

高移動度透明導電膜

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

太陽光発電研究センター

化合物薄膜チーム

鯉田 崇

発表の流れ

・はじめに

透明導電膜：電気特性と光学特性の関係 → 移動度

開発してきた透明導電膜

太陽電池の窓電極に適用した例

・低温製造の透明導電膜の電気特性

高移動度の要因

電子の有効質量と緩和時間

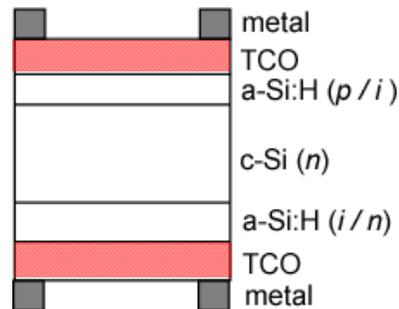
バルクや高温成長エピタキシャル薄膜との比較

高導電率化の検討

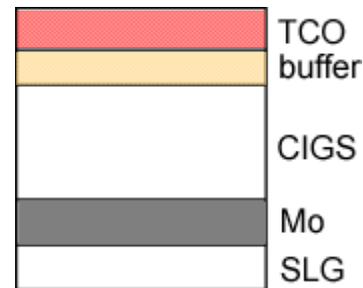
・まとめ

透明導電膜を必要とする各種太陽電池

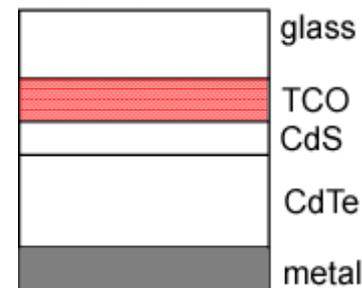
Si heterojunction



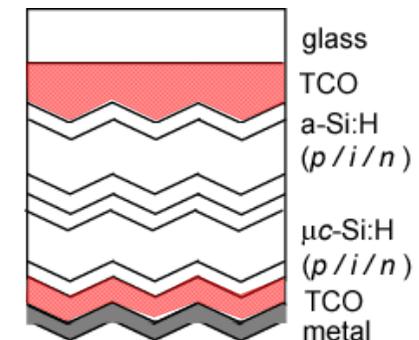
CIGS



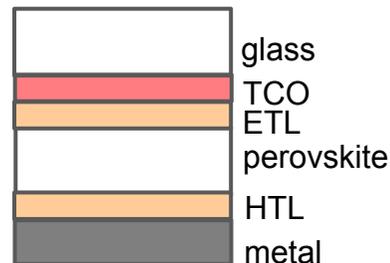
CdTe



thin-film Si

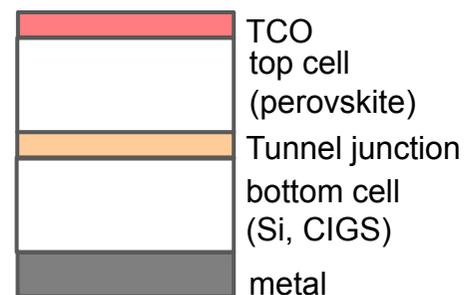


Perovskite

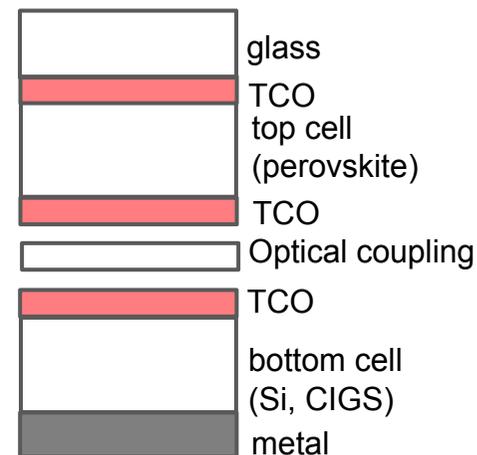


Tandem cell

monolithic



mechanical



TCO材料

In_2O_3
 ZnO
 SnO_2
 Cd_2SnO_4
 In-Zn-O
 Zn-Sn-O
 など

TCOへの要求事項:

性能: 導電性、透明性、仕事関数、電子親和力、表面構造など

製法: 低温、低プラズマダメージなど

透明導電膜の電気・光学特性の関係

電気特性

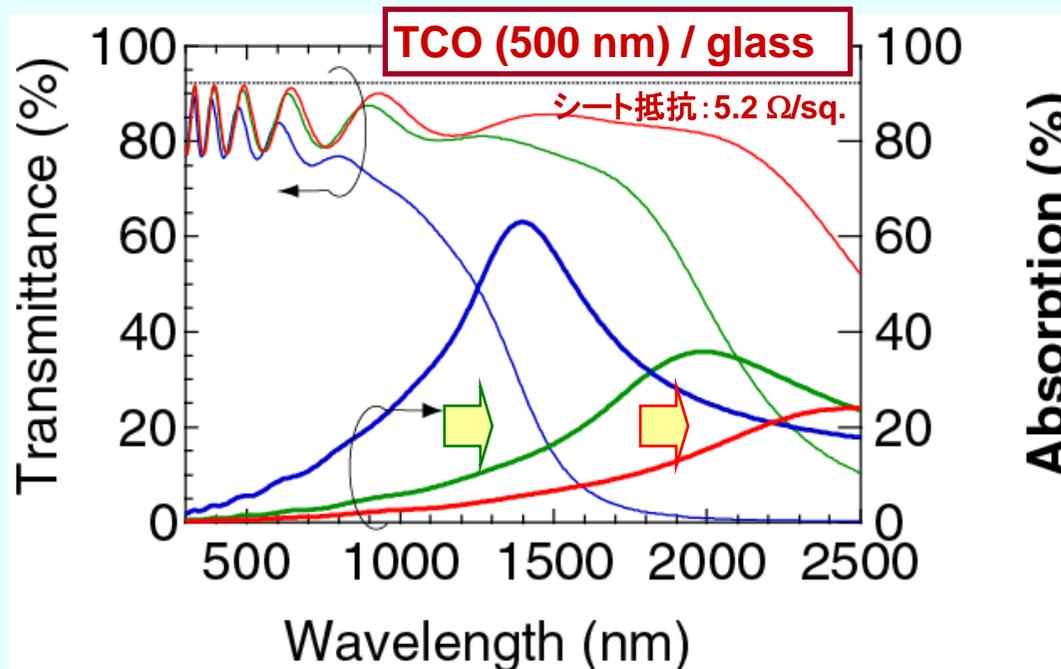
$$\sigma = 1 / \rho = N e \mu$$

導電率
抵抗率
キャリア濃度
移動度

金属	$N > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
TCO	$N \sim 10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

光学特性

ρ [Ωcm]	2.6×10^{-4} (一定)		
N [cm^{-3}]	8×10^{20}	$\rightarrow 4 \times 10^{20}$	$\rightarrow 2 \times 10^{20}$
μ [cm^2/Vs]	30	$\rightarrow 60$	$\rightarrow 120$



ドルーデモデル
を用いて計算
($m^* = 0.3m_0, \epsilon = 4\epsilon_0$)

透明導電膜の電気・光学特性の関係

電気特性

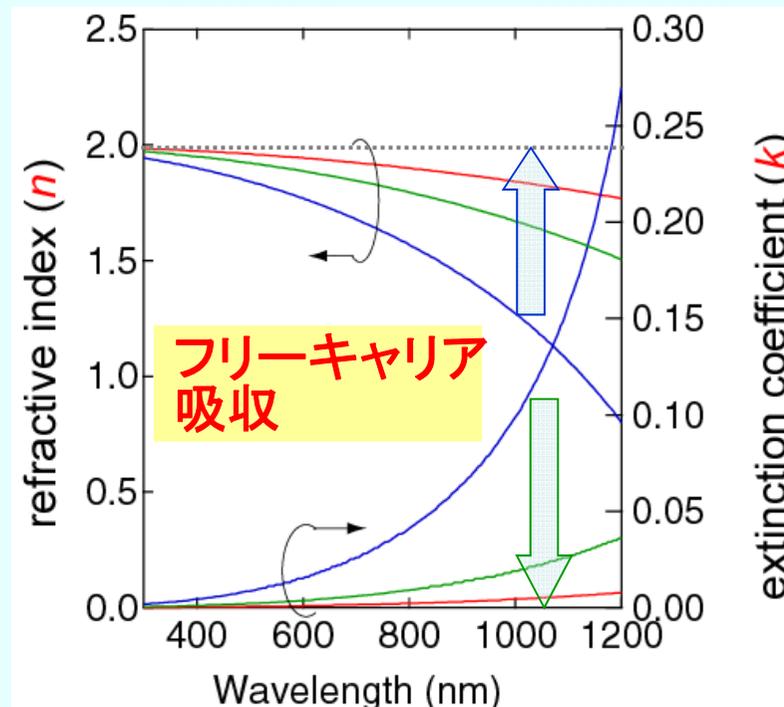
$$\sigma = 1 / \rho = N e \mu$$

導電率
抵抗率
キャリア濃度
移動度

金属	$N > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
TCO	$N \sim 10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

