

第 10 章

透明導電膜開発のための基礎技術・装置・測定、評価法

1. はじめに ラボレベルで透明導電膜を作る動機

透明導電膜は発光デバイス(LCD、PDP、有機/無機EL、FED、電子ペーパー)や太陽電池(色素増感型太陽電池、Si系太陽電池、CIGS型太陽電池)に必ず用いられるオプトエレクトロニクスの基幹部材である(図1)。LCDでは液晶分子の配向制御用の透明電極として用いられ、LCD開発の成功は透明導電膜の実現に負うところが大きい¹⁾。有機ELディスプレイでは陽極として透明導電膜が使われ、タッチパネルや青色発光ダイオードの電極としても使用されている。これらデバイスが近年非常に早い勢いで広がっていることから、透明導電膜(透明導電体)への関心が高まっている。すでに多くの書籍²⁻⁴⁾が出版され、雑誌の特集⁵⁻⁷⁾も組まれているので、透明導電膜についてはそちらも参照していただきたい。

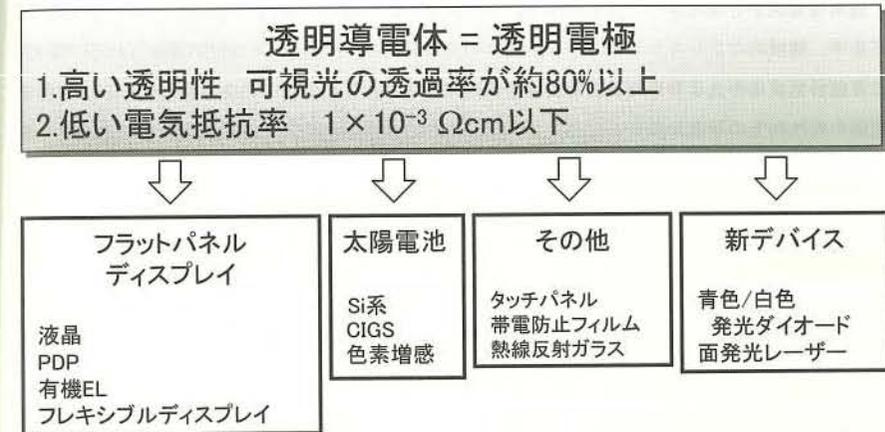


図1 透明導電体の用途

一般に、透明導電体といえばSnドープ In_2O_3 (ITO)を指すことが多い。LCDにはスパッタ法で作製したITOが実用化され、抵抗率 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度、可視光透過率80%以上を示す。ITOの作製法は多岐にわたり、スパッタ法、化学気相成長法(CVD)、スプレー法やゾルゲル法などの手法で作製されており、安価で効率の良い成膜手法の開発は現在でも活発である。ITOはアモルファス状態でも透明導電性を有し、近年関心を呼んでいるフレキシブルディスプレイにおいても、ITOやIZO(ZnO と In_2O_3 の化合物)が透明導電膜として使用できる。IZOは表面粗さが0.2nm程度ときわめて平坦な上、抵抗率 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示す薄膜が再現性良く得られる⁸⁾。

発光デバイス駆動を目的として手軽に透明導電体を手に入れたい場合、ガラス上にITOをスパッタ

タ成膜した基板を購入するのが最も速い⁹⁾。また、FドープSnO₂透明導電膜が成膜されたガラス基板が旭硝子から販売されている。SnO₂系は還元雰囲気に対する耐性が高く、太陽電池用途として使用されている。

透明導電膜をラボレベルで作製する動機として、下記の3点が考えられる。

①上部電極として用いる場合

光を取り出す、またはデバイスに光を取り入れるための上部電極として、光デバイス用各種薄膜を形成した後にラボにてITO透明導電体を形成したい場合がある。

②透明導電体の性能向上

透明導電膜が各種光デバイスに応用されるのに伴い、多様な性能(仕事関数、バンドギャップ、屈折率、機械的なフレキシビリティ、抵抗率や光学特性)や耐プロセス特性が要求される。また、より低い抵抗率や光学特性の改善を目指す研究が進められている。このような理由から、透明導電体の特性向上の研究が重要となる。特に太陽電池の効率向上を目指し、赤外領域の透過率を改善する、すなわち、移動度向上に関する研究が活発である。具体的には、In₂O₃にSn以外の元素をドーピングする試みがされている。

③新透明導電体開発

上述の②の要求に対し、既存材料で対応できない場合、新透明導電体開発が必要となる。ITOの主原料であるIn(インジウム)は希少金属であり、近年のIn消費量の急増によりInの安定供給が不安視されていることも、新透明導電材料開発の動機となる。近年、ZnO系やTiO₂系が精力的に検討され、今後の展開が期待される。

本稿では、上記の研究開発で用いられる透明導電膜作製法(スパッタ法とパルスレーザーデポジション法(PLD))と評価法について、我々の研究室での具体的な工夫や成膜時の注意点を紹介する。

2. 成膜装置とそのコスト

2.1 スパッタ法

液晶ディスプレイ向けに3mm角程度の大きさのガラスに均一な低抵抗ITO薄膜を得る技術が、スパッタ法では確立している。ITOは成膜が容易であり、アモルファス状態でも透明導電性を示す。スパッタ法については様々な書籍が刊行されているので、詳細についてはそちらを参照していただきたい^{10,11)}。

汎用的なスパッタ装置としては、キャノンアネルパエンジニアリングやアルバックから2000万円程度で実験室レベルの研究に最適なスパッタ装置が販売されている。たとえばキャノンアネルパエンジニアリングのE-200Sはロードロックを備え、2インチターゲットを3つ設置できる。基板最高温度は標準で300℃だが、800℃までオプションで対応しており、最大で4インチウェハまで成膜することができる。この装置は背圧が10⁻⁴ Pa程度である。

