

ミスト CVD による Sn 系導電膜の作製とその特性

Fabrication and Characterization of Sn related conductive thin films by mist CVD

知能機械システム工学コース

川原村研究室 1225005 上田 真理子

1. 背景

薄型ディスプレイや太陽電池等に不可欠な透明導電性酸化物 (TCO: Transparent Conducting Oxides) は、可視光領域で透明 (可視光領域 380 nm~750 nm で透過率 80%以上) かつ低い抵抗率 ($1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を有する材料である^[1]。代表的な TCO 材料としては、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2) 等が報告されている。本研究では、TCO 材料の中でも酸化スズと酸化インジウムに着目し、研究を行った。

酸化スズは、熱的安定性および化学的耐久性を有し、資源も豊富であることから、太陽電池用の電極やガスセンサ用の材料として広く用いられており、また近年では、燃料電池の金属セパレータ材料としても注目されている。現在、酸化スズにフッ素 (F) を添加したフッ素添加酸化スズ (FTO: Fluorine doped Tin Oxide) では、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率が報告されているが、フッ素は反応性・毒性が極めて高く、他の物質と強く結びつくため、取り扱いの面から安全に注意をしなければならない。また、毒性の低いアンチモン (Sb) を添加したアンチモン添加酸化スズ (ATO: Antimony doped Tin Oxide) は、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率が報告されているが、この抵抗率は ITO と比較し 1 桁高く、さらなる低抵抗化が求められている。

また酸化インジウムは、スズを添加したスズ添加酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) が他の材料と比較し、低い抵抗率 ($2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を有するため、現在 TCO 材料の利用対象の中心となっている。しかし、この ITO の主金属である In はレアメタルであり、価格の高騰に陥ることが度々ある。最近では In のリサイクル手法も確立され、一時のピークと比較すると価格は低下傾向を示しているが、需要と供給は年々増加傾向を示しているため、今後も予断を許さない状況にある^[2]。

2. 目的

本論文では、ミスト CVD 法を用いて Sn 系透明導電膜の作製を行い、他の薄膜作製手段と比較して低コストかつ低抵抗化な薄膜作製を目指した。

まず資源豊富かつ熱安定性、化学的耐久性そして安全性を有する Sn 系 TCO 材料である酸化スズに着目し、課題となっている低抵抗化 ($1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) に挑戦した。また、薄膜作製技術の安全面・コスト面を考慮し、環境・人体に低負荷かつ安価なミスト化学気相成長 (ミスト CVD) 法を使用し、低毒性・低抵抗である Sb を添加させた ATO 薄膜を作製することで、信頼性の高い TCO 材料を目指した。

次に、価格の高騰が懸念される In を用いた酸化インジウム薄膜を大気圧下プロセスのミスト CVD 法を用いて作製した。他の薄膜作製手法と比較してコスト面で優位なミスト CVD 法を用いることで、低コストな ITO 薄膜の作製を目標とし、他の薄膜作製手法と同等かそれ以下の抵抗率 ($2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下) を目指した。

3. ミスト CVD について

ミスト CVD 法とは、原料を含んだ溶液を超音波で噴霧させ、生成したミストを、キャリアガスを用いて成膜部に送り、熱分解により基板上に成膜させる方法である^[3]。本研究ではファインチャネル反応炉、複数の噴霧器およびまぜまぜ器を用いる第3世代ミスト CVD 法を用いた。詳細を以下に示す。

3.1 ファインチャネル方式

本研究で用いたファインチャネル方式の模式図を図 1 に示す。ファインチャネル方式は、原料供給部と反応炉で構成され、反応炉内部は狭差二平板といわれる非常に狭い流路となっている。ミスト状原料溶液は整流部で整流された後、急激に狭くなった反応炉に導入されるため、流体の粘性、粘性に伴って発生する圧力勾配によってその運動エネルギーが減少し、流れに対して垂直な方向に流体が拡散する。またそのため、伝熱効率が向上し、炉内温度を設定温度に保つことができるため、反応炉内部の雰囲気均一に保つことができる。

