必要があるが、酸素空孔の増減による異常電気抵抗の変化を調べる為に、一般的な大気雰囲気以外にも水素、酸素の三雰囲気での熱処理を施した。水素雰囲気中熱処理の過程において酸素を積極的に還元することによって酸素空孔を多く形成することを狙い、逆に酸素雰囲気中熱処理では酸素空孔を減少させるねらいである。

また対照実験として SnO₂ を添加していない In₂O₃ 透明導電膜についても測定を行った。Sn が及ぼす導電性、及び電気抵抗への影響を調べることで、異常電気抵抗変化の際に薄膜内部で起こっている反応について、より詳細に考察できる為である。

ITO、及び In₂O₃ 透明導電膜を大気、水素、酸素の 3 雰囲気の下、熱処理温度を室温(R.T.) ~ 500 °C、昇温速度 3 °C/min で In-Situ 抵抗測定(比抵抗値の連続的な変化の測定)を行い、ITO 透明導電膜および In₂O₃ 透明導電膜における異常電気抵抗の有無、及び変化を調べた。

その比抵抗値変化の熱処理がある程度進んだ地点(ITO: 150 °C, In₂O₃: 200 °C)、それから比抵抗率が大きくピークを迎える地点(ITO: 220 °C, In₂O₃: 450 °C)、終端温度 500 °C の 3 点で熱処理を停止させその後急冷却させる。するとその膜の状態を維持したままの試料を得ることができるため、先の様にして得た透明導電膜についてホール効果測定、表面形状および結晶構造観察を行う。

水素雰囲気に関しては，両透明導電膜とも還元作用の過反応と見られる膜の劣化により，500 まで熱処理を施すことができない．測定限界温度である460 まで熱処理を施し，その後急冷却させ試料を得た．

4.1 電気的特性

4.1.2 大気雰囲気中での連続 In-Situ 電気抵抗測定

初めに異常電気抵抗変化が恒常的に発現するかを調べる為，大気雰囲気中熱処理を施した膜を，連続して In-Situ 電気抵抗測定し，一次熱処理と2次熱処理との比抵抗値の変化を測定した．ITO 及び In_2O_3 透明導電膜での測定結果を，以下 Fig4.1 に並べて示す．

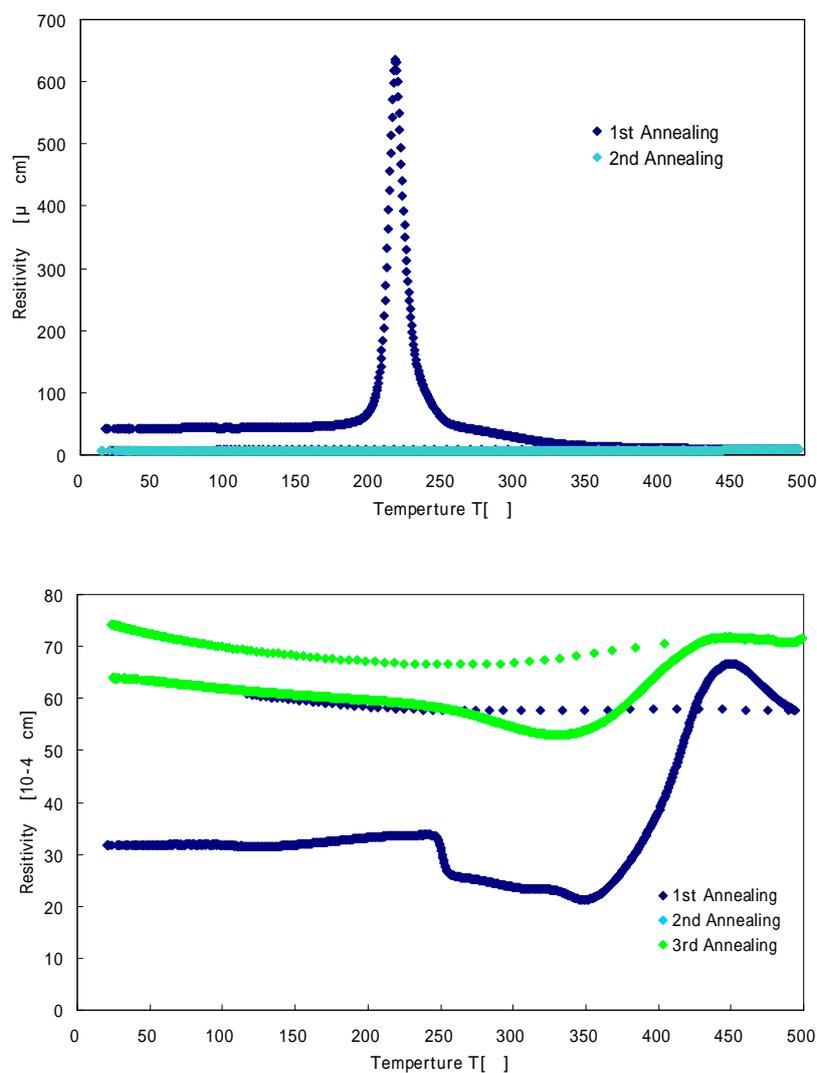


Fig4.1 1次および2次熱処理での比抵抗率の変化(上：ITO，下： In_2O_3)

In_2O_3 透明導電膜の 2 次熱処理時に、僅かな比抵抗率の上昇が見受けられる。1 次熱処理時の異常電気抵抗と上昇開始温度、及びピークトップ温度も似通っていることから、この抵抗変化は異常電気抵抗との関連性が伺える。

また 3 次熱処理以降は 2 次熱処理同様の形状を示すことから、2 次熱処理以降の抵抗変化は恒常的に発現するものであるということがわかった。

4.1.2 3 雰囲気中熱処理での In-Situ 電気抵抗測定

大気、水素および酸素の 3 雰囲気中熱処理における比抵抗率の関係を Fig. 4.2 に示す。

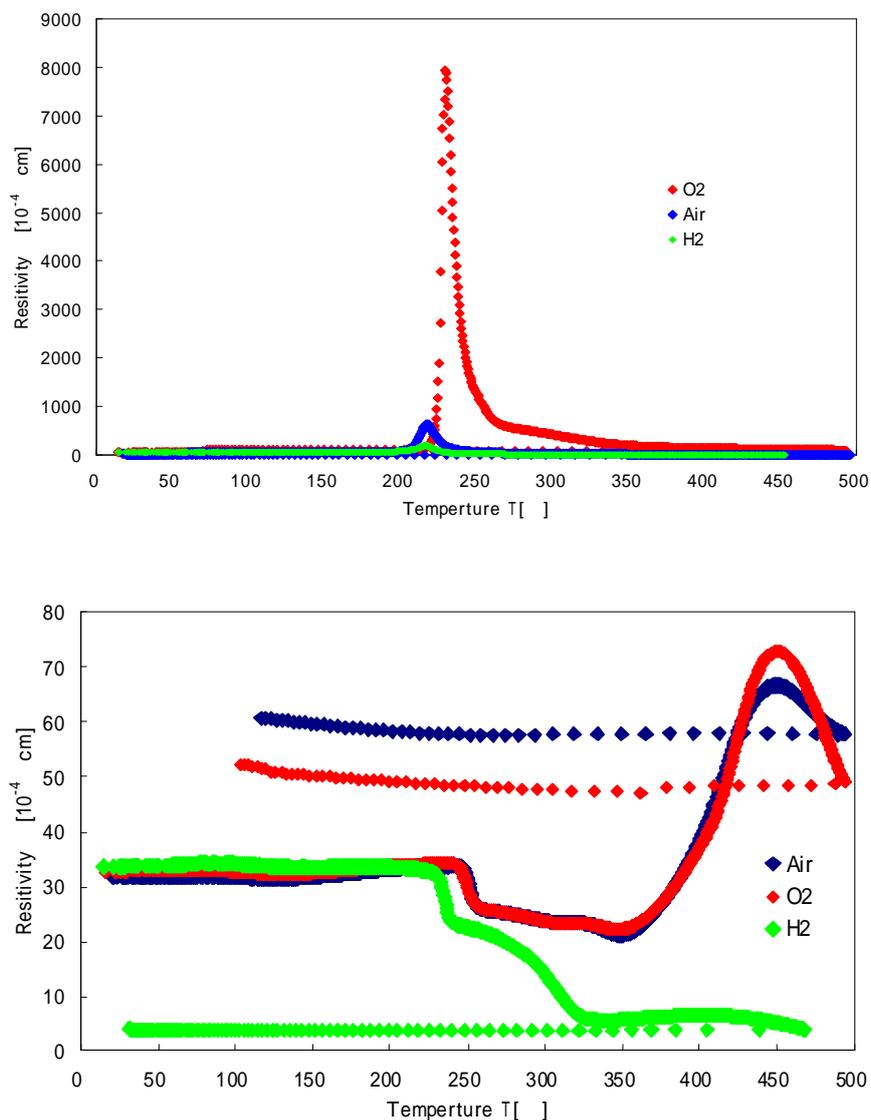


Fig 4.1.2 雰囲気の違いによる比抵抗率変化(上 : ITO , 下 : In_2O_3)

両透明導電膜ともピーク時の比抵抗値の大きさは酸素 > 大気 > 水素の順に推移している .このことから異常電気抵抗の発現には酸素が大きく関与していることがわかる .

