

# 透明導電膜の熱物性研究と 薄膜データベースの開発

○岡伸人<sup>1</sup>, 山下雄一郎<sup>2</sup>, 八木貴志<sup>2</sup>, 竹歳尚之<sup>2</sup>, 馬場哲也<sup>2</sup>,  
佐藤泰史<sup>1</sup>, 重里有三<sup>1</sup>

- 1) 青山学院大学大学院 理工学研究科
- 2) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門

- もくじ
- ▶ 透明導電膜
- ▶ 成膜方法
- ▶ 熱物性測定
- ▶ 熱物性値
- ▶ 薄膜データベース
- ▶ まとめ

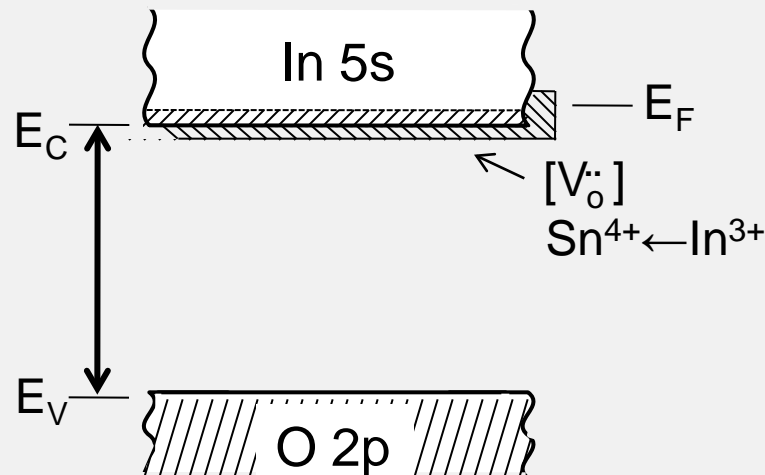
# 透明導電膜



# 透明導電膜について

透明	電気を流す
可視光より 大きい バンドギャップ	キャリアの生成 ◆酸素空孔 ◆不純物ドーピング

《Snをドーパントとして添加した $\text{In}_2\text{O}_3$ 》



# 透明導電膜材料 (ITO, IZO, AZO)

現在はITOやIZO ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ )などの  
 $\text{In}_2\text{O}_3$ 系が主流

- ➡ Inは枯渇資源であり、価格が不安定
- ➡ In化合物の人体への毒性\*

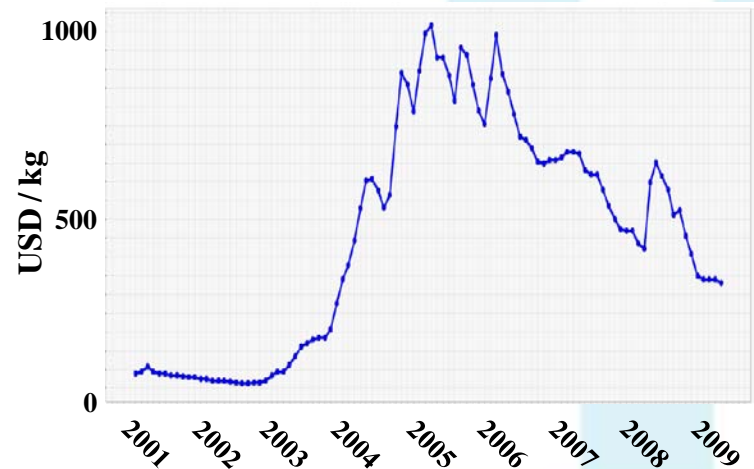
## ● AZO (Al doped ZnO)の構造と物性

✓ ZnO: ウルツ鉱型構造

✓ ZnOバンドギャップ: 3.3eV (可視光透過)

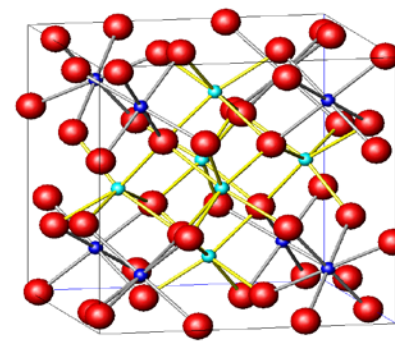
✓  $\text{Zn}^{2+}$ サイトに $\text{Al}^{3+}$ を置換することでキャリア電子を1つ生成

✓ 3~4 at.%の $\text{Al}^{3+}$ をドーブしたAZOでは、高い可視光透過率と電気伝導性を持つ縮退半導体となる。

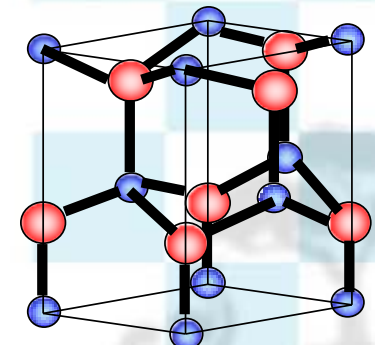


Inの市場価格推移

<http://www.irrsg.com/node/53>



$\text{In}_2\text{O}_3$ : ビックスバイト構造



ZnO: ウルツ鉱型構造

# 透明導電膜材料 (ATO, TTO, NTO)

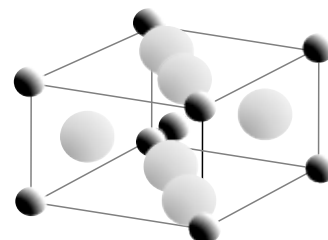
実用例

アモルファスSi太陽電池

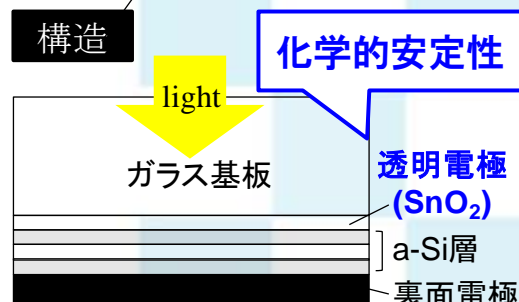


## ● ATO (Sb-doped SnO<sub>2</sub>)、TTO (Ta-doped SnO<sub>2</sub>)の構造と物性

- ✓ SnO<sub>2</sub>: ルチル型構造
- ✓ SnO<sub>2</sub>バンドギャップ: 3.6 eV\* (可視光透過)
- ✓ Sn<sup>4+</sup>サイトにSb<sup>5+</sup>もしくはTa<sup>5+</sup>を置換することでキャリア電子を1つ生成



