

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

CVD-SnO₂ 薄膜の表面モフォロジー形成および導電特性

松井 雄志
(物性・分子工学専攻)

目次

論文要旨

1. 序論

- 1.1 透明導電膜 物質、製膜方法および性質 1
- 1.2 産業的な応用分野 6
- 1.3 研究の目的 8

2. 薄膜成長プロセスおよび SnO₂ 結晶

- 2.1 CVD における薄膜成長 12
- 2.2 核形成についての熱力学的解釈 16
- 2.3 4 塩化錫加水分解による SnO₂ 製膜 20
- 2.4 SnO₂ 結晶 23

3. 太陽電池用 TCO 膜の表面構造

- 3.1 薄膜 Si 太陽電池の構造 27
- 3.2 表面テクスチャ構造による電流利得 30
- 3.3 テクスチャ構造による副作用 33
- 3.4 テクスチャ形状理解のための知識(PBC 理論) 38

4. 多結晶膜中の電子移動

- 4.1 粒界・表面における電子散乱 41
- 4.2 CVD-SnO₂:F 膜における自由電子の平均自由行程 45
- 4.3 粒界の電位障壁 47
- 4.4 薄膜表面における電子散乱 48

5. 実験方法

- 5.1 CVD 装置 49
- 5.2 サンプル評価方法 53

6. CVD-SnO₂:F 膜初期成長の制御

- 6.1 膜厚 10nm レベルの TCO 膜 57
- 6.2 メタノール添加に伴う SnO₂:F 膜の特性変化 61
- 6.3 SnO₂ 膜初期成長モードの変化 65

6.4	膜・基板界面の塩素コンタミネーション	70
6.5	アルコールと Cl の反応	74
6.6	アルコール無添加での初期成長	76
6.7	核発生密度の増加と粒サイズの低下	77
6.8	CVD-SnO ₂ :F 膜の初期成長まとめ	79
7.	極薄膜の電気伝導	
7.1	膜厚 10nm レベル TCO 膜の電気的特性	80
7.2	アルコール添加膜の結晶性	85
7.3	キャリア濃度の変化	87
7.4	移動度変化についての解釈	89
7.5	膜表面におけるキャリア散乱	91
7.6	10nm レベル SnO ₂ :F 膜の電気的特性まとめ	92
8.	薄膜シリコン太陽電池用 TCO 膜の表面モフォロジー	
8.1	CVD-SnO ₂ 膜表面テクスチャの特徴	93
8.2	サンプル作製および解析方法	95
8.3	CVD-SnO ₂ 膜粒構造の発達	96
8.4	結晶配向の変化	98
8.5	配向の交代	98
8.6	PBC 理論の適応	100
8.7	SnO ₂ 鉱物結晶 (cassiterite) との形状対比	103
8.8	SnO ₂ 膜表面の結晶粒	104
8.9	テクスチャの段階的な発達	105
8.10	配向交代の機構	109
8.11	膜成長に伴う格子歪み	111
8.12	薄膜シリコン太陽電池用 TCO 膜の表面モフォロジーまとめ	114
9.	結論	115
10.	参考文献	117
	謝辞	

論文要旨

大気圧化学気相蒸着 (APCVD) 法によりガラス基板上に製膜した酸化錫 (SnO_2) 透明導電性酸化物 (TCO) の膜構造の発達と導電特性について研究を行った。

4 塩化錫 (SnCl_4) の加水分解反応により SnO_2 膜を生成する反応系にアルコールを添加し、膜構造 (特に成長核密度) の変化を原子間力顕微鏡 (AFM) と X 線回折により評価した。アルコール添加により成長核密度は増加し、その効果はアルコール種類に依存することが見出された。アルコール分子中の OH 基と結合したカーボンの帯電状態が正電荷に近いほど、より成長核密度が増加する傾向である。また同じ序列で基板表面の塩素コンタミネーションが低下することが確認された。これらの事実から、製膜反応の副生成物として発生する塩素がアルコールと反応 ($\text{S}_\text{N}2$ タイプ) することにより基板表面からの脱離を容易化し、同時に新たな核生成サイトを発生する機構が想定された。

初期の核生成密度が増加する製膜条件では $\text{SnO}_2:\text{F}$ (フッ素添加酸化錫) 膜構造が緻密化し 10 nm 程度の膜厚においても高い導電性を示した。移動度は緻密化により増加した。この膜厚レベルでは結晶粒ディメンションが数 nm であるため自由電子は粒界における電位障壁によって散乱される。移動度の増加は電位障壁の低下によるものあることが確認された。また自由電子濃度は緻密化と粒サイズ低下の 2 要素に影響されて増減した。

100 nm を超える膜厚まで製膜を継続すると SnO_2 膜表面には特徴的な形状の凹凸 (テクスチャ) 構造が発達する。この構造の成長機構について解析を行った。 SnO_2 結晶粒が離散的に分散している island 構造の段階から、相互に接触しながら縦方向に成長している競争的 (competitive) 成長の段階までの数段階で走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および X 線回折により評価した。

competitive 成長段階における SnO_2 膜表面の結晶形状と結晶配向との関係付けを Periodic Bond Chain (PBC) 理論に基づいて行った。その結果、(200) 配向は

プリズム形状を、(110)配向は不完全な三角錐形状を形成しているものと解釈された。SnO₂表面テクスチャには kinked face である(111)面の不完全な平面が残っていることが理解された。

island 構造では(110)配向が優先であるが、この配向は結晶粒の表面エネルギーを最小化する機構により説明可能である。競争的成長の段階を過ぎると(200)配向が急速に増加し(110)を上回る。この段階では結晶固有の形状が発達し隣接する微結晶との接触が拘束条件になる。(110)配向は[110]の拡大方向が基板面内方向であるため結晶サイズの拡大が制限される。これに対して(200)配向は[110]が基板に対して 45°傾斜した方向であることから、(200)配向には法線方向への成長の自由度が残されるものと解釈された。この解釈の妥当性は SnO₂の天然結晶(cassiterite)形状の特徴によって支持される。これらの知見は薄膜シリコン太陽電池用 TCO 膜の表面モフォロジーの改良を通して高効率化を図るうえで有益なものといえる。

1. 序論

1.1 透明導電膜 物質、製膜方法および性質

透明導電性酸化物 (Transparent Conductive Oxide 以下 TCO と略す) 膜の最初の論文は G. Rupprecht (1954 年)による酸化インジウム (In_2O_3) に関する報告 [1]とされている。同年には R. E. Aitchison による酸化錫 (SnO_2)とアンチモンドープ酸化錫 ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) についての報告がある [2]。可視領域では透明であり且つ高い導電性を示す金属酸化物として 1950 年代末から 1960 年代にかけては SnO_2 薄膜のエネルギーバンド構造に関する光学的手法による研究が石黒 [3]、新井 [4]、今井 [5]らによって行われている。70 年代に入ると TCO 膜研究の中心は錫ドープ酸化インジウム ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO と略す) に移る。この薄膜が約 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ の低比抵抗となること [6]に加えてスパッタリング法による製膜手法が確立したことから多くの関心が向けられた。

ITO 膜はガラス、プラスチックなどの透明基体にスパッタリング法でコーティングした透明導電性基板として広範な産業分野に応用されているが、始まりは 80 年代の液晶ディスプレイ (LCD) 用透明電極として ITO 膜市場が拡大する時代であり、この市場は現在も継続している。TCO 膜全体としては、LCD 以外にも透明発熱層 (冷凍ショーケース窓) から建築用の低放射率コーティング、薄膜太陽電池用の基板など様々な分野に応用されている。

薄膜中の自由電子 (キャリア) 濃度 (以下 n) が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のレベル、であり Hall 移動度 (以下 μ) が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のレベルであれば、1000 nm 以上の膜厚において $10 \Omega/\square$ を下回るシート抵抗が得られる。実用的な意味で TCO として呼称されるのは $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \geq 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となる金属酸化物であることが多い。このような高キャリア濃度でありながら光学吸収端が可視光の下限波長 380nm 以下 (3.3eV 以上)を示すものが TCO の産業的な通念である。エネルギーバンド構造としては伝導帯ボトムにドナーレベルが縮退した半導体に分類されている。

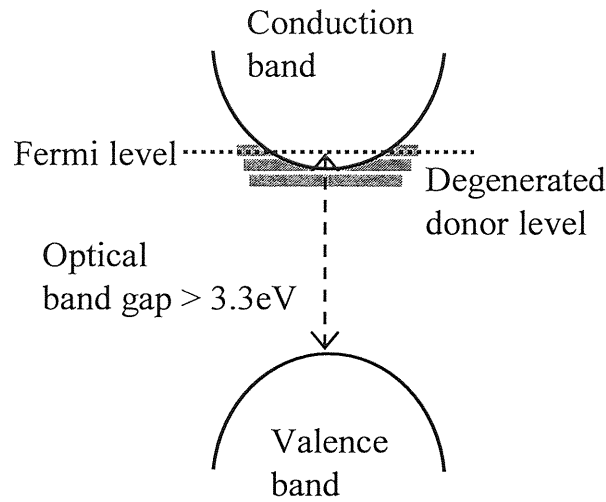


Fig.1.1.1 Schematic illustration of the energy band structure of the TCO

Fig.1.1.1 にエネルギーバンド構造の模式図を示す。図では直接遷移型のバンド構造が記載されているが、間接遷移型であることが多い。比抵抗は $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下である代表的な 3 種類の TCO、フッ素ドープ酸化錫 ($\text{SnO}_2\text{:F}$)、錫ドープ酸化インジウム (ITO) およびアルミニウムドープ酸化亜鉛 ($\text{ZnO}\text{:Al}$) について物理的な特性・製膜方法・耐久性その他の特性を Table 1.1.1 にまとめる。これらの TCO が自由電子を生成する機構は酸素欠陥と置換型不純物の 2 種類である。酸素欠陥により 2 個、置換型不純物により 1 個の自由電子を生成する。これら 2 種類が伝導帯ボトム付近にドナーレベルを形成する。Table 1.1.1 にイオン化した欠陥が自由電子を放出する defect equation を記載した。

産業的には物質毎に適した TCO 製膜方法が確立している。 $\text{SnO}_2\text{:F}$ では化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition 以下 CVD) であり、ITO ではスパッタリングに代表される物理気相蒸着 (Physical Vapor Deposition 以下 PVD) である。 ZnO は CVD (硼素ドープ膜)、PVD (アルミニウムドープ膜) 両方が実用化されている。CVD は高温基板上での化学反応を利用する製膜プロセスであり、薄膜のストイキオメトリーと分子構造は熱平衡に近い状態を保ちながら多結晶薄膜が成長することが特徴である。

これに対して PVD プロセスでは非平衡状態が凍結された準安定構造が発生しやすい。このような分子構造の違いが影響して様々な物性の違いが発生する。高温酸化雰囲気下での耐久性（電気特性の安定性）については SnO₂:F が ITO に優る。SnO₂:F は酸・アルカリ溶液による侵食に強い耐久性を示す反面、ITO のようにウエツウエットエッチングによるパターンニングを行うことができない。

Table 1.1.1 Comparison of electrical, optical, and mechanical properties, deposition methods, durability to oxidation or acid attack, and production cost for three types of TCO films, SnO₂:F, ITO, and ZnO:Al . Criteria of material choice; Carrier concentration > 10²⁰ cm⁻³, Hall mobility > 10 cm²/Vs , Optical Band Gap > 3.3eV (λ<380nm)

Material	Fluorine doped Tin Oxide (FTO) SnO ₂ :F	Indium Tin Oxide (ITO) In ₂ O ₃ :Sn	Zinc Oxide (Aluminium doped; AZO) ZnO:Al (Boron doped) ZnO:B
Resistivity (Ωcm)	3.2×10 ⁻⁴ [7]	1.4×10 ⁻⁴ [6]	1.9×10 ⁻⁴ (ZnO:Al)
Carrier concentration (cm ⁻³)	5.5 × 10 ²⁰ [7]	1.1×10 ²¹ [6]	1.5×10 ²¹ (ZnO:Al)
Carrier generation	$V_O \rightarrow V_O^{\cdot\cdot} + 2e^-$		
	$F_O \rightarrow F_O^{\cdot} + e^-$	$Sn_{In} \rightarrow Sn_{In}^{\cdot} + e^-$	$Al_{Zn} \rightarrow Al_{Zn}^{\cdot} + e^-$
Optical band gap [8]	3.7 eV	3.75 eV	3.4 eV (ZnO:Al)
Industrial system & temperature for deposition	Atmospheric Pressure CVD (APCVD), Spray pyrolysis > 500 °C	Reactive sputtering > 300°C	*Reactive sputtering (ZnO:Al) **Low Pressure CVD(LPCVD) (ZnO:B) > 300 °C
Thermal stability	Resistivity is stable below 500 °C	Resistivity increase at more than 200 °C	
Chemical durability	Not soluble to acids	Soluble to HCl+HNO ₃ or FeCl ₃	Soluble to diluted HCl
Mohs hardness [8]	6.5	~5	4
Surface	low roughness ~ highly textured	very low roughness	*very low roughness **highly textured
Production cost	Cost of raw material; In > Sn > Zn Cost of deposition methods; LPCVD > magnetron sputtering > APCVD		
Other characteristics	High work function	Highest conductivity	Highest durability to hydrogen plasma [9]. Resistivity unstable to humid environment.

物質本来の化学的特性についても 3 種類は大きく異なる。例えば、 ZnO:Al は希塩酸によって容易に侵食を受けるが、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ は酸に対する強い耐久性を示す。その一方で、 ZnO:Al は水素プラズマによる還元雰囲気に対しては強い耐久性を示すが、 ITO 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ は容易に還元されて亜酸化物や金属種を生成する [9]。機械的硬度に関しては $\text{SnO}_2:\text{F}$ が他 2 物質より優れている。

薄膜表面の 3 次元的な表面構造には CVD と PVD の違いが発生する。CVD により製膜された SnO_2 および ZnO の表面には数 10 nm ~ 数 100 nm の凹凸が自発的に発生することがある。このような凹凸の形状は膜を構成する微結晶の形状的な特徴を反映したものである。それに対して PVD 法による ITO 、 ZnO 表面は凹凸高さがせいぜい 10 nm レベルの平坦なモフォロジーとなる。PVD 膜はプラズマプロセスにおいては膜が成長しながら表面がイオン衝撃に晒される。そのため成長中の表面エネルギー平衡状態が CVD と異なり結晶の特徴が発生し難い。このように 3 種類の物質はそれぞれ固有の特性を示しており応用分野に適した物質の選択が行われている。金属材料のコストは Sn 、 Zn は In に対して安価である。これは資源的に In 産出量が Sn 、 Zn より少量にとどまるためである。次に、産業的なコーティングプロセスについて解説する。まず CVD によるガラス上へのコーティングについて述べる。近年、殆どの板ガラスは熔融ガラスを熔融 Sn 面上に均一厚みに広げて徐冷しながら固化成型させるプロセスによって生産されている。この成型部の装置はフロート炉と称されている。on-line 型大気圧 CVD (Atmospheric Pressure CVD 以下 APCVD) はフロート炉で成型されたガラスリボンが徐冷されながら搬送される部分の高温箇所 ($>500^\circ\text{C}$) に製膜装置を搭載した方式である。Fig.1.1.2 は on-line APCVD の概念図である [10]。図中の下向き矢印の部分が製膜装置が設置可能なポジションである。製膜装置の一例 (断面図) [11] を Fig.1.1.3 に示す。図は連続したガラスリボン 1 に接近して設置された装置の断面図である。ガラスリボンは右方から左方に移動する。中央のスリット 2 から供給された原料ガスがガラスリボン上を上下流方向に別れて流れ、2 箇所の排気スリット 3 に吸い込まれる構造である。

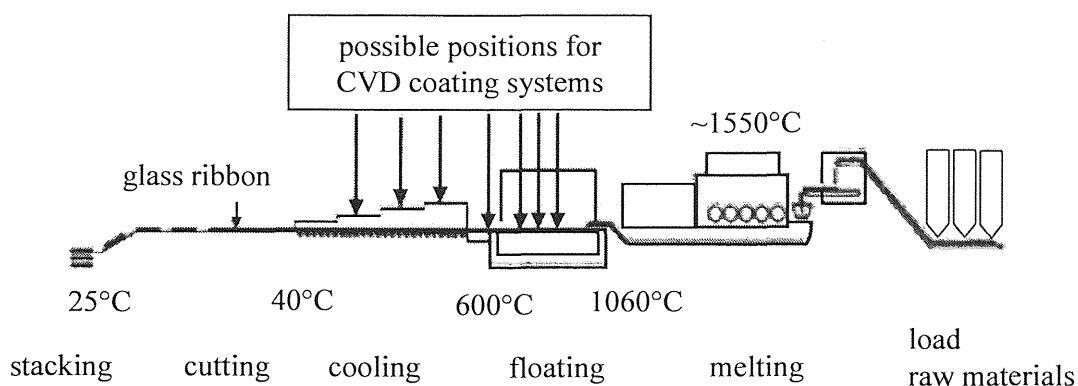


Fig. 1.1.2 Schematic drawing of on-line type APCVD (on-line CVD) machine [10].

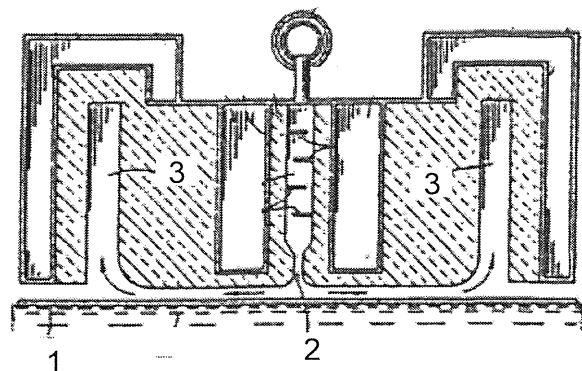


Fig.1.1.3 Schematic drawing of the coating equipment of the on-line CVD system [11].

次に Fig.1.1.4 に代表的な PVD ガラスコーティング装置である in-line Sputtering 装置を示す[12]。切断、洗浄された板ガラスが load chamber 内に搬送された後、真空排気が行われ、次に Process chamber に移動する。Process chamber は複数の製膜ゾーンで構成されておりカソード数に相当する積層が行われる。ガラス基板は再び loading chamber に移動し大気中に取り出される。このような Sputtering 装置と比較すると On-line CVD プロセスでは板ガ

ラスの生産と薄膜コーティングが連続したプロセスであるため、これらの中で発生するコストが排除される。このコスト的な合理性は PVD に対する強みである。

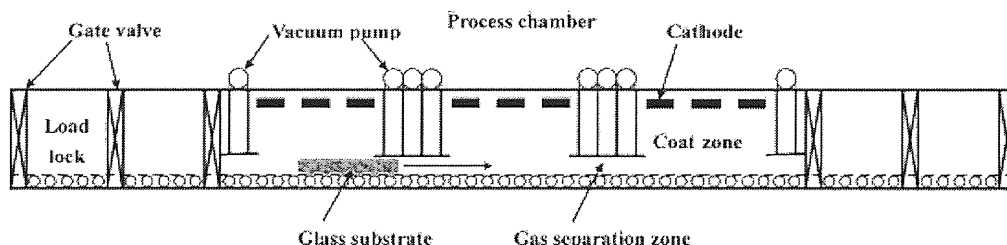


Fig.1.1.4 Schematic drawing of the in-line type sputtering system [12]

1.2 産業的な応用分野

Table1.2.1 に 3 種 TCO の産業的な応用分野と TCO 膜の表面粗さを分類する。表では基板をガラス、高分子 (polymer)、半導体材料の 3 種類に分類している。ガラス基板上に形成された $\text{SnO}_2\text{:F}$ の主な応用分野は薄膜シリコンおよびカドミウムテルライド系の太陽電池の受光側透明電極、建築用の低放射率コーティングさらに冷凍ショーケースの防曇ガラス (透明発熱層) 他である。これらの分野では CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜特有の化学的安定性・機械的強度・温熱環境への安定性という特性が活用されている。大面積ガラスで使用される用途であること、低生産コストであることも $\text{SnO}_2\text{:F}$ が選択される理由である。これに対して ITO の応用分野は液晶ディスプレイ (以下 LCD)、薄膜トランジスタ (以下 TFT)、タッチパネル、LED といった温度湿度変化から遮断された環境で 사용되는エレクトロニクス用小面積デバイス用途、または微細なパターニングが必要な用途であることが対照的である。

CVD プロセスによる SnO_2 膜は製膜温度が 500°C より高温という温度的制約のため用途がガラス基板表面へのコーティングに限定されている。PVD による ITO、 ZnO:Al のように高分子フィルムや半導体層上への積層の用途には展開がない。

Table 1.2.1 TCO thin films as transparent electrodes, variation industrial application against substrates and surface roughness.

substrate	Surface roughness (RMS)	Tin Oxide (SnO ₂) Fluorine doped; FTO	Indium Oxide (In ₂ O ₃) Tin doped; ITO	Zinc Oxide (ZnO) Aluminium doped; AZO* Boron doped; BZO**
Glass	>100nm	Thin Film Si solar cells	not available	Thin Film Si solar cells ** *(after acid etching)
	100nm ~10nm	CdTe solar cells Low emissivity architectural window Transparent Heating windows for refrigerators	not preferred	
	<10nm	Touch Panels	Liquid Crystal Displays Thin Film Transistors Touch Panels	not preferred
Polymer films	100nm ~10nm	Not available	Thin Film Si solar cells	Contact layer to metal Thin Film Si solar cells * CIGS solar cells *
Semi-conductor			Light emitting diodes	
Industrial deposition method		Atmospheric Pressure(AP) CVD, Spray pyrolysis	Magnetron Sputtering	*Magnetron Sputtering **Low Pressure (LP) CVD

産業的なすみわけを決定しているもう一つの要素は表面粗さである。それぞれの用途に妥当な表面粗さ（RMS 平均自乗荒さ）について注目すると薄膜 Si 太陽電池における TCO 表面凹凸粗さ（ラフネス）が RMS>30nm であるのに対して、他用途ではせいぜい 10nm である。前者においては TCO 表面での光散乱が、発電効率を向上させる手段として積極的に活用されている（第 3 章で詳述）のに対して、たとえば LCD においては液晶表示素子の精彩度を低下させる要素であるため排除されている。

前述のように自発的な凹凸形成を伴う膜成長様式は CVD に特有の現象である。この現象の発生機構の理解は表面凹凸の特徴（モフォロジー）を制御する手法につながり CVD 膜の新規な応用分野を拓く可能性がある。

1.3 研究の目的

筆者らは CVD-SnO₂:F 膜における表面モフォロジー制御を目的として製膜

手法の開発を行ってきた。この論文では、10 nm 程度と 100 nm を超える両方の膜厚領域についての研究成果を報告する。

Fig.1.3.1 に示すのは、工業的利用および物性研究の両側面から報告されている SnO₂ 膜を膜厚範囲と表面凹凸の 2 つの軸でマッピングしたものである [13, 14, 15]。図中の A,B,C,D の画像は文献報告であり、(1),(2),(3),(4)は本研究で取り上げる題材である。SnO₂ 膜の表面モフォロジーは凹凸形状・結晶粒系(結晶粒サイズ)のバリエーションが大きく異なる領域で制御されていることがわかる。A,B,C,D の特徴を以下に記す。

A; 膜厚 10 nm、透明電極として応用されている。結晶粒密度が導電特性に対して大きく影響する。この膜厚においても結晶粒を緻密化することにより再現性のある導電特性が実現されている。

B、C;膜厚は 500 nm 以上、表面には凹凸（テクスチャ）構造が発生している。薄膜太陽電池（Si および CdTe 系）透明電極として応用されている。テクスチャのディメンション（粒サイズ）は制御可能である。

D; 膜厚 300 nm 以上であるが表面が完全平坦に成長したエピタキシャル膜。アルミナ（Al₂O₃）単結晶基板上に Atomic Layer Deposition（ALD）により積層されている。ALD は化学反応を経由した膜成長という点で CVD と類似する。アルミナ（ $\bar{1}012$ ）と SnO₂(101)とが格子定数がマッチングする性質を利用してエピタキシャル成長させた例である。基板表面と膜の界面制御が顕著に影響する好例である。

A の膜厚レベルにおいては、結晶粒サイズと膜厚が同程度である。このレベルの膜厚において緻密な粒構造を実現するという命題は、膜成長の初期において核形成密度を増加させることと同命題である。

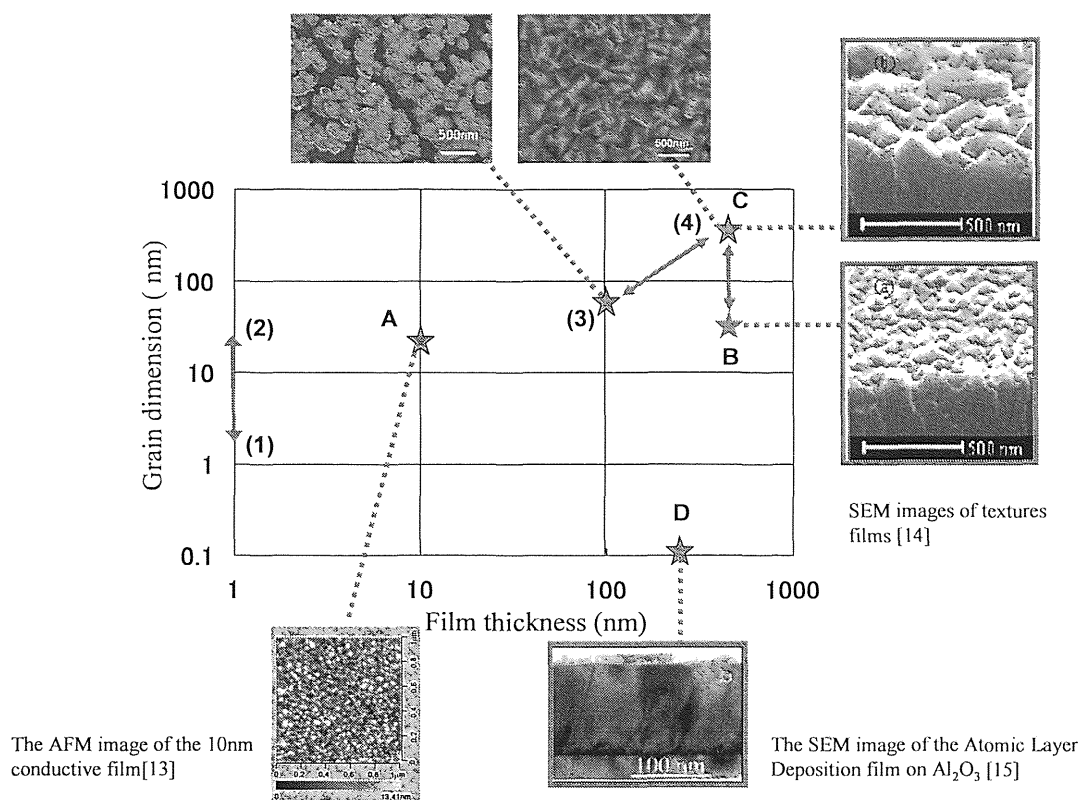


Fig.1.3.1 Variation of the SnO₂ film surface morphology in relation to film thickness and grain dimension. A,B,C, and D are cited from references [13, 14, 15]. (1), (2), (3), (4) are research subjects in this thesis.

また、B、C間の表面テクスチャのディメンションは $B < C$ である。このような制御の方法においても、核形成過程の制御が共通の因子である。

減圧 CVD (LPCVD) 法 ZnO:Al 膜のテクスチャディメンションを制御する手法の概念図として報告された例を Fig.1.3.3 に示す[16]。高密度・小粒径の成長核が形成された場合(a)では ZnO:Al 膜は緻密な柱状成長となり表面凹凸ディメンションが低下する。それに対して低密度・大粒径の成長核は結晶粒サイズを拡大しながら成長するため、大きな表面凹凸が発生する。筆者らは CVD-SnO₂ 膜における核生成密度の制御因子について探求をおこなった。

第 2, 3, 4 章は、第 6, 7, 8 章で展開する議論についての概論部分である。第 2 章では CVD による製膜現象と SnO₂ 結晶の鉱物学的な知見について、第 3

章では太陽電池用 TCO 基板としての SnO_2 膜への要求特性について太陽電池の構造に基づいて解説する。第 4 章では多結晶 TCO 膜の導電性に影響する膜構造因子について解説する。

第 6 章は、1 nm レベルの初期製膜における核発生密度の変化 (Fig.1.3.1 で (1)から(2)の領域) を取り扱う。第 7 章では 10 nm レベルの $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜の成長様式と電導特性との関連について論じる。第 8 章では、膜厚が増加する過程で SnO_2 膜が表面テクスチャを発達させる機構 (Fig.1.3.2 の(3)から(4)への領域) については新たなモデルを提案する。膜厚 100 nm 以上の SnO_2 膜について、テクスチャ形状の鉱物学的な解析をもとに形状決定機構について解釈を行った。

この研究において製膜装置は off-line 型 CVD である。前節で述べた on-line CVD とは異なり、室温に冷却され切断・面取りされたガラス基板をトンネル型加熱炉内で再加熱し、コンベアベルトで搬送しながら製膜装置部分を通過させる方式である。

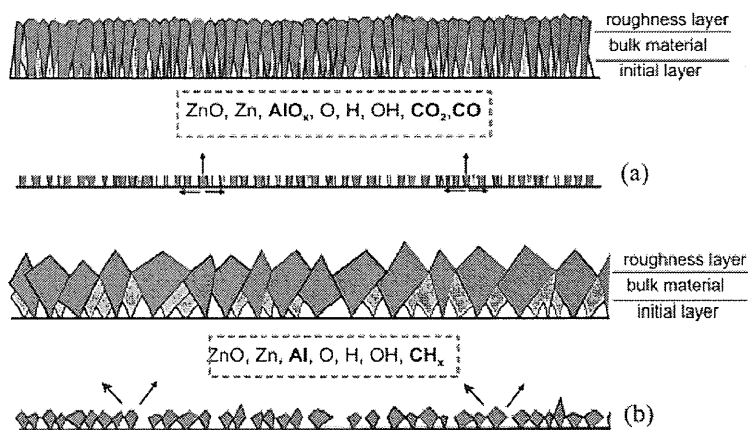


Fig.1.3.3 Schematic figure of growth model for the initial and final growth surface of the ZnO:Al films. The lower parts of the picture illustrate the initial stages [16].

Fig.1.3.2 に装置構成の一例[17]を示す。図中の矢印はガス気流を意味しており、1,2,3 は製膜原料ガスの気流であり、他の下向き矢印は炉圧制御のための気流である。また点線は炉内圧、製膜装置温度、ガス流量、炉圧といった装置パラメーターをモニターするための信号線である。この例が示すように off-line CVD 装置の特徴は気流・温度・原料ガスの 3 要素を制御することにある。装置は $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜を多段に分割して積層しうる設計となっており、任意部分の製膜プロセスに化学的作用を加えて表面モフォロジーや導電特性への影響を解析する実験が可能である。

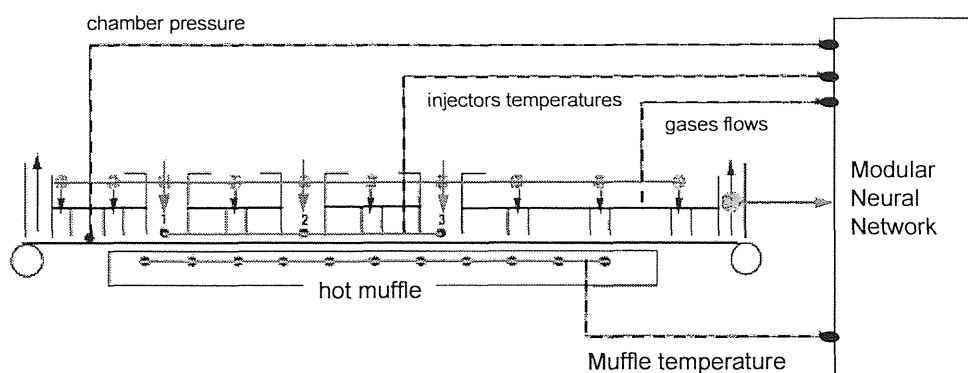


Fig.1.3.2 Schematic drawing of the off-line type APCVD (off-line CVD) equipments [17].

2. 薄膜成長プロセスおよび SnO₂ 結晶

2.1 CVD における薄膜成長

薄膜成長プロセスは、分子の付着から薄膜表面モフォロジー形成に至るまで幾つかの段階に分類して説明されている。個々の段階についての厳密な解説については専門的な教科書類[18]を参照願いたい。本論文の内容に関連性の高い部分についてのみ概念を説明する。

Fig.2.1.1[19]には、気相から拡散する分子(出発原料)が基板表面で薄膜を形成し、副生成物が気相へ拡散するまでのプロセスが記載されている。各プロセスについて解説する。

(1) Bulk mass transport; CVD の原料は分子・原子の状態で輸送ガス (ex.N₂) 気流の速度ベクトルに運ばれた状態で反応空間に届けられる。

(2) Gas phase reaction; 一部の原料は気相で衝突し反応する。多くの場合、気相中に反応生成物の微粒子が発生する。たとえばシランガス (SiH₄) を O₂ により酸化し SiO₂ 膜を形成する反応では、原料を高濃度にすると気相反応による原料損失が増加しやすい。

(3)(4) Mass transfer and adsorption on the surface; 気相と基板表面の間に発生するガス濃度差を駆動力として原料が基板に拡散し、基板表面に到達した分子・原子が吸着。

(5) Surface diffusion; 吸着分子・原子 (adatom) が表面を拡散し、安定な吸着サイトに到達。拡散運動は基板から熱的エネルギーをうけることにより発生する

(6) Surface reaction; 安定な吸着サイトにおいて複数の原料が衝突する。熱的に励起され反応の活性化エネルギーを超えた adatoms 間の反応により薄膜を生成。

(7)(8) Desorption of by-products and mass transfer to the bulk gas flow; 反応の副生成物が基板表面から脱離し気相に拡散。副生成物が基板に吸着しやすい場合、薄膜成長が影響をうける。

(9) 輸送ガス気流が反応空間中の物質を系外に輸送。気流中には、未反応原料と反応副生成物が含まれる。

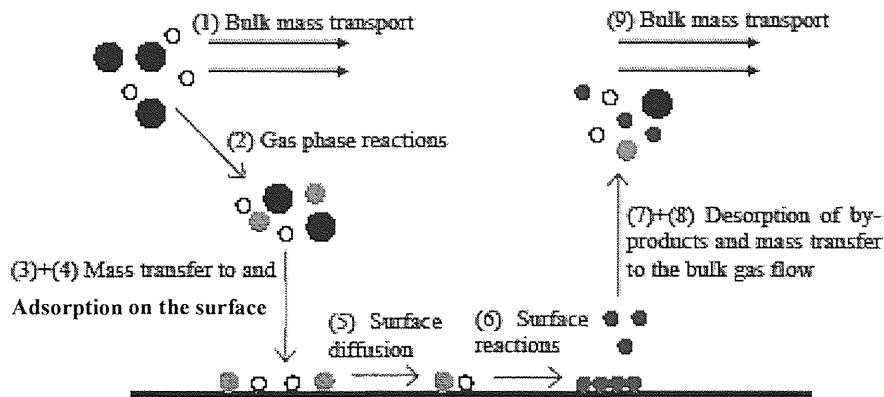


Fig.2.1.1 Schematic illustration of the film growth process in a Chemical Vapor Deposition [19].

