

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560677
 研究課題名（和文） ネイティブドナーアモルファス及びホモロガス
 透明導電性酸化物のドーパント添加効果
 研究課題名（英文） Doping into native-donor transparent conducting oxides with
 amorphous or homologous structures
 研究代表者
 森賀 俊広（MORIGA TOSHIHIRO）
 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授
 研究者番号： 90239640

研究成果の概要： 種々の条件下でPC及びPET基板上にZnO-In₂O₃系アモルファス透明導電膜を作製した。GaやAl等のドーパントを用いることで、①ガラス基板上に作製したアモルファス薄膜に匹敵する低い抵抗率の膜を製膜すること、②基礎吸収端の位置を僅かではあるが短波長側にシフトさせ、光学窓をより大きくとることが可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：透明導電膜，アモルファス，ブルーシフト，ドーパント

1. 研究開始当初の背景

透明導電性酸化物(TCO)薄膜は可視光領域における透過性と、金属にも匹敵する電気伝導性を併せ持つ物質であり、液晶ディスプレイや太陽電池の透明電極として利用されている。一般的に基板にはガラスを用いることが多いが、PC（ポリカーボネート）、PET（ポリエチレンテレフタレート）等の有機基板を用いることでデバイスの軽量化や耐衝撃性を向上させることができる。現在広く利用されているTCO薄膜にインジウムスズ酸化物(ITO)があるが、低抵抗なITO薄膜には高い結晶性が必要であり、作製の際に高温を要するため有機基板上への製膜は難しい。

ZnO-In₂O₃系透明導電性薄膜は、Zn_kIn₂O_{k+3}で表されるホモロガス化合物が存在する。このホモロガス化合物は、kの値が小さいほど、即ちZnの含有量が小さいほど抵抗率が低くなることは既に報告した。また、このZnO-In₂O₃系透明導電性薄膜を150℃以下の基板温度で製膜すると、ある組成領域でアモルファスとなり、その領域でITOに匹敵する低抵抗率を示す。この膜はアモルファスであるためITO薄膜のように高温を必要とすることがなく、有機基板への製膜に適している。また原子配列に規則性がないため、キャリアとなる酸素欠損を導入しやすいという特徴がある。しかし、酸素欠損由来のキャリアは長期使用時に酸化されることで減少してしまうため、

実用面を考えるとドーパント由来のキャリアを持つことが望ましい。本研究で用いたGaはZnと置き換わることでドナーとして働くことが期待できる。また、表面の平滑さは電気伝導性と重要な関わりを持ち、特に有機ELデバイスにおいてはTCO薄膜に突起があるとその上に積層した有機層に電荷が集中して、最終的には破壊してしまう恐れがある。加えて、薄膜の平滑性を目的としたエッチングは有機基板のエッチング剤に対する腐食性の観点から難しいと考えられ、エッチングを必要としない平滑な薄膜の作製が必要であると考えられる。ZnO-In₂O₃系アモルファス透明導電膜は表面が非常に平坦であり、このようなデバイスにも向いていると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では種々の条件下でPC及びPET基板上にZnO-In₂O₃系透明導電膜を作製し、その電氣的、光学的特性や表面形状を評価した。また、ZnOのZn²⁺に対してドーパントとなりうるAl³⁺やGa³⁺を含むAl₂O₃やGa₂O₃をそれぞれ添加し、その特性の改善を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、製膜装置に対向ターゲット式DCマグネトロンスパッタ装置(図1)を用い、ターゲットはZnO、ZnO:Al (Al添加量 4.5wt%)、ZnO:Ga (Ga添加量 7.0 及び 12.5wt%)の何れかとIn₂O₃の2枚を使用した。尚、4.5wt%Alドープ膜と7.0wt%Gaドープ膜は、計算上Znに対してほぼ6.4mol%の添加量に相当する。ここでZnOターゲットに印加する電流値をI_{Zn}、In₂O₃ターゲットに印加する電流値をI_{In}とした時、電流比 $\delta=I_{Zn}/(I_{In}+I_{Zn})$ を用いて基板に堆積する膜の金属組成を制御した。スパッタガスにはArを用い、ガス圧を0.4~5 mTorrと変化させた。また、基板温度は常温(非加熱)とし各基板上に2時間製膜した。製膜時には基板は10回/minで回転させた。評価方法には、抵抗率測定に四探針法、透過率測定に紫外可視分光法、表面形状測定に原子間力顕微鏡をそれぞれ用いた。

