

# ホウ素ドーピング In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明フレキシブル導電膜における水素ドーピング効果

## Impact on hydrogen doping in boron-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flexible transparent conducting films

木菱 完太 (電気電子工学科)

Kanta Kibishi

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

### 1. 緒言

透明導電膜は高い導電性および透明性を持つことから、フレキシブルデバイスの透明電極材料として期待されている。現在商用で用いられている透明導電材料 Sn ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)は、熱処理による特性向上が可能である[1]。しかしながら、熱処理は結晶化を伴うプロセスであることから、フレキシブル用途に対して有効な手法ではない。一方、無秩序なアモルファス構造はランダムな結合長・結合角を持つため、応力緩和が期待できる[2]。つまり、フレキシブル用途のためには熱処理は適さないと考えられる。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系透明導電膜は小イオン半径元素をドーピングすることで、電子移動度が向上するとともに、アモルファスになりやすいことが報告されている[3][4]。当研究室では、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に小イオン半径元素であるホウ素(B)をドーピングした B ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IBO)を開発した。成膜条件の最適化により、未熱処理で既存 ITO と同等の導電率を得ることに成功しているが、さらなる低抵抗化のためにはキャリア密度向上が不可欠である。しかしながら、B と In の価数は等しいため、B ドープによるキャリア密度向上は期待できない。

そこで本研究では、水素(H)が In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中でドナーとして働く先行研究結果に基づき[5]、IBO に H をドーピングすることで、キャリア密度向上による低抵抗化を目的とする。また、H ドープ IBO の柔軟性、透過性についても評価する。

### 2. 実験方法

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて基板上へ H ドープ IBO 薄膜及び、比較用の IBO 薄膜を成膜した。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲット上に Boron 粒(純度 99.999%)を 1 個置き、H をドーピングするために Ar/H<sub>2</sub> ガスを用いてスパッタリングを行った。成膜条件は RF 電力 25 W, 50 W, 100 W, 成膜圧力 0.12 Pa, 0.24 Pa, 0.36 Pa とし、膜厚が 100 nm になるように成膜時間を調整した。成膜後、電気特性は Hall 効果測定装置を用いて Van der Pauw 法によりキャリア密度、電子移動度、抵抗率を測定した。柔軟性は、ナノインデンテーションによる弾性率で評価した。透過率は、紫外可視分光光度計(UV-vis)を用いて測定した。

### 3. 実験結果および考察

Table I に、IBO および H ドープ IBO における典型的な Hall 効果測定結果を示す。RF 電力 25 W, 成膜圧力 0.24 Pa で成膜した H ドープ IBO と IBO とを比較すると、電子移動度は低下したが、キャリア密度は向上し、低抵抗化した。H がドナーとして機能したためと考えられる。また、成膜圧力 0.24 Pa と 0.36 Pa で成膜した H ドープ IBO を比較すると、0.36 Pa では電子移動度が低下し、キャリア密度はより向上した。移動度が低下した理由は、成膜圧力が高くなるに伴い基板に斜め入射する粒子が増えることで空孔が増え、空孔(主に酸素)によるイオン化不純物散乱が増加したためだと考える[6]。また、キャリア密度が増加したのは、高成膜圧力下では粒子の平均自由行程が短く、スパッタ粒子(IBO)はガス粒子(H)との衝突が増え、H がより多く取り込まれたためだと考える[7]。

Fig.1 に、IBO および H ドープ IBO の透過スペクトルを示す。RF 電力 100 W, 成膜圧力 0.24 Pa で成膜したサンプルを比較した。H ドープ IBO および IBO の可視光領域における平均透過率は、それぞれ 80.4%、80.6%と同等の値となった。一方、近赤外領域における平均透過率は 66.3%(H ドープ IBO)、74.4%(IBO)となった。H ドープ IBO において透過率が低下した理由は、キャリア密度が増加したことで入射光が強く吸収されるプラズマ波長が

短くなり、自由電子吸収が低波長側にシフトしたためだと考える。

Fig.2 にナノインデンテーション試験における測定結果を示す。RF 電力 100 W, 成膜圧力 0.24 Pa で成膜した H ドープ IBO と IBO を比較した。弾性率はそれぞれ 102 GPa, 70 GPa となった。低い弾性率は、薄膜がより柔軟であることを示す。Koida らは、H ドープは結晶化を抑制すると報告している[5]。したがって、H ドープによる柔軟性の向上が期待された。一方、Zeng らは、薄膜内の気孔率が低くなるに伴い、弾性率が高くなることを示した[8]。したがって H ドープ IBO において弾性率が高くなった理由は気孔率が低下した結果と考えられ、つまり、H は膜密度をより高くさせる効果があると示唆される。

Table I H ドープ IBO および IBO の電気特性

サンプル	成膜圧力 (Pa)	電子移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	キャリア密度 (×10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> )	抵抗率 (×10 <sup>-4</sup> Ω·cm)
IBO	0.24	55.1	3.31	3.44
H ドープ IBO	0.24	39.3	5.93	2.68
H ドープ IBO	0.36	36.0	6.53	2.65

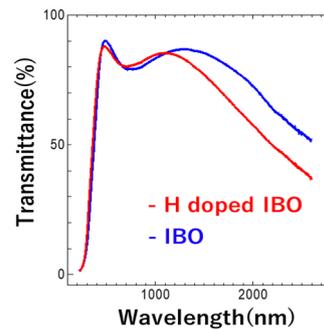


Fig. 1 H ドープ IBO および IBO の透過スペクトル

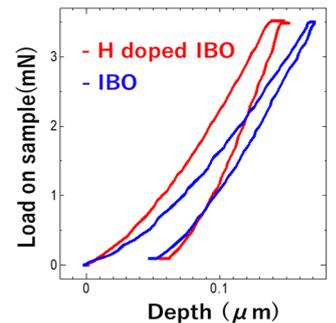


Fig. 2 H ドープ IBO と IBO ナノインデンテーション評価

### 4. 結論

本研究では、IBO に H をドーピングし、キャリア密度向上による低抵抗化を図った。その結果、キャリア密度は  $6.53 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に増加し、抵抗率は  $2.65 \times 10^{-4} \text{ Ω} \cdot \text{cm}$  に低下した。透過率は可視光領域において 80.4%と同等の値となり、近赤外領域においては 66.3%と低い値となった。一方、弾性率は 102 GPa と高くなった。先行研究の報告通り、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系透明導電膜において水素はドナーとして低抵抗化に寄与する有効なドーパント材料であることが確認できた。その反面、柔軟性を損なうことがわかった。今後の展望としては、Ar/H<sub>2</sub> ガスによるスパッタ成膜条件と比較するため、水蒸気(H<sub>2</sub>O)導入による成膜を行う。

### 5. 参考文献

- [1] O. Tuna *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 43, p.055402 (2010).
- [2] S. Alexander, Phys. Rep. Vol. 296, pp. 65-236. (1998).
- [3] D. B. Buchholz *et al.*, Chem. Mater. Vol. 26, pp.5401-5411 (2014).
- [4] N. Mitoma *et al.*, App. Phys. Lett. Vol. 106, p.042106 (2015).
- [5] T. Koida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, pp.L685-L687 (2007).
- [6] T. Koida *et al.*, 表面科学 Vol. 29, pp.18-24 (2008).
- [7] N. Kikuchi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 50, pp.15-20 (2007).
- [8] K. Zeng *et al.*, Thin Solid Films Vol. 443 pp.60-65 (2003).