

**Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 系薄膜及び ZnO 系酸化  
化物薄膜における欠陥の光学的評価と  
その太陽電池ならびに薄膜トランジスタ  
応用に関する研究**

2013 年 3 月

島川 伸一

## 目次

第 1 章	1
序論	
1.1 はじめに	1
1.2 CIGS 薄膜太陽電池の研究の背景	1
1.3 CIGS 薄膜太陽電池の研究の目的	6
1.4 酸化物薄膜トランジスタの研究の背景	7
1.4.1 多結晶酸化亜鉛と非晶質酸化亜鉛系半導体	7
1.4.2 ディスプレイ駆動 TFT への要求性能	8
1.4.3 薄膜トランジスタの現状	12
1.5 酸化物薄膜トランジスタの研究の目的	14
1.6 本論文の構成	14
参考文献	16
第 2 章	18
CIGS 薄膜太陽電池	
2.1 はじめに	18
2.2 CIS 系薄膜の基礎物性	18
2.2.1 結晶構造	18
2.2.2 格子欠陥と pn 制御	22
2.3 CIGS 薄膜太陽電池の構造と動作原理	25
2.3.1 太陽電池の構造と基本性能パラメータ	25
2.3.2 CIGS 薄膜太陽電池の構造と製造方法	28
2.3.3 CIGS 薄膜太陽電池の接合のバンドモデルと動作原理	29
2.4 CIGS 薄膜の形成	30
2.4.1 CIGS 薄膜の形成方法	30
2.4.2 多元蒸着法による CIGS 薄膜の形成	31
2.4.3 3 段階法による $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の形成と組成制御	32
2.5 まとめ	35
参考文献	35
第 3 章	38
CIGS 薄膜の時間分解 PL 寿命と太陽電池特性	
3.1 はじめに	38

3.2	CIGS 薄膜太陽電池の高効率化 .....	39
3.3	時間分解 PL(time-resolved photoluminescence)測定 .....	42
3.3.1	時間分解 PL 測定の測定原理 .....	42
3.3.2	時間分解 PL 法による少数キャリアの評価について.....	44
3.4	低温における CIGS 膜の PL 寿命と太陽電池特性 .....	45
3.4.1	時間分解 PL 測定装置の構成・測定条件 .....	45
3.4.2	77K における発光準位と PL 寿命 .....	47
3.4.3	PL 寿命と太陽電池セル特性.....	48
3.4.4	77K における PL 寿命と発光準位依存性.....	51
3.4.5	77K における PL 寿命と太陽電池特性との相関 .....	53
3.5	室温における CIGS 膜の PL 寿命と太陽電池特性 .....	55
3.5.1	室温における時間分解 PL 測定の課題.....	55
3.5.2	室温における PL 寿命の算出.....	55
3.5.3	室温における PL 寿命とセル変換効率との相関 .....	58
3.6	時間分解 PL における PL 寿命の測定エネルギー依存性 .....	59
3.6.1	PL 寿命の測定エネルギー依存性 .....	60
3.6.2	測定エネルギー依存性とキャリアの局在化 .....	61
3.6.3	セル効率とキャリアの局在化の関係 .....	62
3.7	まとめ .....	64
	参考文献.....	64
第 4 章	.....	66
	時間分解 PL を用いたヘテロ接合界面評価による Cd フリーpn 接合 .....	
4.1	はじめに.....	66
4.2	時間分解 PL による CIGS 薄膜の表面改質効果の評価 .....	67
4.2.1	溶液法による表面改質及び測定条件 .....	67
4.2.2	励起波長 355nm による PL 寿命測定 .....	69
4.2.3	CIGS 表面を硫化した太陽電池セル特性 .....	70
4.2.4	表面改質効果のまとめ .....	71
4.3.2	実験及び測定条件について.....	74
4.3.3	パツファ層/CIGS 界面の PL 寿命測定 .....	75
4.3.4	アニール温度と太陽電池セル特性 .....	81
4.4	まとめ .....	83

参考文献.....	84
第 5 章.....	86
アドミタンス法による CIGS 薄膜太陽電池の評価 .....	
5.1 はじめに .....	86
5.2 アドミタンス法の測定原理及び測定方法.....	87
5.3 アドミタンス法による欠陥評価.....	92
5.4 まとめ .....	95
参考文献.....	95
第 6 章.....	96
酸化物薄膜トランジスタ(TFT).....	
6.1 はじめに .....	96
6.2 TFT の構造と動作原理 .....	96
6.2.1 TFT の構造について .....	96
6.2.2 TFT の動作原理 .....	97
6.3 TFT の特性評価方法.....	100
6.4 酸化物 TFT の基礎物性と特徴 .....	102
6.4.1 酸化亜鉛系半導体の基礎物性 .....	102
6.4.2 酸化物 TFT の特徴.....	104
6.5 ZnO-TFT の作製プロセス.....	105
6.6 まとめ.....	106
参考文献.....	107
第 7 章.....	108
ZnO-TFT の光リーク電流評価 .....	
7.1 はじめに.....	108
7.2 酸素分圧が ZnO 膜に与える影響.....	108
7.2.1 ZnO 製膜条件 .....	108
7.3 酸素分圧と電気特性及び光リーク電流 .....	111
7.3.1 暗状態での酸素分圧依存性 .....	111
7.3.2 可視光照射による TFT 特性への影響 .....	117
7.3.2 酸素分圧が欠陥準位密度に与える影響.....	120
7.4 まとめ .....	121
参考文献.....	122

第 8 章 .....	123
酸化物 TFT の光信頼性評価 .....	
8.1 はじめに .....	123
8.2 TFT の信頼性劣化メカニズム .....	123
8.3 ZnO-TFT の光信頼性評価 .....	125
8.4 ITZO-TFT の光信頼性評価 .....	129
8.4.1 はじめに .....	129
8.4.2 ITZO-TFT の作製及び基本特性 .....	129
8.4.3 可視光照射下の光リーク電流 .....	130
8.4.4 ITZO-TFT の光信頼性結果 .....	132
8.4.5 デバイスシミュレーションを用いた欠陥解析 .....	136
8.4.6 追加ストレス印加による伝達特性変化の原因推定 .....	139
8.5 IGZO-TFT の光信頼性評価 .....	142
8.5.1 はじめに .....	142
8.5.2 IGZO-TFT の作製及び基本特性 .....	142
8.5.3 IGZO-TFT の光信頼性結果 .....	144
8.6 まとめ .....	149
参考文献 .....	149
第 9 章 .....	151
結論 .....	
9.1 はじめに .....	151
9.2 本研究で得られた知見 .....	151
9.3 今後の展望 .....	154
業績一覧 .....	156

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 はじめに

半導体技術を基盤とする電子・光デバイスは 20 世紀後半から、大きく発展し我々の生活により便利に快適に変えてきた。これらの電子・光デバイスは、現在ではその恩恵を受けずに生活することが困難な状況であり、我々の生活スタイルをも変えてきている。また、近年、地球環境問題の高まりにより、製造業では省エネルギー・創エネルギー・リサイクルといったテーマでの製品開発が求められている。このように工学における技術開発は、より豊かに快適に環境にやさしくといった形で人々の生活を変えていくことが求められている。そういった意味において本研究の対象である薄膜太陽電池と薄膜トランジスタはそれぞれ、再生可能エネルギーとしての太陽光発電と省エネルギーデバイスとしての薄型ディスプレイという分野で人々の生活を変化させつつある。

電子・光デバイスの研究開発において、電子と光の相互作用を活用した光学的な評価技術の開発は非常に重要な意味を持っている。光吸収に伴う電子デバイスの挙動評価は結晶評価や電気特性評価では解明できない、深い準位の欠陥評価が可能になっている。

本研究においては CIGS 系薄膜の太陽電池応用に向けた課題解決及び酸化亜鉛系酸化物薄膜トランジスタ(thin film transistor, TFT)のフラットパネルディスプレイ応用を目指して、光学的な手段を用いた評価を行うことで開発を加速することを目的としている。以下に、その背景と今後の可能性、および本研究の位置付けについてまとめる。

### 1.2 CIGS 薄膜太陽電池の研究の背景

21 世紀に入り、地球温暖化や異常気象など、全地球規模の気候の変化が顕著になってくるにつれて環境問題への人々の関心は高まりつつある。さらに、2011 年 3 月に発生した東日本大震災における原子力発電所事故の影響でクリーンな再生可能エネルギーが改めて注目されている。1997 年に京都にて開催された地球温暖化防止京都会議(気候変動枠組条約第 3 回締結国会議、COP3)において採択された京都議定書が 2005 年に発効され、温室効果ガス(二酸化炭素、フロンガス等)を削減することが求められている。そのために、政府や民間での水・電気などの節約やリサイクルなどの日常生活での取り組みが行われ、エネルギーや資源に対

する人々の意識も変わりつつある。図 1.1(a)に日本の1次エネルギー事情を示す。<sup>1)</sup> 日本での再生可能エネルギーはまだ小規模であり、今後の発展の余地が大いにある。そのため、エネルギー供給の取り組みにおいても、「電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法 (RPS 法)」が 2003 年から施行され、電気事業者には毎年度、その販売電力量に応じて一定割合以上の風力、太陽光、地熱、水力、バイオマスなどの新エネルギーから発電される電気の利用が義務づけられた。これらの新エネルギーの中で最も注目されているのが太陽光発電である。太陽光発電は太陽光を利用する再生可能エネルギーであるため、燃料電池のように水素を供給する必要もなく、また資源が枯渇する心配が無い。太陽から地球全体に照射されている光エネルギーは、ワット数にして約 180PW (P=ペタ=10 の 15 乗) である。そのうち、地上で実際に利用可能な量は約 1PW といわれる。これは現在の人類のエネルギー消費量の約 50 倍である。また、太陽光発電は風力発電や水力発電の可動部がないためにメンテナンスも不要である。さらに火力発電のように発電に伴う二酸化炭素の排出もないため、温室効果ガス排出量の削減効果がある。図 1.1(b)に各エネルギーの CO<sub>2</sub> 排出量を示す。

### 日本の一次エネルギー供給

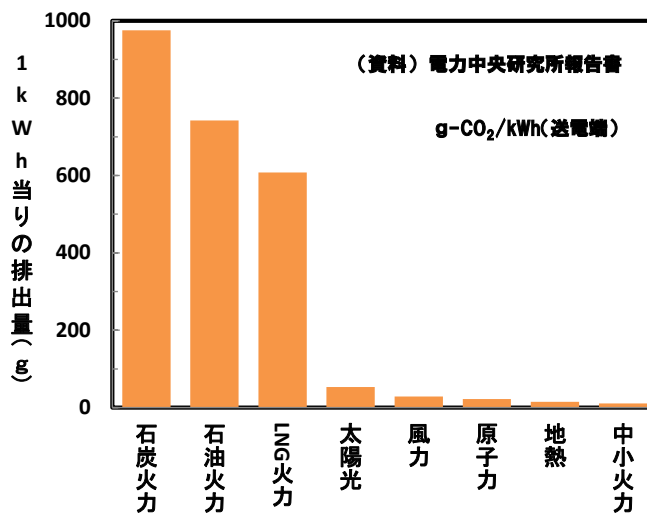
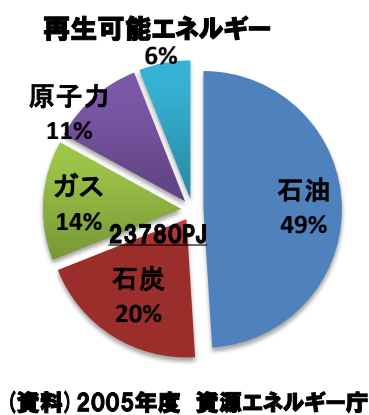


図1.1(a)左図: 日本の1次エネルギー供給 (b)右図: 1kWh当たりのCO<sub>2</sub>排出量

我が国の太陽光発電の開発は、もともと石油資源の枯渇を補うための新エネルギーとしてスタートしたが、現在では地球環境問題を解決する手段としての期待も高くなってきている。太陽光発電の生産と導入において、日本はこの分野のパイオニアの役割を担ってきている。

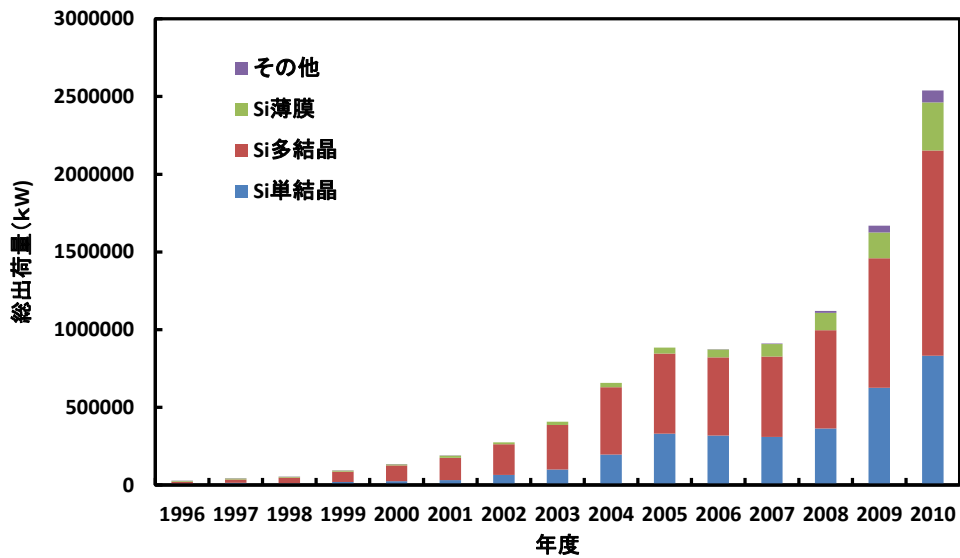


図1.2 日本における太陽電池出荷量の推移

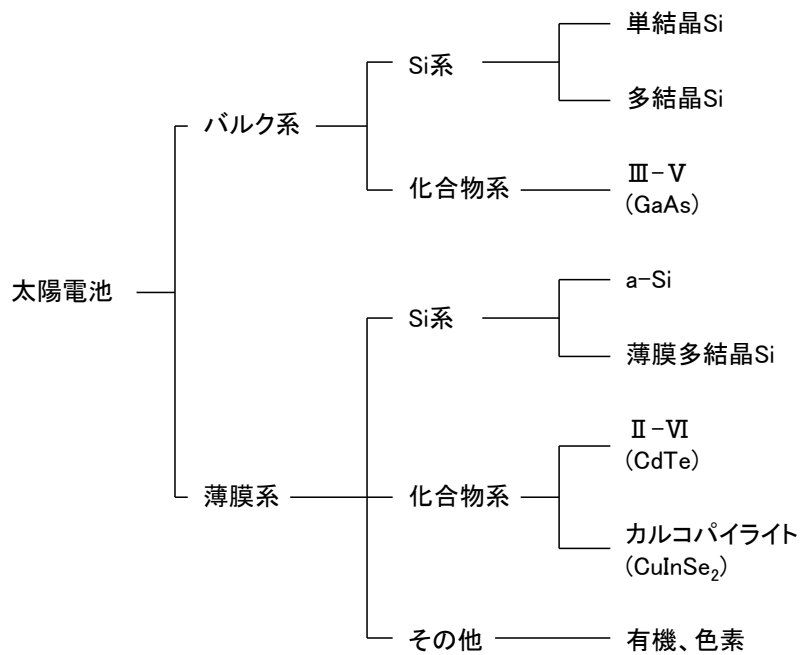


図1.3 各種太陽電池の種類別分類

図 1.2 に日本における太陽電池出荷量を示す。<sup>2)</sup> 2000 年度から 2010 年度までの 10 年間に約 20 倍近い伸びを示している。我が国においては経済産業省主導の下、産官学連携により太陽光発電の研究開発が進められてきた。1974 年からサンシャイン計画、1993 年からの



ニュー・サンシャイン計画において、太陽光発電に関する多くの技術が開発され、現在の太陽電池生産国として地位が築かれた。

図 1.3 に各種太陽電池の種類別分類を示す。<sup>3)</sup> 現在、市場で普及している太陽電池はほとんどがバルクの単結晶シリコン(Si)や多結晶シリコン(Si)などの結晶シリコン系材料を用いたタイプが主流であり、80%を越えるシェアを占めている。結晶シリコン系太陽電池の主な材料であるシリコンウェハーは半導体産業から供給されており、以前は規格外品(スクラップシリコン)が太陽電池用として供給されてきた。急速に伸びる太陽光発電の需要に対して、規格外品だけでは追いつかず、割高な半導体グレードのシリコンを用いて生産を行わざるを得ない状況になっている。結晶シリコン系太陽電池メーカーにとって、生産するための材料確保が大きな課題となっている。そのため、かねてから開発が進められてきた薄膜系太陽電池の事業化が盛んになりつつある。薄膜系太陽電池の場合、バルクのシリコン太陽電池と異なり、膜厚が 100 分の 1 程度で済むために材料使用量が少ないという特徴がある。薄膜系太陽電池は材料別に分類すると、シリコン系、化合物系、その他(有機、色素)の 3 つが上げられる。シリコン系のうち、アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池は現在既に量産が行われており、薄膜多結晶シリコン太陽電池はアモルファスシリコン(a-Si)太陽電池の技術をベースに実用化されている。化合物系太陽電池は II-VI 系材料の CdTe(カドニウム・テルライド)を用いた太陽電池やカルコパイライト系材料の CIS( $\text{CuInSe}_2$ )を用いた太陽電池がある。CIS はバンドギャップエネルギーを大きくするために In の一部を Ga に置き換えた  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  が最も一般的であり、略して CIGS と呼ばれる。CIGS 薄膜太陽電池は小規模ではあるが一部のメーカーから製品として出荷されるようになった。これらの他に、将来に向けて研究開発が行われている有機材料や色素材料の太陽電池もある。

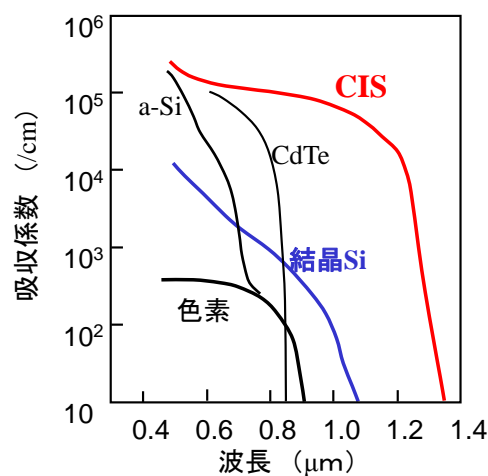


図1.4 各種太陽電池材料の吸収係数

各種半導体を太陽電池材料として眺めた場合の重要なパラメータは、光吸収係数である。光吸収係数が大きいほど光吸収層を薄くすることが可能である。結晶シリコンは、間接遷移形吸収を示し、可視域での光吸収係数が小さいので、太陽光を十分に吸収するには、200～400  $\mu\text{m}$  の厚さ(光路長)を必要とする。一方で薄膜太陽電池に用いられる材料は図 1.4 に示すように光吸収係数が結晶シリコンと比較して 1 桁から 2 桁大きいために、わずか数  $\mu\text{m}$  の厚さでも光を吸収することが可能である。

カルコパイライト系材料の CIS( $\text{CuInSe}_2$ )は直接遷移形で、光吸収係数が  $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  程度と既知の太陽電池材料の中では最も大きいために薄膜太陽電池に非常に適している。従って、CIS 系材料を光吸収層に用いた太陽電池は太陽光を効率的に電気に変換することが可能である。

#### CIGS 薄膜太陽電池の特長として

- 薄膜太陽電池の中では最もエネルギー変換効率が高く、研究レベルでは小面積 ( $0.5\text{cm}^2$ )ながら 20.1%を達成している<sup>4)</sup>。
- 基板として安価なソーダライムガラス(青板ガラス)を用いるためコストを低く抑えることが可能である。
- アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池にみられる光照射による初期劣化がなく<sup>5-6)</sup>、長期信頼性に優れている<sup>7)</sup>。
- CIS( $\text{CuInSe}_2$ )に Ga や S を添加し混晶化することにより、バンドギャップを制御できるため、太陽光のスペクトルに合致したデバイス設計が可能である。
- 耐放射線特性に優れ、宇宙用太陽電池としての用途が期待できる<sup>8)</sup>。

などが挙げられる。

エネルギー変換効率(変換効率もしくは単に効率と言うこともある)は太陽電池の特性を示す上で最も重要な指標で太陽光の光エネルギーをどれだけ電気エネルギーに変換できるかを示す数値である。エネルギー変換率が 20%以上の太陽電池はバルクの単結晶シリコンとガリウムヒ素(GaAs)を用いた太陽電池だけであり、薄膜系では 20%の効率を達成したのは CIGS だけである。

住宅事情が厳しい日本にとって、太陽電池の変換効率向上は重要である。一般家庭における消費電力を太陽光発電システムで賄うには 3～4kW のシステムが必要である。例えば、3kW システムの場合に変換効率が 10%と仮定すると設置に必要な屋根面積は  $30\text{m}^2$  となる。しかし、変換効率が 20%になれば設置面積は  $15\text{m}^2$  と半分になり設置が容易になる。設置面積が小さくなるということは日本の住宅の様々な屋根に柔軟に対応することが可能になり、より普及しやすくなるメリットがある。

他のデバイスでは性能が向上した場合はコストアップにつながる場合もあるが、太陽電池の場合はコストを単位出力あたりの製造コスト(単位:円/W)で表現するため、変換効率向上がコストダウンにつながる場合が多い。例として、太陽電池パネル1枚の製造コストが1.5倍になっても変換効率が2倍に向上すればコストは $1.5/2=0.75$ となるため、25%のコストダウンになる。従って、低コスト化と高い変換効率を両立の可能性のある CIGS 薄膜太陽電池に対する期待は大きい。

CIGS 薄膜太陽電池に関する事業化は2005年からいくつかのメーカーで始まった。<sup>9)</sup> これは、シリコン系太陽電池に比べて研究開発の歴史が浅く、解明できていない点が多いことが原因と思われる。

CIGS 薄膜太陽電池の事業化にあたっては研究レベルで達成された高効率をいかに量産レベルで再現するかが重要である。そのためには光吸収層である CIGS 薄膜の再現性のある高品質化が必要となってくる。光吸収層である CIGS 薄膜に入射した光によって発生した電子-正孔対は外部に電流の形で電気的エネルギーとして取り出されるが、一部は再結合するために取り出せない(詳細は第2章で述べる)。高品質化には CIGS 薄膜の再結合を低減し、安定したプロセスで CIGS 薄膜を形成することが重要になってくる。

さらに CIGS 薄膜太陽電池においては CIGS 薄膜層とバッファ層として  $0.1\ \mu\text{m}$  以下の薄い CdS 層で良好な pn 接合を構成しているが、将来的には環境負荷の少ない非 Cd(カドニウム)化が望まれる。このような CdS 代替バッファ層に関して、これまでも多くの材料が提案されてきているがいずれも CdS 層を用いた場合よりも変換効率が低いという課題がある。CdS 層での構成と比較して、pn 接合界面でのキャリア再結合が多いことが主な原因と考えられている。そのためにはまず pn 接合界面の解析による詳細な性質を明らかにすることと非 Cd 化(Cd フリー)材料による代替バッファ層の開発が重要となってくる。

### 1.3 CIGS 薄膜太陽電池の研究の目的

前節で述べたように、太陽光発電システムの今後の普及拡大において、結晶シリコン系太陽電池では賄いきれない太陽電池市場の一翼を担う次世代太陽電池として CIGS 薄膜太陽電池は期待されている。しかし、CIGS 薄膜太陽電池の研究開発はまだ歴史も浅く、未知な部分が多い。

CIGS 薄膜太陽電池の事業化のためには前述した2つの課題について取り組みが必要となってくる。まず、光吸収層である CIGS 薄膜のキャリア再結合の低減である。従来、CIGS 薄膜

の特性評価は最終的には太陽電池としてデバイス化(セル化)を行い、特性評価を実施してきた。この場合、CIGS 薄膜の特性評価はデバイス化での後工程の影響を受ける可能性がある。そのためには CIGS 薄膜が形成された時点でのデバイスの特性と相関のある評価方法を開発することが必要である。本研究はフォトルミネッセンス(photoluminescence, PL)を用いて、CIGS 薄膜太陽電池の高効率化に求められる CIGS 薄膜の再結合欠陥評価技術を確立し、デバイス化(セル化)せずともプロセスへのフィードバック可能な評価技術を確立して太陽電池の高効率化の研究開発を加速することを第 1 の目的とした。

さらに、pn 接合を CIGS 薄膜層と CdS バッファ層で構成している例が多いが、バッファ層の Cd フリーを行うためにも pn 接合界面の詳細な解析を行うことが必要である。特に pn 接合界面におけるキャリア再結合を低減するためにも、界面の再結合欠陥の評価が重要である。本研究では界面における再結合欠陥を同じくフォトルミネッセンス(PL)を利用することで直接または間接的に評価する技術を確立することで Cd フリーの pn 接合の高品質化に指針を与えることを第 2 の目的とした。

## 1.4 酸化物薄膜トランジスタの研究の背景

### 1.4.1 多結晶酸化亜鉛と非晶質酸化亜鉛系半導体

酸化物半導体を用いた電界効果型トランジスタの研究は 1968 年に初めての報告があるが、その後 2003 年までの 35 年にわたる長きにわたる空白期間が存在しており<sup>9-12)</sup>、近年注目を浴びるようになった材料である。特長はバンドギャップが大きく可視光に対して透明である事、低温形成しても活性層として機能する事、電子移動度が高いことが挙げられる。酸化物 TFT の活性層としては、主に多結晶の酸化亜鉛(Zinc Oxide, ZnO)と非晶質酸化物半導体(amorphous oxide semiconductor, AOS)が研究されてきた。

#### 多結晶酸化亜鉛(ZnO)

近年 ZnO の持つ半導体性、ルミネッセンス、触媒作用、フェライト(磁性材料)としての性質が注目され、世界的に研究開発が活発に行われている。中でも、ZnO の持つ半導体性質は、近年の活発な電子デバイス開発を背景として、その応用が注目されている。ZnO は室温でバンドギャップが 3.37 eV であり、可視光に対して透明である。また、ZnO は Al や Ga などの III 属元素をドーパントとして用いることで、n 型伝導が得られる。これらの特徴を活かすことで、ZnO をディスプレイやタッチパネル用透明導電膜に応用する研究が盛んである<sup>13)</sup>。TFT 応用で

はキャリア濃度を透明導電膜に比較して、4～5桁低減する必要があるために、不純物をドーピングしない真性 ZnO が用いられる。酸素欠損や格子間亜鉛(Zn インターstitial)といった真性欠陥がドナーとして働くために、通常 n 型半導体としての特性を示す。また、製膜条件や熱処理により導電率、すなわちキャリア濃度が大幅に変化するために電気特性の制御が特に重要である。

### 非晶質酸化物半導体(AOS)

非晶質酸化物が注目を集めるようになったのは、2004年に室温形成された非晶質酸化物を用いて移動度 $\sim 8\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示す TFT が報告されてからである。<sup>12)</sup> 酸化物は高いイオン性の結合によって構成されており、伝導帯は金属イオンの s 軌道で形成され、価電子帯は酸素(陰イオン)の 2p 軌道で形成されている。そのため、 $sp^3$  混成軌道で形成されている Si と異なり、電子の伝導路は空間的に広がった球対称である金属の s 軌道から形成されるため、結晶構造の変化によってキャリア輸送に大きな影響を与えず、高移動度が可能である。<sup>14-15)</sup> 非晶質の結晶に対する優位性は、低温で均一な電気特性をもつ薄膜を大面積で実現することが可能となることや、粒界での影響がないことが挙げられる。材料としては a-InGaZnO<sub>4</sub> が最も多いが<sup>14-16)</sup>、a-ZnSnO<sup>17)</sup>や a-InSnZnO<sup>18)</sup>など様々な材料が報告されている。近年ではこれらの非晶質酸化物を用いた TFT 及びディスプレイ応用<sup>19-20)</sup>が報告されており、今後の発展が期待される。

#### 1.4.2 ディスプレイ駆動 TFT への要求性能

近年、フラットパネルディスプレイ(FPD)の普及が進み、特に液晶ディスプレイ(LCD)は携帯情報端末やパソコンモニターの中小型パネルでは不動の地位を確立し、TV 用大型パネルでも中心的な位置にある。

LCDの実用化は、1973年にシャープによって初めて電卓のセグメント表示にLCDが応用から始まり、現在に至っている。1980年代後半から、非晶質シリコン(a-Si:H)薄膜トランジスタを用いたアクティブマトリクス方式、つまりTFT-LCDが開発、同時にLCDがカラー化された事により、ノートパソコン、モニターなどの市場が急速に拡大し、LCD産業が本格的に始まるきっかけとなった。このLCD産業の成長に伴い、a-Si TFT性能向上、低温多結晶シリコンTFT(LTPS)技術の確立、広視野角技術や高速応答技術の進展、製造ガラス基板拡大、作製コストの低減などのLCD作製プロセス技術が発達し、大型できれいな画像表示が可能となり、動画表示にも対応出来るようになった。2000年代になると、電子デバイスの急激な発展に伴った情報化社会となり、LCDの応用範囲もテレビ、携帯電話、デジタルカメラ、ゲーム機、

PDA など様々な分野に拡がり、更なる産業の発展が期待されている。現在、LCD はその性能、生産技術、応用用途などで、FPD としての揺るぎない地位を確立している。

しかし、さらなる大型化と高精細化に向けては、動画解像度、応答速度、高透過率、コントラストなど多くの課題がある。一方、有機 EL ディスプレイ(OLED)はその高い表示品位が映像表示ディスプレイとして注目を集めている。OLED は電流注入による自発光デバイスであり、視野角依存性がなく、高速応答、コントラスト比が高いといった映像ディスプレイに要求される性能を備えている。

以下に、FPD 技術の今後の進展に対して、薄膜トランジスタ(thin film transistor, TFT)の求められる性能を述べる。

LCD で用いられている TFT アクティブマトリクス駆動は、 $m \times n$  個の画素(ハイビジョンの場合  $1920 \times 1080 = 207$  万画素)が RGB からなる 3 個のサブピクセルから構成されるため、 $\sim 622$  万個の TFT により画像表示を制御する駆動方式が用いられており、RGB それぞれのサブピクセルは 1 つの TFT と 1 つの容量から構成され、図 1.5 に示す等価回路で表現される<sup>21)</sup>。

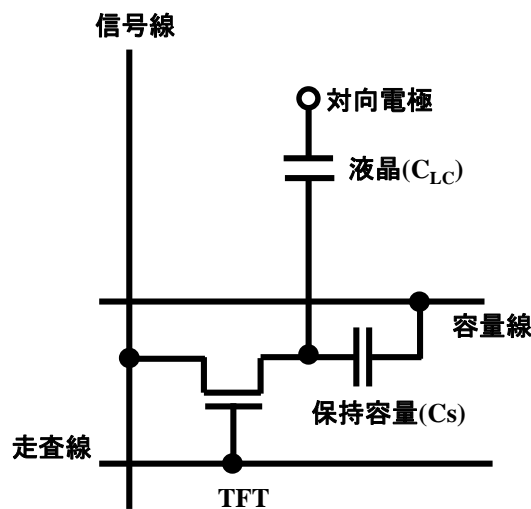


図1.5 LCDの画素等価回路

図 1.5 に示すように走査線(ゲート線)と信号線の交点に TFT が配置され、TFT を介して液晶( $C_{LC}$ )と、液晶に並列に配置された保持容量( $C_s$ )が接続されている。液晶は対向するガラス基板(カラーフィルター基板)に設けられた対向電極との間で容量( $C_{LC}$ )を形成し、保持容量は容量線に接続されている。TFT から見た負荷は、液晶容量と保持容量の合成容量( $C_{LC} + C_s$ )となる。

TFT には、走査線選択時間内に、液晶容量並びに補助容量を所定の電位に充電する能力が求められる。TFT の選択時間  $t_s$  (sec)は、走査線数を  $n$ 、60 Hz を基準とした駆動フレー

ムレート比  $m$  を用いて、

$$t_s = \frac{1}{60 \times m \times n} \quad (1.1)$$

で表され、走査線数の増大(高解像度化)、駆動フレームレート増大とともに TFT の選択時間  $t_s$  が短縮される。一方、画素充電に必要な時定数  $\tau$  (sec)は、液晶容量  $C_{LC}$  (F)、保持容量  $C_s$  (F)、TFT の ON 抵抗  $R_{TFT}$  ( $\Omega$ )、を用いて、

$$\tau = R_{TFT} \times (C_{LC} + C_s) \quad (1.2)$$

で表され、大画面化、すなわち画素容量( $C_{LC} + C_s$ )の増大とともに充電に必要な時定数  $\tau$  が増大する。

TFT の線形領域のドレイン電流  $I_d$  は

$$I_d \approx \mu \frac{W}{L} C_i (V_g - V_t) V_d \quad (1.3)$$

飽和領域でのドレイン電流  $I_d$  は

$$I_d = \mu \frac{W}{2L} C_i (V_g - V_t)^2 \quad (1.4)$$

で表される。ここで  $W$  と  $L$  は TFT のチャンネル幅とチャンネル長を、 $C_i$  はゲート絶縁膜の単位容量、 $\mu$  は電界効果移動度、 $V_g$  はゲート電圧、 $V_d$  はドレイン電圧、 $V_t$  はしきい電圧を表す。

TFT の ON 抵抗  $R_{TFT}$  ( $\Omega$ )は、線形領域で動作している場合、式(1.3)を変形して、

$$R_{TFT} = \frac{V_d}{I_d} = \frac{1}{\mu \frac{W}{L} C_i (V_g - V_t)} \quad (1.5)$$

で表される。TFT による画素の充電が、選択期間内に余裕を持って終了するには、 $\tau \ll t_s$  を満足する必要がある。これより、TFT の要求移動度  $\mu$  は、

$$\mu \gg \frac{(C_{LC} + C_s)}{\frac{W}{L} C_i (V_g - V_t)} \times 60 \times m \times n \quad (1.6)$$

で表わされ、大画面化による画素容量( $C_{LC} + C_s$ )の増大、高精細化による走査線数( $n$ )の増大、駆動フレームレート比( $m$ )の増大とともに、TFT には高い移動度が要求されることがわかる。NHK が提唱する次世代放送規格であるスーパーハイビジョン(解像度  $7680 \times 4320=3,318$  万画素)ディスプレイにおいては RGB サブピクセルからなる  $\sim 1$  億個の TFT が、移動度  $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上の性能が必要と試算されており<sup>22)</sup>、従来の a-Si TFT( $\mu \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )では実現困難な性能が要求されされている。

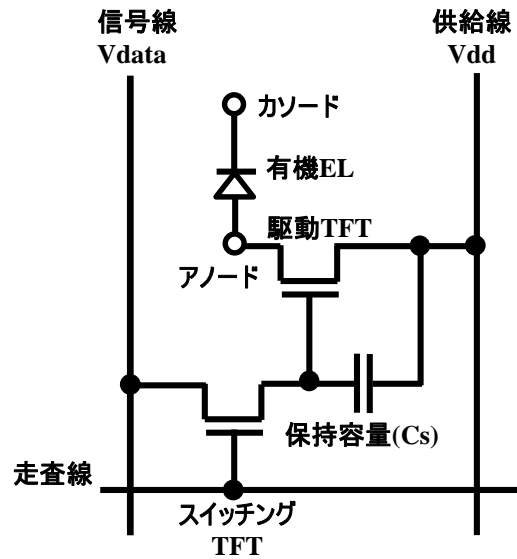


図1.6 有機EL(OLED)の画素等価回路

有機 EL(OLED)ディスプレイは電流駆動自発光素子であり、1つの画素は最も単純な構成では図 1.6 に示すように 2 つの TFT と1つの容量からなる等価回路で示される。

画面のピーク輝度  $L_{max}$  ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )は、駆動 TFT のドレイン電流  $I_d$ (A)、OLED 層の発光効率を  $\eta$  ( $\text{cd}/\text{A}$ )、画素ピッチを  $a$ (m)、を用いて、

$$L_{max} = \frac{\eta \times I_d}{A \times a^2} \quad (1.7)$$

で表される。A は定数である。TFT は飽和領域で使用されるため駆動 TFT のドレイン電流  $I_d$  は(1.4)式で表される。ピーク輝度  $L_{max}$  の向上には、駆動 TFT の電流駆動能力 ( $I_d$ )、すなわち移動度の向上が必要である。加えて、大画面化(画素ピッチ  $a$  の増大)に伴い同一輝度実現に必要な  $I_d$  が増大し、TFT の高移動度化が要求される。また、LCD が 1 画素に一つの TFT であるのに対し、OLED ではスタティック駆動を実現するため最低でも 1 画素にスイッチング TFT と駆動 TFT の二つの TFT が必要である。このため、高移動度 TFT を用いることで TFT のチャンネル幅  $W$  を小さくでき、レイアウト上の利点もある。

式(1.7)に示すように、OLED では、画素間の駆動 TFT の電流 ( $I_d$ )ばらつきが輝度ばらつきとして視認される。このため TFT には特性の均一性が強く求められると同時に、電流ストレスに対するしきい電圧  $V_t$  の安定性が強く要求される。 $V_t$  の変動により、(1.4)式で示される  $I_d$  が変動し、結果として輝度ばらつきとして視認されるためである。



### 1.4.3 薄膜トランジスタの現状

薄膜トランジスタ(TFT)は半導体材料を用いて作られる金属/絶縁膜/半導体(Metal/Insulator/Semiconductor, MIS)電界効果トランジスタであり、薄膜で形成されるためにその厚さが数 100 nm と非常に薄い特徴を持つことから、LCD などの薄いディスプレイを駆動する電子回路の一部として重要な役割を担っている。TFT の技術開発は、結晶トランジスタと同様に長い歴史を持ち、1930 年の Lilienfed による電流制御素子の提案から、Sochley や Bardeen らによる TFT のトランジスタ効果の発見に始まり、今日までのめざましい発展を遂げている。中でも TFT 技術発展の歴史の中で、1975 年に Spear らによって報告されたグロー放電により形成した a-Si:H を利用した a-Si TFT は、TFT 開発に大きな影響を与えた。Spear らが開発した a-Si TFT 技術は、大面積均一性、再現性、安定性といった半導体プロセスに適合する優れた技術であり、この発見をきっかけとして、当時盛んに研究開発がなされていた LCD の画素駆動素子への応用が直ちに試された。この TFT の LCD 駆動素子への応用が起点となり、LCD 産業の発展と共に、TFT 技術の研究開発及び産業への応用が加速されることとなった。

表 1.1 に次世代ディスプレイ用 TFT 技術の比較を示す。現在実用化されている LCD 駆動 TFT として、テレビなどの大型パネルでは a-Si TFT、携帯電話などに用いられている小型パネルでは低温ポリシリコン TFT が多く用いられている。a-Si:H の製膜にはプラズマ CVD(P-CVD)法が用いられ、大面積基板への展開が容易であるという特徴を有している。しかしながら、a-Si TFT の電子移動度は一般的に  $1.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  以下であり、1.4.1 で述べたような SHV 対応 LCD や 3D 表示対応 LCD 等の次世代 LCD の駆動には課題を有している。また OLED では素子に電流を流し続ける駆動 TFT が高い移動度と電流ストレス安定性を要求しているために、a-Si TFT ではこの点の要求を満たすことが不可能である。

低温 poly-Si TFT(LTPS-TFT)は量産レベルで電子移動度  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  を超える性能が実現されており、周辺駆動回路を内蔵したディスプレイや、タッチパネル等の機能素子をディスプレイに内蔵化した、システムオンガラス(SOG)の開発が活発である。LTPS-TFT では多結晶シリコン膜の形成にエキシマレーザ結晶化(ELA)が用いられることが多い。エキシマレーザ結晶化は高移動度な多結晶シリコン薄膜が、基板への熱ダメージなく形成可能であるという特徴を有するものの、結晶化領域がレーザの出力により制約されるため、大面積にわたり多結晶シリコン薄膜を形成するにはレーザ光をオーバーラップさせる必要がある。このため結晶性がレーザ照射エネルギーのばらつきに影響され、TFT 特性のばらつきが大きくなるといった課題がある。また、大型 FPD パネルに必要な第 7 世代(1870×2200mm)以降の大板マザーガラスでの製造が

現時点では困難なために OLED 用大型パネルの要求を満たせない。

表 1.1 次世代ディスプレイ用 TFT 技術比較

	シリコン			酸化物	有機
	非晶質 a-Si TFT	低温 poly-Si LTPS TFT	微結晶 $\mu$ -Si TFT	Oxide TFT	Organic TFT
移動度( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	~0.5	~100	1~5	5~50	~1
プロセス温度	~250°C	~500°C	~250°C	室温	室温~100°C
形成方法	P-CVD	P-CVD+ELA	P-CVD	スパッタ	蒸着、塗布
大面積対応 (ガラス対応)	○ (G10)	△ (G4~G6)	△(VHF~RF)	○ (G8)	△
生産性	○	×(マスク数)	△	△~○	?
特性ばらつき	小	大	小	小	?
長期信頼性	△	◎	○	○	?
	TV 用パネルの主 流技術	中小型パネルがメ イン		高移動度・大面 積・均一性が特 徴。	低温・印刷整合 性・低コスト可能 性。

このように、次世代ディスプレイ駆動用 TFT 応用について課題を有している Si 系 TFT に代わる高移動度半導体材料として、酸化物半導体を用いた酸化物 TFT が現在注目されている。<sup>11-12,23)</sup> 酸化物 TFT は現在までに様々な酸化物材料での TFT 応用の試みがなされてきたが、次世代ディスプレイへの適応を試された材料については、多結晶構造を持つ ZnO と IGZO に代表される非晶質酸化物半導体(AOS: amorphous oxide semiconductor)が挙げられる。酸化物半導体を用いた TFT は第 8 世代マザーガラス(2160×2460mm)に対応するスパッタターゲット材料が出荷され始めるなど、次世代ディスプレイの駆動用 TFT として先んじている。

酸化物半導体は、以下のような特徴を持つことから、これらの要求を満足する新しい半導体材料として期待されている。

- 室温で任意の基板の上にデバイスを作製でき、TFT の移動度が  $5\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上と大きい。
- a-Si や有機 TFT と比較し、半分以下の電圧で動作してチャネルコンダクタンスが高く、

OFF 電流が低いためにディスプレイのリフレッシュレートを下げられる。そのために TFT バックプレーンの消費電力を低減し、超低消費電力ディスプレイの実現も期待される。

- ワイドバンドギャップ半導体であるために可視光に対して透明である。

このような特徴を持つために LCD や OLED にとどまらず電子ペーパー駆動用素子や次世代透明デバイスへの応用が期待されている新しい TFT である。

## 1.5 酸化物薄膜トランジスタの研究の目的

しかしながらガラス基板上に形成する酸化物半導体は非晶質あるいは微結晶構造を有し、構造乱れや真性欠陥に起因する欠陥準位(サブギャップ準位)をバンドギャップ内に有している。これらサブギャップ準位は TFT 特性に影響を与えるのみならず、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ可視光照射時の光リーク電流<sup>24)</sup>の要因となっており透明トランジスタ実現の課題である。また、負のゲートバイアスストレス印加時に可視光照射を行うことで大きなしきい値電圧シフトが生じること<sup>25)</sup>も酸化物半導体 TFT のディスプレイ応用に向けた課題として報告されている。通常の TFT 特性(電気特性)からの評価ではゲート電圧によりフェルミレベルを変調できる範囲、すなわち伝導帯近傍の欠陥評価に限られ、深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位に関する情報が得られない。そのために可視光の分光照射による TFT の光リーク電流や信頼性の評価によってサブギャップ準位が電気特性・信頼性に与える影響を明らかにし、また欠陥制御手法を検討も行い、次世代ディスプレイ応用への課題解決に向けた研究を行うことを目的とする。

## 1.6 本論文の構成

本論文は 9 章から構成されている。以下に各章の内容を示す。

第 1 章は序論であり、本研究に至るまでの背景や CIGS 薄膜太陽電池及び酸化物薄膜トランジスタの現状と課題を述べ、併せて本研究の目的を述べる。

第 2 章では、まず CIS 系薄膜の結晶構造や格子欠陥等の基礎物性、太陽電池のデバイス構造と動作原理、太陽電池の特性パラメータについて述べている。さらに CIGS 薄膜太陽電池の構成と製造方法、特に CIGS 薄膜の形成方法について述べる。

第 3 章では CIGS 薄膜太陽電池の高効率に向けて、高効率化を阻む損出原因のメカニズムについて述べる。本研究で主に活用した評価技術である時間分解 PL 法(time-resolved

photoluminescence, TRPL)の測定原理について述べる。TRPLによるCIGS膜の少数キャリア寿命(PL 寿命)測定結果と太陽電池の変換効率との相関関係についての検討結果について述べる。さらに、測定されたPLスペクトルから、太陽電池特性に対して支配的な発光準位を検討し、形成段階で評価結果をフィードバックするシステムの確立を目指した取り組みを行った結果についても述べる。

第4章では、Sを含有する溶液に浸すことにより表面を硫化させて表面改質を行ったCIGS膜を、TRPLによる測定を行うことより、表面層でのキャリア再結合がどのように変化するかの検討結果について述べる。さらにCIGS膜の表面や界面でのキャリア再結合をできる限り正確に行うために紫外領域の励起光(波長355nm)を用いて非Cdバッファー層( $Zn_{1-x}Mg_xO$ )との接合界面の評価をTRPLによって検討した結果について述べる。

第5章では、深いエネルギー準位(Deep Level)での活性化エネルギーや欠陥密度分布の評価方法を確立することを目的として、DLTS法より装置構成がより簡易的なアドミッタンス(Admittance Spectroscopy, AS)法をCIGS薄膜太陽電池の評価に適用した結果について述べる。

第6章では、まず、TFTの構造と動作原理及び特性評価方法について述べる。さらにZnO系酸化物の基礎物性と、ZnOやAOSの酸化物半導体の特徴とZnO-TFTの作製方法について述べる。

第7章では、ZnO薄膜中のサブギャップ準位がTFT特性ならびに可視光照射時の光リーク電流に与える影響に関して検討した結果について述べる。ZnOスパッタ時の酸素分圧を減少することで伝導帯近傍にドナー欠陥および価電子帯近傍に電子トラップが形成されることや、可視光照射時の光リーク電流の測定は、深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位の評価が可能であることについて述べる。

第8章では、酸化物TFTの光信頼性について述べる。まず、ZnO-TFTの光リーク電流と光信頼性の評価を行い、その関連性について検討した結果について述べていく。さらに、移動度が高い酸化物TFTとしてITZO-TFTを、またITZO-TFTとの比較としてIGZO-TFTの光信頼性について検討を行った結果についても述べていく。

第9章では、結論であり、本研究で明らかになった知見を総括して、今後の産業応用への展開と課題について述べる。

## 参考文献

- 1) 資源エネルギー庁ホームページ(<http://www.enecho.meti.go.jp/>)
- 2) 太陽光発電協会(JPEA) ホームページ(<http://www.jpea.gr.jp/>)
- 3) 小長井誠編: 薄膜太陽電池の基礎と応用、オーム社(2001).
- 4) A.Green, K.Emery, Y.Hishikawa and W.Warta: Prog. Photovolt. Res. Appl. **18**(2010)346-352.
- 5) D. L. Staebler and C. R. Wronski : J. Appl. Phys. **51**(1980)3262.
- 6) 岡本博明: 応用物理、**66**(1997)1046.
- 7) D. E. Tarrant, R. R. Gay, J. J. Hummel, C. Jensen and A. R. Ramos : Solar Cells. **30**(1991)549.
- 8) T. Hisamatsu and T. L. Jester : Proceedings of Annual Conference of American Solar Energy Society,(2000)641.
- 9) G. F. Boesen, J. E. Jacobs, Proceedings of the IEEE, Nov. 2094, (1968)
- 10) J. Nishii, F. M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, K.Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A.Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno,H. Koinuma, H. Ohno, and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **42**(2003)L347.
- 11)R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager: Appl. Phys. Lett. **82**( 2003) 733.
- 12)K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Nature **432** (2004) 488.
- 13)日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編集, “透明導電膜の技術”, オーム社, 2006.
- 14)T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono: J. Disp. Technol. **5** (2009) 468.
- 15)雲見日出也: 応用物理、**79**(2010)981.
- 16)M.Kim, J.H.Jeong, H. J. Lee, T. K. Ahn, H. S. Shin, J-S. Park, J.K.Jeong, Y-G. Mo, and H. D. Kim:Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 212114.
- 17)M. G. McDowell, R. J. Sanderson, and I. G. Hill: Appl. Phys.Lett. **92**(2008) 013502.
- 18)M. K. Ryu, S. Yang, .-H. .Park,C.-S.Hwang,and .K.Jeong: Appl.Phys.Lett. **95**(2009)072104
- 19)J. Y. Kwon, K. S. Son, J. S. Jung, T. S. Kim, M. K. Ryu, K. B.Park, B. W. Yoo, J. W. Kim, Y. G. Lee, K. C. Park, S. Y. Lee, J. M. Kim: IEEE,Electron Device

- Letters. **29**(2008)1309.
- 20)H. Ohara, T. Sasaki, K. Noda, S. Ito, M. Sasaki, Y. Endo, S. Yoshitomi, J.Sakata, T. Serikawa, and S. Yamazaki : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 03CD02.
- 21)古田守、薄膜材料デバイス研究会編:薄膜トランジスタ(コロナ社,2008)
- 22)Y. Matsueda, Proceedings of the 6th International Thin-Film Transistor Conference (2010)314.
- 23) P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Jr.: Appl. Phys. Lett., **82** (2003)1117.
- 24)Y. Kamada, S. Fujita, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. Nitta, M. Furuta, and T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2011) 03CB03.
- 25)H. Oh, S-M. Yoon, M. K. Ryu, C-S. Hwang, S. Yang, and S-H. Ko Park, Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 183502.

