

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。

本年度は当初計画通りに、プラズマ CVD 装置およびコンビナトリアルスパッタリング (Combi-SPT) 装置を導入し、それぞれ、水素化アモルファス窒化シリコン (a-SiNx:H) および金属酸化物混晶系を対象として製膜条件等の立ち上げを行った。a-SiNx:H 膜に関しては、原料ガス流量比等の製膜条件を変化させることで、膜組成の指標となる屈折率を約 1.8~3.0 と広範囲に制御することが出来た。また、界面準位密度の屈折率依存性と固定電荷密度の屈折率依存性が異なるため、最適パッシベーション条件が存在することが明らかになった。金属酸化物混晶系膜に関しては、コンビナトリアル PLD (Combi-PLD) 装置を用いてアルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ハフニウム (Hf) 等の酸化物の混晶系について材料探索を行い、Zr-Y 系混晶では $-5 \times 10^{12} [\text{cm}^{-2}]$ を超える負の固定電荷が得られた。本年度導入の Combi-SPT 装置では、最大4インチサイズの試料作製が可能となっており、Combi-PLD 装置による実験結果の再現性確認実験を開始している。光閉じ込めに関しては、2 層反射防止構造について数値解析を行い、得られた結果を元に 2 層反射防止構造を作製した。その結果、テクスチャー構造なしで実効反射率 5% という結果が得られた。

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)「県立大」グループ(兵庫県立大学)

① 研究分担グループ長:

佐藤 真一 (兵庫県立大学大学院工学研究科、教授)

② 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
- ・反射防止構造の開発

(2)「明治大」グループ(明治大学)

① 研究分担グループ長:小椋 厚志 (明治大学理工学部、教授)

② 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

(兵庫県立大 G)

1. 界面パッシベーションの物理モデルの構築

当初の計画通り H22 年 10 月にプラズマ CVD 装置を導入し、製膜の条件出しを行っている。本プラズマ CVD 装置では膜材料としてアモルファス水素化窒化シリコン ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) を想定しており、シリコン/窒素比を変化させることで界面準位密度および固定電荷密度を広範囲に変化させ、界面パッシベーションの物理モデル構築に必要な実験データの取得を目的としている。現状では膜組成の指標となる屈折率で 1.8~3 程度まで制御可能であることを確認した。なお、屈折率は原料ガスであるシランとアンモニアの流量比でほぼ制御可能であり、製膜速度はシランガス流量に依存していることが明らかになった。n 型 CZ シリコン基板の両面に屈折率が異なる $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜を形成しライフタイムを測定した結果 (図1)、屈折率が 1.8 のときはケミカルパッシベーションを超える結果が得られたにも係わらず、屈折率が 1.9, 2.1 と少し変化するだけで劇的にライフタイムが悪くなる結果が得られた。そこで C-V 測定を行ったところ、界面準位密度は屈折率 2.1 で極大値を取り、固定電荷密度は屈折率増加に伴い減少するという、異なる屈折率依存性であることが判った。今後は温度や圧力等他の製膜条件を変化させ、界面準位密度と固定電荷密度を独立に制御する二層パッシベーション構造の開発を目指す。

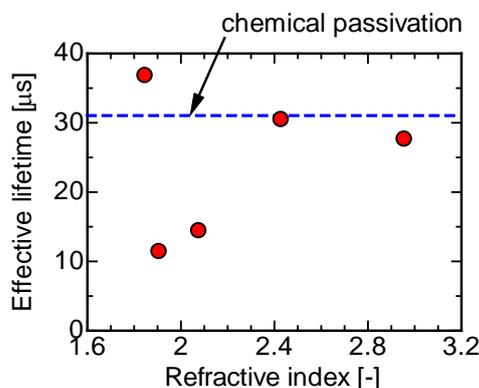


図1 屈折率と実効ライフタイムの関係

2. 反射防止構造

光閉じ込めに関しては、H23 年度から開始する二層パッシベーションを想定した反射防止について数値シミュレーションを行った。その結果、1層のみの反射防止構造では、最小実効反射率は約 10%にとどまるところ、2層の反射防止構造では、電界効果層および界面制御層の屈折率を 1.4 および 2.6 にした場合に実効反射率を約 4%まで低減出来ることが判った。数値シミュレーションの結果をもとに、実際に屈折率の異なる2層の $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜を鏡面状態の単結晶シリコン基板上に製膜した結果、実効反射率約 5%が