4. 研究成果

(1) まず、対向ターゲット式DCスパッタリング装置を用い、ZnO-In₂O₃系アモルファス薄膜における、ドーパントとしてのAl³⁺や他の13族元素などの透明導電性に対する影響、及びキャリアを生み出す要因となっている酸素欠損とドーパントの相互関係を明らかにした。基板としてPC(ポリカーボネート)基板を用いると、通常ガラス基板を用い

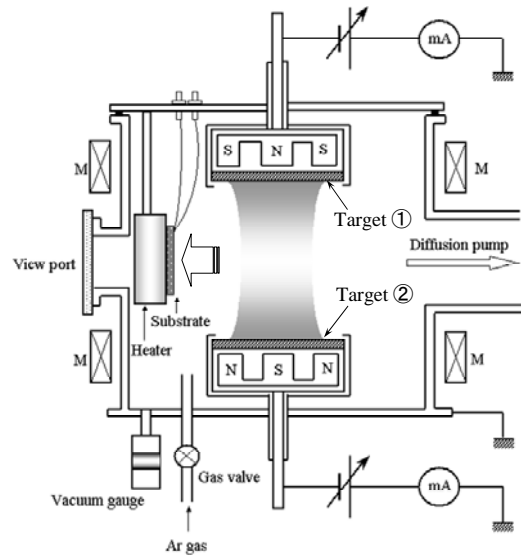


図1 対向ターゲット式DCスパッタリング装置

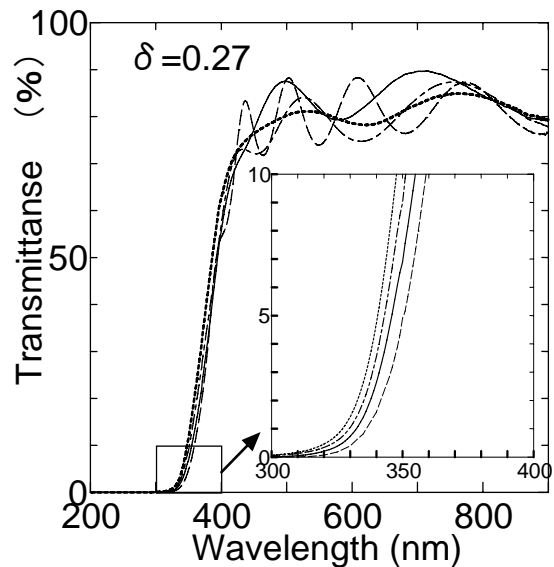


図2 電流比 $\delta=0.27$ で作製したアモルファス薄膜の可視光透過スペクトル。Inletのスペクトルは、左から順に、4.0wt%Al/PC基板、7.5wt%Ga/PC基板、ノンドープ/PC基板、ノンドープ/ガラス基板の順。

たときに比べ、光透過スペクトルにおいて基礎吸収端の位置が短波長側にシフトする現象(ブルーシフト)が見られた(図2)。抵抗率は、図3における◇(ガラス基板)から◎(PC基板)へと約1桁上昇した。しかしながら、Al³⁺やGa³⁺を添加することにより基礎吸収端の位置は更に短波長側にシフトし、かつ抵抗率はガラス基板の場合とほぼ同じ、あるいは凌ぐ程度($3\sim 4\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$)にまでに向上した。

