

広帯域透明電極の安定性

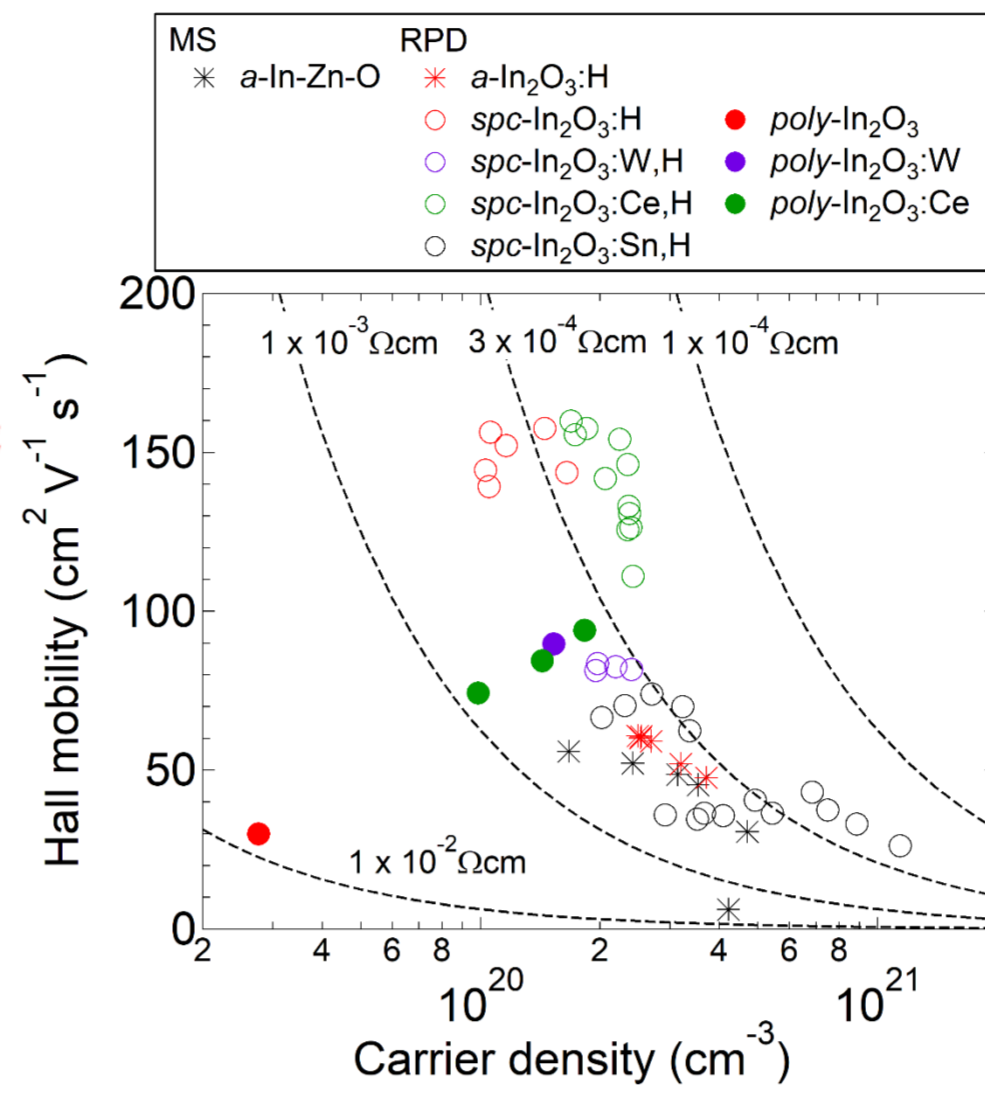
鯉田 崇

産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門

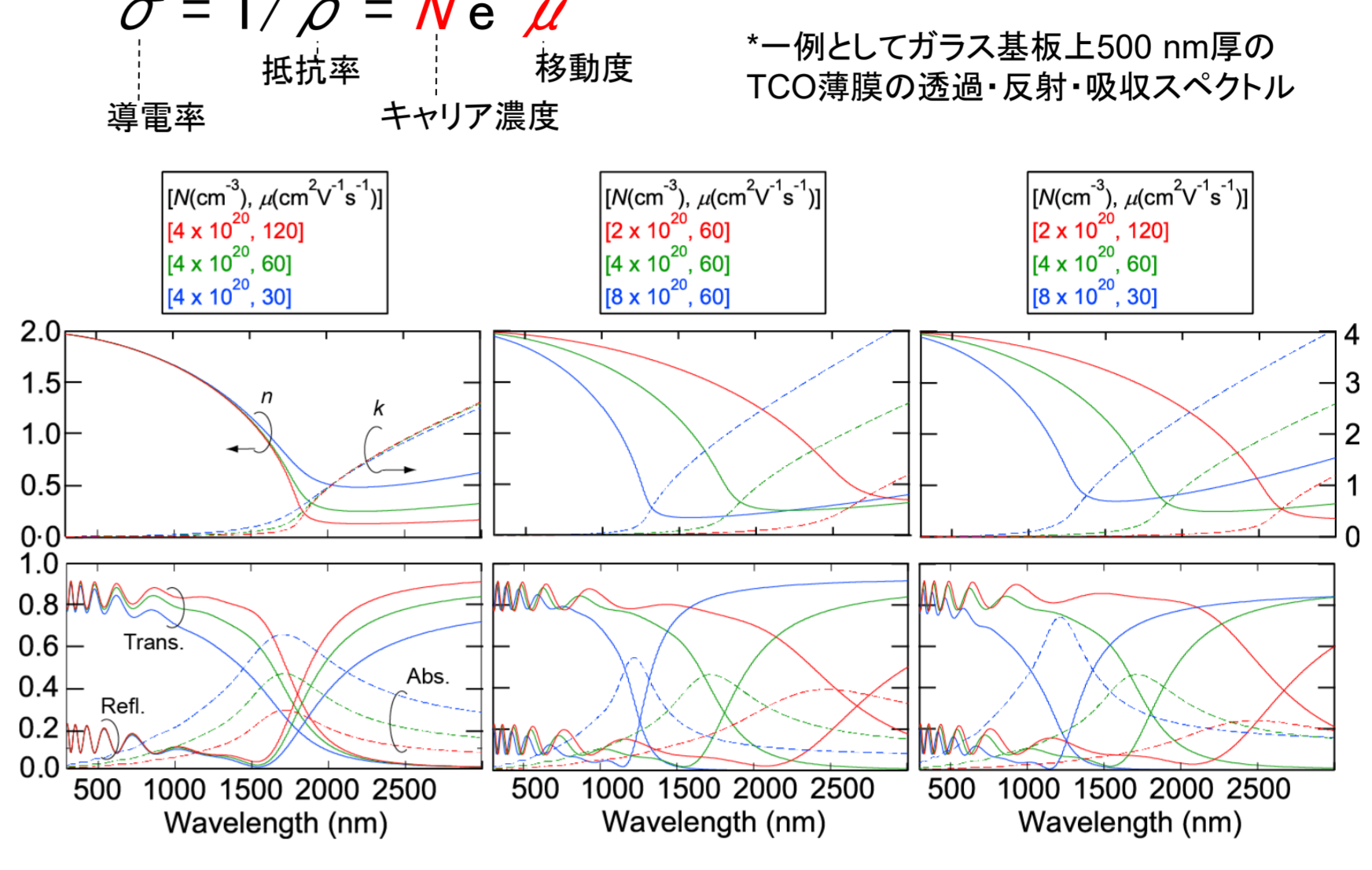
はじめに

高い電子移動度を持つ透明導電性酸化物(TCO)薄膜は、高い導電性を示しながら、透明領域を可視から近赤外域にまで拡張することができる。このような広帯域TCO薄膜を受光デバイスや窓電極に適用することで、既存デバイスの高性能化だけでなく、近赤外域(800-1700 nm)にも感度を持つ将来の多接合型太陽電池や近赤外イメージセンサーなど新しいデバイス[1]も創出できる。今回は、広帯域TCO薄膜の製造方法が、薄膜の初期電気特性とその安定性に影響を与えることを報告する[2]。加熱成膜した多結晶 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$ (Me: W, Ce)薄膜は、 $70 - 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という比較的高い移動度を示す。