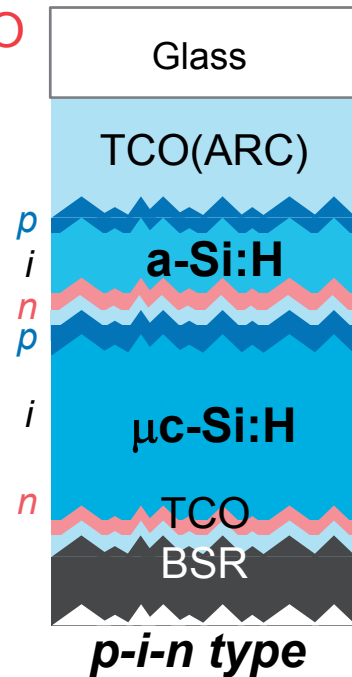


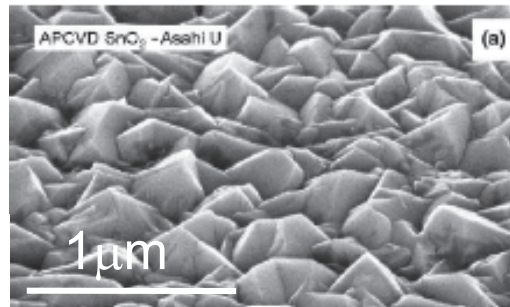
ZnO系透明導電膜の高性能化

先端産業プロセス・高効率化チーム 鯉田 崇

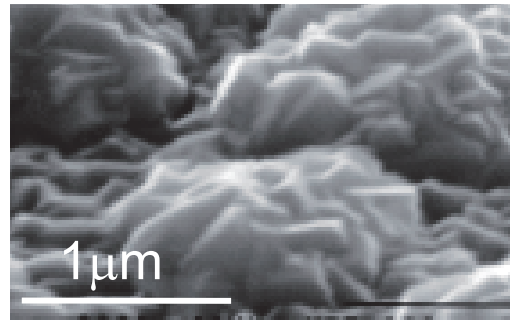
- ①テクスチャTCO
- ②p層
- ③i(a)層
- ④n層
- ⑤中間層
- ⑥p層
- ⑦i(μ c)層
- ⑧n層
- ⑨TCO/反射層



