

酸化インジウムの電子状態に及ぼす不純物の影響

水野雅夫(工博)・宮本隆志

技術開発本部・材料研究所

Impurity Effects on Indium Oxide Electronic States

Dr. Masao Mizuno・Takashi Miyamoto

The electronic states of indium oxide (In_2O_3) doped with magnesium, aluminium or silicon were calculated by the molecular orbital method. The results showed that silicon acted as a donor and magnesium acted as acceptor. The carrier density of In_2O_3 doped with silicon obtained by the magnetron sputtering method increased in comparison with that of In_2O_3 . The experimental results were in agreement with the calculated results qualitatively. The electronic resistivity of In_2O_3 doped with silicon decreased compared with that of In_2O_3 .

まえがき = 近年 液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display : LCD), エレクトロルミネセントディスプレイ, プラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイ(Flat Panel Display : FPD) が急速に普及してきており, FPD の表示部電極にもちいられる透明導電膜の需要は拡大しつつある。

透明導電膜は可視光領域で高い光透過率を有し, かつ, 良好な電気伝導性を有する膜で, ずず(Sn)を添加した酸化インジウム(Indium Tin Oxide : ITO) 薄膜が代表的な材料である。ITO は LCD やタッチパネル, 太陽電池, 調光ガラスの透明電極, 凍結防止膜などに幅広く利用されている。

さて, LCD の大型化, カラー化, 高精細化が進むにつれ LCD 用透明電極に要求される特性も年々厳しくなっている。たとえば, カラー LCD の場合, カラーフィルムやインクの耐熱温度の制約から, 透明電極を低温で成膜しなければならない。また, LCD の大型化にともない, 透明電極の低抵抗化が要求されている。さらに, TFT-LCD の画素形成のためにはエッチングが容易であることも要求されている。今後, 要求特性がますます厳しくなり, 1×10^{-4} cm 以下の低抵抗率を有する透明導電膜が要求されるようになった場合, あるいは, エッチング可能な低抵抗, 高透過率膜が要求されるようになると, 現状の ITO では要求を満たせなくなる可能性が高い。したがって, ITO にかわる新しい透明導電膜を開発する必要性が生じている。

新しい透明導電膜材料の候補の一つとして酸化インジウム(In_2O_3) あるいは ITO を主体とした透明導電膜の改良材があげられる。ITO のキャリア電子は, 主に Sn が供給していると考えられているが, その Sn を新しい添加物に置き換えようというものである。

新しい材料開発を進める上での効果的な手法の一つに, 計算工学による材料設計技術がある。たとえば, 半導体の電気伝導率を決定する要因はキャリア移動度とキャリア密度であるが, このうちキャリア密度は物質のバンド構造の計算によって予測が可能である。したがって, 電子状態計算によりバンド構造や不純物準位, 欠陥準位

などに関する知見を与えることは, 半導体の基礎的な物性予測の第一歩となる。

これまで, ITO に対してクラスター法をもちいた電子状態計算をおこない, ITO 中の Sn が酸素欠陥と複合してドナとなるなどの働きを明らかにしてきた¹⁾²⁾。そこで, 本研究では, この電子状態計算方法を拡張し, ITO 中の Sn ドーパントを他の元素に置換えた場合の効果を計算によって予測し, 実験と比較した。

