

重水素添加スパッタリング法を用いた低温製膜
ITO の格子欠陥と電子物性に関する研究

羅 蘇寧

目 次

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.1.1 本研究の背景	1
1.1.2 本研究の目的と意義、新規性	2
1.2 本研究の概要	4
第2章 ITOの電子構造と薄膜作製法	6
2.1 緒言	6
2.2 In_2O_3 の結晶構造と電子構造	8
2.3 ITOの電子構造と電気的特性	14
2.4 ITOの光学的特性	16
2.5 ITO薄膜の作製法	18
2.5.1 DCスパッタリング法	18
2.5.2 RFスパッタリング法	19
2.5.3 マグネトロンスパッタリング法	20
2.5.4 イオンビームスパッタリング法	22
2.5.5 熱電子プラズマスパッタリング法	22
2.6 結言	25
第3章 プラズマスパッタリング法によるITOの低温製膜	28
3.1 緒言	28
3.2 熱電子励起プラズマスパッタリング装置	29
3.2.1 装置の概略	29
3.2.2 各部の詳細	30
3.3 アルゴンをスパッタリングガスに用いたITOの低温製膜	38
3.3.1 ガス圧とITO膜の抵抗率および製膜速度	39
3.3.2 ターゲット電圧とITO膜の抵抗率および製膜速度	39
3.4 重水素添加スパッタリングガスを用いたITOの低温製膜	41
3.4.1 重水素添加スパッタリングガスを用いた低温製膜ITO	41
3.4.2 低温製膜ITOの電気的特性に対する重水素の添加効果	43
3.5 結言	46

第4章 重水素添加スパッタリングガスを用いた低温製膜ITOの格子欠陥	48
4.1 緒言	48
4.2 ITO試料の作製と光学的特性および電気的特性	53
4.2.1 重水素添加スパッタリングガスを用いた試料作製	53
4.2.2 低温製膜試料の光学的特性	54
4.2.3 低温製膜試料の電気的特性	56
4.2.4 重水素添加量と光学的特性および電気的特性	57
4.3 ラザフォード後方散乱法－弾性反跳検出分析法による低温製膜ITO 試料の酸素欠損と格子間位置に侵入した重水素の定量	59
4.3.1 ラザフォード後方散乱法－弾性反跳検出分析法	59
4.3.2 ラザフォード後方散乱法による酸素欠損の定量	60
4.3.3 弾性反跳検出分析法による重水素の定量	63
4.4 X線回折法による低温製膜ITO試料の構造解析	67
4.4.1 X線回折法による結晶性評価	68
4.4.2 低温製膜試料の酸素欠損	70
4.5 フォトルミネッセンス法による低温製膜ITO試料の酸素空孔と 電子状態	71
4.5.1 発光スペクトルと励起スペクトル	71
4.5.2 酸素空孔と電子状態	73
4.6 超伝導量子干渉素子磁束計を用いた低温製膜ITO試料の キャリアー密度評価	74
4.6.1 低温製膜試料の対電子密度	74
4.6.2 フェルミ準位に励起されている電子の密度	76
4.6.3 重水素添加量とキャリアー密度	80
4.7 X線光電子分光法による低温製膜ITO試料の格子間位置侵入水素と 結合した酸素の解析	81
4.7.1 低温製膜試料の内殻電子スペクトル	81
4.7.2 低温製膜試料の価電子帯スペクトル	86
4.7.3 In_2O_3 結晶の第一原理電子構造計算	88
4.7.4 電子スペクトルと電気的特性	90

4.8	電子顕微鏡を用いた低温製膜ITO試料の表面形態と微細構造の解析	92
4.8.1	二次電子顕微鏡を用いた表面形態観察	92
4.8.2	透過電子顕微鏡を用いた微細構造解析	94
4.8.3	走査型透過電子顕微鏡を用いた元素分布解析	98
4.9	結言	100
第5章	結論	105

第1章 緒論

1.1 緒言

1.1.1 本研究の背景

ITOと略称されるSnをドーピングした In_2O_3 の薄膜は SnO_2 や ZnO などの透明導電膜よりも抵抗が低く、透明性が高い。また、ガラス基板に対する接着力、耐酸性や耐アルカリ性も良好であり、適切なエッチャントを用いれば高速で良好なパターン抜きも可能であることからディスプレイ装置や太陽電池の透明電極として実用されている。このような事情からITO透明導電膜に関して既に刊行されている個々の原著論文や関連の単行本、技術資料などは極めて膨大であり、枚挙に暇がない。そのため本論文中の議論の展開に特に重要な役割を果たす原著論文のみを引用文献として取り上げることとしたが、ここで引用した論文の他は取り上げる価値が無いと言うわけでは決して無い。

さて、低抵抗で透明な In_2O_3 膜はガラス基板上に金属Inを真空蒸着し、その後酸素中でアニールすることにより作製されたとのことであるが、この In_2O_3 膜の電気伝導性は酸素欠損によるものである[1]。ITO膜の形成法として噴霧熱分解(スプレーパイロリシス)法、真空蒸着法、直流スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、化学蒸気堆積(CVD)法などが用いられていることは既によく知られているところである。殆どの場合にはガラスが薄膜の形成基板として用いられているが、これはITO膜の実際の用途からして当然と言えよう。勿論、ガラス基板上での製膜ならば薄膜堆積時の基板加熱や堆積後の酸素雰囲気中での熱処理(ポストアニール)が可能であり[2]、実用に供するための低抵抗透明化処理を比較的容易に施すことができる。上述の製膜法を用い、 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ の基板温度で作製されたITO膜の抵抗率は概ね $2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ に留まるが、改良工夫を一部加えた熱蒸着法やマグネトロンスパッタリング法で作製されたITO膜については $7 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$ や $4.4 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$ の抵抗率が報告されたこともある。しかし、未だに追試成功の報は無く、その真偽のほどは定まっていない。これまでに達成された透明導電性ITO膜の特性値としては抵抗率が $2 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ 、キャリア密度は $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度、移動度は $15 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が概ね妥当と考えられる。

現在、軽量で、可撓性を有する有機物基板を活用したディスプレイ装置や太陽電池が大発展を遂げる予兆が現出しており、有機物基板上へのITO透明電極形成は喫緊の研究課題と考えられる。有機物をITOの製膜基板とする場合、ガラス基板のような製膜中の基板加熱やポストアニールのプロセスは適合しない。意図的な基板加熱をせず、

酸素をできるだけ排除した雰囲気の下でITO膜を堆積して、as-deposited膜で高い透明導電性を達成する必要がある。

1.1.2 本研究の目的と意義、新規性

本研究は将来の有機物基板への適用を意識したITOの低温製膜、そして低温製膜ITOの電子物性制御に関する基礎的研究であり、低温製膜ITOの格子欠陥と電子物性の相関を明らかにすることを目的とする。

但し、今後の研究課題の一つとなるであろう低温製膜ITOと従来法により製膜したITOとの比較検討に資するため、本研究ではガラス基板を用いた。これにより製膜中の意図的な基板加熱やポストアニールなどの有無とITO膜の特性値との相関の解明に大きな寄与をなすことができる。しかし、本研究では先ず意図的な基板加熱やポストアニールを施すことなくITO薄膜の作製を行い、as-deposited膜の電気的特性や光学的特性の評価と格子欠陥の解析、そしてそれらの相関の解明に専心することとし、意図的な熱処理の有無と特性値との相関の解明は他日の課題とすることとした。

本研究の低温製膜においては、高い透明導電性を有するas-deposited膜の実現を目指し、アルゴンArに重水素D₂を添加してスパッタリングガスとした。気相プラズマ中に導入したD₂が固相のITO膜に酸素欠損V_Oを生じさせ、V_OがダブルドナーとしてITO膜にn型キャリアを供給することを狙ったわけである。しかし、気相のD₂はV_Oのみではなく、In₂O₃結晶の格子間位置に侵入した重水素D_iも生じさせる。最近の報告[3,4]によれば、このD_iは格子酸素と水素結合In-O-D_iを形成し、シングルドナーとして機能すると言われている。何らの意図的な熱処理を施すことのない低温製膜ITOは結晶性が低く、Snの活性化は不十分で、そのn型キャリアの有効な供給源はV_OかIn-O-D_iとなるはずである。近年、従来からのV_Oに代わりD_iがIn₂O₃、ひいてはITOの低抵抗化の鍵となるとの主張が声高になされるようになった[3-5]。本研究はD₂を添加したスパッタリングガスを用い、意図的な熱処理を加えることなく製膜するもので、as-deposited膜を用いて格子欠陥(V_OとD_i)と光学的特性や電気的特性の相関を解明すれば低温製膜ITOの物性制御の要点、即ち有機物基板上での高性能ITO膜実現の開発指針を明らかにすることができ、学問的のみならず工業的にも意義深い。

In₂O₃膜やITO膜への水素ドーピングに関する従来の研究では軽水H₂Oの水蒸気が、Arガスに混合されて用いられてきた。そのため意図的に導入したH₂またはH₂OによるHと、真空装置の残留ガスや大気などの雰囲気に含まれるH₂O、OH、H₂が付着、拡散して生じたHを区別できず、格子欠陥と電子物性の相関解明は困難であった。また、半導体

プロセスでは、水蒸気は還元剤としてよりも酸化剤として良く機能することが知られており、その意味でも格子欠陥と電子物性の相関解明は困難であった。

本研究は水素ドーピングに D_2 ガスを用いるもので、 D_2 ガスは単純に還元剤として作用し、格子欠陥と電子物性の相関を解明するのに適している。この D_2 ガス導入のためにプラズマスパッタリング装置を開発した例は他に無く、本研究の新規性の一つはここに存する。HとDは質量が異なるのでラザフォード後方散乱法-弾性反跳検出分析法(RBS-ERDA)を用いて雰囲気中に起源するHと意図的に導入したDとを、同時に、個別に定量できる。 D_2 添加スパッタリング法によるITOの低温製膜と、RBS-ERDAおよびX線光電子分光法(XPS)によるITO膜中の格子欠陥(V_O と D_i)定量およびIn-O- D_i 結合形成の検証、そして電子物性との相関の解明はこれまでに例の無い新規の実験研究である。

1.2 本研究の概要

本研究の低温製膜ITOはArに対するD₂の添加量が1 %のとき高い透明性と最も低い抵抗率を示し、4端子法で $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の抵抗率が得られた[6]。この抵抗率は理想結晶中のイオン化散乱のみを考慮したモデルで与えられる抵抗率にきわめて近く、従来法の400 ~ 600 °Cの基板温度で作製されたITO膜の抵抗率($2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)と同等、もしくはそれより低い。つまり、D₂添加スパッタリングガスを用いる低温製膜は高い透明性と低い抵抗率を共に備えたITO膜の実現に極めて有効である。本研究ではこの低温製膜ITOの格子欠陥(V₀とD_i)と光学的特性および電気的特性との相関を解明して、電子物性制御の鍵を明らかにした。

本論文の構成は、第1章 緒論 に続き、次の4章よりなる。

第2章 ITOの電子構造と薄膜作製法

第3章 プラズマスパッタリング法によるITOの低温製膜

第4章 重水素添加スパッタリング法を用いた低温製膜ITOの格子欠陥

第5章 結論

第2章では先ずIn₂O₃の結晶構造と電子構造、ITOの電子状態と電気的特性、そしてITOの光学的特性について述べた。ITOの低温製膜にはスパッタリング法を用いるので後半ではスパッタリング現象を用いた各種製膜法について概説した。本研究のITO低温製膜に用いる熱電子励起プラズマスパッタリング装置の詳細を第3章に述べた。先ずスパッタリング装置の設計、製作の工夫と特長を述べ、次にスパッタリングガスとして純Arを用いた場合と、ArにD₂を添加した場合の製膜条件やITO膜の電気的特性と光学的特性について概説した。

第4章ではD₂添加スパッタリングガスを用いて低温製膜したITOについてのRBS-ERDAによるV₀とD_iの定量、X線回折法(XRD)による酸素欠損の解析、フォトルミネッセンス法(PL)による酸素空孔の電子状態評価、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いたキャリアー密度の磁気的評価、XPSによるIn-O-D_i形成の検証と解析、そして電子顕微鏡(SEMとTEM、STEM)を用いた膜の表面形態と微細構造の解析について述べた。

第5章では、D₂添加スパッタリングガスを用いて低温製膜したITOは400 ~ 600 °Cの基板温度で作製された従来法のITO膜と同等か、それより低い抵抗率を示したこと、低温製膜ITOの抵抗率はV₀濃度と平行な挙動を示し、D_i濃度とは相関しなかったことを述べた。これはスパッタリングガスに添加したD₂が低温製膜ITOにV₀を生じさせ、n型キャリアーを放出させて低抵抗透明化が成ったことを示すものであり、最近声高に主張されているD_iによるものではないことを結論した。

文献

- [1] J. Wallinga, W. M. Arnoldbik, A. M. Verdenberg, R. E. I. Scropp, W. F. Van der Weg, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6219 (1998).
- [2] W. G. Haines, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **49**, 304 (1978).
- [3] P. D. C.King, R. L.Lichti, Y. G. Celebi, J. M. Gil, R. C.Vilão, H. V. Alberto, J. P. Duarte, D. J. Payne, R. G. Egdell, I. McKenzie, C. F. McConville, S. F. J. Cox, T. D. Veal, *Phys. Rev. B* **80**, 081201(R) (2009).
- [4] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, C. G. Van De Walle, *Phys. Rev. B* **80**, 193202 (2009).
- [5] S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045501 (2007).
- [6] S.Luo, K.Okada, S.Kohiki, F.Tsutsui, H.Shimooka, F.Shoji, *Materials Letters* **63**, 641 (2009).

第2章 ITOの電子構造と薄膜作製法

2.1 緒言

光電子デバイスや太陽電池の透明電極[1,2]として薄膜の形で実用されているITOは絶縁体である In_2O_3 のInサイトの一部をSnで置換したもので、 In_2O_3 のまま酸素量が保たれている結晶であれば In^{3+} の代わりに入った Sn^{4+} (シングルドナー)による過剰な電子が室温で空の伝導帯に熱励起されてn型伝導を示す[3-6]。勿論、InサイトのSn置換ばかりではなく、酸素量を In_2O_3 より少し減らしても、即ち結晶に酸素欠損 V_O を導入してもn型伝導が生じる。 V_O はInサイトから供給された電子を捕獲し、これが伝導帯に励起されれば V_O はダブルドナーとして機能する。ITOは透明であり、3.2eV以上のバンドギャップを持つが、そのバンド構造は以前より直接遷移型とも、間接遷移型とも言われ、諸説がある[7]。これは In_2O_3 結晶の単位格子が80個もの原子を含むため、古くは計算機資源が不十分で電子構造計算が不可能であったことも影響している。それでも1993年には強束縛近似(TB)法を用いた計算が報告され[8]、1993年にはマフィンティン軌道線形結合(LMTO)法を用いた計算が報告された[9]。計算機資源が整ってきた比較的最近ではWIENコードを用いた第一原理計算が日常的なレベルで可能となっている[10]。ITOの電子状態そのものを取り上げた研究としては1977年のFanとGoodenough [11]の論文にとどめを刺すが、1997年にはDV- $X\alpha$ 法を用いた分子軌道計算も報告されている[12]。 In_2O_3 にLiをドーブしたDV- $X\alpha$ 法を用いた分子軌道計算[13]や In_2O_3 にCuをドーブしたTB計算[14]も報告されている。

本章では先ず In_2O_3 の結晶構造を取り上げ、次にその電子構造を取り上げる。これは電子構造の理解無くして格子欠陥に基づく電子状態の理解は無く、また電子状態の理解無くして光学的特性や電気的特性の理解は不可能だからである。

ITOは薄膜の形で利用されている。化学蒸気堆積(CVD)法や物理蒸気堆積(PVD)法を用いて製膜できるが、実用的にはPVD法、なかでも真空蒸着法やスパッタリング法が主に製膜に利用されている。CVD法や真空蒸着法を用いる場合、600°C程度までの堆積中の基板加熱やポストアニールがITOの製膜や透明導電性の発現に不可欠である。スパッタリング法では低い基板温度で、特に基板加熱を行うことなく製膜が可能であるが、より高い透明性とより低い抵抗率を目指して基板加熱やポストアニールが利用されている。

ITOの低温製膜とその物性制御を目指す本研究ではスパッタリング法を用いるが、製膜中の基板加熱やポストアニールを行うことはない。これは薄膜を堆積しただけの

as-deposited状態で結晶中の格子欠陥を解析し、薄膜の光学的特性や電気的特性との相関を明らかにして、格子欠陥制御による低温製膜ITOの物性制御に結びつけるためである。

スパッタリング法は、一般にプラズマ放電の安定性、制御性に優れていると言われている。本章の後半ではスパッタリング現象を用いた各種の製膜法を簡単に紹介した。本研究のITO低温製膜に用いる熱電子励起プラズマスパッタリング装置の詳細は第3章に述べる。

2.2 In₂O₃の結晶構造と電子構造

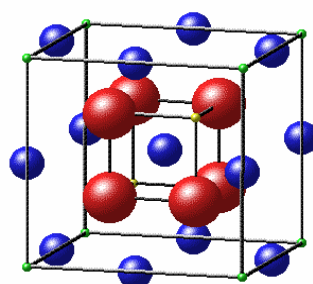
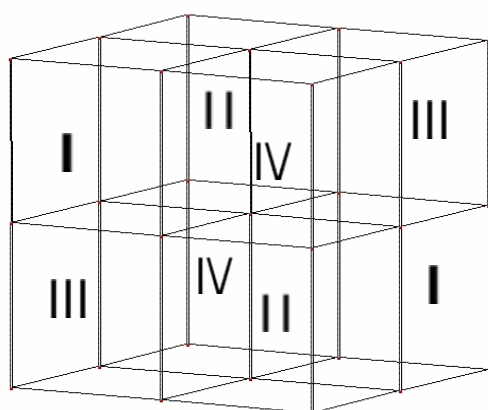
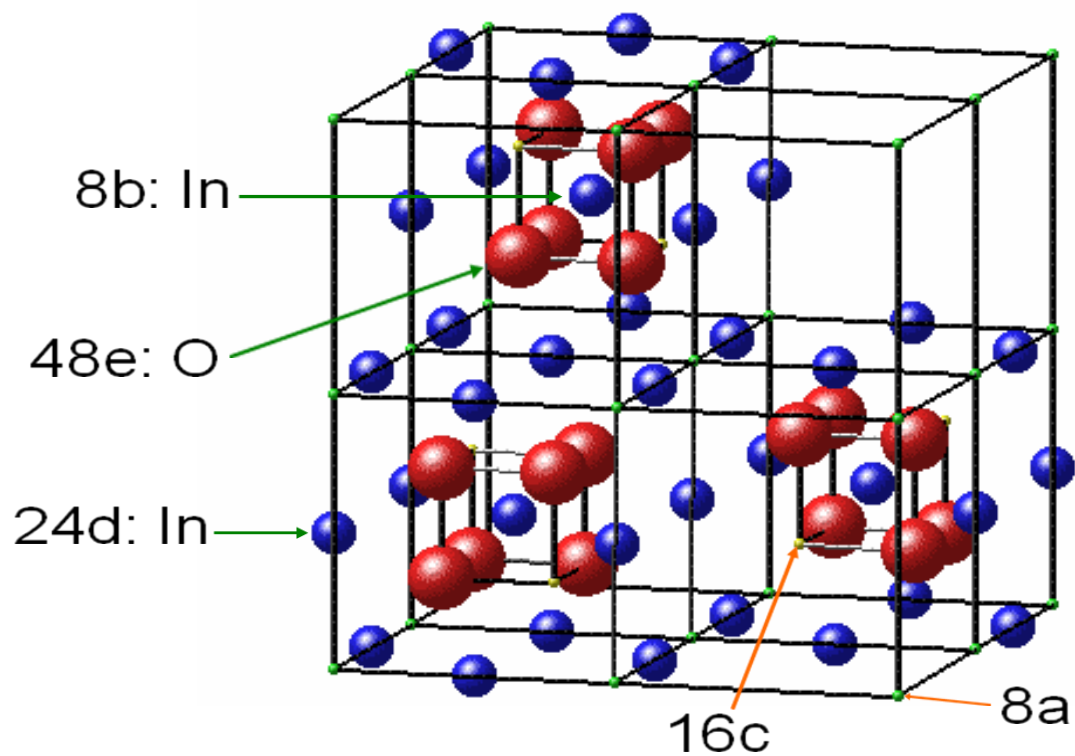
立方晶 In₂O₃の結晶構造を図 2.1 に示した。立方晶系 In₂O₃は C-希土型構造をとり、その格子定数は 1.0117 nm と報告されている[15]。単体格子の空間群は *Ia3* で、対角線上にある 2 個の酸素空孔を伴う蛍石型構造の単体格子 8 個で構成される。In は *8b* と *24d* のワイコフ位置を占め、酸素は *48e* のワイコフ位置を占める。ワイコフ位置 *8a* と *16c* の計 24 個が空である。鉄マンガン鉱(Fe,Mn)₂O₃ もこの構造をとる。特に何らの意図的な熱処理を施すことがない本研究の低温製膜 ITO はこの C-希土型構造をとる。

InCl₃ 水溶液を蒸発乾固し、酸素中で 900°C の熱処理を施すと、図 2.2 に反射電子像、X 線回折図形、高分解能透過電子顕微鏡による格子像、電子線回折図形を示した C-希土型構造の多結晶 In₂O₃ を合成できる[16]。単色化 AlK α 線を励起源とした X 線光電子分光法による In 4*d*、In 3*d*_{5/2}、O 1*s* 電子の束縛エネルギーはそれぞれ 18.1 eV、444.5 eV、530.1 eV であった[16]。

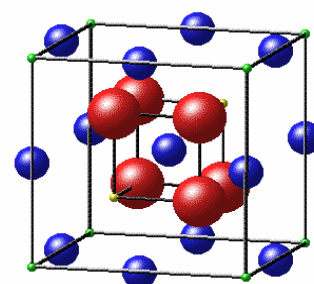
表 2.1 に示した C-希土型構造 In₂O₃ の結晶構造パラメータ[15] を用い、WIEN2k コード[17]による第一原理電子構造計算を行って、図 2.3 に示した電子構造(左)と状態密度(右)を得た[10]。価電子帯の頂点をフェルミエネルギー(E_F)とし、電子エネルギースケールのゼロに置いた。価電子帯は主に酸素の *p* 軌道成分とそれと混成した他の軌道の成分より成る。特に 6 eV–4 eV の価電子帯底部は In の最外殻 *s* 軌道成分と良く混成した酸素 *p* 軌道成分の結合性バンドである。4 eV–0 eV にわたる価電子帯の中央より上部は主に酸素 *p* 軌道成分と僅かの In *p* 軌道成分により構成される。伝導帯は主に In の最外殻 *s* 軌道成分と酸素 *p* 軌道成分の反結合性バンドである。この価電子帯の頂点と伝導帯の底は Γ 点に位置する。

図 2.4 に In₂O₃ の XPS における価電子帯スペクトルの典型的な一例を示した。電子束縛エネルギーゼロのフェルミ準位から約 3 eV 下に価電子帯の立ち上がりが見られ、いかにも約 3 eV のバンドギャップを持つ n 型半導体のスペクトルとなっている。実験的なバンド幅は約 9 eV で、バンド計算で得られた 5.5 eV より広がっている。これは半値幅 0.8 eV の単色化 AlK α X 線を励起源として用いたので、計算との比較を行うにはスペクトルのデコンボリューションが必要となることや、試料が有限温度に置かれており格子振動によるスペクトルの幅広化の影響を受けているためと考えられる。価電子帯底部に在るピーク A は約 8 eV、谷 B は約 7 eV、そして中央より上部の凹み C は約 5.5 eV の束縛エネルギーを持つ。価電子帯の立ち上がりの束縛エネルギーを 3 eV と置くと、電子エネルギーの差は A = 5 eV、B = 4 eV、C = 2.5 eV となる。

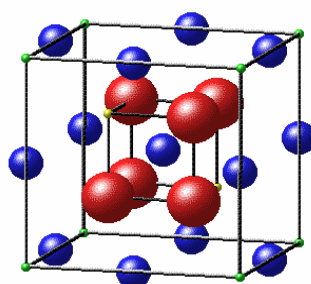
前述の第一原理電子構造計算(図 2.3)において、バンド電子エネルギー 5 eV、4 eV、



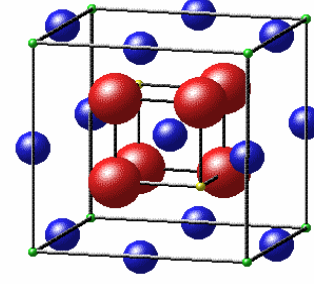
Type I



Type II



Type III



Type IV

図 2.1 In_2O_3 の結晶構造(上)。C-希土型構造は I 型、II 型、III 型、IV 型のオクタンントが互いに最も離れた位置に来る組み合わせとなっている(下)。

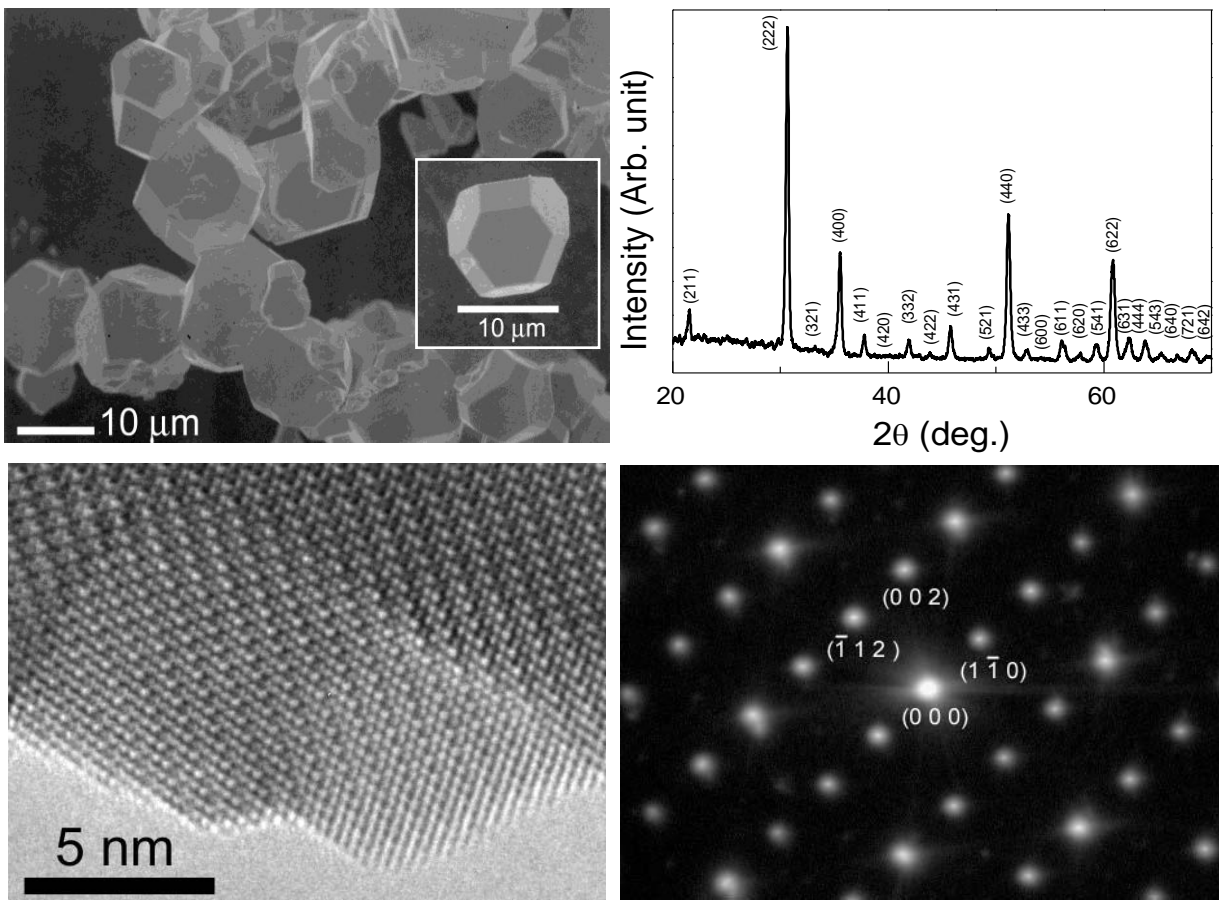


図 2.2 截頭形八面体形状の In_2O_3 結晶粒(左上)、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折図形(右上)、高分解能透過電子顕微鏡(JEOL JEM3100FEF 加速電圧 300 kV)による粒子周縁部の格子像(左下)と電子線回折図形(右下)。

表 2.1 C-希土型構造 In_2O_3 の第一原理電子構造計算に用いた結晶構造パラメータ。

```

*data for ICSD #14387
Coll Code 14387
Rec Date 1986/09/23
Mod Date 1999/11/30
Chem Name Indium Oxide
Structured In2 O3
Sum In2 O3
ANX A2X3
D(calc) 7.12
Title Refinement of the crystal structure of In2 O3 at two wavelengths
Author(s) Marezio, M.
Reference Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)
(1966), 20, 723-728
Acta Crystallographica B (39,1983-)
(1984), 40, 76-82
Unit Cell 10.117(1) 10.117(1) 10.117(1) 90. 90. 90.
Vol 1035.51
Z 16
Space Group I a -3
SG Number 206
Cryst Sys cubic
Pearson cI80
Wyckoff e d b
R Value 0.032
Red Cell I 8.761 8.761 8.761 109.471 109.471 109.471 517.756
Trans Red 0.500 0.500 -0.500 / -0.500 0.500 0.500 / 0.500 -0.500 0.500
Comments Calculated from ion size (2nd reference): a=10.092,
x(In2)=.4884, xyz(O1)=.3782, .1336, .3777, D=7.175
PDF 44-1087, bixbyite-type
Calculated density unusual but tolerable.
Atom # OX SITE x y z SOF H ITF(B)
In 1 +3 8 b 0.25 0.25 0.25 1. 0 0.4
In 2 +3 24 d 0.4668(1) 0 0.25 1. 0 0.39
O 1 -2 48 e 0.3905(13) 0.1529(11) 0.3832(13) 1. 0 0.44
*end for ICSD #14387

```

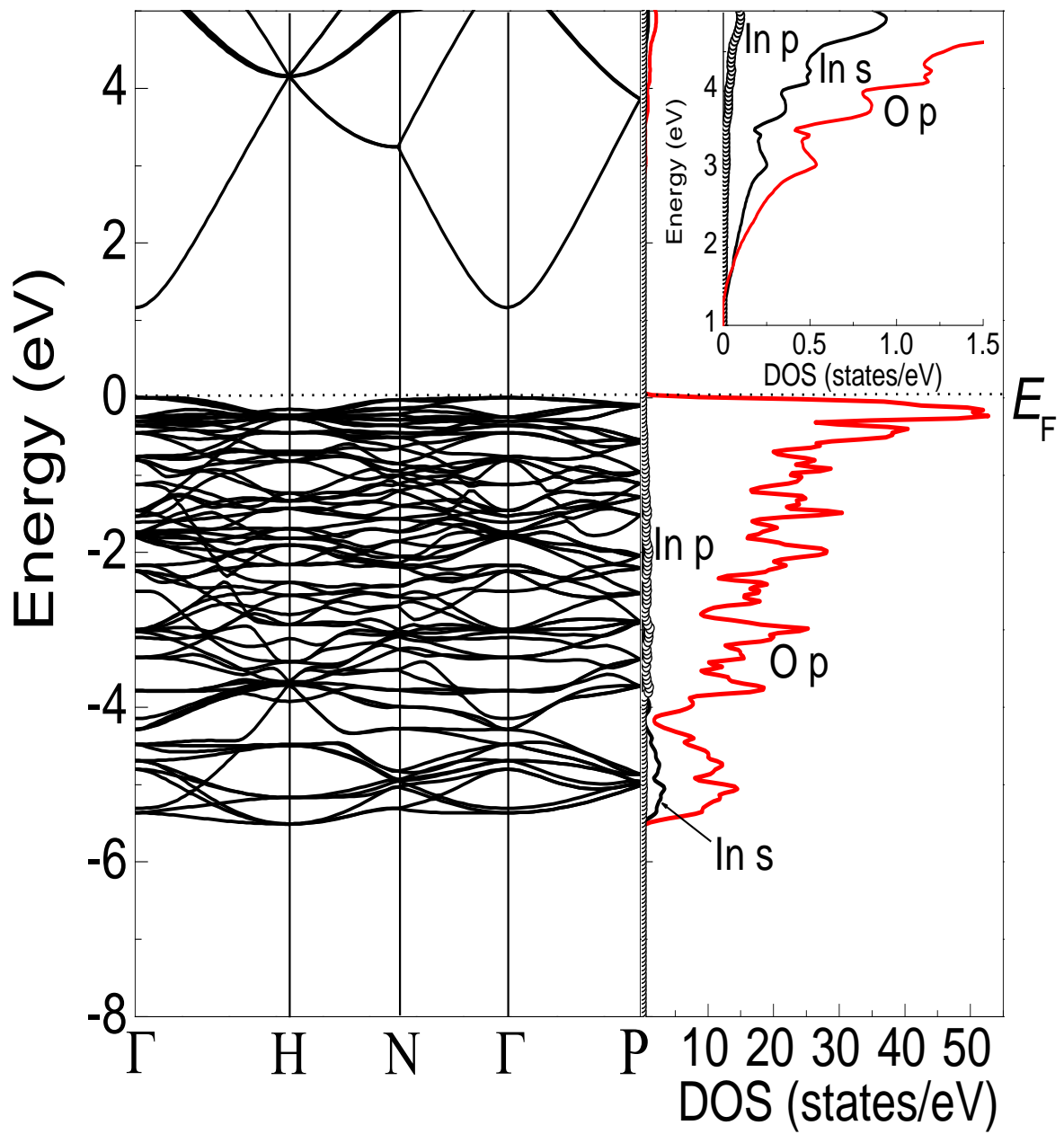


図 2.3 WIEN コードを用いた第一原理計算による C-希土型構造 In_2O_3 のバンド構造(左)と状態密度(右) [10]。

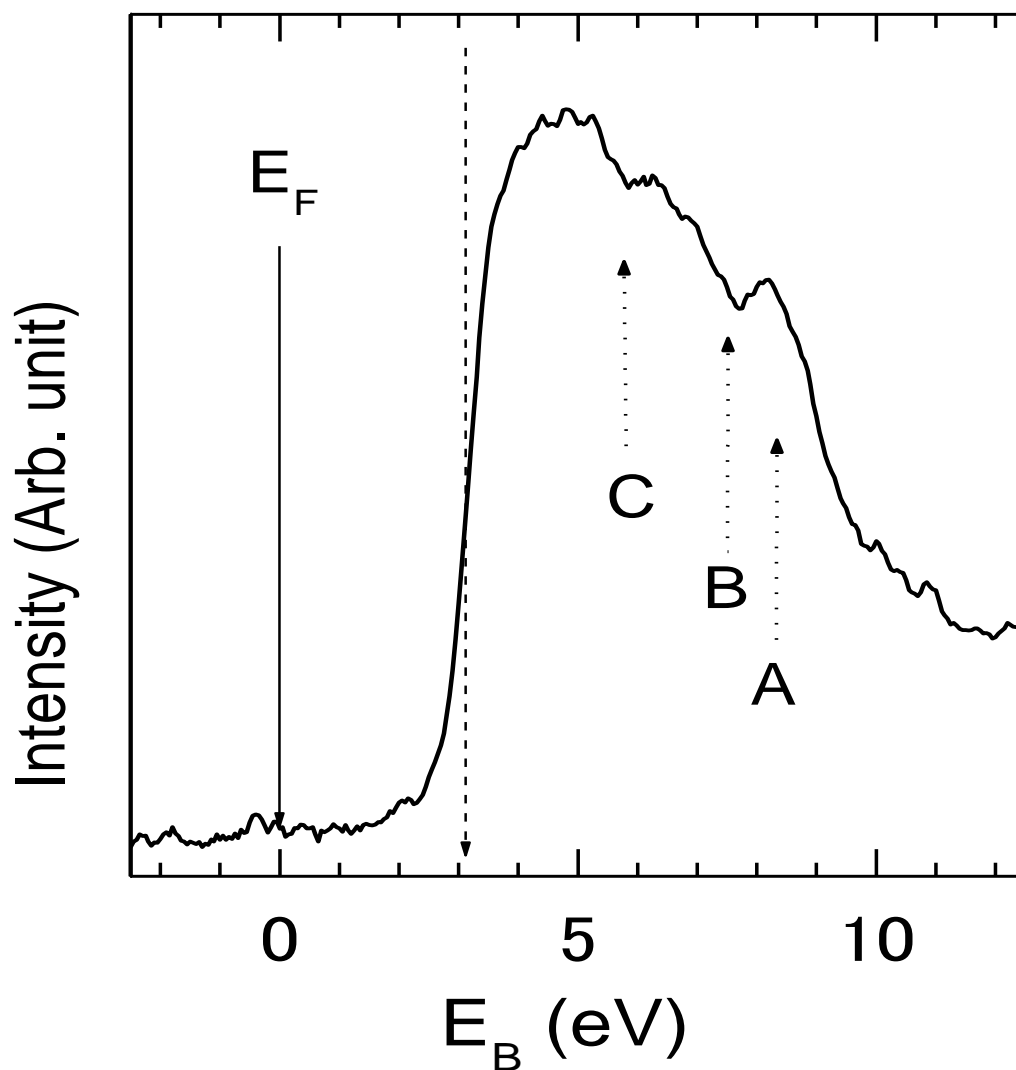


図 2.4 単色化 Al $K\alpha$ 線を励起源とした C-希土型構造 In_2O_3 の価電子帯スペクトル。

2.5 eV にピーク、谷、そして凹みが認められ、それぞれ図 2.4 の A、B、C に良く対応する。以上より、 In_2O_3 のバンド構造は第一原理電子構造計算によってよく説明され、XPS によって裏付けられることが分かった。

2.3 ITOの電子構造と電気的特性

ITOはC-希土型構造 In_2O_3 結晶のInサイトの一部をSnで置換したものである。Inサイトを置換したSn、つまり Sn_{In} が電子を放出して Sn^{4+} となり、放出された電子が室温で伝導帯底部へ励起されてn型キャリアとなれば、Inサイトを置換したSnの個数濃度がキャリア密度と一致することになる。しかし、一般に外部からドーパされた不純物原子が母体結晶の格子点を正確に置換できる確率は極めて低く、ドーパントの活性化率を少しでも向上させるためには比較的高温の熱処理が必要である。これは半導体プロセスの常識であるが、本研究の低温製膜ITOでは薄膜堆積中も、堆積後も意図的な熱処理を一切排除したので、 In_2O_3 にドーパしたSnの活性化率は極めて低いものと見なければならぬ。勿論、母体となる In_2O_3 の結晶化が完遂されていることも期待薄である。それでは非晶質 In_2O_3 中でもn型キャリアの供給源となり得る格子欠陥は何になるであろうか。それは酸素欠損 Vo である。化学量論比組成の In_2O_3 はワイドバンドギャップの絶縁体であるが、例え非晶質でも In_2O_3 の局所的配位子場は結晶と同様であるので、 Vo が含まれていれば、その Vo には電子が2個まで捕獲され得る。つまり、 Vo は非晶質 In_2O_3 中でもダブルドナーとなり得るわけである。図2.5右に示すように、FanとGoodenoughは1977年のITOの電子状態の論文[11]で Vo 濃度が低いときには Vo は伝導帯の底から ~ 0.03 eVにダブルドナーの準位を形成する[18]、 Vo 濃度が高くなると伝導帯の底に重畳して Vo の不純物バンド、すなわちフェルミバンドが形成され、ITOが縮退半導体の特性を示すようになることを明らかにした。また、このフェルミバンドからより高いエネルギーにあるIn 5p - O 2p反結合性の伝導帯へ電子を励起するのに3.5 eV以上のエネルギーが必要となることも示した。図2.5に示したFanとGoodenoughのバンドエネルギー図は我々の第一原理電子構造計算(図2.5左)[9]の要点と一致しており、価電子帯の大きな状態密度は酸素のp軌道に、下部の伝導帯はIn 5s軌道に、それから約3 eV高いエネルギーに在る上部の伝導帯はIn 5p軌道に起源を持つ。

