

| | |
|--------------|---|
| Title | トンネル窒化シリコンパッシベーションコンタクトの開発 |
| Author(s) | WEN, YULI |
| Citation | |
| Issue Date | 2023-03 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/18440 |
| Rights | |
| Description | Supervisor: 大平 圭介, 先端科学技術研究科, 博士 |

博士論文

トンネル窒化シリコン
パッシベーションコンタクトの開発

WEN YULI

主指導教員 大平 圭介

北陸先端科学技術大学院大学
先端科学技術研究科 (マテリアルサイエンス)

令和5年3月

Abstract

Passivating contact, which is proposed to reduce surface recombination at metal-semiconductor interface, has been improved throughout Si solar cell development. The metal-semiconductor direct contact has been minimized as much as possible in PERC (passivated emitter and rear contact) solar cells. However, TOPCon (tunnel oxide passivated contact) has been received a lot of attention for its simple processing and high efficiency which achieved by its full passivated contact using an ultra-thin oxide and heavy-doped silicon layer. Cat-CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) is suitable for making passivation films for its nature of no plasma-induced damage. Compared with the oxide films forming methods of TOPCon, single-sided film formation is a merit of Cat-CVD silicon nitride (SiN_x). Considering the difficulty of Cat-CVD oxide film deposition, we use Cat-CVD SiN_x films as the tunneling layer for a new type called TNPCon (tunnel nitride passivated contact).

The first step is to correctly evaluate the thickness of SiN_x films. TEM images show that the actual thickness is thinner than the results of ellipsometry. However, the deposition rate can still be confirmed by massive data from ellipsometry. After evaluating the thickness of ultra-thin SiN_x films, symmetrical TNPCon samples were made to study its passivation quality and conductivity. The relationship between contact resistance (ρ_C) and SiN_x thickness indicates that the tunneling effect dominates the conduction of TNPCon below 2.5 nm and is drastically weakened by thicker SiN_x films. In addition, the SiN_x thickness also affects the passivation quality of TNPCon. TNPCon samples with 1.6 nm SiN_x films achieved an effective minority carrier lifetime (τ_{eff}) of more than 800 ms. TNPCon samples with thicker SiN_x films show lower τ_{eff} , one possible reason is due to phase separation in SiN_x films during high temperature annealing. In addition, SiN_x films prevent the diffusion of phosphorous (P), which shows in the higher sheet resistance of TNPCon samples with thicker SiN_x films. With introduction of H_2 during deposition, the crystallinity of the heavily doped silicon (n^+ -Si) films increases, which is considered to be n^+ - μc -Si containing a small amount of hydrogen. From the SIMS depth profiles, the P doping concentration was determined, and the optimal doping concentration for TNPCon is about 2%, because over doping would lead to the degradation of n^+ -Si films. It is also necessary to ensure that the thickness of n^+ -Si is greater than 12 nm which is related to the carrier selectivity of n^+ -Si films. In addition, the optimal annealing condition was also confirmed, which is annealing at 850 °C for 1 hour.

In order to further improve the passivation quality of the TNPCon, catalytically generated atomic hydrogen (Cat-H) was used for its hydrogenation process. Cat-H has a strong etching ability on silicon, regardless of crystal form of silicon. If there were no surface thermal silicon oxide films formed during high temperature annealing, n^+ -Si layer of TNPCon/TOPCon will be etched away. But this unexpected thermal oxide films protects n^+ -Si layer and does not block the diffusion of hydrogen atoms. From the SIMS depth profiles of TOPCon samples, the H diffusion curve is interrupted at the Si/SiO₂ interface where a large amount of hydrogen atoms accumulate. H accumulation indicates termination of defects in Si/SiO₂ interface which is thought to be responsible for the improvement of passivation quality. However, the improvement of TOPCon is far more obvious than that of TNPCon. After comparing their P diffusion depth profiles, the increased Auger recombination caused by thicker n^+ -Si layers was considered the most likely reason.

In Cat-CVD apparatus, ammonia decomposed species (Cat-N) lead to direct surface nitridation of Si, which is also used to prepare ultra-thin SiN_x films in TNPCon. Insufficient thickness of Cat-N SiN_x films and heavily doped Si layer caused unprecedented low sheet resistance of TNPCon samples. Considering that the Auger recombination in n^+ -Si layers will damage the quality of passivation, the SiN_x film with the ability to prevent P diffusion during high temperature annealing becomes the purpose of further research. One direction is to increase the substrate temperature during Cat-N nitridation, which can also improve the current problem of insufficient film thickness. Another direction is to change the deposition conditions of SiN_x films.

Keywords: Passivating contact, Cat-CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), Ultra-thin silicon nitride, TNPCon (tunnel nitride passivated contact), Cat-H (catalytically generated atomic hydrogen) hydrogenation, Direct nitridation.

目次

| | |
|---|----|
| 第1章 序論..... | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.1.1 人間社会とエネルギー | 1 |
| 1.1.2 新エネルギーと結晶シリコン太陽電池 | 3 |
| 1.2 研究背景 | 5 |
| 1.2.1 結晶シリコン太陽電池とパッシベーション | 5 |
| 1.2.2 Cat-CVD 法による製膜 | 7 |
| 1.3 本研究の目的と意義 | 9 |
| 1.4 本研究の構成 | 10 |
| 1.5 参考文献 | 11 |
| 第2章 Cat-CVD による極薄 SiN _x 膜の形成..... | 14 |
| 2.1 トンネル効果とパッシベーションコンタクト | 14 |
| 2.2 極薄 Cat-CVD SiN _x 膜..... | 17 |
| 2.2.1 Cat-CVD 法による極薄 SiN _x 膜の堆積..... | 17 |
| 2.2.2 分光エリプソメータによる極薄 SiN _x 膜の評価..... | 18 |