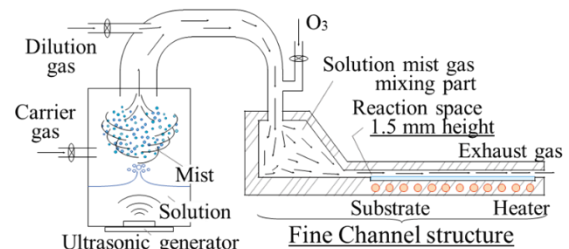


Fig.1 Fine Channel structure

3.2 まぜまぜ器

本研究で用いたまぜまぜ器の模式図を図 2 に示す。まぜまぜ器は異なる原料を溶解させた溶液をそれぞれ別の噴霧器に入れ、噴霧させたミストをミストの状態一旦混合させた後、反応炉へ搬送する手法である。一例として、反応溶液に支援剤を入れると、反応の進行により沈殿または発熱等の複合反応が発生してしまう為、別々に供給することで、それを避けることが可能となる。これは反応炉部分ではなく、原料をミスト化させる噴霧器の改良を行った形である。噴霧器各々から搬送するガスの流量割合を調整することで薄膜の組成制御が非常に容易になった。反応支援、ドーピング、組成制御に有効であり、混晶の場合であれば高品質な薄膜が作製可能である。

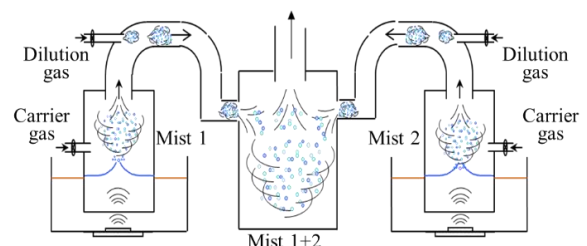


Fig. 2 Mazemazeki structure

4. 研究内容

本研究では、以下に示す項目に関して研究を行った。本稿では(1)-②および(2)-④の成果について報告する。その他の内容は卒業論文にて詳しく述べる。

- (1) ATO 薄膜の作製
- ① Sb ドープ濃度最適化
- ② 反応支援剤最適化
- ③ 成膜温度最適化
- (2) ITO 薄膜の作製
- ① H₂O 濃度最適化
- ② 溶媒最適化
- ③ オゾン支援
- ④ Sn ドープ濃度最適化

5. ATO 成膜条件

ATO の成膜を行うにあたって、ドーピング濃度や支援剤の供給量を変化させる際の操作性を考慮し、第3世代ミストCVD システムを利用した。また、出発原料に Sn²⁺および Sb³⁺を用いるが、形成膜は Sn⁴⁺および Sb⁵⁺となっているはずであり、酸化を促進させるための何らかの支援剤を必要とする。したがって、支援剤に H₂O、H₂O+HNO₃、H₂O+HNO₃+HCl の3種類を準備し、形成膜の特性がどのように変化するかについて調査した。Case1~4の実験条件を表1に示す。片方の噴霧器 (Ch. A) に Sn 原料とドーパ剤を混合させ、もう一方の噴霧器 (Ch. B) は支援剤のみを調合した。Sn 原料には塩化スズ (SnCl₂・2H₂O) を使用し、ドーパ剤には塩化アンチモン (SbCl₃)、溶媒にはメタノールを使用した。Sb ドープ濃度を最適化した結果より、Sb ドープ濃度 2.0 at%程度のとき最も低い抵抗率を示したため、SnCl₂・2H₂O の濃度を 0.05 mol/L、SbCl₃ の濃度を 0.0008 mol/L とした。成膜温度は 400℃、成膜時間は 5 分に固定し、石英基板上に成膜した。基板は成膜前に、アセトン、イソプロパノール、超純水の順に各 2 分間超音波洗浄を行った後、反応炉に設置し、2 分間オゾン洗浄を行い、基板表面の有機物を除去した。

Table.1 ATO Experimental conditions		
Ch. A		Ch. B
Case1	SnCl ₂ ・2H ₂ O+ SbCl ₃ + MeOH	Non support
Case2		H ₂ O
Case3		H ₂ O+HNO ₃
Case4		H ₂ O+HNO ₃ +HCl