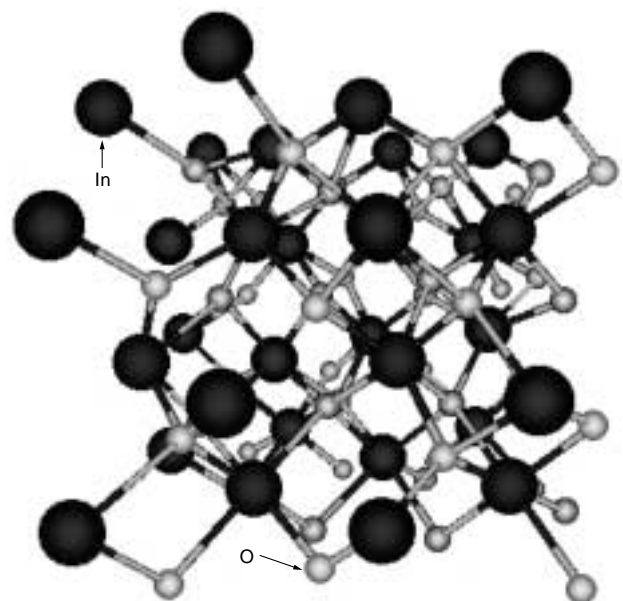
1. ITO の電子状態

1.1 In_2O_3 のエネルギー準位構造

In_2O_3 の結晶構造は $\text{Th}_2(\text{Ia}_3)$ に属する Bixbyite 構造を有しており, 単位胞に 80 個の原子を含んでいる³⁾。第 1 図に In_2O_3 の単位胞を示す。その原子位置は

$$\text{In}(1): (8a) \quad 1/4, 1/4, 1/4; \quad 1/4, 3/4, 3/4; \quad 3/4, 1/4, 3/4; \quad 3/4, 3/4, 1/4; \quad B.C.$$

$$\text{In}(2): (24d) \pm (u, 0, 1/4; \quad 1/4, u, 0; \quad 0, 1/4, u;$$



第 1 図 酸化インジウムの単位胞
Fig. 1 Unit cell of indium oxide

$u, 1/2, 1/4; 1/4, \mu, 1/2; 1/2, 1/4, \mu$; B.C.
 $O: (48e) \pm (x, y, z; x, y, 1/2-z; 1/2-x, y, z; x, 1/2-y, z; z, x, y; 1/2-z, x, y; z, 1/2-x, y; z, x, 1/2-y; y, z, x; y, 1/2-z, x; y, z, 1/2-x; 1/2-y, z, x)$;
 B.C. (1)

で記述される。式中のパラメータは $u = -0.033$, $x = 0.39$, $y = 0.15$, $z = 0.38$ である。格子定数は $a_0 = 10.12$ である。B.C. は、これらすべての原子が体心立方格子を形成することを意味している。

Bixbyite 構造は、Fluorite 構造（蛍石構造）からアニオンを規則的に取除いた構造に近く、結晶学的に等価でない 2 種類のインジウムサイトが存在する。一つは近接する六つの酸素との距離が 2.18 と一定であるサイト (site b) であり、単位胞中に 8 個存在する。もう一種類は、近接する六つの酸素との距離が 2.13, 2.19, 2.23 と異なっているサイト (site d) であり、24 個が存在する。

本研究では、原子の位置 a_r が $ua_0 < a_r < (1+u)a_0$ ($r = x, y, z$) の範囲にある原子 80 個からなるクラスタに、結晶の端部をつないだ周期境界条件を課し、半経験的分子軌道法によって電子状態を計算した。

まず、全電子波動関数 をスレータ行列式

$$= | \psi_1 \psi_2 \dots \psi_i \dots \psi_m | \dots \dots \dots (2)$$

で近似する。ここで ψ_i は一電子波動関数であり、分子軌道に相当する。さらに、一電子波動関数 ψ_i を原子軌道 $\phi_{q\mu}$ の一次結合で記述する。

$$\psi_i = \sum_{q\mu} C_{q\mu}^i \phi_{q\mu} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 C は分子軌道の LCAO 係数である。 q は In, O を表し、 i は原子の番号を表し、 μ は s, px, py, pz 軌道を表している。式 (3) による電子状態の計算に際しては酸素 (O) の 2s, 2p 軌道とインジウム (In) の 5s, 5p 軌道を考慮に入れ、In の 3d 軌道はコアレベルを形成し電気特性に影響を与えないものとして除外した。また、分子軌道法は MOPAC93 の PM3 法を使用した⁴⁾。そして、一電子波動関数 ψ_i の固有エネルギー ϵ_i すなわち、分子軌道エネルギーを計算した。

