

ITO 膜の表面形態に及ぼす カーボンのドーピング効果

多賀康訓, 福村俊雄*

Effect of carbon doping on the surface morphology of ITO films

Yasunori Taga and Toshio Fukumura*

Changes in surface morphology of ITO films by carbon doping were investigated by co-sputtering of ITO and C targets.

Surface roughness R_a of 0.5 nm before doping rapidly increased to reach a maximum of 3.0 nm at 0.12wt% C. With further increase in doped C up to 0.18wt%, R_a decreased to 0.5 nm almost equal to before doping. SEM observation in size and number of cones coexisting in ITO films. Resistivity of the films decreased from $1.4 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ to $8.0 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ by doping 0.002wt% carbon and then increased to $2.7 \times 10^{-3} \Omega/\text{cm}$ at 0.182. These results revealed changes in surface roughness were caused by the growth mechanism of doped C. It was concluded that changes in surface morphology of ITO film by carbon doping can be estimated by difference in surface diffusion rate of atoms and molecules co-deposited on the substrate.

Keywords : Thin films, Surface morphology, ITO, C-doping, Sputter deposition

1 はじめに

薄膜の成長は基板上に到達する原子や分子性質やそれらの基板表面での拡散を支配する物理的, 化学的性状及び雰囲気強く依存する¹⁾. 事実, 成膜過程でウイスキー上の突起物が観測されることがあり VSL 成長^{2) ~7)}として知られている. VSL 成長は雰囲気の気体 (Vapor) と固体の基板 (Solid) と液体の堆積物との特定の条件下で見られる現象である. 成膜過程では雰囲気や膜として堆積する原子や分子の性状はある程度制御可能である. しかし, 基板表面性状を原子レベルで特定することは超高真空中で加熱処理された Si 単結晶基板等のごく一部に限られている. 通常の成膜条件である $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{Pa}$ の真空中では基板表面は吸着層で覆われておりその性状や特性の特定は困難である. 現実の実用薄膜の成長に及ぼす基板表面性状の影響に関する信頼性の高い研究は皆無である.

一方, 薄膜の表面形態を制御することにより光学特性, 力学特性を制御する試みが多数^{8) ~12)}行われている. 例えば, 平面ディスプレイ応用にはナノレベルの平坦さが求められるが, 光学位相差膜, 偏光膜, 反射防止膜等においては特異な膜およびその表面構造が創出されている. 従って, 成膜プロセスにより薄膜の表面形態が自在に制御できれば大きな産業上のインパクトが期待される.

筆者らは ITO ターゲットの対向ターゲットスパッタリング^{12)~14)}成膜過程で平通常平坦 ($R_a=0.2\text{nm}$) な膜表

ITO 膜の表面形態に及ぼすカーボンのドーピング効果

面に、成膜ガス圧を 3.0Pa においては無数の突起が出現することが見出された¹⁵⁾。また FE-AES(Field Emission-Auger Electron Spectroscopy)分析により突起部分からはカーボン（以下 C とする）が共存することが確認された。図 1 は ITO 表面 SEM 像(Scanning Electron Microscope)及び膜面上の Point 1 および Point 2 の点分析スペクトルを示す。同図から、ガス圧 1Pa で成膜した ITO 表面はきわめて平坦でコントラストが付きにくい。点分析結果から膜表面からは In, O と微量の C が検出された。しかし、膜構成元素の Sn は感度不足で検出されなかった。また、図 2 からガス圧 3Pa で作製された ITO 膜表面には無数の突起が見られる。AES 点分析からその突起部分には C が富化していることがわかるが、突起以外の平坦部からはごく微量の C しか検出されない。ガス圧 3Pa で ITO 膜中に混入した C の経路は不明であるが現象の再現性は確認された。これらのことから、膜面の突起発生に C の共存が関与することが推測された。

