

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760034

研究課題名(和文) シード層による酸化スズ系透明導電膜の高機能化

研究課題名(英文) High performance SnO₂ based transparent conductive films by using seed layer

研究代表者

中尾 祥一郎 (NAKAO, Shoichiro)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・実用化実証事業 透明機能材料グループ・研究員

研究者番号：50450771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は固相成長(非晶質からの結晶化)と擬エピタキシャル成長を組み合わせる事で、エッチングが用意な酸化スズ薄膜の低抵抗化に成功した。まず非晶質酸化スズ前駆体薄膜の輸送特性を調べ、非晶質前駆体においても酸素分圧の最適化によって低抵抗化が可能である事を見出した。ついで幾つかのシード層候補の中からアナターゼ型TiO₂をシード層として用いる事で導電性の改善が認められる事を見出した。しかしながら固相エピタキシャル成長は起きておらず、その機構は不明である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we successfully fabricated highly conductive SnO₂ thin films with improved etching properties by combining solid phase crystallization with seed-layer method. We first investigated the transport properties of amorphous undoped and Ta-doped SnO₂ (TTO) thin films grown on unheated glass substrates by pulsed laser deposition. Optimized films exhibited a resistivity of 2*10⁻³ ohm*cm, carrier density (n_e) of 1-2*10²⁰ cm⁻³, and were highly transparent in the visible region. Ta-doping had little effect on n_e in amorphous films, in contrast to in crystalline phases. These results suggest that carrier electrons in amorphous SnO₂ films originated from oxygen vacancies, similar to in In₂O₃-based amorphous films. In addition, we found that anatase TiO₂ seed layer improved conductivity, resulting in resistivity of 1*10⁻³ ohm*cm. Structural characterization, however, revealed no epitaxial growth on anatase TiO₂ unlike our previous studies on heated substrates.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：透明導電膜 酸化スズ PLD エッチング

1. 研究開始当初の背景

キャリアを縮退するまでドーピングされた広ギャップの酸化物半導体は透明導電膜と呼ばれ、オプトエレクトロニクスに必要な材料である。その用途は太陽電池、LED、フラットパネルディスプレイなどの透明電極であり、我々の生活に密接に関わっている。現在もっとも多く使用されているスズドーピング酸化インジウム(ITO)は希少金属のインジウムが主原料であり、コスト面や安定供給に問題がある。その為、代替材料の開発が急がれている。その中でも酸化スズ(SnO_2)透明導電膜はもっとも古くから知られている材料で、資源的に豊富、広いバンドギャップ(4 eV)、高い化学的安定性、そして人体に無害と様々な特長があり、太陽電池電極や、熱線反射ウィンドウ等として広く実用されてきた。しかしながら、抵抗率が高い($\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$)、エッチングが困難という二つの大きな問題点があった。このためフラットパネルディスプレイへなど、エッチング工程が必要な応用はほとんど考えられてこなかった。そこで本研究は SnO_2 透明導電膜のこの二つの欠点を解消できる作製プロセスの開発を目的とした。具体的には非晶質薄膜が良いエッチング特性を示す事に着目し、我々が独自に開発してきたシード層と組み合わせる事を着想した。すなわち、エッチング工程は非晶質前駆体において行い、微細加工後のポストアニールによって低抵抗化させる。但し、この手法では導電率が低い。そこで固相成長で有効なシード層を探索する事でエッチング特性等と低抵抗を両立させる。 SnO_2 の高温での化学的および酸化雰囲気に対する耐性の優秀さから、単なる ITO 代替に留まらずオプトエレクトロニクスのプロセスウィンドウを広げる等、大きな波及効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、非晶質 SnO_x 薄膜をポストアニールによって、結晶化および酸化させ、透明導電性の SnO_2 薄膜を得る事を最大の目的とした。そのためには前駆体となる非晶質 SnO_x 薄膜の評価と最適化が重要である。しかしながらこれまで、非晶質 SnO_x 薄膜の研究は非常に限られていた。これは SnO_2 薄膜の作製に広く用いられている化学気相輸送法においては、反応温度が結晶化温度より高く、通常、結晶質の膜が得られる為である。また物理気相輸送法においてはスパッタ法が主として用いられてきたが、この場合は基板加熱無しでも結晶質の薄膜が得られていた。この理由として酸素負イオンや、反跳アルゴンといった高エネルギー粒子の入射によるイオンアシストの効果に加えて、ターゲットからの熱輻射、二次電子によるジュール加熱といった意図しない基板加熱の効果が考えられている。非常に限られた研究におい

