

太陽電池用 SiN 膜におけるポストプラズマ処理が 界面特性に与える影響

Influence of Post Plasma Treatment on SiN/Si Interface Properties for Solar Cell Applications

肥山 卓矢, 小島 拓人, 木下 晃輔, 横川 凌, 吉岡 和俊, 小椋 厚志

Takuya Hiyama, Takuto Kojima, Kosuke Kinoshita, Ryo Yokogawa, Kazutoshi Yoshioka, Atsushi Ogura

明治大学
Meiji University

本課題では、太陽電池用 SiN 膜におけるポストプラズマ処理が界面に与える影響の評価を目的に、BL46XU での硬 X 線光電子分光法 (HAXPES : Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) による SiN/Si 界面の化学結合状態の精密測定を実施した。測定の結果、ポストプラズマ処理により SiN/Si 界面において残留酸素の減少を確認することができた。本結果は、プラズマ処理が結晶 Si 太陽電池における SiN/Si 界面のパッシベーション特性に与える影響を明らかにする重要な知見であると考えられる。

キーワード： 太陽電池、SiN、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)

背景と研究目的：

結晶 Si 太陽電池においてパッシベーション膜は表面保護膜及び光を効率よく入射させるための重要な役割を担っている。また、結晶 Si 太陽電池の低コスト化に向けた Si 基板の薄型化によって、基板に対する比表面積の割合が増加し、Si 基板表面での損失の影響が増加している。それらを抑制するために、パッシベーション技術の重要性はさらに増している。窒化シリコン (SiN) は、Si/SiO₂/SiN/SiO₂/Si (SONOS) 構造メモリーデバイスに代表されるように、高密度な電荷蓄積が可能であることが知られている。この特徴から膜中の電荷量を制御することにより、Si 基板表面近傍からキャリアを遠ざけ、キャリア再結合を減少させる電界効果パッシベーションとしての効果が期待できる。しかし、実験室系の X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) では、励起 X 線のエネルギーの問題から SiN/Si 界面の化学結合状態を測定するために Ar⁺によるスパッタリングが必要となり、その影響も考慮しなければならない。また、取得できる光電子スペクトルが重畳しやすく、深い準位である 1s の光電子スペクトルを測定することもできない。本課題の目的は、実験室系 XPS に対して測定可能なスペクトルが多く、検出深度が深い硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて、SiN/Si 界面の化学結合状態を評価することである。

実験：

試料には、n 型 Si 基板 (3-5 Ωcm, 400 μm, (100)) に PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法により、18 nm の SiN 膜を成膜した。また、成膜後に N₂ および N₂/NH₃ 雰囲気中でプラズマ処理を加えたものも用意した。BL46XU において、測定を行うために 8 mm × 4 mm サイズにへき開し、銅試料ホルダーに搭載した。また、測定時のチャージアップを抑制するために、試料表面と銅試料ホルダーをカーボン両面テープにより導通をとった。

BL46XU の HAXPES 装置を用いて測定を行った。励起 X 線は、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、そのエネルギーは約 8 keV とした。励起光の入射角度は 10° とした。光電子アナライザーには、VG-Scienta40000 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。本実験では、SiN/Si 界面の情報を正確に取得するため、角度分解法により光電子脱出角度 (TOA : Take Off Angle) を、80°、30°、15° として測定した。

結果および考察：

Si 1s の光電子スペクトルを図 1 に示す。Si 1s の光電子スペクトルにおいて、結合エネルギー 1840 eV, 1844 eV の位置でプラズマ処理の有無による変化が確認できた。1844 eV の位置にあるピークは、Si-O₄ 結合であり N₂ プラズマ試料において最も低下していることがわかる。プラズマ処理によって、SiN/Si 界面の残留酸素が除去できたことが確認できた。また、1840 eV の位置に存在しているピークは SiN 膜の電荷蓄積特性に関連しておりプラズマ処理を行うことで明らかな変化が生じている[1]。

