

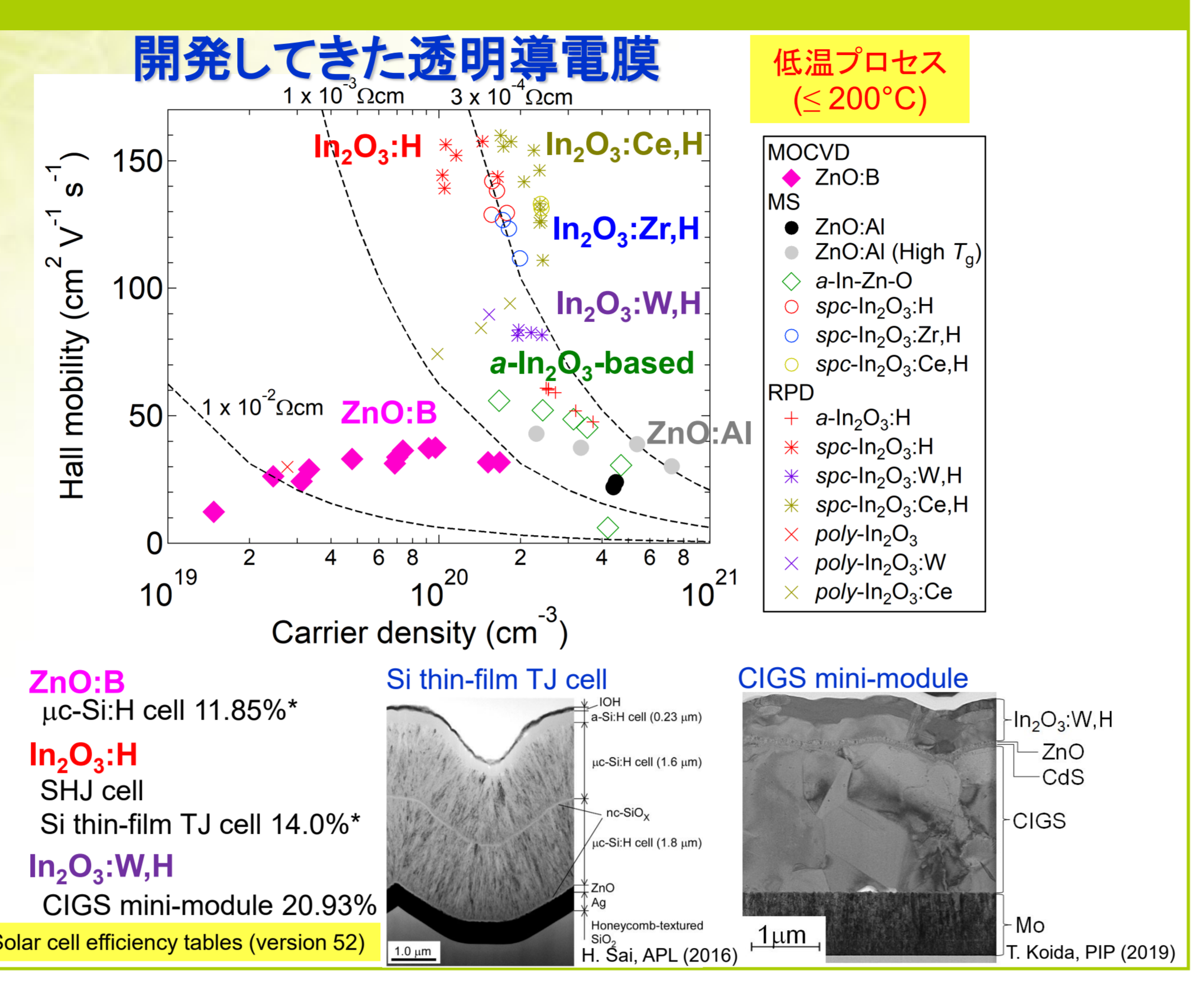
# 高移動度透明導電膜

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In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HとIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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。