Vo 濃度が低い場合でもドナー準位は伝導帯の底から ~ 0.03 eVに位置するのでフェルミ準位は伝導帯の底から ~ 0.015 eVに位置することになる。300 Kの熱エネルギーは0.026 eVであり、電子はフェルミディラック統計に従うので Vo 濃度が低い場合でも電子がドナー準位から伝導帯へ室温でも十分に励起され、縮退半導体として振る舞うことになる。このITO膜の抵抗率 ρ は導電率 σ の逆数で、 $\rho = 1/\sigma = 1/ne\mu$ と表される。ここでnはキャリアの密度、eは素電荷、 μ はキャリアの移動度である。 μ はキャリアの緩和時間 τ (或る散乱から次の散乱までの時間平均)とキャリアの有効質量 m^* (バンドの曲率に逆比例する)を用いて $\mu = e\tau/m^*$ と表される。 m^* に関しては

0.58 m_0 [21]や 0.54 m_0 [22]の値がこれまでに報告されている。ここで m_0 は自由電子の質量である。キャリアの散乱機構としてはイオン化不純物散乱が主と考えられる。多結晶 ITO 膜では粒界散乱も寄与するであろうし、中性不純物散乱の寄与もあるとは考えられるがその詳細は未だ明らかではない。フォノン散乱は縮退半導体としての振る舞いが見られる ITO 膜では支配的な機構とは考え難い。

単位格子の結晶構造因子により決まる電子構造は結晶性に劣るであろう低温製膜 ITO においても、十分な基板温度を与えて製膜した ITO や十分なポストアニールを施した ITO においても同一であり、 V_o に由来する n 型キャリアの生成、つまりキャリア密度に関しては低温製膜 ITO に特有の問題が生じることはない。また、電子構造に関係するイオン化不純物散乱についても低温製膜 ITO に特有の問題が生じることはないが、粒界散乱は大きく影響する可能性がある。低抵抗率の ITO 膜を実現するためには移動度をできるだけ大きくする必要があり、粒界の小傾角化は低温製膜 ITO の将来の主要研究課題の一つとなる。

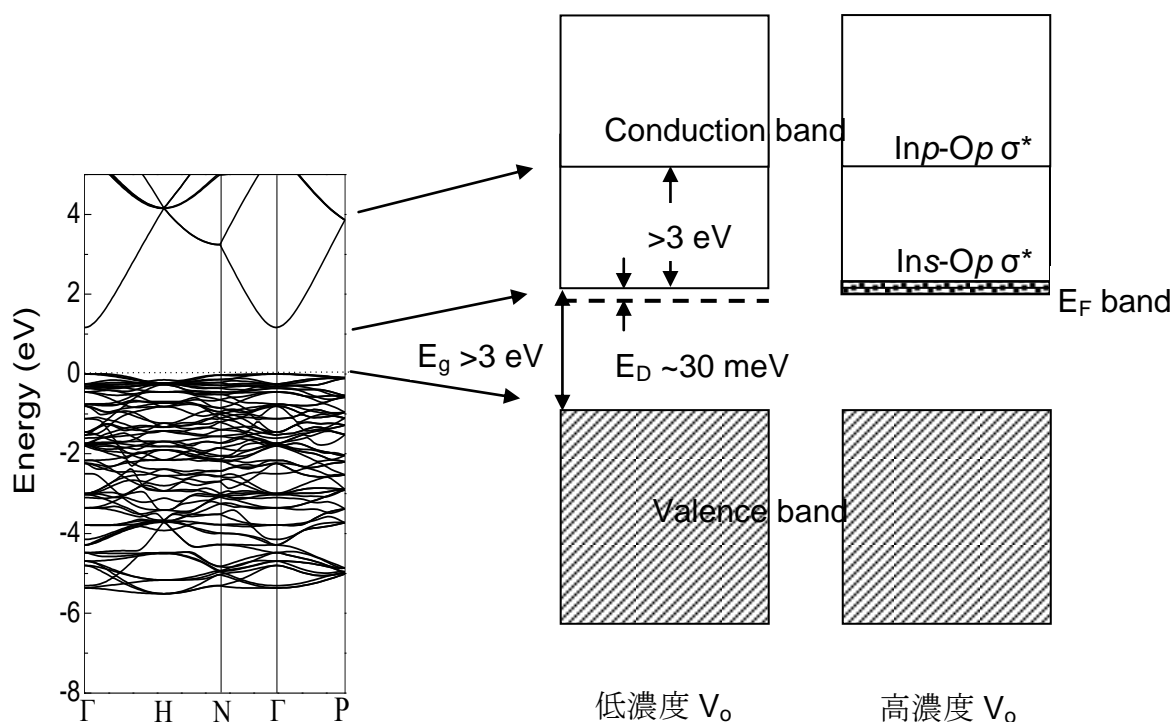


図 2.5 In_2O_3 のバンド電子構造(左) [10]と、Fan と Goodenough [11]による Sn ドープ In_2O_3 、即ち ITO の電子状態(右)。一般にバンド計算による E_g は実験値の半分以下になる。

2.4 ITOの光学的特性

In_2O_3 結晶は可視光に対し透明である。つまり、その価電子帯の頂上 VBM から伝導帯の底 CBM への電子遷移に対応する基本光学ギャップ E_g^{Fdm} は 3.2 eV 以上となる。図 2.6 に示したように、ITO では In_2O_3 結晶の伝導帯底部とフェルミバンドがエネルギー的に重畳し、電子遷移は VBM からフェルミバンドの上端に向かって生じる。つまり、ITO におけるバンド間電子遷移エネルギー E_g^{BM} は In_2O_3 におけるそれ E_g^{Fdm} より大きくなる。この変化分を Burstein-Moss (BM) シフトと呼ぶ[19,20]。

ITO は伝導帯の底に電子が入った金属と同様の電子構造を成している。無限に小さなエネルギーの印加でもバンド電子の波数ベクトルを連続的に変化させることができ、電子の運動方程式中に復元力の項は無い。ITO のキャリアー密度、即ち単位体積中の伝導帯の電子数を N とすると、分極は $P = -Ne^2E/m\omega^2$ で表される。よって、比誘電率は $\epsilon_r(\omega) = 1 - (Ne^2/\epsilon_0m\omega^2)$ と表されることになる。 ω_p をプラズマの角周波数と呼び、 $\omega_p^2 = Ne^2/\epsilon_0m$ と定義する。すると、 $\epsilon_r^d = \epsilon_r(\omega) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) = n^2(\omega)$ となる。交番電場、即ち光の周波数がプラズマの角周波数より小さい領域 ($\omega < \omega_p$) ならば $n^2 < 0$ で、 n は虚数となる。屈折率が虚数ということは、 ω_p 以下の周波数の光は図 2.6 に示したように ITO 中を伝搬できず、反射されることを意味する。吸収を無視すると、空気中から屈折率 n の物質に垂直に入射した光の反射率は $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2$ で与えられる。 $\omega = \omega_p$ で $n = 0$ であり、 $R = 1$ となる。 $\omega > \omega_p$ では $n > 0$ であり、 ω が大きくなると R が小さくなる。 $N = 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ を仮定すると、 ω_p は 1056 nm となり、赤外領域に位置する。そのため ITO は可視光領域で透明となる。

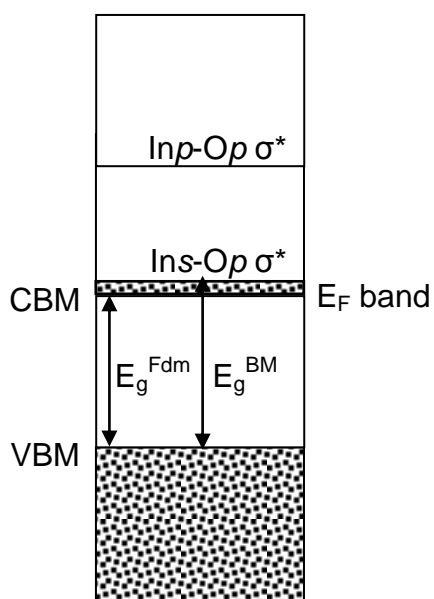


図 2.6 In_2O_3 の光学バンドギャップ E_g^{Fdm} とITOのそれ E_g^{BM} 。
 E_g^{BM} はフェルミバンド幅相当分だけ E_g^{Fdm} より大となる。

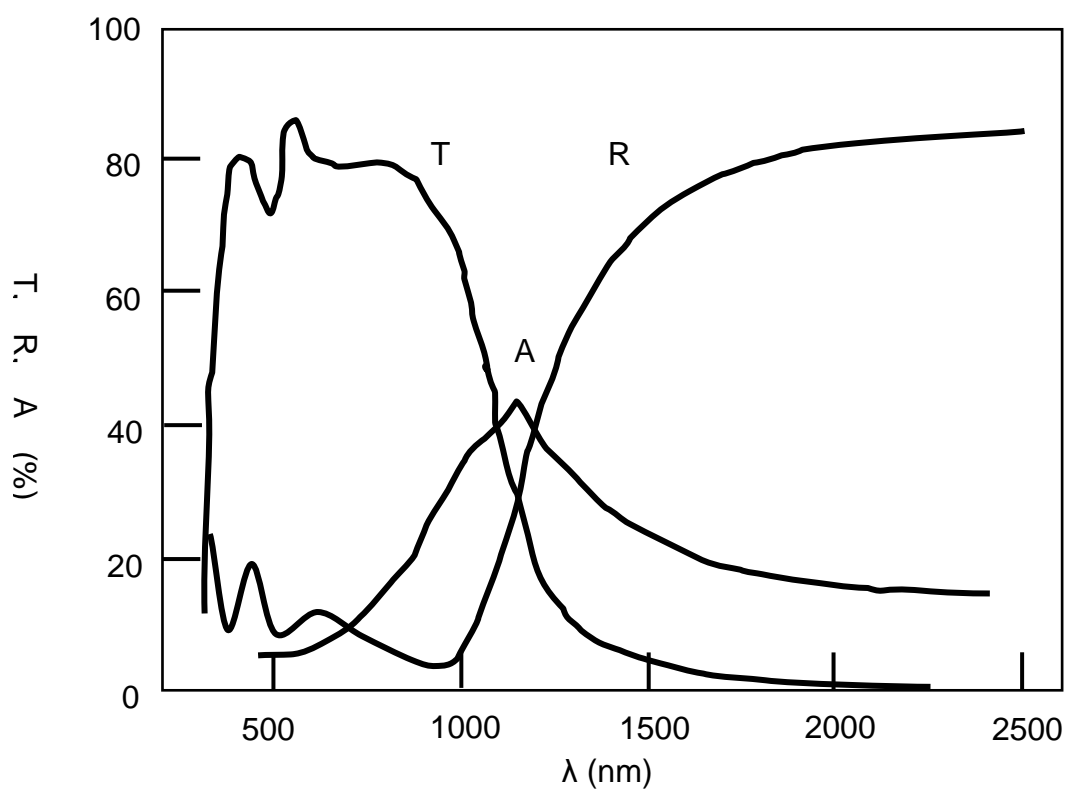


図 2.7 ITOの光透過、反射、吸収スペクトル模式図。

2.5 ITO薄膜の作製法

ITO薄膜の作製には化学蒸気堆積(CVD)法や物理蒸気堆積(PVD)法を利用できるが、実用的にはPVD法、なかでも真空蒸着法やスパッタリング法が主に製膜に利用されている。CVD法や真空蒸着法を用いる場合、ITOの製膜や透明導電性の発現には 600 °C 程度までの堆積中の基板加熱やポストアニールが不可欠である。

CVD法では InCl_3 , SnCl_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ などの加水分解や熱分解を用いて、加熱した基板上に薄膜を生成させる。工程が簡単で、製膜装置は安価であるが工程中で有毒ガスが発生する。500 °C以上の反応温度が普通で、ガラス基板を用いた場合は薄膜の平坦性がそこなわれ易く、基板成分の拡散による白濁が生じることもある。特に酸素欠損の制御、即ち抵抗率の制御に困難がある。

真空蒸着法はPVD法の一つである。InとSnの合金、または In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末の混合物やその焼結体を原料とし、抵抗加熱、あるいは電子ビーム(EB)を用い真空中で原料を加熱し、蒸発した粒子を用いて製膜する。ITO膜の透明化や低抵抗化には 600 °C 程度までの基板加熱やポストアニールが必要であり、酸素量の調整により抵抗率の最適化を行う。

PVD法の一つであるスパッタリング法は直流(DC)放電、または高周波(RF)放電によりArガスをイオン化させ、加速された Ar^+ イオンを金属、または酸化物のターゲットに衝突させてターゲットから飛び出した粒子を用いて製膜する。スパッタリング法では特に基板加熱を行うことの無い低い基板温度でも製膜が可能であり、プラスチックなど耐熱性が低い有機物基板上へも製膜できる。マグネトロンスパッタリング法は直交磁界を利用するので高速の製膜が可能であり、広く利用されている。PVD法でも抵抗率最適化のためには酸素導入量の調整が必要であり、より高い透明性とより低い抵抗率を目指して基板加熱やポストアニールを行うことが普通である。

2.5.1 DCスパッタリング法

図 2.8 に示すように、DCスパッタリング法では対向して配置した陰極を金属ターゲットとし、陽極をアースとする。真空容器内に Ar ガスを導入して、直流電圧を印加する。電極間距離 d を 5 cm、電極間電圧 V_s を 1 kV とすると、パッシェンの法則に従って約 2.4×10^2 Torr の Ar ガス圧で放電プラズマが発生する。このプラズマは電子と Ar^+ イオンの密度が等しく、電氣的良導体である。陽極からは殆ど電圧降下の無いプラズマが伸びているが、陰極近傍には Ar^+ イオンのみが存在して電極間

電圧の殆どが集中するシースが形成される。 Ar^+ イオンはシースの強い電界によって $E = eV_s$ のエネルギーを獲得し、陰極表面に衝突する。 Ar^+ イオンにより金属ターゲットのスパッタリングが生じる。ターゲットから飛び出した粒子は真空中を移動し、陽極の上に置いた基板上で製膜が行われる[23]。

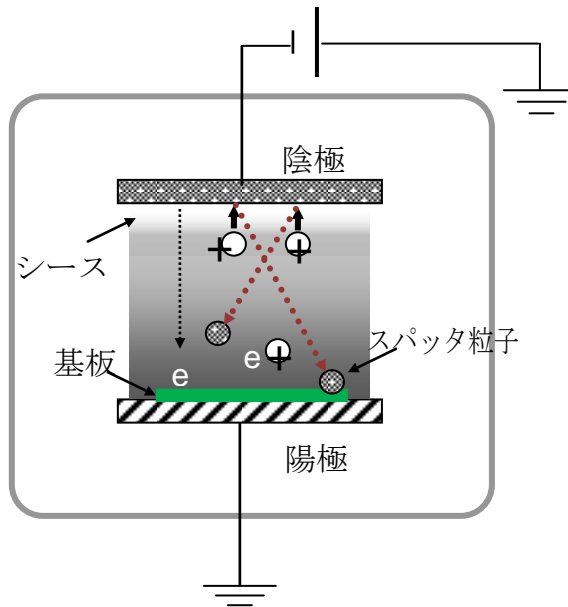


図 2.8 DC スパッタリング製膜法。

2.5.2 RF スパッタリング法

DC スパッタリング法において陰極に誘電体ターゲットを用いた場合、放電プラズマを励起できない。従ってシースが形成されず、製膜できない。ところが図 2.9 に示すように、インピーダンス整合して高周波(13.56 MHz)電源に接続すると放電プラズマを励起できる。RF スパッタリング法の典型的な条件は、Ar ガス圧 0.1 ~ 10 Torr、電極間距離 ~ 5 cm、RF 電力 200 ~ 500 W である。この RF プラズマでは DC プラズマと同様のシースが形成され、製膜が可能となる[24]。電子とイオンの移動度は元来大きく異なるので、コンデンサーを通して RF 電圧を加えると最初は大きな電子電流が流れるが、次の半周期ではほんの僅かなイオン電流しか流れない。従って、定常状態では正電荷は電極表面に留まり、ターゲットには直流の負電圧(自己バイアス)が発生する。正イオンはシースによって加速され、ターゲット表面を衝撃する。容器が接地されているため、基板側接地電極の実効的な面積がターゲット

の面積より非常に大きい非対称放電となる。電極間電圧の殆どがターゲット表面上に形成されるシースにかかるので、結果としてスパッタリングによる製膜が可能となる。従って RF スパッタリング法は高融点金属ターゲットや酸化物ターゲット、そして窒化物ターゲットにも適用できる。

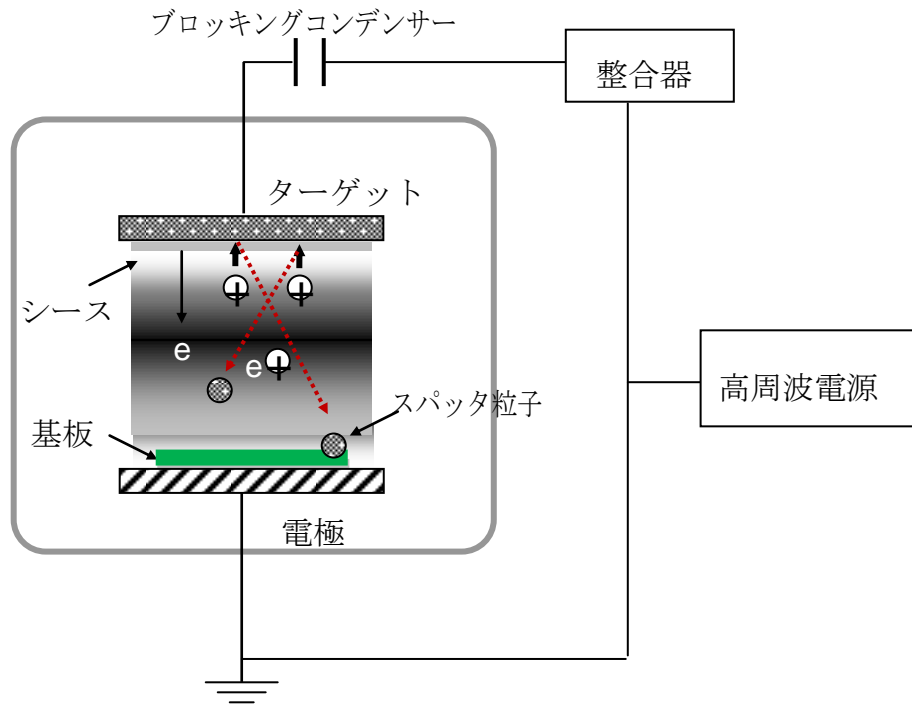


図 2.9 RF スパッタリング製膜法。

2.5.3 マグネトロンスパッタリング法

マグネトロンスパッタリング法では、図 2.8 または図 2.9 の平行二電極構造においてターゲット電極の裏面に磁石を装着してターゲット表面に中心から周辺に至るほぼ平行な磁界を発生させる。そして、DC あるいは RF モードで放電プラズマを励起し、ターゲット表面上に形成されたシース電界により加速されたイオンでスパッタリング製膜を行う [25]。

プラズマへの磁場印加の利点は低い圧力領域(10^{-3} Torr 台)での放電プラズマ励起が可能となることである。運動している荷電粒子はローレンツ力によって $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ 方向に閉じた軌跡を描いてドリフト運動する。荷電粒子のラーモア半径は $r = mu/eB$ で与えられる。 m は粒子の質量、 u は速度、 e は素電荷、 B は磁束密度である。電子はイオン

に比べて質量が小さいのでそのラーモア半径は小さくなり、電子の寿命は長くなる。そのため、磁場を印加するとより低いガス圧でも放電プラズマを励起でき、より安定に維持できる。

図 2.8 または図 2.9 の電極構造でターゲット電極裏面に磁石を装着すると、ターゲット表面に平行な磁界が得られる領域のみが急速にスパッタリングされてターゲットがドーナツ状に凹む。そこで、実際には図 2.10 に示す中空円筒の内面あるいは円柱の外面を陰極(ターゲット)とする同軸円筒方式が用いられる。図 2.10 の矢印方向に磁場が、磁場と垂直に電場が印加されている。陰極の表面から放射状に放出された電子は外周の円筒に向かって直線的に運動しようとする。しかし、垂直方向の磁界が在るため、電子は小さな円を描きながら陰極を中心とする大きな円を描くように運動する。小円の半径は小さく、実際には電子は陰極を中心とする円軌道を描く。電子は陰極から出発して陽極に達する円運動の途中でガス分子と衝突し、これをイオン化する。つまり、磁界により電子の寿命が長くなり、ガス分子がイオン化される確率が高くなる。

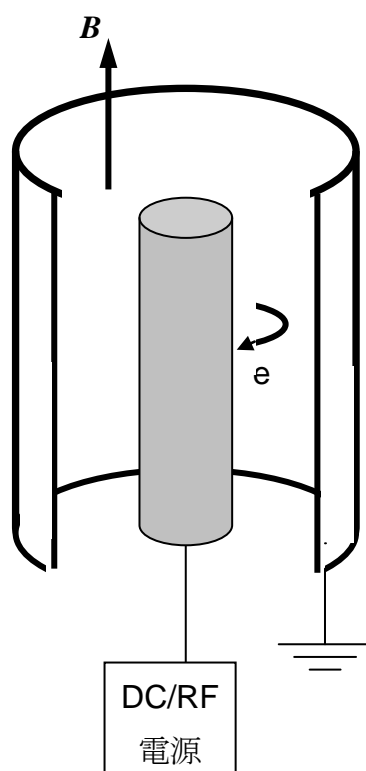


図 2.10 同軸円筒式マグネトロンスパッタリング法。

2.5.4 イオンビームスパッタリング法

イオンビームスパッタリング法は、イオン化用電子源を備えたイオン源から高エネルギーのイオンビームを引き出し、これを高真空室に設置したターゲットに照射してスパッタリングを行う方法[26]で、通常は図 2.11 に示すような構成をとる。

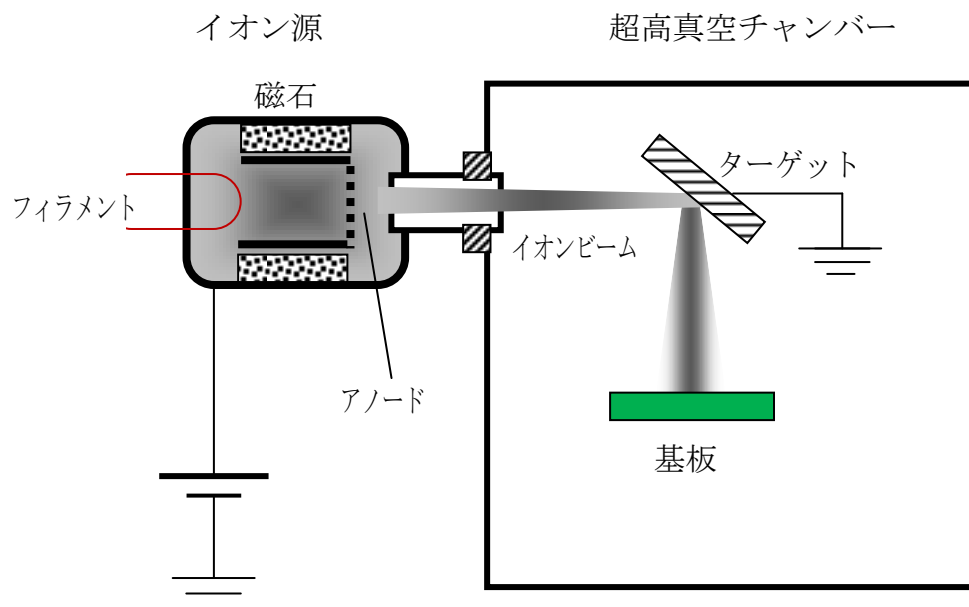


図 2.11 イオンビームスパッタリング法。

イオンビームスパッタリングに多用されているカウフマン型イオン源は、外部磁場によって熱電子源からの電子の軌跡を曲げて寿命を稼ぎ、低いガス圧でも高い効率でイオンを生成できる。 10^{-4} Torr 台のイオン源ガス圧で十分なイオンが生成される。正バイアスしたイオン源からアパーチャを通して、イオンビームを超高真空チャンバーに引き出してターゲットに照射し、基板上への製膜を行う。この方法の特長は超高真空の製膜で、製膜条件の制御が比較的容易であること、製膜に先立つ基板表面の清浄化処理が可能であることなどである。

2.5.5 熱電子プラズマスパッタリング法

既述のように、プラズマは正イオンと電子の空間電荷量が釣り合った、電氣的に

安定な状態である。このプラズマに外部から負の電圧を与えた電極を挿入すると、プラズマ中の電子が反発して正イオンだけが存在するシースが形成され、正イオンだけが負の電極に向かう現象が起こる。つまり、プラズマ中のターゲットに負の電圧を与えれば、正イオンによるターゲットのスパッタリングが生じる。熱電子源と磁場を組み合わせることで効率的にプラズマを励起し、ターゲットに負の電圧を加えてスパッタリングによる製膜を行う方法が、熱電子プラズマスパッタリング法である。

図 2.12 に 4 極スパッタリング法とも呼ばれる、低いガス圧での製膜が可能な熱電子プラズマスパッタリング法の一つを図示した。熱電子源、アノード、ターゲットおよび基板(接地電位)の 4 つの電極を備えている。W フィラメントから放出された熱電子を約 +150V に保ったアノードへ向かわせ、Ar のプラズマを励起し、Ar⁺イオンを負電位に保ったターゲットのスパッタリングに用いる。ソレノイドコイルによって電子の進行方向と直交する磁場を発生させて電子に螺旋運動を行わせしめ、アノードに達するまでの寿命を延ばして Ar ガスのイオン化率を上げる。これにより 10⁻⁴ Torr 台の Ar ガス圧でも高密度のプラズマを維持でき、大きな平均自由行程の雰囲気での製膜が可能となる。

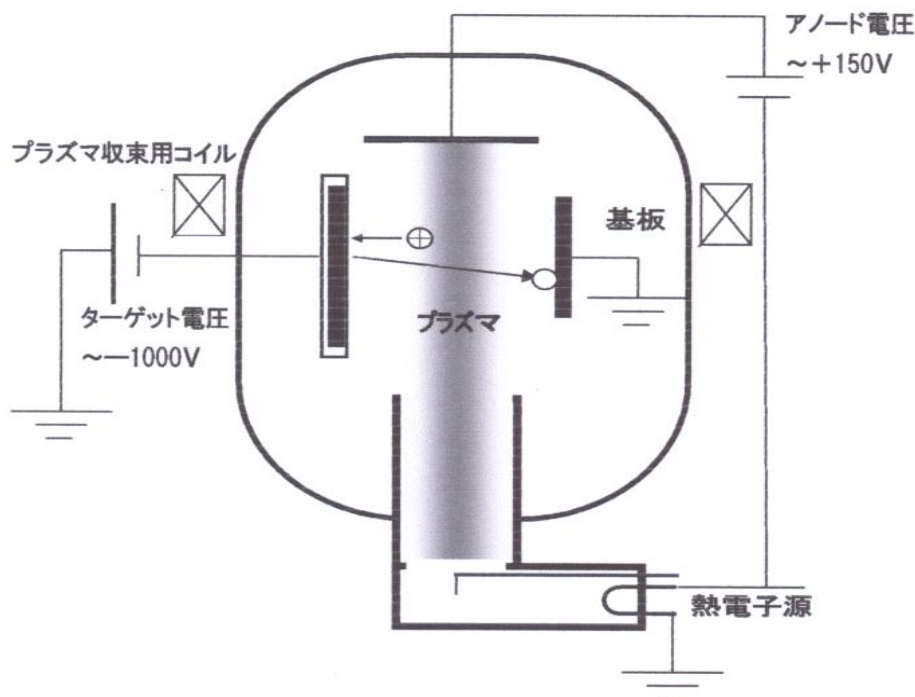


図 2.12 4 極スパッタリング法。

もう一種の熱電子プラズマスパッタリング法を図 2.13 に示した。熱電子源とアノードからなる電場と永久磁石が作る磁場を組み合わせた一種のカウフマン型のイオン源を備えている。このイオン源において励起されたプラズマは柱状をなして負にバイアスされたターゲットに接しており、正イオンによるターゲットのスパッタリングとターゲットに対向して配置した基板上での製膜が可能となる。図 2.12 の方法と同様に、熱電子の寿命が長いこと高効率の Ar ガスのイオン化が可能で、 10^{-4} Torr 台のガス圧でも高密度のプラズマによる製膜が可能である。

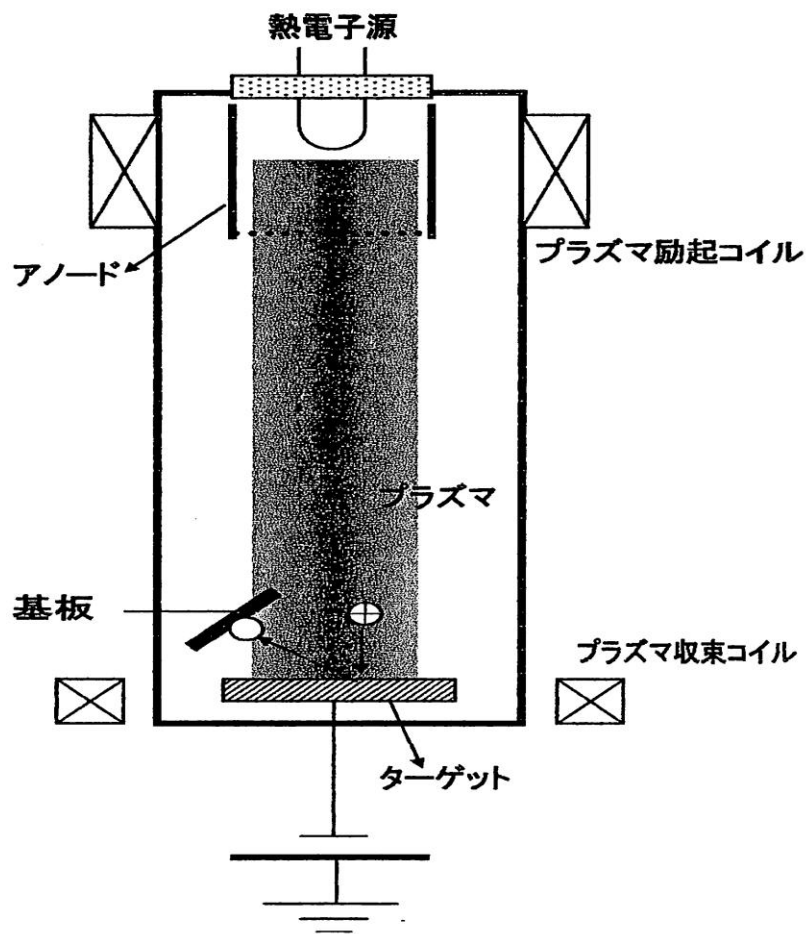


図 2.13 熱電子励起プラズマスパッタリング法。

2.6 結言

In_2O_3 のInサイトの一部をSnで置換したITOの電気的特性や光学的特性の起源を In_2O_3 の結晶構造と電子構造、ITOの電子構造と電気的特性、ITOの光学的特性の順に取り上げ説明した。特に In_2O_3 のバンド構造と酸素欠損は今日の水素ドープITOの電子輸送特性に関する議論の根源をなすものである。その後、今後の実験につながるITO薄膜の作製法について纏めた。特に、低い基板温度で再現性良く、安定な透明導電薄膜を形成できるスパッタリング法について詳しく述べた。本研究で取り上げているITOの低温製膜に用いる熱電子励起プラズマスパッタリング装置の詳細は第3章に述べる。

薄膜堆積中の基板加熱やポストアニールを施すことのない低温製膜ITOにおいては高い結晶性の保持は望み薄で、n型キャリアーの主な供給源は V_O と見なければならぬ。80個もの原子を含む In_2O_3 結晶の単位格子についてもWIENコードを用いた第一原理電子構造計算が日常的なレベルで可能となっている[10]。また、時代を経てもFanとGoodenough [11]のITOの電子状態に関する考察は高い価値を保っている。酸素欠損、それとも格子間位置に侵入し格子酸素と水素結合を形成した水素のいずれにしても、母体となる In_2O_3 結晶の電子構造を理解すること無くしてITO光学的特性や電気的特性の理解は不可能である。これに関しては第4章で述べる。

文献

- [1] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).
- [2] Z. M. Jarzebski, *Phys. Status Solidi A* **71**, 13 (1982).
- [3] Y. Kanai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L361 (1985).
- [4] G. Campet, S. D. Han, S. J. Wen, J. P. Manaud, J. Portier, Y. Xu, J. Salardenne, *Mat. Sci. Eng. B* **19**, 285 (1993).
- [5] C. H. Lee, C. S. Huang, *Mat. Sci. Eng. B* **22**, 233 (1994).
- [6] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 321 (1998).
- [7] R. L. . Wheiher, B. G. Dick, *J. Appl. Phys.* **35**, 3511 (1964).
- [8] E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allen, M. Lannoo, *Solid State Commun.* **86**, 27 (1993).
- [9] H. Okada, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta, Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5551 (1997).
- [10] S. Luo, S. Kohiki, K. Okada, A. Kohno, T. Tajiri, M. Arai, S. Ishii, D. Sekiba, M. Mitome, F. Shoji, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2**, 663 (2010).
- [11] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **48**, 3524 (1977).
- [12] I. Tanaka, M. Mizuno, H. Adachi, *Phys. Rev. B* **56**, 3536 (1997).
- [13] M. Sasaki, R. Kiyoshima, S. Kohiki, S. Matsushima, M. Oku, T. Shisido, *J. Alloys and Compounds* **322**, 220 (2001).
- [14] M. Sasaki, K. Yasui, S. Kohiki, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, T. Shisido, *J. Alloys and Compounds* **334**, 205 (2002).
- [15] M. Marezio, *Acta Cryst.* **20**, 723 (1966).
- [16] S. Kohiki, M. Sasaki, Y. Murakawa, K. Hori, K. Okada, H. Shimooka, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, T. Shishido, M. Arai, M. Mitome, Y. Bando, *Thin Solid Films* **505**, 122 (2006).
- [17] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Tech. Universitat Wien, Vienna, Austria, 2001).
- [18] R. L. . Wheiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **37**, 299 (1966).
- [19] E. Burstein, *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954).
- [20] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London, B* **67**, 775 (1954).
- [21] W. G. Haines, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **49**, 304 (1978).
- [22] H. Köstline, R. Jost, W. Lems, *Phys. Status Solidi A* **29**, 87 (1975).

- [23] D. B. Fraser, H. D. Cook, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **119**, 1368 (1972).
- [24] J. C. C. Fan, F. J. Bachner, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **122**, 1719 (1975)
- [25] R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyal, A. K. Barua, *J. Appl. Phys.* **62**, 912 (1987).
- [26] S.Kohiki, M.Nishitani, T.Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6706 (1994).