4.1.3 ホール効果測定

実験の流れで述べたように、3点で熱処理を停止させ、急冷却させたものを測定試料とし、As-depo 時の薄膜も含め4点でのホール効果測定を行った。以下、Fig. 4.1.3.1 にホール移動度、Fig. 4.1.3.2 にキャリア密度の測定結果をITO、 In_2O_3 透明導電膜の順に並べる。

ただし In_2O_3 薄膜は、水素雰囲気中熱処理では450℃以降電気伝導が失われる為500℃に関しては、ホール効果測定は行っていない。非接触測定であるX線結晶構造観察、透過電子顕微鏡による結晶表面観察は行っている。

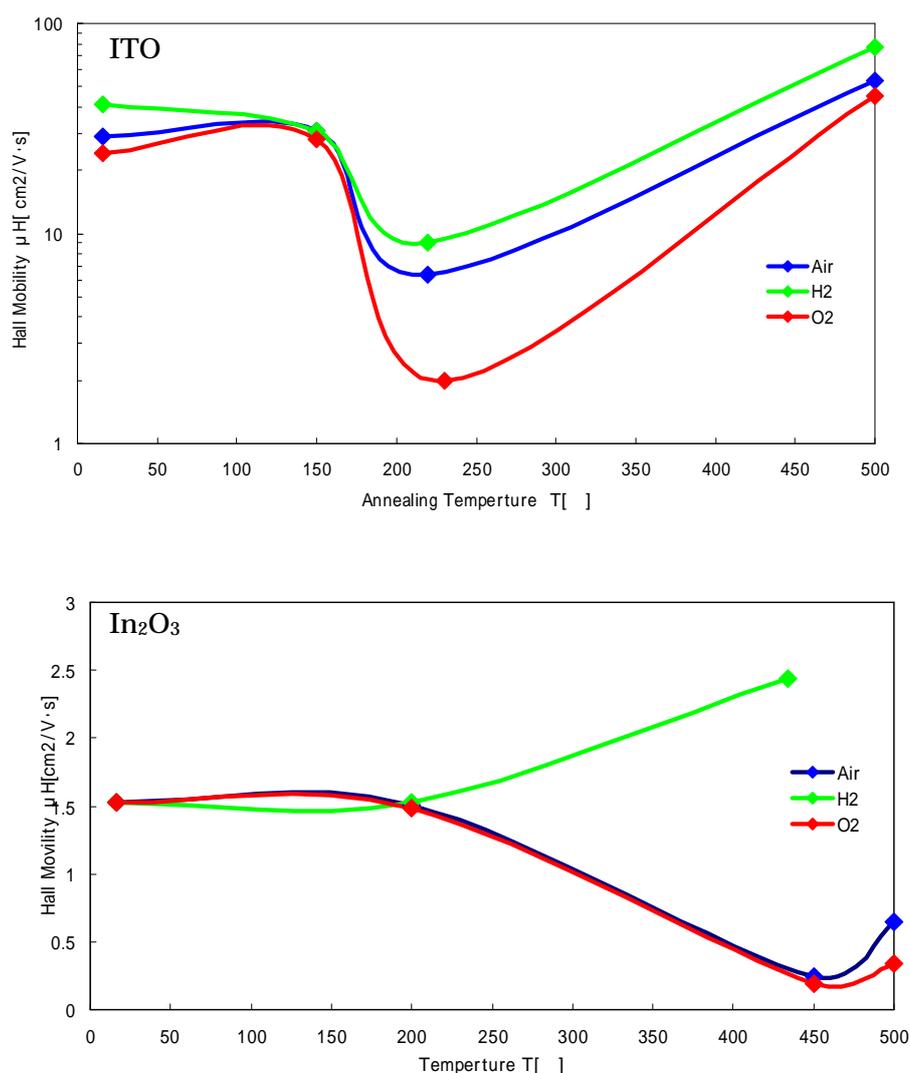


Fig 4.1.3.1 各雰囲気中熱処理でのホール移動度変化

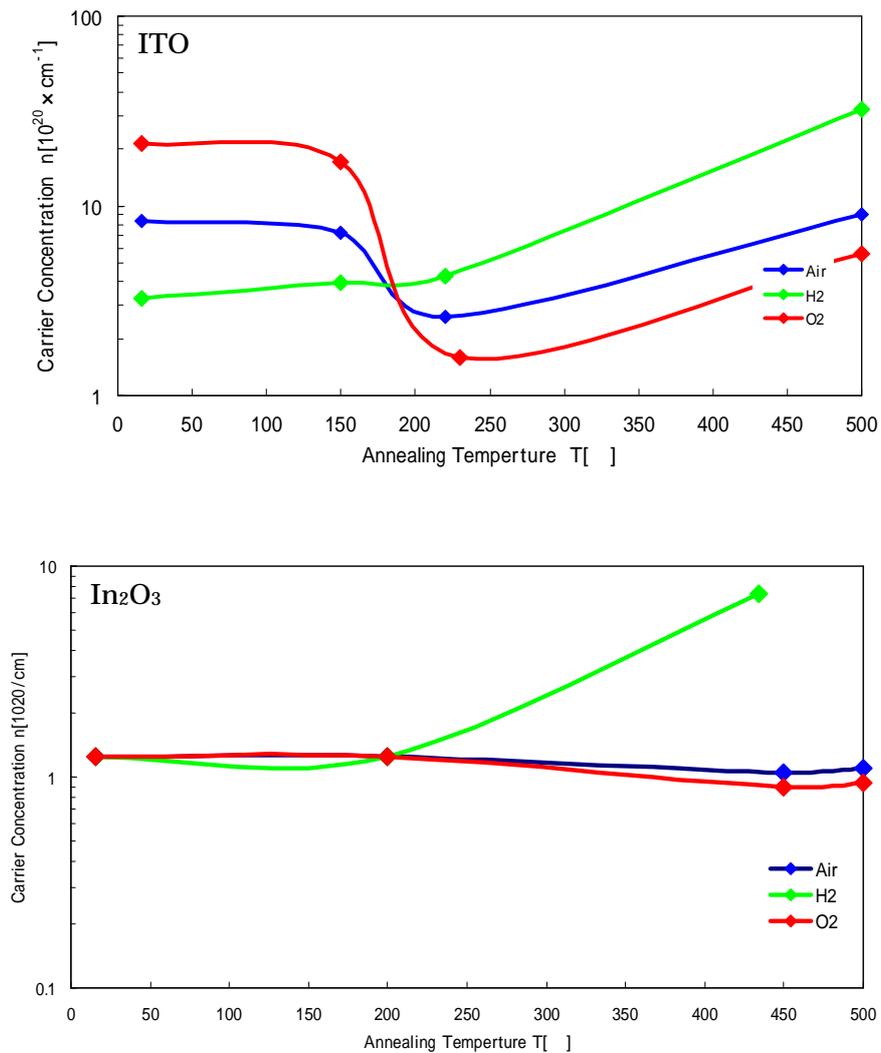


Fig 4.1.1.2 各雰囲気中熱処理でのキャリア濃度変化

Fig 4.1.3.1 ~ 4.1.3.2 に示すホール効果測定の結果をみると、いずれの雰囲気中処理でも異常電気抵抗時に大きくホール移動度、キャリア濃度が減少し、その後は処理温度が上げるにつれ上昇している。

