

# 固相結晶化法を用いた $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 透明導電膜

シリコン新材料チーム 鯉田 崇

## 発表内容

### ・はじめに

なぜ近赤外透過・高移動度透明導電膜(NIR-TCO)の開発

最近のNIR-TCO

NIR-TCOを用いた太陽電池

### ・ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ の構造・電気・光学特性

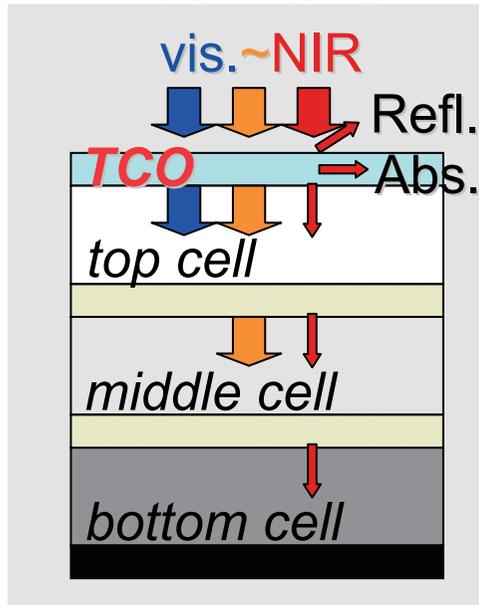
TEM, TDS, Hall, SE

高移動度 ( $>100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  @  $170^\circ\text{C}$ )の要因

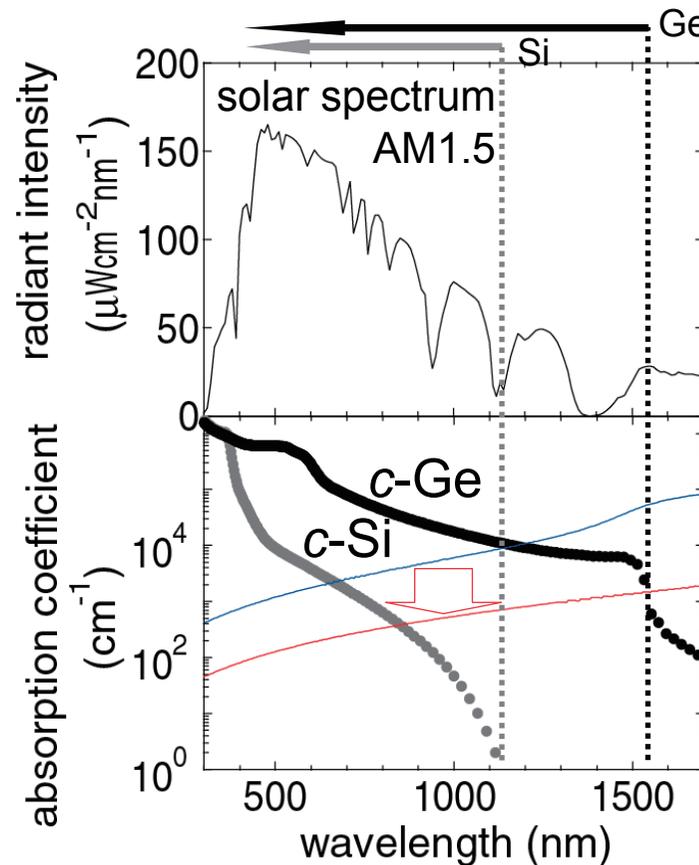
### ・まとめ

# なぜ近赤外透過・高移動度TCOの開発？

多接合型  
薄膜太陽電池



太陽光スペクトルとTCO & 光電変換層の吸収係数( $\alpha$ )



**TCO\***

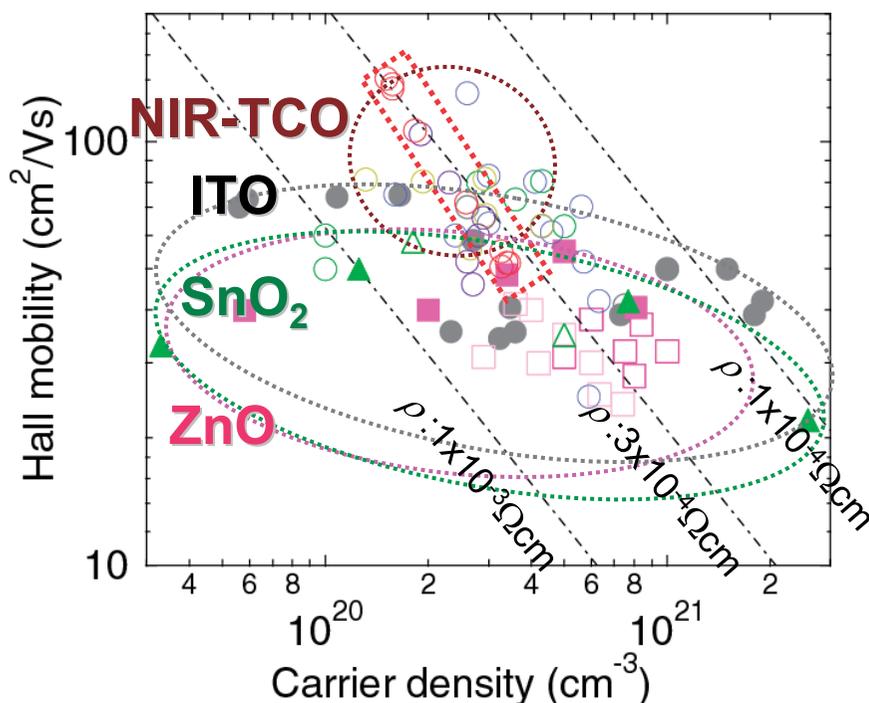
抵抗率 :  $2.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$

