

## 論文の内容の要旨

論文題目：透明導電性薄膜の作成とその物性評価

氏名： 山田直臣

### [はじめに]

Snドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)薄膜は、バンドギャップが約 3.8 eV のワイドギャップ縮退半導体であり、パターンニングが容易であることから、ほとんどの LCD で透明電極として用いられている。LCD の大面積化、高精細化にともない、ITO 薄膜には更なる低比抵抗化( $<1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ )が要求されている。

上述のような理由から、ITO 薄膜の作成プロセスに関しては非常に多くの研究がなされてきた。しかしながら、基礎的な物性の知見は多くない。そこで本研究では、ITO 薄膜の物性に関して基礎的な知見を得ることを目的とした。

### [研究の概要]

(1)キャリアの散乱機構：格子振動が電子輸送特性へ与える影響については議論されてこなかった。そこで、格子振動がキャリアの散乱に与える影響について調べた。

(2)新規ドーパントの探索： $\text{In}_2\text{O}_3$  へ Sn 以外のドーパントを検討した例はあまり多くない。そこで、新規ドーパントとして Ge をドーピングし、電気特性について検討した。

(3)DV(Discrete Variational)-X $\alpha$ 分子軌道法による電子状態計算：

$\text{In}_2\text{O}_3$  および ITO の電子状態に関する知見は少ない。DV- X $\alpha$ 分子軌道法は計算時間が短く大きな系も比較的適用しやすいといった特徴がある。そこで、DV- X $\alpha$ 分子軌道法を用いて電子状態計算を行った。

### [実験方法]

$\text{In}_2\text{O}_3$  および ITO 薄膜は DC マグネトロンスパッタリング法にて作成した。ターゲットは  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO 酸化物ターゲットを使用( $\text{SnO}_2$ : 10wt%)した。基板温度は 400°Cとし、スパッタリングガスは Ar+O $_2$  混合ガス(O $_2$ : 1.0%)を用いた。電気特性は 100~500 K の範囲で Hall 効果測定を行うことにより評価した。

### [結果ならびに考察]

FIG.1(a), (b)にキャリア密度( $n_e$ )ならびに Hall 移動度( $\mu_H$ )の温度依存性を示す。 $n_e$ は温度依存性をほとんど持たないが、 $\mu_H$ は温度の上昇にともない減少する。キャリアが強く縮退しているために、 $n_e$ は温度依存性を持たない。

FIG.1(b)を見ると、いずれのサンプルでも $\mu_H$  はほぼ同じ傾きで減少している。縮退半導体中でイオン化不純物散乱は温度にほとんど依存しないので、キャリアの散乱にはイオン化不純物に加えて格子振動も寄与していることを示している。

一般に、半導体中におけるキャリア散乱の緩和時間は $\tau = \tau_0 \cdot (E/k_B T)^r$  で与えられる。 $r$  は散乱機構によって異なり、イオン化不純物の場合は $3/2$ 、格子振動の場合が $-1/2$ である。イオン化不純物の $\tau_0$ (以下 $\tau_0^I$ )は Dingle により[1]、格子振動の $\tau_0$ (以下 $\tau_0^L$ )は Bardeen-Shockley[2]により与えられている。移動度は緩和時間の熱平均を用いて $\mu = e\langle\tau\rangle/m^*$ である。 $\langle\tau\rangle$ は Boltzman 方程式に Fermi-Dirac 統計を適用して算出できる。 $\tau_0^L$  をパラメータとし、計算値と実験値をフィッティングさせた。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜では $\tau_0^L = 2.49 \times 10^{-34}$  でよく一致する(FIG.2 上)。250K 以上では格子振動散乱の影響は無視できないことがわかる。しかし、ITO の場合にはこの $\tau_0^L$ を用いてを計算すると傾向はよく再現できるが、絶対値は大きくなる。これは電氣的に不活性な Sn が散乱中心として振舞っているためであろう。電氣的に不活性な Sn の散乱断面積を算出すると、いずれのサンプルでも $4 \sim 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ となり、イオン化不純物散乱などと比較して非常に小さいことがわかった。

