

研究課題名 塗布光分解法によるエピタキシャル透明導電膜の低温成長と
その機構解明
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 土屋 哲男

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

金属酸化物は、超伝導性、強誘電性、磁性、磁気抵抗、光機能、電気伝導性などの多種多様な優れた機能を有するので、その薄膜化によりデバイス応用が期待されている。種々ある製膜法の中で、塗布熱分解法は、簡便で大面積化や金属組成比を厳密に制御できる特徴があり、金属酸化物膜を作製する手法として期待されている。しかしながら、酸化物の生成、結晶化、酸素ノンストイキオメトリー制御には、通常、500? 700 の熱平衡反応を用いるのでエレクトロデバイスのための積層構造を作製する際、金属の相互拡散反応により不純物相が生成し特性を低下させる問題がある。我々はこのような問題を解決するために、原料となる金属有機化合物が紫外領域に高い光学吸収があることに着目し、紫外線を発振するエキシマレーザーを金属有機塗布膜に照射して酸化物を作製する塗布光分解法の開発を行ってきた。エキシマレーザーは、例えば ArF の場合、1 光子あたり6.4eV のエネルギーを数 ns 間だけ照射できるので、基板に対する熱的影響は少ない。また、マスクパターンを通してレーザーを照射することにより、照射部のみ溶媒に不溶性酸化物が生成するので、未反応部を溶媒により除去するだけでパターニングが可能となる。これまでに、TiO₂、In₂O₃、SnO₂ や PbTiO₃ 等の多結晶膜が光分解法により直接的あるいは多段階照射により生成することを見だしてきた。しかしながら本法を用いた制御因子や多結晶膜成長機構は明らかにされていない。また、金属酸化物の諸物性は結晶方位異方性が多く存在するので、膜の配向制御が重要な課題となってきた。従って、本研究では、透明導電体として知られているIn₂O₃膜およびSnO₂膜について塗布光分解法により多結晶およびエピタキシャル膜の作製を検討するとともに、それらの生成機構解明を行うことを目的とした。

研究計画の概要

金属有機酸化物の選択(吸収や分散状態の制御)とレーザー照射条件(照射エネルギー、照射繰り返し数、照射回数)、基板温度の効果を検討する。

原料の金属有機酸化物の吸収係数は波長により異なるので、193nm レーザー光照射のほか、248nm や 308nm のレーザー光照射及び2波長照射により分解反応や結晶成長速度の制御を検討する。金属酸化物の酸素不定比性は諸物性に大きく影響するので、レーザーアニールによる酸素不定比性の制御法を確立する。得られた膜の結晶性、配向性、純度、モフォロジー、電気特性を評価し、製膜条件へのフィードバックによる性能向上を目指す。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費					
	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度	合計
1. 金属有機化合物のレーザー光分解に関する研究						
(1)In系	← 2.3	← 2.2	→			4.5
(2)Sn系	← 2.3	← 2.2	→			2.3
2. In ₂ O ₃ および SnO ₂ エピタキシャル膜の作製						
(1)In ₂ O ₃	← 15.5	← 11.5	← 7			34
(2)SnO ₂	← 14	← 4	← 2			20
(3)成長機構		← 4	← 4			8
3. エピタキシャル膜の評価 結晶性および特性評価						
(1)In ₂ O ₃	← 1.5	← 1.5	← 4.5			7.5
(2)SnO ₂	← 1.5	← 1.5	← 1			4
(3)その他応用			← 2			2
4. 酸素不定比性の制御			← 0.5			0.5
			← 1.0			1
所要経費(合計) (間接経費を含む)	19.3	15.2	11.5			46.0