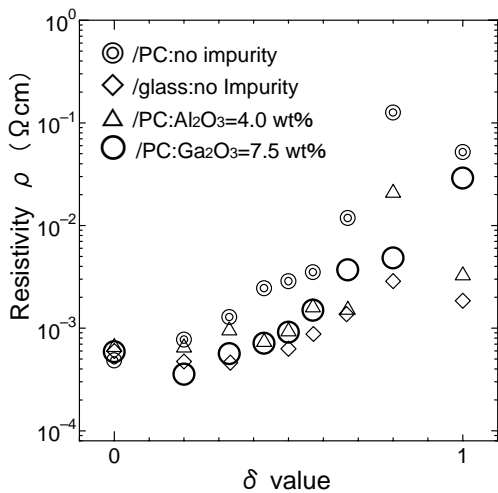


図3 それぞれの基板上に堆積させたアモルファス薄膜の抵抗率の δ 値依存性

(2) また、そのアモルファス薄膜の基本構造となるホモログ相 $Zn_kIn_2O_{k+3}$ の $k=3$ の場合について、X線Rietveld解析および第一原理計算の1つであるCASTEPを用いて、結晶構造の精密化およびバンド構造をそれぞれ明らかにした。X線Rietveld解析では、 $Zn_3In_2O_6$ は InO_2^- 層と $Zn_3InO_4^+$ 層が交互に積み重なっている構造として精密化できたが、CASTEP解析の結果、フェルミ準位近傍の状態密度図や、 InO_2^- 層のInを含む(001)面の電子密度分布図(図4)、あるいは各結晶構造における生成エンタルピー等を検討することにより、 $Zn_3InO_4^+$ 層中のZnとInは、全く無秩序に四面体席と三角両錘席のそれぞれ金属サイトを占めるのではなく、Inがむしろ四面体席を優先的に締めるのではないかということが示唆された。図4では、(a)の四面体席にInを優先的に配置した場合、Inが無秩序に配置する(b)に比べ、導電面である(001)面上に電子分布の帯がはっきり見える。

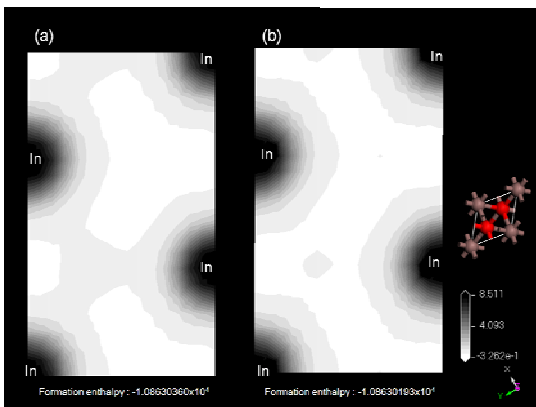


図4 (a)四面体席にInを優先的に配置した(b)Inが無秩序に配置した $Zn_3In_2O_6$ における InO_2^- 層のInを含む(001)面の電子密度分布図

