

令和 6 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：2021～2023

課題番号：21K04148

研究課題名(和文)透明導電膜の高移動度発現に対する点欠陥の影響と光によるその制御技術に関する研究

研究課題名(英文) Study on the effect of point defects on the high mobility in transparent conductive films and its control by photo irradiation

研究代表者

野本 淳一 (Junichi, NOMOTO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：30711288

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)：適量の水素(H)を添加したIn₂O₃は100 cm²/Vsを超えるキャリア移動度を実現でき、電気伝導を劣化させることなく低いキャリア密度に因り透明領域を近赤外線波長域まで拡張することができる。我々は、エキシマレーザー照射技術を使用し、照射条件と前駆体薄膜の形成条件の最適化を行うことで、前人未到達であったフレキシブル高移動度透明導電フィルムを実現し、報告されているフレキシブル透明導電フィルムの中で最高のキャリア移動度133 cm²/Vsを達成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実現したフレキシブル高移動度透明導電フィルムは、高い導電性と可視から近赤外線帯域までの広い波長帯域で高い透明性を両立した。これらの特性は、近赤外光を発電やセンシングに利用するフレキシブル次世代太陽電池やセンサーの性能向上に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Owing to their extremely high carrier mobility of >100 cm²/Vs and suitable low carrier concentrations, transparent conducting films of solid-phase crystallized H-doped In₂O₃ exhibit high conductivity with high optical transparency over a broad frequency range. These properties can be attributed to the solid-phase crystallization of the amorphous precursor film by thermal annealing at a temperature higher than 150-200 degC. Such a high processing temperature, however, limits the formation and adoption of these films on heat-sensitive flexible substrates such as polyethylene terephthalate (PET), whose process temperature is less than 70-110 degC. To resolve this temperature issue, we used excimer laser irradiation technique, and optimized the irradiation and precursor deposition conditions. In this work, we successfully obtained the highest mobility of 133 cm²/Vs among reported flexible transparent conducting oxide films.

研究分野：透明導電酸化物

キーワード：透明導電膜 固相結晶化 光反応 キャリア輸送

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

透明導電酸化物 (TCO) は、透明電極を必要とする多くの用途で使用されており、例えば、フラットパネルディスプレイの表示電極や太陽電池の窓電極等の用途に広く利用されている。現在最も利用され認知されている透明電極としての TCO は、酸化インジウム (In_2O_3) に適量の錫 (Sn) を添加した通称 ITO である。昨今では、適量の水素 (H) を添加した In_2O_3 (IO:H) や H と遷移金属 (例えばセリウム Ce) を共添加した In_2O_3 (ICO:H) が $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるキャリア移動度を実現でき (ITO の場合は約 $20\sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、電気伝導を劣化させることなく低いキャリア密度に因り透明領域を近赤外線波長域まで拡張することができることから、可視から近赤外光波長領域にわたる広い分光感度を有する太陽電池用の窓電極として検討されている。高移動度 In_2O_3 透明導電膜の形成は 2 段階から成り、先ず、マグネトロンスパッタ (MS) 法や反応性プラズマ蒸着 (RPD) 法を用いて成膜時に微量の水蒸気または水素ガスを導入して、非晶質性の高い前駆体薄膜を形成する。成膜後、約 150 から $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の加熱による固相結晶化を施すことによって高移動度の特徴が発現する。しかしながら、近年のフレキシブル電子デバイスの発展・普及に伴って、需要が急速に拡大しているポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) 等の樹脂基材を用いる場合、加熱処理は、基材の耐熱性に係る問題が生じるため、採用が難しい。それゆえ、フレキシブル高移動度 In_2O_3 透明導電膜を実現することは、研究開発当初、困難であった。

