

新規透明酸化物電極に関する研究

[1] 組織

代表者：篠崎 和夫

(東京工業大学理工学研究科)

対応者：脇谷 尚樹

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

邱 徳威 (台北工科大学)

増田 淳 (産業技術総合研究所)

鈴木久男 (静岡大学電子工学研究所)

坂元尚紀 (静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

ITO (スズを添加したインジウム酸化物) は太陽電池や液晶パネル等幅広く使われているが、稀少元素であるインジウムが主成分となっている。現在、ITO に替わる透明電極の探索の研究は(TCO(Transparent Conductive Oxide))として国内外で活発に行われている。研究代表者の東工大の篠崎教授は本学の脇谷らと一緒にスピネル構造を有する新しい酸化物透明電極材料の研究を行ってきた。また、台北工科大学の邱准教授はデラフォサイト構造を有する新しい酸化物透明電極材料の研究を行ってきた。一方、産総研の増田チーム長は太陽電池パネルの信頼性という観点から酸化物透明電極に関する深い知見を有している。本研究ではこれらの新しい酸化物透明電極の研究や開発およびその信頼性に関して幅広い観点から情報交換を行うとともに、次世代の透明電極に関して検討を行うことを目的としている。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。これまで、脇谷がスピネル構造を有する新しい酸化物透明電極材料の化合物の作製を行ってきた。スピネル構造を有する酸化物電極はその上にペロブスカイト構造の強誘電体薄膜とスピネル構造を有する強磁性体薄膜を同時にエピタキシャル成長させることが可能である。脇谷らはSi(001)基板上にYSZバッファ層を介してエピタキシャル成長させたMgIn₂O₄ (以下IMO) 上にBaTiO₃とNiFe₂O₄をエピタキシャル成長させた複合型マルチフェロイック薄膜の作製を報告している。MgIn₂O₄のMg²⁺をZn²⁺で置換したZnIn₂O₄ (IZO) はバルクでは存在しない化合物である。実際、ZnO-In₂O₃系の化合物は一般式

Zn_kIn₂O_{k+3} (k=3,4,5,6,7,9,11,13,15) で表されるホモロガス化合物が知られている。ZnIn₂O₄はk=1の化合物であるが、我々は、PLD法でYSZ上に成膜した場合において、IZOがエピタキシャル成長した薄膜として初めて作製可能であることを見いだしている。しかし、IZOの単相薄膜を作製するためのプロセスウィンドウは極めて狭いという問題点があった。このプロセスウィンドウ以外ではIn₂O₃が共存する。また、単相のIZO薄膜が得られる成膜条件下で成膜を続けた場合にも、IZOの膜厚が250 nmを超えると同様にIn₂O₃が共存するようになるという問題点があった。さらに、単相のIZO薄膜のもう一つの特徴として、エピタキシャル成長したIZO薄膜の断面TEMの電子線回折パターンにおいて、ミラー指数がすべて奇数となる逆格子点はスポットにならず、ストリークとなることを見いだされている。このようなストリークはIMO薄膜の場合には観察されない。逆格子点がストリークとなることから、IZO薄膜は何らかの格子欠陥を有していると考えられるが、これが短距離秩序を有しているのか長距離秩序を有しているのかについても明らかにされていない。

そこで、これまでの研究成果をふまえ、この化合物の結晶構造や、結晶構造の安定性および電気伝導度の向上を目指して研究を展開した。以下、研究活動状況の概要を記す。

【研究会】

・開催日時 平成26年11月14日(土)

13:30-17:00

開催場所 静岡大学浜松キャンパス

工学部3号館1階109室

(プロセス研究会として開催)

参加者数：17名(大学：17名、うち外国人2名)

講演件数：4件

研究会終了後、浜名湖湖畔のホテルにて意見交換会を実施した。この意見交換会では酸化物透明電極の今後の発展の方向性や携帯端末等への応用などについてについての活発な議論も行われた。

【国際シンポジウム】

・開催日時 平成27年1月27日(火)～28日(水)