湿熱試験後も安定で、成膜温度以上の温度でポストアニールを行うと、移動度は $110 - 140 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と向上する。一方、非晶質膜をポストアニールして固相結晶化した $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ 膜は、 $100 - 160 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に高い移動度を示すが、湿熱試験や高温アニール処理に対する安定性は、多結晶膜に比べて低い。電気特性の劣化は、薄膜中の水素含有量が増えるほど大きい。広帯域TCO薄膜を受光デバイスの窓電極に適用する際には、デバイスの製造工程に応じて、気相合成で結晶化させた多結晶薄膜と固相結晶化させた多結晶薄膜を使い分ける必要がある。

低温プロセスで作製したTCO薄膜の電機特性[2]



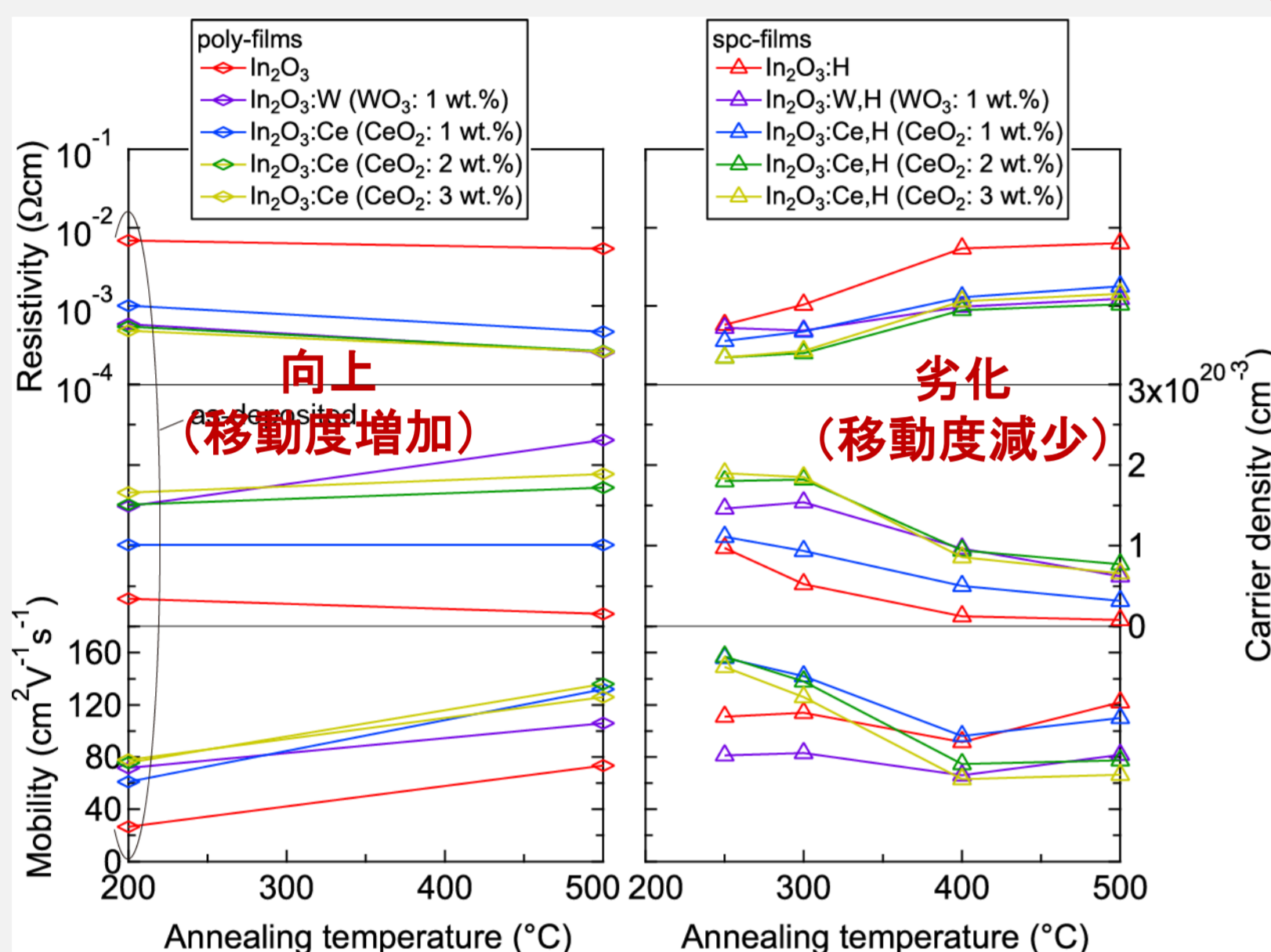
ドルーデモデルより計算したTCOの光学定数(上段)とTCO薄膜の光学特性*(下段)[3]



