

「物性なんでも Q&A」第4回

ITOの物性

佐藤勝昭 東京農工大学／科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 4 回として、非常に多く寄せられた透明導電体 ITO に関する質問をご紹介します。一部については、やりとりを省略しています。

分類	番号	質問内容	所属
結晶工学	244	ITO の結晶構造	大学
光物性	246	ITO のキャリア密度と反射率	大学
光物性	656	ITO の可視光の透過性について	研究機関
光デバイス	692	ITO と Ag ペーストの界面の不具合	企業
光物性	780	ITO の熱処理と着色	大学

244. ITO の結晶構造

Date: Tue, 19 Aug 2003 23:20:10 +0900

Q1: はじめまして。S大学工学部の I と申します。専門はガラス材料です。酸化物半導体について調べていたところ、先生のHPが検索にかかり数時間かけて見入ってしまいました。

ふとした事から、酸化金属-酸化金属ドーパ半導体を手伝う事になり、ITO 等について調べていましたが、たこ足大学で図書館が分散してしまっている上に蔵書も古い物が多く、難儀しています。ネットを使って何とか「SnO₂ ドープによりキャリア電子と酸素欠陥が出来る」という事は解ったのですが、実際にどういう結晶構造をしているか解りません。仮に、コランダム型として考えてみましたが、酸素の結合数が違う物がどういう立体配置を持って結晶構造に入り込むのかモデルイメージが沸かないのです。また、酸素欠陥もキャリアとなる、との事でしたが酸素欠陥そのものがホールの様に移動することでキャリアとなるという事なのでしょうか。

加えて、企業の方がちらりと「2価と3価とか、偶数と奇数のドーパで酸化物同士が導電性をもつ気がする」と言った事があります。これは、ドーパ原子一個当たりのキャリア電子が出来るだけ少なく、かつ原子も大きさが近い方が置換が起きやすい為、2, 3/4, 5等の組み合わせが良いのではないかと思ったのですが、イメージとしての仮説ですし裏付けもありません。

- ・ITO の結晶構造、実際の配置について(特に Sn の周りがどう配座しているのか)。
- ・酸素欠陥における伝導
- ・偶数と奇数～ という事の真否とそれに対する仮説の正誤、正解。

につきまして教えて頂きたいのです。本来であれば自分で勉強しなければならない範囲なのですが、どうしても解りません。お力添え、お願いできますでしょうか。

Date: Wed, 20 Aug 2003 14:31:58 +0900

A1: I 様、佐藤勝昭です。

メールありがとうございます。

In₂O₃ は格子定数 $a_0=10.118 \text{ \AA}$ の立方晶系(Wyckoff: Crystal Structure vol. 2 p.5, Krieger, 1986)、SnO₂ は格子定数 $a_0=4.73727 \text{ \AA}$ 、 $c_0=3.1863 \text{ \AA}$ の正方晶系(Wyckoff: Crystal Structure vol. 1 p.250, Krieger, 1982)ですが、実際の ITO では6%程度の SnO₂ を添加した In₂O₃ としてスパッタ法などで作製されます。その結晶構造は立方晶です。

Frank らの研究によれば、焼結した ITO 粉末においては、Sn の溶解度は 6±2% で、Sn はすべて活性化したドナーとなって電子を供給すると書かれています。(G. Frank et al. Phys. Stat. Solidi **A52**, 231, 1979) 従って、ITO は SnO₂ と In₂O₃ の混晶ではなく、In₂O₃ に Sn がドーパされたものと考えられます。Sn⁴⁺ のイオン半径は 0.83 Å、In³⁺ のイオン半径は 0.93 Å であり、共有結合半径は同程度(1.4 Å)なので Sn は In サイトに容易に置換できます。4価の Sn が 3 価の In を置換しドナーになるのは、4 価の Si に 5 価の P をドーパすると n 型半導体になるのと同じで自然です。「2価と3価とか、偶数と奇数のドーパで酸化物同士が導電性をもつ気がする」というのは、半導体的なセンスでいえば、上記のようなドナーを形成する条件と見てよいでしょう。