筆者らは、薄膜内への不純物混入を避け、薄膜内の酸素量精密制御をするため、より低い背圧のスパッタ装置も導入している。超高真空チャンバー(~1×10⁻⁹ Torr)に2インチスパッタ源を2機(RFとDCを一機ずつ)取り付け、基板をヒーター加熱している。ロードロックを備え、2000万円程度である。

2.2 パルスレーザーデポジション(PLD)法

PLD(Pulsed Laser Deposition)法は酸化物高温超伝導体の成膜技術として急速に発展し、高品質な酸化物薄膜作製に強みを発揮する手法である¹²⁾。現在ではRHEED(反射高速電子線回折)強度振動を観察しながら、酸化物のユニットセルを一層ずつ積み重ね、超格子構造を作ること可能である¹³⁾。薄膜作製手法の分類では物理気相法の仲間であり、スパッタ法や分子線エピタキシー(MBE)法とよく似た手法である。すなわち、目的とする化合物を構成する元素を、原子やイオンの形で基板表面に供給し、それを堆積する。

スパッタ法やMBE法との違いは、原料となる原子やイオンの基板への供給方法である。スパッタ法ではイオン化したアルゴン原子を原料供給源のターゲットに衝撃し、飛び出してきた原子やイオンを基板で受ける。一方、PLD法では高強度のパルスレーザー光をターゲットに照射し、瞬間的に原子やイオン等に分解・剥離(アブレーション)させ、その飛び出した原子やイオン(プラズマ)を基板で受け、薄膜を作製する。PLD法の構成は比較的シンプルであり、MBE法のKセルをターゲットに置き換え、レーザー光源を備えただけであるので、レーザーMBE法と呼ばれることもある。基本的な装置構成を図2に示した。

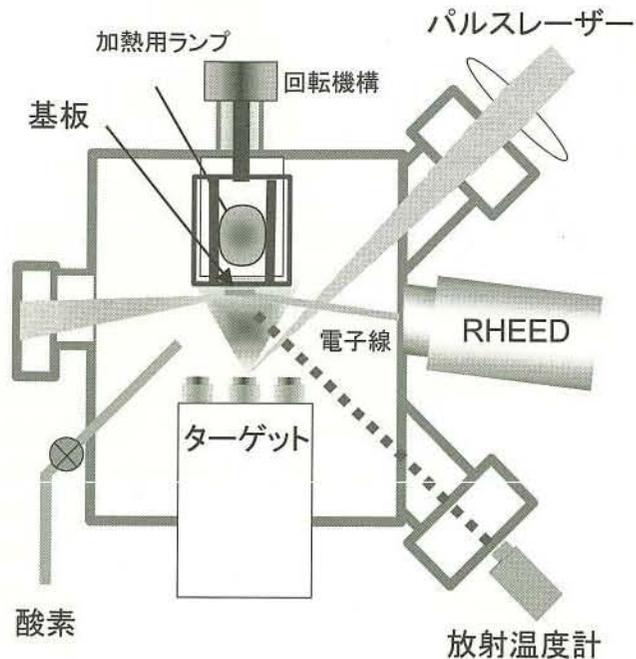


図2 パルスレーザーデポジション(PLD)装置の装置構成図

PLD法は研究室レベルでは広く用いられているが、作製できる薄膜の面積が小さいことから、応用には向かない。均一な薄膜作製ができる基板サイズはブルームの大きさに制限され、一般に、1cm角程度である。様々な元素のドーピングを行って物性変化を調べる場合や、新透明導電膜の探索など、基礎検討的な要素が強い研究にPLD法は強みを発揮する。PLD法では高品質な薄膜が得られるため、ここで得られた結果をスパッタ法に展開して実用化に結びつけることが期待できる。

透明導電体の研究において、PLD法によるエピタキシャル薄膜はスパッタ法によって作製した薄膜よりも低抵抗を示すことから、その材料の究極的な特性を知ることに用いられている。例としてITOとZnO系透明導電体において、PLD法では $7.7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{14)}$ 、 $8.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^{15)}$ がそれぞれ報告されており、それら物質の到達しうる最低抵抗値に近いと考えられている。また、後述するように、ターゲット作製がスパッタ法に比べて容易であるので、新透明導電体の探索やドーピング効果の検証にも用いられている。

PLD法ではエキシマレーザー、またはYAGレーザーのいずれかの光源を用いる。エキシマレーザー

本体は1000万円程度(波長248nm、1パルスが200mJ程度の仕様)だが、エキシマレーザーの場合、KrFまたはArFを用いるため、フッ素ガスの管理や、定期的なガス充填作業が必要である。ガスを安全に取り扱うための排気系の設置費用が500万円程度かかり、スタートアップでエキシマレーザー関連だけで1500万円程度の出費が必要である。コヒーレント社のエキシマレーザーが広く用いられている。

一方、YAGレーザーの場合、メンテナンスが容易、かつ値段が安いというメリットがある。4倍波を用いた場合、波長は266nmであり、エキシマレーザー(KrF:248nm)よりも若干長い波長である。YAGレーザーはパルス幅が5-7ns程度とエキシマレーザーに比べて短く、非常に大きなピークパワーを持つ。このピークパワーと波長の違いが、エキシマレーザーとの大きな違いである。実際に薄膜を作るときにどちらがよいか、というのはいくつかは言えず、アブレーションする材料に依存する。一般的なガイドラインとしては、非常に大きなバンドギャップを有する物質(たとえば、 LaAlO_3 など)を成膜するときには波長が短いエキシマレーザーの方が良いようである。

