

Mist-CVD 法を用いた In-Sn-Zn-O 薄膜の堆積と太陽電池への応用

Deposition of In-Sn-Zn-O thin film by Mist-CVD and its application to solar cells.

日大生産工(院) ○堀口史生

日大生産工 清水耕作

1. まえがき

半導体デバイス作製においてコスト削減は大きな課題である。中でも薄膜作製プロセスは高い比率を占めている。ミスト化学気相成長法(以降 Mist-CVD 法)はスパッタリングやプラズマ CVD に比べて安全かつ低環境負荷といった利点がある。これは Mist-CVD 法が「霧状」にした溶液を大気中で反応させ、薄膜を形成させる方法であり、真空を必要としないプロセスであることが理由である。

Mist-CVD 法は管状炉を用いた横型の成膜法が多く採用されている。しかしミスト自体が質量を持つことから、均一な成膜を実現するには質量が無視できるほどの 5~10slm のキャリアガスの流れが必要であり、材料効率が極端に低くなるという点から生産性には適さないと考えている。

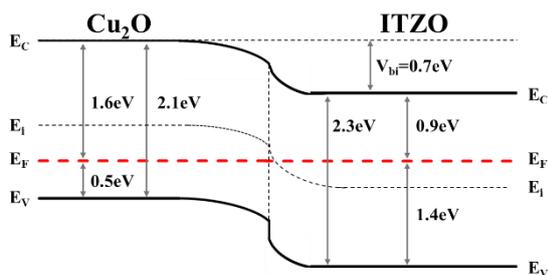
このような背景から当研究室は材料利用効率が高く均一性の高い成膜を行うことができる縦型成膜法を採用した。

今回はディスプレイやタッチパネルに使われる TFT(Thin Film Transistor)の新材料として研究が進められている a-In-Sn-Zn-O(以降 ITZO)^{[1][2]}の Mist-CVD 法における堆積条件の最適化を行い、p 型層に亜酸化銅 Cu₂O(以降 Cu₂O)を用いた酸化物太陽電池作製を試みた。

2. 目的

Mist-CVD 法はキャリアガスで輸送されたミストを用いるという観点からスパッタリング法と比較して成膜が不均一になるといった問題がある。当研究では成膜の均一性向上を行うことでデバイス特性の均一性向上を目指す。また成膜の際に結晶化及び Zn 成分の抜けが生じない a-ITZO の堆積に適した条件と Cu₂O の作製プロセスの検討を行うことで Mist-CVD を用いて作製した a-ITZO と Cu₂O を用いた酸化物太陽電池の作製に適した作製工程の解明を目指す。

Fig.1 に Cu₂O^[3]と a-ITZO^[4]のバンドオフセットの理論値を示す。

Fig.1 Cu₂O/a-ITZO 接合時のバンドプロファイル

3. 実験方法及び評価方法

Mist-CVD 法を用いてガラス基板上に基板温度 250 から 300°C までの範囲で a-ITZO を成膜し、物性評価を行うことでデバイス作製に適した条件の検討を行った。またガス圧 5Pa、流量 6ccm かつ放射温度計を用いて計測した。評価方法には可視紫外分光測定、光学膜厚計、X 線回折装置(X-Ray Diffraction: 以降 XRD)から評価した。また、XRD、X 線光電子分光評価装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy: 以降 XPS)、光電子物性評価装置(以降 PYS/IPES/KP)を用い、Cu₂O の物性評価を行った。

3.1 実験装置

実験装置を Fig.2 に示す

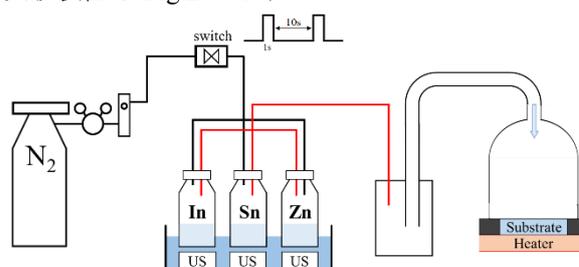


Fig.2 Mist-CVD 装置の概要

この実験装置では、超音波振動子(2.4MHz)によって原料溶液をミスト化し、N₂や Ar などの不活性ガスをキャリアガスとして用いることで基板上にミストを輸送し成膜を行うものである。原料溶液には酢酸インジウム(In(CH₃COO)₃)、酢酸スズ(Sn(CH₃COO)₂)、酢酸亜鉛 2 水和物(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)を mol 濃度が 1:1:1 の比率になるように各瓶に投入し、エタノールに溶解したものを使用した。

