

研究助成報告書(中間・終了)

No.1

整理番号	H27-J-151	報告者氏名	西中 浩之
------	-----------	-------	-------

研究課題名

古くて新しい準安定相 rh-ITO 膜のエピタキシャル成長とその物性解明

<代表研究者> 機関名：京都工芸繊維大学 職名：助教 氏名：西中浩之

<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、古くから液晶ディスプレイや太陽電池などに利用されている ITO (インジウム錫酸化物) の準安定相である菱面体晶構造の rh-ITO 膜のエピタキシャル成長技術とその物性解明を進めている。この準安定相の rh-ITO 膜は合成に高温・高圧が必要なため、薄膜での形成例が今までなかつた。その rh-ITO 膜をミスト CVD 法とエピタキシャル成長技術によって形成することを検討した。

この菱面体晶構造の rh-ITO は、サファイア基板と同じ結晶構造を持つ。つまり、rh-ITO 膜をサファイア基板上にエピタキシャル成長することが可能となれば、各種面方位のサファイア基板に rh-ITO を形成することで、異なる面方位の rh-ITO の評価を行うことができる。そこで、まずは各種面方位のサファイア基板上への rh-ITO のエピタキシャル成長の検討を行った。また成長では、サファイア基板と rh-ITO 膜は、大きな格子不整合があるために、その格子不整合を緩和するために、同じ結晶構造の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜をバッファ層として用いた。ミスト CVD 法とバッファ層、c, a, m, r 面のサファイア基板を結晶成長に用いることで、c, a, m, r 面の rh-ITO 膜の成長に成功した。またこれらの面内の配向関係を評価し、全ての面方位基板で rh-ITO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /サファイア基板で配向関係が一致していた。これらの結果より、サファイア基板上に rh-ITO 膜のエピタキシャル成長に成功したことが示された。菱面体晶の不純物を添加していない In_2O_3 を含め、c 面以外の面方位での rh-ITO のエピタキシャル成長はこれが初めての報告である。

また、これらの得られた薄膜の物性解明を進めている。得られたエピタキシャル薄膜の不純物の添加無しと、添加有りの光学物性を評価したところ、一般的に用いられているビックスバイト構造の ITO (bcc-ITO) と同様に可視光領域で透明であることが確認された。また、不純物を添加することで、キャリア密度の増大によりバンド端が短波長側にシフトするバースタインモスシフトが観察されている。また、そのバースタインモスシフトが成長面により異なることが分かった。これは成長面により有効質量が異なることが示唆される。長波長領域では、キャリア密度の増大によるプラズマ振動反射が観察された。また不純物添加によりキャリア密度は 10^{19}cm^{-3} から $5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ まで増加した。

これらは bcc-ITO を同様の結果であり、rh-ITO も bcc-ITO とほぼ同じような物性を有しているといえる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

[口頭]

・西中浩之, 吉本昌広

"古くて新しい準安定相のエピタキシャル成長", 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会
平成 27 年度第 2 回研究会, ⑦, 京都, 2016 年 11 月. **平成 27 年度講演奨励賞受賞.**

・西中浩之, 吉本昌広

"ミスト CVD 法による菱面体晶 ITO のヘテロエピタキシャル成長", 第 63 回応用物理学会春季学
術講演会, 20a-S222-11, 東京, 2016 年 3 月.

[ポスター]

・H. Nishinaka, and M. Yoshimoto

"Metastable rh-ITO on various sapphire substrates with $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ buffer layers", 1st.
International Workshop on Gallium Oxide and Rerated Materials, E42, Kyoto, Japan,
November 2016.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の目的

ITO（インジウム酸化錫）は、その透明でかつ電気を流すといった特徴から、半導体材料の中ではシリコンを除いて、最も利用されている材料と言っても過言でないほどに数多く利用されている。そのため、材料としての ITO はすでに成熟された研究分野とみなされており、研究が下火になっている「古い材料」でもある。その ITO の結晶構造としては、ビックスバイト構造(bcc-ITO)、菱面体晶構造(rh-ITO)、非晶質が知られているが、ITO の電子材料への利用は、ビックスバイト構造と非晶質が全てであり、菱面体晶構造は利用されていない。その理由としては、準安定相である菱面体晶構造が、高圧・高温が必要なためである。そのため、高圧・高温雰囲気下での合成が可能な微粒子での形成例はあるものの、薄膜での形成例はない。微粒子ではその透明導電膜としての真の物性の評価を行うことは困難であり、薄膜での形成が必須である。