5.1 実験結果・考察

成膜した ATO 薄膜の選択した支援剤による特性の変化を評価するため、膜厚測定、ホール測定による比較を行った。結果を図3に示す。目的膜は Sn⁴⁺で構成された SnO₂ を基体とするが、原料となる SnCl₂ は Sn²⁺であり、2 価から 4 価への酸化反応を起こす必要がある。また HNO₃ は N⁵⁺を有し、安定な N³⁺への変化において 8 個の e⁻が必要となる。実験結果よりこの HNO₃ を用いることで、Sn の酸化反応が引き起こされていることがわかり、同様に HCl、H₂O についても検討したところ、HCl は反応の支援および安定化、H₂O は酸化に必要なと考えられ、HNO₃、HCl、H₂O 全ての支援剤を用いることが高品質かつ低抵抗な ATO 薄膜を作製するために有効であることがわかった。これらの結果を踏まえ反応支援剤支援量などの最適化を行ったところ、HNO₃+HCl+H₂O のとき最も低い抵抗率を示し、6.5×10⁻⁴ Ω・cm が得られた。

次に結晶性評価のために、X 線回折 (XRD) 測定を行った。XRD 測定の結果を図4に示す。Case1 と比較して Case2 では、SnO₂(110)面などの配向性が増えているが、全ピークの半値幅は小さくなっており、結晶性の向上が確認できる。Case3 では、ルチル型の SnO₂(110)面、(200)面、(211)面のピークが確認できた。(200)面にて、それぞれの支援剤の中で最も高いピークが観察でき、また半値幅も狭く、結晶性の向上が確認された。

図3が確認でき、特に(200)面にて高くピークがでている。Case1 と比較すると、ピークが低いことが観察できるが、これは膜厚によるものと思われる。また Case4 では、Case3 と同様に、ルチル型の SnO₂(110)面、(200)面、(211)面のピークが確認できた。(200)面にて、それぞれの支援剤の中で最も高いピークが観察でき、また半値幅も狭く、結晶性の向上が確認された。