PLD法ではターゲット材料との組成ずれが少ない薄膜になると言われることが多いが、ターゲット上のレーザー光強度や成膜レートにより、数パーセント以上組成がずれることがあるので注意が必要である。組成ずれに加え、レーザー光強度は成膜レートを決定する要因ともなり、さらにそれは薄膜の酸化還元状態を決める要素となる。すなわち、早い成膜レートでは酸素分子と触れる時間が少なくなるため還元気味の薄膜となり、逆に遅い成膜レートでは酸化気味となる。したがって、再現性の高い実験を行うには、成膜レートをきっちりと管理することが望ましい。その場合、ターゲットに実際に到達する光量をモニタし、一定にすることが必要である。

レーザー光強度変動の原因となるのが、レーザー光を真空チャンバー内に導くウィンドーである。このウィンドーには成膜中に薄膜成分が付着し、成膜回数を重ねるにつれて厚くなり、光の透過率が減少していく。また、この付着薄膜がレーザー光により変質すると不透明な薄膜に変化し、ターゲットに到達する光強度をさらに弱めてしまう。

我々の研究室では、ウィンドーの内側にアルミナの板を入れ、それが汚れてきたら交換するようにしている。さらに、チャンバー内に実際に到達する光強度をモニタするため、チャンバー内に入ってきたレーザー光をミラーで反射して光強度を確認している。そして、アッテネータでターゲット上の光強度を調整し、再現性を確保する作業を成膜前に必ず行っている。

3. 透明導電膜作製における様々な留意点

3.1 ターゲット

スパッタ法、PLD法ともに、金属ターゲット、または酸化物ターゲットを用いて成膜を行う。ターゲットは豊島製作所やフルウチ化学で購入することができ、不純物ドーパしたターゲットにも対応している。また、酸化物ターゲット内に含まれる酸素量を調整するため、ターゲットの焼結雰囲気についても対応可能な場合がある。

PLD法の大きな利点は、ラボレベルで容易にターゲットを自作できることである。これにより、ドーパント量を細かく振った実験や、様々な物質の成膜を手軽に試すことができる。ターゲットサイズは2cmφ程度、厚みは数mmあればよく、研究室で簡単に作製できる。公差も厳しくなく、ペレット整形してから多少収縮したとしても、全く問題はない。

酸化物ペレット作製には、金属酸化物の粉末を混合して成形し、焼結を行う。一般的に、焼結密度が高いほど高品質の薄膜につながる。特に注意しなければならないのは、ターゲットの組成ずれである。焼結中に、混合した酸化物が昇華、分解してしまうため、狙った組成のターゲットを得るには、酸化物粉末の熔融温度と蒸気圧を把握することが重要である。例としてVをドーパしたTiO₂薄膜を作製することを考える。この場合、VO₂とTiO₂を混合したペレットを1000℃程度まで加熱すると、途中の温度でV₂O₅となって蒸発してしまい、ターゲット組成が仕込み組成からずれてしまう。そして、有害物質で炉の中を汚染してしまうので注意が必要である。焼結前に、使用する酸化物の特徴をしっかりと調べ、低温での焼結や、金属酸化物ではなく炭酸塩を出発原料として試みるなどの工夫が必要である。

3.2 基板

3.2.1 基板の選択

基板選択の際には、成膜後の評価方法を考慮して決める。透過率や輸送特性評価を行う場合、無アルカリガラス(コーニング1737や旭硝子AN100)を用いることが多い。各種分析(二次イオン質量分析(SIMS)、X線光電子分光(XPS)、Rutherford後方散乱(RBS)、Electron Probe Micro Analysis(EPMA)等)を行う場合、熱酸化シリコン基板や熔融石英基板を選択すると良い。通常のガラスは主成分のSiO₂に加え、様々な元素が混ざっており、評価の際に悪影響を及ぼす場合があるためである。また、薄膜の抵抗率が高く、チャージアップが心配なときには、電導性を有する熱酸化Si基板を用いるとチャージアップを防ぐことができる。

エピタキシャル薄膜を作製する場合、基板には目的とする薄膜と近い格子定数の単結晶基板を

選択するのが鉄則である。例として、ITOの場合、YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)が基板として用いられる¹⁶⁾。

3.2.2 基板洗浄

基板に付随する必需品としては、基板カッター、基板洗浄用器具一式、超音波洗浄器、膜厚計(デクタク、エリブソメーター、SEM)などが挙げられる。我々のラボでは、ガラス上に成膜する際には、中性洗剤とスポンジを用いてガラス表面を洗浄することが多い。エピタキシャル薄膜を形成する場合、基板カッターで切断したときに基板に付着する粒子を落とすために、アセトンとエタノールで超音波洗浄した後、高純度アセトンとエタノールで再度超音波洗浄している。その後、液体から取り出した基板を窒素ブロワーで乾燥させ、サンプルホルダに取り付けている。

3.2.3 基板温度のモニタ

成膜中の基板温度は膜質を決定づける重要な要素であり、正確な温度を測定することが再現性の高い成膜につながる。基板温度測定法として、熱電対や温度センサー、または放射温度計を用いることが多い。これら測定法において、測定法自身の問題や、測定部位と基板表面が物理的に離れていることが原因となり、現実の基板温度と表示値がずれることが多い。したがって、温度校正法は非常に重要だと思われるので、いくつかの方法を記す。

熱電対や温度センサーの場合、サンプルホルダ付近の温度を測定しているため、基板表面温度とは異なる数値を示す。そこで、別の熱電対を基板表面に取り付けて基板表面温度を計測し、温度計の読みの差をあらかじめ調べ、校正表を作る。また、融点のわかっている銀や金などの単体金属を基板表面に取り付け、それらが融解する温度を真の表面温度として校正する方法もある。

放射温度計は非接触で温度測定が可能であり、PLD法では広く用いられている。もちろん上述のように、基板表面に温度計を取り付けて校正を行っても良い。その他に、黒色塗料を塗り、その温度を正とする方法がある。黒色塗料は放射温度計のメーカーから販売されており¹⁷⁾、その放射率も既知である。それを基板の一部に塗布し、各温度において、黒色塗料と基板表面の温度を比較することによって、基板の放射率や感度(センシティブティ)を調整する。

