

スプレー熱分解法による
ナノ粒子被覆透明導電膜の
構造と物性

Microstructures and physical properties of
transparent conductive films
covered with nanoparticles
grown by spray pyrolysis depositions

2005 年 1 月

深野達雄

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

Synopsis

Properties of transparent conducting oxide (TCO) electrodes have become one of the key controlling factors of the performances of recent optoelectronic devices such as displays, light-emitting devices and solar cells. Especially, indium tin oxide (ITO) films are widely used as TCO electrodes because of their high optical transmittances T and low electrical resistivities ρ . To reduce the usage of indium whose natural resource is rather limited and to reduce materials cost as well, fluorine doped tin oxides (FTO) is also used. Although ITO films usually show lower ρ than FTO films, thermal treatments sometimes makes ρ of ITO larger than that of FTO. This makes FTO preferably used in some applications such as amorphous Si solar cells.

For the next generation optoelectronic devices, ρ of the electrode materials is requested to be lower and the ionization potential (I_p) is requested to be higher. For this reason, the effects of additional thin FTO layers over the ITO films on I_p , ρ and carrier density n_e were studied in this work. For the film formation, the procedure of intermittent spray pyrolysis deposition using a perfume atomizer for cosmetic use was employed. This procedure had been developed by Sawada et al. to form high quality ITO films [Thin Solid Films 409 (2002) 46].

Prior to the FTO over layer formation, formation of single layer FTO films on glass substrates was investigated. XPS analysis revealed that the F/Sn atomic ratio was 0.0074 in the film when the atomic ratio of sprayed solution was 0.5. The n_e in the film was approximately equal to the F atom density in the film, suggesting that the most of F atoms

were effectively activated as dopants. T of 92% in the visible range, ρ as low as $5.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and Hall mobility as high as $28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were simultaneously attained to give an extraordinarily good figure-of-merit in comparison with the previously reported data for the similar relatively low substrate temperature range around 320–340 °C. T and ρ showed little change even after a heat treatment of 450 °C, 60 min in the atmosphere.

Using the same procedure, depositions of ITO films around 450 nm in thickness followed by depositions of FTO films of the expected thickness of several to several ten nm on glass substrates were performed. FE-SEM observations and X-ray diffraction analyses using a synchrotron orbital radiation source revealed the deposited FTO films were made of a single layer of mono-dispersive crystalline FTO nanoparticles of several nanometers in average size D_{av} on ITO films. I_{P} showed a characteristic change with D_{av} of FTO nanoparticles, having a maximum value of 5.01 eV when D_{av} of FTO nanoparticles was 7 nm where I_{P} is ~ 4.76 for bare-ITO films and ~ 4.64 eV for bare-FTO films, respectively. These films also showed significantly larger n_e and lower ρ than the bare-ITO and bare-FTO films. When D_{av} of FTO particles was 26 nm, n_e took its maximum value of $1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and ρ took its minimum value of $1.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ whereas n_e and ρ are $\sim 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 2.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ respectively for bare-ITO films and $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $\sim 4.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ respectively for bare-FTO films. These values of I_{P} , n_e and ρ were found to be practically unchanged against oxidation and reduction treatments.

A phenomenological explanation of the unique I_{P} behavior as a function of D_{av} of the covering FTO nanoparticles can be given based on the classical double Schottky band model of an n-n isotype heterojunction. Although FTO are degenerate semiconductors with high carrier densities over 10^{20} cm^{-3} , the carriers in FTO nanoparticles can be totally

depleted by the trap states at the interface with ITO film when D_{av} is small enough according to the number of carriers in FTO nanoparticles estimated from D_{av} and the number of trap states estimated from the contact area with the ITO film based on the data in the documents. The depletion of carriers in the layer of FTO nanoparticles can cause the maximum I_p in the above mentioned band model. This possible depletion of carrier density with decrease in D_{av} is also supported by the increase in the optical transmittance spectrum in NIR region and the reduction of blue shift of the absorption edge in UV region based on Burstein-Moss scheme.

The change of the n_e with D_{av} observed in this work can be expected to give a hint to develop TCO electrode with lower ρ . The controllability of the ionization potentials simply by varying the spray cycle number of FTO deposition would find a wide application in transparent conducting films, especially for applications in organic electroluminescent devices and light-emitting devices of high efficiencies.

目 次

頁

第1章 序論	1
1. 1. 透明導電酸化物膜研究の背景	1
1. 1. 1. 透明導電酸化物膜研究の歴史	1
1. 1. 2. 透明導電酸化物膜に関する背景	2
1. 2. スプレー熱分解成膜法	4
1. 3. 本論文の概要	9
参考文献	12
第2章 iSPD 法による ITO 単層膜とFTO 単層膜の構造と物性	13
2. 1. 本章の目的	13
2. 2. iSPD 法による ITO 単層膜の構造と物性	13
2. 2. 1. iSPD 法による ITO 膜の低温成膜	13
2. 2. 2. iSPD 法による ITO 膜の評価方法	17
2. 2. 3. iSPD 法による ITO 膜の評価結果	18
2. 2. 4. iSPD 法による ITO 膜の考察と結論	26
2. 3. iSPD 法による FTO 単層膜の構造と物性	27
2. 3. 1. iSPD 法による FTO 膜の低温成膜	27
2. 3. 2. iSPD 法による FTO 膜の評価方法	29
2. 3. 3. iSPD 法による FTO 膜の評価結果	29
2. 3. 4. iSPD 法による FTO 膜の考察と結論	40
2. 4. 本章のまとめ	42
参考文献	43
第3章 FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜	44
3. 1. 本章の目的	44
3. 2. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の連続成膜	44
3. 3. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の評価方法	45
3. 4. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の評価結果	46

3. 4. 1. 表面形態	46
3. 4. 2. 光学的特性	51
3. 4. 3. 光学バンドギャップエネルギー	55
3. 4. 4. 組成	57
3. 4. 5. 結晶学的特性	58
3. 4. 6. $D_{av} = 26$ nmのITO/nano-FTO bilayerの電気的特性	63
3. 5. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の考察と結論	64
3. 6. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜	66
3. 6. 1. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜検討の目的	66
3. 6. 2. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の実験	66
3. 6. 3. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の評価結果	66
3. 6. 4. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の考察と結論	72
3. 7. 本章のまとめ	73
参考文献	74
第4章 FTO ナノ粒子単層被覆ITO膜の電気的特性とイオン化ポテンシャル	75
4. 1. 本章の目的	75
4. 2. 本章に関する背景	75
4. 3. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の詳細な電気的特性	76
4. 3. 1. 詳細な電気的特性の評価方法	76
4. 3. 2. 詳細な電気的特性の評価結果	76
4. 3. 3. 詳細な電気的特性の考察と結論	78
4. 4. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜のイオン化ポテンシャル	79
4. 4. 1. イオン化ポテンシャルの評価方法	79
4. 4. 2. イオン化ポテンシャルの評価結果	80
4. 4. 3. イオン化ポテンシャルの考察と結論	84
4. 5. 本章のまとめ	84
参考文献	86
第5章 FTO ナノ粒子単層被覆ITO膜のエネルギーバンドモデル	87
5. 1. 本章の目的	87
5. 2. 予備的考察	87

5. 2. 1. 光学的特性結果からの予備的考察	87
5. 2. 2. EL-UPS によるイオン化ポテンシャルの予備的考察	88
5. 2. 3. ITO のバンド構造	89
5. 3. バンドモデルを用いた定性的考察	90
5. 4. バンドモデルの半定量的評価	94
5. 5. 本章のまとめ	97
参考文献	98
第6章 まとめ	99
6. 1. 本論文のまとめ	99
6. 2. 残された課題	99
6. 3. 今後の展開	100
謝辞	101
関連論文リスト	103

第1章 序論

1.1. 透明導電酸化物膜研究の背景

1.1.1. 透明導電酸化物膜研究の歴史

可視光を透過し電気を通す膜として知られる透明導電酸化物 TCO (Transparent Conductive Oxide) 膜は、広く社会に普及し欠かせない材料となっている。例えば、タッチパネル、フラットパネルディスプレイ、太陽電池、エレクトロクロミックウインドウなど、種々の電子素子の透明電極として用いられ、また、帯電防止膜、熱線遮蔽膜、電磁波遮蔽膜などとしても用いられている。TCO 膜は多用途な基盤材料として利用されている。

TCO 膜の歴史は、1907 年に K. Badeker により報告された¹⁾、スパッタ法で成膜したカドミウム膜を熱酸化して作製した CdO 膜の研究にまで遡ることができる²⁾。その後、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 等を初めとした種々の金属酸化物を母材とした材料に関する研究が行われてきた。その中で、インジウム-錫酸化物 ITO (Indium-Tin Oxide) 膜の発明は、その後の産業に大きな影響を与えた。それは、ITO 膜が他の酸化物膜に比べて、高い電気伝導度、高い可視光透過率、加えて、良好なウェットエッチング性を有しているためである。ITO 膜に関する初めての研究報告は、1951 年の J. M. Mochel³⁾ によってなされた⁴⁾。この報告では ITO 膜をスプレー熱分解成膜 SPD (Spray Pyrolysis Deposition) 法により形成している。その後、1955 年、スパッタ法を利用して ITO 膜を形成する研究が L. Holland と G. Siddall によって報告された⁵⁾。スパッタ法は現在の ITO 膜量産方法として広く普及している。従来、TCO 膜に求められる特性は、高い電気伝導度、高い可視光透過率、適度な化学的安定性であった。また、産業上不可欠な特性として、大面積化が可能、低コスト材料で構成、低コストプロセス形成が可能、さらに、素子作製プロセスに対応した耐プラズマ性や高温安定性を持つ、などがあった。

TCO 膜に関する研究は歴史が古く、研究対照の物性も容易に評価できるものであることから、この研究分野には重要テーマが残されていないと思われがちであった。しかし、EL (Electro-luminescence) 素子や LED (Light-emitting Diode) などの新しい光電子素子の開発が急速な展開を見せ始めるようになると、TCO 膜研究への認識が再度高まる状況に変わっていった。それは、詳細な研究が進むにつれて、

透明電極を構成している TCO 膜に関して、今まで検討されてこなかった表面電子状態などの物性が、素子特性向上のためには不可欠な研究対象であることが分かってきたからである。例えば、有機 EL 素子や有機 LED において、通常 p 型層側に窓電極として TCO 膜を用いるが、この TCO 膜の仕事関数が大きい方がホール輸送層へのホール注入効率が高くなり、結果的に発光効率が向上するという研究結果がここ数年の間に多数報告されるようになった^{6)~8)}。このように TCO 膜研究全般の重要性が再認識されるようになると、現状の TCO 膜に比べて、太陽電池用にはより低い電気抵抗率の、有機 EL や有機 LED 用にはより深いイオン化ポテンシャルの新しい TCO 膜の開発が望まれようになってきた。例えば、有機 LED では仕事関数が 5 eV を超える TCO 膜が必要とされている^{6), 8)}。

一方、新しい TCO 膜の開発には表面電子状態などを調べるための高度な分析・解析技術の利用は不可欠となってきた。しかしながら、イオン性の強い TCO は、共有結合性の強い Si などの IV 族半導体や GaAs などの III-V 族化合物半導体に比べ、表面特性が雰囲気の影響され易い。このため、従来と同様に真空中で表面状態を分析しても、実使用条件である大気雰囲気下での特性を測定しているとは言い難い。そこで、大気雰囲気下に近い状態で表面状態を分析・解析するための研究も平行して行われるようになってきている。

1.1.2. 透明導電酸化物膜に関する背景

a. 透明導電酸化物の種類

代表的な TCO は、単純金属酸化物にドーパントを加えたもので、表 1-1 に示すものが挙げられる⁹⁾。各母材系の一般的に知られている代表的な長所と短所も併せて示した。現時点の実用的材料の母材は、ZnO, In_2O_3 , SnO_2 の 3 種類のみである。以降、これらを母材とする TCO をそれぞれ、ZnO 系、 In_2O_3 系、 SnO_2 系と表わす。表中の太字の母材とドーパントの組合せは実用化された材料である。

In_2O_3 系は、電気抵抗率が低く、光透過性が高いといった、TCO 膜としての基本性能に優れており、また、エッチングし易いという特徴を持つ。代表的な ITO 膜は、EL パネル、液晶パネル、タッチパネル等の比較的単価の高い電子素子の透明電極膜として広範囲に採用されている。ただし、インジウムは希少金属ゆえに高価なため原料コストが高くなるといった短所がある。

SnO_2 系は、電気抵抗率や光透過性が In_2O_3 系に比べて劣るものの、原料コストが

表 1-1. TCO 膜の代表的な種類とその代表的な特徴

母材	ドーパント	特徴	
ZnO	Al, Ga, In, B, Y, Sc, Fe, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf	長所	安価、資源豊富、非常に低抵抗率、 低温成膜可能、ウエットエッチング容易
		短所	低い化学的安定性、 高温で高抵抗化実用的成膜技術が未確立
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te	長所	非常に低抵抗率、低抵抗と高光透過率を両立、 ウエットエッチング容易
		短所	高価、希少金属、高温で高抵抗化
SnO ₂	F, Sb, Nb, Ta	長所	高い化学的安定性、高い高温耐酸化性、 低抵抗率、安価、資源豊富
		短所	ウエットエッチング困難
CdO	In, Sn	長所	低抵抗率
		短所	毒性
PbO ₂	Bi	短所	毒性
Ga ₂ O ₃	Sn	長所	ワイドバンドギャップ
		短所	高価、希少金属

安く、化学的耐久性、高温耐酸化性、耐プラズマ性が In₂O₃ 系に比べ優れている。代表的なフッ素ドーパ錫酸化物 FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) 膜は、アモルファスシリコン太陽電池や化合物半導体太陽電池などの透明電極膜として、あるいは熱線反射ガラスや電磁波吸収ガラスなどの建築部材の一部として、大面積で低コストを必要とする用途に広く利用されている。

ZnO 系は、TCO 膜としての基本性能の点で In₂O₃ 系に近く、原料コストの点で SnO₂ 系に近い。しかし、大面積化や良好な品質再現性を実現する工業的製造プロセスが確立されていない。実用化に近いとされる代表的なアルミニウムドーパ亜鉛酸化物 AZO (Aluminum-doped Zinc Oxide) 膜についても製品に採用されたという報告例は無い。

b. 成膜方法の種類

TCO 膜の成膜方法も他の膜の場合と同様に時代と共に変化してきている。現在、工業的に利用されている成膜法は、品質と生産性などの点から、 In_2O_3 系はスパッタ法、 SnO_2 系は CVD (Chemical vapor deposition) 法による場合が多い。 ZnO 系もスパッタ法により検討されている場合が殆どである。

TCO 膜として一番代表的な ITO 膜の場合、工業的成膜方法には次のような変遷がある。少なくとも 1980 年代は、真空蒸着法により、基板を加熱しながら成膜する方法が採られていた。この頃は、スパッタ法により作製した ITO 膜が、光透過性と電気抵抗率の何れにおいても真空蒸着法に比べて劣っていたためである。しかし、真空蒸着法はバッチ処理のために生産処理能力が低いのに対し、スパッタ法はインライン成膜が可能でランニングコストが低いという根本的な優位性があるため、ITO 膜作製のためのスパッタ技術の開発は続けられた。その結果、スパッタ法による ITO 膜特性が真空蒸着法のものに比べて遜色の無い程度になると、工業的成膜方法は急速にスパッタ法に代わっていった。

産業上使用量が格段に多い FTO 膜の場合の工業的成膜方法は、他の TCO 膜の場合と異なる。それは、ドーパントがハロゲン元素のフッ素であることに起因している。真空蒸着法やスパッタ法などの物理的成膜法では、フッ素を安定的にかつ均一にドーピングすることが難しい。また、成膜装置の腐食対策のために生産コストが上昇するという課題もある。このため、生産は全て CVD 法により行われていると思われる。FTO 膜付ガラスは板ガラスメーカーが生産している場合が殆どで、板ガラス製造ラインと一体化した成膜装置によって低コスト化が図られており、FTO 膜付ガラスは ITO 膜付ガラスよりも安価である。

本研究で用いたスプレー熱分解成膜 SPD (Spray pyrolysis deposition) 法は、工業的には利用されていないが、TCO 膜の研究上、重要かつ古い歴史を持つ有意な成膜方法である。SPD 法の詳細な説明は次に譲る。

1.2. スプレー熱分解成膜法

スプレー熱分解法 SPT (Spray pyrolysis technique) に関するレビューが P. S. Patil により行われており¹⁰⁾、その中で詳細な技術解説がされている。SPT の中の大きな技術分野の一つとして SPD 法がある。過去 40 年間にわたって SPD 法による多くの研究が行われ、種々の薄膜が形成されてきた。SPD 法によるパイオニア的研究

は、1966年に報告された R. R. Chamberlin と J. S. Skarman による太陽電池用硫化カドミウム膜に関するものとされている¹¹⁾。SPD 法は非常に簡便な方法であるが、それにも拘らず次のような多くの利点を持っている。

- (1). 膜へのドーピングが非常に簡単
製法上原料溶液に入れるだけでどんな元素もドーピングできる。
- (2). 高品質なターゲットや基板が不要
- (3). 真空が不要
工業的にスケールアップする際には有利となる。
- (4). 成膜速度や膜厚を広範囲かつ容易に制御が可能
噴霧条件を変えるだけで良い。
- (5). 成膜温度が高くない (100~500 °C 程度)
耐熱性に乏しい基板にも成膜できる。
- (6). 高エネルギー励起が不要なため成膜に有害な局所加熱が起きない
基板材料、大きさ、表面形状に対する制限は基本的に無くなる。
- (7). 多層膜や組成傾斜膜の形成が容易
溶液原料を膜構成に合わせて変えるだけで良い。
- (8). 非常に緻密で均一な膜の形成が可能

また、SPD 法を利用した種々の膜形成に関して研究報告が多数あり、特に次のような膜に関する報告が多い。

- ①単純酸化物, 複合酸化物, スピネル型酸化物
- ②I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI の 2 成分カルコゲナイド
- ③I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI, V-II-VI の 3 成分カルコゲナイド
- ④ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, CuGaSnS_4 , $\text{Cu}_2\text{InSnS}_4$, CuIn_5S_4 などの銅化合物
- ⑤高温超電導酸化物

以上のように、SPD 法は、簡便な成膜法でありながら、種々の酸化物やカルコゲナイドの高品質な薄膜を形成するのに有効な方法とされている。なお、SPT や SPD 法に関するレビューは、上記以外にも、B. R. Pamplin¹²⁾、J. C. Viguie と

J. Spitz¹³⁾、J. B. Mooney と S. B. Radding¹⁴⁾によるものがある。

種々の成膜方法が開発された現在でも、SPD 法は酸化物膜の材料探索研究等に利用されている。その中、2002 年に Sawada et al. によって、SPD 法を用いた 320~350 °C という比較的低い基板温度での、高い光透過性と低い電気抵抗率を持つ ITO 膜形成に関する研究が報告され^{15), 16)}、注目された。安価な樹脂製「香水用」アトマイザーを用いて原料溶液を間欠的に噴霧する方法を採用することにより、成膜直後で $1.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という非常に低い電気抵抗率を実現している。この値は、既報中で一番低い電気抵抗率の約 $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ に比べても十分に低い¹⁷⁾。「香水用」アトマイザーを利用する方法は、低コストであることは勿論のこと、次の特徴があると推定される。

- (1). 一流体ノズルのため多量のキャリアガスを用いない
- (2). 間欠噴霧である
- (3). 超微細液滴を形成する

ここで、

一流体ノズル：加圧した液体を細孔に通すことにより微粉化するノズル
二流体ノズル：加圧気体等の高速流を利用して液体を微粉化するノズル

である。これらの特徴は、例えば、上記(1)~(3)に対応した次の(1)~(3)特長をもたらすと考えられる。なお、図 1-1 および図 1-2 に、特長(1)および特長(2)を模式的に現した図もあわせて示す。

- (1). 通常の SPD 法ではキャリアガスを必要とする二流体ノズルを用いる。
このため、原料溶液液滴は液適量に比べて多量な乾燥気体に触れるため、基板上に到達する前に殆どの溶媒が蒸発し乾燥固体化すると推定される。この固体化した粒子集団と基板上の堆積膜との濡れ性は不十分となり、多数のピンホールを持つ低緻密度な膜形成につながる。これに対し、一流体ノズルを用いる方法では、液滴から基板到達前に蒸発する溶

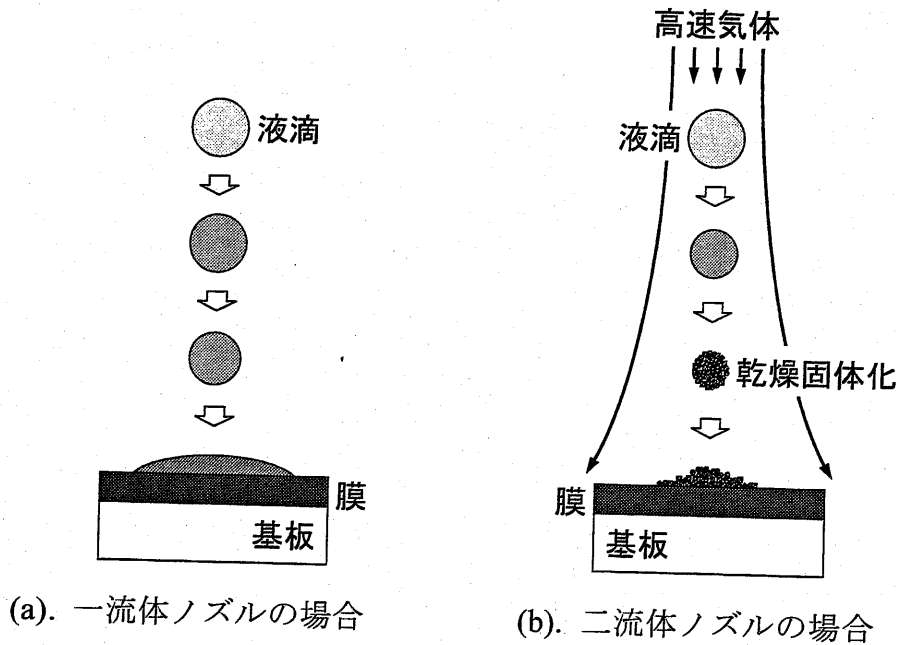


図 1-1. 一流体ノズルと二流体ノズルによる噴霧液滴と膜の濡れ性の違い

特長(1)に対応した模式図。二流体ノズルの液滴は基板到達前に多量の気体に触れて乾燥し基板との濡れ性が悪くなる。

媒量は少ないと推定される。液滴はほぼそのまま基板上に到達し、堆積膜との濡れ性は十分となり、膜を構成する結晶粒子の粗大化が促進されるなどして、ピンホールが殆ど無い高緻密度で、結晶性が良好な膜形成につながる。

- (2). 原料溶液液滴が基板上の堆積膜に到達したとほぼ同時に、液滴中の金属塩の分解とハロゲンの脱離が起これと考えられる。噴霧の休止期間を積極的に導入する間欠噴霧では、堆積膜上での金属塩の分解とハロゲンの脱離を効果的に促進すると想定される。これにより、成膜時の基板温度が通常の SPD 法に比べて低くても、酸化反応が十分に進行し、膜内へのハロゲンの残留が抑制され、結果的に低温での良質膜の形成が可能になると考えられる。

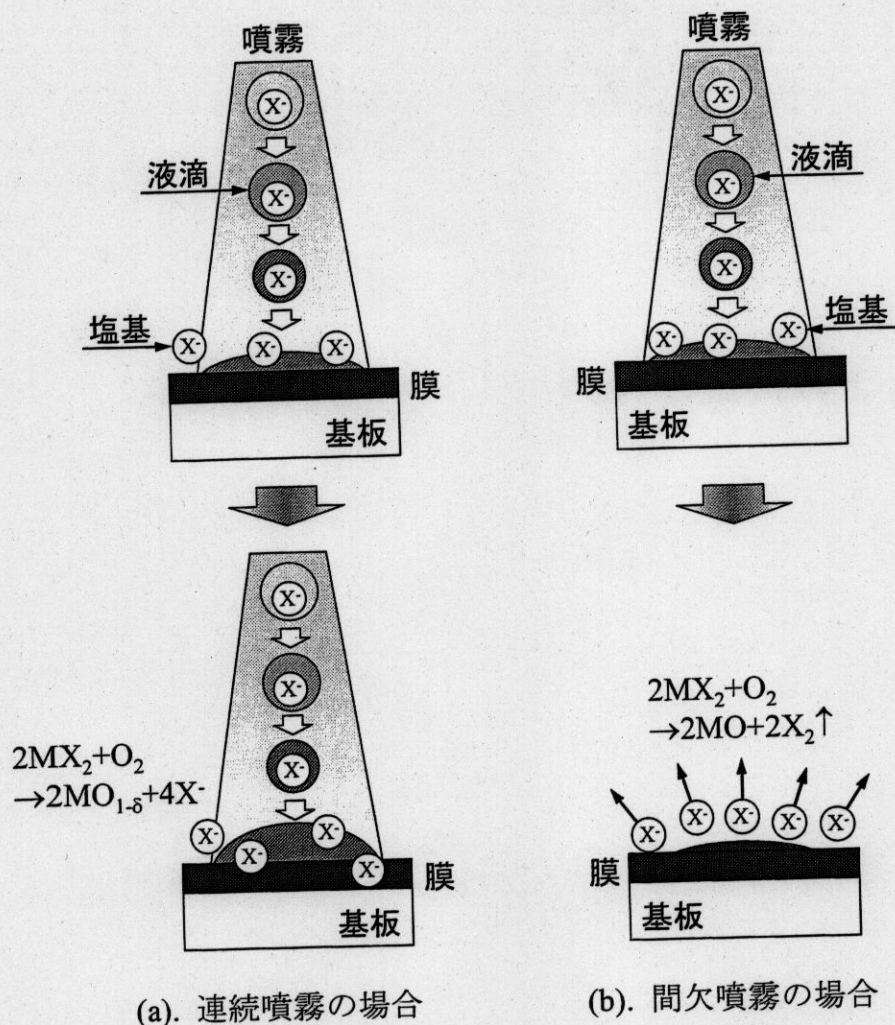


図 1-2. 連続噴霧と間欠噴霧のハロゲンの取り込み具合の違い

特徴(2)に対応した模式図。間欠噴霧は噴霧休止中にハロゲン X が膜外へ散逸し易くなり、膜内へのハロゲンの取り込み量は少なくなると共に酸化反応も促進される。

- (3). 「香水用」アトマイザーは、非常に細いノズル内径を持つため、流量は非常に少ないものの、超微細な液滴を簡便に形成することができる特長を持つ。これにより、工業用一流体ノズルで形成されがちな、膜質を悪化させる粗大液滴の形成が抑制され、均一性の良好な膜形成が可能となると考えられる。

以上が、SPD 法が酸化物膜やカルコゲナイド膜の研究に用いられてきた理由である。加えて、「香水用」アトマイザーを用いた間欠スプレー熱分解成膜 iSPD (intermittent Spray Pyrolysis Deposition) 法が ITO 膜の性能向上に有効であるとされる点である。

1.3. 本論文の概要

a. 研究の動機

次世代の光電子素子用として必要な TCO 膜の特性は、従来のものより多くの物性にまたがるようになると同時に高性能化してきているが、TCO 膜の現状は従来と大差無い状況にある。電気的特性や光学的特性を向上させるための従来の研究は、材料探索や成膜方法の検討に重点が置かれてきた。そこで、これとは異なるアプローチ、膜の構造を工夫することにより、電気的特性、光学的特性、イオン化ポテンシャル特性等の向上が実現できないかと考えた。特性向上を目指して膜構造を工夫した研究として、例えば、ITO 膜の大気中での高温熱処理時に電気抵抗率が上昇するのを抑制するために、FTO 膜を単にオーバーコートする研究は報告されている¹⁸⁾。しかし、膜構造により、電気的特性、光学的特性、イオン化ポテンシャルを特性向上させた、あるいは膜構造によりこれらの特性を直接制御したという研究報告例は今までに無く、ここに研究の新しさがある。

b. 研究の目的

本研究の第 1 の目的は、新規な膜構造により、TCO 膜の電気的特性、光学的特性、イオン化ポテンシャル特性を向上させることにある。第 2 の目的は、平均可視光透過率が 85%以上、電気抵抗率が $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下、イオン化ポテンシャルの深さが 5.0 eV 以上の TCO 膜を形成することにある。

c. 研究の概要

研究の目的を実現するために次の検討を行なった。

- (1). 低い電気抵抗率、高い光透過率、深いイオン化ポテンシャルを有する新規な膜構造の TCO 膜形成を可能にするために、2 種類の代表的 TCO 膜、ITO 膜と FTO 膜について、iSPD 法による同一条件での単層膜の形成を検討した（第 2 章）。
- (2). ナノ構造を利用した膜構造にすることで、特異な電気的特性、イオン化ポテンシャル、光学的特性が発現することを期待して、特殊な膜構造の FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の形成について検討した（第 3 章）。
- (3). 種々の FTO 粒子径の FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜について、Hall 効果を利用した詳細な電気的特性評価、分光光度計による光学特性評価、大気中で測定が可能な特殊な光電子分光装置を利用したイオン化ポテンシャル評価を行なった（第 4 章）。
- (4). FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜が示す、電気的特性、光学的特性、イオン化ポテンシャルの構造由来の特異な傾向について、エネルギーバンドモデルによる物理的機構の解明を試みた（第 5 章）。

d. 研究の結果

FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜という特殊な膜構造の TCO 膜を研究することにより次のことが明らかとなった。

- (1). 電気抵抗率は ITO 単層膜および FTO 単層膜のそれよりも低かった。この低電気抵抗率はキャリア増大に起因していた。膜物質や成膜条件を変えことなく膜構造の工夫のみで、低抵抗率化が可能であることを示した。

- (2). イオン化ポテンシャルは ITO 単層膜および FTO 単層膜よりも深かった。また、このイオン化ポテンシャルは構造由来のため、酸化熱処理および還元熱処理に対しても安定であった。
- (3). 電気的特性とイオン化ポテンシャルは FTO ナノ粒子の粒径に対し、特異な傾向を示した。
- (4). (1)～(2)の現象を発現する物理的機構は、界面準位の多い n-n ヘテロ接合の二重ショットキーバンドモデルを用いてキャリア密度を中心に考察することにより推論することができた。

以上の結果は本研究の目的が達成できたことを示すものである。なお、本研究の結果は、FTO ナノ粒子と ITO 膜に限定されるものではなく、

- (1). ナノ粒子と膜は可視光に対して透明な n 型縮退半導体である
- (2). ナノ粒子のフェルミ準位が膜のフェルミ準位より高い
- (3). ナノ粒子と膜の接触により界面準位が形成される
- (4). 界面準位数とナノ粒子中のキャリア数が同程度である

等の条件を満たしていれば良く、種々の材料の組み合わせで新規な特殊膜構造を構成することにより TCO 膜の特性を向上させることが可能である。

参考文献

- 1) K. Badeker, Ann. Phys. Leipzig, **22** (1907) 749.
- 2) G. Kiriakidis, H. Ouacha and N. Katsarakis, Rev. Adv. Mater. Sci., **4** (2003) 32.
- 3) J. M. Mochel, U. S. Patent No. 2,564,707 (1951).
- 4) R. G. Gordon, MRS Bull., **25** (2000) 52.
- 5) L. Holland and G. Siddall, Vacuum, **3** (1955) 375.
- 6) J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast and F. Cacialli, J. Appl. Phys., **84** (1998) 6859.
- 7) S. F. J. Appleyard, S. R. Day, R. D. Pickford and M. R. Willis, J. Mater. Chem., **10** (2000) 169.
- 8) F. Nüesch, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao and L. J. Rothberg, J. Appl. Phys., **87** (2000) 7973.
- 9) Y. Sawada, *Toumeidoudenmaku-no-shintenkai II* (Developments of Transparent Conductive Films II) (CMC Publishing, Tokyo, 2002) pp. 32–35 [in Japanese].
- 10) P. S. Patil, Mater. Chem. Phys., **59** (1999) 185.
- 11) R. R. Chamberlin and J. S. Skarman, J. Electrochem. Soc., **113** (1966) 86.
- 12) B. R. Pamplin, Prog. Cryst. Growth Charact., **1** (1979) 395.
- 13) J. C. Viguie and J. Spitz, J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 585.
- 14) J. B. Mooney and B. Radding, Annu. Rev. Mater. Sci., **12** (1982) 81.
- 15) Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Seki and H. Funakubo, Thin Solid Films, **409** (2002) 46.
- 16) S. Seki, T. Aoyama, Y. Sawada, M. Ogawa, M. Sano, N. Miyabayashi, H. Yoshida, Y. Hoshi, M. Ide and A. Ashida, J. Therm. Anal. Cal., **69** (2002) 1021.
- 17) E. Benamar, M. Rami, C. Messaoudi, D. Sayah and A. Ennaoui, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **56** (1999) 125.
- 18) T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe, Thin Solid Films, **445** (2003) 241.