本研究では ITO と C の二元同時マグネトロンスパッタリング法により ITO 膜に C をドーピングし膜の特性・物性への影響を調べた。

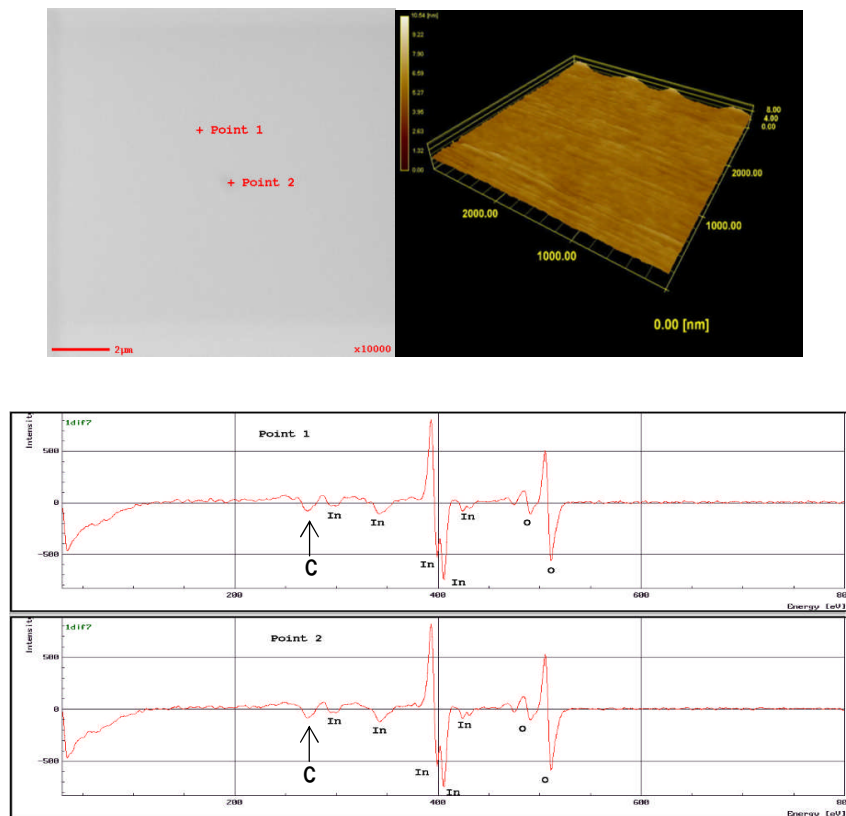


図 1 ガス圧 1.0Pa で成膜した ITO 表面の SEM 像および AES 点分析スペクトル

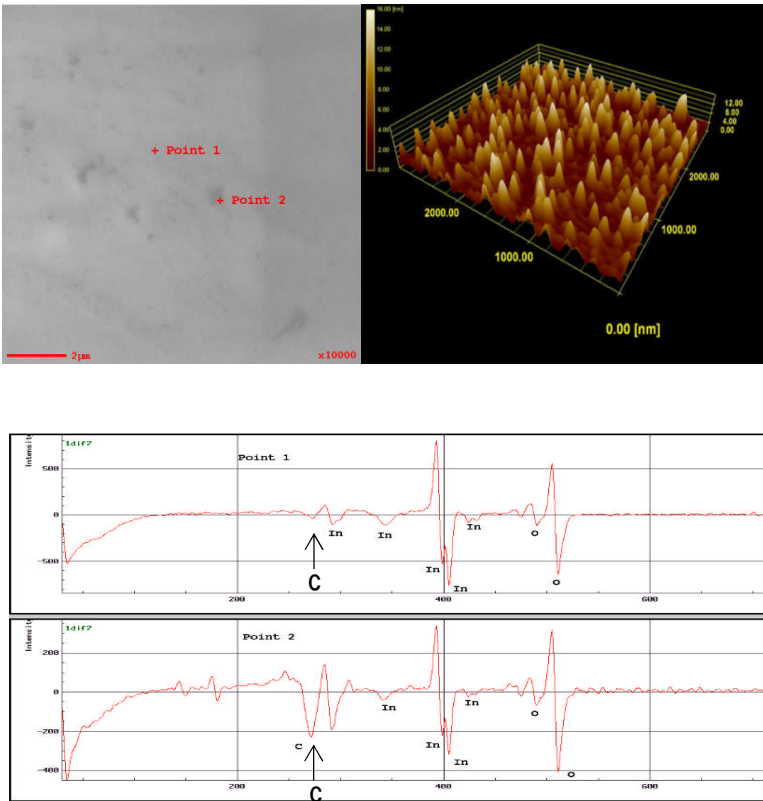


図 2 ガス圧 3.0Pa で成膜した ITO 表面の SEM 像および AES 点分析スペクトル

2 実験方法

二元マグネトロンスパッタリング法により ITO 膜に C をドーピングし ITO-C 膜を作製した．ターゲットには焼結 ITO(SnO₂-5wt%) と C を用い，成膜ガスには 1.0Pa の Ar を用いた．ターゲットへの投入電力は ITO には DC 200W 一定とし C には RF を 0～200W の範囲で変化させドーピング量を制御した．また，膜物性，特性評価には，原子間力顕微鏡，四深針法及び分光光度計を用いた．本研究の成膜条件を表 1 に示す．

表 1-1 ITO 膜作製条件

ターゲット	ITO (In ₂ O ₃ -5wt% SnO ₂)
投入電力	DC 200(W)
ターゲット-基板間距離	5.0 (cm)
成膜ガス圧	1.0 (Pa)
成膜ガス	Ar
成膜時間	5 (min)

表 1-2 ITO-C 膜作製条件

ターゲット	ITO (In ₂ O ₃ -5wt% SnO ₂) C
