

# 重水素添加スパッタ法を用いて低温製膜した 高導電性 Sn ドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ の酸素欠損と格子間位置侵入水素

羅 蘇寧<sup>1,2</sup>, 生地 文也<sup>3</sup>, 古良 重美<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九州工業大学工学研究院 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)

<sup>2</sup>遼寧工業大学数理科学科 (121001 中国遼寧省錦州市)

<sup>3</sup>九州共立大学 (〒807-8585 北九州市八幡西区自由が丘 1-8)

## Oxygen Deficiency and Interstitial Hydrogen of Highly Conductive Sn Doped $\text{In}_2\text{O}_3$ Thin Films Deposited Without Any Heat Treatments by Deuterium Added Sputtering Method

Suning Luo<sup>1,2</sup>, Fumiya Shoji<sup>3</sup> and Shigemi Kohiki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan

<sup>2</sup>Liaoning Institute of Technology, No.169 Shiyang Street, Jinzhou 121001, Liaoning, China

<sup>3</sup>Kyushu Kyoritsu University, 1-8 Jiyugaoka, Yahatanishi, Kitakyushu 807-8585, Japan

### Abstract

Highly conductive Sn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films were fabricated by using Ar sputtering gas containing  $\text{D}_2$  molecules without substrate heating in-deposition and post-deposition annealing. Carrier density of the films increased with increasing the  $\text{D}_2$  concentration and peaked at the  $\text{D}_2$  concentration of 1%, and then the density fell with the  $\text{D}_2$  concentration above 1%. Oxygen deficiency and D atoms resided in the films were quantified by Rutherford backscattering spectroscopy-elastic recoil detection analysis. Although oxygen deficiency demonstrated linear increase with increasing the  $\text{D}_2$  concentration and the maximum at the  $\text{D}_2$  concentration of 1%, further increase of the  $\text{D}_2$  concentration resulted inversely in excess of oxygen. However, population of D atom residing in solid increased linearly with increasing the  $\text{D}_2$  concentration. Therefore, oxygen deficiency, not interstitial hydrogen, was predominant for carrier transport of the films.

### 1. はじめに

Snドープ $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) 薄膜は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きた。ガラス基板上の膜形成では堆積時の基板加熱や堆積後の酸素雰囲気中熱処理 (ポス

トアニール) が可能であり, 比較的容易に高導電率・透明化処理を施すことができた。各種の薄膜堆積法を用い, 670~870 Kの基板温度で作製されたITO膜の抵抗率は概ね $2 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ に留まる。熱蒸着法やマグネトロンスパッ

タ法で作製されたITO膜の $7 \times 10^{-3} \text{ Sm}$ や $4.4 \times 10^{-3} \text{ Sm}$ の抵抗率は再現性に乏しく、これまでに達成された抵抗率は $2 \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、キャリア密度は $5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 程度、移動度は $1.5 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ が妥当と考えられる。

軽量・可撓性を特徴とする有機ディスプレイや太陽電池の発展に向けて、有機物基板上への透明電極形成が喫緊の課題となっている。有機物基板の場合、ガラス基板のような熱処理は不適切である。意図的な基板加熱を避け、製膜中に基板温度が上昇したとしてもせいぜい470 Kまでとし、酸素をできるだけ排除した雰囲気の下でITOを堆積して、アズデポ状態で高い透明導電性を達成する必要がある。

今回、重水素を添加したArをスパッタガスに用い、基板加熱やポストアニールを排して製膜した高導電性ITOの結晶欠陥（酸素欠損と格子間位置侵入水素）とキャリア密度の相関を調べた。気相に導入した水素が固相のITOに酸素欠損を生じさせ、酸素欠損がドナーとしてキャリアを供給することを期待し重水素添加スパッタ法を用いた訳であるが、気相に導入した重水素は格子間位置侵入水素をも生じさせる<sup>1)</sup>。この格子間位置侵入水素は近接する格子酸素と水素結合を形成し、ドナーとして機能すると言われている<sup>1,2)</sup>。もちろん、低温製膜ITOには高い結晶性は期待できず、キャリアの供給源は酸素欠損と格子間位置侵入水素が主となる。近年では酸素欠損に代わって格子間位置侵入水素が $\text{In}_2\text{O}_3$ やITOに高導電性をもたらすと主張されるようになってきた<sup>1-3)</sup>。

