

HドーピングによるIn₂O₃系透明導電膜の弾性率低下

Reduction in Elasticity of In₂O₃-based Transparent Conductive Films by H Doping

工学院大 (M2)木菱 完太, 山寺 真理, 小林 翔, 鷹野 一朗, 相川 慎也

Kogakuin Univ., Kanta Kibishi, Shinri Yamadera, Tsubasa Kobayashi,

Ichiro Takano, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

次世代のエネルギー・情報デバイスに向けて、常温プロセス可能な高透明でフレキシブルな導電膜が求められている。従来のITOは、結晶性の材料であるため弾性率が高く、変形の際に粒界でクラックが発生する問題がある¹⁾。無秩序なアモルファス構造は、結合長や結合角がランダムであるため応力緩和が期待でき、弾性率を低減させることが可能である²⁾。そのため、完全にアモルファスで室温加工可能な透明導電酸化物が強く求められてきた。In₂O₃ベースの材料では、小イオン半径元素がInと置換することで格子収縮が起こり、電子軌道の重なりを増加させるとともに、格子を歪ませる³⁾。小イオン半径元素は、電子散乱確率を減少させるためキャリア移動度が向上する⁴⁾。さらに、アモルファス性の高い薄膜の作製が可能となる⁵⁾。このような背景に基づき、我々はBドーピングIn₂O₃(IBO)を対象として研究を進めてきた。成膜条件を最適化した結果、ITOに匹敵する透明性、抵抗率を有し、柔軟性に優れることが分かったが、抵抗率、柔軟性についてはさらなる向上が必要である。そこで、柔軟性向上の手段としてHドーピングに着目した。Hは格子間サイトに混入することでInやOと結合し、In-Oの結合長および結合角を変化させ、格子緩和を生じさせる⁶⁾。このことから、アモルファス性の高い薄膜の作製が可能であり、弾性率の低減が期待できる。

本研究では、B含有In₂O₃薄膜へのHドーピングによる弾性率低減を目的とする。ここでは、H濃度を固定したAr/H₂混合ガスを用いているため、薄膜中のHドーピングの濃度を変化させるため、成膜圧力を変化させることで水素分圧を変化させ、その依存性を調べた。

HドーピングIBO(IBO:H)は、RFマグネトロンスパッタリングを用いて成膜を行った。HドーピングにはH濃度が固定であるAr/H₂(3%)ガスを用いた。Hドーピング濃度の依存性評価のため、成膜圧力を変化させることで水素分圧を変化させた。Bの導入は、B粒(純度99.999%)を用いたコスパッタリング法で行った。比較のため、HをドーピングしていないIBO(Arのみで成膜)も同様に作製した。機械的柔軟性は、ナノインデントーション試験による弾性率、X線反射率法(XRR)による膜密度、X線光電子分光法(XPS)で評価した。各評価における膜厚は、ナノインデントーション試験として200 nm、XRRとして20 nm、XPSとして100 nmに調整した。

Fig. 1に成膜圧力におけるIBO:HおよびIBOのXRRスペクトルおよびフィッティングデータを示す。Table. 1に成膜圧力におけるIBO:HおよびIBOの弾性率、Fig. 1のフィッティングデータより得られた膜密度、XPSにおけるO 1s軌道全体のピークに対する酸素空孔のピーク面積比(O_v/O 1s)を示す。Table. 1より、Hドーピングによる弾性率の減少が確認された。これは膜の低密度化が要因であると考えられる⁷⁾。そこでXRRによる膜密度を比較したところ、水素分圧が高いほど膜密度は低い値を示した。これは弾性率の結果と矛盾しない。膜密度が低下した理由は水素の還元作用による酸素空孔の増加が起因すると考えられる⁸⁾。

以上の結果より、Hドーピングは膜の低密度化に寄与し、弾性率を減少させることが示唆された。

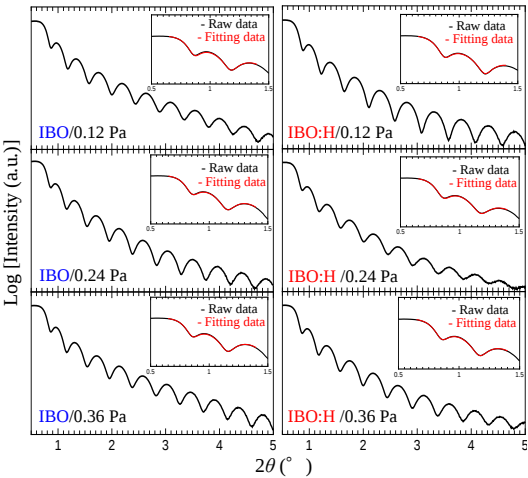


Fig. 1 XRR spectra and fitting data of IBO and IBO:H at deposition pressure.

1) S. Jung *et al.*, Thin Solid Films. 550, 1, 435-443 (2014).
2) S. Alexander *et al.*, Phys. Rep. 296, 2-4, 65-236 (1998).
3) N. Mitoma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 109, 22, 221903 (2016).
4) N. Mitoma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 4, 042106 (2015).
5) D. B. Buchholz *et al.*, Chem. Mater. 26, 18, 5401-5411 (2014).
6) C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, 5, 1012 (2000).
7) K. Zeng *et al.*, Thin Solid Films. 443, 60-65 (2003).
8) L. Álvarez-Fraga *et al.*, Appl. Surf. Sci. 344, 217-222 (2015).

Table. 1 Elastic modulus, density and XPS O 1s spectrum of IBO and IBO:H at deposition pressure.

Sample		Elastic modulus	Density	O _v /O 1s
		(GPa)	(g/cm ³)	(%)
IBO	0.12Pa	228	7.06	13.4
	0.24 Pa	223	6.95	19.5
	0.36 Pa	226	7.00	16.8
IBO:H	0.12 Pa	183	6.89	27.8
	0.24 Pa	182	6.87	31.2
	0.36 Pa	180	6.85	32.8