

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

赤外まで透明な酸化スズ系透明導電体の開発

2. 研究代表者

長谷川 哲也 (財団法人神奈川科学技術アカデミー 重点研究室透明機能材料グループ
グループリーダー)

3. 研究シーズ探索成果の概要

太陽電池の変換効率向上は低炭素社会づくりの本命である。本研究では、赤外領域まで透明な透明導電体を開発し、変換効率の向上に貢献する事を目的とした。

二酸化チタンと二酸化ニオブの混晶シード層によって低キャリア濃度での移動度の減少が解消された。またドーパントとして粒界散乱の影響が少ないタンゲステンを用いることで移動度がさらに向上した。最適条件において移動度 $136 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (キャリア濃度 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を得ることに成功した。太陽電池電極に必要な低シート抵抗 ($10 \text{ } \Omega/\text{square}$) において波長 1400 nm における吸収率 3.5% 、波長 2450 nm まで透過率 70% 以上の赤外まで高い透明性を示す酸化スズ薄膜の作製に成功した。以上の通り、目論見通りの結果が得られ、将来的に推進すべき研究シーズであることを確認できた。

4. 研究シーズ探索のねらい

太陽電池の変換効率向上は言うまでもなく低炭素社会づくりの本命である。本研究では、赤外領域まで透明な透明導電体を開発し、変換効率の向上に貢献する事を目的とした。

太陽電池の変換効率向上には、太陽光の近赤外領域の有効利用が鍵を握っている。実際、タンデム型薄膜シリコン太陽電池などに代表されるように、研究開発のトレンドも近赤外光の有効利用へと向かっている。ここで、太陽電池の電極として利用される透明導電体が大きくクローズアップされており、同材料には、赤外領域での高い透明性が求められている。赤外透明性を達成するには、電子濃度を低く抑えるのと同時に、それを補う移動度の向上が不可欠である。以上のような状況のもと、我々は極最近、二酸化チタンをシード層(テンプレート)とすることで酸化スズ系透明導電体の移動度が2倍以上向上することを見出した。本研究では、上記の技術を発展させ、

- ・二酸化チタンと二酸化ニオブの混晶化による格子マッチングの向上
 - ・酸化物より格子マッチングの良いフッ化物のシード層探索
- を行うことで、さらなる移動度の向上および高赤外透明性を目指した。

次世代太陽電池用電極に要求されるスペックとしてシート抵抗 $10 \text{ } \Omega/\text{square}$ 、波長 1400 nm までの吸収率を 5% 以下と設定し、これを満たす透明導電膜の物性としてキャリア濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ が必要であると見積もった。実用的な成膜方法に移行する際のマージンを考え移動度を $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を得ることを目標とした。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

薄膜作製にはパルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。本研究のように探索的な研究においては薄膜組成および作製条件を幅広い条件で制御できる PLD 法は非常に有力である。

酸化物シード層としては、酸化スズと同じルチル型構造を持つルチル $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ 固溶体($x=0-1$)を用いた。本系は全固溶系であり、格子定数が連続的に変化することが知られている。 x は最適組成付近において 0.05 刻みで、その組成依存性を調べることで最適条件を求めた。

フッ化物シード層としては MgF_2 を選択し、 MgF_2 ペレット(フルウチ化学、真空蒸着用)をターゲットとして用いて薄膜作製を試みた。酸化スズ透明導電体はドーパントとして Ta もしくは W を 0.3-1 at.% ドープされた物を選択した。無アルカリガラス基板(コーニング 17237)上にシード層(10 nm)を作製した後、基板温度 600、酸素分圧 5 mTorr の条件で酸化スズ薄膜を作製した。典型的な膜厚は 150 nm 程度である。得られた薄膜の輸送特性はホールバー形状の試料を 6 端子法を用いて評価した。光学特性は紫外可視近赤外分光光度計(日本分光 V-570)およびフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光 FTIR-6100)を用いて透過率 T と反射率 R および吸収率 $A(=1-T-R)$ を求めた。光学特性評価にはシート抵抗 $10 \Omega/\text{square}$ を満たす膜厚(330 nm)の試料を用いた。

