

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05339

研究課題名(和文) 高移動度透明導電膜の材料設計

研究課題名(英文) Material Design of High Mobility Transparent Conductive Films

研究代表者

鯉田 崇 (Koida, Takashi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長

研究者番号：70415678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高移動度透明電極の作製指針を得るため、酸化インジウム半導体のドーピング現象について研究した。添加した不純物の種類により電子濃度と移動度の挙動は変化し、各種評価装置を用いてその要因を解明した。特に、CeとHを共添加した薄膜は、一般的なITO薄膜よりも顕著に高い移動度を実現する。その要因は、電子の有効質量が軽いことではなく、電子の散乱が効果的に抑制されていることが判明した。Ceは酸素との解離エネルギーが高く酸素空孔の生成を抑制し、またInとのイオン半径の近さによりCe添加による格子歪も抑制され、さらにCe 4f準位がフェルミエネルギーより高く自由電子との相互作用も抑制されると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は、透明性と高い導電性を兼ね備えた材料の開発に新たな視点を与え、エネルギー変換デバイスの性能向上に寄与する。また、一般的なホール測定に加え、赤外分光、昇温脱離分析、硬X線電子分光法により、電子の有効質量、キャリア濃度、緩和時間、欠陥状態、そして電子状態を調べる詳細な物性解析手法の確立により、材料設計への効果的なアプローチが可能となる。

研究成果の概要(英文)：Doping phenomena were studied in indium oxide semiconductors to obtain guidelines for the creation of high-mobility transparent electrodes. Experimental results showed that thin films with high mobility were obtained depending on the impurity added, and various characterization tools were used to elucidate the factors responsible for the different mobility levels. In particular, thin films co-doped with Ce and H achieve significantly higher mobility than ITO thin films commonly used in the market. The reason for this is found to be not the small effective mass of electrons, but the effective suppression of electron scattering: Ce has a high dissociation energy with oxygen and suppresses the formation of oxygen vacancies, the lattice distortion caused by Ce addition is also suppressed due to the close ionic radius with In, and the Ce 4f level is higher than the Fermi energy, which is thought to suppress the interaction with free electrons.

研究分野：酸化物エレクトロニクス、太陽電池

キーワード：酸化物半導体 透明導電膜 酸化インジウム 移動度 ドーピング 遷移金属 水素 固相成長

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

透明導電膜は、ディスプレイや太陽電池など、主に可視領域(400–800 nm)の光電子デバイスの窓電極として広く使用されている。従来の透明導電膜よりも電子移動度が高い新しい透明導電膜は、導電性を向上させるだけでなく、自由キャリア吸収を低減させ、近赤外領域(800–1700 nm)に応答するデバイスを開発することが可能である。現在、最も一般的に使用されている透明導電膜は、13族(IIIA)元素のインジウム(In)のサイトを14族(IVA)元素のスズ(Sn)に置換してn型ドーピングした $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)である。しかし、スズの5s軌道はインジウムの5s軌道と強く混成するため、伝導帯(CBM)下端付近のバンド分散が変化し、電子の有効質量が増加する。移動度は電子の電荷×緩和時間/有効質量で表されるため、有効質量の増加により移動度が低下する。一方、最近、スズの代わりにさまざまな遷移金属(TM:チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、セリウム)や水素(H)をドーピングした In_2O_3 が報告され、ITOよりも高い移動度を示す。これらの不純物は In_2O_3 の伝導帯にドナー準位を形成し、遷移金属のdまたはf軌道とInの5s軌道との相互作用が小さいため、キャリアをドーピングしても有効質量が小さくなると考えられている。しかし、実験で得られたガラス基板上の多結晶薄膜の輸送特性は、製造方法や製造条件によって大きく異なるため、ITOに代わる新材料の実用化には至っていない。これは、添加する不純物元素や材料に適した薄膜製造方法が確立されていないため、製造条件が異なると様々な結晶欠陥が発生し、その結果ITOと比べ有意な違いがはっきりと認知されていないことが主な原因であると考えられる。また、電子の有効質量に関する報告例は極めて限られており、ITOと比較して優位な差があるかどうか不明である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化物半導体のn型ドーピングにおいて、共鳴状態を利用した高移動度を実現するために、ホスト材料の伝導帯内にドナー準位を形成する不純物ドーピングを検証することである。具体的には、作製中に酸素の化学ポテンシャルを系統的に変化させて $\text{In}_2\text{O}_3:\text{TM}$ (遷移金属)または $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ (水素)薄膜を作製し、 In_2O_3 半導体に電子の有効質量を増やさずに遷移金属のdまたはf電子、または水素原子の1s電子を添加してキャリアドーピングが実現できるかどうかを検証する。

