

酸化インジウム透明導電膜へのホウ素ドーピング効果の比較検討

Comparative study of Boron doping in In_2O_3 transparent conductive thin films

高機能デバイス研究室

森 峻

指導教員 相川 慎也 准教授

工学院大学 工学部 電気電子工学科

キーワード：透明導電薄膜, アニール, 酸化インジウム, ホウ素

1. 緒言

薄膜太陽電池や大面積タッチパネルなど、次世代エネルギー・情報デバイスの実現加速に向け、透明電極材料の導電率と透明性の向上が求められている。これらを両立するには材料自体の電子移動度の増加が不可欠である。現在商用的に用いられている酸化インジウムスズ(ITO)は、これ以上の性能改善が困難である。酸化インジウム系透明薄膜は、添加する不純物ドーパントのイオン半径が小さくなると電子移動度が向上する。このような知見に基づき、イオン半径の小さいホウ素(B)を添加した酸化インジウムボロン(IBO)を開発した。Bの小さいイオン半径に由来した In_2O_3 のユニットセルの収縮歪みと、それに伴うバンドギャップの拡幅が確認され、現行材料の ITO よりも透明性が向上した。しかし、成膜直後の状態では抵抗率が高く、実用透明導電薄膜として用いるには低抵抗化が不可欠である。

先行研究¹⁾では、成膜したサンプルに対するアニールによって物性値がどのように変化するか明らかになっていない。そのため、本研究では成膜した IBO サンプルに対して、異なる雰囲気下でアニールをおこなう。物性値の変化や未熱処理サンプルとの比較検討から、アニール条件を最適化することを目的とする。

2. 実験方法

テンパックスガラス基板をアセトンに浸し 4 分間超音波洗浄にかけた。その後、IPA に浸し同じ作業を繰り返した。次にガラス基板の両面の液滴をエアブローで飛ばし、UV 照射で基板表面を 4 分間クリーニングした。洗浄後、RF スパッタリング装置を用いて基板上に IBO 薄膜及び、比較用の In_2O_3 薄膜を成膜した。B ドープの効果を明らかにするため、酸化インジウムターゲット上に B 粒(純度 99.999%)を 1 個および 2 個置き IBO を作製した。成膜時の圧力は 0.24 Pa、RF 電力は 50W、100W とし、成膜時の O_2 および Ar 流量を変化させ、0% が 0~4% の範囲になるように設定した。膜厚は、すべての薄膜が 50 nm 程度になるように成膜時間を調整した。成膜後、それぞれのサンプルに対して酸化(O_2)雰囲気下、還元(Ar/H_2)雰囲気下、150°C、300°C、600°C、30 分間の条件でそれぞれアニールをおこなった。光学特性は紫外可視分光光度計で透過率を測定した。電気特性は 4 探針抵抗測定器にてシート抵抗を測定するとともに、Hall 効果測定装置を用いてキャリア密度と電子移動度を評価した。膜構造は X 線回折装置を用いて定量評価をおこなった。薄膜内の B の含有量を調べるため、走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて薄膜組成の分析をおこなった。また、透明導電膜の膜厚(t)は接触式表面形状測定装置で測定し、得られたシート抵抗値 (R_{sq}) から以下(1)

式を使い抵抗率 ρ を求めた。

$$\rho = R \cdot s \cdot q \times t \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

Fig.1にB2個を用いて成膜したIB0のアニール温度と抵抗率の特性を示す。成膜直後のas-depo膜で $1.26 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった抵抗率は、150°Cまではいずれの雰囲気においても抵抗率に変化が確認されなかった。しかし、300°Cから温度が上がるにつれ酸化雰囲気のアニールで抵抗率が上昇し、還元雰囲気のアニールで抵抗率が低下した。酸化雰囲気では膜が酸化され、高抵抗化したと考えられる。還元雰囲気では膜内の酸化が抑制され、結晶化による低抵抗化がなされたと考えられる。