反応効率を上げる観点からいえばプロセス(2)での損失を抑えること、プロセス(6)において十分な熱的励起が行われることが重要である。

プロセス(5)について解説を加える。adatom は基板表面でランダムな拡散運動を行い単独で吸着サイトに達するか、もしくは他の adatom と結合種形成や、より大きな分子クラスターに到達して付着する。このような状態に安定化しない adatom は気相に脱離する。この脱離に要するエネルギーは基板表面の化学的な状態によって変化する。たとえば基板表面に高密度のダングリングボンドが存在する場合は、吸着した adatom の脱離エネルギーが増加する。これに対して水素原子もしくはハロゲン系イオンによってダングリングボンドが終端された表面であれば脱離が容易である。このように表面に吸着しているイオンの種類によって脱離エネルギーは変化する。また、表面拡散のために必要なエネルギーについても表面の化学的な状態に影響を受ける。エネルギー的な変化が薄膜の表面モフォロジーに与える機構について考察する。

CVD 薄膜の成長モードを制御する観点からは、プロセス(5)の表面拡散、プロセス(6)の反応速度、さらにプロセス(7)の副生成物脱離に注目する。プロセス(6)では薄膜の成長核は発生するが、これが発生初期の密度を保持したまま膜成長が継続することはない。新たな adatom が発生核に付着し反応することにより核サイズ

は拡大してゆく。核サイズがある程度の大きさにまで成長すると、消失することのない安定した膜成長ポイントになる。

表面拡散ステップによって adatom が拡散する距離 X は以下の式によって表現されている[20]。

$$X = a_0 \exp \frac{E_{des} - E_s}{2kT} \quad (2.1.1)$$

a_0 : an atomic dimension

E_{des} : 吸着原子を気相中に脱離させるためのエネルギー

E_s : 表面拡散のために必要なエネルギー

プロセス(7) (副生成物の脱離) が不十分になれば、基板表面に滞在した副生成物が eq. 2.1.1 のエネルギー項を変化させる。adatom の拡散距離が縮小すると、核形成密度は増加する。基板表面に供給される adatom 量が一定であれば、核形成密度が高いほど粒径の小さい緻密な薄膜が成長しやすくなる。

安定核の間隔が近い場合は、これら核が凝集し 1 個の粒を形成する。凝集が進行すると安定核の密度は時間とともに減少してゆく。

凝集における 2 種類のモードを Fig. 2.1.2 (a), (b) に図示する[20]。

(a)は sintering (焼結) のモードを示す。互いに接触した成長核の間で発生する。このモードは接触部分の表面エネルギーを下げる働きがある。凹形状の部分は半球状に発達した形状より表面エネルギーが高いため、この部分を半球状に変化させるように核表面で物質が輸送される。

(b)は cluster migration のモードを示す。このモードは半球状の発生核がランダム移動をしながら衝突することで発生する。このモードが進行すると、粒密度が低下しながら、平均的な粒径が増加することになる。また、基板表面の粒による被覆率が低下する。

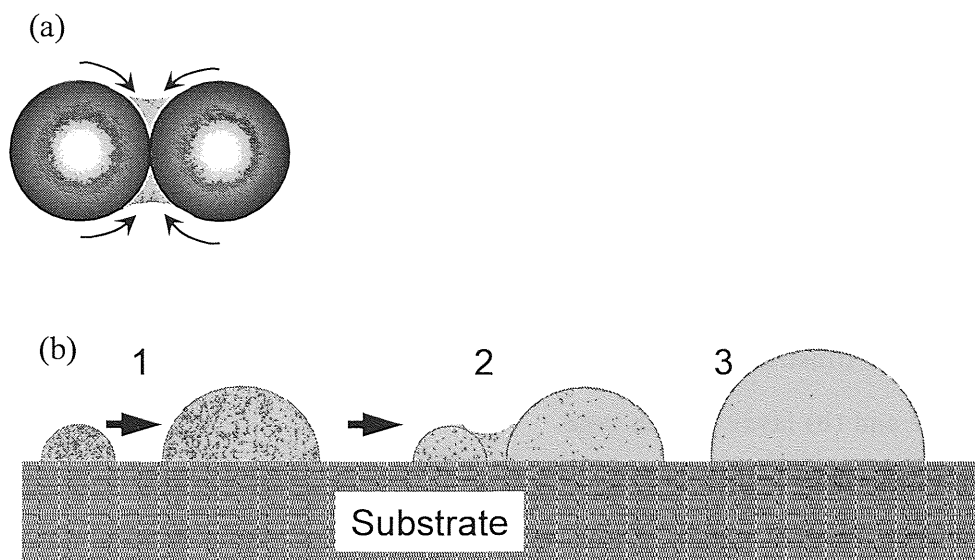


Fig.2.1.2 Schematic illustrations of the coalescence process of adatom clusters; (a) sintering and (b) cluster migration [20].

この節の最後に、薄膜成長がより進行した段階における典型的な表面モフォロジーの分類[Fig. 2.1.3 (a), (b)] について解説する。

Fig.2.1.3 (a) は Island growth (島状成長)もしくは Volmer-Weber 型成長と呼ばれる成長形式である。成長核が拡大しながら凝集し、3 次元的な構造を離散的に発生させる。このような成長モードは、adatom 間の化学結合が基板表面とのそれよりも安定であるときに発生する。

Fig.2.1.3 (b)に示す layer growth (層状成長) は island growth の対極をなす成長形式である。adatom と基板表面との親和性が高いときに発生する。adatom は 3 次元的な成長よりも 2 次元的な拡張を行うことに消費される。例えば、第 1.3 節にて紹介した Al_2O_3 基板上にエピタキシャル成長させた SnO_2 薄膜は、この成長モードの極端な例である。

CVDでは膜の原料物質だけではなく、基板表面に残留した副生成物を除去するための添加物を積極的に膜成長に関与させることができる。このような方法によって基板表面とadatomとの化学的な親和性を改善すれば、島状から層状の間の中間的な膜表面モフォロジーに制御することが可能である。

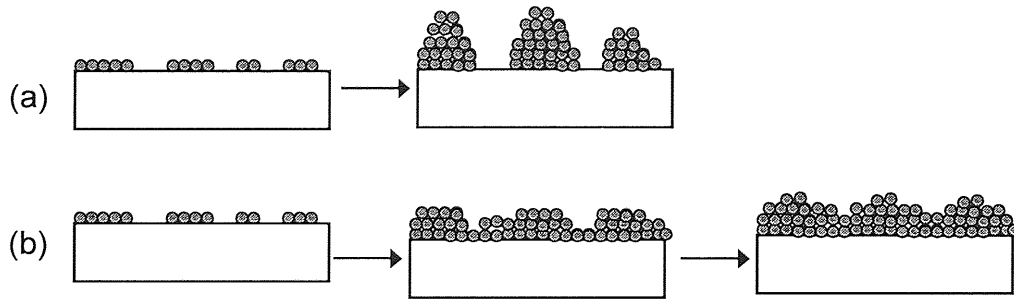


Fig.2.1.3 Schematic illustrations of film growth types; (a) island growth or Volmer-Weber type and (b) layer growth type.

2.2 核形成についての熱力学的解釈

薄膜の核形成[Fig.2.1.1 のプロセス(6)]についての熱力学的な取り扱いを解説する[21]。薄膜成長は、気相から基板へ不連続な界面での原料供給によって発生する。現象として不均質な核形成である。飽和した気相中に球体の固相が発生する系（均質な核形成）は熱力学的な取り扱いがより単純である。

このような系について最初に取り扱う。気体から固体への相変化による単位体積あたりの自由エネルギー低下は、次式によって表現される。

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P_s}{P_v} = \left(-\frac{kT}{\Omega} \right) \ln \frac{P_v}{P_s} \quad (2.2.1)$$

ここで ΔG_v , Ω , T , P_s , P_v はそれぞれ、単位体積あたりの自由エネルギー変化、原子の体積、固体表面での原料蒸気圧、気相中の原料蒸気圧を表す。発生する固相球体の半径を r とすると系全体の自由エネルギー低下は

$$\Delta G = \Delta G_v \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \quad (2.2.2)$$

と表現される。 $P_v > P_s$ であるため eq.2.2.1 は負の量である。核発生によって系の自由エネルギーが低下するという一般的な概念と整合する。核発生後は、その表面が界面となるために新たな表面エネルギーの項が付け加えられる。

$$\Delta G = \Delta G_v \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2.3)$$

式において γ は表面エネルギーを表す。

平衡状態における球体固相のサイズは、エネルギー変化量 (eq.2.2.3) が最大になる半径 r^* として決定される。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (2.2.4)$$

eq.2.2.3 に eq.2.2.4 の条件を代入することによって、平衡球体の半径と系の自由エネルギーが導かれる。

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.2.5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.2.6)$$

Fig.2.2.1 に示すのは ΔG と球体半径 r の関係である。 r^* より小さい球体は表面から気相に原子が脱離し縮小する。

次に、平坦な基板表面での核形成 (不均質な核形成) について解説する。この場合は気相、固相に加えて基板表面を境界条件に加えた式により自由エネルギー低下が表現される。半径 r の半球状固相が基板表面に生成することによって自由エネルギーが低下する。

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.2.7)$$

式において、 ΔG_v の定義は均質核形成 (eq.2.2.1) と同じである。

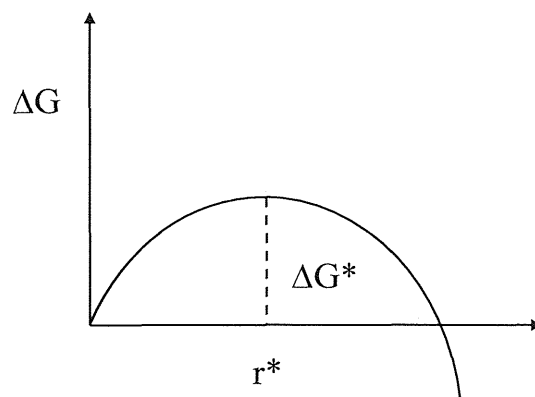


Fig.2.2.1 Schematic illustration of the free energy change as a function of the hemi-sphere radius.

他については以下の定義である。

γ ; 表面張力 subscript の v, f, s は、気相、膜（固相）、基板を表す。たとえば γ_{vf} と記載した場合は気相と固相界面の表面張力を意味する。

$$a_1 = 2\pi (1 - \cos\theta), \quad (a_1 r^2 \text{ は半球曲面の表面積})$$

$$a_2 = \pi \sin^2\theta, \quad (a_2 r^2 \text{ は半球を基板上に投影した面積})$$

$$a_3 = \pi (2 - \cos\theta + \cos^3\theta) / 3, \quad (a_3 r^3 \text{ は半球状固相の体積})$$

3種類の表面張力の間には次式 Young's equation が成立する。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos\theta \quad (2.2.8)$$

Fig.2.2.2 は eq.2.2.8 の概念を表現した図である。接触角 θ は、気相、固相、基板を構成する物質や表面付着物の性質によって決定される。3種類の表面張力のバランスによって核の成長モードは変化し、最終的にはモフォロジーに影響を与える。前節の終わりに解説した island, layer に homo epitaxy と Stranski-Krastanov type を加えた 4つの成長モードが存在する。4種類の場合と表面張力の関連を以下に記載する。

- ・ island growth; $\gamma_{sv} < \gamma_{vf} + \gamma_{fs}$ このケースでは $\theta > 0$ である
- ・ layer growth; $\gamma_{sv} = \gamma_{vf} + \gamma_{fs}$ 付着した固相は基板表面に濡れた状態になる
- ・ homo epitaxy ($\gamma_{fs} = 0$); 基板上に同一物質が成長するケースである。
- ・ Stranski-Krastanov; $\gamma_{sv} > \gamma_{vf} + \gamma_{fs}$ 基板表面を被覆した層と、その上に成長する層の間の応力が γ_{fs} に比べて大きく成長核が被覆層の上に発生する。

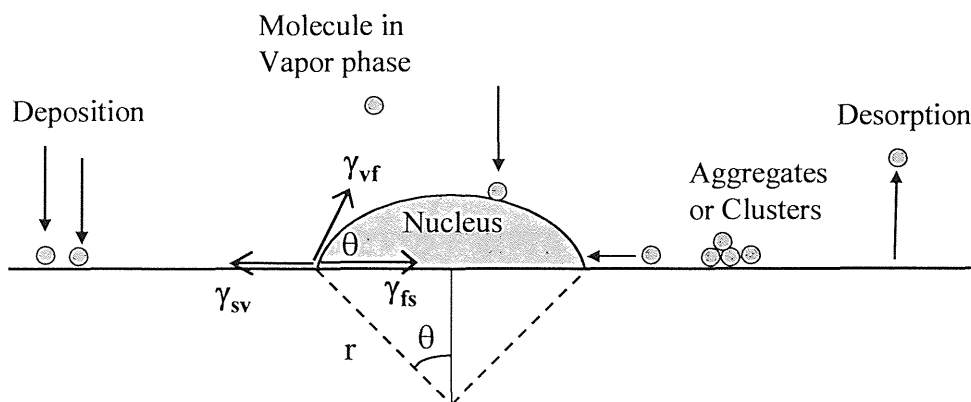


Fig.2.2.2 Schematic illustration of the nucleation process [21].

この分類を基本とすれば膜成長モード変化と、それを誘発した界面について関係を推測することができる。自由エネルギー低下の表式 (eq.2.2.7) に戻り、平衡状態での成長核サイズを検討してみる。均質核形成と同様に eq.2.2.4 の関係が成立する $r = r^*$ が平衡サイズである。 r^* は以下の式で表現される。

$$r^* = \left(\frac{-2}{3a_3 \Delta G_V} \right) (a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv}) \quad (2.2.9)$$

r^* における自由エネルギー低下 ΔG^* は次式で表される。

$$\Delta G^* = \left(\frac{4}{27a_3^2 \Delta G_V} \right) (a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3 \quad (2.2.10)$$

この式の a_1, a_2, a_3 にそれぞれの表式を代入すると次式に整理することができる。

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{vf}^3}{3(\Delta G_V)^2} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (2.2.11)$$

この式右辺の最初の括弧内は均質核発生の式 (eq.2.2.6) と同一である。第 2 の括弧内に含まれる変数は接触角 θ である。この括弧内は固相と基板の濡れ性を表現している。

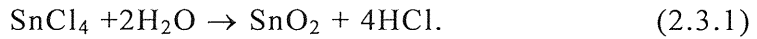
$\theta = 0$ or 180° では $\Delta G^* = 0$ である。この 2 つの極限は固相が基板表面に完全に濡れるケースと完全に馴染まない (膜成長が発生しない) ケースに相当する。

基板表面の化学的状態および付着物によって r^* は変化する。たとえば、ダングリングボンドや吸着する反応副生成物の密度は接触角 θ を変化させ、eq.2.2.9 の関係によって平衡状態の核サイズが変わる。このように基板表面状態は薄膜のモフォロジー発達まで繋がっており、製膜プロセスにおいて制御・管理すべきポイントである。

2.3 4 塩化錫加水分解による SnO₂ 製膜

本研究では SnO₂ の製膜原料として 4 塩化錫 (SnCl₄) を用いている。この節では、この原料と反応系の特徴について解説する。

大気圧環境での SnCl₄ の加水分解による SnO₂ 製膜の反応式を以下に記す。



この反応による製膜速度（基板温度への依存性）について比較された図を Fig.2.3.1 に示す[19]。図中の3種類の報告データは、約 500°Cを境にして、低温側では活性化エネルギーを持つ反応（反応律速）であり、高温では温度に依存しない反応（原料拡散）であることを示唆している。この原料系の反応機構の詳細な解析は Ghoshtagore により報告されている[22]。この報告の要点を以下にまとめる。

1. 製膜速度（ R ）は H_2O 分圧と SnCl_4 分圧の積に比例

$$R \propto (P_{\text{H}_2\text{O}}) (P_{\text{SnCl}_4}) \quad (2.3.2)$$

2. H_2O 分圧が高い領域において R は SnCl_4 分圧に比例

$$R \propto (P_{\text{SnCl}_4}) \quad (2.3.3)$$

3. H_2O 分圧 $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{SnCl}_4}} = 4$ よりも低い領域では H_2O 分圧の低下により R が低下

4. 製膜機構は Rideal-Eley type に属す（基板上に吸着した H_2O と気相中から拡散した SnCl_4 との反応である）

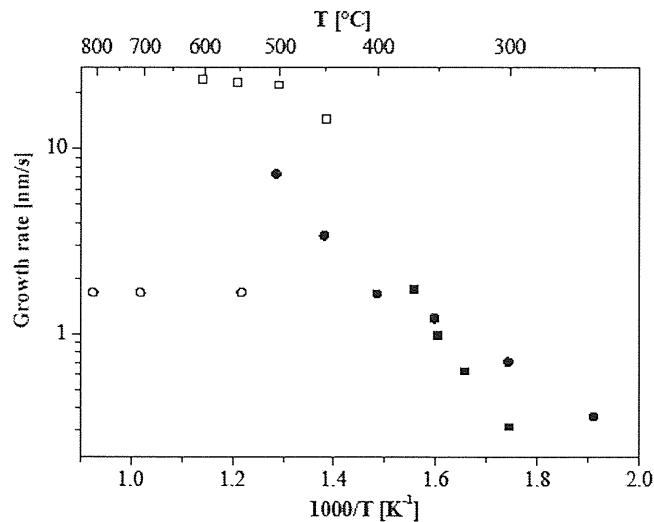


Fig.2.3.1 Growth rate of SnO_2 deposited through hydrolysis of SnCl_4 , as a function of temperature. Data are from literatures. [19]

これらの知見をもとに製膜初期の反応機構をモデル図として Fig.2.3.2 に記す。
図に従い反応を追って説明する。

- (1)基板表面に吸着した OH 基に SnCl_4 が拡散
- (2) Cl 4 個のうち 1 個が OH 基と反応し O-Sn のボンドを形成、副生成物として HCl が脱離
- (3)同じく $-\text{SnCl}_3$ の状態の吸着種間で Sn-O-Sn のボンドが形成され SnO_2 ネットワークが発達し始める。このように Sn の価電子 4 つの結合種を Cl から O に置き換えるためには SnCl_4 の 4 倍の H_2O が必要

この反応モデルでは、関与する分子が SnCl_4 , H_2O および反応副生成物の HCl の 3 種類である。

MBTC(モノブチルトリクロル錫) は工業的には最も一般的な SnO_2 原料である。この原料についても Fig.2.3.2 と類似した反応モデルが提案されている[23]が、ブチル基を Sn 価電子から切り離す反応として O_2 による酸化が追加される。MBTC に比べ SnCl_4 の反応系はシンプルで解析しやすい系であり、反応に修飾を加えることによって SnO_2 膜モフォロジーを制御するという目的にも適う材料といえる。

次に数種類の Sn 前駆体について蒸気圧を比較する。Fig.2.3.3 は蒸気圧の温度依存性を比較したものである[19]。

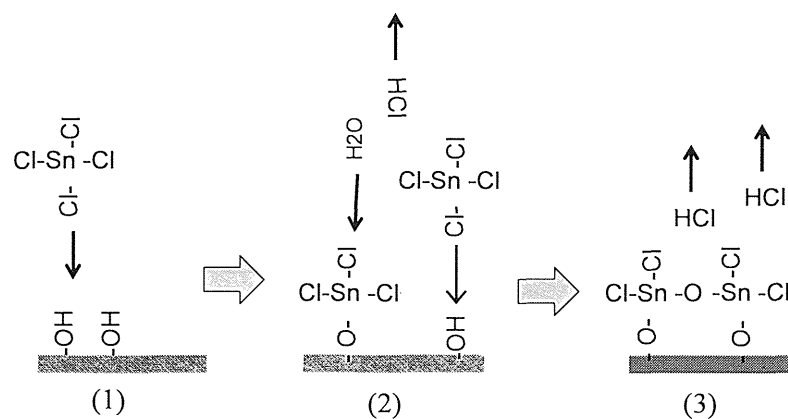


Fig.2.3.2 Reaction model for the hydrolysis of SnCl_4 .

蒸気圧は温度（逆数）に依存して増加するが、低温側で最も高い蒸気圧が得られる材料は TMT（テトラメチル Sn）であり、それに次ぐ材料は TTC（ SnCl_4 ）である。低温で高濃度の Sn 前駆体蒸気が得やすいことから気化器の構造はシンプルになり、工業的には大きな利点がある。

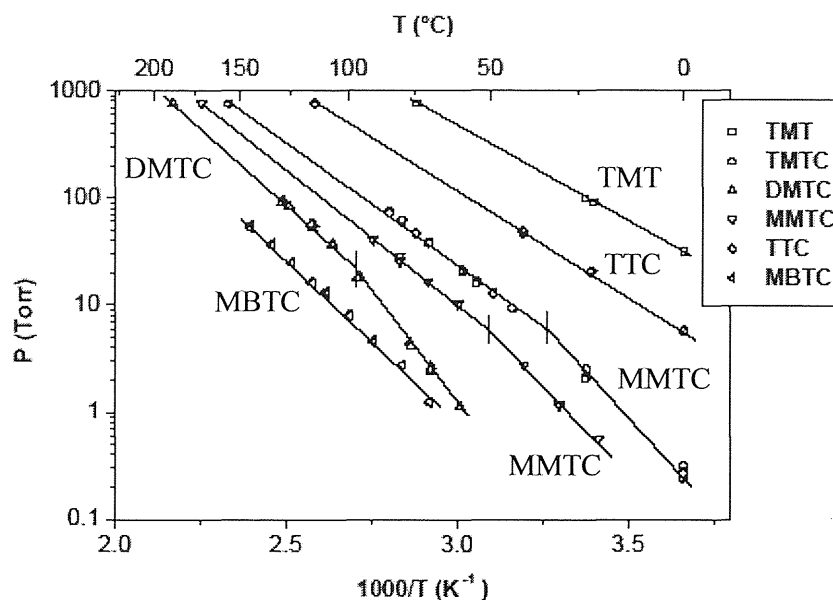


Fig. 2.3.3 Vapor pressure of dimethyltin dichloride (DMTC), monoethyltin trichloride (MMTC), trimethyltin chloride (TMTc), tin tetrachloride (TTC), tetramethyltin (TMT), and monobuthyltin trichloride (MBTC). Short vertical lines mean melting points for materials. [19]

2.4 SnO₂ 結晶

Fig.2.4.1 に SnO₂ 単位格子を図示する。この単位格子は正方晶ルチル構造であり、空間群 D_{4h}^{14} に属する。単位格子は Sn 原子 2 個と O 原子 4 個の 6 個で構成されている。Sn 原子は O 原子 8 面体の中心に位置しており（図中の点線）、O 原子は Sn 原子 3 個によって囲まれている。

格子定数は $a = b = 0.4737 \text{ nm}$, $c = 0.3185 \text{ nm}$ [24] である ($c/a = 0.673$)。金属酸化物は一般的にイオン性結晶であり、代表的な共有結合性の半導体である Si とはミクロ的には異なる分極が発生している。

Sn の電子配列は $4d^{10} 5s^2 5p^2$ であるが SnO₂ を形成すると Sn^{4+} ; $4d^{10} 5s^0$ のイオン化した状態になり O^{2-} と結合している。イオン半径はそれぞれ 0.07、0.14 nm である。

SnO₂ 結晶における導電帯電子の有効質量は C 軸に垂直・平行な方向でそれぞれ、 $m_{\perp}^* = 0.229m_0$ 、 $m_{\parallel}^* = 0.234m_0$ 、誘電率は $\epsilon_{\perp} = 14.0\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{\parallel} = 9.9\epsilon_0$ である [24]。

これらの値は代表的な半導体である Si における $0.3m_0$ 、 $12\epsilon_0$ に近い。酸化物ではあるが、物質内の分極状態は半導体的といえる。

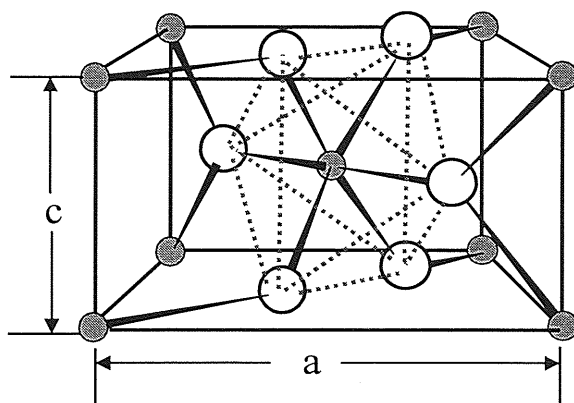


Fig.2.4.1 Unit cell of the SnO₂ crystal structure. White and gray circles indicate oxygen and tin atoms respectively. a and c indicate crystal axis. Dotted lines are guide to eye.

細野、川添らは、 SnO_2 結晶内を高移動度で自由電子が移動することについて酸素 8 面体の鎖に着目した解釈を行っている[25]。その概念を以下に説明する。

Fig.2.4.2 に示すのは SnO_2 結晶中の鎖状に繋がった酸素八面体の図と、その模型中に広がる s 軌道のイメージである。酸素八面体は結晶中において、上下に隣接する酸素八面体と稜を共有した状態になる。Sn 原子は各 O8 面体の中央に位置している。Sn⁴⁺イオンの 5s⁰ 非占有軌道は O 八面体のなかで大きく広がり、隣接する軌道と重なりが発生する。この非占有軌道が conduction band の底部を形成しており、自由電子は軌道の重なりを通して移動することが容易になる。

次に、自然界の SnO_2 単結晶 (cassiterite) の形状について解説を加える。鉱物結晶の形状は一般的に、その単位結晶と大きく異なる。一例として、二硫化鉄 (FeS_2) の鉱物結晶形状のバリエーションを Fig.2.4.3 に示す[26]。形状は立方体、正八面体、5 角形 12 面体を基本形状として、それらの中間的な形状が出現する。単位格子は正方晶であるが、結晶は {100}, {111}, {210} を要素とした組み合わせとして様々な形状が出現している。cassiterite の形状も SnO_2 単位格子 (正方晶) を単純に積み重ねることからは類推しえない。結晶形状を Fig.2.4.4 に示す[27]。

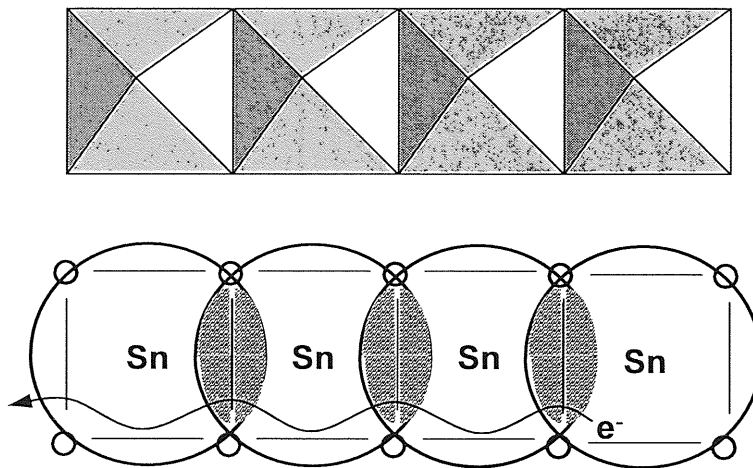


Fig.2.4.2 The oxygen octahedron chain and the carrier mobile pass in the tin oxide crystal. Octahedrons are connected by sharing ridges. Small circles indicate oxygen atoms. Large circles indicate the unoccupied 5s orbital of tin atoms [25].

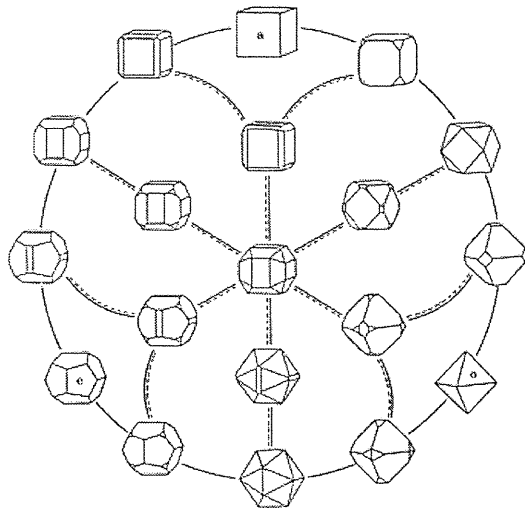


Fig.2.4.3 Crystal habits of FeS₂ crystals. All crystal forms are combinations of a {100}, o {111}, and e {210} [26].

(a), (b)2 種類の鉱物結晶が一般的に存在する。(a)の結晶は、 $m(\equiv \{110\})$ 、 $a(\equiv \{100\})$ 、 $s(\equiv \{111\})$ 、 $e(\equiv \{101\})$ の4種類の結晶面からなる。 $\{110\}$ と $\{100\}$ が形成する8角柱の両端が $\{111\}$ と $\{101\}$ によって形成されるピラミッド形状となった複雑な形状である。c軸の周りに4回対称である。(b)は(a)の双晶タイプである。(b)では $\{101\}$ が双晶面である。2つの結晶が成す角度は 112.1° である。

薄膜の表面に発生する凹凸形状（テクスチャ）は結晶が自発的に形成する形状と関連するはずである。Fig.2.4.4に示すような形状は境界条件の束縛をうけることなく等方的に成長する場合に発生する。薄膜の場合は基板表面の性質（構成元素、表面凹凸、吸着物など）や、隣接する結晶粒との相互干渉などの影響を必然的にうける。また、天然結晶では結晶粒のディメンションがミリメートルからセンチメートルの位であるのに対して、薄膜ではナノメートルからせいぜい100ナノメートルの位である。ナノメートルレベルの結晶粒が天然結晶の形状秩序性を再現するとは考えにくい。

薄膜表面のテクスチャ形状を読み解くためには、基板と結晶粒間相互作用を考慮しながら解析する必要がある。

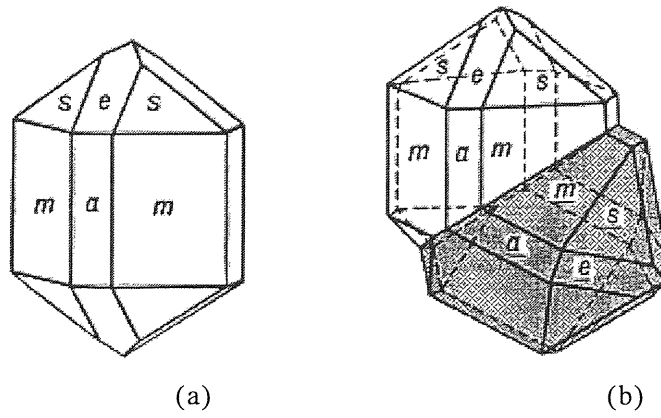


Fig.2.4.4 Illustration of (a) cassiterite crystal and (b) twinned crystal. m , a , s , and e on the crystal surface represent crystal surface index of $\{110\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, and $\{101\}$ [27].

3.太陽電池用 TCO 膜の表面構造

3.1 薄膜 Si 太陽電池の構造

第 1 章 2 節にて解説したとおり薄膜太陽電池用 TCO 基板は $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜における主要な応用分野である。この節では SnO_2 膜表面テクスチャ構造が、電池特性に及ぼす効果を解説する。

まず薄膜 Si 太陽電池の積層構造を解説する。Fig.3.1.1(a), (b)は薄膜 Si 太陽電池の断面図である[28]。(a)は single junction 型であり単一の水素化非晶質シリコン (a-Si:H) 層が入射光を吸収し伝導電子を生成するタイプである。(b)は tandem junction 型であり a-Si 層と微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)層が積層されたタイプである。後者は micromorph 型と呼称されることもある。図に記載されたように a-Si:H, $\mu\text{c-Si}$ 層それぞれの膜厚はおよそ 250nm, 1.5 μm が一般的な設計である。膜厚を増加させることで電池電流は単純に増加する。top 層は UV 光照射下では、a-Si:H の構造変化により光電効果が劣化 (Stebler-Wronski 効果) する性質がある[29]。

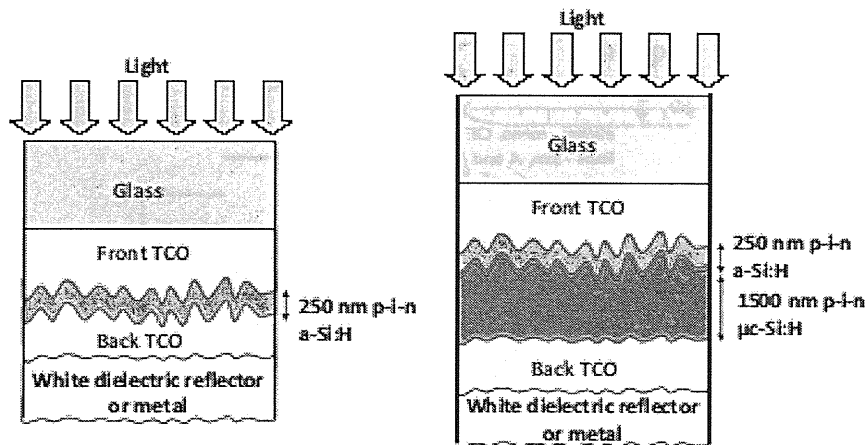


Fig.3.1.1 Schematic figure of thin film silicon solar cells, an amorphous Si (a-Si) single junction cell (left) and an amorphous and microcrystalline Si ($\mu\text{c-Si}$) tandem junction cell (right)[28].

この劣化を抑制する方法としては a-Si:H 層内部に発生する電位勾配を強くすることが効果的である。Top 層の膜厚はこの意味から制限がある。

これら 2 層は量子効率の波長依存性が異なる。Fig.3.1.2 に示すのは miromorph 型太陽電池の量子効率 (Quantum Efficiency; QE) の波長依存性である [30]。QE_{top}, QE_{bottom} はそれぞれ a-Si, μc-Si 層の量子効率を表す。QE のピーク波長は a-Si:H 層 (top 層) では 500nm 付近であるのに対して μc-Si 層 (bottom 層) では 700nm 以上である。これら 2 層から発生する電流がほぼ同一になる設計から前記の膜厚が決定されている。

太陽電池の出力は以下の式により表現される。

$$P_w = J_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (3.1.1)$$

式中で P_w は電池出力 J_{sc} は短絡電流 (無負荷における電池電流)、V_{oc} は開放端電圧 (負荷無限大における電池電圧) を示す。また FF (Fill Factor) は電池回路の電流-電圧特性の曲率に関連する値である。

J_{sc}, V_{oc} の概念を太陽電池のバンドダイアグラムをもとに解説する [31]。

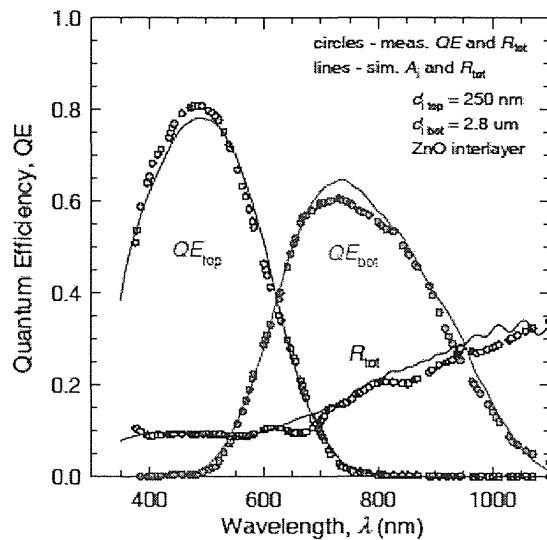


Fig.3.1.2 Spectroscopic quantum efficiency of a micromorph solar cell [30].