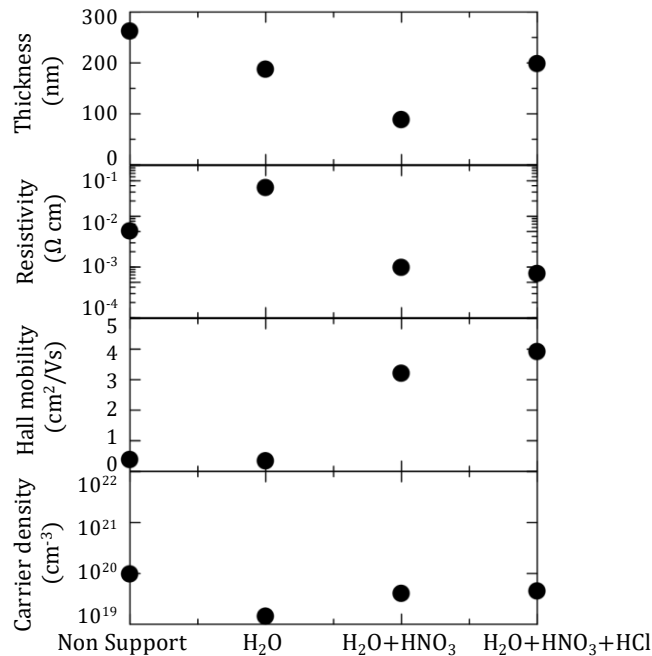


Fig. 3 Deposition rate and resistivity of ATO

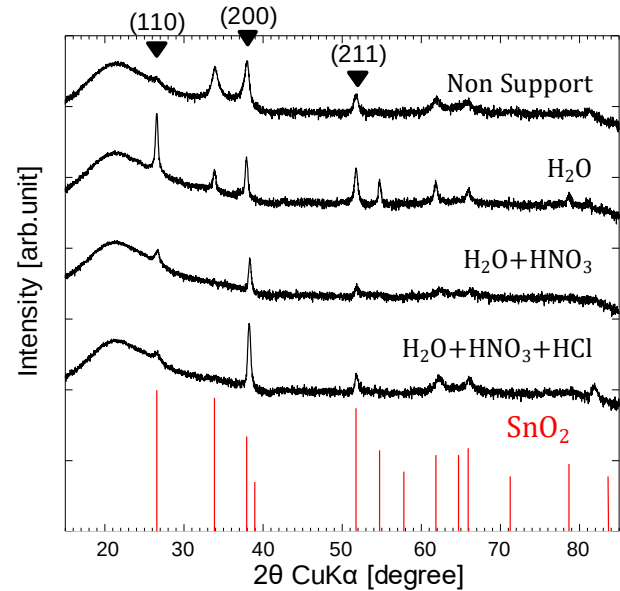


Fig. 4 XRD of ATO

6. ITO 成膜条件

ITO の成膜を行うにあたって、ドーピング濃度や支援剤の供給量を変化させる際の操作性を考慮し、第 3 世代ミスト CVD システムを利用した。表 2 に成膜条件を示す。片方の噴霧器 (Ch. A) に In 原料とドーパ剤を混合させ、もう一方の噴霧器 (Ch. B) は支援剤のみを配合した。In 原料には塩化インジウム III (InCl_3) を使用し、ドーパ剤には塩化スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、溶媒にはメタノールを使用した。このとき、Sn ドープ濃度を 0.0~8.0 at% に変化させるため、塩化スズの濃度は 0~0.0036 mol/L とした。また、支援剤には H_2O を使用し、0~100 vol% まで供給量を変化させた。水の濃度制御を行うために、搬送ガスと希釈ガスの流量制御を行った。濃度はそれぞれの噴霧器の霧化量が同一であると仮定した場合の設定流量から算出した。成膜温度は 400°C、成膜時間は 5 分に固定し、基板は石英基板を用いた。

Table.2 ITO Experimental conditions

	Ch. A	Ch. B
Solute	$\text{InCl}_3^{*1} : \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{*2}$	—
Solution concentration	0.045 : 0 mol/L (Sn : 0 at%)	—
	0.045 : 0.0009 mol/L (Sn : 2 at%)	
	0.045 : 0.0018 mol/L (Sn : 4 at%)	
	0.045 : 0.0027 mol/L (Sn : 6 at%)	
	0.045 : 0.0036 mol/L (Sn : 8 at%)	
Solvent	Methanol (100)	H_2O^{*3} (100)
Carrier gas	N_2 , 2.0 L/min	N_2 , 0.0~5.0 L/min
Dilution gas	N_2 , 3.0 L/min	N_2 , 0.0~5.0 L/min
Voltage	24 V	
Temperature	400 °C	
Growth time	5 min	
Substrate	Quartz ^{*4} , (30×30 mm, t=0.5mm)	

^{*1} Indium(III) chloride 99.999%, Sigma-Aldrich

^{*2} Tin(II) Chloride Dihydrate : 99.9%, Wako

^{*3} Deionized water

^{*4} Quartz : Ichikawa tokushu glass

6.1 実験結果・考察

成膜した ITO 薄膜の Sn ドープ濃度および H_2O 濃度変化による特性の変化を評価するため、膜厚測定、ホール測定による比較を行った。結果を図 5 に示す。 H_2O 濃度に着目すると、膜厚は 10 vol% で最も増加し、抵抗率は 20 vol% で最も減少した。また、ホール移動度は 10~20 vol% 付近にて増加し、キャリア密度は H_2O 濃度の増減に関わらずほぼ同様の結果となった。これは、 H_2O が酸化剤として ITO 薄膜の成膜を促進していることがわかり、最適値が存在することが確認できた。また、Sn ドープ濃度に着目すると、4.0 at% のとき最も低抵抗化を示し、 $1.233 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を得られた。この値は、ITO が TCO 材料として広く用いられる抵抗率の $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であり、ミスト CVD 法を用いた低コストな ITO 薄膜の作製を実現できたといえる。

