

# 高性能FTO基板

材料技術研究所 川島卓也<sup>1</sup>・後藤謙次<sup>2</sup>・小林一治<sup>2</sup>

## High-performance FTO Films

T. Kawashima, K. Goto & K. Kobayashi

パソコンやテレビ、携帯電話などのディスプレイ用透明導電基板として広く使用されているスズドープ酸化インジウム (ITO) は、高価であるとともに資源として希少なインジウムを主原料としており、近年の使用量の増大にともなう価格高騰や安定供給への要請から、その代替となる酸化物透明導電膜 (TCO膜) の登場が期待されている。われわれは資源量・価格ともに安定しているスズを主原料としたフッ素ドープ酸化スズ (FTO) に注目し、成膜条件の自由度の高いスプレー熱分解法を用いて、膜性能の向上に向けた検討を進めてきた。この結果、ITOの代替材料として期待できる  $2.8 \times 10^{-4}$  cm の低抵抗化に成功するとともに、透明でかつ熱線反射性能に優れたFTO基板を開発した。

TCO films are generally used for display devices such as PC, TV and mobile phone. For their specification, ITO films have been the major films in TCO films. Their market has been growing so far whereas their supply and value are still unstable since their constituent material-indium is sparse. Then the market demands alternative films to ITO films. To fulfill the market demands we focused onto FTO films since their constituent materials are abundant. Our SPD method developed low-resistive and transparent FTO films ( $\sim 2.8 \times 10^{-4}$  cm). The performance indicates that our FTO films are alternative films to ITO films.

### 1. ま え が き

可視光領域における高い光透過性と優れた導電性を兼ね備えた透明導電基板 (Transparent conductive oxide: TCO) は、スズドープ酸化インジウム (Indium-tin oxide: ITO) や酸化スズ (Tin oxide: TO)、フッ素ドープ酸化スズ (Fluorine doped tin oxide: FTO) などの半導体セラミックス薄膜を、絶縁体であるガラス基板上に形成することにより得られる。これらの中でITOは、高い導電性や透明性、および良好なエッチング性からパソコンやテレビ、携帯電話などの液晶ディスプレイ用TCO基板として広く使用されてきた。しかし、ITOは非常に高価であるとともに資源として希少なインジウムを主原料としており、近年の使用量増大にともなう価格高騰や安定供給への懸念から、ITOの代替となるTCOの登場が期待されている。

ITO代替候補の一つとして、資源が豊富で価格の安定している亜鉛を主原料とした酸化亜鉛 (Zinc oxide: ZnO) の研究が進められている<sup>1)~3)</sup>。これに対しわれわれは、亜鉛と同様に資源量や価格が安定しているスズを主原料としたFTO膜に注目し、成膜法にスプレー熱分解法 (Spray Pyrolysis Deposition: SPD)<sup>4)~9)</sup>を用いて成膜技術検

討を進めてきた。SPD法はFTO成膜法の一つである大気下気相化学成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD, 大気CVD法)<sup>10)</sup>と比較して、成膜温度が低い (基板温度400)、出発原料の選択自由度が高い、成分組成の調製が容易、低温でも成膜速度が速い、等の利点を有している。これらSPD法の特徴から、表面平滑性が高くヘイズ率の低い基板から、表面の凹凸が大きくヘイズ率の高い基板まで、各種のFTO基板を比較的高速で製作することが可能である。

しかしこれまでのFTO膜の場合、その比抵抗値はITOと比較して3倍以上高く、透過特性や熱線反射特性等の性能も劣ったことから、使用できる用途が限られていた<sup>11)12)</sup>。今回成膜手法の改良により、比抵抗を従来の半分以下にした低抵抗FTO基板を開発するとともに、可視光領域の透明性に優れ、高い近赤外線反射特性を示す高熱線反射FTO基板を開発した。また、太陽電池窓用透明電極への適用を目指し、結晶粒径の制御により高ヘイズFTO基板を製作して、ヘイズ率の波長依存性を調査した。これらの結果について報告する。