～新規ドーパントのドーピング～

[ドーパントの選択]

新規ドーパントとして Ge を選択した。ドーパントの選択基準は次に挙げる通りである; ①遷移金属でないこと(着色の問題)、②価数が安定している(安定したドナー)、③カチオンが $(n-1)d^{10}ns^0$ の電子配置を持つこと(軌道の広がり)、④少ない配位数を好むカチオン(酸素を6配位以下)。

[実験方法]

薄膜の作成は多重カソードを持つ RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットとGeO<sub>2</sub>ターゲットを同時に放電させることによりGeをドーピングした。組成はターゲットへの投入電力比を変化させて制御した。基板温度は400°C、スパッタリングガスはAr+O<sub>2</sub>ガス(O<sub>2</sub>:0, 0.2, 0.5vol.%)を用いた。Geの置換を確認するためにXRD法により格子定数の測定を行った。電気特性はHall効果測定にて評価した。

[結果および考察]

Ge濃度の増加に伴い格子定数が減少することを確認した(FIG.3)。これにより、GeがInと置換することがわかった(イオン半径、Ge<sup>4+</sup>:0.54 Å, In<sup>3+</sup>:0.81 Å)。固溶限界は9at.%程度である。

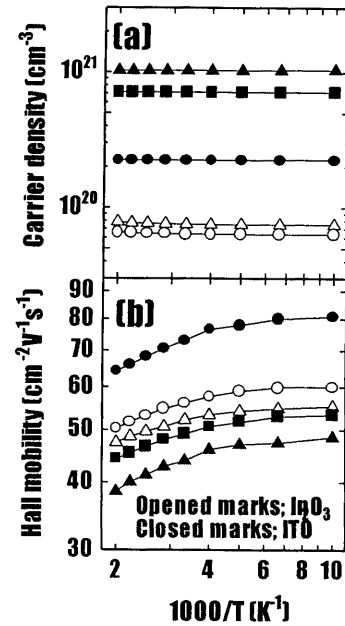


FIG.1 キャリア密度とHall移動度の温度依存性

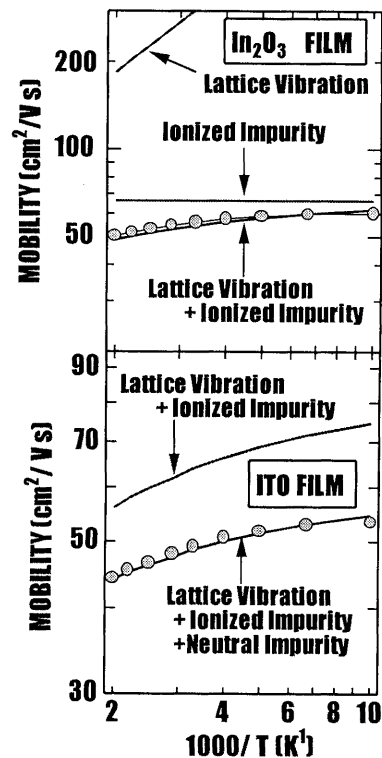


FIG2 各散乱機構の移動度への寄与

FIG.4に $\rho$ ,  $n_e$ および $\mu_H$ のGe濃度依存性を示す。この図から、Geはドナーとして働くことが確認できる。固溶限界付近でキャリア密度は極大( $6.57 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )を示し、それを超えると減少する。固溶限界を超えて粒界等にGeが析出し、トラップ準位を形成しているためであろう。また、Geのドーピング効率は非常に小さい。電気的に不活性なGeが多量に $\text{In}_2\text{O}_3$ の中に存在していると思われる。 $\mu_H$ はGe濃度の増加にともない単調に減少する。 $\rho$ の極小値は $1.75 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であり、高品質なITO薄膜と肩を並べるほど低比抵抗な透明導電性薄膜が得られた。Sn以外の元素をドーピングして $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下の比抵抗を達成した初めての例である。

固溶限界より低Ge濃度のサンプルでは $\mu_H$ は $n_e^{1/3}$ に対して直線的に減少することがわかった。これにより、イオン化不純物散乱が移動度を支配していることがわかる。