## 第 2 章

### CIGS 薄膜太陽電池

#### 2.1 はじめに

$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (以下、CIGS と略す)薄膜太陽電池は薄膜系太陽電池の中では最も変換効率がよく、長期信頼性の実証もされていることから、次世代太陽電池の有力候補として位置づけられている。1974 年にベル研(米国)が単結晶  $\text{CuInSe}_2$ (CIS)に  $\text{CdS}$  を蒸着したヘテロ接合で、当時としては 12%という高い変換効率を報告した<sup>1)</sup>のが発端で、これを契機に多くの研究者によって CIS 系薄膜太陽電池に関する研究が活発に行われてきた。現在では、 $\text{CuInSe}_2$ (CIS)と  $\text{CuGaSe}_2$ (CGS)との混晶である  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)薄膜太陽電池で多結晶シリコン太陽電池に匹敵する変換効率 20.1%を達成した<sup>2)3)</sup>。CIGS 薄膜太陽電池の高効率化には光吸収層である CIGS 薄膜及び CIGS 薄膜と窓層・バッファ層との pn 接合の高品質化が必要不可欠である。高品質化においては、CIGS 薄膜太陽電池の結晶構造、格子欠陥、太陽電池構造と動作原理などの基礎物性や製造方法を把握しておくことは重要である。

本章ではまず、CIS 系薄膜の結晶構造や格子欠陥等の基礎物性、太陽電池のデバイス構造と動作原理、太陽電池の特性パラメータについて述べる。さらに CIGS 薄膜太陽電池の構成と製造方法、特に CIGS 薄膜の形成方法について述べる。

#### 2.2 CIS 系薄膜の基礎物性

##### 2.2.1 結晶構造

$\text{CuInSe}_2$ (CIS)は I - III - VI<sub>2</sub> 族化合物半導体であり、化学結合論的には II - VI族化合物半導体の延長上にあると考えられている。結晶構造は II - VI族化合物半導体の閃亜鉛鉱型構造を基本とするカルコパイライト(黄銅鉱)型構造をとる。カルコパイライト構造とは、図 2.1 のように閃亜鉛鉱型構造の単位格子を 2 つ重ね合わせて、その中の 8 個の II 族元素を 4 個ずつの I 族元素と III 族元素で規則的に置き換えた構造である。

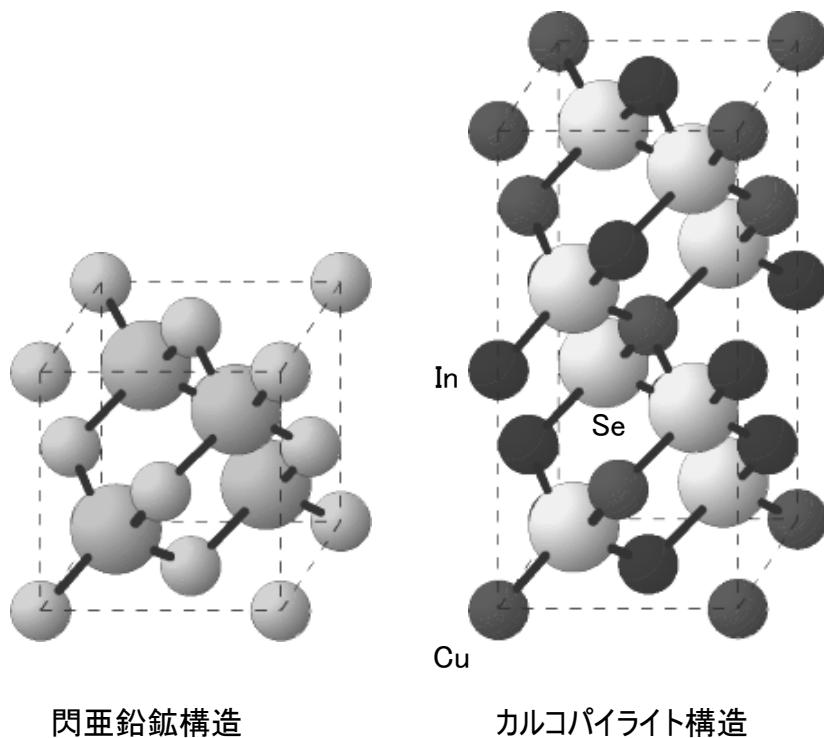


図2.1 CuInSe<sub>2</sub>の結晶構造

このとき I-VI結合とIII-VI結合の結合長が異なるために、c軸の長さはa軸の長さのちょうど2倍にはならず、CISの場合は格子定数  $c=1.16\text{nm}$ 、 $a=0.579\text{nm}$  で  $c/a=2.01$  となる。しかし、高温において結晶構造は閃亜鉛鉱型構造をとるが、太陽電池に用いられるCuInSe<sub>2</sub>(CIS)はカルコパイライト型の構造を取る。なお、CISの中でInのサイトをGaで置き換えたときには、Gaの原子半径がInよりも小さいために格子定数が小さくなりバンドギャップが大きくなる。カルコパイライト型CuInSe<sub>2</sub>(CIS)は直接遷移形で光吸収係数は図1.4に示したように  $1 \times 10^5\text{cm}^{-1}$  程度と既知の太陽電池材料の中では最も大きいため、薄膜太陽電池に適している。ただし、薄膜では形成方法によっても異なるが、一般的にこの値よりも小さくなる。

図2.2はCuInSe<sub>2</sub>(CIS)バルク結晶に関するCu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>擬2元状態図<sup>4)</sup>である。この図からわかるようにCuInSe<sub>2</sub>(CIS)はCu/In=0.77~1.0で安定な固溶域をもち、これよりもCu過剰な領域ではCu<sub>2-x</sub>Seとの混在となる。また、Cu/In=0.27~0.51では欠陥スタナイト型CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>の単一層となり、中間領域ではCuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>相との混在となる。



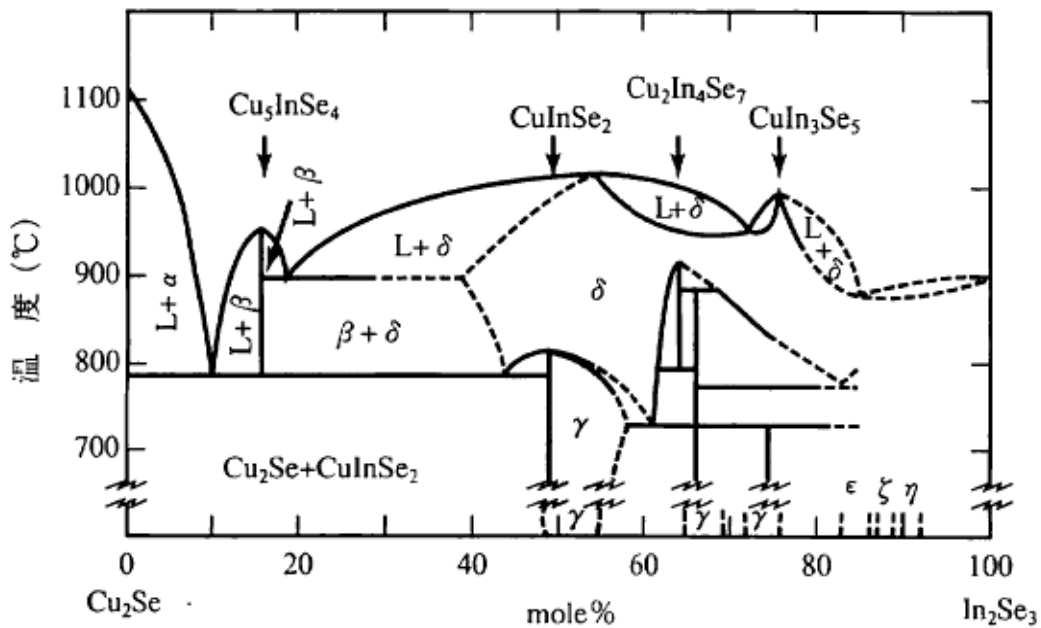


図2.2 CuInSe<sub>2</sub>バルク結晶のCu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>擬二元状態図

太陽電池用 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)系材料の組成はわずかに In 過剰組成であり、その典型的な Cu/In 比は 0.9~0.95 である。In が過剰になると Cu In<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 相が生成されるが、CIGS 薄膜太陽電池では基板として用いられているソーダライムガラスから拡散した Na や構成元素の Ga の存在により Cu In<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 相の生成が抑制され、CuInSe<sub>2</sub> 相の存在する領域が拡大する<sup>5)</sup>ため、実際の太陽電池に用いることができる Cu/In 比はこれより広くなると推定されている。

表 2.1<sup>4)</sup>に CuInSe<sub>2</sub>バルク結晶の基礎的な物性値を示す。この中で注目されるのは線膨張係数である。c 軸に平行な方向で  $8.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、c 軸に垂直な方向で  $11.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  であり、この値は基板として多く用いられているソーダライムガラス(SLG)とほぼ等しいため、500°C程度の高温製膜が必要な CIS 系では基板と膜のはく離を回避できる。

表 2.1 CuInSe<sub>2</sub>の諸物性値

平均原子量		84.07
禁制帯幅	(eV)	1.04
イオン度		0.504
電子親和力 X	(eV)	4.48
融点	(°C)	986~1005
デバイ温度	(K)	202
格子定数	(nm)	a=0.579, c=1.16
移動度	$u_p(\text{cm}^2/\text{Vs})$	10
	$u_n(\text{cm}^2/\text{Vs})$	900
有効質量	$m_p/m_0$	0.73
	$m_n/m_0$	0.09
光吸収係数	( $\text{cm}^{-1}$ )	$>10^5$
屈折率		2.70
線膨張係数	$\parallel c(\text{K}^{-1})$	$8.6 \times 10^{-6}$
	$\perp c(\text{K}^{-1})$	$11.4 \times 10^{-6}$
比誘電率		12~15
熱起電力	( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	640
熱伝導率	( $\text{W}/\text{cmdeg}$ )	0.037

CIS 系で太陽電池用としての研究開発の対象は主に Cu-(In,Ga)-(S,Se)の組み合わせである。図 2.3 は基本となる 4 つの 3 元化合物 CuInSe<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>の格子定数と禁制帯幅(バンドギャップ、E<sub>g</sub>)と示す。同じカルコパイライト型の結晶構造であるために CuInSe<sub>2</sub>に Ga や S を添加して混晶化することにより禁制帯幅 E<sub>g</sub> を 1.04eV から 2.43eV まで制御することができる<sup>4)</sup>。CIGS は CuInSe<sub>2</sub>と CuGaSe<sub>2</sub>との混晶半導体であり、いまのところ禁制帯幅が 1.10~1.20eV で最も高い変換効率が実現されている。

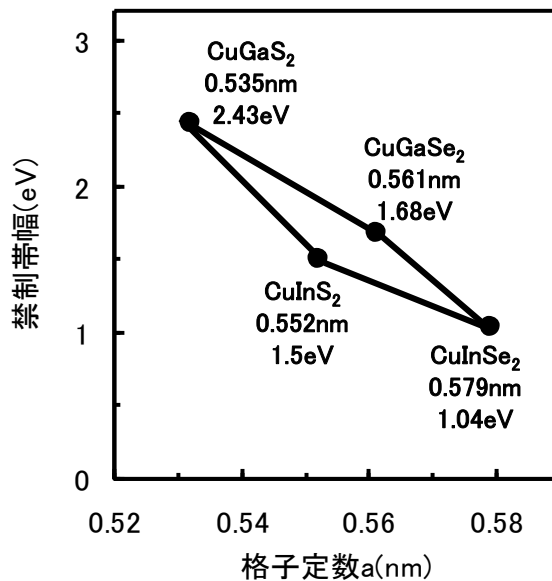


図2.3 カルコパイライト半導体の禁制帯幅と格子定数

### 2.2.2 格子欠陥と pn 制御

CuInSe<sub>2</sub> の欠陥には、I 族元素のサイトに III 族元素が置き換わった (または III 族のサイトに I 族) アンチサイト欠陥、原子が抜けた空孔 (vacancy)、および格子間 (interstitial) 原子が考えられている。Zunger らは CIS の点欠陥を第一原理計算に基づき、生成エネルギーと欠陥準位を算出し表 2.2 で示すような結果<sup>6)</sup>を得ている。ここで、 $V_{Cu}$  は Cu 空孔を表し、 $In_{Cu}$  は Cu サイトの In 原子を、 $Cu_i$  は格子間の Cu 原子を表す。図 2.4<sup>4,6)</sup>の欠陥準位の計算値と実験値を比較したものである。表 2.2 から CuInSe<sub>2</sub> では Cu 空孔が生成しやすく、価電子帯の底から 30meV の浅いアクセプタ準位を形成することがわかる。さらに電氣的に中性な ( $2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$ ) 複合欠陥も生成しやすく、これによって化学量論的組成からはずれた CuInSe<sub>2</sub> や、CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>、CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>、などの OVC (ordered vacancy compound) が安定的に存在できることが指摘されている。また CIS が化学量論組成からはずれていても良好な電氣的特性を示すのは、 $V_{Cu}$  アクセプタと  $In_{Cu}$  ドナーが相互に打ち消し合った結果である。

表2.2 点欠陥と生成エネルギー、欠陥準位

真性欠陥	生成エネルギー(eV)	欠陥準位(eV)	電気的性質
$V_{Cu}^0$	0.6		
$V_{Cu}^-$	0.63	$E_c + 0.03$	アクセプタ
$V_{In}^0$	3.04		
$V_{In}^-$	3.21	$E_c + 0.17$	アクセプタ
$V_{In}^{2-}$	3.62	$E_c + 0.41$	アクセプタ
$V_{In}^{3-}$	4.29	$E_c + 0.67$	アクセプタ
$Cu_{In}^0$	1.54		
$Cu_{In}^-$	1.83	$E_c + 0.29$	アクセプタ
$Cu_{In}^{2-}$	2.41	$E_c + 0.58$	アクセプタ
$In_{Cu}^{2+}$	1.85		
$In_{Cu}^+$	2.55	$E_c - 0.34$	ドナー
$In_{Cu}^0$	3.34	$E_c - 0.25$	ドナー
$Cu_i^+$	2.04		
$Cu_i^+$	2.88	$E_c - 0.20$	ドナー
$V_{Se}^*$	2.4	$E_c - 0.08$	ドナー

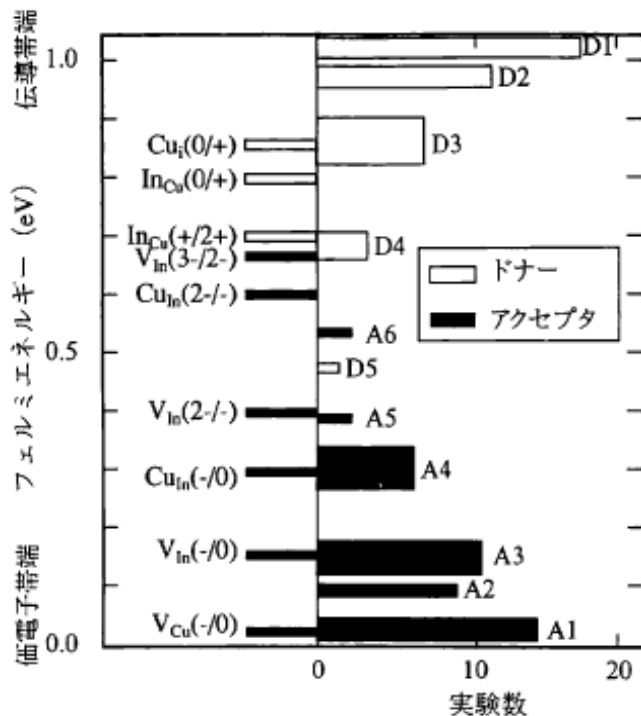


図2.4 欠陥準位の計算値(左)と実験値(右)の比較

CIS 系の特徴の 1 つは pn 制御が Cu/In 比によって可能なことである。これは Cu/In 比によって固有欠陥の種類と量が異なり、アクセプタ濃度とドナー濃度の差( $N_A - N_D$ )が正か負によって p 形か n 形が決まるからである。一般に半導体デバイスでは格子欠陥や不純物のない完全結晶を目指し、ドナーまたはアクセプタとなる不純物をドーピングして pn 制御を行うが、CIS 系では固有欠陥を利用し、通常 p 形となる Cu/In 比の領域で太陽電池を作製する。図 2.5<sup>7-9)</sup>に抵抗率とキャリア濃度の Cu/In 比依存性を示す。この図からわかるように Cu 過剰な領域では低抵抗の  $Cu_{2-x}Se$  との混在となるために抵抗率とキャリア濃度は急激な変化を呈する。伝導形はわずかに In 過剰から Cu 過剰の領域で p 形となり、In 過剰領域では n 形となっている。しかし、太陽電池用の CIGS 薄膜ではソーダライムガラス基板から拡散した Na や構成元素の Ga の存在により n 形の  $CuIn_3Se_5$  相の形成が抑制されるため、実際に用いることのできる Cu/In 比はこれよりも広い。

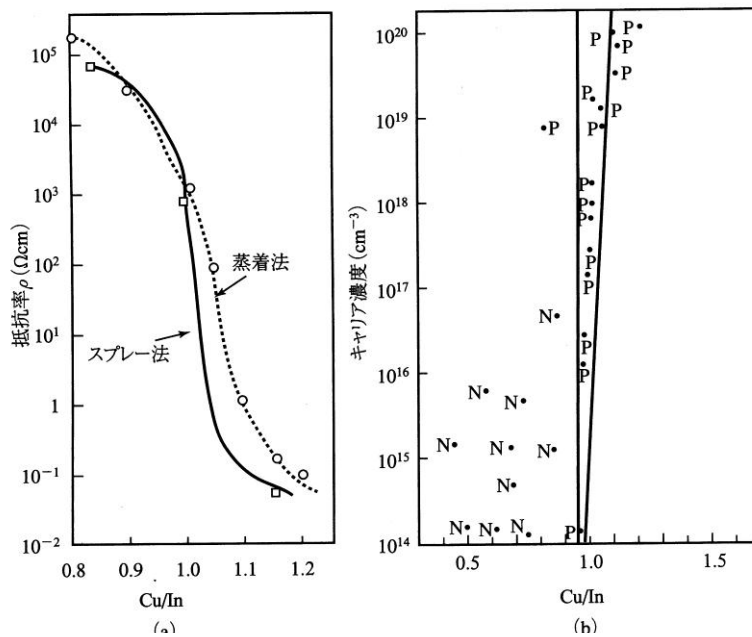


図2.5  $CuInSe_2$ の抵抗率(a)およびキャリア濃度(b)のCu/In比依存性

## 2.3 CIGS 薄膜太陽電池の構造と動作原理

### 2.3.1 太陽電池の構造と基本性能パラメータ

太陽電池は太陽光スペクトルを吸収して価電子帯から伝導帯へ電子を励起し電子-正孔対(過剰キャリア)を発生させ、電力として外に取り出すことが動作の基本である。図 2.6 に太陽電池の基本構造、図 2.7 に暗状態、ならびに光照射下の電流-電圧(I-V)特性を示したものである。太陽電池はダイオードから構成されるために暗状態(光を照射しない状態)では電流-電圧(I-V)特性は図 2.7(a)の①に示した曲線となる。この太陽電池に光を照射すると、光による生成電流が逆方向に流れるために、図 2.7(a)の②のような曲線を描く。しかし、太陽電池の性能を論じるときには、図 2.7(a)の第IV象限に描かれた曲線を図 2.7(b)に示すように第1象限に描くのが一般的である。

図 2.7(b)で示しているように太陽電池の性能は一般に以下のような特性で示される。

- 開放端電圧  $V_{oc}$ (open circuit voltage): 出力端子を開放した場合に発生した電圧(電流が0の時の電圧)
- 短絡光電流  $I_{sc}$ (short circuit photo-current density): 出力端子に負荷をかけずに短絡した状態で流れる電流密度または電流(電圧が0の時の電流)
- 変換効率  $\eta$  (または  $E_{ff}$ )(energy conversion efficiency): 入射光のエネルギー  $P_{in}$ ( $mW/cm^2$ )に対する最大出力  $V_{op} \times I_{op}$  の割合で定義される。 $I_{op}$ 、 $V_{op}$  は最適動作点における電流、電圧であり、受光面積  $S$ ( $cm^2$ )とすると、次式で変換効率は表される。

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in} \times S} \times 100(\%) \quad (2-1)$$

- 曲線因子  $FF$ (curve fill-factor):  $V_{oc} \times I_{sc}$ と  $V_{op} \times I_{op}$ の面積比を示し、次式で定義される。

$$FF = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2-2)$$

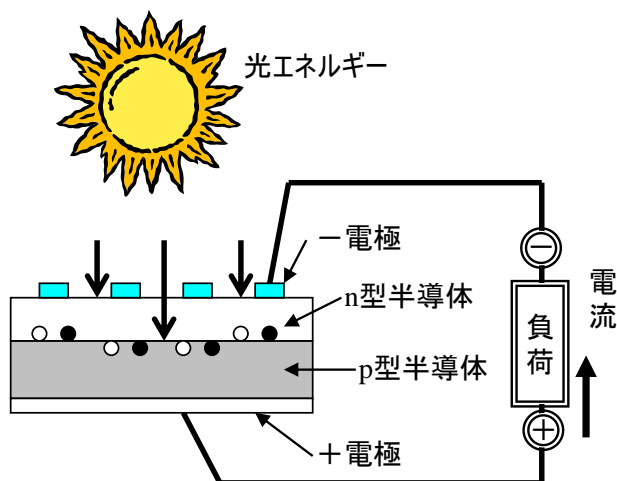


図2.6 一般的な太陽電池の構造

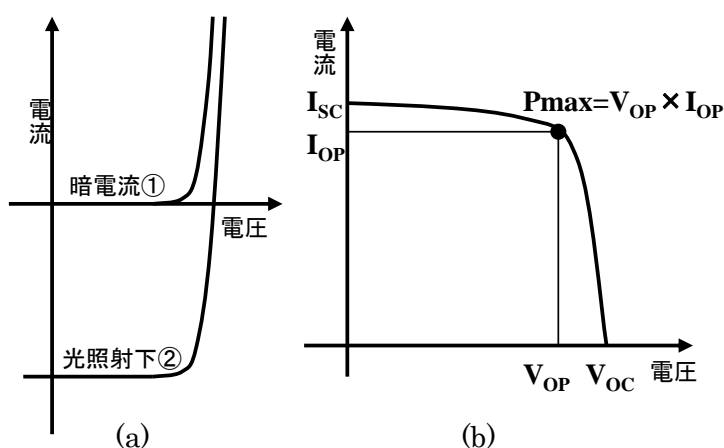


図2.7 太陽電池の電流-電圧特性

実際の太陽電池の公称効率測定には、あらかじめ自然太陽光スペクトルを模擬したソーラシミュレータを用い、その出力パワーが地上用太陽電池では AM-1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$  に設定して測定を行う。入射光のエネルギーを  $100\text{mW}/\text{cm}$  となるように測定した場合、式(2.1)は次の様に表すことができる。

$$\eta = V_{oc} \times J_{sc} \times FF \quad (2-3)$$

ただし、 $J_{sc}$  は  $I_{sc}$  を面積  $S$  で割った単位面積当たりの短絡光電流密度である。よって測定によって  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$  がわかれば、そのすべての積が変換効率  $\eta$  を与えることになり、これらの値によって太陽電池の基本性能を議論することができる。

図 2.7 の電流-電圧(I-V)特性の曲線を式で表すと

$$I = J_{sc} - J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2-4)$$

$$V_{oc} = \left(\frac{n \cdot kT}{q}\right) \bullet \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad (2-5)$$

となる式で記述される ( $V_{oc}$  は  $I=0$  の場合に対応)。 $J_0$  は逆飽和電流密度、 $n$  はダイオード因子、 $q$  は電荷素量、 $V$  は電圧、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。現実的には抵抗成分を考慮して、太陽電池の性能を記述すると図 2.8 の等価回路と式(2-6)で表される<sup>10)</sup>。

$$I = J_{sc} - J_0 \left[ \exp\left\{\frac{q(V + R_s I)}{nkT}\right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2-6)$$

$R_s$  は発生した電流を端子に集める時に生じる直列抵抗 (シリーズ抵抗) であり、 $R_{sh}$  は pn 接合の漏れ電流に起因する並列抵抗 (シャント抵抗) である。短絡光電流密度  $J_{sc}$  は太陽電池において光を取り込む窓層と pn 接合部の構造で決まり、特に窓層と光吸収層のバンドギャップと光吸収係数に大きく影響を受ける。

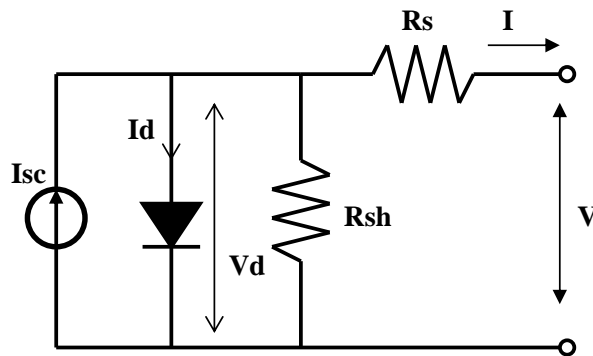


図2.8 太陽電池セルの等価回路

開放端電圧  $V_{oc}$  は主に光吸収層のバンドギャップと pn 接合部を含む空乏層付近での再結合や裏面電極界面での再結合のメカニズムに支配される量である。特に式(2-5)に示したように逆飽和電流密度  $J_0$  に影響を受けるために、キャリアの拡散長や寿命に敏感な量である。直列抵抗  $R_s$  は pn 接合の両側に存在する抵抗に相当し、特に表面や裏面の電極膜の抵抗が大きく関与する。並列抵抗  $R_{sh}$  は接合の不完全性、例えばピンホールなどが関与して FF に影響を与える。直列抵抗  $R_s$  や並列抵抗  $R_{sh}$  などの抵抗の影響を除けば、FF はダイオード因子  $n$  値と大きく左右される。また  $n$  値は pn 接合部近傍での再結合に大きく影響される。太陽電池の変換効率測定における電流-電圧データから、等価回路の式(2-6)に当てはめることで特性の大小の原因を推定すること、特に電圧や電流などの損失原因を推定することが可能である。



### 2.3.2 CIGS 薄膜太陽電池の構造と製造方法

図 2.9 に本研究に用いた CIGS 薄膜太陽電池の構造を示す。太陽電池の構造は ITO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/Glass である。表 2.3 に CIGS 薄膜太陽電池の構造と、それぞれの膜の作製方法を示している。基板にはソーダライムガラス(SLG)を用い、裏面電極(下部電極)は Mo 膜を RF スパッタリングまたは DC スパッタリングにより形成した。スパッタ圧は 8mTorr(=1.07Pa)、電力 400W で膜厚  $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$  である。Mo 膜の上に多元蒸着法を用いて光吸収層である p 形の  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)膜を約  $2\mu\text{m}$  形成する。CIGS 膜の形成方法については 2.4 節で詳細を述べる。CIGS 薄膜形成後に表面硫化処理とアニールをおこなった。表面硫化処理とアニールの目的は CIGS の極表面に CIGS より価電子帯レベルが低い  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  層が形成することでヘテロ接合界面での再結合の低減を図ることである。表面硫化処理については第 5 章で詳細に記載している。バッファー層の CdS 膜は化学析出法 (Chemical Bath Deposition)により形成している<sup>11)</sup>。CdS 膜の溶液成長は塩化カドミニウムを含むアルカリ溶液中でチオ尿素が分解することにより起こる。形成温度  $80^\circ\text{C}$  で膜厚は 60nm である。

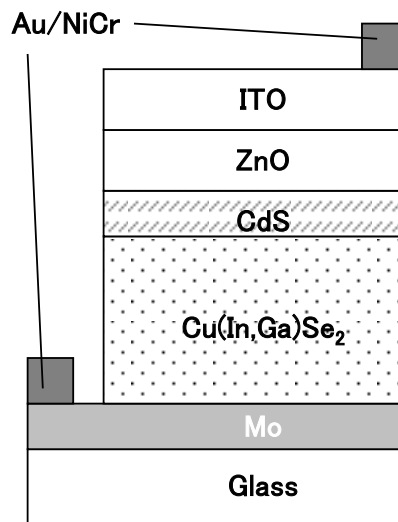


図2.9 CIGS薄膜太陽電池の構造

表2.3 CIGS薄膜太陽電池の構造と作製方法

構成要素	材料	作製方法
反射防止膜	MgF <sub>2</sub> (120nm)	EB蒸着法
グリッド電極	Au/NiCr(300nm/50nm)	EB蒸着法
透明電極層	ITO(150nm)	スパッタ法
窓層	ZnO(100nm)	スパッタ法
バッファ層	CdS(60nm)	化学析出法
光吸収層	CIGS(2μ m)	多元蒸着法
裏面電極	Mo(400~800nm)	スパッタ法
基板	ソーダライムガラス	—

CdS 膜は n 型層として p 型 CIGS に対して用いられてきたが、その後の研究で CdS 膜を形成する際に CIGS 表面が n 型化されることが報告されている<sup>12)</sup>。窓層には高抵抗の ZnO 膜を RF スパッタリングによって、RF 出力 400W、Ar ガス雰囲気でのスパッタ圧 20mTorr(=2.67Pa)として膜厚 0.1 μ m で形成した。CdS 膜を厚く形成すればピンホールが少なくなりシャントは低減するが、膜厚増加による CIGS 膜への透過光は減少するために CdS 膜 (E<sub>g</sub>=2.4eV)よりバンドギャップが大きく高抵抗 ZnO 膜(E<sub>g</sub>=3.2eV)を組み合わせることで、広い波長範囲での光吸収を行う窓として役割とシャント低減を両立させている。透明電極には ITO(Indium Tin Oxide)膜を RF スパッタリングにより、出力 400W、Ar ガス雰囲気でのスパッタ圧 4mTorr(=0.53Pa)で膜厚 0.15 μ m で形成した。透明電極に要求されるのは高透過率と低抵抗であり、B や Al をドーピングした ZnO を用いている研究機関もある。測定用の取り出し電極は NiCr を 50nm、Au を 300nm、電子ビーム蒸着法で形成する。図中では省略したが、さらに反射防止膜を堆積する場合は MgF<sub>2</sub> を 120nm、電子ビーム蒸着法で形成する。

### 2.3.3 CIGS 薄膜太陽電池の接合のバンドモデルと動作原理

図 2.10 に ITO/ZnO/CdS/CIGS ヘテロ接合の基本的なエネルギーバンド構造を示す<sup>13)</sup>。ここで ZnO、n 形 CdS、p 形 CIGS のバンドギャップは 3.2eV、2.4eV、1.04~1.68eV である。ΔE<sub>c</sub> は CIGS/CdS 界面の伝導帯バンドオフセット(コンダクションオフセット)を表す。ΔE<sub>c</sub> は光励起した電子のバリアとして働くが、シミュレーションの結果によれば、ΔE<sub>c</sub> が 0.4eV 以下であればセル特性に影響しないことがわかっている<sup>14-15)</sup>。ΔE<sub>v</sub> は価電子帯バンドオフセットを表し、-0.8eV の値が報告されている<sup>16)</sup>。バンドギャップが 1.04eV の CuInSe<sub>2</sub> では、ΔE<sub>c</sub> は 0.3eV 程度<sup>17)</sup>であるが、Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> の Ga 濃度を増加し、バンドギャップを拡大すると、価電子

帯のバンドオフセットは変化せず、伝導帯のバンドオフセット  $\Delta E_C$  が正から負にかわる。ITO 側からの光入射によって p-CIGS で生成された電子-正孔対は、接合の内蔵電界によって分離され、電極に起電力が発生して外部に電流として取り出される。この際に一部途中で再結合する光励起キャリアがある。再結合は基本的にはバルク内(A)、空乏層内(B)、および CdS/CIGS 界面(C)で発生する<sup>18)</sup>。開放端電圧  $V_{oc}$  は理論的にはこのような再結合の過程で左右される。高効率化のためにはこのキャリア再結合をいかに減少させることが重要である。化学析出法(CBD)で作成された CBD-CdS 膜は作成性の際に Cd イオンが CIGS 膜中に拡散し Cu と置換するため、CIGS 表面が n 形化し、pn 接合が CdS/CIGS 界面に形成されるのではなく、ヘテロ界面からやや内側の CIGS で pn ホモ接合化していると考えられている<sup>12)</sup>。このために、CdS/CIGS ヘテロ界面での欠陥準位の影響が少なくなっている。

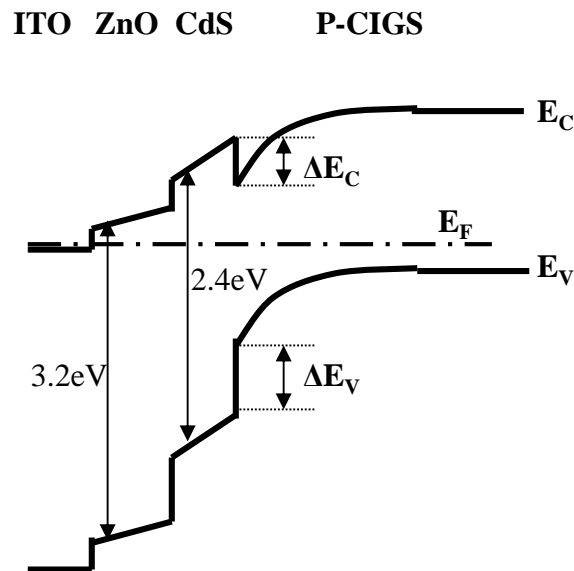


図2.10 ITO/ZnO/CdS/CIGS太陽電池のバンド構造

## 2.4 CIGS 薄膜の形成

### 2.4.1 CIGS 薄膜の形成方法

CIGS( $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ )薄膜の形成方法については、これまでに様々な形成方法に関する研究がおこなわれてきた。高い変換効率が得られている方法は多元蒸着法とセレン化法である。

多元蒸着法は Cu、In、Ga、Se の 4 元素をそれぞれ独立した蒸着源から蒸着する方法であり、これまでに最も高い変換効率が得られている<sup>3)</sup>。

セレン化法は Se が金属と反応しやすいことを利用した方法でスパッタリングにより Cu、In、Ga のプレカーサ膜を形成し、これを H<sub>2</sub>Se ガス雰囲気中で熱処理する方法である<sup>19-21)</sup>。プレカーサ膜の形成順序やセレン化の条件により特性が大きく変わるが、プレカーサ膜を形成する方法としてスパッタリングを用いるために制御性と再現性が高いことが特徴である。

CIGS 薄膜の形成方法には上記以外にもスプレー法<sup>22)</sup>、電着法<sup>23)</sup>、レーザーアブレーション法<sup>24)</sup>、微粒子塗布焼結法<sup>25-26)</sup>、ハイブリッドスパッタ法<sup>27)</sup>などがある。また最近で CIGS の構成元素やそれらの化合物に機械エネルギーを加えて CIGS 薄膜を形成するメカノケミカル法<sup>28-29)</sup>などの低コストプロセスについても研究が行われている。

本研究で用いた CIGS 薄膜は最も高い変換効率が得られている多元蒸着法を用いて形成を行った。多元蒸着法においては多段階で CIGS 薄膜を形成することにより膜を高品質化させることが一般的である。以下に多元蒸着法による CIGS 薄膜の形成方法について述べる。

#### 2.4.2 多元蒸着法による CIGS 薄膜の形成

CIGS 薄膜太陽電池の作製に関する相変化は図 2.2 に示した Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 擬 2 元状態図に基づいて考えられる。太陽電池用 CuInSe<sub>2</sub> 系材料はわずかに(In,Ga)過剰組成であり、その典型的な Cu/(In+Ga)比は 0.9 である。しかし、太陽電池への応用を目的として、基板温度 600°C 以下で形成した(In,Ga)過剰組成の CIGS 膜は、粒界等からも多くの欠陥を含んでいる。一方、Cu 過剰組成で作製すると、相図からも明らかなように Cu<sub>2</sub>Se の異相を含むが、完全性の高い CuInSe<sub>2</sub> 系結晶からなる膜が得られる。これは、523°C 以上で異相の Cu<sub>2</sub>Se から液相が生じるため、この液相を介して結晶粒が成長するためだと考えられている<sup>30-31)</sup>。

欠陥の少ない太陽電池用 CIGS 膜を作製するために、多元蒸着法では大きく分けて 2 つの方法が提案されている。その一つがバイレイヤー法<sup>32)</sup>であり、もう一つが 3 段階法<sup>33-34)</sup>である。いずれの方法も、組成の異なる層を積み上げ、各層の相互拡散により目的組成の CIGS 膜を形成する。また、完全性の高い結晶を得るために、膜形成過程において一旦 Cu 過剰組成の膜を作製する。

バイレイヤー法は Boeing 社の Mickelsen らが提唱した<sup>32)</sup>方法で Boeing 法とも呼ばれる。第 1 層として Cu 過剰組成の Cu-In(+Ga)-Se 層を形成する。その後、In 過剰組成の層を第 1 層の上に堆積して最終的に Cu/(In+Ga)比が 1 より小さい、わずかに In(+Ga)過剰組成の膜を形成する。この方法では、Cu 過剰時に形成された結晶粒の完全性が高いため、最終的

に高品質の膜が得られる。

現在最も高い変換効率が得られているのは NREL が提案した 3 段階法<sup>33-34)</sup>である。次に 3 段階法における詳細な形成方法と組成制御技術を述べる。

### 2.4.3 3 段階法による $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の形成と組成制御

図 2.11 に CIGS 膜形成装置の概略図を示す。ターボ分子ポンプにより高真空に保たれた真空チャンバーを用いて蒸着を行う物理蒸着法であり、原料となる金属元素はクレーンセル（以下 K セルと略す）から供給される。チャンバー内には Cu、In、Ga、Se の K セルが設置されており、各 K セルには独立に開閉可能なシャッターが取り付けられている。基板を支持するホルダーは面内での温度均一性を上げるために回転可能となっており、裏面からのヒータによって昇温することが可能な構造である。また裏面から基板温度が測定できるように熱電対が取り付けられている。

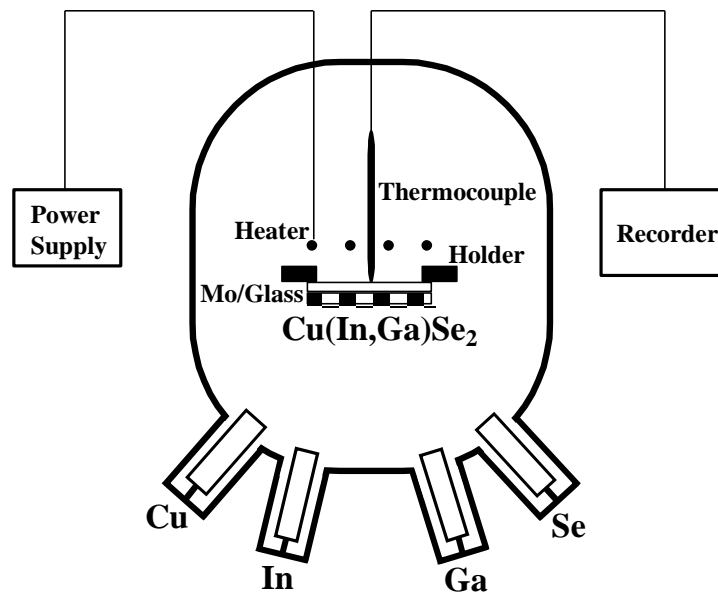


図2.11 CIGS形成装置の概略

図 2.12 に 3 段階法による CIGS 膜形成プロセスの概略図を示す<sup>35)</sup>。太陽電池用 CIGS 薄膜の基板は 2.3.2 款で述べたように通常ソーダライムガラスにスパッタリングにより Mo 膜を形成したものを用いている。第 1 段階として、In-Ga-Se 膜を同時蒸着により形成する。標準的なプロセスでは、このときの基板温度は約  $350^\circ\text{C}$  であり、蒸着量は全 In、Ga 量の約 80% である。

またこのとき得られる膜の組成は $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ である。第 2 段階として、ヒータへの電力供給量を増大し、基板温度を上昇させながら Cu、Se を蒸着する。第 2 段階における標準的な基板の到達温度は約  $530^\circ\text{C}$  である。ここで In-Ga-Se 膜と Cu、Se の反応により Cu 過剰の CIGS 膜が形成される。標準的な製膜過程において第 2 段階終了後に膜組成をエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)により評価すると、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比で約 1.5 が観察される。第 3 段階として、再び In、Ga、Se を蒸着して最終的にわずかに In、Ga 過剰の CIGS 膜を形成する。標準的な  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比は約 0.9 である。また、標準的な  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比は約 0.3 である。所定量の In、Ga、Se を蒸着後、Se フラックスのみを照射しながら約  $11^\circ\text{C}/\text{min}$  で基板温度を下げ、約  $300^\circ\text{C}$  に達したところで Se の照射を終了して室温まで真空チャンバー内で放冷する。作製している CIGS 膜の標準的な厚さは約  $1.8\mu\text{m}$  である。

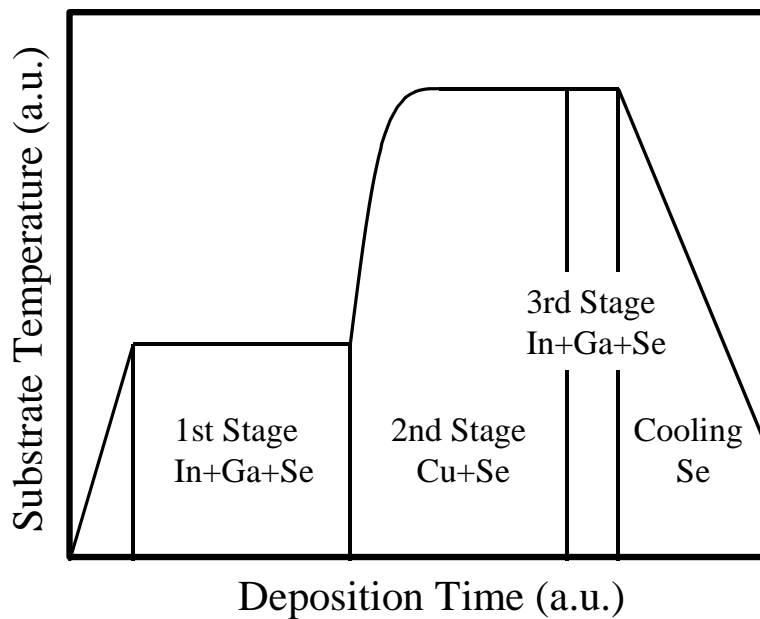


図2.12 3段階法によるCIGS膜形成プロセス

図 2.13 に実際のプロセス中における基板温度の推移を示す<sup>36)</sup>。第 2 段階後半の矢印の位置から基板温度が下がり、第 3 段階において基板温度が上昇することがわかる。これは、矢印の位置において CIGS 表面に  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  が形成されたことを示す。このような基板温度の変化は、以下のように説明できる。矢印点前後における CIGS 膜への熱の出入りを模式的に図 2.14 に示す。

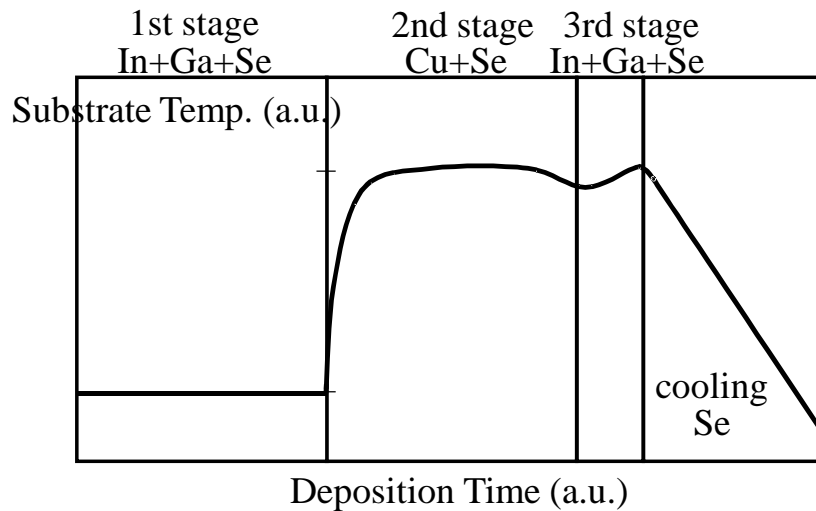


図2.13 3段階法における実際の基板温度の変化

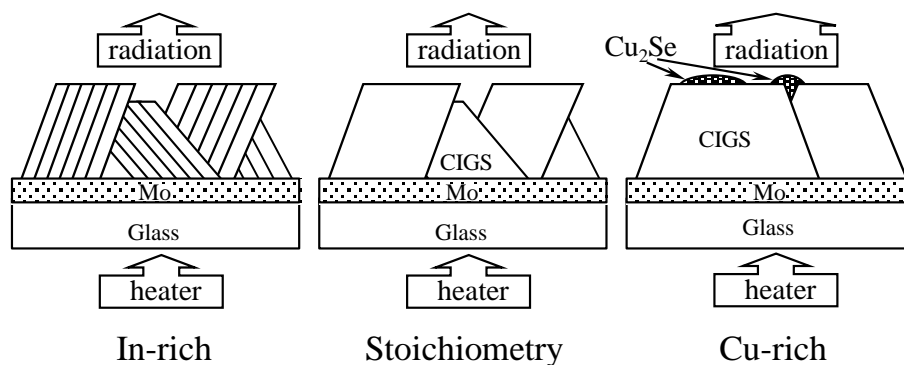


図2.14  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 膜への熱の出入り

CIGS 膜は、主にヒータからの輻射熱を吸収した Mo 膜からの熱伝導により熱せられている。第 2 段階において、(In,Ga)過剰組成から、 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  が化学量論組成に至る間、CIGS 膜の熱伝導による熱の吸収と輻射による熱の放出の関係は組成および構造の変化に関わらず極端には変化しない(図 2.4.4(a)、(b))。Cu 過剰組成になると、上述したように膜表面に  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  が形成される(図 2.4.4(c))。  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  からの輻射による熱の放出は  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  からの放出よりも大きいため、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  が形成された時点で基板温度の低下が観察される。また第 3 段階における基板温度の上昇は、In、Ga、Se の蒸着により、表面の  $\text{Cu}_2\text{Se}$  が徐々に  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  に変化し、輻射による熱放出が減少するためと考えている。し

たがって、基板温度を終始測定し、上記のような温度変化を観測することにより、in-situ で組成変化をとらえてCuの蒸着速度を見積もることができるため、精密にCu/(In+Ga)比を制御することが可能となる。

## 2.5 まとめ

第2章をまとめると次のようになる。第2章においては、はじめにCIS系薄膜の基礎物性について述べた。CuInSe<sub>2</sub>(CIS)はI-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体であり、化学結合論的にはII-VI族化合物半導体の延長上にあると考えられ、結晶構造はII-VI族化合物半導体の閃亜鉛鉱型構造を基本とするカルコパイライト(黄銅鉱)型構造をとる。そして太陽電池として用いられる場合はその組成が重要であり、通常p形になるCu/(In+Ga)比の領域で太陽電池を作製することを述べた。

次に、一般的な太陽電池の構造と基本性能パラメータを述べ、特に太陽電池の性能は電流-電圧特性から等価回路のパラメータに置き換えて特性を評価できることを述べた。そしてCIGS薄膜太陽電池の構造と各層の形成方法、バンドモデルと動作原理についても示した。

最後にCIGS薄膜の形成方法として、多元蒸着法による形成方法について述べた。多元蒸着法においては、完全性の高い結晶を得るために膜形成過程において一旦Cu過剰組成の膜を形成することに特徴がある。特に最も高い変換効率が得られている3段階法についてはCIGS膜形成時の基板から輻射熱による温度変化を観測することにより、in-situで組成変化をとらえてCuの蒸着速度を見積もることで精密に組成を制御することが可能であること述べた。

## 参考文献

- 1) S. Wangner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper : Appl.Phys.Lett., **25**(1974)434.
- 2) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon D. Young, B. Egaas and R. Noufi : Progress in Photovoltaics, **13**, 3(2005)209.
- 3) A.Green, K.Emery, Y.Hishikawa and W.Warta: Prog. Photovolt. Res. Appl. ,**18**(2010)346-352
- 4) 小長井誠編 : 薄膜太陽電池の基礎と応用、オーム社(2001).



- 5) R. Herberholtz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Beliharz, W. H. Benz and D. Cahen : European Physical Journal **AP6**(1999)131.
- 6) S. B. Zhang, S-H. Wei, A. Zunger and H.Katayama–Yoshida : Physical Review B, **57** (1998) 9642
- 7) J. Bougnot, S. Duchemin and M. Savelli : Solar Cells. 16(1986)221
- 8) V. K. Kapur, P. Singh, M. V. Choudary, F. M. Uno, L. Elyash and S. Meised : Proc. 17th Photovoltaic Spacialists Conf(1984)777.
- 9) R. Noufi, R. Axton, C. Herrington and S. K. Deb : Appl. Phys. Lett. , **45**(1984)668
- 10) 浜川圭弘、桑野幸徳編著 : 太陽エネルギー工学、培風館(1994)
- 11) M. Froment, M. C. Bernard, R. Cortes, B. Mokili and D. Lincot : Journal of the Electrochemical Society, **142**(1995)2642
- 12) K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Nieves, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras and R. Noufi : Proc. 2nd WCPEC(1998)477
- 13) U. Rau and H. W. Schock : Appl. Phys. A., **69**(1999)131.
- 14) A. Niemegeers, M. Burgelman and A. De Vos : Appl. Phys. Lett. **67**(1995)843.
- 15) T. Minemoto, T. Matui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa : Solar Energy Material & Solar Cells, **67**(2001)83
- 16) A. J. Nelson, C. R. Schwerdtfeger, S-H. Wei, A. Zunger, D. Rioux, R. Patel and H. Hochst : Appl. Phys. Lett. **62**(1993)2557
- 17) S-H. Wei and A. Zunger : Appl. Phys. Lett. **63**(1993)2549
- 18) U. Rau and H. W. Schock : Appl. Phys. A., **69**(1999)131-147.
- 19) R. D. Wieting : Proc. 15th NCPV Photovolt. Prog. Rev. (1998)3
- 20) A. Rockett and R. W. Birkmire : J. Appl. Phys., **70**(1991)R81
- 21) Y. Nagoya, K. Kushiya, M. Tachiyuki and O. Yamase : Solar Energy Materials and Solar Cells, **67**(2001)247.
- 22) M. Krunk, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema and E. Mellikov : Thin Solid Films, **361-362**(2000)61.
- 23) D. Guimard, N. Bodereau, J. Kurdi, J. F. Guillemoles, D. Lincot, P. P. Grand, M. BenFarrah, S. Taunier, O. Kerrec and P. Mogensen : Proc. 3rd WCPEC

- (2003)515.
- 24)A. Yoshida, N. Tanahashi, T. Tanaka, Y. Demizu, Y. Yamamoto and T. Yamaguchi, : Solar Energy Materials and Solar Cells, **50**(1998)7.
- 25)C.R.Leidholm, G. A. Norsworthy, R. Roe, A. Halani, B. M. Basol and V. K. Kapur : Proc. 15th NCPV Photovolt. Prog. Rev. (1998)103-108
- 26)C.Federic, C. Eberspacher, K.Pauls, J. Serra and J.Zhu : Proc. 15th NCPV Photovolt. Prog. Rev. (1998)158-163
- 27)T.Nakada, K. Migita, S.Niki and A.Kunioka : Jpn. J. Appl. Phys.,**34** (1995)4715.
- 28)T.Wada, H.Kinoshita and S.Kawata : Thin Solid Films, **431-432**(2003)11.
- 29)T.Wada and H.Kinoshita : Thin Solid Films, **480-481**(2005)92
- 30)R. Klenk, T. Walter, H. W. Schock and D. Cahen : Adv. Mater. Res, **5**(1993)114.
- 31)S.Niki, P. J. Fons, A.Yamada, Y.Lacrox, H.Shibata, H.Oyanagi, M.Nishitani, T.Negami and T. Wada : Appl. Phys. Lett. **74**(1999)1630.
- 32)R. A. Mickelsen and W. S. Chen : Appl. Phys. Lett. **36** (1980)371.
- 33)M. A. Cnotreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F.Hasoon and R. Noufi : Progress in Photovoltaics, 7,4(1999)311.
- 34)A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Cnotreras and R. Noufi : Appl. Phys. Lett., **65**(1994)198.
- 35)佐藤琢也 : 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 2006 年度博士論文(2006)
- 36)N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani and T. Wada : Jpn. J. Appl. Phys, **34**(1995)L1141.

## 第 3 章

# CIGS 薄膜の時間分解 PL 寿命と太陽電池特性

### 3.1 はじめに

CIGS 薄膜太陽電池の効率は光吸収層である CIGS 薄膜の特性によって大きく左右される。CIGS 膜の評価は当初、結晶の基本特性の評価を中心に行われてきた。しかし、これらの結晶評価技術で得られた CIGS 膜に関する測定結果と、例えばセル化したときの太陽電池の変換効率との相関関係が必ずしも明確ではないという課題がある。

本章では、まず CIGS 薄膜太陽電池の高効率に向けて、高効率化を阻む損出原因のメカニズムについて述べる。さらに、太陽電池の変換効率に直接影響及ぼす光吸収層での光励起による少数キャリアの寿命に着目し、光励起による少数キャリアの評価技術として前章で測定原理を述べた時間分解 PL 法(time-resolved photoluminescence, TRPL)による CIGS 膜の PL 寿命(少数キャリア寿命)測定結果と太陽電池の変換効率との相関関係についての検討結果について述べる。

PL(photoluminescence)を用いた評価は非破壊での測定が可能であるため、測定した PL 寿命と太陽電池のデバイス特性との相関関係が見出すことができれば、太陽電池の素子化(セル化)という長いプロセスを経ずに形成直後の評価結果を CIGS 膜形成条件へのフィードバックを行うことが可能である。

CIGS 膜の時間分解 PL 測定についてはいくつかの研究報告が行われている<sup>1-4)</sup>。K.Puech らは 8.5K の温度で CIS 膜の時間分解 PL 測定を行い、In 過剰(In-rich)の CIS 膜の方が Cu 過剰(Cu-rich)の CIS 膜よりも少数キャリア寿命が長いことを報告している<sup>1)</sup>。また、R.Weigand らは室温(RT)での測定を行い、太陽電池セルの開放端電圧  $V_{oc}$  や変換効率  $E_{ff}$  が高い場合は CIGS 膜の少数キャリア寿命が長くなると述べている<sup>2-3)</sup>。

しかしながら、測定した PL スペクトルはいくつもの発光準位が見られる場合があり、各発光準位(測定エネルギー)で測定した PL 寿命(少数キャリア寿命)と太陽電池特性との相関はまだ不明確である。本章では測定された PL スペクトルから、太陽電池特性に対して支配的な発光準位を検討し、形成段階で評価結果をフィードバックするシステムの確立を目指して取り組みを行った結果について述べる。

### 3.2 CIGS 薄膜太陽電池の高効率化

第 2 章で述べたように太陽電池の基本性能パラメータは短絡電流  $I_{sc}$ 、開放端電圧  $V_{oc}$ 、曲線因子  $FF$  およびこの 3 つを掛け合わせた変換効率  $Eff$  で示される。太陽電池の高効率化は理論的な限界に実際の性能がいかに近づくかが求められる。

図 3.1 は禁制帯幅(バンドギャップ)よりも高エネルギーの光子が全て吸収され、光電流として寄与すると考えた場合の短絡電流密度<sup>5)</sup>を示している。同図には各材料での短絡電流の実測値も示されている。

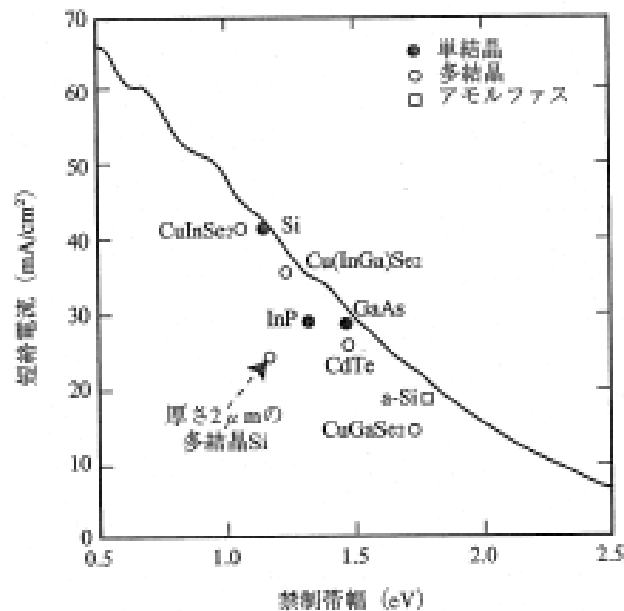


図3.1 短絡電流の理論的限界と実測値

さらに図 3.2 に禁制帯幅(バンドギャップ、 $E_g$ )と開放端電圧の関係<sup>1)</sup>を示している。一般的には、禁制帯幅が大きいほど開放端電圧は高くなる。単結晶を用いた太陽電池では図 3.2 に示すように禁制帯幅(eV)から 0.4 を引いた程度の開放端電圧(V)になっている。CdTe や CIGS などの多結晶薄膜では、禁制帯幅から 0.5eV あるいは 0.6eV を引いた程度の値となっている。これは、多結晶ではもともと単結晶ほど膜質が優れないこと、結晶粒界などで再結合が発生しやすく暗電流が流れる要因が多いためと推定されている。

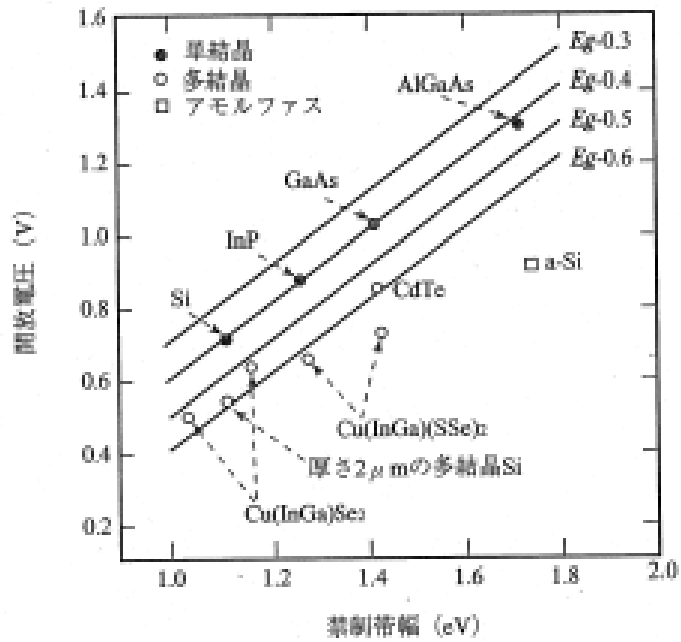


図3.2 バンドギャップ(禁制帯幅)と開放端電圧

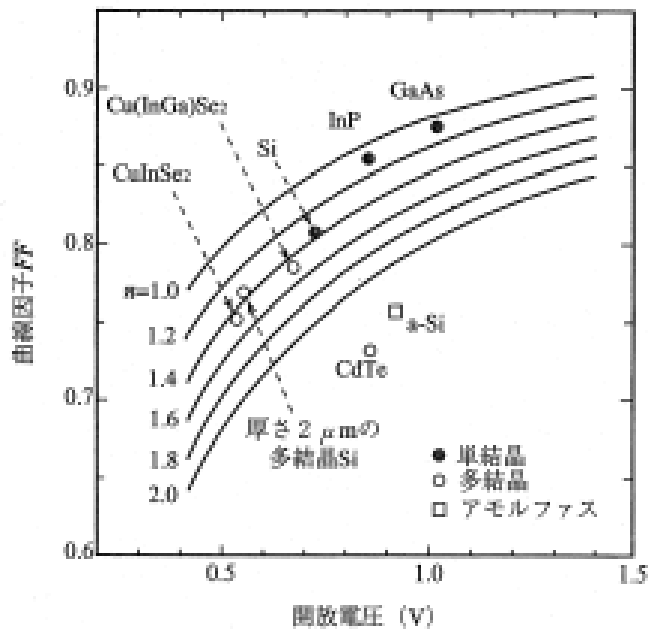


図3.3 開放端電圧と曲線因子の関係

図 3.3 は、実測された開放端電圧と曲線因子  $FF$  の関係<sup>1)</sup>を示したものである。実線は、直列抵抗やシャント抵抗などの影響を無視して、ダイオード因子  $n$  から予測される曲線因子を

開放端電圧の関数として計算したものである。理論的には、開放電圧が大きいほど、曲線因子は大きくなるとされている。単結晶系では、 $n=1.1\sim 1.3$ と報告されている。

CIGS 薄膜太陽電池の場合、図 3.2 から短絡電流密度は理論値に近い値まで達成されている。しかし、開放端電圧  $V_{oc}$  は単結晶系に比較して禁制帯幅から  $0.5\text{eV}$  以上、引いた程度の値となっている。そのために、いかに開放端電圧を禁制帯幅から  $0.4\text{eV}$  まで上げることができるかが高効率化には重要である。また曲線因子  $FF$  ではダイオード特性因子  $n$  と密接な関係があるとされており、単結晶系と比較して大きい  $n=1.4$  をいかに下げることが曲線因子  $FF$  の向上のためには重要である。CIGS 薄膜太陽電池の高効率化はこれらの2つのパラメータをどれだけ向上させられるかという課題に取り組むことである。

開放端電圧  $V_{oc}$  の電圧損出の主な要因として、キャリア再結合が挙げられる。図 3.4 は  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$  ヘテロ接合太陽電池のキャリア再結合の過程<sup>6)</sup>を示す。太陽光入射によって発生した電子-正孔対は、接合内の内蔵電界によって分離され外部に電流として取り出されるが、一部は途中で再結合する光励起キャリアがある。この再結合が電圧損出の主な要因である。再結合は(A)バルク内での再結合、(B)空乏層内での再結合、(C)接合界面での再結合、の3つに分けられ、それぞれの再結合を低減することが電圧の改善になる。また曲線因子  $FF$  の損出要因としては同じく、(C)接合界面での再結合が上げられる。これらのキャリア再結合を低減することが高効率化の重要な問題である。さらに高効率化の研究開発を支える評価は電圧や曲線因子の損出原因であるキャリア再結合を、バルクや空乏層および接合界面で定量的に評価できる技術として確立することが重要である。