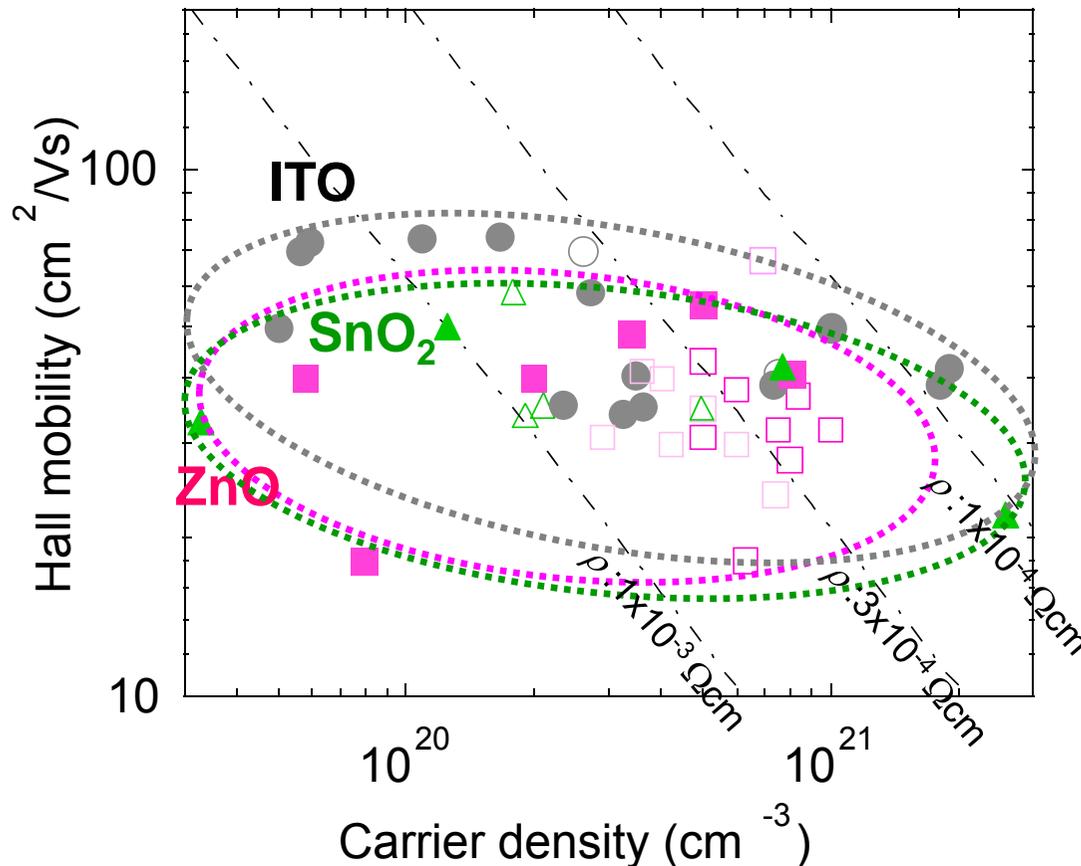
光学特性

ρ [Ωcm] 2.6×10^{-4} (一定)
 N [cm^{-3}] 8×10^{20} \rightarrow 4×10^{20} \rightarrow 2×10^{20}
 μ [cm^2/Vs] 30 \rightarrow 60 \rightarrow 120



ドルーデモデル
 を用いて計算
 ($m^* = 0.3m_0, \epsilon = 4\epsilon_0$)

一般的な透明導電膜 (研究スタート時)



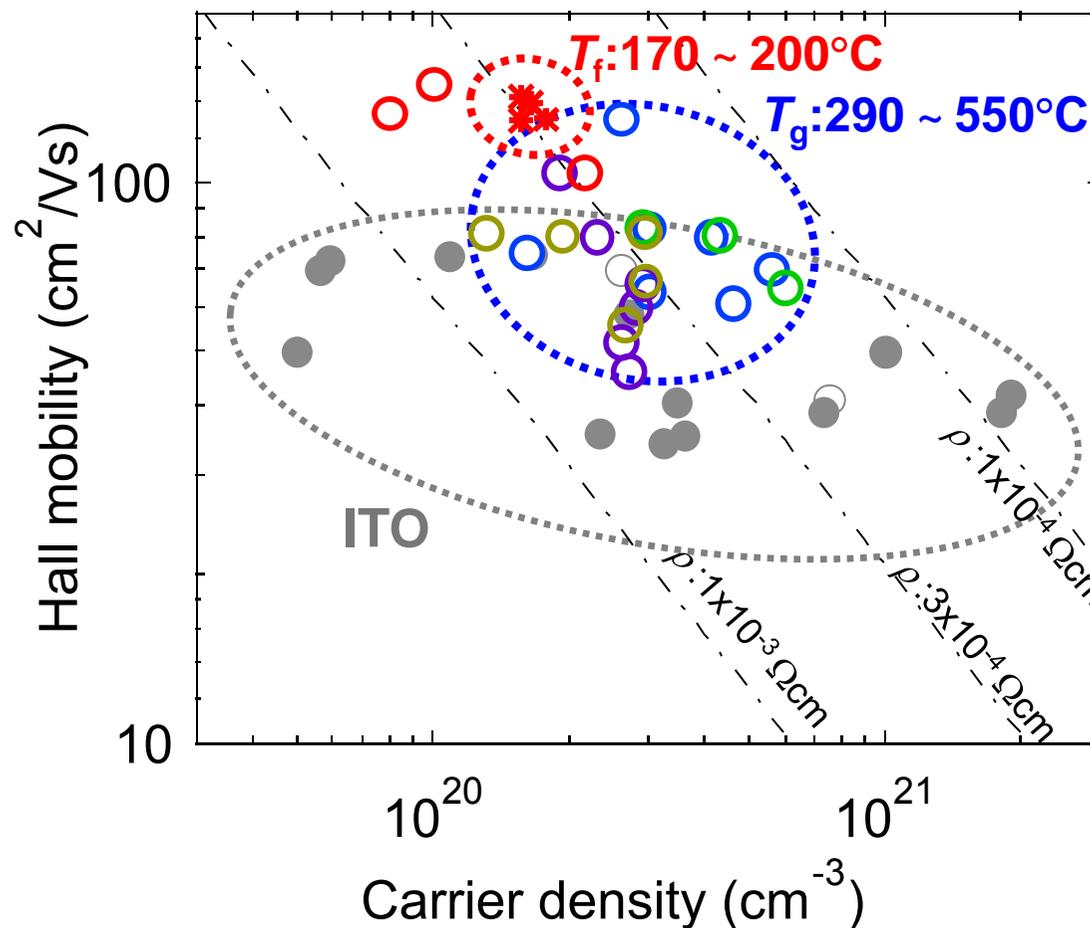
エピタキシャル & 多結晶薄膜
ZnO-, SnO₂-based < ITO

- ITO/glass
Shigesato, APL 62, 1268 (1993). sputtering
Kamei, APL 64, 2712 (1994). sputtering
- ITO epi
Tarsa, APL 62, 2332 (1993). PLD
Taga, JAP 80, 978 (1996). EB
Ohta, APL 76, 2740 (2000). PLD
Kamei, TSF 392, 265 (2001). sputtering

- AZO/glass
Müller, Solar Energy 77, 917 (2004). sputtering
Agashe, JAP 95, 1911 (2004). sputtering
Ruske, JAP 107, 013708 (2010). sputtering
+post-anneal
- GZO/glass
Miyazaki, J. Non-cryst. Sol. 218, 323 (1997). sputtering
Iwata, TSF 480-481, 199 (2005). RPD
- GZO epi
Nakahara, JJAP 43, L180 (2004). MBE
Makino, APL 87, 022101 (2005). PLD

- △ SnO₂:F/glass
Mizuhashi, JJAP 27, 2053 (1988). APCVD
Kambe, JJAP 45, L291 (2006). APCVD
- ▲ SnO₂:Ta epi
Toyosaki, APL 93, 132109 (2008). PLD

高移動度TCOの報告例



In₂O₃:Mo/glass
 Meng, TSF 394, 219 (2001).
 Yoshida, APL 84, 2097 (2004).
 Delahoy, JVST A 23, 1215 (2005).
In₂O₃:Ti/glass
 Delahoy, JVST A 23, 1215 (2005).
 van Hest, APL 87, 032111 (2005).
In₂O₃:W/glass
 Newhouse, APL 87, 112108 (2005).
In₂O₃:Zr/glass
 Koida, JAP 101, 063705 (2007).