SnO<sub>2</sub>: ルチル構造



## ● NTO (Nb-doped TiO<sub>2</sub>)の構造と物性

- ✓ TiO<sub>2</sub>: アナターゼ型構造に注目
- ✓ TiO<sub>2</sub>バンドギャップ: 3.2 eV (可視光透過)
- ✓ Ti<sup>4+</sup>サイトにNb<sup>5+</sup>を置換することでキャリア電子を1つ生成
- ✓ 高い屈折率, 高い赤外透過率
- ✓ ドーパントの高い活性化率

ルチル型	アナターゼ型	ブルッカイト型
最安定相 正方晶系	準安定相 正方晶系	準安定相 斜方晶系
2稜共有構造 バンドギャップ: 3.0 eV 有効質量: 20 m <sub>0</sub>	4稜共有構造 バンドギャップ: 3.2 eV 有効質量: 約1 m <sub>0</sub>	3稜共有構造 バンドギャップ: 3.2 eV

\* F. J. Arlinghaus, J. Phys. Chem. Solids 35 (1947) 931.

# デバイスにおける熱の問題

Sugiyamaらによる、有機ELデバイス駆動時の有機層温度測定\*

測定に用いられた素子

LiF (0.5 nm) – Al (150 nm)
Alq <sub>3</sub> (50 nm)
BCP (30 nm)
NPD (50 nm)
CuPc (10 nm)
ITO (100 nm)
Glass (0.7 mm)

サイズ: 12 × 40 mm<sup>2</sup>

電流密度と温度上昇

電流密度 (mA / cm <sup>2</sup> )	NPD層の温度上昇 (°C)
0	25
100	58

温度が上昇する事により生じる問題

有機ELデバイス駆動時の環境温度が高いほど、EL強度の減少が速くなる\*\*。

👉 発熱に対する信頼性を正しく評価するために、熱設計が求められ、**各層の定量的な熱物性値が不可欠。**



透明電極として用いられる  
透明導電膜の熱物性値、測定方法が必要

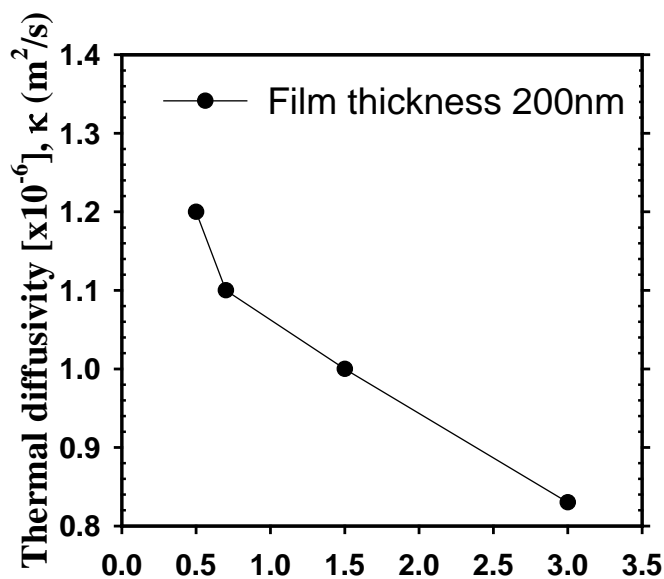
\* T. Sugiyama et al, Jpn. Chem.Phys.Lett. 47 (2008) 3537.

\*\* M. Ishii et al, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3430.

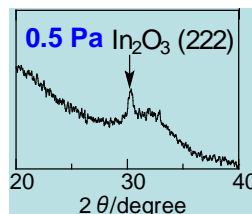
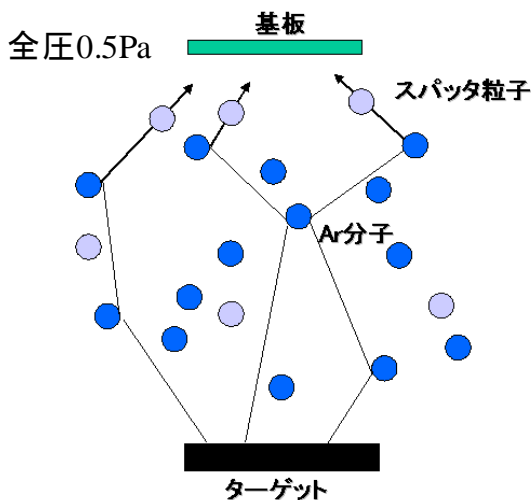
# *Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO)薄膜の熱物性*