～DV-X $\alpha$ 分子軌道法による電子状態計算～

[計算方法]

計算は、完全結晶に対応したクラスター $[\text{In}_{13}\text{O}_{42}]$ および $[\text{In}_4\text{O}_{17}]$ 、SnがInサイトに置換した結晶に対応したクラスター $[\text{SnIn}_{12}\text{O}_{42}]$ 、Snが格子間位置に侵入したクラスター $[\text{SnIn}_6\text{O}_{24}]$ 、そして酸素空孔を含んだ結晶に対応したクラスター $[\text{In}_4\text{O}_{16}]$ について計算を行った。計算には足立らによって開発されたプログラムを用いた[3]。計算の際に、X $\alpha$ ポテンシャルの $\alpha$ パラメータは0.7に固定した。

[結果および考察]

まず、 $[\text{In}_{13}\text{O}_{42}]$ について計算を行った。エネルギー準位図と状態密度(DOS)曲線をFIG.5に示す。HOMOをエネルギーの原点とした。バンドギャップ( $E_g$ )の計算値は約5.4eVとなり、実験値よりも大きくなった。 $E_g$ はクラスターの大きさに影響を受ける。クラスターのサイズを大きくすることにより再現できるものと考えられる。DOS曲線を見ると、O2p軌道とIn5s軌道がそれぞれメインとなり価電子帯と伝導帯を構成していることがわかる。このDOS曲線は実験により得られたXPS、BISスペクトルをよく再現した。これにより、クラスターサイズが小さくても電子状態の大枠は計算できることを確認した。電子密度解析によりbond overlap populationを計算すると、In-O間では0.19、In-In間では0.00となり、 $\text{In}_2\text{O}_3$ がイオン結合性の強い結晶であることがわかる。

次に、ネイティブドナーである酸素空孔を含んだクラスター $[\text{In}_4\text{O}_{16}]$ のoverlap population diagramをFIG.6に示す。ドナー準位はIn-O間の反結合成分とIn-In間の結合成分から構成されている。完全結晶と比較して注目すべきはドナー準位を形成するIn-In間の結合成分の形成である。完全結晶においてIn-In間のbond overlap populationは0.00であったのが、酸素空孔の導入により、0.12に変化した。これは、酸素空孔の導入によりIn間に共有結合が生じることを示している。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 結晶中に多量の酸素空孔が安定して存在できるのは、In-In結合が形成されるからであろう。

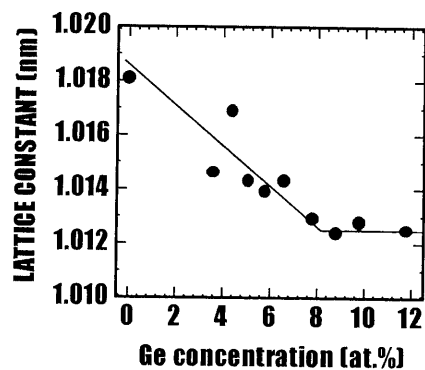


FIG.3 格子定数のGe濃度依存性

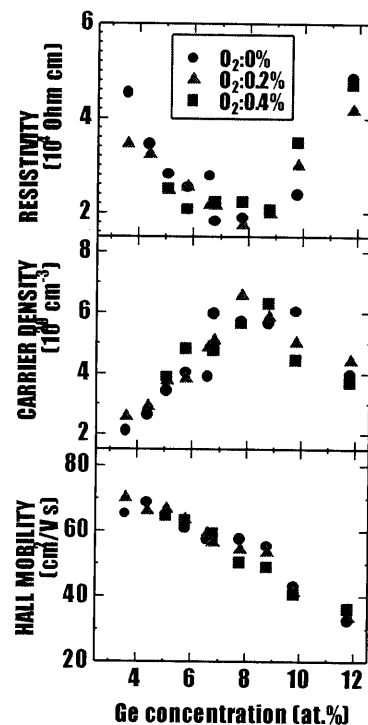


FIG.4 電気特性のGe濃度依存性

Sn が In サイトに置換したクラスター $[\text{SnIn}_{12}\text{O}_{42}]^{45-}$  についての計算結果に移る。 $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶中には結晶学的に等価でない二つの In サイトがある (b site, d site)。b site と d site に置換した両方の場合について計算をおこなった。b site に置換した場合と d site に置換した場合で顕著な差は見られなかった。

