

# 修士学位論文

論文題目 CaF<sub>2</sub> ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明導電膜における

Ca および F の電氣的・光学的影響

ふりがな  
氏名

おおえかいと  
大榮海斗

専攻

電気電子工学専攻

指導教授

相川慎也

修了年月(西暦)

2022年3月

工学院大学大学院

# 修士論文概要書

高機能デバイス研究室

cm20010 大柴海斗

可視光領域(380nm~750nm)を透過し導電性を有する薄膜のことを透明導電膜という。目安として可視光領域における透過率が80%以上、抵抗率が $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下であることが求められる。

透明導電膜の用途としては、液晶テレビやタッチパネル、薄膜太陽電池、さらに透明アンテナなど様々な用途で使用されている。その中で、液晶、PDP (Plasma Display Panel), EL (Electroluminescent) などのフラットパネルディスプレイでは抵抗が低く、エッチング性に優れ、作製工程や使用環境に対して安定な透明導電膜が必要となっている。液晶ディスプレイは電圧をかけると、光の振動方向を変える性質を持つ液晶電子を使うことで、電子の大きさによって通す光の量を変える液晶セルと呼ばれる素子を使用し、画像を表示させる。液晶に電圧をかけるには、ディスプレイの表側と裏側に電極が必要であり、透明で光を通し、導電する透明導電膜が用いられる。近年ではIoT (Internet of Things) の進化に伴い広告、教育、医療、小売業など様々な分野で液晶ディスプレイの急速な普及などに伴い透明導電膜の製造も増加してきている。透明導電膜の材料として用いられる薄膜材料としてワイドバンドギャップ酸化物をドーピングにより縮退半導体としたものがある。代表例として酸化インジウムにスズをドーピングしたITO (Indium Tin Oxide), 酸化スズにフッ素をドーピングしたFTO (Fluorine doped Tin Oxide), 酸化亜鉛にインジウムをドーピングしたIZO (Indium Zinc Oxide) がある。縮退半導体以外にも炭素によって作られる六員環ネットワークが単層あるいは多層の同軸環状になったカーボンナノチューブ (Carbon nanotube), 直径数nm~数十nm, 長さが数十nmから長いものでは数 $\mu\text{m}$ までの長さがある銀ナノワイヤ (Ag Nano Wire) があるが、両者ともに、シンプルなプロセスかつ平坦な膜の製作ができないデメリットがある。一方、ワイドギャップ酸化物は成膜プロセスが安易なことが多いので世の中に流通しやすく、特にITOは透明導電膜に求められる可視光域における透過性、導電性が最も高いため、産業用途として幅広く使用されている。

ITOは利点として、低抵抗率、可視光域における高い透過率を持っており、デメリットとしてキャリア密度増加の限界、赤外線領域における低い透過性がある。透明導電膜の導電率はキャリア密度と移動度の積から得られるため、どちらかのパラメータが増加すると導電率が向上する。ITOは、 $\text{In}_2\text{O}_3$ にSnをドーピングすることで、 $\text{In}^{3+}$ が $\text{Sn}^{4+}$ に置換され余剰電子を1つ生成する。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対して $\text{SnO}_2$ が10wt.%のとき、電子密度が $10^{21} \text{cm}^{-3}$ に増加し抵抗率が $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ まで低下する。また、他の4価の陽イオン(Te, Zr, Hf)では $10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで増加するが、ITOに匹敵する抵抗率を得られていない。さらなる低抵抗化のためには、キャリア密度の向上が必要であり、カチオンドーピングでは限界があることが示され

た。

我々は  $\text{In}_2\text{O}_3$  に F をドーピングするアニオンドーピングに着目をした。 $\text{In}_2\text{O}_3$  に F をドーピングすることによるキャリア密度の増加を試みがある。先行研究では F に  $\text{In}_2\text{O}_3$  をドーピングすることにより  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶性を強くし、キャリア密度、移動度の向上で低抵抗率を試みた。先行研究の中で最も低抵抗率を記録した薄膜は  $2.17 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  となったが、可視光域における透過性が 80 % 以下であり透明導電膜の定義の可視光域における透過性が 80 % 以上に該当しない。一方で可視光域における透過性が最も良い薄膜は 85 % 以上を記録しているが、抵抗率が  $1.43 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  であり、透明導電膜の定義の抵抗率が  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  以下に該当しない。この抵抗率と可視光域における透過性の定義を満たしている薄膜は原子層エピタキシー法と APCVD 法により成膜したものであり、どちらも高温プロセスを必要とするため、薄膜蒸着する際の基板を耐熱性のある基板にしなければならない。さらにデバイス応用する際に表面の膜に中間的な半導体酸化膜が形成されてしまうの為、他の材料上に成膜する際に耐熱材料でない限りはデバイスの性能を劣化させてしまい、用途が狭まってしまう。

本研究では未加熱処理でかつ非結晶な膜を  $\text{In}_2\text{O}_3$  に F ドーピングをし、ITO に匹敵する低抵抗かつ可視光域における高透過性を兼ね備えた透明導電膜を目的とする。

作製にあたり、母材にレアメタルの In を含む  $\text{In}_2\text{O}_3$  したのには 2 つの理由がある。1 つ目は  $\text{In}_2\text{O}_3$  の粒界のトラップ密度は、ZnO 系のそれよりも 1 桁低い点。トラップ密度が低ければ、理論的には移動度が向上し低抵抗率になる。2 つ目は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  には構造的な柔軟性があり、イオン半径の異なる原子を容易に格子内に取り込むことが可能であり未加熱でも F をドーピングし、キャリア密度を増加できる。F ドーピング材として  $\text{CaF}_2$  を選択理由は 4 つある。1 つ目は、望遠鏡のレンズやカメラのレンズ等に使用されている為、バンドギャップが高いので透過性の向上に期待できる。2 つ目は  $\text{CF}_4$  や  $\text{InF}_3$  が有害であるのに対し、無害であり、ペレットドーピングが可能である為、温室効果ガスの F を大気に放出量を劇的に減らすことができる。3 つ目は安価に入手でき、成膜コストを抑えられる点。4 つ目は  $\text{CaF}_2$  のカチオン Ca が In よりイオン半径が 1.3 倍ほど大きく多量ドーピングしない限り、安易に In と置換しないと報告されている。以上の要素を踏まえて  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  の作製を行った。

基板として、石英ガラス ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , 厚さ 0.5 mm) 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、波長 172 nm の UV で基板表面を 5 分間照射して有機物を除去した。基板クリーニングの後、純度 4N、直径 3 インチの  $\text{In}_2\text{O}_3$  ターゲットを用い、室温に近い状態かつシンプルなプロセスで成膜可能な RF マグネトロンスパッタリングにより、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜を成膜した。ターゲットのエロージョン領域に純度 99.9% の  $\text{CaF}_2$  粒を配置して  $\text{CaF}_2$  ドーピングを行った。エロージョン領域に置く  $\text{CaF}_2$  ペレットの数や配置方法を変化させ、 $\text{CaF}_2$  濃度の異なる膜を作製した。スパッタ成膜時の RF 出力は 100 W、全圧は 0.5 Pa、酸素分圧は 0.15 mPa に固定した。成膜前の背圧は  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下にし、成膜時間を調整し、100 nm の膜厚を得た。

成膜後の薄膜は、以下の評価装置を用いて熱処理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、四探針抵抗器によりシート抵抗測定を、触針式段差計により膜厚測定を、紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 分光光度計により透過率測定を、X 線光電子分光法 (XPS) により、結合状態を、原子間力顕微鏡 (AFM) により、表面ラフネスをそれぞれ測定した。

成膜後の薄膜の各種特性結果、考察を以降、述べる。EDX 分析の結果  $\text{Ca} + \text{F at.}\% < 10.0 \text{ at.}\%$  では  $\text{In}_2\text{O}_3$  より抵抗率が低下し、 $\text{Ca} + \text{F at.}\% > 10.0 \text{ at.}\%$  になると増加する結果になった。 $\text{Ca} + \text{F at.}\% < 10.0 \text{ at.}\%$  の時を low,  $\text{Ca} + \text{F at.}\% > 10.0 \text{ at.}\%$  の時を high とそれぞれ以降記載する。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) では  $\text{In}_2\text{O}_3$  より四探針抵抗器、触針式段差計により低抵抗率かつ UV-Vis-Nir 分光光度計より可視光域での透過性の向上が確認された。まず、低抵抗化は XPS 分析より  $\text{In}_2\text{O}_3$  より酸素空孔が生成されキャリア密度向上による原因だと考えられる。可視光域での透過性の向上は XRD, AFM により  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶性が悪くなり膜中で光を吸収、反射する結晶が少なくなり透過性が向上したと考察した。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high) は抵抗率、透過性は  $\text{In}_2\text{O}_3$  より共に上昇する結果となった。原因として XPS, XRD, UV-Vis-Nir 分光光度計, AFM の結果より  $\text{CaF}_2$  が膜中でマジョリティーになり透過性が向上し抵抗も上昇したと考えられる。また光学バンドギャップが  $\text{Ca} + \text{F}$  濃度が高まるにつれ増加した。理由として  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) はキャリア密度増加に伴うフェルミ準位上昇により BM シフトが発生し、光学バンドギャップが上昇した。一方で  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high) は薄膜中で  $\text{CaF}_2$  がマジョリティーになりバンドギャップが高い  $\text{CaF}_2$  の影響があり光学バンドギャップが上昇したと考えられる。また ITO を成膜、物性評価を行い、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  と比較を行った。結果は ITO と  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) が同等レベルの透過率と抵抗率を示し、透明導電膜における電気的および光学的特性のバランス評価を行うために示す性能指数では ITO より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) の数値は高く 42.05 を示し、商業用途として使用できる 35 を超え、本研究の目的は達成した。

本論文は 4 章からなり、以下に各章の概要を端的にまとめる。

第 1 章は本論文の序論とし、本研究の目的について述べた。

第 2 章は本研究で使用した作製法、評価法、それぞれの装置の留意事項について述べた。

第 3 章は本研究で作製した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  の各種装置での評価結果、考察を述べ ITO との比較を行い、ITO より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) は透明導電膜としての性能が高いことを述べた。

第 4 章は本研究の結論とした。

# 目次

第1章	序論	
1.1	薄膜	4
1.2	薄膜形成	5
1.2.1	スパッタリング法	6
1.2.1.1	コスパッタ法	7
1.2.1.1.1	マルチカソードによるコスパッタ法	7
1.2.1.1.2	ペレットによるコスパッタ法	8
1.2.2	真空を使用したその他の薄膜形成	9
1.3	透明導電膜	10
1.3.1	ITO	11
1.3.2	IZO	12
1.3.3	FTO	12
1.4	研究背景および問題点	13
1.5	先行研究	14
1.6	本研究の目的	15
第2章	実験方法	
2.1	透明導電膜の成膜方法	
2.1.1	基板洗浄	16
2.1.2	RF マグネトロンスパッタリング	17
2.1.3	成膜条件	18
2.1.4	留意事項	19
2.2	薄膜の評価法	
2.2.1	EDX	21
2.2.1.1	原理	21
2.2.1.2	留意事項	22
2.2.2	SEM	27
2.2.2.1	原理	27
2.2.2.2	留意事項	28
2.2.3	XRD	30
2.2.3.1	原理	30
2.2.3.2	留意事項	31
2.2.4	XPS	32

2.2.4.1	原理	33
2.2.4.2	留意事項	33
2.2.5	UV-Vis-NIR 分光法	34
2.2.5.1	留意事項	35
2.2.6	AFM	37
2.2.6.1	留意事項	38
2.2.7	ホール効果測定システム	40
2.2.7.1	原理	40
2.2.7.2	留意事項	41
2.2.8	四端子測定法	42
2.2.8.1	原理	43
2.2.8.2	留意事項	44
第3章 結果および考察		
3.1	抵抗率と不純物濃度依存性	46
3.2	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> 膜の評価	49
3.2.1	EDX	49
3.2.1.1	抵抗率と原子数%依存性	51
3.2.2	SEM	54
3.2.3	UV-Vis-NIR 分光法	55
3.2.3.1	透過率と原子数%依存性	55
3.2.3.2	光学バンドギャップと原子数%依存性	58
3.2.4	XRD	60
3.2.4.1	結晶性と原子数%依存性	60
3.2.5	XPS	61
3.2.5.1	O1s	61
3.2.5.2	In3d <sub>5/2</sub>	64
3.2.5.3	Ca2p <sub>3/2</sub>	65
3.2.5.4	F1s	66
3.2.6	AFM	67
3.2.7	ホール効果測定システム	73
3.2.8	まとめ	77
3.3	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> と ITO との比較	78
3.3.1	ITO の成膜	78
3.3.2	ITO の評価	78
3.3.3	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> との比較	79

3.4 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> 膜を 200nm 堆積	82
3.4.1 XRD 測定結果と考察	82
第4章 結論	84
参考文献	85
謝辞	89

# 第1章 序論

## 1.1 薄膜

薄膜とは2次元状に広がった膜状のものの総称である。薄膜ではバルク (Bulk) と対比してその形態と性質が議論されている。バルクとは3次元的にマクロなサイズをもつ塊の意味で、薄膜は膜厚方向がマイクロ (目に見えるサイズ) なサイズ、ほか2方向がマクロ (直接目で感じられないサイズ) なサイズのものである<sup>1)</sup>。薄膜が使われている理由として4つの理由が考えられる。1つ目は薄くても機能が発揮できる点だ。資源の節約や軽量化などの理由で薄膜が使われる。また薄い方が機能向上する場合があります。Si LSIの多くはSi ウェハの表面から数 $\mu\text{m}$  厚の薄膜部分しか素子動作に関与していない。このため、薄層部分を剥がし、他のものと貼り合わせ機能の向上に関与している。2つ目として薄膜の形態が適しているからだ。表面の保護やガスバリア、着色や光沢などを目的する場合、表面形状やサイズを変えないという意味で薄膜が適している。特にガラスのように平滑な表面に金属の薄膜をコートすることによって容易に得ることができる。3つ目として積層して機能をつくり込むことができる点だ。半導体デバイスでは伝導型やキャリア濃度の異なる層を積層することにより電気の流れを制御している。異なる物質を積層するヘテロ構造の作製には薄膜の堆積法が適している。4つ目として薄膜にしてはじめて再現する機能を利用する点だ。薄膜では薄いゆえに光の干渉、半導体におけるサイズ効果など、薄膜形成過程に起因して結晶構造、ひずみ・応力内在層などが考えられる<sup>1)</sup>。これらの現象より薄膜に期待する機能を適したものを製作することが可能である。

また、厚さによって特別な名称で呼ぶ場合もある。10 nm 以下の厚さを持つものは極超薄膜、10 ~100 nm の厚さを持つものを超薄膜、100 nm~数 10 $\mu\text{m}$  までを薄膜と分類している<sup>2)</sup>。(図 1-1)

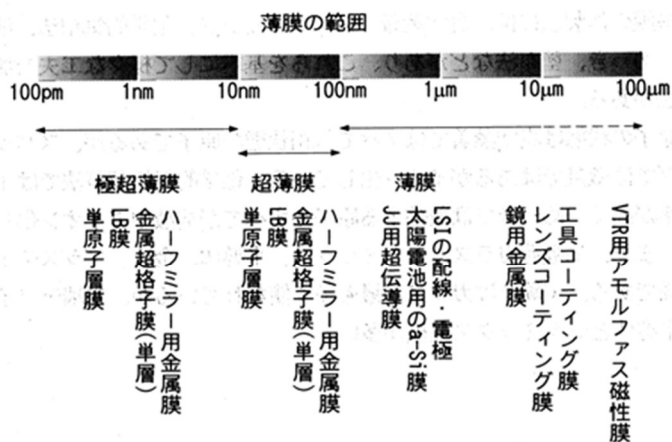


図 1.1 薄膜の寸法と応用例<sup>2)</sup>



## 1.2 薄膜形成

薄膜をつくる方法は、真空を利用した薄膜作製のほかに、めっき、大気中での印刷法、機械的な方法などがある。(図 1-2)

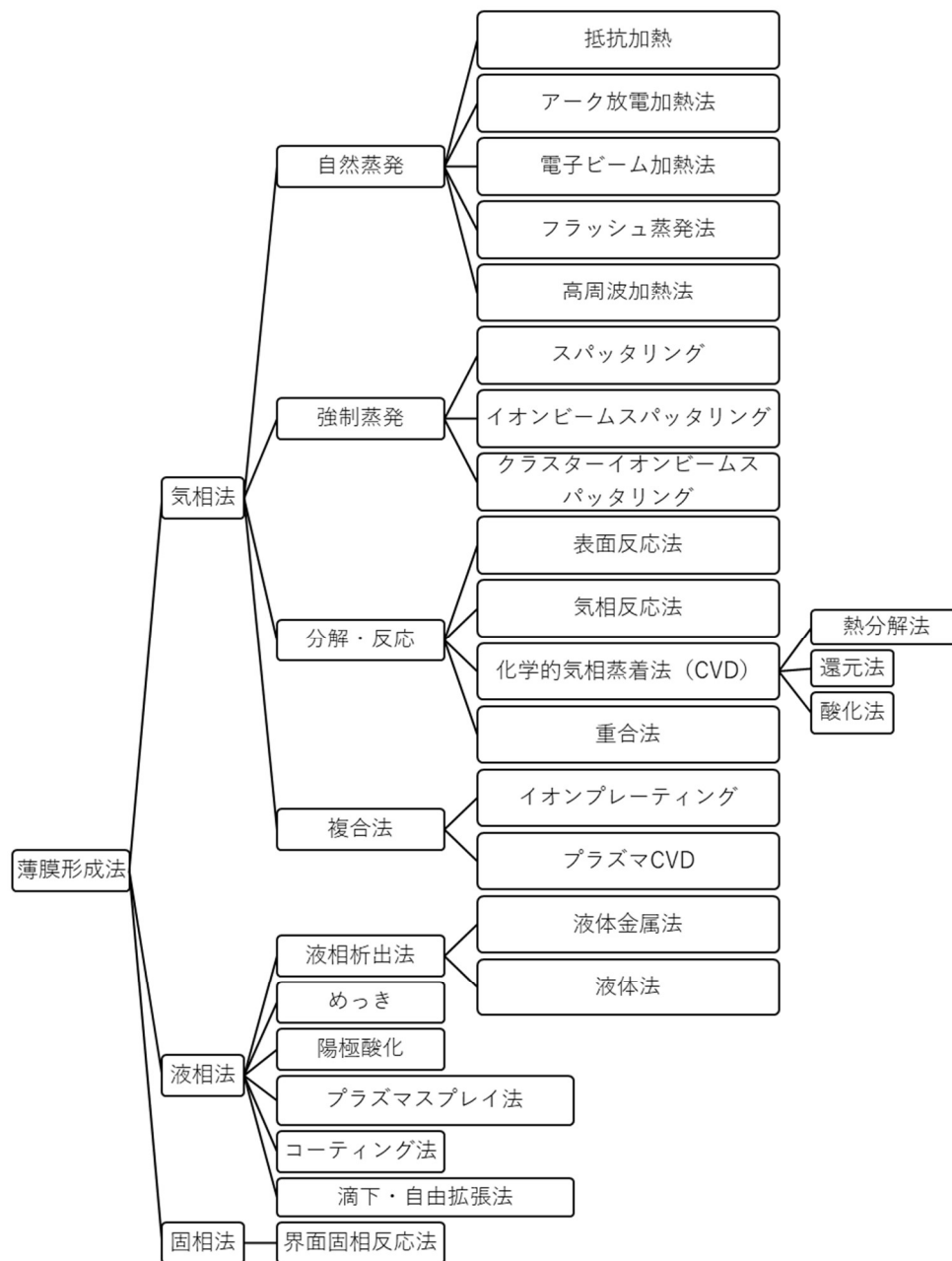


図 1-2 薄膜形成法の種類<sup>3)</sup>

### 1.2.1 スパッタリング法

スパッタリングとはターゲットとする材料の表面に衝突した高エネルギー粒子がターゲット材料表面を構成する粒子との間で運動量を交換し、その結果としてターゲット材料粒子が気相中に放出される現象である<sup>3)</sup>。ドライプロセスにおいては、スパッタリング現象はエッチングと薄膜堆積に使われる。スパッタリング法は大きくプラズマ法とイオンビーム法に分類される。プラズマ法は冷陰極グロー放電を利用したもので、歴史的にも古く、これまでにさまざまな方法が提案され、改良が進んでいる。このプラズマ法の中には二極スパッタリング、直流マグネトロンスパッタリング、高周波マグネトロンスパッタリング、アンバランスマグネトロンスパッタリングなどがある。また、ターゲットにかけるバイアスとしては、DC または RF が主流であったが、最近 DC パルスも利用されるようになってきた<sup>4)</sup>。一方、イオンビームスパッタリング法は、イオンを独立して制御する方式で、制御性が高い反面、高価である。さまざまなスパッタリング法とスパッタリング装置の構成をそれぞれ、図 1-3, 1-4 に示す。

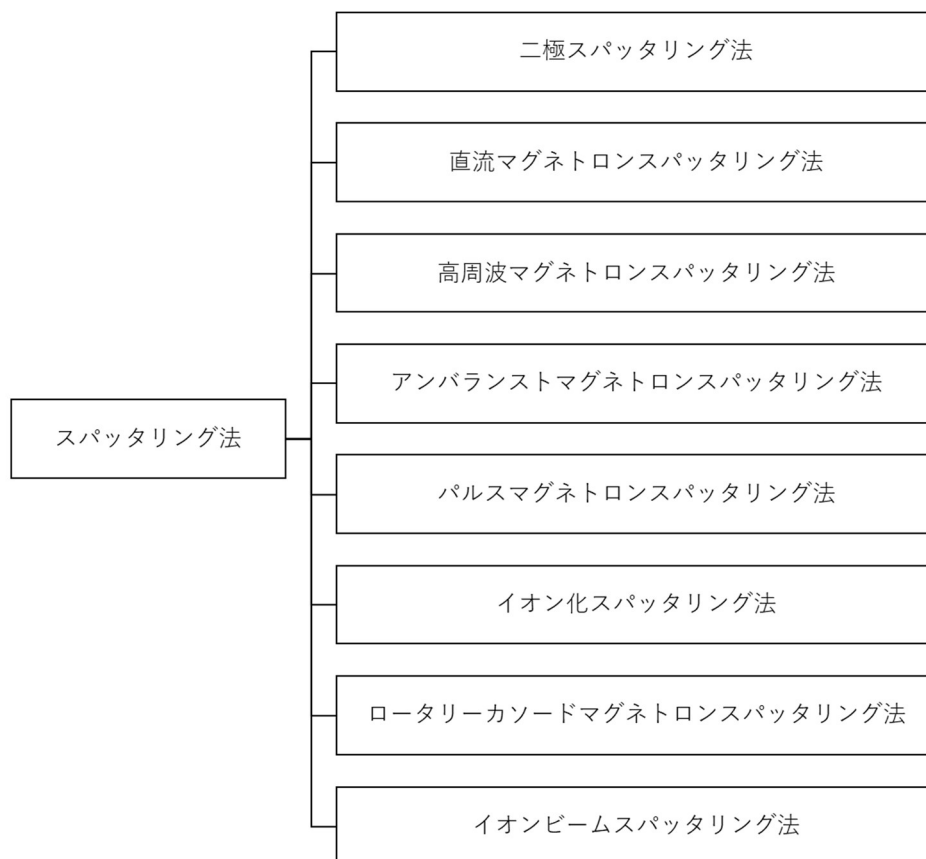


図 1-3 さまざまなスパッタリング法<sup>3)</sup>

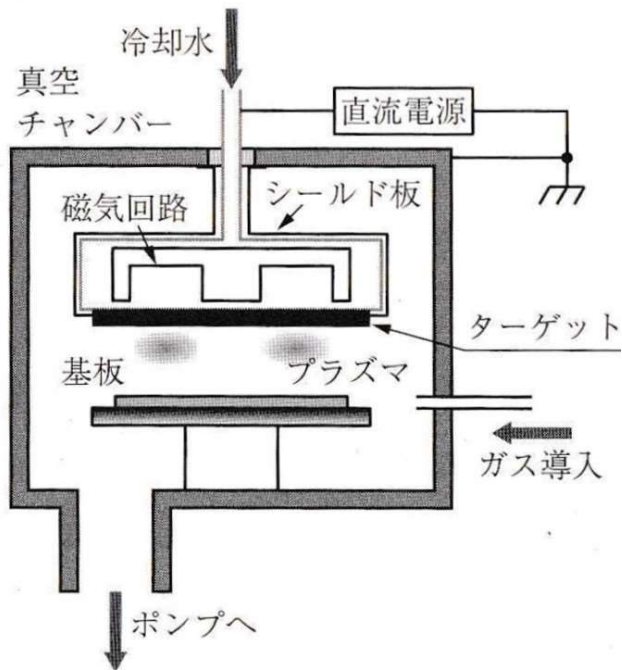


図 1-4 スパッタリング装置の構成<sup>3)</sup>

#### 1.2.1.1 コスパッタ法

コスパッタの語源は共(二種類以上)にスパッタという意味である。一般的にコスパッタ法はカソードを複数使い、ターゲットを2種類以上使用する。ただ、我々は1種類のターゲットの上に1種類のペレットを配置しコスパッタを行った。

##### 1.2.1.1.1 マルチカソードによるコスパッタ法

1988年にエステとウエストウッドが2個のマグネトロンスパッタリングターゲットを組み合わせた dual magnetron sputtering 装置を開発した。ターゲットの一方が陰極として作用する間、他方は陽極として作用し、極性は交互に変わるようになっている。その後、1999年に ULVAC 社よりマルチカソードスパッタが開発された<sup>3)</sup>。マルチプロセスコーティング装置の概略図を図 1-5 に示す。

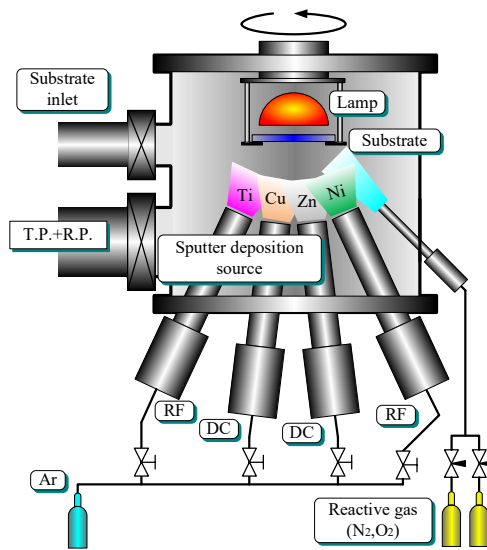


図 1-5 マルチプロセスコーティング装置の概略図<sup>5)</sup>

#### 1.2.1.1.2 ペレットによるコスパッタ法

ペレットによるコスパッタ法は Shigesato らの論文によるとターゲット上にペレットを置きスパッタをすることによりコスパッタを可能にしたと述べられていた<sup>6)</sup>。ここでペレットによるコスパッタ法の概略図を図 1-6 に示す。

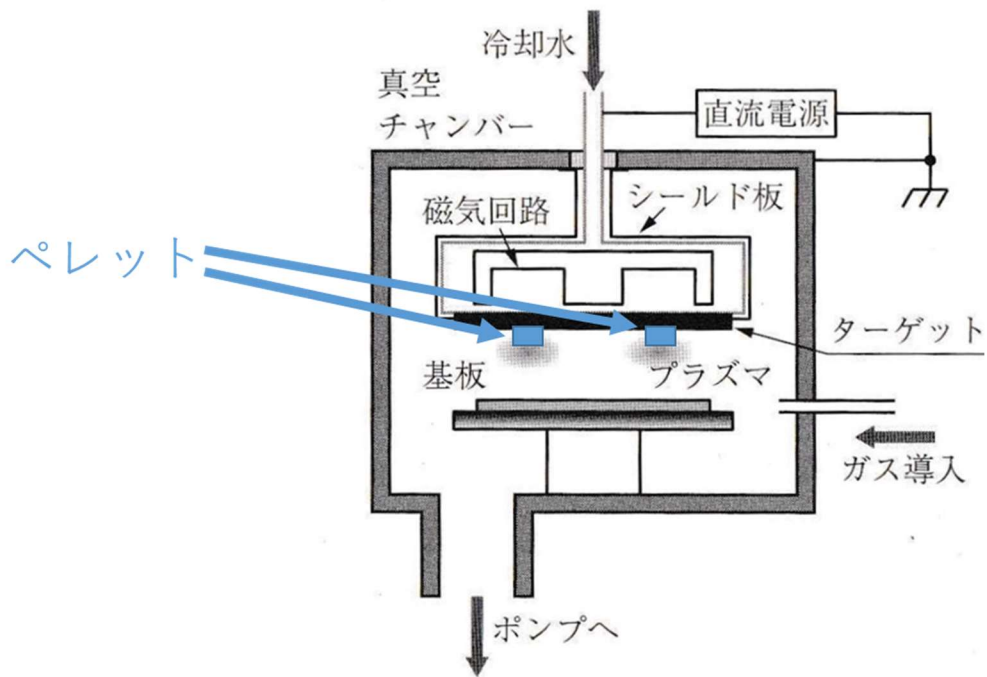


図 1-6 ペレットによるコスパッタ法の概略図<sup>3)</sup>

Shigesato らはこのペレットの個数を変化させることによりペレットのドーパント濃度を变化させ、ペレットの個数が多くなればドーパント濃度は高くなる結果になっている<sup>6)</sup>。ペレット配置図を図 1-7 に示す。

