

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360302

研究課題名(和文)正孔伝導を示す酸化スズ透明導電膜の形成

研究課題名(英文)Fabrication of tin oxide transparent conductive films with hole conductivity

研究代表者

光田 好孝(Mitsuda, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らは、PLD法とアニールを用いてSnO:Nb配向膜を堆積することに成功していた。この成果を活かしNドーピングによる正孔伝導性のSnO₂膜の作製に取り組んだ。

このために、まず、ドーピングNの脱離防止を目指してPLD法にプラズマを重ねさせたプラズマ支援レーザーアブレーション法を開発した。次に、開発したプラズマ支援レーザーアブレーション法とSnO₂シード層を用いて、SnO₂:N膜の堆積を試みた。この結果、高結晶性SnO₂薄膜を得ることに成功したものの、これらの膜は、全てn型伝導性を示し、残念ながら、p型導電膜を得ることはできなかった。これは、窒素ドーピングにより酸素空孔が増加したためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：SnO₂:Nb transparent conductive films were successfully deposited by PLD method of SnO:Nb epitaxial film and post-annealing. Therefore, taking advantage of this achievement, we tried to fabricate the hole conductivity of the SnO₂ film by the N-doping.

For this purpose, at first, we have developed a new deposition technique named as "a plasma-assisted laser ablation method", that is, the PLD method overlapped with the plasma circumstances, in order to prevent the detachment of the dope N in the films. Then, using the plasma-assisted laser ablation method and SnO₂ seed layer, we tried to deposit SnO₂:N films. Consequently, although we have succeeded in obtaining a highly crystalline SnO₂:N thin film, these films, indicates all n-type conductivity. Unfortunately, we could not obtain a p-type conductive layer. This might be because oxygen vacancies were increased by nitrogen doping.

研究分野：無機プラズマ合成

キーワード：酸化スズ 透明導電膜 光透過性 電気伝導性

1. 研究開始当初の背景

酸化物透明半導体は一般に電子伝導体であり正孔伝導は稀である。これは、価電子帯を構成する酸素 p 軌道電子の等方的広がりが小さく、正孔が電子より低移動度となることによる。正孔伝導する透明半導体を得るためのアプローチとして①金属元素の s 軌道が価電子帯上端を形成する結晶系の選択、②酸化物における N 2p 価電子帯の導入、の二つが挙げられる。前者の代表的成功例は Kawazoe らによる CuAlO₂[1]の発見や SnO(酸化スズ(II))[2]で観察される intrinsic な p 型伝導であり、後者は TiO₂[3]や ZnO[4]への窒素ドーピングである。

しかしながら、①を満たす結晶系は O2p のエネルギー状態の高さに起因して安定な単一相が得るのが困難となり、②では低い窒化率によりドーブ効率が制限される。事実、多大な労力にも関わらず、870-1300 K の高温で単結晶基板上に薄膜成長しても、正孔移動度は 5 cm²V⁻¹s⁻¹、バンドギャップは 3 eV、短波長域での透過率は 80%以下に限られる場合がほとんどである。

研究代表者らはこれまでに窒化ホウ素 (BN)を対象とし、固体 Zn 源を用いる新規ドーブ手法により高導電性の BN:Zn 薄膜を得た[5]。この結果とプラズマの in situ 測定から、高々 5-7 eV の電子エネルギーで、Zn-N 結合が形成可能であることに気付いた。他方、SnO₂ のパルスレーザー(PLD)堆積を行い 570 K で得られた(001)配向 SnO のポスト酸化アニールと Nb ドーピングにより、移動度が 23 cm²V⁻¹s⁻¹(単結晶の 1/3 程度)に達する(101)配向 SnO₂を得た。[6]