て、非晶質 SnO_x 薄膜が作製され、その輸送特性が調べられている。しかしながらカチオン置換のキャリアドーピングの有効性など、基本的な問題も明らかになってはいない。そこで、まず、非晶質 SnO_x 薄膜の種々の特性を詳細に調べた。

3. 研究の方法

薄膜作製は KrF エキシマレーザー(波長: 248 nm、繰り返し周波数: 2 Hz、レーザーフルエンス: $1\text{-}2 \text{ Jcm}^{-2}$)を光源としたパルスレーザー蒸着法によって行った。ターゲットには $\text{SnO}_2(3\text{N})$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5(3\text{N})$ 粉末を原料とする、焼結体ペレットを用いた。基板は無アルカリガラスもしくは熔融石英を用いた。非晶質薄膜作製の為に基板の加熱は行わず、薄膜作成中の温度上昇は 50 度以下である事をサーモラベルによって確認した。酸素分圧は酸素未導入から $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ まで変化させた。本研究で用いた SnO_x 薄膜の典型的な膜厚は 100-160 nm である。結晶構造は X 線回折(XRD)によって、表面モフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)によって、それぞれ評価した。輸送特性はホールバー形状の試料に対して4端子の抵抗率およびホール効果測定によって求めた。光学特性は以下の通りにして求めた。紫外可視近赤外分光光度計によって、波長 220-2200 nm の範囲で透過率(T)および反射率(R)を実測した。吸収率(A)は $A = 1 - T - R$ として、吸収係数(α)は膜厚を d として $\alpha = 1/d \times \ln[(1 - R)/T]$ によって計算した。基板からの吸収の影響を排除する為に、光学測定には熔融石英基板上に成膜した試料を用いた。

4. 研究成果

最初に、非晶質薄膜の成膜酸素分圧依存性を調べた。図 1(a)に様々な成膜酸素分圧で作製した $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の XRD パターンを示す。ガラス基板のハローパターンに対応するブロードなバックグラウンド以外にピーク構造は見られず、得られた薄膜が非晶質である事が分かる。本研究においては、Ta 置換量、成膜酸素分圧によらず全て非晶質であった。図 1(b)および 1(c)は酸素不足領域($5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)および酸素最適領域($2.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$)で作製された $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の AFM 像である。非晶質薄膜に特徴的な非常に平坦な表面であり、その自乗平均粗さは酸素不足領域で $2.6 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 、酸素最適領域で $3.7 \times 10^{-1} \text{ nm}$ であった。酸素分圧の増加によって表面の粗さが若干増加する事は、例えば斜影効果(プロセスガスによって蒸着粒子が散乱されて、斜め入射成分が増加する事により、基板の凹凸が増強される効果)によって説明出来る。

次いで、非晶質 $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の輸送特性を調べた。図 2 に示す通り、酸素不足領

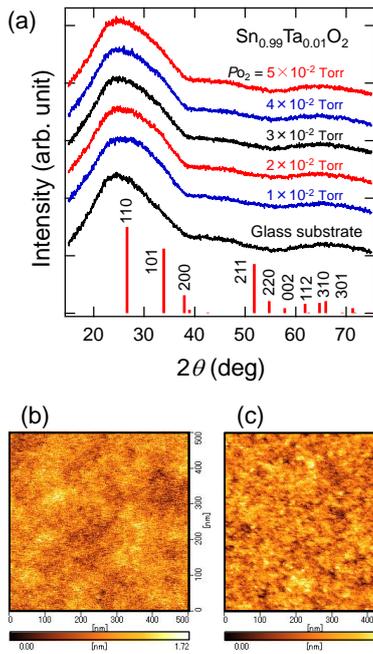


図 1 (a) 様々な成膜酸素分圧で作製した $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の XRD パターン (b) 低成膜酸素分圧 (5×10^{-3} Torr) および (c) 高成膜酸素分圧 (2.5×10^{-2} Torr) で作製された $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の AFM 像

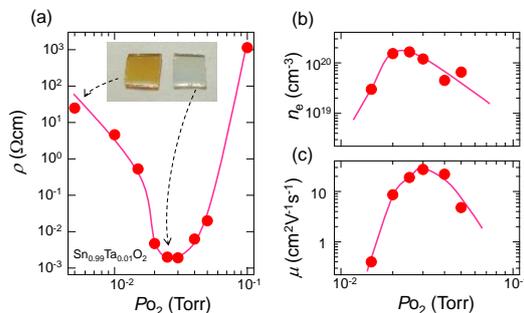


図 2 非晶質 $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ 薄膜の輸送特性 [(a) 抵抗率、(b) キャリア濃度、(c) 移動度] の成膜酸素分圧依存性