**PVD
 crystal growth**

T_g:290~550°C

**solid phase
 crystal growth**

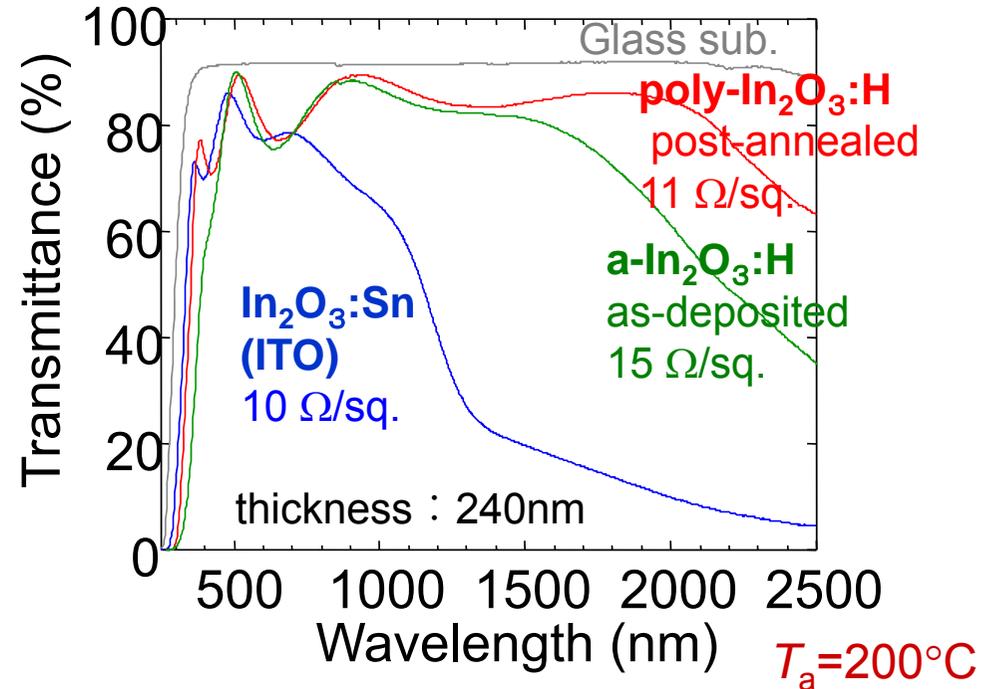
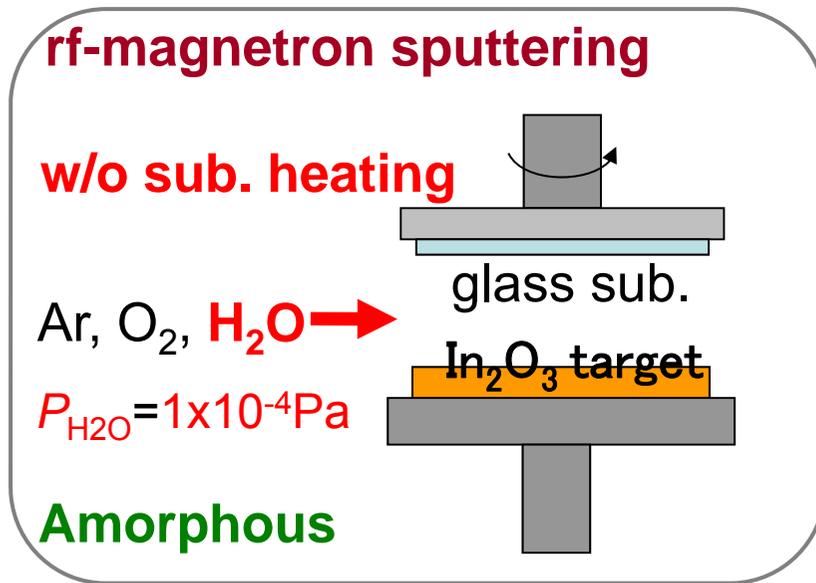
In₂O₃:H/glass
 Koida, JJAP 46, L685 (2007).
UID-In₂O₃/glass
 Shigesato, APL 62, 1268 (1993).
 Nakazawa, JAP 100, 093706 (2006).
 Shibuya, TSF 518, 3008 (2010).

T_f:170~200°C

多結晶薄膜
 ITO < In₂O₃:TM < In₂O₃:H

高移動度In₂O₃:H薄膜

(プロセス温度: ~170°C)



post-annealing
 $\geq 170^\circ\text{C}$
Solid-phase crystallization

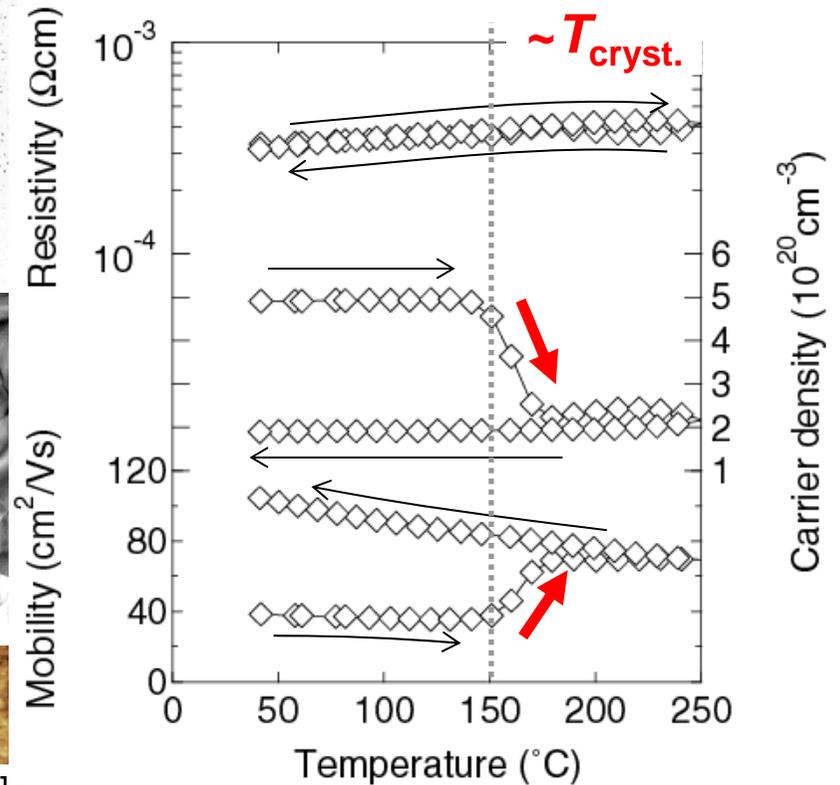
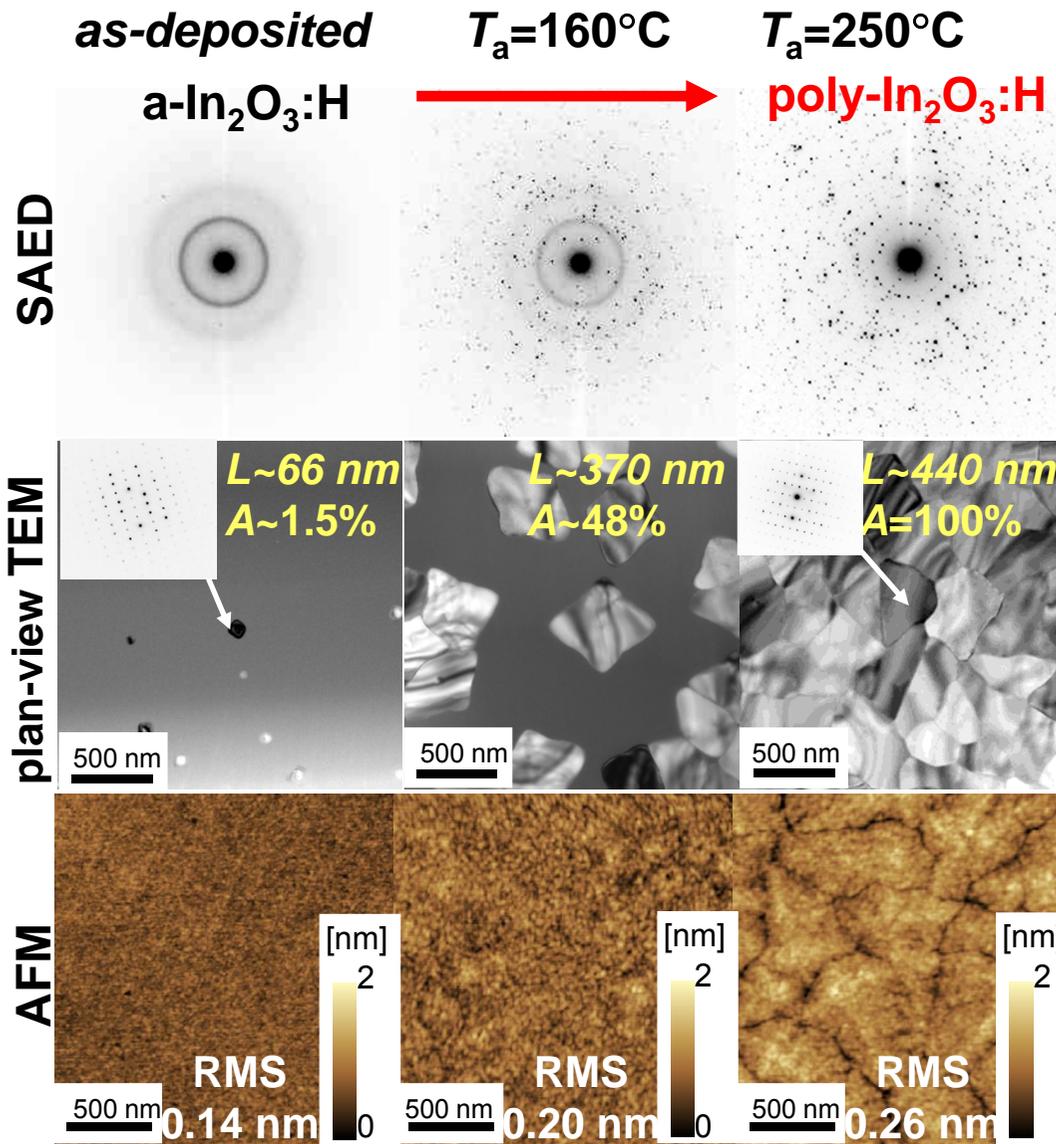
	ITO ¹⁾	a-In ₂ O ₃ :H ²⁾	spc-In ₂ O ₃ :H ²⁾
resistivity (Ωcm)	2.4x10 ⁻⁴	3.7x10 ⁻⁴	2.7x10 ⁻⁴
mobility (cm ² /Vs)	29	56	130
carrier density (cm ⁻³)	9.1x10 ²⁰	3.0x10 ²⁰	1.8x10 ²⁰