上記 Nb ドーブ研究の過程で、p 型伝導発現指針として窒素置換に思い当たり、バンドギャップを保ったまま正孔が導入可能であるとの理論計算結果を得た。窒化の可能性に関しては、Sn は Al と Zn の中間に位置するが、研究代表者らの知る限り窒化スズなる物質の合成は窒化亜鉛と同様に報告されており、SnO₂ への窒素ドーブの試みもなされていない。このアプローチにおける、他の酸化物に対する優位性はバンドギャップの広さにもある。酸化スズは太陽電池用の透明導電膜として実用に供されており、電気伝導に関する諸問題が解決されている印象を受ける。しかしスズの窒化や酸化スズにおける正孔伝導に関する研究報告は無く、酸化物半導体研究の中で解を示すべき学術的空白領域となっている。

2. 研究の目的

酸化物において稀な正孔伝導を実現するためのアプローチの一つとして酸素アニオンの窒素置換による N 2p 価電子帯の導入が挙げられる。しかし窒素添加が試みられた

ZnO, TiO₂ では、低い窒化率とドーブ効率や狭バンドギャップ等の根本的問題が解決されていない。本研究に先立ち、①SnO₂ が窒化促進とバンドギャップの二点で上記酸化物に対する優位性を持つと考え、②ルチル SnO₂においてN原子のOサイト置換が正孔伝導を発現させるとの理論計算結果を得た。さらに③ガラス上の(001)配向 SnO 薄膜の酸化アニールにより(101)配向 SnO₂を形成する手法を実証した。これらの理論的予想と実験結果を背景に、高結晶性の酸化スズ薄膜を形成し、Sn/O/N 比制御のみにより電子から正孔に至るキャリアタイプの制御を試みた。

3. 研究の方法

まず、既報[6]の手法を用いて、N ドーピングを行った場合、アニール中に軽元素である N 原子が膜中から脱離する危険性が高いと推測されたため、結晶性の向上およびドーブ N 原子の脱離防止を目指して、SnO 膜のポストアニール条件の最適化・低温下を試みた。この結果、純 O₂ 中よりも大気中において容易に SnO 膜が SnO₂ に酸化することが判明した。このことから、酸化に寄与するのは O₂ ではなく水であると推測されたため、水蒸気飽和 N₂ 中にてアニールしたところ、比較的低温でも酸化が進行することが判明した。この知見を基に、純粋中にて煮沸処理にすることによっても SnO₂ 膜を結晶化することに成功した。しかし、せいぜい 370K の低温処理のため膜内部までの結晶化が困難であった。

以上のことから、堆積中に結晶化を促進する新たな堆積方法の開発が必要と考えられ、PLD 法にプラズマを重畳させた Plasma-enhanced pulsed laser deposition (PPLD)法を開発した。このプロセスは、PLD 中において、堆積雰囲気プラズマ化し、雰囲気反応性を向上させて堆積を行う方法である。詳細は研究成果にて述べる。

本研究において、最終的には、SnO₂:N の製膜には新規に開発した PPLD 法を用いた。具体的な堆積手順は下記である。Nd:YAG レーザの 4 倍波(266 nm) を SnO₂ 焼結体ターゲットに照射し、570 K に保ったガラス基板上に堆積を行った。この際に、アルミナ製絶縁縁ガイシで覆ったモリブデン製コイルをプラズマ発生用の高周波電極として用いて、高周波電力を印加した。堆積ガスには、N₂O ガス、N₂O-O₂ 混合ガス、N₂O-N₂ 混合ガスを用いたが、結晶性を保ちつつ N ドーブ量の制御が容易であったのは、N₂O-N₂ 混合ガスであり、ここでは N₂O-N₂ 混合ガスの結果のみについて記す。また、堆積圧力、堆積速度、堆積時間を、それぞれ全圧 5.0 x 10⁻² Pa、50 nm/h、2 h とし、膜厚 100 nm 程度の膜を製膜した。堆積膜の評価として、XRD 測定、XPS 測定、TEM 観察、4 端子抵抗測定、