実際には、酸素が格子間位置に入って、Sn を 4+ にするのを助けるとされています。(ノースウェスタン大学の HP) なお、高濃度に Sn を添加した混晶 In₂Sn₂O_{7-x} も立方晶であるという研究結果が報告されています。(S. I. Castaneda, et al.: Journal of Appl. Phys. **83**, 1995-2002, 1998)

さて、酸素欠陥がどのように寄与するかですが、高温では酸素欠陥が移動することもあり得ますが、室温ではそのこ

とはあまり考えなくてよいでしょう。むしろ、酸素欠陥はもとあったマイナス2価の酸素がなくなるので、正の電荷があるかのように振る舞い、電子を1個トラップしてドナーになります。ドナーの束縛エネルギーが 10meV 程度であれば、室温では活性化して、伝導帯への電子の供給源となります。

化学系、材料系の方は、イオンのイメージで物質を扱われるのですが、ITO など導電性の物質は、半導体的なバンド描像で捉える方が理解しやすいと存じます。

Date: Wed, 20 Aug 2003 15:20:12 +0900

Q2: 佐藤先生、大変解りやすい解答、有り難うございます。

ITO の構造、酸素欠陥の役割が理解出来てきました。酸素の行き場等についてさんざん悩んでいたのが本当に助かりました。もう一点だけ、大変申し訳ないのですが、

『「2価と3価とか、偶数と奇数のドーピングで酸化物同士が導電性をもつ気がする」というのは、半導体的なセンスでいえば、上記のようなドナーを形成する条件と見てよいでしょう。』との回答なのですが、例えば4価と2価という組み合わせでも、ドナー電子が供与されるという点ではクリアできるように思えるのですが、それが「少なくともあまり一般的でない」というのはどういう理由によるものなのでしょうか。2個供与するという事が不利な条件になるのだろうかというイメージがあるのですが 御教授、宜しくお願い致します。

Date: Wed, 20 Aug 2003 17:13:45 +0900

A2: I 様、佐藤勝昭です。

シリコンの例でいいますと、5価の P でなくても6価の S でもドナーになりますが、ダブルドナーという状態を構成します。シングルドナーが水素原子状であるとすれば、ダブルドナーはヘリウム原子と考えてよいでしょう。水素の電子の束縛エネルギー(第1イオン化電位)は 13.6eV であるのに対し、ヘリウムのそれは 24.6eV です。シングルドナーの束縛エネルギーは、水素の束縛エネルギーを比誘電率の2乗で割り、有効質量比(m^*/m_0)をかけたものになりますから、比誘電率を 3、有効質量比を 0.1 として 150meV と見積もられます。これに対してダブルドナーでは 273meV と倍近くになります。伝導帯への電子の励起確率は、温度を T とすると $\exp(-\Delta E/2kT)$ に比例します。シングルドナーでは $\Delta E=150\text{meV}$, $T=300\text{K}$ (すなわち $kT=25\text{meV}$) では、 $\exp(-\Delta E/2kT)=0.049$ であるのに対して、 $\Delta E=273\text{meV}$ では、0.0042 となり、ドナーの活性化率は1桁以上悪くなります。

やさしい言葉で言い換えますと、隣り合う価数(2と3など)の場合はシングルドナーになり、2だけ違う価数(2と4など)ではダブルドナーになりますが、ダブルドナーは束縛エネルギーが大きいので電子が伝導帯に供給されにくく導電性が悪いのだと解釈できるでしょう。

Date: Wed, 20 Aug 2003 17:41:17 +0900

AA: 有り難うございます。疑問が全て解決致しました！お忙しい中、本当に有り難うございました。これからもしばしばのぞかせて頂きたいと思っております。有り難うございました。