この結果からホール移動度の低下、及びキャリア密度の減少が異常電気抵抗の発現と大きく関わっていることが見受けられる

4.1.4 キッシンジャー法による活性化エネルギーの測定

Fig 4.1.2 における比抵抗率上昇の原因を探るため，キッシンジャー法を用いて ITO 及び In_2O_3 薄膜内の活性化エネルギーを求めた．

以下に昇温温度変化のグラフを示す．

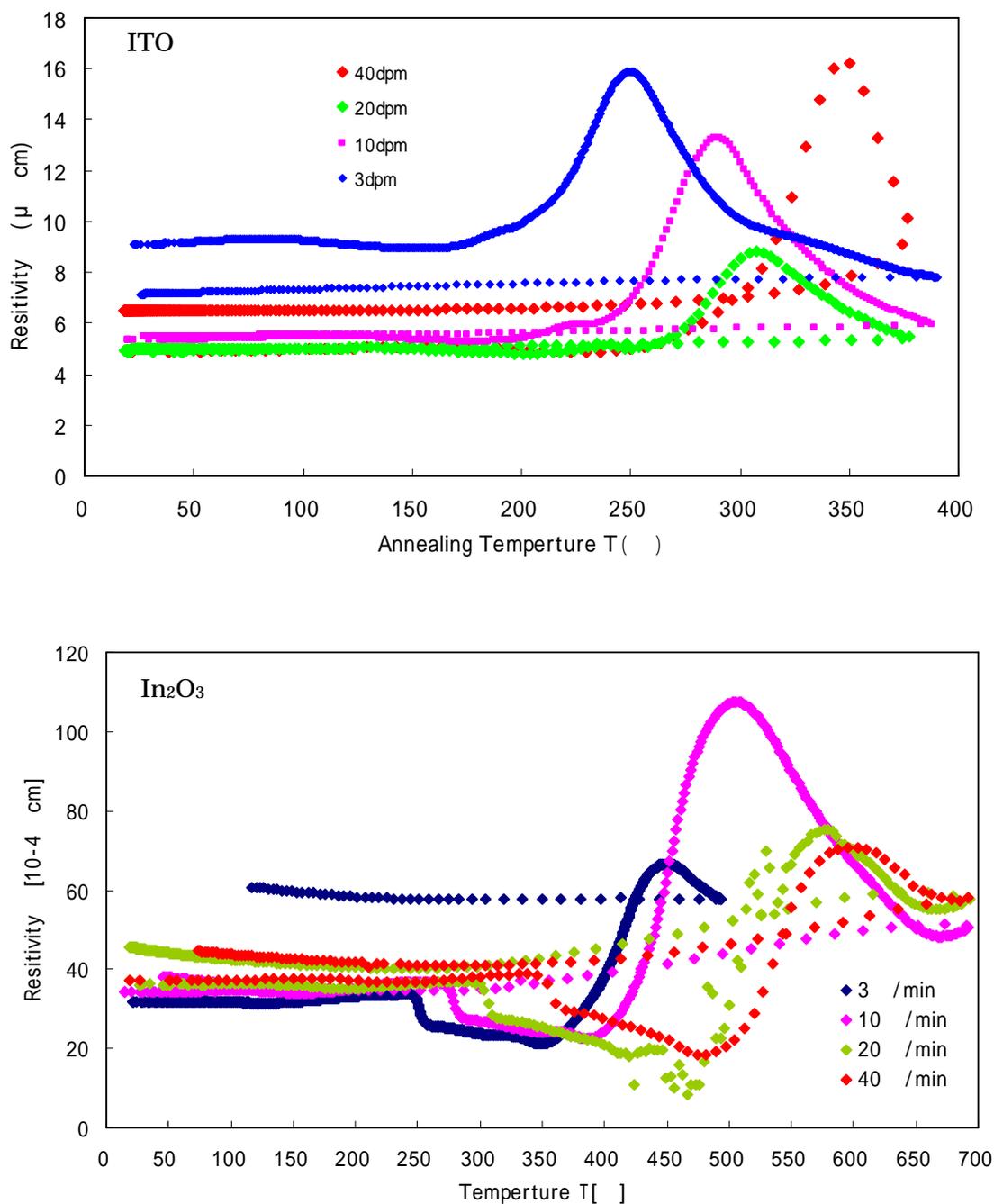


Fig 4.1.4 大気雰囲気中熱処理の昇温温度変化

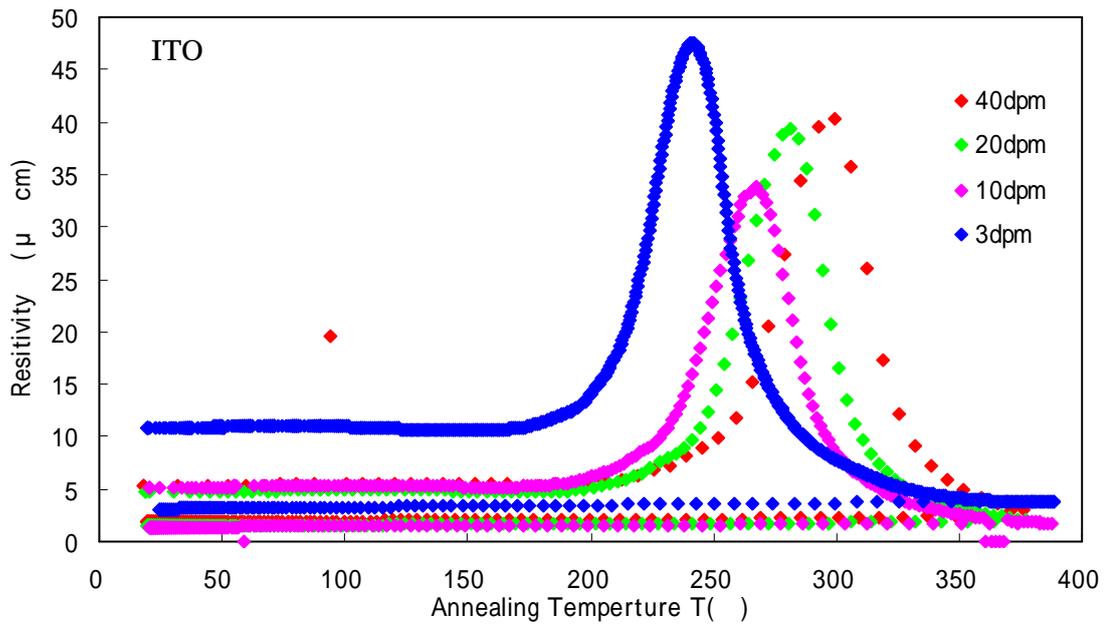
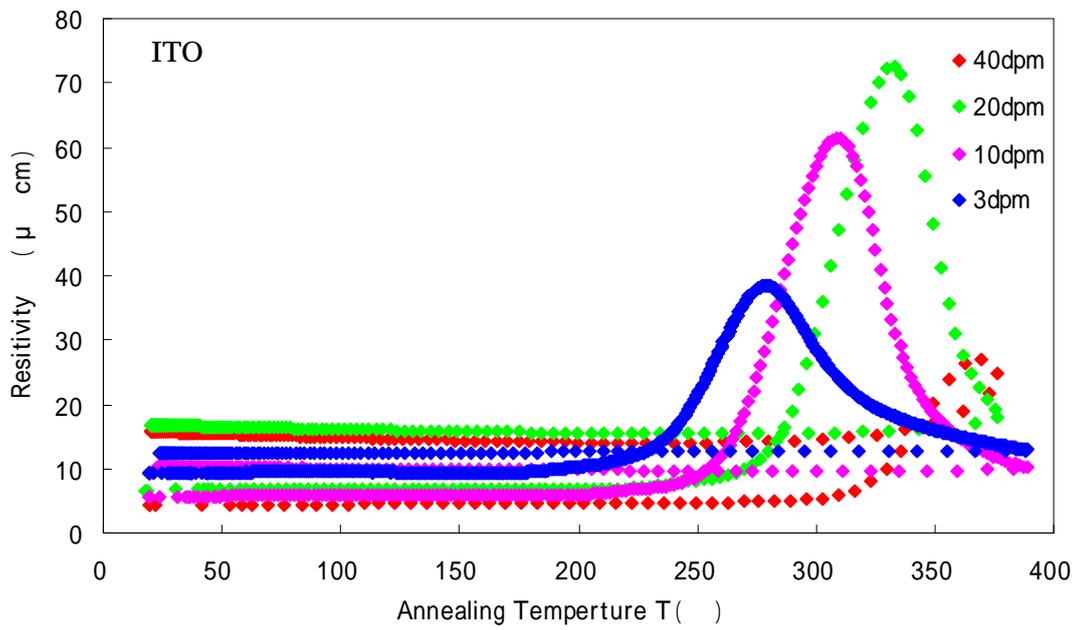