### 2. 実 験 方 法

成膜に用いた実験装置概略を図1に示す。装置は原料溶液噴出部と基板加熱部からなり、コンプレッサから供給される圧縮空気によりスプレー内で霧状に微細化したミスト

1 機能部品材料開発部 (学術博士)

2 機能部品材料開発部グループ長

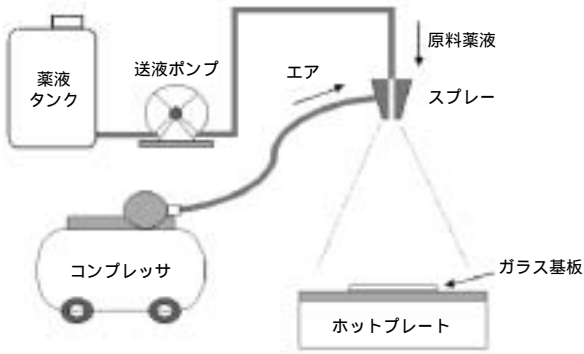


図1 スプレー熱分解法の概念図

Fig. 1. Schematic representation of spray pyrolysis deposition apparatus.

を基板上に噴霧して成膜を行う方式である。成膜の際、原料溶液濃度、ミストサイズ、噴霧圧力、流速、および基板温度等をコントロールすることにより、膜の表面形態やヘイズ率、光透過性、導電性能等の制御を行うことが可能である。出発原料として塩化スズ水和物のエタノール溶液とフッ化アンモニウム水溶液の混合溶媒を用い、混合溶媒を含んだミストを400℃に加熱した耐熱ガラス基板（SCHOTT社製：TEMPAX#8330）上に噴霧することにより、FTO基板を作製した。

その後、作製したFTO基板について、SEMによる膜表面および断面の観察を行うとともに、透過率、反射率、ヘイズ率等の光学特性、そしてホール効果測定を行った。

### 3. 実験結果

SPD法の特徴として、成膜手法が簡便であることから膜特性の制御の自由度が高いことがあげられる。この特徴を活かして成膜条件を制御することにより、高導電性、高ヘイズ、そして高熱線反射特性の3種類の異なる特徴を有するFTO膜を開発した。以下にそれぞれの膜特性について記す。

#### 3.1 低抵抗FTO

SPD法の成膜手法を大幅に改良することにより、最も導電性の高いFTO基板として比抵抗 $2.8 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ の膜特性を得た。表1に開発したFTO（開発品A）の基本性能を、スパッタ法で成膜した市販ITO、熱CVD法で成膜した市販FTO、およびSPD法で成膜した従来のFTOとともに示す。一般的なFTO基板（市販FTOと従来品）は、比抵抗がITOより劣るため、膜厚を確保することで同等のシート抵抗値を得ている。開発したFTOの場合、従来の半分以下の比抵抗を有するとともに透過率の低下を抑えて膜厚を確保したことで、 $3 \text{ } \Omega / \square$ と非常に低いシート抵抗を実現した。このときの透過率（全光線透過率）は80%（ガラス基板を含まず）であった。

ホール効果の測定結果を見ると、開発した開発品Aはキャリア密度、移動度ともに従来品より増大しており、市

表1 各TCOの基本性能  
Table 1. Characteristics of TCO films.

項目	ITO市販品	FTO市販品	FTO従来品	FTO開発品A
膜厚(nm)	150	900	550	1,100
シート抵抗( $\Omega / \square$ )	12	9.4	10	2.5
比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1.8 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$
全光線透過率(%)	96	87	87	80
ヘイズ率(%)	0.3	14	5.8	17
キャリア密度( $/\text{cm}^3$ )	$9.7 \times 10^{20}$	$2.1 \times 10^{20}$	$3.9 \times 10^{20}$	$5.4 \times 10^{20}$
移動度( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	36	38	25	40

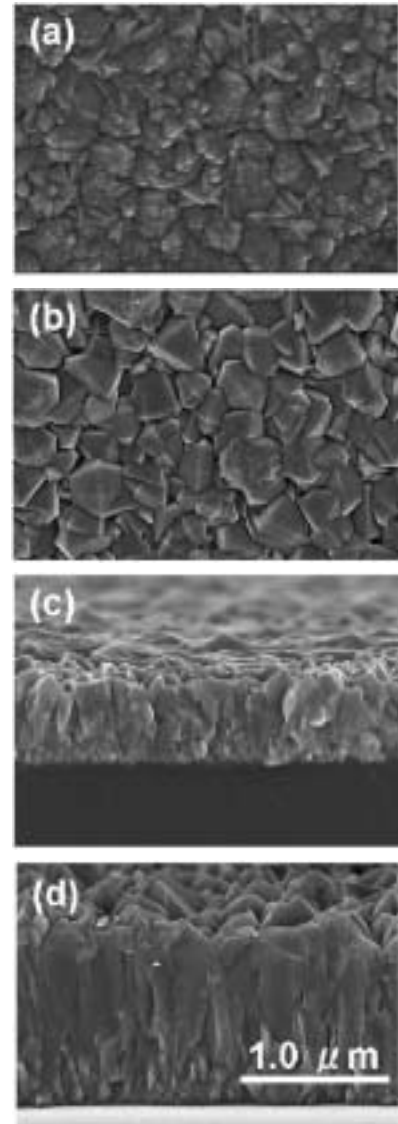


図2 FTOのFE-SEM観察結果：(a) 従来品表面、(b) 開発品A表面、(c) 従来品断面、(d) 開発品A断面  
Fig. 2. FE-SEM images of FTO films : (a) surface morphology of conventional product (b) surface morphology of development product A (c) cross-sectional image of conventional product (d) cross-sectional image of development product A.

販FTOと比較してもキャリア密度が大きく増大していることがわかる。図2にはFE-SEMによるFTO観察写真を示す。これらと比較すると、開発した基板Aは従来の基板Bよりも結晶粒子が大きく、しかも均一に成長していることがわかる。結晶粒径の増加は結晶粒界ポテンシャルの減

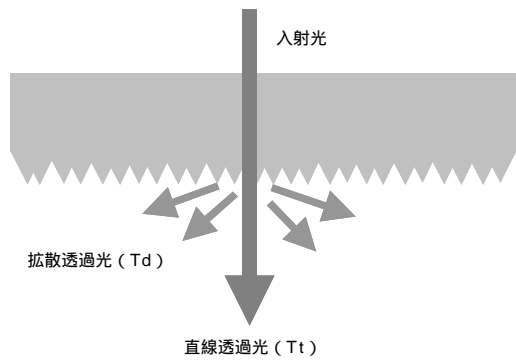


図3 入射光と拡散および直線透過光の概念図

Fig. 3. Schematic representation of incident radiation and transmitted light.

少につながることから、結果として移動度が増大したものと考えられる<sup>13)</sup>。また、キャリア密度の増大はフッ素ドーパ量が增大したことによるとみられる。今回の成膜手法の改良により、従来法と比較してフッ素ドーパ量を確保しつつ、移動度の大きい膜を形成することに成功した。しかし、ITOと比較すると導電性能は劣っており、特にキャリア密度が小さいことから、ITO相当の比抵抗を得るにはフッ素ドーパ量をさらに増大させること、あるいは、その他の不純物をドーパする手法について検討が必要である。

3.2 高ヘイズFTO膜

太陽電池用透明導電膜には高い透明性と導電性のほかに、太陽光を有効利用するために表面凹凸構造（テクスチャー）を有することが求められる<sup>14)</sup>。評価の目安としてはヘイズ率（Haze rate）を用いており、この値は図3に示すように全光線透過光（Tt）中の拡散透過光（Td）の割合で、次式であらわされる。

$$\text{Haze rate} = Td / Tt \times 100$$

今回作製したFTO基板の基本特性を表2に、そして各膜の表面SEM観察結果を図4にそれぞれ示した。SEM観察結果を見ると、各FTOのヘイズ率は粒子径が大きいほど増大しており、ヘイズ率（光源：C光＝自然日光）を比較すると開発品B（粒子径200nm）は0.9%、開発品C（粒子径850nm）は56%であった。図5に粒子径とヘイズ率の関係を示す。図から明らかなように粒子径の増大とヘイズ率の増大に相関関係が成り立つことがわかる。この結果からヘイズ率を大きくするには粒子径の制御が有効と考えられる。しかし、これらのヘイズ率の値はC光源を用いたときの値であり、近赤外まで感度を有する太陽電池用途を考えた場合には、ヘイズ率の波長依存性を測定することが必要である。図6に各FTOにおけるヘイズ率の波長依存性の測定結果を示した。結果を見ると、開発品Cの長波長側（900nm付近）で約20%のヘイズ率を実現できたが、短波長側（500nm付近）ではさらに増大して約65%であった。これに対し、開発品Bでは900nm付近で約0.3%、500nm付近で4%であった。薄膜Si太陽電池用途では短波長でヘイズが小さく長波長で大きいFTO基板が求められ

表2 FTO（開発品BおよびC）の諸性能  
Table 2. Characteristics of FTO films (development product B and C).

項目	開発品B	開発品C
膜厚 (nm)	950	1,100
シート抵抗 ( / )	7.2	5.0
比抵抗 ( cm)	$6.8 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4}$
全光線透過率 (%)	85	77
ヘイズ率 (%)	0.9	56
粒子径 (nm)	200	850

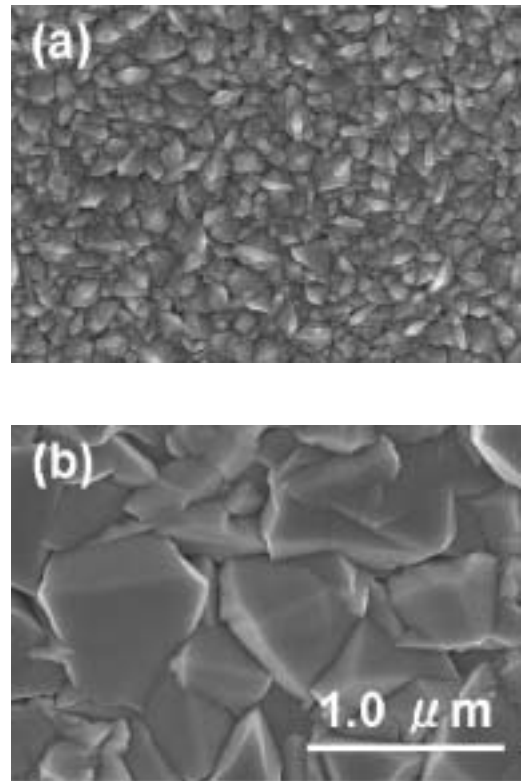


図4 各FTOのFE-SEM表面観察画像 (a) 開発品B (b) 開発品C

Fig. 4. FE-SEM images showing the surface morphology of FTO films : (a) development product B (b) development product C.

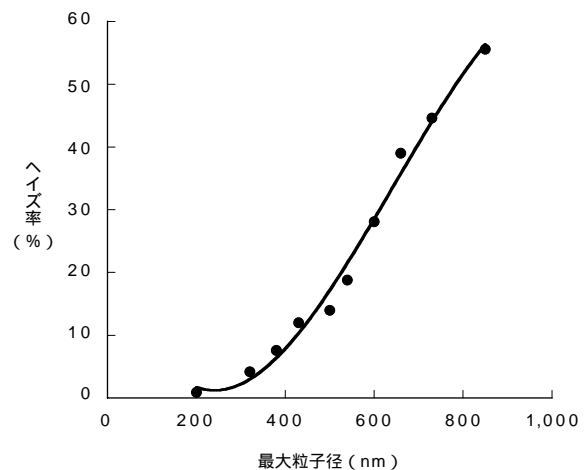


図5 FTO表面の粒子径とヘイズ率の関係  
Fig. 5. Relations of grain size and haze rate.

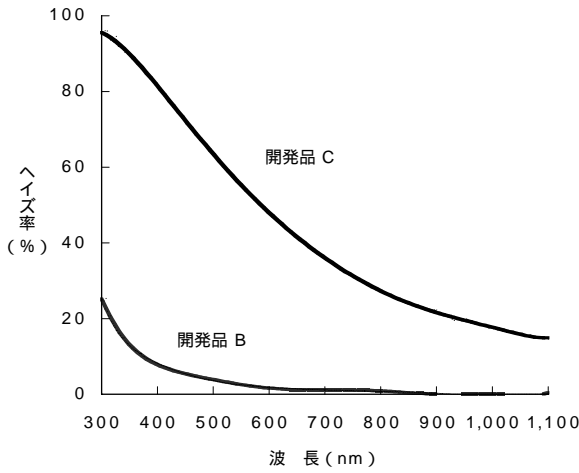


図6 各波長におけるヘイズ率  
Fig. 6. Haze rate in each wavelength.

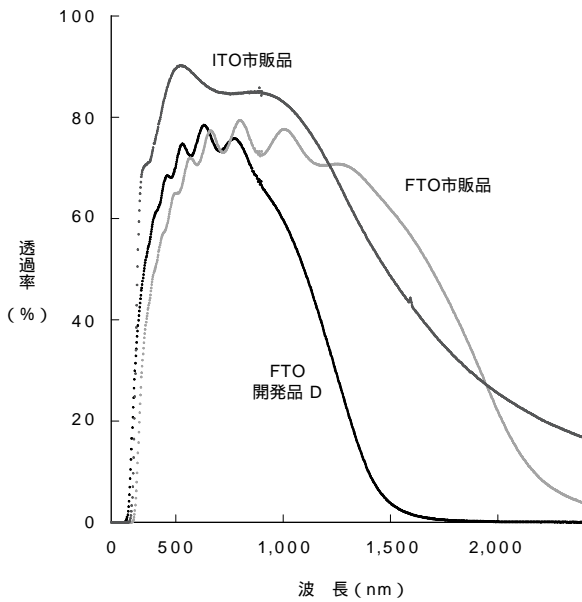


図7 各TCOの透過率  
Fig. 7. Transmittance of TCO films.

ており<sup>15)</sup>、今後成膜条件変更による粒子径制御以外の手法でのヘイズコントロールが必要である。

3.3 高熱線反射FTO

成膜条件のコントロールにより、透明でかつ熱線反射性能に優れたFTO（開発品D）を開発した。図7、8に波長200～2,400nmの透過特性、反射特性の測定結果をそれぞれ示す。比較のため図中に市販ITOと市販FTOの測定結果を示した。図7より、可視光領域（380nm～800nm）の透過率は膜厚が薄い市販ITOには及ばないが、市販FTOとほぼ同等の特性を示した。また、図8より1,500nm以上の近赤外線領域における反射率が市販のFTOと比較して著しく向上しており、市販ITOと同等の性能を示した。

表3に今回開発したFTOの基本性能をまとめた。開発したFTOのキャリア密度が市販FTOと較べて著しく増大しており、この結果として近赤外線反射の飛躍的な向上につながったものと考えられる。図8においてキャリア密度

表3 開発したFTOの諸性能  
Table 3. Characteristics of FTO films (development product D).

項目	FTO開発品D
膜厚 (nm)	600
シート抵抗 ( / )	10
比抵抗 ( cm)	$6.0 \times 10^{-4}$
全光線透過率 (%)	80
反射率 (%) at 2,000 nm	63
ヘイズ率 (%)	2.0
キャリア密度 ( /cm <sup>3</sup> )	$8.0 \times 10^{20}$
移動度 (cm <sup>2</sup> /V·s)	10

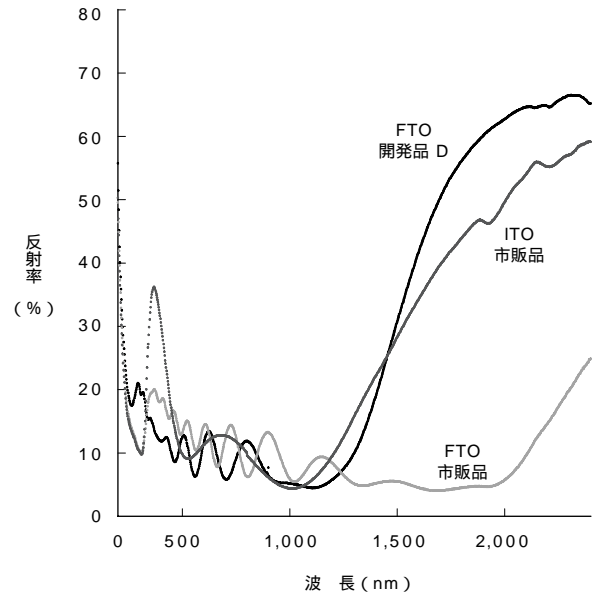


図8 各TCOの反射率  
Fig. 8. Reflectance of TCO films.

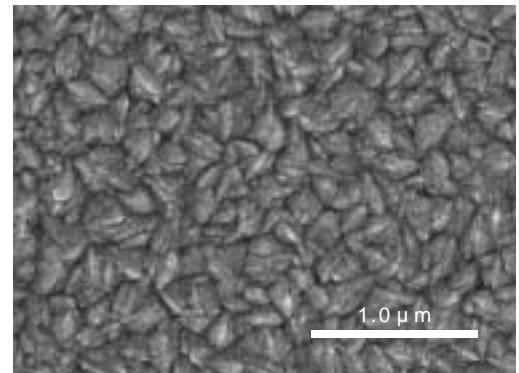


図9 開発したFTOのFE-SEM表面写真  
Fig. 9. FE-SEM images showing the surface morphology of FTO films (development product D).

の高いITOの方がFTOより反射性能が低かったのは、膜厚の違いによると考えられる。開発したFTOは市販FTOと比較して良好な近赤外線反射性能を有するとともに、80%の可視光透過率と2%未満のヘイズ率を合わせ持つ。図9にはFE-SEMによる膜表面観察写真を示した。膜が数十nmの微細な結晶粒から構成されており、結果としてヘイズ率を2%未満に制御できた。

#### 4.むすび

SPD法の成膜条件を制御することによりITOへの代替を可能にできるレベルの比抵抗： $2.8 \times 10^{-4}$  cmのFTO膜形成に成功した。また、FTOの粒子径を制御することにより広い範囲でヘイズ率を制御したFTOを作製した。この膜のヘイズ率波長依存性を評価したところ、短波長側では高いが800nm以上では大きく低下しており、引き続き長波長側でもヘイズ率が低下しない膜の開発を目指す。さらに、高い可視光透明性と近赤外線領域の反射特性に優れたFTOを開発した。今後、これらFTO膜のさらなる高性能化を目指すとともに、これらのFTO基板を必要とする用途開拓を進める。

#### 参考文献

- 1) T. Minami, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 24, pp.781-786, 1985
- 2) 宮崎ほか：GaドープZnO膜の電気的特性，旭硝子研究報告，Vol.47, pp.1-12, 1997
- 3) T. Yamamoto, et al.: Superlattices and Microstructures., 38, pp.369-376, 2005
- 4) K. L. Chopra, et al.: Phys. Thin Films, 12, pp.167-173, 1982
- 5) M. S. Tomar, et al.: Proc. Cry. Growth Char., 4, pp.221-226, 1981
- 6) E. Shanthi, et al.: J. Appl. Phys., 53, pp.1615-1621, 1982
- 7) K. L. Chopra, et al.: Thin Solid Films, 102, pp.1-46, 1983
- 8) M. Fantini, et al.: Thin Solid Films, 138, pp.225-265, 1986
- 9) S. Kaneko, et al.: Ceram. Trans., 100, pp.165-174, 1999
- 10) 藤沢 章：ガラス基板上に形成する透明導電膜の新工程，機能材料，Vol.23 No.7, pp.57-63, 2003
- 11) 後藤ほか：透明導電ガラス，フジクラ技報，第106号，pp.57-61, 2004
- 12) T. Kawashima, et al.: Thin Solid Films, 445, pp.241-244, 2003
- 13) 長友 隆男：酸化インジウム薄膜の作成と電子デバイスへの応用，新素材，12, pp.15-18, 1991
- 14) W. Y. Kim, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 28, pp.311-318, 1989
- 15) 佐藤ほか：脱ITOに向けた透明導電膜の低抵抗・低温・大面積成膜技術，技術情報協会，1301, pp.249-258, 2005