246. ITO のキャリア密度と反射率

Date: Wed, 27 Aug 2003 05:24:21 +0900 (JST)

Q: 佐藤勝昭様

HP をみました。質問をメールで御回答頂けるということでメール致しました。

T 大学大学院材料工学専攻修士 1 年の F といいます。web up の際は、匿名でお願い致します。キャリア密度と反射率の関係について教えて下さい。強誘電体薄膜などの酸化物薄膜の研究室に所属していますが、ITO は扱っていません。ITO の知識はほとんどないのですが、今、個人的に ITO について調べています。

1;ワイドギャップ半導体では、エネルギーギャップが紫外域に対応するため可視光を吸収しない。

2;キャリア密度が 10^{21}cm^{-3} と金属より低いので可視光を反射しない。

インターネットで調べたところ、1, 2の記述があったのですが、よくわかりませんでした。キャリア密度と反射率の関係は理論的説明があると思うのですが、私は知らないのので、教えていただきたいと思っております。

2週間ほど、専門書はなく、インターネットでしか調べもののできない環境にいるのですが、できるだけ早く理解したいので、メールさせていただきました。よろしくお願い致します。

Date: Wed, 27 Aug 2003 11:13:44 +0900

A: F 様、佐藤勝昭です。

メールありがとうございます。

1. 「ワイドギャップ半導体では、エネルギーギャップが紫外域に対応するため可視光を吸収しない。」

ITO に限らず、半導体一般に成り立つことです。半導体には価電子帯と伝導帯があり、その間にエネルギーギャップ(バンドギャップともいう)という部分が存在します。光のエネルギーを増加(=波長を短く)していったときエネルギーギャップを超えるエネルギーになったとき始めて光学遷移が起き、光吸収が始まります。ITO では、エネルギーギャップが可視光($\lambda=780\sim 380\text{nm}$; すなわち $h\nu=1240/\lambda=1.58\sim 3.26\text{eV}$)の範囲より高エネルギーなので、可視光線は吸収せず透過するということになります。化学系の学生さんは、エネルギーギャップについて学んでないと思っておりますが、化学の言葉で言えば HOMO と LUMO の間のギャップと考えて差し支えありません。

2. 「キャリア密度が 10^{21}cm^{-3} と金属より低い可視光を反射しない。」

金属の高い反射率は、自由電子が光の電界(光は電磁波です。電界と磁界が直交して振動しています。化学系の学生でもこのことくらいは知っているべきです)で集団運動することにより逆向きの電子分極が生じて(誘電率が負になり)内部に電界を侵入させないことが原因です。しかし、光の電界の振動数 ν が高くなると、電子の集団運動がつかなくなり、光が中に入り込んで、反射率は下がります。このようすは、私の HP において、物性工学概論の講義の第3回の OHP の9番目のスライドにあります。金では、2.5eV 付近、銅では 2.2eV 付近で反射率の急落が起きています。この急落する周波数は、キャリア密度に比例し、電子の有効質量の平方根に反比例します。(これも先ほどのスライドをめくっていくとあるはずですが。)金属では自由電子の密度は $5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 程度ありますが、ITO では、 10^{21}cm^{-3} 程度なので、反射率の急落するエネルギーも 0.1eV 以下となって、可視光域では影響がないのです。

それでは、キャリア密度が低いのになぜ金属的伝導があるのでしょうか？それは、電子移動度が金属に比べて高いからです。このあたりを理解するには、固体物理学の基礎知識が必要ですので、この機会に勉強して下さい。

Date: Thu, 28 Aug 2003 05:51:27 +0900 (JST)

AA: 御回答いただき、ありがとうございます。基礎知識の不十分さを痛感しました。これから、勉強していこうと思います。先生の HP は、とても勉強になるので、これからは見せて頂きます。また、メールで質問したいと思うので、その際は、宜しくお願い致します。それでは、失礼致します。

