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

(可視~近赤外)

トップセル

 E_g >1.8eV (λ <690nm)

ミドルセル

E_g~1eV (λ<**1240nm**

ボトムセル

 $E_0 = 0.7 \sim 0.85 \text{ eV}$

(λ<1460~1780nm)

はじめに

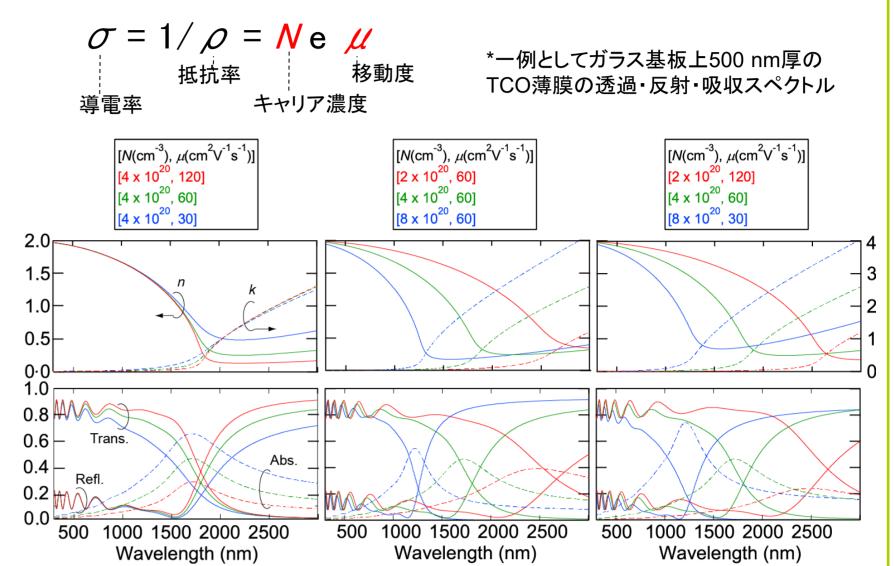
高い電子移動度を持つ透明導電性酸化物(TCO)薄膜は、高い導電性を示しながら、透明領域を可視から近赤外域にまで拡張することができる。このような広帯域TCO薄膜を受発光デバイスの窓電極に適用することで、既存デバイスの高性能化だけでなく、近赤外域(800-1700 nm)にも感度を持つ将来の多接合型太陽電池や近赤外イメージセンサーなど新しいデバイス[1]も創出できる。今回は、広帯域TCO薄膜の製造方法が、薄膜の初期電気特性とその安定性に影響を与えることを報告する[2]。加熱成膜した多結晶In₂O₃:Me(Me:W, Ce)薄膜

は、70 - 80 cm²V⁻¹s⁻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 cm²V⁻¹s⁻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In₂O₃:Me,H膜は、100 - 160 cm²V⁻¹s⁻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薄膜を受発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]





広帯域TCO薄膜の耐熱性・耐湿性 加熱試験 湿熱試験 多結晶薄膜 Hall測定 多結晶薄膜 固相結晶化膜 固相結晶化膜 spc-films (low H) -△-In₂O₃:H Δ In₂O₃:W,H --- In₂O₃:W (WO₃: 1 wt.%) -In₂O₃:W $-\Delta$ In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 1 wt.%) In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 1 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 1 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 1 wt.%) 加熱試験後 初期特性 湿熱試験後 In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 2 wt.%) ——In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 2 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 2 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 2 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 3 wt.%) \triangle In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 3 wt.%) $-\ln_2O_3$:Ce,H (CeO₂: 3 wt.% In₂O₃:Ce (CeO₂: 3 wt.%) 向上 安定 poly-In₂O₃:Me 劣化 劣化 spc-In₂O₃:Me,H 0 向上 劣化 (移動度増加) (移動度減少)]。 劣化 spc-In₂O₃:Ce,H film poly-ln₂O₃:Ce film 安定 (移動度減少) 500 200 400 400 300 Annealing temperature (°C) Annealing temperature (°C) 500 1000 10000 500 DH time (h) DH time (h) SE測定 $1x10^{-3} 3x10^{-4} 2x10^{-4} \Omega cm$ $1x10^{-3} 3x10^{-4} 2x10^{-4} \Omega cm$ s⁻¹ as-deposited 光学的移動度増加 結晶粒内の品質大差なし 結晶粒内の品質変化なし mobility Annealing temperature (°C) DH time (h) Annealing temperature (°C) DH time (h) initial high-temperature annealing (T_a = 500 °C) Hall & SE測定結果より damp-heat test (85 °C, 85 %RH, 1000 h) Carrier density (cm⁻³) Carrier density (cm 0.4 0.2 spc-films (low H) In₂O₃:H -In₂O₃:W,H (WO₃: 1 wt.%) $\mu = \mu_{IG} \exp(E_B / k_B T), \mu_{IG} = \mu_{opt}$ 0.0 In₂O₃:Ce (CeO₂: 1 wt.%) In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 1 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 1 wt.% ——In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 1 wt.%) ——In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 2 wt.%) ——In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 2 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 2 wt.%) 0.04 In₂O₃:Ce (CeO₂: 3 wt.%) 0.015 $-\operatorname{In_2O_3:Ce,H}$ (CeO₂: 3 wt.%) In₂O₃:Ce (CeO₂: 3 wt.% In₂O₃:Ce,H (CeO₂: 3 wt.%) 0.03 🗟 障壁高さ増加 0.02 LP 障壁高さ減少 障壁高さ増加 障壁高さ 変化なし Vo-type defect 500 200 300 500 500 1000 300 400 1000 0 Annealing temperature (°C) Annealing temperature (°C) DH time (h) DH time (h) 結晶粒内/粒界共に品質 結晶粒界での電子の障壁高さ 粒界での電子の障壁高さ 結晶粒内/粒界共に安定 増大により、移動度減少 増大により、移動度減少 向上し、移動度増加

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-In₂O₃:Me (Me: W, Ce)

製膜温度:200°C

膜厚∶60 nm 固相結晶化膜 spc-In₂O₃: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

分光エリプソメトリー(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℃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-In₂O₃: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℃以下)プロセスが必要となるデバイスでは、spc-In₂O₃: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 In₂O₃-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 In₂O₃-based transparent conducting films for photovoltaics"

In-line RPD system

substrate

Reactive vapor