第 2 図 (a) に In_2O_3 のエネルギー準位の計算結果を示

した。ここで、最高占有分子軌道のエネルギーを 0eV とした。非占有軌道は伝導帯を形成し、占有軌道は価電子帯を形成する。そして、伝導帯の底と価電子帯の頂点との間に 68eV の大きさのエネルギーギャップが存在する。ストイキオメトリックな結晶では伝導帯に電子は存在せず、また、価電子帯は完全に電子で満たされているので絶縁体的に振舞う。

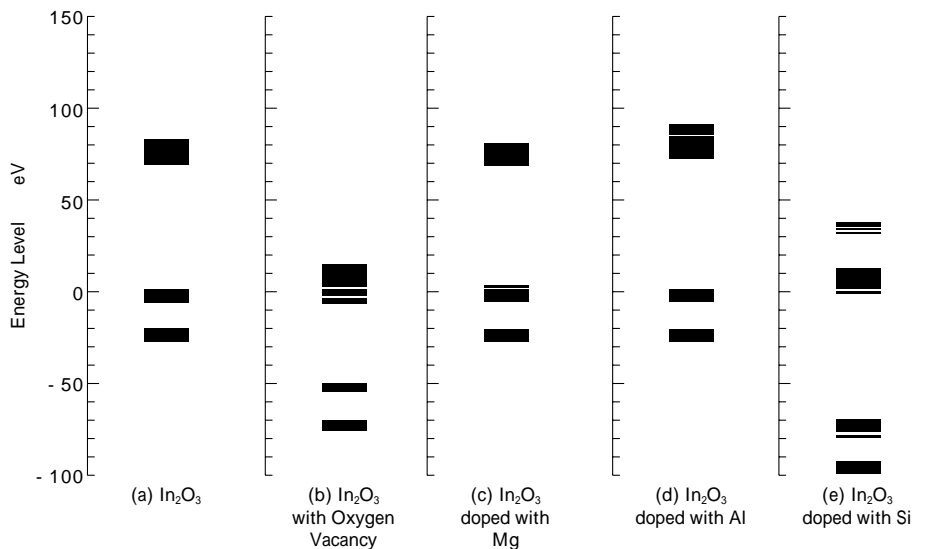
さて、バンドギャップの計算結果は 68eV であり、実験でえられる光学的バンドギャップ 3.5eV とくらべてかなり大きくなっている。原因は、本計算で、サイズの小さいクラスタに周期境界条件を課したことにある。周期境界条件を課さない小さいクラスタ計算でのエネルギーギャップは 8.2eV まで小さくなり、さらに、クラスタサイズ依存性を調べると、クラスタサイズが大きくなるにつれ、バンドギャップはさらに小さくなっていく。今回、 In_2O_3 の単位胞が大きいため、十分な大きさのサイズを有する計算はできなかったが、将来、計算機の能力が向上し、クラスタサイズを大きくしていけばバンドギャップの計算値は実験値に近づいていくと思われる¹⁾²⁾⁵⁾。

1.2 In_2O_3 中の酸素欠陥

通常、 In_2O_3 は、n 型半導体の性質を示し、室温で $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度を持っている。これは、 In_2O_3 結晶中で結晶構造が崩れない程度に還元が生じており、酸素空孔がドナ準位を形成しているからだと考えられている⁶⁾。酸素欠陥の量は成膜方法や成膜条件によっても変化するが、ガラス基板の上にスパッタ法で成膜した ITO 中の酸素 / インジウム比は膜厚や成膜条件によって 0.4 から 1.5 まで変化すると報告されている⁷⁾。

