

論文の内容の要旨

論文題目

(英文題目) **Development of Transparent Conducting Oxides with Improved Near-Infrared Transparency**

(和文題目) 近赤外透過性に優れた透明導電性酸化物の開発

氏名 中尾 祥一郎

透明導電性酸化物(transparent conductive oxide, TCO)は薄膜の形で太陽電池の透明電極として用いられ、太陽電池の変換効率やコストに大きな影響を与える。近年、太陽光の近赤外領域を有効に利用する、いわゆるフルスペクトル太陽電池の研究が盛んに行われている。このような用途においては透明電極である TCO も近赤外領域まで高い透過率を維持する必要がある。しかしながら、従来の TCO は可視光透明性を目的に開発されている為、近赤外領域の透明性は不十分であった。赤外透明性を達成するには自由電子吸収の抑制、即ちキャリア濃度(n_e)の低減が必須である。その一方、透明電極としての要請である低シート抵抗を得る為、 n_e の低減分を補う移動度(μ_H)の向上が不可欠である。一つの試算として次世代薄膜 Si 太陽電池には $n_e = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_H = 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の TCO が必要であると言われている。更に太陽電池電極として広く用いる為には、工業的な成膜方法でガラス基板等の安価な基板上に上記の μ_H を示す TCO を作製する必要がある。

このような高 μ_H TCO は In_2O_3 系において実現されており、 $\mu_H > 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ が報告されている。しかしながら、 In_2O_3 系は還元雰囲気プロセスへの耐性が低く、適応出来る太陽電池が限られている問題がある。一方、 SnO_2 は非常に高いプロセス耐性を持ち、例えば F: SnO_2 は薄膜 Si 太陽電池の透明電極として広く実用に供されている。さらにバルク SnO_2 単結晶が $150\text{--}260 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という高い μ_H を示すことから、高品質な薄膜が作製出来れば原理的には高 μ_H 化が可能である。しかしながらガラス基板上的 SnO_2 薄膜の μ_H の報告例は $10\text{--}40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度に留まっていた。

本博士論文では、次世代のフルスペクトル太陽電池に対応できる TCO の開発に向けた材料設計の指針を明らかにする事を目的とし、 SnO_2 を対象としてガラス基板上薄膜の高 μ_H 化(目標値 $\mu_H > 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($n_e = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$))に取り組んだ。具体的にはエピタキシャル成長が高 μ_H 化に有効である事(第3章)から、ガラス基板と SnO_2 の間に導入する成長制御層(シード層)の材料について探索的な研究を行った。シード層としては SnO_2 と同じ結晶構造のル

ルチル構造の酸化物（第4章）や、非ルチル構造ではあるが類縁構造で結晶性の良い物質（第5章）、更に、固溶体を用いた格子定数エンジニアリングによる部分格子整合したルチル構造の酸化物（第8章）を調べた。あわせて成膜条件が移動度に与える影響（第6章）、ドーパントとして添加する元素（第7章）についても検討を行った。

第1章では本論文の序論として、研究の背景や目的について述べた。

第2章では本論文で用いた実験手法について解説した。特に成膜に用いた Pulsed Laser Deposition (PLD)法は詳細に述べた。本手法は自作の焼結体ペレットをターゲットとして用いる事が可能であり、しかもターゲットから薄膜への組成の転写性が良い。この為、薄膜組成および作製条件を幅広く検討可能であり、探索的な研究においては非常に有効である。更に、得られた知見をスパッタ法に展開する事が可能であるので、大規模な工業化への出発点となり得る。その一方で系統性および再現性を確保の際に経験的な注意が必要である。

第3章では、多結晶薄膜における移動度抑制因子を明らかにする為に、ガラス基板上多結晶 SnO_2 薄膜と Al_2O_3 (0001)単結晶基板上エピタキシャル SnO_2 薄膜の μ_{H} の比較を行った。ドーパントとしては Ta を用いた。多結晶薄膜は過去の報告例とほぼ同程度の μ_{H} ($10\text{--}40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を示した。その一方、エピタキシャル薄膜は比較的高い μ_{H} ($\sim 60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を示した。この結果は多結晶薄膜における結晶粒界が μ_{H} を抑制している事を強く示唆した。

第4章では、第3章で得られた結果をもとに、ガラス基板上において高移動度を得る方法を検討した。その結果、ガラス基板上に薄い結晶性に優れた層(シード層)を形成し、その上に SnO_2 をエピタキシャル成長させる事を着想した。シード層としては SnO_2 と同じルチル構造で格子定数の近い酸化物、すなわち TiO_2 および NbO_2 を選択した。X線回折測定から、シード層によって(110)成長が優勢になる事が分かった。これはルチル構造の最安定面である(110)面がシード層上で広く露出しており、そこからエピタキシャル成長している事を示唆する。シード層の導入によって μ_{H} は劇的に向上し、エピタキシャル薄膜より高い μ_{H} ($\sim 70 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)が得られた。