3.2 成膜の均一性向上に関する検討

反応室内にミストを供給時に反応室内で対流が起こることで成膜に不均一性が生じる。そこで均一性改善に向けて新規構造の検討を行い、ガラス基板上に成膜した素子の膜厚を 16 点測定し、得られた差異率・標準偏差から均一性の評価を行う。

3.3 a-ITZO 堆積に適した条件の検討

間欠比を 1:10 に固定し、250 から 300°C の範囲で成膜時の基板温度を変化させて作製した素子の結晶性・成膜レート・バンドギャップ・導電率の評価を行う。

4 結果および考察

4.1 成膜の均一性向上に関する検討

Fig.3, Table.1 に従来の成膜法で作製した素子と新規構造として反応室に排出口を設置し、作製した素子の比較結果及び膜厚分布を示す。

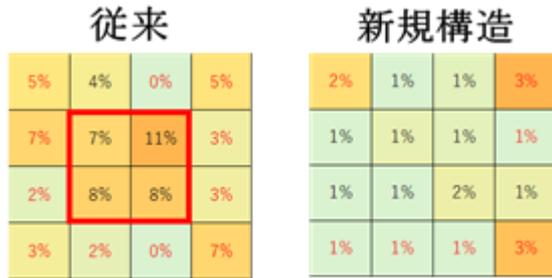


Fig.3 膜厚分布比較

Table.1 差異率・標準偏差による均一性評価

	信頼区間(99.7%) [nm]	変動係数CV [%]
従来	100 ± 16.67	5.6
新規構造	100 ± 4.340	1.4

Fig.3, Table.1 の結果から、従来の素子ではミストの抜け道が存在しないため、チャンパー内に対流が生じ成膜が不均一になったのではないかと考えられる。対して排出口を設置することで材料ガスの供給が均一となり、反応後のガスが排出されることで従来よりも基板全体にミストが行き渡り均一性が約 4 倍以上向上したのではないかと考える。

