



Title	低比抵抗SnドーピングIn ₂ O ₃ 薄膜の形成と物性に関する研究
Author(s)	重里, 有三
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4580号
Issue Date	1994-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3076900
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51223
Type	doctoral thesis
File Information	000000272978.pdf



低比抵抗Snドーピング In_2O_3 薄膜の形成と
物性に関する研究

三浦 聖

①

低比抵抗Snドープ In_2O_3 薄膜の形成と 物性に関する研究

重 里 有 三

目次	頁
第1章 序論	1
参考文献	6
第2章 Snドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜の構造と物性	11
2.1 In_2O_3 の結晶構造	
2.2 In_2O_3 の電気特性とSnのドーピングメカニズム	
2.3 ITO薄膜の光学特性	
2.3.1 紫外領域の光学特性	
2.3.2 近赤外領域の光学特性	
2.3.3 可視領域の光学特性	
参考文献	19
第3章 ITO薄膜の作成	31
3.1 はじめに	
3.2 酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法	
3.3 電子ビーム (EB) 蒸着法と高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着 (HDPE) 法	
参考文献	37
第4章 ITO薄膜の評価方法	43
4.1 4探針法、Hall効果測定による電気特性 (比抵抗、ホール移動度、キャリア密度) の評価	
4.2 X線回折による結晶粒配向、均一歪、不均一歪の評価	
4.3 X線電子分光法 (ESCA) によるSnの膜表面、結晶粒界への偏析量と薄膜/基板界面の解析	
4.4 走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による薄膜平面構造と断面構造の解析	
参考文献	47

第5章 DCマグネトロンスパッタ法によって成膜したITO薄膜の構造と電気特性 50

5.1 はじめに

5.2 成膜中の水分圧が与えるITO薄膜の構造、電気特性への影響

5.2.1 電気特性への影響

5.2.2 薄膜構造と薄膜/基板界面への影響

5.3 多重成膜したITO薄膜の構造と電気特性

5.3.1 電気特性の膜厚依存性

5.3.2 ITO粉末の解析

5.3.3 膜の結晶性、Sn偏析の膜厚依存性

5.4 低電圧スパッタリングによって形成した低比抵抗ITO薄膜の構造と電気特性

5.4.1 ターゲット磁場強度の増加によるDC放電の低電圧化（発光分光によるDCマグネトロンプラズマの診断）

5.4.2 低電圧スパッタ膜の電気特性と構造

5.4.3 TRIMによる低エネルギー粒子衝突が与える膜へのダメージのモンテカルロシミュレーション

5.5 TEMによる平面、断面構造の解析と薄膜成長モデル

5.5.1 ITO薄膜平面微細構造の解析

5.5.2 ITO薄膜断面構造の解析

5.5.3 EB蒸着法、スパッタ法、HDPE法によるITO薄膜の成長モデル

参考文献

..... 69

第6章 高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法（HDPE）によって作成したITO薄膜の構造と電気特性 104

6.1 はじめに

6.2 基板温度（ T_s ）= 350℃で作成されたHDPE膜の構造と電気特性

6.3 低基板温度（ T_s = 60 ~ 280℃）で作成されたHDPE膜の構造と電気特性

参考文献	110
第7章 イオン注入によるITO薄膜の結晶性の制御と電気特性	119
7.1 はじめに	
7.2 TRIMによる H_2^+ 、 O^+ イオン注入のシミュレーションと注入パラメータの決定	
7.3 イオン注入による電気、光学特性の変化	
7.4 イオン注入による膜構造の変化	
7.5 ITO薄膜の電気特性と結晶性に関する考察	
参考文献	128
第8章 ITO薄膜の電気伝導に与えるSnドーピングの影響	144
8.1 はじめに	
8.2 Sn濃度の異なる、結晶性が良好なITO薄膜の形成とその電気特性	
8.3 Snドーピングの電気伝導メカニズムに与える影響に関する考察	
参考文献	150
第9章 総括	160
謝辞	165
付録 A.1 発光分光によるプラズマ診断の原理とその測定方法	166
A.1.1 はじめに	
A.1.2 プラズマ発光分光の原理	
A.1.3 プラズマ発光の測定方法	
A.1.4 発光ピークの同定	
参考文献	171
★著者の発表論文リスト	178

第1章 序論

様々な光エレクトロニクスの分野に於いて、可視光領域で高透過率でありかつ高電気伝導性を示す透明電気伝導性薄膜が、透明電極として研究開発され、また実用化されている。初期に於いてはAu, Agなどの電気伝導性のある金属を、3~10nmの薄い膜厚に成膜することにより、ある程度の透過性を持たせた透明電極として使用されていたが、金属薄膜は吸収が大きく、しかも硬度が低く安定性が悪いなどの本質的な問題点があった。そこで、様々な電気伝導性酸化物の薄膜の形成方法と物性が研究されてきた。代表的な膜の種類としては In_2O_3 [1-1,2]、 SnO_2 [1-3,4]、 ZnO [1-5]、 CdIn_2O_4 [1-6]、 Cd_2SnO_4 [1-7,8]などが報告されている。これらの酸化物半導体は、3eV以上のバンドギャップを持つため電子のバンド間遷移による光吸収は350~400nm以上のエネルギーである紫外領域で生じ可視光領域では生じない。また、化学量論組成から少し還元気味にずれることにより酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位を形成するため、伝導電子密度が $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高く、その結果比抵抗が $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ と低い、n型半導体としての特性を示す。さらに In_2O_3 にはSn [1-1,9]、 SnO_2 にはSb [1-10,11] 或いはF [1-12,13,14]、 ZnO にはIn [1-15] 或いはAl [1-16,17]などをドーパントとして添加することによって伝導電子密度を $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に増加させ、比抵抗を $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度まで低下させることも可能である。

これらの電気伝導性酸化物薄膜の中でもSnドープ In_2O_3 薄膜は、他の材料と比較して高透過率性と高電気伝導性の双方で最もすぐれており、また、酸溶液によるウェットエッチングによって透明電極パターンの形成が容易である [1-18] などの理由により、現在、様々な光デバイス用の透明電極として最も良く用いられている。

この様に、現存する透明電極材料の中で、最も優れた電氣的、光学的特性を有する Sn ドープ In_2O_3 (ITO: Indium Tin Oxide) 薄膜は、現在、以下の様な用途に実用化されている。

(1) 液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) [1-19]、調光ディスプレイ (ECD: Electrochromic Display) [1-20]、PDP (Plasma Display Panel)、ELD (Electroluminescent Display) [1-21] などのフラットパネルディスプレイの透明電極。

(2) 調光ガラス (ECW: Electrochromic Window, 原理、構造については後の解説を参照) [1-22]、分散型液晶調光ガラス (LCW: Liquid Crystal Window) [1-23] などの大面積光制御ガラス (Smart Window) の透明電極。

LCW はネマチック液晶をポリマー中のマイクロカプセルに分散させてあり、このポリマーが ITO をコートしたガラスに挟み込まれた構造をしている。透明電極に電界を印加することにより、マトリックスポリマーと液晶との屈折率の一致、不一致による散乱、透過を制御し平行透過率を変化させる。

(3) 熱線反射ガラス (可視光領域では透明であるが、赤外 - 近赤外領域において高い反射率を持ち、建築物内での空調コストを下げる事ができる) [1-24]、電磁遮蔽ガラス (インテリジェントビルなどに於いて、建築物中へ進入する電磁波を遮蔽し、ビル内のコンピュータネットワークへの外部ノイズを低減させる) [1-25] などの建築用、自動車用特殊ガラス。

(4) Metal-insulator-semiconductor (MIS) 型の太陽電池。Metal 層の代わりに ITO を用いる事により、金属電極の吸収率、反射率を低減させ、光電流密

度の大きなセルの作成が可能となる [1-26]。

これらの用途に於いて、現在、ITO薄膜の光学特性、電気特性、成膜コストに関して、極めて高い水準の特性が強く要求されている。例えば、STN (Super twisted nematic) 方式を用いた単純マトリックスLCDでは、透明電極膜が走査信号用電極と画素電極を兼ねているため、高い表示品位を得るためには $10 \sim 20 \Omega / \square$ 以下のシート抵抗が必要とされている [1-19]。また、電極間距離は表示コントラストに大きく影響を与える上に、電極の膜厚によって決まる光の干渉による透過率の変化もあるため、透明電極膜の膜厚は $100 \sim 200 \text{ nm}$ 以下に制限されている。

そのため、ITO膜の比抵抗は $1 \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下という極めて低い値が要求されている。しかし、現存している従来の成膜方法（電子ビーム蒸着、DC或いはRFマグネトロンスパッタリング、スプレーパイロリシス法など）では、成膜中の基板温度が $300 \sim 400^\circ \text{C}$ という高温であっても $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度が低比抵抗値の限界であった [1-1,2,9,24]。さらに、モノクロ用STN方式では、ガラス基板上に直接成膜するので成膜中の基板温度はこの様な高温にすることが可能であるが、カラーSTN方式LCDに於いては、ガラス基板上に形成された有機のカラーフィルタの上に成膜しなければならない、この場合電極膜作成温度は $150 \sim 250^\circ \text{C}$ 以下に制限される。このカラーSTN方式LCDに要求されるシート抵抗値は、モノクロの場合と同様、極めて低い値である。アモルファスITO薄膜の大気中での結晶化温度は約 150°C なので [1-27]、この様な低基板温度である程度結晶性の良い低比抵抗膜を形成するためには、金属原子と酸素の基板表面での化学反応を促進させるための特殊な活性化プロセスが要求される。薄膜トランジスタを使用するTFT (Thin film transistor) 方式を用いたアクティブマトリックスLCDに於いても、TFT素子に熱的なダメージを与えないように室温 $\sim 200^\circ \text{C}$ 程度の温度にて透明電極の成膜を行わなければならない。また、成膜プロセスの低温化と成膜速度の高速

うに応答速度はECWのサイズ、並びに透明電導膜のシート抵抗の関数となる。これは、反応速度は電流で置き換えることができるので、低電圧駆動において応答速度は電極自身を含めた全直列抵抗によって決定されるためである。EC素子は電氣的な等価回路として、線路抵抗と拡散のインピーダンスの直列回路によって近似することができるので、素子の面積が大きくなるに従って透明電導膜の抵抗に大きく依存するようになる。この図からもわかるように、 $300 \times 300 \text{ mm}^2$ サイズの応答速度を $600 \times 900 \text{ mm}^2$ サイズで得るためには、ITO膜のシート抵抗が $1 \Omega/\square$ 以下という極めて低抵抗であることが要求される。このシート抵抗を 150 nm 、或いは 100 nm の膜厚でクリアするためには、それぞれ 1.5×10^{-4} 、 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ という非常に小さい比抵抗値であることが必要となる。しかし、前述の様に従来の成膜法では $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ が低比抵抗値の限界であった。

また、PDPやELDに於いても同様で、膜厚が $100 \sim 200 \text{ nm}$ 程度でシート抵抗が $5 \sim 10 \Omega/\square$ 以下という値が透明電極に求められている。

本研究は、これらの様々な用途からのITO薄膜への厳しい要求に答えるために、以下の様な目的を持って行われている。

- (1) 電子ビーム蒸着とDCマグネトロンスパッタリングのような異なる既存の成膜方法によって形成されたITO膜の電気特性と構造を詳細に解析することにより、成膜プロセスが膜構造に与える影響や、電気特性と膜構造の関係を明らかにする。これによりITO膜の低比抵抗化のための指導原理を考案する。

(第5章)

- (2) これらの成膜プロセス中のプラズマの活性度(プラズマ密度、電子温度、イオン化率など)を上げることにより、ITO膜の低比抵抗化、成膜過程の低基板温度化などの可能性を調べる。さらに、成膜中のプラズマがITO膜の構造

や電気特性に与える影響も明らかにし、できる限り低比抵抗の膜を作成する。

(第5、6章)

(3) O^+ や H_2^+ イオンをITO膜に注入することによって、膜の構造(結晶性、欠陥密度)がシステムティックにコントロールされた膜を作成し、電気特性を支配している構造的な要因を明らかにする。(第7章)

(4) Sn濃度の異なる、結晶性が出来る限り良好なITO膜を作成し、Snドーピングの電気電導機構(主として電子の散乱機構)に与える影響を明らかにする。(第8章)

参考文献

- [1-1] M. Mizuhashi, Thin Solid Films 70 (1980) 91.
- [1-2] C. A. Pan and T. P. Ma, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 163.
- [1-3] N. S. Murty, G. K. Bhagavat and S. R. Jawalekar, Thin Solid Films 92 (1982) 347.
- [1-4] R. Banerjee and D. Das, Thin Solid Films 149 (1987) 291.
- [1-5] T. Minami, H. Nanto and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 958.
- [1-6] M. Labeau, V. Reboux, V. Dhahri and J. C. Joubert, Thin Solid Films 136 (1986) 257.
- [1-7] N. Miyata, K. Miyake and S. Nao, Thin Solid Films 158 (1979) 385.
- [1-8] N. Miyata, K. Miyake, K. Koga and T. Fukushima, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 918.

- [1-9] H. J. J. Van Boort and R. Groth, Philips Tech. Rev. 29 (1968) 17.
- [1-10] H. Kaneko and K. Miyake, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3629.
- [1-11] H. Randhawa, M. D. Matthews and R. F. Bunshah, Thin Solid Films, 83 (1981) 267.
- [1-12] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 53 (1982) 1615.
- [1-13] Hirata, Kato, Hyodo and Kawahara, 第46回応用物理学会講演予稿集, 論文番号3a-S2、(1985).
- [1-14] Iida, Itoh, Katoh and Hayashi, 電気学会論文集A, 108 (1988) 543.
- [1-15] S. Major, A. Banerjee and K. L. Chopra, Thin Solid Films 108 (1983) 333.
- [1-16] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L280.
- [1-17] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L781.
- [1-18] M. Inoue, T. Matsuoka, Y. Fujita and A. Abe, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 274.
- [1-19] H. Koh, K. Sawada, M. Ohgawara, T. Kuwata, M. Akatsuka and M. Matsuhira, SID Digest of Technical Papers 19 (1988) 53.
- [1-20] E. Ando, K. Kawakami, K. Matsuhira and Y. Masuda, Displays Jpn. (1985) 3.
- [1-21] R. Tueta and M. Braguier, Thin Solid Films 80 (1981) 143.
- [1-22] T. Kamimori, J. Nagai and M. Mizuhashi, Sol. Energy Mater. 16 (1987) 27.

- [1-23] J. L. Fergason, SID'85 Dig. (1985) 68.
- [1-24] I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 60 (1986) R123.
- [1-25] K. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, J. Shimizu, Y. Akao and H. Kojima, Thin Solid Films 226 (1993) 104.
- [1-26] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura, J. Appl. Phys. 69 (1991) 1736.
- [1-27] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, Proc. IUMRS'93 (1993).
- [1-28] C. G. Granqvist, Solid State Ionics 53 (1992) 479.
- [1-29] S. K. Deb, Phil. Mag. 22 (1973) 801.
- [1-30] B. W. Faughnan, R. S. Crandall and P. M. Heyman, RCA Rev. 36 (1975) 177.
- [1-31] O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur and G. Grandt, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 749.
- [1-32] Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori and K. Matsuhira, Appl. surface science 33/34 (1988) 804.
- [1-33] 重里有三、村山明宏、神森忠敏、松広憲治、旭硝子研究報告 38 (1988) 39.
- [1-34] Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1457.
- [1-35] Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranoh, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1993) 814.
- [1-36] S. Cottefeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni and J. L. Say, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 208.
- [1-37] J. S. E. M. Svenson and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1566.

ELECTROCHROMIC DEVICE

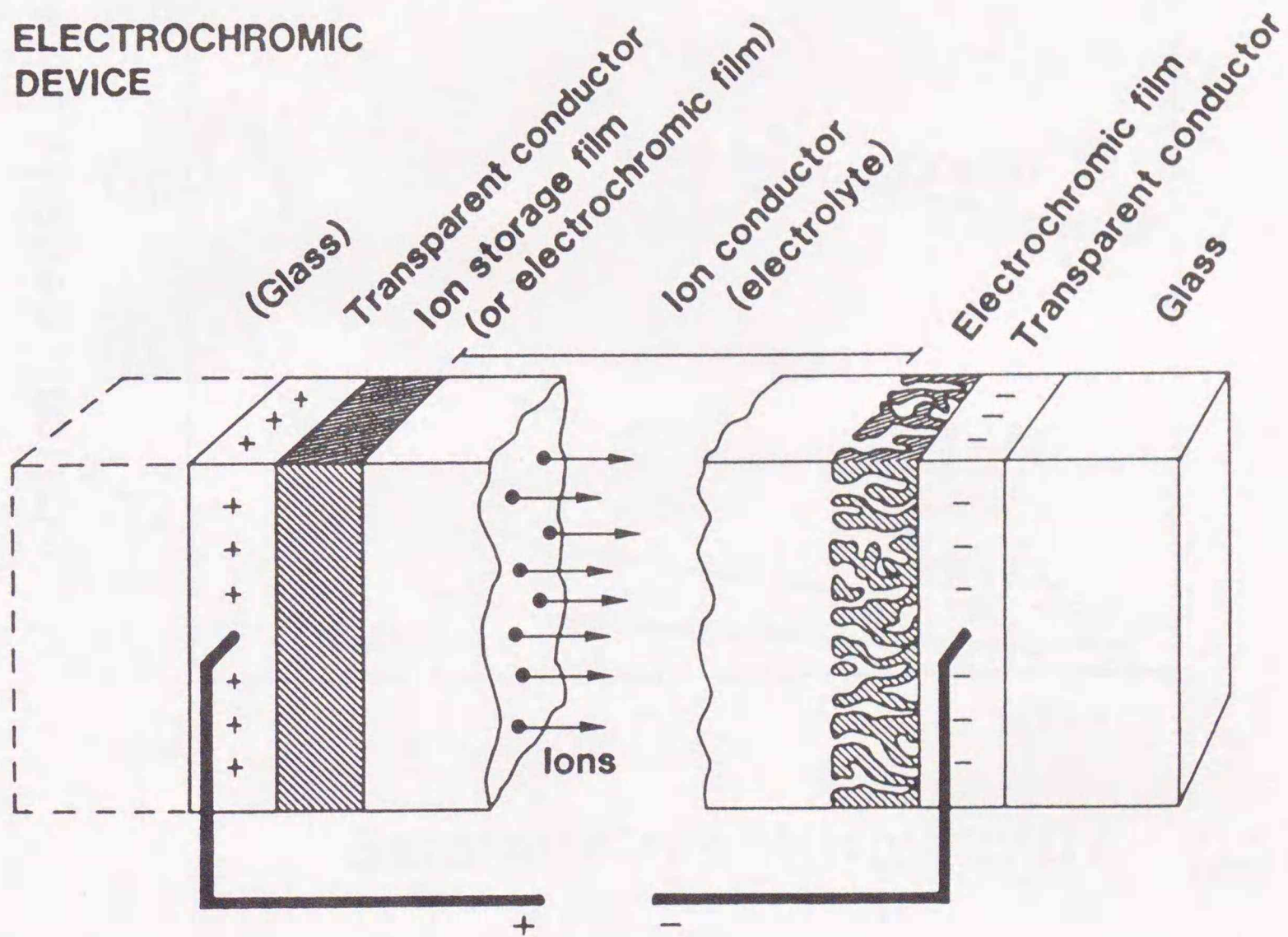


図1-1 典型的なエレクトロクロミックデバイス (ECD、ECW) の構造 [1-22, 28]。

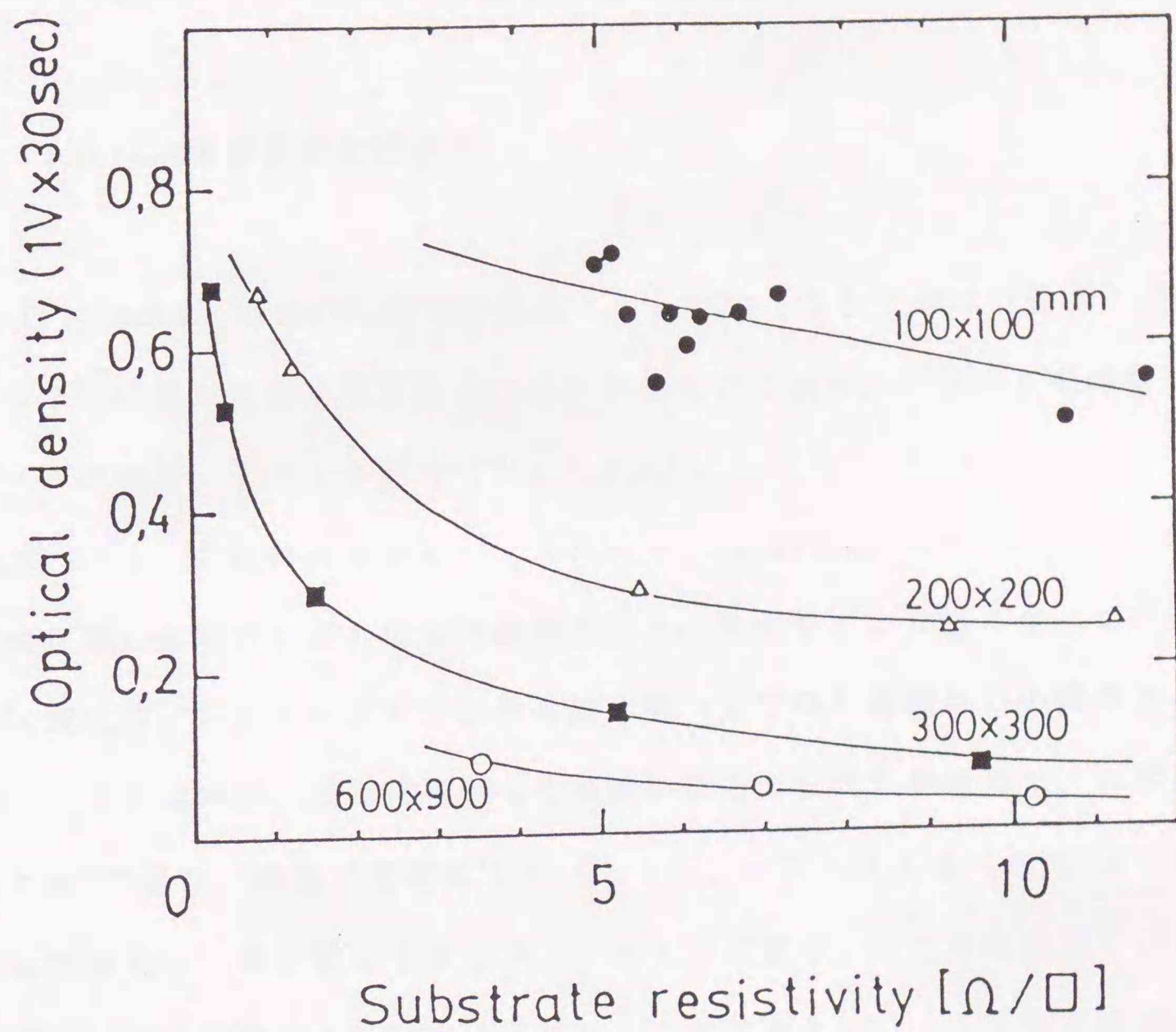


図1-2 ECWの大面積化に伴う、透明電極のシート抵抗と着色速度の関係 [1-22]。

第2章 Snドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜の構造と物性

2. 1 In_2O_3 単結晶の結晶構造

In_2O_3 (Indium Oxide) は①立方晶系: In_2O_3 [I] と②六方晶系: In_2O_3 [II] の2つの異なる結晶構造をもつことが知られている。これらの結晶構造に関するデータを表2-1-1に記す[2-1, 2, 3, 4]。

In_2O_3 [I] の結晶構造はビックスバイト (bixbyite) Mn_2O_3 (I) 型 (C型希土類酸化物とも呼ばれる) の立方晶系であり、本論文で取り扱うすべての多結晶インジウム酸化物、Snドープインジウム酸化物 (ITO) 薄膜はこの構造を示す。

In_2O_3 [I] は常圧、或いはそれよりも低い圧力で安定な結晶相で、密度は 7.12 g/cm^3 であり、高圧で安定な In_2O_3 [II] の 7.31 g/cm^3 よりも僅かに小さな値である。単位胞は16分子 (In: 32原子、O: 48原子) から成る複雑な構造で、格子定数は 1.0117 nm とかなり大きい。In原子周辺の酸素原子の配置を図2-1-1 (1)、(2)に示す。In原子はbcc構造の中心に位置しており、6つのO原子はそれを取り囲む様に立方体の8つの角の内の6つの角に位置している。この図に示すように、O原子の位置のとり方により、結晶学的に等価でない2つのInのサイトがある。平均のIn-O距離は 0.218 nm である。

単結晶は薄い黄色 (pale yellow) を呈している。他にも、同じ結晶構造をもつ酸化物として Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 Tl_2O_3 、 Pu_2O_3 、 Am_2O_3 、 Cm_2O_3 などがある。

In_2O_3 [II] は高圧で安定な相であり、 65 kbar 、 $800 \sim 1500^\circ\text{C}$ にて得られる[2-4]。この結晶構造はコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) タイプで単位胞は6分子から成る。単結晶は無色である。

アモルファスの In_2O_3 、ITO (Sn 濃度が 0 ~ 15 % のもの) 薄膜の大気中焼成による結晶化温度は約 150 °C であり [2-6]、基板温度が 150 °C 以上で形成された膜は、成膜方法に依存せず殆どすべてピクスパイトの In_2O_3 [I] 型結晶構造を持つ多結晶である。今後、本論文にて検討されている結晶の In_2O_3 、ITO はすべて [I] 型のものである。

ASTM カードに記載されている In、Sn、In-Sn、In-O、Sn-O、In-Sn-O 系のカード No. を、以下に記す。

In : (5-642), Sn : (21-1250; 29-1484), In-Sn : (7-396; 7-345)

In-O : cubic In_2O_3 : (6-0416), hexagonal In_2O_3 : (22-336; 21-406)

Sn-O : SnO : (24-1342; 6-0395; 13-111; 7-195), SnO₂ : (21-1250; 29-1484),

Sn₃O₄ : (20-1293; 16-737), SnO · SnO₂ : (25-1259)

In-Sn-O : In_2SnO_5 : (32-458)

2. 2 In_2O_3 の電気特性と Sn のドーピングメカニズム

純粋な In_2O_3 [I] は 3.75 eV の直接バンドギャップをもつワイドギャップ半導体である [2-7]。完全にストイキオメトリックな単結晶は絶対 0 度において、価電子帯は完全に電子で埋まっており、伝導帯に電子は存在しないので、絶縁体的に振る舞う。 In_2O_3 [I] は結晶構造が複雑であり、単位胞の大きさが 1.0117 nm と大きいことためバンド構造についての詳細な理論計算はまだ行われていない [2-5]。バンドギャップ近傍のバンドに関しては、Fan と Goodenough [2-8] によって、In 原子の 5s 軌道が伝導帯を、O²⁻ 原子の 2p 軌道が価電子帯を形成しているであろうと推定されている。バンドギャップ近傍のバンドモデルを図 2-2-1 に示す。

In_2O_3 は結晶構造が崩れない程度の僅かな還元により化学量論組成から少しずれ

る ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$) と室温にて $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度をもつことが知られている [2-9]。これは、近隣した In 原子の 5 s 軌道が酸素空孔の位置で重なることにより、酸素空孔が 2 個の電子を放出するドナー準位を形成するからであると考えられる [2-10]。この様に不純物ドーピングされていない In_2O_3 薄膜の電気特性は、酸素の不足によって生じる欠陥に大きく依存するため、成膜中のガス組成（主として酸素分圧）やガスの反応性（活性化の度合い、活性種の種類など）に強く支配される。大気中にて比較的比抵抗の $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 薄膜を $300 \sim 400^\circ\text{C}$ で焼成すると、膜のキャリアは殆ど消失し比抵抗は増大するが、これは酸素空孔が酸化されて消失することによって説明されている [2-9,10]。

さらに、5～10%の Sn を In_2O_3 薄膜に添加することにより $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度が安定して得られることが一般的に知られている。これは、 In_2O_3 結晶格子中の In^{3+} イオンの格子点に Sn^{4+} が置換することにより、Sn 原子が 5 s 電子を 1 個放出し、ドナー準位を形成することによると考えられている [2-11,12,13]。Kostlin [2-10]、Manifacier [2-13] らの、 InCl_3 と SnCl_4 の混合溶液を使用したスプレー法による ITO 膜について得られた、膜中 Sn 濃度とキャリア密度 (n_e) の関係を図 2-2-2 に示す。この結果によると Sn 濃度 (atomic %) が 0～4% に増加するに従って、Sn 原子 1 個が 1 個の電子を放出すると仮定した直線にほぼ従って、キャリア密度は増加している。しかし、Sn 濃度が 5～10% まで増加するとキャリア密度はこの直線よりも小さな値を示し、10% 程度でキャリア密度の増加は飽和し、それよりも大きな Sn 濃度では減少している。これは、Sn 濃度が増加し過ぎることにより In_2O_3 の結晶性が低下する、ドーピングされた 2 つの Sn 原子の間隔が狭くなりすぎるものがでてくる、格子間に位置する酸素原子が増加する、In 原子位置の点欠陥や中性の Sn コンプレックスの生成 [2-14] などにより説明されている。

In_2O_3 結晶中の Sn 原子の存在形態に関しては、主として、① In 原子の格子位

置に置換している、②格子間原子として存在している、③ SnO_2 の中性コンプレックスを形成している、などが考えられてきた。スパッタリング法やイオンプレーティング法によって形成された、ある程度可視光域で透明であり（還元されている程度がそれほど大きくない）、比抵抗も $2 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度のITO薄膜に関して、膜中のSn原子のほとんどすべてが4価の正イオン(Sn^{4+})であり、その中のかなりの量のSn原子が SnO_2 としてではなく In_2O_3 結晶中に固溶していることが、X線電子分光(ESCA) [2-8,15] やメスバウワー分光 (conversion electron and transmission Mossbauer spectrometry) [2-16,17] により確認されている。さらに、ParentらのEXAFS (extended x-ray absorption fine structure) による最近の解析結果によると、粉末パエロリシス法 (powder pyrolysis technique) で合成したITO薄膜に於いてかなりのSn原子がIn原子の格子位置に置換しており、そのSn原子を取り囲むホストの In_2O_3 格子が局所的に歪んでおり、局所的な対称性が六方晶系となっていると報告されている。 [2-18,19]

この様に、ITO薄膜はキャリアサイトとして、1個当たり2個のドナーを供給する酸素空孔 $[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ と、1個当たり1個のドナーを供給する3価の In^{3+} 原子と置換した4価の Sn^{4+} 原子 $[\text{Sn}^{\cdot}]$ があり、これらのドナー準位の位置は同程度であり区別できていない。

伝導帯の底からのドナー準位の位置 E_d 、ドナーの数 n_d は(2-1)式によって表される。

$$E_d = E_{d0} - a n_d^{1/3} \quad (2-1)$$

Weiherの実験によると、 $E_{d0} = 0.093 \text{ eV}$ 、 $a = 8.15 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$ となり、ドナー準位は $n_d^{1/3}$ に比例して伝導帯に近づき、 $n_d = 1.49 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で伝導帯に入り込み縮退状態となる [2-20]。

次にこれらのドナーの移動度を決定する縮退半導体中の散乱機構としては、一般的に次の5つの要因が考えられる。即ち、A：イオン化不純物散乱、B：中性不純物散乱、C：格子振動（音響フォノン、極性光学フォノン）による散乱、D：転位による散乱、E：結晶粒界による散乱などである。ITO薄膜の低比抵抗化のためにはキャリア密度を最大にすると同時にこれらの散乱要因を最小にしキャリアの移動度を最大にする必要がある。これらの散乱機構はそれぞれ異なる温度依存性を持っているので、ITO薄膜のホール効果の低温測定を行うことにより、実際に散乱に最も寄与している要因を推定することが可能である。キャリアの散乱機構の詳細に関しては本論文の第7、8章にて考察する。

2. 3 ITO薄膜の光学特性

2. 3. 1 紫外領域の光学特性

純粋な In_2O_3 のバンドギャップは 3.75 eV [2-7] なので、 350 nm 以下の紫外領域の波長に於いて、光吸収は価電子帯の電子による伝導帯へのバンド間直接遷移によって解釈できる [2-21]。HambergとGranqvistによる、電子ビーム蒸着によって形成された In_2O_3 薄膜（A）とキャリア密度の異なるITO薄膜（B～D）について、 $3\sim 6\text{ eV}$ の範囲の吸収係数を図2-3-1、2に示す。吸収係数の2乗をプロットした図（2-3-2）からも明かな様にキャリア密度が増えるに従って光学的バンドギャップは増加している。この現象はBurstein-Moss効果 [2-22,23] によるシフトとして説明されてきた。即ち、キャリア密度が 10^{18} cm^{-3} 以上になり縮退すると、伝導帯の底に自由電子が入り込みフェルミレベルが伝導帯中に存在するようになる（図2-3-3）。そのため価電子帯から励起されてきた電子は本来の

バンドギャップよりも大きいエネルギーを持っていないとバンド間遷移ができない。

Burstein-Moss効果による光学的バンドギャップの増加量 (ΔE_g^{BM}) は自由電子ガスのフェルミレベルと同様の次式で表される [2-22,23]。

$$\begin{aligned}\Delta E_g^{BM} &= E_g^0 - E_{g0} \\ &= (h / 2 m_{vc}^*) (3 \pi^2 n_e)^{2/3} \quad (2-2)\end{aligned}$$

ここで、 E_g^0 は光学的バンドギャップ、 E_{g0} は縮退していない場合のバンドギャップ、 n_e はキャリア密度を表す。 m_{vc}^* は換算された有効質量で次式によって定義されている。

$$(m_{vc}^*)^{-1} = (m_v^*)^{-1} + (m_c^*)^{-1} \quad (2-3)$$

ここで m_v^* 、 m_c^* は、それぞれ価電子帯と伝導帯における電子の有効質量である。この様に ΔE_g^{BM} は $n_e^{2/3}$ に比例する。これまで測定された主なデータを E_g^0 vs $n_e^{2/3}$ 座標上にプロットしたものを図 2-3-4 に示す [2-21,24,25,26,27]。Ohataらの報告によると、 E_{g0} は約 3.75 eV で、 m_{vc}^* は約 0.55 m_0 (m_0 : 電子の静止質量) である [2-24]。

上記の他にも、 n_e の増加による伝導帯のバンドの形の変化や、電子や不純物による電子の散乱によるバンドの変位などの効果も指摘されている [2-21]。

2. 3. 2 近赤外領域の光学特性

ある程度のキャリア密度を有するITO薄膜は近赤外領域で高い反射率を持つため、夏期の室内冷房効率を向上させる熱線反射ガラスとしての応用研究が多く行われて来ている。HambergとGranqvistによる、電子ビーム蒸着によって形成された In_2O_3 薄膜(A)とキャリア密度の異なるITO薄膜(B~D)について、200~2500nmの範囲の透過率と反射率をを図2-3-5に示す[2-21]。この様に、キャリア密度が増加するに従って1500~2500nmの反射率が大きくなり、近赤外領域の透過率が低下する。これらの振る舞いは、ITO薄膜は縮退しているので、金属と同様にキャリアによるプラズマ振動によって説明できる。自由電子の運動を古典的に取り扱っているDrudeの理論から、屈折率 n と消衰 k は以下の様に記述できる。

$$n^2 - k^2 = \epsilon_r^{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_{\text{opt}} - \{ \omega_N^2 / (\omega^2 + \gamma^2) \} \quad (2-4)$$

$$2nk = \epsilon_i^{\text{Drude}}(\omega) = (\gamma / \omega) \{ \omega_N^2 / (\omega^2 + \gamma^2) \} \quad (2-5)$$

ただし、 ω_N 、 ω_p は以下の式で定義されている。

$$\omega_N = (n_e e^2 / \epsilon_0 m^*_{\text{opt}})^{1/2} \quad (2-6)$$

$$\begin{aligned} \omega_p &= 2\pi c_0 / \lambda_p = \{ (\omega_N^2 / \epsilon_{\text{opt}}) - \gamma^2 \}^{1/2} \\ &= (n_e e^2 / \epsilon_0 \epsilon_{\text{opt}} m^*_{\text{opt}} - \gamma^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2-7)$$

ここで、 n_e はキャリア密度、 m^*_{opt} はキャリアの光学的有効質量、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_{opt} は光学的比誘電率、 $\gamma = 1 / \tau = e / \mu m^*_{\text{opt}}$ (τ : キャリアの緩和時

間)、 ω_p はプラズマ振動数(系内のすべての電子が同位相で自由振動をする固有振動数)、 λ_p はプラズマ波長を示す[2-21,24]。(2-4)、(2-5)式はそれぞれ誘電率 $\varepsilon (= \varepsilon_r + i \varepsilon_i)$ の実数部と虚数部を表しており、 ω の関数である。この2次方程式を解くことにより n 、 k を求める事が可能である。(2-4)式より、減衰が非常に小さい場合($\gamma^2 \sim 0$ のとき)、 ω_p は $n = k$ となる周波数(ω)にほぼ均しい。通常 ε_{opt} の値は4.0が用いられるが[2-5,21]、Ohhataらによるとドーピング量の増加により4.0から ~ 3 に減少する[2-24]。2つの異なるキャリア密度を持つITO膜について、反射スペクトルの実測値と、上記のDrudeの理論に従って電気特性の測定データより計算された反射スペクトルを図2-3-5に示す[2-28]。この様に両者のデータは非常に良く一致している。

2. 3. 3 可視領域の光学特性

ITO薄膜は光学的バンドギャップが3.7 eV以上であるため、400~800 nmの可視光の波長領域では、バンド間の遷移とキャリアによるプラズマ吸収の影響を殆ど受けない。そのため、この領域では通常の(ある程度ストイキオメトリックな)膜は、透過率が80%以上あり透明である。この領域での屈折率 n は1.8~2.0なので[2-21]、ガラス基板上に成膜した場合は薄膜の干渉効果により反射率は4~20%の範囲で変化する[2-12]。また、還元雰囲気中の焼成、水素プラズマなど還元性プラズマ中への暴露、或いは成膜中の酸素分圧を最適値よりも大幅に小さくすると、この領域に吸収が生じ、透明度が低下する。これは、Inの低級酸化物(In_2O_{3-x})、或いはSnの低級酸化物(Sn_3O_4 -like phase)が生成されるためであることが、ESCAによって確認されている[2-7]。

参考文献

- [2-1] ASTM card No. 6-0416
- [2-2] ASTM card No. 22-336
- [2-3] M. Marezio, *Acta Cryst.* 20 (1966) 723.
- [2-4] B. Landolt, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series." (Springer-Verlag, 1975) III/7 b1 64.
- [2-5] I. Hamberg, Ph.D Thesis (Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden) (1984).
- [2-6] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, *Proc. for IUMRS-ICAM '93* (1993).
- [2-7] R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 299.
- [2-8] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3524.
- [2-9] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* 70 (1980) 91.
- [2-10] H. Kostlin, R. Jost and W. Lems, *Phys. Stat. Sol.(a)* 29 (1975) 87.
- [2-11] J. C. C. Fan and F. J. Bachner, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1719.
- [2-12] J. L. Bosnell and R. Waghorn, *Thin Solid Films* 15 (1973) 141.
- [2-13] J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin and R. Stuck, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 163.
- [2-14] G. Frank and H. Kostlin, *Appl. Phys. A* 27 (1982) 197.
- [2-15] Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 814.

- [2-16] K. Nomura, Y. Ujihira, S. Tanaka and K. Matsumoto, *Hyperfine Interact.* 42 (1988) 1207.
- [2-17] J. Kanazawa, T. Haranoh and K. Matsumoto, *Vacuum* 41 (1990) 1463.
- [2-18] P. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon and J. M. Grimal, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 276.
- [2-19] P. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon and J. M. Grimal, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 282.
- [2-20] R. L. Weiher, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 2834.
- [2-21] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
- [2-22] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [2-23] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London* B67 (1954) 775.
- [2-24] Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Thin Solid Films* 59 (1979) 255.
- [2-25] V. M. Vainshtein and V. I. Fistul', *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 1 (1967) 135; 4 (1970) 1495. [*Sov. Phys. Semicond.* 1 (1967) 104; 4 (1970) 1278.]
- [2-26] F. T. J. Smith and S. L. Lyu, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2389.
- [2-27] S. Kulaszewicz, W. Jarmoc and K. Turowska, *Thin Solid Films* 102 (1984) 313; 117 (1984) 157.
- [2-28] 水橋衛、日本学術振興会第131委員会第1回薄膜スクール資料 (1984).

Substance	Space Group	Lattice Par.	Z	Density	Type
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{I})$	T_h^7 Ia3	$a = 10.117 \text{ \AA}$	16	7.12 g/cm^3	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{I})\text{-type}$
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{II})$	D_{3d}^6 $R\bar{3}c$	$a = 5.487 \text{ \AA}$ $c = 14.516 \text{ \AA}$ $c/a = 2.644$	6	7.31 g/cm^3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-type}$

表2-1-1 In_2O_3 の結晶構造に関するデータ [2-1,2,3,4,5]。
(Z: 単位胞当たりの分子の数)

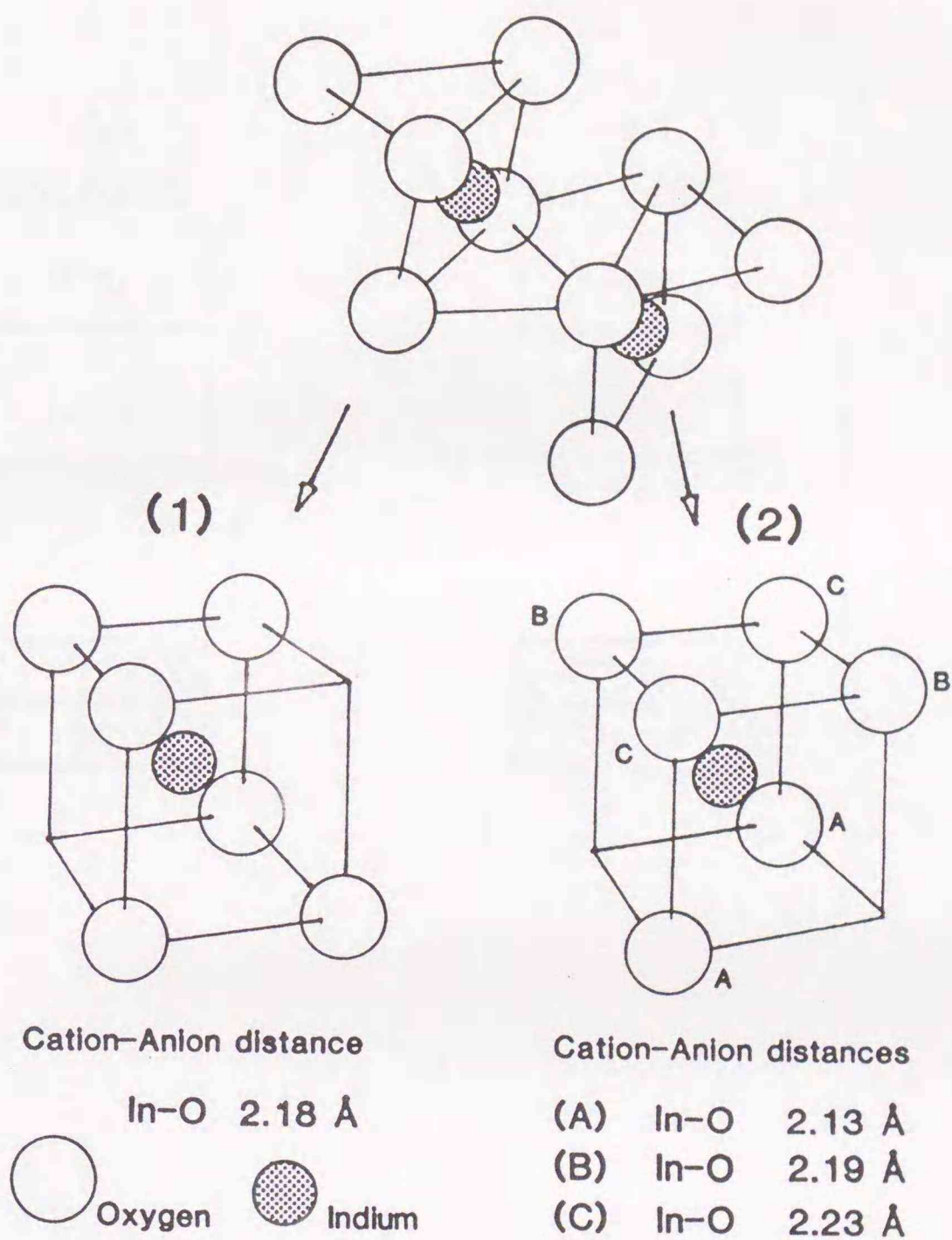


図2-1-1 立方晶 In_2O_3 (ビックスバイト) 構造に於ける In 原子周辺の酸素原子の配置図 [2-5]。結晶学的に等価でない2つの In サイトがある。

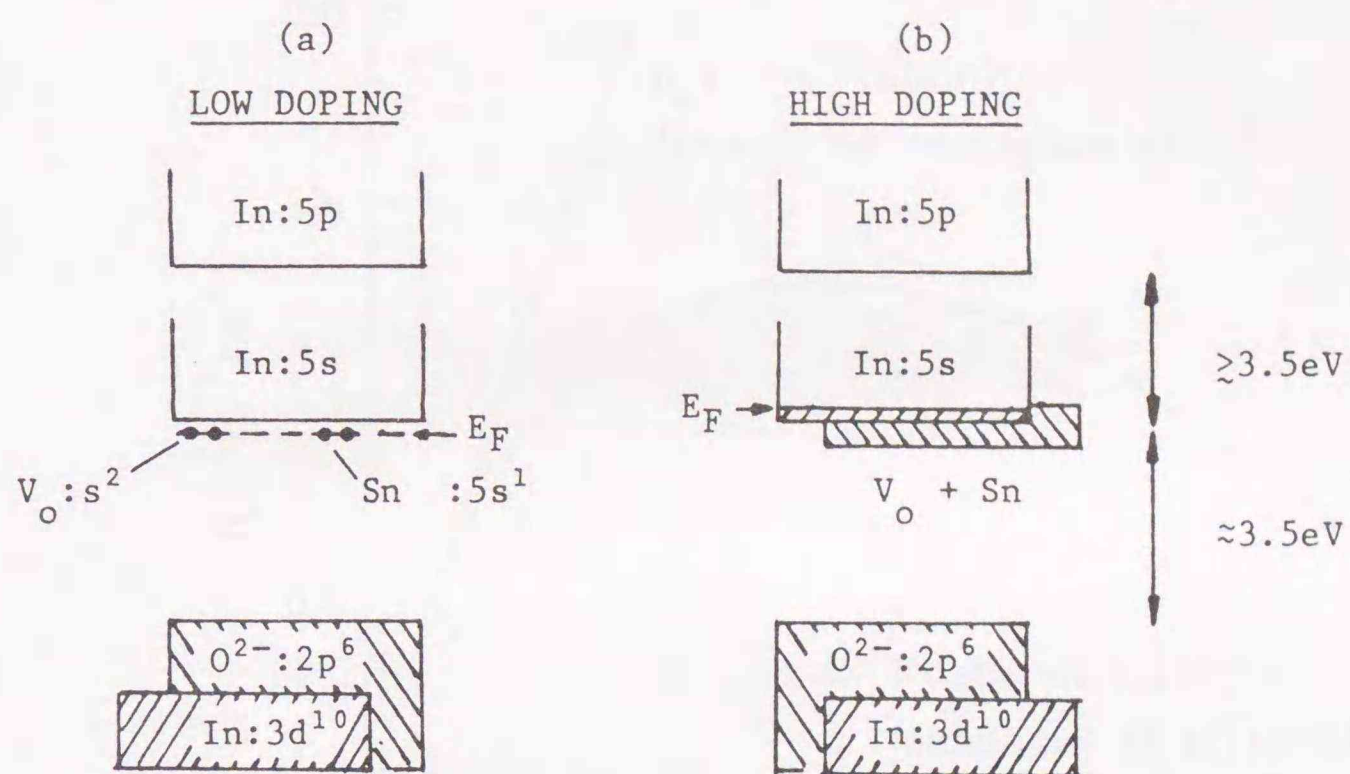


図2-2-1 Fan と Goodenough によるITOのエネルギーバンドモデル [2-8]。
 (a) $[Sn^+]$ 、 $[V^{..}]$ によるドーピングレベルが低い場合。フェルミレベルは伝導帯の約0.03eV下にある。
 (b) ドーピング量が多く、フェルミレベルが伝導帯中に入り縮退している場合。

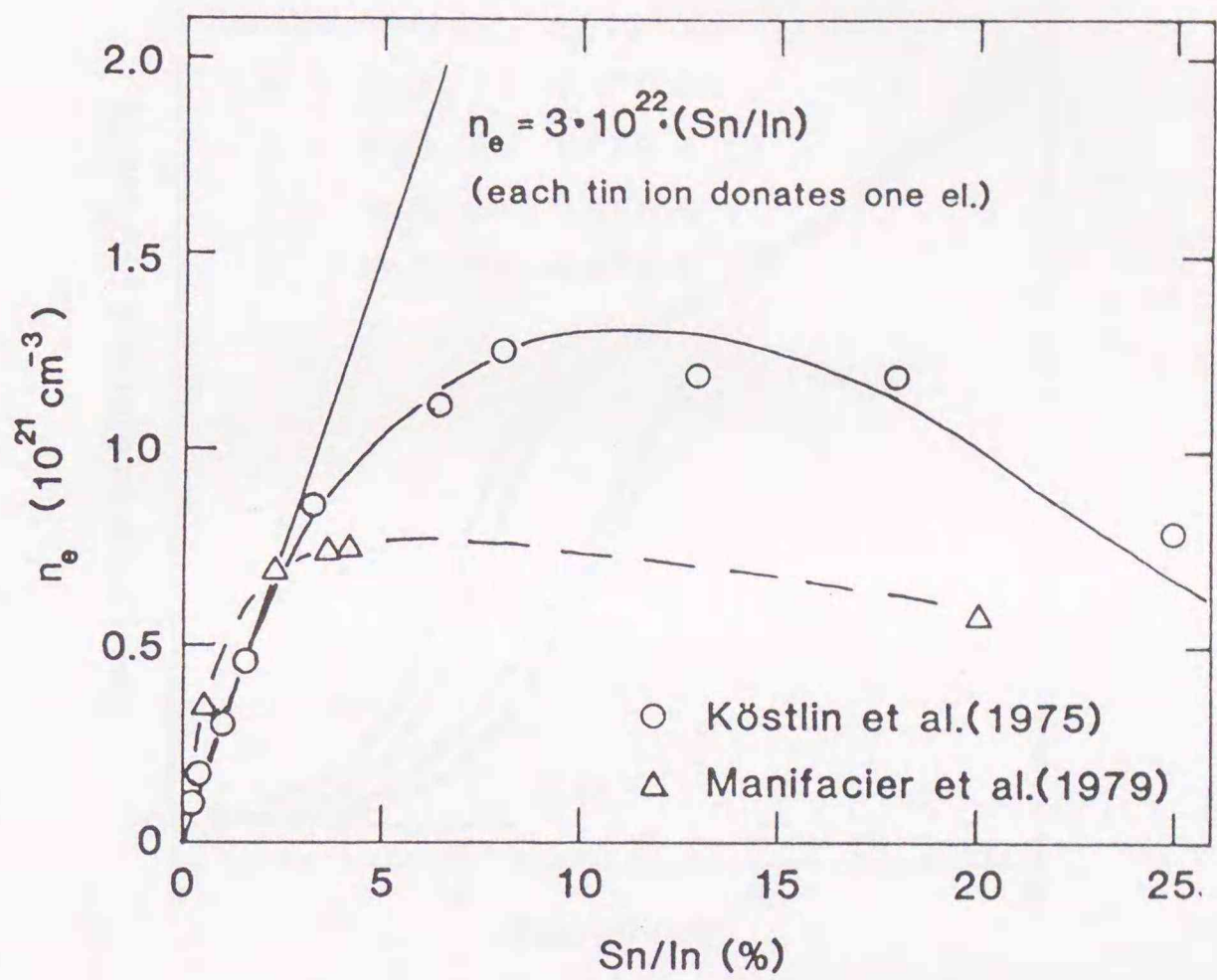


図2-2-2 スプレー法によるITO薄膜に於ける、キャリア密度 (n_e) のSn濃度依存性 [2-10,13]。

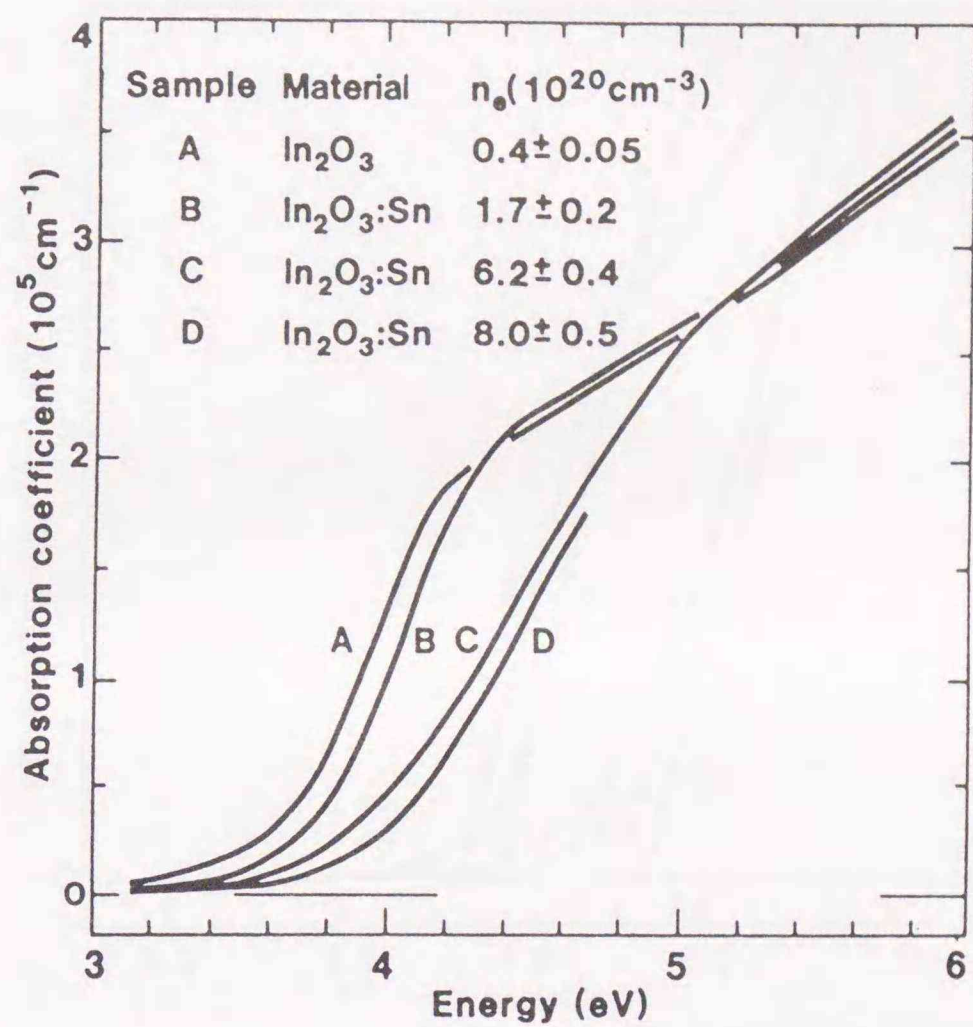


図2-3-1 異なるキャリア密度 (n_e) のITO薄膜の可視～紫外域での吸収係数 [2-5,21]。

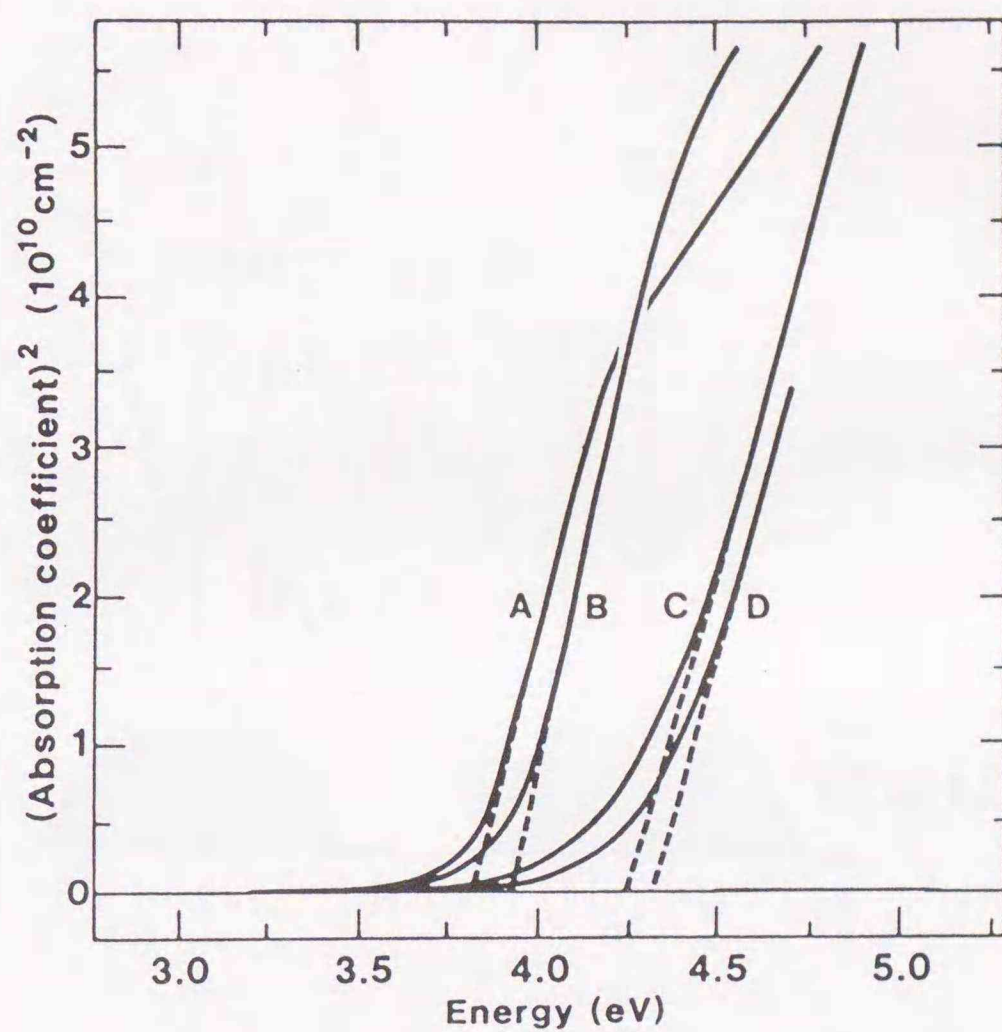


図2-3-2 異なるキャリア密度 (n_e) のITO薄膜の可視～紫外域に於ける吸収係数の2乗プロット [2-5,21]。 A、B、C、D膜のキャリア密度は図2-3-1と同じ。帯間遷移による光吸収に対応する直線部分の延長と $y=0$ とが交わる点が光バンドギャップに相当し、キャリア密度の増加に従って光バンドギャップは広がっている。

