

活性化蒸着法による ITO 薄膜の表面モフォロジーに関する研究

Study on the Surface Morphology of ITO Thin Films Deposited by Activated Physical Vapor Deposition

重 里 有 三*・安 井 至*

Yuzo SHIGESATO and Itaru YASUI

1. 緒 言

酸化インジウム (In_2O_3) は, 3.75 eV の直接バンドギャップを持つワイドギャップ半導体であり¹⁾, 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. バンドギャップ近傍のバンドに関しては, In^{3+} 原子の 5s 軌道が伝導帯を, O^{2-} 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²⁾. In_2O_3 は, 立法晶系に属する bixbyite と呼ばれる結晶構造であり, この結晶構造が崩れない程度の僅かな還元で化学量論組成から少しずれる ($\text{In}_2\text{O}_{3-x}$) ことにより, 室温にて $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度を持つ (キャリア密度が $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で縮退する³⁾). これは, 近接した In 原子の 5s 軌道が酸素空孔の位置で重なることにより, 酸素空孔が2個の電子を放出するドナー準位を形成するからだとして説明されている [$\text{In}_2\text{O}_{3-x}(\text{Vo} \cdot \cdot)_x \text{e}'_{2x}$]²⁾. また, 5~10% の Sn をドーピングすることにより $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度が安定して得られることが可能で [$\text{In}_{2-2\delta}\text{Sn}_{2\delta}\text{O}_{3+2\delta}$], この薄膜は ITO (Indium Tin Oxide) 膜と呼ばれている^{4), 5)}.

ITO 薄膜は 100 nm 程度の膜厚では 90% 以上の可視光透過率と, $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の比抵抗を合わせ持つ透明電気伝導膜であるため, 液晶素子, 調光ガラス⁶⁾, 太陽電池⁷⁾ などの透明電極として実用化されてきた. 近年, この ITO 薄膜の電気特性, 光学特性, 表面モフォロジーなどに関して, 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液晶素子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, 大面積で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であり,

このとき電極の膜厚によって決まる光の干渉による可視光透過率と成膜コストによる制約のため, 透明電極の膜厚は $100 \sim 200 \text{ nm}$ に制限されている⁸⁾. この条件を満たすためには, $1 \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下という極めて低い比抵抗値が要求されていることになる. さらに, カラー液晶用の透明電極は有機物であるカラーフィルター上に形成しなければならず, 有機膜の真空中での耐熱限界温度のため, 成膜中の基板温度は $150 \sim 200^\circ \text{C}$ 以下に制限される (通常, ガラス基板上に低比抵抗 ITO を成膜する場合, 基板温度は 400°C 程度まで上げられている). 従来の電子ビーム (EB) 蒸着法やスパッタ法では, これらの要求にこたえることができないために, 様々な活性化成膜方法が研究されてきた^{9)~11)}. また, ITO 薄膜は, 多くの場合多結晶であり, 成膜方法や成膜パラメータによってその表面モフォロジーは大きく変化するが^{9), 11), 12)}, 表面形状は薄膜とレジスト (これらの透明電極はフォトリソグラフィーによって微細加工しなければならない), 或いは膜と金属電極との付着力に大きな影響を与えるため, 表面モフォロジーの微妙なコントロール法を研究することは, 様々なアプリケーションを可能にするための重要なファクターの一つである. さらに, 表面モフォロジーは結晶成長過程を強く反映するので, 酸化物薄膜における活性化プロセスと結晶成長面との相互作用を基礎的に研究するうえに於いても, 非常に興味深い研究テーマである.

本速報では, 比較的低い基板温度で良好な電気特性を有する ITO の成膜が可能であるプラズマ活性化蒸着法の中でも, 比較的簡便な RF 励起による活性化蒸着 (RF-plasma assisted e-beam evaporation, RFPE) 法で作製した ITO 薄膜の表面モフォロジーに関して, その特徴や形成メカニズムについて報告する.