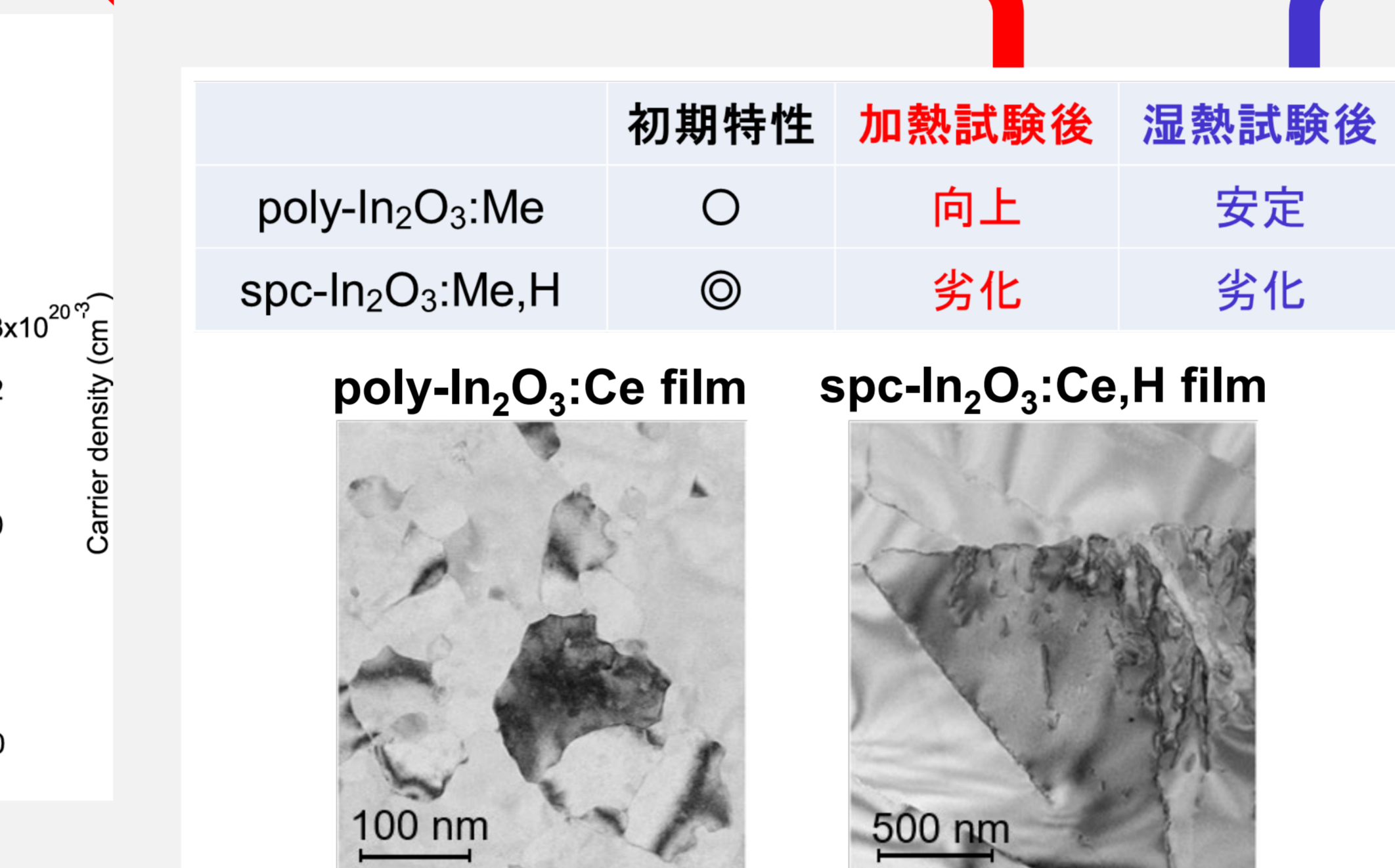
広帯域TCO薄膜の耐熱性・耐湿性

加熱試験

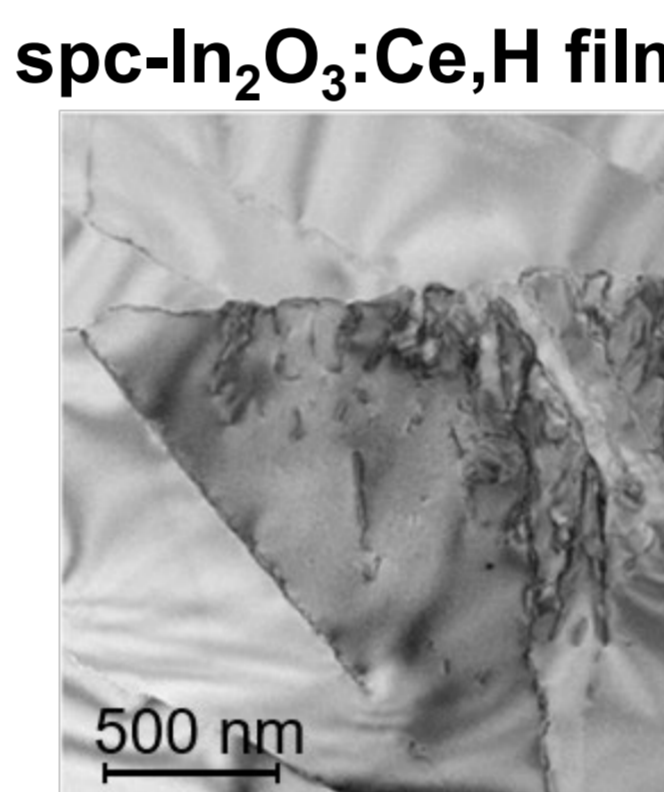
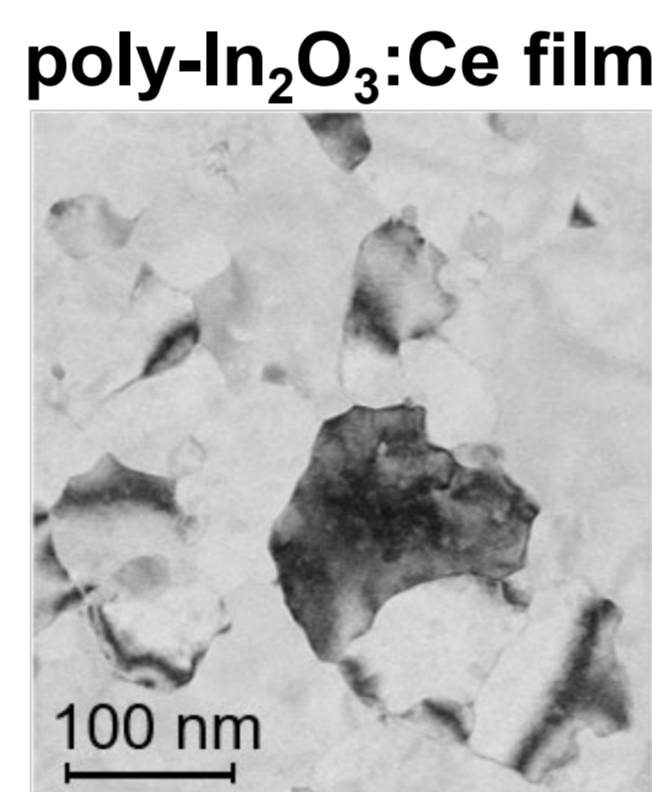
Hall測定 多結晶薄膜



