

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25600040

研究課題名(和文) 接合界面での反応を用いたp型Ti基透明導電膜の作製

研究課題名(英文) Synthesis of p-type transparent conductive Ti-oxides based films utilizing interface reaction

研究代表者

伊藤 和博 (ITO, Kazuhiro)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：60303856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：40nm厚のITO膜を有するITO/ガラス基板上にCu(10at.%Ti)合金膜を300nm厚成膜し、400℃で約6時間真空中で熱処理することにより、合金膜中のTiとITO膜が反応し、ITO膜が全て消失してガラス基板上に透明なTi酸化物膜を形成できた。この膜はTiO₂を主構成相とするアモルファス膜であった。その透過率は可視光域で約70%を示し、ITO/ガラス膜の約80%と同等であった。その膜のシート抵抗は約 1.0×10^{-2} /sq.とITO膜より約一桁高い値を示し、ホール係数が正のp型伝導を示した。p型伝導の起源は1価の不純物Cuによると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We recently found that an amorphous Ti oxide layer consisting of mainly TiO₂ forming at the interface between Cu(Ti) and ITO would be a p-type transparent conductive film in the previous study on contact resistance at the Cu(Ti)/ITO junction. Thus, purpose of the present study is to develop a synthesis of the reaction film on glass substrates and to characterize its optical and electrical properties. Cu(10 at.%Ti) alloy films were deposited on 40 nm-thick ITO/Glass substrates. The Cu(Ti)/ITO/Glass samples were annealed in ultrahigh vacuum at 400C for 6 h. The amorphous Ti-oxide layer with about 20 nm in thickness formed on the glass substrate, and the ITO layer was eliminated due to the reaction. The amorphous Ti-oxide films exhibited transmittance of about 70% in visible light region, sheet resistance of about 1.0×10^{-2} ohm/sq., positive Hall coefficient, and carrier density of about 1.0×10^{18} cm⁻³ at RT. The univalent cation Cu⁺ would be essential for the p-type conductivity.

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料工学

キーワード：透明導電膜 Ti基酸化物 p型伝導 界面反応

1. 研究開始当初の背景

ITO に代表される透明導電膜の多くは n 型であり、p 型を示す透明導電膜は CuAlO₂ などデラフォイト構造を有する Cu⁺ を含む化合物の報告しかない。n 型と p 型の両方が作製可能であれば、太陽電池をはじめいろいろな用途での利用が期待できる。当研究室では、Ti 基透明導電膜が p 型の伝導を示す可能性を発見した。Ti 基透明導電膜では、TiO₂ アナターゼ膜に Nb などの遷移金属をドーピングすると n 型透明導電膜となることがよく知られている。しかし、p 型については、Cu²⁺ をドーピングすると p 型となる計算結果が報告されているが、実験では p 型透明導電膜は得られていない。従って、p 型 Ti 基透明導電膜を実験にて作製すれば世界で最初となる。当研究室では、Cu(Ti)合金膜とガラス基板や ITO/ガラス基板などを接合させ、400 程度の熱処理で合金膜と基板とを反応させ、その界面に Ti 基酸化物膜を作製した(図 1)。当初は、密着性向上など機能性構築研究の一環であったが、Cu(Ti)膜が ITO 膜に対して低接触抵抗を示したので、その原理を理解するため、ガラス基板や ITO/ガラス基板上に作製した Ti 基酸化物膜の透過率(図 2)や、抵抗率、ホール係数、透過率などを評価した。すると、6.0 μm の抵抗率で、プラスのホール係数を示し、透過率は約 50%であった。これまでの電子線回折や XPS 実験による相同定により、Ti 基酸化物膜はアモルファス TiO₂ を主体とする Ti 酸化物に、TiSi 微結晶を含む複合体であることを明らかにしている。金属 TiSi は導電性を高め、透過率を減少させるが、プラスのホール係数を示さない。従って、アモルファス TiO₂ が p 型の半導体である可能性が極めて高い。SiO₂ 膜など他の絶縁性基板上に作製した Ti 基酸化物膜も同様に p 型伝導を示した。

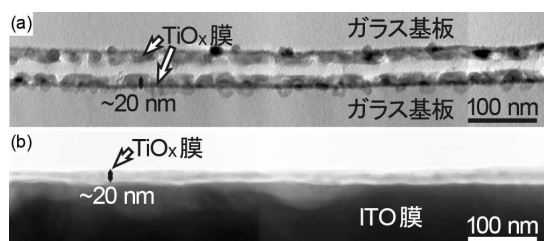


図 1 (a) 断面 TEM 像。(a) Cu(Ti)/ガラス試料を 500 24 時間熱処理後、(b) Cu(Ti)/ITO 試料を 400 1 時間熱処理後に、それぞれ Cu(Ti)膜を酸により選択削除。

