

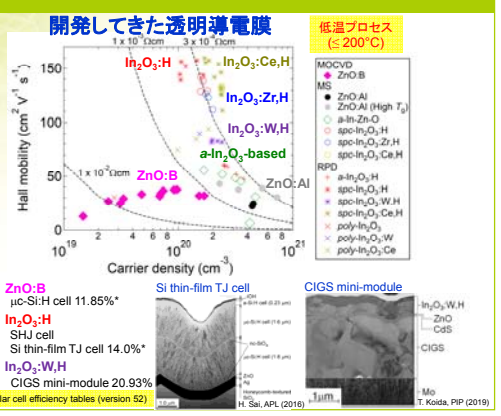
高移動度透明導電膜

鯉田 崇

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

はじめに

高い電子移動度を持つ透明導電性酸化物(TCO)薄膜は、導電率を向上させるだけでなく、自由キャリア吸収を減らすことが出来るため、多接合型太陽電池や表面照射型近赤外イメージセンサーなど、近赤外域(800-1700 nm)にも感度を持つデバイスの実現を可能にする。これまで、様々な物理蒸着法を用いてTCO薄膜の研究を行い、その中で、ITOより高移動度な $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ 薄膜や 200°C 以下のプロセス温度で更に高移動度な固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ と $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ (Me: Zr, W, Ce)薄膜などを見出してきた。そして、過去の成果報告会でも紹介してきたように、Siヘテロ接合型太陽電池、Si系薄膜太陽電池、CIGSミニモジュールの窓電極に適用し、高移動度TCO薄膜の効果を電池性能で示してきた。今回は、これら低温製造多結晶TCO薄膜の特性を、バルクや高温成長エピタキシャル薄膜と比較しながら紹介する。

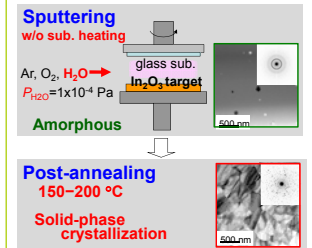


まとめ

- 低温製造($\leq 200^\circ\text{C}$) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ 固相結晶化薄膜は、高温成長 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$ エピタキシャル薄膜よりも高移動度
- 非加熱製膜+固相結晶化により、水素を含む高い結晶性を実現
 - 水素はドナー不純物として働く。同時に、粒界および粒内の格子欠陥を不活性化させる。
 - CeとZrは、水素の有無に関わらず、ドナー不純物として働く。
- 面内圧縮応力により、高いDH安定性を実現
- 面内圧縮応力をもつ多結晶膜は、DHテストに対して安定
 - この多結晶薄膜は、高温アニールにより高移動度化が可能。適用するデバイスによっては有用な窓電極となり得る。
 - 高温の水素を含む低歪・固相結晶化膜は、DHテストにおいて、Hall移動度の劣化を示す。
 - ポストアニール時に、水分子が通る程度の空隙が粒界に形成され、DHテスト環境下において、ガス分子がその空隙に吸着し、電子にとってのポテンシャル障壁を形成していると考えられる。

水素ドーピングと固相結晶化プロセス

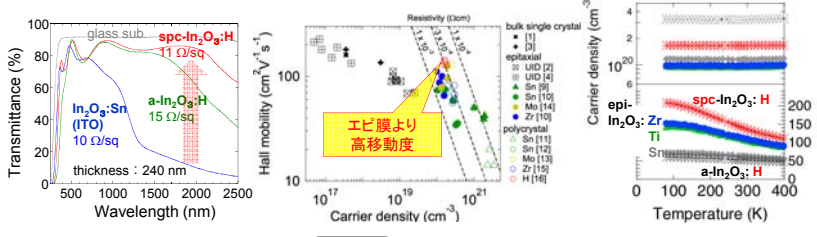
製造方法



	ITO ¹⁾	a- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ ²⁾	spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ ²⁾
ρ (Ωcm)	2.4×10^{-4}	3.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}
μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	29	56	130
N (cm^{-3})	9.1×10^{20}	3.0×10^{20}	1.3×10^{20}

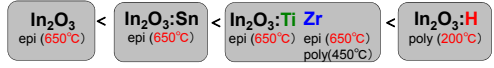
¹⁾ SnO₂ 10 wt.%
²⁾ H ~ 3 at.%

電気特性(バルク、エピタキシャル薄膜、多結晶薄膜)



Phys. Status Solidi A 214, 1600464 (2017).