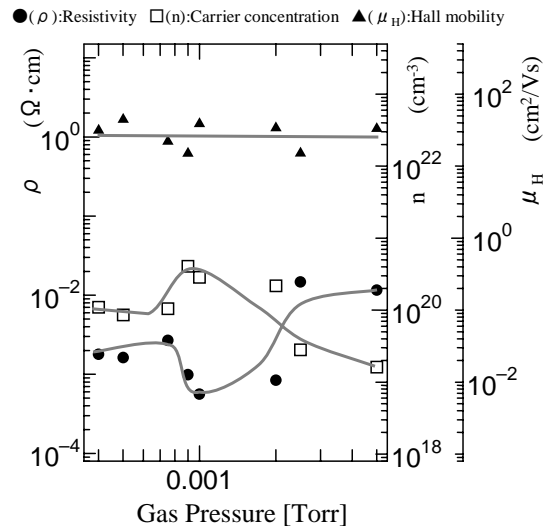


図5 PET基板上に堆積させたアモルファス薄膜の電気的性質のガス圧依存性

(3) 対抗ターゲット式DCマグネトロンスパッタ装置において基板を加熱しない場合、ノンドープZnOターゲットと In_2O_3 を用いた $ZnO-In_2O_3$ 系透明導電膜のガス圧に対する電気的特性の変化を調査した。この実験においては、基板はPETとし、電流比 $\delta=0.375$ で固定した。ガス圧が $0.13Pa(1 \times 10^{-3} Torr)$ のとき最小抵抗値 $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ が得られ、この値を境にガス圧を大きくしても小さくしても抵抗率は上昇した。ただし、本実験では $1.00Pa(7.5 \times 10^{-4} Torr)$ 以下あるいは $0.33Pa(2.5 \times 10^{-3} Torr)$ 以上で抵抗率は一定の値を示す結果となった。また、キャリア移動度は $20 \sim 60 cm^2/Vs$ でガス圧に依存せずほぼ一定であった。

全ての薄膜の透過率は可視光領域で70%以上であった。吸収端の位置はガス圧が低いときに比べ、高いときは短波長側にシフトする傾向にあった。また、各薄膜の表面のAFM像を比較すると、ガス圧の増加にしたがって薄膜の表面は粗くなり、粒子径もしだいに大きくなっていった。

更にノンドープZnOに替えて、7wt% Ga_2O_3 ドープZnOを用い非晶質 $ZnO-In_2O_3$ 系透明導電膜をガラス基板上に製膜した。製膜した膜を5%水素を含む窒素ガス中で30分間 $200-300^\circ C$ の温度領域でポストアニールすると、表面が更に平滑になり、電子の有効質量が小さくなる傾向が観測されたことから、キャリア移動度を改善することにも有効であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5件)

- ① Toshihiro Moriga, Katsuya Ishida, Koji Yamamoto, Atsushi Yoshinari and Kei-ichiro Murai : Structural analysis of homologous

