

バナジウム添加 ITO 膜の微構造と電気特性

鈴木正和*¹, 前田より子*², 村岡正洋*³
関成之*⁴, 澤田豊*⁵, 松下純一*⁶

Microstructure and electrical properties of vanadium-added ITO films

Masakazu SUZUKI*¹, Yoriko MAEDA*², Masahiro MURAOKA*³
Shigeyuki SEKI*⁴, Yutaka SAWADA*⁵, Jun-ichi MATSUSITA*⁶

Microstructure, crystallinity and electrical properties of vanadium-added ITO (In:Sn:V=93.3:3.7:3.0 at.%) films, which were prepared using conventional rf magnetron sputtering, were compared with ITO (In:Sn=97.8:2.2 at.%) films without vanadium. At a substrate temperature of 300°C, the resistivity (ρ) of $1.58 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ with a carrier density (n) of $1.03 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ and Hall mobility (μ) of $38.3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ was obtained for the vanadium-added ITO film, whereas $\rho = 3.27 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ with $n = 3.99 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ and $\mu = 48.0 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ was obtained for the ITO film without vanadium addition. The vanadium addition enhanced the crystallinity and the densification of In_2O_3 lattice. The enhanced electrical conductivity (increase in the carrier density) due to vanadium addition is explained by the increase in the efficiency of Sn doping. The effect of vanadium addition is similar to that of silver addition into ITO films as reported elsewhere by the present authors.

1. はじめに

液晶等を用いたフラットパネルディスプレイには透明電極が不可欠であり、透明導電膜として最高性能（特に低抵抗）を有する ITO (Indium Tin Oxide, Sn-doped In_2O_3) 膜が広く用いられている。カラー液晶ディスプレイにおいては、ITO 膜を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、真空中での有機物の耐熱限界から、ITO 膜の成膜温度は 200°C 程度以下に制限され、また、ディスプレイの面積化においては、ITO 膜の低抵抗化（シート抵抗で $2 \Omega/\square$ 以下）が必要とされている¹⁾。ITO 膜は、通常、 In_2O_3 - SnO_2 焼結体

ターゲットを用いたマグネトロンスパッタリング法によって成膜され、上述の理由から、特殊なスパッタリング装置^{2, 3)}が開発され、比較的低温（200°C 程度）で低抵抗（ $< 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ）ITO 膜の形成が可能になっている。

一方、我々は、ITO 膜の低抵抗化及びまたは低温成膜化を可能にする添加剤の探求を行っており、通常の rf マグネトロンスパッタリング法で、銀添加によって ITO 膜の低抵抗化を実現し、銀の添加効果は、結晶性の向上及び In_2O_3 格子の緻密化にあり、それらにより Sn^{4+} のドーピング効率が向上、つまり、キャリア電子密度の向上を引き起こし、導電性が高まったと報告した⁴⁾。他方、バナジウム添加によって $1.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の低抵抗 ITO 膜の形成も実現したが⁵⁾、同一の成膜装置及び成膜条件において、バナジウム添加の有無に関する差異は未解明であった。

そこで、本研究では、バナジウム添加の有無による ITO 膜の微構造、結晶状態及び電気特性を比較検討した。

*¹ 本学大学院博士後期課程

*² 本学工業化学科卒業生，現在，辰口工業硝子（株）

*³ 本学工業化学科卒業生，現在，（株）エービーシー商会

*⁴ 本学大学院博士前期課程

*⁵ 本学工業化学科，助教授

*⁶ 東海大学工学部工業化学科，講師

1997年9月17日 受理

2. 実験方法

直径 4 インチ、厚さ 4.5mm の $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (94.05:4.95:1.00wt%, 密度 6.76g/cm^3)⁵⁾ 及び $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (95.00:5.00wt%, 密度 6.46g/cm^3) ターゲット (ターゲット組成は、出発原料配合値で示した) を用いて、rf マグネトロンスパッタリング法で成膜した。成膜装置はターボ分子ポンプを装着したアネルバ製 SPF-210H を使用し、 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 未満に排気した後、Ar (純度 99.999%, 圧力 0.67Pa, 流量約 5 sccm) を導入し、rf 100W でターゲット表面を 15 分間プレスパッタリングした後、ガラス基板 (Corning 7059、厚さ 0.7mm) 上に成膜した。基板温度は室温 (約 25°C)、100、200 及び 300°C とし、基板はターゲット表面と平行に配置して、その距離は 7cm とした。バナジウム添加 ITO 膜と無添加 ITO 膜の堆積速度は、それぞれ約 33 及び 47 nm/min で、厚さ約 330nm の膜を成膜した。

