



## 透明導電膜の偏光解析法による評価

田澤 真人・吉村 和記・種村 栄

名古屋工業技術試験所 〒462 名古屋市北区平手町 1-1

(1989年8月11日受理)

### Evaluation of Transparent Conductive Films by Spectro-Ellipsometry

Masato TAZAWA, Kazuki YOSHIMURA and Sakae TANEMURA

Government Industrial Research Institute, Nagoya

To investigate optical properties of transparent conductive films (ITO,  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ), we measured the ratio of the complex reflection coefficients by spectroscopic ellipsometer in the visible region (350~700 nm) as well as reflectance and transmittance. The measured reflectance and transmittance data were well interpreted by Drude's theory. The spectroellipsometric data could not be interpreted with three-phases model (air/conductive film/glass) but four-phases model (air/rough surface layer/conductive film/glass) and the effective medium theory. This confirmed the existence of other top layer by means of the ellipsometry.

### 1. まえがき

太陽エネルギー利用技術の研究開発に関連した調光窓材料の研究において、エレクトロクロミック材料の研究が活発に行われているが、そのデバイス化を考える際に必要となる、透明導電膜の光学的特性を的確に把握することも性能向上の点から重要である。ここでは、酸化インジウムスズ膜 (ITO 膜) および、スズをドープした酸化スズ膜 ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$  膜) に注目した。これらの材料はすでに熱線反射フィルター<sup>1)</sup>、太陽熱利用のための選択透過膜<sup>2)</sup>、さらに熱管理用低放射率膜としての応用に関する研究も活発に行われている。

また、その表面の構造も電子顕微鏡像などによって観察されているが、ここではその粗表面を分光エリプソメータを用いて評価することができたので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

用いた試料は、ソーダライムガラス上の ITO 膜、 $\text{SnO}_2 : \text{F}$  膜であり、ITO 膜はフルウチ化学社製、 $\text{SnO}_2$  膜は米国 Ford 社製である。両試料とも、アセトン中で超音波洗浄を行った。

また、試料表面の粗さやピットを調べる目的で SEM

像観察を行った、その写真を Fig. 1(a), (b) に示す。この写真によって両試料について粗表面層の厚さと緻密な透明導電膜の層の厚さを見積もった。その値は ITO 膜の場合、粗表面層が 50 nm、均一膜の厚さが約 200 nm で、 $\text{SnO}_2 : \text{F}$  膜の場合、それぞれ約 30 nm と約 200 nm であった。

#### 2.2 測定

はじめに分光反射率および分光透過率の測定を行った。使用した分光光度計は日立製作所製 U-3400 であり、測定波長領域は 200~2000 nm、入射角は測定を容易にするために 12°とした。Fig. 2(a), (b) の実線に測定した反射・透過スペクトルを 350~2000 nm の範囲で示す。両者とも可視領域で透過率が高く、赤外域で反射率が高いといったよく知られた選択透過性を示している。また、Fig. 2 に示した波長領域より短い波長では透過率が急激に落ちているが、これは、ITO や  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  が半導体であるため、この領域でバンド間遷移に基づく吸収が起こっているためである。

エリプソメトリはルドルフ社製 S 2000 型自動分光エリプソメータを用い、測定波長領域は 350~700 nm、入射角は 70°で測定を行った。S 2000 型自動分光エリプソメータは回転偏光子型であり、反射光の p 成分と s 成分との相対位相差 ( $\Delta$ ) の正負を明確にしたり、ポアン

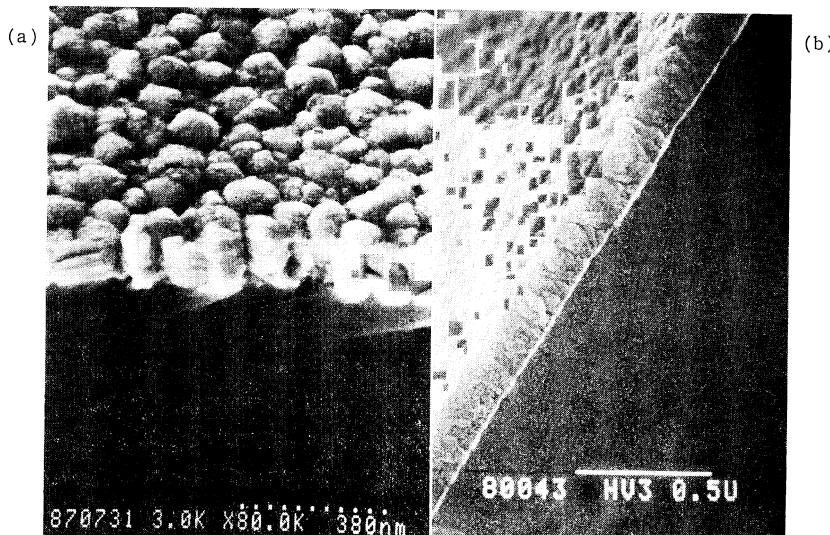


Fig. 1 SEM images of glass supported ITO film (a) and SnO<sub>2</sub>: F film (b).