本報告の低温成膜ITOは、重水素添加量が1%の時に高い透明導電性を示した<sup>4)</sup>。4端子法の抵抗率は $1.5 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、van der Pauw法の抵抗率は $2.4 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ で、キャリア密度は $7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、移動度は $5.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ であった。この低温製膜ITOの抵抗率は670~870 Kの熱処理を伴った純ArスパッタITO膜のそれ( $2 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ )と同等で、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い<sup>5)</sup>。つまり、水素を添加したスパッタガスは高導電性ITOの低温製膜に有効である。

## 2. 実験

ITOの低温製膜には直流スパッタ法を用いた<sup>6)</sup>。イオン化室で生成した $\text{Ar}^+$ と $\text{D}^+$ はバイアス電圧によって加速され、5 wt.%の $\text{SnO}_2$ を含むITO焼結ターゲットに衝突する。ITOターゲットのInやSn、そして酸素は運動量交換により中性状態、またはイオン化状態で気相へ放出され、対向するガラス基板に衝突し、気化

熱を放出して付着し、固相膜を形成する。製膜室の真空度は $\approx 7.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で、スパッタガスには純度99.9999%のArと純度99.99%の重水素を用いた。重水素の分圧を $\approx 7.5 \times 10^{-5}$ から $2.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲で変えた。Arと重水素の分圧比をスパッタガスの重水素濃度と呼び、 $[\text{D}_2]$ と表示する。 $[\text{D}_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ で作製したアズデポ膜の酸素欠損と格子間位置侵入水素をラザフォード後方散乱法-弾性反跳検出分析法(RBS-ERDA)を用いて調べた。

酸素欠損の定量にはRBSが好適である<sup>7-11)</sup>。軽水素と重水素は反跳エネルギーが異なる。スパッタ装置の残留ガスに含まれて膜に取り込まれる軽水素や薄膜形成後に大気中から吸着して膜に取り込まれる軽水素と、スパッタガスから膜中に侵入し、残留した格子間位置侵入重水素を同時、そして個別に定量するにはERDAが有効である。低温製膜ITOのRBS-ERDA分析には筑波大学加速器研究センターのタンデム型加速器を用いた。2.5 MeVに加速した $\text{He}^+$ イオンを試料表面に対して $15^\circ$ の角度で入射した。軽水素と重水素の反跳イオンの検出器は入射ビーム方向に対し角度 $30^\circ$ に設置し、後方散乱 $\text{He}$ イオンの検出器は入射ビーム方向に対し角度 $150^\circ$ に設置した<sup>12)</sup>。エネルギー損失や反跳エネルギーより試料の組成を導くためSIMNRAコード<sup>13)</sup>を用いた。

$[\text{D}_2] = 0, 0.3, 1, 1.5, 3.6\%$ 試料のvan der Pauw法によるキャリア密度を磁気的に検証するためカンタムデザイン社製超伝導量子干渉素子磁束計MPMS 5Sを用いた。ITOのフェルミ準位に在る電子は、金属と同様のパウリ常磁性を示す。300Kで、磁場Hを0 Tから1 Tまで変化させて磁化の磁場依存性(M-H)を測定した。式 $(M/H) = 3N\mu_B^2/2kT_F$ を用いてフェルミ準位に存在している電子の密度Nを求め、van der Pauw法より得たキャリア密度nと比較した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 酸素欠損と格子間位置侵入水素の定量

van der Pauw法による280 Kの抵抗率は $[\text{D}_2] = 0\%$ 試料で $5.0 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、0.3%試料で $3.1 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、1%試料で $2.4 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、1.5%試料で $6.6 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ 、3.6%試料で $7.1 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ であった。LanyとZunger<sup>3)</sup>が主張するように酸素欠損が暗電流にしか寄与しない深い準位のみを形成するのであれば、 $[\text{D}_2]$ によって導電性が変化するはずは無い。酸素欠損が、せめて深い準位とともに浅い準位も同時に形成するのでなければ、低温製膜ITOの導電性は説明できな