膜厚は、触針式表面粗さ計 (Talystep Instrument) を用いて測定した。バナジウム添加及び無添加 ITO 膜の組成は、10%- H_2SO_4 水溶液に電気化学的に溶解して、ICP 発光分光分析 (SPS1200A Plasma Spectrometer, Seiko Instruments Inc.) で測定し、それぞれ $\text{In:Sn:V}=93.3:3.7:3.0\text{ at.}\%$ 及び $\text{In:Sn}=97.8:2.2\text{ at.}\%$ であった。

得られた膜の微構造は、AFM (Atomic Force Microscope, NanoScope E, Digital Instruments) で観察し、X線回折計 (Rigaku RINT2500V system, 40kV-300mA , $\text{CuK}\alpha$) によって、相の同定と格子定数の評価を行った。ディフラクトメータは、Si 粉末 (Standard reference material 640, National Bureau of Standards) で補正し、格子定数は、(211)、(222)、(400)、(440) 及び (622) ピークから最小二乗法によって計算した。また、室温における電気特性 (抵抗率、キャリア密度及びホール移動度) は、

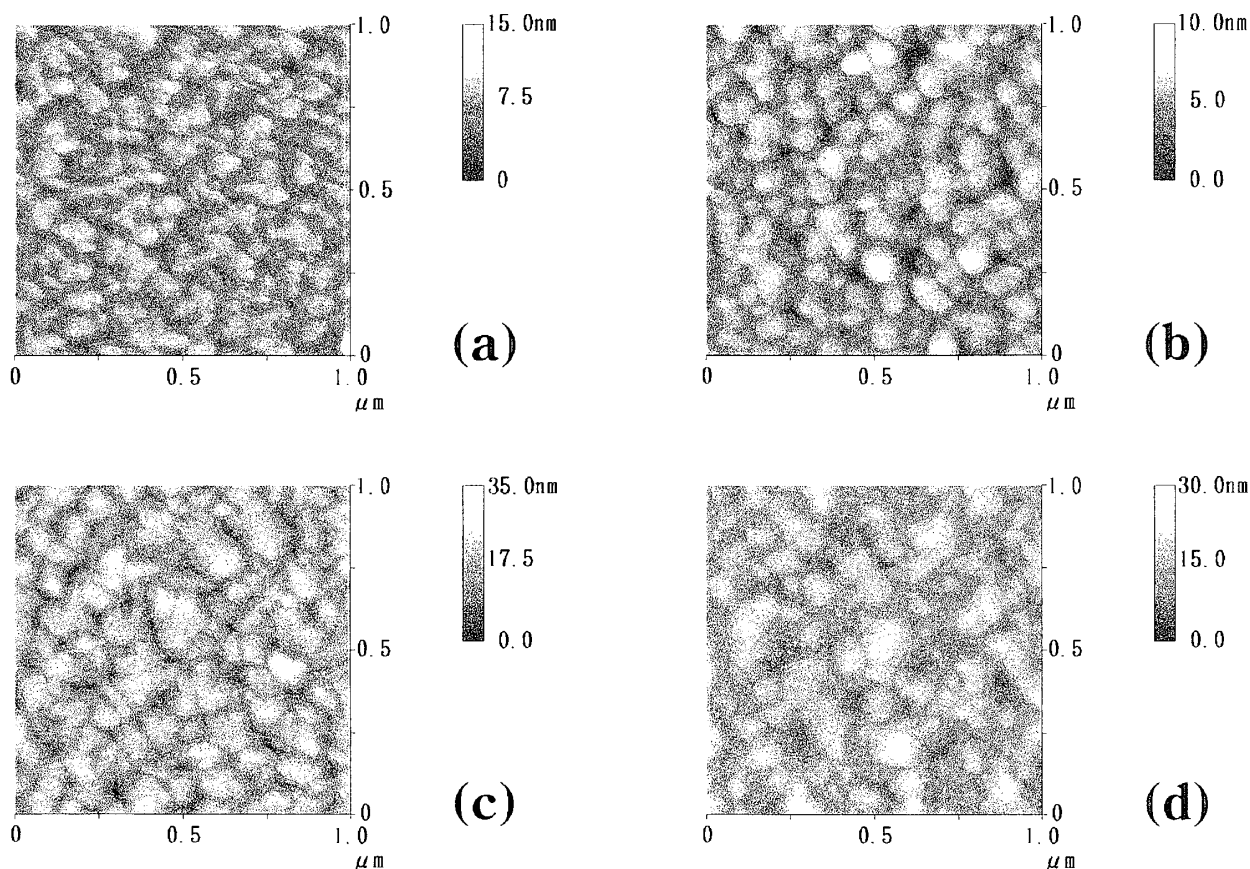


Fig. 1. AFM images of vanadium-added ITO films deposited at various substrate temperature.

(a), (b), (c) and (d); substrate temperature of room temperature, 100, 200 and 300°C , respectively.