2. 研究の目的

本研究では、金属相を含まない p 型 TiO₂ 透明導電膜の作製手法確立を検討し、その電気・光学特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

10~40 nm 厚 ITO 膜/ガラス基板上に RF マグネトロンスパッタリング法で Cu(2.5, 10at.%Ti)合金膜を約 300 nm 厚成膜し、超高真空雰囲気中、400 ~ 600 で時間を変えて熱処

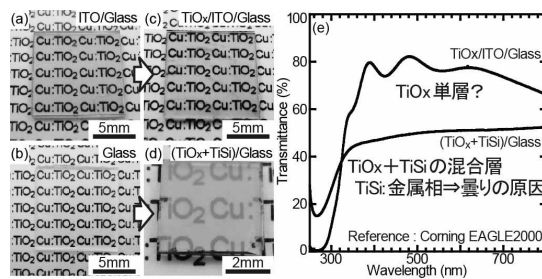


図 2 Cu(Ti)膜を選択削除後の各試料の光学特性。(a),(b) Cu(Ti)/ガラス試料を 400 1 時間熱処理後、(c),(d) Cu(Ti)/ITO/ガラス試料を 500 24 時間熱処理後、(e) 各試料の透過率の波長依存性。

理を行い、TiO_x 基反応層を形成させた。作製試料を硝酸に浸漬し Cu(Ti)合金膜を溶解して、TiO_x 基反応層を最表面とする試料を得た。シート抵抗およびホール係数測定には van der Pauw 法を、透過率測定には分光光度計を、元素濃度評価には SEM/EDX を、深さ方向の元素分布評価にはラザフォード後方散乱分析法 (RBS) と二次イオン質量分析法 (SIMS) を、化学結合状態分析には X 線光電子分光法 (XPS) を、断面組織観察には TEM を用いた。

4. 研究成果

図 3 は Cu(Ti)合金膜中の Ti 濃度の違いが Ti 酸化物膜形成に及ぼす影響を RBS 法で調べた結果です。図 3(a)が Ti 濃度 2.5at.%, 図 3(b)が 10at.%の結果です。RBS では、試料の深さ方向の元素濃度分布を知ることができる。Ti 濃度 2.5at.%の場合には、Ti 酸化物膜の形成を示す Ti のピークが観察されたが、ITO 膜の残存を示す In と Sn のピークも観察され、熱処理を高温長時間行っても ITO 膜が残存する結果となった。一方、Ti 濃度を 10at.%に増加させると、Ti のピークが増大し、

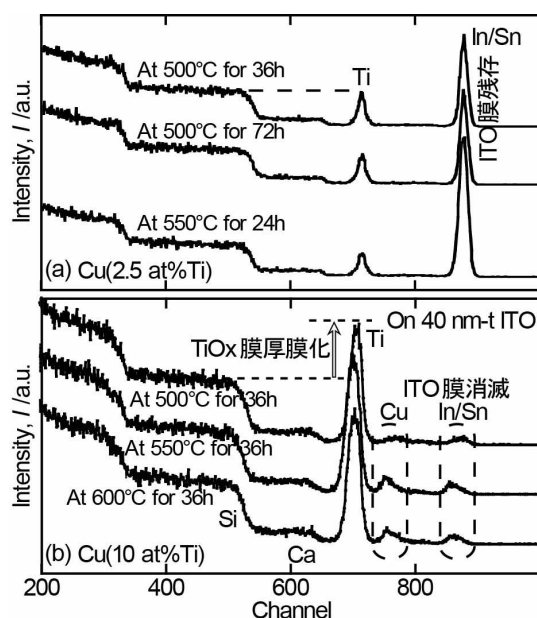


図 3 熱処理後の Cu(Ti)/ITO 試料の RBS スペクトル。Cu(Ti)合金膜中の Ti 濃度の違いが TiO_x 膜形成と ITO 膜残存に及ぼす影響。

In と Sn のピークが非常に小さくなった。ITO 膜が反応により消費され消滅したと考えられる。その結果、ガラス基板上に Ti 酸化物膜が形成され、Cu、In、Sn を微量に含むと考えられる。