い。

図1(a)に、 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5\%$  試料のRBSスペクトルの代表として、 $[D_2] = 1.5\%$  試料のスペクトルを示した。 $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5\%$  試料は何れも単一膜の構造を有すると判断される。低温製膜ITO中に約6 at.% のArが存在していることとガラス基板中に約5 at.% のBaが存在していることを除けば、このRBSスペクトルと既報<sup>20)</sup>のそれは一致する。製膜時に気相のArが固相へ取り込まれ、基板中のBaが界面へ拡散し、偏析したと考えられる。

ところが $[D_2] = 3.6\%$  試料は、同図(b)に示したように丸みを帯びたスペクトルを示した。この膜は多孔の構造を持つと判断される。事実、この $[D_2] = 3.6\%$  試料の多孔構造と基板/膜界面へのBaの偏析は透過電子顕微鏡観察により裏付けられている<sup>21)</sup>。

このRBSスペクトルより求めた各試料の組成を $M_2O_x$ 、MはInとSnの和、と表すと酸素量 $x$ は $[D_2] = 0\%$ で3、0.3%で2.89、1%で2.78、1.5%で3.68、3.6%で4.02となった。つまり、 $[D_2] < 1\%$ では $[D_2]$ の増加に伴い膜中の酸素量が減少( $x < 3$ )し、 $[D_2] > 1\%$ では $[D_2]$ の増加に伴い膜中の酸素量が増加( $x > 3$ )している。

図2(a)に、単一膜構造を有する $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5\%$  試料のERDAスペクトルの代表として、 $[D_2] = 1.5\%$  試料のスペクトルを示した。同図(b)には、多孔構造を有する $[D_2] = 3.6\%$  試料のERDAスペクトルを示した。何れにおいても450チャンネルから300チャンネルの信号は膜中の重水素によるもの、350チャンネルから180チャンネルの信号は膜中の軽水素によるものである。300チャンネル前後には膜表面に吸着した軽水素による大きなピークが認められる。

このERDAスペクトルより求めたITO膜中の重水素原子濃度を $[D]$ と表すと、その値は $[D_2] = 0\%$ で0.092 at.%, 0.3%で0.1 at.%, 1%で0.16 at.%, 1.5%で0.19 at.%, 3.6%で0.27 at.%となった。 $[D_2] = 0\%$  試料中の重水素原子の起源は、それ以前の成膜に際して真空容器の壁に吸着した重水素分子と考えられる。

図3左軸は酸素欠損濃度 $V_O = 3-x$ を表す。 $[D_2] = 0\%$ の膜は化学量論比組成、 $[D_2] < 1\%$ の膜は酸素欠損の状態にある。 $[D_2]$ の増加とともに酸素欠損は増加し、 $[D_2] = 1\%$ で0.22と最大の酸素欠損濃度となる。 $[D_2]$ が1%以上になると酸素欠損から一転して、酸素過剰になっている。ところが、図3右軸に示す膜中残留重水素原子は $[D_2]$ の増大に伴って単調に増加している。

King等<sup>2)</sup>によれば $In_2O_3$ 結晶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。Limpijumnong等<sup>1)</sup>によれば $In_2O_3$ 格子中の水素

は格子間位置に侵入し、水素結合 $In-OD_i$ を形成する。この格子間位置に侵入した残留水素は一価ドナーとして機能する。図3より、酸素欠損が低温製膜ITOにキャリアを供給するのであれば、 $[D_2] < 1\%$ でキャリア密度は線形の増大を示し、 $[D_2] > 1\%$ で急激に減少すると期待される。しかし、格子間位置侵入水素がキャリアを供給するのであれば、キャリア密度は $[D_2]$ の全域で線形の増大を示すことになる。