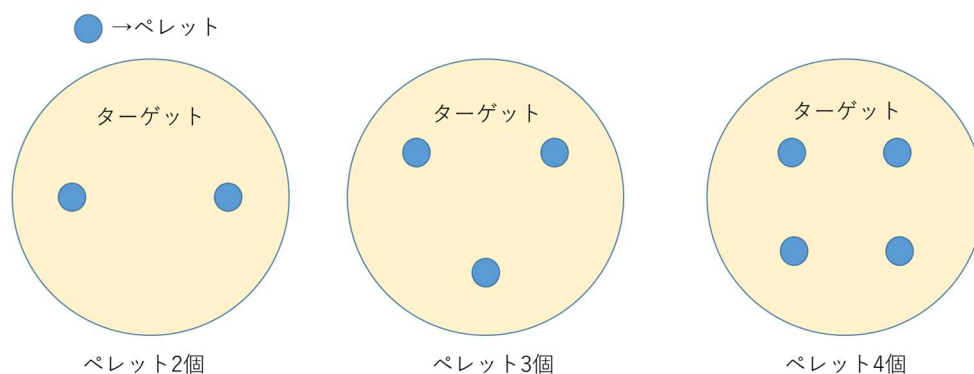


図 1-7 ペレットによるコスパッタ法のペレット配置位置

### 1.2.2 真空を使用したその他の薄膜形成

真空を利用した薄膜作製法の代表的なものは蒸着法、イオンスプレーティング法、スパッタリング法、気層反応法に大別できる。蒸着法は材料を蒸発させ、その材料の薄膜を基板上に形成する技術であり、レンズなどの光学部品への薄膜形成は最大の利用分野である<sup>3)7)</sup>。イオンスプレーティング法はターゲットに入射する高エネルギー粒子としてイオンビームを用いる方法であり、用途としてはレーザー用光学薄膜の堆積に利用されている<sup>3)7)</sup>。気相成長法は膜にしたい元素を含んだ蒸発しやすい気体を高温に加熱した基板表面におくり、化学反応により薄膜を生成する方法であり、近年、プラズマを合わせ、光との反応を応用し、反応気体に新しいものを用いたりして急速な発展をしている<sup>3)7)</sup>。

### 1.3 透明導電膜<sup>8)9)10)11)12)</sup>

可視光領域(380nm~750nm)を透過し導電性を有する薄膜のことを透明導電膜という<sup>8)</sup>。目安として可視光領域における透過率が80%以上、抵抗率が $10^{-3}$  Ωcm以下であることが求められる<sup>8)</sup>。薄膜材料としてはワイドバンドギャップ酸化物をドーピングにより縮退半導体としたものが用いられる。代表例として酸化インジウムにスズをドーブしたITO (Indium Tin Oxide)、酸化スズにフッ素をドーブしたFTO (Fluorine doped Tin Oxide)、酸化亜鉛にインジウムをドーブしたIZO (Indium Zinc Oxide)がある<sup>9)10)11)</sup>。それ以外にも炭素によって作られる六員環ネットワークが単層あるいは多層の同軸環状になった物質であるカーボンナノチューブ (Carbon nanotube)、直径数nm~数十nm、長さが数十nmから長いものでは数μmまでの長さがある銀ナノワイヤ (Ag Nano Wire)があるが、それぞれ、複雑なコーティングプロセス、腐食性・不均一なネットワークというデメリットがあり、シンプルなプロセスかつ平坦な膜の製作ができない。一方でワイドギャップ酸化物は成膜プロセスが安易なことが多いので世の中に流通しやすい。

透明導電膜の用途としては、液晶テレビやタッチパネル、薄膜太陽電池、さらに透明アンテナなど様々な用途で使用されている。その中で、液晶、PDP (Plasma Display Panel)、EL (Electroluminescent)などのフラットパネルディスプレイでは抵抗が低く、エッチング性に優れ、作製工程や使用環境に対して安定な透明導電膜が必要となっている。液晶ディスプレイは電圧をかけると、光の振動方向を変える性質を持つ液晶電子を使うことで、電子の大きさによって通す光の量を変える液晶セルと呼ばれる素子を使用し、画像を表示させる<sup>12)</sup>。液晶に電圧をかけるには、ディスプレイの表側と裏側に電極が必要となり、透明で光を通し、導電する透明導電膜が用いられる。これらの要件を最も満たす透明導電膜はITOである。近年ではIoT (Internet of Things)の進化に伴い広告、教育、医療、小売業など様々な分野で液晶ディスプレイの急速な普及などに伴いITOの消費量も増加してきている。さらに、近年ITOの抵抗率の減少に限界があると報告され、FTOやIZOなどのワイドギャップ酸化物の透明導電膜への応用が日々行われている。

### 1.3.1 ITO<sup>8)13)</sup>

ITO は n 型の金属酸化物半導体である  $\text{In}_2\text{O}_3$  に Sn がドーピングされた物質で、その構造は  $\text{In}_2\text{O}_3$  と同じである。  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶構造には立方晶と六方晶の二種類があることが知られているが、そのうち、六方晶の構造は高温高圧でしか得られず、通常は空間群が  $\text{Ia}\bar{3}$  の立方晶の構造となる<sup>8)</sup>。この立方晶の構造はピックスバイト構造で、格子定数は  $10.118 \text{ \AA}$ 、単位胞に  $\text{In}_2\text{O}_3$  を 16 分子含み、In 原子 32 個、酸素原子 48 個の合計 80 個の原子から構成されている<sup>8)</sup>。この構造の中で In イオンのまわりには 6 個の酸素イオンが 2 つの陰イオンサイトを空として立方体の形に配置している<sup>8)</sup>。

ITO の導電性は 3 価の In イオンが 4 価の Sn イオンと置換されるので、酸素欠陥に由来する余分な電子の他に Sn に由来する 1 個の余分な電子が生じ、Sn イオンのまわり束縛され伝導帯に不純物準位を形成する。Sn の濃度が増すと酸素欠陥の場合と同様にそのエネルギー準位は上昇して伝導帯に入り込み、縮退する。同時に、束縛電子は伝導帯の In5s 軌道に入り、伝導性が生じる<sup>8)13)</sup>。(図 1-8)

ITO の透過性は可視光域での吸収を抑えるためにバンドギャップが  $3 \text{ eV}$  以上、反射を少なくするためには、プラズマ振動の波長が可視光域の長波長側の境界の波長 ( $700 \text{ nm}$  以上) になるキャリア濃度 ( $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) を持つことにより ITO は可視光域で透明である<sup>8)13)</sup>。

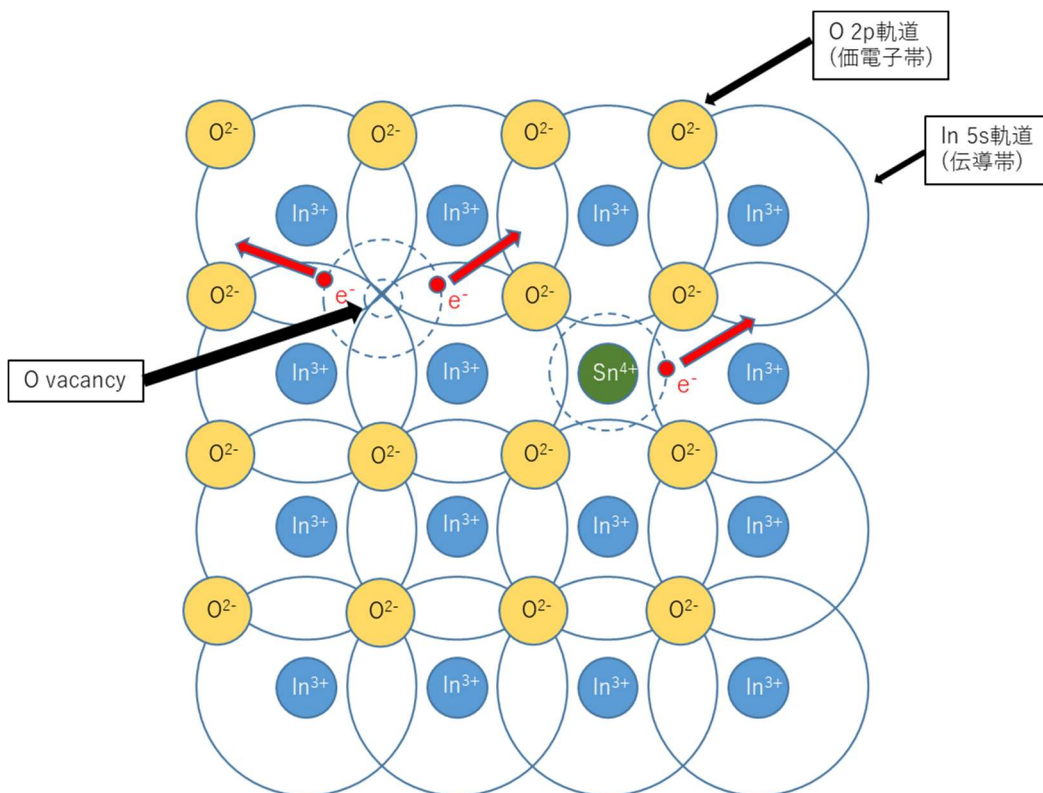


図 1-8 ITO の各原子の原子軌道と不純物付近の束縛電子の伝導<sup>8)</sup>

### 1.3.2 IZO<sup>8)13)</sup>

IZO は n 型の金属酸化物半導体である  $\text{In}_2\text{O}_3$  に Zn がドーピングされた物質で、構造は非結晶膜のアモルファスである<sup>8)13)</sup>。IZO は導電性で ITO に劣るが基板温度を低くして非結晶化しても導電性低下が少ない特徴がある。また、低抵抗化への試みとして安定化ジルコニヤ結晶基板に PLD (Pulsed Laser Deposition) 法での作製により  $7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$  という高い導電性が安定的に得られることが報告されている<sup>13)</sup>。IZO は非結晶 ITO に比べ、構造工程において Ar,  $\text{O}_2$  のみで成膜できる特性は TFT (Thin Film Transistor) パネルメーカーでの生産実績もある<sup>8)13)</sup>。

### 1.3.3 FTO

FTO は酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )に F をドーピングした材料である。

$\text{SnO}_2$  はワイドギャップ半導体 (バンドギャップが 3 eV) であり、高い光学的透明性 (透過率 85 %以上) と酸素空孔による n 型特性を示す<sup>8)14)</sup>。この材料の電気伝導率は、不純物をドーピングすることにより向上することができる。代表的なのは Sn のカチオンと置換する Sb (アンチモン)、O のアニオンと置換する F (フッ素) がある。他にも Cl, Br, Ni, Cu などが  $\text{SnO}_2$  のドーパントとして使用されている<sup>14)15)</sup>。

FTO は酸素空孔と酸素と置換された F ドーパントによる高いキャリア密度によって低抵抗を維持しながら、ワイドギャップによって透過性の高い可視光透過率を示す<sup>14)</sup>。さらに、機械的、化学的、電気化学的に安定しており、薄膜太陽電池、ガスセンサー、液晶ディスプレイなど、数多くの技術に利用されている<sup>16)</sup>。 $\text{SnO}_2$  (ドーピングまたは非ドーピング) の膜を成膜するにはパルスレーザー堆積法、直流反応性スパッタリング法、ミスト CVD 法など、多様な成膜方法がある<sup>16)</sup>。一部の技術では、成膜のために高い基板温度を必要とするため、膜の境界に中間的な半導体酸化膜が形成されてしまうことがある<sup>14)</sup>。また、F イオンと O イオンのイオン半径はそれぞれ、 $1.36 \text{ \AA}$ 、 $1.40 \text{ \AA}$  であるためドーピングが容易に行われる<sup>14)</sup>。



#### 1.4 研究背景および問題点

現在主に透明導電膜として商業用途で使用されている ITO は利点として、低抵抗率、可視光域における高い透過率を持っており、デメリットとしてキャリア密度増加の限界、赤外線領域における低い透過性、紫外線領域での急激に低い透過性がある<sup>6)8)12)13)</sup>。ITO の代替材料としてカーボンナノチューブ(CNT)、銀ナノワイヤー(AgNW)がある。まず、CNT の利点は密度がアルミニウムの半分程度であるのに対して強度が鋼の約 20 倍、銅の 1000 倍以上の電流密度耐性、高い熱伝導性がある<sup>17)</sup>。一方、デメリットとして複雑なコーティングプロセスがある。銀ナノワイヤーの利点は低抵抗率、高い屈曲性がある<sup>18)</sup>。一方でデメリットとして不均一なネットワークがある。CNT と AgNW は両者とも商業用途で使用すると、作製工程が多く、人件費や材料費、装置、工場など様々なコストが発生してしまうが、ITO を含む TCO はシンプルなプロセスかつ平坦な膜の作製をすることが可能である。さらに工程回数が少ないため、コストが CNT、AgNW に比べ低いため、商業用途として幅広く使用されている。CNT と AgNW の SEM 像を図 1-9、1-10 に示す。

透明導電膜の導電率はキャリア密度と移動度の積から得られるため、どちらかのパラメータが増加すると導電率が向上する。ITO は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  に Sn をドーピングすることで、 $\text{In}^{3+}$  が  $\text{Sn}^{4+}$  に置換され余剰電子を 1 つ生成する<sup>8)</sup>。 $\text{In}_2\text{O}_3$  に対して  $\text{SnO}_2$  が 10 wt.% のとき、電子密度が  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  に増加し抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  まで低下する<sup>8)13)</sup>。また、他の 4 価の陽イオン(Te, Zr, Hf)では  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加するが、ITO に匹敵する抵抗率を得られていない<sup>19)20)21)</sup>。さらなる低抵抗化のためには、キャリア密度の向上が必要であり、カチオンドーピングでは限界があることが示された。



図 1-9 CNT の SEM 像<sup>17)</sup>

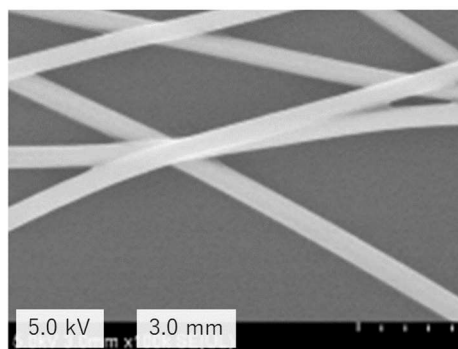
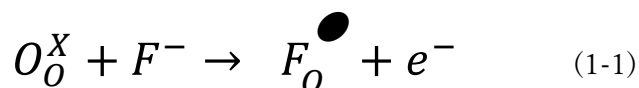


図 1-10 AgNW の SEM 像<sup>18)</sup>

## 1.5 先行研究

我々は  $\text{In}_2\text{O}_3$  に F をドーピングするアニオンドーピングに着目をした。  $\text{In}_2\text{O}_3$  に F をドーピングすることによるキャリア密度の増加を試みがある<sup>6)22)23)24)25)26)27)28)29)</sup>。この関係式を(1)式に示す。



(1-1)式の  $O_0^X$  は酸素サイトに入った酸素、  $F^-$  はフッ素イオンを示す。  $F^-$  をドーピングすることにより、酸素サイトから酸素が抜けたサイトに1価の陰イオンのフッ素がドーピングされる ( $F_0^\bullet$ )。これにより酸素サイトが保持していた電子 ( $e^-$ ) が自由電子になりキャリア密度が増加する。他の1価の陰イオンのハロゲン元素 (Cl, Br) では酸素よりイオン半径が大きく酸素サイトの酸素と置換した際に歪みが発生し、抵抗率が増加させたことが報告されている<sup>29)</sup>。

(1-1)式の試みた先行研究を表 1-1 に示す。先行研究では F に  $\text{In}_2\text{O}_3$  をドーピングすることにより  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶性を強くし、キャリア密度、移動度の向上で低抵抗率を試みた。先行研究の中で最も低抵抗率を記録した薄膜は  $2.17 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  となったが、可視光域における透過性が 80% 以下であり透明導電膜の定義の可視光域における透過性が 80% 以上に該当しない<sup>8)25)</sup>。一方で可視光域における透過性が最も良い薄膜は 85% 以上を記録しているが、抵抗率が  $1.43 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  であり、透明導電膜の定義の抵抗率が  $10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  以下に該当しない<sup>27)</sup>。この抵抗率と可視光域における透過性の定義を満たしている薄膜は原子層エピタキシー法と APCVD 法により成膜したもので高温プロセスを必要とするため、薄膜蒸着する際の基板を耐熱性のある基板にしなければならない<sup>23)26)</sup>。さらにデバイス応用する際に表面の膜に中間的な半導体酸化膜が形成されてしまうため、他の材料の上に成膜する際に耐熱材料でない限りはデバイスの性能を劣化させてしまい、用途が狭まってしまう<sup>14)</sup>。

表 1-1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に F をドーブした先行研究

成膜方法	材料	成膜温度	抵抗率(Ωcm)	可視光透過率	参考文献
化学的噴霧熱分解法	IFO (F doped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	400°C (熱処理)	6.58 × 10 <sup>-4</sup>	80%以下	(22)
原子層エビタキシー法	InCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+F	500°C	4-5 × 10 <sup>-4</sup>	90%	(23)
RFスパッタリング	H doped IFO	105 °C	6.2 × 10 <sup>-4</sup>	80%以下	(24)
Reactive ion plating (RIP)	IFO	- 450°C	2.17 × 10 <sup>-4</sup> 1.75 × 10 <sup>-4</sup>	80%以下	(25)
Atmospheric pressure chemical vapour deposition (APCVD)	Me <sub>2</sub> In(acac)+TFA	550°C	8 × 10 <sup>-4</sup>	82.3%	(26)
Low-pressure CVD (LPCVD)	In[OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> N-t-Bu) + O <sub>2</sub>	500°C	1.43 × 10 <sup>-3</sup>	85%以上	(27)
Plasma enhanced reactive evaporation (PERE)	CF <sub>4</sub> doped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400°C	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	80%以下	(28)
RFスパッタリング	InF <sub>3</sub> doped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400°C (基板加熱)	7 × 10 <sup>-3</sup>	-	(6)

## 1.6 本研究の目的

先行研究では熱処理により In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶性を高め、InF<sub>3</sub> の結晶等を形成することにより移動度を向上し、F ドープによりキャリア密度を向上させ、低抵抗を実現させている<sup>6)22)23)24)25)26)27)28)</sup>。だが、熱処理を加えないと ITO に匹敵する抵抗率 (3 × 10<sup>-4</sup>Ωcm) 可視光域における透過性 (80 %以上) を記録されなかった<sup>8)</sup>。また、未加熱で FTO を成膜した研究があり、抵抗率が 6.71 × 10<sup>-3</sup> Ωcm であり、結晶性が高まることによって移動度とキャリア密度が増加する結果になった<sup>14)</sup>。結晶性が高まることでキャリア密度と移動度の向上は見込めるがフレキシブルデバイス等への応用は見込めない。

本研究では未加熱処理でかつ非結晶な膜を In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に F ドープをし、ITO に匹敵する低抵抗かつ可視光域における高透過性を兼ね備えた透明導電膜を目的とする。

作製にあたり、母材にレアメタルの In を含む In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> したのには 2 つの理由がある。1 つ目は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒界のトラップ密度が ZnO 系のそれよりも 1 桁低い点<sup>30)</sup>。トラップ密度が低ければ、理論的には移動度が向上し低抵抗率になる。2 つ目は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には構造的な柔軟性があり、イオン半径の異なる原子を容易に格子内に取り込むことが可能であり未加熱でも F をドーブし、キャリア密度を増加できる<sup>31)</sup>。F ドープ材として CaF<sub>2</sub> を選択理由は 4 つある。1 つ目は、望遠鏡のレンズやカメラのレンズ等に使用されている為、バンドギャップが高いので透過性の向上に期待できる<sup>32)</sup>。2 つ目は CF<sub>4</sub> や InF<sub>3</sub> が有害であるのに対し、無害であり、ペレットドーブが可能である為、温室効果ガスの F を大気に放出量を劇的減らすことができる。3 つ目は安価に入手でき、成膜コストを抑えられる点。4 つ目は CaF<sub>2</sub> のカチオン Ca が In よりイオン半径が 1.3 倍ほど大きく多量ドーブしない限り、安易に In と置換しないと報告されている<sup>33)</sup>。以上の要素を踏まえて In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> の作製を行った。

## 第2章 実験方法

### 2.1 透明導電膜の成膜方法

#### 2.2.1 基板洗浄

実験に用いた試料基板には、アセトン、IPA(Isopropyl alcohol)を使い超音波洗浄、UV照射の順にそれぞれ5分間洗浄を行った石英ガラスを用いた。洗浄で使用した超音波洗浄器、UV照射器の外観を図2-1, 2-2にそれぞれ示す。



図 2-1 超音波洗浄器の外観



図 2-2 UV照射器の外観

### 2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング

直流二極スパッタリングはターゲットが絶縁体になると追突する陽イオンや二次電子放出のためターゲットが帯電してスパッタリングを継続的に行うことができない。そのためにRF (Radio frequency)放電を利用し絶縁体をスパッタするために開発されたのがRF マグネトロンスパッタリングである。RF スパッタにおいて高周波の代わりに直流電源を用いると絶縁体の表面は入ってくるイオンが保持している正の電荷で覆われ、ターゲット(絶縁体)表面はプラズマ準位と同じになり放電は停止しスパッタができない<sup>1)3)</sup>。RF は通常 13.56 MHz で、高周波電場を希ガスに印加すると電子と希ガス原子の大きな質量比の違いから電子のみが高周波電場を通して加速度運動するのに対し、希ガスはほとんど運動することができない<sup>3)</sup>。そのため電離した陽イオンが陰極と衝突する二次電子が減少し、電子が電場方向に加速され中性原子に衝突し中性原子を電離させる $\alpha$ 作用が放電の開始・維持に関与することになる<sup>1)3)</sup>。本研究では室温に近い温度で成膜を行えるRF マグネトロンスパッタリングを使用した。図2-3に示したのはRF マグネトロンスパッタリングの概略図であり、図2-4は本研究で使用したRF マグネトロンスパッタリングの外観である。

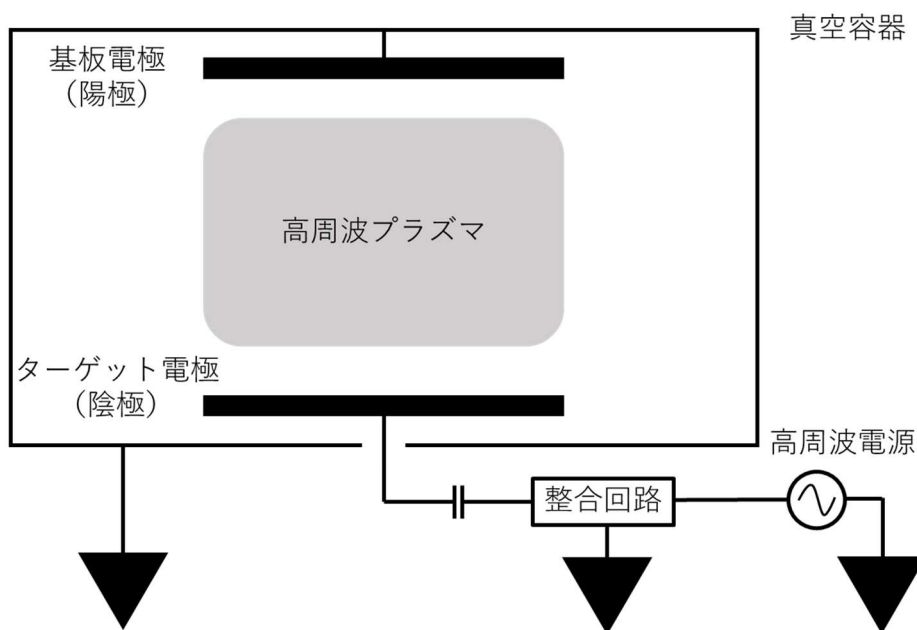


図 2-3 RF マグネトロンスパッタリング装置の構成図<sup>1)</sup>



図 2-4 本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング

### 2.1.3 成膜条件

成膜条件は著者が作成した卒業論文で最小抵抗率を記録した条件を使用した<sup>34)</sup>。Ar, O<sub>2</sub> 流量はそれぞれ 44, 0.15 sccm であり, 背圧は  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下, 全圧は 0.54 Pa で成膜を行った。

#### 2.1.4 留意事項

我々は  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  を作製するにあたり、 $\text{CaF}_2$  の効果を調査するために  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaO}$  の作製を試みたが、 $\text{CaO}$  ペレット上で異常放電が発生し、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaO}$  を作製することに失敗した。原因として  $\text{CaO}$  のモース硬度 4 未満であり、人の力で簡単に粉々になってしまう硬さであったためだ。一方で  $\text{CaF}_2$  のモース硬度は 4 であり、金槌を使わないと粉々にすることができない<sup>35)</sup>。図 2-5 に異常放電の様子と図 2-6 に異常放電前後のターゲット上の  $\text{CaO}$  ペレットの様子を示す。また異常放電発生前のスパッタの様子と異常放電の様子を図 2-7, 2-8 に示す。

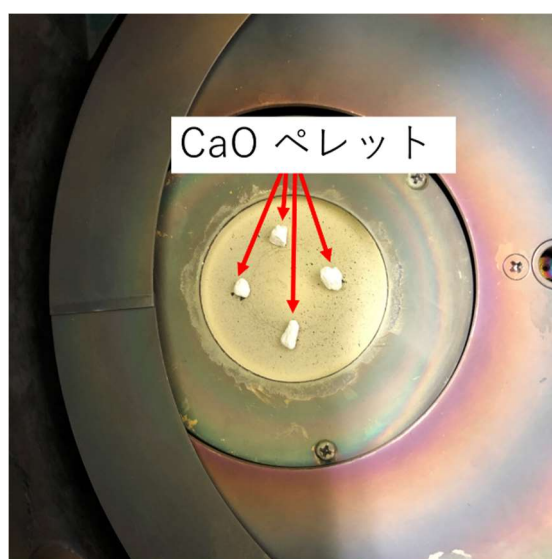


図 2-5 異常放電前の  $\text{In}_2\text{O}_3$  ターゲットと  $\text{CaO}$  ペレット

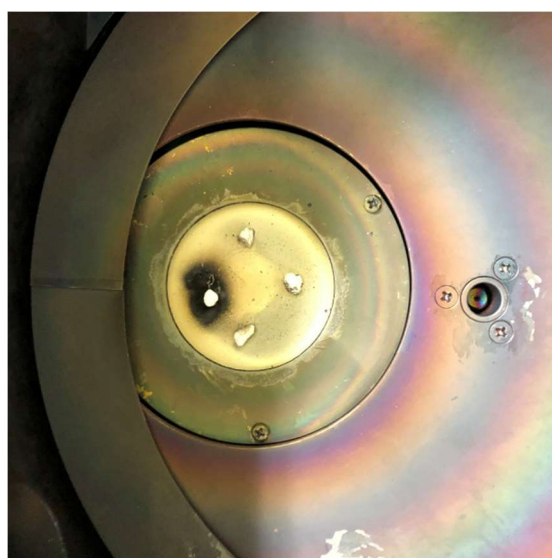


図 2-6 異常放電後の  $\text{In}_2\text{O}_3$  ターゲットと  $\text{CaO}$  ペレット

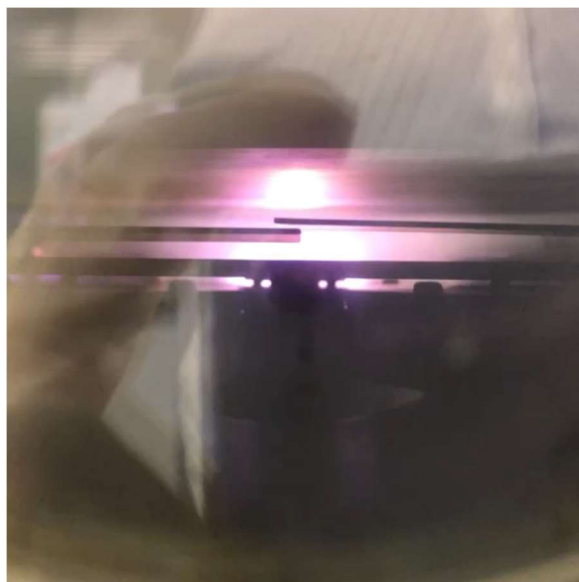


図 2-7 異常放電発生前のスパッタの様子



図 2-8 異常放電の様子

図 2-6 よりターゲットが黒く焼き焦げてしまい、焦げた臭いが確認された。異常放電が起こると装置故障，ターゲットの破損，感電などの危険性が高まるので観測されたら直ちに成膜を中止することをお勧めする。



## 2.2 薄膜の評価法

### 2.2.1 EDX

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)は本研究において作製した薄膜の原子数%を測定するために使用した。

#### 2.2.1.1 原理

EDX は試料の分析対象領域に電子ビームを照射した際に発生する特性 X 線から試料に含まれる元素を特定する装置である。EDX分析の概略図と原理を図2-9,2-10にそれぞれ示す。本研究で使用した EDX は SEM と併設してあるため、SEM から照射する電子線を使用する。まず、試料に電子線を照射し、原子内殻の電子が放出させ空孔をつくる。その後外殻電子が内殻の空孔を埋めるために遷移し各元素特有の X 線を放出するため、その検出器で特有の X 線を測定し元素の特定や原子数%比、含有量を算出する。

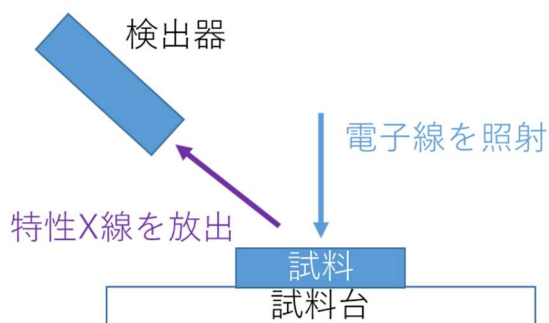


図 2-9 EDX 分析の概略図

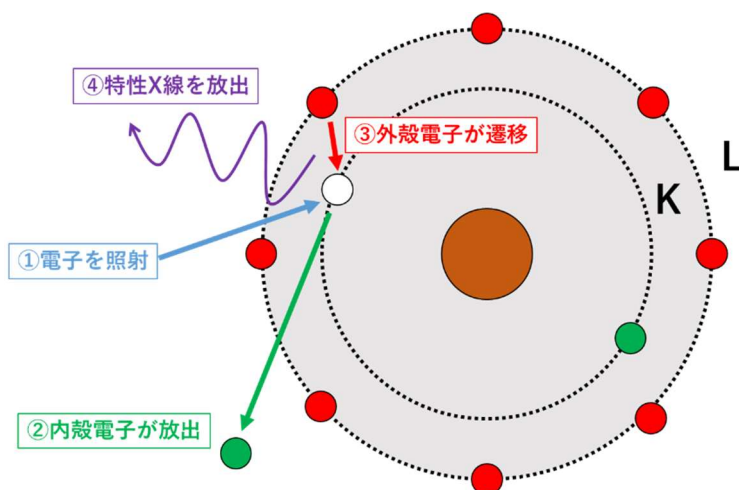


図 2-10 EDX 分析の原理

### 2.2.1.2 留意事項

EDX の検出限界は  $10^{20} / \text{cm}^3$  とされており我々が作製した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  の母体は  $\text{In}_2\text{O}_3$  であり, cube-  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) がマジョリティーであることが確認された. cube-  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) はセルボリューム  $1.039 \text{ nm}^3$  であり, 1つのセルにつき, In は 32 個, O は 48 個存在している. このデータをもとに  $1 \text{ cm}^3$  あたりに存在する原子の個数を算出した. 式を(2-1)に示す.

$$(32+48) \times 10^{21} / 1.039 = 7.73 \times 10^{22} / \text{cm}^3 \quad (2-1)$$

(2-1)式より算出した値より, EDX が本研究において有効な原子数%は 0.129 at.%である.