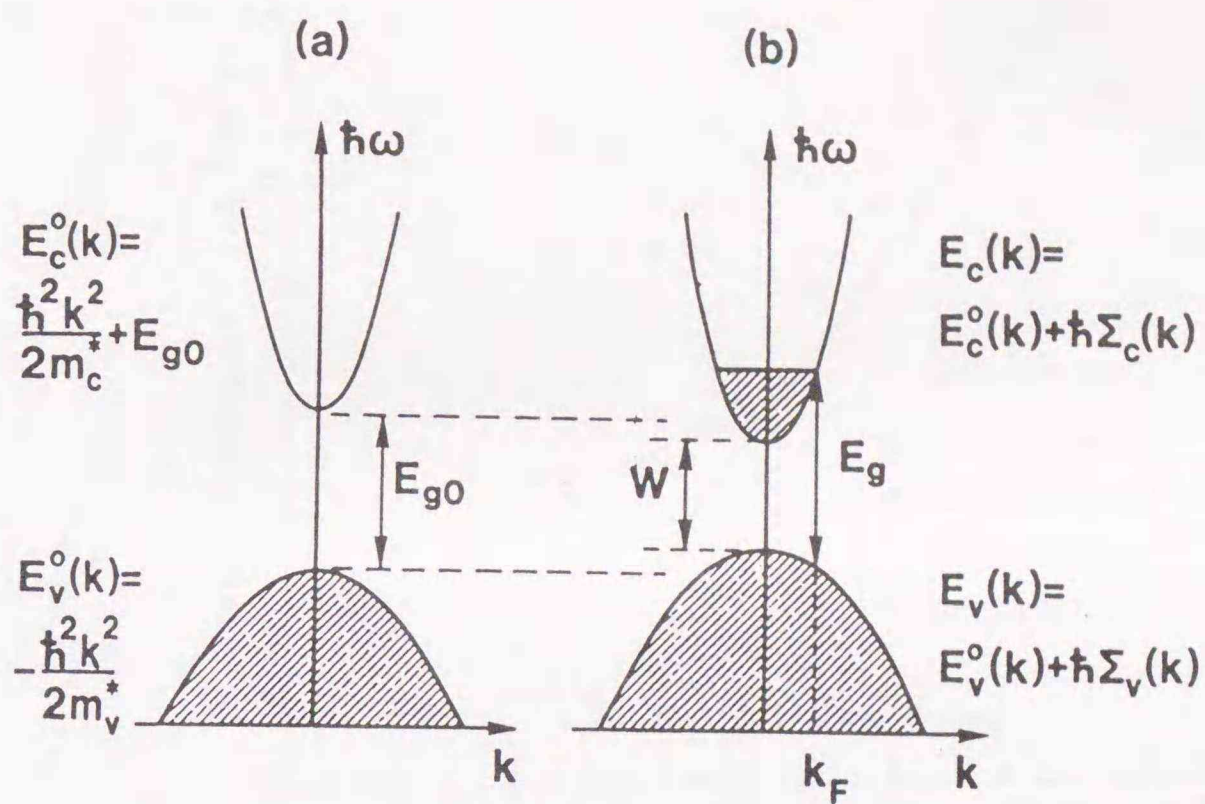


図2-3-3 Burstein-Moss効果 [2-22,23] を示すバンド構造の概略図。ドーピングしていない状態 (a) と比較し、ドーピング量が増え縮退すると (b) 光学バンドギャップが広がる。(縮退した場合は、多体効果による価電子帯の上昇と伝導帯の低下も生じる [2-5,21]。)

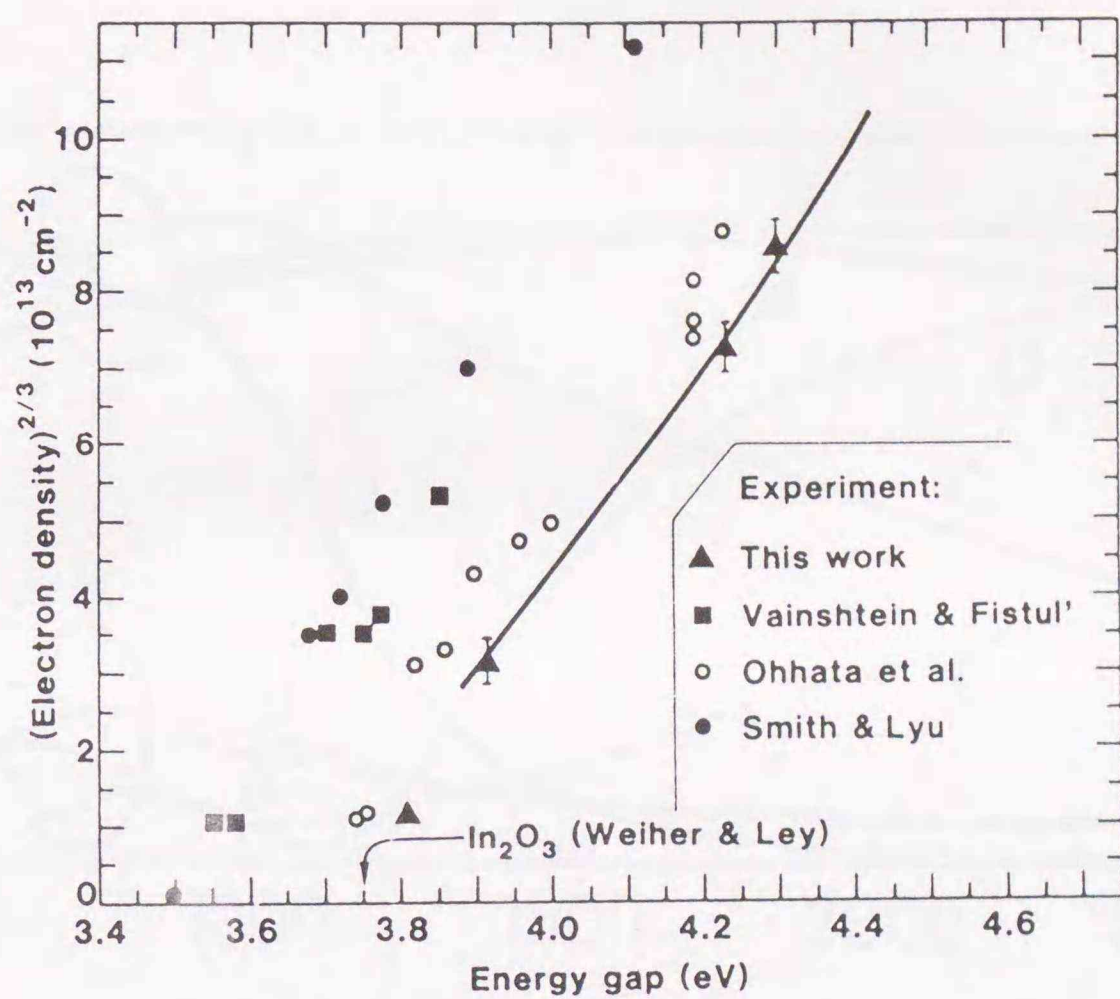


図2-3-4 キャリア密度 (n_e) の2/3乗を光バンドギャップの関数としてプロットした図
[2-5, 21, 24, 25, 26, 27]。

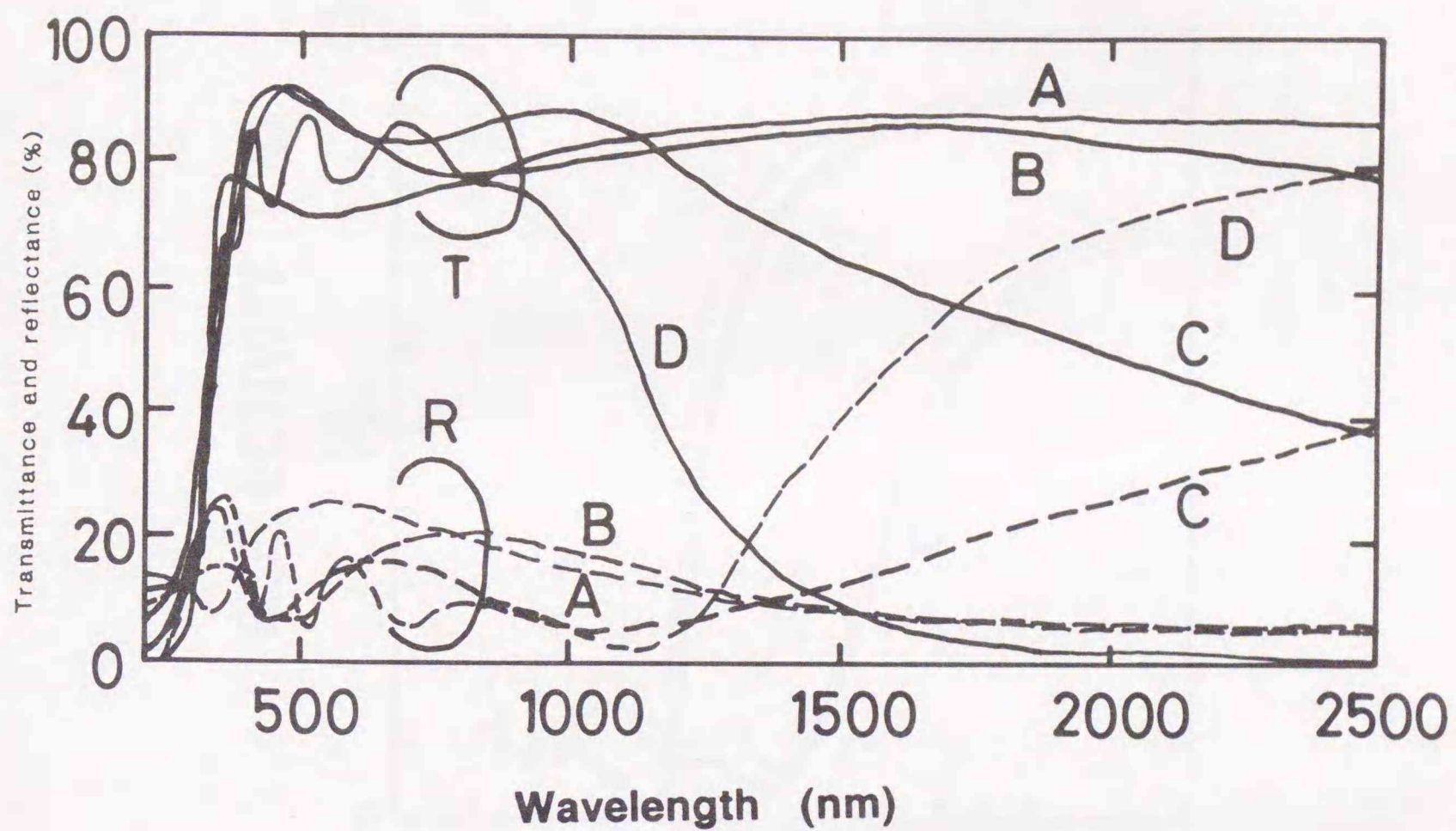


図2-3-5 異なるキャリア密度のITO薄膜の、可視～近赤外光領域に於ける透過率(T%)と反射率(R%) [2-5,21]。 A、B、C、D膜のキャリア密度は図2-3-1と同じ。

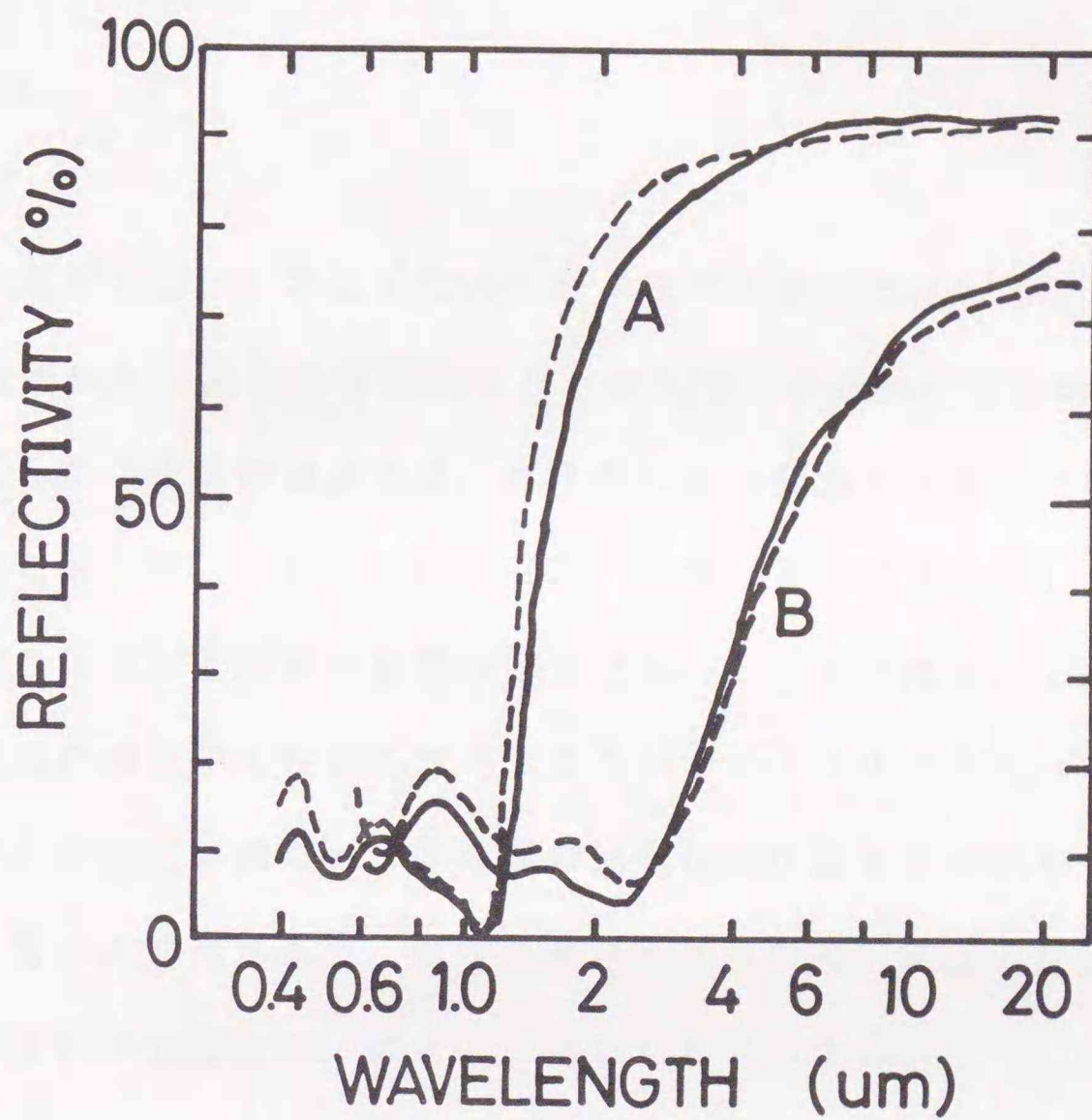


図2-3-6 Mizuhashi [2-28] による、Drudeの自由電子モデルによる反射率の計算値（実線）と実測値（破線）。

A膜： $n_e = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 37 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、膜厚 = 300 nm

B膜： $n_e = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、膜厚 = 340 nm

第3章 ITO薄膜の作成

3.1 はじめに

ITO薄膜の形成方法は、主としてスプレイ法や化学気相反応 (CVD) 法で代表される化学的成膜法と、真空蒸着法やスパッタ法で代表される物理的成膜法がある (表3-1-1)。化学的成膜法は、塩化物の加水分解や有機化合物の熱分解反応で薄膜を形成する方法で、比較的工程が簡単で装置が安価であるという利点はあるが、通常400~500℃以上の反応温度が必要である。そのため、①低温基板への成膜が不可能、②膜の構造や物性が不均一になりやすく、スケールアップ (大面積の均一コーティング) が非常に難しい、③薄膜の比抵抗値があまり下がらない、④有害ガスが発生する、などの問題があり、実際の表示素子用の透明電極の製造ラインにおいて化学気相反応法は今のところ、ほとんど用いられていない。

真空蒸着法は真空中でIn-Snの合金、または In_2O_3 と SnO_2 の混合酸化物 (SnO_2 濃度: 3~10wt%) の粉末、或いは焼結ペレットを原料として、抵抗加熱、或いは電子ビーム (EB) で加熱し蒸発させ、その蒸発粒子で成膜する方法で、初期のITO薄膜の形成は、殆どこの方法が用いられている [3-1,2]。熱分解により原料の酸素が不足するのを補うため、通常 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr程度の酸素を導入する。この導入酸素量を調整することにより微妙にITO薄膜のストイキオメトリーをコントロールすることができ、酸素空孔からのキャリア密度が最大になるように成膜条件を最適化できる [3-3]。これによって、Snが5wt%のITO薄膜で比抵抗が $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のものが再現性良く形成することが可能である。

ただし、従来のEB蒸着法では、酸素、In, Snは特別に活性化されてはいない

ので、この程度の低比抵抗膜を得るのに、 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の成膜中の基板温度が必要である。また、 In_2O_3 の結晶粒内に固溶させることができるSn濃度にも限界があるので、これよりもさらに成膜温度を上昇させても、 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ よりも低い比抵抗のITO膜を再現性良く形成するのは不可能である。このため、熱電子エミッタ法[3-4,5]、高周波(RF)放電、直流(DC)放電、アーク放電などを利用して成膜中の真空チャンバー内の導入ガスや金属粒子を活性化して反応性を向上させることにより、成膜プロセスの低温化やSnの固溶度の増加による低比抵抗化を実現しようとするのが、活性化蒸着(ARE: Activated Reactive Evaporation)法である。3.3で解説する高密度プラズマアシストEB蒸着法はこれらの活性化法の中でも最も活性化度の大きなアーク放電を利用したARE法である。

スパッタ法はDC放電、RF放電、或いはECR放電などによりAr, Krなどの不活性ガスをイオン化し、カソードに装着された金属または酸化物のターゲットにこれらのイオンを衝突させ、たたき出されたターゲット物質を基板上に堆積させる成膜方法である。スパッタ法に用いられるターゲットは、基板と同じ程度の大きさであり(成膜中の基板が搬送される場合は、成膜幅がターゲット幅と同じであれば良い)、スパッタされる場所は、蒸発源の様な点ではなく面なので、真空蒸着をベースとした方法と比較して、広い面積で一定の成膜速度を得ることが可能であり、大面積基板への均一な膜厚、膜物性が要求されるコーティングには遙かに適している。そのため、透明電極の成膜法として、現在、このスパッタ法が最も多く実際の製造ラインに使用されている。3.2ではこの成膜プロセスの詳細を、第5章に於いてはスパッタ膜の構造とその低比抵抗化のためのプロセスの改良に関して解説する。

3.2 酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法

固体の表面に数百 eV 以上に加速されたイオン粒子を衝突させると、イオンと固体表面の原子の間に生じる運動量の交換により、固体の表面から原子がはじき飛ばされる。この現象はスパッタリング (sputtering) と呼ばれ、このはじき飛ばされたターゲット粒子を堆積することにより薄膜の形成を行う方法がスパッタ法でありインパクト・エバポレーション (impact evaporation) とも呼ばれている [3-6]。通常、これらのイオンは DC、RF、ECR 放電などによって生成し、ターゲットを放電のカソードに装着することにより、カソードに入射して来るイオンでスパッタリングを行う。典型的な平面型 DC スパッタリングシステムを図 3-2-1 (a) に示す [3-7]。このスパッタ法は蒸発源が原理的に点である真空蒸着法と比べ、ターゲットは基板と同程度のサイズを持つ面なので、安定した、大面積への均一なコーティングにおいて大きな優位性を持っている。しかし、同程度の入力パワーを材料に集めた場合、スパッタ法は真空蒸着法に比べて成膜速度が 1 桁近く小さくなる [3-6]。

そのため、スパッタ法に於いて成膜速度を向上させるためにマグネトロンスパッタ法が考案された [3-8,9]。これは、図 3-2-1 (b) [3-7] に示す様な磁場をカソードに印加すると、電子は磁場の強さ B に応じて決まるラーモア (Larmor) 半径 $r_L = m_e v / e B$ を半径とする円運動と直線運動を合成した、トロコイダル運動を行い、電極の近くに閉じこめられる (m_e , v はそれぞれ電子の質量と速度)。この効果によりカソード近傍のプラズマ密度を増加させ、単位時間、単位面積当たりにターゲットに衝突するイオンの密度を上げ、成膜速度を向上させることができる。さらに、スパッタ時にターゲットから放出される 2 次電子も磁場によりトラップされるので、基板への 2 次電子照射によるダメージや温度上昇も低減することが可能である。

ITO 薄膜のスパッタ法による成膜としては DC スパッタ法 [3-10,11,12] と RF スパッタ法 [3-13,14,15] の両方についての多くの報告があるが、大面積のターゲットを多連に用いるインライン型スパッタ生産装置では、DC 放電は RF 放電と比較して、放電の安定性、制御性に於いて遙かにすぐれている。この様な理由により実用

化されている製造ラインでは、通常DCマグネトロンスパッタ法が用いられている。

ITO薄膜を形成する場合、 In_2O_3 と SnO_2 の混合粉末の焼結によって形成されたITO酸化物セラミックターゲットが装着してあるカソードにマイナス数百～千VのDC電圧を印加しDC放電を行う。 In と Sn の合金をターゲットとして使用し、スパッタガス中の酸素分圧を上げてスパッタ粒子を基板表面で酸化しながら成膜する、反応性スパッタリングも可能であるが、酸化物ターゲットの場合と比べると、酸素分圧や成膜速度の変動による比抵抗の変動が極めて大きく、また、ターゲット表面の酸化状態の変化によってスパッタ率 (sputtering yield) が大幅に変動し成膜速度が変動してしまうため膜質の再現性に乏しくヘイズが発生しやすいなどの不安定な要因が多くあるため、低比抵抗膜の生産装置では主として酸化物ターゲットが使用されている。この成膜系では成膜中の基板温度が 100°C から 400°C に上昇するに従って、最も低い低比抵抗を得るためのターゲットの最適化された SnO_2 濃度は7%から10%に増加する。これは、基板温度の上昇に伴って膜の結晶性が向上し粒界や表面への Sn の析出量が増加するので、より多くの Sn を供給する必要がでてくるためだと考えられる。本研究に於いてスパッタ成膜はすべて基板温度が 350°C ～ 400°C で行っているので、すべてのターゲットの Sn 濃度は10% (SnO_2 wt%)と決定した。また、純度は99.99%で相対密度は80～90%のものを使用した。

スパッタガスとしてはArガスを用い、微量の酸素ガス (0.8～1.0%) を反応性ガスとして使用した。これは、ターゲットからスパッタされてきた粒子が若干還元気味であるためで、この微量の酸素の導入量をマスフローコントローラーで微調整することにより、ITO薄膜中の酸素空孔によるキャリア密度が最大になるようにガス組成を最適化した。このような混合ガスは、成膜中の全圧が $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ になるように導入量が調節されている。また、成膜中に背圧として存在している水分圧は成膜後の膜物性に大きな影響を与えるため [3-16]、質量分析計 (ULVAC,

MSQ 150 Å) にて常時水分圧を測定し、通常の成膜中は水分圧が 1×10^{-5} Torr 以下であることを確認した。水分圧が膜物性に与える影響については5章5-2にて詳細に説明する。

フラットパネルディスプレイの透明電極用ITO薄膜の製造用の典型的なインライン型スパッタ生産装置を図3-2-2(a), (b)に示す[3-17]。基板は成膜前に、加熱チャンバーにて400℃まで加熱される。成膜チャンバーには生産性を向上させるため片側3連のカソード+ターゲットが設置しており、1パスにて100~150nmの膜厚のITO薄膜を形成することが出来る。(1カソード1パス当たりの成膜量は30~50nmである。) 成膜中の基板温度の測定は赤外線放射温度計(パイロメータ)とサーモラベルにて行った。

成膜用の基板としては、板厚1.1mmのソーダライムガラス素板(通常のフロート板)に、アルカリバリア(アルカリの薄膜への拡散を抑制する)として膜厚が50~100nmのSiO₂がCVD法にてコーティングされているものを用いた。

3.3 電子ビーム(EB)蒸着法と高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法(HDPE)

従来のEB蒸着プロセスではプロセス中のガス粒子や金属粒子は特別に活性化されていないため、ドーパントの結晶粒内への固溶度の向上や、成膜温度の低温化に限界があった。このため、これらの粒子を活性化させ、成膜中の反応性を向上させるために熱電子エミッタ(EEIP: electron enhanced ion plating)法[3-5,6]、ECR放電[3-18]、RF放電、DC放電[3-19]、アーク放電などを利用したARE法が考案されてきた。本研究に於いては、これらの放電方法の中でもイオン化率や活性度が最も高く、また、低電圧大電流放電であるアーク放電を利用した高密度プラ

ズマアシスト電子ビーム蒸着 (H D P E : highly dense plasma-assisted electron beam evaporation) 法 [3-20,21,22] を用いて I T O 薄膜の低比抵抗化と成膜プロセスの低温化についての研究を行った。

実験装置の略図を図 3-3-1 に示す [3-21,23]。成膜チャンバーには 2 つのアークプラズマ発生装置 (プラズマガン) と原料を入れる坩堝が設置されている。プラズマ発生装置内のカソードの表面から放出された熱電子は磁場でガイドすることによりチャンバー内に放たれ、坩堝内の原料に集中して照射される。アーク放電は、カソードのすぐそばから導入される A r ガスに助けられながら、カソードと坩堝 (アノード) の間で維持されている [3-20]。本研究では H D P E 法によるすべての成膜実験で、電流値は 1 つのガンに付き 2 5 0 A である。原料としては S n O₂ 濃度が 0 ~ 7. 5 w t % の焼結ペレットを用いた。チャンバー内には A r と 0 ~ 5 0 % の O₂ との混合ガスが導入され、真空度 : $3 \sim 5 \times 10^{-4}$ T o r r で成膜を行った。

成膜前に基板は加熱チャンバーにて 2 0 ~ 3 5 0 °C に加熱され、その後成膜チャンバー内にて成膜される。成膜チャンバー内に放たれたプラズマの一部は基板近傍まで拡散してくるので、成膜中の基板近傍のプラズマ密度 (n_p)、プラズマポテンシャル (V_p) はそれぞれ $10^{12} \sim 10^{13}$ i o n s / c m³、+ 1 0 ~ 2 0 V である [3-22]。また、プラズマの高電子温度のため、I n、S n などの金属原子はかなり高い割合でイオン化していると考えられる [3-23]。

スパッタ膜や H D P E 膜と構造や電気特性を比較するために、通常の E B 蒸着膜の作成も行った。原料には S n O₂ が 5 w t % の焼結ペレットを用いた。背圧は 1×10^{-5} T o r r 以下であり、酸素ガスを 5×10^{-4} T o r r になるまで導入し成膜中のガス雰囲気とした。成膜温度は 3 5 0 ~ 4 0 0 °C である。

H D P E 法、E B 法に用いたガラス基板は S i O₂ コートされたソーダライムガラスで、スパッタ法で用いた基板と同じものである。

参考文献

- [3-1] C. A. Pan and T. P. Ma, Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 163.
- [3-2] I. Hamberg, Ph.D Thesis (Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden) (1984).
- [3-3] M. Mizuhashi, Thin Solid Films 70 (1980) 91.
- [3-4] P. Nath, R. F. Bunshah, B. M. Masel and O. M. Stuffsud, Thin Solid Films 72 (1980) 463.
- [3-5] S. Takaki, K. Matsumoto and K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 919.
- [3-6] 金原 繁、"スパッタリング現象" 東京大学出版会 (1985) .
- [3-7] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes" (Wiley, New York, 1980).
- [3-8] P. D. Davidse and L. I. Maissel, J. Appl. Phys. 37 (1966) 574.
- [3-9] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 171, 188.
- [3-10] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1403.
- [3-11] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, Appl. Surf. Sci. 48/49 (1991) 269.
- [3-12] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3364.
- [3-13] J. C. C. Fan, F. J. Bachner and G. H. Foley, Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 773.
- [3-14] S. Naseen and T. J. Coutts, Thin Solid Films 138 (1986) 65.
- [3-15] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua,

- J. Appl. Phys. 54 (1983) 3497.
- [3-16] Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranoh, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1993) 814.
- [3-17] R. Latz, K. Michael and M. Scherer, Jpn. J. Appl. Phys. 30(2A) (1991) L149.
- [3-18] T. Kubota, Y. Shigesato, M. Igarashi, T. Haranoh and K. Suzuki, Submitted to Jpn. J. Appl. Phys. on September (1993).
- [3-19] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, "Handbook of Plasma Processing Technology" (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1990).
- [3-20] T. Oyama, N. Hashimoto, J. Shimizu, Y. Akao, H. Kojima, K. Aikawa and K. Suzuki, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1682.
- [3-21] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3356.
- [3-22] K. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, J. Shimizu, Y. Akao and H. Kojima, Thin Solid Films, 226 (1993) 104.
- [3-23] S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranoh, SID Dig. Tech. Papers 21 (1990) 1403.

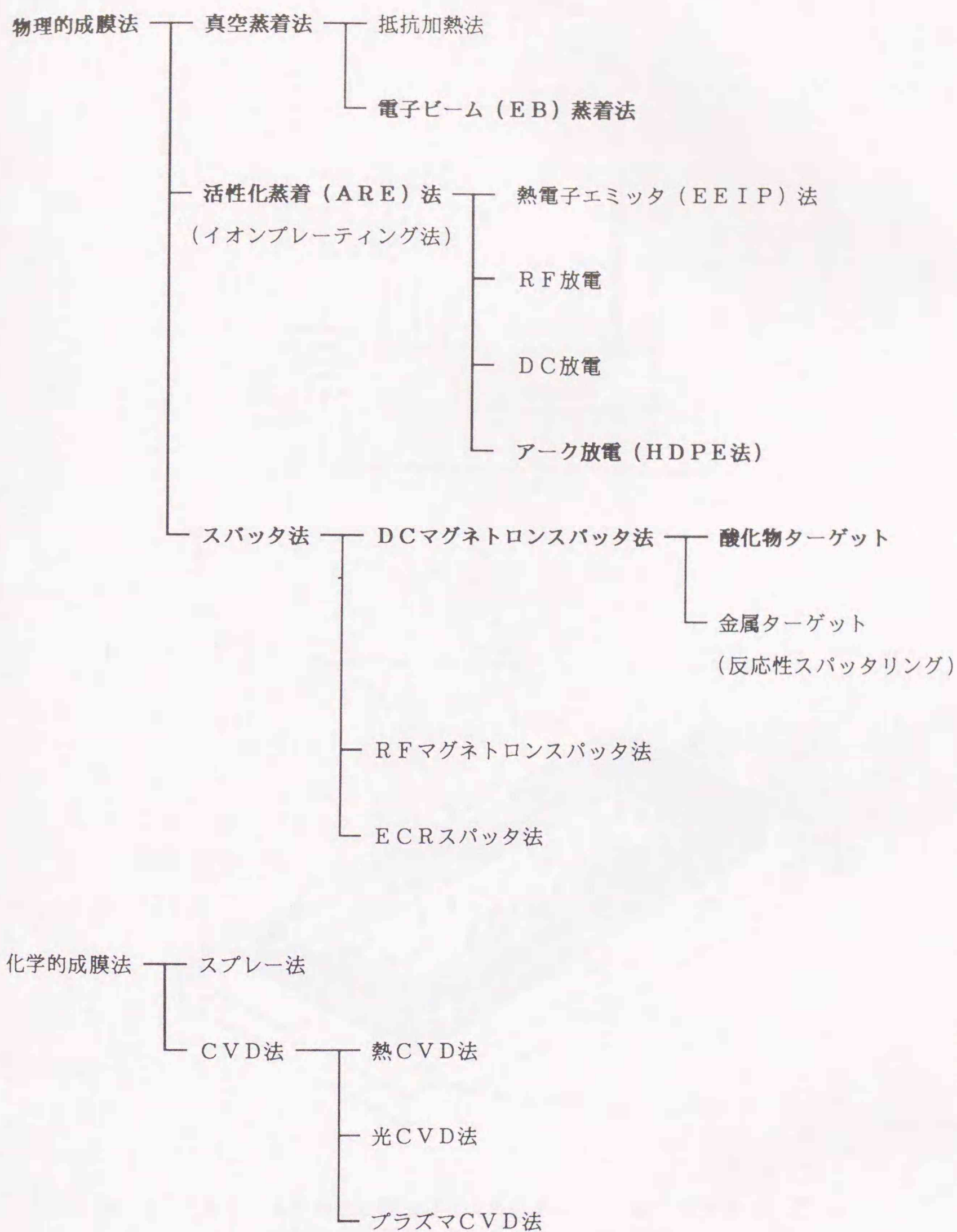
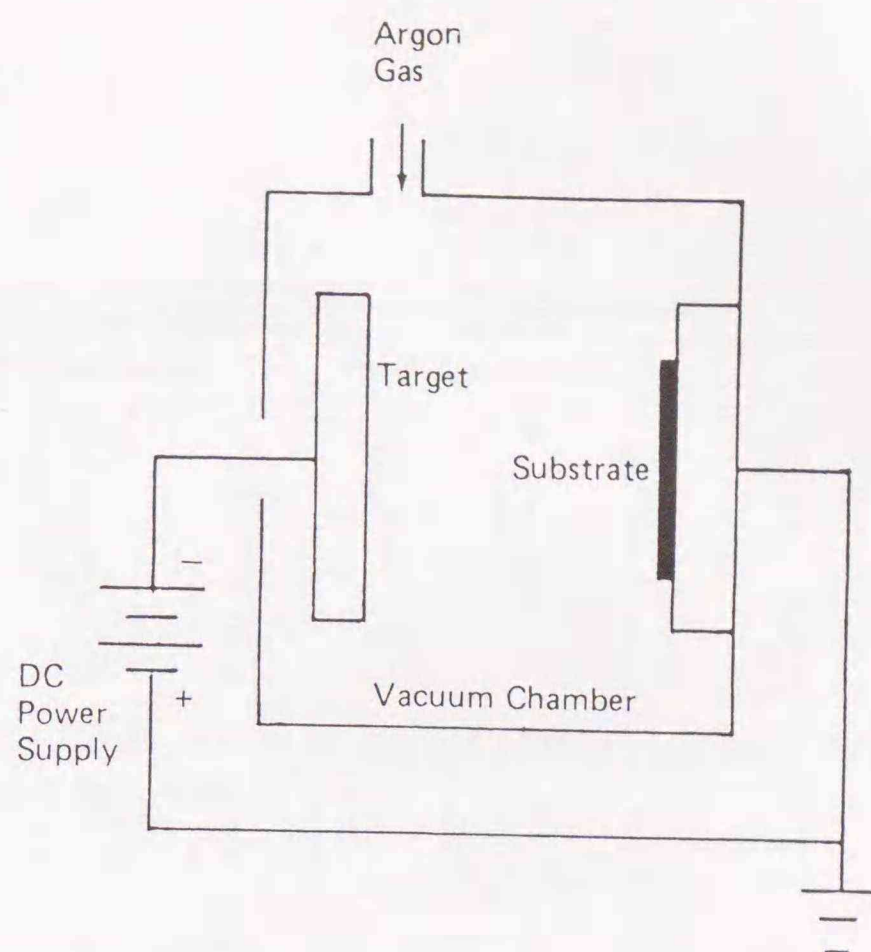


表 3-1-1 代表的な ITO 薄膜の形成方法。

(a)



(b)

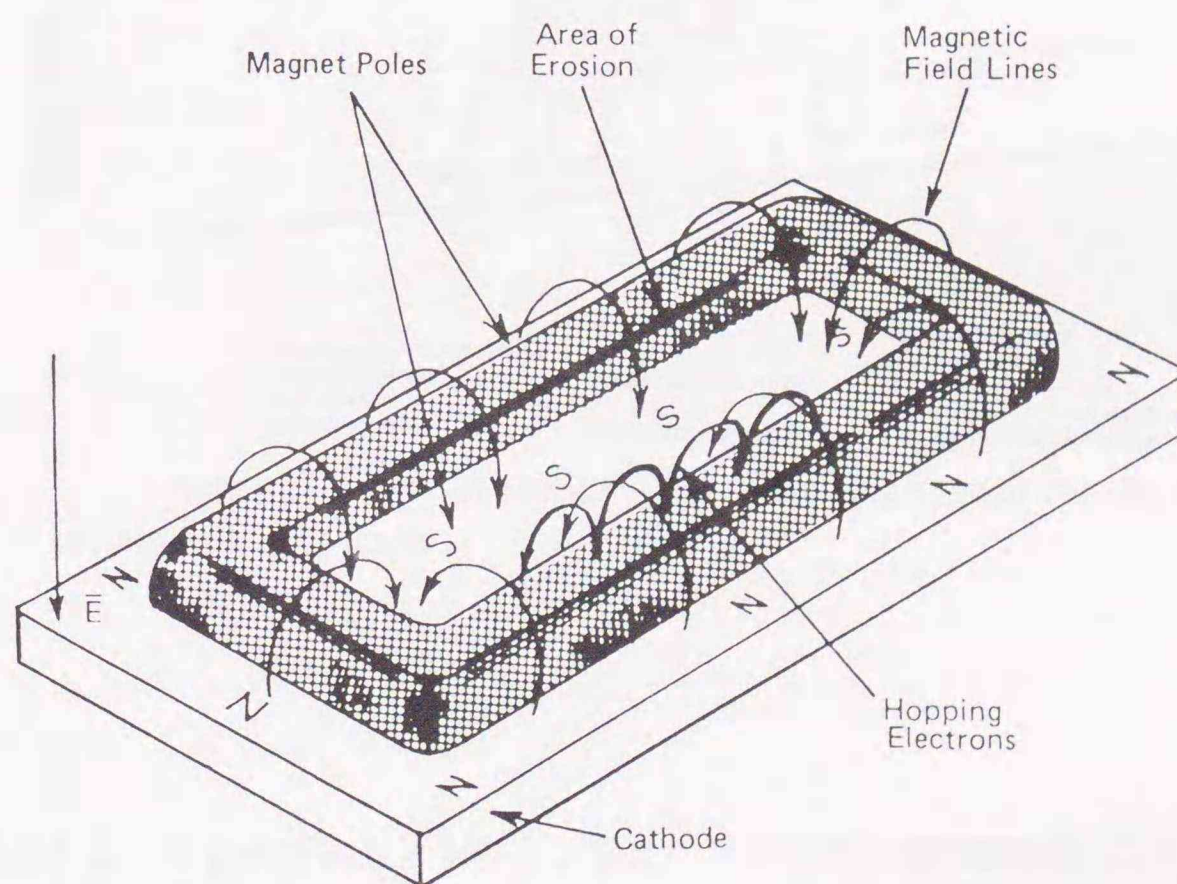
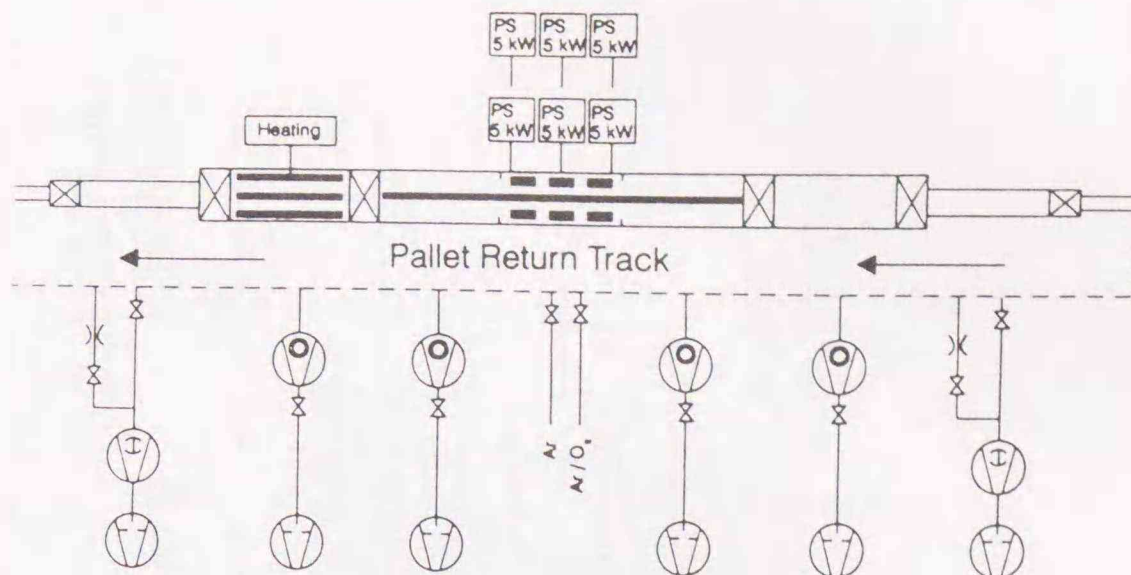


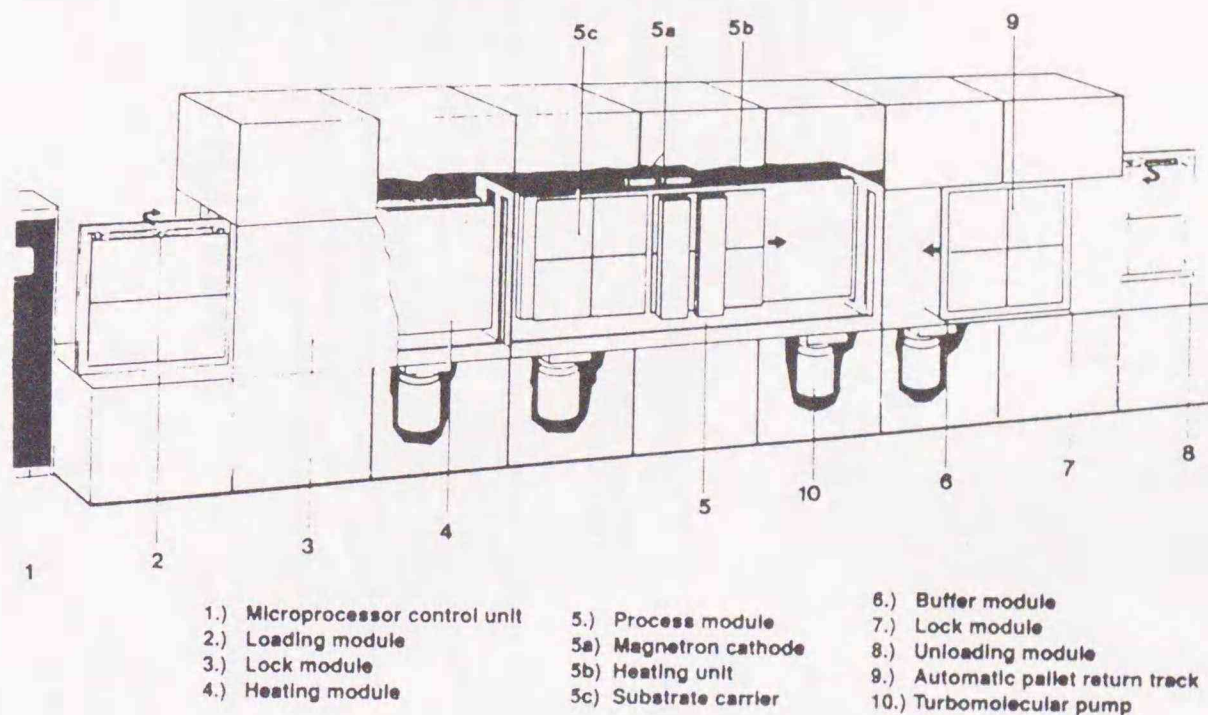
図3-2-1 (a) 典型的な平面型DCスパッタリング装置の概念図 [3-7]。
(b) 典型的なマグネトロンスパッタリング装置のカソードの概念図 [3-7]。

(a)



Cross section of the ZV 1208 vertical high throughput in line sputtering system.

(b)



Schematic view of the ZV 1208 sputtering system for the production of ITO films.

図3-2-2 (a)、(b) 典型的なインライン型スパッタ生産装置の概略図 [3-17]。

HDPE SYSTEM

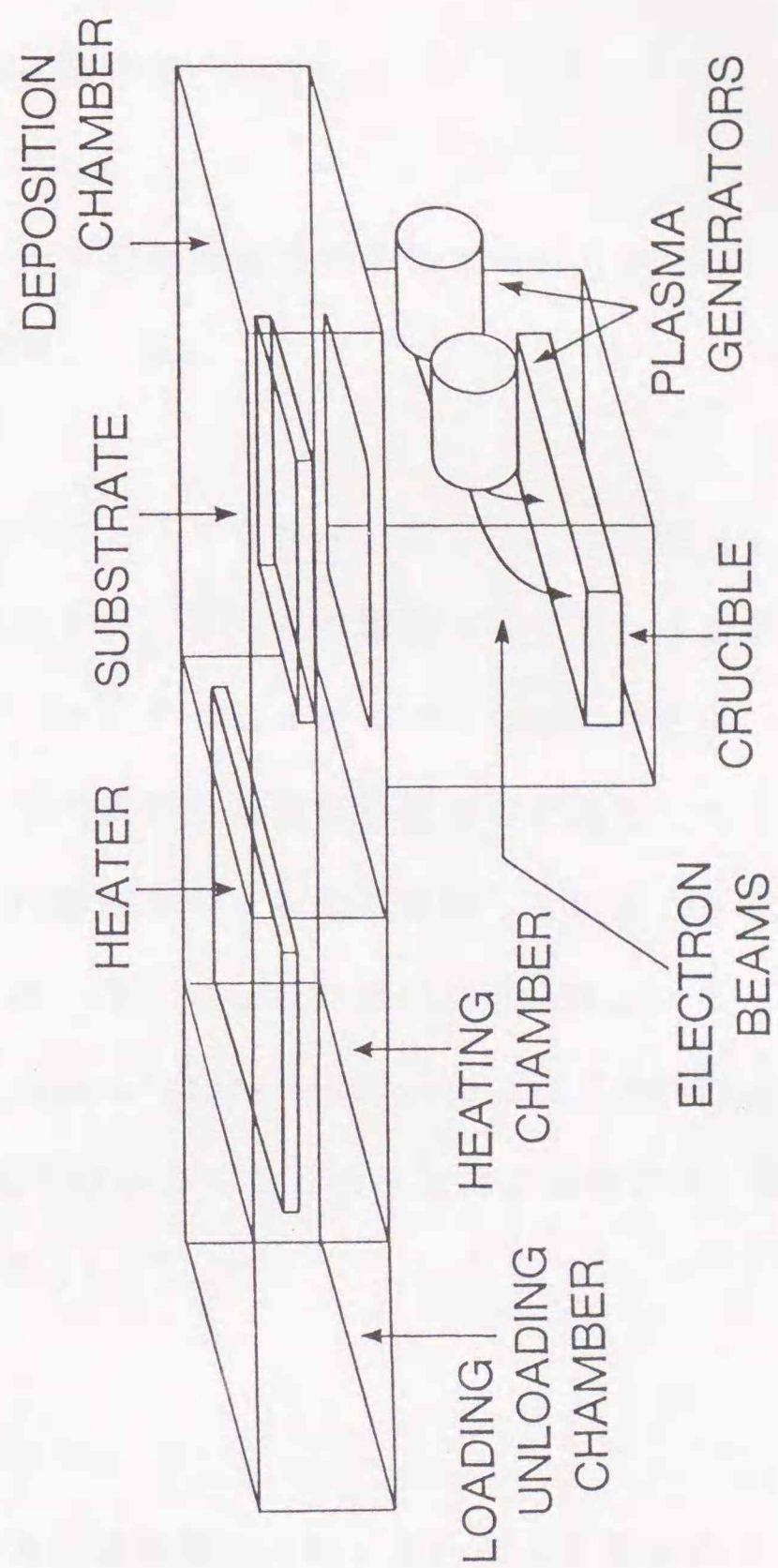


図3-3-1 高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着 (HDPE) 装置の概略図 [3-21,23]。

第4章 ITO薄膜の評価方法

4. 1 4探針法、ホール効果測定による電気特性（比抵抗、ホール移動度、キャリア密度）の評価

ガラス基板上に形成されたITO薄膜に関して、比抵抗（ ρ ）、ホール移動度（ μ ：以後、単に移動度と記す）、キャリア密度（ n ）を、4探針法によって測定したシート抵抗、Van Der Pauw法によって測定したホール係数、触針法（Sloan, Dektak3030）によって測定した膜厚を使用して算出した[4-1]。電気特性の測定は必ず探針とITO膜がオーミックに接触していることを確認してから行った。

ホール係数の測定には、7.6 kGの磁場を用いた。また、いくつかの主要なサンプルについては、Microminiature Refrigeration System(Model K2001, MMR Technologies Inc.)を用いて90～300 Kの低温度の範囲でホール係数の温度依存性を調べた（第7章、7-5）。

4. 2 X線回折による結晶粒配向、均一歪、不均一歪の評価

150℃以上の成膜温度で形成されたITO薄膜は多結晶であり、成膜方法や成膜パラメータの違いによってそれぞれ異なる結晶粒配向、結晶粒サイズ、結晶性（均一歪、不均一歪）を持つ。そこで、ITO薄膜の成膜プロセスや電気特性と膜構造の相関を調べるために、デバイ＝シェラー法による結晶学的な評価を、湾曲結晶モノクロメータ（理学電機CN2726A1）付きのX線回折装置（理学電機RU-200、

線源：CuK α ，50kV，120mA）、を用いて行った。ITO薄膜の結晶化度や結晶粒の優先配向を求めるため、 2θ が10～70度の広い範囲の回折パターンをスキャンスピード0.1°/秒の連続スキャンで測定した。さらに、回折ピークのプロファイルを正確に測定するために、ある程度強度の強いピークについて1ステップが0.006°、測定時間が各ステップ10～20秒のステップスキャンも行った。回折ピークのK α_1 K α_2 によるダブレットは、Rachingerの方法[4-2]を用いて解析的に分離し、K α_1 のみによる回折ピークの形を求めた。回折角度の読み取りは、ピークプロファイルの重心位置を求めて、これに対応する 2θ 値をピーク位置とした[4-2]。これらのピーク位置から算出した格子定数がASTMの値に比べて何%伸びているか（薄膜が圧縮応力を持っている場合）を、均一歪の値とした[4-3]。

様々なITO薄膜の回折ピークの半値幅は、バルクの結晶（結晶性の良い粉末）に比べて、半値幅が2～4倍に広がっている。一般的に回折ピークの広がる原因として、①結晶粒サイズが小さい、②ランダム歪、③装置ファクター、などが上げられる。

本研究では、積分幅法[4-2]を用いてこれらの効果を分離し、結晶粒サイズとランダム歪を求めた。積分幅 β は次式(4-1)で定義される。

$$\beta = \int I(2\theta) d\theta / I_{\max} \quad (4-1)$$

$I(2\theta)$ ： 2θ 位置での回折線の強度

$I_{\max}$ ：回折ピークの強度

測定された回折ピークは、Cauchy関数よりもGaussian関数の方がよりよくフィットするので、真の積分幅 β_t は次式(4-2)で表される。

$$\beta_t^2 = \beta_b^2 - \beta_i^2 \quad (4-2)$$

β_b : 測定された回折ピークの積分幅

β_i : 装置ファクターによるピーク幅の広がり

(本研究では、 β_i の値は900℃で焼成したSi粉末を用いて求めた。)

結晶粒サイズが小さいことによる回折ピークの広がりがCauchy型、ランダム歪による広がりがGauss型と仮定出来る場合は、近似的に次式(4-3)が成り立つ。

$$\beta_s / \beta_t = 1 - (\beta_d / \beta_t)^2 \quad (4-3)$$

β_s : 結晶粒サイズ効果による積分幅

β_d : ランダム歪による積分幅

(4-3)式より最終的に次式(4-4)を導き出すことができる[4-2]。

$$(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0 = K\lambda / L \cdot (\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0) + 16e^2 \quad (4-4)$$

$\delta 2\theta$: 積分幅 (ラジアン単位)

θ_0 : 回折ピークが最大になる位置

λ : X線の波長 (CuK α_1)

K : Scherrer定数

L : 結晶粒のサイズ

$e = (\Delta d / d)_{hkl}$: ランダム歪 (格子歪の上限) [4-2]

この式を用いると、いくつかの異なる回折ピークに関して $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0$ を x 軸に、 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ を y 軸にプロットすることで、傾きから L を、y 切辺から e を求めることができる。

4. 3 X線電子分光法 (ESCA) による Sn の膜表面、結晶粒界への偏析量と薄膜／基板界面の解析

X線電子分光法 (ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis) による ITO 薄膜中の Sn 濃度、Sn の結晶粒界や膜表面への偏析量、In, Sn 原子の膜中や膜と基板の界面での化学結合状態などの解析を島津製作所 ESCA 750 を用いて行った。膜中の Sn の濃度は、Ar⁺ のイオンエッチングによって表面から 5 ~ 10 nm エッチングした場所の Sn 3d ピークと In 3d ピークの強度比 (Sn 3d / In 3d) から算出した。膜中、膜と基板の界面の In、Sn の化学結合状態は、In 3d_{3/2, 5/2} と Sn 3d_{3/2, 5/2} のピークをデコンボリュートし、そのコンポーネントピークのケミカルシフトより解析した。Takaki ら [4-4] は、EB 蒸着によって形成された ITO 薄膜に於いて、表面とへき開面 (多結晶のへき開面は、主に結晶粒界だと考えられる) には、膜中に比べてそれぞれ 5.5 倍と 2 倍の Sn が存在することを ESCA と SAM を用いて解析している (図 4-3-1)。本研究でも同様に、EB 蒸着膜、スパッタ膜、HDPE 膜について、Sn の結晶粒界や膜表面への偏析量を、薄膜最表面と 5 ~ 10 nm エッチングした場所の Sn 3d / In 3d 値の比によって評価した。

4. 4 走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による薄膜平面

構造と断面構造の解析

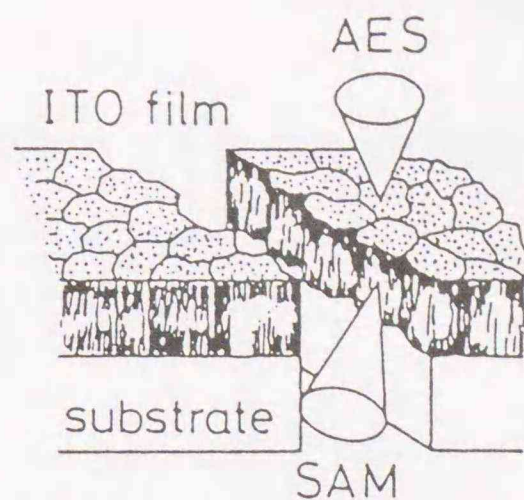
I T O 薄膜表面の結晶粒径、結晶粒の形、表面粗度などのモフォロジーは走査型電子顕微鏡 (S E M : scanning electron microscope) 日立製作所 F E - S E M ; S 8 0 0 , S 9 0 0 を用いて解析した。一般的に、薄膜表面の微細な形態は成膜方法や成膜パラメータによって大きく変化し、薄膜形成中の初期核形成や結晶成長に関する基本的な情報を含んでいる [4-5, 6, 7, 8, 9]。また、表面粗度は、L C D の透明電極として用いる場合の配線用の金属薄膜の付着力を決定する大きな要因であり、E L D の場合 I T O 薄膜の上に積層される絶縁体薄膜に電氣的リークの原因となるピンホールの発生因子を決定するなど、実用面でも重要な要因である。

薄膜の平面、断面の局所的な微細構造は透過型電子顕微鏡 (T E M : transmission electron microscopy) P h i l i p s 4 2 0 (加速電圧 : 1 2 0 k V) と格子直視型高分解能透過型電子顕微鏡 (H R E M : high resolution electron microscopy) 日本電子 2 0 1 0 (加速電圧 : 2 0 0 k V) を用いて行った。平面、断面のサンプルは、ガラス基板の裏側から、1 0 ~ 2 0 μ m 程度の厚さになるまで機械的に研磨しその後 A r のイオンミル (5 k V, 1 m A) を用いて作成した。イオンミルでの研磨中は、温度上昇による I T O 薄膜中の欠陥の緩和などを抑制するため、液体窒素に浸したコールドフィンガーにサンプルを接触させながら行った。断面観察用のサンプルは、電子線によるチャージアップを避けるため薄いアモルファスカーボン膜をサンプル表面に成膜した。

参考文献

- [4-1] P. Blood and J. W. Orton, "Electrical Characterization of

- Semiconductors: Majority Carriers and Electron States", (Academic Press Limited, London, 1992).
- [4-2] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed. (Wiley, New York, 1974).
- [4-3] "X線回折の手引き" 改訂第4版、理學電機(株)(1986).
- [4-4] S. Takaki, K. Matsumoto and K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 919.
- [4-5] B. W. Sheldon, R. E. Boekenhauer, J. Rankin, R. Csencsits, Y. Shigesato and Matthew W. Jacobson, Submitted to J. Mater. Res. (1993).
- [4-6] J. Rankin, Y. Shigesato, R. E. Boekenhauer, R. Csencsits, D. C. Paine and B. W. Sheldon, Mater. Res. Soc. Proc. Vol.270 Pittsburgh, PA, (1992) 317.
- [4-7] J. Rankin, B. W. Sheldon, R. E. Boekenhauer, R. Csencsits, Y. Shigesato and M. W. Jacobson, Submitted to J. Appl. Phys. (1993).
- [4-8] B. W. Sheldon, R. Csencsits, J. Rankin, R. E. Boekenhauer and Y. Shigesato, Submitted to J. Appl. Phys. on July (1993).
- [4-9] B. W. Sheldon, R. E. Boekenhauer, Y. Shigesato and J. Rankin, Proc. of Third International Symposium on Diamond Materials, (Symposium Volume 93-17, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ 1993).



Schematic diagram of AES and SAM analysis.