## *-結晶性と熱物性の相関-*

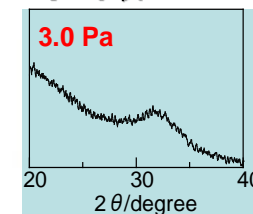
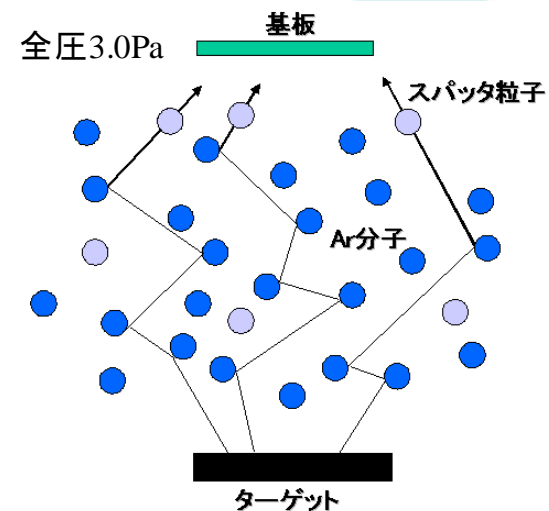
🐼 アモルファスITO薄膜の熱拡散率:  $0.8 \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  <sup>1,2)</sup>



アモルファスITO薄膜  
熱拡散率の全圧依存性

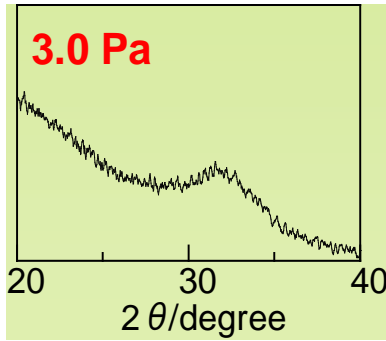
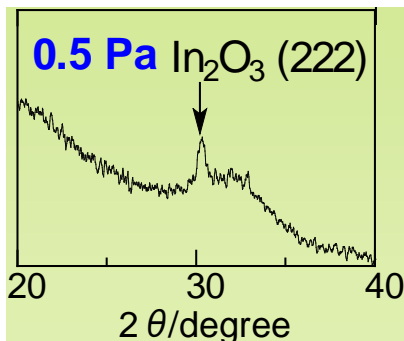


構造変化→格子振動の  
伝わりやすさに影響



1) T. Yagi *et al*: Proc. of 25th Jpn. Symp. on Thermophys. Prop. 2004  
2) T. Yagi *et al*: J. Vac. Sci. Technol. A, 23(4) (2005) 1180-1186

# スパッタ成膜条件による結晶性の制御



アモルファス  
+ 微結晶

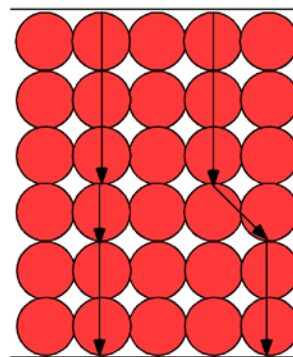
>

アモルファス

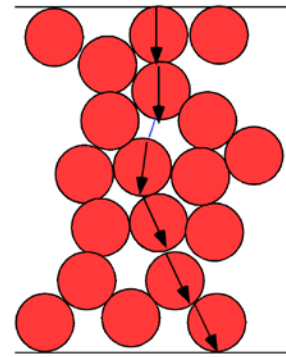
1.5倍以上の違い

アモルファス $\text{In}_2\text{O}_3$ の結晶化温度: 約 $160^\circ\text{C}$   
(Snが含まれると $170-190^\circ\text{C}$ に上昇)

crystal TCO film



amorphous TCO film



# 成膜方法



# PLD法とスパッタリング法

## PLD法

ターゲット材料にレンズより集光させたパルスレーザーを照射し、アブレーションにより生じたクラスターやイオンなどを基板上に堆積させ、薄膜を作製する。

アブレーション: 材料の表面が蒸発・侵食によって分解する現象

### 利点

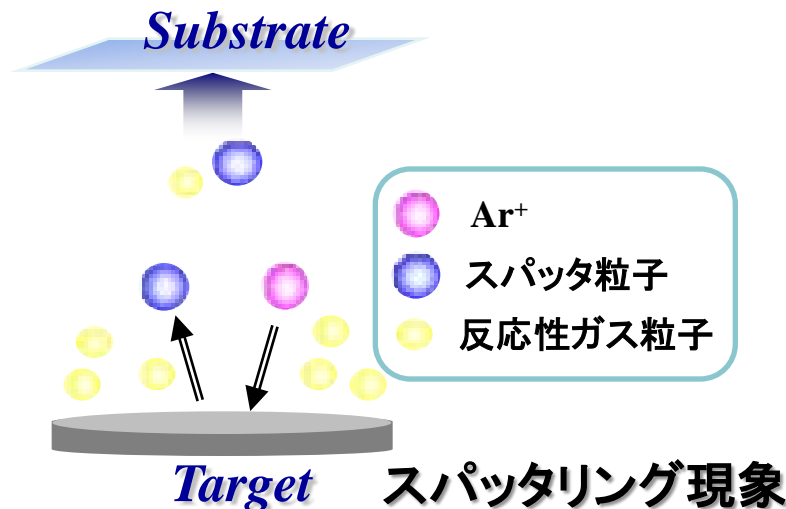
- ◆ 組成・堆積速度の制御性に優れる
- ◆ 非平衡プロセスのため準安定相を得やすい

