

# 修士学位論文

論文題目 Bドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の特性評価および

フレキシブル透明導電膜への応用

ふりがな  
氏名

もり しゅん  
森 峻

専攻

電気電子工学専攻

指導教授

相川 慎也

修了年月(西暦)

2023年 3月

工学院大学大学院

## 研究概要

透明導電膜は、太陽電池やディスプレイの電極材料として様々なオプトエレクトロニクスデバイスに用いられている。現行材料であるスズドープ酸化インジウム (Indium-tin-oxide, ITO) は良好な導電性・透過性から最も広く用いられている。しかしながら、ITOは高キャリア密度とSnドーパントのアクティベーションに熱処理が必要である点が問題となっており、これ以上の性能向上が困難である。導電性・透過性の両特性を向上させるためにはキャリア移動度の向上が不可欠である。キャリア密度を増加させると導電性の向上に繋がるものの、自由電子反射によって可視光領域における透過率を減少させてしまう。また、近年フレキシブルデバイスの需要が高まっており、それらのデバイスに適応可能な透明導電膜が求められている。しかしながら、通常ITOは折り曲げた際に直線状のクラックが発生し、性能が劣化する。ITOは1%程度のひずみであってもクラックが発生するとの報告もあり (Hoon Sun Jung, et al., *Microsystem Technologies*, 2017)、フレキシブルデバイスへの応用は困難である。また、フレキシブルデバイスには折り曲げを可能とするため、ポリエチレンテレフタレート (Poly Ethylene Terephthalate, PET) 基板のようなプラスチックが用いられることが多い。したがって、基板の熱耐性を考慮するため室温成膜によるアモルファス材料が適している。これらを踏まえると、現行材料のITOに代わる新たな透明導電膜の実現には室温成膜と高キャリア移動度が求められ、小イオン半径元素ドーピングが有効であると考えられる。小イオン半径元素ドーピングについてはいくつかの研究グループが取り組んでいる。Mitomaらは、SiおよびWをドーブした $\text{In}_2\text{O}_3$ のキャリア密度に対する真性移動度の評価より、Wに比べイオン半径の小さいSiの方が移動度向上に寄与することを報告した。これは、Siのイオン半径が小さく、キャリアの散乱を抑制できるためと考えられる。また、小イオン半径元素を添加すると $\text{In}_2\text{O}_3$ の格子定数が小さくなる。このため、In-In結合長が短くなり、キャリア移動度の向上が期待される。本研究では、データベースから最もイオン半径の小さいBをドーパント元素として選択した。

本研究では、先行研究において調査したホウ素ドーブ酸化インジウム (Indium-boron-oxide, IBO) のBドーパント濃度依存性およびアニール温度特性において、室温成膜で高性能な透明導電膜が作製できることを確認した。Bドーパント濃度依存性より、濃度2.5 at.%において抵抗率、キャリア移動度、キャリア密度がそれぞれ $3.09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、 $9.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $4.02 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ が得られた。これらの値はNon-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ の $7.80 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、 $5.93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $2.65 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ よりも優れており、最適ドーパント濃度が2.5 at.%であると考えられる。2.5 at.%よりも多くドーピングすると、 $\text{In}_2\text{O}_3$ ネットワークにおける酸素共有を阻害することでキャリア移動度の低下を招くため、透明導電膜の性能としては劣化する。アニールは $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}/\text{H}_2$ 雰囲気下で $150 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲でおこなった。最も低い抵抗を示した条件は $\text{Ar}/\text{H}_2$ 雰囲気下 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ であり抵抗率 $2.83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られたものの、成膜直後の $3.31 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と比較して同程度であることが明らかになった。また、いずれのアニール条件においても同程度の抵抗率を示したため、未熱処理で実用可能な透明導電膜として用いることができると考えられる。このIBOにおけるアニール温度特性は、Songらの報告した真空アニールにおけるITOのアニール温度特性と大きく異なる (Shumei

Song, et al., Applied Surface Science, 2011) . ITOはアニール温度の上昇に伴ってドナーの活性化および粒界密度の低下によってキャリア密度およびキャリア移動度が向上するため抵抗が減少する。一方で、IBOはBドーピングによってアモルファス性の強い膜になったため、アニールに伴って構造的な変化による移動度向上が起こらなかったものと考えられる。また、IBOが室温成膜でありながら低抵抗率が得られた要因として、還元性スパッタリング雰囲気と考えられる。最も低い抵抗を示したIBOは成膜にArのみを用いており、O<sub>2</sub>を導入していない。したがって、膜中に多くの酸素空孔が生成され、酸素空孔に起因するキャリア密度が高くなると考えられる。上記の先行研究より、Non-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して低抵抗なIBO が得られ、室温成膜が可能であることを示した。しかしながら、Bドーピングによる特性向上の要因が明らかになっていない。したがって、本研究ではBドーピングによる特性向上の要因を明らかにするとともに、室温成膜可能である特徴を活かしてPET基板上に成膜しフレキシブル透明導電膜としての性能を評価することを目的に研究を行った。

本論文の構成は下記のとおりである。第1章では、序論として研究背景と本研究の目的について述べた。第2章では、実験方法として実験条件、使用装置、原理について述べた。第3章では結果と考察を述べた。本論文に示すIBOはBの高い酸素の結合解離エネルギー(809 kJ/mol)と純Ar成膜によって酸素空孔に起因するキャリア密度が高く、室温成膜であっても透明導電膜としての性能が高いことを示した。機械的柔軟性の評価においては、Bドーピングによってアモルファス性の強い膜になったことで、従来のITOよりもフレキシブルな薄膜であることを確認した。第4章は本論文の結論とした。Bドーピングおよび純Ar成膜によって電氣的・光学的特性に優れたフレキシブル透明導電膜が実現された。

実験は、基板洗浄、成膜、測定の際におこなった。基板洗浄にはアセトン、IPA、純水を用いてそれぞれ超音波洗浄した後、UV照射をおこなった。成膜はRFマグネトロンスパッタ装置を用いておこなった。成膜条件は、RF電力100 W、成膜圧力0.24 Pa、酸素分圧0~7.2×10<sup>-3</sup> Paとした。電氣的特性の評価には、Hall効果測定システムおよび四端子抵抗測定装置を用いた。光学的特性の評価には紫外可視分光光度計(Ultra Violet Visible, UV-Vis)を用いた。結晶構造の評価には、X線回折装置(X-Ray Diffraction, XRD)を用いた。結合状態の評価にはX線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いた。表面観察および組成分析には、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析(Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDX)を用いた。機械的柔軟性の評価にはナノインデンテーション試験機および本研究室で作製した屈曲試験機を用いた。また、Bドーピングは、コスパッタ法によっておこなった。スパッタリングターゲット上にBペレット(純度:99.999%)を置き、ペレットの個数・位置を変化させることで含有量を調節した。

まず、IBOの酸素分圧特性について調査し、スパッタリング時の酸素分圧に対するFoM

(Figure of Merit) 値を算出した。FoM値とは透明導電膜における性能指数であり、可視光領域(380~750 nm)の平均透過率とシート抵抗より算出される。その結果、FoM値は酸素分圧

の上昇に伴って低下した。このFoM値の変化はシート抵抗に大きく依存している。酸素分圧 $7.2 \times 10^{-3}$  Paに注目すると平均透過率は最も高い89.4%であるのに対し導電性は最も低いため、FoM値で比較すると他に劣っている。最も高いFoM値は0 Paにおける $7.39 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ であり、透過率およびシート抵抗が優れていることを示している。IBOの透過性が優れているのはB-Oの高い結合エネルギー (8.0 eV) に起因していると考えられる。また、スパッタリング時の酸素分圧に対する電気的特性より、酸素分圧の上昇に伴ってキャリア密度が減少し、抵抗率が $3.09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ から $3.87 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ まで増加することが明らかになった。この傾向は報告されているITOの酸素分圧特性と異なっている。ITOにおいては酸素を導入することで結晶性が向上しSnの置換が増加するため、キャリア密度が増加し抵抗が減少する。しかし、IBOにおいてはBがInと同じで三価のイオンであり、置換によってキャリアを生成しないため酸素分圧を上昇させるとIn-O結合が形成されやすいため、酸素分圧0 Paにおいて最も低い抵抗を示したと考える。

Bドーピング効果を調査するためにIBOとNon-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$ においてXPS測定をおこない、O1sスペクトルをデコンボリューションした。その結果、IBOにおいて $\text{In}_2\text{O}_x$  (酸素空孔を形成している $\text{In}_2\text{O}_3$ ) に由来する酸素の面積比が39.5%と、Non-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  における12.4%より大きくなることが明らかとなった。これは、Bの酸素結合解離エネルギー (809 kJ/mol) が非常に大きく、 $\text{In}_2\text{O}_x$ を形成しやすいことに起因している。したがって、IBOにおけるキャリア密度向上はBの高い結合解離エネルギーによるものであると考えられる。

上記よりIBOは室温成膜においても低抵抗を示すことが明らかになったため、IBOと本研究室で最適化されたITOをPET基板上に成膜し機械的柔軟性を評価した。10000サイクルの屈曲試験における抵抗変化 ( $\Delta R/R_0$ ) は、IBOとITOにおいてそれぞれ190.1, 432.0となった。この抵抗変化の違いは結晶構造に起因すると考えられる。ITOはアモルファスと結晶の転移温度が低く室温成膜であっても膜内にナノ結晶を形成する結晶性材料であることが報告されている。一方で、IBOは成膜直後の状態でアモルファス構造であることが確認されておりランダムな結合角・結合長によって応力緩和されるため、よりフレキシビリティの高い材料であると考えられる。それぞれの表面のSEM画より、IBOはクラックが不規則な形であるのに対し、ITOでは直線状に入っていることが確認された。IBOはこの不規則なクラック形状により膜領域が大きく維持されるが、ITOは曲げ方向に対して垂直に発生した多くの直線状クラックにより導通経路が阻害される。これらのクラック形状の違いはIBOとITOの結晶構造が異なっており、それらの違いを反映したものであると考えられる。臨界曲げ半径 (抵抗変化開始直前の曲げ半径) はIBOとITOにおいてそれぞれ4.3 mm, 4.0 mmとなり、同程度の値であった。しかしながら、抵抗変化はそれぞれ9.2, 20.0と倍以上変化しており、IBOのフレキシビリティが優れていると考える。また、ナノインデントーション試験より得られた負荷除荷曲線から、弾性率がIBOとITOでそれぞれ70.0 GPa, 130.8 GPaとなった。したがって、IBOの方が柔軟な性質を持つことが示唆され、屈曲試験の結果と一致することが明らかになった。

本研究では、IBOの特性向上の要因を探るとともに、PET基板上に成膜しフレキシブル透明導電膜としての性能を評価した。その結果、IBOは酸素の結合解離エネルギーが高いBによって

In<sub>2</sub>O<sub>x</sub>が形成され、キャリア密度が向上することが分かった。また、純Ar中での室温スパッタ成膜条件下では、高い酸素空孔密度を有するとともに、低抵抗率を示すIBOが得られた。このため、従来透明導電膜ITOと比較して弾性率及び屈曲時の抵抗増加が低く柔軟な薄膜であったため、フレキシブルデバイスへの応用が期待される。

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 薄膜.....	1
1.2 薄膜形成 .....	2
1.2.1 PVD 法 .....	3
1.2.2 CVD 法.....	3
1.3 半導体.....	4
1.3.1 真性半導体.....	5
1.3.2 不純物半導体 .....	8
1.3.2.1 n 型半導体.....	9
1.3.2.2 p 型半導体.....	10
1.4 透明導電膜 .....	11
1.4.1 SnO <sub>2</sub> 系透明導電膜.....	12
1.4.2 ZnO 系透明導電膜 .....	12
1.4.3 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系透明導電膜 .....	13
1.5 フレキシブル透明導電膜 .....	14
1.5.1 プラスチック基板.....	14
1.6 現行材料の問題点 .....	15

1.7	フレキシブル透明導電膜の必要条件 .....	16
1.8	先行研究および関連研究 .....	16
1.8.1	小イオン半径元素ドーピング .....	16
1.8.2	B ドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ (IBO) 透明導電膜の作製と評価 .....	18
1.8.3	IBO 透明導電膜におけるアニール温度特性.....	19
1.8.4	IBO 透明導電膜における B ドーパント濃度依存性.....	21
1.9	本研究の目的.....	24
第 2 章	実験方法 .....	25
2.1	IBO 透明導電膜の成膜 .....	25
2.1.1	基板洗浄 .....	25
2.1.2	スパッタリング法.....	26
2.1.2.1	RF マグネトロンスパッタリング .....	27
2.1.2.2	コスパッタ法 .....	29
2.1.3	成膜条件 .....	31
2.1.4	アニール処理.....	31
2.2	薄膜評価.....	31
2.2.1	接触式表面形状測定 .....	31
2.2.1.1	原理 .....	32

2.2.2 EDX.....	33
2.2.2.1 原理.....	33
2.2.2.2 留意事項.....	34
2.2.3 SEM.....	35
2.2.3.1 原理.....	35
2.2.4 XRD.....	36
2.2.4.1 原理.....	37
2.2.5 XPS.....	37
2.2.5.1 原理.....	39
2.2.5.2 留意事項.....	39
2.2.6 UV-Vis-NIR 分光法.....	40
2.2.6.1 原理.....	40
2.2.6.2 留意事項.....	42
2.2.7 ホール効果測定.....	42
2.2.7.1 原理.....	43
2.2.7.2 留意事項.....	44
2.2.8 四端子測定.....	45
2.2.8.1 原理.....	46
2.2.9 屈曲試験.....	48
2.2.9.1 原理.....	48
2.2.10 ナノインデンテーション.....	49
2.2.10.1 原理.....	51
第3章 結果および考察.....	53
3.1 IBO および In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の透過率および光学バンドギャップの比較.....	53



3.2 IBO および $\text{In}_2\text{O}_3$ の結晶構造の比較.....	54
3.3 IBO 透明導電膜におけるスパッタリング成膜時の酸素分圧依存 .....	55
3.3.1 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する FoM 値 .....	55
3.3.2 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する電気的特性 .....	57
3.3.3 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する光学バンドギャップ .....	58
3.4 ハイドープ IBO と $\text{In}_2\text{O}_3$ の比較.....	60
3.4.1 XPS による結合状態の評価 .....	60
3.4.2 光学的特性.....	62
3.5 IBO および Sn ドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) の機械的柔軟性.....	63
3.5.1 屈曲試験による抵抗変化.....	64
3.5.2 臨界曲げ半径.....	66
3.5.3 ナノインデンテーションによる負荷除荷試験.....	67
3.5.4 屈曲試験による膜厚と抵抗値の依存性.....	68
4. 結論.....	69
参考文献 .....	70
謝辞.....	73

# 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。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 (シリコン) LSI (大規模集積回路) の多くはSiウェハラの表面から数  $\mu\text{m}$  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。薄膜では薄いがゆえに光の干渉、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、図1.1で示すように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)

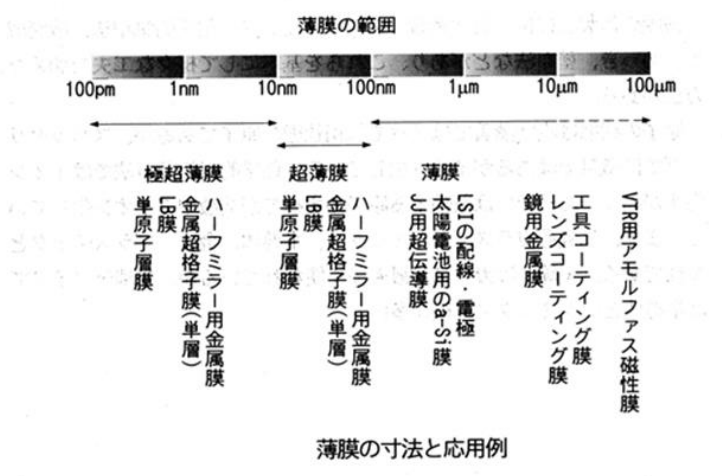


図1-1 薄膜の寸法と応用例<sup>2)</sup>

## 1.2 薄膜形成

現在用いられているおもな薄膜の形成方法を図 1-2 に示す。そのうち、気体からの凝縮を用いた方法は、物理的方法 (physical vapor deposition, PVD) と化学的方法 (chemical vapor deposition, CVD) に大別される。これらの方法における薄膜の成長の素過程をまとめると次のようになる。

1. 基板表面における気体 (原子, 分子, 励起状態の原子・分子, ラジカル, イオン) の吸着
2. 表面における反応 (化学反応, 原子間結合)
3. 表面における安定な位置 (ポテンシャルエネルギーの低い位置) への取り込み

どちらの方法においても、薄膜の成長は“基板表面における基板と薄膜成長用気体 (原子, 分子, 化合物分子) との物理的, 科学的相互作用と反応”とみることができる。基板は、薄膜成長反応に対して種々の“触媒作用”の役割をしている。この作用を通じて固体の薄膜が基板面上にできる<sup>3)</sup>。

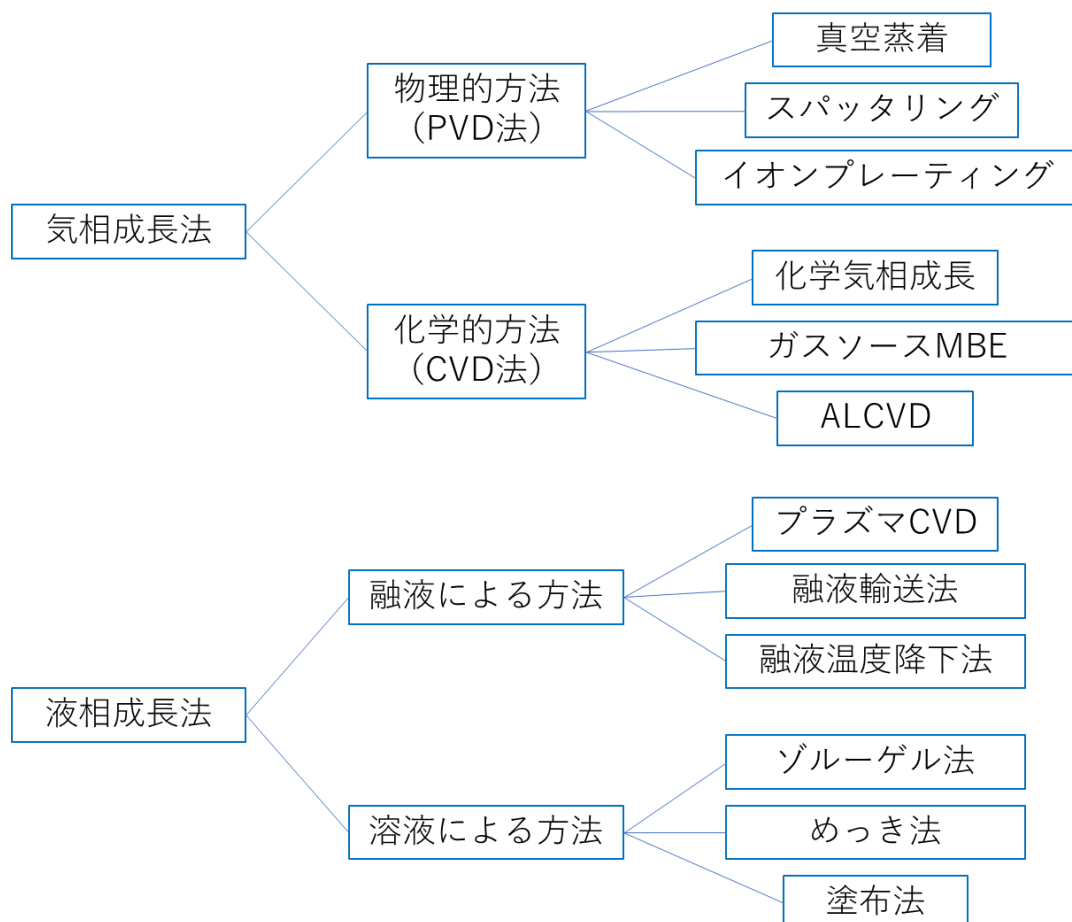


図 1-2 薄膜形成法<sup>3)</sup>

### 1.2.1 PVD 法

PVD 法は，“固体蒸発源→高温気体化→基板面における凝集”の過程によって特徴づけられる。気体の温度  $T_G >$  基板温度  $T_S$  であり，高温気体の基板表面における急冷現象と考えられる。この気体化には，熱による蒸発とイオンによるスパッタリングがある。これにより，図 1-2 に示すように真空蒸着法，スパッタリング法およびイオンプレーティング法に分けられる<sup>3)</sup>。本研究で用いるスパッタリングについては 2.1.2 項で述べる。

### 1.2.2 CVD 法

CVD 法は，反応室内へ化合物気体を導入し，一定の高温に保持した基板表面上で化合物気体の化学反応や熱分解によって薄膜を成長させる方法であり，“常温化合物気体→高温基板表面における化学反応→反応生成物の形成”の過程によって特徴づけられる。したがって，気体の温度  $T_G <$  基板温度  $T_S$  であり，この場合，基板表面上に吸着した後の気体の温度は  $T_S$  とほぼ等しくなり，熱平衡状態に近い状態における成長と考えられる。CVD 法は，集積回路をはじめとする半導体工業への応用を中心として発展してきた。この方法は反応室の気体圧力によって分類され，常圧 CVD から減圧 CVD や低圧エピタキシーへと発展を遂げてきた。一般に，キャリアガスとして  $H_2$ ， $N_2$  および  $He$  などを用い，その中に反応性気体を一定の割合で導入する方法が用いられている<sup>3)</sup>。図 1-3 に CVD 法の概念図を示す。

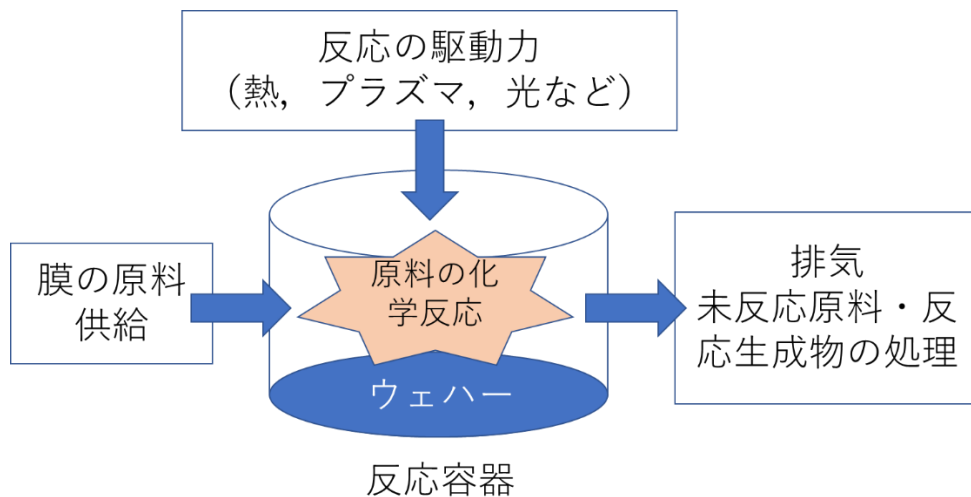


図 1-3 CVD 法の概念図<sup>1)</sup>

### 1.3 半導体

固体材料は、絶縁体、半導体、および導体の三つに大別できる。図 1-4 にこれらのうち代表的な物質の電気伝導度  $\sigma$  (比抵抗  $\rho = 1/\sigma$ ) を示す。熔融石英やガラスのような絶縁体は非常に低い電気伝導度 ( $10^{-18} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ ) を有し、Al (アルミニウム) や Ag (銀) のような導体は高い電気伝導度 (典型的なものでは、 $10^4$  から  $10^6 \text{ S/cm}$ ) を持つ。半導体の電気伝導度は、これらの中間の値をとり、温度、光、磁界および微量の不純物に対し非常に敏感である (典型的には 1 kg の半導体に対して  $1 \mu\text{g}$  から  $1 \text{ g}$  の不純物を使う)。この特徴のために半導体はエレクトロニクスにおける最も重要な材料の一つになっている<sup>4)</sup>。

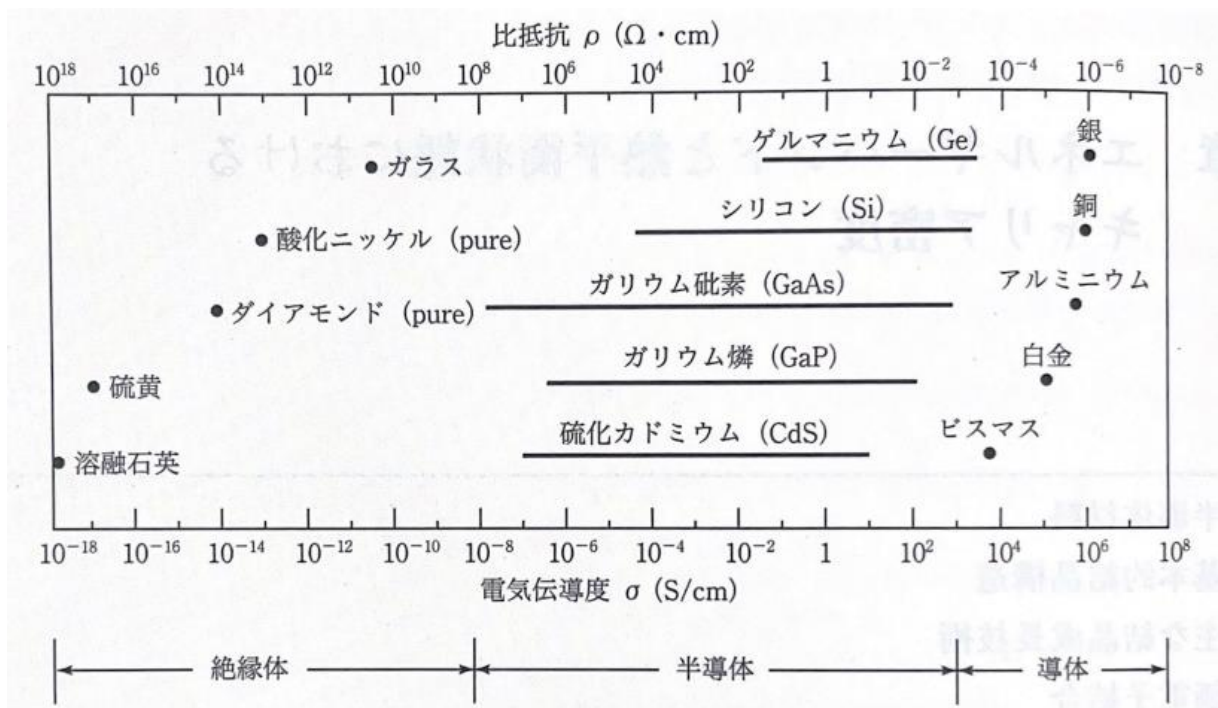


図 1-4 絶縁体、半導体および導体の電気伝導度<sup>4)</sup>

### 1.3.1 真性半導体

Si, Ge (ゲルマニウム), Ga (ガリウム), As (ヒ素) のような元素半導体や化合物半導体を, 真性半導体 (intrinsic semiconductor) という. 1 種類の原子が共有結合している結晶からなる半導体である. 伝導電子は正孔とペアで発生するため, 図 1-5 に示すように真性半導体では伝導電子密度  $n$  と正孔密度  $p$  は常に等しい. ただし, 室温程度では両方の密度は一般に非常に小さいので導電性も小さい<sup>5)</sup>.