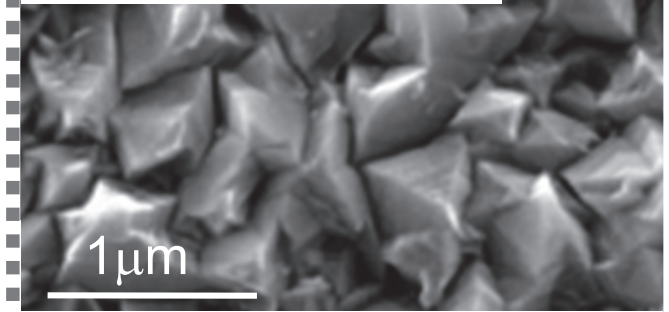
CVD-SnO₂ (Asahi-U)¹⁾



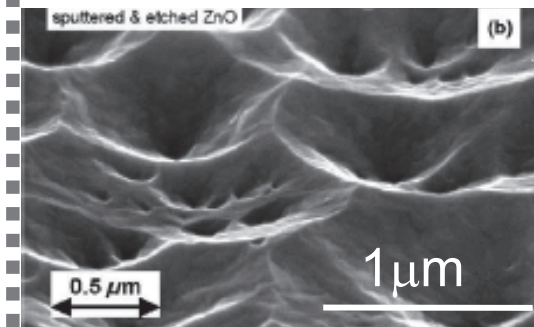
CVD-SnO₂ (W-texture)²⁾



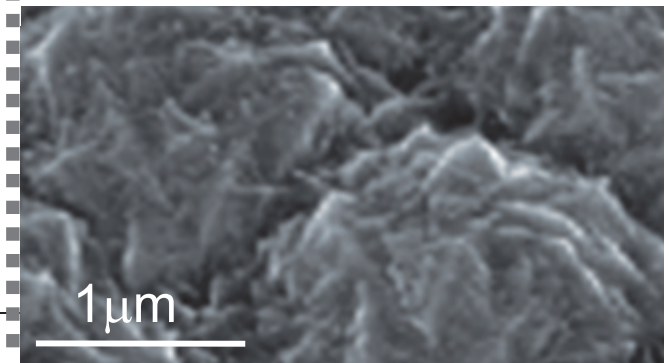
LPCVD-ZnO:B³⁾



ZnO:Al sputtering + wet etching⁴⁾



Texture glass+LPCVD-ZnO:B⁵⁾

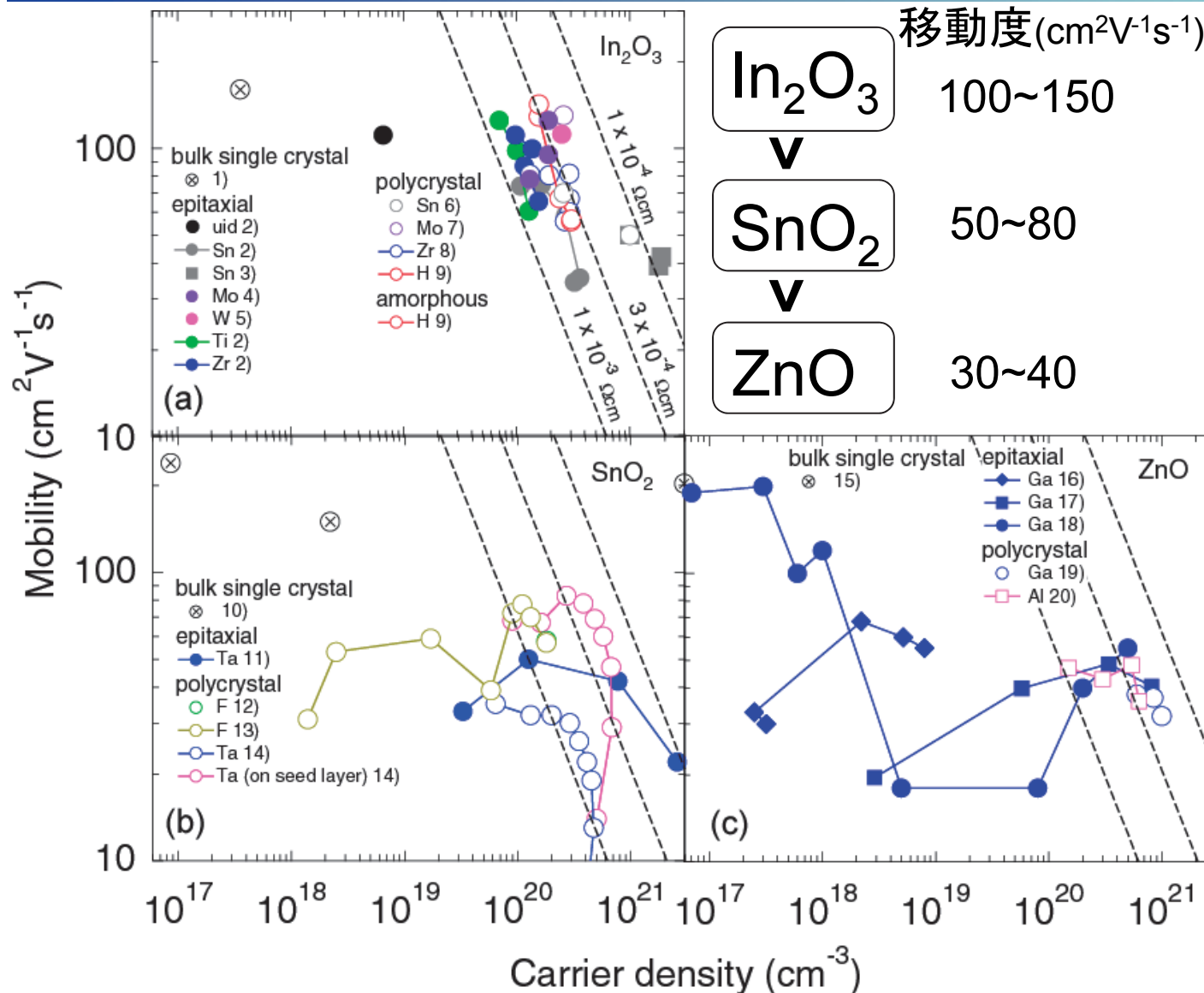


ZnO

優れた光閉じ込め