Fig.3.1.3(a)はpn接合型の太陽電池の概念図である(薄膜Si太陽電池では、i型(intrinsic;無添加)Si層がp型・n型に挟まれた3層構造であるが電池内の電位差勾配はpn接合同じモデルでとりあつかわれている。簡単のためpn接合によりモデルを取り扱う)。

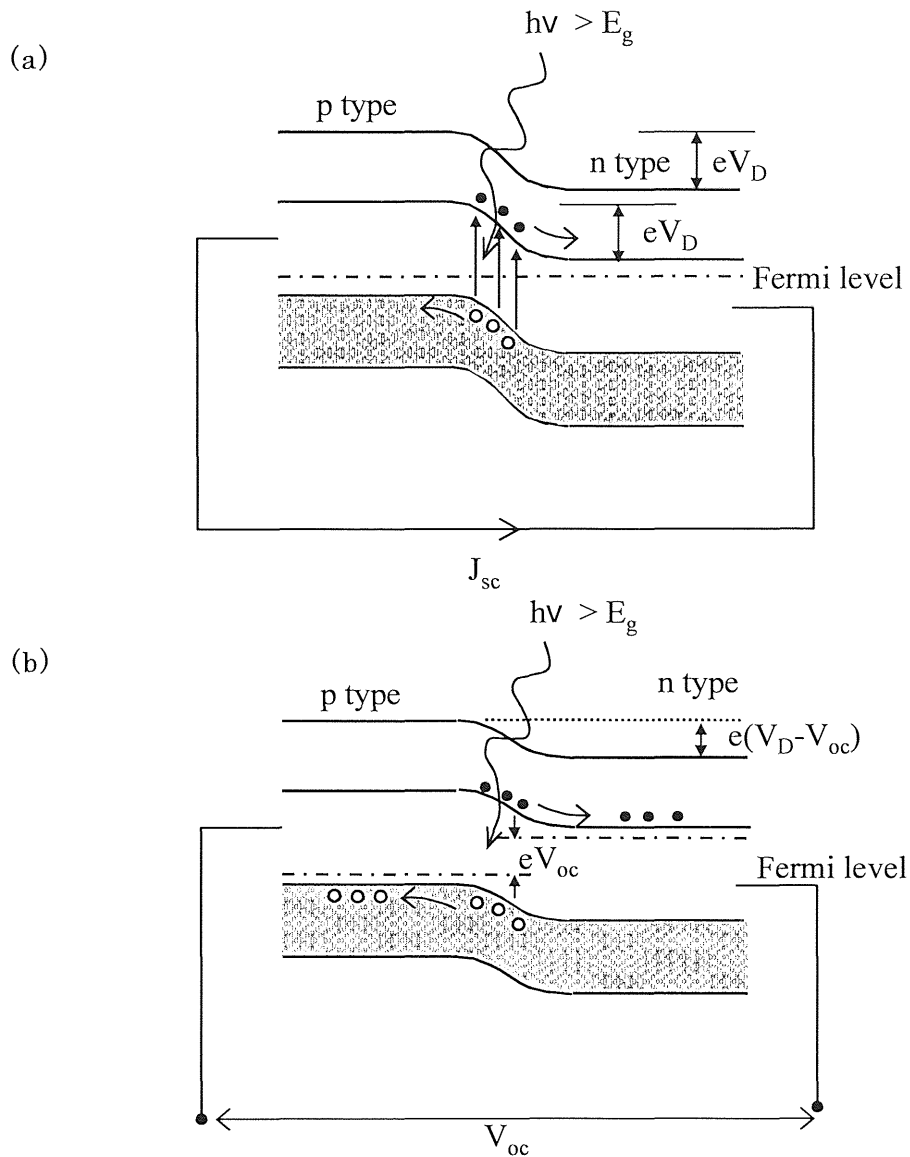


Fig.3.1.3 Energy band diagram of the p-n junction on (a) the short circuit junction and (b) the open circuit junction

p 型 Si (ホウ素 (B) を添加した Si) および n 型 Si (リン (P) を添加した Si) のフェルミ準位は i 型 Si に対してそれぞれ下方、上方にシフトしているため接合界面には電位差が発生する。この電位差 (V_D) を拡散電位と呼ぶ。この接合界面に Si の光学的バンドギャップを超えるエネルギーの光が入射すると伝導電子とホールが形成され、それぞれ伝導帯・価電子帯で移動が可能になる。p 層、n 層に設置した電極を連結すると、pn 接合領域のポテンシャル (電位差) によって電子は n 層へホールは p 層に移動するため、この素子から外に電流を取り出すことができる。この回路で p 型 n 型の電位差 V_D は、それぞれの層のフェルミレベル差と同一である。また回路の結線が無負荷であるときの電流値が J_{sc} に相当する。

結線が開放された場合 [Fig.3.1.3(b)] は光励起された電子は n 型領域に、ホールは p 型領域に蓄積してゆく。このような電荷の蓄積 (空間電荷) が続くことによって p 型領域は正に、n 型領域は負に帯電する。帯電によって n 型領域のフェルミレベルは上向きに、p 型領域のフェルミレベルは下向きにシフトし帯電によって発生した電位差が接合領域の電位勾配を打ち消す状態になると電荷が移動しなくなる。 V_{oc} は 2 つの領域のフェルミレベル差として定義されている。

3.2 表面テクスチャ構造による電流利得

QE の波長依存性 (Fig.3.1.2) においてピーク波長は a-Si:H 層 (top 層) では 500nm 付近、 $\mu\text{c-Si}$ 層 (bottom 層) では 700nm 付近である。Si 層の屈折率を約 3 とすると、Si 膜中ではそれぞれのピーク波長は 170nm, 230nm 余りである。top 層については膜厚と波長が同等であり光学干渉が発生しやすい膜厚設計である。また $\mu\text{c-Si}$ は膜厚がピーク波長の約 7 倍であるが、吸収係数の低い材料であるため光学密度が入射光を全て吸収しうる膜厚ではない。入射光吸収量の低下は電池電流の損失となる。TCO 表面のテクスチャ構造はこれらの課題に対する対策として設計されたものである。

Fig.3.2.1 はテクスチャのある TCO 基板から Si 層に入射した光線の散乱状態を概念図として示したものである[32]。

図のように凹凸表面から出射する光線は直進する成分と散乱透過する成分に分かれる。この散乱特性を表現する値としてヘイズ率 (Haze factor) が一般的に用いられる。

$$\text{Haze factor (\%)} = T_{\text{scatter}} / (T_{\text{specular}} + T_{\text{scatter}}) \times 100 \quad (3.2.1)$$

式中で T_{scatter} , T_{specular} はそれぞれ直進、散乱透過成分を表している。

Fig.3.2.1 では TCO テクスチャ上に成長したシリコン層は、凹凸構造の特徴を引き継ぎながら凹凸に成長する様子が記載されている。太陽電池の受光面 (基板ガラス表面) から入射する光は、TCO 表面では直進する成分と散乱透過する成分に分かれる。直進成分は Si /裏面 TCO 界面に到達し再び散乱反射する。TCO、Si 層両表面の凹凸構造が入射光の散乱に寄与する。入射光のうち直進透過し直進反射する成分はガラス/空気界面に戻り、入射界面から放出されるため損失成分になる。TCO / Si 層と Si /裏面 TCO 2つの界面からの直進反射成分が干渉する場合、QE 波長依存性には干渉パターンが発生し電流損失が発生しやすい。

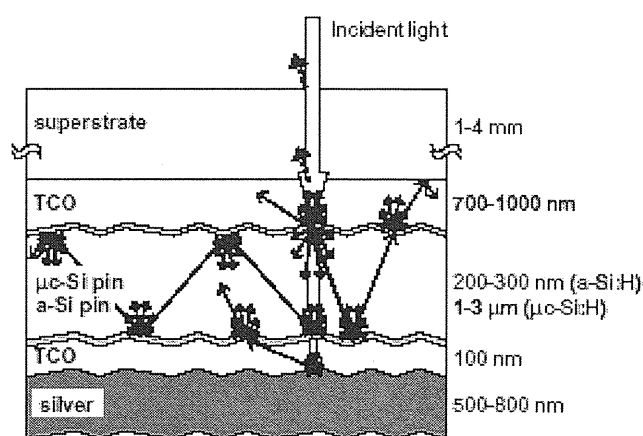


Fig.3.2.1 Schematic illustration of the light path in a thin film Si solar cell on a textured TCO. The concept of light confinement is illustrated by arrows [32].

Top 層電流については、傾斜屈折率領域を形成する意味からテクスチャは有効である。Top 層での QE ピーク波長 (~500nm) は a-Si:H および TCO 膜中では、それぞれ 170nm, 250nm 程度であり top 層膜厚と同等のディメンションである。TCO 表面に Top 層膜厚と同等のレベル (< 200nm) のテクスチャを設けた場合は、界面領域の屈折率が TCO / Si 界面において傾斜的に変化する。この界面の反射率が低下する効果により反射光の干渉パターン発生が抑えられる。

Bottom 層電流については、テクスチャは散乱透過・反射成分を増加させる効果が発生する。散乱成分は直進成分に比べて Si 層内の光路長が延伸する。散乱成分が TCO / Si 界面において全反射角を越えた場合は Si 層内に 100% 反射され損失が低下する。この機構により電池電流が増加する(光閉じ込め効果)。Fig.3.2.2 は QE の波長依存性として光閉じ込め効果を示している [33]。

光閉じ込め効果が機能しないケース(図中に点線で記載)と比較して効果(図中に実線で記載)は 600 nm 以上の波長域で顕著である。テクスチャ構造によって薄膜 Si 太陽電池の電流利得の増加が 10% を超えることが判明している。

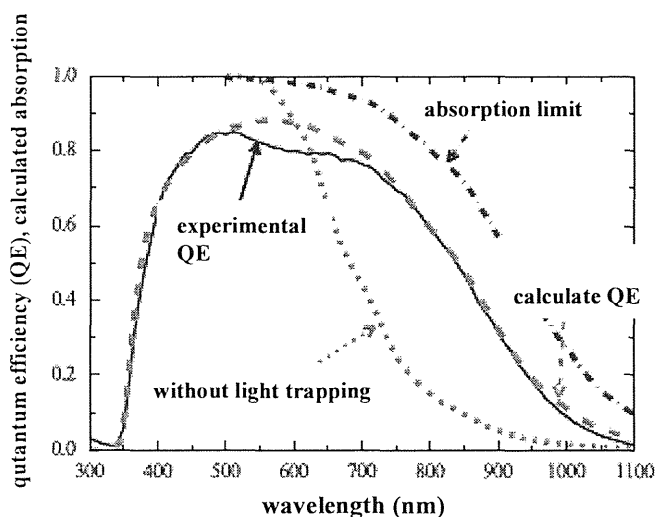


Fig.3.2.2 Experimental quantum efficiency (QE) in comparison with calculated absorption based on theories and without the light confinement effect [33].

電流利得の視点からいえば、理想的な構造は次のような形状に集約される。凹凸ディメンションの目安となるのは、top, bottom 層それぞれに対する QE ピーク波長 (Si 層内の光波長では 170nm および 230nm 程度) である。

(1)TCO 表面凹凸;高さ・周期は 100~200nm レベルのテクスチャ

(2)Si 表面 (裏面電極との界面) に発生する凹凸;高さ・周期が 500 nm を超える凹凸 (QE ピーク波長に対して十分に大きいディメンション)

(1)は TCO テクスチャのデザインにより実現できるが、(2)は TCO 上に成長する Si 層の発達も含んだディメンションである。Si 表面凹凸の発生は、そのきっかけが TCO 表面形状であるが、TCO テクスチャによってこれを制御できるデザインが理想的である。

3.3 テクスチャ構造による副作用

前節は J_{sc} を最大化する視点から解説しているが、テクスチャは V_{oc} , FF にも関連する要素である。第 3.1 節で解説した薄膜 Si 太陽電池の構造に立ち戻り、テクスチャと電池特性の関連について解説する。凹凸表面への Si 積層膜厚は平坦面より不均一になりやすい。以下の様な場合には V_{oc} 低下の副作用が発生する。

- ・ p 型領域の形成が不完全 ; p 型領域の膜厚はせいぜい 20 nm であるため TCO 表面の被覆が不完全になることの影響が発生しやすい。TCO と i 層が直接接触することで拡散電位は低下する。

- ・ i 型領域に高密度に欠陥が発生 ; 光励起された電子-ホール対が欠陥にトラップされるため再結合し消滅する。この機構によってフェルミレベルのシフト量が低下する。

- ・ TCO と n 層が電氣的に接触 (電池の短絡) ; 接触ポイントを経由して周辺部分の励起電子が TCO 側に戻る

Fig.3.3.1 は TCO 基板のヘイズ率と Single Junction 型太陽電池の V_{oc} との関係を示したものである [34]。TCO 基板の Haze factor (図中では Hz ratio) が増加するに従い V_{oc} は低下している。

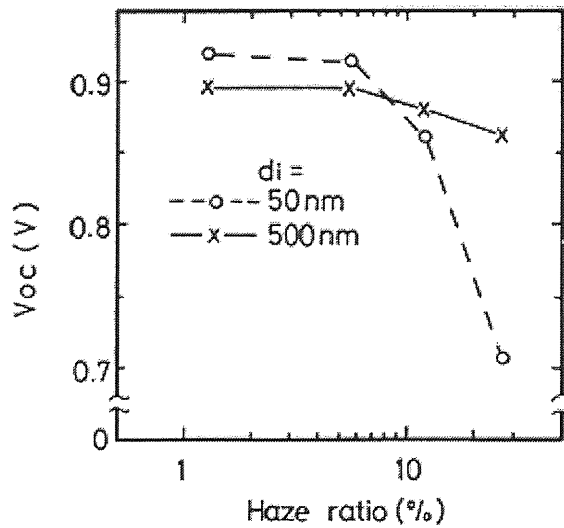


Fig.3.3.1 Open circuit voltage, V_{oc} , in relation to Haze factor of the TCO, for i-layer thickness of 50 and 500 nm [34]

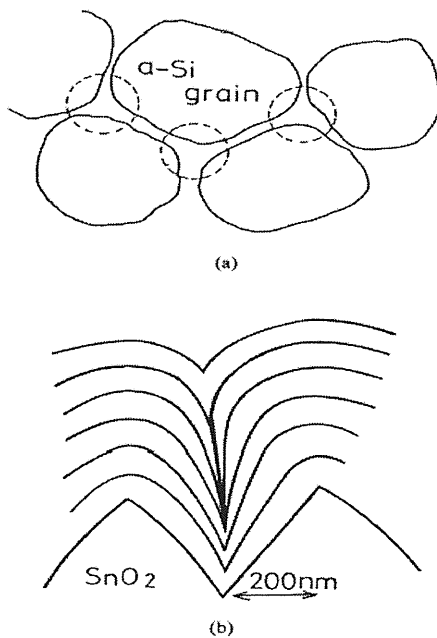


Fig.3.3.2 Schematic illustrations of (a) top view and (b) cross-sectional view of a-Si growth on textured TCO. Circles in (a) mean points to generate high defect density lines [34].

Fig.3.3.2(a)に示されたような a-Si 粒 3 カ所に囲まれた谷部では a-Si :H 層内の欠陥発生が発生しやすいことが断面 TEM 観察から確認されている。Fig.3.2.2 (b)に示すのは TCO テクスチャ表面に Si 層が成長しながら、谷部分では成長の前線が遅れることを指摘したモデルである。谷部分は両岸斜面に成長した Si 層に挟まれるため、最終的には低密度な欠陥線を残すことになる。この部分では光励起で生成された電子・ホールの再結合準位が高密度になる。

この概念を数式として表現する。簡便のために太陽電池を pn 接合として取り扱う。電流電圧 (I-V) 特性は次式で記述される [31]。

$$J_{tot} = J_s (e^{eV/nkT} - 1) - J_{photo} \quad (3.3.1)$$

$$J_s = e \left(\frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right) \quad (3.3.2)$$

ここで J_{tot} , J_s , V , n , k , T , J_{photo} は回路電流、逆バイアス下での飽和電流、電池電圧、曲線因子、ボルツマン定数、温度、光励起電流を表す。

また D_e , D_h は電子およびホールの拡散係数、 L_e , L_h は電子およびホールの拡散長を n_{p0} , p_{n0} はそれぞれ p 層内の少数キャリア（電子）と n 層内の少数キャリア（ホール）の密度を表す。 L_e および L_h が低下すると J_s が増加する関係になる。

Fig.3.3.3 の実線は典型的な pn 接合ダイオードの I-V 特性を示す。

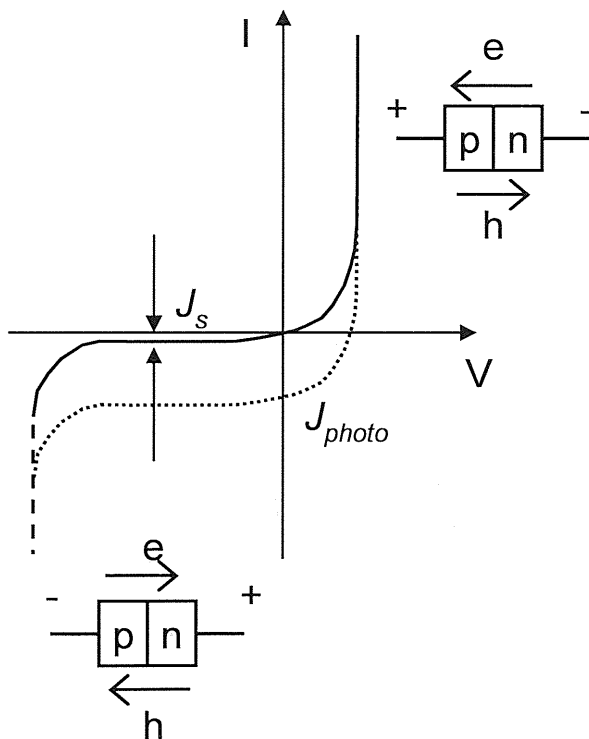


Fig.3.3.3 Schematic illustration of the idealistic current - voltage relation of a p-n junction, under dark (solid line) and irradiated (dotted line) condition.

点線は光励起電流が加算された I-V 特性である。この曲線が太陽電池の I-V 特性を表す(eq.3.3.1)。点線の X, Y 切片が、それぞれ V_{oc} , J_{sc} (eq.3.3.1 および Fig.3.3.3 では J_{photo}) に対応する。逆バイアス領域において流れる飽和電流が J_s に相当する。

J_s は eq.3.3.2 に示されるように p, n 領域中の少数キャリア密度によって律速される。p, n 両領域の欠陥は少数キャリアが発生する原因でもある。

V_{oc} は $J_{tot} = 0$ としたときの電圧に相当する。eq.3.3.1 の左辺を 0 として次式の関係を得る。

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{J_{photo}}{J_s}\right) \quad (3.3.3)$$

この式において J_s が増加すると V_{oc} は低下する。以上のように Si 層内の欠陥準位の増加と J_s の増加には対応関係があり V_{oc} の低下につながる。テクスチャ基板上に作成された太陽電池は、一定面積内に欠陥密度の異なる相が分散しているものと考えられるため、 V_{oc} の異なる素子が並列接続された状態である。Haze factor 20% の TCO 基板は、粒径 150 nm・起伏 100 nm 程度であり、a-Si:H 層膜厚と同等のディメンションである [35]。高ヘイズ TCO ほどテクスチャ粒径と起伏は増加するため V_{oc} , FF が低下しやすくなる。Si 欠陥線の発達を TEM (透過型電子顕微鏡) により観察した報告例を Fig.3.3.4 に示す [36]。

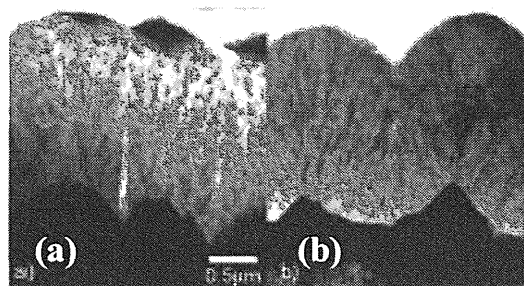


Fig.3.3.4 TEM micrographs of typical cross-section of microcrystalline solar cells on textured LPCVD ZnO TCO substrates. The rough ZnO TCOs appear in dark contrast at the bottom of the images [28].

TEM 像のサンプルはテクスチャ形状の異なる 2 種類の ZnO TCO 膜上に約 $2\mu\text{m}$ の $\mu\text{c-Si}$ が積層されたものである。

Fig.3.3.4(a)は TCO テクスチャ（黒色部分）が半球状の断面形状であり、凸部間には急峻な谷がある。明色に見える部分が Si 欠陥層である。TCO 表面から Si 表面に向けて伸びている。一方、Fig.3.3.4(b)の TCO テクスチャは二等辺三角形が間隔を空けて配置されたものであり、Si 層には明確な欠陥層は確認できない。このような欠陥線の密度と V_{oc} , FF の間には負の相関があることが報告されている [36]。この例からわかるようにテクスチャ形状の設計によっては V_{oc} , FF に副作用を及ぼさない可能性も残されている。

薄膜 Si 太陽電池用 TCO として工業化されている代表的な基板の SEM 写真を Fig.3.3.5 に示す [32]。Fig.3.3.5(a) は AGC 旭硝子による Asahi®-U type である。この TCO は結晶的な特徴のある多角形によってテクスチャが構成されていることが特徴である。このテクスチャは CVD- $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜のなかでも副作用の少ないものとして定評がある。

ヘイズ率としては 10~15%レベルの品位が一般的であり、より高ヘイズ率になると副作用が顕在化しやすいことが知られている [37]。Fig.3.3.5 (b)はスパッタリングによって製膜された ZnO :Al 膜に希塩酸エッチングを施すことによって形成されたテクスチャ形状である。

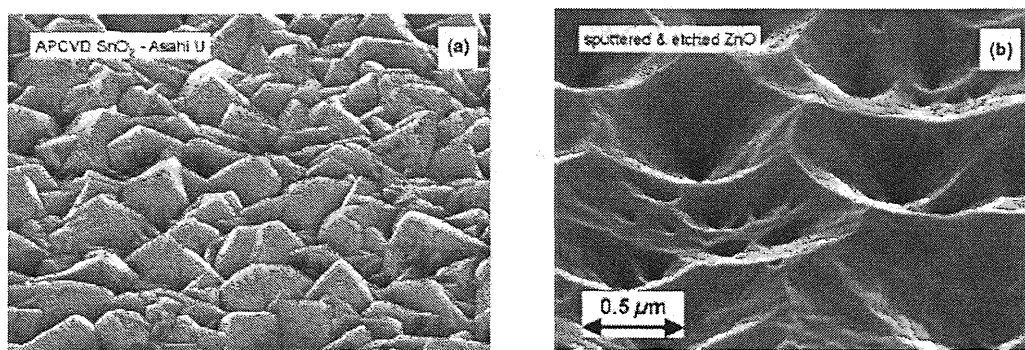


Fig.3.3.5 SEM images of textured TCO surface, (a) CVD- $\text{SnO}_2:\text{F}$ of AGC ®U-type and (b) RF magnetron-sputtered and acid etched ZnO [32]

スプーンカット状のテクスチャ形状は Si 層に欠陥線が発生することを避けながら、光閉じ込めを実現できる形状に見えるがこのテクスチャの凹部分にはエッジピットの穿孔が発生している。このポイントからは Si 欠陥線が発生することが判明している [38]。

光閉じ込め効果を発揮しつつ、副作用を抑制されるテクスチャ形状デザインは探求を要する課題である。

3.4 テクスチャ形状理解のための知識(PBC 理論)

SnO₂:F 膜のテクスチャ形状については第 8 章にて解説するが、結晶によって形成される形状を理解するための基礎的な理論について解説を行う。

Fig.3.3.5 (a)の表面テクスチャが結晶的な印象を与える理由は、凸部が平面で構成されていることが一因である。凸部個々を詳細に見るとき、ある面は完全な平面性をみせているが、別の部分では不定形な形状であることに気がつく。鉱物学では、このような平面および稜に現れる特徴的な特徴をヒントとして形状の成因を説明する幾つかの理論が用いられている。PBC (Periodic Bond Chain) 理論は Hartman と Perdok により提案された [39]代表的なものである。この理論を以下に要約する。

結晶の形状はそれを構成する面と稜によって構成される。これらが構成する特徴ある形状を晶癖と呼ぶ。

PBC 理論では晶癖を決定する根本の要素を結晶構造中の結合鎖に求める。結晶中には強い結合を持つ原子間の繋がりが複数見出せる。一定の方向に伸びる結合鎖には周期性があるため、これを周期的結合鎖 (PBC) と呼ぶ。PBC の 1 周期分は物質の組成に相当する。ある結晶面がその面内に何本の PBC を含むかによって次の 3 種類に分類する。

K 面 (kinked face)	PBC をまったく含まない面
S 面 (stepped face)	PBC を 1 本だけ含む面
F 面 (flat face)	PBC を 2 本以上含む面

この3種類の特徴は、K面は平面性が不完全な表面を、F面は平面性に優れた平坦な表面を、S面は両者の中間的な性質の表面を形成する。

Fig.3.4.1はPBC理論による3種類の面の特徴を模式図で示したものである[26]。図中の太い矢印はPBCベクトル(A,B,C)である。このA,B,C3本によって構成されるCubicの積み重ねで結晶が構成されているモデルである。

図中の(111)はPBCを含まないK面である。この面を取り囲む3本の稜線が、直線的であれば(111)は平面形状を保持する可能性があるが、基本的には非平面的な凹凸形状が形成される。(101), (011)はAまたはBのPBCベクトルを1本含むS面である。この面はAまたはBに対して平行かつ直線的に成長しステップ状の晶癖を出現させる。結晶表面に条線模様が出現する面は、この面に相当する。

(110), (010), (001)の3面はA, B, Cのうち任意の2本のPBCベクトルが構成するF面である。この面は結晶上で晶癖を支配するほど大きく発達する。この面の成長につれてS面、K面は次第に面積を縮小しながら結晶表面から消えてゆくことが予想される。PBC理論による晶癖の説明を配向面の成長速度として言い換えると、平面を拡大する面ほど法線方向の成長速度は遅いことになる。

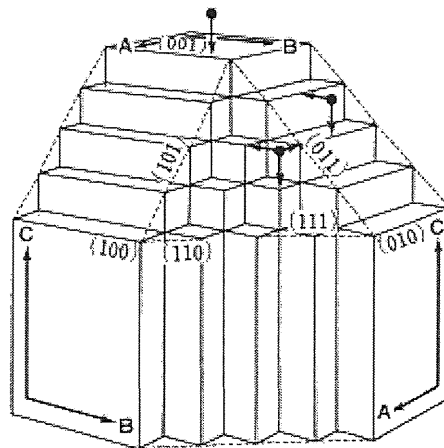


Fig.3.4.1 PBCs and F, S and K faces defined by Hartman-Perdok model. Thick lines with arrows, A, B and C are PBC vectors in a simple cubic crystal [26].

Fig. 3.4.1 の結晶においては、成長速度の序列は

$$[111] > [101] = [110] = [011] > [100] = [010] = [001]$$

になることが予想できる。結晶成長が継続すると(111)は消滅し、(101), (110), (011)は細く尖った稜を形成することになる。

本論文の 第 8 章 6 節では、SEM 観察による SnO₂ テクスチャの形状と優先配向(XRD による)についての解釈に PBC 理論を適応した考察を行っている。

4. 多結晶膜中の電子移動

4.1 粒界・表面における電子散乱

本研究では多結晶膜の表面モフォロジー形成機構および導電特性を取り扱う。この章では、多結晶膜の導電特性を解析するための基本的な知識を整理する。Fig. 4.1.1 に多結晶膜（膜厚>100 nm）内を自由電子が移動する模式図を示す。多結晶膜中の自由電子の平均自由行程は 100 nm よりも短いものと想定できる[40]。この模式図は散乱要素を簡便に考えるため、多結晶膜の表面には数 10 nm の凹凸構造があり、微結晶サイズは膜厚と同等であるものとしている。この多結晶膜中を移動する電子は粒内部 (intra grain) と粒間 (inter grain) 2 種類の異なる相を通過する。2 つの相はキャリア濃度、移動度とも異なるものとする。この膜の導電性は次の Petritz の式によって一般的に表現されている[41]。

$$\rho = \rho_G + \rho_S \quad (4.1.1)$$

ここで ρ , ρ_G , ρ_S はそれぞれ膜全体、粒界 (grain boundary)、単結晶的な粒 (single crystal like grain) における比抵抗を表しており、膜全体の比抵抗が 2 つの要素の直列抵抗であることを表現している。比抵抗は次式の関係によってキャリア濃度と移動度と結びつけられる。

$$\rho = \frac{1}{en\mu} \quad (4.1.2)$$

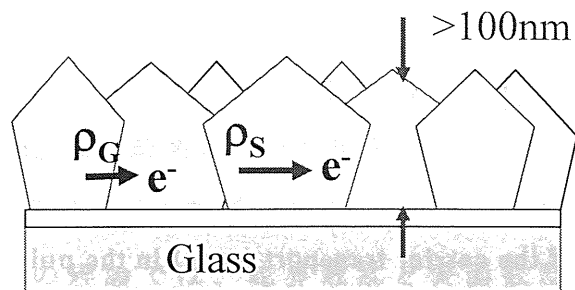


Fig.4.1.1 Schematic illustration of electron transportation in the polycrystalline film

ここで e , n , μ は電荷量、キャリア濃度、移動度を表す。

粒界と結晶粒のキャリア濃度が同等であるとすれば eq. 4.1.2 は次式のように移動度の逆数和として表現できる。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_G} + \frac{1}{\mu_S} \quad (4.1.3)$$

ここで μ , μ_G , μ_S は膜全体、粒界、結晶粒での移動度を表す。

この表式は多結晶膜内の電子移動の解析に一般的に用いられている。式的前提条件は、自由電子の平均自由行程が表面凹凸のディメンション（粗さ）と粒サイズより短く表面で反射される電子の成分が無視できるものとしていることである。本論文では第 6, 7 章では膜厚が極端に薄い（約 10 nm）場合を取り扱うが、この前提の領域への適合性に関して自由電子の平均自由行程に対する表面粗さ、粒サイズとの関連を考慮する必要がある。Fig. 4.1.2 に示すのは Vancea によって提案された多結晶薄膜中を電子移動の模式図である [40]。図中の白色部分と細かいグレーの線は、結晶粒と粒界を意味している。 n_b と n_c はバルク結晶（膜厚の制限を受けない結晶）と粒内でのキャリア濃度を D は結晶粒サイズを表す。 T^* は自由電子が粒界を通過する確率（quantum mechanical transmission coefficient）とされている。移動度は粒界の影響を受けず晶粒内 (intra grain) の散乱要素によって変化するものとされている。

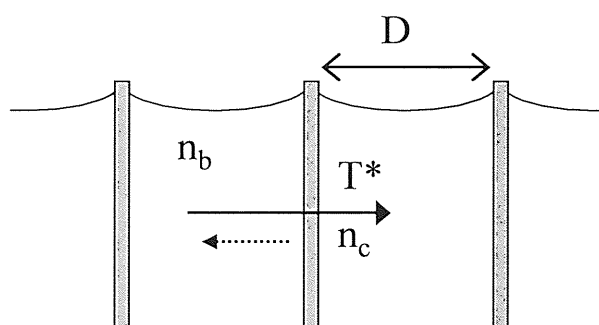


Fig.4.1.2 Schematic illustration of the carrier transport model in the polycrystalline film by Vancea [40]. D , n_b , n_c , and T^* mean the grain size, carrier concentration in the bulk material and grains and quantum mechanical transmission coefficient of electron through grain boundaries.

粒界を通過するとき自由電子濃度は次式の関係によって減衰する。

$$n_c = n_b T^* \left(\frac{l_c}{D} \right) \quad (4.1.4)$$

式において l_c は膜中での自由電子の平均自由行程を表す。膜厚が十分に大きく、一定レベルに飽和したキャリア濃度と平均自由行程を n_∞, l_∞ とおくと eq.4.1.4 と同じ関係が薄膜とバルク結晶との間に成立する。

$$n_\infty = n_b T^* \left(\frac{l_\infty}{D} \right) \quad (4.1.5)$$

ここで n_∞, l_∞ は高膜厚（キャリア濃度安定化）レベルでのキャリア濃度と平均自由行程を示す。このモデルは膜厚と粒サイズがキャリア濃度に与える影響を T^* にまとめて表現したものである。また自由電子の平均自由行程が結晶粒サイズより大きいことが前提とされている。

次に Fig.4.1.3 に Mayadas と Shatzkes により提案されたモデルを示す[42]。この理論は粒界と表面での自由電子散乱が、キャリア濃度と移動度の両方に影響することを織り込んだものである。

このモデルにおいても自由電子の平均自由行程が粒サイズより大きいものとされている。粒界は自由電子の移動方向に対して垂直にデルタ関数的なエネルギー障壁としてモデル化される。自由電子が粒界を通過するとき反射成分と透過成分に分かれるものとして、電子の透過確率を求めている。電気伝導率は次式で表わされる。

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_0} = 3 \left\{ \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right\} \quad (4.1.6)$$

$$\alpha = \left(\frac{l_0}{a} \right) \left(\frac{R}{1-R} \right) \quad (4.1.7)$$

ここで σ_g, σ_0 は多結晶およびバルクの導電性を表す。

また a は粒界間の平均距離であり、 R は1つの粒界による自由電子の反射係数である。この理論では、粒界散乱と表面散乱を考慮した電気伝導を次式（Mattissenの法則）により与えている。

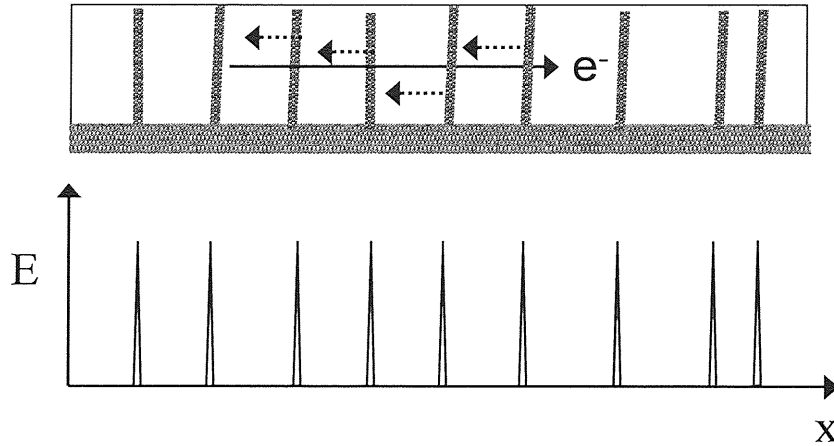


Fig.4.1.3 Schematic illustration of the carrier transport model in the polycrystalline film by Mayadas and Shatzkes [42]. Top: The model of carrier transport and grain boundary in the polycrystalline film. Hatched lines represent grain boundaries. Bottom: Delta function type potential at grain boundaries.

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_s} \quad (4.1.8)$$

式において τ^* 、 τ_g 、 τ_s は自由電子が散乱されたときの衝突緩和時間であり膜全体、粒界、表面の成分を表す。緩和時間は次式の関係によって移動度と関連する。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (4.1.9)$$

平均自由行程を実験から見積もる方法としては、Sondheimerの近似式が有効である[43]。膜厚が十分厚いときの平均自由行程 l_∞ （表面散乱の影響を受けない平均自由行程）について、膜厚 $d > l_\infty$ のとき以下の関係が成立するとしている。

$$\rho_f d = \rho_\infty d + \left(\frac{3}{8}\right) \rho_\infty l_\infty (1-p) \quad (4.1.10)$$

ρ_f 、 ρ_∞ は任意および無限大の膜厚における比抵抗を表し、 p は表面における反射係数を表す。この関係によれば d に対する $\rho_f d$ のプロット（直線関係）の傾きから ρ_∞ がわかり、Y軸の切片は

$\left(\frac{3}{8}\right) \rho_\infty l_\infty (1-p)$ に相当する。

また

$$\rho_{\infty} l_{\infty} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{h}{e^2 n^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (4.1.11)$$

の関係に ρ_{∞} とキャリア濃度を代入すれば l_{∞} と p が算出できる。

4.2 CVD-SnO₂:F 膜における自由電子の平均自由行程

CVD-SnO₂:F 膜について筆者らが得ている ρ_f と d の関係を Fig.4.2.1 に示す。一連のサンプルは SnCl₄ の加水分解系により製膜している。SnCl₄ 供給量重量を変化させながら膜厚をコントロールしている。

それ以外の原料と添加物 (H₂O, HF, CH₃OH) の供給量は一定のままとしている。このため特性が全く同一の SnO₂:F 膜について膜厚だけを変数とした測定となっていないが、自由電子平均の平均自由行程のディメンションを見積もるものとしては信用性があるものとする。Fig.4.2.1 のデータプロットを膜厚に対する $\rho_f d$ として再整理した図を Fig.4.2.2 に示す。この図から読み取った Y 切片と、高膜厚側でのキャリア濃度飽和値 (図示していないが $4.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) をもとに計算すると平均自由行程 (表面散乱の影響ない場合) 5.2 nm を得ている。

この値は高膜厚の SnO₂ 膜の粒サイズ (たとえば SEM 像 Fig. 8.3.1f) と比較しても 2 桁小さい。また p (表面の自由電子反射係数) は、殆ど 0 となる。

CVD-SnO₂:F は、前述のどちらのモデルとも前提条件が適合していない。第 7 章では膜厚 10 nm レベルの CVD-SnO₂:F 膜の導電性解析を報告するが、粒サイズは数ナノメートルのディメンションである。また膜の粒構造変化に伴った移動度の変化が発生する。このような系についてはキャリア濃度、移動度それぞれについて粒サイズの影響を議論することが妥当である。

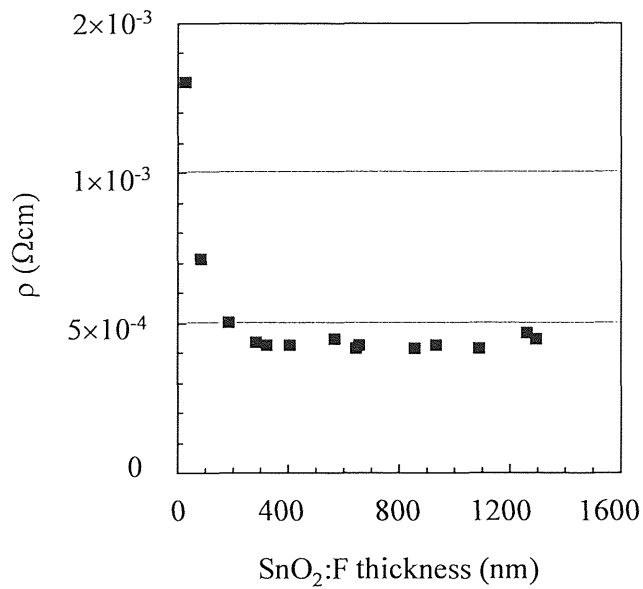


Fig.4.2.1 Relation between resistivity and film thickness for CVD-SnO₂:F films. Films were deposited through hydrolysis of SnCl₄. Hydrofluoric acid and methanol were additives for the film forming reaction.