4.2 a-ITZO 堆積に適した条件の検討

Fig.3,4,5,6 に XRD・成膜レート・光学バンドギャップ・導電率の基板温度依存性を示す。

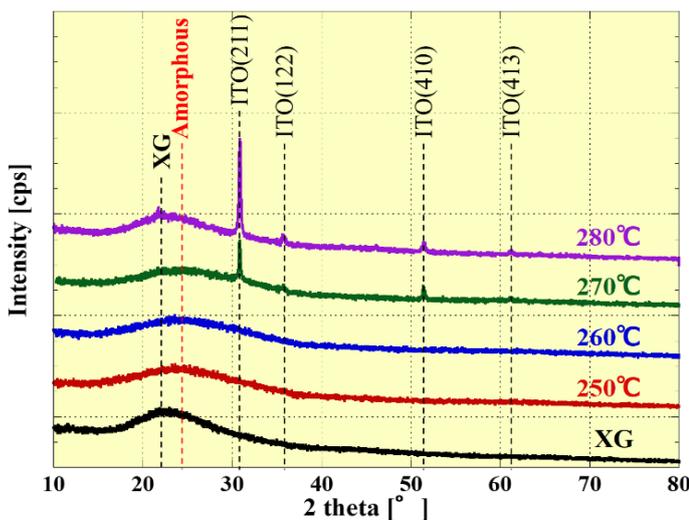


Fig.4 成膜温度による XRD の変化

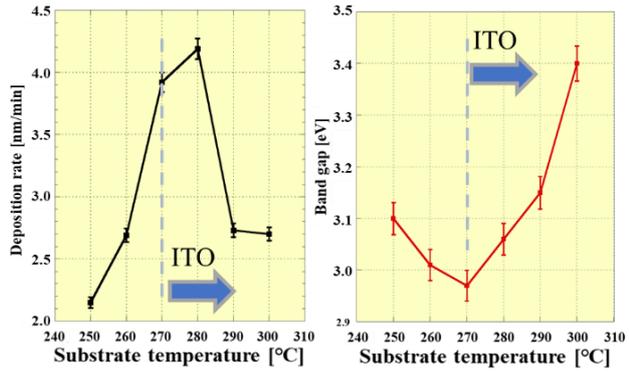


Fig.5 成膜温度による成膜レートの変化

Fig.6 成膜温度による光学バンドギャップの変化

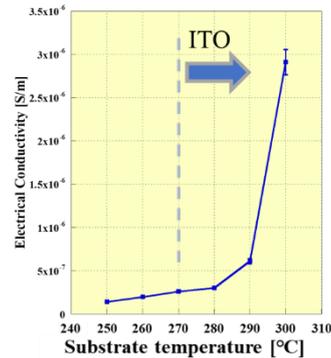


Fig.7 成膜温度による導電率の変化

Fig.4 より、成膜温度 250,260°Cではガラス基板 XG のゲルパターンとは異なるアモルファスピークが確認でき、270°C以降から膜の結晶化が始まることがわかる。そして Fig.4,6,7 から成膜温度 270°C以降から亜鉛成分の脱離によって結晶化が始まり、a-ITZO から ITO へと変化が始まることで光学バンドギャップ・導電率が上昇していると考えられる。そして成膜温度 250,260°Cの成膜レート・光学バンドギャップの結果より、a-ITZO の堆積に適した成膜温度は 260°Cであると考えている。

4.3 Cu₂O の作製プロセスの検討

Fig.8,9,10 に抵抗加熱蒸着法によって銅を蒸着した後に原子状酸素処理・窒素雰囲気アニール処理を行うことで Cu₂O の作製を試みた。以下に作製した素子の XPS, XRD, PYS/IPES/KP より得られた結果を示す。

Fig.8 の Cu 2p のサテライトピークより、窒素雰囲気下におけるアニール温度は 200°C以下が適していることがわかる。続いて Fig.9 より、アニール温度 150,200°Cのピークを比較すると 150°Cでは Cu(111)の強いピークが存在することがわかる。これに対して 200°Cでは Cu₂O(111)と Cu(111)のピークを確認できることから、Cu₂O 作製に適したアニール温度は 200°Cであると考えられる。次に窒素雰囲気下アニールを 200°C、3 時間で作製した素子のバンドプロファイルより、フェルミ準位 E_F が価電子帯 E_v 側に近く、バンドギャップ 1.81eV を有していることから p 型半導体であることがわかる。