5.2 成果

図 1 に W0.6%ドープ酸化スズの抵抗率のシード層の組成依存性を示す。エンドメンバーである TiO_2 および NbO_2 シード上では $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 後半の抵抗率が得られた。この値はガラス基板上での $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ の半分程度の値であり、これまでの我々の報告とほぼ一致する。シード層の固溶が進行するにつれ、 NbO_2 側では比較的緩やかな、 TiO_2 側では急激な抵抗率の減少が見られた。酸化スズとの格子マッチングは NbO_2 の方が TiO_2 より良いことからこの振る舞いは自然に理解できる。 $x=0.45$ において、最低の抵抗率 $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られた。この時のキャリア濃度および移動度は $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ および $136 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、数値目標とした $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を大きく超える薄膜を得ることに成功した。この値は、酸化スズの薄膜の移動度としては最高の値である。複数の W ドープ量、シード層組成で移動度 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上が得られた。その一方で、Ta ドープ試料においては、移動度は固溶に伴って改善はするものの $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える薄膜は今の所、得られていない。これは単純に最適組成、条件がズレているだけなのか、高移動度化に W ドープが本質的に有利なのかは不明であり、今後の課題である。

図 2 に得られた輸送特性を、我々の Ta ドープ、アナターゼ TiO_2 シード層試料および過去の文献(オーム社、透明導電膜の技術)の報告例と比較する。我々のこれまでの報告例では、低キャリア濃度側で移動度が落ち込む振る舞いが見られ、本研究の数値目標であるキャリア濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に付近においては $< 70 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。今回の研究において実

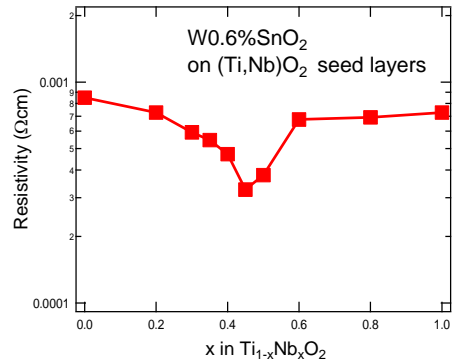


図 1 抵抗率のシード層組成依存性

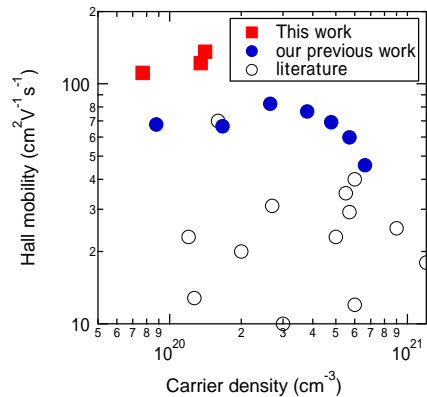


図 2 輸送特性の比較

に 2 倍の移動度の向上が達成されている。この移動度の向上が単純に低キャリア濃度における粒界散乱の影響による移動度の落ち込みが解消された結果と解釈するか、あるいは非縮退の酸化インジウムのエピタキシャル薄膜で観測されている格子歪による移動度の向上(例えば Oliver Bierwagen and James S. Speck, Appl. Phys. Lett. 97, 072103 (2010))の効果なのか、今後明らかにする必要がある。

得られた高移動度薄膜の光学特性を図 3 に示す。低キャリア濃度、高移動度の為、シート抵抗 10 Ω /square を満たす膜厚(330nm)においても透明度は非常に高い。波長 1400 nm における吸収率は 3.5% 以下、波長 2450 nm まで透過率 70%以上であった。以上のことから赤外まで高い透明性が実証された。

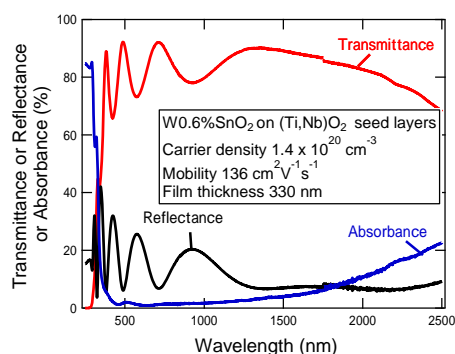


図 3 光学特性

最後にルチル(Ti,Nb)O₂ 固溶体シード以外の研究結果について簡単に報告する。

フッ化物シード層は NiF₂ に関しては高温焼成が不可能でありターゲット作製を断念した。MgF₂ に関しては PLD ではパーティクルや不純物 MgO 相が多く含まれ良質な薄膜の作製が困難であった。以上の結果からフッ化物シード層は成膜方法、ターゲット作製方法両面から大きく変更する必要がある事が分かった。成膜方法としては例えば真空蒸着などが考えられるが、成膜装置の改造、成膜ノウハウの蓄積等から始める必要がある。しかしながら MgF₂ は透明性、屈折率のマッチングの観点からルチル(Ti,Nb)O₂ 固溶体より有利である為、今後も検討に値すると思われる。