固相結晶化膜

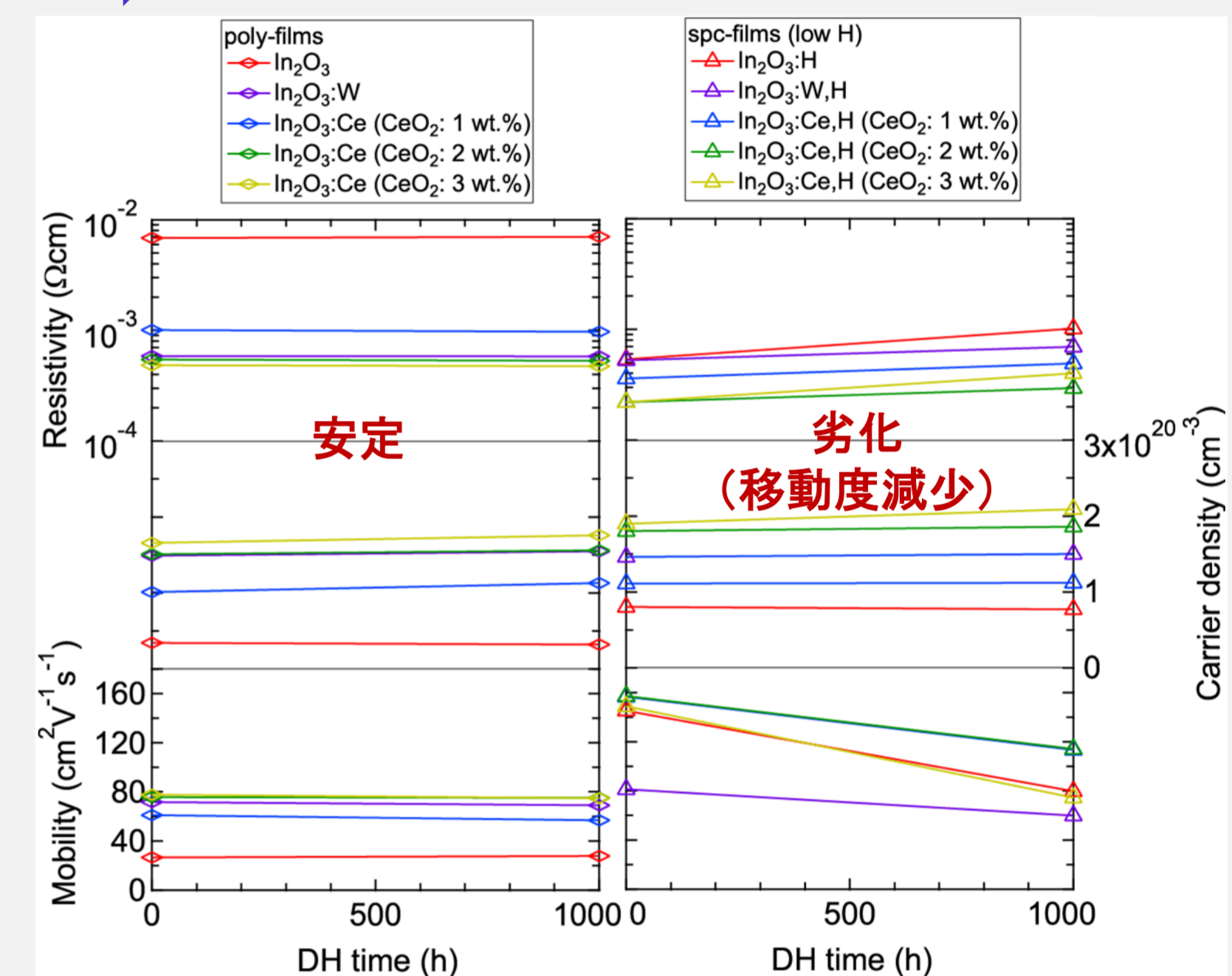


	初期特性	加熱試験後	湿熱試験後
poly- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$	○	向上	安定
spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$	◎	劣化	劣化