| | |
|---|----|
| 2.2.3 透過電子顕微鏡(TEM)による極薄 SiN _x 膜の評価 | 20 |
| 2.2.4 X 線光電子分光法(XPS)による極薄 SiN _x 膜の評価 | 21 |
| 2.2.5 本研究における極薄 SiN _x 膜の近似..... | 22 |
| 2.3 参考文献 | 23 |
| 第3章 Cat-CVD での TNPCon 作製と評価..... | 25 |
| 3.1 TNPCon の作製プロセス | 25 |
| 3.2 TNPCon の電気伝導性について | 27 |
| 3.3 TNPCon のパッシベーション性能について | 30 |
| 3.3.1 n ⁺ -Si 膜の堆積に対する水素の影響 | 30 |
| 3.3.2 TNPCon パッシベーション性能の SiN _x 膜厚依存性 | 32 |
| 3.3.3 TNPCon パッシベーション性能の n ⁺ -poly-Si 膜厚の依存性 | 35 |
| 3.3.4 n ⁺ -Si 膜のドーピング濃度..... | 37 |
| 3.3.5 n ⁺ -Si 膜のドーピング濃度の影響 | 41 |
| 3.4 TNPCon に対するアニーリングの影響 | 43 |
| 3.4.1 アニーリング温度の影響 | 43 |
| 3.4.2 アニーリング時間の影響 | 46 |
| 3.5 まとめ..... | 47 |
| 3.6 参考文献..... | 48 |

| | |
|---|----|
| 第4章 直接窒化法による TNPCon の形成 | 51 |
| 4.1 Cat-CVD 装置での Si の直接窒化 | 51 |
| 4.1.1 Cat-CVD 装置での NH ₃ 分解種による c-Si の直接窒化(Cat-N) | 51 |
| 4.1.2 Cat-N による極薄 SiN _x 膜の成長と組成 | 53 |
| 4.2 Cat-N 極薄 SiN _x 膜を応用した TNPCon | 59 |
| 4.2.1 Cat-N 時間とアニーリング温度の影響 | 59 |
| 4.2.2 ドーピング濃度と τ_{eff} マッピングで現れた「+」パターン | 61 |
| 4.3 TNPCon の問題点と対策 | 67 |
| 4.3.1 TNPCon 試料のシート抵抗 | 67 |
| 4.3.2 P の SIMS プロファイル | 73 |
| 4.4 まとめ | 76 |
| 4.5 参考文献 | 77 |
| 第5章 Cat-CVD 装置での水素処理 | 78 |
| 5.1 Cat-H のパッシベーションコンタクトへの応用 | 79 |
| 5.1.1 Cat-H の選択エッチング | 79 |
| 5.2 Cat-H による水素処理 | 81 |
| 5.2.1 Cat-H 処理によるパッシベーション性能の改善 | 81 |
| 5.2.2 SIMS 分析による Cat-H の挙動の解明 | 84 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.3 ラマンスペクトルによる poly-Si 中の H の分析 | 85 |
| 5.2.4 Cat-H 処理の電気伝導性に対する影響 | 87 |
| 5.3 まとめ | 88 |
| 5.4 参考文献 | 89 |
| 第 6 章 総括 | 92 |
| 6.1 本件のまとめ | 92 |
| 6.2 今後の課題 | 94 |
| 付録 | 95 |
| 研究業績 | 113 |
| 謝辞 | 117 |

第1章 序論

1.1 はじめに

1.1.1 人間社会とエネルギー

考古学的証拠から、ヒトが火を使用することの影響が明らかとなっている。火の使用により、柔らかい食物が得られたことで歯が小さくなり、調理した食物が消化しやすくなったために人間の消化器も縮小してきた。一方、火を使用して調理した料理を食べ、人間の脳は大きな成長を遂げた。[1] また、ヒトは金属を製錬するために火の利用をさらに進めた。一方、風力と水力も開拓し、帆船、風車、水車などを発明した。しかし、形式、量および用途から考えると、その時期のエネルギーの使用は限界があった。

産業革命から、改良した蒸気機関が工場、鉱山および蒸気機関車において動力源として運用されたことに伴い、エネルギーとしての石炭の消費量が急激に増大した。同時に、様々な産業機械の発明と発展により、エネルギーの用途も多様化された。これによって社会の生産力が上昇し、人類の生活はより豊かになった。新しい石油の採掘技術が開発され、安価で大量の石油が得られるようになり、内燃機関も普及し、石油の様々な利用方法も開発され、エネルギーの主役は、徐々に石炭から石油に移行するようになった。これは石炭産業の衰退と伴う「エネルギー流体革命」と言われている。[2]

原子力が登場してから、災厄と論争が続いており、現在まで安価で安定なエネルギーを供給しているが、社会と環境に巨大なリスクを伴っている。チェルノブイリから福島まで、原子力発電所の事故による莫大な損失が続いていく。一方、2022年1月1日現在、世界の31の国と地域で437基の原子力発電所が運転され、39の国と地域で59基が建設中、82基が計画中となっている。[3]。

エネルギーの消費と使用が拡大していくことと伴い、生産力も上昇し、人間の生活も向上していくため、人口が速く増加し、さらなるエネルギー消費の増大をもたらしている。エネルギー消費量は、今後もさらに増加していくと考えられる。しかし、図 1.1 に示すように、エネルギーの価格は、国際政治と経済の景気の影響を受け、いつも不安定である。シェール革命での低落後、安定していた資源価格は、令和元年に新型コロナウイルス・パンデミックの影響により下落してきた。2022年現在、コロナからの経済活動の復帰や地政学リスクの発生によりエネル

ギーの価格は高騰しつつあり、ウクライナ情勢を受けてさらに価格が高騰している。ウクライナ戦争を受けている欧州は、エネルギー危機に臨んで国家の安全保障と深く繋がっているエネルギーについて戦略の方針を作った。