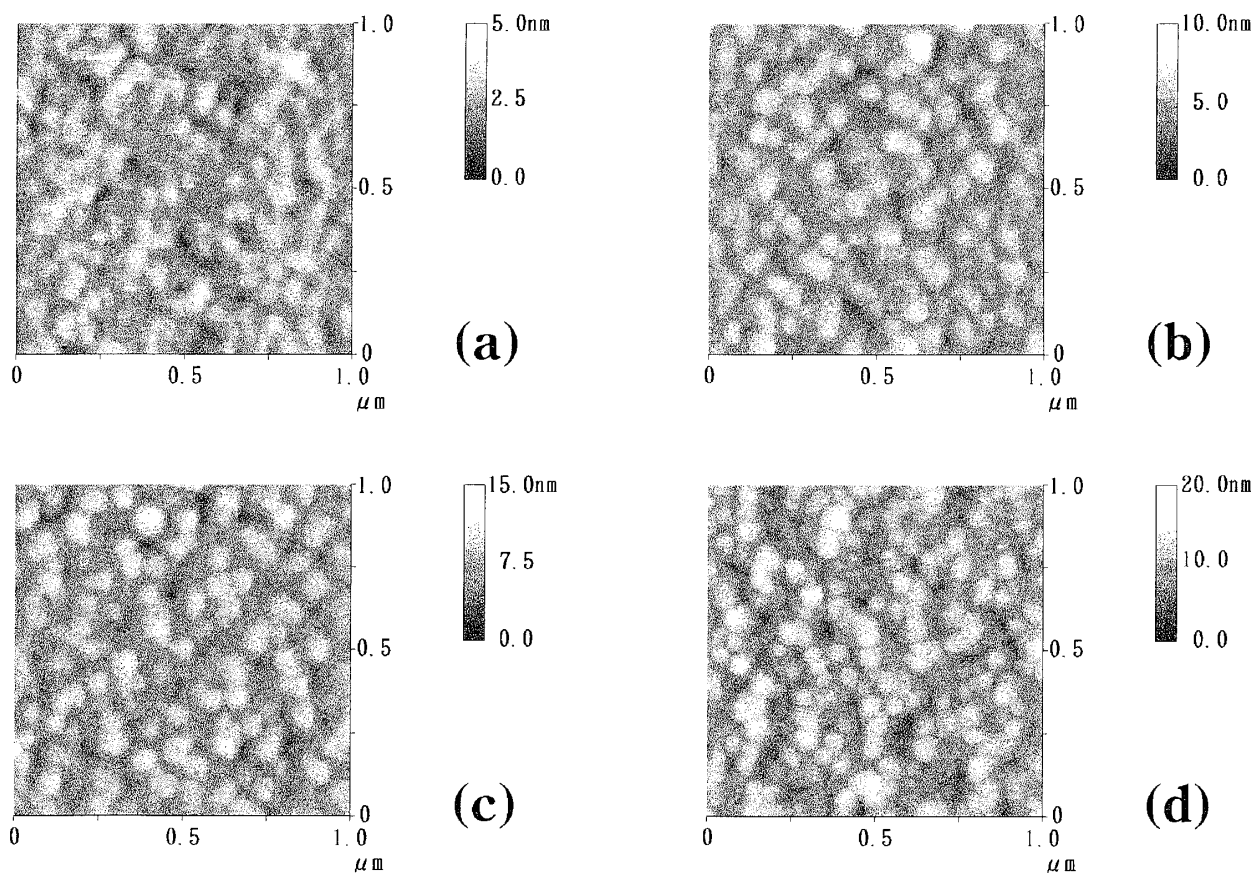


Fig. 2. AFM images of vanadium-added ITO films deposited at various substrate temperature.

(a), (b), (c) and (d); substrate temperature of room temperature, 100, 200 and 300°C, respectively.

van der Pauw 法によるホール効果測定装置 (MI-675 system, Sanwa Radio Measurement Works) によって測定した。

3. 結果と考察

図1及び2に、それぞれバナジウム添加及び無添加ITO膜のAFM像を示す。バナジウム添加の有無に関わらず、全ての膜が多数の粒子から成ることが観察された。バナジウム添加膜の粒子は、成膜温度100°Cにおいてのみ球状であり、その他の成膜温度では角状の粒子であった。基板温度の上昇に伴って粒成長が観察され、室温での粒子サイズが50nm程度であるのに対し、300°Cでは150nm程度まで成長していた。一方、無添加ITO膜の場合、何れの成膜温度においても、粒子形状はほぼ球形で、基板温度に依存した粒子サイズの変化は無く、そのサイズは約50~100nm程度で

あった。

図3に、種々基板温度で成膜したバナジウム添加及び無添加ITO膜の電気特性を示す。バナジウム添加の有無に関わらず、基板温度の上昇に伴い抵抗率が減少し、何れの基板温度においても、バナジウム添加膜は無添加膜より低抵抗であった。特に無添加膜に対してバナジウム添加膜のキャリア密度がかなり高いことが目立つ。ITO膜におけるキャリア電子は、 In_2O_3 格子中の In^{3+} サイトへの Sn^{4+} の置換固溶及びまたは酸素欠損により生成し、バナジウム添加膜の場合は、ITO膜のキャリア電子生成要因に加え、 Sn^{4+} と同様に、 V^{4+} あるいは V^{5+} の置換固溶によるキャリア電子生成が考えられる。