投入電力	DC 200(W) (ITO) RF 0, 50, 100, 150, 200(W) (C)
ターゲット-基板間距離	5.0 (cm)
成膜ガス圧	1.0 (Pa)
成膜ガス	Ar
成膜時間	5 (min)

3 結果および考察

3.1 膜厚および膜組成と表面粗さ

AFM による ITO 及び ITO-C 膜の膜厚, 膜中の C 量および表面粗さ (Ra) の評価結果を表 2 および図 3 に示す.

表 2 ITO-C 膜の膜厚, C 量および膜表面荒さ

Cターゲットへの 成膜電力 (W)	膜厚 (nm)	膜中のC量 (wt.%)	表面荒さ Ra (nm)
0	189.5	0	0.5
50	200.1	0.002	1.8
100	197.0	0.069	2.9
150	198.1	0.120	3.0
200	197.5	0.182	0.5

ITO ターゲットには一定の成膜電力 200W を印加し C ターゲットへの成膜電力を 0W~200W の範囲で変化させ同時成膜した結果, 膜中にドーピングされた C 量は 0wt.% から 0.182wt.% へと増加したが, ITO-C 膜厚はほとんど変化しないことがわかる. また, C ドーピング量とともに膜表面粗さ Ra は 0.5nm から急激に増大し, 0.7wt.%~0.12wt.% で最大の 3.0nm に達するが, その後 0.182wt.% の C ドーピングにより膜表面粗さは 0.5nm にまで小さくなることがわかる.

