

酸化物半導体を用いた pn 接合の作製と評価

日大生産工(院) ○小野瀬 匡彦

日大生産工 佐藤 敏幸、北野幸樹、新妻清純、清水 耕作、日秋 俊彦

1. はじめに

現在太陽電池の需要が高まってきている。太陽電池はクリーンなエネルギー源である太陽光を利用し、二酸化炭素を排出しない。近年広く普及し、建物の屋根・壁などに設置され、また大規模な設置型太陽電池のほかにも携帯用端末等の移動体への電力供給源としての適用が考えられている。

今回、低温で成膜が可能な酸化物半導体・有機半導体を用いた太陽電池の基礎検討を行った。透明酸化物半導体は可視光を透過し、透明性をもつことから今まで利用できなかった建設物の窓や自動車のフロントガラスなどへの応用が広がり、太陽電池の需要拡大へとつながる。

本研究では n 型酸化物半導体 InGaZnO_4 と、同じく酸化物半導体であり p 型の伝導性を持つ CuAlO_2 を、rf マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜、ヘテロ pn 接合を試み透明太陽電池の基礎検討を行う。

2. 実験方法

本実験で作製した pn 接合サンプルの作製法を示す。裏面電極層に Cr を用い、ガラス基板(2cm×2cm)上に抵抗加熱法によって堆積させる。その後、Cr 電極上に n 型半導体である a- InGaZnO_4 を、rf マグネトロンスパッタリング法を用いて堆積させた。成膜条件は到達真空度 8×10^{-4} [Pa]以下、成膜ガス圧 3[Pa]、Ar+ O_2 ガス(O_2 : 5.0%)、 O_2 ガス 0.01[Pa]、成膜時間 60[min]とした。さらに p 型半導体 CuAlO_2 を同じく rf マグネトロンスパッタリング法で a- InGaZnO_4 上に堆積させ、pn

接合を形成した。 CuAlO_2 ターゲットは、 CuAlO_2 結晶体を臨界状態で合成し、ステンレス基板上に塗布・乾固させた。 CuAlO_2 の成膜条件は、到達真空度 8×10^{-4} [Pa]以下、成膜ガス圧 6[Pa]、Ar+ O_2 ガス(O_2 : 5.0%)、成膜時間 60[min]。堆積させた CuAlO_2 上に径 1[mm]の Cr 円形電極を蒸着、酸化物ヘテロ pn 接合を形成した。Table 1 および 2 に成膜条件を示す。

測定は電流-電圧測定、Hall 測定を行い、導電率・キャリア密度・移動度を算出、伝導型の確認をした。なお測定は大気中・暗所にて行った。作製したデバイス構造概念図を Fig.1 に示す。

Table 1 Deposition conditions of InGaZnO_4

condition	value
Ar+ O_2 (5.0%) Gas pressure [Pa]	3
RF power [W]	100
Time [min]	60
Vacuum degree [Pa]	8×10^{-4}

Table 2 Deposition conditions of CuAlO_2

condition	value
Ar+ O_2 (5.0%) Gas pressure [Pa]	4
RF power [W]	100
Time [min]	60
Vacuum degree[Pa]	8×10^{-4}

Manufacture and Evaluation of pn junction with Oxide Semiconductor

Masahiko ONOSE, Toshiyuki SATO, Koki KITANO, Kiyosumi NIZUMA,
Kosaku SHIMIZU, Toshihiko HIAKI