| 移動度( $\mu$ )<br>( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | キャリア濃度( $N$ )<br>( $\text{cm}^{-3}$ ) |
|---|---------------------------------------|
| 40  | $6 \times 10^{20}$                    |
| 120   | $2 \times 10^{20}$                    |

\* Drude modelを用い計算

- ① 光電変換層 (Si, Ge) より  $\alpha$  大
- ② 高  $\mu$  ・ 低  $N \Rightarrow$  低  $\alpha$

# NIR-TCO vs 一般的なTCO



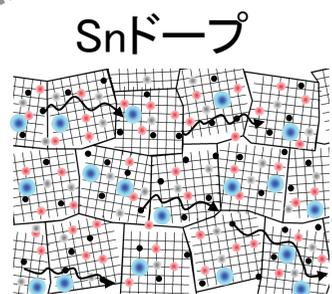
## ガラス上多結晶薄膜

- ITO/glass  
Shigesato, APL 62, 1268 (1993). SP  
Kamei, APL 64, 2712 (1994). SP  
Taga, JAP 80, 978 (1996). EB
- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H/glass  
Koida, JJAP 28, L685 (2007). SP
- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mo/glass  
Meng, TSF 394, 219 (2001). SP  
Yoshida, APL 84, 2097 (2004). SP  
Delahoy, JVST A 23, 1215 (2005). SP  
Perkins, Proc.19th E-PVSEC, SP
- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti/glass  
Delahoy, JVST A 23, 1215 (2005). SP  
Perkins, Proc.19th E-PVSEC, SP
- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W/glass  
Newhouse, APL 87, 112108 (2005).
- In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zr/glass  
Delahoy, JVST A 23, 1215 (2005). SP  
Koida, JAP101, 063705 (2007). SP
- ZnO:Al/glass  
müller, Solar Energy 77, 917 (2004). SP  
Agashe, JAP 95, 1911 (2004). SP
- ZnO:Ga/glass  
Miyazaki, J. Non-cryst. Sol. 218, 323 (1997). SP  
Iwata, TSF 480-481, 199 (2005). RPD
- △ SnO<sub>2</sub>:F/glass  
Mizuhashi, JJAP 27, 2053 (1988). APCVD  
Kambe, JJAP 45, L291 (2006). APCVD

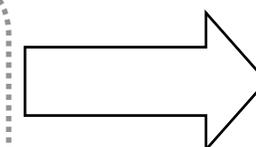
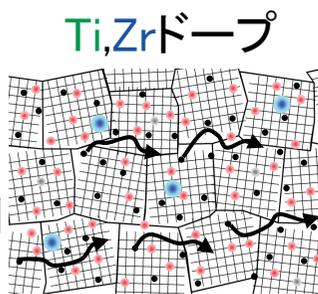
## エピタキシャル薄膜

- ITO epilayer  
Kamei, APL 64, 2712 (1994). SP  
Ohta, APL 76, 2740 (2000). PLD  
Ohta, JAP 91, 3547 (2002). PLD  
Koida, APL 89, 082104 (2006) PLD
- ZnO:Ga epilayer  
Nakahara, JJAP 43, L180 (2004). MBE  
Makino, APL 87, 022101 (2005). PLD
- ▲ SnO<sub>2</sub>:Ta epilayer  
Toyosaki, APL 93, 132109 (2008). PLD

NIR-TCO with high μ



不純物散乱抑制  
酸素欠損由来の欠陥



不純物散乱抑制  
酸素欠損、歪由来の欠陥抑制

H<sup>+</sup>ドナー  
H, OH, H<sub>2</sub>O等による欠陥のパッシベーション

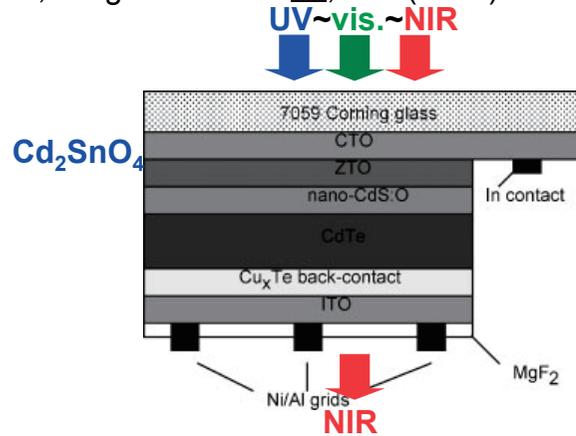
非晶質(R.T.) → 多結晶薄膜(170°C)

