

プローブ層を用いた紫外線レーザー照射における生成熱の測定と その制御技術に関する研究

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
主任研究員 野本 淳一

(2021年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021242-C2)

キーワード：透明導電膜，レーザー照射，固相結晶化

1. 研究の目的と背景

本研究で対象とする透明導電酸化物 (TCO) 材料は、透明電極を必要とする多くの用途で使用されており、例えば、フラットパネルディスプレイの表示電極や太陽電池用窓電極等の用途に広く利用されている。近年ではフレキシブル電子デバイスの発展・普及に伴って、透明電極を設ける基材にも更なる軽量化が要求されている。そのため、透明電極を設ける基材には、ガラスに比べてより軽量のポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) 等の透明樹脂基材の使用が多くなった。透明電極としての TCO 材料には、酸化インジウム (In_2O_3) に適量の錫 (Sn) を添加した In_2O_3 : 通称 ITO が最も利用され広く認知されている。昨今では、適量の水素 (H) と遷移金属 (例えばセリウム Ce やタングステン W) を In_2O_3 に添加もしくは共添加した In_2O_3 が $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超えるキャリア移動度を実現でき (ITO の場合は約 $20 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、電気伝導を劣化させることなく低いキャリア密度に因り透明領域を近赤外線波長域まで拡張することができる。そのため、可視から近赤外光波長領域にわたる広い分光感度を有する太陽電池用の透明電極として検討されている。^{1, 2)} 何れの材料においても、ガラス上では成膜時もしくは成膜後に約 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ を超え、好ましくは $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の熱処理により、結晶性やドーパントの活性化を高めることで、高い透明性と高い導電性を実現している。しかしながら、PET 等の低耐熱性樹脂の基材を用いる場合、加熱処理は、基材の変形、変色等、耐熱性に係る問題が生じることがあるため採用が困難である。それゆえ、低耐熱性樹脂基材上でガラス上と同等の特性を実現するのは困難であった。

上記の解決策として、申請者は一般的な熱処理の代わりに紫外線エキシマレーザー照射^{3, 4)}による機能発現技術を開発した^{5~7)}。例えば、本研究で使用したクリプトンフッ素 (KrF) エキシマレーザーは次の特徴を持つ。① 波長 (λ) $248 \text{ nm} = 5 \text{ eV}$ の高い光子エネルギー、②レーザーの1パルス当たりの時間は数十ナノ秒、③レーザー光の TCO 膜への侵入深さは約 50 nm (膜の吸収係数 $@\lambda = 248 \text{ nm} \approx 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ から算出)。以上の特徴から、TCO の膜厚を 50 nm 以上に設計すれば、KrF エキシマレーザー照射により、TCO 表面温度を瞬時にそして選択的に、すなわち基材への熱ダメージ無しに上げることが可能であ

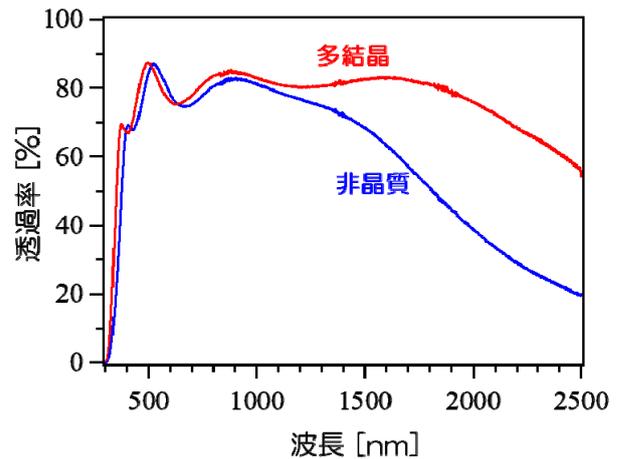


図1 ITO:H 膜の光透過スペクトル

るため、短時間で膜の結晶性やドーパントの活性化に伴う導電性の向上や表面構造の改質が期待できる。実際に、ITO への検討において、市販品の更なる高伝導化および高仕事関数化に成功している。^{5~7)}