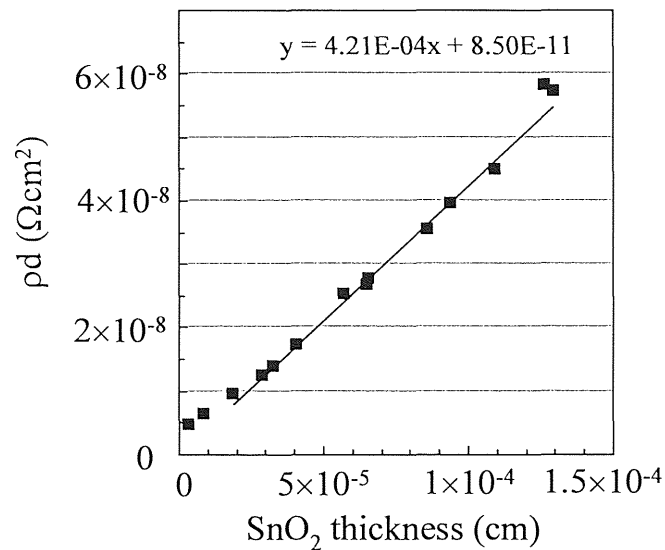


Fig.4.2.2 Relation between ρd products and film thickness for CVD-SnO₂:F films. Plot data is same with those in Fig.4.2.1.

4.3 粒界の電位障壁

多結晶膜内の自由電子移動と粒界の電位障壁の関係について Seto によって提案されたモデル[44]を解説する。このモデルでは結晶粒の内部はドナーレベルが縮退しており、粒界はキャリアが空乏した領域が発生している状態を扱っている (Fig.4.3.1)。マクロな膜特性としては移動度が粒構造によって影響をうけるケースについて一般的に適応されている。

Fig.4.3.1 では粒内のフェルミレベルは伝導帯よりも上方にあるが、粒界では大きく下回っている状態が表現されている。粒界表面にはトラップ準位が高密度に発生しており、これの作用によってキャリアが消滅するため空乏層が発生している。また粒界の電位障壁 (高さ; V_b) を越える熱的励起を受けた自由電子が障壁を越える様子が点線で描かれている。この thermoionic emission と電位障壁 V_b の関係は次式の関係によって表現されている。

$$\mu_{eff} = Dq \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-V_b}{kT} \right) \quad (4.3.1)$$

ここで D , V_b は Fig.4.3.1 の表示に従う。 μ_{eff} , m^* , q は測定される移動度と自由電子の有効質量、電荷に対応する。

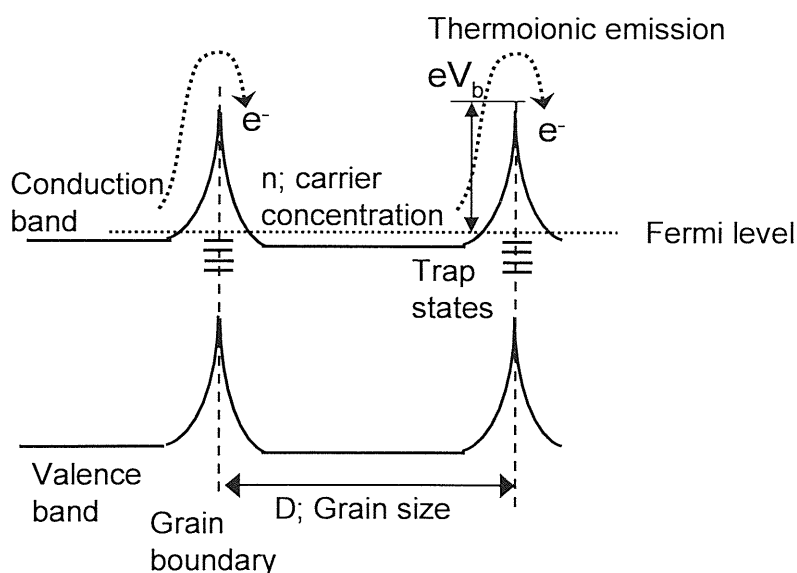


Fig.4.3.1 Schematic illustration of the thermoionic carrier transport across the potential barrier at grain boundaries.

CVD-SnO₂:F 膜の自由電子平均自由行程は粒サイズ以下であることから粒構造の影響を受けているものと解釈できる。実験データを Seto の表式(eq.4.3.1) に適応することにより、粒構造と電位障壁についての知見が得られる。

4.4 薄膜表面における電子散乱

薄膜表面における電子散乱（非弾性散乱）がもう一つの要素である。前節では Sondheimer の近似式によって反射係数を見積もっている。平均自由行程(約 5 nm)を上回る膜厚において反射係数は 0 であった。平均自由行程を表面粗さのディメンションを比較すると、この見積もりは妥当といえる。1 μ m の CVD-SnO₂:F 膜の表面には数 100 nm の凹凸構造が発生している。従って、自由電子は凹凸界面で乱反射されるものと解釈できる。

一方、膜厚が 10 nm レベルの導電膜（第 6, 7 章で取り扱う）では、表面粗さが数 nm のレベルまで低下するため別視点の考察が必要である。量子論的には、膜中の自由電子は de Broglie 波長の波動関数として扱うことができる。表面粗さが de Broglie 波長を大きく下回るときは、膜表面において位相の揃った反射が発生する。de Broglie 波長(λ_D)の計算は次式の定義に従う。

$$\lambda_D = 2\pi / k_F \quad (4.4.1)$$

式において k_F はフェルミ波数である。この値の計算には Drude 型自由電子モデルを適応した次式を用いる。

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi} \quad (4.4.2)$$

第 7 章では表面粗さの測定値と de Broglie 波長とのディメンション比較をもとに、表面電子散乱について考察する。

5. 実験方法

5.1 CVD 装置

本研究では、旭硝子株式会社において設計製作した CVD 装置を使用して SnO_2 膜の製膜を行っている。Fig.5.1.1 に装置の模式図を示す。

装置の形式としては“continuous in-line CVD equipment”[45] と呼称されるタイプであるが第 2 章 4 節で解説のとおり off-line CVD 装置とも呼称される。

この装置は、基板と耐熱性のコンベアベルトに搭載した状態でトンネル炉内に搬送し、加熱ゾーン、製膜ゾーン (deposition zone 以下、DZ と略称)、冷却ゾーン内を連続して搬送する。このような複数の製膜ゾーンを設置する装置構成は、産業的な見地からみると生産性を上げるうえで有利な構成といえる。すなわち生産コストを削減するため、より速いガラス搬送速度となる場合、1 つの DZ 当たりの製膜量が低いほど装置的には負担が軽く、また条件設定の制御精度を上げることができる。

各 DZ には製膜用の原料ガスを整流した気流として供給し排気する装置 (インジェクター) が設置されている。インジェクターはステンレス製であり、底面 (コンベアベルトに対向する面) は扁平である。ガラス進行方向のディメンションは約 200 mm である。

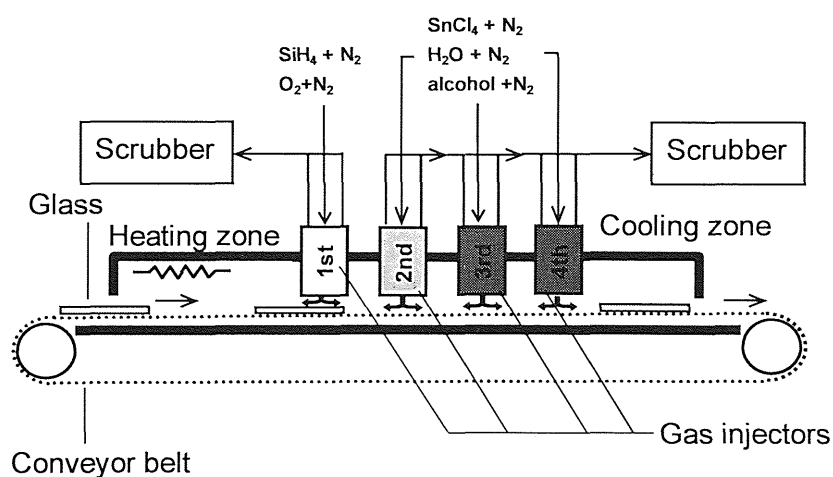


Fig.5.1.1 Schematic diagram of the in-house developed CVD equipment.

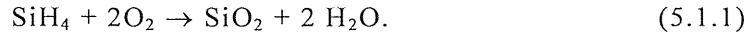
底面には3箇所のスロットが平行に設置されており、これらはガラス進行方向に対して直角な方向（炉幅方向）コンベアベルトと同程度の開口幅である。中央のスロットから原料ガスを供給し、底面の上下流側端部2箇所のスロットから排気する仕組みである。原料ガスは供給スロット（中央）から下向きに吐出し、コンベアベルト面に衝突すると、ベルト面と平行なベクトルを持った上流と下流向きの2方向に分かれる。排気スロット(端部)まで達したのち排気スリットに向けて上向きに立ち上がる。この間、気流は層流の状態を保つ。

3つのスロットはガス供給量・速度ともに炉幅方向の均一性が保障されるように設計されている。供給スロットは、平行な複数のスロットで構成される。金属前駆体、酸化剤、その他の添加物（アルコール、F原料）などは異なるスリットから供給する。個々のスロットからのガス吐出速度は希釈窒素ガスの流量を調整することによって同一に調整されている。このため複数のスロットから吐出した気流は単一の層流を形成する。ガス吐出速度はスロット先端において約 50 cm/s である。

1st DZ において約 30nm のシリカ (SiO₂) 膜をガラス表面に製膜した後、その後方の 2nd, 3rd, 4th DZ の3箇所では SnO₂ 製膜を行う。DZ 間にはヒーターが配備されており、各 DZ での製膜温度を制御している。

使用した基板はソーダライムガラス（1.1mm 厚、サイズ 300×350 mm²）である。CVD 装置内のベルト速度は 1m/min である。排気ガスはガス種類により異なる除害処理が法的に要請されている項目である。そのため排気配管は2つの別系統の吸収塔（スクラバー）に連結されている。Table 5.1.1 に実験目的と使用した膜厚構成、原料、原料ガス設定条件、基板温度をまとめる。個々の実験での原料供給量については第 6,7,8 章の各章にて詳細を記載する。SiO₂ 膜は、ガラスから SnO₂ 膜内へのアルカリイオン拡散に対するバリア層として積層される。SiO₂ 膜はアモルファス構造であり粒構造が発生しにくい緻密な構造である。スパッタリング法、ゾルゲル法、イオンプレーティング法などと比較しても CVD 法による SiO₂ 膜は緻密性が高く、アルカリ拡散バリアとして特性が優れる [46]。SiO₂ 膜はシラン (SiH₄) ガスを酸化させて製膜している。

原料は 10 % SiH₄- 90 % N₂ 希釈と 100 % O₂ ガスを用いており次式の反応により膜を形成する。



実験装置では、常温で液体である原料 (SnCl₄, H₂O, アルコール) を定量的に気化し反応空間に送り込む方法としてバブリング法を用いている。Fig.5.1.2 に方法の概念図 (SnCl₄ の気化系) を示す。SnCl₄ を充填したステンレス製のタンク内の上部空間は窒素で置換されている。ヒーターによりタンクを加熱し配管を含めた系全体を一定温度に保持しながら、SnCl₄ 液内に沈めたノズルから窒素ガス (N₂) を供給する。N₂ ガス流量は Mass Flow Controller (MFC) により制御されている。

窒素気泡には液相を通過する間に飽和蒸気圧分の SnCl₄ が溶け込むため、上部空間は絶えず飽和蒸気圧分の SnCl₄ が滞在する。飽和蒸気圧と窒素流量が既知であれば、バブリング法による定量的な原料供給が可能である。

ガス配管はステンレス製チューブを使用し、配管内での SnCl₄ 結露を防止するためリボンヒーターによる加熱保温をおこなっている。

Table 5.1.1 Subjects of experiments in this thesis, thickness of the SnO₂ film, used materials for the SnO₂ deposition, and controlling parameters of the CVD equipment.

Subject of Experiments	analysis of the initial film growth	Electrical properties of 10nm level films	Surface morphology of textured films
Film thickness (nm)	1~10	10~20	100~750
Layer stack	Glass/SiO ₂ (50nm)/SnO ₂		Glass/SiO ₂ (30nm)/SnO ₂ /SnO ₂ /SnO ₂
SnO ₂ DZ used	1 st		1 st , 2 nd , and 3 rd
Additives to the hydrolysis reaction	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, i-C ₃ H ₇ OH	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, i-C ₃ H ₇ OH, HF	none
Typical H ₂ O / SnCl ₄ molar ratio	150 ~ 300		50 ~ 60
H ₂ O vapor supply	Bubbling method		Flash evaporator
Conveyor belt speed (mm/min.)	900		1000
SnO ₂ deposition temperature (°C)	540		540

飽和蒸気圧は半経験式である Antoine の式(eq. 5.1.2)を用いて計算している。

$$\log P = A - B / (T [^{\circ}\text{C}] + C) \quad (5.1.2)$$

式中の P 、 T はそれぞれ、飽和蒸気圧(mm Hg)と bubbling tank 温度 ($^{\circ}\text{C}$) を表す。

A 、 B 、 C は物質毎に実験点から求められた定数である。

SnCl_4 に対しては $A=7.0572$ 、 $B=1384.537$ 、 $C=218.773$ としている。eq. 5.1.2 で計算された飽和蒸気圧とバブリング N_2 流量 Q (SLM)を、次式に代入すると毎分当たり気化する SnCl_4 モル数(mol / min.)を見積もることができる。

$$\text{気化量 (mol / min.)} = \{ P / (760 - P) \} \times Q / 22.4 \quad (5.1.3)$$

H_2O の供給についてはバブリング法および大量の供給には Flash vaporizer をもちいている。高温に加熱された熱源に H_2O を滴下しながら気化させ輸送するシステムである。 H_2O 流量は液体用 MFC により制御する。第 6、7 章で解説する 10nm よりも薄い超薄膜の製膜では、主要な原料である SnCl_4 、 H_2O 、アルコールにバブリング法を用いている。一方、第 8 章で解説する太陽電池用 TCO 膜の製膜では膜厚が 100 nm 以上であり、製膜に供される SnCl_4 濃度は 10 倍以上の違いがあるため H_2O 供給量も 10 倍以上となる。このような反応系では Flash vaporizer を用いて H_2O を大量に供給する。 SnO_2 への F ドーピング原料は無水フッ化水素 (HF) を気化させて供給している。

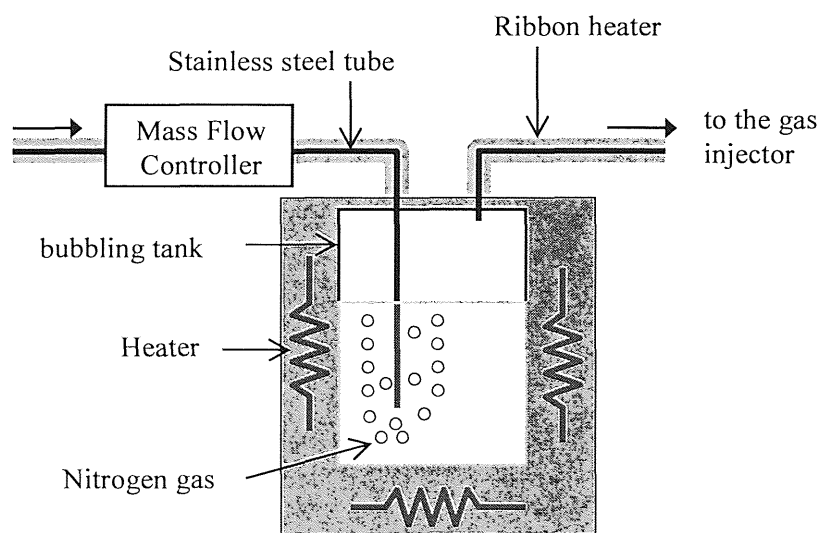


Fig.5.1.2 Schematic illustration of the N_2 bubbling equipment used for SnCl_4 vaporizing.

HF ボンベにベルト型ヒーターを装着し、大気圧における沸点(18°C)以上に昇温した状態で保持する。流量コントロールは MFC にて行っている。気化された原料ガスはステンレス配管によりインジェクターまで輸送される。SnO₂ 膜厚は各 DZ に輸送される SnCl₄ 供給量とコンベアベルト速度によって制御している。

本論文においては、製膜条件を表す変数として SnCl₄ に対する H₂O、アルコール、HF のモル比 (H₂O / SnCl₄, alcohol / SnCl₄, HF/SnCl₄) を用いている。

5.2 サンプル評価方法

1nm ~ 20nm レベルの SnO₂:F 膜の膜厚測定について解説する。この膜厚レベルは触針式膜厚測定機の感度範囲以下である。そのため、光学的な透過率測定により膜厚を決定している。以下に方法を説明する。

- (1) サンプルの積層形式 Glass / SiO₂ (50nm) / SnO₂:F について SnO₂:F 膜厚を変数とした分光透過率最大値を光学シミュレーションにより計算し、校正曲線 1 (Fig.5.2.1)とする。
- (2) SnCl₄ 供給量に対する Glass / SiO₂ (50nm) / SnO₂:F サンプルの最大透過率(実験値)の関係を校正曲線 2 (Fig.5.2.2) とする。
- (3) 校正曲線 1,2 から SnCl₄ 供給量と SnO₂ 膜厚の関係を定める。

透過率スペクトルの測定には分光器 (UV3100-PC double-monochromometer 島津製作所) を用いている。5~20 nm の SnO₂:F 膜厚範囲における SnCl₄ 供給量をこのような方法により求め、サンプル膜厚を設定している。SnO₂ 製膜の初期過程の実験では 1nm 程度の膜厚を設定している。この条件設定では、5 ~ 20 nm に対する校正線を内挿して SnCl₄ 供給量を決定している。

第 8 章で解説する 100nm を超える SnO₂ 膜では、触針式の膜厚計により評価しているが、表面凹凸を含む膜であることに留意が必要である。触針はあくまで表面凹凸の先端部分に接触している。膜表面の凹凸ピッチは 100~500 nm の範囲であるが、触針先端の曲率は 1μm を上回る。そのため、膜厚として測定されている値は表面凹凸のピーク高さになる。測定値は積層量の目安であるが、第 8 章における考察はこれに影響されない内容である。

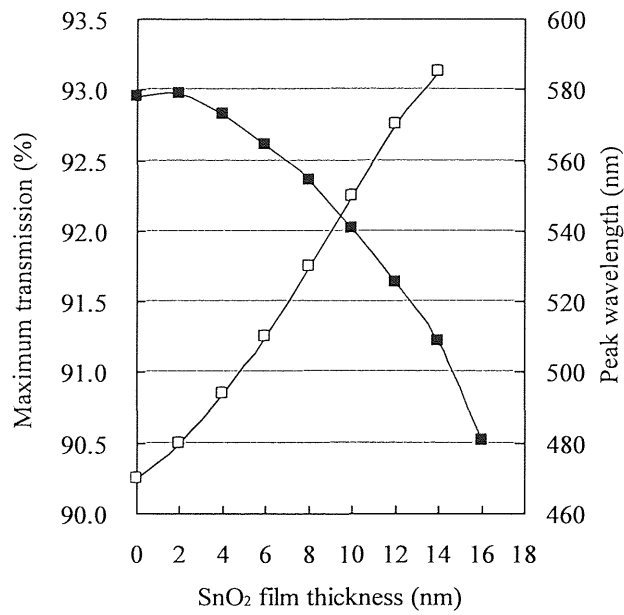


Fig.5.2.1 Relation between the calculated maximum transmission, the peak wavelength and SnO₂ film thickness

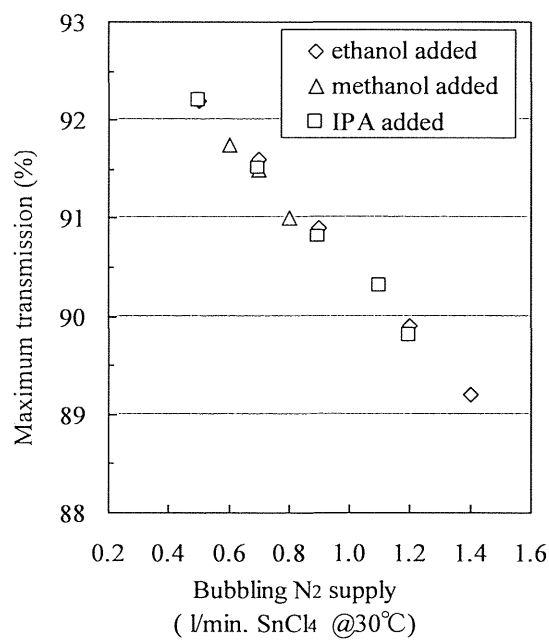


Fig.5.2.2 Relation between the bubbling N₂ supply and measured maximum transmission

第 6,7 章で解説する製膜初期の状態観察では Atomic Force Microscope (AFM)を用いている。使用した機器は SI-DF20 (Seiko Instruments Inc.) である。AFM probe はシリコン製 SPI3800N (Seiko Instruments Inc.) を用いている。Probe の先端径と Force constant は、それぞれ 10 nm、16 N/m である。観察モードは dynamic force microscopy (DFM)イメージング法 (大気中、周波数 115kHz) である。1×1 μ m² の観察範囲に対して、1 ラインあたり 256 pixel サンプリングしている。スキャン速度は 2.7 nm/s である。

初期の SnO₂ 堆積量の評価は X-ray photoelectron spectroscopic (XPS; Quantum 2000; Ulvac-PHI, Inc.)により行っている。X-ray 光源として Al-K α 線を X-ray monochrometer により取出している。測定エリアは 100×100 μ m² である。Sn_{3d5} および Si_{2p} ピークそれぞれに相当する binding energy 485.7 eV、103.5 eV における光電子放出強度で測定している。

半球型アナライザーを take-off angle 45°および pass-energy 117.4 eV にて使用した。Ar⁺イオンによるスパッタをエネルギー 200 eV、電流値 2.1 nA にて 2×2mm² のラスタサイズにて行い、膜深さ方向のプロファイルを測定している。スパッタ速度は SiO₂ 膜において 0.6 nm / min である。

10nm レベルの SnO₂:F について Secondary ion mass spectroscopy (SIMS, ADEPT 1010; Ulvac-PHI Inc.) により膜中の残留 Cl 評価を行っている。Cs⁺イオンビーム (impact energy 500eV, beam current 100nA) により膜深さ方向にエッチングを加えながら Cl プロファイルを測定した。スキャン面積は 400×400 μ m²、サンプル表面に対する入射角は 40°である。測定は断面プロファイル中の ³⁵Cl⁻と ¹³⁶SnO⁻の 2 種の 2 次イオンをモニターした。

このような極端に低膜厚の薄膜の結晶性を薄膜 X 線回折装置 (Rigaku Rint2000 grazing-angle XRD) により評価している。X 線光源は Cu-Kα 線 (50kV-280mA) であり、膜表面への入射角が 0.5°である。

キャリア濃度とホール係数についても製膜条件への依存性を評価している。van der Pauw 法による測定機器 (ACCENT TM HL5500 Hall effect measurement system) により 1 cm² サイズのサンプルを測定した。幾つかのサンプルについては、同機

器を用いてホール移動度の測定温度依存性（73K – 833K）を評価し、膜中の粒界障壁高さを算出するためのデータとした。

第 8 章で解説する SnO₂ 膜表面テクスチャ発達に関しては、SEM および XRD を評価手段としている。表面テクスチャの持つ特徴（モフォロジー）は Scanning Electron Microscope（SEM; JEOL JSM6335F）を用いて加速電圧 15 kV により観察した。膜の結晶性を X 線回折(XRD; Rigaku RAD-rB/PC X-ray diffractometer)により評価した。X 線源は CuK_α ($\lambda=0.1542$ nm)線であり、光源は 100 mA, 40 kV 設定で使用した。受光スリット幅は 1°、測定ステップ幅は 0.01°である。

6. CVD-SnO₂:F 膜初期成長の制御

6.1 膜厚 10nm レベルの TCO 膜

工業的に応用されている TCO 膜は、膜厚が 100nm を超えるものが殆どである。TCO 膜の比抵抗は金属よりも一桁高い $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーであるため、シート抵抗値 $10\Omega/\square$ 以下の設計に対して膜厚は 100nm 以上が必要になる。膜厚が増加するとシート抵抗値は低下するが、一方で光吸収は増加する。入射光から吸収成分と反射成分を引き去った成分である透過率の波長依存性（透過スペクトル）には TCO 膜の特徴が発生する。吸収、反射それぞれの成分の特徴について解説する。

光学吸収率は以下の式（Lambert-Berr の法則）で表現される。

$$A = 1 - \exp(-\alpha d) \quad (6.1.1)$$

式中の A は光学吸収率を α 、d はそれぞれ薄膜の吸収係数、膜厚を表す。膜厚 d が増加することにより光学吸収率は増加する。吸収係数 α には物質の性質に依存した波長分散が発生する。TCO 膜は半導体型のバンド構造であり、光学的バンドギャップは約 3.7 eV (335 nm) であり理想的には可視域の α は殆ど無視できる程度の値である。近赤外域では自由電子と入射光との相互作用によって表面プラズマが発生し吸収（自由電子吸収）の原因となる。この吸収のピーク波長は plasma frequency に対応し次式で表現される。

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*_c} \right)^{1/2} \quad (6.1.2)$$

式中の ω_p 、 n 、 e 、 ϵ_0 、 ϵ_∞ 、 m^*_c はそれぞれ plasma frequency、キャリア濃度、電荷素量、真空誘電率、高周波数領域での誘電率、伝導帯の電子有効質量を表す。式(6.1.2)からわかるように TCO 膜が高キャリア濃度であるほど plasma frequency は短波長側にシフトする。

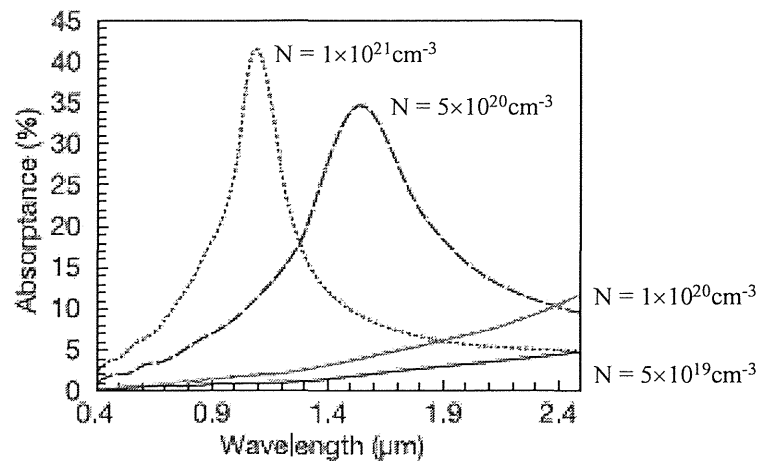


Fig.6.1.1 Numerically simulated free carrier absorption. The carrier concentration was changed between $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ and 10^{21}cm^{-3} . The mobility, the high-frequency permittivity, effective mass of carriers was assumed to be $100 \text{cm}^2/\text{Vs}$, 4, $0.3m_e$, and 500nm, respectively. [47]

Fig.6.1.1 に示すのは Drude 型自由電子モデルでの自由電子吸収のシミュレーション結果[47]である。吸収ピークの裾は可視光側にまで分散するため、高キャリア濃度の TCO 膜ほど透過率が低下する症状が現れる。また、吸収ピークは低移動度であるほど裾の広い分散となる。TCO 膜ではこの成分の吸収係数 α は TCO 膜では約 1000cm^{-1} のレベルであるが、TCO 膜厚が 10 nm であれば eq.6.1.1 から見積られる吸収率は 0.1%程度であるため、この吸収要素は無視できる程度である。

反射率については TCO 膜/空気と、ガラス/TCO 膜の 2 つの界面での反射光の干渉によって波長依存性が決定される。光学干渉により反射率が極大値となる波長と膜厚の関係は以下の式により表現される

$$2nd = (2l+1) \lambda / 2 \quad (6.1.3)$$

式中の n 、 l 、 λ は、それぞれ薄膜の屈折率、膜厚、入射光の波長を表す。 l は干渉の次数と呼ばれる自然数である。ある波長の入射光に対して式 6.1.3 が成立する膜厚において反射率は極大値となり透過率の極小値が発生する。また、eq.6.1.3 が成立する波長と半波長シフトした波長では

$$2nd = 2l (\lambda/2) \quad (6.1.4)$$

の関係が成立し反射率の極大値が現れる。可視域における TCO 膜の屈折率を約 2.0 とすると eq.6.1.3 から可視域の下限に近い 400 nm では膜厚が 100 nm で 1 次の干渉による透過率ボトムが発生する。膜厚が 200 nm では可視域の分光透過スペクトルには 2 次の干渉による反射率ボトムが発生し、波長 400 nm で透過率が極大となる。このように干渉の波形が重畳された透過率スペクトルが発生する。このため TCO 基板の透過色には色味が発生する。

電子手帳や携帯電話の分野に使われている入力素子であるタッチパネルには TCO 電極が応用されている。この素子は液晶ディスプレイに対して平行に重なる位置に配置されるため、表示の明るさを損なわない透明性が重要視される。また、TCO 膜の色味が表示の色彩を変化させることも嫌われる。吸収率は eq.6.1.1 が示すとおり膜厚が薄いほど顕著に低下する。また、膜厚が 100 nm より低ければ光学干渉による反射色（色味）が発生することが避けられる。

Fig.6.1.2 に SnO₂:F 膜厚をパラメータとした分光透過率を示す。サンプルの TCO 膜厚はいずれも 40 nm より薄く干渉波形は発生していない。短波長側では、400 nm 以下の波長に発生している 1 次の反射率ピークにむけて透過率が低下する。

長波長側に向けての透過率低下はガラス基板の吸収に近赤外域の表面プラズマによる吸収が重なったものである。

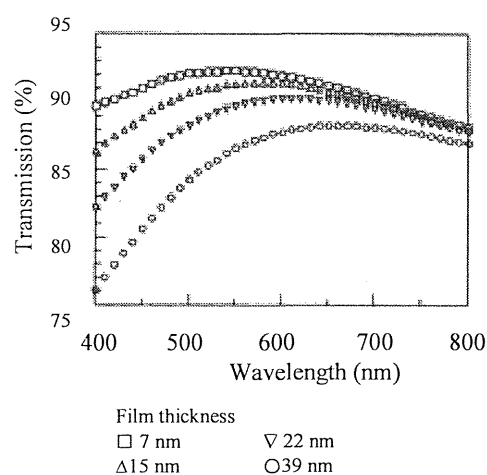


Fig.6.1.2 Transmission spectrum of Glass/ SiO₂(50 nm) /SnO₂:F samples, in relation to SnO₂:F thickness[48].

2つの損失が作用するため可視波長域に緩やかなピークが発生する。ピーク波長は膜厚の増加に伴い長波長側にシフトし、ピーク値は高膜厚になるほど低下している。

10 nm~20 nm の膜厚変化による透過率の変化は可視光領域、特に 500 nm 以下の波長域で数%のレベルである。タッチパネル用透明電極への応用においては、可能なかぎり平坦な透過率分布が理想的であるため、TCO 膜厚は 10 nm 程度であることが望ましい。

次に導電性について述べる。多結晶膜の比抵抗は Petritz の式 (eq. 4.1.1) で表現されるように結晶と粒界部分の比抵抗の和で表現される。多結晶膜の膜厚が低下すると結晶の粒径は縮小し粒界の密度が増加する。第 4 章 2 節に解説したように粒界による自由電子の散乱が影響を増す。また 10 nm に近い膜厚においては TCO 膜表面および基板界面で自由電子の散乱反射も影響するものと考えられる。これらの要素により比抵抗は膜厚の低下にともなって増加する。Fig.6.1.3 に極薄膜において考慮すべき自由電子の散乱要素を模式的に示す。

Fig.6.1.4 にガラス基板上に $\text{SiO}_2 / \text{SnO}_2\text{:F}$ (20 nm) の 2 層膜を積層したサンプルの表面の SEM 像を示す。 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜は微小な結晶粒で構成されており、粒サイズは 100nm より小さい。

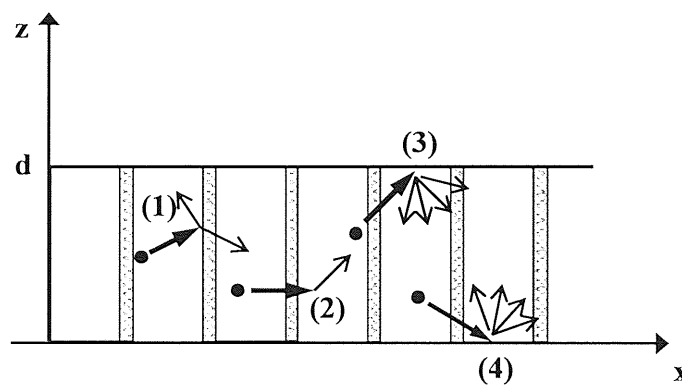


Fig.6.1.3 Categorized electron scattering processes in very thin films; (1) inter-grain, (2) intra-grain, (3) surface, and (4) bottom surface, black dots; electron, solid arrows; direction of electron movements.

Fig.6.1.4 にガラス基板上に $\text{SiO}_2 / \text{SnO}_2\text{:F}$ (20 nm) の 2 層膜を積層したサンプルの表面の SEM 像を示す。 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜は微小な結晶粒で構成されており、粒サイズは 100nm より小さい。このような多結晶膜では結晶粒同士の接触状態が、導電特性に大きく影響することが想像できる。タッチパネル電極として使用する TCO 膜は素子面内の抵抗値均一性が重要な要素である。膜厚のわずかな変動も抵抗値分布の不均一を発生させる原因となりうる。この問題に対する解決法は、膜厚均一性を完全な状態に近づけるための装置的な改良、およびプロセス条件として比抵抗の膜厚依存性が緩慢になる領域を選択するという両面の解決策が必要である。

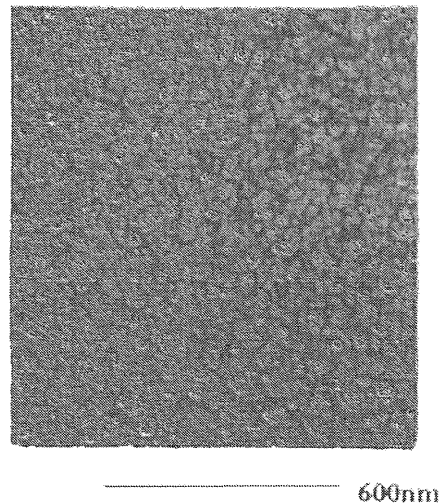


Fig.6.1.4 SEM image of the 20nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ surface. Deposition condition; molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SnCl}_4$ and HF/SnCl_4 are 100, 40, and 0.5, respectively [49].