*東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

2. 実 験 方 法

ITO 薄膜は、通常の EB 蒸着装置のハースと基板ホルダーの間にコイル状のアンテナを設置し、RF 励起プラズマを発生させながら、EB 蒸着によって成膜した。このアンテナにはマッチングボックスを介して RF 波発信器が設置してあり、RF 電力は 200 W に保って放電を行った。蒸発源としては SnO_2 を 5wt % 含有している ITO ペレットを用いた。真空チャンバーは $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下に排気した後、 $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ になるように酸素流量を設定した。基板は、アルカリバリアーのために 50 nm 程度の膜圧の SiO_2 が CVD コートされているソーダライムガラスを用いた。成膜中の基板温度 (T_s) は 150, 200, 300 °C に保って行った。

ITO 薄膜の表面モフォロジーは、電界放射型走査電子顕微鏡 (日立 FE-SEM, S-800) を用いて観察した。ITO 薄膜を構成している結晶粒の配向は、X 線回折法 (通常の $\theta-2\theta$ 法) によって解析した。

3. 実験結果, 並びに考察

RF 放電を行わないで、通常の EB 蒸着によって作製した ITO 薄膜の FE-SEM 像を Fig. 1 に示す。この様に粒径が 100~150 nm の単純な多結晶構造であることがわかる。三角形に近い形状の結晶粒がみられるのは、EB 膜を構成している結晶粒のなかに $\langle 111 \rangle$ 配向しているものがあるためである。Fig. 2 に RFPE 法によって $T_s = 150^\circ\text{C}$ で作製した ITO 薄膜の FE-SEM 像を示す。この様に、RFPE 膜は非常に特徴的な表面モフォロジーを有している。即ち、粒径が 200~500 nm の結晶粒によって構成されている多結晶膜であるが、それぞれの結晶粒はサイズが 10~50 nm の多数のサブグレインによって構成されている。また、これらのサブグレインは同じ結晶粒内では非常に似た表面形状 (晶癖) を有しており、それらの方位もほぼ一致しているので、結晶方位が非常によく揃っていることがわかる。DC マグネトロンスパッタリング法やアーク放電を利用した高密度プラズマアシスト EB 蒸着法によって作製した膜も同様のサブストラクチャーを示すことが報告されており^{9), 12), 13)}、このような構造は、イオン照射を伴う成膜過程で形成された ITO 膜特有のものであると考えられる。活性化蒸着法、或いはスパッタリング法による ITO 薄膜の表面粗度が EB 蒸着膜と比較して極めて平坦であるのは、このサブストラクチャーの形成に起因している。

Fig. 3, 4 に、それぞれ $T_s = 200, 300^\circ\text{C}$ で RFPE 法によって作製した ITO 薄膜の FE-SEM 像を示す。同様にサブストラクチャーを伴う多結晶構造をしていることがわか

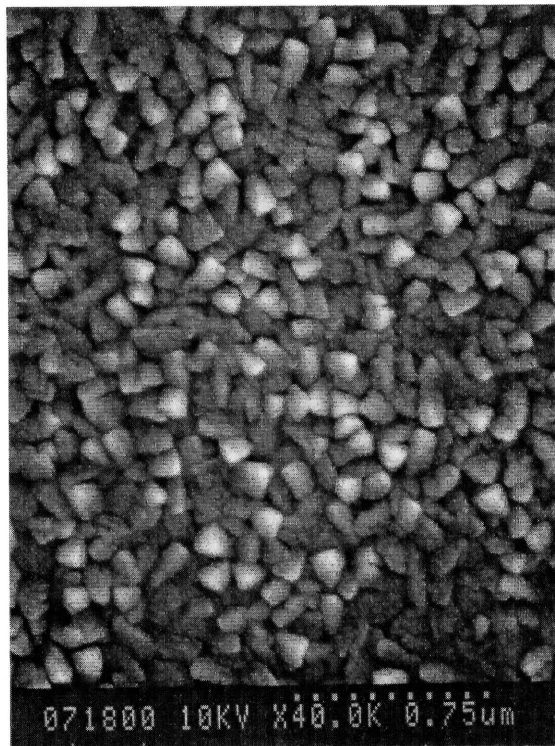


Fig. 1 SEM micrograph of the ITO film deposited by conventional e-beam evaporation at $T_s = 350^\circ\text{C}$. The marker represents 500nm.