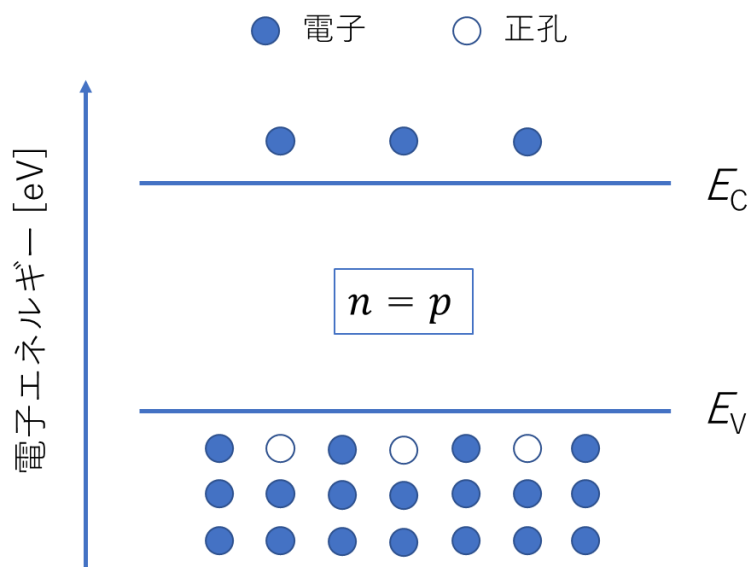


図 1-5 真性半導体の伝導電子密度  $n$  と正孔密度  $p$ <sup>5)</sup>

図 1-6 に真性半導体のエネルギーバンド構造を示す. 図 1-6 (a) と (b) に示すように, バンド構造には大きく 2 種類があり, 価電子帯の最高エネルギーが同じ波数  $k$  にあるものを直接ギャップ半導体 (direct gap semiconductor) とよび, 2 つのエネルギーが異なる波数  $k$  にあるものを間接ギャップ半導体 (indirect gap semiconductor) とよぶ. インジウムアンチモン (InSb), インジウムヒ素 (InAs), ガリウムヒ素 (GaAs) などは直接ギャップ半導体であり, Si, Ge などは間接ギャップ半導体である. バンドギャップ  $E_g$  は, 伝導体のエネルギーの最低値と価電子帯のエネルギーの最高値との差であり, 半導体の特性を決める重要な値である. 代表的な無機半導体のバンドギャップを表 1-1 に示す<sup>6)</sup>.

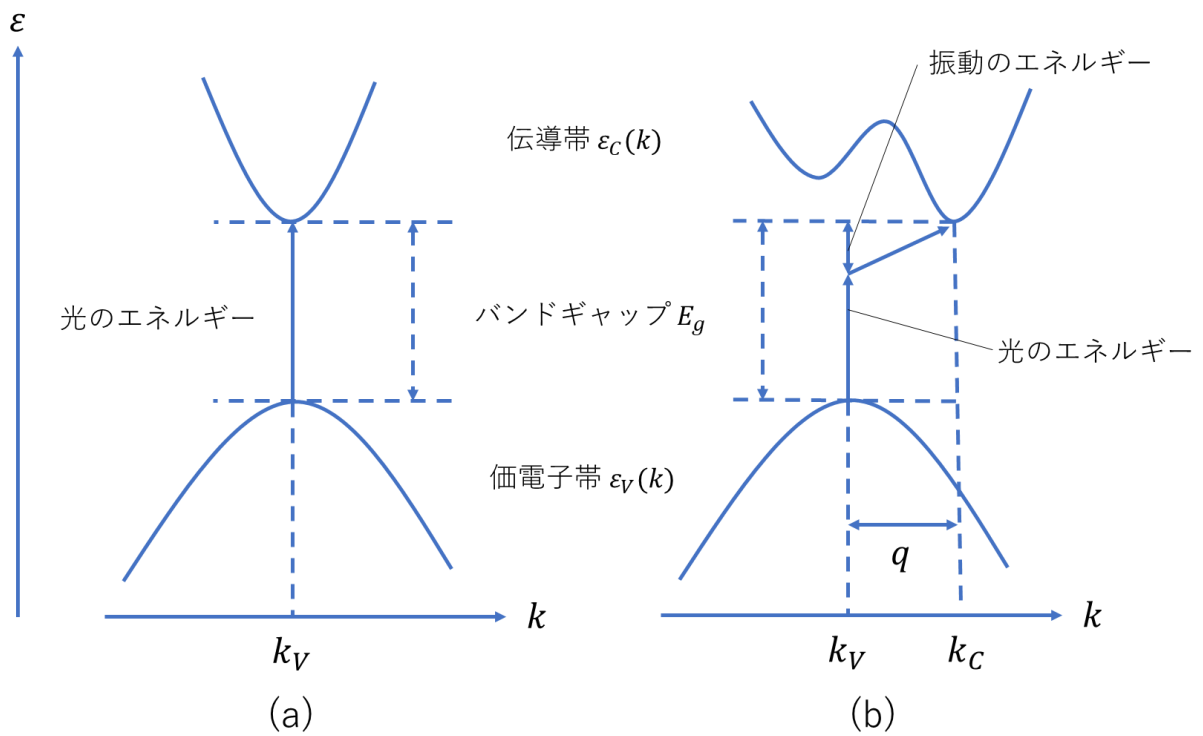


図 1-6 (a) 直接ギャップ半導体と (b) 間接ギャップ半導体のバンド構造と光学遷移<sup>6)</sup>

表 1-1 半導体のバンドギャップ<sup>6)</sup>

結晶	ギャップ	$E_g/eV$
Si	間接ギャップ	1.11
Ge	間接ギャップ	0.66
GaAs	直接ギャップ	1.43
InSb	直接ギャップ	0.17
PbS	直接ギャップ	0.35

直接ギャップ半導体と間接ギャップ半導体のバンド構造の違いは、光吸収スペクトルに現れる。価電子帯の電子が伝導帯に励起することを光学遷移という。直接ギャップ半導体の光学遷移では、1個の光子が吸収されると、価電子帯の電子1個が伝導帯へ遷移する。すなわち、光学遷移により1つの電子と1つのホールが生成する。この過程を直接吸収過程（direct absorption process）とよぶ。直接吸収遷移の前後では、価電子帯と伝導帯の電子の波数をそれぞれ  $k_V$  と  $k_C$  としたとき、光学遷移した電子について次の運動量の保存則が成り立たなければならない。

$$k_V = k_C \quad (1-1)$$

すなわち、エネルギーバンド図において、遷移は  $k$  軸に対して垂直に起こる。よって光のエネルギーを  $E$  とすると次の式が成り立つ。

$$E = \varepsilon_C(k_C) - \varepsilon_V(k_V) \quad (1-2)$$

また、吸収スペクトルを図 1-7 に模式的に示す。バンドギャップエネルギー  $E_g$  から吸収係数が急峻に立ち上がる<sup>6)</sup>。

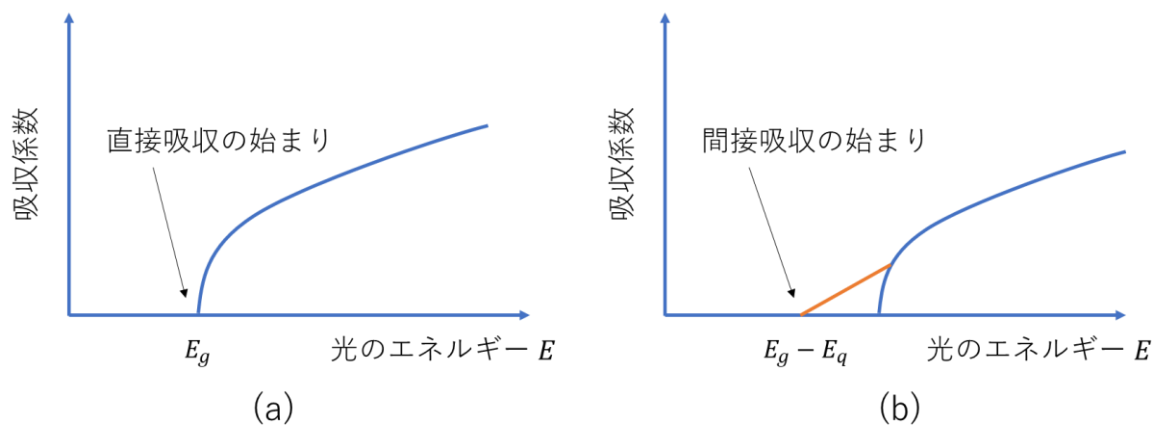


図 1-7 (a) 直接ギャップ半導体, (b) 間接ギャップ半導体の光吸収スペクトル<sup>6)</sup>

間接ギャップ半導体の光学遷移では、1個の光子が吸収される際に、振動が関与して価電子帯の電子1個が伝導帯に遷移する。これを間接吸収過程（indirect absorption process）とよぶ。この振動の関与が特徴であり、間接吸収遷移の前後では振動の波数を  $q$  としたとき、光学遷移した電子について次の運動量の保存則が成り立たなければならない。

$$k_C = k_V \pm q \quad (1-3)$$



また、振動のエネルギーを  $E_q$  とするとエネルギー保存則から

$$\varepsilon_c(k_c) - \varepsilon_v(k_v) = E \pm E_q \quad (1-4)$$

も成り立つ必要がある。図 1-7 (b) に示した吸収スペクトルから  $E \pm E_q$  の位置から徐々に吸収係数が立ち上がる。  $E_q$  の値は概ね 0.1 eV 程度で、  $E_g (\approx 1 \text{ eV})$  に比べて小さい<sup>6)</sup>。

### 1.3.2 不純物半導体

真性半導体にそれを構成する原子とは異なる原子を少量添加することにより、伝導電子密度  $n$  を正孔密度  $p$  より大きくしたり、または逆に正孔密度  $p$  を伝導電子密度  $n$  より大きくすることができる。伝導電子密度を大きくする原子をドナー (donor) という。「(電子を) 与えるもの」という意味である。また、正孔密度を大きくする原子をアクセプタ (acceptor) といい、「(電子を) 受け取るもの」という意味である。これらドナーとアクセプタをドーパント (dopant) または不純物 (impurity) といい、ドーパントを添加することをドーピング (doping)、あるいはドーブするという。不純物とは「構成原子とは異なる原子」という意味である。ドーピングによりキャリア密度を制御した半導体を、外因性半導体 (extrinsic semiconductor)、または不純物半導体という。伝導電子密度を正孔密度より大きくしたものを n 型半導体、逆の場合を p 型半導体という。密度が大きい方のキャリアを多数キャリア (majority carrier)、小さい方を少数キャリア (minority carrier) という。n 型半導体では伝導電子が多数キャリア、正孔が少数キャリアであり、p 型半導体では正孔が多数キャリア、伝導電子が少数キャリアである。n 型は、多数キャリアである伝導電子の電荷が負 (negative)、p 型は多数キャリアである正孔の電荷が正 (positive) であることから、それぞれの頭文字をとってつけられた名称である。以上をまとめると図 1-8 のようになる<sup>5)</sup>。

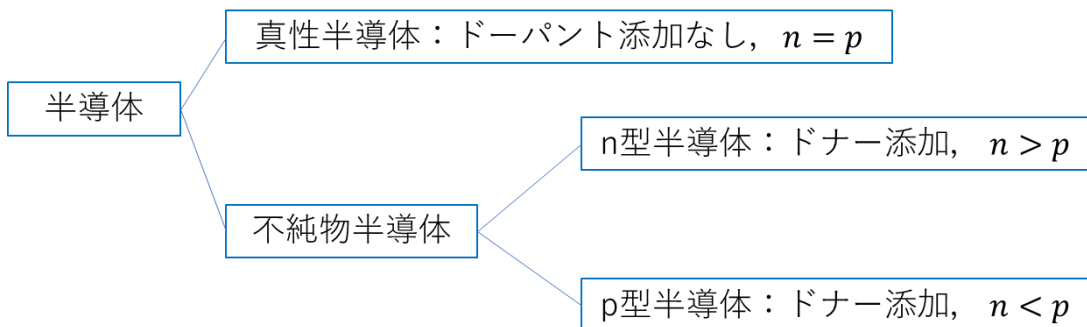


図 1-8 半導体の種類<sup>5)</sup>

### 1.3.2.1 n 型半導体

ドナーの例として、IV族のSiにV族のリン ( $_{15}\text{P}$ ) を添加した場合を図 1-9 に示す。高温においてSiにリンを添加すると、Si原子の一部が図 (a) のようにP原子に置換される。Pは5価の原子であるから、価電子が1個余り、この電子は共有結合に関与できない。P原子は1個の価電子を失うと+1価のイオンとなるが、共有結合に組み込まれているため動けず、その周りに余った価電子がゆるやかに束縛されることになる。この束縛エネルギーは0.03 eV程度となるため、余った価電子は室温程度の温度でも熱擾乱エネルギー (0.026 eV) で励起されて、容易に伝導電子になる。したがって、図 (b) のように、余った価電子のエネルギー準位は、 $E_C$ より0.03 eV程度下にあることになる。この順位をドナー準位 (donor level) とよび、 $E_D$  ( $\equiv E_C - 0.03 \text{ eV}$ ) で表す。イオン化したドナー原子はドナー準位にあるが、動けないため電気伝導には寄与しない。n型半導体中では、正孔密度より伝導電子密度が大きくなるが、イオン化したドナー原子を含めると次式のように半導体全体の電荷中性条件は保たれる。

$$n = p + N_D^+ \quad (1-5)$$

ここで、左辺は負電荷密度、右辺は正電荷密度である。 $N_D^+$ は、ドナー原子のうち、伝導電子を放出してイオン化したドナー原子密度である。室温程度以上の温度では、通常はドナー原子は全てイオン化するので  $N_D^+ \equiv N_D$  であるが、十分低温になるとイオン化の割合が低下し、 $N_D^+ \ll N_D$  となる<sup>5)</sup>。

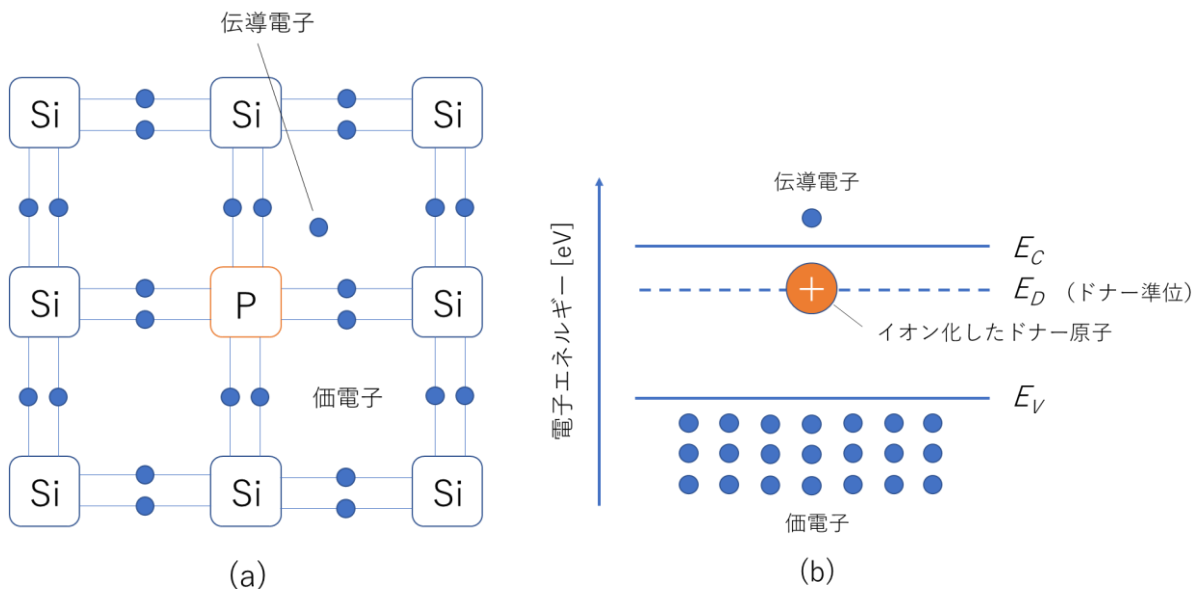


図 1-9 n 型半導体 (P を添加された Si) (a) Si 中のドナー (P 原子) (b) ドナー準位<sup>5)</sup>

### 1.3.2.2 p型半導体

アクセプタの例として、IV族のSiにIII族のホウ素 ( ${}_5\text{B}$ ) を添加した場合を図 1-10 に示す。図 (a) のように、Si 原子が B 原子に置換されると B 原子は-1 価のイオンとなり、正孔が 1 個発生する。この正孔の束縛エネルギーも 0.05 eV 程度となるため、室温程度の温度でも正孔は容易に価電子帯に励起される。したがって、図 (b) のように正孔のエネルギー準位は、 $E_V$  より 0.05 eV 程度上にあることになる。この準位をアクセプタ準位(acceptor level)とよび、 $E_A (= E_V - 0.05 \text{ eV})$  で表す。イオン化したアクセプタ原子はアクセプタ準位にあるが、動けないため電気伝導には寄与しない。p型半導体中では、伝導電子密度より正孔密度が大きくなるが、イオン化したアクセプタ原子を含めると次式のように半導体全体の電荷中性条件は保たれる。

$$p = n + N_A^- \quad (1-6)$$

ここで、左辺は正電荷密度、右辺は負電荷密度である。 $N_A^-$ はアクセプタ密度 $N_A$ のうち、正孔を放出して（価電子を受け取って）イオン化したアクセプタ原子密度である<sup>5)</sup>。

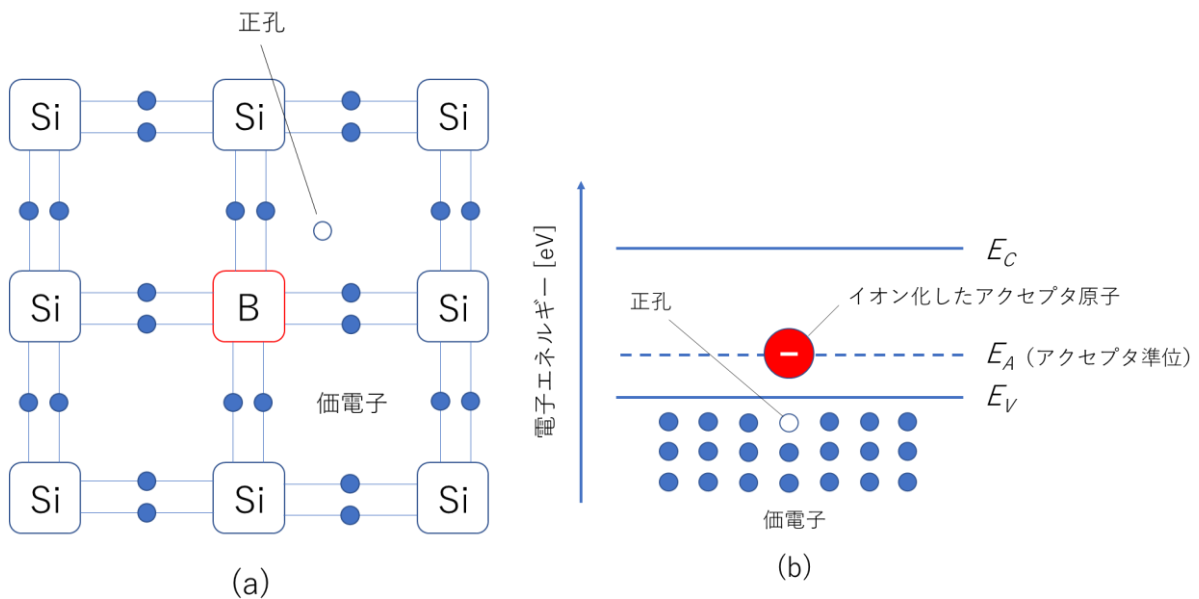


図 1-10 n 型半導体 (B を添加された Si) (a) Si 中のドナー (B 原子) (b) アクセプタ準位<sup>5)</sup>

#### 1.4 透明導電膜

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<sup>7)</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 $\text{In}_2\text{O}_3$ （酸化インジウム）にSn（スズ）をドーピングしたITO（Indium Tin Oxide）、 $\text{SnO}_2$ （酸化スズ）にF（フッ素）をドーピングしたFTO（Fluorine doped Tin Oxide）、ZnO（酸化亜鉛）にInをドーピングしたIZO（Indium Zinc Oxide）がある<sup>8)9)10)</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10nm、長さが数10nm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、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<sup>2)</sup>。

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>11)</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<sup>2)</sup>。

#### 1.4.1 SnO<sub>2</sub>系透明導電膜

SnO<sub>2</sub>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）と酸素空孔により n 型特性を示す<sup>7)12)</sup>．単結晶の SnO<sub>2</sub>で150以上の移動度が報告されており，少なくともフォノン散乱による移動度の律速は150以上であると推察される．したがって，他の散乱因子を抑制することができれば高移動度を実現できる可能性がある．熱 CVD 法により作製された一般的な FTO の移動度は30~50程度である<sup>13)</sup>．また，代表的なドーパントとして，Sn カチオンと置換する Sb（アンチモン），O 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 SnO<sub>2</sub>のドーパントとして使用されている<sup>12)14)</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>12)</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>15)</sup>．一方で，耐久性に優れる反面，容易にエッチングすることが困難である．また，水素によって SnO<sub>2</sub>を還元溶解することはできるものの工業生産に向かない<sup>16)</sup>．SnO<sub>2</sub>（ドープまたはノドープ）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>15)</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．また，F イオンと O イオンのイオン半径はそれぞれ，1.36 Å，1.40 Å であるためドーピングが容易に行われる<sup>12)</sup>．