第3章 プラズマスパッタリング法によるITOの低温製膜

3.1 緒言

ITO膜の製造にはマグネトロンスパッタリング法が多く用いられる。ITO膜の物性と製膜パラメータの相関を調べようとする場合、一つでも多くの製膜パラメータを独立に制御できる装置を工夫する必要がある。マグネトロンスパッタリング法では独立に制御できる製膜パラメータが少ない。本研究ではより多くの製膜パラメータを制御できるプラズマスパッタリング法を用いることとし、プラズマ励起電圧、アノード電圧・アノード電流、ターゲット電圧・ターゲット電流を独立に制御できる独自の熱電子励起プラズマスパッタリング装置を工夫した。本章ではこのスパッタリング装置の構造と特長、そしてこの装置を用いた薄膜作製の詳細について述べる。

本研究は特に製膜中の意図的な基板加熱やポストアニールを排してITO薄膜を作製し、その光学的特性や電気的特性と格子欠陥の関係を明らかにしようとするものである。特に固相膜における酸素欠損 V_O の濃度制御のために、ITOの製膜時にArプラズマ中に重水素 D_2 を導入する。有限温度における固相の V_O 濃度は気相の酸素濃度と動的平衡にあることは当然であるが、気相への D_2 導入がどのようにして固相膜中の V_O 生成に結びつくかは自明ではない。気相へ導入した D_2 の一部がプラズマ中で D^* ラジカルとなり、これが形成中の固相ITOから酸素を引き抜いて最終的にはITO膜中に V_O が生成すると期待される。この期待が当を得ているならば、ITO膜の抵抗率とArに添加した D_2 の濃度の間にはキャリアー密度の増減を反映した相関が生じる。水素による金属酸化物の還元を倣った製膜後のITOへの水素イオンビーム照射[1,2]ではなく、スパッタリングガス中へ水素を導入してITO製膜を行う取り組みはこれまで報告が無く、本研究がその嚆矢となる。

本章では熱電子励起プラズマスパッタリング装置の構成と特長、Arのみをスパッタリングガスとして用いたITO製膜、そして D_2 を添加したスパッタリングガスを用いたITO製膜について述べ、気相へ導入した D_2 が低温製膜ITOの低抵抗化に有効であることを示す。

3.2 熱電子励起プラズマスパッタリング装置

3.2.1 装置の概略

本研究のために開発した熱電子励起プラズマスパッタリング装置の概要を図3.1に示した。本装置はプラズマ源、製膜室、ガス導入系から構成される主部C_Aと基板導入用予備室である副部C_Bとから成っている。C_AとC_B、いずれの排気系もターボ分子ポンプとロータリーポンプから構成されており、それぞれ独立に 2×10^{-7} Torr以下まで排気できる。C_AとC_Bはゲートバルブによって完全に遮断でき、ゲートバルブを介してC_Aの真空度を保ったまま基板を出し入れできる。真空度はBayer-Alpartゲージを用いて計測する。

C_Aでは、1)プラズマ源で形成された柱状プラズマが製膜室に設置したターゲットの表面に垂直に入射し、2)ターゲットから放出されたスパッタリング粒子がターゲットに対向して設置された基板表面に衝突する。3)そして、基板からの再蒸発を免れた粒子が基板に固着して薄膜を形成することになる。

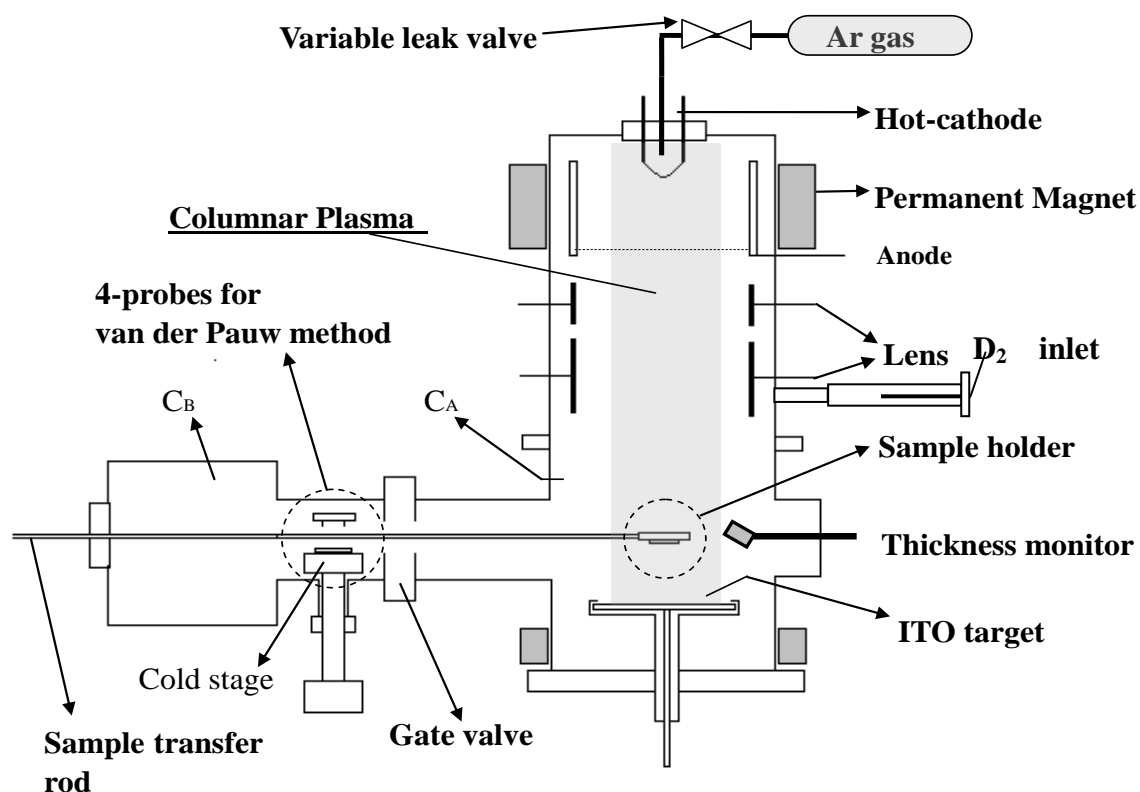


図 3.1 電子励起プラズマスパッタ装置の概略。

プラズマ源は永久磁石を包含した水冷円筒槽(中心磁束密度100 G)が、W熱陰極、円筒状陽極(底に20メッシュのステンレス網)、およびイオンレンズから構成された円筒状真空室を取り囲む構造となっている。熱電子源に0.4 mm径のW線を直径6 mmのコイル状に巻いたWフィラメント(長さ約20 mm、巻き数4)を使用した。熱電子源の直下に電子加速用リングアノードを取り付け、アノード直下にプラズマの発散を抑えるための円筒レンズを取り付けた。このプラズマ源は $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torrの低ガス圧で柱状プラズマを安定に励起できる。プラズマ源の上部フランジにガス導入口を設置し、手動調整の可変リークバルブを通して、純度99.9999 %のArをスパッタリングガスとして導入した。製膜室では、電気的シールドを施したホルダーに装着された円盤状焼結ターゲットがこのプラズマ源に対向しており、真空外部からターゲットにイオン加速用電圧を印加できる構造となっている。ITOターゲットの厚さは5 mm、直径は75 mmである。マグネット式直線移動ロッド先端に取り付けた基板ホルダーに製膜基板を装着し、 C_B からゲートバルブを介して製膜室へ移す。イソプロパノール蒸気洗浄を加えた0.7 mm厚の $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ガラス基板(コーニング7059相当)を使用した。水晶振動子式膜厚計と四重極質量分析計が取り付けられる構造とした。

3.2.2 各部の詳細

プラズマ源は熱電子源と陽極からなるイオン化室と、それを取り巻く永久磁石を内包したリング状水冷室から構成されている。低圧力領域($10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr)での動作を確保するには高密度のプラズマを維持する必要がある。そのためイオンの閉じ込め時間を長くする、中性粒子の密度を高くする、イオン化に適したエネルギーを持つ電子の密度を高くするなどの工夫が必要である。イオン化室の構造によってイオンの閉じ込め時間が決まる。ガス圧が高過ぎても中性粒子の密度が低下する。密度を10~数10%とするためには $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torrのガス圧が必要である。

プラズマから引き出し得る最大のイオン電流密度は 250 mA/cm^2 と言われており、これをプラズマ密度に直すと約 $10^{12}/\text{cm}^3$ となる。最適のプラズマ密度を得るには大きなイオン化断面積を持つ、即ちイオン化電圧の数倍のエネルギー(50 ~ 100 eV)を持つ電子の密度を高く保つ必要がある。ガス圧を $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torrとした時、50 ~ 100 eVのエネルギーを有する電子の電離衝突の平均自由行程はこのイオン化室(直径約10 cm)よりかなり大きく、電子の軌道をイオン化室内に閉じ込めなければイオンの生成効率が低下する。そこで、図3.2に示したようにリング状の永久磁石を取り付けて電子を閉じ込めた。

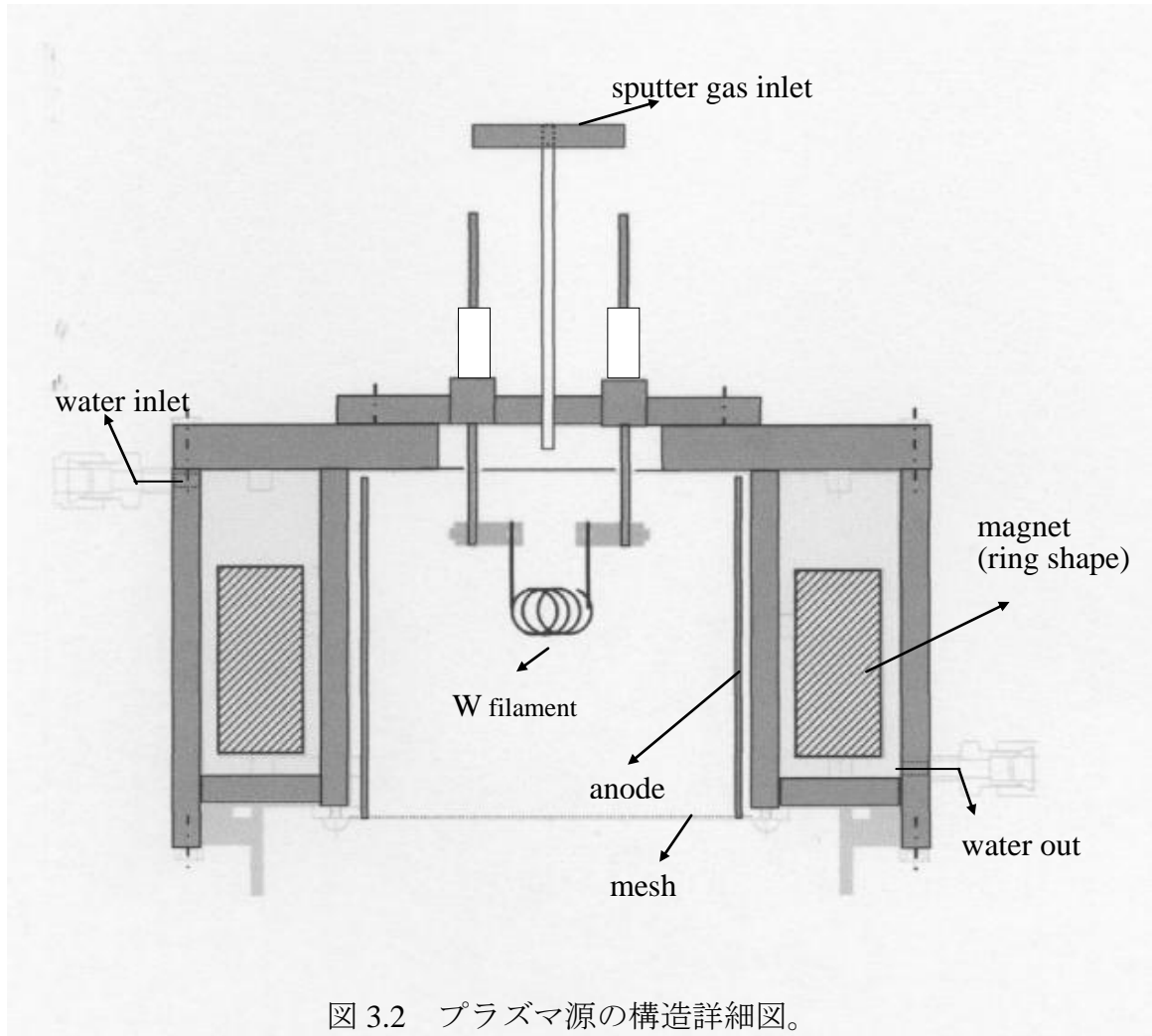


図 3.2 プラズマ源の構造詳細図。

本プラズマ源ではイオン化のための電子の供給に熱フィラメントを採用した。酸化雰囲気中では熱フィラメントの寿命は極端に短くなる。熱フィラメントの寿命はプラズマ源の連続運転時間を制限する最大の要因となるが、本研究では微量の D_2 を添加した Ar をイオン化室に導入するのみであり何らの問題を生じることは無い。

図3.2に示すWフィラメントから放出された熱電子はリング状アノード間の電界によって加速され、加速されたは磁界を斜めに横切って陽極に向かう。この電子の運動を考える。質量 m の電子の初速度 u を磁界 B に垂直な方向の成分 u_{\perp} と平行な成分 u_{\parallel} に分ける。電荷 q の電子の運動は、磁界に直角な方向では式(3-1)で表される。

$$m \frac{du_{\perp}}{dt} = (E_{\perp} + u_{\perp} \times B) \quad (3-1)$$

また、磁界に平行な方向では式(3-2)で表される。

$$m \frac{du_{\parallel}}{dt} = qE_{\parallel} \quad (3-2)$$

先ず、磁界に垂直な方向の運動について考える。電子は速度 u_c のサイクロトロン運動と速度 u_D のドリフト運動の和で表され、その運動方程式は式(3-3)になる。

$$m \frac{du_c}{dt} + m \frac{du_D}{dt} = q(u_c \times B) + q(E_{\perp} + u_D \times B) \quad (3-3)$$

ここで、(3-3)式の左辺と右辺の u_c を含む項はサイクロトロン運動を与えるから、式(3-4)で表される。

$$m \frac{du_c}{dt} = q(u_c \times B) \quad (3-4)$$

一方、式(3-3)は u_D が $E_{\perp} + u_D \times B = 0$ を満足すれば、電子が u_D で動く座標系では電子は E_{\perp} を感じることなく、しかも $du_D/dt = 0$ であることを示している。この $E_{\perp} + u_D \times B = 0$ を満足する u_D は式(3-5)で与えられる。電子のドリフト運動はこれによる。

$$u_D = \frac{E_{\perp} \times B}{B^2} \quad (3-5)$$

結局、Wフィラメントからアノードに向かった殆どの電子は図3.3に模式的に示すように、トロコロイド運動をしながら下方に設置したターゲットへ向かうことになる。

ここで、(3-4)式で与えられるサイクロトロン運動を考える。電子のサイクロトロン半径 r は磁界に直角方向の速度成分が u_c だから式(3-6)で与えられる。

$$r = \frac{mu_c}{qB} \quad (3-6)$$

本プラズマ源のWフィラメント付近の磁束密度は50 G程度である。陽極電圧を75 Vとし、陽極に対して入射角45°で進む電子のサイクロトロン半径 r を計算すると、 $r = 4.0 \times 10^{-3}$ mが得られる。電界 $E = 75/(4 \times 10^{-2}) = 1.9 \times 10^3$ V/mとすると、式(3-5)からドリフト速度 u_D は $u_D = E_{\perp}/B = 3.8 \times 10^5$ m/sとなる。

一方、磁界に平行な電子の運動については、式(3-2)より次のように変形できる。

$$mu_{\parallel} \frac{du_{\parallel}}{dt} = qE_{\parallel} u_{\parallel} = q \frac{\partial V}{\partial z} \frac{dz}{dt} = q \frac{dV}{dt} \quad (3-7)$$

これを解いて、

$$\frac{1}{2} mu_{\parallel}^2 = qV \quad (3-8)$$

が得られる。

電子は磁界に平行な方向の運動エネルギーと電位によるポテンシャルエネルギーの和を一定に保ちながら加速、または減速される。本プラズマ源においては、Wフィラメントから放出され、電界によって加速されてアノードに向かう電子は(3-1)式と(3-2)式に従い、図3.3に示した軌道を描きながらターゲット表面に向かう。

Wフィラメントの温度を2300 K、仕事関数を4.5 eVとしRichardson-Dushman の式を用いて放出電流 I_e を計算すると $I_e = 12$ Aとなる。これより単位時間に放出される電子数 N_e は $N_e = 7.5 \times 10^{19}$ /sと見積もられる。本プラズマ源のイオン化室においては、毎秒 7.5×10^{19} 個の電子が直径 4.0×10^{-3} m のトロコロイド運動をしながらターゲット表面に向かっている。この運動の過程で電子はAr原子と衝突してその電子を剥ぎ取り、 Ar^+ イオンが生成する。イオン化室が高密度プラズマに移行するかどうかはArガスの

圧力によって決まる。本プラズマ源では $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torrの範囲で十分なプラズマ励起が生じた。

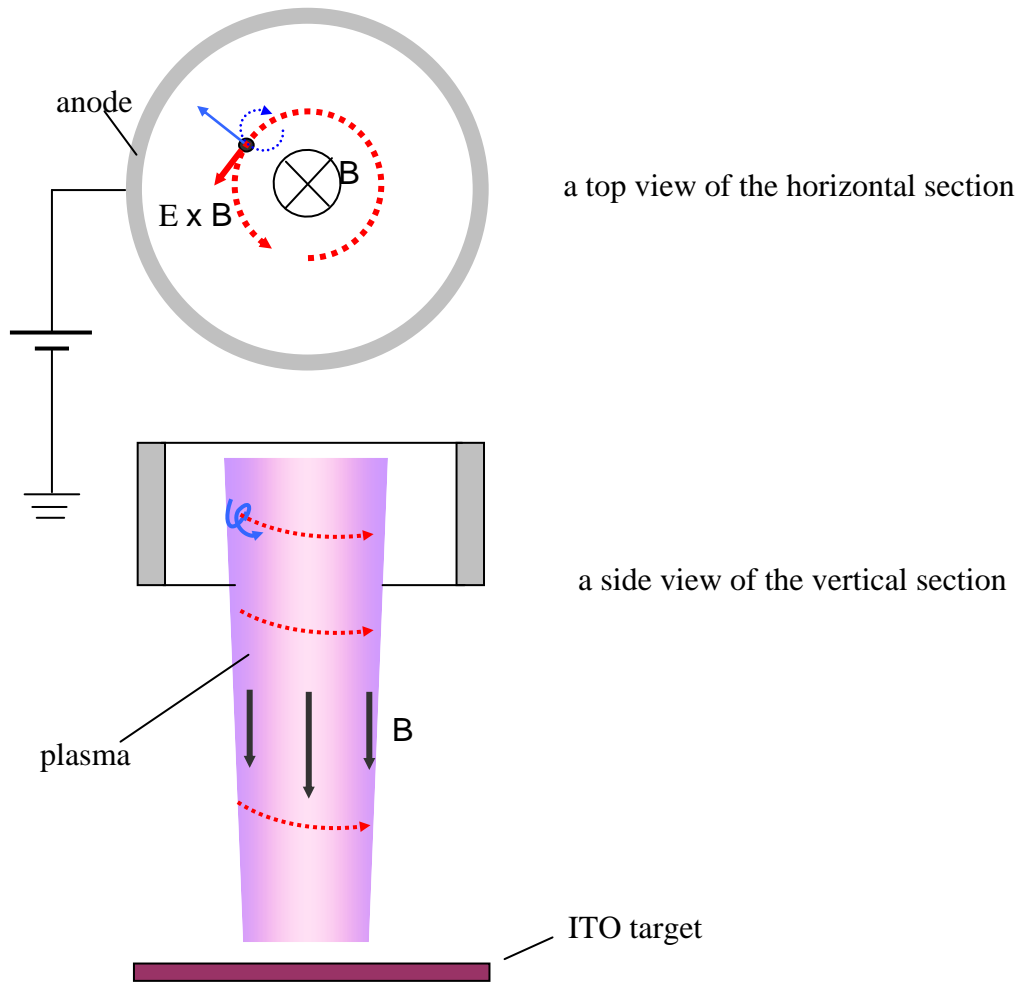


図 3.3 プラズマ源における柱状プラズマ形成のモデル図。

厚さ5 mm、直径75 mmの円板状焼結体をターゲットに用いた。これを図3.4に示すターゲットホルダーに装着して、図3.1の製膜室に取り付けた。このターゲットホルダーの円板状セラミックスの上に電極板を敷き、電極板の上に導電性のターゲットを置いて、真空外部からターゲットにイオン加速用電圧を印加できる構造とした。また、ターゲットの周辺を金属でシールドし、ターゲットの表面だけがスパッタリングされ

るよう工夫した。そして、ターゲットの温度上昇を抑制するため円板状セラミックスの下部を循環水で冷却する構造とした。

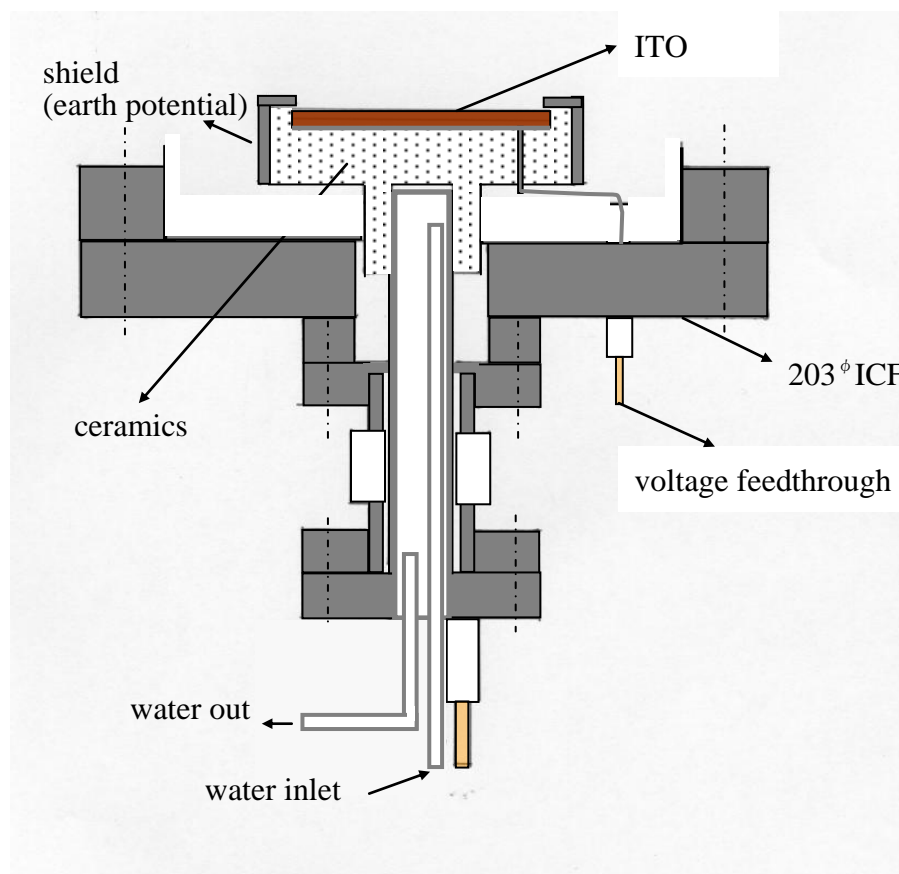


図 3.4 203°ICF を含めたターゲットホルダーの構造詳細図。

本研究では固相における V_O 濃度の制御のためにプラズマ中へ微量の D_2 を導入する。製膜に際しては、常に製膜室を 2.5×10^{-7} Torr以下に排気し、その後 D_2 を製膜室に導入して所望の D_2 分圧を確保し、続いてArを導入してプラズマを励起した。微量の D_2 を製膜室に制御性良く導入するため、図3.5に示すようにPdの水素透過性を利用する構成とした。ミニフランジに温度制御用のヒータと共に先端の閉じたPdチューブを取り付け、Pdチューブの温度を制御するのみで容易に D_2 導入量が制御できる。

図3.6に、本構成で製膜室に D_2 を導入した時の四重極質量分析計によるガスの組成分析結果を示した。これより、意図したとおりに D_2 が導入されていることが分かる。

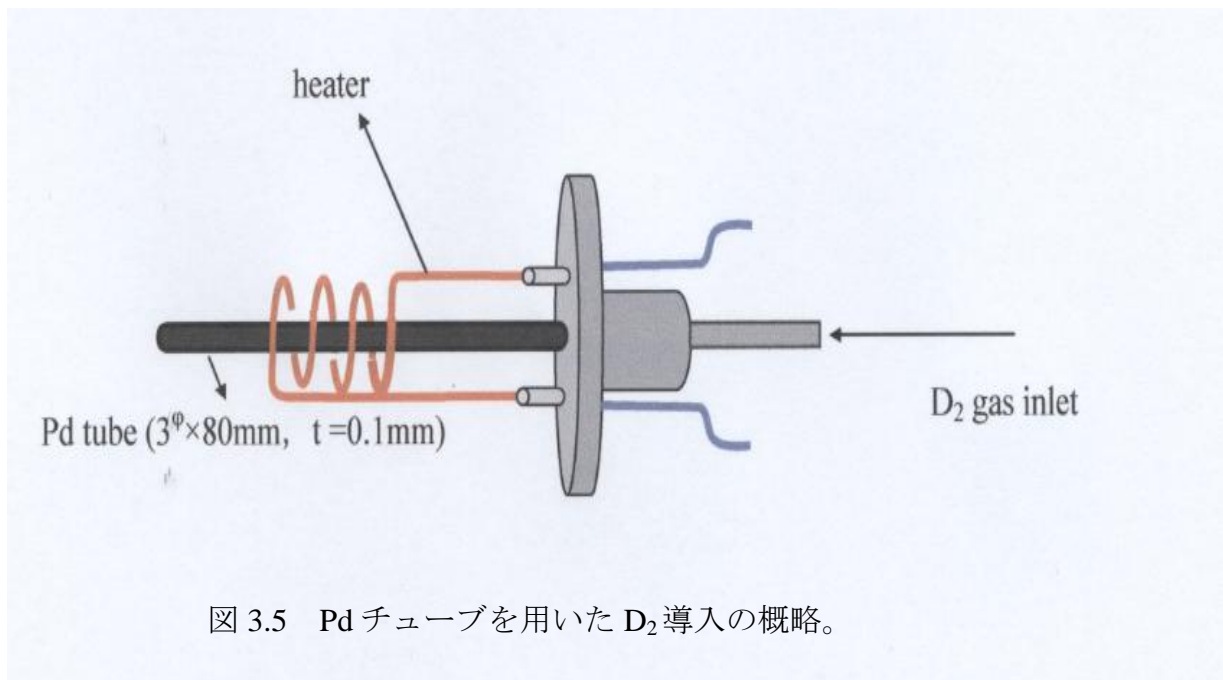


図 3.5 Pd チューブを用いた D_2 導入の概略。

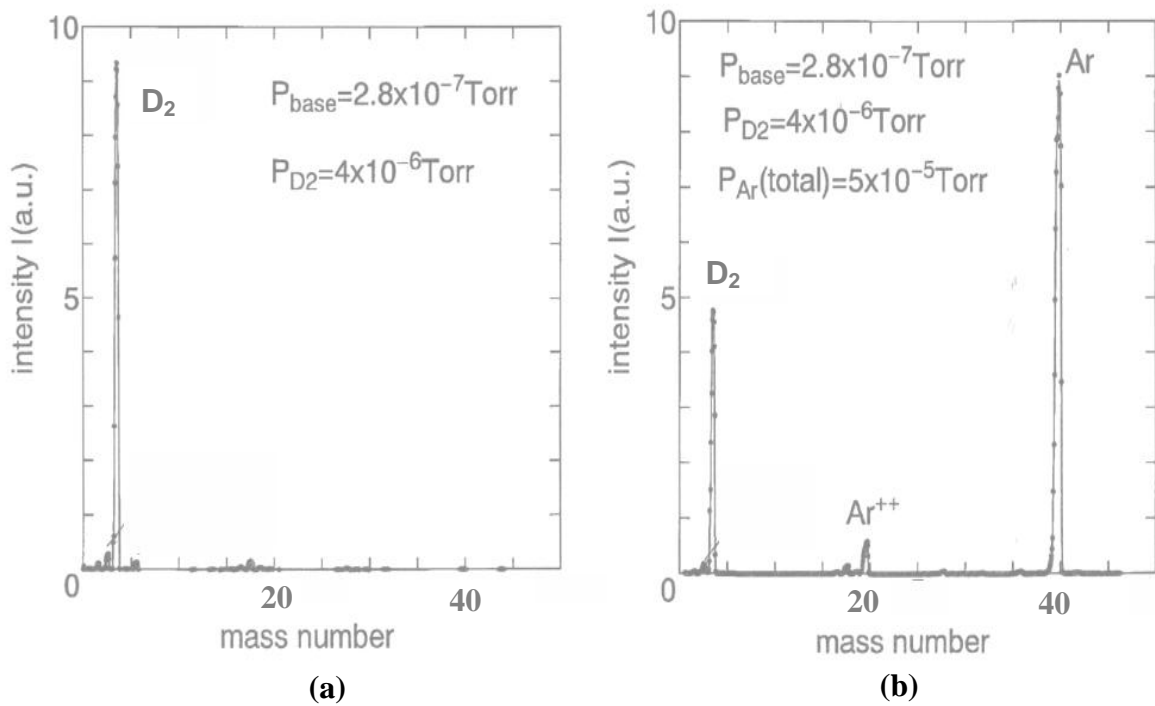


図 3.6 製膜室に D_2 を導入した時のガスの組成分析。
製膜室の D_2 分圧を $4 \times 10^{-6} \text{Torr}$ に設定(a)、 D_2 分圧 $4 \times 10^{-6} \text{Torr}$ のまま Ar を追加して製膜室の全圧を $5 \times 10^{-5} \text{Torr}$ に設定(b)。

図3.7に基板ホルダーの概略を示した。金属板でガラス基板を銅製ホルダーに固定する。トランスファーロッドの先端に基板ホルダーの着脱を容易にする工夫を施した。

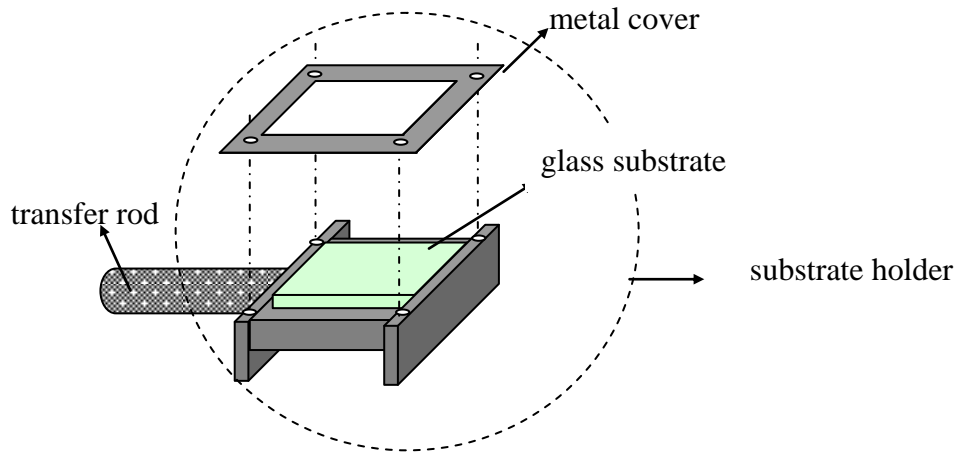


図 3.7 基板ホルダーの概略。

3.3 アルゴンをスパッタリングリングガスに用いたITOの低温製膜

図3.8に示した熱電子励起プラズマスパッタリング装置を用いるITO製膜においては、スパッタリングガス圧 P_{Ar} 、アノード電圧 V_a 、アノード電流 I_a 、ターゲット電圧 V_t が独立に制御可能な製膜パラメータとなる。

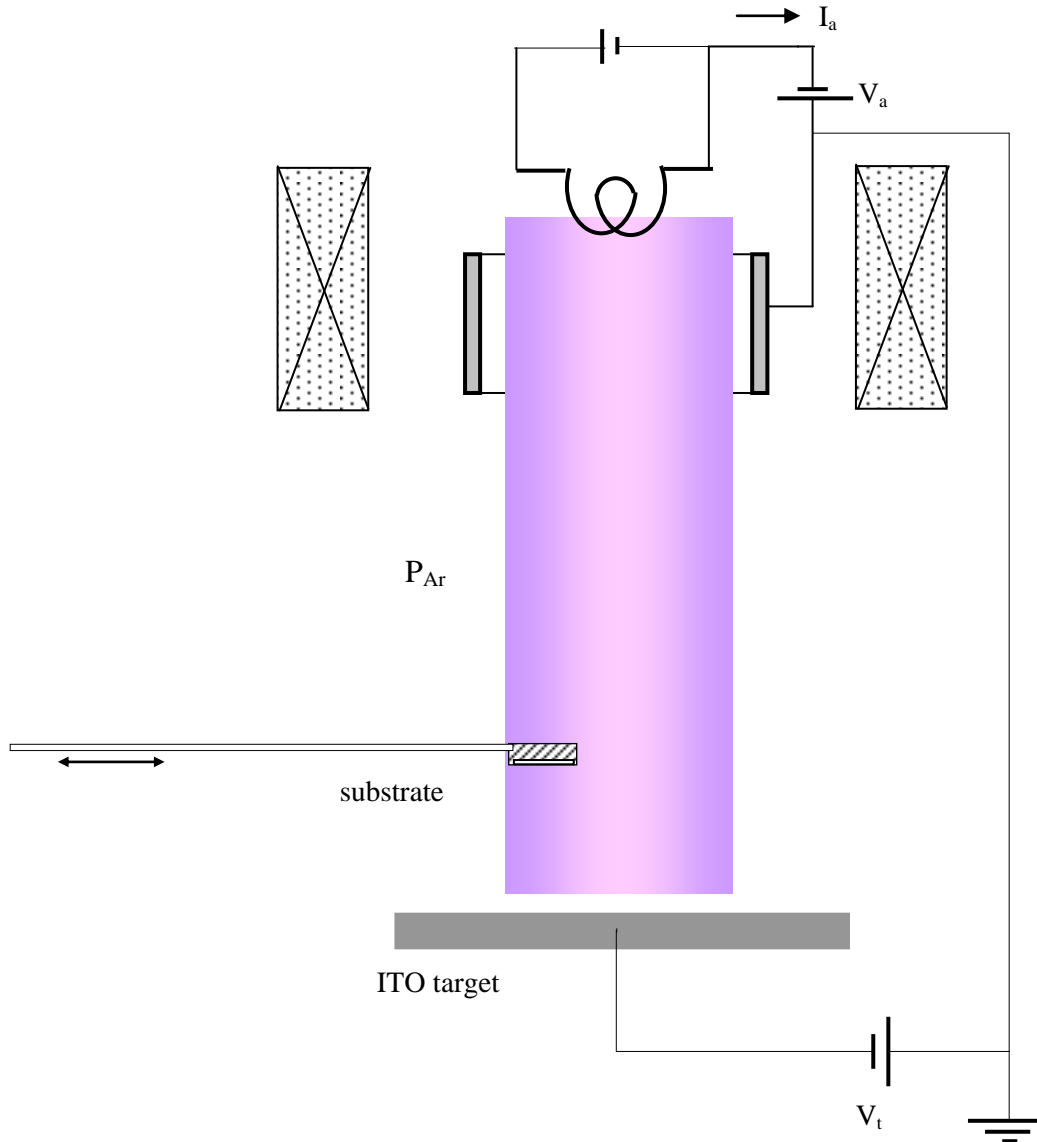


図 3.8 熱電子励起プラズマスパッタリングによる ITO 膜作製の模式図。

製膜室は常に 2.5×10^{-7} Torr以下に排気している。Wフィラメントのガス出しの後、リークバルブを通してArを導入し、製膜室で所望のプラズマ励起圧が保たれるよう調整した。この状態でアノードに電圧 V_a を与えフィラメント電流 I_a を徐々に増やした。前節に述べたプラズマ励起条件が満たされて柱状プラズマが発生した。アノード電圧 V_a を60 ~ 150 Vに設定した場合、 $2 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ Torrのガス圧でプラズマが励起された。先ず10分間のArスパッタリングによるターゲット表面の清浄化を行い、続いて C_B から C_A へガラス基板表面がターゲットと向かい合うようにトランスファーロードを挿入して、製膜を始めた。基板とターゲットの距離は常に5 cmである。このITO低温製膜においては一切の意図的な基板加熱やポストアニールを排除した。

3.3.1 ガス圧とITO膜の抵抗率および製膜速度

先ずフィラメント電力を70 W、 V_a を150 Vに固定し、柱状プラズマが発生する P_{Ar} を調べたところ、 $P_{Ar} = 3 \times 10^{-4}$ Torrでも柱状プラズマが発生する事が分かった。 V_t を-300 Vに設定し、 P_{Ar} を変化させITOを製膜した。図3.9に P_{Ar} に対するITO膜の抵抗率を示した。抵抗率は P_{Ar} の増加とともに減少する傾向にあり、 $P_{Ar} = 1.5 \times 10^{-3}$ Torrで抵抗率は $1.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ となった。 1×10^{-3} Torr程度の P_{Ar} で $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の抵抗率が得られた。製膜速度は P_{Ar} の増加とともに増大する傾向にあり、 $P_{Ar} = 1.5 \times 10^{-3}$ Torrで2.5 nm/minの製膜速度となった。

3.3.2 ターゲット電圧とITO膜の抵抗率および製膜速度

先ほど V_t を-300 Vに固定して製膜したITOの抵抗率を調べた。今度は $P_{Ar} = 0.8 \times 10^{-3}$ Torrに設定し、 V_t を変えてITOを製膜した。図3.10に V_t に対するITO膜の抵抗率と製膜速度を示した。-100 Vから-200 Vの V_t において、バラツキはあるものの抵抗率は V_t とともに減少し、-200 Vから-300 Vの V_t においては僅かながらも抵抗率が増大する傾向にある。 $V_t = -200$ Vにおいて $1.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の抵抗率が得られた。

製膜速度は-100 Vから-300 Vまで V_t とともにほぼ直線的に増大した。 V_t を-100 Vあるいは-150 Vと小さくすると抵抗率のバラツキが大きくなった。これは製膜速度が小さくなるとITO膜の成長に与える残留ガスの影響が大きくなる事を反映していると考えられる。 V_t を-200 Vとすると製膜速度は1.5 nm/min程度であるが抵抗率が低く、またバラツキも小さい。

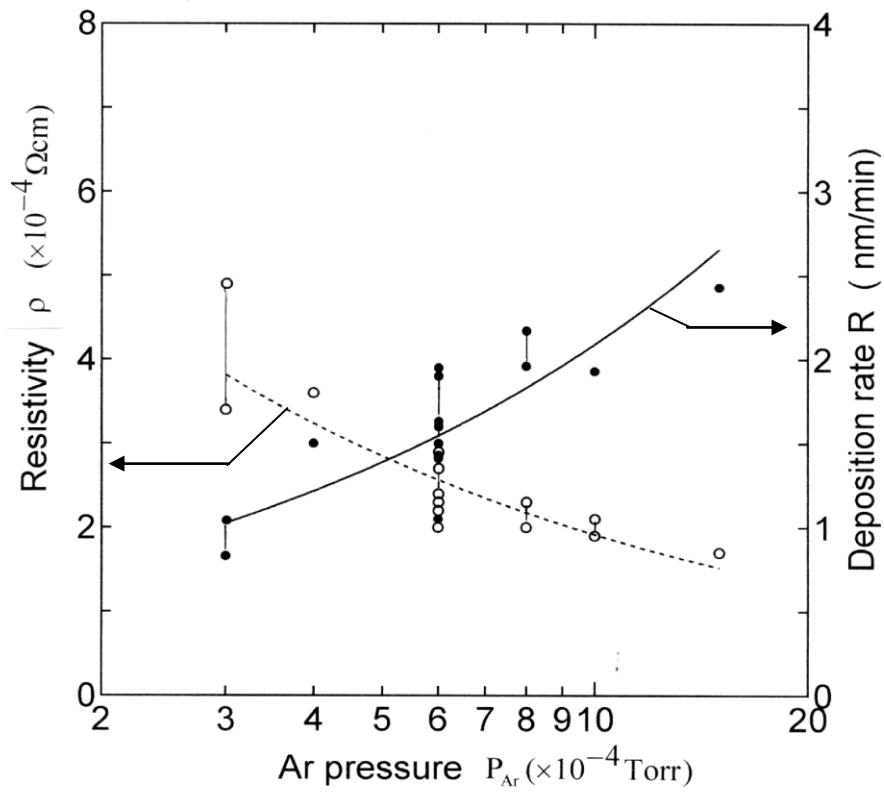


図 3.9 P_{Ar} と ITO 膜の抵抗率と製膜速度。 $V_a = 150$ V, $V_t = -300$ V

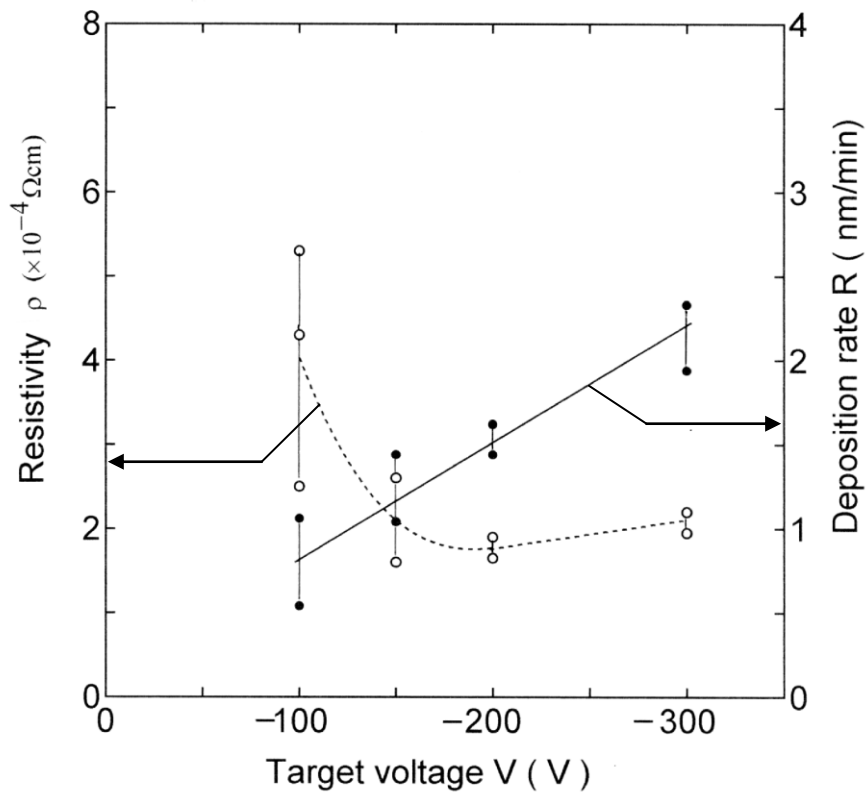


図 3.10 V_t と ITO 膜の抵抗率と製膜速度。 $P_{Ar} = 0.8 \times 10^{-3}$ Torr

3.4 重水素添加スパッタリングリングガスを用いたITOの低温製膜

3.4.1 重水素添加スパッタリングリングガスを用いた低温製膜ITO

第3.3節で述べた製膜装置、ターゲット、ガラス基板を用い、 $P_{Ar} = 1 \times 10^{-3}$ Torr、 $V_a = 75$ V、 $I_a = 0.8$ A、 $V_t = -200$ VでITO低温製膜を行った。ターゲット電流 I_t は 0.34 mA/cm²であった。スパッタリングガスに添加したD₂の純度は99.99%である。表3.1に製膜条件をリストした。D₂の導入や分圧調整等については第3.2節で述べた通りである。水晶振動子膜厚モニターを用いて算出した製膜速度は約1.7 nm/minであった。

