

[研究論文] 太陽電池セル p 形 Si 用アルミナパッシベーション膜の Cat-CVD 法による作製とその評価

立原誠之¹・荻田陽一郎²・會澤洋太郎¹・齋藤直之¹

¹大学院工学研究科電気電子工学専攻

²工学部電気電子情報工学科

Preparation of alumina passivation-films in p-Si for solar cells by catalytic chemical vapor deposition and its evaluation

Masayuki TACHIHARA¹⁾, Yoh-Ichiro OGITA²⁾, Yotaro AIZAWA¹⁾, Naoyuki SAITO¹⁾

Abstract

Passivation effects of AlO_x films were investigated for p-type crystalline Si for solar cells. AlO_x films were deposited by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) using tri-methyl aluminum (TMA) and molecular oxygen (O_2) mixture. Surface recombination velocities at the interface of AlO_x/Si was measured to be below 10^{-6} cm/s for AlO_x films deposited with O_2/TMA gas flow-rate ratios of 15 to 35. The extremely small S_0 was mainly accomplished by the band bending due to negative fixed charge of an order of 10^{12}cm^{-2} and by the assist due to the decrease of the interface trapping density D_{it} in accompany with negative fixed charges

Keywords: Aluminum oxide, Cat-CVD, Passivation, Surface recombination velocity

1. まえがき

近年、環境問題等の面からクリーンエネルギーである太陽光を使った太陽電池の需要が高まり、更なる太陽電池の高効率化が課題となっている。従来の太陽電池では単結晶 Si (c-Si) とパッシベーション絶縁膜界面での表面再結合が効率を減少させているという問題があり、表面再結合を抑制する必要がある。さらに、将来、太陽電池の c-Si の厚みは徐々に薄くなる。そうすると、太陽電池の効率は結晶表面で概ね決まるようになり、パッシベーションが極めて重要になる。従来、n 形 Si, p 形 Si のパッシベーション膜として水素化アモルファス酸化 Si ($\text{a-SiO}_x\text{:H}$) が使用されてきた¹⁾。これは高温 (>1000°C) プロセスであり、結晶性を劣化させる。そこで、低温プロセスのパッシベーション膜が要求されている。アルミナは低温成膜できるので、そのパッシベーション応用として、アルミニウムトリイソプロポキシサイドの熱分解法²⁾、トリメチルアルミニウム (TMA) と O_2 からの PA-ALD (plasma assisted-atomic layer deposition) 法による Al_2O_3 膜³⁾、TMA と CO_2 と H_2 からの PE-CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 法

による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:H}$ 膜の作製⁴⁾などが、報告されてきている。上記 PA-ALD 法では表面再結合速度が 13cm/s 以下⁵⁻⁹⁾そして PE-CVD 法では 10cm/s⁴⁾とアルミナ膜で界面再結合を顕著に抑制できると報告されてきた。

Cat-CVD 法は、プラズマダメージが無く、低温で成膜できる、成膜速度が速い、ガス利用効率が高い、装置価格が低い等の特色を持っている¹⁰⁻¹²⁾。

本研究室では Cat-CVD 法で、世界で初めてアルミナ膜 (酸化膜) が作製できることを示してきた¹³⁾。そして、c-Si 上に Cat-CVD 法で堆積させたアルミナ膜はストイキオメトリに近く、界面準位密度 (D_{it}) が $10^9 \sim 10^{10}\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ と極めて低いことなどを報告してきた¹⁴⁻¹⁵⁾。これに、加えて、界面に固定電荷を生成し、それによるバンドベンディング作用を用いれば、極めて小さい S_0 を得ることができ、ソーラーセルの変換効率を顕著に増加できると考えた。そこで本研究では、p 形 Si 用として、Cat-CVD 法で、界面にネガティブな固定電荷を発生するアルミナ膜を生成できるか、そして S_0 を減少できるかを検討した。 O_2/TMA ガス流量比を変えて成膜した $\text{AlO}_x/\text{p-Si}$ サンプルを作製し、その S_0 を測定し、さらに MIS ダイオード作製して、界面

の固定電荷密度(N_f)や D_{it} を測定し、極めて小さな S_0 が得られること、それがネガティブな固定電荷によるバンドベンドニングで生じていることなどを明らかにする。