656. ITO の可視光の透過性について

Q1: 佐藤様

初めてメールさせて頂く K(U 機構)と申します。(Web への掲載時には、氏名および所属はふせて頂けますようお願いいたします) 当方で直面している問題の手がかりがないかとインターネットで調べている中、佐藤様の研究室のホームページを拝見しました。広範囲に渡る様々な質問へのご回答の中には、ITO の特性に関わる件もあったため、何か手がかりが掴めるのではないかと思います、メールをさせて頂くことにしました。

さて、その当方で直面している問題ですが、以下のようなことです。

サファイヤガラスの両面に ITO 膜を製膜(片面はヒータの役目として、もう片方は温度センサの役目として)し、この ITO 膜が製膜されたサファイヤガラス越しに CCD カメラであるものを観察するというコンフィギュレーションで実験を行っていたところ、次のような現象が確認されました。

上記の ITO 膜付きのサファイヤガラス自身の温度が高くなると(実際には、ヒータの役目の ITO に電流を流して加熱)、観察対象物がはっきりと明るく見えるようになる。サファイヤガラスの温度が低くなるにつれ、暗く見えるようになる。(温度変化の範囲は、室温から 90°C 程度) ここでの画像の明暗は、CCD カメラで撮影した画像をみて判断していました。なお、画像の明暗については、画像の輝度レベルが異なるという言い方もきるかと思えます。

この現象が確認された際、サファイヤガラスに製膜された ITO 膜の温度(あるいは抵抗値)が、可視光の透過率に影響を与えているのではないかと推測したのですが、何分そのようなことを示す情報に巡りあうことができませんでした。(ITO 蒸着時の基板温度の違いにより、透過率に差がでるという情報はありましたが)

そこで、お聞きしたいのは、上記の推測が正しいのか、それとも、違う原因で上記のような現象が発生するのか、また、そのメカニズムについてです。

多々勉強不足のところがあり、恐縮ですが、ご教授頂けると幸いです。

Date: Thu, 20 Oct 2005 14:02:40 +0900

A1: K 様、佐藤勝昭です。

ITO の透過率が温度、導電率に関係しているのではないかとのご指摘ですが、おそらく次のようなことではないでしょうか。ITO には高濃度の伝導電子があり、フリーキャリア吸収により光の吸収が生じています。吸収係数 α は次式で与えられます。(山田興治、佐藤勝昭ほか著:機能材料のための量子工学(講談社 1995)p158-161 参照)

$$\alpha = \omega_p^2 \tau / nc \{ (\omega \tau)^2 + 1 \}$$

$\omega \tau \gg 1$ の時は、

$$\alpha = (\omega_p^2) / \{ nc \omega \tau \}$$

となります。温度が上がると、電子の散乱寿命 τ が短くなると、 α は増加します。抵抗率 ρ は $\rho = 1 / ne\mu = m / ne^2 \tau$ と書けるので、 τ が短くなると抵抗率も高くなります。従って、K 様のご推察は正しいと思います。

Date: Thu, 20 Oct 2005 17:50:57 +0900

Q2: 佐藤様

質問に対する回答として、ITO の光吸収係数 α は、ITO の温度が上がることで、大きくなる(抵抗率も、温度が上がることで、高くなる。)とお教え頂きました。そこで、確認させて頂きたいのは、ITO の光吸収係数 α が大きくなると、ITO を透過する量(透過率)は、小さくなるのではないかとということです。当方で確認された現象としては、ITO の温度が上がると、ITO を通して見た観察対象が明るく見えるということで、この明るく見えるという現象は、ITO を通過する光の量が多い(透過率が大きい)ということになるような気がするのですが。上記の現象とお教え頂いた内容が、反対のことを示しているような気が致しますが、何かこちらの考え違いがありますでしょうか？