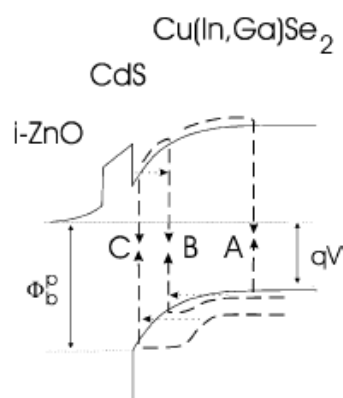


図3.4  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ ヘテロ接合太陽電池のキャリア再結合過程

### 3.3 時間分解 PL(time-resolved photoluminescence)測定

光吸収層での光励起による少数キャリアの寿命は太陽電池の変換効率に直接的に影響を及ぼすことが知られている。そこで、光励起による少数キャリアの寿命に着目した評価技術として時間分解 PL 法(time-resolved photoluminescence, TRPL)による光吸収層の評価に取り組んだ。まず、本節では時間分解 PL 法の測定原理について述べる。

#### 3.3.1 時間分解 PL 測定の測定原理

光吸収によって高いエネルギー状態に上げられた電子や正孔はある寿命の間に再結合して消滅していく。そのとき、エネルギーを熱の形で放出する場合を非輻射再結合(non-radiative recombination)、光の形で放出する場合は輻射再結合(radiative recombination)と呼んでいる。レーザなどの光による励起による輻射再結合をフォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)<sup>3)</sup>と呼び、半導体の結晶性評価に多く用いられている。照射光が定常光の場合は観測される PL も定常光となり、このような定常 PL のスペクトルを測定する手法を定常 PL 法という。一方、照射光がパルス光の場合は、観測される PL は時間とともに減衰する。このような、PL の過渡現象を観測する手法を時間分解 PL 法<sup>8)</sup>という。定常 PL 法は半導体中の不純物の同定や定量などが主な用途であるが、時間分解 PL 法は時間と共に減衰する PL 寿命(少数キャリアライフタイム: PL の減衰時定数)を測定することによって、半導体中の格子欠陥や不純物などによる影響度合いを見積もることができる。図 3.5 に定常 PL 法と時間分解 PL 法の測定概要の比較を示している。

PL 寿命はナノ秒(10 億分の 1 秒)のオーダーをもつ。これを計測する技術としては、大きく分けて、ストリークカメラ法と時間相関単一光子計数法の 2 つがよく用いられる方法である。ストリークカメラ法はピコ秒レーザと組み合わせることにより、ピコ秒～ナノ秒領域の PL 寿命測定に適している。一方、時間相関単一光子計数法は時間分解能ではストリークカメラ法に一步譲るものの、感度や測定精度、PL 強度のダイナミックレンジが広い点では優れており、サブナノ秒～マイクロ秒領域での PL 寿命測定に適している。

本研究では、CIGS 膜の時間分解 PL 測定に単一光子計数法を用いた。その基本的な考え方を図 3.6 に示す。単一光子計数法<sup>9)</sup>では「1 回の励起事象による光子 1 個の発光確率分布が、励起によって発する全光子の時間軸上での実験の強度分布になる」という概念に基づいている。順番に、①パルスレーザなどの一つの励起パルス光に対して、1 個以下の蛍光光子を観測し、②励起パルス光と蛍光との時間差  $\Delta t$  を横軸にとり、検出頻度を縦軸として積算

する③ヒストグラムが得られて、蛍光強度 (PL 強度) の時間変化を再現することとなっている。得られたヒストグラムが、時間分解 PL の減衰曲線となり、この曲線からフィッティング演算を行い、求めた減衰時定数  $\tau$  が PL 寿命となる。

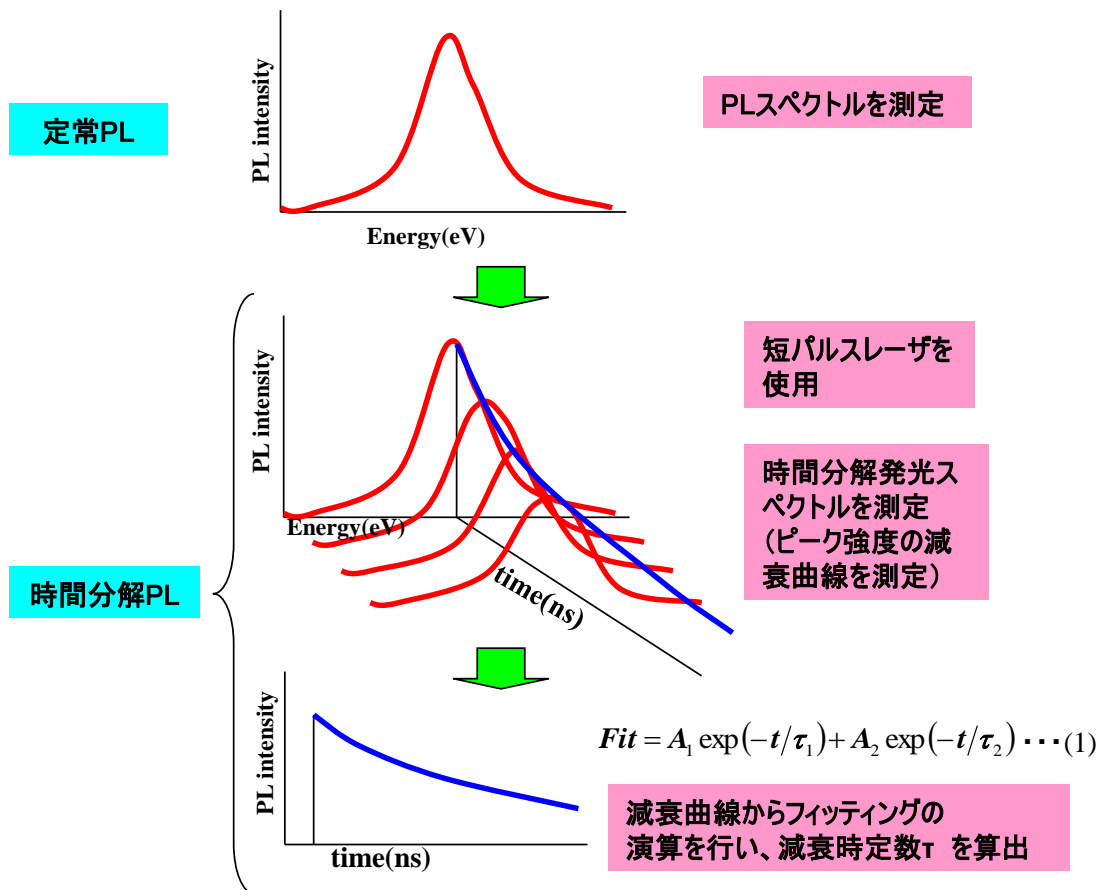


図3.5 定常PL測定と時間分解PL測定の概略



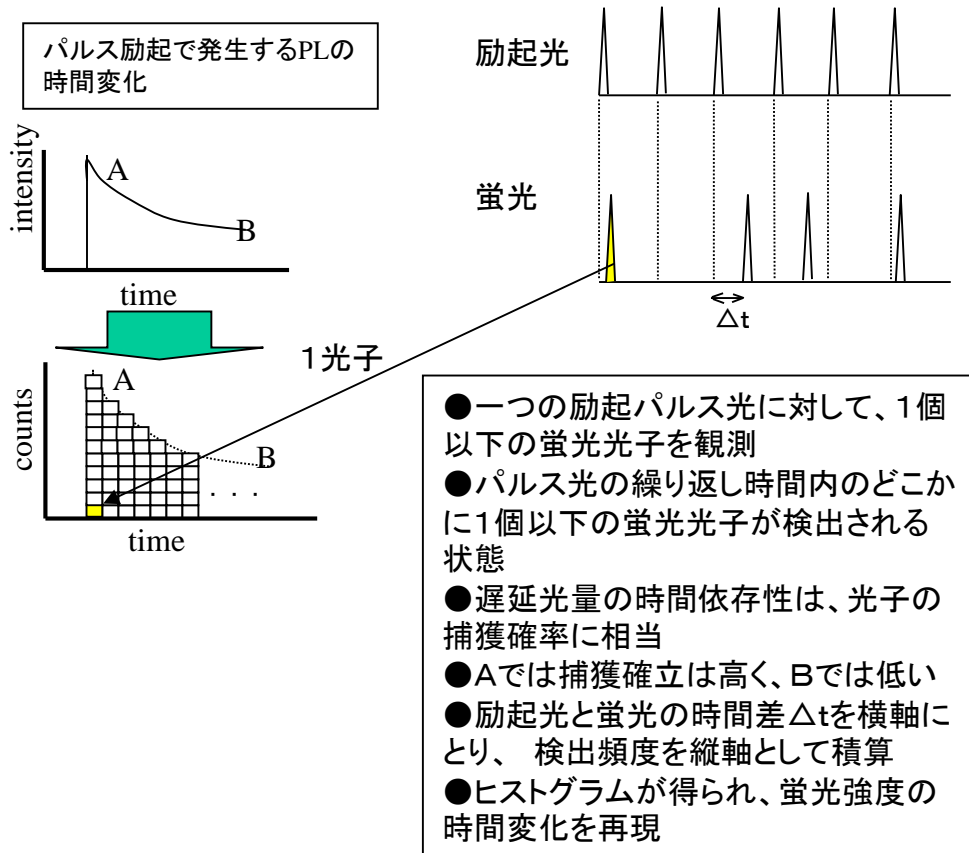


図3.6 単一光子計数法

### 3.3.2 時間分解 PL 法による少数キャリアの評価について

半導体において測定される PL 寿命 (PL 減衰時定数)<sup>8)</sup>は一般に次式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.1)$$

$\tau_r$  は輻射再結合寿命、 $\tau_{nr}$  は非輻射再結合寿命である。さらに非輻射再結合寿命はバルク領域の再結合での寄与と界面 (表面) 領域での再結合の寄与に分離でき、次式で表すことができる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}^b} + \frac{1}{\tau_{nr}^s} \quad (3.2)$$

ここで  $\tau_{nr}^b$  はバルク領域での非輻射再結合寿命、 $\tau_{nr}^s$  は界面 (表面) 領域での非輻射再結合寿命である。バルク領域に不純物や格子欠陥などの非輻射再結合中心が多い場合は  $\tau_{nr}^b$  が小さくなり、その結果、測定される PL 寿命  $\tau$  は小さくなる。更に、界面 (表面) 状態が

悪く(多数のダングリング・ボンドの存在など)、界面での非輻射再結合中心が多い場合は  $\tau_{S_{nr}}$  が小さくなり、この場合も測定される PL 寿命  $\tau$  は小さくなる。従って、光吸収層の PL 寿命が短い場合には、不純物や格子欠陥などの影響により光励起による少数キャリアの寿命が短くなり、太陽電池の変換効率も低くなることが予測される。

CIGS 薄膜太陽電池の場合、高効率化のためには光照射によって p 形の CIGS 膜で発生した少数キャリアを、空乏層内や光吸収層内で再結合する前に素早く外部に電流として取り出すことが必要である。少数キャリアの長寿命化、即ち再結合抑制に関して、傾斜型バンド構造など光吸収層の構造を工夫することによっても一定の効果はあるが、最も効果的なのは、CIGS 膜の再結合欠陥の低減・高品質化による少数キャリアの長寿命化である。

### 3.4 低温における CIGS 膜の PL 寿命と太陽電池特性

#### 3.4.1 時間分解 PL 測定装置の構成・測定条件

本節では低温(77K)において測定した CIGS 膜の PL 寿命と太陽電池特性との相関について検討する。実際に測定を行った時間分解 PL 測定の単一光子計数法<sup>9)</sup>を用いた実験装置の構成を図 3.7 に示す。最初にレーザの光パルスの一部をフォトダイオードでトリガーパルスとして捕らえる。このトリガーパルスは、波高弁別器(DISCIM)を通して時間電圧変換器(Time-to-Amplitude Converter, TAC)のスタート入力へ送られ、TAC のコンデンサー充電が開始される。一方、光パルスにより試料が励起され、それに引き続き蛍光が放出される。励起事象ごとにせいぜい 1 個の光子だけで検出されるように、分光器の開口(aperture)を調整する。この光子より生じた信号で、TAC は充電を停止し、コンデンサーの電荷に比例した、いわゆるスタートパルスとストップパルス間の時間間隔に比例した大きさのパルスを出力する。蛍光によるパルスを、横軸に時間、縦軸が光電子パルス計数値であるヒストグラム上に、各蛍光時間に対応させて計数(counts)していく。このような操作から得られるヒストグラムが試料からの蛍光の減衰曲線である。このような減衰曲線をもとに演算処理を行うことによって、PL 寿命が算出できる。

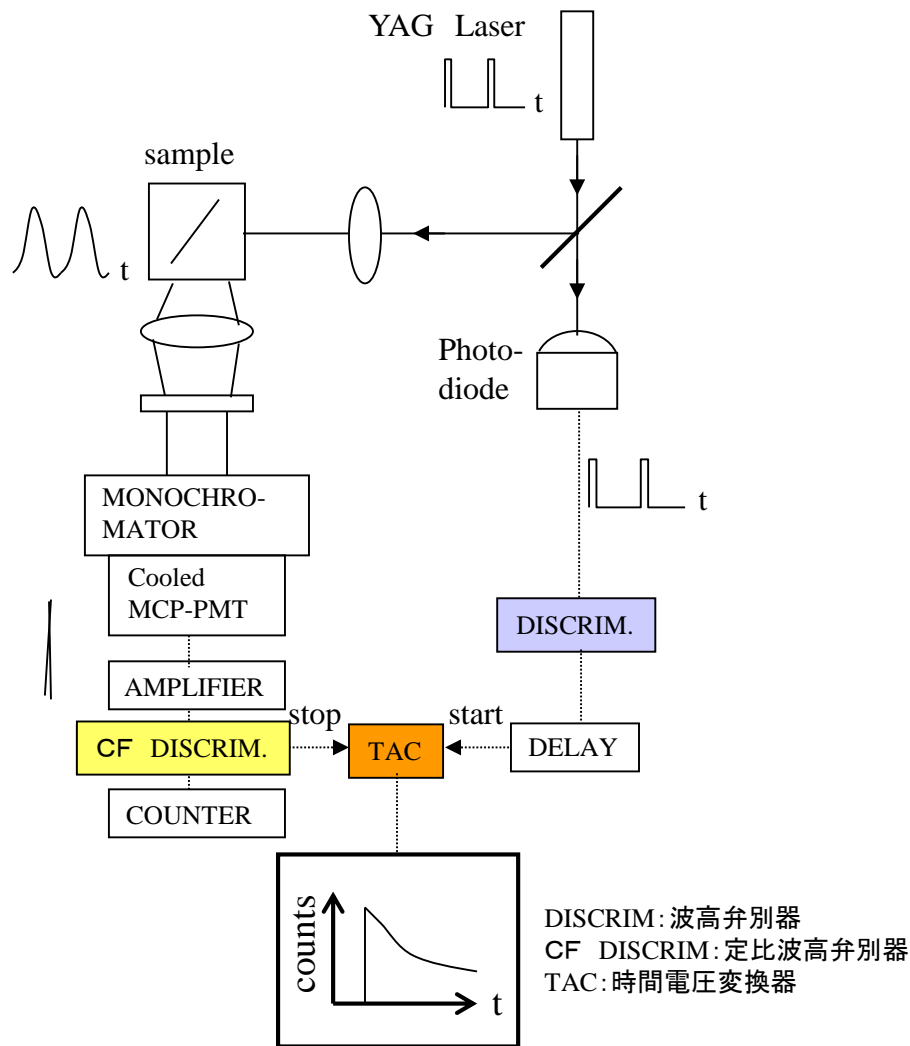


図3.7 時間分解PL測定装置の構成図

表 3.1 に実際の測定条件を示す。実際の測定はまず試料の PL スペクトルを測定し、得られたスペクトルから特定の波長を選択し、その波長(エネルギー)での時間分解 PL を測定して、減衰曲線を得る。その減衰曲線と式(3.3)のフィッティングによって減衰時定数を求め、PL 寿命としている。

$$Fit = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad \dots(3.3)$$

表 3.1 測定条件

レーザ励起波長	532 nm
試料への励起出力	6mW
パルス幅(FWHM)	700ps
繰り返し周波数	15.5KHz
測定可能温度	77K、RT
スペクトル測定波長	950~1350nm (0.92~1.30eV)

### 3.4.2 77Kにおける発光準位と PL 寿命

図 3.8 に 77K における代表的な p 型半導体の輻射再結合過程を示す。弱励起状態では①ドナーアクセプタペア発光準位 (DA ペア発光:donor-to-acceptor)、②FA 発光準位 (free-to-acceptor)の 2 つが支配的であり、③バンド端発光はほとんど観測されない。ここでは欠陥に起因するような深い準位の発光は省いている。

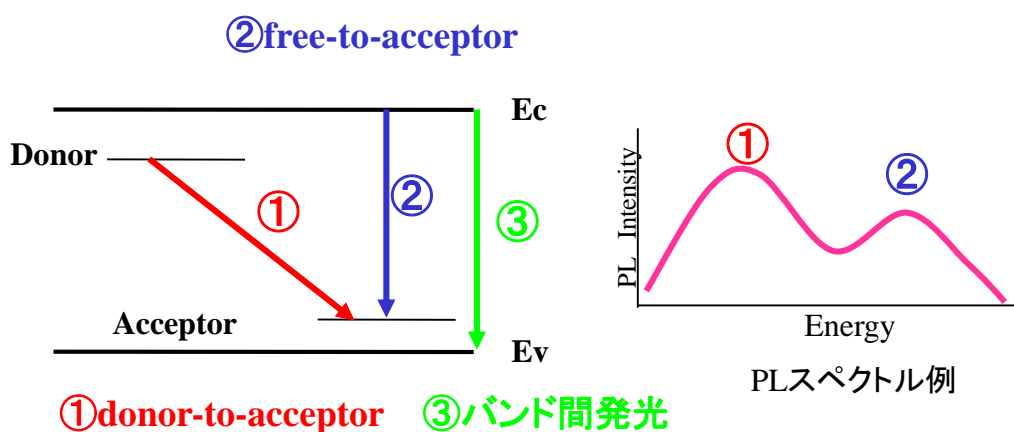


図3.8 代表的なp型半導体の輻射再結合過程

DA ペア発光と FA 発光では、励起光強度を変化させた場合の PL 発光強度の変化に差がある。DA ペア発光は一定の発光強度で飽和する。理由は少数キャリアであるドナー準位がキャリアで飽和するためである。これに対して励起光強度を上げてキャリア濃度を増加させると、FA 発光の発光強度は比例して大きくなっていく。その特徴を図 3.9 に示す。

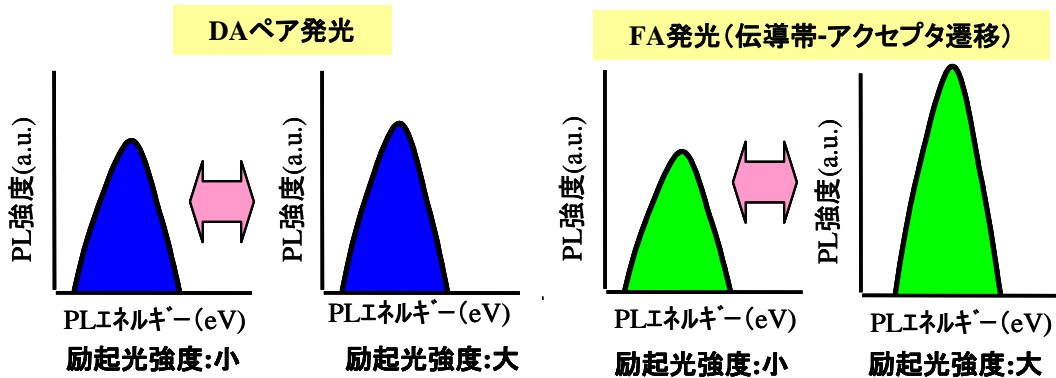


図3.9 励起光強度を変化させた場合のPLスペクトルの特徴

DA ペア発光の距離  $r$  だけ離れたドナーとアクセプタの場合、ドナーに電子がアクセプタに正孔がある状態から、電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する発光エネルギーは次の式で表される<sup>7,11)</sup>。

$$h\nu = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r} \quad \dots(3.4)$$

$E_a$  はアクセプタ活性化エネルギー、 $E_d$  はドナー活性化エネルギー、 $\epsilon$  は静的誘電率である。発光強度は対の数と遷移確率の積に比例するが、励起光強度が大きくなると対発光するドナーとアクセプタとの平均距離 $r$ が小さくなって、発光ピークエネルギーは高エネルギー側にシフトしていく(ブルーシフト)。逆に、そのような場合は DA ペア発光であるということがわかる。また距離  $r$  が小さい対の方は遷移確率が大きく、発光の減衰時間は短くなる。

伝導帯の電子密度や価電子帯の正孔密度は励起パルス印加後、一般に短時間で平衡状態に戻るが、DA ペア発光の電子・正孔対は局在しているために比較的長い時定数で減衰することが知られている。

### 3.4.3 PL 寿命と太陽電池セル特性

はじめに、形成条件がほぼ同じ方法の CIGS 膜の中でほとんど同様な断面及び表面を有する 2 種類の試料を取り上げ、77K において PL のスペクトルを測定した。図 3.10 に変換効率 14.7%と 4.2%が得られた CIGS 膜の SEM 像、測定に用いた CIGS 膜をセル化した時の変換効率の測定結果を表 3.2 に示す。2 つの膜の結晶粒径はほぼ同等であるが、効率は 10%の差があり、結晶粒径と変換効率には直接的な相関は見いだせない。

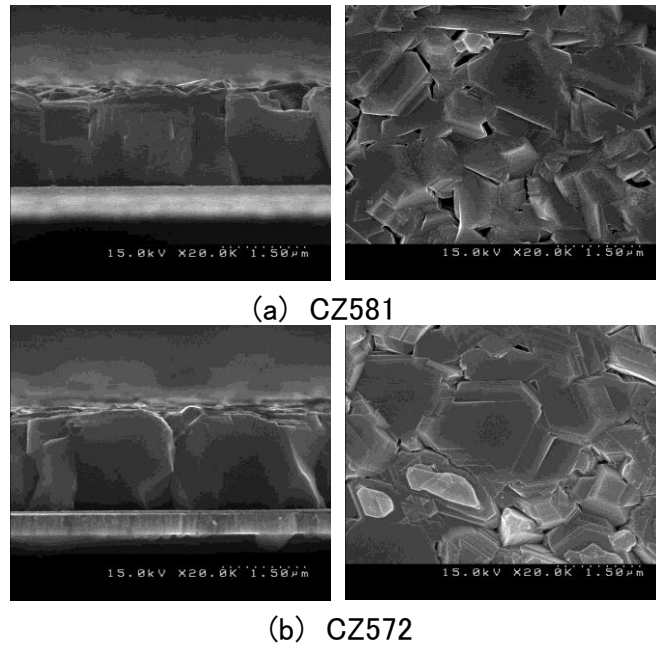


図3.10 測定した試料の断面及び表面SEM写真

表 3.2 試料の変換効率結果

Sample No.	CZ581	CZ572
Eff. (%)	14.65	4.16
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	33.56	31.24
Voc (V)	0.607	0.426
FF	0.719	0.312

さらに2つの試料を77Kで測定したPLスペクトルを図3.11に示す。図3.11(a)、(b)に示したPLスペクトルからはどちらの試料にも2つのピークが表れている。得られたPLスペクトルから、それぞれのピークエネルギーでPL寿命の測定を行った。低エネルギー側のピークの減衰曲線を図3.12に示す。図3.12に示すようにPL強度の時間減衰曲線から(3.3)式で演算によるフィッティングを行い、時定数 $\tau$ を求めてPL寿命を算出した。表3.3は実際に測定した減衰曲線に(3.3)式で演算によるフィッティングを行い、時定数 $\tau$ を求めて試料間で比較した結果である。

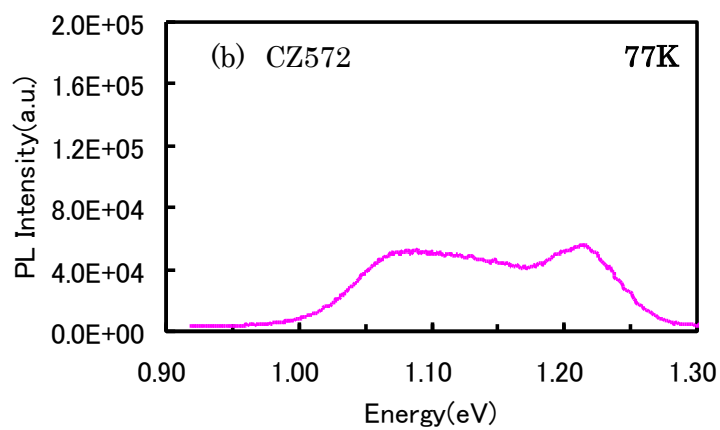
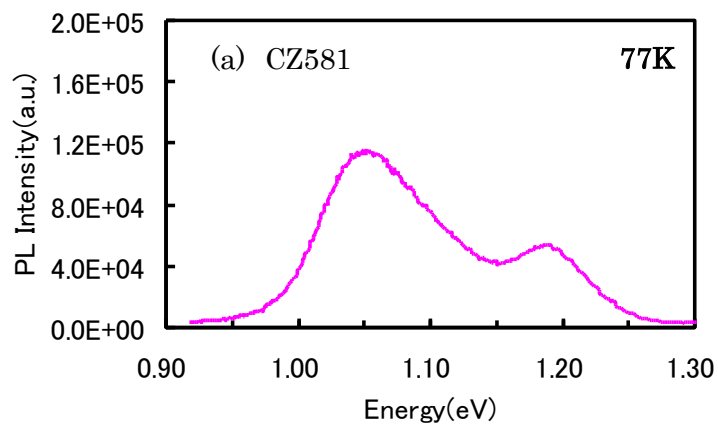


図3.11 測定した試料のPLスペクトル

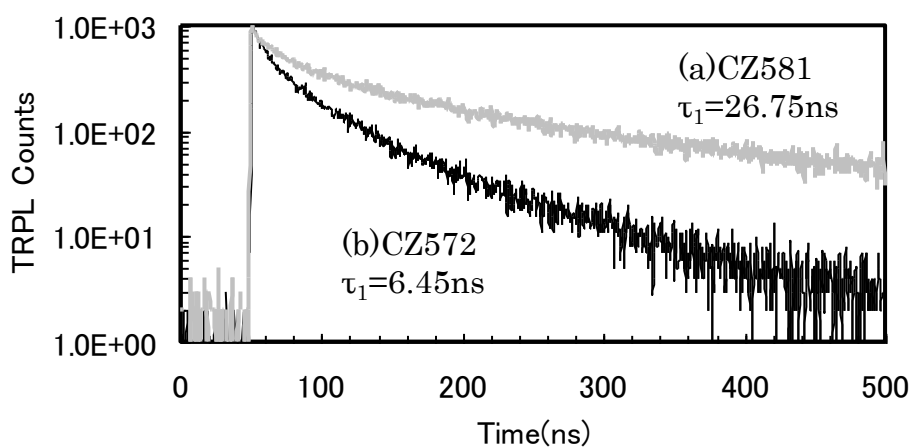


図3.12 時間減衰曲線 (a)CZ581(1.05eV) (b)CZ572(1.078eV)

表 3.3 減衰曲線のフィッティングより求めた試料の PL 寿命比較結果

Sample No.	試料温度	測定エネルギー(eV)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)
CZ581	77K	1.05	26.75	196.19
CZ581	77K	1.19	0.43	1.93
CZ572	77K	1.078	6.45	30.11
CZ572	77K	1.215	0.35	1.72

表 3.3 から試料の PL スペクトルのピークについては、低エネルギー側ピーク(1.05~1.078eV)の PL 寿命は比較的ゆっくりと減衰しているため、前述した特徴より低エネルギー側ピークは DA ペア発光、1.19~1.215eV のピークは FA 発光だと推定される。1.19~1.215eV では PL 寿命の差がほとんどない。しかし、1.05~1.078eV における PL 寿命  $\tau_1$  は、CZ581 が、CZ572 の約 4 倍、 $\tau_2$  は 6 倍長い。一方、前述したように図 3.10 の断面 SEM より結晶粒や表面状態に顕著な差は見られなかった。セル化にした場合の変換効率は CZ581 が 14.65%、CZ572 が 4.16%であり、大きな違いがあり 77K における  $\tau_1$  を活用することによって、CIGS 膜の形成段階で高変換効率の可能性のある光吸収層であるか否かを選別できる可能性があることを示している。また PL 寿命は結晶粒の大きさとは関係が薄いと思われる。

#### 3.4.4 77K における PL 寿命と発光準位依存性

77K において、PL スペクトルのどの発光準位が太陽電池特性に対して相関があるかを検討した。3.4.2 款で述べた発光の特徴を踏まえて、77K における励起光強度を変化させたときに PL スペクトルの変化を図 3.13 に示す。

図 3.13 より 2 つのピークが観察されている。このうち 1.061eV 付近のピーク(a)は励起光強度を増加させた場合にピーク位置が高エネルギー側にシフトするブルーシフト現象が観察され、このピークは DA ペア発光であると考えられる。また 1.109eV 付近のピーク(b)は、励起光強度を増加させると PL 強度が飽和せず増加したため FA 発光であると考えられる。



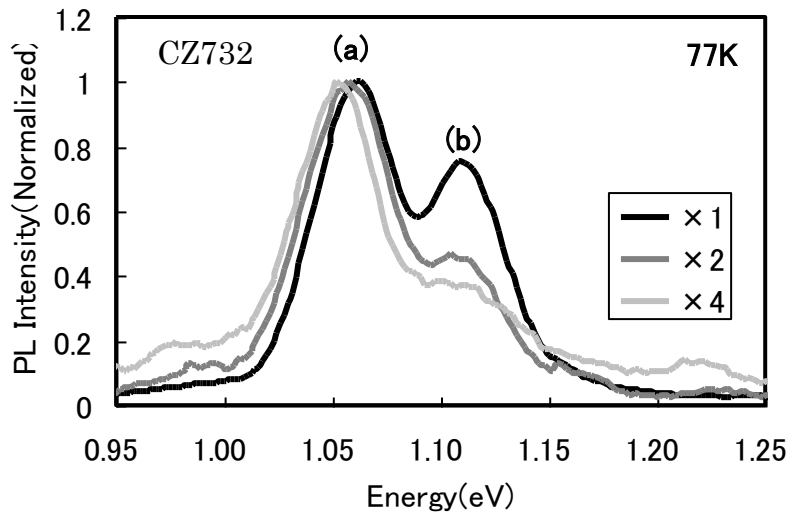


図3.13 励起光強度を変化させた場合のPLスペクトル(77K、CZ732)

それぞれのピークトップ位置で PL 寿命を測定した結果を図 3.14 に示す。ピーク(a)の PL 寿命  $\tau_1$  は 29.4ns、ピーク(b)のライフタイム  $\tau_1$  は 2.9ns であった。なおこの試料の効率率は 14.8% である。この様に DA ペア発光と FA 発光では TRPL ライムタイムに大きな違いが見られた。ここで、FA 発光の PL 寿命は非常に短く、時間分解 PL 測定システムの限界に近いことから、値には大きな誤差が存在すると考えられる。

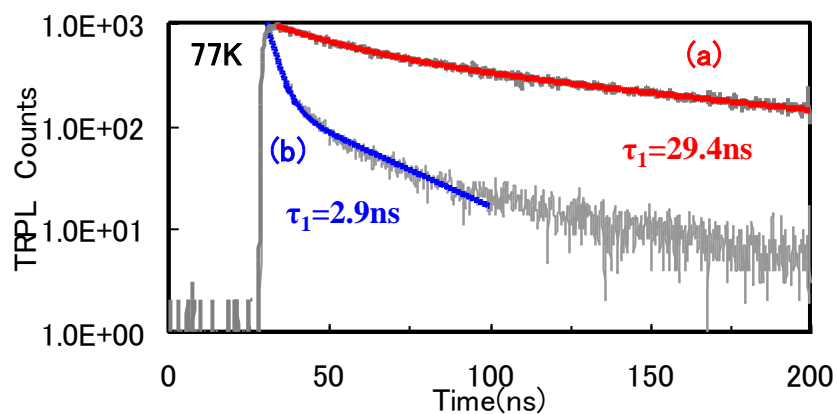


図3.14 ピーク(a)及び(b)での時間減衰曲線

### 3.4.5 77Kにおける PL 寿命と太陽電池特性との相関

DA ペア発光準位での減衰曲線より PL 寿命  $\tau_1$  を算出して太陽電池特性との相関を調べた。CIGS 膜の組成比が Cu/(In+Ga)比が 0.80~0.98、Ga/(In+Ga)比が 0.25~0.35 の範囲で相関を検討した。短絡電流密度  $J_{sc}$ 、開放端電圧  $V_{oc}$  及び変換効率  $Eff$  の 3 つのパラメータと PL 寿命  $\tau_1$  の関係を図 3.15 に示した。短絡電流密度  $J_{sc}$  は明確な相関は見られなかったが、開放端電圧  $V_{oc}$  と変換効率  $Eff$  は DA ペア発光準位で測定した PL 寿命  $\tau_1$  と相関があることがわかる。開放端電圧  $V_{oc}$  は空乏層での欠陥に大きく影響されるパラメータであるために、PL 寿命  $\tau_1$  は CIGS 膜の欠陥を間接的に見ていると思われる。

77K においてはドナ-アクセプタペアの電子、正孔対は遷移確率が小さいため比較的長い時間定数で減衰する<sup>10)</sup>。この時に非発光再結合中心(欠陥)が多い場合は、励起されて発生した電子、正孔対は非発光再結合中心に捕獲され、発光しない確率が高くなる。このために、発光寿命を見ている PL 寿命  $\tau_1$  は短くなる。例えば非発光再結合中心を介しての遷移確率が発光の遷移確率と同じ場合、見かけ上の発光寿命は半分になることが計算で求められる。FA 発光(伝導帯-アクセプタ発光)の場合は励起パルス後、伝導帯電子密度や価電子帯正孔密度が短時間で平衡状態に戻るため、非発光再結合中心(欠陥)の量による発光寿命の差が明確に表れないと考えられる。

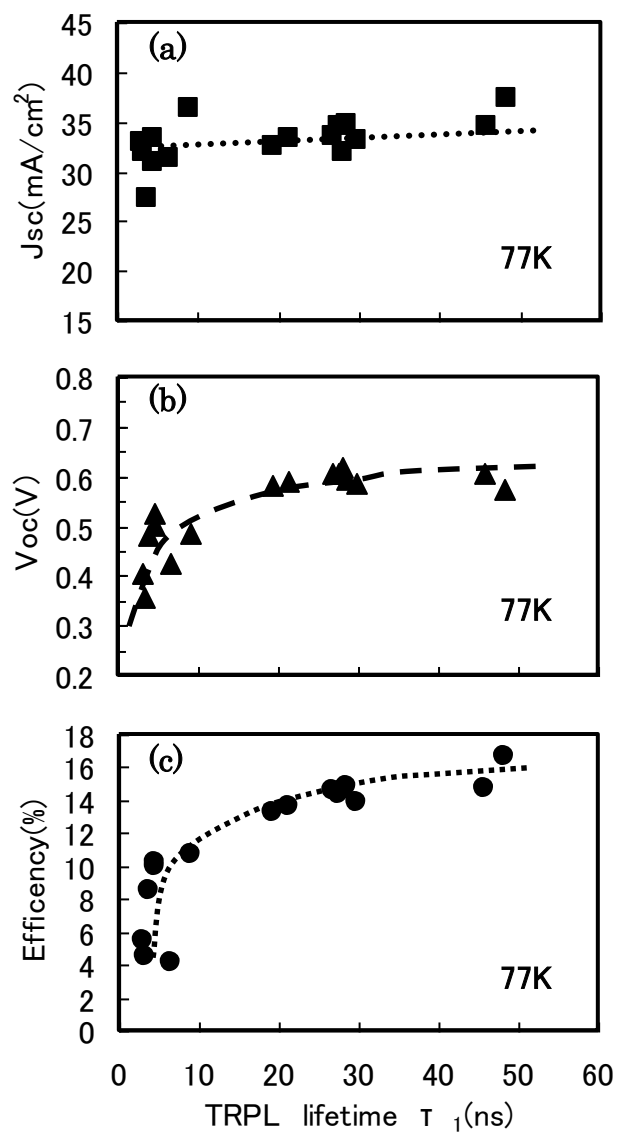


図3.15 TRPLライフタイム $\tau_1$ と太陽電池特性  
 (a)短絡電流密度(b)開放端電圧(c)効率

## 3.5 室温における CIGS 膜の PL 寿命と太陽電池特性

### 3.5.1 室温における時間分解 PL 測定の問題

時間分解 PL 法を用いて、低温 (77K) で測定された CIGS 膜での少数キャリアの PL 寿命と太陽電池の変換効率との間に相関関係があることを 3.4 節で述べた。しかし、試料を分割して、77K の液体窒素の中で測定する場合は、試料の大きさの制限や測定後に太陽電池セルやモジュールにすることは不可能であるなどの課題がある。室温で基板の分割なしでの評価が可能になれば、太陽電池のセル化・モジュール化前に CIGS 膜の良否判断が可能になる。そのために、室温において CIGS 膜の PL 寿命測定及び評価を検討した。

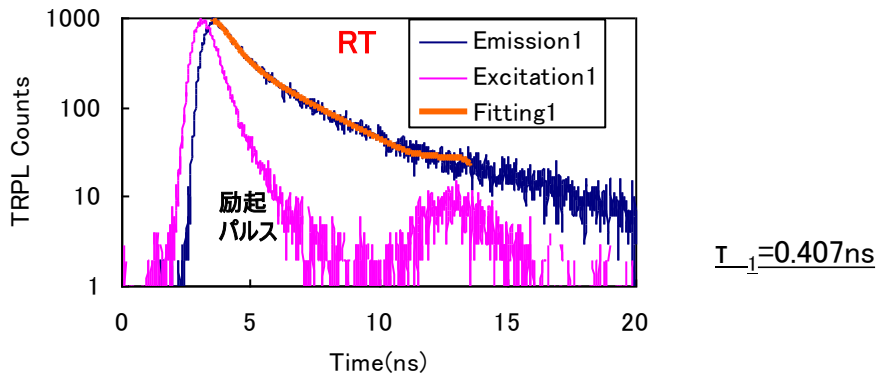
一般的に、室温での PL による測定は非輻射再結合 (非発光再結合) が支配的になるために PL のスペクトルの強度 (Intensity) が低温での測定と比較して低いことや、PL 寿命を算出するための減衰曲線の時間も短くなるためにフィッティングする際に解析時間が長くなるなどの課題が予測される。本節では、まず室温における PL 寿命の算出方法について検討する。さらに検討した方法で算出した PL 寿命と太陽電池のセル化した時の特性との相関を検討した結果について述べる。

### 3.5.2 室温における PL 寿命の算出

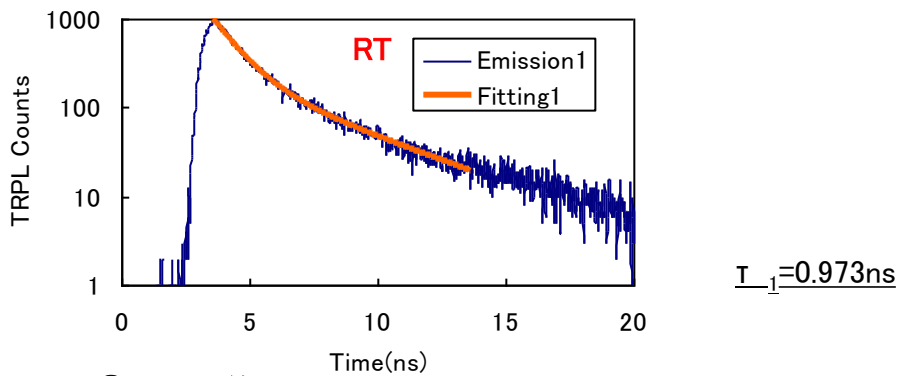
前述したとおり、室温においては PL スペクトルの強度 (Intensity) が低温での測定と比較して低いことや、ライフタイムを算出するための減衰曲線の時間も短くなるために式 (3.3) でたたみ込みフィッティング (①) する際に解析時間が長くなるなどの課題がある。そこで、同様のスクリーニング効果を持つ簡素化したフィッティング方法を検討した。具体的にはたたみ込みを考慮しないフィッティング (tail-fitting: ②) とさらに第二成分 ( $\tau_2$ ) を考慮しないフィッティング (1/e フィッティング: ③) である。図 4.3.1 を用いて具体的に説明する。

方法①は前節で説明した通常のフィッティングであるが、実は励起パルス光には早い時刻 (約 3ns 位置) と遅い時刻 (約 13ns の位置) の成分が存在する (Excitation1)。そのために、早い時刻で励起されたキャリアの再結合による発光と遅い時刻で励起されたキャリア再結合の発光の波が重なる (Emission1)。そのために正確な PL 寿命を算出する場合は通常はレーザのたたみ込み成分を考慮し、式 (3.3) を用い fitting を行い、 $\tau$  を算出している。図 3.16①の例では  $\tau_1 = 0.407\text{ns}$  と算出される。

①通常fitting(レーザたたみ込み成分考慮)



②tail-fitting(たたみ込み無視、2成分対応は可)



③1/eから算出

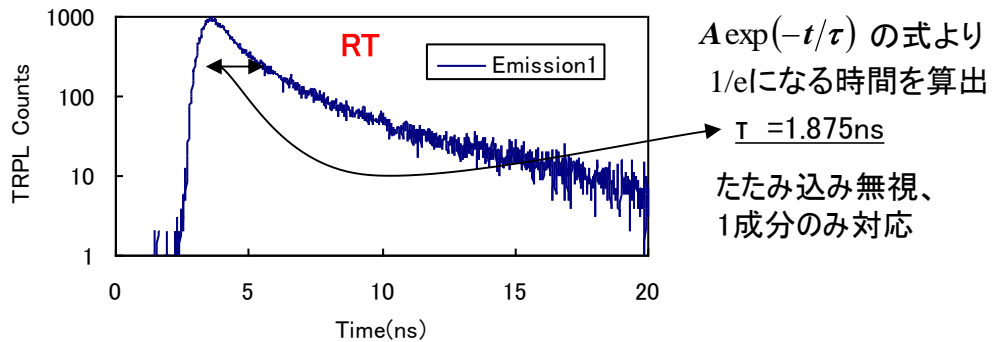


図3.16 TRPLライフタイム算出方法

これに対して方法②は、畳み込み成分を考慮しないで式(3.3)を用いてフィッティングする方法である。この方法では、77Kなどの低温の場合はレーザパルス幅と比較して時間減衰曲線が長いので、たたみ込み成分を考慮した場合(通常 fitting)と比べても、ライフタイム  $\tau_1$  にはほとんど差はない。しかし、室温での測定の場合は時間減衰曲線が短いため、解が出ない場合がある。図 3.16②の例では  $\tau_1 = 0.973 \text{ ns}$  と算出される。

さらに、方法③は、畳み込み成分や2成分目を考慮せずに、以下の式(3.5)を用いてフィッティングする方法である。

$$y = A \exp(-t/\tau) \quad \dots\dots(3.5)$$

この方法では、式(3.5)よりPLの強度が最初の1/e(36.8%)になるときの時間を $\tau$ としている。励起時間幅も考慮されていないので、時定数が励起パルス幅に対して大きな差がないときには比較的長い値に計算され、図3.16③の例では $\tau = 1.875\text{ns}$ と算出された。

実際の試料において①～③の算出方法でライフタイムの測定エネルギー依存性を検討した結果を図3.17に示す。この図より、どの方法でも同様な測定エネルギー依存性の傾向があるとともに、測定のはらつきも同程度であることがわかる。さらに、①～③の方法について評価した結果のまとめを表3.4に示す。

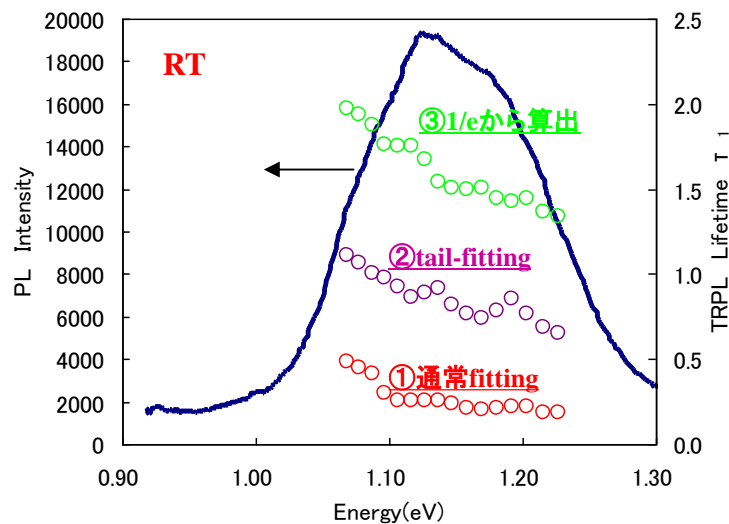


図3.17 室温での測定例(T6315、Eff=14.55%)

表 3.4 ライフタイム算出方法比較

	精度	解析時間
①たたみ込み	高	長い
②tail-fitting	中	一部長い
③1/e	低	短い

解析時間は③の1/eで算出する方法が短くて簡易的である。①は精度が高いが、decayの横軸の時間が10ns以下では、解析時間が非常に長く掛かる。②も①と同じく時間が10ns以

下では解析時間が長く掛かる場合がある。③は測定時間が非常に短くてすむが、 $\tau$ の絶対値は本来の値から 1.4ns 程度ずれる。しかしながら、測定値のばらつきにおいては①や②と大きな違いは見られず、スクリーニングのために変化量を把握するには十分な精度が得られると考えられる。室温で測定した場合には、できる限り早い時間において PL 寿命を算出できる方が望ましいという点を考慮すると③の方法が適した方法と言える。

### 3.5.3 室温における PL 寿命とセル変換効率との相関

前述の③の方法を用いて室温における  $\tau$  を算出した場合のセル効率と相関を検討する。例として2種類の PL スペクトルと対応する PL 寿命の測定エネルギー依存性を図 3.18 に示した。PL 寿命の測定エネルギー依存性についての詳細は次節で検討するが、効率が高い試料は PL 寿命の測定エネルギー（波長）依存性が強い傾向にあり、効率の低い試料では測定エネルギー依存性はほとんど見られない。

さらに、室温における PL スペクトルのピーク位置での PL 寿命と短絡電流密度  $J_{sc}$ 、開放端電圧  $V_{oc}$  及び変換効率  $Eff$  の3つのパラメータとの関係を図 4.3.4 に示す。

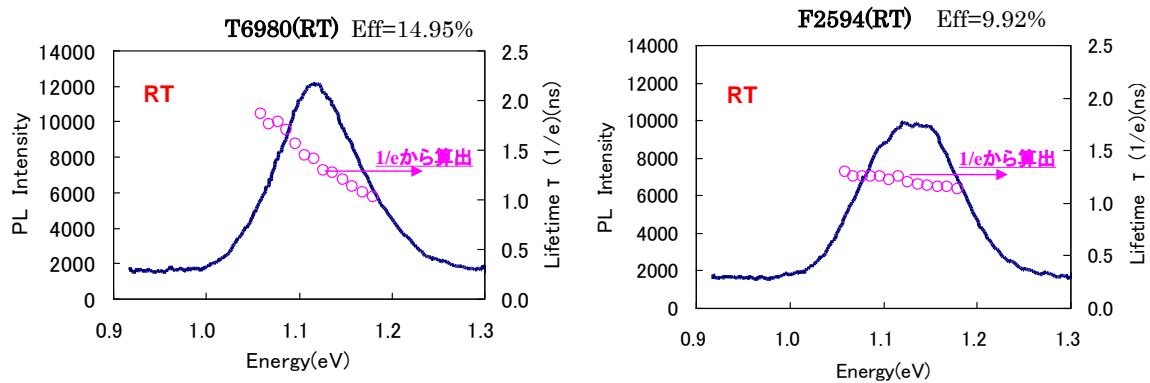


図3.18 室温におけるPLスペクトルとPL寿命

室温でも 77K と同じく、PL 寿命と開放端電圧  $V_{oc}$  と変換効率  $Eff$  には明らかに相関関係が見られる。この結果、室温での TRPL 測定によって、デバイス化・モジュール化前に非破壊で CIGS 膜の良否判断が可能になった。

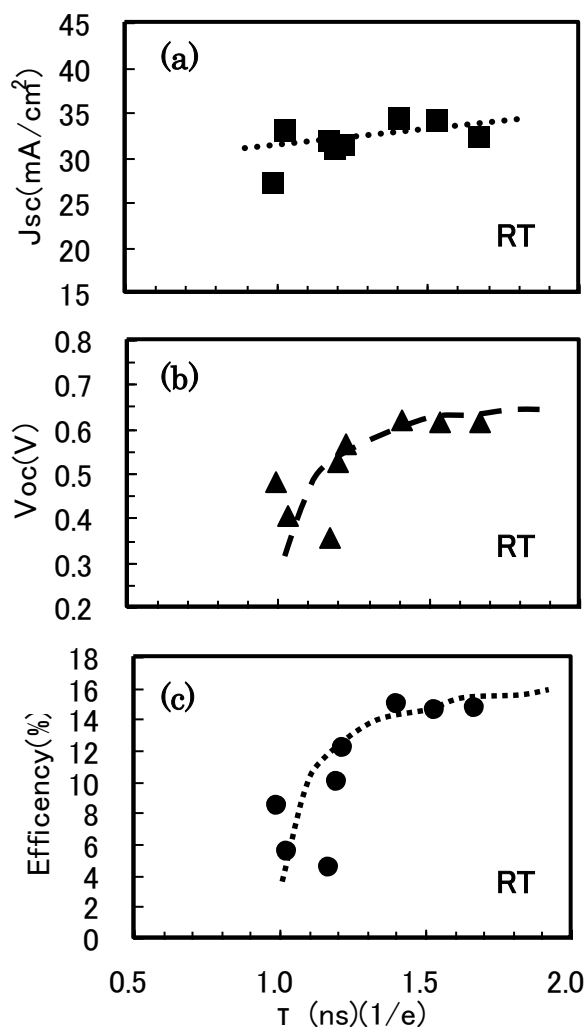


図3.19 TRPLライフタイム $\tau_1$ と太陽電池特性  
(a)短絡電流密度(b)開放端電圧(c)効率

### 3.6 時間分解 PL における PL 寿命の測定エネルギー依存性

3.4 節では測定温度 77K において、時間分解 PL 法による CIGS 膜の PL スペクトルと時間減衰曲線を測定して PL 寿命を算出した。77K での測定の場合は DA ペア発光が支配的であり、DA ペア発光準位(測定エネルギー)で測定した PL 寿命がセル変換効率と強い相関を持つことがわかった。さらに 3.5 節で室温での TRPL 測定を検討し、PL スペクトルのピーク位置で測定した PL 寿命とセル変換効率とが 77K と同様の相関関係があることがわかった。室温測



定では図 3.18 に示したように、セル化したときの変換効率が高い CIGS 膜において PL 寿命の測定エネルギー依存性が見られた。本節では、77K と室温において、セル化した場合に変換効率が高い試料と低い試料での測定エネルギー依存性を検討した。

### 3.6.1 PL 寿命の測定エネルギー依存性

セル変換効率の異なる 2 つの試料(a)(セル効率 14.8%)、(b)(セル効率 9.9%)について、77Kにおける PL スペクトルと PL 寿命  $\tau_1$  の測定エネルギー依存性を図 3.20 に示す。(b)では PL ピークが明確には分離していないが、幅の広い 2 つのピークが重なっているためだと思われ、ともに 1.06eV の位置が DA ペア発光と考えられる。それぞれの PL スペクトルにおいて、DA ペア発光のピーク付近のエネルギー位置で PL 寿命を測定したところ、(a)ではエネルギー依存性が明確に現れ、低エネルギー側になるにしたがって PL 寿命が 3ns から 40ns に約 1 桁増大する現象が観測された。また、(b)においても同様に PL 寿命が 2ns から 10ns に増大する現象が観測された。

図 3.21 に室温における PL スペクトルと PL 寿命  $\tau_1$  の測定エネルギー依存性を示す。(a)、(b)ともに 1.12eV を中心にとする幅の広いひとつの発光が観測される。この発光のピーク付近のエネルギー位置で PL 寿命を測定したところ、(a)ではエネルギー依存性が明確に現れ、低エネルギー側になるにしたがって PL 寿命が 0.5ns から 1.75ns に増大する現象が観測された。しかしながら、(b)においては PL 寿命が 0.6ns から 0.8ns とあまり変化が見られなかった。他の例でも同様の傾向が見られ、効率の高い試料ほど室温の PL 寿命に、測定エネルギー依存性が見られることがわかった。その原因については、3.6.3 款で述べる。また、77K と室温では PL 寿命が 10-20 倍異なり、室温において短くなることがわかる。この傾向はその他の例でも同様に確認された。

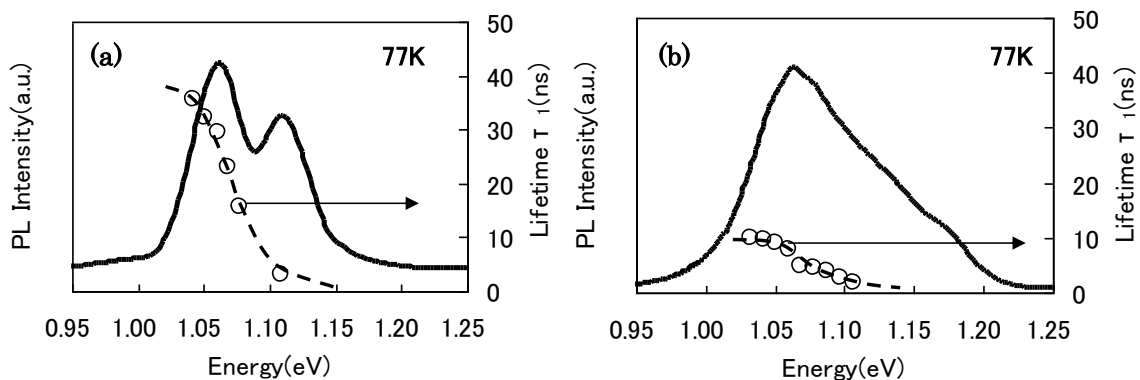


図3.20 77KにおけるPLスペクトルとTRPLライフタイムの測定エネルギー依存性  
 (a)CZ732 Eff=14.8%、(b) F2594 Eff=9.9%

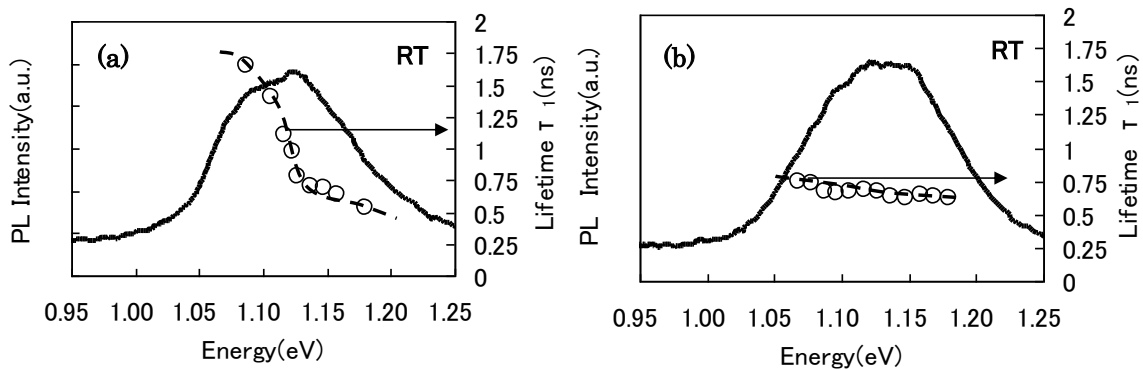


図3.21 室温におけるPLスペクトルとTRPLライフタイムの測定エネルギー依存性  
 (a)CZ732 Eff=14.8%、(b) F2594 Eff=9.9%

