In₂O₃ 系高移動度透明導電膜

鯉田 崇・藤原裕之・近藤道雄

(独)産業技術総合研究所太陽光発電研究センター ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

(2007 年 9 月 20 日受理)

In₂O₃-based Transparent Conductive Oxide Films with High Electron Mobility

Takashi KOIDA, Hiroyuki FUJIWARA and Michio KONDO

Research Center for Photovoltaics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received September 20, 2007)

We have investigated the effects of dopants (Ti, Zr, H, Sn) and growth processes for In₂O₃ transparent oxide films in terms of their electrical and optical properties. Ti- and Zr-doped In₂O₃ showed higher mobility than conventional Sn-doped In₂O₃ in epitaxial and polycrystalline films fabricated by vapor-phase-crystal growth. On the other hand, we have found that polycrystalline H-doped In₂O₃ films fabricated by crystallization of the amorphous phase at 200°C show larger mobility (130 cm²/Vs) with resistivity of $2.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and improved near infrared transparency. Analysis of temperature dependence of Hall mobility reveals that the high mobility in the H-doped In₂O₃ films is ascribable to suppression of multicharged and neutral impurities as well as grain boundary defects. Relationship between the values of room temperature Hall mobility and carrier concentration further supports our conclusion.

KEYWORDS : indium tin oxide, doping, crystallization, electrical properties, mobility

1. は じ め に

Si 系あるいは CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 系薄膜太陽電池の高効率化に向けた研究開発に伴い、窓電極として用いられている透明導電膜には、可視～近赤外領域までの波長領域における高い透明性と高い導電性が求められている。酸化インジウム錫 (ITO) は、可視領域の透明性に優れた低抵抗な薄膜を低温で作製することができるため、現在サブストレート型 Si 系薄膜太陽電池の窓電極に適用されている。しかし、① a-Si_{1-x}Ge_x:H, $\mu\text{c-Si:H}$, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:H など近赤外領域にも感度を有する新しい光電変換層の開発、②上記材料と可視領域に感度を有する a-Si:H を組み合わせた幅広い分光感度を有する積層型太陽電池の開発により、ITO の自由キャリア吸収による近赤外領域での光学損失を無視することができないようになってきた。そのため、現在、広い波長領域において透明な窓電

極が求められている。

近年、Mo¹⁻⁵⁾, Ti⁴⁻⁶⁾, W⁷⁾, Zr⁸⁾等を添加した酸化インジウム (In₂O₃) が、従来の ITO より優れた近赤外領域の透明性と移動度を示すことが報告されている。Sn 以外のドーパントによる高移動度化は、1966 年に Groth によるスプレー法により作製された Ti, Zr 添加 In₂O₃ 多結晶薄膜⁹⁾, 1984 年に Kanai によるフラックス法により作製された Zr, Hf 添加 In₂O₃ 単結晶¹⁰⁾によって見出されていたが、より高いキャリア濃度・低い抵抗率を実現できる ITO が殆どの用途の透明導電材料として採用されてきた。しかし、近年のこの「発見・再発見」と薄膜太陽電池にみられる透明導電膜に対する素子側からの要求により、低温プロセスで製造可能な低赤外吸収・高移動度透明導電膜の開発が望まれている。

本稿では、これまでわれわれが行ってきた近赤外領域の透明性に優れた高移動度透明導電材料の開発方法、不純物 (Ti, Zr, H) 添加による高移動度化に関する研究、および 200°C 以下の低温プロセスにおいて高移動度

化を可能にする製造技術について紹介する。

2. 近赤外透過高移動度透明導電材料の開発方法

透明導電膜の電気特性と近赤外領域の光学特性には密接な関係がある。透明導電材料は n 型の縮退した半導体である。キャリアである電子は、電気伝導に寄与すると同時にある波長以上の光を反射および吸収する。その光の波長は、プラズマ周波数： $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m^* \epsilon}$ (N : キャリア濃度, e : 素電荷, m^* : 電子の有効質量, ϵ : 誘電率) で定義され、キャリア濃度に依存し、一般に近赤外領域に存在する。一方、抵抗率は $1/Ne\mu$ (μ : 移動度) で定義され、キャリア濃度と移動度の積に反比例する。そのため、抵抗率が一定の条件下で高い近赤外領域の透明性を得るには、低いキャリア濃度と高い移動度が必要となる。