我々は C (炭素) を Carbon テープ, Al (アルミニウム) を本研究で使用する EDX の試料台, Cu (銅) を銅板でそれぞれ使用し, 加速電圧 5 kV でキャリブレーションを行い, EDX スペクトルを図 2-11, 2-12, 2-13 にそれぞれ示す.

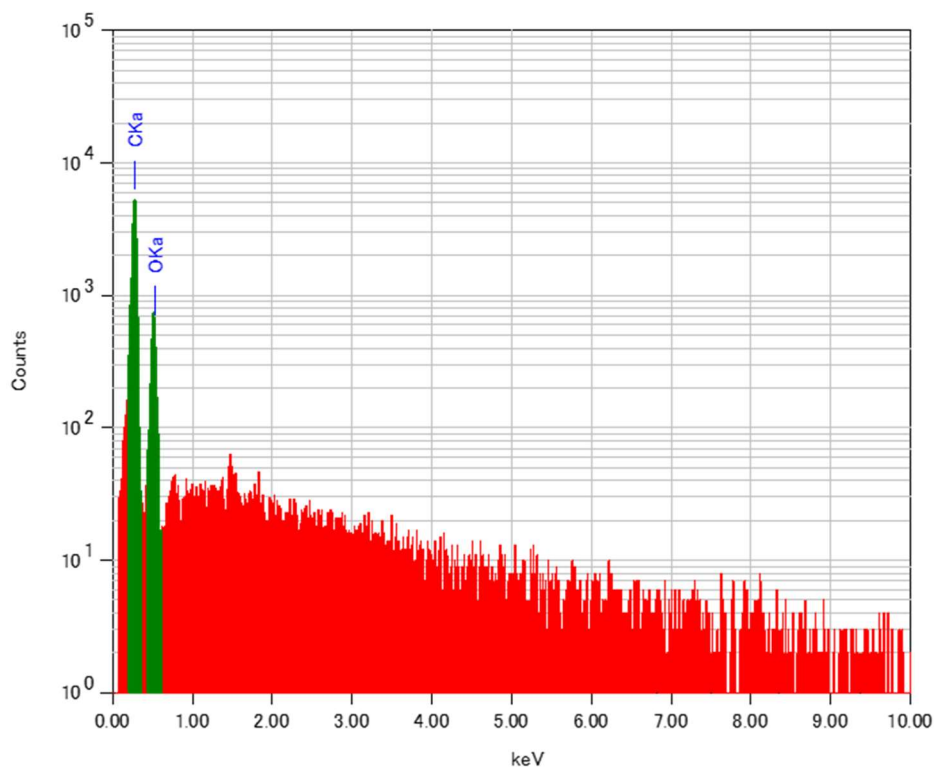


図 2-11 C のキャリブレーション

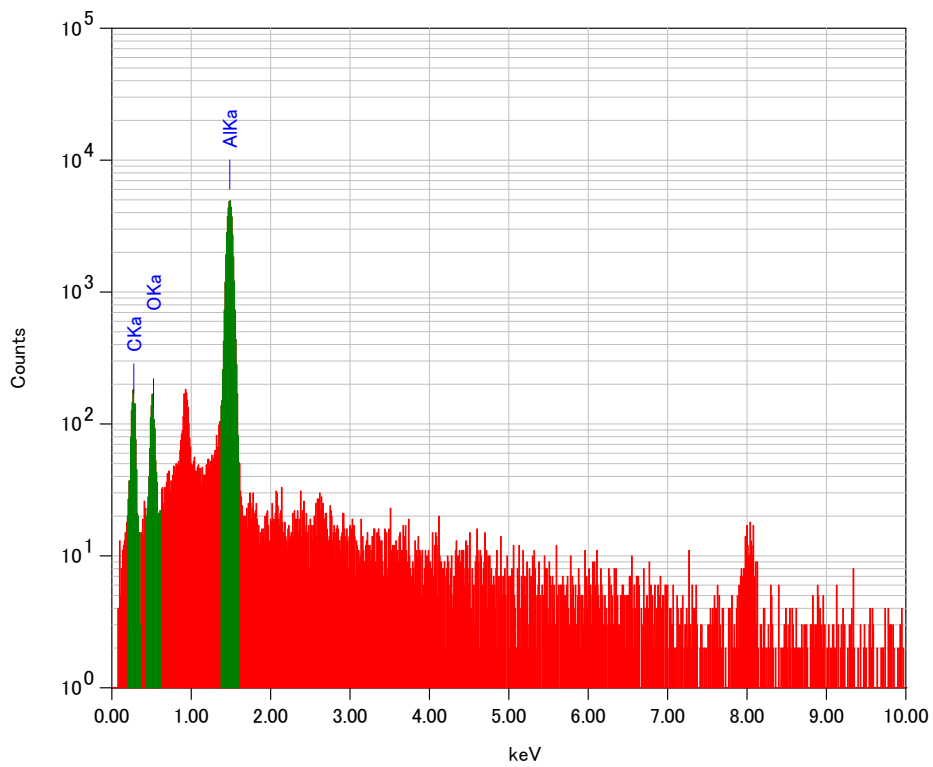


図 2-12 Al のキャリブレーション

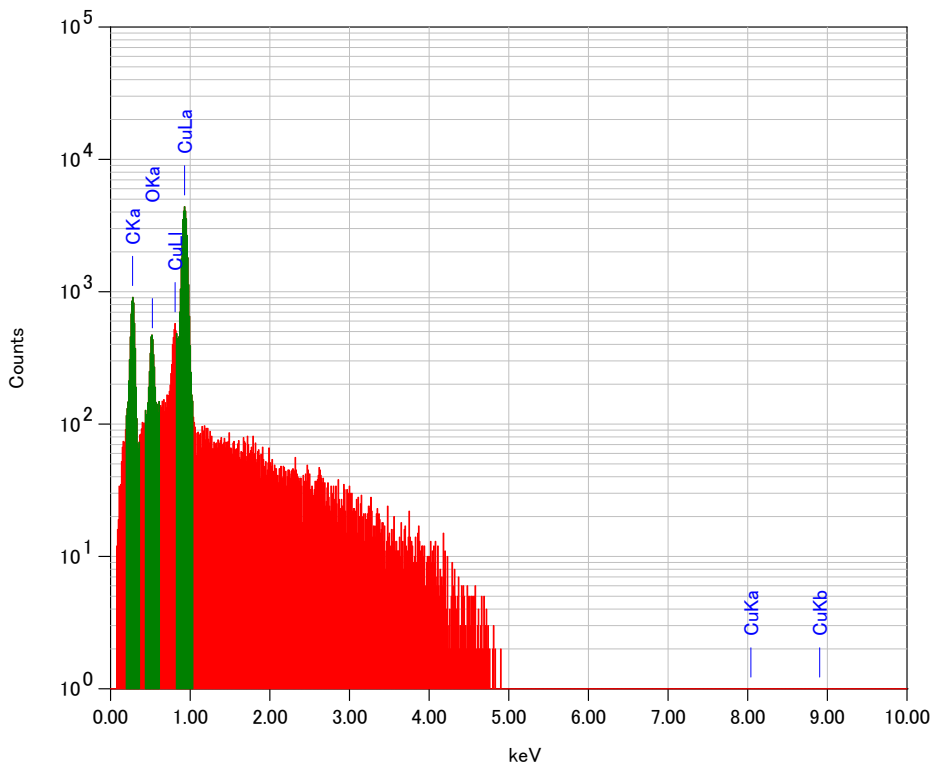


図 2-13 Cu のキャリブレーション

図 2-11, 2-12, 2-13 よりそれぞれのキャリブレーション対象のピークトップの値は C の  $K\alpha$  値は 0.277, Al の  $K\alpha$  値は 1.486, Cu の LIIIab 値は 0.933 となり, それに対応する理論値と理論値に対する実測値の絶対誤差は C の  $K\alpha$  値は 0.197851 と 0.07149, Al の  $K\alpha$  値は 1.091842 と 0.394158, Cu の LIIIab 値は 0.681485 と 0.251515 になり, 原子が特定される電子ボルトの値が高まるにつれ, 理論値と測定値との絶対誤差が広がることが確認された. 理由としてそれぞれの原子特有の二次電子が電子ボルトを高まるにつれ, より多くの原子のピークが現れ重なるためだと考えられる<sup>36)</sup>. このため EDX でより正確な原子数%比を計測したい場合はピーク分離をそれぞれの原子で行うことをお勧めする. ただ, 我々は本研究において F や Ca のドーブ材のピーク分離をそれぞれ行ったが, EDX 装置のプロット点が少なく正確なピーク分離を行うことができなかった.

次に Carbon テープを使用し, 加速電圧 5 から 15 kV で 1 kV ずつ C と O のキャリブレーションを行い理論値と測定値の誤差が最も小さな値を示す加速電圧を探究するために行った. その結果を表 2-1 に示す. ただし, C と O のそれぞれの理論値は 0.277, 0.525 keV とする<sup>36)</sup>.

表 2-1 C の加速電圧別キャリブレーション

加速電圧(kV)	C $K\alpha$		O $K\alpha$	
	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)
5	0.27699	$9.00 \times 10^{-6}$	0.523200	0.001800
6	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
7	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
8	0.28725	$1.02 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
9	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
10	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
11	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533463	0.008463
12	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
13	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533463	0.008463
14	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464
15	0.28725	$1.03 \times 10^{-2}$	0.533464	0.008464

表 2-1 より C と O において絶対誤差が最も小さな値を示した加速電圧は 5 kV となった. これは EDX が加速電圧を高めることにより深さ方向を検知し, C や O 以外の原子を検出してしまい理論値との誤差が広がってしまうが, 加速電圧 5 kV が本調査で最も低い加速電圧であったため, 誤差が最も小さくなった.

次に本研究で利用する In, O, Ca, F を CaO と InF<sub>3</sub> の粉末を使用しキャリブレーションをそれぞれ行い, 結果をそれぞれ表 2-2, 表 2-3 それぞれ示す.

表 2-2 CaO のキャリブレーション

加速電圧 (kV)	O K $\alpha$		Ca K $\alpha$	
	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)
5	0.53346	0.00846	3.78553	0.09553
6	0.53346	0.00846	3.78554	0.09554
7	0.53346	0.00846	3.78554	0.09554
8	0.53346	0.00846	3.79580	0.10580
9	0.55398	0.02898	3.77528	0.08528
10	0.53346	0.00846	3.79579	0.10579
11	0.54372	0.01872	3.79579	0.10579
12	0.53346	0.00846	3.79579	0.10579
13	0.53346	0.00846	3.77528	0.08528
14	0.54372	0.01872	3.79580	0.10580
15	0.53346	0.00846	3.79580	0.10580

表 2-3 InF<sub>3</sub> のキャリブレーション

加速電圧 (kV)	F K $\alpha$		In L $\alpha$	
	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)	測定値 (keV)	絶対誤差 (keV)
5	0.69761	0.02061	3.3441	0.0591
6	0.68735	0.01035	3.3752	0.0902
7	0.69761	0.02061	3.3957	0.1107
8	0.69761	0.02061	3.3752	0.0902
9	0.69761	0.02061	3.3752	0.0902
10	0.68735	0.01035	3.3854	0.1004
11	0.68735	0.01035	3.3854	0.1004
12	0.68734	0.01034	3.3649	0.0799
13	0.68730	0.01030	3.3854	0.1004
14	0.69760	0.02060	3.3752	0.0902
15	0.68730	0.01030	3.3854	0.1004

表 2-4, 2-5 より Ca の誤差が最も小さな加速電圧は 5 kV であった. だが, ドープ材として

Caを使用するためドーブ濃度が低い場合の検出がCa K $\alpha$ の理論値が3.69 keVであるため、加速電圧を5 kVにしてしまうとピークが現れにくくなってしまい、EDX分析ができない。またFの誤差はCaの誤差に比べ小さな値になった。そこでCaの誤差が2番目に小さい7 kVをIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜のEDX分析の際に使用する。

本研究で使用したEDXのスペクトルを保存した拡張子はemsaである。テレパットというソフトを使えば、スペクトルを確認し、波形分離をすることが可能である。

## 2.2.2 SEM

SEM (Scanning Electron Microscope)は本研究において作製した薄膜の表面観察をするために使用した。図 2-14 に本研究で使用した SEM の外観を示す。



図 2-14 SEM の外観

### 2.2.1 原理

SEM は電子顕微鏡の一種で電子線を照射することで放出される二次電子・反射電子・X 線などを検出することで試料の表面を観察するものである。特に二次電子は入射電子によって試料内部の電子が隆起されたものであり、保有エネルギーは入射電子のエネルギーに関係なく数十 eV 以下と低いため、二次電子の発生深さは 10nm と低く試料表面情報をもたらす。ただ、後方拡散電子、吸収電子などの影響を受け高加速電圧だと導電性が低いものを試料にすると電子が試料に溜まりチャージアップを起こしてしまい、正確な測定ができない。<sup>37)</sup>これを解決するためにスパッタにより表面に Pt を 5 nm 程度蒸着させ、チャージアップをなくし、試料表面を観測することが頻繁に使われている。図 2-15 に電子照射で得られる情報を記載した。

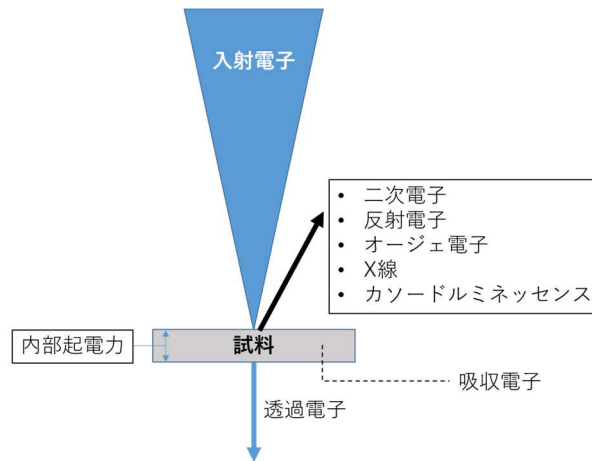
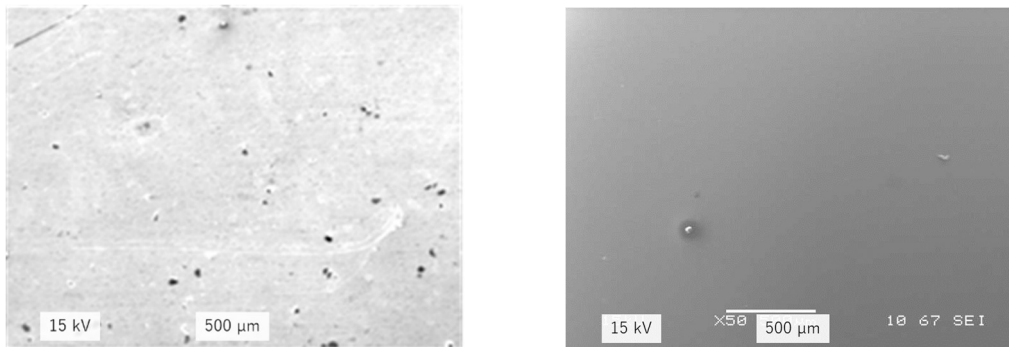


図 2-15 電子照射で得られる情報

### 2.2.2 留意事項

本研究では基板をガラス基板としているため、SEM の表面観察を行うとチャージアップが発生してしまう。図 2-16 で銅と  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  の SEM の表面比較を行う。



(a) 銅

(b)  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$

図 2-16 加速電圧 15 kV における銅と  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜の表面比較

図 2-16 より加速電圧が 15 kV で行うと銅は表面の形状を確認することができたが、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜は基板がガラス基板であるためチャージアップの影響を受け、銅と比べ SEM 像の色にむらがあることが確認できた。この結果より基板に溜まる電子を少なくするために加速電圧を 15 から 2 kV までそれぞれ 1 kV ずつ下げ、1.5 kV の SEM 像の比較を図 2-17 に示す。図 2-17 より加速電圧を下げると表面のコンタミネーションをより鮮明に観測することができ、それぞれの SEM 像の左下のコンタミネーションが加速電圧を下げると共にコンタミネーションの影がなくなり、1.5 kV では物体の上部しか観測できなくなった。これは加速電圧を下げることによる電子線の試料への侵入深さが軽減された結果だと考えられる。



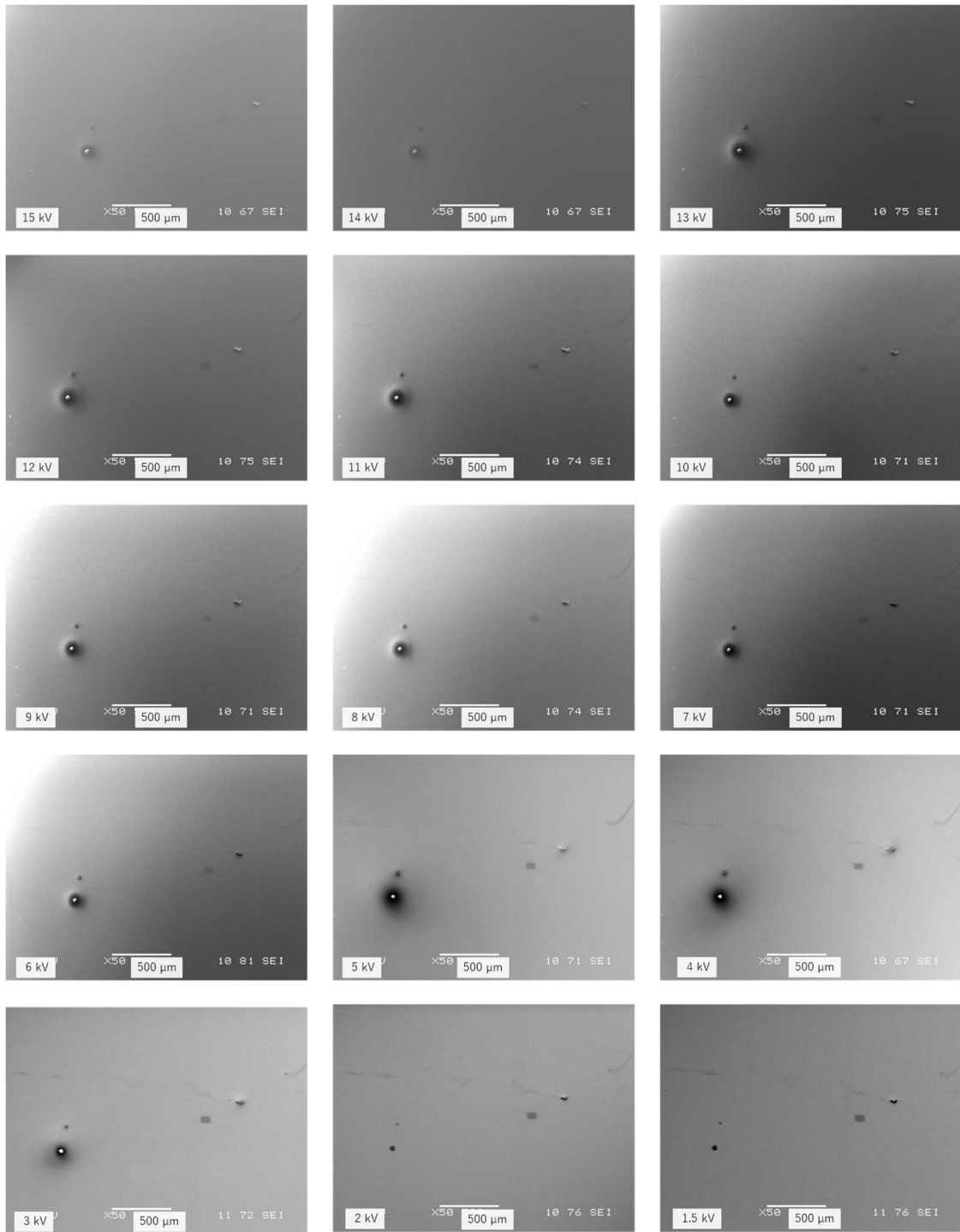


図 2-17 加速電圧を変化させた SEM 像

### 2.2.3 XRD

XRD(X-ray Diffraction)は本研究において作製した薄膜の結晶性評価を行った。本研究で使用した XRD の外観を図 2-17 に示す。



図 2-17 XRD の外観

#### 2.2.3.1 原理

結晶に X 線を照射すると結晶中の各原子により X 線が散乱される (散乱 X 線)。X 線が単色であれば、散乱 X 線は干渉し合い、特定の方向に強い回折 X 線が生じる<sup>34)38)</sup>。原子の間隔 (格子面間隔) を  $d$ 、入射角を  $\theta$  とした場合、第 1 面と第 2 面の行路差は  $2d \sin \theta$  となる。行路差が入射 X 線の波長  $\lambda$  の整数倍の時強め合い、(2-2)式が成り立つ<sup>34)38)</sup> (図 2-18)。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-2)$$

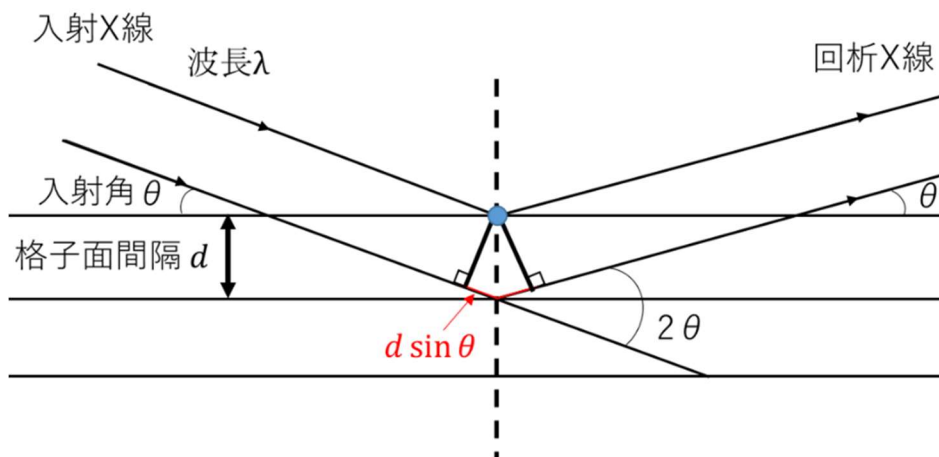


図 2-18 XRD の原理<sup>12)39)</sup>

### 2.2.3.2 留意事項

我々は  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  を作製するにあたりドーパ材の  $\text{CaF}_2$  の XRD 回析を行った。ただ、本研究で使用した XRD では薄膜や粉末以外は測定できないため、中鉢を使い  $\text{CaF}_2$  ペレットを粉末にし、回析を行った。注意として粉末を XRD 回析する際にできるだけ、試料台の試料を配置する部分に万遍なく平らになるように粉末を配置する (図 2-19)。また、粉末にした  $\text{CaF}_2$  の XRD スペクトルを図 2-20 に示す。



図 2-19  $\text{CaF}_2$  粉末にし, XRD 試料台に配置した外観

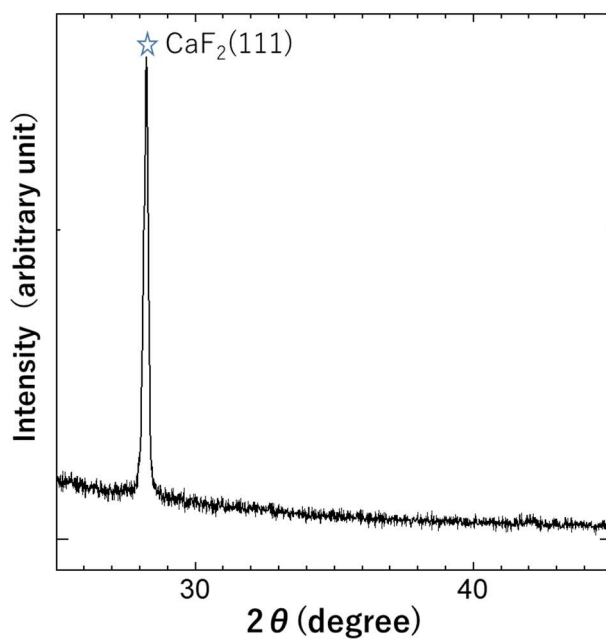


図 2-20  $\text{CaF}_2$  の XRD スペクトル

図 2-20 より  $\text{CaF}_2(111)$  のピークが観測でき,  $\text{CaF}_2$  の XRD 回析は成功した。

## 2.2.4 XPS

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)は本研究において成膜した薄膜の組成及び化学結合状態を測定した。

XPSは金属材料, 無機材料, 有機材料, 半導体材料などほとんどの固体物質のキャラクタリゼーションに広く用いられ, オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy : AES)に比べて適用物質の範囲は広く, 試料のダメージやチャージアップが電子線照射に比べて X 線照射の方が小さいため当研究室で使用する人は多い。

また, XPS の概略図を図 2-21 に示す。

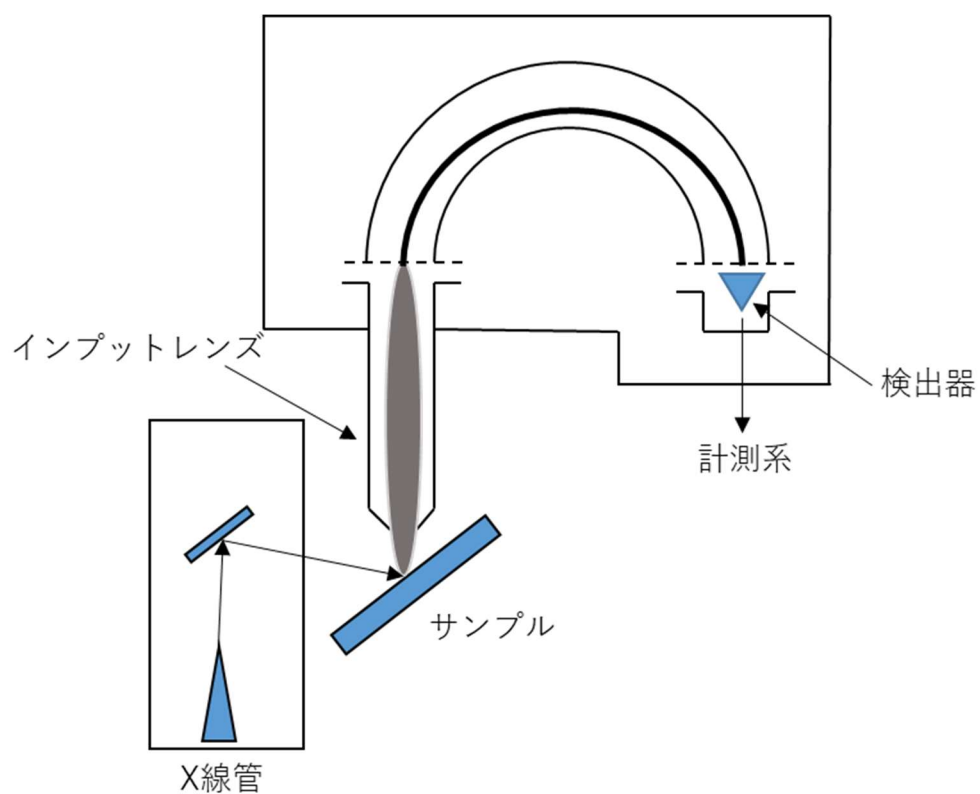


図 2-21 XPS の概略図 <sup>40)</sup>

#### 2.2.4.1 原理

XPS は X 線を試料に照射し、各準位にある電子を真空中に放出させ、その運動エネルギーを測定する分光法である。照射する X 線エネルギー  $h\nu$ 、放出電子の運動エネルギー  $E_{Kinetic}$  と束縛エネルギー  $E_{Binding}$  には(2-3)式のような関係がある<sup>40)</sup>。

$$E_{Binding} = h\nu - E_{Kinetic} - \phi_{analyzer} \quad (2-3)$$

ここで  $\phi_{analyzer}$  はエネルギー分析器の仕事関数である。実際の測定に当たっては、試料から電子が放出されても試料が帯電しないように試料をアースに接続し、電子のエネルギーを分析するための基準電位としてアース電位をとる。このことによりエネルギー基準としては試料とエネルギー分析器のフェルミ準位が共通となる。これが、束縛エネルギーが通常フェルミ準位を基準に測定される源である。電子に与えられたエネルギー  $h\nu$  はエネルギーの基準の取り方に依らず一定であるから、束縛エネルギーは基準をフェルミ準位に取ることによりエネルギー分析器の中で運動エネルギーを測定すれば(2-3)式から求めることができる<sup>3)41)</sup>。測定される値は電子の運動エネルギーであるが、XPS の場合には束縛エネルギーをエネルギー軸として表示することが通常なので、表示される値は高エネルギーから低エネルギーへと向かっていることに注意する<sup>3)41)</sup>。束縛エネルギーの値は、元素と電子の準位によりほぼ決まった値をとるが、原子のおかれている化学的環境により値が変化する。これを用いて元素の種類と化学状態の同定を行う<sup>3)41)</sup>。