第2章 iSPD 法による ITO 単層膜と FTO 単層膜の構造と物性

2.1. 本章の目的

本章の目的は、低い電気抵抗率、高い光透過率、深いイオン化ポテンシャルを有する新規な膜構造の TCO 膜形成を可能にするために、iSPD 法を用いて、2 種類の代表的 TCO 膜、ITO 膜と FTO 膜を同一条件で成膜することにある。形成した ITO 膜と FTO 膜は、単層膜の状態でも低い電気抵抗率、高い光透過率を有していなければならない。これを実現するために、Sawada et al. の研究に倣って ITO 膜を形成し、これと同じ成膜条件で FTO 膜の形成を試みる。また、これらの膜の構造や物性を酸化熱処理および還元熱処理前後の変化をみながら評価する。

2.2. iSPD 法による ITO 単層膜の構造と物性

2.2.1. iSPD 法による ITO 膜の低温成膜

a. ITO 膜用原料溶液の調整

ITO 膜の組成として、電気抵抗率が低い組成として知られる金属元素の比で In : Sn = 95 at% : 5 at% を目標にして、原料溶液の仕込み組成を決めた。金属塩を用いた原料溶液仕込み組成を表 2-1 に示す。

表 2-1. ITO 用原料溶液組成

原料	InCl ₃ ·2.7H ₂ O SnCl ₂ ·0.86H ₂ O Ethanol(99.5%) — Solvent
仕込組成	In : Sn = 95: 5 mol% Metal / Ethanol = 0.1 mol/L

$\text{InCl}_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ は潮解性が高いため秤量等の作業は素早く行う必要がある。 $\text{InCl}_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnCl}_2 \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ を個別に秤量して蓋付ねじ口瓶に投入し、エタノールを全容積が 500 mL になるまで加え、攪拌子を投入してスターラーにて攪拌を行なった。5 min の攪拌後、超音波洗浄機に瓶ごと入れ 10 min 超音波を当てて攪拌を行ない、引き続きスターラーにて 2h 攪拌を行なった。作製した原料溶液はエタノールと変わらない無色透明の液体であった。

b. iSPD 法による ITO 膜の形成

「香水用」アトマイザーを用いて原料溶液の霧を形成した。図 2-1 に、樹脂製「香水用」アトマイザーの写真を示す。基板には、アルカリイオンが膜中へ拡散して特性劣化を誘発する懸念を避けるため、低アルカリガラスであるコーニング社製 7059 ガラスの板を用いた。基板形状は $20 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 。ガラス基板に対して、成膜直前に、エタノールによる超音波洗浄とアセトンによる超音波洗浄を続けて行なった。



図 2-1. 「香水用」アトマイザー

図 2-2 に iSPD に用いた器具・機器の配置の写真を示す。iSPD により種々の気体状の分解生成物が形成されるので機器はすべてドラフト内に納めた。図 2-3 にはホットプレート天板上でのガラス基板等の配置の写真を示す。

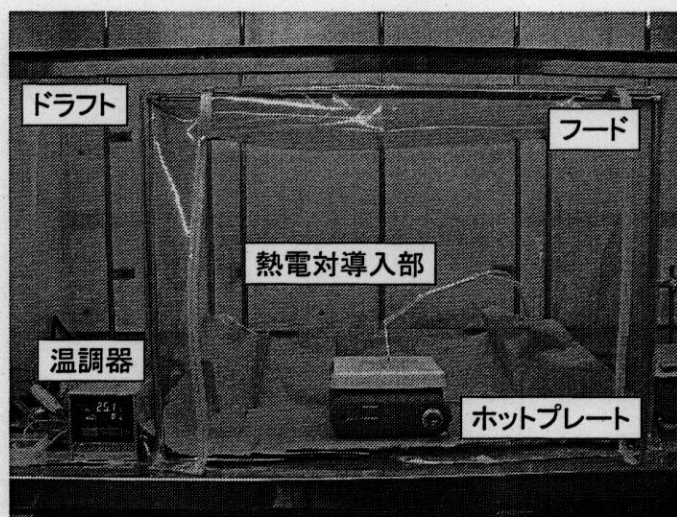


図 2-2. iSPD の器具・機器配置

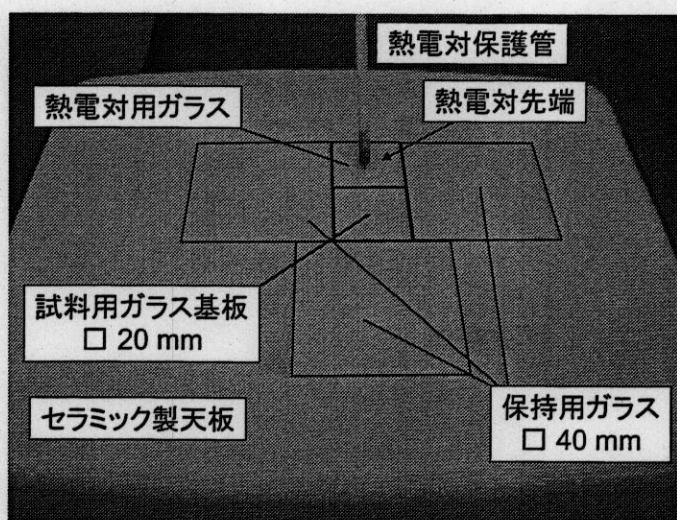


図 2-3. ホットプレート上のガラス基板等配置

表 2-2. ITO 成膜条件

基板温度	320 ~ 350 °C
アトマイザー - 基板間距離	~ 20 cm
噴霧間隔	5 s
噴霧回数	175 cycles
総原液使用量	~ 25 g/Lot

基板温度として、ガラス基板と同じ種類で形状のダミーガラスをガラス基板の隣に置き、その上面に先端が裸のアルメル-クロメル熱電対を接触させて測定した温度を採用した。ガラス基板が噴霧の勢いにより移動することを防止し、かつ、基板上での噴霧の動きになるべく変化を与えないようにするために、面積が大きくて重く、かつ、上面が基板上面と同じレベルになるように、ガラス基板と同種で同じ板厚のガラス板でガラス基板を囲った。

表 2-2 に成膜条件を示す。膜の厚さは噴霧回数により変えることができる。今回用いたアトマイザーの 1 噴霧当たりの液量は、200 回噴霧時の使用量から計算して約 0.17 mL と求まった。レーザー回折法による霧滴粒径測定装置を用いて噴霧液滴の粒径を測定した。測定領域は、複数回の噴霧で形成された霧領域の中のアトマイザーノズル先端から約 15~25 cm 離れた部分とした。図 2-4 に結果を示す。最小粒径から 10%および最大粒径から 10%の範囲の大きさの液滴を除く全体の約 80%の液滴は、約 43~97 μm の粒径範囲に分布していた。中心液滴粒径は約 62 μm であった。

ガラス基板は噴霧前に約 340 °C に加熱した。噴霧間の休止時間は 5 s とした。1 回の噴霧により基板温度は約 325~330 °C まで低下する。通常は 5 s の休止時間内に基板温度は 340 °C 付近まで回復するが、基板温度が回復しない場合には基板温度が 340 °C になるまで噴霧を休止した。なお、ダミーガラス上にもガラス基板上と同じような膜が形成された。

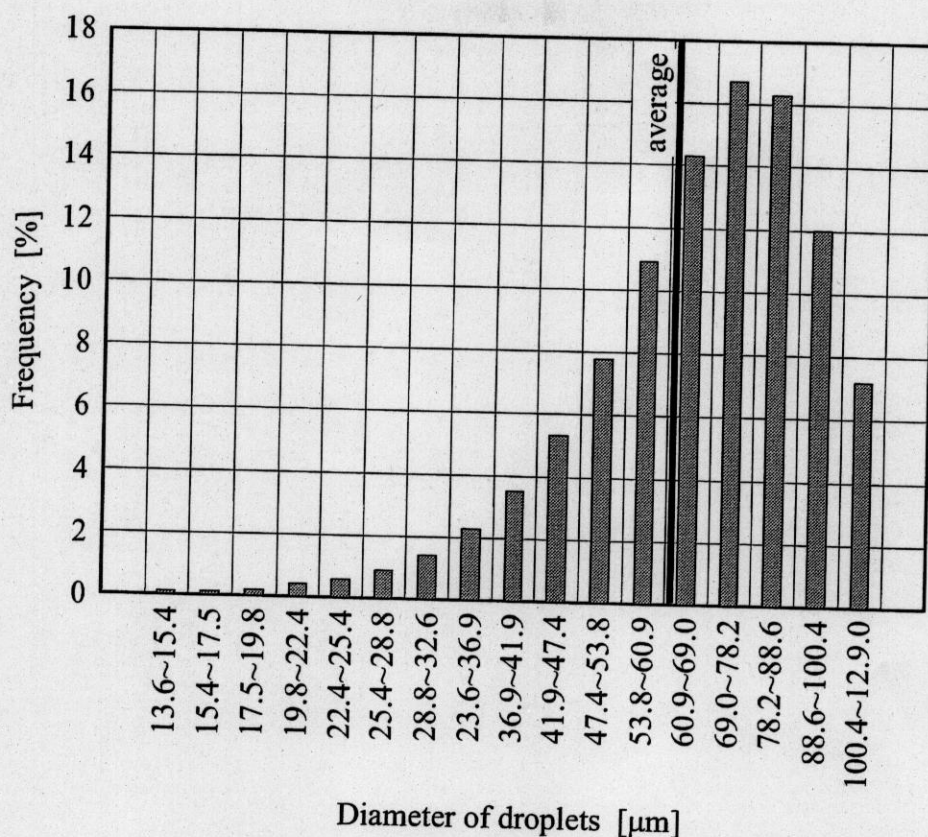


図 2-4. 「香水用」アトマイザーによる噴霧液滴の粒径分布

2.2.2. iSPD 法による ITO 膜の評価方法

光透過率スペクトルを、紫外-可視-近赤外二光束自記分光光度計 (UV-VIS-NIR Double-beam Spectrophotometer) <HITACHI 製、型式: 330>にて測定した。試料に用いたガラス基板と同じ種類で形状のダミーガラスをリファレンス光路に配置した。検出部に積分球を用いず直進光の光量のみを測定した。光吸収や光散乱などによる光透過率損失が少なく、光透過率スペクトルにおける干渉振動の極小値が複数あり、極小位置の波長における基板ガラスの屈折率が既知の場合、ITO 膜の膜厚を求めることができる。まず、光透過率スペクトルの干渉振動の各極小位置において、このときの光透過率と、この波長における基板ガラスの屈折率から、ITO 膜の屈折率を求めた。さらに、干渉振動の複数の極小位置における波長と ITO 膜の屈折率を用い、隣り合う極小位置の干渉次数に矛盾を生じない組み合わせを選択した。これにより ITO 膜の膜厚を求めた。

微細組織は、電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) <JEOL 製、型式: JSM-890>を用いて観察した。結晶学的特性は、X 線回折 XRD (X-ray Diffraction) 装置<RIGAKU 製、型式: RINT-TTR>により評価した。Cu の $K\alpha_1$ 線を用い、加速電圧 50 kV、電流 300 mA で、測定散乱角は 2θ で 5~90 ° とした。表面組成は X 線光電子分光測定 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 装置<ULVAC-PHI 製、型式: PHI-5500MC>を用いて求めた。励起 X 線は Mg の $K\alpha$ 線で、X 線プローブ光直径は約 800 μm 。

キャリア密度、ホール移動度、シート電気抵抗の各電気的特性は、Van der Pauw 法を利用した比抵抗/AC ホール測定システム<TOYO 製、型式: Resitest8300>により測定した。試料には、 $\square 5\text{ mm}$ にカットし四隅に半田ゴテにてインジウム電極を形成したものをを用いた。プローブ電流は 0.1 mA。電気抵抗率は、シート電気抵抗と測定膜厚から計算により求めた。

酸化あるいは還元に対する膜の安定性を評価するために、酸化雰囲気中または還元雰囲気中で膜に熱処理を施し、その処理前後の種々の特性を測定し比較した。酸化処理条件は、大気中にて 450 °C で 60 min の熱処理とし、還元処理条件は、0.2 vol% H_2 の N_2 バランス混合ガス中にて 600 °C で 60 min の熱処理とした。

2.2.3. iSPD 法による ITO 膜の評価結果

a. 光学的特性

図 2-5 には酸化処理前後の光透過率スペクトルを、図 2-6 には還元処理前後の光透過率スペクトル示す。波長 400~800 nm の可視光域と、紫外域の光吸収端近傍を拡大した図も併せて示した。酸化処理評価に用いた膜の処理前の干渉振動の極小位置での屈折率は、波長 426 nm のとき 2.06、波長 572 nm のとき 1.90 で、求まる膜厚は約 370 nm であった。一方、還元処理に用いた膜の処理前の屈折率は、波長 498 nm のとき 1.92、波長 662 nm のとき 1.86 で、求まる膜厚は約 450 nm であった。形成した多くの膜の厚さを同じ方法にて求めたところ、膜厚は約 370~460 nm の範囲にあった。なお、コーニング社製 7059 基板ガラスの屈折率は、例えば、波長 426 nm のとき約 1.54 で、波長 572 nm のとき約 1.53 である。

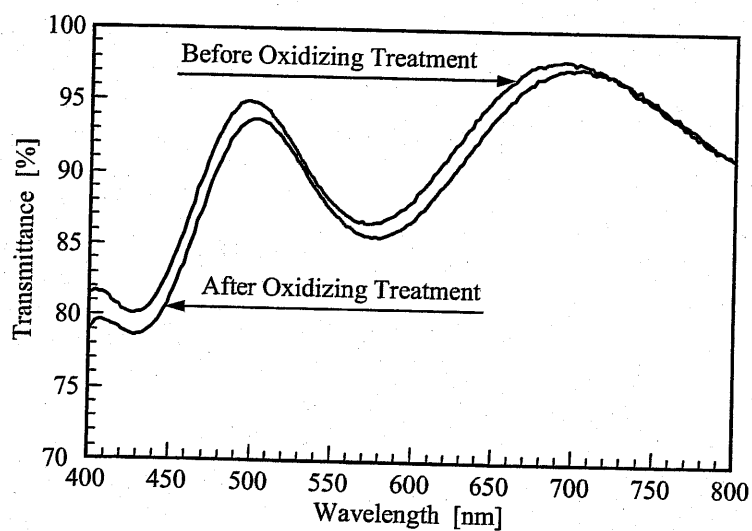
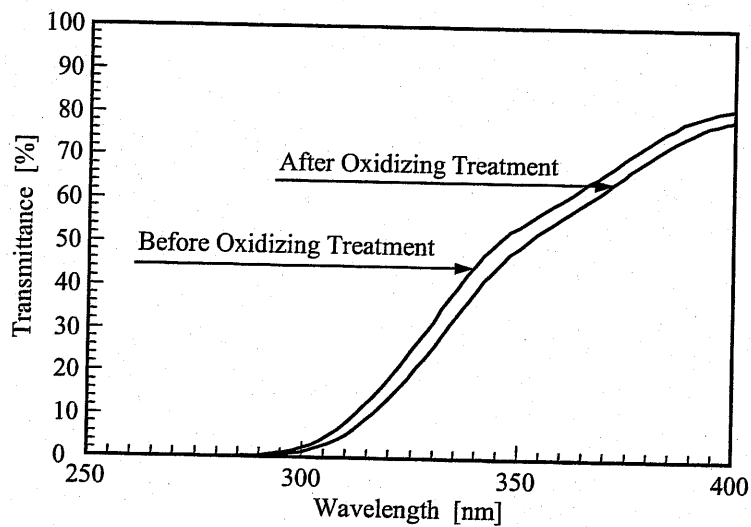
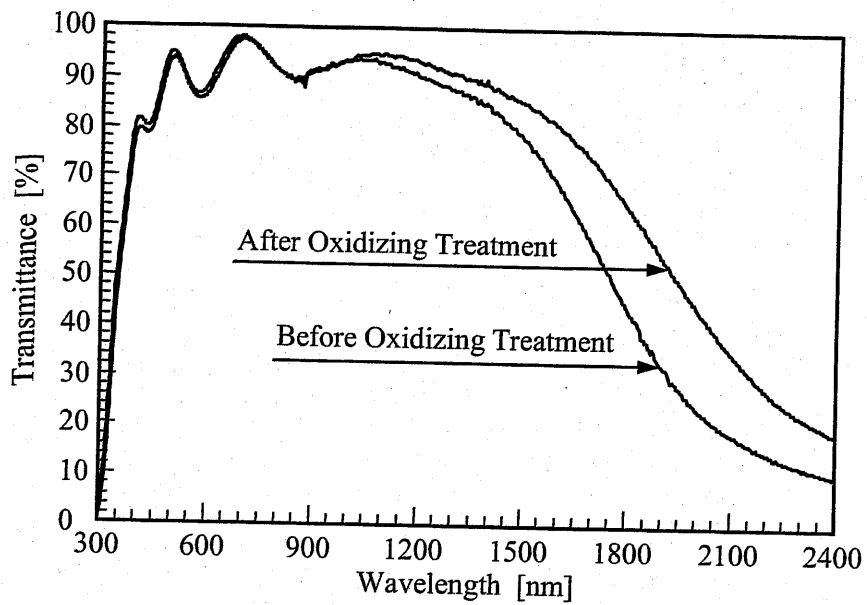


図 2-5. 膜厚約 370 nm の酸化処理前後の ITO 膜の光透過率スペクトル
 下の 2 つの図は可視光域および光吸収端近傍域を拡大した図

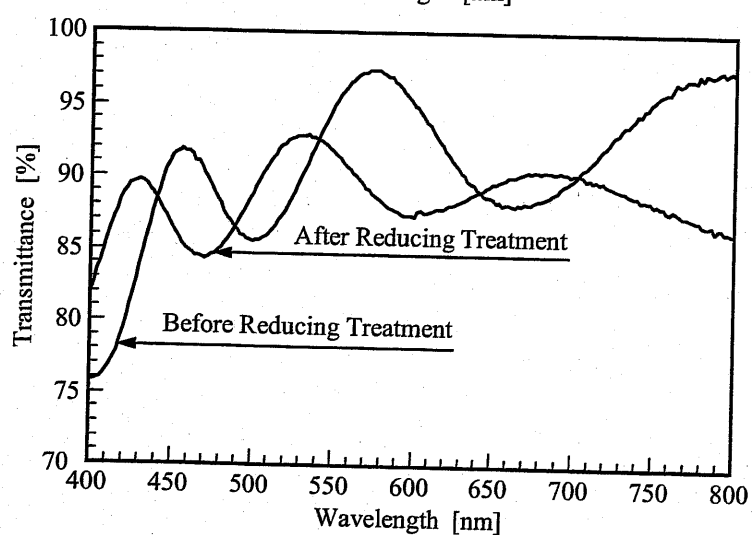
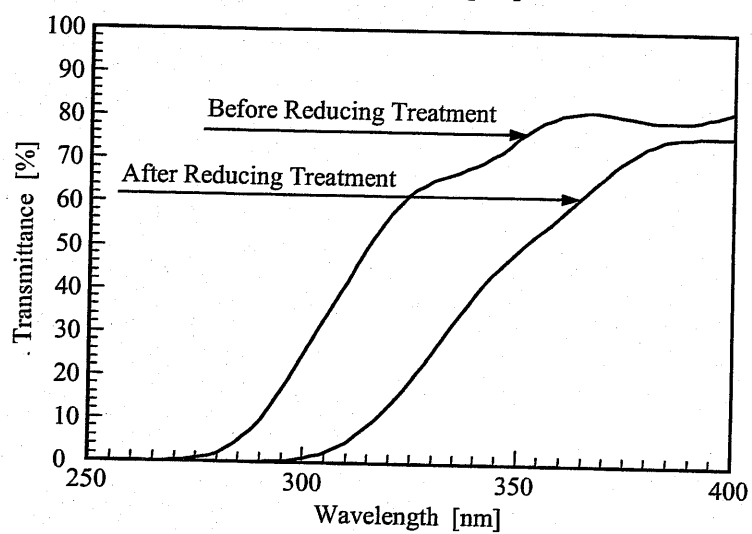
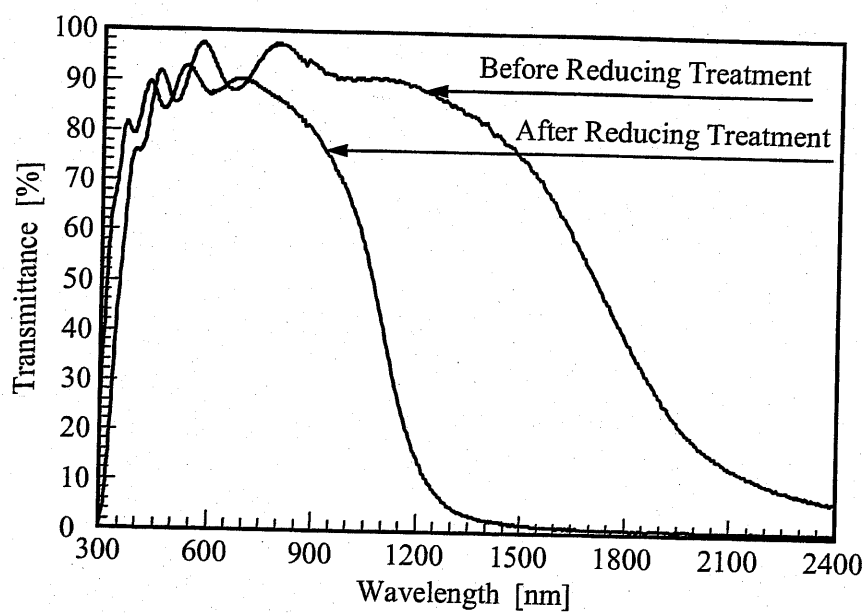


図 2-6. 膜厚約 450 nm の還元処理前後の ITO 膜の光透過率スペクトル
 下の 2 つの図は可視光域および光吸収端近傍域を拡大した図

処理前の波長 400~800 nm の可視光域の平均光透過率は約 90%以上と非常に高かった。酸化処理では、波長約 1000 nm 以上における光透過率は幾分高くなり、紫外域の光吸収端は長波長側に僅かにシフトするものの、可視光域の光透過率は殆ど変わらなかった。全体的には処理前後の差は小さい。これに対し、還元処理では、波長 700 nm 以上における光透過率はかなり低くなり、光吸収端は短波長側に約 30 nm シフトした。可視光域の光透過率も幾分低くなり、光透過率スペクトルの干渉の間隔もかなり狭くなっていた。この可視光域の変化は、膜の屈折率が大きくなったことに起因していると推定される。処理前後の差は大きい。

b. 表面形態

厚さ約 450 nm の未処理 ITO 膜の表面並びに断面の FE-SEM 像を図 2-7 に示す。未処理の ITO 膜の表面は、大きさ約 50~150 nm の角の尖った多角形粒子が密に詰まった形態を示し、非常に大きな凹凸構造を有していることが分かった。また、ピンホールは観察されなかった。断面像から読み取れる膜厚は、光透過率スペクトルから求めた値と矛盾しなかった。全体として結晶粒が良く発達した特徴を持つ微細組織である。

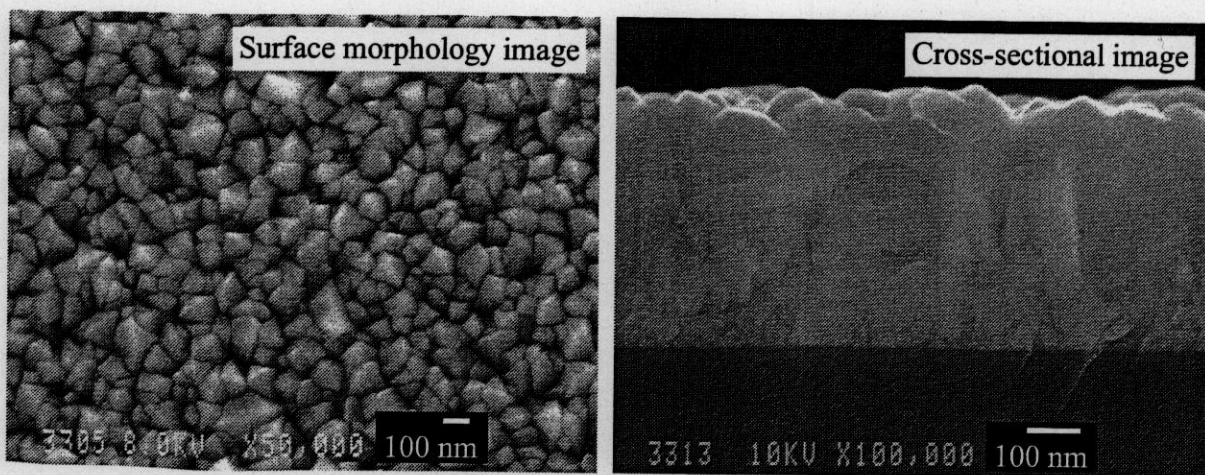


図 2-7. 未処理 ITO 膜の表面並びに断面 FE-SEM 像

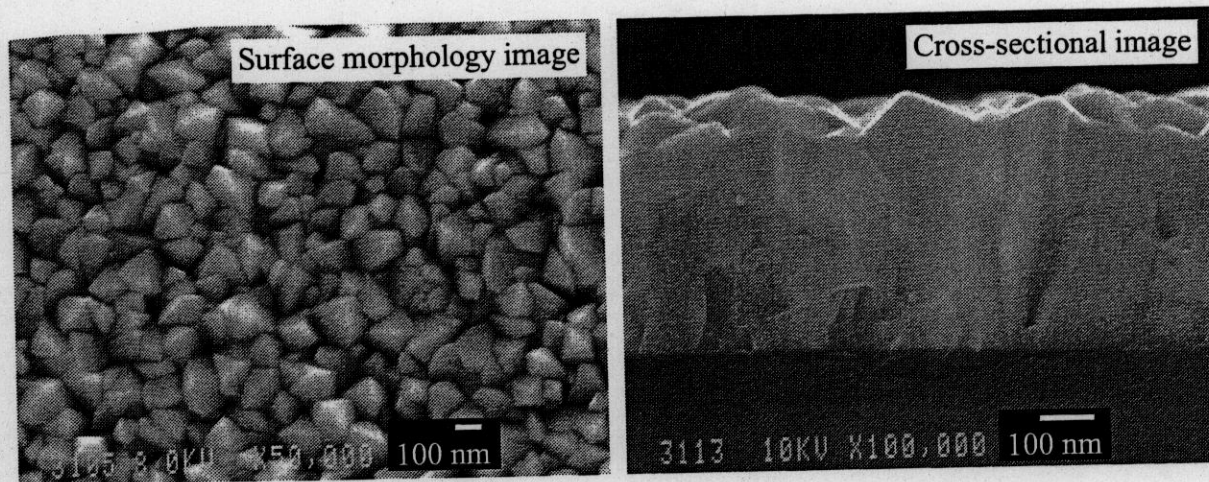


図 2-8. 還元処理後の ITO 膜の表面並びに断面の FE-SEM 像

図 2-8 に、加熱温度が酸化処理の 450 °C よりも 600 °C と高く、処理条件が厳しい還元処理後の ITO 膜の表面並びに断面の FE-SEM 像を示す。図 2-7 と図 2-8 との比較より還元処理前後で有意な差は認められなかった。たとえ 600 °C の熱処理においても、結晶粒は焼結、粒成長、昇華を起こしていないと断定でき、膜の微細組織は安定であることが分かった。

c. 結晶学的特性

図 2-9 に、未処理、酸化処理後、還元処理後の ITO 膜の XRD パターンを、図 2-10 にはその拡大図を示す。図の一番下は、PDF ファイル No.06-0416 にある Cubic で空間群 Ia3 の In_2O_3 の回折強度リストを模式的に表したもので、回折強度の大きなピークには指数付けを行なった¹⁾。検出したすべての回折ピークはこの In_2O_3 の回折ピークに帰属させることができた。このとき回折ピークより求めた単位格子の長さは、 $a = 1.0129 \text{ nm}$ であった。PDF ファイルでは $a = 1.0118 \text{ nm}$ であり、単位格子長さに PDF ファイルと有意差は無かった。PDF ファイルの In_2O_3 の最強回折線は(222)であるが、この ITO 膜の場合、(222)のピーク強度は小さく、(400)のピーク強度が他の回折線に比べて格段に強かった。これより、膜を構成す

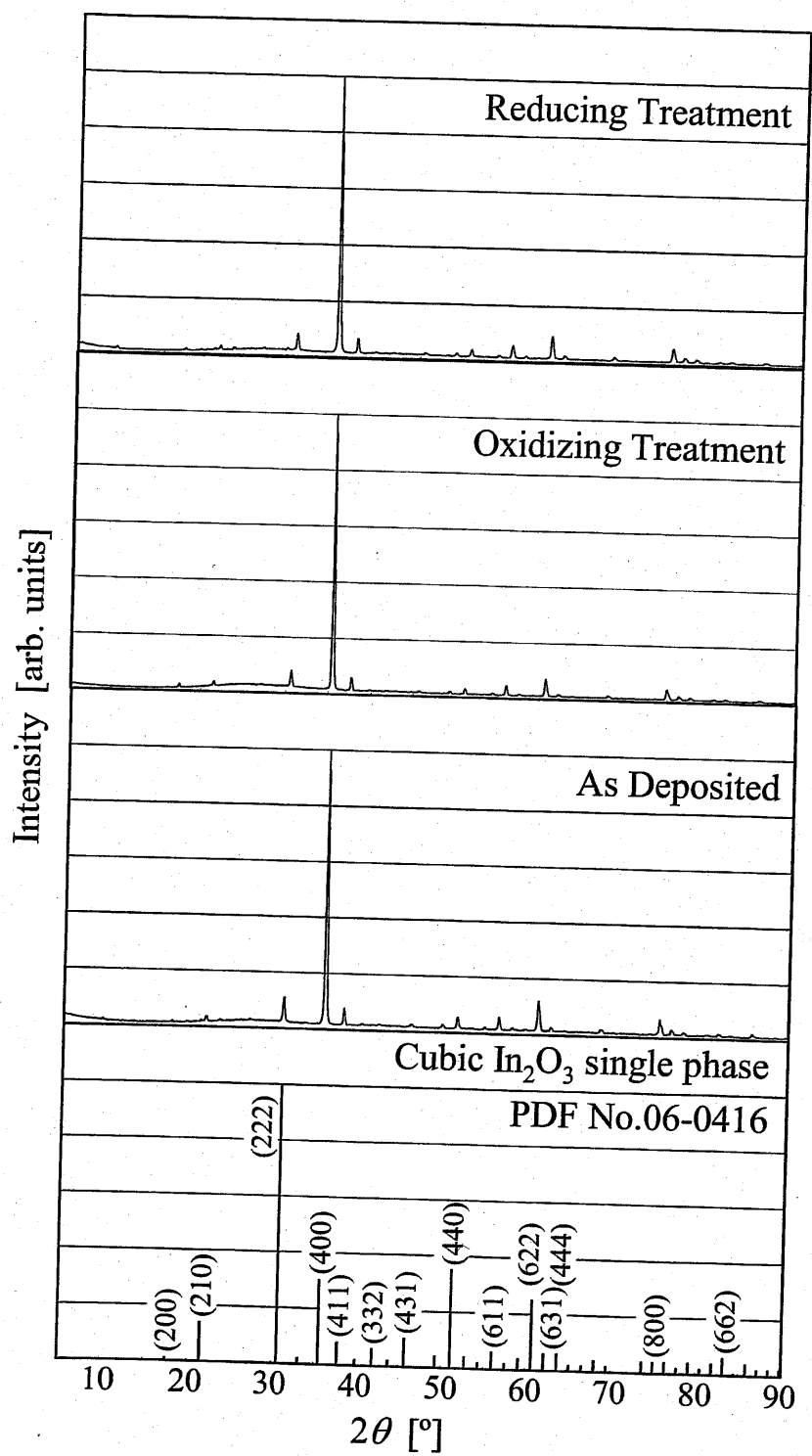


図 2-9. 未処理、酸化処理後、還元処理後の ITO 膜の XRD パターン

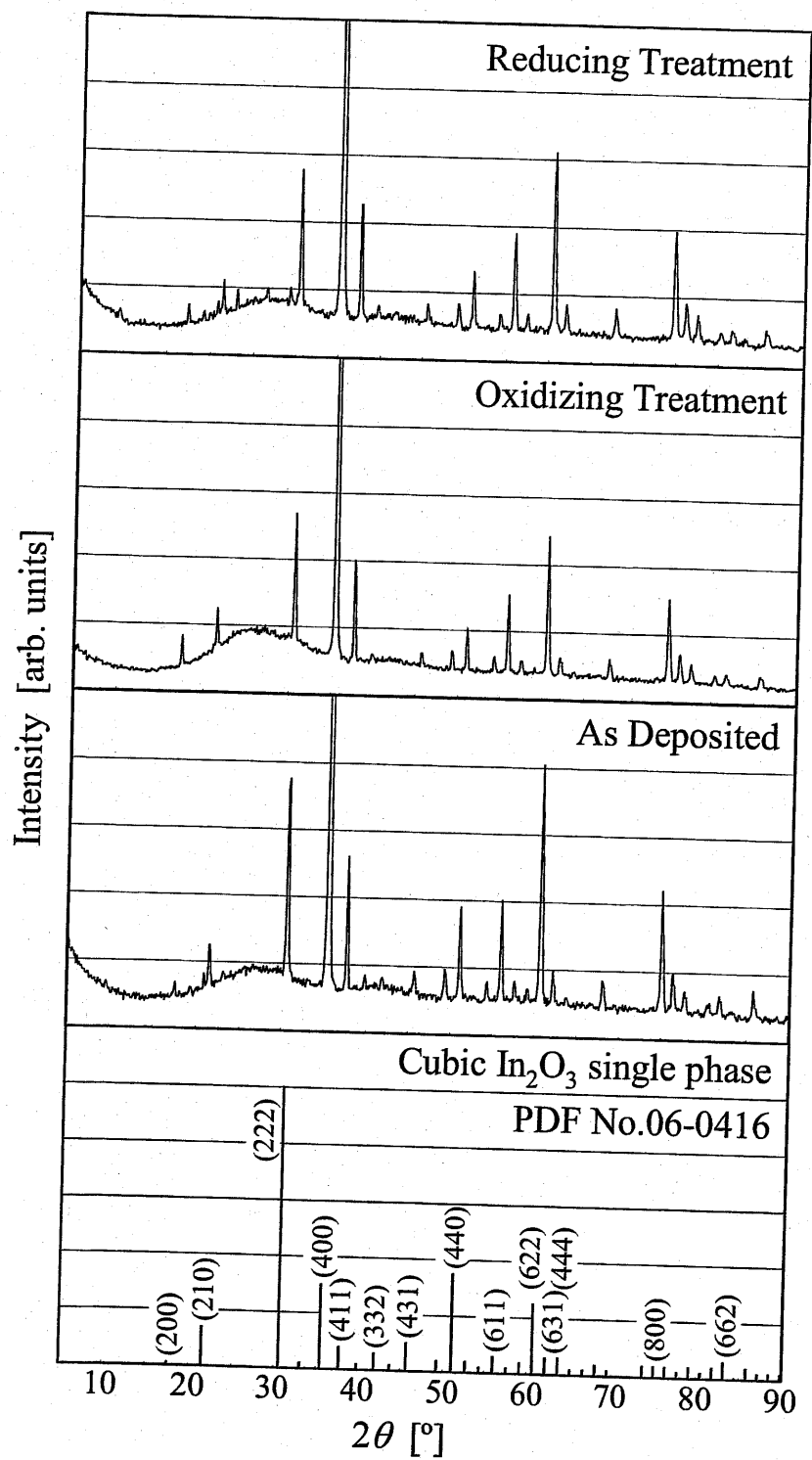


図 2-10. 未処理、酸化処理後、還元処理後の ITO 膜の XRD パターンの拡大図

表 2-3. XPS による ITO 膜の表面組成

Atomic concentration [at%]				
In	Sn	Cl	O	C
24.7	1.76	1.76	33.4	38.4

る ITO 粒子の結晶学的構造は、基板の垂線方向に向かって、(400)方向が強く優先配向した特徴を持っていることが分かった。酸化処理後ならびに還元処理後の XRD パターンは、未処理のものと有意差は認められなかった。たとえ 600 °C の熱処理においても、結晶粒は焼結、粒成長、昇華を起こしていないと断定でき、膜は結晶学的には安定であることが分かった。

d. 組成

XPS により確認した ITO 膜表面の In, Sn, Cl, O, C の組成を表 2-3 に示す。錫の全金属元素に対する含有量は、原子比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ で約 6.7% と、目標組成で原料溶液仕込み組成の 5% より幾分多かった。なお、この差は以降の膜特性検討において問題とはならないと考える。

e. 電気的特性

電気的特性を表 2-4 に示す。酸化処理後ならびに還元処理後の特性も併せて示す。電気抵抗率は、処理前で $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と低かった。さらに、還元処理により $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と低くなった。この値は、第 1 章で示した Sawada et al. の値（処理前で $1.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ）には及ばないものの、かなり低いものである。酸化処理では、キャリア密度が僅かに減少し、ホール移動度は僅かに大きくなるため、電気抵抗率は

表 2-4. ITO 膜の電気的特性

	Oxidizing Treatment	As Deposited	Reducing Treatment
Resistivity [Ωcm]	4.0×10^{-4}	3.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	4.0×10^{20}	4.7×10^{20}	1.7×10^{21}
Hall mobility [cm^2/Vs]	39	37	33

処理前後で殆ど変わらなかった。これに対し、還元処理では、キャリア密度がかなり増大するので、ホール移動度は少し小さくなるにもかかわらず、電気抵抗率はかなり小さくなった。

2.2.4. iSPD 法による ITO 膜の考察と結論

可視光域平均透過率が 90%以上という高い光透過率と、後処理なしで $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率を両立し、さらに高い耐酸化性を持つ ITO 膜を、Sawada et al. が提唱した iSPD 法により、 340°C という低い成膜温度で形成することができた。還元処理により非常に低い電気抵抗率の ITO 膜にできることも示した。また、還元処理を施した iSPD 法による ITO 膜は、可視光域の光透過率が高く、近赤外域の波長 1000~2000 nm の光透過率が低いため、熱線遮蔽機能が高いことも示すことができた。