#### 1.4.2 ZnO 系透明導電膜

ZnO は，3.3 eV のワイドバンドギャップによる高透明性を有するとともに，格子中に導入された酸素空孔によって n 型特性を示す<sup>7)16)</sup>．ノドープ ZnO において 10<sup>-4</sup> Ωcm 台の抵抗率および 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 台のキャリア密度を実現しているが，熱的安定性が低いため，ドナー不純物を添加して 10<sup>20</sup>~10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 台のキャリア密度を実現した．ZnO における酸素空孔は，V<sub>O</sub><sup>2+</sup>の状態において浅い準位を形成するが，自由電子を1個励起した後の V<sub>O</sub><sup>+</sup>はかなり深い準位を形成するため室温付近では熱励起できない．この事実は，V<sub>O</sub><sup>2+</sup>が室温付近で2個の自由電子を熱励起することが可能な ITO や SnO<sub>2</sub>系透明導電膜とは異なっている．代表的なドーパントとしては，Al, Ga, Sc（スカンジウム），Si, F もしくは B 等の不純物がある<sup>7)</sup>．また，両性酸化物であるため，液晶ディスプレイ製造工程で多用される酸やアルカリに弱いという欠点をもつ<sup>16)</sup>．

IZO は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Zn がドープされた物質で，構造は非結晶膜のアモルファスである．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上に PLD（Pulsed Laser Deposition）法での作製により 7×10<sup>-5</sup> Ωcm 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．IZO は非結晶 ITO に比べ，構造工程において Ar（アルゴン），O<sub>2</sub>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>7)17)</sup>

### 1.4.3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系透明導電膜

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2.9 eVのバンドギャップを持ち、透明導電膜の母材としてよく用いられている<sup>18)</sup>。ITOはn型の金属酸化物半導体であるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnがドーピングされた物質で、その構造はIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じである。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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Ia3の立方晶の構造となる。この立方晶の構造はピクソバイト構造で、格子定数は10.118 Å、単位胞にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。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。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。(図1-11)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 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 nm以上)になるキャリア濃度(1×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>)を持つことによりITOは可視光域で透明である<sup>7)</sup>。

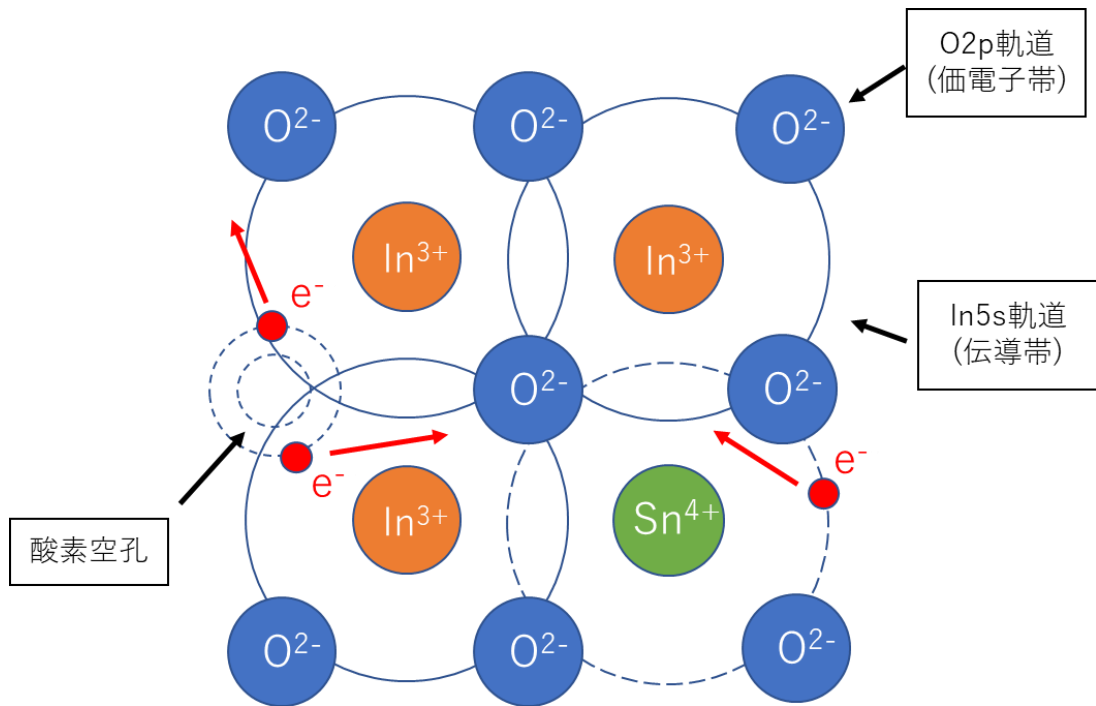


図 1-11 ITO の各原子の原子軌道と不純物付近の束縛電子の伝導<sup>7)</sup>

## 1.5 フレキシブル透明導電膜

科学技術の発展に伴い、電子デバイスにおける柔軟性・伸縮性・折り畳みなどのフレキシビリティに対する要求が高まっている。そのため、優れたフレキシブル透明電極 FTE (Flexible Transparent Electrode) は研究者や企業の間で広く注目されるようになってきた。また、透明導電膜として利用される ITO の代替材料も検討されている。金属ナノワイヤ、金属薄膜、金属メッシュ、CNT (Carbon Nano Tube)、グラフェン、導電性高分子などの電極材料は透明導電膜としての特性に優れるとともに、大量生産が可能である<sup>19)</sup>。しかしながら、ITO に匹敵する高い透明性と低い電気抵抗を持ち、高品質かつ低コストでの生産を実現するのは困難であるとともに解決すべき課題がある<sup>20)</sup>。FTE の主なアプリケーションとしてはタッチパネル、ディスプレイ、太陽電池、スーパーキャパシタ、ウェアラブル医療機器が挙げられ、それぞれにおいて重要な役割を担っている<sup>19)</sup>。また、FTE のフレキシビリティは主に単純な屈曲試験による抵抗変化( $\Delta R/R_0$ )および臨界曲げ半径(抵抗変化開始直前の曲げ半径)の評価に集中している<sup>21)</sup>。FTE の屈曲試験における曲げ半径については図 1-12 に示す。その他の評価方法には、スクラッチ試験、ナノインデンテーションなどが存在する。

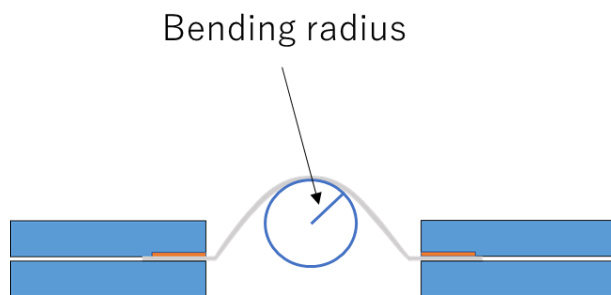


図 1-12 屈曲試験における曲げ半径

### 1.5.1 プラスチック基板

フレキシブルデバイスの基板としては、ガラスフィルム、金属箔、プラスチックが考えられている。ガラスフィルムは本質的には脆く、フレキシブルデバイスの用途に限られる。金属箔は高加工温度に耐えられるとともに、ガスバリアの性能が高い。しかしながら、割れやすく非透過性デバイス用途に限られる。プラスチックは機械的・光学的・化学的性能においてトレードオフが可能な材料であり、安価かつ RTR (Roll To Roll) プロセスによるライン生産が可能である<sup>X)</sup>。一般的に、FTE にはプラスチック基板が用いられ、特に PET (Poly Ethylene Terephthalate) 基板が代表的である。しかしながら、その耐熱温度は 150 °C 程度であり、室温プロセスまたは低温プロセスによる作製が求められる。その他のプラスチック基板には、PEN (Poly Ethylene Naphthalate)、PC (Poly Carbonate)、PI (Poly Imide) などがある。これらのプラスチック基板は PET 基板よりもガラス転移温度・最大加工温度が高く、高温プロセスにおいて優れている。しかしながら、光学的特性、寸法安定性、耐溶剤性が PET よりも劣っている<sup>22)</sup>。

## 1.6 現行材料の問題点

透明導電膜の現行材料として高い透過性と導電性から ITO は様々なデバイスに用いられている。しかしながら、ITO は高キャリア密度による自由電子反射が懸念されている。光は電磁波であるため、光の周波数に応じた電界を持っている。金属中の電子はこの電界によって力を受けて運動するため、光と同じ周波数で振動させられる。しかし、光の周波数がプラズマ振動数と呼ばれる値よりも低いときには、電子は光の電界に従って運動をするがそれよりも光の周波数が高くなると、電子はだんだん追従できなくなってくる。この時、電子が光の周波数と同じように運動していると、光は表面でほぼ完全に反射される。そして、このプラズマ振動数はキャリア密度によって決まるため密度が大きくなるほど大きくなる。また、Drude モデルにより与えられるキャリア密度とプラズマ波長 ( $\lambda_p$ ) の関係式 (1-7) から、キャリア密度が増加するとプラズマ波長が小さくなる<sup>11)</sup>。

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 \epsilon_L m^*} - \frac{1}{\tau^2}}} \quad (1-7)$$

$c$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_L$ ,  $m^*$ ,  $\tau$  はそれぞれ光速, 真空の誘電率, 格子誘電率, 有効質量, 緩和時間である。ITO の場合で、導電率を向上させる目的でキャリア密度を増加させれば可視光領域の透過率が犠牲になる。特に赤外領域での透明性を高く保つには、キャリア密度の増加を極力抑えなければならない<sup>11)</sup>。

また、ITO はドーパントの Sn を活性化させる必要があり高温アニールなどの後工程を伴わない場合、一般的に高い抵抗率を示す<sup>21)</sup>。よって、アプリケーションに制限があるため商業的な要求を満たすことができない。加えて、ITO はセラミック材料であり、1%程度の小さな歪であってもクラックが発生・伝播してしまうため、使用者による繰り返しの曲げが多いフレキシブル電子デバイスに応用するのが困難である<sup>20)</sup>。



## 1.7 フレキシブル透明導電膜の必要条件

FTE において重要なパラメータは、透過性・導電性・柔軟性である。1.6 項を踏まえると、キャリア密度に制限があるため抵抗を低減させるには、式 (1-8) よりキャリア移動度を向上させる必要がある。

$$\sigma = en\mu \quad (1-8)$$

$\sigma$ ,  $e$ ,  $n$ ,  $\mu$  はそれぞれ導電率, 素電荷, キャリア密度, キャリア移動度を表している。また, 1.5 項を踏まえると基板はプラスチックであることが想定されるため, 加熱を伴わない室温プロセスにより作製できる薄膜でなければならない。加えて, 屈曲時に抵抗変化が小さくクラックの発生しない薄膜が求められる。したがって, FTE においては ITO に代わる新材料の開発は重要な課題である。

## 1.8 先行研究および関連研究

### 1.8.1 小イオン半径元素ドーピング

ITO の代替材料として新たに注目されるのが, 小イオン半径元素ドーピング  $\text{In}_2\text{O}_3$  系透明導電膜である。透明導電膜の基本構造は金属酸化物多面体のネットワークである。図 1-13 に示すように  $\text{In}_2\text{O}_3$  は  $\text{InO}_6$  の多面体が酸素原子を共有することでネットワークが形成されている<sup>8)</sup>。

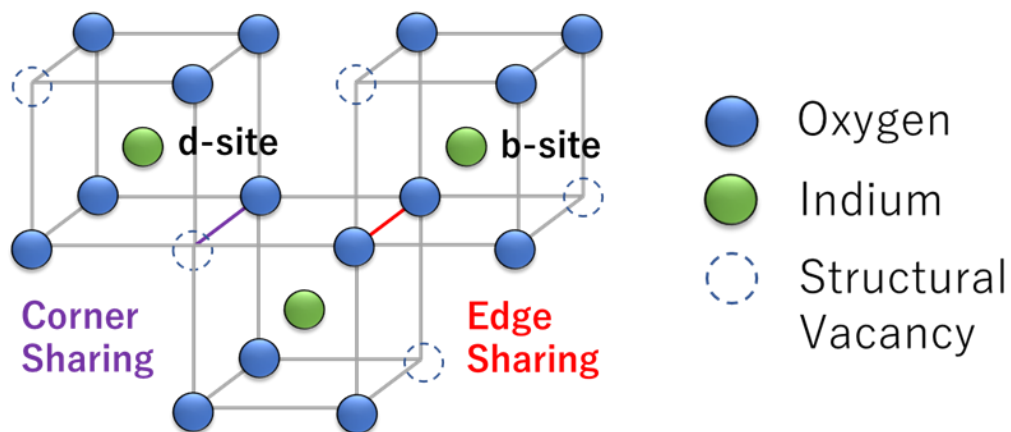


図 1-13  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶構造<sup>8)</sup>

また、図 1-14 に示すように  $\text{In}_2\text{O}_3$  の酸素原子共有には 3 種類ありそれぞれフェイスシェアリング、エッジシェアリング、コーナーシェアリングが存在する<sup>8)</sup>。

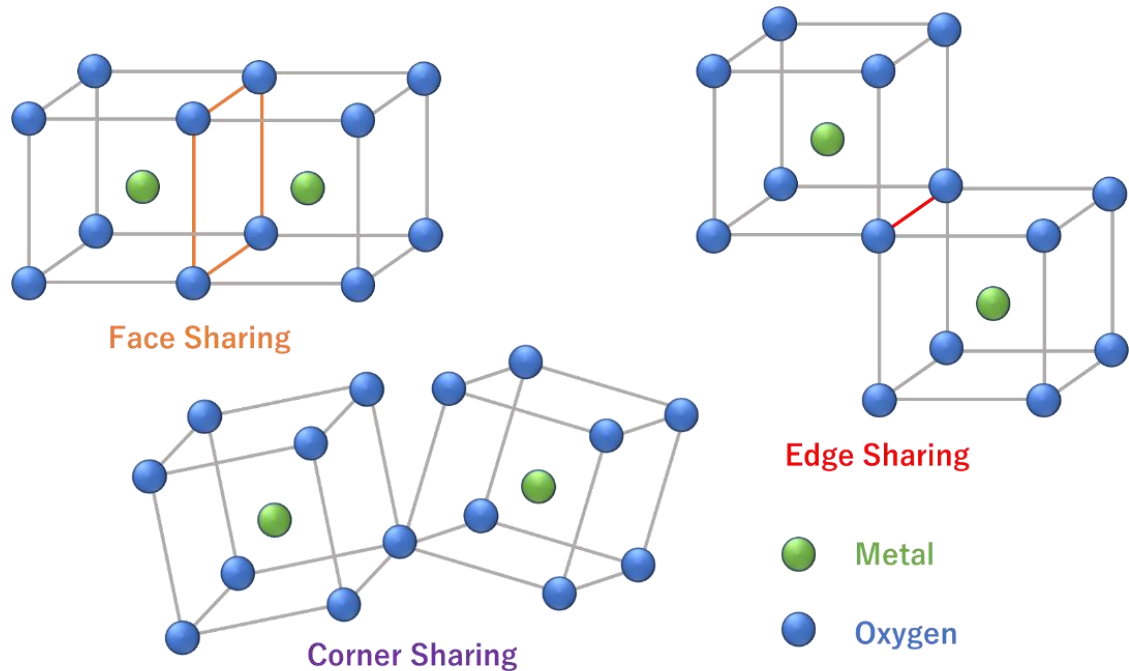


図 1-14  $\text{In}_2\text{O}_3$  における酸素共有<sup>8)</sup>

$\text{In}_2\text{O}_3$  の伝導帯は 5s 軌道で形成されており、単純に In と In の結合距離が近いほど電子軌道のオーバーラップが増加するためキャリア移動度の向上に寄与すると考えられている<sup>8)</sup>。そのため、In 間の結合距離は、酸素共有や格子の大きさが重要な要因となる。

Mitoma らの報告から、Si および W をドープした  $\text{In}_2\text{O}_3$  においてキャリア密度に対する真性移動度の比較より、イオン半径の小さい Si の方がキャリアの散乱を抑制できることを示された。小イオン半径元素ドーピングは格子定数を収縮させ、In5s 軌道のオーバーラップを増加させる。また、強ルイス酸によって遮蔽効果が促進し移動度向上に繋がると考えられている<sup>23)24)</sup>。

これらの知見より、我々はデータベースよりイオン半径が最も小さいドーパントとして B を選択した<sup>25)</sup>。B によるキャリア散乱抑制に加え、B-O においてワイドバンドギャップ (8.0 eV) であり透過率の向上も期待される<sup>26)</sup>。イオン半径については表 1-2 に示す<sup>25)</sup>。

表 1-2 代表的な小イオン半径元素と In の比較<sup>25)</sup>

Ion	Ionic radius (Å)
<b>B<sup>3+</sup></b>	<b>0.27</b>
<b>Si<sup>4+</sup></b>	<b>0.4</b>
<b>W<sup>6+</sup></b>	<b>0.6</b>
<b>In<sup>3+</sup></b>	<b>0.94</b>

### 1.8.2 B ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IBO) 透明導電膜の作製と評価

表 1-3 に本研究室における先行研究で得られたホウ素ドープ酸化インジウム (Indium Boron Oxide, IBO) 透明導電膜のキャリア移動度およびキャリア密度の比較を示す<sup>10)</sup>.

表 1-3 IBO のキャリア移動度およびキャリア密度の比較<sup>10)</sup>

	Carrier Mobility $\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Carrier Density $n$ (cm <sup>-3</sup> )
<b>B-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>12.4</b>	<b>3.78 × 10<sup>20</sup></b>
<b>ITO</b>	<b>9.3</b>	<b>7.18 × 10<sup>20</sup></b>
<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2.2</b>	<b>3.49 × 10<sup>19</sup></b>

また、可視光領域における平均透過率は IBO, ITO でそれぞれ 82.3 %, 80.5 % (基板込み) となった。これらの結果より、IBO は ITO と比較してキャリア移動度を向上させるとともに、透過率を向上させることができた<sup>10)</sup>。したがって、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系透明導電膜に対する小イオン半径元素ドーピングが ITO に代わる新材料開発において有効であると考えられる。

### 1.8.3 IBO 透明導電膜におけるアニール温度特性

図 1-15 および表 1-4 に本研究室における先行研究で得られた典型的な IBO 透明導電膜の抵抗率のアニール温度依存を示す。アニール処理時間は 30 分とした。また、成膜直後に得られた IBO の XRD スペクトルを示す<sup>11)</sup>。

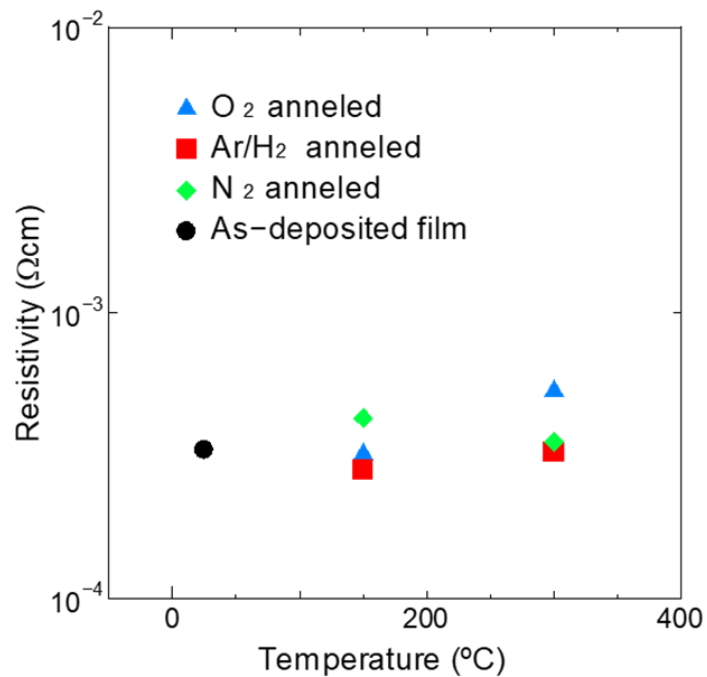


図 1-15 IBO 透明導電膜における抵抗率のアニール温度依存<sup>11)</sup>

表 1-4 IBO 透明導電膜における抵抗率のアニール温度依存<sup>11)</sup>

Sample	Resistivity (Ωcm)
As-deposited	$3.31 \times 10^{-4}$
Ar/H <sub>2</sub> 150 °C	$2.83 \times 10^{-4}$
O <sub>2</sub> 150 °C	$3.20 \times 10^{-4}$
N <sub>2</sub> 150 °C	$4.28 \times 10^{-4}$
Ar/H <sub>2</sub> 300 °C	$3.27 \times 10^{-4}$
O <sub>2</sub> 300 °C	$5.32 \times 10^{-4}$
N <sub>2</sub> 300 °C	$3.53 \times 10^{-4}$

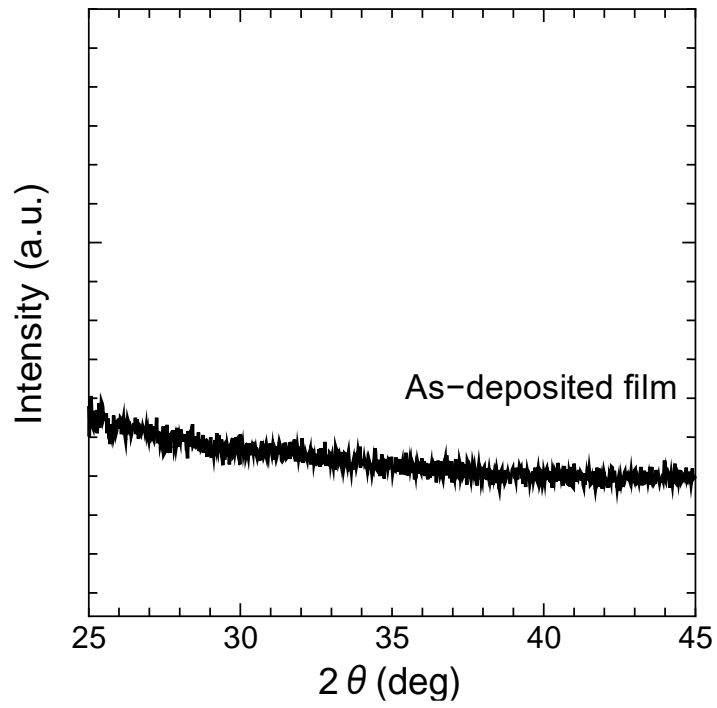


図 1-16 IBO 透明導電膜における XRD スペクトル <sup>11)</sup>

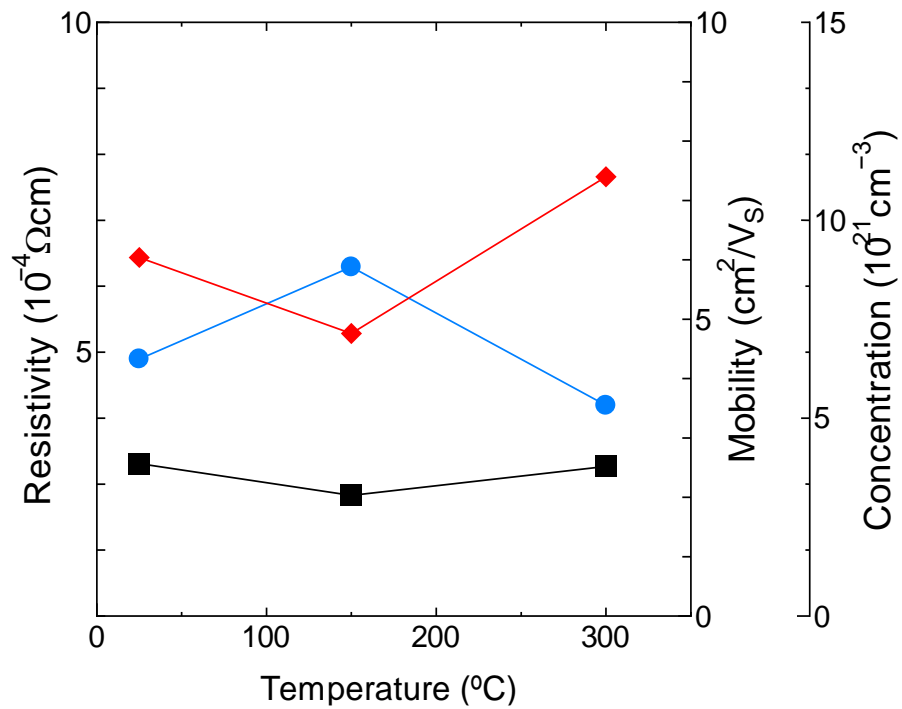


図 1-17 IBO における電気的特性に対する Ar/H<sub>2</sub> アニール温度依存

Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気下で 150 °C のアニールをすることで最小値  $2.83 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を得ることができた。しかしながら、この値は成膜直後の抵抗率  $3.31 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  と同程度の値である。また、アニール温度依存全体を通して同様な傾向にあり、成膜直後とアニール後の抵抗率に大きな変化が確認されない。この傾向は Song らの報告している ITO のアニール温度依存性と大きく異なっていた。ITO はアニール温度の上昇に伴って Sn ドーパントが活性化したためキャリア密度が向上した。また、粒界密度が低減したことで移動度向上に繋がり、結果として抵抗率が大幅に低下した<sup>27)</sup>。一方で、図 1-16 から IBO は B ドーピングによってアモルファス性の強い膜になったことが確認された。したがって、図 1-17 に示すように IBO はアニール処理によって結晶化による移動度向上が起これないため抵抗率に変化が無いものと考えられる。また、O<sub>2</sub> アニールによって高抵抗化が起これなかったのは、処理時間が短く酸化が促進されなかったものと考えられた。

