

Boron ドープ酸化インジウム透明導電薄膜の酸素分圧依存  
Dependence of oxygen partial pressures on electrical and optical properties of  
B-doped indium oxide transparent conductive films

芝田 良生 (電気システム工学科)

Yoshio Shibata

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

透明導電薄膜には常に抵抗率低減と透過率向上の両方が求められる。透明導電薄膜の抵抗率を下げるには、キャリア密度およびキャリア移動度を増加させれば良い。現行で商用的に用いられる酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide, ITO)は、高いキャリア密度のため抵抗率を低くすることができる。一方で、キャリア密度が高くなるとプラズマ振動周波数が大きくなり可視光領域の透過率を低下させてしまう。赤外および可視光領域で透過率の高い酸化インジウム亜鉛(Indium Zinc Oxide, IZO)は、薄膜にすると抵抗率が急激に大きくなり、一方で、厚膜では透過率と柔軟性が劣化してしまうことが課題である。

そこで本研究では、酸化インジウムにイオン半径の小さいホウ素 (Boron) をドープすることで、抵抗率が広く広い波長領域で透過率の高い透明導電薄膜を開発することを目的とする。Boron ドープにより、格子定数の収縮とともにバンドギャップの拡張が期待される。バンドギャップの拡張は、広い波長領域での透過率向上と相関する。また、格子定数の収縮により、In 原子間の距離が短くなることで電子移動度の向上が見込める。

2. 実験方法

デンパックスガラス基板をアセトン浸し 3 分間超音波洗浄にかけた。その後、IPA に浸し同じ作業を繰り返した。次にガラス基板の両面の液滴をエアブローで飛ばし、UV 照射で基板表面を 4 分間クリーニングした。洗浄後、RF スパッタ装置を用いて基板上に酸化インジウム薄膜を成膜した。Boron ドープの効果を明らかにするため、酸化インジウムターゲット上に Boron 粒 (純度 99.999%) を 2 個および 4 個置き、酸化インジウムに Boron をドープした Boron ドープ酸化インジウム透明導電薄膜 (IBO) を作製した。成膜時の圧力は 0.26 Pa、RF 電力は 50 W とし、成膜時の O<sub>2</sub> および Ar 流量を変化させ、O<sub>2</sub> が 0~25% (すなわち酸素分圧では 0~0.065 Pa) の範囲において、酸素分圧に対する薄膜の特性を評価した。IBO の膜厚は、成膜条件固有のデポレートを実測し、すべての薄膜が 100nm になるように成膜時間を調整した。

光学特性は紫外可視分光光度計 (Shimadzu UVmini-1240) で透過率を測定した。電気特性は 4 探針抵抗測定器 (NPS Model sigma-5+) にてシート抵抗を測定するとともに、Hall 効果測定装置 (HL5500PC-SK) を用いてキャリア密度とキャリア移動度を評価した。薄膜内の Boron の含有量を調べるため、走査型顕微鏡 (JSM6360LA) に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて薄膜組成の定量分析を行った。また、透明導電膜の膜厚  $t$  は接触式表面形状測定装置 (Dektak XT-E) で測定し、得られたシート抵抗値 ( $R_{sq}$ ) から以下(1)式を使い抵抗率  $\rho$  を求めた。

$$\rho = R_{sq} \times t \quad (1)$$

さらに評価後の薄膜に対し、空气中 450°C、15 分アニールを行い、アニール前後での特性変化を比較した。

3. 結果および考察

図 1 に as-depo IBO の成膜時 O<sub>2</sub>% と抵抗率の関係を示す。O<sub>2</sub>% が 5~25% の範囲では、シート抵抗が高く測定限界を超えてしまったため、as-depo 膜では 4% 以下にフォーカスして調査した。O<sub>2</sub>% が 0%、つまり Ar のみでスパッタした際に最も抵抗率が下がり、その値は  $9.4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  であった。成膜時 O<sub>2</sub>% とともに抵抗率が上昇するのは、IBO 内の酸素含有量が多くなるためである。

図 2 に、図 1 に示した同一のサンプルを空气中 450°C、15 分間アニールした時の O<sub>2</sub>% と抵抗率の関係を示す。3% 以上は抵抗率が下がった一方で、2% 以下では抵抗率が上がった。3% 以上での低下は、成膜時に IBO 内に導入された過剰酸素がアニールにより脱離したことによると考えられる。逆に 2% 以下では、IBO 内に酸化が促進されたため高抵抗化されたと推測される。

IBO の透明性を比較するため、他の透明導電膜 (ITO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とともに行った透過率測定の結果を図 3 に示す。

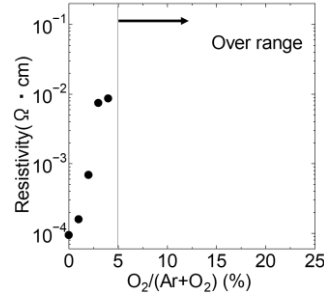


図 1 as-depo IBO の成膜時 O<sub>2</sub>% に対する抵抗率

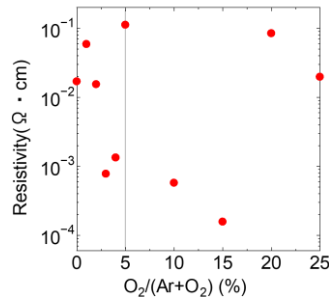


図 2 アニールした IBO の成膜時 O<sub>2</sub>% に対する抵抗率

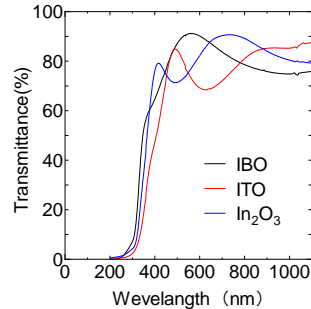


図 3 IBO、ITO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明導電膜の紫外可視光領域の透過スペクトル

それぞれの膜厚および成膜時の O<sub>2</sub>% は、IBO (113 nm@2%O<sub>2</sub>)、ITO (88 nm@0%O<sub>2</sub>)、および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (115 nm@20%O<sub>2</sub>) であった。得られた透過スペクトルから見積もった 550 nm での透過率および 380~750 nm での平均の透過率 ( $T_{avg}$ ) は、それぞれ IBO (90%@550 nm、 $T_{avg} = 80.84\%$ )、ITO (75.49%@550 nm、 $T_{avg} = 80.48\%$ )、および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (74.98%@550 nm、 $T_{avg} = 70.71\%$ ) であった。

IBO と ITO では  $T_{avg}$  はほぼ同じであったが、IBO の膜厚が ITO の 1.3 倍であったことを考慮すると、Boron ドープによる透明性の効果があったと考えられる。

4. まとめ

抵抗率が低く、幅広い波長で透過率の高い透明導電膜を作製するため、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への Boron ドープの効果を検討した。成膜時の O<sub>2</sub>% が 1% 以下の場合には、抵抗率が  $2.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下、 $T_{avg}$  は 80% 以上となり、現行透明導電膜 ITO に匹敵する特性を得ることができた。今後は、Hall 測定により測定したキャリア密度やキャリア移動度などの物性比較を進めていく。

参考文献

[1] 越後谷純一 他、スパッタ法により作成した酸化インジウム亜鉛膜の周期的騒擾構造、日本金属学会誌 第 78 巻 第 2 号 (2014) pp.82-89