.研究成果の概要

研究成果の概要

塗布光分解法を用いて各種基板上に In_2O_3 膜の作製を行った。石英基板、 $\text{MgO}(001)$ 、 $\text{STO}(001)$ 単結晶基板を用いた場合、いずれも多結晶膜が生成し、その膜の結晶性は基板に依存した。一方、 $\text{YSZ}(001)$ 単結晶基板を用いた場合、 In_2O_3 膜は、 (001) 結晶軸方向に配向することが明らかになった。また、極点図形測定より面内配向が確認され、基板加熱なしにエキシマレーザー照射するだけでエピタキシャル In_2O_3 膜の作製に成功した。特に、結晶成長に与える基板効果については、基板の光吸収、エキシマレーザー照射による基板の温度上昇を測定するとともに各種酸化物基板にレーザー光が照射された場合の温度上昇を計算により求め、塗布光分解法による多結晶膜、及びエピタキシャル膜成長機構について考察し次のような結論を得た。塗布光分解法による In_2O_3 膜の生成反応は、レーザー照射により、まず有機金属化合物が分解と同時にアモルファス In_2O_3 膜が生成する。光学吸収がないアモルファス基板を用いた場合は、アモルファス In_2O_3 膜の光熱反応により多結晶膜が生成するのに対して、光吸収がある場合は、アモルファス In_2O_3 膜と基板の吸収により多結晶膜が成長するので結晶性が向上する。膜と格子ミスマッチが良くかつ光吸収がある単結晶基板を用いた場合は、アモルファス In_2O_3 膜と基板の吸収により界面から配向膜が成長する。従って、照射レーザーの波長に対し高い光学吸収を示す基板または、バッファー層が多結晶、配向膜の作製に有効であることを明らかにした。

また、塗布光分解法による結晶成長制御因子を明らかにするため、金属有機化合物（スズアセチルアセトナート）の光分解反応および結晶化反応をレーザー波長や照射繰り返し数、ショット数、基板効果を調べ、塗布光分解法による結晶成長制御因子について明らかにした。

波及効果、発展方向、改善点等

塗布光分解法により In_2O_3 膜の作製を試み、基板加熱を用いずにレーザー照射のみで多結晶及びエピタキシャル In_2O_3 膜の作製を可能にした。また、 SnO_2 膜の作製を試み、基板加熱を用いずにレーザー照射のみで高結晶性の配向多結晶 SnO_2 膜の作製を可能にした。いずれも従来法では少なくとも600 以上の高温加熱を要するのに対し、本法では基板加熱を用いないのでシリコン基板等をはじめとした500 以上の高温熱処理に耐えられない基板を含むデバイスへの応用が期待できる。酸化インジウムは、光学デバイスや、強誘電体デバイスの電極として検討されており、いずれの特性は、多結晶膜よりもエピタキシャル膜が優れているので、今後それらのデバイス作製の低コスト化につながる可能性がある。また、 SnO_2 膜は、従来化学的に安定であるので耐久性に優れているが、一方においてパターニングによる微細加工が極めて困難な問題があった。本法では、マスクを用いて照射することで照射部に結晶化した膜が得られるので、 SnO_2 膜の使用範囲を大きく広げることができる。さらにレーザーの特長を生かせば、光学ミラーを用いてレーザーを拡張して照射した場合は大面積膜、逆に集光することにより微細部のみに作製可能である。前者の応用としては、シリコン太陽電池への応用があり、後者を応用すると、例えば組成の異なる膜を交互に積層あるいは並べた膜の作製が可能となるので新機能を有する膜を見出す可能性もある。また、成長機構に関する成果は、本手法における薄膜作製の制御因子を明らかにしたもので、他の酸化物膜作製の手がかりになる。しかしながら、現在考えている機構で必ずしもすべてが説明できるわけではないので、問題点の改善に向けて更なる研究が必要である。以上述べてきたように本法の応用性は極めて広い手法であるが、まだ研究の初期段階であるので特性等更なる研究が必要である。今後ポストドクター等研究員を増員し研究を加速させる予定である。

.研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	0件	2件	3件	5件
国際	1件	0件	3件	4件
合計	1件	2件	6件	9件

(2) 特許等出願件数

合計 0件 (うち国内0件、国外0件)

(3) 受賞等

1件 (うち国内1件、国外0件)

1. 「レーザー学会第23回年次大会優秀論文発表賞」

(4) 主な原著論文による発表の内訳

国内誌 (国内英文誌を含む)

なし

国外誌

1. T. Tsuchiya, H. Niino, A. Yabe, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai and S. Mizuta :
「Characterization of tin-doped indium oxide films prepared by coating photolysis process」, Applied surface Science, 97-198(2002), 512-515.

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Applied surface Science	1.088

塗布光分解法によるエピタキシャル透明導電膜の低温成長とその機構解明

シリコンデバイスに金属氧化物膜を組み込むには、**低温製膜法、パターニング技術**の確立が必要、不可欠