#### 2.2.4.2 留意事項

我々は当初、XPS 分析をする際に XPS スペクトルのバックグラウンド処理を行わなかった。その結果、文献とのピーク位置がずれ、ピークの特定が困難であった為、正確なピーク分離ができなかった。XPS 分析を行う際はバックグラウンドの除去、C (Carbon) 補正を必ず行うこと。

## 2.2.5 UV-Vis-NIR 分光法

UV-Vis-NIR 分光法は、紫外 (Ultra Violet : UV), 可視 (Visible : Vis), 及び近赤外 (Near Infrared : NIR) 領域の光を照射して吸収を測定する分光法である。本研究では、成膜した膜の透過率スペクトルを測定した。

光学的分析法には、電磁波の波長に応じて多くの方法がある。図 2-22 に示す広い電磁波の波長域で、人間の肉眼に感じるのは 400~800nm のごく狭い範囲である。溶液(または固体)による光の吸収を利用する分析法は、大変広く利用されている。永年肉眼で色の濃さを比べていたので、一般に比色分析法 (colorimetry) とよばれたが、分光光度法, 吸光光度分析法 (absorption spectrophotometry) というのがより一般的となった<sup>5)</sup>。

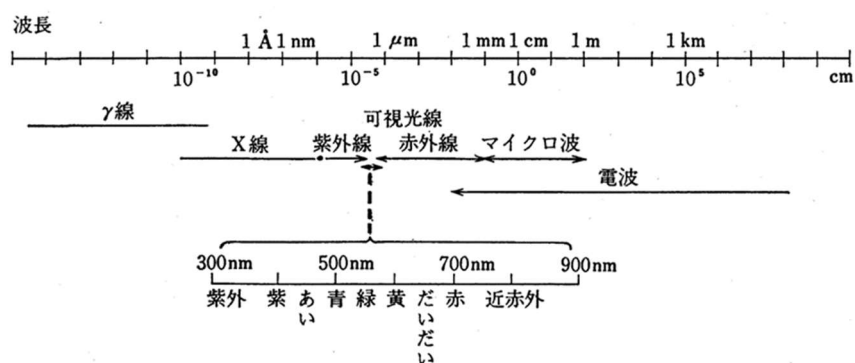


図 2-22 広い電磁波の波長域<sup>5)</sup>

光のエネルギー  $E$  と振動数  $\nu$  との間には  $E = h\nu$  の関係があるが、一方波長  $\lambda$  と光速  $C$ , および  $\nu$  の間には  $\nu = C/\lambda$  となり(2-4)式が成り立つ。

$$E = h \frac{C}{\lambda} \text{ eV} \quad (2-4)$$

すなわち、電磁波は波長の短いほど、エネルギーが大きい。可視光線でいえば、赤い光より紫の光の方が、光量子あたりのエネルギーは大きい。たとえば 500 nm の光(青緑色)では、 $C = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  とすると(2-5)式が成り立つ。

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{5 \times 10^{-5}} = 6 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad (2-5)$$

$\nu$  はこのように大きい数なので、 $\nu$  に比例する  $1/\lambda$  を用いる。

500 nm の光では  $1/\lambda = 1/(5 \times 10^{-5}) = 20000 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $\lambda = 500 \text{ nm}$  の光の 1 光電子のエネルギーは、 $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$  とすると(2-6)式が成り立つ。

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 3.97 \times 10^{-12} \text{ erg} = 3.97 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (2-6)$$

(2-6)式に 1 モル光量子に対してはアボガドロ数をかけると

$$E = 3.97 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.39 \times 10^{-5} \text{ J} = 57.1 \text{ kcal/mol}$$

可視光線では、380 nm の光で 315 kJ, 780 nm で 153 kJ になる<sup>5)</sup>。

本研究では透過率スペクトルより、吸収係数  $\alpha$  を(2-7)式で求めた<sup>6)</sup>。

$$\alpha = \ln(100T)^{-1}/d \text{ cm}^{-1} \quad (2-7)$$

ここで  $T$  は透過率、 $d$  はフィルム膜厚である。

#### 2.2.5.1 留意事項

本研究で使用したガラス基板を本装置で測定を行った。

ガラス基板の波長 220～2600 nm における透過率スペクトルを図 2-23 に示す。

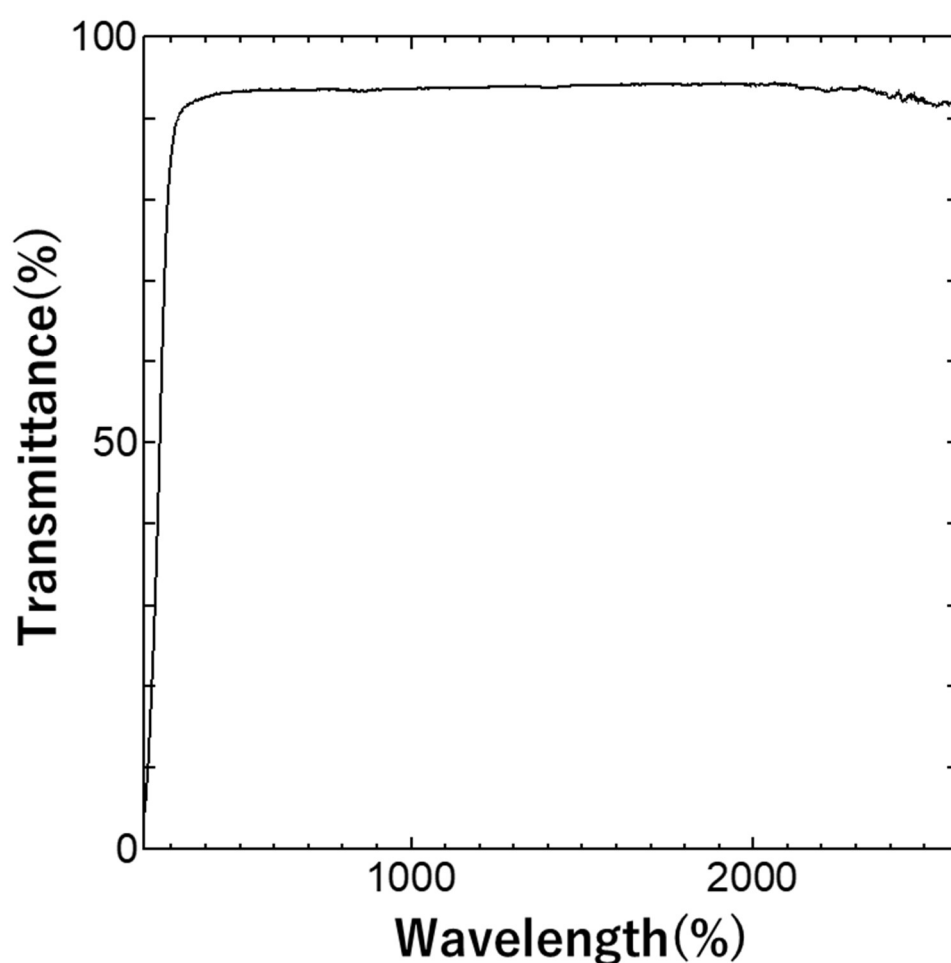


図 2-23 ガラス基板の透過率スペクトル

その結果、200 ～350 nm での透過率の減少を確認することができた。

次に本研究で成膜した膜を使用し、サンプリングピッチを変化させ、測定を行った。サンプリングピッチとは UV-Vis-NIR 分光法における 1 秒間にどれくらいの波長を計測するものである。今回はサンプリングピッチが 0.5nm, 1.0 nm, 2.0 nm でスペクトルの比較を行い、

結果を図 2-24 に示す。その結果、0.5nm と 1.0 nm ではスペクトルの重なりを確認することができた。ただ、2.0nm では他のスペクトルと比べ透過性が低いスペクトルになった。この結果より本研究ではサンプリングピッチを 1.0 nm と設定し計測をした。

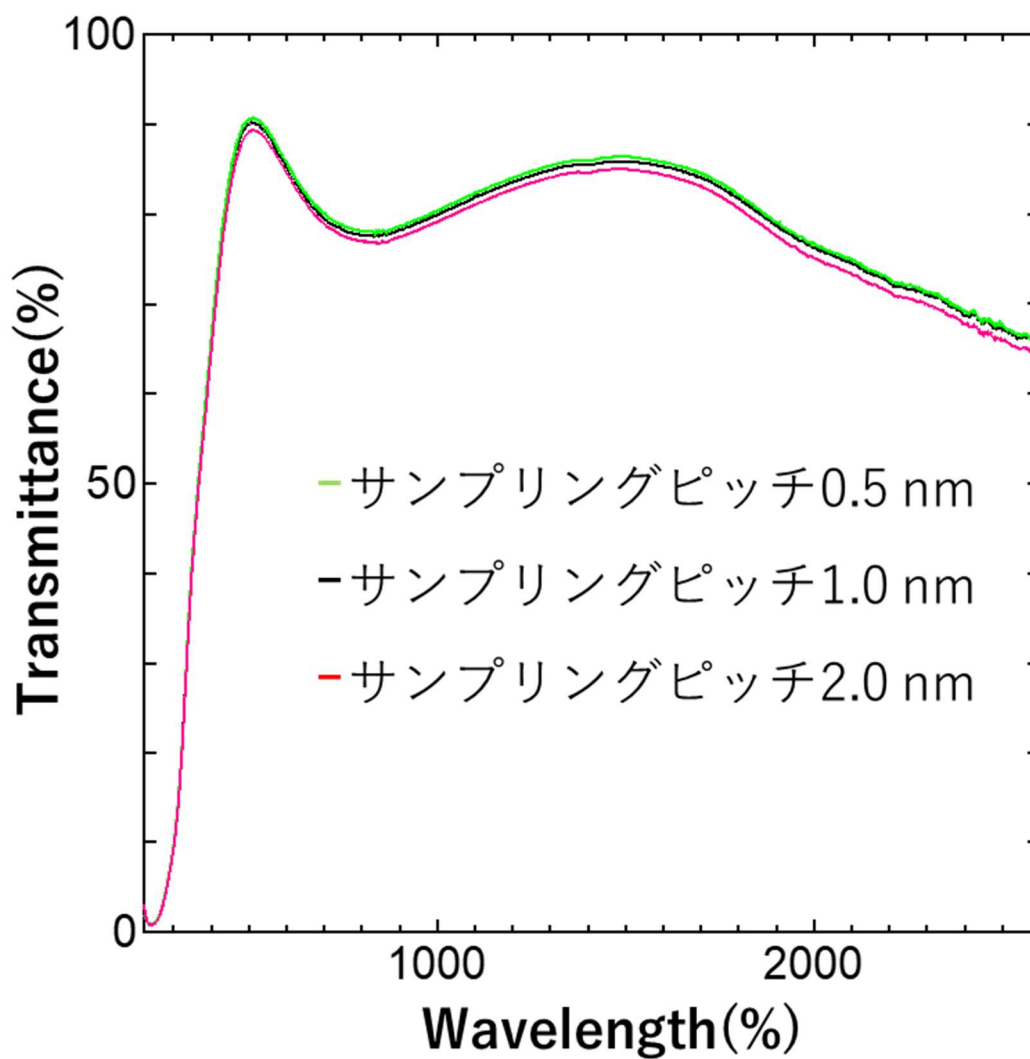


図 2-24 サンプリングピッチが 0.5, 1.0, 2.0 nm でスペクトルの比較



## 2.2.6 AFM

AFM (Atomic Force Microscope) を本研究では、表面粗さを算出するため使用した。図 2-25 に原子間力顕微鏡装置図を示す。まず、カンチレバーと呼ばれる窒化シリコンの探針がついたものの背面にレーザーを当てる。カンチレバーの背面には金箔が付いており、これにレーザー光を当てることで反射させて、4 分割フォトダイオードを用いた PSD (光変位検出器、入射光により生じた光電流を対に置かれた電極に流すことで位置を電圧に変換する) で検出することにより、カンチレバーが試料との相互作用によりどれだけたわんだのかを検出する<sup>5)41)</sup>。

AFM の大きな特徴としては導体、半導体、絶縁体の区別なく測定できる点、測定力が極めて小さいため、ほとんど非破壊で測定できる点、大気中や真空中など多様な環境で測定できる点、原子分解能で三次元の形状情報が得られる点がある<sup>5)</sup>。

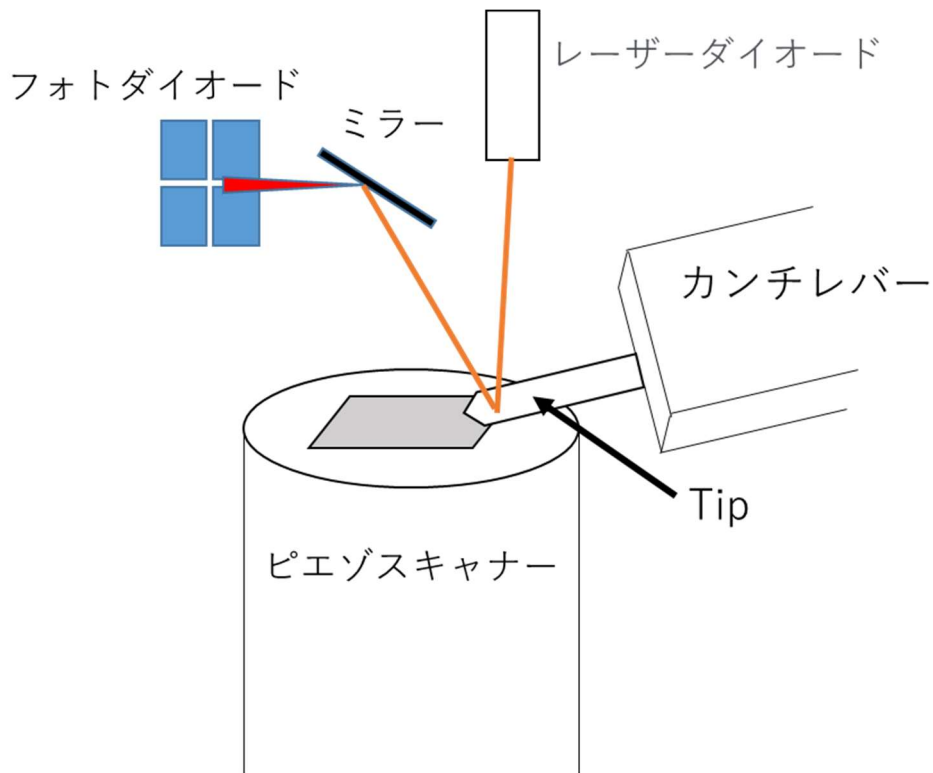


図 2-25 原子間力顕微鏡装置図<sup>5)</sup>

### 2.2.6.2 留意事項

AFM で使われる代表的なパラメータを紹介する.

#### 最大高さ ( $R_z$ ) (図 2-26)

基準長さにおいて, 輪郭曲線の山高さ  $R_p$  の最大値と谷深さ  $R_v$  の最大値の和を示す.

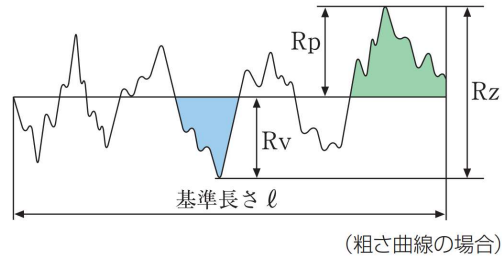


図 2-26 最大高さ <sup>41)</sup>

#### 最大山高さ ( $R_p$ ) (図 2-27)

基準長さにおいて輪郭曲線の山高さの最大値を示す.

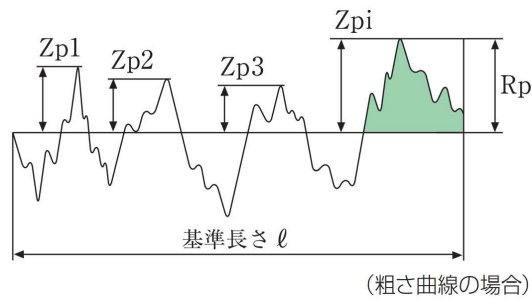


図 2-27 最大山高さ <sup>41)</sup>

#### 最大谷深さ ( $R_v$ ) (図 2-28)

基準長さにおいて輪郭曲線の谷深さ  $Z_v$  の最大値を示す.

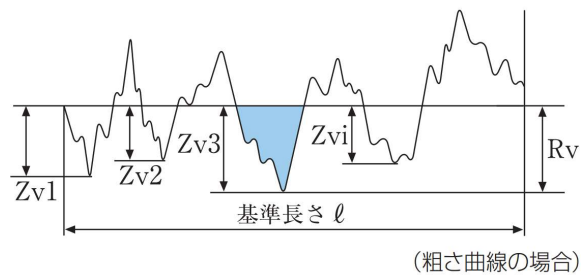


図 2-28 最大谷深さ <sup>41)</sup>

### 算術平均高さ (Ra) (図 2-29)

粗さ曲線から、その平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値を示す。

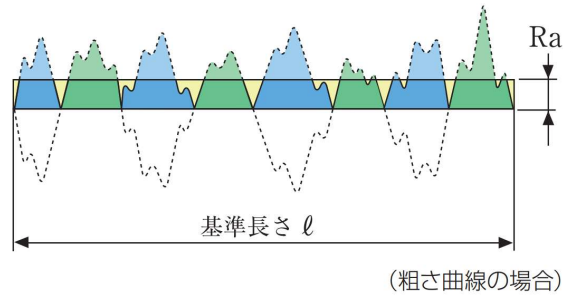


図 2-29 算術平均高さ<sup>41)</sup>

### 二乗平均平方根高さ (Rq) (図 2-30)

算術平均高さに二乗平均平方根を示す。

Rq は高さ分布の標準偏差になる。統計的な扱いが容易でゴミ、キズ、ノイズなどの外乱の影響を受けにくいため、安定した結果を得ることが可能であり本研究ではこの数値を使用した。

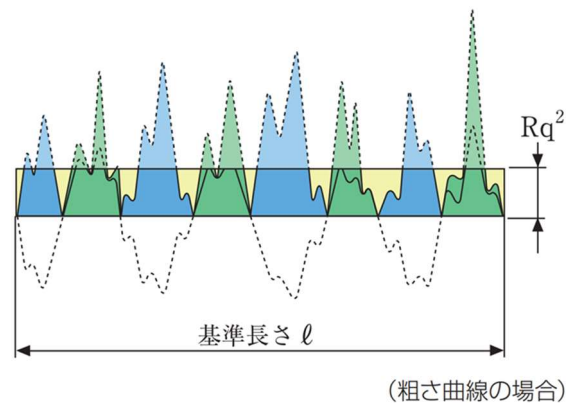


図 2-30 算術平均高さ<sup>41)</sup>

## 2.2.7 ホール効果測定システム

ホール効果測定システムは本研究において成膜した薄膜の移動度，キャリア密度を測定するために使用した。

### 2.2.7.1 ホール効果測定の原理

有効質量が  $m$  の自由電子は電場  $E$  によって加速され，素電荷を  $e$  とした時，電子の運動方程式は(2-8)式となる。

$$m \frac{dv}{dt} = -eE \quad (2-8)$$

これに対し，結晶中の電子は格子振動や不純物などによる散乱の効果加わり，その効果は緩和時間  $T$  を導入することにより記述され，(2-8)式は(2-9)式のように書き換えられる。

$$m \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T} \right) = -eE \quad (2-9)$$

定常状態では  $\frac{dv}{dt} = 0$  であり，(2-9)式は，(2-10)式のようになる。

$$v = -\mu E \quad (2-10)$$

ここで  $\mu = \frac{eT}{m}$  は移動度で，電子の動き易さを表している。一方，電流密度  $J$  は単位時間面積あたりに流れる電荷量であり，(2-11)式で与えられる。

$$J = -nev = ne\mu E = \sigma E = \frac{1}{\rho} E \quad (2-11)$$

ここで  $n$  は電子濃度， $\sigma$  は電気伝導度， $\rho$  は比抵抗である。次に電流と垂直方向に磁場  $B$  を印加すると，電子の運動方程式は (2-12) 式で表される。

$$m \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T} \right) = -e(E + v \times B) \quad (2-12)$$

定常状態では(2-13)および(2-14)式のようになる。

$$v = \frac{eT}{m} (E + v \times B) \quad (2-13)$$

$$J = -nev \quad (2-14)$$

となり，磁束密度が  $z$  方向に向いているとすると，その成分を  $B_z$  として， $y$  方向の電場  $E_y$  は  $x$  方向の電流  $J_x$  を用いて(2-13)および(2-14)式から(2-15)式に導出させる。

$$E_y = \frac{1}{ne} J_x B_z = R_H J_x B_z \quad (2-15)$$

キャリアとして電子と正孔とが混在している場合には電気伝導度，Hall 係数は(2-16)，(2-17)式のようになる<sup>42)</sup>。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e (n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-16)$$

$$R_H = \frac{\gamma(p\mu_h^2 + n\mu_e^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)} \quad (2-17)$$

$\mu_e$  と  $\mu_h$  は電子と正孔の移動度である。

これらから求まるホール定数を用いてキャリア密度  $n$  と移動度が(2-18), (2-19)式より求まる<sup>43)</sup>。

$$n = \frac{1}{q|R_H|} = e (n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-18)$$

$$\mu_h = |R_H|\sigma = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2-19)$$

### 2.2.7.2 留意事項

我々はホール効果測定において1サンプルあたり10回測定を行った。理由として機器の誤差が大きいからだ。測定場所は10回ともに違う測定点で行うこととした。表2-4に1サンプル  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  におけるホール効果測定の結果を示す。

表2-4 1サンプル  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  におけるホール効果測定の結果

測定回数	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	キャリア密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	n or p
1	0.474	$1.10 \times 10^{-17}$	p
2	1.57	$3.24 \times 10^{-16}$	n
3	1.67	$2.71 \times 10^{-16}$	n
4	0.176	$2.75 \times 10^{-17}$	n
5	2.11	$2.39 \times 10^{-17}$	p
6	1.86	$2.80 \times 10^{-16}$	n
7	0.374	$1.38 \times 10^{-17}$	n
8	0.588	$8.70 \times 10^{-16}$	n
9	1.98	$2.43 \times 10^{-16}$	n
10	0.873	$5.90 \times 10^{-16}$	n
中央値	1.2215	$4.57 \times 10^{-16}$	
平均値	1.1675	$8.05 \times 10^{-16}$	
最大値	2.11	$2.75 \times 10^{-17}$	
最小値	0.176	$2.39 \times 10^{-16}$	

表2-4よりサンプルのシートキャリアの最大値と最小値との差は1桁の差になってしまい、中央値と平均値との差が2倍ほど変化してしまった。そのため、本研究では特異点の差をなくすため、シートキャリアと移動度は測定した10点の中央値をサンプルの値とした。またP型が2つ出てしまいV/I特性でN型かP型かを調査したところN型であった。なのでホール効果測定を行う際は1つのサンプルにつき、10回以上の測定をお勧めする。

シートキャリア(N)からキャリア密度( $N_s$ )の算出方法を(2-20)式に示す。

$$N_s = Nt \quad (2-20)$$

tをサンプルの膜厚とする。

## 2.2.8 四端子測定法

四端子測定法を本研究において成膜をした薄膜のシート抵抗の測定に使用した。四端子測定装置の概略図，外観をそれぞれ図 2-31, 2-32 に示す。

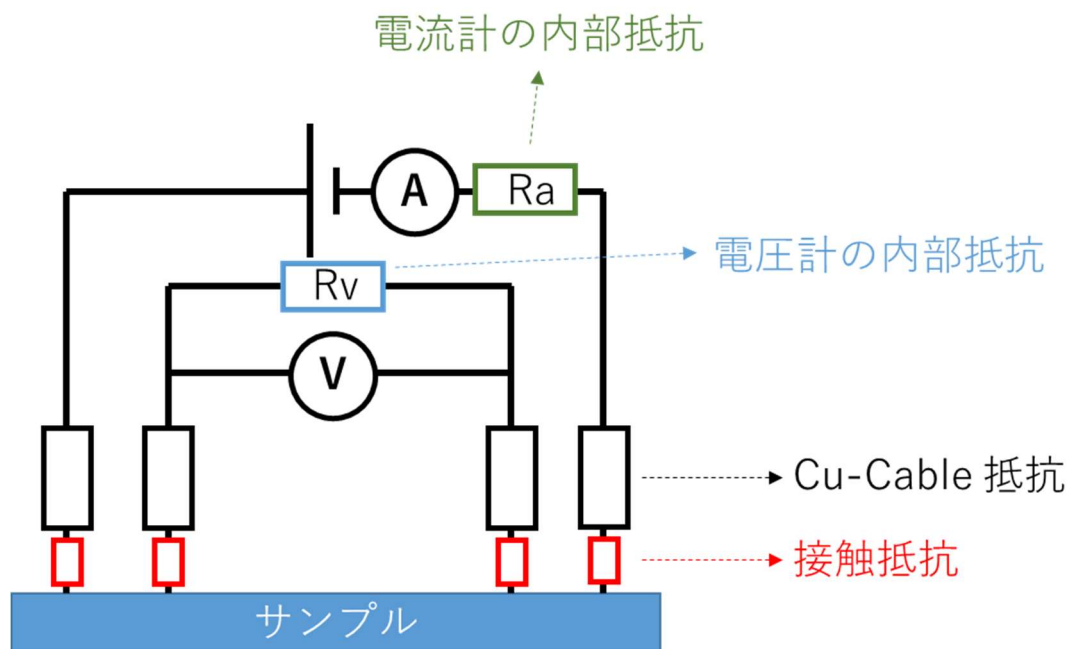


図 2-31 四端子測定法の概略図

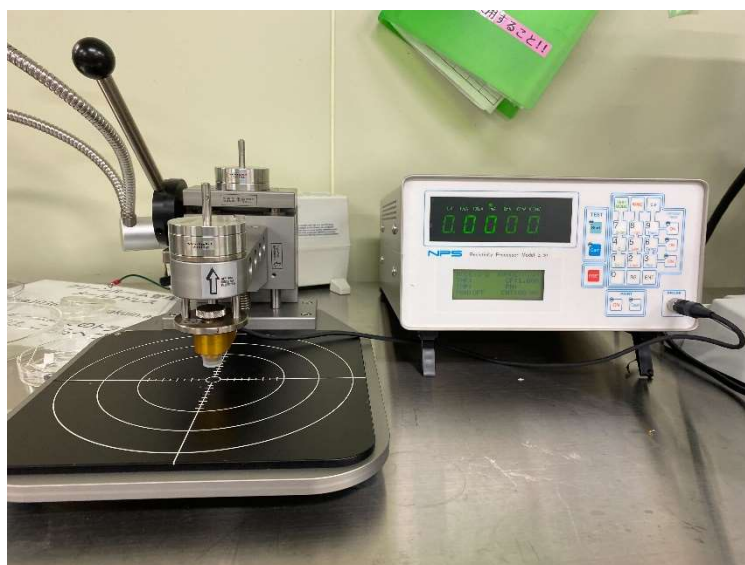


図 2-32 四端子測定法の外観

### 2.2.8.2 原理

試料の表面に金属性の探針を4本1直線上に立て、両端の2針より電流を流す。この時の中間の2針間に生じる電位差を測定すると(2-21)式から抵抗率 $\rho$ が求まる<sup>44) 45) 46)</sup>。

$$\rho = 2\pi \cdot \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} + S_3 - \frac{1}{S_1} + S_2 \right) \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-21)$$

$S_1, S_2, S_3$  は針間隔であり、

$S_1 = S_2 = S_3 = S = 1.00$  (mm)であれば(2-21)式は(2-22)式になる

$$\rho = 2\pi \cdot S \cdot \frac{1}{V} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-22)$$

(2-22)式は試料の大きさが半無限の広がりを仮定している。

実際には有限なので補正係数が必要になる (留意事項に記載)

また四端子法の関係式を図2-33より説明する<sup>45)</sup>。

電流計、電圧計、サンプル( $R_S$ )に流れる電流をそれぞれ $I, I_V, I_S$ とする。

キルヒホッフの法則より(2-23)式が成り立つ

$$I = I_V + I_S \quad (2-16)$$

$$I_S = I - I_V \quad (2-23)$$

キルヒホッフの法則より(2-24)式が成り立つ

$$R_S I_S = R_3 I_V + R_V I_V + R_4 I_V$$

$$R_S I_S = R_3 I_V + V + R_4 I_V$$

$$V = R_S I_S - (R_3 I_V + R_4 I_V)$$

$$V = R_S I_S - (R_3 + R_4) I_V \quad (2-24)$$

(2-23)式を(2-24)式に代入

$$V = R_S (I - I_V) - (R_3 + R_4) I_V$$

$$V = R_S I - (R_S + R_3 + R_4) I_V \quad (2-25)$$

(2-25)式を $I$ で割る

$$\frac{V}{I} = R_S - (R_S + R_3 + R_4) \frac{I_V}{I}$$

(2-26)

