

ナノ秒サーモリフレクタンス法を用いた透明導電膜の熱拡散率の測定 Thermal diffusivity measurements of transparent conductive thin films using a nanosecond thermoreflectance technique

○玉野公章(青学大理工), 八木貴志(青学大理工), 佐藤泰史(青学大理工), 重里有三(青学大理工)
竹歳尚之(産総研), 馬場哲也(産総研)

○ K. Tamano(Aoyama Gakuin Univ.), T. Yagi(Aoyama Gakuin Univ.), Y. Sato(Aoyama Gakuin Univ.),
Y. Shigesato* (Aoyama Gakuin Univ.), N. Taketoshi ** (AIST), T. Baba (AIST)

*College of Science and Engineering University, 5-10-1, Fuchinobe, Sagami-hara Kanagawa 229-8558, Japan

**National Metrology Institute of Japan, AIST Central 3, Umezono 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-8563, Japan

Corresponding author's Tel: 042-759-6222, 6000, Fax: 042-759-6493, E-mail: c5203016@cc.aoyama.ac.jp

Thermal diffusivity of tin doped indium oxide (ITO) thin films with thickness of 200 and 300 nm has been measured using newly developed nanosecond thermoreflectance system. ITO films sandwiched by molybdenum (Mo) films were prepared on fused silica substrate by dc magnetron sputtering using ITO and Mo multi-targets. During deposition of Mo films, total gas pressure was maintained at 1.0 Pa. On the other hands, ITO layers were deposited under various total gas pressure between 0.5 and 3.0 Pa. Such Mo/ITO/Mo layered structure was fabricated without exposure to the atmosphere between each deposition. Mo films with thickness of 70 nm are necessary because the wavelengths of pulse lasers used in this study are 1064 nm as pump beam and 830 nm as probe beam at which wavelength ITO is transparent. Thermal diffusivity measurement of the three-layered films was carried out using nanosecond thermoreflectance system. The heat diffusion time increased with the increase in total gas pressure as well as the thickness of the ITO layers. The thermal diffusivity of the ITO films decreased when the total gas pressure increased. Such behavior of thermal diffusivity of the ITO films has been discussed in terms of the film structure. This research was supported in part by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) in Japan

1. 緒言

現在、有機 EL やプラズマディスプレイなどに代表される次世代ディスプレイの開発が精力的に進められている。電気伝導性と可視光透過性を同時に有する ITO 薄膜 (SnO_2 ドープ In_2O_3 薄膜) は、発光素子の電極や配線材料としてディスプレイ製造におけるキーデバイスであり、より高性能かつ耐久性をもつ ITO 薄膜の開発が重要である。ディスプレイの長寿命化を図るには熱による発光素子へのダメージの影響を検討する必要があり、このためには発光デバイスを構成する材料の熱物性値が必要とされる。

著者らは、透明導電膜材料の熱物性値の重要性を鑑み、産業技術総合研究所において開発されたピコ秒サーモリフレクタンス法を用いて、スパッタリング法により成膜された膜厚 30~70 nm の ITO 薄膜の熱拡散率を測定することに成功している。^[1]しかし、本測定法は、観測可能時間が 13.2 ns までに制限されており、薄膜内を拡散する熱流が熱平衡へと達するまでの時間はこれよりも短くなければならない。したがって、ディスプレイ用途として最も使用頻度の高い膜厚 200 nm 前後の ITO 薄膜の熱拡散率測定にはサーモリフレクタンス法の測定時間領域の延長が必要とされてきた。

一方、ITO 薄膜の工業的な製法は、大面積において均質な膜厚および特性が得られるスパッタリング法によるものが主流である。本成膜法は真空プロセスであり、スパッタ時のチャンバ内圧力(全圧)やプラズマ出力、さらにスパッタガス中における酸素ガスのドーパ量などが、ITO 薄膜の結晶性や膜中の欠陥量に強く関わることが知られている。中でも全圧は、スパッタ粒子のエネルギーに大きく影響をするため、薄膜の結晶性や膜中の欠陥量に大きく関わることから製造時における最適な圧力値のコントロールが必要とされている。しかしながら、全圧による構造変化や電気特性への影響に関する知見がある一方、熱物性値に対する影響は明らかにされていない。