エピタキシャル(650°C) → 多結晶薄膜(≥400°C)

# 高移動度TCO：太陽電池への適用例

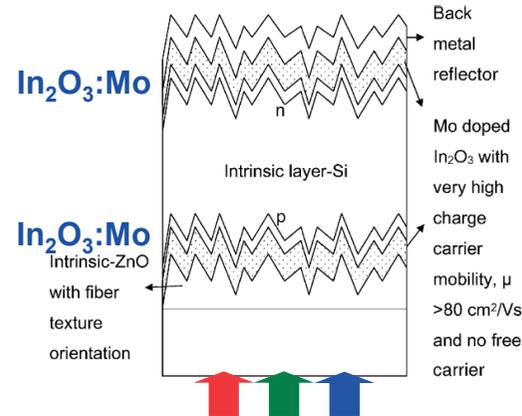
## CdTe

Wu, Prog. Photovolt. 14, 471 (2006).



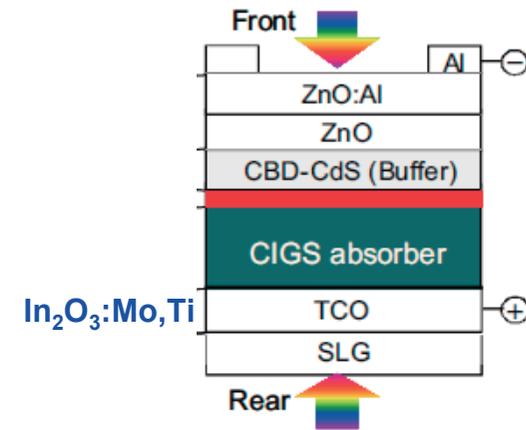
## Superstrate-type nc-Si:H

Selvan, SOLMAT 90, 3371 (2006).



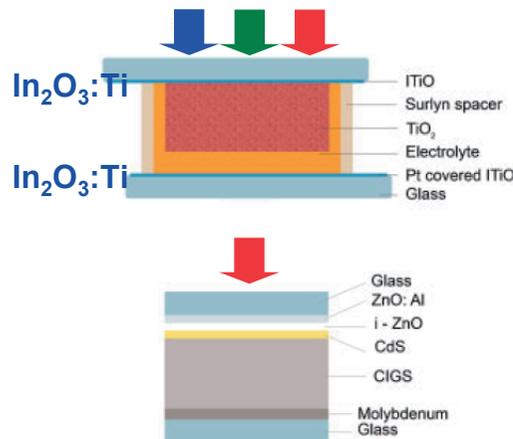
## Bifacial CIGS

Miyano, PVSEC-17 806 (2007).



## Dye sensitized solar cell

Bowers, Prog. Photovolt. 17, 265 (2008).



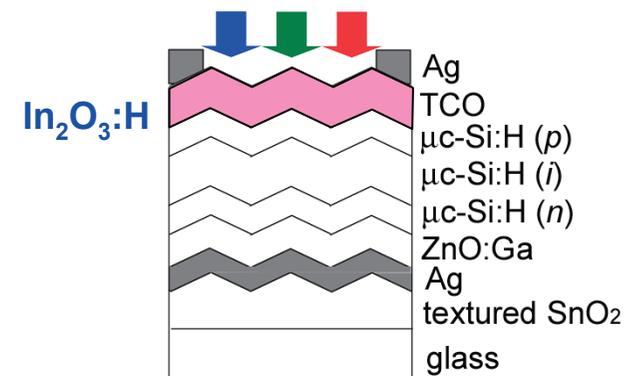
## a-Si:H/c-Si heterojunction

Koida, APEX 1, 041501 (2008).



## Substrate-type μc-Si:H

Koida, TSF 518, 2930 (2010).



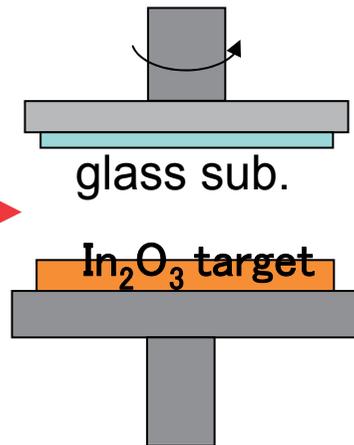
# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H 薄膜の製造方法

## Rfマグネトロンスパッタ

非加熱

Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O →

$P_{\text{sputtering}}: 0.5\text{Pa}$   
 $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1 \times 10^{-4}\text{Pa}$



非晶質相

真空中ポストアニール

~ 170 °C

固相結晶化  
(SPC)

## なぜ H<sub>2</sub>O?

- ① **非晶質相** :  
水蒸気導入 @ スパッタ製膜中  
⇒ a-ITO<sup>1)</sup>

1) Ishibashi, JVST A 8, 1399 (1990).