表 3.1 ITO 製膜条件

Base pressure	P_B	: $< 2 \times 10^{-7}$ Torr
Working gas		: Ar purity : 99.9999 %
Working gas pressure	P_{Ar}	: 1×10^{-3} Torr
Hydrogen gas		: D ₂ purity : 99.99 %
Hydrogen partial pressure	P_{D_2}	: $1 \times 10^{-6} \sim 3.6 \times 10^{-5}$ Torr
Anode voltage	V_A	: 75 V
Anode current	I_A	: 0.8 A
Target voltage	V_T	: -200 V
Target current density	J_T	: $0.14 \sim 0.16$ mA/cm ²
Target		: In ₂ O ₃ : SnO ₂ = 95 : 5 wt.%
Deposition rate	R	: 1.7 nm/min
Film thickness	d	: 20 ~ 320 nm
Substrate		: Nonalkaline glass

図3.10に蛍光灯下で白色紙を背景に撮影した200 nm厚のITO膜の光学写真を示す。 $P_{D_2} = 3.6 \times 10^{-5}$ Torr (3.6%)を除いて、 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr (0 ~ 2%)の膜はいずれも透明である。図3.11に $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ 、 1.5×10^{-5} 、 3.6×10^{-5} Torr (1 ~ 3.6%)の膜表面の走査電子顕微鏡写真を示した。 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1%)までの膜の表面は平滑で光の散乱の影響もなく、光学的に透明である。 $P_{D_2} = 1.5 \times 10^{-5}$ Torr (1.5%)の膜は平滑表面上に200 nm以下の径を持つ突起物がランダムに成長している。しかし、光学写真では

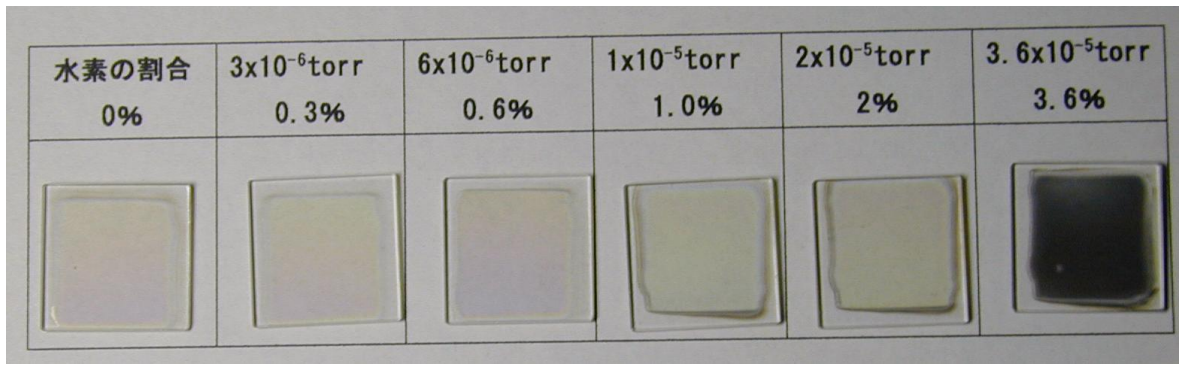


図 3.10 D_2 添加スパッタガスを用いて製膜した ITO 膜の光学写真。

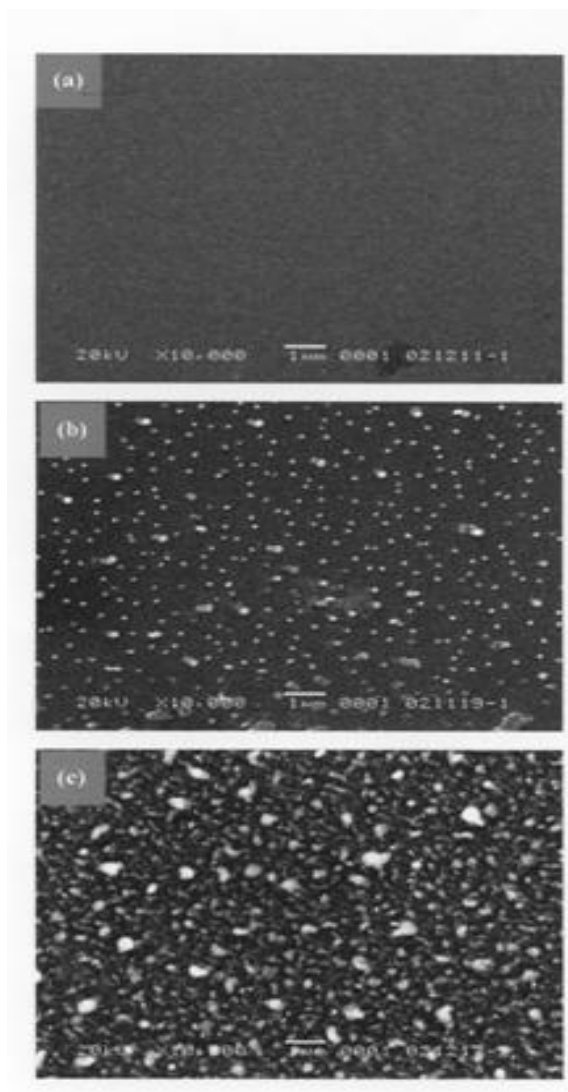


図 3.11 D_2 の添加量が異なる ITO 膜の表面形態。

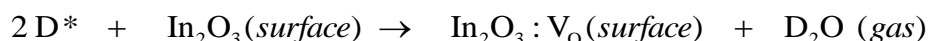
上: $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr, 中: $P_{D_2} = 1.5 \times 10^{-5}$ Torr, 下: $P_{D_2} = 3.6 \times 10^{-5}$ Torr

特に光散乱の影響を見て取ることはできない。 $P_{D_2} = 3.6 \times 10^{-5}$ Torr (3.6 %)の膜表面は凹凸が激しく、大きな粒子がランダムに成長していることが分かる。表面での光散乱の影響も大と考えられるが、ITOの還元によるIn金属成分の析出[3,4]によって黒色化が生じたものと考えられる。

3.4.2 低温製膜ITOの電気的特性に対する重水素の添加効果

van der Pauw法を用いて測定したITO膜の抵抗率、Hall移動度、キャリアー密度を図3.12に示した。 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr (0 ~ 1 %)の膜の抵抗率は P_{D_2} の増加に伴って徐々に減少し、 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1 %)のとき最小の値を示した。 P_{D_2} をさらに 2×10^{-5} Torr (2 %)まで増加させると抵抗率は急激に増大した。Hall移動度は $P_{D_2} = 4 \times 10^{-6}$ Torr (0.4 %)まで $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の一定値をとり、それ以上の P_{D_2} では直線的に減少した。キャリアー密度は $P_{D_2} = 1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr (0 ~ 2 %)の範囲で直線的に増加する傾向を示しているが、 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1 %)以上の領域ではバラツキが大きい。これより、 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torrまでの低温製膜ITOの抵抗率はキャリアー密度に依存している事、 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr以上ではHall移動度の減少が抵抗率を増大させている事が分かる。

ITOの低温製膜に D_2 添加スパッタリングガスを用いた理由はキャリアー密度の増大である。プラズマ中で D_2 が解離して生じたD原子が電子衝突や高温のWフィラメントにより励起されて D^* ラジカルに変じ、この D^* ラジカルがITOの製膜中に次式のような還元反応を引き起こせば、気相に添加した D_2 が固相に V_O を生じる[2]。もし、 D^* ラジカル濃度が P_{D_2} に比例して増えるのであれば、 P_{D_2} が高いほど還元反応が促進され、 V_O 濃度が増大する。 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1 %)まではこのシナリオに沿って事態が進行している。



気体分子運動論によれば、あるガス分子が表面を叩くフラックス J はその分子の圧力 p 、質量 m 、ボルツマン定数 k 、温度 T を用いて $J = p/(2\pi mkT)^{1/2}$ で与えられる。 $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr、 $T = 300 \text{ K}$ を採用すると D_2 のフラックスは $J_{D_2} = 1.2 \times 10^{15} / \text{cm}^2\text{s}$ となる。本当は D_2 ではなく、 D^* ラジカルこそが興味の対象であり、プラズマ中の D_2 の解離率とDから D^* への励起確率、そして二度にわたる酸素原子サイトへの衝突確率、さらに水分子を形成する反応の確率が重要である。しかし、現段階ではこの議論に使用できる

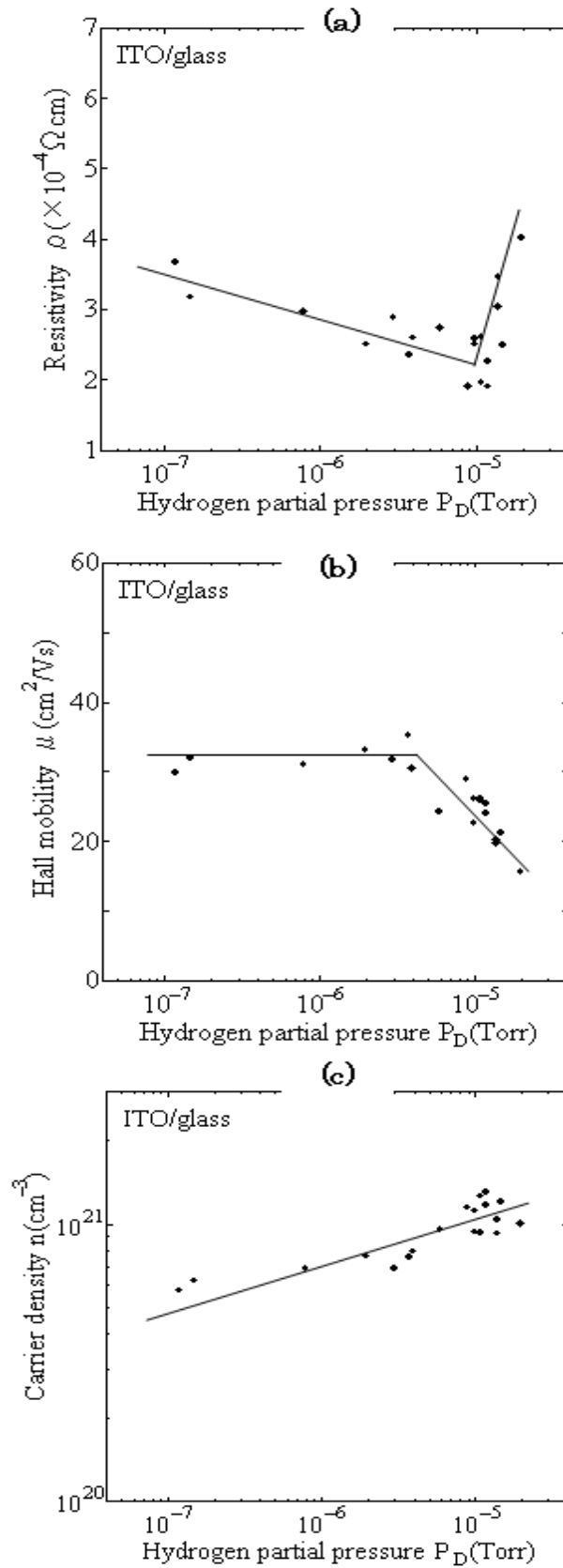


図 3.12 D_2 添加に対する低温製膜 ITO の抵抗率(a)、Hall 移動度(b)、キャリアー密度(c)。

データは無い。

In_2O_3 単位格子には酸素原子が48個含まれるので、ITOの製膜速度を0.028 nm/sとしたとき酸素原子のフラックスは $J_0 = 1.3 \times 10^{14} / \text{cm}^2\text{s}$ と見積られる。一個の V_O が伝導帯へ電子を2個供給するならば、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ のキャリアー密度を得るに $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の V_O があれば良い。そもそも In_2O_3 格子に於ける酸素原子の密度は $4.6 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ であるから、 1.1×10^{-2} の確率で格子酸素が引き抜かれていれば良いことになる。つまり、単位時間当り $1.4 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ の V_O を生成させれば良い訳であり、これに必要な D^* は $2.8 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ となる。 D_2 がプラズマ中で D に解離し、さらに D^* へ励起されて基板上に形成されつつある In_2O_3 結晶の酸素サイトを叩き、これが固体から酸素を引き抜くとすれば、 D_2 フラックスのうちの0.1%が V_O の生成に有効と判断される。

D_2 添加スパッタリングガスを用い、基板加熱を行うことなくガラス基板上にITOを製膜した。ITO膜のキャリアー密度は P_{D_2} に伴って直線的に増加した。 D_2 を添加したArプラズマ中ではプラズマ励起に伴い D^* ラジカルが発生し、成長中のITO膜表面で酸素の引き抜きが生じて固相に V_O が残り、 V_O 由来のキャリアーが生成したことが明らかである。

3.5 結言

D_2 添加スパッタリングガスを用いたITOの低温製膜に使用した熱電子励起プラズマスパッタリング装置の構成と特長を述べた。特にプラズマ源を中心として装置の構成要素について詳述した。本装置では P_{Ar} , V_a , I_a , V_t を独立に制御できる。

D_2 添加スパッタリングガスを用いガラス基板上にITOを低温製膜した。製膜中に意図的な基板加熱を行うことなく、またポストアニールも施さないので気相に導入した D_2 が固相に V_O を生じさせること、この V_O がITO膜の光学的特性や電気的特性、特に電気的特性に大きな影響を与えることを明らかにした。 $P_{D_2} = 2 \times 10^{-5}$ Torr (2%)まで膜は透明であるが、 $P_{D_2} = 3.6 \times 10^{-5}$ Torr (3.6%)では黒色化した。電気抵抗は P_{D_2} の増加に伴って徐々に減少して $P_{D_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1%)の時最小となるが、それ以上の P_{D_2} では急増した。 $P_{D_2} = 2 \times 10^{-5}$ Torr (2%)の膜はまだ光学的に透明である。キャリアー密度は $P_{D_2} = 2 \times 10^{-5}$ Torr (2%)まで、値にバラツキはあるものの直線的に増大した。 D_2 を添加したArプラズマ中ではプラズマ励起に伴い D^* ラジカルが発生し、成長中のITO膜表面で酸素の引き抜きが生じて固相に V_O が残り、 V_O 由来のキャリアーが生成することを明らかにした。

文献

- [1] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **83**, 2631 (1998).
- [2] G. B. Gonzales, J. B. Cohen, J-H. Hwang, T. O. Mason, J. P. Hodges, J. D. Jorgensen, *J. Appl. Phys.* **89**, 2550 (2001).
- [3] R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyyal, *J. Appl. Phys.* **62**, 912 (1987).
- [4] J. Wallinga, W. M. Arnoldbik, A. M. Vredenberg, R. E. I. Schropp, W. F. van der Weg, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6219 (1998).

第4章 重水素添加スパッタリングガスを用いた低温製膜ITOの格子欠陥

4.1 緒言

前章までに D_2 添加スパッタリングガスを用いてITOの低温製膜を行う装置や条件について詳しく述べた。また、作製したITO膜の光学的特性や電気的特性などを概観した[1]。本章ではスパッタリングガスに導入した D_2 がどのようにしてITO膜の電子物性や微細構造などに作用するか、その機構について考察する。

スパッタリングガスへの D_2 添加量が異なるITO膜の幾つかを代表としてとりあげ、その組成と構造、そして電子物性(光学的特性と電気的特性)を明らかにする[2-5]。気相の D_2 が固相のITO膜にどれだけの V_O や D_i を生じるのかを調べ、ITO膜の光学的特性や電気的特性と格子欠陥(V_O や D_i)との相関を明らかにする。これは近い将来に必要な低温製膜ITOの高性能化の鍵となる。

ITO膜はその高い透明性と低い電気抵抗により、これまで光電子デバイスや太陽電池の透明電極として実用されてきた。将来の発展が期待される有機光電子デバイスへの応用を念頭に、現在は特に有機物基板に適合した低温製膜を中心として活発な研究が行われており、よりソフトな条件でより高い透過率やより低い抵抗率の達成が競われている[6-10]。

さて、特に基板加熱を行うことなく薄膜を堆積した低温製膜ITOの透明導電膜としての問題は何かであろうか。それはITO膜の、ともすれば非晶質となってしまう結晶性の低さとそれに伴う透明性の低下(灰色化や黒化)、そして高抵抗化である。これまでの主流であるガラス基板や酸化物単結晶基板などへの製膜であれば、黒化したようなITO膜でも適切なポストアニールを施せば透明化や低抵抗化を実現できた。結晶性の高いITO膜では In_2O_3 にドーピングしたSnが十分に活性化されて低抵抗が達成されるが、有機物基板にはこのポストアニールのプロセスは適合しない。低温製膜ITOは結晶性が低く、Snの活性化が不十分で、n型キャリアの主要な起源は V_O に限られる。勿論、結晶性の高いITO膜でも V_O がn型キャリアの主要な供給源となることは言うまでもない。ITO膜の光学的特性や電気的特性は酸素の化学結合の局所的状況に応じて変化する。これまで、 In_2O_3 結晶格子中のInサイトを置換したSnはシングルドナーとして働き、 V_O はダブルドナーとして機能すると考えられていた[11,12]。つまり、 In_2O_3 にドーピングするSnの濃度を最小化するとともに、高いキャリア移動度を維持できる範囲内で V_O 濃度を最大化すれば、 In_2O_3 格子の周期ポテンシャルは保存されつつもn型キャリアが導入され、遠赤外域までも透明性の高い低抵抗ITOが実現できると考えられて

いた。

ところが近年、LanyとZungerは第一原理電子構造計算より In_2O_3 結晶中の V_O は浅い準位を形成せず、n型キャリアの供給源にはなり得ないと主張した[13]。しかし、Park等は0.2%の酸素を含むArガスを用いて高周波マグネトロンスパッタリング製膜したITO膜を真空中、 180°C でアニールして低抵抗化することに成功した[10]。また、Dixit等は絶縁性の In_2O_3 膜に 600°C の高真空アニールを施し、80%以上の光透過率を維持しながらも電気抵抗を減少させて、金属的な抵抗率温度依存性を示す In_2O_3 膜を実現した[14]。これは V_O の生成によりn型キャリアが導入されたためと解されている。また、パルスレーザー堆積法により 1×10^{-2} Pa以下の酸素分圧で作製されたITO膜に於いても金属的な抵抗率温度依存性が報告されている[15]。

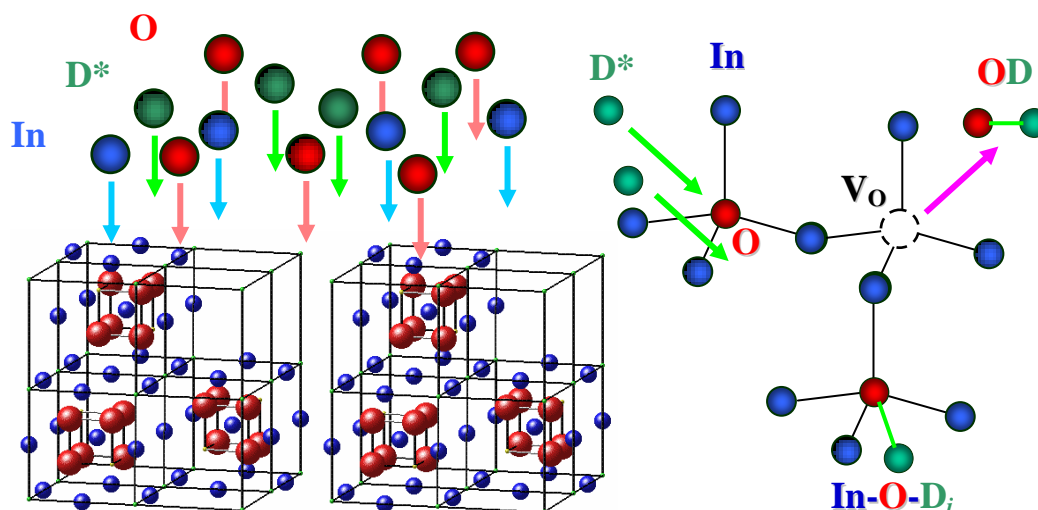


図 4.1 Arへ添加された D_2 はプラズマ中で重水素ラジカル D^* を生じる。 D^* は薄膜堆積時に形成されつつあるITO結晶の格子酸素 $\text{O}_{\text{Lattice}}$ を攻撃し、 OD を形成して酸素を固相から気相へ引き抜き、結晶中に V_O を生じる。結晶中には格子間位置に侵入して水素結合を形成した重水素 In-O-D_i も存在する[4]。

スパッタリングガス中へ水素ガスを導入して作製したITO膜が低抵抗を示す[2]のは、プラズマ中で強力な還元種である水素ラジカルが生成し[16]、この水素ラジカル

が薄膜堆積時に形成されつつあるITO結晶から酸素を引き抜いて(図4.1)、ダブルドナーとして働く V_O を生じるためと考えられる。これは上述の高真空ポストアニールプロセスに於ける V_O 生成、およびそれによるキャリア導入と符合する。

スパッタリング製膜時の水素添加は基板加熱を行うこと無く、また何等のポストアニールも行うこと無くしてITOの低抵抗化を実現する手段として有用と考えられていた[17]。しかし、これまでの水素添加プロセスはArを水中に通し、水蒸気を付加したスパッタリングガスとして製膜室へ導くものであった。水蒸気は、一般に酸化を効率的に進めるために有用で、半導体プロセスではSiの酸化膜形成などに重宝されている。つまり、この水蒸気添加ITO製膜プロセスでは還元を狙いつつも同時に酸化が進行する。そのため芳しい成果は得られていなかった。例えば、ShigesatoとYasui [18]は180 °Cで堆積したITO膜は製膜時の水蒸気分圧の増加に伴い高抵抗化すること、これはキャリア密度 n と移動度 μ の両方の減少に伴うものであることを報告した。ITOのスパッタリング製膜においても、水蒸気がSi酸化プロセスと同様に機能したと考えれば納得できる結果である。

最近、King等は水素の同位体であるミュオンが In_2O_3 中で 47 ± 6 meVの活性化エネルギーを持つことを明らかにし、 In_2O_3 結晶中にドーピングした水素は浅い準位を形成してドナーとなることを示した[19]。 In_2O_3 結晶は立方晶系のC-希土型構造をとる。Inは8bと24dのワイクフ位置を占め、酸素は48eのワイクフ位置を占める。つまり、図4.2上に示すように、酸素は一つの8b位置Inと三つの24d位置Inで形成される歪んだ四面体の中心に位置する。Limpijumnong等は第一原理電子構造計算より、 In_2O_3 結晶の格子間位置に侵入した水素は水素結合を形成し(図4.2中)、浅い準位のドナーとして機能すると報告した[20]。また、彼らは図4.2下に示す V_O は $2+$ 、又は中性の状態では安定であるが、 $1+$ の状態では存在できないとも報告した。

低抵抗ながら遠赤外線域まで高い光透過率を有する太陽電池窓材を実現するため、Koida等は高周波マグネトロンスパッタリング法を用い、製膜時にチャンバーへ水蒸気を導入して、基板加熱無しでガラス基板上にITO膜を作製した[21]。彼等はas-deposited膜のキャリアはダブルドナーから生じ、その膜を真空中、200 °Cで2時間加熱するとシングルドナーから生じると報告した[21]。水蒸気添加スパッタリングガスを用い、基板加熱無しで製膜したITO膜の透明電極としての性能向上には何らかのポストアニールが必要となる。Nishimura等 [22]は1 %の水蒸気を含むArを用い、直流マグネトロンスパッタリング法により基板加熱無しでITO膜を作製し、これを120 °Cから350 °Cの温度で1時間、窒素雰囲気中でアニールした。彼らは220 °C以上でITOの結晶化が完了すること、250 °C以上で水素結合成分が脱離すると報告した[23]。

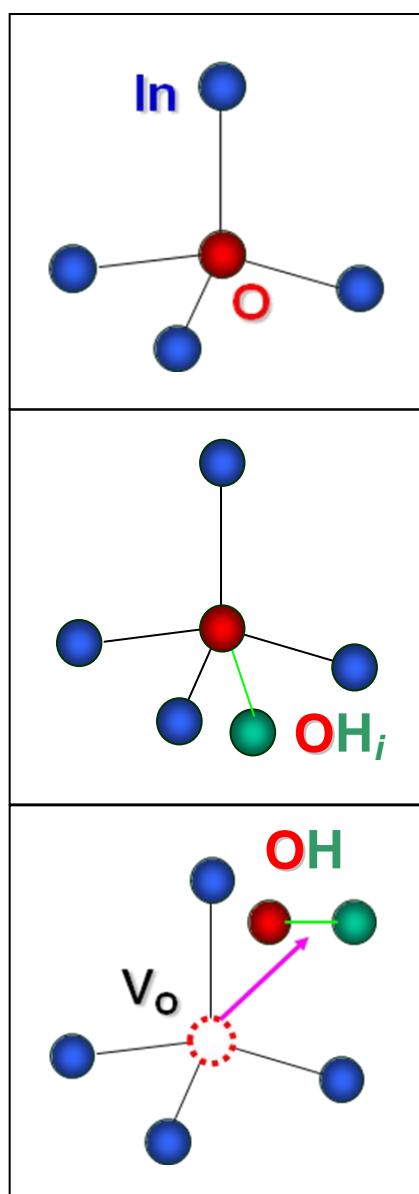


図4.2 (上) 立方晶系C-希土型構造 In_2O_3 結晶の酸素は、8bワイクフ位置Inが一つと24d位置Inが三つで構成される歪んだ四面体の中心に位置する。(中) 水素は格子間位置に侵入し、 In-O-H_i を形成して結晶中に残留する。(下) In_2O_3 結晶中の V_O は2+、又は中性の状態である[20]。

本章では先ず製膜時の気相における D_2 ガスの濃度 $[D_2]$ が固相のITO膜の組成にどのような影響を与えるか、特に金属元素と酸素の組成比、つまりITO結晶の V_O と、ITO膜中に残留した重水素原子 D_i の濃度 $[D]$ をラザフォード後方散乱-弾性反跳検出分析(RBS-ERDA)法を用いて明らかにする。このITO膜中に残留した D_i は In_2O_3 結晶の格子間位置に侵入して水素結合を形成しているはずであり[20]、後ほどX線光電子分光法(XPS)を用いて格子酸素 $In-O_{Lattice}$ と水素結合酸素 $In-O-D_i$ の $[D_2]$ 依存性を明らかにする。次にX線回折(XRD)法を用い、結晶構造の観点から製膜時の $[D_2]$ 値と V_O との関係を明らかにする。その後、フォトルミネセンス(PL)法を用いて V_O の電子状態を明らかにする。更に超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いた磁気測定によりフェルミ準位に存在する電子の密度 N の $[D_2]$ 依存性を求め、これを電子輸送特性から求めたキャリア密度 n のそれと比較する。以上より、気相に導入した水素はプラズマ中で還元性ラジカルを生成し、これが薄膜形成時のITO結晶化に際して V_O を生じること、この V_O はn型ダブルドナーとして機能するが、局在した深い準位も同時に形成することを明らかにする。

その後XPSを用いてO 1s電子スペクトルを調べ、 D_i の水素結合に起源する低価数酸素 O_{Sub} のスペクトル強度がRBS-ERDA法により得られたITO膜中の $[D]$ 値と良く対応することを明らかにする。また、ITO膜の価電子帯(VB)スペクトルは $[D]$ 値に応じて変化し、 O_{Sub} に起源する電子構造が4 eV以上の電子束縛エネルギーの領域に出現することを明らかにする。更に第一原理電子構造計算を用いて、最も透過率が高く、抵抗率が低いITO膜のVBスペクトルが In_2O_3 完全結晶のバンド構造(状態密度)と良く対応していることを明らかにする。

スパッタリングガス中に導入した D_2 は多結晶ITO膜の粒内の V_O や D_i に寄与するのみではなく、膜表面の形態や多結晶膜の粒成長にも影響する。ITO膜の光透過率や電気抵抗率の解釈においても表面や粒界などの微構造に対する配慮が必要となる。そのため二次電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察や透過電子顕微鏡(TEM)を用いた構造解析を行った。これらの電子顕微鏡観察により、光透過率についてはITO膜の表面形態が影響し、電気抵抗率には膜中の結晶粒界が影響することを明らかにした。結晶粒内でのキャリアのイオン化散乱は電子輸送に於ける支配的な過程であり、これまでに多くの知見が積み重ねられてきている。低温製膜ITOの電子輸送に於いてもイオン化散乱は最も重要な過程であるが、低温製膜ITOの更なる低抵抗化にあたっては多結晶膜の粒界におけるキャリア散乱についてこれまで以上の注意が重要と考えられる。

4.2 ITO試料の作製と光学的特性および電気的特性

4.2.1 重水素添加スパッタリングガスを用いた試料作製

以降の解析に供するITO膜試料は図4.3に示す直流プラズマスパッタリング堆積装置を用いて作製した。

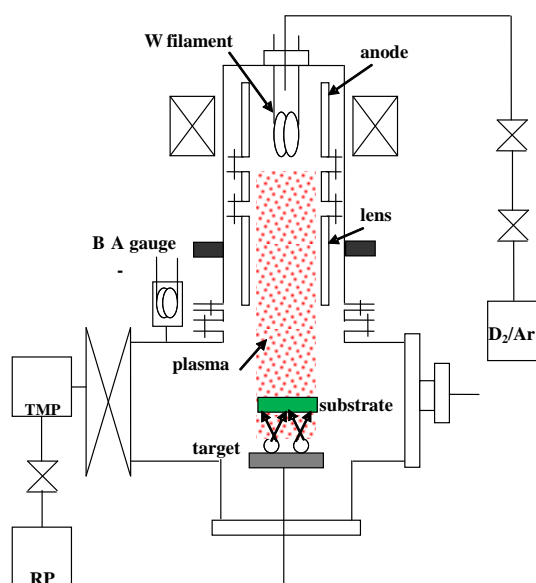


図4.3 D_2 添加スパッタリングガスを用いたITO膜試料の作製に用いた直流プラズマスパッタリング堆積装置の概念図[1]。

スパッタリングガスとして用いるArに D_2 を添加、混合してイオン化室へ導入した。熱電子衝撃によりイオン化室で生成した Ar^+ イオンと D^+ イオンはバイアス電圧によって加速され、負電位のITO焼結ターゲットに衝突する。 Ar^+ イオンの運動量はITOターゲットのIn(含Sn)原子と酸素原子へ伝達され、In原子や酸素原子は中性状態、またはイオン化状態で気相へ放出される。この放出された粒子はターゲットに対向して設置されているガラス基板の表面に衝突し、気化熱を放出して付着し、固相膜を形成する。熱スパイクとして知られているように、放出された気化熱は極めて短い時間に吸着種へ作用するが、基板表面での原子移動と結晶化に必要なエネルギーを供給するには不十分である。一般に $600\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の基板加熱を併用しない限り、as-deposited膜の結晶性は低く、往々にして非晶質となる。

本研究では In_2O_3 が95 wt. %と SnO_2 が5 wt. %の組成を持つ高純度化学製ITO焼結ターゲットを用いた。製膜室の真空度は $\approx 1 \times 10^{-7}$ Torrであった。純度99.9999 %のArと純度99.99 %の D_2 を用いた。 D_2 の分圧を $\approx 1 \times 10^{-7}$ から 3.6×10^{-5} Torrで変化させてITO膜を作製した。Arと D_2 の分圧比を製膜時の重水素ガス濃度 $[\text{D}_2]$ とする。つまり、 $[\text{D}_2] = 0 \sim 3.6$ %の雰囲気中で、堆積時間を120分とし、 ≈ 200 nm厚のITO膜を作製した。 $[\text{D}_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6$ %のITO膜を解析の試料として用いることとした。

4.2.2 低温製膜試料の光学的特性

日本分光製JASCO V-550紫外可視分光光度計を用い、先ず透明電極材料に必要な光透過率を測定した。図4.4に $[\text{D}_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6$ % 試料の透過スペクトルを示した。

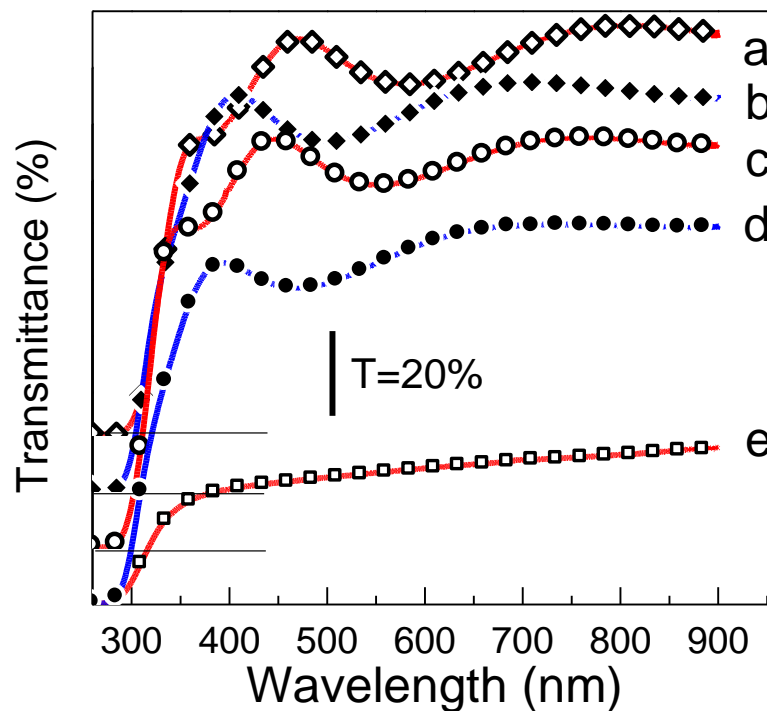


図4.4 $[\text{D}_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の光透過スペクトル[2]。

バルクのITOでは還元程度によって薄い黄色から灰色まで色が変わることが知られているが、 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5 \%$ の試料は透明で、 3.6% の試料は灰色であった。

図4.4のスペクトルより分かるように $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5 \%$ の試料の可視域 ($\lambda = 400, 600, 800 \text{ nm}$) での光透過率は 80% 以上で、 $[D_2] = 3.6 \%$ 試料のそれは $\approx 35 \%$ であった。 $[D_2] = 3.6 \%$ 試料は金属Inの成分が膜中に分散しており、金属の光反射により光透過率が低下したと考えられる。

このITO膜の堆積時には D_2 がプラズマ中で解離してDとなり、このDが励起され、 D^* となって In_2O_3 を In_2O_{3-x} へ還元(過程I)し、更に In_2O_{3-x} が金属Inへと還元(過程II)される。プラズマ中の D^* が気相中に D_2O やODを生じ、結局は固相のITO膜に V_O を残すことになる。 80% 以上の光透過率を示す $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5 \%$ 試料は過程Iの範囲に在り、透過率 $\approx 35 \%$ の $[D_2] = 3.6 \%$ 試料は過程IIまで反応が進行したと考えられる。

図4.5に $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6 \%$ 試料の光吸収係数 α を示した。 $[D_2] = 0.3, 1, 1.5 \%$ 試料の光吸収端は $[D_2] = 0 \%$ 試料のそれより高エネルギー側に(ブルー)シフトしている。この $\alpha = 0.45 \times 10^5 / \text{cm}$ で $\geq 0.1 \text{ eV}$ のブルーシフトはキャリア濃度 n と密接に関係するBMシフト[23]によるものであり、縮退電子ガスによる電気伝導の特徴を示している。

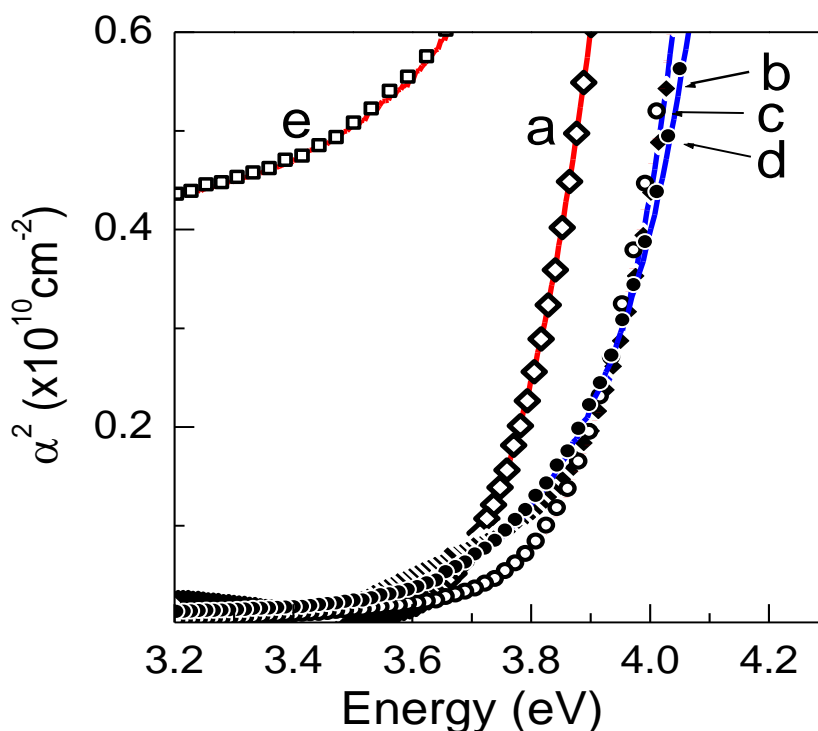


図4.5 $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6% (e) 試料の光吸収端[2]。

4.2.3 低温製膜試料の電気的特性

図4.6に示したITO膜試料の抵抗率温度依存性は縮退半導体[20]のように温度にほとんど依存していない。抵抗率はITO膜堆積時の $[D_2]$ 値と直接に比例している訳ではなく、 $[D_2] = 1\%$ の時に最も小さくなって、 $\approx 2.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (於275K)の値を示している。因みに抵抗率は $[D_2] = 3.6\%$ で $\approx 7.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (於275K)と最も大きく、 $[D_2] = 1.5, 0, 0.3\%$ と低下して、前述のように1%で最小となっている。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料の光透過スペクトルは低い透過率を示しているが、これと符合するように $[D_2] = 3.6\%$ 試料の電気抵抗率は高い。この抵抗率の序列は伝導帯下端に存在するキャリアーの密度が膜堆積時の $[D_2]$ 値と必ずしも関係してはいないことを示している。

図4.7に示すように、電気抵抗率はキャリアーの密度と移動度の2つの項に分けて考えることができる。キャリアー密度 n の $[D_2]$ 依存性は逆V字型となっており、その最大値は $[D_2] = 1\%$ で得られている。移動度 μ は $[D_2] = 1\%$ までほぼ一定であるが、 $[D_2] = 1.5\%$ 以上で急速に減少している。