Sn/In ratio in ITO films measured by AES and SAM

Sample	AES for 1000 Å film			SAM for 1 μm film		
	Top surface	Inside	Top/In.	Fractured surface	Inside	F.S./In
EEIP	0.24	0.08	3.00	0.08	0.06	1.33
EB	0.44	0.08	5.50	0.14	0.07	2.00

図4-3-1 Takaki ら [4-4] による、ESCA、SAMを用いたSnの偏析量解析の概念図。

第5章 DCマグネトロンスパッタ法によって成膜したITO薄膜の構造と電気特性

5.1 はじめに

酸化物ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法は、第3章で解説した様にITO薄膜の成膜プロセスとして①真空蒸着法と比較して大面積への均一な成膜に極めて有利である、②RFスパッタ法と比較して、大面積カソードでの放電やインライン装置内の複数カソードでの放電が安定しており、プラズマの制御性が良い、③金属ターゲットを用いた反応性スパッタ法と比較して成膜速度が反応ガス圧に対して安定しており、成膜条件幅を広く設定することができる、などの理由で優れている。そのため、現在、フラットパネルディスプレイ用の透明電極基板の生産プロセスとしては、ほとんどの成膜法が採用されている。ただし、比抵抗値は、生産レベルでは $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度に限界があり、LCDやECWの表示品位の向上（高精彩化）や大面積化のためには、さらなる低比抵抗値が望まれている[5-1,2]。

スパッタ法による成膜プロセス中では、①カソード（ターゲット）に衝突するイオン（ Ar^+ ）が、衝突直前にカソード表面から放出された2次電子を受取り中性化され、カソードとの衝突後に反跳し、電場の影響を受けずに薄膜成長中の基板に降り注ぐ（高エネルギー中性粒子： Ar^0 ）[5-3]、②ターゲットからたたき出された酸素の負イオンがカソード近傍のシース領域の電場に加速されて基板方向に飛来する（高エネルギー負イオン： O^- ）[5-4,5]、などのイオン衝撃を受けながら核形成や結晶成長が行われる。そのため、真空蒸着プロセスとはまったく異なる結晶性や多結晶構造を持つITO薄膜が形成される。

本章では、ITO薄膜の構造や電気特性の再現性を支配する大きな要因であると思

われる水分圧の影響を調べ（チャンバー内の背圧は殆ど水分圧である）[5-6]、次にスパッタ法によって成膜されたITO薄膜の構造が、他の成膜方法による膜と比較してどのような特徴をもっているのかの解析を行い[5-7]、それと関連して考案される低比抵抗スパッタ膜の成膜プロセスの研究[5-8]とその膜の微細構造に関する解析結果を解説する[5-9]。

5. 2 成膜中の水分圧が与えるITO薄膜の構造、電気特性への影響

5. 2. 1 電気特性への影響

ITO薄膜の成膜プロセスにおいて、成膜ガス（Ar, O₂）を導入する直前のチャンバー内のガス圧（背圧）は、ほとんどが水分圧であることが4重極質量分析計によって確認されている[5-6]。この水分圧は、膜の物性の再現性に大きな影響を持っている可能性があるので、DCマグネトロンスパッタプロセス中に微量の水蒸気を導入し、成膜中の水分圧がITO薄膜の構造や電気特性にどのような影響を与えるのかを調べた。

水分圧（ P_{H_2O} ）が低い条件（ 3.4×10^{-6} 、 2.6×10^{-6} Torr）と高い条件（ 2.5×10^{-5} 、 1.7×10^{-5} Torr）でDCスパッタ法による成膜を行った。成膜時の全圧はいずれの場合も 7×10^{-3} Torr、ガス組成はAr-O₂（O₂: 1%）であり、0.6、1.8 kWの2つの異なるDCパワーで成膜を行った。それぞれの膜の電気特性の測定結果を表5-2-1に示す。この表からも明らかなように、水分圧の増加によって、キャリア密度（ n ）は僅かに増加するものの移動度（ μ ）が大幅に減少し、比抵抗（ ρ ）は増加した。この様に、成膜中の水分圧はITO薄膜の電気特性に大きな影響を持っているので、成膜時の背圧やガス組成

を質量分析計等により厳密にモニターし、制御することが、膜質の再現性のためには重要である。

5. 2. 2 薄膜構造と薄膜／基板界面への影響

成膜プロセス中の P_{H_2O} が ITO 薄膜の電気特性に大きな影響を与えるメカニズムを考察するため、 P_{H_2O} の増加による薄膜構造の変化を SEM、X線回折、ESCA を用いて解析した。

SEM により、薄膜表面のモフォロジーに与える影響を調べた結果を図 5-2-1 に示す。 P_{H_2O} が $3.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で形成された膜は、結晶粒（サブグレイン）サイズが $10 \sim 30 \text{ nm}$ で、これらの結晶粒は結晶配向が良く揃っている直径 $200 \sim 300 \text{ nm}$ の結晶粒領域を形成している。この様なサブストラクチャーをもつ多結晶構造はスパッタ法や ARE 法で作成された ITO 薄膜が一般的にもつ構造で [5-7, 8, 9]、この構造に関する詳しい解析結果は、本章 5. 5 にて解説する。一方、 P_{H_2O} が $2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の膜は、この様なサブストラクチャーは完全になくなり、直径が $200 \sim 500 \text{ nm}$ の結晶粒からなる多結晶構造をしており、通常のスパッタ膜とはまったく異なる表面形状を示している。

これらの膜の結晶粒の配向や均一歪（格子定数がバルクの値に比べて何%伸縮しているか）を求めるために、X線回折による解析を行った。図 5-2-2, 3（スパッタパワーはそれぞれ 0.6, 1.8 kW、いずれも通常の $\theta-2\theta$ スキャン法による）からも明かな様に、 P_{H_2O} が増加すると (222) ピークが非常に強くなり、他のピークが消失している。この様な強い $\langle 111 \rangle$ 配向が、膜成長のどの段階で生じているのかを調べるために、 10 nm 以下の薄い膜厚の ITO 薄膜を異なる P_{H_2O} で作成し、X線の入射角 α を 1° に固定し 2θ のみをスキャンする薄膜用光学系 [5

-10] を用いて解析した。この方法では、膜厚が10 nm程度の薄い多結晶膜の結晶化度や結晶粒配向の傾向を見積ることが出来る。図5-2-4(a)、(b)は厚さ130~140 nmの膜(図5-2-2と同じ膜)の、(c)、(d)は厚さ10 nmの薄い膜の薄膜用光学系によるX線回折の測定結果である。これらのX線回折パターンから明かなように、高 P_{H_2O} 膜に特徴的な $\langle 111 \rangle$ 配向は、膜形成の初期に決定されていると考えられる。均一歪は、まず、スパッタパワーに大きく依存しており、パワーの増加に従い増加している。これは、スパッタ電圧が高くなるとスパッタプロセス中の高エネルギー粒子の薄膜への衝突エネルギーが大きくなるためである(均一歪のスパッタ電圧依存性に関しては本章5.4にて詳細に検討する)。

スパッタパワーが一定の場合は、 P_{H_2O} が高い膜の均一歪は低 P_{H_2O} 膜に比べて若干小さな値を示している(表5-2-1)。高 P_{H_2O} 膜のキャリア密度の若干の増加は、この僅かな結晶性の向上に起因している可能性がある(結晶性とキャリア密度の相関に関しては、本章5.3にて検討する)。

P_{H_2O} が薄膜形成の初期(初期核形成時)に膜構造に与えた影響を調べるため、ITO薄膜とガラス基板の界面の解析を、 Ar^+ のスパッタリングによるエッチングを併用したESCAを用いて行った。異なる P_{H_2O} で形成された膜に関しての、薄膜中(薄膜表面から5~10 nmイオンエッチングした場所)と薄膜/基板界面の $In 3d_{3/2,5/2}$ 、 $Sn 3d_{3/2,5/2}$ 軌道のXPSスペクトルを図5-2-5に示す。薄膜中からのスペクトルは P_{H_2O} の高低に関わらずまったく同じで、 $In-O$ 、 $Sn-O$ の化学結合状態を示しており、その他の化学結合を表すケミカルシフトをもつピークやショルダーは存在しない。しかし、薄膜/基板界面からのスペクトルには、それぞれ高エネルギー側にショルダー(或いはもう一つのピーク)が存在し、高 P_{H_2O} 膜はそのピーク強度が非常に強い。これらのピークを解析するために、 $In 3d$ スペクトルに関してデコンボリューションを行い、新しいピークのケミカルシフトの大きさとシグナル強度を見積った(図5-2-6)。この図から明かな様に、新しい

ピークは $\text{In}-\text{OH}$ 結合に起因するものであり、 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加に従って大幅に増加している。ガラス基板表面 (SiO_2) には通常多くの水分子 (或いは水酸基) が化学吸着しており [5-11]、これらの $\text{O}-\text{H}$ 基の中には、 300°C でも安定に化学吸着されているものがあることが報告されている [5-12]。 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加による薄膜／ガラス基板界面の $\text{In}-\text{OH}$ 結合の増加は、この様なガラス基板表面に化学吸着している水分子の増加によるものと考えられる。

これらの結果を総合すると、 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加によるITO薄膜の構造変化は、ガラス基板表面の化学吸着水の増加により初期核形成状態が変化し、結晶粒は膜厚が非常に薄い時から特徴的な $\langle 111 \rangle$ 配向を示している。この配向は 150 nm 程度の膜厚になっても顕著に残っており、初期核形成が膜構造全体に大きな影響をもっている。

移動度が減少するメカニズムは明かではないが、この様な多結晶構造の大きな変化が影響しているものと考えられる。

5. 3 多重成膜したITO薄膜の構造と電気特性

5. 3. 1 電気特性の膜厚依存性

DC マグネトロンスパッタ法によるITO薄膜の構造的な特徴と低比抵抗化の可能性を調べるため、第3章3. 2で解説したインライン型スパッタ装置を用いて膜厚が $100 \sim 800\text{ nm}$ (それぞれ成膜回数が1パス～8パスに相当しており、パス間は大気にさらされている) のITO膜を作成し、その電気特性と構造の膜厚依存性を解析した。

図5-3-1に電気特性の膜厚 (成膜の積層回数) 依存性を示す。膜厚が 100 nm から 800 nm に増加すると、比抵抗は 1.92×10^{-4} から 1.46×10^{-4}

$4\Omega\text{cm}$ に減少した。移動度は膜厚によらずほぼ一定であり、この比抵抗の減少はキャリア密度が 7.4×10^{20} から $10.1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ に増加したためである。

5. 3. 2 ITO粉末の解析

様々な成膜方法、成膜パラメータで形成されたITO薄膜のX線回折パターンを解析するときの参照データとして、 In_2O_3 格子中へのSnの固溶が格子定数に与える影響を調べるため、 In_2O_3 粉末とITO粉末のX線回折を測定した(図5-3-2)。

ITO粉末は、10wt%の SnO_2 粉末と In_2O_3 粉末をボールミルで混合した後 1500°C で1時間焼結したもので、メスバウワースペクトロメトリ(conversion electron and transmission Mossbauer spectrometry)によって、すべてのSn原子は4価でありかつ In_2O_3 格子に固溶しており、 SnO_2 や2価、0価(金属)のSn原子は存在していないことを確認している[5-13]。また、ITO粉末のX線回折パターンは In_2O_3 のビックスバイト構造を示しており、 SnO_2 の回折ピークはまったく存在しなかった。さらに、このITO粉末は、 SnO_2 粉末はまったく溶解しない6NのHCl溶液に完全に溶解することも確認できた。比較するための純粋な In_2O_3 粉末も同じ温度、時間で焼成した。図5-3-2に示されているように、(222)、(400)、(440)、(622)面のITO粉末の回折ピークのすべてが In_2O_3 粉末に比べて 2θ の低角度側にシフトしており、このシフト量は0.18%の格子定数の伸びを表している。3価のInと4価のSnのイオン半径はそれぞれ0.081と0.071nmであり[5-14]、Snイオンの方が小さいので、ITO粉末中のかなりの割合のSn原子が格子間原子として存在していると考えられる[5-7]。

5. 3. 3 膜の結晶性、Sn偏析の膜厚依存性

ITO粉末と、スパッタ法、並びにEB蒸着法で作成した厚さ200nmのITO薄膜の(222)、(400)面のX線回折ピーク(通常の $\theta-2\theta$ 法で測定)を図5-3-3に示す。この図から明らかな様に、スパッタ膜の回折ピークはITO粉末やEB膜と比較して、ピーク位置が 2θ の低角度側へシフトし、ピークの半値幅はブロードになっている。一般的に、ピーク位置の低角度側へのシフトは膜厚方向(薄膜の表面に垂直方向)の格子定数(LP: lattice parameter)の伸びを表しており、内部応力(intrinsic stress)や熱応力(thermal stress)によって生じる均一歪(US: uniform strain)に起因する。また、ピークがブロードになるのは、結晶粒サイズが小さいことと、ランダム歪(RS: random strain)による[5-15]。

In_2O_3 粉末、ITO粉末、スパッタ膜、EB蒸着膜の格子定数と均一歪を表5-3-1に記す。この様に、10wt%のSnの固溶による均一歪は高々0.18%であるのに対してスパッタ膜の格子定数は1%近くも膜厚方向にのびている。

熱応力による均一歪は、薄膜と基板の熱膨張係数が大きく異なる場合に、薄膜の温度を成膜中の基板温度から室温に下げたときの、バイメタル効果により基板から薄膜へかかる応力による歪である。この熱歪 S_{th} は、次式(5-1)で表される。

$$S_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) (T_s - T_r) \quad (5-1)$$

ここで、 α_f 、 α_s はそれぞれ薄膜と基板の熱膨張係数で、 T_s は成膜中の基板温度、 T_r は室温を表す。また、 S_{th} の値が正の場合、伸びを表す。 In_2O_3 とソーダライムガラスの熱膨張係数は、それぞれ $7.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [5-16] と $9.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [5-17] なので、 S_{th} は-0.076%となる。これは、薄膜表面と平行な

方向の歪なので、膜厚方向への熱歪の寄与はポアッソン比をかけることによって求めることができるが、ITO薄膜の0.5~1%もの均一歪と比べると極めて小さい値である。この様に、ITO薄膜の均一歪は、Snの固溶や熱応力によるものよりも、主として結晶学的な欠陥（格子間原子型の欠陥やAr原子の格子中への取り込みなど）に起因していると考えられる。

スパッタ膜とEB蒸着膜の均一歪の膜厚依存性を図5-3-4に示す。膜厚が100nmでは、どちらの薄膜も1%程度の大きな均一歪を示しているが、膜厚の増加とともにこの歪は緩和した。EB蒸着膜の均一歪は200nm程度の膜厚に成長するまでに急激に減少し、250nmでは0.2%程度と、ITO粉末と同じ程度（Snの固溶のみによって歪む程度）になる。一方、スパッタ膜の場合は、膜厚の増加に従って均一歪は減少するものの、その緩和の仕方は小さく、760nmの膜厚でも0.6%程度の歪が残っている。これらの、スパッタ膜とEB蒸着膜の成長に伴う均一歪の緩和過程の相違が生じるのは、スパッタプロセス中には、EB蒸着プロセスには存在しない高エネルギー粒子（高エネルギー中性粒子：Ar⁰、並びに負イオン：O⁻；本章5.1参照）が存在し、これらの粒子に衝突されながら薄膜が成長しているためであろうと考えられる。膜厚の増加による均一歪の減少はWのスパッタ薄膜などについてすでに報告されている[5-18]。

X線回折ピークのプロファイルをさらに詳細に解析するために、第4章4.3で解説した積分幅法を用いてランダム歪と膜厚方向の結晶粒径の評価を行った。図5-3-5は膜厚の異なるスパッタ膜とEB蒸着膜に関して、(222)、(400)、(440)、(622)面の回折ピークの $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0$ 値をx軸に、 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ 値をy軸にプロットしたものである（直線は最小2乗法によって決定した）。スパッタ膜はEB蒸着膜に比べて、この直線からのばらつきが大きく、標準偏差は7.3~9.3 $\times 10^{-5}$ と大きい値であったが、これはスパッタ膜は結晶粒の優先配向の程度が大きいので結晶粒の基板に対する方位によって歪の入りにばら

つきが生じているためであろう。EB蒸着膜では、直線からの標準偏差は $0.7 \sim 2.0 \times 10^{-5}$ であり、かなり良くフィットしている。この図より決定した結晶粒径とランダム歪(RS)の値を表5-3-2に記す。この様にランダム歪はEB蒸着膜よりスパッタ膜の方が大きく、また膜厚の増加に従って減少する傾向があり、均一歪の大きさと正の相関関係がある。これは、格子の伸びが大きくなると、そのばらつき具合も大きくなることを意味しており、均一歪が結晶性(結晶学的な欠陥密度)を反映していることを、裏付けている。

膜厚の増加に従って結晶粒界、膜表面へのSnの偏析量がどの様に変化するのかを調べるため、ESCAによる解析を行った(表5-3-3; 解析方法に関しては第4章4.3参照)。この結果によるとEB蒸着膜は膜中に比べて膜の最表面には3倍近い量のSnが存在しているが、スパッタ膜では2倍程度でありSnの偏析量はEB蒸着膜よりも少ない。スパッタプロセスのターゲットの SnO_2 濃度は10wt%であるのに対して、EB蒸着の原料では5wt%(どちらも、それぞれのプロセスで低比抵抗膜を得るために最適化した濃度)と小さいので、スパッタプロセスに於ける偏析せずに膜内へ取り込まれるSnの量は、EB蒸着膜と比較してかなり大きいと考えられる。また、スパッタ膜では、膜厚が増加してもSnの偏析量はほとんど変化しない。よって、膜厚の増加によるキャリア密度の増加は、Snの固溶度の増加によるものだとは考えられない。

これらの結果を総合すると、ITOスパッタ膜の膜厚の増加に伴うキャリア密度の増加は、薄膜を形成している結晶粒の結晶性が向上したため、ドナーを捕獲する格子欠陥が減少し、電氣的に活性なドナーサイト($[\text{Sn}^{\cdot}]$ 、或いは $[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$)の密度が大きくなったことに起因すると考えられる。結晶性の向上によりキャリア密度が増加することは、アモルファスの膜の結晶化に伴うキャリア密度の増加からも顕著である(第6章6.3参照)。移動度に関しては、膜厚増加に関わらずほとんど一定であったが、キャリア密度の増加に従ってイオン化不純物散乱中心は増加しているは

ずなので、それに見合った量の中性不純物散乱中心は減少していると考えられる（ITO 薄膜中の電子の散乱メカニズムに関しては、第8章7.5参照）。

5.4 低電圧スパッタリングによって形成した低比抵抗ITO薄膜の構造と電気特性

5.4.1 ターゲット磁場強度の増加によるDC放電の低電圧化（発光分光によるDCマグネトロンプラズマの診断）

本章5.2で行ってきた議論より明らかな様に、ITOスパッタ膜はEB蒸着膜と比較してSnの膜表面への偏析量は減少しているものの、成膜プロセス中に存在している高エネルギー粒子の衝撃のため、薄膜を形成している結晶粒の結晶性は低い。従来のスパッタ法によるITO薄膜の低比抵抗化は、 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度に限界があるのだが、これは結晶粒中に生成された格子欠陥にドナーがトラップされるため、電氣的に活性な $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ や $[\text{Sn}^{\bullet}]$ などのドナーサイトの密度に限界があるためだと考えられる。

1990年にIshibashiらは、ITOスパッタ薄膜の比抵抗はスパッタ電圧に大きく依存し、プラズマインピーダンスを下げることによりスパッタ電圧を下げると、それに伴って比抵抗が減少することを報告した[5-19]。本研究では、カソードの磁場強度を強くすることにより、DCマグネトロンプラズマの密度を上げ、成膜速度（成膜速度はスパッタパワーと、ほぼ比例関係にある）を落とさずに、スパッタ電圧を下げる試みを行った[5-8]。

第3章3.2で解説したインライン型スパッタ装置で、ターゲット表面の磁場強度（ガウス：G）を140G（通常の磁場強度）から350G、480Gと増加させる

と、電流を2.7 Aと一定に保ちながらスパッタ電圧を540 Vから330 Vに低下することが出来た(表5-4-1)。カソードの磁場強度がプラズマパラメータに与える影響を調べるために、プラズマ発光モニタリングによってプラズマ診断を行った。スパッタパワーを1300 Wと一定に保ち、カソード近傍のプラズマ発光分光を行った(プラズマ発光モニタリングの原理と測定方法の詳細は付録A. 1参照)結果を図5-4-1に示す。この様に、300~1000 nmの範囲に多くのピークが測定されたが、これらの強度の強いピークの殆どは Ar^* や In^* の中性ラジカルの発光と同定することができる(表A-1参照)。この図から明かな様に、磁場強度の増加によって、殆どすべての発光ピークの強度が増加している。ただし、 In^* の発光強度と比較して、 Ar^* の発光強度は増加の仕方が大きく、また、発光波長の異なる Ar^* の発光線の相対強度も若干変化している。異なる磁場強度での2つの波長の Ar^* 発光強度(419.9nm, 750.4nm)のスパッタパワー依存性を図5-4-2に示す。すべての発光線の強度は、スパッタパワーの増加に従って増加しており、スパッタパワーが一定の場合は磁場強度の増加に従って増加する。発光線の強度は、電子のエネルギー分布関数 $n(E_e)$ が大きく変化しない場合、発光種の空間密度(Ar^* の場合は Ar の分圧に相当し、この場合は一定)と電子の空間密度(その場所のスパッタ電流密度に相当する)の積に比例するので、スパッタパワーが一定であるにも関わらず、磁場強度が140 Gから350 G、480 Gに増加することによってプラズマ密度が増加していることが解る。

さらに、異なる励起エネルギーの Ar^* の発光線の強度比より、プラズマの電子温度(電子の運動エネルギーの平均)の変化を定性的に見積もった。これは、(高励起線の発光強度)/(低励起線の発光強度)の比が定性的に電子温度を反映することを利用したもので(付録A-1-2参照)、 $Ar(419.9nm)/Ar(750.4nm)$ 、 $Ar(549.6nm)/Ar(750.4nm)$ 、 $Ar(549.6nm)/Ar(419.9nm)$ の強度比を用いた(それぞれの発光の励起過程は表5-4-2参照)。スパッタパワーが130

0 Wと一定の場合の、これらの発光強度比の磁場強度依存性を図5-4-3に示す。

この図から明らかな様に、磁場強度の増加に従って電子温度も上昇している。第3章3.2で解説したように、マグネトロンスパッタプロセスでは、カソード近傍の電子は磁場の強さBに応じて決まるラーモア (Larmor) 半径 $r_L = m_e v / e B$ を半径とする円運動と直線運動を合成した、トロコイダル運動を行い、電極の近くに閉じこめられている (m_e , v はそれぞれ電子の質量と速度)。Bの増加に伴い、この r_L は小さくなるため、電子はより強く磁場にトラップされ、空間中のガス原子 (分子) との衝突頻度が増加し、また、電子がカソードのシース領域の電界から受け取ることのできるエネルギーも増加する。これらの結果、プラズマ密度と電子温度の両方が増加したのだと考えられる。

5.4.2 低電圧スパッタ膜の電気特性と構造

カソード磁場強度の増加による低電圧スパッタ法によって形成したITO薄膜の電気特性を表5-4-1に示す。スパッタ電圧を540 Vから380~330 Vに低下させることにより、比抵抗は $1.92 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ から $1.34 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ に低下させることが出来た。このとき、移動度は殆ど変化せず、キャリア密度が 7.5×10^{20} から $10.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に増加している。スパッタ電圧の低下に伴う膜構造の変化を調べるため、SEM、X線回折、ESCAによる解析を行った。

異なるスパッタ電圧で形成した膜のSEM像を図5-4-4に示す。これらの像を見る限りでは、どの膜もサブストラクチャーを有する典型的なスパッタ膜の多結晶構造 (本章5.2, 5.5参照) のモフォロジーを示しており、結晶粒 (サブグレイン) 径やそれらが形成している結晶粒領域のサイズには殆ど変化が見られない。

これらの膜のX線回折パターンを図5-4-5に示す。どの膜も、ASTMカー

ドの無配向粉末の回折ピークの強度比と比較すると、(400)ピークが他のピークに比べて強く、また、スパッタ電圧が低下するとこの〈100〉配向が強くなっており(表5-4-1)、この傾向は成膜中の基板温度が上昇した場合の配向の変化と傾向が同じである。さらに、この配向している結晶粒の結晶性を評価するため、ステップ幅の細かいステップスキャンを行い(測定条件は第4章4.3参照)均一歪を求めた(図5-4-6)。この図から解るように、スパッタ電圧が下がると 2θ の低角度側へのシフトの大きさは小さくなり、これは1.23%から1.07%への均一歪の減少に対応している。この均一歪の変化は、スパッタ成膜プロセス中にカソードで加速され基板に衝突する高エネルギー粒子(Ar^+ 、 O^+)のエネルギーが減少したので、結晶粒の結晶性が向上した(欠陥密度が低下した)ためだと考えられる。

ESCAによるSnの偏析を調べた結果を表5-4-1に示す。スパッタ電圧が540Vから330Vに低下するのに従って、膜表面のSnの偏析量は膜中と比較して1.8倍から2.8倍に増加している。これは、スパッタ電圧が低下すると薄膜の成長中に薄膜表面に衝突する高エネルギー粒子のエネルギーが低下するので、結晶成長がより穏やかに行われる(薄膜表面でのダイナミックミキシング効果なども小さくなる)ために不純物の取り込みが減少するのであろう。これより、低電圧スパッタによってキャリア密度が増加したのは、結晶粒中へのSnの取り込みが増えたためではないことが判明した。

これらの結果を総合すると、プラズマインピーダンスを下げることによる低電圧スパッタ法で比抵抗が低下したのは、高エネルギー粒子の衝突エネルギーの減少により結晶粒の結晶性が向上したため、多重成膜したITO膜と同様に格子欠陥にトラップされるドナーが減少し電氣的に活性なドナーサイトが増加した結果、キャリア密度が増加したためと考えられる。移動度には大きな変化は観測されなかったが、これに関しては第7章7.5にて考察する。

5. 4. 3 T R I Mによる高エネルギー粒子衝突が与える膜へのダメージの モンテカルロシミュレーション

薄膜の成長過程である程度のエネルギーを持つ粒子が薄膜表面に照射された場合、核形成密度の増加、膜表面原子の移動度の増加、飛来粒子の膜内への打ち込み効果とそれに伴う均一歪の発生などの多くの効果が報告されている [5-17, 20]。ここでは、本章にて考察を行ってきた、スパッタプロセス中に特徴的に存在している高エネルギー中性粒子 ($A r^0$) や高エネルギー負イオン (O^-) の膜への打ち込み効果と膜の結晶性を低下させる効果を見積もるために、T R I M-91 (The T R a n s p o r t o f I o n s i n M a t e r ' 91) イオン注入プログラムを用いてシミュレーションを行った。

T R I M-91はZ i e g l e rらによって開発された2体衝突近似に基づくモンテカルロシミュレーションソフトで [5-21]、熱的、或いはダイナミックなアニーリングの効果は含まれていない。通常、数k e V以上のエネルギーでのイオン注入のシミュレーションに使用されているが、50 e V程度の低エネルギーのイオン衝撃に関しても有効であり、イオンアシスト成膜プロセスなどにも適応できることが報告されている [5-22]。A r、Oイオンに関して、I T Oへの注入エネルギーが100、300、600 e Vでのイオンの平均静止位置 (射影飛程: projected range) とその標準偏差 (range straggling) を計算した結果を表5-4-3に示す。A r、Oの打ち込みエネルギーが600 e Vから100 e Vに低下すると、打ち込み深さはそれぞれ1.6、2.1 n mから0.7、0.9 n mと浅くなり、これはI n₂O₃の格子定数よりも小さな値になった。これらのイオン打ち込みが薄膜表面近傍に与えるダメージ (即ち薄膜構成原子の変位量) の深さ分布の計算結果を図5-4-7に示す。

この図が示す様にこれらのレンジのイオンエネルギーの減少によって薄膜構成原子の変位量は著しく減少し、深さ方向の分布も浅くなっている。スパッタプロセス中

の高エネルギー粒子は、どちらもカソードシース領域で加速されたもので、そのエネルギーはカソード電圧によって決定されている。これらの計算結果より、スパッタ電圧の低下によるITO薄膜の結晶性の向上は、ガス粒子の打ち込み量と深さが減少し、それが引き起こす薄膜へのダメージが減少する為であろうと考えられる。

5. 5 TEMによる平面、断面構造の解析と薄膜成長モデル

5. 5. 1 ITO薄膜平面微細構造の解析

これまで述べて来たように、ITO多結晶薄膜の微細構造は表面粗度などの実用的に重要なファクターだけではなく、比抵抗などの電気特性にも密接な関係を有しているので、より詳細な微細構造の解析を行い薄膜形成プロセスとの相関を調べた。DCマグネトロンスパッタ法で形成した200nm程度の膜厚のITO薄膜と、同程度の膜厚のEB蒸着膜、HDPE膜のFE-SEM像を図5-5-1に示す。スパッタ膜では、粒径が30~50nmの結晶粒（サブグレイン）が観測され、これらの結晶粒が配向（結晶方位）の揃っている200~350nmの結晶粒領域を形成している。同様のサブストラクチャーはHDPE膜にもみられ、一つ一つの結晶粒の晶癖を反映していると思われる表面形状より、一つのドメイン内のサブグレインの配向が良く一致していることがわかる。EB蒸着膜は粒径が50~150nmの結晶粒からなる単純な多結晶構造でスパッタ膜やHDPE膜で観測されたようなサブストラクチャーはまったくみられない。

ITOスパッタ薄膜のサブストラクチャーの微細構造を明らかにするため、HREMによる平面構造の解析を行った。HREM格子像を図5-5-2に示す。この像では、 In_2O_3 ピクスバイト立方晶の格子像が観測されており、結晶粒領域の境

界がL A B (large angle boundaries) であることが確認できる。一つの結晶粒領域内の格子像を詳しく観察すると、僅かに結晶方位が傾いている（或いは位相がずれている）小傾角粒界（或いはAnti-phase boundary）の存在を確認することができる。この小傾角粒界（S A B : small angle boundary）に囲まれた結晶粒のサイズはS E Mで観察されたサブグレインのサイズと対応しているので、このS A Bがサブグレインの粒界（S G B : subgrain boundary）であると考えられる。

5. 5. 2 I T O 薄膜断面構造の解析

I T O スパッタ薄膜の成長過程を観察するため、T E Mによる薄膜の断面解析を行った。本章5-3で検討した、インラインスパッタ装置を用いた5パスの多重成膜によるI T O 薄膜（膜厚は約500nm）の断面T E M像を図5-5-3に示す。この断面像は、成膜パス間（約100nmの成膜間）に大気にさらされているにもかかわらず、結晶粒（5. 5. 1で解析した”結晶粒領域”に当たる）が連続的な柱状に成長していることがわかる。この像では、柱状の結晶粒界はL A Bであり、試料が十分に薄くないため、サブストラクチャーははっきりと確認できていない。一般的に、スパッタ法で成膜された薄膜の断面構造は、Th o n t o nによる融点で規格化された成膜時の基板温度（ $T_{\text{substrate}}/T_{\text{melting}}$ ）と成膜ガス圧をパラメータとするゾーンモデルで説明することが可能である[5-17,20,23]。即ち、斜影効果（shadowing effect）、基板上に飛来した粒子の移動度（表面拡散）、バルクの移動度（自己拡散）、脱着（desorption）などの融点と密接な関係を持つ効果でスパッタ薄膜の微細構造が決まるため、融点規格化温度により4つの基本的なゾーンが決定されるというモデルで、多くのスパッタ法による金属薄膜の微細構造がこのモデルで説明されている。I n ₂ O ₃ の場合、基板温度の400℃は約0. 35 T_{melting} なので、

Thont onモデルのゾーンTからゾーンIIの領域に相当する。この領域は自己拡散、表面拡散が盛んになり始め、結晶粒界の移動もある程度可能になるため、粒界が整理されて基板から表面に突き抜ける粒界が増え、その結果柱状構造が現れてくるとされている。これらの特徴はITO薄膜の断面構造にはっきりとみられるものなので、この酸化物薄膜の系においてもThont onモデルが成り立っていると結論できる。

これらの薄膜の成長に伴う結晶粒配向の変化を調べるために、(400)と(222)のX線回折ピークの強度比を膜厚の関数として図5-5-4(a)にプロットした。参考のためEB蒸着膜についての同様の結果を図5-5-4(b)に示す。スパッタ膜は強く<100>配向しており、膜成長に伴ってさらにその配向は強くなっている。一方、EB蒸着膜は弱い<111>配向を示し、その配向は膜厚が増加すると徐々に強くなっている。図5-5-5に、スパッタ多重成膜(5パス)によるITO薄膜断面の明視野/暗視野ペアのTEM像を示す。明視野像では図5-5-3と同じく結晶粒領域が柱状に成長している様子が再確認できる。これに対応している、 $g = 440$ の回折線で結像した暗視野像から、結晶粒は基板表面から膜表面まで<400>と平行な方向へ成長しており、その幅は膜表面に近づく程広がっていることがわかる。これは、膜成長に伴って<100>配向が強くなっていたX線回折の結晶粒配向の解析結果と対応している。

5. 5. 3 EB蒸着法、スパッタ法、HDPE法によるITO薄膜の成長モデル

これらの解析結果より考察したスパッタ膜、EB蒸着膜、HDPE膜の断面構造モデルの模式図を図5-5-6に示す。スパッタリングプロセスでは系内にいくつかの種類の高エネルギー粒子が存在しており、それらの基板への打ち込み効果によって

基板表面に多くの点欠陥を生成するため、吸着サイトが増加し初期核形成が促進される[5-20]。そのため、スパッタ膜はEB蒸着膜と比較して一般的に初期核形成密度が高く結晶粒径は小さい。しかし、ある程度以上の膜厚になればITOスパッタ膜では結晶粒は非常に強い〈100〉配向しているので、核形成時に核がランダムに配向しているとする、それらの核の中で〈100〉配向している結晶粒のみが卓越して結晶成長している。そのため、膜表面と平行方向の結晶粒径（この場合はドメインのサイズ）は核形成密度が大きいものにも関わらず、EB蒸着膜よりも大きくなっていると考えられる。第6章6.2で示すように、HDPE膜も非常に強く〈111〉配向しているため、スパッタ膜と同様に結晶粒領域のサイズはEB蒸着膜の結晶粒径よりも大きくなり得るのであろう（図5-5-1）。

EB蒸着膜にはまったく存在しない結晶粒領域（グレインーサブグレイン）構造がスパッタ膜やHDPE膜に顕著に再現性良く存在する理由を考察するため、それぞれのITO成膜プロセス中に基板に照射するガス原子、分子（ Ar^+ 、 O_2^+ 、 O^+ など）と膜構成原子、分子（ In^+ 、 InO_x^+ など）のエネルギーを表5-5-1にまとめた。これらのサブストラクチャーはSnをドーピングしていない純粋な In_2O_3 のスパッタ膜でも同様に存在するので、不純物（Sn）ドーピングに起因するものではないことは確認できている。EB蒸着プロセスではガスや金属粒子はイオン化されていないため、成膜中の基板を照射するガス分子（ O_2 ）のエネルギーは殆ど無く、薄膜構成原子（金属粒子）はハースでの蒸発温度に相当する $kT_v = 0.2 \sim 0.3 \text{ eV}$ の運動エネルギーしか持っていない。一方スパッタリングプロセスではカソードシースで加速された高エネルギー中性粒子（イオンが加速された後中性化された）と負イオンが存在しており、スパッタリング電圧に相当するエネルギーを持っている。また、スパッタリング過程でターゲットからたたき出された粒子は $1 \sim 3 \text{ eV}$ のエネルギーを有している[5-3,4,5,24]。HDPEプロセスではアーク放電を利用しているため、金属粒子のイオン化率は50%近くあり、かなりのガス分子もイオン化されてい

る [5-25]。さらに図 3-3-1 に示したプラズマ発生装置で生成されたプラズマは基板近傍まで拡散しており、基板位置でのイオン密度は $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度である [5-26]。プラズマ中では、電子はイオンよりも遙かに移動度が大きいいため正に帯電しており、プラズマポテンシャル (V_p) の電位を有している。ガラス基板はこの場合フローティング状態でありフローティングポテンシャル (V_f) の電位にあるので、ガス分子や金属原子の正イオン、はプラズマから基板に向かって $V_p - V_f$ の電位で加速されている。 $V_p - V_f$ は次式 (5-2) の様に電子温度 (T_e) の関数である [5-24]。

$$V_p - V_f = (k T_e / 2e) \cdot \ln (m_i / 2.3 m_e) \quad (5-2)$$

ここで m_i , m_e はそれぞれイオンと電子の質量である。HDPE 法による ITO の成膜プロセスでは、 $V_p - V_f$ は約 20 V なので、正にイオン化されたガス分子と金属粒子はどちらも 20 eV 程度の運動エネルギーで基板表面に照射されている。

以上の結果を総合すると、数十～数百 eV のイオン照射を受けながら ITO の結晶粒が成長した場合、それぞれの結晶粒領域内にサブストラクチャーが形成されていると考えられる。これは、EEIP 膜 [5-27] やイオンアシステッド EB 蒸着膜などでも同様のサブストラクチャーが形成されていることから裏付けられる。

Window らは、イオンアシステッド EB 蒸着法や、基板への照射イオンを増加させたアンバランスドマグネトロンスパッタ法で作成した Fe, Mo, Nb, Ta, W, Pt, Zr などの高融点金属薄膜の微細構造が塑性変形 (plastic flow) を受けたバルクの金属の微細構造と類似していることから、成膜中のイオン照射は圧縮応力による塑性変形と同様な影響を持っていると結論している。塑性変形を受けた金属中に転位が積み重なることによって小傾角粒界が形成されることはポリゴニゼーションとして周知であるが、この現象が生じるためには転位が十分に運動できる必要があ

る。 In_2O_3 の様な非常に複雑な構造を持つセラミックスにおいてこの様な転位の運動は期待できないので、本研究ではこれとは異なったモデルを考案した。即ち、ITO の結晶粒が結晶成長中に数十～数百 eV のエネルギーのイオン衝撃を受けた場合、結晶の成長面の方位や位相が僅かにずらされることによりサブグレインが形成されたのであろう (図 5-5-6)。

この様に成膜中のイオン照射はそのエネルギーによって ITO 薄膜の微細構造に様々な影響を与える。スパッタプロセスに特徴的な数百～数千 eV の高エネルギーイオンの衝撃は、膜中への打ち込み効果やダメージを与えるため、膜の結晶性を低下させる。一方、数十 eV 程度のエネルギーのイオン衝撃は結晶成長面にパータベシオンを与えるために結晶粒内にサブストラクチャーを形成し、これにより膜のモフォロジーは緻密で平たくなり、表面粗度は低下する。この低エネルギーイオンの照射が膜の電気特性にどのような影響を与えるかに関しては、第 6 章 6.2 にて詳細に議論する。

参考文献

- [5-1] H. Koh, K. Sawada, M. Ohgawara, T. Kuwata, M. Akatsuka and M. Matsuhira, SID Digest of Technical Papers 19 (1988) 53.
- [5-2] T. Kamimori, J. Nagai and M. Mizuhashi, Sol. Energy Mater. 16 (1987) 27.
- [5-3] I. Brodie, L. T. Lamont, Jr. and R. J. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1224.
- [5-4] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 944.

- [5-5] K. Ishibashi, K. Hirata and N. Hosokawa, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1718.
- [5-6] Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui and T. Haranoh, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1993) 814.
- [5-7] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, Appl. Surface Science 48/49 (1991) 269.
- [5-8] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys. 71(7) (1992) 3356.
- [5-9] Y. Shigesato and D. C. Paine, Accepted for publication in Thin Solid Films in 1993.
- [5-10] "X線回折の手引き" 改訂第4版、理学電機(株) (1986) P.96.
- [5-11] K. Klier, J. H. Shen and A. C. Zettlemoyer, J. Phys. Chem. 77 (1973) 1458.
- [5-12] M. L. Hair, J. Non-Cryst. Solids 19 (1975) 299.
- [5-13] K. Nomura, Y. Ujihira, S. Tanaka and K. Matsumoto, Hyperfine Interactions 42 (1988) 1207.
- [5-14] "表面物性工学ハンドブック"、丸善株式会社 (1987).
- [5-15] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed. (Wiley, New York, 1974).
- [5-16] K. D. Kundra and S. Z. Ali, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 543.
- [5-17] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, Thin Solid Films 171 (1989) 5.
- [5-18] R. C. Sun, T. C. Tisone and P. D. Cruzan, J. Appl. Phys. 46 (1975) 112.
- [5-19] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci.

Technol. A 8 (1990) 1403.

[5-20] 金原 繁、"スパッタリング現象" 東京大学出版会 (1985).

[5-21] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", (Pergamon Press, New York, 1985).

[5-22] N. Herbots, O. Vancauwenberghe, O. C. Hellman and Y. C. Joo, Nucl. Instrum. & Methods B59/60 (1991) 326.

[5-23] J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977)239.

[5-24] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes" (Wiley, New York, 1980).

[5-25] S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranoh, SID Dig. Tech. Papers 21 (1990) 1403.

[5-26] K. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, J. Shimizu, Y. Akao and H. Kojima, Thin Solid Films, 226 (1993) 104.

[5-27] S. Takaki, K. Matsumoto and K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 919.

[5-28] B. Window, J. Vac. Sci. Technol. A7(5) (1989) 3036.

[5-29] B. Window, F. Sharples and N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol., A6(4) (1988) 2333.

DC power	P_{H_2O}	Film	ρ	μ	n	Grain		Uniform	
		Thickness				Size*		Strain	
(KW)	(Torr)	(Å)	(Ωcm) $\times 10^{-4}$	(cm^2/Vsec) ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)		(Å)		(%)	
						(222) (400)	(222) (400)	(222) (400)	(222) (400)
0.6	3.4×10^{-6}	1310	2.08	48.6	6.2	200 320		1.31 1.00	
0.6	2.5×10^{-5}	1430	2.53	36.0	6.9	220 ---		0.96 ----	
1.8	2.6×10^{-6}	1200	2.18	45.4	4.9	180 260		1.59 1.21	
1.8	1.7×10^{-5}	920	3.40	31.1	6.6	210 ---		1.10 ----	

* These grain sizes are determined by Sherrer method and are in the direction normal to the film surface.

表5-2-1 異なる水分圧、スパッタ電圧で形成されたITO薄膜の電気特性と構造。

Sample	(222)		(400)	
	LP (Å)	US (%)	LP (Å)	US (%)
In ₂ O ₃ powder	10.118	0	10.118	0
ITO powder	10.136	0.18	10.136	0.18
EB film	10.163	0.44	10.162	0.43
SP film	10.218	0.99	10.193	0.74

表5-3-1 In₂O₃粉末、ITO粉末、EB蒸着膜、スパッタ (SP) 膜の格子定数と均一歪。

Sample	Thickness ($\text{\AA}$)	* Grain size ($\text{\AA}$)	RS (%)	US (%)
EB	1970	963	0.16	0.43
EB	2560	1049	0.15	0.27
EB	4030	1263	0.03	0.24
SP	2160	414	0.26	0.74
SP	7620	442	0.18	0.54

*These values were determined by X-ray diffraction and were in the direction normal to the surface of the films.

表5-3-2 異なる膜厚のEB蒸着膜、スパッタ膜(SP)の結晶粒径、均一歪、ランダム歪。

Sample	Thickness (Å)	ρ ($\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)	n ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	μ (cm^2/Vsec)	Top surface	Inside	Surface /Inside
EB	1970	2.02	8.2	37.8	0.120	0.041	2.93
SP	1140	1.92	7.5	43.0	0.175	0.097	1.80
SP	2160	1.63	9.3	41.1	0.183	0.091	2.01
SP	7620	1.46	10.3	41.3	0.180	0.096	1.88

表5-3-3 異なる膜厚のITOスパッタ膜の電気特性と、ESCAによって解析したSn3d / In3dピーク強度比。 Surface/Insideの値は、薄膜表面のSn偏析量を表す。

Magnetic field: MFS (G)	Sputtering voltage: V_{sp} (V)	Sputtering current (A)	Thick- ness (Å)	Resistivity ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	Carrier density ($\times 10^{20}$ cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Grain size ^a (Å)		Uniform strain (%)		Grain orientation ^b $I(400)/I(222)$	Sn 3d/In 3d		Surface/ Inside
							(222)	(400)	(222)	(400)		Top surface	Inside	
140	540	2.7	1140	1.92	7.48	43.0	256	264	1.39	1.23	2.02	0.175	0.097	1.80
350	380	2.7	1370	1.34	10.5	42.9	218	235	1.35	1.08	3.20	0.186	0.071	2.62
480	330	2.7	1240	1.35	10.3	43.1	215	239	1.41	1.07	3.80	0.209	0.075	2.79

^aThese values were calculated by the Scherrer method (see Ref. 10) using x-ray diffraction peak and were in the direction normal to the surface of the films.

^bThe value for the random orientation by ASTM is 0.33.

表5-4-1 異なるスパッタ電圧で形成されたITO薄膜の電気特性、結晶粒径、均一歪、結晶粒配向、ESCAによるSnの膜表面偏析量。

Wavelength (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)
419.9	$5p(2\frac{1}{2}):14.50$	$4s(1\frac{1}{2})^{\circ}:11.55$
549.6	$6d(3\frac{1}{2})^{\circ}:15.33$	$4p(2\frac{1}{2}):13.08$
750.4	$4p'(\frac{1}{2}):13.48$	$4s'(\frac{1}{2})^{\circ}:11.83$

表5-4-2 $i \rightarrow j$ の遷移に伴う Ar^* (中性のラジカル) 発光線の励起エネルギー (E_i)
[A-11]。

Particle	Bombardment energy (eV)	Projected range (nm)	Range straggling (nm)
Ar	600	1.6	0.8
Ar	300	1.1	0.6
Ar	100	0.7	0.3
O	600	2.1	1.1
O	300	1.5	0.8
O	100	0.9	0.5

表5-4-3 ITO薄膜 ($\text{SnO}_2:10\text{wt}\%$) へのAr、Oイオン打ち込みについてのTRIMシミュレーション結果。ITOの密度は $7.12\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定。

成膜プロセス	基板に入射して来る ガス分子の運動エネルギー	薄膜を形成する 金属粒子の運動エネルギー
EB 蒸着	無し	In : 0.2 ~ 0.3 eV (kTv)
DC マグネトロンスパッタリング	Ar (高速中性粒子) : ~ 数百 eV O ⁻ (負イオン) : ~ 600 eV	In : 1 ~ 3 eV (or InO _x)
高密度プラズマアシスト 電子ビーム蒸着法 (HDPE)	Ar ⁺ : ~ 20 eV (V _p - V _f)	In ⁺ : ~ 20 eV (In のイオン化率 : ~ 50%)

表5-5-1 EB蒸着法、DCマグネトロンスパッタリング法、HDPE法によるITO成膜プロセス中に基板に照射するガス分子（原子）、膜構成分子（原子）のエネルギー。

(a)



(b)



0.5 μ

図5-2-1 異なる水分圧中 (P_{H_2O}) で形成されたITOスパッタ薄膜のSEM像 (マーカーは $0.5 \mu m$ を示す)。 (DCスパッタリングパワーは $0.6 kW$)
(a) $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6} Torr$
(b) $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5} Torr$

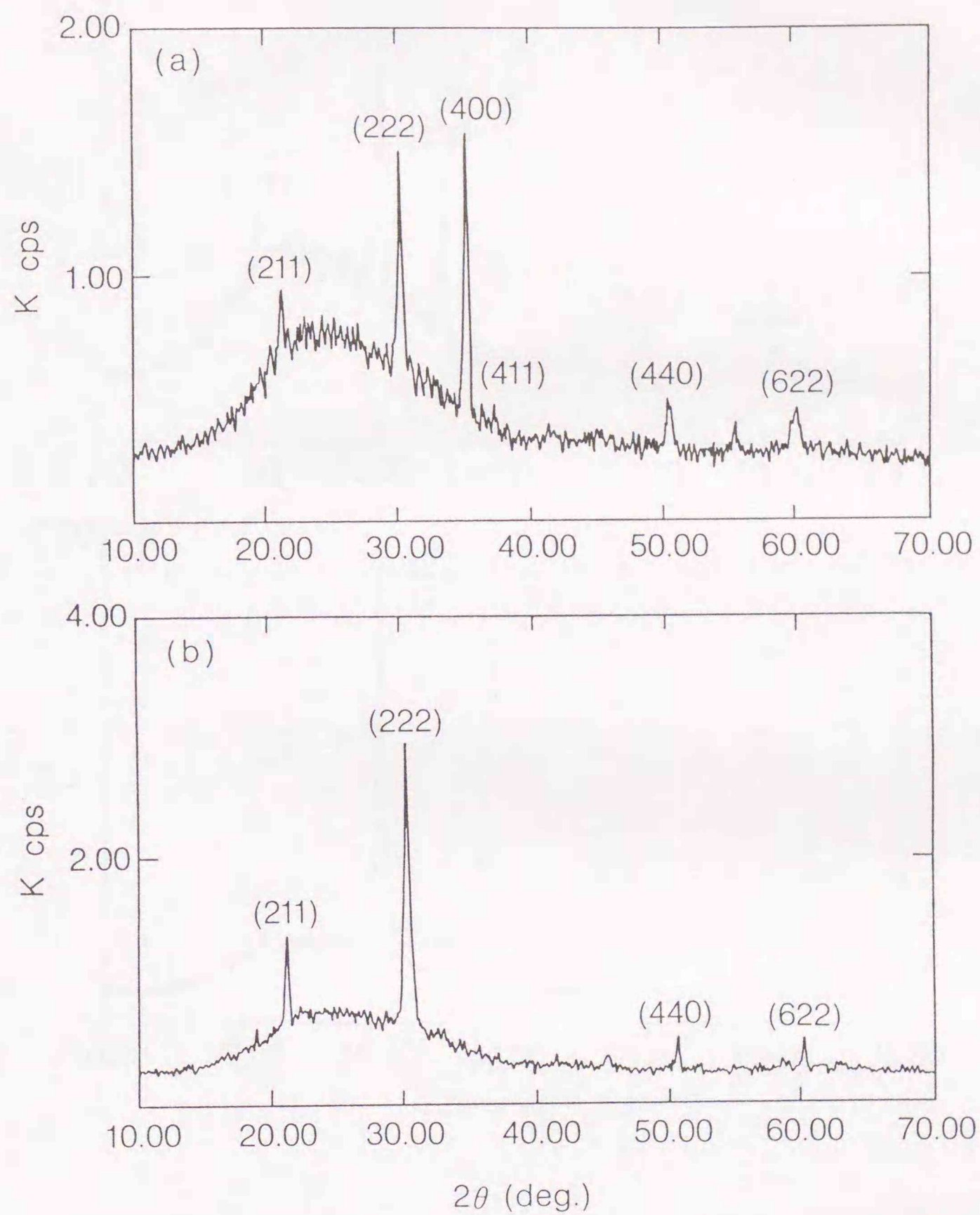


図5-2-2 異なる水分圧中 (P_{H_2O}) で形成されたITOスパッタ薄膜のX線回折パターン。
(DCスパッタリングパワーは0.6kW)
(a) $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
(b) $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

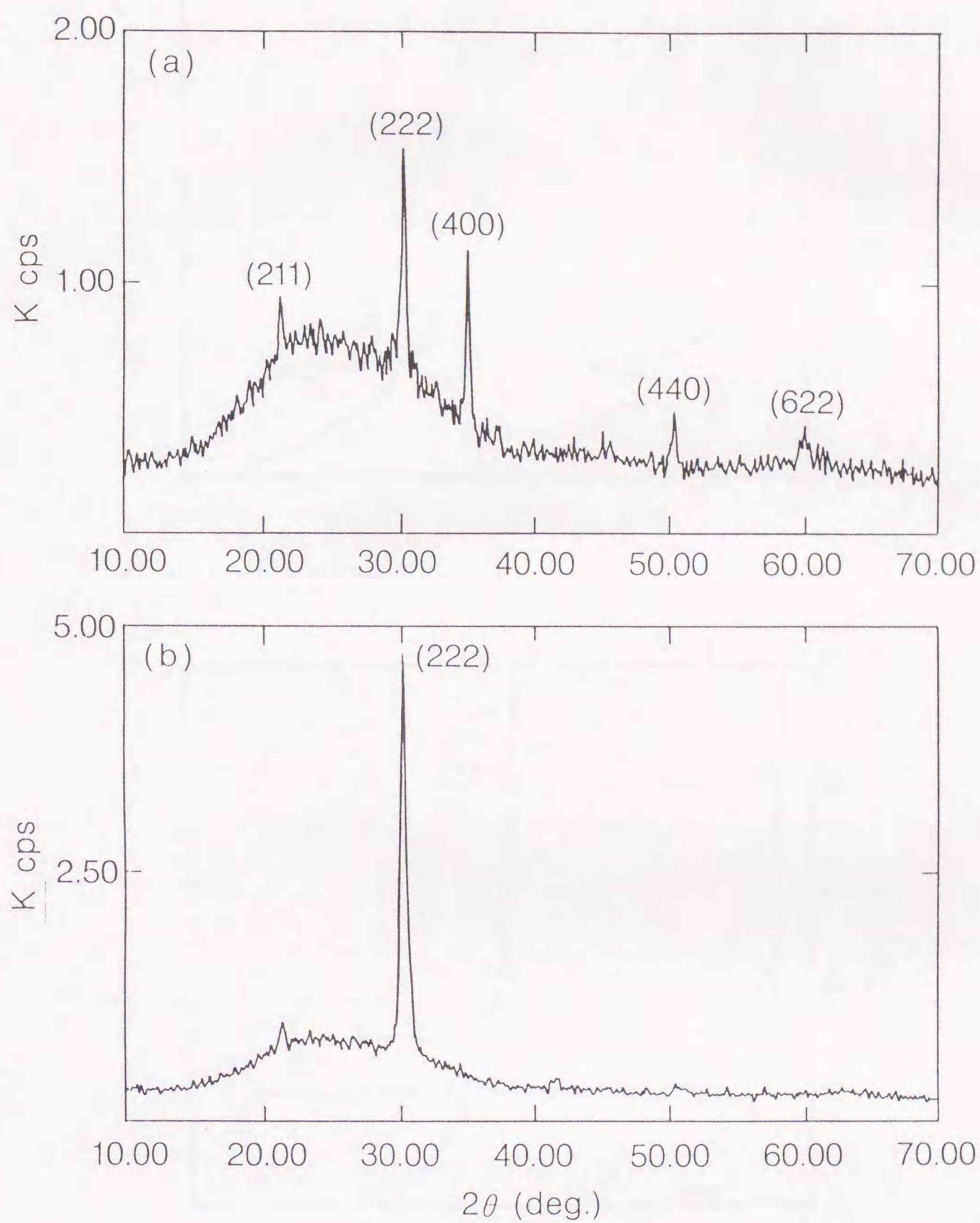


図5-2-3 異なる水分圧中 (P_{H_2O}) で形成されたITOスパッタ薄膜のX線回折パターン。
 (DCスパッタリングパワーは1.8kW)
 (a) $P_{H_2O} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
 (b) $P_{H_2O} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

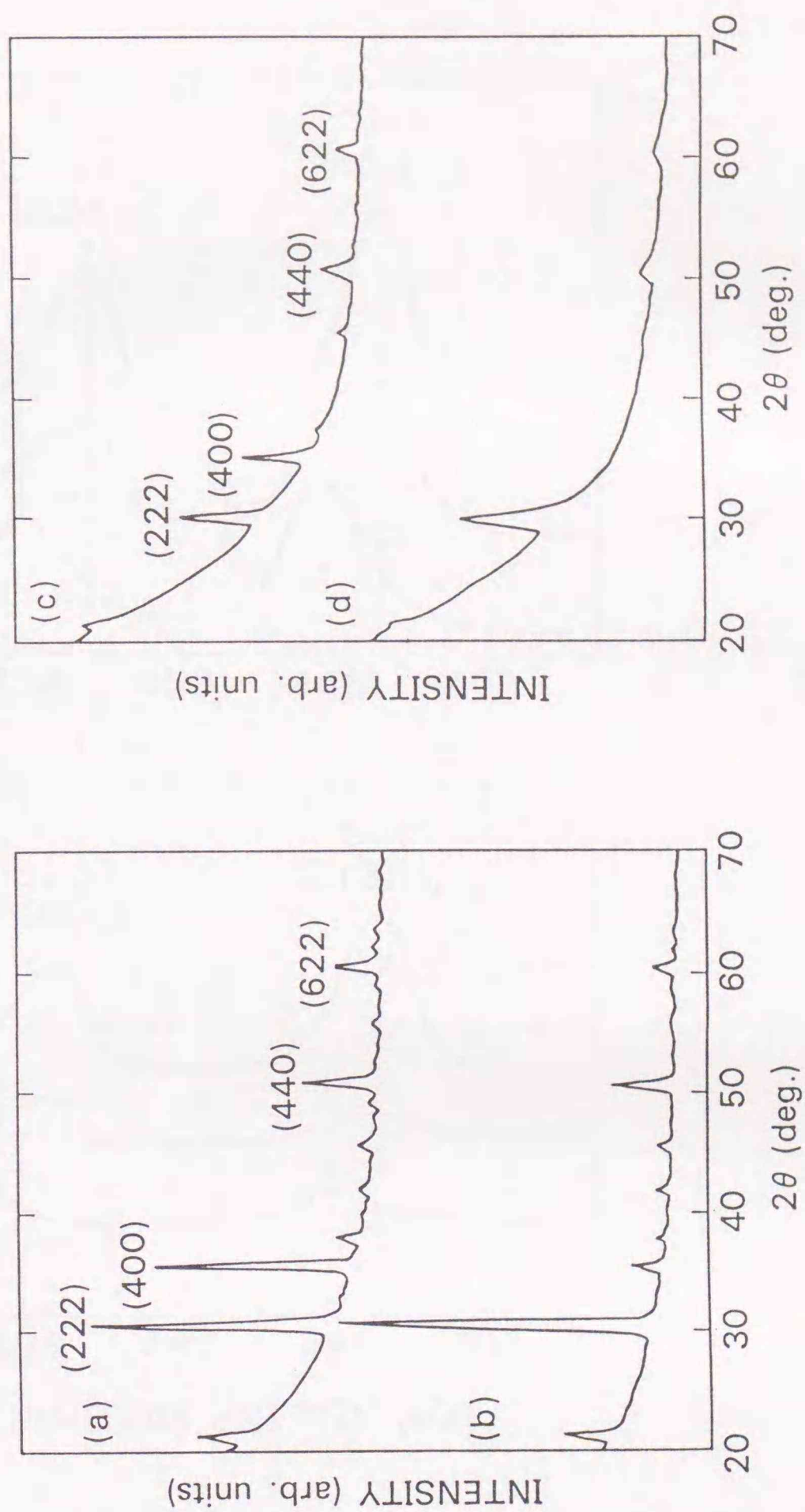


図5-2-4 異なる水分圧中 (P_{H_2O}) で形成された、膜厚 (d) の異なるITOスパッタ薄膜の薄膜X線回折パターン。(X線の入射角は 1° に固定し、 2θ のみをスキャンした。)

- | | |
|------------------------------------|--|
| (a) $d = 131 \text{ nm}$ 、 | $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ |
| (b) $d = 143 \text{ nm}$ 、 | $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ |
| (c) $d = \text{約} 10 \text{ nm}$ 、 | $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ |
| (d) $d = \text{約} 10 \text{ nm}$ 、 | $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ |

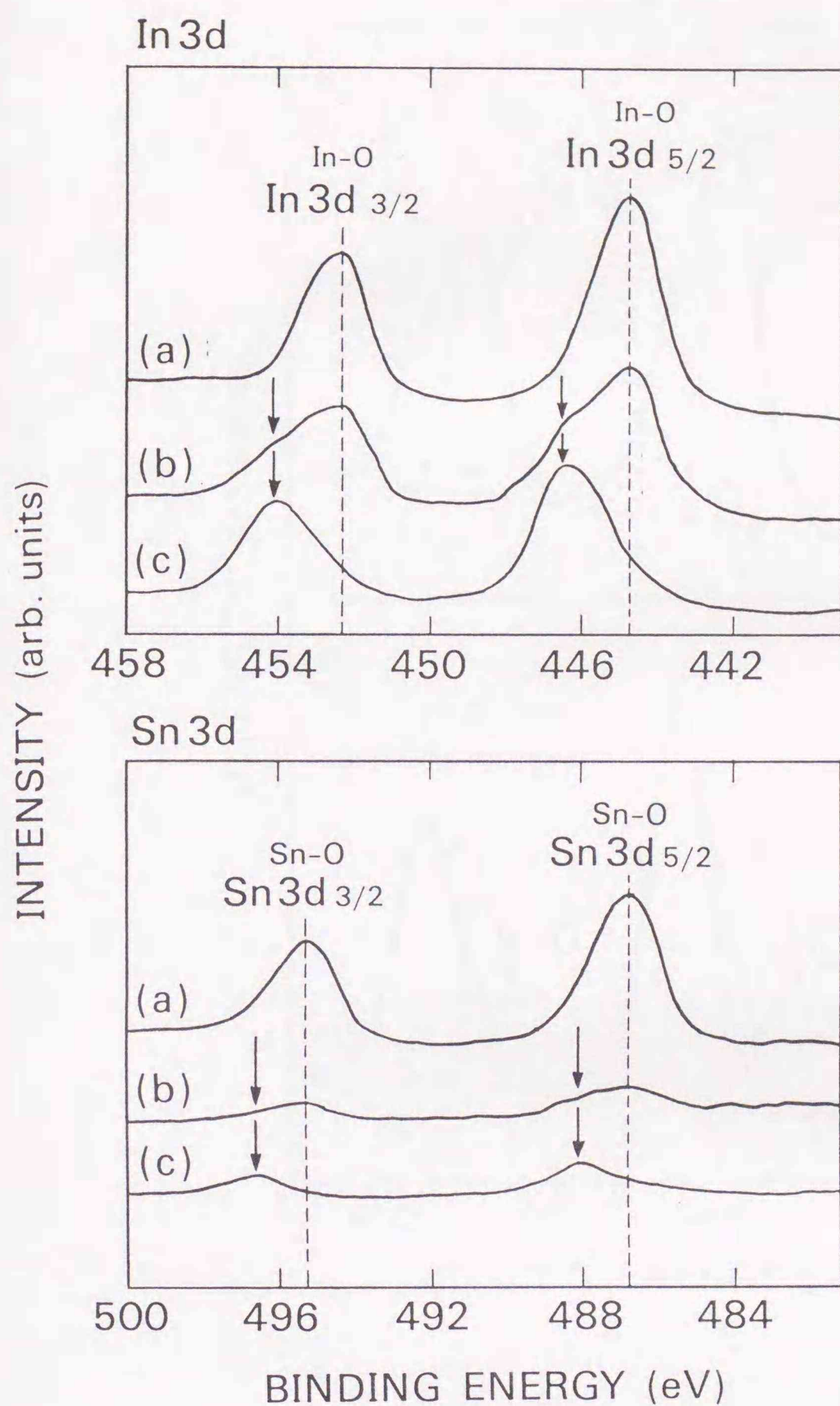


図5-2-5 異なる水分圧中 (P_{H_2O}) で形成されたITOスパッタ膜の、膜中と膜/ガラス基板界面のIn 3d、Sn 3dのXPSスペクトル。
 (a) 薄膜中からのスペクトル。 P_{H_2O} の高低に関わらず、スペクトルの変化はなかった。
 (b) $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6}$ Torr、薄膜/ガラス基板の界面からのスペクトル。
 (c) $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5}$ Torr、薄膜/ガラス基板の界面からのスペクトル。

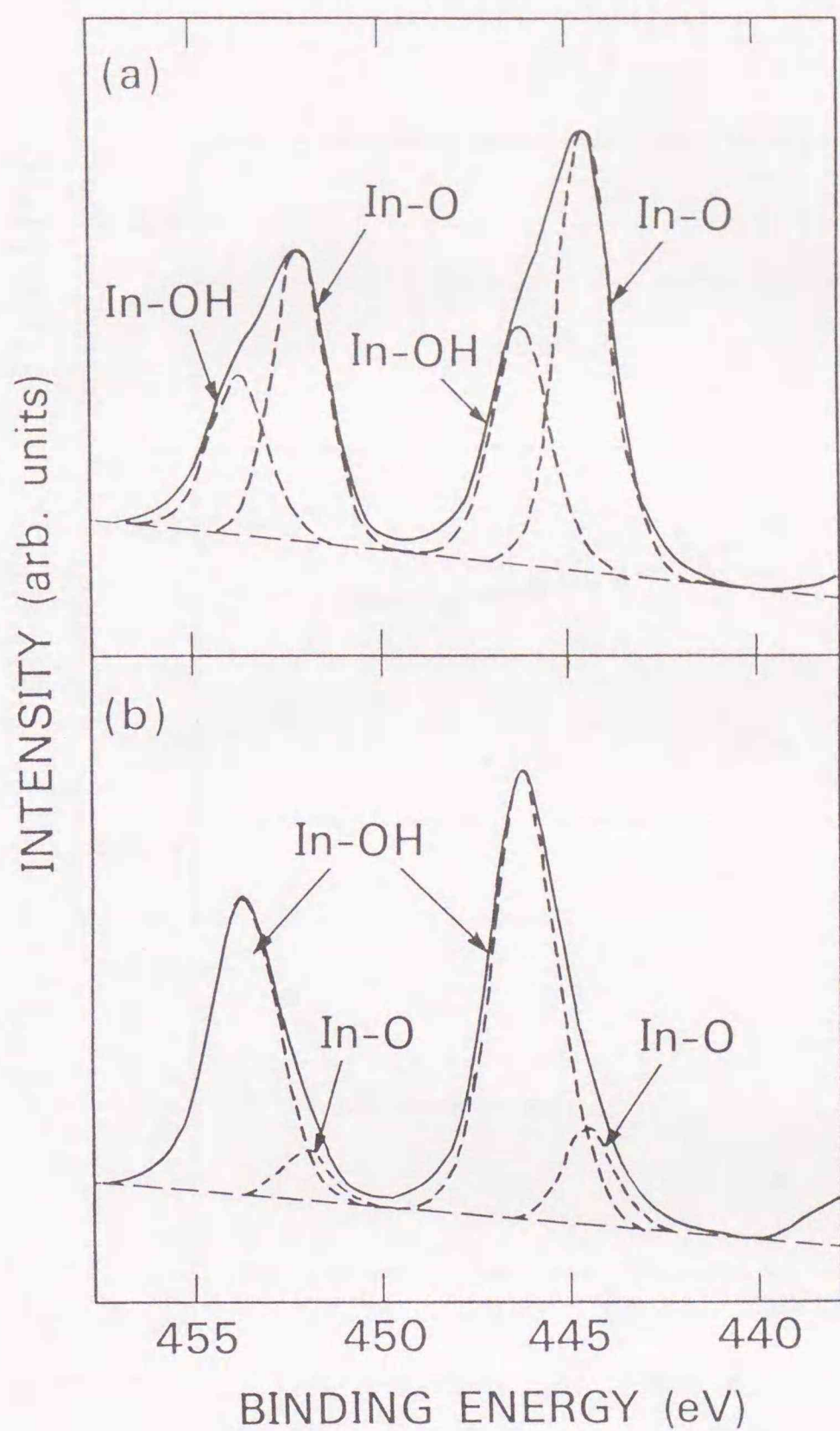


図5-2-6 薄膜／基板界面のXPSスペクトルのデコンボリューション解析。
 (実線は測定値、波線はデコンボリュートされたGaussian componentsを示す。)
 (a) $P_{H_2O} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
 (b) $P_{H_2O} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

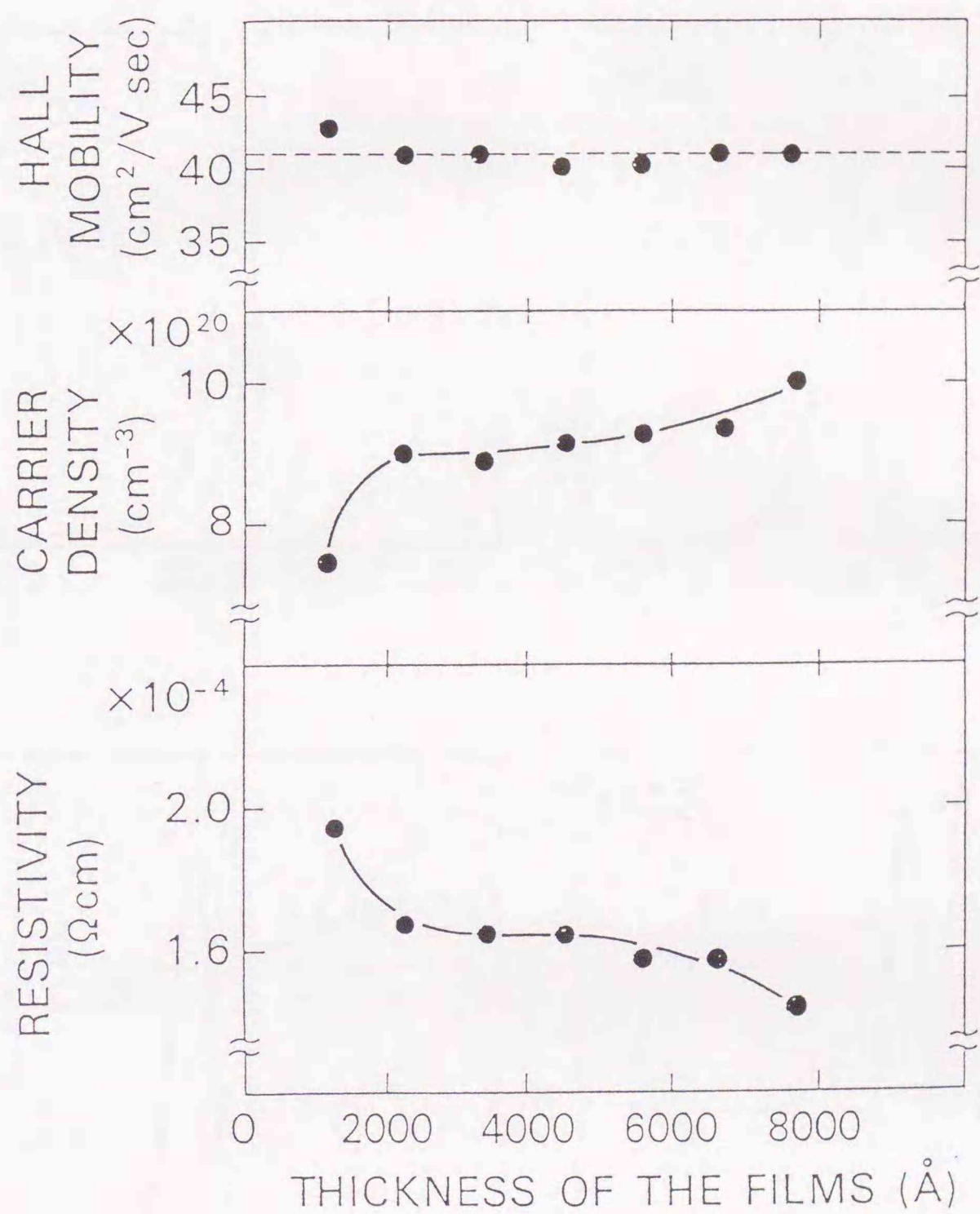


図5-3-1 ITOスパッタ膜の電気特性（比抵抗、キャリア密度、ホール移動度）の膜厚依存性。

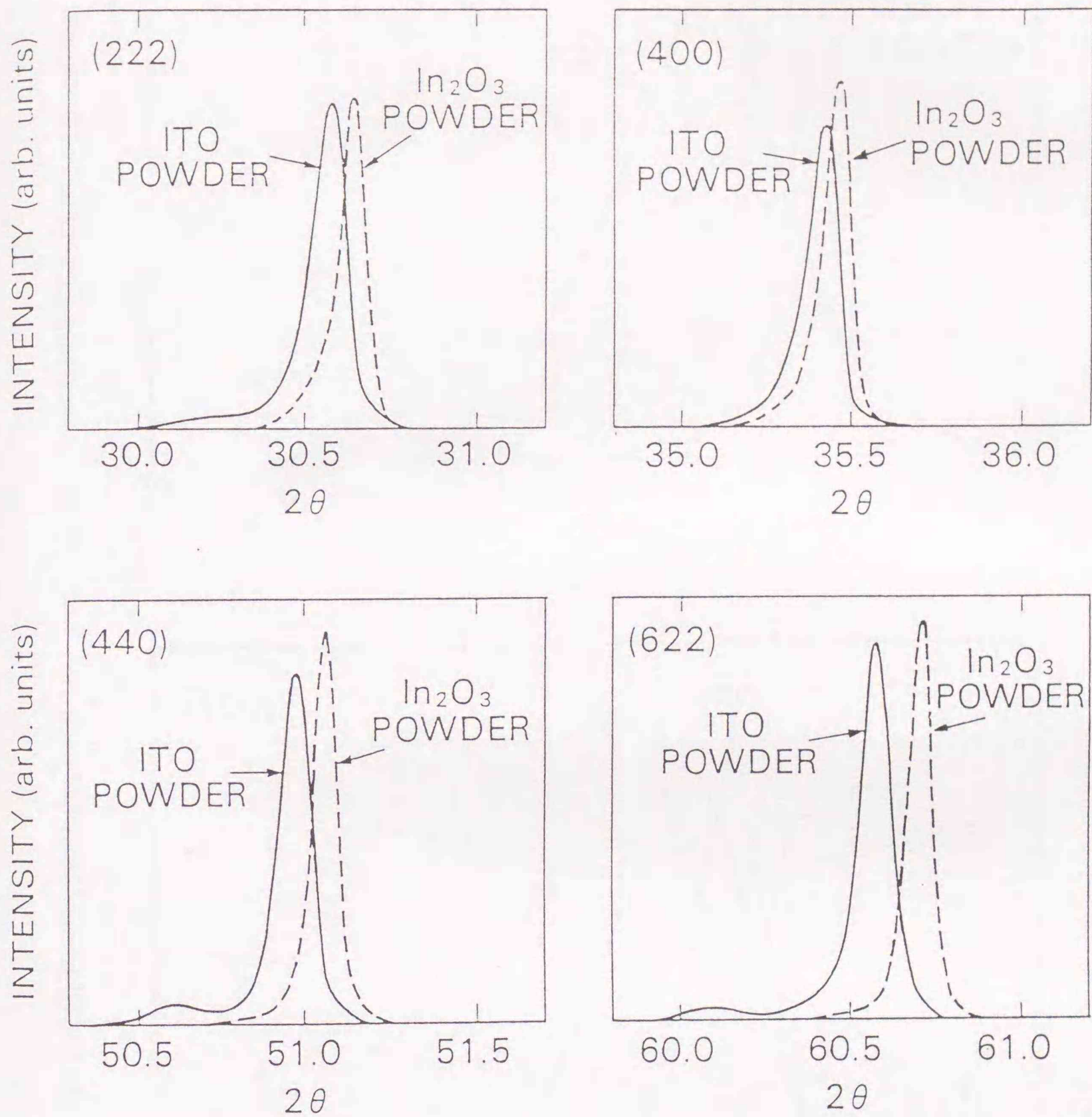


図5-3-2 1500°Cで焼成した In_2O_3 粉末(破線)とITO粉末(10wt% SnO_2 :実線)のX線回折パターン。

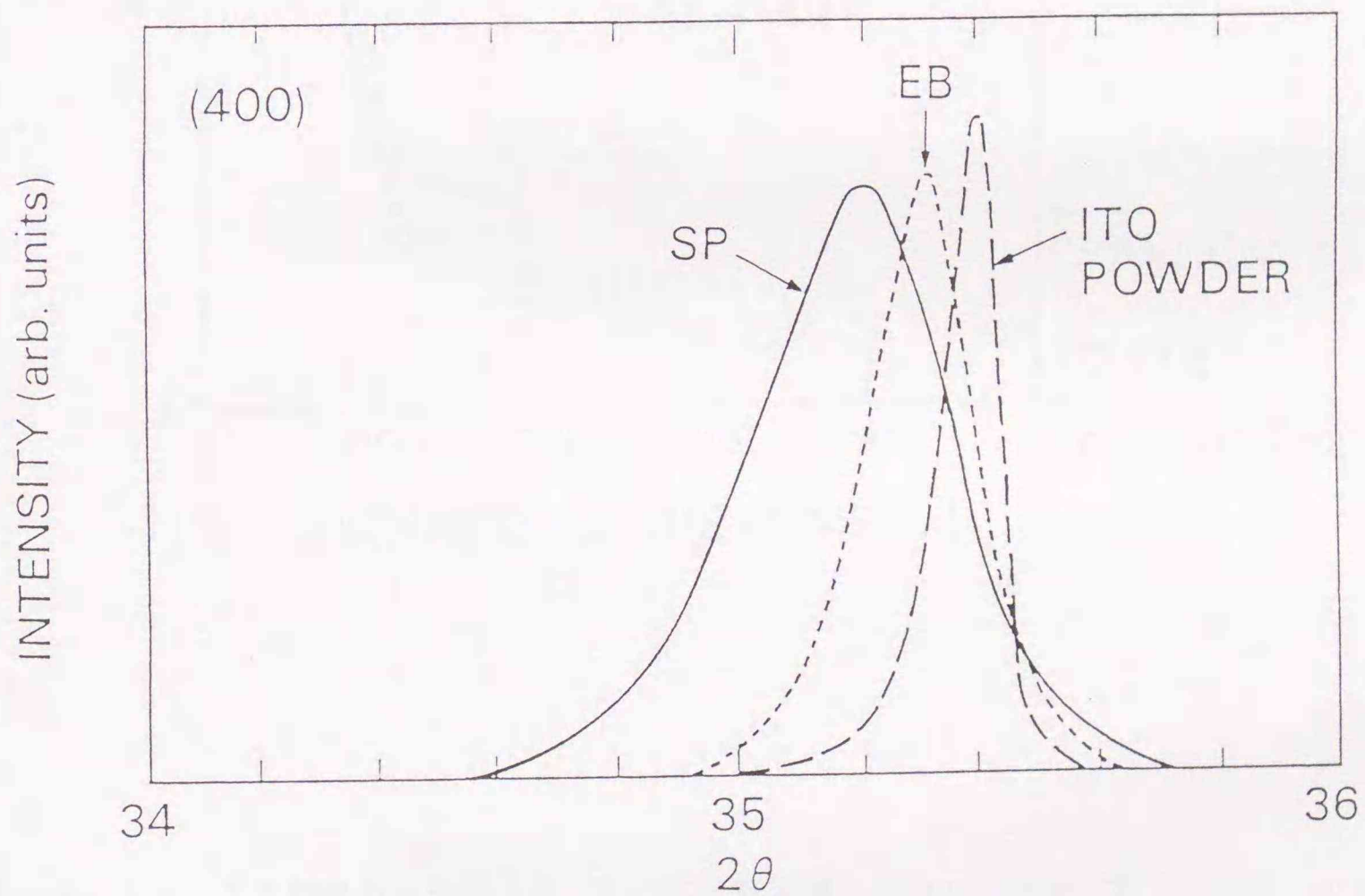
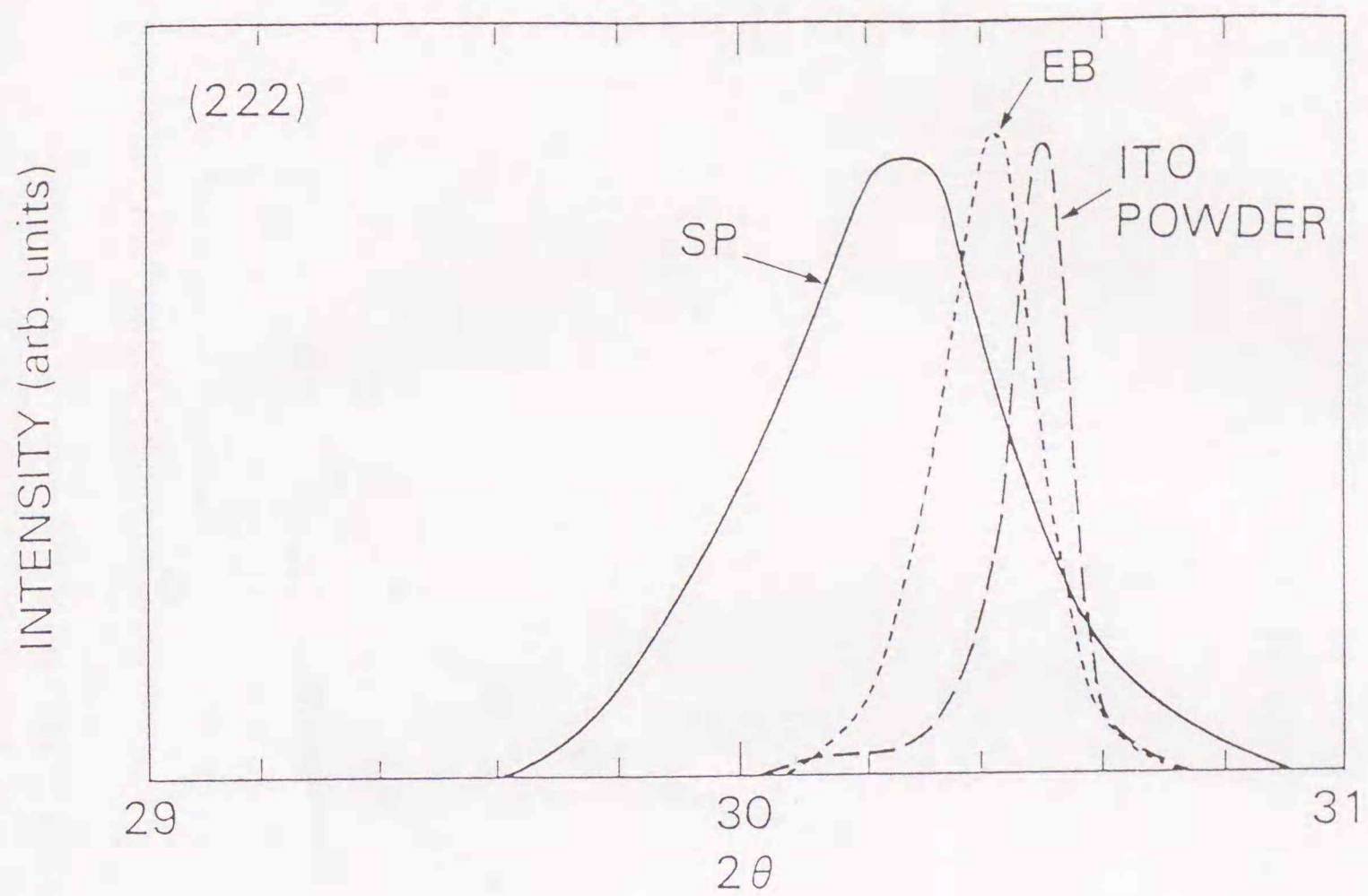


図5-3-3 ITO粉末(破線)、スパッタ膜(SP:実線)、EB膜(EB:点線)の(222)(400)面のX線回折ピーク。

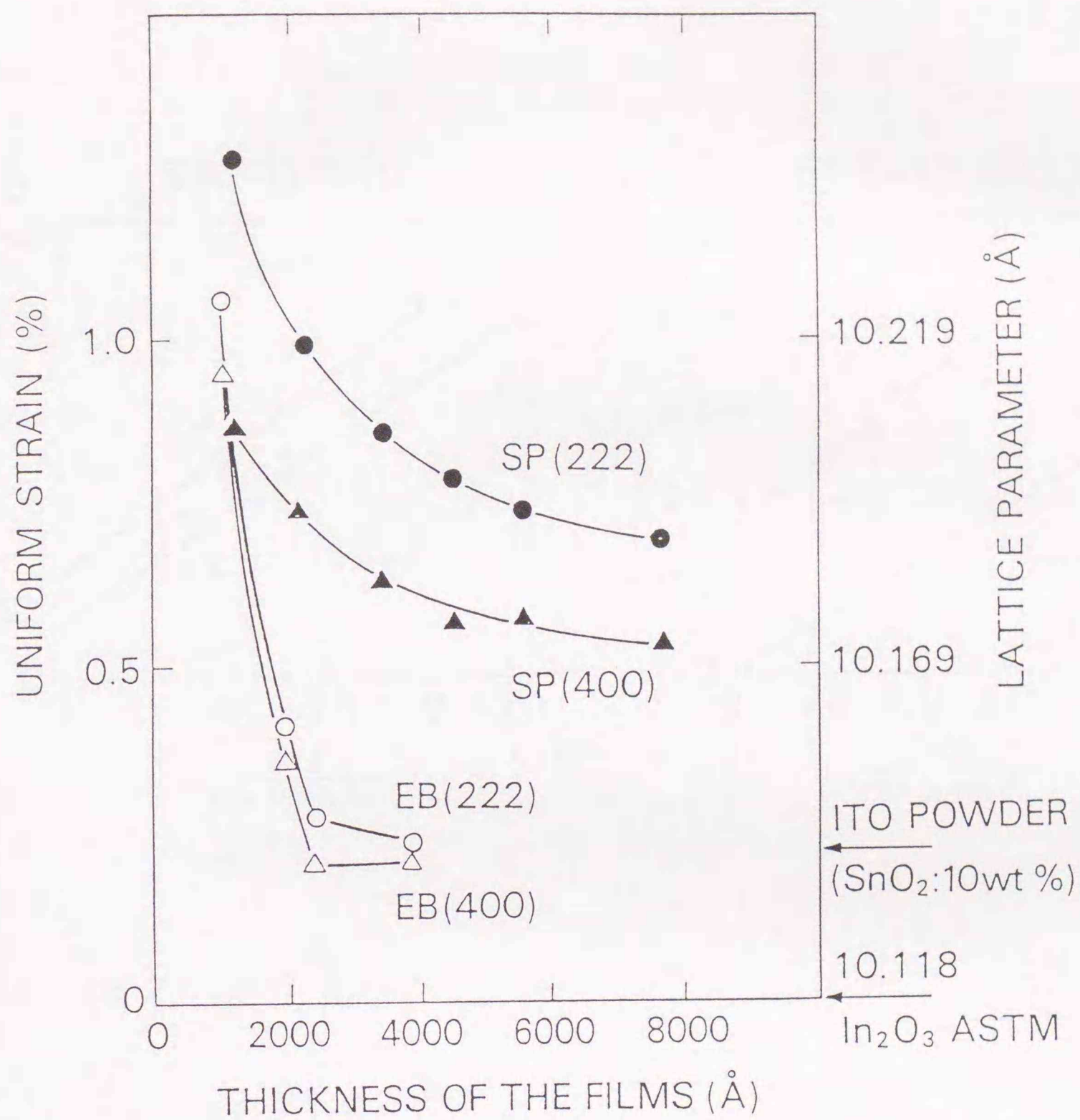


図5-3-4 ITOスパッタ膜 (SP)、EB蒸着膜 (EB) の格子定数 (均一歪) の膜厚依存性。

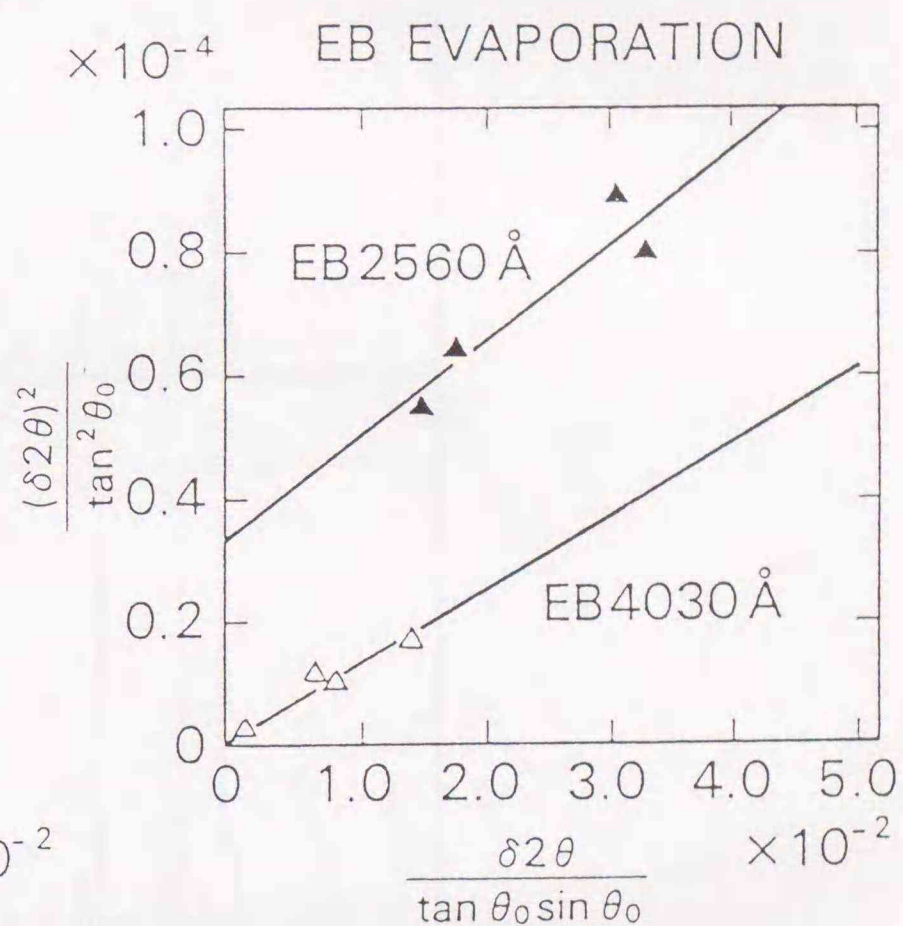
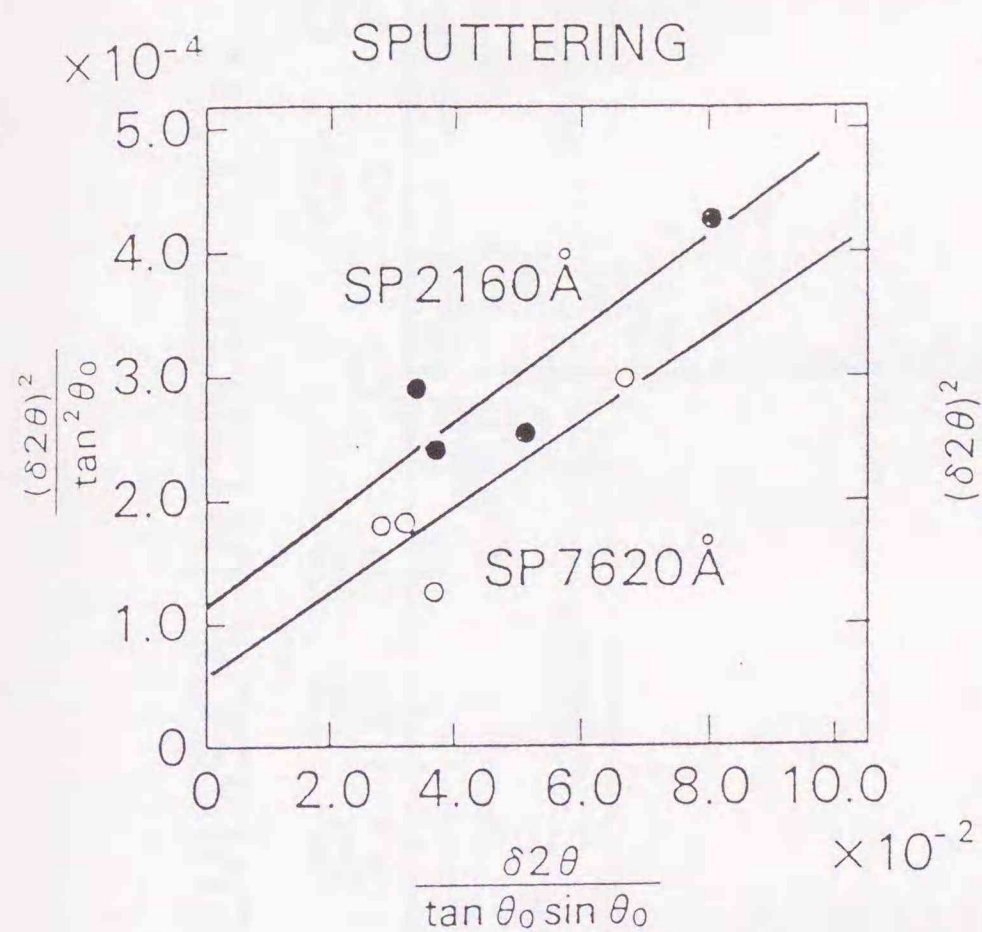


図5-3-5 ITOスパッタ膜 (SP、膜厚: 216, 762 nm)、EB蒸着膜 (膜厚: EB、256, 403 nm) の (222)、(400)、(440)、(622) の回折ピークに関して $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0$ を x 軸に、 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ を y 軸にプロットした図。

(直線の傾きは結晶粒径を、y 切辺はランダム歪を表している [5-7]。)

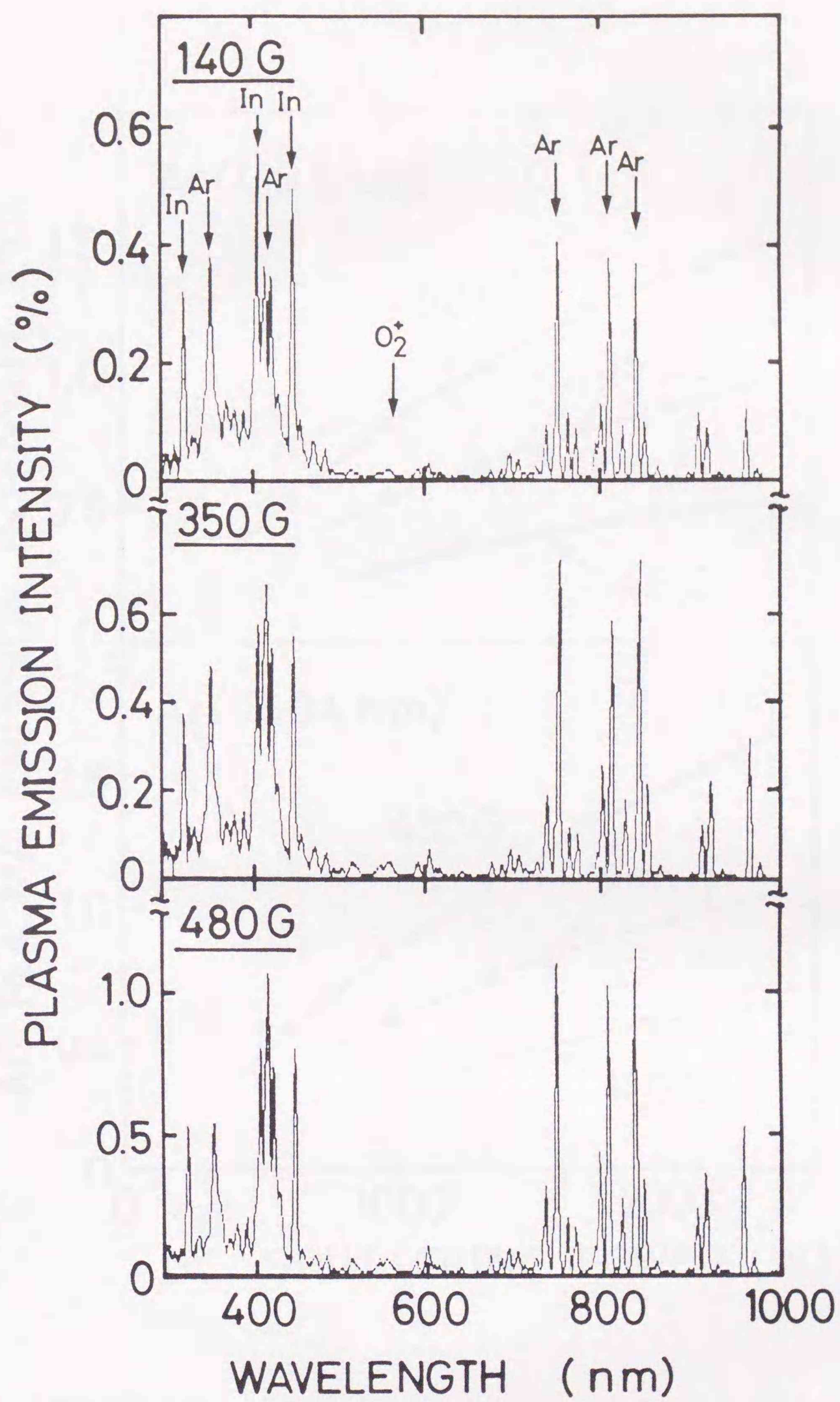


図5-4-1 異なる磁場強度(140、350、480 G)に於ける、ターゲット近傍のプラズマ発光スペクトル。発光強度は標準ハロゲンランプで更正した。

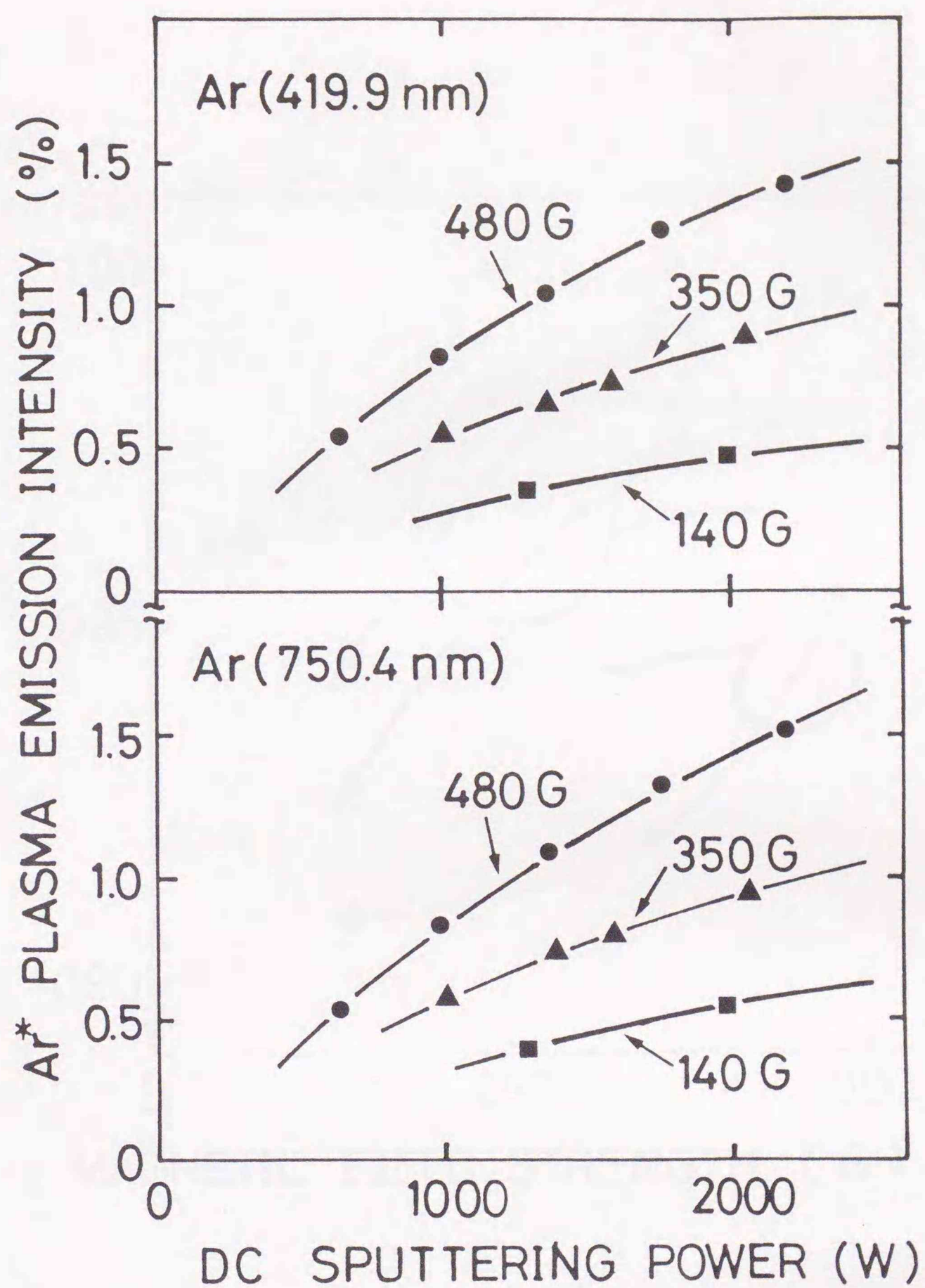


図5-4-2 異なる磁場強度（140、350、480 G）でのAr*発光強度のスputタパワー依存性。

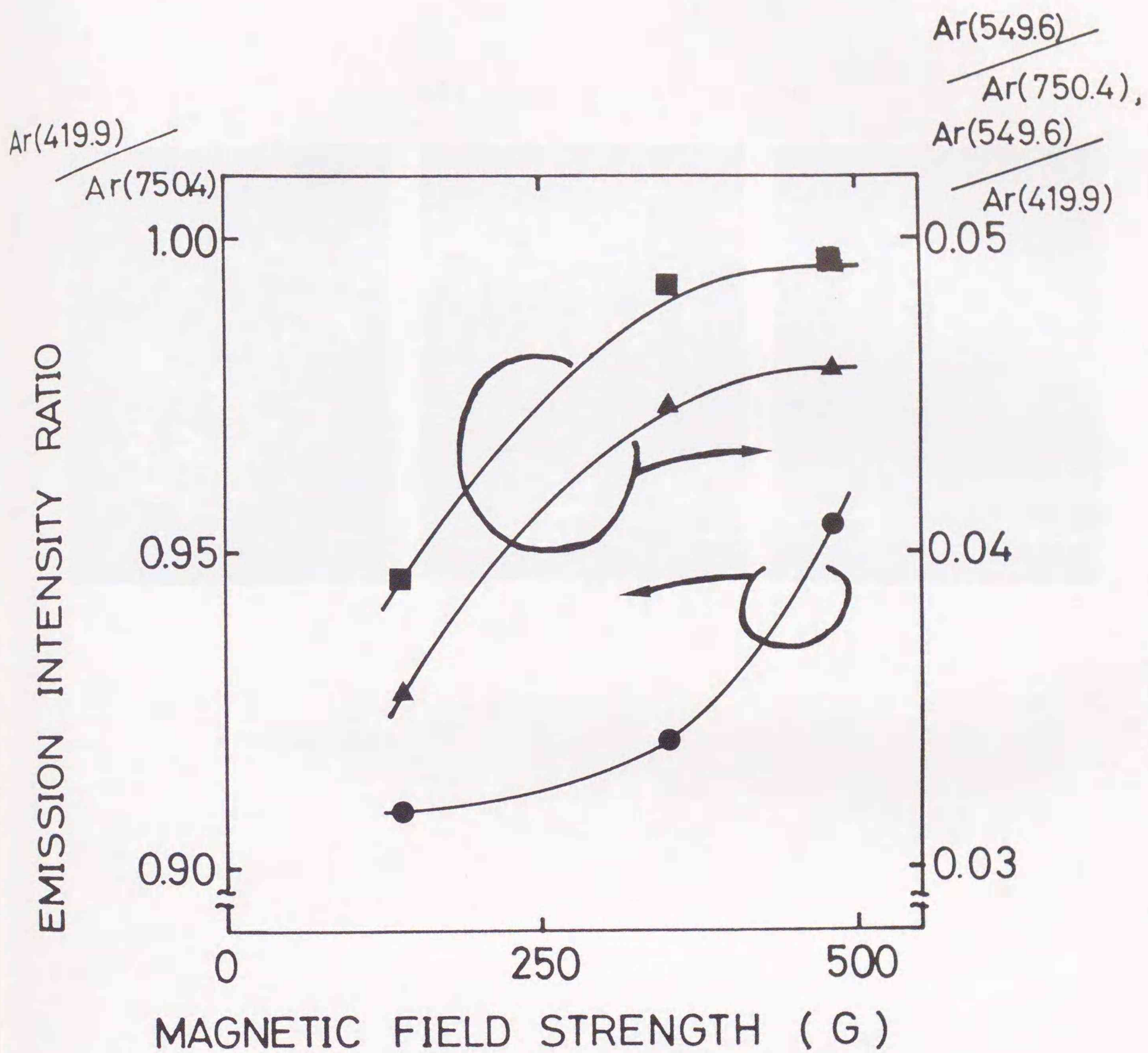
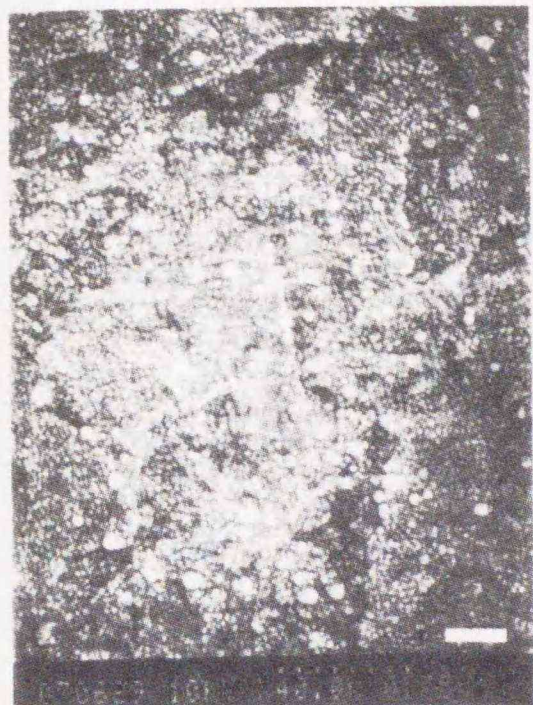
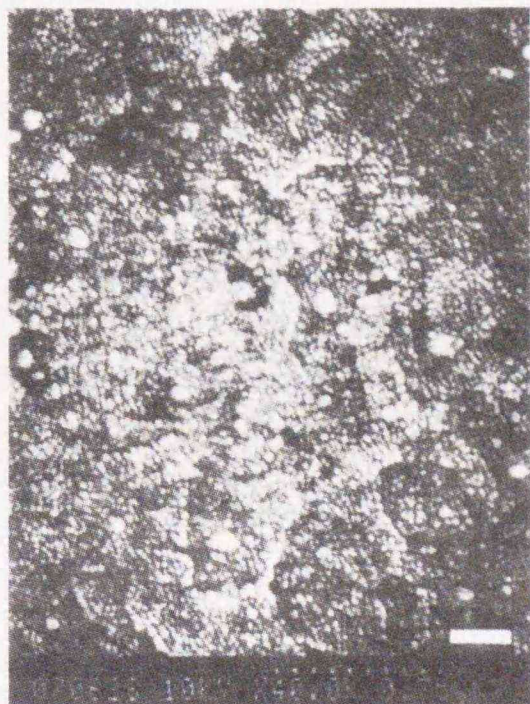


図5-4-3 Ar*発光線の発光強度比の磁場強度依存性。
 squares: $I_{\text{Ar}(549.6\text{nm})} / I_{\text{Ar}(419.9\text{nm})}$
 triangles: $I_{\text{Ar}(549.6\text{nm})} / I_{\text{Ar}(750.4\text{nm})}$
 circles: $I_{\text{Ar}(419.9\text{nm})} / I_{\text{Ar}(750.4\text{nm})}$

(a)



(b)



(c)



図5-4-4 異なるスパッタ電圧 (V_{sp}) で形成されたITO薄膜 (膜厚: 約1200Å) のSEM像 (マーカーは250nmを示す)。

(a) $V_{sp} = 330V$

(b) $V_{sp} = 380V$

(c) $V_{sp} = 540V$

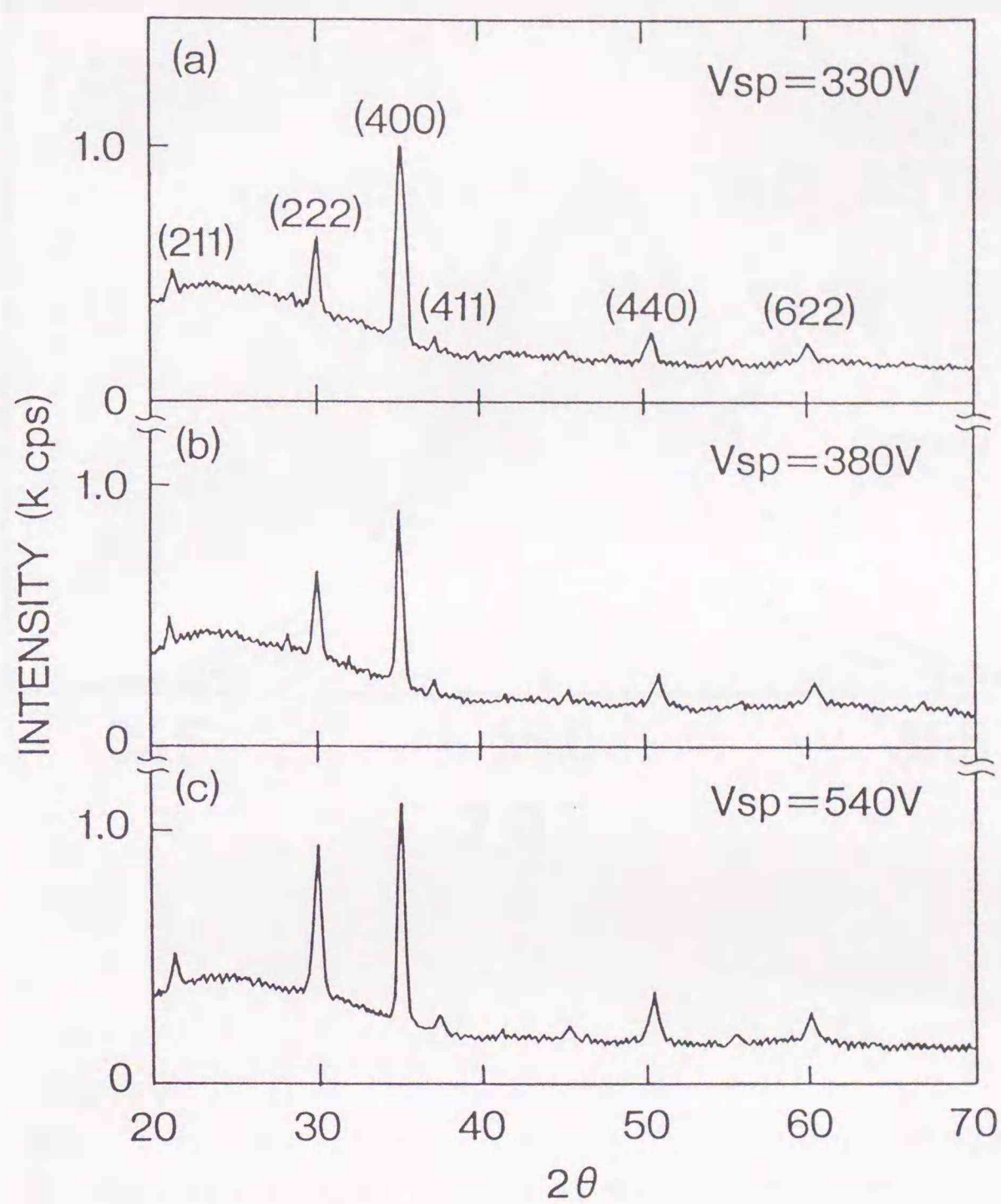


図5-4-5 異なるスパッタ電圧 (V_{sp}) で形成されたITO薄膜 (膜厚: 約1200Å) のX線回折パターン。
 (a) $V_{sp} = 330V$
 (b) $V_{sp} = 380V$
 (c) $V_{sp} = 540V$

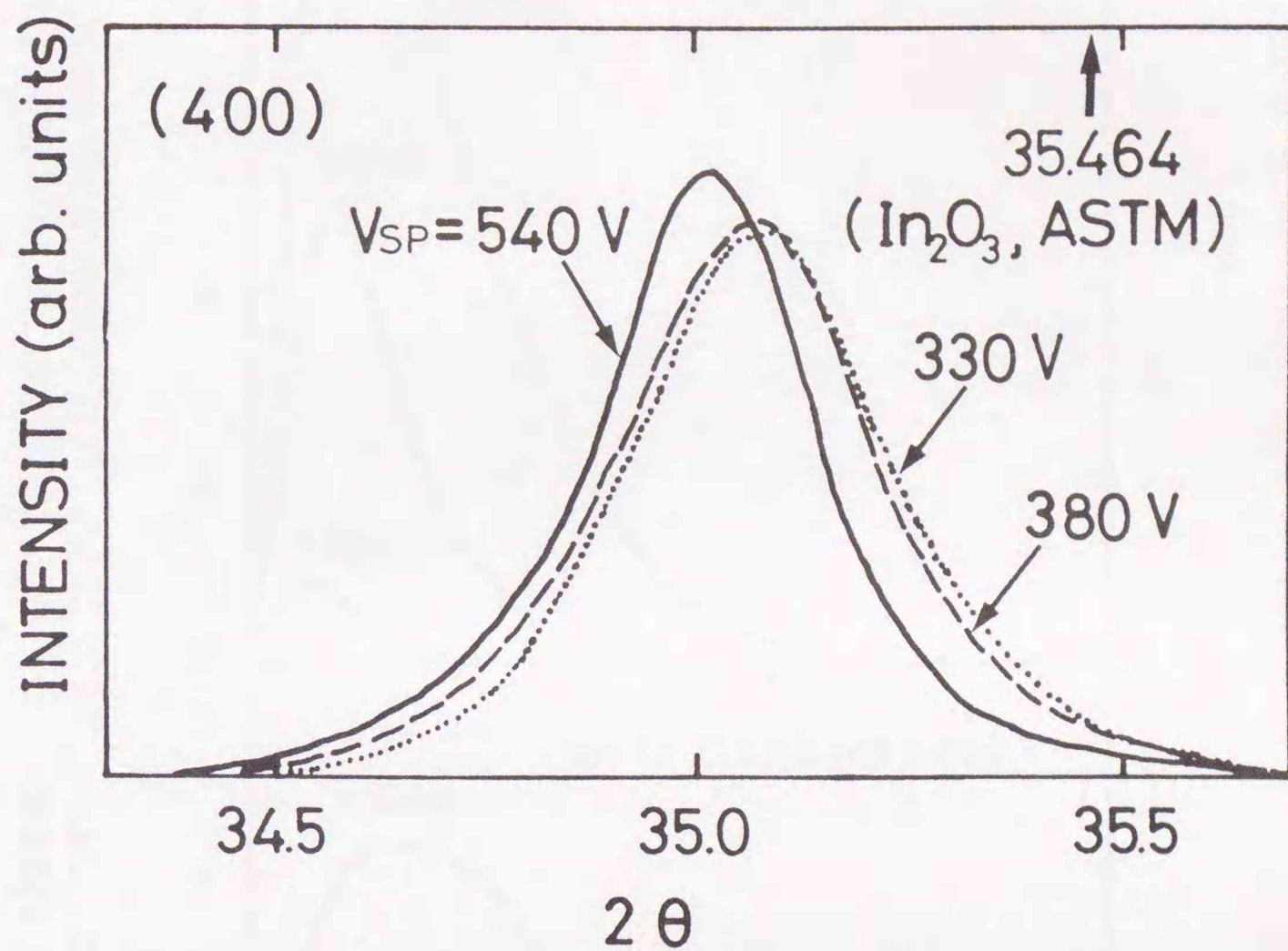


図5-4-6 異なるスパッタ電圧 ($V_{SP}=330$ 、 380 、 540 V) で形成されたITO薄膜 (膜厚: 約 1200 Å) の(400)面のX線回折ピーク。

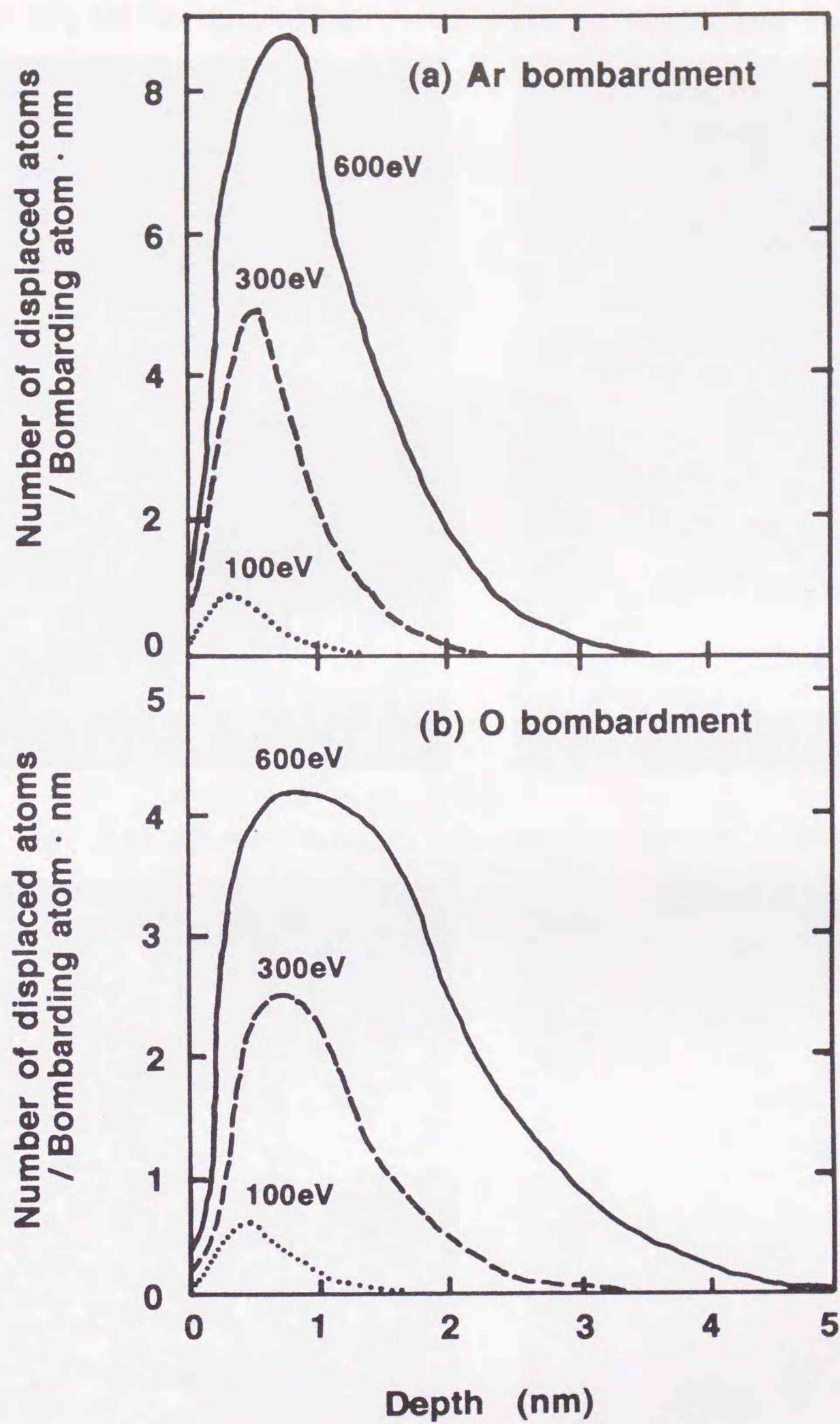
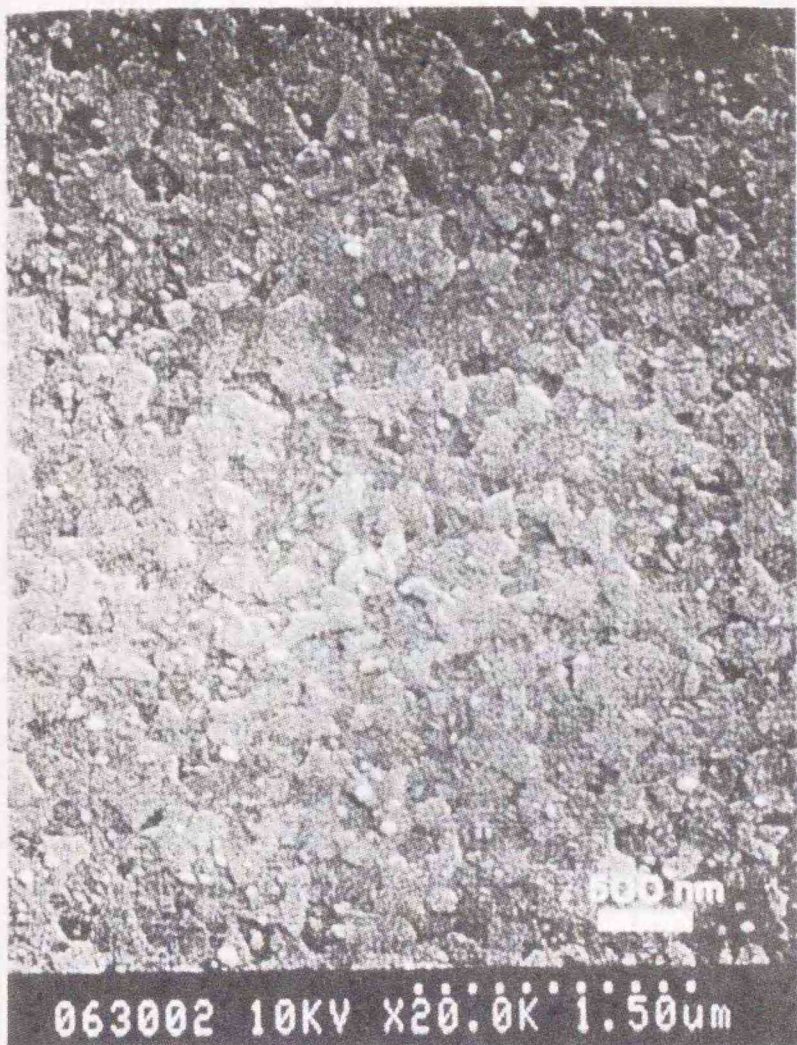