### 3.6.2 測定エネルギー依存性とキャリアの局在化

ここでは PL 寿命の測定エネルギー依存性の原因について考察を行う。

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> は CuInSe<sub>2</sub> と CuGaSe<sub>2</sub> との混晶である。その組成比は今回の試料では Ga/(In+Ga)比で 30%近くであり、必然的に発生する In と Ga による材料組成揺らぎにより、バンドギャップが面内で揺らいでいる。77K などの低温の場合は励起されたキャリアの熱エネルギーが小さく、バンドギャップ揺らぎで容易にキャリアが低エネルギー領域に局在化する。局在中心位置のキャリアは、周りからキャリアが供給されるために PL 寿命(発光寿命)が長く観測されると考えられる。ところが室温になると、キャリアが局在エネルギーより大きな熱エネルギーを持つように

なり、キャリアの局在化の影響が小さくなることから、測定エネルギー依存性が小さくなる<sup>11-12)</sup>。  
 (図 3.22 参照)。また、非輻射再結合が増えるので PL 寿命(発光寿命)が短くなる。

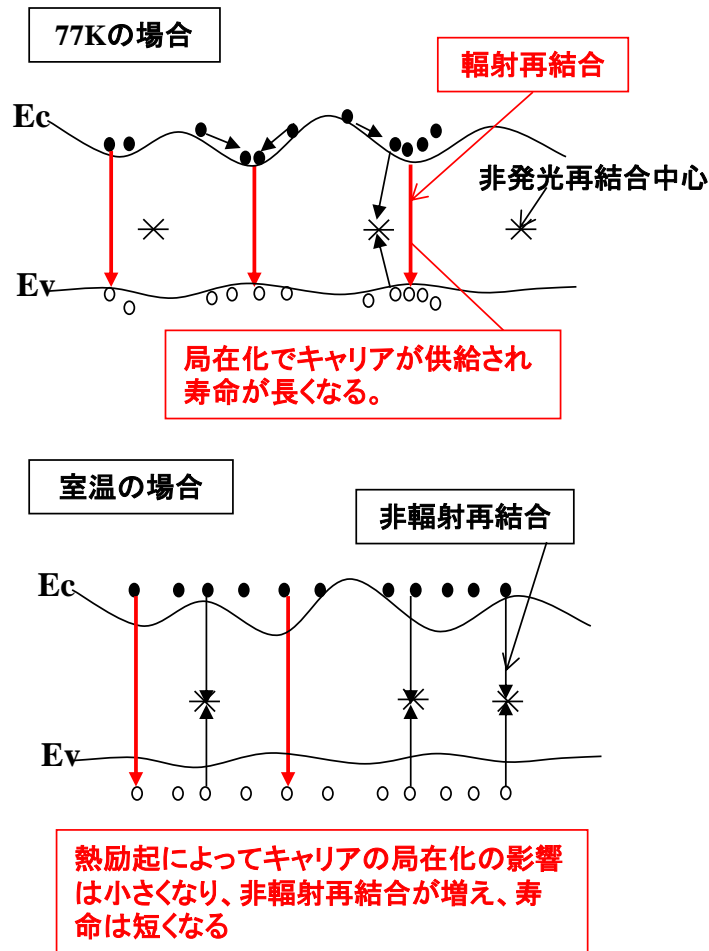


図3.22 温度によるキャリアの局在化の相違

### 3.6.3 セル効率とキャリアの局在化の関係

セル化したときの効率が高い試料と低い試料の測定エネルギー依存性の原因について考察する。セル効率 14.8%の試料は 77K と室温の両方において、測定エネルギー依存性が見られる。しかし、セル9.9%の試料は 77K においては測定エネルギー依存性が少し見られるが、室温においては測定エネルギー依存性がほとんど見られない。

一般的には局在の深さが大きい試料の方が高温まで局在効果が見られるが、CIGS の場合、局在の深さが大きいほど太陽電池効率が高いのは考えにくい。そこで、図 3.23 のように非発光再結合中心(欠陥)の量の違いに起因するモデルを推定した。

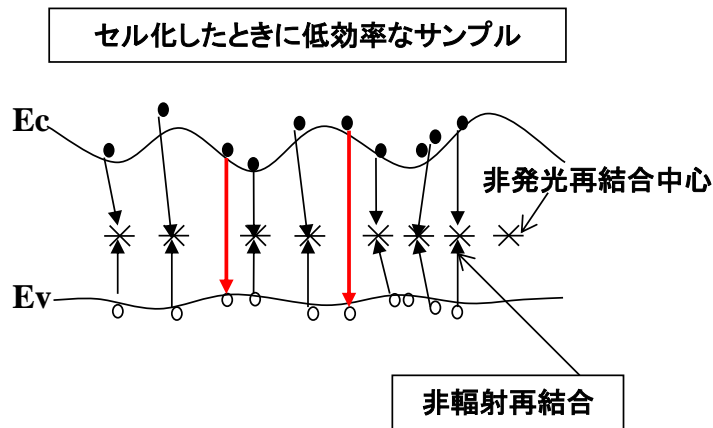
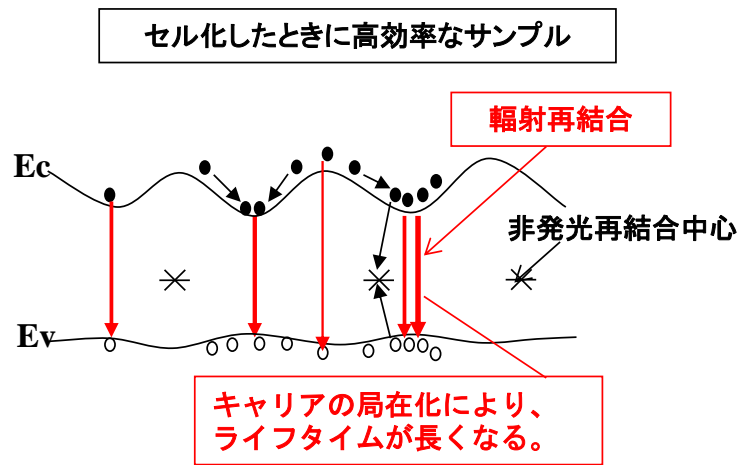


図3.23 効率差による測定エネルギー依存性の説明図

このモデルでは、高効率の試料は非発光再結合中心(欠陥)が少なく、低温では低エネルギー状態にキャリアが局在する。室温においては、キャリアがバンドギャップの揺らぎを越えて移動するが、非発光再結合中心(欠陥)が少なく再結合確率が低いため、結果的にはバンドギャップの底付近で発光する確率が高くなる。このために低エネルギー側での再結合速度が長くなる現象が観測されることとなる。

また、このモデルでは低効率の試料は非発光再結合中心が非常に多いため、室温のエネルギーでバンドギャップの揺らぎを越えて移動しているキャリアが、移動中に非発光再結合中心にトラップされると考えられる。このためにエネルギー依存性があまり見られなくなる推定される。

### 3.7 まとめ

時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)による CIGS 膜の測定・評価に関する本章をまとめると次のようになる。

CIGS 薄膜太陽電池の高効率に向けて、高効率化を阻む損出原因のメカニズムについて述べた。さらに、高効率化の研究開発を支える評価は電圧や曲線因子の損出原因であるキャリア再結合を、バルクや空乏層および接合界面で定量的に評価できる技術として確立することが重要であることを述べた。

低温(77K)の CIGS 膜の時間分解 PL による評価では、CIGS 膜の SEM や組成分析結果などからではデバイス化した場合の太陽電池の優劣が予測できない場合でも、時間分解 PL 法による PL 寿命を測定することによって、CIGS 膜を形成した段階で、高変換効率の太陽電池の作製が可能な CIGS 膜を選別することが可能であることを見出した。

さらに 77K において、発光準位(測定エネルギー)によるライフタイムと太陽電池特性の相関について検討を行い、ドナーアクセプタペア(DA ペア)発光準位で測定した PL 寿命  $\tau_1$  は変換効率 Eff と開放端電圧 Voc に相関があることを示した。

次に室温において、CIGS 膜の PL スペクトルと時間減衰曲線が測定し、77K 同様にライフタイムとセル変換効率などの特性との相関を調べた。室温での測定の場合は PL スペクトル強度が低く時間減衰曲線が短いため、PL 寿命算出方法は従来の fitting では解析時間が長く掛かる場合があるため、時間減衰曲線の counts が最高値から  $1/e$  になる時間で算出した。この方法は簡便であり、PL 寿命  $\tau$  を容易に算出できる。PL スペクトルのピークで測定した PL 寿命  $\tau$  と変換効率 Eff と開放端電圧 Voc とは 77K と同様、明らかに相関関係が見られる。

最後に低温(77K)と室温においてのセル化した場合の変換効率が高い試料と低い試料での PL 寿命の測定エネルギー依存性の検討を行った。低温(77K)においての PL 寿命の測定エネルギー依存性は、In と Ga の組成揺らぎに伴いバンドギャップの極小が発生し、その場所にキャリアが局在化するために発生すると考えられる。室温において高効率試料にのみ測定エネルギー依存性が観測された。この原因としては非発光再結合中心(欠陥)が少ないため再結合の確率が低く、低エネルギー側の再結合速度が長くなるためと考えられる。

### 参考文献

- 1) K. Puech, S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, and H. -W. Schock : Appl. Phys. Lett. ,

- 69 (1996) 3375.
- 2) R.Weigand, G..Bacher, B.Ohnesorge, A.Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg. :  
Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy  
Conversion Vinnea, Austria, 6-10 July 1998, Vol. 1, 573-576
  - 3) B. Ohnesorge, R. Weigand, G.. Bacher, A. Forchel, W. Riedl, and F. H. Karg. :  
Appl. Phys. Lett. , **73** (1998) 1224.
  - 4) B.M.Keyes, P.Dippo, W. K. Metzger, J. AbuShama, and R. Noufi : J. Appl.  
Phys., **94** (2003) 5584.
  - 5) 小長井誠編 : 薄膜太陽電池の基礎と応用、オーム社(2001).
  - 6) U. Rau and H. W. Schock : Appl. Phys. A, **69**(1999)131-147.
  - 7) 河東田隆編著 : 半導体評価技術、産業図書(1989)
  - 8) 横山一成 : 「時間分解フォトルミネッセンス法による半導体デバイスの評価」、HORIBA  
技術情報誌 Readout 第 02 号(1991) 27-36
  - 9) D.V.O' Connor, D.Phillips、平山・原 訳 : 「ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法」、学会  
出版センター(1988)
  - 10)入江泰三、遠藤三郎 : 「半導体基礎工学Ⅱ」、工学図書(株), (1993)
  - 11)C. Sasaki, H. Naito, M. Iwata, H. Kudo, Y. Yamada, T. Taguchi, T. Jouichi, H.  
Okagawa, K. Tadatomo and H. Tanaka : J. Appl. Phys., **93** (2003)1642
  - 12)佐々木千治 , 岩田政樹 , 山田陽一 , 田口常正 , 渡辺智 , M. S. Minsky , 竹内  
哲也 , 山田範秀 : 山口大学工学部研究報告第 52 巻第 1 号 (2001) 57-61

## 第 4 章

# 時間分解 PL を用いたヘテロ接合界面評価による Cd フリー-pn 接合

### 4.1 はじめに

CIS 系薄膜太陽電池においては p 形の CIGS 膜と n 形のバッファ層との pn 接合の高品質化が特性に大きな影響を及ぼすため、良好な pn 接合を形成することで接合界面での再結合を抑制し、特性を向上させることが重要である。CIGS 薄膜太陽電池は、化学析出法(CBD)で形成された CdS 膜を用いて、良好な pn 接合を形成し、高効率化を達成されてきた。しかし、Cd は有害な元素なため近年 Cd を用いないバッファ層の開発が盛んに行われている<sup>1)</sup>。そのため、CIGS 膜との界面でのキャリア再結合がどのように変化するかを評価して最適な非 Cd バッファ層(Cd フリーバッファ層)を開発することが求められている。

時間分解 PL(time-resolved photoluminescence : TRPL)は CIGS 膜のバルクや界面での少数キャリアの寿命評価に有効な方法である。CIGS 膜の少数キャリアの表面再結合を定常 PL によって、PL スペクトラムの Intensity(強度)で評価した例はいくつか挙げられる<sup>2-3)</sup>が、時間分解 PL を用いて評価した例はまだ少ない。時間分解 PL を用いた表面再結合の評価例としては、波長が 800nm の励起光源を用いて、CdS 膜のパッシベーションによる CIGS 膜の PL 寿命の変化を評価した例が挙げられる<sup>4)</sup>。しかし、CIGS 膜の表面や界面でのキャリア再結合を評価するためには、できる限り CIGS 表面付近で吸収される波長の励起光源を望ましい。本章では CIGS 膜の表面や界面でのキャリア再結合をできる限り正確に行うために紫外領域の励起光(波長 355nm)を用いて、CIGS 膜の表面処理や接合界面の評価を検討した結果について述べる。

具体的にはまず、S を含有する溶液に浸すことにより表面を硫化させて表面改質を行った CIGS 膜を、時間分解 PL(time-resolved photoluminescence)法による測定を行うことより表面層でのキャリア再結合がどのように変化するかを検討結果について述べる。さらに、Cd フリーバッファ層として  $Zn_{1-x}Mg_xO$  を用い、 $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面における形成直後及び 150 ~ 300°C のアニールによる PL 寿命の変化を測定し、スパッタリングによる形成に伴うダメージとその回復に最適なアニール温度の検討を行った結果について述べる。

## 4.2 時間分解 PL による CIGS 薄膜の表面改質効果の評価

### 4.2.1 溶液法による表面改質及び測定条件

CIGS 薄膜太陽電池においては p 形の CIGS 膜と n 形のバッファ層・窓層との pn 接合界面の高品質化が特性に大きな影響を及ぼす。良好な pn 接合を形成するためには、界面での再結合を抑制し、特性を向上させることが重要である。これまでに II 族元素のドーピングによる CIGS 表面の n 形化<sup>5-7)</sup>や CIGS 表面を硫化してバンドギャップを拡大することで再結合を抑制することが試みられてきた。CIGS 表面の硫化による改質の方法としては、①セレン化法で CIGS 膜を形成後、 $H_2S$  ガス雰囲気中で表面を硫化させる<sup>8)</sup>、②CIGS 膜を、S を含有する溶液に浸すことにより表面を硫化させる<sup>9)</sup>、③ $In_2S_3$  を蒸着して CIGS 膜の表面を硫化させる<sup>10)</sup>、の 3 つの方法が提案されており、いずれの方法でも硫化による表面改質で開放端電圧  $V_{oc}$  や曲線因子 FF などの特性が向上している。

CIGS 膜表面の硫化による改質によって特性が向上する理由として、①CIGS より価電子帯レベルが低い  $Cu(In,Ga)S_2$  層が形成されることによる正孔(ホール)に対する障壁(ホールバリア)効果<sup>9)</sup>、②CIGS 表面の Se 空孔やダンダリングボンドのパッシベーションによる表面再結合低減効果<sup>8)</sup>、の 2 つの効果が提案されている。しかし、特性の向上の確認は、セル化(デバイス化)によって行われており、表面硫化がキャリア再結合にどう影響を与えているかは、十分には確認されていない。

表面層の改質時間を変えて表面に形成される硫化層の膜厚を制御した CIGS 膜に対して、紫外領域の励起光(波長 355nm)を用いて時間分解 PL 法による CIGS 膜の PL スペクトラムと時間減衰曲線から PL 寿命を測定し、表面硫化がキャリアの再結合にどのように影響を与えているかの検討を行った結果について述べる。

CIGS 膜表面を硫化させる方法は Y.Hashimoto らによって報告されている<sup>9)</sup>。本節ではこの成果をもとに CIGS 膜の表面改質を試みた。

CIGS 膜の表面処理に使用する溶液は塩化インジウム( $InCl_3$ )、チオアセドアミド( $CH_3CSNH_2$ )からなる。この溶液を HCl で pH=1.95 に調整した。これらの試薬を室温で調整し、表面処理する際の液の温度を  $70^\circ C$  とした。具体的な処理条件を表 4.1 に示す。ここでは S 含有溶液による処理時間(浸漬時間)を変えることで、 $Cu(In,Ga)S_2$  層の膜厚を制御した。表 4.2 に各試料での硫化処理時間を示す。



表 4.1 CIGS 膜表面硫化条件

InCl <sub>3</sub> (M)	チオアセトアミド(M)	液の温度(°C)	pH	処理時間
0.005	0.1	70	1.95	10 秒~5 分

表 4.2 CIGS 膜の表面処理の膜厚条件

	試料	硫化処理時間
(a)	T7671-4-1	なし
(b)	T7671-4-3	10sec
(c)	T7671-4-4	60sec

試料 T7671-4 の表面改質された膜厚は以前に TEM によって確認した膜厚<sup>9)</sup>から推定すると、処理時間 60sec で 20nm、10sec で 5nm 以下となる。この試料を室温において、CIGS 膜の PL スペクトルと PL 寿命  $\tau_1$  を測定した。TRPL の測定条件は表 4.3 の通りである。PL 寿命  $\tau_1$  は式(3.3)によって算出をおこなった。

表 4.3 TRPL 測定条件

レーザー励起波長	355nm
試料への励起出力	1mW
パルス幅(FWHM)	700ps
繰り返し周波数	15.5KHz
測定温度	RT(300K)
スペクトル測定波長	950~1350nm (0.92~1.30eV)

#### 4.2.2 励起波長 355nm による PL 寿命測定

レーザを照射したときにレーザ波長によって光の CIGS 膜への侵入深さは変化する。励起波長 355nm の場合、吸収係数の違いから、励起光は薄膜の極表面である 10~20nm 付近で吸収される。そのために表面での再結合などの影響を確認することが可能である。なお、Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 層のバンドギャップは 1.5eV 以上であるために、測定波長の範囲では Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 層のバンド端付近の発光は、測定不可能である。

図 4.1 に励起波長 355nm での各試料の PL スペクトルを示す。as-grown の状態ではまったく発光せず、S 含有溶液による表面処理時間が 10 秒(厚さ 5nm)の場合の PL 強度が最も高くなっている。これは、Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 層が吸収領域に比べて厚くなりすぎると、レーザ光はほとんどが Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 層で吸収されるため、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 層での光吸収によるキャリア励起が生じないためと考えられる。

さらに as-grown のピークである 1.127eV での時間減衰曲線の変化と PL 寿命の変化を図 4.2 に示す。なお as-grown の状態では発光しなかったため時間減衰曲線の測定が不可能であった。

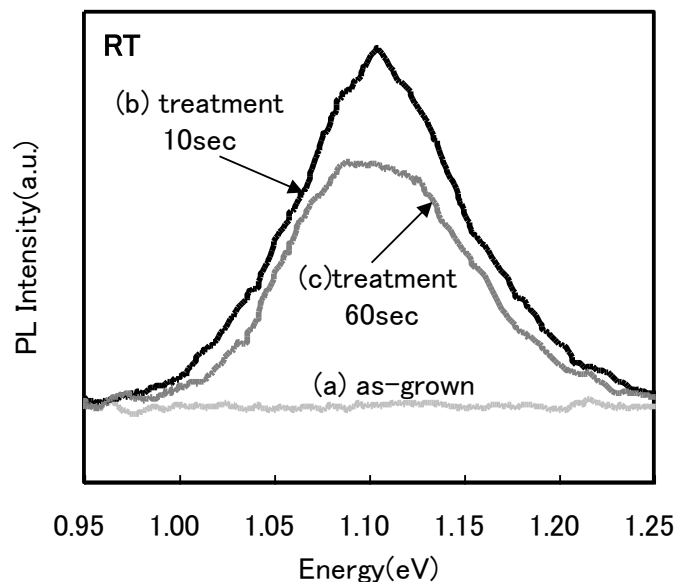


図4.1 硫化処理したCIGS膜のPLスペクトル(波長355nm)

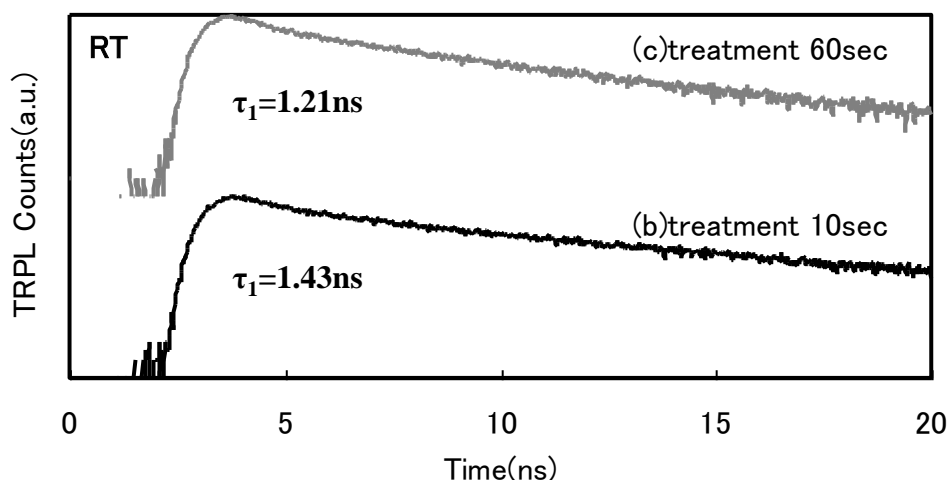


図4.2 硫化処理したCIGS膜の時間減衰曲線(励起波長355nm)  
( $E=1.107\text{eV}$ )

図 4.2 の時間減衰曲線と PL 寿命  $\tau_1$  は PL 強度と同じく、S 含有溶液による表面処理時間が 10 秒の場合が最も PL 寿命が高いが、時間減衰曲線からは見て大きな差はない。表面処理時間が長く  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  層が厚い場合は、 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  層でのキャリア再結合が増加し、PL 寿命が短くなった可能性がある。

#### 4.2.3 CIGS 表面を硫化した太陽電池セル特性

実際に表面硫化した試料を用いてセルを試作し、太陽電池特性を比較した。試作した太陽電池セルは 2.3 節に述べた構成であり、断面は図 2.9 に示した通りである。基板上に Mo 裏面電極を RF 若しくは DC スパッタ法で作製し、その上にインライン蒸着法で  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  膜を作製した。CIGS 膜に対して表 4.1 のように時間を変えて 0~60 秒の硫化処理を行った。その上にバッファ層として CdS と ZnO をそれぞれ溶液析出法及びスパッタ法により積層し、さらに透明導電膜として ITO をスパッタ法により形成し、最後に蒸着法により取り出し電極の Au/NiCr を積層して太陽電池を試作した。詳細は 2.3 節で述べた通りである。試作したセルの太陽電池特性は、ソーラシミュレータ(AM1.5,  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ )を用いて測定した。結果を表 4.4 に示す。

表 4.4 硫化処理時間を変化させたセルの特性

試料 No.	処理時間 (秒)	Eff.(%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
T6296-9EF1234	0	8.5	31.4	0.434	0.623
T6296-8EF1234	5	10.7	34.8	0.469	0.654
T6296-3EF1234	10	11.2	35.7	0.483	0.653
T6296-4EF1234	20	11.3	35.6	0.484	0.654
T6296-6EF1234	30	11.3	35.9	0.482	0.652
T6296-7EF1234	60	11.3	35.7	0.486	0.653

表 4.4 の結果より、CIGS 膜の表面硫化によって短絡電流密度  $J_{sc}$ 、開放端電圧  $V_{oc}$ 、曲線因子 FF の 3 つのパラメータ全てで改善が見られた。 $V_{oc}$  と FF の改善は CIGS/CdS のヘテロ界面での再結合が改善されたことが理由と考えられる。処理時間が 10 秒～60 秒の試料ではいずれの場合も硫化処理の時間による特性の差はほとんど無くほぼ一定であり、硫化処理の有無が重要であることが確認された。この結果からも表面硫化した場合にはセル特性が向上することがわかる。

#### 4.2.4 表面改質効果のまとめ

測定した as-grown と表面硫化した試料の PL 寿命から、S を含有する溶液による硫化は表面再結合を低減し、PL 寿命の向上に効果があることがわかった。これは図 4.3 により、CIGS より価電子帯レベルが低い  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  層が形成され、正孔(ホール)に対する障壁(ホールバリア)の効果<sup>9)</sup>により、励起されたキャリアが表面再結合せずに輻射再結合で発光する割合が増えたこと示している。今回は 0.92～1.30eV の範囲の発光を評価しているために、バンドギャップが 1.5eV 以上の  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  層の発光は測定できないことから、 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$  層との界面付近の CIGS 層を評価したことになる。硫化が進むと CIGS 層へ届くレーザー光が少なくなるために PL スペクトルのピーク強度が低下しており、この結果からも表面が硫化されていることが確認できた。

さらに、太陽電池セルの結果から、CIGS 表面層を硫化することで特性が向上していることが確認された。これは CIGS の表面を改質することで CIGS/CdS のヘテロ界面での再結合が抑制されたためと考えられる。

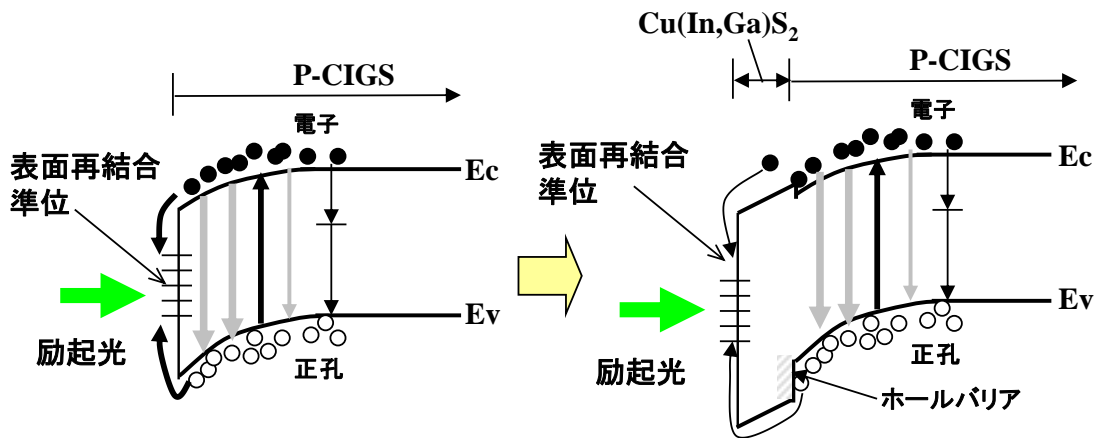


図4.3 ホールバリア効果の説明

### 4.3 時間分解 PL を用いた $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$ 界面の評価

#### 4.3.1 Cd フリーバッファ層 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 膜

CIGS 薄膜太陽電池の高効率化は化学析出法で形成された CdS 膜を用いて達成されてきた。しかし、Cdは有害な元素なため近年 Cdを用いない窓層・バッファ層の開発が盛んに行われている<sup>1)</sup>。窓層・バッファ層としてまず要求されている条件は、①CIGS 膜より広いバンドギャップ、②n 形あるいは真性半導体、である。加えてヘテロ pn 接合という点から①バンド整合、②格子整合、2つの点を考慮しなければならない。特にバンド整合は T.Minemoto らの報告<sup>11)</sup>により、CIGS 膜と窓層・バッファ層のコンダクションバンドオフセットが CIGS 膜より  $0\sim 0.4\text{eV}$  高い場合に良好な変換効率が得られることがわかっている。CdS 膜は、CIGS/CdS 界面のコンダクションバンドオフセット(伝導帯の差)  $\Delta E_c$  が CIGS 膜のバンドギャップが  $1.1\sim 1.2\text{eV}$  のとき  $0.2\text{eV}$  前後の値となり、 $0\sim 0.4\text{eV}$  というバンド整合の条件を満たし、また格子定数が  $5.818\text{\AA}$  で  $\text{CuInSe}_2$  の格子定数  $5.782\text{\AA}$  と近いために良好な格子整合となることで、これらの2つの条件を満たし最適といえる。しかし、CdS は短波長領域に光吸収があり、より広いバンドギャップ(禁制帯幅)をもつバッファ層のほうが有利である。これまでに、CdS 代替バッファ層として多くの材料が提案されてきているが、比較的高い変換効率が得られているのは Zn 化合物系と In 化合物系である。Zn 化合物系の材料でもっともポピュラーな ZnO 系材料である。しかし ZnO

のコンダクションバンド(伝導帯)は CIGS のコンダクションバンドより 0.2eV 程度低いことが報告<sup>11)</sup>されており、効率の低下要因となる。そこでバンドギャップの拡大によるコンダクションバンドの制御を図るために ZnO と MgO の混晶膜  $Zn_{1-x}Mg_xO$  を用いて CdS フリーバッファ層としての検討を行った。

$Zn_{1-x}Mg_xO$  膜は ZnO ターゲットと MgO ターゲットを使用し、組成比の制御が可能な 2 元スパッタ法を用いて作製した。図 4.4 に示す 2 元 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて形成し、Zn と Mg の組成比は ZnO と MgO の各ターゲットへの印加電力により制御した。形成条件はスパッタ圧 2.7Pa、ZnO の RF パワーを 200W とし、MgO の RF パワーを 120W として組成を制御し、バンドギャップを CIGS とのコンダクションバンドオフセットが 0.2eV 程度になるように形成した。

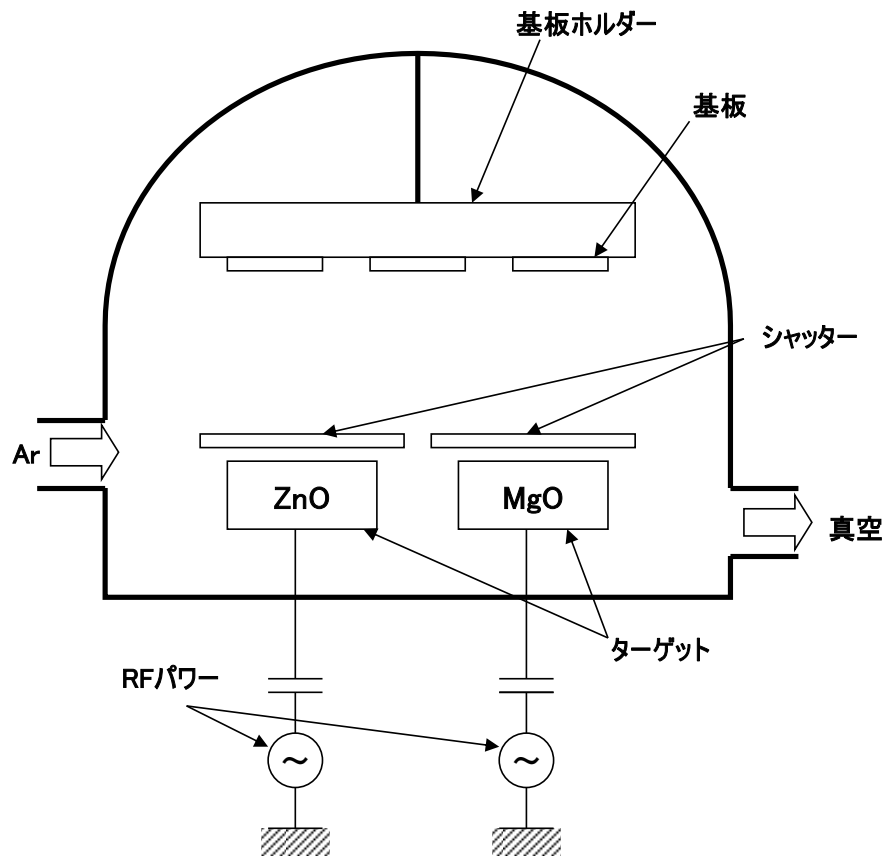


図4.4  $Zn_{1-x}Mg_xO$ 膜の形成に用いた2元スパッタ装置

#### 4.3.2 実験及び測定条件について

化学析出法で形成された CdS 膜は CIGS 膜に形成時にほとんどダメージを与えていないと考えられるが、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜はスパッタリングで形成されるために CIGS 膜に形成時にダメージを与えていると思われる。そのために  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜が、CIGS 膜へ形成時にどの程度ダメージを与え、またどのようにしてダメージから回復するかを知ることは重要である。窓層・バッファ層を形成した場合に発生するダメージによる界面欠陥を評価するために、CIGS 膜との界面でのキャリア再結合がどのように変化するかを評価して最適な Cd フリーバッファ層を開発することが求められている。Pn 接合界面でのキャリア再結合をできる限り正確に行うために紫外領域の励起光（波長 355nm）を用いて評価を行う。Cd フリーバッファ層  $Zn_{1-x}Mg_xO$  を用い、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面においての形成直後及び 150~300°C のアニールによる PL 寿命の変化を測定し、スパッタリングによる形成に伴うダメージとその回復に最適なアニール温度の検討を行う。

まず、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS、CdS/CIGS 及び CIGS 膜単体の 3 種類の試料を用意した。ガラス基板の上に Mo 膜が付いた試料に 2.4 節で述べた多元蒸着法で CIGS 膜(T7667)を形成し、その一部に  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜及び CdS 膜を形成した。 $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜の形成<sup>1)</sup>は 4.3.1 款節に述べたスパッタリングで行い膜厚は約 150nm、CdS 膜の形成は 2.3 節で述べた溶液成長を用いた方法で行い膜厚は 60nm である。表 4.5 に試料の概要を示す。なお、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS、CdS/CIGS はそれぞれのバッファ層を形成前に 4.2 節で取り上げた表面硫化の処理を行っている。

次に PL 寿命を求めるための TRPL の測定条件を表 7.2.2 に示す。TRPL の測定装置の概要は第 3 章で述べている。またアニールは 150°C、200°C、250°C、300°C の順に  $N_2$  雰囲気ですべての温度で 10 分間おこなった。PL 寿命  $\tau_1$  の算出は式(3.3)に基づいている。

表 4.5 測定試料の概要

	試料	構成
(a)	T7667-58	$Zn_{1-x}Mg_xO(150nm)/CIGS$
(b)	T7667-46	CdS(60nm)/CIGS
(c)	T7667-51	CIGS

表 4.6 TRPL 測定条件

レーザ励起波長	355nm
試料への励起出力	1mW(355nm)
パルス幅(FWHM)	700ps
繰り返し周波数	15.5KHz
測定温度	77K
スペクトル測定波長	950~1350nm(0.92~1.30eV)

### 4.3.3 バッファ層/CIGS 界面の PL 寿命測定

励起波長 355nm(3.492eV)を用いた PL 測定の場合は吸収係数の違いから、励起光は CIGS 薄膜の極表面である 10~20nm で吸収される。そのために表面や界面での再結合などの影響を確認することが可能である。図 4.5 に 77K における  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面の各アニール温度での PL スペクトルを示す。 $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面の場合、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  のバンドギャップが 3.50eV 前後で形成されるために励起光の一部が吸収されている可能性があるが、ほぼ CIGS のバンドギャップ付近の発光を測定している。As-grown の状態からアニールを 150°C、200°C、250°C、300°C と変化させた場合を示した。As-grown の場合は発光が弱く、150°C から 250°C にまでアニール温度を変化させると、キャリアの界面再結合が減少して、発光が大きくなったと思われる。さらに図 4.6 に 77K における  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面の各アニール温度での時間減衰曲線を示す。測定エネルギー  $E=1.024eV$  における時間減衰曲線から算出した PL 寿命  $\tau_1$  を示した。



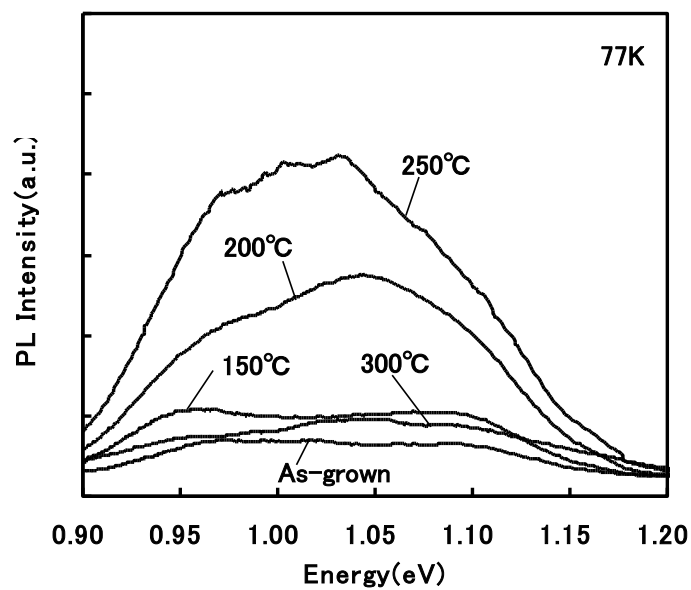


図4.5  $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$ の各温度におけるPLスペクトル(励起波長355nm)

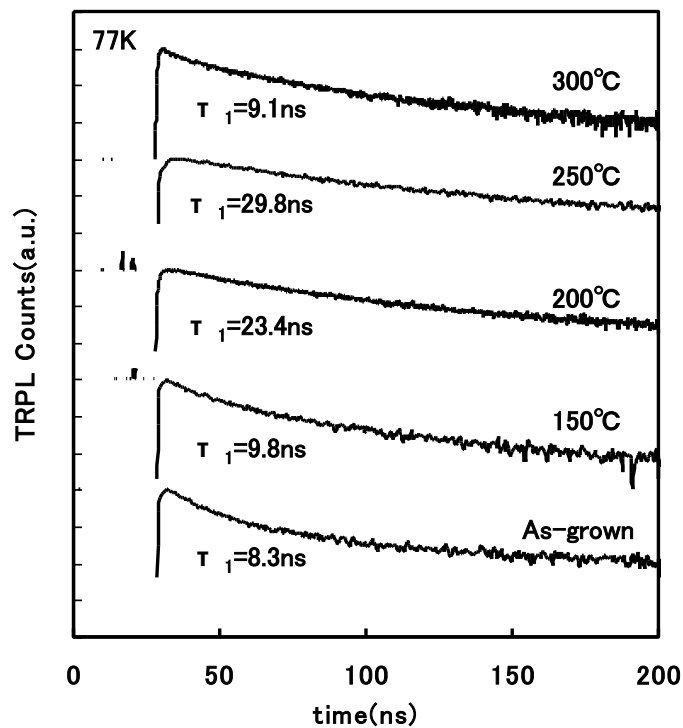


図4.6  $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$ の各温度における時間減衰曲線( $E=1.024\text{eV}$ )

図 4.6 の時間減衰曲線からは、図 4.5 における PL スペクトルの発光強度の変化と同様な傾向が見られる。PL 寿命  $\tau_1$  は As-grown の場合は短い、アニール温度を 200°C、250°C と上げると PL 寿命は上昇する。これは、形成の際に界面に発生した界面欠陥(非発光再結合中心)がアニールによって減少したことを示している。CIGS 膜の上に  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜を形成した時に発生する界面欠陥の原因としては、次の 2 つの点が考えられる。まず、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜をスパッタリングで形成したことによるスパッタダメージであり、次に  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜と CIGS 膜の格子不整合である。 $Zn_{1-x}Mg_xO$  の格子定数は  $ZnO$  の格子定数  $a_0=3.24 \text{ \AA}$  よりやや大きい程度と推定され、CIS の格子定数は  $a_0=5.78 \text{ \AA}$  であるために格子不整合による欠陥の発生が考えられる。これらの界面欠陥がアニールによって補償されて、PL スペクトルの強度や PL 寿命が上昇したと推定される。

次に  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面との比較のために、図 4.7 に 77K における CdS/CIGS 界面の各アニール温度での PL スペクトルを示す。CdS/CIGS 界面の場合は CdS のバンドギャップが  $2.4 \text{ eV}$  のために励起光(355nm)の一部が吸収されていると思われるが、CdS の膜厚は 60nm と薄いため CIGS のバンドギャップ付近の発光をとらえることができている。PL スペクトルは、As-grown の状態からアニールを 150°C、200°C、250°C、300°C と変化させた場合を示した。200°C もしくは 250°C 付近で PL スペクトルの強度は大きくなり、300°C では低下している。アニール温度を上げると相対的に高いエネルギーでの発光が強まる傾向にある。さらに図 4.8 に 77K における CdS/CIGS 界面の各アニール温度での時間減衰曲線を示す。測定エネルギー  $E=1.024 \text{ eV}$  における時間減衰曲線から算出した PL 寿命  $\tau_1$  を示した。PL 寿命は As-grown の状態の  $\tau_1=28.1 \text{ ns}$  から、150°C の時に  $\tau_1=33.3 \text{ ns}$  の最大値を取り、そして 250°C の時には  $\tau_1=6.9 \text{ ns}$  まで低下している。アニール温度が 150°C の時に、最も界面での再結合が少ない、つまり再結合欠陥が少ない状態になると思われる。この PL 寿命の測定結果から、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面と比較すると、CdS/CIGS 界面は、CdS 膜の形成による界面の再結合欠陥の発生は少ないと思われる。理由として、①CdS 膜の形成が溶液法を用いているために、スパッタリングを用いている  $Zn_{1-x}Mg_xO$  と比較して形成時のダメージが小さい、②CdS の格子定数( $a_0=5.818 \text{ \AA}$ )と CIS の格子定数( $a_0=5.782 \text{ \AA}$ )が近いために格子整合がよく、格子不整合による界面の再結合欠陥の発生が少ない、の 2 点が考えられる。

さらに  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面におけるアニールの有効性について考察する。アニール温度が 250°C の時に PL 寿命が  $\tau_1=29.8 \text{ ns}$  となり、CdS/CIGS 界面での値にほぼ近くなっている。つまり、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜の形成により、界面に再結合欠陥が発生した  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面は、適切なアニールをおこなうことにより再結合欠陥が減少し、CdS/CIGS 界面に近い状態になることが可能であること示している。

さらに  $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面では  $300^\circ C$  のアニールで、 $CdS/CIGS$  界面では  $250^\circ C$  で PL スペクトルの強度や PL 寿命が低下している。これは高温になると、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  の Zn イオンや  $CdS$  の Cd イオンが CIGS 膜内に不必要に拡散し、再結合欠陥化していると思われる。 $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面で Zn イオンが多く拡散すると再結合欠陥化することはわかっている。CIGS 膜自体は  $300^\circ C$  の温度でも、PL 寿命は低下しない。

図 4.9 に 77K における CIGS 表面の各アニール温度での PL スペクトルを、図 7.3.6 に 77K における CIGS 表面の各アニール温度での時間減衰曲線を示す。励起光(波長 355nm)は、ほぼ表面付近で吸収されているために、この結果は CIGS 膜表面の表面再結合を表していると思われる。CIGS 膜自体は As-grown から  $200^\circ C$  のアニールまでは表面再結合が多く、PL 寿命は短い。アニール温度を  $300^\circ C$  まで上げていくと、酸化などが原因で発生した非発光再結合中心が減少して、発光強度が大きくなり PL 寿命も上昇したと思われる。

$Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面では、 $200^\circ C$  では PL 寿命  $\tau_1=23.4ns$  になっているが、CIGS 表面は  $200^\circ C$  で PL 寿命  $\tau_1=10.0ns$  であり、 $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜が CIGS 膜のパッシベーションすることにより、界面の非発光再結合中心を低減させていることがわかる。バッファ層のパッシベーション効果は  $CdS/CIGS$  界面でも同様に PL 寿命  $\tau_1$  の上昇から確認されている。

図 4.11 にアニール温度を横軸に、 $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面と  $CdS/CIGS$  界面での PL 寿命を比較した。この接合界面での PL 寿命と太陽電池のセル特性の相関を次款で検討する。

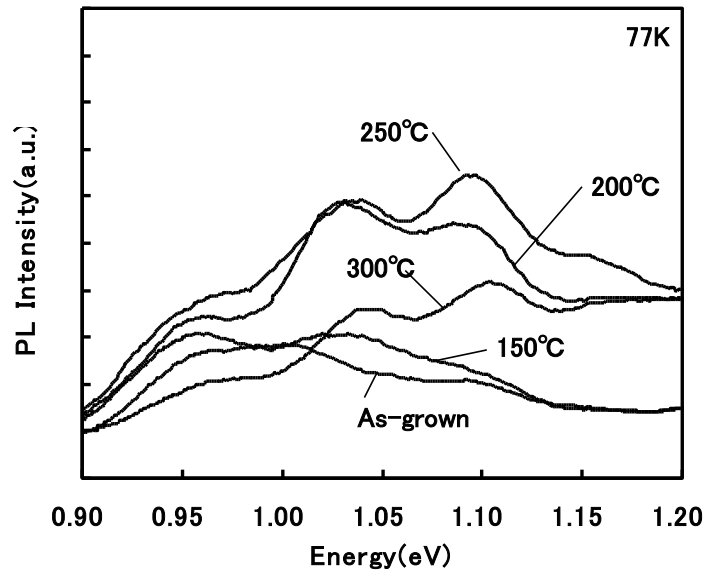


図4.7 CdS/CIGSの各温度におけるPLスペクトル(励起波長355nm)

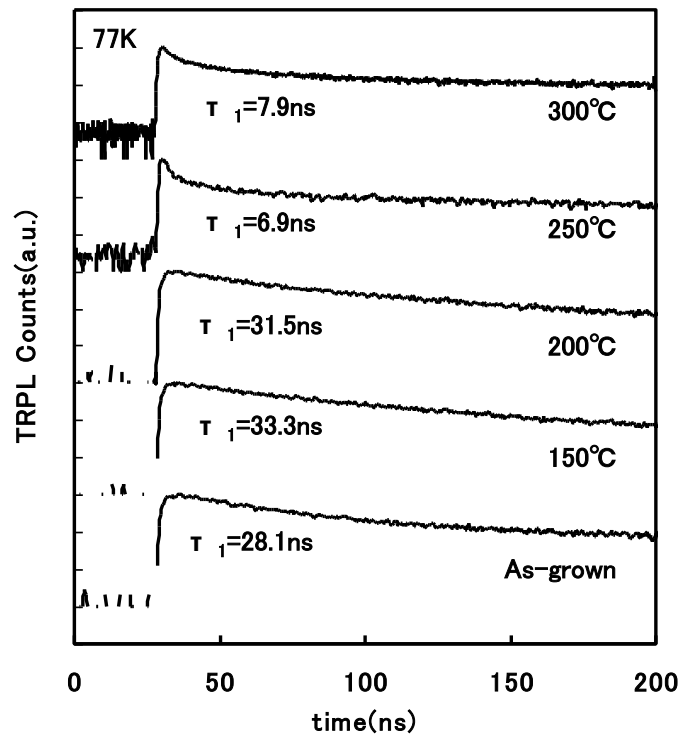


図4.8 CdS/CIGSの各温度における時間減衰曲線( $E=1.024\text{eV}$ )

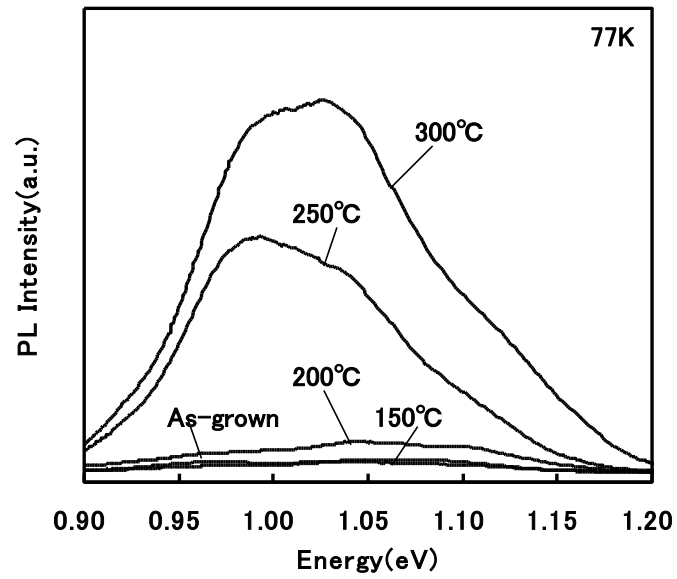


図4.9 CIGSの各温度におけるPLスペクトル(励起波長355nm)

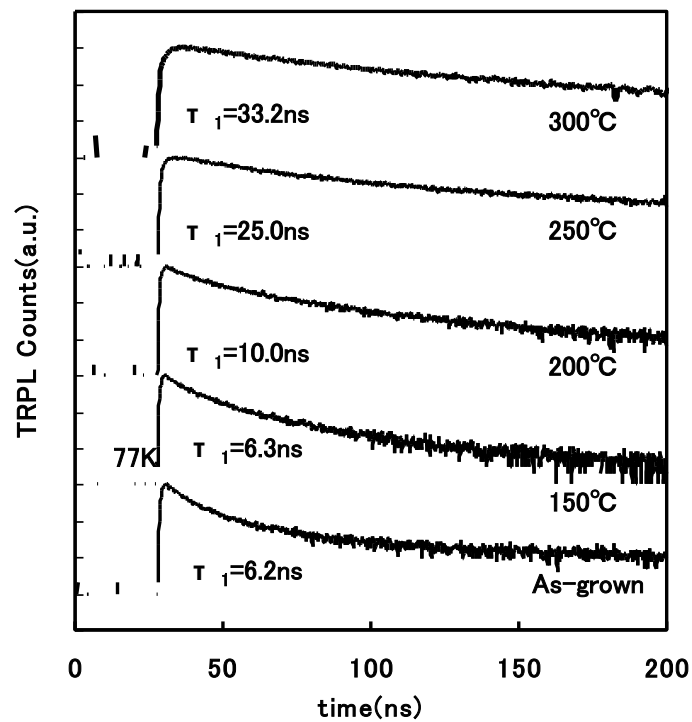


図4.10 CIGSの各温度における時間減衰曲線( $E=1.024\text{eV}$ )

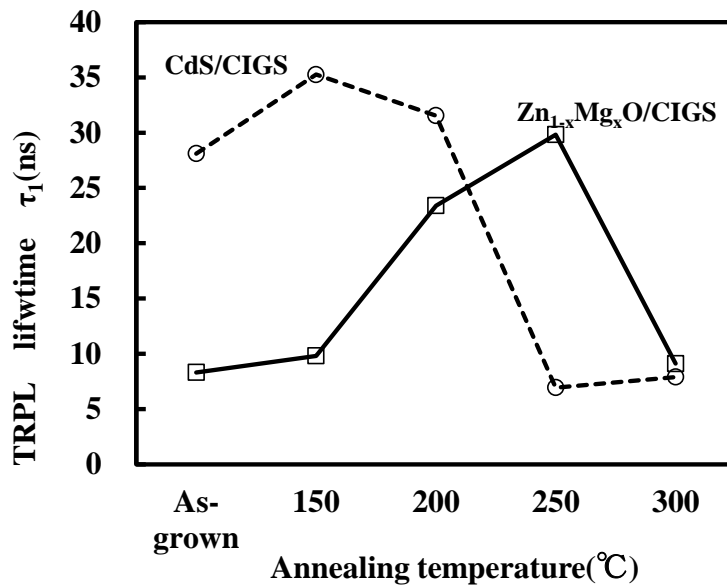


図4.11 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/CIGS、CdS/CIGSの各アニール温度におけるPL寿命

#### 4.3.4 アニール温度と太陽電池セル特性

実際にZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/CIGSのpn接合のセルを試作し、アニール温度を変えて比較した。試作した太陽電池セルの断面図を図4.12に示す。Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O膜の作製条件は4.3.1款で述べた条件であり、その他の膜の作製条件は2.3節と同様である。

セル作製後、電気炉でアニールを行った。アニールは窒素雰囲気中、150～350°C、3分間行った。電気炉を所定の温度に加熱した後、セルを入れて所定の時間アニールし、終了後セルを直ちに電気炉から取り出した。

太陽電池特性は、光スペクトルAM1.5の条件で光強度100mW/cm<sup>2</sup>の疑似太陽光を照射し、電流－電圧特性を測定して、開放電圧(Voc)、短絡電流(Jsc)、曲線因子(FF)の各値と変換効率(Eff)を求めて評価した。

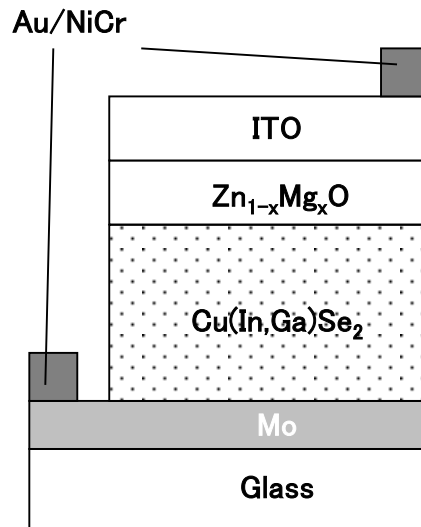


図4.12  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 薄膜太陽電池の構造

図 4.13 に結果を示す。アニール温度が  $150^{\circ}C$  の時はアニールをしなかったときと比べてほとんど変化はなかった。アニール温度が  $200^{\circ}C$  の時には、わずかに特性が向上した。アニール温度が  $250^{\circ}C$  の時には、変換効率(Eff)が大きく向上し、アニール温度がさらに  $300$ 、 $350^{\circ}C$  と温度が高くなると変換効率は低下した。短絡電流( $J_{sc}$ )と曲線因子(FF)は  $250^{\circ}C$  で最大値を示し、開放電圧( $V_{oc}$ )は  $300^{\circ}C$  で最大値を示した。短絡電流は  $250^{\circ}C$  を超えると徐々に低下し、曲線因子は急激に低下した。開放電圧は  $300^{\circ}C$  を超えると急激に低くなった。この結果から、アニール時間が 3 分間の時、アニール温度は  $250^{\circ}C$  が最適であると考えられる。これは  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面の PL 寿命の結果と一致している。

なお、この比較結果は一般的な CIGS 太陽電池の変換効率が 10%以上あることと比較して、全体的に低い。これはアニール時間が短いことに起因するためと思われる。別の実験でアニール温度を  $250^{\circ}C$  で 10 分間アニールした場合は、変換効率 16.2%<sup>12)</sup>になっており、アニール時間等の条件を今後検討する必要がある。

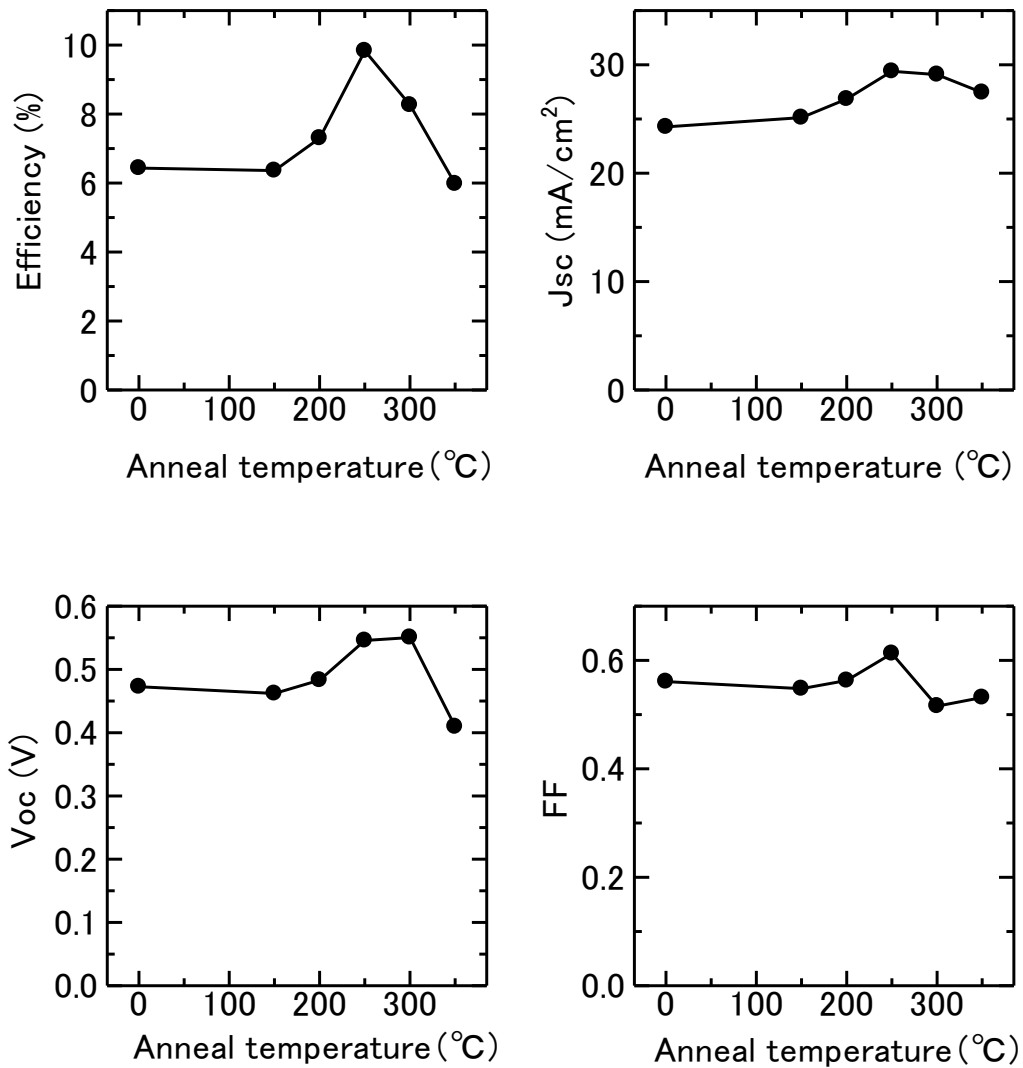


図 4.13  $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  薄膜太陽電池のセル特性とアニール温度の関係

#### 4.4 まとめ

第 4 章をまとめると以下ようになる。

本章では Cd フリーバッファ層の研究開発のために、紫外光励起による時間分解 PL を用いて、CIGS 膜の改質された表面やバッファ層と CIGS 膜の界面における少数キャリアの再結合の評価を行った。

まず、CIGS 表面層を改質し Se を S に置換 (硫化) した場合の PL 寿命を測定し、表面硫



化によるキャリアの再結合の影響を調べた。測定した as-grown と表面硫化した試料の PL 寿命から、S を含有する溶液による硫化は表面再結合を低減し、PL 寿命の向上に効果があることがわかった。CIGS より価電子帯レベルが低い Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> 層が形成され、正孔(ホール)に対する障壁(ホールバリア)の効果により、励起されたキャリアが表面再結合せずに輻射再結合で発光する割合が増えたこと示している。

太陽電池セルの結果から、CIGS 表面層を硫化することで特性が向上していることが確認された。これは CIGS の表面を改質することで CIGS/CdS のヘテロ界面での再結合が抑制されたためと考えられる。

さらに、Cd フリーバッファ層として Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜を用いて、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/CIGS 界面の形成によるダメージとアニールによる回復を紫外光励起による時間分解 PL の PL 寿命測定によって評価を行った。Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/CIGS 界面は形成時にはダメージによる影響で CIGS 膜とほぼ同じ程度 PL 寿命しかないが、250°C 程度のアニールを行うことにより、CdS/CIGS 界面と近い、PL 寿命まで回復する。これは Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 膜形成時のスパッタリング等によるダメージがアニールによって回復し、非発光再結合中心(界面欠陥)が低減したことを示している。また、この結果は太陽電池形成後のアニールによるセル特性の結果と一致している。

さらに、紫外光励起による時間分解 PL はセル化によるデバイス評価まで行うことなく、バッファ層の CIGS 膜との界面の表面再結合の評価に有効な方法であることがわかった。

## 参考文献

- 1) 中田時夫 : 応用物理、74(2005)3331.
- 2) K. Ramanathan, R. Noufi, J. Granata, J. Webb and J. Keane: Solar Energy Materials and Cells, **55** (1998) 15.
- 3) T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami and M. Nishitani: Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, p403.
- 4) B.Teichert, T.Franz, K.Puech, S.Zott, K.Leo, R.Herberholz and H.W.Schock : Proc. 14th European Photovoltaic solar conference, Barcelona, Spain, 30 June-4 July 1997,p1262.
- 5) K. Ramanathan, R. Noufi, J. Granata, J. Webb and J. Keane : Solar Energy Materials and Cells., **55** (1998) 15.