→高 J_{sc} & η
低温プロセス可

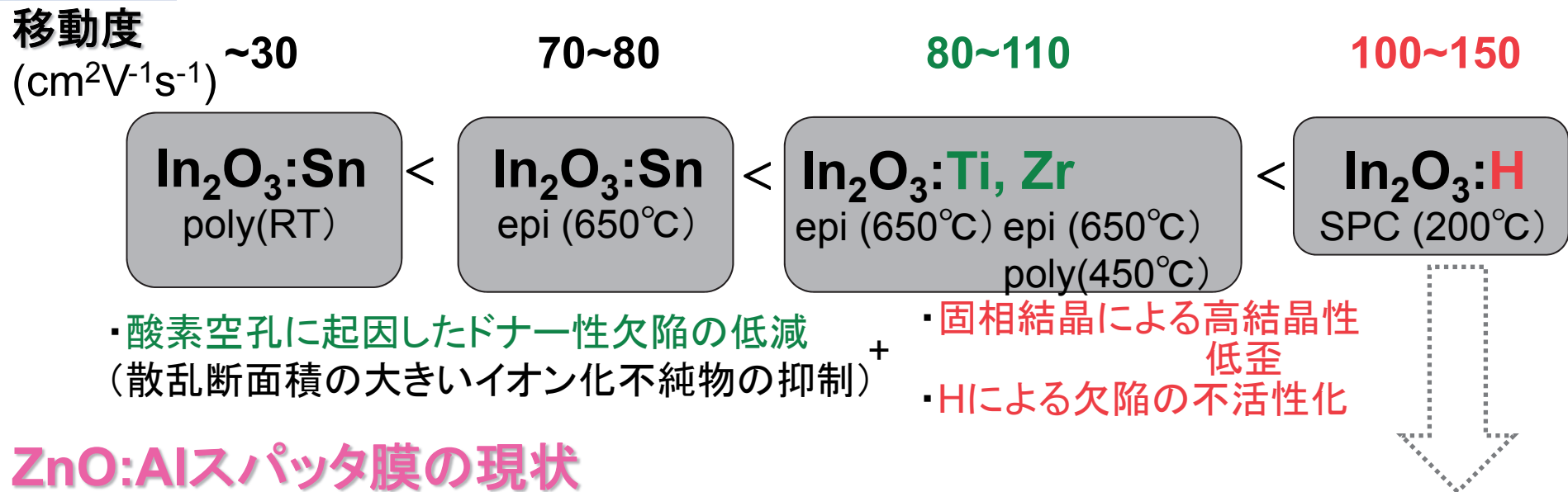
- 1) K. Sato, *Rep. Res. Lab. AGC., Ltd.* **42** 129 (1992)
- 2) N. Taneda, *Technical Digest PVSEC-17* p309 (2007)
- 3) S. Faÿ, *SOLMAT* **86** 385 (2005)
- 4) M. Berginski, *JAP* **101** 074903 (2007)
- 5) A. Hongsingthong, *APEX* **3** 051102 (2010)