高い光透過率と低い電気抵抗率の両立は、非晶質相の無い高い結晶性に起因していると考えられる。また、大きな結晶粒子からなる組織は、電気抵抗に大きく寄与する粒界が少ないことから、低い電気抵抗率の実現に寄与していると推定される。高い耐酸化性は、大きな結晶粒子からなる組織のため酸素の進入経路である粒界が少ないことに起因していると考えられる。

還元処理により紫外域の光吸収端が短波長化は、Burstein-Moss シフトとして知られる現象に起因していると考えられる²⁾⁻⁴⁾。この Burstein-Moss シフトとは、キャリア密度が増加し、縮退半導体である ITO 膜の伝導帯の電子占有最高エネルギー準位が上昇することで、光学バンドギャップエネルギーが大きくなり、基礎吸収端が短波長化する現象である。これに対し、近赤外域の光透過率が、酸化処理により高くなり、還元処理により低くなる変化は、Drude モデルで説明できる²⁾。この Drude モデルにより、キャリア密度が増加すると、伝導帯の電子占有バンドが狭く

なり、伝導帯内遷移の限界エネルギーが小さくなることにより近赤外域の光吸収端が長波長化するという現象が説明されている。

2.3. iSPD 法による FTO 単層膜の構造と物性

2.3.1. iSPD 法による FTO 膜の低温成膜

a. FTO 膜用原料溶液の調整

FTO 膜の場合、ドーパ元素のフッ素は、成膜時に気化し、膜外へ散逸する量が多いことは知られている。このため、フッ素の仕込み量は、目標とする膜のフッ素ドーパ量に比べて相当多くしなければならない。しかし、iSPD 法で、フッ素がどの程度散逸しどの程度膜内に残留するかは、成膜条件との兼ね合いもあり予測できない。今回は原料溶液のフッ素仕込み量として、原子比で $\text{Sn} : \text{F} = 2 : 1$ となるように決めた。金属塩溶液の原料を表 2-5 に示す。

フッ素源として NH_4F を用いた。 NH_4F は非常に潮解性が高いため秤量等の作業は素早く行う必要がある。まず、 NH_4F を秤量して蓋付ねじ口瓶に投入し、25 mL に秤量した 2 mol/L の HCl 水溶液を加えた。さらにエタノールを全容積が 500 mL となるまで加えた。次に、 $\text{SnCl}_2 \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ を秤量して加え、攪拌子を投入してスターにて攪拌を行なった。5 min の攪拌後、超音波洗浄機に瓶ごと入れ 10 min 超音波を当てて攪拌を行い、引き続きスターにて 2 h 攪拌を行なった。作製した原料

表 2-5. FTO 用原料溶液組成

原料	$\text{SnCl}_2 \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ NH_4F $\text{Ethanol}(99.5\%)$ $2\text{mol/L-HCl}_{\text{aq.}}$
	$\left. \begin{array}{l} \text{Ethanol}(99.5\%) \\ 2\text{mol/L-HCl}_{\text{aq.}} \end{array} \right\} \text{Solvent}$
仕込組成	$\text{F} : \text{Sn} \text{ (atomic ratio)} = 1 : 2$ $2\text{mol/L-HCl}_{\text{aq.}} : \text{Ethanol (volume ratio)} \doteq 5 : 95$ $\text{Sn} / \text{Solvent} = 0.1 \text{ mol/L}$

表 2-6. FTO 成膜条件

基板温度	320 ~ 350 °C
アトマイザー - 基板間距離	~ 20 cm
噴霧間隔	5 s
噴霧回数	175, 88, 44, 22 cycles
総原液使用量	~ 25 g/Lot

溶液はエタノールと変わらない無色透明の液体であった。

ここで、原料溶液の作製手順が異なると、 NH_4F が溶けなかったり、作製した溶液が白濁したりするので注意を要する。なお、白濁した原料溶液では良質な FTO 膜が得られないことは確認した。また、作製した原料溶液は、室温で長時間放置しておくと劣化することも確認した。目視では溶液の変化は認められないものの、劣化した原料溶液を使用すると、同じ成膜条件で作製しても、FTO の均一な膜自体が得られない場合があることが分かった。

b. iSPD 法による FTO 膜の形成

「香水用」アトマイザーおよびガラス基板は ITO の場合と同種のものを用い、膜形成は ITO 膜の場合と同様に行なった。成膜条件は表 2-6 に示す。噴霧回数を 175, 88, 44, 22 回と変えることにより、種々の膜厚の FTO 膜を形成した。ここで、少なくとも膜厚 30 nm 以上の膜は連続膜で、厚さと噴霧回数との間には比例関係がほぼ成立していることは確認した。

2.3.2. iSPD 法による FTO 膜の評価方法

光透過率スペクトルを、紫外-可視-近赤外二光束自記分光光度計にて ITO 膜の場合と同様に測定し、厚い FTO 膜の屈折率および膜厚も ITO 膜と同じ方法で計算により求めた。ただし、光透過率スペクトルで干渉振動の極小値が複数認められない薄い FTO 膜の場合、膜厚は厚い FTO 膜の場合で求めた膜厚と噴霧回数の関係を用いて噴霧回数から推定した。

ITO 膜の場合と同様に、微細組織は FE-SEM を用いて観察し、結晶学的特性は XRD 装置により評価し、表面組成は XPS 装置を用いて求めた。さらに、膜中のフッ素ドーパント量を、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX (Energy Dispersive X-ray fluorescence spectrometer) <HORIBA 製、型式: EMAX ENERGY>により確認した。電子線の加速電圧は 7 keV。キャリア密度、ホール移動度、シート電気抵抗も ITO 膜の場合と同様に測定し、電気抵抗率は電気抵抗と測定膜厚から計算により求めた。酸化あるいは還元に対する膜の安定性を評価するために、酸化雰囲気中または還元雰囲気中で膜に熱処理を施し、処理前後で種々の特性を比較した。酸化処理条件および還元処理条件も ITO 膜の場合と同様にした。

2.3.3. iSPD 法による FTO 膜の評価結果

a. 光学的特性

噴霧回数 175 回の膜について、図 2-11 には酸化処理前後の光透過率スペクトルを、図 2-12 には還元処理前後の光透過率スペクトルを示す。各図には、波長 400~800 nm の可視光域と、紫外域吸収端近傍を拡大した図も併せて示した。

酸化処理評価に用いた膜の処理前の干渉振動の極小位置での屈折率は、波長 448 nm のとき 1.94、波長 604 nm のとき 1.87 で、求まる膜厚は約 400 nm であった。一方、還元処理に用いた膜の処理前の屈折率は、波長 456 nm のとき 1.92、波長 616 nm のとき 1.87 で、求まる膜厚は約 410 nm であった。形成した多くの膜の厚さを同じ方法にて求めたところ、膜厚は約 360~420 nm の範囲にあった。なお、コーニング社製 7059 基板ガラスの屈折率は、例えば、波長 448 nm のとき約 1.54 で、波長 604 nm のとき約 1.53 である。処理前の膜では、波長 400~800 nm の可視光域の

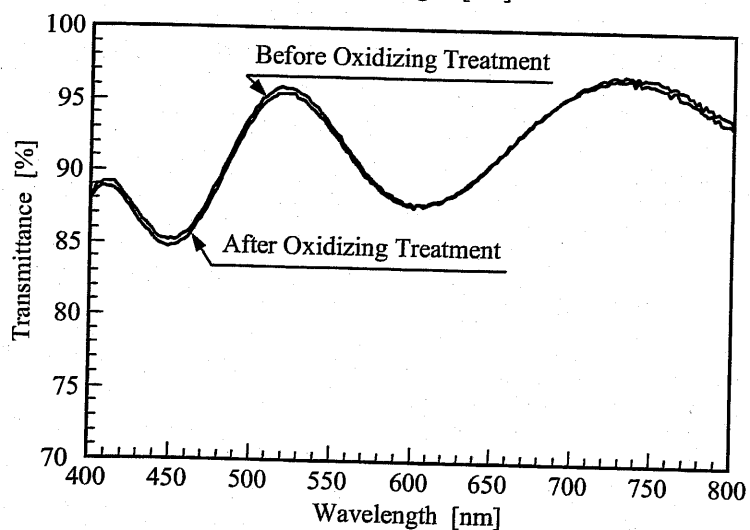
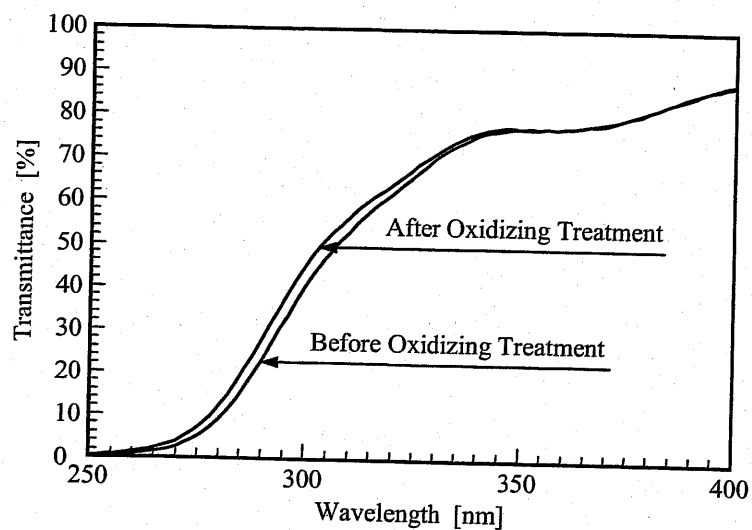
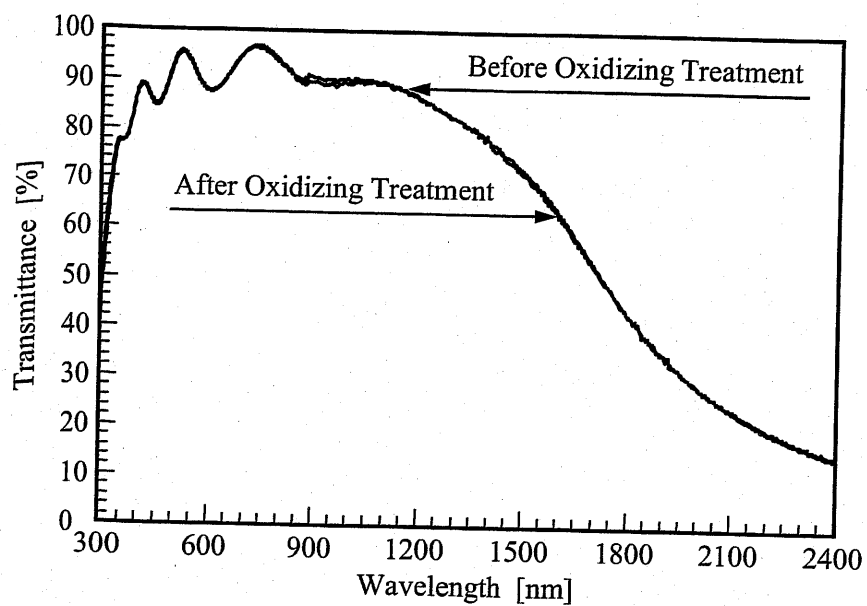


図 2-11. 膜厚約 400 nm の酸化処理前後の FTO 膜の光透過率スペクトル
 下の 2 つの図は可視光域および光吸収端近傍域を拡大した図

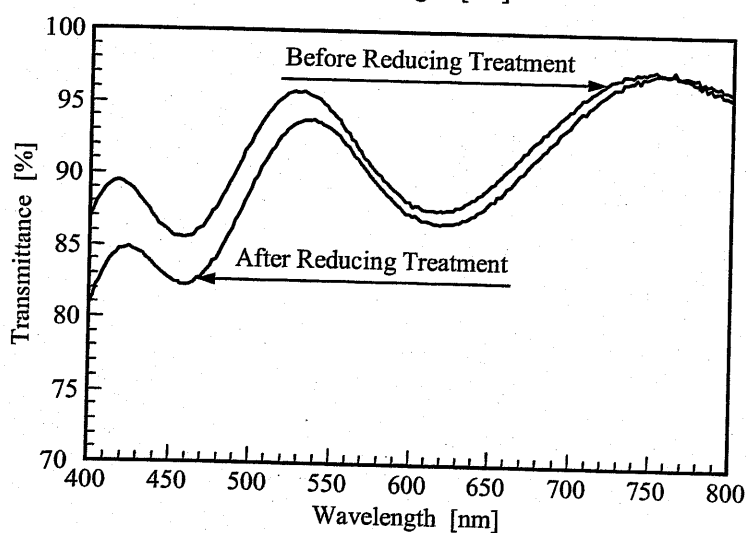
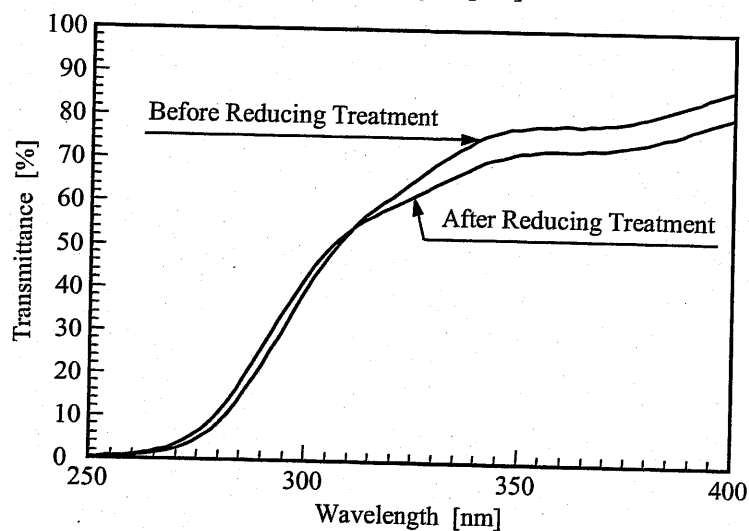
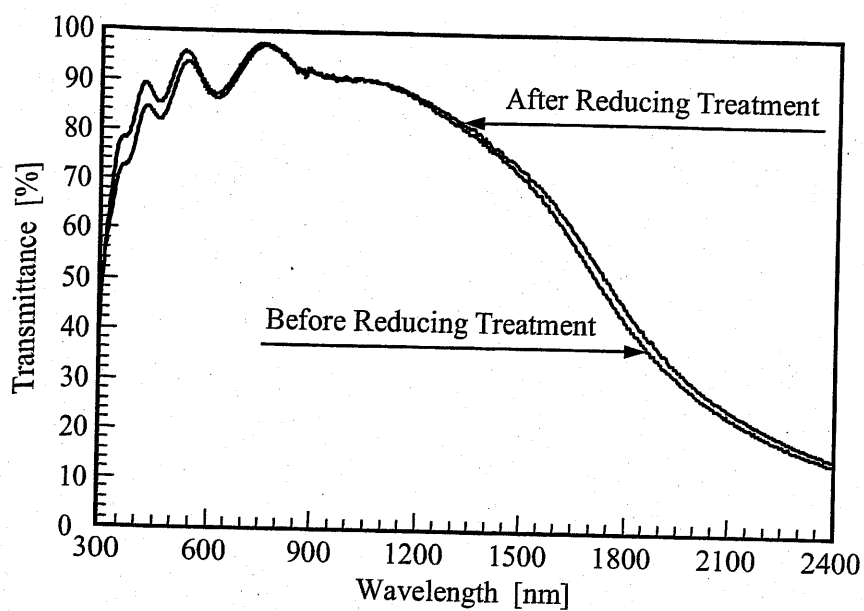


図 2-12. 膜厚約 400 nm の還元処理前後の FTO 膜の光透過率スペクトル
 下の 2 つの図は可視光域および光吸収端近傍域を拡大した図

平均光透過率が約 90%以上と非常に高かった。酸化処理および還元処理によっても、光透過率スペクトルは殆ど変化しないことが分かった。

b. 表面形態

噴霧回数（厚さ）の異なる FTO 膜の表面の FE-SEM 像を図 2-13 に示す。

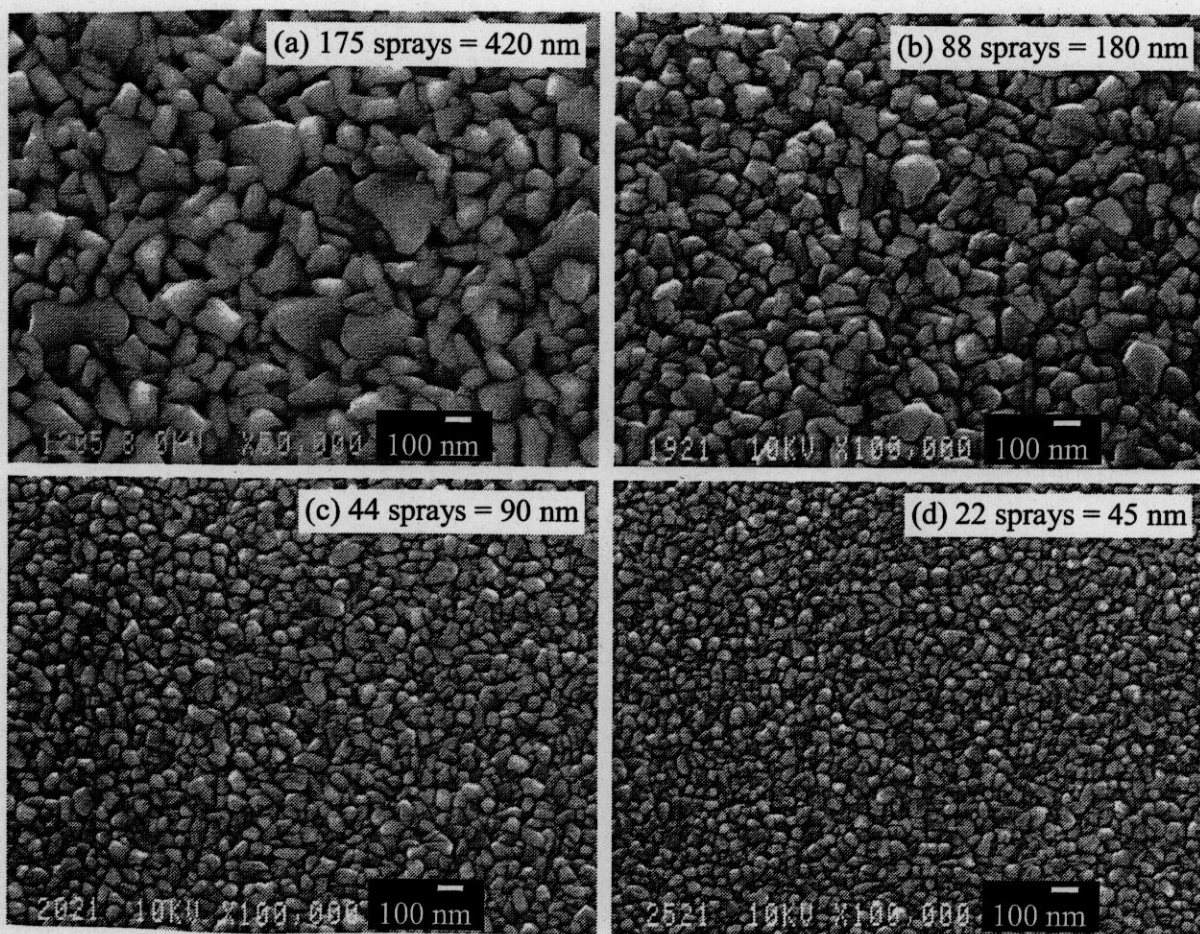


図 2-13. 噴霧回数（膜厚）の異なる FTO 膜の表面 FE-SEM 像

- (a). 噴霧回数 175 回 = 420 nm、 (b). 噴霧回数 88 回 = 180 nm
(c). 噴霧回数 44 回 = 90 nm、 (d). 噴霧回数 22 回 = 45 nm

噴霧回数が 175, 88, 44, 22 回の膜厚は、それぞれ、420, 180, 90, 45 nm と求まった。膜は角が少し取れた多角形粒子が密に詰まった表面形態を示し、膜を構成する FTO 粒子のサイズは噴霧回数の増加に伴い大きくなっていた。

厚さ約 420 nm の FTO 膜の表面ならびに断面の FE-SEM 像を図 2-14 に示す。

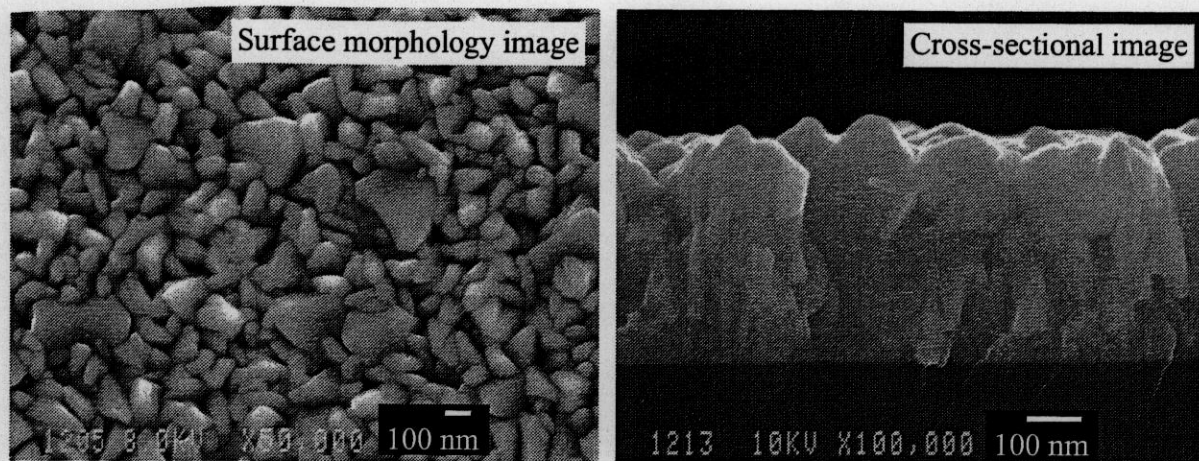


図 2-14. FTO 膜の表面並びに断面 FE-SEM 像

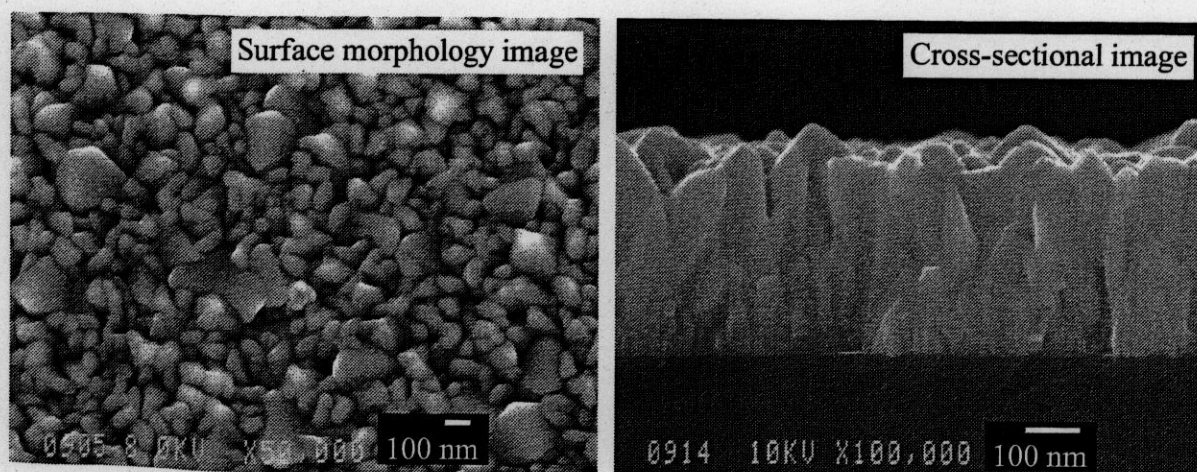


図 2-15. 還元処理後の FTO 膜の表面並びに断面の FE-SEM 像

FTO 膜の表面形態は、ITO 膜の場合と多少異なり、大きさ約 50~100 nm と約 200~420 nm の 2 種類の角が少し取れた多角形粒子が密に詰まった表面形態を示し、非常に大きな凹凸構造を有していることが分かる。この粒径は、成膜温度が低いにもかかわらず、従来の膜の場合に比べて非常に大きかった⁵⁾。ピンホールは観察されなかった。断面像から読み取れる膜厚は、光透過率スペクトルから求めた値と矛盾しなかった。全体として結晶粒が良く発達した特徴を持つ微細組織である。

図 2-15 に、加熱温度が酸化処理の 450 °C よりも 600 °C と高く、処理条件が厳しい還元処理後の FTO 膜の表面並びに断面の FE-SEM 像を示す。図 2-14 と図 2-15 との比較より還元処理前後で有意な違いは認められなかった。たとえ 600 °C の熱処理においても、結晶粒は焼結、粒成長、昇華を起こしていないと断定でき、膜の微細組織は安定であることが分かった。

c. 結晶学的特性

図 2-16 に、膜厚の異なる FTO 膜の XRD パターンを示す。図の一番下は、PDF ファイル No.41-1445 にある空間群 $P4_2/mnm$ でルチル型結晶構造の SnO_2 の回折強度リストを模式的に表したもので、回折強度の大きなピークには指数付けを行なった⁶⁾。

FTO 粒子の結晶性と優先配向性は膜厚に大きく依存していた。膜厚が 45 nm と 90 nm の場合、結晶性は低く、 $2\theta = 40\sim 45^\circ$ に非晶質相からのハローが検出されたが、(110)回折のピーク強度は(101)や(211)の主要な他の回折ピーク強度に比べて強く、基板の垂線方向に向かって幾分(110)に優先配向した結晶学的特徴を持っていた。膜厚が厚くなると、(200)回折のピーク強度が、(110)や(211)を含む主要な他の回折ピーク強度に比べて強くなっていった。膜厚が 180 nm と 420 nm の場合、結晶性は高く、基板の垂線方向に向かって強く(200)に優先配向した結晶学的特徴を持っていた。また、全ての膜厚で(101)回折のピーク強度が非常に弱いという特徴もあった。

なお、高い光透過率と低い電気抵抗率を持つ FTO 膜を形成するために、SPD 法を用いる報告は今までに多く研究されてきたが⁷⁻¹⁷⁾、SPD 法により形成した FTO 膜で、膜厚が 80 nm よりも薄い膜の XRD パターンを示した報告は無かった。

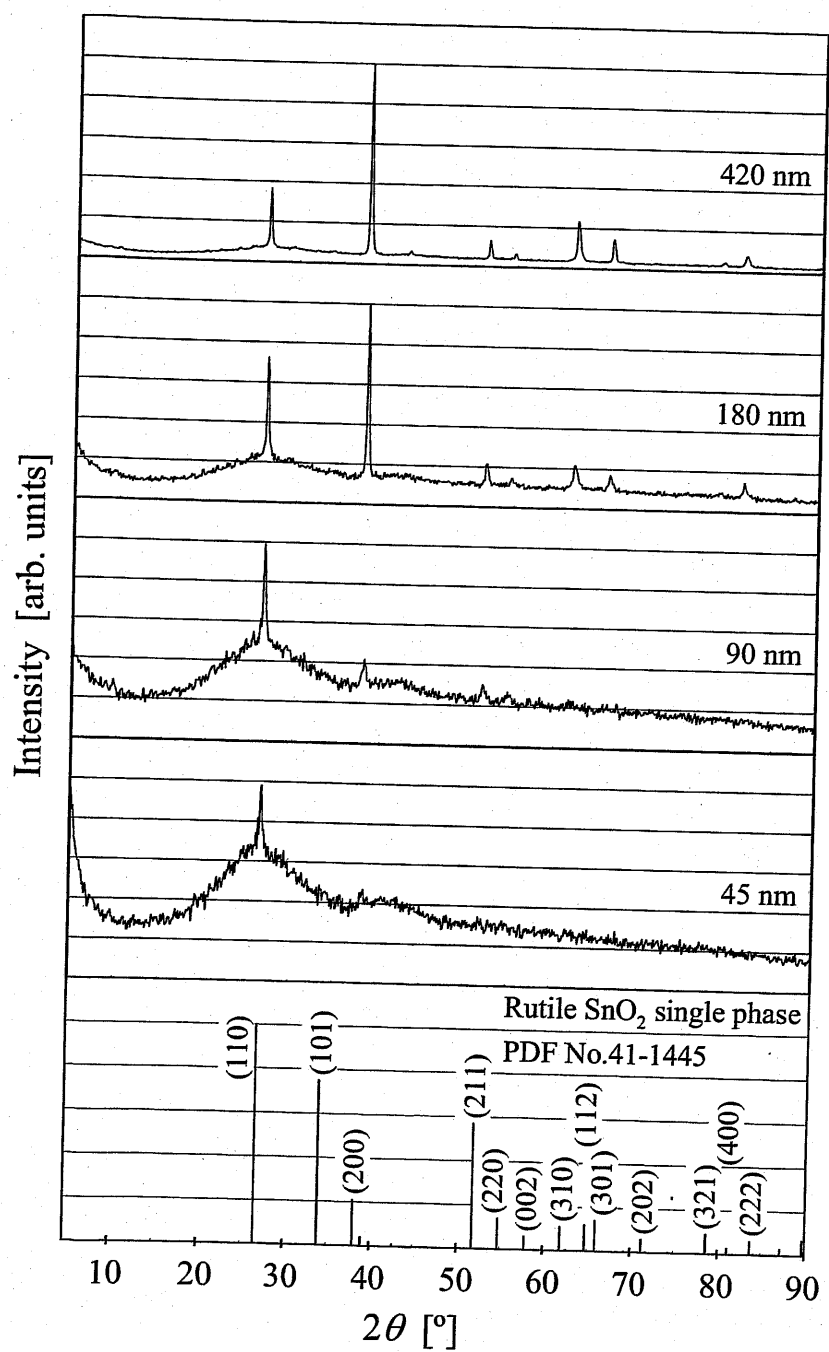


図 2-16. FTO 膜の XRD パターンの膜厚依存性

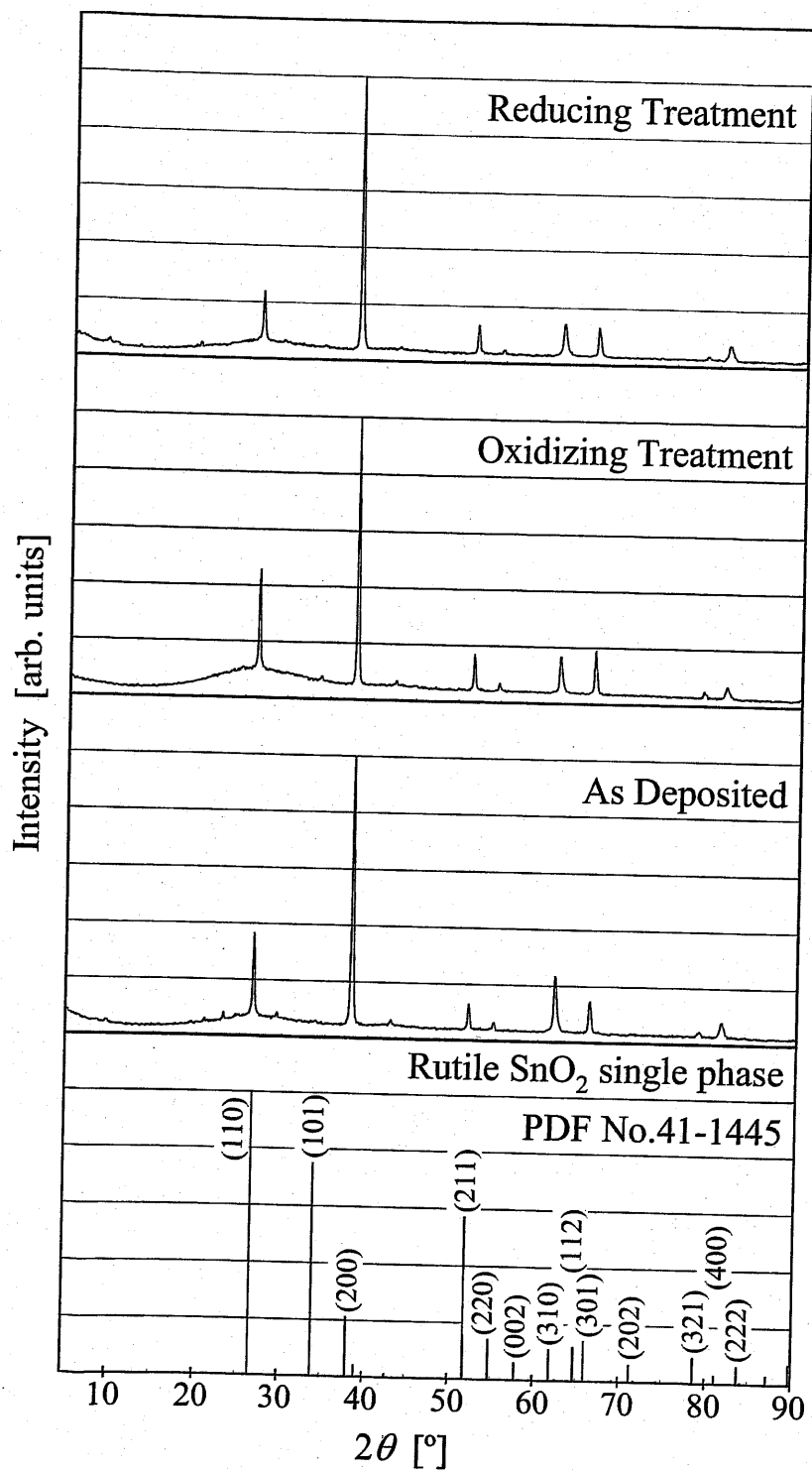


図 2-17. 未処理、酸化処理後、還元処理後の ITO 膜の XRD パターン

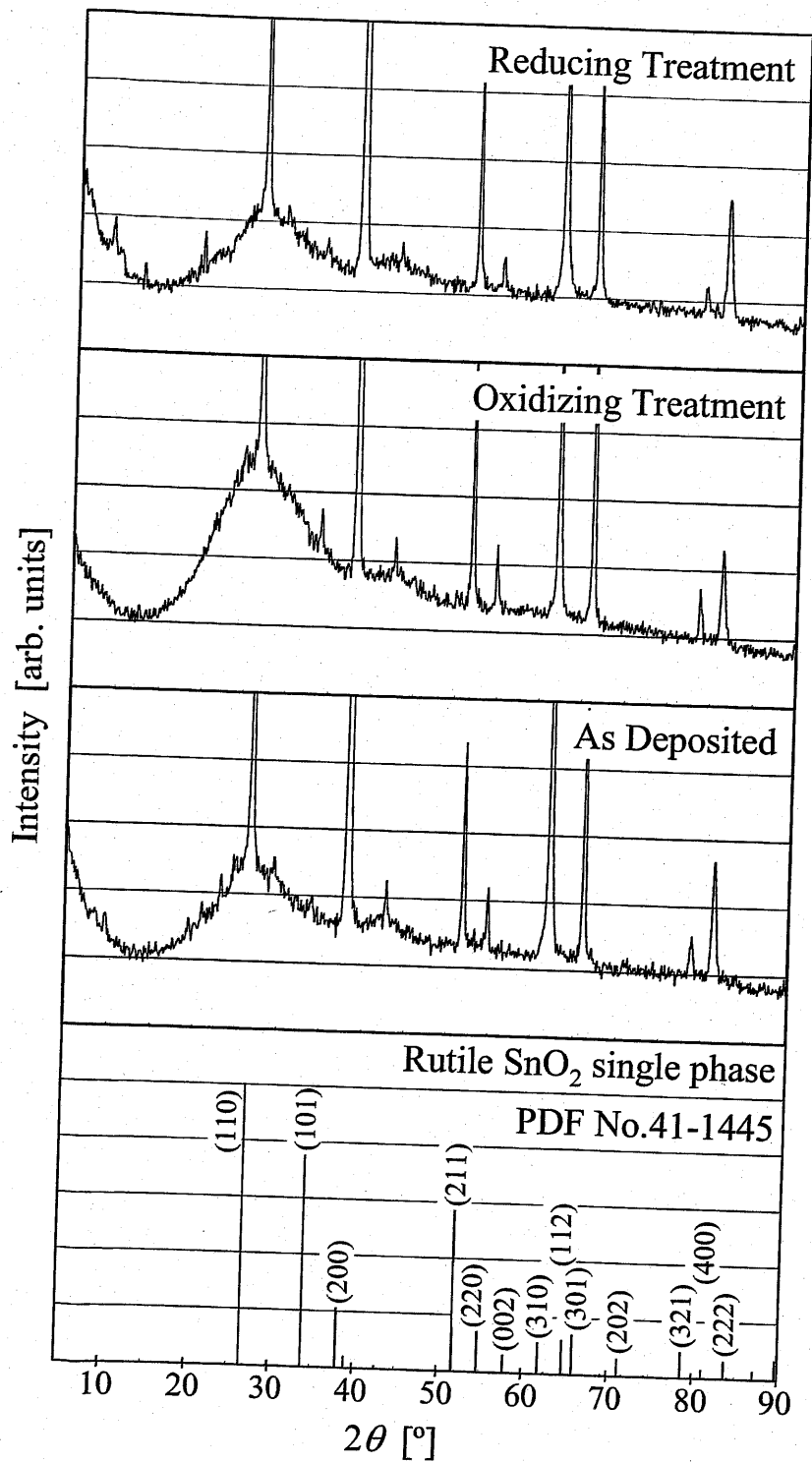


図 2-18. 未処理、酸化処理後、還元処理後の ITO 膜の XRD パターンの拡大図

図 2-17 に、未処理、酸化処理後、還元処理後の FTO 膜の XRD パターンを、図 2-18 にはその拡大図を示す。酸化処理後ならびに還元処理後の XRD パターンは、未処理のものと有意差は認められなかった。たとえ 600 °C の熱処理においても、結晶粒は焼結、粒成長、昇華を起こしていないと断定でき、膜は結晶学的には安定であることが分かった。検出したすべての回折ピークはこの SnO_2 の回折ピークに帰属させることができた。このとき回折ピークより求めた単位格子の長さは、 $a = 0.4731 \text{ nm}$ 、 $c = 0.3137 \text{ nm}$ であった。PDF ファイルでは、 $a = 0.47382 \text{ nm}$ 、 $c = 0.31871 \text{ nm}$ であり、単位格子長さは PDF ファイルより幾分 c 軸方向に短くなっていることが分かった。

d. 組成

XPS により確認した FTO 膜表面の Sn, F, Cl, O, C の組成を表 2-7 に示す。F/Sn, O/Sn, Cl/Sn は、それぞれ、原子比で約 0.0074, 約 1.75, 約 0.0033 であった。F/Sn は原料溶液の仕込み組成比 (= 0.5) に比べ非常に小さかった。ただし、XPS の検出深さは本測定条件の場合約 3 nm であり、また、フッ素が成膜時に膜外へ散逸し易いことなどから、フッ素ドーパ量に関するこの結果には、膜表面にフッ素ドーパ量が特異的に少ない変質層が形成され、その部分を分析しているに過ぎないという懸念が残った。そこで、EDX を用いて検出深さが約 300 nm となる測定条件でフッ素量を測定した。その結果、フッ素量は非常に少ないという XPS の結果を支持するものであった。また、この結果より、XPS により求めた FTO 膜組成は、膜全体に対するものとするに妥当性があると判断した。