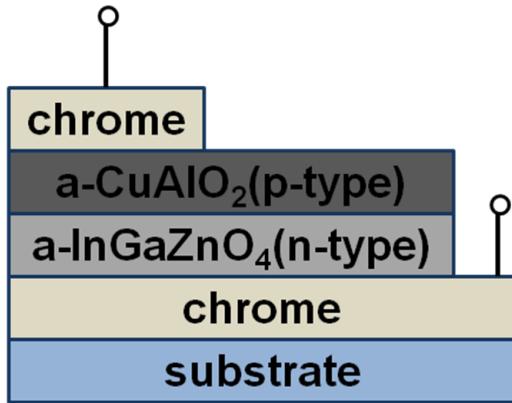


Fig.1 Cross sectional view of the diode

3.結果・考察

3-1. p・n 型半導体単膜

rf マグネトロンスパッタリングによって堆積した CuAlO_2 、 InGaZnO_4 薄膜の電流・電圧特性を Fig.2 に示す。整流特性は見られず、各半導体とも Cr に対してはオーミック性接触であることを示している。 a-InGaZnO_4 、 a-CuAlO_2 の導電率はそれぞれ 3.23×10^{-4} [S/cm]、 3.93×10^{-4} [S/cm] となった。 a-InGaZnO_4 の Hall 測定の結果を Fig.3 に、 a-CuAlO_2 の結果を Fig.4 に示す。Hall 測定条件は、温度 $T=300$ [K]、磁束密度 $B=1.0$ [T] とした。上記の条件で成膜した a-InGaZnO_4 薄膜は n 型半導体であることを確認し、算出したキャリア密度は $n=1.55 \times 10^{14}[\text{cm}^{-3}]$ となった。 a-CuAlO_2 薄膜は p 型半導体であることを確認し、キャリア密度は $p=2.79 \times 10^{15}[\text{cm}^{-3}]$ となった。Table.3, および.4 に InGaZnO_4 、 CuAlO_2 の基礎物性を示す。

Table. 3 Electrical properties of a-InGaZnO₄

Electrical properties	value
Electrical conductivity [S/cm]	3.23×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	1.55×10^{14}
Hall mobility [cm^2/Vs]	1.34

Table.4 Electrical properties of a-CuAlO₂

Electrical properties	value
Electrical conductivity [S/cm]	3.93×10^{-4}
Carrier density [cm^{-3}]	2.79×10^{15}
Hall mobility [cm^2/Vs]	0.88

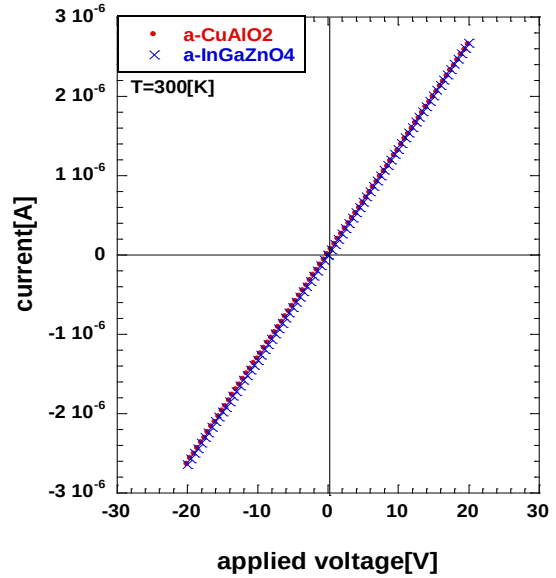


Fig.2 I-V characteristics of a-InGaZnO₄, a-CuAlO₂

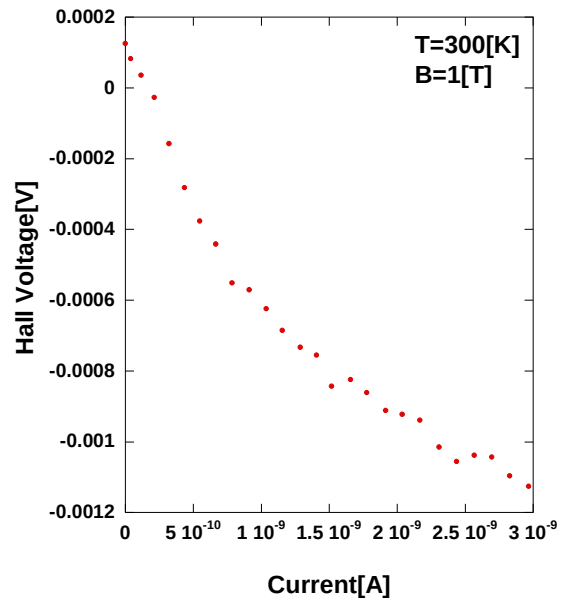


Fig.3 Hall voltage of a-InGaZnO₄

3-2. a-CuAlO₂/a-InGaZnO₄ 接合

InGaZnO_4 - CuAlO_2 接合の電流・電圧特性を Fig.5 に示す。順方向バイアスを印加したときでは電流が指数関数的に増加することが確認できた。また、逆方向バイアスを印加したとき電流値が一定となり良好な整流性が見られ、今回作製した a-InGaZnO_4 と a-CuAlO_2 の接合はダイオード