域で作製した薄膜は非常に高い抵抗率を示す絶縁膜であり、黄色の外観をしている。同様の黄色絶縁膜はスパッタ等の様々な物理気相輸送法で作製されている。n 型の氧化物半導体においては酸素不足領域では一般的には酸素欠損によりキャリア濃度の上昇が見られるが、 SnO_2 においては p 型伝導の SnO の形成がされるため、このような n 型キャリアの減少による絶縁性の薄膜が形成されると考えられる。酸素分圧の上昇に伴って、薄膜は透明化し、n 型伝導の透明導電膜が得られた。もっとも低い抵抗率は酸素分圧 $3 \times$

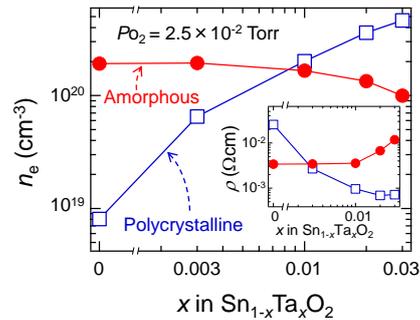


図 3 非晶質 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ 薄膜のキャリア濃度および抵抗率 (インセット) の Ta 置換量依存性。四角は加熱ガラス基板上に作製した多結晶 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ 薄膜の値。

10^{-2} Torr で得られた $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であり、この時キャリア濃度と移動度はそれぞれ $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と $27 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。また最大のキャリア濃度は少し低酸素分圧側である 2.5×10^{-2} Torr で得られた $1.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であった。これらの輸送特性の値は、過去の先行研究の値とよく一致している。ここで得られた移動度 $27 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ は、低基板温度で作製された多結晶 SnO_2 薄膜の移動度が $10\text{--}40 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である事を考えると非常に高いと言える。また非晶質酸化インジウム系の移動度 $40 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とも遜色ない。その一方、キャリア濃度は非晶質酸化インジウム系の上限 $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の $1/3$ 程度になっており、キャリア濃度が導電性をあげる上でのネックになっている。

そこで導電性の向上を期待して、成膜酸素分圧を 2.5×10^{-2} Torr に固定して、Ta 置換量を変化させ、その輸送特性を調べた (図 3)。なお比較の為に、高基板温度 (600 度) でガラス基板上に成膜した多結晶 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ 薄膜の結果も示した。多結晶薄膜においては Ta 置換量 x に比例してキャリア濃度が増加する一方、非晶質薄膜においては x の増加にもかかわらずキャリア濃度はほぼ一定、もしくは微減するという非常に対照的な振る舞いが観察された。非晶質酸化インジウム系においては、このようなカチオン置換がキャリア生成に寄与しないことが広く知られており、酸素欠損のみがドナーとして働く事の証拠であると考えられている。同様に非晶質 SnO_2 もドーピングされたカチオン (本研究では Ta) ではなく酸素欠損がドナーとして働いている事が考えられる。 SnO_2 は酸素欠損量が多い場合は p 型の SnO が生成する為、酸化インジウムに比べてキャリア濃度の上限が低くなると理解できる。

次に非晶質 SnO_2 の透明導電体としての実力を評価するために、光学特性を調べた。図 4(a) は抵抗率 $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、キャリア濃度 $2.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の非晶質 SnO_2 薄膜の透過率と吸収率である。吸収率には長波長側において自由電子吸収を示す、波長とともに増加す

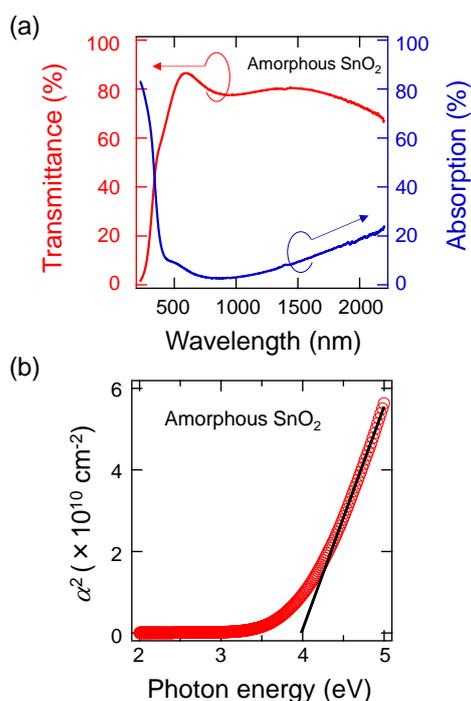


図4 非晶質 SnO₂ 薄膜(抵抗率 $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$)の(a)透過率と吸収率 (b)吸収係数