そこで、本研究では新たに開発を行ったナノ秒サーモリフレクタンス法熱拡散率測定装置^[2]を用いて膜厚 200~300 nm の ITO 薄膜の熱拡散率測定を行い、スパッタリング成膜時における全圧と熱拡散率との相関を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

2.1 試料の作製

ITO 薄膜は可視-近赤外に対して透明であり、そのままではサーモリフレクタンス法を適用できない。そこで、ITO 薄膜を Mo 薄膜で挟み込んだ Mo/ITO/Mo の 3 層構造を持つ試料を dc マグネトロンスパッタ法により作製した。(Table 1) Mo ターゲットと ITO (Tin Doped Indium Oxide, 10 wt% SnO₂) ターゲットを用い Ar プラズマにより石英基板上へまず 70 nm の Mo 膜を作製した。その後、大気中に暴露することなく、順に ITO 膜 (200 または 300 nm)、Mo 膜 (70 nm) を作製した。ITO 層の成膜時における Ar 圧力(全圧)は、0.5~3.0 Pa まで変化させた。一方で Mo 膜はすべて 1.0 Pa において作製した。基板ホルダーは、毎分 5 回転することで膜厚分布 (50×10 mm) を 1% 以内に抑えた。

また、中間層の ITO 薄膜について成膜時の全圧の構造との関係を明らかにするために、ITO 単層膜を上記成膜条件と同様に作製し、X 線回折 (2θ 法) 測定を行った。

Table 1 sputtering condition

Material	Thickness / nm	Total gas pressure / Pa
Mo (layer 1)	70	1.0
ITO (layer 2)	200,300	0.5, 0.7, 1.5, 3.0
Mo (layer 3)	70	1.0

2.2 熱拡散率の測定

産総研、ベテル、青山学院大学が共同で開発した「高速レーザーフラッシュ法による薄膜熱物性測定装置(ナノ秒パルス光加熱サーモフレクタンス法熱物性測定装置)」により薄膜の熱拡散率を測定した。^[2] 装置のブロック図を Figure 1 に示す。加熱用レーザーとして、YAG レーザーから発振される波長 1064 nm、パルス幅 2 ns、パルス間隔 30 kHz のパルス列に対してチョッパーにより 250 kHz の強度変調を加えた後に、薄膜試料裏面に集光する。一方、検出用レーザーとして、半導体レーザーから発振される 830 nm、パルス幅 2 ns、パルス間隔 30 kHz のパルス列を薄膜試料表面に集光し、その反射光の強度をシリコンフォトダイオードによって薄膜表面温度に比例したサーモフレクタンス信号強度を測定する。この際に、両レーザーの発振タイミングを電気的に制御することで、加熱パルスに対する測温パルスの到達時間を制御し、薄膜表面温度の時間変化を測定した。

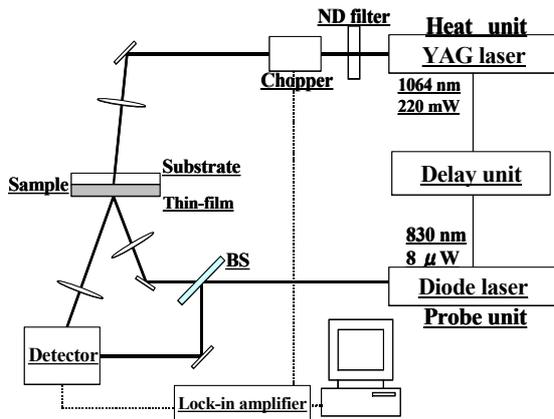


Figure 1 Block diagram of the nanosecond thermoreflectance measurement system.