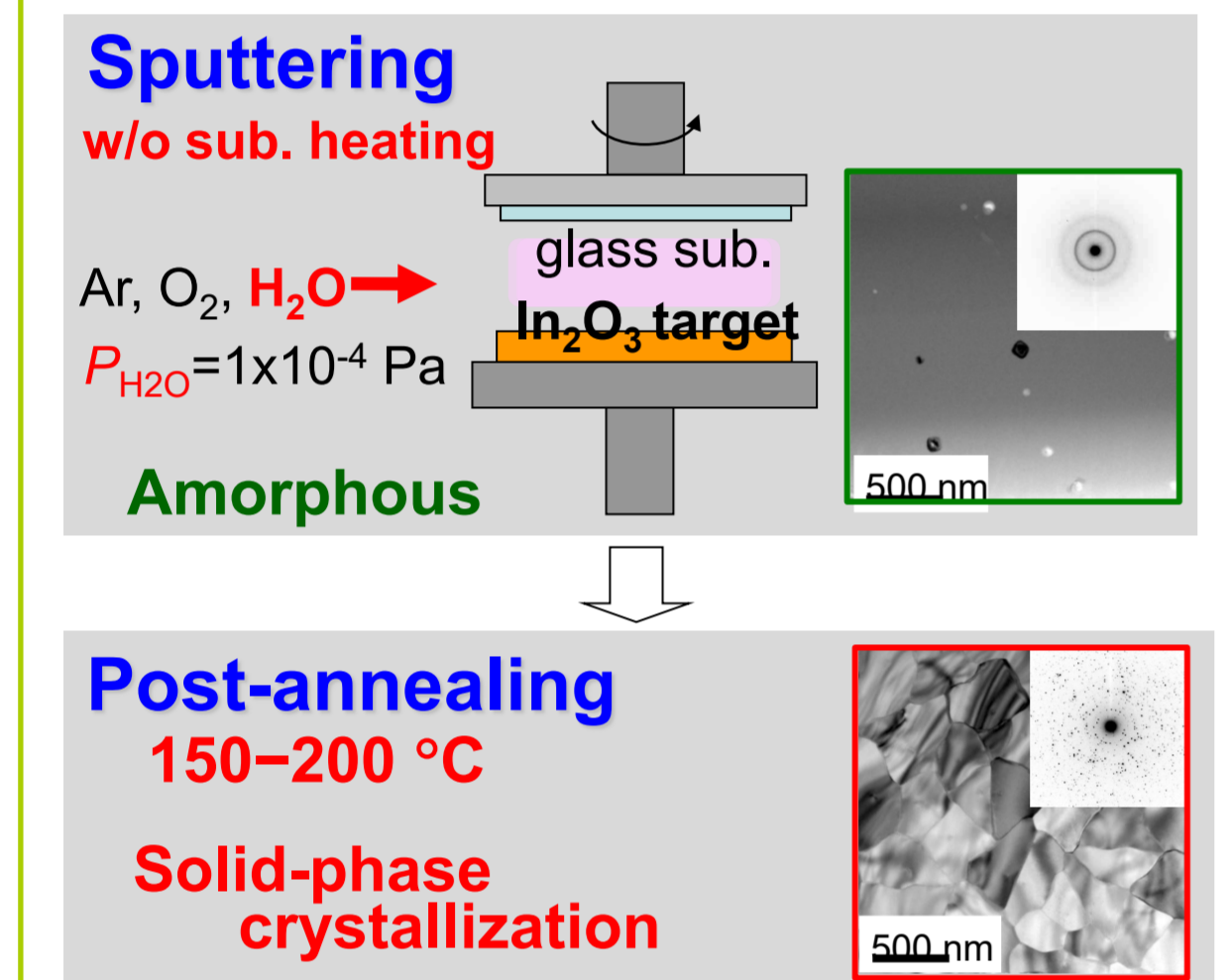
## まとめ

- 低温製造 (≤200°C) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Me,H 固相結晶化薄膜は、高温成長 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: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。
  - 高濃度の水素を含む低歪・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、水素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。