お忙しい所、恐縮ではありますが、ご意見を伺わせて頂きたく、よろしくお願い申し上げます。

Date: Thu, 20 Oct 2005 19:03:27 +0900

A2: K 様、佐藤勝昭です。先ほどは、 $\alpha=\omega_p^2\tau/nc\{(\omega\tau)^2+1\}$, $\omega\tau\gg 1$ の時は、 $\alpha=(\omega_p^2)/\{nc\omega^2\tau\}$

としました。しかし、何らかの理由で τ が短くなると $\omega\tau < 1$ となり得ます。その場合は、 $\alpha=\omega_p^2\tau/nc$ となり、吸収係数は τ が短くなれば小さくなります。

実際の場合について見てみると、可視光($\lambda\sim 500\text{nm}$)では、

$$\omega=2\pi c/\lambda=(6.28\times 3\times 10^8)/(5\times 10^{-7})=3.63\times 10^{15}\text{rad/s}$$

ITO の Hall 移動度 $\mu\sim 30\text{cm}^2/\text{Vs}$ から見積もった、散乱寿命は $\tau=\mu m/e\sim 1.7\times 10^{-7}\text{s}$ なので、 $\omega\tau\gg 1$ が成立します。

従って、フリーキャリア吸収を考える限り、温度が上がって吸収が小さくなる理由はありません。K 様の実験結果は、吸収が小さくなったのですから、ほかの理由を考えなければなりません。

一つ考えなければならないのは、ITO 表面での反射のことです。温度が上がって、屈折率 n が変化したとすると、反射率はどうなるでしょう。吸収を無視すると、反射率は $R=(n-1)^2/(n+1)^2$ で与えられます。仮に、室温で $n=2$ だったものが 300°C で 1.5 になったとしますと、 R は 11% から 4% に低下します。反射は両面で起きますから、透過率は $(1-R)^2$ で効いてきますから、透過率は 79% から 92% に増大します。

実際には、屈折率の温度変化はこれほど急ではありませんが、明らかに減少しています。

たとえば、<http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/Highlights/2004/Materials/Mat5/>をご覧ください。

たぶん、K 様が観測されたのは、この効果だったのでしょうか。

Date: Fri, 21 Oct 2005 09:40:25 +0900

AA: 佐藤様

U 機構の K です。ご回答頂きまして有難うございました。

確かに透過率を考える際には、吸収率と反射率を考慮する必要があるということ思い出しました。

なお、本件については、少々簡単な確認試験を行うことを計画しており、佐藤様からご教授頂いた内容を考慮しつつ、実施したいと考えております。

また、質問させて頂くこともあろうかと思いますが、よろしくお願ひ申し上げます。

692. ITO と Ag ペーストの界面の不具合

Date: Thu, 8 Dec 2005 10:27:27 +0900

Q1: 東京農工大学 佐藤先生

はじめまして。株式会社 S 社の U と申します。

小職は、以下のような ITO のトラブルを経験し、web で検索するうちに貴研究室のホームページを見つけまして、ご相談する次第です。(恐縮ですが web 公開時は匿名でお願いできますでしょうか)

液晶セル*をしばらく(数百時間程度)使用しているうちに、ITO と Ag ペーストの界面において何らかの変性が生じ、電気抵抗が 1000 倍以上に増加する不具合が発生しております。この変性は、以下のような特徴を持っています。

- 同時には片側でのみ起こることが多いが、両方に発生することもあり、また片方で発生する場合、発生する側は一定していません。
- 異常の発生した方の Ag ペーストの界面は、色が正常側より黒っぽく(ガラス板、ITO 越しに見える)なっています。
- 異常側の Ag ペーストをはがす(カッターナイフで削る方法と、はんだごてを当てハンダ吸取線で吸い取る方法の2種類実施)と、肉眼で ITO が付いていた痕が目視(若干白濁)できます。

SEM で観察しますと、異常側 ITO 一面に、数 μm の Ag の粒が食い込んでいるように見える部分、また Ag 粒が食い込んでいたのがとれた跡と思われるくぼみが見えます。

