

スパッタリング法による ITO 薄膜の熱処理効果

Thermal treatment effect of ITO thin film using sputtering method

一戸 善弘

Yoshihiro ICHINOHE*

Abstract

This paper examines thermal treatment effect of ITO(In₂O₃:Sn) that using as transparent electrode in a solar cell. This ITO was prepared by a sputtering method and subjected to heat treatment at 300 - 500 °C. A peak of ITO(222) and (400) was observed from the result of X-ray diffraction of all samples. In a sample having a heat treatment temperature at 400 °C shown the largest ITO(400) peak value. Also, it was confirmed with the naked eye that Sn was precipitated in a sample having a heat treatment temperature at 500 °C. This result is thought to be due to heat treatment under ultrahigh vacuum. The size of the crystal grain was also evaluated. As a result of the evaluation, the crystal grain size became the smallest at 400 °C, but the reason for this is unknown now.

1. はじめに

近年、太陽光発電などの再生可能エネルギーの導入が進められている。しかし、太陽光発電は他のエネルギーによる発電に比べると単位面積当たりのコストが高い。また現在のところ、太陽電池の光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率は、汎用品の太陽電池で 20%ほどであり、これを理論的な最大限である 27%に上げることができれば、現在利用している面積よりも小さい面積で同じ発電量を期待することができる。そこで、本研究室では Si (シリコン) よりも光の吸収係数が高い CIS (CuInSe₂: 銅インジウムセレン) に着目し、高効率な薄膜太陽電池としての検討を行っている。実際にデバイスとして太陽電池を作製するためには透明電極が欠かすことができない。近年、一般的に透明電極として用いられる材料としては ITO(In₂O₃:Sn: 酸化インジウム錫)と ZnO (酸化亜鉛) が知られており、ITO は In₂O₃ (酸化インジウム) に Sn (錫) をドーブした材料で、すでに太陽電池や液晶ディスプレイ、タッチパネルなどにも広く用いられている。ITO は通常の条件下では Bixbyite (ビクスビ鉱) 型の立方晶構造型を持ち、3.75eV のバンドギャップを持つため、可視光領域

が透明である。一方、ZnO は Wurtzite (六方ウルツ鉱) 型の結晶構造を持ち、バンドギャップが 3.37eV であるため、ITO と同様に可視光領域で透明である。今回、我々は透明電極として ITO を用いるが、これは CIS が Chalcopyrite (カルコパイライト) 型の立方晶構造型に属するため、ITO と共通の結晶構造を持つためである。そのため、ZnO を透明電極として用いる一般的な CIS 太陽電池において必要なバッファ層が不要になると考えられる。

本研究では、新規に導入した ITO スパッタリングターゲットを用いて、CIS を太陽電池デバイスとして使用するために欠かせない ITO 透明電極の製膜条件について、主に結晶性の観点から検討を行う。

2. 研究方法

実験手順としては、まずスパッタリング法による ITO の製膜、次に真空中で熱処理を行い、完成した試料について X 線回折により、結晶構造などを調べ、分光光度計で透過率の測定を行う。

2.1. スパッタリング装置による ITO 膜の作製

スパッタリング法により ITO をガラス基板に蒸着させる。スパッタリング装置にて真空にし、Ar (アルゴン) を入れて放電すると、イオン化された

Ar が原料の ITO に衝突し、原子を叩き出す。この原子がガラス基板に付着することで製膜できる。本研究では、アネルバ株式会社製スパッタリング装置「L-250S-FH」を用いて、基板としてソーダガラス基板（MATSUNAMI Micro Cover Glass 18 x 18mm, Thickness No.4）へ ITO スパッタリングターゲット（高純度科学、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 9:1）を真空度 $6.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ の状態で基板温度は室温（約 300K）、出力 50W、60 分間堆積させた。

2.2. 高真空下での熱処理

スパッタリング法で蒸着した状態では結晶にはなっていないため、高真空下で熱処理を行うことにより結晶化させる。これにはアネルバ製 MBE(Molecular Beam Epitaxy：分子線エピタキシー)装置内で、カーボンヒーターによって加熱を行う。本研究で用いる MBE 装置での熱処理条件を表 1 に示す。