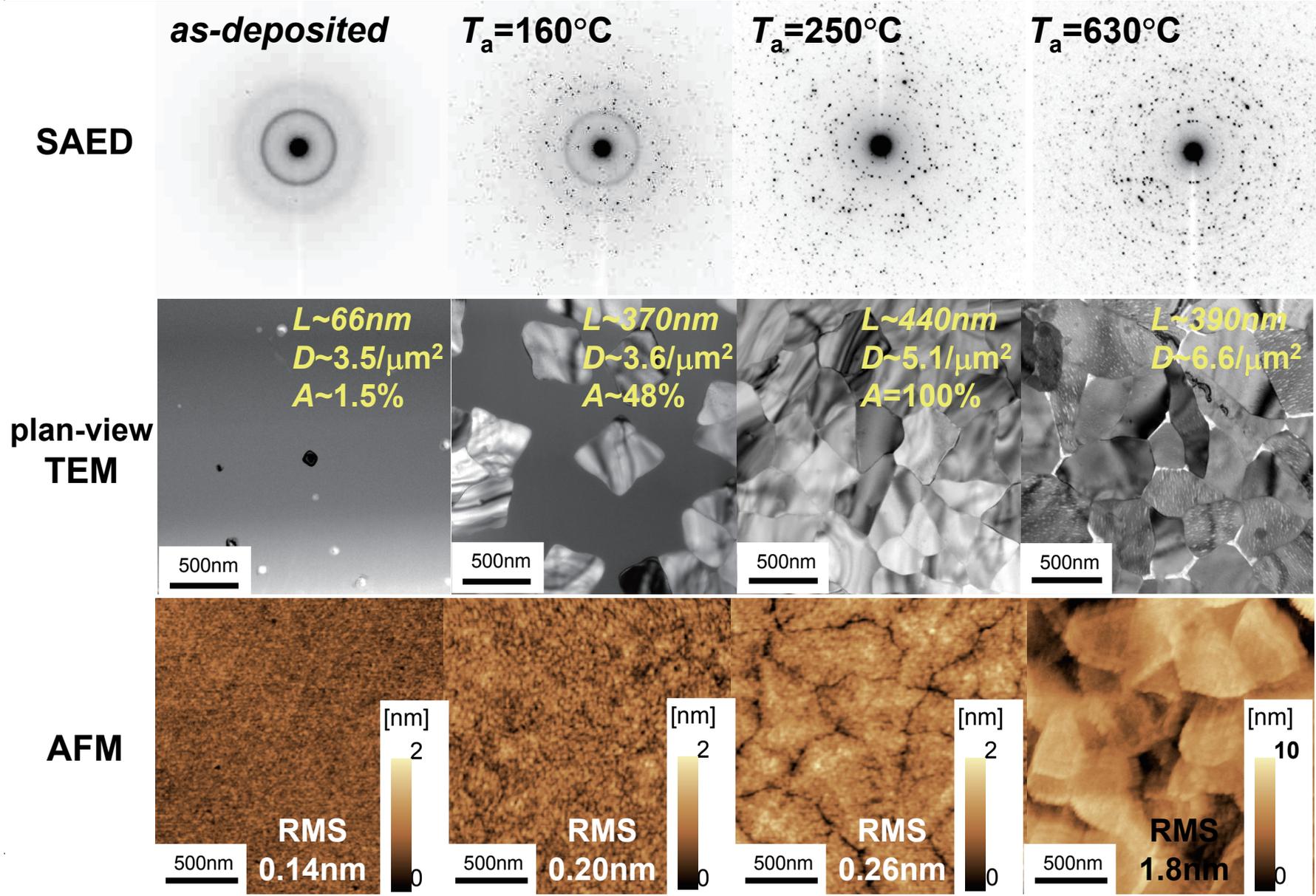
- ② **酸素欠損** の **抑制** :  
水蒸気 ☺  
水素 ☹

- ③ H : 金属酸化物において **浅いドナー** <sup>2)</sup>  
(計算)

2) Van de Walle, PRL 85, 1012 (2000).