熱処理時間を 36 時間に固定して、熱処理温度を 400 から 600 まで変化させた時の透過率の波長依存性を図 4(a) に示す。熱処理温度が増加するに従い、透過率が減少した。Ti 酸化物膜中の Cu、In、Sn の濃度が増大(図 3(b))し、金属相として存在するため透過率を減少させたと考えられる。そこで、これらの金属相の濃度を低減させ透過率の高い Ti 酸化物膜を得るため、熱処理温度を 400 とし、熱処理時間を短時間化させた結果を図 4(b) に示す。熱処理時間を 9 時間以上とすると透過率が 60% 以下と低くなったのに対し、熱処理時間を 6 時間以下とすれば約 80% の高い透過率が得られた。ただし、熱処理時間 1 時間の透過率-波長依存曲線はほぼ ITO のそれと同じで、反応により Ti 酸化物層を形成すると、ITO 膜を消費し消滅させるのに十分な時間ではないことが示唆される。

熱処理時間により、Ti 酸化物層の形成と ITO 膜の残存がどのように変化するか RBS にて確かめた。その結果を図 5 に示す。熱処理時間が 3 時間以下では In/Sn ピークが観察され、ITO 膜が残存していた。一方、6 時間以上では In/Sn ピークはほぼ消滅し、ITO 膜は反応により消費され消滅したと考えられる。これらの結果から、透過率の高い単相の Ti 酸化物膜を作製するためには、400 で 6 時

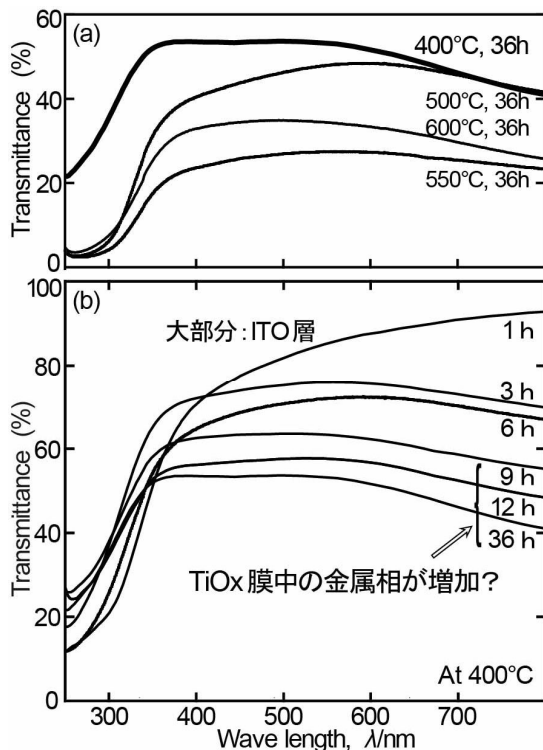


図 4 Cu(Ti)/ITO 試料を熱処理後、Cu(Ti)膜を選択除去した後の透過率の波長依存性。(a)熱処理時間を 36 時間、(b)熱処理温度を 400 に固定。

間熱処理すればよいことが明らかとなった。

図 6 に Cu(Ti)/ITO 試料を 400 で 3 時間熱処理後に Cu(Ti)膜を選択除去した試料の深さ方向の元素濃度分布(SIMS)と断面 TEM 像及び像中各領域の EDS エネルギースペクトルと制限視野回折像を示す。400、3 時間熱処理では、Ti 酸化物とガラス基板との界面に粒状物が残存しており、元素分析と回折パターンより ITO と同定された。図 6(a)の SIMS 結果および図 5 の RBS の結果も合わせ、界面に約 20 nm の幅で ITO 粒の残存が確認された。一方、Ti 酸化物は従来の結果どおり、回折斑点を示さず、アモルファス状であることを確認した。ITO 膜が残存しない熱処理時間 6 時間の試料について、XPS を用いて Ti 酸化物内の深さ方向の元素濃度分布と結合状態を調べた。その結果を表 1 に示す。In, Sn の濃度は低く、ITO は残存していなかった。Ti 酸化物は主に TiO₂(約 80%)からなり、ガラス基板上の時と同様に Cu を微量含んでいた。

表 1 400 6 時間熱処理後に形成した Ti 酸化物の深さ方向の元素濃度分布。

T(ks)	Ti	O	Cu	In	Sn	Si	C	TiO ₂	Ti ₂ O ₃
0.0	107	400	02	01	01	17	472	100%	0%
0.6	183	535	05	01	02	20	255	90%	10%
1.2	205	577	05	01	02	18	192	86%	14%
1.8	221	612	05	01	02	18	142	80%	20%
2.4	226	633	04	00	01	16	119	79%	21%