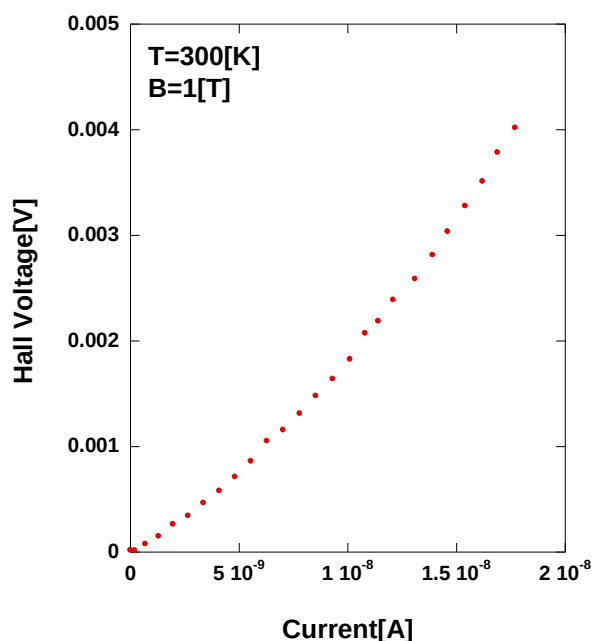


Fig 4 Hall voltage of a-CuAlO₂

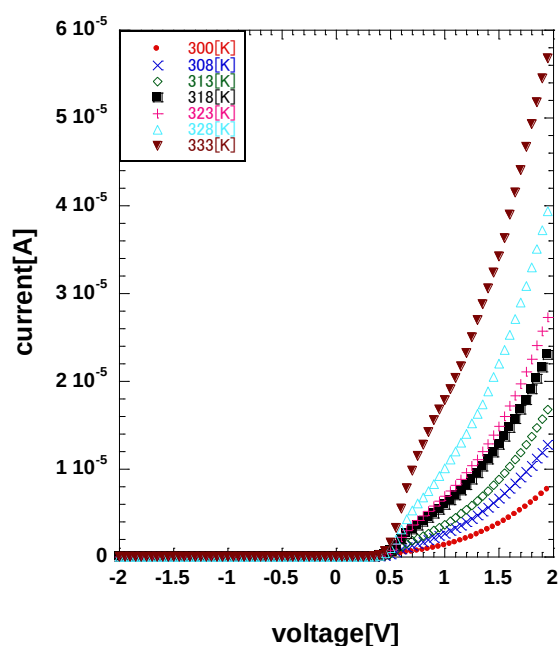


Fig 6 Temperature dependence of a-InGaZnO₄/a-CuAlO₂ junction

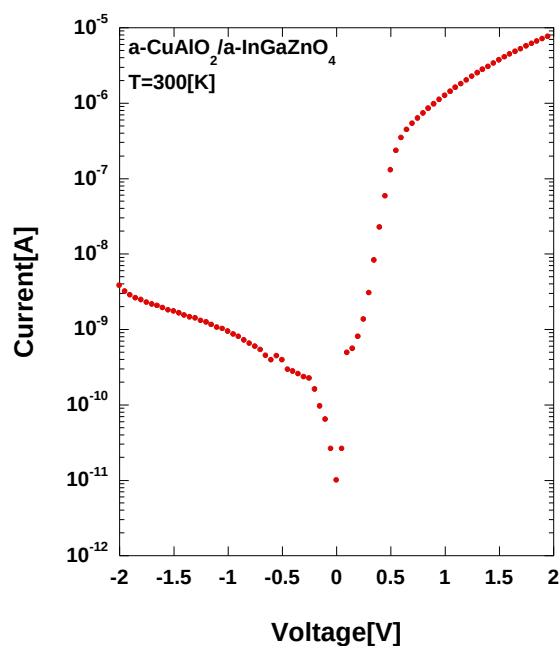


Fig 5 I-V characteristics of a-InGaZnO₄/a-CuAlO₂ junction

特性が得られた。

今回成膜した a-CuAlO₂、InGaZnO₄ は Cr に対してオーミック接触を示した。n 型、p 型ともに同種の金属に対しては、空乏層が形成されず接合は整流性を示さない。今回作製したデバイスは整流性を示した。これは半導体間にショットキー障壁が形成さ