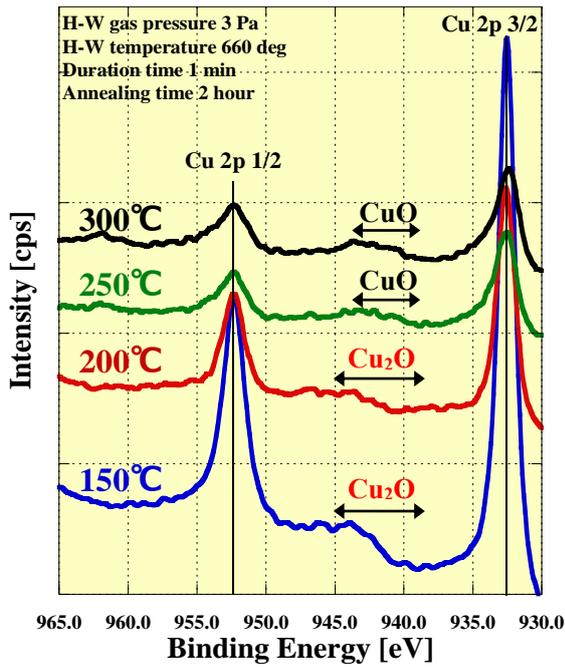


Fig.8 XPS Cu 2p アニール温度依存性

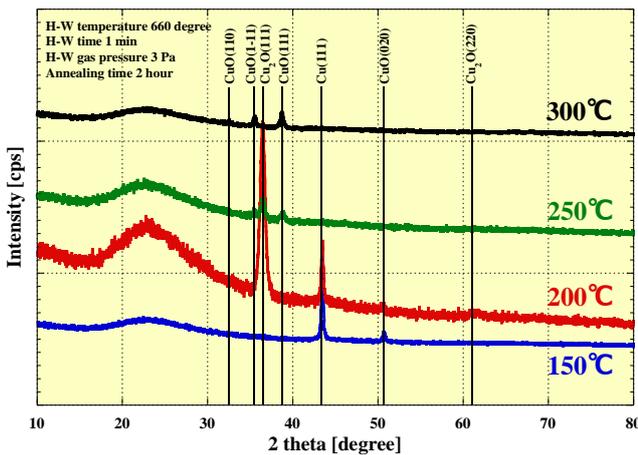


Fig.8 アニール温度による XRD の変化

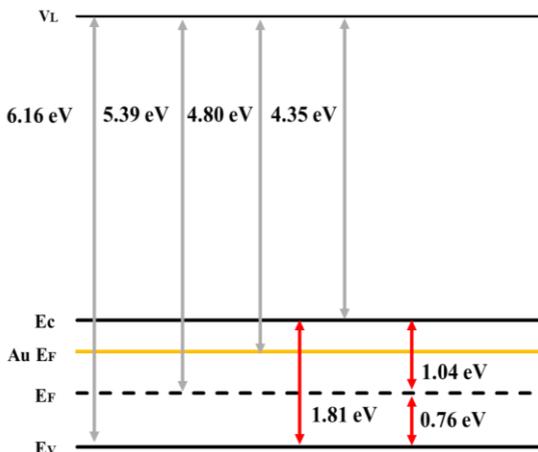


Fig.9 Cu₂O バンドプロファイル

最後に Mist-CVD 法で作製した a-ITZO と原子状酸素処理と窒素雰囲気下でのアニールを施すことで得られたバンドギャップより得られたバンドオフセットを Fig.11 に示す。

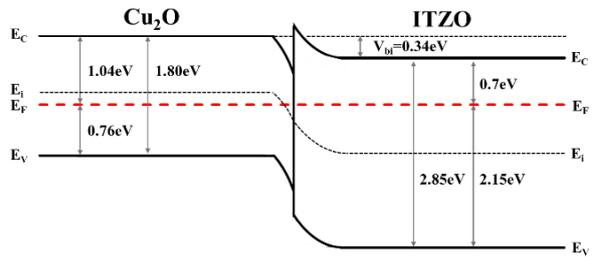


Fig.11 Cu₂O/a-ITZO 接合時のバンドプロファイル

バンドプロファイル評価より、Cu₂O,a-ITZO 間で空乏層が形成することを確認できる。しかし Cu₂O のバンドギャップ、フェルミ準位は Fig.1 の理論値には程遠いことから、酸素化条件の更なる最適化が必要であると考えられる。

まとめ

- (1) 反応室に排出口を設けることで成膜の均一性が約 4 倍向上
- (2) 基板温度 260°C で成膜レート 2.7nm/min、光学バンドギャップ 3.01eV の特性を有する a-ITZO を合成可能
- (3) 窒素雰囲気下アニールにおけるアニール温度は 250°C を超えると CuO 生成が開始するため、Cu₂O 作製には 200°C が最適
- (4) バンドプロファイル評価により、Mist-CVD 法、抵抗加熱蒸着法で作製した a-ITZO,Cu₂O のヘテロ接合は空乏層を形成することを確認した。

参考文献

[1] 金子健太郎, 野村 太一, 福井 裕, 藤田 静雄, "ミストCVD法によるコランダム型構造酸化物半導体薄膜の作製と評価" 材料 59(9),pp. 686-689(2010)

[2] Shota Sato,Masahito Sakamoto,and Toshiyuki Kawaharamura," Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Thin Films by Atmospheric Pressure Solution Based Mist CVD.", Journal of the Society of Materials Science, Japan 68 (2), pp. 155-161(2019)

[3] Chih-Shan Tan,Wei-Hong Ke,Lih-Juann Chen, and Michael H. Huang., " Facet-Dependent Electrical Conductivity Properties of Cu₂O Crystals.", Nano Letters 15(3)February 2015

[4] 遠藤汰紀 ” IPES/PYS 及び KP 法を用いたヘテロジャンクション特性の評価 ”, 日本大学大学院生産工学研究科修士論文(2019)

[5] Hiroyuki Nishinaka, Toshiyuki Kawaharamura and Shizuo Fujita ,
” Low-Temperature Growth of ZnO Thin Films by Linear Source Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition.” J. J. A. P. Vol.48, 121103(2009)

[6] 配島雄樹, 松村綾香, 杉山武晴, 朝長咲子, 土橋誠, 小岩一郎, “変色した銅箔表面の解析”
表面技術 59(12), pp. 920-P924(2008)

[7] 諸橋春夫, 渋谷恵太, 天城裕子, “変色した銅板の表面分析”
新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書 50号, pp. 68-P71(2021)