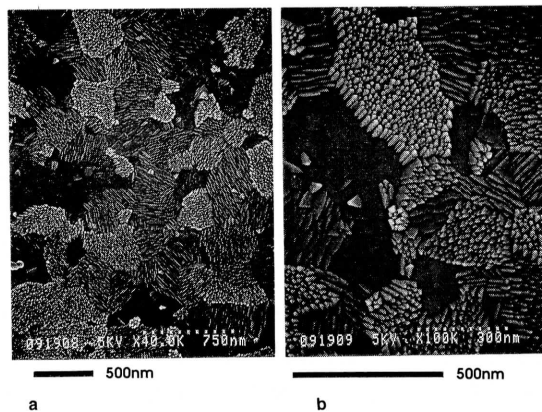


Fig. 2 SEM micrographs showing grain-subgrain microstructure on the surface of the ITO film deposited by rf plasma-assisted e-beam evaporation (RFPE) at $T_s = 150^\circ\text{C}$ viewed at (a) lower magnification and (b) at higher magnification. The markers represent 500nm.

る。温度が上昇するに伴い、これらのサブグレインのサイズが若干大きくなる傾向はあるが、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の場合で

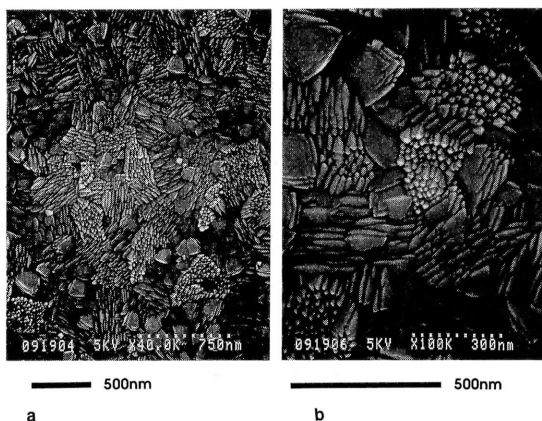


Fig. 3 SEM micrographs showing clear grain-subgrain microstructure on the surface of the ITO film deposited by RFPE at $T_s=200^\circ\text{C}$ viewed at (a) lower magnification and (b) at higher magnification. The markers represent 500nm.

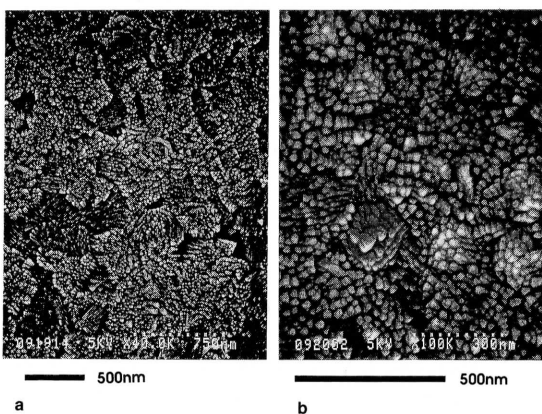


Fig. 4 SEM micrographs showing clear grain-subgrain microstructure on the surface of the ITO film deposited by RFPE at $T_s=300^\circ\text{C}$ viewed at (a) lower magnification and (b) at higher magnification. The markers represent 500nm.