### 3.2 キャリア密度の磁氣的検証

van der Pauw法より求めたキャリア密度の $[D_2]$ 依存性は概ね逆V字型となっている。キャリア密度は $[D_2] = 0\%$ で $4.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、0.3%で $3.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、1%で $6.9 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、1.5%で $6.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ 、3.6%で $4.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ であった。キャリア密度の最大値は $[D_2] = 1\%$ で得られている。今回、フェルミ準位に存在している電子の密度 $N$ を磁気特性より評価し、このキャリア密度の $[D_2]$ 依存性を検証することとした。

ITO膜のキャリア、即ち伝導帯の下部に入った電子は温度に依存しないパウリ常磁性を示す。そこで300KにおいてM-H測定を行い、自由電子( $g=2$ )を仮定して $N$ を求めた。図4に示したように、M-H特性はいずれも負の傾きを示している。これはガラス基板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、これからガラス基板の寄与を差し引いて、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。

図5に示したように、磁気特性から求めた $N$ の $[D_2]$ 依存性はvan der Pauw法より求めた $n$ のそれとほぼ重なる。 $[D_2] = 1\%$ まで $N (= n)$ は増大し、1%以上で $N (= n)$ は減少することを確認した。つまり、スパッタガスに添加した重水素が $In_2O_3$ 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、酸素欠損由来のキャリアを供給したことになる。

ITO格子中の結晶欠陥はイオン化してキャリアを強く散乱する<sup>14-18)</sup>。理想結晶中のイオン化散乱のみを仮定すると、抵抗率は $\rho = N_i(m^*Ze)^2 f(k_F) / 24(\pi\hbar)^3 (\epsilon_0 \epsilon_r n)^2$ の式で近似できる<sup>5)</sup>。ここで $N_i$ 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、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ はITOの比誘電率、 $f(k_F)$ はフェルミ波数の関数である<sup>5)</sup>。 $Z=1$ 、 $N_i=n$ 、 $m^*=0.3m_0$ 、 $\epsilon_r=9$ とすると、 $n=7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ では $\rho =$

$1 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ となる<sup>5)</sup>。これは4端子法で求めた $[D_2] = 1\%$ 試料の抵抗率 ( $\rho = 1.5 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ ) とほぼ一致している。

$[D_2] = 1\%$ 試料のvan der Pauw法による $\rho$ の値は $2.4 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ で、4端子法によるそれ $1.5 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ よりやや大である。この不一致は、870 Kにもよる基板加熱やポストアニールが無い低温製膜では、面内の組成や構造に不均一が生じ易いことを表すと解釈される。将来、有機物基板を対象としてITOの低温製膜を行う場合、プラズマの大口徑・均一化が必要と考えられる。

#### 4 おわりに

近年、酸素欠損はITO中で深い準位を作るのみでn型キャリアの供給源とはなり得ないとの主張や、水素は $\text{In}_2\text{O}_3$ 中で浅い準位を形成してn型キャリアの供給源になるという主張がなされている。図3に示したように、重水素添加Arスパッタガスを用いた低温製膜ITOの酸素欠損の濃度は $[D_2] = 0$ から1%までは単調に増大し、1%以上では急反転して酸素過剰となった。膜中に残留した重水素原子の濃度は $[D_2]$ に比例して単調増加した。これらの膜のフェルミ準位の電子密度は $[D_2] = 0$ から1%まで単調に増大し、1%以上で減少に転じた。つまり、低温製膜ITOのキャリアは格子間位置侵入水素ではなく、固相に惹起された酸素欠損に起因する。

$[D_2] = 1\%$ のスパッタガスを用いた時、高い透明導電性 (抵抗率は4端子法で $1.5 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ , van der Pauw法で $2.4 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ ) が得られた。この低温製膜ITOの抵抗率は、670~870 Kの熱処理を伴う純Arスパッタ成膜ITOのそれ ( $2 \times 10^{-2} \text{ Sm}$ ) と同等である。また、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、低温製膜ITO中では粒界散乱や中性散乱の影響は小さいことがわかる<sup>5)</sup>。

製膜時の基板加熱やポストアニールが使えない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、スパッタガス中への水素導入が効果的である。重水素添加スパッタ法は有機物基板に対する現実的な透明電極形成法と期待される。