2. 実験

アルミナ膜作製に用いた Cat-CVD 装置の概観図を Fig. 1 に、その作製プロセス条件を Table 1 に示す¹⁰⁾。アルミナ膜の作製は N_2 パブリングされた TMA ガスをシャワーヘッドから触媒体に、 O_2 をサンプル付近に供給しながら行った。触媒体には Ir 線を用いた¹⁶⁾。触媒体温度(T_{cat})は放射温度計を用いて測定した。Si サンプルはロードロックチャンバーからチャンバー内に挿入した。サンプルは基板ホルダーの抵抗により加熱し、そのサンプル温度(T_s)はサーモグラフィを用いて測定した。サンプルとして、p 形、CZ(100)、 $10\Omega\text{cm}$ 、8inch の Si ウェーハを、 $2\times 2\text{cm}$ に劈開したものを使用した。HF2%wt でサンプル表面の自然酸化膜を除去し、水素終端後チャンバーに入れた。成膜は Table 1 の条件で O_2 /TMA 流量比を 5, 10, 15, 25, 35, 60 と変えて行った。膜の再結合評価は BS-PCD 法¹⁷⁻¹⁹⁾を用いた光導電減衰(PCD)波形と S_0 の測定により行った。直径 $200\mu\text{m}$ の Al 電極としたアルミナ MIS ダイオードを作製し、AlOx/Si 界面の N_f をその C-V 特性のフラットバンド電圧シフト(V_{FB})から求めた。また、 D_{it} をコンダクタンス法²⁰⁾により求めた。

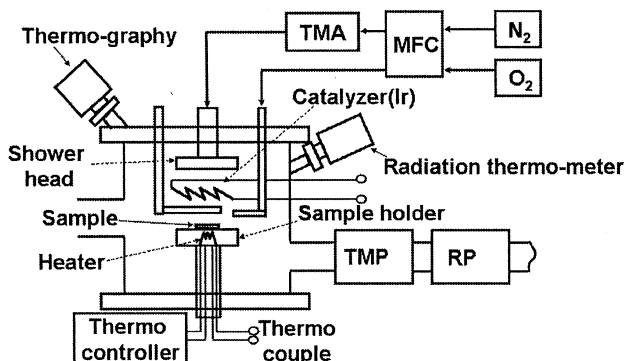


Fig.1 Schematic illustration of Cat-CVD apparatus.

Table 1 Process parameters in AlO_x depositions.

原料種	TMA($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$), O_2
触媒体	Ir ($0.25\text{mm}\Phi$), 25cm
触媒体温度(T_{cat})	700°C
サンプル温度(T_s)	230°C
圧力(P_g)	100Pa
基板-触媒間隔	70mm
成膜時間	15min
総流量(N_2 +TMA+ O_2)	$2.6\text{--}37.8\text{sccm}$
O_2 /TMA 流量比	5 - 60

3. 結果と検討

3. 1 O_2 /TMA 流量比と S_0

O_2 /TMA 流量比を 5-60 と変えて作製した AlOx/Si サンプルの測定 PCD 波形を Fig. 2 に示す。図のように、成膜前のサンプル(bare)では過剰少数キャリアが時間初期で顕著に減衰し、 S_0 が大きく、 O_2 /TMA 流量比が 15, 25, 35 では、減衰せず、 S_0 は小さく、60 では S_0 は増加した。 O_2 /TMA 流量比と測定した S_0 の関係を Fig. 3 に示す。Bare では、 S_0 が 10000cm/s 付近と極めて大きく、 O_2 /TMA が 5, 10 では S_0 が 2000cm/s 付近と大きい、15, 25, 35 で $5.06\times 10^{-6}\text{cm/s}$ と非常に小さな値となり、60 では 37cm/s とまた増加した。このことから、 S_0 は O_2 /TMA に強く依存すること、 S_0 は O_2 /TMA=15-35 で作製した AlOx 膜で大きく抑制できるということが分かった。

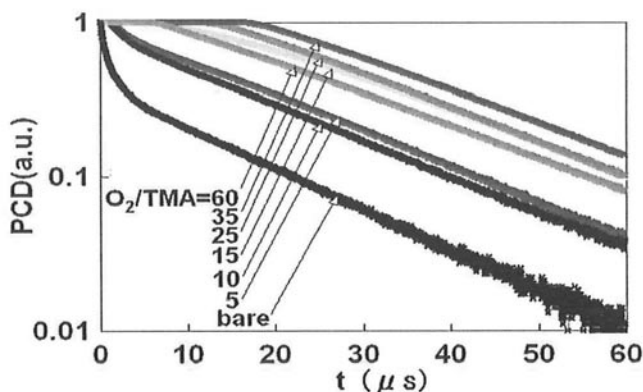


Fig.2 Photoconductivity decay changes depended on TMA/ O_2 gas flow rate-ratios.