### 欠点

- ◆ 大面積化が困難⇒工業用途に不向き

## スパッタ法

成膜装置内に不活性ガスを入れ放電し、発生した陽イオンがターゲット(陰極)に衝突する。これにより弾き出されたターゲット物質を基板上に堆積させ、薄膜を作製する。



- ◆ 緻密な高密度薄膜
- ◆ 基板との付着力が大きい
- ◆ 大面積化・均一コーティングが可能
- ◆ 反応性スパッタによる高速成膜が可能

産業利用

# 熱物性測定

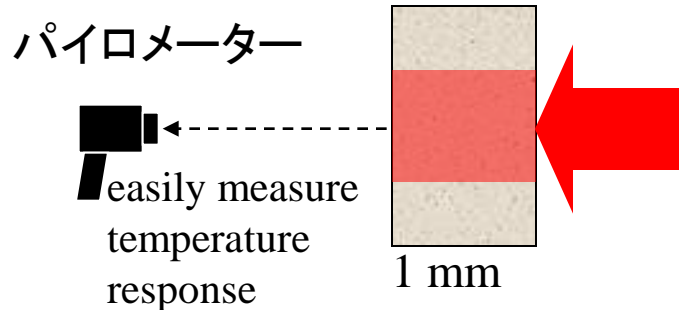


# 薄膜の熱拡散率測定法

- FPDsに用いられる透明導電膜の膜厚: 150~200 nm

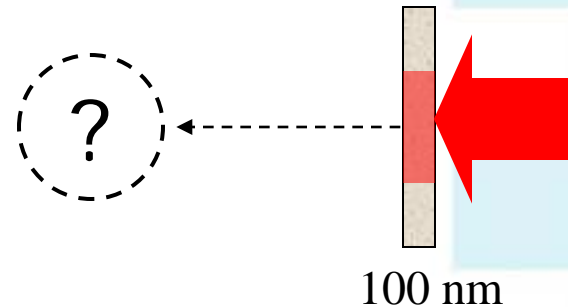
**for bulk**

レーザーフラッシュ法



Thermal diffusion time,  $\tau$   
**10 ms~1 s**

**for thin film**

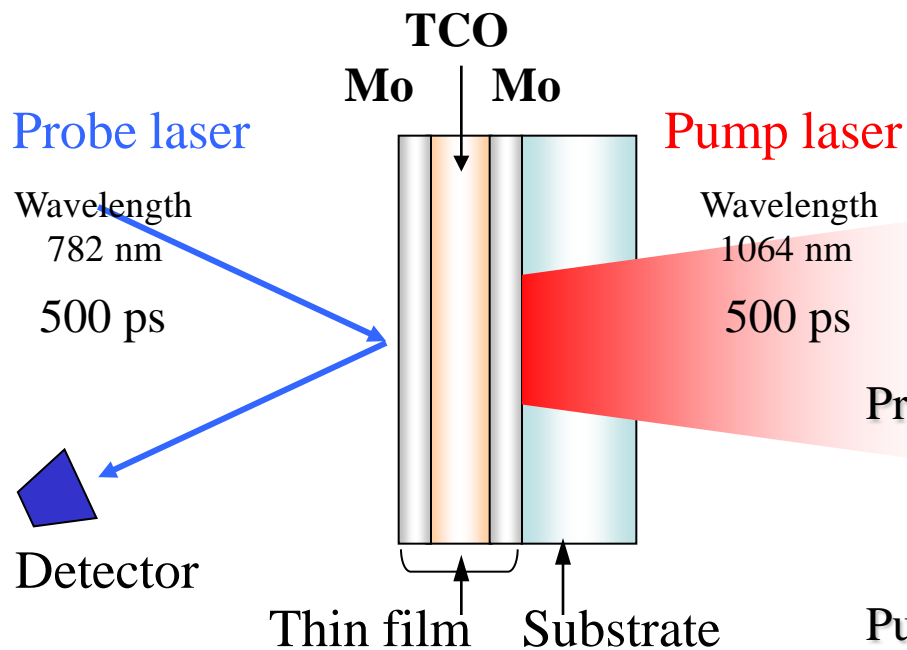


Thermal diffusion time,  $\tau$   