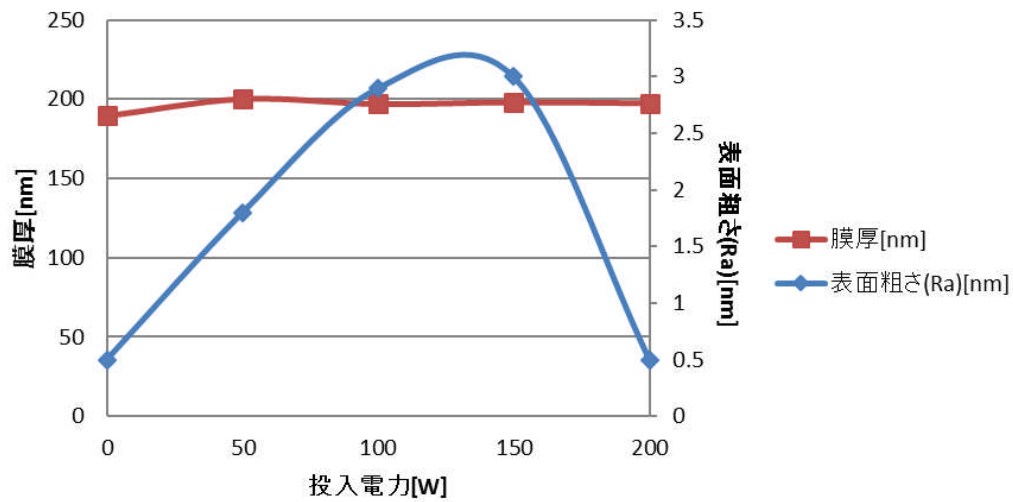


図3 成膜投入電力とともに変化する膜厚および表面粗さ

3.2 膜表面形態変化

C 未ドープの ITO 膜の成膜ガス圧と表面形態の関係を図 4-1～3 に示す。同図から膜表面には微小な突起が見られるが、その数はガス圧上昇とともに減少することがわかる。