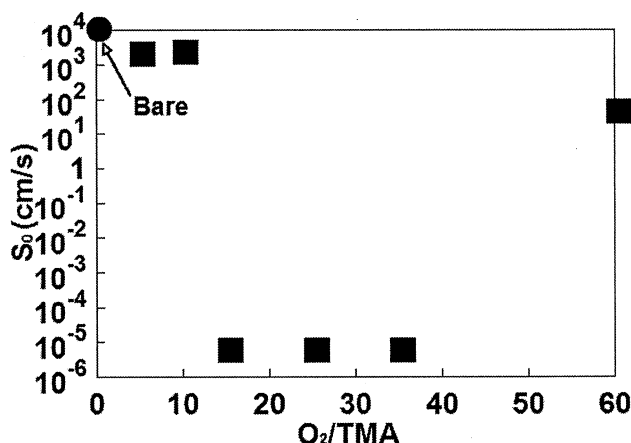


Fig.3 Measured surface recombination velocity for gas flow rate-ratios of O_2 /TMA.

3. 2 界面の C-V 特性評価

この S_0 抑制の要因を探るため、Al/AlOx/p-Si の MIS ダイオードを作製し、その C-V 特性を測定した。その代表測定結果例を Fig. 4 に示す。図から O_2 /TMA=5 は理想カーブに比べ負電圧方向に、 O_2 /TMA=35 は正電圧方向にシフトしていることが分かる。これから、それぞれ、界面に負

電荷, 正電荷が生成されていることが分かる. その V_{FB} の測定結果を O_2/TMA ガス流量比に対して Fig. 5 に示す. O_2/TMA 流量比の増加につれて, V_{FB} は, ネガティブからポジティブに変化しているのが分かる. また, V_{FB} から求め

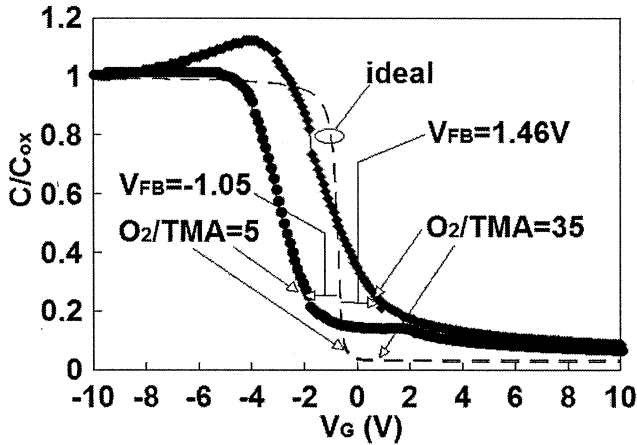


Fig. 4 C-V curve for gas flow rate-ratios of O_2/TMA .

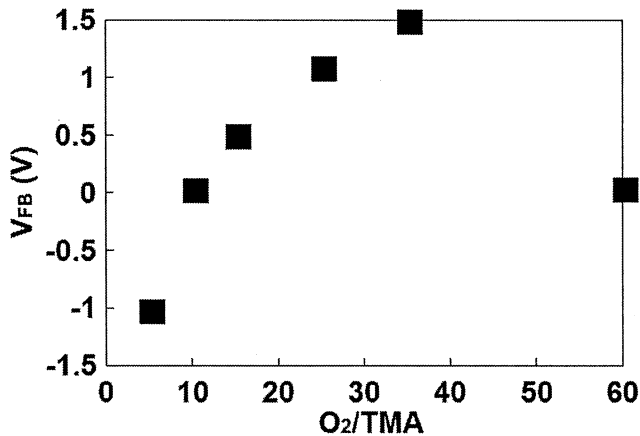


Fig. 5 Measured flat band voltage vs. O_2/TMA gas flow rate-ratios.