Fig 4.1.5 水素雰囲気中熱処理の昇温温度変化



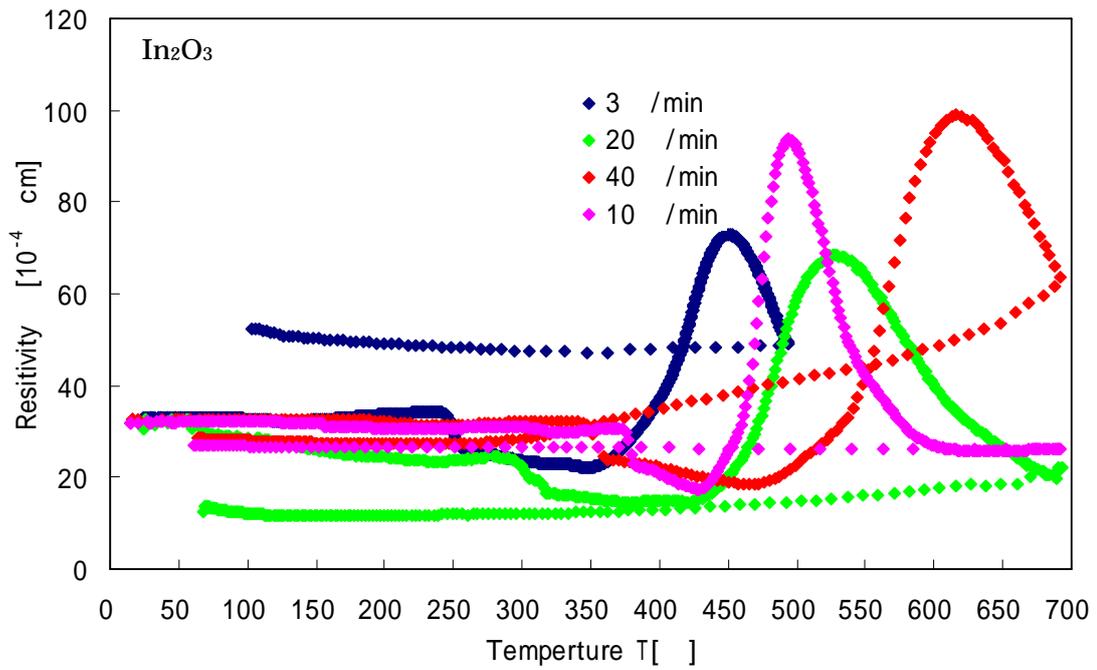
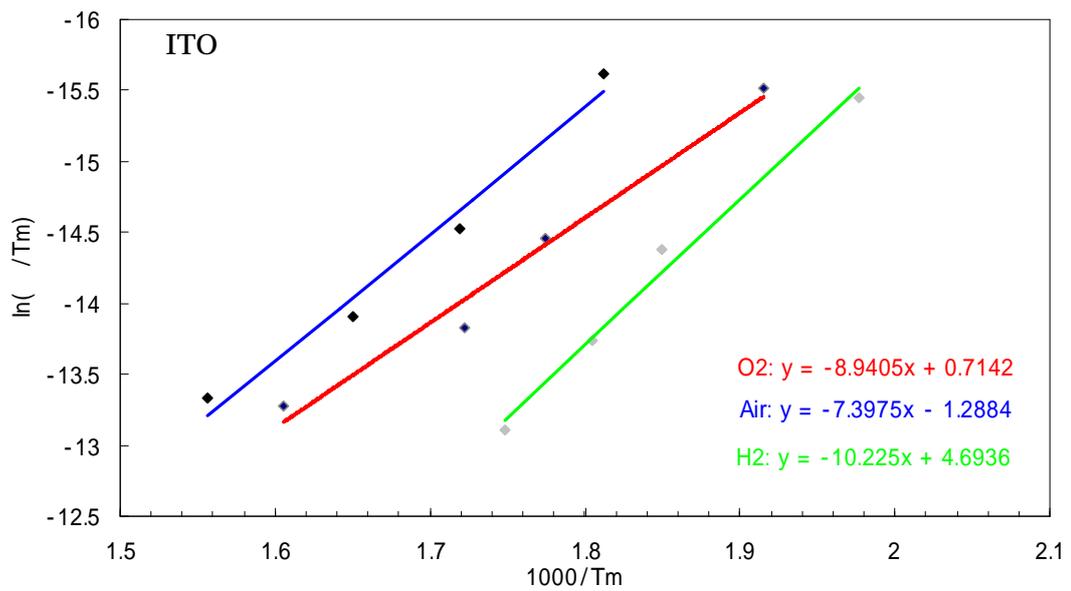


Fig 4.1.4 酸素雰囲気中熱処理の昇温温度変化
以上の昇温温度変化から勾配 を求めると以下ようになった .



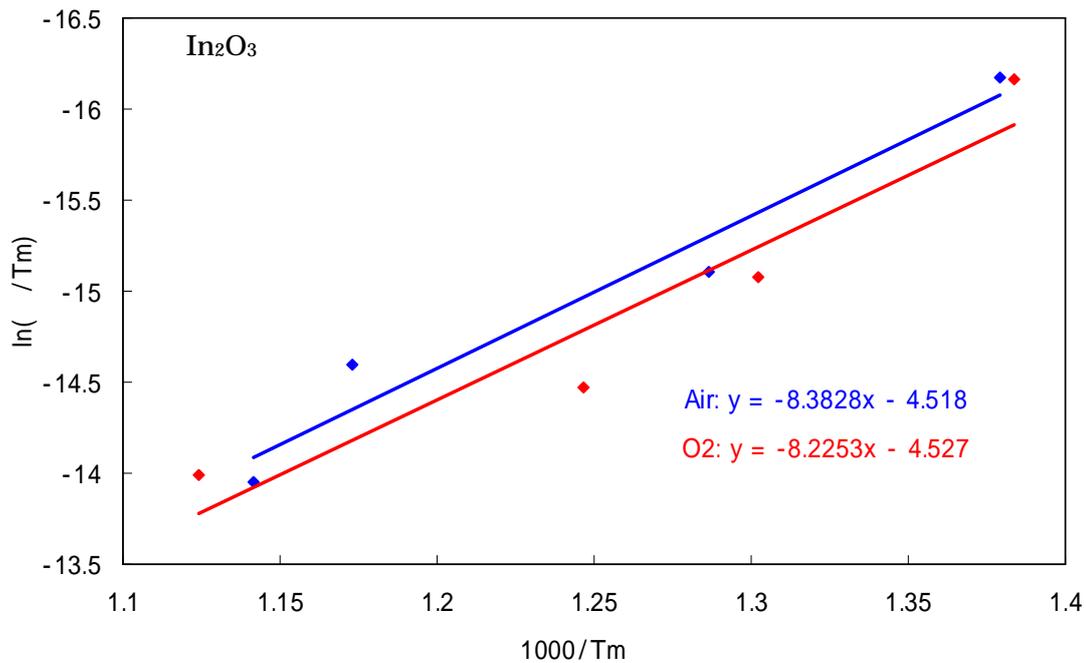


Fig 4.1.7 各雰囲気によるキッシンジャー法

この勾配 より比抵抗値ピーク時の活性化エネルギーは以下ようになった。

Table 4.1 比抵抗率ピーク時の活性化エネルギー

	Air	H2	O2
ITO	0.64	0.88	0.77
In_2O_3	0.72	-	0.70

各雰囲気中の両透明導電膜とも活性化エネルギーは1を下回っている。酸素欠損の活性化エネルギーは5eVであるので、この比抵抗率のピークの要因は酸素欠損の移動によるものではないことがわかる。

4.2 表面観察

一般に結晶粒径が大きくなると、結晶面での電子の拡散が減少し、キャリアである電子の移動度がスムーズに行われるため、移動度が増大し抵抗率が減少する要素と考えられる。ここでは、大気中雰囲気でのITO膜を室温～400℃まで変化させたときのITO薄膜の表面形状をFig 4.2.1に示す。

Fig 4.2.1 からITO薄膜ではR.T.では結晶粒の塊であった膜が熱処理温度150℃では結晶化し、さらに250℃、400℃と処理を進めるうちに結晶が肥大していることがわかる。 In_2O_3 薄膜でも同様グレインが成長し結晶化する過程が見てとれる。結晶粒が大きくなる原因は、成膜時に押し込められる様に堆積した小さな粒子が、適当な温度を与えることによって拡散し、次第に結晶粒と結晶粒の間隔が埋められ大きくなると考えられている。