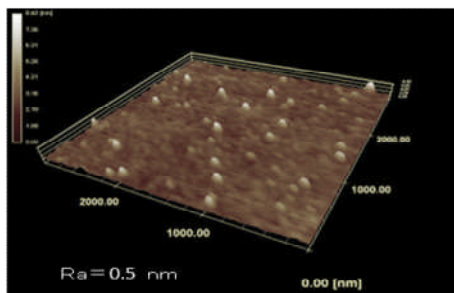


図 4-1 成膜ガス 1Pa で成膜した ITO 膜表面形態変化

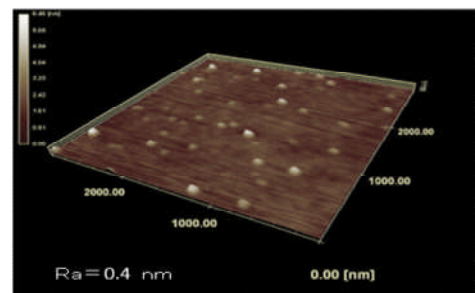


図 4-2 成膜ガス 3Pa で成膜した ITO 膜表面形態変化

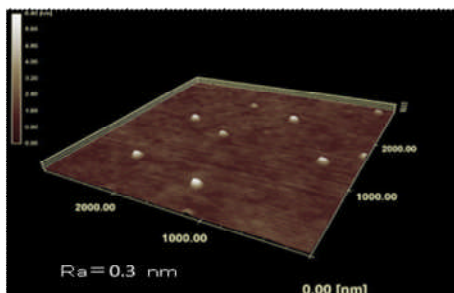


図 4-3 成膜ガス 5Pa で成膜した ITO 膜表面形態変化

図4 成膜ガスとITO膜表面形態変化

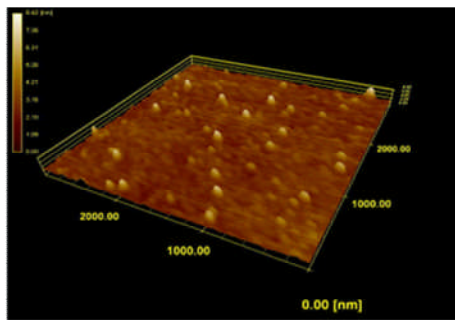


図5-1 ITO-0%C 膜

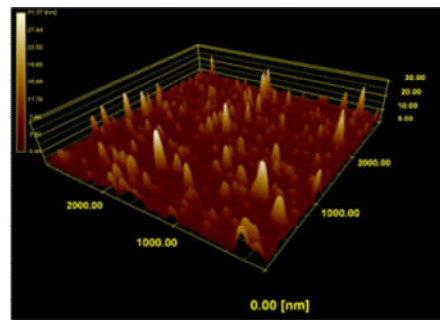


図5-2 ITO-0.002wt.%C膜

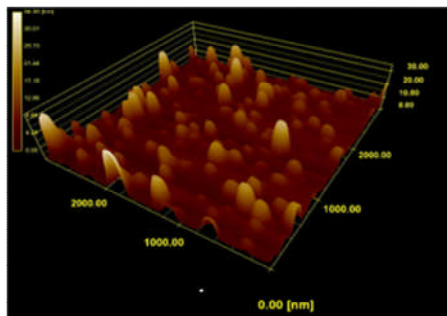


図5-3 ITO-0.069wt.%C膜

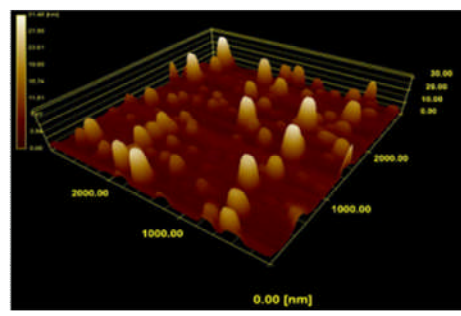


図5-4 ITO-0.120wt.%C膜

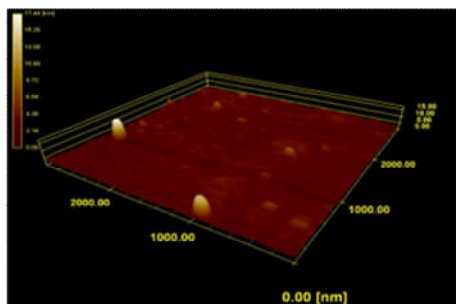


図5-5 ITO-0.182wt.%C膜

図5 ITO膜中のC量とともに変化する膜表面形態

一方、ITO への C のドーピングによる表面形態の AFM 像を図 5-1～5 に示す。

図 5 に示す AFM 像の変化から、C 未ドーブに ITO 膜表面に見られる微小な突起が C 量の増加とともに巨大先鋭化（0.069wt.%～0.12wt.%）し 0.182wt% の C ドーピングにより再び平坦化することがわかる。特に、ITO-0.182wt.%C 膜においては突起数も激減し平坦な膜面となる。また、0.069wt.%～0.12wt.% の C を含む ITO 膜表面突起はその径の巨大化のみならず突起先端が丸みを帯びていることがわかる。この組成域膜が成膜中の表面温度上昇により軟化し丸みを帯びた可能性がある。

薄膜の成長は基板表面における堆積原子、分子の表面拡散速度に強い影響をうけ、この表面拡散はまた堆積する原子、分子の構成(膜組成)やそれらの運動エネルギーおよび基板表面温度に強く依存する。表面拡散速度が速い場合、堆積原子や分子同士が基板上で出会いクラスターを形成しそれを核として膜が成長す

ることにより突起形成に至ると考えられる．事実，著者らはスパッタ成膜中の基板表面温度を赤外線温度計および薄膜熱電対により計測し 100℃～250℃にまで達することを確認した．つまり，成膜中の基板温度上昇に加え ITO-C 膜の組成に依存した融点低下や拡散速度変化等により C を中心とする核形成により膜中に突起が形成されると推定される．

3.3 抵抗率変化と分光特性

4 探針で評価を行った ITO 膜及び ITO-C の ITO-C 膜の抵抗率測定結果を，表 3 および図 6 に示す．

表 3 ITO-C 組成の C 量と抵抗率，表面抵抗の結果

C の RF 投入電力[W]	ITO-C 組成の C 量[wt%]	抵抗率 [$\Omega \text{ cm}$]	表面抵抗 [$\Omega / \square$]
0	0.000	1.36E-03	92.7
50	0.002	9.55E-04	52.8
100	0.069	1.05E-03	53.7
150	0.120	1.28E-03	71.2
200	0.182	2.69E-03	137.3