**100 ps~10 ns (!)**

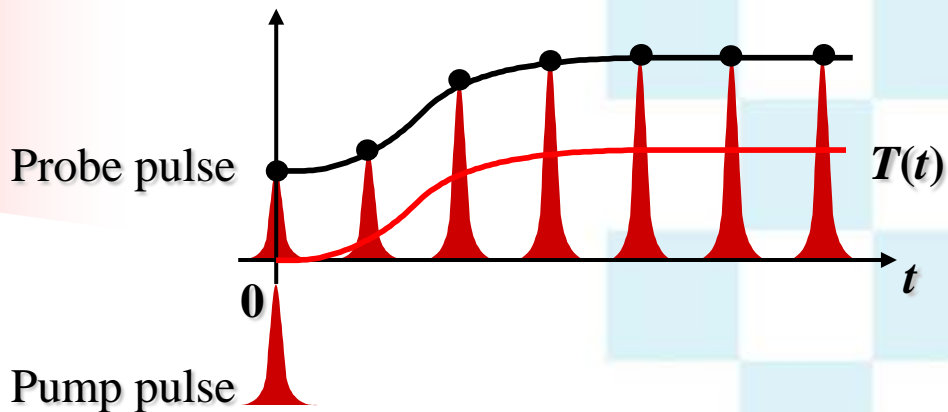
**超高速温度測定が必要!!**

# 熱物性測定法 -サーモリフレクタンス法-

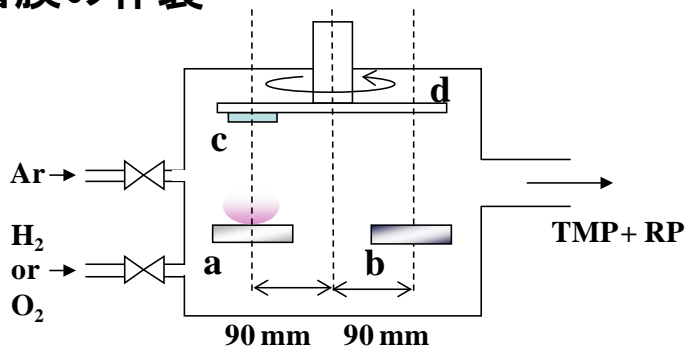
## ● サーマリフレクタンス法



物質の反射率が温度に依存して僅かながら変化することを利用し、反射光強度変化を温度計の代わりに用いる測定法



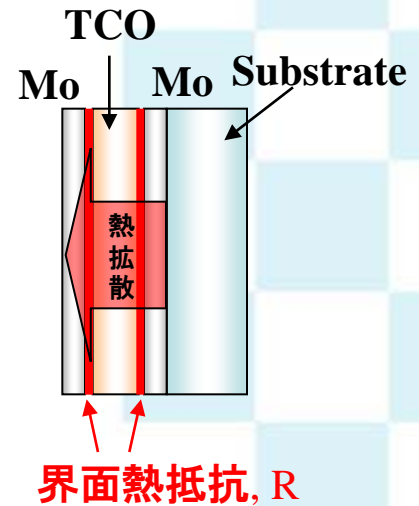
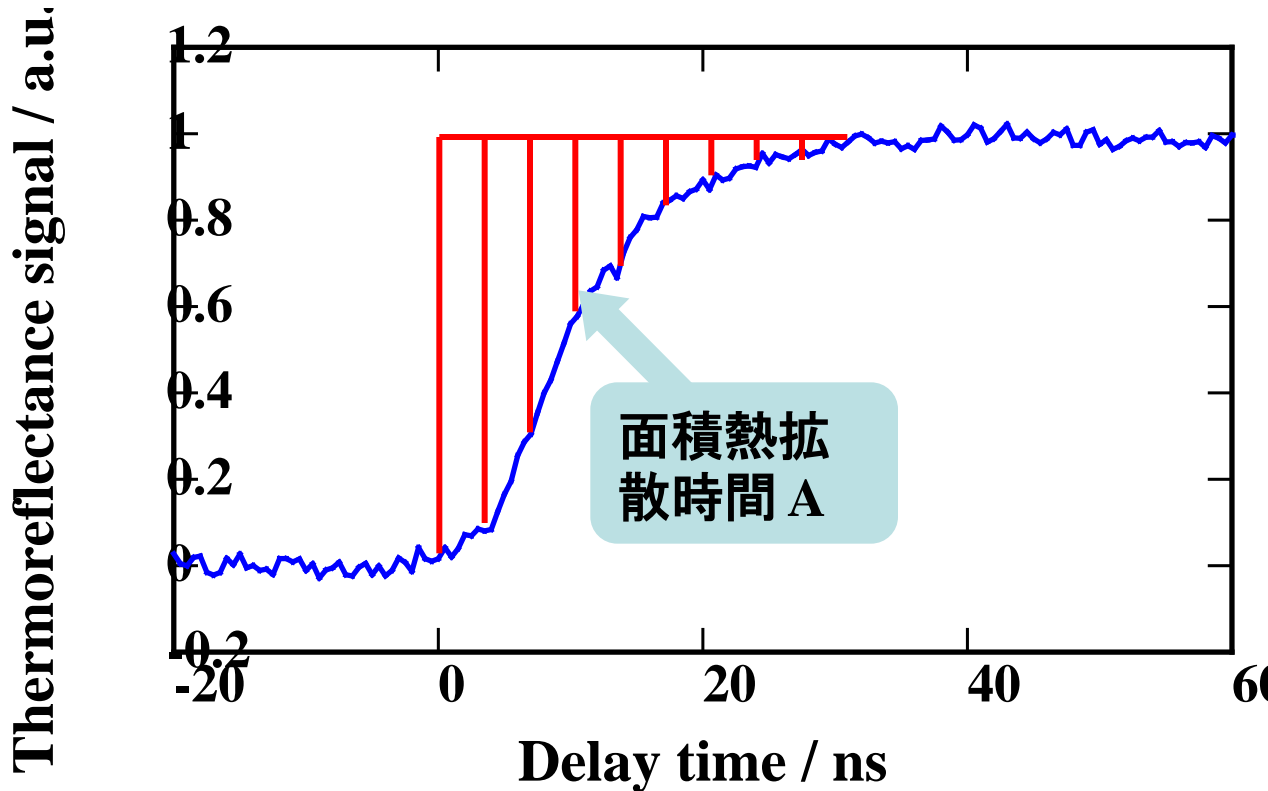
## ● 3層膜の作製



- a) 3 in. Mo target
- b) 3 in. TCO target
- c) Substrate
- d) Substrate holder

大気暴露なく3層膜を作製

# 面積熱拡散時間法による熱拡散率の算出



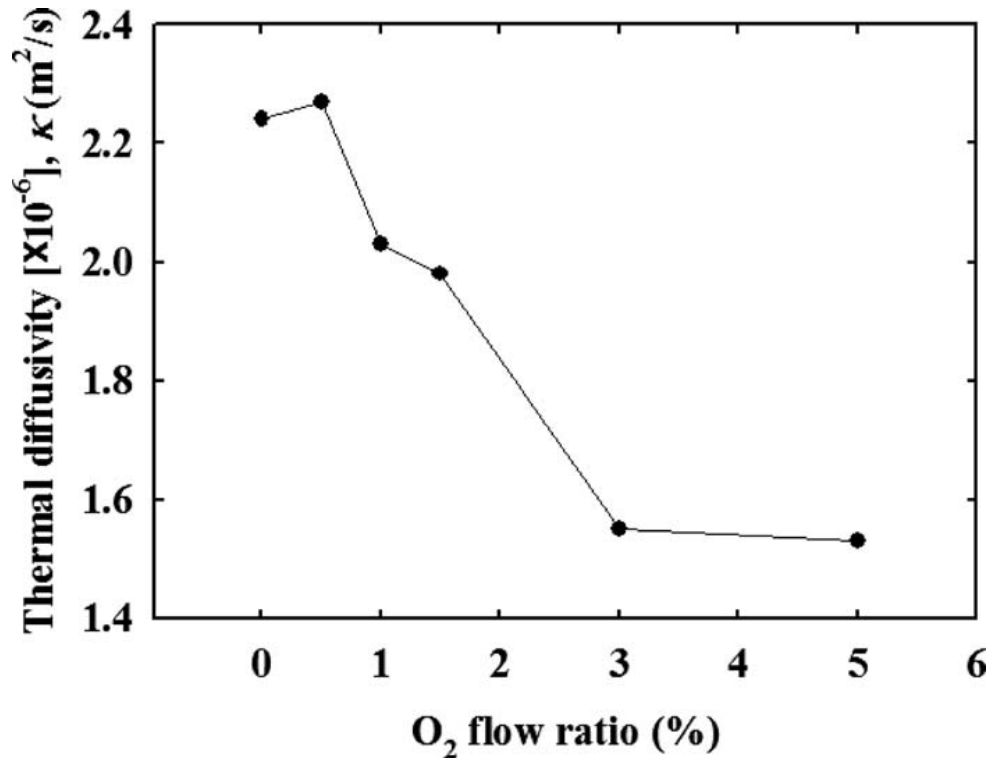
- A: 面積熱拡散時間
- C: 単位体積当たりの熱容量
- k: 熱拡散率
- d: 膜厚
- R: 界面熱抵抗