課題：現状のZnO系TCOの電気特性

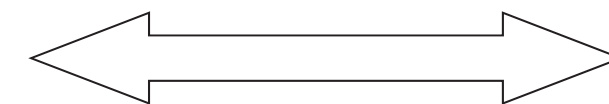
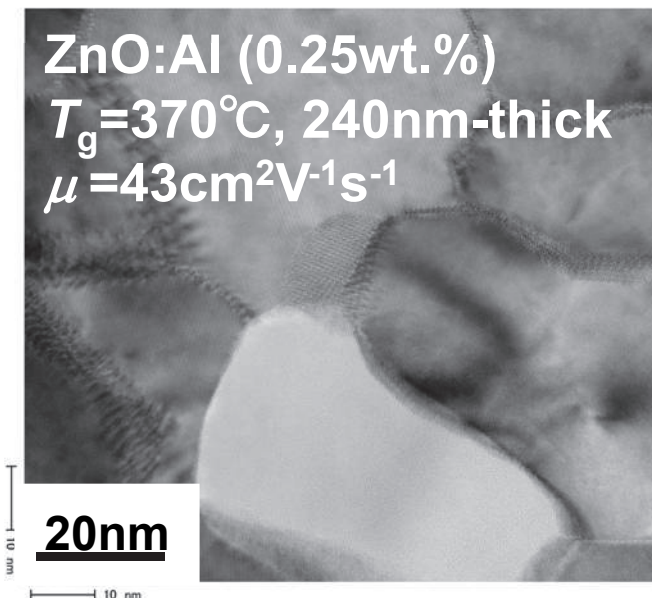


- 1) R. L. Weiher, *J. Appl. Phys.*, **33** 2834 (1962)
- 2) T. Koida *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **101** 063713 (2007)
- 3) H. Ohta *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **76** 2740 (2000)
- 4) C. Warm Singh *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95** 3831 (2004)
- 5) P. F. Newhouse *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87** 112108 (2005)
- 6) Y. Shigesato *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62** 1268 (1993)
- 7) Y. Meng *et al.*, *Thin Solid Films*, **394** 218 (2001)
- 8) T. Koida *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **101** 063705 (2007)
- 9) T. Koida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** L685 (2007)
- 10) C.G. Fonstad *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **42** 2911 (1971)
- 11) H. Toyosaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **93** 132109 (2008)
- 12) M. Kambe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** L291 (2006)
- 13) M. Isshiki *et al.*, 4th International Symposium on Innovative Solar Cells (March. 7-8, 2012, Tokyo)
- 14) S. Nakao *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **3** 031102 (2010)
- 15) D.C. Look *et al.*, *Solid State Commun.*, **105** 399 (1998)
- 16) H. Kato *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **237-239** 538 (2002)
- 17) K. Nakahara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** L180 (2004)
- 18) T. Makino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87** 022101 (2005)
- 19) K. Iwata *et al.*, *Thin Solid Films*, **480-481** 199 (2005)
- 20) M. Berginski *et al.*, *Thin Solid Films*, **516** 5836 (2008)

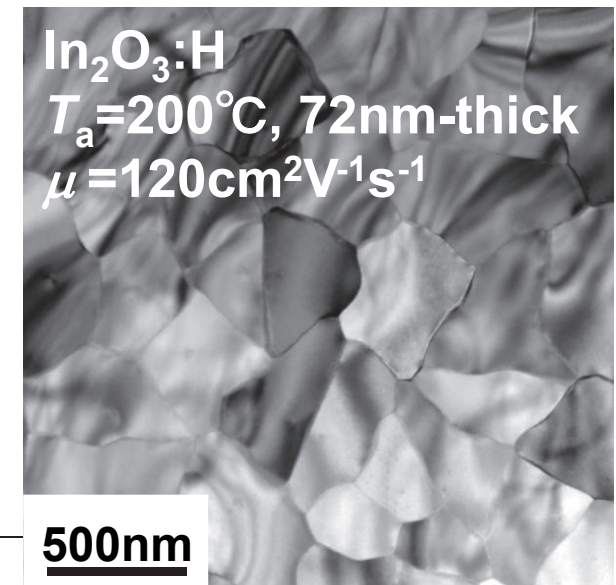
高移動度化するには？(In₂O₃系TCOとの比較)