1) SnO₂ 10wt.% 2) H ~ 3 at.%

固相結晶化プロセス

膜厚: ~70 nm

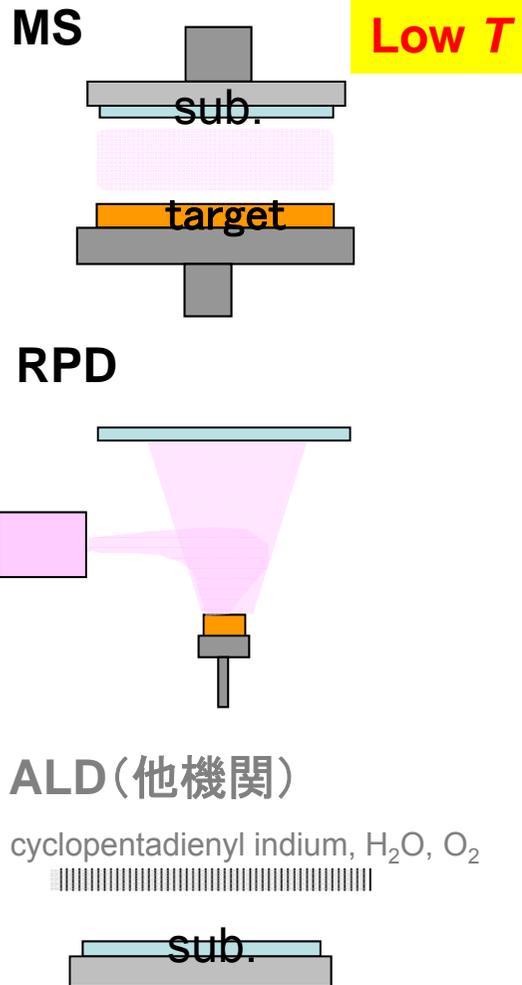
結晶化中の電気特性変化



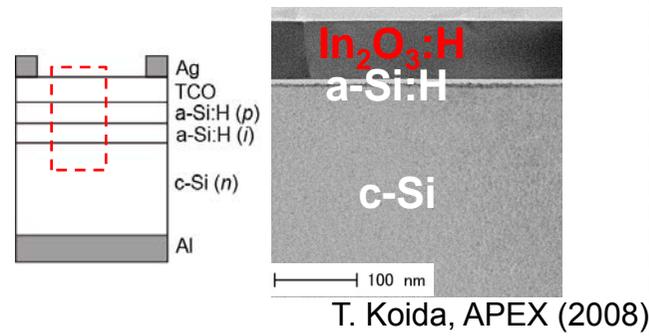
結晶化により N と μ 変化
 酸素欠損起因の欠陥
 → H_i ドナー、 H_O ドナー

各種太陽電池の窓電極に適用

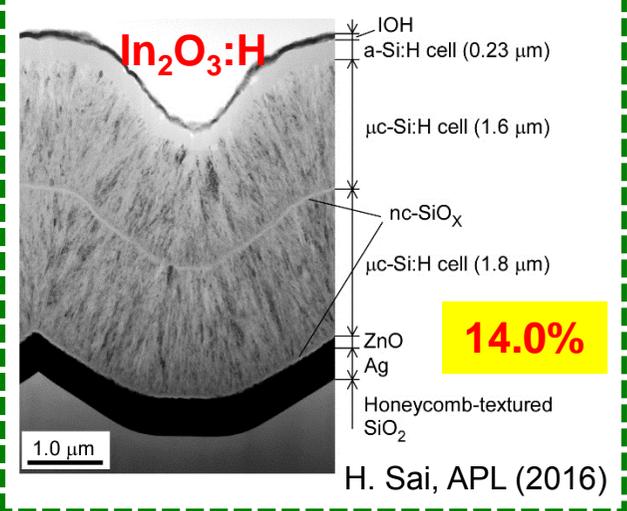
In₂O₃:H based TCOs



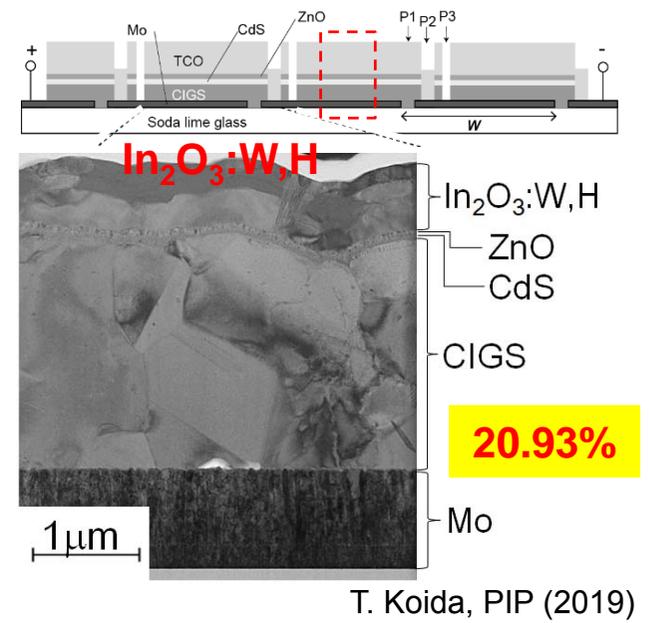
Si hetero-junction cell



Si thin-film TJ cell



CIGS mini-module



他機関からの報告

- SHJ cell
- CIGS cell
- perovskite / CIGS
- など

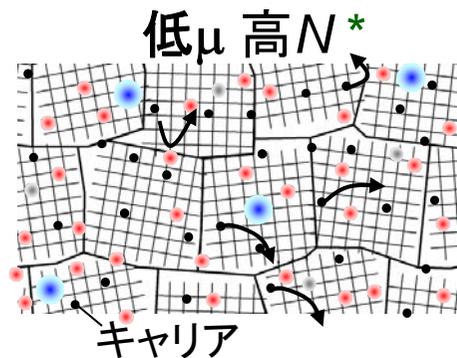
他機関との共同研究

移動度の支配要因

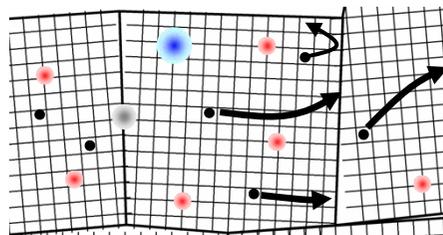
移動度 $\mu = \frac{e \times \tau}{m^*}$

τ 自由電子の緩和時間

m^* 自由電子の有効質量



*導電率一定



散乱過程

-  フォノン散乱
-  イオン化不純物散乱
ドープant
-  点欠陥(酸素空孔など)
-  中性不純物散乱
-  粒界散乱

キャリア散乱体の生成を抑制

高移動度化

*導電率 = 素電荷(e)・移動度(μ)・キャリア濃度(N)

