

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 21 年度採択研究代表者

佐藤 真一

兵庫県立大学 大学院工学研究科・教授

界面局所制御による光・キャリアの完全利用

§ 1 . 研究実施の概要

現在の太陽電池性能を制限しているのは主に界面におけるキャリアと光の損失であり、それぞれ、革新的な「界面パッシベーション」と「光閉じ込め」を開発することで変換効率の劇的な向上が期待出来る。そこで本研究では「界面パッシベーション」の物理モデルを構築し、物理モデルに立脚した新規パッシベーション材料の開発を行うことを目標とする。同時に、新規開発材料の屈折率を制御することにより「光閉じ込め」性能を向上させて、光損失の低減を実現する。

平成 21 年度は、水素化アモルファス窒化シリコン(a-SiN_x:H)膜の製膜および膜特性の評価を行った。その結果、原料ガス流量比を制御することで屈折率を 1.8~2.5 程度まで制御可能であることが判った。また、a-SiN_x:H 膜中の固定電荷やトラップ電荷は基板面方位よりも製膜条件による影響が大きい傾向が観察されたが、現時点ではサンプル数も少なく a-SiN_x:H 膜及び a-SiN_x:H 膜/Si 界面の電気特性の製膜条件(膜組成)依存性についての詳細な議論はできないが、H22 年度導入予定の a-SiN_x:H 膜用プラズマ CVD 製膜装置を用いて、今後詳細に検討していく予定である。また、新規パッシベーション材料の探索に関しては、PLD コンビナトリアル成膜装置を用いた Al₂O₃/HfO₂ 混晶系材料などの基礎的な検討を行った。その結果、C-V 特性のフラットバンドが正から負の間で大きく変化し、材料の選択で膜中固定電荷の量だけでなく、電荷の正負も制御可能であることを示唆する結果が得られた。

今後は、より詳細な界面特性の電氣的評価や膜界面の構造評価を並行して進めることで、界面パッシベーションの物理モデルの構築および新規パッシベーション材料の開発を推進する。

§ 2 . 研究実施体制

(1)「兵庫県立大」グループ

研究分担グループ長:佐藤 真一(兵庫県立大学大学院、教授)

研究項目

- ・界面パッシベーションの物理モデルの構築
- ・界面特性の電氣的評価

(2)「明治大」グループ

研究分担グループ長:小椋 厚志(明治大学、教授)

研究項目

- ・新規パッシベーション材料の探索
- ・結晶・パッシベーション膜界面の構造評価

§ 3 . 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(兵庫県立大 G)

界面パッシベーションのモデル化を行う上で、パッシベーション効果が得られ、かつ広範囲に物性を変化可能な材料を選択する必要がある。そこで本研究では、組成比 x を変化させることで物性の広範囲な変化が期待出来る、水素化アモルファス窒化シリコン ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) 膜をモデル材料として選定した。本年度は中部地区ナノテクノロジー総合支援の協力を得て、プラズマ援用化学気相堆積法(PECVD 法)により $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜の作製を行った。図1に原料ガスであるシラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)のガス流量比と作製された $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜の屈折率の関係を示す。図から判るように、原料ガス流量比を制御することで、屈折率を 1.8 付近から 2.5 付近まで変化させることが可能であることを確認した。

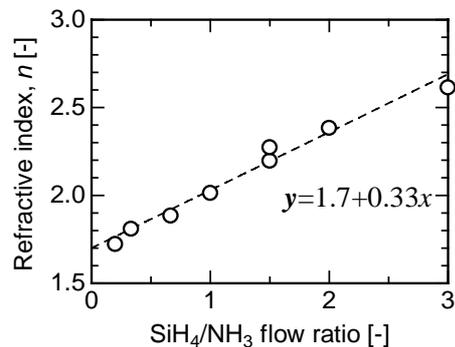


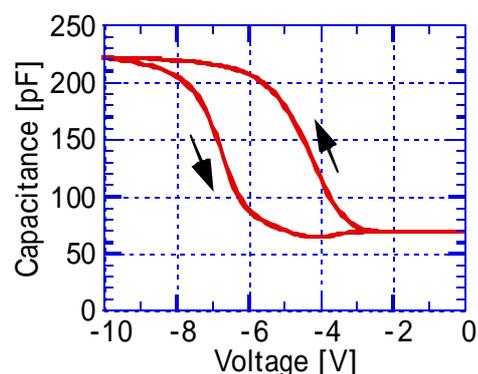
図1 原料ガス流量比と屈折率の関係

次に、 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜及び $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜/Si 界面の電気特性は $C - V$ 特性により評価した。まず、水素アニール(400℃、30分)による界面トラップ低減効果を調べた。水素アニール前の $C - V$ 特性は、界面トラップ密度が非常に多いため、周波数分散が大きく非常に傾きの緩やかな特性になった。これに対して、水素アニール後の $C - V$ 特性は、 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜中のトラップに起因したヒステリシスが存在するものの、界面トラップ密度が低減され通常の MOS 構造の $C - V$ 特性を得ることができた。この傾向は組成比 x の異なる他の試料でも同様に得られ、 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜/Si 構造においても水素アニール処理が界面トラップ低減(界面パッシベーション)に有効であることがわかった。図2に水素アニール後 1MHz で測定した $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ /Si 構造の代表的な $C - V$ 特性を示す。更なる詳細な解析を要するが、 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜中の固定電荷及びトラップ電荷については Si 基板の面方位依存性がほとんどなく、製膜条件(膜組成)に依存することがわかった。また、 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ /Si 構造の界面トラップ密度について