- 6) K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras and R. Noufi : Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, p477.
- 7) T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami and M. Nishitani : Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, p403.
- 8) K.Kushiya, M.Tachiyuki, T.Kase, Y.Nagoya, I.Sugiyama, O.yamase and H.Takeshita : Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion Vinnea, Austria, 6-10 July 1998, Vol. 1, 424-427
- 9) Y.Hashimoto, S.Nishiwaki, T.Negami and T.Wada : J. Appl. Phys., **39** (2000) Suppl. 39-1, 415-417.
- 10)D.Ohashi, T.Nakada and A.Kunioka: Solar Energy Materials and Cells., **67**(2001)261
- 11)T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa : Sol. Energy Mater. Sol. Cells., **67**(2001)83.
- 12)T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, Y. Hashimoto: Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA, 2002, p. 656.

## 第 5 章

### アドミタンス法による CIGS 薄膜太陽電池の評価

#### 5.1 はじめに

CIGS 薄膜太陽電池の高効率化の課題はいくつか挙げられるか、その中で重要な課題として CIGS 膜とバッファ層との pn 接合を含む空乏層内での欠陥によるキャリア再結合が挙げられる。高効率化のためには再結合低減が必要であるが、しかし現在まで、空乏層内でのキャリア再結合欠陥の解明は十分におこなわれているとは言い難い。第 3 章、第 4 章、で取り上げた時間分解 PL (time-resolved photoluminescence, TRPL) は CIGS 膜や CIGS 膜とバッファ層との pn 接合において、少数キャリアの寿命 (PL 寿命) を測定することにより、間接的に再結合欠陥を評価している。しかし、再結合欠陥を評価するためにはより直接的な方法によって深いエネルギー準位 (Deep Level) の評価技術を確認する必要があり、特に活性化エネルギー (エネルギー準位)、欠陥密度分布、キャリアの捕獲係数を測定により求める必要がある。定常 PL の場合、スペクトルのピーク位置 (測定エネルギー) を温度変化させて測定することにより活性化エネルギー (エネルギー準位) は求める<sup>1)</sup>ことは可能であるが、欠陥密度などの算出はできない。

深いエネルギー準位の評価技術としてもっとも知られているのは DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法<sup>2)</sup>である。DLTS は、パルス電圧を半導体の pn 接合に与え、2 つの定まった時刻におけるキャパシタンス (容量値) の差を温度に対して測定し、信号処理を行うことによって、活性化エネルギー (エネルギー準位)、欠陥密度分布、キャリア捕獲係数を得られる方法である。

さらに装置構成において LCR メータを用いることにより、DLTS 法より簡易的なアドミタンス (Admittance Spectroscopy, AS) 法<sup>3-4)</sup>が T. Walter らによって提案されている。アドミタンス法は、ショックレー、リードとホールによって提案された速度方程式で表された欠陥準位でのキャリアの振る舞いを基に pn 接合のキャパシタンス (C) とコンダクタンス (G) を、AC 信号の周波数および温度を変化させながら測定することで活性化エネルギー及び欠陥密度を求める方法である。本章では、深いエネルギー準位 (Deep Level) での活性化エネルギーや欠陥密度分布の評価技術を確認することを目的として、DLTS 法より装置構成がより簡易的なアドミタンス (Admittance Spectroscopy, AS) 法を CIGS 薄膜太陽電池の評価に適用した結果について述べる。

## 5.2 アドミッタンス法の測定原理及び測定方法

測定原理の基本となる自由キャリアに対する深いエネルギー準位の動的な振る舞いは、つまり欠陥準位におけるキャリアの放出と捕獲のイメージは図 5.1 に示すようなショックレー、リードとホールによって提案されたモデル(SRH 模型)<sup>5)</sup>によって表される。また、キャリアの振る舞いを速度方程式で表すと式(5.1)のようになる。

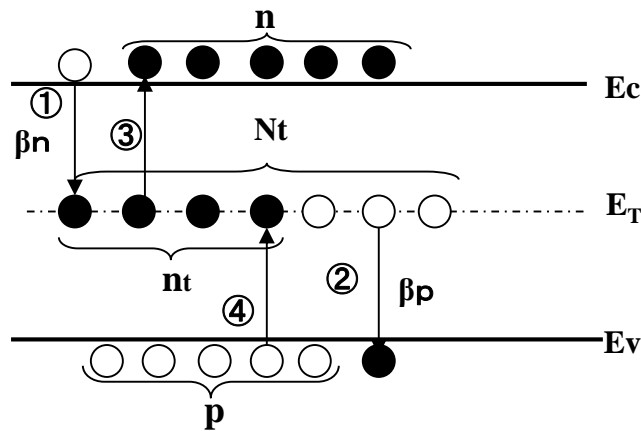


図5.1 欠陥準位におけるキャリア放出および捕獲のイメージと欠陥密度

電子捕獲係数      自由電子密度      正孔捕獲係数  
 欠陥準位の空き準位密度      自由正孔密度      欠陥準位に占める電子密度

$$\frac{dn_t}{dt} = \underbrace{\beta_n n (N_t - n_t)}_{\text{① 欠陥準位に電子が占める確率}} - \underbrace{\beta_p p n_t}_{\text{② 正孔と再結合する欠陥準位の電子}} - \underbrace{\beta_n N_c n_t \cdot \exp[-(E_c - E)/kT]}_{\text{③ 欠陥準位から伝導帯に上がる欠陥準位の電子}} + \underbrace{\beta_p N_v (N_t - n_t) \cdot \exp[-(E - E_v)/kT]}_{\text{④ 価電子帯から欠陥準位に上がる正孔に捕らえられた電子}} \quad \dots(5.1)$$

①は電子捕獲の工程を表しており、欠陥準位を占める電子数を示している。②は正孔捕獲の工程を表しており、正孔と再結合する欠陥準位の電子数を示している。③は電子放出の工程を表しており、欠陥準位から伝導帯に上がる欠陥準位の電子数を示している。④は正孔放出の工程を表しており、価電子帯から欠陥準位に上がる正孔に捕らえられた電子数を示している。

式(5.1)で表された欠陥準位でのキャリアの振る舞い(速度方程式)を基にアドミッタンス法(Admittance spectroscopy)は、pn 接合のキャパシタンス(C)とコンダクタンス(G)を、AC 信号の周波数および温度を変化させながら測定することで活性化エネルギー及び欠陥密度を求める方法である。

図 5.2 に AC 信号をデバイスに印加した場合の pn 接合におけるキャリアの捕獲及び放出の関係を示す。pn 接合をキャパシタンスとコンダクタンスの並列回路と仮定し、キャパシタンスの変化から欠陥評価を行う。具体的には順バイアス時には、pn 接合に注入されたキャリアが欠陥に捕獲され、また逆バイアスを印加すると捕獲されたキャリアが放出される。この時、欠陥準位はコンデンサの役割を果たし、周波数を上げると追従できなくなってくる。この周波数の変化によるキャパシタンスの変化を測定する。

さらに図 5.3 に示したように温度変化によってキャリア活性化の割合を変化させ、AC 信号によるキャパシタンスの変化を利用して、欠陥準位の評価を行う。

次に実際の測定方法について説明する。まず、図 5.4 に実際の測定のセットアップを示す。CIGS 薄膜太陽電池の ITO 側と Mo 側の電極にそれぞれ 2 端子ずつ、4 端子法で LCR メータ(HP4284A)に接続する。この状態で周波数を変化させ、C(キャパシタンス)と G(コンダクタンス)を温度毎(100K~320K)に測定する。

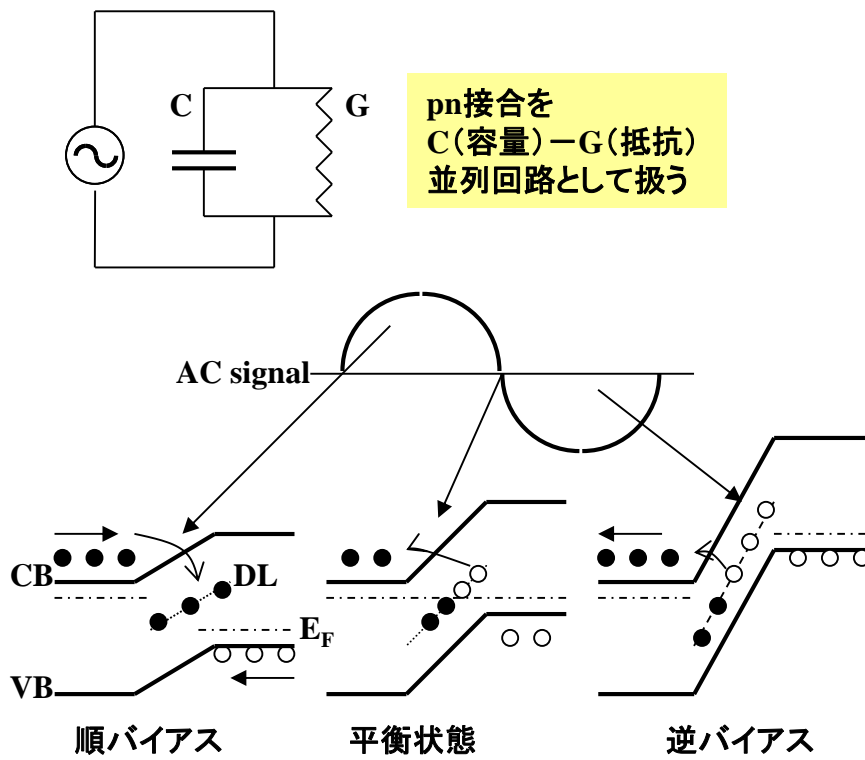


図5.2 AC信号印加時の欠陥準位におけるキャリアの振る舞い

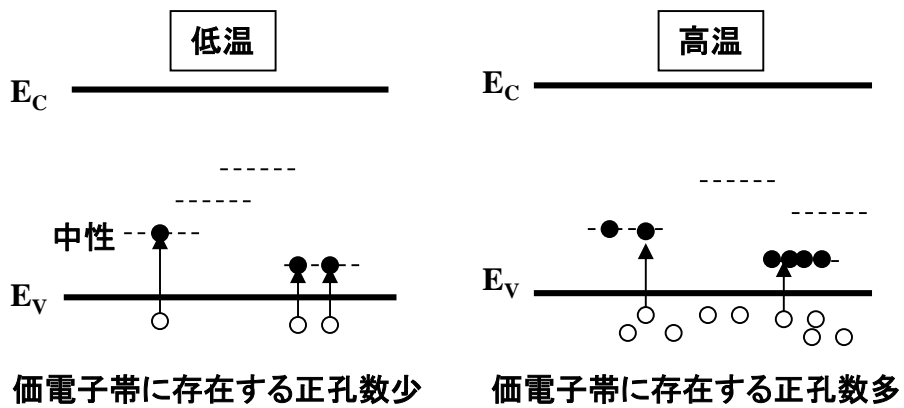


図5.3 P形半導体における温度変化によるキャリアの活性化

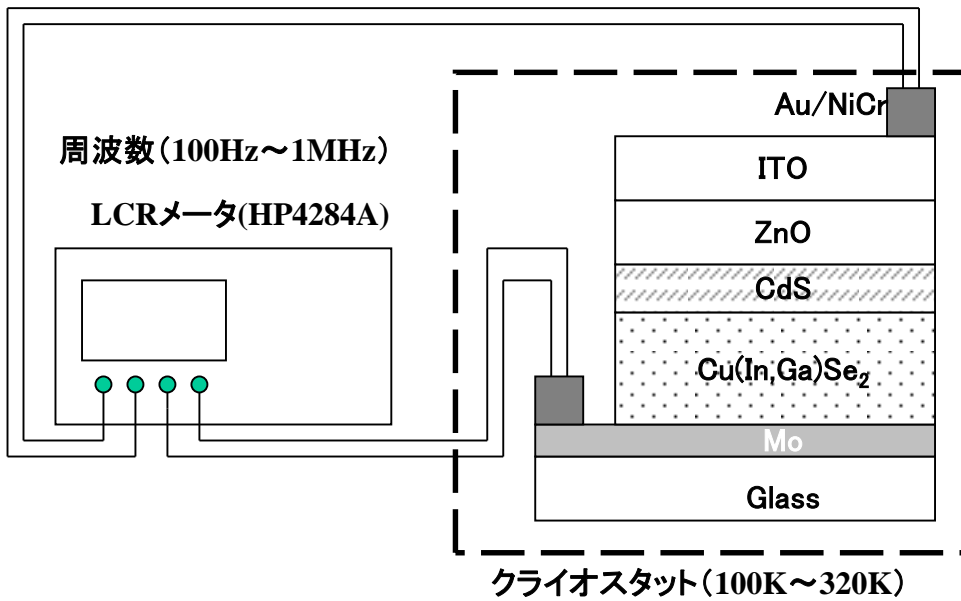


図5.4 LCRメータによるCIGS薄膜太陽電池のC-G測定概略

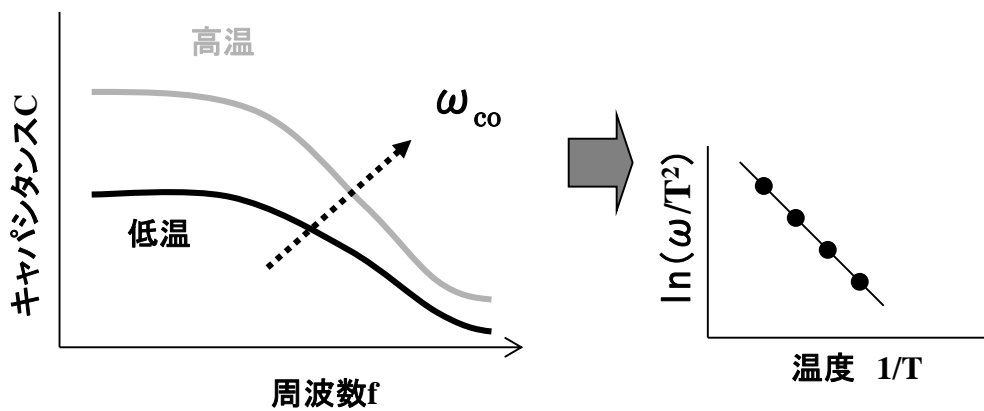


図5.5 C-fグラフから活性化エネルギーを求める方法

次に図 5.5 のように C(キャパシタンス) - f(周波数) のグラフを作成し、cutoff 角周波数:  $\omega_{co}$  を求める。周波数を上げると欠陥においてキャリアの捕獲・放出が追従できなくなり、キャパシタンスが低下する。実際には  $\omega \cdot dC/d\omega$  の最大値(追従できなくなる点に相当する)を求めて、 $\omega_{co}$  とする。実際には図 5.5 と式(8.2)に示すように温度を変化させた結果から  $\omega_{co}$  を求めることにより、欠陥準位の活性化エネルギー( $E_A$ )を求めることができる。

$$\omega_{CO} = 2e_T = \xi T^2 \cdot \exp(-E_A/kT) \quad \dots(5.2)$$

ここで  $\xi$  は放出係数、 $k$  はボルツマン係数、 $T$  は温度である。式(8.2)を基に図 8.2.5 のようにアレニウスプロットを作成して活性化エネルギー( $E_A$ )および放出係数( $\xi$ )求める。  
 また欠陥密度分布は次に示す式(8.3)と式(8.4)によって求められる。式(5.3)(5.4)の係数と計算モデルを図 5.6 に示す。

$$E(\omega) = kT \cdot \ln\left(\frac{\xi_0 T^2}{\omega}\right) \quad \dots(5.3)$$

$$N_t(E_\omega) = -\frac{U_d^2}{w[qU_d - (E_{fn\infty} - E_\omega)]} \cdot \frac{\omega \cdot dC}{d\omega} \cdot \frac{1}{kT} \quad \dots(5.4)$$

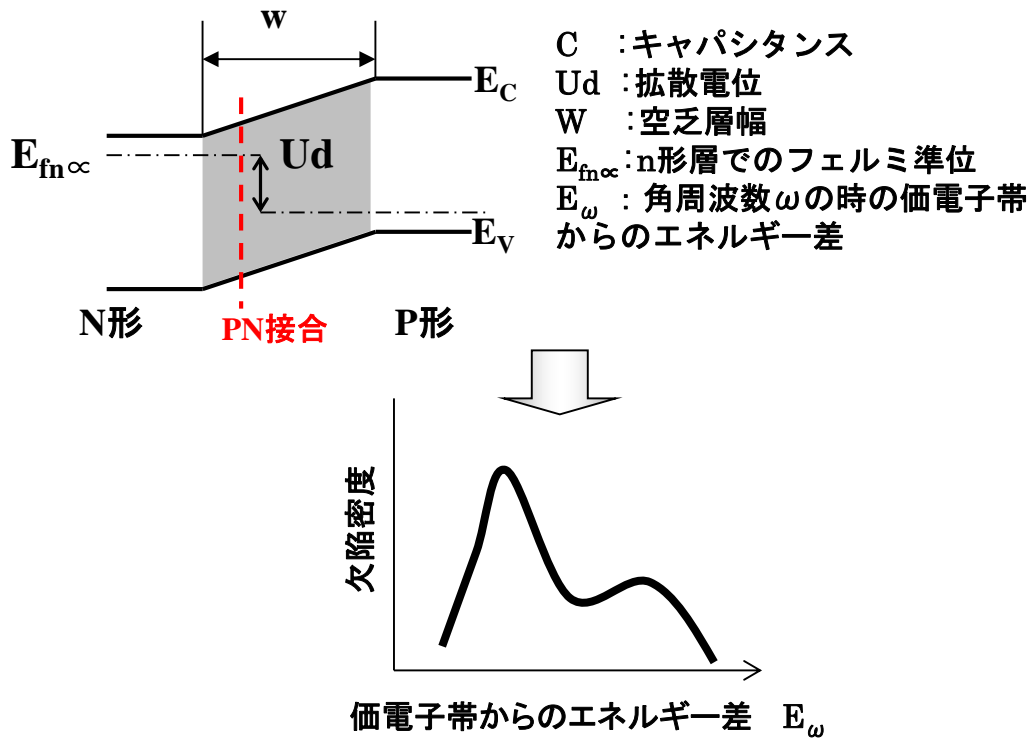


図5.6 pn接合の計算モデル



### 5.3 アドミッタンス法による欠陥評価

実際の CIGS 薄膜太陽電池のセル(ITO/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo/ガラス基板、面積=0.48cm<sup>2</sup>)を用いてアドミッタンス法による欠陥評価を行った。表 5.1と図 5.7に太陽電池セルのI-V特性を示す。このセルにおいて100K~320KにおけるC(キャパシタンス)-f(周波数)測定を行った結果を図 5.8に示す。周波数がより高周波に上がっていくと、欠陥においてキャリアの捕獲-放出のサイクルが追従できなくなり、キャパシタンスが低下していることが観測される。

表 5.1 試料のセル特性

Sample No.	T5061CD12
Eff. (%)	13.7
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	37.5
Voc (V)	0.585
FF	0.622

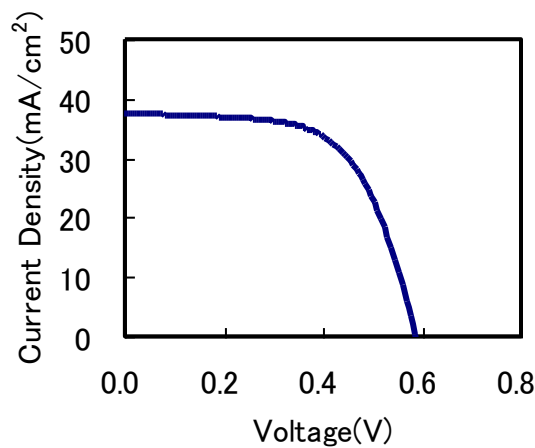


図5.7 CIGS薄膜太陽電池セルのI-V特性(T5061CD12)

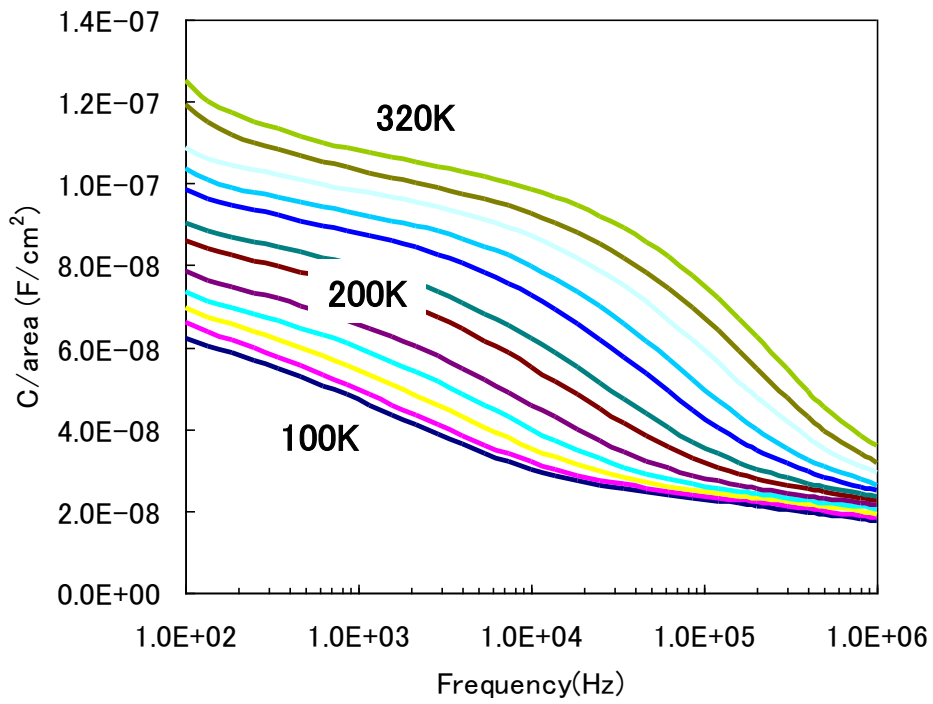


図5.8 C(キャパシタンス)-f(周波数)測定結果

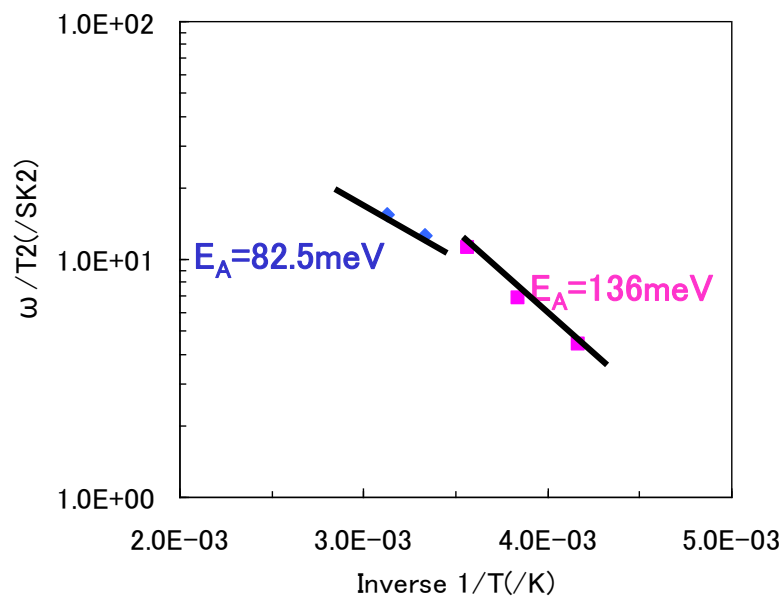


図5.9  $\omega_{co}$ から作成したアレニウスプロット

図 5.8 から cutoff 角周波数を求め、図 5.9 に示すようにアレニウスプロットから、直線の傾きを求めた結果、活性化エネルギー $E_A$ は2種類あり、一つは82.5meV、もう一つは136meVであった。さらに、式(5.3)と式(5.4)を用いて求めた欠陥密度分布を図 5.10 に示す。横軸のエネルギー $E$ は価電子帯のバンド端からのエネルギー差である。 $E_A=82.5$ 、136meVの両方の欠陥密度は、約 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ と見積もることができる。このセルは比較的浅い準位に欠陥があることがわかる。

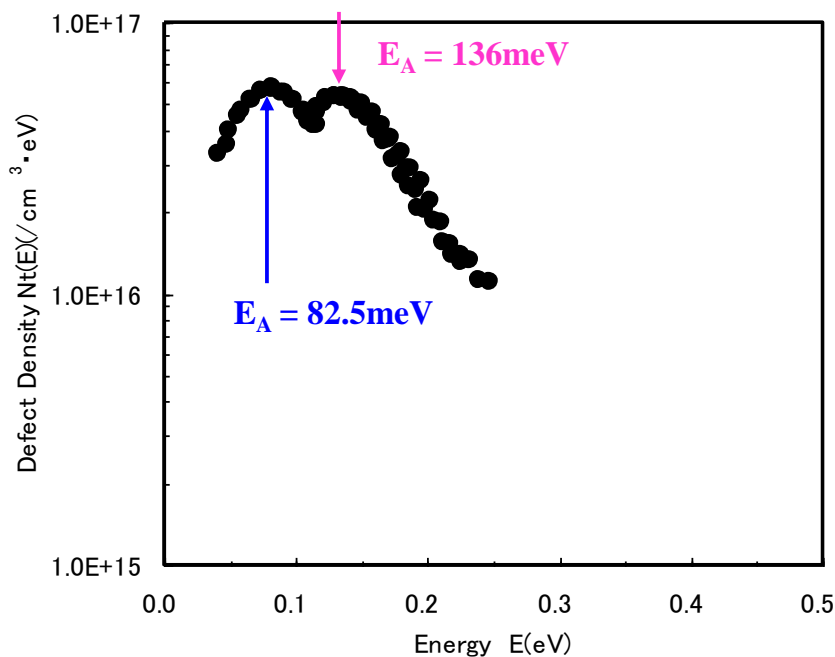


図5.10 欠陥密度分布

図 5.10 に示した欠陥準位の結果を他の報告からの値と比較してみる。まず、 $E_A=82.5$ meVの欠陥準位に相当する点欠陥として考えられるのは  $V_{Cu}$ (Cu 原子が抜けた空孔)である。CuInSe<sub>2</sub>では  $V_{Cu}$ は 30~85meV 付近のエネルギー準位で報告されており<sup>6)7)</sup>、今回の測定結果は  $V_{Cu}$ の報告例の範囲内である。

次に  $E_A=136$ meVの欠陥準位に相当する点欠陥として考えられるのは  $V_{In}$ (In 原子が抜けた空孔)が挙げられる。文献値からも 120~190meV 付近のエネルギー準位であることが多く報告<sup>6)</sup>されている。また同じアドミッタンス法を用いて CuInSe<sub>2</sub>/CdS/ZnOの欠陥準位を求めた結果でも  $123 \pm 4$ meVと報告<sup>8)</sup>されている。

今回の結果からは深い準位(Deep Level)での欠陥準位は測定されなかった。これは今回測

定に用いた太陽電池が比較的高めの変換効率を有しており、深い準位での再結合が少ないためと考えられる。

## 5.4 まとめ

第 5 章をまとめると以下のようになる。

本章の取り組みにより、LCR メータを活用して従来の DLTS 法より簡易的に空乏層 (pn 接合) における再結合欠陥の活性化エネルギー、欠陥密度の評価が可能になった。実際の CIGS 薄膜太陽電池の活性化エネルギーとして、 $E_A=82.5\text{meV}$  と  $E_A=136\text{meV}$  の欠陥準位を測定し、従来の研究結果と近いことを確認した。今後の課題としては、DLTS など既存の測定法で求めた結果との比較を行い、測定方法や計算式の妥当性の検証が挙げられる。

さらにアドミタンス法を、Cd フリーバッファ層 (n 層) を用いた pn 接合の評価や ZnO や ITO のスパッタダメージの評価など適用し、形成時のダメージを低減するプロセスの実現に応用していくことを今後検討していくことが必要である。

## 参考文献

- 1) S. Zott, K. Leo, M. Ruckh and H. W. Schock : J. Appl. Phys., **82** (1997)356
- 2) D. V. Lang : J. Appl. Phys., **45** (1974)3023
- 3) T. Walter , R. Herberholz, C. Muller and H. W. Schock : J. Appl. Phys., **80** (1996) 4411
- 4) J. Kneisei, K. Siemer, I. Luck and D. Braunig : J. Appl. Phys., **88** (2000) 5474
- 5) 河東田隆編著 : 半導体評価技術、産業図書(1989).
- 6) S. B. Zhang, S-H Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida : Phys. Rev.B. ,**57**(1998) 9642
- 7) R. Kimura, T. Mouri, T. Nakada, S. Niki, Y. Lacroix, T. Matsuzawa, K. Takahashi and A.Kunioka : Jpn.J. Appl. Phys., **38** (1999)289
- 8) R. Herberholz, M. Igalson and H. W. Schock : J. Appl. Phys., **83** (1998) 318

## 第 6 章

### 酸化物薄膜トランジスタ(TFT)

#### 6.1 はじめに

酸化物半導体はこれまでに様々な材料が研究されてきたが、FPD(flat panel display、薄型ディスプレイパネル)などの実用研究としてディスプレイの試作までされた材料については、ほぼ酸化亜鉛(ZnO)と非晶質酸化半導体(amorphous oxide semiconductor, AOS)に限定されており、FPD や太陽電池の透明電極に使われている透明導電性酸化物(transparent conductive oxide, TCO)と重なる材料系である。シリコン(Si)など、既に実用化されている半導体と比較して、「低温で製膜しても TFT のチャネル領域として機能し、低温半導体としては移動度が高い」「ソース・ドレイン電極を直接金属オーミック電極でとつても OFF 電流が低い」「バンドギャップ( $E_g$ )が大きく透明である」ことが注目され、透明電子デバイスとしての研究や非晶質シリコン(a-Si:H)などの低温デバイス材料の代替としての次世代ディスプレイへの応用研究が進められてきた。

本章ではまず TFT の構造や動作原理、特性評価技術について述べ、さらに低温大面積用デバイス材料としての ZnO 系酸化物の諸物性や酸化物 TFT(Oxide TFT)の特徴及びその作製方法について述べる。

#### 6.2 TFT の構造と動作原理

##### 6.2.1 TFT の構造について

チャネル層に半導体を用いる TFT の場合、チャネル層に対してゲート電極が上部、下部に配置される構造がある。図 6.1 のように、チャネル層に対して上部にゲート電極が配置される構造をトップゲート構造、下部に配置される構造をボトムゲート構造と呼ぶ。一般的に、Si を用いた TFT においてトップゲート構造では、ゲート電極をマスクとした不純物注入によりソース・ドレイン領域を自己整合(セルフアライン)形成出来るために、寄生容量を抑制し、高速回路動作の要求に適していることから、poly-Si TFT ではこの構造を用いることが多い。一方、ボトムゲート構造は、絶縁膜層とチャネル層の真空中での連続製膜により界面での欠陥を減らすことが可

能である構造により、a-Si TFT ではこの構造が採用されている。このように、TFT の構造については、デバイス性能、作製プロセスなどといった要素に応じた構造を決定する必要がある。

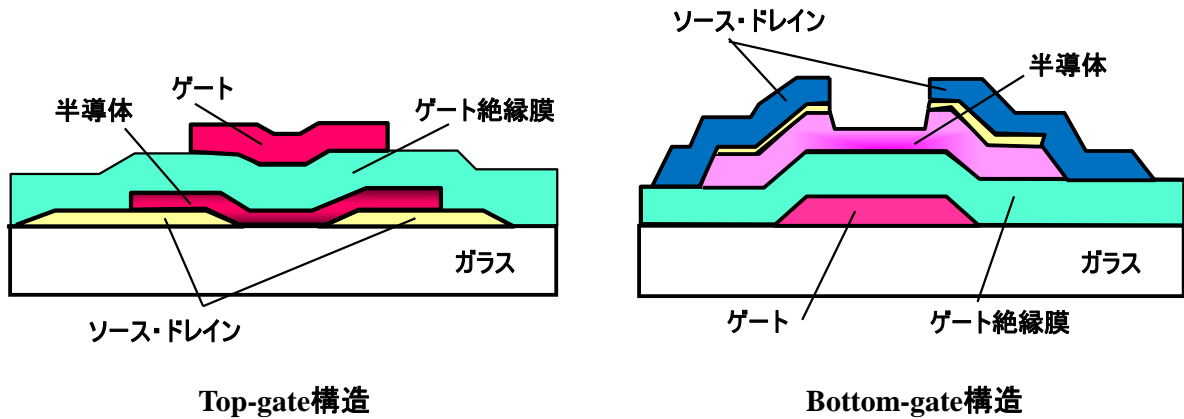


図6.1 TFT構造の分類

ZnO 薄膜を用いた酸化物 TFT の場合、トップゲート構造では ZnO 薄膜が膜厚の増加に伴って成長するために薄膜の下部よりも上部の方が、結晶性が向上する傾向のために薄膜上部がチャネルとなるトップゲート構造が TFT の性能を向上させる可能性がある。しかし、ZnO に代表される酸化物半導体を用いた TFT では、水素等による還元性を有するガスに対して、非常に反応性が高く、この還元作用によって酸化物薄膜の特性が大きく影響される事が多い。PE-CVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)法による絶縁膜の製膜では、原料ガスとして、SiH<sub>4</sub> ガスや NH<sub>3</sub> ガスを用いており、製膜時に生成されるプラズマ中には多量の水素を起因とした還元成分が存在する。この為、PE-CVD 法によって ZnO 薄膜上に絶縁膜を製膜する際、その製膜条件は ZnO に対して影響を及ぼさない範囲において、大きく制限を受ける。ボトムゲート型の TFT 構造では、ゲート絶縁膜の製膜を ZnO 薄膜の製膜以前に行う為、先述したような製膜条件の制限が無い。この点については、ボトムゲート構造が有利であると考えられる。またディスプレイ応用の点から、大型 TV 用の a-Si TFT の代替を考慮すると、ボトムゲート構造が有利と思われる。

### 6.2.2 TFT の動作原理

図 6.2 にトップゲート型 TFT の基本構造を示す。TFT は、電界効果トランジスタの一種であるため、ゲート・ソース・ドレインの 3 端子から構成されている。ゲート電極とチャネル領域の間に、

ゲート絶縁膜が配置されており、また、チャンネル領域の左右両端にドーピング領域であるソース・ドレイン領域が配置される。一般的に、ゲートはキャリアの移動を制御する門、チャンネルはキャリアの通り道、ソースはチャンネルが流れ出る箇所、ドレインは吸い込まれるところとして理解される。TFT には、通常の MOSFET と同様にチャンネル領域に於いてのキャリアの移動が電子によって行われる n 型 TFT と、正孔によって p 型 TFT の 2 種類がある。ここでは、主に n 型 TFT についての動作原理について触れるが、プラスとマイナスや電子と正孔などを入れ替えることで p 型 TFT についても同様の理解が出来る。

以下に TFT の動作原理を、(a)ゲート電圧のみを印加した場合、(b)ドレインにわずかに電圧を印加した場合、(c)ソースドレイン間により高い電圧を印加した場合、(d)更に高い電圧を印加した場合、の 4 つ状態について説明する。<sup>1)</sup>

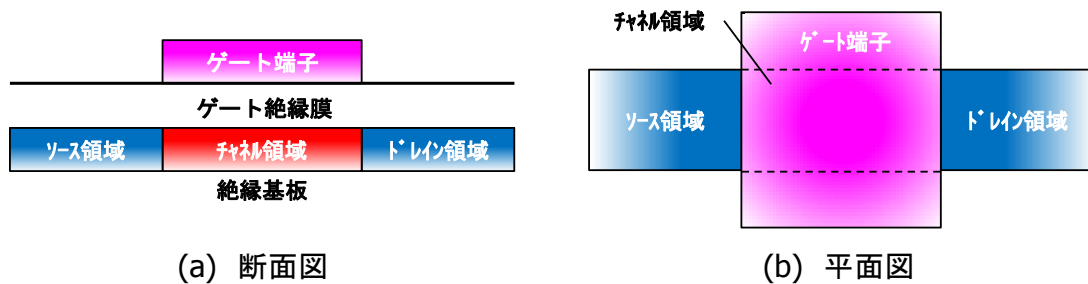


図6.2 TFTの基本構造

(a) ゲート電圧のみを印加した場合

最初に、ゲート電位 ( $V_g$ ) を印加し、ソース電位 ( $V_s$ ) とドレイン電位 ( $V_d$ ) を同電位とした場合を考える。ゲート電位を印加する事で、チャンネル領域とゲート領域間の平行平板キャパシタにより、チャンネル表面に電荷が発生する。この電荷は、自由に移動ができるキャリアであるので、チャンネル表面の電位は全て  $V_s$  となる。チャンネルに発生した電荷密度は、キャパシタンスの式  $Q=CV$  により、

$$q_a = c_i V_{gs} \quad (6.1)$$

$$c_i = \frac{\epsilon_i}{t_i} \quad (6.2)$$

ここで、 $q_a$  はチャンネル領域における単位面積当たりの総電荷密度、 $c_i$  はゲート絶縁膜の単位面積当たりのキャパシタンス、 $\epsilon_i$  はゲート絶縁膜の誘電率、 $t_i$  はゲート絶縁膜の膜厚、 $V_{gs}=V_g-V_s$  は、ゲートーソース間電圧 (gate-source voltage) である。

電荷密度には、自由に動くことのできるキャリアの電荷密度  $q_c$  と、半導体薄膜からとらえられた

捕獲順位の電荷密度  $q_t$ (trap state)がある。 $q_c$  は次のように表わされる。

$$q_c = q_a - q_t = c_i V_{gs} - q N_t = c_i (V_{gs} - V_{th}) \quad (6.3)$$

$$N_t = \frac{q_t}{q} \quad (6.4)$$

$$V_{th} = \left(\frac{c_i}{q}\right)^{-1} N_t \quad (6.5)$$

ここで、 $q$ は素電荷、 $N_t$ は捕獲キャリア密度、 $V_{th}$ はしきい電圧(threshold voltage)である。この  $V_{th}$  により、式(6.3)のように簡単な式で表すことができる。

(b) ドレインにわずかに電圧を印加した場合

次に、 $V_d$  が  $V_s$  に対してわずかに高い電圧を印加した場合を考える。このとき、チャネル領域のキャリアは、電界  $E$  に比例した速度  $v$  で移動するので、ドレイン電流(drain current) $I_{ds}$  は式(6.3)を用いて次のように表わされる。

$$I_{ds} = W q_c v = W q_c \mu E = \mu \frac{W}{L} c_i (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} = \kappa (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} \quad (6.6)$$

ここで、 $W$  はチャネル幅(channel width)、 $L$  はチャネル長(channel length)、 $\mu$ は  $E$  と  $v$  の比例定数であり移動度(mobility)と呼ぶ。 $V_{ds}=V_d - V_s$  はソースドレイン電圧(drain-source voltage)である。 $I_{ds}$ は、下式に示す $\kappa$ を用いることで、簡潔に表わす事が出来る。

$$\kappa = \mu \frac{W}{L} c_i \quad (6.7)$$

(c) ソースドレイン間により高い電圧を印加した場合(線形領域)

ソースドレイン領域に更に高い電圧を印加した場合、チャネル領域にはソース端からドレイン端まで電位の分布  $V_c(y)$ が生じる。これにより、式(6.1)や、(6.3)における  $V_{gs}$  をゲートチャネル間電圧  $V_{gc}(y)=V_{gs}-V_{cs}(y)$ に置き換える必要がある。 $q_a$  と  $q_c$  には、チャネル内での分布が生じ、

$$q_a = c_i (V_{gs} - V_{cs}(y)) \quad (6.8)$$

$$q_c = c_i \{ (V_{gs} - V_{cs}(y)) - V_{th} \} \quad (6.9)$$

と表わされる。ここで、 $V_{th}$  は一定とした。ドレイン電流( $I_{ds}$ )は、電界  $E(y)=\partial V_{cs}(y)/\partial y$  に比例して、次のように表わされる。



$$I_{ds} = Wq_c \mu \frac{\partial V_{cs}(y)}{\partial y} = \mu W C_i (V_{gs} - V_{cs}(y) - V_{th}) \frac{\partial V_{cs}(y)}{\partial y} \quad (6.10)$$

電流連続の条件から、 $I_{ds}$  はチャンネル内で常に一定である。このことから、

$$I_{ds} = \frac{\mu W C_i}{y} \left\{ (V_{gs} - V_{th}) V_{cs}(y) - \frac{1}{2} V_{cs}(y)^2 \right\} \quad (6.11)$$

となり、 $y=L$  の場合を除けば、

$$I_{ds} = \kappa \left\{ (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right\} \quad (6.12)$$

が得られる。なお、式(6.12)が得られるトランジスタの動作領域を、線形領域と呼ぶ。

#### (d) 更に高い電圧を印加した場合（飽和領域）

更に高い電圧  $V_{ds} > V_{gs} - V_{th}$  を印加すると、 $V_{ps}(y_p) = V_{gs} - V_{th}$  となる条件となる電圧が必ず存在する。この  $V_{ps}$  をピンチオフ電圧という。このピンチオフ電圧はドレイン端近傍で存在し、 $y_p \sim L$  である。 $y_p$  から  $L$  の間では、式(6.9)の右辺が正に出来なくなるので、ドレイン端近傍のチャンネル領域には、キャリアがほとんど存在しない。このような領域をピンチオフ領域という。ピンチオフ領域においても、 $y < y_p$  においては線形領域の条件が成り立つので、 $I_{ds}$  は式(6.11)のように表わす事が出来る。ここで、より良くピンチオフ領域の性質を調べるために、式(6.11)を以下のように変形する。

$$I_{ds} = \frac{\mu W C_i}{2y} \left[ (V_{gs} - V_{th})^2 - \left\{ (V_{gs} - V_{th}) - V_{cs}(y) \right\}^2 \right] \quad (6.13)$$

$I_{ds}$  はチャンネル内で場所によらず一定であり、ピンチオフ電位条件を用いれば

$$I_{ds} = \frac{\mu W C_i}{2y_p} (V_{gs} - V_{th})^2 \approx \frac{\kappa}{2} (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (6.14)$$

が得られる。この状態が成立する領域を飽和領域といい、 $I_{ds}$  は  $V_{ds}$  に依存せず、 $V_{gs}$  で決定される。

### 6.3 TFT の特性評価方法

図 6.3 に TFT の典型的な伝達特性と出力特性を示す。これらの特性を評価することによって TFT の性能を評価することが可能になる。

伝達特性とは、ドレイン(D)-ソース(S)間電圧( $V_{ds}$ )を一定とし、ゲート(G)-ソース(S)間電圧

(V<sub>gs</sub>)に対してのドレイン-ソース間電流(I<sub>ds</sub>)を測定したものである。出力特性とは、上記のV<sub>ds</sub>とV<sub>gs</sub>が入れ替わり、ある一定のV<sub>gs</sub>を印加した状態で、V<sub>ds</sub>を0Vから正電圧方向へスイープした場合に流れるI<sub>ds</sub>を測定したものである。デバイスの性能は伝達特性から導かれる移動度で議論されることが多い。線形領域と飽和領域との伝達特性の式から移動度をそれぞれ以下のように導出した。

線形領域

$$I_{ds} = \frac{\mu_{lin}WC_i}{L} \left\{ (V_{gs} - V_{th})V_{ds} - \frac{1}{2}V_{ds}^2 \right\} \quad (6.15)$$

$$g_m = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} = \frac{\mu_{lin}WC_i}{L} V_{ds} \quad (6.16)$$

$$\mu_{lin} = \frac{g_m}{\frac{W}{L}C_iV_{ds}} \quad (6.17)$$

飽和領域

$$I_{ds} \approx \frac{\mu_{sat}WC_i}{2L} (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (6.18)$$

$$\frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} = \sqrt{\frac{\mu_{sat}WC_i}{2L}} \quad (6.19)$$

$$\mu_{sat} = \frac{\left( \frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} \right)^2}{\frac{1}{2}C_i \frac{W}{L}} \quad (6.20)$$

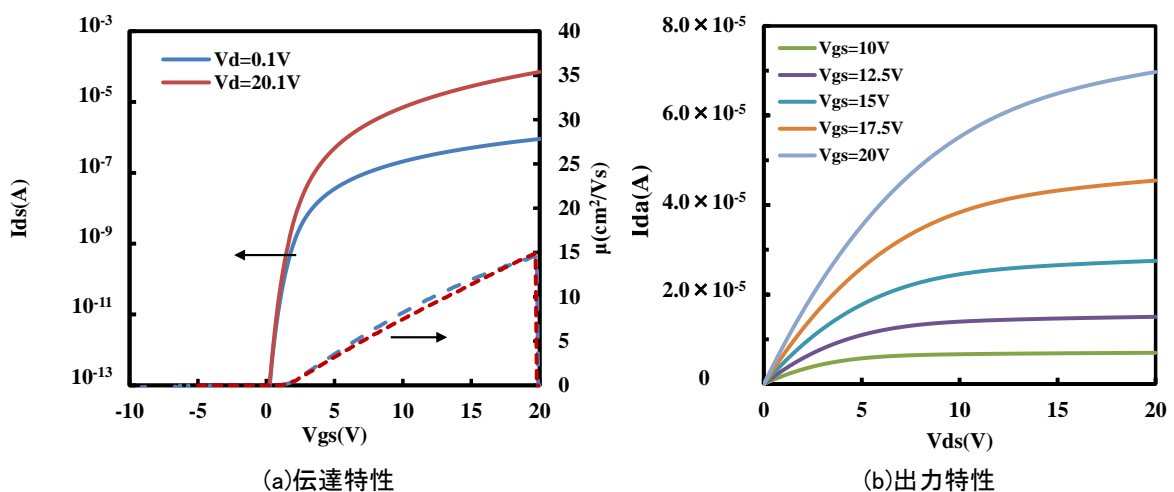


図6.3 酸化物TFTの典型的な特性

ここで、 $\mu_{in}$  は線形領域における移動度、 $\mu_{sat}$  は飽和領域における移動度を示す。図 6.3 から、移動度がゲート電圧によって大きく変動していることがわかる。また線形領域において伝達特性が直線性を示さず、しきい値電圧を導出することが困難である。<sup>2)</sup> そのために、酸化物 TFT の動作を適切に表現するには従来の MOSFET のモデルを用いた解析は不適切である。<sup>3)</sup> MOSFET におけるしきい値電圧は、デバイスの動作状態として表面界面で半導体の導電型が反転する時、すなわち n 型トランジスタでは電子密度がアクセプタ密度と等しくなる時のゲート電圧を表している。<sup>1)</sup> 一方、TFT では電圧無印加時において活性層にもともとキャリアがほとんど存在しないために、反転状態での定義は適切ではない。これらの理由から TFT のしきい値電圧には様々な定義があり、統一した見解には達していない。さらに、酸化物 TFT は特異な伝達特性を示すことから、しきい値電圧を議論する際には、特定な電流値におけるゲート電圧  $V_{gs}$  の値を用いることが多い。

また S 値は、しきい値電圧以下の領域での、ゲート電圧 ( $V_{gs}$ ) に対するドレイン電流 ( $I_{ds}$ ) の変化率のことで、TFT の伝達特性の傾き  $S = \Delta I_{ds} / \Delta V_{gs}$  から導出する事が可能である。ここでは、S 値 (V/dec) はドレイン電流が 10 倍増加するときの  $V_{gs}$  の変化量と定義して導出を行った。また、TFT はスイッチング素子であるために、ドレイン電流がほとんど流れない所謂 OFF の状態についても、評価を行わなければならない。TFT の OFF 状態に於ける電流と ON 状態に於けるドレイン電流との比 (ON/OFF 比) もスイッチング素子としての TFT の性能を示す指標の一つとして挙げられる。その他にも、基板内での TFT 特性の均一性や、ゲート電圧をマイナスからプラスに変化させた時の伝達特性とプラスからマイナスに変化させた時の伝達特性との差 (ヒステリシス) なども重要な評価指標である。

## 6.4 酸化物 TFT の基礎物性と特徴

### 6.4.1 酸化亜鉛系半導体の基礎物性

酸化亜鉛 (ZnO) は図 6.4 に示すように、ウルツ鉱型構造で六方晶の結晶を持ち、その比抵抗は  $Al^{3+}$  や  $In^{3+}$  ドープ時には  $10^{-4} \Omega \cdot cm$ 、 $Li^{1+}$  ドープ時には  $10^{10} \Omega \cdot cm$  と、 $10$  の  $14$  乗も変化する。導電膜としても誘電膜としても開発が進められている興味深い材料である。また、室温で  $3eV$  以上のバンドギャップを有するワイドバンドギャップ材料である。従って、電子デバイス用材料として、特に透明性や高耐圧を必要とされるものへの応用に適している。表 6.1 の ZnO

の諸物性値を示す。<sup>4-5)</sup>

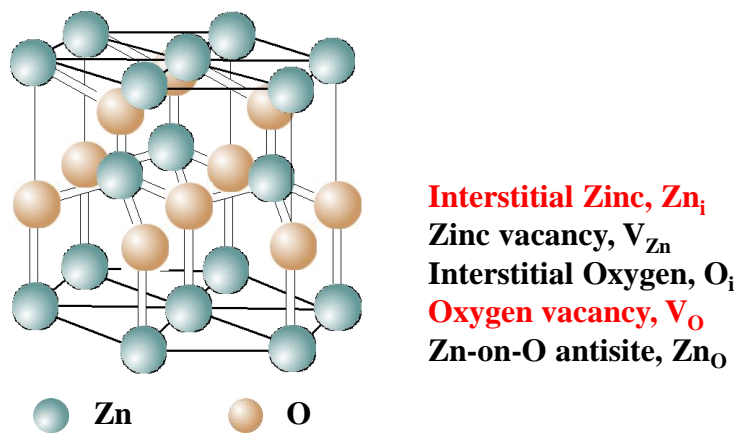


図6.4 酸化亜鉛(ZnO)の結晶構造と主な結晶欠陥

表 6.1 酸化亜鉛(ZnO)の諸物性値

結晶構造	六方晶系(ウルツ鉱型構造) a=3.250 Å c=5.207 Å Zn-O間 1.99 Å
イオン半径	$Zn^{2+}$ 0.74 Å $O^{2-}$ 1.24 Å
融点	1975°C
密度	5.7 g/cm <sup>3</sup>
屈折率	1.9~2.0
比誘電率	8.12
有効質量	0.318 $m_0$ (電子) 0.5 $m_0$ (ホール)
バンドギャップ	3.37eV(RT)
最大移動度	>200cm <sup>2</sup> /V·s(電子)

スパッタリング法で形成された ZnO 薄膜は一般的に多結晶構造を有し、基板に垂直に c 軸配向した柱状構造をとる。ZnO に代表される酸化物半導体は酸素欠損( $V_O$ )や格子間亜鉛( $Zn_i$ )といった真性欠陥がシャロドナーとなり、不純物をドーピングしない状態においても、製膜条件や熱処理により導電率、特にキャリア濃度が大幅に変化することが報告されている。

ZnOの欠陥形成に関しては、図6.5に示すように第一原理計算を用いた理論計算が報告されている。<sup>6-7)</sup> Obaらはn型ZnOがZn-rich条件で形成された場合に格子間亜鉛( $Zn_i$ )や亜鉛のアンチサイト欠陥( $Zn_o$ )、酸素欠損( $V_o$ )が生じやすい事を計算している。この報告からもZnOの電気特性の制御には欠陥制御が非常に重要であることが分かる。