6.2 メタノール添加に伴う $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜の特性変化

SnCl_4 の加水分解により SnO_2 を製膜する反応系にアルコールを添加することは従来から一般的に用いられている手法である。後藤らの報告[50]によると、CVD- $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜の電気的特性のメタノール添加量依存性では、移動度の依存性が少ないが、キャリア濃度がピークを持つために比抵抗に極小値が発生することを報告している。キャリア濃度が変化する原因については SnO_2 格子にアルコールが吸着することで SnCl_4 と H_2O との反応が阻害され、膜中の酸素空孔が増加することが

原因と解釈されている。このように、アルコール添加の効果は加水分解の進行を抑制するものと解釈されてきた。後藤らは以下の反応式により反応副生成物である HCl とメタノールが反応する可能性も指摘しているが、膜組織の成長への影響については述べられていない。

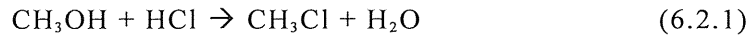


Fig.6.2.1 に示すのは、膜厚 10nm レベルの SnO₂:F 膜のシート抵抗とメタノール添加量の関係である。メタノール添加に伴いシート抵抗値が低下している。アルコール無添加膜においては 10⁶Ω/□以上の高抵抗膜である。低下傾向は後藤らが報告している膜厚 100 nm レベルの場合に比べて明らかに急激である。10 nm レベルの膜厚は膜の初期成長段階に極めて近い。シート抵抗値の急激な増加は、酸素空孔の低下（キャリア濃度の低下）のみにより説明することには無理があり、膜の粒構造が変化したことを示唆する。

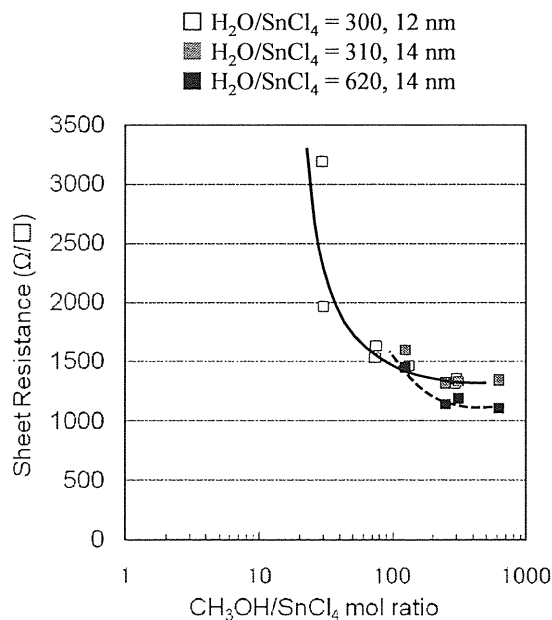


Fig.6.2.1 Sheet resistance of CVD-SnO₂:F films in relation to methanol supply in the source gas. Film thickness is not greater than 14 nm.

Fig.6.2.2 に示すのは膜厚 10 nm SnO₂:F の分光透過率がメタノール添加により変化する様子である。

原料ガス中の SnCl₄ に対するメタノールのモル比が 100 倍、29 倍の 2 種のサンプルでは透過率の波長依存性が、ほぼ同一である。これらに対してメタノール無添加の膜では透過率が全体に増加し、特に短波長側での増加が目立つ。Fig.6.1.1 のように SnO₂:F 膜厚が単純に低下した場合は、透過率増加とピーク波長の短波長側シフトが同時に発生する。Fig.6.2.1 は同一原因ではなく、薄膜の屈折率 n が低下したことを示唆する。

薄膜 1 層を積層した基板に垂直入射した光における、入射媒質への反射率は下記の Fresnel の式で表現される。

$$R = (n_f^2 - n_0 n_s)^2 / (n_f^2 + n_0 n_s)^2 \quad (6.2.2)$$

測定サンプルは、SnO₂:F 膜 ($n_f = 2.0$)、大気 ($n_0 = 1$)、ソーダ石灰ガラス ($n_s = 1.54$) が相当する (SiO₂ アンダーコーティングは無視して扱う)。eq.6.2.2 によると TCO($n=2$) 表面の反射率が 19.7% と計算される。Fig.6.2.2 から推測する限り反射率は数% 程度であることがわかる。このような現象は可視光波長より十分薄い膜厚のサンプルであることが原因である。

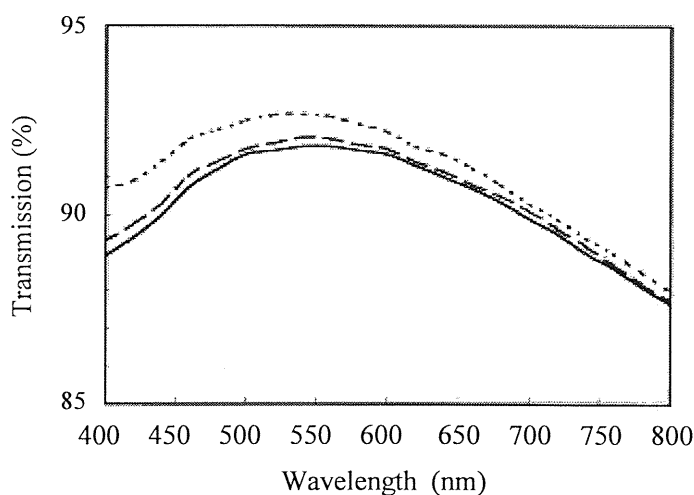


Fig.6.2.2 Transmission spectrum of 10 nm SnO₂:F films on 1.1 mm glass.

CH₃OH/SnCl₄ in the source gas is 100 (solid line), 29 (dashed line), and 0 (dotted line)

[48]

eq.6.2.2 はあくまで薄膜の屈折率と垂直反射率の関係を考えるための目安として扱う。eq.6.2.2 によると、 n_f の変化に対して反射率は下に凸の依存性をみせ $n_f = 1.24$ であれば反射率はゼロの極小値となり無反射の界面になる。 n_f が 1.24 以上で反射率は一方的に増加する。薄膜の表面に凹凸がある場合、屈折率は薄膜本来の値から変化する。表面凹凸が膜厚と同等レベルのディメンションであれば、膜全体の屈折率を膜物質と空気層との体積比による平均値として扱うべきである。

メタノール無添加膜においては、 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜がポーラスな成長形態であるために見かけ上の屈折率が低下したもののとの解釈も成り立つ。

Fig. 6.2.3 に 10 nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜のシート抵抗値とメタノール添加量の関係を示す。図中の 2 本のプロットは 10 nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜をアンダーコート上に直接製膜したサンプル (構成 Glass / SiO_2 / SnO_2) と 1nm のメタノール添加 SnO_2 膜をバッファ層として挿入したサンプル (構成 Glass / SiO_2 / SnO_2 (1 nm) / $\text{SnO}_2\text{:F}$ (10 nm)) である。横軸は 10 nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜の製膜におけるメタノール添加量 ($\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ mol ratio) である。バッファ層が挿入された系はシート抵抗値は $1\text{k}\Omega / \square$ の一定値であり 10 nm 層 (上層) へのメタノール添加量には依存していない。

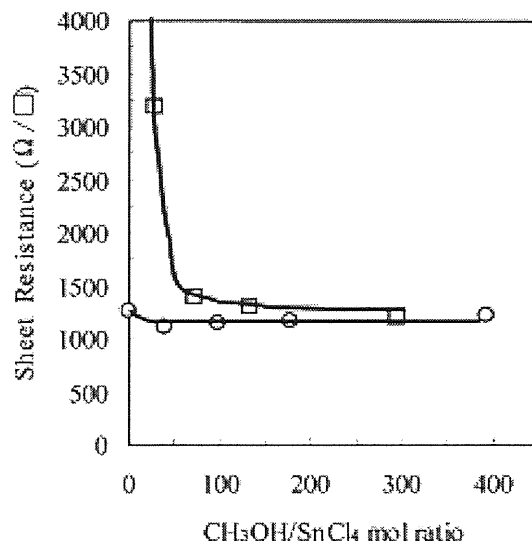


Fig.6.2.3 Changes in sheet resistance of the 10 nm SnO_2 films as a function of $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ molar ratio, for films deposited directly onto the silica surface (square) and onto 1 nm SnO_2 (circle) [48].

それに対して 10 nm 層 1 層の系では $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ mol ratio = 100 付近を境界として、少量側では急激に抵抗値が増加し多量側では $1\text{k}\Omega / \square$ に漸近する。

この結果は、メタノールがアンダーコート SiO_2 上の $\text{SnO}_2\text{:F}$ 成長の初期に作用していることを示唆している。初期成長の段階で決定された膜組織が、その上層の膜構造を決定しており、上層の導電性に対してメタノール添加の影響は極めて小さいといえる。メタノールが初期成長に及ぼす作用を直接的に観察することから、上記の膜成長機構の妥当性を判断することができる。

6.3 SnO_2 膜初期成長モードの変化

前節の観点から $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜の成長初期におけるメタノールの作用を AFM により観察した [51]。サンプル製膜において原料条件は $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4 = 311$ molar ratio の一定条件に固定して、メタノール添加量のみを $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4 = 0, 3, 90, 235$ と変化させている。Table 6.3.1 に条件をまとめる（他の装置パラメータは 5.1 節の記載を参考願う）。

膜成長の初期段階を明確にするため、 SnO_2 膜は推定 1 nm 程度の膜厚としている。またフッ素による SiO_2 アンダーコート表面の浸食作用の影響を除くため HF 無添加で製膜している。Fig. 6.3.1 に 3 次元および 2 次元表示の AFM 像を示す。

サンプル(1)はメタノール無添加膜であるが、径 50 nm 以下の SnO_2 粒が分散した状態で発生していることが特徴的である。粒サイズは大小様々であり、粒が凝集してサイズが拡大する兆しをみせている部分も存在する。粒同士の距離は一定ではなく、不均一な分散をとっている。

メタノール添加量については、サンプル(2), (3), (4)の順番に $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SnCl}_4$ molar ratio = 3, 90, 235 と大幅に増加させており、それに伴い SnO_2 粒径が縮小し成長核の密度が増加している。サンプル(2)では SnO_2 粒サイズは 40nm 程度でありサンプル(1)と比較してサイズは縮小し、また均一化している。

また SnO₂ 粒がそれぞれ密着しておらず、サンプル(1) の孤立した島状粒がサイズを縮小しながら、密度が増加した状態である。これに対して、サンプル(3)および(4)では粒サイズが更に縮小している。

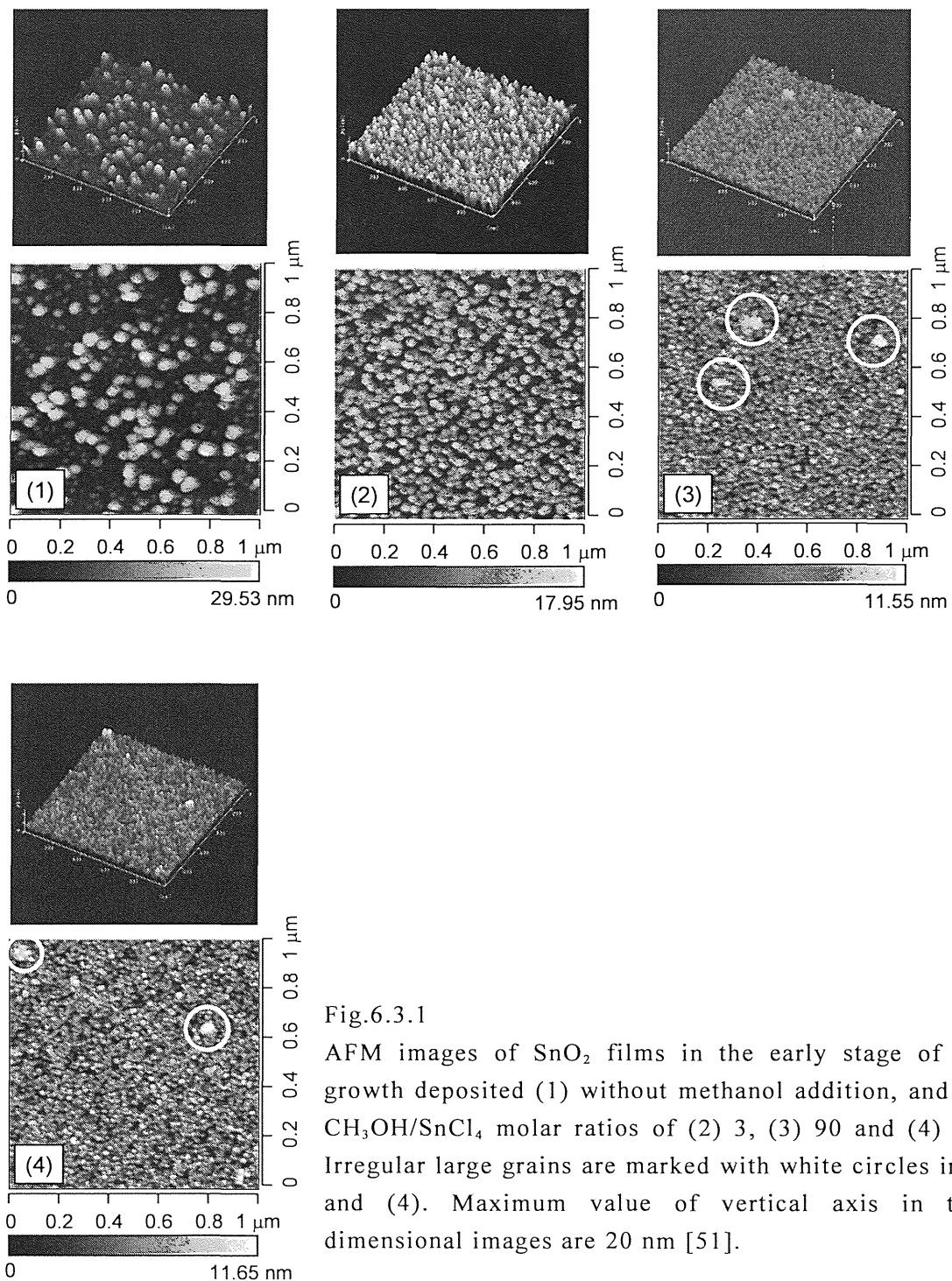


Fig.6.3.1

AFM images of SnO₂ films in the early stage of film growth deposited (1) without methanol addition, and at a CH₃OH/SnCl₄ molar ratios of (2) 3, (3) 90 and (4) 235. Irregular large grains are marked with white circles in (3) and (4). Maximum value of vertical axis in three dimensional images are 20 nm [51].

これらの2つのサンプルはAFM像には大きな差はなく同等の膜発生形態である。SnO₂粒は密集した状態で発生している。1 μmの観察視野内に数か所の凝集が発生している。凝集ポイントをサンプル(3)(4)の2次元AFM像中の白線円内で示す。3次元像からこのようなポイントでは高さ方向へも拡大していることがわかる。

Table 6.3.1 に AFM により測定された最大凹凸高さ (Max P-V)、平均的表面粗さ (Ra)、観察視野内の典型的な SnO₂ 粒径および個数と成長形態をまとめる。Max P-V および Ra 値はメタノール添加量が増えるに従い低下する。その一方で、粒の個数は増加し、サンプル(1)では 100 (個/μm²)より少なく、サンプル(2)では数 100 (個/μm²)、サンプル(3)(4)では 1000 (個/μm²)を超える。メタノール添加は SnO₂ 粒径は縮小と発生密度の増加に作用している。またアルコール無添加条件で製膜した SnO₂:F 膜が極めて高抵抗になる原因は、膜の緻密度が低下し粒同士の接触が低下したためと解釈できる。ESCA により Sn_{3d5} および Si_{2p} 光電子放出強度の膜厚方向プロファイルを測定した結果を Fig.6.3.2 (a), (b)に示す。横軸 sputtering time (min)は Ar ion 照射時間でありサンプル表面から深さ方向への距離に対応する。サンプルは Fig.6.3.1 の AFM 観察に用いたものと同じ 1 nm 程度の SnO₂ 膜である。

Table 6.3.1 Summary of AFM observed morphology of SnO₂ films in the early stage of film growth.

	CH ₃ OH/SnCl ₄ molar ratio			
	0	3	90	235
Ra (nm)	5.6	3.1	1.4	1.5
Max P-V (nm)	34.4	18.0	16.4	14.7
Typical grain size (nm)	ca. 50	< 50	< 20	< 20
Number of grains (number per μm ²)	< 10 ²	< 10 ³	> 10 ³	> 10 ³
Grain growth mode	isolated island	closely packed grains	interconnected small grains and irregularly large grains	

Sn_{3d5} プロファイルは最大値が表面付近にあり sputtering time につれて低下する。メタノール供給量が上がるとともに、表面の Sn_{3d5} カウントが増加しプロファイルの裾が短くなる。これらのプロファイルは SnO_2 粒高さと密度を反映したものであり、AFM による観察結果を定性的に一致する。

Si_{2p} プロファイルは膜深さ方向にかけて増加する。 Sn_{3d5} プロファイルとは対照的に表面の Si_{2p} の信号強度はメタノール無添加サンプル(1)で最大であり、大量添加したサンプル(3) (4) ($\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ molar ratio = 90 or 235) で最も低い。これら 2 種類のサンプルの Si_{2p} プロファイルはほぼ同一であり短期の sputter time で強度が飽和する。サンプル(2) ($\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ molar ratio = 3) はこれらサンプルの中間的なプロファイルを示している。これらの結果は SnO_2 層によって被覆されず、 SiO_2 表面が露出している部分がメタノール添加により減少することを反映している。 Si_{2p} プロファイルが飽和するポイントが SiO_2 アンダーコート表面に相当する。

サンプル(1)~(4)における SnO_2 膜の堆積量は Sn_{3d5} プロファイル積分値を Si_{2p} プロファイル飽和信号強度により規格化することにより相対的に比較できる。相対値はサンプル(1), (2), (3), (4)に對對して 125, 152, 131, 161 (任意単位) である。これらの値は偏差 \pm 13%の偏差幅に収まっており、 SnO_2 堆積量は変化していないものと解釈できる。

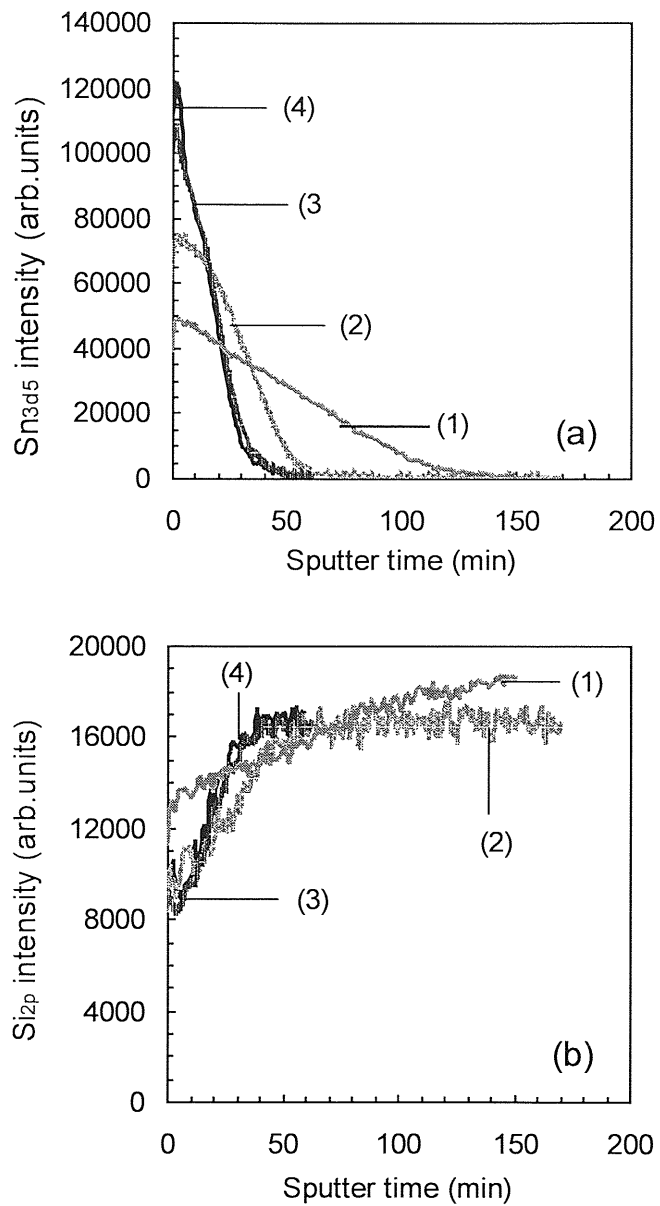


Fig.6.3.2 XPS depth profiles for (a) Sn_{3d5} and (b) Si_{2p} from tin oxide films in early stage of film growth deposited (1) without methanol addition, and at a CH₃OH/SnCl₄ molar ratio of (2) 3, (3) 90, and (4) 235 [51].

6.4 膜・基板界面の塩素コンタミネーション

メタノールにより核形成密度が増加するモデルを Fig.6.3.1 に模式図で表現する。 SnCl_4 の加水分解においては、アンダーコートシリカ膜表面に H_2O が吸着して生成する Si-OH 基が SnO_2 成長核が生成する起点となる [22]。前節でみた成長核密度の変化は SiO_2 表面での Si-OH 基生成密度の変化と考えることができる。

以下に Fig.6.4.1 のモデルを解説する

(1) SnCl_4 が OH 基の近傍に拡散、 Sn-O-Si の化学結合を形成、副生成物として H^+ , Cl^- が発生

(2) Cl^- が表面のダングリングボンドと結合・もしくは表面に化学吸着する

Cl が滞在するポイントは成長核の形成が抑制される

(3) 表面に滞在する Cl とアルコールが反応 (eq.6.2.1) 気相中に脱離、この過程では反応副生成物として H_2O が発生し表面に吸着する

このモデルの分析的な検証としては $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜のボトムに残留する Cl 量の分析が有効である。また、アルコール種類を変更することにより Cl との反応活性の差を確認することを試みた。Fig. 6.4.2 に膜厚 10~15 nm の $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜中の Cl および Sn 量を SIMS により膜厚方向のプロファイルとして評価した結果を示す。Cl は $^{35}\text{Cl}^-$ イオンとして Sn は $^{136}\text{SnO}^-$ イオンとして計測されている。アルコールとしてメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール (IPA) の 3 種類を選択し、製膜中の原料供給量は同等条件に設定している。

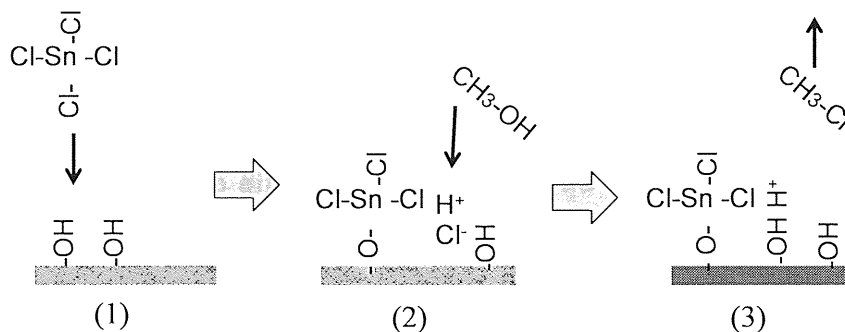


Fig.6.4.1 Reaction model of methanol with chlorine at the nucleation stage

膜厚はメタノール添加膜が 10 nm、エタノールおよび IPA 添加膜では 15 nm である。原料の設定値と膜厚は Table 6.4.1 に記載する。

SIMS プロファイルを Fig.6.4.2 に示す。横軸はイオンビームによる Sputtering time であり、膜厚方向の深さに対応する。0 点は表面であり、イオンカウントが急激に低下しているポイントが $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜とアンダーコート SiO_2 膜との界面（ボトム界面）に相当する。3 種の $^{35}\text{Cl}^-$ プロファイルはいずれもボトム界面において小規模なショルダーが発生し、中央部はなだらかに上に凸である。これらの 2 地点における $^{35}\text{Cl}^-$ イオンカウントの比から、ボトム界面に残留する Cl 量を比較することができる。

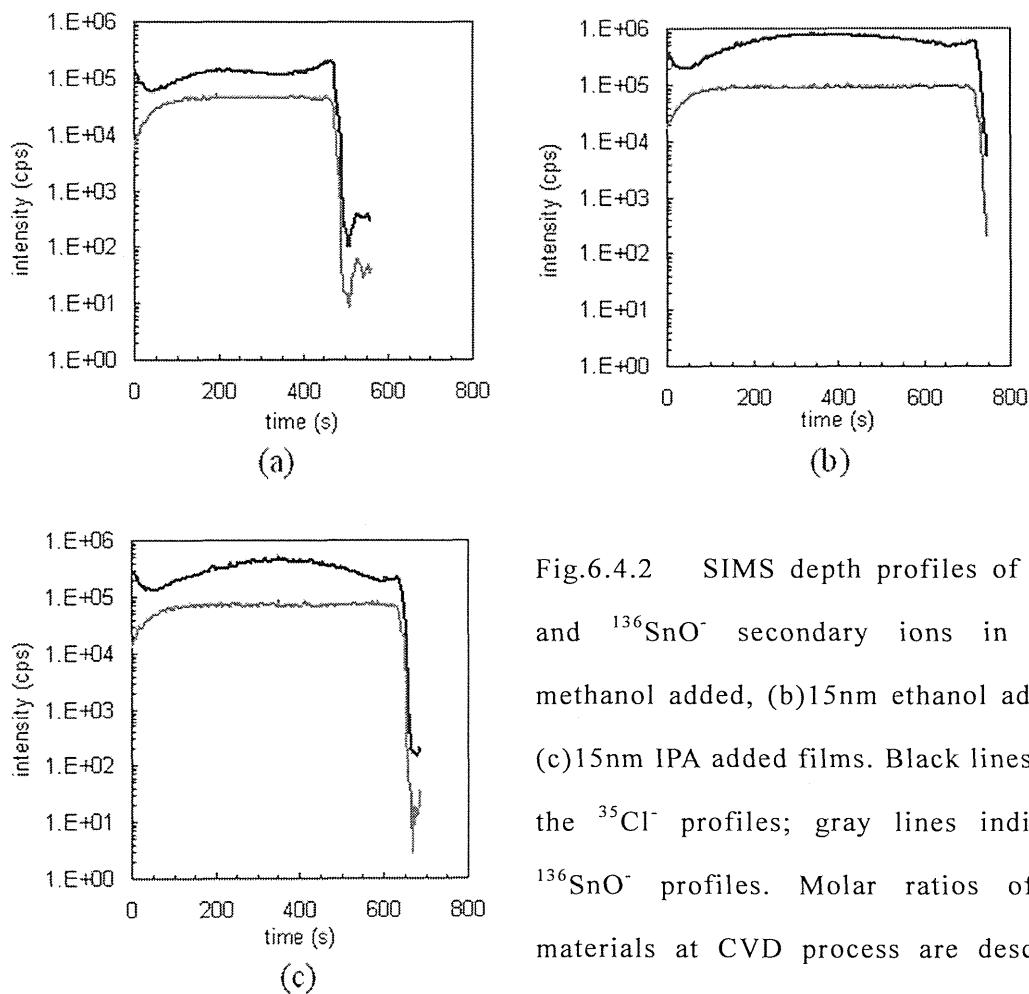


Fig.6.4.2 SIMS depth profiles of the $^{35}\text{Cl}^-$ and $^{136}\text{SnO}^-$ secondary ions in (a)10nm methanol added, (b)15nm ethanol added, and (c)15nm IPA added films. Black lines indicate the $^{35}\text{Cl}^-$ profiles; gray lines indicate the $^{136}\text{SnO}^-$ profiles. Molar ratios of source materials at CVD process are described in Table 6.4.1 [51].

サンプル番号(a) (b) (c)に対して、 ^{35}Cl カウント比 (シヨルダー部/中央部) は 1.45、0.75、0.51 となりメタノール、エタノール、IPA の序列で低下する。また、膜中央部におけるイオンカウント比 $^{35}\text{Cl}^- / ^{36}\text{SnO}^-$ を比較するとエタノール、IPA、メタノールの序列で低下する。

これら3種類の膜(15nm)のAFM像(2次元および3次元表示)を Fig.6.4.3 に示す。製膜条件および残留 Cl 量(SIMS)と表面粗さ(AFM)測定結果を Table 6.4.1 にまとめる。3種類の膜はいずれも数10nm程度の粒が密集した構造である。表面粗さの測定値に基づけば Max P-V 値、Ra 値ともにメタノール添加膜、エタノール添加膜、IPA 添加膜の序列で低下している。

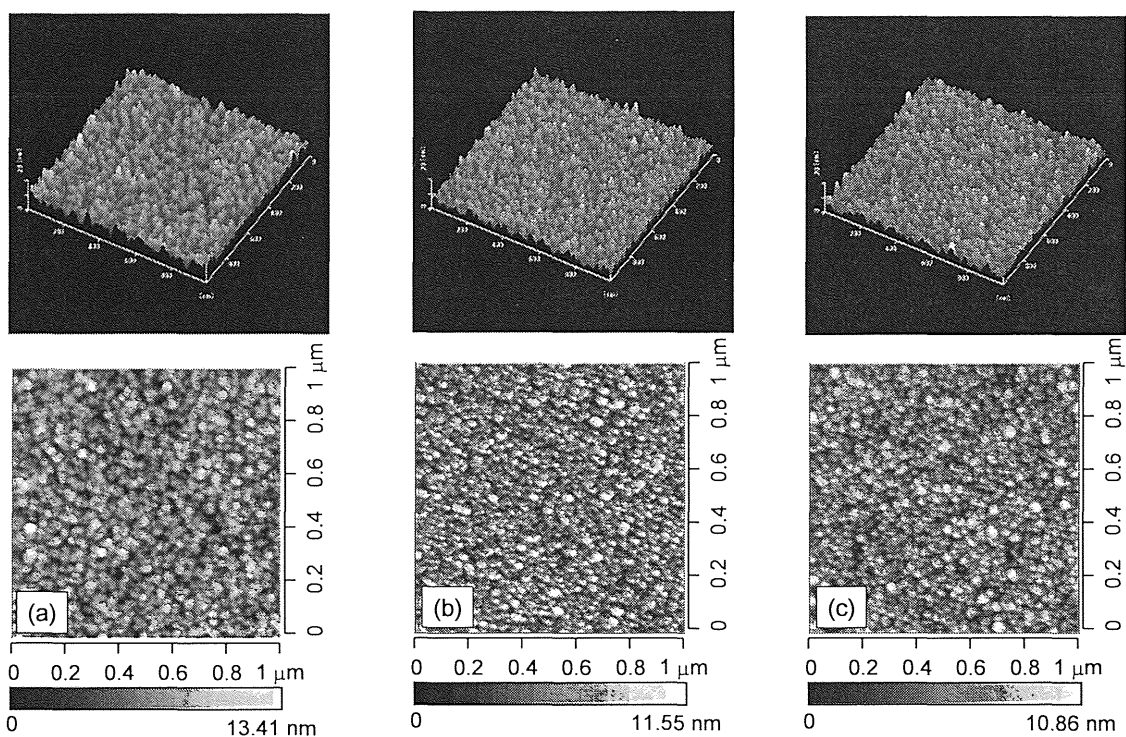


Fig.6.4.3 AFM images of 15nm tin oxide films, (a)methanol, (b)ethanol, and (c)IPA added films. Molar ratios of supplied materials on deposition are described in Table 6.4.1 [51].

測定範囲内に発生する凝集点もしくは最大サイズの粒が面内の Max P-V（最大凹凸高さ）を示す地点に相当する。測定結果はメタノール添加膜では凝集点が発生しやすいことを意味する。eq.6.2.1 の反応による Cl 脱離作用はメタノールではエタノール、IPA より活発ではないため凝集点が発生しやすいものと推測できる。Fig.6.4.3 に示す 15 nm 膜の表面モフォロジーはメタノール添加膜では表面粗さが目立つ。このことはメタノール添加膜では粒の凝集が発生しやすいことと関連している。

15 nm のメタノール添加膜（Fig.6.4.3 (a)）のおよその粒径は Fig.6.3.1(3),(4)における不規則な凝集粒（白円で囲った部分）のサイズとほぼ同一である。2 次元被覆が完了した膜厚領域（膜厚>1nm）では次の段階として 3 次元成長が始まり 15 nm に至るまでの間に全表面で粒径が拡大した表面モフォロジーを形成したと思われる。このような成長様式は Stranski-Krastanov growth [52] に分類することができる。メタノール添加によって島状成長が、この成長機構に変化する。エタノール、IPA は 3 次元成長を抑制するため、粒サイズが初期成長の段階に近いまま保たれているものと解釈できる。

Table 6.4.1 Summary of the SIMS analysis results and surface roughness evaluated by AFM on 10 and 15 nm SnO₂:F films [51].

Alcohol	Methanol		Ethanol	IPA
Material supply (molar ratio)	311	311	293	298
H ₂ O/SnCl ₄				
HF/ SnCl ₄	4.1	4.1	4.1	4.1
Alcohol/ SnCl ₄	295	298	213	293
Film thickness (nm)	10	15	15	15
SIMS analysis, relative amount of				
Cl at bottom to middle of a film (arb. units)*	1.45	-	0.75	0.51
³⁵ Cl/ ¹³⁶ SnO ⁻ at middle of a SnO ₂ film (arb. units)	3.0	-	8.7	6.4
Surface roughness by AFM				
Ra (nm)	-	1.63	1.46	1.37
Max P-V (nm)	-	20.1	14.9	13.9

6.5 アルコールと Cl の反応

アルコールと HCl の反応は Fig. 6.5.1 に示す 2 段階反応で進行することが知られており、第 2 段階は S_N2 反応と呼ばれている[53]。 S_N2 とは Substitution（置換型）Nucleophin（求核試薬）が 2 個存在することを意味する。 S_N2 反応の特徴は、入ってくる nucleophin が結合した基に対して背面方向から基質を攻撃し、中間体を経ることなく 1 段階で進むことと説明されている。Fig.6.4.1 に示した反応では、第 1 段階において HCl がプロトンと Cl^- イオンとに分離、プロトンがアルコールの -OH 基と結合し $-OH_2^+$ イオン化する。第 2 段階 (S_N2 反応) では Cl^- イオンが $-OH_2^+$ との結合の反対側から C に近づき結合を形成する。このイオン（基）と結合した C（基質）は sp^3 混成軌道を持つため、 $-OH_2^+$ との結合の 180° 反対側にはイオンが接近できる。この置換反応により H_2O がハロゲン化アルキルから離れてゆく。第 2 段階が一連の反応の律速段階とされている。この反応において -OH 基と結合した C の帯電状態が反応速度に影響する。すなわち反応速度は電荷がより 0 に近い負であるか、正に帯電したほうが速いことが予想できる。

PM3 プログラムによる分子軌道計算(MOPAC; FujitsuCo.Lyd.,Tokyo,Japan,2000)により求めた C のミリカン電荷はメタノール、エタノールおよび IPA それぞれに対する電荷は -0.129、-0.0563、0.0148 となるため上記第 2 段階の反応速度はメタノール < エタノール < IPA の序列となる。

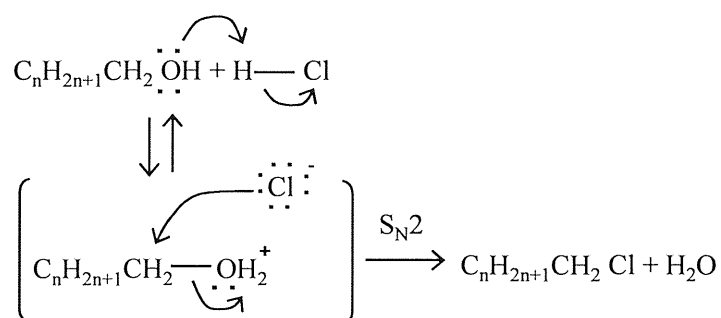


Fig.6.5.1 Mechanism of reaction of HCl and a primary alcohol. The reaction involves initial protonation of alcohol-OH group. A primary alcohol reacts by an S_N2 pathway through unhindered back-side attack of nucleophin on the protonated reactant [53].

この序列は Table 6.3.1 に記載した $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面の残留 Cl 量（膜中央に対する相対的な値）と一致しており反応モデルを支持している。

その一方、膜中 Cl 残留量（Sn に対する相対値）を比較すると、反応モデルによる序列とは一致していない。この不一致の原因は $\text{SnO}_2:\text{F}$ 粒密度の違いが関係しているものと思われる。メタノール添加膜は、エタノールもしくは IPA 添加膜にくらべて核発生密度が低く粒界の密度も低くなる。逆にエタノールもしくは IPA を添加した膜は相対的に核発生密度が高く、粒界密度が増加する。膜成長中の表面から Cl が脱離する過程で粒界にトラップされることを仮定すると、メタノール添加膜は粒界密度が低いいため結晶粒界にトラップさせる Cl 残留量が低下するものといえる。Figure 6.5.2 に、この解釈の模式図を示す。

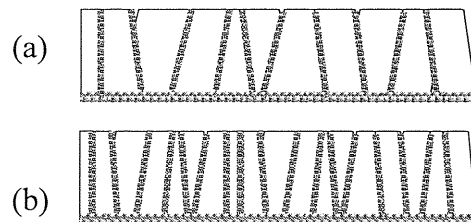


Fig. 6.5.2 Schematic drawings of the $\text{SnO}_2:\text{F}$ films deposited by adding (a) methanol and (b) ethanol or IPA. The chlorine contamination is likely to remain in shadowed areas, the interface with the SiO_2 layer and grain boundaries.