表 1 熱処理条件

熱処理温度[°C]	300	400	500
処理時間[h]	2		
背圧[Pa]	10^{-7} 台		

2.3. X 線回折装置による結晶性の測定

完成した試料について、X 線回折により評価する。今回、我々は Rigaku Smart Lab ($\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$)を用いて、アウトプレーン回折法にて $\theta = 20 \sim 50 \text{deg}$ で 2h の測定を行った。

2.4. 分光光度計で透過率の測定

試料について、分光光度計により透過率の測定を行った。我々は島津製作所 UV-1650PC を用いて 400nm から 700nm の波長領域で測定を行った。

3. 実験結果

3.1. X 線回折の結果

図 1～3 は 300～500°C で熱処理した試料の X 線回折の結果である。全ての試料において、 $20^\circ \sim 40^\circ$ に幅広い回折線のピークがある。これは基板として用いているガラスからのピークである。図 1 の熱処理温度が 300°C の試料からは 30.6° 、 35.0° 付近に回折線のピークが確認できた。それぞれ ITO(222)、ITO(400)のピークである。熱処理温度 400°C の場合も熱処理温度 300°C と同様に ITO(222)、ITO(400)のピークが確認できた。300°C に比べ、ITO(400)のピークが大きくなり、バックグラウンドノイズが

小さく見える。熱処理温度 500°C（図 3）では、ITO(222) や ITO(400)の他に ITO(211)などの ITO のピークや

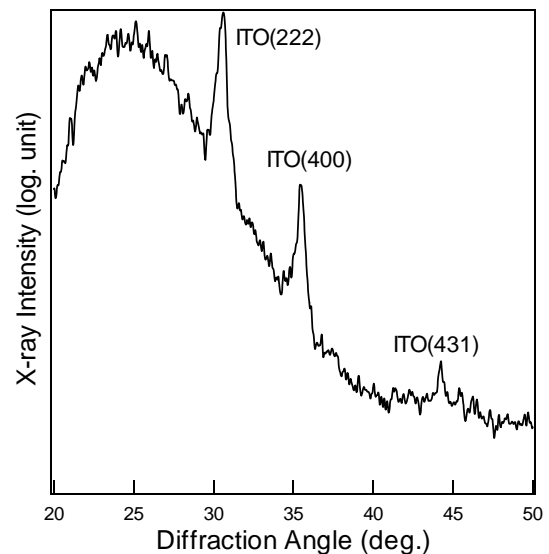


図 1 X 線回折の結果（熱処理温度 300°C）

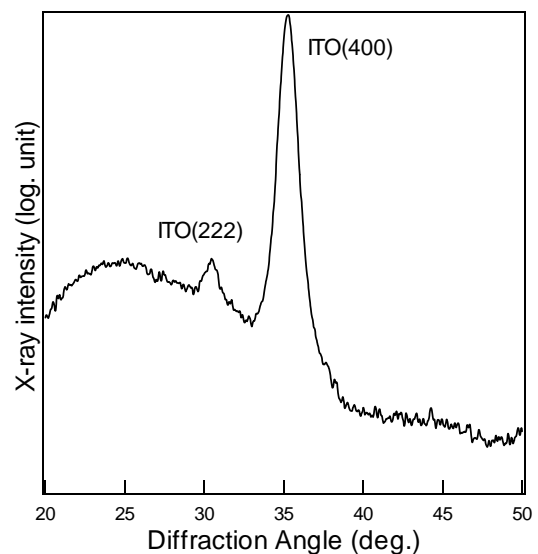


図 2 X 線回折の結果（熱処理温度 400°C）

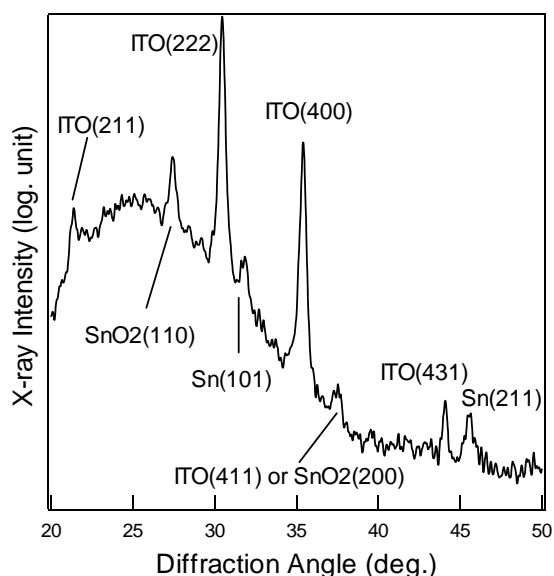


図3 X線回折の結果（熱処理温度 500℃）

SnO₂(110)、Sn(101)などと思われる回折線のピークが確認できた。これは処理温度が 500℃ と比較的高温で、かつ高真空下での熱処理だったため、Sn が金属として析出したためだと考えられるが（後述の図 5(c)を参照）、詳細は不明である。