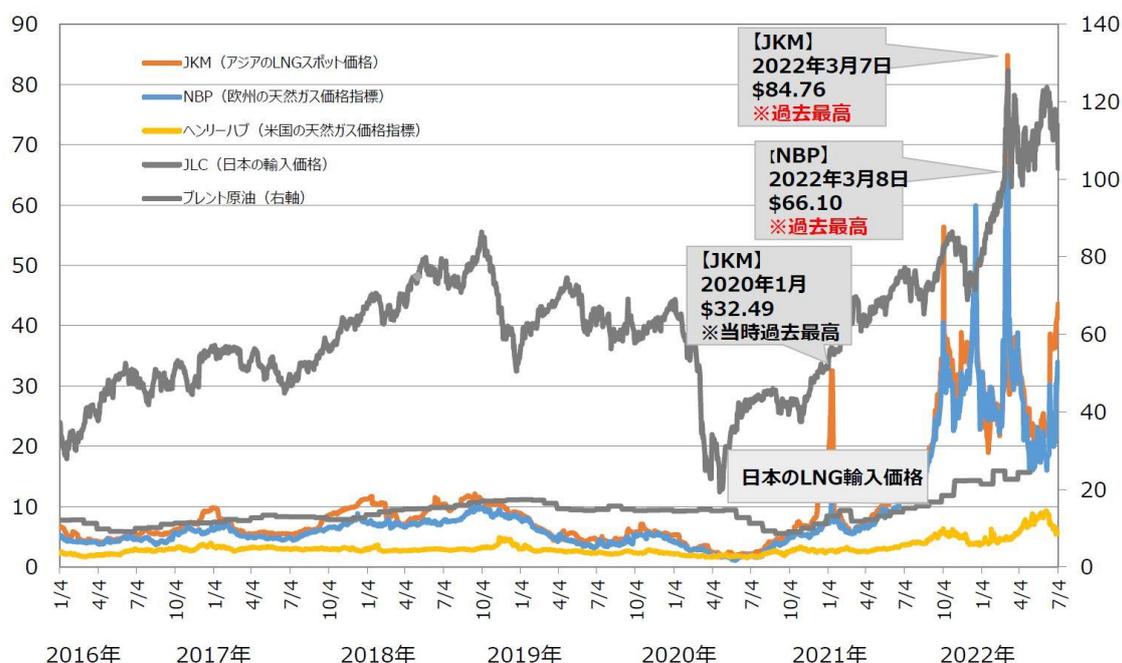


図 1.1 幾つかの主なエネルギーの指標と価格[3]

EU 加盟国の天然ガスの輸入依存度は 2020 年 84%、2021 年 83%という高い割合になった。[4] 冷戦時代が終わったことから、EU 加盟国はエネルギー輸出国としてのロシアを信頼し、2021 年まで天然ガス輸入のロシア依存度は 46%に到達した。[5] しかし、ウクライナ戦争の勃発により、エネルギー上の「脱ロシア」が求められている。G. D. Bella らは、EU 加盟国のこれまでの対応は迅速かつ全面的であり、多くの国はすでに代替エネルギー供給の調達と危機管理計画の策定を開始していると指摘した。[6]

1.1.2 新エネルギーと結晶シリコン太陽電池

人類社会の発展は、エネルギー利用と深く繋がっている。石炭、石油および天然ガスなどの化石エネルギーを利用して大きな成果を得た一方で、環境汚染、地球温暖化、化石エネルギー源の枯渇など、人類社会の存続までに関する深遠な諸問題が現れている。さらに、ウクライナ戦争により現時点のヨーロッパエネルギー危機が深刻化している。そして、環境汚染、地球温暖化、非友好となる可能性が高いエネルギー輸出国などに臨んで、伝統的なエネルギーを代替する再生可能エネルギーは、エネルギー安定供給や持続可能な社会を実現する鍵となる。

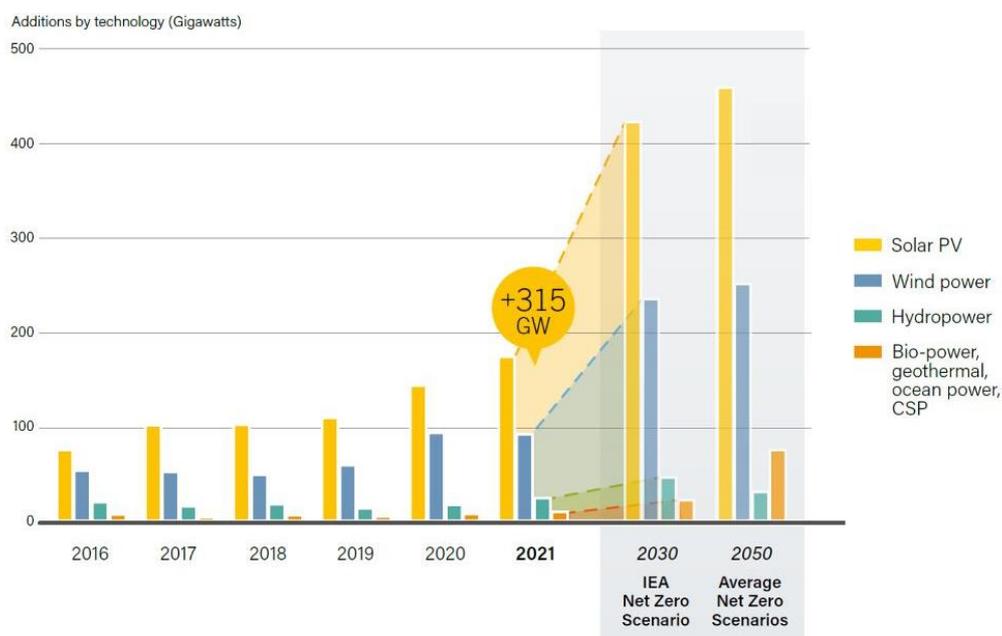


図 1.2 再生可能電力容量の年間導入量とネット・ゼロまでの予測[7]

図 1.2 に示すように、新型コロナウイルス・パンデミックの影響を受けず、2050 年までネット・ゼロ排出を目指し、再生可能電力の導入容量が年々増加している。2030 年までに CO₂ 排出量を半減するため、キークリーンテクノロジーとしての太陽光発電と風力発電の導入容量を 3~4 倍ぐらい増加する必要があると指摘されている。[8]