UV-Vis 分光測定を行った。

4. 研究成果

(1) PPLD 法の開発

PPLD 法および通常の PLD 法を用いて純 N₂O 中で堆積を行った膜の Valence band spectra を図 1 に示す。通常の PLD 法で堆積した膜からは Sn5s 軌道、PPLD 法で堆積した膜からは O2p 軌道に由来する形状が得られた。これは、雰囲気ガスをプラズマ化することで、SnO ではなく SnO₂ が直接的に得られたことを意味する。雰囲気ガスをプラズマ化することなく SnO₂ を製膜するには堆積後に 870 K での熱処理が必要であったが、PPLD 法では 1 プロセスで 570 K のガラス基板上に堆積することが可能となった。

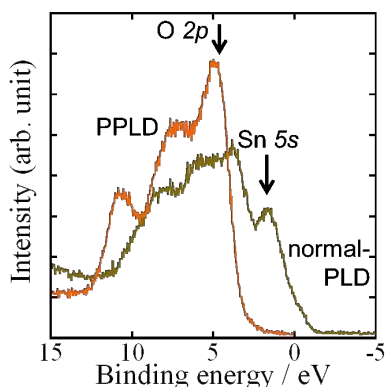


図 1 PPLD 法および、通常の PLD 法を用いて堆積した膜の Valence band

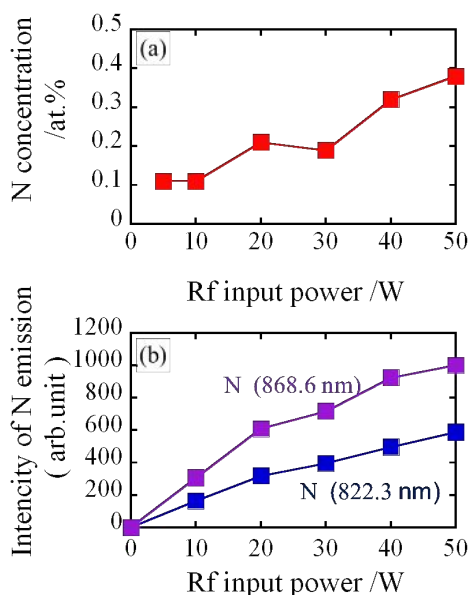


図 2 高周波入力電力に対する、(a) 膜中窒素量と (b) 堆積雰囲気中の窒素原子の発光強度 (堆積雰囲気：純 N₂O)

図 2 (a) に、PPLD 法を用いて堆積した膜の膜中窒素濃度を示す。入力電力を増やすと、膜中窒素量が増加した。これは、堆積雰囲気中の原子状窒素量の増加と関連付けることができる (図 2(b))。

PPLD 法では、窒素だけでなく電極由来の不純物 (Mo、Al) が膜中に混入することがあった。電力 50 W 以下の範囲で不純物の混入を抑えるため、電極位置を調整した。PPLD で堆積された SnO₂ 膜の結晶性は総じて低かった。このような低結晶性の膜では、SnO₂:N 薄膜の電子物性を系統的に評価することが困難であった。

(2) シード層を用いた高結晶性 SnO₂ 膜堆積法の開発

高結晶性 SnO₂ 膜をガラス基板上に堆積する例として、アナターゼ型 TiO₂ をシード層として用いると、高結晶性の膜が得られることが報告されている[7]。今回、高配向性 SnO (001) 薄膜がガラス基板上に堆積することから、高配向性 SnO 極薄膜を酸素プラズマに曝露した膜をシード層として用いることを検討した。1.0 x 10⁻⁵ Pa 程度の高真空中でガラス基板上に堆積した膜厚 50 nm の SnO 膜を酸素プラズマに 5 min 曝露し、その上に PPLD 法を用いて製膜した。このシード層を用いて堆積した膜とガラス基板上に直接堆積した膜の XRD パターンを図 3 に示す。