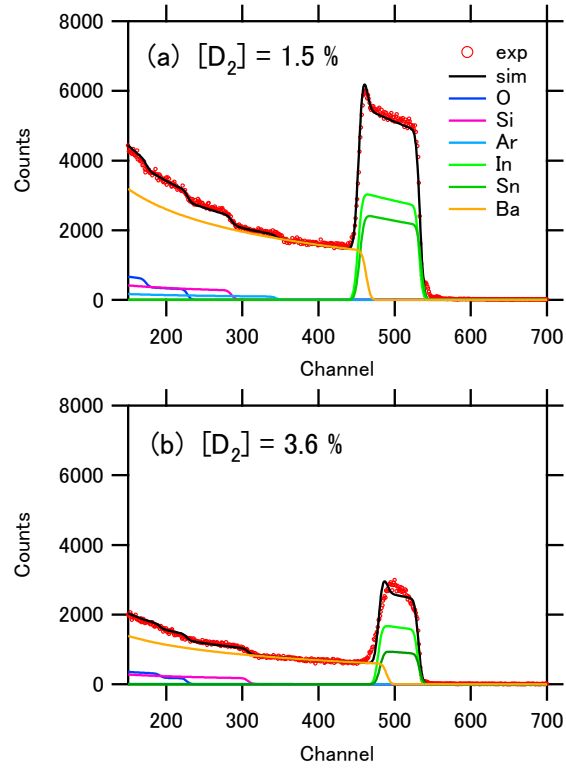
#### 謝辞

RBS-ERDA については筑波大学加速器研究センターの関場大一郎講師に多大のご協力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

#### 文献

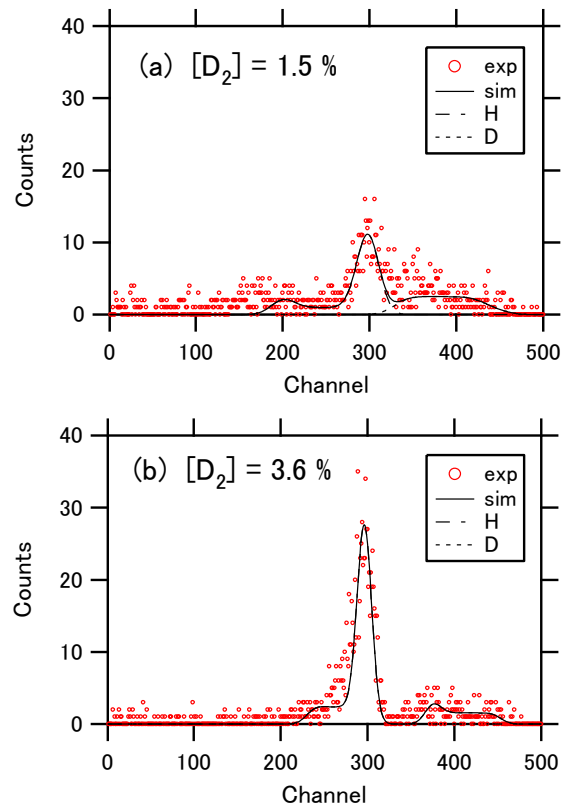
- 1) S. Limpijumngong, P. Reunchan, A. Janotti, and C. G. Van De Walle: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 193202.
- 2) P. D. C. King, R. L. Lichti, Y. G. Celebi, J. M. Gil, R. C. Vilão, H. V. Alberto, J. P. Duarte, D. J. Payne, R. G. Egdell, I. McKenzie, C. F. McConville, S. F. J. Cox, and T. D. Veal: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 081201(R).
- 3) S. Lany and A. Zunger: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 045501.
- 4) S. Luo, K. Okada, S. Kohiki, F. Tsutsui, H. Shimooka, and F. Shoji: *Materials Letters* **63** (2009) 641.
- 5) J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins: *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 263.
- 6) S.N. Luo, A. Kono, N. Nouchi, and F. Shoji: *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 113701.
- 7) E. G. Parada, P. Gonzalez, J. Serra, B. Leon, M. Perez-Amor, M. F. Da Silva, H. Wolters, and J. C. Soares: *J. Non-Cryst. Solids* **187** (1995) 75.
- 8) O. Bohne, G. Frand, M. Fromm, J. Weber, and O. Greim: *Appl. Surf. Sci.* **93** (1996) 45.
- 9) M. Watamori: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **249** (2006) 158.
- 10) A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, and T. Shikama: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** (2008) 3381.
- 11) F. L. Freire Jr. and D. F. Franceschini: *Thin Solid Films* **293** (1993) 236.
- 12) D. Sekiba, M. Horikoshi, S. Abe, and S. Ishii: *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 114912.
- 13) M. Mayer: SIMNRA, <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>
- 14) M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, Y. H. Yu, X. H. Liu, C. Sun, and L. S. Wen: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) 2538.
- 15) D. H. Zhang and, H. L. Ma: *Appl. Phys. A* **62** (1996) 487.
- 16) M. Chen, Z. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. Wen: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666** (2001) F2.3/1.
- 17) T. Minami, S. Suzuki, and T. Miyata: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666** (2001) F1.3/1.
- 18) A. S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, and T. R. Ohno: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **666** (2001) F3.10/11.
- 19) S. Luo, S. Kohiki, K. Okada, A. Kohno, T. Tajiri, M. Arai, S. Ishii, D. Sekiba, M. Mitome, and F. Shoji: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2** (2010) 663.
- 20) S. R. S. Kumar, P. Malar, T. Osipowicz, S. S. Banerjee, and S. Kasiviswanathan: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266** (2008) 1421.
- 21) S. Luo, S. Kohiki, K. Okada, M. Mitome, and F. Shoji: *Materials Letters* **63** (2009) 2365.