一方でこの菱面体晶構造の ITO は、青色 LED の窒化ガリウムとほぼ格子整合するといった特徴を持つ。つまり、この rh-ITO は、透明でかつ高い導電性を有しながらも窒化ガリウムと格子整合するため、窒化ガリウムのテンプレート層として利用することができれば、青色 LED の更なる高効率化が可能になり、省エネ材料である青色 LED のより省エネルギー化に貢献する材料になりうると考えている。

現行の青色 LED は、基板上の n 型窒化ガリウムを導電層として利用しているが、十分なキャリア密度を得ることができないため、電流集中などによる特性劣化が引き起こされる。一方で rh-ITO は、高いキャリア密度を有し、かつ可視の発光波長に対して透明であることから、テンプレート層として利用することで電流集中などの特性劣化を抑制できる可能性がある。

このように ITO は「古い材料」とみなされてきたが、rh-ITO は未知の材料であり、さらに大きな可能性を有する「新しい材料」と考えている。本研究では、この rh-ITO のエピタキシャル成長技術の確立とその物性解明を行うことを目的とする。

また、この rh-ITO の透明導電性を利用した応用に向けて、GaN 以外の材料として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に注目した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は材料が豊富にある鉄の酸化物で、バンドギャップが 2.2 eV である材料であり、可視光の多くを吸収することが可能であることから、太陽電池や光触媒などへの応用が期待されている。しかしながら、この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は電子・正孔対の励起寿命が短いことから、良好な太陽電池特性を得ることが難しい。そこで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の異方的な電気伝導性を利用して、高い太陽電池効率を得ている報告がある。その報告では、透明導電膜である SnO_2 の(101)面上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の(11-20)面をエピタキシャル成長させている。このエピタキシャル成長は、透明導電膜である SnO_2 の(101)と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の(11-20)面が運よく格子マッチングしたために、成長が可能となっている。しかしながら例えれば他の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶面の成長を透明導電膜上に実現することは容易ではない。そこで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同じ結晶構造を有する rh-ITO の透明導電膜を利用してことで、様々な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶面のエピタキシャル成長が可能ではないかと考え、様々な rh-ITO 結晶面上に結晶面を制御した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶成長を行うことをもう一つの研究目的とする。

2. 研究の経過

rh-ITO は菱面体構造であり、単結晶エピタキシャル成長で良く用いられているサファイア基板と同じ結晶構造である。その rh-ITO と同じ結晶構造であるサファイア基板を用いて、そのエピタキシャル成長技術について研究を行った。サファイア基板は、c 面(0001), a 面(11-20), m 面(10-10), r 面(10-12)の面方位の基板を利用することができる。そこで、これらの基板を用いて、rh-ITO の面方位制御についての検討を行い、c 面, a 面, m 面, r 面の面方位に成長した rh-ITO のエピタキシャル成長に成功した（結晶構造、各面については図 1）。従来は、不純物（錫）を添加していない In_2O_3 で c 面にのみ菱面体晶構造のエピタキシャル成長の報告がある。本研究で初めて、c 面, a 面, m 面, 及び r 面の不純物を添加した rh-ITO のエピタキシャル成長に成功した。また、不純物添加により、高い導電性を有する rh-ITO 膜の形成に成功し、その物性解明を続けている。

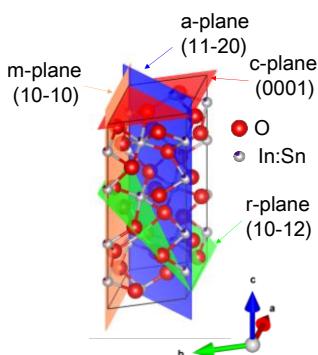


図1. rh-ITO の結晶構造とc, a, m, r面

3. 研究の結果と考察

3.1. ミスト CVD 法による rh-ITO 膜のエピタキシャル成長

本研究では、ミスト CVD 法（図2）という手法を用いて、rh-ITO 膜のエピタキシャル成長を行った。rh-ITO とサファイア基板は同じ菱面体晶構造であるものの、格子不整合が大きいため、そのままでは rh-ITO 膜を得ることができない。そこで、同じ結晶構造である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をバッファ層として挿入することで、各種サファイア基板上への rh-ITO 膜の結晶成長を試みた。

