

## ヘテロエピタキシャル $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜における熱と電気の輸送特性

### THERMAL AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF HETEROEPITAXIAL $\text{In}_2\text{O}_3$ THIN FILMS

○中野綾香（青学大），竹歳尚之（産総研），山下雄一郎（産総研），八木貴志（産総研），  
賈軍軍（青学大），重里有三（青学大）

○Ayaka NAKANO\*, Naoyuki TAKETOSHI\*\*, Yuichiro YAMASHITA\*\*, Takashi YAGI\*\*,  
Junjun JIA\* and Yuzo SHIGESATO\*

\*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, 5-10-1, Fuchinobe, Chuo, Sagami-hara,  
Kanagawa 252-5258 Japan

\*\* National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
(AIST), Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, Japan  
Corresponding author: Naoyuki TAKETOSHI, E-mail: n-taketoshi@aist.go.jp

Indium oxide can be an n-type, highly degenerated, wide-gap semiconductor. In this study, electrical, and thermophysical properties of the heteroepitaxial  $\text{In}_2\text{O}_3$  films on YSZ single crystals and polycrystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$  films deposited on fused silica glass by sputtering were investigated in detail. Electrical properties (resistivity, free-carrier density, and Hall mobility) of the films were analyzed by the Hall-effect measurements in the van der Pauw geometry. Thermophysical properties of the films were analyzed by a pulsed light heating thermoreflectance technique. All the films show  $\theta/2\theta$  XRD peaks indicating the cubic bixbyite structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Pole figures revealed that the epitaxial relations were (001)  $\text{In}_2\text{O}_3$ ||[(001)YSZ, [100]  $\text{In}_2\text{O}_3$ ||[100]YSZ for the  $\text{In}_2\text{O}_3$ /YSZ(100) and (111)  $\text{In}_2\text{O}_3$ ||[(111)YSZ, [110]  $\text{In}_2\text{O}_3$ ||[110]YSZ for  $\text{In}_2\text{O}_3$ /YSZ(111), respectively. The thermal conductivity values of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  films were 2.3 to 3.1  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  and there was no significant difference among the values for poly- and heteroepitaxial  $\text{In}_2\text{O}_3$  films. These results are discussed with the comparison of the ones for Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) films.

## 1. 緒言

スズ添加酸化インジウム(ITO)は、高い可視光透過率と電気伝導率を持つワイドバンドギャップn型縮退半導体であり、液晶ディスプレイや有機ELなどの透明電極として用いられている。ITOが利用される電子デバイスは小型化に伴う高い熱密度環境での動作が課題となっており、精緻な熱設計を支える材料の熱物性値が求められている。

前報[1]では、スパッタ法により作製したヘテロエピタキシャルITO薄膜の熱伝導率は、6~8  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 程度であり、YSZ(111)基板上に成膜したITO薄膜、YSZ(100)基板上ITO薄膜、合成石英基板上ITO薄膜の順で大きかった。これは、ITO薄膜の熱伝導における結晶方位依存性を示唆する可能性があるものの、各試料の結晶性と熱伝導の散乱要因については詳細な議論が必要であると考えられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3$ は、格子定数が1.01 nmの立方晶ビックスパイト構造を有し、立方晶のイットリア安定化ジルコニア(YSZ; 格子定数: 0.51 nm)基板上にヘテロエピタキシャル成長することが知られている[2]。そこで、スズを添加していないヘテロエピタキシャル酸化インジウム $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、その熱物性値を測定することで熱伝導における散乱要因の解析を行った。

## 2. 実験

### 2.1 $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製

本研究で用いた $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜は全て $\text{In}_2\text{O}_3$ 酸化物ターゲットを用いたdcマグネトロンスパッタ法で作製した。成膜条件を表1に示す。成膜にあたり基板として、多結晶膜成長には合成石英ガラス( $\text{In}_2\text{O}_3$ /glass)を、エピタキシャル成長には単結晶YSZ(100)およびYSZ(111)基板( $\text{In}_2\text{O}_3$ /YSZ(100)、 $\text{In}_2\text{O}_3$ /YSZ(111))を用いた。

実験では基板上に $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜100 nmを堆積させた構造および電気特性評価用試料と、基板上に $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜100 nmの表面に反射膜としてMo薄膜100 nmを積層させた熱伝導率評価用試料を作製した。

Table 1 Deposition conditions for  $\text{In}_2\text{O}_3$  and Mo films.