図4には、図3の結果から、下式により算出した自由電子気体モデルを用いた電子の平均自由行程(1)⁶⁻⁸⁾を示した。

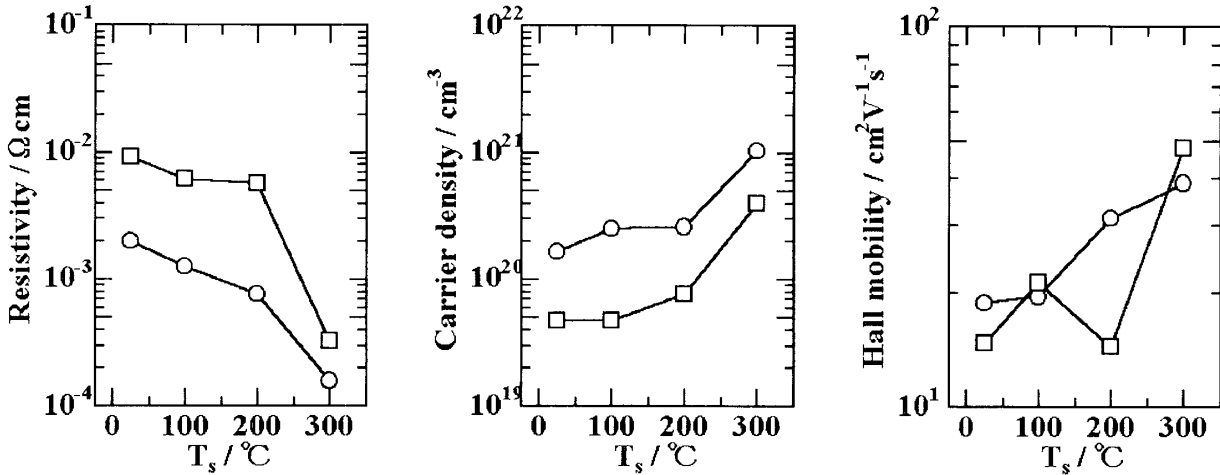


Fig. 3. Electrical properties of the ITO films with and without vanadium at various substrate temperature. ○ and □; ITO films with and without vanadium, respectively. T_s ; substrate temperature.

$$l = (3\pi^2)^{1/3} (\hbar/e^2) \rho^{-1} n^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数 (6.626×10^{-34} Js)、 e は電子の電荷 (1.602×10^{-19} C)、 ρ は抵抗率及び n はキャリア電子密度である。各成膜温度において、平均自由行程は無添加膜よりバナジウム添加膜の方が長かったが、何れも図1及び2で観察された結晶粒子サイズの1/10程度以下であることから、キャリア電子の散乱中心は、結晶粒子内に存在することになる。結晶粒内に存

在するキャリア電子の散乱中心には、イオン化不純物と中性不純物があり^{9, 10}、前者はドナーである酸素欠損や In^{3+} サイトに置換固溶したイオンであり、キャリア電子密度の増加に伴ってキャリア電子の散乱が増加し移動度を減少させる。後者は電的に中性である不純物であり、キャリア電子密度には寄与せずに移動度の低下をもたらす因子である。