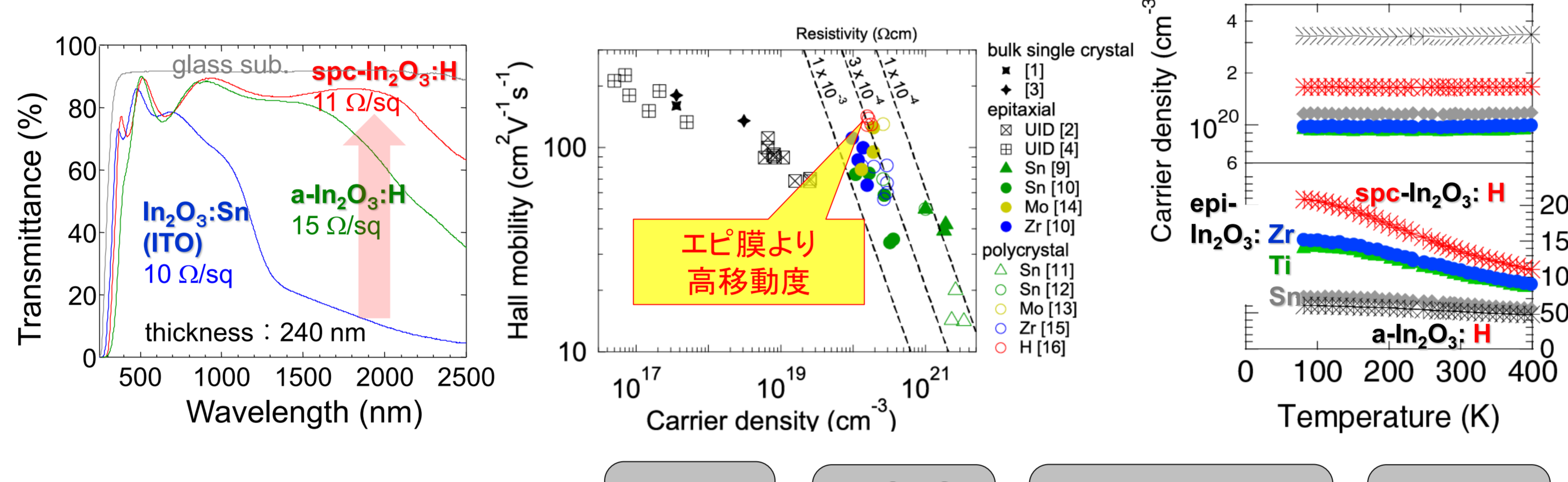
## 水素ドーピングと固相結晶化プロセス

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

### 製造方法

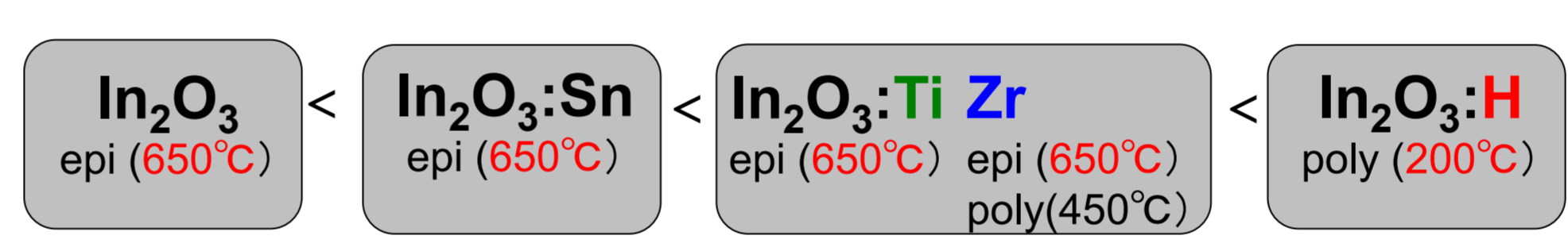


### 電気特性 (バルク、エピタキシャル薄膜、多結晶薄膜)



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

	ITO <sup>1)</sup>	a-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sup>2)</sup>	spc-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sup>2)</sup>	
ρ (Ωcm)	2.4x10 <sup>-4</sup>	3.7x10 <sup>-4</sup>	2.7x10 <sup>-4</sup>	1) SnO <sub>2</sub> 10 wt. %
μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	29	56	130	2) H ~ 3 at. %
N (cm <sup>-3</sup> )	9.1x10 <sup>20</sup>	3.0x10 <sup>20</sup>	1.3x10 <sup>20</sup>	