- series of $Zn_kIn_2O_{k+3}$ ($k=3, 5, 7$) and Zn_kInGaO_{k+3} ($k=1, 3, 5$), *Materials Research Innovations*, Vol.13, No.3, pp.1-5, 2009 (査読有り).
- ② Atsushi Yoshinari, Katsuya Ishida, Kei-ichiro Murai and Toshihiro Moriga : Crystal and electronic band structures of homologous compounds $Zn_kIn_2O_{k+3}$ by Rietveld analysis and first-principle calculation, *Materials Research Bulletin*, Vol.44, pp.432-436, 2008 (査読有り).
- ③ Kenichi Inoue, Kikuo Tominaga, Takashi Tsuduki, Michio Mikawa and Toshihiro Moriga : The properties of transparent conductive In-Ga-Zn oxide films produced by pulsed laser deposition, *Vacuum*, Vol.83, pp.552-556, 2008 (査読有り).
- ④ Kikuo Tominaga, Daisuke Takada, Koji Shimomura, Hiroshi Suketa, Keisuke Takita, Kei-ichiro Murai and Toshihiro Moriga : Influence of Ga_2O_3 addition on transparent conductive oxide films of In_2O_3-ZnO , *Vacuum*, Vol.83, pp.561-563, 2008 (査読有り).
- ⑤ Toshihiro Moriga, Koji Shimomura, Daisuke Takada, Hiroshi Suketa, Keisuke Takita, Kei-ichiro Murai and Kikuo Tominaga : In_2O_3-ZnO transparent conductive oxide film deposition on polycarbonate substrates, *Vacuum*, Vol.83, pp.557-560, 2008 (査読有り).
- [学会発表] (計 12件)
- ① Toshihiro Moriga, Atsushi Yoshinari, Koji Yamamoto, Katsuya Ishida and Kei-ichiro Murai : Structural Analysis of Homologous Series of $Zn_k(In,Ga)_2O_{k+3}$ ($k=1, 3, 5$) as Thermoelectric and Transparent Conducting Materials, 2nd International Conference on Functional Materials and Devices, Kuala Lumpur, June 2008 [invited lecture].
- ② 山本 紘士, 吉成 篤史, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : Zn-In-Ga-O系ホモロガス化合物のAl置換がもたらす結晶構造と熱電性能の変化, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月.
- ③ 渡邊 隆之, 丸尾 洋一, 坂本 晃彦, 植野 貴大, 河村 亮輔, 富永 喜久雄, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : 対向ターゲット式DCマグネトロンスパッタリング法によりPET基板上に作製した酸化亜鉛-酸化インジウム系透明導電膜, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月.
- ④ 吉成 篤史, 山本 紘士, 石田 勝也, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : Zn-In-Ga-O系ホモロガス化合物の構造変化と熱電特性, 日本セラミックス協会第21回秋期シンポジウム, 2008年9月.
- ⑤ 續木 隆志, 富永 喜久雄, 丸山 貴之, 三河 通男, 森賀 俊広 : PLD法により石英基板上へ作製したIn-Ga-Zn系酸化物透明導電性薄膜の特性, 第69回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 526頁, 2008年9月.
- ⑥ 下村 幸司, 富永 喜久雄, 高田 大輔, 助田 祐志, 瀧田 啓介, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : PC基板上への In_2O_3-ZnO 系酸化物透明導電膜の作製, 平成19年度電気関係学会四国支部連合大会講演予稿集, 127頁, 2008年9月.
- ⑦ 坂本 晃彦, 富永 喜久雄, 下村 幸司, 瀧田 啓介, 森賀 俊広, 中林 一朗 : In_2O_3-ZnO 系酸化物透明導電膜への Ga_2O_3 添加による影響, 平成19年度電気関係学会四国支部連合大会講演予稿集, 131頁, 2008年9月.
- ⑧ 井上 研一, 富永 喜久雄, 續木 貴志, 三河道 道男, 森賀 俊広 : 不純物添加によるIn-Zn-O系酸化物透明導電膜の特性への影響, 平成19年度電気関係学会四国支部連合大会講演予稿集, 123頁, 2008年9月.
- ⑨ 坂本 晃彦, 富永 喜久雄, 下村 幸司, 植野 貴大, 瀧田 啓介, 渡辺 隆之, 森賀 俊広, 中林 一朗 : In_2O_3-ZnO 系酸化物透明導電膜への Ga_2O_3 添加の影響, 第55回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, Vol.2, 640頁, 2008年3月.
- ⑩ 續木 貴志, 富永 喜久雄, 井上 研一, 三河 通男, 森賀 俊広, 中林 一朗 : PLD法によるIn-Ga-Zn系酸化物透明導電性薄膜, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月.
- ⑪ 石田 勝也, 山本 紘士, 吉成 篤史, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : Zn-In-Ga-O系層状ホモロガス化合物の結晶構造解析および熱電性能評価, 第46回セラミックス基礎科学討論会, 2008年1月.
- ⑫ 瀧田 啓介, 渡邊 隆之, 下村 幸司, 富永 喜久雄, 村井 啓一郎, 森賀 俊広 : PC基板上に製膜した酸化亜鉛-酸化インジウム系アモルファス薄膜へのAlドーピングによる特性向上, 第46回セラミックス基礎科学討論会, 2008年1月.
- [その他]
- ① 森賀 俊広 : 酸化亜鉛-酸化インジウム系アモルファス透明導電膜, 第3回産・官・学研究マッチング-夢の融合 中国四国エリアのセラミックス技術-, 2008年8月.
- ② 森賀 俊広 : ITO枯渇時代における新しい透明導電膜材料, --- 酸化亜鉛-酸化インジウム系ホモロガス化合物とIZOアモルファス薄膜 ---, 情報機構セミナー, 2008年5月.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森賀 俊広 (MORIGA TOSHIHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：90239640

(2) 研究分担者

村井 啓一郎 (MURAI KEI-ICHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：60335784