ここで注目すべきことは異常電気抵抗時には結晶化がほぼ完了していることである。

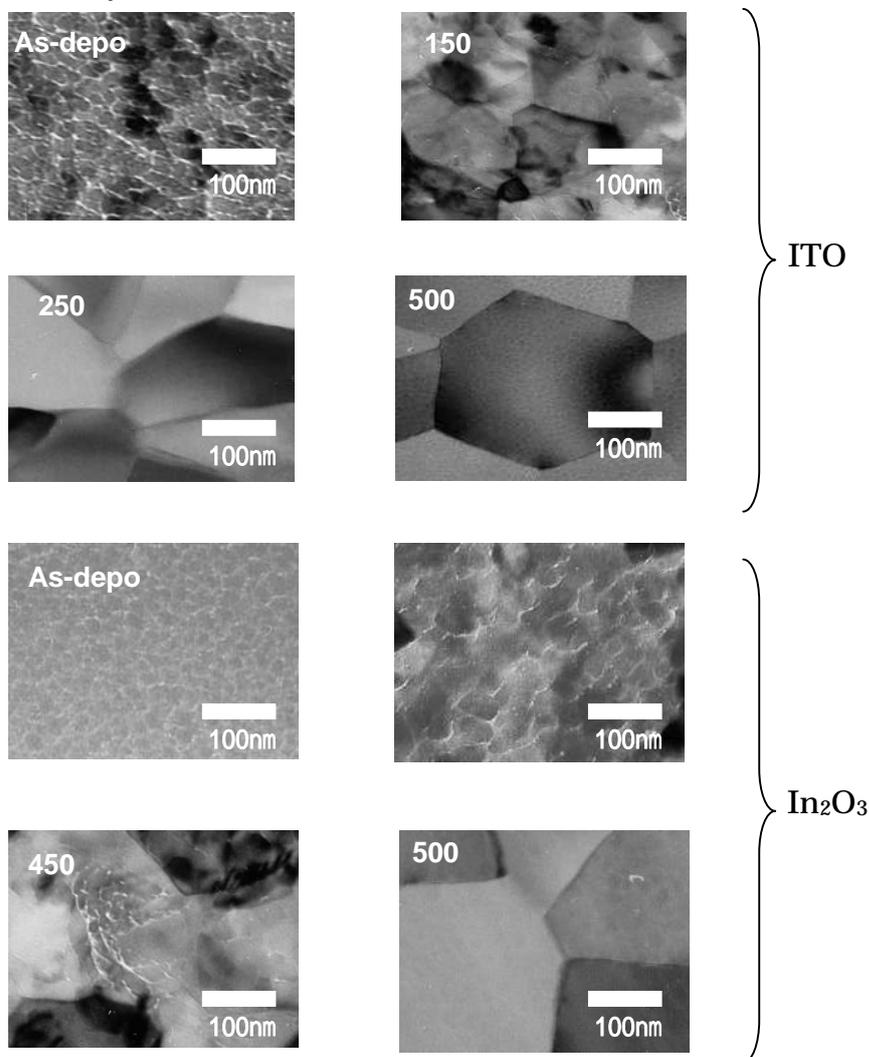


Fig 4.2.1 大気中熱処理後の In 系透明導電膜の表面形状

次に酸素雰囲気中で熱処理を施した結果を Fig 4.2.2 に示す .

Fig 4.2.2 にみられるように薄膜の酸素雰囲気中熱処理における表面形状では , 熱処理後の結晶粒が大きくなっていることが確認できる . ここでも異常電気抵抗時にはほぼ結晶化が完了している。

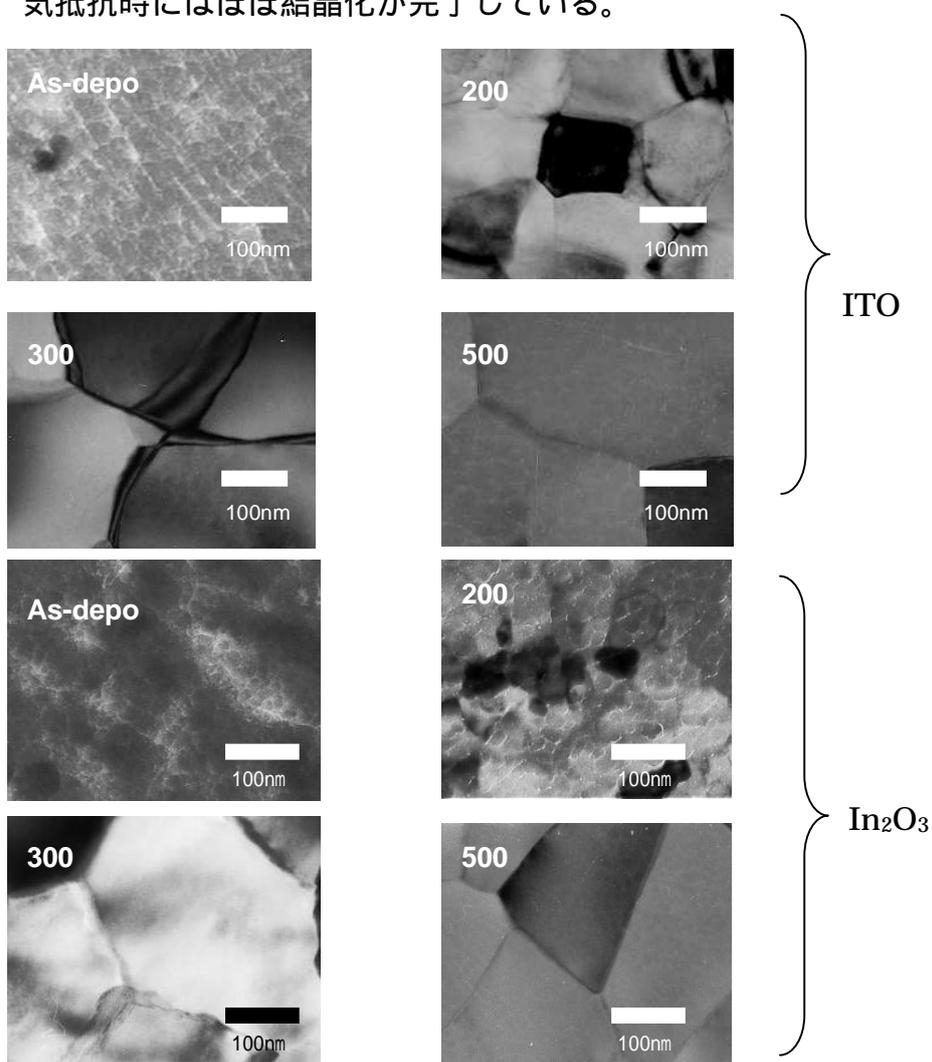


Fig 4.2.2 酸素中熱処理後の In 系透明導電膜表面形状

次に水素雰囲気中で熱処理を施した結果を Fig 4.2.3 に示す。
Fig 4.2.3 にみられるように、ある一定の大きさからの成長が見られないことが確認できる。

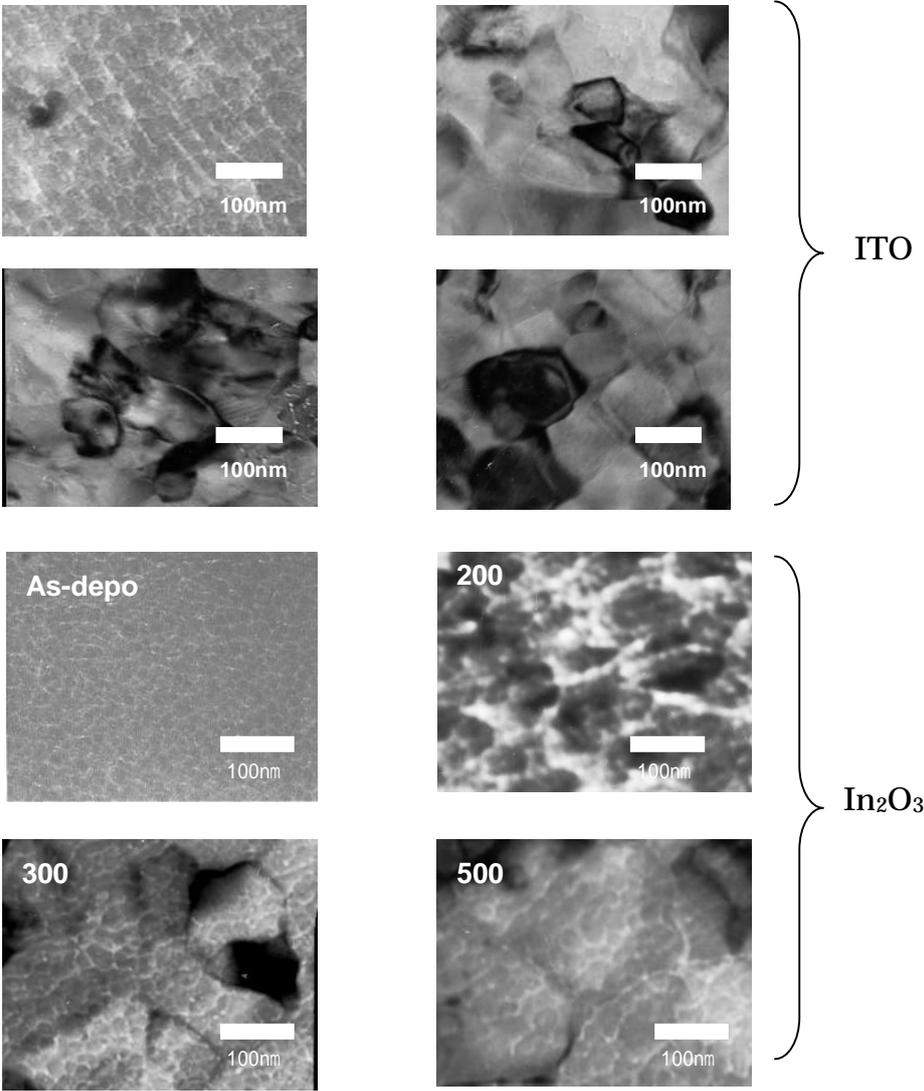


Fig 4.2.3 水素中熱処理後の In 系透明導電膜の表面形状

4.3 結晶構造

X線回折によって結晶構造を調べた。測定方法については『3.3.2の結晶構造測定』に示す。

【対称反射光学系による測定】

Fig4 .3 に薄膜の膜面に対して平行方向の結晶面を測定した結果を示す。ITO 薄膜はともに作製時にはピークが現れているものの、ピークが小さい、 $30 \sim 40^\circ$ にかけてブロードとなっていることから結晶質と非晶質の混在したパーシャル膜であることが窺える。In₂O₃ 薄膜に関しても、同様である。