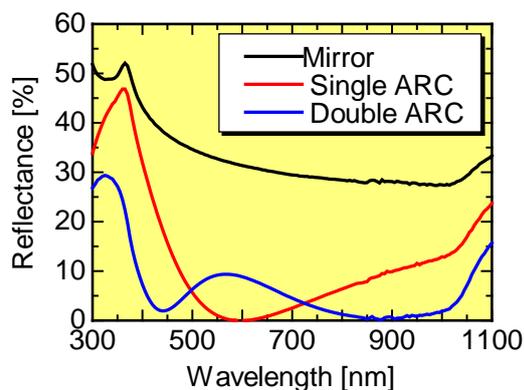


図2 PECVD 法で形成した2層 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜反射防止構造の反射率スペクトル

得られた。このときの反射率スペクトルを図2に示す。テクスチャ構造を取り入れることにより、更なる反射率低減が可能である。

H23年度はH22年に引き続き、導入したプラズマCVD装置を用いてa-SiNx:H膜を製膜し、作製した試料の電気的特性評価をもとにデータを解析し、パッシベーション膜が単層の場合の界面パッシベーションモデルを構築する。加えてパッシベーション膜特性は熱処理(電極焼成プロセス)により変化することから、熱処理による膜特性の変化について検討を行う。さらに、単層パッシベーションで得られた結果を元に、二層パッシベーション膜の作製およびその評価を開始する。

(明治大学 G)

1. コンビナトリアル PLD 成膜による材料探索

膜中固定電荷を制御した新規パッシベーション膜の開発を目的に、コンビナトリアル PLD (Pulsed Laser Deposition) 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SiO₂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SiO₂膜上に成膜した。本年度は、まずコンビナトリアル PLD 成膜によるAl₂O₃, HfO₂, Y₂O₃の各組み合わせによる2元系組成傾斜膜の膜中固定電荷について評価を行った。次に、LSIゲート絶縁膜で検討され、HfO₂と似た化学的性質を持つZrO₂を新たに導入し、同様に膜中固定電荷の変化を評価した。評価には、Ptゲート電極を用いた100kHzで測定したC-V特性におけるフラットバンド(V_{fb})シフトを用いた。

HfO₂-Y₂O₃系において昨年度測定したC-V特性の結果から、膜中固定電荷密度を算出した(図3)。As-deposited 試料では、HfO₂に対してY₂O₃を添加することで、負から正へ固定電荷が変化することが確認された。Annealed 試料(N₂ 95%, O₂ 5%, 1min)では、HfO₂に対してY₂O₃を添加することで、負の固定電荷が増大し、HfO₂とY₂O₃の混合比が約1:1の時で最大 -3.1×10^{12} [cm⁻²]の値を示した。さらに、Y₂O₃濃度を増加すると、固定電荷は減少に転じた。熱処理による固定電荷量の変化は、堆積直後の膜中には大量の酸素欠損が生じているのに対して、酸