6. 自己評価

本研究において数値目標をキャリア濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において移動度 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に設定したが、これを大きく超える移動度 $136 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得ることに成功した。研究開始時のアナターゼ TiO₂ シード層を用いた場合の移動度は、このキャリア濃度においては $< 70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったので実に 2 倍の移動度の向上である。「飛躍的・画期的な成果」が得られたと考えている。

7. PO の見解

当研究者は、固体化学の専門家であり、透明性と伝導性という、相反する性質をもった透明伝導体物質の創成に関して豊富な実績をもっている。このような実績を背景に、薄膜系太陽電池の高効率化のための隘路である透明電極の高透明性を実現するため、赤外領域まで透明である物質を開発すること、具体的には低キャリア濃度かつ高移動度の性質をもった酸化ズ系透明伝導体を開発することが本研究の目的であった。研究開始時点では、シード層を最適化することで、移動度 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (キャリア密度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を達成することを目標に掲げたが、Ti_{1-x}Nb_xO₂ シードを用いることで移動度 $136 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (キャリア密度 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を達成した。当初の目標を上回る画期的な成果を達成したと評価できる。この研究成果が、game change technology となっていくためには、研究者自身が明示しているように、本研究で物質探索のために用いた PLD 法ではなく、工業生産に結びつくスパッタ法による物質製造の途を拓くことが必要になる。また、様々な太陽光発電システムと組み合わせた場合に予想される製法上及び長期性能にかかわる課題を解決することも不可欠である。しかし、それだけの課題解決挑戦をしていくに足るだけのシーズを本研究は

生み出したといえ、研究の継続・発展がおおいに望まれるところである。

8. 研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

Shoichiro Nakao, Naomi Yamada, Taro Hitosugi, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada, and Tetsuya Hasegawa

“High Mobility Exceeding $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in Polycrystalline Ta-Doped SnO_2 Thin Films on Glass Using Anatase TiO_2 Seed Layers”

Appl. Phys. Express 3, 031102 (2010). [DOI: 10.1143/APEX.3.031102]

Naomi Yamada, Shoichiro Nakao, Taro Hitosugi, Tetsuya Hasegawa

“Sputter Deposition of High-Mobility $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ Films on Anatase- TiO_2 -Coated Glass”

Jpn. J. Appl. Phys. 49, 108002 (2010). [DOI: 10.1143/JJAP.49.108002]

Shoichiro Nakao, Naomi Yamada, Taro Hitosugi, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada, Tetsuya Hasegawa

“Fabrication of transparent conductive W-doped SnO_2 thin films on glass substrates using anatase TiO_2 seed layers”

Phys. Status Solidi C, in press. [DOI: 10.1002/pssc.201000505]

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3) 口頭発表

学会

国内 2 件, 海外 1 件

・2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会

シード層を用いた Nb: SnO_2 透明導電膜の作製 (18a-TL-11)

中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

・2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会学術講演会

シード層を用いた W: SnO_2 系透明導電膜の作製 (16p-ZJ-17)

中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

・The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, Fabrication of SnO_2 -based transparent conductive thin films on glass using anatase TiO_2 seed layers (MoP49)

Shoichiro Nakao, Naomi Yamada, Taro Hitosugi, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada and Tetsuya Hasegawa

その他

国内 0 件, 海外 0 件

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

Shoichiro Nakao, Naoomi Yamada, Taro Hitosugi, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada, and Tetsuya Hasegawa

“High Mobility Exceeding $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Polycrystalline Ta-Doped SnO_2 Thin Films on Glass Using Anatase TiO_2 Seed Layers”

Appl. Phys. Express 3, 031102 (2010). [DOI: 10.1143/APEX.3.031102]

が Appl. Phys. Express 誌の“SPOTLIGHTS”に選定された。

(http://apex.jsap.jp/spotlights/sl_v03.html)