また EPMA で分析したところ、異常側 ITO では以下のようなことが起こっていることが分かりました。

- ITO に「食い込んでいる」Ag 粒周辺は In 濃度が高くなっている。また食い込んでいた Ag 粒がとれた痕と思われるへこみ部分では In 濃度が低下している。
- 剥離した Ag ペースト側に In が検出される。
- Ag 腐食性の元素(S)は、界面付近では検出されない。

このような状態になった原因については、ITO の物性が全く理解できておられないこともあって分からず苦慮しており、以下質問申し上げます。

- ① Ag と ITO が相互作用し、ITO が劣化する可能性はあるのでしょうか。
- ② ITO では Sn が導電を担っているとのこと(No.609 ITO の電気分解による導電性の劣化)がありましたが、In が減少しても導電率は低下しないのでしょうか。量の多寡にもよるのでしょうか、ITO の結晶構造が破壊されたりしているのかなどと想像したりしているのですが。

*注:液晶セルについて

(構造)2枚の ITO 付きガラス板(パターンは全面ベタ)間に TN 液晶(90 度偏光)を封入し、2枚の ITO それぞれからリード線を出したものの。リード線は ITO 上に Ag ペースト(銀が主成分で、樹脂はエポキシである以外詳細不明)を接着することにより取り出します。(駆動方法)交流電圧信号(1kHz の矩形波、振幅 $\pm 25\text{Vmax}$)を印加

Date: Thu, 08 Dec 2005 23:13:49 +0900

A1: U 様、佐藤勝昭です。

お困りのようですね。症状から見る限り、AgがITOに拡散し、ITOを食ったらしいですね。わたしは、こういった現象の経験がありませんが、一般に銀は拡散しやすく、水分が存在し、電界がかかっていると、電気化学的にAgが移動し、ITOの酸素と結合して酸化銀ができるなどの現象が起きているのではないのでしょうか。白いのは酸化銀かも知れません。観測された現象と関係があるかどうか分からないのですが、ITO上に銀を蒸着したとき、水分の存在下では、小さな銀の粒子が消えて、大きな粒子が育っていくというOstwald ripeningという現象が知られています[†]。論文を読んでみてください。参考まで。

Date: Fri, 9 Dec 2005 10:57:44 +0900

Q2: 東京農工大学

佐藤先生、お忙しいにもかかわらず、早速ご回答いただいた上に、論文まで紹介していただき感激しております。何のデータもお見せせずご相談し大変失礼いたしました。いただいたアドバイスを元に、今後以下のような点を調べてみようと思っております。また何かアドバイスいただければ幸甚に存じます。

(なお勝手なお願いで恐縮ですが、WEB 公開時添付データは非公開にさせていただけないでしょうか)

①酸化銀が出来ていたか

Ag ペーストを剥離し、ITO 面を EPMA によって分析した元素分布マップを添付(EPMA_42map.jpg)致します。左上隅の"COMP"像で、白く光っているのが銀粒子で、黒ずんでいるシミ状の部分は銀粒子があった痕と考えています。Ag が ITO の O を奪ったとすると、その痕で O 濃度が低下すると思うのですが、2段眼左側の"O"のマップでは、痕では酸素濃度が逆に高くなっています。ただしこれは、EPMA は深さ方向の分解能が低く、情報としてガラス基板 SiO₂ の情報を持ってきてしまうため、ITO が減った分ガラスの成分が強くて出ている可能性も高く、何ともいえません。→SIMS(弊社は持っていません・・・)など、特定の深さの情報を得られる装置で、「痕」を分析することを検討しております。

②水分はあったか

液晶は空調のある室内で使用しておりました。ただし、製造時・輸送時はどんな環境であったか不明で、特に Ag ペーストの材質は液晶メーカーが開示してくれないこと、EPMA では H は検出できないことなどから界面に水分があったかどうか判明していません。傍証としては、S(大気中の SO_x 由来と推定)は Ag ペースト表面には見られましたが、界面では存在せず、SO_x が侵入していないので製造時になればその後水分が入ったことはないのかなとも考えております。→湿度 100%の中での試験を考えております。