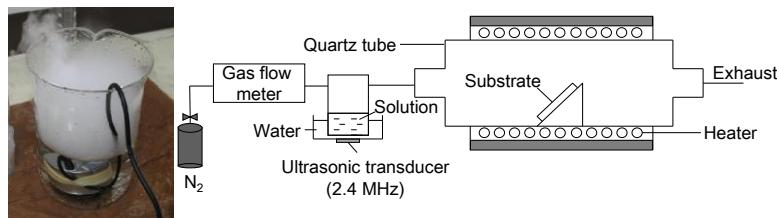
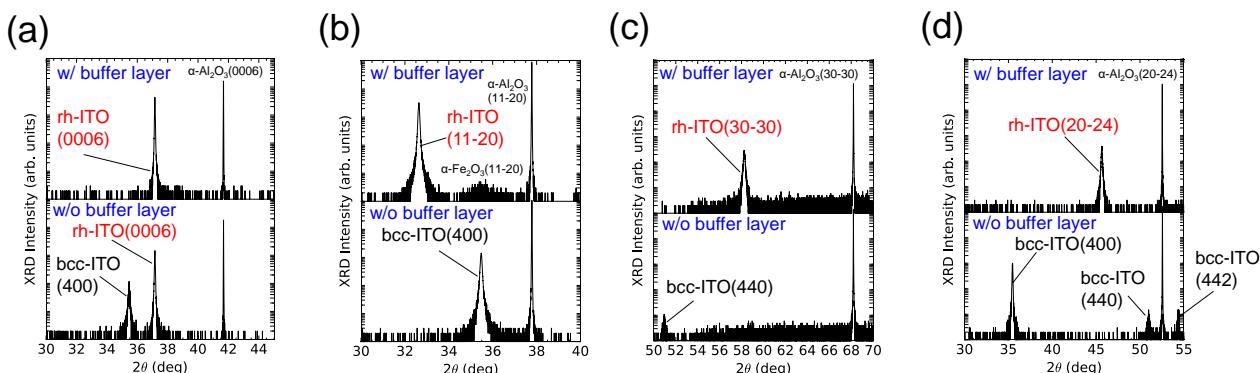


図2. ミスト CVD 装置とミスト

図3は、バッファ層の有無による ITO 膜の XRD の $2\theta\text{-}\omega$ の結果である。図のように、バッファ層を用いたものでは、全ての基板上で、サファイア基板と同じ面指数の rh-ITO のピークが観察された。このように、サファイア基板の面方位と、バッファ層を用いることで、異なる面方位の rh-ITO 膜の形成に成功した。また、バッファ層を用いない時には、全ての面でビックスバイト構造由来の bcc-ITO 膜のピークが観察された。また特徴的な結果として、c 面サファイア上では、バッファ層を用いていない時にも bcc-ITO とともに、rh-ITO 由来のピークが観察されている。一般に rh-ITO 膜の形成には高圧条件が必要であるといわれている。本手法で用いているミスト CVD 法は、ITO の前駆体を水に溶解させたものを成膜原料として利用している。成膜工程では、水溶液のミストが加熱された基板上に供給され、その場で急激に蒸発が起こり、気化することで結晶成長している。その急激な水の蒸発により擬似的な酸化源の高圧状態が得られたため、このような rh-ITO 膜の形成が可能になったと考えている。

図3. XRD $2\theta\text{-}\omega$ (a) c面, (b)a面, (c)m面, (d)r面

また、これらのrh-ITO膜の面内の配向性、回転ドメインの有無を調査するために、極点測定を行った。それらの結果を図4に示す。c面サファイア上では、rh-ITOの{10-14}面の3回対称のスポットが観察された(図4(a))。それぞれのピークは、c面サファイアの{10-14}面のスポット位置の角度と一致していた(図4(b))。また、a面サファイア、r面サファイア、m面サファイアでも同様に、rh-ITO由来のスポット位置とサファイアのスポット位置の角度が一致していた(図4(c)~(h))。これにより、全てのrh-ITOはサファイア上に同じ菱面体on菱面体の関係でエピタキシャル成長していることが示された。また、全てのrh-ITO膜で回転ドメイン由来のピークは観察されず、ドメインの有しないエピタキシャル膜が形成されていることが分かった。