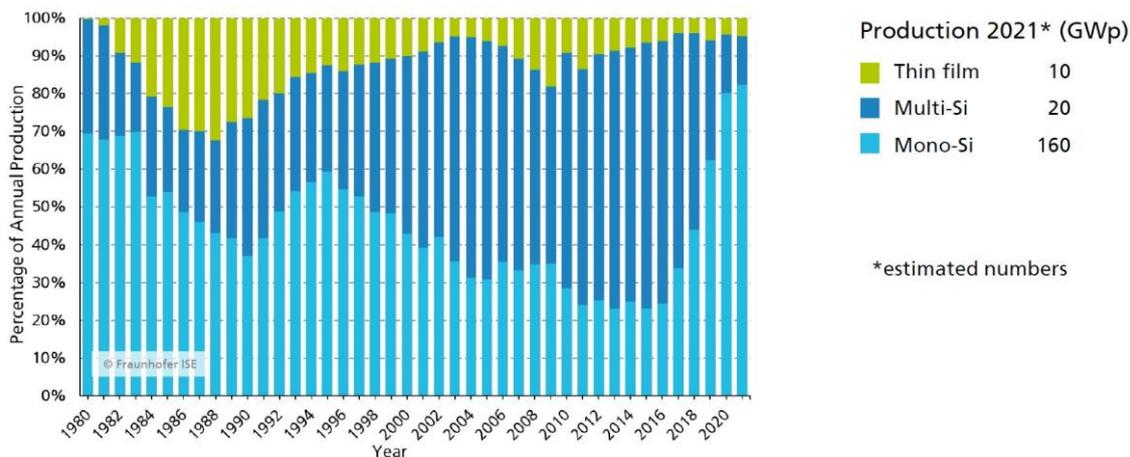


図 1.3 世界の太陽電池モジュールの年間生産量の推移[12]

図 1.3 に、世界の太陽電池の年間生産量の推移を示す。2021 年で生産された太陽光発電モジュールの中に、95 %は結晶シリコン太陽電池であった。過去の十数年間で多結晶シリコン太陽電池が続いて高いシェアを持っていたが、この数年間で急転した。単結晶シリコン太陽電池の生産量シェアは、2016 年の 24 %から 2021 年の 84 %に激増した。[9, 10] 変換効率 18~19 %の Al-BSF 型多結晶太陽電池から変換効率 22~24 %の Passivated emitter rear cell (PERC)単結晶シリコン太陽電池への世代交代は、その変化を遂げる原因だと考えられる。[11] 主役となったばかりの PERC 太陽電池は、さらなる変換効率の向上は難しいと考えられる。[12] 代わりに、より高い効率(28.7 % [13])が期待される Tunnel Oxide Passivated Contact (TOPCon)太陽電池は、次世代結晶太陽電池の主役を担うと予想されている。

太陽電池の開発において、最初は、低コスト化を目指していた時代もあった。しかし、変換効率が低いために、製造コストを抑えても最終的な発電コストはあまり安くならなかった。そのため、近年では変換効率の向上が追求されている。現在までに、結晶太陽電池の変換効率を向上させるための様々な工夫がなされ、26.6 %という高い変換効率も実現している。[14] しかし、単接合シリコン太陽電池の変換効率の理論限界は 29.4 %となっているため、さらなる変換効率の向上は難しくなる。[15] 今後は、現在の高い変換効率と低コストの両立が重要となる。

1.2 研究背景

1.2.1 結晶シリコン太陽電池とパッシベーション

太陽電池の基本原理は、フランスの物理学者ベクレルにより発見された光起電力効果と認識されている。[16]もともと原子に縛られている電荷は、光のエネルギーを受け取って束縛から解き放たれ、電界などにより自由に動けることができるため、外部に取り出せるようになる。エネルギーには保存則が存在するが、エネルギーの変換は常に損失を伴っている。光電変換を実施するデバイスとしての太陽電池には、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光を吸収できないことなどにより、原理上不可避な損失が存在している。一方、光の反射のような工夫して抑えられる損失もある。太陽電池の変換効率

$$\eta = \frac{\text{太陽電池の出力電力}}{\text{入射光のパワー}} \times 100 [\%]$$

と定義されている[17]。太陽電池の変換効率の向上には、簡単に言うと、出来るだけ多くの光を吸収し、出来るだけ多くの電力を得ることが重要である。一例として、短波長光を反射している青色のセルと比べ、黒色に見えるセルの方がより良い光吸収能力を持っており、変換効率の良し悪しは、外見からも予想できる。

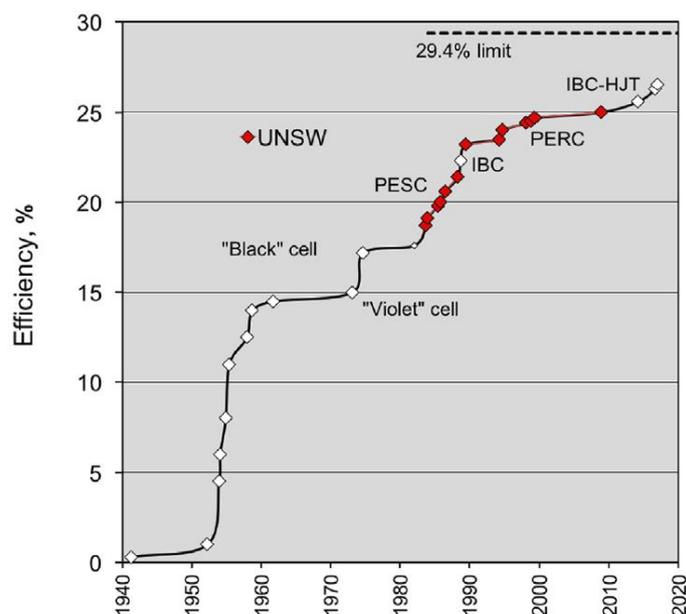


図 1.4 研究室レベルの結晶シリコン太陽電池の変換効率の進化[18]