Deposition method	dc magnetron sputtering	
Target	$\text{In}_2\text{O}_3$	Mo
Power	50 W	50 W
Total gas pressure	0.7 Pa	1.0 Pa
Sputtering gas	Ar	Ar
Substrate temperature, $T_s$	473 K, 573 K	473 K, 573 K
Nominal film thickness	100 nm	100 nm

## 2.2 構造解析および電気特性評価

薄膜の結晶構造解析は、 $\theta$ - $2\theta$ 法によるX線回折測定 (XRD-6000, SHIMADZU)および極点図測定 (X'Pert PRO MRD, PANalytical)により行った。電気特性(比抵抗  $\rho$ , 移動度  $\mu$ , キャリア密度  $n$ )の評価はホール効果測定装置 (HL-5500PC, BIORAD)を用いた。

## 2.3 熱伝導率解析

熱伝導率解析には、表面加熱・表面測温型ピコ秒パルス光加熱サーモフレクタンス装置[3]を用いた。本手法は加熱パルス光と測温パルス光を試料の表面に照射し、加熱パルス光に対する測温パルス光の試料への到達時間(遅延時間)を変化させ、パルス加熱後の薄膜表面の温度応答を観測した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 結晶構造解析

図1に $\text{In}_2\text{O}_3/\text{glass}$ の $\theta$ - $2\theta$ 法によるX線回折パターンを示す。いずれの試料でも $\text{In}_2\text{O}_3$ に起因するピークが見られ、ランダムな配向をしていることを確認した。また、図2には $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(100)$ および $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ の $\theta$ - $2\theta$ 法によるX線回折パターンおよび極点図を示す。極点図は、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(100)$ においては面内の $\text{In}_2\text{O}_3$  (222)面、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ においては面内の $\text{In}_2\text{O}_3$ (400)面のピークの強度分布を調べた。それぞれ、4回対称および3回対称のピークが得られ、 $\text{In}_2\text{O}_3$ が $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(100)$ では(001) $\text{In}_2\text{O}_3\parallel(001)\text{YSZ}$ ,  $[100]\text{In}_2\text{O}_3\parallel[100]\text{YSZ}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ では(111) $\text{In}_2\text{O}_3\parallel(111)\text{YSZ}$ ,  $[110]\text{In}_2\text{O}_3\parallel[110]\text{YSZ}$ の関係でエピタキシャル成長していることが確認できる。

### 3.2 電気特性

表2に、様々な基板温度( $T_s$ )で作製した $\text{In}_2\text{O}_3/\text{glass}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(100)$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ の電気特性を示す。基板温度573 Kのときは、一部電気特性の測定を行うことができなかった。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜におけるキャリアは酸素空孔のみであり、エピタキシャル膜では結晶性が高くなり、酸素空孔が減少したことで比抵抗が増大し、ホール効果測定を行えなかったと考えられる。基板温度473 Kのときは、エピタキシャル膜でもホール効果測定を行うことができ、多結晶膜とヘテロエピタキシャル膜で電気特性に大きな違いはなかった。

Table 2 Electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films.

Sample	$T_s$ , K	$\rho$ , $\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$	$\mu$ , $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$n$ , $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{glass}$	573	6.6	28	0.33
	473	2.5	26	0.98
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(100)$	573	Unmeasurable.		
	473	1.9	19	2.0
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$	573	99	2.5	0.37
	473	2.3	32	0.86

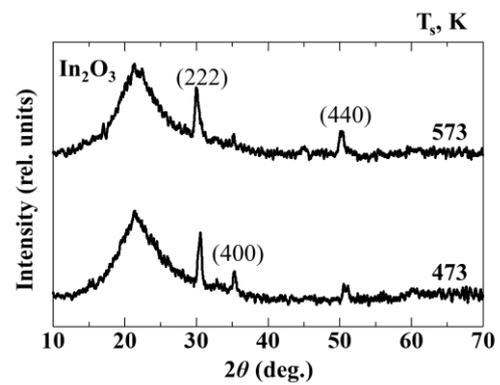


Figure 1 X-ray diffraction patterns for  $\text{In}_2\text{O}_3$  film grown on fused silica glass.