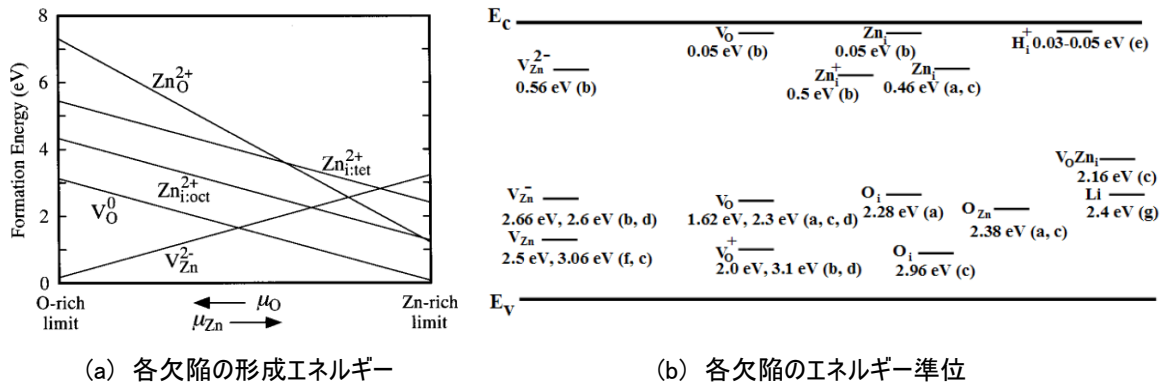


図6.5 第一原理計算から求めたn型ZnOの欠陥形成エネルギーとエネルギー準位

### 6.4.2 酸化物 TFT の特徴

本節では酸化物TFT(Oxide TFT)の特徴について説明する。酸化物TFTは現在までに様々な酸化物材料でのTFT応用の試みがなされてきたが、FPDへの適応を試された材料については、多結晶構造を持つZnOとInGaZnOに代表される非晶質酸化物半導体(amorphous oxide semiconductor, AOS)が多く、FPDや太陽電池の透明電極として使われている透明導電酸化物(transparent conductive oxide, TCO)と共通点が多い材料系である。以下にSiと比較して酸化物半導体が異なる点を要約する。<sup>1)</sup>

- 酸化物半導体は室温で作成しても半導体として機能する。またソース電極・ドレイン電極を金属オーミック電極でとつても反転動作せず、オフ電流が低く抑えられるために、高温プロセスを必要としない。⇔ poli-Siではソース領域・ドレイン領域のpn接合と活性化に高温が必要。a-Siの最適な製膜温度は250°C程度で、温度が下がると特性が劣化する。
- 特別な欠陥不活性化処理を必要としない。⇔ poli-Si、a-Siを半導体と使う場合には、Siの未結合手がつくる捕獲準位が問題となる。特にa-Siの場合は、未結合手を終端化することは必須である。
- 高い電子移動度が得られる。TFTに使用される低温多結晶ZnOの移動度は $10\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 程度との報告が一般的であるが、単結晶では室温で $\sim 200\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得ら

れており、将来的にはさらに高い移動度が期待されている。AOS では、アモルファスにもかかわらず、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が容易に得られ、TCO 材料では  $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  近いホール移動度が報告されていることから、さらに高い移動度も期待されている。⇔ a-Si の移動度は  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以下で低い。

以上のような特徴を持つために新しい低温大面積用デバイス材料として、LCD、OLED にとどまらず電子ペーパー駆動用素子や、次世代透明デバイスへの応用が期待されている。

## 6.5 ZnO-TFT の作製プロセス

4 インチ無アルカリガラス基板上にボトムゲート型の ZnO-TFT を作製した。図 6.6 に、ZnO-TFT の作製プロセスと TFT の設計図を示す。最初に DC スパッタリング法を用いてゲート電極材料に Cr を 50nm 製膜し、フォトリソグラフィーでパターンを形成し、ウェットエッチングで加工を行った。その後、ゲート絶縁膜には、 $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$  の積層絶縁膜を PE-CVD 法により 50/100nm 製膜した。 $\text{SiO}_x$  上での ZnO の製膜と、 $\text{SiN}_x$  上での製膜を比較した場合、得られる ZnO 薄膜は、 $\text{SiO}_x$  上で製膜した ZnO 薄膜がより結晶成長し、また、ZnO/ $\text{SiO}_x$  界面に注目すると、ZnO の初期成長段階における ZnO の結晶が良好である。このために Bottom-gate 型 TFT におけるチャンネル形成部である ZnO 下部/絶縁膜界面での結晶化促進を目的として、 $\text{SiO}_x$  層をチャンネル界面形成のゲート絶縁膜として採用した。<sup>8-9)</sup> また、 $\text{SiN}_x$  は  $\text{SiO}_x$  に比べ、誘電率が 1.5 倍程度大きい為に、ゲート絶縁膜全体の誘電率を増加させることを目的として  $\text{SiN}_x$  を選択した。ゲート絶縁膜上に、ZnO 薄膜を製膜する前に、絶縁膜表面の清浄化を目的として、希フッ酸水溶液による基板洗浄を行った。洗浄後に rf マグネトロンスパッタ装置のチャンバーに移し、十分に基板加熱を行った後に活性層として ZnO を 40nm 製膜した。連続でエッチストップパーとして  $\text{SiN}_x$  を PE-CVD 法により 25nm 製膜を行った。 $\text{SiN}_x/\text{ZnO}$  積層膜を形成後、フォトリソグラフィーによるアイランド形成を行った。ここでは、 $\text{SiN}_x$ 、ZnO のパターンニングには同一のフォトマスクを用い、一括でドライエッチングによる加工を行った。その後、層間絶縁膜として  $\text{SiN}_x$  を 200nm 製膜し、ドライエッチングにより ZnO とソース・ドレイン電極をkontaktさせるためのコンタクトホールを形成した。ソース・ドレイン電極は ITO (Indium Tin Oxide) を用い、ITO 製膜後にドライエッチングで電極パターンニングを行った。最後に PE-CVD 法で保護膜 (オーバーコート) である  $\text{SiN}_x$  を 200nm 製膜し、測定用のコンタクトホールを形成した。TFT のサイズはコンタクトホール間の距離と幅で定義し、特に明記しない場合はチャンネル長が  $20 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $50 \mu\text{m}$  である。

【ボトムゲートZnO-TFT作製プロセスフロー】

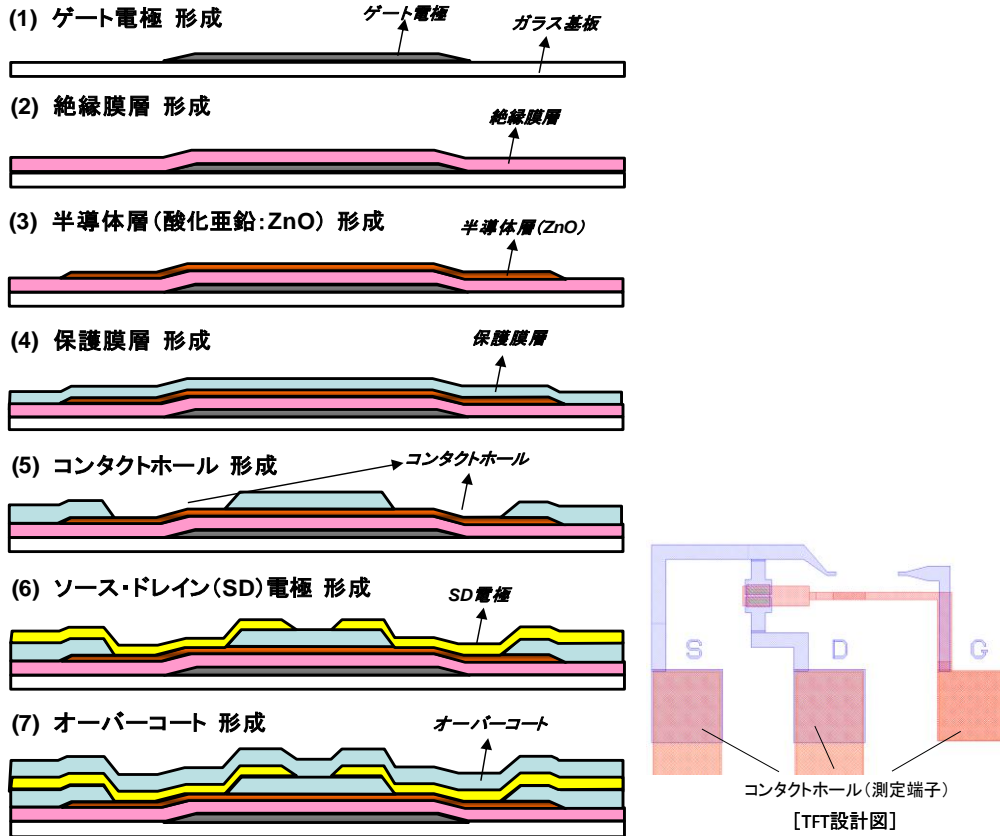


図6.6 ZnO-TFTの作製プロセスとTFTの設計図

## 6.6 まとめ

第6章をまとめると以下ようになる。

本章ではまず、TFTの構造と動作原理及び特性評価方法について述べた。構造ではトップゲート構造とボトムゲート構造について、ZnOを用いた場合の利点について述べた。特性評価方法については、酸化物TFTの動作を適切に表現するには従来のMOSFETのモデルを用いた解析では不適切であり、酸化物TFTは特異な特性を示すことから、しきい値電圧を議論する際には、特定な電流値における $V_{gs}$ の値として定義することとした。酸化亜鉛系半導体の物性に関しては、ZnOの欠陥形成について、第一原理計算を用いた理論計算結果から電気特性の制御には欠陥制御が非常に重要であることを述べた。最後に、ZnOを代表とする酸化物半

導体の特徴と ZnO-TFT の作製方法を述べた。

## 参考文献

- 1) 薄膜材料デバイス研究会編: 薄膜トランジスタ(コロナ社,2008)
- 2) R. L. Hoffman: J. Appl. Phys. **95**(2004) 5813.
- 3) R. L. Hoffman: Solid-State Electron, **49**(2005)648
- 4) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編集, “透明導電膜の技術”, オーム社(2006).
- 5) 八百隆文編: ZnO 系の最新技術と応用、シーエムシー出版(2007)
- 6) F. Oba, S.R.Nishitani, S.Isotani, H. Adachi, and I.Tanaka: J. Appl. Phys., **90** (2001) 824.
- 7) M.Willander, O. Nur, J.R.Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N.Bano, and I. Hussain: Materials. **3** (2010) 2643.
- 8) T. Hiramatsu, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, and T. Hirao : Jpn. J. Appl. Phys. **46**(2007) 3319.
- 9) T. Hirao, M. Furuta, H. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, H. Hokari, M.Yoshida, H.Ishii, and M. Kakegawa: IEEE Trans. Electron Devices, **55** (2008) 3136.



## 第 7 章

### ZnO-TFT の光リーク電流評価

#### 7.1 はじめに

ZnO-TFT に代表される酸化物半導体薄膜トランジスタ(Thin-film Transistor:TFT)は現在主流の非晶質シリコン(a-Si:H)TFT に比較して高い電子移動度が得られ、かつ大面積基板への展開が可能と考えられることから、次世代フラットパネルディスプレイ(FPD)のスイッチング素子として注目され近年研究開発が活発化している。これらディスプレイ応用に加え、酸化物半導体はバンドギャップ( $E_g$ )が大きいことを活かした透明トランジスタが実現でき、新たなアプリケーションの創出が期待されている。しかし、非晶質や多結晶酸化物薄膜は多くの欠陥を含有し、バンドギャップ内に欠陥準位(サブギャップ準位)が形成される。これらサブギャップ準位は TFT の電気特性に影響を与えるのみならず、バンドギャップ以下のエネルギー照射下での光リーク電流<sup>1)</sup>や可視光照射下における信頼性<sup>2)</sup>にも影響を与えることが明らかになってきた。酸化物 TFT の特徴である透明性を活かした透明デバイスの創出にはこれらサブギャップ準位が電気特性・信頼性に与える影響を明らかにすると同時に、欠陥制御手法の研究が不可欠である。本章では ZnO TFT の ZnO 製膜(スパッタリング)時の酸素分圧を変化させることでサブギャップ準位を変化させて TFT 特性、光リーク電流に関して検討した結果について述べる。

#### 7.2 酸素分圧が ZnO 膜に与える影響

##### 7.2.1 ZnO 製膜条件

ZnO 膜の製膜には、rf マグネトロンスパッタ法を用いた。マグネトロンスパッタ法は、LCD 製造プロセスにおいて用いられている大型基板に適応可能な製膜手法である。マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に製膜された ZnO 薄膜は、一般的に多結晶構造を有し、基板に垂直に  $c$  軸が配向した柱状構造を有する。また、酸素空孔( $V_O$ )あるいは格子間亜鉛( $Z_{mi}$ )といった真性欠陥によるキャリア生成が ZnO 薄膜の電気特性(キャリア濃度)に大きく影響する。これら真性欠陥の生成は製膜時の酸素分圧に大きく依存するため、本実験では ZnO スパッタ製膜時の酸素分圧( $P(O_2)$ )をパラメータに設定し、酸素分圧を変化させた ZnO による TFT を作製し、電気特性ならびに可視光照射下における特性影響に関して検討した。

表 7.1 に実験で使用した ZnO 製膜条件を示す。さらに、表 7.1 に示した ZnO 薄膜を活性層に用いたボトムゲート型 ZnO-TFT を第 6 章の図 6.6 で述べたプロセスフローで作製した。

表 7.1 ZnO 製膜条件

ターゲット	ZnO セラミック(4 インチ φ)
投入電力	180W
基盤温度	150°C
T/S 距離	88mm
製膜圧力	1.0Pa
ガスフローレート (酸素分圧 P(O <sub>2</sub> ))	Ar/O <sub>2</sub> =10/2,10/5,10/10,10/15,10/30(sccm) P(O <sub>2</sub> )=0.17,0.33,0.50,0.60,0.75(Pa)
製膜レート	~10nm/min

## 7.2.2 結晶性と化学量論比について

図 7.1 に ZnO 製膜条件と結晶性の関係を示す。XRD 評価により、すべて(002)配向であることを確認している<sup>3)</sup>。図 7.2 は XRD パターンから Scherrer の式

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

を用いて計算した(002)方向における結晶子サイズ(D)と製膜速度の酸素流量依存性である。ここで、λはX線の波長、βはXRDピークの半値幅(rad)、θはピークの位置を示す。図 7.2 に示すように、ZnO 薄膜の結晶子サイズは酸素流量の増大と共に減少する。製膜速度も、酸素流量が増加するにしたがって徐々に減少する傾向を示す。酸素空孔(V<sub>O</sub>)あるいは格子間亜鉛(Zn<sub>i</sub>)といった真性欠陥によるキャリア生成が ZnO 薄膜の電気特性に大きく影響する。これら真性欠陥の生成は製膜時の酸素分圧(P(O<sub>2</sub>))に大きく依存する。

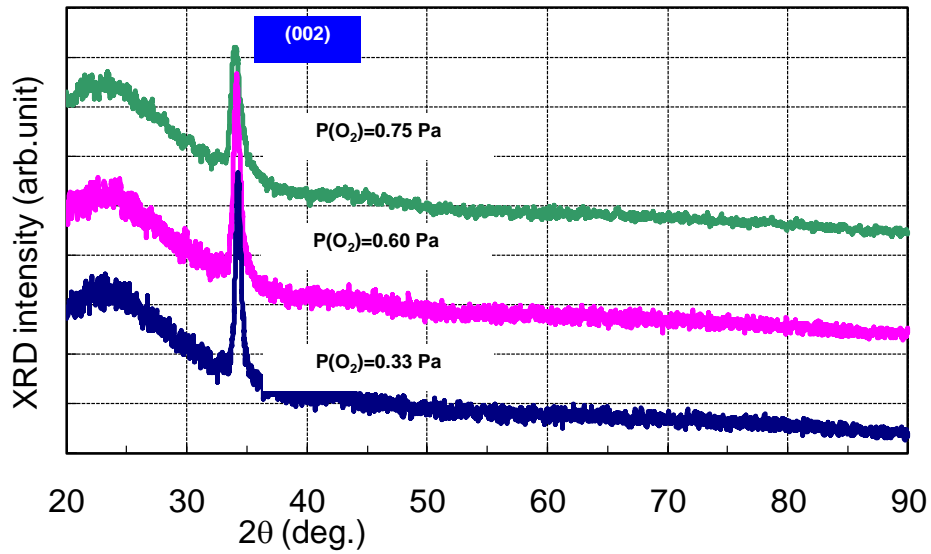


図 7.1 酸素分圧( $P(O_2)$ )が変化させて製膜した ZnO 薄膜の XRD

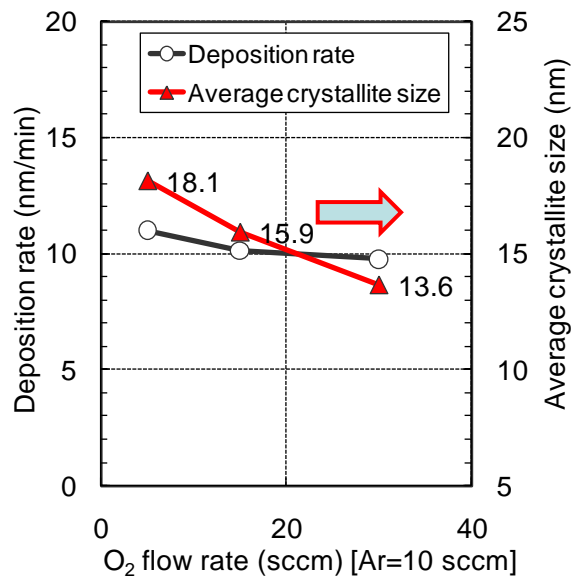


図 7.2 ZnO 薄膜 の製膜速度と(002)の XRD ピークより得られた結晶子サイズの酸素流量依存性

さらに、化学量論比や ZnO 膜中の過剰元素について評価するために、昇温脱離ガス分析 (TDS: Thermal Desorption Spectroscopy)を用いて、ZnO 膜からの脱離ガスを測定した。図 7.3 に、酸素分圧( $P(O_2)$ )を変えて製膜した ZnO 膜の亜鉛(Zn)と酸素(O)の TDS 測定結

果を示す。P(O<sub>2</sub>)が低い状態で製膜すると Zn の脱離が支配的に生じているが、P(O<sub>2</sub>)が高い状態では O の脱離が主に測定された。P(O<sub>2</sub>)が高くなると製膜に寄与する O の増加によって Zn-rich (亜鉛過剰) な条件から O-rich (酸素過剰) な条件へと変化し、脱離モードに違いが生じたと考えられる。反応性スパッタリング法で製膜した ZnO での P(O<sub>2</sub>)によって化学量論比が変化する事が報告されており<sup>4)</sup>、反応に寄与する酸素の存在量と関係すると考えられる。また、6.4 節で述べたが、Zn-rich の場合は格子間亜鉛(Zn<sub>i</sub>)や亜鉛のアンチサイト欠陥(Zn<sub>o</sub>)、酸素欠損(V<sub>o</sub>)が生じやすいことが報告されている。

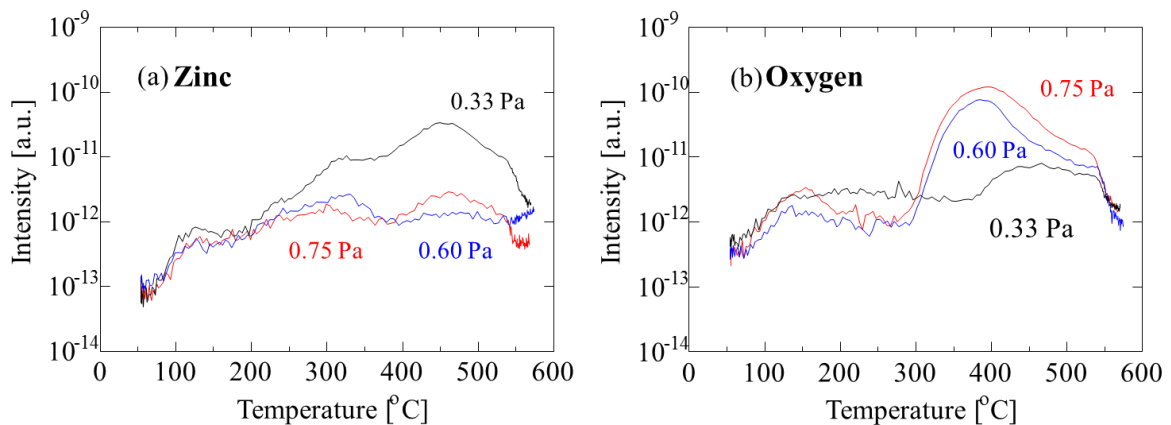


図7.3 酸素分圧を変化させて製膜したZnO薄膜のTDS測定結果

## 7.3 酸素分圧と電気特性及び光リーク電流

### 7.3.1 暗状態での酸素分圧依存性

TFT において、活性層及び界面に存在する欠陥準位は、その電気特性に対して様々な影響を与える。活性層中の欠陥準位はドナー型欠陥、アクセプタ型欠陥、中性欠陥に分けられる。アクセプタ型欠陥はフェルミ準位 ( $E_f$ ) より下では負に帯電し、上では中性になり、またドナー型欠陥は  $E_f$  より上では正帯電し、下では中性となるとのそれぞれ特徴がある<sup>5)</sup>。これまでに、Si 系 TFT については、これら欠陥準位が特性に及ぼす影響について様々な研究成果が報告されている<sup>6-7)</sup>。また、ZnO-TFT や IGZO-TFT 等に代表される酸化物半導体を用いた TFT についても、欠陥と TFT 特性の相関についての研究がデバイスシミュレーションなどを用いて近年その研究が活発化している。IGZO-TFT におけるシミュレーション結果から、アクセプタ型欠陥が伝導帯( $E_c$ )から裾状の準位が形成されると、TFT の伝達特性に於ける S 値の劣化や ON 電

流の低下が起こることが報告されている。<sup>8)</sup> また、 $E_c$  から深い準位でガウシアン分布をとる欠陥準位密度は、伝達特性に於ける立ち上がり電圧が正にシフトする事が報告されている。<sup>8)</sup> 一方、 $E_c$  から 0.1 eV 程度の浅い準位に形成されたドナー型欠陥は、立ち上がり電圧の負へのシフトを起こし、また、0.5 eV 付近に形成された欠陥準位は、sub-threshold 領域にハンプが生じる事が報告されている<sup>9)</sup>。このように欠陥準位と TFT 特性には密接な繋がりがあり、その解析と低減は不可欠である。

半導体の欠陥形成は製膜方法や製膜条件と大きく関係している。そのために、ZnO 製膜(スパッタリング)時の酸素分圧( $P(O_2)$ )を変化させることで欠陥準位を変化させて TFT を作製し評価を行った。

図 7.4 は ZnO 製膜時の  $P(O_2)=0.17-0.75\text{Pa}$  の間で変化させた場合の ZnO-TFT の伝達特性である。作製した ZnO-TFT は、それぞれ  $N_2$  雰囲気中でのアニール処理を 3 時間行い、そのアニール温度は、それぞれ  $P(O_2)=0.17\text{Pa}$  では  $330^\circ\text{C}$ 、 $P(O_2)=0.33\text{Pa}$  では  $360^\circ\text{C}$ 、 $P(O_2)=0.50-0.75\text{Pa}$  では  $375^\circ\text{C}$  である。アニール温度が異なるのは、各酸素分圧により最適な温度が異なるためである。図 7.4 に示すように、ZnO 製膜時の  $P(O_2)=0.50-0.75\text{ Pa}$  では伝達特性にほとんど変化が見られないのに対し、 $P(O_2)=0.33\text{ Pa}$  では伝達特性の負シフトが観察され、 $P(O_2)=0.17\text{ Pa}$  ではさらに顕著な負シフトが見られる。ZnO TFT の伝達特性の変化(サブスレッショルド領域の”hump”)は、 $P(O_2)$ があるしきい値(本実験では  $P(O_2)<0.5\text{ Pa}$ )で明確に見られはじめ、 $P(O_2)$ の減少とともに顕著になる。これらの伝達特性の変化は、前述したシミュレーション結果より  $E_c$  近傍でのドナー型欠陥の増加が予想される。

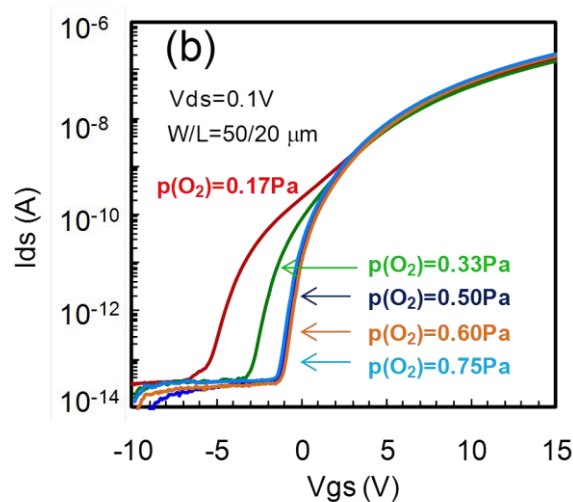


図 7.4 ZnO 製膜時の酸素分圧を変化させた場合の TFT の伝達特性

次に TFT からの抽出したサブギャップ準位(欠陥準位)密度のエネルギー分布について、作製した ZnO-TFT の容量電圧(C-V: capacitance-voltage)特性から評価<sup>10)</sup>を行った。

まず、測定を行った C-V 特性の評価方法について説明を行う。図 7.5 に C-V 特性評価に用いた測定系を示す。測定信号は、lock-in amplifier により AC 変調され、Voltage source により昇圧された DC 成分の電位が測定対象である TFT に印加される。測定された出力電流は、Current amplifier により増幅され、Lock-in amplifier で印加された AC 電圧と等しい周波数でサンプリングされる。また測定周波数は、1 kHz と非常に低いために TFT は常に準平衡状態になり、半導体層中のポテンシャル分布を常にフラットな状態にする事で、欠陥準位がキャリアの捕獲・放出を行う時間を十分に与えられる。

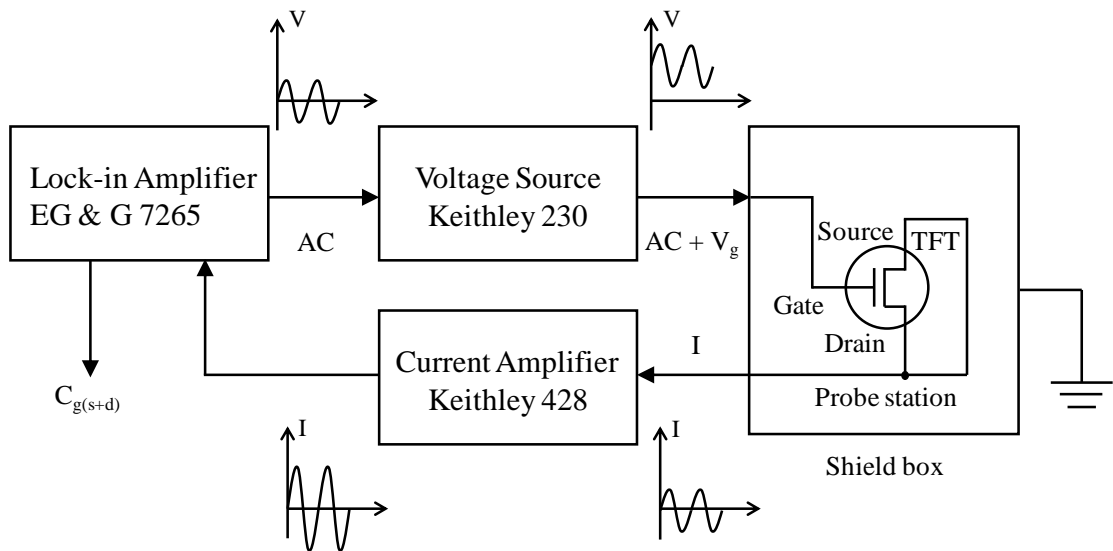


図 7.5 C-V 特性の測定系

次に、C-V 特性からの欠陥準位の抽出方法について説明を行う。ここでの C-V 特性とは、作製した TFT についてゲート絶縁膜と ZnO 薄膜間の容量のゲート電圧依存性を示しており、測定は短絡したソースドレイン電極を接地とし、DC オフセット電位と AC 昇電圧をゲート電極に印加することで行っている。最初に、C-V 特性から表面ポテンシャル  $\psi_s$  を求める。図 7.6 に TFT に正のゲート電圧が印加された時のエネルギーダイアグラムを示す。ゲート電圧  $V_g$  と  $\psi_s$  は、

$$Q = C_i(V_g - \psi_s) \quad (7.1)$$

の関係が成立する。C<sub>i</sub> はゲート絶縁膜の容量である。式(7.1)を微分することで、

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V_g} = C_i \left( 1 - \frac{\partial \Psi_s}{\partial V_g} \right) \quad (7.2)$$

が得られ、更に

$$\frac{\partial \Psi_s}{\partial V_g} = 1 - \frac{C}{C_i} \quad (7.3)$$

となる。 $C$ は実測により得られた容量であり、式(7.3)を積分すると、

$$\Psi_s = \int_0^{V_g} \left( 1 - \frac{C}{C_i} \right) dV_g \quad (7.4)$$

となることで、C-V 特性より $\Psi_s$ を求める事が出来る。また、ガウスの法則を用いて、表面電界強度 $(\partial \Psi / \partial x)_s$ は、以下の様に求められる。

$$\left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_s = \left( \varepsilon_i / \varepsilon_s \right) (V_g - \Psi_s) / t_i \quad (7.5)$$

$\varepsilon_i$ 、 $\varepsilon_s$  は、それぞれゲート絶縁膜、半導体層の比誘電率であり、 $t_i$  はゲート絶縁膜の膜厚を示す。次に $\Psi_s$ と $(\partial \Psi / \partial x)_s$ から膜中の欠陥準位密度  $D_t$ を抽出する。

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (7.6)$$

で表されるポアソン方程式から

$$\begin{aligned} \rho &= q(-n - N_t) \\ n &= N_i \exp\left(\frac{\Psi}{kT}\right) \\ N_t &= \int_0^{\Psi} D_t d\Psi \end{aligned} \quad (7.7)$$

と仮定した境界条件を用いて、半導体層全体の膜厚方向のポテンシャル $\Psi$ を裏面界面から表面界面まで逐次計算する。ここで、 $n$  はキャリア密度の空間分布、 $n_i$  は真性キャリア密度、 $N_t$  は膜中及び界面におけるトラップ電荷密度である。ポアソン方程式から得られた $\Psi_s$ とが C-V 特性から求められた値と等しくなるように、 $\Psi_0$ と  $N_t$ を最適化する。この過程を各ゲート電圧に対して繰り返し行う事で、膜及び界面全体の  $D_t$ のエネルギー分布を抽出する。

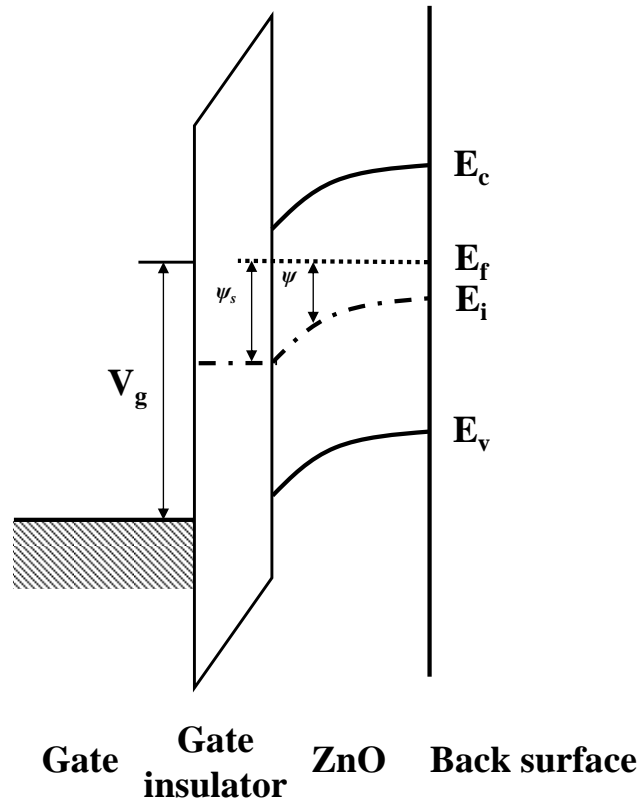


図 7.6 正のゲート電圧下でのエネルギーダイヤグラム

前述した欠陥準位の抽出理論を用いて C-V 特性から欠陥準位のエネルギー分布を求めた。図 7.7 に  $P(O_2)$  を変化させた場合の各 TFT の C-V 特性を示す。ZnO 製膜の  $P(O_2)$  が 0.50Pa 以上の TFT の C-V 特性は、図 7.4 の伝達特性と同様に TFT 間で特性の大きな違いは見られない。一方、 $P(O_2)$  が 0.33Pa 以下の TFT では、伝達特性のハンプに対応して C-V 特性が負にシフトしている。図 7.8 は、各 TFT の C-V 特性から求めたゲート電圧と表面ポテンシャルの関係である。C-V 特性のシフトに対応してゲート電圧と表面ポテンシャルの関係が変化している。図 7.9 はこれらの結果を基に算出した欠陥準位密度の伝導帯からのエネルギー  $-(E_c - E)$  依存性を示したものである。 $P(O_2)$  が減少によりハンプ(hump)がみられる TFT では  $(E_c - E) = 0.3 \sim 0.6$  eV の範囲でサブギャップ準位の増大が見られ、デバイスシミュレーションの結果とあわせて考えるとこれら増大した欠陥はドナー型欠陥である。

これら結果が示すように ZnO 製膜時の  $P(O_2)$  は暗状態における TFT の伝達特性に影響を与えることが明らかになった。これは TFT が n チャネル動作をしているため主に伝導帯近傍に形成されるサブギャップ準位の影響を受けるためである。



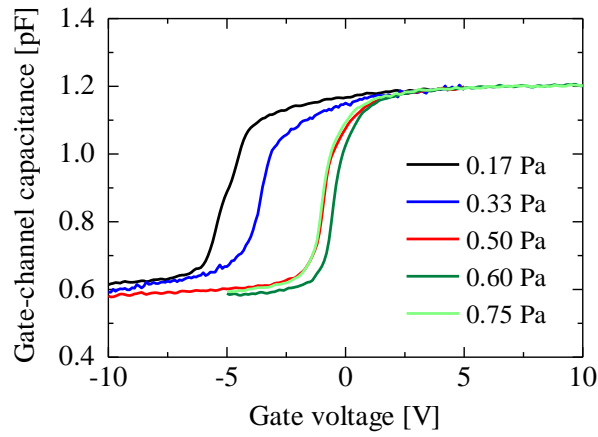


図 7.7 各 TFT の C-V 特性

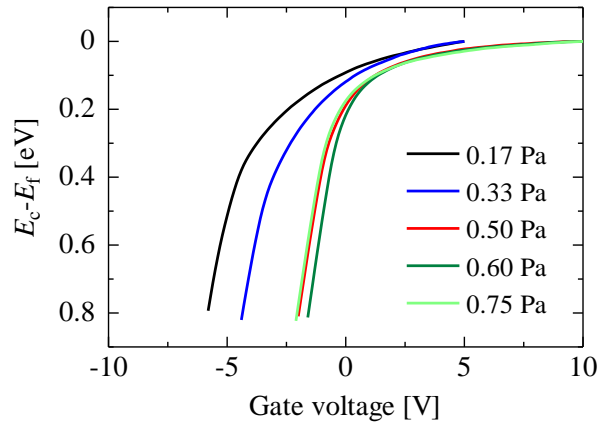


図 7.8 各 TFT のゲート電圧と表面ポテンシャルの関係

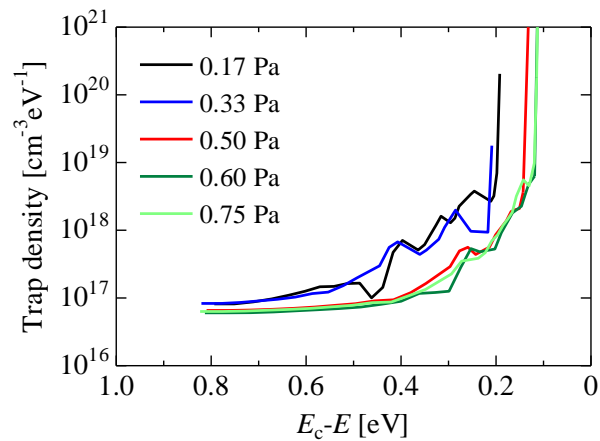


図 7.9 各 TFT から抽出した欠陥準位密度のエネルギー分布

### 7.3.2 可視光照射による TFT 特性への影響

前項では ZnO 製膜時の  $P(O_2)$  が暗状態における TFT 特性への影響を考察した。図 7.9 に示した欠陥準位密度分布は TFT 特性から算出したものであり、逆に言えば、ゲート電圧によりフェルミレベルを変調できる範囲、すなわち伝導帯近傍のデータに限られ、さらに深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位に関する情報は得られない。そこで、可視光照射下での TFT 特性を評価し、より深い準位に与える  $P(O_2)$  の影響を検討した。

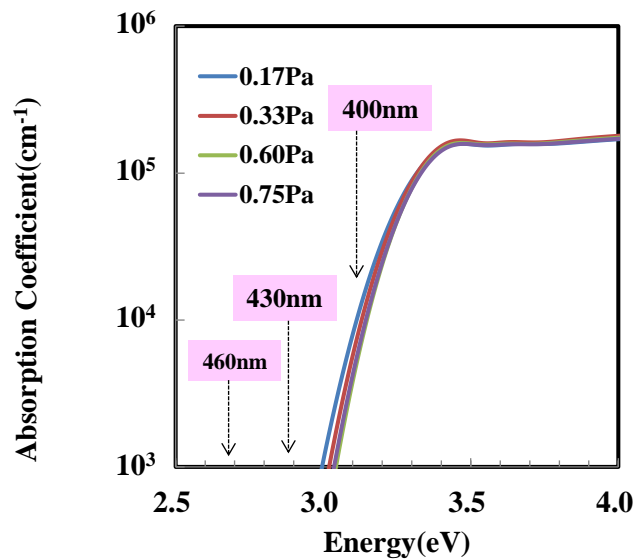


図 7.10 ZnO 薄膜の光吸収特性

図 7.10 に ZnO 薄膜の光吸収特性を示す。 $P(O_2)$  が変化することによる光吸収特性の差はほとんどない。また  $P(O_2)$  が 0.60、0.75 Pa の時、光吸収係数から求めた光学バンドギャップは 3.28 eV である。吸収係数は光学バンドギャップよりエネルギーが小さくなるにつれ減少し、3.0 eV 以下のエネルギーでは  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  以下に減少する。

可視光照射下での伝達特性測定は図 7.11 に示すように外光が遮蔽されたシールドボックス内で行い、光源にはキセノンランプを用いた。光照射はキセノンランプの光を分光器(モノクロメーター)で各照射波長に分光し、光ファイバーを通じて測定試料に均一に照射した。照射強度は  $0.2 \text{ mW/cm}^2$  とし、 $V_{ds}=10 \text{ V}$  で測定を行った。

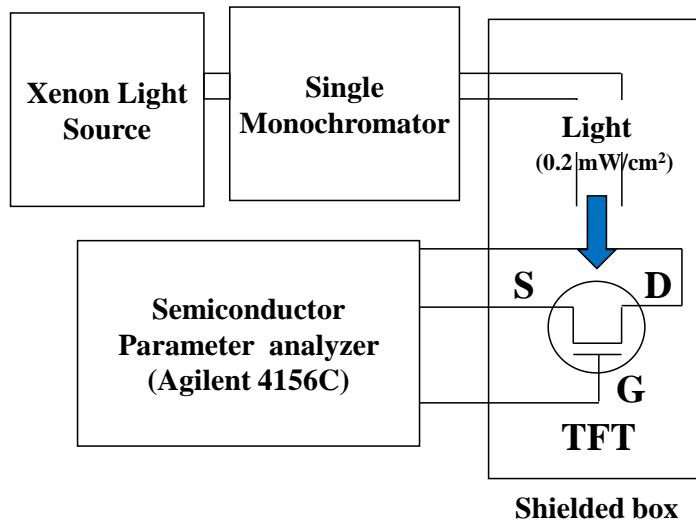


図 7.11 光照射下の TFT 特性測定系

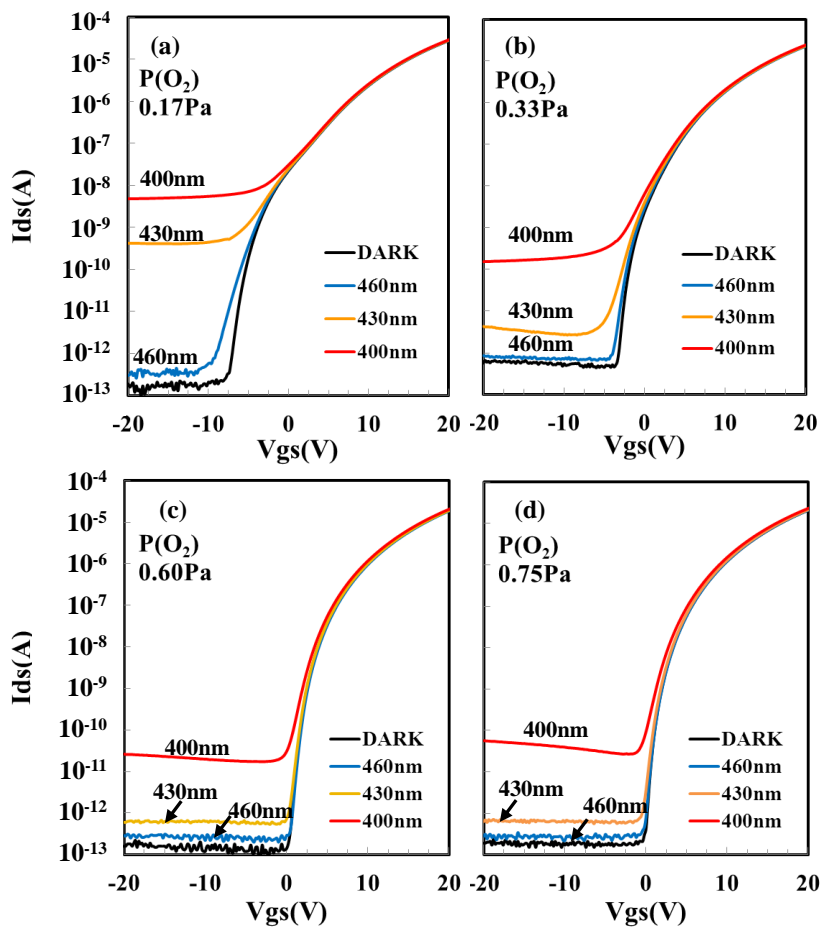


図 7.12 酸素分圧を変化させた場合の ZnO-TFT の光リーク電流(a)  $P(O_2)=0.17\text{Pa}$ , (b)  $P(O_2)=0.33\text{Pa}$ , (c)  $P(O_2)=0.60\text{Pa}$ , (d)  $P(O_2)=0.75\text{Pa}$

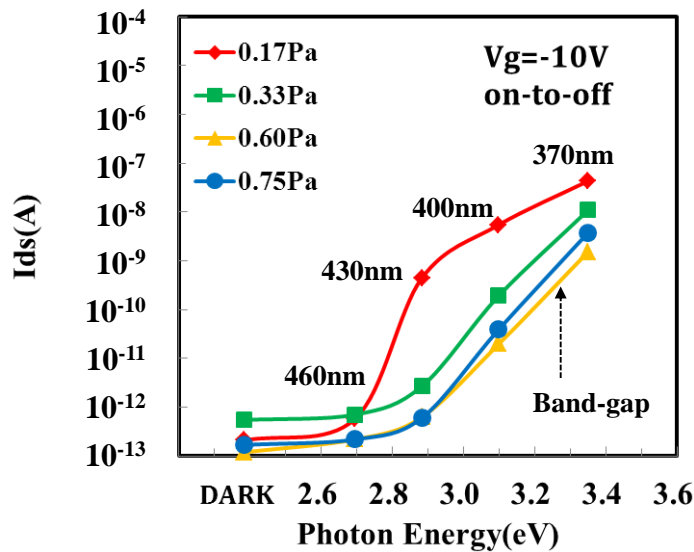


図 7.13 照射した光エネルギーと ZnO-TFT の光リーク電流( $V_g = -10V$ )

図 7.12 に  $P(O_2) = 0.17, 0.33, 0.60, 0.75 Pa$  にて製膜した ZnO-TFT に光照射した時の伝達特性(光リーク電流)を示す。波長が 430nm 以下の場合、光リーク電流は全ての TFT で増加している。また、光リーク電流は  $P(O_2)$  の減少に伴って増加している。図 7.13 は照射した光のエネルギーを横軸に、ゲート電圧が  $V_g = -10V$  の際の光リーク電流を縦軸に示している。光リーク電流は照射した光エネルギーが 2.7eV を超えると増加し始めており、可視から近紫外光照射時のリーク電流に明確な差が見られる。 $P(O_2)$  の減少、特に  $P(O_2) = 0.17 Pa$  の時に可視から近紫外光照射時の光リーク電流が増大している。この光リーク電流の起源としては、 $\lambda = 460nm (2.69eV)$  の光照射ではほとんど差が見られないことから、図 7.9 の伝導帯近傍のドナー準位の影響とは考えにくく、 $P(O_2)$  の減少により価電子帯近傍にも欠陥準位が形成されていることを示唆している。

図 7.14 に実験結果から想定される ZnO 中のサブギャップ準位(欠陥準位)を示す。伝導帯近傍( $E_C - E$ )  $\sim 0.5 eV$  の準位は図 7.9 に示したドナー欠陥であり、価電子帯近傍( $E_C - E$ )  $= 2.8 \sim 3.2 eV$  の欠陥は占有された電子トラップと考えられる。これら双方の欠陥は  $P(O_2)$  の減少とともに増大し、伝導帯近傍の欠陥は暗状態での TFT 特性に影響し、価電子帯近傍の欠陥は可視～近紫外外光照射時のリーク電流の起源となっていると考えられる。価電子帯近傍に高密度の電子トラップが形成されることは非晶質酸化物半導体である a-InGaZnO でも報告されている<sup>11)</sup>。

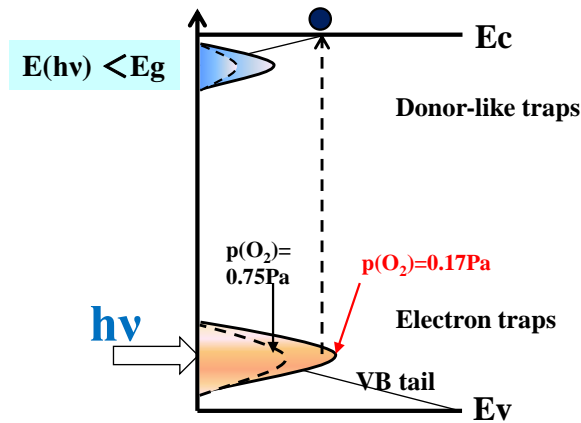


図 7.14 想定される ZnO 中のサブギャップ準位

### 7.3.2 酸素分圧が欠陥準位密度に与える影響

図 7.4 ならびに図 7.14 に示したように ZnO 製膜時の  $P(O_2)$  を減少することにより、価電子帯 ( $E_V$ ) ならびに伝導帯 ( $E_C$ ) 近傍に形成される欠陥準位密度が増大することを明らかにした。 $P(O_2)$  の減少により欠陥準位密度が増大することより ZnO 中の酸素欠損 ( $V_O$ ) が増大していることが示唆される。しかしながら、スパッタリング製膜では ZnO セラミックをターゲットとして用いているにもかかわらず、欠陥準位密度が強く  $P(O_2)$  に依存する要因を明らかにするため、酸素同位体をスパッタリングガスに用い、ZnO 膜中に存在する酸素がターゲット由来であるか、製膜雰囲気由来であるかを調べた。プロセスガスに用いている  $O_2$  ガスに酸素の質量数 18 の同位体である  $^{18}O_2$  ガスを用いた製膜を行い、気相反応により膜中に取り込まれている酸素について、二次イオン質量分析 (SIMS: Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometer) を用い評価を行った。

ZnO 膜中に存在する酸素の  $^{18}O$  ならびに  $^{16}O$  濃度を調べた結果を図 7.15 に示す。スパッタガスに Ar と酸素 ( $^{16}O$ ) を用いた場合、膜中の  $^{18}O$  濃度は同位体存在比 ( $\sim 0.2\%$ ) 程度である。スパッタリングガスを Ar と同位体酸素 ( $^{18}O$ ) に変更することで ZnO 膜中の  $^{18}O$  濃度は 2 桁以上増大し、ZnO 製膜時の雰囲気からの酸素取り込みが膜中酸素濃度に大きく影響していることが明らかとなった。Ar と同位体酸素 ( $^{18}O$ ) をスパッタリングガスに用い、 $P(O_2)$  を 0.75 Pa から 0.33 Pa に減少することにより膜中の  $^{18}O$  濃度 (スパッタガス由来) が減少する一方で、 $^{16}O$  濃度 (ターゲット由来) が増大した。これらの結果から、ZnO 薄膜中の酸素は主にターゲット表面もしくは

はスパッタ中におけるスパッタガスに含まれる酸素とターゲット元素の Zn の酸化反応によるものであると考えられる。図 7.3 の TDS の結果を併せて、ZnO 製膜時の  $P(O_2)$  の減少により、膜中酸素濃度が減少して形成された酸素欠損( $V_o$ )が欠陥準位の起源となっていると考えられる。

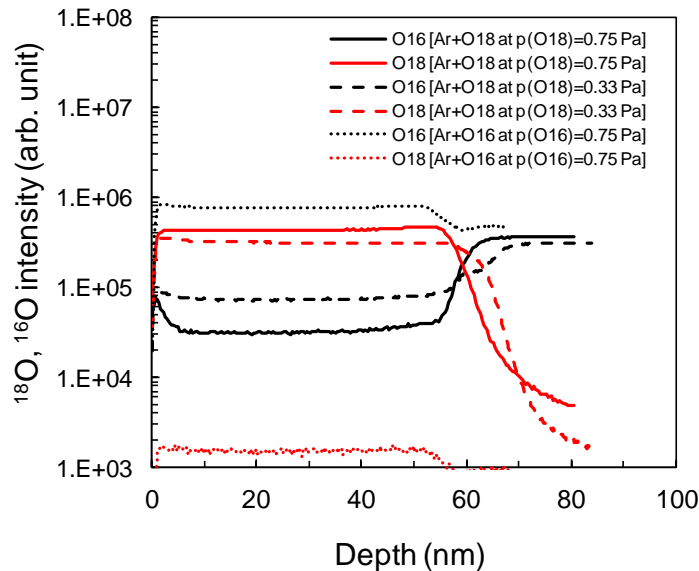


図 7.15 ZnO 薄膜中の  $^{16}O$ 、 $^{18}O$  濃度(SIMS)

## 7.4 まとめ

第 7 章をまとめると以下ようになる。

ZnO 薄膜中のサブギャップ準位が TFT 特性ならびに可視光照射時の光リーク電流に与える影響に関して検討した。ZnO スパッタ時の酸素分圧を減少することで、伝導帯近傍にドナー欠陥および価電子帯近傍に電子トラップが形成されることを示した。これらドナー欠陥や電子トラップの形成には ZnO 膜中に存在するスパッタガス由来の酸素が大きく影響していることを示した。

また、これら伝導帯近傍のドナー欠陥準位密度は暗状態の TFT 特性、特にサブスレッショルド特性に影響を与えること、価電子帯近傍の電子トラップは光リーク電流に影響を与えることを明らかにした。

さらに、可視光照射時の光リーク電流の測定は、ゲート電圧によりフェルミレベルを変調できる範囲すなわち伝導帯近傍の欠陥準位のみの評価から、深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位の評価が可能であることを示した。

酸化物 TFT のディスプレイ応用にはこれらの価電子帯近傍の電子トラップの低減が重要に

なってくる。

## 参考文献

- 1) Y. Kamada, S. Fujita, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. Nitta, M. Furuta, and T. Hirao : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2011) 03CB03.
- 2) H. Oh, S-M. Yoon, M. K. Ryu, C-S. Hwang, S. Yang, and S-H. Ko Park : Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 183502.
- 3) M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, and T. Hirao : J. Non-cryst. Sol. **354**(2008) 1926
- 4) C.-W.Hsu, T.-C.Cheng, C.-H.Yang, Y-L.Shen, J.-S.Wu, S.-Y. Wu: J. Alloys. Compd. **509** (2011) 1774.
- 5) 薄膜材料デバイス研究会編: 薄膜トランジスタ(コロナ社,2008)
- 6) K.Yamaguchi: J. Appl. Phys. **89** (2001)590
- 7) T. Sameshima and M. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006)1534
- 8) H.-H. Hsieh, T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, and C.-C. Wu, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 133503.
- 9) J. Jeong and Y. Hang: Proc. 6th Int. TFT Conf. (2010)pp.182
- 10)M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H.Hosono: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 133512.
- 11)T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono : J. Disp. Tech. **5** (2009) 468-483.