移動度の支配要因

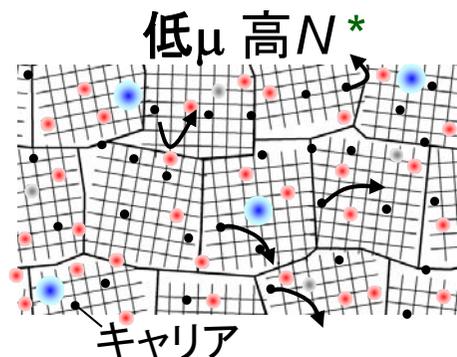
移動度

$$\mu = \frac{e \times \tau}{m^*}$$

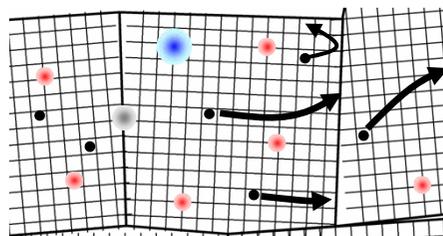
自由電子の緩和時間

自由電子の有効質量

← 分光エリプソ解析



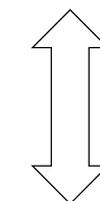
*導電率一定



散乱過程

- ☐ フォノン散乱
- ☐ イオン化不純物散乱
 - ドーパント
 - 点欠陥(酸素空孔など)
- 中性不純物散乱
- ☐ 粒界散乱

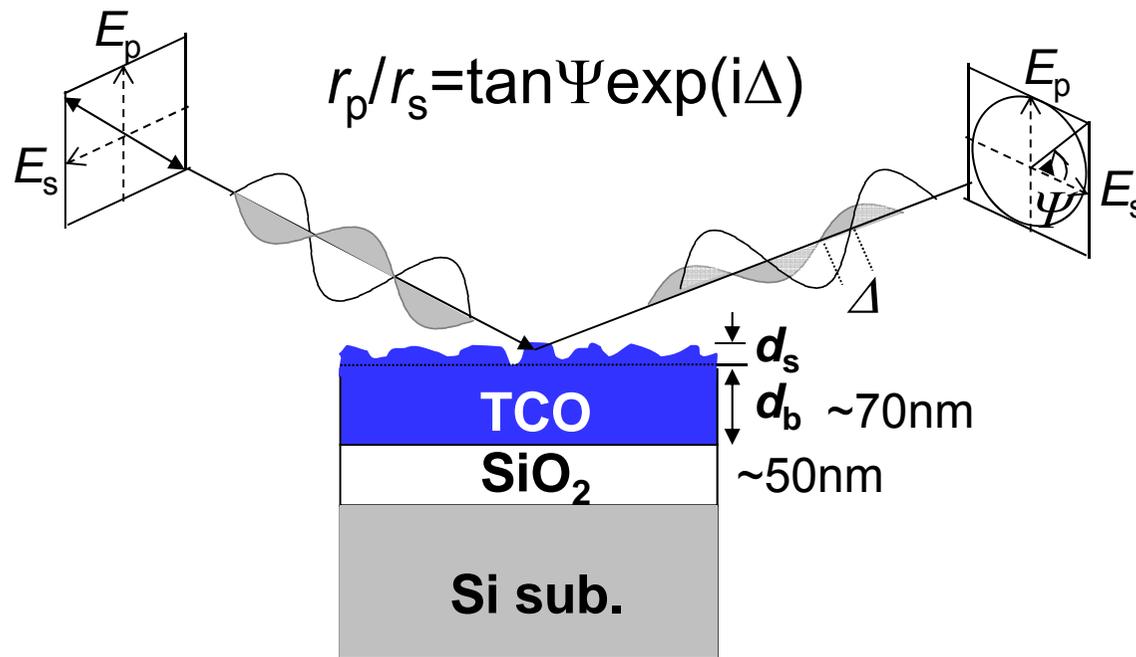
粒内



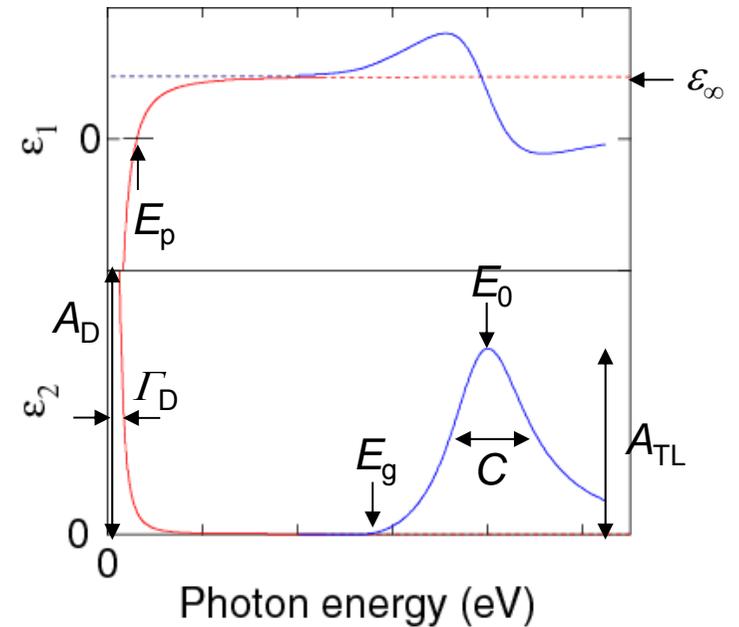
粒界

*導電率 = 素電荷(e)・移動度(μ)・キャリア濃度(N)

エリプソメトリーを用いた解析



Drude (free carrier abs.) Tauc-Lorentz (interband transition)



2台の分光エリプソ装置を使用

λ : 200 nm - 1.7 μm (UV-NIR)

λ : 1.7 μm - 30 μm (IR)

$$(\Psi, \Delta) \Leftrightarrow (\varepsilon_1, \varepsilon_2, d)$$

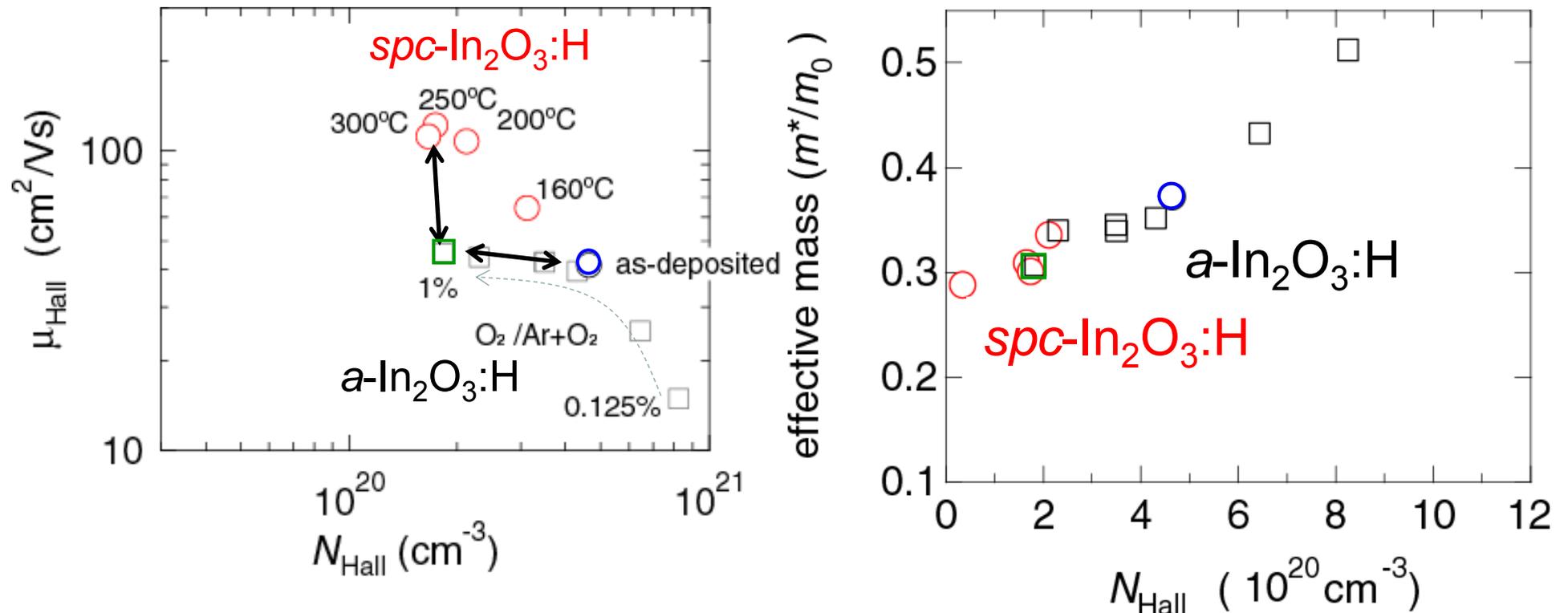
例えばSpectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics
 H. Fujiwara and R. W. Collins
 Springer Series in Optical Sciences 214