6.6 アルコール無添加での初期成長

第 2 章にて解説したように、CVD での膜成長は

- ・ 原料原子、分子が基板表面に入射
- ・ 付着した原子 (adatom) が表面を拡散し核発生点に到達
- ・ 発生核が拡大、クラスター形成
- ・ 複数のクラスターが凝集

というプロセスを経て進行する。アルコール無添加膜は島状の初期成長モードを示す[AFM 像 Fig. 6.3.1 (1)]。この性質はアンダーコート SiO₂ 表面が SnO₂:F 粒にとって基本的には付着しにくい (付着効率が低い) ことを示唆している。AFM 像の島状の成長モードがどのような段階のクラスター形成に相当するかについて考察する。吸着種 (adatoms) が表面を拡散する段階において平均的な拡散距離 X は eq.2.1.1 で表される

AFM 像 Fig. 6.3.1 (1)における島状の SnO₂ 粒サイズを約径 50 nm, 高さ 30 nm と見積もる。SnO₂ 粒 1 個が半球状形状と仮定すると、1000 個以上の原子により構成されていることになる。このような粒が互いに数 10 nm (数 100 原子スケール) の距離をとって分散した状態である。単純に粒間距離を 1000 原子スケール ($X/a_0 = 1000$) とするとき製膜温度 540°C ($T = 813$ K) に対して $E_{des} - E_s$ の計算値は 93.3 kcal/mol (もしくは 0.97 eV) となる。計算値は原子間の結合エネルギーと同等オーダーである。Adatom は基板表面との化学結合を切る程度のエネルギーで 1000 原子スケール程度の距離を拡散できることを意味する。AFM 像にみえる実際の粒間距離は 1000 原子スケールより短いため、クラスター間の距離は吸着原子が拡散運動することに無理のないディメンションといえる。

このような第 1 近似的な見積もりによっても adatom が 1000 原子スケールの距離を拡散しクラスターを形成することが、不可能ではないことが理解できる。AFM 像 Fig. [6.3.1 (1)]の島状粒は核形成サイトの発生密度をそのまま留めている状態であると解釈できる。

その一方で AFM 像では幾つかの粒が互いに接近しており、部分的に鎖状の列を形成していることに気がつく。AFM 像が示すモフォロジーは、成長核の方向に

adatom が拡散しながら集合する段階と、発生核が互いに凝集しクラスターを形成する段階が同時に進行することを示している。製膜を継続した場合にはクラスターはさらに凝集してサイズを拡大し間隔を広げてゆくものと考えられる (Fig. 6.6.1)。

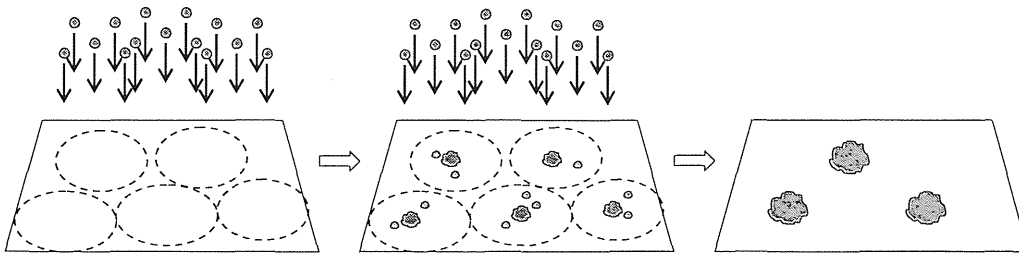


Fig.6.6.1 Schematic illustration of cluster formation and their coalescence on the substrate

- (a) Small gray particles represent adatoms. Dot line circles have one thousand atomic scale radius.
- (b) The nucleation stage corresponding to the AFG image of Fig.6.3.1 (1).
- (c) Coalescence of clusters by prolonging deposition

6.7 核発生密度の増加と粒サイズの低下

XPS による分析結果 (Fig.6.3.2) によれば、メタノール添加による表面モフォロジー変化は $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜の堆積量に影響するものではなく、粒成長点の密度に影響する。 SiO_2 アンダーコート層表面に発生する核発生密度の変化として、この現象を考察してみる。

Walton-Rohdin 理論 [54] として知られている核発生の理論は膜成長のもっとも初期の段階において、吸着サイトの密度と表面エネルギーが核形成速度へ及ぼす影響を説明している。本研究における実験結果に対して理論的な背景を補うものとして取り上げる。この理論では、核として成立する臨界的なクラスターを形成する原子数が i^* 個として核生成速度を次式によって記載する。

$$dN_{i^*}/dt = (dR/dt) a_0^2 n_0 ((dR/dt)/(v n_0))^{i^*} \exp(E(i^*)/kT) \quad (6.7.1)$$

$$E(i^*) = (i^*+1)E_{des} - E_s + E_{i^*} \quad (6.7.2)$$

N_{i^*} : i 個の原子からなるクラスター密度

dR/dt : 製膜速度(atom/cm²/s)

a_0 : an atomic dimension

n_0 : 吸着サイトの密度

v : 吸着原子 (adatom) の表面での振動周波数、通常は 10^{12} /sのオーダー

eq.6.7.2中のエネルギー項については

E_{i^*} : i 個の原子で構成された臨界クラスターを i 個の個別原子に分散させることに必要なエネルギー

E_{des}, E_s : eq.2.1.1の定義と同じ

SnCl₄の加水分解系においては製膜速度が基板表面のH₂O吸着量によって律速されることが知られている[22]。Walton-Rohdin理論を適応すればSiO₂表面のH₂O吸着サイトの密度はeq. 6. 7. 1中の n_0 に相当する。

H₂O吸着を阻害する吸着種がSiO₂表面に共存する場合、 n_0 の値は低下する。

本研究において、そのような吸着種を特定するためのin situ分析を行っていないが、Clはもっとも可能性の高い吸着種である。そのようなClの作用についてはplasma-enhanced CVDによるSnO₂製膜について報告されている[55]。それとは対照的にアルコールとの反応を経てClが表面から脱離することによって n_0 は増加するものと解釈する。eq. 6. 6. 1によると臨界サイズ核の生成速度 dN_{i^*}/dt と吸着サイトの密度 n_0 との関係は

$$dN_{i^*}/dt \propto 1/n_0^{i^*-1} \quad (6.6.3)$$

である。この式は $i^* > 1$ (臨界核が原子2個以上で構成される状態)であれば吸着サイトの密度 n_0 が増加することにより多数の原子からなるクラスターほど核生成速度が低下し、また i^* が大きいほど、急激に減少することを示している。H₂O吸着サイトが増えるほど、多くの原子を含むクラスターが減少する、言い換えれば大きな初期成長粒が減ってゆくことを意味する。

また、eq. 6.7.2中の E_{des} 、 E_s は表面吸着種によって変化するものと考えられる。Cl脱離により eq. 6.7.1中の $E(i^*)$ が低下するケースも想像できる。

eq. 6.7.2のエネルギー項それぞれについてのデータは無いが、アルコールの作用により E_{des} が増加もしくは E_s が低下する（吸着原子が表面に滞在し、拡散運動が活発になる）と仮定すると粒成長を開始するサイトの密度は増加することになる。SiO₂界面の残留Clが減少するほど粒サイズが低下することが、この事象に相当する。eq. 6.7.1から導かれた解釈は「H₂O吸着サイトの増加により核発生速度が増加しながら小サイズの臨界核が増加する」と要約できる。

6.8 CVD-SnO₂:F 膜の初期成長まとめ

SnCl₄ 加水分解系による CVD-SnO₂:F 膜の初期成長におけるアルコール添加の効果を解析した。極初期の成長段階から SnO₂ 粒は直径 10~50 nm の粒を形成することが AFM 観察から判明した。

アルコール添加によって、このような小サイズ粒の密度が増大し同時に粒サイズが低下する。XPS による評価から、このような膜形態の変化は SnO₂ 堆積量を変化させるものではなく保存されることが判明した。

SIMS による分析から SiO₂ アンダーコート膜との界面に残留する Cl コンタミの量は添加するアルコール種類によって変化し、IPA、エタノール、メタノールの順序で増加した（膜中のコンタミ量に対する相対量としての比較）。これらの結果には、アルコールと HCl の反応を経て SiO₂ 表面から Cl が脱離するという解釈を適応することができる。アルコール添加により膜モフォロジーが変化する機構については Walton-Rohdin 理論を適合した解釈をおこなった。H₂O 分子吸着サイトの密度、吸着種が表面から脱離するためのエネルギー および 吸着種が表面拡散するためのエネルギー それぞれが表面モフォロジー変化に作用すると解釈できる。

この研究から得られた実験結果および知見は CVD- SnO₂:F 膜の表面モフォロジーと電気的性質を制御することに有益である。

7. 極薄膜の電気伝導

7.1 膜厚 10nm レベル TCO 膜の電気的特性

6.1 節において膜厚は 10nm レベルまで減少させたときの TCO 膜の分光透過率について解説した。この膜厚レベルにおけるシート抵抗値は $1000\Omega/\square$ 代である (Fig.6.2.1)。一般的な応用分野では低抵抗 TCO 膜 (目安として $10\Omega/\square$ 以下) が要請されることが多いが、電子手帳、携帯電話などの入力素子として使用される抵抗膜式タッチパネルでは、高抵抗であることが入力ポイントの検知感度を高める必要な特性である [56]。Fig.7.1.1 に示すように、この素子はプラスチックフィルム、ガラス基板双方の表面に TCO 膜を形成し、対向させた状態でラミネートした構造である。第 6 章 1 節にて解説したように、この用途における TCO 膜厚は 10 nm 程度が理想である。また抵抗値の基板面内の均一性は最も重要な要求特性である。

一方で、このような膜厚レンジにおける抵抗値の均一性は技術的難易度が高い生産技術である。膜厚の低下に伴い比抵抗は極端に増加する性質があり、特に 20nm より低い領域での比抵抗コントロールについては特別な制御手段を見出す必要がある。第 6 章に解説したように SnCl_4 の加水分解系にアルコールを添加する手法により SnO_2 膜の組織構造を初期の段階で制御することが可能である。 SnO_2 粒の密度・サイズの変化は電気伝導性に影響するファクターである。

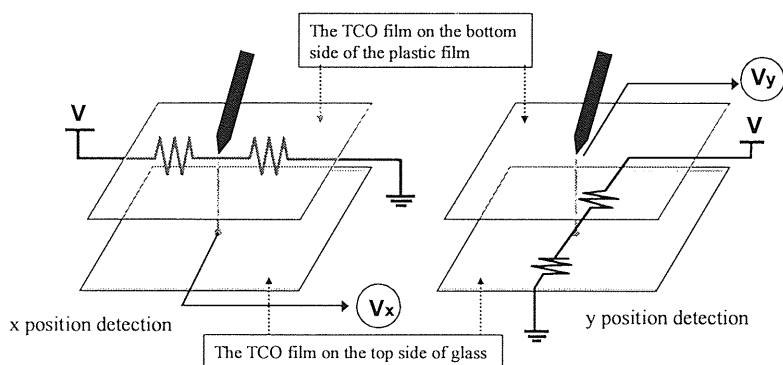


Fig. 7.1.1 Structure of the resistance film type touch panel

Fig. 7.1.2 に比抵抗の $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜厚に対する依存性を示す。シート抵抗値の測定は Loresta IP MCP-T250 (Mitsubishi Chemical) 4 探針測定機を用いて室温で行っている。300 mm×350 mm、板厚 1.1 mm のガラス基板に製膜された $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜を CVD 装置内での進行方向に 12 ポイント (基板サイズ分) 測定したシート抵抗値の平均値と膜厚から算出している。 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 膜はメタノール、エタノール、IPA 添加の 3 タイプである。3 タイプいずれに対しても SnCl_4 に対する H_2O 、アルコール、HF の添加量はモル比として同等の範囲に設定し、膜厚のみを変数として比較している。膜厚の低下に伴い比抵抗が上昇する傾向は共通の現象であるが、メタノール添加膜における上昇傾向はエタノール、IPA 添加膜と比較して急激である。メタノール添加膜の 10 nm の膜厚における比抵抗は 18 nm に対して 5 倍以上である。それに対して、エタノールもしくは IPA 添加膜では 2 倍以下に留まっている。

アルコール添加効果の違いについて、より定量的な評価を行うため膜厚を一定にした条件のもとにアルコール添加量を変数とする検討を行った。

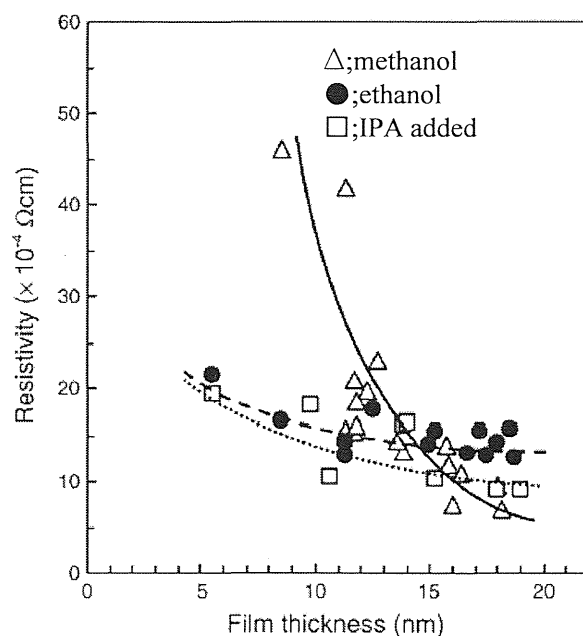


Fig. 7.1.2 Changes in resistivity in relation to the $\text{SnO}_2\text{:F}$ film thickness; methanol – (Δ), ethanol – (\bullet), and IPA – (\square) added films, $\text{H}_2\text{O} / \text{SnCl}_4$, alcohol / SnCl_4 and HF / SnCl_4 molar ratios for film deposition were controlled to 292 ± 15 , 5.0 ± 1.0 , and 155 ± 25 , respectively. Lines are guide to eye [57].

一連の実験における原料供給条件量を Table 7.1.1 に記す。

11 nm および 13 nm のアルコール添加膜をサンプルとして van der Pauw 法によりキャリア濃度および移動度を評価した。測定したサンプルは $300 \times 350 \text{ mm}^2$ サイズの $\text{SnO}_2:\text{F}$ コートガラス中央付近の定位置から 1 cm^2 角を切り出している。Fig.7.1.3、7.1.4、7.1.5 はそれぞれ比抵抗、キャリア濃度、ホール移動度のアルコール添加量依存性を示す。データはすべて alcohol / SnCl_4 モル比を横軸として整理している。図中には、これら低膜厚領域に対する比較として膜厚 920 nm のサンプルの電気的特性を示している。

Fig.7.1.3 に示すように、11 nm 膜の比抵抗はメタノール添加に伴い低下する。これに対してエタノールもしくは IPA 添加に対しては、極小点が発生する。 $\text{H}_2\text{O} / \text{SnCl}_4 = 145$ の IPA 添加のグループでは極小点が明確であり、 H_2O 添加量が高いグループでは不明瞭になっている。比抵抗の最低値はメタノール、エタノール、IPA 添加それぞれに対して $2.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、 $9.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、 $7.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ である。

Table 7.1.1 Type pf added alcohol, film thickness and molar ratios of source materials for deposition of $\text{SnO}_2:\text{F}$ films used for Hall effect measurement.

Alcohol	Film thickness	$\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$	Alcohol/ SnCl_4	HF/SnCl_4
methanol	11 nm	620	124, 248, 310, 620	3.9
	11 nm	310	248, 620	3.9
	920 nm	150	0.7, 1.0, 1.6	4.0
ethanol	11 nm	293	5, 16, 53, 127, 320	3.9
IPA	11 nm	311	3, 11, 57, 132, 286	4.2
	13 nm	145	7, 25, 41, 86, 101	4.0

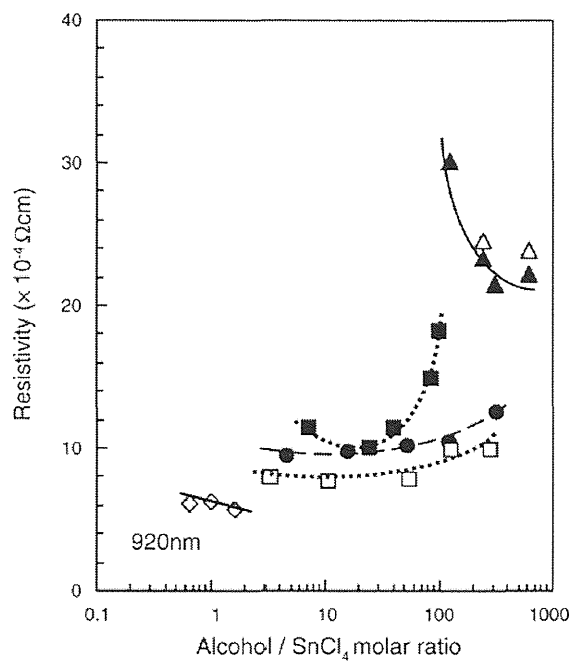


Fig.7.1.3 Resistivity Changes of 10 nm level $\text{SnO}_2\text{:F}$ films in relation to alcohol/ SnCl_4 molar ratios for deposition; methanol added films by $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ molar ratios of 620 (\blacktriangle) and 310 (\triangle), ethanol added films (\bullet), and IPA added films by $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ molar ratios of 311 (\square) and 145 (\blacksquare), Plots of 920 nm methanol are shown for comparison. Type of added alcohol, film thickness and molar ratios of source

materials are listed in Table 7.1.1. Lines are guide to eye [57].

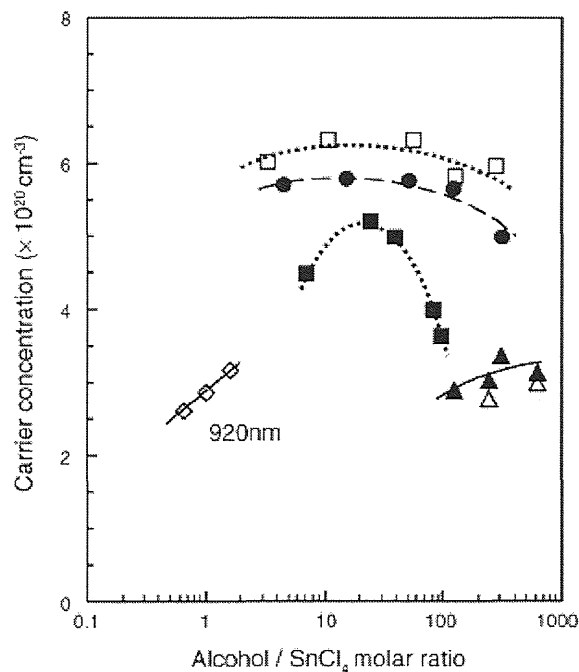


Fig.7.1.4 Carrier concentration changes of 10 nm level $\text{SnO}_2\text{:F}$ films in relation to alcohol/ SnCl_4 molar ratios for deposition. Symbols used for plots are common with those used in Fig. 7.1.3. Type of added alcohol, film thickness and molar ratios of source materials are listed in Table 7.1.1. Lines are guide to eye [57].

920 nm 膜（メタノール添加）はこれら 10 nm 程度のグループより 1 桁低い比抵抗である。図中に明示していないがアルコール無添加条件では、シート抵抗値が $10^6 \Omega/\square$ を超える。メタノールは SnCl_4 に対して 100 倍を超えた領域で作用しているのに対して、エタノール、IPA は 10 倍以下でも有効である。メタノールについては膜特性への作用モードが他 2 種類とは異なる可能性も伺わせている。

Fig.7.1.4 に示すように 10 nm レベル $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜のキャリア濃度は添加アルコールにより異なっている。添加アルコールに対するキャリア濃度の序列は、メタノール < エタノール < IPA となっている。測定された最大値は、これら 3 種アルコールに対して $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。

IPA 添加膜（ $\text{H}_2\text{O} / \text{SnCl}_4 = 145$ 条件）ではキャリア濃度のピークが alcohol / $\text{SnCl}_4 = 25$ で発生している。920 nm 膜（メタノール添加膜）のキャリア濃度は 10 nm レベルの膜と同程度である。

Fig.7.1.5 に 10 nm レベル $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜のホール移動度とアルコール添加量の関係を示す。メタノール添加膜はエタノールもしくは IPA 添加膜と逆の依存性をみせている。

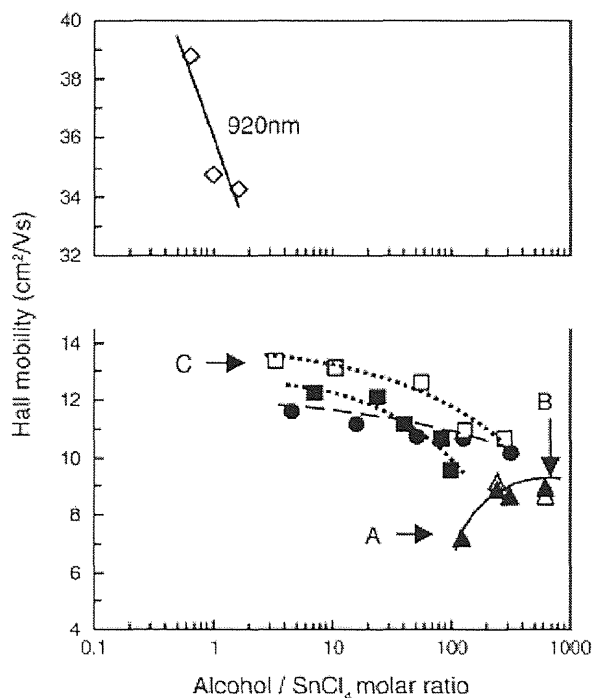


Fig.7.1.5 Changes in Hall mobility of 10 nm level $\text{SnO}_2:\text{F}$ films in relation to alcohol / SnCl_4 molar ratios for deposition. Symbols used for plots are common with those used in Fig. 7.1.3. Type of added alcohol, film thickness and molar ratios of source materials are listed in Table 7.1.1. Temperature dependence of Hall mobility was measured for films marked as A, B and C. Lines are guide to eyes [57].

移動度はメタノール添加により増加するのに対して、エタノールもしくは IPA 添加によっては、むしろ低下の傾向である。測定された最大の移動度は、これら 3 種アルコールに対して $8.9 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、 $12.2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、 $13.3 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 、である。920nm 膜（メタノール添加膜）の移動度は $30 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ を超えておりメタノール添加につれて低下する傾向をみせる。この傾向は 10 nm メタノール添加膜とは対称的である。

7.2 アルコール添加膜の結晶性

10 nm レベルのアルコール添加 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜が導電性を示し、また SEM 像 (Fig.6.1.4) でみるとおり粒径数 10 nm の粒構造によって構成されている。これらの膜は多結晶質であるが、電気的特性と膜構造がアルコール添加量に依存して変化する。メタノール添加量に対する結晶相の変化について X 線回折パターンの変化を調査した。(X 線回折装置および測定条件については第 5 章 2 節に記載)

サンプル製膜における原料条件は $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4 = 293$ 、 $\text{HF}/\text{SnCl}_4 = 4.4$ である(その他の装置条件は Table 5.1.1 に記載)。メタノール添加量 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{SnCl}_4$ molar ratio) は 0 から 201 の範囲で 4 段階に設定した (Table 7.2.1 参照)。

Fig.7.2.1 にメタノール無添加膜の XRD スペクトルを示す。結晶性の回折スペクトルが、ガラスのハローパターンに重畳された回折パターンである。結晶性の回折スペクトル位置は低角側から (110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(301)、(310) 面に対応する。(110)、(101)、(211)回折ピークは回折強度が高く、(200)、(220)、(301)、(310)はピーク強度が弱い。3 つの強いピークのみ注目し、回折強度の相対的な強度比較を次式によって見積もった。この計算は特定の回折指数(hkl)に配向した微結晶の量を相対的に見積もるものである。

$$F(hkl) = I(hkl) / (I(110) + I(101) + I(211)) \quad (7.2.1)$$

ここで $I(110)$ 、 $I(101)$ 、 $I(211)$ は(110)、(101)、(211)面による回折強度を表す。記号(hkl)は(110)、(101)、(211)のいずれかである。

定量的に配向比率を見積もるためには、測定された回折強度を標準的な回折強

度により補正する必要がある。この測定では、サンプル膜厚が極端に薄いため、X線入射角は 0.5° として回折強度を上げている。この測定では得たデータに対して ASTM 標準強度による補正を行うことは無理がある。eq.7.2.1 による $F(hkl)$ はあくまで相対的な比較データであり、配向比率を表現するものではない。メタノール供給量に対する測定・計算結果を Table 7.2.1 に示す。参考として酸化錫天然鉱物 cassiterite の回折強度比 (PDF41-1445) を表に併記する。

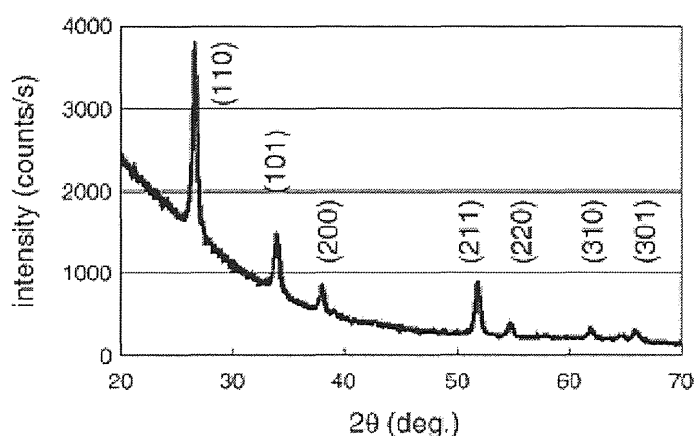


Fig.7.2.1 XRD pattern of the 10nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ film deposited without alcohol addition. $\text{H}_2\text{O} / \text{SnCl}_4$ and $\text{HF} / \text{SnCl}_4$ molar ratios on film deposition are 294 and 4.4, respectively [57].

Table 7.2.1 $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ molar ratios, measured XRD intensity $I(hkl)$ and relative volume fraction of grains $F(hkl)$ of 10 nm $\text{SnO}_2\text{:F}$ films [57].

$\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ molar ratio	Diffraction intensity			Calculated $F(hkl)$		
	$I(110)$	$I(101)$	$I(211)$	$F(110)$	$F(101)$	$F(211)$
0	791	268	231	0.61	0.21	0.18
6.7	516	109	147	0.67	0.14	0.19
59	477	106	145	0.66	0.14	0.20
98	559	117	152	0.68	0.14	0.18
201	539	110	164	0.66	0.14	0.20
Cassiterite	100	75	57	0.43	0.32	0.25

メタノール添加膜は無添加膜に対して $F(110)$ が約 10%増加し $F(101)$ が約 30%低下している。一方 $\text{CH}_3\text{OH} / \text{SnCl}_4$ が 6.7 から 201 まで変化しても $F(hkl)$ に殆ど変化が発生していない。メタノール添加量に対する膜構造の変化は AFM 像 (Fig. 6.2.4) により検証されたように、結晶粒の縮小・発生密度の増加という構造変化が発生であるが結晶配向は変化していないことを示す。

$F(110)$ は $F(101)$ 、 $F(211)$ のいずれより高い値であることから、(110)面は $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜の主要な配向方位といえる。Cassiterite と比較すると $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜では $F(110)$ が高く、逆に $F(101)$ と $F(211)$ は低い。たかだか膜厚 10 nm のレベルは、ほぼ初期成長といえるため SiO_2 アンダーコート上に成長する初期層は (110) 配向しやすい性質を示すものといえる。この性質は SnO_2 結晶面の自由エネルギーについてのモデル計算 [58] では (110) が最小であることで説明することができる。

7.3 キャリア濃度の変化

第 4 章で解説したように多結晶膜の比抵抗は一般的に Petritz の式 eq.4.1.1 で表現される。この式では膜トータルの比抵抗が、単結晶的な微結晶の比抵抗 (ρ_s) と結晶粒界部分の比抵抗 (ρ_G) の和(eq. 4.1.1)として表されている。

メタノール添加に配向分立が影響されないことは前節で解説した (Table 7.2.1)。eq.5.1.1 において ρ_s 成分が一定と仮定すると、Fig.7.1.3, 7.1.4, 7.1.5 に示された電気的特性の変化は ρ_G 成分の変化が原因となる。比抵抗の序列はメタノール添加 > エタノール添加 > IPA 添加 であるため ρ_G 成分が同序列で低下することになる。

最初にキャリア濃度の変化を取り上げる。Vancea らにより表現された eq.4.1.4 で表現されるモデルでは有効なキャリア濃度は粒界での電子散乱によって変化するものとされている。また、このモデルでは粒界部分はキャリア濃度に影響するが、その密度は移動度に影響しないものとされている。本研究の結果では、アルコール添加によって $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜の粒構造の変化しながらキャリア濃度と移動度が同時に変化している。Vancea らのモデルは本研究で注目した現象に対しては適応しない。

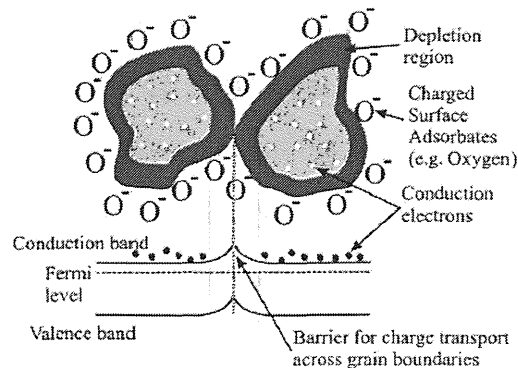


Fig.7.3.1 Schematic figure of charge carrier concentration in SnO₂ grains. Negatively charged chemisorbed oxygen caused a band bending and a depletion layer at the grain boundary [59].

Fig. 7.1.4 からわかるように IPA 添加量に対しキャリア濃度は極大値をみせる。このポイントに着目して考察を展開する。第 5 章にて解説したように、粒界表面はダングリングボンド密度が高く、酸素が吸着した状態と考えられる。自由電子はトラップ準位を経て O⁻を形成し消滅する。個々の結晶粒は電荷的な中性が保たれた状態になる。粒界におけるポテンシャル障壁は自由電子の空乏領域であると解釈されている[59]。Figure 7.3.1. は、このモデルを表現した図である。結晶粒サイズが極端小さい場合は、空乏領域の影響が相対的に大きくなる。ホール効果測定から決められるキャリア濃度は SnO₂:F 結晶粒と粒界の空乏領域を含む平均的な値といえる。

SnO₂:F 微結晶が高密度化すると結晶間の物理的な相互接触が発達する。このため粒界への酸素拡散が減少し粒界空乏領域が縮小する。このような現象によってキャリア濃度が増加する可能性がある。その一方で、微結晶サイズが低下しつつ密度が増加すると膜全体に占める空乏領域の体積は相対的に増加することになる。これら 2 種類の相反する作用が IPA 添加に伴って同時に発生する。それらの合計として極大値が発生するものと考えられる。

H₂O 供給量が比較的低い条件では (H₂O/SnCl₄ = 145) キャリア濃度の極大値が明確になりやすい。低 H₂O 供給条件においては微結晶が低密度になるため、粒間の相互接触が発達していないものと考えられる。そのため低添加領域では結晶粒の空乏領域が拡大しキャリア濃度を低下させる。逆に H₂O 供給量が大量の条件 (H₂O/SnCl₄ = 311) では、空乏領域は縮小しキャリア濃度が高めにシフトすることになる。

7.4 移動度変化についての解釈

Petritz の式 (eq.5.1.1) において微結晶粒、粒界の両方でキャリア濃度が同等と仮定した場合、両領域での移動度には次式の関係が成立する。

$$\mu = \mu_G^{-1} + \mu_S^{-1} \quad (7.4.1)$$

式において μ_G, μ_S はそれぞれ 粒界領域、微結晶領域における移動度を表す。第 4 章で解説したように、前者については Seto による式 (eq.4.3.1) で表現されている移動度 μ_{eff} が、これに相当する。

10 nm レベル SnO₂:F 膜について 73 K から 833K の領域でホール効果測定を行い、eq.4.3.1 を適応することで粒界ポテンシャル障壁の高さを算出した。サンプルはメタノール添加膜 2 種類、IPA 添加膜 1 種類である。それらは Fig.7.1.5 中に A,B,C で示した 3 種類である。(A,B; メタノール添加膜、C; IPA 添加膜)

Fig. 7.4.1 に、(a)キャリア濃度 と (b)ホール移動度の温度依存性を示す。キャリア濃度については、温度に対する明確な依存性をみせていない。ホール移動度については、3 つのサンプルで僅かに傾きの違いが認められる。

Fig. 7.4.2 はホール移動度測定値をもとに $\ln(\mu T^{1/2})$ と $(k T)^{-1}$ の関係として整理したものである。各プロットを直線により近似すると 70 (eV⁻¹) 付近で傾きの異なる 2 種の依存性が認められる。低温度側がポテンシャル障壁高さとは直接関連するものとして、その傾きを基にして V_b 値を計算した。A,B,C それぞれに対する E_b 値は 59 meV, 49 meV, 47 meV となった。この値は 500nm を超える多結晶 SnO₂:F 膜において同じ方法により測定された値 [60] の約 4 倍と高い値である。結晶粒サイズが縮小したことにより空乏層が拡大しポテンシャル障壁が高くなったものと

解釈できる。ITO膜では、粒界成分による膜の比抵抗への影響が350nm以上の膜厚において低下することが報告されているが[61]、この結果は定性的に同傾向である。

本研究においても920nm膜の移動度はメタノール添加により急激に低下する (Fig. 7.1.5)。キャリア濃度は逆に増加しているが、これはSnO₂微結晶内部の格子欠陥(酸素空孔)がメタノール添加によって増加し、自由電子の散乱中心(イオン化不純物)が増加したものと推定する。膜厚が十分厚い場合は、移動度は結晶粒内のキャリア散乱要素の影響が支配的といえる。

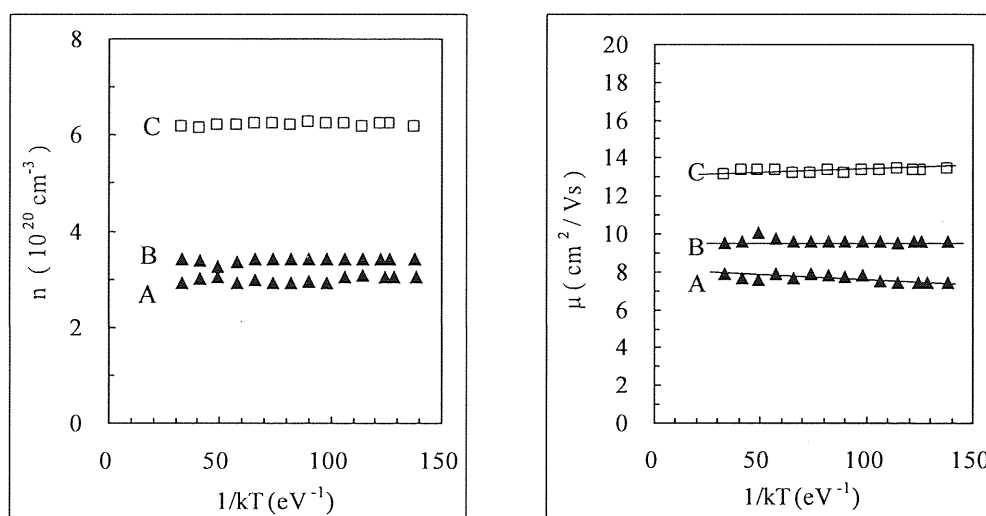


Fig.7.4.1 Relations between carrier concentration (a) and Hall mobility (b) versus $1/kT$, where T and k represent sample temperature and Boltzmann constant, respectively. Samples A, B and C correspond to two kinds of methanol-added films and IPA-added film marked in Fig. 7.1.5, respectively.