3.2. 透過率測定の結果

図 4 に透過率の測定結果を示す。また、図 5(a)～(c)に各処理温度で熱処理した試料の外観を示す。熱処理温度 300℃ の試料の方が、熱処理温度 400℃ よりも透過率が高かった。これは試料外観の観察結果からも矛盾はない。また、熱処理温度 400℃ においては 500～650nm では透過率が低下している。この波長領域は青～緑であるから、試料の色は補色にあたる黄色に見えると考えられるが、この結果も試料外観と矛盾はない。一方、熱処理温度が 500℃ の試料では黄色い斑点が出現した。これは X 線回折の結果から Sn の析出ではないかと考えられる。

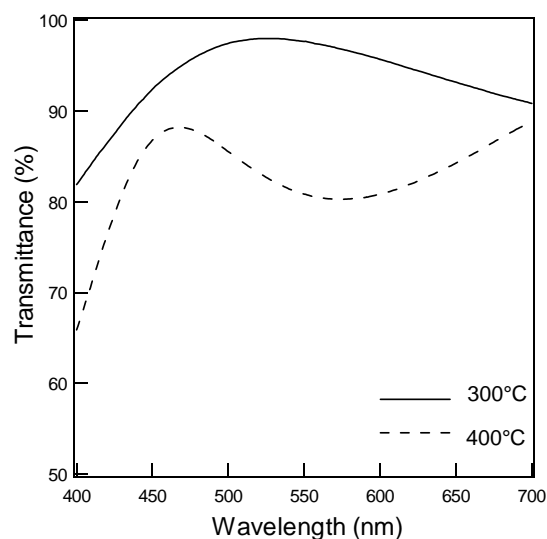


図4 可視光領域の透過率の結果



図 5(a) 熱処理温度 300℃ の試料外観



図 5(b) 熱処理温度 400℃ の試料外観



図 5(c) 熱処理温度 500℃ の試料外観

4. 考察

X 線回折の結果から、熱処理後の結晶粒の大きさについて評価する。結晶粒の大きさは Scherrer⁽¹⁾によって式(1)で示されている。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{式(1)}$$

ここで D は結晶粒の大きさ[Å]、 K はシェラー定数、 λ は測定 X 線の波長[Å]、 B は回折線幅[rad]、 θ は回折角[rad]である。なお、この式は結晶粒の大きさ D が $0.1\mu\text{m}$ 程度以下のものしか適応できないとこに留意が必要である。シェラー定数 K は結晶粒の大きさの定義や回折線幅の定義により値が異なるため(概ね $0.32\sim 1.33$)、ここでは簡便のために $K = 1$ とする。そのため、今回の計算結果は実際の結晶粒の大きさとは異なるが、あくまでシェラー定数 K の値のみ異なるだけとなるので、試料間の比較には問題にならない。回折線幅 B についてだが、一般的には FWHM(Full Width at Half Maximum : 全半値幅)が用いられるが、測定装置固有の回折線の広がりやを考慮しなければならないため、十分に大きな結晶粒を持つ標準試料の回折線の広がりを知る必要がある。しかし、我々は ITO の単結晶または十分に大きな結晶粒を持つ多結晶は持っていないため、ITO に対する装置固有の広がりを求めることができない。そこで、GaAs 単結晶の値を参考にする。GaAs 単結晶の全半値幅の測定を行った結果、 0.02° 以下であったので、ここでは標準試料の広がりとして 0.02° を用いることとする。さらに回折線幅 B は回折線の広がりやの定義の仕方によっても求め方が変わる。今回は試料と標準試料の回折線の形状をガウス関数によって定義する。ガウス関数は式(2)になり、ここで a は最大値、 b はピーク位置、 c はガウス関数の広がり、 d はバックグラウンドバイアスである。また、ガウス関数において FWHM は式(3)で表される。これらを用いると回折線幅 B は式(4)で表される。