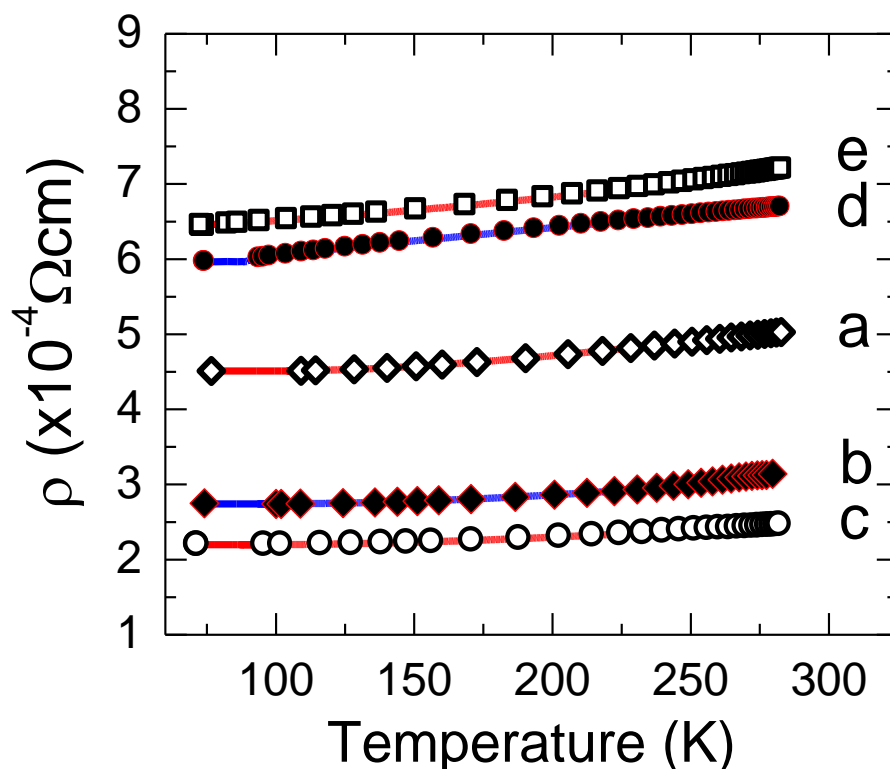


図4.6 $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6% (e) 試料の抵抗率温度依存性[3]。

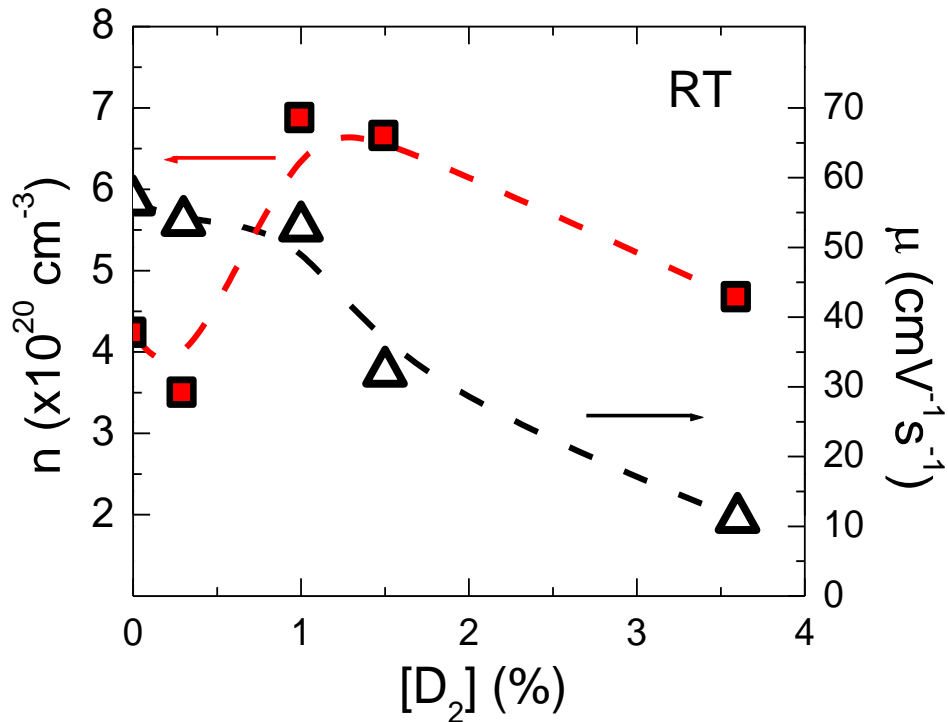


図4.7 [D₂]値に対するITO膜のキャリアー密度nと移動度μ[3]。

キャリアーを生じるITO結晶中の格子欠陥はイオン化してキャリアーを強く散乱すると報告されている[25-29]。[D₂] = 1 %以下の試料の低いキャリアー密度と高い移動度は、気相のD₂が発生させた固相ITOのV₀は陽イオン欠陥を補償することを示している。また、[D₂] = 1 %以上の試料の高いキャリアー密度と低い移動度は、気相のD₂が中性欠陥を克服するに十分なV₀が発生させたことを示している。[D₂] = 1 %の条件で高いキャリアー密度と僅かな散乱が得られており、室温で $\approx 1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い抵抗率が実現している。

4.2.4 重水素添加量と光学的特性および電気的特性

図4.8にITO膜試料の光透過率と抵抗率を[D₂]値に対してプロットした。[D₂] = 0.3 ~

1.5%で製膜した試料は可視光領域で80%以上の光透過率を示したが、電気抵抗率はV字型に近い変化を示した。 $[D_2]=0$ から1%までは $[D_2]$ 値が増えるにつれて抵抗率が減少したが、 $[D_2]=1.5\%$ で抵抗率が急増し、 $[D_2]=3.6\%$ でも抵抗率は増大したまま、ほぼ一定の値を保っていた。 $[D_2]=0.3\sim 1.5\%$ の試料は0.1 eV以上の光吸収端ブルーシフトを示した。殊に $[D_2]=1\%$ 試料の抵抗率は殆ど温度に依存せず、伝導帯下端の高いキャリア密度の存在を示唆した。本研究で用いた試料では、 $[D_2]=1\%$ で最も高い光透過率と最も低い電気抵抗率が同時に得られている。

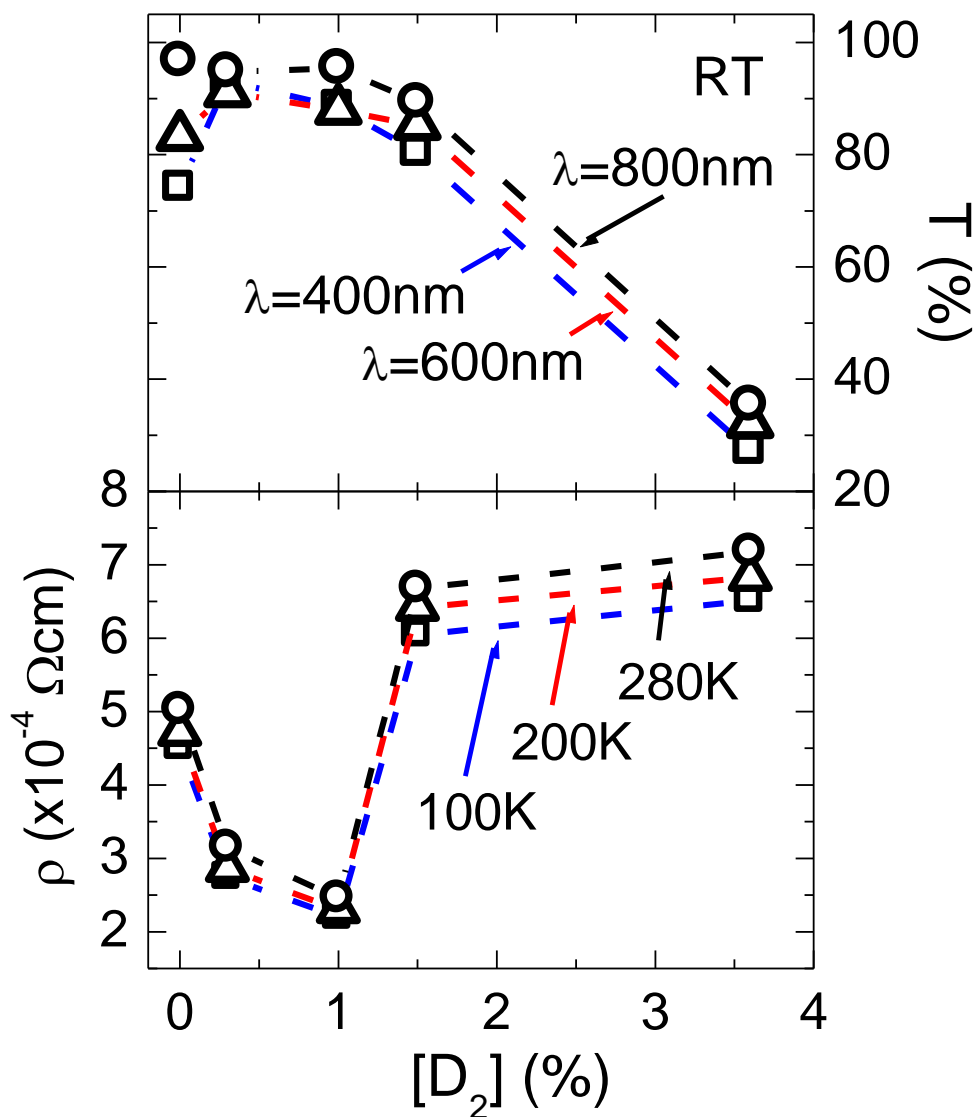


図4.8 $[D_2]$ 値に対するITO膜の光透過率(上)と電気抵抗率(下)[4]。

4.3 ラザフォード後方散乱法—弾性反跳検出分析法による低温製膜ITO 試料の酸素欠損と格子間位置に侵入した重水素の定量

4.3.1 ラザフォード後方散乱法—弾性反跳検出分析法

ラザフォード後方散乱法(RBS)を用いると薄膜中の酸素やその他の元素を同時に定量できる[30-34]。弾性反跳検出分析法(ERDA)を用いればHとDを同時に、そして別個に定量できる。RBSを用いてITO膜試料の金属元素と酸素の原子濃度比を求め、これと $[D_2]$ 値との関係を調べた。 $[D_2]$ 値による電気抵抗の変化はRBSにより求められた酸素欠損量のそれと良く対応した[4]。つまり、より低抵抗のITO膜は、より多くの D_i ではなく、より多くの V_o を含んでいた。

数100万電子ボルトMeVに加速された H^+ や He^+ などのイオンを試料物質に打ち込み、試料表面から跳ね返ってきた(後方散乱された)イオンのエネルギーを分析して物質の組成を決定する。これがラザフォード後方散乱法(RBS)と呼ばれるもので、物質を構成している原子の原子核と物質に打ち込んだイオンの原子核同士がクーロン散乱(ラザフォード散乱)を生じることによる。この散乱の過程で入射イオンのエネルギーのうちのある一定量は相手側の原子核に反跳エネルギーとして与えられ、後方散乱イオンのエネルギーは入射時より小さくなる。そして、物質とイオンとの相互作用によるエネルギー損失(物質が持つ阻止能)のためさらに小さくなる。実際の分析にはエネルギー損失と反跳エネルギーや阻止能を関連づけて試料物質の組成(分布)を解析する著名な計算コードが広く用いられている。本研究では事実上の世界標準であるSIMNRA[35]を用いた。

高速のイオンはほとんど試料損傷を誘起することなく、深く物質内に侵入する。例えばSiの場合、1 MeVの H^+ は数mmまで侵入する。RBSでは試料中の元素とその深さ方向分布を、表面から数 μm のところまで約10 nmの深さ分解能で知ることができる。RBSは実用的な分析法で、試料量は少なくて良く(数mm角)、ほとんど試料を破壊することが無い(非破壊)。1959年にRubinらにより初めて材料表面層の不純物濃度の決定に使用され、以降腐食の研究や宇宙試料、そして環境試料の分析、また核融合炉の材料分析などに利用されている。

本研究においては、スパッタリング装置の残留ガスに含まれて膜に取り込まれるHや薄膜形成後に大気中から吸着して膜に取り込まれるHとスパッタリングガスに意図的に添加したDを同時、個別に定量する必要がある。そこで試料中に存在していた水素が入射イオンにより弾性反跳を受け、表面から試料外へ放出されることを利用して

水素を分析する事とした。このような手法を弾性反跳粒子検出分析法(ERDA)と呼ぶ。HとDは反跳エネルギーが異なるので、それぞれの深さ方向分布を同時、個別に分析できる。

水素の分析は、X線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光法(AES)、断面試料の透過電子顕微鏡観察(断面TEM)では不可能である。二次イオン質量分析法(SIMS)は必然的にイオンエッチングを使用しなければならず、イオン照射ダメージが無い水素の深さ方向濃度分布を得る事は不可能である。RBS-ERDAはイオン照射ダメージの無い、表面吸着層と内部の識別が可能な、薄膜の水素分析法(深さ方向分解能は数nm以下)である。

本研究では筑波大学の加速器研究センターに設置されているタンデム型加速器を用いてRBS-ERDA分析を行った。RBSにより V_O 濃度を、そしてERDAによりHとDの濃度を同時、個別に決定した。2.5 MeVに加速した He^+ イオンを試料表面に対して 15° の角度で入射した。HとDの反跳イオンの検出器は入射ビーム方向に対し角度 30° に設置し、後方散乱 He イオンの検出器は入射ビーム方向に対し角度 150° に設置した[36]。

4.3.2 ラザフォード後方散乱法による酸素欠損の定量

図4.9に $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6 \%$ 試料のRBSスペクトルとSIMNRAコードによるシミュレーションの概要を示した。 $[D_2] = 0$ から 1.5% までの試料のスペクトルは何れも単一膜の特徴を示している。 $[D_2] = 3.6 \%$ 試料のスペクトルは何れも丸みを帯びており、膜の構造は単純ではない。これは膜が多孔構造を取っていることを示唆している。この $[D_2] = 3.6 \%$ 試料の多孔構造は、後述のTEM観察により裏付けられた(図4.33と図4.35)。

$[D_2] = 1.5$ (a) と 3.6% (b) 試料のRBSスペクトルを代表的な例として取り上げ、解析の詳細を図4.10に示した。このガラス基板上に製膜したITOのRBSスペクトルとKumar等が報告[37]したそれとは、ITO膜中に約6 at. %存在しているArと基板中に約5 at. %存在しているBaを除けば一致する。これらの元素は薄膜堆積時に気相から固相へ取り込まれ、また基板の中から界面に向かって拡散、偏析したものと考えられる。このガラス基板とITO膜界面でのBaの偏析は、後述の走査型透過電子顕微鏡観察(STEM)で確認された(図4.36)。

$[D_2]$ 値の異なるITO膜の組成をRBSスペクトルから決定した。今回は特にArに意図的に添加した D_2 による酸化物膜中の V_O の検証が課題である。図4.11に酸素量を M_2O_x の x として表した。ここでMは金属元素、即ちInとSnの和である。 $[D_2] = 0 \%$ 試料は化

学量論比組成であった。 $[D_2] < 1\%$ では D_2 の添加に伴い膜中の酸素が減少 ($x < 3$) し、 $[D_2] > 1\%$ では膜中の酸素量が増加 ($x > 3$) している。 $[D_2] = 1\%$ の膜は V_O 濃度が最も大であった($x \approx 2.8$)。

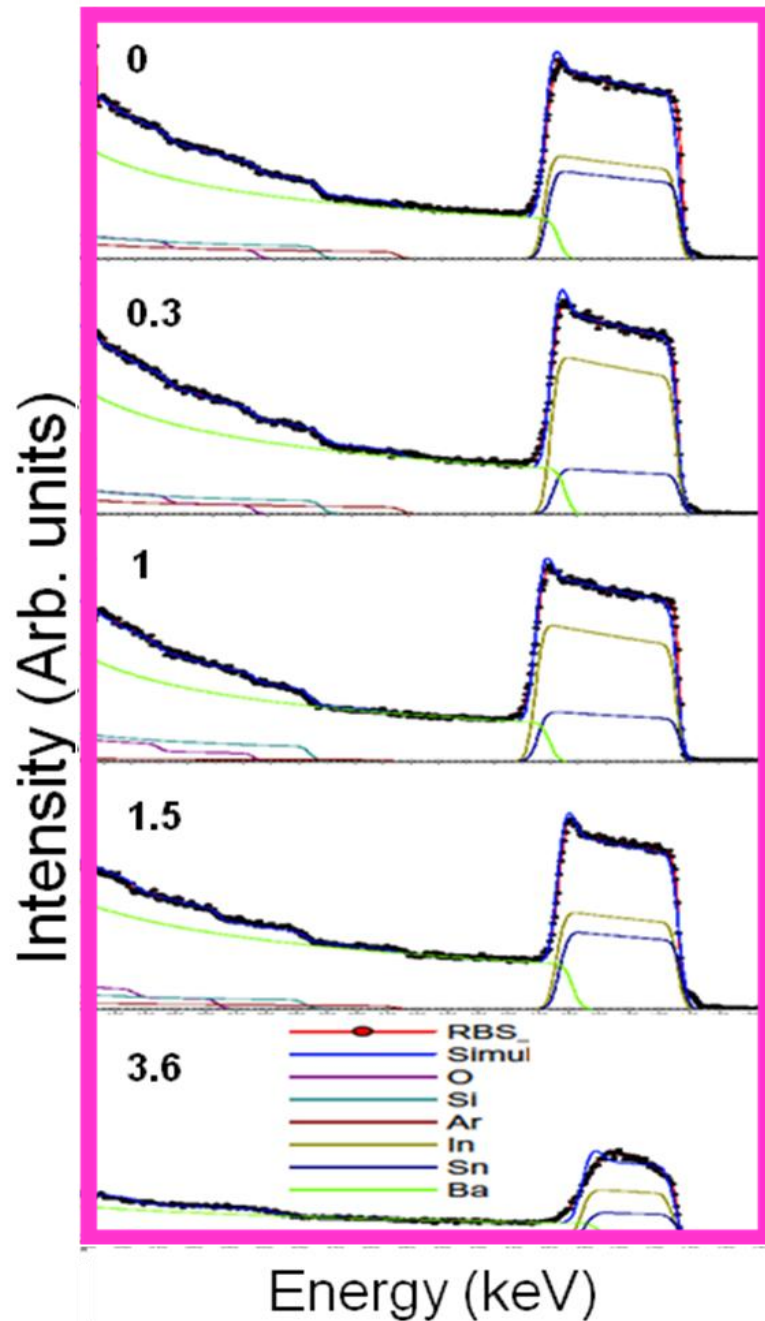


図4.9 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料のRBSスペクトル。

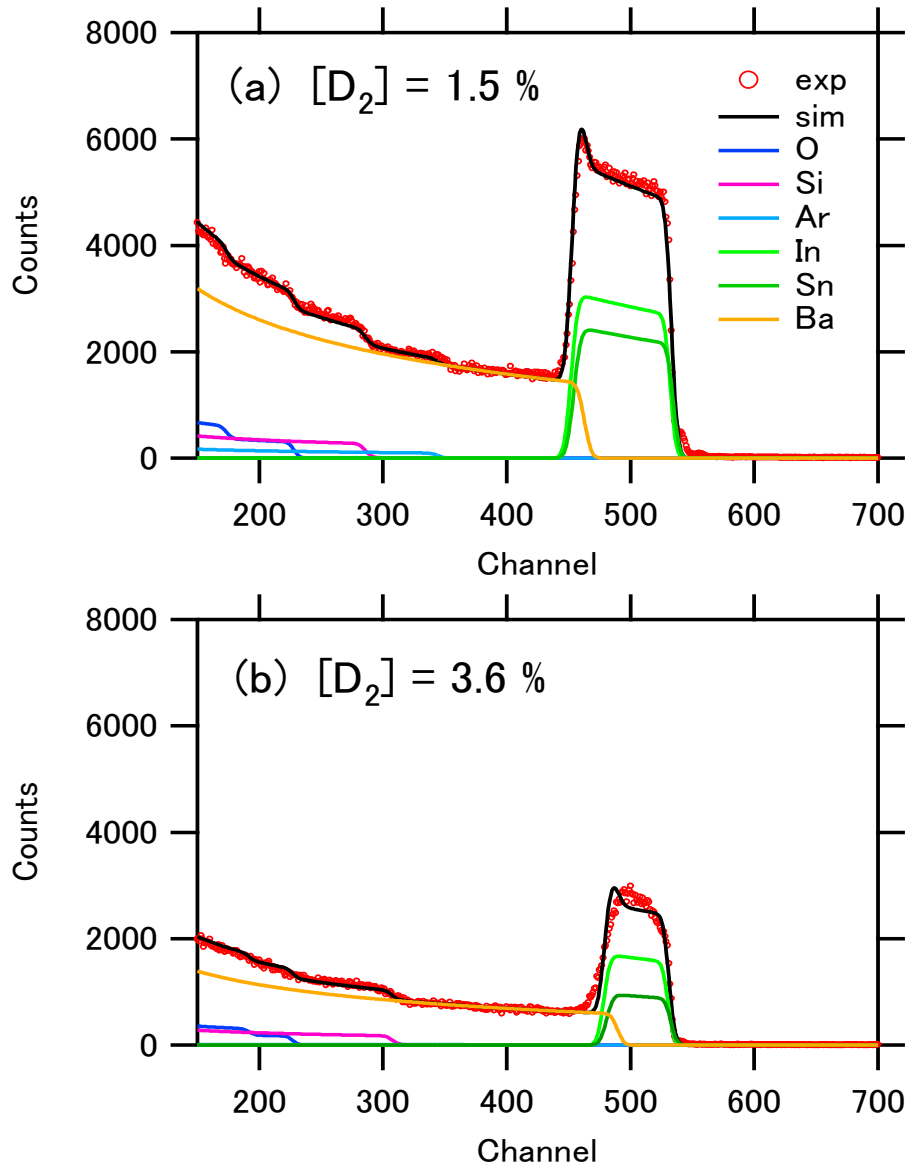


図4.10 $[D_2] = 1.5 \%$ (a)と 3.6% (b) 試料のRBS詳細スペクトル。

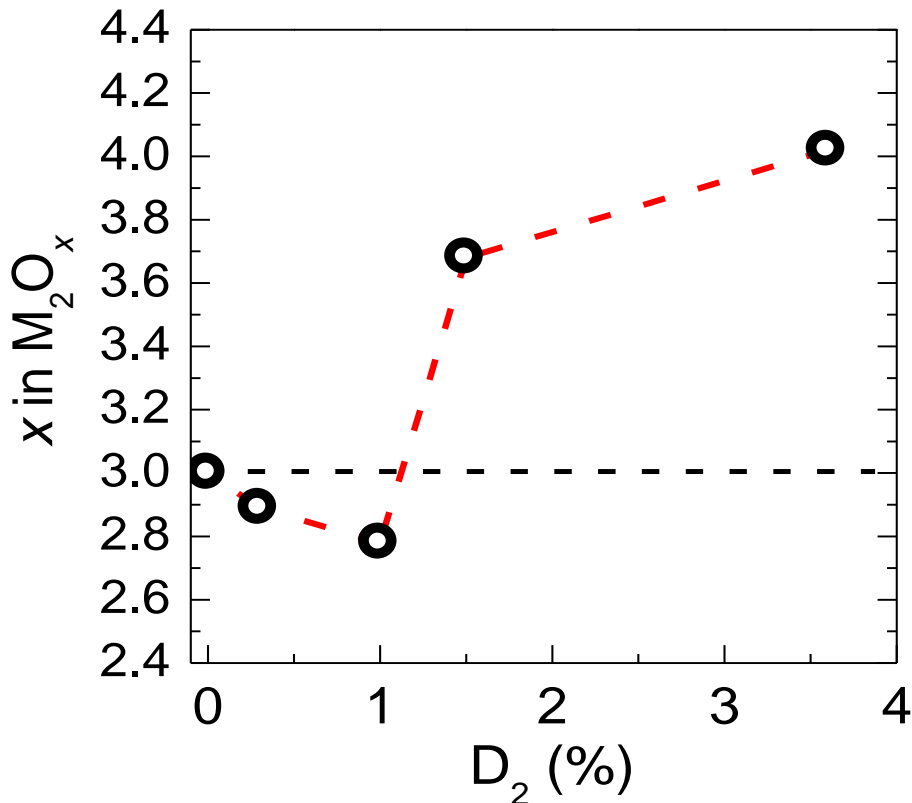


図4.11 $[D_2]$ 値に対するITO膜の酸素量 x 。
 $M = [In] + [Sn]$ とし、 M_2O_x と表した。

4.3.3 弾性反跳検出分析法による重水素の定量

製膜装置の残留ガスの主成分となる H_2 や H_2O 、そして製膜後に空気中から吸着する H_2O 分子によって形成されるHのバックグラウンドを明確に識別し、スパッタリングガスに意図的に添加した水素の効果を確実に調べようとする意図の下、 D_2 とERDAを組み合わせて本研究を遂行した。これにより初めてスパッタリングガス中の水素が固相ITO膜の電気的特性や光学的特性に与える影響を明確にできることになる。

図4.12に $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料のERDAスペクトルとSIMNRAコードによるシミュレーションの概要を示した。

$[D_2] = 1.5\%$ (a) と 3.6% (b) 試料のERDAスペクトルを代表的な例として取り上げ、解析の詳細を図4.13に示した。2.5 MeVの He^{2+} イオンにより弾性反跳したHとDは、

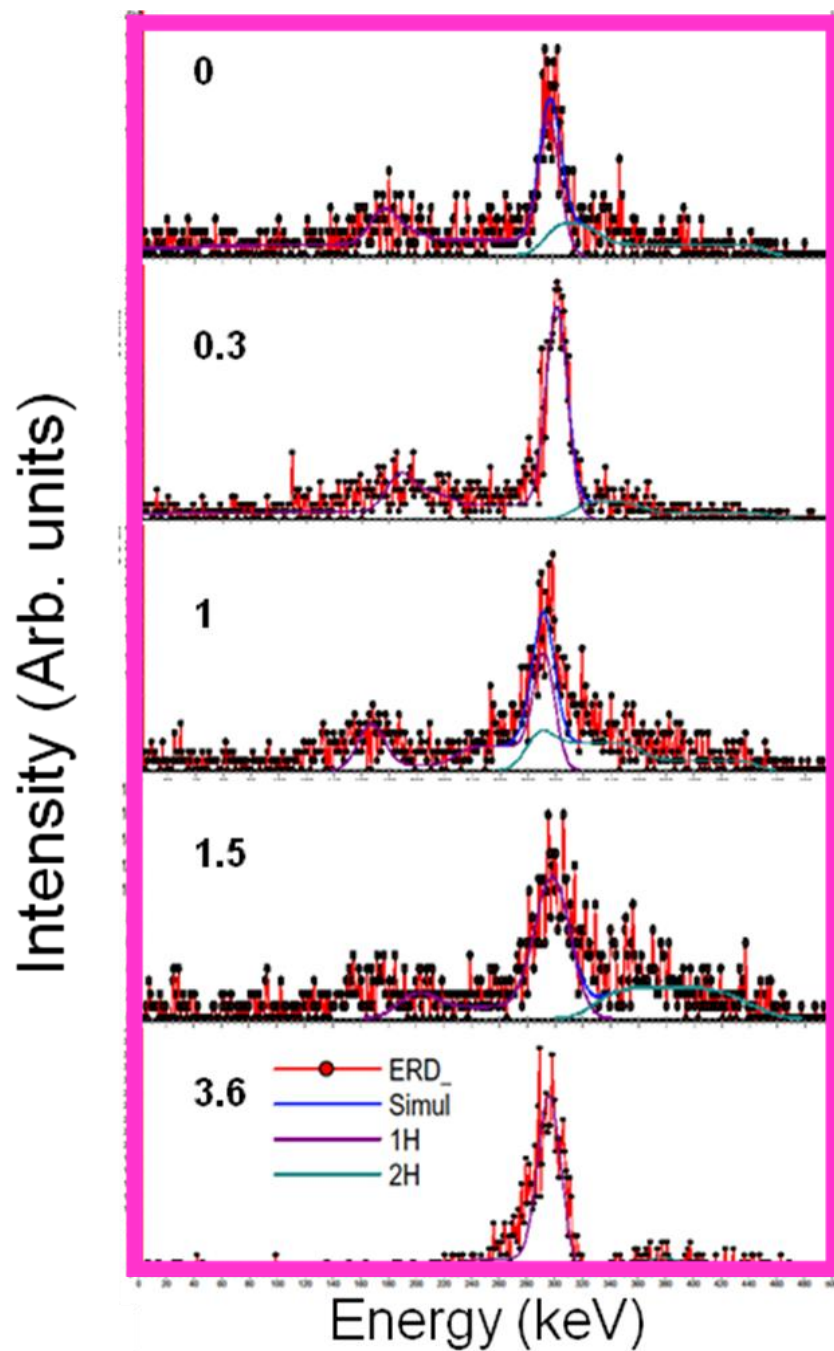


図 4.12 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料の ERDA スペクトル。

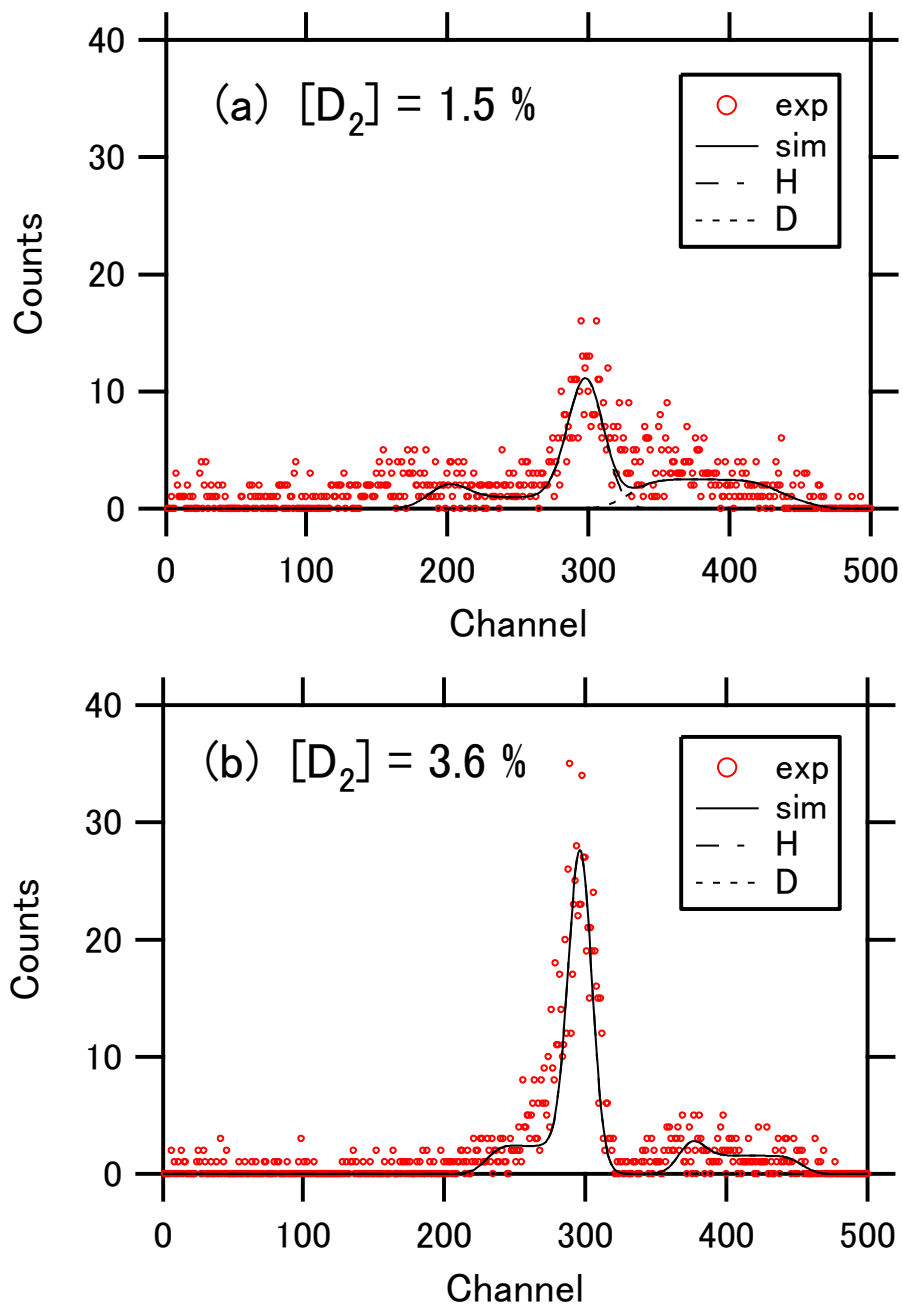


図 4.13 $[D_2] = 1.5 \%$ (a)と 3.6% (b) 試料の ERDA 詳細スペクトル。

その質量が異なるので異なるエネルギーを持ち、ERDA スペクトルは2つの異なるエネルギー領域に現れる。 $[D_2] = 1.5 \%$ 試料の場合、Hの信号は150~350チャンネルの領域

に現れ、Dのそれは300~450チャンネルの領域に現れる。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料は実効的により薄く、そのためHとDの信号は200~350チャンネルの領域と350~450チャンネルの領域に完全に分離して現れる。SIMNRAによるシミュレーションを図中で線描した。

RBSスペクトルのシミュレーションとERDAスペクトルのそれとは完全に整合して行われており、HとDを同時に、そして別個に定量した。スパッタリングガスに意図的に添加した D_2 の濃度と、膜中のHとDの濃度の相関を図4.14に示した。膜中の重水素原子濃度[D]はスパッタリングガスの $[D_2]$ 値にほぼ比例して増加した。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料を除いて、膜中の軽水素原子の濃度[H]は $[D_2]$ 値にかかわらず、0~0.05 at. %の範囲で殆ど一定であった。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料を除外して考えて良い理由は、その膜の構造が他の試料のそれと大きく異なるためである。後述のTEM観察(図4.33と図4.35)で分かるように、 $[D_2] = 3.6\%$ 試料は多孔構造を有しており、実効的な表面積が大きくなっている。つまり、製膜後にITOへ吸着した H_2O 分子の影響が大きく、必ずしも製膜時のスパッタリングガスの影響を素直に反映していないと判断される。

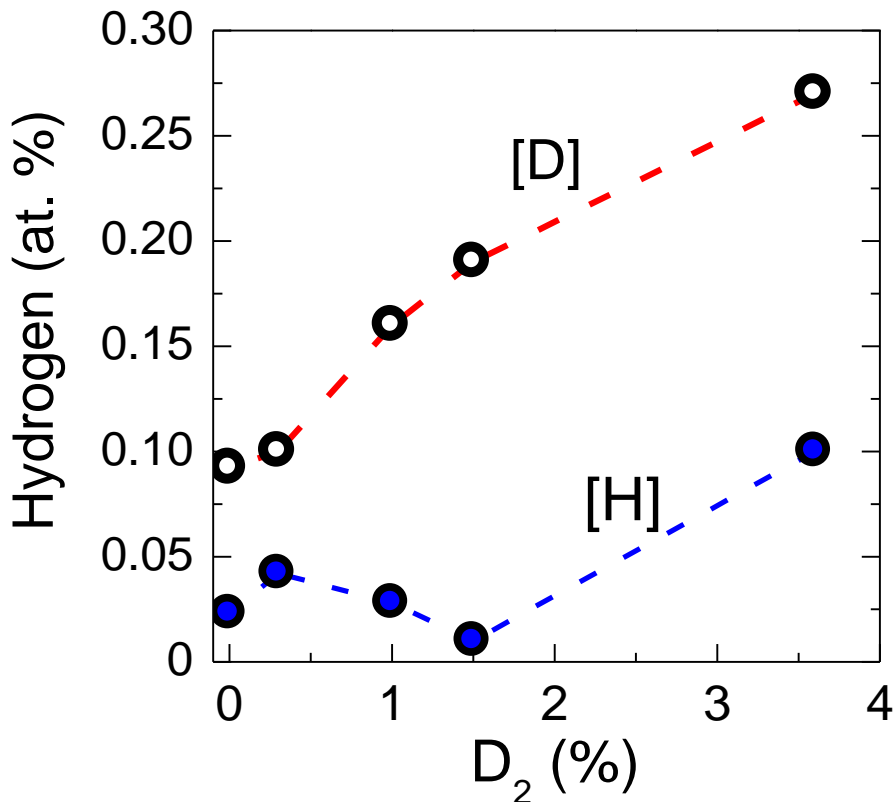


図 4.14 $[D_2]$ 値に対する ITO 膜の重水素原子の濃度[D]と軽水素原子の濃度[H]。

4.4 X線回折法による低温製膜ITO試料の構造解析

絶対零度の完全結晶に於いては全ての原子は格子位置に正しく存在するが、有限温度では格子欠陥が生じる。前述のRBS-ERDAを用いた研究により、 D_2 を添加したスパッタリングガスを用いて作製したITO膜試料は V_O を含有することが分かっている。格子欠陥は点欠陥、線欠陥、面欠陥に分類されるが、ここでは点欠陥の中でもITOの電子輸送に直接的に影響する V_O を取り上げる。空孔とは通常は原子が存在するはずの格子位置が空になったもの(点欠陥)で、ITO膜試料は結晶格子中に V_O を含んでいる。格子欠陥を必然的に内包する現実の結晶では、如何なる場合でも粒界や界面を含む結晶の全体として電荷中性が成立していなければならない。つまり、一個の V_O に対して2つの電子が導入されなければならない。

電子2個を捕獲した酸素空孔 $V_O^{\cdot\cdot}$ から室温で伝導帯へ電子が励起されてn型キャリアが生成するとなれば、この V_O はダブルドナーとして機能していることになる。このキャリア生成に大きな励起エネルギーが必要となる場合は、上述の電子2個は In^{3+} イオンと会合して In^{3+} イオンを還元する。即ち、電子2個が2つの In^{3+} イオンと会合すれば In^{2+} イオンが2つ、または電子2個が In^{3+} イオン1つと会合すれば1つの In^+ イオンが生成することになる。

先のRBS-ERDAを用いた研究より、低温製膜ITO試料にはDが含まれていることが分かっている。Limpijumnong等は In_2O_3 結晶の格子間位置に水素が侵入して水素結合を作ること、この水素結合の結合長は通常の H_2O 分子のそれより少し大きな値を持つこと、そして水素は In_2O_3 中で浅い準位を形成し、シングルドナーとして機能することを報告した[20]。勿論、 In_2O_3 結晶中の水素がn型キャリアの生成に大きな励起エネルギーを必要とする場合には In^{3+} イオンとの会合、即ち In^{3+} イオンの In^{2+} イオンへ還元が生じることになる。

上述の V_O などの点欠陥は不規則に分布していると思いがちであるが、実はある種の規則的なパターンを持って構造を形成することが分かっている。特にITO結晶中の V_O についてはこれまでに多くの研究が積み重ねられており、結晶中の V_O 濃度とX線回折パターンとの関連付けが為されてきた[38]。酸素原子がITO結晶中の V_O を埋めると、X線回折で(222)面優先配向が観測されるように原子の再配置が行われる。低い抵抗率のas-deposited膜を得るに適した V_O 濃度の実現には強い(222)面反射が観測されることが必要である。

ここではX線回折を用い、スパッタリングガスに意図的に添加した D_2 によるITO膜中の V_O 生成の検証を行う。

4.4.1 X線回折法による結晶性評価

理学株式会社製CN2013回折計を用い、室温で $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料のX線回折測定を実施した。X線源にはCu $K\alpha$ を用いた。

図 4.15 に $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料の X 線回折パターンを示した。ITO 膜は何れも多結晶であるが、 $[D_2]$ 値による回折パターンの変化は明白である。(400)面、(440)面、そして(622)面からの反射は全ての試料に共通して観測されている。 $[D_2] = 0.3, 1, 1.5\%$ の試料では、特に(400)面からの反射が強い。 $[D_2] = 0\%$ の試料では(211)面からの反射が、その他の面からの反射よりも強い。(222)面からの反射は $[D_2] = 1\%$ の試料で初めて現れた。この(222)面からの反射は $[D_2] = 3.6\%$ の試料で最大強度となるよう、 $[D_2]$ 値とともに強度が増大している。 $[D_2] = 3.6\%$ の試料では $2\theta \approx 25^\circ$ を中心とした慢性散乱も強い。