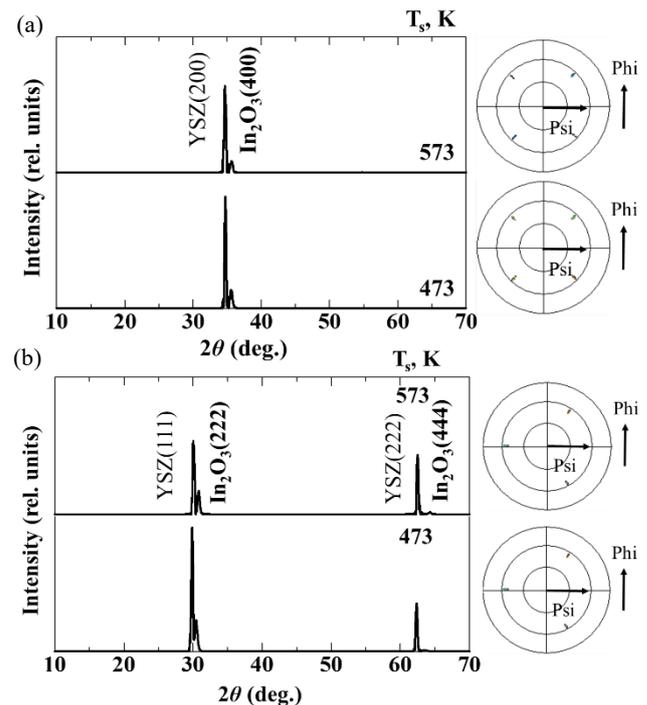


Figure 2 X-ray diffraction patterns and pole figures for  $\text{In}_2\text{O}_3$  film grown on (a) YSZ(100), and (b) YSZ(111).

### 3.3 熱伝導率の測定

図3に各基板上に作製した $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜の加熱一測温パルス光間の遅延時間に対するサーモフレクタンス信号(位相値)を示す。

サーモフレクタンス信号の解析には、既報の位相信号モデル[4]を使用した。解析において、 $\text{Mo}$ の熱拡散率は合成石英ガラス基板上に表1の条件で $\text{Mo}$ のみを堆積させた $\text{Mo}$ 単層膜の裏面加熱・表面測温型ピコ秒サーモフレクタンス法[3]によって測定した値( $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )を、 $\text{Mo}$ および $\text{In}_2\text{O}_3$ の膜厚は実測値を用い、 $\text{Mo}$ および $\text{In}_2\text{O}_3$ の体積比熱容量はそれぞれ、 $2.52 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $2.58 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ とした。基板と $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜との間の界面熱抵抗は、過去の報告値から上限を $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ とした。基板の熱浸透率は、合成石英ガラス基板は $1450 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-0.5} \text{ K}^{-1}$ として解析し、単結晶YSZ基板の熱浸透率は探索パラメータとして解析した。これらの条件から信

号を最もよく再現するIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の熱拡散率を探索した。

表3に解析したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の熱拡散率( $\kappa$ )と体積比熱容量から算出した熱伝導率( $\lambda$ )を示す。熱伝導率は2.3~3.1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>をとり、同条件で成膜した多結晶膜とエピタキシャル膜で熱伝導率の値に大きな差は見られなかった。

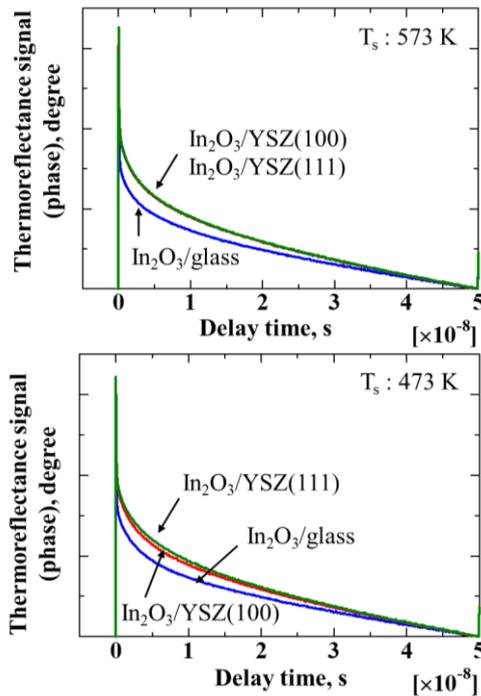


Figure 3 Thermoreflectance signal (phase) of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films.