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty - \frac{A_D}{E^2 + \Gamma_D^2}$$

$$E_p = \left(\frac{\hbar^2 e^2 N_{\text{opt}}}{m^* \varepsilon_\infty \varepsilon_0} \right)^{(1/2)}$$

$$A_D = \frac{\hbar^2 e^2 N_{\text{opt}}}{m^* \varepsilon_0} \quad \Gamma_D = \frac{\hbar}{\tau_{\text{opt}}} = \frac{\hbar e}{m^* \mu_{\text{opt}}}$$

電子の有効質量 ($a\text{-In}_2\text{O}_3\text{:H}$ vs $\text{spc-In}_2\text{O}_3\text{:H}$)



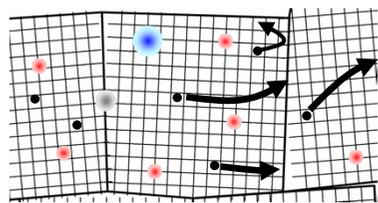
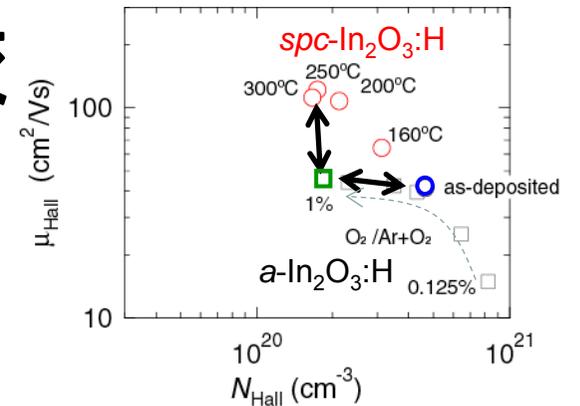
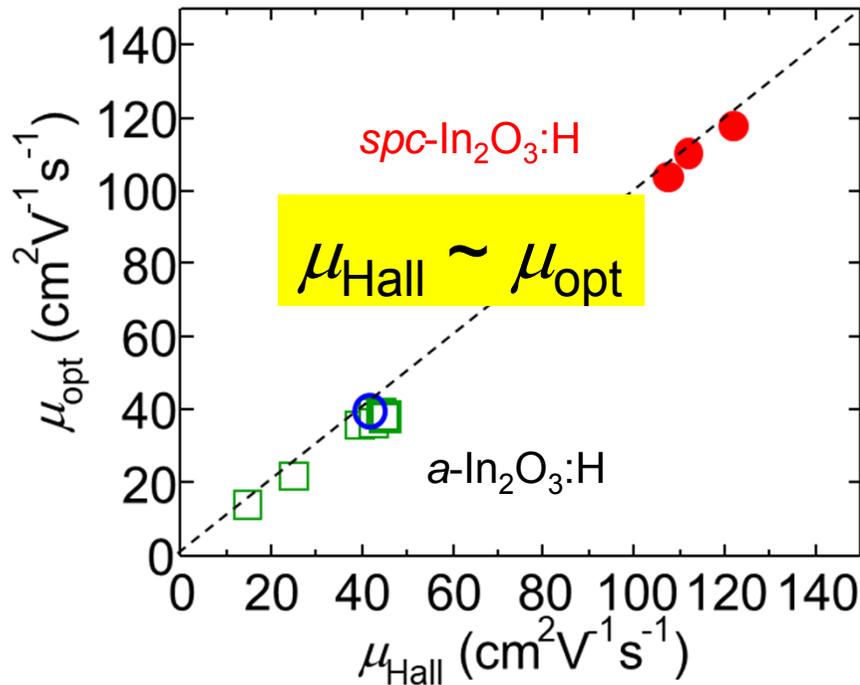
$$\mu = \frac{e \times \tau}{m^*}$$

電子の有効質量

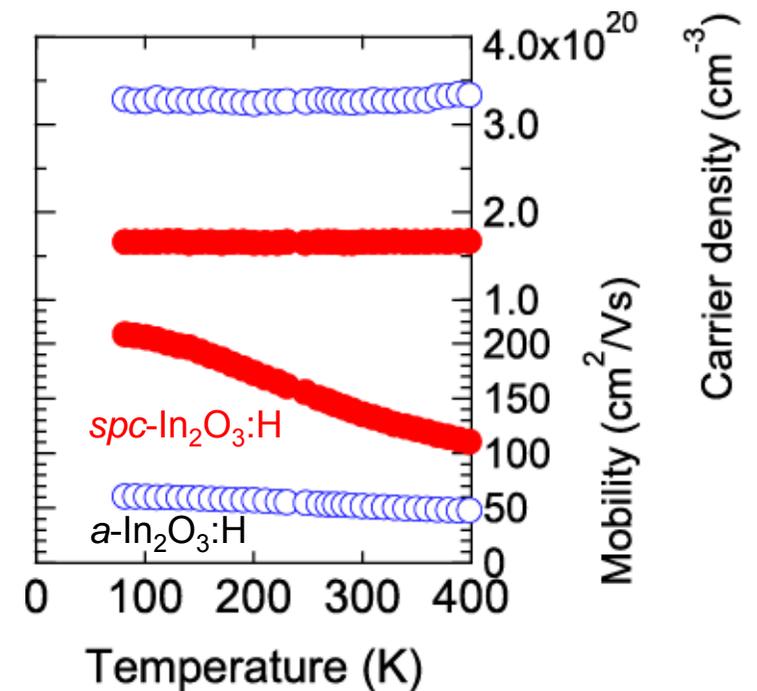
非晶質膜と固相結晶化膜で顕著な差なし @ $N \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

→ 固相結晶化により緩和時間は著しく増加

Hall移動度と光学移動度の比較

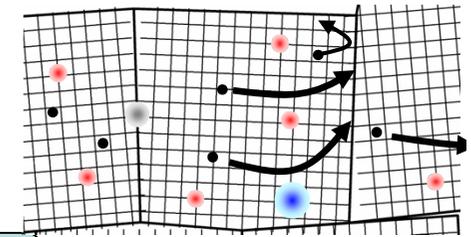


- フォノン散乱
 - イオン化不純物散乱
ドーパント
 - 点欠陥(酸素空孔など)
 - 中性不純物散乱
 - 粒界散乱
- 粒内
- 粒界



spc膜:
不純物散乱は著しく抑制されている

イオン化不純物散乱



移動度 (マティーンセンの法則 (経験則))

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_{ii}} + \frac{1}{\mu_{ni}} + \frac{1}{\mu_{GB}}$$

-  フォノン散乱 μ_l
-  イオン化不純物散乱 μ_{ii}
 ドーパント
 点欠陥(酸素空孔など)
-  中性不純物散乱 μ_{ni}
-  粒界散乱 μ_{GB}

イオン化不純物散乱に支配された移動度

$$\mu_{ii}(Z) = [24\pi^3(\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^3n]/[e^3m^{*2}g(x)Z^2n_I]$$

$$g(x) = \ln(1 + 4/x) - (1 + x/4)^{-1}$$

$$x = (4e^2m^*)/[4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2(3\pi^5)^{1/3}n^{1/3}]$$