## 第 8 章

### 酸化物 TFT の光信頼性評価

#### 8.1 はじめに

酸化物半導体薄膜トランジスタ(Thin-film Transistor、TFT)は現在主流の非晶質シリコン(Amorphous Silicon、a-Si:H)TFT に比較して高い電子移動度が得られ、かつ大面積基板への展開が可能と考えられることから、次世代フラットパネルディスプレイ(FPD)のスイッチング素子として注目され近年研究開発が活発化している。しかし、非晶質や多結晶酸化物薄膜は多くの欠陥を含有し、バンドギャップ内にサブギャップ準位(欠陥準位)が形成される。これらサブギャップ準位は TFT の電気特性に影響を与えるのみならず、バンドギャップ以下のエネルギー照射下での光リーク電流<sup>1)</sup>や可視光照射下における信頼性<sup>2-4)</sup>にも影響を与えることが明らかになってきた。次世代ディスプレイの中でも OLED においては、第 1 章に述べたようにしきい値電圧に対して高い安定性が要求されているために、バイアスストレスに対する TFT 特性の信頼性評価が重要である。また LCD においてもバックライト光源の影響を考慮した光信頼性評価が必要である。これら光照射下における劣化メカニズムの原因は十分に解明されているとはいえない。本章では酸化物 TFT の光信頼性評価を行い、劣化メカニズムの解明と信頼性向上のため一助とすることを目的とする。まず、非晶質シリコン TFT の劣化メカニズムについての現在までの報告例を述べる。次に第 7 章において光リーク電流の評価を行った ZnO-TFT において光信頼性評価の結果を述べる。さらに電気特性が優れた InSnZnO(ITZO)-TFT、InGaZnO(IGZO)-TFT を用いた光信頼性評価の結果についても述べる。

#### 8.2 TFT の信頼性劣化メカニズム

次世代ディスプレイ応用に向けて、第 1 章で述べたように酸化物 TFT においては電氣的バイアスストレス印加における信頼性が重要である。加えて酸化物 TFT では光照射下での負のゲートバイアスストレス印加時(Negative bias illumination stress、NBIS)にしきい値電圧が極めて大きく負側にシフトすることがディスプレイ応用に向けた課題として報告されている。<sup>2)</sup>

酸化物 TFT の光照射下での信頼性を論ずる前に、現在までに報告されている非晶質シリコン TFT の信頼性劣化メカニズム(伝達特性のしきい値シフト)について、まず述べる。



非晶質シリコン TFT での BTS(Bias-temperature-stress)信頼性評価における直流ゲート電圧ストレスに対するしきい値電圧( $V_t$ )のシフトは主に 2 つの要因が報告されている<sup>5-6)</sup>。

- (1) ゲート絶縁膜( $\text{SiN}_x$ )もしくはゲート絶縁膜と半導体の界面( $\text{a-Si:H/SiN}_x$ )への電荷注入(charge trapping)。 $V_t$  シフトの場合、 $S$  値は変化しない。
  - (2) バイアス印加による半導体層( $\text{a-Si:H}$ )の欠陥形成(defect creation)。 $\text{a-Si:H}$  膜中の弱い結合の切断と未結合手生成。 $V_t$  シフトの場合、 $S$  値の劣化を伴う(高くなる)。
- さらに伝達特性のしきい値電圧のシフトは拡張された指数関数の式で表すことができる。<sup>7)</sup>

$$|\Delta V_t| = |\Delta V_0| \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t_{ST}}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (8.1)$$

ここで、 $\Delta V_0$  は無限時間における  $V_t$  シフト量であり、 $(V_{g-stress} - V_{t-initial})$  の  $\alpha$  乗に比例する。 $V_{g-stress}$  は印加ストレス電圧、 $V_{th-initial}$  はストレス印加前の初期特性におけるしきい値電圧を示しており、 $\alpha$  は界面状態に関連するパラメータである。また、 $t_{ST}$  はストレス印加時間、 $\tau$  はキャリア捕獲に要する時間、 $\beta$  は拡張された指数関数の指数を示す。この式では、 $\tau$  と  $\beta$  が大きいほど TFT の信頼性が高いと判断が可能である。

酸化物 TFT のバイアス印加での直流バイアス印加でのしきい値電圧シフトのメカニズムについては、必ずしも明確ではないが、(8.1)式を用いた解析は a-IGZO を用いた TFT でいくつも行われており<sup>7-9)</sup>、酸化物 TFT においてはゲート絶縁膜や半導体膜との界面への電荷捕獲が生じる場合のモデルとして有効ではないかと思われる。

酸化物 TFT においては光照射下での負のゲートバイアスストレス印加時(Negative bias illumination stress、NBIS)にしきい値電圧が極めて大きく負側にシフトすることについての原因は十分に解明されているとは言い難いが、現時点では次のような劣化メカニズムが提案されている。

- (1) 周囲の環境(湿気等)によって発生した捕獲準位に起因する。<sup>10-11)</sup>
- (2) 光励起により発生した正電荷( $V_0^+$ 、 $V_0^{2+}$ 、もしくは正孔)が電界によりドリフトしてゲート絶縁膜もしくはゲート絶縁膜と活性層との界面に捕獲される(トラップされる)ことに起因する。この場合は電荷トラップであるために、 $S$  値は変化しない。<sup>4,10)</sup>
- (3) 活性層に捕獲準位が形成されて正電荷がトラップされたことに起因する。<sup>2)</sup>
- (4) (1)と重なるが、光励起で発生した正孔(ホール)が電界により拡散してゲート絶縁膜もしくはゲート絶縁膜と活性層との界面に捕獲された(トラップされた)ことことに起因する場合。Nomura らは、パーシベーション層を形成することにより、バックチャネル側の光励起が抑制されてしきい値の負シフトが小さくなると報告している。<sup>12)</sup>

これら光照射下における TFT 特性の不安定性の要因は必ずしも明確でないが、第 7 章で

述べた ZnO 薄膜中のサブギャップ準位、特に価電子帯近傍の電子トラップ(図 7.14 参照)が可視光照射時の光リーク電流に影響を与えていることが想定されている。そのために次節では、ゲートバイアスストレス印加時に波長の異なる光照射を行い、信頼性に与えるサブギャップ準位の影響を評価した。

### 8.3 ZnO-TFT の光信頼性評価

前節での述べた通り、ZnO 薄膜中のサブギャップ準位、特に価電子帯近傍の電子トラップが可視光照射時の光リーク電流に影響を与えていることが想定されるために、ゲートバイアスストレス印加時に波長の異なる光照射を行い、信頼性に与えるサブギャップ準位の影響を評価した。信頼性評価に用いた ZnO-TFT の ZnO 薄膜は  $P(O_2)=0.75\text{Pa}$  であり、その他は表 7.1 に示した条件で製膜した。まず光リーク電流の評価を行い、その後信頼性評価を実施した。光リーク電流の測定条件は 7.3 節と同様である。光リーク電流と光信頼性評価の測定系は図 7.11 に示している。

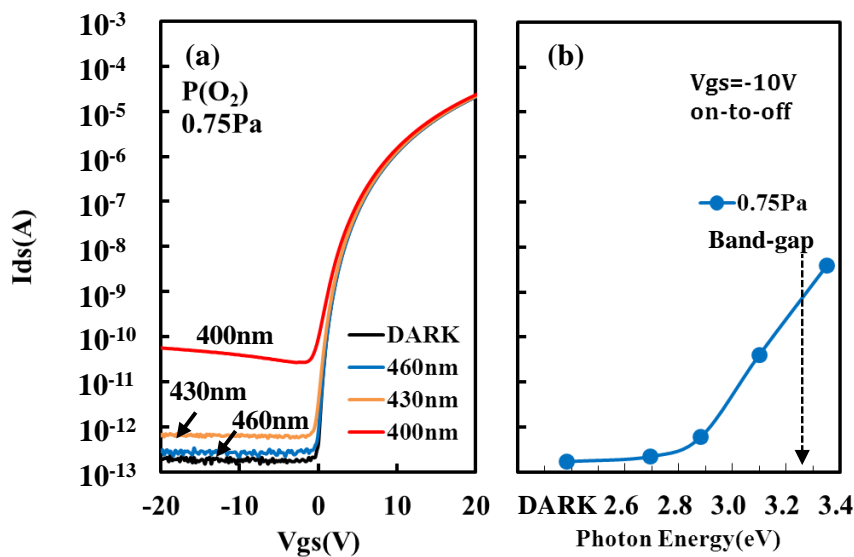


図8.1 (a)ZnO-TFTの光リーク電流 (b)照射光エネルギーと光リーク電流( $V_{gs}=-10\text{V}$ )

図 8.1 に光リーク電流の結果を示す。前章でも述べたとおり、ZnO のバンドギャップは  $3.28\text{eV}$  ではあるが光リーク電流は  $2.7\text{eV}$  を越えるところから増加している。この結果は価電子帯近傍の電子トラップが可視～近紫外外光照射時のリーク電流の起源と推定される。

次に光照射の有無ならびに波長の影響を評価した信頼性を行った。ZnO-TFT における光信頼性評価の流れ及び測定条件を図 8.2 に示す。信頼性試験はゲート電圧( $V_{gs}$ )を $-20V$ 、ソース・ドレイン電圧は接地電位とし、室温で8,000秒のストレスを印加し、伝達特性の変化よりしきい値電圧のシフト量を算出した。また、ゲート電圧印加時にそれぞれ異なる波長( $\lambda=430, 460, 530, 630nm$ )を照射し、さらに照射無状態(Dark)も測定した。

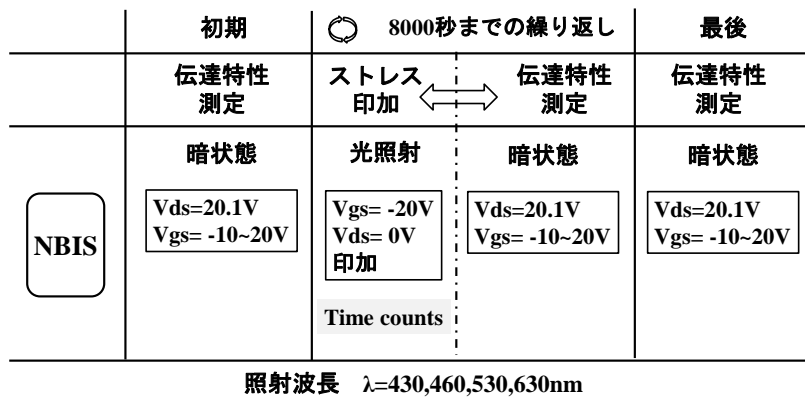


図8.2 ZnO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の流れ

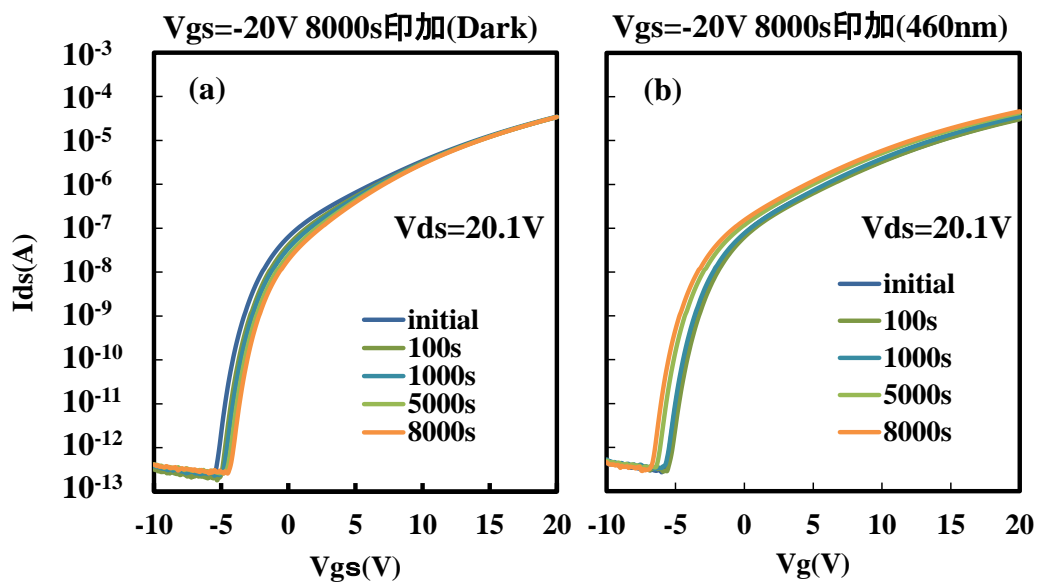


図8.3 ZnO-TFTの光信頼性評価(NBIS)における伝達特性の変化 (a)光照射無(dark)、(b)460nm照射

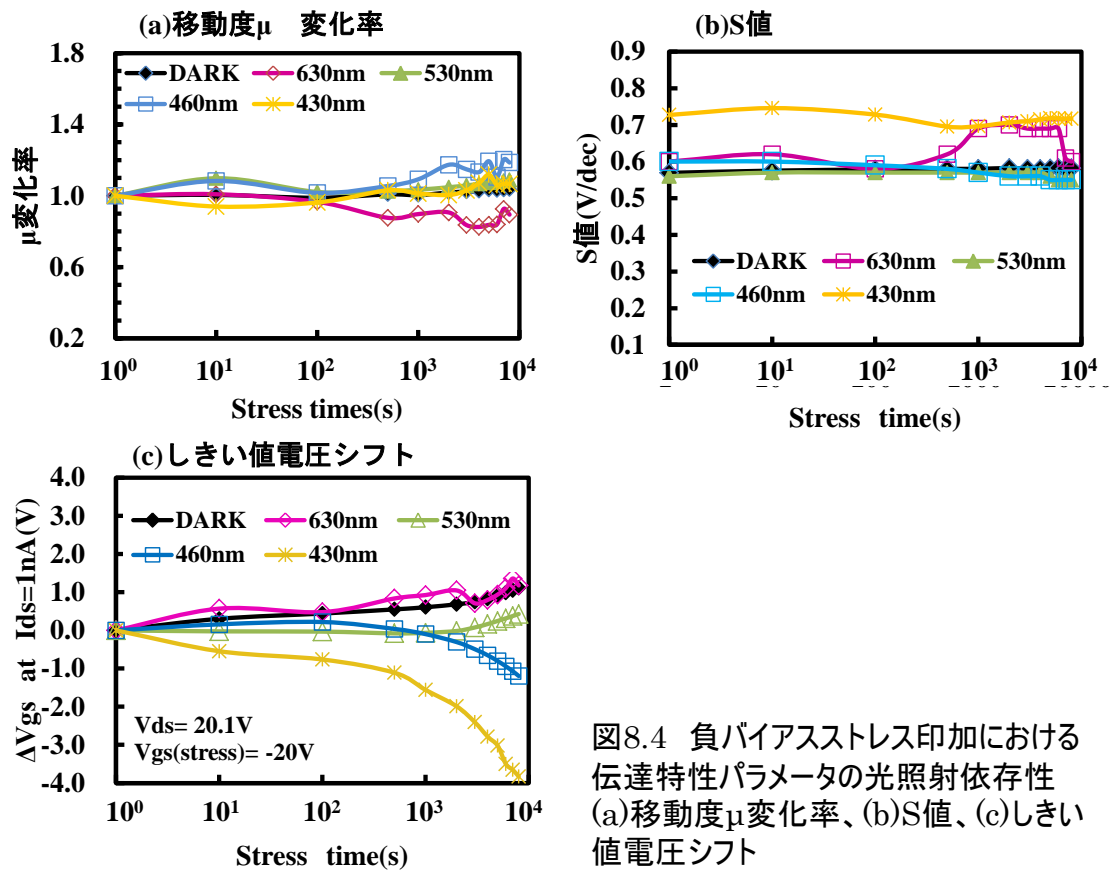


図8.4 負バイアスストレス印加における伝達特性パラメータの光照射依存性 (a)移動度 $\mu$ 変化率、(b)S値、(c)しきい値電圧シフト

図 8.3(a)に光照射を行わない暗状態(Dark)、図 8.3(b)に 460nm(青)の波長を照射した場合の伝達特性の変化を示す。光照射を行わない暗状態ではやや正方向のシフトが見られ、逆に 460nm(青)光照射では伝達特性が負方向に平行にシフトしている。図 8.4 に各波長と暗状態での3つのTFTパラメータ変化の時間依存性を示した。移動度 $\mu$ の変化率(図 8.4(a))は各波長で大きな変化は見られない。また、図 8.4(b)に示したように S 値は 630nm の 2000 ~6000 秒の間を除き、変化は見られない。しきい値電圧は第 6 章で述べたように、特定な電流値( $I_{ds}=1nA$ )における  $V_{gs}$  の値として比較した。図 8.4(c) に示すように光照射を行わない暗状態ではやや正方向へのしきい値シフトが見られた。一方、630 nm(赤)、530 nm(緑)の光照射下においてはしきい値シフト量および傾向ともに暗状態と優位差がない結果が得られている。しかしながら、460 nm 光照射においてはしきい電圧の負シフトが見られており、赤や緑光照射とは明確に異なる傾向を示した。また波長を 430nm にすることでしきい値の負シフトはより顕著になった。

上記の結果を踏まえて、ZnO-TFT の NBIS の劣化メカニズムについて考察する。第 7 章で述べた価電子帯近傍( $E_C - E$ )=2.8~3.2 eV の電子トラップは光リーク電流だけではなく、この結果から可視光照射下での TFT 信頼性にも大きく影響を与えていることが想定される。図

8.4(b)から、S 値が変わらないために、劣化メカニズムは界面において正電荷がトラップされたことが原因と推定される。

図 8.5 に今回の結果からの推定される劣化メカニズムを示す。まず負バイアスストレス印加された状態でバンドギャップより小さいエネルギーが低い光が照射され、価電子帯近傍の電子トラップ( $V_0$ )から電子が励起される(図 8.5(a))。電子が光励起されて価電子帯近傍に発生した正電荷( $V_0^+$ 、 $V_0^{2+}$ もしくは正孔)がゲート絶縁膜と半導体膜(活性層)との界面にドリフトされていく(図 8.5(b))。そのために光照射下での負バイアスストレス印加状態から暗状態での伝達特性の測定状態になったときに、界面付近に正電荷が多くチャージされているために、電子濃度が増加(フェルミ準位が上昇)して、伝達特性の立ち上がりが負にシフトしていく。この結果、NBIS の際にしきい値電圧が大きく負シフトしていくと思われる。

今回の結果は光リーク電流の結果と併せて、ZnO-TFT の NBIS における劣化メカニズムは価電子帯近傍の電子トラップ起因であることがより明確になった。8.2 節で述べた劣化メカニズムの(2)または(4)と同様に、光励起により発生した正電荷が界面にトラップされことを裏付けるものである。一方、界面にチャージされた正電荷が固定電荷( $V_0^+$ 、 $V_0^{2+}$ )なのか自由正孔(free hole)が主体であるのかは、今回の結果だけでは区別することはできない。この点が今後の課題である。

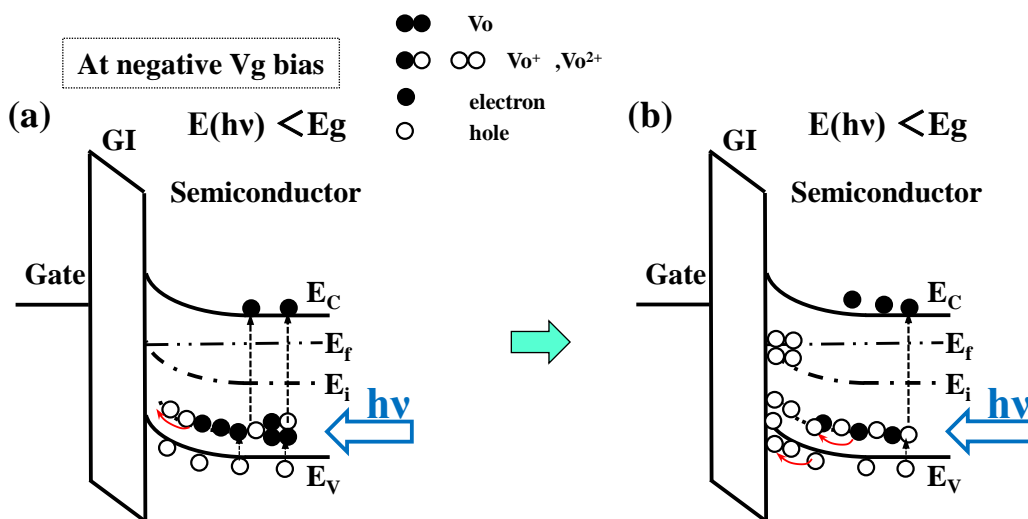


図8.5 NBISの際のしきい値電圧の負シフトのメカニズム

## 8.4 ITZO-TFT の光信頼性評価

### 8.4.1 はじめに

前節までは ZnO-TFT を取り上げてきたが、移動度は  $10\text{cm}^2/\text{Vs}$  を越える程度であり、また盛んに研究されている IGZO-TFT の移動度も  $10\sim 20\text{cm}^2/\text{Vs}$  程度である。しかし、スーパーハイビジョン等の次世代ディスプレイにはさらに高い移動度が求められている。<sup>13)</sup> そのために、より移動度が高い AOS の TFT 材料として InSnZnO (ITZO) を用いて TFT を作製し、光信頼性評価を行うこととした。ITZO-TFT は Fukumoto らの発表<sup>14)</sup> によれば移動度が  $30.9\text{cm}^2/\text{Vs}$  もあり、次世代ディスプレイ用 TFT の材料として可能性を秘めている。しかし、まだ信頼性については十分な評価が行われていない。そのために、ZnO-TFT と同様に光リーク電流と光信頼性に関して評価を行い、その伝達特性変化に関して考察を行った。

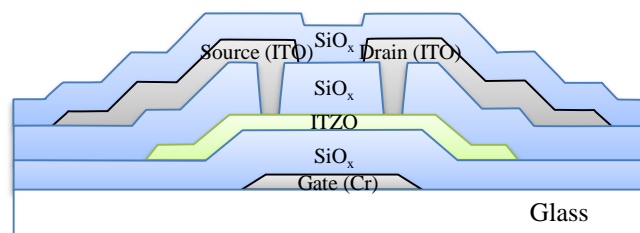


図8.6 作製したITZO-TFT

### 8.4.2 ITZO-TFT の作製及び基本特性

図 8.6 に作製した ITZO-TFT の断面構成図を示す。基本プロセスは 6.5 節とほぼ同様である。4 インチガラス基板上に DC スパッタリング法を用いてゲート電極材料に Cr を 50nm 製膜し、フォトリソグラフィーでパターンを形成後、ウェットエッチングで加工を行った。ゲート絶縁膜には、SiO<sub>x</sub> を PE-CVD 法により 350°C で 150nm 製膜した。活性層は出光興産製 ITZO ターゲットを用いて rf マグネトロンスパッタ装置により、温度は 150°C、ガス流量は Ar/O<sub>2</sub>=15/15sccm、製膜圧力は 1.0Pa で 45nm 製膜した。フォトリソグラフィーによるアイランド形成を行い、その後エッチストッパーとして SiO<sub>x</sub> を PE-CVD 法により 200nm 製膜を行った。SiO<sub>x</sub> 膜を形成後、ドライエッチングにより ITZO とソース・ドレイン電極とをコンタクトさせるためのコンタクトホールを形

成した。ソース・ドレイン電極は Indium Tin Oxide(ITO)を用い、ITO 製膜後にドライエッチングで電極パターンニングを行った。最後に PE-CVD 法で保護膜(オーバーコート)である  $\text{SiO}_x$  製膜し、測定用のコンタクトホールを形成した。TFT 完成後に  $\text{N}_2$  雰囲気下で  $350^\circ\text{C}$  1 時間のアニールを行った。チャンネル長(L)が  $20\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅(W)は  $50\ \mu\text{m}$  である。

図 8.7 に作製した ITZO-TFT の伝達特性を示す。 $V_{ds}=20.1\text{V}$  の時の移動度  $\mu$  は  $39.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、S 値は  $0.14\text{V}/\text{dec}$  となっている。

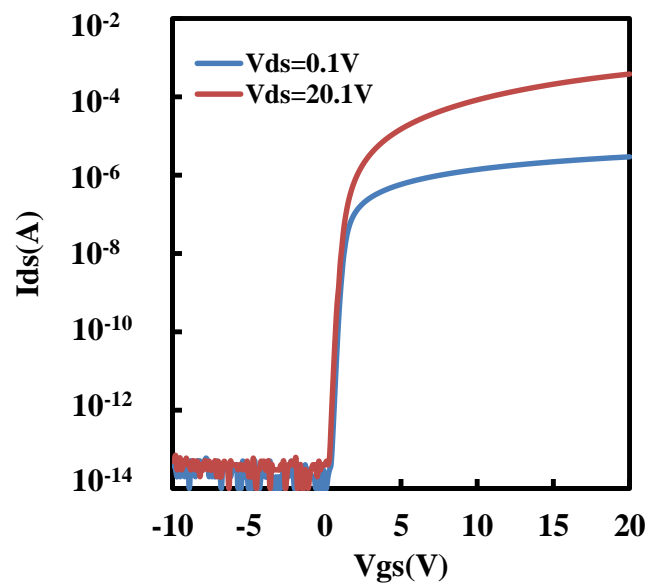


図8.7 ITZO-TFTの伝達特性

#### 8.4.3 可視光照射下の光リーク電流

図 8.8 に ITZO 薄膜  $45\text{nm}$  の光吸収特性を示す。光吸収係数から求めた光学バンドギャップは約  $2.8\text{eV}$  である。吸収係数は光学バンドギャップよりエネルギーが小さくなるにつれ減少し、 $2.65\ \text{eV}$  以下のエネルギーでは  $10^3\ \text{cm}^{-1}$  以下に減少する。

次に波長の異なる ( $\lambda=400\sim 590\text{nm}$ ) 光を照射し、 $V_{ds}=10\text{V}$  の時の伝達特性を測定し、発生した光リーク電流を調べた。光照射下での測定系は図 7.11 と同じであり、照射強度は  $0.2\text{mW}/\text{cm}^2$  で評価を行った。図 8.9(a) に ITZO-TFT に光照射した時の伝達特性(光リーク電流)を示す。図 8.9(b) に照射した光のエネルギーを横軸に、ゲート電圧が  $V_g=-10\text{V}$  の際の光リーク電流を縦軸に示している。光リーク電流は照射した光エネルギーが  $2.6\text{eV}$  を越えたところから増加しているが、バンドギャップに近い価電子帯近傍の光リーク電流は図 8.1 で示した  $\text{ZnO-TFT}$  と比べて低いレベルである。この結果は ITZO 薄膜の価電子帯近傍のトラップ準位

密度が低いことを示唆している。

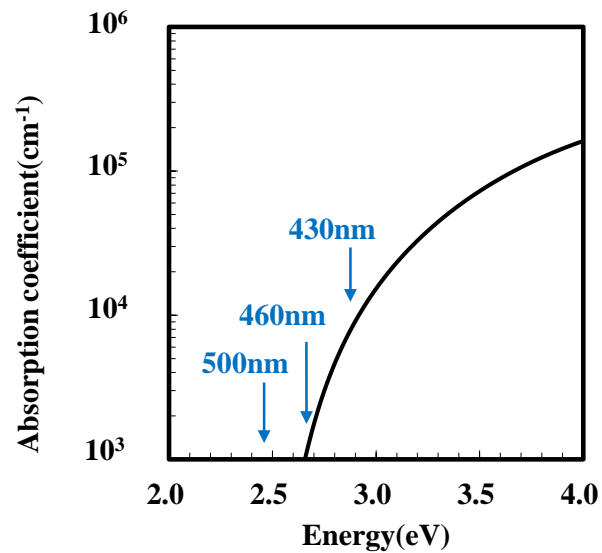


図8.8 ITZO薄膜の光吸収特性

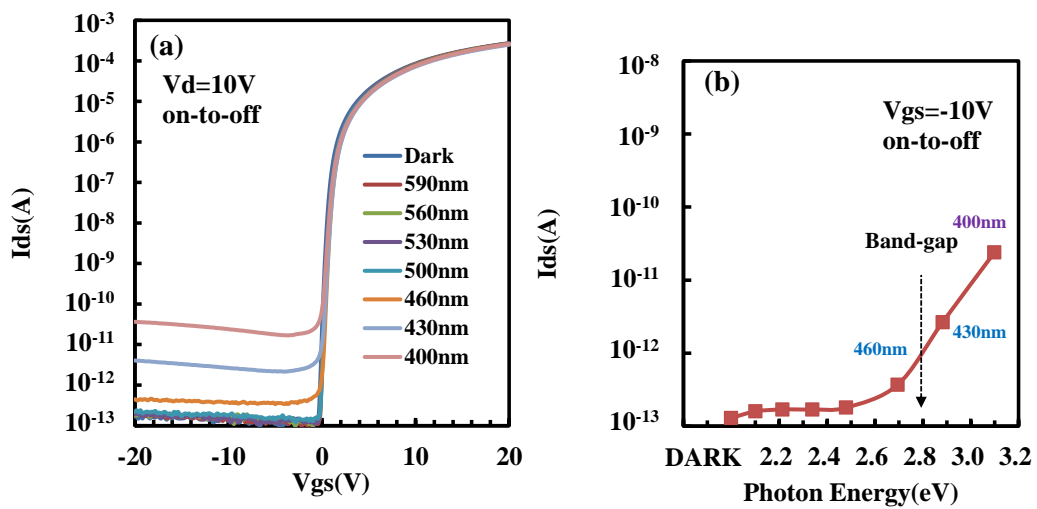


図8.9 (a)ITZO-TFTの光照射下での伝達特性(光リーク電流)(b)照射した光エネルギーとITZO-TFTの光リーク電流( $V_{gs} = -10V$ )



#### 8.4.4. ITZO-TFT の光信頼性結果

次に、光照射有無ならびに照射波長の影響を考慮した信頼性評価を行った。信頼性評価の手順を図 8.10 に示す。ゲート電圧  $V_{gs} = -20V$ 、 $V_{ds} = 0V$  として、室温で積算 10,000 秒のストレスを印加した。ゲート電圧ストレス印加時にそれぞれ異なる波長 ( $\lambda = 460, 530, 590nm$ ) の光を照射した。伝達特性は光照射下のストレス印加を中断し、暗状態にて  $V_{ds} = 0.1V$  を、次に  $V_{ds} = 10.1V$  という順番で、 $V_{gs} = -10 \sim 20V$  の範囲において測定し、その特性変化を確認した。

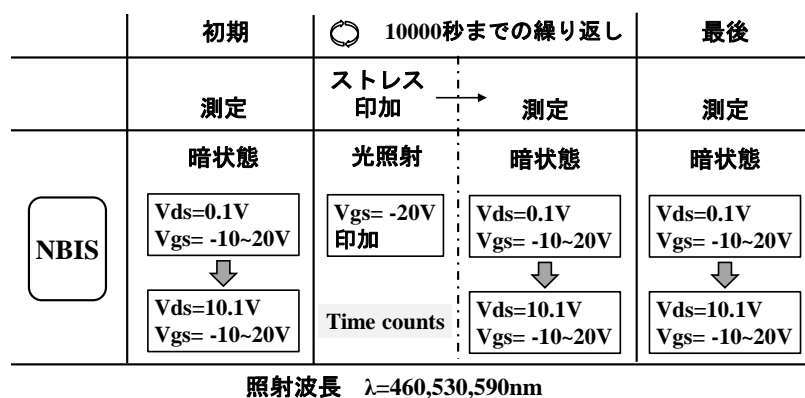


図8.10 ITZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の流れ

図 8.11 に ITZO-TFT の光信頼性(Negative bias illumination stress、NBIS)の結果を示す。暗状態 (Dark)で測定した伝達特性の変化も示している(図 8.11(a)、(e))。興味深いことに、 $V_{ds}$  が  $0.1V$  と  $10.1V$  で異なる伝達特性の変化となっている。 $V_{ds} = 0.1V$  の時には、照射光のエネルギーが増加すると伝達特性では ON 電流の低下が発生している。具体的には波長が  $530nm$  と  $460nm$  の場合、ドレイン電流  $I_{ds}$  が  $100pA$  を越えたところから、伝達特性曲線は ON 電流が低下する形に変形している。 $V_{ds} = 10.1V$  の際は暗状態では立ち上がり電圧は負にシフトしていたが、照射光の光子エネルギーが増加すると正の方向にシフトしている。

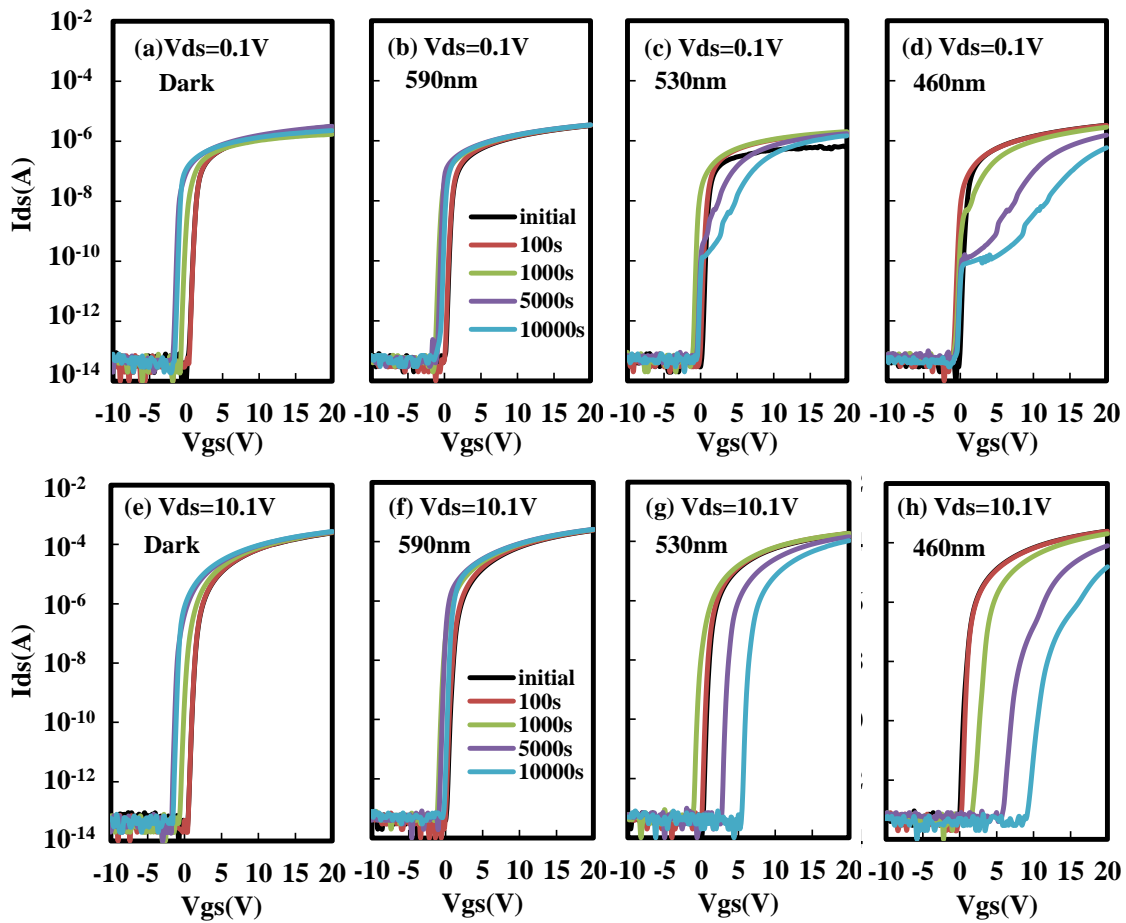


図8.11 ITZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs}=-20V$ )

次にTFTパラメータ変化の時間依存性を調べた。 $V_{ds}=0.1V$ の場合は $I_{ds}=100pA$ 前後から、伝達特性が変化しているために、パラメータを次の様に定義して考察を行った。第6章で述べたとおり、しきい値電圧は特定な電流値( $I_{ds}=1nA$ )における $V_{gs}$ の値、 $S$ 値はしきい値電圧以下のゲート電圧に対するドレイン電流の変化率として $10pA$ から $100pA$ の値で計算している。今回、しきい値電圧を2種類とし、 $V_{g1}$ として $I_{ds}=10pA$ の $V_{gs}$ の値を、 $V_{g2}$ として $I_{ds}=1nA$ の値を定義した。さらに $S$ 値は、 $SS1$ は $1\sim 10pA$ の値、 $SS2$ は $1\sim 10nA$ の値でそれぞれ計算した。図8.12に移動度 $\mu$ 変化率、図8.13に $S$ 値( $SS1, SS2$ )の変化を、図8.14にしきい値電圧の変化( $\Delta V_{g1}, \Delta V_{g2}$ )を示す。

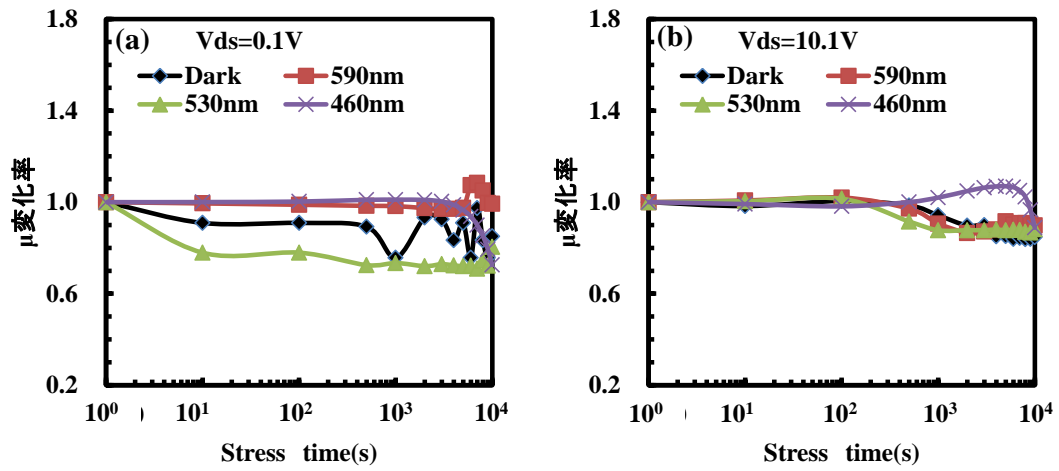


図8.12 ITZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs} = -20V$ )  
移動度 $\mu$ 変化率 (a) $V_{ds} = 0.1V$ 、(b) $V_{ds} = 10.1V$

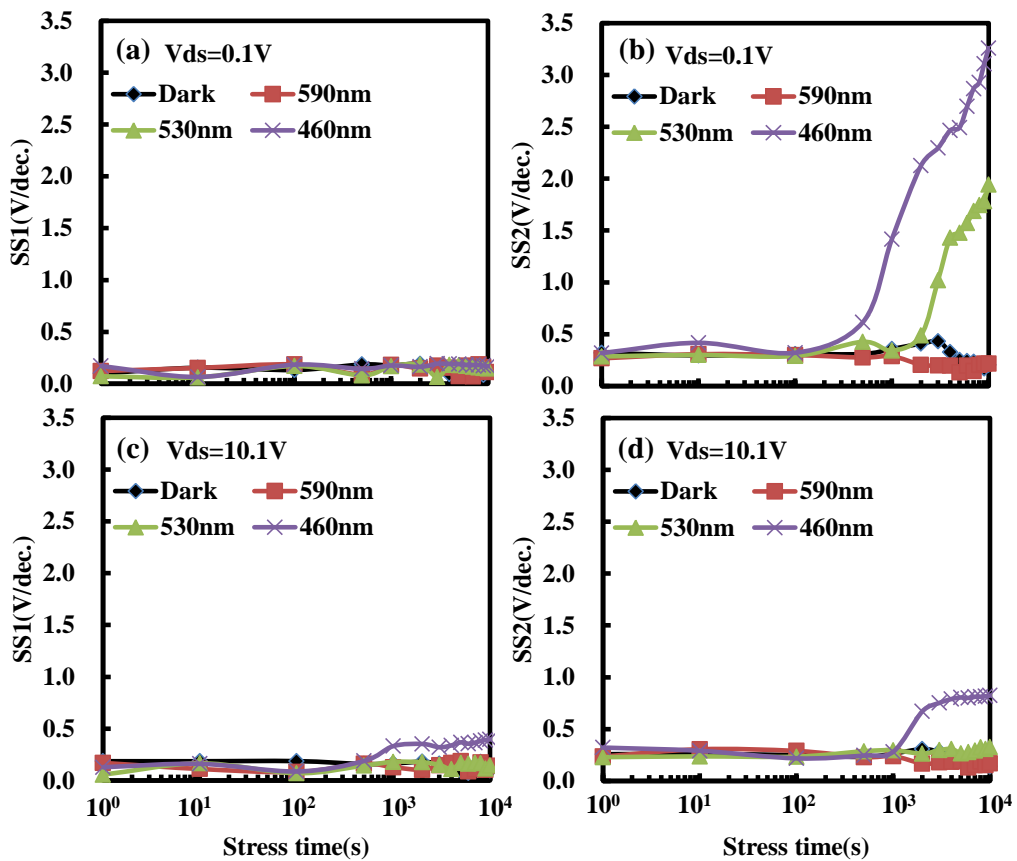


図8.13 ITZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs} = -20V$ )  
S値(SS1、SS2)の変化 (a)(b) $V_{ds} = 0.1V$ 、(c)(d) $V_{ds} = 10.1V$

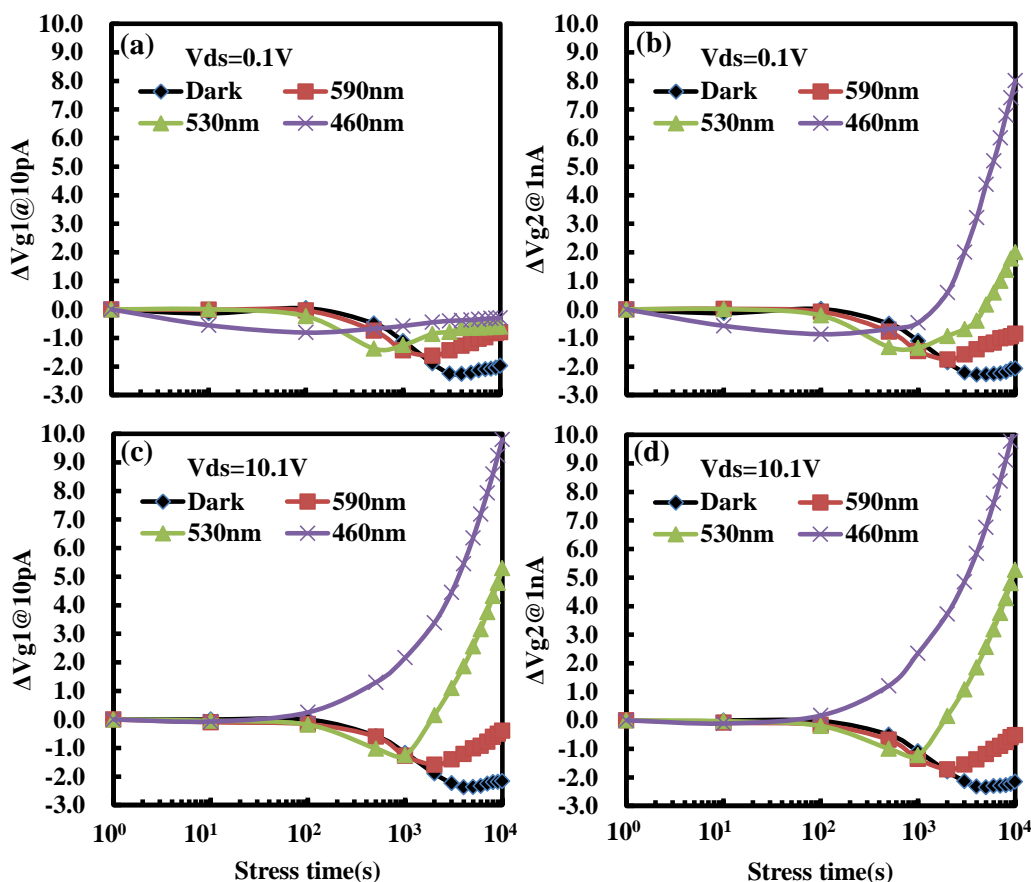


図8.14 ITZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs}=-20V$ )  
しきい値電圧の変化( $\Delta V_{g1}$ 、 $\Delta V_{g2}$ ) (a)(b) $V_{ds}=0.1V$ 、(c)(d) $V_{ds}=10.1V$

まず、 $V_{ds}=0.1V$  の場合の伝達特性変化について述べる。図 8.11 より、波長 530nm の場合は、1000s を越えると伝達特性曲線の形状は変化が始まっている。これが波長 460nm になって光子エネルギーが高くなると 100s を越えると、変化が始まっている。図 8.13 から、530nm の場合、SS2 は 1,000s を越えたあたりから値が大きくなって劣化し始めたことを示しており、これが 460nm では 100s を越えると SS2 の値が大きくなって劣化し始めたこと、つまり捕獲準位(欠陥準位)が形成されたことを示唆している。図 8.14 に示したしきい値電圧シフトにおいても、波長 530nm では 1,000s を越えたあたり、波長 460nm では 100s を越えることから  $\Delta V_{g2}$  のみ正方向に大きく変化をしており、SS2 と同様の傾向を示している。これは、伝導帯近傍に捕獲準位が形成されたことが推定される。

次に、 $V_{ds}=10.1V$  の場合の伝達特性変化について述べる。図 8.11 より、波長 530nm の場合は 1,000s を越えると伝達特性曲線は正方向にシフトしている。これが波長 460nm になって光子エネルギーが高くなると 100s を越えると、正方向にシフトしている。530nm の場合は、

ほぼ平行に正方向にシフトしているが、460nm の場合は正方向にシフトしているだけでなく、ON 電流が大きく低下している。これは図 8.13 の SS1 と SS2 を比較すると、Dark と 590nm の波長では SS1 も SS2 も大きく変化していない。しかし、460nm の場合、SS2 は 1,000s を越えたあたりより、劣化している。さらに、図 8.14 に示したしきい値電圧シフトの  $\Delta V_{g1}$  と  $\Delta V_{g2}$  は 530nm では 1,000s を越えたときから負から正方向に、460nm では 100s を越えたときから正方向にシフトしている。530nm では 1,000s を越えた時から正孔の捕獲準位から電子の捕獲準位が支配的になり始めたことを示唆している。

#### 8.4.5 デバイスシミュレーションを用いた欠陥解析

前節での  $V_{ds}=0.1V$  において、光照射下(530nm、460nm)での負バイアスストレス印加 1000s 以降で伝達特性曲線の ON 電流が低下した結果については、伝導帯近傍に捕獲準位(トラップ準位)が形成されたことが示唆される。そのためにバンドギャップ内での捕獲準位について検討を行った。

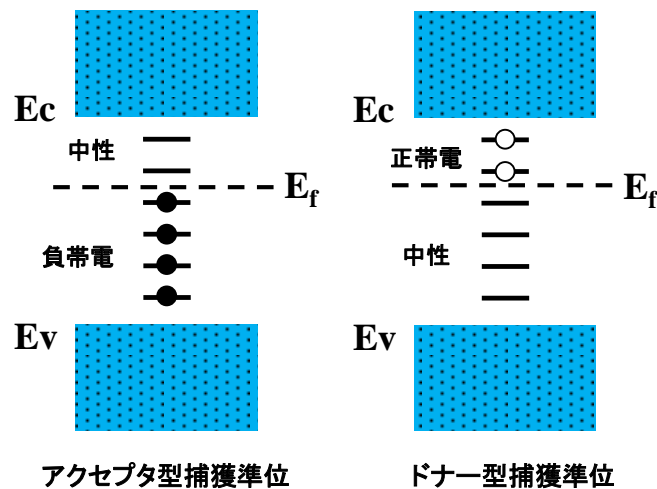


図8.15 捕獲準位の帯電型

捕獲準位は、帯電型としては、アクセプタ型捕獲準位(acceptor-like trap state)とドナー型捕獲準位(donor-like trap state)がある。アクセプタ型捕獲準位は、フェルミレベル( $E_f$ )より下では負帯電し、上では中性になるものとして定義できる。ドナー型捕獲準位は、 $E_f$  より上では正帯電し、下では中性になるものとして定義できる。図 8.15 にその模式図を示す。<sup>15)</sup> 電気特性に大きな影響を与えるのは、バンドギャップ中の捕獲準位である。伝導帯( $E_c$ )や価電子帯

( $E_V$ )から離れたミッドギャップ近くの捕獲準位を、深い準位(deep state)といい、それぞれの近くに分布した捕獲準位を、浅い準位(shallow state)という。また、あるエネルギーにピークを持ち、ガウス型に分布した準位をガウス型準位(Gaussian state)といい、 $E_C$  や  $E_V$  から指数関数的に減少していく捕獲準位を、裾状準位(tail state)という。

次に、伝達特性と捕獲準位の関係を明らかにするために、捕獲準位密度(DOS: Density of state)モデル<sup>16-17)</sup>に基づくデバイスシミュレーションソフトウェア ATLAS(Silvaco, Inc)を用いて、劣化原因の解析を行った。TFT 中に生成される捕獲準位を仮定し、伝達特性実測値との比較を行うことでバンドギャップ内の捕獲準位の状態を解析することで伝達特性の変化の原因を推定することを目的とした。仮定した捕獲準位は、バンドギャップ端にみられる裾状態およびバンドギャップ中にみられるガウス分布を持った準位であり、それぞれドナー型、アクセプタ型捕獲準位を用いた。非晶質の構造不規則性に起因する裾状態は、アクセプタ・ドナー型でそれぞれ、

$$g_{TA} = N_{TA} \exp\left(\frac{E-E_C}{E_{TA}}\right) \quad (8.2)$$

$$g_{TD} = N_{TD} \exp\left(\frac{E_V-E}{E_{TD}}\right) \quad (8.3)$$

と表される。このうち、 $E$  は捕獲準位のエネルギー、 $E_C$  と  $E_V$  は伝導帯と価電子帯のエネルギー、 $N_{TA}$  はアクセプタ型捕獲密度、 $N_{TD}$  はドナー型捕獲密度、 $E_{TA}$  および  $E_{TD}$  はそれぞれ裾状態の減衰長を示す。ガウス分布準位は、アクセプタ型の捕獲準位密度およびドナー型捕獲準位密度を用いる。これらガウス分布の捕獲準位密度は、

$$g_{GA} = N_{GA} \exp\left[-\left(\frac{E_{GA}-E}{W_{GA}}\right)^2\right] \quad (8.4)$$

$$g_{GD} = N_{GD} \exp\left[-\left(\frac{E-E_{GD}}{W_{GD}}\right)^2\right] \quad (8.5)$$

と表現することができる。ここで、 $E_{GA}$  および  $E_{GD}$  はアクセプタ型およびドナー型ガウス分布捕獲準位密度のエネルギー準位、 $N_{GA}$ ,  $N_{GD}$  は捕獲準位密度の最大値、 $W_{GA}$ ,  $W_{GD}$  はガウス分布の半値幅を示す。これらの下付き文字はそれぞれ、 $T$ ,  $G$ ,  $A$ , そして  $D$  が裾状態(Tail)、ガウス分布(Gaussian)、アクセプタ(Acceptor)、ドナー(Donor)を表している。

H.Hsieh らによれば、活性層の捕獲準位密度に関する IGZO-TFT におけるシミュレーション結果から、アクセプタ型捕獲準位が伝導帯( $E_C$ )から裾状に形成されると、TFT の伝達特性に於ける  $S$  値の劣化や ON 電流の低下が起こると報告されている。<sup>17)</sup> また、伝導帯から深い準位でガウシアン分布をとる欠陥準位は、伝達特性に於ける立ち上がり電圧を正にシフトさせ

る事が報告されている。また n チャンネルモードで酸化物 TFT が動作することも考慮して、伝導帯近傍のアクセプタ型のガウス分布捕獲準位を変化させて、DOS 分布と伝達特性の変化を調べた。

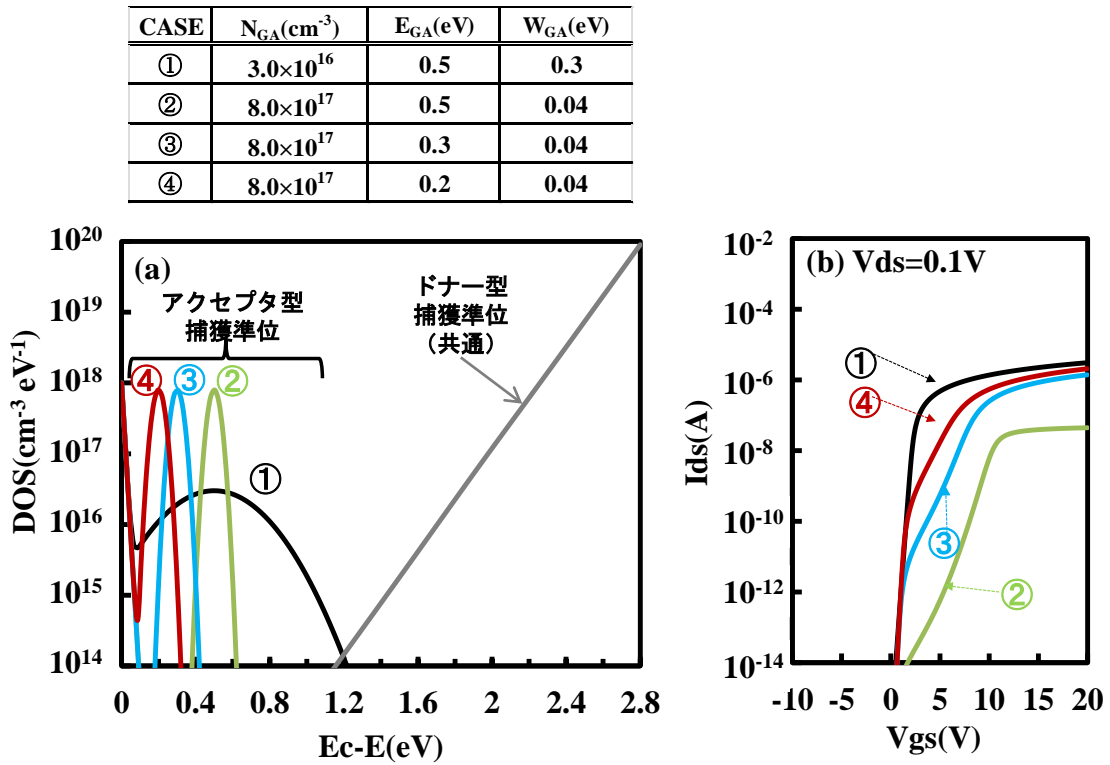


図8.16 (a)アクセプタ型捕獲準位を変化させた場合のバンドギャップ内のDOS分布図 (b)シミュレーションで計算された伝達特性

表8.1 シミュレーションに用いたパラメータ

Symbol	Value	Unit	Description
$N_C$	$5.0 \times 10^{18}$	$cm^{-3}$	Effective Conduction band DOS
$N_V$	$5.0 \times 10^{18}$	$cm^{-3}$	Effective Valence band DOS
$N_{GA}$	variable	$cm^{-3} eV^{-1}$	Total density for acceptor-like states in a Gaussian distribution
$N_{GD}$	$1.3 \times 10^{11}$	$cm^{-3} eV^{-1}$	Total density for donor-like states in a Gaussian distribution
$N_{TA}$	$1 \times 10^{18}$	$cm^{-3} eV^{-1}$	Density of tail state at $E_c$
$N_{TD}$	$9 \times 10^{19}$	$cm^{-3} eV^{-1}$	Density of tail state at $E_v$
$W_{GA}$	variable	eV	Decay energy for acceptor-like states
$W_{GD}$	0.3	eV	Decay energy for donor-like states
$E_{GA}$	variable	eV	Peak energy for acceptor-like states
$E_{GD}$	0.5	eV	Peak energy for donor-like states
$E_g$	2.8	eV	Band gap at the 300 K

図 8.16(a)にアクセプタ型ガウス分布捕獲準位を変化させた場合の DOS 分布、図 8.16(b)に DOS 分布に基づき得られた、 $V_{ds}=0.1V$ の時の伝達特性を示す。また、シミュレーションで共通に用いた捕獲準位設値を表 8.1 に示した。CASE③～④の結果から、伝導帯近傍にアクセプタ型ガウス分布捕獲準位が形成されると伝達特性では ON 電流が低下することが分かる。それゆえ、 $V_{ds}=0.1V$ の時の IZTO-TFT の伝達特性は 530nm(2.34eV)では 1000s 以上、さらにフォトンエネルギーが高い 460nm(2.69eV)では 100s 以上の負バイアスストレス印加状態での光照射により、伝導帯近傍にアクセプタ型捕獲準位が生成されて、伝達特性では ON 電流が低下し、伝達特性曲線が大きく変形したと推定される。

#### 8.4.6 追加ストレス印加による伝達特性変化の原因推定

8.4.5 款までの結果から、 $V_{ds}=0.1V$  測定時の伝達特性変化は伝導帯近傍にアクセプタ型捕獲準位の生成で説明が可能である。しかし、 $V_{ds}=10.1V$  ではフォトンエネルギーが高くなると、伝達特性の立ち上がりが正方向に平行に移動しており、伝導帯近傍でのアクセプタ型捕獲準位の生成では現象が説明できない。波長 530nm では 1000s を越えた時から、波長 460nm では 100s を越えた時から、伝達特性の立ち上がりが負から正方向に平行に移動している。伝導帯から深い準位でガウス分布をとるアクセプタ型捕獲準位が生成された場合に、立ち上がり電圧が正方向に平行シフトすることが報告されている。<sup>18)</sup>  $V_{ds}=10.1V$  の場合の伝達特性変化の劣化メカニズムを推定するために、さらに 2 種類の信頼性評価を行った。

(a) 光照射下での 10000 秒の負バイアスストレス印加(NBIS)の信頼性評価終了後、光照射無状態(暗状態)での負バイアスストレス印加(Negative bias stress、NBS)を 10000 秒の信頼性評価を実施する。

(b) 光照射下での 10000 秒の負バイアスストレス印加(NBIS)の信頼性評価終了後、光照射のみ(Illumination stress、IS)を 10000 秒行う信頼性評価を実施する。

(a)の評価は、 $V_{ds}=0.1V$  の測定の際に生成されていたと推測される伝導帯近傍の捕獲準位から電子を負のゲートバイアス印加により、払い出すことが目的である。(b)の評価は、光照射により伝導帯近傍に捕獲準位が再び生成されるどうかを確認することが目的である。(a)、(b)共に NBIS の場合は、波長を 460nm(2.69eV)で評価を行った。