IBO が室温成膜において低抵抗率を示す要因として、純 Ar 成膜が考えられる。最も低い抵抗率を示した IBO は成膜に Ar のみを用いており、酸素を導入していない。そのため、酸素空孔に起因するキャリア密度が高くなることが考えられる。

#### 1.8.4 IBO 透明導電膜における B ドーパント濃度依存性

図 1-18 および表 1-5 は筆者が先行研究において得た IBO における電気的特性の B ドーパント濃度依存性である。また、図 1-19 に IBO (2.5 at.%) の EDX スペクトル、表 1-6 に EDX によって検出された at.% の結果を示す。

図 1-18 および表 1-5 から、IBO は Non-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較してキャリア移動度およびキャリア密度を向上させることができ、抵抗率を  $7.80 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  から  $3.09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  へ低減でき、低抵抗化を実現した。また、最適ドーパント濃度が 2.5 at.% であることが明らかになった。しかしながら、ドーパント濃度の増加に伴ってキャリア移動度が低下していき、高抵抗化してしまった。Zhang らの報告によると、過剰な B ドープは In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ネットワークにおける酸素共有を阻害してしまう。ピュアの In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と B を過剰にドープした IBO のシミュレーションより、IBO の方が非酸素共有が顕著に増加していた<sup>28)</sup>。したがって、In 間の距離が増加するため移動度が低下することに繋がったと考えられる。

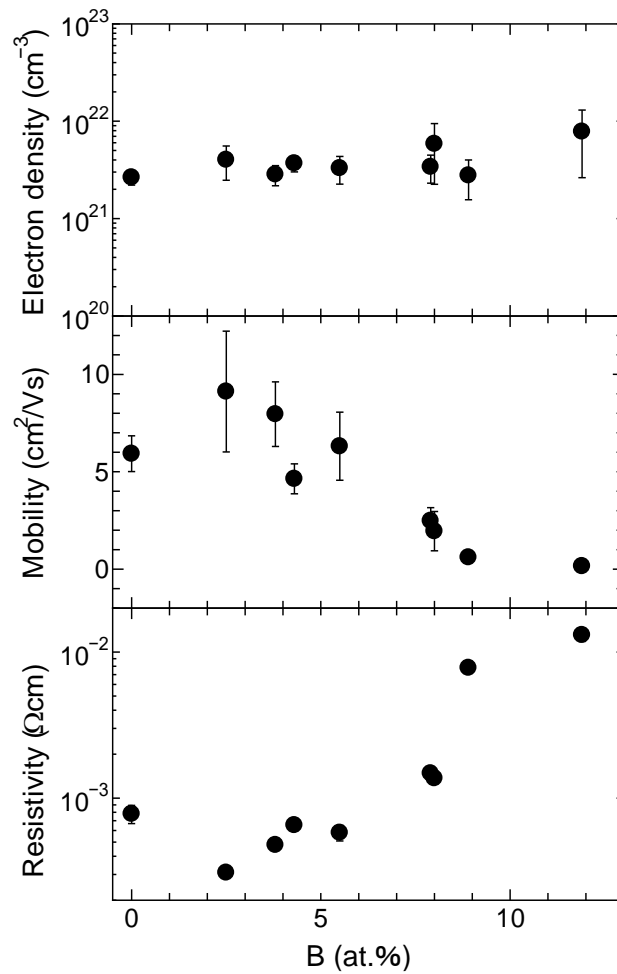


図 1-18 IBO における電気的特性の B ドーパント濃度依存性

表 1-5 IBO における電気的特性の B ドーパント濃度依存性

Sample	Resistivity (Ωcm)	Mobility (cm <sup>2</sup> /V <sub>S</sub> )	Electron density (cm <sup>-3</sup> )
Non-doped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.80 × 10 <sup>-4</sup>	5.93	2.65 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 2.5 at.%)	3.09 × 10 <sup>-4</sup>	9.12	4.02 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 3.8 at.%)	4.78 × 10 <sup>-4</sup>	7.96	2.84 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 4.3 at.%)	5.80 × 10 <sup>-4</sup>	6.31	3.30 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 5.5 at.%)	6.54 × 10 <sup>-4</sup>	4.64	3.70 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 7.9 at.%)	1.37 × 10 <sup>-3</sup>	1.95	5.86 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 8.0 at.%)	1.48 × 10 <sup>-3</sup>	2.48	3.40 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 8.9 at.%)	7.81 × 10 <sup>-3</sup>	0.61	2.78 × 10 <sup>21</sup>
IBO (B : 11.9 at.%)	1.31 × 10 <sup>-2</sup>	0.16	7.83 × 10 <sup>21</sup>

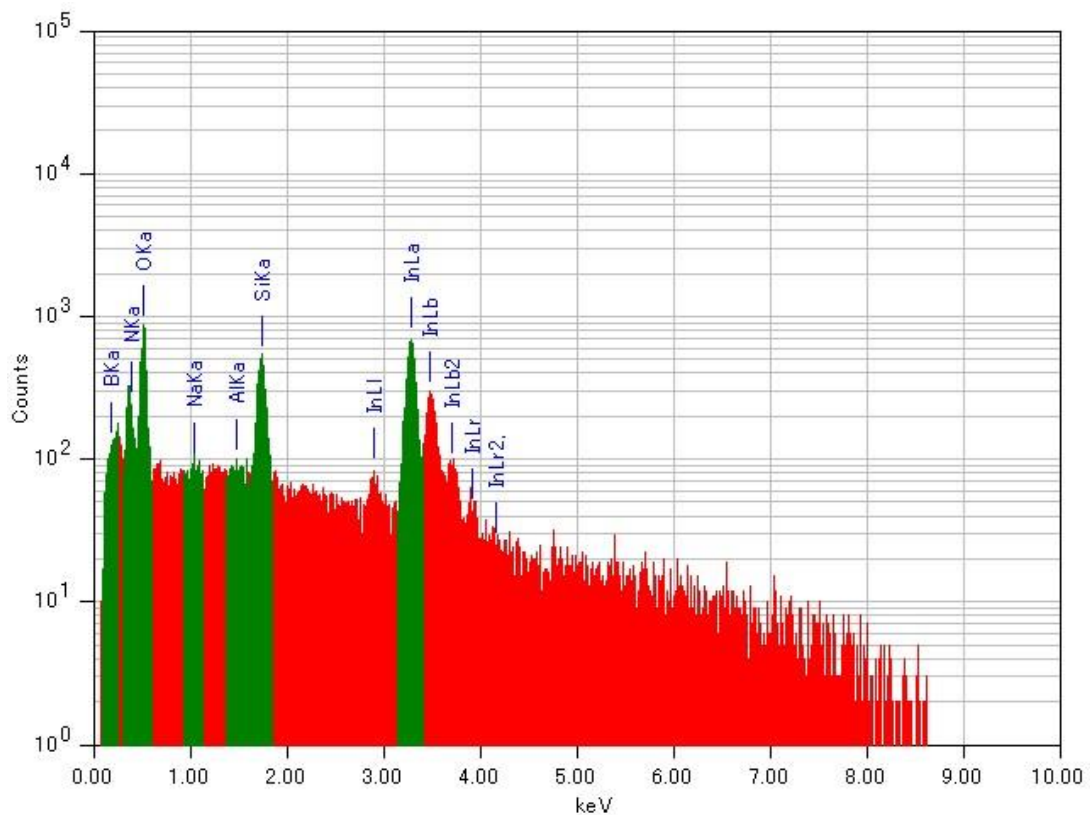


図 1-19 IBO (2.5 at.%) における EDX スペクトル

表 1-6 EDX によって得られた IBO の原子数%

Sample	B K (at.%)	N K (at.%)	O K (at.%)	Na K (at.%)	Al K (at.%)	Si K (at.%)	In L (at.%)
Non-doped In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15.28	49.81	0.16	0.58	10.87	23.3
IBO (B : 2.5 at.%)	2.53	18.62	53.93	0.44	0.09	7.68	16.71
IBO (B : 3.8 at.%)	3.82	18.46	51.53	0.26	0.45	8.31	17.17
IBO (B : 4.3 at.%)	4.36	17.09	52.24	0.31	0.16	7.79	18.06
IBO (B : 5.5 at.%)	5.56	17.85	51.53	0.58	0.26	6.24	17.99
IBO (B : 7.9 at.%)	7.98	13.34	46.9	0.95	0.46	12.48	17.9
IBO (B : 8.0 at.%)	8.09	11.61	48.11	0.72	0.34	14	17.13
IBO (B : 8.9 at.%)	8.99	13.47	48.5	0.93	0.48	14.58	13.05
IBO (B : 11.9 at.%)	11.94	12.17	46.57	0.99	0.28	15.95	12.11



## 1.9 本研究の目的

IBO は最適ドーパント濃度 2.5 at.%において最低抵抗率  $3.09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を実現し、Non-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  よりも抵抗率が低減したものの、特性向上の要因が不明である。また、アニール温度依存性の結果より室温成膜であっても低抵抗を示すことがわかったため、プラスチック基板を用いるフレキシブル透明導電膜への応用が示唆された。本研究では、IBO における特性向上の要因を明らかにし、PET 基板上に室温成膜された IBO のフレキシブル透明導電膜としての性能を評価することを目的とする。

## 第 2 章 実験方法

### 2.1 IBO 透明導電膜の成膜

#### 2.1.1 基板洗浄

実験に用いたガラス基板にはアセトン，IPA(Isopropyl alcohol)を使い超音波洗浄，UV 照射の順にそれぞれ 5 分間行った。また，PET 基板には超純水，IPA を使い超音波洗浄をそれぞれ 10 分間行った。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 (BRANSON, yamato3510) の外観<sup>2)</sup>



図 2-2 UV 照射器 (USHIO, SUS713) の外観<sup>2)</sup>

### 2.1.2 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>29)</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、アンバランスド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>30)</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、制御性がいい反面、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 2-3, 2-4 に示す。

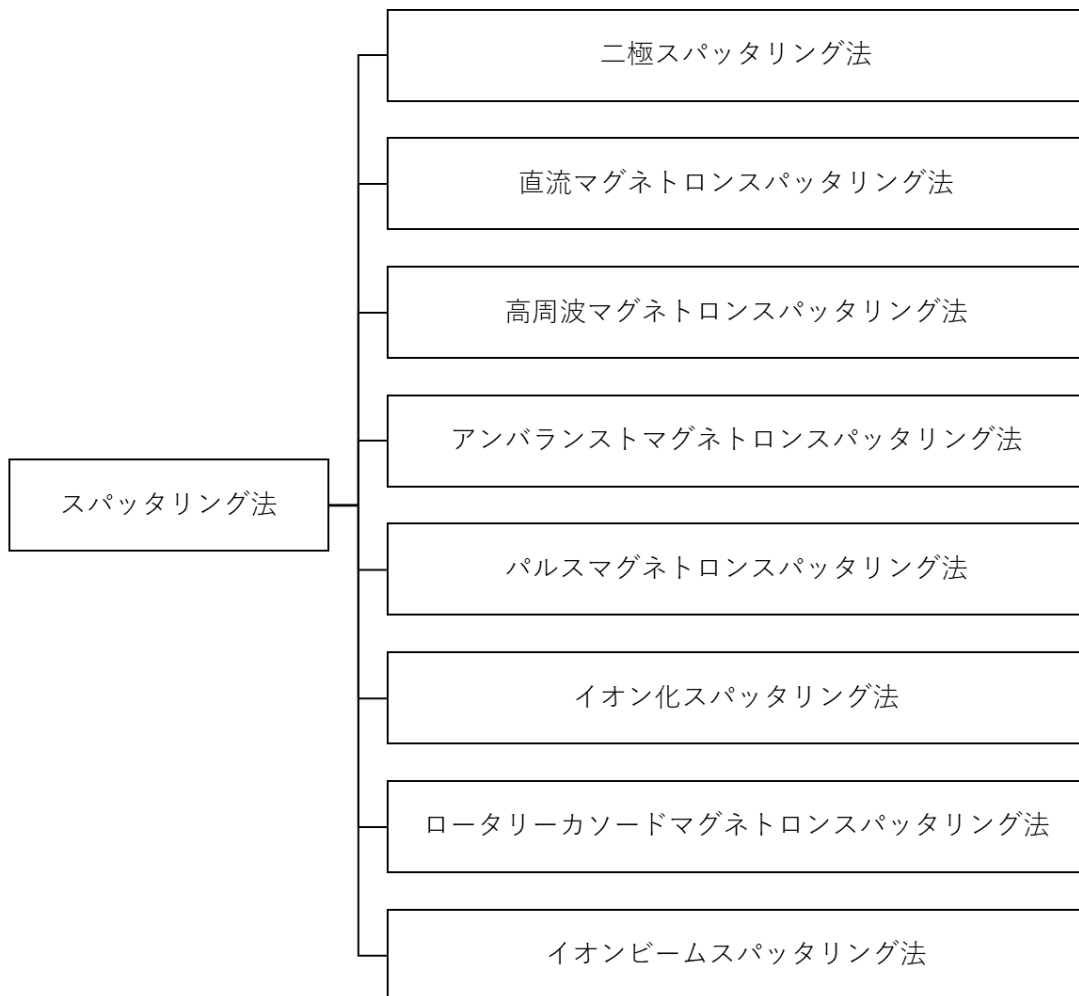


図 2-3 さまざまなスパッタリング法<sup>29)</sup>

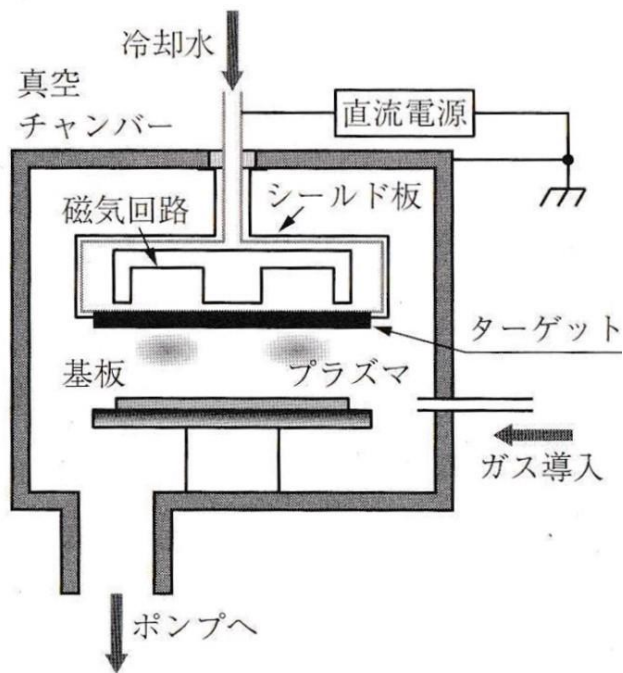


図 2-4 スパッタリング装置の構成<sup>29)</sup>

#### 2.1.2.1 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。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。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) 29)</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 2-5 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 2-6 に本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置の外観を示す。

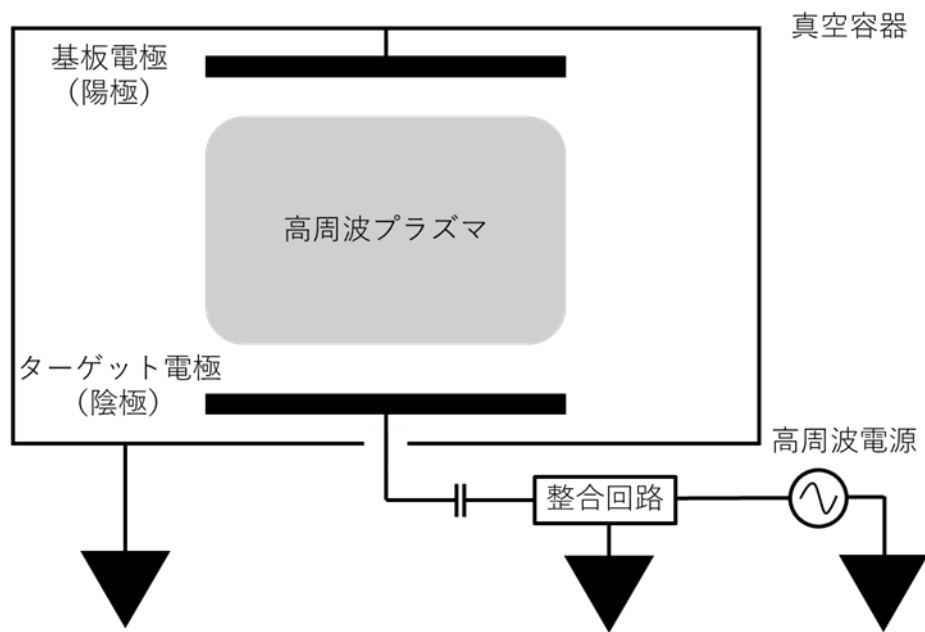


図 2-5 RF マグネトロンスパッタリング装置の構成図<sup>29)</sup>



図 2-6 RF マグネトロンスパッタリング装置 (ANELVA, L-332S-FH) の外観<sup>2)</sup>

### 2.1.2.2 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。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込み合わせた 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>29)</sup>。マルチプロセスコーティング装置の概略図を図 2-7 に示す。また、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>32)</sup>。ここでペレットによるコスパッタ法の概略図を図 2-8 に示す。

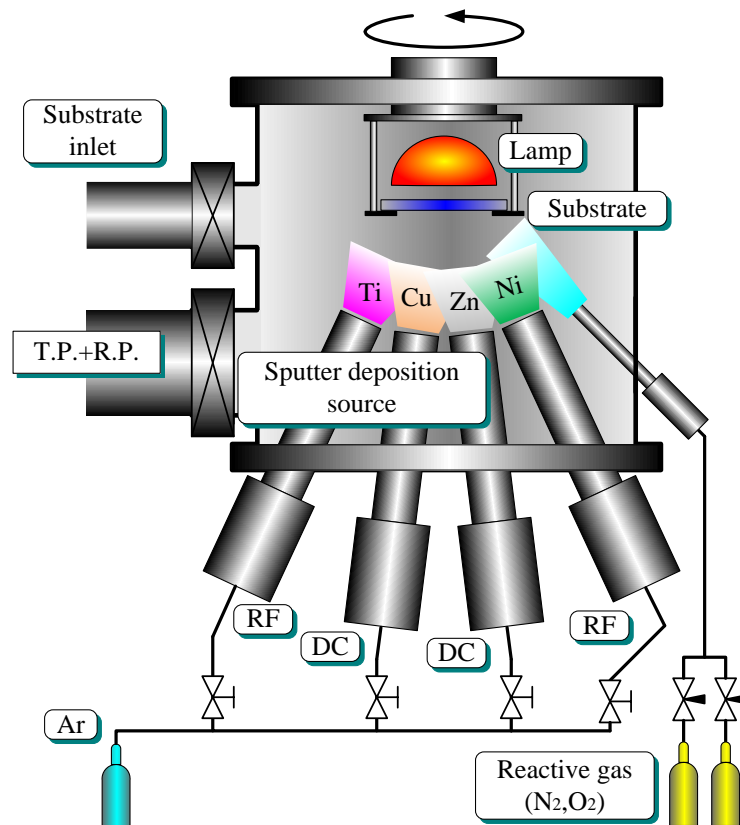


図 2-7 マルチプロセスコーティング装置の概略図<sup>31)</sup>

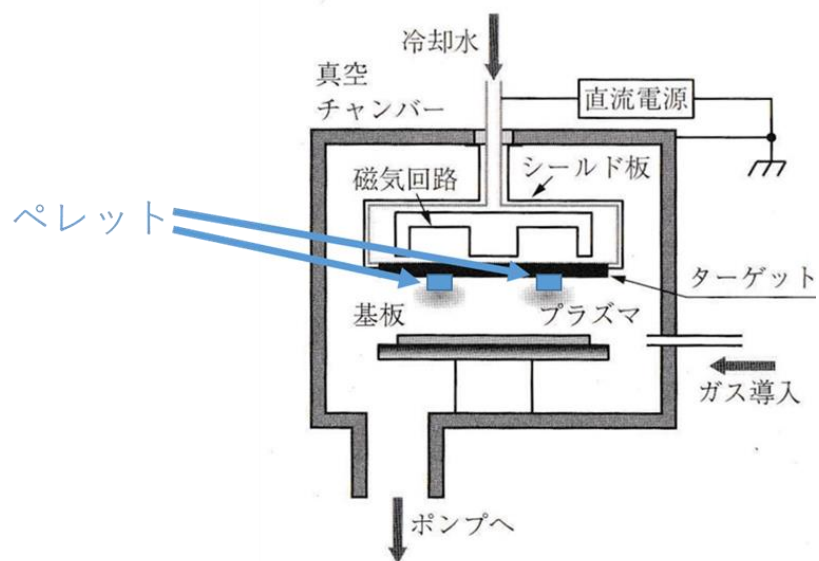


図 2-8 ペレットによるコスパッタ法の概略図 <sup>2)29)</sup>

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という結果を得ている <sup>32)</sup>。そこで我々は、スパッタリングターゲット上置く B ペレット（純度：99.999 %）の個数・配置を变化させ、含有量を調整した。ペレット配置の様子を図 2-9 に示す。



図 2-9  $\text{In}_2\text{O}_3$  ターゲット上の B ペレット配置の様子 <sup>11)</sup>

### 2.1.3 成膜条件

真空引きはチャンバー内が  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下までおこなった。成膜は室温下にて Ar ガスおよび  $O_2$  ガスを導入し、スパッタリング時における RF 電力および成膜圧力はそれぞれ、100 W、0.24 Pa とした。酸素分圧は  $0 \sim 7.2 \times 10^{-3}$  Pa、B の含有量は  $0 \sim 11.9$  at.%、膜厚は 100 nm とした。なお、機械的特性の比較用サンプルとして用いる ITO の成膜条件は、RF 電力：100 W、成膜圧力：0.54 Pa、酸素分圧： $1.8 \times 10^{-3}$  Pa、膜厚：100 nm とした。

### 2.1.4 アニール処理

アニール装置は、比較用のサンプルを作製する際に用いた。アニール装置の外観を図 2-10 に示す。アニールは  $O_2$ 、 $N_2$ 、Ar/ $H_2$  ガスを導入することができ、プログラムによって処理時間が調節可能となっている。アニール処理時間は 30 分とした。



図 2-10 アニール処理装置（ULVAC-RIKO, MILA-3000）の外観<sup>11)</sup>

## 2.2 薄膜評価

### 2.2.1 接触式表面形状測定

接触式表面形状測定装置は、本研究において作製した薄膜の膜厚を測定するために使用した。外観を図 2-11 に示す。



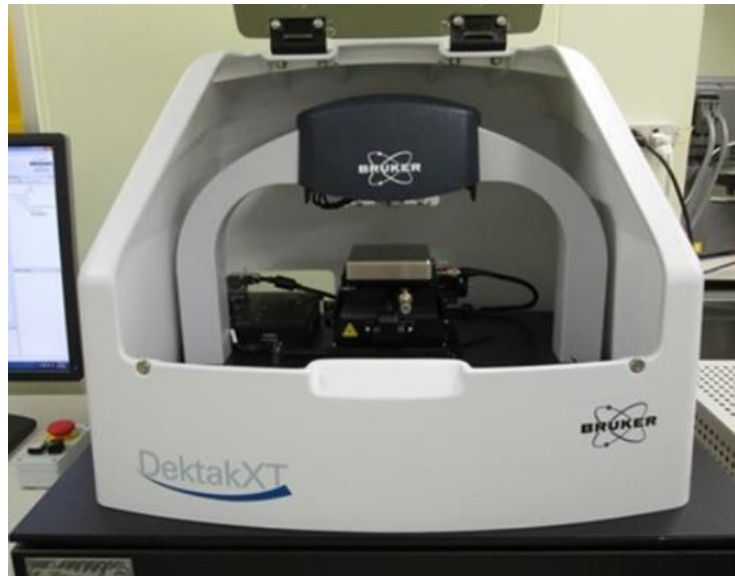


図 2-11 接触式表面形状測定装置（BRUKER, Dektak XT-E）の外観 <sup>1)</sup>

#### 2.2.1.1 原理

図 2-12 に接触式表面形状測定の概略図を示す。触針式表面形状測定器では、可変に上下動できるスタイラスの先端を試料表面に接触させ、表面をなぞるようにスタイラスを水平方向に動かす。スタイラスには荷重がかけられており、凹んだところでは下に移動し、盛り上がったところでは押し上げられる。表面の凹凸に応じたスタイラスの上下動を差動トランスや容量センサなどを用いて検出し、探針の垂直方向の動きを電気信号に変える。垂直方向のスタイラスの動きを水平方向の移動距離に対してグラフ表示することで表面形状データとする。薄膜試料表面の一部に、薄膜がついていない、基板が露出しているエリアを作っておけば、この触針式形状測定器によって膜厚が測定できる <sup>2)</sup>。