V_0 は(400)面に優先的、選択的に配置され、最密充填の(222)面には僅かしか配置されないと報告[38]されている。主要な回折ピークとして観測されている(400)面反射は、全ての試料がその結晶中に高濃度の V_0 を宿していることを表している。また、(222)面反射は V_0 が $[D_2] \geq 1\%$ 試料のキャリアーの供給源として機能していることを表している。 $[D_2] = 1\%$ 試料は殆ど平らなバックグラウンドと(222)面、(400)面、(440)面、そして(622)面よりの反射からなる回折パターンを示している。この $[D_2] = 1\%$ の試料は、今回取りあげた試料の中で最も小さな抵抗率と最も高い光透過率を示しており、 $[D_2] = 3.6\%$ の試料は今回取りあげた試料の中で最も高い抵抗率と最も小さな光透過率を示している[2]。ITO 膜中にあまりに多くの V_0 が含まれるようになると ITO 膜が金属的になり、その光透過率は甚だしく低下すると報告されている[10]。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料で見られた(222)面反射と $2\theta \approx 25^\circ$ を中心とする強い慢性散乱の共存は、 $[D_2] = 3.6\%$ 試料は主として非晶質状態に在り、部分的に結晶化していることを表している。

スパッタリング法で作製した ITO 膜では(400)面が優先配向し、蒸着法で作製した ITO 膜では(222)面が優先配向することはよく知られている。 $[D_2] = 0\%$ と 0.3% の ≈ 200 nm 厚 ITO 膜はスパッタリング製膜に特徴的な(400)面優先配向を示しているが、 $[D_2] = 1\%$ と 1.5% の ITO 膜は蒸着法に特徴的と言われる(222)面優先配向を示している。 $[D_2]$ 値が 0.3% から 1.5% へと増えるに従って(400)面反射のピーク強度が減少し、(222)面反射のそれが増大する傾向にある。 200°C でアニールした ITO 膜は強い(222)面反射と非常に弱い(400)面反射、そして as-deposited 膜と殆ど変わらないバックグラウンドを示すと報告されている[35]。この(222)面反射と(400)面反射の出現はアニールによる多結晶 In_2O_3 ドメインの形成によるものと考えられている[38]。 $[D_2]$ 値の増大に伴う(222)面反射の強度増大と(400)面反射の強度減少は、熱処理を施さなくても多結晶

In₂O₃ ドメインの成長を促す水素の添加効果そのものである。(222) 面反射や(400)面反射と共存する $2\theta \approx 25^\circ$ の慢性散乱の強度は[D₂]=1%の時に最も小さく、[D₂]=3.6%の時に最も大であった。[D₂]=3.6%の試料を除き、[D₂]値が増すにつれ ≈ 200 nm厚の膜の結晶性が向上する傾向にあった。

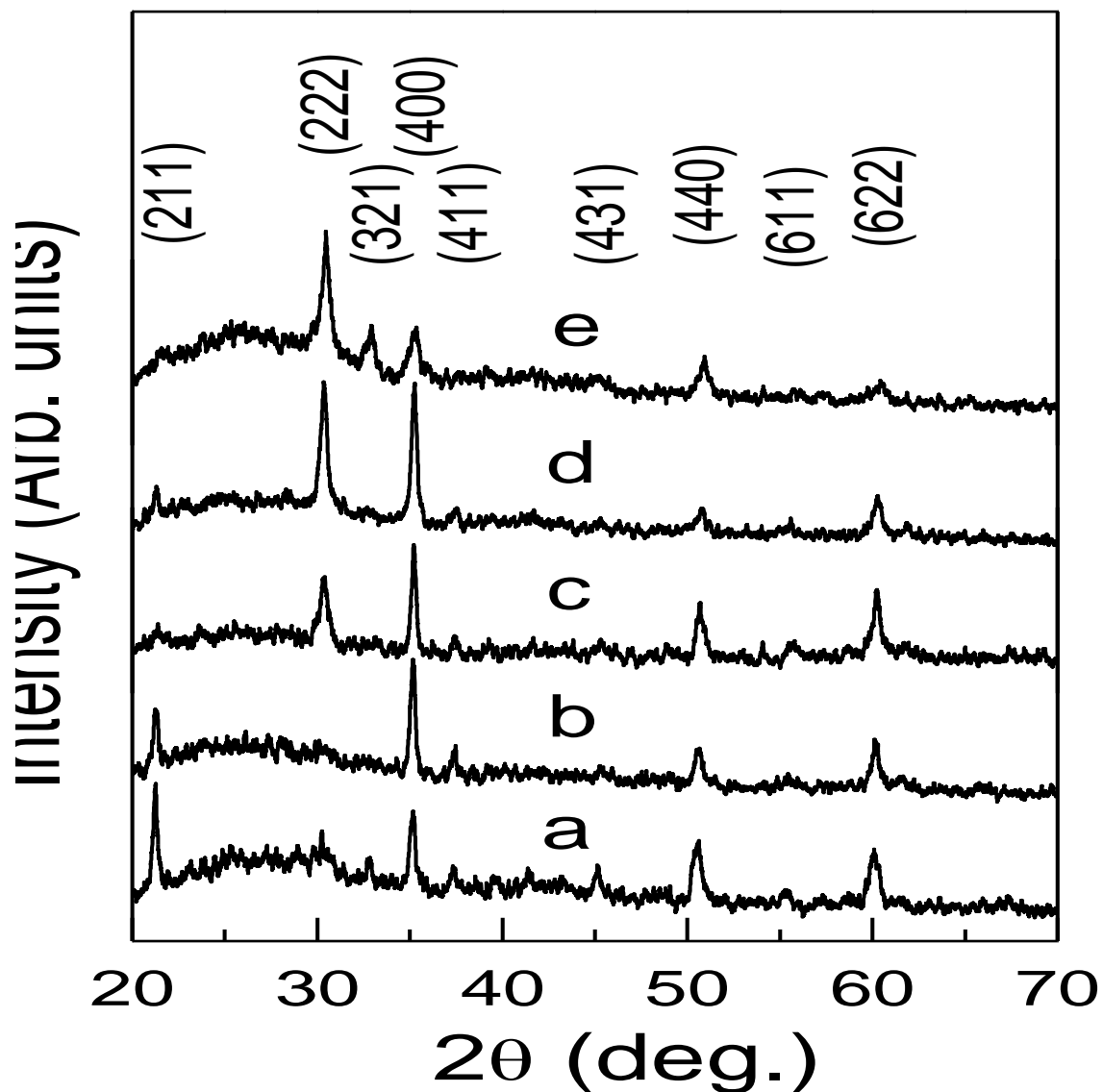


図4.15 [D₂] = 0 (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料のXRDパターン[3]。

4.4.2 低温製膜試料の酸素欠損

D_2 添加スパッタリングガスを用いて作製したITO膜試料の結晶構造を、XRDを用いて調べた。 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料は何れも多結晶であったが、そのX線回折パターンは $[D_2]$ 値により明らかに変化していた。前述のRBS-ERDAを用いた研究により、製膜時の $[D_2]$ 値の変化はITO膜中に含まれている V_O 濃度の変化であり、また固相に取り込まれた重水素原子の濃度 $[D]$ の変化でもある。ITO結晶中の V_O についてはこれまでに多くの研究が積み重ねられており、結晶中の V_O 濃度とX線回折パターンとの関連付けが為されてきた。 V_O は(400)面に優先的、選択的に配置され、最密充填の(222)面には僅かしか配置されないと報告[38]されている。

$[D_2] = 0\%$ から0.3%、そして1%へと膜中の V_O 濃度は順次増大しているが、X線回折における(400)面の優先配向もこの V_O 濃度の変化に相応して増大している。膜中の $[D]$ 値は $[D_2]$ 値にほぼ比例して増加しているが、殊に $[D_2] = 1\%$ 以上で製膜したときバックグラウンドに対して有意の $[D]$ 値の増大がみられている。X線回折においてこれと対応する変化は、 $[D_2] = 1\%$ から1.5%、そして3.6%へと増大していく(222)面の優先配向である。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料は多孔構造を有しており、十分な結晶化を示していない領域も共存しているが、結晶化したドメインの結晶性は高いことが分かった。つまり、ITO製膜時のスパッタリングガス中の水素はas-deposited膜の結晶性向上に有効であることが分かった。

$[D_2] < 1\%$ で製膜した場合、ITO膜中の V_O 濃度は $[D_2]$ 値に対応して増大している。これは既述の電気抵抗率の低下と良く対応しており、ITO膜中の V_O の電子状態は $[D_2]$ 値とは無関係に、キャリアの供給源となり得る浅い準位を形成すると考えられる。

ITO膜中の V_O がLanyとZunger [13] が予言したキャリアの供給源にはなり得ない深い準位を与えるか否かは、次のフォトルミネッセンス法による解析を待たなければならない。

4.5 フォトルミネッセンス法による低温製膜ITO試料の酸素空孔と電子状態

前述のRBSやXRDを用いた解析より、気相に導入した D_2 によりITO膜中の酸素量が増加すること、 $[D_2]$ 値が0%の時にITO膜は化学量論比組成となること、 $[D_2]$ 値が0%から1%へ向かって大きくなると V_O 濃度が順次増加して、 $[D_2]=1%$ で最大となること、そして $[D_2]>1%$ では膜は過剰な酸素を含むことが明らかとなった。

酸化物中の V_O の存在は、既によく知られているようにフォトルミネッセンス(PL)法を用いて確かめることができる。一般に金属酸化物の酸素欠損は金属サイトの欠損と結びついてドナー-アクセプター(D-A)ペア青色発光を示す。ITO膜試料の $[D_2]$ 値によるPL発光波長の変化や発光強度の変化を調べれば、酸素欠損の存在を再度確かめると共に V_O にかかわる電子状態の変化を明らかにできる。

4.5.1 発光スペクトルと励起スペクトル

日本分光株式会社製JASCO V-560分光器を用い、室温でPL測定を行った。図4.16と図4.17に $[D_2]=0, 0.3, 1, 1.5, 3.6%$ 試料の発光スペクトルと励起スペクトルをそれぞれ示した。製膜時の $[D_2]$ 値の違いにもかかわらず、全てのスペクトルは同一の特徴を示した。発光スペクトルは波長 $\lambda \approx 430$ nm (エネルギー $E \approx 2.9$ eV)を中心とする幅広の主ピークに $\lambda \approx 470$ nm ($E \approx 2.6$ eV)の副ピークが重畳している。定性的には $[D_2]=0, 0.3, 1, 1.5%$ 試料の発光強度はほぼ同様である。しかし、 $[D_2]=3.6%$ 試料のそれはかなり弱い。この $\lambda \approx 430$ nm ($E \approx 2.9$ eV)発光の励起スペクトルは、これも製膜時の $[D_2]$ 値の違いにもかかわらず $E \approx 3.95$ eVを中心として広がっている。 $[D_2]=0%$ 試料の励起スペクトルは非対称性が強く、 $[D_2]=0.3, 1, 1.5%$ 試料のそれに比べて対称性が低い。2つの成分にピーク分離できると思われるが、ピーク分離の条件は自明ではないので、ここではピークの加工を行わないこととする。定性的には $[D_2]=0, 0.3, 1, 1.5%$ 試料の励起スペクトルの強度はほぼ同様であるが、 $[D_2]=3.6%$ 試料のそれはかなり弱い。

In_2O_3 のナノ結晶は様々なPLを示すが、化学量論比組成の In_2O_3 がPLを示さないことはよく知られている。 In_2O_3 ナノワイヤのPL発光については、416 nmと435 nmを中心とする2つのピークを示すもの[39]や、465 nmにピークを持つもの[40]、そして470 nmにピークが位置するもの[41]が既に知られている。 In_2O_3 のナノピラミッドやナノカラムでは470 nmを中心とする発光ピークが報告されている[42]。 In_2O_3 のナノファイバーでも470 nmを中心とする発光ピークが報告[43]されている。 In_2O_3 のナ

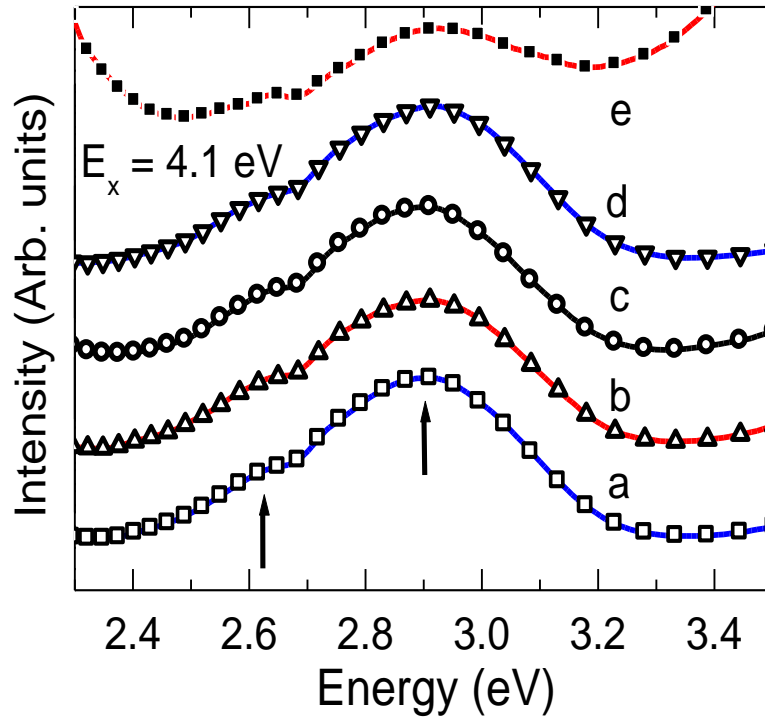


図 4.16 $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の、室温で測定した発光スペクトル。励起光のエネルギー E_x は 4.1 eV である[3]。

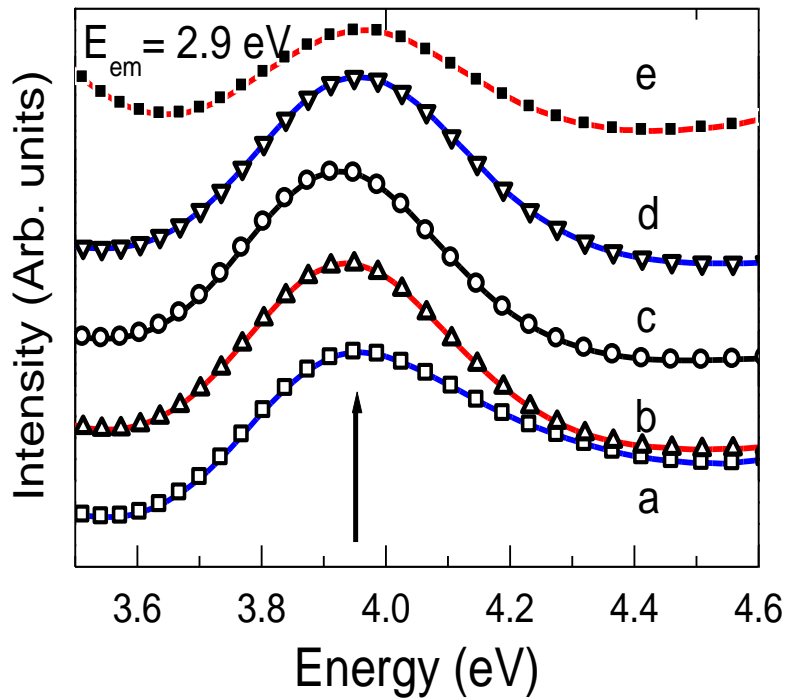


図 4.17 $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の、室温で測定した励起スペクトル。発光のエネルギー E_{em} は 2.9 eV である[3]。

ノ粒子では480 nmと520 nmにピークを持つ発光が報告されている[44]。この470 nmの発光は In_2O_3 の粉末でも報告[45]されている。800 °C以上の温度で、酸素雰囲気中、1時間の熱処理を行った In_2O_3 薄膜では637 nmの発光が観測されている[46]。

このようなPLは V_O 上の正孔に捕捉された電子の輻射再結合によるもので、 V_O はバンドギャップ中に新たな電子状態を形成している。ITOのバンドギャップは3.5 – 4.0 eVと報告[24,47]されている。これらの発光スペクトルや励起スペクトルから判断すると、水素に起因する電子状態は $[D_2]$ 値に無関係で、本質的に同一である。多結晶薄膜を構成しているナノ構造ITO結晶粒中の V_O は深い準位に関する青色PL発光を示している。 $[D_2]=3.6\%$ 試料のPLは他の試料のそれより相当弱いが、これはRBSやXRD、そして後述の透過電子顕微鏡(TEM)による結晶構造の評価と矛盾しない。

4.5.2 酸素空孔と電子状態

PL法により、 D_2 を添加したスパッタリングガスを用いて作製したITO膜中の V_O の電子状態を調べた。スパッタリングガス中の D_2 は In_2O_3 を $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ に還元し、ITO膜は V_O を含有する。 $[D_2]=0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料の青色PLスペクトルは $[D_2]$ 値による本質的な変化を示さず、ITO中の V_O の電子状態は同一で、深い準位を形成していた。このITO膜試料の青色PLスペクトルはLanyとZunger [13]が主張している深い準位と矛盾はしない。しかし、現実には製膜時の $[D_2]$ 値によってITO膜試料の電気抵抗率は変化している。RBSによる V_O 濃度も、XRDによる結晶の優先配向も電気抵抗率に相応した変化を示している。すると、ITO膜中の V_O は深い準位とともに、キャリアの供給源となる浅い準位も同時に形成すると考えなければならない。

この V_O を含有するITO膜は D_i などの格子欠陥を多く含んでいる。ITO中の V_O は陽イオンの欠損や陽イオンとの会合によって補償される。 In_2O_3 にドーピングしたSnの隣接格子間位置に V_O ドナーが位置すれば中性の会合体 $2\text{Sn}_{\text{In}}\cdot\text{O}_i$ が生成することになる。点欠陥のみではなく、有限温度に於ける中性会合体の電気伝導への寄与も考慮する必要があるが、これは今後の検討課題の一つである。

4.6 超伝導量子干渉素子磁束計を用いた低温製膜ITO試料のキャリアー密度評価

これまでに述べたように製膜時の $[D_2]$ 値によってITO膜試料の V_O 濃度が変化すること、 V_O 濃度の変化はキャリアー密度 n の変化に対応すること、 V_O はLanyとZunger [13]が主張する深い準位を形成することがわかっている。しかし、 V_O が暗電流にしか寄与しない深い準位のみを形成するであれば、先にも述べたように抵抗率の $[D_2]$ 依存性は説明できない。 V_O はITO結晶中でキャリアーが室温で十分に励起される浅い準位をも同時に形成すると考える必要がある。そこで、このITO膜のキャリアー密度を電子輸送とは別の方法で、つまり磁気的手法を用いて評価し、フェルミ準位に励起された電子の密度の $[D_2]$ 依存性を再度確認することとした。

ITO膜のキャリアー、即ち伝導帯の下部に入った電子は半導体中のキャリアーと同様に常磁性を示す。本研究のITO膜試料について磁化率の温度依存性を調べてキュリー一定数を求め、磁化の磁場依存性を調べてフェルミ準位に励起された電子の密度 N を求めれば、電子輸送特性から求めたキャリアー密度 n と比較できる。磁気測定より求めたキャリアー密度の $[D_2]$ 依存性と電子輸送特性から求めたそれとが平行であれば、スパッタリングガスに意図的に添加した D_2 が In_2O_3 を In_2O_{3-x} に分解し、バンドギャップ中に深い準位と共に浅い準位も形成して、 V_O 由来のキャリアーを供給することが裏付けられる。

4.6.1 低温製膜試料の不对電子密度

結晶ITOのフェルミ準位に在る縮退 n 型キャリアーは常磁性を示す。基本的に反磁性のガラス基板中に生じた沢山の V_O は常磁性を示す。キュリー常磁性磁化率には、製膜時の $[D_2]$ 値に依存する変数として含まれるITO膜由来の磁化率と定数として足しあわされているガラス基板由来の磁化率が含まれている。キュリー則に従うスピンを持つ電子の密度は磁化測定より得られる。磁化率の $[D_2]$ 依存性はITO膜中に含まれる V_O の濃度を反映する。ITO膜試料の磁化の温度依存性を測定し、常磁性スピン密度 N の $[D_2]$ 依存性と電子輸送特性から求めたキャリアー密度 n のそれを比較する。

本研究ではカンタムデザイン社製超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計MPMS 5Sを用いて磁化率温度依存性(M-T)を測定し、キュリー常磁性を示す不对電子の密度を見積もった。

印加磁場を100 Oeとし、300 K以下でM-T測定を行った。温度の逆数と磁化率との関係($\chi-T^{-1}$)を図4.18に示した。負の χ はガラス基板の反磁性によるものである。

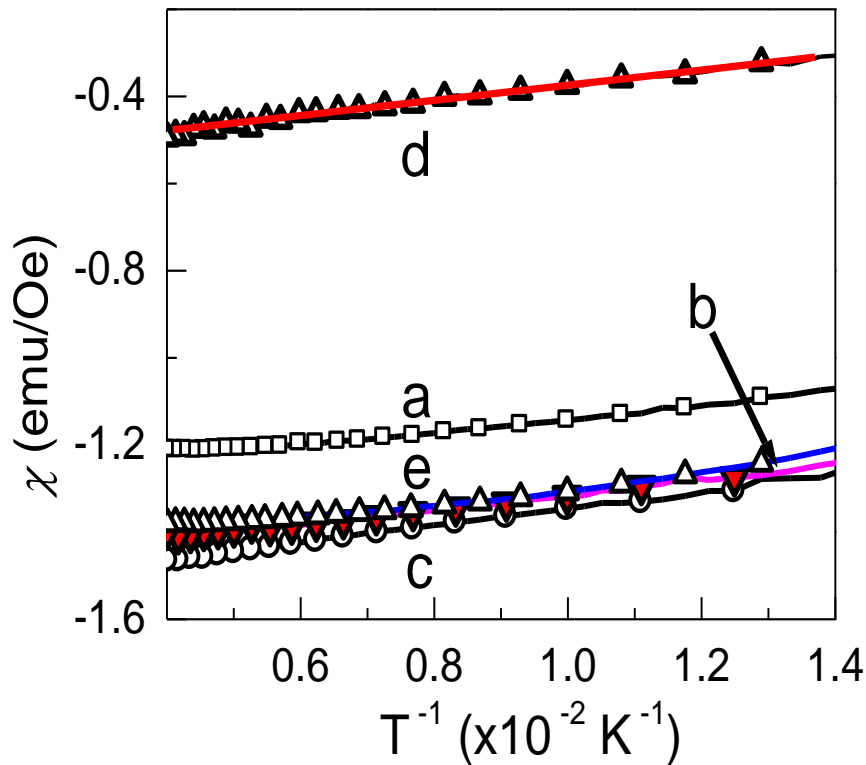


図 4.18 印加磁場 $H = 100$ Oe で測定した $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6% (e) の ITO 膜/ガラス基板試料の磁化率の逆数温度依存性 $\chi-T^{-1}$ 。試料 d の $\chi-T^{-1}$ プロット上に重畳してひいた赤の直線は最小自乗法フィッティングの一例である[3]。

$\chi-T^{-1}$ は最小自乗法による正の傾きを持つ直線で良く近似できる。この χ の傾きよりそれぞれの試料について不対電子の密度 N を求めた。

良く知られているようにキュリー常磁性磁化率は $\chi = N\mu_0\mu^2/3k_B T$ と書ける。ここで N はキュリー則に従うスピンの密度である。 μ_0 は真空の透磁率、 μ はキュリー則に従うスピンの磁気モーメント、そして k_B はボルツマン定数である。この実験では、ひとまず一個の電子の磁気モーメントを $\mu = 1 \mu_B$ (ボーア磁子 μ_B) と仮定した。ランダウの g 因子は電子の磁気モーメントがその軌道運動によるものであれば 1、スピンによるものであれば 2 である。3d 電子が磁性を担う遷移金属元素のイオンでは $g = 2$ 、4f 電子が磁性を担う希土類元素のイオンでは $g = 1$ として取り扱うと良いことが知られている。実際の物質では、 g は 1 から 2 までの間の値をとる。

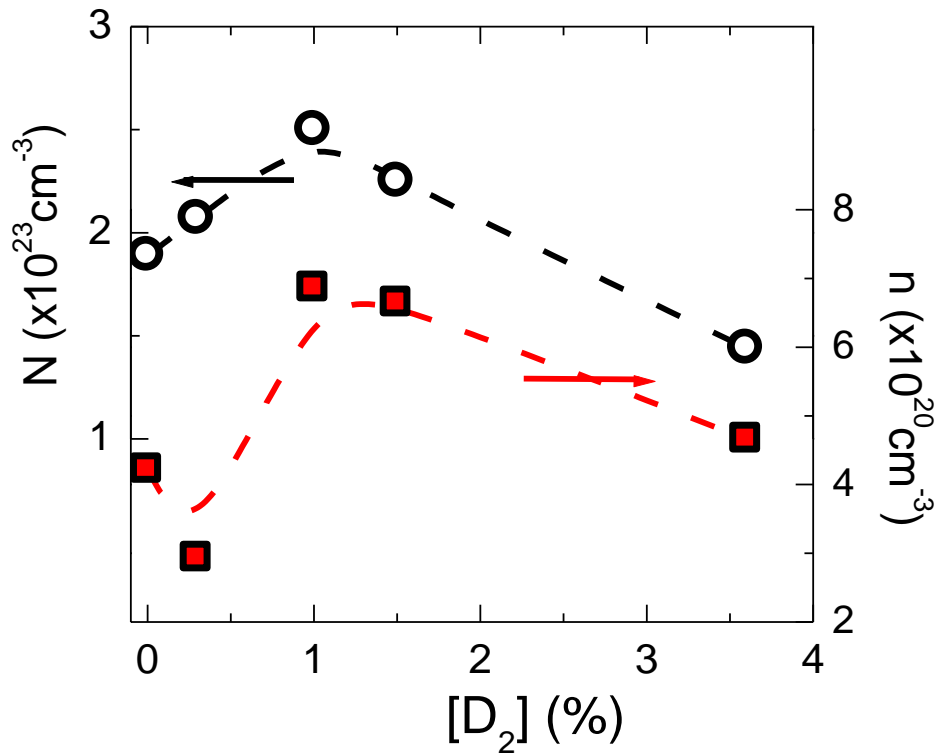


図 4.19 M-T 特性から得られた ITO 膜の不對電子密度 N と電子輸送特性から得られたキャリアー密度 n [3]。

ガラス基板中の不對電子はスパッタリングガスの $[D_2]$ 値に影響されないが、各試料の N 値を $[D_2]$ 値に対してプロットしたところ逆 V 型の挙動が観測された(図 4.19)。最大の N 値は $[D_2] = 1\%$ で得られたが、これは最小の抵抗率が得られた製膜条件である。 N 値は $10^{23}/\text{cm}^3$ の桁、 n 値は $10^{20}/\text{cm}^3$ の桁であり、殆どの不對電子はガラス基板や ITO 膜中の深い準位に局在する。それでも約 0.28% の不對電子が ITO 膜のフェルミ準位に励起されている。ITO 膜中の不對電子の殆どは深い準位に局在するが、一定の割合の不對電子はフェルミ準位に励起されてキャリアーとなる。

4.6.2 フェルミ準位に励起されている電子の密度

フェルミ準位に在る電子は金属に見られるようなパウリ常磁性を示す。そこで次ぎ

に磁化率の磁場依存性(M-T)を測定してフェルミ準位に励起された電子の密度Nを直接に求めることとした。ITOの電気伝導性は、金属と同様に伝導帯の底に入った電子に因るものである。図4.20を用い、この伝導電子による常磁性を考える。金属ではエネルギーの低い状態から順に、スピンを逆向きにして電子が2個ずつ詰め込まれている。外部磁場の印加無し(H = 0)では、上向きスピンspin-up↑電子と下向きスピンspin-down↓電子は同数で、磁化は零(M = 0)である。

上向きスピンと平行に磁場を印加する (H≠0 // ↑)と、 $W = -\mu \cdot H = -\mu_z \cdot H$ より↑状態と↓状態の電子のエネルギーが $\pm\mu_B H$ だけずれる。↑状態と↓状態で電子の最大エネルギーは $2\mu_B H$ だけ異なるので、↓状態から↑状態へ電子が移動して↑状態と↓状態の電子の最大エネルギーが揃う。すると↓状態より↑状態の電子の数が増え、印加磁場の方向に磁化する事になる。

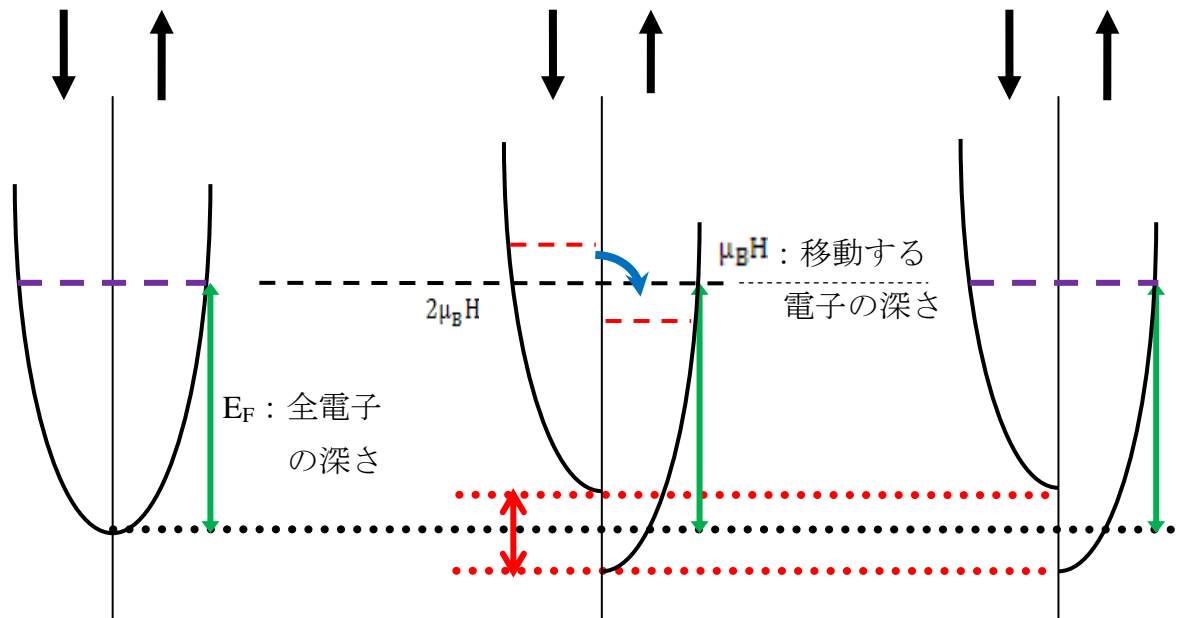


図 4.20 金属に対する磁場の効果、上向きスピン spin-up↑電子と下向きスピン spin-down↓電子のエネルギー(縦軸)と状態密度(縦軸)。
 左：外部磁場印加無し、中：上向きスピンと平行な磁場を印加したとたんにフェルミ準位のずれが生じる。右：フェルミ準位を平準化するように電子が移動した結果、上向きスピン電子が過剰になる。

移動する電子は↓状態の最大エネルギーから $\mu_B H$ の範囲内に在るので、↓状態の全電

子数に対する移動電子の割合は $\mu_B H/E_F$ となる。電子の密度を N とすると \downarrow 状態の全電子数は $N/2$ 、従って \downarrow 状態より \uparrow 状態へ移動する電子の数は $\approx N\mu_B H/2E_F$ 程度となる $\mu_z = -\mu_B$ の電子がこれだけ減り、 $\mu_z = +\mu_B$ の電子がそれだけ増えるので磁化 M は、 $M \approx \mu_B \{(N\mu_B H/2E_F) - (-N\mu_B H/2E_F)\} = N\mu_B^2 H/E_F$ となる。 $E_F = 2kT_F/3$ と置くと、 $\chi_p \approx 3N\mu_B^2/2kT_F$ となり、パウリ常磁性は温度に依存しない事が分かる。

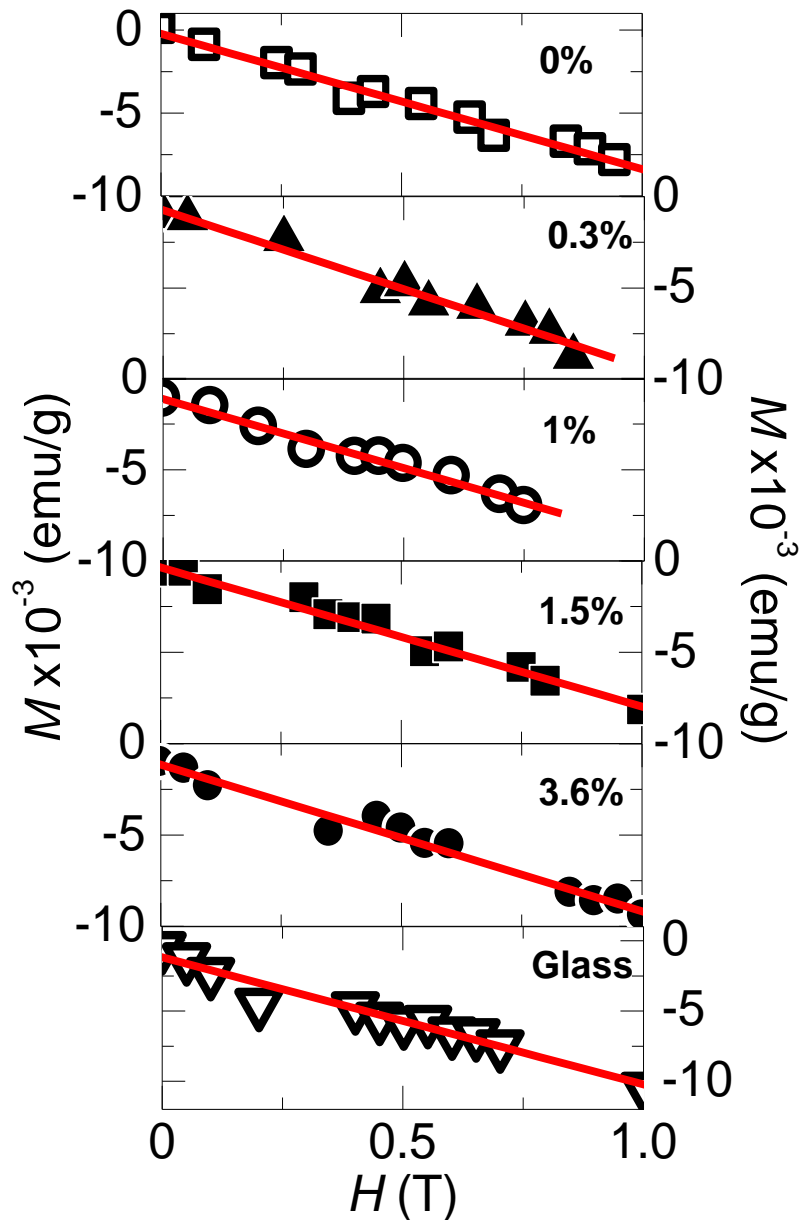


図 4.21 300 K で測定した $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ の ITO 膜試料とガラス基板の磁化の磁場依存性 ($M-H$ 特性)。いずれのプロット上においても最小自乗法でフィッティングした直線を赤色で重畳して表示した。

図4.21に示したM-H特性はいずれも負の傾きを示している。これは前述の様にITO膜の基板であるガラスの反磁性によるもので、先ず最下段のガラス基板のみのM-H特性の傾きを求めた。次にITO膜のパウリ常磁性成分を含む各試料のM-H特性の傾きを求めた。これからガラス基板の寄与分を差し引いてITO膜のフェルミ準位に励起された電子の密度 N を算出した。この計算に於いてもまずは一個の電子の磁気モーメントを $\mu = 1 \mu_B$ (ボア磁子 μ_B)と仮定した。

図4.22に製膜時の $[D_2]$ 値に対してM-H特性から算出したフェルミ準位に存在する電子の密度 N 、および電子輸送特性から得られたキャリアー密度 n を併せて表示した。M-H特性から求めたフェルミ準位の電子密度 N と電子輸送特性から求めたキャリアー密度 n が、 $[D_2]$ 値に対して同様の挙動を示すこと、パウリ常磁性を示す電子の密度 N はキャリアー密度 n のほぼ2倍となっていることが分かる。

Fe, Co, Niなどの金属や合金についてはランダウの g 因子がほぼ2となること、金属の電子の磁気モーメントはスピンの主原因である事はよく知られている。この $g = 2$ を考慮すれば、M-H特性から求めたフェルミ準位の電子密度 N と電子輸送特性から求めたキャリアー密度 n が良い一致を示していることが分かる。

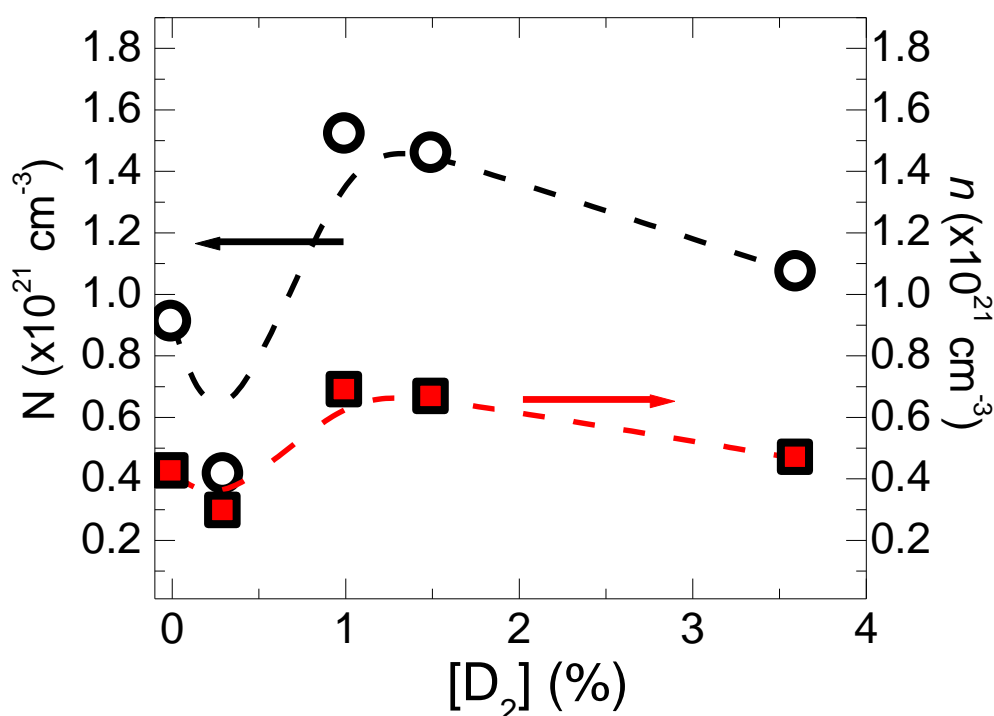


図 4.22 M-H 特性から得られた ITO 膜のキャリアー密度 N と電子輸送特性から得られたキャリアー密度 n 。

4.6.3 重水素添加量とキャリアー密度

D_2 添加スパッタリングガスを用いて低温製膜した ITO のキャリアー密度 n は、M-H 特性から求めたフェルミ準位に励起された電子の密度 N と一致した。製膜時の $[D_2]$ に依存してキャリアー密度 n は変化した。これは ITO 膜中の V_O が青色 PL 発光をもたらす深い準位のみならず、室温でキャリアーを励起できる浅い準位をも形成したことを示す。深い準位/浅い準位のいずれにせよ、スパッタリング製膜時に気相に導入した D_2 によって固相の ITO に生じた V_O に起因するものである。その V_O が ITO のフェルミ準位にキャリアーを供給していることは紛れもない事実である。 V_O 由来の浅い準位の電子状態の解明は今後の重要な研究課題の一つとなる。