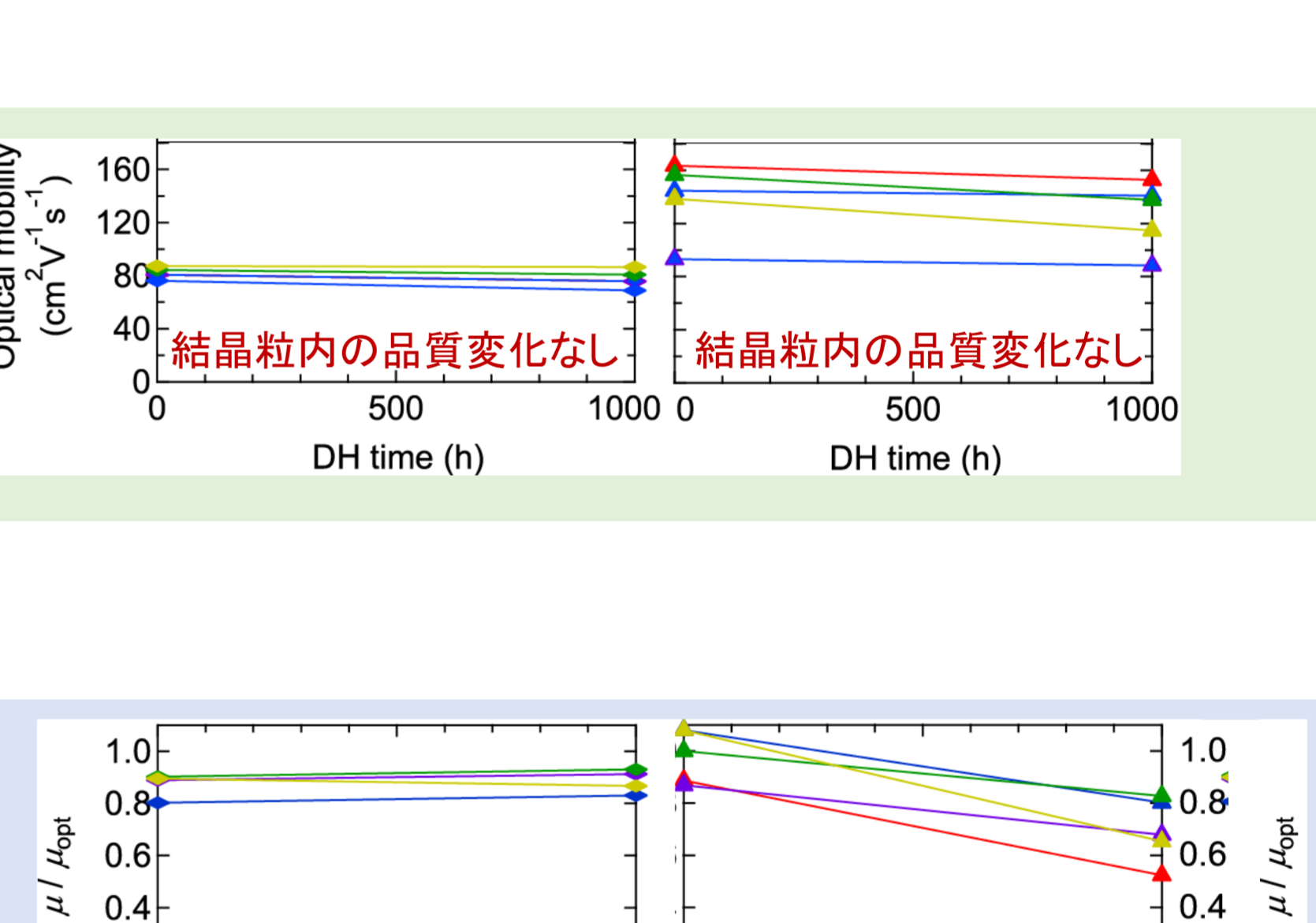
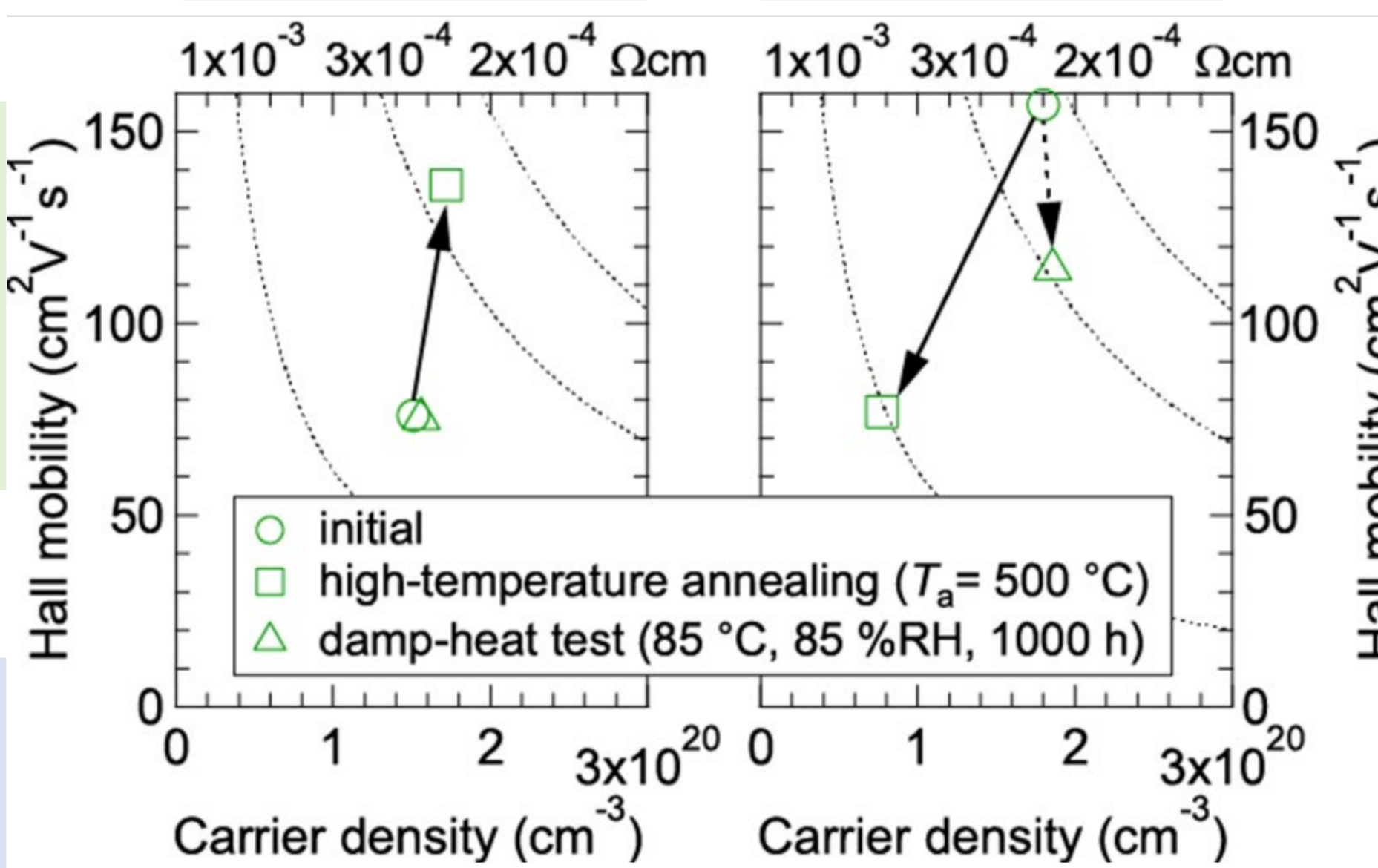