③銀粒子の成長は見られるか

銀ペーストを剥いだところ及び銀ペーストの SEM 像をご覧ください。前者は SE 像であるため、導電性のある ITO は暗く、その中に無数の白い粒子がありますが、この粒子は可視光では灰色に見えます。銀ペーストは(どういう理由か不明)2層構造のようで SEM 像の右側に見えるフレーク状の大きな粒子の方が ITO に接しています。さて、EPMA 像にありますように、ITO に「食い込んでいる」Ag 粒子は数 um 程度で、接していたフレーク状の粒子がさらに成長したということはなさそうです。

Date: Mon, 12 Dec 2005 13:11:56 +0900

A2: U 様、佐藤勝昭です。

お申し越しの件はかなり具体的なトラブルの相談ですから、一般性がなく、「なんでもQ&A」の趣旨に沿いませんが、私の所見を述べておきます。

①確かに酸素がどこから来たかを知るの難しいですね。③によれば銀粒子そのものが ITO を破壊したとは考えられないので何らかの銀化合物の形成などを考えるべきではないかと思うのですが・・・

②市場に出た後どのような条件下で使われるかはわからないので、最悪の場合を想定する必要がありますでしょう。日本の夏場の湿度は相当に高いので、欧州で起きないようなこともしばしば起きると言われていますから。ただ銀ペーストの場合、有機溶媒が浸透して悪さをする場合もあるので、水分以外も考える必要があるかも知れません。銀ペーストの膨潤や収縮ともなう ITO の劣化や剥離も検討すべきでしょう。

③たしかに SEM を見る限り、接していた銀粒子がさらに成長したということはなさそうですね。

Date: Mon, 12 Dec 2005 19:36:56 +0900

AA: 東京農工大学 佐藤先生

ご多忙なおり、また「物性なんでも Q&A」の主旨にあわないにもかかわらず、貴重なアドバイスを頂き、本当にありが

[†] Peter L. Redmond, A. J. Hallock, and Louis E. Brus: Electrochemical Ostwald Ripening of Colloidal Ag Particles on Conductive Substrates; Nano Letters Vol. 5, No. 1 (2005) 131-135 によれば「熔融石英スライドガラス、ITO コート石英スライドガラス、劈開直後の熱分解グラファイト(HOPG)基板上に銀薄膜を 10⁻⁶Torr の真空中で熱蒸着した。・・・1.5nm 厚の銀を熱蒸着すると約 20nm の銀ナノ粒子の列が生じ、15nm の場合は薄膜の破壊が生じる。空気中で保存した場合は何らの変化が起きないが、純水に曝した場合、ITO および HOPG 基板上の銀ナノ粒子列は大きなファセットをもつ構造に成長する。透明な ITO 基板上では暗い紫から透明へと変化する。EDX 元素解析では、純粋な銀であることが示された。・・・」とあります。

とうございます。銀粒子が、どういふ化合物になつてゐるかどうかを調べることも検討いたします。弊社の材料解析を担当した技術者からも、銀ペーストが乾ききつてゐない状態があつたのではないかとの意見がありました。何とか再現実験を試みたいのですが、材質・塗布の方法などが不明でとにかく今後調査が進展しなにか分かりましたら、またご報告させていただきます。 どうもありがとうございました。

780. ITO の熱処理と着色

Date: Sat, 22 Apr 2006 09:01:26 +0900 (JST)

Q1: 佐藤先生

大阪大学 M1 化学専攻の S というものです。

先生の Q&A 活動感動しました。大学はどうしても日々や学会活動に熱心なイメージはありましたが、どうも一般の人に対しての活動に対して熱心なイメージがなかつたので、これからもがんばってください。