表 2-7. XPS による FTO 膜の表面組成

Atomic concentration [at%]				
Sn	F	Cl	O	C
24.1	0.20	0.09	47.4	25.2

e. 電気的特性

図 2-19 に、キャリア密度、ホール移動度、電気抵抗率の膜厚依存性を示す。ホール移動度は、膜厚 45 nm のとき約 $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、膜厚 90~180 nm の範囲で急に約 $21 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで小さくなり、膜厚 180~420 nm の範囲で約 $28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで緩やかに大きくなる。キャリア密度は、膜厚 45~90 nm の範囲では小さいが、膜厚 90~180 nm の範囲で $47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで急激に大きくなり、膜厚 180~420 nm の範囲で約 $38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで緩やかに小さくなる。電気抵抗率は、膜厚 45~90 nm の範囲で僅かに大きくなり、膜厚 90~180 nm の範囲で約 $17 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ から約 $6.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ まで変化し、膜厚 180~420 nm の範囲ではほぼ一定である。膜厚 45~420 nm の範囲に限定すると、電気抵抗率の変化は、図 2-16 で示した結晶構造の膜厚依存性に対応する変化を示すことが分かる。

電気的特性を表 2-8 に示す。酸化処理後並びに還元処理後の特性も併せて示す。

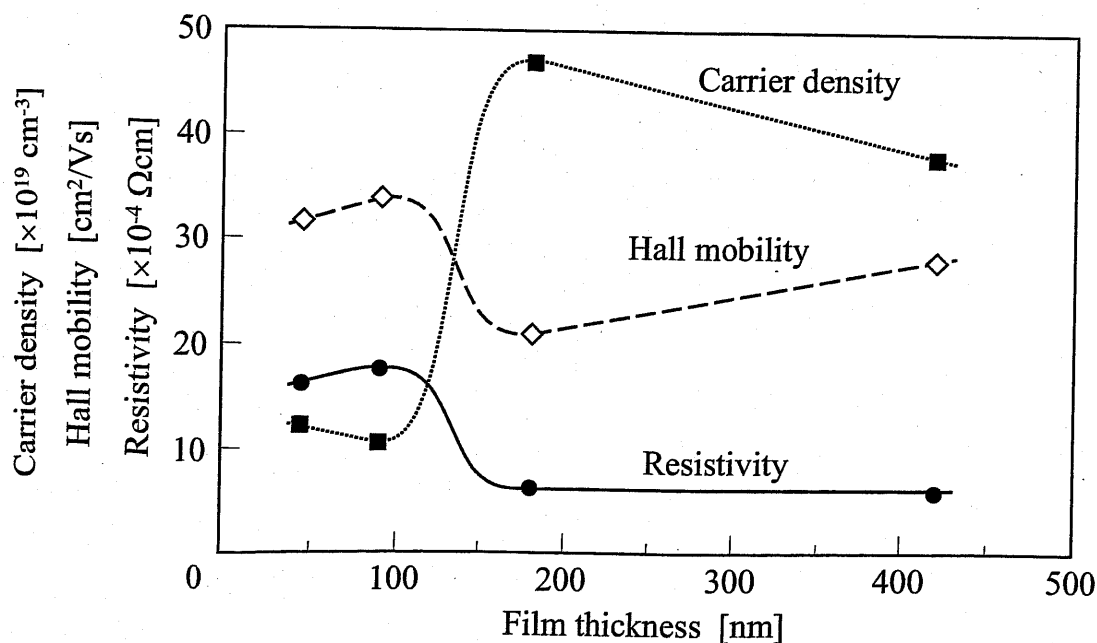


図 2-19. FTO 膜のキャリア密度、ホール移動度、電気抵抗率の膜厚依存性

表 2-8. FTO 膜の電気的特性

	Oxidizing Treatment	As Deposited	Reducing Treatment
Resistivity [Ωcm]	5.7×10^{-4}	7.4×10^{-4}	2.7×10^{-3}
Carrier density [cm^{-3}]	3.7×10^{20}	3.0×10^{20}	4.4×10^{20}
Hall mobility [cm^2/Vs]	30	28	5.3

電気抵抗率は未処理で $7.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と、iSPD 法による ITO 膜（処理前で $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ）に比べれば高いものの、FTO 膜としては低く、酸化処理をすることによりさらに $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と低くなる。酸化処理は、キャリア密度が僅かに増加し、ホール移動度も僅かに大きくなるため、電気抵抗率は処理前より小さくなった。これに対し、還元処理は、キャリア密度は増加するものの、ホール移動度は極めて小さくなるため、電気抵抗率はかなり大きくなった。

2.3.4. iSPD 法による FTO 膜の考察と結論

0.0074 という F/Sn の値は、F イオン密度が約 $20 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であることと等価である。この値は、厚さ 420 nm の FTO 膜のキャリア密度約 $38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と、その比で 2 倍弱程度あり、ほぼ同程度と判断できる。このことは、膜中の F イオンの多くが活性ドーパントとして有効に機能していることを意味している。

成膜条件などの異なる TCO 膜を横並びで比較する際、Figure of Merit を指標として比較する場合が多い。この Figure of Merit として、幾つかの指標が提案されているが、多くの報告で Haacke による Figure of Merit が採用されている。Haacke の Figure of Merit Φ_{TC} は、

$$\Phi_{\text{TC}} = T^{10}/R_{\text{sh}} = \sigma t \exp(-10\alpha t) \quad (2.1)$$

で与えられる⁷⁾。ここで、 T は可視光域での平均光透過率、 R_{sh} はシート電気抵抗、 σ は電気伝導率、 α は可視光域平均光吸収係数、 t は膜厚である。ある決まった TCO 材料に対して Φ_{TC} は t のみの関数となる。 T の乗数 10 は Φ_{TC} が最大値となる膜厚のときに可視光域平均透過率が 90% になるように選ばれている。 Φ_{TC} はシート電気抵抗に重きを置き過ぎた Fraster and Cook¹⁸⁾ による Figure of Merit F_{TC} (=

T/R_{sh}) よりも实际的である¹⁹⁾。シート電気抵抗率が一定の場合、基本量 σ/a が大きいとき Φ_{TC} が大きくなることを暗示するように、 Φ_{TC} は $\exp\{-(a/\sigma) \cdot \text{constant}\}$ に比例する。今回作製した厚さ 420 nm の FTO 膜では、 $R_{sh} = 14.0 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ となるため、 $\Phi_{TC} = 0.031 (\Omega/\text{sq.})^{-1}$ となる。

図 2-20 に、今回の iSPD 法による FTO 膜の Φ_{TC} と、複数の既報^{5), 8)-17)}に示された SPD 法による FTO 膜についての記載データから求めた Φ_{TC} とを、成膜温度 (基板温度) T_s を変数として比較して示す。図中の番号はデータの元となっている論文の参考文献に付した番号である。従来の FTO 膜は、形成温度が約 300~550 °C の範囲では、おおよそ成膜温度が高い程 Φ_{TC} が大きくなるのが分かる。従来は成膜温度が 400 °C を下回ると急激に Φ_{TC} が小さい FTO 膜しか得られなかった。成膜温度が最高到達温度で 340 °C で、 Φ_{TC} が 32 という今回の FTO 膜は、明らかに従来の FTO 膜によって形成される Φ_{TC} - T_s 領域の限界線を超えており、低温成膜温度で高い Φ_{TC} の優れた特長を持つ FTO 膜であるといえる。このように、iSPD 法が低温で高品質 FTO 膜を得る良い方法であることが分かった。

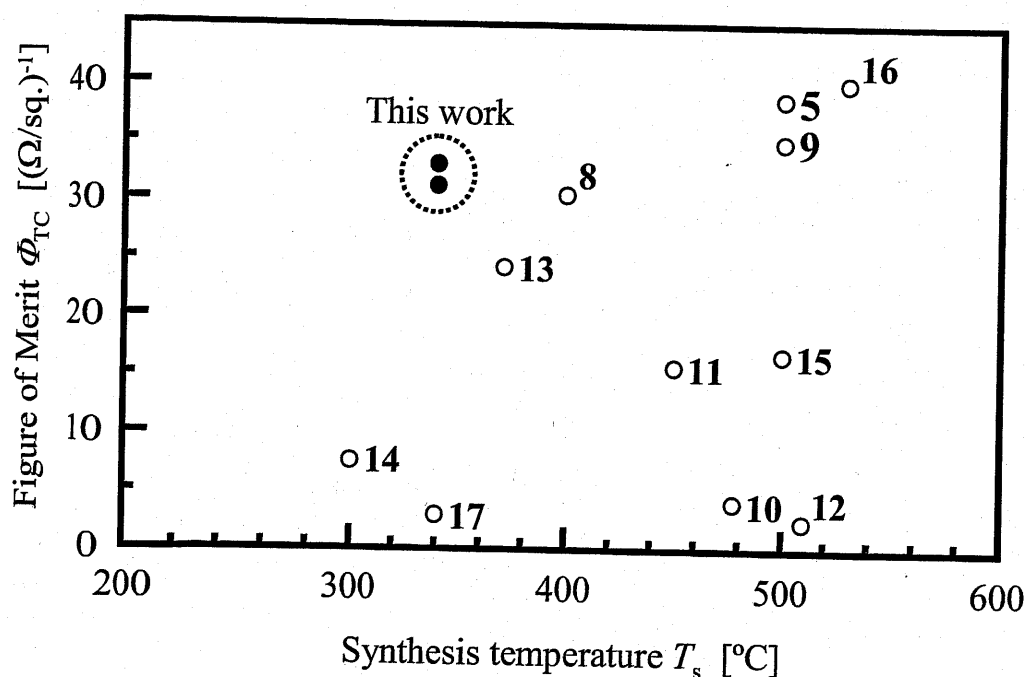


図 2-20. 今回と既報^{5), 8)-17)}の FTO 膜の Figure of Merit Φ_{TC} 比較

図中の番号はデータの元となっている論文の参考文献番号

可視光域平均透過率が 90%以上という高い光透過率と、後処理なしで $7.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率を両立し、さらに高い耐酸化性と耐還元性を持つ FTO 膜を、iSPD 法により、340 °C という世界トップ水準の低い成膜温度で形成することができた²⁰⁾。なお、低温成膜が可能となった主要因の一つは FTO 用原料溶液の熱的不安定さにあると思われるが、この点に関しては今のところ確認できていない。

2.4. 本章のまとめ

可視光域平均透過率が 90%以上という高い光透過率と、後処理なしで $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率を両立し、さらに高い耐酸化性を持つ ITO 膜と、可視光域平均透過率が 90%以上という高い光透過率と、後処理なしで $7.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率を両立し、さらに高い耐酸化性と耐還元性を持つ FTO 膜を、iSPD 法を用いて、340 °C という低い成膜温度での同一成膜条件で形成することに成功した。特に、高い性能を持つ SPD 法による FTO 膜の成膜温度としては、340 °C は世界トップ水準の低い成膜温度である。

参考文献

- 1) Powder Diffraction File (Sec 53+) No.06-0416, Joint Committee of Powder Diffraction Standard-International Center for Diffraction Data (2003).
- 2) I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., **60** (1986) R123.
- 3) E. Burstein, Phys. Rev., **93** (1954) 632.
- 4) T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London Sect., **B 67** (1954) 775.
- 5) M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi and K. Murakami, J. Euro. Ceram. Soc., **21** (2001) 2099.
- 6) Powder Diffraction File (Sec 53+) No.41-1445, Joint Committee of Powder Diffraction Standard-International Center for Diffraction Data (2003).
- 7) G. Haacke, J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
- 8) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K. L. Chopra, J. Appl. Phys., **53** (1982) 1615.
- 9) J. C. Manifacier, Thin Solid Films, **90** (1982) 297.
- 10) D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos and J. I. Dickson, J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 1398.
- 11) H. H. Afify, R. S. Momtaz, W. A. Badawy and S. A. Nasser, J. Mater. Sci. Mater. Elect., **2** (1991) 40.
- 12) F. M. Amanullah, K. J. Pratap and V. H. Babu, Cryst. Res. Technol., **26** (1991) 1099.
- 13) G. C. Morris and A. E. McElnea, Appl. Surf. Sci., **92** (1996) 167.
- 14) D. R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya and W. Estrada, Thin Solid Films, **288** (1996) 1.
- 15) S. Shanthi, C. Subramanian and P. Ramasamy, Mater. Sci. Engineering, **B57** (1999) 127.
- 16) H. Bisht, H.-T. Eun, A. Mehrtens and M. A. Aerter, Thin Solid Films, **351** (1999) 109.
- 17) D. Zaouk, Y. Zaatar, A. Khoury, C. Llinares, J.-P. Charles and J. Bechara, Microelectronic Engineering, **51** (2000) 627.
- 18) D. B. Fraster and H. D. Cook, J. Electrochem. Soc., **119** (1972) 1368.
- 19) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, **102** (1983) 1.
- 20) T. Fukano and T. Motohiro, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, **82** (2004) 567.

第3章 FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜

3.1. 本章の目的

本章の目的は、低い電気抵抗率、高い光透過率、深いイオン化ポテンシャルを持つであろうと期待する新規な膜構造の FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜（以降、ITO/nano-FTO bilayer と記す）を、iSPD 法を用いて、同一成膜条件で連続的に形成することにある。この ITO/nano-FTO bilayer 構造を検討対象とした理由は、ナノメートルサイズの半導体粒子を用いた膜構造とすることで特異な物性が発現することを期待したものである。なお、これらの膜の構造や物性を酸化熱処理および還元熱処理前後の変化をみながら評価する。

3.2. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の連続形成

ITO 膜や FTO 膜の場合と同じ iSPD 法により ITO/nano-FTO bilayer の形成を行なった。原料溶液は第 2 章で示した ITO 用溶液と FTO 用溶液と同じものを用いた。「香水用」アトマイザーも前出と同じものを ITO 用と FTO 用に 2 個用いた。また、ガラス基板も同種のものを用いた。膜の形成方法並びに形成条件も ITO 膜ならびに FTO 膜の場合と同じとした。成膜条件は表 3-1 に示す。

表 3-1. ITO/nano-FTO bilayer の成膜条件

	ITO膜形成条件	FTOナノ粒子&膜形成条件
基板温度	320 ~ 350 °C	
アトマイザー — 基板間距離	~ 20 cm	
噴霧間隔	5 s	
噴霧回数	175 cycles	2, 5, 10, 175 cycles
総原液使用量	~ 25 g/Lot	

第2章で示したように 340 °C という低温で高い性能を持つ FTO 膜形成に成功したことで、ITO/nano-FTO bilayer を連続的に形成できるようになった。最初に厚い ITO 膜形成のために ITO 用原料溶液を噴霧し、引き続き FTO ナノ粒子形成のために FTO 用原料溶液を噴霧することによって行なった。このとき、FTO 用原料溶液の噴霧回数を変えることによって FTO ナノ粒子の粒径を変化させた。ITO 用原料溶液の噴霧回数は 175 回と固定し、FTO 用原料溶液の噴霧回数 N_F は 2, 5, 10 回と変えた。また、参考試料として、噴霧回数 175 回で形成した ITO 単層膜と FTO 単層膜も形成した。

3.3. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の評価方法

微細組織は FE-SEM を用いて ITO 膜や FTO 膜と同様にして観察した。FTO ナノ粒子の平均粒径は、表面の FE-SEM 像を利用して、Heyn の直線切断法にて求めた¹⁾。また、FTO ナノ粒子の粒度分布を表面の FE-SEM 像を利用して画像処理により求めた。

光透過率スペクトルを、紫外-可視-近赤外二光束自記分光光度計にて ITO 膜や FTO 膜の場合と同様に測定した。膜の平均的な屈折率と膜全体の厚さも第2章と同様に求めた。さらに、光透過率スペクトルから光吸収係数スペクトルを求め、その図から光学バンドギャップエネルギーを求めた。

表面組成は XPS を用いて評価し、結晶学的特性は XRD 装置により ITO 膜や FTO 膜の場合と同様にして評価した。さらに、厚い ITO 膜上の FTO ナノ粒子の結晶学的特性をより詳細に評価するために、X 線強度が非常に強い放射光を利用して XRD の精密な測定を行なった。高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の 4B2 ビームラインに設置されている高分解能粉末回折装置を利用した。X 線の波長は、Si 標準試料を用いて補正して求めた。その値は 0.1206237 nm であった。測定角は 2θ で 5~50°、測定角ステップは 0.01°、1 ステップの計数時間は 12 s とした。

キャリア密度、ホール移動度、シート電気抵抗の各電気的特性も第2章と同様に測定し、電気抵抗率は、シート電気抵抗と測定膜厚から計算により求めた。酸化あるいは還元に対する膜の安定性を評価するために、酸化雰囲気中または還元雰囲気中で膜に熱処理を施し、その処理前後で種々の特性を比較した。酸化処理条件および還元処理条件は ITO 膜や FTO 膜の場合と同じである。

3.4. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の評価結果

3.4.1. 表面形態

図 3-1 に、3 種類の ITO/nano-FTO bilayer と比較のための ITO 単層膜の表面の FE-SEM 像を示す。ITO/nano-FTO bilayer は、大きな ITO 粒子の上に均一なナノメートルサイズの FTO 粒子が乗っている形態を示していた。また、FTO ナノ粒子の大きさは、少なくとも 2~10 回の噴霧回数の範囲では、FTO 用原料溶液の噴霧回数増加に伴い大きくなっていった。

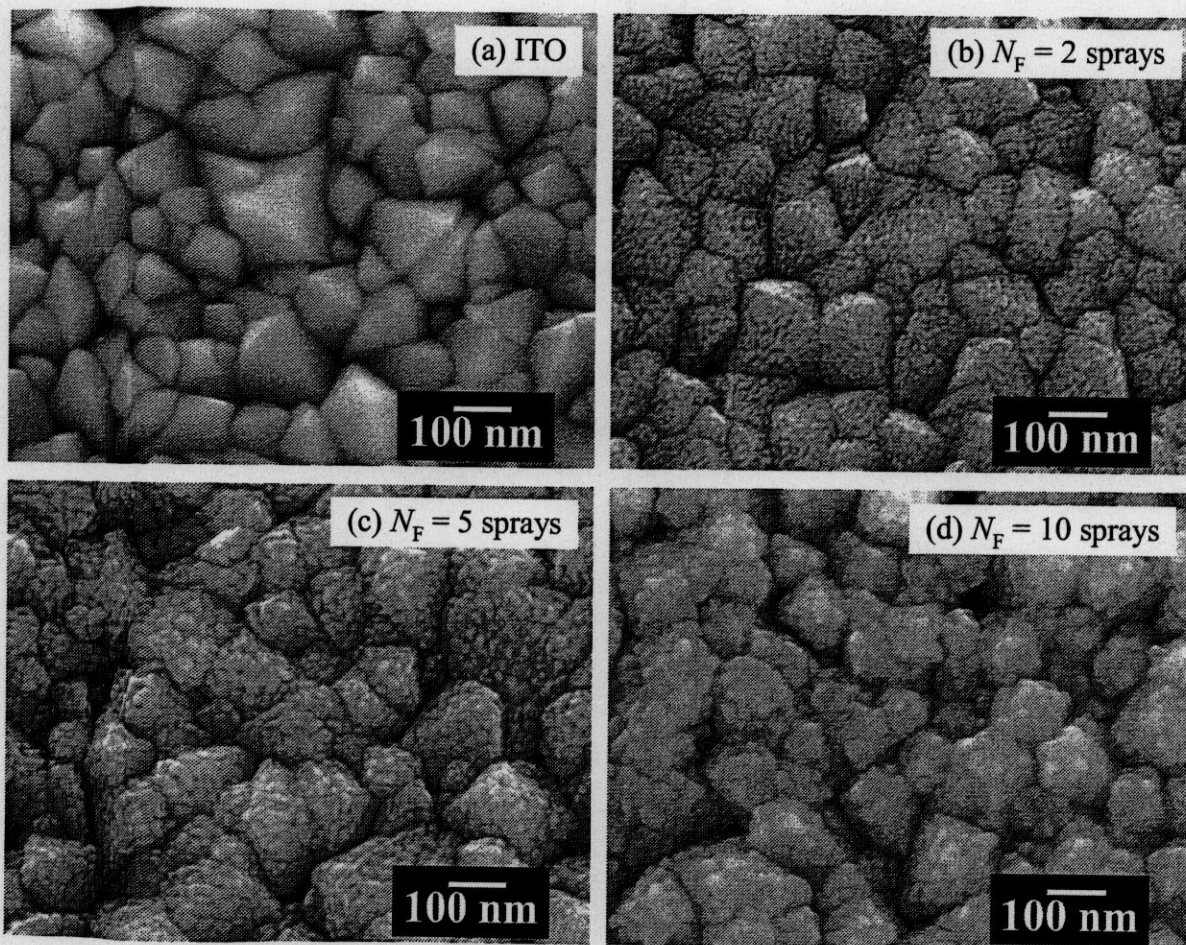


図 3-1. ITO 単層膜と ITO/nano-FTO bilayer の表面の FE-SEM 像

- (a). ITO 単独膜、 (b). $N_F = 2$ ITO/nano-FTO bilayer、
(c). $N_F = 5$ ITO/nano-FTO bilayer、 (d). $N_F = 10$ ITO/nano-FTO bilayer

次に、図 3-2 に 3 種類の ITO/nano-FTO bilayer の断面の FE-SEM 像を示す。FTO ナノ粒子の大きさは噴霧回数と共に大きくなり、その形は何れも擬似球形あるいは丸みのある直方体のようなことが分かった。また、FTO ナノ粒子は、ITO 粒子上で積み重ならず、ITO 粒子を均一に覆う単層を形成していることが分かった。それゆえ、FTO ナノ粒子径は、ITO 粒子上の FTO ナノ粒子単層の厚さとほぼ等しいと見なすことができる。

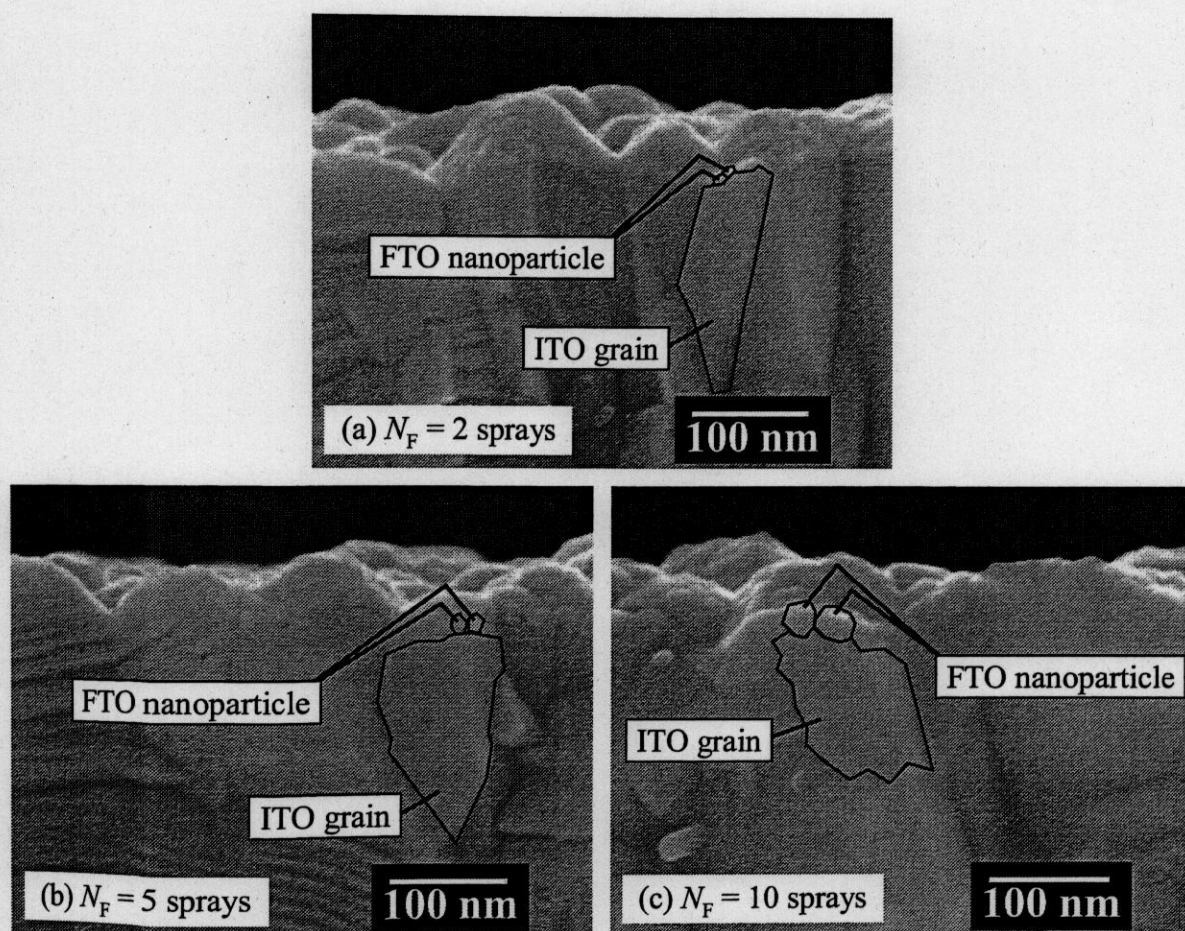


図 3-2. ITO/nano-FTO bilayer の断面の FE-SEM 像

- (a). $N_F = 2$ ITO/nano-FTO bilayer
 (b). $N_F = 5$ ITO/nano-FTO bilayer, (c). $N_F = 10$ ITO/nano-FTO bilayer

表 3-2. FTO 原料溶液噴霧回数 N_F と FTO ナノ粒子平均粒子径 D_{av} の関係

FTO原料溶液噴霧回数 N_F	2 cycles	5 cycles	10 cycles
FTOナノ粒子平均粒径 D_{av}	7 nm	13 nm	26 nm

次に、 $N_F = 2, 5, 10$ のそれぞれに対して、図 3-1 の表面の FE-SEM 像を利用して FTO ナノ粒子の平均粒径 D_{av} を Heyn の直線切断法により求めた。その結果を表 3-2 に示す。

図 3-1 の表面の FE-SEM 像を利用して画像処理により FTO ナノ粒子の粒子径分布を求めた。その結果を図 3-3 に示す。ここでの画像処理による粒子径は、各粒子の表面 FE-SEM 像の面積と等しい面積の円の直径をもって粒子径としている。 $N_F = 2, 5$ の場合、粒径の分散は幾分広がっているものの、FTO ナノ粒子は単分散に近い粒径分布をしていることが分かった。一方、 $N_F = 10$ の場合は、粒径の分散は $N_F = 2, 5$ の場合に比べて明らかにブロードで、必ずしも、FTO ナノ粒子は単分散の粒径分布をしていないことが分かった。次に、画像処理による単純な平均粒径を求めた。 $N_F = 2, 5, 10$ に対して、7.1 nm、13.2 nm、21.0 nm であった。これらの値は、Heyn の直線切断法により求めた D_{av} と、特に $N_F = 2, 5$ では非常に良い一致を示した。しかし、 $N_F = 10$ では D_{av} より幾分小さめであった。この差異の原因は粒径分布に依存していると考えられた。 $N_F = 10$ の場合、粒径分布が 19 nm 近傍と 23 nm 近傍を中心とした 2 つのピークが存在するような分布となっているために、 D_{av} よりも小さめに計算された結果であると考えられる。図 3-4 に噴霧回数と画像処理による単純な平均粒径の関係を示す。縦の線はデータのバラツキを表す。 $N_F = 2 \sim 10$ では噴霧回数と平均粒子径とは比較的良好な直線性があることが分かる。

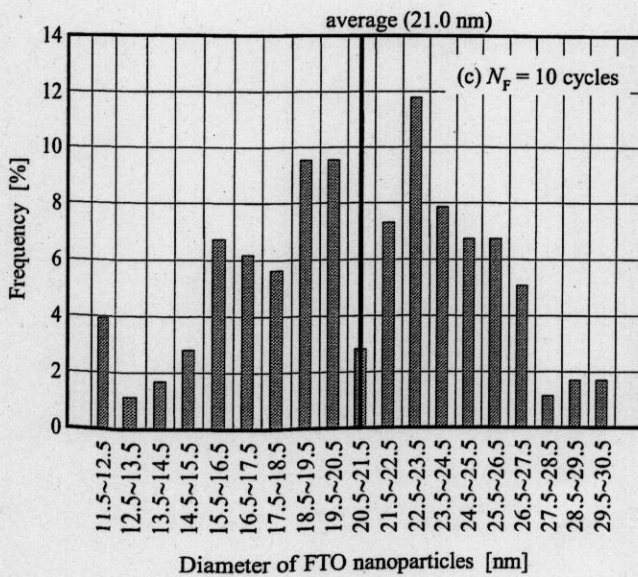
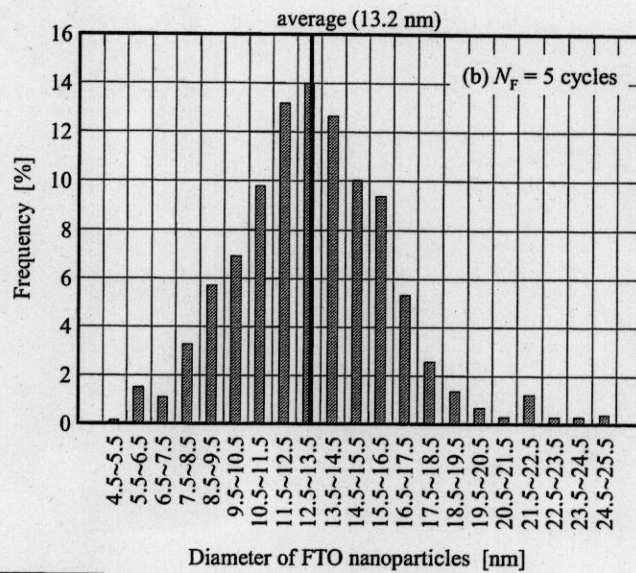
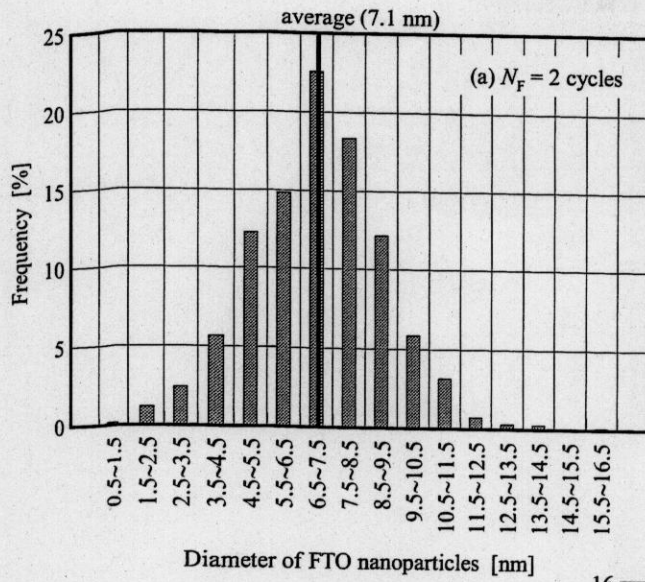