この放射温度計を用いた場合、赤外線に透明な基板では、基板の裏のサンプルホルダの温度をモニタしていることになる。さらに、成膜した薄膜の放射率が基板とは異なる場合、表示温度ずれが起きる。放射温度計の値はビューポートの汚れにより変動することがあるので、定期的な温度の確認は重要である。

3.2.4 基板温度分布の制御

基板内に温度分布があると、薄膜の性質に大きなむらが出てしまう。1cm角の基板でも温度分布は生じ、基板をサンプルホルダに取り付ける際に工夫が必要である。銀ペーストや白金ペーストを用いて固定する場合が多いが、このときペーストを均一に塗り、気泡が入らないよう注意することが肝要である。また、金属箔を基板とサンプルホルダ間にはさみ、真空中でこの箔を溶融してサンプルと基板を密着させる手法もある。

最近のPLDでは、赤外線を吸収する材料でサンプルホルダを構成し、赤外半導体レーザー光を照射して加熱することもある。この方法では基板の冷却および加熱に要する時間がランプやヒーター加熱に比べて短いため、急速な温度変調が可能となる。この手法を用いてp型ZnOが実現した¹⁸⁾。さらに、レーザー光の集光位置を制御することにより、基板内に100~200°C程度の温度傾斜をつけることが可能である。これを用いて一枚の基板の上に様々な基板温度条件の薄膜を一度に作り込み、基板温度依存性の高速評価(コンビナトリアル手法)が実現できる¹⁹⁾。

3.3 酸素量の微量制御

3.3.1 スパッタ法

我々の研究グループではTiO₂系透明導電体の開発を行っており、その際に、極微量の酸素をチャンパー内に導入する。具体的には、Arと酸素を合わせて全圧1 Paとしたときに、酸素を10⁻⁴ Pa導入する(ガス流量比 O₂/(Ar+O₂)=0.01%に相当)。このように極微量酸素を入れる際に重要な点が、バックグラウンド圧力の制御である。酸素分圧10⁻⁴ Paでは背圧に近い領域になっており、チャンパー内の残留ガスに注意する必要がある。

真空には良い真空と悪い真空があり、それによって薄膜の質が変化する。悪い真空ではH₂Oの量が多く、そのために薄膜の酸化還元度が変化してしまう。リークがあつては再現性の良い薄膜を得ることができないので、リークチェックは念入りに行うべきである。我々のスパッタ装置では四重極質量分析計(Q-mass)を備えて真空の質を確認し、Heでリークチェックを行っている。そして、酸素分圧についても10⁻⁴ Paとなることを確認している。また、チャンパー内部を大気から真空に戻すときには必ずベークを行い、良い真空状態にすることが再現性の高い実験の秘訣である。

3.3.2 PLD法

成膜時の酸素量は、バリアブルリークバルブやマスフローコントローラを利用する。酸素分圧によって、ブルーム形状が変化するため、固体内の酸素量を変えただけでは理解できない物性変

化が起きることがある。たとえば、酸素分圧を1 Pa以上にすると、ターゲットから出た原子やイオンの平均自由行程が小さくなり、ブルームが小さくなる。したがって、成膜レートが極端に落ちると共に、基板に到達したときの運動エネルギーも小さくなり、薄膜物性に影響を与える。固体内の酸素量に加えて考慮しなければならないファクターである。

4. IT0以外の透明導電膜作製

ITOは透明導電体として非常に優れた性質を示すが、より大きな屈折率や強い耐還元雰囲気など、デバイス応用に際しては要求項目が多数挙げられる。ITOでは対応できない場合、新透明導電体の探索が重要であり、現在も研究開発が活発に行われている。主成分であるInが希少金属のため、今後の長期的使用に対して不安があることから²⁰⁻²²⁾、ITO代替技術の早急な開発が望まれている。本項ではITO代替材料として期待されているZnO系とTiO₂系透明導電体作製について述べる。

4.1 ZnO系透明導電膜

ZnO系透明導電体はITO代替材料の第一候補と目され、1980年代から実用化に向けて多くの研究が進められている。最近、発光ダイオードや薄膜トランジスタ(TFT)²³⁾など、エレクトロニクスへの応用を目指した研究が活発化し、現在最もホットな材料と言える^{24,25)}。

スパッタ法によって作製した薄膜の電気伝導性(抵抗率2×10⁻⁴ Ωcm)はITOとほぼ同様の値であり、透明性ではITOを若干上回る特性を示す。高知工科大学のグループは反応性プラズマ蒸着法により2.8×10⁻⁴ ΩcmのGaドープZnO薄膜の作製に成功し²⁶⁾、1 m角のガラス基板に透明導電膜を形成した²⁷⁾。

ZnO系は、無機ELディスプレイ用透明電極としての採用にとどまっている²⁸⁾。速やかに応用範囲が広がらない理由として、化学的に弱いため、デバイス作製プロセスに耐えられないことが挙げられる。ZnOはアルカリと酸のどちらにも溶解してしまうため、他の材料と共存した場合、材料選択的なエッチングが難しい。また、レジスト界面に残っているごく微量のエッチャントとも反応してしまう。このような化学的な弱さに起因した、高温多湿雰囲気における安定性や抵抗率の経時変化も課題になっている。また、膜厚を薄くすると急激に抵抗率が大きくなるため、低抵抗の薄い薄膜を作る技術の検討が必要である²⁹⁾。

4.2 TiO₂系透明導電膜

新透明導電材料であるTiO₂系は、ITOに匹敵する透明導電性を示し^{30,31)}、現在精力的に研究されている。Tiは地球上に豊富に存在し(クラーク数は10番目)、安価かつ安定に供給することが