ところでご質問なのですが、私は化学の学生でバンド理論にはあまり詳しくないので、ずれた質問をするかもしれませんがよろしくお願ひします。いま太陽電池の研究をしているのですが、そこで透明電極 ITO を使つてゐるのですが、ITO 上の材料との密着性の変化を見ようと ITO を加熱すると若干黄色っぽい色が強まつた気がしました。ITO は SnO の酸素欠陥で導電性を保つてゐるので黄色というは欠陥準位による発色と考えていたのですが加熱を行うと酸素欠陥は埋まるので発色は薄くなるよう気がしてゐたのですが・・・ITO の発色はどういった現象なのでしょうか？

あともう一点 ITO 上に材料を乗せて、加熱してゐるのですが材料がのつてないときとつてゐるとき、また材料がのつてゐても材料の種類で抵抗が変わります。これは ITO と材料間で酸素の受け渡しが起こつてゐるのですか？

以上2点ですがよろしくお願ひします。 S

Date: Sat, 22 Apr 2006 12:42:35 +0900

A1: S 君、佐藤勝昭です。

励ましありがとう。

- (1) ITO の色ですが、Cerac という会社の Web によれば、ITO の色について"Light yellow to gray, depending on degree of oxidation"と書いてあります。Wikipedia では、"Pale yellow to greenish yellow, depending on SnO₂ concentration"と書かれています。酸素欠陥による color center が着色の原因であれば、blue の領域に酸素空孔による吸収帯が生じるためと思われれます。酸素空孔は+に帯電し電子をトラップして中性ドナーとなります。室温では、トラップされた電子が束縛から解放されて、電気伝導に寄与します。おそらく価電子帯からこのドナー準位に励起されるときに青い光を吸収するのでしょう。「ITO を加熱すると若干黄色っぽい色が強まつた」というのは、加熱によって欠陥が増加したのではなくて、トラップされた電子が熱的に解放されて、空いたドナーが増加したことによるのではないのでしょうか。
 - (2) ITO の上の材料によって抵抗率が変わる原因の一つとして、ITO の上の材料の電気伝導のために見かけ上変化することがありますので注意が必要です。もちろん、加熱によって界面付近の状態が変化し、欠陥が増加したり、減少したりすることもあるでしょう。case-by-case で考えるべきでしょう。
-

Date: Sun, 23 Apr 2006 14:56:42 +0900 (JST)

Q2: 佐藤先生

S です。ありがとうございます。一点ご返事いただいた中で分らない点があつたので質問よろしいですか？「ITO を加熱すると若干黄色っぽい色が強まつた」というのは、加熱によって欠陥が増加したのではなくて、トラップされた電子が熱的に解放されて、空いたドナーが増加したことによるのではないのでしょうか。」というところで空いたドナーが増加することによって ITO の導電性は上がるような気がするのですが、導電性とは別の問題ですか？私が実験したときは導電性が逆に低下しました(ITO 抵抗が増加)。お忙しいところ申し訳ないのですがよろしくお願ひします。

Date: Tue, 25 Apr 2006 19:35:13 +0900

A2: S 様、佐藤勝昭です。

私の誤解でした。たしかに、私の推論通りだとキャリア濃度が増えて然るべきですね。やはり、何らかの ITO の変質があつたと見るべきでしょうね。熱処理によって生じる欠陥は、酸素空孔とは限りません。たとえば、酸素空孔ドナーとアクセプタとがペアを作るといふようなことは、しばしば起きることです。このときには、キャリア濃度は変化しないが、color center としての働きは起きるといふことも考えられなくはありません。欠陥物理はシンプルではなく、いろいろな場合が考えられるので単純な議論はできないようです。

Date: Thu, 27 Apr 2006 01:00:35 +0900 (JST)

AA: 佐藤先生 S です。ありがとうございます。なかなか着色というはマクロな現象で原因がいろいろあつて難しいですね。色々と参考になりました。ありがとうございました。今後ともよろしくお願ひします。

連絡先：独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造事業本部

〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル

(2008 年 7 月 20 日受理)