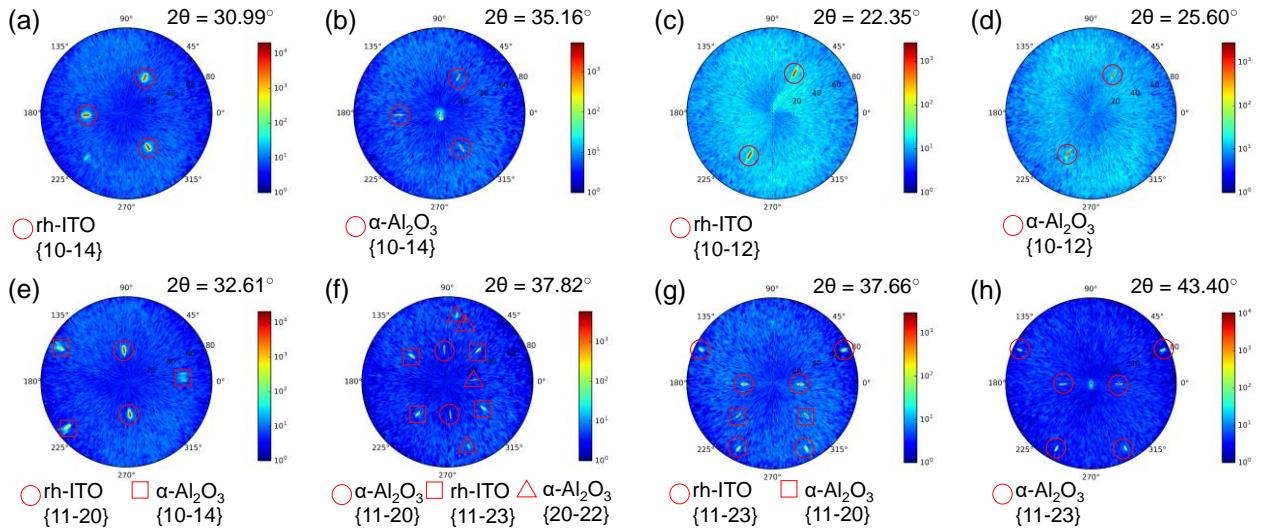


図4. XRD 極点測定 (a),(b)c面, (c),(d)a面, (e),(f)m面, (g),(h)r面

3.2. rh-ITO膜の電気的特性

現在までに、rh-ITO膜(rh-In₂O₃)に不純物であるSnを添加した報告例はない。本研究では、各種成長面に対して、不純物であるSn原料を原料溶液に添加し、成膜を行った。この時の原料中のSn濃度は、Inに対して5at.%となるようにした。表1にその電気的特性評価の結果を示す。表1からわかるように、不純物を添加することでキャリア密度はおよそ $2\times10^{19}\text{ cm}^{-3}$ から $3.8\sim5.1\times10^{20}\text{ cm}^{-3}$ まで増加した。このように不純物を添加することで、rh-ITO膜の導電性の向上に成功した。また、成長面によって、キャリア密度に若干の差異はあるものの、全ての面でキャリア密度の増大に成功している。ミストCVDでは、原料中のSnの濃度を変えるだけで、膜中のSn濃度を変化させることができる。そのため、キャリア密度についても同様に制御することができる。この特徴を活かすことで、Sn濃度を変更して、各種配向面でのキャリア密度や移動度について詳細に評価をすれば、このrh-ITOの電気的特性の物性解明につながると考えている。

表1. rh-ITO膜の電気的特性、光学的特性評価結果

Substrate	with/without doping	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)	Resistivity (Ωcm)	Optical Bandgap (eV)	Shift of bandgaps ΔE_g^{BM} (eV)
c-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	without	2.06×10^{19}	106.3	2.86×10^{-3}	3.75	-
c-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	with	4.43×10^{20}	55.3	2.55×10^{-4}	3.92	0.17
a-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	without	2.34×10^{19}	81.6	3.27×10^{-3}	3.66	-
a-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	with	4.30×10^{20}	59.8	2.43×10^{-4}	4.00	0.34
m-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	without	2.23×10^{19}	107.3	2.62×10^{-3}	3.62	-
m-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	with	5.07×10^{20}	43.2	2.87×10^{-4}	3.85	0.23
r-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	without	1.82×10^{19}	87.8	3.92×10^{-3}	3.71	-
r-plane $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	with	3.81×10^{20}	51.2	3.21×10^{-4}	3.89	0.18