そこで、本計算では酸素欠陥を有するモデル (酸素 / インジウム比 = 1.1) をもちいて電子状態の変化を調べた。酸素欠陥の位置は

- (-y+1/2, -z+1/2, -x+1/2) a_0 (x, y, z) a_0 ,
- (x+1/2, y, -z+1/2) a_0 (-x+1/2, y+1/2, z) a_0 ,
- (z+1/2, -x+1/2, y) a_0 (z, -x+1/2, y+1/2) a_0 ,
- (x+1/2, -y+1/2, -z+1/2) a_0 ,
- (z+1/2, -x+1/2, -y+1/2) a_0 , (x, y+1/2, -z+1/2) a_0 ,



第 2 図 酸化インジウムおよび各種元素添加 In_2O_3 のエネルギー準位
 Fig. 2 Energy levels of In_2O_3 and In_2O_3 doped with Mg, Al and Si

$$(-y+1/2, -z+1, x+1/2)_{a_0}, (-y+1, -z+1, -x+1)_{a_0}, (x+1/2, y+1/2, z+1/2)_{a_0}$$

である。計算結果を第2図(b)に示す。伝導帯の直下に電子で満たされた新たな準位、すなわち、ドナ準位が出現した。In₂O₃は酸素欠陥を含みやすい性質を有しているため、この酸素欠陥はドナ準位を形成し、ドナ準位から放出されたキャリア電子によって、In₂O₃が電気伝導性を有することが計算結果からも示された。

1.3 各種元素添加 In₂O₃ の電子状態

各種添加元素が In₂O₃ の電子状態に与える変化を調べる。添加元素として、Inと同じ周期律表族のマグネシウム(Mg)、族元素のアルミニウム(Al)、族元素のけい素(Si)を選び、族の変化が In₂O₃ の電子状態に及ぼす影響を調べることにする。

異種元素を添加した In₂O₃ の電子状態は変化するが、その変化は添加元素の種類とともに、元素の存在位置にも依存する。しかし、元素の添加位置を明らかにするのは容易ではない。たとえば、よく知られているITO中のSnの例では、メスbauer効果の実験で、Snがsite dのインジウムと置換しているとの結果がえられている一方で⁸⁾、Snの添加で In₂O₃ の結晶構造そのものが変化していることを示すEXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)の結果もあり⁹⁾、Snのドーピングの位置は必ずしも明らかではない。

このように、In₂O₃ へのSn元素添加の際の元素の位置は明らかとなっておらず、同様に、Mg, Al, Siについてもその存在位置は不明である。そこで、本計算では、試みとしてSnの存在位置として有力であるsite bのIn位置に添加元素が置換したモデルを仮定する。具体的にはこれらIn置換原子を、In₂O₃ 結晶中のsite bに属する(1/2-u, 1/2, 1/4)_{a_0}位置、および(u+1/2, 1/2, 3/4)_{a_0}位置のIn原子と置換させたクラスタをもちいエネルギー準位を計算した。

In₂O₃ にMgを添加した場合の計算結果を第2図(c)に示す。族元素であるMgを添加すると、価電子帯の直上に電子が満たされていない準位、すなわち、アクセプタ準位が形成される。MgはIn₂O₃ に対してアクセプタとして作用すると考えられる。

これに対し、族元素であるSiを添加した場合の結果を第2図(e)に示す。Si添加の場合には伝導帯直下に電子で満たされた軌道、すなわち、ドナ準位が形成される。SiはIn₂O₃ に対して典型的なドナとして作用する。

Inと同じ族元素であるAlを添加した場合の結果を第2図(d)に示す。Al添加では価電子帯の直上のドナ準位、あるいは、伝導帯直下のアクセプタ準位は現れず、ドナにもアクセプタにもならないことがわかる。

以上のことから In₂O₃ に族元素を添加するとアクセプタになり、族元素を添加するとドナになることがわかった。

さて、透明導電膜の抵抗率はキャリア密度だけでなくキャリア移動度にも影響される。本計算ではキャリア移動度はもとより、抵抗率の予測も不可能であるが、キャリア密度の低い物質は低抵抗膜とはなりえないことが