これにより電圧計に流れる電流 $I_V$ の割合 $\frac{I_V}{I}$ は非常に小さいため誤差が小さくなり正確な抵抗を計測することができる。

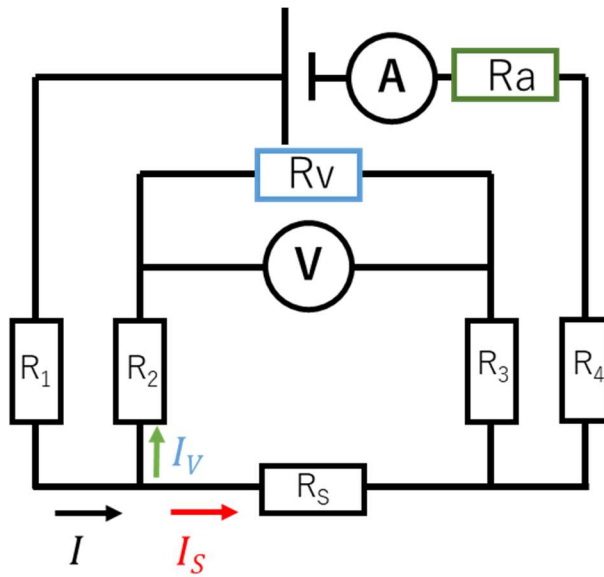


図 2-33 四端子法の関係式を表す回路<sup>45)</sup>

### 2.2.8.2 留意事項

通常、四端子測定法よりシート抵抗を計測する際、サンプルは半無限ではないので(2-27)式のように3つの補正定数を掛け合わせる必要がある<sup>46)</sup>。

$$R_S = \frac{p}{t} = \left(\frac{V}{I}\right) F_1 F_2 F_3 \quad (2-27)$$

ここで  $P$  をサンプルの抵抗率、 $t$  を膜厚、 $F_1$  はシート抵抗補正係数、 $F_2$  は膜厚に対する補正係数、 $F_3$  は温度と抵抗率に対する補正係数、 $\frac{V}{I}$  は四端子測定で測定する値である。

$F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  に対する補正係数の表を表 2-5、表 2-6、表 2-7 にそれぞれ示す。



表 2-5 補正係数 $F_1$ <sup>46)</sup>

D / s	Circle	Square	Rectangle L/W=2	Rectangle L/W=3	Rectangle L/W=4
1				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.5			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2			1.9475	1.9475	1.9475
2.5			2.3532	2.3541	2.3541
3	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4	2.9289	3.1127	3.2246	3.2248	3.2248
5	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
32	4.4791	4.4878	4.4899	4.4899	4.4899
40	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
Infinity	4.5324	4.5324	4.5325	4.5325	4.5324

表 2-5 補正係数 $F_2$ <sup>46)</sup>

t/s	補正係数 $F_2$
< 0.4	1.000
0.400	0.9995
0.500	0.9974
0.555	0.9948
0.625	0.9896
0.714	0.9798
0.833	0.9600
1.000	0.9214
1.111	0.8907
1.250	0.8490
1.429	0.7938
1.667	0.7225
2.000	0.6336

表 2-6 補正係数 $F_3$ <sup>46)</sup>

Ohm.cm Temp (°C)	0~20 ohm.cm	21~50 ohm.cm	51~120 ohm.cm	121~ Infinity ohm.cm
10	0.9010	0.9020	0.9012	0.9006
12	0.9140	0.9138	0.9138	0.9140
14	0.9290	0.9275	0.9275	0.9278
16	0.9440	0.9422	0.9425	0.9428
18	0.9596	0.9582	0.9580	0.9582
20	0.9758	0.9748	0.9750	0.9750
22	0.9920	0.9915	0.9920	0.9922
23	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
24	1.0080	1.0078	1.0080	1.0082
26	1.0248	1.0248	1.0251	1.0252
28	1.0410	1.0440	1.0428	1.0414
30	1.0606	1.0600	1.0610	1.0612

それぞれ表の D は試料が円なら直径，正方形なら 1 辺の長さ，長方形の場合は縦横で長い方を使う。また L/W は長方形の縦横比を表したものである。S は四端子のピン間距離である。本研究では正方形(10 mm×10 mm)の試料を用いた為，D は 10 mm, s は 1 mm, t は 100 nm, 室温で計測を行ったため， $F_1$  は 4.2209,  $F_2$  は 1,  $F_3$  は 1 で補正を行うべきだったが，本研究では，シート抵抗を算出する際に四端子測定器で半無限状にサンプルがあるという設定で算出したため， $F_1$  は 4.5324 としてシート抵抗を算出した。

### 第3章 結果および考察

#### 3-1 抵抗率と不純物依存性

抵抗率と不純物濃度依存性を調べるために CaF<sub>2</sub>ペレットの配置場所や成膜条件を変えない状態で成膜をテンパックスガラス上に12回連続で行った。それらの膜厚、シート抵抗、抵抗率、透過率のデータをそれぞれ、表3-1に示した。

表3-1 コスパッタ回数と電気抵抗率

コスパッタ回数	膜厚 (nm)	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	透過率 [550nm](%)	平均透過率 [380-750nm](%)
1	99.96	121.40	$1.21 \times 10^{-3}$	87.0	80.3
2	95.85	69.81	$6.69 \times 10^{-4}$	85.6	78.7
3	96.61	57.48	$5.55 \times 10^{-4}$	84.5	77.9
4	94.94	52.71	$5.00 \times 10^{-4}$	84.4	77.9
5	96.37	47.77	$4.60 \times 10^{-4}$	86.2	79.5
6	94.94	46.25	$4.39 \times 10^{-4}$	85.9	79.3
7	101.58	46.35	$4.71 \times 10^{-4}$	84.5	78.0
8	93.27	45.29	$4.22 \times 10^{-4}$	84.2	77.7
9	91.17	43.53	$3.97 \times 10^{-4}$	83.2	76.8
10	99.18	42.98	$4.26 \times 10^{-4}$	83.3	76.5
11	94.65	44.34	$4.20 \times 10^{-4}$	81.4	75.6
12	90.99	42.70	$3.89 \times 10^{-4}$	88.4	81.6

コスパッタ回数と抵抗率依存性を図 3-1 に示す。

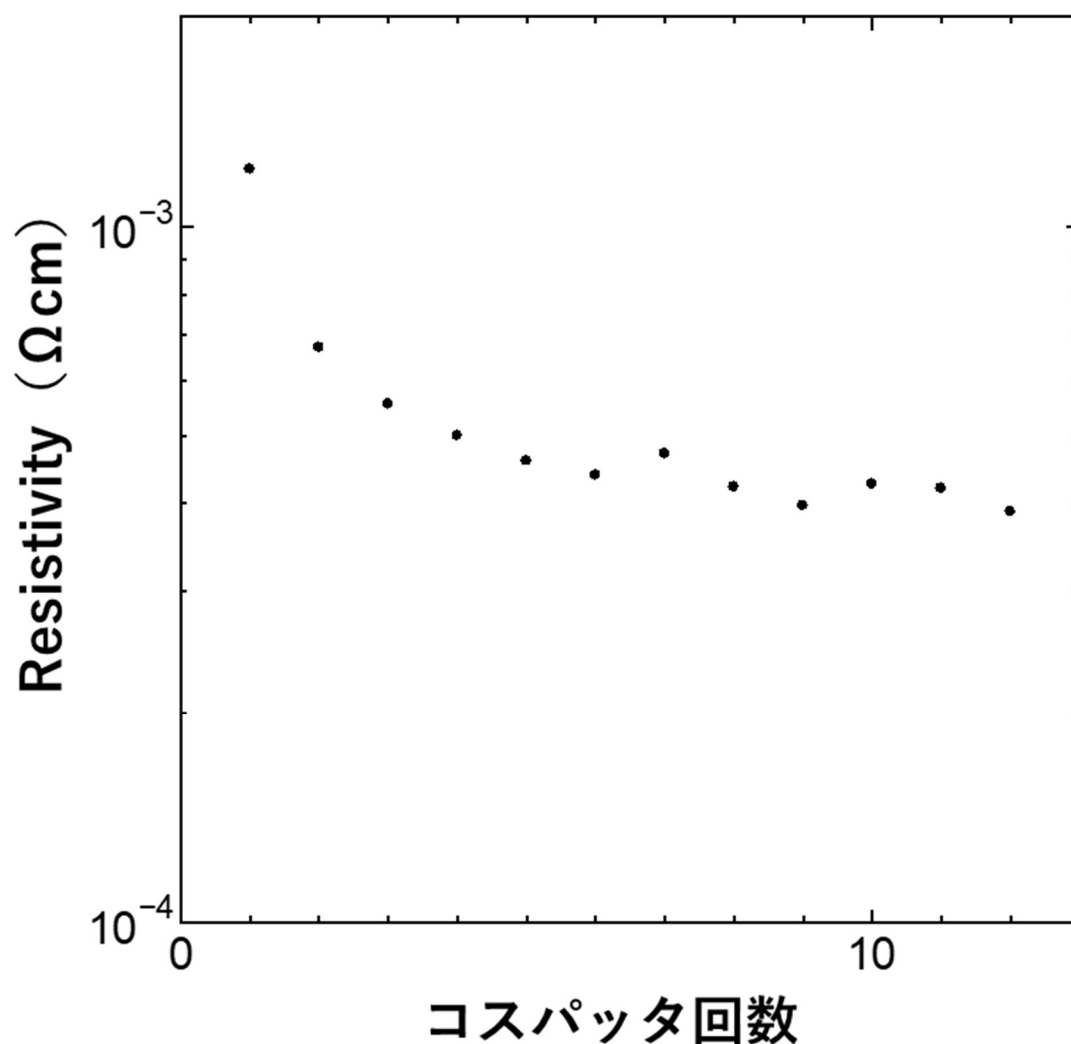


図 3-1 コスパッタ回数と抵抗率依存性

まず、コスパッタ回数 1 回目の時、抵抗率、シート抵抗ともに最大値を記録した。これは成膜前の  $\text{CaF}_2$  ペレットが透明であり、 $\text{CaF}_2$  が他の成膜より多くの  $\text{CaF}_2$  がドーブされた影響を受けたのだと考えられる。コスパッタ回数が増えるに連れて抵抗率が低下したのは成膜前の  $\text{CaF}_2$  ペレットがコスパッタ回数を増やすにつれ、In とみられる黒い膜が着いた影響により、 $\text{CaF}_2$  のドーブ量が減少したのだと考えられる。それにより抵抗率は減少を記録した。

次に、コスパッタ回数と平均透過率（380nm-750nm）の依存性を図 3-2 に示す。

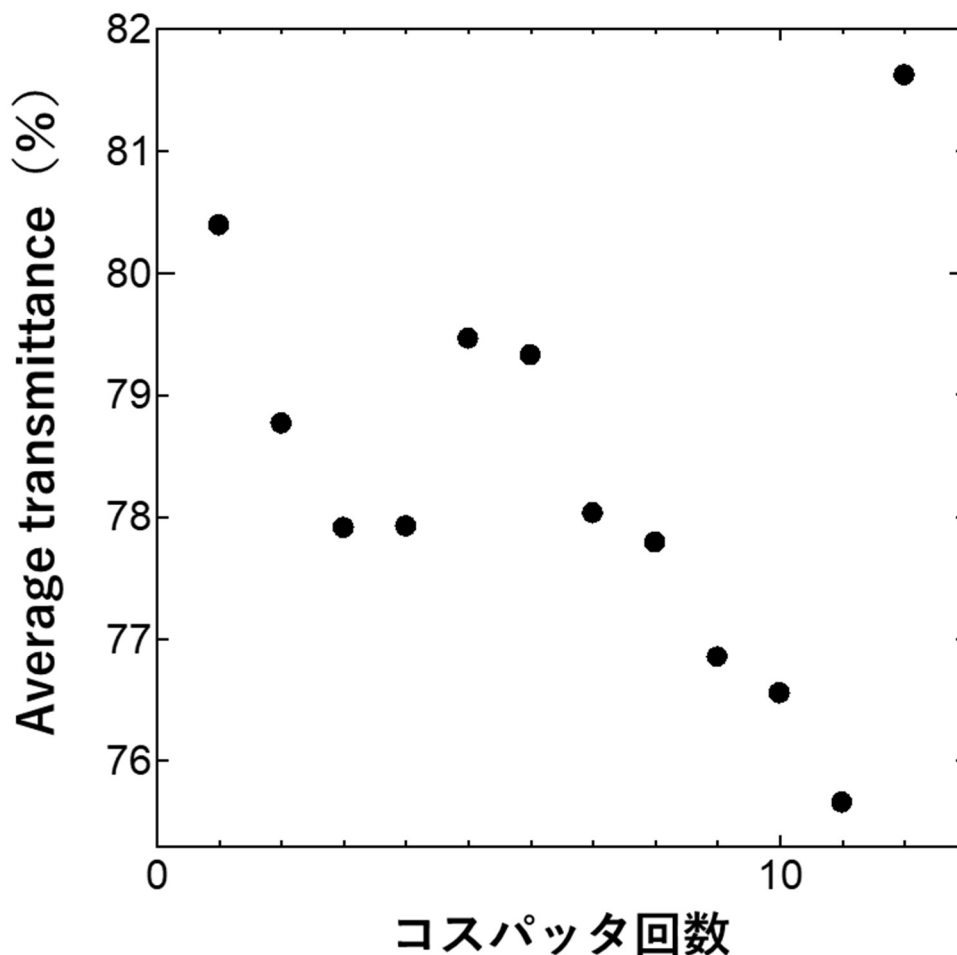


図 3-2 コスパッタ回数と平均透過率（380nm-750nm）の依存性

図 3-2 より、コスパッタ回数 12 回を記録したサンプルを除き、コスパッタ回数が増えるにつれ、平均透過率は低下した。これは図 3-1 と同様にコスパッタ回数が増えるに連れ、成膜前の  $\text{CaF}_2$  ペレットがコスパッタ回数を増加につれ、In とみられる黒い膜が着いた影響により、バンドギャップが高い  $\text{CaF}_2$  のドーピング量が軽減され平均透過率が低下したのだと考えられる<sup>32)</sup>。

## 3.2 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜の評価

### 3.2.1 EDX

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜の Ca と F の原子数%比を調査するために EDX 分析を行った.

その結果と抵抗率をそれぞれ, 表示したものを表 3-1 に示す.

表 3-1 よりターゲットが In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるのに関わらず, Ca と F が検出された. これは Ca と F のバックグラウンドの値と考え, ターゲットが In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> であるときに検出された値と引くことで算出した.

表 3-2 抵抗率とそれぞれの at. %

ターゲット	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	B K (at.%)	C K (at.%)	O K (at.%)	F K (at.%)	Na K (at.%)	Al K (at.%)	Si K (at.%)	Ca K (at.%)	In L (at.%)	F K (at.%) [補正有]	Ca K (at.%) [補正有]	Ca + F (at.%) [補正有]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.69 \times 10^{-3}$	3.67		60.94	1	0.05		5.18	0.84	28.32	0	0	0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	測定不可	2.64	2.13	41.32	32.43		0.02	7.16	4.93	9.37	31.43	4.09	35.52
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$4.60 \times 10^{-4}$	2.88		60.95	1.9		0	5.44	1.41	27.42	0.9	0.57	1.47
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.19 \times 10^{-4}$			62.75	1.05	0.09	0.03	6.16	0.63	29.29	0.05	0	0.05
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.44 \times 10^{-4}$			63.25	1.1	0.45		6.55	1.27	27.38	0.1	0.43	0.53
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$2.31 \times 10^{-3}$	4.95	3.05	51.37	9.66			6.72	2.51	21.73	8.66	1.67	10.33
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$7.38 \times 10^{-4}$	3.87	2.36	56.87	4.37	0.01	0.02	8.76	1.31	22.42	3.37	0.47	3.84
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$6.60 \times 10^{-4}$			61.23	3.26		0.29	8.31	1.37	25.55	2.26	0.53	2.79
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$2.63 \times 10^{-1}$	1.91	1.45	49.54	19.68	0.09		10.2	4.43	12.7	18.68	3.59	22.27

### 3.2.1.1 抵抗率と原子数%依存性

抵抗率と原子数%依存性を Ca + F at.% でプロットしたものを図 3-3 に示す。

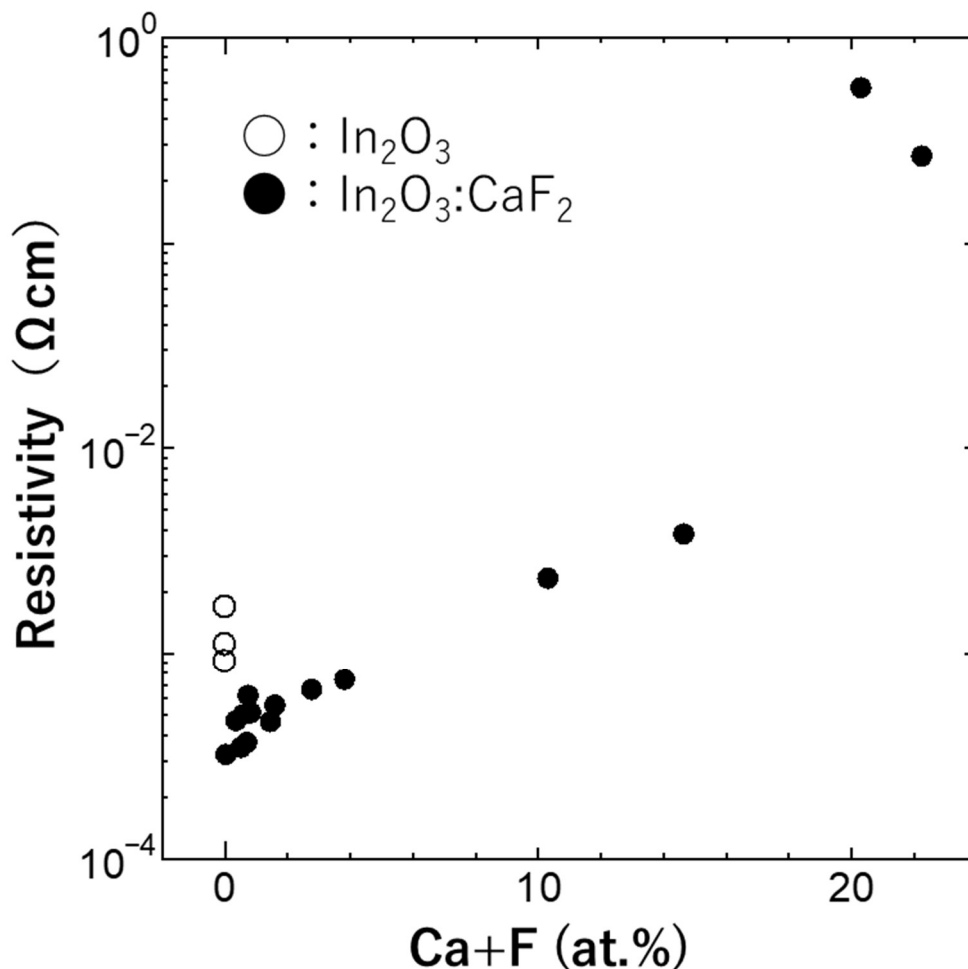


図 3-3 抵抗率と Ca + F at.% 依存性

図 3-3 より, Ca + F = 0.05 at.% の時, 抵抗率が最小値  $3.19 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  を記録した。

Ca + F at.% が 0 から 10.0 at.% では In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より抵抗率が低下し, Ca + F at.% > 10.0 at.% になると増加する結果になった。これらの現象の原因をこれから述べる結果を踏まえて議論する。また, Ca + F at.% < 10.0 at.% の時を low, Ca + F at.% > 10.0 at.% の時を high と以降記載する。

また, 図 3-4, 3-5 に抵抗率と原子数%比を Ca at.%, F at.% とそれぞれ示す。

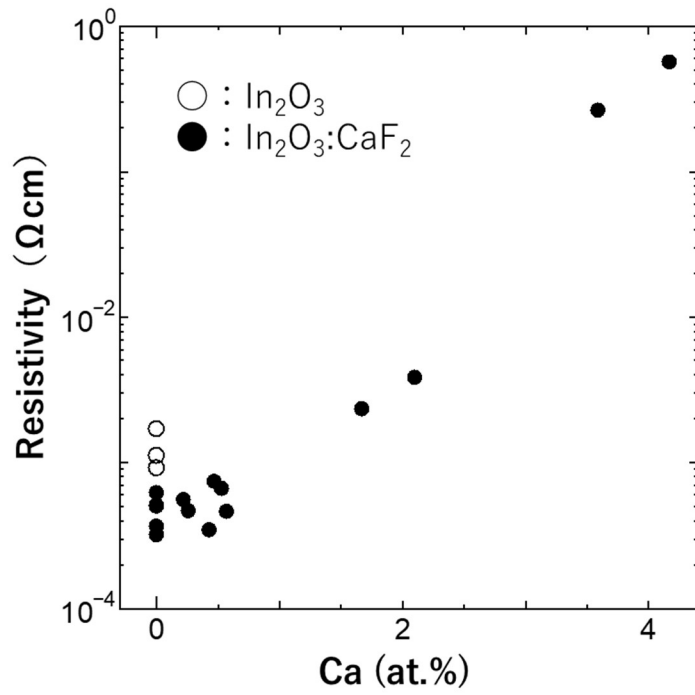


図 3-4 抵抗率と Ca at.% 依存性

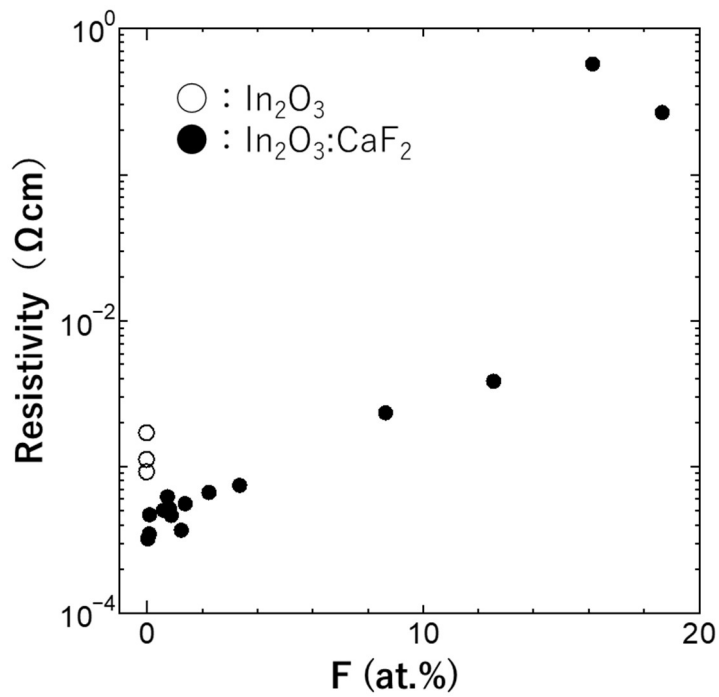


図 3-5 抵抗率と F at.% 依存性



図 3-4, 3-5 より, Ca より F の方がよりドーピングされていることが確認できた. これは母体の  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ドーピング材の  $\text{CaF}_2$  のそれぞれの構成するイオン半径より考察できる. まず,  $\text{In}_2\text{O}_3$  に F をドーピングの際に行われる O と置換するアニオンドーピングでは F と O のイオン半径で比較する. F のイオン半径, O のイオン半径はそれぞれ  $1.36 \text{ \AA}$ ,  $1.40 \text{ \AA}$  となっており O より F の方がイオン半径は小さい. このため容易にアニオンドーピングができる<sup>29)</sup>. ただ, F が軽元素であり, 高密度プラズマ中の気相輸送中に散乱しやすいことが原因で膜にドーピングされる量が減ると知られている<sup>14)</sup>. だが  $F=0.05 \text{ at.}\%$  で最低抵抗率を記録し, EDX の F の検出限界  $0.129 \text{ at.}\%$  を下回るため, F はドーピングされていないことが考えられる. この原因を以下の考察で述べる.

### 3.2.2 SEM

加速電圧 2.0 kV で  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜を SEM 倍率 50 倍, 200 倍でそれぞれ観察した. それを図 3-6, 図 3-7 に示す.

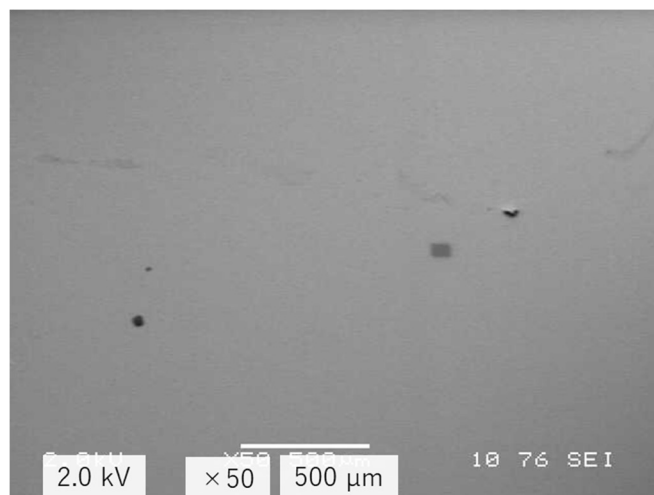


図 3-6 SEM 倍率 50 倍の SEM 像

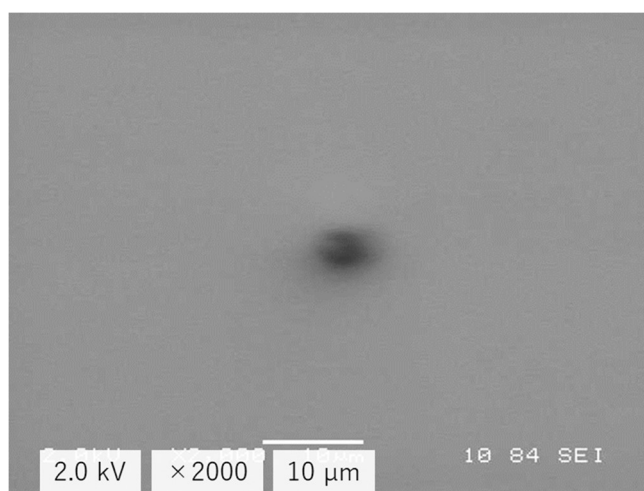


図 3-6 SEM 倍率 2000 倍の SEM 像

図 3-5, 図 3-6 に存在する黒い物質等はコンタミネーションだと考えられる. その結果, 我々が成膜した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  は亀裂や膜の不均一さを確認することが出来なかった. よって膜は均一であることが確認された.

さらに, 膜の均一性を評価するために AFM による測定を行った.

### 3.2.3 UV-Vis-NIR 分光法

#### 3.2.3.1 透過率と原子数%依存性

透過率と原子数% (F, Ca, Ca+F) と抵抗率を表 3-2 に示す。

また,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F at.% : 0.37, 14.67, 35.52 at.%) の典型的な透過スペクトルを図 3-7 に示す。

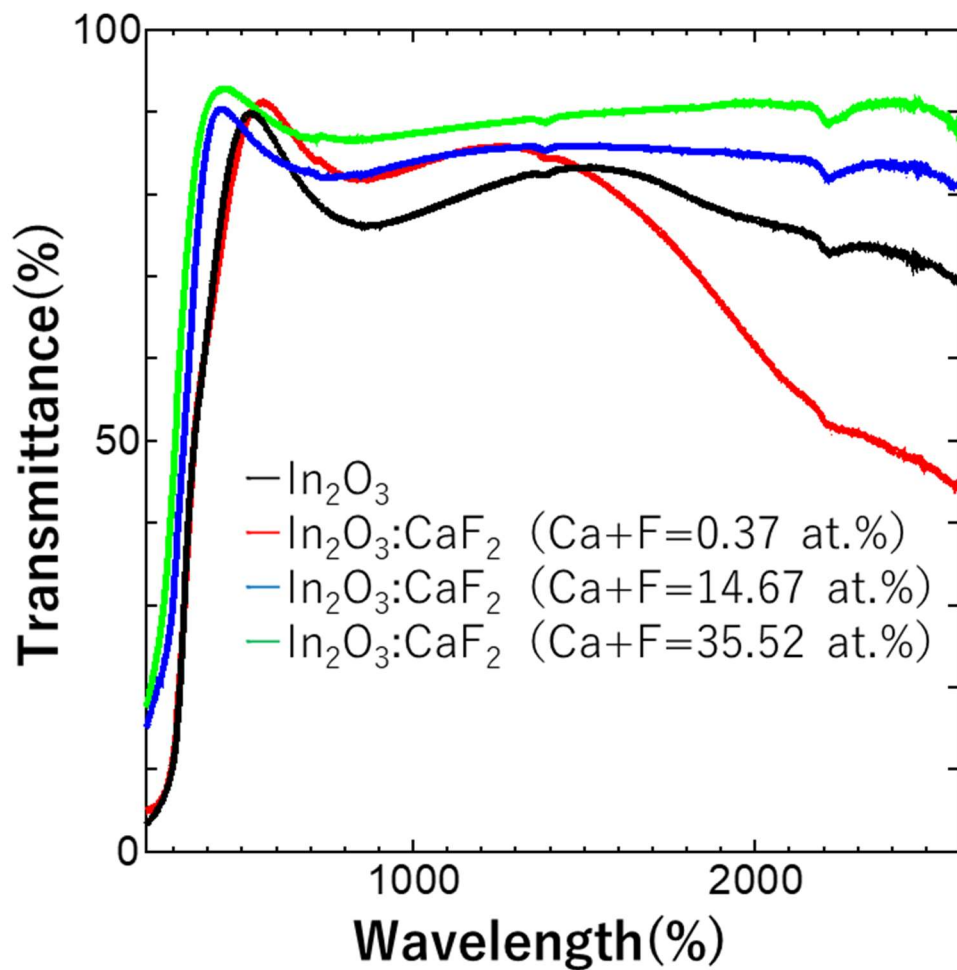


図 3-7  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  の典型的な透過スペクトル

表 3-2 抵抗率，透過率と原子数%

ターゲット	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	透過率 [550nm](%)	透過率 [380-750nm](%)	透過率 [700-2500nm](%)	透過率 [2500nm](%)	F (at.%)	Ca (at.%)	Ca+F (at.%)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.11 \times 10^{-3}$	88.67	81.65	79.88	76.34	0	0	0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$9.13 \times 10^{-4}$	89.31	81.52	78.26	71.52	0	0	0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.69 \times 10^{-3}$	88.73	82.05	78.97	77.47	0	0	0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	測定不可	90.02	89.50	89.36	90.58	31.43	4.09	35.52
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$4.60 \times 10^{-4}$	90.23	82.60	71.28	45.14	0.9	0.57	1.47
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.19 \times 10^{-4}$	91.04	83.07	72.37	46.97	0.05	0	0.05
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.44 \times 10^{-4}$	90.94	82.93	73.85	50.86	0.1	0.43	0.53
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$2.31 \times 10^{-3}$	91.61	84.90	74.79	58.50	8.66	1.67	10.33
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$7.38 \times 10^{-4}$	88.12	84.09	79.21	64.84	3.37	0.47	3.84
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$6.60 \times 10^{-4}$	90.38	83.58	77.02	60.25	2.26	0.53	2.79
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$2.63 \times 10^{-1}$	85.83	85.99	87.23	89.85	18.68	3.59	22.27
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$5.65 \times 10^{-1}$	82.41	82.72	84.93	87.09	16.16	4.17	20.33
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.64 \times 10^{-4}$	88.36	81.95	73.00	51.22	1.26	0	1.26
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$5.08 \times 10^{-4}$	89.22	81.19	73.08	53.71	0.84	0	0.84
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$6.18 \times 10^{-4}$	86.10	80.35	75.36	61.74	0.76	0	0.76
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$4.99 \times 10^{-4}$	87.92	81.27	73.00	53.00	0.61	0	0.61
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$4.65 \times 10^{-4}$	86.73	81.38	74.71	56.87	0.11	0.26	0.37
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$5.53 \times 10^{-4}$	87.92	81.30	76.72	62.02	1.4	0.22	1.62
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub>	$3.80 \times 10^{-3}$	90.10	84.65	73.82	59.05	12.57	2.1	14.67

図 3-7, 表 3-2 より,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F at.% : 0.37 at.%),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F at.% : 14.67 at.%),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F at.% : 35.52 at.%)それぞれの近赤外領域 (2500nm) の透過率は, 76.34 %, 56.87 %, 59.05 %, 90.58 %となった. これは  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high)の時に高い絶縁体  $\text{CaF}_2$  ( $E_g \sim 12.1 \text{ eV}$ ) の影響をより受け, Ca+F at.% が高まるにつれ,  $\text{CaF}_2$ の膜中に生成される量が増え近赤外線領域での透過率が上昇したと考えられる. また,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)の時に近赤外線領域での透過率が低下すると共に抵抗率も低下した. これは自由電子吸収の影響を受けたのだと考えられる<sup>8)</sup>. また, 現在透明導電膜として商業用として使われている ITO でもドーパ材料の Sn が少量だと抵抗率, 近赤外線領域での透過率は低下し, 我々が作製した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)と同様の結果が確認された<sup>8)</sup>.