図5-4-7 TRIM' 91による、ITO薄膜のAr、Oイオン注入のシミュレーション。
イオンの入射エネルギーが100、300、600 eVのときのITO膜中の原子
変位量を膜の深さの関数として計算している。原子変位のしきい値を10 eV、
密度を 7.12 g/cm^3 と仮定している。

(a) dc magnetron sputtering



(b) dc magnetron sputtering



(c) conventional e-beam evaporation (d) ion plating (HDPE)

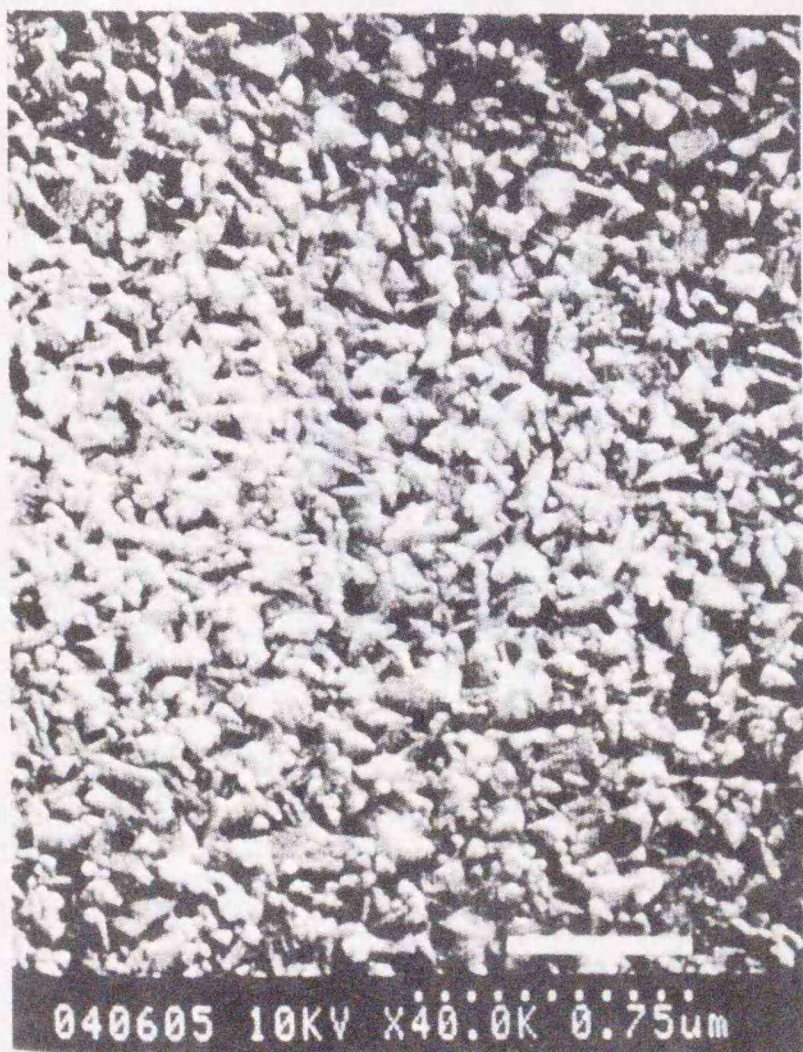


図5-5-1 (a)、(b) : DCスパッタリング (SP)、(c) : EB蒸着 (EB)、
(d) : 高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE) によって形成されたITO
薄膜のSEM像。 マーカーは500nmを示す。

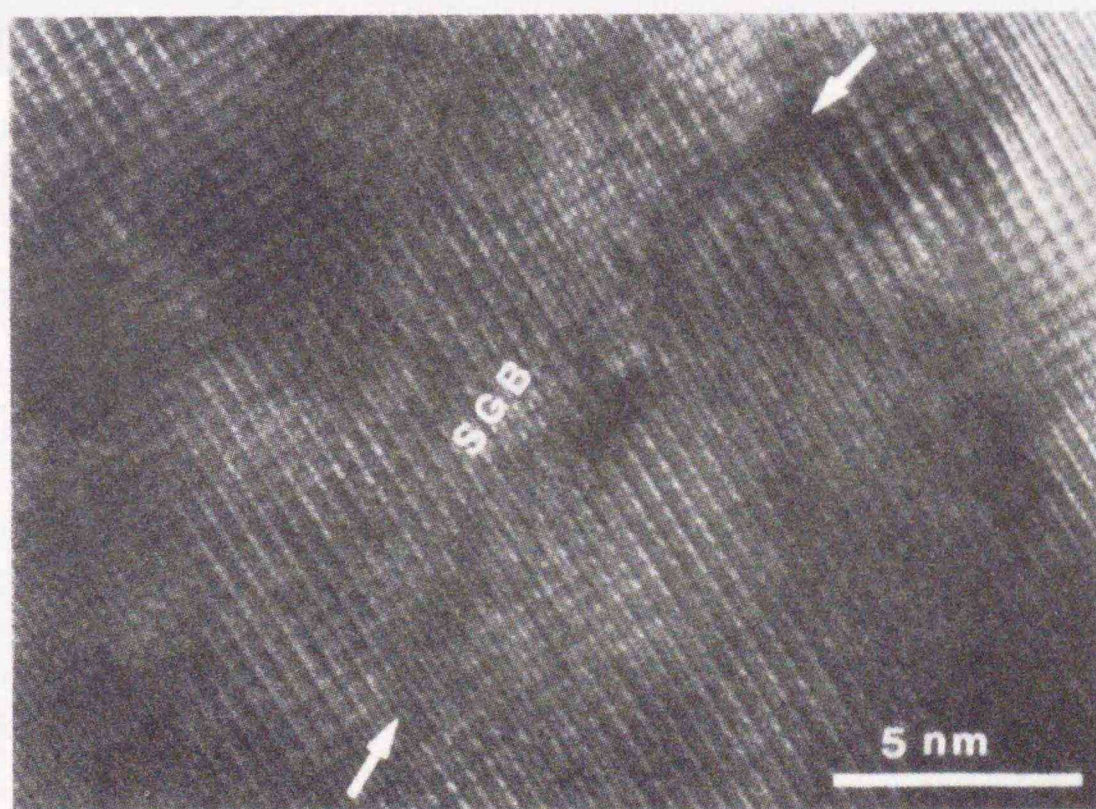
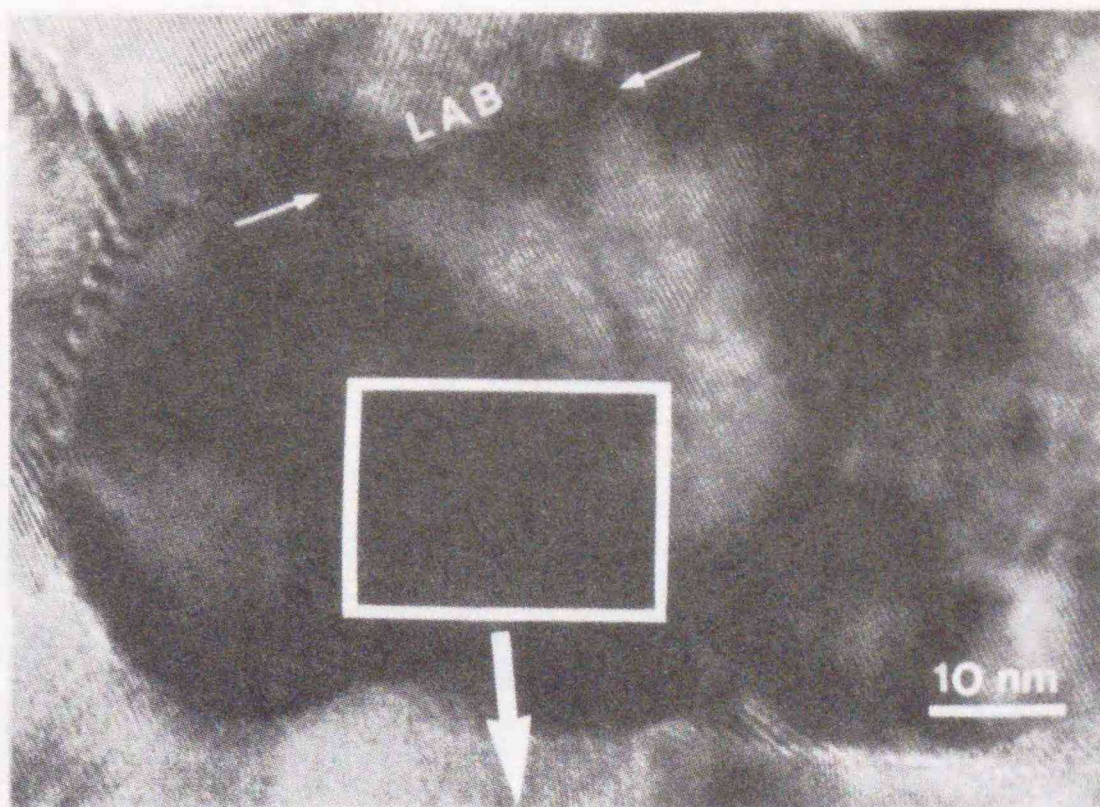


図5-5-2 DCスパッタリングで形成されたITO薄膜（膜厚：110nm）の高分解能TEMによる格子像。結晶粒界は large angle boundaries（LAB）であり、それぞれの結晶粒中には subgrain boundaries（SGB）が確認できる。

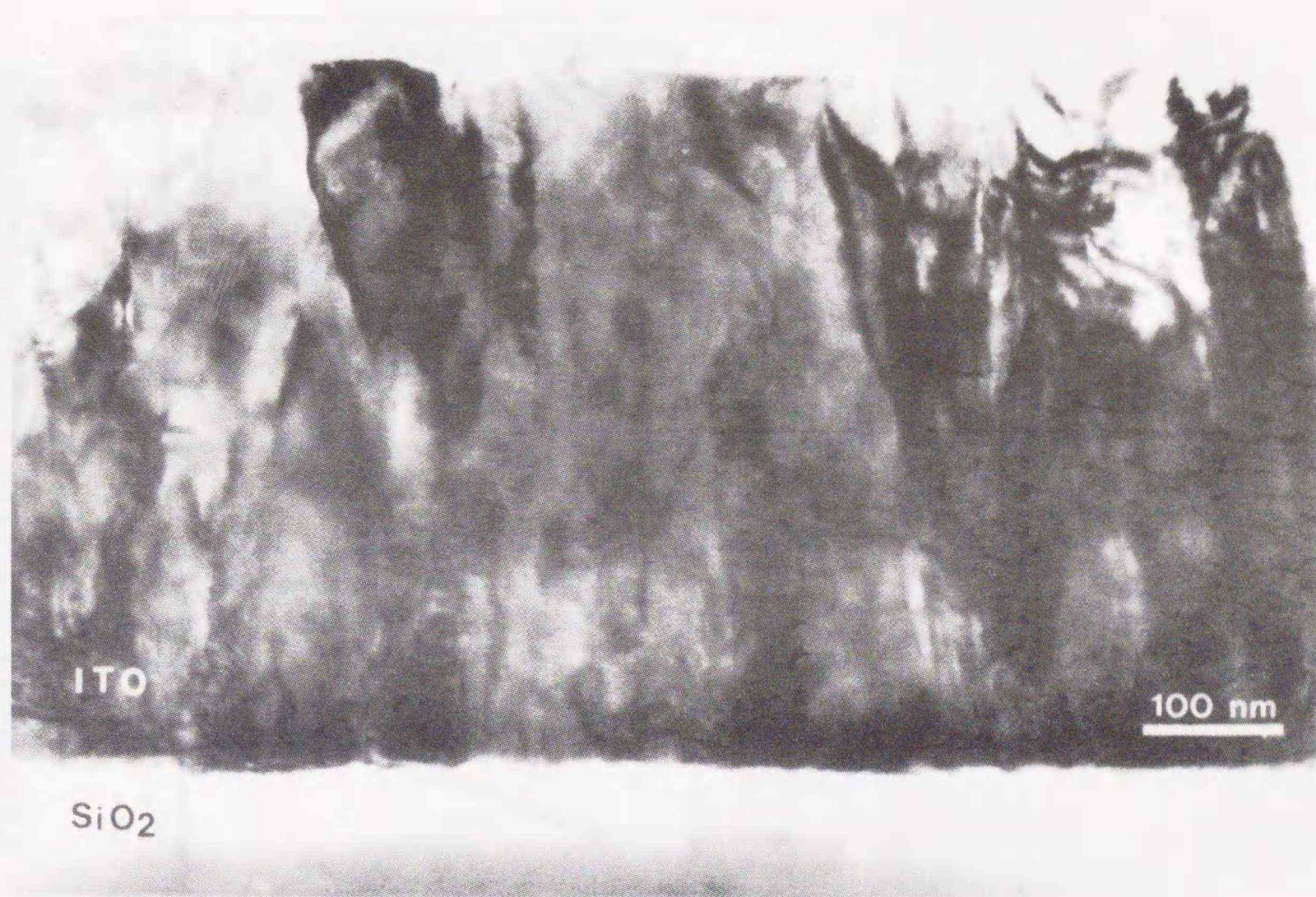


図5-5-3 DCスパッタリングで形成されたITO薄膜の断面TEM像。

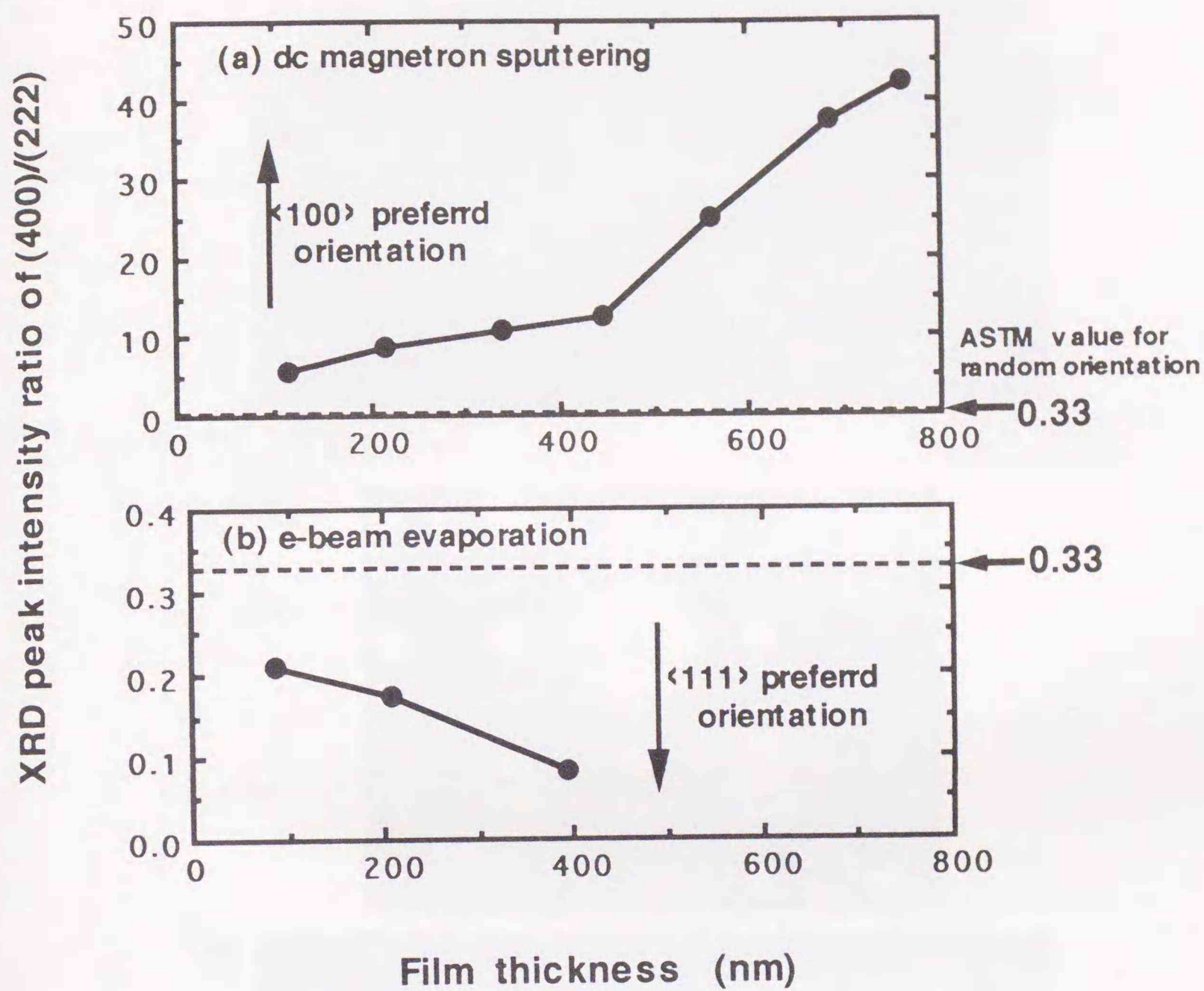
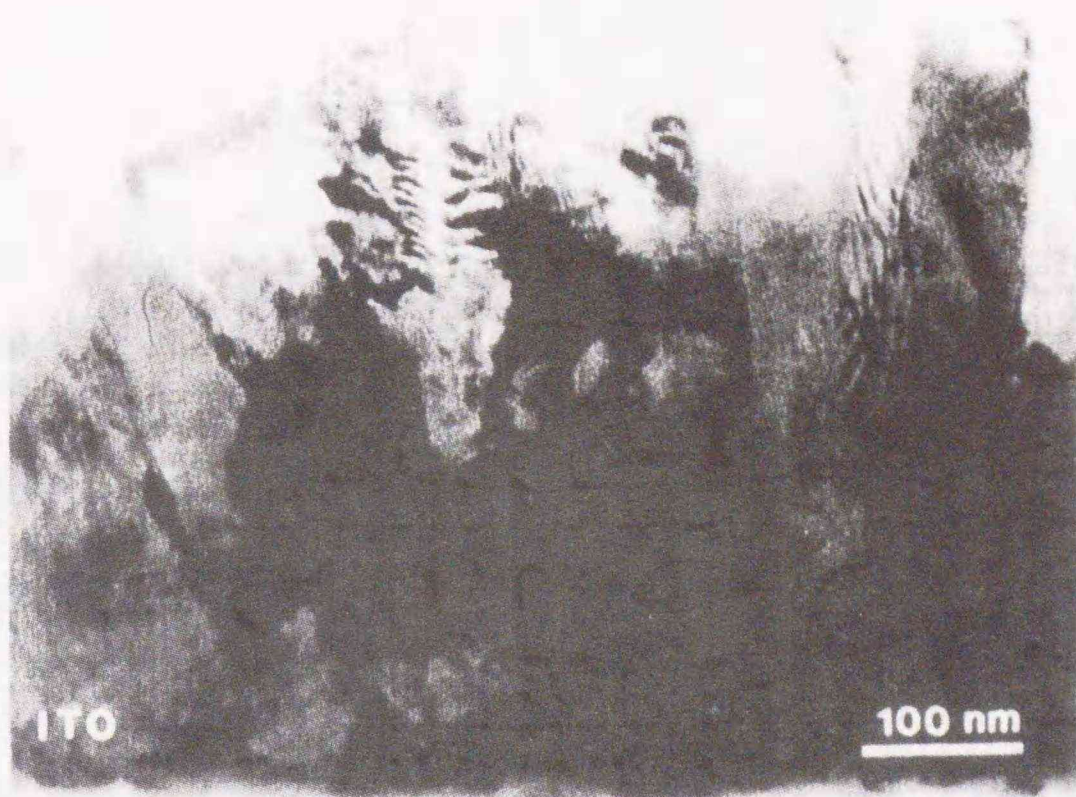
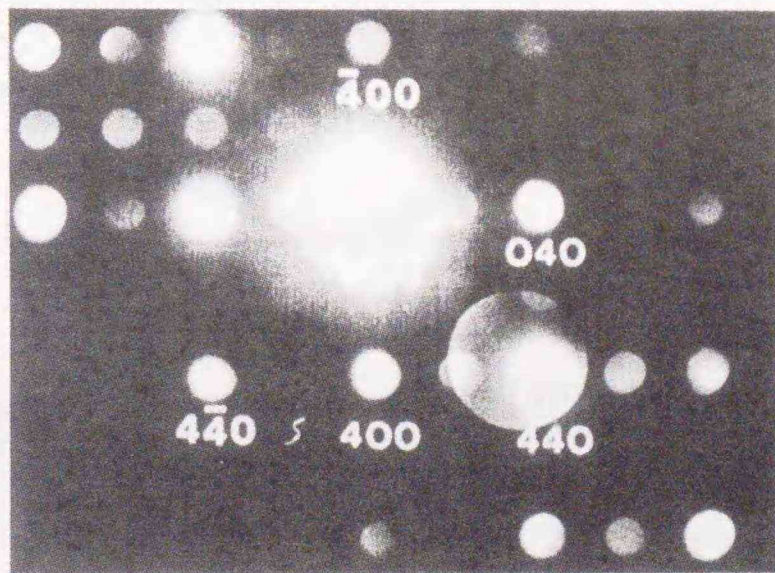


図5-5-4 (a) DCスパッタ膜、(b) EB蒸着膜のX線回折パターンの(400)ピークと(222)ピークの強度比の膜厚依存性。ランダム配向の場合は、この強度比は0.33なので、スパッタ膜は強い $\langle 100 \rangle$ 配向を、EB蒸着膜は $\langle 111 \rangle$ 配向を示している。



SiO₂



(b)

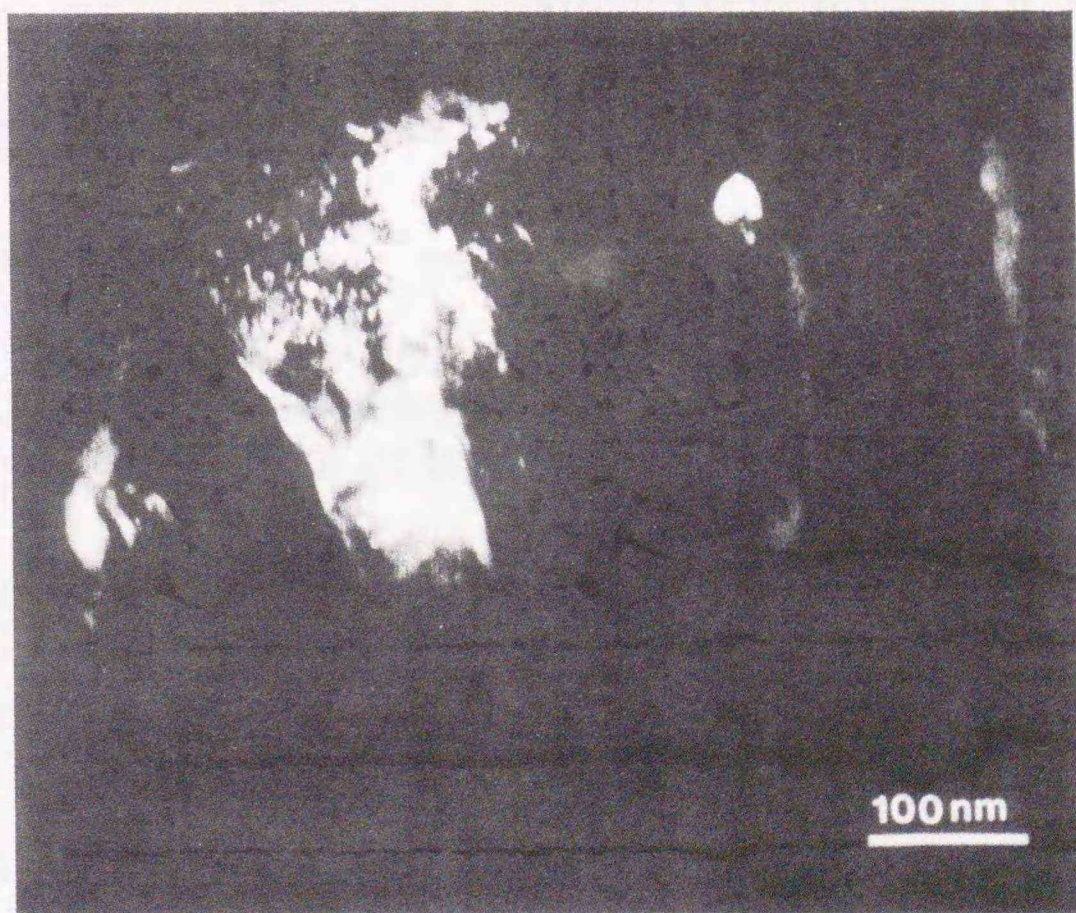


図5-5-5 ITOスパッタ膜の断面TEM像。
(a) 明視野像、(b) 暗視野像 ($g = 440$) と電子線回折像。

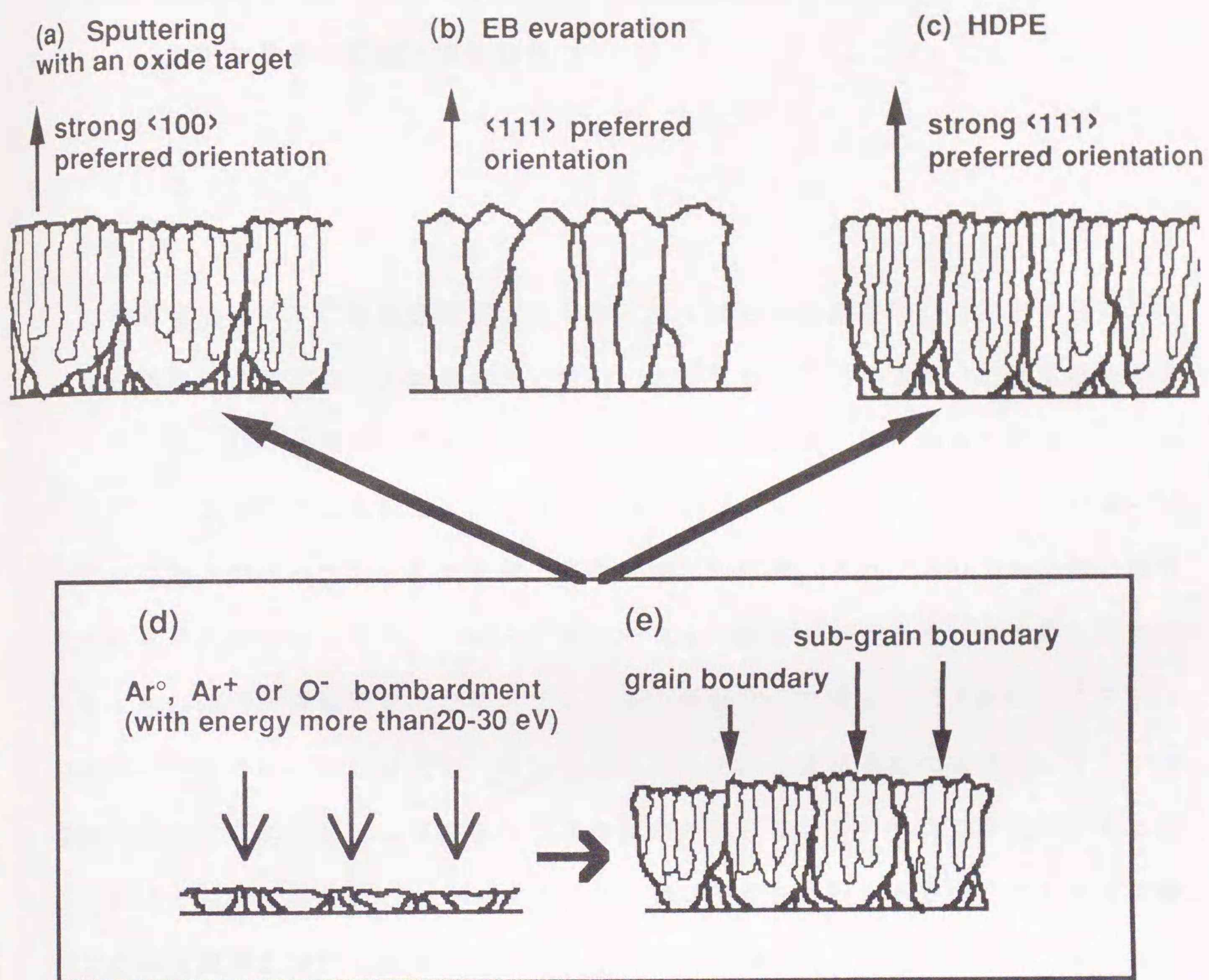


図5-5-6 (a) ITOスパッタ膜、(b) EB蒸着膜、(c) HDPE膜の断面結晶粒構造のモデル (d)、(e) 結晶成長面が低エネルギー原子衝撃によって乱されることで、グレイン-サブグレイン構造が形成される様子を描いている。

第6章 高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法 (HDP E) によって作成した

I T O 薄膜の構造と電気特性

6. 1 はじめに

真空蒸着法は I T O 薄膜の成膜プロセスとして最も初期の段階から、研究開発レベルから実際の生産プロセスに及ぶまで用いられてきた方法であるが、①比抵抗値が $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度に限界がある、②この程度の比抵抗値を得るのに $300 \sim 400^\circ \text{C}$ 以上の成膜中の基板温度が必要である、③デポジットの高速化に限界がある、などの問題点があった。これらは、基板表面での酸素、I n、S n の反応性に限界があるためだと考えられる。近年、カラーフィルターやプラスチックの様な高分子基板上への透明伝導膜形成のためのプロセスの低温化、フラットパネルディスプレイの高品位化のための低比抵抗化、コストダウンのための成膜速度の高速化、などが市場からの大きなニーズとして存在しており従来の E B 蒸着プロセスでは対応することが出来なくなって来ている。そこで、この様な欠点を克服するため、現在までに様々な方法を用いた活性化蒸着 (A R E) 法が試みられてきた。これらは、キャリアガス (A r や H e などの不活性ガス) や反応性ガス (I T O の場合は O_2 ガス) を第3章3. 3 にて解説したように様々な方法で活性化し、基板近傍での反応性を向上させ、低基板温度を補ったり、不純物 (S n) の膜内への取り込み量を増やし偏析量を減少させることを目的としている。最初に I T O 蒸着膜の低比抵抗化に成功した A R E 法は熱電子エミッタ法によるイオンプレーティング (E E I P : electron enhanced ion plating) 法である [6-1,2]。E E I P 法は、負バイアスを印加した、通電により赤熱したタングステンワイヤーを基板近傍に設置し、熱電子により直接キ

キャリアガスを活性化（或いはイオン化）する方法で、 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ のITO薄膜の形成が報告されている[6-2]。しかし、この方法は、成膜速度の高速化、成膜ゾーンの面積化、エミッタの耐久性などに限界があり、実際の製造装置として応用することは極めて難しい。

本研究では、活性度が極めて高く製造装置としても期待できる、アーク放電を利用した低電圧、大電流（250 A）のプラズマ発生装置[6-3,4,5,6]を用いたインライントタイプのHDPE法（第3章3.3参照）によって低比抵抗ITO薄膜を形成した。また、この方法によりITO薄膜を60～350℃の広い基板温度（Ts）の範囲で形成し、低基板温度での低比抵抗膜の形成を検討すると共に、これらの膜の電気特性と構造の相関を調べた。

6.2 基板温度（Ts）= 350℃で作成されたHDPE膜の構造と電気特性

HDPE法によりTs = 350℃で成膜したITO薄膜（膜厚が約200 nm）の電気特性の測定結果を、比較のため、同じ基板温度、膜厚のスパッタ膜やEB蒸着膜の電気特性と共に表6-2-1に示す。この表に示す様に、HDPE法により比抵抗が $1.35 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の低比抵抗ITO膜を作成することが出来た。これは、EB蒸着膜と比較すると明らかなように、キャリア濃度が $1.33 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と飛躍的に増大したことに起因している[6-3]。また、HDPE法では5～10 nm/sec程度の成膜速度が可能であり、通常のスパッタ法やEB蒸着法（～2 nm/sec）と比較して、高速成膜を達成することに成功した[6-5,6]。

これらの電気特性の変化と膜構造との相関を調べるため、HDPE膜のTEM、SEMによる結晶粒径、モフォロジーの解析、X線回折による均一歪、ランダム歪の解析、ESCAによるSnの表面偏析の解析を行った[6-3]。比較のため、同じ基

板温度で同程度の膜厚（約 200 nm）に成膜した EB 蒸着膜とスパッタ膜に関しても同様の解析を行い、併せて表 6-2-1 に整理した。ESCA の測定結果より明らかな様に、HDPE 膜の Sn の膜表面での濃度は膜中に比べて 1.28 倍であり、EB 蒸着膜の 2.93 倍に比べて表面偏析量は大幅に減少している。これは、成膜時に膜表面での化学反応が活性化されたため不純物（Sn）が結晶粒中へ効率的に取り込まれたためであろう。EB 蒸着膜、HDPE 膜、スパッタ膜の X 線回折パターンを図 6-2-1 に示す。スパッタ膜が強い $\langle 100 \rangle$ 配向を示している（第 5 章 5.4, 5.5 参照）のと対照的に EB 蒸着膜、HDPE 膜は $\langle 111 \rangle$ 配向を示し、この配向性は EB 蒸着膜と比較し HDPE 膜の方がより強い。ITO 薄膜の結晶粒優先配向を決定するメカニズムは、まだ明快に解明されてはいないが、これらの優先配向の変化は、基板へ飛来して来る薄膜形成粒子の形態（化学組成、励起状態）やエネルギー、膜表面での粒子のマイグレーションや反応性、ガス粒子の基板表面への衝突などが結晶成長の機構に与える影響によって支配されているのであろう。これらの薄膜の結晶性を評価するための、細かいステップ幅と長いサンプリング時間で精密に測定した (222) 面の回折ピークを図 6-2-2 に示す。この様に、HDPE 膜の回折ピーク的位置はスパッタ膜と同程度の低角度側へのシフトを示しており、EB 膜よりブロードである。 (222) 、 (440) の回折ピークの重心位置から求めた均一歪を表 6-2-1 に示す。HDPE 膜は強い優先配向を示している (222) 面で 1.04% というスパッタ膜と同程度の均一歪を示しており、EB 蒸着膜の 0.4% と比較してかなり大きな値である。さらに、 (222) 、 (400) 、 (440) 、 (622) の回折ピークの形から積分幅法によってランダム歪を求めるため、 $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0$ を x 軸に、 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ を y 軸にプロットした（図 6-2-3）。(4-4) 式を利用して、図中の直線の傾きから結晶粒径を、 y 切辺からランダム歪を求めた結果を表 6-2-1 に示す（第 4 章 4.2 参照）。均一歪とは異なり、HDPE 膜のランダム歪は 0.15% とスパッタ膜よりも小さく、

EB蒸着膜と同程度の値を示している。この均一歪が大きくランダム歪が小さい（ある程度大きく均質に歪んでいる）構造は、表5-5-1に示す様にHDPEプロセス中の Ar^+ 、 In^+ イオンの成膜中の膜表面への低エネルギー照射（ $V_p - V_f: \sim 20\text{ eV}$ ）によって形成されたのであろう。第5章5-4-3で行ったTRIMシミュレーションの結果を考慮すると、スパッタプロセス中に存在する高エネルギー粒子（ $300 \sim 600\text{ eV}$ ）の基板照射は1単位胞（ 1.0117 nm ）程度の深さまで大きなダメージを与え、イオン自身も打ち込まれるので、これが成膜中に生じると膜の結晶性がランダムに大幅に低下する。しかし、低エネルギー（ $\sim 20\text{ eV}$ ）のイオン照射であれば、 Ar^+ ガスの膜中への取り込み量はある程度増えるかも知れないが、深い層まで結晶性を乱すことはなく、表面第1層に付着している原子を弾き飛ばすことによって酸素空孔が形成できている可能性がある。HDPE膜のSEM像は、すでに図5-5-1に示した様にスパッタ膜と同様のサブストラクチャーを持つ構造を示しており、粒径が $50 \sim 70\text{ nm}$ の結晶配向の揃ったサブグレインからなる $200 \sim 350\text{ nm}$ の”結晶粒領域”が観察される。この構造も図5-5-6の薄膜成長モデルに示したように、結晶成長中に受けた低エネルギーイオンの照射によって説明することができる。このサブストラクチャーのため、EB蒸着膜に比べて膜表面は平坦になっている。

この様に、高密度プラズマの導入によって蒸着膜のキャリア密度を増加させることができたのは、①導入ガス、膜構成粒子の活性化により不純物の偏析が減少し、膜中に取り込まれる Sn の割合、量が向上した、②成膜中の低エネルギーイオンの照射により、膜の結晶性をあまり低下させない酸素空孔の生成が生じた、などのためだと考えられる。

6. 3 低基板温度（ $T_s = 60 \sim 280^\circ\text{C}$ ）で作成されたHDPE膜の構造と電気

特性

さらに、このHDPE法を用いて60～280℃の低い基板温度(T_s)でITO薄膜を形成した。それぞれの基板温度で、最も比抵抗が小さくなるように最適化した酸素分圧で成膜したITO膜の電気特性を表6-3-1に示す。この様に $T_s = 60^\circ\text{C}$ で $4.92 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 145°C で $3.09 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 185°C で $1.77 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 280°C で $1.23 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の低比抵抗膜を形成することができた[6-3]。200℃以下の T_s で $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗のITO薄膜を形成することは、通常のEB蒸着プロセスでは不可能であり、このHDPEプロセスの低基板温度成膜に於いての優位性は明らかである。

アモルファスのITO薄膜の結晶化温度は約150℃であり、150℃以上の T_s で形成された膜、或いはそれよりも低い T_s のアモルファス膜でも酸素を十分に含む雰囲気中で150℃以上の温度(T_a)で後焼成した膜は結晶である[6-7]。そのため、この結晶化温度付近の T_s で形成された膜は、それぞれの T_s によって様々な結晶性を有しており、またこれらの薄膜を $T_a = 150 \sim 300^\circ\text{C}$ で後焼成することで、結晶性の向上に伴う電気特性の変化を調べることが可能である。 $T_s = 60^\circ\text{C}$ で作成したアモルファス膜を大気雰囲気中にて $T_a = 100, 150, 200^\circ\text{C}$ で後焼成したときの電気特性の変化を図6-3-1に示す。後焼成によりキャリア密度の大幅な増加と移動度の若干の減少が生じ、結果的に比抵抗は低下した。この変化は T_a が上昇し、焼成時間が長くなるにつれて大きくなった。 $T_s = 145^\circ\text{C}$ の膜もこれと同様の電気特性の変化を示しており、 $T_a = 180, 250^\circ\text{C}$ での後焼成によりキャリア密度の増加と移動度の減少が生じている。一方、 $T_s = 185, 280^\circ\text{C}$ の膜は、同じ温度の後焼成によりまったく逆の電気特性の変化を示し、キャリア密度は減少し移動度は増加している(表6-3-1)。

これらの電気特性の変化と薄膜の構造の変化とを対応付けるために、SEMとX線

回折による構造の解析を行った。 $T_s = 145$ 、 185°C の *a s d e p o* 膜と、 $T_s = 145^\circ\text{C}$ の膜で $T_a = 180^\circ\text{C}$ で後焼成した膜の *S E M* 像を図6-3-2に示す。 $T_s = 145^\circ\text{C}$ の *a s d e p o* 膜は表面が完全に平坦で多結晶構造はみられないが 180°C の後焼成後の膜は結晶粒界が観測され、結晶粒径が $100 \sim 300 \text{ nm}$ の多結晶構造をしている。一方、 $T_s = 180^\circ\text{C}$ の膜は *a s d e p o*で、粒径約 20 nm のサブグレインから形成されている $100 \sim 150 \text{ nm}$ の結晶粒領域からなる多結晶構造を示している。これらの *I T O* 膜の *X*線回折パターンを図6-3-3に示す。 $T_s = 145^\circ\text{C}$ の膜は多くの部分がアモルファスでありその中に僅かに結晶相が混在していることが分かる。このアモルファス相は $T_a = 180^\circ\text{C}$ 、20分間の大気雰囲気中のアニールで完全に結晶化した。一方、 $T_s = 180^\circ\text{C}$ 膜は *a s d e p o*で完全に結晶の膜で、アモルファス相の存在は確認できず、 $T_a = 250^\circ\text{C}$ の後焼成後も回折パターンはまったく変化していない。

これらの解析結果を考慮すると、 $T_s = 60$ 、 145°C で形成された膜の後焼成による電気特性の変化は、結晶性の大幅な向上に起因していると考えられる（第7章参照）。即ち、アモルファス膜の結晶化によるキャリア密度の増加は、結晶性の乱れのために電氣的に活性でなかった *S n*や酸素空孔の一部が結晶性の向上によって電氣的に活性となった、或いは格子欠陥の準位に捕獲されていたドナーが欠陥の消滅によってキャリアとなったためであろう [6-8]。この結果は第5章にて、スパッタ膜の結晶性の向上によってキャリアを増加できたのと同様の現象である。後焼成によって移動度が減少するのは、増加したキャリアサイト ($[V_{O}^{\cdot\cdot}]$ 、 $[Sn^{\cdot}]$) がイオン化不純物散乱を増加させた、或いは中性不純物散乱中心 (*S n O*₂のコンプレックスなど：第8章8.3参照) が結晶化に伴い増加したことに起因すると考えられる。

$T_a = 185$ 、 280°C の膜は *a s d e p o*ですでに結晶膜なので、後焼成によって、結晶性の向上よりも酸化による $[V_{O}^{\cdot\cdot}]$ の消滅の効果の方が大きく、キャリア密度を低下させたのであろう。また、この $[V_{O}^{\cdot\cdot}]$ 消滅によるイオン化不純物

散乱の減少と、格子欠陥（主として点欠陥の集合体など）の減少により中性不純物散乱中心が減少したため、移動度が若干増加したのだと考えられる。これらの不純物によるキャリア散乱モデルは第7、8章にてさらに深く検討する。

参考文献

- [6-1] P. Nath, R. F. Bunshah, B. M. Masel and O. M. Stuffsud, Thin Solid Films 72 (1980) 463.
- [6-2] S. Takaki, K. Matsumoto and K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 919.
- [6-3] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3356.
- [6-4] Y. Shigesato, Y. Hayashi and T. Haranoh, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 73.
- [6-5] S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranoh, SID Dig. Tech. Papers 21 (1990) 1403.
- [6-6] T. Oyama, N. Hashimoto, J. Shimizu, Y. Akao, H. Kojima, K. Aikawa and K. Suzuki, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1682.
- [6-7] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, Proceedings for IUMRS-ICAM-'93 (1993).
- [6-8] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, J. Appl. Phys. 73(8) (1993) 3805.

	Thickness (Å)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Grain Size ^a TEM (Å)	Grain Size ^b x ray (Å)	Random strain (%)	Uniform strain (%)		Sn 3d/In 3d		Surface/ Inside
								(222)	(440)	Top surface	Inside	
HDPE	2130	1.35	13.3	34.8	500-700	525	0.15	1.04	0.68	0.115	0.090	1.28
EB ^c	1970	2.02	8.18	37.8	500-1500	963	0.16	0.43	0.39	0.120	0.041	2.93
SP	2160	1.63	9.28	41.0	350-500	414	0.26	0.99	0.88	0.183	0.091	2.01

^aThese values were estimated by conventional TEM analysis (Philips 420, 120 kV) and were in the direction parallel to the surface of the films.

^bThese values were calculated by the integral breadth method (see Ref. 10) using x-ray diffraction data and were in the direction normal to the surface of the films.

^cSource material was sintered ITO pellet with 5.0 wt % SnO_2 .

表6-2-1 基板温度350℃にて、高密度プラズマアシストEB蒸着(HDPE)、スパッタリング(SP)、EB蒸着(EB)によって形成されたITO薄膜の電気特性、結晶粒径、ランダム歪、均一歪、Snの表面偏析量。

The electrical properties of the HDPE films deposited at 60~280°C and postannealed at 100~250°C.

Substrate temperature (°C)	Annealing condition (°C)	Thickness (Å)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Hall mobility (cm^2/Vsec)
60	-----	1860	4.92	4.19	30.3
60	100°C, 20min	1860	4.69	4.32	30.8
60	150°C, 20min	1870	4.51	4.73	29.3
60	200°C, 20min	1870	4.25	4.93	29.8
60	200°C, 60min	1890	3.64	6.44	26.7
145	-----	2060	3.09	4.38	46.2
145	180°C, 20min	2060	2.76	6.59	34.3
145	250°C, 20min	2060	2.39	6.45	40.7
185	-----	2050	1.77	14.0	25.3
185	180°C, 20min	2050	1.71	14.0	26.1
185	250°C, 20min	2050	1.67	13.4	28.0
280	-----	3010	1.23	10.7	47.5
280	180°C, 20min	3010	1.23	10.6	47.7
280	250°C, 20min	3010	1.25	9.23	54.1

表6-3-1 高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE) にて、基板温度60~280°Cで形成された、後焼成 (大気中、100~250°C) 前後のITO薄膜の電気特性。

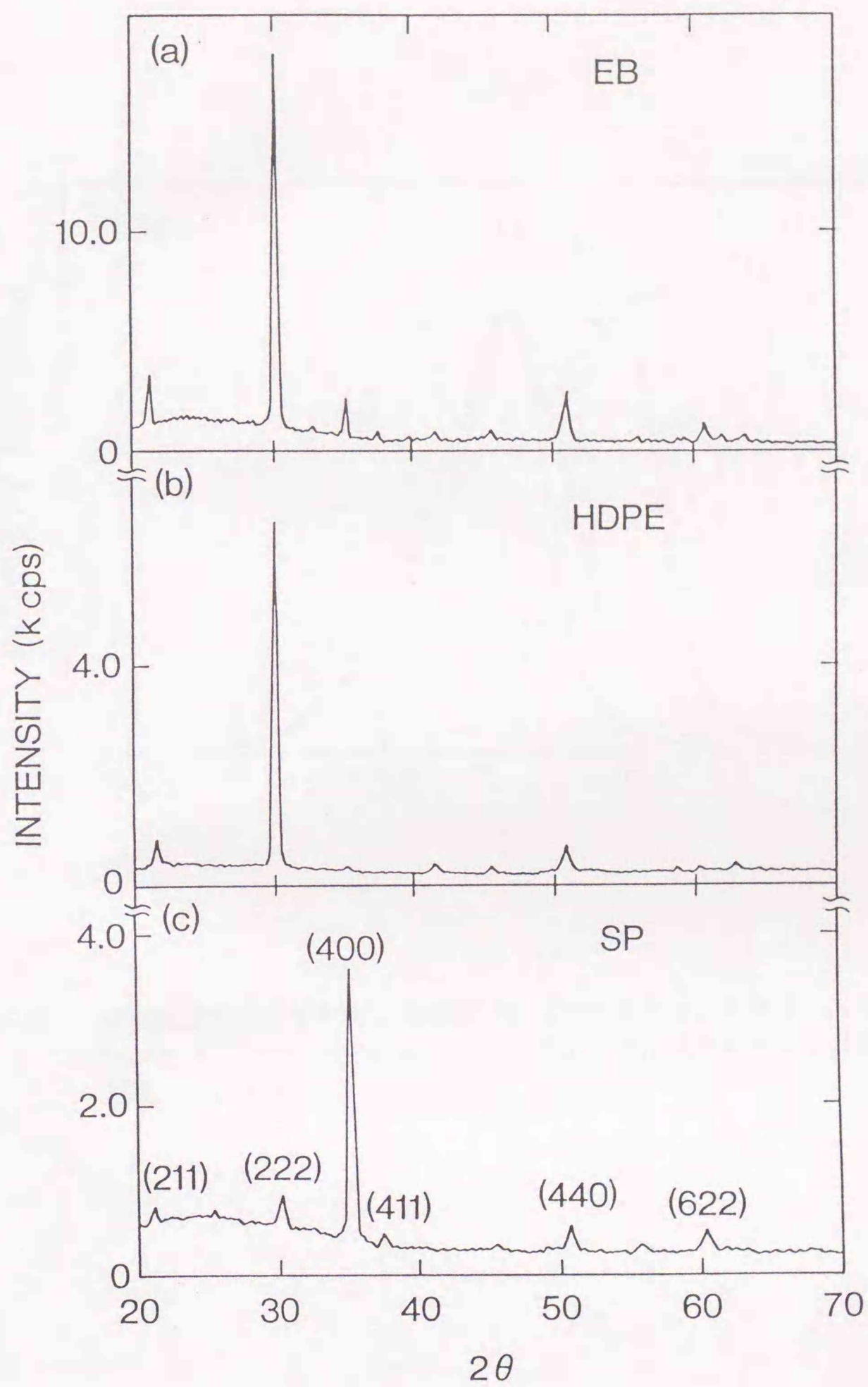


図6-2-1 基板温度 350°C にて、高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE)、スパッタリング (SP)、EB蒸着 (EB) によって形成されたITO薄膜のX線回折パターン。

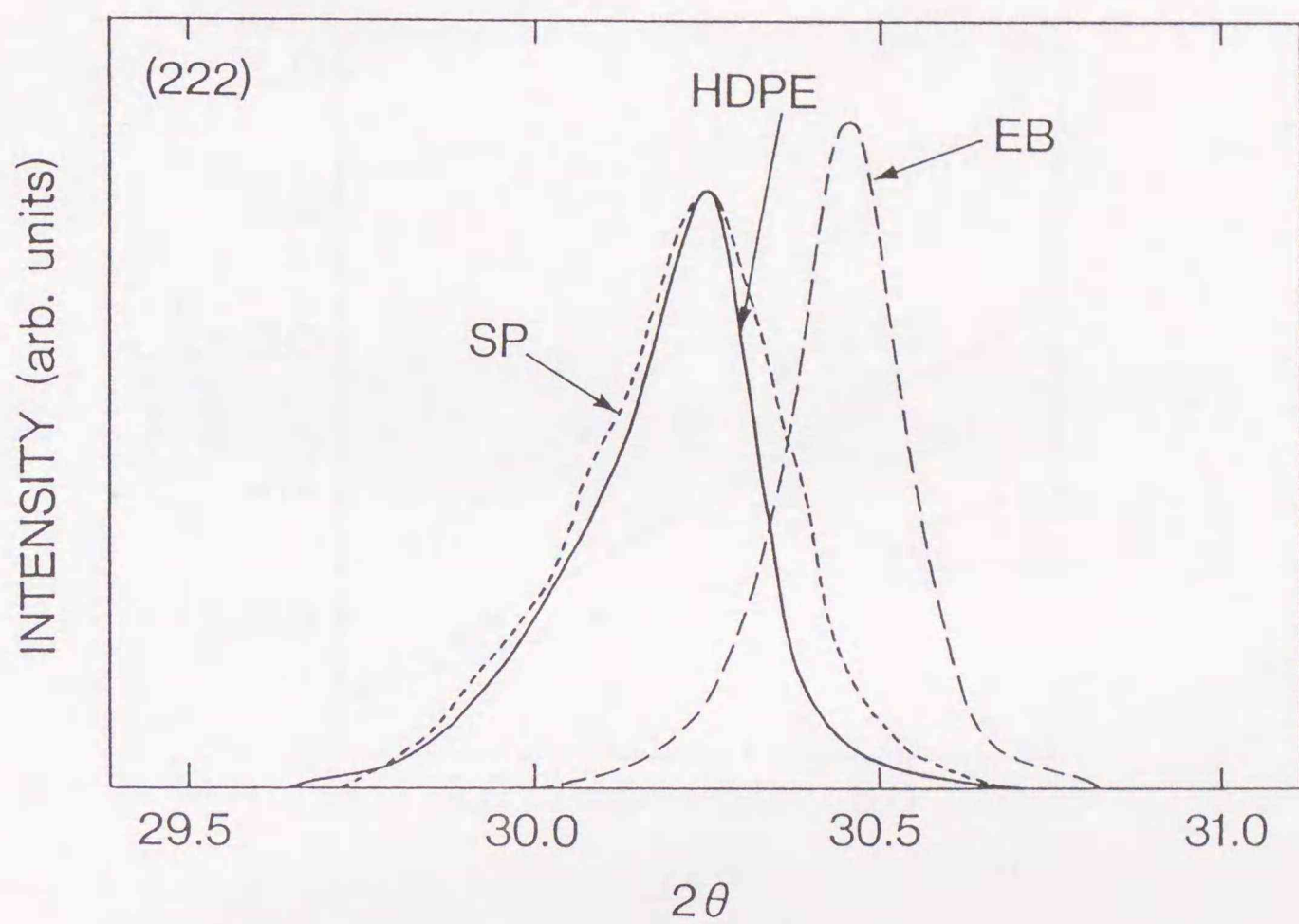


図6-2-2 基板温度 350°C にて、高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE)、スパッタリング (SP)、EB蒸着 (EB) によって形成されたITO薄膜の(222)のX線回折ピーク。

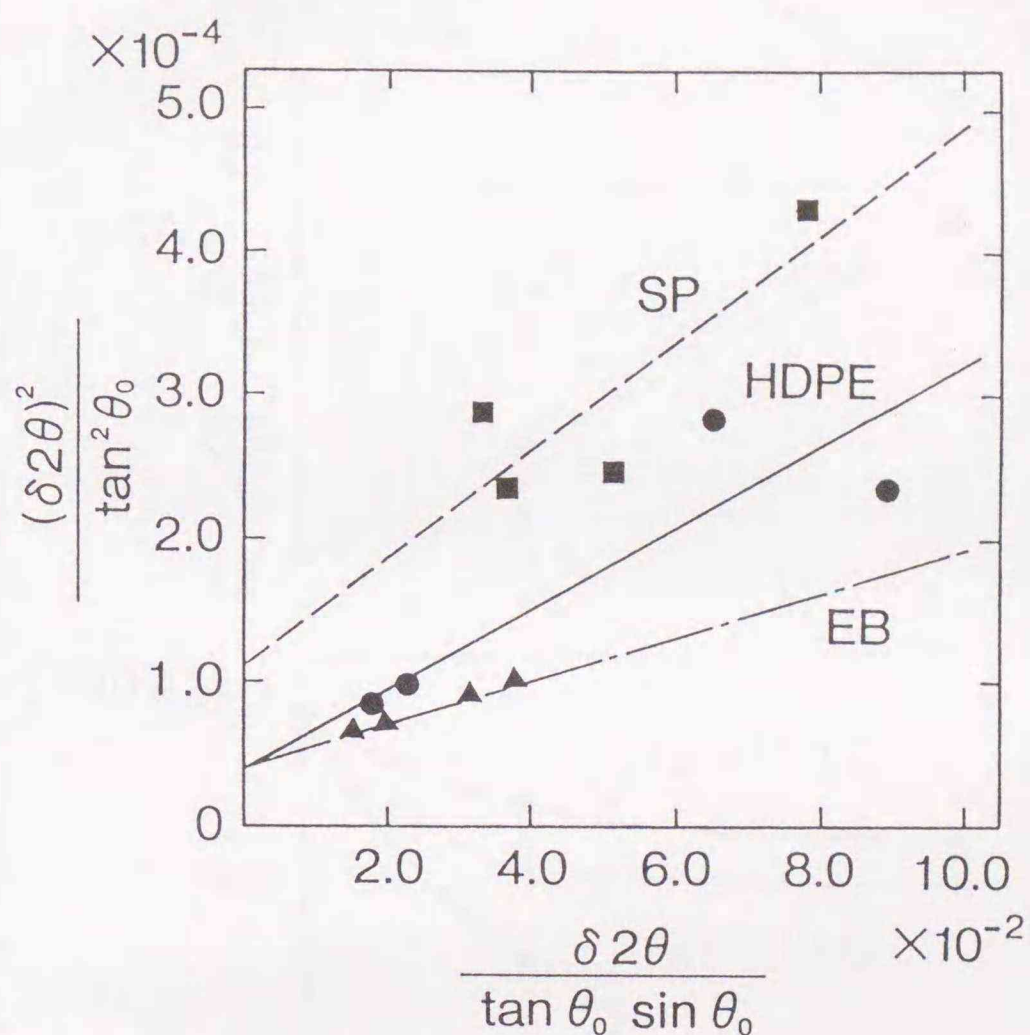


図6-2-3 基板温度350℃にて、高密度プラズマアシストEB蒸着（HDPE：実線）、スパッタリング（SP：破線）、EB蒸着（EB：一点鎖線）によって形成されたITO薄膜の（222）、（400）、（440）、（622）面のX線回折ピークに関して $\delta 2\theta / \tan \theta_0 \sin \theta_0$ をx軸に、 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ をy軸にプロットした図。
（直線の傾きは結晶粒径を、y切辺はランダム歪を表している[5-7,8]。）

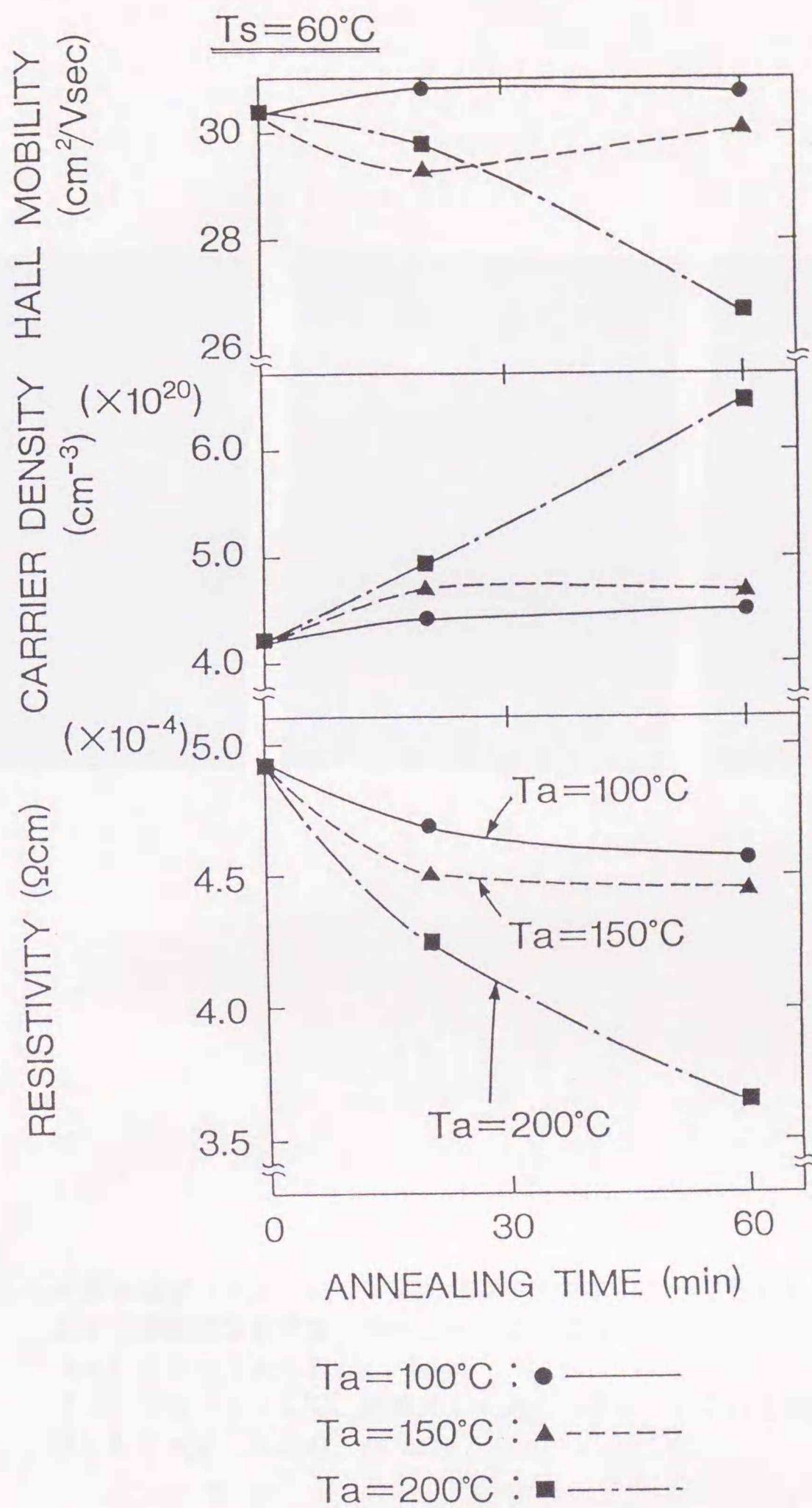
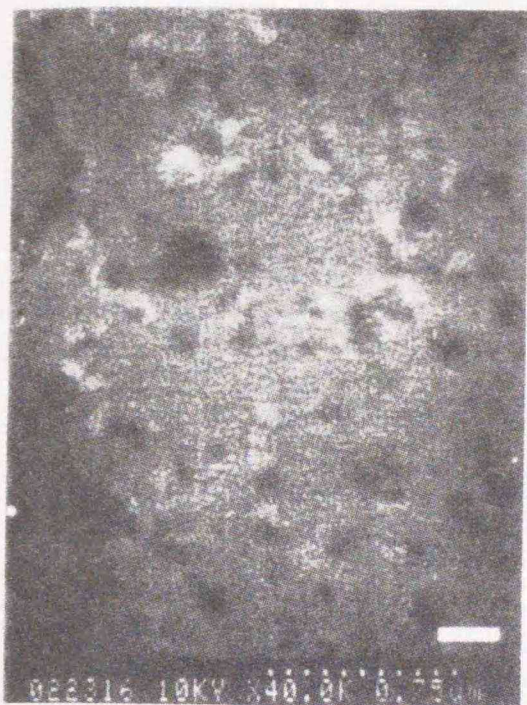
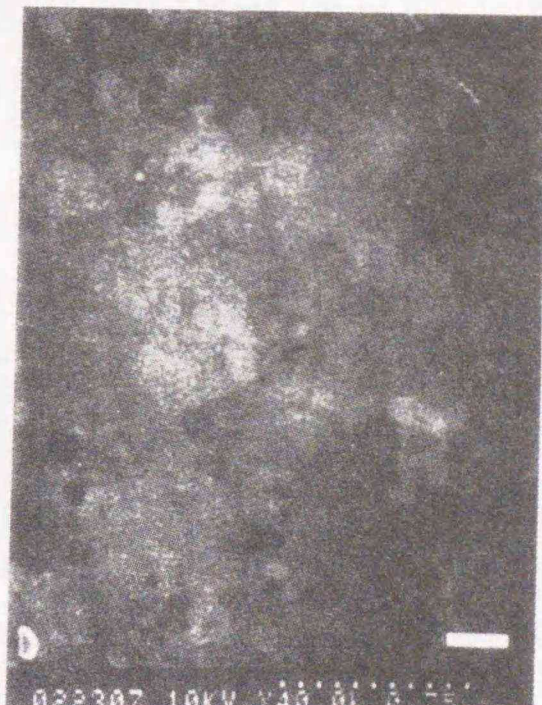


図6-3-1 基板温度 60°C にて、高密度プラズマアシストEB蒸着(HDPE)で形成したITO薄膜の電気特性の後焼成温度(T_a : 100 、 150 、 200°C)、後焼成時間依存性。

(a)



(b)



(c)

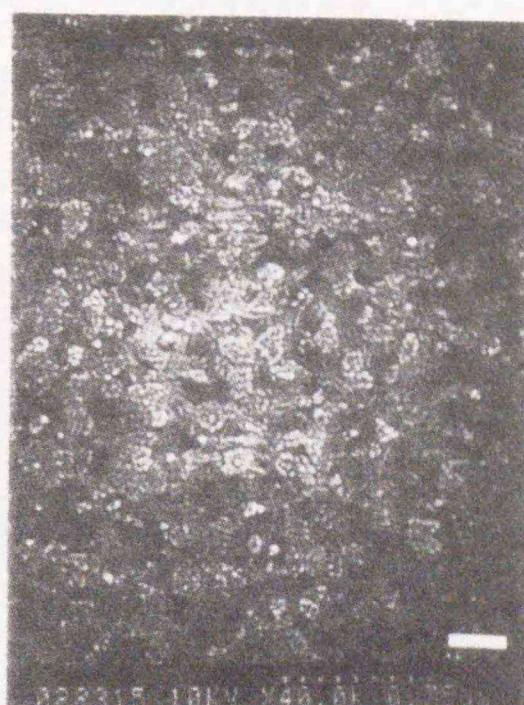


図6-3-2 低基板温度 (T_s) にて、高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE) で形成したITO薄膜のSEM像 (マーカーは250nmを示す)。

(a) $T_s = 145^\circ\text{C}$ 、as depo.