第5章では、シード層の探索範囲をルチル構造の酸化物から、結晶性の良い二元系酸化物に拡張した。幾つかの候補の材料から実験的にアナターゼ型 TiO_2 がシード層として好適である事を見出した。アナターゼ型 TiO_2 シード層の導入によって Ta: SnO_2 薄膜は(100)優先成長を示し、また結晶粒径が増大した。この結果、ガラス基板上に直接成膜した薄膜に比べて2-3倍高い μ_{H} が得られ、特に $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$ において $\mu_{\text{H}} > 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を得る事に成功した。

第6章では、成膜条件が μ_{H} に与える影響を詳細に調べた。シード層による高 μ_{H} 化はエピタキシャル成長が必要条件であり、エピタキシャル成長と競合する成長、例えば低い基板温度における非晶質化や酸素不足条件における(101)優先成長が有害である事が分かった。これらの成長は成膜酸素分圧の最適化によりある程度抑制でき、低温でもシード層による高 μ_{H} 化が可能である事が分かった。

第7章では Ta 以外のドーパントを用いる事による高 μ_{H} 化を試みた。幾つかの元素に対す

る予備的な結果から W を選出し、そのドーパ量依存性を詳細に調べた。W:SnO₂ において n_e の上限は Ta:SnO₂ の 1/3 程度ではあるが、 μ_H はほぼ同等の値が得られた。特に目的とする低 n_e 領域においては、Ta:SnO₂ より高い μ_H が得られた。シード層を用いないガラス基板上多結晶薄膜でも比較的高い μ_H を示し、W が高 μ_H 化に有利なドーパントである事が示唆された。

以上の最適化によって $n_e = 2-3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ においては $\mu_H > 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の SnO₂ 薄膜が得られた。しかしながら目標とする低 n_e 領域 ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) においては $\mu_H < 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。この原因として格子不整合の大きいシード層からのエピタキシャル成長が転移や面欠陥を誘起し、 μ_H を抑制している可能性が考えられた。

第 8 章では、格子不整合に由来する移動度の抑制を解消する事を試みた。具体的には TiO₂ と NbO₂ が完全固溶であり、a 軸長が系統的に変化する事に着目した。a 軸長は TiO₂, SnO₂, NbO₂ の順であるので、Ti_{1-z}Nb_zO₂ 固溶体は SnO₂ と完全な a 軸格子整合が期待できる。その一方 c 軸には常に 6% 以上の大きな格子不整合が存在する。 μ_H はシード層を導入しない場合は $37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、エンドメンバーである TiO₂、NbO₂ をシード層として用いた場合、 μ_H はそれぞれ $55 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで上昇した。シード層の固溶の進行と共に μ_H は徐々に上昇した。これは格子不整合の解消に伴う転位・欠陥密度の減少を反映していると考えられる。驚くべきことに $z = 0.45$ および 0.5 において μ_H は激増し、 $z = 0.45$ において目標値 ($80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を大きく超える $\mu_H = 136 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。この値は SnO₂ 薄膜の過去の報告の中で最高の値であり、バルク単結晶の値にも肉薄している。この超高 μ_H 薄膜は太陽電池電極応用に十分な低いシート抵抗 ($\sim 10 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$) と高い赤外透明性 (波長 2450 nm まで透過率 70% 以上) を併せ持っていた。この超高 μ_H 薄膜においては (001) 成長が強く促進されていた。シード層と SnO₂ の a 軸が格子整合する一方で c 軸は大きな格子不整合が存在する為、(001) 配向の結晶核のみが優先的に生成し、成長の起点になっていると考えられる。(001) 成長による μ_H の向上は次の機構で説明出来る。格子不整合基板上的エピタキシャル成長において SnO₂ 薄膜に {101} 面欠陥が生成し、 μ_H が低下する事が知られている。(001) 面は他の低指数面に比べて {101} 面と二面角が最も小さいので、{101} 面欠陥の伝搬を強く抑制し、その結果、 μ_H が向上するのである。

第 9 章では本論文の総括を行なった。ガラス基板上にシード層を設けエピタキシャル成長を行うという設計指針を着想・実証した。シード層としては SnO₂ と同じ結晶構造であるルチル TiO₂ や NbO₂ だけでなくアナターゼ TiO₂ も有効である事が分かった。シード層を用いても低 n_e 領域では格子不整合に由来すると思われる μ_H の抑制が見られた。そこで全固溶系であるルチル (Ti,Nb)O₂ をシード層として用いて、a 軸の格子不整合を解消すると、(001) 成長と μ_H の劇的な向上が見られた。ドーパントの最適化もあわせて、目標値を大きく超え、かつ SnO₂ 薄膜における世界最高値である $\mu_H = 136 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($n_e = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を得る事に成功した。この薄膜において次世代太陽電池応用に十分な高い赤外透明性 (波長 2450nm まで透過率 70% 以上) を達成した。部分格子整合したシード層による (001) 配向成長という設計指針が得られた。