$$A = \frac{\left(\frac{4}{3} C_{Mo} d_{Mo} + C_{TCO} d_{TCO}\right) \frac{d_{Mo}^2}{\kappa_{Mo}} + \left(\frac{(C_{Mo} d_{Mo})^2}{C_{TCO} d_{TCO}} + C_{Mo} d_{Mo} + \frac{1}{6} C_{TCO} d_{TCO}\right) \frac{d_{TCO}^2}{\kappa_{TCO}}}{2C_{Mo} d_{Mo} + C_{TCO} d_{TCO}} + 2 \boxed{R_{bd}} C_{Mo} d_{Mo} \frac{C_{Mo} d_{Mo} + C_{TCO} d_{TCO}}{2C_{Mo} d_{Mo} + C_{TCO} d_{TCO}}$$

透明導電膜の熱拡散率

界面熱抵抗( $R_{bd}$ )

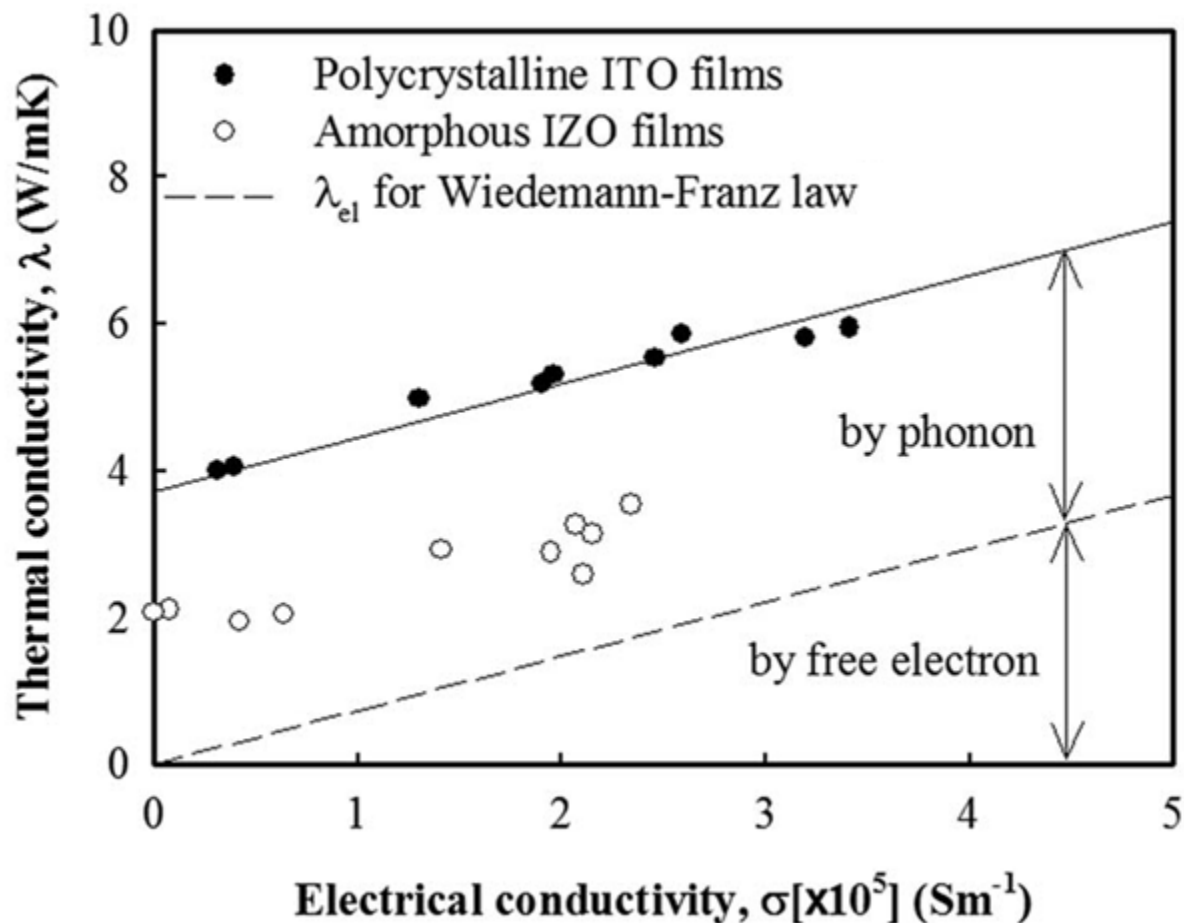
# 熱拡散率 -ITO薄膜-



O <sub>2</sub> flow ratio (%)	電気伝導率 (S m <sup>-1</sup> )	熱伝導率 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0	$2.6 \times 10^5$	5.86
0.5	$3.4 \times 10^5$	5.95
1.0	$2.0 \times 10^5$	5.31
1.5	$1.9 \times 10^5$	5.19
3.0	$3.9 \times 10^4$	4.06
5.0	$3.0 \times 10^4$	4.00