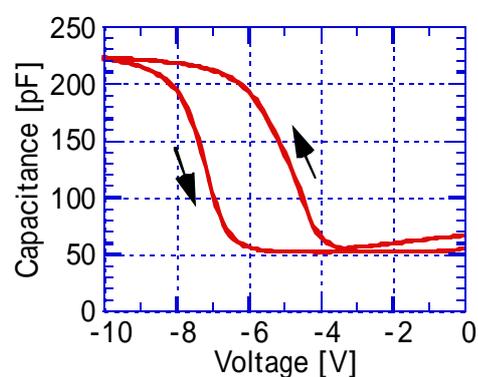
は、 $\text{SiO}_2\text{/Si}$ 界面同様、(100)面の方が(111)面より界面トラップ密度が低い結果が得られた。現時点ではサンプル数も少なく $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜及び $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜/Si 界面の電気特性の製膜条件(膜組成)依存性についての詳細な議論はできないが、今後詳細に検討していく予定である。

(明治大 G)

膜中固定電荷を制御した新規パッシベーション膜を開発するために、コンビナトリアル成膜法による材料探索を行った。界面準位を同一の条件に固定しつつ、固定電荷のみに着目した評価を行うために、 p 型 Si 基板上にターミネーション層(界面準位制御層)として SiO_2 膜を 4nm 生成した基板を用意した。その後、電界効果層(固定電荷制御層)を SiO_2 膜上に成膜した。本年度は、来年度導入予定のスputタコンビナトリアル成膜装置での実験に向けた予備実験として、PLD (Pulsed Laser Deposition) コンビナトリアル成膜装置を用いた。PLD では、均一な膜厚が得られる面積が小さいため、今回の実験では 7mm の範囲で組成を変化させて、場所による (= 組成による) 固定電荷の変化を測定した。



(a) $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ / Si(100)



(b) $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ / Si(111)

図2 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ ($\text{SiH}_4\text{:NH}_3=3:6$) / Si 構造の $C - V$ 特性

電界効果層材料の探索では $\text{HfO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の3種類の材料系を試みた。PLD により膜厚 4nm の組成傾斜膜をコンビナトリアル手法を用いて堆積し、Pt ゲート電極を作製した。固定電荷は 100kHz で測定した C - V 特性におけるフラットバンド(V_{fb}) シフトで評価した。

$\text{HfO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では、 Al_2O_3 のみ存在するときは膜中の負の固定電荷に対応して V_{fb} が正の値を示す。それに対して、 HfO_2 を混入することで V_{fb} が負の方向にシフトしているのが観察された。ただし、この範囲で最も負に振れた特性でも、 V_{fb} はゼロもしくは若干のマイナスを示すのみであった。C - V 測定で得られた V_{fb} だけで膜中の固定電荷を(正負も含めて)決定することは難しいが、さらに明瞭な正の固定電荷を得るために、LSI のゲート絶縁膜における研究成果から HfO_2 と同様に正の固定電荷をもつことが予想される Y_2O_3

に着目し $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系で同様の実験を行った。 HfO_2 に対して Y_2O_3 を添加することで、 V_{fb} がさらに負の方向に大きくシフトしていることが明らかになった。以上の結果をもとに、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の実験を行い、図3に示す結果を得た。図より V_{fb} が正から負に大きくシフトしていることが明瞭である。また図3で観測された V_{fb} のシフトは、 $\text{HfO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系のシフト量の単純な足し算ではないことが特徴的である。さらに、図3をよく見ると、 Al_2O_3 に Y_2O_3 を添加するとともに負の方向に V_{fb} のシフトがみられるものの、完全な Y_2O_3 になる前に最大値を取って、少し正の方向に V_{fb} が戻っている。膜中の固定電荷の起源は何らかの欠陥が寄与しているものと考えられるが、完全な化学量論的な組成を持つ薄膜に対して、少し組成がずれていることで欠陥が増加することから、今回の結果は合理的である。

ここで見たような、組成の変化に対して単純な最大値から最小値への変化とは異なり、途中の組成で最適値を持つような系における材料探索には、コンビナトリアル手法が有効である。今回の結果は、PLD を用いた実験であるため、評価対象の面積が小さく、上に見た固定電荷と対応したキャリアライフタイムや表面再結合の測定、あるいは固定電荷の起源となる膜中欠陥の物理的な評価は難しい。来年度は、スパッタコンビナトリアル成膜装置を導入立ち上げ、本年度の結果のより大きな面積での(20~50mm 程度を計画)再現を確認したのち、ライフタイムの分布測定や XPS を使った膜の物理評価を行う予定である。

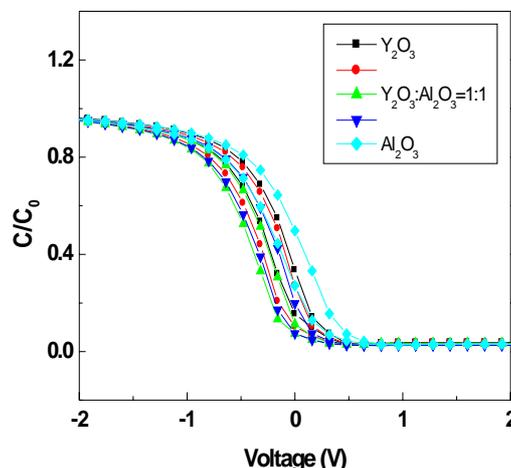


図3 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の C - V 曲線