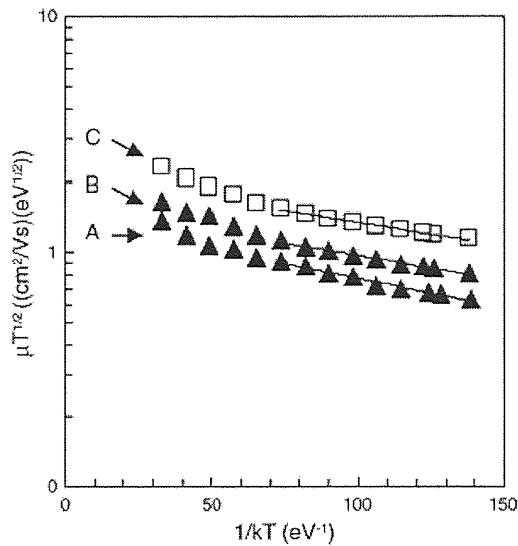


Fig.7.4.2 Relations between calculated $\mu T^{1/2}$ values and $1/kT$, where μ , T and k represent Hall mobility, sample temperature and Boltzmann constant, respectively. Samples A, B and C correspond to two kinds of methanol-added films and IPA-added film marked in Fig. 7.1.5, respectively. Symbols, experimental results; lines, fits with the eq. 4.3.1 [57].

7.5 膜表面におけるキャリア散乱

10 nm SnO₂:F 膜における自由電子の de Broglie 波長を eq.4.4.1, 4.4.2 により算出した。Drude 型の自由電子を仮定して eq.4.4.2 により求めたフェルミ波数は、メタノール、エタノール、IPA 添加膜それぞれのキャリア濃度ピーク値に対して $2.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, $2.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ である。

この値から求めた de Broglie 波長は、それぞれ 3.0nm, 2.4nm, 2.4nm となる。一方、これらの膜の表面粗さ (Ra) は 1nm 以上であり de Broglie 波長と同等のディメンションである (Table 6.3.1 参照)。膜表面に入射する自由電子は、波長と同等の粗さをもつ表面で拡散反射することになる。このため波数が揃った状態での自由電子の反射は、膜表面において発生しないものと考えられる。膜表面で反射される要素は電子の輸送に対して無視できる要素であるといえる。

7.6 10 nm レベル SnO₂:F 膜の電気的特性まとめ

極端に低膜厚の SnO₂:F 膜の導電性と膜の粒構造との関連について調べた。アルコール添加により微結晶粒の密度が増加しサイズは低下するが、この変化によって結晶配向は変化しない。アルコール添加によるキャリア濃度、ホール移動度の変化は高膜厚のケースと挙動が異なる。これについての解釈には結晶粒内部ではなく、結晶粒間の接触状態についての考慮を要する。

3 種類のアルコールを比較すると、メタノール<エタノール<IPA の序列で低抵抗化に効果的であった。キャリア濃度の変化については、微結晶間の相互接触が発達する効果（電気的な障壁を下げる方向）および微結晶粒の縮小・粒界の体積増加（空乏領域を増やす方向）の 2 つの効果が加算されたものと解釈できる。

移動度の変化については、粒界ポテンシャル障壁のモデルを適応した。微結晶密度が高いサンプル（高移動度な IAP 添加膜）と低いサンプル（低移動度なメタノール添加膜）を比較したところ、ポテンシャル障壁の高低が移動度に対応する結果であった。これらの実験結果から、粒界での電子散乱が導電特性に支配的な要因であると結論できる。

極端に膜厚の低い TCO 膜では、微結晶間の相互接触は本質的な要素であるが、膜表面において反射・散乱される自由電子は電子移動にほとんど寄与しないものと解釈できる。

8. 薄膜シリコン太陽電池用 TCO 膜の表面モフォロジー

8.1 CVD-SnO₂ 膜表面テクスチャの特徴

第 3 章にて解説したように TCO 表面モフォロジー（凹凸がなす形状の特徴）は電池特性に影響する因子の一つと認識されているが SnCl₄ の加水分解の系によって製膜された SnO₂:F 膜の表面モフォロジーは産業レベルの TCO のなかでは高評価である [62]。

Fig.8.1.1 に示すのは代表的な TCO 基板ガラス（AGC U-type）の表面 SEM 像である。SEM 像から確認できるとおり表面凹凸（テクスチャ）のを形成する結晶粒の形状には特徴がある。あえて形状を表現するならピラミッド型もしくはプリズム形の結晶粒により構成されている [35, 63]。AGC U-type は、粒サイズが比較的均一であり、特異的なサイズを含まないことが特徴である。この形状が SnO₂ 結晶本来の性質に由来しているものと考えられる。TCO 基板ガラス（AGC U-type）による分光透過率と光散乱特性測定値をもとに太陽電池セルの Si 薄膜層の吸収についてシミュレーション結果が報告されている [64]。そのシミュレーション結果の一部を Fig. 8.1.2 に示す。

600 nm 以上において電池セルの量子効率（Quantum Efficiency）の振動（ハンチング）が抑えられる結果になっている。この振動は電池への入射光のうち TCO/Si 界面で反射する成分と Si/裏面電極の界面から反射する成分の干渉によって発生する。

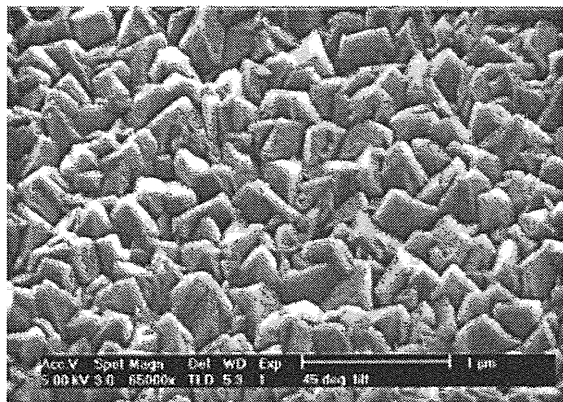


Fig.8.1.1 The SEM image of textured surface morphology of AGC U-type substrate. [64]

表面粗さ (Fig.8.1.2 中 σ_r) の増加につれてハンチングは減少しながら、高 QE 側にバイアスしている。このような特性は、TCO / Si 層界面の凹凸構造が、中間屈折率層として作用することによって光学干渉パターンが抑制されることが原因である[65]。このような入射光利得を増加させうる最適な表面モフォロジーを定義することは興味深い課題といえる。膜表面の微結晶粒の形状と結晶配向との関係は未だ明確に理解されていない課題である。第3章にて解説した PBC 理論は鉱物結晶の晶癖を理解するための作業仮説として一般的であるが、薄膜表面の微結晶形状の解釈へ応用した報告[66, 67]は少ない。CVD 法および Pyrozol 法 (スプレー熱分解法) により製膜された SnO₂ 膜の表面モフォロジーと膜の結晶配向との関連については過去にもいくつかの報告がある。これらの報告に共通している知見は、膜成長中に発生する結晶配向の変化である。膜の主要な優先配向が膜厚の増加に伴い、その配向分率の序列を交代する現象が報告されている[66, 68, 69]。この配向の交代機構については、明確な解釈が未だ提案されていない。SnO₂ 膜が成長しながら自発的に微結晶形状を形成する過程を理解することが表面モフォロジー制御の方法に繋がる。

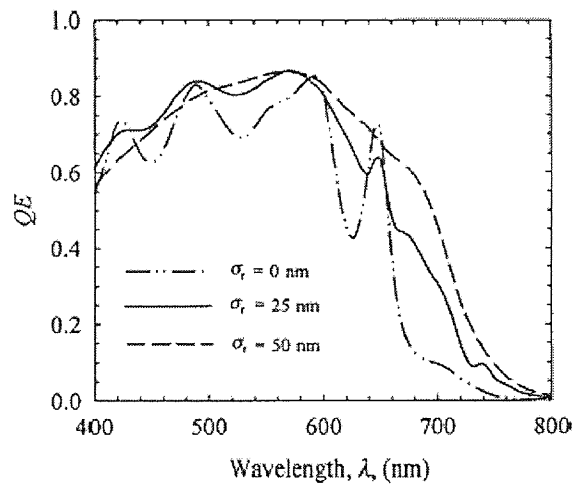


Fig.8.1.2 The simulated Quantum Efficiency of the hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) solar cells with a 450-nm-thick intrinsic layer calculated for different σ_r of the substrate. Light scattering data used for the simulation is experimental data of AGC U-type substrate [64].

この章では、SnO₂天然結晶の形状、PBC理論およびXRDパターンをもとにした表面凹凸の解釈について述べる。また、結晶粒の競合成長の機構（competitive growth mechanism） [70]を参考にして配向交代の機構についての解釈を述べる。

8.2 サンプル作製および解析方法

SnO₂製膜に使用したCVD装置は第5章1節にて解説した、off-line CVD装置である (Fig.5.1.1)。ガラス基板をメッシュベルト上に搭載し過熱ゾーン、4台の製膜ゾーン (deposition zone; DZ)、冷却ゾーンと連続的に移動させながら製膜を行う。1st DZで製膜したSiO₂膜の表面に2nd DZでは最初のSnO₂層を成長させる。この層はSiO₂層とSnO₂層のヘテロ界面を形成するバッファー層として機能する。3rd、4th DZは初段のSnO₂膜上にSnO₂を積層し堆積量を増やすことが役割である。膜厚の制御はSnCl₄の供給量によって制御している。

2nd DZではSnCl₄に対するH₂Oの供給量比 (H₂O / SnCl₄ mol ratio) は約60とした。3rd、4th DZにおける供給量比は55以上である。SiO₂、SnO₂それぞれの製膜温度は793K (520°C) および818K (545°C)である。サンプル番号*a*から*f*の6種

Table 8.2.1 List of sample names, SnCl₄ molar supply rates at three deposition zones, and SnO₂ film thicknesses.

Sample name	SnCl ₄ supply (mol/min)				Thickness (nm)
	Deposition zone			Total	
	2 nd	3 rd	4 th		
<i>a</i>	0.014	0.003	0	0.017	210
<i>b</i>	0.014	0.007	0	0.021	260
<i>c</i>	0.014	0.014	0	0.028	350
<i>d</i>	0.014	0.024	0	0.038	470
<i>e</i>	0.003	0.016	0.024	0.043	530
<i>f</i>	0.003	0.016	0.04	0.059	730

類に対する SnCl₄ の供給量は Table 8.2.1 に記載する。表中に記載された sample *e, f* の膜厚は触針式膜厚計 (Dektak 3030) による測定値である。

sample *a, b, c, d* の膜厚は SnCl₄ 供給量と膜厚が比例するものと仮定し、sample *f* の膜厚をもとに計算した値である。本実験では膜厚は堆積量の目安であり、これを物性値として利用することはない。

膜表面のモフォロジーは SEM (JEOL JSM6335F Scanning Electron Microscope) により加速電圧 15 kV にて観察した。表面に発生する典型的な形状を、サンプルに対して法線方向から観察することにより判別している。

膜厚の変化に伴う結晶相の変化を X 線回折 (XRD) により評価している。

回折ピーク強度を測定値から基板および K α_2 線のバックグラウンドを引き去った値を積分し算出した。膜の優先配向を同定する方法として以下の式により計算される texture coefficient, $TC(hkl)$ を用いている [71]。

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_{h'k'l'} I(h'k'l')/I_0(h'k'l')} \quad (8.2.1)$$

式中において I は強度測定値、 I_0 と N は各ピークに対する ASTM 標準強度とピーク数に対応する。たとえばランダムな方向に分散した結晶粉による XRD パターンに対しては TC 計算値は 1 になり、 (hkl) の優先配向をもつ膜に対して $TC(hkl) \geq 1$ になる。

8.3 CVD-SnO₂ 膜粒構造の発達

Fig.8.3.1 に sample *a, b, c, d, f* の SEM 像を示す。この 5 種類のどれにおいても SnO₂ 膜を構成する微結晶は結晶的な平面によって構成された形状である。

sample *a* では島状成長した微結晶が互いに集合し凝集が進行している。sample *a* から *d* にかけて膜厚が増加するの従い微結晶の数は減少し、同時に平面方向のサイズが拡大している。

sample *a, b, c* では結晶粒に特徴的な形状が特定できない。また、これらのサンプルの結晶粒サイズは、ほぼ均一であり大きな変動がみえない。sample *d* では結

晶粒による基板表面の被覆がほとんど完成する。このようなタイプの成長は Volmer-Weber type [52]に分類できるものである。sample *d*においては特異な形状の結晶粒が発生している。図中に白線で囲った3種類の形状は特異的である。これらの形状を言葉で表現すれば「対称的なプリズム型」「非対称的なプリズム型」「頂点に凹部のあるピラミッド型」ということができる。これらの形状は sample *f*の表面に引き継がれている。sample *f*表面では形状のカテゴリーが増加しており、白線で囲った5種類が典型的な形状である。ほとんどの結晶粒はこれら5種類のどれかに類似しているものとして分類できる。これら観察した形状は Fig.8.3.1中の sample *d, f*に写生して書き加えた。

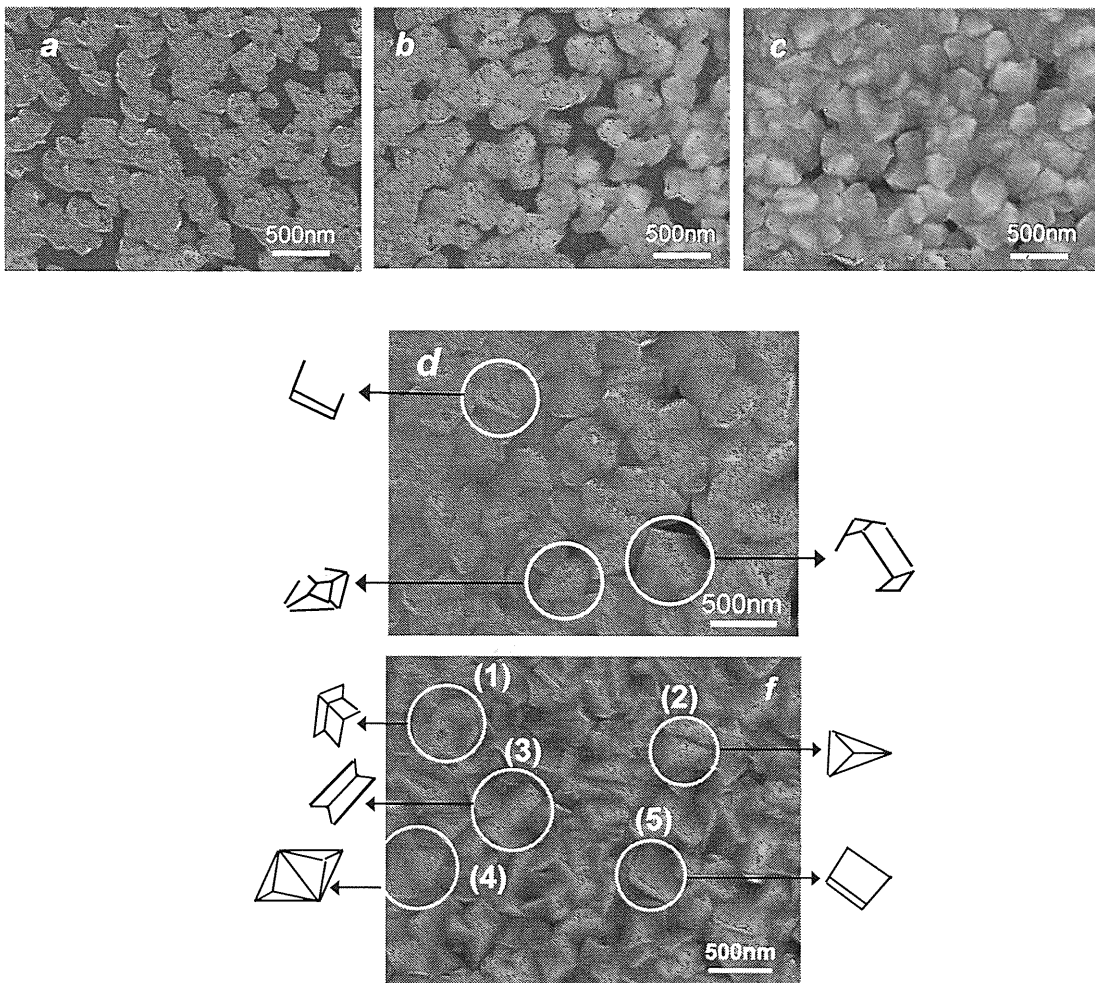


Fig. 8.3.1 SEM images of samples *a, b, c, d, and f*.

sample *f* の SEM 像の 5 種類を図中の番号に対して (1)プリズム型の双晶 (2)3 角錐型のピラミッド (3)対称形状のプリズム型 (4)対称形状の 3 角錐ピラミッド (5)非対称形状のプリズム型 と表現する。

タイプ(1)では稜線のなす角度が双晶に由来する性質を反映しているものと解釈できる。タイプ(2)と(4)では 3 角錐を構成する 1 つの面には、他の 2 面よりも平面性が不完全な特徴がみえる。

8.4 結晶配向の変化

Fig.8.4.1 に sample *a, b, c, d, e* の XRD プロファイルを示す。4 種類の明確な回折ピーク (110)、(101)、(200)、(211) および弱い(220)が確認できる。sample *a, b, c, d* において回折強度は(110)が最も強く、(101)、(211)、(200)、(220)の序列で低下する。

sample *e, f* においては(200)のピーク強度が(101)を上回りこの序列が変化している。配向がある膜厚で交代する現象は以前から報告されているが、本研究でも同じ現象が発生している。このような配向交代の現象と SEM 像 (Fig.8.3.1) でみる結晶形状の発達には関連性があるものと考えられる。

8.5 配向の交代

SEM 像 (Fig.8.3.1) から sample *a, b, c, d* では結晶粒の間のスペースが残されていることが確認できる。これらのサンプルでは(110)ピークが最も強度が強く(200)ピークは微弱である。sample *f* においては結晶粒が表面を埋め尽くし、XRD では(200)ピークが(110)に次ぐ第 2 の強度に成長している。Fig.8.5.1 に式 8.2.1 により定義された texture coefficient, $TC(hkl)$ の変化を示す。

$TC(hkl)$ の序列は sample *a, b, c, d* に対して

$$TC(110) > TC(200) > TC(211) > TC(101)$$

である。 $TC(110)$ と $TC(200)$ は 1 以上の値であり、優先配向である。sample *d* から *f* にかけて $TC(200)$ が増加する一方で、 $TC(110)$ が低下している。

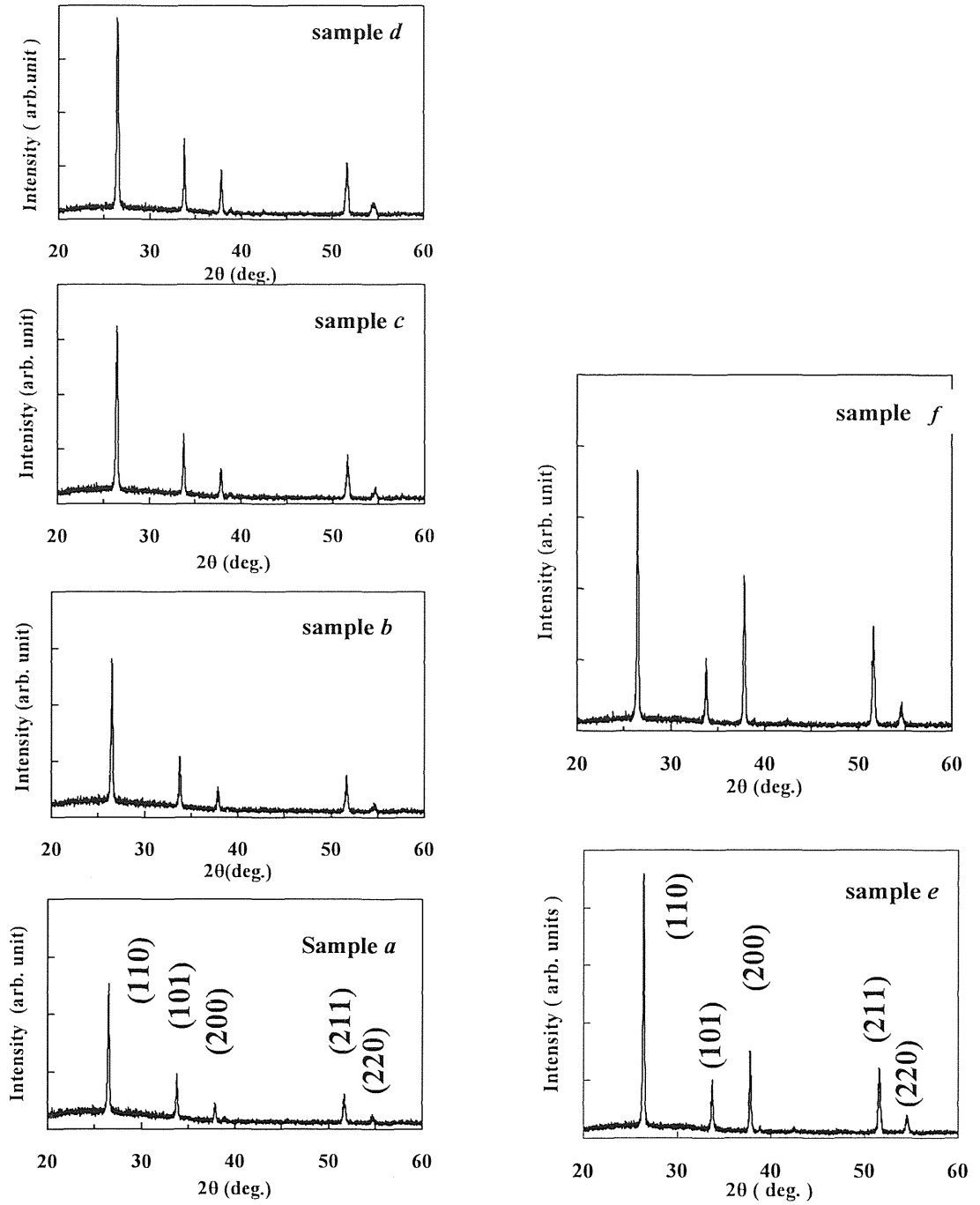


Fig. 8.4.1 XRD profiles of samples *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, and *f*.

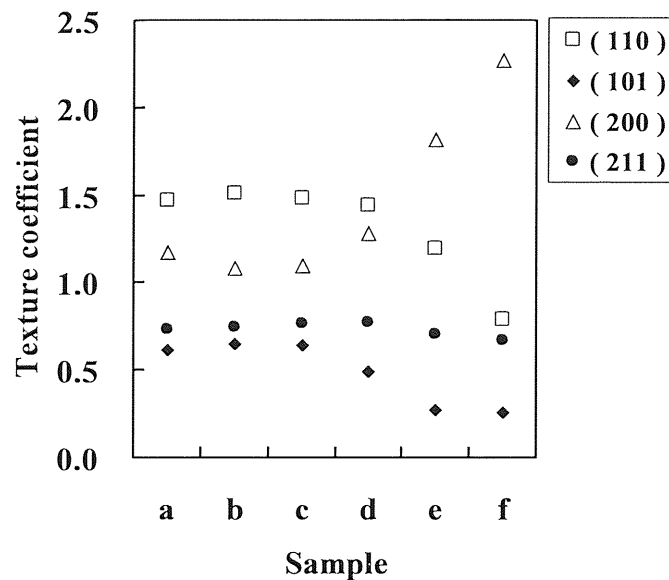


Fig. 8.5.1 Variation in the texture coefficient $TC(hkl)$ defined by eq.8.2.1 for samples a , b , c , d , e , and f .

優先配向は製膜方法、錫前駆体（原料）、基板によって変化することは過去の報告を比較検討しても明らかである[66]が、どのような Sn 前駆体を使用した報告においても SnO₂ 膜成長中には配向の序列交代起ることが指摘されている[66, 68, 69]。本研究では、配向の交代が結晶粒によって基板表面の被覆が完成した段階から始まるという関連性が見出された。

8.6 PBC 理論の適応

第 3 章にて解説したように Periodic Bond Chain (PBC) 理論は結晶の形状と結晶面の指数を結び付ける原理として広く応用されている。この原理を多結晶 SnO₂ 膜の表面モフォロジーを理解する手法として適応する。PBC 理論によれば、面内に存在する PBC（周期的な結合鎖）の本数により kinked、stepped、flat の 3 種類に結晶面に分類する（第 3 章 3 節参照）。SnO₂ 結晶面については以下の 2 種に分類されている[39, 72]。

- kinked face; $\{111\}$
- flat face; $\{110\}, \{101\}, \{100\}$

$\{110\}, \{101\}, \{100\}$ の結晶面を Fig.8.6.1(a),(b),(c)に示す[73]。これらの図では紙面に向かう方向を結晶面として図示されている。 $\{110\}$ [Fig.8.6.1 (a)]は4個の Sn と4個の O が構成する正方形で構成されており、各辺は Sn-O-Sn の結合鎖である。直行する2辺により、この結晶面が構成されている。 $\{101\}$ [Fig.8.6.1 (b)]は点線で繋いだ4個の Sn と、この正方形の中心の1個の Sn の計5個は同じ平面にある。O は Sn 同じ平面には存在しないが、これら Sn 間を Sn-O-Sn の結合鎖で繋いでいる。 $\{100\}$ [Fig.8.6.1 (c)]は点線で繋いだ4個の Sn が成す平面と、4個の O が成す平面が層状に重なった構成である。

Fig.8.6.2 は $[010]$ および $[110]$ から観た $\{101\}$ のネットワーク構造である[72]。2方向の-Sn-O-Sn-O-Sn-結合鎖はジグザグに屈曲しながら $\{101\}$ 面を構成する。Smith らは熱分解スプレー法 (pyrosol spray) により製膜した SnO_2 膜に対して PBC 理論を適応し形状の解釈を試みている[66]。

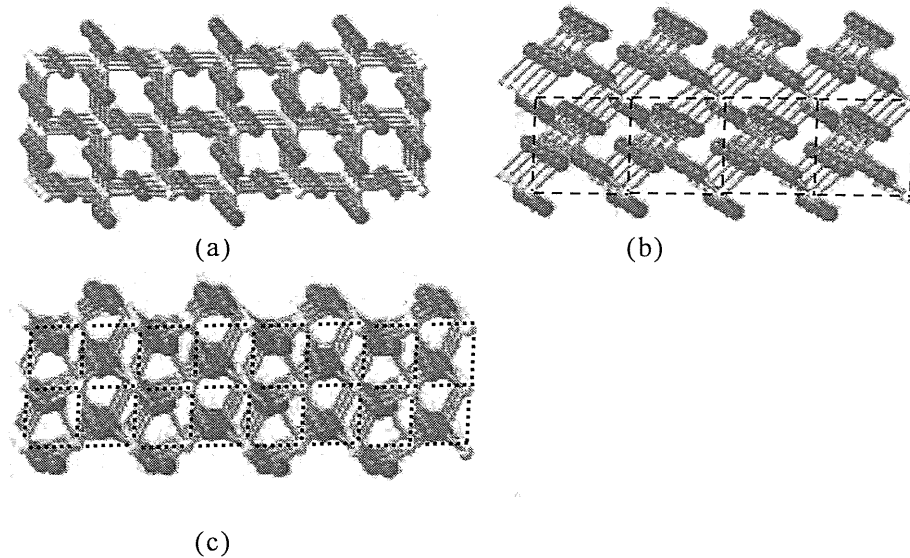


Fig.8.6.1. Ball-and-stick models of the stoichiometric terminated SnO_2 crystalline surfaces, (a) $\{110\}$, (b) $\{101\}$, and (c) $\{100\}$. Red and white balls represent oxygen and tin, respectively [73]. Broken and dotted lines are guide to eye.

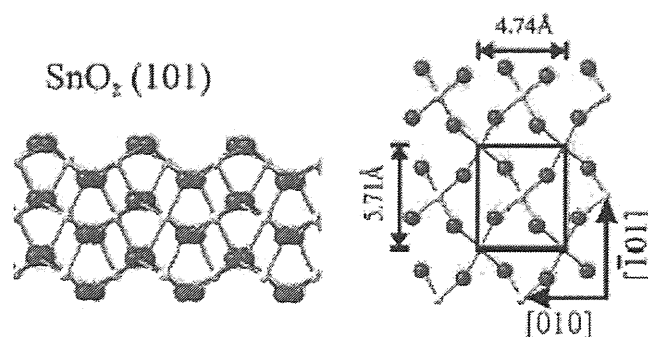


Fig.8.6.2. Ball-and-stick models of the stoichiometric terminated SnO_2 (101) crystalline surfaces, view from [010] (left) and [110] (right). Red and white balls represent oxygen and tin, respectively [74].

(200)と(110)に配向した結晶が、それぞれ $\text{kinked}\{111\}$ と $\text{flat}\{101\}$ によって構成されているとする場合、これらの結晶面の位置を Fig.8.6.3 (a), (b)に示す。

Fig.8.6.3 中で a, b, c はそれぞれ結晶軸を表す。図中の斜線で示す面が $\{111\}$ および $\{101\}$ である。4つの同一指数面で囲まれたピラミッド形状が、拡大したものが最小の結晶形状である。

PBC理論を適応すると Fig.8.6.3 (a)の(200)配向ピラミッドは $\text{kinked}\{111\}$ 面で形成され、それとは対照的に Fig.8.6.2 (b)の(110)配向ピラミッドは $\text{flat}\{101\}$ で形成されることになる。すなわち(200)配向の結晶粒は不明瞭な面で構成され、(110)配向の結晶粒は平坦な面で構成されたピラミッド形状を発生させやすいことが予想できる。

Smithらの報告によると、 $\text{SnCl}_2/2\text{H}_2\text{O}$ を原料としたサンプルの表面にはピラミッド形状の結晶が生成したことを指摘し、その一方で SnCl_4 を原料としたサンプル表面の結晶形状については明確な言及を避けている。

この報告とは異なり、Fig.8.3.1のサンプル表面には膜成長のどの段階においてもピラミッド形状が見当たらない。この原因は SnCl_4 が出発原料であることと関連しているものと推測している。

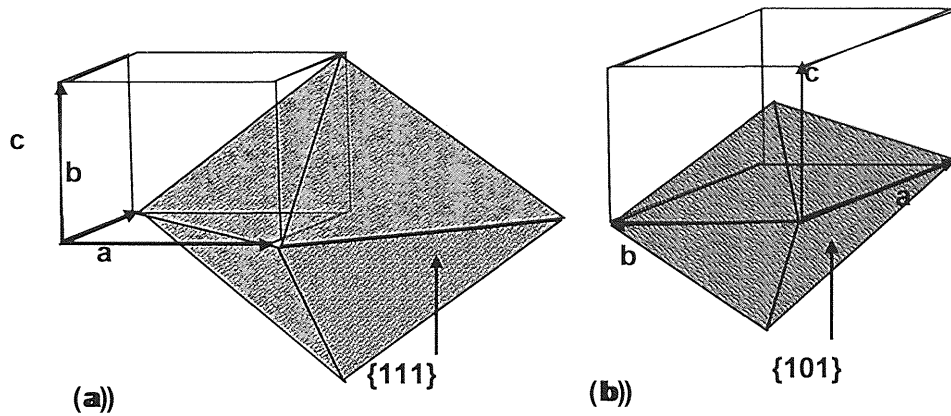


Fig.8.6.3. (a) and (b); illustrations of (200) and (110) oriented pyramidal crystals, respectively. These crystals consist of $\{111\}$ and $\{101\}$, hatched faces, respectively. **a**, **b**, and **c** denote the crystal axes.

一方で、sample *f* 表面 (Fig. 8.3.1 *f*)に発生する典型的な形状がプリズム形もしくは三角錐型であることは注目できる。この形状をヒントとして表面テクスチャの発達機構を解釈することが可能である。

8.7 SnO₂ 鉱物結晶(cassiterite)との形状対比

cassiterite の形状について第 1 章 3 節で解説した。この形状と表面テクスチャ形状との類似性に改めて注目する必要がある。Fig.2.4.4 (a), (b) に示された cassiterite 形状を Fig.8.6.3 (a), (b) の形状と比較する。cassiterite はピラミッド形状ではなく、flat $\{101\}$ および flat $\{110\}$ も含む形状である。

Fig. 2.4.4 (a)を $[100]$, $[110]$ からみた形状 $[(200), (110)$ 配向]は 8 角形、10 角形である。

次に cassiterite 結晶において $\{110\}$ と $\{100\}$ が発達しない結晶を想定する。そのような結晶は、Fig.2.4.4 (a)の上下の 8 角錐が接合した形状になる。この形状は $\{111\}$ と $\{101\}$ の 2 種類の結晶面で構成されている。この結晶を $[100]$ 、 $[110]$ の 2 つの方向からみた形状を Fig.8.7.1 (a), (b)に示す。(200) 配向した結晶(Fig.8.7.1 (a))は kinked $\{111\}$ で面が構成されており、稜線の部分を flat $\{101\}$ が構成する。この

結晶形状において kinked $\{111\}$ の平面性が不完全になれば、ピラミッド型の形状を発生させることが困難になる。

また(110)配向した結晶[Fig.8.7.1 (b)]についても flat $\{101\}$ により面が構成されながら、その頂点付近と側面を kinked $\{111\}$ が構成している。もしも $\{111\}$ がまったく発生しなければ、図中に点線で示した 4 角形を底面とするピラミッド形状が成立する。図示した形状は $\{111\}$ が平面性よく発達した場合である。この結晶の底面は 8 角形であり、2 つの $\{111\}$ の接線が頂点を構成する対称形状である。この形状はピラミッド型ではない。次節以降の議論では、Fig.2.4.4 (a), (b) および Fig.8.7.1 (a), (b) の 4 つの形状を基本形状のモデルとして、それに面の平面性の変化を加えた視点 (PBC 理論による) を結晶形状を理解するための基本的な手法とする。

8.8 SnO₂ 膜表面の結晶粒

SEM 像 Fig. 8.3.1 f 表面の 5 種類の結晶粒について結晶配向面を同定する。タイプ(1)の形状; この結晶粒の稜線がなす角度は約 110° であることが SEM 像の解析から読み取ることができた。Fig.2.4.4 (b) の双晶形状では稜線がなす角度が約 112° [27] であることから、タイプ(1)の結晶粒は(200)配向と指数付けした。この結晶粒はプリズムが 2 つ接合した形状であり、平滑な平面は $\{110\}$ に対応する。

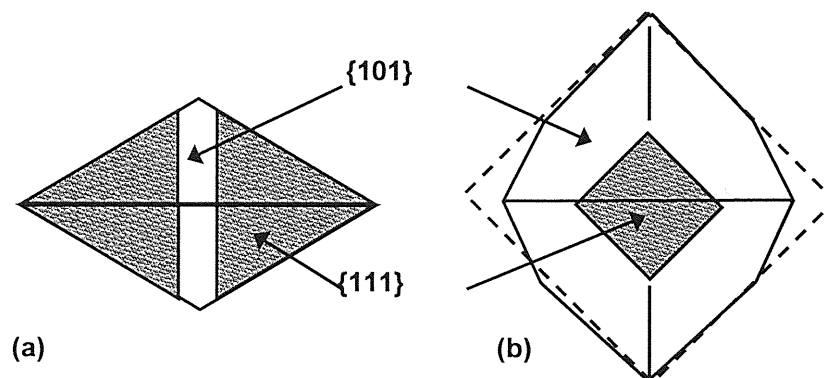


Fig.8.7.1 (a) and (b); illustrations of crystals observed from $[100]$ and $[110]$, respectively. These crystals consist of $\{111\}$, hatched faces, and $\{101\}$, blank faces.