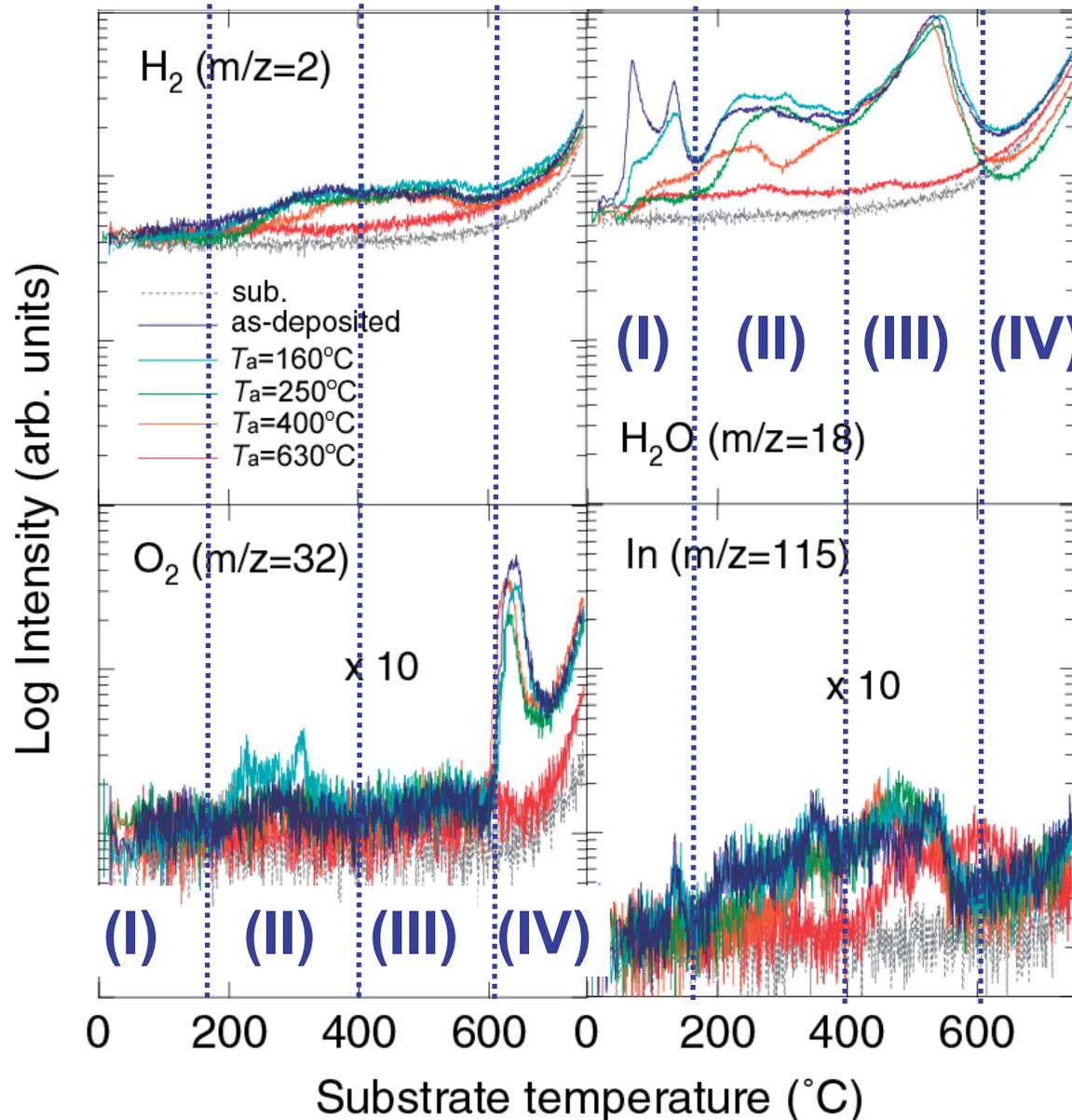
# 構造

Film thickness: ~70 nm

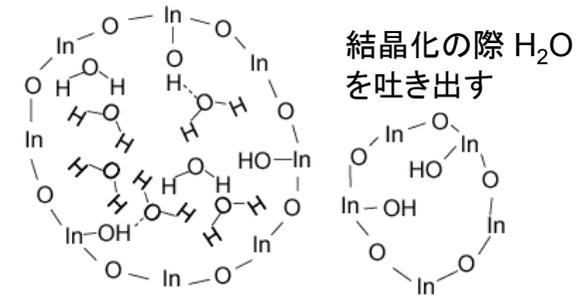


# 昇温脱離分析

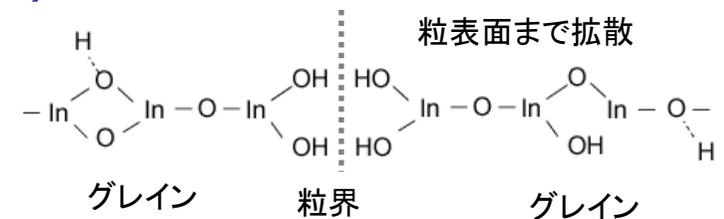
Film thickness: ~70 nm



## (I) ボイド: 非晶質相内部 主に H<sub>2</sub>O

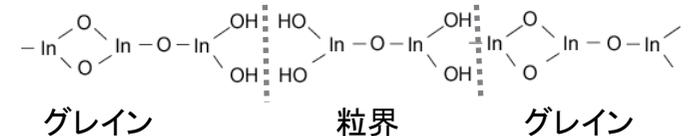