Table 3 Thermal diffusivity( $\kappa$ ) and thermal conductivity( $\lambda$ ) of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.

Sample	T <sub>s</sub> , K	$\kappa$ , ×10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$\lambda$ , W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /glass	573	1.2	3.1
	473	1.0	2.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ(100)	573	1.1	2.8
	473	1.0	2.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YSZ(111)	573	1.1	2.8
	473	0.9	2.3

図4にはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の電気伝導率と熱伝導率の関係をプロットした。図にはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜と同条件で成膜した多結晶およびエピタキシャルITO薄膜の結果もプロットした。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびITOは縮退半導体であるため、熱伝導には、自由電子による寄与とフォノンによる寄与が考えられる。金属の自由電子による熱伝導率( $\lambda_{el}$ )を見積もるWiedemann-Frantz則を用い、測定して求めた熱伝導率から $\lambda_{el}$ を引いた差をフォノンによる熱伝導の寄与分と仮定した。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜およびITO薄膜の熱伝導率は基板温度が増加するにしたがい、ともに増加した。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においては、フォノンによる熱伝導に対するSnのドーピングによる影響は明確には見えない。一方で、TiO<sub>2</sub>へのNbドーブ[5]やZnOへのAlドーブ[6]では、ドーピングによるフォノンの散乱の効果が大きいことが報告されている。これらの違いの理由として、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピクスパイト格子は単位胞に80個の原子を含

む比較的複雑な格子であること、Inと置換するSnとの質量差が小さいことが考えられる。

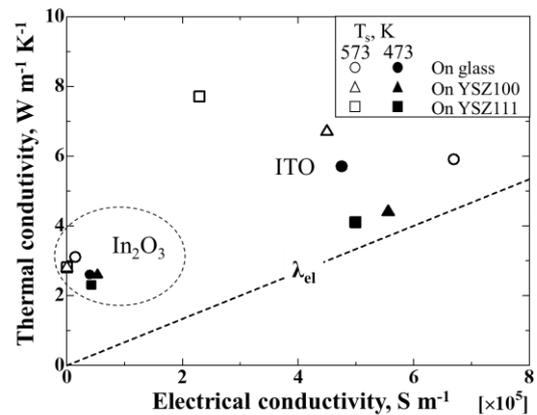


Figure 4 Thermal conductivity vs electrical conductivity for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ITO films.

#### 4. 結言

本研究では、dcマグネトロンスパッタ法により多結晶およびエピタキシャルIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を作製し、結晶構造、電気特性および熱物性について調べた。結晶構造解析より、合成石英ガラス基板には多結晶In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜が、単結晶YSZ(100)およびYSZ(111)基板にはそれぞれIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ(100)では(001) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>||[001]YSZ、[100] In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>||[100]YSZ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ(111)では(111) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>||[111]YSZ、[110] In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>||[110]YSZの関係でエピタキシャル成長していることを確認した。電気特性では、基板温度573 Kにおいてはエピタキシャル膜では結晶性が高く、キャリアである酸素空孔が減少したことで比抵抗が増大したが、基板温度473 Kでは多結晶膜とエピタキシャル膜で大きな差は見られなかった。また、各In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の熱伝導率は2.3~3.1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>をとり、いずれのサンプルも基板温度が増加すると熱伝導率は増加した。

#### REFERENCES

- [1] A. Nakano, N. Taketoshi, Y. Yamashita, T. Yagi, J. Jia, Y. Shigesato, Proc. 38th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2017), A122.
- [2] N. Taga, M. Maekawa, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kamei, T. E. Haynes, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998) Pt.1, No. 12A.
- [3] Japan society of thermophysical properties, "Thermophysical Properties Handbook", Tokyo, (2008), 685-686.
- [4] T. Yagi, K. Kobayashi, Proc. 35th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2014), B102.
- [5] C. Tasaki, N. Oka, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, T. Kamiyama, S. Nakamura, Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51(2012)
- [6] K. Honda, Y. Yamashita, J. Jia, T. Yagi, S. Nakamura, N. Taketoshi, Y. Shigesato, Proc. 37th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2016), A133.