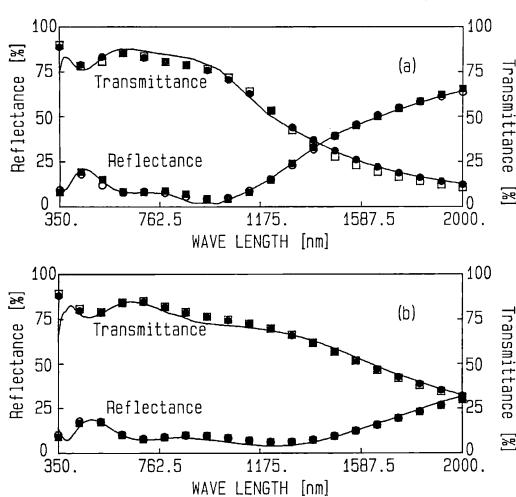


Fig. 2 Reflectance and transmittance of glass supported ITO film (a) and SnO<sub>2</sub>: F film (b). Solid lines: Measured data. ○: Calculated reflectance (single layer model), ●: Calculated transmittance (single layer model), □: Calculated reflectance (double layer model), ■: Calculated transmittance (double layer model).

カレ球の赤道付近での測定誤差を低減するために検光子と検出器の間にコンペンセータを必要に応じて自動的に挿入することができる。Fig. 3(a), (b)の実線に測定した橙円偏光パラメータ ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) を示す。なお、ガラスの裏面からの反射光の影響を除くために、試料の裏面にBK-7 ガラスのウェッジ基板を屈折率 1.53 のレンズ用接着剤を用いて装着した。ソーダライムガラス<sup>4)</sup>と

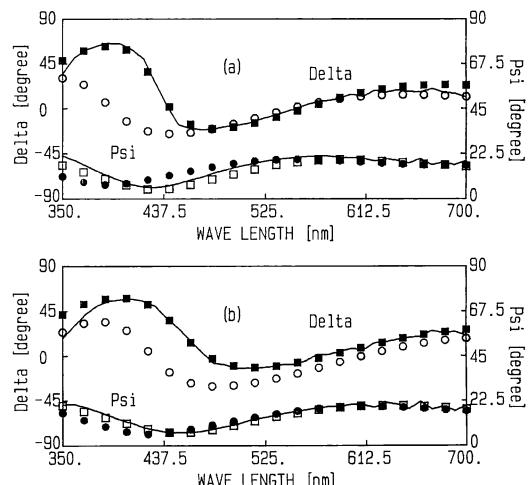


Fig. 3 Delta and psi of glass supported ITO film (a) and SnO<sub>2</sub>: F film (b). Solid lines: Measured data. ○: Calculated delta (single layer model), ●: Calculated psi (single layer model), □: Calculated delta (double layer model), ■: Calculated psi (double layer model).

BK-7 ガラスの屈折率は測定波長領域では 0.5% 程度の誤差で等しく、470 nm 付近では接着剤の屈折率 1.53 に等しい。したがって、接着剤とガラスの界面での反射も屈折率の差の最も大きい 700 nm でも 0.2% 程度であり、この程度の誤差は以下の解析では問題にならない。したがって、測定値の解析の際にはガラス裏面からの反射光の影響は無視する。

### 3. 解析と結果

始めに測定された反射率、透過率の解析にドルーデの理論が適用可能であること<sup>3)</sup>を述べ、さらに、エリプソメータによって得られた測定値についても同様にドルーデの式に従って解析し、エリプソメトリがフォトメトリに比べて表面に敏感であるため、ITO 膜、SnO<sub>2</sub>: F 膜についてもその表面状態の調査が可能であること<sup>6)</sup>を示す。