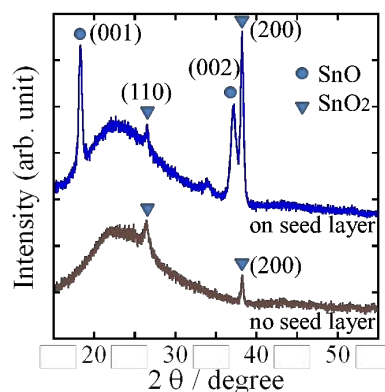


図 3 PPLD 法を用いて、シード層上に堆積した膜とガラス上に直接堆積した膜の XRD パターン

ガラス基板上に直接堆積を行った膜よりも、シード層上に堆積した膜の方が、SnO₂ (200) 面由来のピーク強度が大きくなっていることがわかる。以上より、酸素プラズマ曝露により酸化された極薄膜がシード層として利用できることが判明した。

シード層の結晶性および酸素プラズマによる酸化速度を調べるため、15 nm の SnO 膜を酸素プラズマに 80 min 曝露した膜を TEM により観察した。結果を図 4 に示す。ガラス基板上に高配向性 SnO が堆積されていること、および、酸素プラズマに曝露した表面付近が結晶性 SnO₂ に変化していることが確認できた。また、酸素プラズマ曝露による酸化は、80 min で 10 nm 程度であることもわかった。よって、これ以降の実験では、シード層全体を SnO₂ として扱うため、シード層の製膜条件を初期 SnO 膜厚 10 nm、酸素プラズマ 80 min とした。

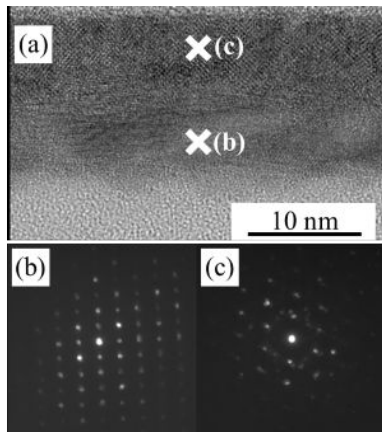


図 4 膜厚 15 nm の SnO を 80 分間酸素プラズマに曝露した膜の (a) 断面 TEM 像と、(b) 基板付近および (c) 表面付近の回折像

(3) 高結晶性 SnO₂:N 膜の物性評価

N₂O-N₂ 混合ガス中で、シード層を用いて PPLD 法により堆積を行った。この際、入力高周波電力を 30 W 一定とし、堆積雰囲気中のガス比を変化させた。得られた全ての堆積膜は、可視光領域で平均 85% 以上の光透過率を示した。堆積膜の粒径および膜中窒素量を図 5 に、電気特性を図 6 に示す。堆積雰囲気中

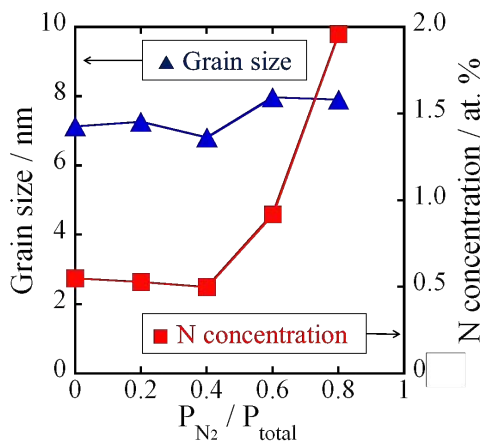


図 5 N₂O-N₂ 混合ガス中で堆積した膜の粒径 (▲) および膜中窒素濃度 (■)

よる粒径の変化はほとんどなく、ほぼ一定であった。堆積膜は全て n 型伝導を示し、移動度は純 N₂O 雰囲気中で堆積した膜のみ低い値となった。

また、堆積雰囲気中の N₂ の割合を増やすと、膜中窒素量が大きく増え、それと同時に、キャリア密度が 10 倍程度増加した。結果として、窒素ドーパ量が最も多い 1.9 at.% の膜において抵抗率が最も低い $4.8 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ を示した。この結果から、窒素ドーパにより、p 型伝導性を与えるような N 原子と O 原子との置換反応ではなく、酸素空孔を生成する反応が生じたことが考えられる。生じた酸素空孔により、移動度が向上したと思われる。