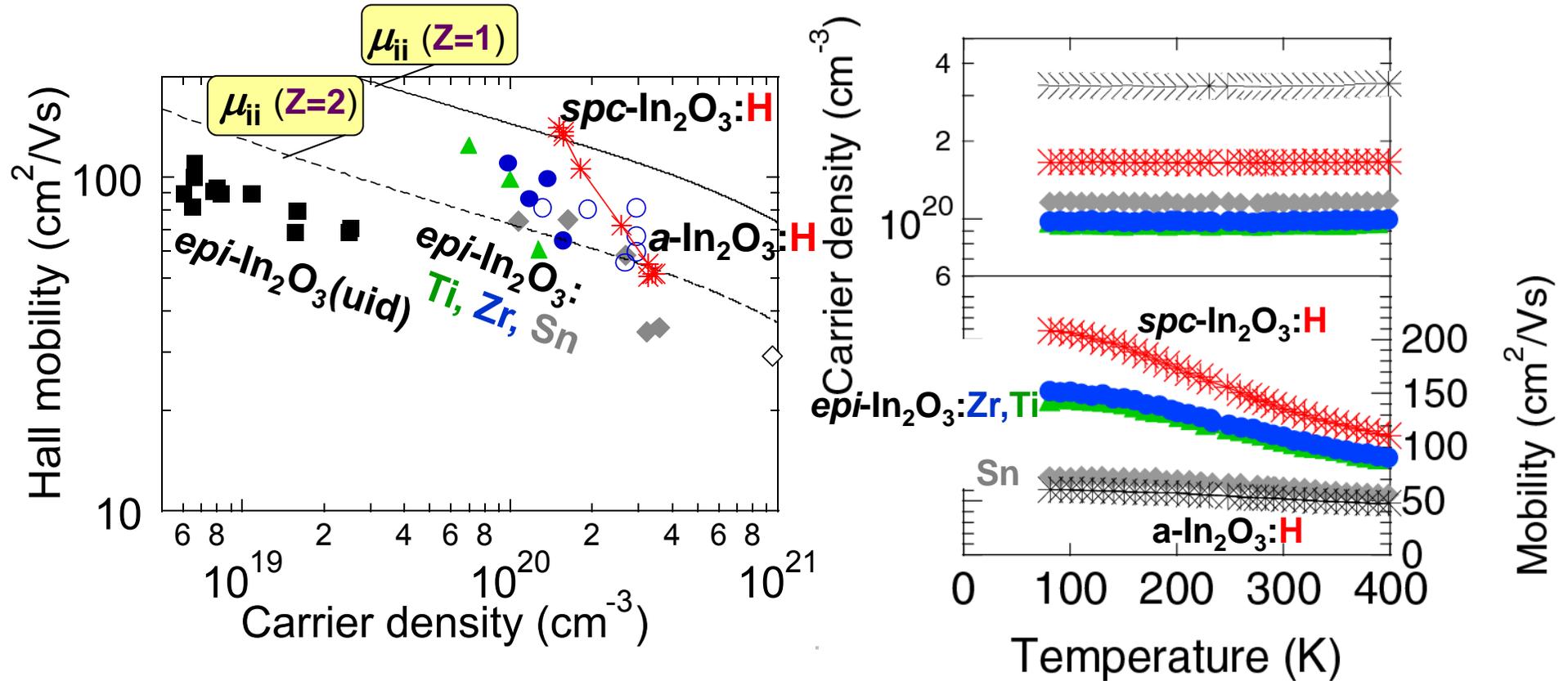
- Z=1: 一価帯電したドナー不純物
- Z=2: 二価帯電したドナー不純物

Pisarkiewicz, TSF 174, 217 (1989).

$\epsilon_r=8.9$ Hamberg, JAP 60, R123 (1986).

m^* This study (SE)

エピ膜との比較 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, Ti , Zr , H



$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ エピ (650°C) 多結晶 (200°C)	<	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ エピ (650°C) エピ (650°C) 多結晶 (450°C)	<	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 多結晶* (200°C) *固相成長
--	---	--	---	---

エピタキシャル薄膜との比較

<p>In₂O₃:Sn エピ (650°C) 多結晶 (200°C)</p>	<	<p>In₂O₃:Ti In₂O₃:Zr エピ (650°C) エピ (650°C) 多結晶 (200°C) 多結晶 (450°C)</p>	<	<p>In₂O₃:H 多結晶* (200°C) *固相成長</p>
(30~70 cm ² /Vs)		(80~100 cm ² /Vs)		(~130 cm ² /Vs)

不純物散乱抑制
 酸素空孔など

Ti, Zrドナー

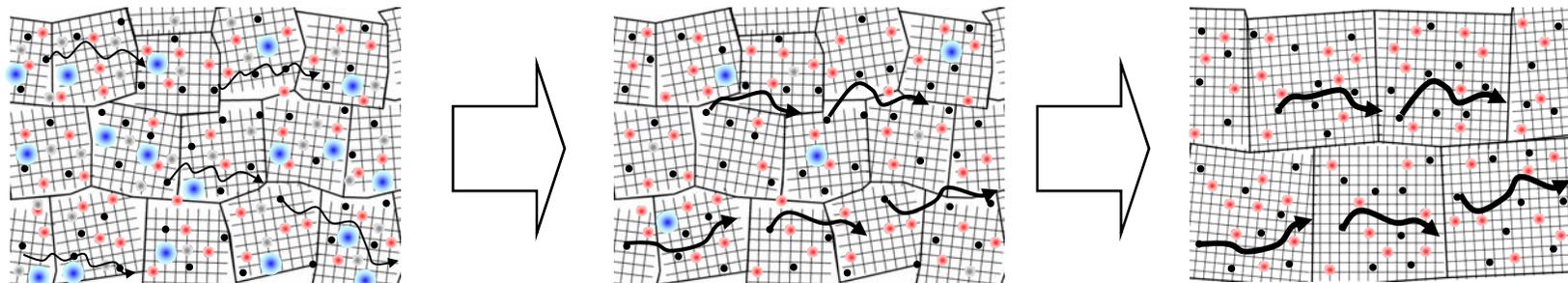
不純物 & 粒界散乱抑制

固相結晶化による欠陥
 (酸素空孔を含む) 生成の抑制
 Hによる欠陥のパッシベーション
 (粒界を含む)

Hドナー

Me-O ボンド 解離エネルギー(kJ/mol)	
In	360
Sn	548
Mo	607
W	653
Ti	662
Zr	760
Ce	795

多結晶薄膜での比較(イメージ)

