

ZnO 透明導電膜の耐熱性に対する薄膜配向性の影響とドーパント依存性

1201002 難波 幸佑 (機能性薄膜工学研究室)
(指導教員 牧野 久雄 准教授)

1. 研究背景と目的

酸化亜鉛 (ZnO) 透明導電膜は、Al や Ga などをドーパントとして用いることにより、高い透過性と低抵抗率が得られるが、耐熱性に課題がある。例として色素増感太陽電池を作る際に 500℃で3時間という高温化プロセスの適合性の需要がある。熱による抵抗増大には、結晶粒内の欠陥と結晶粒界散乱が寄与することが報告されている[1]。しかし、結晶構造と耐熱性の関係やドーパント種の違いが耐熱性に与える影響を系統的に調べた報告例はない。本研究では、配向性の低さが熱安定性に影響を与えると考え、薄膜配向性向上がもたらす効果を明らかにするとともにドーパント依存性を検討した。

2. 実験方法

ガラス基板上に反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) により、Ga 添加 ZnO 膜 (GZO) を 10nm 堆積後、DC マグネトロンスパッタ法 (DC-MS 法) により、Al 添加 ZnO 膜 (AZO) を堆積させることで c 軸配向性が向上することが報告されている[2]。本研究では、ガラス基板上に DC-MS 法で膜厚 500nm の AZO 膜を基板温度 200℃で成膜したサンプルと、バッファ層により配向性を向上させたサンプル[2]の比較を行った。熱処理は大気中において 200℃~600℃で30分間行い、室温まで自然冷却した。評価方法として、ホール効果測定、分光透過率・反射率測定を行った。さらに In、Al、Ga、Ti のドーパント依存性の評価も同様に行った。

3. 実験結果と考察

3.1 薄膜配向性の影響

図1に高 Al 濃度 3.2mol% と低 Al 濃度 0.8mol% に対するバッファ層の有無による抵抗率の熱処理温度依存性を示す。バッファ層なしで配向性が低かった 0.8mol% では、配向性を高めることで 400℃まで抵抗率が維持された。これは熱処理温度上昇に伴うホール移動度の低下が抑制されたものによる。一方、バッファ層の有無にかかわらず配向性が高かった 3.2mol% では、抵抗率の増大に変化は見られなかった。つまり、結晶配向性を高めることで粒界散乱による移動度の低下を抑制し、粒内の欠陥特性が耐熱性を決めていると考えられる。

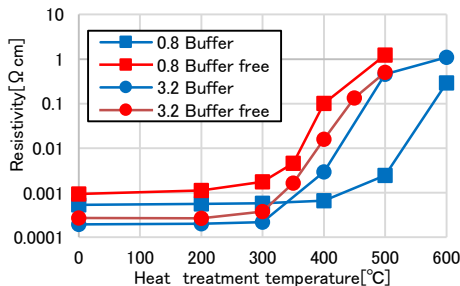


図1. AZO (0.8mol%, 3.2mol%) 抵抗率の熱処理温度依存性

3.2 耐熱性に対するドーパント依存性

3.1 の配向性制御により粒内の特性を反映した材料としての評価が可能となった。そこで、配向性を制御した上でドーパント依存性の評価を行った。

図2に高・低キャリア濃度別の抵抗率の熱処理温度依存性を各ドーパントに対して示した。図2より、耐熱性は Ti > In > Ga > Al であり、Al に関しては高濃度でより低温で抵抗率の増加が確認できる。これらの抵抗率の変化は粒内欠陥によるキャリア濃度の低下が原因であると考えられる。また、Al に

関しては高濃度でより低温で抵抗率の増加が確認できる。しかし、抵抗率は In > Ga > Al となっている。これはドーパントによって移動度が異なるためであった。

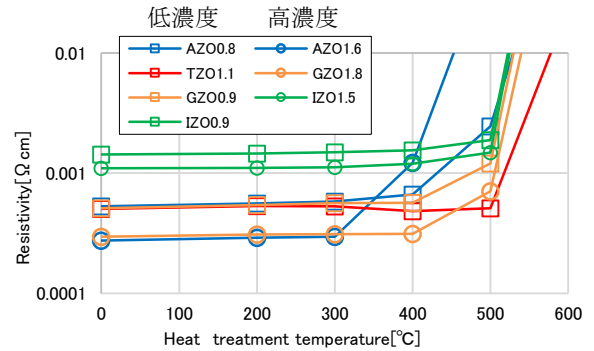


図2. 抵抗率の熱処理温度依存性 (Al・Ga・In・Ti)

3.3 電気光学特性に対するドーパント依存性

図3に低キャリア濃度における as-depo 膜の透過率と光吸収を示す。図より In の透過率が低いことが分かる。これはキャリア吸収が高くなっていることが原因である。ここで吸収と移動度の関係を式 (1) (2) に示す[3]。関係式より移動度が下がると吸収は高くなる。つまり、キャリアが衝突するまでの平均時間(緩和時間) τ が Al > Ga > In と短くなったため、粒内のキャリア移動度が下がり、光吸収が増えたと考えられる。

$$\alpha/N = \frac{Nq^2\lambda^2}{m^*8\pi^2nc^3\tau} \times \frac{1}{N} [cm^{-2}] \dots(1)$$

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} [cm^2/Vs] \dots(2)$$

N: キャリア濃度 [1/cm³], q: 電荷素量 [C], λ : 波長 [nm], m*: 有効質量 [kg], n: 屈折率, c: 光速 [m/s], τ : 緩和時間 [s]

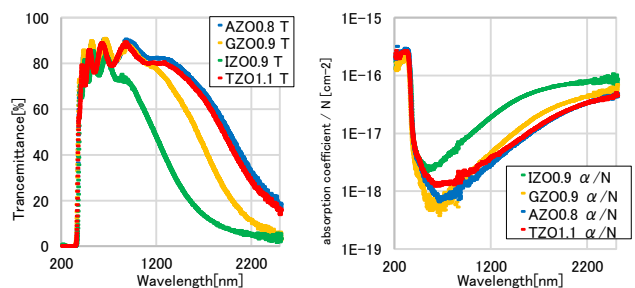


図3. 低キャリア濃度における透過率と吸収係数

4. まとめ

c 軸配向性を高めることで粒界散乱の影響を抑制し、耐熱性を向上できることが分かった。

耐熱性は Ti > In > Ga > Al の順に高いことが示された。

また、キャリアの緩和時間 τ は、Al > Ga > In と短くなり、移動度が下がり、光吸収が増えると考えられる。

参考文献

- [1] 松井 亨平, 高知工科大学シス工, 卒業研究報告, H29 年
- [2] Junichi Nomoto, Thin Solid Films 620 (2016) 2-9
- [3] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publication, 1971.