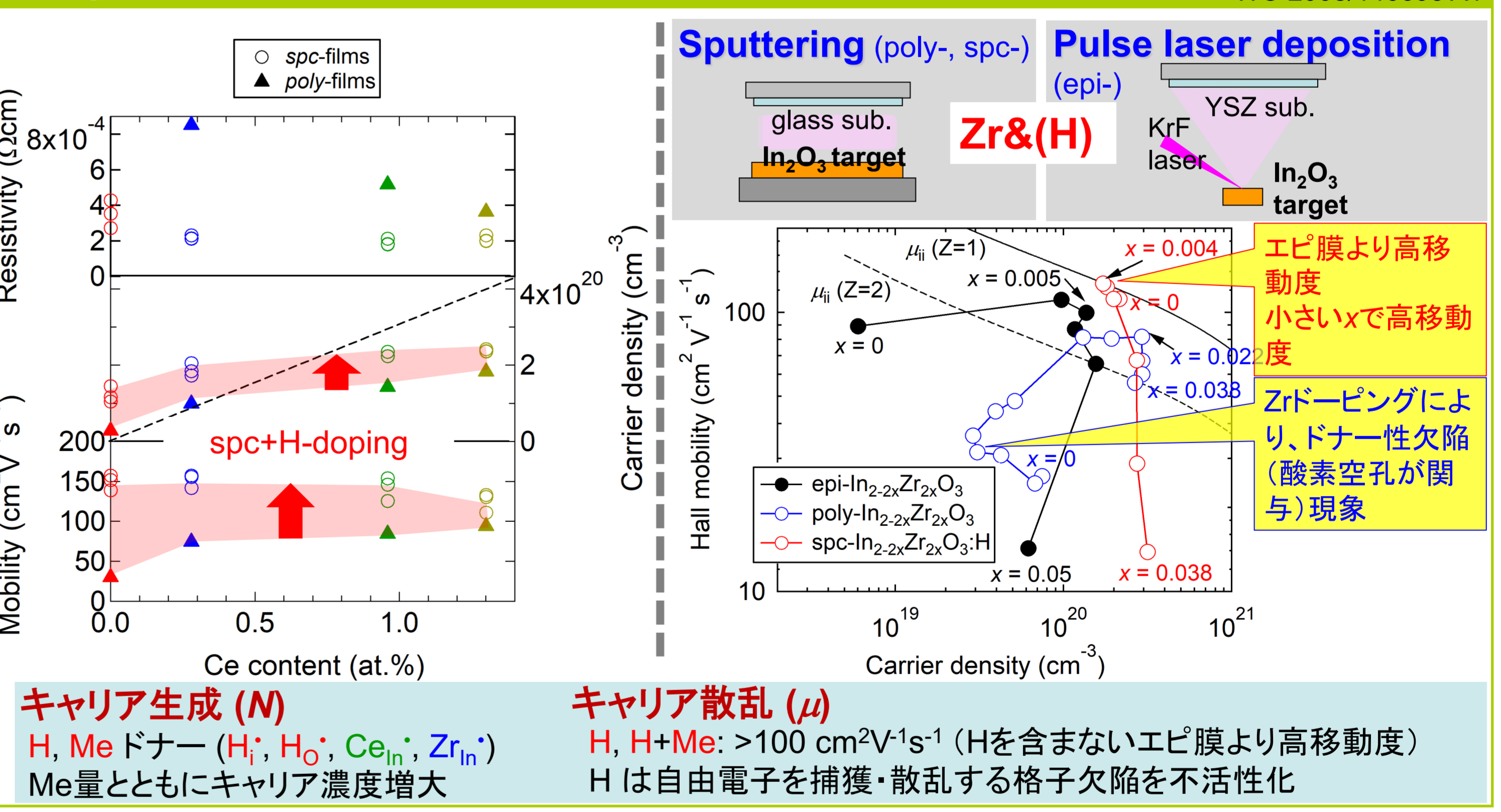