両薄膜とも熱処理温度上げるに従って、ピークサイズが増大していることから結晶成長していることがわかる。

異常電気抵抗発現後もピークサイズが大きくなっていることから、異常電気抵抗の発現は、結晶成長によるものではないことがわかる。

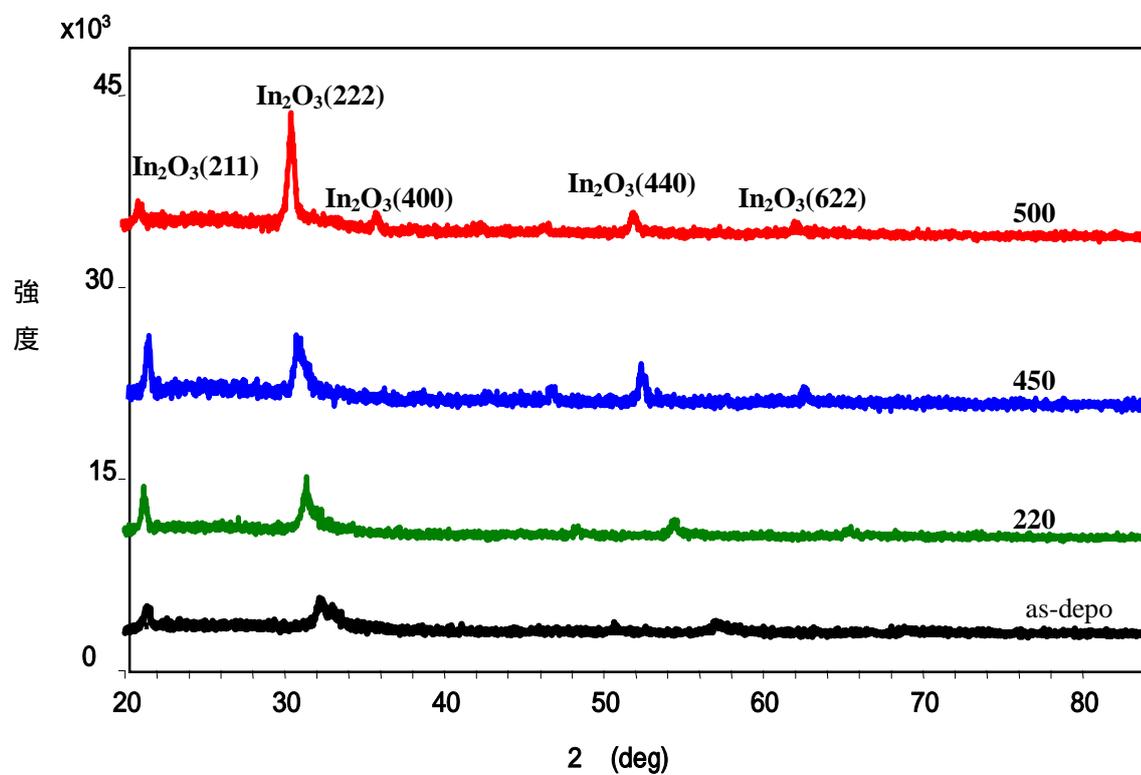
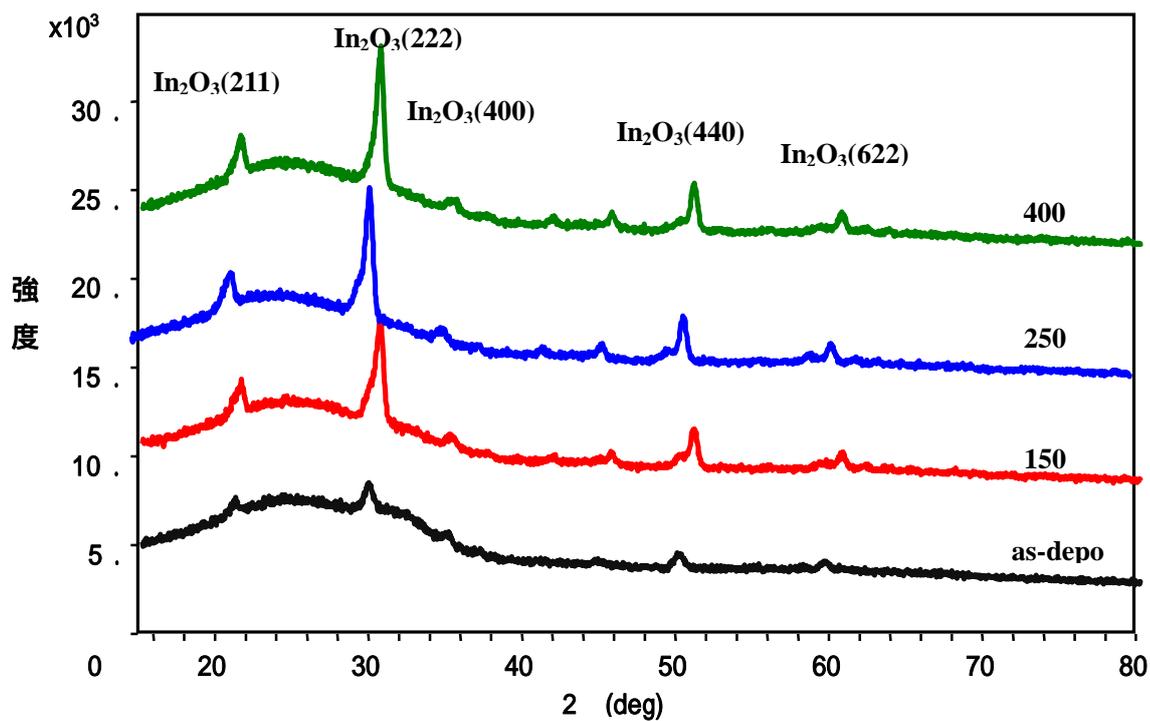


Fig 4.3.1 熱処理温度変化による結晶構造解析(大気雰囲気中)