(b) $T_s = 145^\circ\text{C}$ 、後焼成：大気中 180°C で20分間後焼成。

(c) $T_s = 185^\circ\text{C}$ 、as depo.

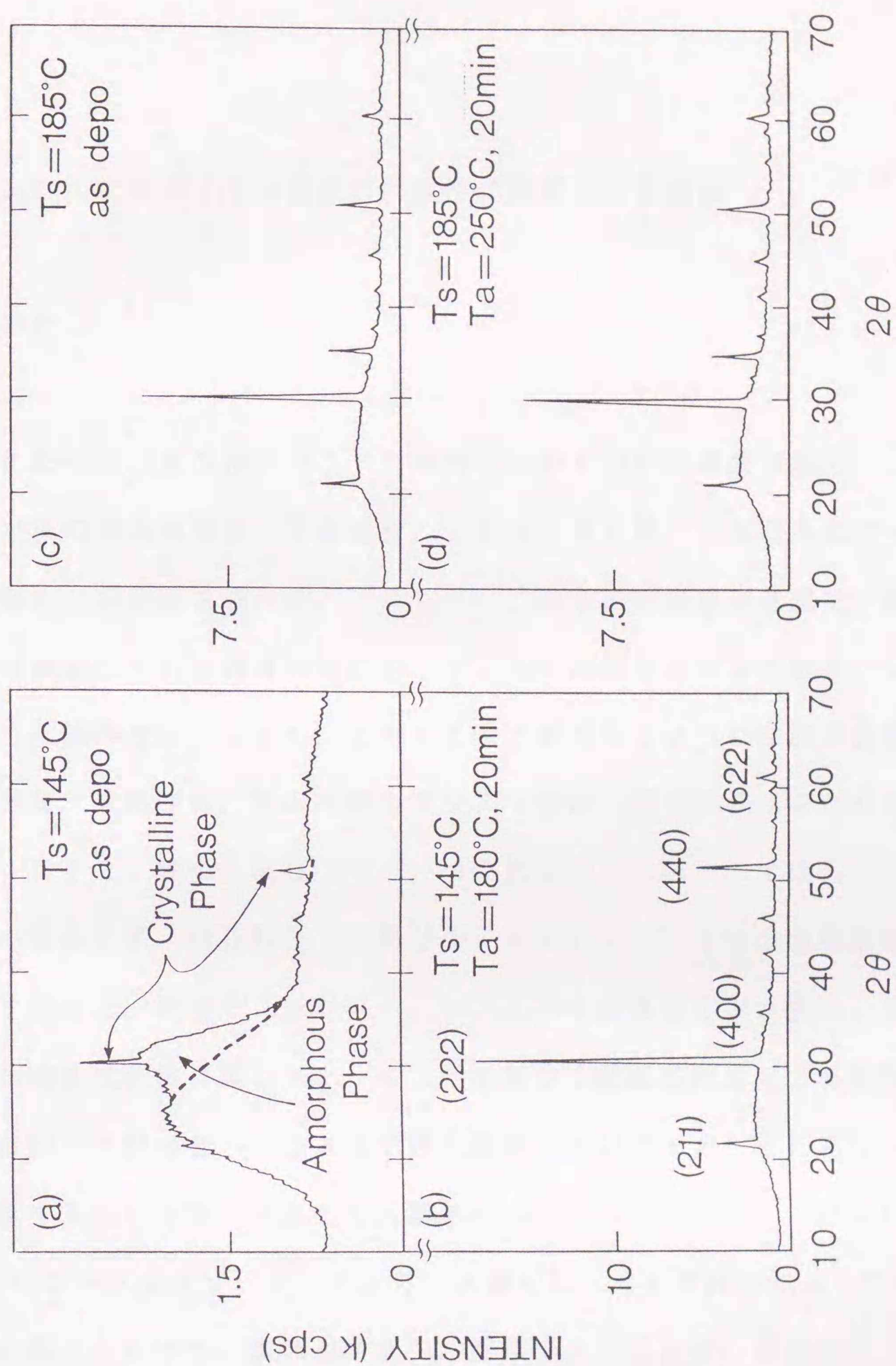


図6-3-3 低基板温度 (T_s) にて、高密度プラズマアシストEB蒸着 (HDPE) で形成したITO薄膜のX線回折パターン。

- (a) $T_s = 145^\circ\text{C}$ 、as depo。
- (b) $T_s = 145^\circ\text{C}$ 、後焼成：大気中 180°C で20分間後焼成。
- (c) $T_s = 185^\circ\text{C}$ 、as depo。
- (d) $T_s = 185^\circ\text{C}$ 、後焼成：大気中 250°C で20分間後焼成。

第7章 イオン注入によるITO薄膜の結晶性の制御と電気特性

7.1 はじめに

第5、6章に於いて、活性化プラズマを応用したいくつかの成膜方法でITO薄膜を作成し、これらの膜の構造を、X線回折、TEM、SEM、ESCAによって解析し、膜の電気特性との相関を調べた。そして、これらの解析結果を基に、移動度やキャリア密度を決定している構造的要因を、主として結晶性とSnの偏析という観点から解明しようと試みた。しかし、これらの章で解説したように成膜中の基板温度、ガス圧、酸素分圧、成膜速度、基板近傍のプラズマ密度、膜の後焼成などの成膜パラメータを変化させると、膜の結晶性（一つ一つの結晶粒の結晶としての完全性；格子欠陥の密度）のみならず、結晶粒径、結晶粒のテクスチャー、Snの偏析濃度、Snの固溶度、化学組成比、表面モフォロジー、などすべての構造要因が変化してしまうため、定量的な議論は非常に難しい。そこで本章では結晶性の良い、ある程度低比抵抗のITO薄膜を多数用意し、これらの膜に酸素や水素のイオン注入を行い、イオン注入量を調整することで膜の結晶性を人為的にコントロールした。注入用のITO膜は、SiO₂コートしたソーダライムガラス基板に、EB蒸着法によって基板温度350℃で成膜したもので、膜の諸特性は、膜厚：196nm、比抵抗： $1.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、キャリア密度： $8.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度： $39 \text{cm}^2/\text{Vse}$ cである。EB蒸着法では、スパッタ法やARE法と比較して、均一歪、ランダム歪が小さく、結晶性の良い、サブストラクチャーのない多結晶構造の膜が得られる（第5章参照）。膜に与えられたダメージは、X線回折、TEMによる解析とTRIMのモンテカルロシミュレーションによる原子変位量（atomic displacements）の

計算によって見積もった。そして、これらの膜の電気特性変化を調べ、キャリア密度、移動度を決定している構造的な要因の解析を試みた。この研究は、密度の高いプラズマの成膜プロセスへの応用により、ITOの低比抵抗化が達成された理由を把握し、さらに低比抵抗の膜を形成するブレイクスルーを行うための基礎的なデータとすることを目的としている[7-1,2]。

7. 2 TRIMによる H_2^+ 、 O^+ イオン注入のシミュレーションと注入パラメータの決定

H_2^+ 、 O^+ イオン注入エネルギーとイオン照射量の範囲を決めるため、TRIM-91 (The TRansport of Ions in Mater '91) プログラム[7-3]によるイオン注入のモンテカルロシミュレーションを行った(第5章5.4.3参照)。注入エネルギー値を変化させながら計算した結果、Projected range (射影飛程: イオンの平均静止位置) が100nm程度であり、入射イオンがITO膜(膜厚は200nm)に与えるダメージが膜中に効果的に分布するために最適なエネルギーは、 H_2^+ 、 O^+ イオンの場合でそれぞれ33、80eVであることが判明した。これらの注入エネルギーでのProjected range、Range straggling (打ち込み深さの標準偏差)、弾性エネルギー損失量、非弾性エネルギー損失量、原子変位量の計算結果を表7-2-1に示す。ほとんどの H_2^+ イオンは膜表面に衝突したときに2つの同じエネルギーのH原子に分解するので、16.5keVのエネルギーを持つ2つのH原子が注入されているのと等価だと考えられる。この表の様にProjected rangeは100~120nmで、膜厚のほぼ半分であり、Range stragglingも50nm程度である。ここで、2つの異なるイオンに関して特徴的なのは、 H_2^+ イオンは O^+ イオンと比較して弾性エネルギー損失量が非弾性エネルギー損失量よりも遙かに小さいので、同程度

の原子変位が生じる様に調整された H_2^+ 、 O^+ イオン注入量の膜の物性を調べることにより、イオン注入に伴う化学反応が膜物性に与える影響の程度を見積もることが可能である。

80 keV、 $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の O^+ イオンを注入した場合に生成されるIn、Sn、O空孔と、注入されたO原子の深さ分布のTRIM計算結果を図7-2-1に示す。この様に、この程度のイオン注入量によりIn、O原子がそれぞれ $10^{21} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の変位をすることが期待できる。

7.3 イオン注入による電気特性、光学特性の変化

上記の、EB蒸着法によって作成したITO薄膜に、室温で（イオン注入による基板温度の上昇をおさえるため、基板を冷却し25℃に保っている）80 keVの O^+ イオンを 1.3×10^{13} 、 2.5×10^{13} 、 6.0×10^{13} 、 1.3×10^{14} 、 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入した場合と、同じく室温で33 keVの H_2^+ イオンを 6.0×10^{12} 、 1.3×10^{13} 、 2.5×10^{13} 、 6.0×10^{13} 、 1.3×10^{14} 、 2.5×10^{14} 、 7.2×10^{14} 、 1.3×10^{15} 、 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入した場合の比抵抗、キャリア密度、移動度を、それぞれ図7-3-1、7-3-2に示す。どちらのイオンを注入した場合も、注入量が増加するのに従って、キャリア密度、移動度の双方が徐々に減少し、その結果比抵抗が増加した。また、この変化は同じ注入量の場合、 H_2^+ よりも O^+ の方が大きい。次にそれぞれのイオン注入による550 nm（可視光域）と2000 nm（近赤外域）の透過率の変化を図7-3-3に示す。550 nmの透過率はキャリア密度、移動度と同様、イオン注入量の増加に従って減少しており、その減少の仕方は H_2^+ よりも O^+ の方が大きい。一方、2000 nmの透過率は注入量の増加に従って増加した。これらの電氣的、光学的特性変

化の理由を考察するため、表7-2-1に示した単位イオン注入量当たりの膜構成原子の変位量を用いて、 H_2^+ 、 O^+ イオンのそれぞれの注入量での単位面積当たりの原子変位量を計算し、この値をx軸に、比抵抗、キャリア密度、移動度、550nmでの透過率をy軸にプロットした(図7-3-4)。この図に示す様に、計算された膜構成原子の変位量が増加するに従って、キャリア密度、移動度、可視光透過率は減少し、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 程度の変位量で飽和している。また、この図に於いて、 H_2^+ イオン注入による効果と O^+ イオン注入による効果が連続しているので、イオン注入による膜の電気特性、光学特性の変化は化学反応(H_2^+ イオン注入による還元による $[V^{o\cdot\cdot}]$ の増加、或いは O^+ イオン注入による酸化)の影響を殆ど受けておらず、主として原子の変位による欠陥密度の増加(弾性エネルギー損失)に起因していると考えられる。

H_2^+ 、 O^+ イオンの注入後の膜を、真空中、或いは大気中に於いて200℃で1時間、後焼成したときの電気特性、光学特性を図7-3-1、7-3-2、7-3-3に示す。この焼成温度は、アモルファスITO薄膜が結晶化する150℃[7-4]よりも少し高い温度である。これらの図に示したように、焼成雰囲気酸素を含んでいるかどうかには関わらず後焼成によってキャリア密度、移動度、可視光透過率は快復している。即ち、これらの膜特性の快復は、酸化還元などの化学反応によるものではなく、イオン注入によって低下した結晶性が後焼成により快復したためであることが解る。

また、 $[Sn^{\cdot}]$ (Inサイトに位置している4価のSn原子)に関して、既にいくつ報告されているように、アモルファス膜中では電氣的に活性になることはなく、0%から5%とドーブ量を増加させてもまったくキャリアを増加させることが出来ない[7-4,5]。一方、これらのアモルファス膜を後焼成により結晶化させると、 Sn のドーブ量の増加に従って、キャリア密度は増加する(第8章8-2参照)。これらの結果を総合すると、キャリア密度の減少はイオン注入によって膜中に形成され

た格子欠陥にドナーが捕獲されたり、 $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ 、或いは $[Sn^{\bullet}]$ などのキャリアサイトをとり囲んでいる格子の結晶性の低下のためバンド構造が乱れドーパントが電氣的に不活性になってしまったためであろう。特に構造に敏感な $[Sn^{\bullet}]$ が電氣的に不活性になった効果が大きいと考えられる。移動度の減少は、イオン注入によって生成された点欠陥の集合体、或いは電氣的に不活性になった $Sn(SnO_2)$ をベースとした不純物などが中性散乱中心となり、キャリアの散乱が増加するためだと考えられる。イオン注入膜のキャリアの散乱機構に関しては、低温でのホール効果測定結果を基にして本章7.5にて詳細に考察する。

一般的にITO薄膜の可視光透過率が減少する原因としては、 In_2O_{3-x} などの化学組成比からずれた酸化インジウムや Sn_3O_4 の様な低級酸化物相の生成が報告されてきた[7-6,7] (第2章2.3.3参照)。イオン注入による550nmでの透過率の減少は、欠陥の生成によるこの様な相の形成のためであろう。また、本章7.5にて議論するように、可視光の吸光度の増加量と中性散乱中心密度の増加は正の相関関係を持っている。一方、近赤外領域の透過率は、第2章2.3.2にて解説した様に、Drudeの理論の自由電子の寄与によって説明することができる。即ち、(2-7)式によると、キャリア密度が 8×10^{20} から $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に減少するとプラズマ波長 λ_p は1200から2000nmに変化する。よって、イオン注入量が増えるに従って2000nmの透過率が増加したのは、キャリア濃度の減少により説明することができる。

7.4 イオン注入による膜構造の変化

80keVの O^+ イオンを、基板温度を室温(25℃)に保ちながら 0 、 2.5×10^{13} 、 1.3×10^{14} 、 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入したITO薄膜のX線回折パタ

ーンを図7-4-1に示す。すべてのX線回折パターンは膜が結晶であることを示しており、 $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の O^+ イオンが注入されても大幅な回折ピーク強度の低下やブロードニングは生じていない。TRIMシミュレーションの結果によると、 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の O^+ イオン注入(80 keV)によって、膜厚196 nmのITO薄膜を構成している約80%の原子が変位していることになるので、アモルファス相が観測されないのは結晶化温度(150°C)よりも低い温度(室温)でのイオン注入時に於いてもダイナミックリカヴァリー(dynamic recovery)が生じていると考えられる[7-1]。さらに、これらの膜の微細構造を調べるためにTEMによる解析を行った。 O^+ イオン注入量が0、 1.3×10^{14} 、 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の膜の明視野/暗視野像のペアを図7-4-2に示す。電子線回折像は暗視野像の右上に示されている。これらの像が示す様に、どの膜も50~100 nmの粒径を持つ多結晶構造であり、大きなアモルファス領域はまったく観測できない。ただし、イオン注入する前(as de po)の膜に比べて注入後の膜は、結晶粒のサイズが揃っており、形もより円形に近い。これは、イオン注入中に上記のダイナミックリカヴァリーが生じていることを裏付けている。最近、このダイナミックリカヴァリーは、基板温度が-196°Cにおいても生じることが確認されており[7-4]、イオン縫い付け(ion beam stitching)[7-8]による付着力の向上(薄膜、基板の界面にミキシング層を作ることによって膜の付着力を増加させる)などへの応用の可能性が指摘されている[7-4]。

一般的に、キャリアを散乱するイオン化不純物中心や中性散乱中心は基本的には点欠陥であり、TEMによる観察は不可能である。しかし、局所的に化学量論からずれた領域が十分に大きな歪んだ領域をもっている場合は、高倍率のTEM解析によって観察が可能ではある。上記の $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ O}^+$ 注入膜の倍率の高いTEMの明視野/暗視野像を図7-4-3に示す。暗視野像は(400)制限視野電子線電子線回折リングパターンの部分を顕微鏡の中心にして、対物絞りをを用いてそ

の部分の電子線のみにて結像させたものである。明視野像には小傾角粒界 (SAB) と転位ループ (DL) などが観測された。また、暗視野像では、結晶粒の中に局所的に歪んでいると思われる無数の斑点像がはっきりと確認できた。これらの斑点像は、TEM解析中にサンプルを傾けても大きくコントラストが変化することなく、点欠陥の集合体 (point defect aggregates) であろう。これらの欠陥はイオン注入前の試料には殆ど観察されなかったので、イオン注入によって生成されたものだと考えられる。

7. 5 ITO薄膜の電気特性と結晶性に関する考察

ITO薄膜の結晶性が電気伝導機構に与える影響を詳細に調べるために、イオン注入された膜のホール効果の低温測定を行い、キャリアの散乱機構モデルを考察した。

まず、検討しているITO薄膜は完全に縮退しており、フェルミレベルは伝導帯内にあるので (第2章2.2参照)、自由電子フェルミ気体モデルを用いて、キャリアの平均自由行程を見積もった。3次元の自由電子気体のフェルミエネルギー: ϵ_F (基底状態に於いて電子によって占められた準位のうちで最高の準位のエネルギー) とフェルミ速度: V_F (フェルミ面における電子の速度) は、次式で現される [7-9]。

$$\epsilon_F = (\hbar^2 / 2m^*) k_F^2 = (3\pi^2)^{2/3} (\hbar^2 / 2m^*) n^{2/3} \quad (7-1)$$

$$V_F = (\hbar k_F / m^*) = (3\pi^2)^{1/3} (\hbar / m^*) n^{1/3} \quad (7-2)$$

ここで、 m^* : キャリア (電子) の有効質量、 $k_F = (3\pi^2 n^{1/3})$: フェルミ面における波動ベクトルの大きさ、 n : キャリア密度、である。よってキャリアの平均自

由行程 l は、

$$l = V_F \tau = (3\pi^2)^{1/3} (h/e^2) \rho^{-1} n^{-2/3} \quad (7-3)$$

となる。ここで、 ρ : 比抵抗、 $\tau = (m^*/e^2 n \rho)$: 緩和時間である。 O^+ 、 H_2^+ の注入膜に関して、7-3式を用いて、4探針法とホール効果による ρ 、 n の測定値より算出したキャリアの平均自由行程の値を図7-5-1に示す。この様にキャリアの平均自由行程は成膜直後の膜で7~8 nmで、イオン注入量の増加に従って2~3 nm程度まで減少し、飽和する。これらのすべての値はTEMやSEMによって見積もった結晶粒径よりも1オーダー以上小さい値なので、これらのEB膜やイオン注入膜において結晶粒界散乱はキャリアの散乱機構を決定している主要な要因ではないと考えられる。現在に至るまで、ITO薄膜中のキャリア散乱を結晶粒界散乱によって説明している報告例は多くあるが[例えば7-10,11,12]、平均自由行程が結晶粒径よりも遙かに小さいというのは、第5章のITOスパッタ薄膜や第6章のHDPE薄膜に関しても同様に成り立っており、これらのITO薄膜に関しても結晶粒界はキャリアの散乱を支配してはいないと考えられる。

図7-5-2に、as depo膜と $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} H^+$ 注入膜の293 Kから90 Kに至る比抵抗、キャリア密度、ホール移動度の測定結果を示す。この様に双方の膜で、比抵抗、キャリア濃度、移動度がこの温度範囲でほぼ一定であり、典型的な縮退半導体の特性を示している[7-13,14]。移動度が殆ど温度依存性を示していないことから、キャリアの散乱機構として、転位による散乱[7-15]、音響あるいは光学フォノンによる散乱[7-16]も重要ではない。よって、ITO薄膜の移動度は、主として温度依存性を持たない中性不純物散乱[7-17]と、イオン化不純物散乱[7-18]（室温近辺の僅かな温度依存性はFermi-Dirac分布関数を仮定することで説明することができる[7-14]）によって支配されていると結論できる。

中性不純物散乱によって決まる移動度 μ_N と、イオン化不純物散乱によって決まる μ_I は以下の式によって現される [7-17, 18]。

$$\mu_N = (m^* e^3) / (20 \epsilon_0 \epsilon_r h^3 n_N) \quad (7-4)$$

$$\mu_I = \{24 \pi^3 (\epsilon_0 \epsilon_r)^2 h^3 n\} / \{e^3 m^* g(x) Z^2 n_I\} \quad (7-5)$$

ただし、Thomas-Fermiの遮蔽関数： $g(x)$ は、

$$g(x) = \ln(1 + 4/x) - (1 + x/4)^{-1}, \quad (7-6)$$

$$x = (4 e^2 m^*) / \{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r h^2 (3 \pi^5)^{1/3} n^{1/3}\} \quad (7-7)$$

である。ここで、 ϵ_r は低周波での比誘電率でITOの場合、通常9が用いられている [7-19]。 n 、 n_N 、 n_I はそれぞれキャリア、中性散乱中心、イオン化散乱中心の密度である。 m^* はキャリアの有効質量であり、ITOでは通常 $0.3 m_e$ が用いられる [7-19, 20]。 Z はイオン化散乱中心の荷数で、 $[V_{O}^{\bullet\bullet}]$ 、 $[S n^{\bullet}]$ に対しては、それぞれ2と1である。これらの2つの要因で決定される移動度： μ は、 $1/\mu = 1/\mu_N + 1/\mu_I$ の式によって μ_N 、 μ_I と関係付けられる。

イオン化散乱中心がすべてキャリアのサイトであると仮定し、(7-4~7)式を用いると、as depo 膜と $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ O^+ 注入膜の n_N はそれぞれ $3 \sim 9 \times 10^{19}$ と $2.5 \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となる。よって、 $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の O^+ 注入で生成された n_N は約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり、このときの n の減少量は $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ なので、両者は同じオーダーである。

$2.5 \times 10^{13} \sim 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の O^+ 注入膜とその後焼成膜について、

(7-4~7)式を用いた n_N の計算結果を表7-5-1に示す(イオン化散乱中心の価数は1と仮定している)。この様に、イオン注入量の増加に従って n_N は増加しているが、真空中、或いは大気中の後焼成(200℃1時間)によってイオン注入前のレベル近くまで減少する。これらの O^+ 注入膜と後焼成した膜に関して、図7-5-3に、550nmの透過率から計算した吸光度を n_N の関数としてプロットした。この図から明かな様に、両者の間には、はっきりとした正の相関関係があることが判明した。前述の様に、ITO薄膜の可視光領域での透過率の低下は In_2O_{3-x} や SnO_{2-x} などのサブストイキオメトリックな低級酸化物の生成に起因すると考えられるので、このような局所的な低級酸化物領域が中性不純物散乱中心となっている可能性がある。Snをドーピングしていない、EB蒸着による純粋な In_2O_3 膜に関して、成膜中の基板温度が250℃から400℃に上昇させるとキャリア密度は殆ど変化しないで(このときイオン化散乱中心の密度はほぼ一定である)、移動度のみが増加することが報告されている[7-10]。この変化は、中性散乱中心の密度の減少に起因しているのであるが、この場合の中性散乱中心は、Snなどの不純物をベースにしているのではなく In_2O_3 の格子欠陥(点欠陥の集合体;局所的な低級酸化物領域)であると考えられる[7-2]。中性散乱中心が、Sn、或いは SnO_{2-x} などの不純物をベースとして形成されている可能性に関しては、第8章にて詳細に検討する。

ITOスパッタ薄膜の低比抵抗化が高エネルギーの中性粒子や負イオンの衝突により成膜中に受けたダメージを低減することによって成し遂げられたのは(第5章参照)、本章で検討しているようなイオン注入による結晶性の低下と中性散乱中心の形成、が抑制されたためだと考えられる。

参考文献

- [7-1] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, J. Appl. Phys. 73 (8) (1993) 3805.
- [7-2] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1352.
- [7-3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", (Pergamon Press, New York, 1985).
- [7-4] Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, Proc. IUMRS-ICAM'93 (1993).
- [7-5] J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. A. Adkins, J. Phys. :Condens. Matter 2 (1990) 6207.
- [7-6] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 1403.
- [7-7] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3524.
- [7-8] J. Baglin, Handbook of Ion Beam Processing Technology, ed. J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman (Noyes Publications, USA, 1989) Chap. 14.
- [7-9] C. Kittel, "固体物理学入門" 第5版丸善株式会社, 東京, Chap.6 (1987).
- [7-10] M. Mizubishi, Thin Solid Films 70 (1980) 91.
- [7-11] R. Latz, K. Michael and M. Scherer, Jpn. J. Appl. Phys. 30(2A) (1991) L149.
- [7-12] M. Higuchi and M. Sawada, Proc. 2nd Int'l Symp. on ISSP'93 Tokyo (1993) 63.
- [7-13] T. M. Ratcheva, M. D. Nanova, L. V. Vassilev and M. G. Mikhailov, Thin Solid Films 139 (1986) 189.
- [7-14] A. Fujisawa, T. Nishino and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27

(1988) 552.

[7-15] D. L. Dexter and F. Seitz, Phys. Rev. 86 (1952) 964.

[7-16] C. G. Fonstad and R. H. Rediker, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2911.

[7-17] C. Erginsoy, Phys. Rev. 79 (1950) 1013.

[7-18] R. B. Dingle, Philos. Mag. 46 (1955) 831.

[7-19] I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 60 (1986) R123.

[7-20] R. Clanget, Appl. Phys. 2 (1973) 247.

The calculated values per O ion or H₂ molecule by TRIM.

Ion	Energy (KeV)	Projected range (A)	Projected deviation (A)	Elastic energy loss (keV)	Inelastic energy loss (keV)	Displacements
O ⁺	80	1000	480	22.0	57.1	921
H ₂ ⁺	33	1200	560	0.76	31.8	24

表7-2-1 TRIM' 91による、ITO薄膜 (Sn: 5wt%) へのO⁺、H₂⁺イオン注入に関する計算結果。

Electrical and optical properties of before implantation, and before and after annealing of the O^+ ion implanted ITO films.

Dose (per cm^2)	Post- annealing (at $200^\circ C$ for 1h)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega cm$)	Carrier density ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	Hall mobility ($cm^2/Vsec$)	n_N ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	Transmittance at 550nm (%)
NO	NO	1.9	8.3	39	0.9	90
2.5×10^{13}	NO	4.0	6.5	24	1.9	77
2.5×10^{13}	in vacuum	2.5	7.2	35	1.1	82
6.0×10^{13}	NO	6.3	5.0	20	2.5	64
6.0×10^{13}	in air	3.1	6.6	31	1.4	75
2.5×10^{14}	NO	9.6	4.5	14	3.6	63
2.5×10^{14}	in air	4.1	5.6	27	1.6	77
1.3×10^{15}	NO	10.0	4.0	16	3.3	66

表 7-5-1 O^+ 注入されたITO薄膜の後焼成 ($200^\circ C$ 、1時間) 前後の電気特性、光学特性と計算された中性散乱中心密度 (n_N)。

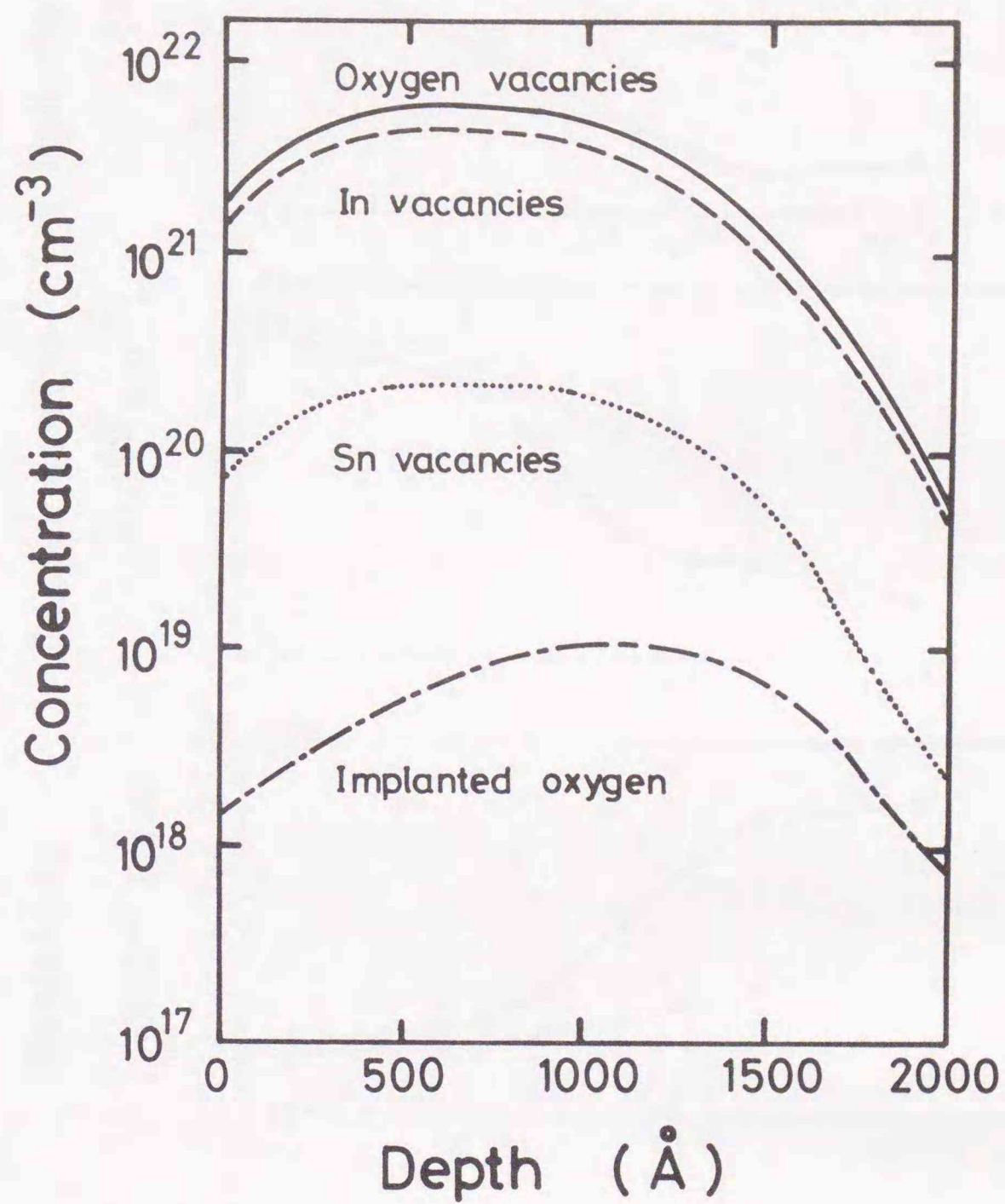


図7-2-1 TRIM' 91による、ITO薄膜 (Sn: 5wt%) へのO⁺イオン注入のシミュレーション結果。イオン照射量: $1.3 \times 10^{14} / \text{cm}^{-2}$ 、注入エネルギー: 80 keVでのIn、O、Sn原子の変位の深さプロファイルが示されている。膜の密度は 7.12 g/cm^3 と仮定している。

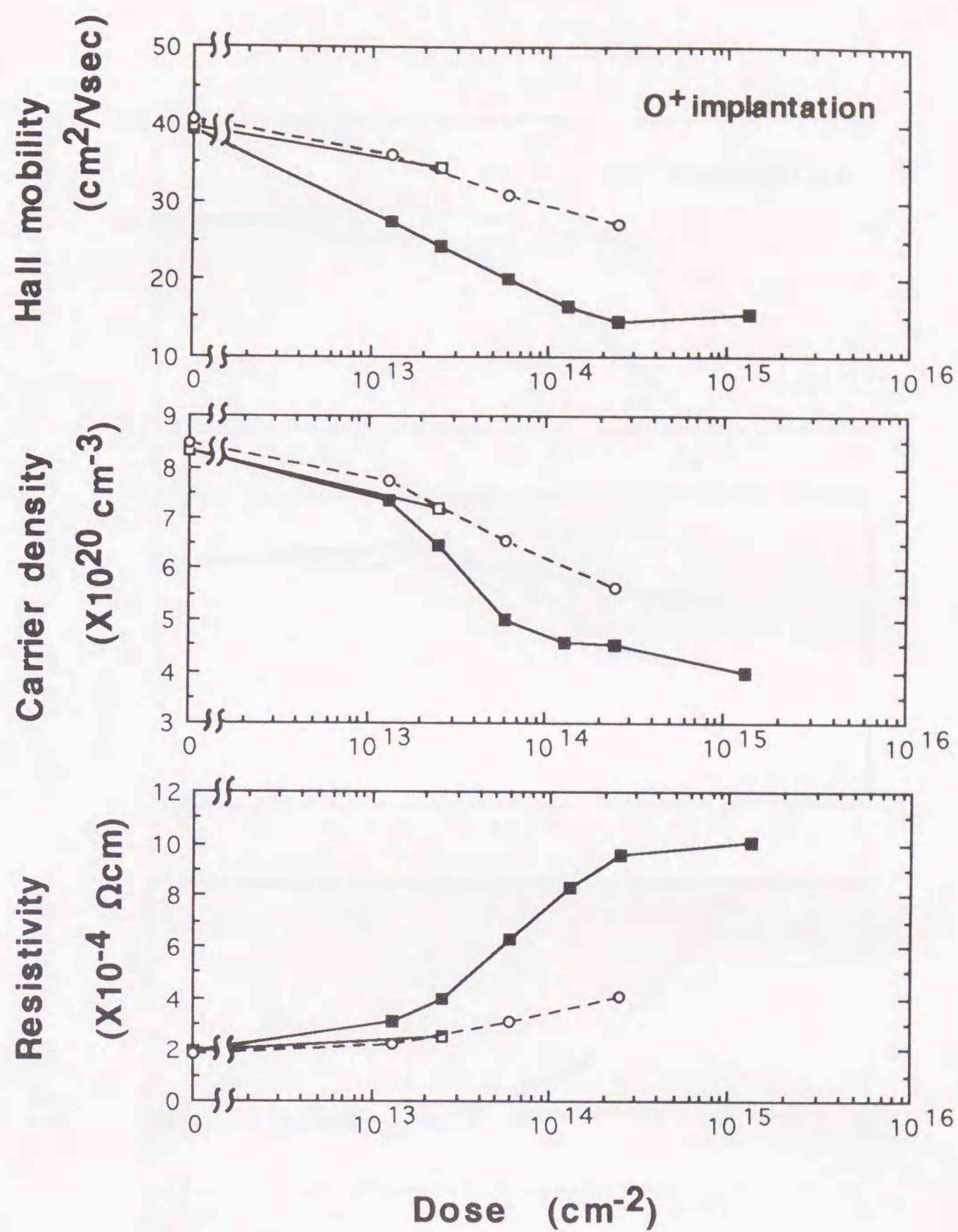


図7-3-1 O⁺注入膜の電気特性のイオン照射量依存性。
 closed squares : イオン注入直後の膜
 open squares : イオン注入後、200°C、1時間の真空中後焼成した膜
 open circles : イオン注入後、200°C、1時間の大気中後焼成した膜

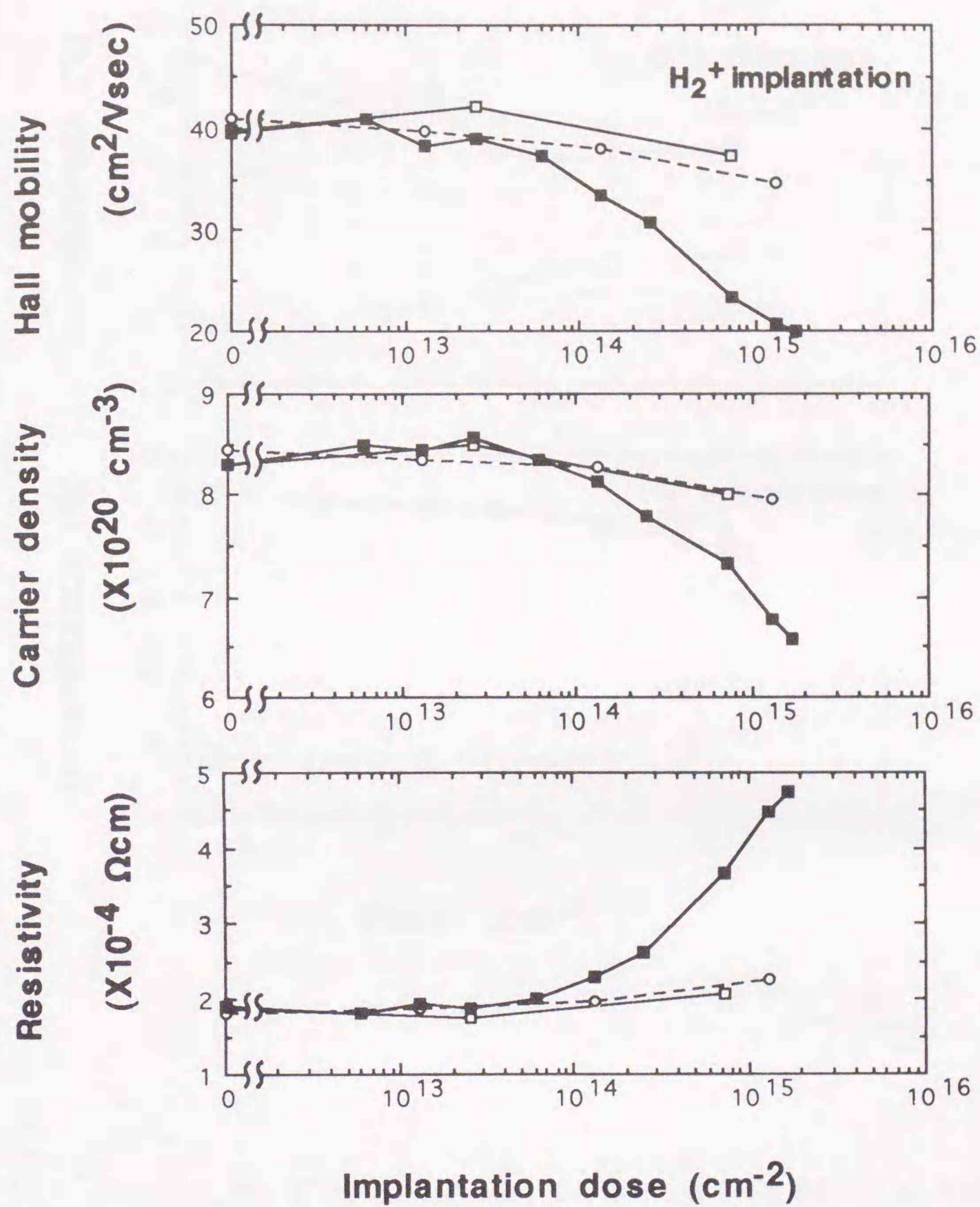


図7-3-2 H₂⁺注入膜の電気特性のイオン照射量依存性。
 closed squares : イオン注入直後の膜
 open squares : イオン注入後、200℃、1時間の真空中後焼成した膜
 open circles : イオン注入後、200℃、1時間の大気中後焼成した膜

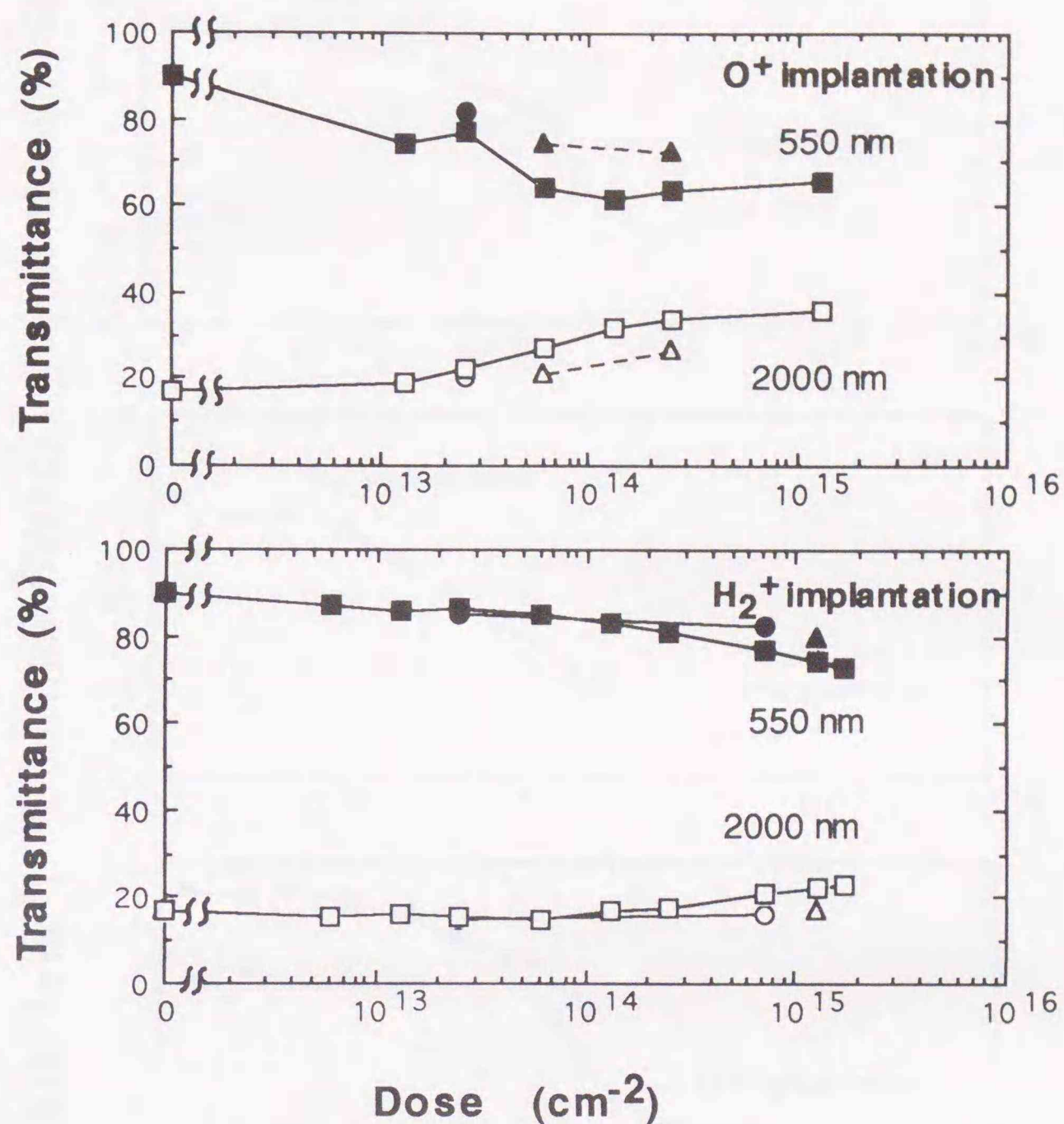
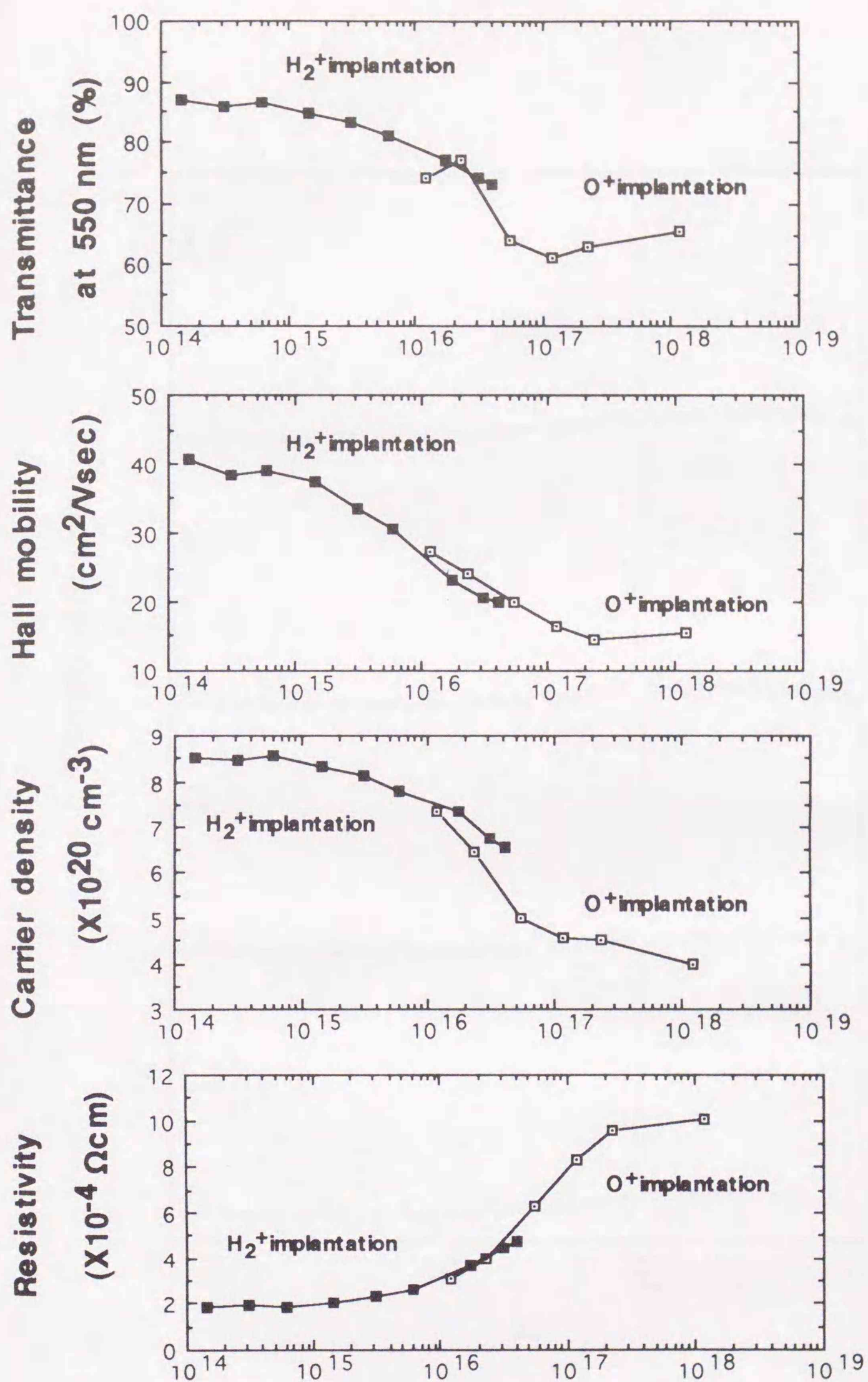


図7-3-3 O⁺、H₂⁺注入膜の550nm、2000nmでの透過率のイオン照射量依存性。
 open symbols : 2000nmでの透過率
 closed symbols : 550nmでの透過率
 squares : イオン注入直後の膜
 triangles : イオン注入後、200℃、1時間の大気中後焼成した膜
 circles : イオン注入後、200℃、1時間の真空中後焼成した膜



Calculated atomic displacements (cm^{-2})

図7-3-4 O^+ 、 H_2^+ 注入膜の電気特性、透過率(550nm)の原子変位量依存性。
原子変位量は表7-2-1の値とイオン照射量から算出した。

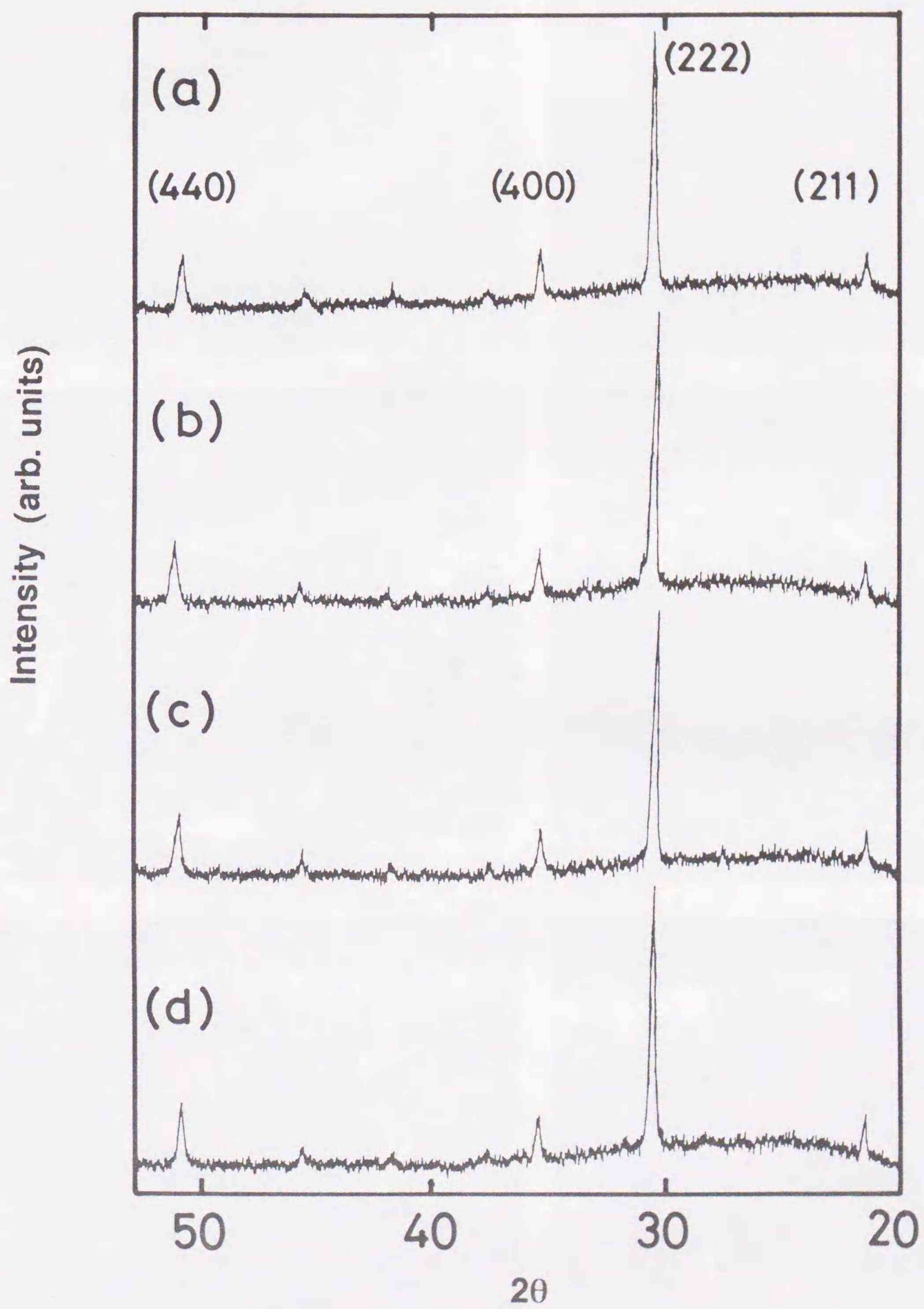
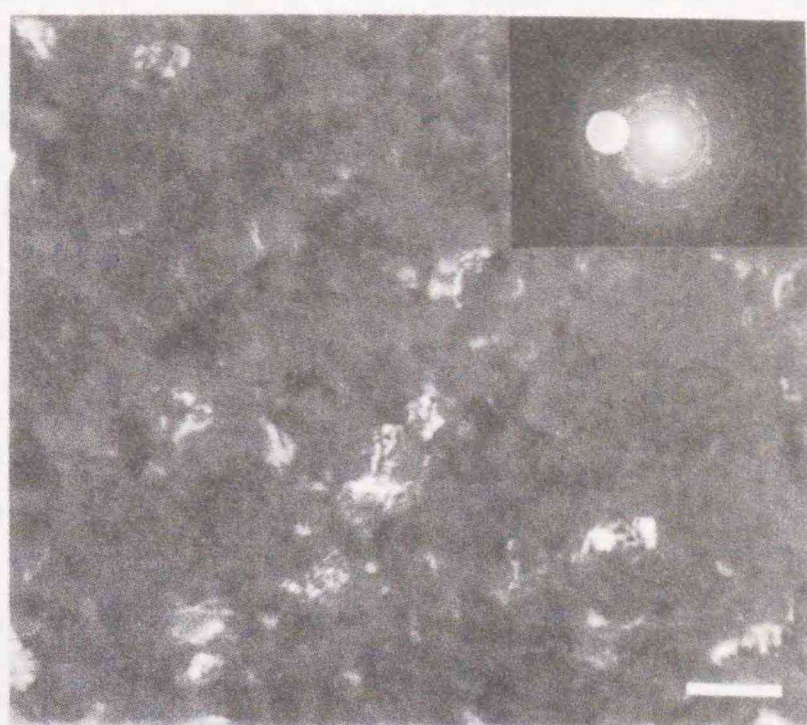
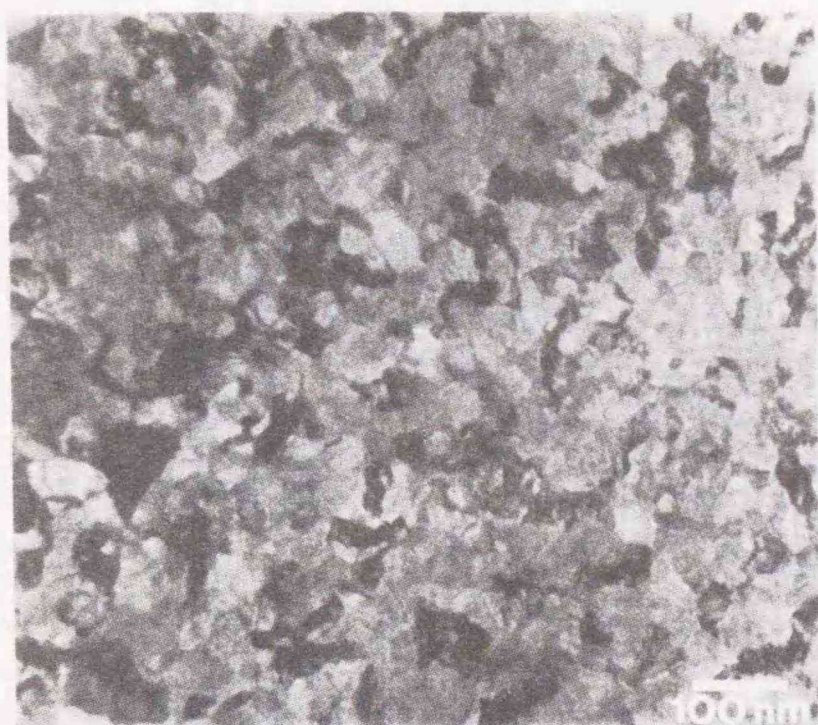