図 3-3. ITO/nano-FTO bilayer の画像処理による FTO ナノ粒子径分布

(a). $N_F = 2$ 、 (b). $N_F = 5$ 、 (c). $N_F = 10$

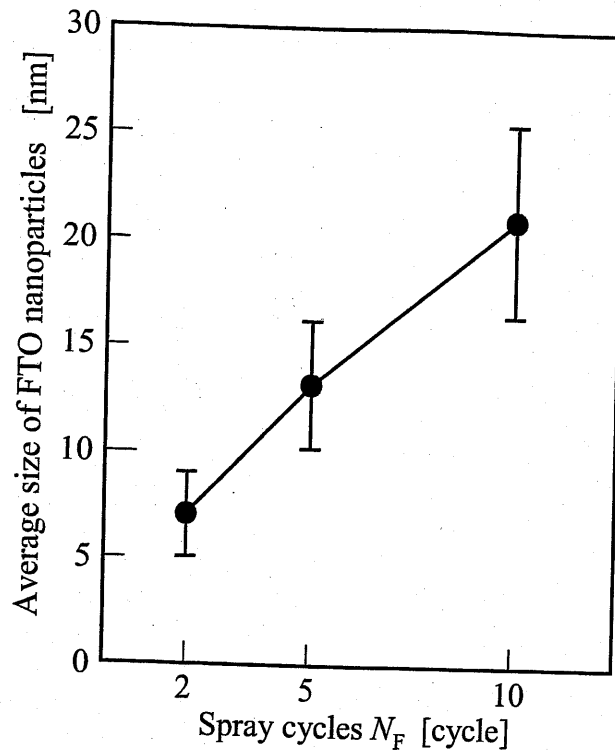


図3-4. FTO 原料溶液噴霧回数と画像処理による FTO ナノ粒子平均粒径

次に、 $N_F = 10$ 、つまり、 $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer について、加熱温度が酸化処理の 450°C よりも 600°C と高く、処理条件が厳しい還元処理後の ITO/nano-FTO bilayer の表面並びに断面の FE-SEM 像を、前出の処理前のものと併せて図3-5 に示す。

還元処理前後で有意な違いは認められず、たとえ 600°C の熱処理においても、FTO ナノ粒子は、FTO ナノ粒子どうし、あるいは ITO 膜との間で、焼結、粒成長を起こさず、加えて昇華も起こさないため、FTO ナノ粒子、ITO/nano-FTO bilayer の微細組織は安定であることが分かった。

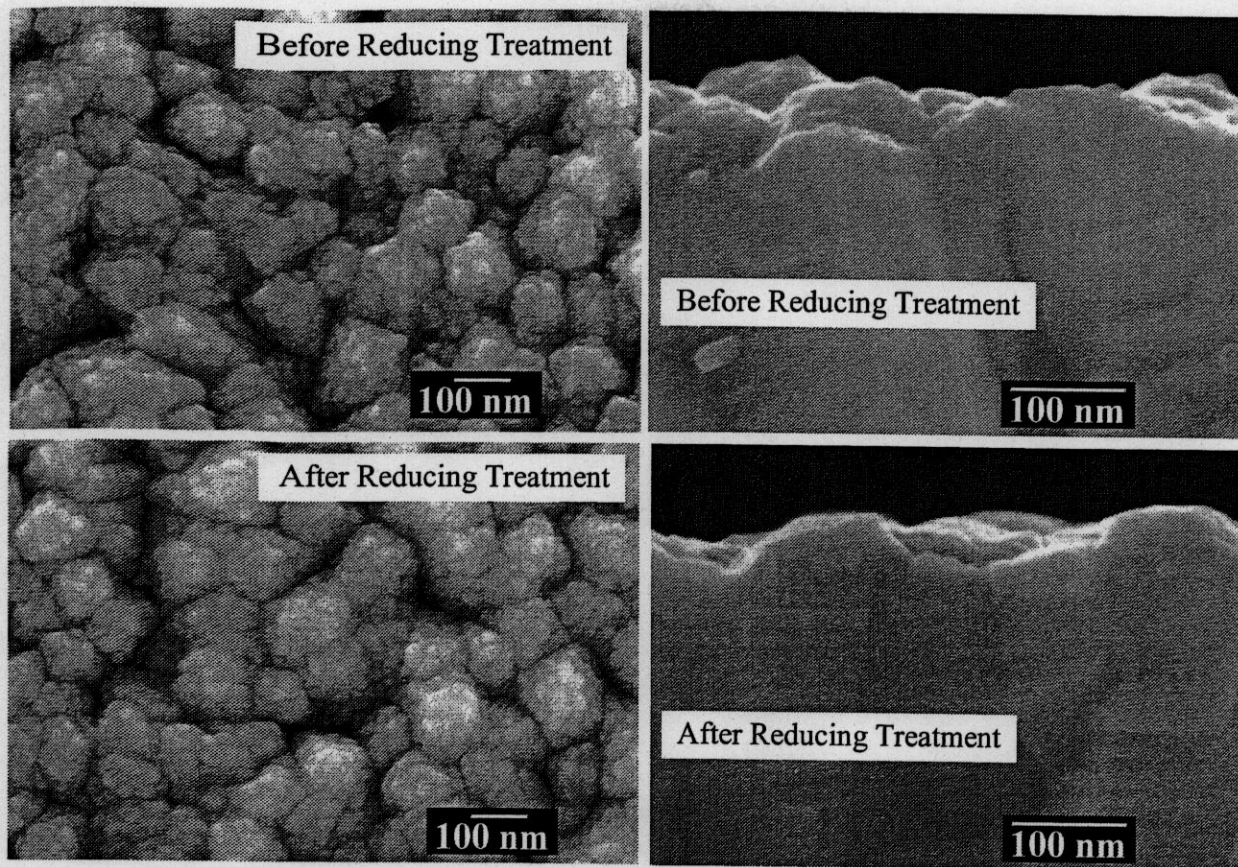


図 3-5. $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer の還元処理前後の表面と断面の FE-SEM 像

3.4.2. 光学的特性

図 3-6 に 3 種類の ITO/nano-FTO bilayer である、 $D_{av} = 7 \text{ nm}$ 、 13 nm 、 26 nm の光透過率スペクトルを、ITO 単層膜と FTO 単層膜と併せて示す。各膜とも、 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲の平均光透過率は 90%以上と高かった。

ここで評価した ITO/nano-FTO bilayer の干渉振動の極小位置での平均的な屈折率は、 $D_{av} = 7 \text{ nm}$ の場合、波長 498 nm のとき 1.91、波長 664 nm のとき 1.85、 $D_{av} = 13 \text{ nm}$ の場合、波長 512 nm のとき 1.90、波長 682 nm のとき 1.85、 $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の場合のとき、波長 524 nm のとき 1.91、波長 690 nm のとき 1.86 であった。求まる

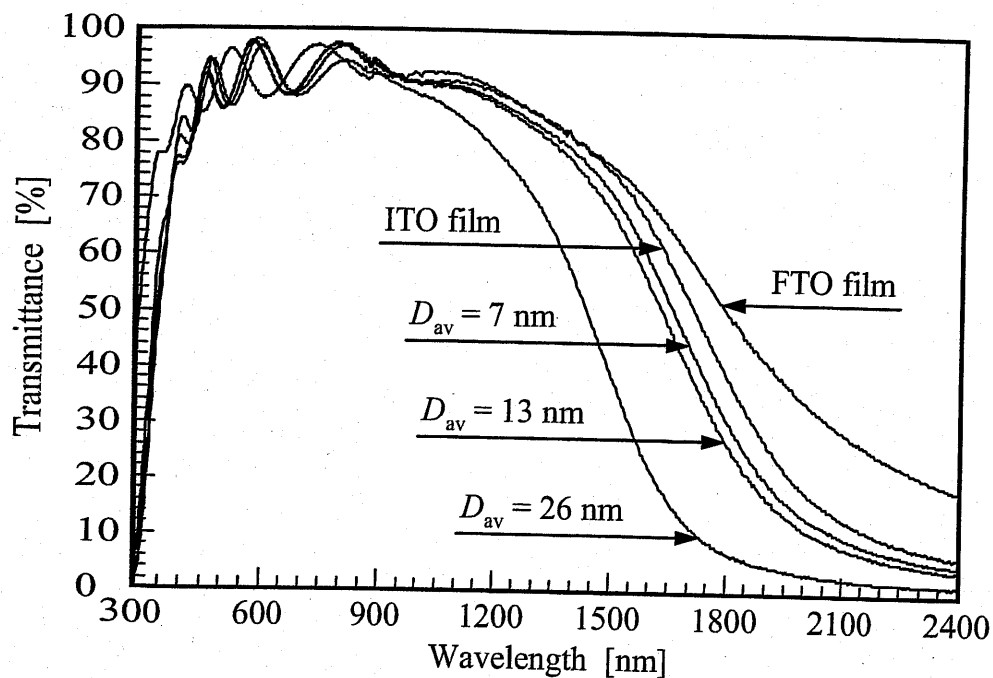


図 3-6-(1). ITO/nano-FTO bilayer の光透過率スペクトル

ITO 単層膜、 $D_{av} = 7 \text{ nm}$ 、 $D_{av} = 13 \text{ nm}$ 、 $D_{av} = 26 \text{ nm}$ 、FTO 単層膜

全体の膜厚は、 $D_{av} = 7 \text{ nm}$ のとき 453 nm 、 $D_{av} = 13 \text{ nm}$ のとき 467 nm 、 $D_{av} = 26 \text{ nm}$ のとき 472 nm であった。なお、コーニング社製 7059 基板ガラスの屈折率は、例えば、波長 498 nm のとき約 1.54 で、波長 664 nm のとき約 1.53 である。

波長範囲 $1000 \sim 2000 \text{ nm}$ の近赤外域における、ITO/nano-FTO bilayer、ITO 単層膜、FTO 単層膜の光透過率は次の順になっていた。

$$[D_{av} = 26 \text{ nm}] < [D_{av} = 13 \text{ nm}] < [D_{av} = 7 \text{ nm}] < [\text{ITO 単層膜}] < [\text{FTO 単層膜}]$$

また、吸収端の波長は次の順になっていた。

$$[\text{FTO 単層膜}] < [D_{av} = 26 \text{ nm}] < [D_{av} = 13 \text{ nm}] \approx [D_{av} = 7 \text{ nm}] \approx [\text{ITO 単層膜}]$$

図 3-7 に、ITO/nano-FTO bilayer の酸化処理前後ならびに還元処理前後の光透過スペクトルを示す。

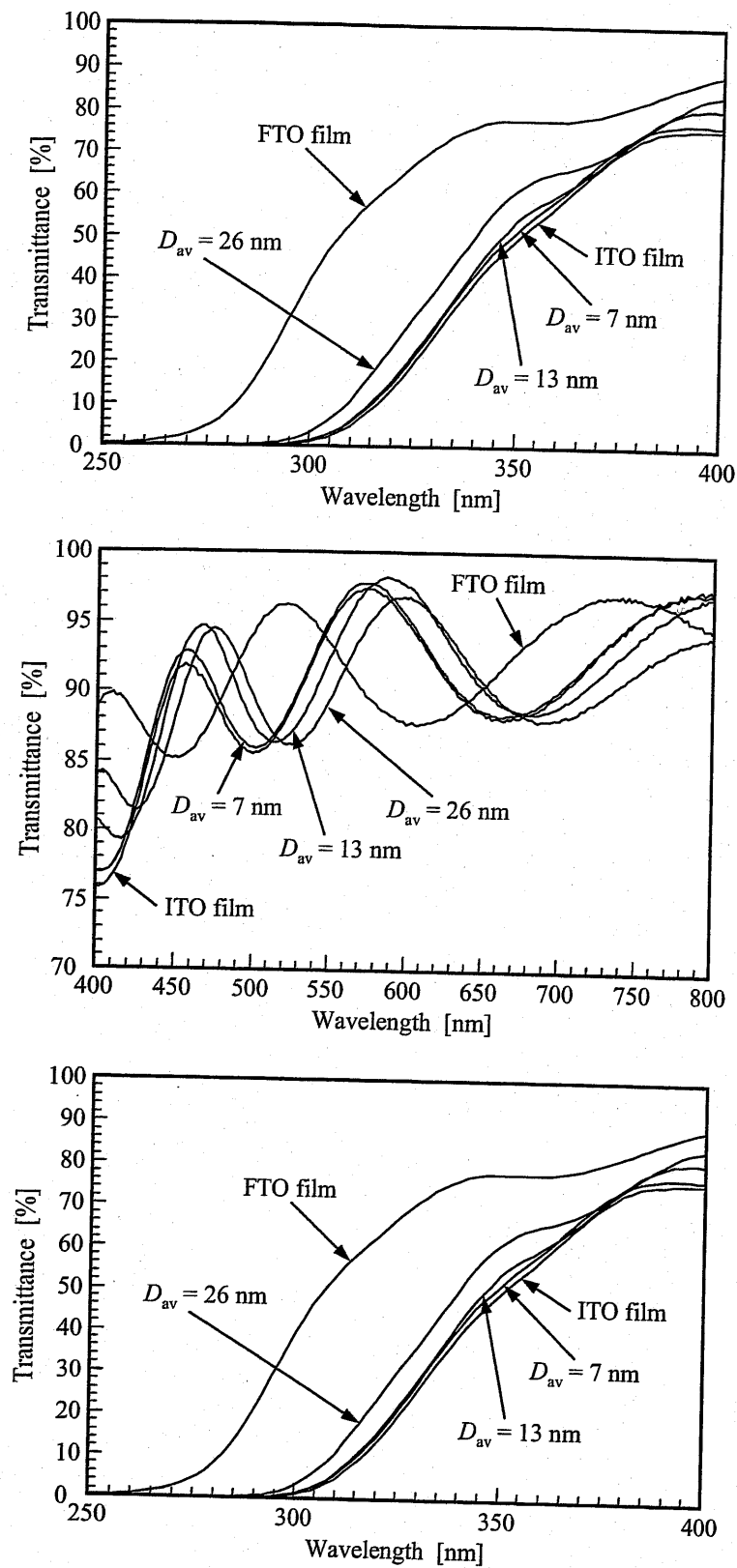
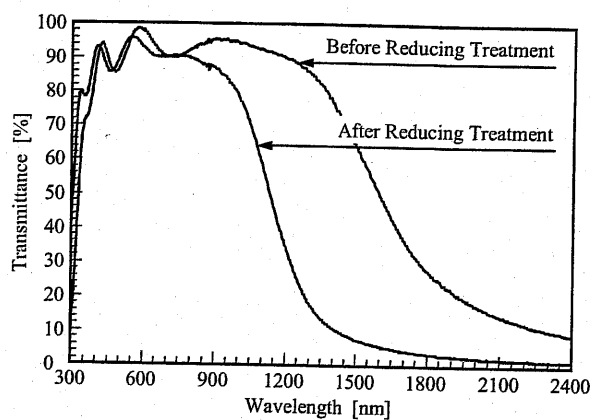
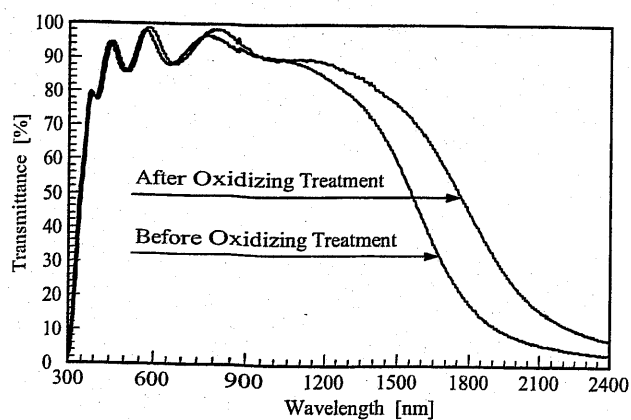
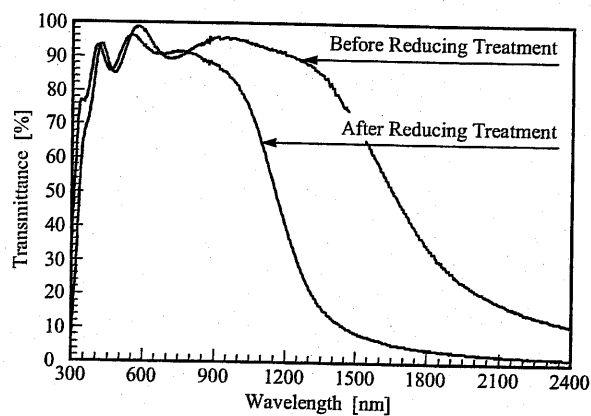
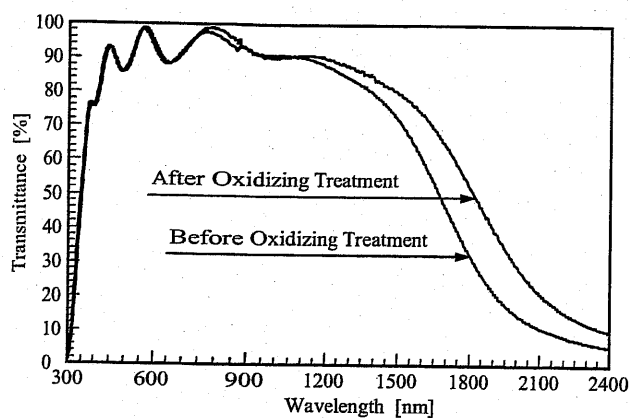


図 3-6-(2). ITO/nano-FTO bilayer の光透過率スペクトル

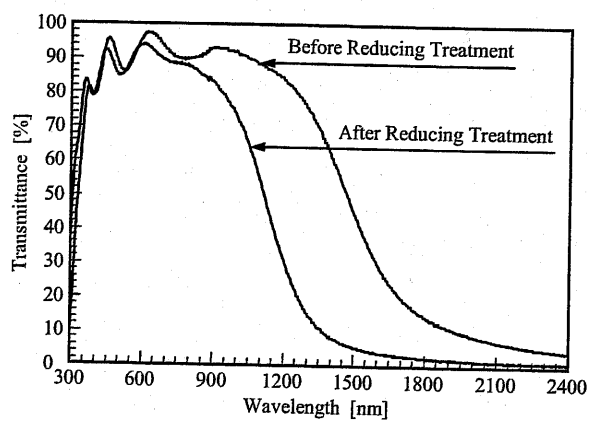
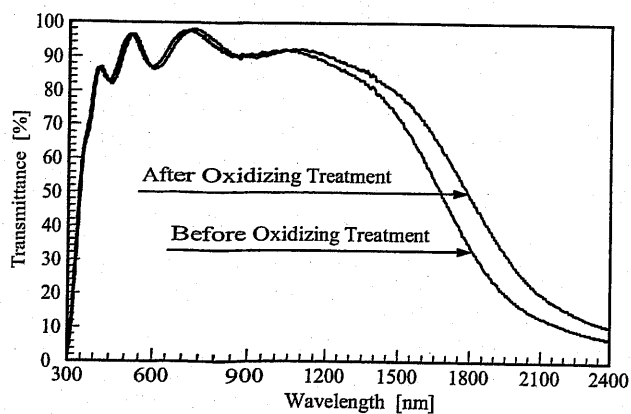
ITO 単層膜、 $D_{av} = 7$ nm、 $D_{av} = 13$ nm、 $D_{av} = 26$ nm、FTO 単層膜



$D_{av} = 7$ nm の ITO/nano-FTO bilayer



$D_{av} = 13$ nm の ITO/nano-FTO bilayer



$D_{av} = 26$ nm の ITO/nano-FTO bilayer

図 3-7. ITO/nano-FTO bilayer の酸化処理ならびに還元処理前後の光透過スペクトル

ここで評価した膜全体の厚さは約 300~350 nm の範囲にあった。 D_{av} が異なる 3 つの膜は、何れも、酸化処理では、近赤外域の光透過率が幾分高くなるのに対し、還元処理では、近赤外の光透過率がかなり低くなった。ただし、少なくとも D_{av} が 7~26 nm の場合に、酸化処理または還元処理による光透過率スペクトルの変化が D_{av} に依存しないことが分かった。これは、この範囲の大きさの FTO ナノ粒子が、単に ITO 膜上のバルク的な酸素障壁層として機能しているのではないことを示唆していると思われる。

3.4.3. 光学バンドギャップエネルギー

通常、光吸収係数 α に関連した光学バンドギャップエネルギー E_g は、理論関数で光吸収係数の高エネルギー部分をフィッティングさせることにより求めることができる。FTO 単独膜の場合、 SnO_2 膜の場合と同じ方法を踏襲し²⁾⁻⁴⁾、

$$\alpha = A_0(\hbar\omega - E_g)^{3/2} \quad (3.1)$$

で与えられる理論式を利用して最適なフィッティングができる。ここで、 $\hbar\omega$ は光のエネルギー、 A_0 は比例定数である。この式は直接禁制遷移に対応した光吸収の理論式である。(3.1)式を

$$\alpha^{2/3} = A_0^{2/3}(\hbar\omega - E_g) \quad (3.2)$$

と変換することにより、 $\alpha^{2/3}-\hbar\omega$ のグラフにおいて、 $\hbar\omega = 0$ の切片が E_g となる。そこで、図 3-6 で示した光透過率スペクトルを基に光吸収スペクトルを求め、ITO/nano-FTO bilayer、ITO 単層膜、FTO 単層膜について $\alpha^{2/3}-\hbar\omega$ のグラフを求めた。その結果を図 3-8 に示す。図中の実線は測定データ。破線は測定データの高エネルギー側の直線部に式(3.2)式でフィッティングさせたときの最適解の線である。破線の切片が各膜の E_g を与える。このとき得られた値を表 3-3 に示す。なお、 E_g の差を際立たせるために有効数字を小数点以下 2 桁として示した。

図 3-8 において、 E_g 近傍で最適解が測定値と大きくずれる。この原因は、 E_g 近傍では、(3.1)式で考慮されていないエキシトン励起による光吸収が、ITO 単層膜や FTO 単層膜の光吸収の主体となることによると推定される。

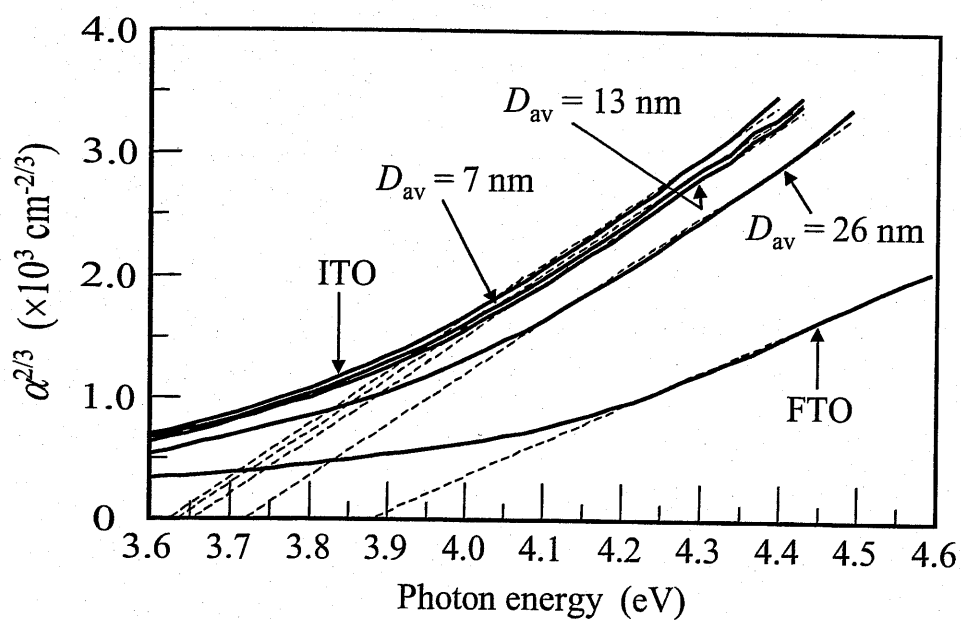


図 3-8. ITO/nano-FTO bilayer、ITO 膜、FTO 膜の
光吸収係数 α と光エネルギー $\hbar\omega$ の間の $\alpha^{2/3}-\hbar\omega$ 関係

実線はデータ

破線はデータに理論式をフィッティングさせたときの最適解

表 3-3. FTO ナノ粒子平均粒子径 D_{av} と光学バンドギャップエネルギー E_g の関係

FTO ナノ粒子平均粒径 D_{av}	[ITO film]	7 nm	13 nm	26 nm	[FTO film]
光学バンドギャップエネルギー E_g	3.63 eV	3.64 eV	3.66 eV	3.72 eV	3.88 eV

少なくとも D_{av} が 7~26 nm の場合には、 D_{av} の増加に伴って E_g が大きくなる傾向があることが分かった。また、ITO/nano-FTO bilayer の E_g は ITO の E_g よりも大きく、FTO の E_g よりも小さいことも分かった。

3.4.4. 組成

表 3-4 に膜の表面層の組成を示す。In, Sn, F, Cl, O, C を確認した。XPS の検出深さが 3 nm にもかかわらず、ITO/nano-FTO bilayer から In が検出されたことから、ITO 膜は FTO ナノ粒子で隙間無く完全に被覆されてはいないことが分かる。ITO の露出面積は、In の検出量から判断して、 D_{av} が大きくなるに従い減少していると考えられた。特に $D_{av} = 7$ nm の場合、FTO ナノ粒子は大きな ITO 粒子の上にほぼ単独粒子に近い状態で存在していると推定された。それゆえ、ここで形成している ITO と FTO の複合膜を、ITO 膜と FTO 膜の積層膜と表現せずに、あえて FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜としている理由である。

ところで、多量に炭素が検出された要因として、試料を大気中で保管していたために表面に有機物が付着したことが考えられる。大気中に保管した試料を XPS で表面分析すると、この程度の炭素量の検出は通常あるもので、炭素が非常に多いという状況ではない。しかしながら、原料溶液の溶媒としてエタノールを用いているため、そこからの炭素が膜中にグラッシーカーボンなどの電気伝導性物質として残留していることが懸念された。そこで、赤外分光 IR を測定して固体炭素を調べた。ワン・パスでの測定であるためか固体炭素由来の振動吸収は確認できなかった。グラッシーカーボンが連結して膜全体の電気伝導性に大きく影響をあたえるこ

表 3-4. ITO/nano-FTO bilayer の表面層の組成

Average size of FTO nanoparticles	Atomic concentration [at%]					
	In	Sn	F	Cl	O	C
(ITO film)	24.71	1.76	...	1.76	33.36	38.41
7 nm	7.36	18.96	0.18	0.32	40.39	32.79
13 nm	0.51	23.90	0.10	0.07	42.98	32.44
26 nm	0.30	27.38	0.13	0.10	47.62	24.47
(FTO film)	...	27.12	0.20	0.09	47.38	25.21

とが考えられるが、グラッシーカーボンの電気抵抗率は通常約 $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度と、iSPD 法による ITO 膜や FTO 膜の電気抵抗率より約 1 桁大きいと推定される。さらに膜中への残存量も僅かであることを考えると、以降に議論する ITO/nano-FTO bilayer の電気抵抗率への影響はあったとしても非常に軽微であると考えられる。

3.4.5. 結晶学的特性

図 3-9 に各 D_{av} の ITO/nano-FTO bilayer に対する XRD パターンを示す。ITO 単層膜の XRD パターンも参考に再び示した。矢印で示した一つのピークを除いた全ての回折ピークは、Cubic の In_2O_3 の回折線に帰属させることができた。矢印のピークの強度は、 D_{av} が 7, 13, 26 nm と増大するに伴い増加することから、FTO ナノ粒子由来のピークと判断した。このピークは、ルチル型 SnO_2 の(101)ピークに相当する回折線に帰属させることができた。しかし、矢印のピーク以外 FTO ナノ粒子由来のピークが検出できなかったため、FTO ナノ粒子の結晶構造を同定することができなかった。

そこで、X 線強度が桁違いに大きい放射光を利用し、さらに、X 線の波長幅を狭くし直進平行性を高くした光学系を持つ高分解能粉末回折装置を利用して FTO ナノ粒子を同定することを試みた。この装置により回折強度の S/N を高めた状況で結晶学的検討をすることができる。 D_{av} が一番大きい 26 nm の ITO/nano-FTO bilayer について測定を行なった。測定ステップは 0.01° 、1 ステップの計数時間は 12 s としており、また、ステップ間のゴニオメーターの空走時間は 1.5 s であったので、測定角 $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ の場合の全測定時間は約 16.9 h となった。図 3-10 に、測定データから装置関数を分離操作した後の XRD パターンを示す。第 2 章で示した Cubic の In_2O_3 とルチル型の SnO_2 の回折線位置を模式的に併せて示した。

FTO ナノ粒子由来の回折ピークに関して、既に検出できていたルチル型 SnO_2 の(101)の他に、ルチル型 SnO_2 の(200)、(211)の各ピークに帰属できる、弱くて、かつ、Cubic の In_2O_3 のピークと幾分重なるブロードなピークが新たに検出することができた。この結果により、FTO ナノ粒子の結晶構造はルチル型 SnO_2 と同じ結晶構造であると決めることができた。このとき回折ピークより求めた FTO ナノ粒子の単位格子の長さは、 $a = 0.469 \text{ nm}$ 、 $c = 0.318 \text{ nm}$ であった。PDF ファイルでは、

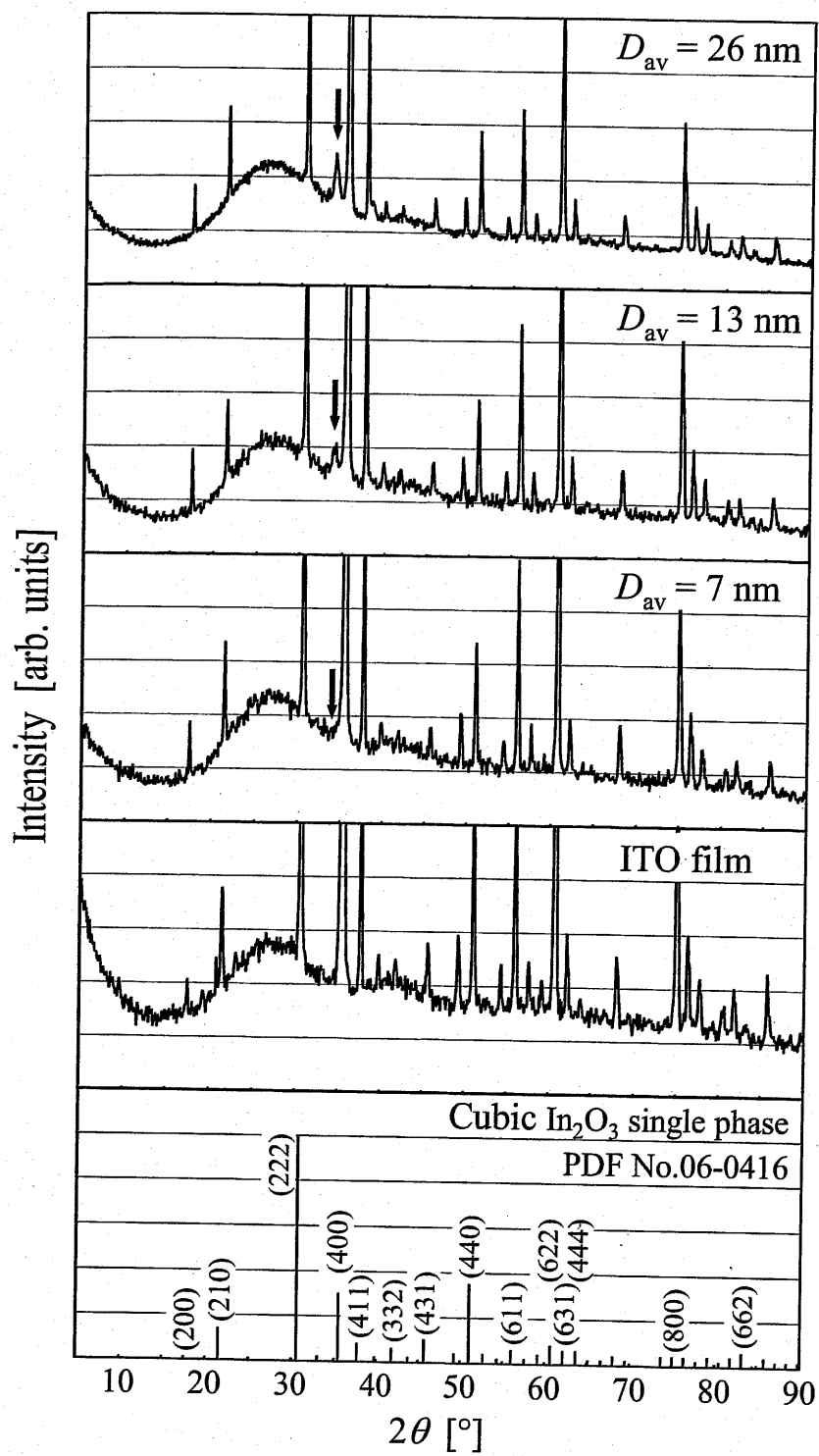


図 3-9. 各 D_{av} の ITO/nano-FTO bilayer に対する XRD パターン

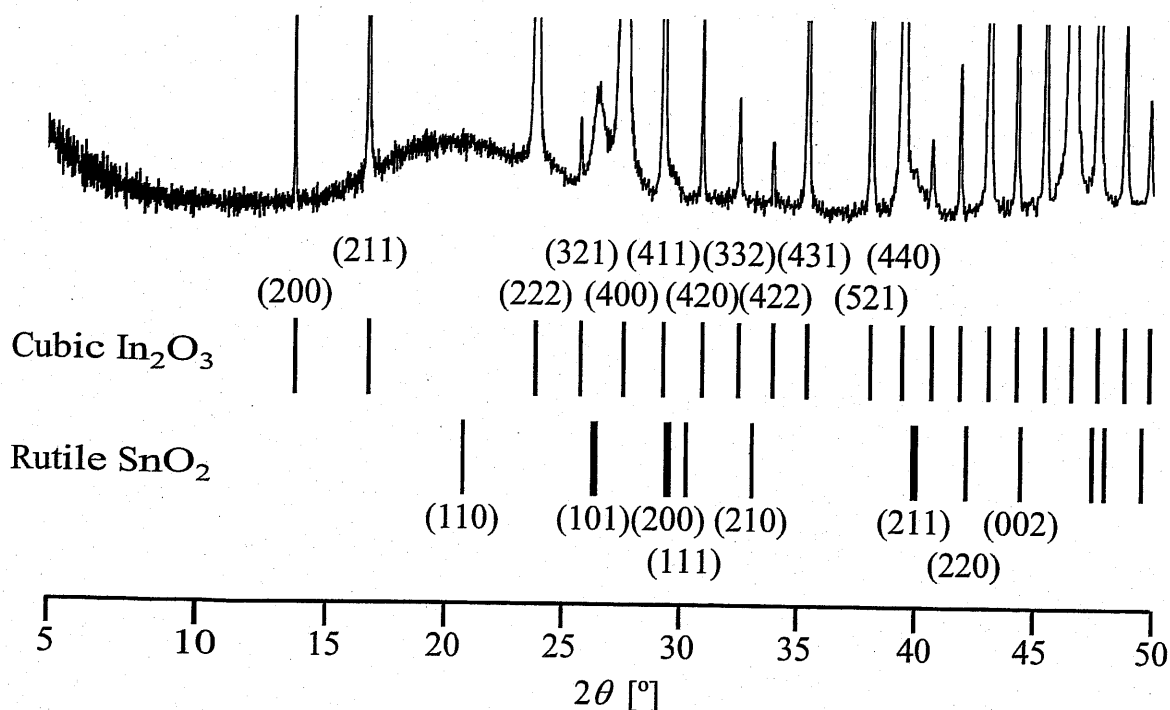


図 3-10. $D_{av} = 26$ nm の ITO/nano-FTO bilayer の
放射光を利用した高分解能粉末 X 線回折装置による XRD パターン