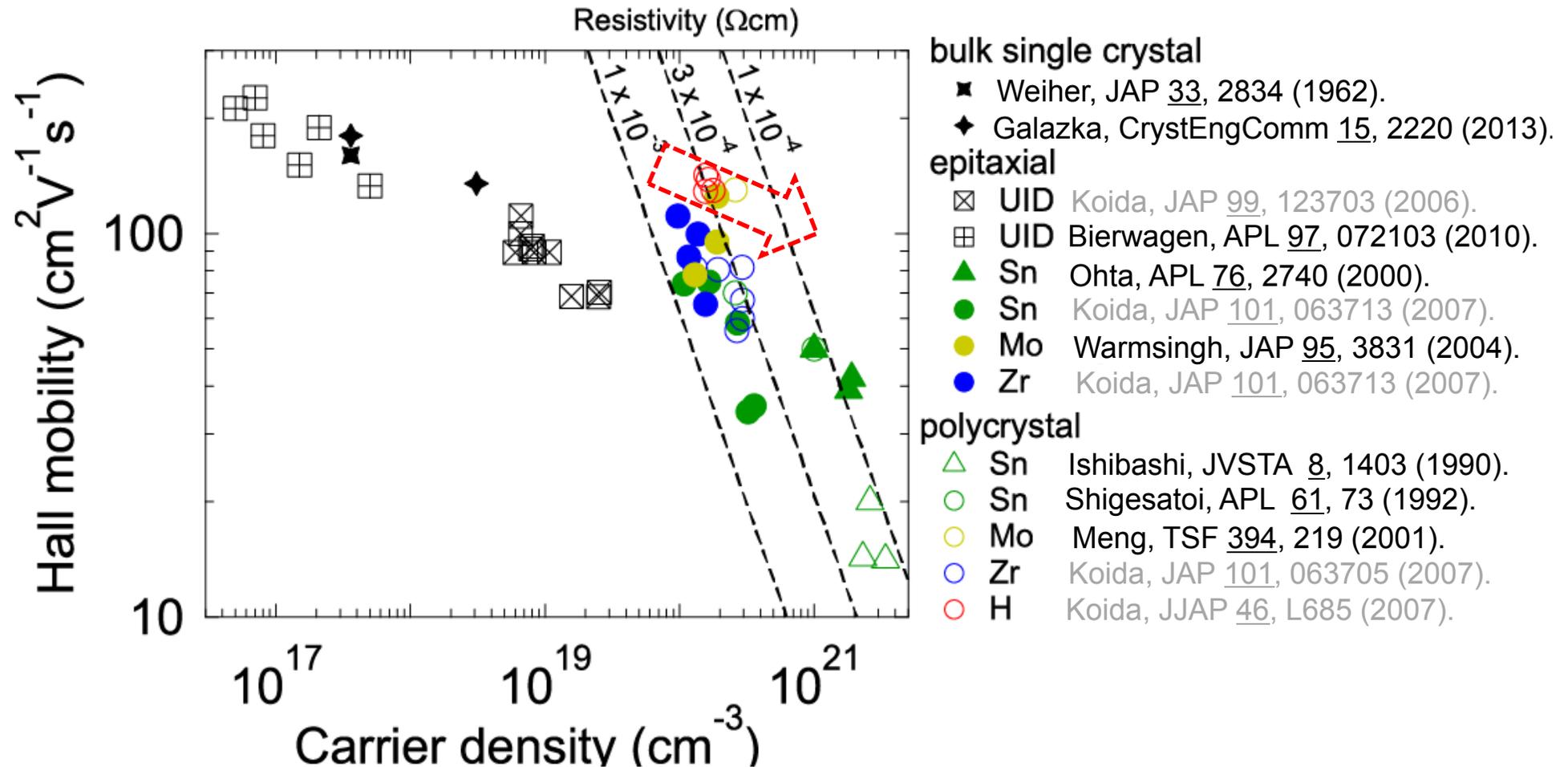


Snドープ

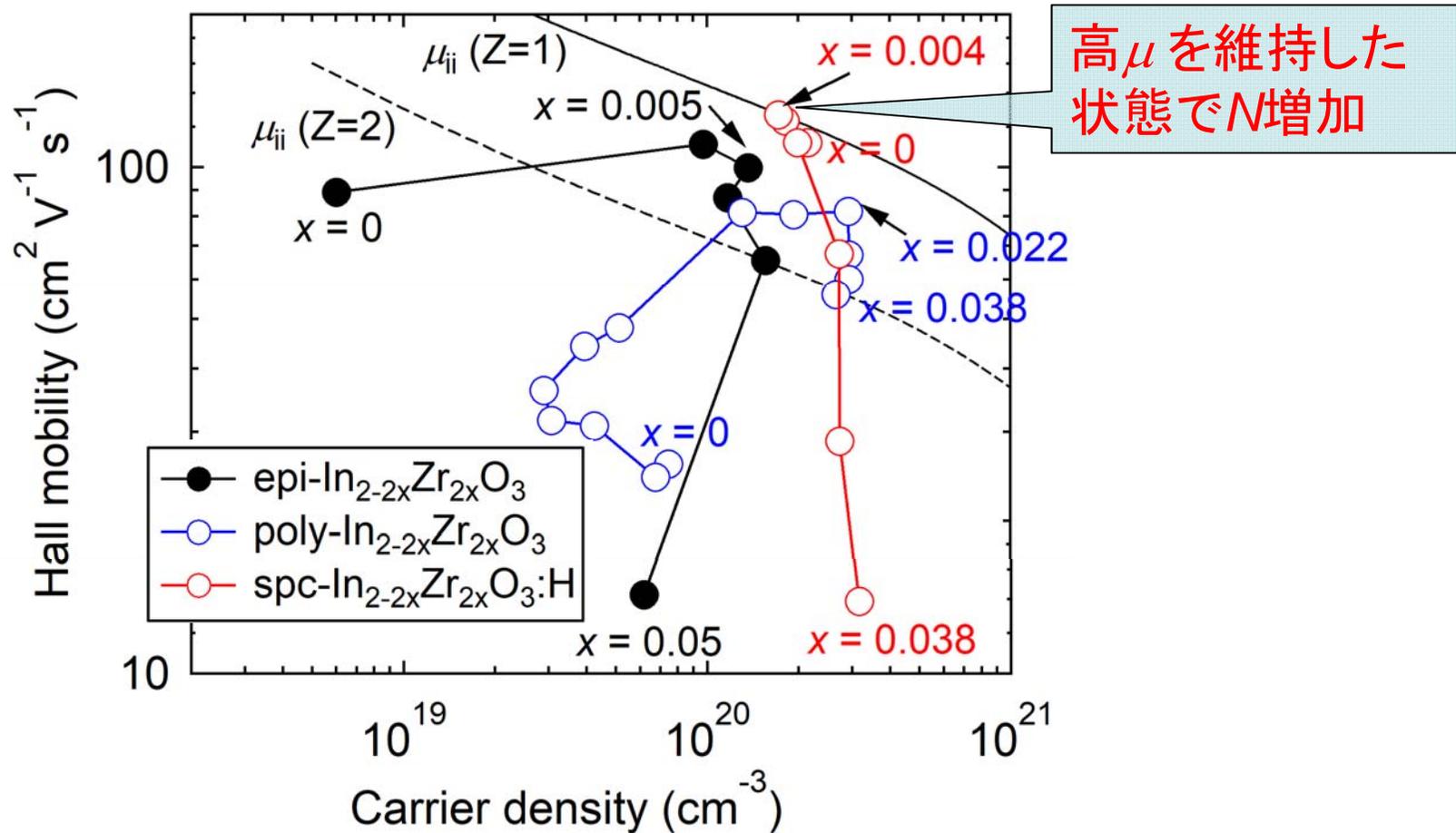
Ti, Zrドープ

Hドープ + 固相成長

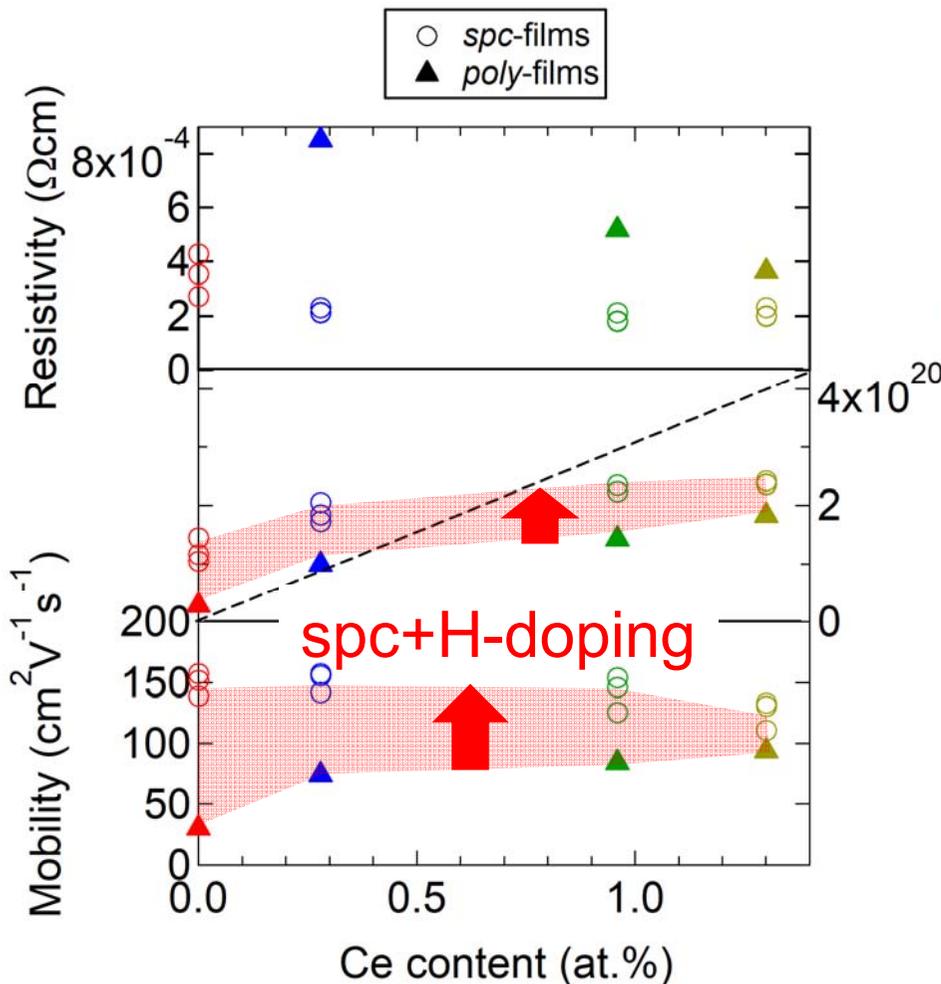
高導電率化(低抵抗率化)



ZrとHの同時添加 + 固相結晶化



CeとHの同時添加 + 固相結晶化



キャリア生成 (M)

H, Ce ドナー (H_i , H_O , Ce_{In})
 Ce量とともにキャリア濃度増大

キャリア散乱 (μ)

H, H+Ce: $>100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

(Hを含まないエピ膜より高移動度)
 Hは自由電子を捕獲・散乱する格子欠陥を不活性化

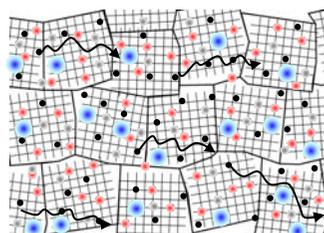
抵抗率: $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下

まとめ

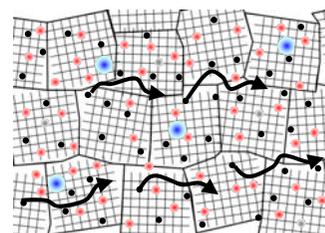
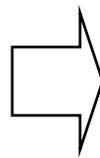
①Ti, Zr, CeなどSnやInよりも酸素の結合エネルギーの大きいドーパントを添加すると、ITOよりも高移動度化できる。その主な要因は、酸素空孔が関与した不純物散乱の抑制と考えられる。

②H添加＋固相結晶化により、200°C以下の低温で極めて高い移動度（高温成長エピ膜を超える）を実現できる。その主な要因は、固相結晶化による欠陥生成の抑制とHによる欠陥のパッシベーションと考えられる。Hはドナー不純物としても働く。

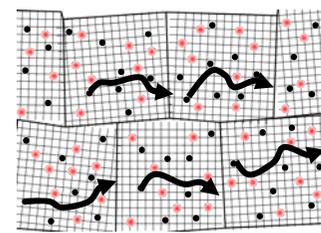
③H＋Me (Zr, Ce)添加＋固相結晶化により、高キャリア濃度＆高移動度（抵抗率： $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 以下）を実現できる。Zr, CeはHの有無に関わらずドナー不純物として働く。



ITO膜
(Snドーブ)



①Ti, Zrドーブ



②Hドーブ＋固相成長

③H＋Me(Zr, Ce)ドーブ＋固相成長

- ドーパント
- 酸素空孔
- 中性不純物