移動度は薄膜内でのキャリアの散乱過程により決定される。一般に透明導電膜におけるキャリアの散乱機構としては、①格子振動、②イオン化不純物、③中性不純物、④結晶粒界による散乱が考えられる。イオン化不純物には、キャリアを生成するため意図的に添加した不純物（ドーパント）と格子欠陥など意図せずに生成した不純物がある。例えば ITO では、Sn と酸素空孔などがそれらに当たる。前者は、三価の In サイトに四価の Sn が置換型固溶することにより、一原子あたりキャリアを一個放出するが、イオン化した Sn は一価に帯電したイオン化不純物散乱体として働く。後者は、酸素空孔ができることにより、一原子空孔あたりキャリアを二個放出するが、イオン化した酸素空孔は二価に帯電したイオン化不純物散乱体として働く。そのため、その散乱断面積は、一価に帯電したイオン化不純物によるものより大きい。格子振動は材料固有のものであるため、キャリアの高移動度化を図るには、格子欠陥に起因する二価以上に帯電したイオン化不純物、中性不純物、および結晶粒界の生成を限りなく抑制する必要がある。さらに、製造方法に関しては、基材あるいは素子への熱的損傷を避けるため、低温プロセスであることが望まれる。

われわれは、高移動度 In_2O_3 薄膜を実現するために、以下の二つのアプローチを試みてきた。

- ① 結晶粒径がキャリアの平均自由行程に比べ十分大きく、粒界散乱の影響を完全に無視できる高品質エピタキシャル薄膜において、二価以上に帯電したイオン化不純物および中性不純物散乱を抑制することができるドーパント種を探索する。見出した材料をガラス基板上に成長させ、多結晶薄膜においてもその性能を実現できるように製造条件の

最適化を図る。

- ② 非晶質薄膜を固相結晶化させることにより、低温製造薄膜の高品質化を図る。具体的には、固相成長により薄膜内の歪の抑制と結晶粒径の増大を促し、キャリアの不純物散乱・粒界散乱の抑制を図る。

以下にその研究内容について述べる。

3. In_2O_3 系高移動度透明導電膜の作製

3.1 Zr ドーパントによる不純物散乱抑制～高温成長エピタキシャル薄膜からのアプローチ～

3.1.1 Ti, Zr, Sn 添加 In_2O_3 エピタキシャル薄膜の電気特性比較¹¹⁾

パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、イットリア安定化ジルコニア基板上に、基板温度 650°C において $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ ($\text{Me}: \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$) ($0 \leq x \leq 0.05$) 薄膜 (厚さ約 250 nm) を作製した。X 線回折 (XRD) 測定よりいずれの薄膜もエピタキシャル成長し、不純物添加による異相は観察されなかった。Fig. 1 にこれらの薄膜の組成 x に対する抵抗率、キャリア濃度、およびホール移動度の変化を示す。図中の点線は、すべての Me が四価として In サイトに置換し、一個の電子を供給したと仮定したときに予想されるキャリア濃度を示す。 $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$, $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜のキャリア濃度は、 $x=0 \sim 0.005$ の範囲において点線とよく一致し、Zr, Ti とともに Sn 同様の良いドナーとして働いていることがわかる。また、ホール移動度は、 $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$, $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ ($x =$

Fig. 1. (color on line). Resistivity, carrier density, and Hall mobility of $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ ($\text{Me}: \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$) epilayers as a function of metal composition (x). The dotted line denotes the expected carrier density assumed that all the Me^{4+} ions substitute In^{3+} sites and generate one electron per Me.