N 1s において測定によって得られたプロファイルを用いて Shirley、Voigt の 2 つの関数を用いてフィッティングを行った結果を図 2 に示す。As-depo の試料に対して N₂/NH₃ プラズマ処理を行った試料ではピークが低エネルギー側にシフトし、N₂ プラズマ処理を行った試料ではピークが高エネルギー側にシフトした。398.5 eV ~ 399 eV に位置するピークは、Si-N-H₂ 結合であり、プラズマ処理によって SiN 膜中の H 濃度にも影響が与えられたと考えられる[1, 2]。また、398 eV 周辺と 400 eV 周辺に位置するピークでは、N 原子の近接原子数が異なるので両プラズマ処理により組成にも変化が生じていると考えられる[3, 4]。

以上のことから、低コストかつ生産性の高いポストプラズマ処理が結晶シリコン太陽電池のパッシベーション膜の特性を変化させるために有効である。本結果は、プラズマ処理が結晶 Si 太陽電池における SiN/Si 界面のパッシベーション特性を明らかにする重要な知見であると考えられる。

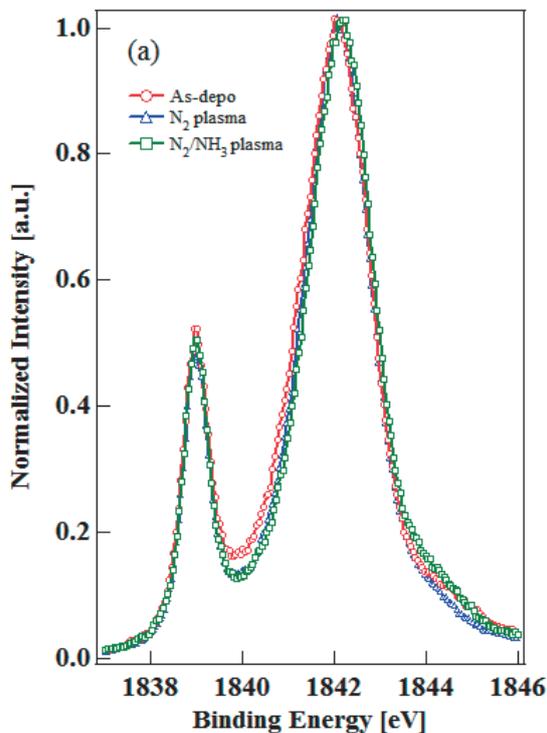


図 1. Si 1s の光電子スペクトル(TOA = 80°)

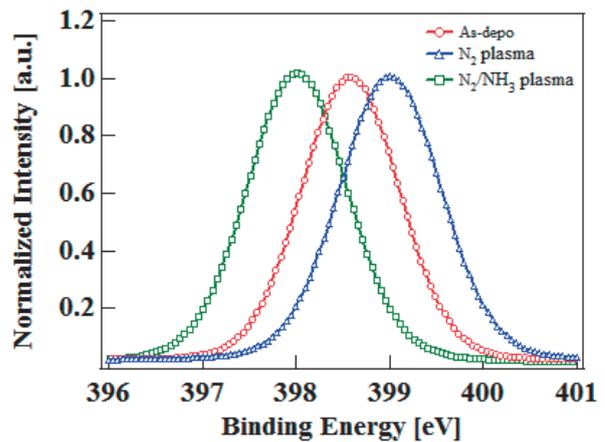


図 2. N 1s の光電子スペクトル(TOA = 80°)

今後の課題：

CV 測定結果から求めた界面準位密度および固定電化密度と合わせて考察することで、パッシベーション特性を詳細に評価し、メカニズムを明らかにしたい。

参考文献：

- [1] D. Kosemura et al., *Jpn. J. Appl.*, **49** 04DD11 (2010).
- [2] C. H. F. Peden et al., *Phys. Rev.* **B47**, 15622 (1993).
- [3] K. Yamamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L123 (2001).
- [4] C. Ronning et al., *Phys. Rev.* **B58**, 2207 (1998).