### 3.2.3.2 光学バンドギャップと原子数%依存性

3.2.3.1 で測定した透過率スペクトルにより, 吸収係数  $\alpha$  を(2-7)式と光子エネルギー(2-4)式で算出し, 縦軸を  $(\alpha h\nu)^2$ , 横軸を光子エネルギー  $h\nu$  としたものを図 3-8 に示す<sup>5)6)47)</sup>. また図 3-8 により算出した光学バンドギャップと原子数%を表 3-3 に示す.

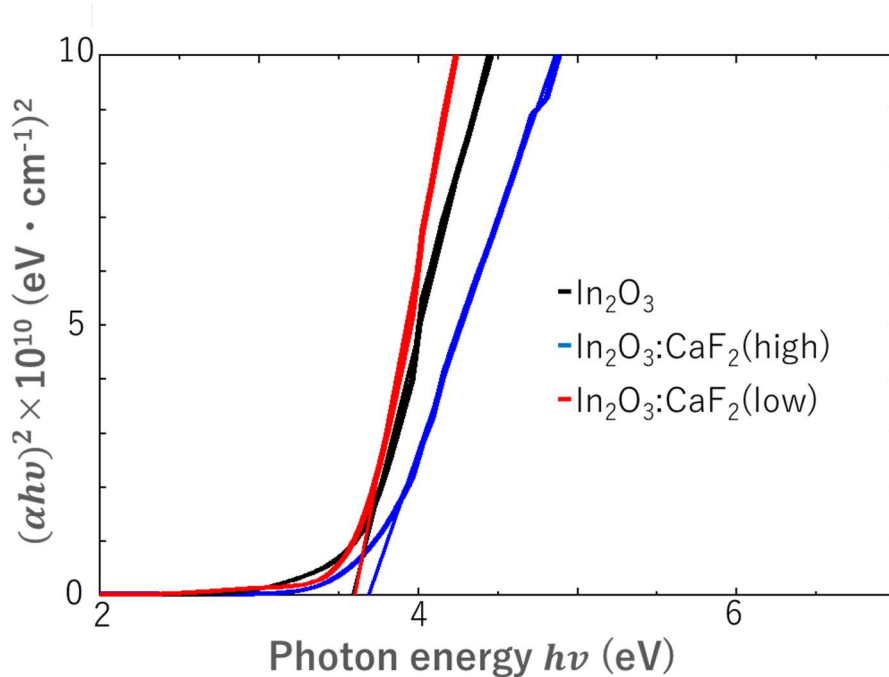


図 3-8  $\text{In}_2\text{O}_3$  および  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜の光子エネルギーに対する吸収係数

表 3-3 透過率と光学バンドギャップ, 原子数%

ターゲット	平均透過率 [380-750nm](%)	光学バンド ギャップ (eV)	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	F (at.%)	Ca (at.%)	Ca+F (at.%)
$\text{In}_2\text{O}_3$	81.65	3.59	$1.11 \times 10^{-3}$	0	0	0
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	81.38	3.60	$4.65 \times 10^{-4}$	0.11	0.26	0.37
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	84.65	3.69	$3.80 \times 10^{-3}$	12.57	2.1	14.67

表 3-8 より, Ca+F at.%が増加するにつれ光学バンドギャップが上昇する. 結果となった. これは, バンドギャップが高い  $\text{CaF}_2$  (12.1 eV) をドーブすることによりドーブ量が増加するにつれ, 光学バンドギャップが上昇する結果になった<sup>32)</sup>.

$\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) の抵抗率はそれぞれ  $1.11 \times 10^{-3}$ ,  $4.65 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  となっており, 光学バンドギャップはそれぞれ 3.59, 3.60 eV となった. さらに, 図 3-7 より近赤外領域の透過性が  $\text{In}_2\text{O}_3 > \text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) となっており, キャリア密度増加により自由電子吸収が  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) で発生していることが考えられる. これらの現象を踏まえて  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) では BM 効果 (Burstein–Moss effect) が生じたと考えられる<sup>47)</sup>. BM 効果とは光吸収スペクトルにおいて, キャリア濃度を変えると吸収端が移動すること. キャリア密度が大きくなると, 吸収端は短波長 (高エネルギー側) に移動することである<sup>47)</sup>. 一方で  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high) の抵抗率は測定不可であり, 光学バンドギャップは 3.69 eV となり, 膜が絶縁体になったと考えられる. これは母体が  $\text{In}_2\text{O}_3$  ではなく  $\text{CaF}_2$  になりバンドギャップが高い  $\text{CaF}_2$  をドーブすることバンドギャップが広がり光学バンドギャップが高まったと考えられる<sup>32)</sup>. これらの考察を図 2-9 に示す.

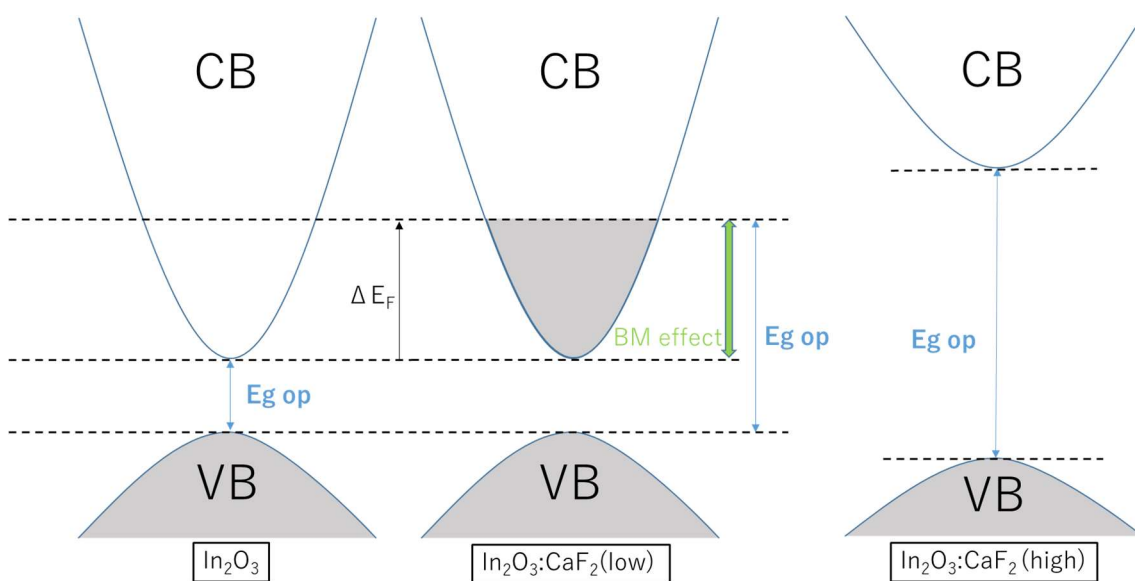


図 2-9 光学バンドギャップ

### 3.2.3 XRD

#### 3.2.3.1 結晶性と原子数%依存性

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜 (Ca+F = 0.37, 14.67, 35.52 at.%) のそれぞれの XRD スペクトルを図 3-7 に示す.

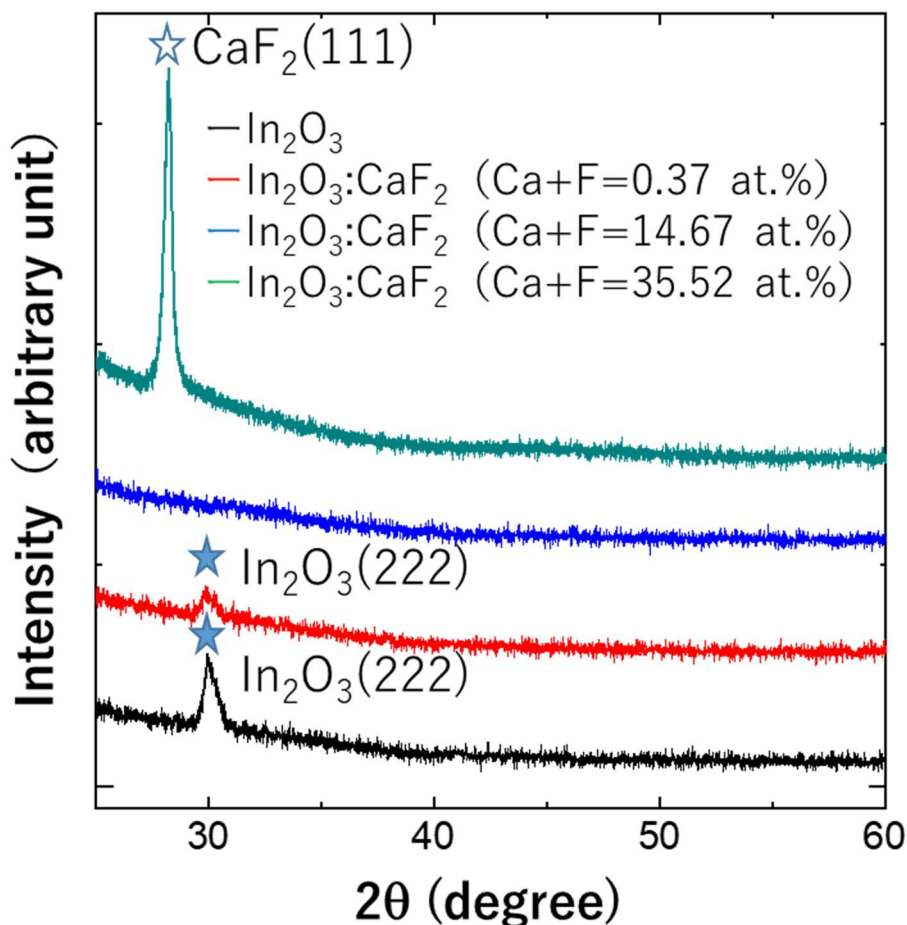


図 3-9 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜の XRD スペクトル

図 3-9 より, Ca+F 濃度が高まるにつれ, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(222)のピーク強度が低下することが確認できた. このことから少量の CaF<sub>2</sub> 添加は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造を崩し, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に固溶すると考えられる. また, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (Ca+F = 35.52 at.%) では CaF<sub>2</sub> (111)に由来するピークが観測された.



### 3.2.5 XPS

#### 3.2.5.1 O1s

O1s のスペクトルを図 3-8, 3-9, 3-10, 3-11 に示す。

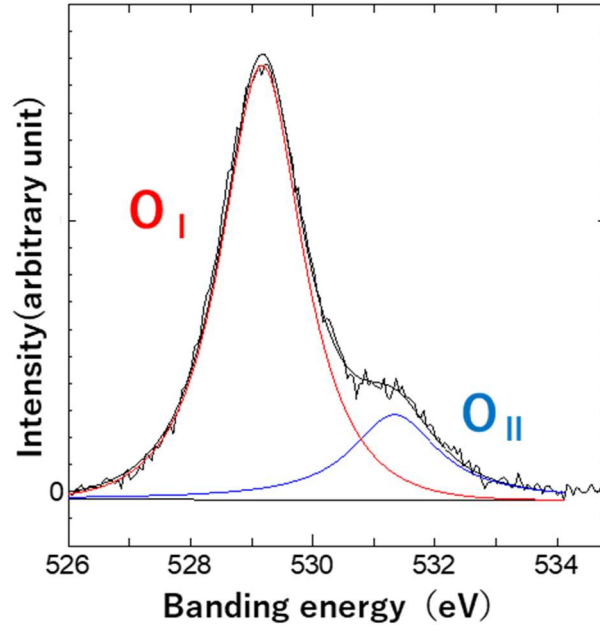


図 3-10 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の O1s スペクトル

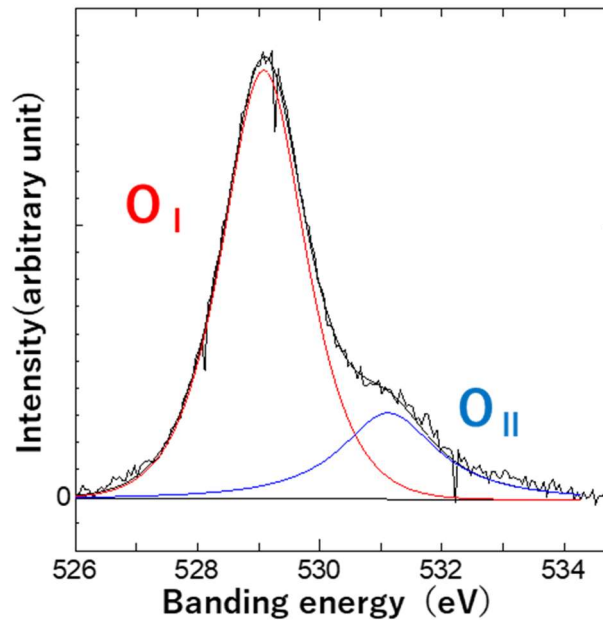


図 3-11 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (Ca+F=0.37 at.%) の O1s スペクトル

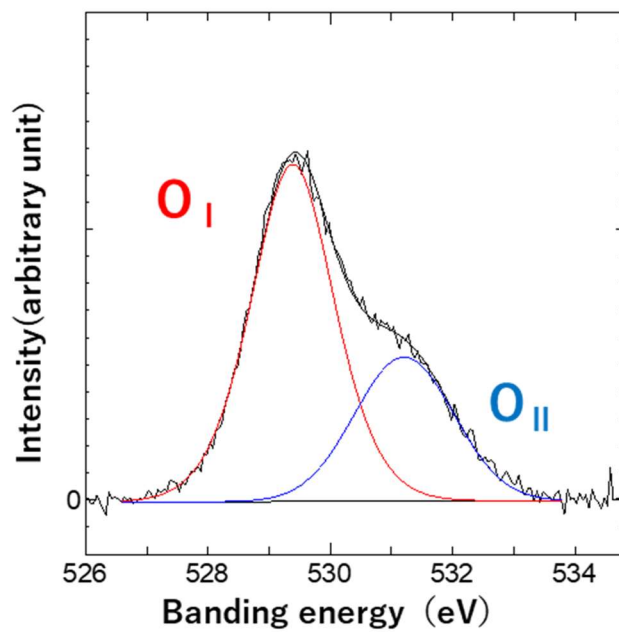


図 3-12 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (Ca+F= 14.67 at.%) の O1s スペクトル

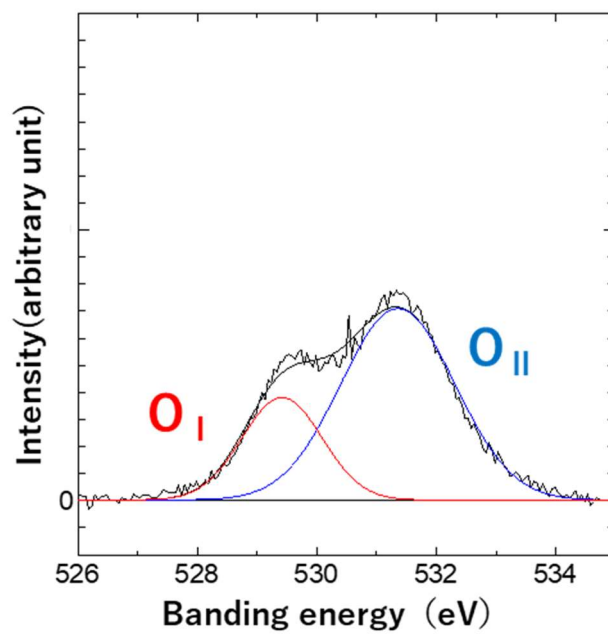


図 3-13 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (Ca+F= 35.52 at.%) の O1s スペクトル

図 3-8, 3-9, 3-10, 3-11 の  $O_I$  と  $O_{II}$  はそれぞれ In と結合した酸素, 酸素空孔を示している.  $Ca+F=0, 0.37, 14.67, 35.52$  at.% の全体スペクトルに対する酸素空孔の比はそれぞれ 14.85, 19.22, 32.60, 72.97% となり,  $Ca+F$  の値が増加するにつれて酸素空孔の比が増加する結果になった. これは(3-1)式の現象が発生していると考えられる<sup>23)</sup>.



(3-1) 式はまず, 成膜中に酸素 (O) サイトにフッ素 (F) が入る. F と O のそれぞれのイオン半径は  $1.36 \text{ \AA}$ ,  $1.40 \text{ \AA}$  となっており,  $F < O$  のイオン半径の大きさになっているため O サイト F が抜けやすい<sup>14)</sup>. その結果, 酸素空孔が増加し, キャリアを生成し,  $In_2O_3:CaF_2$  (low) では低抵抗化に繋がったと考えられる. ただ,  $In_2O_3:CaF_2$  (high) では高抵抗化になった. これは図 3-8, 図 3-9 より, 絶縁性の高い  $CaF_2$  の影響を受けて高抵抗化したのだと考えられる.

### 3.2.5.2 In<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>

図 3-14 に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (high) のそれぞれの In<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> スペクトルを示す。

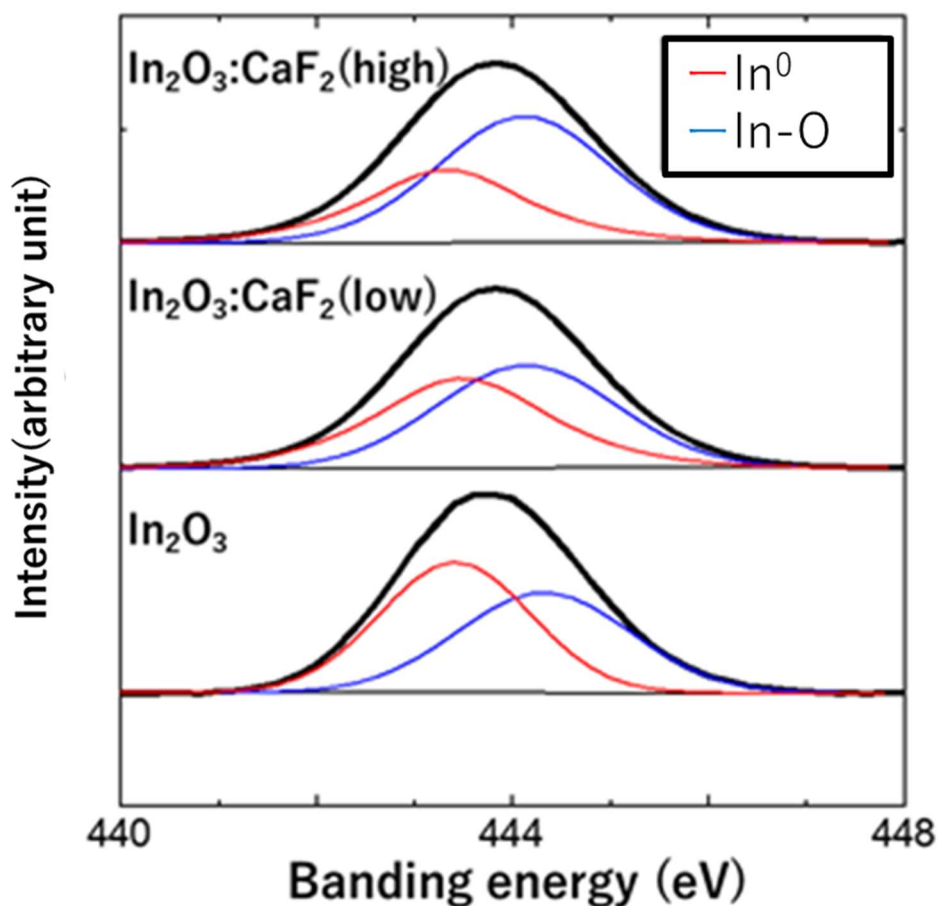


図 3-14 In<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> の XPS スペクトル

図 3-14 は、In-O は In と O の結合、In<sup>0</sup> は金属 In を示している<sup>47)</sup>。In<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> における In-O の割合は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low), および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (high) でそれぞれ 47.0, 52.5, および 63.7 % となり、Ca+F の濃度が高まるにつれ In-O の結合が多くなることが確認された。

### 3.2.5.3 Ca2p

図 3-15 に  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=0.86 \text{ at.}\%$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=13.8 \text{ at.}\%$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=35.52 \text{ at.}\%$ ) のそれぞれの  $\text{Ca}2\text{p}$  スペクトルを示す.

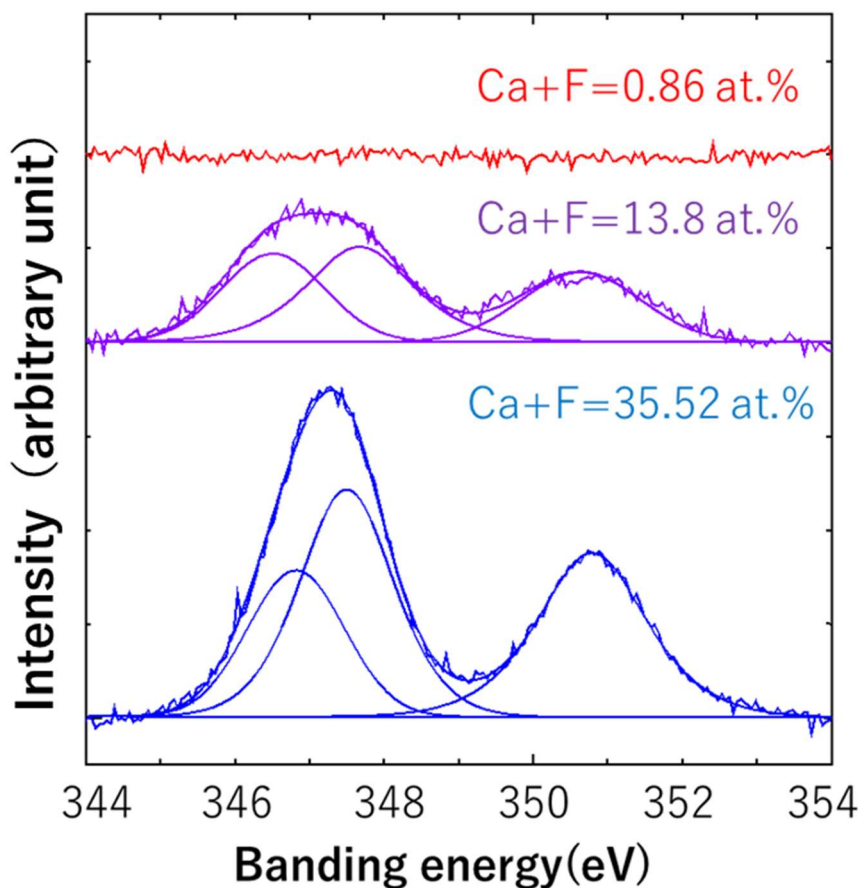


図 3-15  $\text{Ca}2\text{p}$  の XPS スペクトル

図 3-15 より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=0.86 \text{ at.}\%$ ) のときは  $\text{Ca}2\text{p}$  のスペクトルが確認できなかった。これは我々が本研究で使用した XPS だと、少量過ぎるドーパ量である為検出できなかったと考えられる。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=13.8 \text{ at.}\%$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=35.52 \text{ at.}\%$ ) はスペクトルを確認することができた。XPS スペクトル  $\text{Ca}2\text{p}_{3/2}$  のピーク分離により、 $\text{CaO}$  由来の結合 ( $346.5\sim 347.3 \text{ eV}$ ) と  $\text{CaF}_2$  由来の結合 ( $346.5\sim 348.2 \text{ eV}$ ) が確認された。<sup>48)49)</sup>  $\text{CaF}_2$  のピーク面積比は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=13.8 \text{ at.}\%$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  ( $\text{Ca}+\text{F}=35.52 \text{ at.}\%$ ) でそれぞれ、53.1, 60.1%となった。これは  $\text{Ca}+\text{F}$  濃度が高まるにつれ、絶縁性  $\text{CaF}_2$  結合が支配的になり、抵抗率が増加したことと一致する。

### 3.2.5.4 F1s

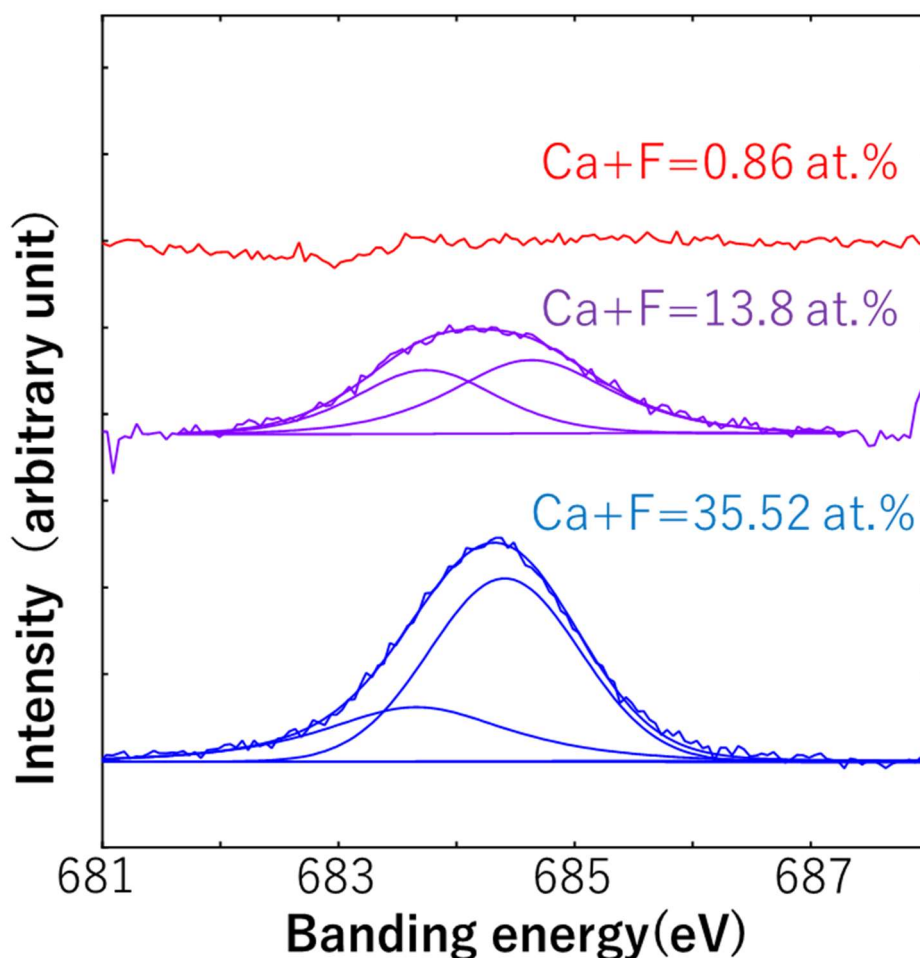


図 3-16 F1s の XPS スペクトル

図 3-16 より Ca2p と同様に  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F=0.86 at.%) のときは F1s のスペクトルが確認できなかった。一方、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F=13.8 at.%)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (Ca+F=35.52 at.%) はスペクトルを確認することができた。XPS スペクトル F1s のピーク分離により、 $\text{CaF}_2$  由来の結合 (684.3~684.6eV) を確認することができ、全体の面積比による  $\text{CaF}_2$  の割合は Ca+F=35.32 at.%の方が大きくなった<sup>29)51)</sup>。これは Ca+F の濃度が高まるにつれ、 $\text{CaF}_2$  がより生成されたことが確認でき、抵抗率、透過率の結果より矛盾はしない。ただ、もう一方のピーク (683.6 eV) は  $\text{InF}_3$  の F1s ピーク (685.0 $\pm$ 0.1 eV) と一致しない為、未説明である<sup>29)51)</sup>。

### 3.2.6 AFM

表面粗さを測定するために AFM を使用した。

図 3-16, 3-17, 3-18 にそれぞれ RMS 値- Ca+F at.%特性, RMS 値- Ca at.%特性, RMS 値- F at.%特性を示し, 表 3-4 に AFM の結果とそれぞれの at.%を示す。また, 図 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24 にそれぞれ Ca+F : 0, 1.47, 3.84, 20.33, 22.27, 35.52 at.%の AFM 像を示す。