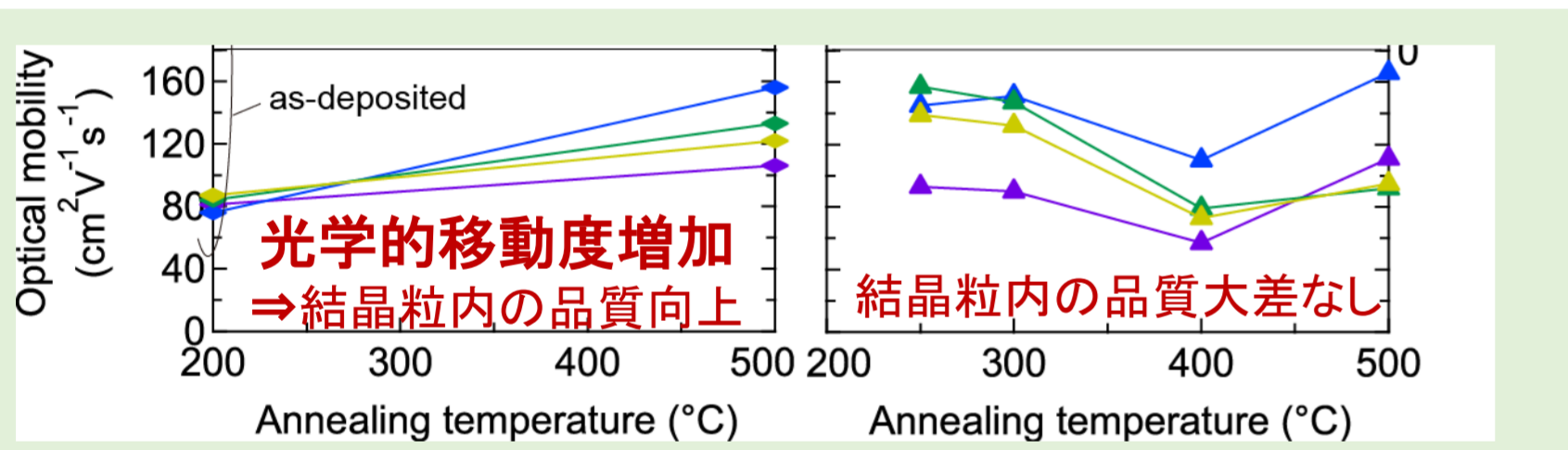
湿熱試験