$a = 0.47382$ nm、 $c = 0.31871$ nm であり、単位格子長さは PDF ファイルより幾分 a 軸方向に短くなっていることが分かった。これは、第 2 章で示した厚い FTO 膜の場合が c 軸方向に幾分短くなっているのとは異なっていた。さらに、図 3-9 と図 3-10 から判断して、ITO 膜上の FTO ナノ粒子は、 $D_{av} = 7$ nm という非常に小さな粒子の状態でも結晶化していると推定できた。FTO ナノ粒子は、基板垂直方向に (101) 方向に優先配向している可能性は認められるものの、FTO ナノ粒子由来のピーク強度が ITO 膜由来のピーク強度に比べて極端に小さいため、リードベルト解析による、FTO と ITO のピークからなる複合ピークの分離、ならびに、FTO ナノ粒子の結晶構造の正確な優先配向評価は不可能なため、断定はできなかった。

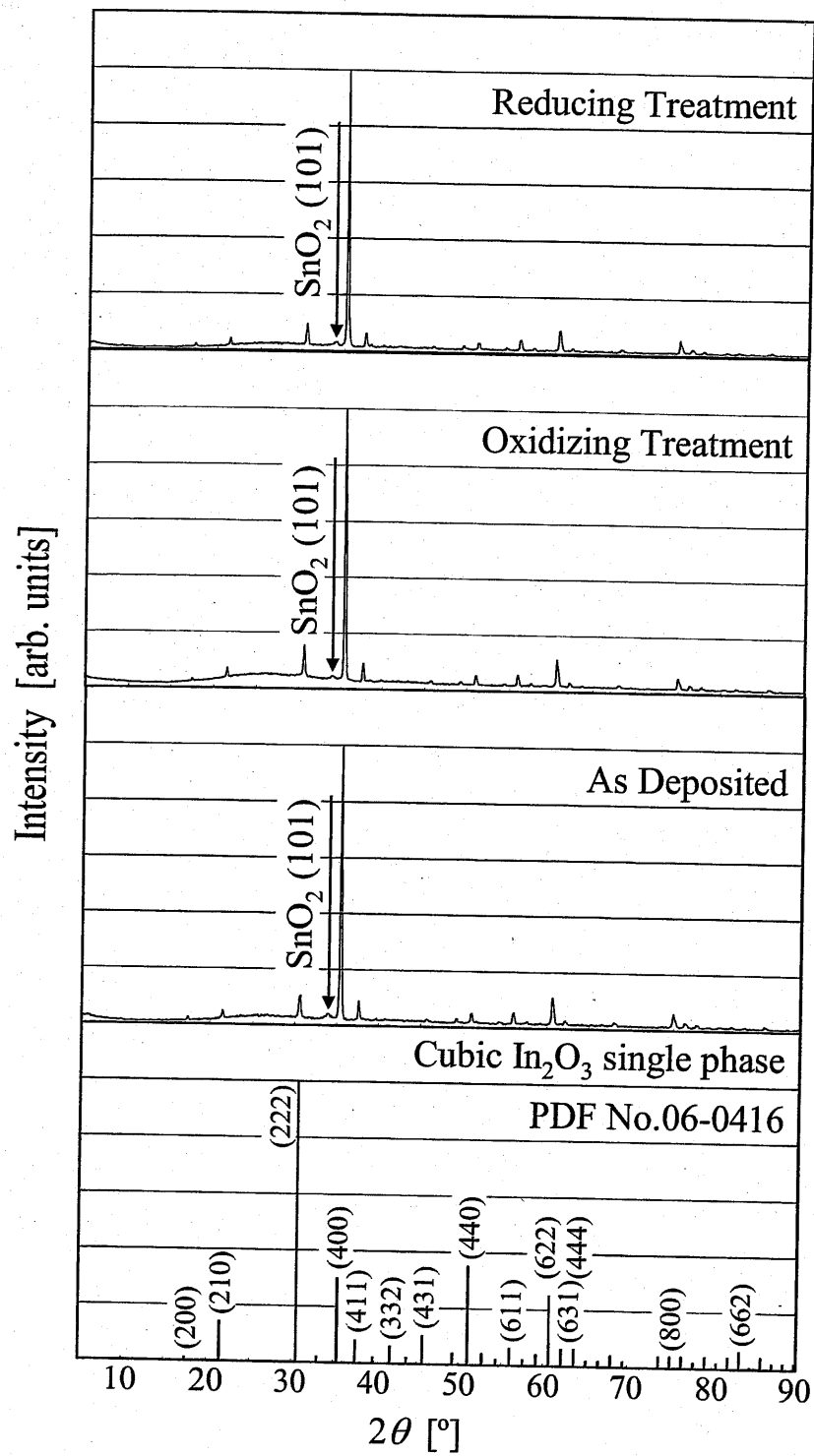


図 3-11. 未処理、酸化処理後、還元処理後の
 $D_{av} = 26$ nm の ITO/nano-FTO bilayer の XRD パターン

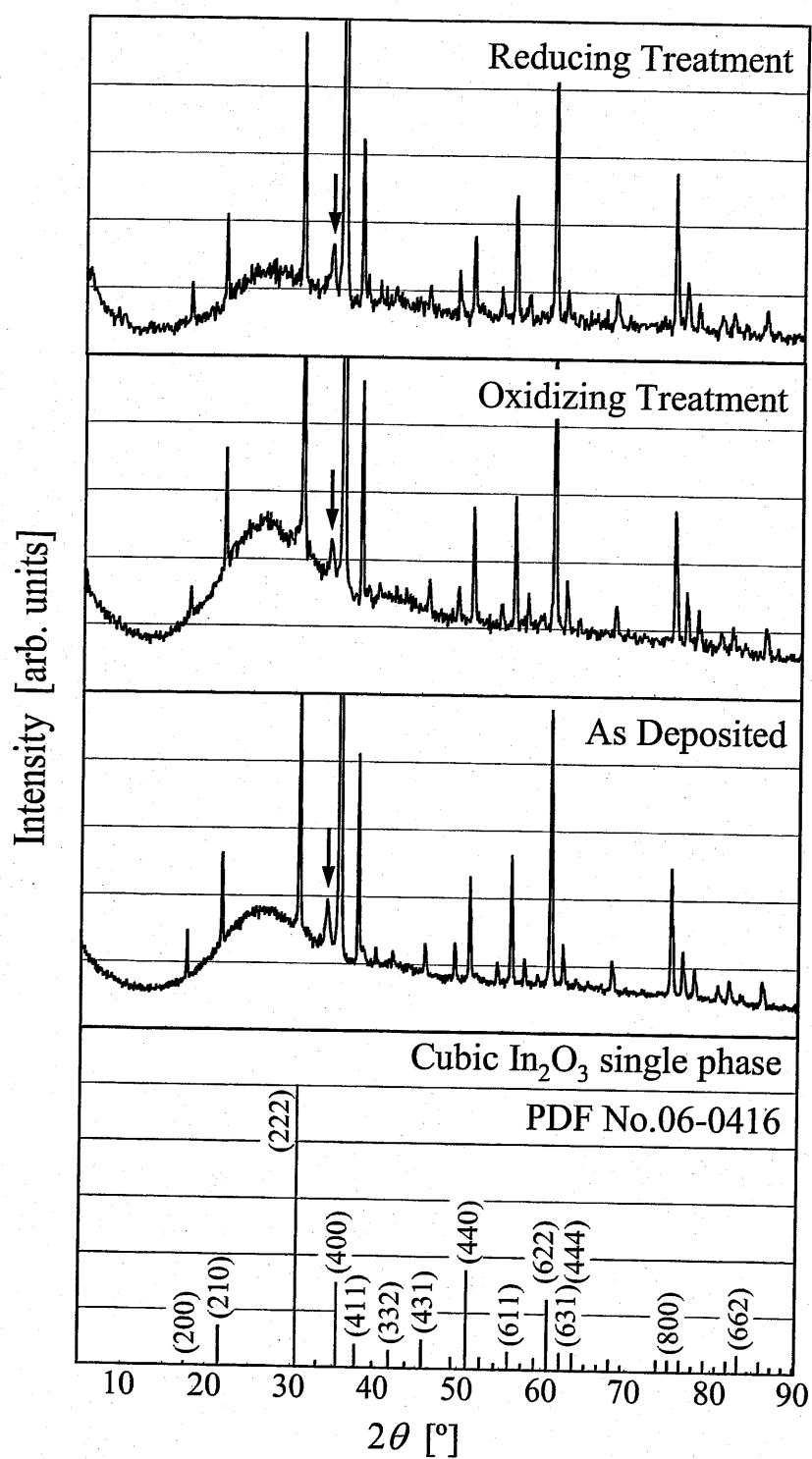


図 3-12. 未処理、酸化処理後、還元処理後の
 $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer の XRD パターンの拡大図

図 3-11 に、未処理、酸化処理、還元処理後の $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer の XPD パターンを、図 3-12 にはその拡大図を示す。酸化処理後ならびに還元処理後の XRD パターンは、未処理のものと有意な差は認められなかった。たとえば、 600°C の熱処理においても、FTO ナノ粒子は、FTO ナノ粒子どうし、あるいは ITO 膜との間で、焼結、粒成長を起こさず、加えて昇華も起こしていないと判断でき、FTO ナノ粒子、ITO/nano-FTO bilayer は結晶学的には安定であることが分かった。

3. 4. 6. $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer の電気的特性

ここでは、 D_{av} が一番大きい 26 nm の ITO/nano-FTO bilayer についてのみ、その電気的特性の結果を表 3-5 に示す。酸化処理後並びに還元処理後の特性も併せて示す。電気抵抗率は、未処理で $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と低く、還元処理をすることによりさらに $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と低くなった。これらの値は、未処理では第 2 章で示した ITO 膜の値 ($3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) よりも低く、還元処理後では ITO 膜の還元処理後の値と同じになった。

酸化処理では、キャリア密度が減少し、ホール移動度も僅かに小さくなるため、電気抵抗率は処理前よりも小さくなった。これに対し、還元処理では、キャリア密度をかなり増大させるので、ホール移動度が殆ど変化しないにもかかわらず、電気抵抗率は小さくなった。この傾向は ITO 膜と同じような傾向である。

表 3-5. $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer の電気的特性

	Oxidizing Treatment	As Deposited	Reducing Treatment
Resistivity [Ωcm]	3.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	4.4×10^{20}	6.6×10^{20}	1.4×10^{21}
Hall mobility [cm^2/Vs]	38	42	41

3.5. iSPD 法による FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の考察と結論

iSPD 法により得られた ITO/nano-FTO bilayer は、大きな ITO 結晶粒子上に、ナノメートルサイズの大きさの揃った FTO 粒子が、重なることなく単層かつ緻密に詰まった、特異な形態をしている。このような構造を持つ TCO 膜についての報告例は無い。

ITO/nano-FTO bilayer の FTO ナノ粒子の大きさは、FTO 原料溶液の噴霧液滴の平均粒径約 62 μm に比べると非常に小さい。1 液滴で非常に多数のナノ粒子が形成している。少なくとも FTO 原料溶液噴霧の初期段階では、核形成が支配的であり、均一的であると推定される。その要因の一つとして、iSPD 法が、膜形成の初期段階で、核形成が支配的な成膜方法であると考えられる。また、図 3-9 と図 3-10 から、 $D_{\text{av}} = \sim 10 \text{ nm}$ で既に FTO ナノ粒子が結晶化していると推定され、iSPD 法が結晶性の高い膜を形成する方法でもあったと考えられる。

ITO/nano-FTO bilayer は、初期特性において、高い光透過率と低い電気抵抗率という優れた特性を持つ iSPD 法による ITO 膜と同程度かそれ以上の光学のおよび電気的特性を持ち、さらに、より高い耐酸化性を持つ。ITO/nano-FTO bilayer ならびに ITO 膜は、還元処理により電気抵抗率が大きく低下する。したがって、応用上、透明電極としては何れの膜も還元処理を施した方が良いことになる。しかし、還元処理後の膜の耐酸化性についてここまで触れてこなかった。そこで、まず還元処理を施し次いで酸化処理を施した場合の電気的特性の変化を調べた。表 3-6 に、 $D_{\text{av}} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer、ITO 膜、FTO 膜の各々について、還元処理後さらに酸化処理を施した後の電気的特性を示す。

ITO/nano-FTO bilayer の電気的特性が、ITO 膜のそれと明確に異なる点は、還元処理後に酸化処理を施した時のキャリア密度である。ITO 膜は、還元処理により増大したキャリア密度が次の酸化処理により処理前の状態に戻る。このため、電気抵抗率は、酸化処理によって幾分ホール移動度が大きくなった分だけ未処理より低くなるが、還元処理後に比べれば殆ど元に戻った状態になる。これに対し、ITO/nano-FTO bilayer は、還元処理により増大したキャリア密度が次の酸化処理によっても変化しない。このため、酸化処理によっても還元処理後の低い電気抵抗率を維持している。FTO ナノ粒子単層膜が、酸化処理によるキャリア濃度の減少を抑制する効果を持っていることが分かる。還元処理後の ITO/nano-FTO bilayer は、iSPD 法により形成した高い特性を持つ ITO 膜以上の光学のおよび電気的特性を持ち、より高い耐酸化性を持つといえる。この低い電気抵抗率と高い耐酸化性を両立

表 3-6. $D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer、ITO 膜、FTO 膜、
の還元処理後にさらに酸化処理を施した後の電気的特性

(a)

ITO ($\approx 400 \text{ nm}$) / FTO (26 nm)	As Deposited	Reducing Treatment	Reducing Treatment + Oxidizing Treatment
Resistivity [$\Omega \text{ cm}$]	2.3×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	6.6×10^{20}	1.4×10^{21}	1.4×10^{21}
Hall mobility [cm^2/Vs]	42	41	41

(b)

ITO film ($\approx 400 \text{ nm}$)	As Deposited	Reducing Treatment	Reducing Treatment + Oxidizing Treatment
Resistivity [$\Omega \text{ cm}$]	3.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	4.7×10^{20}	1.7×10^{21}	4.7×10^{20}
Hall mobility [cm^2/Vs]	37	33	42

(c)

FTO film ($\approx 400 \text{ nm}$)	As Deposited	Reducing Treatment	Reducing Treatment + Oxidizing Treatment
Resistivity [$\Omega \text{ cm}$]	7.4×10^{-4}	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Carrier density [cm^{-3}]	3.0×10^{20}	4.4×10^{20}	3.3×10^{20}
Hall mobility [cm^2/Vs]	28	5.3	14

した特性は世界トップ水準である⁵⁾。応用上、ITO 膜への FTO ナノ粒子の被覆は耐酸化性を向上させる点で有効である。また、電気抵抗率は iSPD 法により形成した ITO 膜よりも低く、FTO ナノ粒子の構造由来の特異な物性が発現している可能性が期待される。

3. 6. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜

3. 6. 1. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜検討の目的

ITO/nano-FTO bilayer 形成の場合、 N_F は 2, 5, 10 回と、厚い単層膜形成時の FTO 噴霧回数が 175 回に比べて非常に少ない。そのため、ITO/nano-FTO bilayer の表面形態や結晶学的特性について考察を加えるに際して、第 2 章の FTO 膜とは別に、FTO 噴霧回数が極端に少ない場合の「超薄」FTO 擬似膜について、その構造と物性を明らかにしておく必要があると考え、ここで検討することにした。

3. 6. 2. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の実験

ITO/nano-FTO bilayer 形成時と同じ FTO 膜形成条件で、ガラス基板上に「超薄」の FTO 擬似膜を直接形成した。ガラス基板も前出と同じコーニング社製 7059 ガラスの $\square 20 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 形状のものを用いた。膜の微細組織は FE-SEM により、結晶学的特性は XRD により評価した。また、FTO 擬似膜を構成する FTO ナノ粒子の粒度分布を表面の FE-SEM 像を利用して画像処理により求めた。

3. 6. 3. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の評価結果

a. 表面形態

図 3-13 に、FTO 噴霧回数が 2, 5, 10 の超薄 FTO 擬似膜の表面の FE-SEM 像を、参考に第 2 章で示した膜厚 45 nm の FTO 単層膜と併せて示す。噴霧回数が 2 回の場合、FTO 粒子が基板ガラス上に点在した形態となっており、下地であるガラス基板の露出部分がかなり広い状態である。これに対し、噴霧回数が 5, 10 回の場合、一見 FTO 粒子が基板上に密に形成した形態となっている。噴霧回数が 5 回の場合、下地のガラス基板が所々露出している部分が認められるが、噴霧回数 10 回

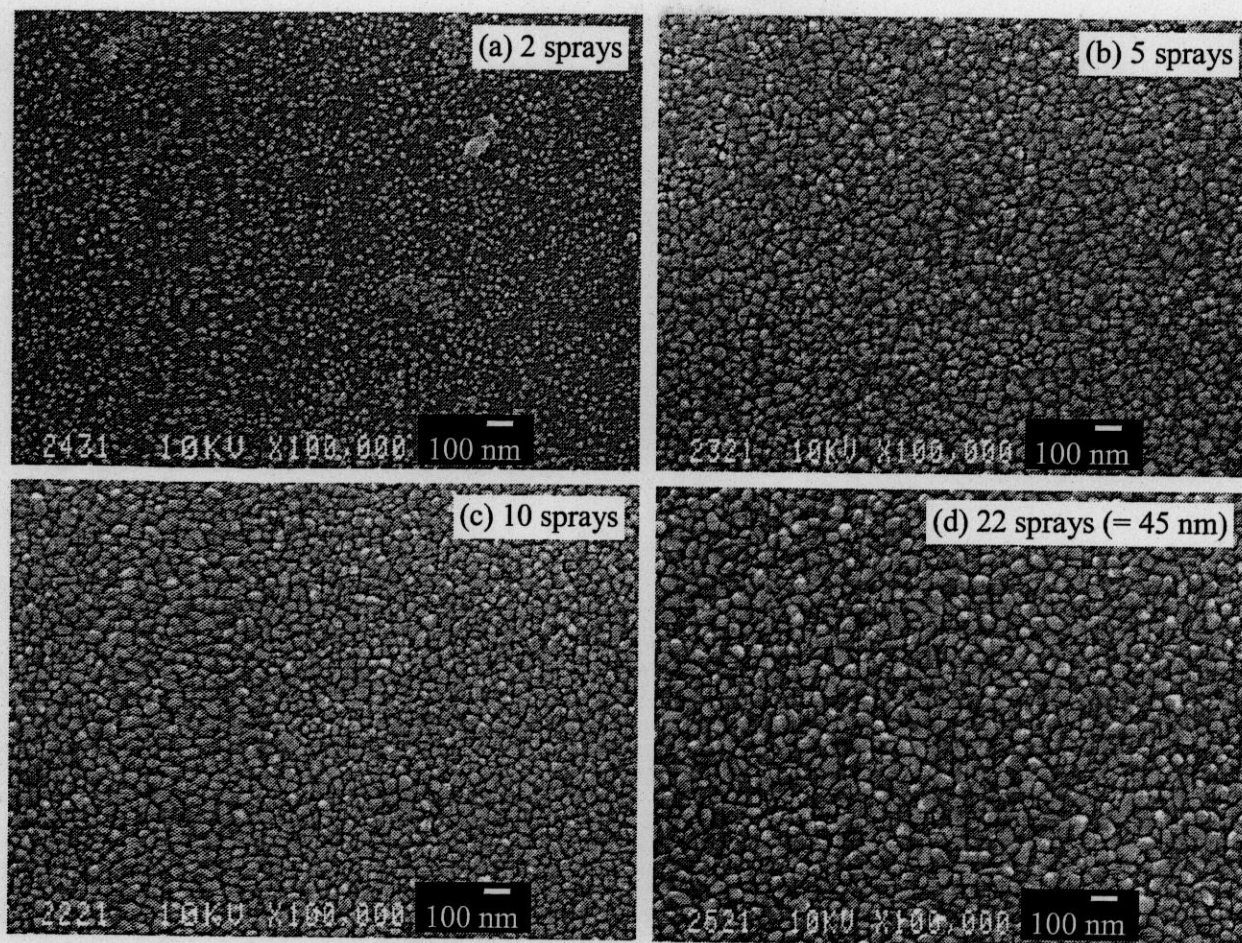


図 3-13. FTO 噴霧回数の異なる超薄 FTO 擬似膜の表面 FE-SEM 像

- (a). 噴霧回数 2 回、 (b). 噴霧回数 5 回、
(c). 噴霧回数 10 回、 (d). 噴霧回数 22 回 (=45nm)

では、下地のガラス基板が露出している部分は FE-SEM の面分解能の限界内では観察されなかった。噴霧回数が 10 回の場合の表面形態は、噴霧回数が 22 回の場合のそれと、FTO 粒子サイズが異なる以外は類似したものとなっていた。なお、ここで FTO 「擬似」膜としたのは、この図が示すとおり超薄 FTO 膜が連続膜でないことによる。

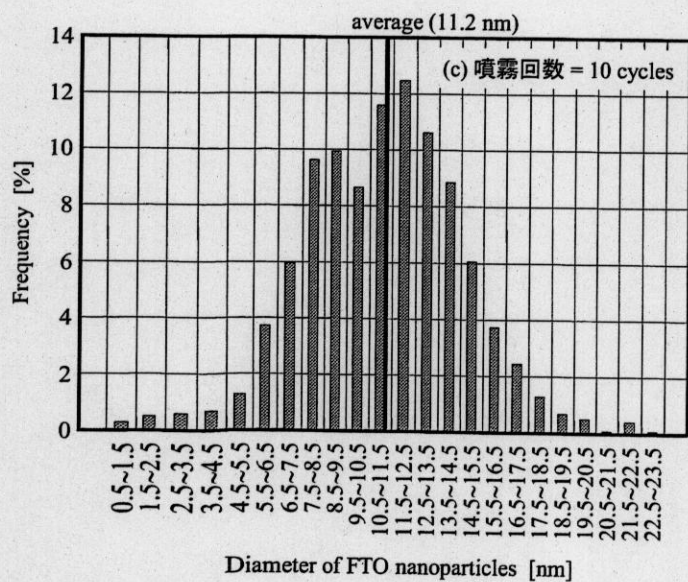
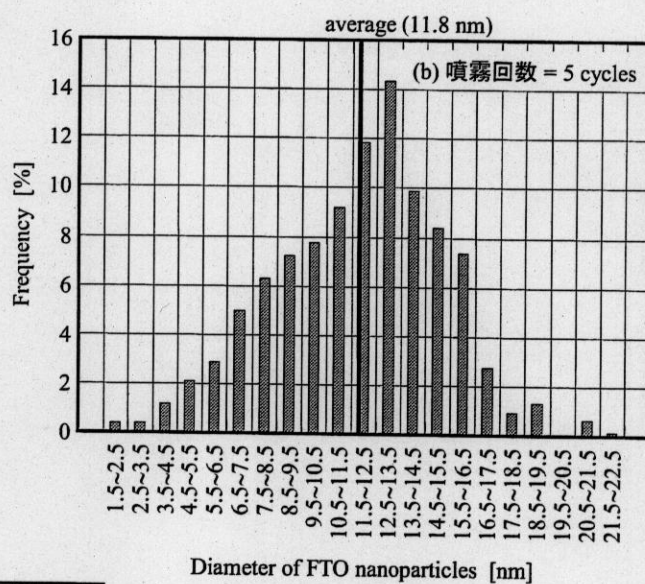
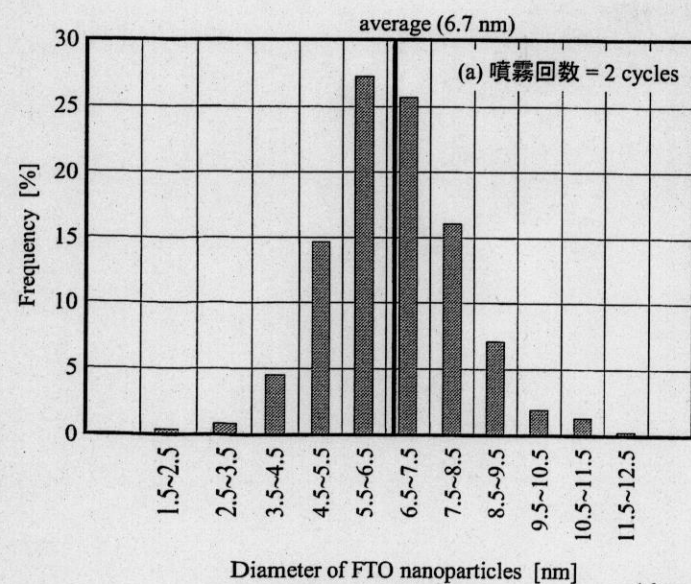


図 3-14. 超薄 FTO 擬似膜の画像処理による FTO ナノ粒子径分布

(a). 噴霧回数 : 2 回、 (b). 噴霧回数:5 回、 (c). 噴霧回数:10 回

図 3-12 の表面の FE-SEM 像を利用して画像処理により FTO ナノ粒子の粒子径分布を求めた。その結果を図 3-14 に示す。ここでの画像処理による粒子径は、各粒子の表面 FE-SEM 像の面積と等しい面積の円の直径をもって粒子径としている。噴霧回数が 2~10 回の場合、粒径の分散は幾分広がっているものの、FTO ナノ粒子は単分散に近い粒径分布をしていることが分かった。次に、画像処理による単純な平均粒径を求めた。噴霧回数が 2, 5, 10 に対して、6.7 nm、11.8 nm、11.2 nm であった。

図 3-15 に噴霧回数と画像処理による単純な平均粒径の関係を示す。縦の線はデータのバラツキを表す。噴霧回数と平均粒子径の関係は、ITO 膜上の FTO ナノ粒子の場合と明らかに異なる。噴霧回数が 5 回から 10 回に増加しても平均粒径がもはや増加しない状態となっている。これは、ほぼ 5 回の噴霧で、FTO ナノ粒子どうしが接するようになり、基板の面内方向には粒成長せず、主に基板の垂直方向に

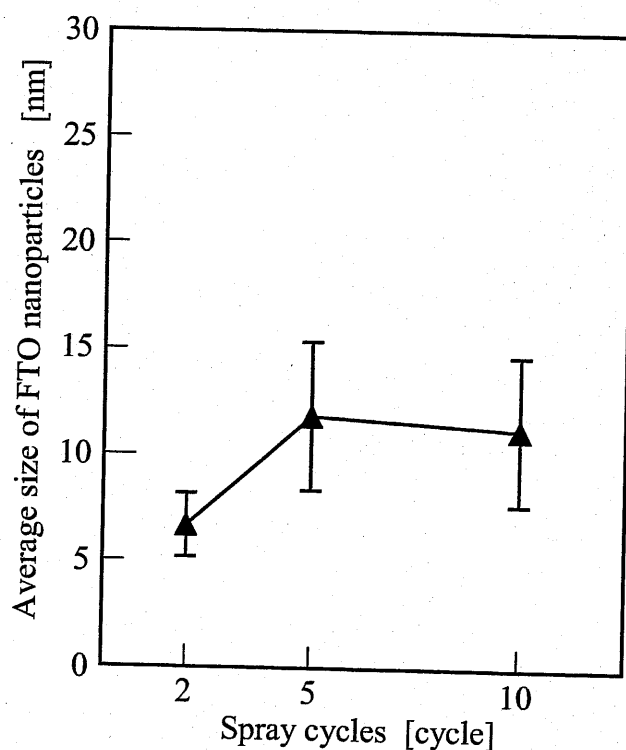


図 3-15. FTO 原料溶液噴霧回数と画像処理による FTO ナノ粒子平均粒径

しか粒成長しなくなることが原因であると考えられる。前出の ITO/nano-FTO bilayer の D_{av} は、 $N_F = 2, 5, 10$ に対して、7.1 nm、13.2 nm、21.0 nm であったことから、噴霧回数が 2, 5 回の場合の超薄 FTO 擬似膜の FTO ナノ粒子平均粒径は、それぞれの噴霧回数の場合で比較して、 D_{av} より幾分小さいものの良い一致を示している。一方、ガラス基板上では噴霧回数 5 回を超えると、基板面内方向には粒成長しないのに対し、ITO 膜上では、噴霧回数 10 回でも粒成長している。このことは、iSPD 法による FTO ナノ粒子の粒成長の機構が、コーニング製 7059 ガラス基板上と、iSPD 法により形成した ITO 膜上では、相当異なることを示唆している。

b. 結晶学的特性

図 3-16 に、噴霧回数が 2, 5, 10 の超薄 FTO 擬似膜の XRD パターンを、参考に第 2 章で既に表示した膜厚 45 nm の FTO 単独膜と併せて示す。噴霧回数が 2, 5, 10 回の何れの場合も、回折ピークは検出されず、 $2\theta = 40\sim 45^\circ$ に非晶質 FTO からのハローが検出された。

これに対し、前出の ITO/nano-FTO bilayer の場合、噴霧回数が 2 回の場合であっても、噴霧回数が 5 回の場合はより明確に、FTO ナノ粒子由来のルチル型 SnO_2 の (101) ピークに帰属できる回折線が検出された。この結晶学的特性の違いは、基板以外の形成条件が同じであることから、下地がコーニング社製 7059 ガラスか、あるいは iSPD 法により形成した ITO 膜かの違いにのみ依存していると考えられる。このことも、表面形態とは別に、iSPD 法による FTO ナノ粒子の粒成長の機構が、コーニング製 7059 ガラス基板上と、iSPD 法により形成した ITO 膜上では、異なることを示唆している。また、iSPD 法による ITO 膜上の FTO ナノ粒子は、他種の基板の場合に比べて結晶性が高くなる傾向があると推定される。

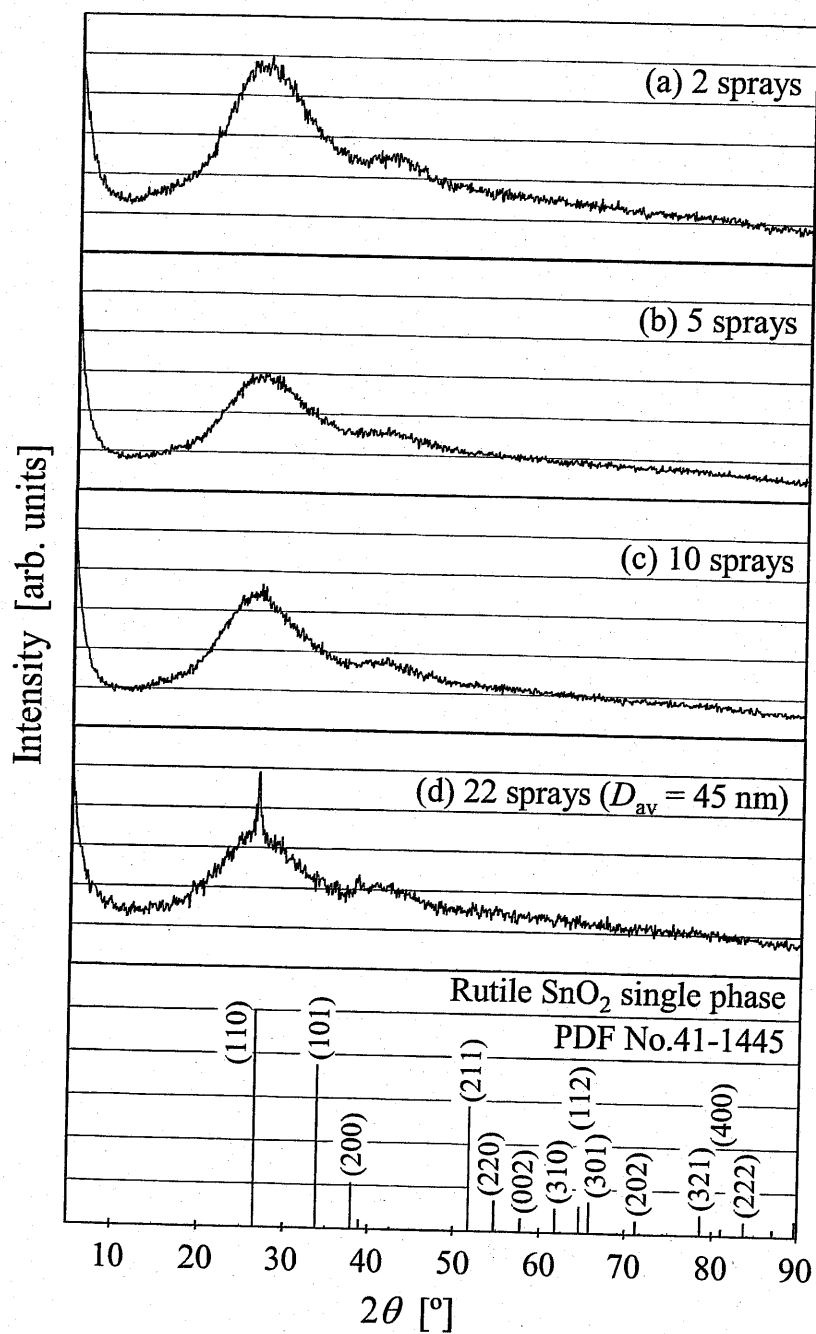


図 3-16. 噴霧回数の異なる超薄 FTO 擬似膜の XRD パターン

- (a). 噴霧回数 : 2 回、 (b). 噴霧回数 : 5 回、
(c). 噴霧回数 : 10 回、 (d). 噴霧回数 : 22 回 (=45 nm)

3. 6. 4. iSPD 法による超薄 FTO 擬似膜の考察と結論

iSPD 法にコーニング製 7059 ガラス基板上に形成した超薄 FTO 擬似膜の構造と物性を評価することにより、iSPD 法による FTO ナノ粒子の構造と物性が、コーニング製 7059 ガラス基板上と、iSPD 法により形成した ITO 膜上では、形態的にも結晶学的にも異なることが分かった。FTO ナノ粒子の成長機構も異なることが推定された。

表面形態、特に噴霧回数を増加していった場合、ガラス基板上では FTO ナノ粒子どうしが接するようになると基板面内方向の粒子径の成長が止まるのに対し、ITO 膜上では FTO ナノ粒子が接するようになっても基板面内方向の粒子径の成長は止まらない。加えて、ITO/nano-FTO bilayer の断面の FE-SEM 像を見ても FTO ナノ粒子の断面形状がコーン状ではないことから、ITO 膜上の FTO ナノ粒子が、基板垂直方向に成長しながら、基板面内方向には近接の粒子と融合しているとは考えられない。このような基板による表面形態の違いを理解するためには、FTO ナノ粒子の成長機構の違いを考察することが良く、ITO 膜上では特殊な FTO ナノ粒子の成長機構が働いていると推察される。例えば、次のような機構が考えられる。

- ①ITO 粒子上の FTO ナノ粒子に FTO 原料溶液液滴が到達する
- ②FTO 原料溶液が燃焼し FTO ナノ粒子の局所的溫度が上昇する
- ③FTO 原料溶液の酸化物と FTO ナノ粒子の一部が再溶融し一体化する
- ④一体化した FTO ナノ粒子が ITO 粒子上で再配列した後再凝固する
- ⑤結果的に FTO ナノ粒子はほぼ等方的に粒成長する

と考えることができる。勿論、このような機構が実際に働くかは想像の域を出ないが、ITO 膜上の FTO ナノ粒子の成長機構を理解するための一つのモデルになり得ると考える。ただし、ITO 膜上の FTO ナノ粒子の成長機構を理解するための証拠は今のところ無い。

一方、結晶学的な違いは、表面が非晶質のガラス基板と表面が結晶質の ITO 膜の違いのみで生じると推察することができる。ITO 膜上では非常に小さい FTO ナノ粒子でも結晶化していることから、ITO 膜表面は FTO にとって特に結晶化し易い表面であろうと推定される。しかし、その結晶化を促進する部分が ITO 膜上のどこに相当するかを判断できる十分な証拠は無い。

このように、ITO 膜上の FTO ナノ粒子は、形態的にも結晶学的にも特異な特徴

を持っていると言える。

3. 7. 本章のまとめ

単一分散に近いナノメートルサイズの FTO 粒子を、大きなサイズの粒子からなる ITO 膜上に、重なることなく単層状に、かつ、緻密に被覆した、特異な膜構造を持つ FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜 (ITO/nano-FTO bilayer) を、iSPD 法を用いて、340 °C という低い成膜温度で連続的に形成することに成功した。この ITO/nano-FTO bilayer は、可視光域平均透過率が 90%以上という高い光透過率と、後処理なしで $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、還元処理後で $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い電気抵抗率を両立し、さらに高い高温耐酸化性を持つという優れた特性を有していた。特に、低い電気抵抗率と高い耐酸化性を両立した性能としては世界トップ水準であった。また、電気抵抗率は iSPD 法により形成した ITO 膜よりも低く、FTO ナノ粒子に起因する膜構造由来の特異な物性が発現していることが期待された。この物性評価に関しては次章に譲る。

参考文献

- 1) ASTM Designation: E 112 – 96, American Society for Testing and Materials (1996).
- 2) M. Nagasawa and S. Shionoya, Phys. Lett., **22** (1966) 409.
- 3) M. Nagasawa and S. Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn., **30** (1971) 158.
- 4) J. Szuber and G. Czempik, Vacuum, **48** (1997) 289.
- 5) T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida and H. Hashizume, J. Appl. Phys., (in press).