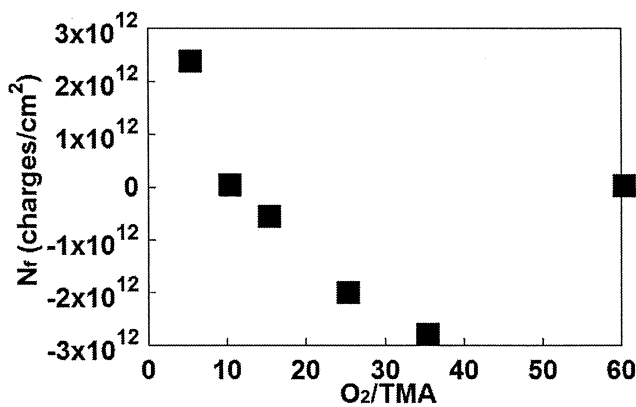


Fig. 6 Fixed charge density as a function of gas flow rate-ratios of O_2/TMA .

た N_f と O_2/TMA 流量比の関係を Fig. 6 に示す. 流量比が増加につれて, 流量比 10 程度を境にして, 電荷はポジティブからネガティブに変化すること, その N_f は $O_2/TMA=25, 35$ で $10^{12}cm^{-2}$ のオーダーであることが分かる. この N_f と S_0 の関係を Fig. 7 に示す. 電荷がポジティブのとき $S_0=2000cm/s$ 付近と非常に大きな値を示しているが, ネガティブな電荷に変化するに従い再結合が抑制されていることが分かる. つまり, ネガティブな電荷によるバンドベンディングによって, 再結合が抑制されているように見える. この表面再結合の挙動は界面準位にも依存しているかもしれない. そこで, D_{it} と S_0 の関係を Fig. 8 に示す. S_0 の挙動は D_{it} にも依存しているように見える. Fig. 7 では, S_0 が $2000cm/s-10^{-6}cm/s$ と大きな桁で変化しているのに対し, Fig. 8 の D_{it} は 1 桁程度しか変化していない. $S_0 = \sigma v_{th} \int D_{it} dE$ の関係がある (ここで, σ は捕獲断面積, v_{th} は熱速度) ので, S_0 の大きな減少は D_{it} の変化だけでは説明できない. したがって, S_0 の大きな減少は界面での $10^{12}cm^{-2}$ オーダーのネガティブな固定電荷に起因するバンドベンディングにより, 支配的に引き起こされ, D_{it} はその減少を助ける働きをしていると結論できる.

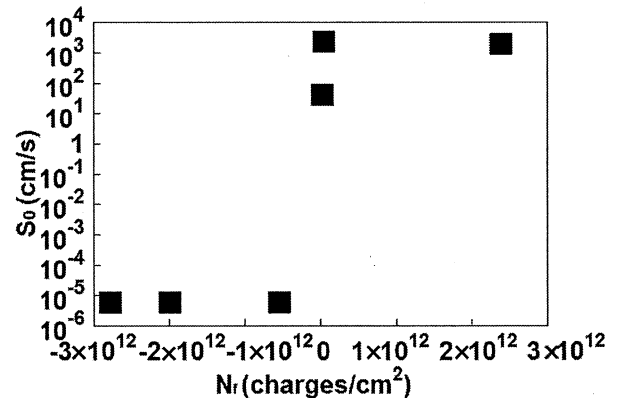


Fig. 7 surface recombination velocity as a function fixed charge density.

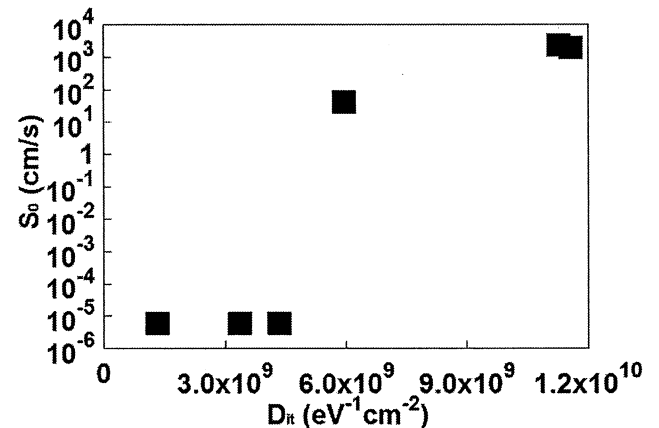
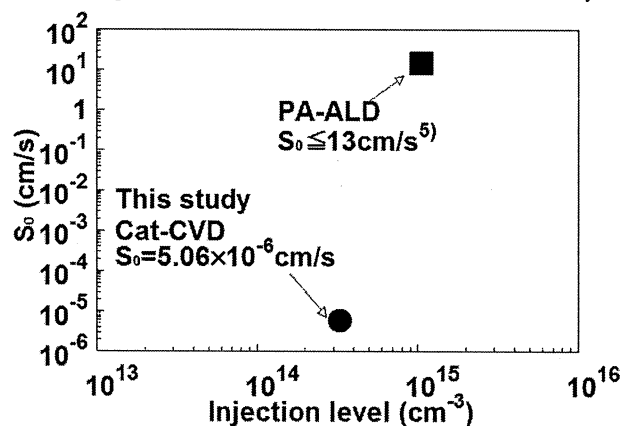