れたことによると考えられる。

a-CuAlO₂、InGaZnO₄ の膜と金属界面に準位が多数あり、トンネリングによってオーミック性を示したのではないかと考えた。

Fig.6 に pn 接合の温度特性を示す。温度上昇とともに電流値の増加を確認した。

a-InGaZnO₄/a-CuAlO₂ 界面に不純物や構造欠陥が形成する再結合中心が多く、これらを考慮に入れたデバイス設計が求められる。

成膜した CuAlO₂ 薄膜の状態も若干の褐色をしており完全な透明半導体とはならず、O₂ 分量の過多による CuO、Cu₂O 層が形成されている可能性が考えられる。しかし、今回作製した酸化物 pn 接合は、CuAlO₂ の p 型半導体としての良質な膜の形成で、さらなる特性の改善が期待できる。

Fig.7 に暗状態と光照射時の電流-電圧特性を示す。光照射時では逆方向電流が発生しており、暗状態の I-V カーブが下方向にシフトしている。このことから a-InGaZnO₄/a-CuAlO₂ 接合界面に空乏層が形成されていると考えられる。

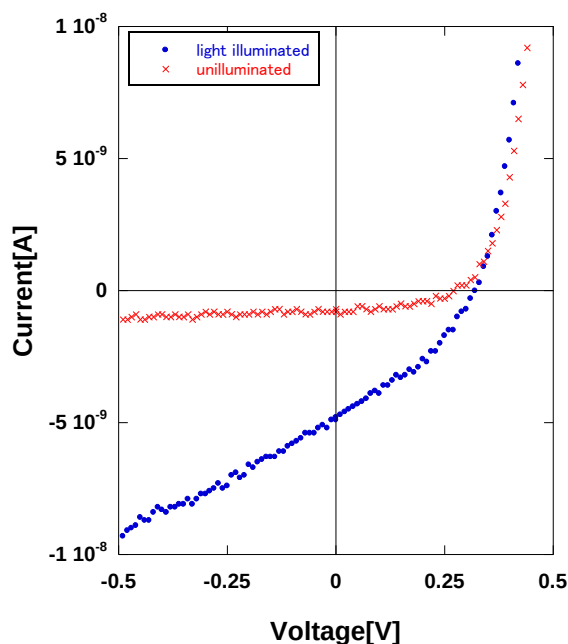


Fig 7. I-V characteristics of a-InGaZnO₄ / a-CuAlO₂ junction

また、無バイアス・光照射によって発生した逆方向電流密度は、 $16.56 \times 10^{-3} [\text{mA}/\text{cm}^2]$ となった。

3. まとめ

今回 a-InGaZnO₄、a-CuAlO₂ を用いて作製した pn 接合デバイスは良好な整流性が確認され、太陽電池としての基礎特性が確認できた。

半導体単膜の観点からは、CuAlO₂ の良好な膜の形成がこの特性改善の重要な項目であり、rf スパッタリング法による a-CuAlO₂ の機能の向上・透明性を旨するため、ターゲット状態の改善、O₂ ガスとの相関性の検討を行い化学量論の組成に等しい薄膜作製が求められる。また、a-InGaZnO₄、a-CuAlO₂ のキャリア密度の向上を、酸化物において重要である酸素量から検討していく。

pn 接合デバイスの観点からは a-InGaZnO₄/a-CuAlO₂ 接合界面の詳細なバンドプロファイルを行い、各半導体のフェルミレベル、半導体/金属界面の評価を行っていく。また、同条件での成膜を行い、再現性のとれるデバイスであるかの検討を行う。

今回光照射によって発生した光電流は微小であったが、有用な発電システムを目指す上で、キャリア収集効率、集光効率、単膜の基礎特性向上を検討し太陽電池デバイスとしてより詳細な評価を行う。

謝辞

本研究の一部は、双葉電子工業株式会社の支援を受けて行われました。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 鯉沼 秀臣 酸化物エレクトロニクス p31, (2001)
- 2) S.M.Sze, Semiconductor devices physics and technology
- 3) 川副博司, 高橋志郎, 折田政寛, NEDO H11 年度提案公募事業成果報告会予稿集 97S06-002
- 4) 小長井 誠, 薄膜太陽電池の基礎と応用 - 環境に優しい太陽光発電の新しい展開 -