9:30-18:00

開催場所 静岡大学浜松キャンパス

佐鳴会館

(2015 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University~Joint International Workshops on Advanced Nanovision Science / Advanced Green Science / Promotion of Global Young Researchers in Shizuoka University~において、邱 徳威先生にはOrientation Controlled VO₂ Thin Films Deposited on Glass Substrates via ZnO Buffer by Pulsed Laser Depositionという演題の招待講演をしていただいた)

参加者数：174名 (外国人28名)

国際シンポジウムの終了後、浜松駅近傍のホテルにて、本プロジェクトに関する意見交換会を実施した。また、翌日には研究代表者の東工大の篠崎教授の研究室を訪問し、透明電極の作製方法及び評価方法に関して忌憚のない意見交換を行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、IMO バッファ層を導入することで、Si 基板上だけでなく、MgO 基板上にもスピネル構造 IZO を c 軸配向させることが可能となり、プロセスウィンドウが向上することが明らかになった。

第2に、IMO バッファ層の導入により、膜厚が 530 nm までは単相の IZO 薄膜が得られたことがわかる。これは、スピネル構造が安定な IMO バッファ層の導入によって、IZO のスピネル構造が安定化できたと考えられる。しかし、IZO の膜厚が 706 nm の薄膜では IZO と共に In₂O₃(222) が共存した。さらに、In₂O₃ の存在する薄膜において、電気伝導率の低下がみられた。これは、絶縁体である In₂O₃ の共存によるキャリア (電子) の散乱によるものであると示唆された。

第3に、IZO 薄膜の逆格子空間マップ測定より、IZO 薄膜における、ミラー指数がすべて奇数となる逆格子点は XRD においてもストリーク状となることが明らかとなった。このことは、IZO 薄膜は積層欠陥構造を有し、その積層欠陥は長距離秩序を有していることが示唆された。

第4に、IZO 薄膜は幅広い組成範囲 In/Zn 比において単相のスピネル構造が得られることが明らかになった。このことは、定比組成の ZnIn₂O₄ から組成が大きくずれた場合においてもスピネル構造を維持できることを示す。このことは、IZO 薄膜が積層欠陥構造を有していることと関係があると推定された。また、IZO 薄膜は約 300 S/cm という、同じ結晶構造を有する MgIn₂O₄ や ZnGa₂O₄ と比べて高い電気伝

導度を有することが明らかになった。一方、この電気伝導度の値は現在使われている透明電極の ITO と比べて 1 桁以上低いため、これを改善するための研究が必要である。

(3-2) 波及効果と発展性など

透明酸化物電極の需要は太陽電池や液晶パネルなどの応用分野でこれからますます高くなっていくと予想される。このため、新しい透明電極の研究は今後大きく発展して行くものであると期待される。さらに、本研究で取り扱っている IZO はその結晶構造の特徴から、その上に (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT) に代表される透光性のペロブスカイト構造の強誘電体や酸化物磁性体薄膜をエピタキシャル成長させることができるため、フォトニックデバイスの新規の応用分野への展開も期待される。このため、光デバイスの新しい 1 ページを拓くものと期待される。

[4] 成果資料

(1) “Stress engineering for the design of morphotropic phase boundary in piezoelectric material”, Tomoya Ohno, Hiroshi Yanagida, Kentaroh Maekawa, Takeshi Arai, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, Shigeo Satoh, Takeshi Matsuda, Thin Solid Films (2014) (in press).

(2) “Effects of synthesis conditions on electrical properties of chemical solution deposition-derived Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films”, Takeshi Arai, Tomoya Ohno, Takeshi Matsuda, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, Thin Solid Films (2014) (in press).

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合）

氏 名：篠崎和夫

所 属：東京工業大学理工学研究科

期 間：平成26年11月14日～16日

用務先：静岡大学

用務内容：研究打ち合わせおよび研究会に出席し、発表・議論を行った

主たる対応者：脇谷 尚樹

氏 名：邱 徳威

所 属：台北工科大学

期 間：平成27年1月26日～2月2日

用務先：静岡大学

用務内容：研究打ち合わせおよび研究会に出席し、発表・議論を行った。また、2015 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University

～Joint International Workshops on Advanced Nanovision Science / Advanced Green Science / Promotion of Global Young Researchers in Shizuoka University～において招待講演をしていただいた。

主たる対応者：脇谷 尚樹