

ITO/MoO_x/i-aSi/cSi 正孔選択コンタクトセル中の埋もれた界面構造を 対象とした硬 X 線光電子分光法による化学結合状態評価 Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Interface Phases in ITO/MoO_x/i-aSi/cSi Hole-selective Contact Cell Structure

神岡 武文^{a,b}, 西原 達平^a, 磯貝 勇樹^b, 原 知彦^b,
金井 皓輝^a, 木下 晃輔^a, 三科 健^c, 町田 英明^d, 大下 祥雄^b, 小椋 厚志^a
Takefumi Kamioka^{a,b}, Tappei Nishihara^a, Yuki Isogai^b, Tomohiko Hara^b,
Hiroki Kanai^a, Kosuke Kinoshita^a, Ken Mishina^c, Hideaki Machida^d, Yoshio Ohshita^b, Atsushi Ogura^a

^a明治大学, ^b豊田工業大学, ^c(株)島津製作所, ^d気相成長(株)

^aMeiji University, ^bToyota Technological Institute, ^cShimazu Co. Ltd., ^dGas-Phase Growth Ltd.

反応性プラズマ蒸着 (RPD) 法による ITO 成膜プロセスが ITO/MoO_x/i-aSi:H/cSi 構造太陽電池デバイス中の各構成層や界面の化学結合状態に及ぼす影響を硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて評価した。RPD-ITO プロセスでは MoO_x 層があるにも関わらず、その下の i-aSi:H 層の酸化が生じ、その後の熱処理によりさらに酸化が進む。この酸化過程は ITO なしでは生じず、ITO からの酸素拡散が原因と考えられる。

キーワード： ITO、アモルファス Si、酸化膜、RPD、HAXPES

背景と研究目的：

現在、高効率・低コスト結晶シリコン太陽電池として、アモルファス/結晶 Si (aSi/cSi) ヘテロ接合型の太陽電池 (いわゆる HIT 型) の市場拡大が見込まれているが[1]、その次の世代として、ドーパアモルファス Si の代わりに透明導電酸化物 (TCO) をキャリア選択コンタクト (CSC) 材料に用いた CSC 太陽電池の研究開発が進められている[2]。なかでもモリブデン酸化物 (MoO_x) を CSC 材料として用い、スズ添加インジウム酸化物 (ITO) をその上に積層させた ITO/MoO_x/i-aSi:H/n-cSi 構造の太陽電池は研究室レベルで 20%超の効率を実証するに至っている[3]。ただし、その開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) には改善すべき点がある。さらなる高効率化を推し進める上での主な問題点として、MoO_x の実効仕事関数がバルク単体から予想される値より小さいこと[4]、あるいは、ITO 成膜により下地層や界面へダメージが導入されること[4-6]、および、下地層との間に界面反応層が形成されること[7,8]、が挙げられる。これらは、再結合特性の劣化による V_{oc} 低下、および、キャリア輸送特性の劣化による FF 低下の原因となる。

本研究課題では、RPD 法による ITO 成膜プロセス、および、その後の熱処理により ITO/MoO_x/i-aSi:H/n-cSi 構造中の各構成層や界面に生じる化学結合状態の変化を HAXPES により分析した結果を報告する。

実験：

ITO/MoO_x/i-aSi:H/n-cSi 構造試料を以下のように作製した。CZ n 型結晶 Si 基板の上に i-aSi:H をプラズマ援用化学気相堆積 (PECVD) 法で 10 nm 堆積させ、その上に熱蒸着 MoO_x 層を 10 nm、続いて、RPD-ITO 膜を 20 nm 堆積させた。その後、大気中にて 200°C、および、300°C で、15 分熱処理した (成膜後熱処理 ; PDA)。参照試料として ITO なしの比較試料 (MoO_x/i-aSi:H/n-cSi) も作製した。

これら試料に対し、室温で HAXPES (BL46XU) 測定を行い、Si 1s、O 1s、In 3d、Mo 3d のコアレベルスペクトルを取得した。励起 X 線に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。入射 X 線エネルギーは約 8 keV 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°とした。光電子脱出角度 (take-off angle : TOA) を 80°、30°にして測定した。

光電子アナライザーには VG-Scienta4000 を用い、パスエネルギーは 200 eV、スリットサイズは cued 0.5 mm とした。エネルギー分解能、および、エネルギーの較正には標準 Au 薄膜の光電子スペクトルを用いた。必要に応じて入射 X 線強度を調整するアッテネータを挿入した。中和銃は使用しなかった。