上記課題の解決策として申請者は、熱処理の代わりに波長やパルス幅によって熱・化学的效果が制御可能な光照射技術に注目した。例えば、エキシマレーザーは、① $5\sim 6 \text{ eV}$ の高い光子エネルギー、② 1 パルス当たりの時間は数十ナノ秒、③ 透明導電膜への光侵入深さは数十ナノメートル、等の特徴を持つ。そのため、透明導電膜へのレーザー照射により、膜の表面温度を瞬時に上げることが可能で、短時間に膜の結晶化やドーパントの活性化に伴う導電性の向上が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、前駆体薄膜形成条件と、光照射による熱・化学的效果が薄膜の高移動度発現に与える影響を点欠陥レベルで解明することを学術的目的とし、成果を通して、フレキシブル高移動度透明導電膜の実現と、その形成技術の確立を当該独自技術の実用化に対する目標とした。

3. 研究の方法

前駆体薄膜形成条件を系統的に変化させて作製した IO:H や ICO:H 薄膜のキャリア輸送特性、基礎物性、および点欠陥との関係を、固相結晶化前後で調べる。その結果、前駆体薄膜の特性が固相結晶化後の薄膜物性に与える影響を点欠陥レベルで理解し、適した前駆体薄膜形成条件および光照射条件を明らかにする。

4. 研究成果

先ず、高周波マグネトロンスパッタ (RF-MS) 法および RPD 法の 2 つの気相成膜技術を用いて IO:H 前駆体薄膜を作製し、その特性が固相結晶化後の膜特性に与える影響を検討した。特に S 法では ① 導入する水蒸気量 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$)、② 高周波成膜電力 (P_{RF})、③ 酸素ガス流量 (f_{O_2}) の 3 つ成膜パラメータが、固相結晶化後に $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度を発現するために最適化すべき必須の成膜パラメータであることが明確となった。

図 1 は P_{RF} と f_{O_2} を変化させて RF-MS 成膜した IO:H 前駆体薄膜のすれすれ入射 X 線回折 (GI-XRD) プロファイルを示す。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とした。いずれの f_{O_2} でも、 P_{RF} が低下すると結晶ピークが消失する傾向であった。酸素ガスを供給せずに 60 W を超える P_{RF} で成膜した前駆体薄膜は、水蒸気を導入しても、回折ピークを示し多結晶構造であった。一方で、 40 W の P_{RF} で形成した場合は、ハローに In_2O_3 222 や 400、411 回折ピークが確認され、前駆体薄膜は非晶質と結晶が混在する構造であることが予想された。 $P_{\text{RF}} 20 \text{ W}$ で作製したすべての IO:H 前駆体薄膜はハローピークのみを示し、他の回折は見られなかった。一方で、 $f_{\text{O}_2} > 0.1\%$ では、 $P_{\text{RF}} 40$ および 60 W で作製した場合は、主にハローピークを示した。しかし、 $P_{\text{RF}} 60 \text{ W}$ で作製した場合には依然として回折ピークが確認された。 $P_{\text{RF}} 80$ および 100 W で作製した場合は、GI-XRD プロファイルが f_{O_2} に独特の依存性を示した。

図 2a は IO:H 前駆体薄膜の表面の走査イオン顕微鏡 (SIM) 像を示す。図から明らかなように、RF-MS 成膜した前駆体薄膜は微結晶を内蔵し、その密度は P_{RF} とともに減少した。この観察結果は、GI-XRD 結果と一致している。これらの微結晶密度の違いは、堆積粒子のエネルギーの大きさによるものと考えている。RF 電力の増加は、より大きな運動エネルギーを持つ堆積粒子に対応し、これが吸着原子の拡散を促進し、原子がより安定した構造に再配置され、結晶の生成が促進される。高い P_{RF} で同様の構造を得るには、チャンバー内の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を増やす必要があった。ただし、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を増やすと、熱処理後に膜に残存する H_2O に関連した欠陥が増えるため、電気特性が大幅に改善されることはなかった。図 2b は、図 2a に示した前駆体薄膜を $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した後の表面 SIM 像を示している。熱処理後、非晶質相は完全に消失し様々な粒径の