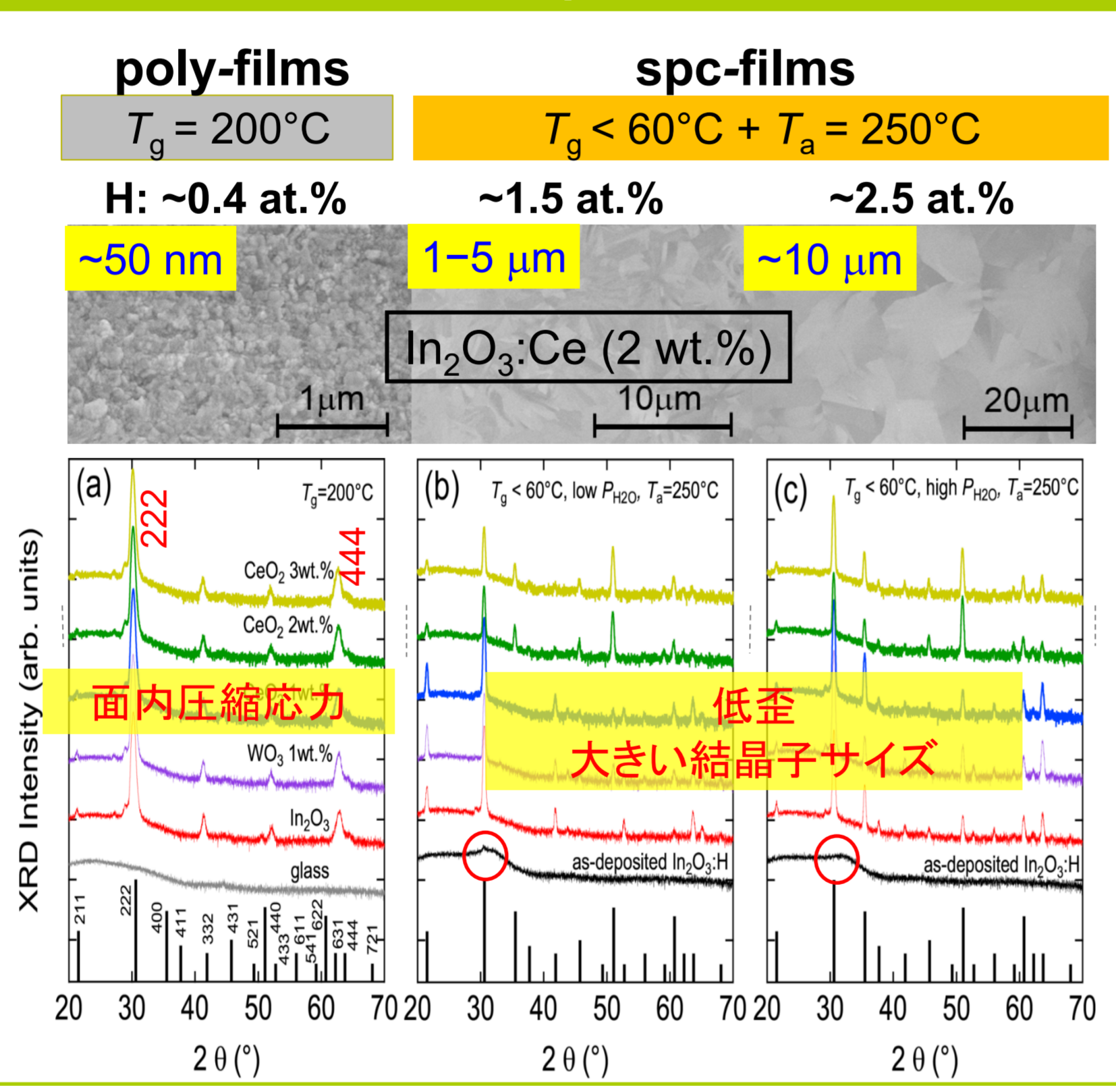
