

## 反応性プラズマ蒸着法により成膜したシリコンヘテロ接合太陽電池用 透明導電酸化膜の界面相の解析

### Analysis on Interface Phase of Reactive-Plasma-Deposited Transparent-Conductive-Oxide Film in Silicon Heterojunction Solar Cell Stacks

神岡 武文<sup>a</sup>, 小島 拓人<sup>b</sup>, 西原 達平<sup>b</sup>, 磯貝 勇樹<sup>a</sup>, 原 知彦<sup>a</sup>,  
肥山 卓也<sup>b</sup>, 横川 凌<sup>b</sup>, 三科 健<sup>c</sup>, 大下 祥雄<sup>a</sup>, 小椋 厚志<sup>b</sup>  
Takefumi Kamioka<sup>a</sup>, Takuto Kojima<sup>b</sup>, Tappei Nishihara<sup>b</sup>, Yuki Isogai<sup>a</sup>, Tomohiko Hara<sup>a</sup>,  
Takuya Hiyama<sup>b</sup>, Ryo Yokogawa<sup>b</sup>, Ken Mishina<sup>c</sup>, Yoshio Ohshita<sup>a</sup>, Atsushi Ogura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>豊田工業大学, <sup>b</sup>明治大学, <sup>c</sup>(株)島津製作所

<sup>a</sup>Toyota Technological Institute, <sup>b</sup>Meiji University, <sup>c</sup>Shimazu Co. Ltd.

反応性プラズマ蒸着 (RPD) 法によるスズ添加インジウム (ITO) の成膜プロセスがシリコンヘテロ接合太陽電池用誘電体層との界面に及ぼす影響を硬 X 線光電子分光 (HAXPES) により調べた。RPD プロセスでは ITO/水素化アモルファスシリコン (aSi:H) 界面に酸化層が形成され、200°C の熱処理で消失する。この酸化層形成はスパッタでは生じず、RPD プロセスに特有の問題である。

キーワード： ITO、アモルファス Si、酸化膜、HAXPES

#### 背景と研究目的：

現在、次世代高効率・低コスト結晶シリコン (Si) 系太陽電池として、ヘテロ材料 (誘電体層) にアモルファスシリコン (aSi:H) や極薄 Si 酸化膜を用いたヘテロ接合系の太陽電池の研究開発が、各産学機関において注力されている [1]。本太陽電池においては、透明導電酸化物、その中でもとくにスズ添加インジウム酸化物 (indium tin oxide ; ITO) が反射防止膜や誘電体層のキャップ膜として広く用いられる。従来、ITO はスパッタ法により成膜されることが多いが、そのプロセス中に Si 基板、誘電体層、および、種々の界面にダメージが導入され、高効率を阻害する要因として問題となる。ダメージとして、試料基板に飛来する粒子の運動エネルギーによる物理的なもの、および、真空プラズマプロセスで発生する真空紫外線、すなわち光によるものが通常考えられる。

これに関し、反応性プラズマ蒸着 (reactive plasma deposition ; RPD) が、比較的 low damage での成膜法として注目されている。ここで low damage とは、スパッタ法と比較して飛来粒子の運動エネルギーが小さい (数十 eV 程度 [2]) ことを指しており、光ダメージに関しては不明なままである。また、活性なイオン、ラジカルなどによる化学的な反応も懸念されるが、これらに関する報告もない。本手法で成膜された薄膜単体の物性、および、太陽電池としての性能指数がメーカから報告されているが [3]、RPD プロセスがデバイス特性に与える影響の詳細な知見はなく、絨毯爆撃的に成膜条件を振り最適化していると推量される。一方我々は、RPD 法を用いた太陽電池試作に取り組んでおり、主に電気的特性の観点からデバイス界面評価を進めているが [4-6]、得られたデバイスパラメータを決める微視的物理描像はほとんど分かっていない。

本研究課題では、RPD 成膜プロセスにより ITO/誘電体層界面に導入される微視的構造と、それら化学結合状態が成膜後熱処理 (PDA) によりどのように変化するかを硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により評価した。ITO の電気的特性を決める主要因とされる酸素 (O)、ダメージと強く相関すると推量される Si に注目して解析した。

#### 実験：

ITO/誘電体層/Si 構造試料を以下のように作製した。Si 基板として n あるいは p 型、(100) 面方位、1-5 Ωcm、200-400 μm 厚を用いた。この基板に、プラズマ CVD 法により n 型ドーパの aSi:H 層 (26 nm)、あるいは、熱酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) 層 (10 nm) を形成させた。ITO は 5%wt の Sn 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットを用い、RPD 法で本学標準条件を用いて成膜した。また、比較のためスパッタ法で ITO