可能であることから、ITO 代替材料として潜在能力の高さをうかがわせる。TiO₂ は毒性が少なく、環境に優しい材料というのも魅力である。コストのかからない成膜プロセスの開発が急速に進展しつつあり、TiO₂ 系光触媒技術³²⁾で培われた多くの技術を適用できる可能性がある。

TiO₂ にはルチル型とアナターゼ型の二つの重要な結晶構造が存在する。このうち、アナターゼ型 Ti_{1-x}Nb_xO₂ エピタキシャル薄膜において、優れた透明導電性が発現することが 2005 年に報告された^{33,34)}。室温における抵抗率は $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、内部透過率(反射による効果をさし引いた媒体内における純粋な透過量)は可視光領域で 97% 以上と、ITO に匹敵する値を示す。その後、同グループはパルスレーザーデポジション(PLD)法を用いてガラス上で抵抗率 $4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示す Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ 多結晶膜を報告している³⁵⁻³⁷⁾。スパッタ法による検討も進み、現在では $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の薄膜がガラス上で実現しており、大面積化へ対応が近づいている³⁸⁾。これまでの報告を表 1 にまとめた。

表 1 PLD 法およびスパッタ法における装置および成膜パラメータの一例

| 成膜方法 | 基板 結晶状態 | 抵抗率 (Ωcm) | 参考文献 |
|--------|--|------------------------------|---|
| PLD | SrTiO ₃ , LaAlO ₃ エピタキシャル薄膜 | 2.1×10^{-4} | Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005) J. Appl. Phys. 100, 096105(2006) J. Appl. Phys. 102, 013701(2007) |
| PLD | ガラス 多結晶薄膜 | 4.6×10^{-4} | Appl. Phys. Lett. 90, 212106 (2007) |
| RFスパッタ | LaAlO ₃ エピタキシャル薄膜 | 3.3×10^{-4} | J. Appl. Phys. 101, 033125 (2007) |
| RFスパッタ | ガラス 多結晶薄膜 | 9.5×10^{-4} | Jpn. J. Appl. Phys. 46, 5275 (2007) |
| DCスパッタ | ガラス 多結晶薄膜 | 1.3×10^{-3} | Sato <i>et al.</i> , Thin Solid Films, in publication |

ガラス上において $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の薄膜を得るには、アモルファスから結晶化するプロセスを用いる。スパッタ法や PLD 法によりガラス上(コーニング 1737)にアモルファス Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ 薄膜を堆積する。このとき基板温度を室温にして(基板を無加熱で)成膜することが重要である。PLD 法で作製したアモルファス薄膜は室温で $130 \Omega\text{cm}$ と高抵抗を示すが、400-500°C 程度でアニールするとアナターゼ型に結晶化して抵抗率は 6 桁減少し、 $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ となる。アニールは、酸素分子が

存在しないよう、真空雰囲気下で行うことが必要である。スパッタ法においても同様のプロセスを用いて抵抗率 $9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示す薄膜が報告されている。^{39,40)} 現在では、シード層を導入し、真空中において 300°C のアニールで低抵抗薄膜を得ることができる^{41,42)}。

5. 特性評価法

透明導電体評価として、まず X 線回折法による結晶状態解析を行い、つづいて電気輸送特性、光学特性(透過率、反射率、吸収率)測定をするのがルーチンとなる。所望の特性が得られない場合、組成分析や化学状態分析を行い、原因を探求する。以下では、X 線回折と組成分析に絞り、留意点を述べていく。

5.1 X 線回折法による結晶状態解析

透明導電体において、電気伝導性は結晶状態に非常に敏感である。したがって、再現性の高い実験を行い、良質な薄膜を得るためには X 線回折法⁴³⁾により結晶状態を常にモニタする必要がある。

5.1.1 薄膜の分類

最初に、薄膜の種類について整理する。結晶性や粒界、粒の配向性はダイレクトに透明導電性に影響を及ぼすため、薄膜の結晶構造やその集合組織から薄膜を分類することは非常に有用である。また、エピタキシャル薄膜という言葉の定義も人によってまちまちであり、単結晶薄膜と同意と見なされる誤用も多い。そこで、多結晶薄膜、配向薄膜、そしてエピタキシャル薄膜など言葉の整理からはじめる。

ここでは透明導電体 ABC という組成の薄膜を作製することを想定する(A, B, C はそれぞれ元素名である)。基板は ABC と格子定数のマッチングが良いと仮定する。このとき、作製条件によって様々な薄膜が形成される。

①アモルファス薄膜(図 3 (a)) 基板温度が低い場合など、基板表面に到達した原子は表面拡散することができず、アモルファス構造となることが多い。アモルファスといっても、ABC の原子が完全にランダムに薄膜中に分布しているわけではなく、数原子程度のクラスターとなって ABC の基本構造を作り、それが集合している状態である。ITO や IZO では、このアモルファス状態においても導電性を示す。

②多相多結晶薄膜(図 3 (b)) ABC の組成だけではなく、AB や AC, BC などの組成の結晶粒から

成る多結晶薄膜。2種類以上の組成が薄膜内にあるとき、“多相”と呼ぶ。結晶粒の方位はランダムである。

③**单相多結晶薄膜(図3(c))** ABCの組成だけ、すなわち单相だが、その結晶粒の向きがランダムである状態。このような薄膜がガラス上のITOでは実現している。

④**单相配向薄膜(図3(d))** 单相、かつ、結晶粒の軸の向きが一方だけそろっている場合。たとえば、ZnOをガラス基板上にスパッタ成膜すると、基板表面に垂直方向にZnO(0001)軸がそろろう。しかし、薄膜面内には軸の向きがそろっていない状態。