Fig. 8 Measured surface recombination velocity vs. interface trapping density.

Fig. 9 は $\text{AlO}_x/\text{p-Si}$ に対して報告されてきた S_0 をその測定光注入キャリア密度に対してプロットしたものである。本方法で得られた S_0 値が PA-ALD 法のそれよりはるかに小さいことが分かる。これは、 D_{it} が 2 桁位小さいことに起因している。

Fig. 9 Comparison of surface recombination velocity



reported against injection carrier density in carrier lifetime measurements.

4. あとがき

Cat-CVD 法で O_2/TMA ガス流量比を変えて、p-Si 基板上にアルミナパッシベーション膜を作製した。BS-PCD 法により、 $\text{AlO}_x/\text{p-Si}$ 界面の S_0 を直接測定したところ、 O_2/TMA 流量比が 15-35 のとき、 S_0 が $5.06 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ という極めて小さな値が得られた。この極めて小さな S_0 は 10^{12} cm^{-2} オーダーのネガティブな界面固定電荷によるバンドベンディングにより支配的に引き起こされており、 D_{it} の減少はその S_0 の減少を助けるように働いていることが分かった。

謝辞

本研究の動機を与えられた東京工大（現在：University of Stuttgart）の宮島晋介先生、プロセスパラメータ測定でアドバイスをいただいた本学応用化学科の川嶋良章教授、アドバイスとディスカッションをしていただいた Santa Clara University の Mahmud Rahman 教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. G. Aberle, Prog. Photovolt. Res. Appl., **8**(2000)473.
- 2) R. Hezel, K. Jaeger, Electrochem. Soc., **136**(1989)518.
- 3) G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F. W Dekkers, S. De Wold, G. Beaucarne, Solar Energy Materials & Solar

cells, **90**(2006)3438.

- 4) S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai, European PhotoVoltaic Solar Energy Conference, (2008)2A02.4.
- 5) B. Hoex, S.B.S. Heli, E. Langereis, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett., **89**(2006) 04112.
- 6) B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P.P.A. Altermatt, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett., **91**(2007) 112107.
- 7) J. Schmidt, A. Merkle, R. Brebdel, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Prog. Photovolt. Res. Appl., **16**(2008) 461.
- 8) B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett., **104**, 044903(2008).
- 9) B. Hoex, J. J. H. Gielis, J. Schmidt, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett., **104**, 113703(2008).
- 10) H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. **25**(1986) L949.
- 11) H. Matsumura, Jpn. H. Tachibana, Appl. Phys. Lett., **47**(1985)833.
- 12) A. H. Mahn, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, J. Appl. Phys., **69**(1991)6728.
- 13) Y. Ogita, S. Iehara, T. Tomita, Thin Solid Films, **430**(2003)161.
- 14) Y. Ogita, T. Kudoh, F. Sakamoto, Thin Solid Films, **516**(2008)832.
- 15) Y. Ogita, S. Ohson, T. Kudoh, F. Sakamoto, Thin Solid Films, **516**(2008)836.
- 16) Y. Ogita, Tomita, Thin Solid Films, **501**(2006)35.
- 17) Y. Ogita, Y. Iwai, H. Daio, K. Yakushiji, Japan Society for the Promotion of Science, Proc. 2nd Int. Symp. on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, (1996)455.
- 18) Y. Ogita, J. Appl. Phys., **79**(1996)6954.
- 19) H. Daio, Y. Uematsu, Y. Ogita, Jpn. J. Appl. Phys., **37**(1998)6283.
- 20) E. M. Vogel, W. Kirklen, Curt A. Richter, and John S. Suehle, IEEE Trans. Electro Devices, **47**(2000)601A.