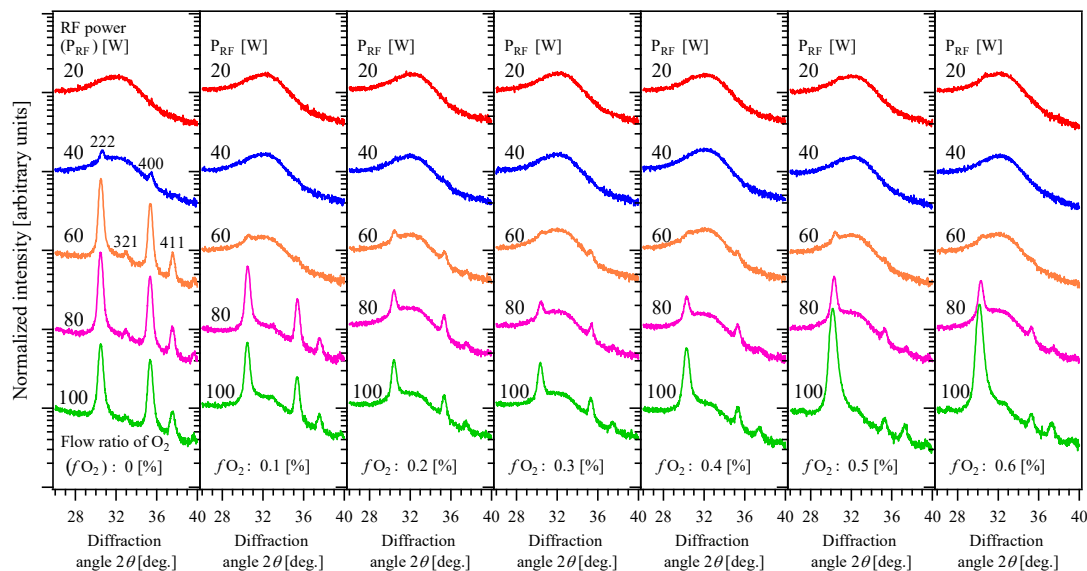


図 1. 様々な高周波成膜電力 (P_{RF}) と酸素ガス流量 (f_{O_2}) で堆積した前駆体薄膜の GI-XRD プロファイル.

多結晶膜が得られた。粒径は f_{O_2} の導入とともに増加し、 $P_{RF} = 20$ W で 0.2%、 $P_{RF} = 40$ W で 0.3%、 $P_{RF} = 60$ W で 0.5% の最適 f_{O_2} で大きな粒径が達成された。 f_{O_2} をさらに増加させると、粒径は小さくなった。一方、 $P_{RF} 80$ W および 100 W で堆積した IO:H 膜の粒径は、 $P_{RF} < 60$ W で堆積した IO:H 膜の粒径よりも大幅に小さかった。なお、得られた SIM 像の定量的な画像解析の結果から、前駆体薄膜に内蔵する微結晶密度が低いほど、熱処理後に形成される結晶粒のサイズが大きく、また、前駆体の粒子数と熱処理後に形成される粒子数は同程度であることが分かった。これは、熱処理時の結晶化過程は前駆体中に残存する微結晶が起点であることを示唆する。

図 3 は、熱処理前後の IO:H 膜のホール移動度 (μ_H) を示している。多くの膜で、結晶化時に μ_H が上昇した。ただし、 μ_H の大きさは、 P_{RF} と f_{O_2} の両方に影響された。それぞれの P_{RF} では、異なる f_{O_2} 範囲で最大値が得られた。 μ_H は酸素導入無しの状態から f_{O_2} の増加に伴い上昇し、最高値の $\mu_H = 125$ cm^2/Vs は、 $P_{RF} = 20$ W で $f_{O_2} = 0.1\%$ 、 $P_{RF} = 40$ W で $f_{O_2} = 0.3\%$ 、 $P_{RF} = 60$ W で $f_{O_2} = 0.4\%$ の場合に得られた。 f_{O_2} がさらに増加すると μ_H は減少した。一方、 $P_{RF} = 80$ および 100 W で堆積した IO:H 膜の最高 μ_H は、 $P_{RF} 60$ W 以下で堆積した IO:H 膜の最高 μ_H よりも大幅に低く 100 cm^2/Vs を超える μ_H は実現できなかった。興味深いことに、 $\mu_H > 100$ cm^2/Vs が得られる最適な f_{O_2} 範囲は、それぞれの P_{RF} で大きな結晶粒を得るにも適した範囲であったが、キャリア移動度は粒径で一義的に決定はしていないことが分かった。