バナジウム添加及び無添加膜の各成膜温度におけるX線回折図形を図5に示す。バナジウム添加

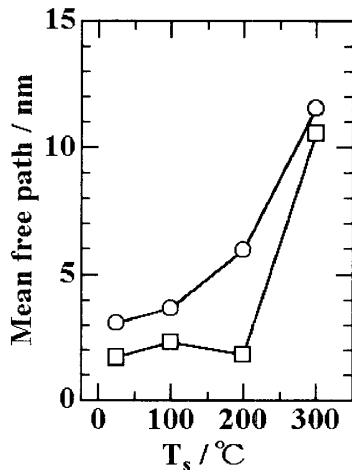


Fig. 4. The mean free path of the films as function of substrate temperature. ○ and □; ITO films with and without vanadium, respectively. T_s ; substrate temperature.

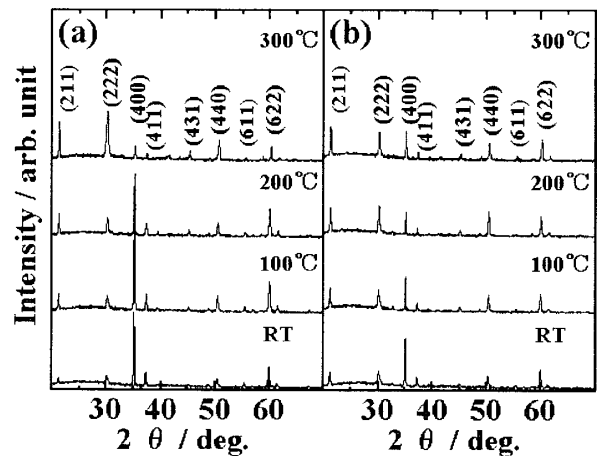


Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of the films deposited at various substrate temperature. (a) and (b); ITO films with and without vanadium, respectively. The indices of the peaks are indicated in parentheses.

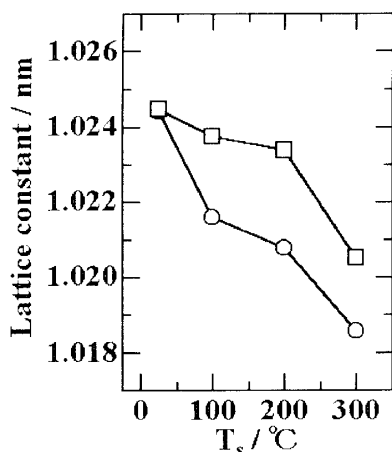


Fig. 6. The lattice constant of the films as a function of substrate temperature.