⑤**单相エピタキシャル薄膜(図3(e))** 結晶軸の向きがすべての結晶粒についてそろっている单相薄膜。さらに、結晶粒の方位が基板の結晶方位と相関がある薄膜。透明導電体の物質としての最高性能を知る場合には、单相エピタキシャル薄膜を作製する。この場合、粒界の影響が少なくなり、物質本来の物性を観測することができる。

⑥**单相単結晶薄膜(図3(f))** 薄膜が一つの結晶からできている状態。

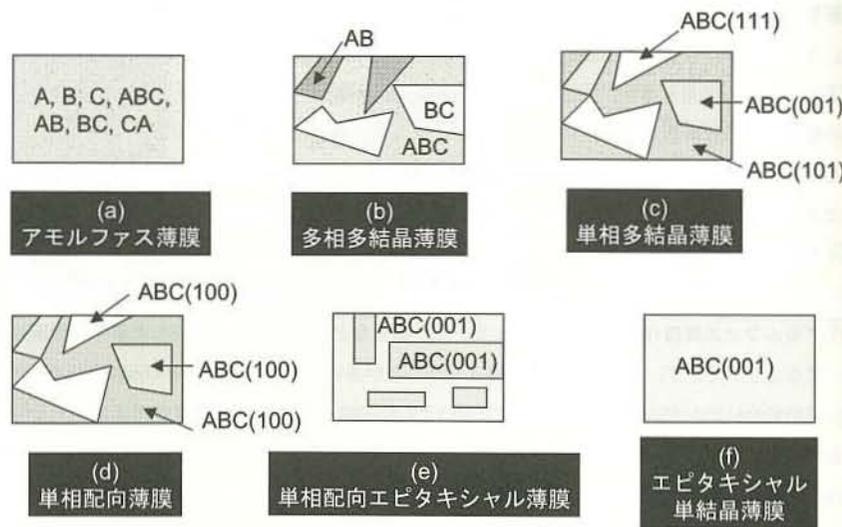


図3 薄膜の結晶状態の分類

5.1.2 二次元検出器型X線回折装置

上記に記した6種類の薄膜は、X線回折法により容易に区別することができる。薄膜多結晶の場合、通常の粉末X線回折装置を用い、エピタキシャル薄膜や配向薄膜では四軸X線回折装置を用いる。最近、Bruker社のAXSなど、二次元X線検出器を用いるX線回折装置が広がっている。結晶構造の解析には非常に便利であるので、ここで紹介したい。

通常、粉末にX線が当たると、図4(a)のようにデバイリングが観測されるが、配向薄膜やエピタキシャル薄膜ではリングにならずにスポット状や円状になる図4(b)。このX線回折パターンを二次元検出器で測定すると、試料により生じる回折パターンを二次元像として検出できる。たとえば、多結晶薄膜の場合、円の一部分がイメージングされて検出器上では弧状に回折パターンが観測される(図4(c))。エピタキシャル薄膜や単結晶薄膜の場合、検出器上で点状の回折スポットが観測される(図4(d))。この回折パターンの形状から試料の結晶状態(ランダムな多結晶、集合組織・選択配向、粗大粒子、単結晶 etc.)を直感的に把握できる。

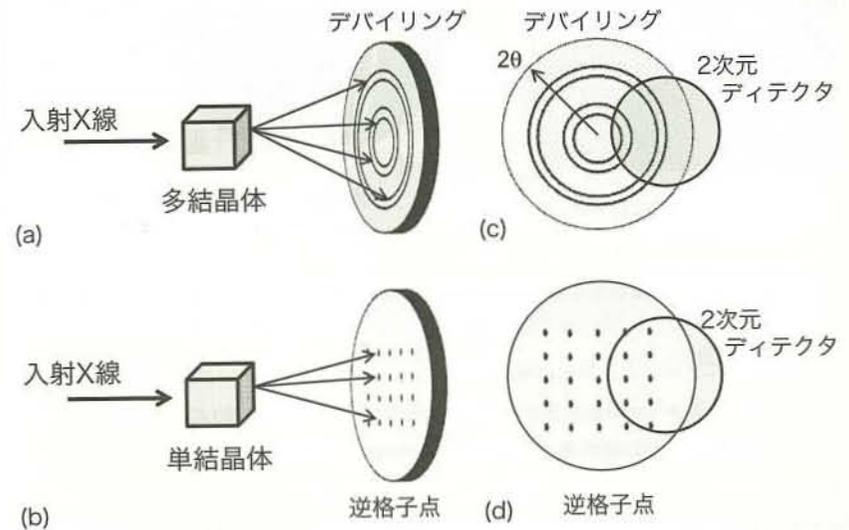


図4 (a)粉末または多結晶体にX線を入射したときの回折パターン。(b)単結晶体の場合の回折パターン。(c)(d) (a)と(b)の回折パターンと二次元検出器で測定できる領域の関係

二次元検出器で得られたデータの一例を図5(a)に示す。円の中心を通る水平線が 2θ の情報となり、縦方向は試料面法線と格子面法線のなす角度 ψ (プサイ)角である(試料平面を基準とした場合は χ と呼ぶ)。白く示された部分において、回折強度が強い。二次元検出器の強みは、目で薄膜の結晶性を知ることができる点である。たとえば二次元検出器で 2θ 方向に広がった回折パターンが得られたならば(図5(b))、その薄膜は格子面間隔が一定ではなく、結晶性はそれほど良くないということがわかる。また、 ψ 方向にスポットが伸びていれば、その結晶面の角度にぶれがあるということになる(ロッキングカーブの半値幅が広い)。点状の回折パターンであれば、配向性が高く、非常に高い結晶性であると結論できる。