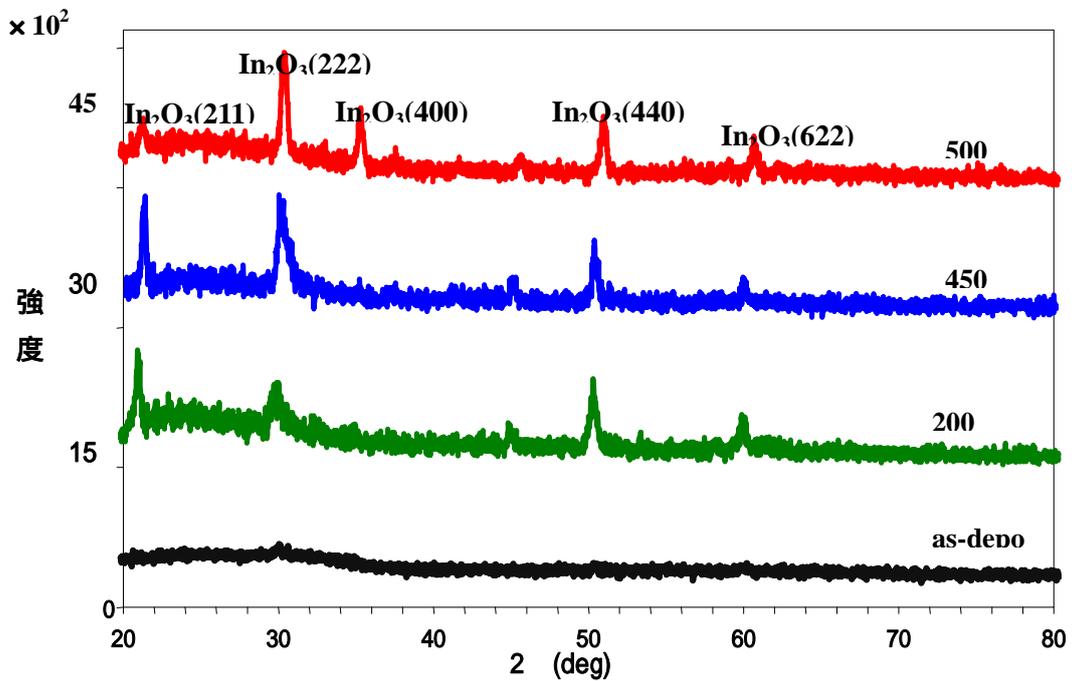
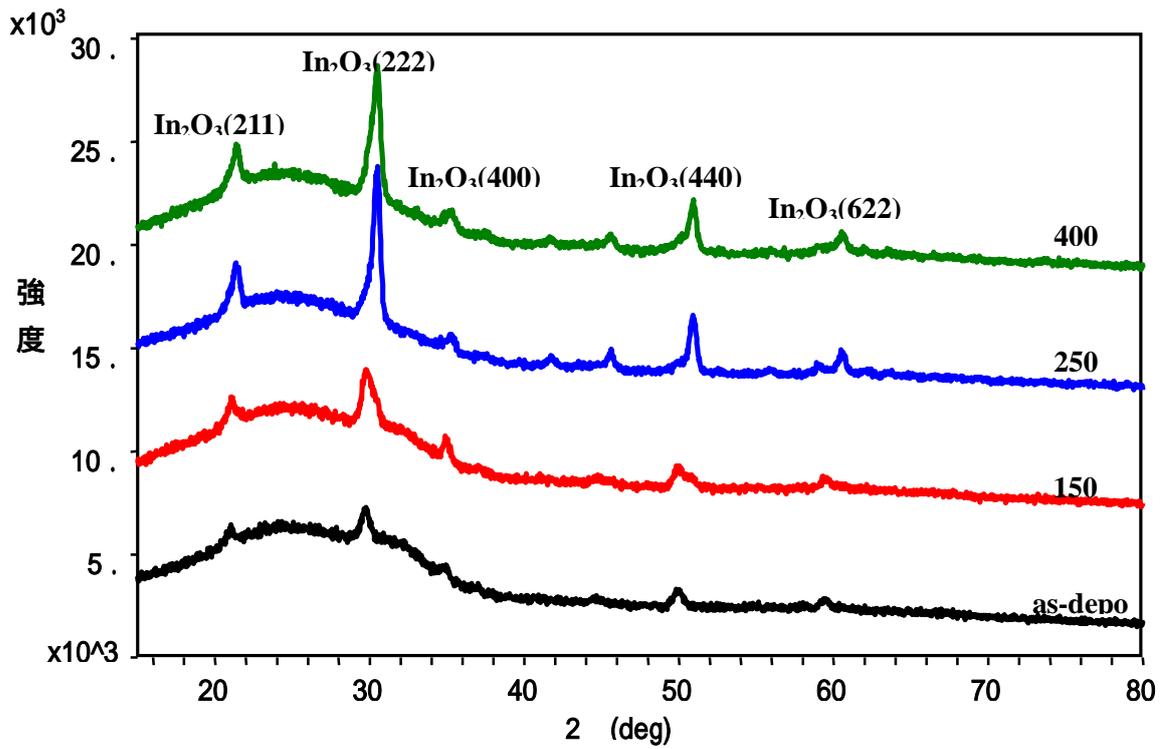


Fig 4.3.2 熱処理温度変化による結晶構造解析 (水素雰囲気中)

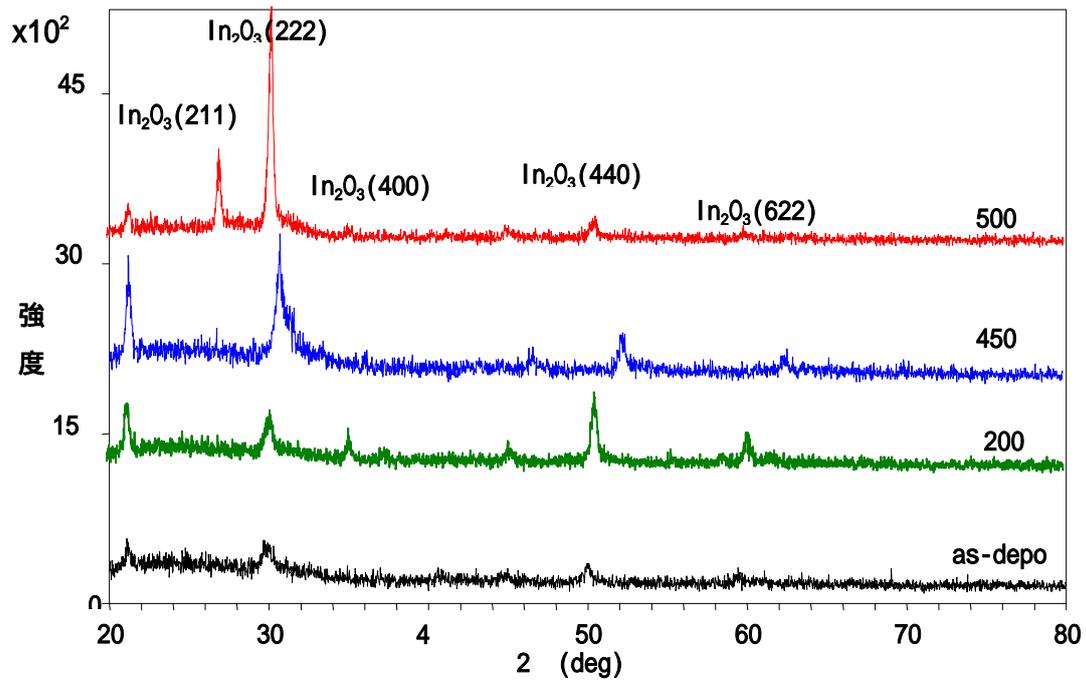
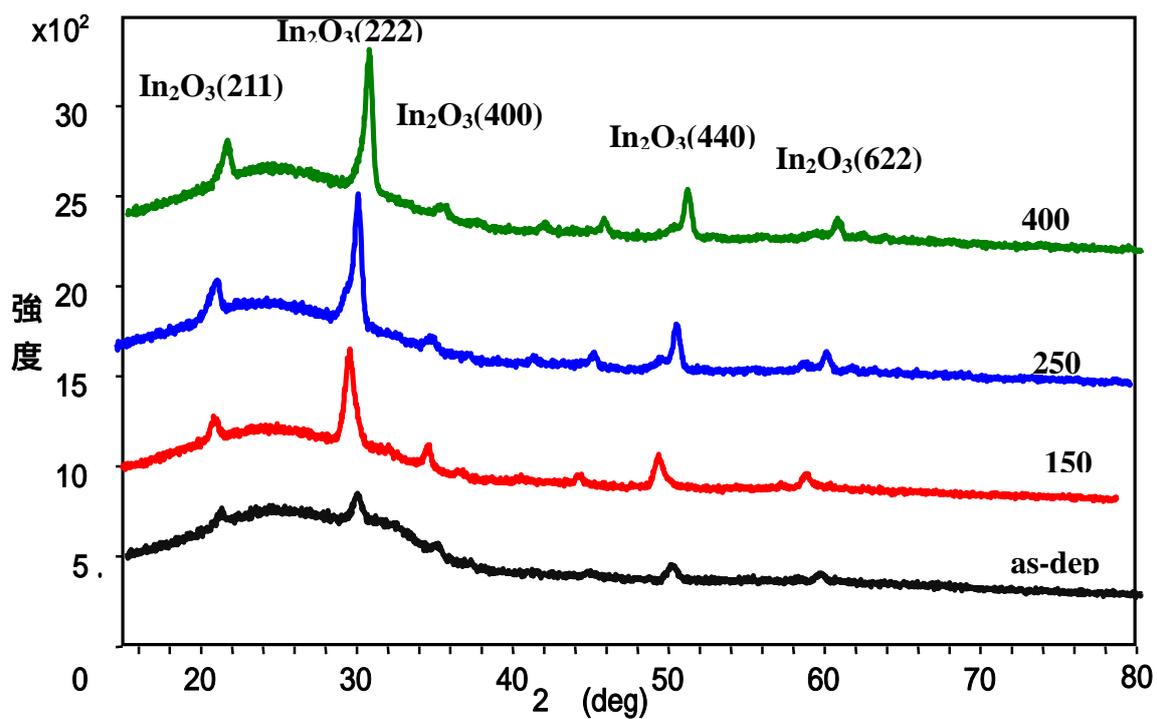


Fig 4.3.3 熱処理温度変化による結晶構造解析 (酸素雰囲気中)

第5章 考察

250 ~ 300 での異常電気比抵抗ピークの原因を考える。ITO 薄膜の導電機構は、主に In の Sn 置換と酸素空孔のイオン化によるそれぞれの電子放出によることが一般に知られているが、以下の事実も明らかにされている。すなわち、