$$f(x) = a\exp\left\{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}\right\} + d \quad \text{式(2)}$$

$$\text{FWHM} = 2c\sqrt{2\ln 2} \quad \text{式(3)}$$

$$B = \left(B_{\text{試料}}^2 - B_{\text{標準試料}}^2\right)^{0.5} \quad \text{式(4)}$$

図 6 に熱処理温度 400°C の ITO(400)の回折線に対して、ガウス関数をフィッティングさせた例を示す(縦軸は \log である)。フィッティングには $a = 2100$ 、 $b = 35.25$ 、 $c = 0.45$ 、 $d = 400$ を用いた。この時 FWHM は 1.060° であった。この値より、回折線幅 B は 0.018 となり、結晶粒の大きさ D は 87.5\AA となる。同様に 300°C 、 500°C で熱処理した試料について ITO(400)の回折線幅より、結晶粒の大きさを求めたものを表 2 に示す。この結果から、熱処理温

度 400°C の試料が最も結晶粒の大きさが小さく、 500°C が最も大きくなった。熱処理の温度が上がるにより、結晶化が促されたと考えられるが、なぜ 300°C の方が 400°C よりも結晶粒が大きいのかについての理由は不明である。ただし、透明電極として用いることを考えると、伝導率や透過率といったパラメータの方が重要であり、これらのパラメータは結晶粒の大きさよりも、結晶粒間の接触の方が影響の度合いが大きいとの報告もあるため、 400°C で熱処理を行うことで透過率が下がっても電気伝導的に良い結果になることもあるので、現時点では 400°C の熱処理が悪いことであるとは言えない。

5. おわりに

本年度の研究では ITO 透明電極について、新規に導入したスパッタリングターゲットを用いて製膜し、熱処理を行い、その結晶性について評価を行った。その結果、熱処理温度が 300°C では回折線のピークが他の処理温度と比較すると弱く、また 500°C の試料では試料表面を肉眼で観察したところ、透明でない部分が出現していたことから、透明電極として用いることが難しいことがわかった。さらに、結晶粒の大きさについて評価を行ったが、処理温度 400°C のものが 300°C よりも小さな値となった。この理由については不明であるが、透明電極としては結晶粒の大きさは必ずしも大きい方が良いとは限らず、周りの結晶粒のとの接触が重要であるとの報告もあることから、引き続き伝導率などの測定も行い、透明電極として最適な成長条件を見つけないかと考えている。

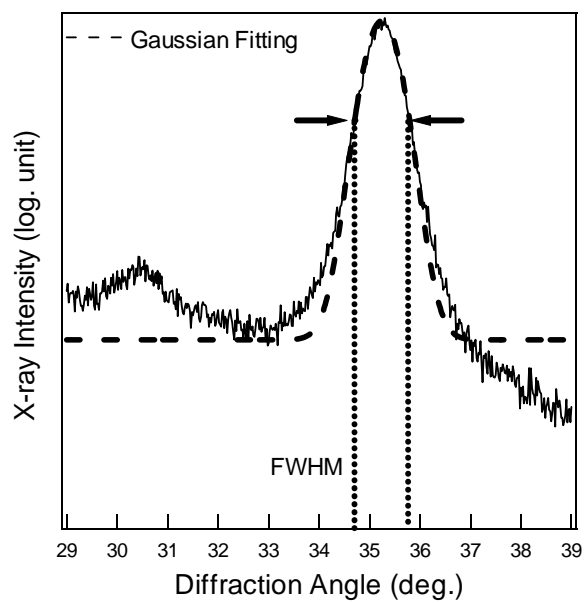


図 6 熱処理温度 400°C の ITO(400)の FWHM

表 2 結晶粒の大きさ

処理温度[°C]	FWHM[°]	B [rad]	θ [rad]	D [Å]
300	0.706	0.012	0.310	131.2
400	1.060	0.018	0.310	87.5
500	0.518	0.009	0.310	179.0

参考文献

- (1) P. Scherrer, Göttinger Nachrichten Gesell., Vol. 2, 1918, p 98.