昇温脱離分析の結果、最高 μ_H が得られた膜では、結晶化後に H_2O の過剰な脱離が検出されなかった。酸素空孔 (V_O) は格子歪みを引き起こし、キャリアの散乱とトラップをもたらし、結果としてキャリア移動度を低下させる。成膜時に導入する水素によって V_O は H_O として補完されキャリア移動度が改善する。しかし、 H_O は電子の散乱中心としても機能するため、 V_O が多い酸素欠乏条件下では過剰な量の H_O が結果として導入されるため、移動度は最適化な In/O での最高値から低下する。対して、最適な In/O を超えた酸素過剰な条件では、格子間酸素 (O_i) に加え、格子間水素 (H_i) も膜に過剰に導入され、移動度が低下すると考えられる。したがって、高いキャリア移動度を達成するには、酸素と水素を過剰に導入することなく両方で V_O を満たす必要があり、これらの共存は P_{H_2O} 、 P_{RF} 、 f_{O_2} の 3 つの成膜パラメータを最適化することで実現できることが明白となった。

上記の前駆体薄膜の形成条件の最適化を経て、さらにエキシマレーザー照射条件、そして、結晶化時に発生する微細なクラックを減らすために透明導電膜層から基材層への熱伝達や双方の熱膨張差を制御することで、全人未踏であったフレキシブル高移動度透明導電膜の実現に成功した。特に、RPD 法を成膜手法として選択し、 SiO_2 コートしたフレキシブル PET シート上に形成した前駆体薄膜においては KrF エキシマレーザー照射による固相結晶化により、 $\mu_H = 124$ cm^2/Vs を達成した。さらに、 100 $^{\circ}C$ のホットプレート上で熱アシストしながらレーザー照射することで、更に高い $\mu_H = 133$ cm^2/Vs と低い電気抵抗率 $2.18 \times 10^{-4} \Omega cm$ を実現することに成功した。今回レーザー照射により結晶化した薄膜は市販のフレキシブル ITO 薄膜の 6 倍以上であり、フレキシブル低耐熱性基材上では世界最高移動度である。