Table 1. Growth method, fabrication temperature, resistivity, carrier density, and Hall mobility of $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ (Me : Sn, Ti, Zr) epilayers, $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ polycrystalline film, H-doped In_2O_3 amorphous and polycrystalline films.

material	structure	growth method	fabrication temp. (°C)	resistivity (Ωcm)	carrier density (cm^{-3})	mobility (cm^2/Vs)
$\text{In}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_3$	epitaxial	PLD	650	3.96×10^{-4}	2.70×10^{20}	58.4
$\text{In}_{1.994}\text{Ti}_{0.006}\text{O}_3$	epitaxial	PLD	650	6.33×10^{-4}	7.01×10^{19}	124
$\text{In}_{1.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_3$	epitaxial	PLD	650	4.56×10^{-4}	1.37×10^{20}	99.7
$\text{In}_{1.956}\text{Zr}_{0.044}\text{O}_3$	polycrystal	sputtering	450	2.62×10^{-4}	2.92×10^{20}	81.7
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{H}$	amorphous	sputtering	R.T.	3.69×10^{-4}	3.03×10^{20}	55.8
$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{H}$	polycrystal	sputtering	200	2.71×10^{-4}	1.78×10^{20}	130

0.003, 0.005) 薄膜とともに無添加 In_2O_3 薄膜より高く, Sn 添加量の増大とともに移動度が減少する $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ と異なる傾向を示している。その結果, Table 1 に示すように $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$, $\text{In}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜は $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜と比べ, 少ない組成 x で同等の抵抗率を実現している。

一般に, キャリア濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 近傍の縮退した半導体におけるキャリアの散乱は, 2 節で述べたように結晶粒界, イオン化不純物, 中性不純物による散乱が支配的である。作製した試料はエピタキシャル薄膜であり, 結晶粒径はキャリアの平均自由行程より十分大きい。ため, 結晶粒界による散乱は無視することができる。そこでこれらの薄膜の散乱過程を調べるため, Fig. 1 に示すデータを Fig. 2 のようにキャリア濃度に対するホール移動度の関係としてプロットした。ここでそれぞれのプロットは $x=0$ から $x=0.05$ まで直線で結ばれている。また図中には, 酸素分圧・製膜温度を変化させて作製した無添加 In_2O_3 エピタキシャル薄膜の結果¹²⁾も合わせて示している。図中の実線および点線は, それぞれすべてのキャリアが, 一価および二価に帯電したイオン化不純物により供給されたとして仮定したときに予想されるイオン化不純物散乱に支配された移動度とキャリア濃度の関係を示している。ここで移動度の値は, Dingle による理論¹³⁾に縮退を考慮¹⁴⁾して計算した。すべての無添加 In_2O_3 薄膜は点線と同じ傾きをもつ一つの線上にあり, 点線とのずれは小さい。このことから無添加 In_2O_3 薄膜のキャリアは $\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ の非化学量論性に起因した酸素空孔により生成されており, キャリアの散乱は二価に帯電した酸素空孔に支配されていることが示唆される。

残留キャリア濃度の少ない無添加 In_2O_3 薄膜に, Sn, Ti, および Zr を添加した薄膜の移動度を比較すると, $x < 0.01$ においては Ti, Zr 添加薄膜のほうが Sn 添加薄膜より高く, 実線に近い値を示している。これらの薄膜では, Ti, Zr を添加することにより二価に帯電した酸素空孔による散乱が抑制され, 一価に帯電したドーパント (Ti, Zr) によるイオン化不純物散乱が支配的であることが示唆される。一方, $x > 0.01$ においては, Ti, Zr

Fig. 2. (color on line). Hall mobility of $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ (Me : Sn, Ti, Zr) epilayers as a function of carrier density, and each symbol is connected by lines from $x=0$ to $x=0.05$. The reported values of undoped In_2O_3 epilayers (after Ref. 12) are also shown. The solid and dotted lines are the calculated mobility due to ionized impurities assumed that the conducting carriers originate entirely from singly and doubly charged impurities, respectively.