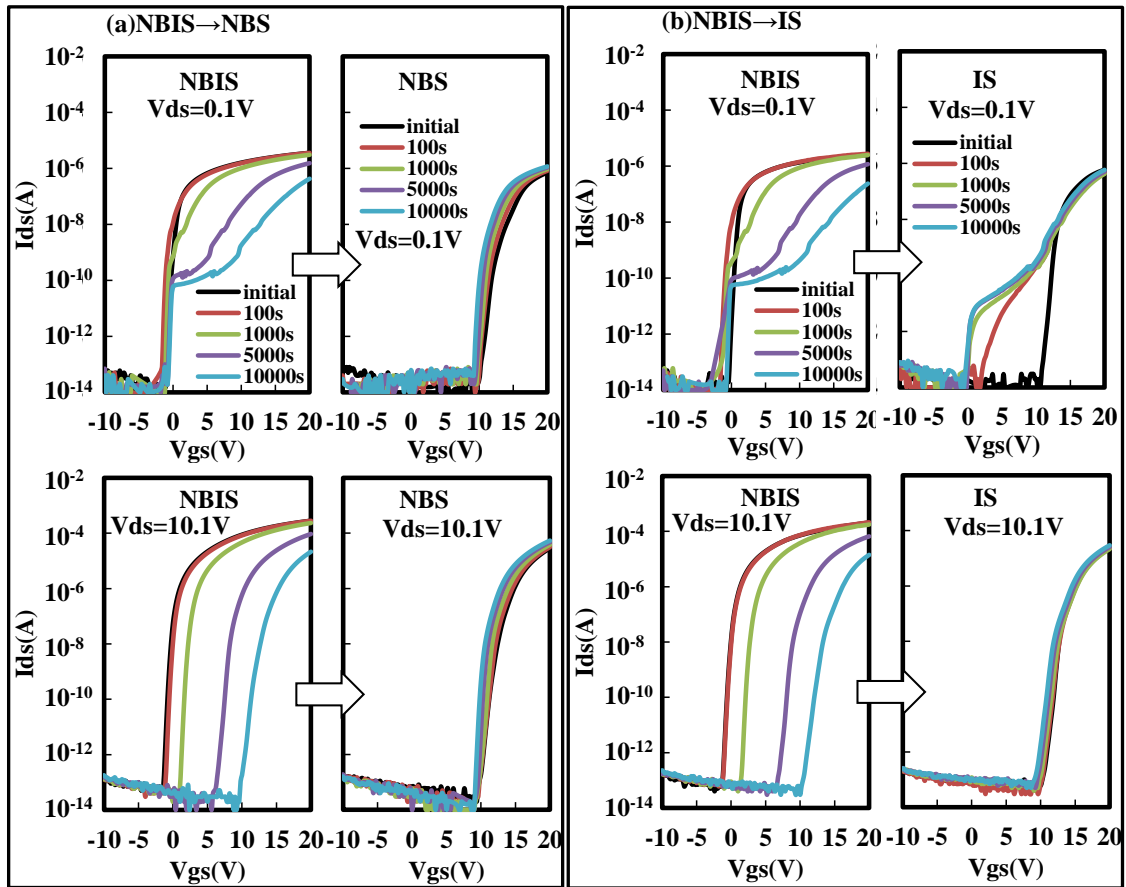


図8.17 (a)NBIS→NBSの伝達特性の変化 (b)NBIS→ISの伝達特性の変化

図 8.10(a)に NBIS 評価後に NBS を行った時の伝達特性の変化を示す。この測定では伝導帯近傍の捕獲準位から電子を払い出すことを意図していたが、結果からは NBIS 評価後に NBS に移った時には、伝導帯近傍にアクセプタ型捕獲準位が存在していないと推定される。NBIS での測定において  $V_{ds}=10.1V$  の測定では、伝導帯から深い準位でガウシアン分布をとるアクセプタ型捕獲準位が生成されたことにより、立ち上がり電圧が正方向に平行シフトしたことを示唆している。

図 8.10(b)に NBIS 評価後に IS を行った時の伝達特性の変化を示した。この結果からは、伝達特性曲線の ON 電流低下は光照射によって伝導帯近傍にアクセプタ型捕獲準位が生成されることによって発生したと思われる。

これまでの結果から、ITZO-TFT の光信頼性での伝達特性の変化について考察を行った。今回の伝達特性の変化の特徴は測定順( $V_{ds}=0.1V \rightarrow V_{ds}=10.1V$ )で現象が異なることと、照射する波長の光子エネルギーが高くなると、負から正方向にシフトしていることである。

$V_{ds}=0.1V$  の場合は波長 530nm では 1,000s を越えた時から、波長 460nm では 100s を越えた時から、伝達特性において ON 電流が大きく低下している。これは 8.4.5 款の結果によれば、光照射によって、伝導帯近傍にアクセプタ型の捕獲準位が生成されたことに起因すると推定される。

$V_{ds}=10.1V$  の場合は波長 530nm では 1,000s を越えた時から、波長 460nm では 100s を越えた時から、伝達特性の立ち上がりが負から正方向にほとんど平行にシフトしている。これは、深い準位でガウシアン分布をとるアクセプタ型捕獲準位が生成されたことに起因すると推定される。

光照射が 1,000s を越えて、 $V_{ds}=0.1V$  の場合は伝達特性の ON 電流の低下、 $V_{ds}=10.1V$  の場合は伝達特性が正方向にシフトする場合の劣化メカニズムについては次の様に推定した。図 8.18 に推定されるメカニズムを示す。なお、この場合の光照射は 530nm、460nm といったフォトンエネルギーが高い場合を想定している。

- 光照射下での負バイアスストレス印加で、アクセプタ型の捕獲準位が伝導帯近傍に形成される(図 8.18(a))。
- 次に、 $V_{ds}=0.1V$  での伝達特性の測定で  $V_{gs}$  が正バイアスに印加され、フェルミ準位はエネルギーが上昇、アクセプタ型の捕獲準位は電子で占有される(図 8.18(b))。そのために、伝達特性の曲線に変形が発生し、ON 電流が低下する。
- $V_{ds}=0.1V$  での伝達特性測定終了後、アクセプタ型の捕獲準位のエネルギーレベルがフェルミ準位より下に下がって安定化する(図 8.18(c))。そのために、 $V_{ds}=10.1V$  での伝達特性の測定では立ち上がり伝達が正にシフトして、伝達特性曲線が正方向に平行に近い形でシフトする。
- $V_{ds}=10.1V$  での伝達特性の測定が終了し、再び光照射と負バイアスストレス印加が行われると、アクセプタ型の捕獲準位は伝導帯近傍にエネルギーレベルを上昇させる(図 8.18(d))。

低温でオゾンアニールを行った IGZO-TFT において、捕獲準位がフェルミ準位( $E_f$ )より高いエネルギーレベルからフェルミ準位( $E_f$ )以下のエネルギーレベルに緩和することが報告されており<sup>19)</sup>、類似した現象が発生したと推定される。

今回の結果は 8.2 節で述べた劣化メカニズムと大きく異なっている。波長 530nm の場合を例にとると、 $V_{ds}=0.1V$ 、 $10.1V$  共に 1,000s まではしきい値電圧は負にシフトしており、S 値(SS1,SS2)の値の変化が小さいことから、界面に光励起によって生成された正電荷がチャージされることが主体になっていると思われる。しかし、1,000s 以上では生成された伝導帯近傍のアクセプタ型捕獲準位の影響が強まり、 $V_{ds}=0.1V$  では ON 電流の低下、 $V_{ds}=10.1V$  では立ち

上がり電圧が正方向に平行にシフトしたと推定される。ITZO-TFT の場合はバンドギャップ近傍の光リーク電流が、ZnO-TFT と比較して低いレベルにあり、光励起によって生成される正電荷が少ないことも、他の酸化物 TFT と異なり、しきい値電圧の負シフトがほとんど発生しなかったこと原因の一つと思われる。

また、光照射によってなぜ伝導帯近傍にアクセプタ型捕獲準位が生成したのか、そして、その原因はプロセス条件なのか、もしくは活性層などの材料なのかを解明していくことが今後の課題である。

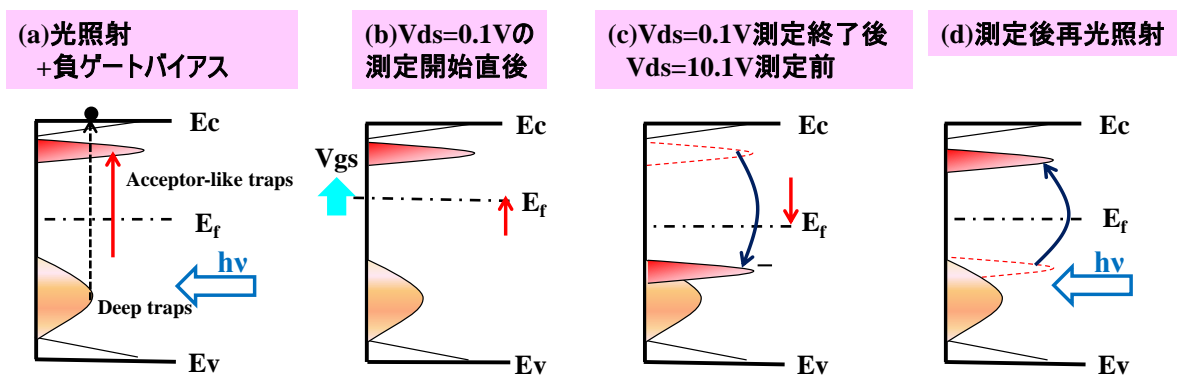


図8.18 推定されるメカニズム(a)光照射下で負ゲートバイアス印加 (b) $V_{ds}=0.1V$ の時の伝達特性測定 (c) $V_{ds}=10.1V$ の時の伝達特性測定時 (d)測定後再光照射

## 8.5 IGZO-TFT の信頼性評価

### 8.5.1 はじめに

前節においては ITZO-TFT の光照射下での信頼性評価における伝達特性の変化に対して、DOS モデルからの原因の推定を行った。本節においては、ITZO-TFT とほぼ同様なプロセスで作製した IGZO-TFT の光照射下での信頼性評価(Negative bias illumination stress, NBIS)を行い、前節の結果との比較を行った。

### 8.5.2 IGZO-TFT の作製及び基本特性

IGZO-TFT の構成は活性層を ITZO 膜から IGZO 膜に変えただけで図 8.6 において示した断面図とほぼ同様である。基本プロセスは 6.5 節とほぼ同様である。4 インチガラス基板上に

DC スパッタリング法を用いてゲート電極材料に Cr を 50nm 製膜し、フォトリソグラフィーでパターンを形成後、ウェットエッチングで加工を行った。ゲート絶縁膜には、SiO<sub>x</sub> を PE-CVD 法により 350°C で 150nm 製膜した。活性層の製膜条件は、DC スパッタリング装置を用い、ガス流量は Ar/O<sub>2</sub>=29.4/0.6sccm、製膜圧力は 1.0Pa で 45nm 製膜した。フォトリソグラフィーによるアイランド形成を行い、その後にエッチストップパーとして SiO<sub>x</sub> を PE-CVD 法により 200nm 製膜を行った。SiO<sub>x</sub> 膜を形成後、ドライエッチングにより IGZO とソース・ドレイン電極とを接触させるためのコンタクトホールを形成した。ソース・ドレイン電極は Indium Tin Oxide(ITO)を用い、ITO 製膜後にドライエッチングで電極パターンニングを行った。最後に PE-CVD 法で保護膜(オーバーコート)である SiO<sub>x</sub> 製膜し、測定用のコンタクトホールを形成した。TFT 完成後に N<sub>2</sub> 雰囲気下で 350°C 1 時間のアニールを行った。チャンネル長(L)が 20 μ m、チャンネル幅(W)は 50 μ m である。

図 8.19 に作製した IGZO-TFT の伝達特性を示す。V<sub>ds</sub>=20.1V の時の移動度 μ は 16.6cm<sup>2</sup>/Vs、S 値は 0.40V/dec となっている

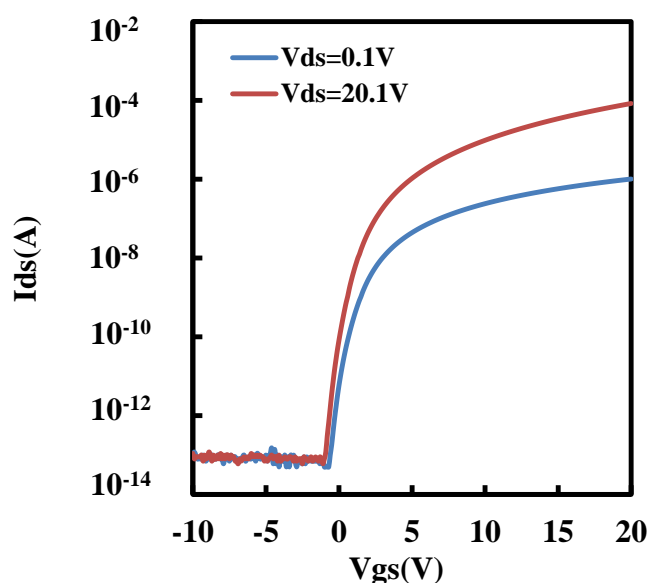


図8.19 IGZO-TFTの伝達特性

### 8.5.3. IGZO-TFT の光信頼性結果

次に、ITZO-TFT と同様に光照射有無ならびに照射波長の影響を考慮した信頼性評価を行った。図 8.20 に信頼性評価の手順を示す。ゲート電圧  $V_{gs} = -20V$ 、 $V_{ds} = 0V$  として、室温で積算 10,000 秒のストレスを印加した。ゲート電圧ストレス印加時にそれぞれ異なる波長 ( $\lambda = 460, 530, 630nm$ ) の光を照射した。伝達特性は光照射下のストレス印加を中断し、暗状態にて  $V_{ds} = 0.1V$  を、次に  $V_{ds} = 10.1V$  という順番で、 $V_{gs} = -10 \sim 20V$  の範囲において測定し、その特性変化を評価した。

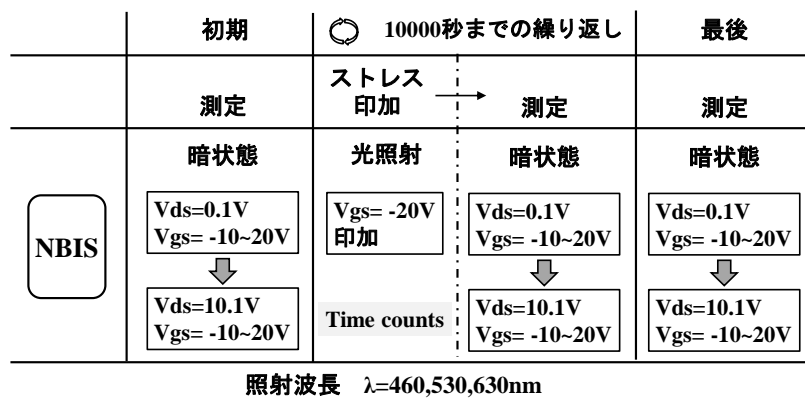


図8.20 IGZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の流れ

図 8.21 に IGZO-TFT の光信頼性(Negative bias illumination stress、NBIS)の結果を示す。暗状態 (Dark) で測定した伝達特性の変化も示している(図 8.21(a)、(e))。Dark の場合は  $V_{ds} = 0.1V$ 、 $V_{ds} = 10.1V$  共にしきい値電圧のシフトは少ない。光照射の波長が 630nm ではしきい値電圧の負シフトが発生し、530nm では負シフトの傾向が小さくなっている。460nm の時に  $V_{ds} = 0.1V$  では伝達特性曲線に ON 電流が低下する形での変形が、 $V_{ds} = 10.1V$  では正方向に立ち上がり電圧がシフトしており、ITZO-TFT と同様な現象が生じている。

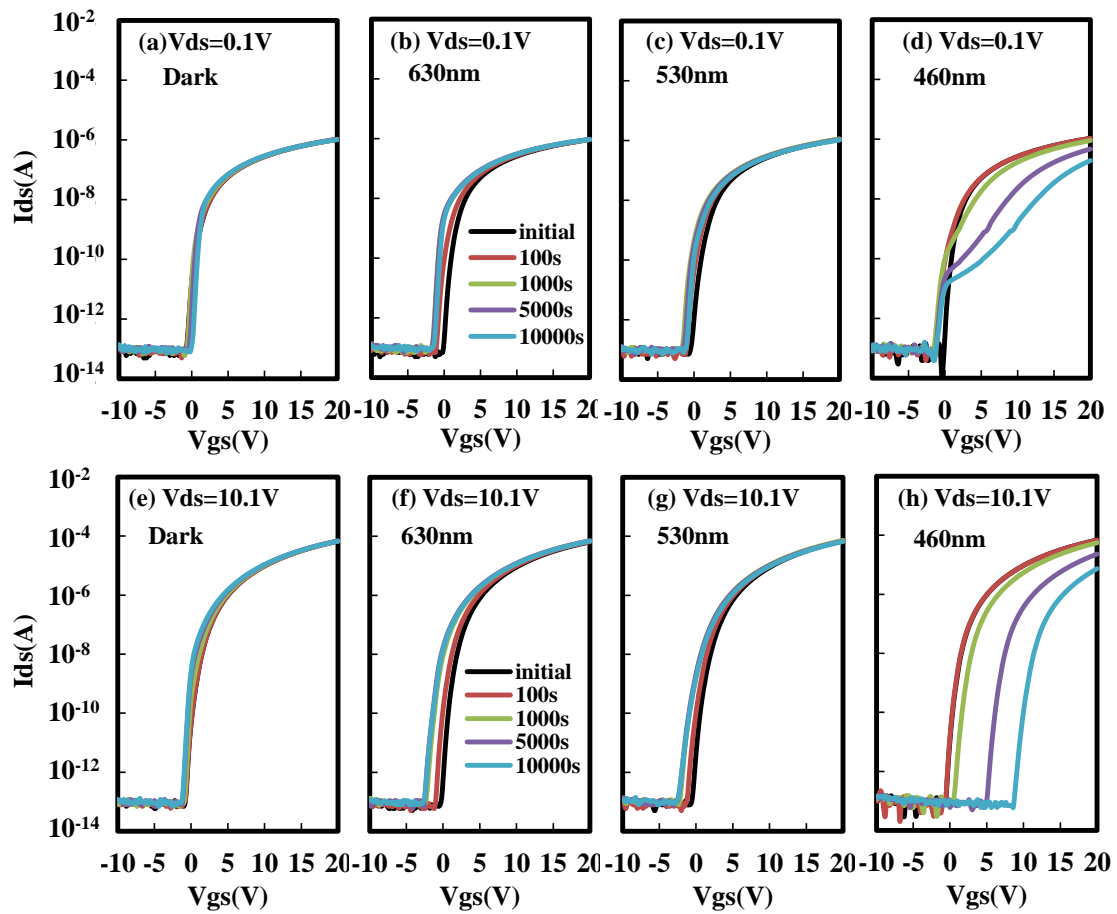


図8.21 IGZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs} = -20V$ )

次に TFT パラメータ変化の時間依存性を調べた。光照射波長が 460nm、 $V_{ds} = 0.1V$  の場合は  $I_{ds} = 100pA$  前後から伝達特性が変化しているために、パラメータを前節と同じく、次の様に定義した。しきい値電圧を 2 種類とし、 $V_{g1}$  として  $I_{ds} = 10pA$  の  $V_{gs}$  の値を、 $V_{g2}$  として  $I_{ds} = 1nA$  の値を定義した。さらに  $S$  値は、 $SS1$  は  $1 \sim 10pA$  の値、 $SS2$  は  $1 \sim 10nA$  の値でそれぞれ計算した。図 8.22 に移動度  $\mu$  変化率、図 8.23 に  $S$  値( $SS1, SS2$ )の変化を、図 8.24 にしきい値電圧の変化( $\Delta V_{g1}, \Delta V_{g2}$ )を示す。

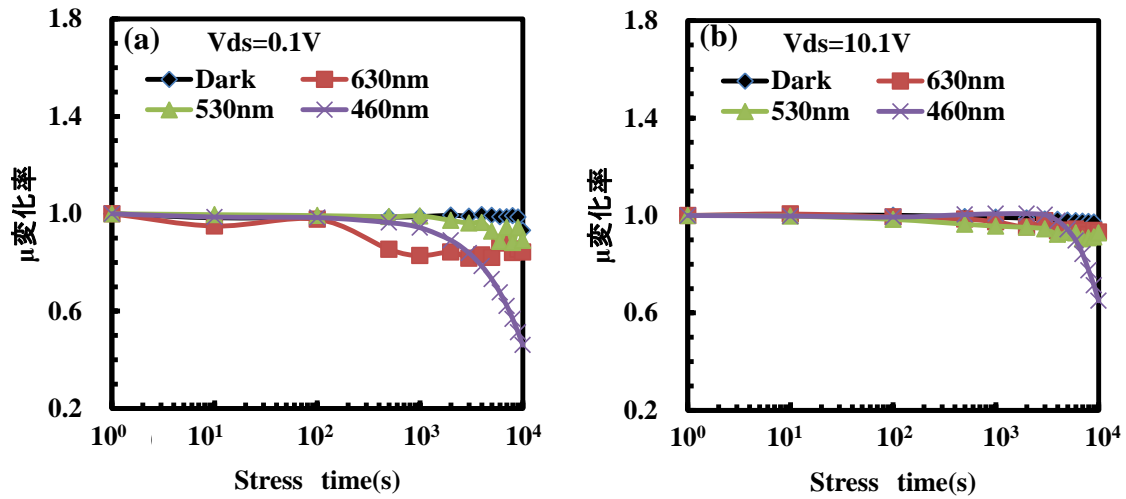


図8.22 IGZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs}=-20V$ )  
 移動度 $\mu$ 変化率 (a) $V_{ds}=0.1V$ 、(b) $V_{ds}=10.1V$

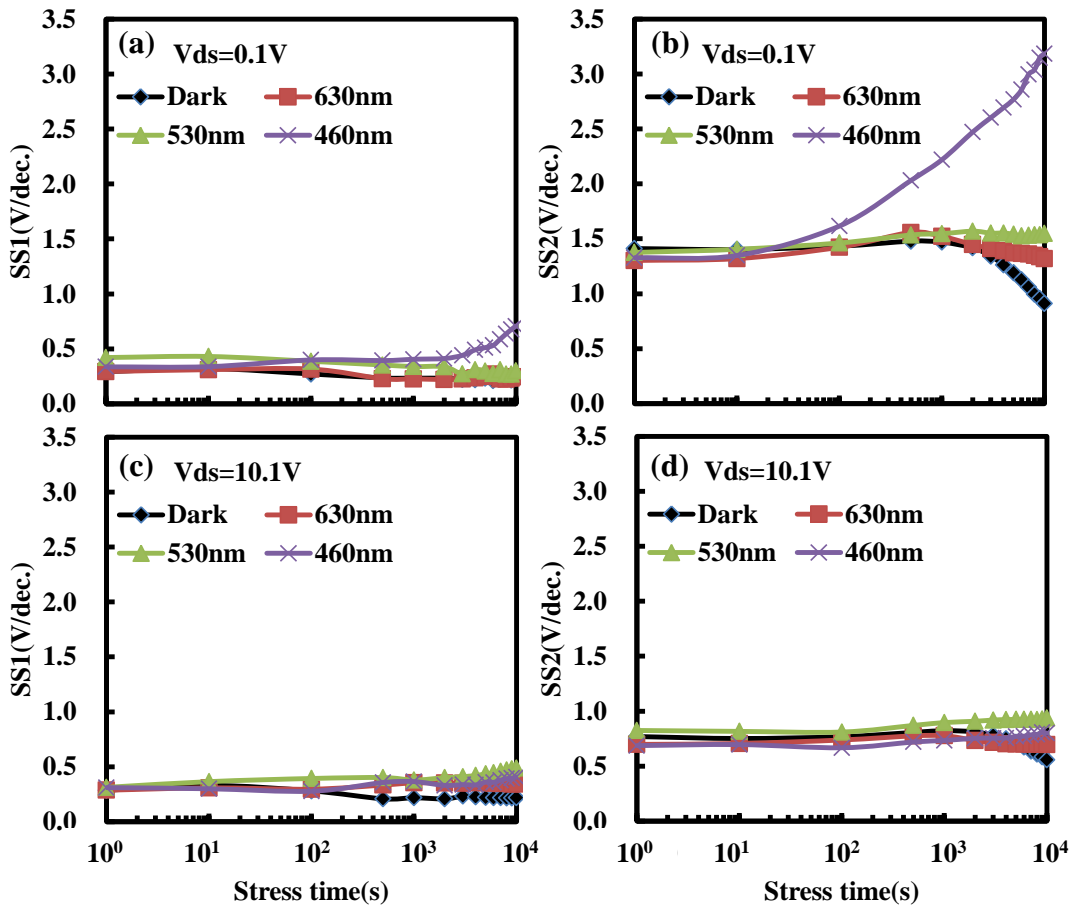


図8.23 IGZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs}=-20V$ )  
 S値(SS1、SS2)の変化 (a)(b) $V_{ds}=0.1V$ 、(c)(d) $V_{ds}=10.1V$

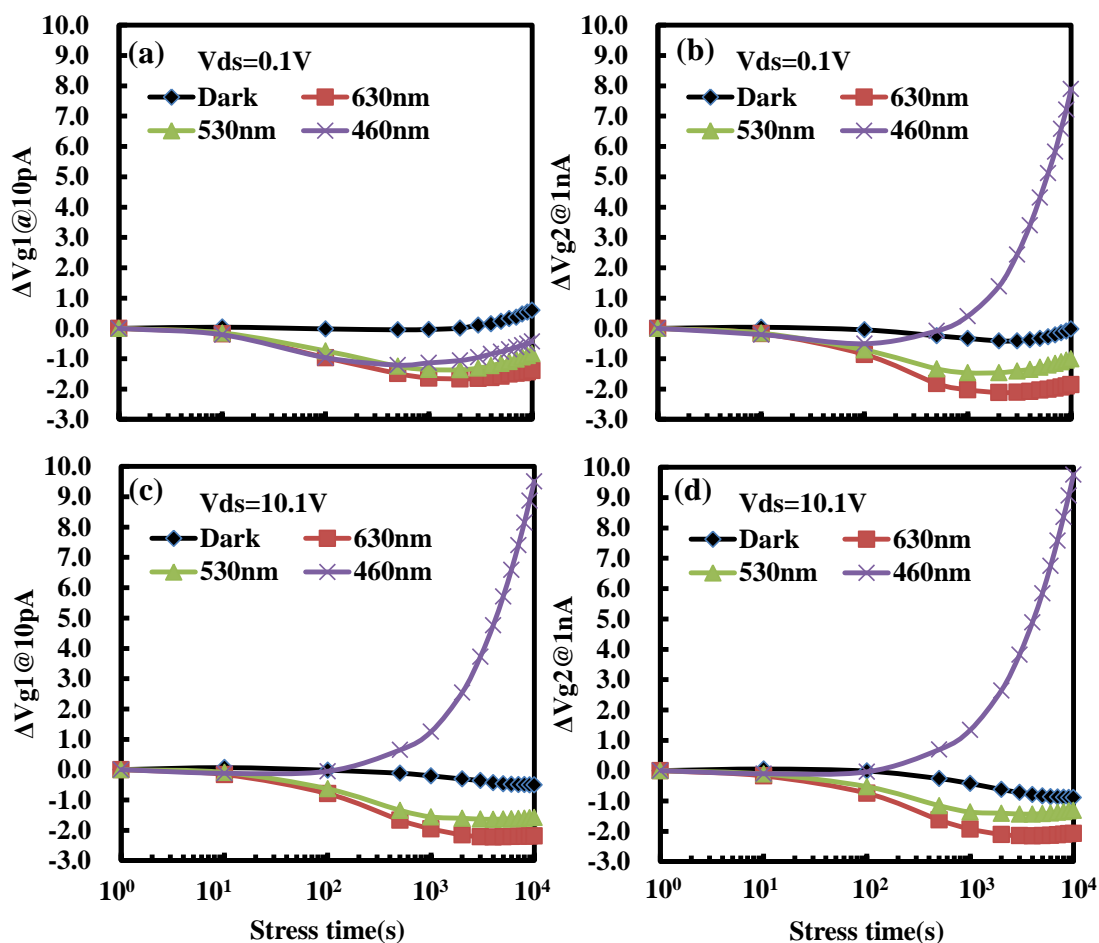


図8.24 IGZO-TFTの光信頼性評価(NBIS)の結果( $V_{gs}=-20V$ )  
しきい値電圧の変化( $\Delta V_{g1}$ 、 $\Delta V_{g2}$ ) (a)(b) $V_{ds}=0.1V$ 、(c)(d) $V_{ds}=10.1V$

まず、 $V_{ds}=0.1V$ の場合の伝達特性変化について述べる。図 8.22 によれば、波長 460nm の場合には移動度  $\mu$  変化率は 1,000s を越えた時から、大きく低下していく傾向にあるが、その他の波長では移動度  $\mu$  の変化率は小さい。図 8.23 では波長 460nm の場合のみ、SS1 は 3000s を越えた時から、SS2 は 100s を越えた時から値が大きくなり、劣化傾向が見られる。これは、捕獲準位(欠陥準位)が形成されたことを示唆している。図 8.24 に示したしきい値電圧の変化は、 $\Delta V_{g1}$  と  $\Delta V_{g2}$  共に波長 630nm では負の方向にシフトしており、これが 530nm では負シフトの変化が小さくなっている。波長 460nm では  $\Delta V_{g1}$  では 1,000s を越えた時から負から正方向に、 $\Delta V_{g2}$  では 500s を越えた時から正方向に大きくシフトしている。

次に、 $V_{ds}=10.1V$ の場合の伝達特性変化について述べる。図 8.22 より、波長 460nm の場合には移動度  $\mu$  変化率は 3,000s を越えた時から大きく低下していく傾向にある。その他の波長では、移動度  $\mu$  の変化率は小さい。図 8.23 では SS1、SS2 共に大きな変化はしていない。これは、 $V_{ds}=10.1V$  の伝達特性の立ち上がりがチャージトラップ(電荷捕獲)起因によって



平行に負または正にシフトしていることを示唆している。図 8.24 に示したしきい値電圧の変化は、 $\Delta V_{g1}$ と $\Delta V_{g2}$ 共に波長 630nm では負の方向にシフトしており、これが 530nm では負シフトの変化が小さくなっており、また 1000s を越えるとはほぼ一定である。波長 460nm の場合では、しきい値電圧シフトの $\Delta V_{g1}$ と $\Delta V_{g2}$ は 460nm では 100s を越えたときから正方向にシフトしている。

これらの結果から、伝達特性変化の劣化メカニズムを推定する。

$V_{ds}=0.1V$  の場合は、波長 460nm においては伝達特性曲線が変形し、ON 電流が低下している。この場合のメカニズムは図 8.18 に示した劣化メカニズムと同様に、光照射によりアクセプタ型の捕獲準位が生成したと推定される。

$V_{ds}=10.1V$  の場合は、しきい値電圧が正にシフトしている。この場合のメカニズムは図 8.18 に示したメカニズムと同様、 $V_{ds}=10.1V$  の測定の際にはアクセプタ型の捕獲準位のエネルギーレベルがフェルミ準位より下に安定化することにより発生すると推定される。

波長 530nm の場合は、 $V_{ds}=0.1V$ 、 $10.1V$  共に波長 630nm と比較して変化は小さいが、しきい値電圧が負にシフトしている。これは、波長 530nm の光照射下では 460nm の場合と異なり、伝導帯近傍に生成されるアクセプタ型捕獲準位による影響が小さく、図 8.5 で示した電子トラップ(捕獲準位)と推定される酸素欠損( $V_o$ )の影響により、負シフトしていると思われる。波長が 630nm から 530nm、460nm と光子エネルギーが高くなるとサブギャップ準位である酸素欠損( $V_o$ )の影響よりも 1000s 以上の長いスパンでの光照射で発生したアクセプタ型捕獲準位の影響が大きくなり、 $V_{ds}=0.1V$  では伝達特性曲線が変形して ON 電流が低下し、 $V_{ds}=10.1V$  では伝達特性曲線が平行に負方向から正方向にしていると思われる。

現在までの IGZO-TFT の光信頼性(Negative bias illumination stress、NBIS)の報告では、8.2 節で述べたように光励起により発生した正電荷がゲート絶縁膜との界面で捕獲(トラップ)されることにより、負の方向に伝達特性が平行に移動することが知られている。今回の結果では図 8.18 で示したように光子エネルギーが高い、波長が 460nm での光照射が 1,000s 以上になると伝導帯近傍にアクセプタ型の捕獲準位が生成し、また一定時間後にアクセプタ型の捕獲準位のエネルギーレベルがフェルミ準位より下に安定化し、また光照射後にエネルギーレベルがフェルミ準位より上になると推定される。この現象は現在までは報告されておらず、前節の ITZO-TFT でも同様な現象が発生しているために活性層材料の影響は小さくプロセス条件が主な原因であると推定される。今後の課題としては、ITZO-TFT と IGZO-TFT の両方で発生した伝達特性変化の原因を探るために、プロセス条件をより検討する必要がある。

## 8.6 まとめ

第 8 章をまとめると以下ようになる。

本章では酸化物 TFT の可視光照射時の信頼性について検討を行った。まず、非晶質シリコン TFT における信頼性劣化メカニズム(伝達特性のしきい値シフト)に触れ、酸化物 TFT においても、非晶質シリコン TFT の劣化メカニズムをベースに検討されていることを述べた。

次に ZnO-TFT の光リーク電流と光信頼性の評価を行い、その関連性について検討した。光照射下での負ゲートバイアス印加での伝達特性は光エネルギーが大きくなるとしきい値電圧の負シフトが増大する傾向であり、光リーク電流の結果と一致している。このメカニズムは第 7 章でも述べた価電子帯近傍の電子トラップ(捕獲準位)が関与している。トラップから発生した電荷がドリフトにより、界面にチャージされてしきい値電圧が負シフトしていくことを述べた。

また、移動度が高いと期待されている ITZO-TFT の光信頼性の評価を行い、伝達特性の特性曲線の変化について検討を行った。伝達特性の変化に対して、DOS モデルをベースとしたデバイスシミュレーションを用いて、フォトンエネルギーが高い波長を長時間照射することにより生成したアクセプタ型捕獲準位が原因であることを述べた。さらに、IGZO-TFT においても光信頼性評価を行い、伝達特性の変化についてフォトンエネルギーが高い場合は ITZO-TFT と同様な変化が発生しているために活性層材料の影響は小さく、プロセス条件が主な原因であり、今後検討する必要があることを述べた。

## 参考文献

- 1) Y. Kamada, S. Fujita, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. Nitta, M. Furuta, and T. Hirao : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2011) 03CB03.
- 2) H. Oh, S-M. Yoon, M. K. Ryu, C-S. Hwang, S. Yang, and S-H. Ko Park : Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 183502.
- 3) J.-Y. Kwon, J. S. Jung, K. S. Son, K.-H. Lee, J. S. Park, T. S. Kim, J.-S. Park, R. Choi, J. K. Jeong, B. Koo, and S. Y. Lee: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 183503.
- 4) J. S. Park, T. S. Kim, K. S. Son, K.-H. Lee, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, E. S. Kim, K.-B. Park, J.-B. Seon, W. Choi, M. K. Ryu, and S. Y. Lee: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 262109.

- 5) M. J. Powell: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 597.
- 6) C. van Berkel and M. J. Powell: Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 1094.
- 7) F. R. Libsch and J. Kanicki: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1286.
- 8) J-M. Lee, I-T. Cho, J-H Lee, and H-I. Kwon: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 093504.
- 9) 藤井茉実、奈良先端科学技術大学院大学物質創成研究科、2011 年度博士論文 (2012)
- 10)K.-H. Lee, J. S. Jung, K. S. Son, J. S. Park, T. S. Kim, R. Choi, J. K.Jeong, J.-Y. Kwon, B. Koo, and S. Lee, Appl. Phys. Lett. **95**, (2009)232106.
- 11)S. Yang, D.-H. Cho, M. K. Ryu, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, J. Jang, and J. K. Jeong, Appl. Phys. Lett. **96**, (2010) 213511.
- 12)K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys.Lett. **99** (2011) 053505.
- 13)Y. Matsueda, Proceedings of the 6th International Thin-Film Transistor Conference (2010)314.
- 14)E. Fukumoto, T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, T. Fujimori and T. Sasaoka: J. Soc. Inf. Display. **19**(2011)867.
- 15)薄膜材料デバイス研究会編: 薄膜トランジスタ(コロナ社,2008)
- 16)E. N. Cho, J. H. Kang, C.E.Kim, P. Moon, I.Yun : IEEE Trans. Device and Materials Reliability. **11** (2011) 112.
- 17)J.Jeong, Y.Hong : IEEE Trans, Electron Devices. **59**(2012)710
- 18)H.-H. Hsieh, T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, and C.-C. Wu : Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 133503.
- 19)K. Ide, Y. Kikuchi1, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono: Appl. Phys. Lett. **99**(2011)093507.

## 第 9 章

### 結論

#### 9.1 はじめに

本章では、本研究の総括を行い、得られた知見をまとめる。

CIGS 薄膜太陽電池は薄膜系太陽電池の中では最も変換効率が高く、長期信頼性の実証もされていることから、次世代太陽電池の有力候補となっている。CIGS 薄膜太陽電池の事業化拡大には CIGS 薄膜の高品質化による高効率化と CdS フリーバッファ層の開発が求められている。本研究は CIGS 薄膜太陽電池の高効率化に求められる CIGS 薄膜の再結合低減を支える欠陥評価技術と、Cd フリーバッファ層を用いた pn 接合の高品質化に指針を与えるために界面における再結合欠陥の評価技術に関して、光学的な方法を用いて取り組みを行い、多くの知見を得た。

酸化物 TFT は、移動度が高いことやチャンネルコンダクタンスが高くて OFF 電流が低いために低消費電力ディスプレイの実現が期待できるために次世代ディスプレイに対応可能であり、さらにワイドバンドギャップ半導体であるために透明デバイスへの応用にも注目集める技術である。しかし、酸化物半導体は非晶質あるいは微結晶構造を有し、構造乱れや真性欠陥に起因する欠陥準位(サブギャップ準位)をバンドギャップ内に有している。本研究では、そのために可視光の分光照射による TFT の光リーク電流や信頼性の評価によってサブギャップ準位が電気特性・信頼性に与える影響を明らかにし、また欠陥制御手法を検討もを行い、次世代ディスプレイ応用への課題解決に対して知見を得た。以下に、その内容を簡単にまとめる。

#### 9.2 本研究で得られた知見

第 2 章では、CIS 系薄膜の結晶構造や格子欠陥等の基礎物性、太陽電池のデバイス構造と動作原理、太陽電池の特性パラメータについて述べた。 $\text{CuInSe}_2$ (CIS)は I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物半導体であり、化学結合論的には II-VI 族化合物半導体の延長上にあると考えられている。結晶構造は II-VI 族化合物半導体の閃亜鉛鉱型構造を基本とするカルコパイライト(黄銅鉱)型構造をとる。 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)は  $\text{CuInSe}_2$  と  $\text{CuGaSe}_2$  との混晶半導体であり、禁制帯幅  $E_g$  を 1.04eV から 2.43eV まで制御することができ、禁制帯幅が 1.10~1.20eV で最も

高い変換効率が実現されている。CIS 系の特徴の 1 つは pn 制御が Cu/In 比によって可能なことであり、固有欠陥を利用し、通常 p 形となる Cu/In 比の領域で太陽電池を作製する。

さらに CIGS 薄膜の形成法として、高効率が可能で 3 段階法について述べた。この方法はまず第 1 段階として In-Ga-Se 膜を同時蒸着により形成し、第 2 段階として、基板温度を上昇させながら Cu、Se を蒸着して Cu 過剰の CIGS 膜が形成する。第 3 段階として、再び In、Ga、Se を蒸着して最終的にわずかに In、Ga 過剰の CIGS 膜を形成する。この方法では、Cu 過剰時に形成された結晶粒の完全性が高いため、最終的に高品質の膜が得られる。

第 3 章ではまず、CIGS 薄膜太陽電池の高効率に向けて、高効率化を阻む損出原因のメカニズムについて述べた。さらに、高効率化の研究開発を支える評価は電圧や曲線因子の損出原因であるキャリア再結合を、バルクや空乏層および接合界面で定量的に評価できる技術として確立することが重要であることを述べた。

低温(77K)の CIGS 膜の時間分解 PL による評価では、CIGS 膜の SEM や組成分析結果などからではデバイス化した場合の太陽電池の優劣が予測できない場合でも、時間分解 PL 法による PL 寿命を測定することによって、CIGS 膜を形成した段階で、高変換効率の太陽電池の作製が可能で CIGS 膜を選別することが可能であることを見出した。さらに 77K において、発光準位(測定エネルギー)によるライフタイムと太陽電池特性の相関について検討を行い、ドナーアクセプタペア(DA ペア)発光準位で測定した PL 寿命  $\tau_1$  は変換効率  $E_{ff}$  と開放端電圧  $V_{oc}$  に相関があることを示した。また、室温においても同様に相関があることを示した。

最後に低温(77K)と室温において、セル化した場合の変換効率が高い試料と低い試料での PL 寿命の測定エネルギー依存性の検討を行った。低温(77K)では PL 寿命の測定エネルギー依存性は、In と Ga の組成揺らぎに伴いバンドギャップの極小が発生し、その場所にキャリアが局在化するために発生すると考えられることを述べた。室温では高効率試料にのみ測定エネルギー依存性が観測されたが、この原因としては非発光再結合中心(欠陥)が少ないため再結合の確率が低く、低エネルギー側の再結合速度が長くなるためと推定されることを述べた。

第 4 章ではまず、CIGS 表面層を改質し Se を S に置換(硫化)した場合の PL 寿命を測定し、表面硫化によるキャリアの再結合の影響を調べた。測定した as-grown と表面硫化した試料の PL 寿命から、S を含有する溶液による硫化は表面再結合を低減し、PL 寿命の向上に効果があることがわかった。CIGS より価電子帯レベルが低い  $Cu(In,Ga)S_2$  層が形成され、正孔(ホール)に対する障壁(ホールバリア)の効果により、励起されたキャリアが表面再結合せずに輻射再結合で発光する割合が増えたこと示している。

太陽電池セルの結果から、CIGS 表面層を硫化することで特性が向上していることが確認された。これは CIGS の表面を改質することで CIGS/CdS のヘテロ界面での再結合が抑制され

たためと考えられる。

さらに、Cdフリーバッファ層として  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜を用いて、 $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面の形成によるダメージとアニールによる回復を紫外光励起による時間分解 PL の PL 寿命測定によって評価を行った。 $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  界面は形成時にはダメージによる影響で CIGS 膜とほぼ同じ程度 PL 寿命しかないが、 $250^\circ\text{C}$  程度のアニールを行うことにより、 $CdS/CIGS$  界面と近い、PL 寿命まで回復する。これは  $Zn_{1-x}Mg_xO$  膜形成時のスパッタリング等によるダメージがアニールによって回復し、非発光再結合中心(界面欠陥)が低減したことを示している。また、この結果は太陽電池形成後のアニールによるセル特性の結果と一致している。

さらに、紫外光励起による時間分解 PL はセル化によるデバイス評価まで行うことなく、バッファ層の CIGS 膜との界面の表面再結合の評価に有効な方法であることがわかった。

第 5 章では、深いエネルギー準位(Deep Level)での活性化エネルギーや欠陥密度分布の評価方法を確立することを目的として、DLTS 法より装置構成が簡易的なアドミッタンス(Admittance Spectroscopy, AS)法を CIGS 薄膜太陽電池の評価に適用した結果について述べた。LCR メータを活用して従来の DLTS 法より簡易的に空乏層(pn 接合)における再結合欠陥の活性化エネルギーと欠陥密度の評価を行い、CIGS 薄膜太陽電池の活性化エネルギーとして、 $E_A=82.5\text{meV}$  と  $E_A=136\text{meV}$  の欠陥準位を測定し、従来の研究結果と近いことを確認した。

第 6 章では、まず、TFT の構造と動作原理及び特性評価方法について述べた。構造ではトップゲート構造とボトムゲート構造について、 $ZnO$  を用いた場合の利点について述べた。特性評価方法については、酸化物 TFT の動作を適切に表現するには従来の MOSFET のモデルを用いた解析では不適切であり、酸化物 TFT は特異な特性を示すことから、しきい値電圧を議論する際には、特定な電流値における  $V_{gs}$  の値として定義することとした。酸化亜鉛系半導体の物性に関しては、 $ZnO$  の欠陥形成について、第一原理計算を用いた理論計算結果から電気特性の制御には欠陥制御が非常に重要であることを述べた。最後に、 $ZnO$  を代表とする酸化物半導体の特徴と  $ZnO$ -TFT の作製方法を述べた。

第 7 章では、 $ZnO$  薄膜中のサブギャップ準位が TFT 特性ならびに可視光照射時の光リーク電流に与える影響に関して検討した。 $ZnO$  スパッタ時の酸素分圧を減少することで、伝導帯近傍にドナー欠陥および価電子帯近傍に電子トラップが形成されることを示した。これらドナー欠陥や電子トラップの形成には  $ZnO$  膜中に存在するスパッタガス由来の酸素が大きく影響していることを示した。また、これら伝導帯近傍のドナー欠陥準位密度は暗状態の TFT 特性、特にサブスレッショルド特性に影響を与えること、価電子帯近傍の電子トラップは光リーク電流に影響を与えることを明らかにした。

さらに、可視光照射時の光リーク電流の測定は、ゲート電圧によりフェルミレベルを変調できる範囲すなわち伝導帯近傍の欠陥準位のみの評価から、深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位の評価が可能であることを示した。

第8章では、酸化物 TFT の可視光照射時の信頼性について検討を行った。まず、非晶質シリコン TFT における信頼性劣化メカニズム(伝達特性のしきい値シフト)に触れ、酸化物 TFT でもこのメカニズムをベースに検討されていることを述べた。

次に ZnO-TFT の光リーク電流と光信頼性の評価を行い、その関連性について検討した。光照射下での負ゲートバイアス印加での伝達特性は光エネルギーが大きくなるとしきい値電圧の負シフトが増大する傾向であり、光リーク電流の結果と一致している。このメカニズムは第7章でも述べた価電子帯近傍のトラップが関与している。トラップから発生した電荷がドリフトにより、界面にチャージされてしきい値電圧の負シフトしていることを述べた。

また、移動度が高いと期待されている ITZO-TFT の光信頼性の評価を行い、伝達特性の特性曲線の変化について検討を行った。伝達特性の変化に対して、DOS モデルをベースとしたデバイスシミュレーションを用いて、フォトンエネルギーが高い波長を長時間照射することにより、生成したアクセプタ型捕獲準位が起因していることを述べた。さらに、IGZO-TFT においても光信頼性評価を行い、伝達特性の変化についてフォトンエネルギーが高い場合は ITZO-TFT と同様な変化が発生しているために活性層材料の影響は小さく、プロセス条件が主な原因であり、今後検討する必要があることを述べた。

### 9.3 今後の展望

CIGS 薄膜太陽電池は太陽電池の大量普及に必要な「高効率」「低コスト」「劣化しない」の3条件を満たしている。今回確立した CIGS 薄膜及び CIGS 薄膜とバッファ層で形成された pn 接合界面の再結合欠陥を時間分解 PL で評価する技術は、デバイス化(セル化)せずともプロセスへのフィードバック可能なために、CIGS 薄膜の高品質化による太陽電池の特性向上とバッファ層の Cd フリー化の開発をさらに加速することに貢献できる技術である。

また、酸化物 TFT は優れた電気特性と可視透明性に加えて、大面積化に対応できる既存の量産装置との適合性も高い。本研究で対象とした光照射による酸化物 TFT の光リーク電流と光信頼性の評価技術により、通常の TFT 特性では評価することができなかった、深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位の情報を得ることが可能になった。また、酸素に起因する製膜条件を制御することにより、深い準位や価電子帯近傍欠陥が制御できることがわかった。今回

の結果により、酸化物 TFT の応用が現在よりも移動度が高く、また安定性が求められる高精細液晶ディスプレイ(LCD)や有機 EL ディスプレイ(OLED)、フレキシブルディスプレイなどの次世代ディスプレイに対してさらに進むと思われる。



## 業績一覧

### 学術論文

- 1) S.Shimakawa, K.Kitani, S.Hayashi, T.Satoh, Y.Hashimoto, Y.Takahashi and T.Negami,  
“Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by time-resolved photoluminescence”, Physica status solidi(a), **203**, No.11(2006)pp. 2630-2633
- 2) S.Shimakawa, Y.Hashimoto, S.Hayashi, T.Satoh and T.Negami,  
“Annealing effects on Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/CIGS interface characterized by ultraviolet light excited time resolved photoluminescence”, Solar Energy Materials & Solar cells., **92**(2008)pp. 1086-1090
- 3) S.Shimakawa, Y.Kamada, T.Kawaharamura, D.Wang, C.Li, S.Fujita, T.Hirao, and M.Furuta,  
“Photo-leakage current of TFTs with ZnO channels formed at various oxygen partial pressures under visible light irradiation”, Japanese Journal of Applied Physics., **51**(2012)03CB04
- 4) S.Shimakawa, D.Wang, and M.Furuta,  
” Photo Induced Negative Bias Instability of Zinc Oxide Thin-Film Transistors” ,Japanese Journal of Applied Physics., **51**(2012)108003.

### 学会発表

- 1) S.Shimakawa, K.Kitani, S.Hayashi, T.Satoh, Y.Hashimoto, Y.Takahashi and T.Negami,  
“Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by time-resolved photoluminescence” ,15th International Conference Ternary and Multinary Compounds.(2006.3)(Kyoto, Japan) [Poster presentation]

- 2) S.Shimakawa, Y.Kamada, T.Kawaharamura, D.Wang, C.Li, S.Fujita, T.Hirao, and M.Furuta,  
 “Photo-Leakage Current and Hysteresis of the ZnO TFTs under Visible Light Irradiation” ,18th international Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, (2011) (Kyoto, Japan) [Oral presentation]
- 3) S.Shimakawa, D.Wang, and M.Furuta,  
 “Photo-induced Bias Instability of Zinc Oxide Thin-Film Transistors”,8th International Thin-Film Transistor Conference (Lisbon, Portugal, from 30 to 31 January 2012) [Poster presentation]

## 共著論文

- 1) T.Negami, T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Nishiwaki, S.Shimakawa and S.Hayashi,  
 “Large-area CIGS absorbers prepared by physical vapor deposition”, Solar Energy Materials and Solar Cells, **67**(2001)pp. 1-9
- 2) T.Satoh, S.Hayashi, S.Nishiwaki, S.Shimakawa, Y.Hashimoto, T.Negami and T.Uenoyama,  
 “Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by in-line evaporation composition monitoring method using heat radiation” ,Solar Energy Materials and Solar Cells, **67**(2001)pp. 203-207
- 3) S.Nishiwaki, T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Shimakawa, S.Hayashi, T.Negami and T.Wada,  
 “Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films from Cu-Se/In-Ga-Se precursors for high-efficiency solar cells” ,Solar Energy Materials and Solar Cells, **67**(2001)pp. 217-223
- 4) T.Negami, T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Shimakawa, S.Hayashi, M.Muro, H.Inoue and M.Kitagawa,  
 “Production technology for CIGS thin film solar cells” Thin Solid Films., **403-404**(2002)pp. 197-203

- 5) S.Nishiwaki, T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Shimakawa, S.Hayashi, T.Negami and T.Wada,  
 "Preparation of Zn doped Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by physical vapor deposition for solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, **77**(2003)pp. 65-71
- 6) T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Shimakawa, S.Hayashi and T.Negami,  
 "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel substrates covered with insulating layers", Solar Energy Materials and Solar Cells., **75**(2003)pp. 65-71
- 7) T.Satoh, Y.Hashimoto, S.Shimakawa and T.Negami,  
 "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells on Flexible Stainless-Steel Foils", Solid State Phenomena, **93**(Polycrystalline Semiconductors **VII**)(2003)pp. 127-132
- 8) Y. Kamada, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Kawaharamura, D. Wang, S.Shimakawa, C. Li, S. Fujitaa, and T. Hirao,  
 "Study on oxygen source and its effect on film properties of ZnO deposited by radio frequency magnetron sputtering", Applied Surface Science,**258**, Issue 2,(2011)pp 695-699
- 9) M. Furuta, Y. Kamada, M. Kimura, S.Shimakawa,T. Kawaharamura, D.Wang, C. Li, S. Fujita, and T. Hirao,  
 "Photocurrent and Persistent Photoconductivity in Zinc Oxide Thin-Film Transistors under UV-light Irradiation", Japanese Journal of Applied Physics., **50** (2011) 110204

## 謝辞

本研究は筆者がパナソニック株式会社本社 R&D 部門に在籍時の 1998 年～2006 年の間に行った CIGS 薄膜太陽電池の研究開発と、2011 年 4 月から 2013 年 3 月の博士後期課程在学中に行った酸化物薄膜トランジスタの研究をまとめたものです。多くの方々の御指導、御協力を賜りました。ここに深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、高知工科大学環理工学群 古田守教授には終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りましたこと、謹んで感謝申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、有益なご助言をいただきました高知工科大学システム工学群 八田章光教授、眞田克教授、古田寛準教授ならびに同環境理工学群百田佐多生准教授に深く感謝致します。

CIGS 薄膜のフォトルミネッセンスに関しましては、山口大学工学部 田口常正教授ならびに山田陽一教授に御指導を賜りました。ここに深く感謝致します。

CIGS 薄膜太陽電池、特に CIGS 薄膜の製膜プロセスに関しましては、龍谷大学理工学部 和田隆博教授にご指導を賜りました。ここに深く感謝致します。

また、高知工科大学 平尾孝名誉教授には、先生がパナソニック株式会社に在籍時に CIGS 薄膜太陽電池のプロジェクトに関わっておられた縁もあり、終始暖かい励ましをいただきました。ここに深く感謝致します。

龍谷大学理工学部 木村睦教授には C-V 測定を用いた解析に関してご協力をいただきました。深く感謝致します。

CIGS 薄膜太陽電池の研究は、パナソニック株式会社本社 R&D 部門で行ったものであり、本研究の機会を与えていただきました、デバイス担当役員上野山雄博士、元先端技術研究所所長 山崎攻博士、元先行デバイス開発センター所長 竹中信之博士、元先行デバイス開発センターグループマネジャー 橋本伸博士に厚く感謝致します。

また、CIGS 薄膜太陽電池の研究を進めるにあたり上司として御指導をいただきました、元先行デバイス開発センターチームリーダー 根上卓之博士に深く感謝いたします。さらに元先行デバイス開発センター知財担当主幹技師 高橋康仁博士には化合物半導体の物性について御指導いただきました。ここに深く感謝致します。

CIGS 薄膜太陽電池の研究開発プロジェクトにおいて御協力いただきました、パナソニック株

式会社先行デバイス開発センター 林茂生氏、橋本泰宏博士、佐藤琢也博士、同生産技術研究所 東田隆亮氏、室真弘氏、井上浩伸氏、安本浩文氏(所属は2006年プロジェクト終了時点)、木谷王彦氏(現:ソニー株)を始めとする関係各位に厚く感謝致します。

パナソニック液晶ディスプレイ株式会社、西田亨社長、坪香智昭顧問、西村和行グループマネジャー、笠井勉チームリーダー、今井宏主幹技師、吉本政仁主幹技師、米倉ユニットリーダー、同品質保証グループ グループマネジャー 秋山浩二博士、及びパナソニック株式会社 AVC ネットワーク社 OLED 事業推進室開発グループ 竹澤浩義グループマネジャーには本研究の遂行と本論文をまとめるにあたり、多大なる御理解をいただきました。関係各位に厚く感謝致します。

パナソニック液晶ディスプレイ株式会社、元第二設計部主管 小関秀夫博士には薄膜トランジスタの基礎について御指導いただきました。ここに深く感謝致します。

高知工科大学ナノテクノロジー研究所 川原村敏幸講師には、大学での研究生活を進めるにあたり、有益な助言やサポートをいただき、深く感謝します。高知工科大学ナノテクノロジー研究所、王大鵬助教にはサンプル作製から測定まで研究活動全般のサポートをいただきました。厚く感謝します。同古田研究室博士前期課程の戸田達也さん、同博士後期課程の Jiang Jingxin さんには、実験やシミュレーションのサポートをいただき、厚く感謝します。

高知工科大学ナノテクノロジー研究所 新田紀子講師には、いつも暖かい励ましをいただきました。厚く感謝致します。

高知工科大学環境理工学群事務室 種田真由理さん、同研究支援部西山右貴子さんには高知での研究生活を事務面からサポートしていただきました。ご協力に感謝します。

CIGS 薄膜太陽電池の研究開発は新エネルギー・産業技術開発機構のプロジェクトとして進められたものであり、関係各位に感謝致します。

最後に本研究を遂行するにあたり、常日頃より私を励まし支えてくれた両親と妻波子、長女真季子に感謝します。