成膜した試料も作製した。実際の Sn 含有量は条件により異なるが 2-5%の範囲である。ITO 膜厚は ITO/n-aSi:H/n 型 Si 試料では 12 nm、ITO/SiO<sub>2</sub>/p 型 Si 試料では 20 nm である。成膜したままの試料に加え、大気中雰囲気にて 200°C で加熱した試料も作製した。

これらサンプルに対し、HAXPES(BL46XU)により Si 1s、O 1s のコアレベルスペクトルを測定した。励起 X 線には、アンジュレータから発生する準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結晶の(444)面により単色化したものを用い、エネルギーは約 8 keV である。励起光の入射角度(試料表面から測った角度)は 10°とした。光電子アナライザーには VG-Scienta 製 R-4000 を用い、パスエネルギーは 200 eV、スリットサイズは curved 0.5 mm とした。エネルギー分解能、および、エネルギー校正に関しては、標準 Au の光電子スペクトルを用いた。必要に応じて光電子脱出角度(take off angle : TOA)を 80°、30°、15°にして測定した。中和銃は使用せず、チャージアップ補正を目的とした表面汚染炭素に起因した C 1s のコアスペクトルも併せて測定した。

### 結果および考察：

成膜手法ごとの ITO/aSi:H 界面相の Si 1s スペクトルを比較した(図 1)。Si 基板由来の主ピーク(1838-1840 eV)、および、Si-O 結合起因のピーク(1843 eV)が現れている。RPD 成膜試料(図中"RPD")では Si-O 結合起因のピーク強度が、スパッタ法(図中"SPT"、および、"CSPT")と比較して大きい。これは、RPD 成膜試料において、ITO/aSi:H 界面に酸化層が形成されていることを示す。RPD 法はスパッタ法と比較して成膜ダメージが比較的小さいとしばしば言われるが、本結果からは、物理的なダメージとは別に、このような成膜時における aSi:H 表面層の酸化という問題があることがわかった。

この RPD 成膜試料に対して PDA(200°C、30 min、大気中)処理を行うと、Si-O 結合起因のピークは減少した(図 2)。これは、ITO/aSi:H 界面に形成されていた酸化層が消失する方向に変化したことを示す。考えられる原因として、界面層の酸素が ITO 膜中に移動したことが挙げられる。なお、同じ RPD 成膜試料でも、SiO<sub>2</sub> 膜上に成膜した場合(RPD-ITO/SiO<sub>2</sub>/Si 試料)では、PDA による Si-O 結合起因ピーク強度の変化はなかった。今回見られた ITO/aSi:H 界面の酸化層が電気伝導特性に与える影響は現在のところ不明であり、今後の検討課題となった。

ITO/aSi:H 構造試料において、PDA の影響を O 1s スペクトルからも検討した(図 3)。PDA 後、O 1s の主ピーク(531 eV)は高エネルギー側にシフトしている。これは、PDA による ITO 膜中のキャリア密度が増加し、Fermi 準位が上昇したことを反映していると考えられる。なお、同様の化学シフトの傾向は、ITO/SiO<sub>2</sub>/Si 構造試料においても現れた。ITO 膜中のキャリア密度増加は、別途行っている Hall 効果測定による ITO 単膜のキャリア密度変化の傾向と一致した。O 1s スペクトルを Si-O 起因、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 起因、および、その他のピークと仮定してフィッティングしたところ、Si-O 結合