3. 研究の方法

(1) 薄膜作製

本研究では、以下の方法で In_2O_3 薄膜を作製し、評価を行った。まず、非加熱状態で非晶質薄膜を形成し、その後、窒素雰囲気中でのポストアニール処理(250°C)により固相結晶化した。非晶質薄膜の形成は、酸素分圧を制御することで酸素欠乏状態から酸素過剰状態まで変化させることのできる直流アーク放電を用いたイオンプレーティング(反応性プラズマ堆積(RPD)法)と、一般的なマグネトロンスパッタリング(MS)法により行った。非晶質薄膜には、イオン衝撃等により形成される各種欠陥も生成されていると考えるが、固相結晶化工程では、そのような欠陥は緩和し消失すると考えられる。そのため、固相結晶化した薄膜の物性(結晶性、電気光学特性)は、薄膜中のIn/O比と非晶質薄膜形成時に添加する不純物の種類や量に起因すると考えられる。本研究では、価電子が5sのSn、4dと5dの電子を持つ遷移金属(TM:Zr、Mo、W、Ce)、1s軌道を持つ水素(H)を不純物として選択した。RPD法は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce,H}$ (CeO_2 : 1, 2, 3, wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W,H}$ (WO_3 : 1 wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn,H}$ (SnO_2 : 1, 3, 5, wt.%)の薄膜に適用した。MS法は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce,H}$ (CeO_2 : 0.5, 1, 2, wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr,H}$ (ZrO_2 : 1 wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga,Ti,Zr,H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn,H}$ (SnO_2 : 1, 2, 5, wt.%)の薄膜に適用した。

(2) 薄膜評価

薄膜の電気光学特性評価には、主にホール測定装置と分光エリプソメトリー装置を使用した。ホール測定では電氣的移動度と電子濃度を測定し、赤外領域の誘電関数解析から光学的移動度、電子の有効質量、緩和時間を算出した。また、薄膜中の水素量、In/O比、水素由来の欠陥の状態を温度上昇脱離分析で調べ、硬X線電子分光で電子構造を評価した。

4. 研究成果

水蒸気分圧は製造方法ごとに、酸素分圧は薄膜形成法と原料ごとに最適化した。図1に、MS法とRPD法で形成した薄膜の電気特性結果を示す。図中の直線で結ばれたプロットは、同じ焼結原料を使用し、成膜時の酸素分圧を変化させている。最適な酸素分圧で形成された薄膜の結果から、以下のことが明らかになった。(1) MS法とRPD法の両方で形成した固相結晶化(spc-) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce,H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn,H}$ 薄膜は、薄膜形成法によらず同等の電気特性を示す。(2) spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce,H}$ の移動度は約 $150\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr,H}$ と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{W,H}$ とspc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga,Ti,Zr,H}$ は $100\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn,H}$ (SnO_2 : 1 wt.%)は約 $70\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示す。非晶質薄膜の成膜時にIn、O、Me、Hの組成を制御することの重要性と、Ce、Zr、W、Ga-Ti-Zr