ITO 膜では Sn が活性化して電子を放出しやすい構造として b サイトと d サイトの Sn 置換結晶構造が存在する。Sn 原子は非晶質相では中性で伝導に寄与せず、結晶質相で電子を放出し伝導に寄与する。大気中での電気抵抗の減少は主にイオン化した酸素空孔が関与する。中性 Sn- O_i クラスタ- (O_i : 侵入型酸素) の形成により電気抵抗が変化する。In 酸化物では非晶質と結晶質の構造による電子散乱の程度は金属非晶質膜と比べて極めて小さい。従って、これらの事実から、ITO 膜の熱処理で、そのキャリア濃度を減少させ、電気抵抗をあげる原因としては、中性 Sn- O_i クラスタ-の形成が考えられる。これらの中性クラスタ-の生成は、ITO 結晶構造の Sn 置換構造の b-サイトと d-サイトの酸素欠損位置に酸素原子が侵入し、この侵入型酸素 O_i と Sn 原子との結び付きにより中性クラスタ- ($2Sn_{In}^+ O_i^{2-}$)^x が生成されると考えた。

その後、電気伝導度の酸素分圧依存性や Sn 添加濃度依存性等の実験、及び X 線と中性子線回折や EXAFS 等の解析により ITO 膜の格子欠陥構造としてこれら中性クラスタ-の存在が広く受け入れられている。さらに計算により Sn⁴⁺ イオンは侵入型酸素イオンと比較的緩やかに結合していることや、特に b サイトの置換 Sn イオンが優先的に侵入型酸素と結び付きやすいことが明らかにされている。それ故、異常電気抵抗のピークを示す反応の活性化エネルギーが両透明導電膜とも 0.6-0.7eV と酸素の拡散エネルギー (約 5eV) と比べて極めて低いことを考慮すると、ITO 薄膜内で Sn と酸素による局所的な再配列により中性クラスタ- ($2Sn_{In}^+ O_i^{2-}$)^x が生成され、そのことによりキャリア電子が失われ比抵抗が異常に増大したと考えられる。In₂O₃ 薄膜も異常電気抵抗が大気、酸素の両雰囲気中熱処理のみ発現し、その原因が中性 In- O_i クラスタ-によるものと考えるのが妥当である。酸素原子は、先に述べた Sn 置換構造のみならず、In 格子にも侵入し、中性 In- O_i クラスタ-を生成する。ただし、生成に ITO は異常電気抵抗発現温度が 250 であったのに対し、In₂O₃ は 450 と In- O_i クラスタ-の生成には高エネルギーが必要であることがわかる。また電気抵抗値の上昇幅の小ささ、キャリア濃度の減少幅の小ささが、ITO で生成される Sn クラスタ-に比べ、キャリアの吸収・放出が少ないことを示している。

以上の考察から中性クラスタ-生成反応式は次の如く表せる⁽⁴⁾ (ここで x は中性を意味する)。

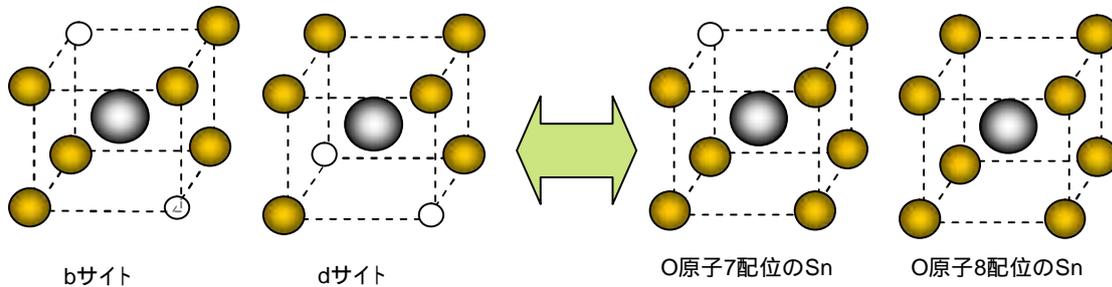
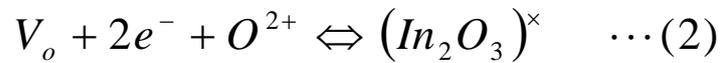
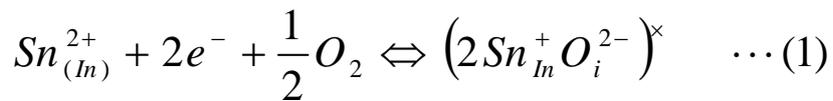


Fig5.1. 中性クラスターの生成

上記反応式を用いて異常電気比抵抗ピーク形成機構を説明すると、酸素雰囲気中ではb-サイトの酸素空孔の位置に、酸素が格子間原子として入りSnイオンと結びつくとSnサイトは中性化し、クラスターとなる。その際に電子が失われるために比抵抗率が上昇する。しかしSnとOは緩やかに結合していることから、高温化ではそのクラスターが(1)式の左側への反応で解離することにより、電子が放出されるため比抵抗が減少し、その結果、異常電気抵抗のピークが形成されると考えられる。さらに高温になるとITO膜は試料全体が完全結晶化で化学量論的な安定構造となるため、これ以後の熱処理サイクルでは酸素の結合と解離による異常電気比抵抗ピークは現れない。

第6章 結言

本研究をまとめると以下ようになる。

非晶質 IT0 および In_2O_3 透明導電膜に大気、酸素、水素雰囲気中で熱処理を施すと IT0 薄膜では 250 ~ 300 、 In_2O_3 薄膜では 300 ~ 450 で異常な電気比抵抗のピークが認められ、それらの異常電気抵抗ピークは試料全体が結晶化後の結晶成長中に起こる。

異常な電気抵抗ピークを生じさせる組織変化の活性化エネルギーの値として 0.64 ~ 0.88eV の低い活性化エネルギーを得た。異常電気比抵抗ピーク形成の伝導機構の原因は、酸素と Sn の局所的な再配列により、Sn サイトがクラスター化し、電子が放出されなくなったため比抵抗が上昇し、高温化では逆にクラスターが解離することによって電子が放出され比抵抗率が減少する。

高温下では In 格子内にも酸素原子が侵入し中性クラスターを生成する。ただしその生成数は少ない。

完全結晶化後は化学量論的安定構造となるため、加熱冷却の熱サイクルにより異常比抵抗ピークは現れず、電気抵抗は可逆的に変化する。

参考文献

1. F. T. J. Smith and S. L. Lyu, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2388-2394.
2. D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, and C. O. Yang, *J. Appl. Phys.* **85**, No. 12 (1999) 8445-8450.
3. H. Morikawa and M. Fujita, *Thin Solid Films*, **359**(1999) 61-67.
4. T. O. Mason, G.B. González, J.-H. Hwang and D. R. Kammler, *Phys. Chem. Phys.* **5**(2003) 2183-2189.
5. M. Quaas, C. Eggs, and H. Wulff, *Thin Solid Films* **332**(1998) 277-281.
6. 日本学術振興会、透明酸化物・電子材料第 166 委員会編：透明導電膜の技術、オーム社 (1999) 89.
7. J.L. Vossen, J.J. Óneill, Jr, *RCA Review* **29** (1968) 149
8. NIMS 拡散データベース
9. D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, 2002/2008, pp.9-57-9-56.
10. Cleva W. Ow-Yang, Doren Spinner, Y. Shigesato, And David C. Paine, *J. Appl. Phys.* **82**(1) (1998) 145-154.
11. H. Wulff, M. Quass, H. Steffen, and R. Hippler, *Thin Solid Films*, **377-378** (2000) 418-424.
12. J.R. Bellingham, W.A. Phililips and C. J. Adkins, *J. Phys.:*, *Condens. Matter* **2** (1990) 6207-6221.
13. T. A. Gessert, D. L. Williamson, T. J. Coutts, A. J. Nelson, K. M. Jones, R.D. Dhere, H. Aharoni, P. Zurcher, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (1987) 1314-1315.
14. Y. Shigesato, D. C. Paine, *Appl. Phys. Lett.* **62**(1993) 1268-1270.
15. H. Morikawa and M. Fujita, *Thin Solid Films*, **339**(1999) 309-313.
16. G. Frank and H. KÖstlin, *Appl.Phys.A.* **27**(1982) 197-206 .

17. Ph. Parent, H. Dexpert, and G. Tourillon, *J. Electrochem. Soc.* **139**, No.1, (1992) 276-281.
18. C. H. L. Weijtens, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3432-3434.
19. O. Warschkow, D. E. Ellis, G. B. Gonzalez, and T. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003)1700-1711 .

謝辞

本研究を進めるにあたり懇切丁寧にご指導を承りました、本研究室教授 高山新司先生には心から御礼申し上げます。

また、透明導電膜研究の先輩である北野智久氏、研究だけでなく就職活動時にお世話していただいた上田恵氏、本研究の共同研究者である後輩の横手貴元君、紫籐大樹君に深く感謝いたします。

3年もの間、ありがとうございました。