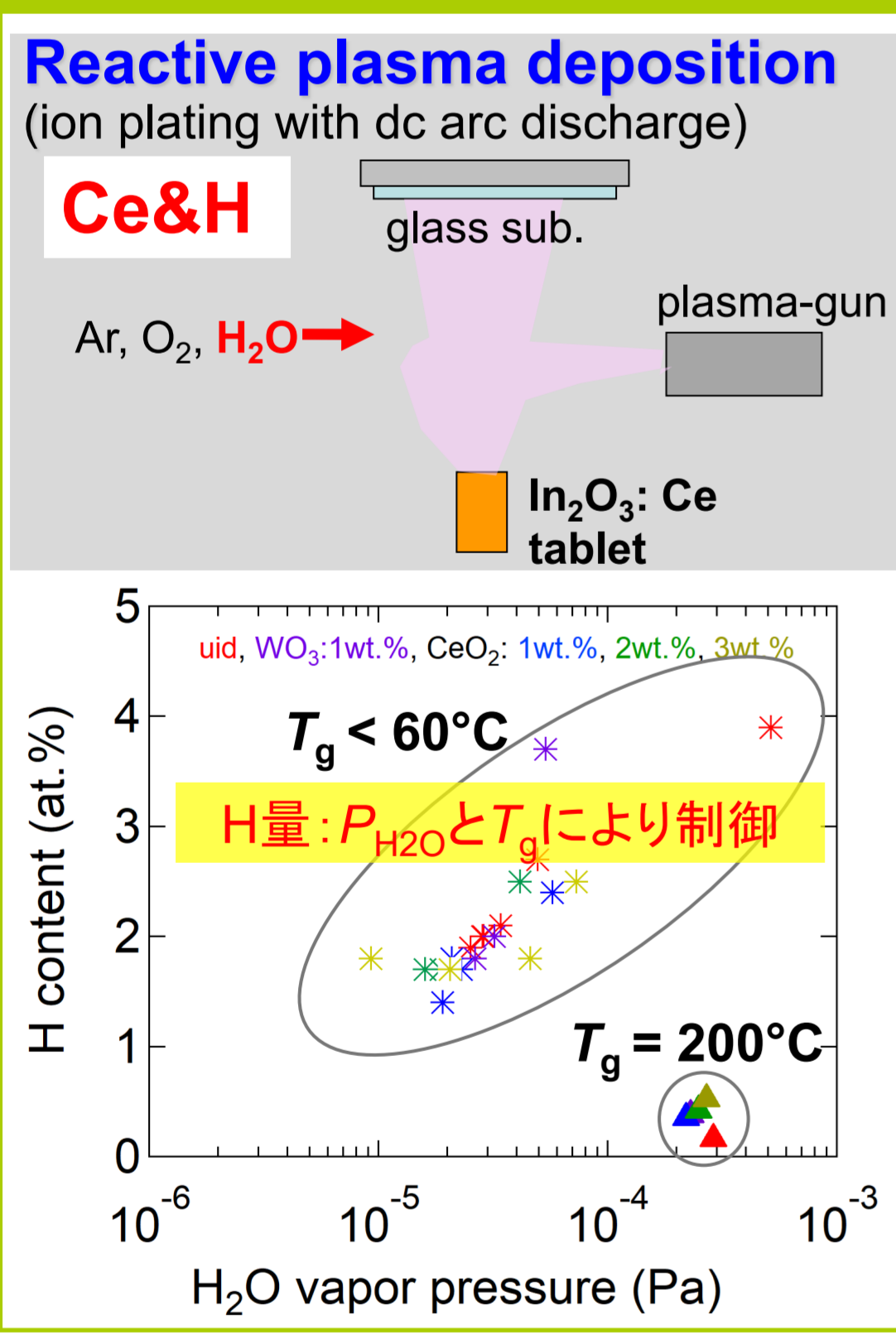