本研究では、前人未到達であったフレキシブル高移動度透明導電フィルムの実現ために、エキシマレーザー照射条件の最適化^{7, 8)}と、最適なエンドポイントでプロセスを完了するためのモニタリング技術⁹⁾の開発を目標とした。

2. 実験方法

2.1 結晶化モニタリング技術開発⁹⁾

本研究では、レーザー照射条件最適化における実験のハイスループットを狙い、TCO 膜表面に生成される熱を直接測定する技術の開発を研究当初進めた。しかしながら、生成熱を直接モニターする技術の実現には至らなかった。代替技術として、対象とする IO:H 系透明導電膜の分光スペクトルが固相結晶化前後で変化する特徴を活用して、結晶化モニタリング技術を開発した。

図1に固相結晶化前後における H および Ce 共添加 In_2O_3 (以後、ITO:H と表記する) 膜の光透過スペクトルを示す。まず注目すべきは、 $\lambda = 1000 \text{ nm}$ を超える近赤外 (NIR) 領域で透過率が約 10% 増加していることである。これは、固相結晶化時に膜のキャリア密度 (N) が減少するため、自由電子の吸収もしくは反射が低減したことによる。 N の低減は、主なキャリアの起源が 2 価の酸素空孔 (V_O) から 1 価の格子間水素 (H_i) および/または酸素サ

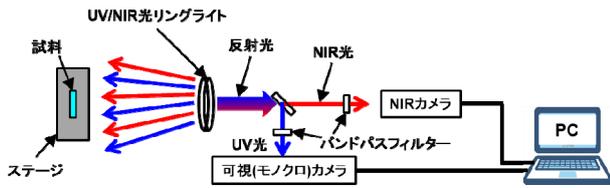


図2 結晶化モニタリング装置

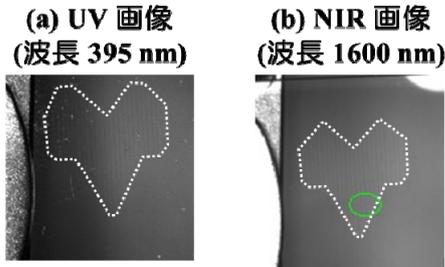


図3 ICO:H 膜の (a) UV および (b) NIR 画像

イトへの置換水素 (H_0) に変化するためであると考えられている^{1,2)}。また、結晶化により、ICO:H 膜の吸収端が短波長へブルーシフトし、光学バンドギャップの増大が確認される。吸収端シフトに N が影響するバースタイン・モス効果が知られているが、上記とは相反する。ここで注目すべきは、結晶化前の ICO:H 膜は非晶質であるということである。非晶質相の無秩序性により、通常は価電子帯の上部と伝導帯の下部からはパリティであり発生しない光学遷移が起き、基本ギャップに類似した光学バンドギャップとなる。一方で、結晶化した場合には価電子帯の上部からは禁制遷移となり、それより下部からの遷移が許容となるため、光学バンドギャップは大きくなる。¹⁰⁾

以上のことから、ICO:H 膜へのエキシマレーザー照射時に、UV および NIR 域における分光スペクトルの変化をモニターすれば、照射によって引き起こされる構造変化を観察可能なリアルタイム結晶化モニタリングシステムと成る案が産まれた⁹⁾。

図2に開発したシステムの構成を示す。光源として UV ($\lambda = 395 \text{ nm}$) および NIR ($\lambda = 1600 \text{ nm}$) 発光ダイオードを使用し、検出器として2台のカメラを使用している。開発したカメラシステムで撮影した ICO:H の UV および NIR 画像をそれぞれ図3a, bに示す。UV 画像(図3a)と NIR 画像(図3b)のどちらからも、レーザー光を照射して分光スペクトルが変化し、すなわち結晶化した領域(事前にネズミの形にパターン照射)が認識できる。

最適なレーザー照射数を超えた場合は、特性変化が殆ど無い。そのため、エンドポイントを見極めて必要最低限の照射で機能発現を支援する当該技術はプロセスコストの大幅な低減につながる。