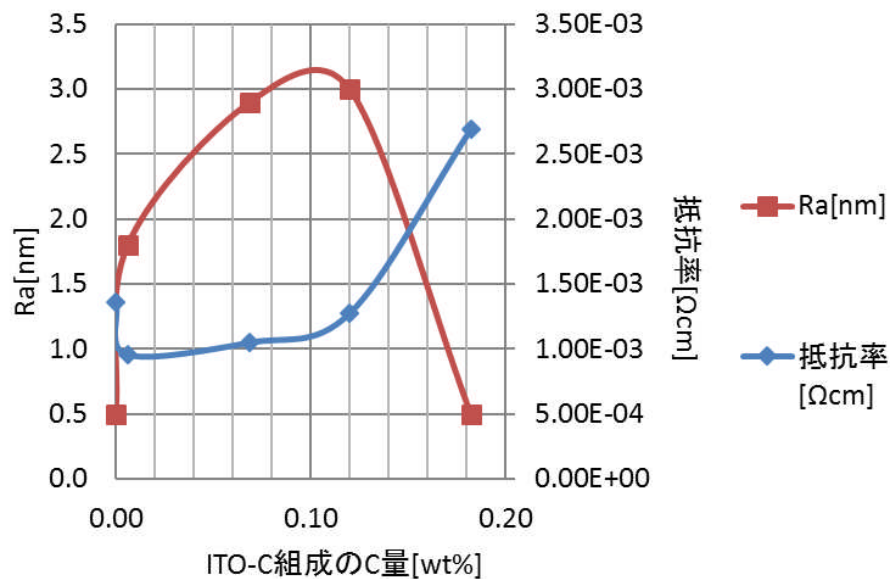


図 6 ITO-C 組成の C 量とともに変化する抵抗率および表面粗さ

ITO 膜に C を 0.002wt% ドーピングすることで膜の抵抗率が低下するが，その後 C 量とともに徐々に増加し 0.182wt% のドーピングにより急激に増大し未ドープの 2.5 倍に達する．また，Ra 値も抵抗率の変化に対応し量 0.07wt%～0.12wt% で 3nm まで増大するが，その後低下し C 量 0.182wt% では無添加の ITO とほぼ同じ値になった．ITO 膜の電気伝導度は膜の欠陥構造に基づく n 型伝導と p 型伝導のバランスの結果と考えられ

ている．本研究で得られた 0.002wt.% の C ドーピングは欠陥の一部を埋め抵抗率の低下を招いたと考えられる．しかし，0.182wt.% の C のドーピングは膜中の電子伝導の障害となり急激な抵抗率増大を招いたと考えられる．

3.4 分光特性

ITO 単膜及び ITO-C 膜の分光透過率を図 7 に示す．図 3 に示すように，ITO-C 膜圧には大きな差異はなく図 7 の分光透過率の議論には試料間の膜厚を考慮する必要がない．同図から C のドーピングにより可視光および近赤外波長域の透過率が低下することがわかる．可視光域の透過率低下はドーピングした C による吸収と考えられる．また，500nm 付近の干渉がドーピングされた C とともに小さくなることから ITO-C 膜の屈折率低下によるものと思われる．