Fig. 1 Luo *et al.*



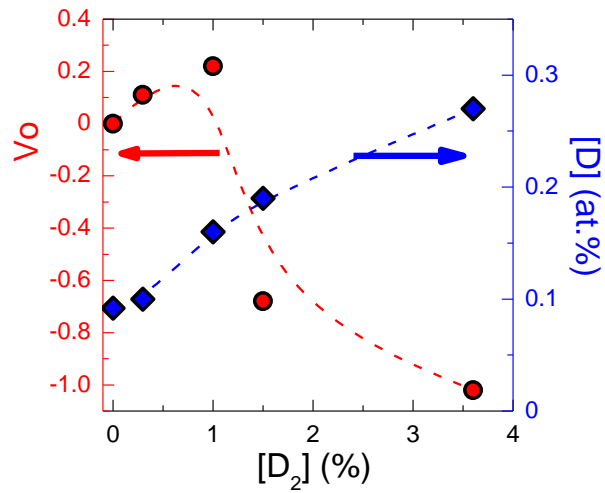
**Fig. 1** RBS spectra of the samples with [D<sub>2</sub>] = 1.5% (a) and 3.6% (b).

Fig. 2 Luo *et al.*



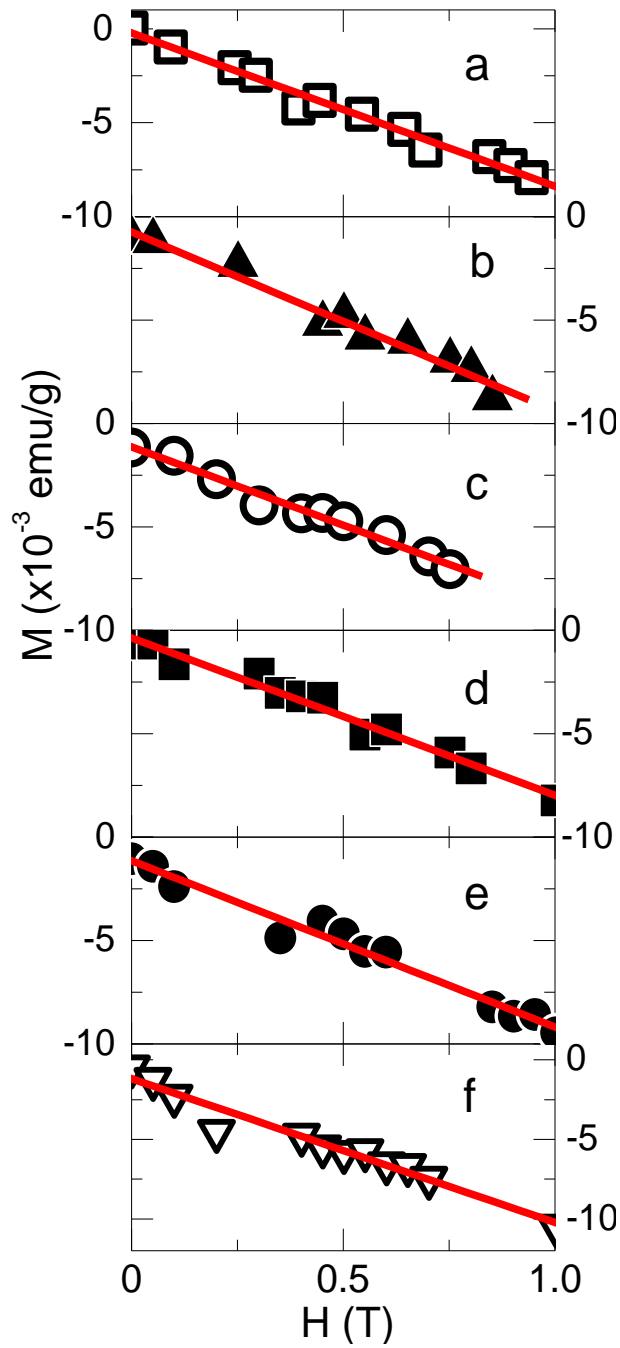
**Fig. 2** ERDA spectra of the samples with  $[D_2] = 1.5\%$  (a) and  $3.6\%$  (b). High and low channels detect D and H in the sample, respectively.

Fig. 3 Luo *et al.*



**Fig. 3** Oxygen deficiency  $V_o$  (the left hand scale) and concentration of resided deuterium atoms  $[D]$  (the right hand scale) for the samples with  $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5,$  and  $3.6\%$ .  $V_o$  is defined as  $3 - x$ , where  $x$  denotes oxygen content of ITO with the composition of  $M_2O_x$ . The stoichiometric composition corresponds