

# 多結晶 AZO 透明導電膜のキャリア輸送に対する結晶粒界の影響(IV)

## Influence of grain boundary on carrier transport in polycrystalline transparent conducting Al-doped ZnO thin films (IV)

金沢工大 OEDS R&D センター °宇於崎涼介, 宮田俊弘, 南 内嗣

OEDS R&D Center, K I T °R. Uozaki, T. Miyata and T. Minami

E-mail : tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】太陽電池用透明電極への応用を目的として、キャリア密度が  $10^{20}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> 台の縮退した半導体である多結晶 Al-doped ZnO(AZO)透明導電膜について、各種の成膜及び使用環境条件下での膜の電気伝導機構を検討している。生じる AZO 膜の電気的特性の変化は、主として粒界散乱(粒界での反射)に支配され、多結晶金属薄膜に対して広く適用されている Mayadas and Shatzkes(MS)理論で説明できることをこれまでに報告している。今回は、成膜後に熱処理した AZO 膜の伝導機構について、他の散乱機構の関与を含め検討したので報告する。

【実験方法】AZO 薄膜は、市販の AZO(2wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)焼結体(直径 150mm の円形もしくは 127×275mm の矩形)を使用する 2 台の直流もしくは高周波(13.56MHz)重畳直流マグネトロンスパッタ成膜装置を用いて、ガラス基板(OA-10)上にスパッタガス(純 Ar)圧力を 0.2-12Pa 及び成膜温度(T<sub>s</sub>)を室温(RT), 200 もしくは 350℃と変化させ膜厚を 1000nm 一定として作製された。また、同じ焼結体を使用してパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて T<sub>s</sub> を RT, 100 及び 200℃, 膜厚を 45, 70, 95 及び 1000nm と変化させて AZO 薄膜が作製された。膜の耐湿試験は、相対湿度 85%, 温度 85%の高温高湿下で行い、また、熱処理は各種雰囲気中、30min, 温度を 450℃まで変化させ実施された。膜の電気的特性は Hall 測定(van der Pauw 法)及び光学的測定(エリプソメトリー法及び透過率と反射率測定)から算出された。

【結果と考察】一例として、大気中で熱処理した AZO 薄膜(膜厚は 1μm)における処理前後(変化が生じた温度以上のみ)の移動度 - キャリア密度(μ-n)関係を図 1 に示す。図中の白抜きデータは Hall 測定より得られた移動度(μ<sub>Hall</sub>)を示し、塗りつぶしデータは光学的測定より得られた移動度(μ<sub>opt</sub>)を示す。図中には比較のため、各種の成膜条件下で作製された未処理 AZO 薄膜(膜厚は 1μm)の μ-n 関係(μ<sub>Hall</sub>; ▽, ○, △及び□及びそれぞれに対応する μ<sub>opt</sub>; ▽, ●, ▲及び■)も示している。また、使用した全ての未処理 AZO 薄膜は c 軸優先配向(配向の程度は成膜条件に依存)を示した。図 1 から明らかなように、400 及び 450℃で熱処理した膜では、n が約  $4 \times 10^{20}$  から約  $2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> に減少すると共に μ<sub>Hall</sub> が大幅に減少している(正の傾きの μ-n 特性)が、μ<sub>opt</sub> はほとんど変化しなかった。これは熱処理後に粒界散乱の寄与が更に増加することを示唆する。また、熱処理前後での膜の結晶性に注目すると、X 線回析(XRD)測定から測定される c 軸方向の結晶子サイズは処理温度の増加に伴って増大した。図 2 に、図 1 と同じサンプルの移動度と c 軸結晶子サイズ(L<sub>c</sub>)との関係を示す。図中の各種成膜条件下で作製された未処理 AZO 薄膜の場合と同様に、熱処理による μ-n 関係の変化は伝導帯の非放物線性を考慮したイオン化不純物散乱に関する BHD 理論と粒界散乱に関する MS 理論(ポテンシャル障壁パラメータ S 及び L<sub>c</sub> の変化を考慮)の両方を使って数値計算した結果によりフィッティングすることが出来た。一方、BHD 理論に Zn 空孔(V<sub>Zn</sub>)もしくは格子間の割り込み O(O<sub>i</sub>)のようなアクセプタの導入によるドナーの補償効果を考慮した場合にも正の傾きの μ-n 特性を説明できる可能性がある。しかし、現状では十分な直接的もしくは間接的証拠を見い出せないため、我々は上述の反射による粒界散乱が主因と考える。

【まとめ】400 及び 450℃で熱処理を施した AZO 膜の電気的特性の変化は粒界散乱が主因と考えられ、MS 理論を使って説明できた。

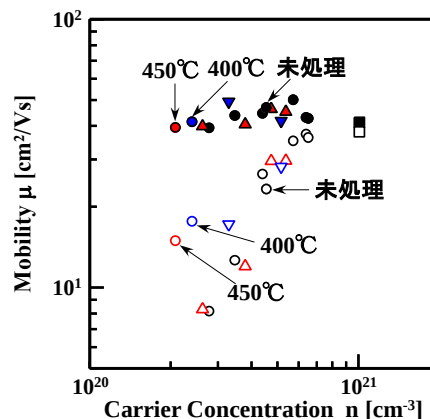


図 1 μ-n 関係

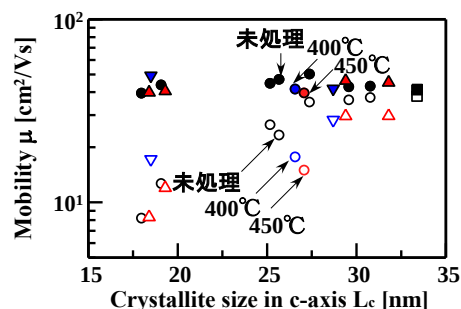


図 2 μ-L<sub>c</sub> 関係