4.7 X線光電子分光法による低温製膜 ITO 試料の格子間位置侵入水素と結合した酸素の解析

RBS-ERDA より、 D_2 添加スパッタリングガスを用いて作製した ITO 膜試料には D_i と過剰酸素(M_2O_x の $x > 3$)が含まれていることが分かっている。膜中の D_i 濃度は製膜時の $[D_2]$ 値とともに順次増大しているが、過剰酸素は $[D_2] = 1.5\%$ と 3.6% の試料でのみ観測されている(図 4.11)。King 等 [19] によれば In_2O_3 結晶にドーブした水素は浅い準位を形成してドナーとなる。また、Limpijumnong 等 [20] によれば水素は In_2O_3 格子の格子間位置に侵入し、近接した格子酸素と水素結合を形成して結晶中に残留する(図 4.2 中)。水素結合を形成した酸素の有効電荷密度は格子酸素のそれに比べて小さく、 $O 1s$ 電子の束縛エネルギーは大きくなる。そのため D_2 添加スパッタリングガスを用いて作製した ITO 膜試料の XPS では、 $O 1s$ スペクトルでダブルピークが観測され、金属元素の内殻電子スペクトルはシングルピークが観測されることとなる[4]。これは ITO 中に残留した D_i が水素結合を作っていたとしても、金属元素が直接結合している相手は格子酸素であり $In-O-D_i$ と表し得るので、金属元素の内殻電子スペクトルには顕著な変化が生じないためである。

ここでは ITO 膜試料の XPS を行い、製膜時の $[D_2]$ 値による $O 1s$ ダブルピークの強度比の変化を調べ、RBS-ERDA より得られた D_i の変化と良く対応していることを明らかにする。また、 $[D_2]$ 値による VB スペクトルの変化を調べ、過剰酸素による電子構造は高束縛エネルギー側に現れることを明らかにする。更に、 In_2O_3 理想結晶の第一原理電子構造計算を行い、光透過率が高く、電気抵抗率が低い $[D_2] = 1\%$ 試料の VB スペクトルが理想結晶の電子構造の特徴を良く現わしていることを明らかにする。

4.7.1 低温製膜試料の内殻電子スペクトル

XPS 測定にはアルバックファイ社製半球型電子分光器 Model-1800Lを用いた。分析室の真空度は 4.9×10^{-9} Torr以上であった。単色化 $Al K\alpha$ 線(1486.6 eV)を励起源とし、室温で $In 3d_{5/2}$, $Sn 3d_{5/2}$, $O 1s$ 電子スペクトルと VB スペクトルを測定した。試料面上での分析面積を $800 \mu m^{\Phi}$ とし、電子の取り出し角を 45° とした。 $Au 4f_{7/2}$ の束縛エネルギーを 84.0 eV として分光器を較正した。電子エネルギー分解能の目安となる $Au 4f_{7/2}$ ピークの半値幅は 0.83 eV であった。本実験での束縛エネルギーの不確定性は ± 0.15 eV であった。試料は全て高導電性であり、チャージングは生じなかった。

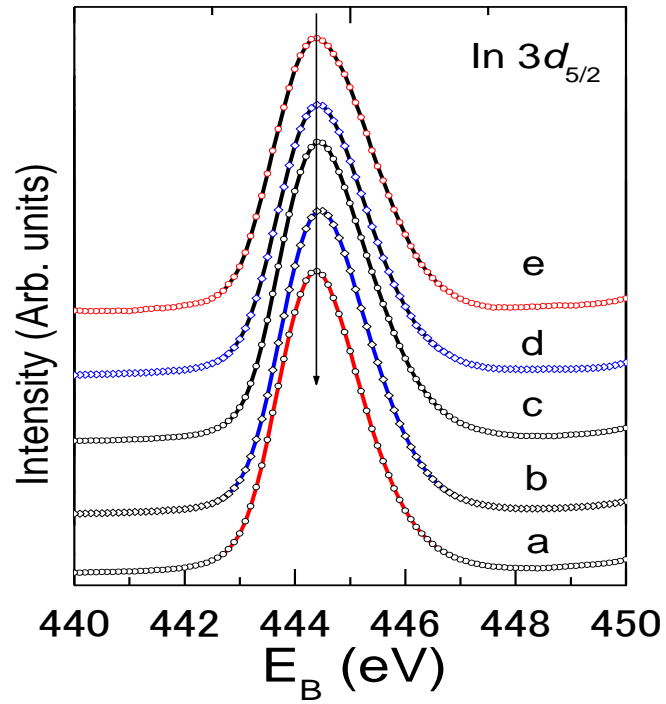


図 4.23 室温で測定した $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の In $3d_{5/2}$ スペクトル。図中の矢印は 444.4 eV に位置する[4]。

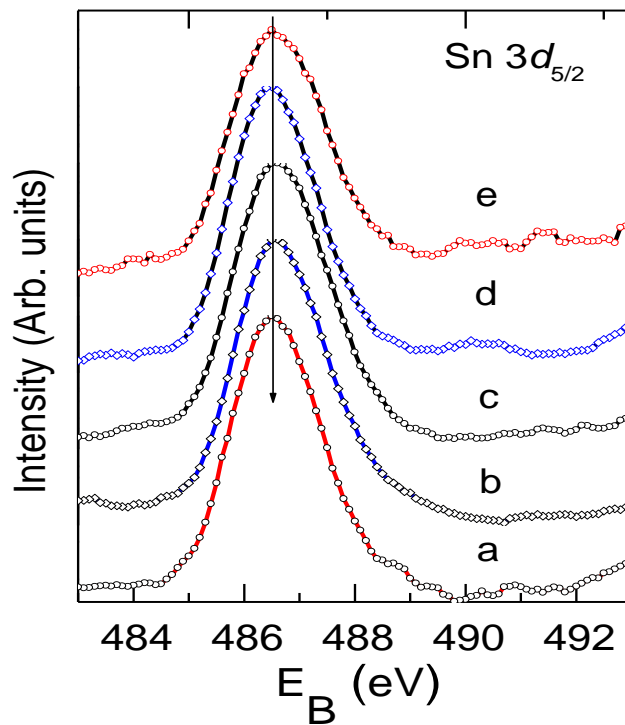


図 4.24 室温で測定した $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の Sn $3d_{5/2}$ スペクトル。図中の矢印は 486.6 eV に位置する[4]。

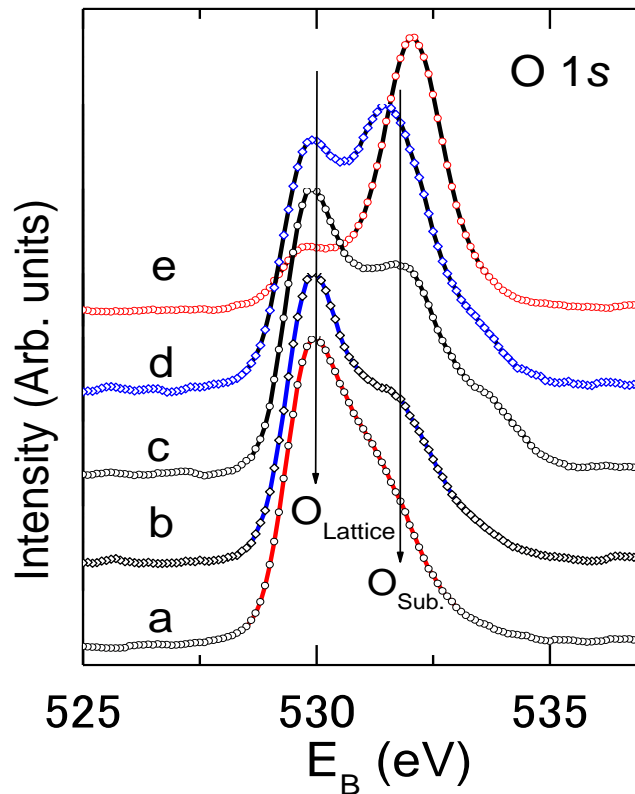


図 4.25 室温で測定した $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料の O 1s スペクトル。図中の矢印は 530.0 eV と 531.8 eV に位置する[4]。

図4.23と図4.24にIn $3d_{5/2}$ とSn $3d_{5/2}$ のスペクトルを示した。In $3d_{5/2}$ とSn $3d_{5/2}$ の束縛エネルギーは、それぞれ444.4 eVと486.6 eVで一定であり、製膜時の $[D_2]$ 値の影響は観測されない。In $3d_{5/2}$ の束縛エネルギーはこれまでに報告されているITOのそれ[24, 39,46,48,49]と一致し、Sn $3d_{5/2}$ の束縛エネルギーもこれまでに報告されているITOのそれ[16,24]と一致した。製膜時の $[D_2]$ 値の変化にもかかわらずIn $3d_{5/2}$ とSn $3d_{5/2}$ の束縛エネルギーが変化しなかったことから、 In_2O_3 格子の周期ポテンシャル構造は D_i によって大きな影響を受けていないことが分かる。

図 4.25 に示した O 1s スペクトルはダブルピークを示しており、2つのピークの強度比は製膜時の $[D_2]$ 値とともに系統的に変化している。530.0 eV に在る低束縛エネルギー側のピークは格子酸素 $\text{O}_{\text{Lattice}}$ を起源としている[24,46,48,49]。 $\text{O}_{\text{Lattice}}$ ピークの強度は $[D_2]$ 値の増大に伴って減少している。531.8 eV 付近の高束縛エネルギー側のピークは、 D_i が水素結合した低価数酸素 $\text{O}_{\text{Sub.}}$ を起源としており[24,46]、その強度は $[D_2]$ 値の増大に伴い増加している。

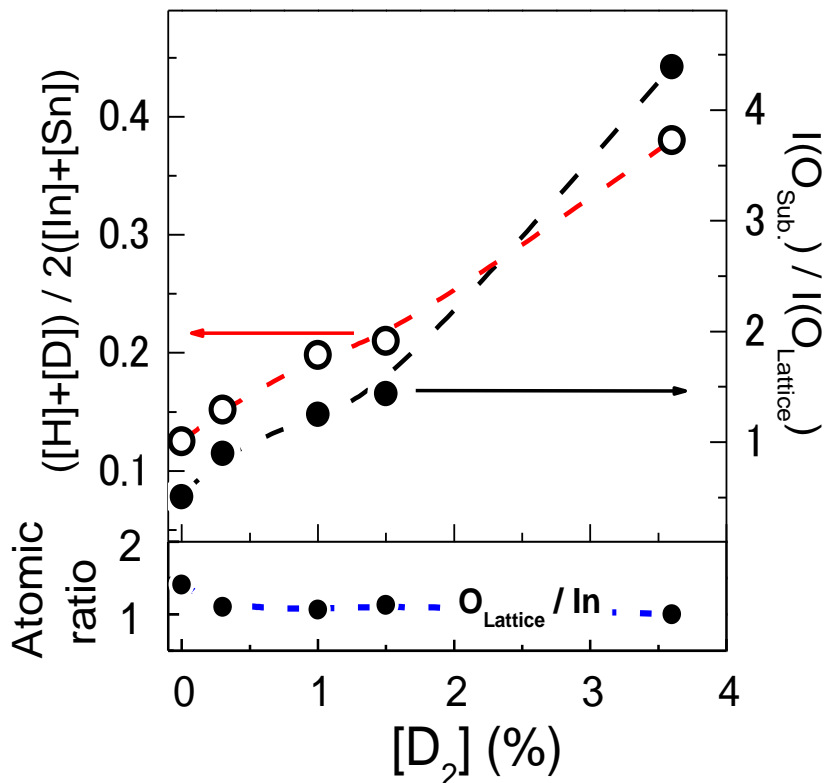


図 4.26 $[D_2]$ 値に対する ITO 膜の格子酸素と水素結合酸素の $O\ 1s$ ピーク強度比 (右)、および格子酸素と In の原子濃度比(左下)、そして RBS-ERDA から得られた金属 $[In]+[Sn]$ と水素 $[H]+[D]$ の原子濃度比(左上)[4]。

図 4.26 に示したように、 O_{Lattice} と In の原子濃度比は $[D_2] = 0\%$ で ≈ 1.5 、他の $[D_2] = 0.3 - 3.6\%$ では ≈ 1.1 で一定であった。 $[D_2] = 0 - 1.5\%$ の試料では、 O_{Lattice} ピークと O_{Sub} ピークの強度比は $[D_2]$ 値の増加に伴ってほぼ線形に増大しており(右)、 O_{Lattice} と In の原子濃度比が一定である(左下)ことを考慮すると、D 原子が ITO 中で $In-O-D_i$ を形成し、膜内に残留していることを示している。 $[D_2] \leq 1.5\%$ 試料での O_{Lattice} と O_{Sub} のピーク強度比の $[D_2]$ 依存性は、RBS-ERDA から得られた金属 $[In]+[Sn]$ と水素 $[H]+[D]$ の原子濃度比のそれ(左上)とほぼ平行であり、気相の D_2 はある一定の割合で固相の ITO 結晶中に取り込まれていることが分かった。

$[D_2] = 3.6\%$ 試料では、 O_{Sub} ピークの強度が $[D_2] = 1.5\%$ 以下の試料の挙動から予期されるより更に大きくなっている。後述のように $[D_2] = 3.6\%$ 試料は球状粒子が凝集した多孔構造の膜(図 4.33 と図 4.35)であり、他の試料に比べて非常に大きな有効表面積を

持つ。そのため大気雰囲気から ITO 膜表面に吸着した水の O 1s ピーク強度への影響は大きく現れ、XPS では $O_{Sub.}$ ピーク強度の急増として観測されることになる。これは RBS-ERDA による金属と水素の原子濃度比が $[D_2] = 3.6\%$ 試料までも、やはり線形に増大していることから裏付けられる。つまり、この $O_{Sub.}$ ピーク強度急増は試料表面の微構造を反映したものである。

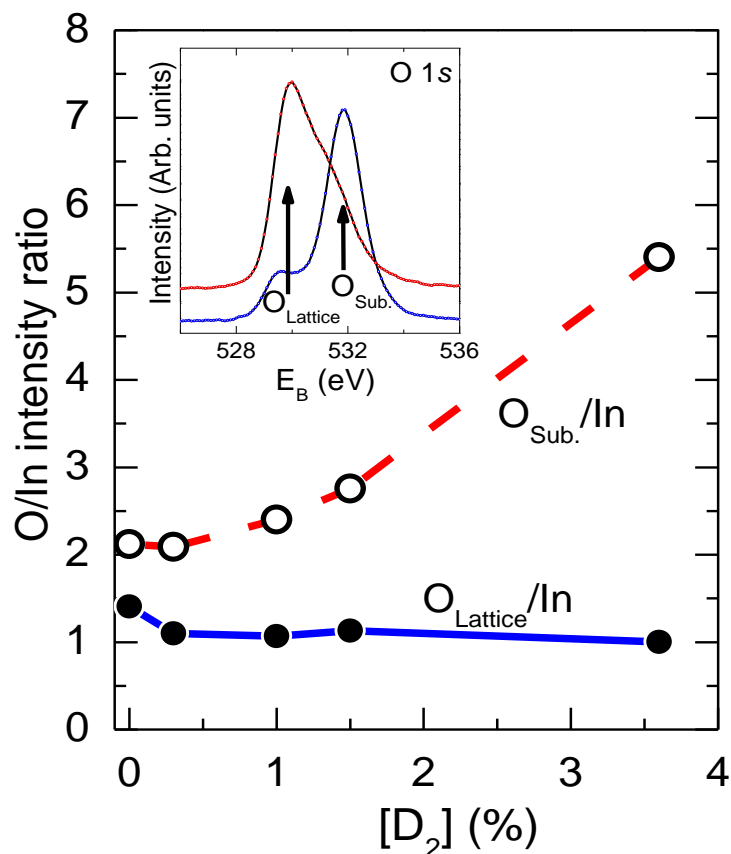


図 4.27 $[D_2]$ 値に対する格子酸素と In の原子濃度比、および水素結合酸素と In の原子濃度比。挿入図は、 $[D_2] = 0\%$ と 3.6% の試料の O 1s スペクトル。

図4.27に再度まとめたように、 $[D_2]$ 値が0ではない試料の $O_{Lattice}$ ピーク強度と In $3d_{5/2}$ ピーク強度の比は $[D_2]$ 値に関わらずほぼ一定であるが、 $O_{Sub.}$ ピーク強度と In $3d_{5/2}$ ピーク強度の比は、 $[D_2] \geq 1\%$ の試料で $[D_2]$ 値の増加に伴ってほぼ線形に増大している。図 4.11 に示した $[D_2]$ 値による ITO 膜試料の酸素量 (M_2O_x の x) の減少と増大を考えあわせると、 $[D_2] < 1\%$ の領域では V_O が増加し、僅かの D が格子間位置に侵入して数少ない

In-O-D_iを作り、膜中に残留していることになる。[D₂] > 1 %の領域ではV_Oはそれまでと同様であるが、多くのDが格子間位置に侵入して数多くのIn-O-D_iを作り、たくさんのD_iが膜中に残留していることになる。

4.7.2 低温製膜試料の価電子帯スペクトル

気相のD₂はある一定の割合で固相に取り込まれ、ITO結晶中でIn-O-D_iを形成して膜中に残存していることが分かった。このIn-O-D_iはどのような電子構造を有するのであろうか。In-O-D_iは製膜時の[D₂]値の増大に伴って増加しているはずであり、特に[D₂] = 1 %試料と1.5 %および3.6 %試料のVBスペクトルを比較すれば、In-O-D_i、即ちITO中のO⁻状態の電子構造を探ることができる。

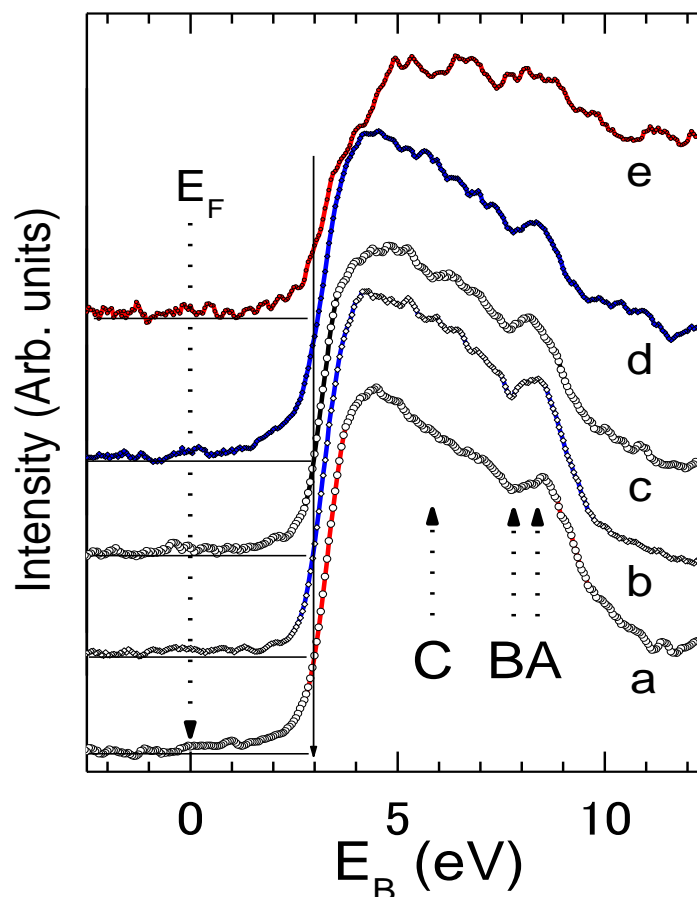


図 4.28 室温で測定した[D₂] = 0 (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料のVBスペクトル。図中の細矢印は3.0 eVに位置する[4]。

図4.28に室温で測定した $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), そして3.6 % (e) 試料のVBスペクトルを示した。上述の $O 1s$ スペクトルから期待されるように、 $[D_2]$ 値とともにVBスペクトルも変化している。全ての試料のフェルミ準位でのコブと3 eVでのスペクトルの立ち上がりは、n型の電気伝導に符合している。 $[D_2] < 1.5\%$ の試料では8.3 eVを中心としたピークAと7.7 eVの谷Bが明瞭に観測された。 $[D_2] = 1\%$ の試料では、上記AとBに加え、5.8 eVの谷Cが顕著に現れた。 $[D_2] = 1\%$ 試料は光透過率が最も高く、電気抵抗率が最も低い。当面、この $[D_2] = 1\%$ 試料のVBスペクトルを参照として他の試料の電子構造を調べる。

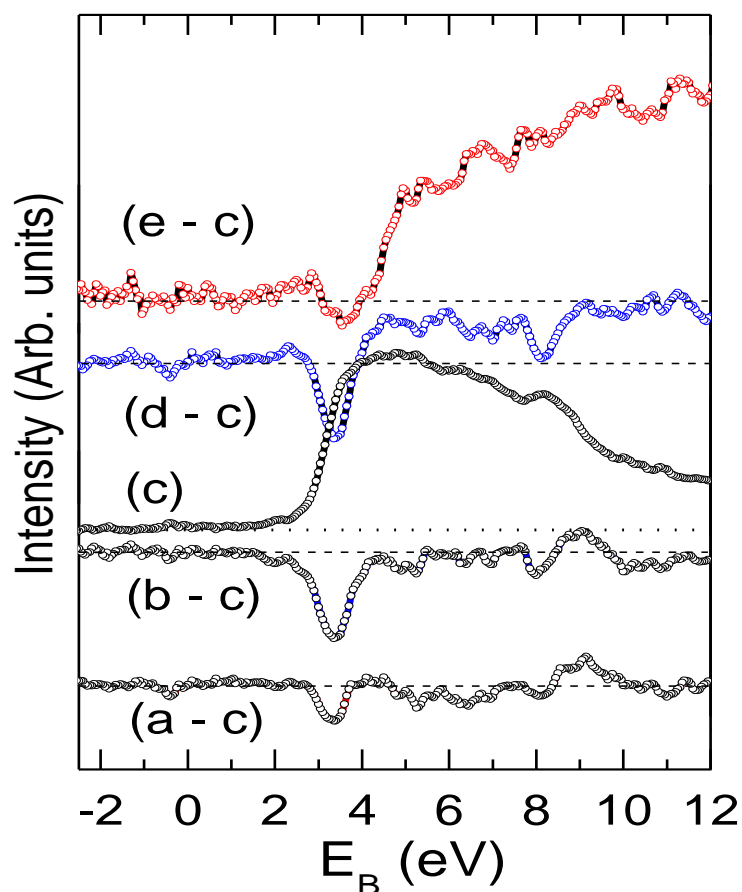


図 4.29 $[D_2] = 1\%$ (c)試料を参照とした $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料との VB 差スペクトル。スペクトル強度の規格化には $In 4d$ ピーク (18.2 eV) を用いた[4]。

[D₂] = 3.6 %の試料は2成分に分離できる複雑な構造のVBスペクトルを示した。それは、[D₂] = 1 %試料のVBスペクトルと同様の成分と、束縛エネルギーの増加とともに強度が増大する4 eV以上の成分である。後者は図4.29に示した差スペクトル(e-c)に顕著である。[D₂] = 3.6 %試料ほど顕著ではないが、図4.29の差スペクトル(d-c)で示されるように[D₂] = 1.5 %試料も4 eV以上の構造を有している。差スペクトル(b-c)や差スペクトル(a-c)で分かるように、[D₂] < 1 %の試料にはO⁻状態による4 eV以上の付加的構造が認められない。

つまり、[D₂] > 1 %の試料の膜中に残存しているD_iの濃度は電子構造に反映されているが、VBスペクトルよりO 1sスペクトルの方がその濃度に敏感である。この感度の違いは波動関数の光イオン化断面積の違いによるもので、Al K α 線に対するO 1s, O 2pそしてIn 5s準位の断面積は、それぞれ 0.40×10^5 , 0.24×10^3 そして 0.10×10^4 burnである[50]。

4.7.3 In₂O₃結晶の第一原理電子構造計算

前項では光透過率が最も高く、電気抵抗率が最も低い[D₂] = 1 %試料のVBスペクトルを参照とした。このVBスペクトルを解析するためにIn₂O₃完全結晶の第一原理電子構造計算を行う。本研究では事実上第一原理電子構造計算の世界標準となっているWIEN2kコード[51]を用いた。実験(VBスペクトル)と対応させるため先ずバンド構造(E-k線図)を計算し、状態密度に変換した。

図 4.30 に計算した In₂O₃ 完全結晶の状態密度を示した。局所密度近似は半導体などのバンドギャップの値を求めるには必ずしも適切ではないが、それでも様々な物質の価電子帯や伝導帯の構造の記述に最適であることはよく知られている。In₂O₃ 結晶では酸素の p 軌道と In の s 軌道の混成によって 4 eV 以下の価電子帯の底が形成されており、4 eV から 0 eV までの状態密度は主に酸素の p 軌道によるもので、In の p 軌道はごく僅かに寄与している。-1 eV 以上の伝導帯は反結合性の酸素 p 軌道と In の s 軌道の混成によるものである。

この計算で得られた全状態密度(青線)でも、実験で得られた VB スペクトル(図 4.28)と同じくピーク A と谷 B、そして谷 C の特徴が現れている。5.3 eV に在る全状態密度のピーク A は結合性の酸素の p 軌道と In の s 軌道の混成によるものである。4.2 eV の谷 B は主に、酸素 p 軌道の部分状態密度(赤線)で顕著に見られている落ち込みを反映している。2.7 eV に存在する谷 C は、やはり酸素 p 軌道の部分状態密度で顕著に見られている落ち込みを反映している。状態密度では 2 eV にも谷が認められるがこれも

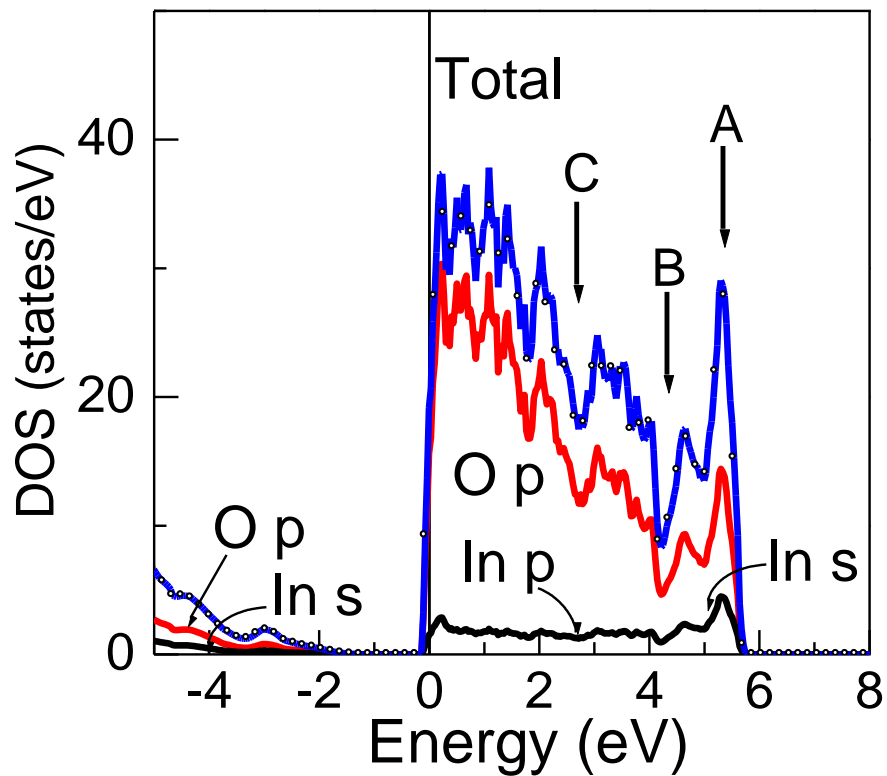


図 4.30 WIEN2k コードを用いて計算した In_2O_3 結晶の状態密度。価電子帯の頂点を電子エネルギー軸のゼロに置いて、図 4.28 に示した VB スペクトルと直接比較できるようにしてある[4]。

酸素 p 軌道の部分状態密度で見られている落ち込みを反映している。

全状態密度の立ち上がりを +3 eV 移動させると、 n 型伝導試料の 8.3 eV, 7.2 eV そして 5.7 eV に特徴を有する VB スペクトルと直接に比較できる。計算で得られた状態密度の特徴と実験で得られた VB スペクトルの特徴 (A: 8.1 eV, B: 7.7 eV, C: 5.8 eV) は良い一致を示した。つまり、 $[\text{D}_2] = 1\%$ 試料の酸素 p 軌道と In の s および p 軌道は良く混成しており、 In_2O_3 完全結晶のバンド構造は良く保存されている。

$[\text{D}_2] = 1\%$ 試料の良く保存された周期ポテンシャルは電子輸送に好適である。図 4.29 と併せて考えると、 $[\text{D}_2]$ 値が 1% 以下の試料でも酸素と In の価電子軌道は十分に混成しており、 $[\text{D}_2] = 1\%$ の試料と同様に高いキャリア移動度を示すことになる。 $[\text{D}_2]$ 値が 1% 以上の試料では、格子間位置に侵入した D が作る In-O-D_i 結合由来の局所的な電子状態が In_2O_3 完全結晶のバンド構造に付加されることになり、キャリアの散

乱を増加させ、移動度を減少させることになる。

4.7.4 電子スペクトルと電気的特性

RBS-ERDA より、気相に導入された D_2 はある一定の比率で固相の ITO 膜に取り込まれることが分かっている。Limpijumnong 等 [20] が主張したように、この ITO 膜に取り込まれた D 原子は In_2O_3 結晶格子中で $In-O-D_i$ を形成することが XPS により確かめられた。 $In-O-D_i$ は ITO 膜の O 1s スペクトルにおいて $O_{Lattice}$ ピークより高束縛エネルギー側に $O_{Sub.}$ ピークを生じる。XPS により、製膜時の $[D_2]$ 値に対応して固相膜中で $In-O-D_i$ が線形に増加することを確かめた。つまり、スパッタリングガス中の D_2 が増加すれば、ITO 中の V_O が一定でも、格子間位置に侵入した D と水素結合を作る格子

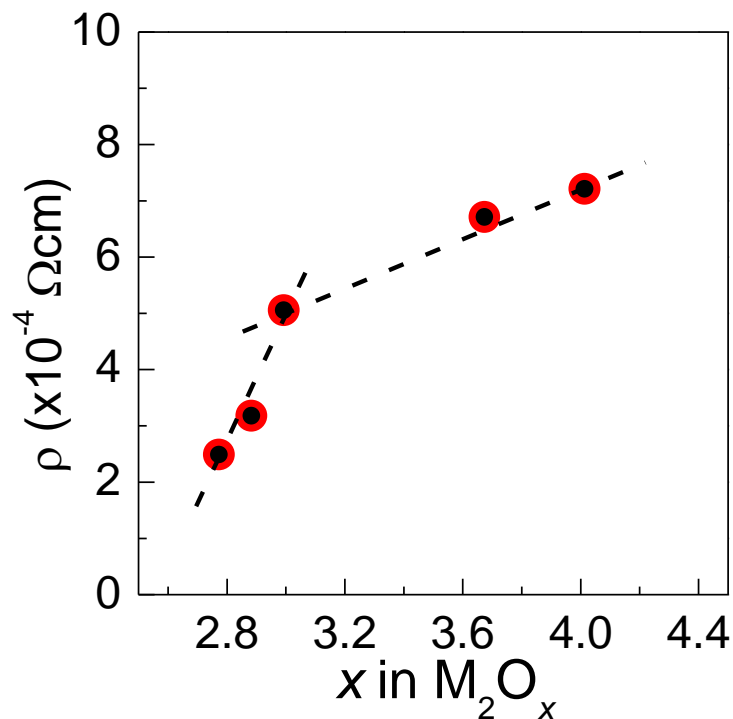


図 4.31 D_2 添加スパッタガスを用いて作製した ITO 膜試料の酸素量(M_2O_x の x)と電気抵抗率 ρ 。

酸素の数が増えていくわけである。King 等[19]が主張するように、格子間位置に侵入した D は浅い準位を形成してシングルドナーとなると期待されるが、またイオン化してキャリアの散乱中心としても機能することになる。

従来、ITO 中の V_O はダブルドナーとなると考えられてきた。RBS より、 $[D_2] = 1\%$ 試料は最大の V_O 濃度を有することが分かっている。この $[D_2] = 1\%$ 試料の VB スペクトルを第一原理電子構造計算により解析すると、酸素 p 軌道と In の s および p 軌道は良く混成しており、 In_2O_3 完全結晶のバンド構造が良く保存されていることが分かった。つまり、ITO 膜に於いては適度の V_O が最適なキャリア密度と良く保存された周期ポテンシャルによる高い移動度を実現する。 V_O が少なればキャリア密度が低く、抵抗率はそれほど低くならない。また、格子間位置の水素由来の局所的な電子状態は ITO の周期ポテンシャルを乱し、移動度を低下させることになる。

この予想は図 4.31 に示した電気抵抗率の酸素濃度依存性によって裏付けられる。 M_2O_x として示した $x < 3$ の領域は、酸素欠損量が大きいほど抵抗率が小さくなっている。また、 $x > 3$ の領域、即ち D_i 濃度が高い領域、では酸素過剰量 $(x - 3)$ が大きくなるほど抵抗率が大きくなっている。 $x < 3$ 領域では酸素量に対する電気抵抗率の変化は大きく、 $\Delta\rho/\Delta x = 11$ である。ところが、 $x > 3$ の領域のそれは $\Delta\rho/\Delta x = 2$ と値が小さい。これは V_O がダブルドナーとして機能していることに対応する[4]。

4.8 電子顕微鏡を用いた低温製膜ITO試料の表面形態と微細構造の解析

スパッタリングガス中へ導入された D_2 は多結晶ITO膜の粒内の格子欠陥に寄与するのみではなく、粒成長にも影響する。つまり、気相の D_2 は表面形態(平滑性)や微細構造(粒界)を通じて、ITO膜の光透過率や電気抵抗率に影響を与える。そのため二次電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察や、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた構造解析を行うこととした。

膜表面の形態観察には日本電子株式会社製走査型二次電子顕微鏡JEOL JSM-6360を用いた。一次電子の加速電圧を15 kVとして、膜表面に垂直に電子を入射した。また、膜の微細構造観察には日本電子株式会社製透過電子顕微鏡JEOL JEM-3100FEFを用いた。入射電子の加速電圧を300 kVとし、膜の断面試料を観察した。微小部の元素分析を行うためこの透過電子顕微鏡にはエネルギー分散型X線分光器(EDS)が付置されている。

4.8.1 二次電子顕微鏡を用いた表面形態観察

SEMによる膜試料表面の二次電子像を図4.32に示した。表面形態は製膜時の $[D_2]$ 値によって明らかに変化している。 $[D_2]=0\%$ 試料の表面は波打っているが、 $[D_2]=0-1\%$ の試料では $[D_2]$ 値の増加に伴い表面の平滑化が進行している。 $[D_2]=1\%$ の試料表面は最も平滑で、これと言った特徴を示さない。さらに $[D_2]$ 値を1.5%まで増加させると、平滑な膜表面に直径が約50–150 nmの球状粒子が分散して生成するようになった。更に $[D_2]$ 値を1.5%まで増加させると粒子は約100~200 nm径まで成長し、その個数密度を増している。これらの1次粒子は互いに凝集して2次粒子を形成し、膜中に分布している。

$[D_2]<1.5\%$ の膜は波長400–800 nmの領域で80%以上の光透過率を示し、 $[D_2]=3.6\%$ の膜のそれは40%以下となっている。この平滑表面上での粒形成と粒成長、そして粒子の凝集は光透過率の変化に良く対応している。

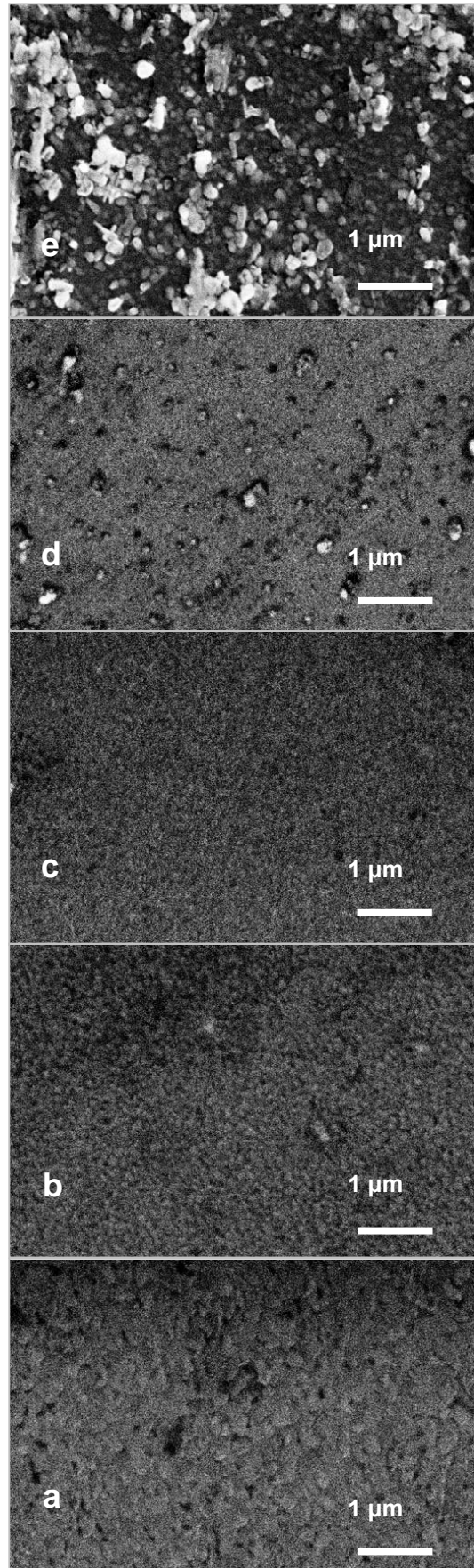


図4.32 $[D_2] = 0$ (a), 0.3 (b), 1 (c), 1.5 (d), 3.6 % (e) 試料表面の2次電子像[5]。

4.8.2 透過電子顕微鏡を用いた微細構造解析

図4.33に示した膜断面のTEM像は製膜時の $[D_2]$ 値によって明らかに変化している。 $[D_2] = 0, 1, 1.5\%$ の試料は膜厚が約150–200 nmの一体膜であるが、 $[D_2] = 3.6\%$ の試料は径が100–200 nmの粒子が凝集した構造をもっている。 $[D_2] = 0, 1, 1.5\%$ の試料の表面の凹凸は10 nm以下に止まるが、 $[D_2] = 1\%$ の試料の表面が最も凹凸が少ない。 $[D_2] = 0, 1, 1.5\%$ の試料は基板との界面から膜の表面まで一体の柱状構造をもっており、その柱状構造の幅は $[D_2] = 0\%$ の試料で約100 nm、 $[D_2] = 1\%$ の試料で約50–100 nm、そして $[D_2] = 1.5\%$ の試料では約35–70 nmと、製膜時の $[D_2]$ 値の増加とともに狭小化、微細化の方向にある。 $[D_2] = 0, 1, 1.5\%$ の試料の膜中の柱状粒子は僅かに傾いてはいるが、基板にほぼ垂直に配向している。基板と膜の界面は急峻な変化を示しており、何等の中間層も非晶質層も認められない。基板と膜の界面で非晶質層も認められないことは、本実験の製膜条件、特に0.03 nm/s以下という低い堆積速度、が基板加熱無しの低温製膜でも高品質のas-deposited膜を得るに適していたということである。