○ and □; ITO films with and without vanadium, respectively. T_s; substrate temperature.

の有無に関わらず、全ての回折ピークは僅かに低角側にシフトしていたものの、In₂O₃（立方晶 bixbyite 構造）¹¹⁾ に帰属した。成膜温度に対するピーク強度も特に留意すべきほどの変化では無かったが、相対的には、バナジウム添加膜のピーク強度が高かった。また、配向性に関して若干差異が見られるものの、顕著な配向を示した結果では無かった。YSZ (Yttria-stabilized Zirconia) 単結晶基板上にヘテロエピタキシャル成長させた ITO 膜（極度に配向した膜）とガラス基板上に成長させたランダム配向膜の電気特性には、差異が無いことが確認されている¹²⁾ ので、前述の電気特性への配向性の関与は無視できる。

図6に各成膜温度における格子定数を示す。バナジウム添加の有無に関わらず、基板温度の上昇に伴って格子定数が減少した。ITO 膜の格子定数の増減についての具体的な考察は Frank ら¹³⁾ によりなされている。まず、ITO の格子定数が In₂O₃ の格子定数 (1.0118nm) より増大するケースは、ITO 膜を還元し酸素欠損を増加させた時、および Sn のドーピング効率が低い時、即ち、ドナーとして有効に作用していない Sn が多い時である。Frank ら¹³⁾ や重里ら^{8, 14, 15)} によれば、ドナ

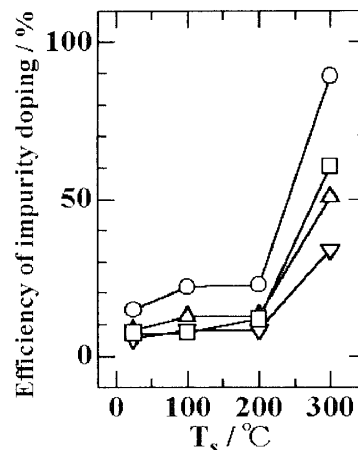


Fig. 7. The efficiency of impurity doping as a function of substrate temperature.

□; Sn⁴⁺ doping on ITO films without vanadium, ○, △ and ▽; Sn⁴⁺, both Sn⁴⁺ and V⁴⁺, and both Sn⁴⁺ and V⁵⁺ doping on ITO films with vanadium, respectively. T_s; substrate temperature.

ーとして有効に作用していない Sn は、ITO 結晶粒内に中性不純物 (SnO₂ コМПレックス、点欠陥の集合体) として散在すると報告している。一方、格子定数が減少するケースは、In³⁺ (81pm¹⁶⁾) と Sn⁴⁺ (71pm¹⁶⁾) のイオン半径の大小関係に起因し、Sn のドーピング効率が低い時、即ち、In₂O₃ 格子中の In³⁺ サイトへの Sn⁴⁺ の置換固溶がほぼ完全な時である。同様に、バナジウム添加膜において、ドナーとして作用し In³⁺ より小さいイオン半径の V⁴⁺ (63pm¹⁶⁾) および V⁵⁺ (59pm¹⁶⁾) イオンが置換固溶すれば格子定数が減少し、また、酸化バナジウム複合物が形成されれば格子定数の増大が見込まれる。

図3及び6の結果から、バナジウム添加の有無に関わらず、全ての成膜温度で格子定数が In₂O₃ のそれより大きいので、格子内に酸素欠損及びまたは複合物の存在が示唆され、基板温度上昇に伴い格子定数の減少とキャリア電子密度の増加が認められたので、格子内に存在した複合物の減少と、それに伴うドーピング効率向上が示唆される。各成膜温度におけるドーピング効率 (キャリア電子密度/ドープメント密度) を図7に示す。バナジウム添加 ITO 膜のドーピング