$\text{In}_2\text{O}_3$  格子中で Sn は単に In と置換しているだけでなく、格子間位置にも存在していることが考えられる。そこで、格子間位置に Sn が存在するモデルクラスターを作り、これについて電子状態を計算した。また、電子密度解析により、Sn の有効電荷について調べた。In の b site に置換した Sn ( $\text{Sn}_{\text{Inb}}$ )、In の d site に置換した Sn ( $\text{Sn}_{\text{Ind}}$ )、そして、格子間位置に存在する Sn ( $\text{Sn}_i$ ) の有効電荷はそれぞれ、1.99, 2.00, 0.78 であった。In に置換した Sn の有効電荷はサイトによって違いはない。しかしながら、 $\text{Sn}_i$  の有効電荷は In と置換した Sn と比べて非常に小さい。これは、 $\text{Sn}^{2+}$  に対応するものと考えられる。ITO 中には  $\text{Sn}^{2+}$  は存在していないことが、Mössbauer 分光法により明らかにされている[4]。これにより、ITO 中には格子間 Sn は存在しないと言えるであろう。

[まとめ]

- I. ITO の導電機構において、250 K 以上の温度では格子振動の影響は無視できないことを明らかにした。
- II. Ge ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜を作成し、 $\rho=1.75 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  の低比抵抗な透明導電性薄膜を作ることができた。
- III. 電子状態計算により、酸素空孔生成のメカニズムを明らかにし、格子間 Sn が存在しないことも明らかにした。

[参考文献]

1. J. Bardeen and W. Shockley, Phys. Rev. **80**, 72 (1950)
2. R.B. Dingle, Phil. Mag. **46**, 237 (1955)
3. H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978)
4. N. Yamada, I. Yasui, Y. Shigesato, Hongling, Li, Y. Ujihira, K. Nomura, Jpn J. Appl. Phys. **38**, 2856 (1999)

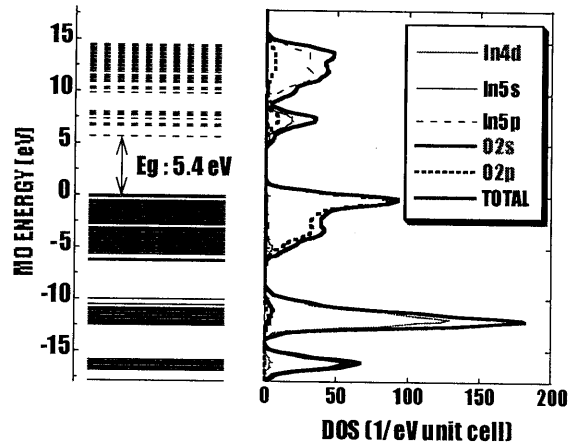


FIG.5

$[\text{In}_{13}\text{O}_{42}]$  クラスターのエネルギー準位図と DOS 曲線。

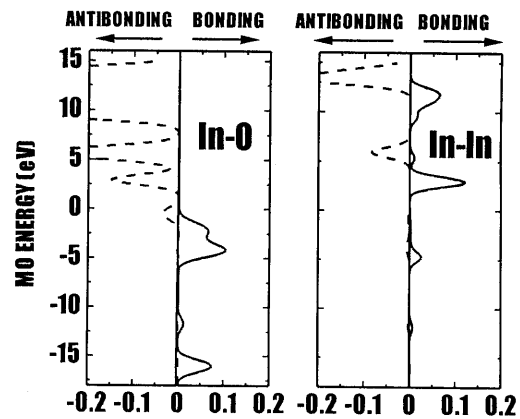


FIG.6

$[\text{In}_4\text{O}_{16}]$  クラスターの overlap population diagram