結果および考察：

ITO/MoO_x/i-aSi:H/Si 構造試料における Si 1s コアレベルスペクトルの PDA 温度依存性を図 1 に示す。横軸は結合エネルギー、縦軸のスペクトル強度は後述する Si 基板由来のピーク強度で規格化してある。Si 基板由来の主ピークの他に、Si-O 結合起因のピークが現れており、i-aSi:H 層が酸化されていることを示している。なお、SiO₂ のストイキオメトリから大きく外れた成分が多く含まれる。PDA 温度の増加にともない Si-O ピーク強度は増加することから、酸化が進んでいることがわかる。なお、酸化領域は MoO_x/i-aSi:H 界面と推察されるが、これは TOA 依存性を取得すれば判断できると考えられ、今後の課題となった。

一方、RPD-ITO プロセスなしでは、PDA によるアモルファス層の酸化促進は生じなかった。ITO 堆積なしの MoO_x/i-aSi/n-cSi 構造試料の Si 1s コアレベルスペクトルの PDA 温度依存性を図 2 に示す。Si-O 結合起因のピークの強度に PDA 温度依存性はなかった。アモルファス層酸化は RPD プロセス中のプラズマ中の酸素イオン・ラジカル、もしくは、ITO 中の酸素が MoO_x を浸透して生じることが示唆される。

RPD-ITO 成膜プロセスによる下地アモルファス表面層の酸化現象は、MoO_x のない構造 (ITO/n-aSi:H/Si) において過去に報告してきた[7,8]。今回の結果は、アモルファス層との間に MoO_x が挿入されていてもアモルファス層酸化が免れないことを示している。

一方で、PDA の効果は MoO_x の有無で異なることが分かった。MoO_x なしの構造では、大気中での PDA により Si-O ピーク強度は減少するが[7,8]、今回の MoO_x 挿入構造では酸化が促進する。これまで、本コンタクト構造を有するデバイスの電気伝導特性が熱処理により劣化する要因の一つとして、ITO/MoO_x 界面における障壁形成による抵抗増加が提案されているが、本結果はそれに加えて、アモルファス層酸化成長による抵抗増加も考えられることを示唆している。

参考文献：

- [1] International Technology Roadmap for Photovoltaic 7th ed. (ITRPV 2015), 2016.
- [2] Y. Ohshita, T. Kamioka, and K. Nakamura, AAPPS Bulletin **27**, 2 (2017).
- [3] J. Bullock, Y. Wan, Z. Xu et al., ACS Energy Lett. **3**, 508 (2018).
- [4] T. Kamioka, Y. Hayashi, Y. Isogai et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 076501 (2018).
- [5] Y. Isogai, T. Kamioka, Y. Hayashi et al., Proc. of the 28th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 183 (2018).
- [6] 神岡武文、磯貝勇樹、Lee Hyunju 他、第 66 回応用物理学会春季学術連合講演会, 9p-W611-5, 13-019.
- [7] 西原達平、小島拓人、金井皓輝 他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-133-10, 14-064.
- [8] 神岡武文 他、平成 29 年度 一般課題(産業分野)実施報告書(2017B), pp. 213, 2017B1909.

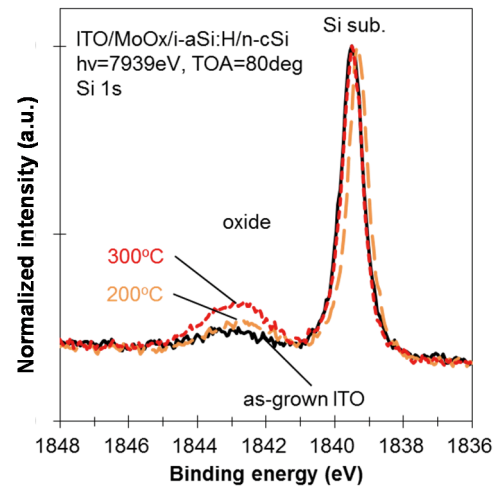


図 1. ITO/MoO_x/i-aSi:H/n-cSi 構造試料における Si 1s スペクトルの PDA 温度依存性。

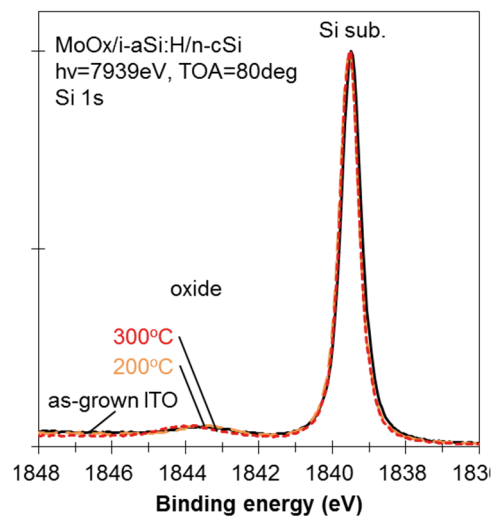


図 2. MoO_x/i-aSi:H/n-cSi 構造試料における Si 1s スペクトルの PDA 温度依存性。