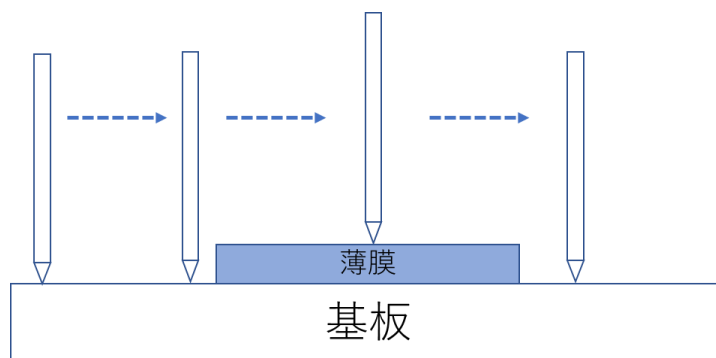


図 2-12 接触式表面形状測定の概略図 <sup>2)</sup>

## 2.2.2 EDX

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)は本研究において作製した薄膜の at.%を測定するために使用した。測定条件は、作動距離 10 mm, 加速電圧 10 kV, 可動絞り 3 とした。

### 2.2.2.1 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 2-13, 2-14 にそれぞれ示す。本研究で使用した EDX は SEM (Scanning Electron Microscope)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 at.%比, 含有量を算出する<sup>2)</sup>。

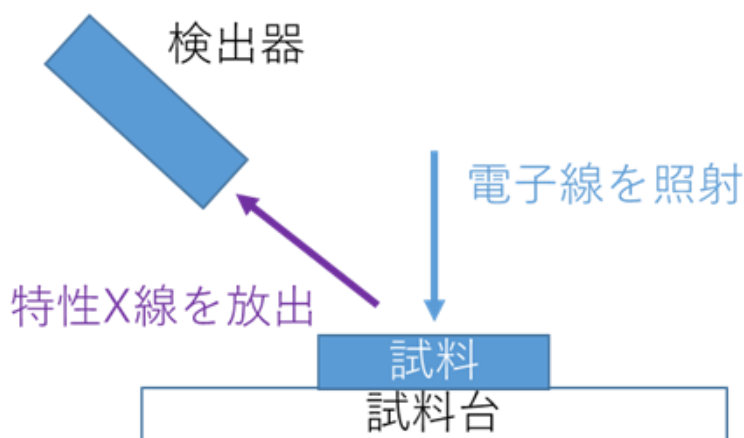


図 2-13 EDX 分析の概略図<sup>2)</sup>

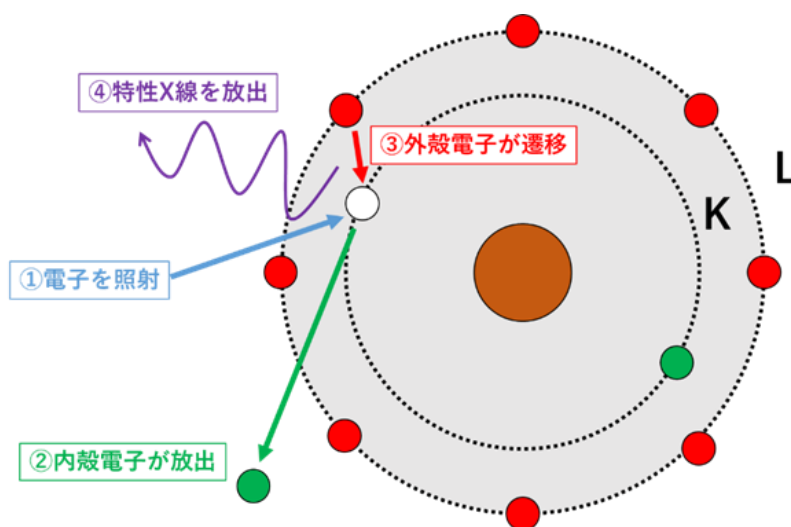


図 2-14 EDX 分析の原理<sup>2)</sup>

### 2.2.2.2 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 IBO 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<sup>2)</sup>.

また, EDX においては加速電圧の設定が重要であり, 考慮すべき点である. 図 2-15 に示すように, EDX においては加速電圧を大きくすることで重元素の検出が可能になる一方で, 電子線が深い領域まで達してしまう. つまり, 基板の情報まで検出するということである. 我々はこれらの点を考慮して加速電圧を 10 kV に設定した.

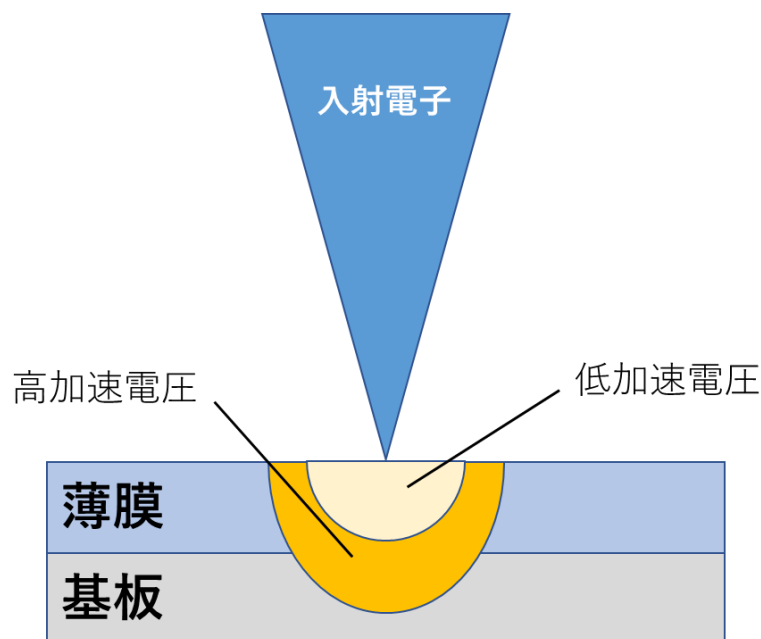


図 2-15 EDX における加速電圧の影響

### 2.2.3 SEM

SEM 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。観察条件は、作動距離 10 mm, 加速電圧 10 kV, 可動絞り 2 とした。図 2-16 に本研究で使用した SEM の外観を示す<sup>2)</sup>。



図 2-16 SEM (JEOL, JSM6380LA) の外観<sup>2)</sup>

#### 2.2.3.1 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 10 nm 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>33)</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 2-17 に電子照射で得られる情報を記載した<sup>2)</sup>。

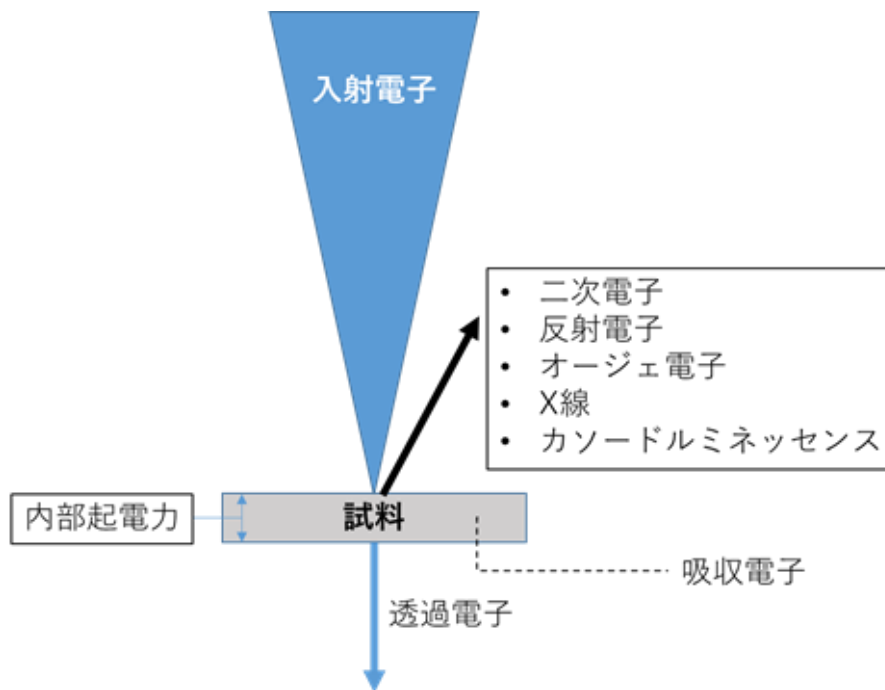


図 2-17 電子照射で得られる情報<sup>2)</sup>

#### 2.2.4 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。本研究で用いたXRDはX線源にCuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ )を使用している。また、測定は“粉末定性・構造評価：簡易広角測定(集中法)”を選択し、スキャンステップ0.01、スキャンスピード1.0 deg/minでおこなった。XRDの外観を図2-18に示す<sup>2)</sup>。

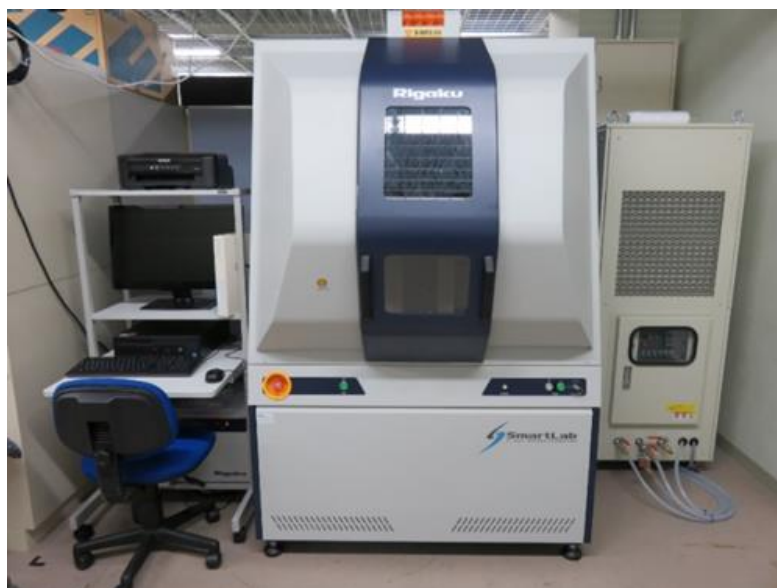


図 2-18 XRD (Rigaku, SmartLab.) の外観<sup>11)</sup>

### 2.2.4.1 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。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)35)</sup>。

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

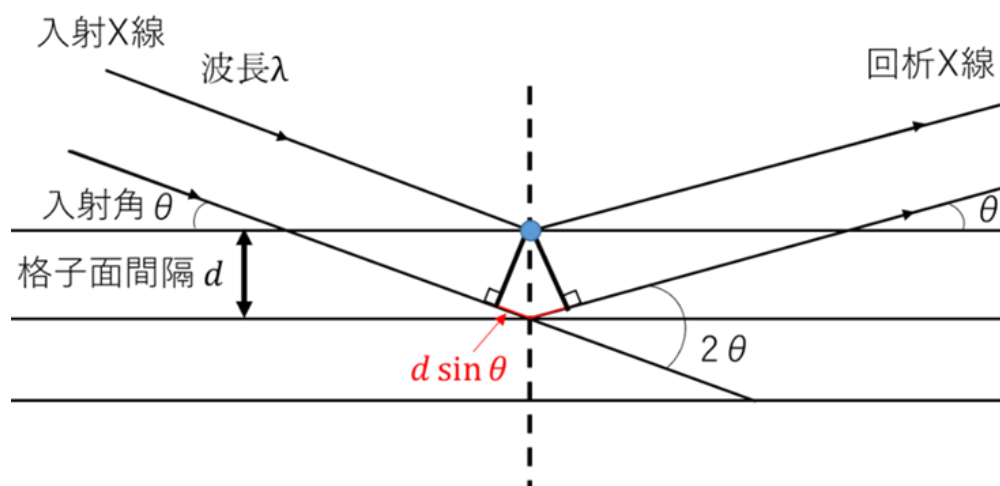


図 2-19 XRD の原理<sup>2)36)</sup>

### 2.2.5 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ー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<sup>2)</sup>。本研究で用いた XPS は X 線源に  $MgK\alpha$  (1.2536 keV) を使用しており，真空度は  $3.0 \times 10^{-7}$  Pa 以下とした。また，XPS の外観と概略図をそれぞれ図 2-20，図 2-21 に示す。



図 2-20 XPS (JEOL, JPS-9000MC) の外観

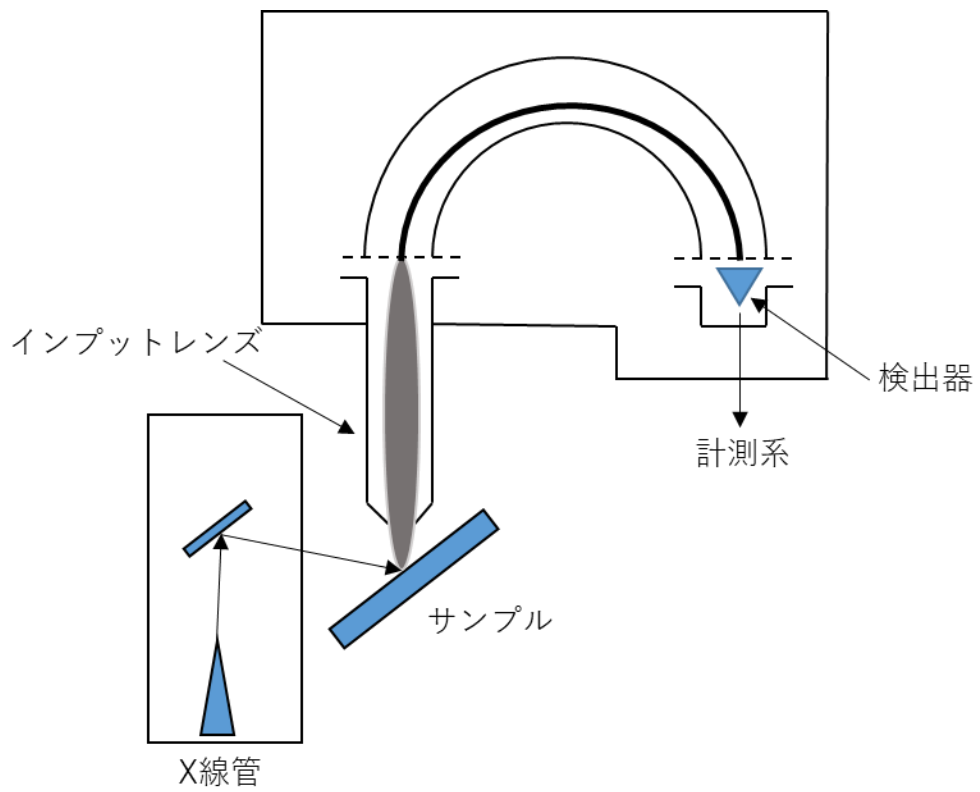


図 2-21 XPS の概略図<sup>2)</sup>

### 2.2.5.1 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>2)</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。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。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>29)37)</sup>。

### 2.2.5.2 留意事項

XPS によって得られた測定データは SpecSurf 2.0.1 (JEOL) を用いて解析した。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<sup>2)</sup>。そこで、測定データすべてにおいて、表面吸着した炭化水素に由来する C1s ピーク 284.8 eV で帯電補正をおこなった。加えて、shirley 法によってバックグラウンドを除去し、Gauss-Lorentz 法によってピーク分離をおこなった。

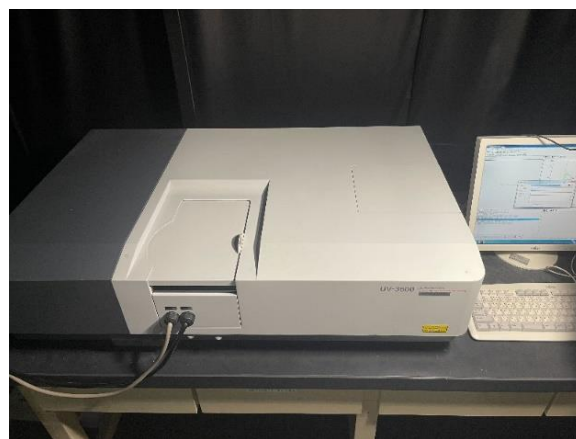


## 2.2.6 UV-Vis-NIR 分光法

本研究では、成膜した膜の透過率スペクトルを測定するために UV-Vis (紫外可視) および UV-Vis-NIR (紫外可視近赤外) 分光法を用いた。UV-Vis の測定条件は、スキャンスピード中速、測定範囲を 200~1100 nm とした。UV-Vis-NIR の測定条件はサンプルピッチ 1.0 nm、スキャンスピード中速、測定範囲を 220~2600 nm とした。図 2-22 に UV-Vis および UV-Vis-NIR 分光光度計の外観を示す。



a)



b)

図 2-22 a)UV-Vis (Shimadzu, UVmini-1240) および b)UV-Vis-NIR 分光光度計 (Shimadzu, UV-3600) の外観

### 2.2.6.1 原理

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。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 2-23 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>31)</sup>。

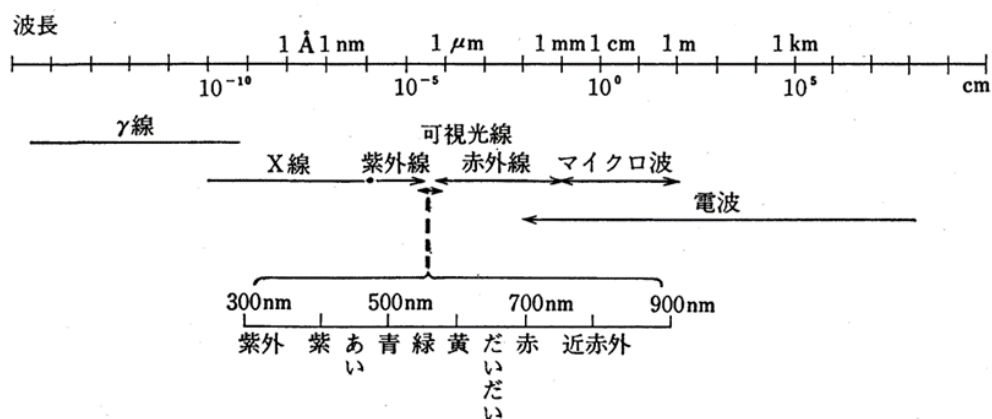


図 2-23 広い電磁波の波長域<sup>32)</sup>

光のエネルギー $E$ と振動数 $\nu$ 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>32)</sup>。

### 2.2.6.2 留意事項

我々はサンプル測定時のリファレンスを空気とした。そのため、それぞれの基板単体における透過率を測定し、バックグラウンドとしてサンプルの測定データから削除した。また、代表として図 2-24 に UV-Vis-NIR にて得られたテンパックスガラスの透過スペクトルを示す。

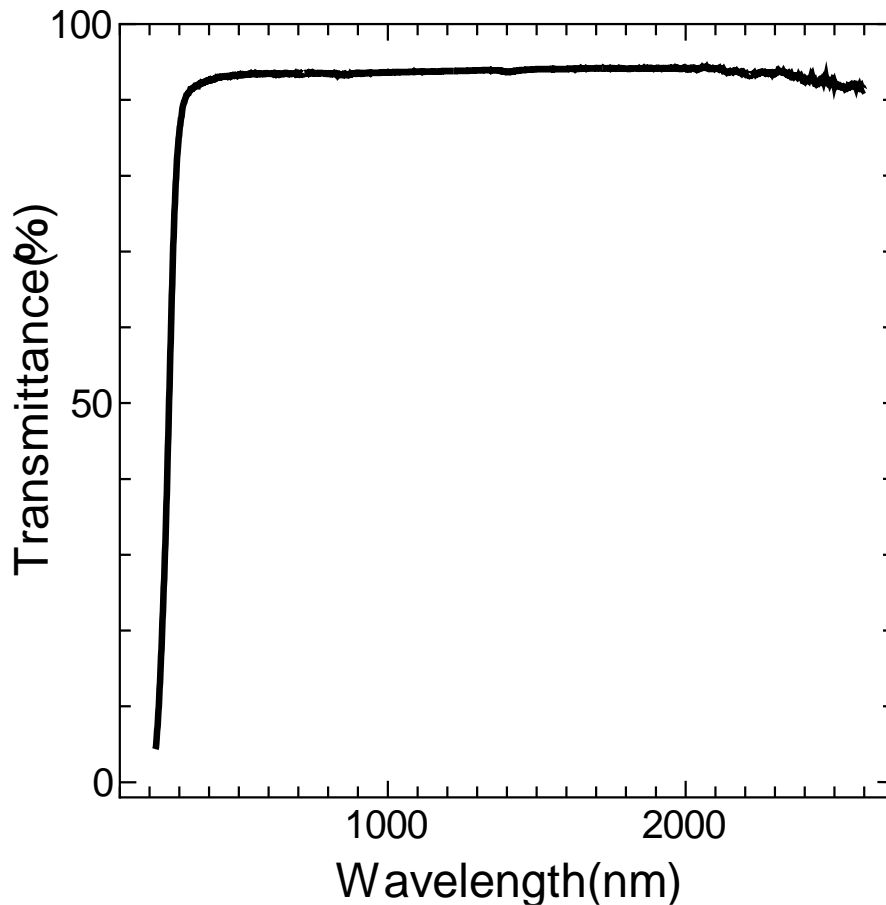


図 2-24 UV-Vis-NIR 分光法にて得られたテンパックスガラスの透過スペクトル

### 2.2.7 ホール効果測定

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<sup>2)</sup>。ホール効果測定システムの外観を図 2-25 に示す。



図 2-25 ホール効果測定システム (ACCENT, HL5500PC) の外観 <sup>11)</sup>

### 2.2.7.1 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が加わり、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。

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

定常状態では(2-12)および(2-13)式のようになる。

$$v = \frac{eT}{m} (E + v \times B) \quad (2-12)$$

$$J = -nev \quad (2-13)$$

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(2-12)および(2-13)式から(2-14)式に導出させる。

$$E_y = \frac{1}{ne} J_x B_z = R_H J_x B_z \quad (2-14)$$

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(2-15)，(2-17)式のようになる<sup>38)</sup>。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-15)$$

$$R_H = \frac{\gamma(p\mu_h^2 + n\mu_e^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)} \quad (2-16)$$

$\mu_e$  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(2-17)，(2-19)式より求まる<sup>39)</sup>。

$$n = \frac{1}{q|R_H|} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-17)$$

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

### 2.2.7.2 留意事項

ホール効果測定は誤差が大きいため，1 サンプルあたり 5 箇所測定を行い平均値および標準偏差を算出した。表 2-1 に  $\text{In}_2\text{O}_3$  におけるホール効果測定の結果を示す。

表 2-1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> におけるホール測定の結果

測定回数	キャリア移動度 (cm <sup>2</sup> /V <sub>S</sub> )	キャリア濃度 (cm <sup>-3</sup> )
1	4.68	3.06 × 10 <sup>21</sup>
2	5.77	2.60 × 10 <sup>21</sup>
3	6.58	2.37 × 10 <sup>21</sup>
4	7.3	2.00 × 10 <sup>21</sup>
5	5.32	3.20 × 10 <sup>21</sup>
平均値	5.93	2.65 × 10 <sup>21</sup>
標準偏差	0.92	4.43 × 10 <sup>20</sup>

