

## HAXPES による高性能透明導電膜と他材料との界面結合状態の解析 Analysis of Interfacial Bond between High-performance Transparent Conducting Films and Other Materials by HAXPES Measurement

野本 淳一<sup>a</sup>, 鯉田 崇<sup>b</sup>, 北見 尚久<sup>c</sup>  
Junichi Nomoto<sup>a</sup>, Takashi Koida<sup>b</sup>, Hisashi Kitami<sup>c</sup>

産業技術総合研究所<sup>a</sup> 製造技術研究部門,<sup>b</sup> 省エネルギー研究部門,  
<sup>c</sup> 住友重機械工業株式会社

<sup>a</sup> Advanced Manufacturing Research Institute,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

<sup>b</sup> Research Institute for Energy Conservation, AIST,

<sup>c</sup> Sumitomo Heavy Industries, Ltd.,

高移動度酸化インジウム透明導電膜/金属または/半導体層界面を角度分解 HAXPES 測定することにより、界面遷移層やバンドアライメントが電氣的接続に与える影響を明らかにすることを目標とする。本課題では先ず、膜厚の異なる高移動度透明導電膜を準備し、角度分解 HAXPES 測定により得られる電子構造を比較することで、検出深さと高移動度透明導電膜の電子構造に与える膜厚の影響とを確認した。膜厚 10 nm の高移動度透明導電膜を他材料との接合に採用すれば、角度分解 HAXPES で接合界面の電子状態を評価することができ、またその電子状態は膜厚 70 nm の高移動度透明導電膜を新規デバイスの窓電極として採用した場合と同様の検討が可能であることが確認できた。

**キーワード：** 高移動度透明導電膜、接合界面、硬 X 線光電子分光

### 背景と研究目的：

本研究では、独自に開発した H を添加した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$  や、Ce と H を共添加した  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce},\text{H}$  透明導電酸化物 (以下高移動度 TCO と呼称) を対象とする [1]。本材料は、従来の ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) よりも極めて高いキャリア移動度を実現するため、導電率を劣化させることなく透明領域を近赤外域まで拡張することができる。波長 1200 nm まで感度のある Si ヘテロ接合型太陽電池では、市場において当該高移動度 TCO が窓電極に採用されるまでに至っている。本研究では、高移動度 TCO を窓電極とした新しい形態の近赤外域光検出器への展開を目的とし、製造工程の最適化・ヘテロ界面評価・デバイス性能評価を実施している。本申請課題では高移動度 TCO/金属界面または高移動度 TCO/半導体層界面を HAXPES 測定することにより、界面遷移層やバンドアライメントが電氣的接続に与える影響を明らかにすることを目標とする。本課題では先ず、膜厚の異なる高移動度 TCO 膜を準備し、角度分解 HAXPES 測定により得られる電子構造を比較することで、検出深さと高移動度 TCO の電子構造に与える膜厚の影響とを確認した。

### 実験：

評価対象の膜厚 10 nm 及び 70 nm の高移動度 TCO 薄膜は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に、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 [2] により形成した。ここで膜厚 70 nm が新規デバイスの窓電極として検討している膜厚である。HAXPES 測定は、産業利用ビームライン BL46XU の VG Scienta R4000 システムを利用した。標準的に運用されているエネルギー: 7.94 keV 及び光学結晶: Si (111) DCM + Si (444) CC で作り出される分解能約 240 meV 光源を用い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 88、57、30、15、10° とした。

### 結果および考察：

図 1 は膜厚 10 nm の  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce},\text{H}$  膜から角度分解 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、最大値で規格化し、Shirley 関数にてバックグラウンドを差し引いた後、TOA 15 及び 10° の場合では結合エネルギーが約 530.3 eV (灰色)、530.9 eV