成膜時の酸素流量を変化させたITO薄膜の熱拡散率

# 熱拡散率から算出した熱伝導率 $In_2O_3$ 系透明導電材料



## Wiedemann-Franz law

$$\lambda_e = L\sigma T$$

$L$ : ローレンツ数

( $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ )

$\lambda$ : 熱伝導率 [W/mK]

$k_b$ : ボルツマン定数 [J/K]

$e$ : 電気素量 [C]

$\sigma$ : 電気伝導率 [S/m]

$T$ : 温度 [K]

# 熱拡散率から算出した熱伝導率 ZnO系, SnO<sub>2</sub>系透明導電材料

🌿ご興味を持たれた方は、  
青山学院大学 重里有三教授へ  
お問い合わせください。  
[yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)



# 薄膜データベース



# 異なる測定法のデータ比較は可能か？

🍃 測定法によって、律則条件が異なる。



・ 標準の供給

・ 産業技術総合研究所 計測標準研究部門(NMIJ)

薄膜熱物性のユーザ

計測器メーカー、依頼試験機関

校正サービス

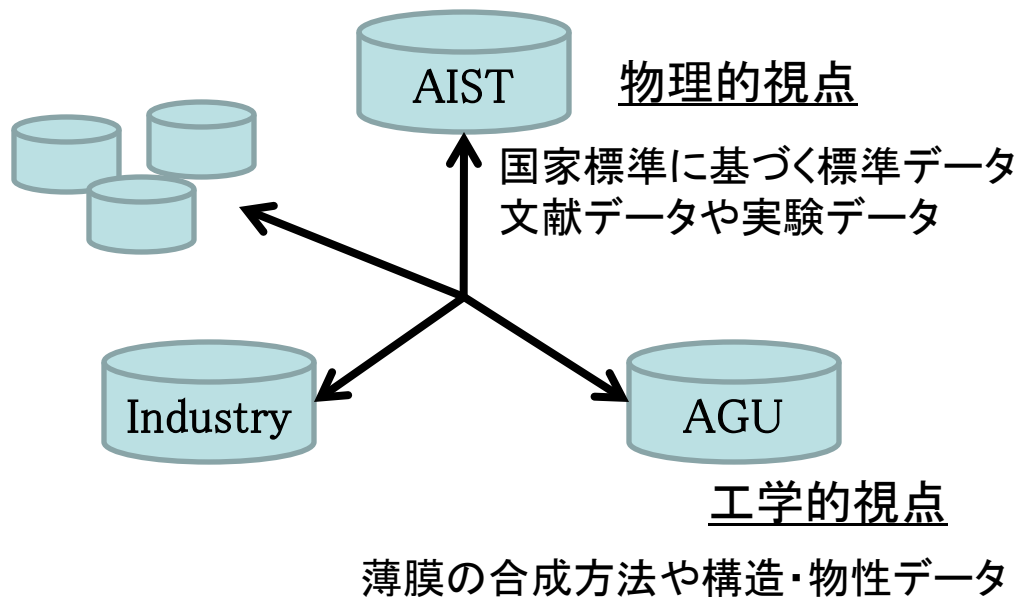
NMIJ 薄膜熱拡散時間標準

金属薄膜に対しての依頼試験  
サービスの形で標準を供給

ナノ秒: 標準物質 TiNを提供

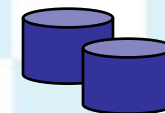
# 分散型データベースと 専門領域横断的な連携

共通プラットフォーム：  
分散型熱物性データベース



熱物性・物質材料データベース  
の連携

物質・材料研究機構、  
高知工科大のデータ  
ベースなど



H18~19年度NEDO知的基盤創成プロジェクト  
材料データベースの連携プラットフォーム  
の構築に関する調査研究

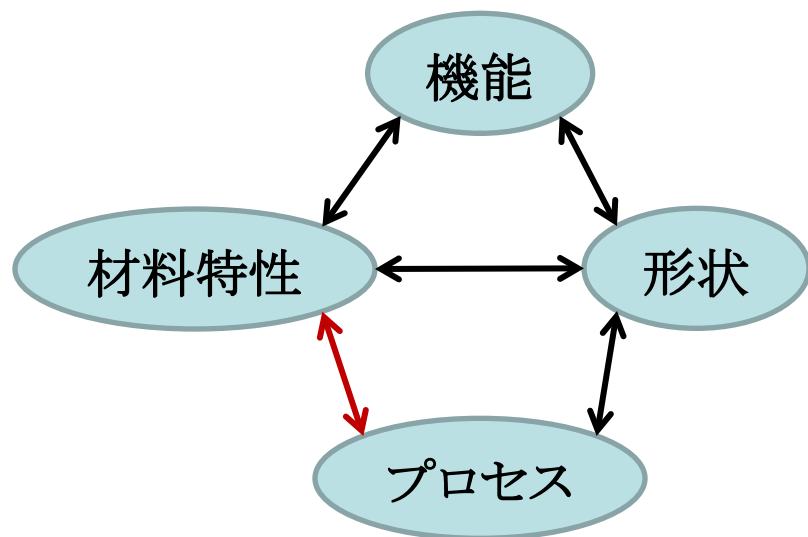
XMLを用いた物質・材料データフォーマットの標準化  
東洋大学、東京大学、産業技術総合研究所、  
物質・材料研究機構、高知工科大学、CODATA

CODATA (Committee on Data for Science and Technology)：  
情報インフラの共有や権利の保護、そして情報活用に関する枠組み「情報コモンズ」について活発な議論。