次に、結晶性評価のために、X 線回折 (XRD) 測定を行った。最も低抵抗化を示した H_2O 濃度 20 vol% の Sn ドープ濃度ごとの XRD 測定の結果を図 6 に示す。それぞれ In_2O_3 のピークが確認でき、多結晶成長していることがわかる。また、最も低抵抗化した 4.0 at% のとき、他の濃度と比較して In_2O_3 (222) 面のピークの減少かつ (400) 面のピークの増加が確認できた。このことから、 In_2O_3 (400) 面へのピークが強いかつ (222) 面のピークが弱い膜ほど抵抗率が低い傾向があることがわかった。

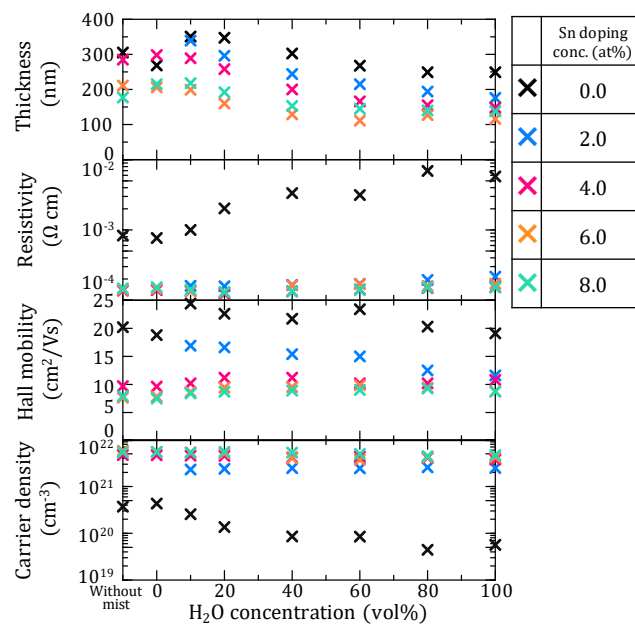


Fig. 5 Deposition rate and resistivity of ITO

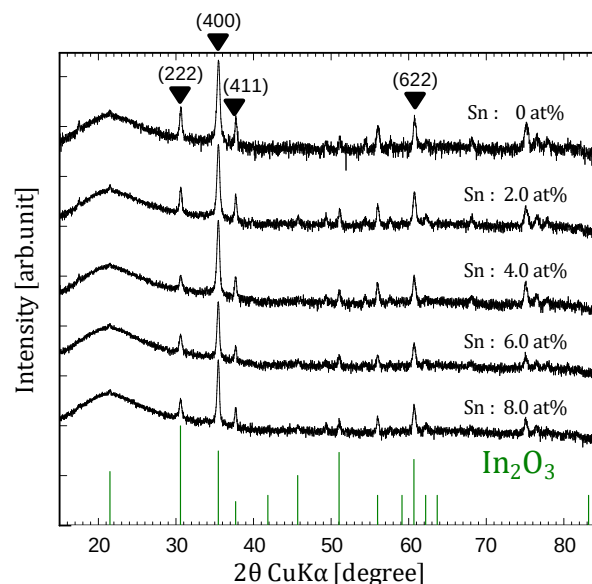


Fig. 6 XRD of ITO

7. 結言

本研究ではミスト CVD 法を用いて、様々な成膜条件の最適化を行い、ATO 薄膜の低抵抗化に挑戦した。支援剤最適化においては、 HCl と HNO_3 を使用したとき、現在まで発表されてきた抵抗率よりも低い $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られ、信頼性の高い低抵抗 Sn 系 TCO 材料を作製することを達成できた。

次に、ミスト CVD 法を用いて低コストな ITO 薄膜の作製を行い、抵抗率 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を目指した。Sn ドープ濃度および H_2O 濃度の最適化を行った結果、Sn ドープ濃度 4.0 at%、 H_2O 濃度 20 vol% のとき、 $1.233 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を得られ、低コストな ITO 薄膜を作製することが可能な成膜レシピを見出すことに成功した。

8. 参考文献

- [1] 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編“透明導電膜の技術”。
- [2] 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、鉱物資源マテリアルフロー、2013
- [3] T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University, Kyoto, 2008.