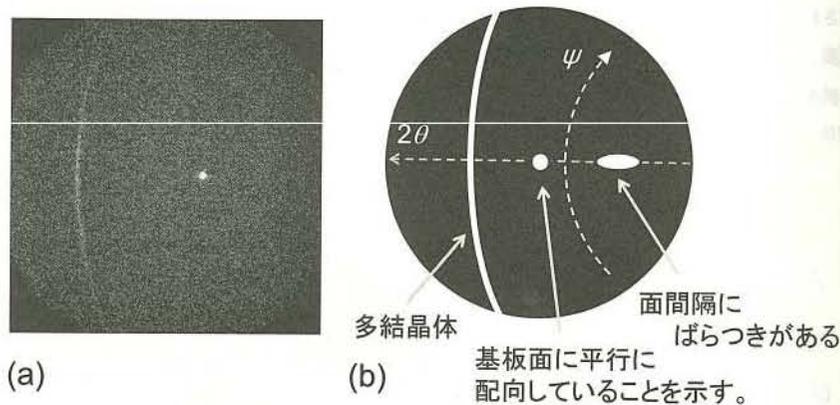


図5(a) 2次元検出器から得られたX線回折パターン (b) X線回折パターンの解釈

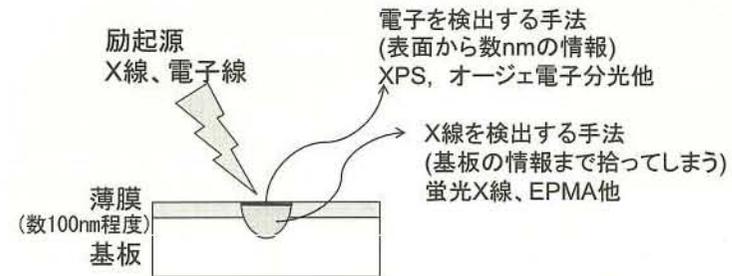
二次元検出器のデータを ψ 方向に積分することにより、通常の $\theta-2\theta$ 測定で得られる図を得ることができる。この $\theta-2\theta$ の関係と図5(a)の回折パターンより、右側の点状の回折スポットが単結晶であり、左の弧状の回折パターンは薄膜からの回折であると判別できる。さらに、この薄膜は多結晶体であるが、面直方向に若干配向していることがわかる。通常多結晶体の場合、3分程度でその結晶状態を評価することができる。また、非対称反射の検出が非常に短時間でできることも二次元検出器の大きな特徴である。

5.2 組成定量分析

薄膜を構成する元素の同定とその濃度の定量分析は、ドーパントの活性化率や最適ドーピング量を議論する上で非常に重要である。しかし、薄膜の場合、基板の影響を受けるため、微小体積

に含まれる元素を精度良く定量分析する手法は限られている。

組成定量分析では装置選定や基板選びに慎重を要する。非破壊で組成分析する方法を図6の表に示す。多くの手法で薄膜の一部をX線または電子線で励起し、その励起された部分から放出される蛍光X線または電子のエネルギーを計測する(図6)。各測定法の原理については参考文献を参照していただきたい⁴⁴⁾。



| | 励起源 | 検出 | 基板の影響 | 備考 |
|-------------|-----|----------|----------|-------------------------|
| XPS | X線 | 光電子 | 無し | |
| オージェ電子分光 | 電子線 | 電子 | 無し | |
| EPMA | 電子線 | X線 | 有り | X線検出手法によってWDS EDSと呼ばれる。 |
| 蛍光X線 | X線 | X線 | 有り | |
| XAS(X線吸収分光) | X線 | 電子 X線 | 無し 有り | |
| RBS | | | 有り | Heイオンの散乱を利用 |

図6 励起されている箇所からX線や電子が放出され、それを検出することによって定量分析を行う。表は組成定量分析手法のまとめである。薄膜は数100nm程度とする。

X線光電子分光(XPS)やオージェ電子分光は、励起されて試料から飛び出す光電子を検出するため、表面近傍数nmの範囲の情報を得ることができる。XPSでは放射光を用いると3nm以上の深さの情報を得ることが可能である。XPS、オージェ電子分光共に、ピークの大きさと、元素ごとの相対感度係数を考慮して、検量線を使わずに組成比を算出することが可能である。しかし、筆者らの経験では数%以上の誤差があることが多く、注意点が多いので、詳しい人に相談することをお勧めする。

一方、励起された部分から放出される X 線のエネルギーを検出する場合 (EPMA、EDX)、X 線の脱出深度が深いので、基板の影響が顕著に見えてしまうので注意を要する。分析対象の元素と他の構成元素のピーク位置が近い場合に、分析が困難となるが、その問題がない場合、検量線を作製することにより、定量評価が可能となる。

上記の状況を考慮し、我々の研究室では、ラザフォード後方散乱 (RBS) を業者に測定依頼して定量分析を行っている。この手法は検量線が必要無く、非破壊で定量分析が可能である。筆者らは $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ 薄膜に対し、 x が小数点以下 3 桁の精度、すなわち、 $x = 0.064 \pm 0.001$ の精度で測定している。ただし、基板と薄膜の相性があるので、基板選択に工夫が必要である。以下の条件を満たすときに非常に精度の高い定量評価が可能となる。

- ① RBS では重い元素ほど感度が高くなるため、定量を行いたい元素が、重い元素であること。
- ② さらに、その元素が、基板と薄膜を含め、最も重い元素であること。この場合、ピークの分離が容易になり、測定精度が増す。

図 7 に RBS 測定結果の一例を記す。横軸はチャンネル数と呼ばれ、検出される He イオンのエネルギーに対応し、右にシグナルが出るものほど重い元素となる。縦軸は He イオンのカウント数である。図 7 に見られるように Nb と Ti のピークが分離されている場合、ラザフォード後方散乱の断面積とピークの積分からシミュレーションを行い、Nb と Ti の原子数比を求めることができる。ガラス基板に重金属が入っている場合、精度が高い分析ができないため、この測定では、熱酸化 Si 上に薄膜を形成して測定をしている。