3. 測定結果

3.1 薄膜 X 線回折結果

Figure 2 に、ITO 薄膜の薄膜 X 線回折の測定結果を示す。全圧 0.5 Pa において作製された ITO 薄膜では、 In_2O_3 の (222) 面のピークが見られる。このピーク強度は、全圧が高くなるにつれて減少し、1.0 Pa 以上ではアモルファス構造となることが分かった。

3.2 サーモフレクタンス信号測定結果

Figure 3 に、中間層である ITO 層の膜厚が 200 および 300 nm である、3 層薄膜のサーモフレクタンス信号を示す。ここで、測定結果はサーモフレクタンス信号の最大値が 1 になるように規格化されている。

これらの結果より、ITO 層を成膜する際の全圧が増加するのにしたがい、温度上昇の速度が遅くなるのがわかる。特に全圧 0.5、3.0 Pa において作製した薄膜は、顕著である。また ITO 層の膜厚に着目すると、膜厚 200 nm より 300 nm の試料のほうが、温度上昇が遅いことがわかる。

4 考察

4.1 ITO 薄膜の熱拡散率の解析

ITO 薄膜の熱拡散率は、Figure 3 の温度上昇曲線と最高温度上昇値との直線が囲む面積(面積熱拡散時間) から求めた。Figure 4 のモデルにおいて 3 層薄膜の基板側から、表面側へ熱が一次元的に流れると仮定した場合、応答関数法によれば、面積熱拡散時間 A は、各層ごとの単位面積あたりの比熱容量 c と熱拡散時間 τ および Mo/ITO 界面における熱抵抗 R を用いて次式のように表わすことができる。^{[3][4][5]}

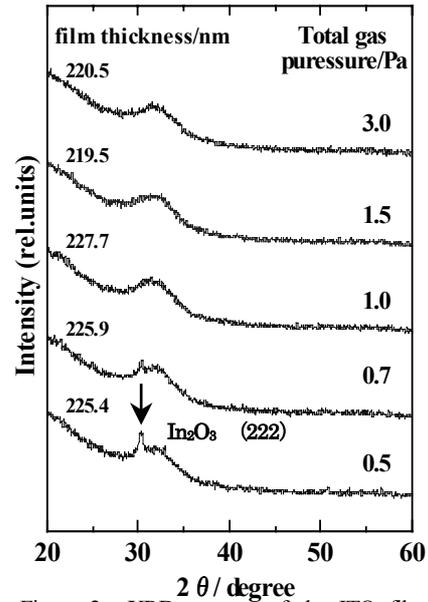


Figure 2 XRD patterns of the ITO films deposited at various total gas pressures.

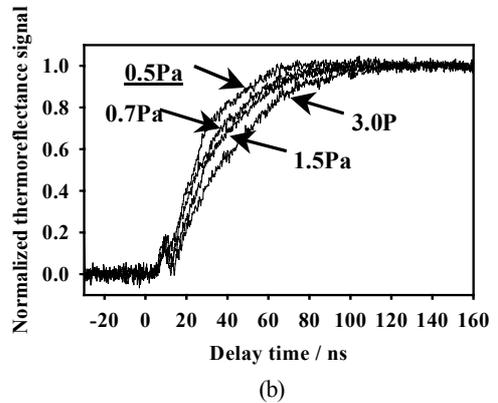
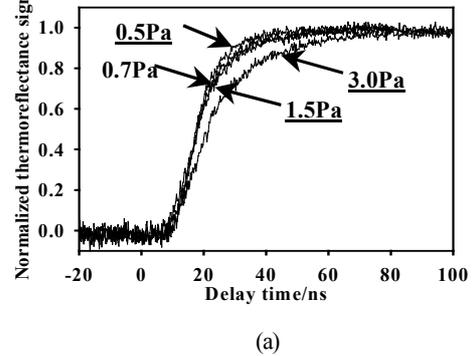


Figure 3 Nanosecond thermoreflectance signals of three layered thin films for (a) Mo(70nm)/ITO(200nm)/Mo(70nm) and (b) Mo(70nm)/ITO(300nm)/Mo(70nm).

$$A = \frac{(c_{\text{ITO}} + 4/3c_{\text{Mo}})\tau_{\text{Mo}} + (c_{\text{Mo}}^2/c_{\text{ITO}} + 1/6c_{\text{ITO}} + c_{\text{Mo}})\tau_{\text{ITO}}}{c_{\text{ITO}} + 2c_{\text{Mo}}} + \frac{2c_{\text{ITO}}c_{\text{Mo}} + 2c_{\text{Mo}}^2}{c_{\text{ITO}} + 2c_{\text{Mo}}} R \quad (1)$$