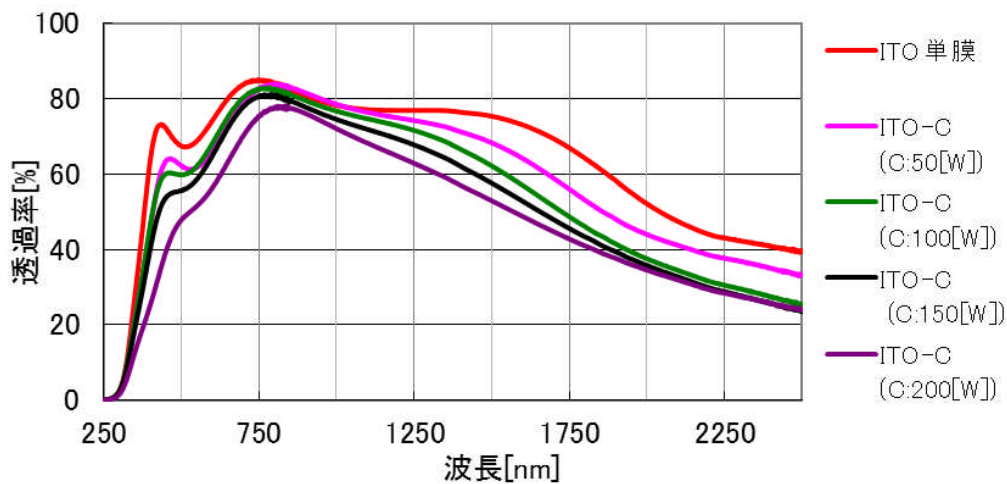


図 7 ITO と ITO-C の分光特性

一方，近赤外域の透過率低下は膜中の自由電子による反射増大によると考えられる．しかし，図 6 に示す抵抗率の変化から図 7 の近赤外域の分光透過率をかならずしも説明できない部分がある．なお，350nm~400nm の分光透過率の閾値が C のドーピングによりほとんど変化していないことから，C が ITO 膜のバンドギャップ狭さく化に寄与していないことがわかった．従って，分光透過率と膜抵抗率との相関の説明にはドーピングされた C の X 線または紫外線光電子分光法等による詳細な検討が必要である．

4. おわりに

二元マグネトロンスパッタリング法により ITO 膜に C をドーピングしその表面形態及び電気，光学特性の及ぼす影響を調べた．その結果，(1) ITO 膜に C を 0.002wt.%~0.182wt.% スパッタドーピングすることにより膜表面粗さが 0.5 nm から 3.0 nm へと増大する，(2) 膜表面粗さの増大は膜表面に突起が発生し成長する，(3) C を 0.002wt.% のドーピングで ITO 膜の抵抗率は低下するが 0.18wt.% のドーピングにより急激に増大する，(4) 分光特性評価の結果から，ドーピングによるバンドギャップの狭窄は見られなかった．

ITO 膜に C をドーピングすることにより膜の表面形態及び粗さおよび電気, 光学物性が変化する事がわかった. C のドーピングは ITO 膜の成長時の基板表面拡散を抑制し突起の発生を促し表面粗さの増大に至ったと考えられる.

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 26 年度の第 4 部門の援助を受け遂行されたものであり, ここに謝意を表します.

参考文献

- 1) T. Young, Trans. Faraday Soc.(London) 96A, 65(1805).
- 2) F. R.N. Nabarro and P. J. Jackson, *Growth and Perfection of Crystals*
edited by Turnbull et.al Wiley (1853).
- 3) K. G. Compton, A. Mendizza and S. M. Arnold, Corrosion 7, 327(1951).
- 4) Y. Shen, Nano Lett. 14, 4342(2014).
- 5) B. Martin, Nanotechnoplogy 20, 11(2009).
- 6) H. Yumoto, J. Crystal Growth 203, 136(1999).
- 7) R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson and S. M. Arnold, J. Appl. Phys.
35, 2993(1964).
- 8) T. Motohiro and Y. Taga, Appl. Optics 28, 2466(1989).
- 9) Y. Taga and T. Fukumura, Appl. Sur. Sci. 315, 527(2014).
- 10) M. Suzuki, K. Hamachi, K. Nagai, R. Kita, K. Nakajima and K.
Kimura, ECS Transactions 33, 41(2010).
- 11) M. Suzuki, K. Hamachi, H. Hara, K. Nakajuma, K. Kimura, C.-W. Hsu
and L.-J. Chou, Appl. Phys. Lett. 99, 223107(2011).
- 12) K. Tominaga, Thin Solid Films 281/282, 194 (1996).
- 13) Y. Hoshi, Thin Solid Films 445, 245 (2003).
- 14) 湯本久美, 日本結晶成長学会誌 26, 39(1999).
- 15) 福村俊雄, 多賀康訓, 対向ターゲットスパッタリング法によるITO膜の作成と評価(第58回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集p. 223).