表 3-4 AFM の結果とドーパントの at.%

ターゲット	RMS値 (nm)	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	平均透過率 [380-750nm](%)	F (at.%)	Ca (at.%)	Ca+F (at.%)
$\text{In}_2\text{O}_3$	0.57	$1.69 \times 10^{-3}$	82.05	0	0	0
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	1.22	測定不可	89.50	31.43	4.09	35.52
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	0.47	$4.60 \times 10^{-4}$	82.60	0.9	0.57	1.47
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	0.50	$7.38 \times 10^{-4}$	84.09	3.37	0.47	3.84
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	0.84	$2.63 \times 10^{-1}$	85.99	18.68	3.59	22.27
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	0.95	$5.65 \times 10^{-1}$	82.72	16.16	4.17	20.33

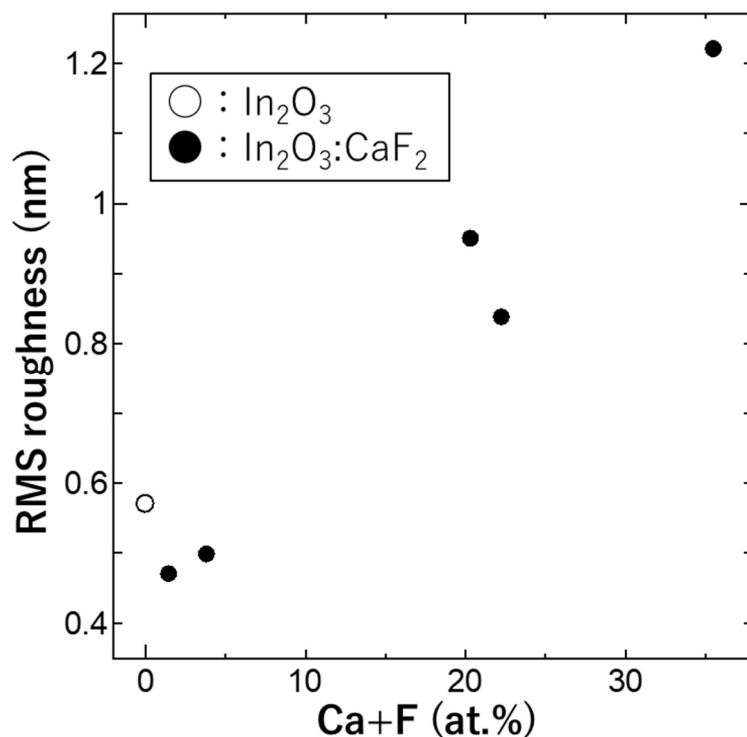


図 3-16 RMS 値- Ca+F at.%特性

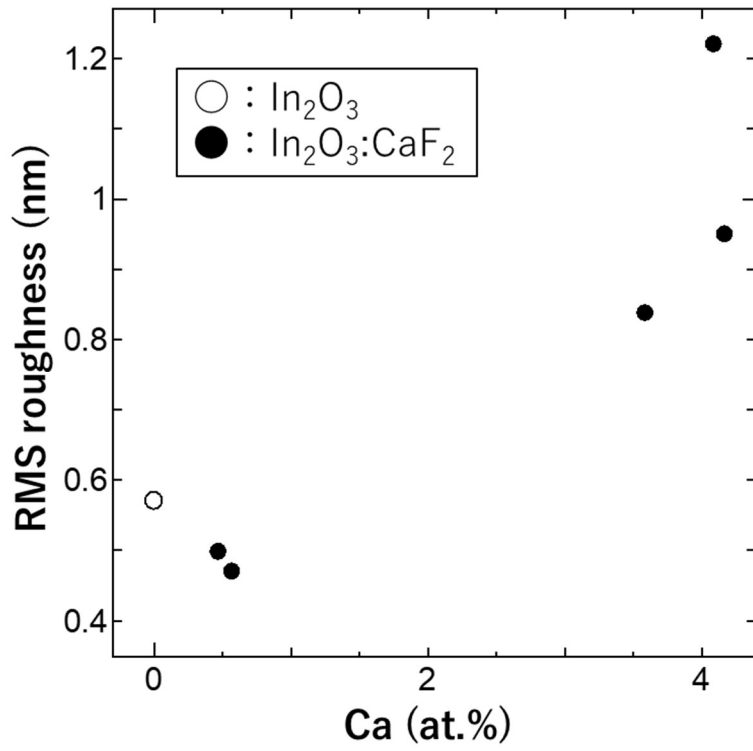


图 3-17 RMS 值- Ca at.%特性

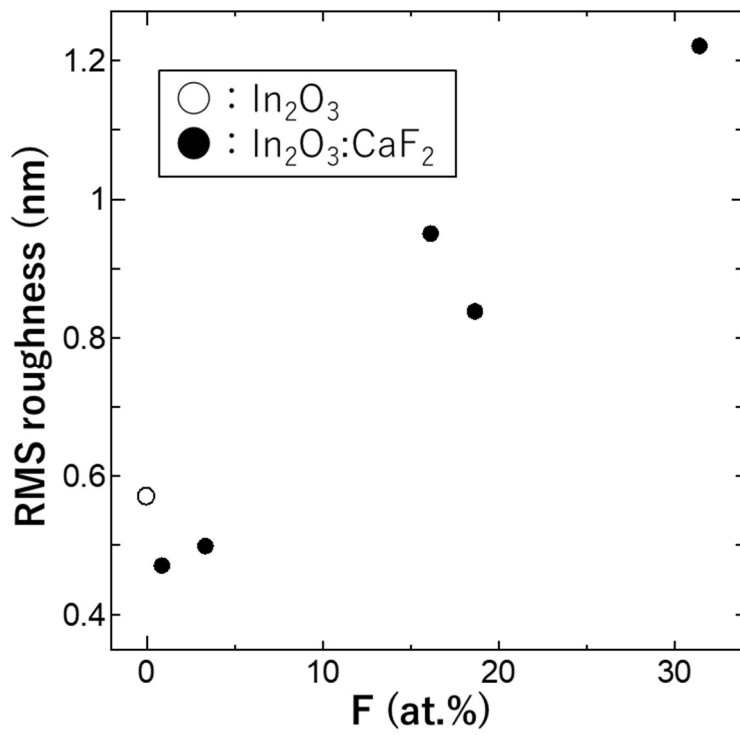
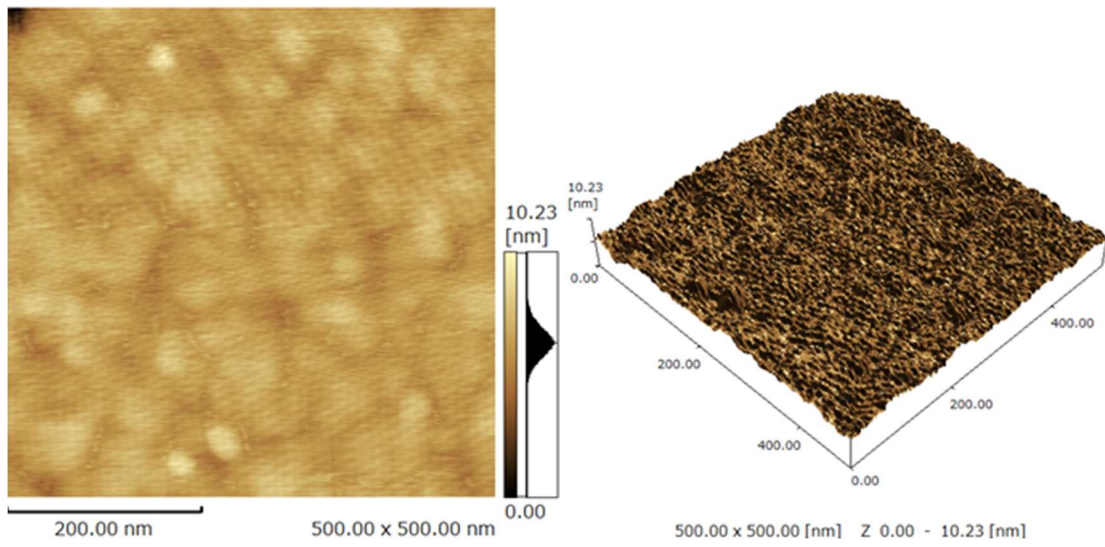


图 3-18 RMS 值- F at.%特性

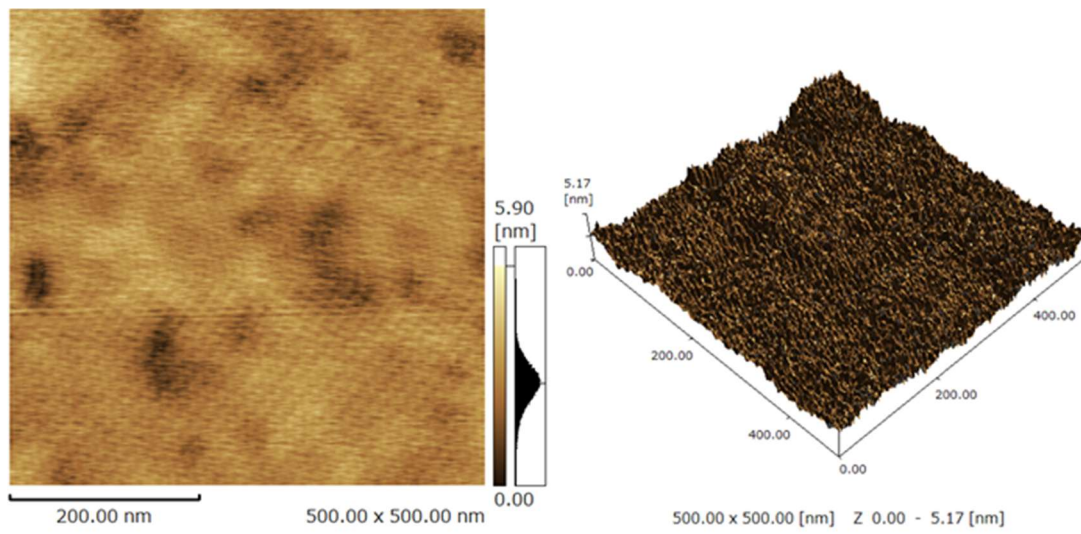




(a)線粗さ

(b)面粗さ

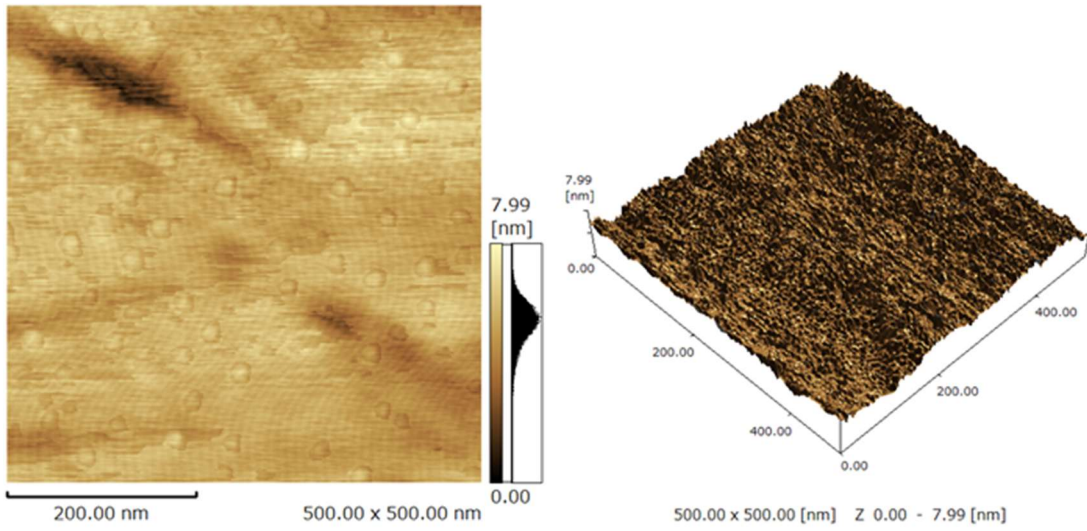
図 3-19 Ca+F : 0 at.%の AFM 像



(a)線粗さ

(b)面粗さ

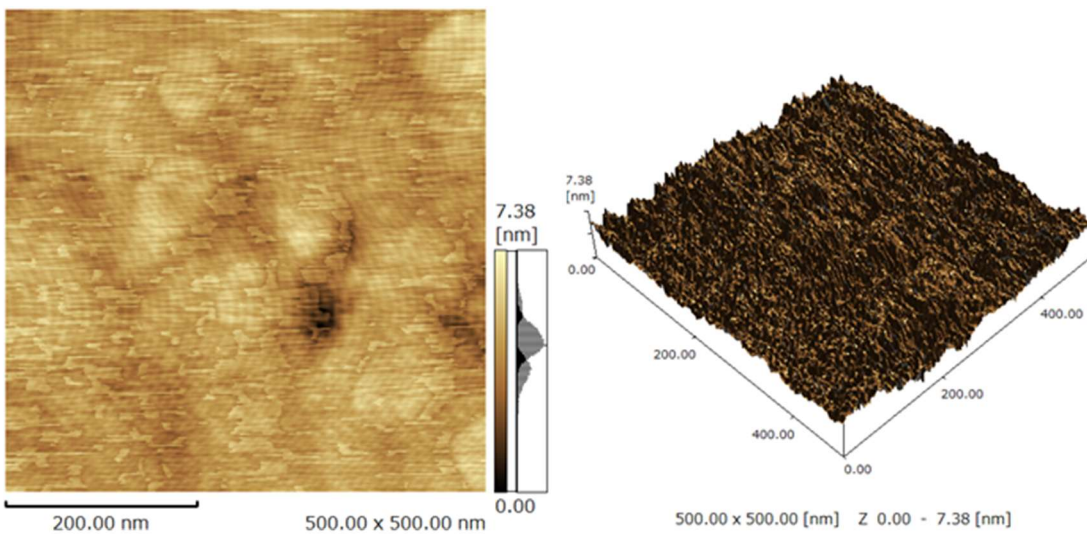
図 3-20 Ca+F : 1.47 at.%の AFM 像



(a)線粗さ

(b)面粗さ

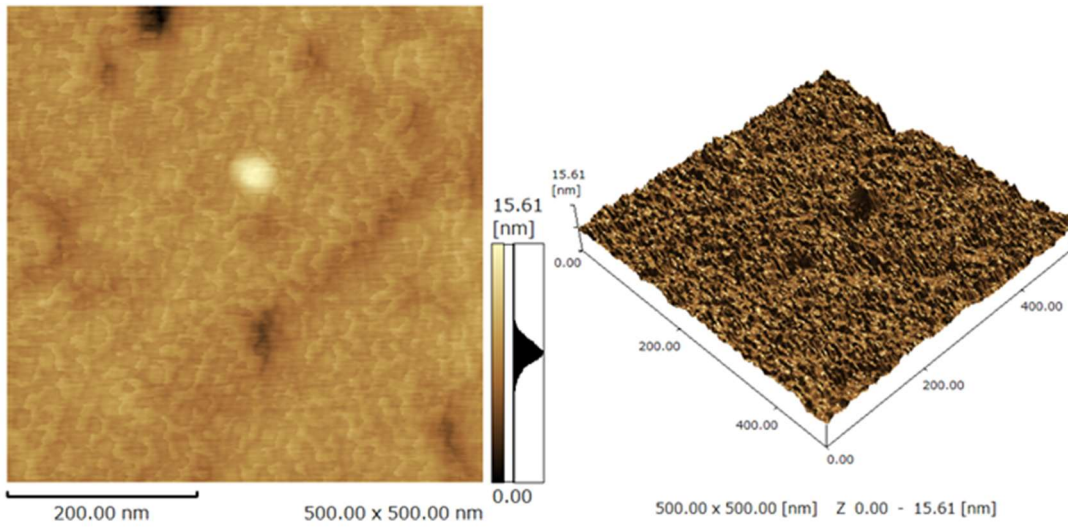
図 3-21 Ca+F : 3.84 at.%の AFM 像



(a)線粗さ

(b)面粗さ

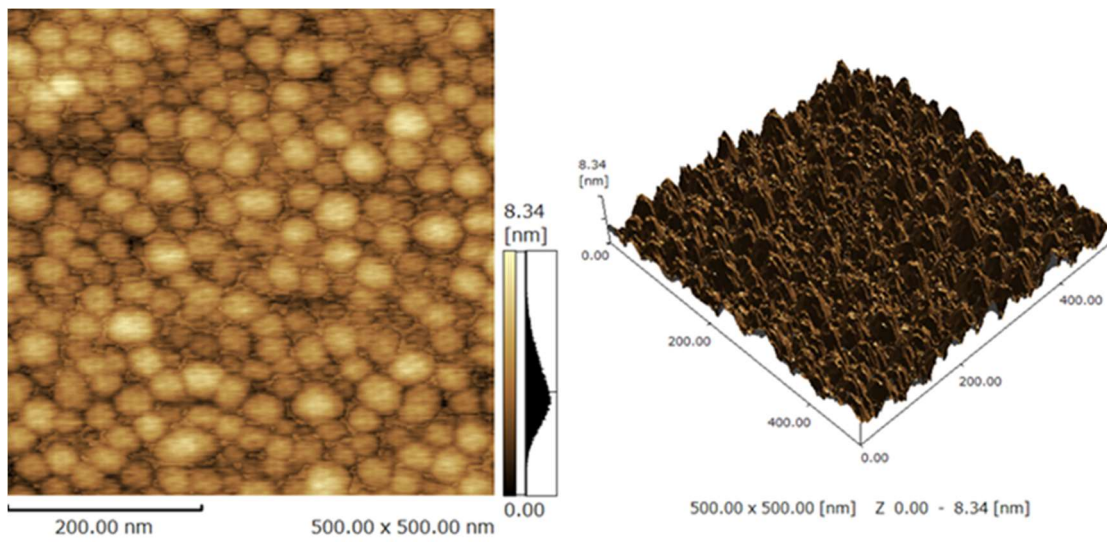
図 3-22 Ca+F : 20.33 at.%の AFM 像



(a)線粗さ

(b)面粗さ

図 3-23 Ca+F : 22.27 at.%の AFM 像



(a)線粗さ

(b)面粗さ

図 3-24 Ca+F : 35.52 at.%の AFM 像

図 3-16, 3-17, 3-18 より  $\text{CaF}_2$  のドーピング量が増加するにつれて RMS 値が増加した。これは XRD (図 3-9), XPS (図 3-15) の結果より  $\text{CaF}_2$  の生成の影響だと考えられる。まず, XRD では  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high) で  $\text{CaF}_2$  の結晶が確認された。また, XPS では  $\text{Ca}+\text{F}$  の濃度が高まるにつれ,  $\text{CaF}_2$  のピークの面積比が増大することが確認できたからだ。

図 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24 のそれぞれの線粗さの図より  $\text{Ca}+\text{F}$  のピークが高まるにつれて丸い模様が見えやすくなる。図 3-19, 3-20 では丸い模様が見えずに RMS 値がそれぞれ 0.40, 0.47nm となり平滑な表面を示した。図 3-21 では図 3-19, 3-20 にはなかった小さな丸い模様が観測でき, 抵抗率は表 3-4 より  $7.38 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示しており, 最低抵抗率 ( $4.60 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) より高い結果になった。要因として絶縁体の  $\text{CaF}_2$  が膜中に生成し始めたからだと考えられる。図 3-24 では丸い模様が最も多く確認され, 表 3-4 より RMS 値, 透過率が最も高い結果になった。これは  $\text{CaF}_2$  の結晶がより多く生成されて表面が荒くなり, 透過性の高い  $\text{CaF}_2$  をドーピングすることにより膜中で反射をせずに透過性が可視光から近赤外領域にかけて上昇したのだと考えられる (図 3-7)。

### 3.2.7 ホール効果測定システム

ホール効果測定システムで測定した移動度，キャリア密度を抵抗率，透過率，原子数%と共に，表 3-5 に示す。

また，キャリア密度における Ca+F, Ca, F at.%依存性を図 3-25, 3-26, 3-27 に，移動度における Ca+F, Ca, F at.%依存性を図 3-28, 3-29, 3-30 それぞれ示す。

表 3-5 ホール効果測定システムで測定した移動度，キャリア密度

ターゲット	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	透過率 [380-750nm](%)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	キャリア密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	F (at.%)	Ca (at.%)	Ca+F (at.%)
$\text{In}_2\text{O}_3$	$1.69 \times 10^{-3}$	82.05	2.78	$1.54 \times 10^{21}$	0	0	0
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$4.60 \times 10^{-4}$	82.60	9.18	$3.68 \times 10^{21}$	0.9	0.57	1.47
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$3.19 \times 10^{-4}$	83.07	6.25	$6.33 \times 10^{21}$	0.05	0	0.05
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$3.44 \times 10^{-4}$	82.93	6.25	$7.60 \times 10^{21}$	0.1	0.43	0.53
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$2.31 \times 10^{-3}$	84.90	1.22	$4.77 \times 10^{21}$	8.66	1.67	10.33
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$7.38 \times 10^{-4}$	84.09	3.72	$4.70 \times 10^{21}$	3.37	0.47	3.84
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$	$4.51 \times 10^{-2}$	85.53	0.59	$9.57 \times 10^{19}$	17.64	2.83	20.47

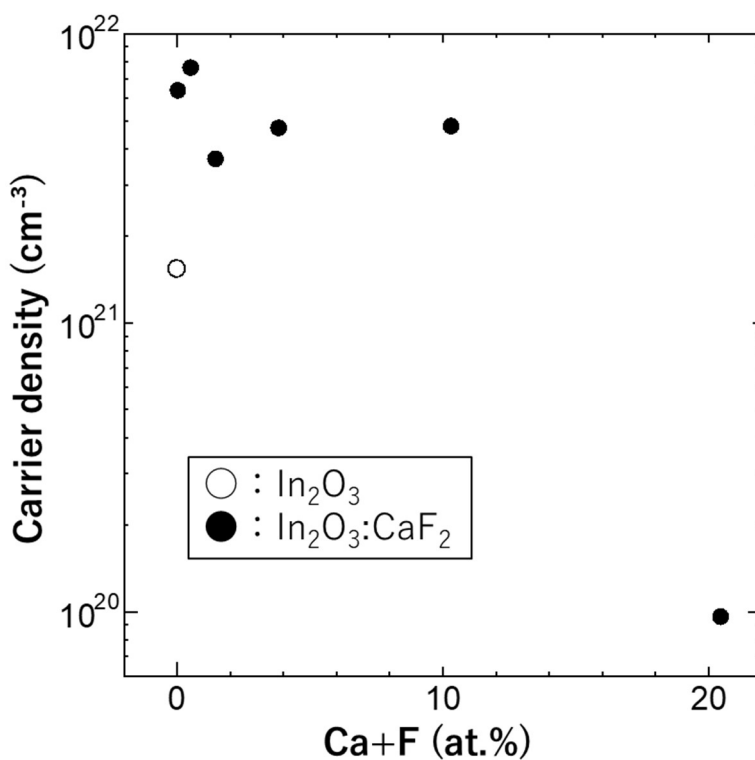


図 3-25 キャリア密度における Ca+F at.%依存性

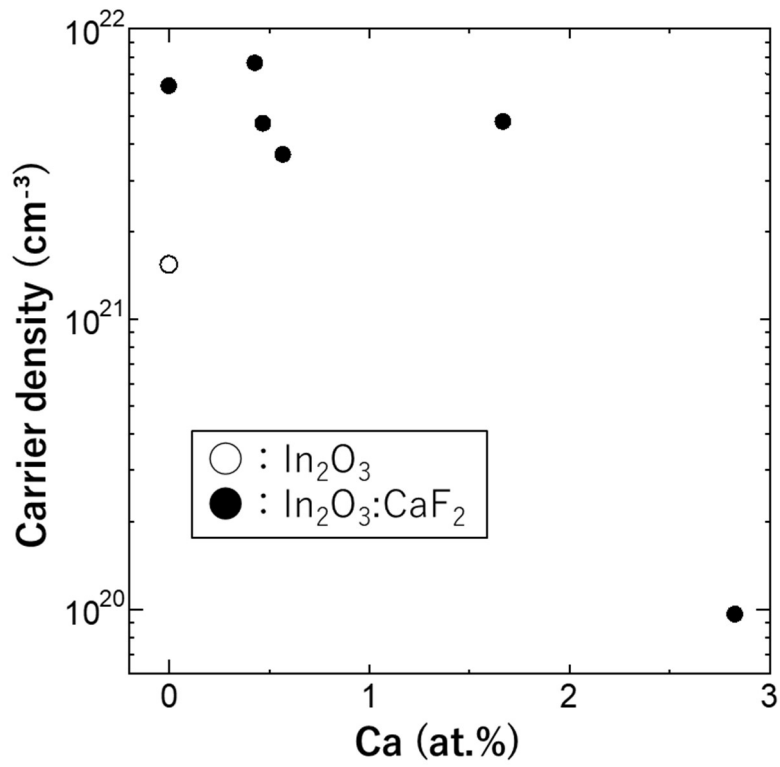


図 3-26 キャリア密度における Ca at.%依存性

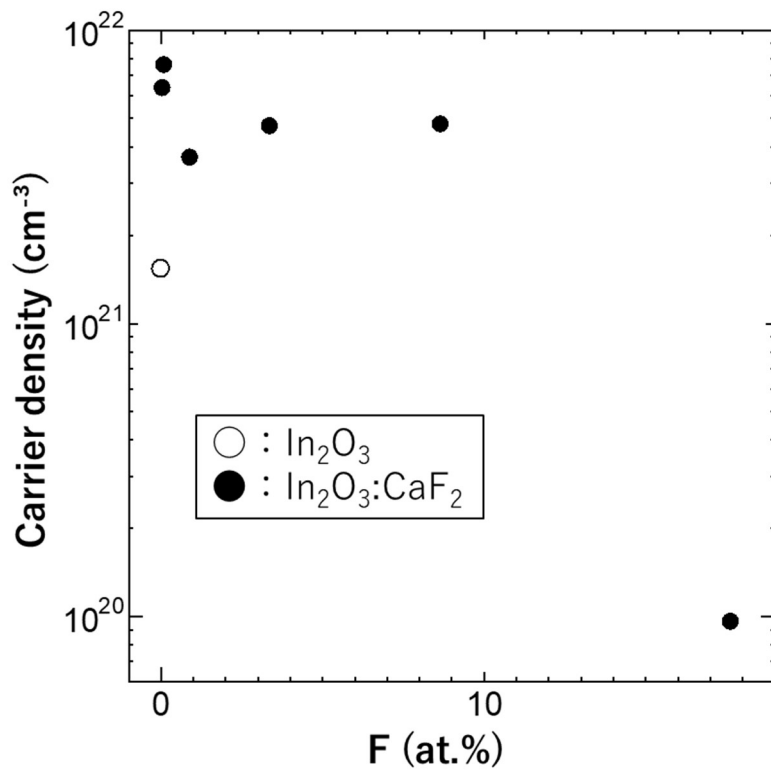


図 3-27 キャリア密度における F at.%依存性

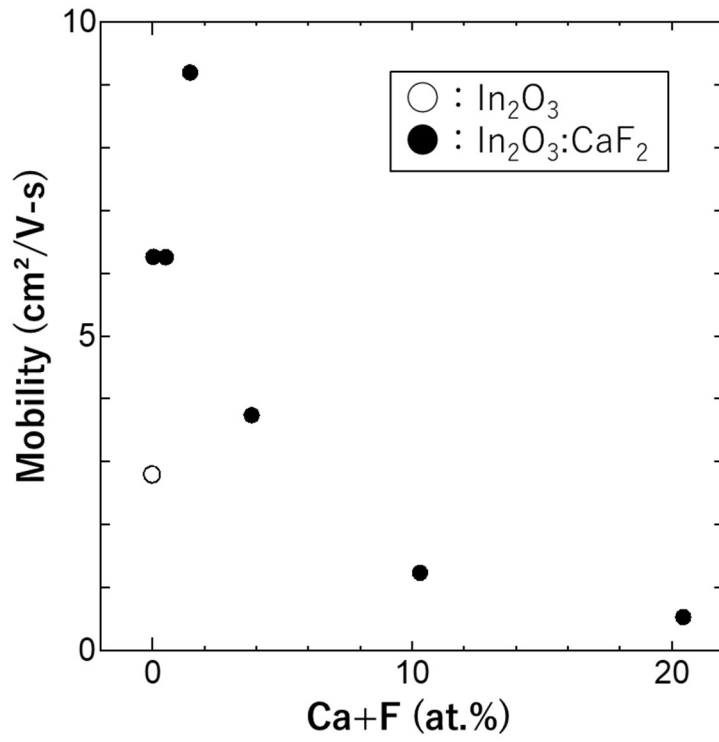


図 3-28 移動度における Ca+F at.%依存性

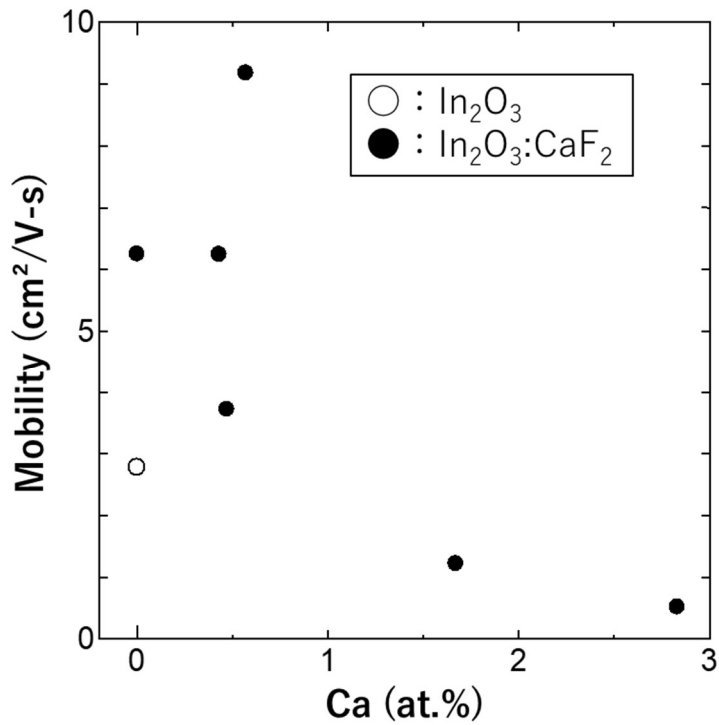


図 3-29 移動度における Ca at.%依存性

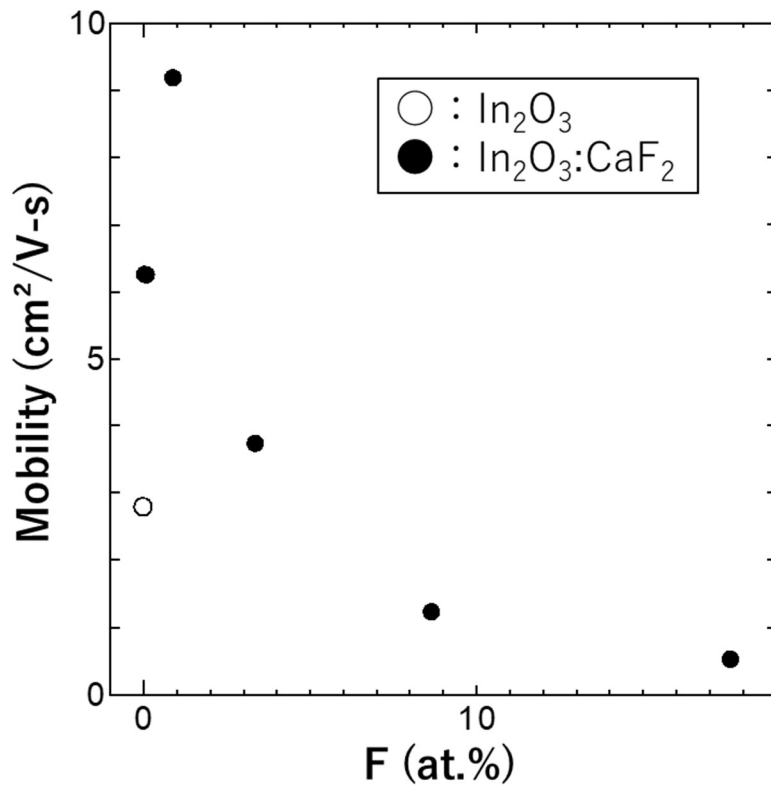


図 3-30 移動度における F at.%依存性

図 3-25, 3-28 より Ca+F 濃度がキャリア密度, 移動度それぞれ, 1.43, 0.53 at.%のときに最大値を記録した. それに伴い表 3-5 より Ca+F=1.43, 0.53 at.%の抵抗率は  $4.60 \times 10^{-4}$ ,  $3.44 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  となり低抵抗を記録し, 1.0 at.%付近でキャリア密度, 移動度が最大値を出していることが確認できた. キャリア密度が In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>(low)で上昇した原因は(3-1)式よりキャリアが生成されることによる影響だと考えられる. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>(high)では CaF<sub>2</sub>が majority になり電子がローカライズされキャリア密度, 移動度共に低下した.