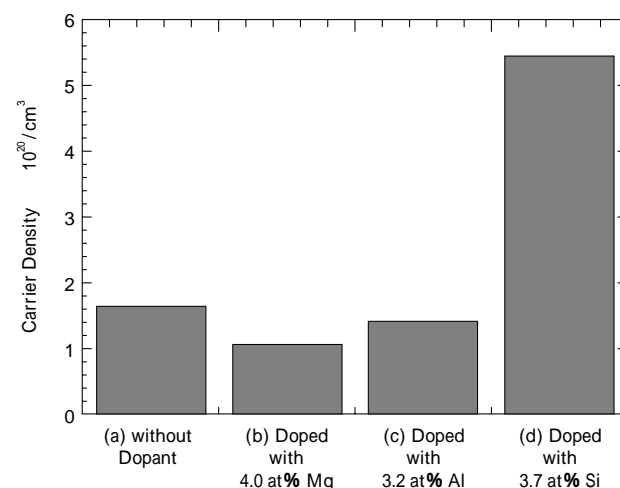
ら、キャリア密度の高い材料を探索することが低抵抗膜材料の開発の第一歩となるはずである。その意味から、Siなどの族元素添加はIn₂O₃のキャリア密度の増加に寄与し、したがって、これらの元素添加はIn₂O₃の抵抗率を減少させる可能性を有していると結論づけられる。

2. 各種元素添加実験

実際にスパッタリング法で各種元素添加 In₂O₃ 膜を成膜し、膜の抵抗率、キャリア密度、キャリア移動度をファンデルポーフ法で測定した。成膜条件を第1表に示す。

第1表 スパッタリング条件
Table 1 Sputtering conditions

Items	Condition
Method	Magnetron Sputtering
Substrate Temperature	200
Sputtering Gas	Ar
Pressure	2×10^{-3} Torr
Power	1.9W/cm ²
T/S Distance	55mm
Deposition Time	60s



第3図 In₂O₃ および各種元素添加 In₂O₃ のキャリア密度
Fig. 3 Carrier density of In₂O₃ and In₂O₃ doped with Mg, Al and Si

元素を添加していない In₂O₃ の抵抗率は 8.9×10^{-4} cm, キャリア密度は $1.64 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, キャリア移動度は $37\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。In₂O₃ の成膜条件と同じ条件で各種元素添加 In₂O₃ 膜を成膜した。第3図に In₂O₃ および各種元素を添加した In₂O₃ のキャリア密度を示す。第3図(a)は In₂O₃ のキャリア密度で $1.64 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。第3図(b)はMgを4at%, (c)はAlを3.2at%, (d)はSiを3.7at%添加した In₂O₃ 膜のキャリア密度を示す。ここで、元素の添加量は、Inの原子数と添加元素の原子数の和に対する添加元素の原子数で定義した。

計算から推定されたとおり Mg 添加 In₂O₃ のキャリア密度は無添加の In₂O₃ と比較して減少する。Al 添加ではキャリア密度はあまり変化せず、Si ではキャリア密度が増加した。この結果は計算結果と定性的に一致し、Si が In₂O₃ 中でドナとして作用した結果、キャリア密度が