る吸収率の増加が観測されている。一方、短波長領域では非晶質に特徴的なギャップ内吸収が見られる。これらの吸収のロスがあるものの可視光(400-800 nm)の範囲での平均の透過率は80%で比較的高い値を示した。非晶質酸化物薄膜のバンドギャップの評価には幾つかの手法が存在するが、本研究においては、非晶質酸化インジウム系や、非晶質 SnO₂ の先行研究において採用されている α^2 を光子のエネルギーに対してプロットする方法(図 4(a))を用いた。得られたプロットの直線部分の x 軸への切片から光学バンドギャップ 4.0 eV が得られた。この値は非晶質酸化インジウム系の値(3.1-3.4 eV)より大きく、酸化スズ系が酸化インジウム系より優れている点の一つである。

次に固相成長で有効に働くシード層の探索を行った。幾つかの物質をシード層候補として調査し、次に示す通りアナターゼ型 TiO₂ シード層が輸送特性を改善できる事を見出した。10 nm の TiO₂ シード層は非加熱ガラス基板上に成膜酸素分圧 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ で作製した。その上に非晶質 Sn_{0.985}Ta_{0.015}O₂ 薄膜を作製し、大気中、600 度 1 時間アニール処理を施した。図 5 にシード層の有無による XRD パターンと輸送特性の違いを示す。シード層を設けない場合に比べて、抵抗率は大きく減少しほぼ実用に近い $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ が得られた。今後 Ta 置換量の最適化により $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台が達成出来る可能性がある。なおルチル TiO₂ をシード層として用いた場合は導電性の改善は全く見られなかった。興味深いことに、XRD パターンにはシード層の有無による

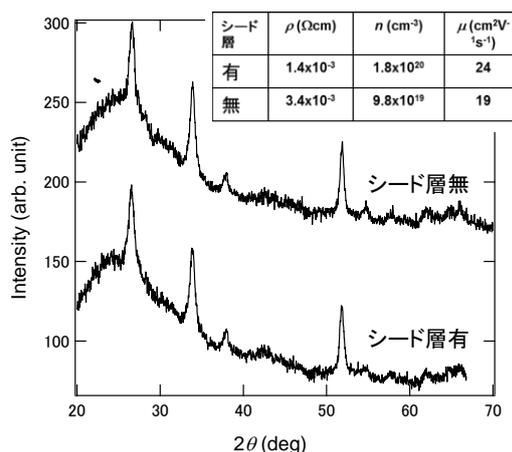


図5 Sn_{0.985}Ta_{0.015}O₂ 薄膜のアニール後の XRD パターンと輸送特性に対するシード層の影響

差異は殆ど見られず、シード層上でもランダム配向の多結晶薄膜のままであった。これは加熱した TiO₂ シード層上では(100)配向の擬エピタキシャル薄膜が成長する事と対照的である。(100)エピタキシャル薄膜の作製に頻りに用いられる c 面サファイア基板を用いて、同様の実験を行ったが、この場合も固相エピタキシャル成長は見られず、ガラス上と同様の多結晶薄膜となった。以上の結果から SnO₂ では固相エピタキシャル成長が起こりにくい事が示唆される。膜構造が殆ど同じであるにもかかわらず、導電性が改善されるメカニズムは今の所、不明である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

“Carrier generation mechanism and effect of tantalum-doping in transparent conductive amorphous SnO₂ thin films”, S. Nakao, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FX04 (2014). [査読有]
DOI: 10.7567/JJAP.53.05FX04

[学会発表] (計 5 件)

① 中尾祥一郎, 廣瀬靖, 福村知昭, 長谷川哲也, “固相成長による NbO₂ 薄膜の作製”第 60 回応用物理学学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 27, 神奈川工科大学

② 中尾祥一郎, 廣瀬靖, 福村知昭, 長谷川哲也, “非晶質 SnO₂ 薄膜の電気伝導: Ta 置換量依存性”, 第 61 回応用物理学学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014/3/17

③

Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, Fabrication of NbO₂ Thin Films Using Solid Phase Crystallizations, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2013), Kobe, Japan, 2013/5/21

④

Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, Fabrication of Ta-doped SnO₂ Thin Films on Unheated Glass Substrates by Pulsed Laser Deposition, 8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8), Tokyo, Japan, 2013/5/13

⑤

Shoichiro Nakao, Naomi Yamada, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, Study on SnO₂ Transparent Conductive Thin Films by Pulsed Laser Deposition, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyotanabe, Japan, 2013/9/18

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

http://www.newkast.or.jp/innovation/labo/hasegawa_project.html#research2

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 祥一郎 (NAKAO Shoichiro)

(公財) 神奈川科学技術アカデミー・実用化実証事業 透明機能材料グループ・研究員

研究者番号 : 50450771

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :