

硬 X 線光電子分光法を用いた
ヘテロ接合系結晶シリコン素子のオペランド測定
Operand Measurement of Crystalline Si Heterojunction Photovoltaic
Devices using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

神岡 武文^{a,b}, 西原 達平^a, 金井 皓輝^a, 原 知彦^b, 脇田 陸^b, 山口 世力^b,
町田 英明^c, 大下 祥雄^b, 小椋 厚志^a
Takefumi Kamioka^{a,b}, Tappei Nishihara^a, Hiroki Kanai^a, Tomohiko Hara^b, Riku Wakita^b, Seira Yamaguchi^b,
Hideaki Machida^c, Yoshio Ohshita^b, Atsushi Ogura^a

^a 明治大学, ^b 豊田工業大学, ^c 気相成長株式会社

^aMeiji University, ^bToyota Technological Institute, ^cGas-Phase Growth Ltd.

ヘテロ接合系結晶 Si 太陽電池デバイスにおける埋もれた界面の化学結合状態を実動作環境に近い光照射下のもと、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) で評価する。本研究では、もっとも基本的なパッシベーション構造である SiO₂/Si 構造デバイスを対象とし、光照射がスペクトルのピークシフトに与える影響を議論する。

キーワード： 結晶 Si 太陽電池、界面、化学結合状態、光励起、バンドアライメント、HAXPES

背景と研究目的：

ヘテロ接合系結晶シリコン (Si) 太陽電池は、高効率・低コストな次世代太陽電池として 2030 年までにシェアの拡大が見込まれている。本太陽電池は結晶シリコン基板上にパッシベーション膜、透明電極膜、反射防止膜などを積層する多層構造デバイスである。本デバイスの性能を決めるデバイスパラメタのうち最も重要な因子の一つが Si 表面におけるポテンシャル、いわゆる、Si 表面のバンド曲がりである。このバンド曲がりを実デバイス構造において、かつ、実動作環境で評価することが重要となってくる。

入射 X 線エネルギーが大きい硬 X 線光電子分光 (HAXPES) は、軟 XPS の数倍の検出深さを有し、光電子の取り出しの角度分解法と合わせれば、化学結合状態の深さ方向の分布を非破壊で調べることができる。そのため、近年とくにデバイス構造への応用が進んできた。太陽電池デバイスの分野においてもこれまでいくつか報告がなされてきたが、それらは暗状態でのものであって、デバイス動作時、すなわち、光照射のもとでの評価ではなかった。

本課題では、ヘテロ接合系結晶 Si 太陽電池を構成する基本構造の代表例として、熱酸化膜でパッシベーションされた Si 基板試料を対象とし、光照射下でのオペランド測定を行う。本構造は、酸化膜パッシベーションを用いたいわゆる PERC 型や TOPCon 型、CSC 型と称される次世代太陽電池におけるコンタクトの基礎構造である。酸化膜上に堆積させる種々の構造・材料によりコンタクト特性は変わるが、まずは、その共通項である比較的単純な構造試料での理解を深めるとともに、測定・解析手法における課題を明らかにすることを目的とした。

実験方法・条件：

p 型、および、n 型の CZ 結晶 Si (100) 基板 (抵抗率 1-5 Ωcm) を湿式洗浄し、酸化炉で熱 SiO₂ 膜を形成させた。酸化膜厚は約 10 nm であった。これら試料を対象として HAXPES による化学結合状態の測定を SPring-8 のビームライン BL46XU にて行った。励起 X 線はアンジュレータから発生する純白色光をシリコン二結晶分光器 (111) 面とその下流に位置するシリコンチャンネルカット水晶 (444) 面により単色化したものを用いた。X 線エネルギーは 7939 eV であった。励起光の入射角度 (試料表面から測定した角度) は 10° であった。光電子アナライザーには VG-Scienta4000 を使い、パスエネルギーは 50 eV とした。スリットサイズは cued 0.5 mm であった。光電子脱出角度 (take-off angle ; TOA) を 80°、30° とし、Si 1s、Si 2p、O 1s、および、価電子帯のスペクトルを測定した。中和銃は使

用しなかった。BL46XUの標準的な測定環境である真空雰囲気にて試料を設置し、外部光源として xeon 光源（朝日分光株式会社）を用いた。バンドパスフィルタは使用しなかった。この外部光源の照射強度は広い波長範囲にわたって $< 30 \text{ mW/cm}^2/\text{nm}$ 程度である。

結果および考察：

酸化膜付き試料（p 型基板を用いた $\text{SiO}_2/\text{p-cSi}$ 、n 型基板を用いた $\text{SiO}_2/\text{n-cSi}$ ）への外部光源による照射の効果の例として図 1 に Si 1s スペクトルを示す。照射により Si 1s スペクトルの化学シフトが生じた。ただし、化学シフトの向きは基板のキャリアタイプにより異なり、p 型基板試料では低結合エネルギー側に、n 型基板試料では高結合エネルギー側にそれぞれシフトした。結合エネルギーのシフト量 (ΔBE) は、Si 基板由来の Si-Si 結合由来のスペクトルでみると、p 型基板試料で $\Delta\text{BE} \approx -30 \text{ meV}$ 、n 型基板試料で $\Delta\text{BE} \approx +100 \text{ meV}$ であった。Si-O 結合由来のピークも同じ方向にシフトするが、そのシフト量は異なる。なお、Si-Si 結合ピークエネルギーに X 線強度依存性はみられず、帯電の影響はないと考えられる。

照射誘起の化学シフトの向きに関しては、p 型、および、n 型基板試料の両方の場合において、従来の軟 XPS による先行報告例[1,2]と一致した。ただし、X 線エネルギーの他に、光源、酸化膜形成条件、膜厚などの違いはある。p 型基板に熱酸化膜が形成されると、Si 表面のバンドは下方に曲がる。これは、酸化膜中の正の固定電荷の存在を前提にしている。照射により過剰な電子・正孔対が基板中に発生すると、それらは表面のバンド構造により再分布し、定常状態に落ち着く。結果としてバンドはより平坦な方向に変化する。いわゆる表面光起電力 (SPV) による効果を観測することになり、結合エネルギーとしては小さくなる方向に動く、というモデルで考えられる。

n 型試料に対しては、このような単純なモデルでは説明できない。n 型基板試料でも p 型と同じ酸化膜、同じ界面（正の界面固定電荷で通常 $10^{10}\text{--}10^{12} \text{ cm}^{-2}/q$ ； q は素電荷量）が形成されているとすれば、基板ドナー濃度が今回の試料のような 10^{15} cm^{-3} オーダである限り、暗状態での表面バンド曲がりには p 型と同じ下向きである。ただし、p 型基板試料と比較してバンド曲がり量は小さくなる。これに対して照射すると、過剰キャリアの再分布によりバンドが平坦になり、やはり低 BE 側への化学シフトが生じるはずである。しかし、今回得られた結果は高 BE 側へのシフトである。このメカニズムの明確な結論はまだない。可能性の一つとして、理想的な SiO_2/Si 界面ではないことが挙げられる。この場合、界面に欠陥が多く存在したり、あるいは、界面遷移層 (SiO_x) が形成されていたりすれば、暗状態・明状態でのバンド構造が複雑になり得る。これらの問題は、酸化膜界面の品質、酸化膜厚、あるいは、基板不純物濃度依存性をより系統的に調べることで、照射量とバンド曲がり量に由来した内殻準位、および、価電子帯のシフトの定量的な関係を捉えることができると考えられ、今後の課題として残った。

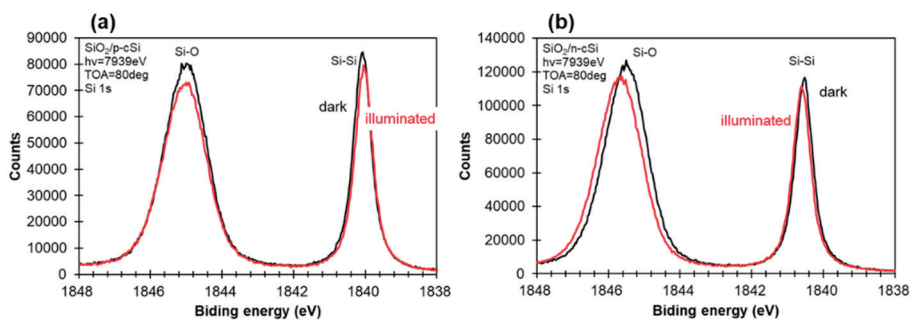


図 1. 照射による Si 1s スペクトルの変化：(a) $\text{SiO}_2/\text{p-cSi}$ 、および、(b) $\text{SiO}_2/\text{n-cSi}$ 。

参考文献：

- [1] W. Widdra *et al.*, *Surf. Sci.*, **543**, 87 (2003).
- [2] M. Copuroglu *et al.*, *App. Mater. Interfaces*, **5**, 5875 (2013).