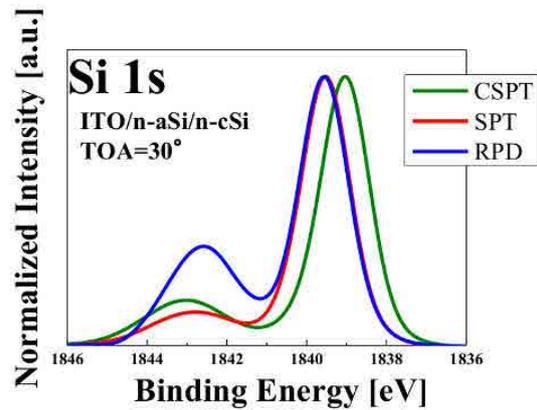


図 1. Si 1s スペクトルの成膜手法による比較。

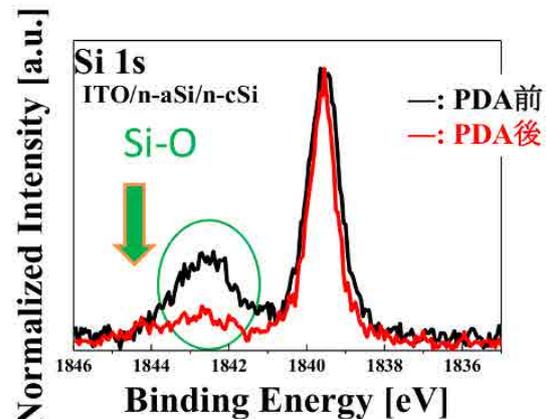


図 2. PDA 前後における Si 1s スペクトル。

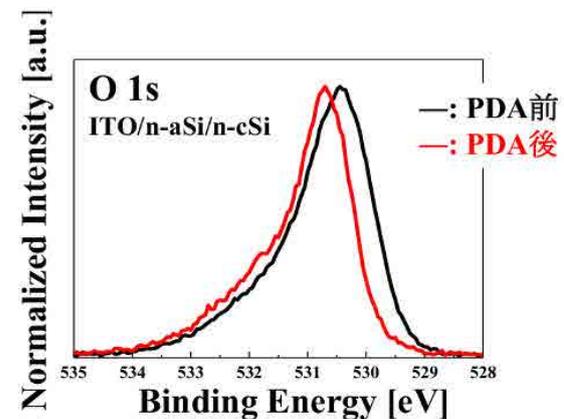


図 3. PDA 前後における O 1s スペクトル。

起因ピークは PDA により強度が減少し、 $\text{In}_2\text{O}_3$  起因ピークは PDA により半値全幅 (FWHM) が減少していた (図 4)。このことから、PDA により、ITO/aSi:H 界面の酸化層が消失する一方で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  マトリックスの結晶性向上によりキャリア密度が増加する、という描像が考えられる。

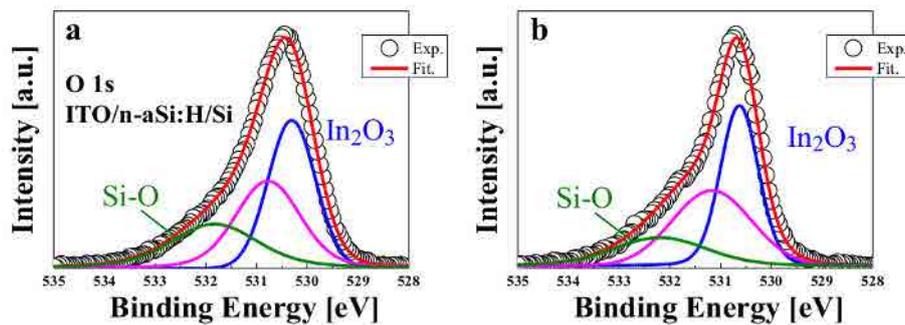


図 4. O 1s スペクトルのピークフィッティング結果. (a) PDA 前、および、(b) PDA 後.

以上結果から、RPD 法を用いた ITO 成膜プロセスでは、aSi:H 表面の酸化が生じることが新たにわかった。この ITO/aSi:H 界面における酸化層形成は、スパッタでは生じない。これまで考えられているいわゆる成膜プロセスダメージとして、飛来粒子の物理衝突によるダメージ、および、真空紫外線などの光ダメージとは別に、このような化学反応による界面相の変調が生じている。この界面変調相とデバイスの電気伝導特性との相関の詳細な検討は今後の課題となった。

#### 参考文献：

- [1] International Technology Roadmap for Photovoltaic 7th ed. (ITRPV 2015), 2016.
- [2] H. Kitami, M. Miyashita, T. Sakemi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AB05 (2015).
- [3] F. Meng et, J. Shi, L. Shen et al., *Ext. Abst. of the 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 443 (2016).
- [4] T. Kamioka, Y. Hayashi, F. Yamada et al., in *the 26th Photovoltaic Science and Engineering Conference*, #2.4.4c, 2016.
- [5] 神岡 武文, 林 豊, 山田 郁彦ら, 第 64 回応用物理学会春季学術連合講演会, 16a-211-3, 217.
- [6] T. Kamioka, Y. Hayashi, Y. Isogai et al., *AIP Advances* **7**, 095212 (2017).