第4章 FTO ナノ粒子単層被覆ITO膜の

電気的特性とイオン化ポテンシャル

4.1. 本章の目的

本章の目的は、第3章で示した、iSPD 法を用いて形成に成功した、低い電気抵抗率、高い光透過率の FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の詳細な電気的特性とイオン化ポテンシャル IP (Ionization Potential) について検討することにある。さらに、この特異な膜構造とすることにより、ナノ半導体を用いた構造由来の特異な物性が発現しているかについても検討する。

4.2. 本章に関する背景

二層化した TCO 膜に関する研究は従来多くなされてきた。ITO 単層膜の高温における耐酸化性を向上させるために、ITO 膜に錫酸化物や FTO を被覆する研究も報告されている^{1), 2)}。しかし、その電気的特性については、電気抵抗率以外には詳細に研究されてこなかった。

基板の上に他の材料を被覆することによって IP を制御する試みも幾つか行われてきた³⁾⁻⁶⁾。例えば、InP 基板上に形成した In_2O_3 被覆膜の表面光起電力 SPV は、3つの領域に分割できる特異な被覆膜厚依存性を示す⁴⁾。~2 nm より薄い第1の領域では、膜厚の増大に伴い SPV は急激に増大し、~2 nm を超える第2の領域では、膜厚の増大に伴う SPV の増大は僅かになる。さらに~10 nm を超える第3の領域では、SPV は膜厚の増大に伴い減少する。これとは別に、InSe 基板上の In_2O_3 被覆膜の仕事関数は、~0.8 nm を超える膜厚に対して、膜厚の増大に伴い、単調に減少する傾向を示すことも報告されている⁶⁾。いずれにせよ、半導体基板上に形成した In_2O_3 被覆膜の IP の被覆膜厚依存性は、被覆膜厚が~30 nm より薄い領域で発現する。

4. 3. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の詳細な電気的特性

4. 3. 1. 詳細な電気的特性の評価方法

キャリア密度、ホール移動度、シート電気抵抗の各電気的特性は、Van der Pauw 法による比抵抗/AC ホール測定システム<TOYO 製、型式: Resitest8300>により測定し、全ての特性について D_{av} 依存性を調べた。測定試料は $\square 5\text{ mm}$ に切り出し、半田ゴテにて四隅にインジウム電極を形成した。プローブ電流は 0.1 mA 。電気抵抗率は、シート電気抵抗と測定膜厚から計算により求めた。

4. 3. 2. 詳細な電気的特性の評価結果

図 4-1 に、ITO/nano-FTO bilayer のキャリア密度、ホール移動度、電気抵抗率の D_{av} 依存性を示す。キャリア密度は、 D_{av} が $7\sim 26\text{ nm}$ の範囲では、 D_{av} の増大に伴い単調に増加した。 $D_{av} = 26\text{ nm}$ のキャリア密度は $16\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ で、ITO 膜や FTO 膜のキャリア密度 ($12\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ と $6.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) よりも大きかった。ホール移動度は、 D_{av} が $7, 13, 26\text{ nm}$ のとき、それぞれ $34, 26, 24\text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、ITO 膜や FTO 膜のホール移動度 ($22\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $18\text{ cm}^2/\text{Vs}$) よりも大きかった。電気抵抗率は、 D_{av} が $7\sim 26\text{ nm}$ の範囲では、 D_{av} の増大に伴い低くなった。この D_{av} の範囲では、電気抵抗率が、ホール移動度よりもキャリア濃度に強く依存していることが分かる。 $D_{av} = 26\text{ nm}$ の電気抵抗率は $1.7\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$ で、ITO 膜や FTO 膜の電気抵抗率 ($2.2\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$ と $4.8\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$) よりも低かった。

これらの電気的特性の D_{av} に対して特異に変化する傾向は、第 3 章での ITO/nano-FTO bilayer の結晶学的考察、 D_{av} が $7\sim 26\text{ nm}$ の範囲では FTO ナノ粒子の結晶構造は変化しないということから、FTO ナノ粒子の結晶構造に由来したものではないと考えられる。

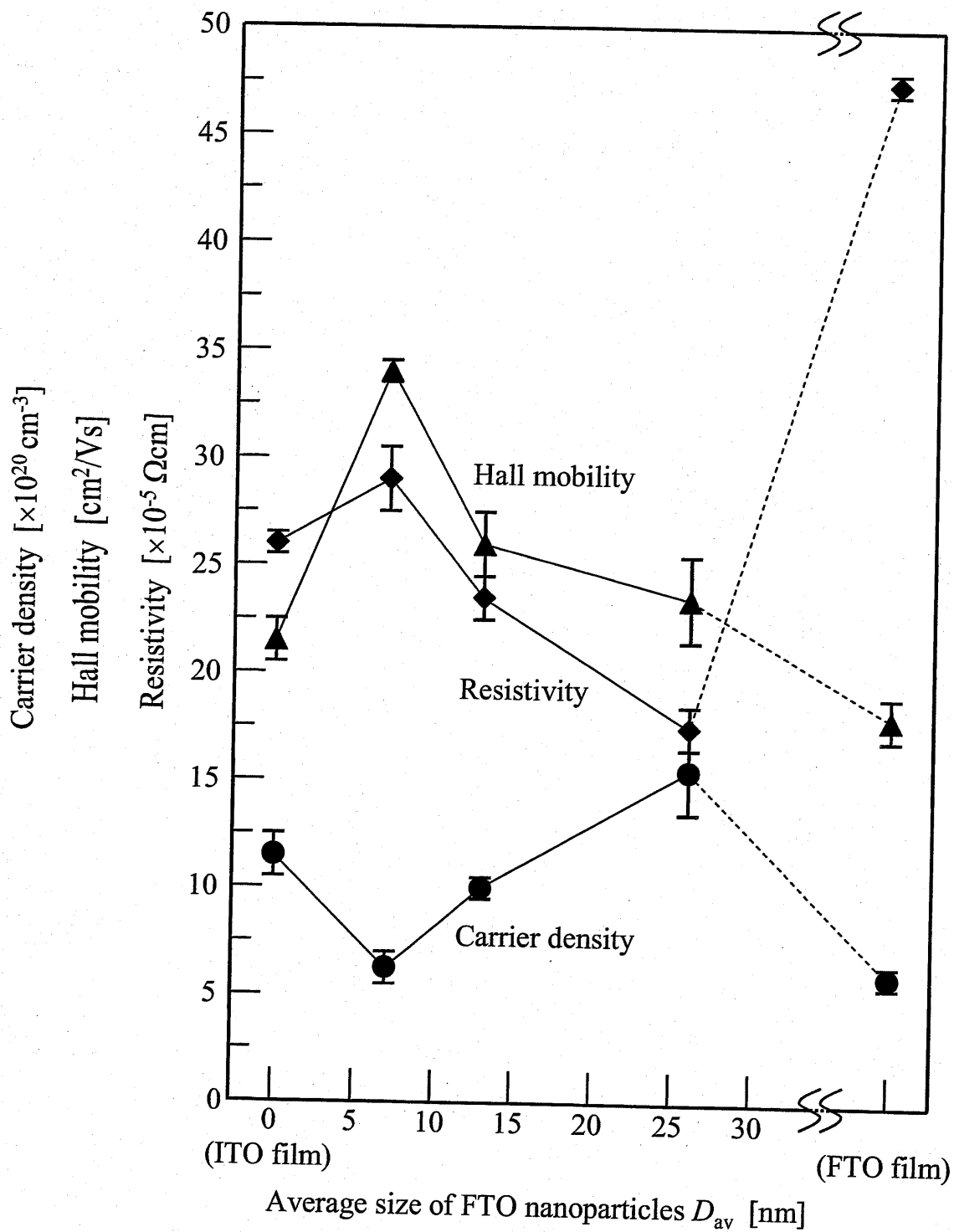


図 4-1. ITO/nano-FTO bilayer のキャリア密度、ホール移動度、電気抵抗率の平均 FTO ナノ粒子径 D_{av} 依存性

データ点の縦線は測定値のバラツキを表す。

4. 3. 3. 詳細な電気的特性の考察と結論

ITO/nano-FTO bilayer は、キャリア密度が 10^{20} cm^{-3} 以上であることから、通常の ITO 膜同様な縮退半導体と考えられる。

ITO/nano-FTO bilayer において、 D_{av} が 7~26 nm の範囲では、

- ① キャリア濃度は D_{av} に伴い増加する
- ② ホール移動度は D_{av} に伴い減少する
- ③ 電気抵抗率は D_{av} に伴い減少する

ITO/nano-FTO bilayer の D_{av} に対するこのような特異な傾向は、膜構造由来である。FTO ナノ粒子は ITO 膜に対して、あたかも電子注入部位として機能している。

$D_{av} = 26 \text{ nm}$ の ITO/nano-FTO bilayer において、

- ① キャリア濃度は ITO 膜や FTO 膜のキャリア濃度より大きい
- ② 電気抵抗率は ITO 膜や FTO 膜の電気抵抗率よりも大きい

ITO/nano-FTO bilayer のこのような特徴は、材料や成膜条件を変えることなく、膜構造の工夫のみで TCO 膜の特性向上が可能であることを示唆している。ITO/nano-FTO bilayer のこのような膜構造は、次世代光電子素子用透明電極として広い分野での応用可能性を秘めているといえる。

ここで、第 3 章の表面組成分析では、多量の炭素が検出されている。本試料は大気中で保管していたため、表面に有機物が堆積して炭素量が幾分多く検出されている。あるいは、原料溶液の溶媒としてエタノールを用いているため、その成分が残留しているとも考えられる。しかし、XPS 分析において、大気中に保管してある試料のこの程度の炭素量の検出は通常あるもので、炭素が膜中に非常に多いという分けではない。しかしながら、グラッシーカーボンなどの電気伝導性物質が形成されている懸念もあるので、赤外分光 IR を測定したが、ワン・パスでの測定であるため、固体炭素由来の振動吸収は確認できなかった。

4. 4. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜のイオン化ポテンシャル

4. 4. 1. イオン化ポテンシャルの評価方法

固体における電子のエネルギーバンド構造、特に伝導帯近傍の構造を理解するための基礎となるデータは、UV 光電子分光測定 UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) によって得られる場合が多い。通常の UPS 装置では、光電子検出器を動作させるためには真空状態が必要である。このため、UPS 測定に際して試料を真空中に配置する必要がある。一般的に、酸化物の電気的特性は雰囲気によって大きく影響を受ける。TCO 膜もその例外ではない。したがって、例えば、通常の UPS 装置で測定したデータを基に求めた TCO 膜の IP は、あくまでも真空中におけるもので、実使用雰囲気の大気中でのものとは異なる。

近年、大気中にて IP 測定が可能な装置が開発された。低エネルギーUV 光電子分光装置 LE-UPS (RIKEN KEIKI 製、型式: AC-2) である。この装置の光電子検出器は、特殊な側面窓のダブルシリンドリカル・オープンカウンターで、これによ

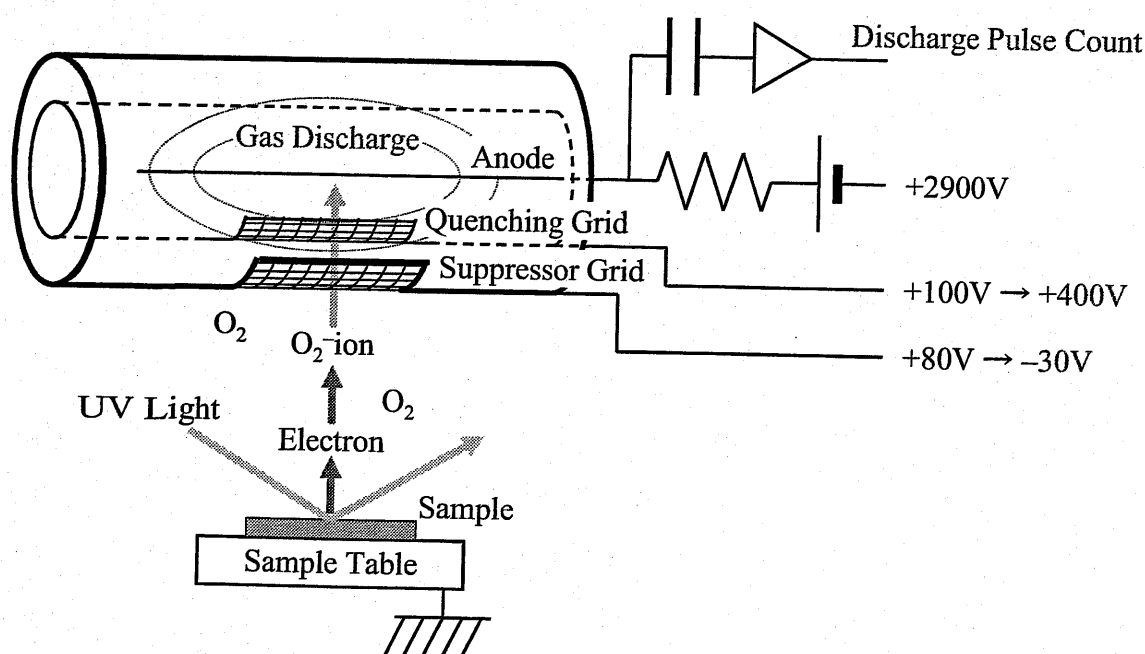


図 4-2. LE-UPS に用いられているダブルシリンドリカル・オープンカウンターとその動作原理の模式図

り大気中での光電子検出が可能となっている。図 4-2 に、ダブルシリンドリカル・オープンカウンター並びにその動作原理を模式図で示す。

動作原理は概ね次の様である。オープンカウンターは、それぞれ Suppressor Grid、Quenching Grid と呼ばれる金網の窓を備えた同軸二重の金属円筒と Anode と呼ばれる中心軸上に有る金属細線とから構成されている。Suppressor Grid、Quenching Grid、Anode には、ステージ及びサンプルが接地されたグラウンドに対して、それぞれ+80 V、+100 V、+2900 V が印可されている。サンプルから大気中へと放出された電子は、大気中の酸素分子に衝突、吸着し、準安定酸素分子負イオンとなる。この酸素負イオンは、大気分子に衝突しながらサンプルとグリッドとが形成する電界によりカウンターの方向へと移動する。そして、グリッドを通過して Anode 近傍まで達する。Anode 近傍には不等電界が形成されており、この為、電子はイオンから引き離され、さらに放電を引き起こす。その結果、1 個の電子は、 $10^5 \sim 10^7$ 個になって Anode に集められ、その結果 Anode の電圧は降下する。この放電パルスは電子回路により検出され、電子入射数として計数される。この放電が持続すると次回以降入射する電子の計数ができないのでクエンチングしなければならない。そこで、放電パルスが検出されるや否や、電子回路は Quenching Grid、Suppressor Grid の電位をそれぞれ+400 V、-30 V にする。Quenching Grid の電位が+400 V になることにより、Anode 周辺の電界は相対的に低くなり放電は停止する。Suppressor Grid の電位が-30 V になる事により、サンプルは放電により生成され陽イオンによる衝撃から守られる。グリッドの電圧は約 3 ms 後に元に戻され次の電子の計数が可能となる。放電パルスの数は電子入射数として計数され、クエンチングに要する時間（不感時間）の補正計算の後表示される。実際の測定に際して、励起 UV 光のエネルギー範囲を 4.20~6.20 eV、測定エネルギー間隔を 0.05 eV、1 エネルギー点での係数時間を 10 s とした。各膜の IP 測定は、1 試料当たり複数個所で、かつ複数の同種試料で行なった。なお、係数ノイズは数 c.p.s. 以下と低く、その主要因は宇宙線によると考えられる。

4.4.2. イオン化ポテンシャルの評価結果

図 4-3 に、LE-UPS で測定した ITO/nano-FTO bilayer のデータの試料毎 1 測定点の生データを示した。なお、IP は図の比例部分とバックグラウンドの交点から求まる。データは、測定点間または試料間で大きくばらつくことはなく、各試料、各測定点共、図 4-3 と同様なデータが得られた。

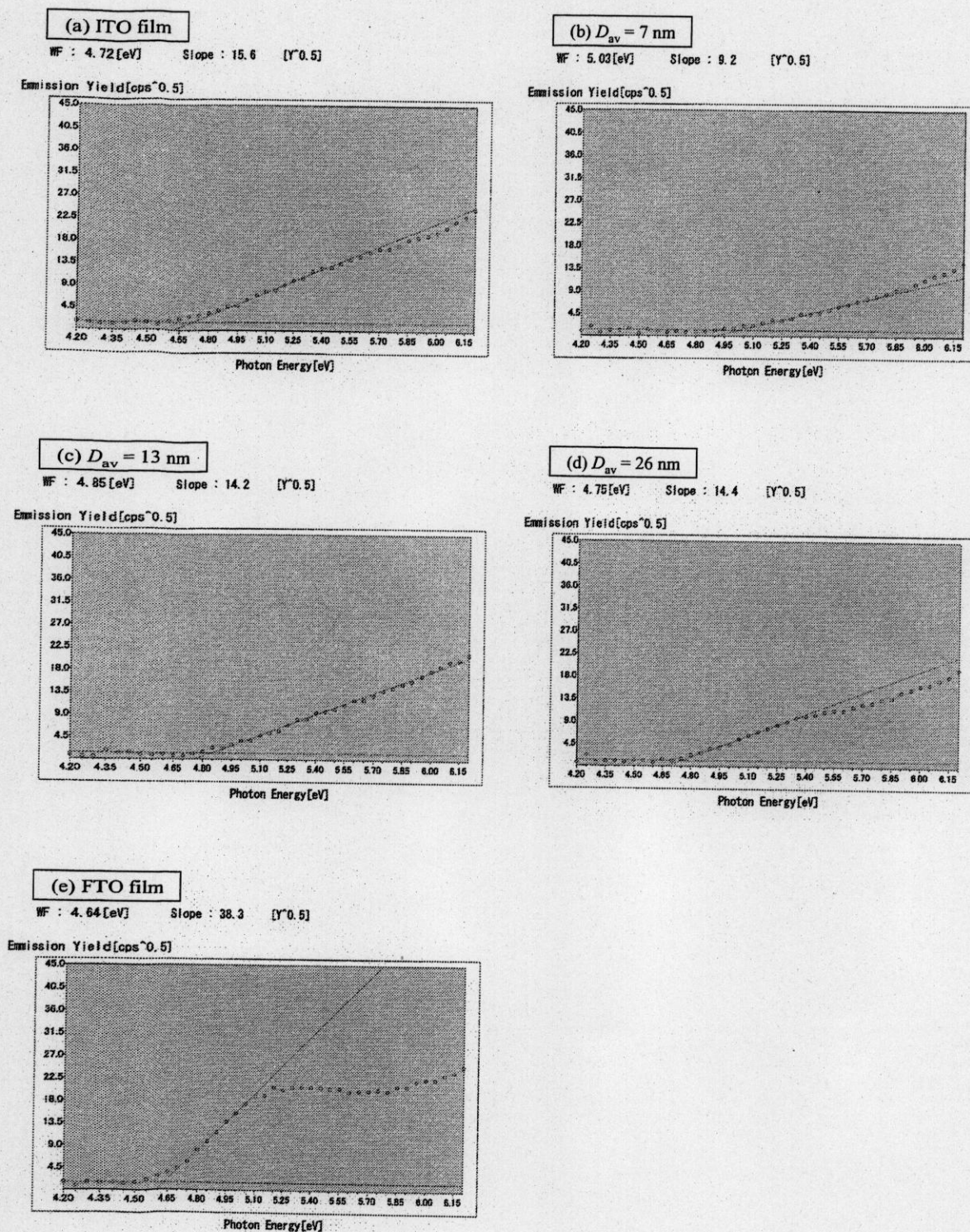


図 4-3. LE-UPS で測定した試料毎に 1 測定点の生データ

(a). ITO、 (b). $D_{av} = 7$ nm、 (c). $D_{av} = 13$ nm、 (d). $D_{av} = 26$ nm、 (e). FTO

図 4-4 に、測定した ITO/nano-FTO bilayer の IP の絶対値の D_{av} 依存性を示した。酸化処理後ならびに還元処理後の IP も併せて示した。なお、図中の縦線は、各処理前後のデータ点が重なって不明瞭となることを避けるため、同じ平均粒径の軸を幅広にして示したことを表現したものである。IP の測定値は測定点間または試料間で大きくばらつくことはなかった。

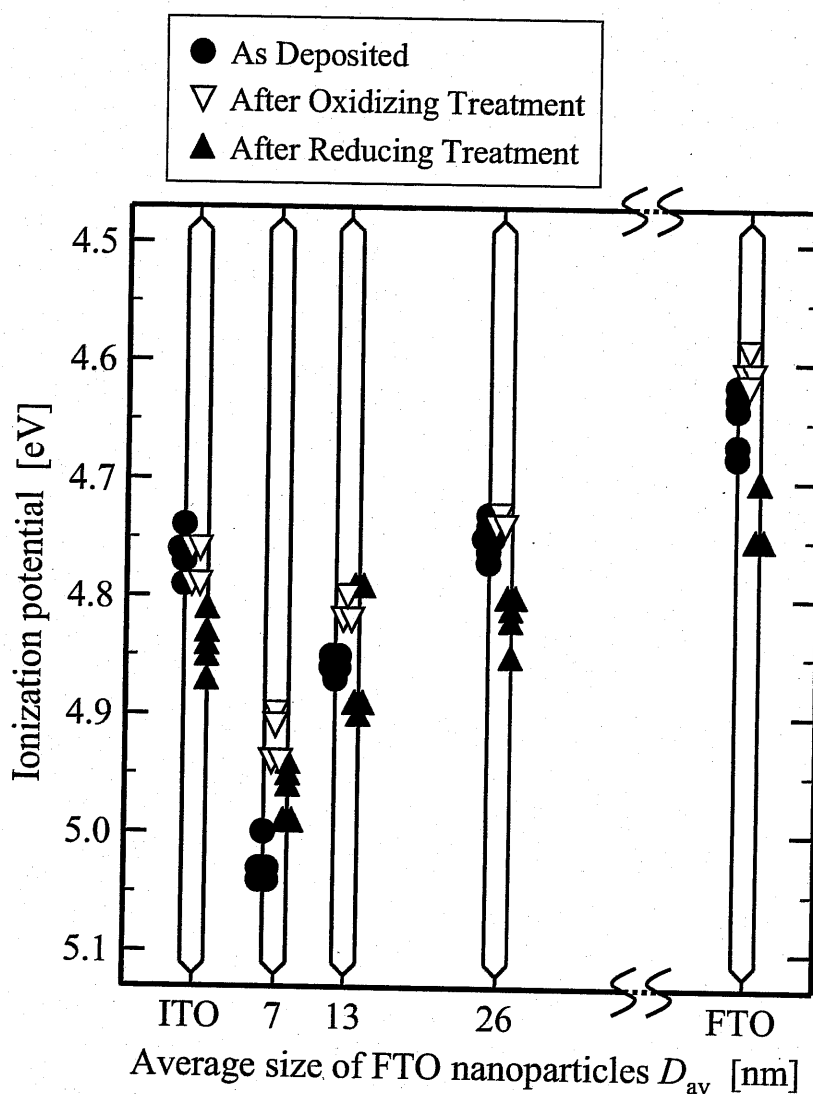


図 4-4. ITO/nano-FTO bilayer の IP の平均 FTO ナノ粒子径 D_{av} 依存性
酸化処理後並びに還元処理後の IP も併せて示す。

図 4-4 は ITO/nano-FTO bilayer の IP に特異な傾向を持っていることを明白に示している。ITO 膜および FTO 膜の IP は、それぞれ、 ~ 4.76 eV と ~ 4.64 eV で、これらの値は既報の値と良い一致を示しており⁷⁾⁻⁹⁾、本測定結果の信頼性は高いことが分かる。ITO/nano-FTO bilayer の IP は、 D_{av} が少なくとも約 7 nm 以上の範囲内において小さくなると、深くなる傾向を持っていた。 $D_{av} = 7$ nm のとき、IP は 5.01 eV の深さまでになった。この値は、ITO 膜や FTO 膜の IP よりも深い。ITO/nano-FTO bilayer の IP は、 D_{av} がさらに大きくなっていくと、FTO 膜の IP に漸近的に近づく傾向を示した。この IP の特異な傾向は、酸化処理や還元処理によっても大きな変化は無かった。このことは、ITO/nano-FTO bilayer の IP が少なくとも熱的に安定であることを示すものである。

ここで、この D_{av} に対する IP の特異な傾向の出現は、ITO 膜とその上の FTO ナノ粒子との相互作用効果による D_{av} 依存性なのか、あるいは、単に FTO ナノ粒子単独の平均粒子径依存性に過ぎないのか、という単純な疑問が生じる。この疑問を解くため、第 3 章で示したガラス上の超薄 FTO 擬似膜に対して IP を同様に測定した。図 4-5 に超薄 FTO 擬似膜の IP の FTO 原料溶液噴霧回数依存性を示した。

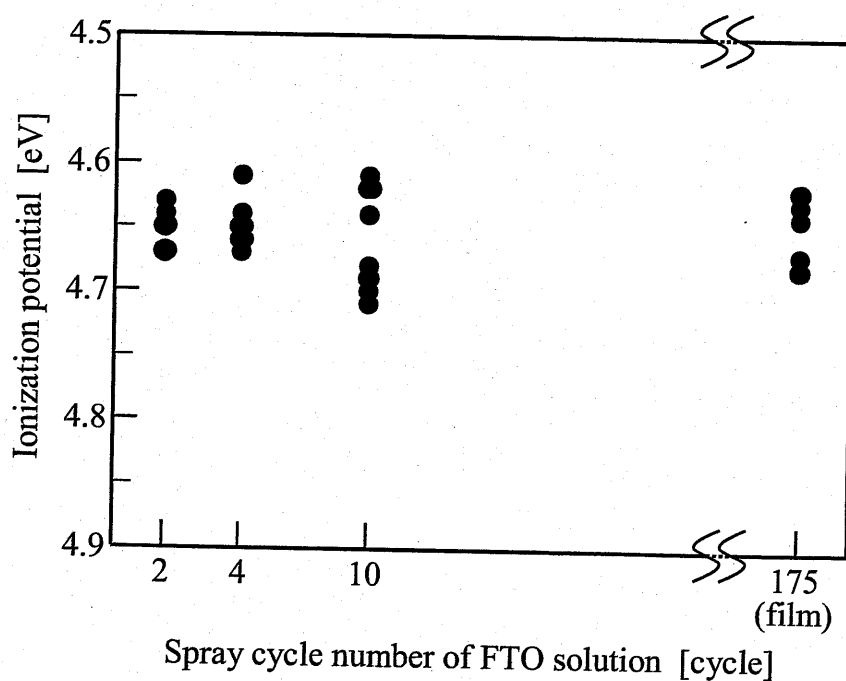


図 4-5. 超薄 FTO 擬似膜の IP の原料溶液噴霧回数依存性

超薄 FTO 擬似膜の IP は、少なくとも 2 回以上の噴霧回数では、噴霧回数に依存せず、 ~ 4.65 eV であり、厚い FTO 膜と同じであることが分かった。これより、ITO/nano-FTO bilayer の IP の特異な傾向の出現には、ITO/nano-FTO bilayer の膜構造が必要であり、ITO 膜とその上の FTO ナノ粒子との相互作用による効果が明確に現れた結果であることが明らかとなった。

なお、コーニング製 7059 ガラス基板の IP は、今回の測定条件下では光電子が殆ど放出されず求めることができなかった。したがって、噴霧回数が 2 回で下地のガラス基板が高い面積割合で露出している測定試料の場合であっても、データ中には決して基板からの光電子の影響は含まれないことを示している。このことは、伝導帯にキャリアがある酸化物とキャリアが無い酸化物の違いとして容易に理解できる。

4.4.3. イオン化ポテンシャルの考察と結論

ITO/nano-FTO bilayer の IP の D_{av} に対する特異な傾向の出現は、その膜構造に由来し、ITO 膜とその上の FTO ナノ粒子との相互作用効果が現れた結果である。ITO/nano-FTO bilayer の IP は、 D_{av} が 26 nm、13 nm、7 nm と小さくなっていくと、4.75 eV、4.86 eV、5.01 eV と深くなる。ITO 膜の IP は 4.76 eV であるから、IP の最深点が、 $D_{av} = 7$ nm と ITO 膜の間のどこかに存在すると考えられる。

実用上の観点から、TCO 膜の IP を制御性良く変化させることができることは有用性が高い。この点において、ITO/nano-FTO bilayer の IP の良好な制御性は、実用上注目に値し重要である。しかし、実使用時に IP を精度良く制御するためには、この良好な制御性を発現する機構を解析し理解することが不可欠である。勿論、純粋に学問的な課題としても興味深い。

4.5. 本章のまとめ

ITO/nano-FTO bilayer において、 D_{av} が 7~26 nm の範囲では、

- ① キャリア濃度は D_{av} に伴い増加する
- ② ホール移動度は D_{av} に伴い減少する
- ③ 電気抵抗率は D_{av} に伴い減少する

ITO/nano-FTO bilayer の D_{av} に対するこのような電気的特性の特異な傾向は膜構造由来であることが分かった。FTO ナノ粒子は、あたかも ITO 膜への電子インジェクターとして機能していた¹⁰⁾。 $D_{av} = 26$ nm の ITO/nano-FTO bilayer において、

①キャリア濃度は ITO 膜や FTO 膜のキャリア濃度より大きく

②電気抵抗率は ITO 膜や FTO 膜の電気抵抗率よりも大きかった

ITO/nano-FTO bilayer の IP は、 D_{av} が 26 nm、13 nm、7 nm と小さくなっていくと、4.75 eV、4.86 eV、5.01 eV と深くなる。 $D_{av} = 26$ nm の ITO/nano-FTO bilayer の IP は、ITO 膜の IP や FTO 膜の IP より深い。ITO/nano-FTO bilayer の D_{av} に対するこのような IP の特異な傾向は膜構造に由来し、ITO 膜とその上の FTO ナノ粒子との相互作用効果が現れた結果であることが分かった¹¹⁾。

これらは、ITO/nano-FTO bilayer のこのような特徴は、材料や成膜条件を変えることなく、膜構造の工夫のみで TCO 膜の特性向上が可能であることを示している。また、このような特異な物性の発現は、半導体のナノ構造に起因していると推定される。

実用上の観点から、TCO 膜の電気抵抗率を低くすることや、IP を制御性良く変化させることができることは有用性が高い。この点において、ITO/nano-FTO bilayer の特異な電気的特性や IP は実用上注目に値し重要である。次世代光電子素子用透明電極として広い分野での応用可能性を秘めているといえる。

ITO/nano-FTO bilayer の D_{av} に対する特異な電気的特性や IP の発現機構の考察については次章で行う。この発現機構を解析し理解することは、実際に ITO/nano-FTO bilayer を使用する際には不可欠と考えられるし、また、純粋に学問的にも興味深い。

参考文献

- 1) S. N. Alamri, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1052.
- 2) T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe, Thin Solid Films **445** (2003) 241.
- 3) L. Kronik, L. Burstein, M. Leibovitch, Y. Shapira, D. Gal, E. Moons, J. Beier, G. Hodes, D. Cahen, D. Hariskos, R. Klenk and H.-W. Schock, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1405.
- 4) L. Kronik, M. Leibovitch, E. Fefer, V. Korobov and Y. Shapira, J. Electronic Mater., **24** (1995) 893.
- 5) L. Kronik and Y. Shapira, Surf. Sci. Reports, **37** (1999) 1.
- 6) O. Lang, C. Pettenkofer, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, A. Klein and W. Jaegermann, J. Appl. Phys. **86** (1999) 5687.
- 7) T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, J. Appl. Phys. **73** (1993) 4344.
- 8) I. D. Parker, J. Appl. Phys. **75** (1994) 1656.
- 9) M. Turrión, J. Bisquert and P. Salvador, J. Phys. Chem. B **107** (2003) 9397.
- 10) T. Fukano, T. Motohiro and H. Hashizume, Jpn. J. Appl. Phys., (to be submitted).
- 11) T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida and H. Hashizume, J. Appl. Phys., (in press).