2.2 エキシマレーザー照射によるフレキシブル基板上透明導電膜の固相結晶化^{7,8)}

次に、エキシマレーザー照射条件と ICO:H 薄膜の物性との関係を詳細に検討し、照射条件の最適化を図った。照射対象である前駆体薄膜の形成手法と、固相結晶化後に得られる電気測定との事前検討から、直流アークプラズマを用いるイオンプレーティング法(製品名: 反応性プラズマ蒸着 (RPD) 法で広く認知)で形成した前駆体薄膜は非晶質性が高く、一方で、高周波マグネトロンスパッタ (RF-MS) 成膜の前駆体薄膜には微結晶が多数含まれることがわかった。微結晶密度のこれらの違いは、堆積粒子のエネルギーの大きさの違いによるものと考えている。RPD 法の堆積粒子のエネルギーは 40 eV 未満であるのに対し、RF-MS の場合はそれ以上でありより大きな運動エネルギーを持つ堆積粒子に対応する。¹¹⁾ これは、吸着原子の拡散を促進し、原子がより安定した構造に再配置され、微結晶の生成が増加することが予想される。¹²⁾ また、前駆体薄膜の微結晶密度が低いほど、結晶化後に形成される結晶粒が大きく、得られるキャリア移動度が高いことが明瞭となった。

上述の事前検討の結果から、本研究の目的であるフレキシブル高移動度透明導電フィルムの実現には、PRD 成膜の前駆体薄膜が好適であると結論した。また、基板は SiO_2 コートしたフレキシブル PET シートが本研究でも好適であった。ここで SiO_2 層は、レーザー照射時に生成される熱が ICO:H 層から基材層へ伝達するのを抑制するために挿入している。⁷⁾

SiO_2 コートしたフレキシブル PET シート上に RPD 成膜 ICO:H 前駆体薄膜に対して、KrF エキシマレーザーをレーザー強度 40 mJ/cm^2 と繰り返し周波数 50 Hz の条件で、パルスカウント (PC) を変化させて照射した。図4に様々な PC のレーザー照射における ICO:H の表面走査イオン顕微鏡 (SIM) 像を示す。表面観察には走査電子顕微鏡 (SEM) が頻繁に採用されるが、電子よりも Ga イオンの場合において高いチャネリングコントラストが得られ、結晶相と非晶質相との判別が明瞭であったことから本研究では SIM を採用した。画像上の数値は電子後方散乱回折法により観察された逆極点図方位マップから算出した結晶化度(測定領域に対する結晶領域の面積割合)を示している。図4から明らかなように前駆体薄膜には微結晶は確認されず、ICO:H 前駆体薄膜は平坦性の高い特

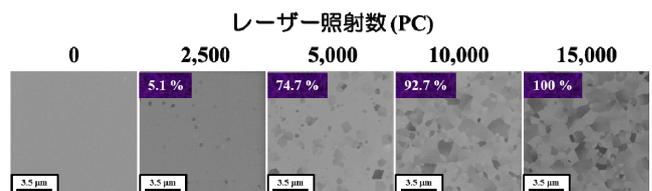


図4 ICO:H の表面走査イオン顕微鏡 (SIM) 像

表 1 ICO:H の電気特性

レーザー照射数 (PC)	抵抗率 (ρ) [Ωcm]	キャリア密度 (N) [cm^{-3}]	ホール移動度 (μ_H) [cm^2/Vs]
未照射	5.31×10^{-4}	2.72×10^{20}	43.3
2,500	6.44×10^{-4}	2.12×10^{20}	45.6
5,000	6.15×10^{-4}	2.04×10^{20}	49.6
10,000	3.49×10^{-4}	2.03×10^{20}	88.2
15,000	2.63×10^{-4}	1.91×10^{20}	124
30,000	2.59×10^{-4}	1.92×10^{20}	126
市販 ITO	3.5×10^{-4}	8.8×10^{20}	20

