

2014B1938

BL46XU

硬 X 線光電子分光法による Si 太陽電池用 SiN パッシベーション膜および 界面に存在する窒素結合に起因した電子状態の評価

Determination of Nitrogen Component Electronic Bonding States on SiN Passivation Film and Interface for Si Solar Cell Application by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

山下 祥弘, 池野 成裕, 小椋 厚志
Yoshihiro Yamashita, Norihiro Ikeno, Atsushi Ogura

明治大学
Meiji University

結晶 Si 太陽電池の高効率化においてキャリア再結合を抑制する表面パッシベーション技術は最重要技術の一つであるが、プロセスにおけるパッシベーション膜は温度が高い電極形成プロセスにより、Si 表面におけるキャリアライフタイムが劣化することが問題になっている。そこで本課題では、反射防止膜として利用されている SiN 膜を 18 nm 製膜し、この劣化現象を SiN/Si 界面における窒素起因の結合状態から解明を試みた。実験の結果、熱処理を施すことにより、界面における窒素と酸素の結合状態が変化することが示唆され、それらがキャリアライフタイムの劣化に影響を与えていることがわかった。

キーワード： 硬 X 線角度分解光電子分光、窒化珪素、界面

背景と研究目的：

低コスト化の為の結晶 Si 太陽電池の Si 基板の薄型化により、基板表面でのキャリアライフタイムが劣化することが問題になっている。これらを抑制するため、界面のダングリングボンドを終端する界面パッシベーションや、膜中に存在する固定電荷により誘起される電界効果を利用した電界効果パッシベーションといった技術が導入されている[1][2]。N 型 Si 用パッシベーション膜には、光閉じ込め効果が期待される高い屈折率を示し、電界効果パッシベーションが得られる正の固定電荷を示す窒化珪素(SiN)が用いられている[3]。プロセスにおける SiN 膜は、製膜時の温度より高い電極形成プロセス(ファイヤースルー)により、Si 表面におけるキャリアライフタイムが劣化することが問題になっており、この劣化現象の物理解明が重要とされている。既に実験室系光電子分光により、SiN/Si 界面に Si1 個に対して窒素結合が多い(N-rich)領域と酸素混入が存在することが判明した。しかし、これらの結果は実験室系 XPS で深さ方向分析の為に Ar イオンエッチングした際のダメージの影響や波形分解能の観点から解析に不十分な点が存在する可能性がある。本申請では、検出深さが実験室系光電子分光に比べ深いことから、埋もれた界面の評価に有力である硬 X 線光電子分光(HAXPES)法を利用し、SiN/Si 界面における電子状態を精密評価した。

実験：

n 型 Si 基板(3-5 Ωcm , 400 μm , (100))にプラズマ CVD 法により SiN 膜を 18 nm 成長させ、Ar 雰囲気中で 30 秒間、600°C、800°C でそれぞれ熱処理を施したものを作製した。HAXPES 測定における X 線エネルギーは約 8 keV を用いた。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。エネルギー分解能の見積もりおよびエネルギー校正は、標準 Au 試料の光電子スペクトルを用いて行った。取得したスペクトルは、価電子帯スペクトル(Valence band: VB)、Si 1s、Si 2p、O1s、N 1s のコアスペクトルを測定した。

結果および考察：

各試料における光電子取り出し角度(TOA)を変化させた Si 1s コアレベルスペクトルを Fig.1 a)、b)、c)に示す。Voigt 関数を用いた波形分離解析の結果、1841 eV あたりに SiN とは異なるピークが得られた。これは実験室系 XPS での Si 2p スペクトルから得られたバルク Si ピーク位置と一致

することから、N-rich 結合であると結論付けた。また、TOA15°で観測したスペクトルでは、このピークが観測されないことから、SiN/Si 界面に存在することが示唆された。実験室系 XPS の Ar スパッタを用いた深さ方向分析において観測された酸素の存在を確認する為に、O 1s コアレベルスペクトルの結果を Fig.1 d)に示す。熱処理の有無に関わらず酸素は SiN 膜内に存在し、それぞれのピーク位置が異なることから、Si-O または Si-N-O といった異なる結合状態を形成している可能性が示唆された。Si 2p に関しては Si 1s と同様の結果であり、N 1s はピーク位置が変化しないことから、N に起因する異なる結合の存在は確認されないことが示唆された。