Fig.2にFig.1にプロットしたサンプルの透過率測定を、Table.1にそれらの平均透過率の結果を示す。as-depo膜の可視光領域(380nm~750nm)での平均透過率は70.2%であったのに対して、アニール後のサンプルではいずれもそれ以上の透過率を示した。しかし、本研究の最大値であった75.3%(600°C、還元雰囲気)は、先行研究¹⁾より報告された80%程度の透過率に達していない。酸素の脱離によって酸素空孔が増加したため、可視光領域の透過率が低下したと考えられる。

4. 結論

IB0の熱処理条件を最適化するため、作製したIB0サンプルに対してアニールをおこなった。得られた抵抗率は $4.60 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率は75.3%であった。成膜直後のas-depo膜以上の性能を示し、アニールによる影響があることが確認できた。しかし、成膜時に導入するO₂流量による影響が分かっていない。そのため、O₂の導入によってどういった影響が出るかを調査していく。

5. 参考文献

- 1) Shinya Aikawa, Yoshio Shibata, Yuki Morinaga, 2020 IEEE 20th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) July 29-31 2020, Virtual Conference

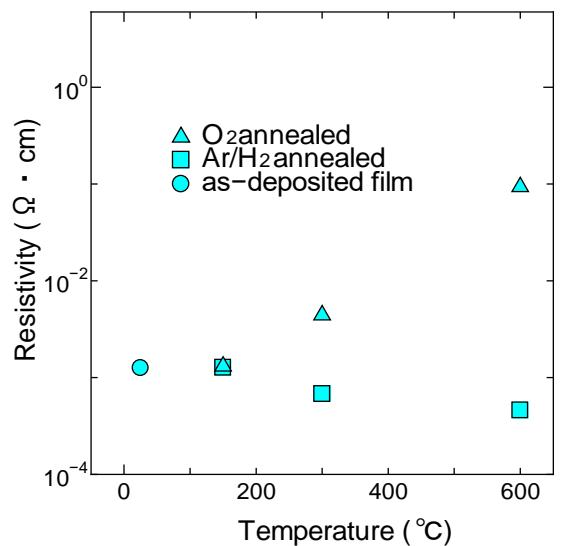


Fig.1 Resistivity of B-doped
In₂O₃ films deposited at 100W of RF power

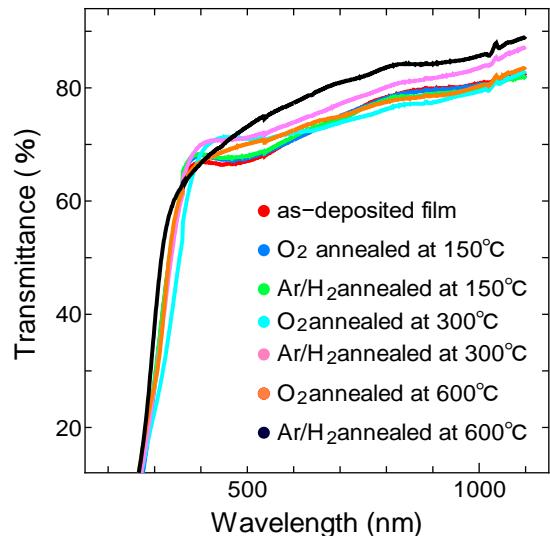


Fig.2 Transmittance of B-doped
In₂O₃ films deposited at 100W of RF power

Table.1 Average transmittance of In₂O₃ films deposited at 100W RF power

条件	平均透過率 380-750nm(%)
as-deposited film	70.2
O ₂ annealed at 150°C	70.5
Ar/H ₂ annealed at 150°C	70.7
O ₂ annealed at 300°C	71.7
Ar/H ₂ annealed at 300°C	73.4
O ₂ annealed at 600°C	71.6
Ar/H ₂ annealed at 600°C	75.3