### 2.2.8 四端子測定

成膜した薄膜は、四端子測定法によってシート抵抗を測定した。四端子測定装置の概略図および外観をそれぞれ図 2-26, 2-27 に示す<sup>2)</sup>。

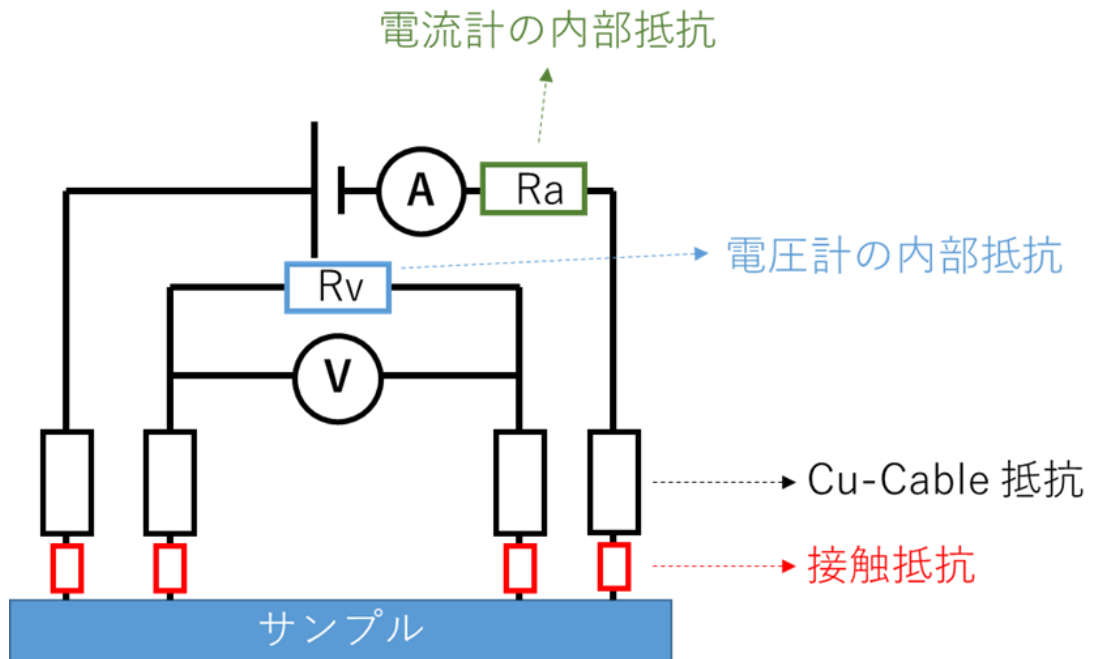


図 2-26 四端子測定装置の概略図<sup>2)</sup>

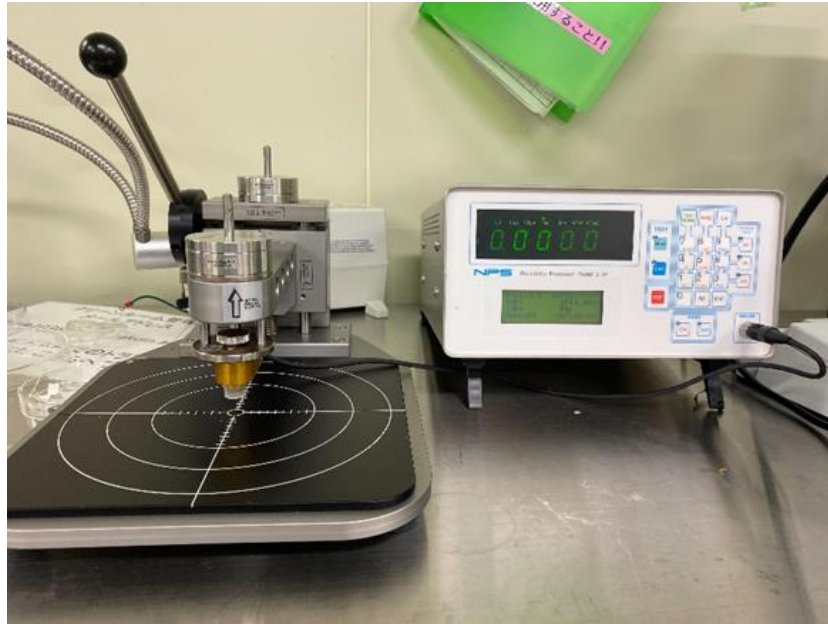


図 2-27 四端子測定装置（NPS, Model sigma-5+）の外観<sup>2)</sup>

### 2.2.8.1 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(2-20)式から抵抗率  $\rho$  が求まる<sup>40) 41) 42)</sup>。

$$\rho = 2\pi \cdot \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} + S_3 - \frac{1}{S_1} + S_2 \right) \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-20)$$

$S_1, S_2, S_3$  は針間隔であり、

$S_1 = S_2 = S_3 = S = 1.00$  (mm)であれば(2-20)式は(2-21)式になる

$$\rho = 2\pi \cdot S \cdot \frac{1}{V} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-21)$$

(2-21)式は試料の大きさが半無限の広がり仮定している。

また四端子法の関係式を図 2-28 より説明する<sup>41)</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(2-22)式が成り立つ

$$\begin{aligned} I &= I_V + I_S \\ I_S &= I - I_V \end{aligned} \quad (2-22)$$

キルヒホッフの法則より(2-23)式が成り立つ

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

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

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

$$V = R_S I_S - (R_3 + R_4) I_V \quad (2-23)$$

(2-22)式を(2-23)式に代入

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

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

(2-24)式を $I$ で割る

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

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。

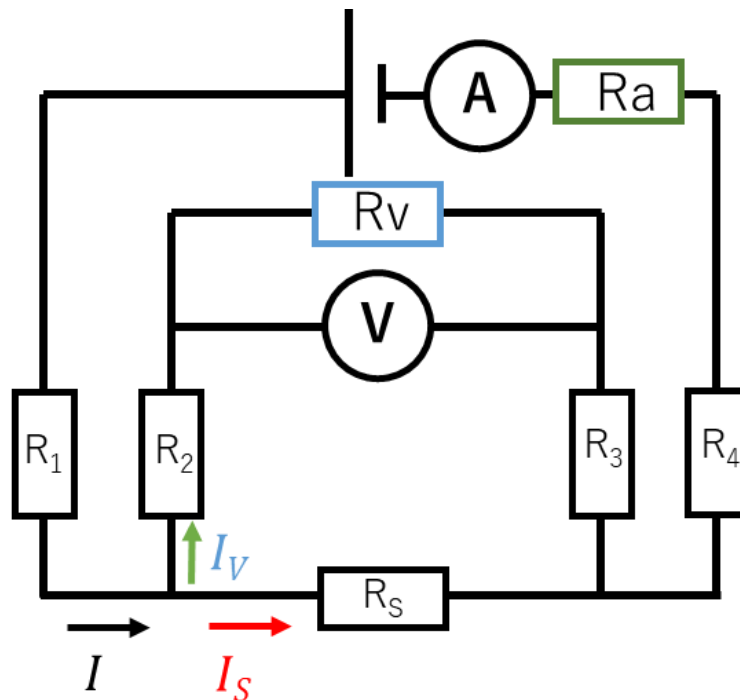


図 2-28 四端子法の関係式を表す回路<sup>41)</sup>



## 2.2.9 屈曲試験

作製した透明導電膜は室温成膜であっても良好な電気特性および光学特性を示した。そこで、フレキシブル薄膜としての性能を評価するため PET 基板上に成膜し、図 2-29 に示す本研究室にて作製された屈曲試験機を用いて屈曲時の抵抗を測定した。測定は、10000 回の屈曲試験と臨界曲げ半径の評価をおこなった。10000 回の屈曲試験は、0.5 mm/s の速度で 5 mm ずつ可動させておこなった。臨界曲げ半径の評価は、0.1 mm/s の速度で 0.1 mm ずつ可動させておこなった。

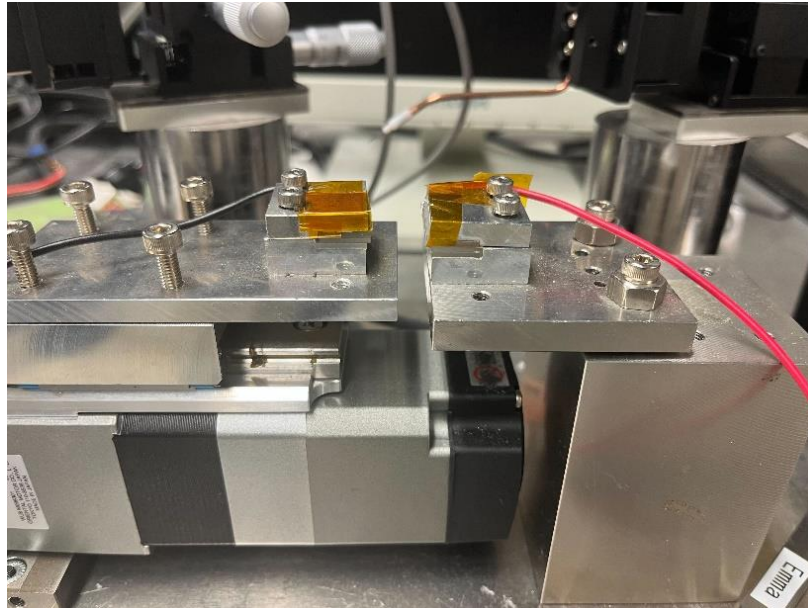


図 2-29 屈曲試験機の外観

### 2.2.9.1 原理

図 2-30 に本研究室にて作製された屈曲試験機の概略図を示す。PET 基板に成膜した膜と銅電極が接するように挟みこみ、試験機左部が可動することで屈曲される。なお、可動部のアクチュエータは PC で制御されており、屈曲時の抵抗はファンクションジェネレータによって測定される。



図 2-30 屈曲試験機の概略図

## 2.2.10 ナノインデンテーション

作製した薄膜の硬さを測定するために、ナノインデンテーションによる負荷-除荷試験をおこなった。図 2-31 にナノインデンテーションの外観を示す。試験条件は試験力 3.432 mN、負荷速度 1.4220 mN/sec、保持時間 5 sec、試験回数 5 回とした。

薄膜の厚さは、一般的には厚くても数  $\mu\text{m}$  程度である。この程度の厚さの材料の硬さを正確に測定することは、通常の硬さ試験機では困難である。通常の硬さ試験機は材料の硬さにも依存するが、数 mN 程度の小さな荷重を加えた場合であっても圧痕水平方向サイズは数十  $\mu\text{m}$  程度であり、圧痕の深さも数  $\mu\text{m}$  程度となる。これでは薄膜の測定結果には基板の影響が大きく現れ、膜固有の評価は難しい。そのため、さらに低荷重の硬さ試験を行わなければならない。このような試験では押し込み荷重を  $\mu\text{N}$  オーダーで制御し、その時の圧子の試料への侵入深さを nm の分解能で測定しなければならない。このため、このような微小な荷重域で測定する方法をナノインデンテーション (nanoindentation) または超微小押し込み試験、あるいは測定原理を強調して depth sensing indentation と呼ばれる<sup>29)</sup>。



図 2-31 ナノインデンテーション (Shimadzu, DUH-W201) の外観

ナノインデンテーション試験では圧痕の大きさが  $1\mu\text{m}$  以下であるため、光学顕微鏡では十分な測定精度が得られない。そのため nm レベルの測定精度を持つ垂直変位計を用いて圧子が試料へ侵入する深さを測定する方法が採用されている。また、押し込み荷重に対応する押し込み深さを負荷開始から除荷までの全領域にわたり連続的に情報を取って材料の変形挙動を求めることになる。特に、除荷過程は材料の弾性的な挙動も反映していることから、ここから材料の弾性定数（ヤング率など）を求めることもできるという特徴がある。これまで開発されてきた最も一般的な圧子の駆動機構は、永久磁石とフォースコイルから構成される電磁力を利用する方式が主流である。この方法は、コイル電流値によって荷重を制御するため高い分解能を実現でき、かつ負荷荷重範囲が広いことが特徴である。この試験ではダイヤモンドを用いた先端形状が正三角錐形状（ベルコビッチ型）の圧子を用いることが多い。膜の硬さは、この圧子を膜の表面に押し込み、そのときの圧子にかかる荷重  $P$  と圧子負荷時の接触面投影面積  $A$  から求められる。図 2-32 に正三角錐圧子の膜への押し込み状態の模式図を示す<sup>29)</sup>。

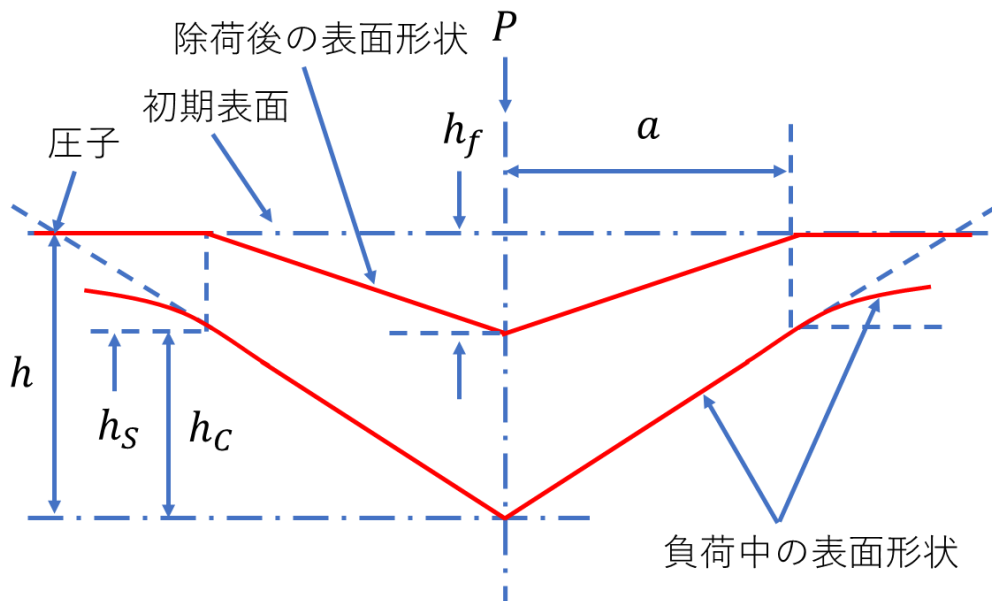


図 2-32 ナノインデンテーション試験における圧子の膜への押し込み状態の模式図<sup>29)</sup>

### 2.2.10.1 原理

図 2-33 にナノインデンテーション試験によって得られる典型的な荷重-変位曲線を模式的に示す。圧子が膜表面に接触したのち、設定された最大荷重に達するまで負荷され、最大荷重に達したら同じ速度で徐々に荷重を下げていく。この時の圧子の変位を計測している。図 2-33 の左側の曲線が負荷曲線 (loading curve)、右側の曲線が除荷曲線 (unloading curve) である。除荷後の荷重 0 の位置には膜の塑性変形による変位シフト (図 2-32, 図 2-33 のそれぞれ  $h_f$  に相当) が認められる。接触深さ  $h_c$  は、図 2-32 に示すように接触点周辺の膜表面の弾性変形により生じる凹みのため、全体の押し込み深さ  $h$  より小さくなり、(2-26) 式となる<sup>29)</sup>。

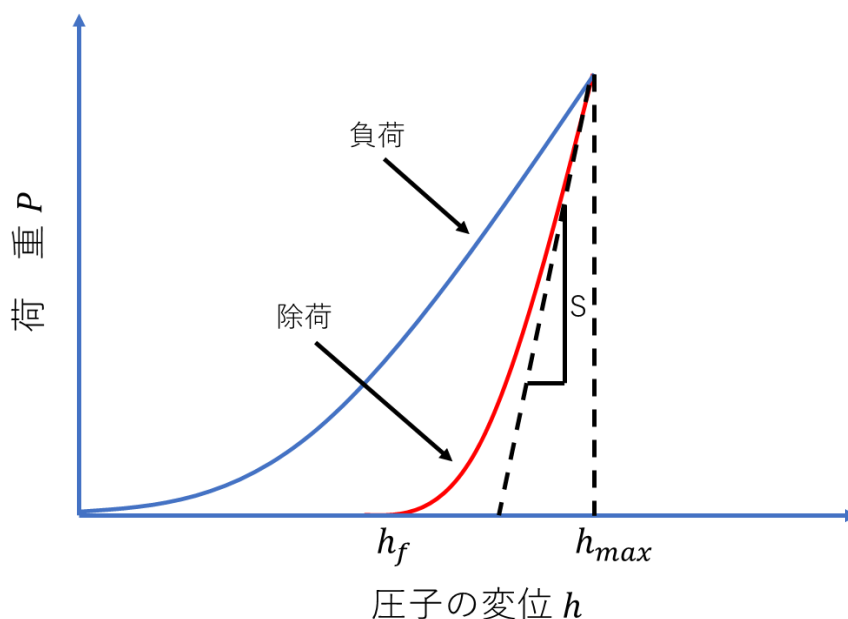


図 2-33 ナノインデンテーション試験における典型的な荷重-変位曲線の模式図<sup>29)</sup>

$$h_c = h - h_s \quad (2-26)$$

ここで、 $h_s$  は接触点周辺における表面の変位を表す。 $h_s$  は圧子の押し込み後の荷重曲線の勾配 (図 2-32 の除荷曲線勾配: S) で示される接触剛性 S (stiffness) と圧子形状から、(2-27) 式で表される。

$$h_s = \varepsilon \times \frac{P}{S} \quad (2-27)$$

ここで、 $\varepsilon$  は圧子形状に関する係数であり、ベルコビッチ圧子ではその値は 0.75 である。圧子と膜との間の接触投影面積  $A$  は圧子の幾何学的な形状と接触深さ  $h_c$  により求められ、(2-28) 式で表される。

$$A = 24.56h_c^2 + f_0(h_c) \quad (2-28)$$

ここで、 $f_0(h_c)$ は圧子先端の曲率により求められる補正項である。(2-27)、(2-28)式を用いて、硬さ $H$ は $H = P/A$ として算出される。膜の弾性率（ヤング率）は以下のようにして求めることができる。まず、図 2-33 の荷重-変位曲線から求められる接触剛性  $S$  と、圧子と膜試料の複合ヤング率 $E_r$ （圧子と膜の特性が合算された値）との関係は

$$S = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \times A^{1/2} \times E_r \quad (2-29)$$

で示される。さらに、この $E_r$ と膜のヤング率 ( $E_f$ ) との関係は (2-30) 式となる。

$$E_r = \left(\frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}\right)^{-1} \quad (2-30)$$

ここで、 $E_i$ は圧子のヤング率、 $\nu_f$ 、 $\nu_i$ はそれぞれ膜と圧子のポアソン比である。圧子がダイヤモンド製であると、 $E_i$ は 1050 Pa であり、 $\nu_i$ は 0.2 となることから、膜のヤング率が決定される<sup>29)</sup>。

### 第3章 結果および考察

#### 3.1 IBO および $\text{In}_2\text{O}_3$ の透過率および光学バンドギャップの比較

図 3-1 に IBO (2.5 at.%) および  $\text{In}_2\text{O}_3$  の光学バンドギャップを示す。また、表 3-1 に IBO および  $\text{In}_2\text{O}_3$  の光学的特性の比較を示す。その結果、IBO と  $\text{In}_2\text{O}_3$  それぞれにおいて透過率 87.4 %、81.8 % が得られ、光学バンドギャップ 3.57 eV、3.52 eV を示した。これらの光学的特性の向上は、表 3-2 に示すように B-O (8.0 eV) のワイドバンドギャップに起因すると考えられる。

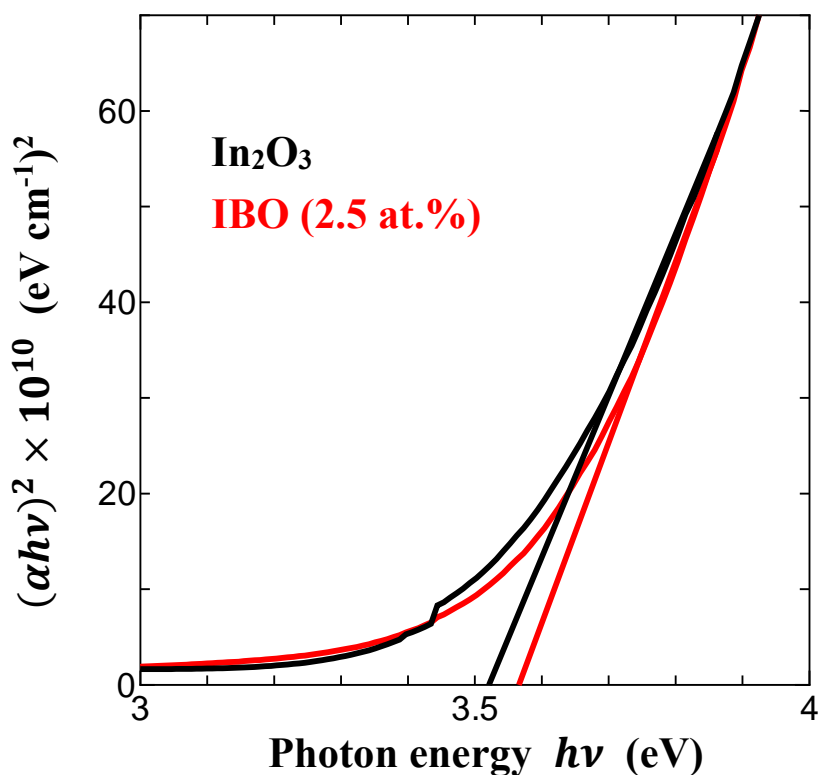


図 3-1 IBO (2.5 at.%) および  $\text{In}_2\text{O}_3$  における光学バンドギャップ

表 3-1 IBO (2.5 at.%) および  $\text{In}_2\text{O}_3$  における光学的特性の比較

Sample	Average transmittance (%)	Optical band gap (eV)
$\text{In}_2\text{O}_3$	81.8	3.52
IBO (2.5 at.%)	87.4	3.57

表 3-2 酸化物におけるバンドギャップ<sup>26)</sup>

Metal Oxides	Band gap (eV)
Sn-O	3.6
B-O	8.0
In-O	2.9

### 3.2 IBO および $\text{In}_2\text{O}_3$ の結晶構造の比較

図に  $\text{O}_2$  雰囲気下、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  でアニールした IBO (11.9 at.%) および  $\text{In}_2\text{O}_3$  の XRD スペクトルを示す。

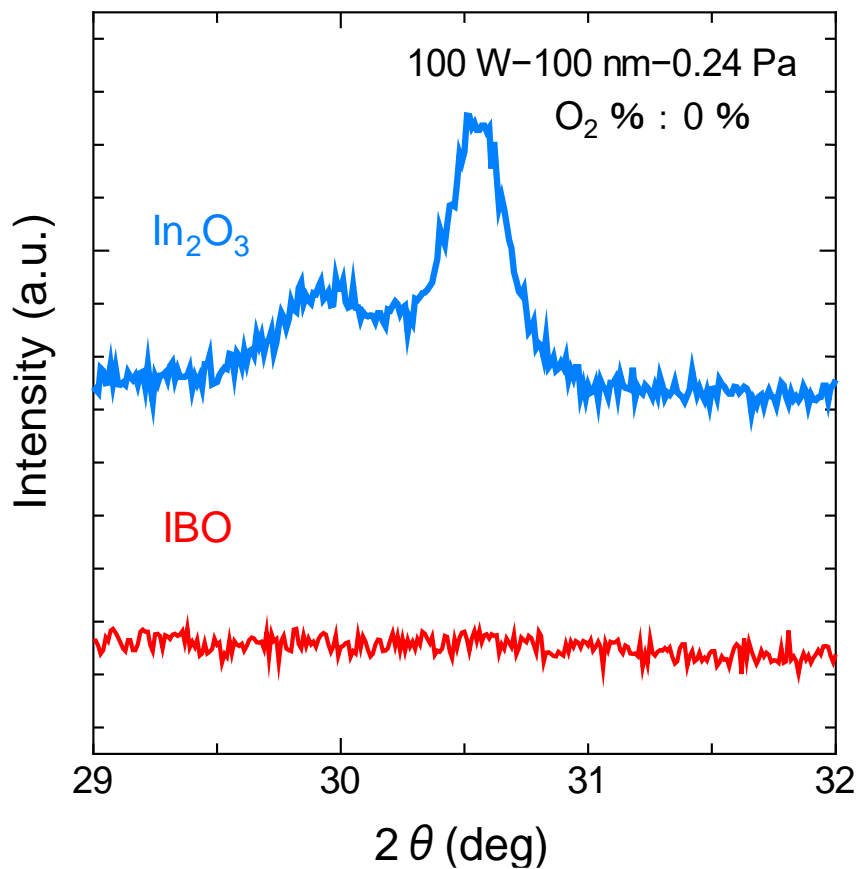


図 3-2 IBO (11.9 at.%) および  $\text{In}_2\text{O}_3$  における XRD スペクトル

その結果,  $\text{In}_2\text{O}_3$  においては  $30.5^\circ$  付近に立方晶の (222) 面に由来するピークが確認された. 一方で, IBO はアニールしたにもかかわらず, 成膜直後と同様にアモルファスを示していた. これは, 1.8.3 項および 1.8.4 項より, イオン半径が In と極端に異なる B のドーピングによって  $\text{In}_2\text{O}_3$  のネットワークが崩された結果であると考えられる. また  $\text{In}_2\text{O}_3$  スペクトルの  $30^\circ$  付近に現れたピークはアニール温度の上昇に伴って改善されたため, 格子の乱れによるものであると考えられる<sup>43)</sup>.