## (II) 拡散と脱ガス 主に H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>



## (III) In水酸化物の分解 主に H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, In, InO, In<sub>2</sub>O?

粒界にボイド、膜厚の減少

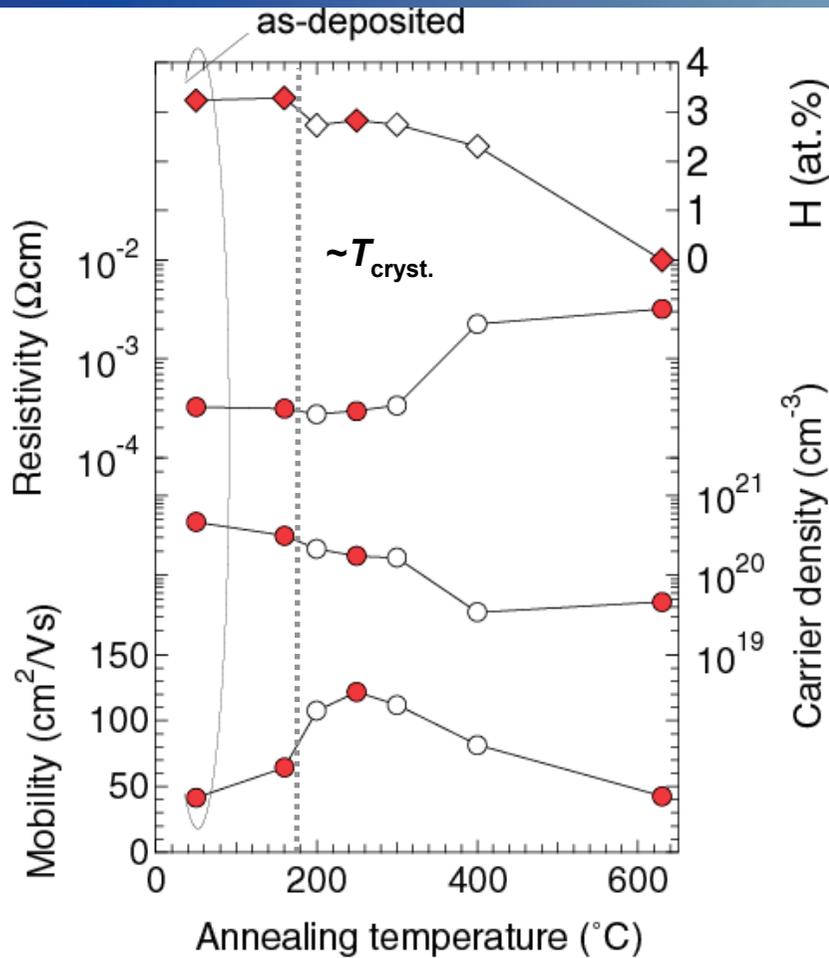


## (IV) グレインからO<sub>2</sub>脱離 主に O<sub>2</sub>

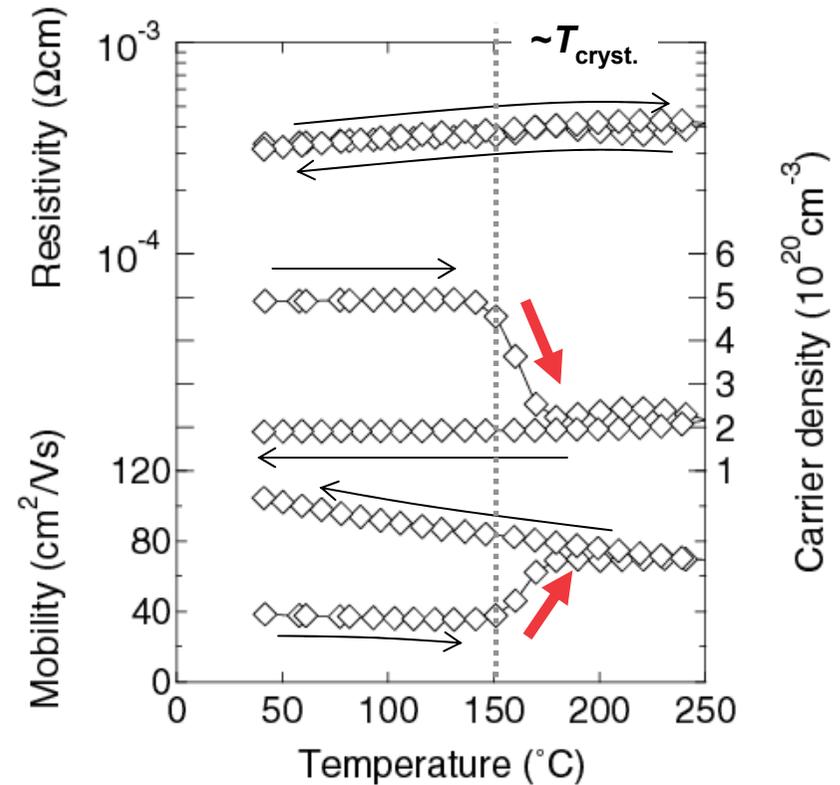