もサブグレインのサイズはEB蒸着膜の結晶粒径と比較してはるかに小さく、より平坦な表面形状を有している。X線回折によると、すべてのRFPE膜は強く〈111〉配向しており、これは、晶癖が三回対称を示しているサブグレインが多数みられることと一致している¹⁴⁾。

EB蒸着法、酸化物ターゲットを使用したスパッタリング法、RFPE法などによる成膜過程において、基板に入射してくるイオンや中性粒子の種類と運動エネルギーをTable 1に示す。EB蒸着プロセスでは反応性ガスや蒸発粒子のイオン化はほとんど生じず、これらの粒子の電界による加速も生じない。そのため、基板入射粒子の運動エネルギーとしてはハースで加熱されたために蒸発粒子 (In,

Table 1 Kinetic energies of gas ions, neutrals and evaporated particles bombarding the substrate during depositions of the e-beam evaporation, sputtering using Oxide target, and RF plasma-assisted e-beam evaporation (RFPE).

Deposition Method	Kinetic Energy of Gas Ions and Neutrals	Kinetic Energy of Evaporated Species
e-beam evaporation	-----	In (thermally evaporated) : $0.2\sim 0.3\text{ eV}$ (kTv)
sputtering using oxide target	Ar ⁺ (high energy neutrals) : $\sim \text{several hundreds eV}$	In (sputtered) : $1\sim 3\text{ eV}$
	O ⁺ (accelerated by V_w) : $\sim 400\text{ eV}$	
RFPE	O ⁺ , O ₂ ⁺ (accelerated by V_p-V_f) : $\sim 10\text{ eV}$	In ⁺ (ionization ratio: $\sim 5\%$) : $\sim 10\text{ eV}$

Sn原子) が持っている $0.2\sim 0.3\text{ eV}$ (kTv) 程度のものである。スパッタプロセスでは、ターゲットをスパッタしている Ar^+ がターゲットに衝突するときに2次電子を受け取り中性化され、電界の束縛を受けずに反跳し、基板方向に飛来してくる高速中性粒子 (Ar^0)¹⁵⁾ や、ターゲット表面からたたき出された酸素の負イオン (O^-) がカソード表面近傍 (シース領域) の電場で基板方向に加速される場合など、比較的高エネルギー (電界の大きさ、即ちスパッタ電圧程度のエネルギー) の粒子の照射を受けながら薄膜が成長している^{16), 17)}。また、スパッタされたIn粒子も、EB蒸着プロセスと比較して一桁大きい $1\sim 3\text{ eV}$ のエネルギーを持っている。RFPEプロセスでは、スパッタプロセスのようにカソードシースの電界で加速されている高エネルギー粒子の照射は存在しないが、RFプラズマが基板位置まで拡散してきているため、基板近傍ではプラズマポテンシャル (V_p) とフローティングポテンシャル (V_f) の差 (V_p-V_f) の電界が生じている¹⁸⁾。これは、電子の質量がイオンと比較して極めて小さく、電子の移動度が大きいためにプラズマが僅かに正に帯電していることに起因している。RFPEプロセスにおける気体の酸素や蒸発粒子のイオン化率は数%程度であり、アーク放電を利用した場合^{10), 11)} などと比較して一桁低い値であるが、これらのイオンは基板近傍の (V_p-V_f) の電界によって基板方向に加速されている。

次に、薄膜成長中のイオン照射が、薄膜構造にどのような影響を与えるのかについての考察を行った。高分解能透過型電子顕微鏡によるITOスパッタ膜のサブグレイン構造の解析結果によれば、これらのサブグレイン粒界は小傾角

研 究 速 報

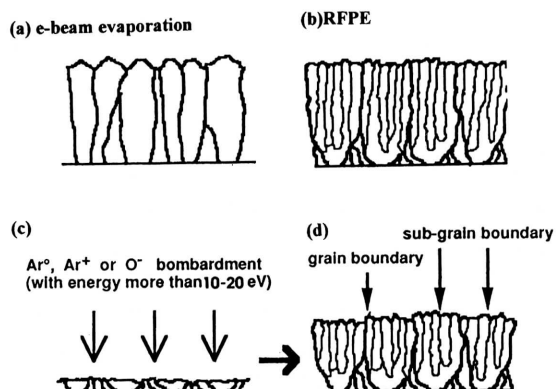


Fig. 5 Schematic images of the cross-sectional microstructure of ITO films deposited by (a) e-beam evaporation and (b) RFPE. The formation of sub-grain boundaries due to the bombardment of the atom attachment template during growth is shown schematically in (c) and (d).