#### 3.1 ドルーデの式の適用

ドルーデの式、

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \\ \varepsilon_1 &= \varepsilon_c - E_p^2/(E^2 + E_c^2) \\ \varepsilon_2 &= E_c E_p^2 / \{E(E^2 + E_c^2)\}\end{aligned}$$

を用いて試料の誘電率 ( $\varepsilon$ ) を決定しようとする場合、 $E$  は入射光のエネルギーであるので、決定すべきパラメータはプラズマエネルギー  $E_p$ 、緩和エネルギー  $E_c$ 、振動数無限大での誘電率  $\varepsilon_c$  の三つである。

これらのパラメータに膜厚 ( $T$ ) を加え、Fig. 2 の波長領域 400 nm から 2000 nm における測定曲線に最も一致する反射率および透過率を与えるパラメータの組をコンピュータを用いて最小二乗法で探索した。この波長領域ではバンド間遷移が無視でき、そのため  $\varepsilon_c$  は実数でかつ一定とすることができます。この計算ではまず、仮定したパラメータから、空気/酸化物導電膜の境界および酸化物導電膜/下地ガラスの境界での反射係数と透過係数をドルーデの式とフレネル係数から求め、次に Abeles の特性行列を用いた方法に従って、膜全体のコヒーレントな干渉を考慮したエネルギー反射率・透過率を求めた。さらに下地のガラス基板/空気の境界によるインコヒーレントな影響を考慮し、Elizalde ら<sup>5)</sup>に従って、試料全体の反射率と透過率を計算した。この計算値と測定値とを比較し、必要であればパラメータを補正し再計算した。その結果、ITO 膜については、 $E_p$ 、 $E_c$ 、 $\varepsilon_c$ 、 $T$  はそれぞれ、1.94 eV、0.15 eV、3.97、および 178.2 nm、SnO<sub>2</sub>: F 膜については、1.48 eV、0.22 eV、4.01、および 188.8 nm が最適値として得られた。これらのパラメータの値を用いて計算した反射率および透過率の値を Fig. 2 の丸印で示す。この図から、ITO 膜と SnO<sub>2</sub>: F 膜の光学的性質はドルーデの式でよく表されることがわかる。ただし、短波長域での透過率のずれは先に述べた半導体の基礎吸収によるものであり、この際その領域での不一致についてはこれ以上立ち入らない。

#### 3.2 楕円偏光パラメータの解析

前節で ITO 膜と SnO<sub>2</sub>: F 膜の光学的特性の解析にドルーデの理論が十分適用できることを示した。このことは誘電関数の関数形がドルーデの式で表現できることを示している。したがって、透過率・反射率の解析と同様に、エリプソメータによる測定値の解析にもドルーデの式を適用する。しかしながら  $A$ 、 $\Psi$  のほうは、透過・反射スペクトルよりも表面に関する多くの情報をもっていることはよく知られており、そのため、この測定値の解析によって試料の表面についての新たな知見が期待される。ここでは、まず最も簡単なモデルとして、前節での反射率・透過率の解析で仮定したモデルと同様に空気/透明導電膜/ガラスといった三つの相を含むモデル（単層モデル）をまず採用する。前節で求めたドルーデの理論における三つのパラメータおよび膜厚を用いて、 $A$ 、 $\Psi$  を計算し、測定値と比較した。その結果を Fig. 3 の丸印に示す。計算値と測定値は大きくずれており、単層モデルでは不十分であること等が示唆される。

そこで、SEM 像写真で確認した粗表面層を考慮し、空気/粗表面層/透明導電膜/ガラスといった四つの相を含むモデル（2 層モデル）を仮定した。この 2 層モデルを使って計算するには、新しく導入した表面層の誘電率を知ることが必要であるが、この層は空気との混合層であるとみなし、均質媒質理論を用い、透明導電膜の誘電率をもとにして決めるにした。均質媒質理論を使った 2 層モデルでは、単層モデルのときの四つのパラメータに加えて、粗表面層の厚さ ( $T_s$ )、粗表面層における ITO もしくは SnO<sub>2</sub>: F の充填率 ( $F$ ) の二つを新たに考慮しなければならない。

ただし、均質媒質理論が適用可能であるためには、2 成分の混在による不均一性が、入射光の波長に比べて十分小さいことが必要であるが、この場合には SEM 写真でも見られるように粗表面層の粒子径は約 50 nm 程度であり、測定波長に比べて十分小さく、均質媒質理論が適用可能であることがわかる。なお、均質媒質理論として、Maxwell-Garnett の式と Bruggeman の式を用いたが、ここでは計算結果にほとんど違いが見られなかった。