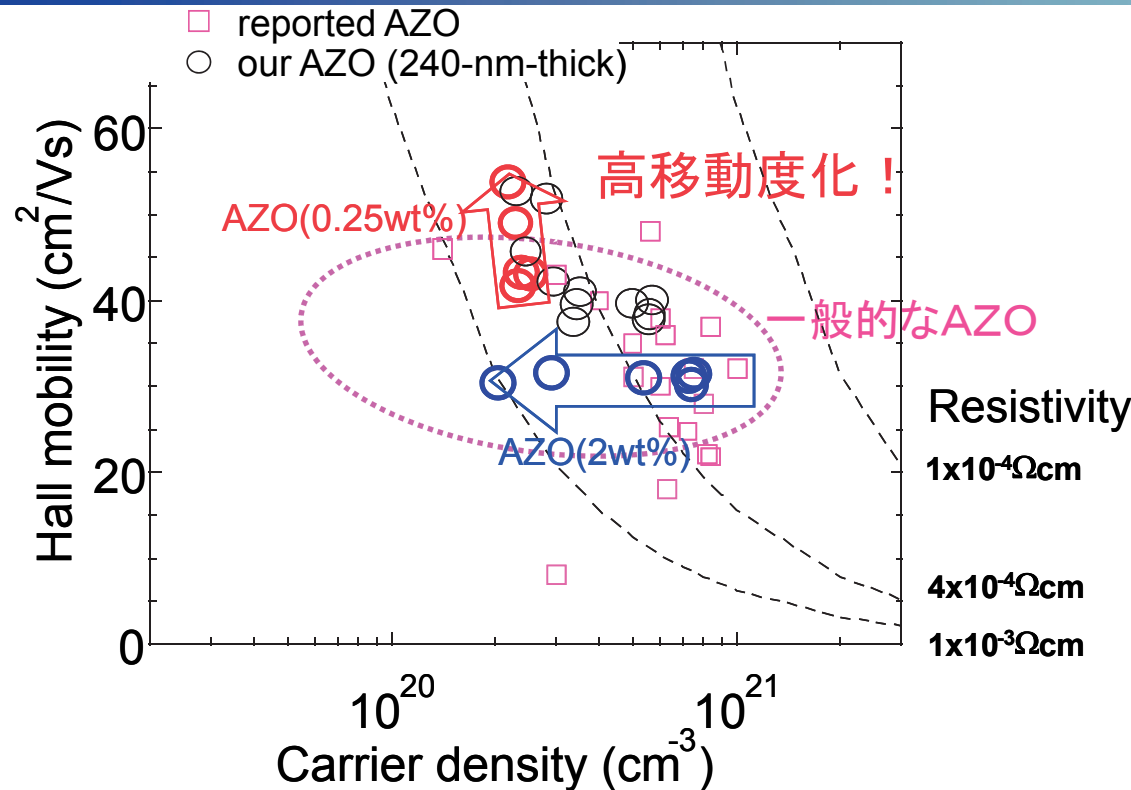
ZnO:Alスパッタ膜の現状



- 結晶粒
- ・大粒径化 & 高結晶性
 - ・歪の抑制
 - ・点欠陥の抑制/不活性化
- 結晶粒界
- ・散乱抑制/不活性化
- 本研究でアプローチ



粒界散乱の抑制: 低酸素分圧下での高温アニール



低酸素分圧($\sim 1 \times 10^{-23}$ atm)
 高温アニール($600 \sim 650^\circ\text{C}$)