粒界、或いは anti-phase domain boundary であることが報告されている¹³⁾。RFPE 膜のサブストラクチャーについても、同じ結晶粒内のサブグレインの表面形状が極めて類似していることより、スパッタ膜と同様であると考えられる。EB 蒸着膜と RFPE 膜の断面構造の概略図を Fig. 5 (a), (b) に示す。イオン照射を浴びながら結晶粒が成長した場合、薄膜の成長面との間にイオンの照射密度や照射エネルギーをパラメータとした相互作用が生じることが予想される。RFPE 法やスパッタ法による ITO 薄膜のサブストラクチャーは、結晶成長表面の原子配列の角度、或いは位相が飛来粒子との衝突により僅かにずらされてしまうために形成された (Fig. 5(c), (d)) と考えられる。さらに、活性化蒸着法⁹⁾、或いは ECR スパッタ法¹⁹⁾によって作製した ITO 薄膜に関して、成膜過程における数十 eV 程度の低エネルギーイオン照射は、薄膜の結晶構造を大きく壊すことなく、有効に酸素空孔を形成し、キャリア密度を増加させることが可能であることがすでに報告されている。この様に、成膜中の膜表面へのイオン照射は ITO 薄膜の多結晶構造、表面モフォロジー、電気特性などに、非常に大きな影響を与えることが判明した。

4. ま と め

本速報は、RF 励起プラズマを利用した活性化蒸着法で作製した ITO 薄膜に関して、その特徴的な表面モフォロジーとサブグレインを有する多結晶構造に関して研究したものである。この RFPE 膜と通常の EB 蒸着膜、或いは

スパッタ膜の多結晶構造に関して、それらのプロセス中に存在しているイオンや中性粒子の運動エネルギーに着目し、薄膜表面に衝突する粒子と薄膜の成長表面との相互作用の観点から説明することができた。成膜中の膜表面へのイオン照射は ITO 薄膜の多結晶構造、表面モフォロジー、電気特性などに、非常に大きな影響を与え、このイオン照射効果をうまく利用することで ITO 薄膜の構造や物性の高度な制御が可能であることが判明した。

(1995年4月17日受理)

参 考 文 献

- 1) R. L. Weiher and R. P. Ley, J. Appl. Phys. 37 (1966) 299.
- 2) J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3524.
- 3) R. L. Weiher, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2834.
- 4) I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 60 (1986) R123.
- 5) G. Frank and H. Kostlin, Appl. Phys. A 27 (1982) 197.
- 6) T. Kamimori, J. Nagai and M. Mizuhashi, Sol. Energy Mater. 16 (1987) 27.
- 7) H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura, J. Appl. Phys. 69 (1991) 1736.
- 8) H. Koh, K. Sawada, M. Ohgawara, T. Kuwata, M. Akatsuka and M. Matsuhiro, SID Digest of Technical Papers 19 (1988) 53.
- 9) Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, J. Appl. Phys., 71 (7) (1992), p.3356.
- 10) Y. Shigesato and D. C. Paine, Appl. Phys. Lett. 62 (11) (1993) 1268.
- 11) Y. Shigesato, I. Yasui, Y. Hayashi, S. Takaki, T. Oyama and M. Kamei, J. Vacuum Science & Technology A, 13 (2) (1995) 268.
- 12) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh, Appl. Surface Science 48/49 (1991) 269.
- 13) Y. Shigesato and D. C. Paine, Thin Solid Films 238 (1994) 44.
- 14) M. Kamei, Y. Shigesato and S. Takaki, to be published in Thin Solid Films (1995).
- 15) I. Brodie, L. T. Lamont, Jr. and R. J. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1224.
- 16) K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 944.
- 17) K. Ishibashi, K. Hirata and N. Hosokawa, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1718.
- 18) B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes" (Wiley, New York, 1980).
- 19) E. Kubota, Y. Shigesato, M. Igarashi, T. Haranoh and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4997.