ただし、

$$\tau_{\text{ITO}} = \frac{d_{\text{ITO}}^2}{\kappa_{\text{ITO}}} \quad (2)$$

$$\tau_{\text{Mo}} = \frac{d_{\text{Mo}}^2}{\kappa_{\text{Mo}}} \quad (3)$$

ここで、下添え字はそれぞれ ITO 膜と Mo 膜の値であることを示しており、 d および κ は、それぞれ膜厚および熱拡散率である。また、 c は、単位体積当たりの比熱容量 C_p と膜厚 d をもちいて次式から計算できる。

$$c = C_p d \quad (4)$$

ITO と Mo の単位体積あたりの比熱容量は、それぞれ文献値^[9]である $2.62 \times 10^3 \text{ J/m}^3 \text{ K}$ および $2.53 \times 10^3 \text{ J/m}^3 \text{ K}$ を用いた。また、Mo 膜の熱拡散率は、同条件で作製した Mo 単層薄膜についてのピコ秒サーモフレクタンズ法^[7]による測定値 $2.44 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いた。本研究では、同じ全圧において、ITO 膜の膜厚が 200 nm と 300 nm である 2 種類の試料を用意している。したがって、両者における κ_{ITO} と κ_{Mo} および R の値がそれぞれ等しいと仮定することで、(1)式から ITO 膜の熱拡散率と ITO/Mo 界面の熱抵抗値を別々に求めることが可能である。

4.2 ITO 薄膜の構造と熱拡散率

Figure 5 に、ITO 薄膜の熱拡散率と界面熱抵抗の全圧依存性を示す。全圧の増加にともない熱拡散率は減少し、また、薄膜 X 線の XRD パターン (Figure 2) からは、ITO 薄膜の結晶性が低下する。したがって、全圧の増加により結晶性が乱されるため、フォノンの散乱が強くなることが熱拡散率の減少の原因と考えられる。また、全圧 1.5 Pa, 3.0 Pa に着目すると、XRD パターンにおいては、全てアモルファスであり構造の違いが区別できないが、熱拡散率からは、顕著な違いが見られることが分かる。一般的に、スパッタ法で成膜された薄膜の微細構造は、Thornton による融点で規格化された成膜時の基板温度 ($T_{\text{subst}}/T_{\text{melt}}$) と成膜ガス圧をパラメーターとするゾーンモデル^[8] (Figure 6) で説明することができる。In₂O₃-10wt%SnO₂ の融点は、約 1800K^[9] であり、 $T_{\text{subst}}/T_{\text{melt}}$ は、約 0.17 となる。これを Figure 6 に当てはめて考えると、全圧 0.5 Pa では、Zone T の構造に属し、ここでは、薄膜の密度が高く緻密な柱状構造をとることが知られている。また 0.7 Pa では、ちょうど Zone T と Zone 1 の境界にあたり、緻密な柱状構造が崩れ始める位置である。これは、薄膜 X 線における XRD 結果と一致する。また、全圧 1.5, 3.0 Pa では、Zone 1 と呼ばれる空隙や孔の多い密度の低い薄膜が形成される。Zone 1 では高い全圧のために、スパッタ粒子が Ar 分子と衝突する確率が高くなる。したがって衝突散乱を繰り返す事で、スパッタ粒子はエネルギーを損失し、基板上において十分な表面拡散を起こすことなく薄膜を形成する。また運動方向も不規則となるため、Figure 7 のように基板に対して斜めに入射する粒子が多くなり、これらは沈着後も表面拡散を起こすに十分なエネルギーを持たないため、突起部が

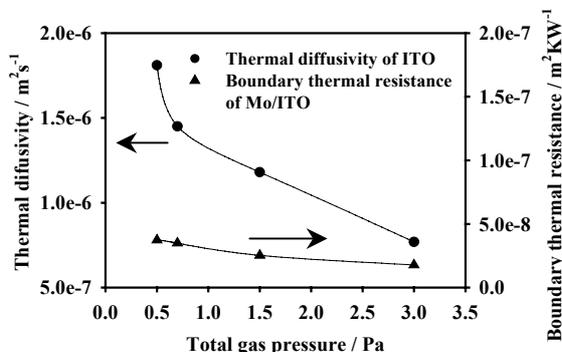


Figure 5 Thermal diffusivity of ITO thin film and boundary thermal resistance of Mo/ITO as a function of total gas pressure.