一方、太陽電池に吸収された光は、出来るだけ多くの電力として出せるようにするため、パッシベーションなどの技術も革新されてきた。パッシベーションという言葉は、アクティベーションの反対語であり、「不活性化」を意味する。太陽電池に吸収された光によって生じた電子と正孔からエネルギーを得るためには、分離されて異なる電極でとり出される必要があるが、途中で電子と正孔が再結合して消失すると、電力は得られない。太陽電池におけるパッシベーション技術は、その電子と正孔の再結合を抑えることと指している。

半世紀以上経って、無数の研究者の努力により、結晶シリコン太陽電池の変換効率は図 1.4 に示すように向上してきた。1950 年代、「標準構造」が確立されたことにより、太陽電池の変換効率が 10 %以上に到達した。その後、テクスチャ構造を有するブラックセルと全ての電極を裏面に移す裏面電極型(interdigitated back contact: IBC)太陽電池では、光の吸収を増加させることによる変換効率の向上を実現した。[19]それ以外の、裏面電界(back surface field: BSF)型、Metal insulator NP junction (MINP)型、Passivated emitter solar cell (PESC)型、Passivated Emitter and Rear Contact (PERC)型、Passivated emitter rear locally diffused (PERL)型、ヘテロ接合(SHJ)型、Tunneling Oxide Passivating contacts (TOPCon)型など太陽電池の技術革新は、ほとんどパッシベーションを中心して行われてきた。[20-27] 特に、TOPCon 型太陽電池は、今の主役である PERC 型と比べて、簡単な裏面構造を持ち、理論限界効率も高く、PERC 技術との互換性も高く、セル製造メーカーに注目されている。これまでに、Jinko Solar と Jolywood などの中国企業が TOPCon 型太陽電池の量産化を先行している。

結晶シリコン太陽電池の進化には、パッシベーション技術の革新が重要な役割を果たしている。パッシベーションについて、ここでは詳しい説明を行わない。詳細は付録に示している。

1.2.2 Cat-CVD 法による製膜

先端産業や科学技術において、プラズマ CVD (PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) は薄膜作製技術の一つとして幅広く利用されている。[28, 29] プラズマ CVD は電子産業で最も成功した薄膜堆積法の一つと考えられるが、そのプラズマ中の高エネルギー粒子が、基板表面や堆積中の膜表面に激しく衝突し、欠陥を生じる問題が浮上してきた。結晶シリコン太陽電池では、パッシベーションに要求される仕様が特に厳しくなっているため、プラズマ損傷の無い薄膜堆積法が求められている。1985 年、Matsumura らは加熱したタングステンを用いてフッ素を含む水素化アモルファスシリコン(a-Si:F:H)の作製に成功し、その後、フッ素なしの水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の作製にも成功した。[30, 31]この方法は、触媒化学気相堆積(Catalytic Chemical Vapor Deposition = Cat-CVD)法と名付けられた。この Cat-CVD 法は、1) 高温触媒体表面へのガス分子の(a)解離吸着と(b)熱脱離からなる接触分解反応、2) 気相反応、3) 基板表面における膜形成という三つのステップに分けることができる。特に、W 触媒体表面での SiH_4 の接触分解反応は、図 1.5 の(a)~(b)で示されている。

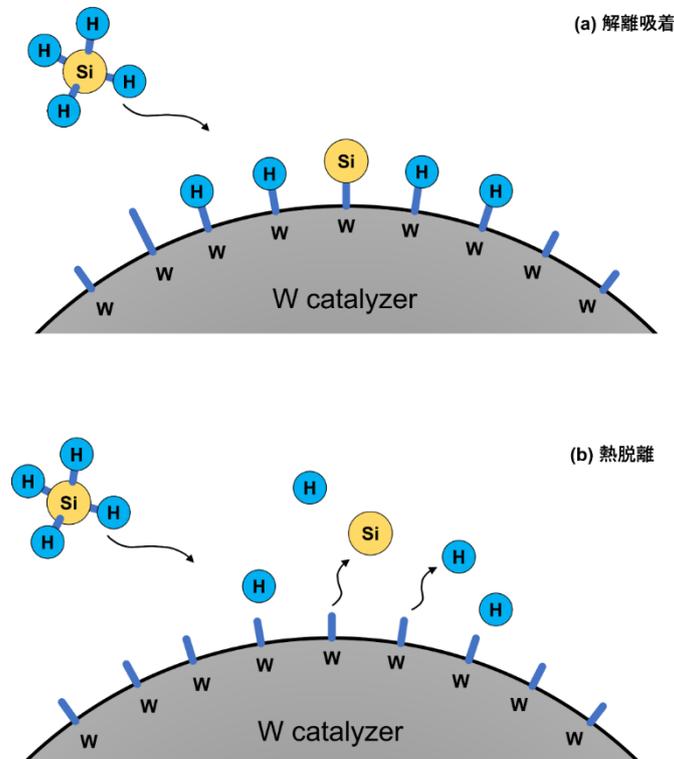


図 1.5 SiH_4 と W 触媒体の接触分解反応の模式図

室温においても SiH_4 分子が SiH_3+H 分かれて解離吸着が発生するため、 SiH_4 の分解は熱ではなく触媒体が介する接触分解反応によって行われる。[32] 製膜の時、図 1.4 (a)に示すように、高温 W 表面と衝突した SiH_4 分子は、Si と 4 つの H に解離して W 表面に吸着する。その後、図 1.4 (b)に示すように、熱脱離により気相中に放出される。触媒体の温度が不十分であると、一部の Si 原子が W から脱離せずにシリサイドを形成してしまう。W 触媒体のシリサイド化を防止するため、一般に W 触媒体温度は 1800 °C ぐらいに設定している。[33]