その枠組みの中で、今後、標準データを論文やデータブック、特にデータベースの形で供給することの重要性が高まると考えられ、それにより多数のユーザに利用可能な知的基盤となりうる。

# 薄膜データベース

🌿 薄膜の合成方法や構造・物性に関する研究を行う研究者の視点にたつデータベース



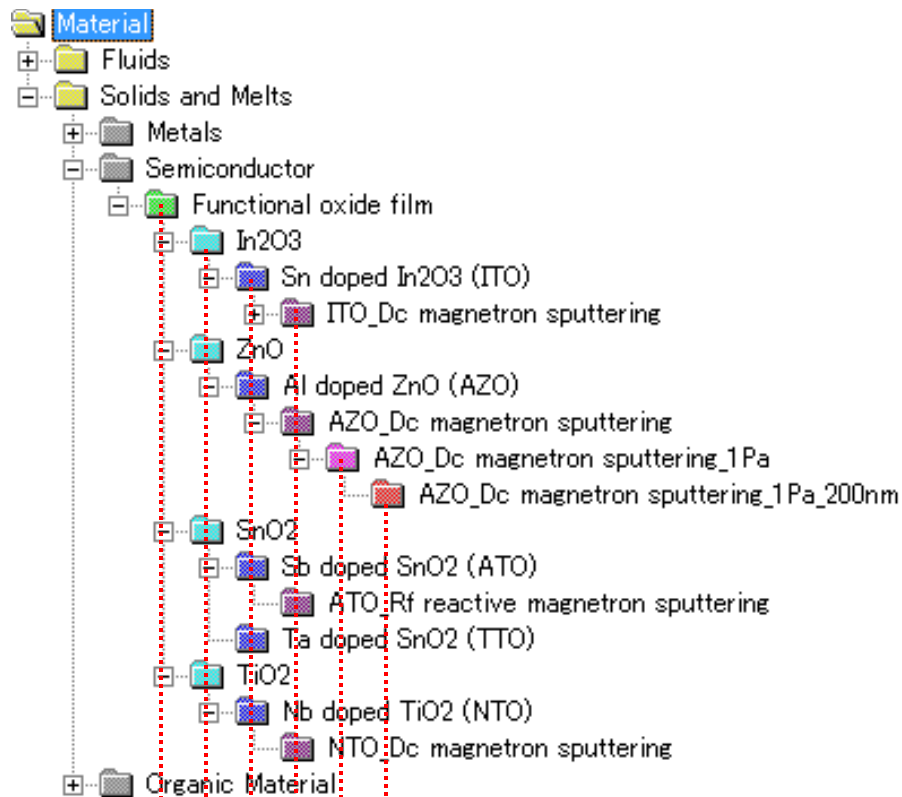
材料特性とプロセスとの情報連携を重視したデータベース

現在、スパッタ法により作製した機能性薄膜に特化したデータベースシステムの構築。

機械設計における材料選定の要点\*

# 材料情報のデータ階層 (例)

## (プロセス、形状)



①②③④⑤⑥

- ① 材料分類
- ② 母相の化学組成
- ③ ドーパントや構造
- ④ 成膜条件
- ⑤⑥ その他の分類

### スパッタ情報のデータベース用メタデータ

スパッタ装置 (Sputtering system)
スパッタ装置メーカー (System manufacturer)
スパッタ装置機種 (Model name)
ターゲット種類 (Target)
ターゲット組成比 (Target Composition ratio)
ターゲットサイズ (Target Size)
ターゲットメーカー (Target Manufacturer)
ターゲット精度 (Target Purity)
ターゲット密度 (Target Packing density)
ターゲット-基板間距離 (Target-Substrate distance)
全圧 (Total gas pressure)
到達真空度 (Attained vacuum pressure)
スパッタガス (Sputtering gas)
反応性ガス (Reactive gas)
反応性ガス流量比 (Reactive gas flow rate)
全ガス流量 (Total gas mass flow)
基板種類 (Substrate)
基板温度 (Substrate temperature)
基板回転 (Substrate rotation)
磁場の形状 (Configuration of magnetic field)
磁場強度 (Magnetic field strength)
投入電力 (Electrical power)
電流 (Current)
電圧 (Voltage)
直流セルフバイアス (VSDC): RFの場合
パルス周波数 (Pulse frequency)
成膜速度 (Deposition rate)
備考

# 物性情報のデータ階層 (例)

## (材料特性)

☛ 比抵抗, Hall移動度, キャリア密度

☛ 物性カテゴリ: Electrical property

☛ 物性タイプ: Scalar

☛ 熱拡散率, 熱伝導率

☛ 物性カテゴリ: Thermal property

☛ 物性タイプ: Scalar

☛ サーモリフレクタンス信号

☛ 物性カテゴリ: Thermal property

☛ 物性タイプ: Spectrum

☛ 透過率, 反射率

☛ 物性カテゴリ: Optical property

☛ 物性タイプ: Spectrum

☛ X線回折

☛ 物性カテゴリ: Structural property

☛ 物性タイプ: Spectrum

☛ 原子間力顕微鏡, 透過型電子顕微鏡

☛ 物性カテゴリ: Image

☛ 物性タイプ: Image

# まとめ

- ❖ 透明導電膜において熱伝導率は、自由電子寄与分とフォノン寄与分に分離可能。
  - ❖ 自由電子寄与分: 電気伝導度に比例。  
(Wiedemann-Franz law)
  - ❖ フォノン寄与分: 用いる材料系に依存。
- ❖ 薄膜の合成方法や構造・物性データを収録した薄膜データベースの構築
  - ❖ 材料特性とプロセスとの情報連携を重視。
- ❑ 本発表における透明導電膜に関する知見は、青山学院大学 蘆田徹氏・木村健太郎氏・加藤一樹氏・山田沙織氏・田崎ちひろ氏との共同研究により得られた。深く感謝する。