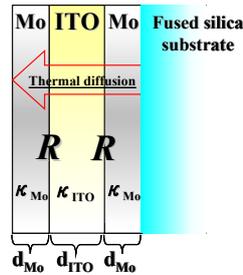


Figure 4 Schematic diagram of thermal diffusion across three layered film.

優先的に成長し、凹部は影となって成長しない。(斜影効果)このため高い全圧下では、空隙や孔の多い膜となりやすい。本研究においても、全圧の増加に伴い斜影効果の影響は強くなると考えられ、結果として ITO 薄膜中の空隙や孔などの欠陥が増加する。よって、結晶性の低下に加え、薄膜の微細構造の変化により、全圧の増加が ITO 薄膜の熱拡散率を減少させたと考えられる。

一方、界面熱抵抗においても、全圧の増加に伴い減少する傾向が見られた。こちらは、今後 SEM や TEM による断面観察を行い、原因を解明していく予定である。

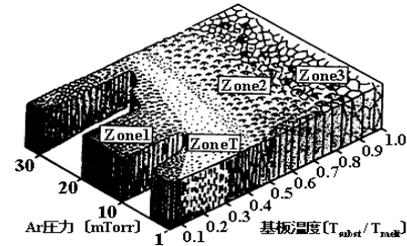


Figure 6 Thornton zone model

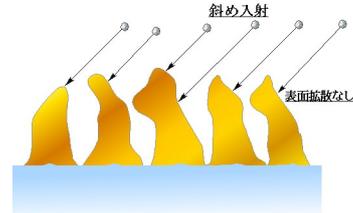


Figure 7 The model of the shadowing effect.

5. 結言

dc マグネトロンスパッタリング法によって、様々な全圧で、Mo/ITO/Mo の 3 層積層構造薄膜を作製し、ナノ秒サーモフレクタンズ法によって熱拡散率を算出した。ITO 薄膜の熱拡散率は、成膜時における全圧の増加にともない系統的に減少する。これは、全圧の増加により ITO 膜中の欠陥量が増加するために、フォノンの散乱が強くなるためであると考えられる。

NOMENCLATURE

θ	: Incident angle of X-ray diffraction, degree
d	: Film thickness, nm
c	: Heat capacity per unit area, $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$
C_p	: Heat capacity per unit volume, $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$
A	: Areal heat diffusion time, s
τ	: Heat diffusion time across thin film, s
κ	: Thermal diffusivity of thin film, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
π_{ITO}	: The value represented ITO film
π_{Mo}	: The value represented Mo film
R	: Boundary thermal resistance / $\text{m}^2 \text{KW}^{-1}$

REFERENCES

- [1] K.Tamano et al :The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, (The 51th Spring Meeting, 2004), 29a-ZA-6
- [2] T. Baba and N. Taketoshi, K. Hatori, K. Shinzato, S. Yagi, Y. Sato, Y. Shigesato, Proc. of 25th Jpn. Symp. on Thermophysical Prop., (Nagano, 2004) A322
- [3] T.Baba: Jpn. J. Thermophys. Prop., 7(1993) pp.14-19
- [4] T. Baba and N. Taketoshi, 21st Jpn. Symp. on Thermophysical. Prop., (Tokyo, 2000) pp.229-231
- [5] T. Baba, 23rd Jpn. Symp. on Thermophysical. Prop., (Tokyo, 2002) pp.341-343
- [6] サムソフ監修 最新酸化物便覧 物理化学的性質 日ソ通信社 (1978)
- [7] N. Taketoshi, T.Baba and A. Ono, Meas. Sci. Technol., 12 (2001) 2064-2073
- [8] J.A.Thornton and D.W.Hoffman : Thin Solid Films, 171,5 (1989)
- [9] 榎・まてりあ 34.3 (1995) pp. 344.