Me-O bond Dissociation energy (kJ/mol)	Ion radius (C.N. 6) (pm)				
	3+	4+	5+	6+	
In 360	80.0				5s ² 5p
Sn 548		69.0			5s ² 5p ²
Mo 607		65.0	61.0	59.0	4d ⁵ 5s
W 653		66.0	62.0	60.0	5d ⁴ 6s ²
Ti 662		67.0	60.5		3d ⁴ 4s ²
Zr 760		72.0			4d ² 5s ²
Ce 795	101	87.0			4f ⁶ 5s ²



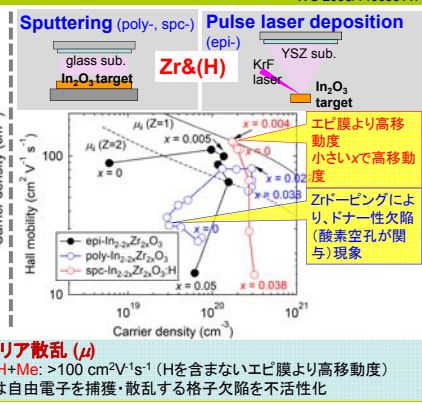
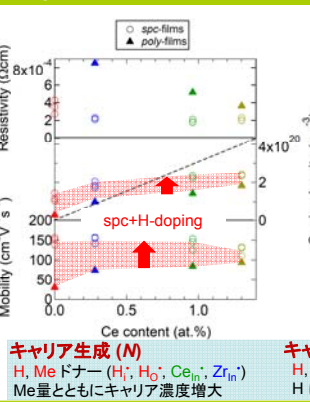
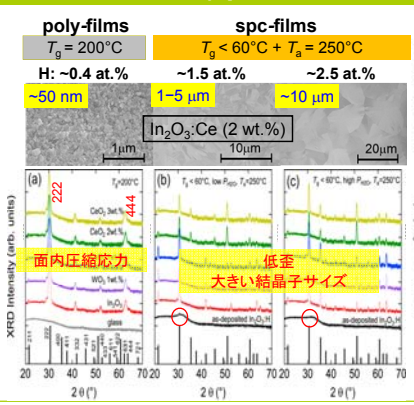
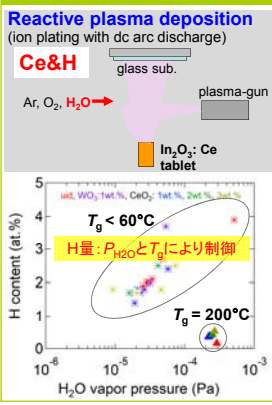
酸素空孔生成を抑制 < 強いMe-O結合エネルギー + 高結晶性 & 無歪 HIによる欠陥不活性化

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

緩和時間(τ)の増大 (< 分光エリプソメトリー解析より)

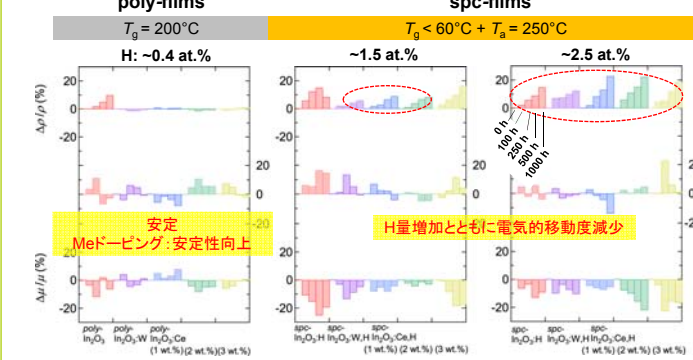
不純物として金属と水素の同時ドーピング (spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ 薄膜)

Phys. Status Solidi A 215, 1700506 (2018).
WO 2008/146693 A1



恒温恒湿下 (85°C, 85RH%)での安定性

Hall測定による結果



他の評価手法による結果

分光エリプソメトリー
全ての薄膜においてDHテスト前後で光学的移動度の変化なし
→ Hall移動度の減少は粒界での散乱による

X線回折
低歪の固相結晶化膜においてHall移動度減少

昇温脱離分析装置
固相結晶化膜からH₂Oガス放出
→ 粒界での空隙形成を示唆(水分子が通る程度のサイズ)

Hを多く含む固相結晶化膜のHall移動度の劣化は、DHテスト時にガス分子が粒界の空隙に吸着し、電子にとってポテンシャル障壁を形成したため。安定な固相結晶化薄膜を実現するには、①a-SiO_xやa-SiN_x:Hなどの誘電体バリア膜との積層構造、②面内圧縮応力を持たせることなどが考えられる。