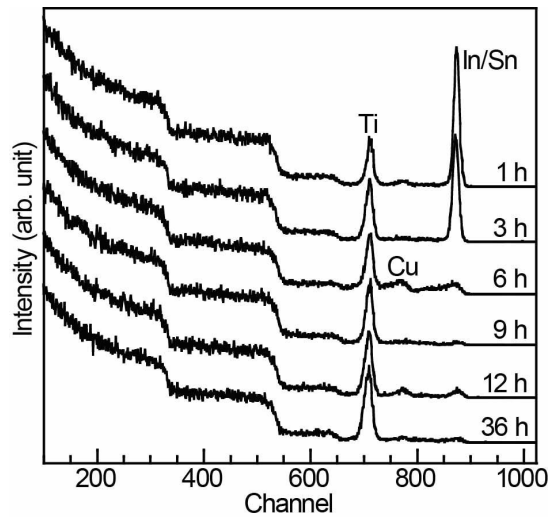


図 5 Cu(Ti)/ITO 試料を 400 で熱処理した後に Cu(Ti)合金膜を除去した試料の RBS スペクトルの熱処理時間依存性。

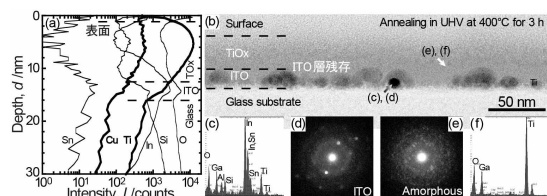


図 6 Cu(Ti)/ITO 試料を 400 3 時間熱処理後に Cu(Ti)合金膜を除去した試料の(a) 深さ方向の元素濃度分布(SIMS)、(b)断面 TEM 像、(b)中で示された領域の(c) (f) EDS エネルギースペクトル、(d) (e)制限視野回折像。

このように 400、6 時間の熱処理により、界面に金属相を含まない単相 Ti 酸化物膜が形成できた。この Ti 酸化物膜の電気特性を図 7 に示す。比較として、ITO 膜が多く残存している 400、1 時間熱処理後と、ITO 膜が少しだけ残存している 400、3 時間熱処理後の試料の結果も合わせて示す。

400、1 時間熱処理後の試料では、ITO 膜と同様のシート抵抗を示し(図 7(a))、ホール係数の符号が負で、キャリア濃度に温度依存性が見られない金属的な伝導を示した(図 7(b))。主に残存 ITO 膜の電気特性を測定したと考えられる。一方、熱処理時間が 3 時間に増え、連続的な反応層 Ti 酸化物層が形成すると、シート抵抗の温度依存性は図 7(a) と異なり、温度の増加に伴いシート抵抗が減少した(図 7(c))。ホール係数の符号は正で、p 型伝導が支配的と考えられる(図 7(d))。熱処理時間が 6 時間に増加し ITO 粒の残存がなくなっても伝導の傾向は同じであった。ただ、熱処理時間が 6 時間になると、シート抵抗が減少し、キャリア数が $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度から $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度に増加した。つまり、熱処理の増加はキャリア数を増加させ、シート抵抗を減少させたと考えられる。これらの結果は、主にアモルファス TiO_2 膜からなる膜が高いキャリア密度を有する p 型半導体であることを示唆している。ただし、どちらの試料でもキャリア数は温度の増加に伴い減少しており、半導体的な伝導とは言えない。温度が増加して、キャリアの易動度が増加したためこのような結果になったと考えられる。現状では作製ままの試料の測定を行っており、測定中(一定温度に保持)にキャリアの易動度が増加するような電氣的・原子配列的な組織の均一化が生じているかキャリアを供給している不純物元素の減少が考えられる。500 K 以上ではシート抵抗が急激に増加し、その後は絶縁状態となった。従って、450 K 程度で熱処理し組織の均一化を測った後に測定するか、300 K-450 K の温度範囲にて繰り返し測定して安定した特性を得るかの更なる実

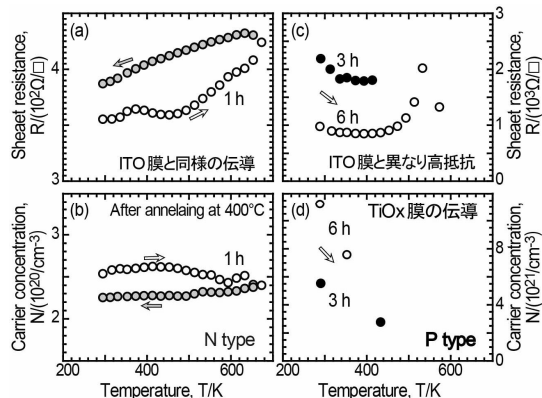


図 7 Cu(Ti)/ITO 試料を 400 で熱処理し、Cu(Ti)膜を選択除去した試料の(a),(c)シート抵抗と(b),(d)キャリア濃度の温度依存性。熱処理時間が(a),(b)1 時間,(c),(d)3 時間と 6 時間。