(黄色)、及び 531.9 eV (水色) 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。灰色及び黄色の成分は、伝導帯の自由電子とコアホールの結合から生じる「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。[3] 水色成分は TOA の低下: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。一方で TOA 88、57、及び 30° で得られた O 1s コアスペクトルでは上記 3 つの成分の他に約 533.6 eV (ピンク色) に SiO<sub>2</sub> を起因とする成分が確認された。すなわち、TOA 30~15° の間が検出深さ 10 nm に該当することが確認された。

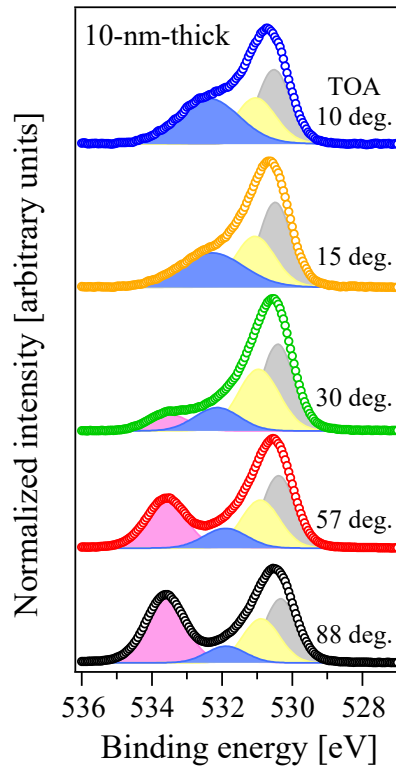


図 1 10 nm-thick In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ce,H 膜から得られた O 1s コアスペクトルの TOA 依存性

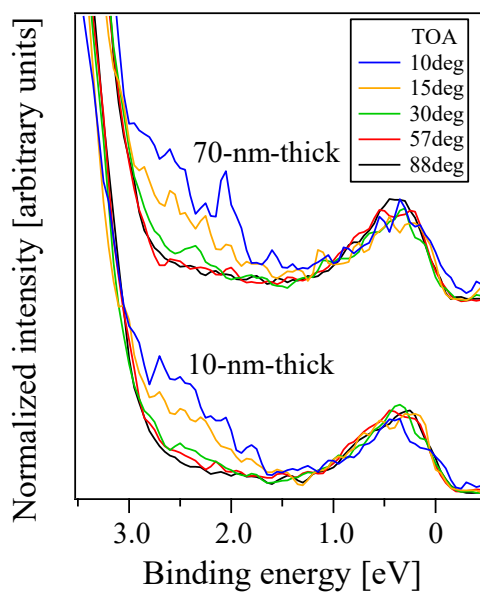


図 2 10-nm-thick 及び 70-nm-thick In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ce,H 膜から得られた価電子帯スペクトルの TOA 依存性

図 2 は膜厚 10 nm 及び 70 nm の  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ce,H}$  膜から得られた価電子帯 (VB) 上端からフェルミ近傍の VB スペクトルを示す。VB の上端に注目すると、膜厚に依らず TOA 30、15 及び 10° の場合において、結合エネルギーが約 1.5 - 3 eV の範囲に状態密度 (DOS) が確認された。これまでの検討からこの DOS は、酸素の欠乏が主因として考えている。注目すべきは、両者の VB スペクトルは総膜厚に依らず各 TOA において同程度であることである。すなわち、HAXPES で測定可能な検出深さにおいて電子構造の膜厚依存が極めて少ない膜が形成できていると考えられる。

以上の検討から、膜厚 10 nm の高移動度 TCO 膜を他材料との接合に採用すれば、角度分解 HAXPES で接合界面の電子状態を評価することができ、またその電子状態は膜厚 70 nm の高移動度 TCO を新規デバイスの窓電極として採用した場合と同様の検討が可能であることが確認できた。

#### 参考文献：

- [1] T. Koida *et.al.*, Phys. Status Solidi A, 215, 1700506 (2018).
- [2] H. Kitami, *et.al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AB05 (2015).
- [3] C. Körber, *et.al.*, Phys. Rev. B 81, 165207 (2010).