### 3.3 IBO 透明導電膜におけるスパッタリング成膜時の酸素分圧依存

#### 3.3.1 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する FoM 値

図 3-3 および表 3-3 にスパッタリング成膜時の酸素分圧に対する FoM (Figure of Merit) を示す.

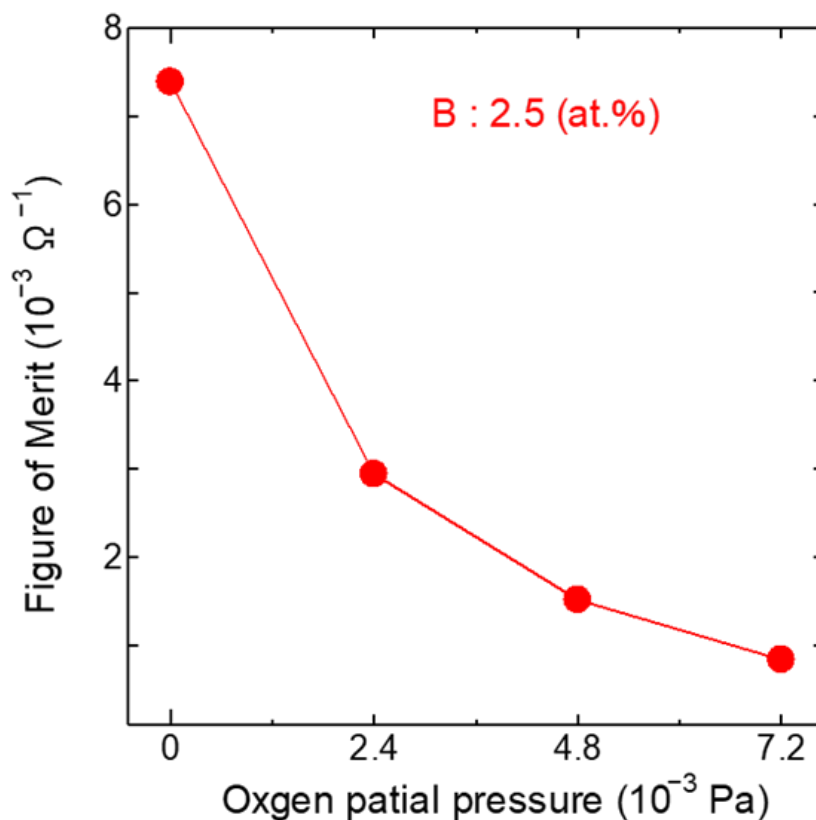


図 3-3 IBO 透明導電膜における FoM 値の成膜時の酸素分圧依存



表 3-3 IBO 透明導電膜における FoM 値の成膜時の酸素分圧依存

Oxygen partial pressure ( $10^{-3}$ Pa)	Average transmittance (%)	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	FoM ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )
0	87.4	35.2	7.39
2.4	87.0	84.5	2.94
4.8	85.2	133.6	1.51
7.2	89.4	392.5	0.83

FoM とは透明導電膜における性能指数であり，算出には (3-1) 式を用いた<sup>44)</sup>。

$$FoM = (T_{av})^{10}/R_{sheet} \quad (3-1)$$

$T_{av}$ ,  $R_{sheet}$  はそれぞれ可視光領域 (380~750 nm) における平均透過率，シート抵抗値を示している。これらの結果より，FoM 値は酸素分圧の上昇に伴って低下することがわかった。本研究における FoM 値の変化はシート抵抗値に大きく依存している。酸素分圧  $7.2 \times 10^{-3}$  Pa のサンプルにおいては平均透過率が 89.4 % と最も良好な透過性を示した。しかしながら，シート抵抗値は 392.5  $\Omega/\square$  と最も導電性が低く FoM 値としても他のサンプルと比較して最も低い値を示した。シート抵抗値および透過率両方の特性が優れており，FoM 値が最も高い条件は酸素分圧 0 Pa であった。

また，すべての条件において透過率が高いのは表 3-2 に示すように，B-O のワイドバンドギャップに起因していると考えられる。

### 3.3.2 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する電気的特性

図 3-4 および表 3-4 にスパッタリング成膜時の酸素分圧に対する電気的特性を示す。

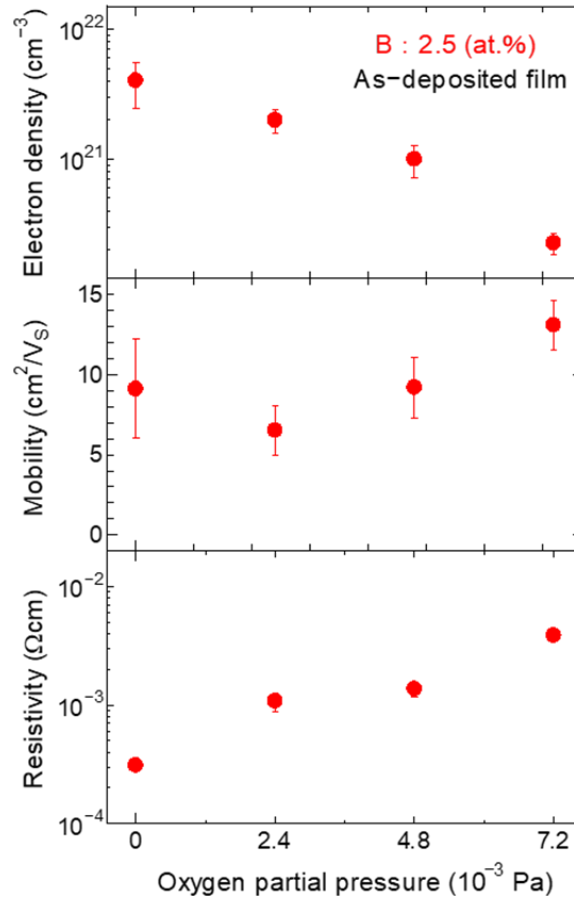


図 3-4 IBO 透明導電膜における電気的特性の成膜時の酸素分圧依存

表 3-4 IBO 透明導電膜における電気的特性の成膜時の酸素分圧依存

Oxygen partial pressure (10 <sup>-3</sup> Pa)	Resistivity (Ωcm)	Mobility (cm <sup>2</sup> /V <sub>s</sub> )	Electron density (cm <sup>-3</sup> )
0	3.09 × 10 <sup>-4</sup>	9.12	4.02 × 10 <sup>21</sup>
2.4	1.08 × 10 <sup>-3</sup>	6.53	1.99 × 10 <sup>21</sup>
4.8	1.37 × 10 <sup>-3</sup>	9.21	9.97 × 10 <sup>20</sup>
7.2	3.87 × 10 <sup>-3</sup>	13.1	2.25 × 10 <sup>20</sup>

これらの結果より、酸素分圧の上昇に伴いキャリア密度が減少し、抵抗率が  $3.09 \times 10^{-4}$  から  $3.87 \times 10^{-3}$  まで増加した。この傾向は、ITO の酸素分圧特性と異なっている。Kim らの報告によると、ITO はスパッタリング成膜時に酸素導入することで、粒界の減少および粒径の増大によって結晶性が向上し、粒界散乱が抑制されるため移動度が向上する。加えて、結晶性の向上によって Sn と In の置換数が増加し、キャリア密度の向上に繋がる<sup>45)</sup>。一方で、IBO はドーパントである B と In が同じ三価のイオンであるため、置換によってキャリアを生成しない。したがって、スパッタリング時の酸素導入は酸素空孔を抑制し、In-O の形成を促進することでキャリアを減少させる。これは、酸素分圧を変化させることで任意の電気特性を有する透明電極を作製可能ということを示唆しており、本研究室の先行研究で得られた傾向と一致している<sup>10)</sup>。また、B は酸素の結合解離エネルギー (809 kJ/mol) が非常に大きく<sup>46)</sup>、酸素を取り込みやすいためキャリア密度の変化が顕著に現れたものと考えられる。

### 3.3.3 スパッタリング成膜時の酸素分圧に対する光学バンドギャップ

図 3-5 および表 3-5 にスパッタリング成膜時の酸素分圧に対する光学バンドギャップを示す。

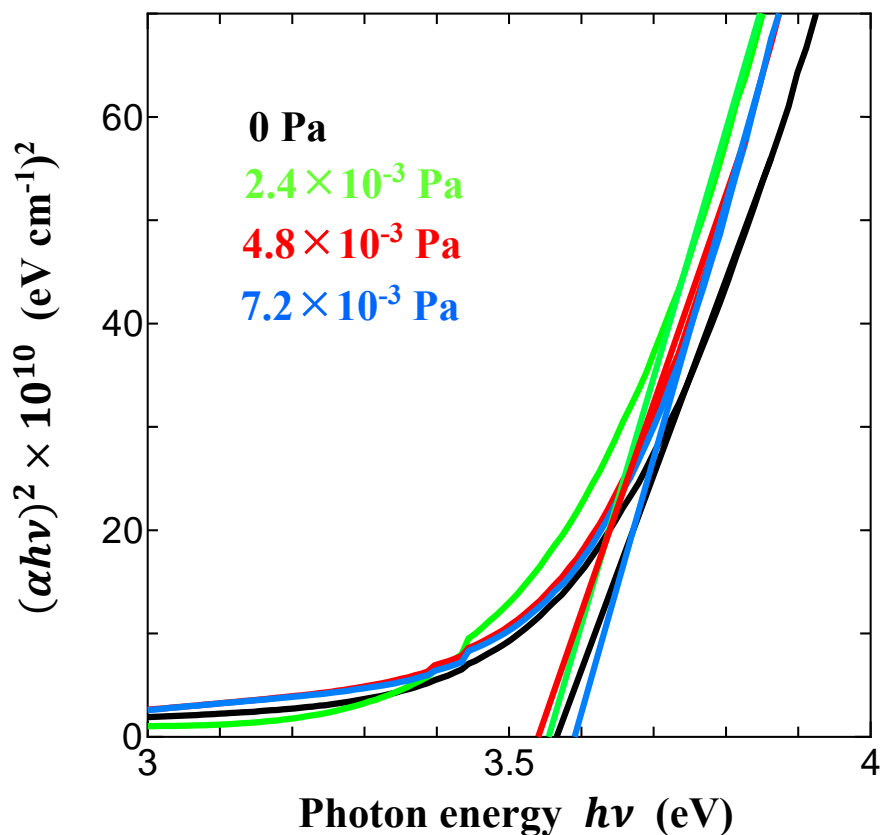


図 3-5 IBO 透明導電膜における光学バンドギャップの成膜時の酸素分圧依存

表 3-5 IBO 透明導電膜における光学バンドギャップの成膜時の酸素分圧依存

Oxygen partial pressure ( $10^{-3}$ Pa)	Average transmittance (%)	Optical band gap (eV)
0	87.4	3.57
2.4	87.0	3.55
4.8	85.2	3.54
7.2	89.4	3.59

これらの結果より、 $7.2 \times 10^{-3}$  Pa において 3.59 eV と最も大きい光学バンドギャップを示した。一般的に酸素分圧の上昇は酸素欠損を軽減できると考えられ、透過性は向上する。しかしながら、 $0 \text{ Pa} \sim 4.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  では光学バンドギャップがわずかに減少している。これは、Burstein-Moss シフトによって説明することができる。図 3-6 に Burstein-Moss シフトを示す。Burstein-Moss シフトとは光吸収スペクトルにおいて、キャリア密度が増加すると吸収端が短波長（高エネルギー側）にシフトすることである<sup>2)47)</sup>。表 3-4 に示すように酸素分圧の上昇によってキャリア密度が減少した。それに伴い光学バンドギャップは減少したと考えられる。

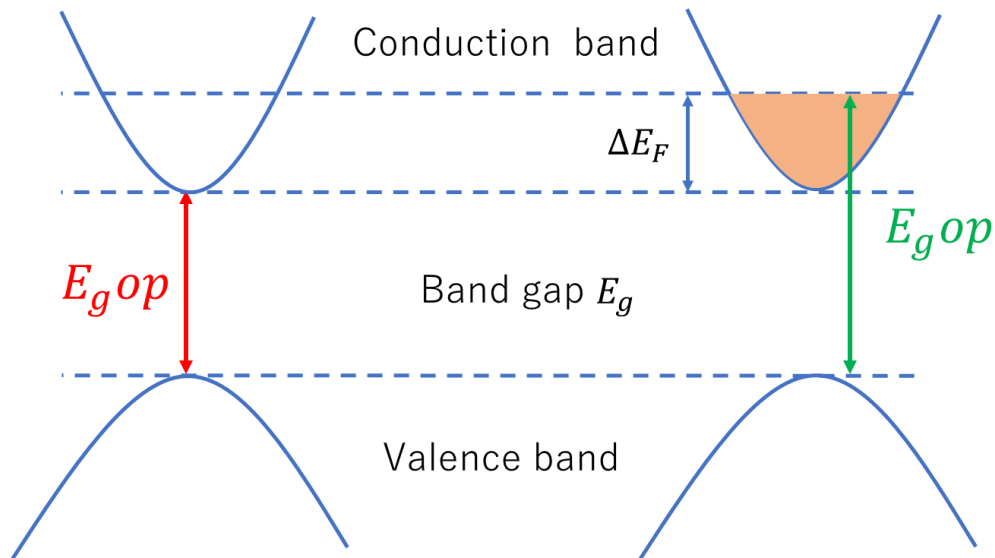


図 3-6 Burstein-Moss シフト<sup>2)</sup>

### 3.4 ハイドープ IBO と $\text{In}_2\text{O}_3$ の比較

B ドーピング効果を明らかにするために、IBO (11.9 at.%) とピュア  $\text{In}_2\text{O}_3$  の比較をおこなった。

#### 3.4.1 XPS による結合状態の評価

図 3-7 および図 3-8 に XPS 測定より得られたそれぞれそれぞれのサンプルにおける O1s スペクトルを示す。O1s スペクトルは3つのピークに分離した<sup>24)48)49)</sup>。O<sub>I</sub>ピークは格子酸素を、O<sub>II</sub>ピークは  $\text{In}_2\text{O}_x$  に起因する酸素を、O<sub>III</sub>ピークは化学吸着の酸素を示している。また、サンプルごとに C1s (284.8 eV) で帯電補正をおこなった<sup>50)</sup>。

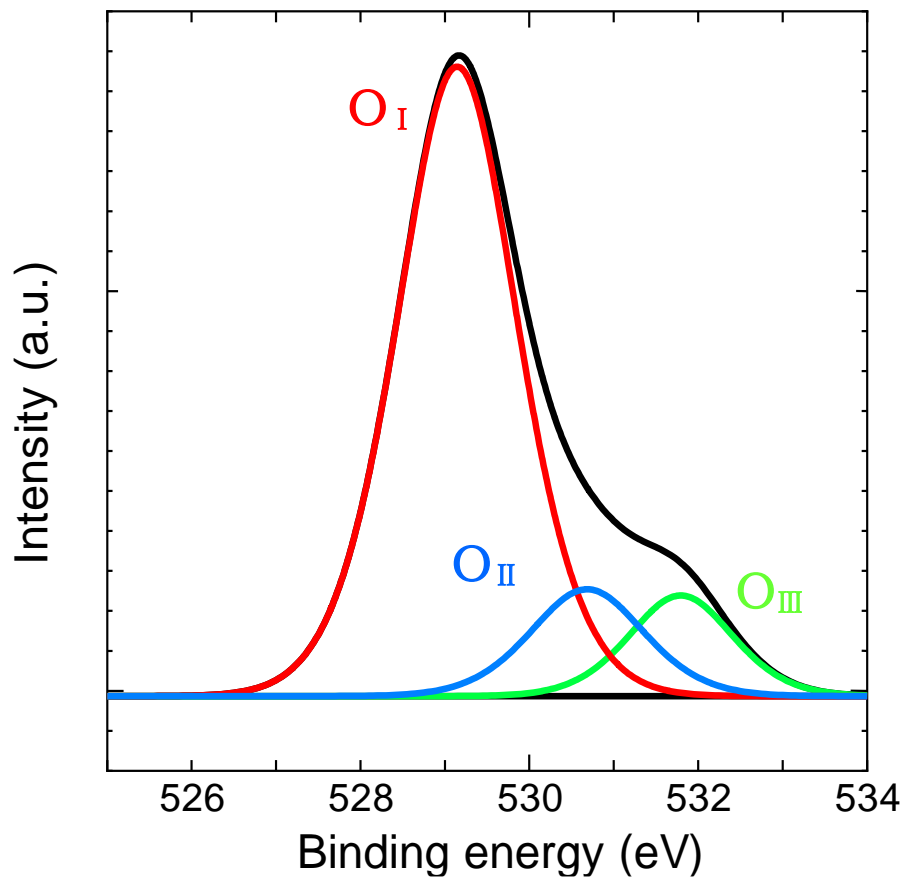


図 3-7 ピュア  $\text{In}_2\text{O}_3$  における O1s スペクトル

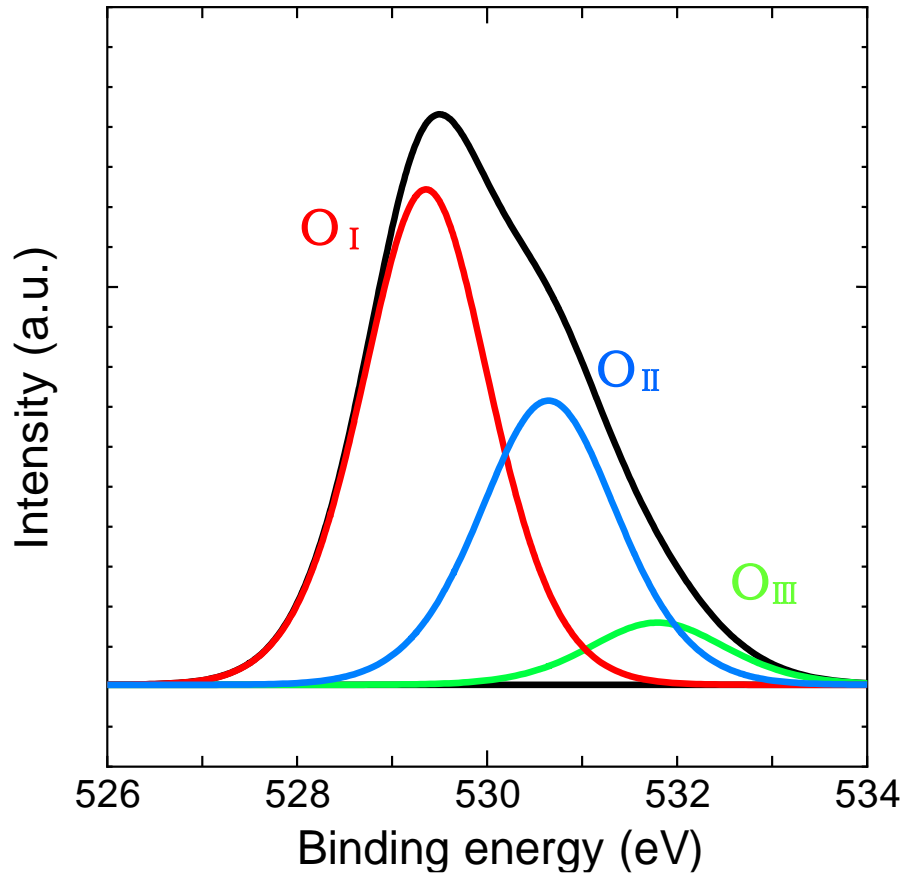


図 3-8 IBO (11.9 at.%) における O1s スペクトル

O1s ピークに占める O<sub>II</sub> ピークの面積比に着目すると、ピュア In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 12.4 %、IBO で 39.5 % となっており、顕著な違いが確認される。これは、B の酸素の結合解離エネルギーが影響している。B は 809 kJ/mol と In の 346 kJ/mol と比較して非常に大きい<sup>46)</sup>。3.1.2 項で述べたように、この結合解離エネルギーの違いによって、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に酸素空孔が形成される。したがって、IBO におけるキャリア密度の向上は B の強い結合解離エネルギーによるものだと考えられる。また、図 3-9 に示すように B1s のピークが確認された。これは 191.1 eV に現れる B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に由来するピークであると考えられる<sup>46)</sup>。また、B 単体のピークは 187 eV 付近に現れるため格子欠陥として B 元素が導入されておらず、B-O 結合が形成されていることを示している。

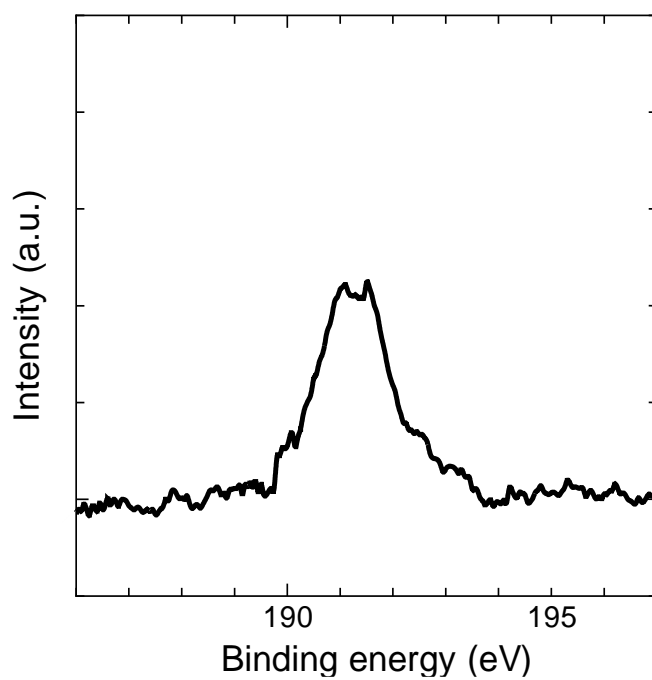


図 3-9 IBO (11.9 at.%) における B1s スペクトル

### 3.4.2 光学的特性

図 3-10 と表 3-6 に光学バンドギャップおよび透過率を示す。

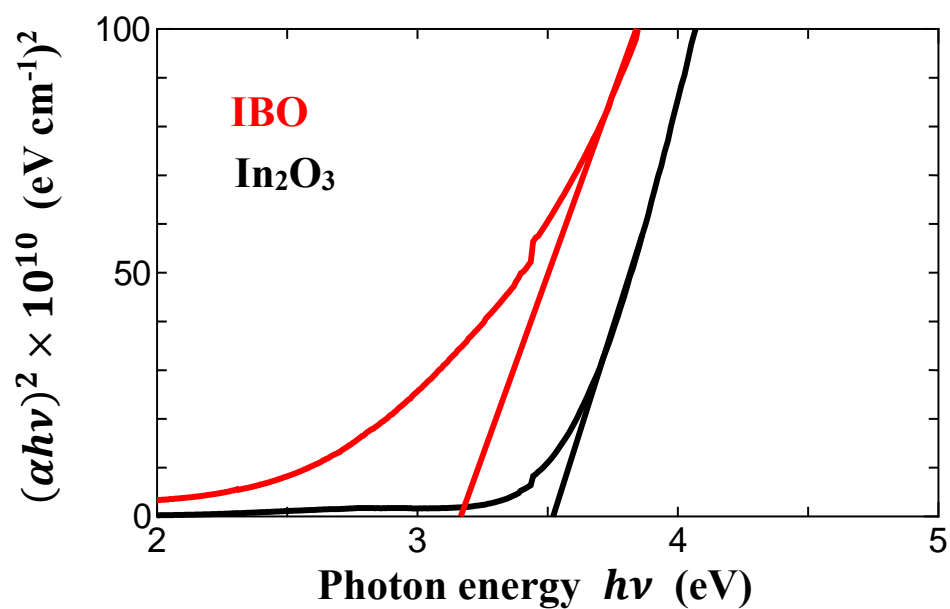


図 3-10 IBO (11.9 at.%) および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における光学バンドギャップ

表 3-6 IBO (11.9 at.%) および In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における光学的特性の比較

Sample	Average transmittance (%)	Optical band gap (eV)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.8	3.52
IBO (11.9 at.%)	43.3	3.17

