

HAXPES による高移動度遷移金属添加酸化インジウム透明導電膜の 電子状態評価

Evaluation of electronic state of transition metal doped indium oxide transparent conductive films with high mobility by HAXPES measurement

野本 淳一

Junichi Nomoto

産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター
Advanced Coating Technology Research Center,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

遷移金属添加酸化インジウム透明導電膜の高移動度発現に対する点欠陥の影響解明を目的として、当該薄膜の電子状態を硬 X 線光電子分光により評価・解析した。酸素 $O 1s$ コアスペクトルは膜のキャリア密度でほぼ決定付けられ、一般的な酸化物薄膜の光電子分光解析で議論される酸素空孔等の点欠陥の情報を抽出することは困難であった。

キーワード： 高移動度透明導電膜、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

透明導電材料は、透明電極を必要とする多くの用途で使用されており、例えば、液晶ディスプレイや有機 EL 等の表示電極や太陽電池用窓電極等の用途に広く利用されている。最も一般的な透明導電膜は、酸化インジウム (In_2O_3) に適量の錫 (Sn) を添加した通称 ITO であり、In サイトに Sn を置換することと同時に、酸素空孔 (V_o) を作り出すことで高キャリア密度を発現している。一方で、キャリア密度の増加は近赤外領域の光透過を低下させるため、近赤外領域まで分光感度を持つ太陽電池用の窓電極には ITO は使えない。このような用途では、低いキャリア密度でも高い導電性を実現可能な高い移動度が要求される。近年、ドーパントとしてセリウム (Ce) やタングステン (W) 等の遷移金属 (TM) と水素 (H) を共添加した $In_2O_3:TM,H$ 薄膜が顕著に高い移動度 (W では約 $80 \text{ cm}^2/Vs$, Ce では約 $140 \text{ cm}^2/Vs$, 比して ITO の場合は約 $40 \text{ cm}^2/Vs$) を示すことが報告され、近赤外領域まで分光感度を持つ太陽電池用の窓電極として検討されている[1,2]。ここで、TM の役割は不純物散乱となる酸素空孔 (V_o) の生成を抑制する、すなわち電子の緩和時間を増大することであり、酸素との解離エネルギーが高い TM の特徴を利用している[1]。一方で、上記の機構はキャリア散乱機構の観点から説明したものであり、 V_o と発現する移動度との関係を定量的に議論した例は未だ無い。本課題では、 $In_2O_3:TM,H$ 膜の高移動度発現に対する点欠陥の影響解明を目的として、薄膜の電子状態を硬 X 線光電子分光 (HAXPES) により評価・解析した。

実験：

評価対象の $In_2O_3:TM,H$ 膜として、W もしくは Ce を添加した $In_2O_3:W,H$ 及び $In_2O_3:Ce,H$ (以後 IWO:H 及び ICO:H と呼称) 薄膜を選択した。IWO:H 及び ICO:H 薄膜はガラス基板 (Corning, Eagle-XG) 上に、直流アークプラズマを用いるイオンプレーティング成膜法により無加熱で成膜し、その後、 $250 \text{ }^\circ\text{C} \cdot 30 \text{ min}$ の固相結晶化をすることで形成した。表 1 は、固相結晶化した IWO:H 及び ICO:H 薄膜の電気的特性をまとめている。表から明らかなように、両者でキャリア密度に大きな差はないが、ホール移動度に著しい差が認められた。

HAXPES 測定は、産業利用ビームライン BL46XU VG ScientaR4000 システムを利用した。標準的に運用されている Si (111) DCM + Si (444) CC で作り出される「エネルギー: 7.94 keV, 分解能約 240 meV」を励起源として真空中室温での測定を行った。光電子取り出し角度 (take off angle: TOA) は 85° とした。

表1 IWO:H 及び ICO:H 薄膜の電気抵抗率、キャリア密度、ホール移動度

	抵抗率 [Ωcm]	キャリア密度 [cm^{-3}]	ホール移動度 [cm^2/Vs]
IWO:H	5.27×10^{-4}	1.46×10^{20}	81.2
ICO:H	2.20×10^{-4}	1.80×10^{20}	157.2

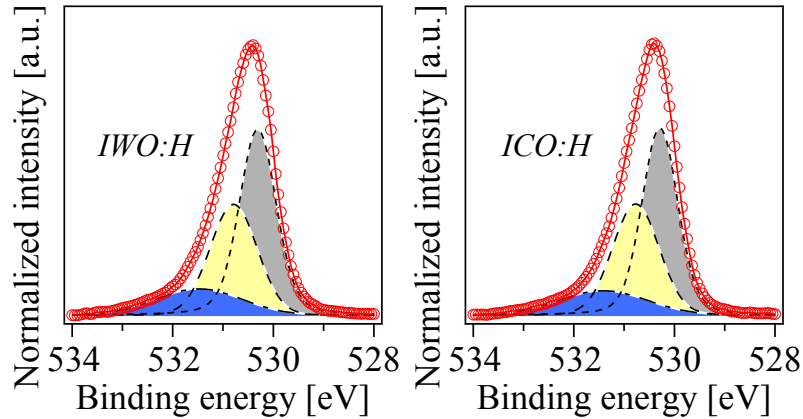


図1 IWO:H 及び ICO:H 薄膜の O 1s コアスペクトル

結果および考察：

図1は表1に示した膜から HAXPES 測定により得られた O 1s コアスペクトルを示す。O 1s コアスペクトルは、Shirley 関数にてバックグラウンドを差し引いた後、結合エネルギーが約 530.3 eV (I)、530.8 eV (II)、及び 531.5 eV (III) の 3 つの Voigt 関数で最も良好なフィッティング結果が得られた。図から明らかなように O 1s コアスペクトルの形状は非対称であった。この非対称形状は、伝導帯の自由電子とコアホールの結合から生じる[3]。光電子はフェルミレベルの下にローカライズされた状態が空の場合は「非遮蔽」状態へ；高結合エネルギー側、伝導帯からの電子によって満たされている場合は「遮蔽」状態へ；低結合エネルギー側、2つの異なる最終状態にアクセスできる。最終状態のスクリーニングの確率はキャリア密度の上昇と共に増加するはずであり、スクリーニングされていない最終状態に関連する成分は、寿命の影響によって広がる。I 及び II の成分は、上述した「スクリーニングされた」成分と「スクリーニングされていない」成分であると考えられる。III 成分は角度分解による検討結果から、光電子の脱出角度が浅くなるほど（表面に近いほど）その面積強度が上昇することから表面水酸基が主と考えられる。図1から明らかなように、IWO:H 及び ICO:H 薄膜のコアスペクトルのフィッティングから得られた成分の面積強度やピークエネルギー位置は膜のキャリア密度でほぼ決定付けられ、差が僅かであった。すなわち、一般的な酸化物薄膜の光電子分光解析で議論される V_0 等の点欠陥の情報を抽出することは困難であった。

参考文献：

- [1] T. Koida *et al.*, Phys. Status Solidi A, 215, 1700506 (2018).
- [2] E. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Express, 8, 015505 (2015).
- [3] C. Körber, *et al.*, Phys. Rev. B 81, 165207 (2010).