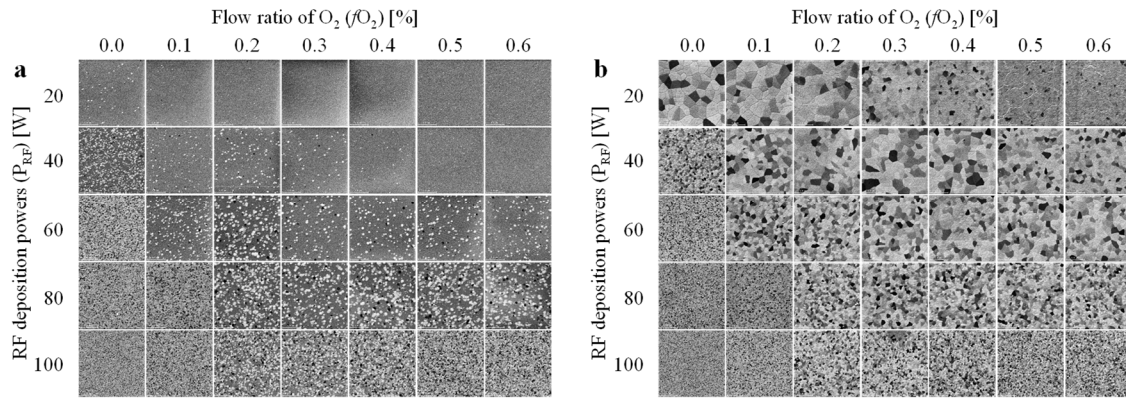


図 2. 様々な高周波成膜電力 (P_{RF}) と酸素ガス流量 (f_{O_2}) で堆積した (a) 前駆体薄膜および、(b) 熱処理膜の表面 SIM 像

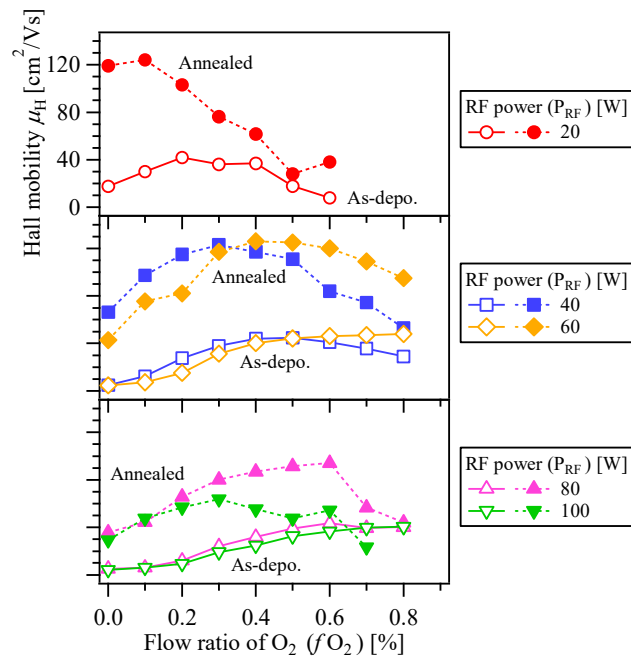


図 3. 様々な高周波成膜電力 (P_{RF}) と酸素ガス流量 (f_{O_2}) で堆積した前駆体薄膜および熱処理膜のホール移動度 (μ_H)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nomoto Junichi, Koida Takashi, Yamaguchi Iwao, Makino Hisao, Kitanaka Yuuki, Nakajima Tomohiko, Tsuchiya Tetsuo	4. 巻 14
2. 論文標題 Over 130 cm ² /Vs Hall mobility of flexible transparent conductive In ₂ O ₃ films by excimer-laser solid-phase crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 76 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41427-022-00421-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hosokai Takuya, Nomoto Junichi	4. 巻 13
2. 論文標題 The Real-Time Monitoring of the Laser-Induced Functionalization of Transparent Conductive Oxide Films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2706 ~ 2706
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano13192706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野本 淳一
2. 発表標題 近赤外帯域で高透明な世界最高電子移動度の透明導電フィルムの開発と太陽電池への適用
3. 学会等名 株式会社 AndTech, LIVE 配信・WEB セミナー 透明導電フィルム・材料の最新開発・成膜技術の動向とペロブスカイト太陽電池等の電極応用 ~ 太陽電池の高効率化に貢献する透明導電材料の活用と可能性とは ~ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野本 淳一
2. 発表標題 高赤外透過高伝導フレキシブル透明導電フィルム実現に向けた各種技術の検討
3. 学会等名 光学薄膜研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野本 淳一
2. 発表標題 近赤外帯域で高透明な世界最高電子移動度の透明導電フィルムの開発 - 大学から国研の研究者へ -
3. 学会等名 応用物理学会中国四国支部・若手半導体研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野本淳一
2. 発表標題 高キャリア移動度フレキシブル透明導電膜の実現にむけた気相成膜技術の検討
3. 学会等名 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会（SP部会） 第173回定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 導電性部材及び該導電性部材の製造方法	発明者 野本淳一、山口巖、 鯉田崇、土屋哲男	権利者 国立研究開発法 人 産業技術総合 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-005003	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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