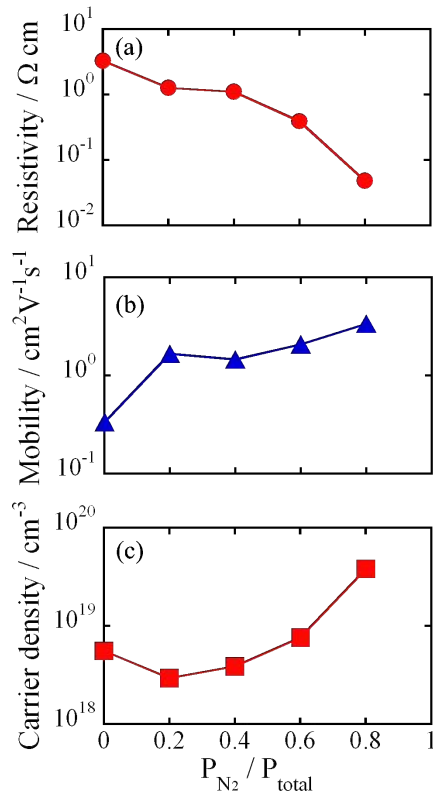


図 6 N₂O-N₂ 混合ガス中で堆積した膜の (a) 抵抗率、(b) 移動度、および (c) キャリア濃度

SnO₂ 膜が一つのプロセスにより堆積可能となり、また、シード層を用いて高結晶化が可能となったものの、N ドーピングに伴って酸素空孔が導入されたため、正孔伝導性は発現されなかった。そこで、酸素空孔の減少を狙って、N₂O-O₂ 混合ガスを用いて堆積を行ったが、残念ながら、思ったような成果は得られなかった。

N 原子を O 原子サイトに安定的に存在させるためには、堆積中の N 原子の内部エネルギーを増加させることが必要であると考えられる。本研究の範囲では、PPLD 法における印可高周波電力を電極由来不純物のため、30W 以上にするのが困難であった。今後、電極に水冷機構を取り付けるなどの改良を行って、高エネルギーのプラズマ状態を利用することが望まれる。

<引用文献>

- [1] H. Kawazoe, et al., Nature 389 (1997) 939.
- [2] Y. Ogo, et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 25.
- [3] R. Asahi et al., Science 102 (2001) 269.
- [4] A. Tsukazaki, et al., Nat. Mater. 4 (2005) 42.
- [5] K. Nose et al., J. Appl. Phys. 102 (2007) 063711.
- [6] A. Y. Suzuki et al., Appl. Phys. Express., 5, 011103, (2012)
- [7] S. Nakao et al., Appl. Phys. Express., 3, 031102, (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① K. Nose, A. Y. Suzuki, N. Oda, M. Kamiko and Y. Mitsuda, Oxidation of SnO to SnO₂ thin films in boiling water at atmospheric pressure, Appl. Phys. Lett., 査読有, 104(9) (2014) 091905.
DOI:10.1063/1.4867654

〔学会発表〕(計2件)

- ① 小田信彦, 野瀬健二, 神子公男, 光田好孝, 水蒸気雰囲気アニールによる SnO₂ 膜の形成, 第60回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学(厚木), 平成25年3月, 28p-F2-8.
- ② N. Oda, K. Nose, M. Kamiko, and Y. Mitsuda, Transparent and conductive amorphous stannic oxide thin films deposited by plasma-enhanced pulsed laser deposition, 19th International Vacuum Congress (IVC-19), Paris (France), 平成25年9月, TF-P3-12.

6. 研究組織

(1)研究代表者

光田 好孝 (MITSUDA, Yoshitaka)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 20212235

(2)連携研究者

野瀬 健二 (NOSE, Kenji)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 10451882
(平成25年度まで)
神子 公男 (KAMIKO, Masao)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 80334366

(4)研究協力者

小田 信彦 (ODA, Nobuhiko)