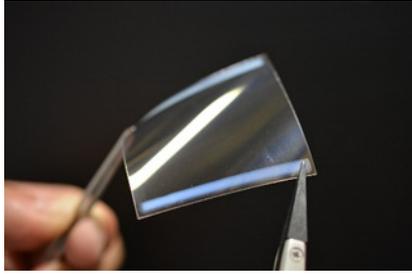


図 5 ICO:H の結晶化後の外観写真

微の無い構造を示した。PC = 2,500 では ICO:H 膜表面に多数の微結晶が発生した。PC = 5,000 では、更に微結晶が増加すると共に、一部の微結晶が粒成長していることが確認された。PC > 5,000 では主に粒成長が進行した。PC = 15,000 で膜の結晶化は全面に到達し、表面は直径 2 μm 以上の大きな結晶粒で覆われた。ここでは示していないが、PC 15,000 以上では結晶成長は進まず、PC = 30,000 の構造は 15,000 の場合と同様だった。なお、図 5 に示すように結晶化後の外観から、白濁などの変化は起きていない。

表 1 に様々な PC における ICO:H 薄膜の電気的特性をまとめた。比較のために、市販の ITO/PET の特性も示している。PC = 2,500 で、ICO:H 薄膜の N は 2.72×10^{20} から $2.12 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に減少し、ホール移動度 (μ_H) は 43.3 から 45.6 cm^2/Vs にわずかに上昇した。PC > 5,000 で、PC の増加に伴い ICO:H 薄膜の N は比較的一定で μ_H は大幅に上昇し、抵抗率 (ρ) の低下を示した。この μ_H の変化は、主に非晶質相から多結晶相への組織変化によって引き起こされる。完全に結晶化された PC = 15,000 および 30,000 の ICO:H 薄膜は市販のフレキシブル ITO 薄膜の 6 倍以上となる $\mu_H = 124 \sim 126 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を達成した。これは、低耐熱性樹脂フレキシブル基材上の TCO フィルムでは世界最高移動度である。また、市販の ITO と比べてキャリア密度が 1/4 でありながら、高い移動度により、抵抗率もさらに低い。

図 6 a は開発した PET フレキシブルシート上 ICO:H フィルムを波長 950 ~ 1700 nm に感度を持つインジウムガリウムヒ素 (InGaAs) 検出器の近赤外線カメラで撮影した様子を示す。比較として図 6 b に市販の ITO フィルムの場合を示す。ICO:H フィルムは近赤外線の透光性が高く、フィルム越しに裏面の文字が明瞭に認識できる。一方、近赤外線の透光性が低い ITO フィルムの場合では、視認性が著しく低下している。これらの特徴は、近赤外光も発電に利用するフレキシブル次世代太陽電池の窓電極として好適である。また、自動運転を支える高感度で長距離まで認識可能な次世代 LiDAR (Light Detection And Ranging) を実現するための透明ヒーターとしても好適である。

3. まとめ

本研究では、透明導電膜の固相結晶化にエキシマレーザ

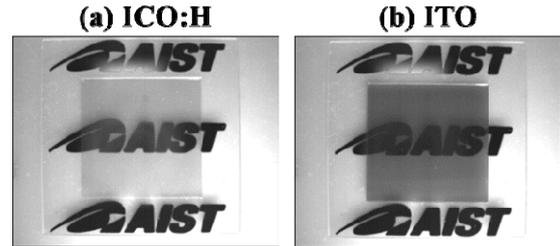


図 6 赤外線カメラを用いた視認性評価

ーを用いた光結晶化技術を採用することにより、前人未到達であったフレキシブル高移動度透明導電膜を形成することに成功した。適切な層構造の基材上に RPD 法で作製した前駆体薄膜において、適したパルス数の KrF エキシマレーザ照射により基材へのダメージ無しに固相結晶化を可能とし、フレキシブル PET シート上に形成された透明導電膜の中で世界最高値である $\mu_H = 126 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現した。この高い μ_H により低い N でも高い導電性が得られるため、可視から近赤外線帯域までの広い波長帯域で高い透明性を実現した。これらの特徴は、近赤外光も発電に利用する次世代フレキシブル太陽電池の窓電極や、自動車の自動運転技術を支える次世代近赤外カメラの透明ヒーターとして好適である。また、材料の分光スペクトル変化を利用した、結晶化モニタリング技術を開発した。必要最低限の照射での機能発現を支援する当該技術は、プロセスコストの大幅な低減につながる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の奨励研究助成 (課題番号: AF-2021242-C2) および独立行政法人日本学術振興会の科学研究費助成事業の基盤研究 (C) (課題番号: JP21K04148) による支援を受けて実施した。SIM による薄膜表面の観察は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: JPMXP1222AT0314) の支援を受けて、産総研ナノプロセッシング施設において実施した。