to  $x = 3$ . In the ITO films, D atoms reside at the interstitial site and form hydrogen bond with neighboring lattice oxygen.

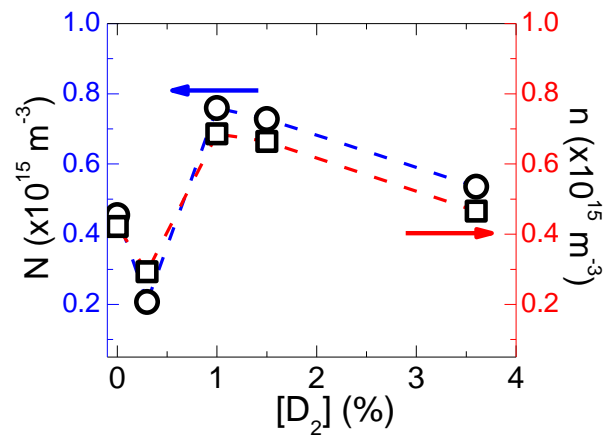
Fig. 4 Luo *et al.*



**Fig. 4** M-H characteristics measured at room temperature of the  $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5,$  and  $3.6\%$  samples and the glass substrate. A straight line was obtained by least square fitting for each figure.



Fig. 5 Luo *et al.*



**Fig. 5** Electron density  $N$  at the Fermi level ( $\circ$ : the left scale) derived from M-H curve for the samples with  $[D_2] = 0, 0.3, 1, 1.5,$  and  $3.6\%$ . Carrier density  $n$  ( $\square$ : the right scale) derived from van der Pauw measurement was also displayed on the same figure for comparison.