図7-4-1 O^+ 注入膜のX線回折パターン。 O^+ 照射量はそれぞれ以下の通り。
 (a) 0 (as depo) (b) $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
 (c) $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (d) $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

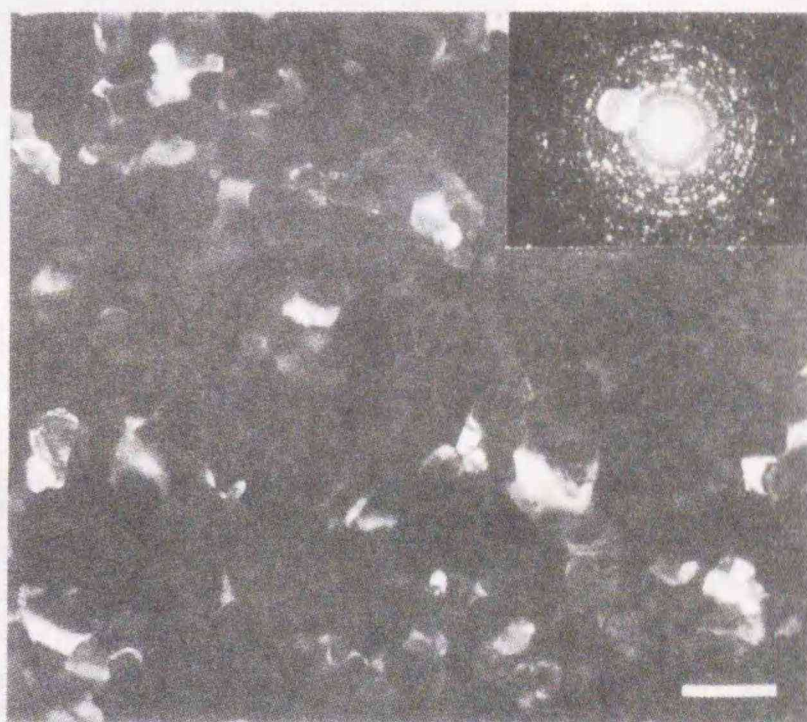
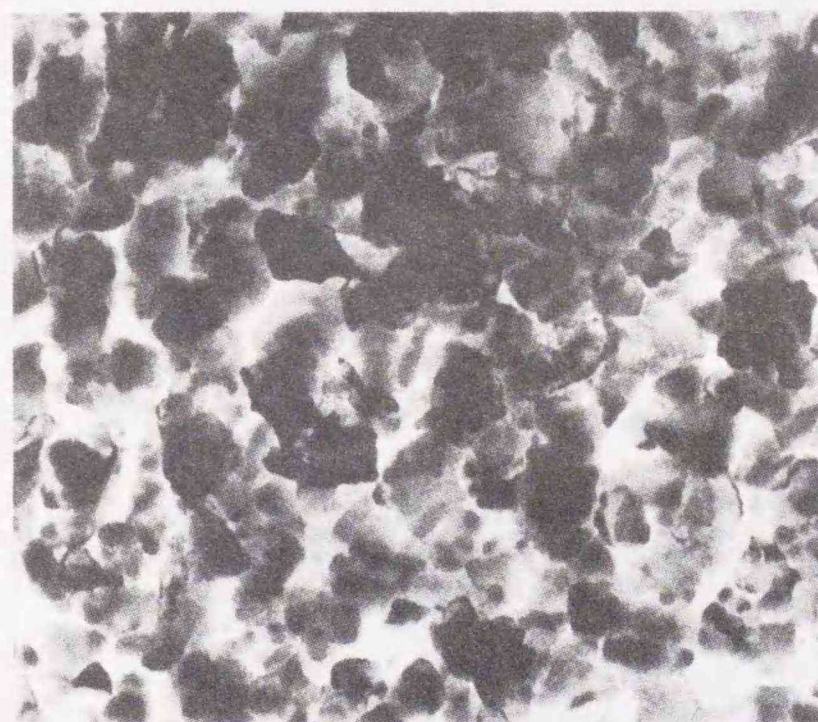
Bright field image

Dark field image

(a)



(b)



(c)

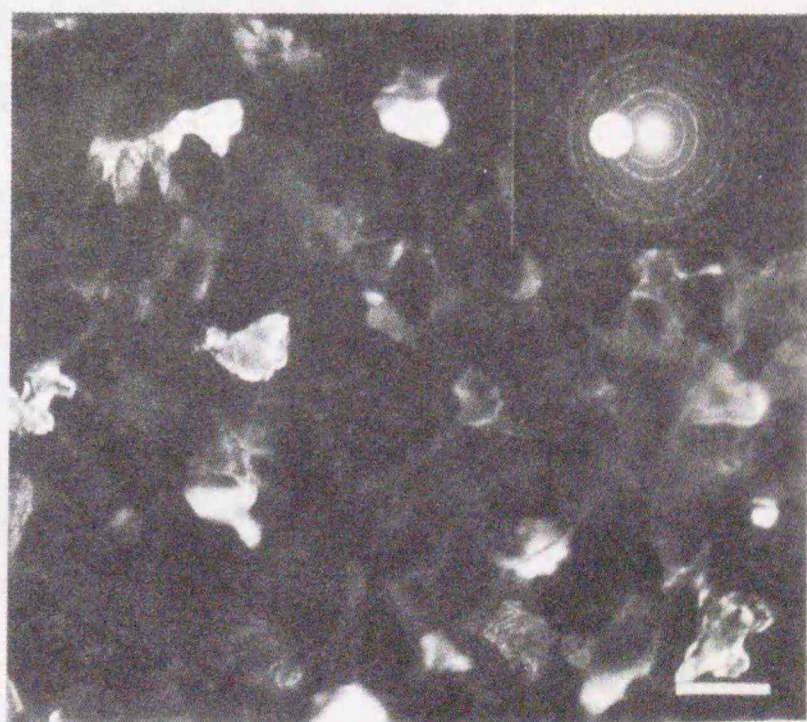
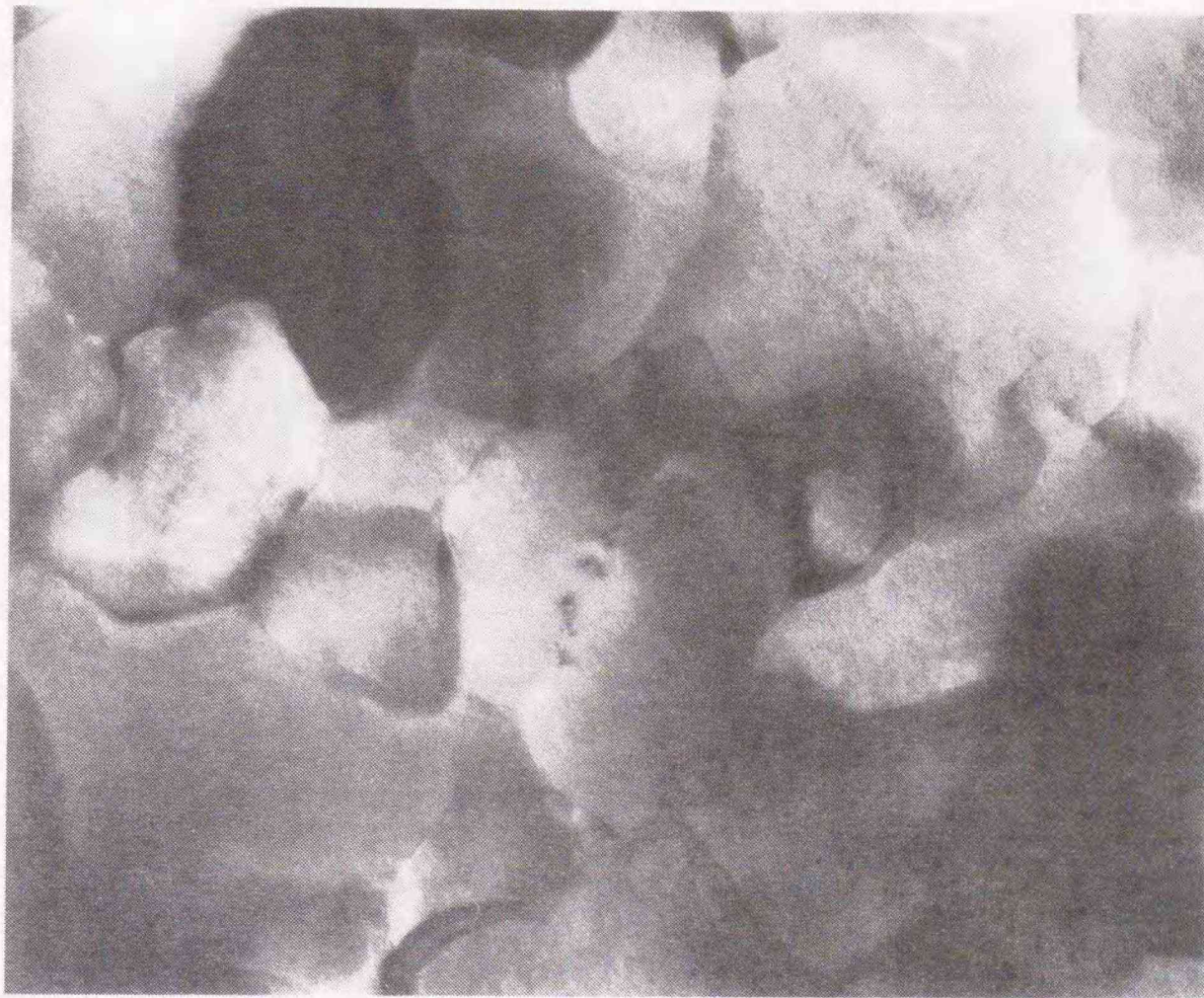


図7-4-2 O⁺注入膜の明視野／暗視野TEM像と電子線回折パターン。 O⁺照射量はそれぞれ以下の通り。

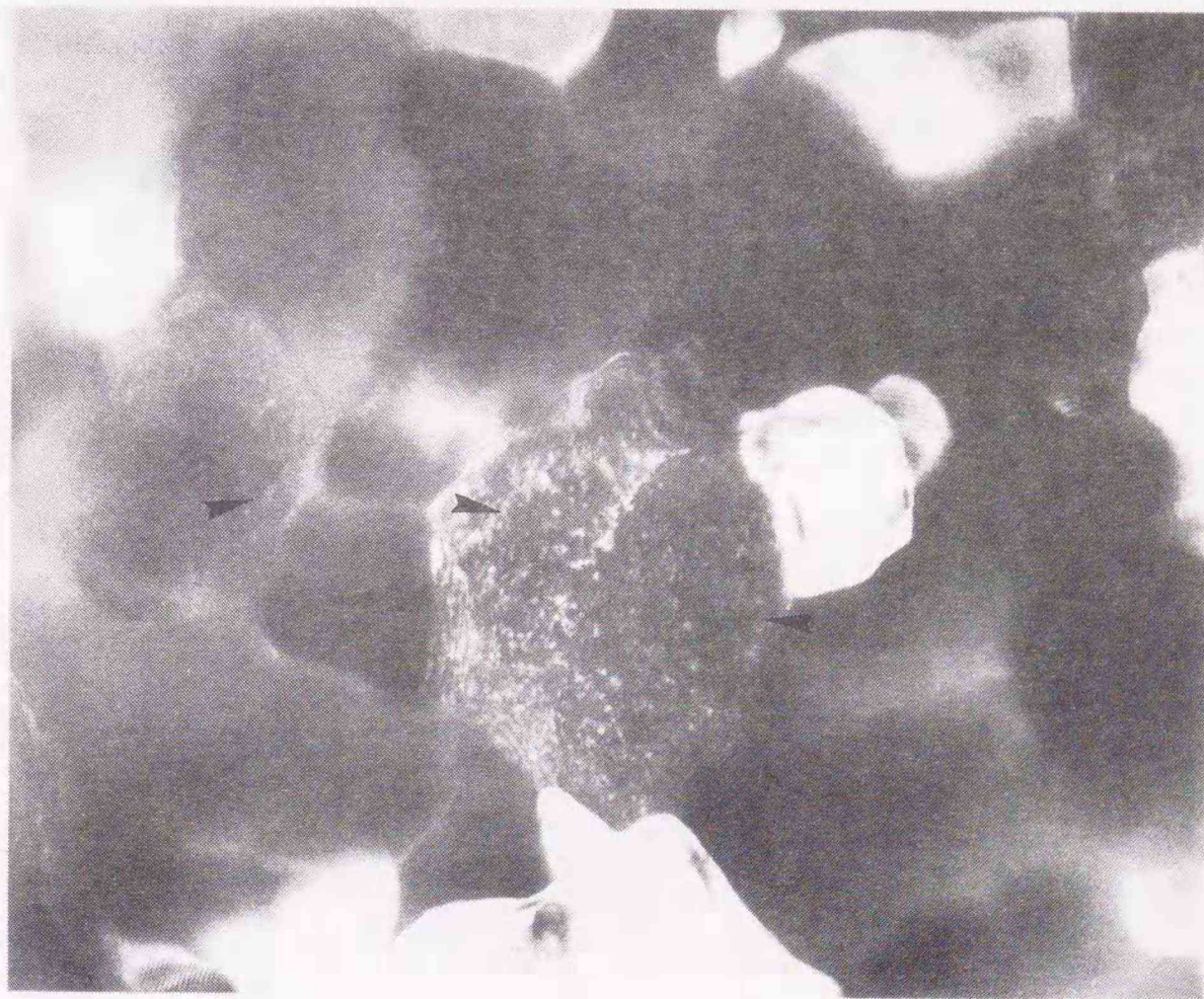
- (a) 0 (as depo)
- (b) $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
- (c) $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

(a) Bright field image



100nm

(b) Dark field image



100nm

図7-4-3 O^+ が $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入されたITO薄膜のTEM像。
(a) 明視野像
(b) 暗視野像 (点欠陥の集合体(point defect aggregates)が矢印で示されている。)

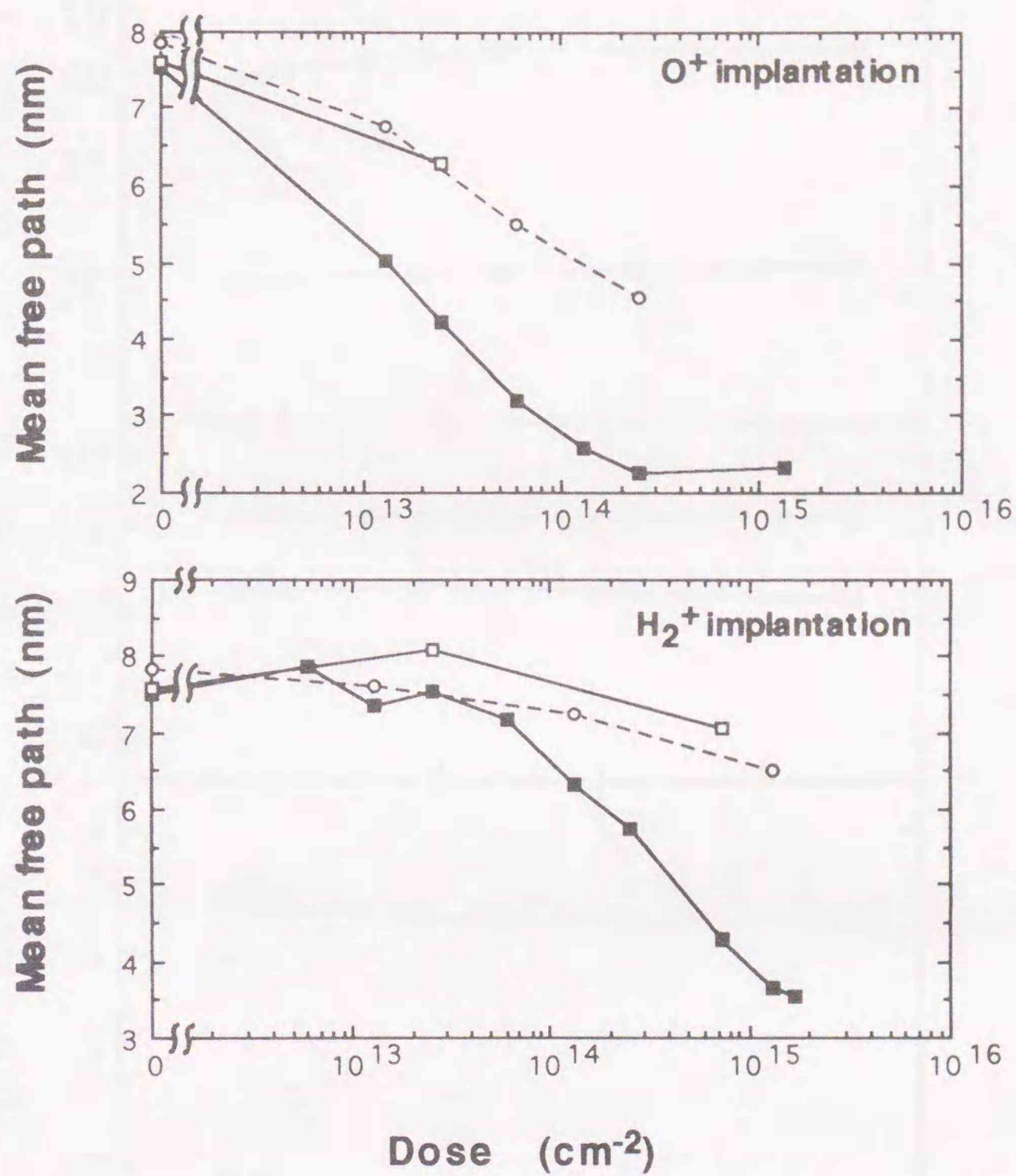


図7-5-1 O⁺、H₂⁺注入膜に関して、比抵抗とキャリア密度から算出した平均自由行程のイオン照射量依存性。

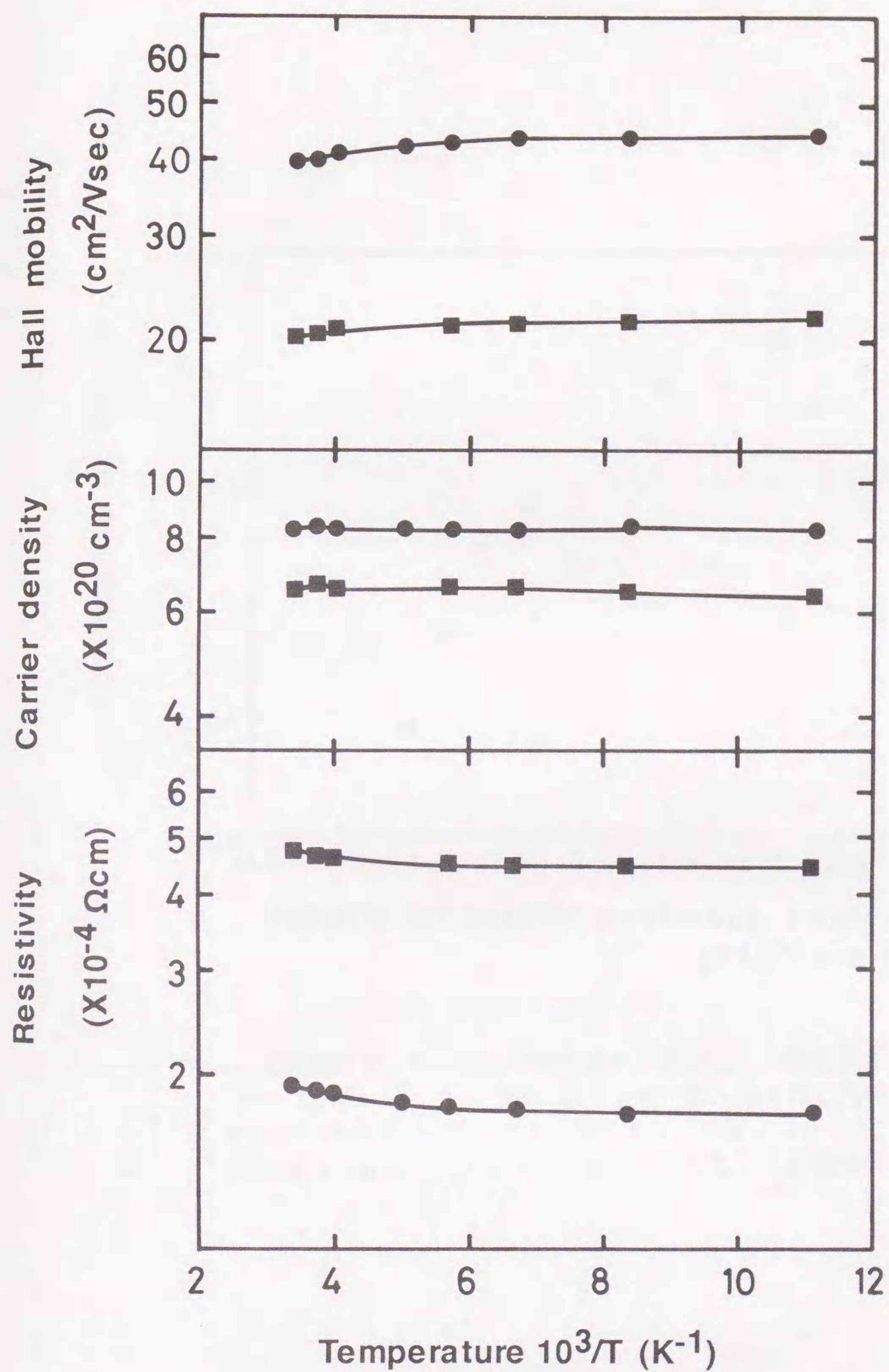


図7-5-2 as depo 膜（イオン注入前のEB蒸着膜）と H_2^+ （33 keV）が $1.7 \times 10^{15} cm^{-2}$ 注入された膜についての、電気特性（比抵抗、キャリア密度、移動度）の温度依存性（293～90 K）。

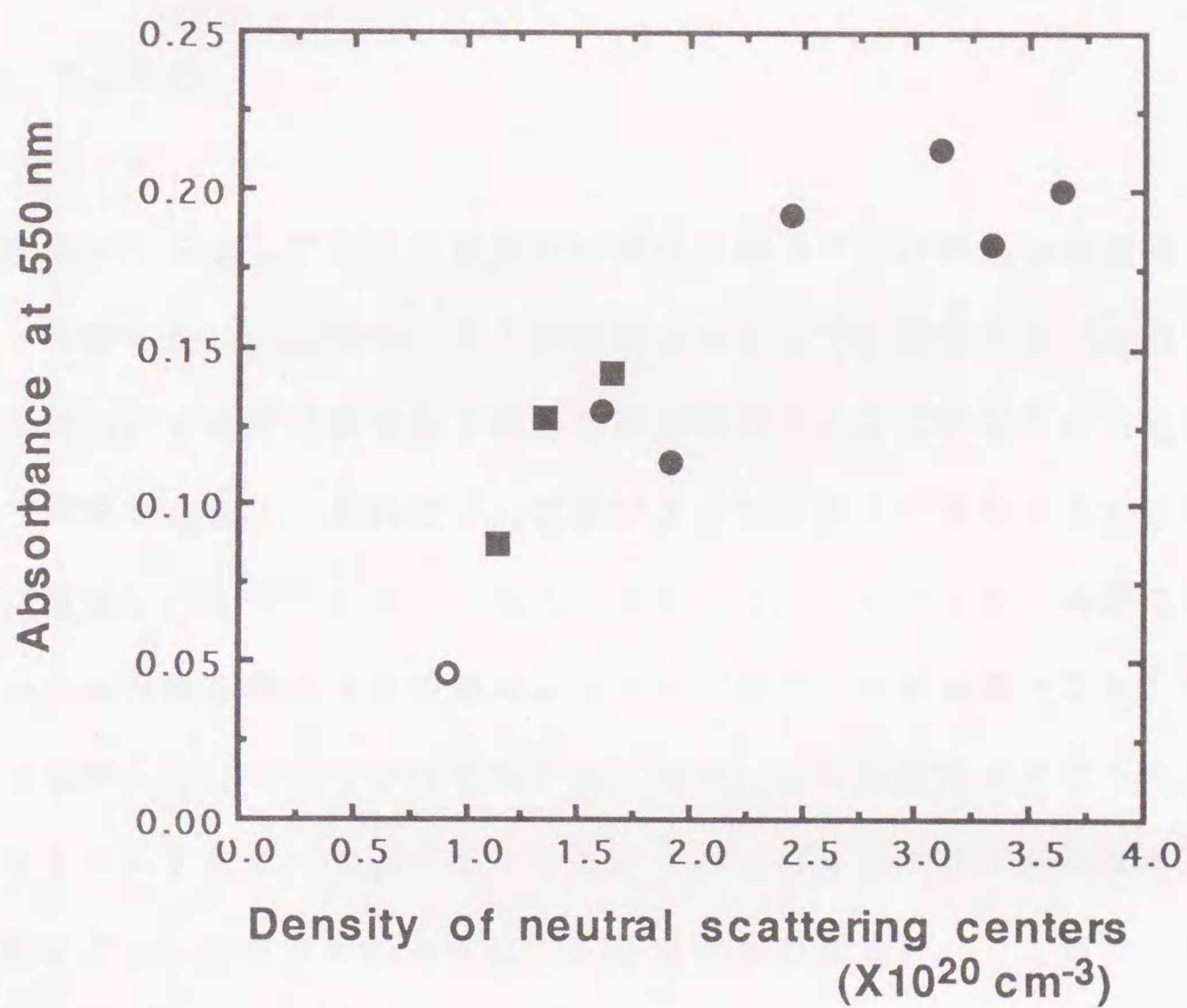


図7-5-3 O^+ 注入膜の550nmでの吸光度の中性散乱中心密度依存性。
 open circle : as depo 膜 (イオン注入前のEB蒸着膜)
 closed circle : O^+ が $1.3 \times 10^{13} \sim 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入された膜
 closed squares : イオン注入後、200℃、1時間焼成した膜

第8章 ITO薄膜の電気伝導に与えるSnドーピングの影響

8.1 はじめに

第7章では、主としてITO薄膜の結晶性や格子欠陥が電気伝導機構に与える影響を調べ、考察した。しかし、ITO薄膜のキャリア密度やキャリアの散乱はドーブされた不純物Snの絶対量や化学的な存在形態にも大きく影響されている。第2章2.2で解説した様に、Snのドーブ量が10%程度まで増加するのに従ってキャリア密度は増加し、 10^{21} cm^{-3} を越える値となる。ところが、実際の成膜過程では、最も低い比抵抗値を得るための最適Snドーブ量は、成膜温度(T_s)や成膜方法によって異なり、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の T_s に於いてはEB蒸着法では5wt%、スパッタ法では10wt%で、 T_s が低くなるとこれらの値より若干低くなる(例えば、スパッタ法で $T_s = 200^\circ\text{C}$ のときは7.5wt%である)。これは、Snのドーブ量の増加によりキャリアの散乱が増加し移動度が減少してしまうためと、ドーブされたSnのすべてが電氣的に活性になるのではなく、Snのドーピング効率が成膜方法や成膜パラメータに大きく依存するためだと考えられる。例えば、Snが10wt%ドーブされたスパッタ膜(この場合、10wt%が低比抵抗を得るための最適Sn濃度)でキャリア濃度が $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合(表5-4-1参照)、すべてのキャリアがSnに起因していると仮定しても、電氣的に活性なSn濃度は2~3wt%となるので、残りのSnはキャリア密度にはまったく貢献していないこととなる。また、ITO薄膜のキャリアの供給源はIn格子位置のSn($[\text{Sn}^+]$)原子だけではなく酸素空孔 $[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ もあるので、ドーピング効率はさらに低い値であると予想される。さらに、第5、7章で解説した様にこれらのドーピング効率は膜の結晶

性に強く影響されている。

本章では、HDPE法により低基板温度でSnの固溶度の高い（膜表面へのSn偏析の小さい）アモルファスITO薄膜を作成し、その膜を後焼成により結晶化させることで、Snの固溶度が高く、かつ結晶粒径が非常に大きく結晶性が良い膜を作成することに成功した。この方法で、様々なSn濃度の、結晶性の非常に良いITO薄膜を作成し、その電気特性を調べることで、Snのドーピング量とキャリア濃度の相関関係やその結晶性依存性、そして電氣的に活性になっていないSn濃度と中性不純物散乱中心濃度の相関関係などを考察した。本章では、ITO薄膜の電気伝導機構に与えるSnドーピングの影響を明らかにするとともに、さらなる低比抵抗化のために必要不可欠な要素を考察することを目的としている[8-1,2]。

8. 2 Sn濃度の異なる、結晶性が良好なITO薄膜の形成とその電気特性

結晶性が良く結晶粒径も大きい、様々なSn濃度のITO薄膜を作成するために、まず、0～7.5 SnO₂ wt %のITOペレットを原料としたHDPE法[8-3,4]によるT_s = 120℃（結晶化温度：150℃よりも低い）でのSn濃度の異なるアモルファス膜を成膜した。さらに、この膜を大気中にてT_a = 180℃、250℃（T_a：後焼成温度）で20分間の後焼成を行い、結晶化させた。基板として用いたのは、これまでの成膜実験と同じく100 nm程度のSiO₂膜がアルカリバリアーとしてCVDコートされているソーダライムガラスである。原料ペレットのSn濃度（蛍光X線にて見積もった）とそれらの原料を用いて作成した膜のSn濃度（表面を数nmイオンエッチングした所のESCA解析によって求めた）を表8-2-1に示す。この様に、ITO薄膜のSn濃度は0、0.6、1.5、5.3 (Sn) wt %（それぞれ0、0.7、1.9、6.7 SnO₂ wt %に相当する）であり、

原料の Sn 濃度よりも若干少ないことがわかった。

Sn 濃度が 0, 1.5 wt % のアモルファス薄膜の大気中、250℃で20分間の後焼成前後の X 線回折パターンを図 8-2-1 に示す。この様に、焼成前の a s d e p o 膜はいずれも $2\theta = 30 \sim 34^\circ$ にブロードなハローパターンのみが見られるだけで、アモルファス構造であることを示している。また、後焼成により、純粋な In_2O_3 膜、Sn をドーブした膜のどちらに於いてもこのハローパターンは完全に消失し、多結晶構造を示す、強度が強く幅の狭い複数の回折線が観測された。Sn 濃度が 0.6 % の膜の後焼成前後の SEM 像を図 8-2-2 に示す。この様に、焼成前はフラットで結晶粒界などはまったく見られないが、焼成後は結晶粒界がはっきりと観測でき、結晶粒径が $500 \sim 1000 \text{ nm}$ のモザイク状の多結晶であることが判明した。これは、他の成膜法で形成された ITO 薄膜の SEM 像（例えば図 5-5-1、5-4-4）と比較すると、遙かに表面がフラットで結晶粒径の大きな膜であることがわかる。Sn 濃度が 0.6、1.5 wt % の膜に於いての、焼成前後の ESCA による Sn の表面偏析の解析結果を表 8-2-2 に示す。この表から明かな様に、HDPE 膜は最表面と膜中での $\text{Sn } 3d / \text{In } 3d$ のピーク強度比は殆ど同じであり、後焼成後も大きな変化がなく、通常の EB 蒸着膜と比較すると Sn の偏析量は非常に少ない。250℃の後焼成によって結晶化した、Sn 濃度が 0、1.5、5.3 wt % の膜について、 2θ のステップ幅が 0.006° 、1 ステップのサンプリング時間が 10 ~ 20 秒で精密に測定した (211)、(222)、(400)、(440)、(622) の X 線回折ピークを図 8-2-3 に示す。この図では、 $K\alpha_1\alpha_2$ は Rachinger の最小 2 乗方で分離し、 $\text{Cu } K\alpha_1$ に対応する回折線のみが示されている。これらの回折ピークはいずれも他の成膜方法による ITO 膜（図 5-3-3、6-2-2）と比較して幅は狭く、結晶粒系の大きさと結晶性の良さを示している。これらの中でも、純粋な In_2O_3 膜の回折ピークがもっとも幅が狭くシャープで、ASTM の値と比較して僅かに 2θ の小さい側にシフトしている。これは、0.

0.5 ~ 0.12 % の格子定数の伸びに相当しており、この僅かな伸びは成膜中の Ar 原子の取り込みによって生じているのであろう。1.5 wt % Sn ドープ膜は、ドープしていない膜より少しブロードで、(440) と (622) 面のピークはダブルットになっている。これは、 Sn^{4+} のイオン半径 (0.071 nm) は In^{3+} のイオン半径 (0.081 nm) よりも小さいので、Sn 原子が In の格子位置に入るか格子間原子となるかによって、格子定数の伸縮にばらつきが生じるためであろう [8-1,5]。最近、粉末パエロリシス法で合成された ITO 薄膜に関して、Parent らが EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) による In_2O_3 格子中の Sn 原子に関する解析を行った [8-6,7]。これらの報告によると、In 原子の格子位置に置換している Sn 原子は確かに存在しており、それらの Sn 原子を取り囲むホストの In_2O_3 格子は歪んでおり、局所的な結晶構造が立方晶から六方晶系に変化している。この様な局所的な対称性の低下により、X 線回折ピークがブロードになったり、ダブルットとなった可能性もある。5.3 wt % Sn ドープ膜は、どの回折ピークも 2θ が低角度側にシフトしており、0.25 ~ 0.33 % の格子定数の増加に対応している。これは、ITO 粉末の場合 (第 5 章 5.3.2 参照) と同じく多くの Sn 原子が格子間位置に存在しているためだと考えられる。

これらの、異なる Sn 濃度のアモルファス ITO 薄膜の 180 °C、250 °C での大気中焼成前後の比抵抗、キャリア濃度、移動度 (電気特性は室温にて測定) を図 8-2-4 に示す。a s d e p o (アモルファス) では、比抵抗、キャリア密度、移動度は Sn の濃度には依存せずほとんど一定であるが、後焼成 (結晶化) した膜は、これらの電気特性は大きく Sn 濃度に依存する。即ち、純粋な In_2O_3 膜、或いは Sn 濃度が低い場合は結晶化によってキャリア濃度が大幅に減少し、移動度が増加する。また、この電気特性の変化は、焼成温度が 180 °C、250 °C と上昇するに従って (結晶性がさらに向上するのに従って) 大きくなっている。一方、Sn 濃度が 1.5 ~ 5.3 wt % では、結晶化によってこれらの電気特性はほとんど変化しな

った [8-1,2]。

8. 3 Snドーピングの電気伝導メカニズムに与える影響に関する考察

上記の a s d e p o (アモルファス) I T O 膜は、異なる S n 濃度にも関わらずほぼ同じ電気特性を示した。これは、S n 原子が電氣的に活性になるのは構造に対して敏感で、アモルファス構造中ではキャリアを放出できない (S n がまったく電氣的に活性になれない) ためであろう。同様の結果が、Bellinghamらによって、イオンビームスパッタリングで成膜したアモルファス I T O に関して報告されている [8-8]。これは、イオン注入によって I T O 膜の結晶性を低下させたとき、キャリア密度が減少した結果と対応している (第7章7. 3 参照)。しかし、これらのアモルファス I T O 膜の大気中焼成 (結晶化) による電気特性の変化の仕方は、S n 濃度の相違によって、大きく異なる (図8-2-4)。純粋な In_2O_3 薄膜は、焼成によりキャリア濃度が大きく減少する。これは、S n がドーブされていない場合、キャリアはすべて $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ から供給されているのであるが、大気中での焼成によって膜が酸化され、 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ が消滅してしまうためであろう。S n が十分に (1. 5 wt % 以上) ドーブされていると、 In_2O_3 マトリックスの結晶化によって新たに電氣的に活性となる S n 原子からキャリアが供給され、酸化によって消滅した $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ のキャリアを補うため、後焼成によるキャリア密度の減少が小さいのでであろう (S n 濃度が 5. 3 wt % の場合は、逆に後焼成によりキャリア密度は増加している)。

次に、S n ドーブ量が移動度に与える影響を考察するため、これらの I T O 膜に関して、式 (7-3) を用いてキャリア (電子) の平均自由行程を求めた。計算結果を S n 濃度の関数として図8-3-1に示す。S n がドーブされていない膜では、250 °C の後焼成で結晶化することにより 7. 5 nm から 11. 5 nm に、大幅に増

加しているが、5.3 wt % Sn 濃度の膜は逆に7.5 nm から5.5 nm に減少している。通常、半導体中のキャリアの散乱機構として、転位による散乱、音響或いは光学フォノンによる散乱、結晶粒界による散乱、中性不純物散乱、イオン化不純物散乱などがあるが、ITO 薄膜に関しては低温(90 K)でのホール効果測定の結果、移動度はほとんど温度依存性をもたないことから(図7-5-2)、転位とフォノンによるキャリア散乱の寄与は非常に小さいことがわかる(第7章7.5参照)。また、結晶粒界による散乱も、結晶粒径(500~1000 nm)がキャリアの平均自由行程(5~12 nm)よりも2桁も大きい値なので、無視できる。よって、イオン化不純物散乱と中性不純物散乱がキャリアの散乱機構を支配していると考えられる。

上記の、アモルファスを結晶化する(大気中250℃で20分間の後焼成)ことによって作成した、非常に結晶性の良い、異なるSn濃度(0、0.6、1.5、5.3 wt %)のITO膜において、これらの散乱機構を調べるため、移動度をキャリア密度の関数として図8-3-2にプロットした。この図には、7-5、6、7式を用いて計算した、 $[Sn^{\cdot}]$ と $[V_O^{\cdot\cdot}]$ に対応するイオン化散乱中心によって決まる移動度(μ_i)も、キャリア密度の関数としてプロットされている。これらの計算された曲線と測定値を比較すると、Sn濃度が増加するのに従って移動度は計算値と比較して、より小さい値となっている。これは、Sn濃度が増加するとイオン化散乱中心以外の散乱が増加しているためで、中性散乱中心密度の増加に起因していると考えられる。式7-5、6、7、8を用いると、Sn濃度が5.3 wt % (Sn原子密度は $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に相当する)の膜の場合、中性散乱中心の密度は $0.6 \sim 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となる。

In_2O_3 中のSnの固溶限界は60%程度であると報告されており[8-9]、それ以下の濃度ではSn原子の存在形態として、Inサイト(substitutional In site)に位置している、 In_2O_3 格子間(interstitial site)に位置している、或いはいくつかの種類の錫酸化物のコンプレックスを形成している、などが考えられる。F

rankとKostlinは、スプレーパイロリシス法によって形成したITO薄膜に関して、酸素分圧の関数として測定されたキャリア濃度を説明できる格子欠陥モデルを発展させた[8-10]。この報告の中で、格子欠陥モデルは格子間Snと $[\text{Sn}_2\cdot\text{O}_i]^\bullet$ 、 $[\text{Sn}_2\text{O}_4]^\bullet$ 、 $[[\text{Sn}_2\cdot\text{O}_i]^\bullet][\text{Sn}_2\text{O}_4]^\bullet$ などの錫酸化物のコンプレックスと関連付けられて提唱されている。このような、電氣的に活性でなく、キャリア密度に貢献しないSn原子（或いはそのコンプレックス）が、Snのドーブ量が増えるに従って増加している中性散乱中心なのではないかと考えられる。この結果は、Snドーブによるキャリア密度の増加はSn濃度が4%程度で飽和する[8-10]（第2章2.2参照）ことと対応している。

これらの結果をふまえると、第6章で解説した、HDPE法による成膜中のSnの活性化は、①In格子位置のSn原子を増やしてキャリア密度を増やす、②Snのドーピング効率を向上させ、電氣的に不活性なSnを減少させることにより、中性散乱中心の密度を低減し、それぞれのキャリア密度（イオン化散乱中心密度）での移動度を最大にする、などの2つの点でITO薄膜の低比抵抗化に貢献していると考えられる。

参考文献

- [8-1] Y. Shigesato, Y. Hayashi and T. Haranoh, Appl. Phys. Lett. 61(1) (1992) 73.
- [8-2] Y. Shigesato and D. C. Paine, Appl. Phys. Lett. 62(11) (1993) 1268.
- [8-3] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3356.

- [8-4] S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranoh, SID Dig. Tech. Papers 21 (1990) 1403.
- [8-5] Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, Appl. Surf. Sci. 48/49 (1991) 269.
- [8-6] Ph. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon and J. M. Grimal, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 276.
- [8-7] Ph. Parent, H. Dexpert, G. Tourillon and J. M. Grimal, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 282.
- [8-8] J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, J. Phys. :Condens. Matter 2 (1990) 6207.
- [8-9] H. Kostlin, R. Jost and W. Lems, Phys. Status Solidi A 29 (1975) 87.
- [8-10] G. Frank and H. Kostlin, Appl. Phys. A 27 (1982) 197.

SnO ₂ Concentration ^(a) of the Source Pellets	Sn Concentration ^(b) of the Film
0 wt%	Sn:0wt%
1.0 wt%	Sn:0.6wt%
2.0 wt%	Sn:1.5wt%
7.5 wt%	Sn:5.3wt%

(a) These values were estimated by the X-ray fluorescence.

(b) these values were estimated by Sn3d/In3d peak intensity ratio measured by ESCA.

表8-2-1 HDPE成膜法の原料ペレットと、それを用いて形成されたITO薄膜のSn濃度。

Sn3d/In3d integrated peak intensity ratios at top surface and inside of the ITO films measured by ESCA.

Sample	Sn concentration of the source pellet (SnO ₂ wt%)	Sn3d/In3d		Surface/Inside
		Top surface	Inside	
(HDPE films deposited at 120 °C)				
as deposited	1.0	0.006	0.005	1.2
annealed at 250 °C, 20 min	1.0	0.007	0.005	1.4
as deposited	2.0	0.017	0.014	1.2
annealed at 250 °C, 20 min	2.0	0.018	0.016	1.1
(EB film deposited at 350 °C)				
as deposited	5.0	0.098	0.033	3.0

表8-2-2 ESCAのSn3d/In3d (2つのピークの積分強度比) から見積もった、
HDPE膜とEB蒸着膜のSnの表面偏析量。

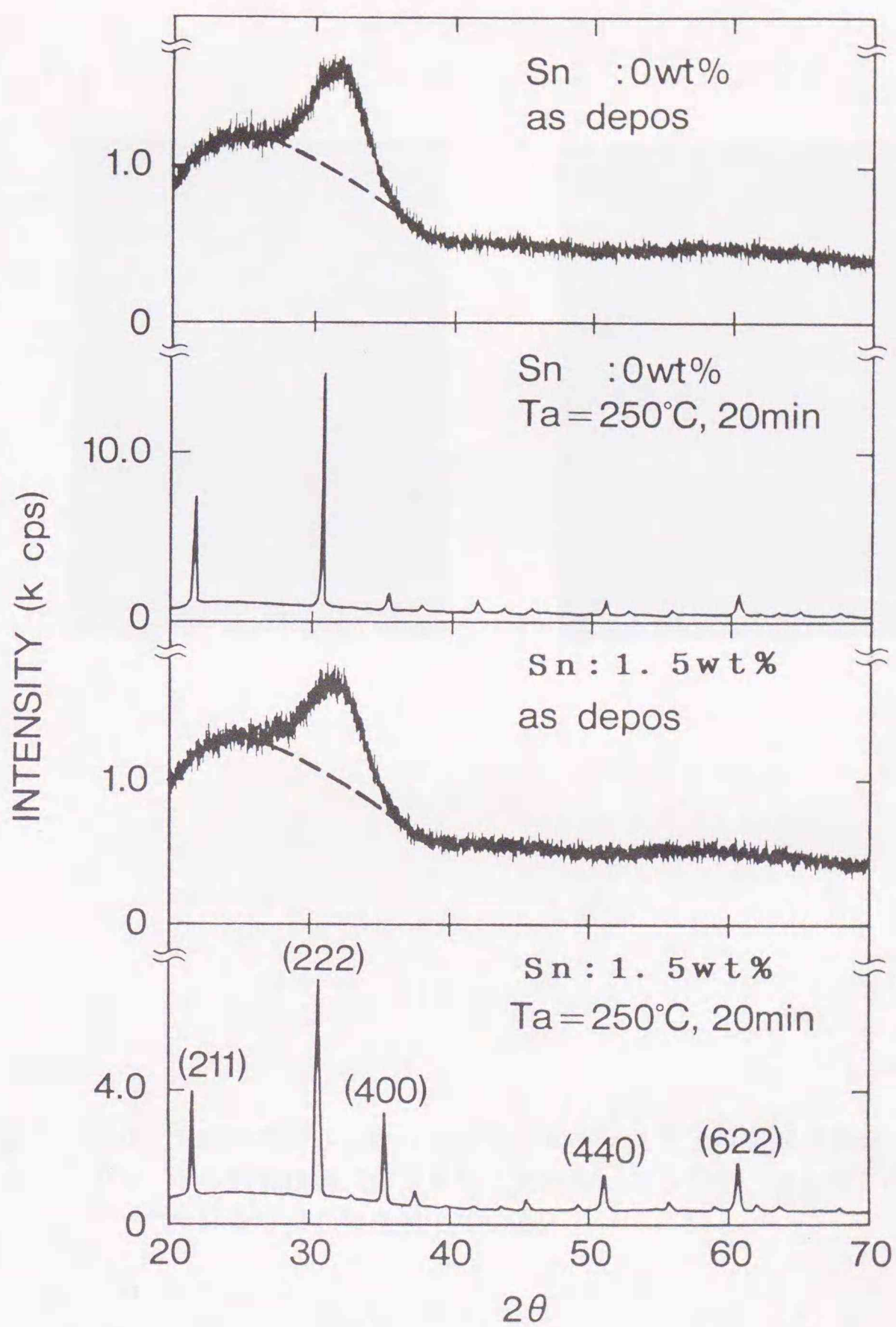
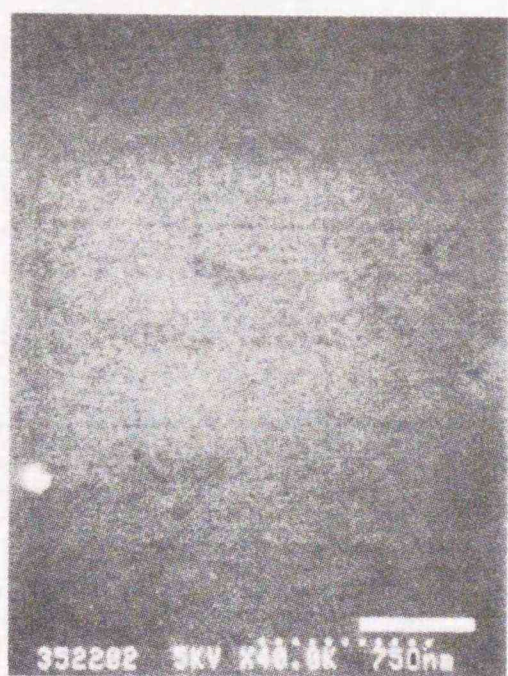


図8-2-1 HDPE法で形成されたアモルファスの In_2O_3 、ITO (Sn : 1.5wt%) 薄膜と、それらの後焼成膜 (焼成条件 : 大気中、250°C、20分) のX線回折パターン。

(a)



(b)



図8-2-2 HDPE法で形成された (a) アモルファスITO薄膜 (Sn: 0.6wt%) と (b) その後焼成膜 (焼成条件: 大気中、250°C、20分) のSEM像。マーカーは500nmを示している。

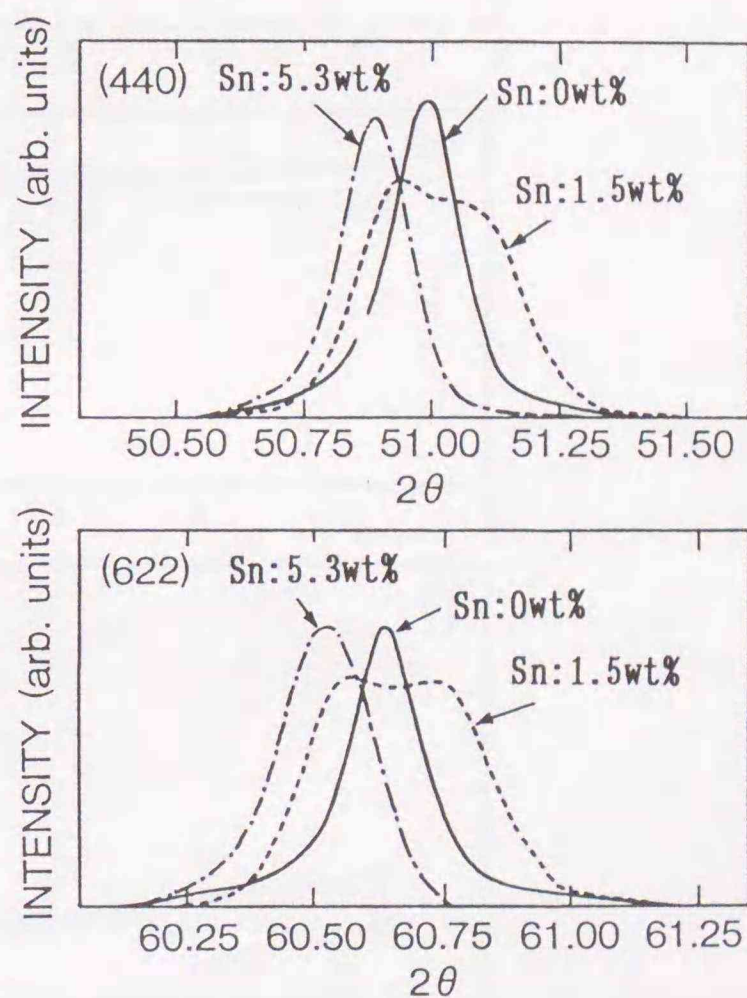
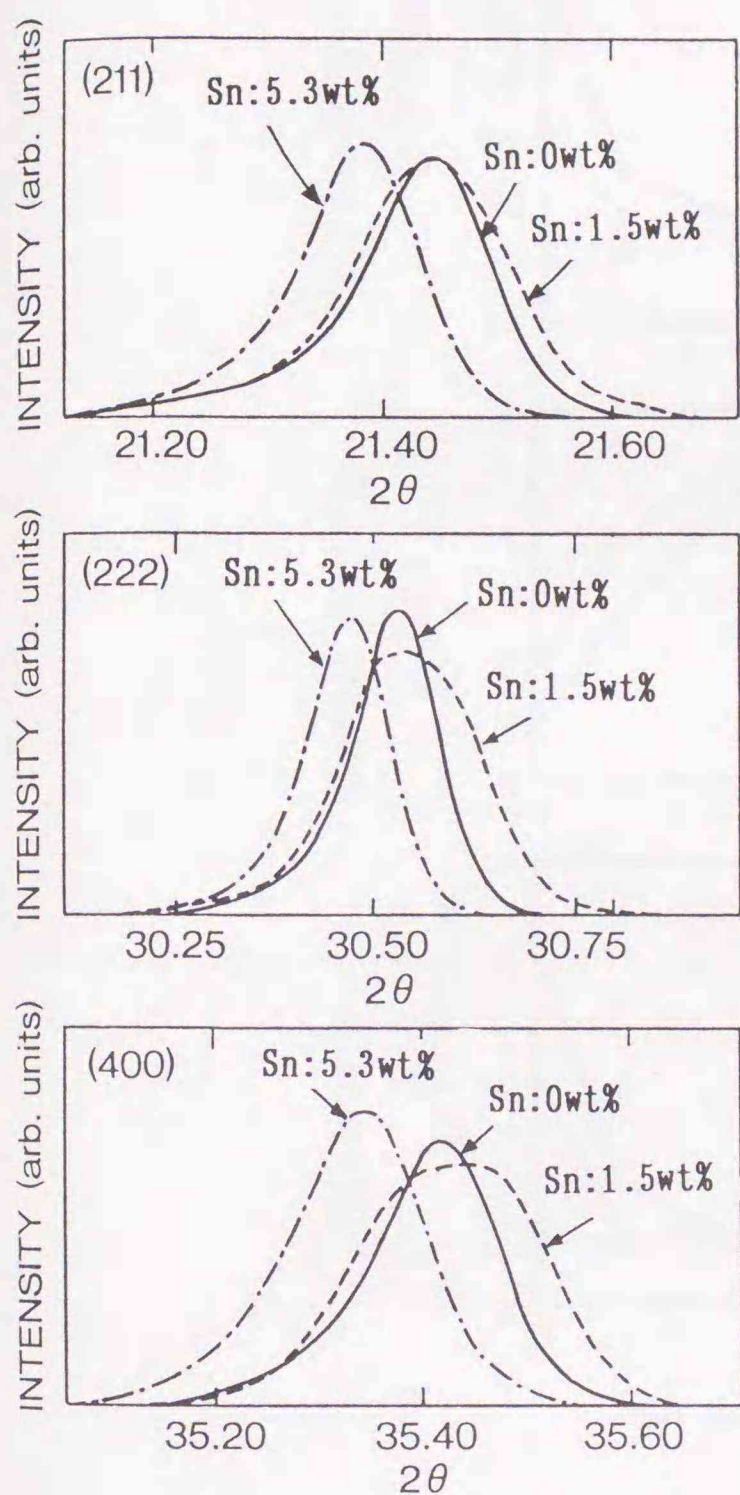


図8-2-3 異なるSn濃度 (0、1.5、5.3wt%) の、結晶性の高いITO薄膜のX線回折ピーク。これらの多結晶膜はHDPE法で形成されたアモルファス膜を後焼成 (焼成条件: 大気中、 250°C 、20分) により結晶化することで得られた。

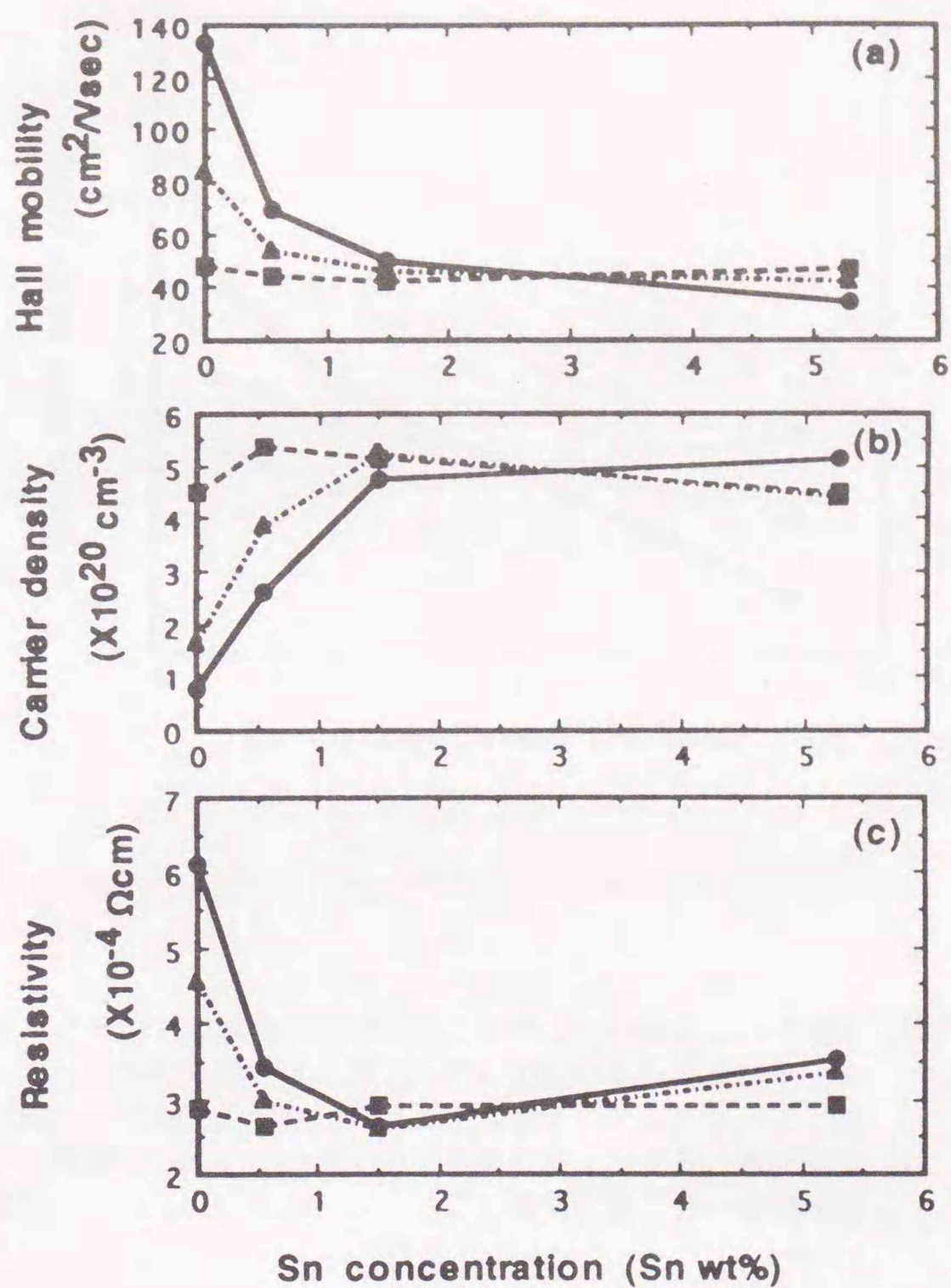


図8-2-4 HDPE法で形成されたアモルファスITO薄膜とその後焼成膜の電気特性 ((a) 移動度、(b) キャリア密度、(c) 比抵抗) の膜中Sn濃度依存性。
 実線 (closed circles) : as depo (アモルファス) 膜
 一点鎖線 (closed triangles) : 180°C、20分、後焼成膜
 破線 (closed squares) : 250°C、20分、後焼成膜

