

ミスト CVD 法で作製された ATO 薄膜の電気的および光学的特性

Electrical and optical properties of ATO thin films fabricated by mist CVD

高知工大院知能機械シスエ¹, 総研², 京大³, 東芝三菱電機産業システム⁴, (M1)上田 真理子¹, (D3)劉 麗¹, (D2)佐藤 翔太¹, 鄧 太 江², 川原村 敏幸^{1,2}, 藤田 静雄³, 織田 容征⁴, 平松 孝浩⁴

School of Intelligent. Mech. Sys. Eng.¹, Res.Inst.², Kochi Univ. of Tech., Kyoto Univ.³, Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems.⁴ Mariko Ueda¹, Li Liu¹, Shota Sato¹, Giang T. Dang², Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}, Shizuo Fujita³, Hiroyuki Orita⁴, Takahiro Hiramatsu⁴
E-mail: 225005h@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】 現在, 透明導電性酸化物(TCO)はディスプレイの表示電極, 太陽電池の透明電極等として広く用いられている[1]. 特にスズ添加酸化インジウム(ITO: Indium Tin Oxide)は ZnO や SnO₂ といった材料と比較し, 高い導電性を有するため, TCO 材料の使用用途の中心となっている. しかし, ITO の主な構成元素である In は希少金属であることから, ITO に代わる TCO 材料の開発および作製技術の確立が急がれている. ITO の代替材料としての条件は, 低抵抗($1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下)かつ安全・安価であることが求められ, その候補として Sn 系, Zn 系酸化物が挙げられる. 本研究では, 環境・人体に低負荷かつ運転・メンテナンスコストが安価なミスト CVD 法により, 熱的安定性および化学的耐久性を有し, 資源も豊富である Sn 系酸化物を作製した. またドーピング剤として未だ開発の余地が充分にある Sb を用いたアンチモン添加酸化スズ(ATO: Antimony doped Tin Oxide)を作製し, ドーピング濃度変化による特性がどのように変化するか評価した.

【実験方法】 成膜装置には, ファインチャンネル式反応炉と 2 つの超音波霧化器およびまぜまぜ器(複数のミスト化した原料をその状態のまま混合するための容器)を有したミスト CVD 装置を使用した. Sn 原料には塩化スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を使用し, 溶媒には水:硝酸(99.5:0.5)の混合溶媒を使用した. また, ドーパントには塩化アンチモン(SbCl_3)を使用し, 溶媒にはメタノールを使用した. Sb のドーピング濃度を变化させるに当たり, 搬送ガスと希釈ガスの流量制御およびミストを霧化する超音波振動子の電圧制御を行った. 以下ドーピング濃度は溶液中の原料濃度と流量から計算した値である. 成膜温度は 400 °C, 成膜時間は 5 分に固定し, 石英基板上に成膜を行った.

【結果・考察】 成膜した ATO 薄膜の Sb ドーピング濃度変化による電気的特性を膜厚測定およびホール測定と比較し評価した. 成膜速度と抵抗率の変化を Fig.1 に示す. Sb ドーピング濃度が 0~2 %の間で抵抗率の低下が確認でき, Sb ドーピング濃度 1.33 %のとき, $1.16 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と最も低い抵抗率が得られた. また, 抵抗率の低下に伴い成膜速度が上昇しており, Sb ドーピング濃度 1.33 %のとき, 45.7 nm/min と最も速い成膜速度を得られた. 次に, 薄膜の近紫外~近赤外領域において透過率を測定し光学特性を評価した(Fig.2). Sb ドーピング濃度 0 ~1.67 %では可視光領域(380~750 nm)で高い(>80 %)透過性を示した. 一方, Sb ドーピング濃度が 1.67 %より高濃度では青みがかったサンプルが得られ, 低い(60 %>)透過性を示した. これは Sb 濃度が低い領域では, Sb はドーパントとして働いているが, Sb 濃度の増加より, 薄膜中に酸化アンチモン($E_g=0.47 \sim 3.38 \text{ eV}$, 酸化数により変化)もしくはアンチモンと錫の混晶酸化物が形成されからであると考えられる[2]. また Sb をドーピングしたサンプルに関して近赤外領域の透過率が低いのは, Sb のドーピングにより電子密度が高くなり自由電子反射が生じているからである. 以上の結果から, Sb ドーピング濃度 1.33 %で作製された ATO 膜は低抵抗かつ可視光透過性を持つことが明らかとなり, ITO の代替材料として非常に有望であることが確認された. 実験条件やその他の結果に関する詳細は当日に報告する.

[1] 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編 日本学術振興会: 透明導電膜の技術, オーム社 2014

[2] 長岡茂, 好本昭洋, 岡崎直美, 原田孝, 真嶋宏: SnO₂-Sb 系白色導電性微粉末の色調と分散性, Vol.48, No.1, 1997

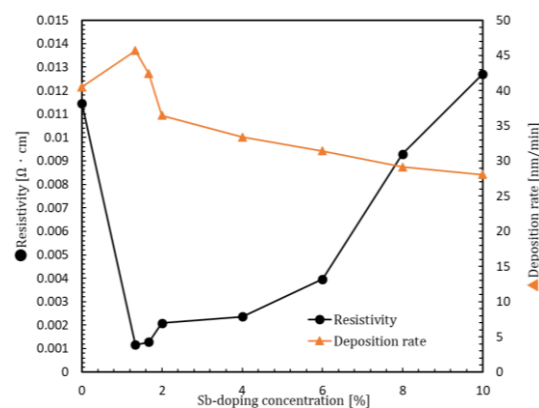


Fig.1 Deposition rate and resistivity

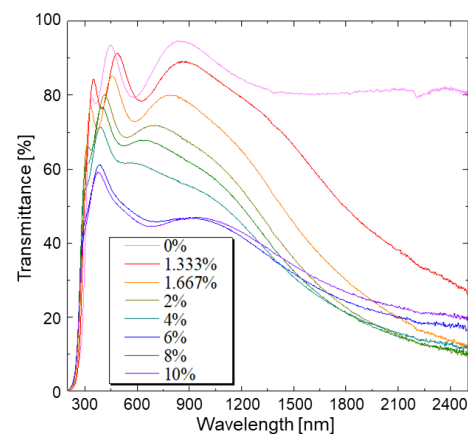


Fig.2 Transmittance