効率が無添加膜に勝るケースは、キャリア電子生成のドナーが Sn^{4+} のみとした場合であり、バナジウムイオン (V^{4+} あるいは V^{5+}) がドナーとして作用する場合を仮定すると、そのドーピング効率は無添加膜と同程度若しくは下回る。ドーピング効率が低い場合、ドナーとして有効ではない添加物が中性不純物として結晶格子内に散在し、格子定数の増大を引き起こすはずであるが、図6の結果において、バナジウム添加膜の格子定数は、基板温度が室温の場合を除き、無添加膜より小さいので、結晶格子内の中性不純物濃度は低いはずである。それ故、添加したバナジウムは、ドナーとして作用しているのではなく、ITO 結晶内に散在する欠陥（中性不純物）生成の抑制に作用したと推測される。また、バナジウム添加 ITO 焼結体において、添加したバナジウムがインジウムと複酸化物 (InVO_4) を形成し粒界に存在したように^{17, 18)}、膜状態においても、添加したバナジウムが粒界相を形成している可能性がある。

以上のことから、バナジウム添加効果は、ITO 膜の結晶性改善、並びに格子の緻密化にあり、結晶性を低下させ格子定数の増大を引き起こす SnO_2 コンプレックスの形成を抑制し、ドーピングした Sn をドナーとして有効に作用させ、キャリア電子の生成効率を高めたと考えられる。これらの結果は、我々が他方で報告した銀添加 ITO 膜における銀添加効果⁴⁾と同様であり、上述の仮説の妥当性を支持している。

4. 結論

バナジウム添加及び無添加 ITO 膜を同一の装置及び条件において成膜し、微構造と電気特性を比較評価した。その結果、バナジウム添加膜は無添加膜より導電性が高く、導電性の向上は、キャリア電子密度の大幅な増加によるものであった。キャリア密度の増加は、バナジウム添加による結晶性の改善及び In_2O_3 格子の緻密化によって、結晶粒子内に存在し電子の移動度を低下させる要因となっていた Sn がドナーとして有効に作用したためであると説明した。

<参考文献>

- 1) 水野谷 清: 表面技術, **43**(1992)35.
- 2) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura: J. Vac. Sci. Technol., **A8**(1990)1403.
- 3) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh: J. Appl. Phys., **71**(1992)3356.
- 4) M. Suzuki, Y. Maeda and Y. Sawada: "Enhanced electrical conductivity of Indium Tin Oxide (ITO) films by Ag addition", accepted to Jpn. J. Appl. Phys., No. **7R06076**.
- 5) M. Suzuki, Y. Maeda, S. Higuchi and Y. Sawada: "ITO films sputter-deposited using an ITO target sintered with vanadium oxide additive", accepted to J. Mater. Sci, Eng. B.
- 6) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh: Appl. Surf. Sci. **48/49**(1991)269-275.
- 7) Y. Shigesato, Y. Hayashi and T. Haranoh: Appl. Phys. Lett., **61**(1992)73.
- 8) Y. Shigesato and D. C. Paine: Appl. Phys. Lett. **62**(1993)1268.
- 9) 重里有三, 安井 至: 応用物理, **64**(1995)1225.
- 10) 重里有三, 安井 至: ニューセラミックス, No. **4**(1996)5.
- 11) Joint Committee for Powder Diffraction Files, **44-1087**.
- 12) M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki and Y. Shigesato: Appl. Phys. Lett. **64**(1994)2712-2714.
- 13) G. Frank and H. Köstlin: Appl. Phys., **A27**(1982)197.
- 14) Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes: J. Appl. Phys., **73**(1993)3805.
- 15) Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993)L1352.
- 16) CRC Handbook of Chemistry and Physics, **51st Edition**, p. F-152.
- 17) M. Suzuki, M. Muraoka, Y. Sawada and J. Matsushita: "Sintering of Indium-Tin-Oxide with vanadium oxide additive", accepted to J. Mater. Sci, Eng. B.
- 18) M. Muraoka, M. Suzuki, Y. Sawada and J. Matsushita: "Microstructural characterization how V_2O_5 additive works during the sintering process of In_2O_3 - SnO_2 system", submitted to J. Mater. Synthesis and Processing.