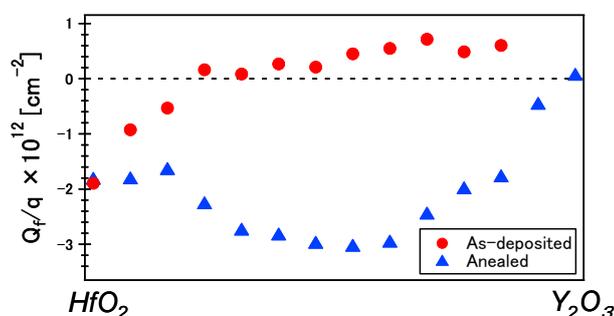


図3 HfO₂-Y₂O₃系の固定電荷密度

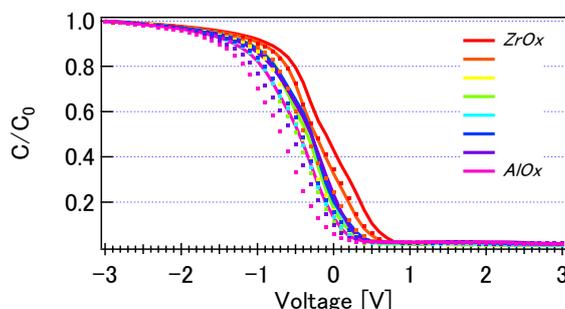


図4 ZrO₂-Al₂O₃系のC-V曲線

素雰囲気での熱処理によって酸素欠損が補填され、より負の固定電荷が顕在化した結果生じたと考えられている¹⁾。

次に、 $ZrO_2 - Al_2O_3$ 系、 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 系の結果を示す。図4に示すように As-deposited 試料の $ZrO_2 - Al_2O_3$ 系では、 ZrO_2 の混合比が多い時には V_{fb} が正を示し、 Al_2O_3 を添加するにつれて当初負方向へ、混合比がさらに多くなると再び正方向へシフトした。図5、6に $ZrO_2 - Al_2O_3$ 系、 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 系において、熱処理 (N_2 95%, O_2 5%, 5min) 前後の膜中固定電荷の組成依存を示す。いずれも、組成によって固定電荷が変化しているが、酸素雰囲気中で熱処理を加えた試料でより大きな負の固定電荷を示し、特に $ZrO_2:Y_2O_3 = 78:22$ の混合比で $-7.6 \times 10^{12} [cm^{-2}]$ と最大値を示した。Zr は Hf のおよそ 50 倍のクラーク数を示し、資源量の観点から見ても有力な材料候補の 1 つである。

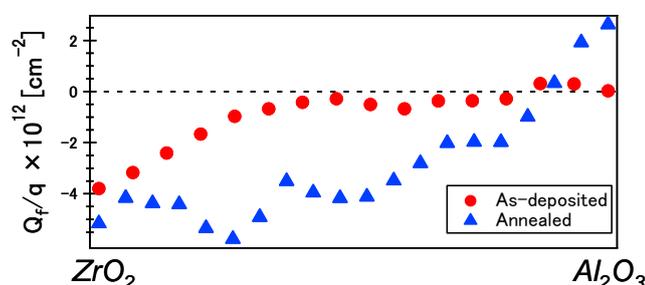


図5 $ZrO_2 - Al_2O_3$ 系の固定電荷密度

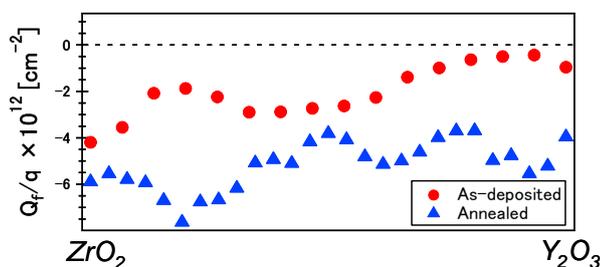


図6 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 系の固定電荷密度

2. コンビナトリアルスパッタリング装置の立ち上げ

前年度末に設計を完了した 6 元コンビナトリアルスパッタリング装置の立ち上げを終了した。最大 4 インチウェハサイズの試料作製、6 材料までの同時装着、マスク移動機構搭載による組成傾斜 (Combi) 膜の作製が可能であるなど、材料探索に適応可能であることはもちろん、PLD に比べて実生産プロセスも考慮した仕様となっている。

本年度は、装置製作を完了し立ち上げ作業として、コンビナトリアル PLD 成膜による実験結果の再現性確認を行った。PLD 成膜時と同様の条件で界面制御された Si 基板を用意し、その上に固定電荷制御層として $Al_2O_3 - HfO_2$ 系組成傾斜膜を Ar 雰囲気中で作製し、Pt 電極を堆積して C-V 測定による評価を行った。C-V 特性より、PLD と同様に、各組成比に応じて V_{fb} がシフトしていることがわかった。PLD に比べて若干ヒステリシスが大きく、酸素欠陥がより多いことを示唆しているが、詳細な解析は今後の課題としたい。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Tomihisa Tachibana, Takashi Sameshima, Yuta Iwashita, Yuji Kiyota, Toyohiro Chikyow, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Shin-ichi Satoh, Atsushi Ogura, “Material Research on High Quality Passivation Layers with Controlled Fixed Charge for Crystalline Silicon Solar Cells”, JJAP, 掲載予定号: vol. 50 no. 4 (Accepted date: 2010/11/18)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)