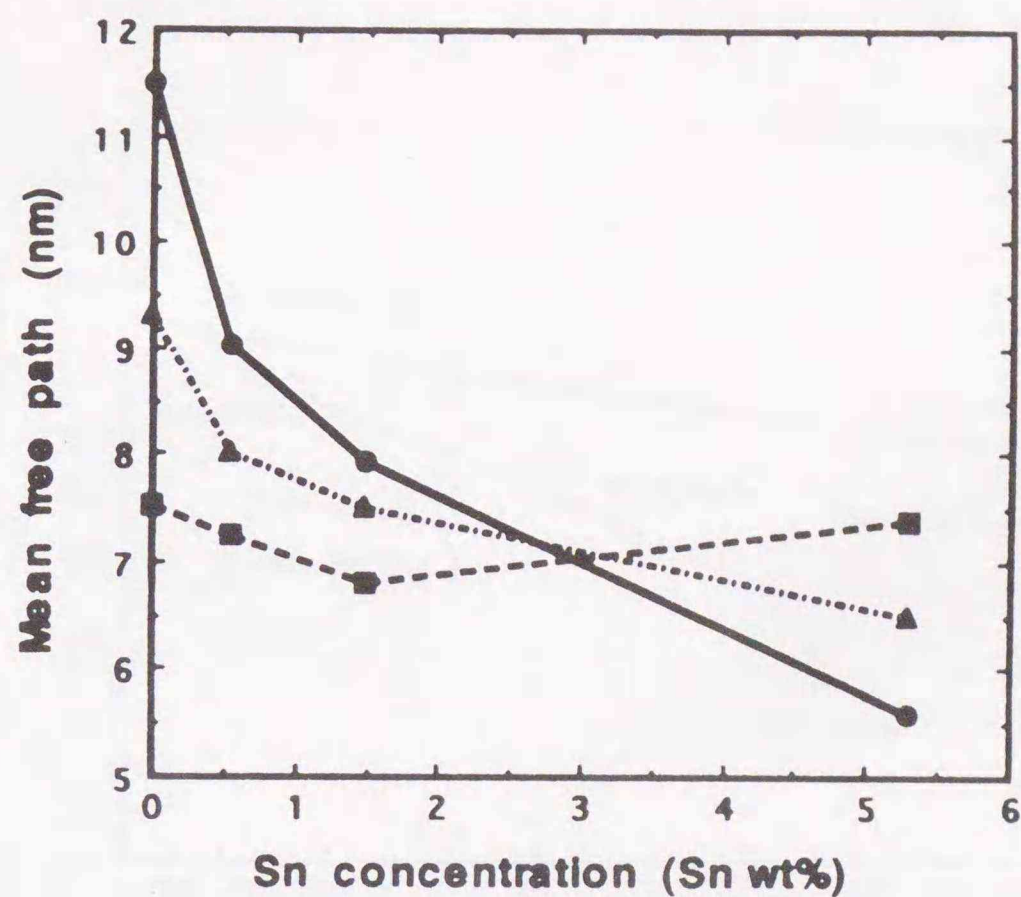


図8-3-1 HDPE法で形成されたアモルファスITO薄膜とその後焼成膜のキャリアの平均自由行程（電気特性より算出した）の膜中Sn濃度依存性。
 実線 (closed circles) : as depo (アモルファス) 膜
 一点鎖線(closed triangles): 180°C、20分、後焼成膜
 破線 (closed squares) : 250°C、20分、後焼成膜

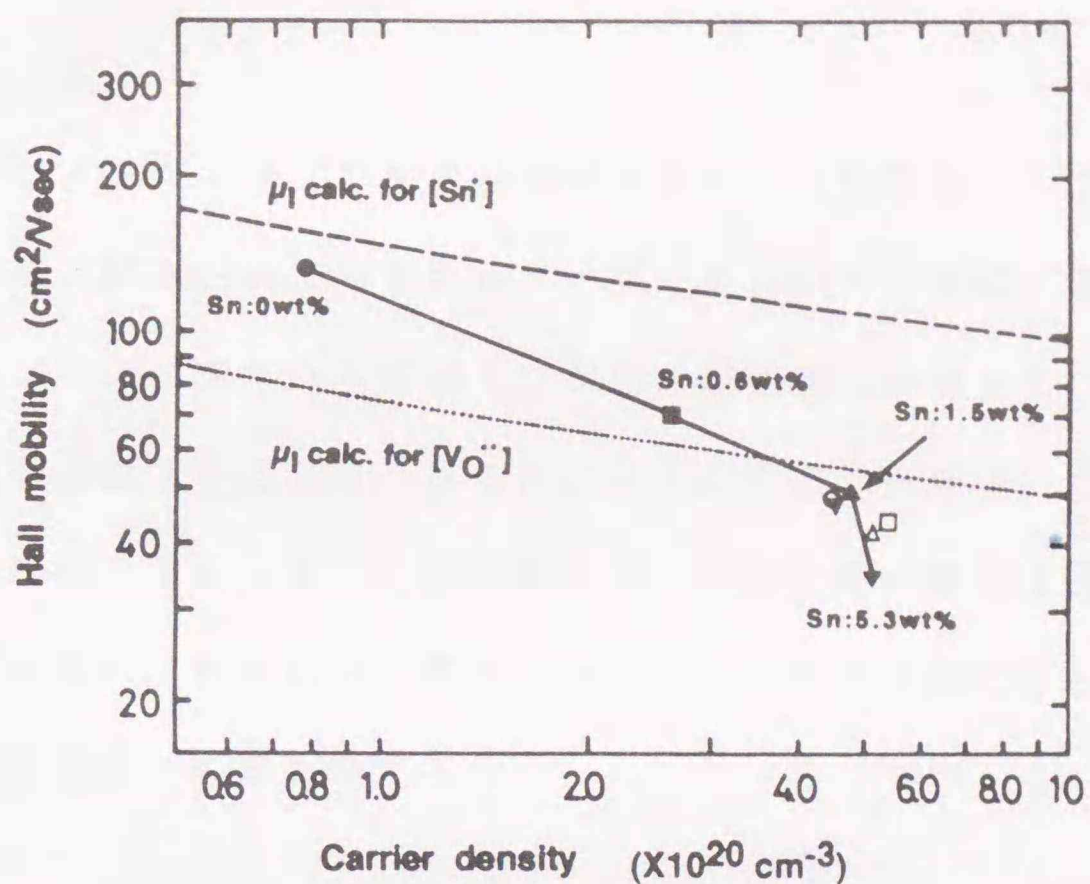


図8-3-2 異なるSn濃度(0、0.6、1.5、5.3wt%)の、結晶性の高いITO薄膜に関して、ホール移動度をキャリア密度の関数としてプロットした図。これらの多結晶膜はHDPE法で形成されたアモルファス膜を後焼成(焼成条件:大気中、250℃、20分)により結晶化することで得られた。キャリアの散乱がすべて $[\text{Sn}\cdot]$ (:破線)或いは $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ (:点線)によると仮定して、イオン化不純物散乱モデル(式7-5~7)を用いて計算した曲線も示されている。

closed symbols: 多結晶膜
 open symbols: as depo 膜
 circles: Sn:0wt%
 squares: Sn:0.6wt%
 triangles: Sn:1.5wt%
 inverted triangles: Sn:5.3wt%

第9章 総括

本論文は、ワイドギャップの縮退半導体であり、透明電極として様々な光エレクトロニクス分野に応用されているSnドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜に関して、比較的密度の高いプラズマプロセスをいくつかの成膜過程に応用することによる低比抵抗膜の形成方法を確立することと、さらにこれらの方法で形成された薄膜の構造的、電氣的、光学的物性の解析により成膜プロセス—薄膜構造—電気特性と光学特性などの間の相関関係を調べ、更なる低比抵抗化のために必要な要因を明らかにすること、などに関する研究をまとめたものである。

以下、本研究で得られた主な結果を列記する。

①DCマグネトロンスパッタリングによるITO薄膜の形成時に（基板温度 $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ の場合）、プロセス中の水分圧を上昇させると、ガラス基板とITO薄膜の界面の $\text{In}-\text{O}-\text{H}$ 基が著しく増加した。これは、ガラス基板表面への吸着水の量が増加するためで、薄膜構造（特に初期核形成時）に大きな影響を与え、移動度を大幅に低下させ、比抵抗を増加させる。従来、ITO成膜過程の再現性のバラツキは、背圧として存在している水分圧に起因していると考えられる。そのため、再現性の良い低比抵抗化の実験を行うためには、背圧を十分に低くし（ $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下）、成膜プロセスの雰囲気中の水分圧を質量分析計などを用いて正確に把握することが重要であることが判明した。本研究では、この結果を基にすべての成膜プロセスに質量分析計を導入し水分圧をモニターすることにより、成膜プロセスの再現性を

高めた。 (第5章5.2)

②厚さ100~200nmのITOスパッタ膜の均一歪(平均の格子定数の伸び率)は1%程度もあり、10wt%のSnが固溶しているITO粉末(均一歪:約0.2%)やEB蒸着膜(均一歪:0.4~0.5%)と比較して、かなり大きな値であった。この均一歪は、スパッタプロセス中の高エネルギー中性粒子(Ar^0)や負イオン(O^-)の照射を受けながら膜が結晶成長するため生じたと考えられ、積分幅法によって求めたランダム(不均一)歪と正の相関関係があり、結晶性(結晶粒径などではなく、一つ一つの結晶粒の結晶としての完全性)を反映している。スパッタ膜の均一歪は800nm程度に膜厚が増加することにより減少し、このときキャリア密度の増加により比抵抗は $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度まで減少する。これは、結晶性の向上により、キャリアを捕獲する格子欠陥が減少し、電氣的に活性なドナーサイトの密度が増加したためだと考えられる。(第5章5.3)

③DCマグネトロンスパッタリングプロセスに於いて、カソード(ターゲット)の磁場強度を140Gから480G(表面最大強度)に増加させることにより、プラズマインピーダンスを下げる(プラズマ密度を上げる)ことが可能で、放電電流を一定に保ったままスパッタ電圧を540Vから330Vに下げることが出来た。通常のスパッタ法(スパッタ電圧が500V以上)では最低の比抵抗値は $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度に限界があったが、この低電圧スパッタ法によってキャリア密度を増加させ、比抵抗が $1.35 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ (膜厚100nm)のITO薄膜を再現性良く形成することができた。この比抵抗値によって高精彩モノクロSTNタイプLCD(ドット数は 1200×800)用の透明電極として使用できるITO薄膜が形成出来た。

(従来の $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の膜では、ドット数が 640×480 の通常モノクロSTNタイプまでしか使用できなかった。)

低電圧スパッタITO膜は、従来のスパッタ膜と比較して均一歪が減少しており、この結晶性の向上が、欠陥に捕獲されるドナーを減少させ、キャリア密度を向上させたと考えられる。TRIM（モンテカルロシミュレーション）によって、Ar、Oのイオン照射エネルギーが600 eVから300 eVに低下すると、イオンの打ち込み深さと打ち込まれたIn₂O₃格子の原子変位量（ダメージ）は大幅に減少することが計算できた。よって、上記の結晶性の向上は、成膜中（結晶成長中）の高エネルギー中性粒子（Ar⁰）や負イオン（O⁻）の膜表面への衝突エネルギーが減少したためだと考えられる。（第5章5.4）

④DCスパッタ膜、HDPE膜の高分解能TEMとSEMの解析によって、これらの膜特有の結晶粒領域（グレインーサブグレイン）構造とその生成機構を明らかにできた。一つの結晶粒領域内では、それぞれのサブグレインは結晶軸の配向性が高く、ほとんど同じ方位を有していた。その他のイオンプレーティング膜のモフォロジーなども考慮すると、この様な構造は、薄膜の成長中に数十eV以上のイオン衝撃を受けることによって結晶成長面が僅かにずれたために形成されたのであろう。（第5章5.5）

⑤高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着（HDPE）法によって基板温度（Ts）が280℃で比抵抗が $1.23 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、Ts = 185℃で $1.77 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ のITO薄膜を成膜することに成功した。これは、従来のEB蒸着プロセスでは、まったく実現できなかった値である。このTs = 185℃の膜は、カラーSTNタイプLCD（640 × (R, G, B) × 400ドット）の透明電極として使用することが出来た。

これらのHDPE膜は、通常のEB蒸着膜と比較して、膜表面のSnの偏析量が少なく結晶粒内へのSnの固溶度が高いことがESCAによって判明した。これは、

基板表面近傍までプラズマが拡散して来ることにより In 、 Sn 、 O 原子の反応性が向上するため、不純物の Sn が In_2O_3 結晶粒内に取り込まれ、 In サイトに入る Sn 原子が増加したためだと考えられる。また、 T_s が 145°C 以下で形成された膜はアモルファス構造で、大気中の後焼成による結晶化によってキャリア密度が増加することを確認できた。これは、④のスパッタ膜に於いての結晶性の向上による電気特性の変化と対応している。一方、 T_s が 185°C 以上の場合は *as depo* で多結晶膜が得られ、同じ後焼成によってキャリアは減少した。これは、酸化によって酸素空孔が消滅したためだと考えられる。(第6章)

⑥比較的結晶性の良好な EB 蒸着膜に、 H_2^+ 、 O^+ などのイオン注入を行い、このイオンの注入量を制御することにより膜の結晶性を制御し、膜の結晶性と電気特性の相関を調べた。その結果、結晶性の低下によりキャリア密度と移動度のシステムチックな減少が確認でき、この変化は *TRIM* で計算された原子変位量と対応していた。

キャリアの散乱機構に関しては、フェルミガスモデルによるキャリアの平均自由行程の計算とホール効果の低温測定により、結晶粒界、音響フォノン、光学フォノン、転位などによる散乱の寄与は小さく、主としてイオン化散乱中心、中性散乱中心によるものが支配的であることが判明した。多量の O^+ イオンが注入された膜は、注入量に対応した可視光域の光学特性変化(透過率の低下)が観測され(低級酸化物: 局所的にサブストイキオメトリックな領域、が膜中に生成されたためだと考えられる)、TEM により結晶粒内に多数の点欠陥の集合体を確認できた。このような結晶粒内の点欠陥、あるいはその集合体がキャリアの中性散乱中心となっている可能性がある。

(第7章)

⑦低基板温度での HDPE 法によって Sn の固溶度の高いアモルファス ITO 薄膜を成膜し、さらに大気中での後焼成で結晶化することにより、非常に結晶性が良く Sn

の表面偏析量が小さい膜を形成できた。この方法で異なる Sn 濃度の ITO 膜を形成し、キャリアのイオン化不純物散乱モデルを用いて膜中の中性散乱中心密度を求めた。その結果、Sn 濃度の増加により中性散乱中心密度が徐々に増加することが判明し、Sn 濃度が 1.5 wt % を越えると急激に増加した。これは、電氣的に活性になっていない Sn 原子が格子間原子、或いは酸化物のコンプレックスとして存在しており、これらが中性散乱中心となっているためであろう。（第 8 章）

以上の結論をふまえると、今後の ITO のさらなる低比抵抗化 ($1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下) に関して以下の要素が必要不可欠であると思われる。まず、さらにキャリア密度を増大させるためには、①様々なプラズマプロセスによって Sn を活性化し In 格子サイトに入る Sn 原子の数を増やす、②成膜中の最適な低エネルギーイオン衝撃 (Ar^+ では数十 eV のエネルギーに相当する) による結晶性をあまり低下させず (中性不純物散乱中心の密度をあまりふやさない) 多量の酸素空孔を形成する、③膜の結晶性をさらに向上させ酸素空孔や Sn の電氣的な活性率 (ドーピング効率) を向上させる、などが考えられる。イオン化散乱中心は 4 価の $\text{Sn} [\text{Sn}^{\cdot}]$ や酸素空孔 $[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ などのキャリアのサイトが散乱中心なので、キャリアの増加に従って散乱が増加する (移動度が減少する) のは避けられないが、比抵抗に対するこの影響はそれほど大きくないので、それ以外の散乱機構がなければキャリア濃度を増やすだけでかなり低比抵抗の膜を形成できることになる (図 8-3-2 参照)。例えば 2×10^{21} のキャリア密度が達成できれば、イオン化不純物散乱以外の散乱機構が無いときは $4.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ となる。中性散乱中心は、キャリア密度にはまったく寄与せず、格子間原子としての Sn 原子や SnO_2 のコンプレックスか或いは In_2O_3 結晶格子中の格子欠陥の集合体によって形成されているので、Sn の活性度や膜の結晶性を向上させることはこれらの中性不純物濃度を下げるという意味に於いても重要である。

謝辞

本論文を作成するにあたって、終始御指導を賜った北海道大学工学部応用物理学科の前晋爾教授に深甚なる感謝の意を表します。また、本研究に関して数々の御教授と御討論を戴いた北海道大学工学部応用物理学科の丸川健三郎教授、田中啓司教授、北海道大学量子界面エレクトロニクス研究センターの福井孝志教授に感謝いたします。

多岐にわたって多くの有益な御助言と御激励を戴いた東京大学生産技術研究所の安井至教授、北海道大学理学部物理学科の中原純一郎教授、TEM解析を指導して下さった米国ブラウン大学工学部物質科学科のDavid C. Paine助教授、イオン注入を指導して下さった米国オークリッジ国立研究所のTony E. Haynes博士、薄膜の成長機構に関して指導して下さった米国ブラウン大学工学部物質工学科のBrian W. Sheldon助教授に感謝いたします。

本研究を進めるにあたって多大の御指導と御援助を頂いた旭硝子株式会社中央研究所近藤敬所長、水橋衛統括主幹研究員、神森忠敏担当部長、鈴木功一主席研究員、原納猛主席技師、尾山卓司主任研究員、高木悟主任研究員の方々に感謝いたします。また、SEM解析とESCA解析を担当して下さった、旭硝子(株)中央研究所の林泰夫研究員と材料解析グループの皆様に感謝いたします。

最後に、旭硝子(株)中央研究所の諸先輩、同僚の方々には、本研究遂行にあたって、多くの御協力と有益な御討論をして頂いた。また、重里陽子氏は、常に激励してくれた。ここに厚く御礼申し上げます。

付録 A. 1 発光分光によるプラズマ診断の原理とその測定方法

A. 1. 1 はじめに

プラズマ診断法としては探針法（ラングミュラープローブ法）、プラズマ発光分光法、質量分析法、電磁場法、吸収分光法、レーザー光利用分光計測法（L I F, L A S, L O G S, C A R S, L R I S, レーザーシュタルクミキシング法）などが今まで報告されておりプラズマ中の中性発光ラジカル種、非発光ラジカル種、イオン種などの同定とそれらの密度、また電子温度や電子密度、さらにプラズマ内の電界強度等の測定に利用されている。本研究に於いては、これらのプラズマ診断法の中でも最も一般的であるプラズマ発光分光法による I T O の D C マグネトロンスパッタリングプロセスのプラズマ診断を行った。この発光分光法は、成膜により汚れない位置にプラズマを覗くことができる窓があればプラズマに非接触で発光ラジカル種の同定、プラズマ密度、電子温度、成膜速度などの相対的な評価が可能である。

発光分光によるスパッタリングプロセス中のグロー放電プラズマ診断に関する初期の研究は 1973～1978 年に G r e e n e により詳細に行われている [A-1,2]。

それによると、R F 放電によるスパッタリングやプラズマエッチングプロセスに関してデポレイト、エッチングレイト、キャリアガスのプラズマ密度、正味の付着確率 (net elemental sticking probabilities)、エンドポイント測定などの評価がプラズマ発光分光により可能であることが示されている。1980 年代の後半には S c h i l l e r ら [A-3] や S p e n c e r ら [A-4] により反応性 D C マグネトロンスパッタリングに於ける発光モニタリングのデポレイトの精密制御について、また C o o k らによって R F マグネトロンスパッタリングにおける化学光量法 (actinometry method) [A-5] が詳細に検討されている。この化学光量法はプラズマ C V D によるダイヤモンド薄膜の成膜プロセスに於いても、プラズマ中の水素ラジカルの密度や電

子温度の評価に利用されている [A-6,7]。これらのプラズマ発光分光に関する原理を以下に簡単に解説する。

A. 1. 2 プラズマ発光分光の原理

基底状態にある粒子が電子との1対1の非弾性衝突により励起されて、 i 状態（励起状態）から j 状態（発光終了状態）への電子遷移により発光している時に、場所： x の関数である発光強度： $I_{emis}(x)$ は(A-1)式によって表される。

$$I_{emis}(x) = N(x) \cdot P_i(x) \cdot T_{ij} g(\lambda) \quad (A-1)$$

$N(x)$: 発光している粒子の密度

$P_i(x)$: 基底状態から i 状態への励起確率

T_{ij} : i 状態にある電子が発光を伴いながら j 状態に緩和する確率

$g(\lambda)$: この遷移に対応して放出されたフォトンの更正された割合

(T_{ij} 、 $g(\lambda)$ はそれぞれの発光線に対して定数である。)

ただし、 $i \rightarrow j$ の光学遷移は以下の3つの選択則に従っている。

① スピン量子数 (S) が不変である。 $\Delta S = 0$

② 方位量子数 (L) は ± 1 だけ変化する。 $\Delta L = \pm 1$

③ 全角運動量 (J) は変わらないか ± 1 の変化である。 $\Delta J = 0, \pm 1$

ここで、 v_e を電子の速度、 l_{exc} を励起のための電子の平均自由行程とすると、1つの電子の1秒間の衝突回数は、 $\int dv_e / l_{exc}$ となる。また、 σ_{exc} を励起の衝突断面積とすると l_{exc} は $[\sigma_{exc} n(x)]^{-1}$ と近似することができるので $P_i(x)$ は(A-2)式によって表される。

$$P_i(x) = \int n_e(x, v_e) \cdot \sigma_{exc}(v_e) dv_e \quad (A-2)$$

$n_e(x, v_e)$: 電子の空間密度

更に、電子の運動エネルギー： $E_e = (1/2) m_e v_e^2$ 、 $dv_e = (2m_e)^{-1/2} \times E_e^{-1/2} dE_e$ なので(A-3)式を得ることが出来る。

$$P_i(x) = (2m_e)^{-1/2} \int E_e^{-1/2} \cdot \sigma(E_e) \cdot n_e(x, E_e) dE_e \quad (A-3)$$

(A-3)式に於いて、 $n(E_e)$ (或地点での電子のエネルギー分布関数)が一定であると近似できる場合、(A-1)式は次式の様に表現出来る。

$$I_{emis}(x) = K_1 \cdot N(x) \cdot n_e \quad (A-4)$$

但し、 $K_1 = (2m_e)^{-1/2} \cdot T_{ij} g(\lambda) \int E_e^{-1/2} \cdot \sigma(E_e) dE_e$ であり、それぞれの発光線に対して定数である。

$n(E_e)$ が一定でない場合は、以下の様な近似により、異なる励起エネルギーを持つ二つの発光線の強度比よりプラズマの平均電子温度の相対値を求めることができ

る。(A-3)式に於いて、 $\sigma(E_e)$ を以下の様な励起エネルギー E_{th} で立ち上がるステップ関数で近似する。(Arなどのキャリアガスの、可視光のエネルギー域にある発光線の励起エネルギーは後に示す様にプラズマの平均電子温度に比べてかなり大きく、電子のエネルギー分布関数に於いて大きく減衰している領域なので、これはかなり良い近似であろうと考えられる。)

$$\sigma(E_e) = \begin{cases} 0 & (E_e < E_{th}) \\ \sigma \text{ (定数)} & (E_e \geq E_{th}) \end{cases}$$

この場合(A-3)式は、

$$P_i(x) = (2M_e)^{-1/2} \sigma \int_{E_{th}}^{\infty} E_e^{-1/2} \cdot n_e(x, E_e) dE_e \quad (A-5)$$

となる。

$i \rightarrow j$ と $i' \rightarrow j'$ ($i > i'$)の遷移に基づく発光線を I_{emi} と I_{emi}' とすると、これらの発光線の強度比は次式の様になる。

$$\begin{aligned} I_{emi}/I_{emi}' &= k' \left\{ \sigma \int_{E_{th}}^{\infty} E_e^{-1/2} \cdot n_e(E_e) dE_e \right\} \\ &\quad / \left\{ \sigma' \int_{E_{th}'}^{\infty} E_e^{-1/2} \cdot n_e(E_e) dE_e \right\} \quad (A-6) \end{aligned}$$

$n_e(x)$ はMaxwell分布やDruyvesteyn分布で近似される場合があるが現実のプラズマではまったく異なる分布関数も提案されている [A-8]。直流グロー放電によってシランガスを分解しているときのエネルギー分布関数を参考までに図 A-1 に示す [A-9]。ここでは K a w a t a ら [A-10] による、これらの2つの関数で Ar のに関して計算された例を図 A-2 に示す。横軸は電子の平均エネルギー（電子温度）で縦軸は高励起発光線と低励起発光線の強度比であり、 σ/σ を定数として Druyvesteyn 分布の場合に $E_e = 5 \text{ eV}$ で (A-6) 式が 1 となるように規格化してある。

この様に定性的ではあるが、発光スペクトルからプラズマの電子温度を見積もることが可能である。

※Maxwell分布： $n_e(E_e) = C \cdot E_e^{1/2} \cdot \exp(-1.5 E_e / (3/2) k T_e)$

※Druyvesteyn分布： $n_e(E_e) = C \cdot E_e^{1/2} \cdot \exp[-0.55 E_e^2 / ((3/2) k T_e)^2]$

A. 1. 3 プラズマ発光の測定方法

本研究では、発光分光によるプラズマ診断をインライン型 DC マグネトロンスパッタ装置にて行った。分光機は OPTICAL WAVEGUIDE SPECTRUM ANALYZER MODEL-200 (GUIDED WAVE INC.) を用い、主として $300 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の波長範囲を測定した。各波長の発光強度は標準光源（ハロゲンランプ）の波長プロファイルを用いて更正した。発光測定の空間分解能を向上させるため図 A-3 に示す様な光ファイバー集光光学系を作成した。この集光光学系は2つの焦点距離の異なるレンズを使い分けることにより $250 \text{ mm} \sim 3000 \text{ mm}$ 離れた位置から数 mm の空間分解能で集

光することができる。集光光学系はスパッタリングチャンバーの上部の覗き窓に設置し、ここよりカソード近傍の発光を測定した。この窓はターゲットの対面方向から大きく外れた位置にあるので、測定開始から終了するまで付着物による汚れや透過率の低下は殆どないことを確認している。本研究ではターゲットのエロージョン領域の平均的な発光状態を観測するため集光光学系は少しデフォーカスさせ、ほぼ、ターゲット全面からの発光を測定するようにした。

A. 1. 4 発光ピークの同定

I T O 成膜中の典型的な D C 放電プラズマ発光の $300\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の分光結果を図 A-4 に示す。これらのピークは文献 [A-11~13] を用いて同定した。発光線が金属粒子によるものかガスによるものか紛らわしい場合は、E C R スパッタリング装置でスパッター前とスパッタ中のスペクトルを詳細に比べることにより同定した。

(E C R スパッタリングに於いては放電とスパッタリングを別々に行うことが可能である [A-14])。I n, A r, O₂, O, H₂O (H), の主な発光線の同定結果を表 A-1 に記す。

参考文献

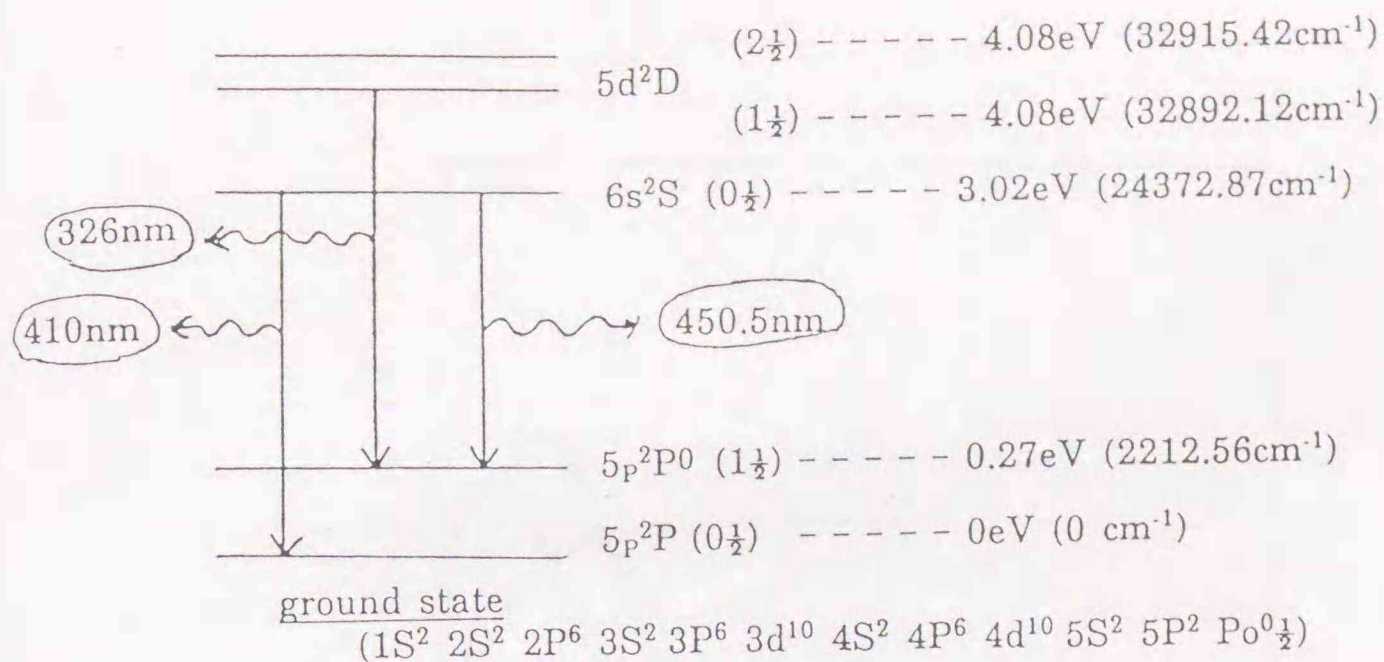
[A-1] J. E. Greene and F. Sequeda-Osorio, J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 1144.

[A-2] J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. 15(5) (1978) 1718.

[A-3] S. Schiller, U. Heising, C. Korndorfer, G. Beister, J. Reschhe,

- K. Steinfeld and J. Strumpf, Surface and Coatings Technology
33 (1987) 405.
- [A-4] A. G. Spencer and R. P. Howson, Proc. The 1st International
Symposium on Sputtering & Plasma Processes (1991) 23.
- [A-5] J. G. Cook and S. R. Das, J. Appl. Phys. 65 (1989) 1846.
- [A-6] J. A. Mucha, D. L. Flamm and D. E. Ibbotson, J. Appl. Phys. 65
(1989) 3448.
- [A-7] Y. Shigesato, R. E. Boekenbauer and B. W. Sheldon, Appl. Phys.
Lett. 63 (1993) 314.
- [A-8] Y. Manabe, T. Mitsuyu and K. Wasa, 応用物理学会講演予稿集 (1990)
27p-G-13.
- [A-9] P. Kocian, J. Non-Crystalline Solids 35/36 (1980) 195.
- [A-10] H. Kawata, T. Nagaoka and K. Murata, Proc. 7th Symp. on Plasma
Processing, Tokyo (1990) 149.
- [A-11] A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, "Tables of Spectral Lines
of Neutral and Ionized Atoms", (1968) IFI/PLENUM DATA CORPORATION.
- [A-12] J. Reader and C. H. Corliss, "Wavelengths and Transition
Probabilities for Atoms and Atomic Ions", (1980) NSRDS-NBS.
- [A-13] "Wavelength Tables", 4th printing, (1985) the M.I.T. Press.
- [A-14] T. Ono, M. Igarashi and Y. Katayama, 表面技術 41 (1990) 17.

☆ I_{O}^* の発光 (Ground State : $5\text{P}^2\text{Po}^0\frac{1}{2}$: 5.785eV)



☆ Ar* の発光

(Ground Stateから測った各順位のエネルギー)

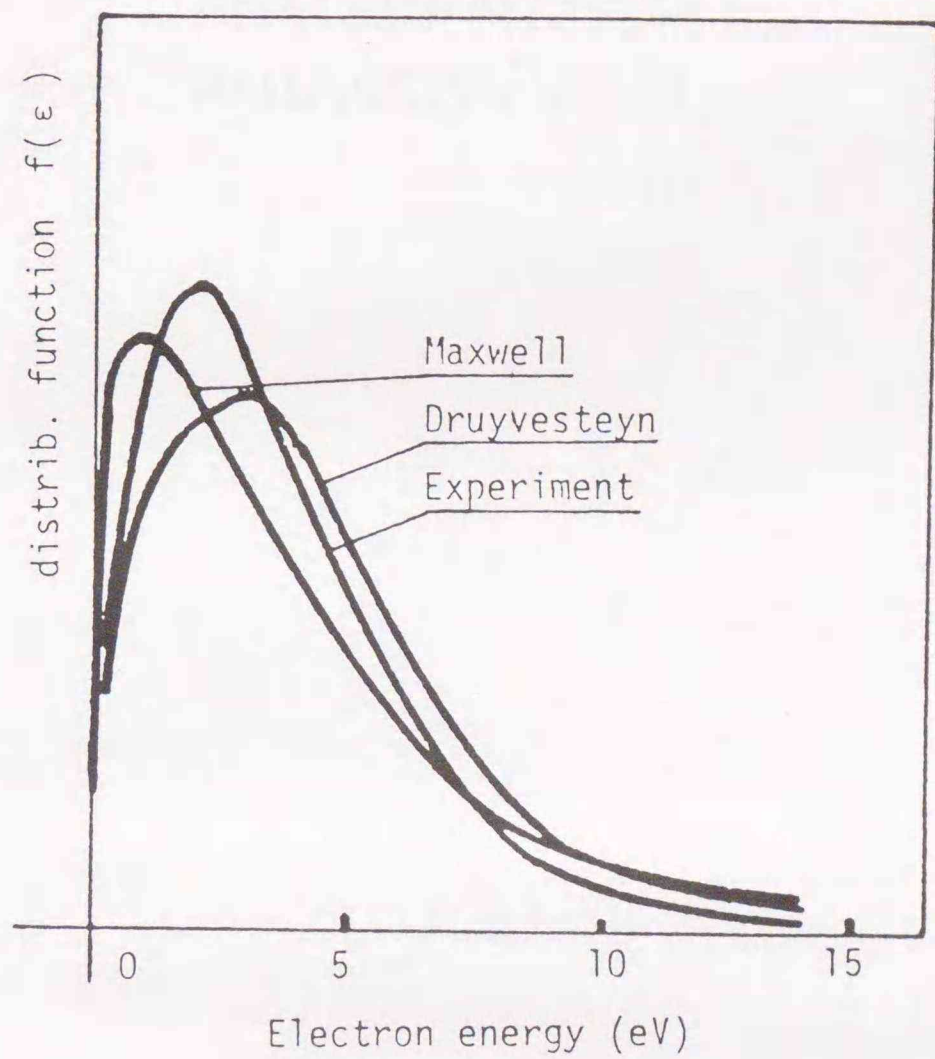
波長(nm)	E_B (eV)	E_H (eV)
420	5P($2\frac{1}{2}$) : 14.50eV	4S($1\frac{1}{2}$) : 11.55eV
432	5P'($1\frac{1}{2}$) ⁰ : 14.69eV	4S'($\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.83eV
448	5P($\frac{1}{2}$) : 14.58eV	4S'($\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.83eV
425	5P($\frac{1}{2}$) : 14.46eV	4S($1\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.55eV
550	6d($3\frac{1}{2}$) ⁰ : 15.33eV	4P($2\frac{1}{2}$) : 13.08eV
750	4P'($\frac{1}{2}$) : 13.48eV	4S'($\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.83eV
811	4P($2\frac{1}{2}$) : 13.08eV	4S($1\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.55eV
840	4P'($1\frac{1}{2}$) : 13.30eV	4S'($\frac{1}{2}$) ⁰ : 11.83eV

☆ O* の発光 (Ground State : 2P³P)

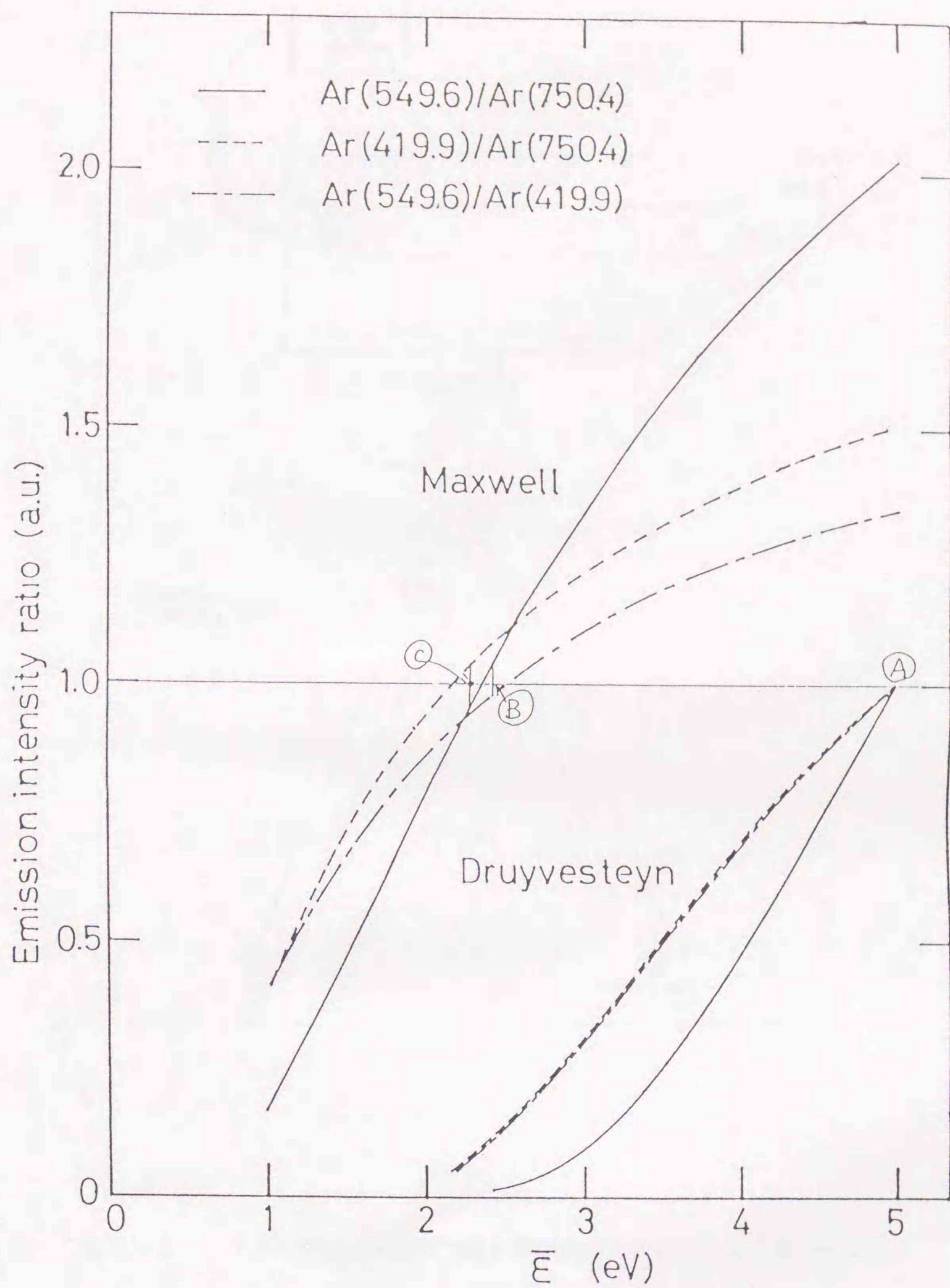
777	3P ⁵ S ⁰ : 10.74eV	3S ⁵ S ⁰ : 9.14eV
844	3P ³ P : 10.99eV	3S ³ S ⁰ : 9.52eV

(☆ O²⁺ : 528, 557, 602nm)
 (☆ H₂O* : 651~652, 898, 933nm)
 ↑
 H_α

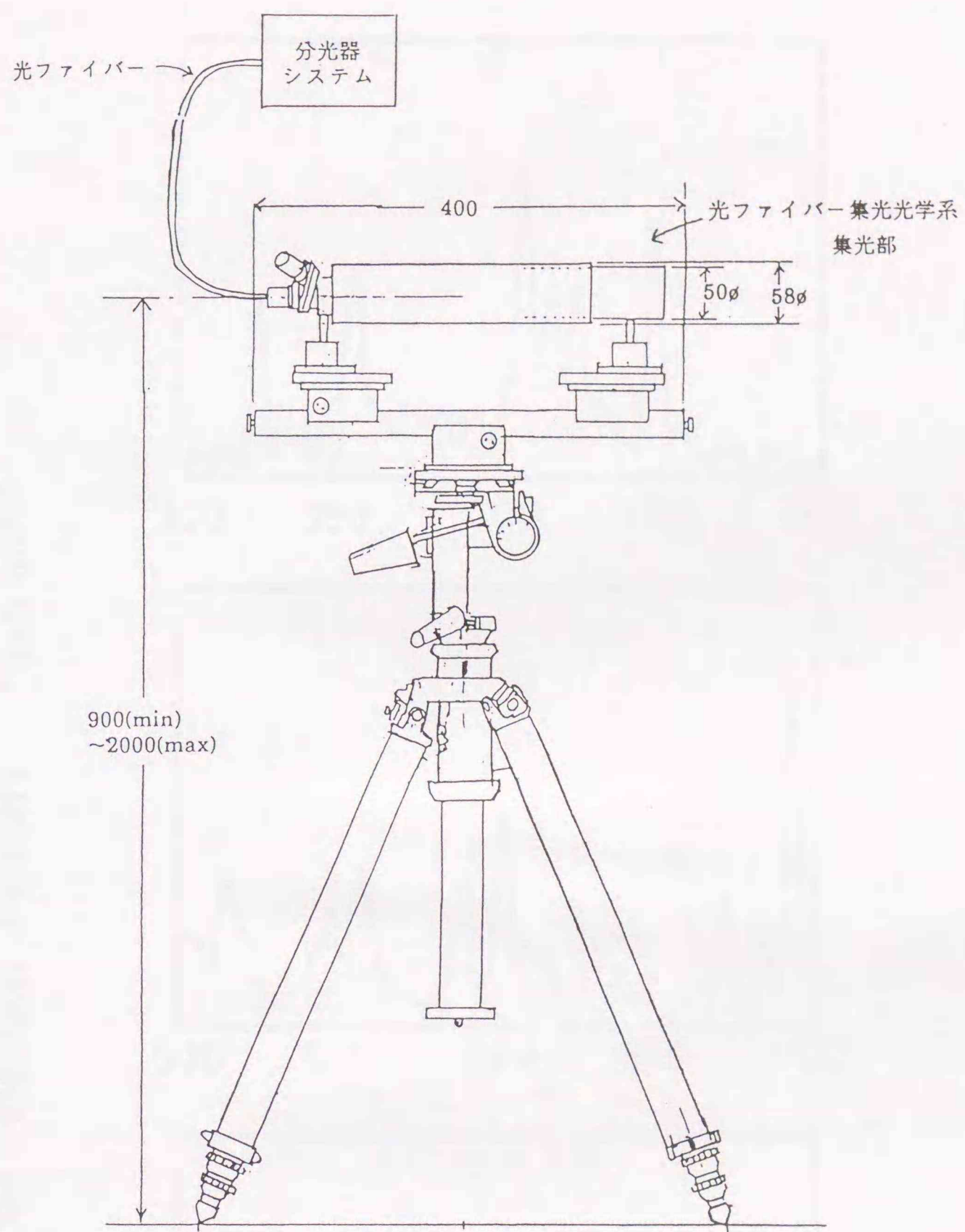
表A-1 ITOのDCマグネトロンスパッタリング成膜プロセスングプラズマの主な発光線。



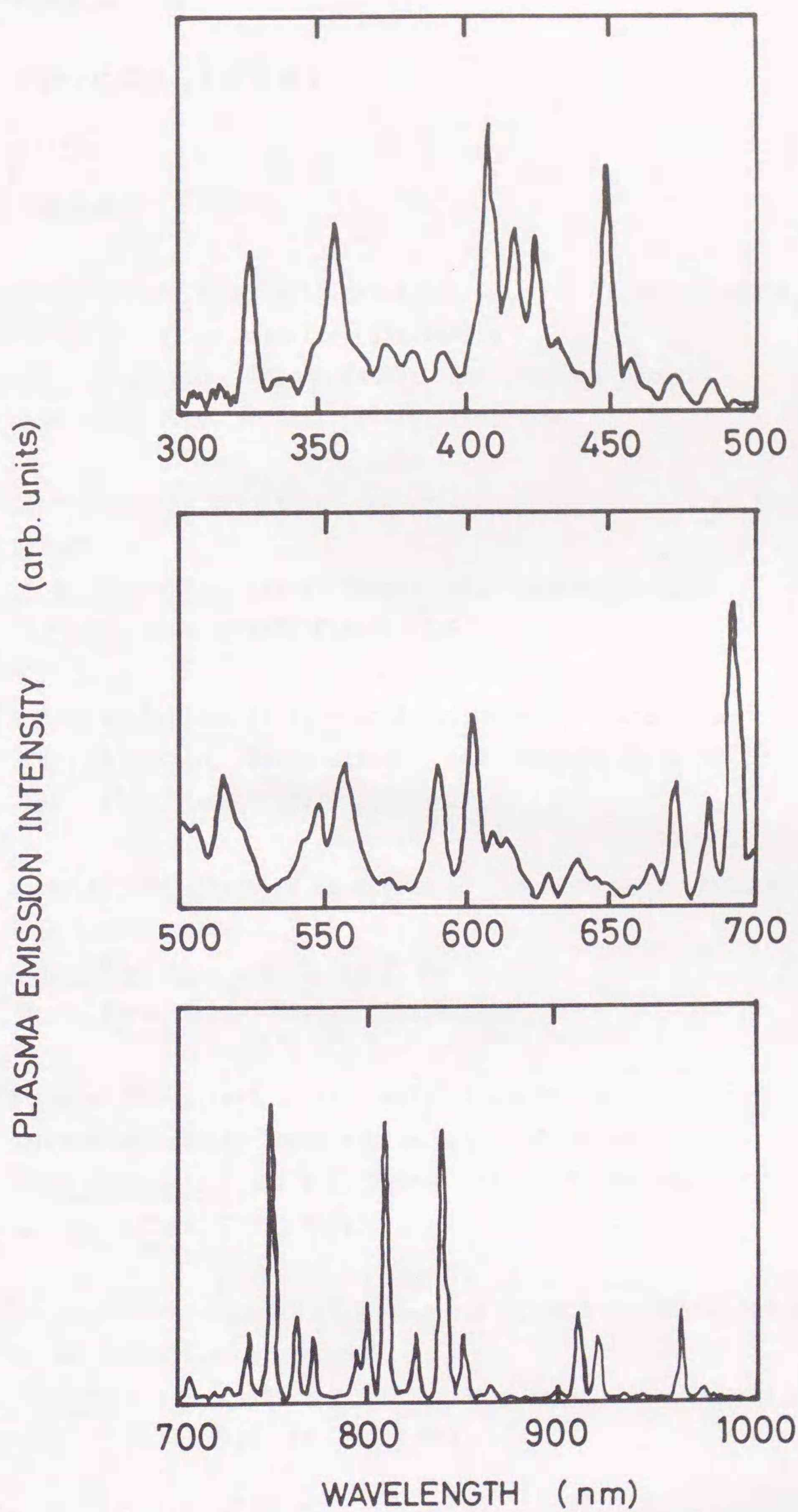
図A-1 直流グロー放電によるシランガス分解中の電子のエネルギー分布関数 [A-9]。



図A-2 Kawata らによる、 Ar^* の異なる発光線の強度比の電子温度依存性 [A-10]。



図A-3 プラズマ発光測定のための集光光学系。



図A-4 ITO成膜中の典型的なDC放電プラズマ発光の分光結果(300nm~1000nm)。

著者の発表論文リスト

(★：本研究に関連している論文)

☆ITO関連論文

- ★1. "Crystallinity and electrical properties of tin-doped indium oxide films deposited by dc magnetron sputtering"
Yuzo Shigesato, Satoru Takaki and Takeshi Haranoh
Applied Surface Science 48/49 (1991) 269.

- ★2. "Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films"
Yuzo Shigesato, Satoru Takaki and Takeshi Haranoh
J. Appl. Phys. 71(7) (1992) 3356.

- ★3. "Doping mechanisms of tin-doped indium oxide films"
Yuzo Shigesato, Yasuo Hayashi and Takeshi Haranoh
Appl. Phys. Lett. 61(1) (1992) 73.

- ★4. "Study of the effect of Sn doping on the electronic transport properties of thin film indium oxide"
Yuzo Shigesato and David C. Paine
Appl. Phys. Lett. 62(11) (1993) 1268.

- ★5. "Study of the effect of ion implantation on the electrical and microstructural properties of tin-doped indium oxide thin films"
Yuzo Shigesato, David C. Paine and T. E. Haynes
J. Appl. Phys. 73(8) (1993) 3805.

- ★6. "The structural changes of indium-tin oxide and α - WO_3 films by introducing water to the deposition processes"
Yuzo Shigesato, Yasuo Hayashi, Akio Masui and Takeshi Haranoh
Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 814.

- ★7. "A microstructural study of low resistivity tin-doped indium oxide prepared by dc magnetron sputtering"

Yuzo Shigesato and David C. Paine

Accepted for publication in Thin Solid Films at July, 21 1993.

- ★8. "Lattice defects in O^+ implanted tin-doped indium oxide films"

Yuzo Shigesato, David C. Paine and T. E. Haynes

Jpn. J. Appl. Phys. 32(9B) (1993) L1352.

- ★9. "Ion implantation and dynamic recovery of tin-doped indium oxide films"

Yuzo Shigesato, David C. Paine and T. E. Haynes

Proceedings for IUMRS-ICAM-'93

- ★10. "Preparation of highly conducting ITO electrodes on color filters by highly dense plasma-assisted EB evaporation"

S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranoh

Proceedings for SID Dig. Tech. Papers 21 (1990) 76.

- ★11. "Effects of magnetic field gradient on crystallographical properties in ITO films deposited by ECR-plasma sputtering"

E. Kubota, Y. Shigesato, M. Igarashi, T. Haranoh and K. Suzuki

Submitted to Jpn. J. Appl. Phys (1993).

☆WO₃関連論文

- ★1. "Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies"

Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori and K. Matsuhira

Applied surface science 33/34 (1988) 804.

- ★2. "Photochromic properties of amorphous WO₃ films"

Yuzo Shigesato

Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1457.

- ★3. "振動分光法によるアモルファスWO₃薄膜のキャラクタリゼーション"

重里有三、村山明宏、神森忠敏、松広憲治

旭硝子研究報告、 38 (1988) 39。

☆ダイヤモンド薄膜関連

- ★1. "Emission spectroscopy during direct-current-biased, microwave-plasma chemical vapor deposition of diamond"
Yuzo Shigesato, Rachel E. Boekenhauer and Brian W. Sheldon
Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 314.

- ★2. "Nucleation and growth during the chemical vapor deposition of diamond on SiO₂ substrates"
Brian W. Sheldon, Rachel E. Boekenhauer, Janet Rankin, Roseann Csencsits,
Yuzo Shigesato and Matthew W. Jacobson
Submitted to J. Mater. Res. on June 1993.

- ★3. "The early stages of microwave-assisted chemical vapor deposition of diamond on fused silica
J. Rankin, Y. Shigesato, R. E. Boekenhauer, R. Csencsits, D. C. Paine and B. W. Sheldon
Mater. Res. Soc. Proc. Vol.270 Pittsburgh, PA, (1992) 317.

- ★4. "Early stage microstructure evolution during diamond CVD on SiO₂ substrates"
Janet Rankin, Brian W. Sheldon, Rachel E. Boekenhauer, Roseann Csencsits,
Yuzo Shigesato and Matthew W. Jacobson
Submitted to J. Appl. Phys. (1993).

- ★5. "Bias-Enhanced Nucleation of Diamond During Microwave Assisted CVD"
B. W. Sheldon, R. Csencsits, J. Rankin, R. E. Boekenhauer and Y. Shigesato
Submitted to J. Appl. Phys. on July (1993).

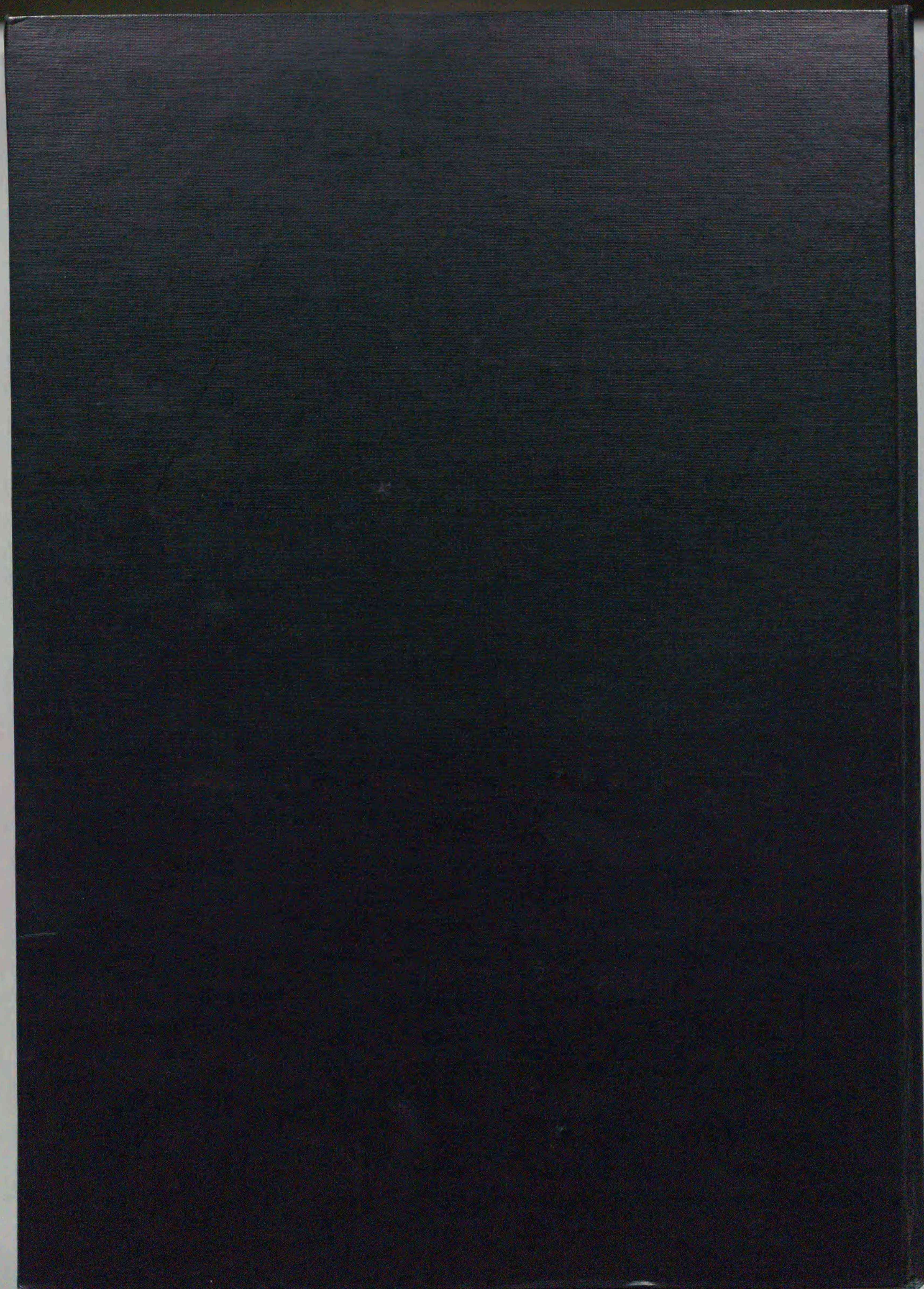
- ★6. "Diamond Nucleation During Biased Chemical Vapor Deposition"
B. W. Sheldon, R. E. Boekenhauer, Y. Shigesato and J. Rankin,
Proc. of Third International Symposium on Diamond Materials, (Symposium Volume 93-17, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ 1993).

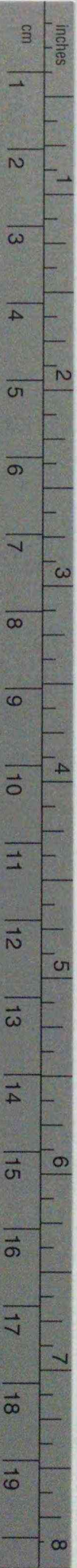
☆その他 (Si_{1-x}Ge_xO₂, clathrate)

- 1. "Raman spectra of natural clathrates in deep ice cores"
J. Nakahara, Y. Shigesato, A. Higashi, T. Hondoh and C. C. Langway, Jr

Philosophical Mag. Part B, 57 (1988) 421.

2. "Raman spectra of natural ice clathrate"
J. Nakahara, Y. Shigesato, A. Higashi and C. C. Langway Jr.
Proc. of IXth International Conference on Raman Spectroscopy (1984) 624.
3. "Oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys at elevated pressure"
C. Caragianis, D. C. Paine, A. F. Schwartzman and Y. Shigesato
Mater. Res. Soc. Proc. Vol ,Pittsburgh, PA, (1992) 65.
4. "Low temperature passivation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys by dry high pressure oxidation"
C. Caragianis, Y. Shigesato and D. C. Paine
To be published in J. Electrochem. Soc. (1993).
5. "Nanocrystalline Ge synthesis by reduction of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ formed by high pressure oxidation"
D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim and Y. Shigesato
Mater. Res. Soc. Proc. Vol 283, Pittsburgh, PA, (1993).
6. "Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge formed by H_2 reduction of $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_2$ "
D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim and Y. Shigesato
Appl. Phys. Lett. 62(22) (1993) 2842.
7. "Nanocrystalline germanium synthesis from hydrothermally oxidized $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys"
D. C. Paine, C. Caragianis and Y. Shigesato
Appl. Phys. Lett. 60(23) (1992) 2886.
8. "Nanocrystalline Ge synthesis by the chemical reduction of hydrothermally-grown $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_2$ "
D. C. Paine, T. Y. Kim, C. Caragianis and Y. Shigesato
Submitted to J. Electrochem. Soc. (1993).

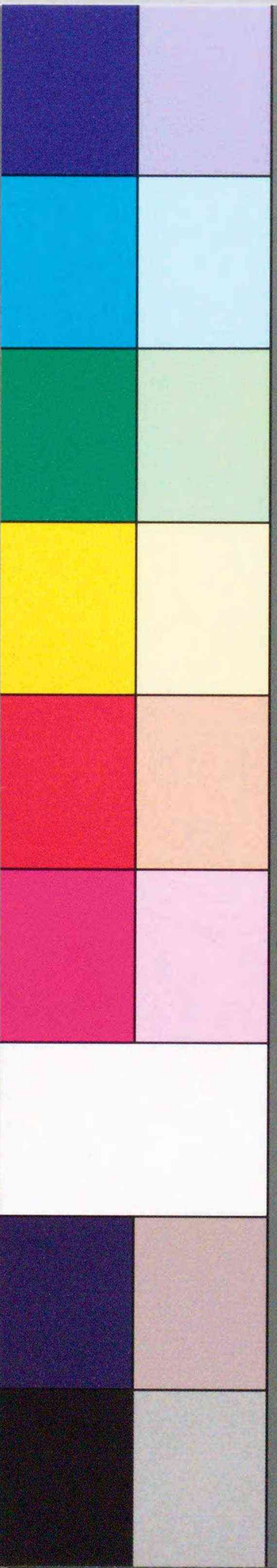




Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