低Al濃度 ZnO:Al (0.25, 0.5 wt.%)
 高移動度化

← 粒界散乱の抑制による

(化学吸着酸素の減少 → 電位障壁の減少)

← 残留歪の効果は支配的でない

(高酸素分圧・高温アニールでは移動度増加しない)

高Al濃度 ZnO:Al (1, 2 wt.%)

キャリア濃度減少

← 電荷補償欠陥の生成による

(酸素分圧増加と共に更にキャリア減少)

<開発課題> ZnO系TCO薄膜の高品質化技術

<達成状況> ・既報レベルの性能のZnO:Alの作製

・酸素分圧を制御したポストアニール処理 ⇒ 粒界散乱の抑制

電気特性: 酸素分圧&アニール温度&Al濃度に大きく依存

低Al濃度ZnO:Alにおいて移動度の向上($50 \sim 60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

<今後の方策> 大粒径化 & 粒界・欠陥の不活性化

ZnO系透明導電膜の高性能化

先端産業プロセス・高効率化チーム 鯉田 崇

なぜZnO系透明導電膜の高性能化？

① テクスタチャTCO
② p層
③ i(a)層
④ n層
⑤ 中間層
⑥ p層
⑦ i(μc)層
⑧ n層
⑨ TCO/反射層

CVD-SnO₂ (Asahi-U)¹⁾ LPCVD-ZnO:B³⁾
CVD-SnO₂ (W-texture)²⁾ ZnO:Al sputtering + wet etching¹⁾
Texture glass-LPCVD-ZnO:B⁵⁾

ZnO
優れた光閉じ込め
→ 高J_{sc}&η
低温プロセス可

- 1) K. Saito, Rep. Res. Lab. AIGC, Ltd. 42 123 (1992)
- 2) N. Taneda, Technical Digest PVSEC-17 p309 (2007)
- 3) S. Fay, SOLMAT 86 385 (2005)
- 4) M. Berginski, JAP 101 074903 (2007)
- 5) A. Hongsinghong, APEX 3 051102 (2010)

移動度 ZnO
低移動度⇒高抵抗→厚膜必要
→吸収大

1) R. L. Weiler, J. Appl. Phys., 33 2834 (1962)
2) T. Koida et al., J. Appl. Phys., 101 063713 (2007)
3) H. Ohta et al., Appl. Phys. Lett., 76 2740 (2000)
4) C. Wamsingh et al., J. Appl. Phys., 95 3831 (2004)
5) P. F. Newhouse et al., Appl. Phys. Lett., 87 112108 (2005)
6) Y. Shigesato et al., Appl. Phys. Lett., 62 1268 (1993)
7) Y. Meng et al., Thin Solid Films, 394 218 (2001)
8) T. Koida et al., J. Appl. Phys., 101 063705 (2007)
9) T. Koida et al., Jpn. J. Appl. Phys., 28 L685 (2007)
10) C. G. Forstall et al., J. Appl. Phys., 42 2911 (1971)
11) H. Toyosaki et al., Appl. Phys. Lett., 93 132109 (2008)
12) M. Kambe et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 L291 (2006)
13) M. Isshiki et al., 4th International Symposium on Innovative Solar Cells (March. 7-8, 2012, Tokyo)
14) S. Nakao et al., Appl. Phys. Express, 3 031102 (2010)
15) D. C. Look et al., Solid State Commun., 105 399 (1998)
16) H. Kato et al., J. Cryst. Growth, 237-239 538 (2002)
17) K. Nakahara et al., Jpn. J. Appl. Phys., 43 L160 (2004)
18) T. Makino et al., Appl. Phys. Lett., 87 022101 (2005)
19) K. Iwata et al., Thin Solid Films, 480-481 199 (2005)
20) M. Berginski et al., Thin Solid Films, 516 5836 (2008)

スパッタZnO:Al(0.25~2wt.%)薄膜の最適化

種々製膜条件を最適化(製膜雰囲気Ar/O₂, Ar/H₂, T-S距離, RF power...)