多結晶薄膜

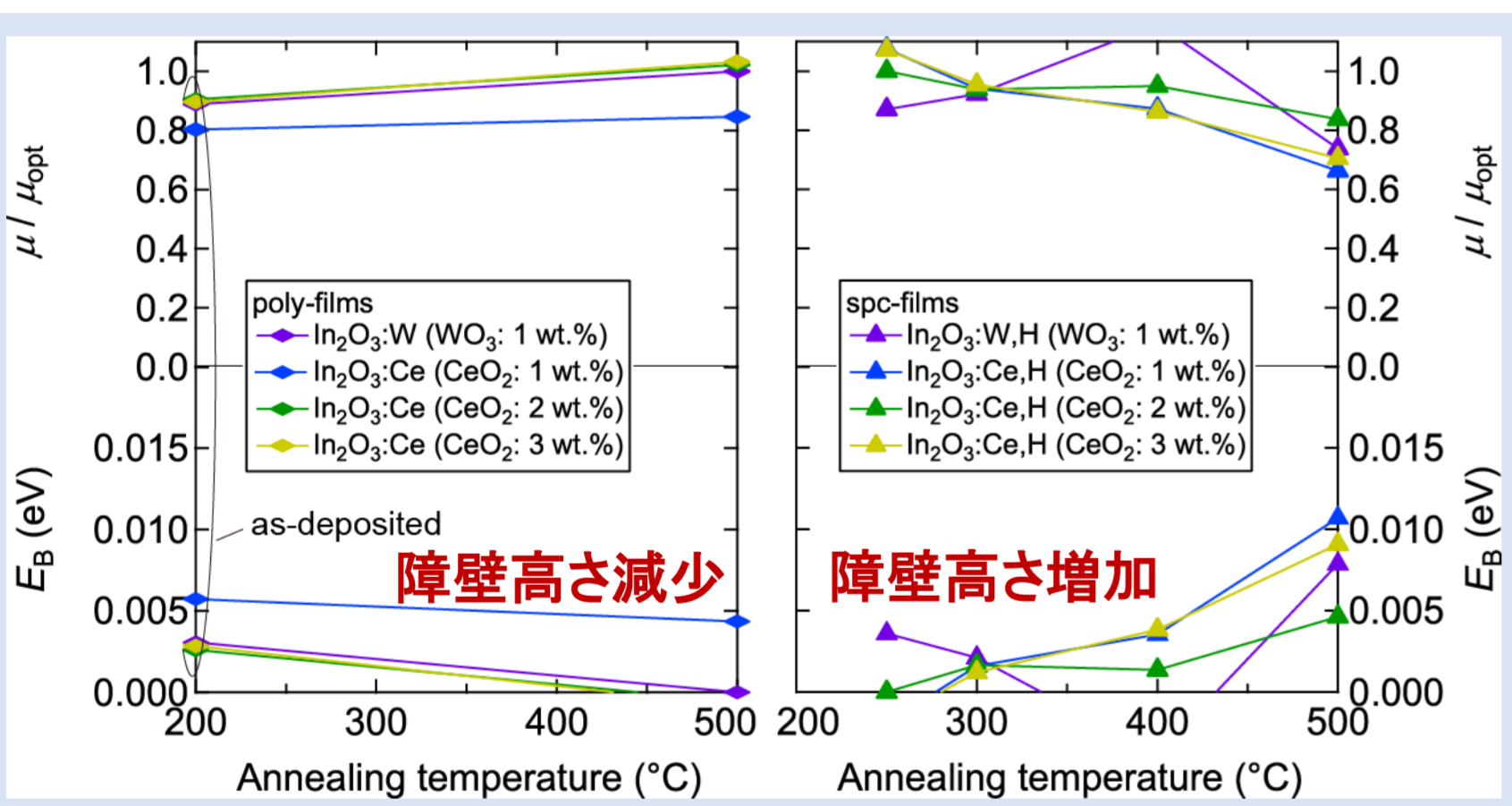


固相結晶化膜

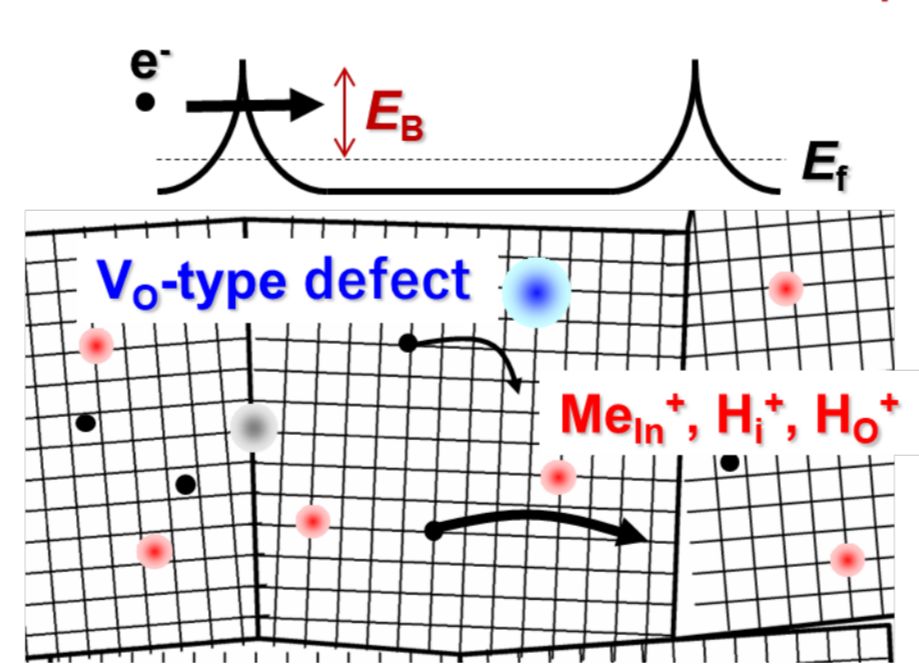
SE測定



Hall&SE測定結果より



$$\mu = \mu_{IG} \exp(E_B / k_B T), \mu_{IG} = \mu_{opt}$$



結晶粒内/粒界共に品質向上し、移動度増加

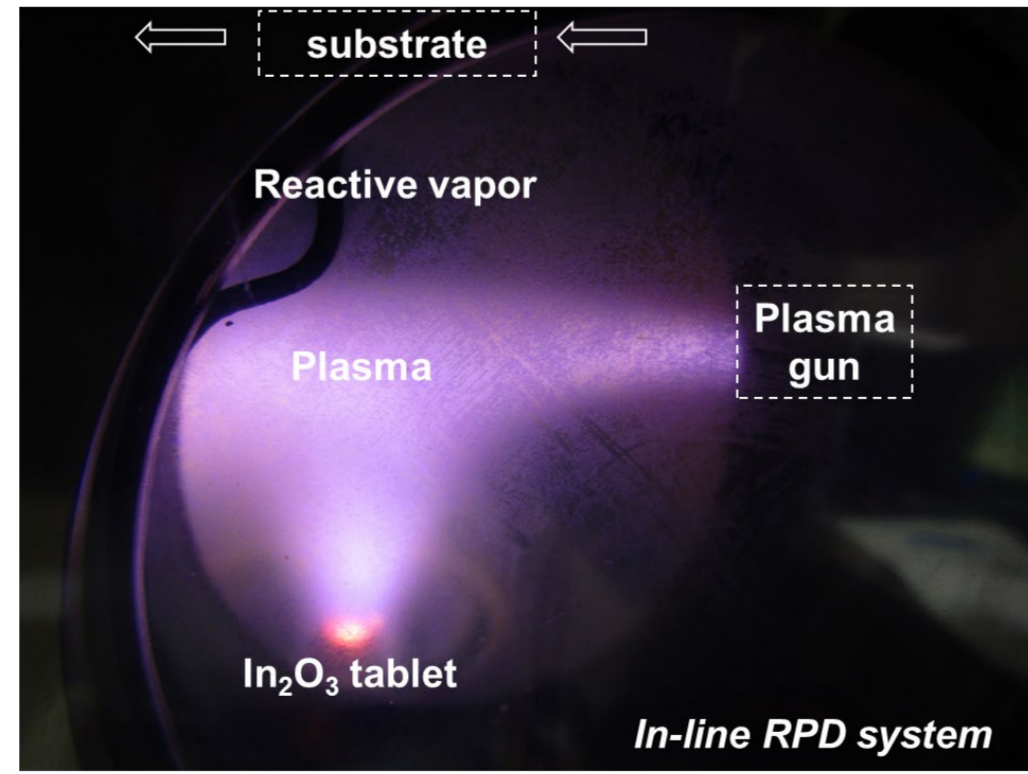
結晶粒界での電子の障壁高さ増大により、移動度減少

結晶粒内/粒界共に安定

粒界での電子の障壁高さ増大により、移動度減少

実験方法

製造方法: 反応性プラズマ堆積法(RPD)
 評価対象: 多結晶薄膜 poly- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$ (Me: W, Ce)
 製膜温度: 200°C
 膜厚: 60 nm
 固相結晶化膜 spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ (Me: W, Ce)
 製膜温度: 非加熱
 膜厚: 60 nm、
 ポストアニール: 250°C、30分
 試験方法: 加熱試験 300 - 500°C (窒素雰囲気中)
 湿熱試験 85°C, 85Rh%, 1000 h
 分析手法: Hall測定
 分光エリプソトリー(SE)測定(波長範囲: 200 nm - 30 μm)



まとめ

- 広帯域透明電極を薄膜トランジスタ、フォトセンサー、発光デバイス、太陽電池などの(光)電子デバイスに適用する際は、多結晶薄膜および固相結晶化薄膜を適切に使用する必要がある。
- 300~500°Cのメタライゼーションプロセスを使用するデバイスでは、poly- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me}$ 薄膜が候補となる。熱処理により、電気・光学特性の向上も期待できる。
- 低温(200°C以下)プロセスが必要となるデバイスでは、spc- $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Me,H}$ 薄膜が候補となる。しかし、高温高湿環境下では、薄膜粒界に水分子が侵入し、電子の輸送特性が劣化する(特に薄い薄膜で顕著)。劣化軽減には、製膜時におけるHの含有量の調整が重要である。製膜温度を調整し、成膜時の結晶相とポストアニール後の結晶相が混在した膜を作製することも有効である。また、デバイス全体の封止も有効である。
- ここではRPD法により形成されたTCO薄膜を紹介したが、マグネトロンスパッタ法により形成されたTCO薄膜でも類似の結果を確認している[4]。

参考文献

- [1] T. Maeda, K. Oishi, H. Ishii, W.H. Chang, T. Shimizu, A. Endoh, H. Fujishiro, T. Koida, Appl. Phys. Lett. 119, 192101 (2021), "High and broadband sensitivity front-side illuminated InGaAs photo field-effect transistors (photoFETs) with SWIR transparent conductive oxide (TCO) gate"
- [2] T. Koida, Y. Ueno, Physica Status Solidi A, 218, 2000487 (2021), "Thermal and damp heat stability of high-mobility In_2O_3 -based transparent conducting films fabricated at low process temperatures"
- [3] T. Koida, High-mobility transparent conductive oxide layers, in spectroscopic ellipsometry for photovoltaics, Vol. 1, Fundamental principles and solar cell characterization (Eds: H. Fujiwara, R. W. Collins), Springer, Berlin 2018.
- [4] T. Koida, Physica Status Solidi A, 214, 1600464 (2017), "Amorphous and crystalline In_2O_3 -based transparent conducting films for photovoltaics"