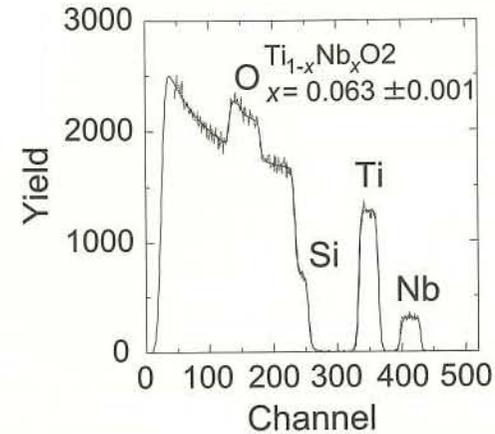


図 7 ラザフォード後方散乱 (RBS) の測定結果。熱酸化 Si 上の $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ 薄膜の Nb 濃度を決定できる

PLD 法に関して、ターゲット組成と薄膜組成のずれが小さい (転写性が良い) という迷信をしばしば聞く。基板に原子が到達してから結晶に取り込まれるときの組成ずれは、どの薄膜作製手法においても起きるので、組成ずれ量は物質系に強く依存する。たとえば、熱電材料として研究が盛んな Na_xCoO_2 薄膜を作製する際に、これの焼結体をターゲットとして PLD で薄膜作製をおこなうと、Na が薄膜内に入らないことが知られている。この例のように、PLD 法で一概に組成ずれが小さいと言い切ることができず、薄膜組成定量は非常に重要である。

透明導電体は薄膜内の酸素量に物性が非常に敏感である。したがって、薄膜内の酸素量を定量したいが、有効な測定法は現在のところ存在しない。

おわりに

本稿では、透明導電体作製に関し、我々のラボにて行っている工夫についてまとめた。ものづくり際には様々なノウハウが必要であり、紙面ではとても表現し尽くせない。実際に手を動かしつつ技術を習得・立ち上げをしていくのが王道であろう。

本稿をまとめるのにあたり多くの方に御協力を頂いた。御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 船田文明, 応用物理 76, 462 (2007).
- 2) 透明導電膜の技術 オーム社 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料 166 委員会
- 3) 最新透明導電膜動向—材料設計と成膜技術・応用展開, 情報機構 (2005)
- 4) 澤田豊(監修) 透明導電膜の新展開, シーエムシー (2002).
- 5) セラミックス 特集“透明導電性酸化物薄膜—脱 In の流れの中で—” 2007 年 1 月号.
- 6) D. S. Ginley and C. Bright, Mater. Res. Bull. 25, 15 (2000).
- 7) 特集“透明導電性酸化物の進展” 光学 34 (2005).
- 8) N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, and Y. Shigesato, Thin Solid Films, 496, 99 (2006).
- 9) たとえば, シグマアルドリッチジャパンから購入することができる.
- 10) 薄膜の基本技術(理工学実験) 金原 榮 著, 東京大学出版会
- 11) 小林 春洋, スパッタ薄膜—基礎と応用, 日刊工業新聞
- 12) D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Wiley, New York, 1994).
- 13) 酸化物エレクトロニクス, 鯉沼秀臣, 培風館 (2001).
- 14) 神谷他, 日本セラミックス協会誌(セラミックス) 42, 37 (2007).
- 15) 大阪産業大学の鈴木晶雄研究室ホームページ
- 16) H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 76, 2740 (2000).
- 17) たとえばジャパンセンサー(株)から販売されている
- 18) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, Nature Mater. 4, 42 (2004).
- 19) コンピナトリアルテクノロジー—明日を開く“もの作り”の新世界, 鯉沼 秀臣 川崎 雅司 編, 丸善
- 20) 物質・材料研究機構(NIMS)からレポートが公表されている. <http://www.nims.go.jp/jpn/news/press/press178.html>.
- 21) <http://crds.jst.go.jp/output/pdf/06wr05s.pdf>, <http://www.meti.go.jp/press/2007030105/20070301005.html>
- 22) 中山智弘, セラミックス 42, 7 (2007).
- 23) P. F. Garcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Appl. Phys. Lett. 82, 1117 (2003).
- 24) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, M. Kawasaki, Science 315, 1388 (2007).
- 25) ワイドギャップ半導体光・電子デバイス, 長谷川文夫, 吉川明彦, 高橋清, 森北出版(2006).
- 26) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, and S. Shirakata, Thin Solid Films, 451-452, 439 (2004).
- 27) <http://www.kochi-tech.ac.jp/zno/index.html>
- 28) 南内嗣, 応用物理, 第 75 巻, 第 10 号, p.1218-1223 (2006).
- 29) 南内嗣, セラミックス 42, 26 (2007).
- 30) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 86, 252101 (2005).
- 31) T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1063 (2005).
- 32) K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 8269 (2005).
- 33) 一杉太郎, 長谷川哲也, 真空 50, 111 (2007).
- 34) 一杉太郎, 植田敦希, 長谷川哲也, セラミックス 42, 32 (2007).
- 35) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 90, 212106 (2007).
- 36) T. Hitosugi, A. Ueda, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 46, L86 (2007).
- 37) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Thin Solid Films in publication.
- 38) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 5275 (2007).
- 39) 一杉太郎, 山田直臣, 長谷川哲也, 表面技術 58, 798 (2007).
- 40) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Thin Solid Films in publication.
- 41) 山田直臣, 一杉太郎, ホアン ゴク ラン フン長谷川哲也, 金属, 78, 26 (2008)
- 42) “透明導電膜の新展開Ⅲ” シーエムシー (2008 年発刊予定).
- 43) X線回折(X線回折要論) アグネ承風社 カリティ著 松村源太郎訳
- 44) 表面の組成分析, 青野正和編, 丸善. 入門 表面分析 吉原一紘 内田老鶴園