高品質ZnO:Al膜形成を確認(既報と遜色なし)。
例: AZO(0.5wt.%), 800-nm-thick, 5.3Ω/□, ρ=4.2 × 10⁻⁴Ωcm, N=3.1 × 10²⁰cm⁻³, μ=47cm²V⁻¹s⁻¹

高移動度化するには？(In₂O₃系との比較)

移動度(cm²V⁻¹s⁻¹)

~30 70~80 80~110 100~150

In₂O₃:Sn poly(RT) In₂O₃:Sn epi (650°C) In₂O₃:Ti, Zr epi (650°C) poly(450°C) In₂O₃:H SPC (200°C)

・酸素空孔に起因したドナー性欠陥の低減 (散乱断面積の大きいイオン化不純物の抑制) +
・固相結晶による高結晶性 低歪
・点欠陥の抑制/不活性化
・HIによる欠陥の不活性化

ZnO:Alスパッタ膜の現状
ZnO:Al (0.25wt.%)
T_g=370°C, 240nm-thick
μ=43cm²V⁻¹s⁻¹

結晶粒
・大粒径化 & 高結晶性
・歪の抑制
結晶粒界
・本研実マプローチ
・散乱抑制/不活性化

In₂O₃:H
T_g=200°C, 72nm-thick
μ=120cm²V⁻¹s⁻¹

粒界散乱抑制の検討: 低酸素分圧(O₂-poor)-高酸素分圧(O₂-rich)でのアニール効果

Zn-O系の[T-log(P_{O2})]図 (各相の安定領域と温度の関係)

P_{O2} ~ 1x10⁻²³ atm
as-deposited T_a=500°C T_a=600°C
一部昇華

実験装置
Oxygen pressure control Hall measurement
N₂ → MFC → heater → VSZ tube → P_{O2} → Sample → Heater → H
T_a: rt ~ 650°C
Atmosphere: N₂ 1atm
P_{O2}: 1x10⁻²³ ~ 1x10⁻²⁸ atm

P_{O2} ~ 1x10⁻²³ atm, T_a=650°Cアニール前後

as-deposited post-annealed

ZnO:Al(0.25wt.%) ZnO:Al(2wt.%)

XRC半値幅
XRC(0002) (°)

格子定数&セルボリューム
cell volume (Å³)
a-axis length (Å)
c-axis length (Å)

ポストアニールによる歪遷移層幅の減少
異なる酸素分圧でのアニール処理: a-, c-軸長, XRC0002半値幅変化無し

まとめ

<開発課題>
ZnO系TCO薄膜の高性能化技術

<達成状況>
① 既報レベルの性能のZnO:Al透明導電膜を作製
② 酸素分圧を制御したポストアニール処理 ⇒ 粒界散乱の抑制
電気特性: 酸素分圧 & アニール温度 & Al濃度に大きく依存
低Al濃度ZnO:Alにおいて移動度の向上(50~60cm²V⁻¹s⁻¹)

<目標達成のための今後の方策>
大粒径化 & 粒界・欠陥の不活性化

Al添加量 & アニール温度依存性
ZnO:Al (~240-nm-thick)
Resistivity (Ωcm) Carrier density (cm⁻³)
T_a (°C)

低Al濃度ZnO:Al(0.25, 0.5wt.%)
低酸素分圧アニールによる高移動度化
← 粒界散乱の抑制による
(化学吸着酸素の減少 → 電位障壁の減少)

酸素分圧 & アニール温度依存性
ZnO:Al (~240-nm-thick)
Resistivity (Ωcm) Carrier density (cm⁻³)
T_a (°C)

高Al濃度ZnO:Al(1, 2wt.%)
キャリア濃度減少
← 電荷補償欠陥の生成による
(酸素分圧増加と共に更にキャリア減少)