

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

現在、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの光エレクトロニクス分野において、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酸化物薄膜が、透明電極として実用化されている。近年、液晶ディスプレイや調光硝子などの大面積化、高精細化に従って、より低い比抵抗を持つ透明電極が市場より強く要求されている。本研究では、ワイドギャップの縮退半導体であり、有力な透明電極材料である Sn ドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜の比抵抗を、密度の高いプラズマプロセスを成膜過程に導入することによって、より低下させることに成功した。さらに、この方法で形成された ITO 薄膜の構造的、電気的、光学的物性を解析し、成膜プロセス、薄膜構造、電気的光学的特性の相互の関係を明らかにした。また、低温度基板に低比抵抗 ITO 薄膜を成膜する高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法を開発し、ITO をカラー-STN タイプ LCD の透明電極として使用することを可能にした。以下に得られた成果を列記する。

- ① DC マグネトロンスパッタリング成膜法では、ガラス基板と ITO 薄膜の界面で $\text{In}-\text{O}-\text{H}$ 基が形成され、比抵抗を高くすることを見出した。この結果から、成膜背圧を 10^{-5} Torr 以下にすることで、良好な低比抵抗 ITO 薄膜をガラス基板上に形成することができた。
- ② ITO スパッター膜 (実用上 100~200nm の膜厚) では、高エネルギーの Ar や O^- の照射により 1% もの均一歪が生じていることを X 線構造解析によって明らかにした。さらにこの歪が格子欠陥の増大によって作り出されていること、またこの格子欠陥はキャリアを捕獲し、比抵抗を増大させることを示した。
- ③ カソード表面磁場を 140G から 480G に増加させた DC マグネトロンスパッター法を開発した。この方法ではスパッター電圧を 330V に低下することができることから照射エネルギーが減少し、その結果格子欠陥濃度の減少が可能になり、低比抵抗 $1.35 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ (膜厚 100nm) を実現した。この結果は照射による In_2O_3 の格子変位量のシミュレーションとも一致することを確認した。
- ④ 耐熱性の低い基板に低比抵抗 ITO 薄膜を成膜することは実用上極めて重要である。高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法を新たに開発し、従来で不可能であった 185°C の基板に $1.77 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の ITO 薄膜を成膜することに成功した。この結果、カラー-STN タイプ LCD (640 × (R, G, B) × 400 ドット) の透明電極として ITO 薄膜を使用することが可能となった。
- ⑤ ESCA の解析から、この低比抵抗化は膜表面への Sn の偏析量が少なく、逆に結晶粒内への Sn の固溶度が高くなっていることから実現されていることを明らかにした。

これは、基板表面近傍までプラズマが拡散することにより In, Sn, O 原子の反応性が高まり、不純物の Sn が In_2O_3 の結晶粒内に取り込まれ、In サイトに入る Sn 原子の量が増加するためであることを示した。また、基板温度が 145°C 以下では、形成された膜はアモルファス構造をとる。しかし、大気中で後焼成すると、結晶化しキャリアー密度が増加することも明らかとなった。基板温度が 185°C 以上では、ITO 薄膜は多結晶膜であるが、大気中で後焼成するとキャリアー密度が減少することを見いだしたが、この事実は酸素空孔が酸化により減少したため生じたものである。

- ⑥ ITO 蒸着膜に H_2^+ , O^+ の注入実験を行い、結晶性と電気特性の関係を調べた。ホール効果の低温測定及びキャリアーの平均自由行程計算から、結晶粒界、音響フォノン、光学フォノン、転位による散乱効果は少なく、イオン化散乱中心、中性散乱中心が支配的であることを明らかにした。 O^+ の注入量と可視光領域での透過率の低下が対応することから、イオン化散乱中心は低級酸化物であることを推定した。一方 TEM 観察から、結晶粒内に多数の点欠陥の集合体が形成されていることを確認し、中性散乱中心の一つとして点欠陥の集合体が存在することを示した。
- ⑦ Sn 固溶度の高いアモルファス ITO 薄膜を成膜後、大気中で後焼成し、結晶性が高く Sn の表面偏析が少ない膜を形成した。この膜のホール効果低温測定から、中性散乱中心密度は Sn 濃度の増加とともに増大することが明らかとなった。この結果から、電氣的に活性化していない Sn 原子が格子間原子あるいは酸化物のコンプレックスとして存在し、これらが有力な中性散乱中心となっていることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 前 晋 爾
副 査 教 授 丸 川 健三郎
副 査 教 授 田 中 啓 司
副 査 教 授 福 井 孝 志

学 位 論 文 題 名

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

ワイドギャップの縮退半導体である Sn ドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜は、有力な透明電極材料である。近年、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酸化物薄膜が、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの光エレクトロニクスの分野において透明電極として実用化されているが、さらに液晶ディスプレイや調光硝子などの大面積化、高精細化に従って、より低い比抵抗を持つ透明電極が市場より強く要求されている。本論文では、密度の高いプラズマプロセスを成膜過程に導入することによって、ITO 薄膜の比抵抗をより低下させることに成功した。さらに、この方法で形成された ITO 薄膜の構造的、電気的、光学的物性を解析し、成膜プロセス、薄膜構造、電気的光学的特性の相互の関係を明らかにした。また、新たに高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法を開発し、低温度基板に低比抵抗 ITO 薄膜を成膜することに成功した。

まず、従来の ITO スパッター成膜法（実用上 100~200nm の膜厚）では、高エネルギーの Ar や O^- の照射により 1% もの均一歪が生じていることを X 線構造解析によって明らかにした。さらにこの歪が格子欠陥の増大によって作り出されていること、またこの格子欠陥はキャリアを捕獲し、比抵抗を増大させることを示した。

そこで、カソード表面磁場を 140 G から 480 G に増加させた DC マグネトロンスパッター法を開発し、低比抵抗 $1.35 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ (膜厚 100nm) の ITO 薄膜の形成を実現した。この方法ではスパッター電圧を 330 V に低下することが可能となったため、照射エネルギーが減少、格子欠陥濃度が減少したからであることを種々の物性研究から明らかにした。

また、高密度プラズマアシスト電子ビーム蒸着法を新たに開発し、従来の方法で不可能であった 185°C の基板に $1.77 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の ITO 薄膜を成膜することに成功した。この結果、実用上極めて重要なカラー STN タイプ LCD (640 × (R, G, B) × 400 ドット) の透明電極として ITO 薄膜を使用することが可能となった。この低比抵抗化は膜表面への Sn の偏析量の減少と、結晶粒内への Sn の固溶度の増大によって生じていることを明らかにした。

これを要するに著者は、透明電極として重要な ITO 薄膜の低比抵抗化をその物性を解析することによって実現したものであり、薄膜物性工学および応用物理学の進歩に寄与するところが大きい。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。