### 3-2-8 まとめ

我々は  $\text{In}_2\text{O}_3$  に  $\text{CaF}_2$  をドーピングした  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜の作製に成功した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) 膜では  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜より低抵抗かつ可視光域での透過性の向上が確認された。まず、抵抗率での向上は(3-1)式より多くの酸素空孔が生成されキャリア密度の向上による原因だと考えられる。また可視光域での透過性の向上は AFM により  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶性が悪くなり膜中で光を吸収、反射する結晶が少なくなり透過性が向上したと考えられる。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (high) は抵抗率、透過性は  $\text{In}_2\text{O}_3$  より共に上昇する結果となった。原因として XRD, Uv-Vis-Nir 分光法, AFM の結果より  $\text{CaF}_2$  が膜中でマジョリティーになり透過性が向上し抵抗も上昇したと考えられる。

### 3-3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜と ITO との比較

我々が作製した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜を商業用で用いられている ITO と比較し、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜が ITO より優れている点を探究するために行った。

#### 3.3.1 ITO の成膜

ITO は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に洗浄、RF マグネトロンスパッタリングよりターゲットを ITO にし、成膜を行った。

#### 3.3.2 ITO の評価

表 3-6 に成膜した ITO の抵抗率、透過率、キャリア密度、移動度、原子数%をそれぞれ示す。また図 3-21 に透過率スペクトルを示す。

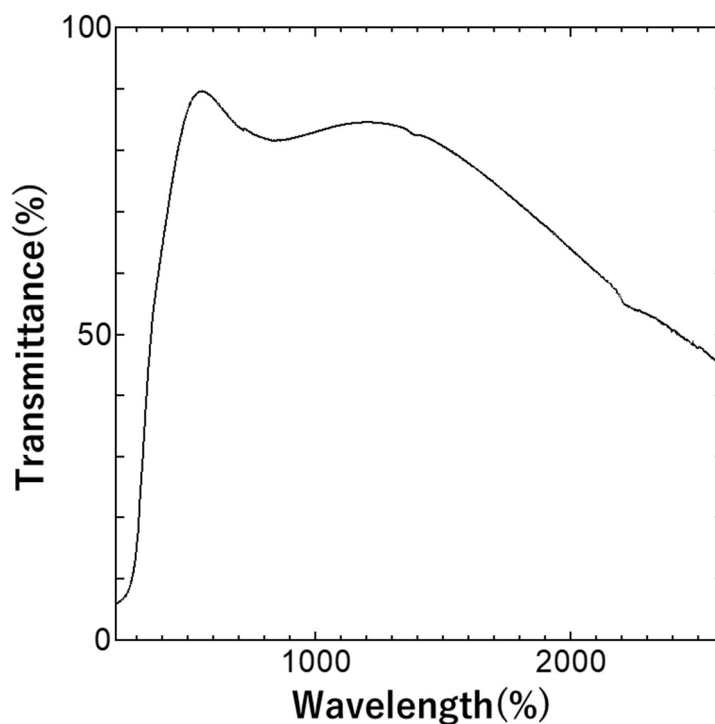


図 3-21 ITO の透過率スペクトル

表 3-6 より ITO はキャリア密度と移動度が上昇する共に抵抗率が低下する結果になった。これは商業用に使われている ITO と同等の傾向であり熱処理を行わない ITO と他の文献との同等レベルの抵抗率を示した。ただ、ITO は熱処理を加えると抵抗率が  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  台の結果になる<sup>8)</sup>。ITO は結晶性をより良くするために熱処理を加えより移動度を向

上させ、低抵抗化を示す<sup>8)</sup>。一方で低温プロセスにより成膜された ITO 膜と同等の抵抗率、透過性を得ることができた。この ITO 膜を  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  膜と比較する

### 3.3.3 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 膜との比較

図 3-6 にそれぞれの透過率スペクトルを、表 3-7 に  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low, high), ITO の評価結果を示す。

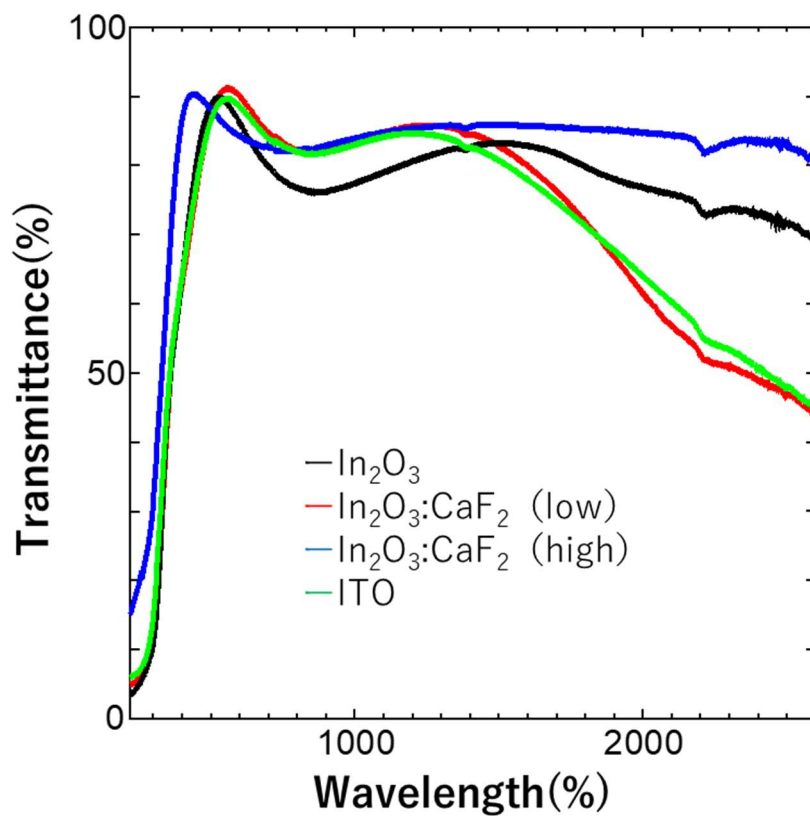


図 3-22  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low, high), ITO の透過率スペクトル

表 3-7 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low, high), ITO の評価結果

ターゲット	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	透過率 [380-750nm](%)	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	キャリア密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	B K (at.%)	C K (at.%)	O K (at.%)	F K (at.%)	Na K (at.%)	Al K (at.%)	Si K (at.%)	Ca K (at.%)	In L (at.%)	Sn L (at.%)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.69 \times 10^{-3}$	82.05	2.78	$1.54 \times 10^{21}$	3.67		60.94	1	0.05		5.18	0.84	28.32	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> (low)	$3.19 \times 10^{-4}$	83.07	6.25	$6.33 \times 10^{21}$			62.75	1.05	0.09	0.03	6.16	0.63	29.29	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> (high)	測定不可	89.50	測定不可	測定不可	2.64	2.13	41.32	32.43		0.02	7.16	4.93	9.37	
ITO	$3.05 \times 10^{-4}$	82.12	6.08	$6.29 \times 10^{21}$		1.63	70.44		0.05	0.33	3.49		21.5	2.58

表 3-7 より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) は ITO に比べ可視域での透過率は勝り、抵抗率に関しては高い結果となった。電気的および光学的特性のバランス評価を行うために示す性能指数 ( $Fom$ ) を(3-2)式により  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) と ITO の比較を行った<sup>52)53)</sup>。

$$Fom = \frac{Z_0 \sqrt{1-\beta} + 1}{2R_s \beta} \quad (3-2)$$

$\beta$ は $(1-T)/T$ とし、 $Z_0$ は真空状態の特性インピーダンス(376.7  $\Omega$ )、 $R_s$ はシート抵抗値、 $T$ は可視光域における透過率を 100 で除算したものとする。

(3-2)式より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) と ITO の $Fom$ はそれぞれ 42.05, 41.40 となり我々が作製した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) 膜は ITO より透明導電膜としての性能が高いことが確認された。また $Fom$ が 35 を超えると商業用途で使用できる薄膜であり、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) 膜は商業用途としても利用は可能だといえる<sup>53)</sup>。

### 3.4 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜を 200nm 堆積

本研究では 100 nm 程度の膜厚で研究を行っていた。従来研究では In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に F ドープを施すと結晶性が良くなり、移動度とキャリア密度が増加し抵抗率が低下する。だが、我々が作製した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub>膜は XRD の結果 (図 3-9) より、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low) より In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が結晶性の強度が高かったために従来研究と矛盾している<sup>6)22)23)24)25)26)27)28)29)</sup>。そこで、膜厚を 100 nm から 200 nm に厚みを増して結晶性の強度を高め、他の結晶構造が構築されているかを探究した。

#### 3.4.1 XRD 測定結果と考察

図 3-23 に 200 nm 蓄積させた In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (high) の XRD スペクトルを示す。

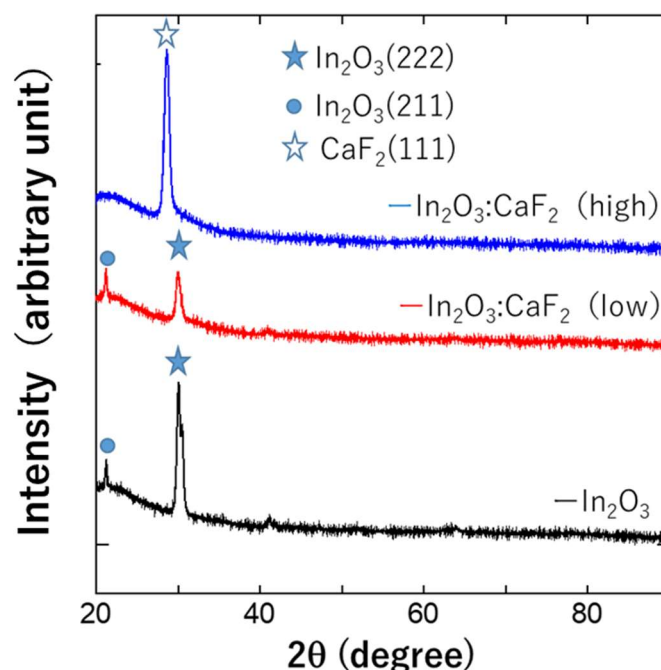


図 2-23 膜厚 200 nm の XRD スペクトル

図 2-23 より In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (low) では In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222), (211) の XRD ピークそれぞれが確認でき、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> (high) では CaF<sub>2</sub>(111) のピークが確認できた。これは 100nm の膜と同じ傾向になった。ただ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (211) の膜を 100nm の膜では確認できなかった。これは 200 nm にすることにより結晶性が強まり(211)のピークが出現したのだと考えられる。次に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) のピークが二つのピークが重なっているように見えたので図 2-24 に 2θ が 30° 付近でのピーク分離を示す。

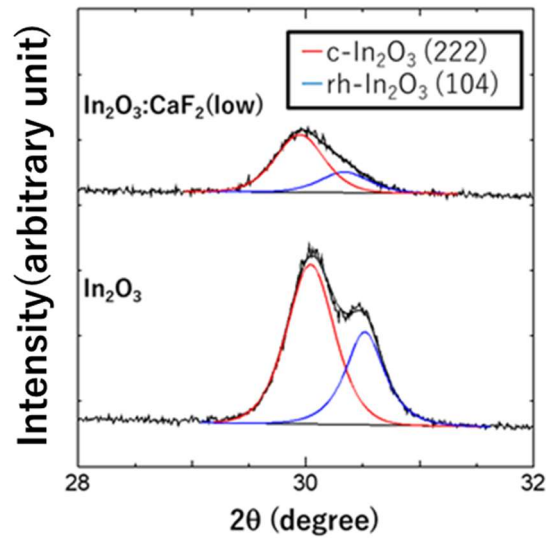


図 2-24 膜厚 200 nm の  $2\theta$  が  $30^\circ$  付近の XRD スペクトル

図 2-24 より  $2\theta$  が  $30^\circ$  付近のピークにおける c- $\text{In}_2\text{O}_3$  の割合は  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) でそれぞれ 66.0, 74.5 % となり Ca+F 濃度が高まるにつれ c- $\text{In}_2\text{O}_3$  の比率は高まる結果になった. c- $\text{In}_2\text{O}_3$  は rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  より酸素空孔を生成しやすいことが知られており, XPS, O1s の結果に矛盾しない. また, それぞれの粒径,  $2\theta$ , 半値全幅(FWHM)表 3-8 を示す. また粒径  $D$  の算出方法を(3-3)式に示す<sup>14)</sup>.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

$\lambda$  は使用した X 線源の波長( $\lambda = 1.540593$ ),  $\beta$  は特定のピークの半値全幅 (FWHM),  $\theta$  はそのピークのブラッグ角とする.

表 3-8 粒径,  $2\theta$ , 半値全幅(FWHM)

Target	c- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ (%)	c- $\text{In}_2\text{O}_3$			rh- $\text{In}_2\text{O}_3$		
		$2\theta$ (degree)	FWHM	D (Å)	$2\theta$ (degree)	FWHM	D (Å)
$\text{In}_2\text{O}_3$	66.0	30.52	0.40	3.59	30.04	0.49	2.92
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ (low)	74.5	30.35	0.51	2.81	29.94	0.51	2.79

表 3-8 より  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ (low) は  $\text{In}_2\text{O}_3$  よりも c- $\text{In}_2\text{O}_3$ , rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  とともに粒径は縮小した. この結果は  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low) がアモルファスになっていることが示されており XRD の結果と矛盾しない<sup>54)</sup>. この結果より酸素空孔によるキャリア密度の向上は考察できたが移動度向上については未解明だ.

## 第4章 結論

本論文では、未加熱処理でITOの性能を超える透明導電膜の作製を目的に $\text{In}_2\text{O}_3$ にFドープを $\text{CaF}_2$ で行い $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 膜の作製を行った。本研究により得られた結果を以下に示す。

第3章ではITOより透明導電膜としての良い性能を得られたことを報告する。

3-1では $\text{In}_2\text{O}_3$ ターゲット上に $\text{CaF}_2$ ペレットを配置し配置図を変えずにコスパッタを複数回行った。結果は可視光域における透過性、抵抗率はコスパッタ回数を増やすにつれ、低下する傾向があった。原因として $\text{CaF}_2$ がコスパッタ回数増加に伴い $\text{In}_2\text{O}_3$ にドープされる量が減少したためだと考えられる。

3-2では作製した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ を様々な装置を使用し物性評価を行った。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)膜では $\text{In}_2\text{O}_3$ 膜より低抵抗かつ可視光域での透過性の向上が確認された。まず、低抵抗化は(3-1)式より多くの酸素空孔が生成されキャリア密度の向上による原因だと考えられる。可視光域での透過性の向上はXRD、AFMにより $\text{In}_2\text{O}_3$ の結晶性が悪くなり膜中で光を吸収、反射する結晶が少なくなり透過性が向上したと考察した。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ (high)は抵抗率、透過性は $\text{In}_2\text{O}_3$ より共に上昇する結果となった。原因としてXPS、XRD、Uv-Vis-Nir分光法、AFMの結果より $\text{CaF}_2$ が膜中でマジョリティーになり透過性、抵抗率が向上したと考えられる。また光学バンドギャップがCa+F濃度が高まるにつれ増加した。理由として $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)膜はキャリア密度増加に伴うフェルミ準位上昇によりBMシフトが発生し、光学バンドギャップが上昇した。一方で $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ (high)は薄膜中で $\text{CaF}_2$ がマジョリティーになりバンドギャップが高い $\text{CaF}_2$ の影響があり光学バンドギャップが上昇したと考えられる。

3-3ではITOを成膜、物性評価を行い、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ と比較を行った。結果はITOと $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)が同等レベルの透過率と抵抗率を示した。また電気的および光学的特性のバランス評価を行うために示す性能指数ではITOより $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)の数値は高く42.05を示し、商業用途として使用できる35を超えた。

3-4では従来研究では $\text{In}_2\text{O}_3$ にFドープを施すと結晶性が良くなり、移動度とキャリア密度が増加し抵抗率が低下する。だが、我々が作製した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 膜はXRDの結果より、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$  (low)より $\text{In}_2\text{O}_3$ の方が結晶性の強度が高かったために従来研究と矛盾している。そこで、膜厚を100 nmから200 nmに厚みを増して結晶性の強度を高め、他の結晶構造が構築されているかを探究した。その結果、 $2\theta = 30^\circ$ 付近のピークで波形分離を行ったところ、c- $\text{In}_2\text{O}_3$ とrh- $\text{In}_2\text{O}_3$ の生成が確認できた。またCa+F濃度が高まるにつれ全体のスペクトルに対してc- $\text{In}_2\text{O}_3$ の比は高まる結果になった。c- $\text{In}_2\text{O}_3$ はrh- $\text{In}_2\text{O}_3$ に比べて酸素空孔を生成しやすい性質を持っており、XPSのO1sスペクトルの結果と矛盾しない。さらに、 $\text{In}_2\text{O}_3$ より $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaF}_2$ 膜の方が粒径の大きさは小さくなることが確認され非結晶になっていることが確認され、AFMの結果と矛盾しない結果となった。



## 参考文献

1. 金原 粲：薄膜工学 第3版
2. 表面技術協会編：ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎(2013)
3. 表面技術協会編：ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎(2016)
4. 麻蒔立男：薄膜の本
5. 城市晃宏：工学院大学大学院修士論文(2020)
6. Yuzo Shigesato, Naoko Shin, Masayuki Kamei, P. K. Song, Itatu Yasui. "Study on Fluorine-Doped Indium Oxide Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.39, No.11R pp.6422-6426 (2000)
7. 麻蒔立男：薄膜形成の基礎 第4版
8. 南内嗣：透明導電膜の新展開III
9. D. Bruce Buchholz, Qing Ma, Diego Alducin, Arturo Ponce, Miguel Jose-Yacamán, Rabi Khanal, Julia E. Medvedeva, Robert P. H. Chang. "The Structure and Properties of Amorphous Indium Oxide", Chemistry of Materials, Vol.26, pp.5401-5411(2014)
10. Wen-Fa Wu and Bi-Shiou Chiou. "Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio-frequency magnetron-sputtered indium tin oxide films", Semiconductor Science and Technology. 11 pp.196-202(1996)
11. S. Aikawa, et al., Proc. of the IEEE 20th Int. Conf. Nanotechnol. (IEEE-NANO), pp.202-206 (2020).
12. 森俊：工学院大学卒業論文(2021)
13. 水橋衛：透明導電膜最近の動向, Vol. 51, No. 9, pp.27-29 (2008)
14. Banyamin, Ziad Y., Peter J. Kelly, Glen West, and Jeffery Boardman. "Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering", Coatings 4, no. 4: 732-746(2014).
15. Tsuyoshi Nakajima, Henri Groult. "Chapter 22 - Films and powders of fluorine-doped tin dioxide". Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, pp. 513-534(2005).
16. Kodigala Subba Ramaiah, V. Sundara Raja. "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique", Applied Surface Science, Vol. 253, 3, pp. 1451-1458(2006)
17. 上村佐四郎：カーボンナノチューブのディスプレイデバイスへの応用, Received April 21, 1999, Accepted July 3, 1999, pp.722-726.
18. 中澤恵理：透明導電膜向け銀ナノワイヤインクの開発, Received March 30 2015, pp.202-206.
19. Yasuo Kanai. "Electrical Properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  Single Crystals Doped with Metallic Donor

- Impurity" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 23, 1, pp.127(1984)
20. T.M. Ratcheva, M.D. Nanova, L.V. Vassilev, M.G. Mikhailov. "Properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Te films prepared by the spraying method" , Thin Solid Films, Vol.139, 2, pp.189-199(1986).
  21. T. Ratcheva, M. Nanova, L. Kinova, I. Penev, "A study of the composition of  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Te})$  films prepared by the spraying method" , Thin Solid Films, Vol.202, 2, pp.243-247(1991)
  22. Nasreddine Beji, Mejda Ajili, Najoua Kamoun Turki, "Effect of Heat Treatment Under Nitrogen Atmosphere on Sprayed Fluorine Doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  Thin Films", Journal of Electronic Materials, Vol.45, pp.3251–3258(2016)
  23. Timo Asikainen, Mikko Ritala, Wei-Min Li, Reijo Lappalainen, Markku Leskelä. "Modifying ALE grown  $\text{In}_2\text{O}_3$  films by benzoyl fluoride pulses", Applied Surface Science, Vol.112, pp.231-235(1997)
  24. Can Han, Luana Mazzarella, Yifeng Zhao, Guangtao Yang, Paul Procel, Martijn Tijssen, Ana Montes, Luca Spitaleri, Antonino Gulino, Xiaodan Zhang, Olindo Isabella, and Miro Zeman, "High-Mobility Hydrogenated Fluorine-Doped Indium Oxide Film for Passivating Contacts c-Si Solar Cells", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol.11, 49, pp.45586-45595(2019)
  25. J. N. Avaritsiotis and R. P. Howson. "Composition and conductivity of fluorine-doped conducting indium oxide films prepared by reactive ion plating" Thin Solid Films, Vol.77, pp.351-357(1981)
  26. David W. Sheel, Jeffrey M. Gaskell. "Deposition of fluorine doped indium oxide by atmospheric pressure chemical vapour deposition", Thin Solid Films, Vol.520, 4, pp.1242-1245(2011)
  27. Liliana A. MõÃinea and David M. Hoffman, "Low pressure chemical vapor deposition of fluorine-doped indium oxide films from an indium alkoxide complex", Journal of Materials Chemistry, 10, pp.2392-2395(2000)
  28. Zhaoyuan Ning, Shanhua Cheng, Feng Huang, Yanbin Bian, Xiaohun Luo, "Study on fluorine-doped indium oxide films deposited by reactive evaporating in  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  gases", Materials Science and Engineering: B, Vol.90, 1–2, pp.196-200(2002).
  29. Shin Hum Cho, Sandeep Ghosh, Zachariah J. Berkson, Jordan A. Hachtel, Jianjian Shi, Xunhua Zhao, Lauren C. Reimnitz, Clayton J. Dahlman, Yujing Ho, Anni Yang, Yuanyue Liu, Juan-Carlos Idrobo, Bradley F. Chmelka, Delia J. Milliron. "Syntheses of Colloidal  $\text{F}:\text{In}_2\text{O}_3$  Cubes: Fluorine-Induced Faceting and Infrared Plasmonic Response", Chemistry of Materials, Vol.31, 7, pp.2661-2676(2019)
  30. Klaus Ellmer, Rainald Mientus. "Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide", Thin Solid Films, Vol.516, No.14 pp.4620-4627 (2008)

31. H. Shi, R. I. Eglitis, G. Borstel. "First-principles calculations of the CaF<sub>2</sub> bulk and surface electronic structure", *physica status solidi (b)*, Vol.242, 10, p.2041-2050(2005)
32. Futoshi Utsuno, Hiroyuki Inoue, Itaru Yasui, Yukio Shimane, Shigekazu Tomai, Shigeo Matsuzaki, Kazuyoshi Inoue, Ichiro Hirose, Masugu Sato, Tetsuo Honma, "Structural study of amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film by grazing incidence X-ray scattering (GIXS) with synchrotron radiation", *Thin Solid Films*, Vol.496, No.1, pp.95-98 (2006)
33. Changhui Zhao, Huimin Gong, Gaoqiang Niu, Fei Wang. "Electrospun Ca-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes for ethanol detection with enhanced sensitivity and selectivity", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.299,126946(2019)
34. 大榮海斗：工学院大学卒業論文 (2020)
35. J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, E. Daran, M. Couchaud, B. Ferrand. "Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF<sub>2</sub> for laser applications", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol.128, 4, pp.459-464(2007)
36. 有限会社 A U テクノサービス. "特性 X 線のエネルギー (keV)" <http://www.au-techno.com/edx1.html>, (参照 2022-02-01)
37. 渡邊俊哉, "走査電子顕微鏡の原理と応用(観察, 分析)" *精密工学会誌*, Vol77. No.11, pp.1021-1026(2011)
38. 大野勝美：X 線分析法, NSPA(1987)
39. 吉原一紘：AED/XPS/SIMS の基礎(2018)
40. 東レリサーチセンター. "X 線回折". TORAY Innovation by Chemistry. [https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/structure/str\\_006.html](https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/structure/str_006.html), (参照 2021-01-25)
41. OLYMPUS：表面粗さ測定入門書
42. 分島亮他："直流四端子 van der Pauw 法による比抵抗および Hall 効果測定装置の製作" *東北大学素材工学研究所彙報*, Vol.52, 1/2, pp135-144(1997)
43. 山本秀和他：現代電気電子材料
44. I Miccoli, F Edler, H Pfnur, C Tegenkamp. "The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems", *Journal of Physics Condensed Matter*, 27 (2015)
45. FPP Operator's manual SR-2000-3000-5000
46. "『2 端子法』と『4 端子法』の違いを分かりやすく解説【抵抗計測】". *Electrical Information*. <https://detail-infomation.com/privacy-policy/>, (参照 2022-02-12)
47. Yanli Liu, Yufang Li, Haibo Zeng. "ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing", *Journal of Nanomaterials*, (2013)
48. P. Kościelniak, J. Mazur, J. Henek, M. Kwoka, Ł. Pawela, J. Szuber. "XPS and AFM studies of surface chemistry and morphology of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrathin films deposited by rheotaxial

- growth and vacuum oxidation”, *Thin Solid Films*, Vol.520, 3, pp.927-931(2011)
49. Dong-Bok Lee, Lee-Seok Hong, Young-Jig Kim. "Effect of Ca and CaO on the High Temperature Oxidation of AZ91D Mg Alloys", *MATERIALS TRANSACTIONS*, Vol.49, No.5, pp.1084-1088,(2008)
  50. Paolo Dolceta, Antonin Mambriniac, Marco Pedronid, Adolfo Speghinid, Stefano Gialanellae, Maurizio Casarina and Silvia Gross. "Room temperature crystallization of highly luminescent lanthanide-doped CaF<sub>2</sub> in nanosized droplets: first example of the synthesis of metal halogenide in miniemulsion with effective doping and size control", *Royal society of chemistry*, Vol.5, pp.16302-16310,(2015)
  51. Yoji Kawamoto, Katsumi Ogura, Masanori Shojiya, Masahide Takahashi, Kohei Kadono. "F1s XPS of fluoride glasses and related fluoride crystals", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol.96, 2, pp.135-139(1999)
  52. Kehan Yu and Junhong Chen : グラフェン 透明導電性電極, フレキシブルおよびプリンタブルエレクトロニクス材料
  53. 高橋幸嗣 : 透明導電膜に関する調査研究
  54. Yang Bin, Li Longtai, Jia Ziyue, Liu Xiping, Zhang Chunjie, Guo Limin. "Comparative study of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on cubic bixbyite-type and rhombohedral corundum-type indium oxide" *Chinese Chemical Letters*. Vol.31, 10, 2627-263331. (2020)

## 謝辞

本論文を完成するにあたり多大なご指導をいただいた主査であります本学大学院電気・電子工学専攻 相川慎也准教授, 副査であります本学大学院電気・電子工学専攻 鷹野一朗教授, 向井正和准教授に深く感謝いたします.

また, 多方面にわたりご協力, ご助言をいただいた高機能デバイス研究室の皆様に感謝いたします.