第5章 FTO ナノ粒子単層被覆ITO膜のエネルギーバンドモデル

5.1. 本章の目的

ITO/nano-FTO bilayer に関して、第4章では電気的特性とIPの特異な D_{av} 依存性を示した。本章では、電気的特性のうち、特にキャリア密度に焦点を当て、キャリア密度とIPの D_{av} に対する特異な現象を発現する機構について理解を深めるために、現時点で矛盾の無い可能な範囲での現象論的考察を、モデルをたてて半定量的に行うことを目指した。

5.2. 予備的考察

5.2.1. 光学的特性結果からの予備的考察

図3-8のITO/nano-FTO bilayerのUV領域における基礎吸収端に関する、光吸収係数 α と光エネルギー $\hbar\omega$ の間の $\alpha^{2/3}-\hbar\omega$ の図や表3-3の D_{av} と E_g の関係の表において、 D_{av} の増大により E_g が大きくなる傾向がある。これに対して、キャリア密度が増大すると基礎吸収端が短波長化するというBurstein-Moss Shiftの論理を逆に当てはめると¹⁾⁻³⁾、 D_{av} の増大により、 E_g が大きくなって基礎吸収端が短波長化していることから、キャリア密度が増大すると考えることができる。このような D_{av} の増大によりキャリア密度が増大するとの結論は、第4章で示した、比抵抗/ACホール測定システムで直接測定したキャリア密度が D_{av} の増大に伴い増大するという結果と同じになる。

一方、図3-6のITO/nano-FTO bilayerの近赤外領域における光透過率スペクトルに関する図において、 D_{av} の増大により近赤外領域の光吸収が増加する傾向がある。これに対して、キャリア密度が増大すると近赤外領域の光吸収量が増加するというDrude modelから導かれる論理を逆に当てはめると¹⁾、 D_{av} の増大により近赤外領域の光吸収量が増加してキャリア密度が増大しているとすることができる。このような D_{av} の増大によりキャリア密度が増大するとの結論は、やはり、直接測定したキャリア密度が D_{av} の増大に伴い増大するという結果と同じになる。

以上のように、光学的特性の結果も D_{av} の増大によりキャリア密度が増大すると

の結果をもたらし、比抵抗／AC ホール測定システムで直接測定したキャリア密度が D_{av} の増大に伴い増加するという結果と支持する。

5.2.2. LE-UPS によるイオン化ポテンシャルの予備的考察

IP を求めるために今回用いた LE-UPS 装置では、励起エネルギーは 4.20~6.20 eV と通常の UPS に比べても相当に低い。この場合、LE-UPS の検出深さ、言い換えれば、光電子の表面からの脱出深さについて考察しておかなければならない。

固体中で高エネルギー伝導帯に光励起された光電子（運動エネルギー E_k ）は、固体表面からエネルギー E_k の光電子として放出される。一部の電子は表面に到達するまでに電子-電子散乱を受ける。この電子散乱によって一次電子はエネルギーを失うと同時に多くの運動エネルギーの低い二次電子が固体中に励起される。固体中に励起された光電子の平均自由行程は、電子散乱を考慮して計算により求められる。図 5-1 にその例を示す⁴⁾。光電子分光法において検出される光電子の表面から

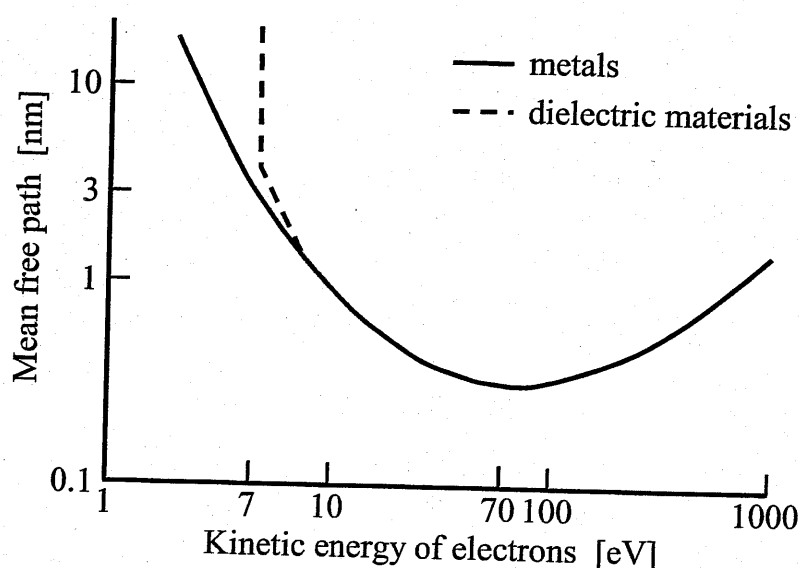


図 5-1. 固体中の電子散乱による電子の平均自由行程

の最大脱出深さは、平均自由行程の数倍程度深いとされている。平均自由行程が長い程、検出される光電子には、固体中の電子状態の情報を多く含むようになり、最表面の電子状態の情報は相対的に小さくなる。逆に平均自由行程が短い場合、検出される光電子は、表面の電子状態の情報のみを含むようになる。例えば、電子の運動エネルギーが数十 eV のところで平均自由行程はサブ nm 程度となるため、真空紫外光を励起光とした UPS は、最表面の電子状態を分析する装置として適した方法といえる。ただし、この場合、表面状態に大変敏感になるため、測定は高い真空度の中で測定するなどして、表面を常に清浄状態に保持しておかなければならない。

LE-UPS では、図より平均自由行程が数 nm 以上であることが分かる。検出深さは~10 nm と推定される。したがって、LE-UPS では、検出される光電子は、主に固体内部の電子状態の情報を含み、表面の電子状態には余り影響を受けないと考えられる。表面状態に対して非常に鈍感であるため、大気中という表面の清浄状態が保てない環境下であっても安定した光電子分光測定が可能となる。

このように、LE-UPS では固体内部の電子状態を測定しているという観点から、本論文では、測定している物性をあえて「仕事関数」とせずに、正確を期する意味で「イオン化ポテンシャル」としている。LE-UPS で正確な意味での仕事関数は測定できないと考えられる。

5.2.3. ITO のバンド構造

ITO/nano-FTO bilayer の基材ともいえる ITO の正確なバンド構造の ϵ - k 分散図が計算により図 5-2 のように与えられている⁵⁾。理論的には、FTO ナノ粒子の ITO 膜への接合は、ITO のこのバンド構造に摂動を与えることを意味していると考えられるが、現時点でどのような摂動に相当するかは不明である。

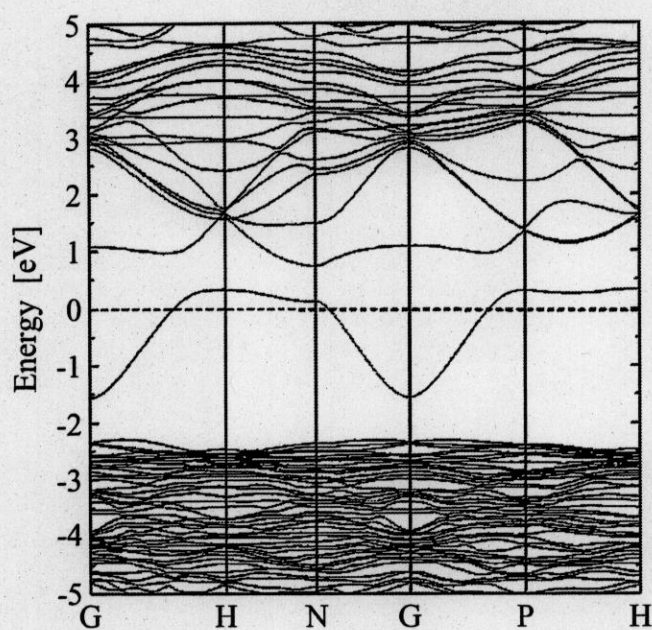


図 5-2. 計算による ITO のバンド構造 (ϵ - k 分散図).

5.3. バンドモデルを用いた定性的考察

第 4 章で示したキャリア密度と IP の特異な D_{av} 依存性を発現する機構を正確に理解するためには、得られた結果の他に、より多くの証拠と議論が必要であることは言うまでも無い。しかしながら、現時点でも古典的かつ定性的な現象論的考察は可能であると考えて議論を進める。

図 3-2 の ITO/nano-FTO bilayer の断面の FE-SEM 像から分かるように、ITO/nano-FTO bilayer の ITO 層と FTO 単層の厚さの違いは大きい。 D_{av} が一番大きい 26 nm のときの標準的な厚さの比は、ITO 層厚 : FTO 層厚 = 400 : 26 で、15 倍以上である。さらに、ITO 粒子はお互い非常に緻密に接しているが、FTO ナノ粒子どうしは ITO 粒子ほど密接に接している状態ではない。また、厚い ITO 単層膜と FTO 単層膜のホール移動度やキャリア密度には 1 桁に達する差は無く、加えて、ホール移動度、キャリア密度とも ITO 単層膜の方が大きい。したがって、ITO/nano-FTO bilayer において、図 5-3 に模式的に示すように、電子は殆ど ITO 膜の中を移動し

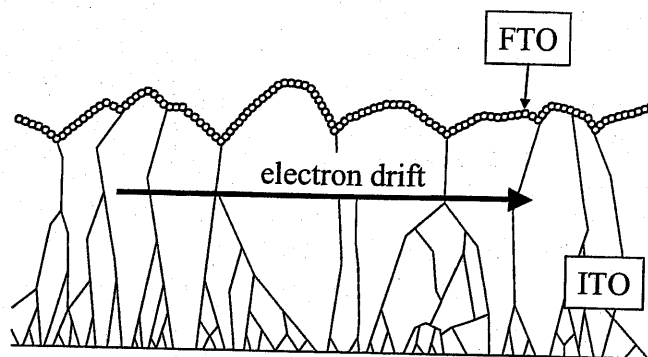


図 5-3. ITO/nano-FTO の断面の模式図と電子移動箇所

ていると推定できる。以降、考察を単純化するために、ITO/nano-FTO bilayer 全体のキャリア密度の議論と、ITO/nano-FTO bilayer の ITO 膜部分のキャリア密度に関する議論は等価であると仮定する。

図 5-4 に示す、ITO 膜と FTO ナノ粒子界面におけるエネルギーバンドモデルと接合後の電子の移動を表した模式図を基に、キャリア密度と IP の特異な FTO ナノ粒子径依存性の発現機構について考察を進める⁶⁾。

本来、詳細かつ正確なエネルギーバンドモデルとしては、表面準位を考慮したものでなければならない。しかし、図 5-4 のモデルで表面準位を考慮していないのは、ここで考察の対照とする IP が LE-UPS によって実際に測定した値であるからである。つまり、前節で示したように、LE-UPS の検出深さは ~ 10 nm と推定され、LE-UPS によって測定した IP は、主に固体内部の電子状態の情報を含み、表面の電子状態には余り影響を受けないと考えられ、表面準位の効果による情報は LE-UPS による IP には殆ど含まれていないと考えられるからである。言い換えれば、ITO/nano-FTO bilayer の IP についての考察に際しては、LE-UPS による IP の値はフェルミ準位の大きさと等価と考えることができる。したがって、考察を分かり易くするために、ここではあえて表面準位を考慮しないモデルを採用することにした。

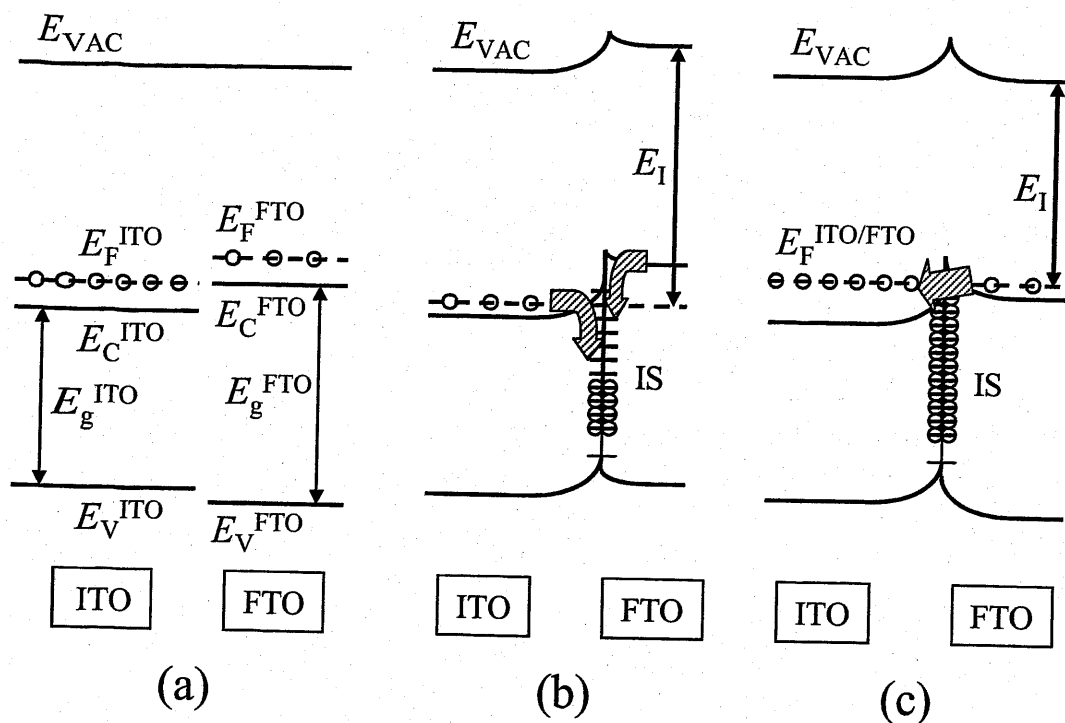


図 5-4. ITO 膜と FTO ナノ粒子界面におけるエネルギーバンドモデルと接合による電子の移動を表した模式図

(a). 接合前、(b)&(c). 接合後、FTO ナノ粒子の大きさは (b) < (c)

(a). ITO 膜の IP は $E_{VAC} - E_F^{ITO}$ 、FTO ナノ粒子の IP は $E_{VAC} - E_F^{FTO}$

(b). 平均粒径が数 nm の FTO ナノ粒子の場合

E_I は $E_{VAC} - E_F^{FTO}$ や $E_{VAC} - E_F^{ITO}$ よりも大きい。IS に捕獲される電子は FTO ナノ粒子の伝導帯電子のみでは足りず、ITO 膜の伝導帯電子も IS に捕獲される。キャリア密度は ITO 単層膜より小さくなる。

(c). 平均粒径が数 nm を超える FTO ナノ粒子の場合

E_I は $E_{VAC} - E_F^{FTO}$ より大きく $E_{VAC} - E_F^{ITO}$ より小さい。IS は電子で充満し、FTO ナノ粒子の伝導帯電子は ITO 膜に移動する。キャリア密度は ITO 単層膜より大きくなる。

E_{VAC} : 局所真空エネルギー準位

E_V^{ITO} : ITO 膜の価電子帯のトップのエネルギー準位

E_C^{ITO} : ITO 膜の伝導帯のボトムのエネルギー準位

E_g^{ITO} : ITO 膜のバンドギャップエネルギー

E_F^{ITO} : ITO 膜のフェルミエネルギー準位

E_V^{FTO} : FTO ナノ粒子の価電子帯のトップのエネルギー準位

E_C^{FTO} : FTO ナノ粒子の伝導帯のボトムのエネルギー準位

E_g^{FTO} : FTO ナノ粒子のバンドギャップエネルギー

E_F^{FTO} : FTO ナノ粒子のフェルミエネルギー準位

$E_F^{ITO/FTO}$: ITO/nano-FTO bilayer のフェルミエネルギー準位

E_I : ITO 膜上の FTO ナノ粒子の IP

IS : 界面準位

○ : 電子

ブロック矢印 : 電子の移動を示す

ITO と FTO は縮退半導体として知られている。iSPD 法により形成した ITO 膜や FTO 膜も 10^{20} cm^{-3} を超える非常に大きなキャリア密度を持っており、縮退半導体と断定できる。厚さ約 450 nm の ITO 膜のフェルミエネルギー準位 (E_F^{ITO}) と数 nm~数十 nm の FTO ナノ粒子のフェルミエネルギー準位 (E_F^{FTO}) は、それぞれ独立しているとき図 5-4 の図(a)のようになっている。ITO の IP は $E_{\text{VAC}} - E_F^{\text{ITO}}$ で、FTO の IP は $E_{\text{VAC}} - E_F^{\text{FTO}}$ である。ここで E_{VAC} は真空エネルギー準位である。 $E_C^{\text{ITO}} - E_V^{\text{ITO}}$ と $E_C^{\text{FTO}} - E_V^{\text{FTO}}$ は、第4章で得られた光学バンドギャップエネルギー E_g^{ITO} と E_g^{FTO} に一致するとする。ここで、 E_C^{ITO} と E_C^{FTO} はそれぞれ ITO と FTO の伝導帯ボトムのエネルギー準位を、 E_V^{ITO} と E_V^{FTO} はそれぞれ ITO と FTO の価電子帯トップのエネルギー準位を表わしている。図 5-4 の図(a)の各エネルギー準位は、ITO 単層膜と FTO 単層膜の IP の値 4.76 eV と 4.64 eV、ITO 単層膜と FTO 単層膜の光学バンドギャップエネルギーの値 3.6 eV と 3.8 eV を利用して、定量性を含めて表している。

FTO ナノ粒子が ITO 膜に接触すると、ITO と FTO の結晶格子不整合により、ITO と FTO の界面に多数の界面準位 IS (Interface States) が形成される。これら IS は、ITO と FTO の伝導帯中の電子を捕獲して、界面近傍の各伝導帯中の電子を減少させる。これにより、図 5-4 の図(b)、図(c)に示すような界面近傍のバンド湾曲が起こる。このモデルは、多数の IS が存在する場合の n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルである⁷⁾。

図 5-4 の図(b)で示すように、FTO ナノ粒子が非常に小さい場合、FTO ナノ粒子の伝導帯から IS に捕獲される電子は、IS を埋め尽くすには不十分な数しかないため、FTO ナノ粒子の伝導帯電子は完全に枯渇し、捕獲電子の不足分を補償するために、ITO 膜の伝導帯中の電子が IS に捕獲され、ITO 膜の伝導帯中の電子は減少する。結果的に、FTO ナノ粒子径が数 nm のとき、ITO 膜中のキャリア密度は、ITO 単層膜のキャリア密度よりも小さくなる。ITO/nano-FTO bilayer のフェルミエネルギー準位 $E_F^{\text{ITO/FTO}}$ は FTO ナノ粒子の伝導帯ボトムよりも低くなる。界面近傍でのバンド湾曲は、ナノ粒子のサイズ限界により起こらなくなると考えられる。FTO ナノ粒子が非常に小さい場合、ITO 膜上の FTO ナノ粒子の IP である E_I が ITO 単層膜や FTO 単層膜の IP よりも深くなるという状態が、このような機構を用いることによって説明できる。

FTO ナノ粒子径の増大に伴い、FTO ナノ粒子から IS に供給される電子数は IS 数の増加分よりも急激に増加するため、ITO 膜から IS に供給される電子数は減少する。これによりキャリア密度は増大する。また、これにより、ITO 膜と FTO ナノ粒子の界面近傍のバンド湾曲が起こり、 E_I が小さくなっていく。

図 5-4 の図(c)で示すように、FTO ナノ粒子径数 nm を超えると、IS は電子で充満する。加えて、FTO ナノ粒子のフェルミ準位が ITO 膜のフェルミ準位よりも高いため、FTO ナノ粒子の伝導帯中の電子の幾らかは ITO 膜中に移動するようになり、結果的に、ITO 膜中の伝導帯の電子は増加する。一方、IP は FTO 単層膜の IP に漸近的に近づいていく。

以上のように、図 5-4 に示した多数の IS が存在する場合の n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルによって、ITO/nano-FTO bilayer のキャリア密度と IP の特異な D_{av} 依存性を発現する機構をについて、古典的かつ定性的な現象論的考察が可能であることが分かった。

5.4. バンドモデルの半定量的評価

前節で示した、多数の IS が存在する場合の n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルの妥当性を確認するために、バンドモデルに対して半定量的な評価を行なった。

まず、バンドモデルにおける ITO 膜中の空乏層の厚さについて評価する。ITO 膜の誘電率を ϵ_{ITO} 、n-n ヘテロ接合部における ITO 膜側の湾曲電位差を V_{ITO} 、ITO 膜中のキャリア密度を n_{ITO} 、電荷素量を e とすると、空乏層厚 d_{ITO} はおよそ次の式で与えられる⁶⁾。

$$d_{ITO} = [(2\epsilon_{ITO}V_{ITO})/(en_{ITO})]^{1/2} \quad (5.1)$$

仮に、 $\epsilon_{ITO} = \sim 1.8 \times 10^{-9} \text{ F/m}^1$ 、 $V_{ITO} = \sim 0.1 \text{ V}$ とすると、 $n_{ITO} = \sim 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であるから、 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、とすると、 $d_{ITO} = 1.4 \text{ nm}$ となる。この値は、ITO 膜の厚さ $\sim 400 \text{ nm}$ に比べて非常に薄く、ITO 膜内の接合面の極近傍以外では伝導帯のボトムよりフェルミエネルギー準位の方が高いことを表しており、提示したバンドモデルの妥当性の一つの根拠を与える。

次に、バンドモデルにおける FTO ナノ粒子と ITO 膜の接合界面における IS 数と FTO ナノ粒子内のキャリア数について評価する。ITO 膜と FTO ナノ粒子間の IS 密度 S_{IS} に関する報告例は無いが、錫酸化物の球状ナノ粒子の表面準位密度に関する定量的な研究が最近報告された⁸⁾⁻¹⁰⁾。そこで、この酸化錫球状ナノ粒子の議論を球状 FTO ナノ粒子に適応することで、FTO ナノ粒子の表面準位密度 S_{FTO} の議論を通して S_{IS} を評価することにした。

まず、半径 R_{FTO} の FTO 球状ナノ粒子の S_{FTO} は、 R_{FTO} と次式で示すデバイ長 λ_D との大小関係により、次のように求めることができる⁸⁾。

$$\lambda_D = (\varepsilon_{\text{FTO}} k_B T_m / q^2 n_{\text{FTO}})^{1/2} \quad (5.2)$$

で与えられる。このとき、 ε_{FTO} は FTO ナノ粒子の誘電率、 k_B はボルツマン定数、 T_m は温度、 q は電荷素量 e の絶対値、 n_{FTO} は FTO ナノ粒子中のキャリア密度である。 $R_{\text{FTO}} < 8\lambda_D$ のとき、

$$S_{\text{FTO}} = R_{\text{FTO}} n_{\text{FTO}} / 3 \quad (5.3)$$

で与えられる。 $R_{\text{FTO}} \approx 8\lambda_D$ になると、 S_{FTO} は $R_{\text{FTO}} n_{\text{FTO}} / 3$ よりも小さくなり始め、その差は R_{FTO} の増大に伴い大きくなる。 S_{FTO} は最終的に一定値に近付くと推定される。FTO 単層膜の測定値、 $\varepsilon_{\text{FTO}} = 1 \times 10^{-10} \text{ F/m}^{11)}$ 、 $T_m = 300 \text{ K}$ 、 $n_{\text{FTO}} = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、を用いて(5.2)式からデバイ長の数値解を求めると、 $\lambda_D = 0.15 \text{ nm}$ となる。

いま、n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルを用いて評価しているので、 S_{IS} が FTO ナノ粒子と金属膜間の IS 密度と近似的に等価であるとする。さらに、金属膜と半導体膜間の IS 密度が半導体膜の表面状態密度の約 1 桁多いということが、シリコンについて知られている¹²⁾。そこで、金属膜と半導体膜間の議論を ITO 膜と FTO ナノ粒子に適用することを追加すると、

$$S_{\text{IS}} \approx 10 S_{\text{FTO}} = 10/3 \cdot R_{\text{FTO}} n_{\text{FTO}} \quad (5.4)$$

と仮定することができる。ITO 膜と FTO 球状ナノ粒子の接合面積の FTO 球状ナノ粒子全面積に対する割合を a_r (< 1) とすると、ITO 膜と FTO 球状ナノ粒子の間の IS 数 N_{IS} は次式で与えられる。

$$N_{\text{IS}} = 4a_r \pi R_{\text{FTO}}^2 S_{\text{IS}} \quad (5.5)$$

ここで、FTO 球状ナノ粒子の議論を図 3-2 で示したような FTO の丸みのある立方体ナノ粒子に適応すると、この FTO ナノ粒子の平均粒子サイズが D_{av} のとき、 $a_r \approx 1/6$ で、 $D_{\text{av}} \approx 2R_{\text{FTO}}$ となるから、(5.3)式に倣って、 $D_{\text{av}} < 16\lambda_D$ の場合、 N_{IS} は次式で与えられる。

$$N_{\text{IS}} = 6a_r D_{\text{av}}^2 S_{\text{IS}} = D_{\text{av}}^2 S_{\text{IS}} \quad (5.6)$$

(5. 6)式に(5. 4)式を当てはめると、

$$N_{IS} \approx 5/3 \cdot D_{av}^3 n_{FTO} \quad (5. 7)$$

となる。ここで、FTO 球状ナノ粒子の $\lambda_D = 0.15 \text{ nm}$ を用いると、 $D_{av} < 2.4 \text{ nm}$ のとき、 $N_{IS} = 5/3 \cdot D_{av}^3 n_{FTO}$ で、 $D_{av} \approx 2.4 \text{ nm}$ になると、 N_{IS} は $5/3 \cdot D_{av}^3 n_{FTO}$ から小さくなり始めることになる。

一方、平均粒子径 D_{av} の FTO の丸みのある立方体ナノ粒子中のキャリアの総数 N_e は次式で与えられる。

$$N_e = D_{av}^3 n_{FTO} \quad (5. 8)$$

$D_{av} < 2.4 \text{ nm}$ のとき、数式上は、 N_{IS} が N_e の $5/3$ 倍で多いことになる。 D_{av} が 2.4 nm を超えると、 D_{av} の増大に伴う N_{IS} の増加の割合が急激に減少する。 D_{av} がある程度以上になると S_{IS} は一定値をとるようになり、 N_{IS} が D_{av}^2 に比例するようになることが容易に推定される。 $D_{av} = D_{tp}$ のときに N_e が N_{IS} を超えるとすると、 D_{tp} は恐らく数 nm であろうと推察される。図 5-5 に理想的な N_{IS} と N_e の D_{av} に対する変化の概略を示す。

実際の N_{IS} は(5. 7)式で与えられる理想的な N_{IS} よりも大きいと推定される。それは、iSPD 法により形成した ITO 膜や FTO ナノ粒子は、不純物、空孔、転位などの多くの欠陥を持っていると考えられるからである。したがって、実際の D_{tp} は十数 nm ～数十 nm であると推定される。

以上の半定量的評価により、 D_{av} が非常に小さい場合、FTO ナノ粒子中の伝導帯電子が IS に捕獲されて、FTO ナノ粒子中のキャリアが枯渇する状況が有り得ることを表しており、提示したバンドモデルの妥当性の一つの根拠を与える。

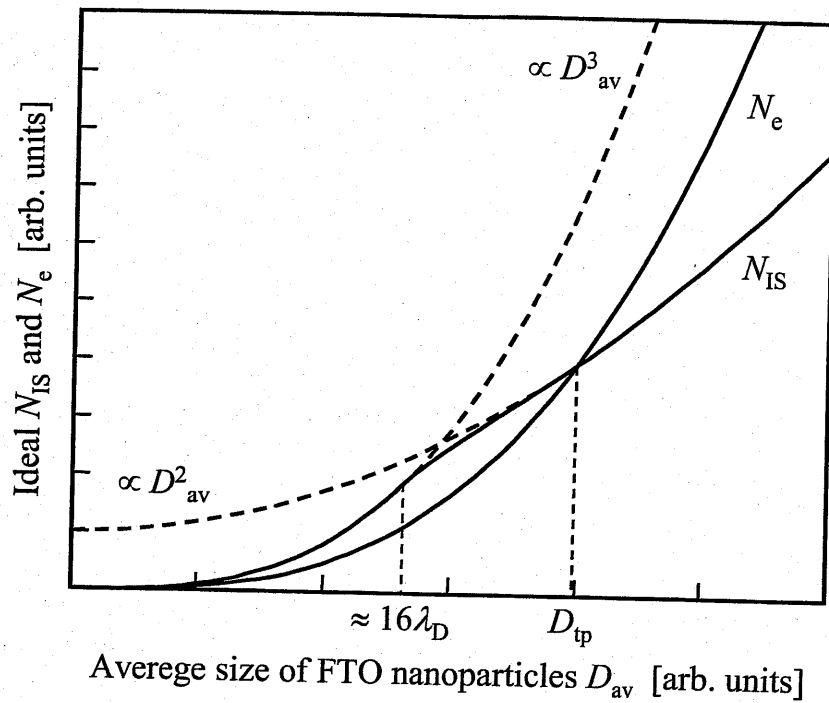


図 5-5. 理想的な ITO 膜と FTO ナノ粒子間の IS 数 N_{IS} と FTO ナノ粒子中キャリア数 N_e の平均 FTO ナノ粒子径 D_{av} 依存性
 N_{IS} は $D_{av} < 16\lambda_D$ で D_{av}^3 に比例し、およそ $D_{av} > D_{tp}$ で D_{av}^2 に比例する。
 一方、 N_e は常に D_{av}^3 に比例する。

5.5. 本章のまとめ

ITO/nano-FTO bilayer におけるキャリア密度ならびに IP の特異な D_{av} 依存性を発現する機構について、図 5-4 に示した、多数の IS が存在する場合の n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルによって、現時点で矛盾の無い可能な範囲での現象論的考察を加えることができた¹³⁾。またこのバンドモデルが半定量的な考察により妥当性が高いことも示すことができた。しかしながら、例えば FTO ナノ粒子のキャリア密度や IP の値のような物性値を直接測定して得られていないため、この結果の取り扱いには注意深く扱わなければならない。今後、根本的な機構解明には、さらなる議論のための定量的な解析が不可欠である。

参考文献

- 1) I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., **60** (1986) R123.
- 2) E. Burstein, Phys. Rev., **93** (1954) 632.
- 3) T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London Sect., **B 67** (1954) 775.
- 4) E. Miyazaki, M. Okada, A. Kawazu, Y. Fukuda and M. Mashita,
Hyomenkakagu-no-kiso-to-ohyou (Fundamentals & Applications of Surface Science)
(NTS, Tokyo, 1991) pp. 295–296 [in Japanese].
- 5) O. N. Mryasov and J. Freeman, Phys. Rev. B, **64** (2001) 233111-1.
- 6) K. Takahashi, *Handoutaikougaku* (Semiconductor Engineering) (Morikita, Tokyo, 1985)
pp. 157–173 [in Japanese].
- 7) W. Heywang, J. Mat. Sci. **6** (1971) 1214.
- 8) C. Malagù, V. Guidi, M. Stefancich, M. C. Carotta and G. Martinelli, J. Appl. Phys., **91**
(2002) 808.
- 9) A. Rothschild and Y. Komem, J. Appl. Phys., **95** (2004) 6374.
- 10) T. G. G. Maffeis, G. T. Owen, C. Malagù, G. Martinelli, M. K. Kennedy, K. E. Kruis
and S. P. Wilks, Surf. Sci., **550** (2004) 21.
- 11) M. Turrión, J. Bisquert and P. Salvador, J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 9397.
- 12) J. Bardeen, Phys. Rev., **71** (1947) 717.
- 13) T. Fukano, T. Motohiro and H. Hashizume, Jpn. J. Appl. Phys., (to be submitted).

第6章 まとめ

6.1. 本論文のまとめ

1. 膜材料や成膜条件を変えずに構造を最適化することのみで、TCO膜の特性、電気抵抗率やイオン化ポテンシャルの性能を向上させることができることを示すことができた。
2. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜という特異な膜構造により、平均可視光透過率が 85%以上で、電気抵抗率が ITO 単層膜 ($2.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) や FTO 単層膜 ($4.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) よりも低い $1.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、あるいはイオン化ポテンシャルが ITO 単層膜 ($\sim 4.76 \text{ eV}$) や FTO 単層膜 ($\sim 4.64 \text{ eV}$) よりも深い 5.01 eV の TCO 膜形成に成功した。また、このイオン化ポテンシャルの深化は構造由来のため、酸化および還元熱処理に対しても安定であった。
3. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜におけるキャリア密度ならびにイオン化ポテンシャルは特異な FTO ナノ粒子依存性を有していた。
4. FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜におけるキャリア密度ならびにイオン化ポテンシャルは特異な FTO ナノ粒子依存性を発現している機構は、多数の IS が存在する場合の n-n ヘテロ接合に対する古典的な二重ショットキーエネルギーバンドモデルによって、半定量的に考察することができた。

以上の結果から本研究の目的は達成できたと考える。

6.2. 残された課題

FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜の定量的な解釈をさらに進めるためには、

- ① ナノ粒子単体の物性を評価
- ② 酸化物のヘテロ界面評価

などについて、定量性のある分析/解析、例えば、

- ①ナノ粒子内のキャリア密度測定
- ②イオン化ポテンシャルの深さ依存性測定

などを今後実施していかなければならない。

さらに、検討対象を ITO や FTO 以外の材料にまで広げることによって、構造由来の新しい物性を見出すことができる可能性も残されている。

6.3. 今後の展開

本研究の結果により得られた FTO ナノ粒子単層被覆 ITO 膜は、低い電気抵抗率を生かして、例えば、太陽電池用 TCO 電極として利用することにより、エネルギー変換効率向上が期待できる。また、高いイオン化ポテンシャルを生かして、有機 EL の p 型層窓用 TCO 電極として利用することにより、発光効率向上が期待できる。

本研究の結果は、FTO ナノ粒子と ITO 膜に限定されるものではなく、

- (1). ナノ粒子と膜が可視光に対して透明な n 型縮退半導体である
- (2). ナノ粒子のフェルミ準位が膜のフェルミ準位より高い
- (3). ナノ粒子と膜が接触すると界面準位が形成される
- (4). この界面準位数とナノ粒子中のキャリア数が同程度である

等の条件を満たしていれば良く、種々の材料に対して新規な膜構造により TCO 膜の特性を向上させることが可能である。

謝辞

本論文の執筆にあたり、全般に渡り懇篤な指導を頂いた主指導教員の奈良先端科学技術大学院大学・物質科学教育研究センター・橋爪弘雄教授に謹んで感謝の意を表し、深く御礼を申し上げます。

本論文の審査にあたり、グラッシーカーボン形成の可能性などについて有意義な指摘を頂いた副査の奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・藤木道也教授に謹んで感謝の意を表し、深く御礼を申し上げます。

本論文の審査にあたり、バンドモデルについて表面準位を考慮すべき等の本質的な指摘を頂いた副査の奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・塩寄忠教授に謹んで感謝の意を表し、深く御礼を申し上げます。

本論文の審査にあたり、XPS データの解釈などについて有意義な指摘を頂いた副査の奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・細糸信好助教授に謹んで感謝の意を表し、深く御礼を申し上げます。

本研究は株式会社豊田中央研究所で行われたものであり、本論文の執筆は、株式会社豊田中央研究所の自己啓発大学院通学制度を利用したものです。その間終始討論、協力頂き、種々の便宜を頂いた株式会社豊田中央研究所・工学博士・元廣友美室長に厚く感謝致します。

スプレー熱分解成膜法による ITO 膜の作製法について詳細に教授、討論頂いた東京工芸大学・工学部・澤田豊教授に厚く感謝致します。

Photon Factory の高分解能粉末回折装置による複合膜の精密な XRD 測定・解析をして頂いた名古屋工業大学・セラミックス基盤工学研究センター・井田隆助教授に深く感謝致します。

複合膜表面の電子状態について有意義な指摘を頂いた鹿児島大学・大学院理工学研究科・寺田教男教授に厚く感謝致します。

低エネルギーUV 光電子分光装置による膜のイオン化ポテンシャル測定に便宜を図って頂いた理研計器株式会社・工学博士・中島嘉之氏に深く御礼を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、FE-SEM 観察で助力を頂いた株式会社豊田中央研究所の門浦弘明氏、XPS 分析で助力を頂いた同研究所の高橋直子氏、半導体ヘテロ界面について議論頂いた同研究所の工学博士・伊藤忠氏に感謝致します。

最後に、株式会社豊田中央研究所の自己啓発大学院通学制度の利用について、理解を示していただいた、同研究所の杉本軍司取締役、斎藤卓取締役に深く感謝致します。

関連論文リスト

- 1) T. Fukano and T. Motohiro, "Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition", Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, 82 (2004) 567.
- 2) T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida and H. Hashizume, "Ionization potentials of transparent conductive indium tin oxide films covered with a single layer of fluorine-doped tin oxide nanoparticles grown by spray pyrolysis deposition", J. Appl. Phys., (in press).
- 3) T. Fukano, T. Motohiro and H. Hashizume, "Enhanced Carrier Densities in Indium Tin Oxide Films Covered with Fluorine-doped Tin Oxide Nanoparticles and Its Positive Effect on Properties of Transparent Electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., (to be submitted).