今後の課題：

得られた結果から、N-rich 層の定量化を行いキャリアライフタイムに対する議論を行う。また、膜内酸素の混入を制御するプロセスを検討し、Si に対する高品質パッシベーションを実現する。

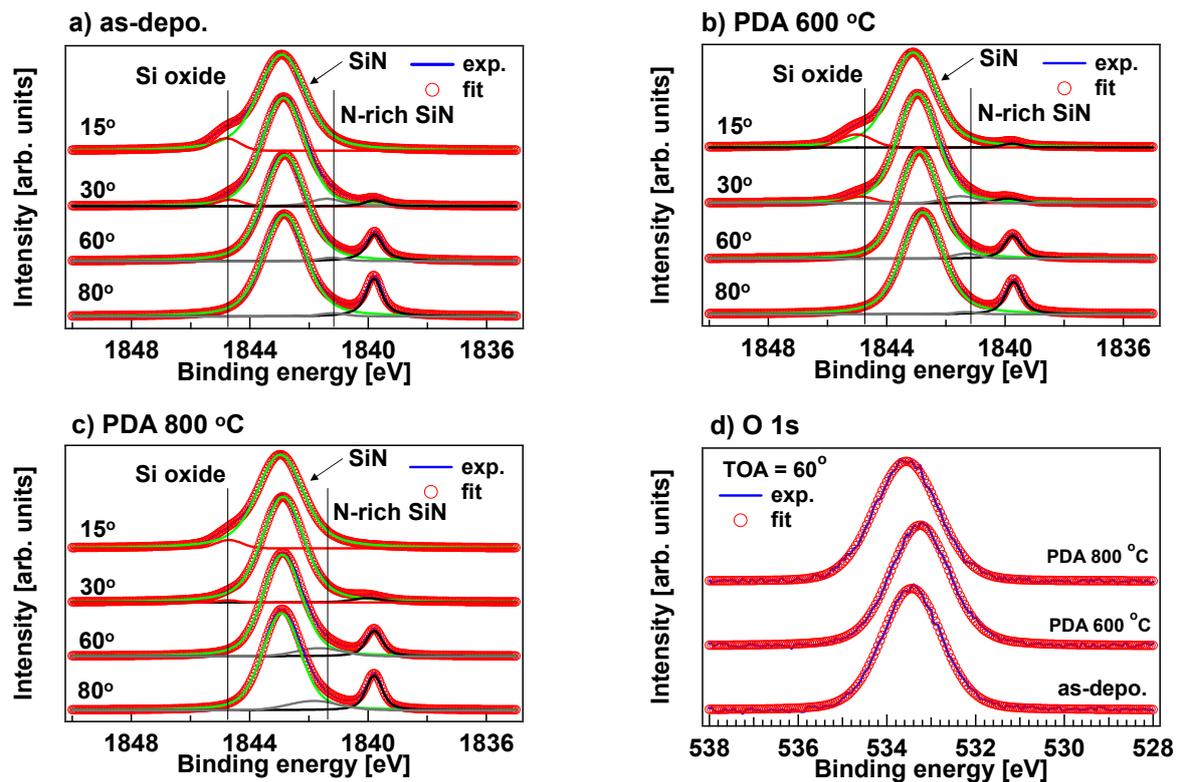


Fig.1. TOA を変化させたときの Si 1s コアレベルスペクトル a)as-depo., b)PDA 600°, c)PDA 800°および d)TOA=60°における O 1s コアレベルスペクトル. バックグラウンド除去に Shirley 法を用いた.波形分離解析に Voigt 関数を用いた.

参考文献：

- [1] Pierre Saint-Cast et al., *IEEE Electron Device Letters*, **31**, 695-697 (2010).
- [2] B. Hoex et al., *J. Appl. Phys*, **104**, 044903 (2008).
- [3] A. G. Aberle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **65**, 239 (2001).