3.3. rh-ITO 膜の光学特性

図5にrh-ITOの透過率・反射率測定の結果を示す。図のように、全てのrh-ITOが可視光領域で高い透明性を有していることが分かる。また、Snと添加したものについては、赤外領域で透過率が減少し、反射率が増大している。これは、キャリア密度の増大によるプラズマ振動反射によるものである。また、吸収端付近を観察すると、不純物を添加したものが添加無しに比べ、若干短波長側にシフトしている。このシフトを詳細に検討するため、 $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu$ を用いて、光学的バンドギャップを導出した(図6)。すべてのサンプルで不純物添加をすることで、バンドギャップが明瞭に大きくなっていることが分かる。これらのバンドギャップを表1にまとめている。バンドギャップは面によって、3.6~3.75 eVまで異なることが分かった。これは光学バンドギャップが面方位に対して異方性を有することが示唆される。また、不純物によるバンドギャップのシフトは、キャリア密度の増大によるバースタインモスシフトであると考えられる。これらのバースタインモスシフト量も面方位に対して、異なることが分かった。バースタインモスシフトの増加量(ΔE_g^{BM})は下記式で表される。

$$\Delta E_g^{BM} = E_g^0 - E_{g0} = \frac{\hbar}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3}$$

E_g^0 は光学バンドギャップ、 E_{g0} は縮退していない場合のバンドギャップ、 n_e はキャリア密度を表す。 m_{vc}^* は換算された有効質量で、価電子帯と伝導帯における電子の有効質量から導かれる。ここで n_e はほぼ同じ値であることを考慮すると、面方位によるこのバースタインモスシフトの増加量の違いは、電子の有効質量の違いによるものと想定される。つまり、rh-ITOは面方位により電子の有効質量が違うことが示唆される。ミストCVD法では、膜中のSnの添加量は溶液に添加するSn原料の量によって制御することができる。本研究では、Snの添加量は一定で検討を行ったが、今後 Sn の量を詳細に変更することで、これらのバンドギャップの変化を調査する。