[100]からみると cassiterite 結晶のプリズム形状の両端は 2 等辺のピラミッド形状である。その頂角は $67^{\circ} 05'$ である。しかし、タイプ(1)の結晶粒にはそれに対応する 2 等辺 3 角形が発生していない。ピラミッドを形成する斜面が $kinked\{111\}$ であることに留意すると、これの不完全な平面性がこのような欠損が発生する理由であると解釈できる。タイプ(3)のプリズム形状はタイプ(1)形状と類似していることから(200)配向であることが解る。この形状においても両端の 2 等辺 3 角形は発生しない理由は、タイプ(1)と同じ理由である。タイプ(5)についても形状が類似していることから(200)配向に分類する。この結晶粒では、プリズム形状の $\{110\}$ の片方が他方よりも大きく成長している。

3 角錐形状であるタイプ(2)と(4)は平坦な 2 面が対称な位置にあり、残る 1 面は明らかに平面性が不完全である。このような特徴は、結晶粒が 2 つの $flat\{101\}$ と 1 つの荒れた面で構成された(110)配向であることを示している。荒れた面は不完全な $kinked\{111\}$ に相当する。

以上の手順により Fig. 8.3.1 *f* 表面の特徴的な結晶粒 5 種類は(200)および(110)の 2 種類に分類することができた。しかし、この分類は sample *f* における $TC(hkl)$ が(200)が唯一の優先配向であり、(110)が(101)と同等なレベルに低下している結果 (Fig. 8.5.1)とは、矛盾しているかのように見える。

8.9 テクスチャの段階的な発達

Rodriguez – Navarro らは結晶粒の発生初期から、互いに接触しながら成長する段階を経て、隙間が無い状態にいたるまでの下記 3 つの段階について論じている [70]。

ステージ(1) *isolated island growth* (孤立した島状成長)

ステージ(2) *competitive growth* (競合的成長)

ステージ(3) *parallel growth* (平行成長)

基板に対して垂直な方向に最も成長速度の速い配向がステージ(1), (2) を生き残り(3)の段階においては薄膜の表面を形成することが説明されている。Fig. 8.9.1 に、彼らのシミュレーションのモデルと結果を示す。Fig.8.9.1 (a)は 2 次元結晶粒

モデルの断面である。この結晶は prismatic {10}、pendion {01}、pyramidal {11} の 3 つの成長面を持つ。{kl} 配向の成長速度を $G_{\{kl\}}$ と表現する。シミュレーションのルールは、以下のとおりである。

- ・ 各配向面の成長速度比を設定（配向面に成長速度差がある）
- ・ $\alpha = G_{\{11\}} / G_{\{10\}} = 0.9$ 、 $\gamma = G_{\{01\}} / G_{\{10\}} = 2.0$ と設定
- ・ 成長の前線が隣り合う結晶粒と衝突する場合には、前線に出ている方が残る
この条件初期では結晶粒は最終的に {01} 配向に収束することが予想される。

Fig.8.9.1(b)はシミュレーションにより成長表面のテクスチャ変化を予測した結果である。図中の $t=1$ ではランダムな方向を向いて発生した結晶粒は、 $t=2, 6$ と積層が進むにつれて [01]配向が法線方向に近い結晶粒が残存し表面テクスチャを形成する様子を示している。

本研究での SnO_2 膜の成長プロセスは Rodoriguez – Navarro らのシミュレーションとは異なり優勢な配向が交代することに特徴がある。以下に整理する。

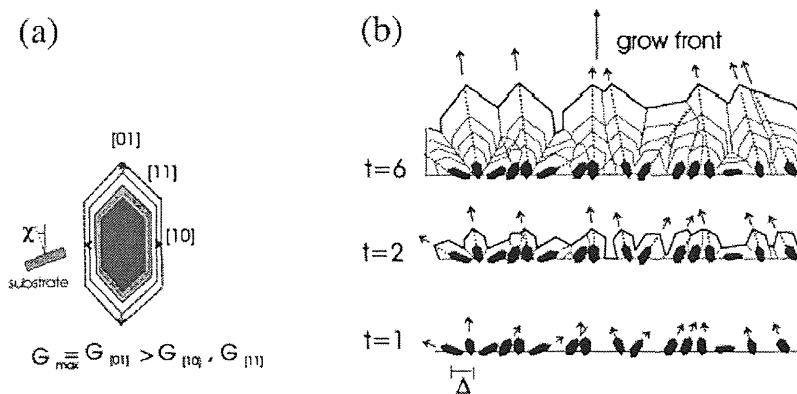


Fig.8.9.1 2nd dimensional growth simulation of a polycrystalline film: (a) section of growing single crystal consisting of prismatic {10}, pendion {01}, and pyramidal {11} forms. Conditions of the ratio of growth rates are: $\alpha = G_{\{11\}} / G_{\{10\}} = 0.9$, $\gamma = G_{\{01\}} / G_{\{10\}} = 2.0$. The crystals are finally aligned to the {01}, which is the faster growth direction; (b) simulation of the nucleation and texture formation in a polycrystalline film [70].

ステージ(1) (110)配向の結晶粒が(200)配向よりも速い速度で成長

ステージ(2) (200)配向と(110)配向の成長速度が逆転

ステージ(3) (200) 配向が膜表面を占有

Fig.8.9.2 にこの様子を模式的に表現する。ステージ(1)において(110)配向が優先的に発生する原因については Wulff の定理 (eq.8.81) との整合性を考察する。

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \frac{\sigma_3}{h_3} = \dots = \text{const.} \quad (8.9.1)$$

式中 σ_i ($i=1,2,3,\dots$) は配向 i の配向面の表面エネルギーを h_i は結晶内部の 1 点 O から配向 i の結晶表面までの距離を表す。単純な 2 次元のモデル図を Fig.8.9.3 に示す。

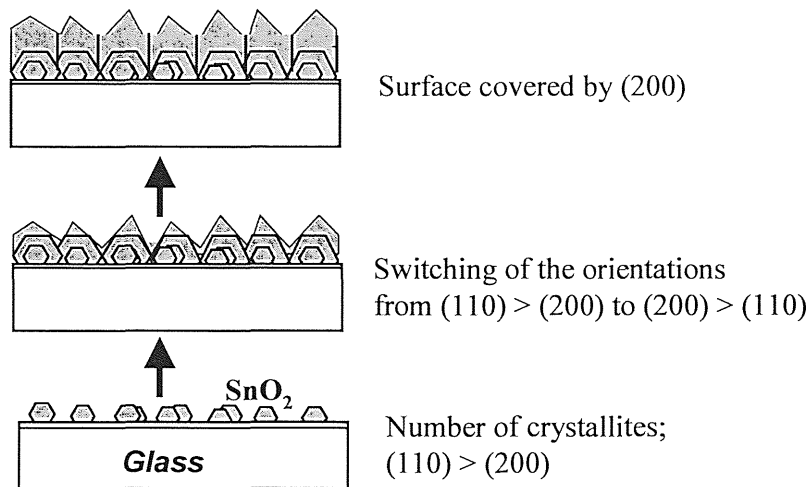


Fig.8.9.2 Schematic figures of the three stages of the texture growth for the CVD-SnO₂ films.

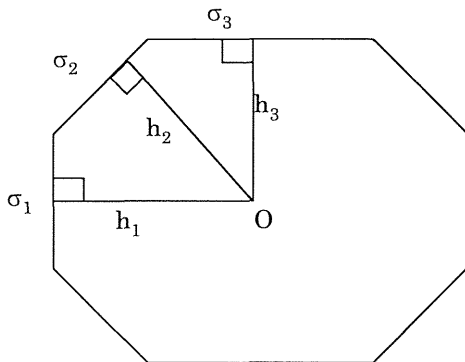


Fig.8.9.3 Notation of σ_i and h_i for the Wulff theorem (eq.8.9.1)

Wulff の定理によると表面エネルギーが最小の配向面は結晶の中心点からもっとも近い距離に現れることになる。各配向面の表面エネルギーがわかれば平衡状態で成長する結晶形状が推定できることになる。

モデル計算から求められている SnO₂ の配向面の表面エネルギーを Table 8.9.1 に示す[75, 76]。これらの計算は、酸素原子によって結合が終端した表面と、ダン グリングボンドにより表面が覆われた状態の差としてエネルギーを表現したものである。

計算された表面エネルギーは{110}が最小であり、次いで{100} < {001}の序列で増加している。この序列は cassiterite [Fig. 2.4.4 (a)]において{110}が{100}よりも表面積が大きい事実とも辻褃があう。換言するならば、成長速度は[100]方向が[110]方向よりも速いことを意味している。SEM 像[Fig. 8.3.1 (a) から (c)] はステージ (1)に相当する。この段階では結晶粒の間に基板平面方向に拡張できるスペースが残されている。膜の表面エネルギーは(110)配向を増やすことで最低になる。また {110}と{100}の表面エネルギー差が{100}と{001}ほど大きくないことにも着目すべきある。エネルギー差が微小であることにより(110)配向に混じって、第2位の配向比で(200)配向が共存することが許容される。Fig. 8.3.1 (d), (e) が、ステージ (1)から(2)への遷移的状态といえる。

Fig.8.3.1 (f)では結晶粒間には平面的な拡張の余地が残されていない。この段階はステージ(2)に相当する。

Table 8.9.1 Calculated values for surface energies of stoichiometric surface in (J/m²)

Surface	Calculated surface energy	
	A. Beltrán et al.[75]	J. Oviendo et al.[76]
(110)	1.20	1.04
(100), (010)	1.27	1.14
(101), (011)	1.43	1.33
(001)	1.84	1.72

8.10 配向交代の機構

競合的な成長が始まると(200)配向が急速に増加する。この配向交代の原因について、結晶形状を参考にしながら考察を進める。cassiteriteの断面形状から(110)、(200)配向で成長する結晶の膜厚方向の断面形状を推定する。 Fig.8.10.1 は cassiterite 単結晶を切断する断面(1), (2), (3)を示す。(1)は結晶の C 軸に平行かつ結晶両端の頂点を通る断面、(2)は C 軸に垂直な(100)、(110)部分の断面、(3)は C 軸に垂直な(111)、(101)の断面である。Table 8.10.1 に示すのは、3つの切断面の形状から決められる結晶の半分サイズ断面形状を分類したものである。(1), (2), (3)のうち(1), (3)は kinked{111}を含む断面になる。PBC 理論に基づけば kinked{111}は平面が不完全になるものと考えられる。この2断面は結晶粒の形状を理解するための材料として不適であるため、断面(2)について(110)、(200)配向を構成する結晶面の特徴に注目する。(110)配向は上面と側面を構成する{110}が結晶粒の拡大につれて面積が広がる性質をもつ。

{100}は{110}に対して 45° の傾斜した位置にある。(200)配向では法線方向に対して 45° の傾斜部分が{110}である。基板法線方向への膜成長につれて、この面が拡大する。結晶粒が相似に拡大できる段階では{100}と{110}は一定の面積比を保ちながら拡大することができる。

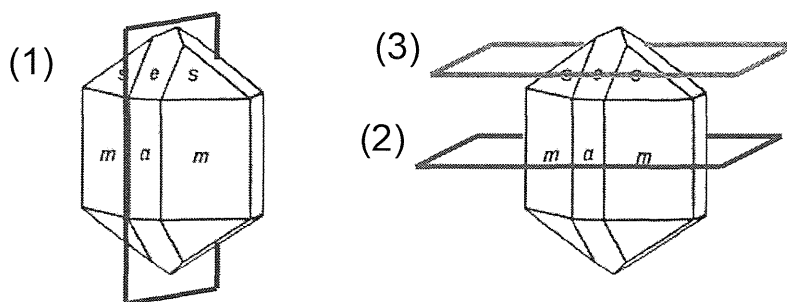
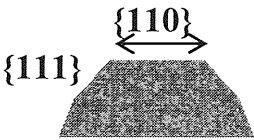
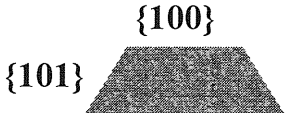
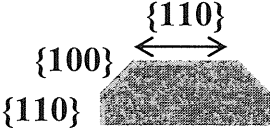
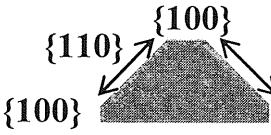
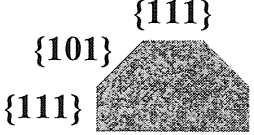



Fig.8.10.1 Scheme of cross-section (1), (2), and (3) to describe crystallite shapes in Table 8.10.1 Characters on faces m , a , s , and e of cassiterite [27], denote {110}, {100}, {111}, and {101}, respectively.

Table 8.10.1 Cross-sectional shapes and crystal planes forming (110) and (200) oriented half crystals

	(110) oriented	(200) oriented
(1) Parallel to c axis		
(2) Normal to c axis		
(3) Normal to c axis		

一方、結晶粒間のスペースが平面内で限定されている場合（隣り合った結晶粒が衝突している場合）には基板法線方向への成長は許容されるものの、相似形の結晶粒拡大は発生しない。

Fig.8.10.2 に示すのは、このケースの表面テクスチャ発生機構の模式図である。もっとも単純なケースとして、同じ配向の結晶粒が等間隔で発生するモデル(a)、(b)を考える。{100}の面積拡大が制限された状態で占有面積が拡大しながら{100}の面積が縮小すると、(110)配向ではフラットな表面が発達し、(200)配向ではプリズム的な表面形状が出現する。結晶粒の間隔が左右で異なるケースでは、空間的に拘束されない方向（スペースに余裕がある側）で{110}が面積拡張を継続する。この場合は Fig.8.9.2 (a) (b)のように左右対称形ではなく非対称な形状が成長する。

次に(200)配向が(110)配向に挟まれた状態のモデル(C)を考える。成長速度は(200) > (110)であるため、結晶粒の前線は(200) > (110)に収束する。(200)配向粒が(110)

配向粒よりも成長の前線を延ばせば、 $\{110\}$ には法線方向、水平方向の両方向に拡大する余地がなくなる。 (200) 配向粒は (110) 配向粒に乗り上げる状態でサイズを拡大することが可能である。この成長が継続すれば、やがて (200) 配向粒が表面全体を被覆する。その後、前述の parallel growth mode で (200) 配向を継続するものと予測できる。配向交代の遷移状態では、気相から成長表面に拡散する原料は $\{110\}$ 面の拡張に消費される。この期間にプリズム形の表面テクスチャを発達させうるのは $\{200\}$ 配向と解釈できる。

SEM 像 (Fig. 8.3.1 *f*) によると表面では (200) および (110) が混在しているながら $TC(200)$ が唯一の優先配向である (Fig. 8.5.1) ことは矛盾するように見えるが、この考察により疑問を解消できる。すなわち、SEM 像 (Fig. 8.3.1 *f*) は、 (200) 配向が膜の量的な多数を占めながら表面を被覆し尽くすまで成長していない段階に相当するものと解釈できる。

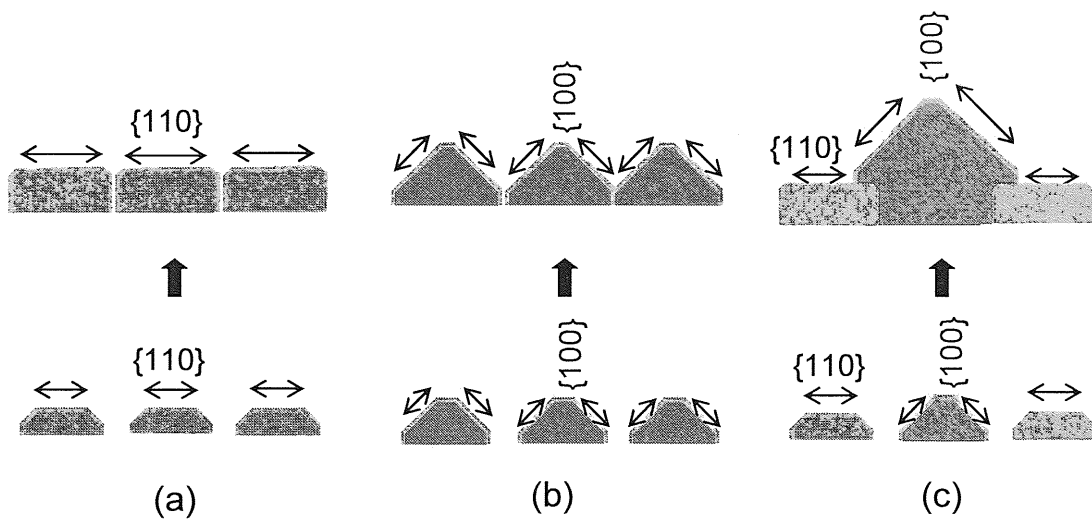


Fig. 8.10.2 Schematic figure of the texture evolution for surface exclusively formed by (110) oriented (a), by (200) (b), and by (110) and (200) (c). Spaces between grains are equivalent in these cases.

8.11 膜成長に伴う格子歪み

前節で論じたような競合的な膜成長においては、結晶粒を互いに圧縮する作用が働くため格子歪みが発生しているはずである。Fig.8.4.1 には sample *a*~*f* の XRD

プロファイルを示したが、これらの(110), (200)ピーク付近を拡大したプロファイルをそれぞれ Fig.8.11.1(a), (b)および Fig.8.11.2 (a), (b)に示す。

Fig.8.11.1(a)に示す (110)回折ピークは sample *a* では $2\theta = 26.52^\circ$ 付近であるが、低角側 26.42° 付近の成分が次第に増加している。回折ピークはこれら 2 成分の足し合わせであり sample *d* ではダブルピークとなっている。さらに SnO₂ 積層が進行した sample *e, f* [Fig.8.11.1(b)] ではピークは 26.48° 付近に定着している。

これら 3 種類のピーク位置 (26.52° , 26.42° , 26.48°) はいずれも cassiterite の ASTM card data (PDF#41-1445) 26.61° よりも低角側である。(110)配向の結晶粒は sample *a* ~ *f* のどれにおいても格子間隔が拡大した状態に歪んでいる。

歪みの程度は、sample *d* > sample *e* & *f* > sample *a* の序列である。第 8.8 節での議論を振り返ると

sample *a*; ステージ(1) isolated island growth

sample *d, e*; ステージ(1) から(2) competitive growth への遷移領域

sample *f*; ステージ(2) competitive growth

sample *a* では結晶粒の凝縮が sample *d, e, f* ほどは進行していないため比較的 cassiterite に近い回折ピークを示すものと解釈できる。

sample *b, c, d* に現れる 26.42° 付近の成分は、結晶粒サイズが拡大した結果として接触部分に大きな格子歪みが発生したことが相当する。Table 8.2.1 によれば sample *d* までは 2 箇所の DZ による SnO₂ 積層であり、sample *e, f* は 3 箇所の DZ で積層されている。sample *e, f* のピークがシングルピークであり低角位置 (26.48°) に戻っていることから、積層を中断して再開したことで歪みが緩和されているものと解釈できる。またピーク強度は sample *e* > sample *f* である。Table 8.2.1 によれば、この 2 種の違いは単純に 4th DZ での SnO₂ 積層量であり、矛盾する結果にみえる。この点に対しては合理的な説明を見出していない。

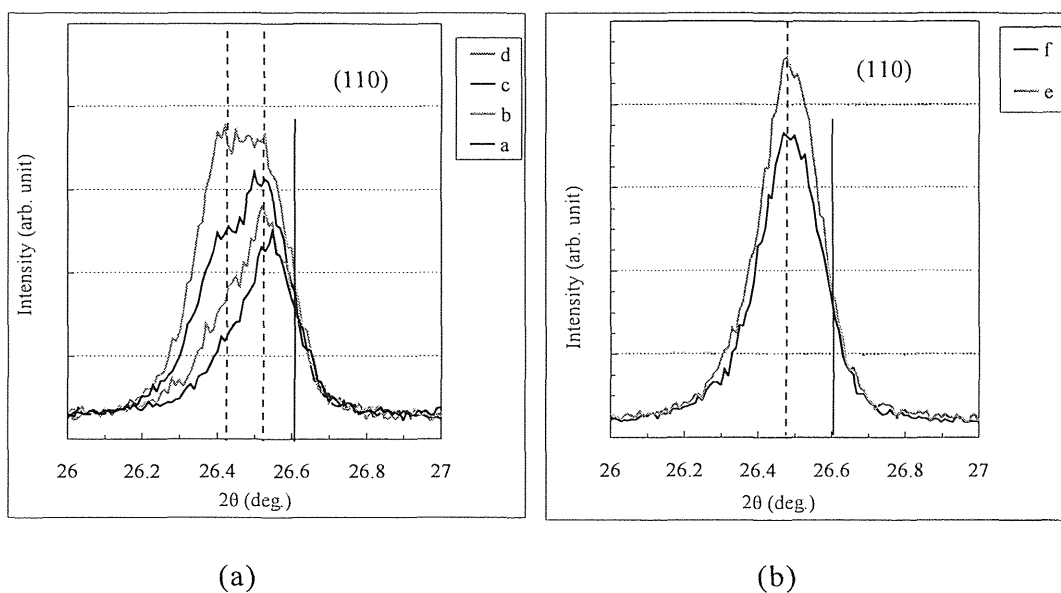


Fig.8.11.1 XRD profiles of the (110) peak for sample *a* to *f* listed in Table 8.2.1 . Broken and solid vertical lines are peak positions of profiles and ASTM card data of cassiterite, respectively.

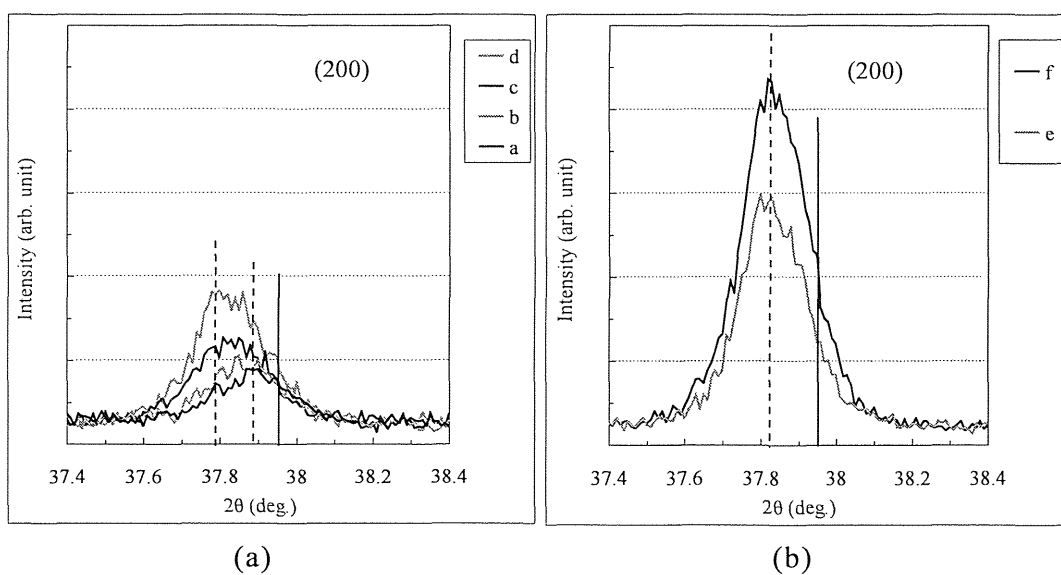


Fig.8.11.2 XRD profiles of the (200) peak for sample *a* to *f* listed in Table 8.2.1 . Broken and solid vertical lines are peak positions of profiles and ASTM card data of cassiterite, respectively.

Fig.8.11.2 (a), (b)に示す (200)ピークの移動についても(110)ピークと定性的には同じ現象が発生している。sample *a* では cassiterite にもっとも近い回折角を示すが、積層の進行につれて低角側成分が足し合わされ sample *d* はダブルピークとなる。さらに積層が進むとシングルピークに復帰し、回折角が 37.82°付近に定着する。ピーク強度が sample *e* < sample *f* であることは SnO₂ 積層量に対して合理的な結果である。さらに SnO₂ 積層が進行しステージ(3) parallel growth の段階に至れば(200)配向成分が増加することが予想されている。(200)配向においても格子間隔が広がる方向に結晶粒が歪んでおり、SnO₂ の積層によって解消されることは無いように思える。parallel growth においては隣接する結晶粒が互いに圧迫しあう条件であることから、このような成長形態となることは合理的といえる。

8.12 薄膜シリコン太陽電池用 TCO 膜の表面モフォロジーまとめ

CVD-SnO₂ 多結晶膜の結晶粒発達と結晶配向の変化を膜成長のさまざまな段階において評価した。プリズム形および三角錐形の結晶粒それぞれに対しての配向指数を(200)、(110)と同定した。膜成長の初期においては、島状の孤立粒が成長する。この段階では(110)配向が(200)配向を量的に上回る。次の段階では、膜の凝集が進みながら競争的な成長が始まる。(200)配向が増加しながら(110)配向が減少する。第3の段階では、(200)配向の結晶粒が平行的成長となる。この段階では(200)配向が膜表面を被覆しつくす。(110)から(200)への主要な配向が交代する現象は、第2の段階で発生する。このような配向交代の機構は、{110}が表面エネルギー最小の面であることと、{100}が成長速度最大の面であることの2つの要素によって決定されている。

9. 結論

本研究の結論を以下にまとめる。

SnCl_4 加水分解系による CVD- $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜に関して表面モフォロジー発生機構を解析した。研究対象は、初期核形成および膜厚 100 nm 以上での表面テクスチャ発生 of 2 つの領域である。

初期核形成については、この加水分解系へのアルコール添加の作用について探求を行った。アルコール添加により核発生密度が増加することが判明し、このような構造変化は Cl がアルコールとの $\text{S}_\text{N}2$ タイプ反応を経て脱離容易化することが原因と解釈した。この解釈は添加アルコールをメタノール、エタノール、IPA と系統的に変え、 $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜のナノレベル構造と Cl 残留量を評価することから得られたものである。アルコール種類により初期核成長が変化することは新規な知見であり、CVD- $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜構造を修飾するための手法として有用である。

このように成長核密度を制御する手法を探索した結果、膜厚 10 nm において粒構造を制御する手法が得られ、極端な低膜厚における導電性を制御する手法が見出された。即ち 10 nm レベルの極端に低膜厚であっても緻密な粒構造を実現することが可能になったため導電性が顕著に向上した。

10 nm レベル CVD- $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜の導電特性について以下のように解釈できる。CVD- $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ 膜における自由電子の平均自由行程は数 nm のディメンションであるため結晶粒界における電位障壁は導電性を律速する要素である。粒構造が緻密化することにより電位障壁が低下し移動度が増加する。アルコールの作用は緻密化と同時に結晶粒の微細化をもたらす。これら 2 つの要因の影響によってキャリア濃度には極大値が発生する。

次に 100 nm 以上の数段階の膜厚において、表面の SEM 観察と結晶配向との対比から表面テクスチャ形状の発生機構を解析した。 SnO_2 結晶粒が基板表面の被覆を完了する膜厚は、形状発生と結晶配向の両面において性質を分ける境界である。被覆完了後の膜表面には特徴的な形状(プリズム形 と 三角錐形)の 2 種類が発生する。これらは、それぞれ(200)および(110)配向の結晶粒と同

定された。この 2 種類の結晶には平面性が不完全な(111)が伴うため単結晶(cassiterite)のような形状の完全性が実現しない。結晶配向の存在比率は、被覆完了前後において(200)<(110)から(200)>(110)へと逆転する。結晶粒が接触した状況下では{110}結晶面が平面方向に拡大することが制限されるため(110)配向結晶の成長速度が低下することが考えられる。その一方、(200)配向では{110}結晶面が法線方向への拡大の自由度を有する。この違いが配向存在比率が逆転する原因と解釈できる。これらの研究から CVD-SnO₂ 表面モフォロジーと結晶配向の関連性に解釈の筋道をつけることができた。これらの研究結果は CVD-SnO₂ 膜の表面モフォロジーをデザインすることを通して、薄膜 Si 電池高効率化に貢献する基礎的な知識を与えるものと考えている。

参考文献

1. G. Rupprecht: Z. Phys. 139 (1954) 504.
2. R. E. Aitchison: Australian J. Appl. Sci. 5(1954)10.
3. K. Ishiguro, T. Sasaki, T. Arai and I. Imai: J.Phys.Soc.Japan 13(1958)296.
4. T. Arai: *ibid.* 15(1960)916.
5. I. Imai: *ibid.* 75(1960)937.
6. 木村浩,渡辺弘,石原哲,鈴木義男,伊藤孝: 真空, 30 (1987) 546.
7. 安達邦彦,水橋衛: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd. 38(1988)57.
8. K. Elmer: J. Phys. D : Appl. Phys. 34(2001)3097.
9. H. Schade, Z. E. Smith, J. H. Thomas III, and A. Catalano: Thin Solid Films 117(1984) 149.
10. D. W. Sheel and M. E. Pemble: CVD coatings on glass, Proc.4th ICCG, Germany, 2002.
11. B. Grundy, E. Hargeaves, and P. J. Whitfield: GB patent 2,225 343(1989).
12. 片山佳人: J. Vac. Soc. Jpn 51(2008)8.
13. Y.Matsui, M. Mitsuhashi, Y. Yamamoto, and S. Higashi: Thin Solid Films 515(2007)2854.
14. L-M. Dealandes, N. McSporran, T. McKittrick, G. Nichol and D. Strickler: Proc. 25th Euro PVSEC, Valencia, 2010.
15. J. Sundqvist, J. Lu, M. Ottosson, and A. Hårsta: Thin Solid Films 514 (2006) 63.
16. I. Volintiru, M. Creatore, B. J. Kniknie, C. I. M. A. Spee, and M. C. M. van de Sanden: J. Appl. Phys. 102(2007)043709.
17. C. D. Natale, E. Proietti, R. Diamanti, and A. D'Amico: IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing 12(1999)109.

18. M. Ohring: *The Material Science of Thin Films* (Academic Press Inc., San Diego, 1992) p.147-246.
19. A. M. Bernardus van Mol: Thesis Technische Universiteit Eindhoven, 2003.
20. M. Ohring: *The Material Science of Thin Films* (Academic Press Inc., San Diego, 1992) p.202.
21. M. Ohring: *The Material Science of Thin Films* (Academic Press Inc., San Diego, 1992) p.189-209.
22. R. N. Ghoshtagore: J. Electrochem. Soc. **125**(1978)110.
23. A. M. B. van Mol, Y. Chae, A. H. McDaniel, and M. D. Allendorf: Thin Solid Films **502**(2006)72.
24. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter /17F-41C: Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, ed. O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, p.200.
25. H. Kawazoe, N. Ueda, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono and H. Tanoue: J. Appl. Phys. **76**(1994)7935.
26. I. Sunagawa: Forma **14**(1999)147.
27. C. S. Hurlbut, Jr. and C. Klein: *Manual of Mineralogy 21th Edition* (John Wiley & Sons, 1999) p.383.
28. D. Domine: Thesis Université de Neuchâtel, 2009.
29. D. L. Steabler and C. R. Wronski: Appl. Phys. Lett. **31**(1977)292.
30. M. Zeman and J. Krč: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **989**(2007)0989-A03-01.
31. 高橋 清: 半導体工学 (森北出版株式会社, 1987) p.120.
32. J. Müller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek: Solar Energy **77**(2004)917.
33. M. Berginski, J. Hüpkes, A. Gorijin, W. Reetz, T. Wätjen, B. Rech, and M. Wuttig: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92** (2008) 1037.
34. H. Sakai, T. Yoshida, T. Hama, and Y. Ichikawa: Jpn. J. Appl. Phys.

- 29(1990)630.
35. Y. Matsui: Proc.7th ICCG, Netherland, 2008, p.111
 36. M. Python, E. Vallet-Sauvain, J. Bailat, D. Dominé, L. Fesquet, A. Shar, and C. Ballif: J. Non-Cryst. Solids **354**(2008)2258.
 37. Y. Zhao, S. Miyajima, Y. Ide, A. Yamada, and M. Konagai: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002)6417
 38. V. Sittinger, F. Ruske, W.Werner, B. Szyszka, B. Rech, J. Hüpkes, G. Schöpe, and H. Stiebig: Thin Solid Films **496**(2006)16
 39. P. Hartman: *Morphology of Crystals, Part A*, ed. I. Sunagawa (Terra Sci. Pub., Tokyo, 1987) p. 269.
 40. J. Vancea, H. Hoffmann, K. Kastner: Thin Solid Films **121**(1984)201.
 41. R. L. Petritz: Phys. Rev. **104**(1956)1508.
 42. A. F. Mayadas and M. Shatzkes: Phys. Rev. B **1**(1970)1382
 43. E. H. Sondheimer: Phys. Rev. **80**(1950)401
 44. Y. Seto: J. Appl. Phys. **46**(1975)5247
 45. J. M. Blocher, Jr.: Thin Solid Films **77** (1981) 51.
 46. M. Mizuhashi and Y. Gotoh: Reports Res. Lab. Asahi Glass. **32**(1982) 79.
 47. T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li: MRS bulletin August(2008)58
 48. Y. Matsui, M. Mitsuhashi, and Y. Gotoh: Surface and Coating Technology **169**(2003)549
 49. Y. Matsui, Y. Yamamoto, and S. Takeda: Proc. MRS Symposium. **621**(2000)Q4.9.1
 50. Y. Gotoh and M. Mizuhashi: Reports Res. Lab. Asahi Glass. **34**(1984)123.
 51. Y. Matsui, M. Mitsuhashi, Y.Yamamoto, and S. Higashi: Thin Solid Films **515**(2007)2854.
 52. M. Ohring: *The Material Science of Thin Films* (Academic Press Inc., San

- Diego, 1992) p.197
53. J. McMurray: *Organic Chemistry, Fifth edition* (Brooks/Cole, Pacific Grove, 1999)p.427
 54. D. Walton, T. N. Rhodin, and R. W. Rollins: *J. Chem. Phys.* **38**(1963)2698.
 55. J. J. Robbins, R. T. Alexander, W. Xiao, T. L. Vincent, and C. A. Wolden: *Thin Solid Films* **406**(2002)145.
 56. Y. Matsui and Y. Gotoh: *Proc. MRS Symposium.* **558**(2000)393.
 57. Y. Matsui and Y. Yamamoto: *Thin Solid Films* **517**(2009)2953.
 58. M. Batzill and U. Diebold: *Progress in Surface Science* **79**(2005) p.72.
 59. M. Batzill and U. Diebold: *Progress in Surface Science* **79**(2005) p.63.
 60. K. Sato, K. Adachi, Y. Hayashi, and M. Mizuhashi: *Proc. 21st IEEE PVSC, Las Vegas, 1988, p.267.*
 61. A. S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydonov, and T. R. Ohno: *Proc. MRS symposium.* **666**(2001)F3.10.1.
 62. W. Y. Kim, A. Shibata, Y. Kazama, M. Konagai, and K. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(1989)311.
 63. K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, and H. Nishimura: *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.* **42**(1992)129.
 64. J. Krč, M. Zeman, F. Smole, and M. Topič: *J. Appl. Phys.* **92**(2002)746.
 65. V. Hagemann, S. Reichel, S. Bauer, P. Lechner: *Proc. 23rd Euro PVSEC, Valencia, 2008, p.2400*
 66. A. Smith, J.-M. Laurent, D. S. Smith, J.-P. Bonnet, and R. R. Clemente: *Thin Solid Films* **266**(1995) 20.
 67. R. Y. Korotkov, P. Ricou, and A. J. E. Farran: *Thin Solid Films* **502**(2006) 79.
 68. D. Belanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos, J. I. Dickson: *J. Electrochem. Soc., Solid State Technol.* **132**(1985)1398.

69. K. H. Kim and J. S. Chun: Thin Solid Films **141**(1986) 287.
70. A. B. Rodoriguez-Navarro: Thin Solid Films **389**(2001) 288.
71. C. Barret and T. B. Massalski: *Structure of Metals* (Pergamon, Oxford, U.K., 1980), p. 204.
72. P. Hartman: *Crystal Growth, an Introduction*, North-Holland, Amsterdam (North-Holland, Amsterdam, 1973) p. 367-402.
73. M. Batzill and U. Diebold: in *The surface and materials science of tin oxide* in Progress in Surface Science 79(2005) p. 73.
74. J. E. Dominguez, L. Fu, X. Q. Pan: Appl. Phys. Lett. **81**(2002)73
75. A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo, E. R. Leite: Appl. Phys. Lett. **83**(2003)635.
76. J. Oviend, M. J. Gillan: Surf. Sci. **463**(2000)93.

謝辞

本論分にまとめられた内容は、著者が AGC 旭硝子株式会社において行った研究成果に基づくものです。小川秀樹氏、矢田明氏には論文執筆の御快諾と励ましをいただいたことを感謝します。

研究活動を通して助力を頂きました多くの方々に謝意を表します。旭硝子株式会社において CVD 技術の基礎を築かれた後藤芳夫氏および入社当時の TCO 研究グループリーダーであった水橋衛博士には、研究活動の全般にわたる薫陶を受けました。また故佐藤一夫氏からは、薄膜研究の手法について多くを学びました。

奥原英幸氏、山本雄一博士らによる分析技術から様々な現象が解明され、東誠二氏による CVD 反応解析から理論的な考察を進めることができました。また *ex-Professor of Pennsylvania State University, Dr. Russell Messier* から薄膜成長についての新たな視点を得る機会を得ました。

故新井敏弘筑波大学名誉教授は 1960 年代に SnO_2 の半導体的性質に着目されました。著者の修士課程での恩師であり半導体物理について多くを学びました。さらに小島誠治筑波大学教授、松石清人筑波大学准教授から受けました 1 年間に渡る御指導に感謝いたします。