の共添加により、Sn よりも高い移動度を示し、特に Ce は非常に優れていることがわかる。

移動度の変化に寄与する添加不純物の要因を明らかにするため、硬 X 線を用いた光電子分光法 (HAXPES)、ホール測定、分光エリプソメトリーによる電子移動度、有効質量、緩和時間、電子構造を評価した。図 2 に、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W,H}$ (WO_3 : 1 wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ce,H}$ (CeO_2 : 1, 2 wt.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn,H}$ (SnO_2 : 1 wt.%) 薄膜の価電子帯付近の HAXPES スペクトルを示す。いずれの薄膜も電子濃度は約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と同程度である。W ドープ薄膜では、伝導帯の下端より下に W d 軌道に由来する準位が観測され、Ce ドープ膜では、ギャップ内に Ce f 軌道に由来する準位は観測されなかった。これらの結果は、W、Ce、Zr をドープした In_2O_3 において、W の d 軌道由来準位は伝導帯の下端より下に形成され、Ce f と Zr の d 軌道由来準位は伝導帯内に形成されるとする第一原理計算と一致する。図 3 に、図 1 に示した薄膜に対して分光エリプソメトリー測定を行い、(a) 光学的移動度、(b) 電子の有効質量、(c) 電子緩和時間を光学的電子濃度に対してプロットした結果を示す。図 3(a) の全体的な傾向として、電子濃度の増加に伴い移動度が低下しているが、これは図 3(b)、(c) から明らかのように、電子の有効質量が増加し、緩和時間が減少することに起因している。これらの結果は、伝導帯下端付近のバンド分散の非放物線性とイオン化した不純物散乱を反映している。しかし、キャリア濃度を $1-4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に制限すると、移動度は金属不純物の種類と酸素の化学量論組成に強く依存し、緩和時間も同様の变化を示すが、有効質量は変化しない。したがって、前述の不純物添加による移動度の差は、緩和時間によるものであることがわかる。

緩和時間を決定する散乱要因には、多結晶構造による粒界による散乱と粒内の散乱があるが、光学的移動度と電氣的移動度の関係から、固相結晶化薄膜では粒界散乱は無視できるほど小さいことがわかった。一方、室温で高い移動度を示す $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ や $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ce,H}$ 薄膜では移動度の温度依存性が顕著であり、これらの薄膜では格子散乱が他の薄膜に比べて移動度に強く影響していることがわかった。つまり、これらの薄膜では、不純物散乱は著しく抑制されている。特に、Ce は他の金属不純物よりも酸素との解離エネルギーが高いため、酸素空孔の形成が抑制され、In とイオン半径が近いこと、格子の歪みが抑制されている。さらに、Ce の f 準位はフェルミエネルギーよりも高いため、自由電子との相互作用が抑制されると考えられる。

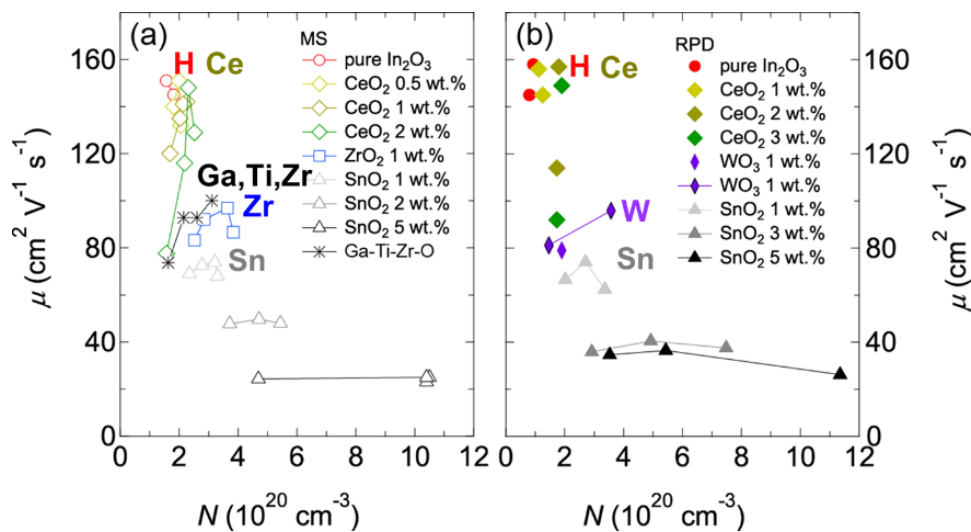


図 1 (a)マグネトロンスパッタ (MS) 法および(b)反応性プラズマ堆積 (RPD) 法で作製した固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ および $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Me,H}$ 薄膜の電子濃度 (N) と移動度 (μ) の関係