参考文献

- 1) T. Koida, and Y. Ueno, Thermal and Damp Heat Stability of High-Mobility In_2O_3 -Based Transparent Conducting Films Fabricated at Low Process Temperatures, Phys. Status Solidi A 218 (2021) 2000487-1-13.

- doi: 10.1002/pssa.202000487
- 2) T. Koida, and J. Nomoto, Effective mass of high-mobility In_2O_3 -based transparent conductive oxides fabricated by solid-phase crystallization, *Phys. Rev. Materials* 6 (2022) 055401-1-3.
doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.055401
 - 3) T. Nakajima, T. Tsuchiya, M. Ichihara, H. Nagai, and T. Kumagai, Epitaxial growth mechanism for perovskite oxide thin films under pulsed laser irradiation in chemical solution deposition process, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7344-7351.
doi: 10.1021/cm801803g
 - 4) T. Nakajima, K. Shinoda, and T. Tsuchiya, A universal value of effective annealing time for rapid oxide nucleation and growth under pulsed ultraviolet laser irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14384-14389.
doi: 10.1039/C3CP52224E
 - 5) J. Nomoto, H. Matsui, I. Yamaguchi, T. Nakajima, and T. Tsuchiya, Origin of simultaneous enhancement of work function and carrier concentration in In_2O_3 films by excimer-laser irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021) 101602-1-5.
doi: 10.1063/5.0041353
 - 6) J. Nomoto, I. Yamaguchi, T. Nakajima, Y. Matsubayashi, and T. Tsuchiya, Excimer laser annealing method for achieving low electrical resistivity and high work function in transparent conductive amorphous $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ films on a polyethylene terephthalate substrate, *Thin Solid Films* 698 (2020) 137867-1-7.
doi: 10.1016/j.tsf.2020.137867
 - 7) J. Nomoto, T. Koida, I. Yamaguchi, H. Makino, Y. Kitanaka, T. Nakajima, T. Tsuchiya, Over 130 cm^2/Vs Hall mobility of flexible transparent conductive In_2O_3 films by excimer-laser solid-phase crystallization, *NPG Asia Mater.* 14 (2022) 76-1-9.
doi: 10.1038/s41427-022-00421-4
 - 8) 産総研プレス発表「近赤外帯域で高透明な世界最高電子移動度のフレキシブルフィルムを開発」
2022/12/05
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20221205_3/pr20221205_3.html
 - 9) T. Hosokai, and J. Nomoto, The Real-Time Monitoring of the Laser-Induced Functionalization of Transparent Conductive Oxide Films, *Nanomaterials* 13 2706 (2023) 1-13.
doi: 10.3390/nano13192706
 - 10) H. F. Wardenga, M. V. Frischbier, M. Morales-Masis, and A. Klein, In Situ Hall Effect Monitoring of Vacuum Annealing of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ Thin Films, *Materials* 8 (2015) 561-574.
doi: 10.3390/ma8020561
 - 11) H. Kitami, M. Miyashita, T. Sakemi, Y. Aoki, and T. Kato, Quantitative analysis of ionization rates of depositing particles in reactive plasma deposition using mass-energy analyzer and Langmuir probe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 01AB05-1-5.
doi: 10.7567/JJAP.54.01AB05
 - 12) M.L. Addonizio, A. Spadoni, A. Antonaia, I. Usatii, E. Bobeico. Hydrogen-doped In_2O_3 for silicon heterojunction solar cells: Identification of a critical threshold for water content and rf sputtering power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 220 (2021) 110844-1-12.
doi: 10.1016/j.solmat.2020.110844