プラズマ CVD における電子と原料ガス分子との衝突と比べて、Cat-CVD 法におけるガス分子と W 触媒体表面の衝突はより高い確率があると考えられる。例えば、チャンバー内径 50 cm、高さ 50 cm、圧力 1.3 Pa および SiH_4 流量 50 sccm の条件では、 SiH_4 分子のチャンバー内での滞在時間は約 1 s となり、直径 0.05 cm、長さ 3 m の W 触媒体線（表面積約 50 cm^2 ）を設置すると、一個の SiH_4 分子はチャンバー内に存在する間に W 触媒体線と平均約 10 回衝突する。[34] また、2000 °C の W 触媒体と衝突した SiH_4 分子は、一回の衝突で分解される確率が ~40% となっている。[35] したがって、分解せずにそのまま排出される SiH_4 分子はほとんど存在しないと考えられる。装置メーカーの実測定により、 SiH_4 を用いた Cat-CVD 装置で a-Si 膜を堆積する場合に、排気ガス中において残留 SiH_4 が <2% となるという結果もある。[36]

薄膜作製技術としての Cat-CVD 法の利点は、上記のプラズマ損傷がないことや原料ガスの利用率が高いことに加え、製膜の大面积化が容易、装置の構造が簡単、メンテナンスが簡便などの利点もあるが、それらの詳細にはここで触れない。次世代シリコン太陽電池製造のための高いパッシベーション性能、大面积化、大規模量産化などの要求に対して、本節で紹介した Cat-CVD 法の活用が期待されている。

1.3 本研究の目的と意義

近年登場して注目を集めている TOPCon 太陽電池は、優れた裏面パッシベーションを実現した。キャリア選択機能を持つパッシベーションコンタクトの一つとして n 型 TOPCon の裏面に着目すると、c-Si 基板側の電子は極薄酸化膜をトンネルして電極まで輸送できるが、少数キャリアとしての正孔は、 n^+ -poly-Si 層が形成するバンド曲がりにより追い返される。そのトンネル極薄酸化膜の作製法には、熱硝酸酸化法、オゾン酸化法および熱酸化法などいくつかの製造方法があるが、両面同時に製膜されてしまい、極薄酸化膜が不要な面の除去工程が必要となる。本研究において、片面製膜が可能であり、低損傷製膜などのメリットも有する Cat-CVD 法を用いて、Cat-CVD 法では製造が困難な酸化膜の代わりにより良いトンネル特性を有する SiN_x 膜を形成する、新しいパッシベーションコンタクト tunnel nitride passivated contact (TNPCon) を提案した。[37] また、 n^+ -poly-Si 層の前駆体としての n^+ -a-Si も Cat-CVD 法で堆積することにより、太陽電池製造装置のコンパクト化にも貢献すると考えられる。図 1.6 に、TOPCon 太陽電池と TNPCon 太陽電池の構造を示す。

以前からの研究により、Cat-CVD 法での窒化シリコン(SiN_x) 膜は、優れたパッシベーション性能を持っているが、膜厚が低減するとパッシベーション性能も低下する傾向が現れる[38–40]。一方、 SiN_x 単膜による c-Si の表面パッシベーションと比べて、TNPCon におけるパッシベーションは異なるメカニズムを持っている。本研究において、Cat-CVD 法を用いる TNPCon の開発を目的にして、極薄 SiN_x 膜の作製、P ドープの n^+ -a-Si 膜の結晶化(高温アニーリング)、TNPCon の電気伝導性および Cat-CVD 法での水素化処理による TNPCon パッシベーション性能の向上について議論する。

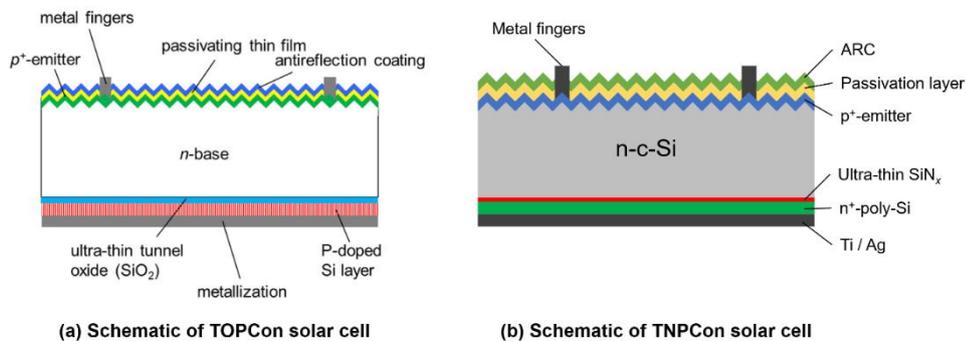


図 1.6 TOPCon 太陽電池と TNPCon 太陽電池の構造図[27]

1.4 本研究の構成

第 1 章では、本研究の背景、結晶シリコン太陽電池とパッシベーションの関係、本研究でを使用した Cat-CVD 法および提案した新型のパッシベーションコンタクト TNPCon について触れ、簡単な説明を行い序論とした。