図4.34に $[D_2] = 0, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料の高分解(HR)TEM像を示す。 $[D_2] = 0\%$ と1%の試料では結晶粒はまだ十分な大きさの周期的構造を保持しているが、 $[D_2] = 1.5\%$ 以上の試料では結晶粒の微細化、つまり多結晶化の傾向が顕著である。 $[D_2] = 1.5\%$ と3.6%の試料では結晶粒の配向もランダム化し、大傾角粒界(41°)を成している。

図 4.35 に示すように、 $[D_2] = 1.5\%$ の試料では In の空間分布と酸素のそれは一致したが $[D_2] = 3.6\%$ の試料ではそれらは一致しなかった。 $[D_2] = 1.5\%$ の試料でも、 $[D_2] = 3.6\%$ の試料でも In の分布は暗視野像と一致した。しかし、 $[D_2] = 3.6\%$ の試料では特に酸素の分布が不均一で偏りがあり、In の分布と酸素のそれが一致しなかった。不一致の領域は酸素不足の金属的 In のドメインであり、In L 線の明るい信号と O K 線の暗い信号が重なる空間で、その大きさは約 30–60 nm 径である。

このような元素分布の不一致は、プラズマ中の強い還元力を有する水素ラジカルによって ITO が還元を受けたためと考えられる[2,16]。この還元により酸素欠損が生じ、n 型キャリアーが供給される[17,18]。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料では In-O 結合の解離がより促進されているはずであるが、 $[D_2] = 0–3.6\%$ 試料のキャリアー密度 N は $\approx 4–7 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ であり[15]、製膜時の $[D_2]$ 値による抵抗率の変化を考える際には移動度 μ に対する D_2 の効果を考えなければならない。大きな結晶粒がその配向を揃えた膜が高い移動度を示すとするならば、小さな結晶粒がランダム配向した構造を持つ膜は移動度が低くなり、抵抗率は大きくなる。 $[D_2] = <1, 1.5, 3.6\%$ 試料の移動度はそれぞれ $\approx 55, \approx 30, \approx 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり[2]、ITO 膜試料の断面 TEM 観察は $[D_2]$ 値の増大とともに粒径が微小化すること、そしてこれが移動度の低下を生じさせることを明らかにした。

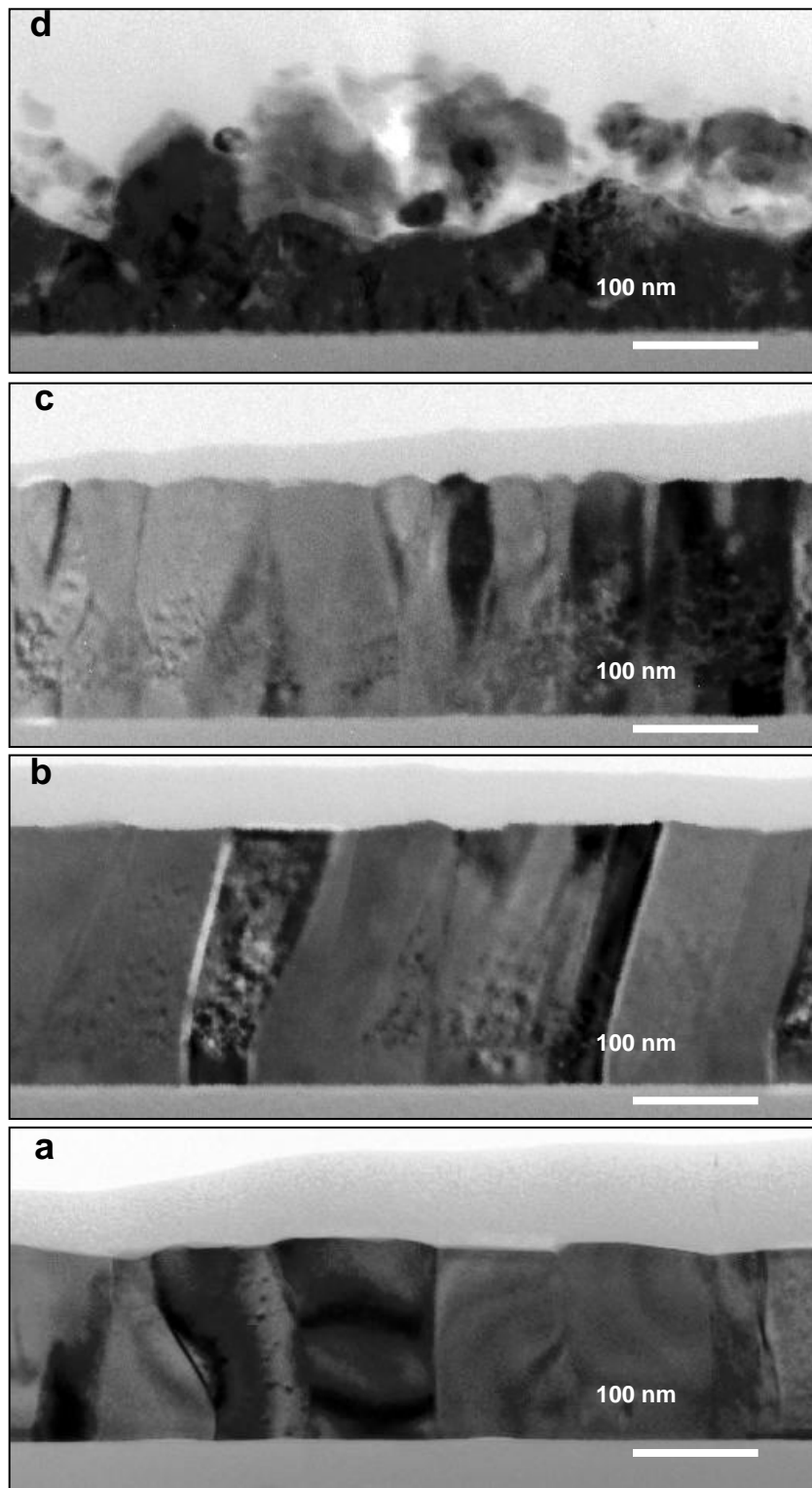


図4.33 $[D_2] = 0$ (a), 1 (b), 1.5 (c), 3.6 (d) 試料の断面TEM像[5]。

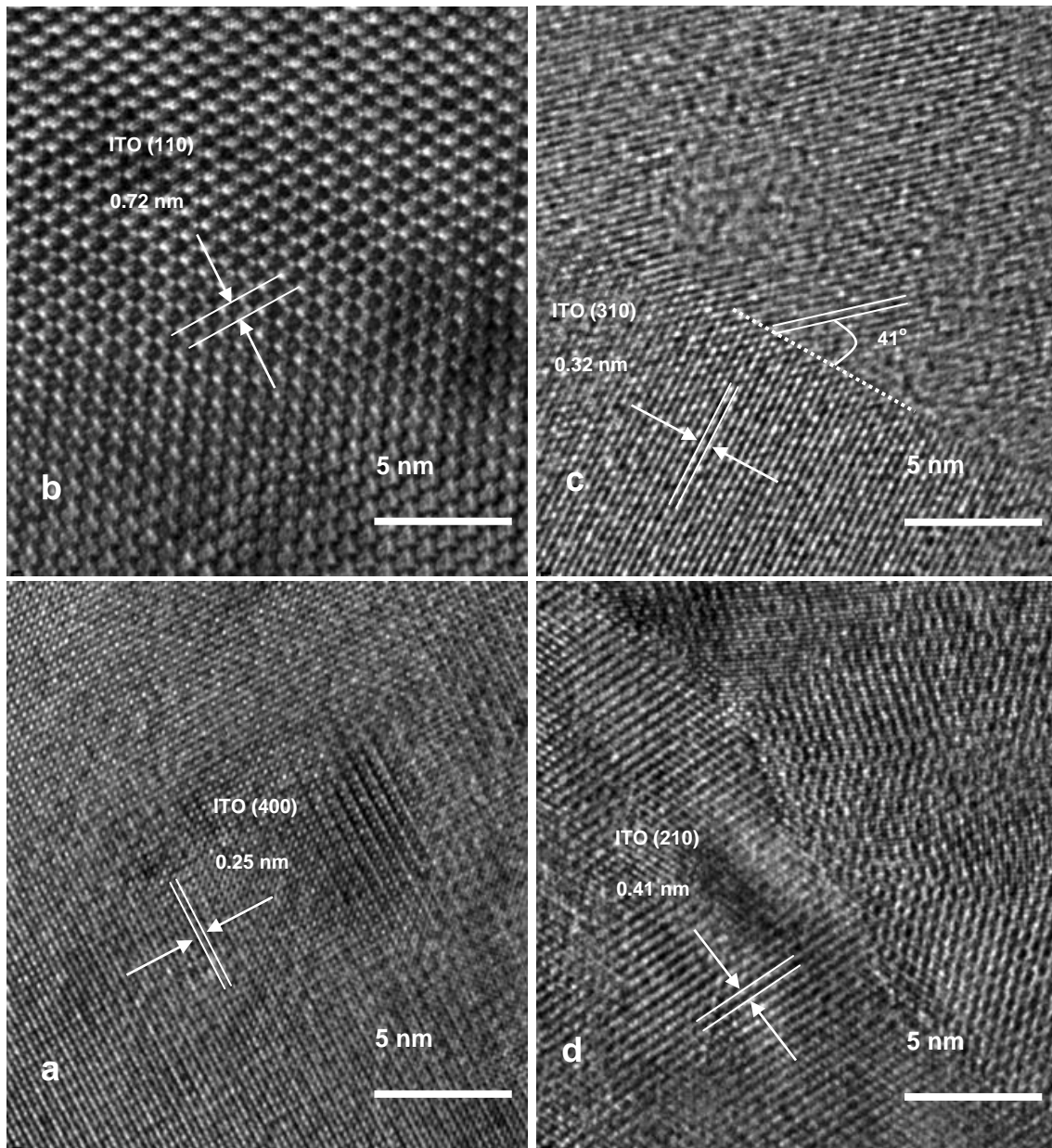


図 4.34 $[D_2] = 0$ (a), 1 (b), 1.5 (c), 3.6 (d) 試料の HRTEM 像。
 それぞれの図中に回折面のミラー指数と面間隔を記した[5]。

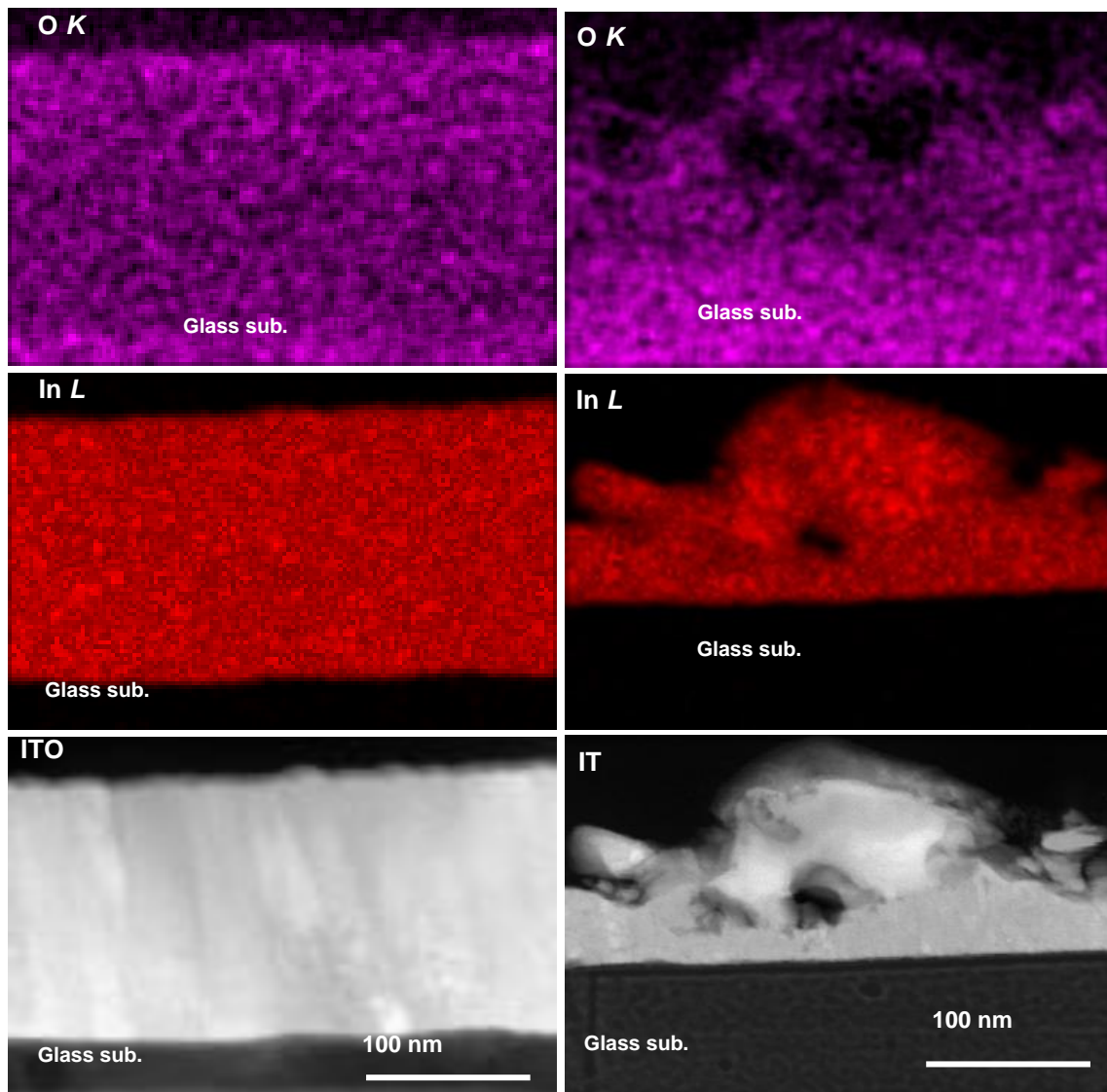


図 4.35 左列は $[D_2] = 1.5\%$ 試料の EDS による酸素(上段)と In(中段)の元素マップ、および STEM による暗視野像(下段)。右列は $[D_2] = 3.6\%$ 試料の EDS による酸素(上段)と In(中段)の元素マップ、および STEM による暗視野像(下段)。 $[D_2] = 3.6\%$ 試料では In と酸素の重量濃度比が場所により、92 : 8 から 100 : 0 まで変化した[5]。

以上の電子顕微鏡観察により、光透過率についてはITO膜の表面形態が影響し、電気抵抗率には膜中の結晶粒界が影響することを明らかにした。結晶粒内でのキャリアのイオン化散乱は電子輸送に於ける支配的な過程であり、これまでに多くの知見が積み重ねられてきている。低温製膜ITOの電子輸送に於いてもイオン化散乱は最も重要な過程であるが、低温製膜ITOの更なる低抵抗化にあたっては多結晶膜の粒界に於けるキャリアの散乱についてもこれまで以上の注意が必要と考えられる。

4.8.3 走査型透過電子顕微鏡を用いた元素分布解析

ガラス基板上に作製したITO膜のRBS分析で(図4.9と図4.10)、通常のITOの成分以外に膜中に存在している約6 at. %のArと、基板中に存在している約5 at. %のBaが検出された。Arはスパッタリングガスとして用いたものである。RBSにより検出されたBaの起源は不明であるが、元々ガラス基板に含まれていたものと考えた。ガラス基板表面は水素ラジカル含有プラズマに曝されるので、Baが製膜過程で表面にパイルアップし、偏析した可能性が高いと考える。そこで $[D_2] = 3.6\%$ 試料の断面試料を用い、TEM-EDSによりガラス基板/ITO膜界面に注目して組成分布解析を行うことにした。

図4.36に示すように、製膜時の $[D_2]$ 値にかかわらず何れの試料でもガラス基板表面にBaが偏析している。これよりRBSによる元素定量分析の基礎が確認された。

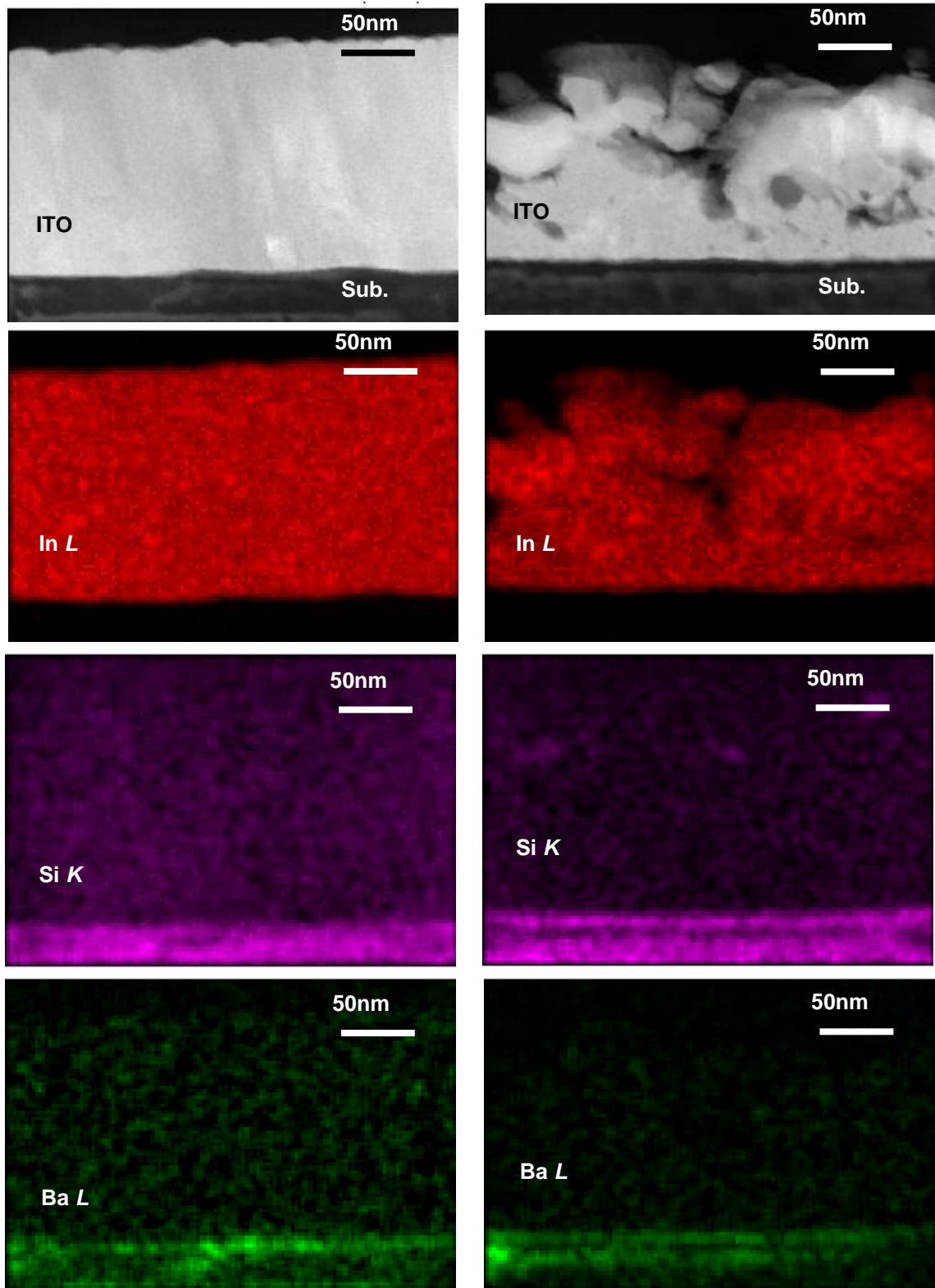


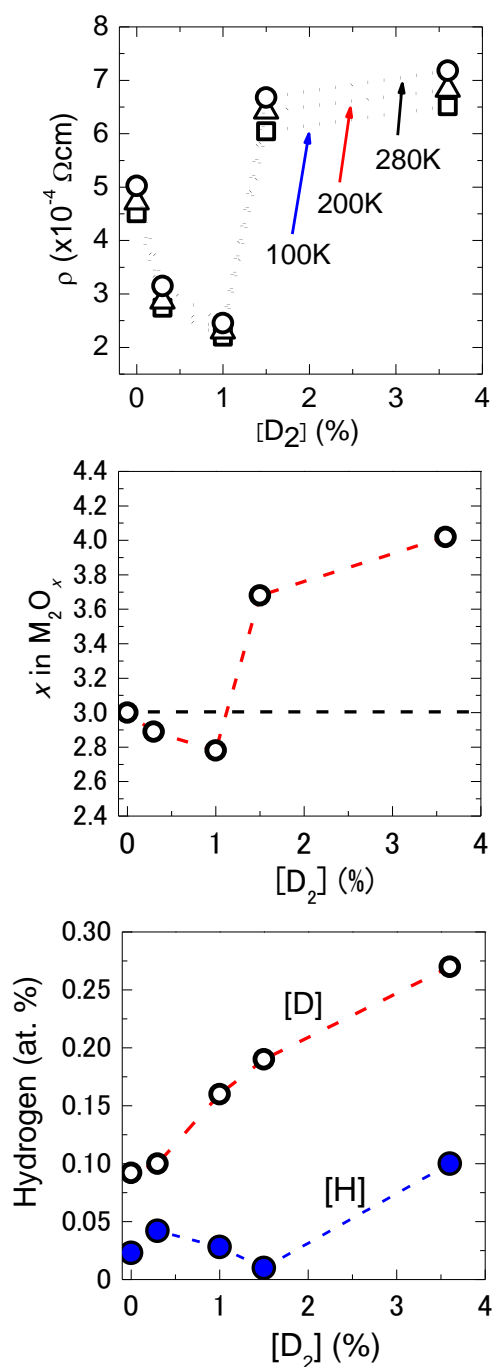
図 4.36 左列は $[D_2] = 1.5\%$ 試料の STEM による暗視野像(上段)、EDS による In(中段上)、Si(中段下)、そして Ba(下段)の元素マップ。右列は $[D_2] = 3.6\%$ 試料の STEM による暗視野像(上段)、EDS による In(中段上)、Si(中段下)、そして Ba(下段)の元素マップ。

4.9 結言

スパッタリングガスに導入した D_2 により発生した固相ITO中の V_O と $In-O-D_i$ の2つが低温製膜ITOのn型キャリア源と考えられるので、製膜時の $[D_2]$ 値に対する抵抗率(図4.8)と、RBS-ERDAを用いて決定したITO膜の酸素濃度の $[D_2]$ 依存性(図4.11)、および水素濃度の $[D_2]$ 依存性(図4.14)を比較して考える。

右の再掲図より、電気抵抗率の変化と酸素濃度のそれはほぼ平行で、水素濃度と抵抗率の挙動には相関が無いことが分かる。つまり、抵抗率と V_O は密接に関係するが、 $In-O-D_i$ は抵抗率に直接的な関係を持たない。近年、ITO膜の酸素欠損は深い準位を作りn型ドナーの供給源とはなり得ないとの主張や、水素は In_2O_3 中で浅い準位を形成し、n型ドナーの供給源となるという主張がなされたが、本研究の低温製膜ITOではこれらの主張を裏付けることができなかった。むしろ、ITO膜の電子輸送は酸素欠損に依存すると言う考え方によって、第一義的にITO膜の電子物性制御が可能となるという結果が得られた。勿論、ITO中の V_O と $In-O-D_i$ は電子構造に影響し、また結晶粒の成長や表面形態に影響することは言うまでもない。

各種製膜法を用い、 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ の基板温度で作製されたITO膜の抵抗率は概ね $2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ に留まる。これまでに報告された妥当な数値としては、抵抗率 $\rho = 2 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ 、キャリア密度 $n = 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、移動度 $15 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と考えられる。本研究で取り上げた低温製膜ITOでは、 $[D_2] = 1 \%$ 試料で $\rho \approx 1.5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ の抵抗率(4端子法)が得られた。ホール測定では $\rho \approx 2.4 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ 、 $n = 7 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の値が得られたが、これは $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ の基板温度で作製された



ITO膜の抵抗率 $\rho = 2 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、キャリアー密度 $n = 5 \times 10^{20} /\text{cm}^3$ と同等か、それ以上の値である。製膜時の基板加熱やポストアニールが使えない製膜条件で高い透明導電性を有するITO膜を得ようとする場合、スパッタリングガス中への水素導入が大きな効果を発揮する。

高い $[D_2]$ 値で製膜した場合、ITO膜は金属的なInを含む多孔膜となる。この多孔膜の表面形態制御は興味深い問題である。本研究では、従来法との比較検討を考えてガラス基板を用いた。そのため低温製膜ITOのポストアニールも試みることができた。僅か40分の酸素雰囲気熱処理($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$)で表面を平坦化でき、可視域の光透過率はas-deposited膜の30%から60%へ増大した。有機物基板では酸素雰囲気の基板加熱が使えないので、紫外光や赤外光など適切なエネルギーを有する電磁波をアシストに用いて膜表面を平坦化する必要がある。低温製膜の利点である比較的高い電気伝導率は維持しつつ、光透過率の向上を図ることが肝要である。

文献

- [1] S.N. Luo, A. Kono, N. Nouchi, F. Shoji, *J. Appl. Phys.* **100**, 113701 (2006).
- [2] S.Luo, K.Okada, S.Kohiki, F.Tsutsui, H.Shimooka, F.Shoji, *Materials Letters* **63**, 641 (2009).
- [3] S.Luo, S.Kohiki, K.Okada, F.Shoji, T.Shishido, *Physica Status Solidi A* **207**, 386 (2010).
- [4] S.Luo, S.Kohiki, K.Okada, A.Kohno, T.Tajiri, M.Arai, S.Ishii, D.Sekiba, M.Mitome, F.Shoji, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2**, 663 (2010).
- [5] S.Luo, S.Kohiki, K.Okada, M.Mitome, F.Shoji, *Materials Letters* **63**, 2365 (2009).
- [6] C. G. Granqvist, A. Hultåker, *Thin Solid Films* **411**, 1 (2002).
- [7] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, K. Yokogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 302 (1994).
- [8] P. M. Smith, P. G. Carey, T. W. Sigmon, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 342 (1997).
- [9] N. D. Young, G. Harkin, R. M. Bum, D. J. McCulloch, A. G. Knapp, *IEEE Electron. Dev. Lett.* **18**, 19 (1997).
- [10] S. K. Park, J. I. Han, W. K. Kim, M. G. Kwak, *Thin Solid Films* **397**, 49 (2001).
- [11] J. H. W. Dewit, *J. Solid State Chem.* **8**, 142 (1973).
- [12] J. H. W. Dewit, G. Vanunen, M. Lahey, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 819 (1977).
- [13] S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045501 (2007).
- [14] A. Dixit, C. Sudakar, R. Naik, V. M. Naik, G. Lawes, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192105 (2009).
- [15] T. Ohno, T. Kawahara, H. Tanaka, T. Kawai, M. Oku, K. Okada, S. Kohiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L957 (2006).
- [16] J. Wallinga, W. M. Arnold Bik, A. M. Vredenberg, R. E. I. Schropp, W. F. van der Weg, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6219 (1998).
- [17] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1399 (1990).
- [18] Y. Shigesato, I. Yasui, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 268 (1995).
- [19] P. D. C.King, R. L.Lichti, Y. G. Celebi, J. M. Gil, R. C.Vilão, H. V. Alberto, J. P. Duarte, D. J. Payne, R. G. Egdell, I. McKenzie, C. F. McConville, S. F. J. Cox, T. D. Veal, *Phys. Rev. B* **80**, 081201(R) (2009).
- [20] S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, C. G. Van De Walle, *Phys. Rev. B* **80**, 193202 (2009).
- [21] T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L685 (2007).
- [22] E. Nishimura, M. Ando, K. Onisawa, M. Takabatake, T. Minemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2788 (1996).
- [23] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, R123 (1986).

- [24] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **48**, 3524 (1977).
- [25] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, Y. H. Yu, X. H. Liu, C. Sun, L. S. Wen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2538 (2000).
- [26] D. H. Zhang, H. L. Ma, *Appl. Phys. A* **62**, 487 (1996).
- [27] M. Chen, Z. Pei, X. Wang, C. Sun, L. Wen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666**, F2.3/1 (2001).
- [28] T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666**, F1.3/1 (2001).
- [29] A. S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, T. R. Ohno, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666**, F3.10/11 (2001).
- [30] E. G. Parada, P. Gonzalez, J. Serra, B. Leon, M. Perez-Amor, M. F. Da Silva, H. Wolters, J. C. Soares, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 75 (1995).
- [31] O. Bohnke, G. Frand, M. Fromm, J. Weber, O. Greim, *Appl. Surf. Sci.* **93**, 45 (1996).
- [32] M. Watamori, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **249**, 158 (2006).
- [33] A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, T. Shikama, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266**, 3381 (2008).
- [34] F. L. Freire Jr., D. F. Franceschini, *Thin Solid Films* **293**, 236 (1993).
- [35] M. Mayer, SIMNRA, <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- [36] D. Sekiba, M. Horikoshi, S. Abe, S. Ishii, *J. Appl. Phys.* **106**, 114912 (2009).
- [37] S. R. S. Kumar, P. Malar, T. Osipowicz, S. S. Banerjee, S. Kasiviswanathan, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266**, 1421 (2008).
- [38] S. -I. Jun, T. E. McKnight, M. L. Simpson, P. D. Rack, *Thin Solid Films* **476**, 59 (2005).
- [39] X. C. Wu, J. M. Hong, Z. J. Han, Y. R. Tao, *Chem. Phys. Lett.* **373**, 28 (2003).
- [40] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, X. Y. Zhang, X. F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 839 (2001).
- [41] S. Kar, S. Chaudhuri, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 424 (2006).
- [42] P. Guha, S. Kar, S. Chaudhari, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3851 (2004).
- [43] C. H. Liang, G. W. Meng, Y. Lei, F. Phillip, L. D. Zhang, *Adv. Mater.* **13**, 1330 (2001).
- [44] H. J. Zhou, W. P. Cai, L. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 495 (1999).
- [45] L. Dai, X. L. Chen, J. K. Jian, M. He, T. Zhou, B. Q. Hu, *Appl. Phys. A* **75**, 687 (2002).
- [46] M-S. Lee, W. C. Choi, E. K. Kim, C. K. Kim, S-K. Min, *Thin Solid Films* **279**, 1 (1996).
- [47] N. Balasubramanian, A. Subrahmanyam, *J. Phys. D* **22**, 206 (1989).
- [48] M. Sasaki, R. Kiyoshima, S. Kohiki, S. Matsushima, M. Oku, T. Shisido, *J. Alloys Compounds* **322**, 220 (2001).
- [49] M. Sasaki, S. Kohiki, K. Yasui, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, T. Shisido, *J. Alloys*

Compounds **334**, 205 (2002).

[50] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).

[51] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Tech. Universitat Wien, Vienna, Austria, 2001).

第5章 結 論

通常ITO膜と略称され、ディスプレイ装置や太陽電池の透明電極として実用されているSnをドーピングした In_2O_3 の薄膜は、 SnO_2 膜や ZnO 膜などの透明導電材料より抵抗が低く、透明性が高い。また、ガラス基板に対する接着力、耐酸性や耐アルカリ性も良好である。更に、適切なエッチャントを用いれば高速で良好なパターン抜きも可能である。

透明導電性ITOのもととなる In_2O_3 膜の電気伝導性はそもそも酸素欠損によるもので、低抵抗 In_2O_3 膜の透明化は金属Inをガラス基板上へ真空蒸着し、適度の酸素アニールを施して達成されたとのことである。これまでに行われているガラス基板上へのITO膜形成では薄膜堆積時の基板加熱やポストアニールが可能で、実用に供するための低抵抗透明化は比較的容易であった。噴霧熱分解(スプレーパイロリシス)法、熱蒸着法、直流スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、化学蒸気堆積(CVD)法などを用い、400~600 °Cの基板温度で作製されたITO膜の抵抗率は概ね $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ に留まるが、改良工夫を一部加えた熱蒸着法やマグネトロンスパッタリング法で作製されたITO膜について $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ や $4.4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ の抵抗率が報告されたこともある。しかし、未だに追試成功の報は無く、その真偽のほどは定まっていない。これまでの報告で抵抗率は $2 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、キャリアー密度は $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度、ホール移動度は概ね $15 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が妥当な数値と考えられる。

現在、軽量で、可撓性を有する有機物基板を活用したディスプレイ装置や太陽電池が大発展を遂げる予兆が現出しており、有機物基板上へのITO透明電極形成が喫緊の研究課題となっている。有機物をITOの製膜基板とする場合、ガラスのような基板加熱やポストアニールのプロセスは適合しない。意図的な基板加熱をせず、製膜中に基板温度が上昇したとしてもせいぜい200 °Cまでに押さえ、酸素をできるだけ排除した雰囲気の下でITOを堆積し、as-deposited膜の状態の高い透明導電性を達成しなければならない。

本研究は低温製膜ITOの電子物性制御に関する基礎的研究である。本研究では将来の低温製膜ITOと従来法によるITOとの比較を可能とするためガラス基板を用いたが、意図的な基板加熱やポストアニールを行うことなくスパッタリング製膜を行った。この低温製膜に際し、as-deposited膜状態での高い透明導電性の実現を目指してArに D_2 を添加し、スパッタリングガスとして用いた。気相に導入した D_2 が固相のITOに酸素欠損 V_O を生じさせ、 V_O がダブルドナーとしてn型キャリアーを供給することを狙ったわけである。しかし、気相の D_2 は V_O のみでなく、格子間位置に侵入した重水素 D_i も生

じさせた。この D_i は格子酸素と水素結合を形成し、シングルドナーとして機能すると言われている。何らの意図的な熱処理を施さない低温製膜ITOは結晶性が低く、 Sn の活性化は不十分で、 n 型キャリアの供給源は V_O か D_i に限られる。近年、従来からの V_O に代わり D_i が In_2O_3 、ひいてはITOの低抵抗化の鍵となるとの主張がなされるようになった。本研究の低温製膜ITOは D_2 添加スパッタリングガスを用いて製膜したもので、 V_O と D_i の定量にはRBS-ERDAが、 $In-O-D_i$ 結合の検証にはXPSが、それぞれ好適であった。後述のように、 D_2 添加スパッタリングガスを用いて低温製膜したITOの抵抗率は V_O 濃度に依存し、 D_i 濃度には無関係であった。

本研究で用いた低温製膜ITOの中で最も高い透明性と最も低い抵抗率を示した $[D_2] = 1\%$ 試料について、4端子法で抵抗率を求めると $\rho \approx 1.5 \times 10^{-4} \Omega cm$ の値が得られた。この抵抗率は理想結晶中のイオン化散乱のみを考慮したモデルで与えられる値にきわめて近い。このモデルでは抵抗率は $\rho = N_i(m^*Ze)^2 f(k_F) / 24(\pi h)^3 (\epsilon_0 \epsilon_r n)^2$ で近似できる[2]。 N_i はキャリアのイオン化散乱を引き起こす不純物の濃度、 m^* は n 型キャリアの有効質量、 Ze は不純物の実効電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r はITOの比誘電率、 n はキャリア密度である。 $f(k_F)$ はフェルミ波数の関数となる。 $Z = 1$ 、 $N_i = n$ 、 $m^* = 0.3m_0$ 、 $\epsilon_r = 9$ とすると、 $[D_2] = 1\%$ 試料のキャリア密度 $n = 7 \times 10^{20} / cm^3$ では $\rho = 1 \times 10^{-4} \Omega cm$ が得られる[2]。本研究の低温製膜ITOは、SEMやTEMによる微細構造観察で示されたように本質的に多結晶膜である。現実の試料中ではイオン化散乱のみではなく、粒界散乱も生じているはずであり、粒内の本質的な抵抗率としての実験値 $\rho \approx 1.5 \times 10^{-4} \Omega cm$ と計算値 $\rho = 1 \times 10^{-4} \Omega cm$ は一致していると見なす。低温製膜ITOでも結晶性に優れていればキャリアの散乱は殆どイオン化散乱で近似できる。つまり、 D_2 でも H_2 でも可であるが、水素を添加したスパッタリングガスを用いて製膜すれば、基板加熱もポストアニールも無くして高い透明導電性を有するITOを実現できることになる。

本論文では、第1章の緒論に続き、第2章でITO透明導電体のC-希土型結晶構造とその特徴、可視光領域、特にその中央付近でより透明となる光学的特性、縮退半導体的な温度依存性が特徴の電気的特性、そして各種の薄膜作製法について述べた。第3章ではITOの低温製膜のためのスパッタリング装置の設計製作と D_2 添加スパッタリングガスを用いて作製したITO膜の電気的特性と光学的特性の概観を述べた。第4章では D_2 添加スパッタリングガスを用いて低温製膜したITOについてのRBS-ERDAによる V_O と D_i の定量、XRDによる構造解析、PLによる電子状態解析、磁気測定によるキャリア密度の評価、XPSによる $In-O-D_i$ 結合形成の検証と定量、そしてSEMとTEMによる微細構造解析について述べた。第5章では、基板加熱もポストアニールも無く、低温製膜した本研究のITOは $400 \sim 600^\circ C$ の基板温度で作製されたITO膜と同等か、それより低い抵抗率を示したことを述べ、これはスパッタリングガスに添加した水素が

ITOに V_0 を生じさせ、n型キャリアを放出させたことによるものであり、最近声高に主張されている D_i によるものではないことを結論した。

低温製膜ITOは通常の製膜のように600 °Cにもものぼる基板加熱やポストアニールが無いので、膜の構成原子にとっては温度拡散の機会が少なく、均一性に問題が生じる可能性がある。 $[D_2] = 1\%$ 試料の4端子法で求めた抵抗率($\rho \approx 1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)とホール測定で求めたそれ($\rho \approx 2.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)には小さいながらも差異があり、これは低温製膜による面内の不均一性が顕現したものと解釈される。将来、低温製膜ITOを実用化するにあたっては、均一な電気特性が得られる範囲を広げるために、均一な D^* 空間分布を持つ大口径プラズマ堆積装置の開発が必要と考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり九州工業大学大学院工学研究院教授古曳重美博士には終始懇切なるご指導、ご鞭撻をいただき心より感謝申し上げます。

本論文は、古曳教授より全体の構成から個々の記述に至るまで詳細なご教示を頂いて完成をみたものであり、ご指導に対し篤くお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり九州共立大学教授生地文也博士、ならびに九州工業大学大学院工学研究院清水陽一教授、恵良秀則教授、植田和茂准教授には格別のご教示を頂き深く感謝します。

本研究においてご指導、ご協力を賜った筑波大学大学院数理物質科学研究科講師関場大一郎博士、九州工業大学大学院工学府岡田浩一日本学術振興会特別研究員、福岡大学理学部教授香野淳博士、同助教田尻恭之博士、独立行政法人物質・材料研究機構主幹研究員三留正則博士、同主幹研究員新井正男博士、東北大学金属材料研究所准教授宍戸統悦博士に心よりお礼申し上げます。

本研究を行うにあたりご援助を賜った九州工業大学大学院工学研究院助教下岡弘和博士とご支援を賜った九州工業大学古曳研究室の大学院学生ならびに学部学生の皆様に深く感謝いたします。

遼寧工業大学書記王建中博士、学長何輝博士には本研究の開始から完成まで、終始ご理解とご指導、そしてご激励を賜りました。ここに篤くお礼申し上げます。

本研究は独立行政法人日本学術振興会の論文博士号取得希望者に対する支援事業の援助を得て完成をみたものであり、関係各位のご支援に心より感謝いたします。