合計六つのパラメータを決定するにあたり、計算値が透過率、反射率、 $A$ 、および  $\Psi$  の測定値と一致するように、最小二乗法を適用した。すなわち、まずドルーデの式におけるパラメータを仮定し、ITO および SnO<sub>2</sub>: F の誘電率を求める、次に粗表面層の充填率を仮定し、均質媒質理論によって粗表面層の誘電率を求めた。さらに粗

表面層、緻密な層の膜厚を仮定し、単層モデルを用いたときと同様に、反射率、透過率、 $A$ 、および $\Psi$ を計算し、測定値と比較し、必要であればパラメータを補正し再計算した。ただし、ITO膜の場合にはパラメータを六つにして計算すると収束に非常に時間がかかるために、粗表面層の厚さはSEM像で観察した50 nmとした。その結果得られた最適の場合をFig. 2、3の四角印に示す。このとき得られた最適のパラメータはITO膜では、 $E_p$ 、 $E_c$ 、 $\epsilon_c$ 、 $T$ 、 $F$ 、 $T_s$ はそれぞれ、2.05 eV、0.13 eV、4.41、177.0 nm、0.058、および50.0 nm、SnO<sub>2</sub>:F膜では、1.50 eV、0.21 eV、4.09、184.7 nm、0.187、および27.8 nmであった。ドルーデの式に現れるパラメータ $E_p$ 、 $E_c$ 、 $\epsilon_c$ は単層モデルでも2層モデルでもそれほど大きな変化はなく、 $A$ 、 $\Psi$ の実験値と計算値とのずれは粗表面層を考慮するだけでほとんどなくすことができる。このことは膜中のわずかな屈折率の差による界面の存在が $A$ と $\Psi$ に大きく影響を与えており、エリプソメトリの表面に対する感度が高いことを示している。この方法で得られた粗表面層の厚さはSnO<sub>2</sub>:F膜では、SEM像で観察した結果とよく一致している。また、単層モデルでは分光光度計の測定値と分光エリプソメータの測定値を同時に満足するようなパラメータを決めることが不可能であった。

なお、単層モデルではエリプソメータからのデータを説明できない理由の一つとして、透明導電膜中に無視できない程度のポイドが存在し、そのためドルーデ理論が適用できないと考えることもできる。そこで、膜中にポイドを仮定し、単層モデルを用いて分光光度計およびエリプソメータからのデータを説明するために単層モデルで均質媒質理論を用い、最小二乗法を行った。ポイドの密度は均質媒質理論における充填率で表現されるために

最小二乗法で決定すべきパラメータとした。しかしながら、分光光度計、分光エリプソメータの測定データとともに満足するパラメータを見いだすことはできなかった。このことは、酸化物透明導電膜が十分凝縮しており、ポイドの存在を無視しても良いことを意味している。また、SEMで観測された膜の断面も十分緻密であり、ここに述べたことは確認される。

#### 4. まとめ

代表的な透明導電膜について、分光光度計および分光エリプソメータを用いて光学的性質の評価を行った。その結果、分光光度計では明確に検出できない粗表面層の存在を分光エリプソメータによって確認することができた。このことはエリプソメトリの表面に対する感度の高さが透明導電膜に対しても有効であることを示しており、光学素子の詳細な評価のためにエリプソメータによる測定が不可欠であることを示唆する。

#### 文 献

- 1) E. Kauer: "Generating light with selective thermal radiators," Philips Tech. Rev., **26** (1965) 33-47.
- 2) 吉田貞史、篠木藤敏、大畑 豊: "スパッタリングによるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を用いた選択透過膜", 電子技術総合研究所彙報, **44** (1980) 88-97.
- 3) 篠木藤敏、吉田貞史、大畑 豊: "高周波反応性スパッタリングによるSn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の光学的性質", 電子技術総合研究所彙報, **44** (1980) 109-114.
- 4) M. Rubin: "Optical properties of soda lime silica glasses," Solar Energy Mater., **12** (1985) 275-288.
- 5) E. Elizalde and F. Rueda: "On the determination of the optical constants  $n(\lambda)$  and  $\alpha(\lambda)$  of thin supported films," Thin Solid Films, **122** (1984) 45-57.
- 6) D. E. Aspnes and J. B. Theeten: "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry," Phys. Rev. B, **20** (1979) 3292-3302.