第 2 章に、極薄 SiN_x 膜の堆積、膜厚の確認について述べる。

第 3 章に、Cat-CVD 法を用いて形成した TNPCon のパッシベーション性能について論述する。

第 4 章に、Cat-CVD 装置での直接窒化 SiN_x 膜および直接窒化 SiN_x 膜を用いて形成した TNPCon について論述する。。

第 5 章に、Cat-CVD 法での水素化処理による TNPCon パッシベーション性能の向上について論述する。

第 6 章に、本研究を総括し、将来の展望を述べる。

付録で、本研究でを使用した評価手法を紹介する。

1.5 参考文献

- [1] 「火の使用、料理の発達と人類の進化」、多木秀雄、日本調理科学会誌 Vol. 44, No. 4, 310-312 (2011)
- [2] 「日本のエネルギー産業の構造変化：石炭産業の衰退と流体革命」、小田野純丸、荒谷 勝喜 (2007)
- [3] 「世界の原子力発電開発の動向」、日本原子力産業協会 (2022 年版)
- [4] 「EU natural gas import dependency down to 83% in 2021」、ユーロスタット (2022)
- [5] 「エネルギー危機に対する欧州の選択」、高橋 洋 (2022)
- [6] 「Natural Gas in Europe: The Potential Impact of Disruptions to Supply」、Gabriel Di Bella, Mark Flanagan, Karim Foda, Svitlana Maslova, Alex Pienkowski, Martin Stuermer and Frederik Toscani (2022)
- [7] 「Renewables 2022 Global Status Report (GSR)」 (2022)
- [8] 「Net zero by 2050: a roadmap for the global energy sector」、International Energy Agency (2022)
- [9] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Photovoltaics Report (2017)
- [10] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Photovoltaics Report (2022)
- [11] Andrew Blakers, Development of the PERC Solar Cell, IEEE Journal of Photovoltaics, 1 (2019).
- [12] Martin A. Green, The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC): From conception to mass production, Solar Energy Materials & Solar Cells 143, 190 (2015).
- [13] Jan. Schmidt, Robby Peibst, Rolf Brendel, Surface passivation of crystalline silicon solar cells: present and future, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 187, 39 (2018).
- [14] Kunta Yoshikawa, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu and Kenji Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, Nature Energy 2, 17032 (2017).
- [15] A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells, IEEE J. Photovolt., 3, 1184 (2013)
- [16] E. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires”. Comptes Rendus 9, 561 (1839).
- [17] 「太陽電池入門」、市村正也、オーム社。

- [18] M. A. Green, High-Efficiency Silicon Solar Cell Concepts, Solar Cells (3rd Edition), Ch. I-2-B, 95128 (2018).
- [19] R. R. King, R. A. Sinton, R. M. Swanson, Front and back surface fields for point-contact solar cells, 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 538 (1988).
- [20] J. Mandelkorn, J. H. Lamneck, A new electric field effect in silicon solar cells, J. Appl. Phys., 44, 4785 (1973).
- [21] A. W. Blakers, M. A. Green, S. Jiquan, E. M. Keller, S. R. Wenham, R. B. Godfrey, T. Szpitalak and M. R. Willison, 18-percent efficient terrestrial silicon solar cells, Electron Device Lett., 5, 12 (1984).
- [22] A. W. Blakers and M. A. Green, 20% efficiency silicon solar cells, Appl. Phys. Lett., 48, 215 (1986).
- [23] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao and M. A. Green, 22.8% efficient silicon solar cell, Appl. Phys. Lett., 55, 1363 (1989).
- [24] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, S. R. Wenham and M. Green, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1477 (1994).
- [25] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita and E. Maruyama, IEEE J. Photovolt., 4, 96 (2014)
- [26] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu and K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, Nat. Energy, 2, 17032 (2017).
- [27] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, S. W. Glunz, Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics, Sol. Energy Mater Sol. Cells, 120, 270 (2014).
- [28] H. F. Sterling and R. C. G. Swann, "Chemical Vapour Deposition Promoted by R.F. Discharge" Solid State Electronics, 8, 653 (1965).
- [29] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, (2005) 「堀 勝 (監修)、佐藤 久明 (翻訳) : プラズマ/プロセス原理 第二版、丸善、(2010)」
- [30] H. Matsumura and H. Tachibana, Amorphous silicon produced by a new thermal chemical vapor deposition method using intermediate species SiF₂, Appl. Phys. Lett., 47,

833 (1985).

[31] H. Matsumura, Catalytic chemical vapor deposition (CTC–CVD) method producing high quality hydrogenated amorphous silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 949 (1986).

[32] A.G Sault and D. W. Goodman, Reactions of silane with the W(110) surface, *Surface Sci.*, **235**, 28 (1990).

[33] K. Honda, K. Ohdaira and H. Matsumura, Study of silicidation process of tungsten catalyzer during silicon film deposition in catalytic chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3692 (2008).

[34] H. Matsumura, A. Masuda and A. Izumi, Proc. 2nd Int. Display Manufacturing Conf., Seoul, 143 (2002).

[35] N. Honda, A. Masuda and H. Matsumura, Transport mechanism of deposition precursors in catalytic chemical vapor deposition studied using a reactor tube, *J. Non Cryst Solids*, 266-269, 100 (2000).

[36] <http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/handoutai/matsumura-lab/research/Cat-CVD.html>

[37] Y. Wen, H. T. C. Tu and K. Ohdaira, Tunnel nitride passivated contacts for silicon solar cells formed by catalytic CVD, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SBBF09 (2021)

[38] T. T. Cham, K. Koyama, K. Ohdaira and H. Matsumura, Passivation quality of a stoichiometric SiN_x single passivation layer on crystalline silicon prepared by catalytic chemical vapor deposition and successive annealing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 022301 (2014)

[39] H. Song and K. Ohdaira, Passivation effect of ultra-thin SiN_x films formed by catalytic chemical vapor deposition for crystalline silicon surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 08RB03 (2018)

[40] Y. Wen and K. Ohdaira, Thickness dependence of the passivation quality of Cat-CVD SiN_x films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SCCB07 (2020)

第2章 Cat-CVD による極薄 SiN_x膜の形成

2.1 トンネル効果とパッシベーションコンタクト

Si 太陽電池において、半導体 Si の中に生じたキャリアを取り出すためには、半導体 Si と金属電極の接合が不可避となっている。しかし、この接合では、半導体 Si の禁制帯と金属の高い状態密度の連続的な分布を有する伝導帯と隣接しているため、激しいキャリアの再結合が起こる[1, 2]。Si 太陽電池で初めて 18% を超える変換効率を達成した Metal insulator NP junction (MINP)太陽電池において、極薄 SiO₂ 膜を用いて n⁺エミッタ層と Ti/Pd/Ag 表面電極を隔離した MIS コンタクトがキーテクノロジーだと考えられる[3]。半導体 Si と金属電極の間に半導体より広い禁制帯幅を有する極薄膜を入れ、半導体 Si 表面における再結合中心の生成を抑えることで優れた表面パッシベーションを実施している。また、この幅広い禁制帯を持つ材料は一般的に絶縁体であるが、十分薄いため、トンネル効果により十分な電気伝導性も有する。