グレイン内部の構造変化  
粒界のボイド

# 電気特性

Film thickness: ~70 nm



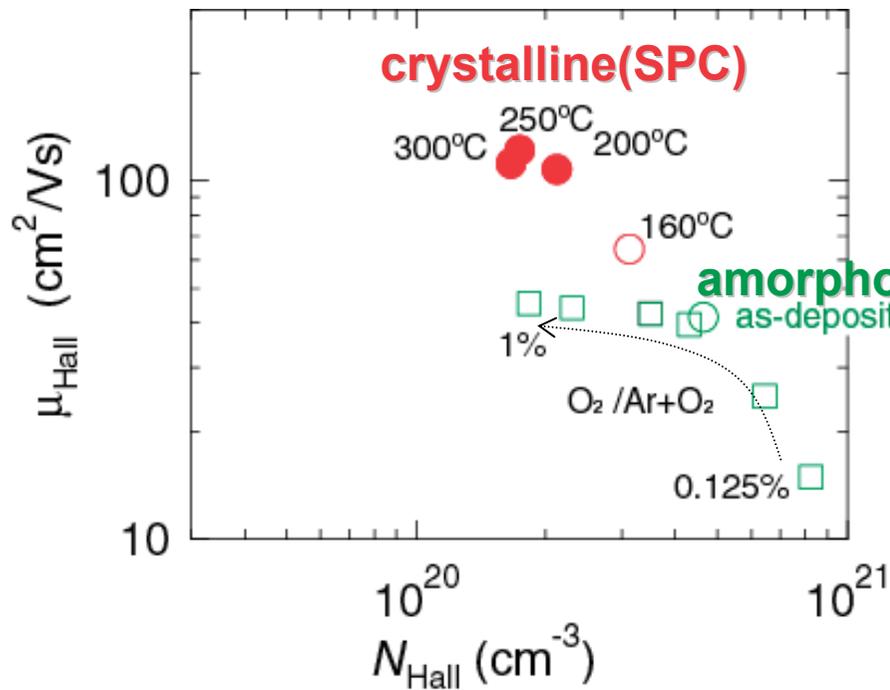
## 結晶化に伴う電気特性変化



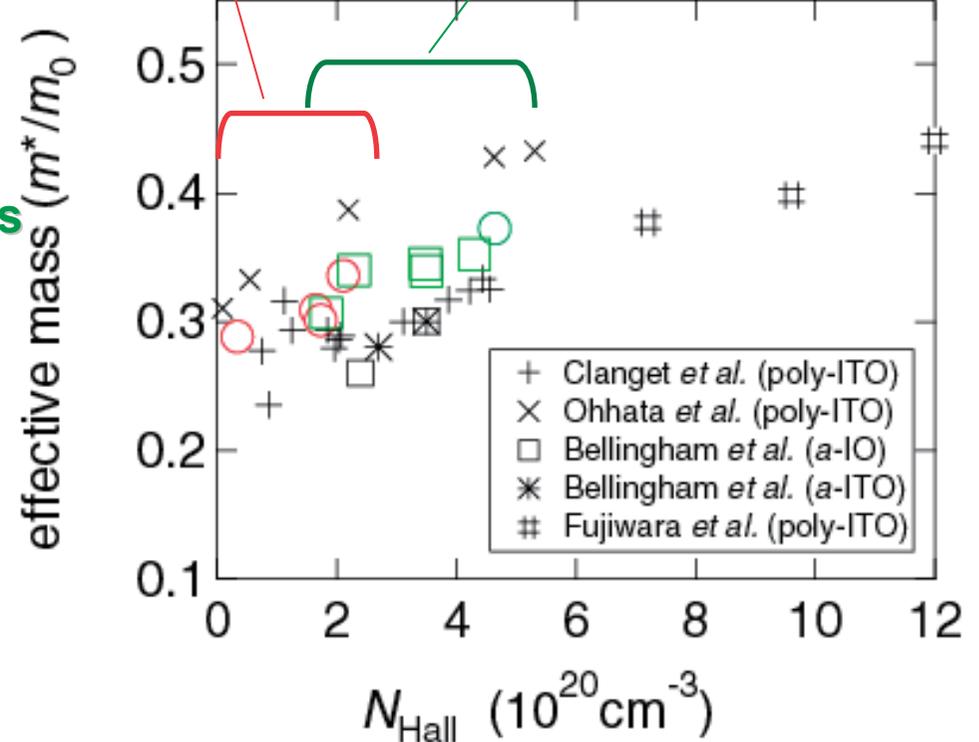
固相結晶化 ( $T_a \sim 170^\circ\text{C}$ )  $\Rightarrow$   $N: \sim \times 1/2, \mu: \sim \times 3$