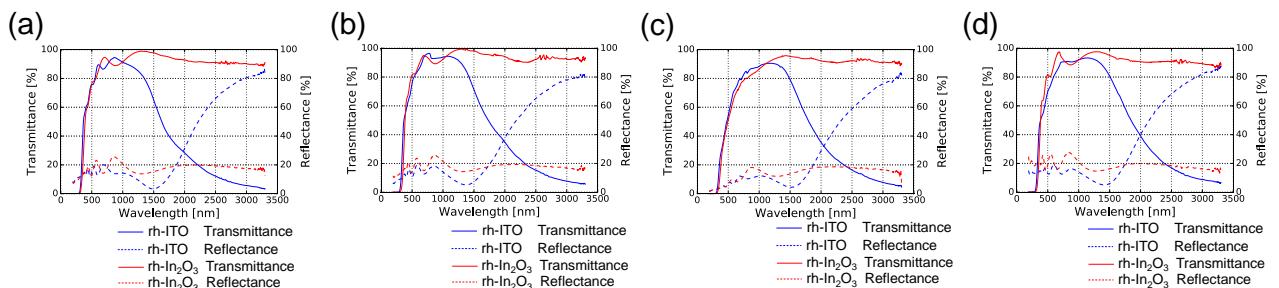


図5. 透過率と反射率 (a)c面, (b)a面, (c)m面, (d)r面

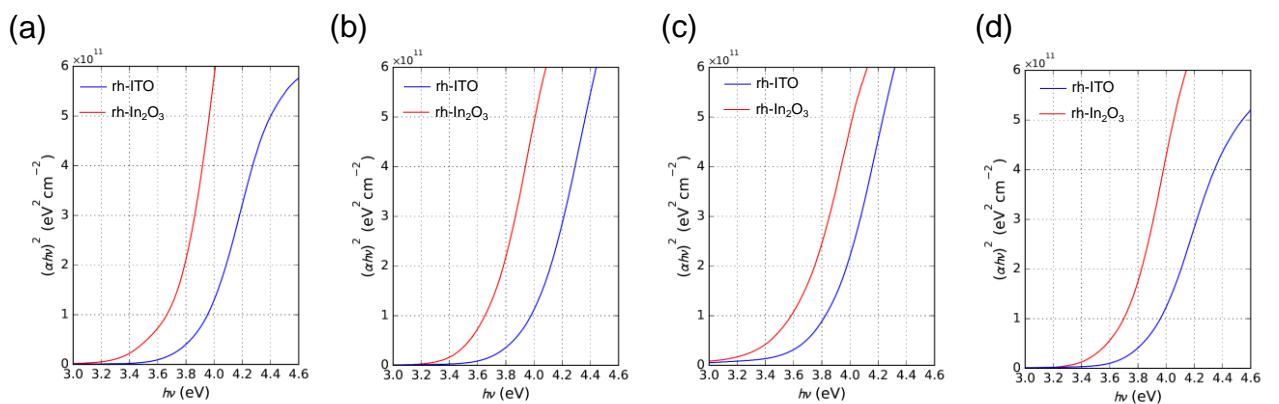


図6. 光学バンドギャップの算出 (a)c面, (b)a面, (c)m面, (d)r面

3.4. rh-ITO 上の α -Fe₂O₃結晶成長技術

透明導電膜上に異なる結晶面を有する α -Fe₂O₃を形成するために、c, a, m, r 面サファイア上に成長した rh-ITO 薄膜上に α -Fe₂O₃薄膜の成長を行った。図 7 は成長した積層膜の結晶構造解析 ($2\theta/\omega$ 測定) の結果である。 $2\theta/\omega$ の結果より、各種 rh-ITO 薄膜上に同じ結晶面の α -Fe₂O₃薄膜が成長している。さらに、これらの面内の配向性を調べるために、XRD の ϕ 測定を行った (図 8)。これらの結果すべてで、サファイア基板、rh-ITO、 α -Fe₂O₃の面内の配向関係が一致していた。これらの結果より、 α -Fe₂O₃/rh-ITO の積層膜がサファイア基板上にエピタキシャルに成長していることが示された。この結果は従来の SnO₂ 透明導電膜を利用していた際には成すことができなかつた結果であり、 α -Fe₂O₃の太陽電池の詳細な解析につながる結果であると言える。

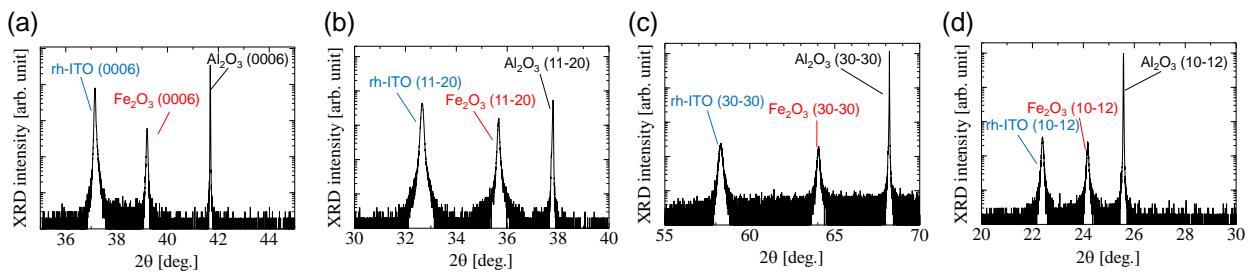


図 7. α -Fe₂O₃/rh-ITO/ α -Al₂O₃ の 2θ - ω (a) c 面, (b)a 面, (c)m 面, (d)r 面

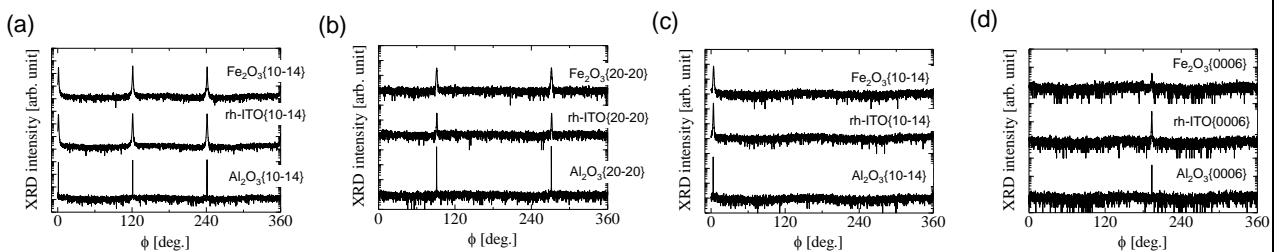


図 8. α -Fe₂O₃/rh-ITO/ α -Al₂O₃ の ϕ スキャンの結果 (a) c 面, (b)a 面, (c)m 面, (d)r 面