

CaF₂ ドープによる酸化インジウム透明導電膜の作製と評価

Fabrication and characterization of CaF₂-doped indium oxide transparent conductive films

大榮 海斗(電気システム工学科)

Kaito Oe

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

1. イントロダクション

近年、液晶ディスプレイ、太陽電池などの高品位化に伴って、高い透過率と低い抵抗率を合わせもつ透明導電膜の需要が加速している。現在主に使用されている透明導電膜としては、酸化インジウムに5~10%のスズを入れたITO (Indium Tin Oxide) がある。ITOは高いキャリア密度を有するため抵抗率が低い反面、可視光領域(380~750nm)での透過率低下が問題となっている。一方、可視光領域において高い透過率を有するIZO (Indium Zinc Oxide) は、薄膜にすると抵抗率が大幅に増加してしまう問題がある。

ITOは、In₂O₃にSnをドープすることで、In³⁺がSn⁴⁺に置換され余剰電子を1つ生成する。In₂O₃に対してSnO₂が10 wt.%のとき、電子密度が10²¹ cm⁻³に増加し抵抗率が1×10⁻⁴ Ωcmまで低下する。しかしながら、さらなる低抵抗化のためには、さらなる電子密度の向上が必要であり、このようなアニオンドーピングでは限界がある。そこで、In₂O₃にF⁻などのカチオンをドープすることで、さらなる低抵抗化を目指した研究が試みられている[1]。In₂O₃にFをドープした場合、O²⁻がF⁻に置換されることで余剰電子が1つ生成し、電子密度が向上する。しかしながら、Fは温室効果ガスに含まれるため近年価格が高騰しているとともに使用が規制され、ガスの形態で用いることが今後難しくなると予想される。

Shigesatoらは、In₂O₃ターゲットとInF₃ペレットをコスパッタすることでIn₂O₃にFをドープしたIn₂O₃:Fを作製した[2]。Inに対するFの原子比(F/In at.%)が30%で電子密度が最大になり、その値は2.9×10²⁰ cm⁻³であったが、抵抗率は最小でも7×10⁻⁴ Ωcmとアニオンドーピングと比べるとその効果は高いとは言えない。また、透過率に関しては述べられておらず、Fドープによる透過率への影響は明らかではない。

本研究では、FドーピングのペレットとしてCaF₂に着目し、In₂O₃:CaF₂薄膜の作製とその電気的および光学的特性を評価した。CaF₂は光学レンズに用いられるほど高い透過性を有するとともに、安価で入手しやすい。そのため、低コストで透過率の高いIn₂O₃:Fが期待される。

2. In₂O₃:CaF₂ 薄膜の作製と評価

基板としてテンバックスガラスを用いた。まず、アセトン、IPAの順にそれぞれ5分間超音波洗浄し、その後UV照射で基板表面を7分間クリーニングした。洗浄後RFスパッタ装置を用いて、放電電圧100 W、Ar流量44 sccmとし、O₂流量を変化させながら膜厚を100nmになるように成膜時間を調節し成膜した。In₂O₃へのCaF₂ドープはコスパッタ法を用いた。図1にコスパッタ時のターゲットとペレットの配置図を示す。ターゲットのエロージョン領域に置くCaF₂ペレットの個数を変えることで薄膜内にドープされるCaF₂量を変えた。

成膜後の薄膜は、以下の評価装置を用いてアニールをしない状態で各種特性を評価した。Hall測定によりキャリア密度と電子移動度を、X線回折により薄膜の結晶性を、エネルギー分散X線分析(EDX)により薄膜の元素含有量を、4探針抵抗器によりシート抵抗測定を、触針

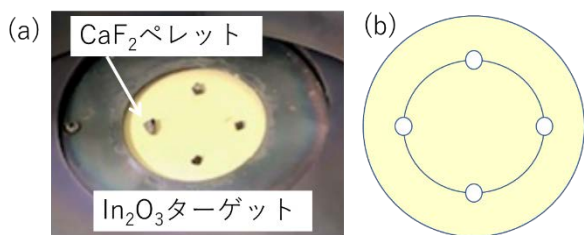


図1 In₂O₃ターゲットとCaF₂ペレットのコスパッタ

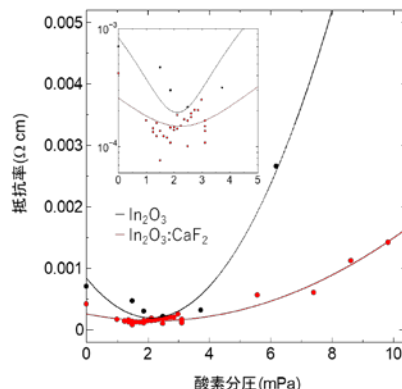


図2 成膜時の酸素分圧に対する抵抗率。挿入図は酸素分圧0~5 mPaの拡大を示す。

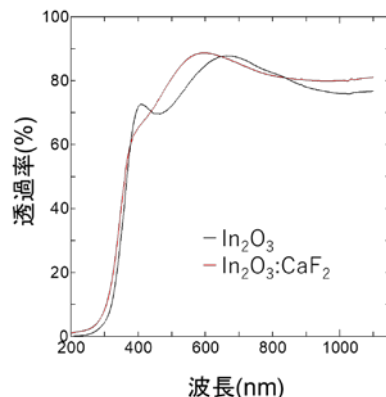


図3 典型的なIn₂O₃およびIn₂O₃:CaF₂の透過スペクトル

式差差計により膜厚測定を、紫外可視分光光度計により透過率測定をそれぞれ行った。

3. 結果および考察

図2に成膜時の酸素分圧に対する抵抗率の変化を示す。挿入図は酸素分圧0~5 mPaの拡大である。In₂O₃比べ、CaF₂をドープすることで抵抗率が半分以下に低下した。EDX分析の結果、Fが検出されていることが分かり、抵抗率の減少はFドープのためであることが分かった。一方CaはEDXで検出されたものの、その効果については現段階では明らかでない。

図3に典型的なIn₂O₃およびIn₂O₃:CaF₂薄膜の透過スペクトルを示す。波長380~750 nmでの平均透過率は、In₂O₃およびIn₂O₃:CaF₂でそれぞれ、78.99%および86.95%となり、CaF₂ドープが透過率向上に寄与していることが分かった。

4. まとめ

本研究では、In₂O₃にFドープをする試みとして、CaF₂に着目し、In₂O₃:CaF₂薄膜を作製し、その電気的・光学的評価を行った。In₂O₃:CaF₂では、酸素分圧が2 mPa程度で最も低い抵抗率(~1.0×10⁻⁴ Ωcm)を示し、平均透過率は86.95%であった。

今後の課題として、Caの役割について明らかにするとともに、現行透明導電膜のITOとの比較を行う。

[1] 安井ら、透明導電性薄膜の製造方法、特開 2000-273618、2000年10月3日。

[2] Y. Shigesato, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 6422-6426.