増加したと考えられる。

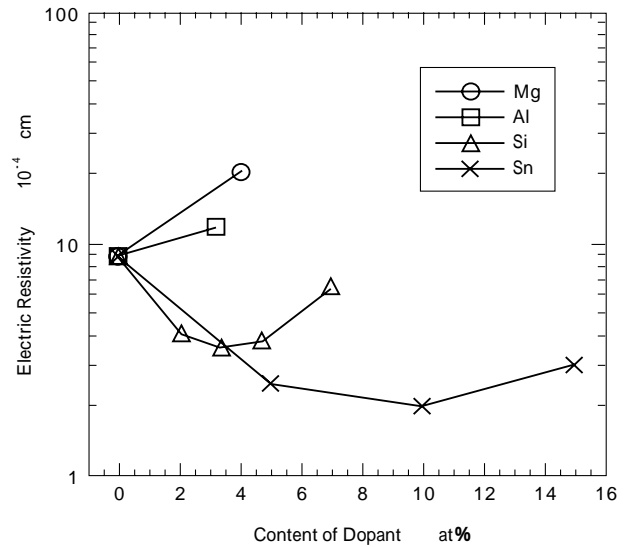
薄膜の抵抗率はキャリア密度とキャリア移動度に依存し、キャリア密度が高い場合においても、キャリア移動度が小さければ抵抗率は低下しない。上記元素添加膜のキャリア移動度は Mg 添加膜で $28.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、Al 添加膜で $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、Si 添加膜で $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となりいずれも In_2O_3 のキャリア移動度 $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に比較し小さくなった。

第 4 図に上記の元素を添加した膜の抵抗率の添加量依存性を示した。また、比較のため、ITO における Sn 量依存性も示した。Mg 添加では抵抗率は In_2O_3 よりも大きく上昇した。また、Al 添加でも抵抗率は上昇する。これに対し Si 添加では、添加量を増やせずにしたが、まず、抵抗率が In_2O_3 よりも減少した。さらに、添加量を 3.4at% まで増やすと抵抗率は最小値 $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ に達し、さらに添加量を増加すると、抵抗率は上昇した。

また、ITO における抵抗率の Sn 添加量依存性は Si 添加の場合と同様であり、Sn を 10at% 添加すると抵抗率は $2 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の最小値となった。今回の成膜条件では、ITO の抵抗率のほうが Si 添加 In_2O_3 の抵抗率より低い傾向にあった。

Si 添加が In_2O_3 の抵抗率を減少させることは明らかとなったが、Si 添加で ITO を下回る抵抗率を有する透明導電膜が作成できるかどうかは実際の成膜手法に依存するところが多い。成膜手法や成膜条件によって成膜状態が変化し、その結果、膜のキャリア密度、キャリア移動度、ひいては、抵抗率が大きく変化する。現在のところ、成膜の状態を理論的に予測して、抵抗率を推定する技術は開発されていないため、ここからは、実験的に最適な成膜手法、成膜条件を探索する必要がある。Si 最適添加量の見極めとともにキャリア密度、キャリア移動度を高める成膜手法の高度化が達成できれば、ITO の抵抗率をしたまわる透明導電膜をえられる可能性がある。

むすび = ITO にかわる低抵抗透明導電膜の開発をめざして、各種元素添加 In_2O_3 膜の電子状態計算と成膜実験を



第 4 図 電気抵抗率の添加量依存性

Fig. 4 Dependence of electric resistivity on the content of dopants

おこなった。計算から Mg などの 族元素添加はアクセプタに、Si などの 族元素はドナとなって In_2O_3 中のキャリア密度を増加させることが示された。また、成膜実験から Si 添加は In_2O_3 のキャリア密度を増加させ、 In_2O_3 の電気抵抗率を低下させることがわかった。

参考文献

- 1) M. Mizuno et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, No.6A(1997), p.3708.
- 2) 水野雅夫ほか : R&D 神戸製鋼技報, Vol.47, No.4 (1997), p.16.
- 3) M. Marezio : Acta Crystallogr., Vol.20 (1966), p.723.
- 4) Dr. J. J. P. Stewart and Fujitsu Limited : MOPAC 93, Tokyo, Japan (1993).
- 5) J. C. C. Fan et al. : J. Appl. Phys., Vol.48, (1977), p.3524.
- 6) G. Frank et al. : Appl. Phys., Vol.A27 (1982), p.197.
- 7) S. Honda et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33(1994), p.L1257.
- 8) K. Nomura et al. : Hyperfine Interactions, Vol.42 (1988), p.1207.
- 9) Ph. Parent et al. : J. Electrochem. Soc. Vol.139(1992), p.1.