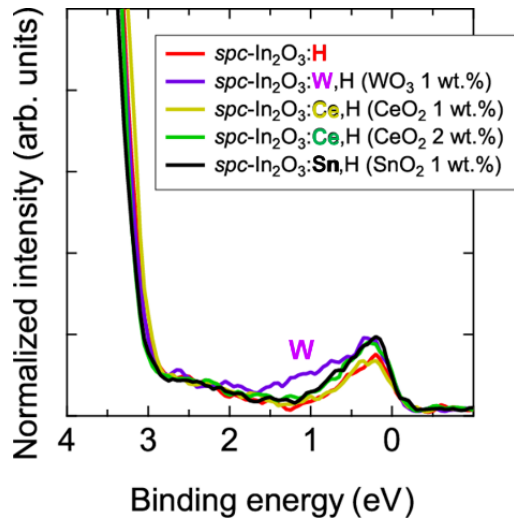


図2 固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ および $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Me,H}$ (Me: W, Ce, Sn) 薄膜の価電子帯近傍の HAXPES スペクトル

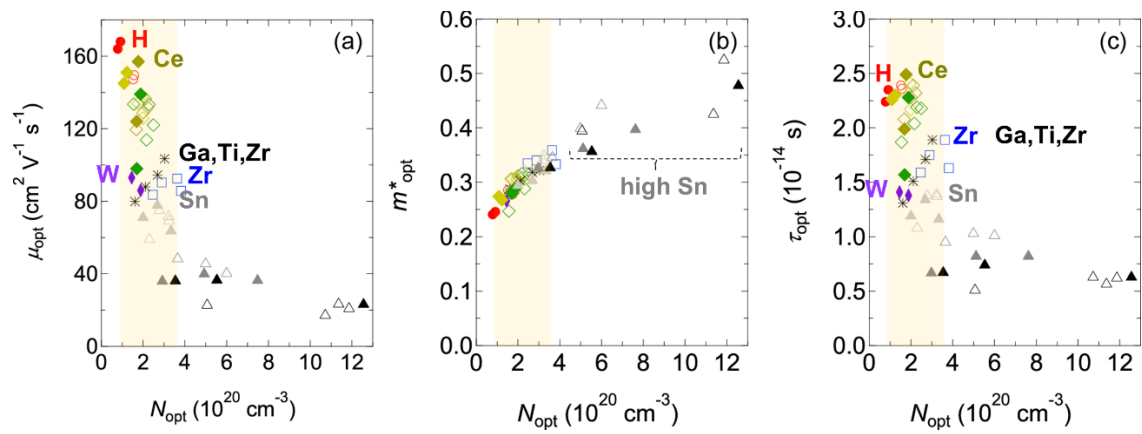


図3 MS 法と RPD 法で成膜した固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ および $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Me,H}$ 薄膜の (a) 光学的移動度 (μ_{opt}), (b) 光学的有効質量 (m_{opt}^*/m_0), (c) 光学的キャリア緩和時間 (τ_{opt})。プロットラベルは、図1に示したものと同一。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tatsuro Maeda, Kazuaki Oishi, Hiroyuki Ishii, Wen Hsin Chang, Tetsuji Shimizu, Akira Endoh, Hiroki Fujishiro, Takashi Koida	4. 巻 119
2. 論文標題 High and broadband sensitivity front-side illuminated InGaAs photo field-effect transistors (photoFETs) with SWIR transparent conductive oxide (TCO) gate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 192101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0065776	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Koida, Yuko Ueno	4. 巻 218
2. 論文標題 Thermal and Damp Heat Stability of High-Mobility In2O3-Based Transparent Conducting Films Fabricated at Low Process Temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi A	6. 最初と最後の頁 2000487 (1-13)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202000487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Koida Takashi, Nomoto Junichi	4. 巻 6
2. 論文標題 Effective mass of high-mobility In2O3-based transparent conductive oxides fabricated by solidphase crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 55401 (1-13)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.6.055401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 鯉田 崇
2. 発表標題 固相結晶化法を用いた低温製造 In2O3:H 広帯域透明電極の開発と太陽電池への応用
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Koida, Yuko Ueno
2. 発表標題 Stability of Broadband Transparent Conductive Oxide Electrodes Fabricated at Low Process Temperatures
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Koida
2. 発表標題 Effective mass of In ₂ O ₃ -based transparent conductive oxide films with high electron mobility
3. 学会等名 8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Koida
2. 発表標題 High-mobility In ₂ O ₃ -based transparent conducting films fabricated by solid-phase crystallization
3. 学会等名 2022 Spring Meeting of the European Materials Research Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------