図 3-10 と表 3-6 より、IBO は平均透過率および光学バンドギャップがそれぞれ 43.3 %, 3.17 eV となり In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較していずれも小さくなった。3.4.1 項で述べたように、IBO は B の酸素の結合解離エネルギーが大きく In<sub>2</sub>O<sub>x</sub> を形成していると考えられる。そのため、格子欠陥による吸収が大きい。また、1.8.4 項を踏まえると 11.9 at.% の過剰な B ドープは電氣的・光学的特性を劣化させるため、少量ドーピングが有効であると考えられる。

### 3.5 IBO および Sn ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) の機械的柔軟性

IBO は室温成膜であっても導電性および透過性が優れていることから、フレキシブル透明導電膜への応用が示唆された。したがって、IBO と本研究室で最適化された ITO を PET 基板上に成膜し、機械的柔軟性の比較をおこなった。表 3-7 に成膜したサンプルの特性を示す。

表 3-7 機械的柔軟性の評価に用いたサンプルの諸特性

Sample	Resistivity (Ωcm)	Average transmittance (%)
ITO	$3.05 \times 10^{-4}$	89.5
IBO	$3.09 \times 10^{-4}$	87.4



### 3.5.1 屈曲試験による抵抗変化

図 3-11 に ITO および IBO の屈曲回数に対する抵抗変化を示す。曲げ半径は 1.6 mm とし、10000 サイクルおこなった。最終的な抵抗変化 $\Delta R/R_0$ は ITO と IBO でそれぞれ 432.0, 190.1 となり、IBO の方が抵抗の上昇が低いことが確認された。この抵抗変化の違いは結晶構造に起因すると考えられる。ITO はアモルファスと多結晶の転移温度が低く、室温成膜であっても膜内にナノ結晶を形成する結晶性材料であることが報告されている<sup>51)</sup>。一方で、IBO はアモルファス性の強い材料であり、ランダムな結合角・結合長によって応力が緩和されるためよりフレキシビリティな材料であると考えられる。

また、図 3-12, 図 3-13 に 10000 サイクル後に観察された ITO および IBO の膜表面の SEM 画像を示す。ITO では直線上のクラックである一方で、IBO では不規則なクラックが確認できる。これらのクラック形状の違いは結晶構造を反映していると考えられる。

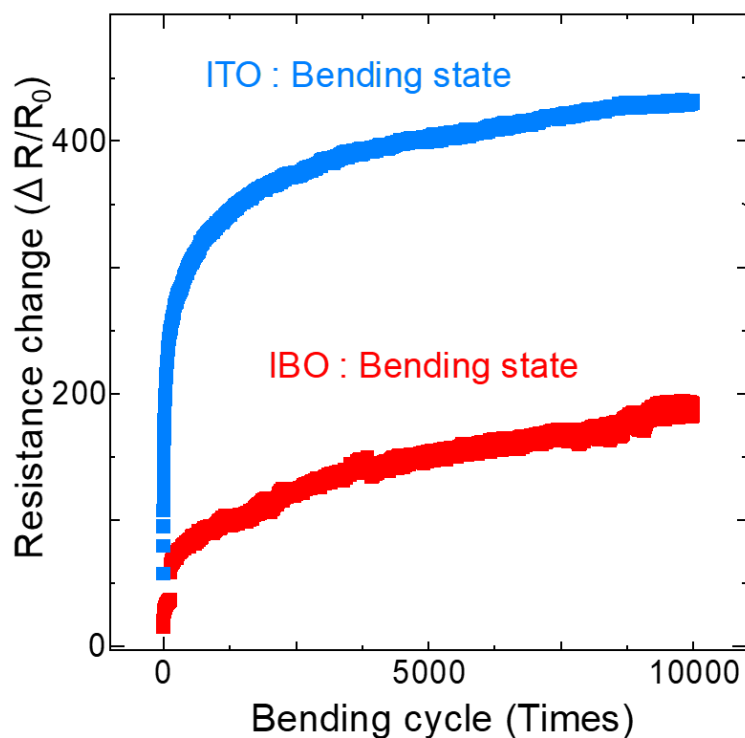


図 3-11 ITO および IBO の屈曲サイクルに対する抵抗変化

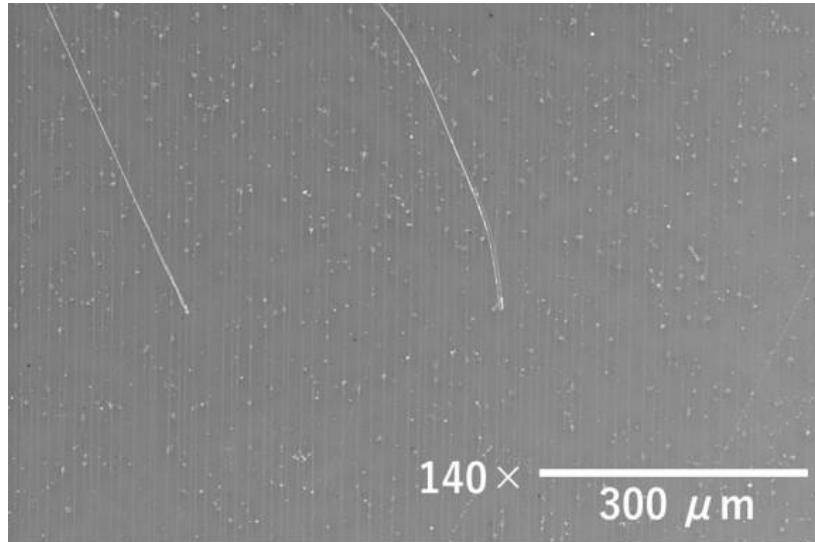


図 3-12 屈曲試験後に観察された ITO 透明導電膜の SEM 画像

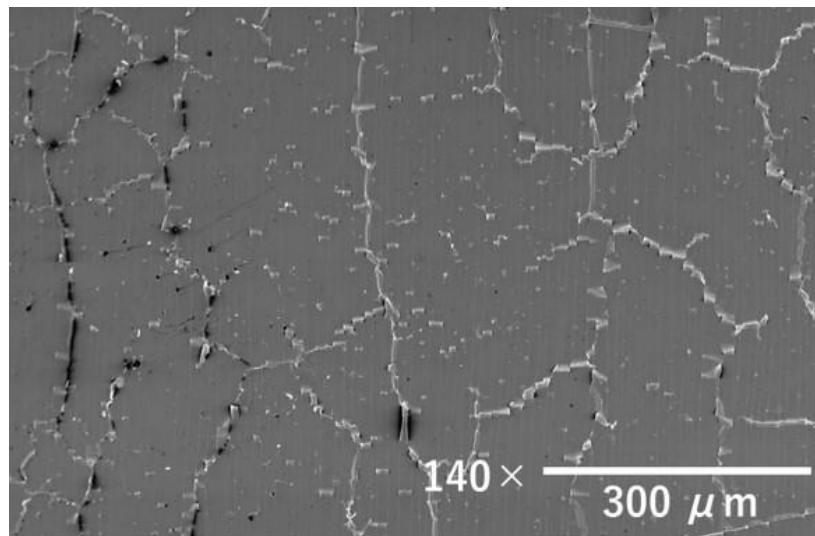


図 3-13 屈曲試験後に観察された IBO 透明導電膜の SEM 画像

### 3.5.2 臨界曲げ半径

図 3-14 および図 3-15 に ITO と IBO の曲げ半径に対する抵抗変化を示す。図は臨界曲げ半径付近の領域を拡大したものである。臨界曲げ半径は ITO と IBO でそれぞれ 4.0 mm, 4.3 mm と同程度の値を示した。しかしながら、最終的な曲げ半径 1.6 mm の時点で抵抗変化が ITO と IBO でそれぞれ 20.0, 9.2 と倍以上変化しており、屈曲試験と同様の結果となった。

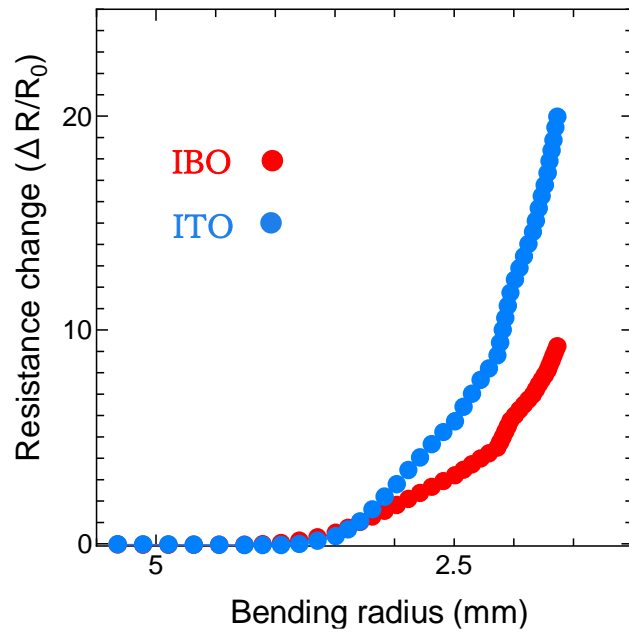


図 3-14 ITO および IBO の曲げ半径に対する抵抗変化

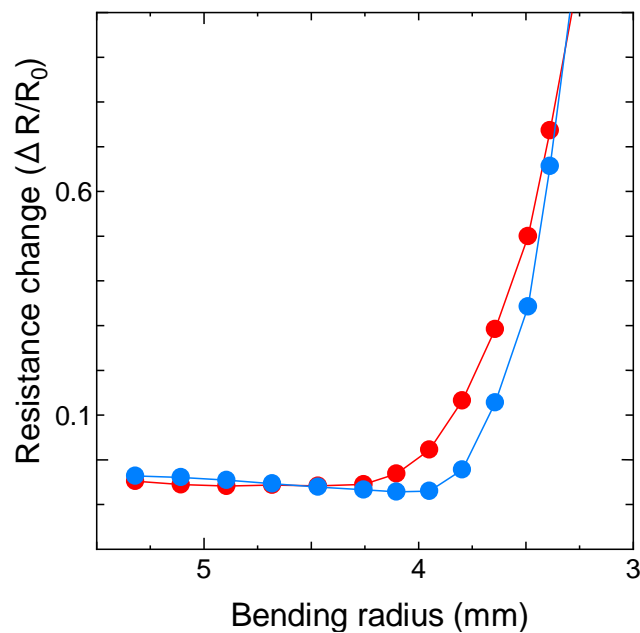


図 3-15 ITO および IBO の曲げ半径に対する抵抗変化の拡大図

### 3.5.3 ナノインデンテーションによる負荷除荷試験

図3-16にITOおよびIBOのナノインデンテーションによる負荷除荷試験より得られた負荷除荷曲線を示す。本実験のサンプルは膜厚200 nmとした。その結果、同じ試験力にも関わらずIBOはITOよりも圧子が深くまで押し込まれている。また、負荷除荷曲線より算出された弾性率はITOとIBOでそれぞれ130.8 GPa、70.0 GPaとなり、IBOの方が柔軟な性質を持つことが明らかになった。これらの値は、屈曲試験の結果と一致している。

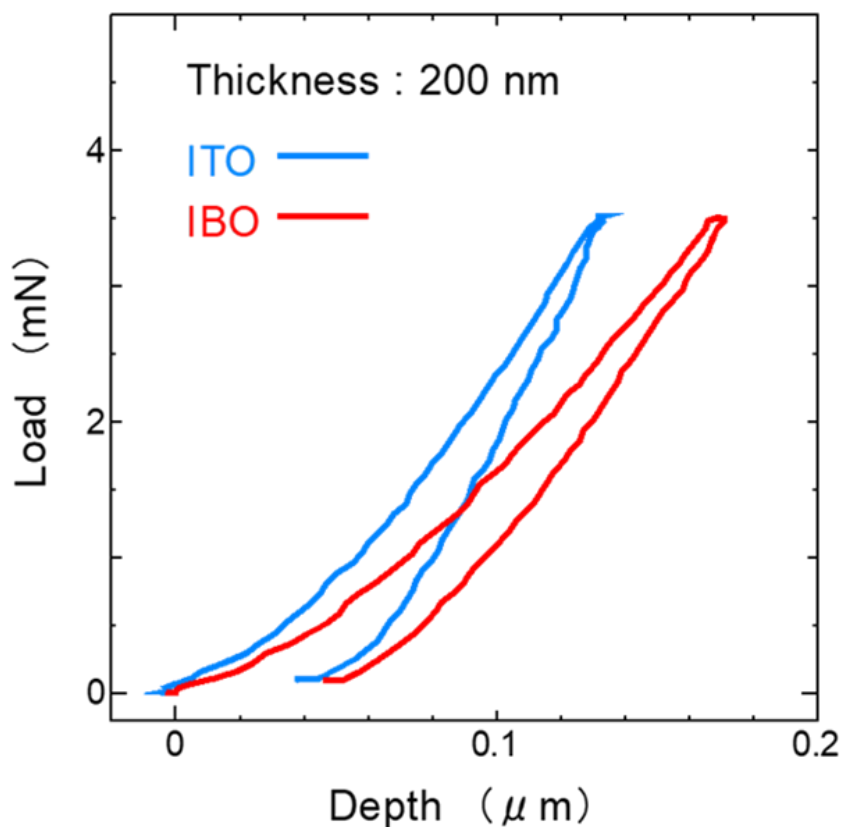


図3-16 負荷除荷試験より得られたITOおよびIBOの負荷除荷曲線

### 3.5.4 屈曲試験による膜厚と抵抗値の依存性

図 3-17 に IBO の膜厚に対する 100 回屈曲後の抵抗値を示す。膜厚は 25, 50, 100, 150, 300 nm とし、曲げ半径 1.6 mm で屈曲試験をおこなった。25~100 nm は同程度の値を示した一方で、150, 300 nm のサンプルで顕著な抵抗の増加が確認された。

$$\varepsilon_{top} \cong \frac{h_s+h_f}{2r} \cong \frac{h_s}{2r} \quad (3-2)$$

(3-2)式における $\varepsilon_{top}$ ,  $h_s$ ,  $h_f$ ,  $r$  はそれぞれ表面応力, 基板厚さ, 膜厚, 曲げ半径を示している<sup>20)</sup>。この式より, 曲げ半径および基板厚さが同じであるとする, 膜が厚いほど表面応力が大きくなる。したがって, 膜厚の増加にともなって抵抗値が増加する結果になった。また, 100 nm 以下の領域に関しては基板厚さに対する膜厚が限りなく小さいため, 表面応力は基板厚さと曲げ半径に由来すると考えられる。

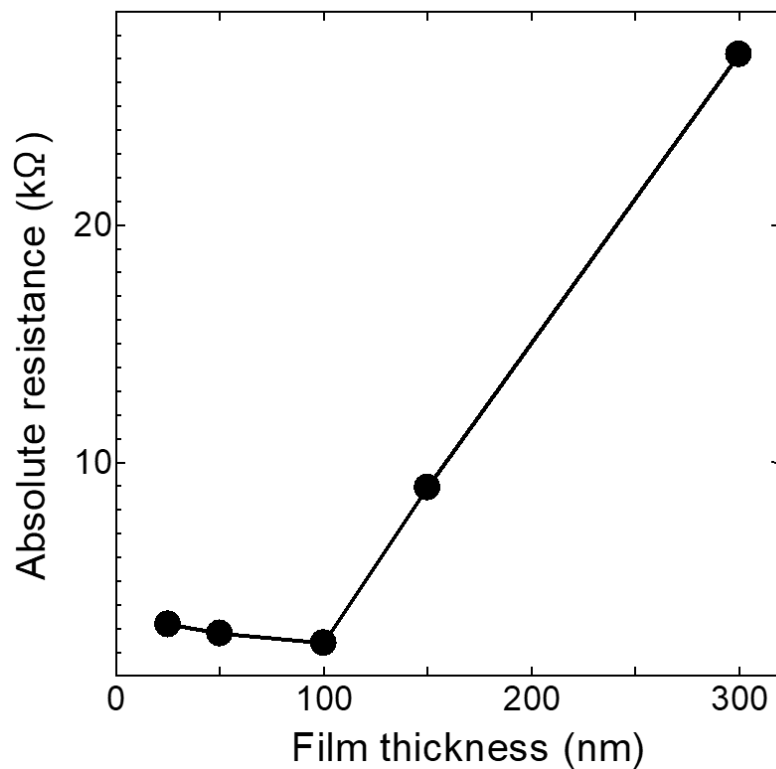


図 3-17 IBO の膜厚に対する屈曲後の抵抗値

## 4. 結論

本論文では、IBO における特性向上の要因を明らかにするとともにフレキシブル透明導電膜としての性能を評価すべく、IBO の作製および評価をおこなった。本研究より得られた結果を基に結論を述べる。

3.1 項より、 $\text{In}_2\text{O}_3$  と IBO の透過率および光学バンドギャップを比較し、B のワイドバンドギャップが光学的特性を向上させることが明らかになった。

3.2 項より、IBO は成膜直後および、アニールによって結晶化が起こらない。B は In と極端にイオン半径が異なっており、ドーピングによって  $\text{In}_2\text{O}_3$  ネットワークを崩すことに繋がる。

3.3 項より、IBO の酸素分圧に対する FoM 値を比較し、酸素分圧 0 Pa のサンプルが最も FoM 値が高くなることを明らかにした。純 Ar 成膜によって酸素空孔由来のキャリア密度が高いため、室温成膜であっても低抵抗が実現できた。

3.4 項より、IBO と  $\text{In}_2\text{O}_3$  における O1s のピーク分離より、B は酸素との結合解離エネルギー強いため、 $\text{In}_2\text{O}_3$  に酸素空孔を形成しキャリアを増加させる。また、光学的特性の比較から B の過剰なドーピングは特性を劣化させることを明らかにした。

3.5 項より、PET 基板上に成膜した IBO および ITO の機械的柔軟性を比較した。いずれの試験においても IBO はアモルファス構造によって ITO と同等以上のフレキシビリティを有していることが明らかになり、フレキシブルデバイスへの応用が期待される。

上記より、本研究において作製された IBO は、B ドーピングおよび純 Ar 成膜によって現行材料と同等の電氣的・光学的特性を示した。また、アモルファス構造の応力緩和によって現行材料以上のフレキシビリティを実現した。

## 参考文献

1. 金原 粲：薄膜工学 第3版
2. 大栄海斗：工学院大学大学院修士論文（2022）
3. 金原 粲：薄膜工学
4. S. M. ジー：半導体デバイス（第2版）-基礎理論とプロセス技術-
5. 樋口英世：例題で学ぶ半導体デバイス入門
6. 古川行夫：物性化学
7. 南内嗣：透明導電膜の新展開Ⅲ -ITO とその代替材料開発の現状-
8. D. Bruce Buchholz, et al., "The Structure and Properties of Amorphous Indium Oxide", Chemistry of Materials, 26, 18, pp.5401-5411(2014)
9. 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)
10. Shinya Aikawa, et al., "B-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  Transparent Electrode for Si-based Schottky Barrier Solar Cell Application", Proc. of the IEEE 20th Int. Conf. Nanotechnol, pp. 202-206 (2020)
11. 森峻：工学院大学卒業論文(2021)
12. Ziad Y. Banyamin, et al., "Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering", Coatings, 4, 4, pp. 732-746(2014)
13. Takuji Oyama, "Transparent Conductive Film: Current Status and Future Trend", Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 60, 10, pp. 616-621(2009)
14. Tsuyoshi Nakajima and Henri Groult, "Chapter 22 - Films and powders of fluorine-doped tin dioxide", Fluorinated Materials for Energy Conversion, Elsevier Science, pp. 513-534(2005)
15. Kodigala Subba Ramaiah and 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)
16. Satoru Takaki, "The Present and Challenges of Transparent Conductive Film", Journal of the Vacuum Society of Japan, 50, 2, pp.105-110(2007)
17. Mamoru Mizuhashi, "Recent Progress in the Transparent Conducting Oxide Thin Films", Journal of the Vacuum Society of Japan, 51, 9, pp. 599-601(2008)
18. Aron Walsh, et al., "Nature of the Band Gap of  $\text{In}_2\text{O}_3$  Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy", Phys Rev Lett, 100, 167402(2008)
19. Tingting Wang, et al., "Recent Developments in Flexible Transparent Electrode", Crystals, 11, 511(2021)
20. Hoon Sun Jung, et al., "Experimental and numerical investigation of flexibility of ITO electrode for application in flexible electronic devices", Microsystem Technologies, 23, pp. 1961-

1970(2017)

21. Sunghoon Jung, et al., “Electromechanical properties of indium–tin–oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) hybrid electrodes for flexible transparent electrodes”, *Thin Solid Films*, 550, pp. 435-443(2014)
22. Myeon-Chen Choi, et al., “Polymers for flexible displays: From material selection to device applications”, *PROGRESS IN POLYMER SCIENCE*, 33, pp. 581-630(2008)
23. Nobuhiko Mitoma, et al., “Dopant selection for control of charge carrier density and mobility in amorphous indium oxide thin-film transistors: Comparison between Si- and W-dopants”, *Applied Physics Letters*, 106, 042106 (2015)
24. Nobuhiko Mitoma, et al., “Phase transitions from semiconductive amorphous to conductive polycrystalline in indium silicon oxide thin films”, *Applied Physics Letters*, 109, 221903 (2016)
25. R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, 32, pp. 751-767 (1976)
26. Kevin A. Stewart, et al., “Sputtered boron indium oxide thin-film transistors”, *Solid-State Electronics*, 137, pp. 80-84 (2017)
27. Shumei Song, et al., “Rapid thermal annealing of ITO films”, *Applied Surface Science*, 257, 16, pp. 7061-7064 (2011)
28. Xinan Zhang, et al., “Synergistic Boron Doping of Semiconductor and Dielectric Layers for High-Performance Metal Oxide Transistors: Interplay of Experiment and Theory”, *American Chemical Society*, 140, 39, pp. 12501-12510(2018)
29. 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(2015)
30. 麻蔭立男：トコトンやさしい薄膜の本
31. 城市晃宏：工学院大学大学院修士論文(2020)
32. Yuzo Shigesato, et al., “Study on Fluorine-Doped Indium Oxide Films Deposited by RF Magnetron Sputtering”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 39, 11R, pp. 6422-6426 (2000)
33. 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*, 77, 11, pp.1021-1026(2012)
34. 大榮海斗：工学院大学卒業論文 (2020)
35. 大野勝美：X線分析法, NSPA(1987)
36. 吉原一紘：AED/XPS/SIMSの基礎(2018)
37. OLYMPUS：表面粗さ測定入門書
38. 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*, 52, 1/2, pp. 135-144(1997)
39. 山本秀和他：現代電気電子材料
40. I Miccoli, et al., “The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems”, *Physics Condensed Matter*, 27 (2015)
41. FPP Operator’s manual SR-2000-3000-5000



42. “『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 2023-02-7)
43. Akhmed K. Akhmedov, et al., “A Multi-Position Drum-Type Assembly for Simultaneous Film Deposition at Different Temperatures in a Single Sputter Cycle–Application to ITO Thin Films”, *Coatings*, 10, 1076(2020)
44. Chaeyoung Kang, et al., “Ga and Ti co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for flexible amorphous transparent conducting oxides”, *Ceramics International*, 48, pp. 13938-13947(2022)
45. Youn J. Kim, et al., “Effect of oxygen flow rate on ITO thin films deposited by facing targets sputtering”, *Thin Solid Films*, 518, pp. 6241–6244(2010)
46. Wangying Xu, et al., “Water-Processed Ultrathin Crystalline Indium–Boron–Oxide Channel for High-Performance Thin-Film Transistor Applications”, *Nanomaterials*, 12, 1125(2022)
47. S. Najwa, et al., “In-situ tuning of Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) films properties by controlling deposition Argon/Oxygen flow”, *Applied Surface Science*, 479, pp. 1220–1225(2019)
48. Myung-Gil Kim, et al., “High-Performance Solution-Processed Amorphous Zinc-Indium-Tin Oxide Thin-Film Transistors”, *American Chemical Society*, 132, pp. 10352–10364 (2010)
49. Jaana S. Rajachidambaram, et al., “Characterization of amorphous zinc tin oxide semiconductors”, *Materials Research Society*, 27, 17, pp. 2309-2317(2012)
50. Yanqiu Liu, et al., “Solution processed W-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with high carrier mobility”, *Ceramics International*, 46, pp. 2173-2177(2020)
51. Kwang-Hyuk Choi, et al., “Characteristics of flexible indium tin oxide electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process for flexible organic solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 8, pp. 1248-1255(2009)

## 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 鷹野一郎教授，尾沼猛儀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感謝いたします。