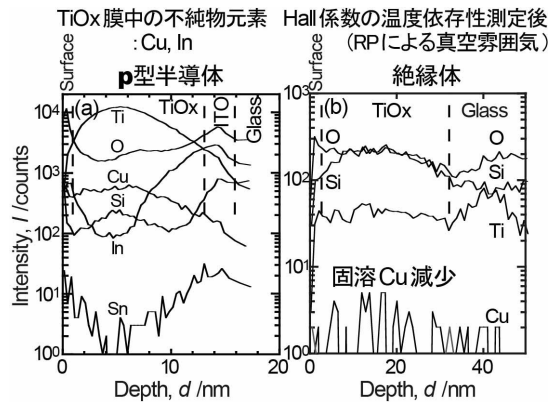


図 8 Cu(Ti)/ITO 試料を 400、3 時間熱処理して、Cu(Ti)膜を選択除去して得た Ti 酸化物膜について、Hall 係数の温度依存性測定(a)前(b)後の Ti 酸化物膜の深さ方向の元素濃度分布(SIMS)。

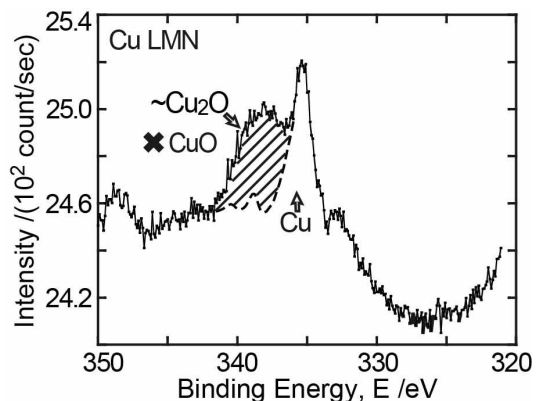


図 9 図 8(a)の試料の XPS スペクトル(Cu LMN 結合エネルギー近傍)。

験が必要である。

シート抵抗及び Hall 係数の温度依存性測定前後の SIMS プロファイル(400、3 時間熱処理後の試料)を図 8 に示す。測定前の Ti 酸化物膜には、Cu や In などの不純物が含まれていた。測定後にそれら不純物元素は消失しており、これら不純物が p 型伝導を担っていたと考えられる。ガラス基板上に Cu(Ti)膜を成膜して得られた Ti 酸化物膜には In が含まれていないので、膜中の不純物 Cu が p 型伝導を発現していると考えられる。そこで、測定前の Ti 酸化物中の Cu の化学結合状態を調べるために、特に Cu LMN の結合エネルギー近傍の XPS スペクトルをナローズキャンにて調べた。その結果を図 9 に示す。335 eV 付近の金属 Cu のピークに加えて、ブロードな Cu_2O に由来するピークが観察された。この 1 個の Cu が 4 個の Ti を置換すると電子が 3 個足りず、3 個の正孔を供給していると考えられる。

以上より 300 nm 厚の Cu(10at.%Ti)合金膜を用いると 400 6h 程度の熱処理により透過率の高い(可視光域で 70%)p 型伝導(シート抵抗: 約 $1 \times 10^3 \text{ } \Omega/\square$ 、キャリア密度: 約 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)の透明導電膜をガラス基板上に形成できることを明らかにした。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 京大工 林徳樺(現クボタ), 阪大接合研 伊藤和博, 小濱和之, 神鋼リサーチ 大西隆, 京大工 白井泰治, 立命館 村上正紀, 「p型Ti 酸化物透明導電膜の作製と物性評価」, (公社)日本金属学会 2013 年秋期大会, 2013 年 9 月 17 日 ~ 2013 年 9 月 19 日, 金沢大学(石川県).
2. Kazuhiro Ito, W. Nakagawa, Y. Shirai, M. Murakami, "Synthesis of Low Contact-Resistance Cu(Ti)/ITO Junctions", TMS 143rd Annual Meeting & Exhibition, 2014.2.16-2014.2.20, San Diego Convention Center (California, USA).

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者 伊藤 和博
大阪大学 接合科学研究所 (教授)

研究者番号：60303856

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者 大西 隆

神鋼リサーチ株式会社 ()

研究者番号：