添加薄膜は Sn 添加薄膜に比べ小さい x でキャリア濃度が飽和し, 移動度が減少している。ドーパント種によりキャリアの散乱・補償過程の違いが生じる要因として, 添加金属 (Sn, Ti, Zr) と酸素との結合力の差が, 薄膜内の酸素空孔と格子間酸素の生成に影響を与えているのではないかと考えている。

3.1.2 ガラス基板上 Zr 添加 In_2O_3 多結晶薄膜の電気特性¹⁵⁾

本節では, $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ 多結晶薄膜においても高い移動度を実現できるかを調べた。rf マグネトロンスパッタ法により, ガラス基板上に 450°C にて $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.038$) 薄膜 (厚さ約 270 nm) を作製した。XRD 測定よりいずれの薄膜也多結晶であり, 不純物添加による異相は確認されなかった。回折ピーク位置より最小二乗法により求めた格子定数は $1.0132 \sim 1.0140 \text{ nm}$ とバルクの 1.0118 nm (JCPDS No. 6-416) より大きく, 歪を有していることが示された。また, 222 回折ピーク半値幅よりシェラー式¹⁶⁾を用いて計算した平均結晶子サイズは $14.6 \sim 21.9 \text{ nm}$ であった。しかし, 組成による格子定数

および平均結晶子サイズの大きな変化は、いずれも見られなかった。このことは Zr^{4+} のイオン半径 (80 p.m.)¹⁷⁾ が In^{3+} のイオン半径 (72 p.m.)¹⁷⁾ とほぼ同じであることを反映していると考えられる。

Fig. 3 にこれらの薄膜のキャリア濃度に対する移動度の変化を示す。ここでそれぞれのプロットは $x=0$ から $x=0.038$ まで直線で結ばれており、図中の実線および点線は Fig. 2 と同じである。また比較のため、3.1.1 の $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜の結果も合わせて示す。スパッタ薄膜の電気特性の挙動は以下の三つに大別できる。(I) $x \leq 0.004$: x 増加に伴いキャリア濃度は減少し、移動度は増加する。(II) $0.004 \leq x \leq 0.022$: x 増加に伴いキャリア濃度・移動度ともに増加する。(III) $x \geq 0.022$: キャリア濃度は飽和し、 x 増加に伴い移動度は減少する。その結果、 $x=0.022$ において Table 1 に示す最小抵抗率 ($2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) を示し、単結晶薄膜と同様に高い移動度 ($82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) がガラス基板上スパッタ薄膜において実現していることがわかる。また、Fig. 3 において、 $x=0.014 \sim 0.022$ の薄膜は、 $x=0.003 \sim 0.005$ のエピタキシャル薄膜とほぼ同じ線 (太線) 上にあることからエピタキシャル薄膜と同様に二価に帯電した酸素空孔および中性不純物による散乱が抑制され、一価に帯電したイオン化不純物 (Zr) 散乱に支配されていることが示唆される。Table 1 に示すように、多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜において、高い移動度を示した組成 x が大きく異なる要因としては、無添加薄膜の $\text{In}_{2-2x}\text{O}_{3-2x}$ の非化学量論性に起因した酸素空孔数の違いが考えられる。実際、無添加多結晶薄膜の残留キャリア濃度は、Fig. 3 に示すように、無添加エピタキシャル薄膜のもの

Fig. 3. (color on line). Hall mobility of $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ films as a function of carrier density, and each symbol is connected by lines from $x=0$ to $x=0.038$. The data of $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) films are also shown as open symbols. The solid and dotted black lines are the calculated mobility due to ionized impurities assumed that the conducting carriers originate entirely from singly and doubly charged impurities, respectively.

より著しく高く、酸素空孔などのドナー型欠陥が多数含まれることが予想される。また、多結晶薄膜においては、エピタキシャル薄膜では見られなかった (I) の現象が見られている。もし、多結晶薄膜におけるドナー型欠陥 (酸素空孔など) の生成が Zr 添加により抑制されていると仮定したならば、(I) と (II) の現象を説明することができる。

3.2 H ドーパントと固相成長による不純物・結晶粒界散乱抑制¹⁸⁾～低温成長アモルファス薄膜からのアプローチ～

3.1.2 で述べた Zr 添加による In_2O_3 薄膜の高い移動度は、製膜温度 400°C 以上においてのみ観測され、製造温度の低温化に課題を残している。また、これまで報告されている $\text{Mo}^{1-5)}$, $\text{Ti}^{4-6)}$, $\text{W}^{7)}$, $\text{Zr}^{9,15)}$, $\text{Hf}^{9)}$ 添加 In_2O_3 薄膜においても、 $290 \sim 550^\circ\text{C}$ の比較的高い製膜温度において高い移動度が実現されている。そのため、これらの薄膜を適用できる基材あるいは素子は限られており、低温において高い移動度を実現できるドーパントあるいは製造方法が望まれていた。そこで、われわれは、① ZnO などの金属酸化物において H が浅いドナーを生成するとの理論的予測^{19,20)}、および② ITO 作製時に微量の水蒸気を導入することにより非晶質層が形成されるという知見^{21,22)}を元に、 In_2O_3 への添加物として H を選択し、非晶質層を固相成長させることにより、低温プロセスでの透明導電膜の高品質化を試みた。

rf マグネトロンスパッタ法によりガラス基板上に H 添加 In_2O_3 薄膜 (厚さ約 240 nm) を非加熱で作製し、真空中 $100 \sim 240^\circ\text{C}$ にてポストアニール処理を行った。 H 源としては水蒸気を用い、製膜中の水蒸気分圧を $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 未満 $\sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ へと変化させることにより、薄膜内の H 量を変化させた。薄膜の組成、構造、光学、および電気特性をラザフォード後方散乱分析装置 (RBS)、水素前方散乱分析装置 (HFS)、XRD、分光光度計、およびホール測定装置により評価した。Table 2 にポストアニール処理 (200°C) 前後の薄膜の In , O , および H の組成を示す。水蒸気分圧増加に伴い、 H 組成が増大、 In/O 比が減少している。またポストアニール処理による組成の大きな変化は見られない。このこと

Table 2. In , O , and H compositions in H -doped In_2O_3 films without and with post-annealing at 200°C as a function of partial pressure of water vapor ($P_{\text{H}_2\text{O}}$).

$P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Pa})$	As-deposited(at.%)			Post-annealed(at.%)		
	In	O	H	In	O	H
$< 5 \times 10^{-6}$	...	...	...	39.30	60.35	< 0.35
1×10^{-4}	38.50	58.60	2.90	38.00	59.00	3.00
5×10^{-3}	...	...	...	35.00	56.20	8.80

から、製膜中の水蒸気分圧を変化させることにより、 In_2O_3 薄膜内における H 組成の制御が可能であることがわかる。**Fig. 4** に H 添加薄膜の XRD パターンおよび 222 回折ピークより求めた結晶子サイズのアニール温度に対する変化を示す。水蒸気分圧 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa} \leq P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ において作製された試料は非晶質であり、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ のポストアニールによりその結晶子サイズは著しく増大している。また、これらの固相結晶化した薄膜の回折ピーク位置は In_2O_3 粉末の位置 (JCPDS No. 6-416) とよく一致しており、薄膜内に歪が殆どないことが示された。

Fig. 5 にポストアニール処理温度に対する薄膜の抵抗率、キャリア濃度、およびホール移動度の変化を示す。ポストアニール処理前において、水蒸気分圧 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa} \leq P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ において作製された試料は、水蒸気を意図的に導入していない薄膜に比べ、キャリア濃度は約 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と増加し、移動度は $53 \sim 56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示している。このことから、H 導入によりキャリアが生成されていることが示唆される。また、ポストアニール処理したこれらの薄膜は、結晶化温度以上において移動度が著しく増大している。その結果、Table 1 に示すように、低キャリア濃度 ($1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)、高移動度 ($130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)、および低抵抗率 ($2.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) を示す薄膜を 200°C の低温製造プロセスで実現することが可能となった。この薄膜は、低いキャリア濃度と高い

Fig. 4. (color on line). (a) XRD θ - 2θ scan profiles for H-doped In_2O_3 films on glass. Stick patterns of In_2O_3 (JCPDS No. 6-416) are also shown for comparison. (b) Average crystallite size of the films estimated from full width at half maximum of 222 diffractions.

移動度を有しているため、**Fig. 6** に示すように、比較試料として作製した一般的な ITO 薄膜 (SnO_2 10 wt% 含、膜厚 240 nm, 抵抗率 $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, キャリア濃度 $9.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に比べ、近赤外領域の透明性に優れている。

また、この薄膜のキャリアの散乱機構を議論するため、キャリア濃度とホール移動度の温度依存性を **Fig. 7** (a) に示す。比較のため、3.1.1 で述べた $\text{In}_{1.994}\text{Me}_{0.006}\text{O}_3$ (Me: Sn, Ti, Zr) エピタキシャル薄膜の結果も合わせて示す。いずれの薄膜もキャリア濃度は温度に依存せず、縮退した半導体であることがわかる。また、H 添加薄膜は、温度の減少とともに移動度が増加し、その傾きはエピタキシャル薄膜より大きい。このことは、薄膜内のキャリアの散乱過程において格子振動による散乱が現れ、不純物散乱や粒界散乱がエピタキシャル薄膜より著しく抑制されていることを示唆している。また、このこ

Fig. 5. (color on line). (a) Resistivity, (b) carrier density, and (c) Hall mobility of H-doped In_2O_3 films as a function of post-annealing temperature.

Fig. 6. (color on line). Transmittance and reflectance spectra of post-annealed H-doped In_2O_3 and ITO films on glass. The spectra of the glass are also shown as dotted lines.

Fig. 7. (color on line). (a) Carrier density and Hall mobility of the post-annealed H-doped In_2O_3 film and Ti-, Zr-, and Sn-doped In_2O_3 epilayers as a function of temperature. (b) Hall mobility of the post-annealed H-doped In_2O_3 polycrystalline films, Zr- and Sn-doped In_2O_3 polycrystalline films, and Ti-, Zr-, and Sn-doped In_2O_3 epilayers as a function of carrier density. The solid and dotted lines are the calculated mobility due to ionized impurities assumed that the carriers originate entirely from singly and doubly charged impurities, respectively.

とは Fig. 7 (b) に示す各薄膜〔水素添加薄膜（水蒸気分圧： $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa, ポストアニール処理温度： 200°C あるいは 240°C ）、 $\text{In}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_3$ （Me: Sn, Ti, Zr）エピタキシャル薄膜および $\text{In}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_3$ 多結晶薄膜（抵抗率： $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下）、一般的な ITO（ SnO_2 : 10 wt. %）多結晶薄膜（製造温度： 200°C ）〕のキャリア濃度に対するホール移動度の関係からも示唆される。ここで図中の実線および点線は Fig. 2 と同じである。H 添加薄膜は、理論的に予測される一価に帯電したイオン化不純物散乱に支配された移動度の値とよく一致している。このことから、二価以上に帯電したイオン化不純物あるいは中性不純物の生成が著しく抑制されていること、キャリア生成には一価に帯電したイオン化不純物が関与していることがわかる。なお、H 原子一個当たり一個のキャリアが生成されていると仮定した場合、H 添加薄膜（水蒸気分圧： 5×10^{-5} Pa, ポストアニール処理温度： 200°C ）のキャリアの活性化率は 24% であった。一般に低温で作製した薄膜は非平衡プロセスに起因し、結晶の品質は劣化し、欠陥密度は増加する。しかし、H 添加薄膜は、低温（ $200, 240^\circ\text{C}$ ）で作製しているにもかかわらず、高温（ 650°C ）で作製した Ti, Zr 添加 In_2O_3 エピタキシャル薄膜に比べ、高い移動度を有している。この要因としては、①前述のように固相結晶化した薄膜の歪が抑制されていることから、歪由来のミクロおよびマクロな欠陥の生成が抑制されている、②キャリアの生成に寄与していない H がミクロおよびマクロな欠陥を効果的にパッシベーションしていることが考えられる。

4. ま と め

近赤外領域の透明性に優れた高移動度 In_2O_3 透明導電膜を実現するために、① Sn より高移動度化を図ることができる新しいドーパントの検討、②低温で高移動度透明導電膜を作製することができる製造方法の検討を行った。その結果、前者に関しては、Zr をドーパントとして用いることにより Sn より高い移動度を実現できることをエピタキシャル薄膜（移動度： $100 \sim 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）およびガラス基板上多結晶薄膜（移動度： $82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）において確認した。後者に関しては、H をドーパントとして用い、非加熱でガラス基板上に作製した非晶質薄膜をポストアニール（ 200°C ）にて固相結晶化させることにより、より高い移動度（ $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）、比較的低い抵抗率（ $2.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ）、および近赤外領域の透明性に優れた薄膜を作製できることを見出した。これらの薄膜が高い移動度を示す要因としては、① Zr 添加により酸素空孔などの二価に帯電したイオン化不純物および中性不純物散乱が抑制されていること、② H 添加および固相結晶化によりさらに不純物散乱が抑制されていることが考えられる。

謝 辞

本研究は産業技術総合研究所の内部予算であるハイテクものづくりプロジェクト「高機能透明導電膜による薄膜太陽電池モジュール高効率化技術の実証（平成 17 年 4 月～平成 19 年 3 月）」の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Meng, X. Yang, H. Chen, J. Shen, Y. Jiang, Z. Zhang and Z. Hua : Thin Solid Films **394**, 219 (2001).
- 2) Y. Yoshida, D.M. Wood, T.A. Gessert and T.J. Coutts : Appl. Phys. Lett. **84**, 2097 (2004).
- 3) C. Warmingsingh, Y. Yoshida, D.W. Readey, C.W. Teplin, J.D. Perkins, P.A. Parilla, L.M. Gedvilas, B.M. Keyes and D.S. Ginley : J. Appl. Phys. **95**, 3831 (2004).
- 4) A.E. Delahoy and S.Y. Guo : J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 1215 (2005).
- 5) A.A. Selvan, Y. Li, S. Guo and A.E. Delahoy : "Proceedings of the 19th European PVSEC" (WIP-Munich and ETA-Florence, Paris, 2004) pp. 1346-1351.
- 6) M.F.A.M. van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley and M.P. Taylor : Appl. Phys. Lett. **87**, 032111 (2005).
- 7) P.F. Newhouse, C. -H. Park, D.A. Keszler, J. Tate and P.S. Nyholm : Appl. Phys. Lett. **87**, 112108 (2005).
- 8) T. Koida and M. Kondo : Appl. Phys. Lett. **89**, 082104 (2006).
- 9) R. Groth : Phys. Stat. Sol. **14**, 69 (1966).
- 10) Y. Kanai : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 127 (1984).

- 11) T. Koida and M. Kondo : J. Appl. Phys. **101**, 063713 (2007).
- 12) T. Koida and M. Kondo : J. Appl. Phys. **99**, 123703 (2006).
- 13) R.B. Dingle : Philos. Mag. **46**, 831 (1955).
- 14) T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska and E. Leja : Thin Solid Films **174**, 217 (1989).
- 15) T. Koida and M. Kondo : J. Appl. Phys. **101**, 063705 (2007).
- 16) B.D. Cullity : "Elements of X-ray Diffraction" (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1978).
- 17) R.D. Shannon : Act Crystallogr., Sect. A : Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
- 18) T. Koida, H. Fujiwara and M. Kondo : Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L685 (2007).
- 19) C.G. Van de Walle : Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000).
- 20) C. Kilic and A. Zunger : Appl. Phys. Lett. **81**, 73 (2002).
- 21) S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ohta and K. Nakamura : J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1399 (1990).
- 22) M. Ando, M. Takabatake, E. Nishimura, F. Leblanc, K. Onisawa and T. Minemura : J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 28 (1996).