$T_a \geq 400^\circ\text{C}$   $\Rightarrow$  電気特性劣化

# キャリアの有効質量



分光エリプソ(0.2-30 $\mu m$ )@J.A.Woolam Japan  
**crystalline**      **amorphous**



移動度

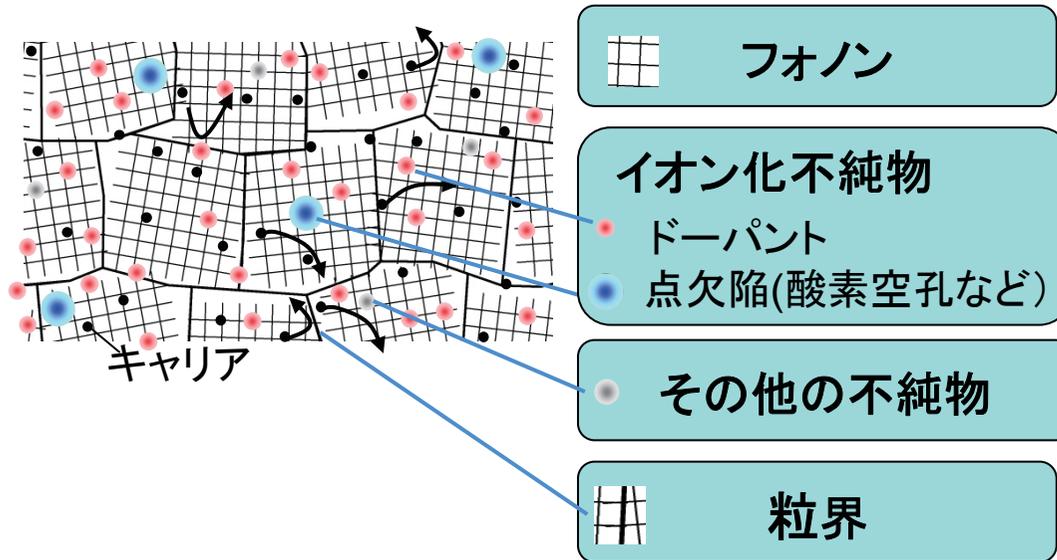
$$\mu = \frac{e \times \tau}{m^*}$$

緩和時間 (relaxation time)  $\tau$  is associated with the numerator, and 有効質量 (effective mass)  $m^*$  is associated with the denominator.

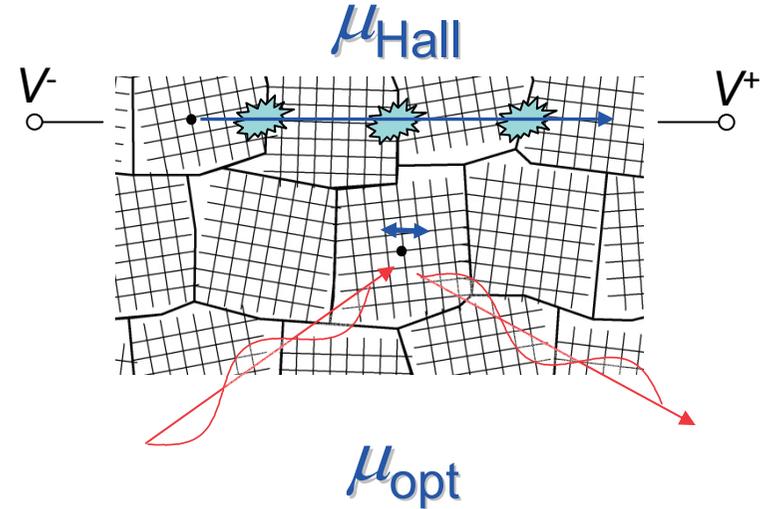
$m^*$ : 非晶質 ~ 結晶質 @  $N \sim 2 \times 10^{20} cm^{-3}$

$m^*$ :  $N_{Hall}$ と共に増加  $\Rightarrow$  伝導帯の非放物線性

# キャリアの散乱機構



## 粒界の影響



## イオン化不純物散乱に支配された移動度

Pisarkiewicz, TSF 174,217(1989).

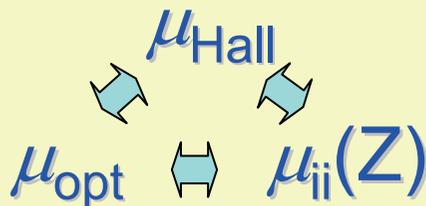
$$\mu_{ij}(Z) = [24\pi^3(\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^3n]/[e^3m^{*2}g(x)Z^2n_I]$$

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

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

Z=1: singly charged donor  
Z=2: doubly charged donor

$\epsilon_r=8.9$  Hamberg, JAP 60, R123 (1986).  
 $m^*$ : This study (SE)



非晶質 : 2価  
結晶質 : 1価

のイオン化不純物による散乱

酸素欠損由来  
H<sup>+</sup>

結晶化によりキャリア散乱 & 生成機構の変化

## まとめ

JAP107, 033514 (2010).

近赤外透過・高移動度 $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$  薄膜

## ①電気特性:

結晶化前後: 移動度向上(2.6倍)、キャリア濃度減少( $\sim 1/2$ 倍)

$$42 \rightarrow 108 \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad 4.6 \times 10^{20} \rightarrow 2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

## ②キャリアの有効質量:

結晶化前後:  $0.37 m_0 \rightarrow 0.34 m_0$ 

構造由来ではなく、伝導帯の非放物線性による

## ③キャリアの緩和時間:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Hall}} (\mu_{\text{opt}}) &\sim \mu_{\text{ii}} (z=2) : \text{非晶質} \\ &\sim \mu_{\text{ii}} (z=1) : \text{結晶質} \end{aligned}$$

 $\Rightarrow$  結晶化によるキャリアの生成機構の変化      酸素欠損 $\Rightarrow \text{H}^+$ を示唆