$$\mu = \frac{e \times \tau}{m^*}$$

酸素空孔生成を抑制 + 高結晶性 & 無歪 Hによる欠陥不活性化 → 緩和時間(τ)の増大 (←分光エリプソメトリー)

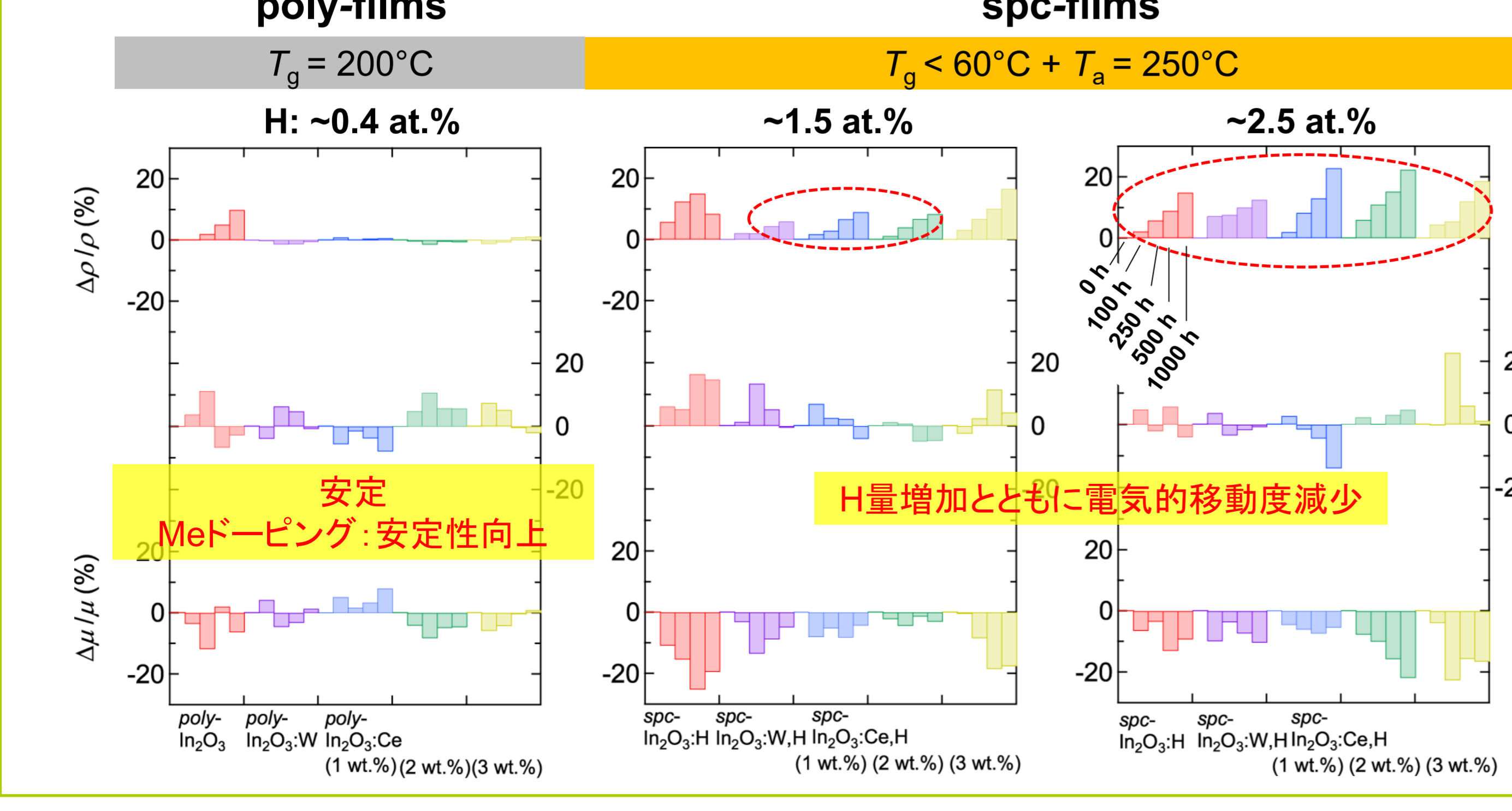
## 不純物として金属と水素の同時ドーピング (spc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Me,H 薄膜)

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H<sub>2</sub>Oガス放出 → 粒界での空隙形成を示唆 (水素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<sub>x</sub>やa-SiN<sub>x</sub>: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。