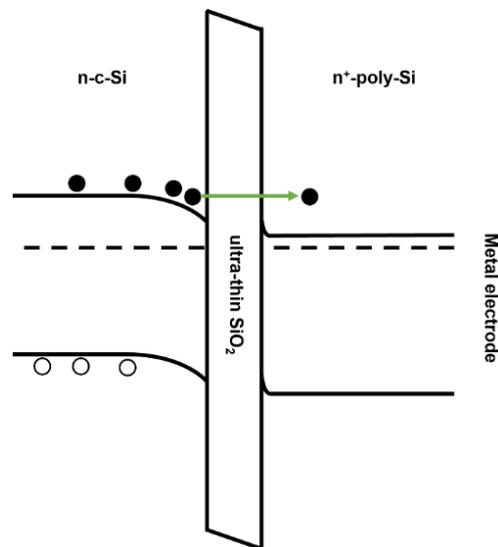


図 2.1.1 n 型 c-Si 基板を基づく TOPCon 構造のバンド図

パッシベーションコンタクトの典型例として、TOPCon 構造のバンド図が図 2.1.1 に示されている。この TOPCon 構造による優れたパッシベーション性能実現のポイントは、以下の三つに分けることができる。一番目は、c-Si/SiO₂ 間の界面特性がよく、界面特性がよく界面準位（再結合中心となる）の発生を抑えられることである。また、c-Si 表面におけるバンドの曲がりにより、電子蓄積を引き

起こしてトンネル電流を増加する一方、少数キャリアである正孔が少なくなり、その再結合も低減できる。三番目として、c-Si/n⁺-poly-Si と c-Si/SiO₂間のバンドオフセットが、c-Si 側の価電子帯の頂の近傍に存在する正孔が n⁺-poly-Si 側へトンネルすることを阻んでいることが挙げられる。一般的に、TOPCon の製造プロセスは、1) 酸化膜の形成、2) ドープされた Si 膜の堆積、3) コンタクトの活性化（高温アニーリング）三つの工程に分けられる。[4] それぞれの工程は、最終的なパッシベーション性能と深く繋がっている。

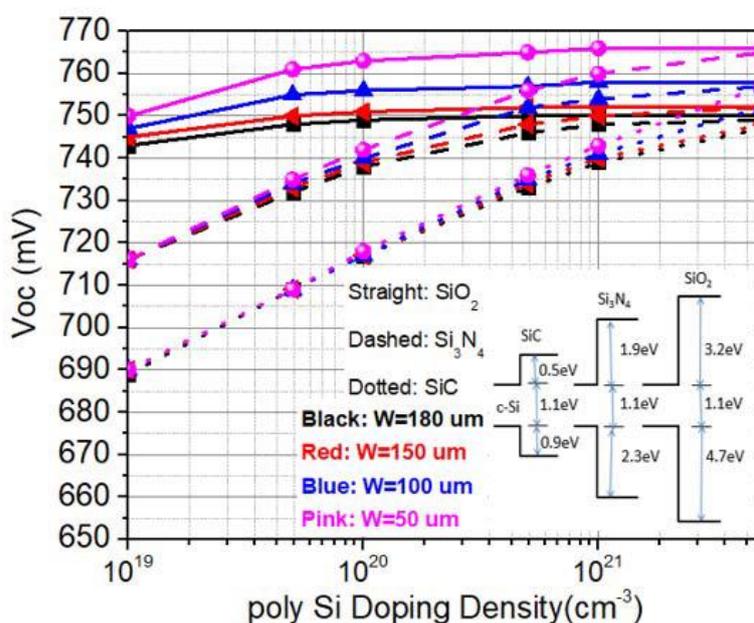


図 2.1.2 様々なトンネル層の材料および基板厚さに対する poly-Si ドーピング濃度による V_{oc} の変化[6]

SiO₂ は約 9.0 eV のバンドギャップを持ち、Si₃N₄ は約 5.3 eV のバンドギャップを持つ。[5] パッシベーションに対するバンドオフセットの影響を考慮すると、SiO₂ の利用が好ましいように思われる。しかし、S. Mitra らの研究により、Si₃N₄ と SiO₂ のバンドギャップ差による開放電圧(V_{oc})の変化はさほど大きくないことが解明された。[6] 図 2.1.2 に、SiO₂、Si₃N₄ および SiC など様々なトンネル層材料、様々な基板厚さに対する、 V_{oc} の poly-Si ドーピング濃度依存性を示している。poly-Si のドーピング濃度が低くなるほどトンネル層材料による V_{oc} の差も拡大する。実際の TOPCon の poly-Si ドーピング濃度 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の場合には、あらゆる基板厚さに対して、SiO₂ と Si₃N₄ による V_{oc} の差が約 5 mV 以内となっている。

Feldmann らは、TOPCon のパッシベーション性能を評価する両対称構造試料の実効少数キャリア寿命 (τ_{eff}) として 2 ms 程度の値を報告しており、[7]本研究中で研究を行う TNPCon 試料でも同程度の τ_{eff} を得ることを目標とする。

一方、同じ膜厚の場合には、 SiO_2 と比べて Si_3N_4 のポテンシャル障壁が低いいため、より高いキャリア透過率を持つと考えられる。透過率の近似は下記の式

$$T \propto \exp(-2d\sqrt{2m\Delta E} / \hbar) \quad (2.1)$$

であり (d は膜厚)、 SiO_2 と Si_3N_4 それぞれの電子の有効質量 m [8,9] とポテンシャル障壁 ΔE [6] を代入すると、 Si_3N_4 のキャリア透過率は SiO_2 の約 1.7 倍となる。Feldmann らの報告では、TOPCon の接触抵抗は約 $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 程度であり、この TOPCon を用いた太陽電池で十分高い曲線因子を得ており、[7] TNPCon ではさらに低い接触抵抗が期待される。

以上をふまえ、本研究において、 Si_3N_4 を用いて SiO_2 に代替する新型パッシベーションコンタクト TNPCon の開発を行っていく。

2.2 極薄 Cat-CVD SiN_x 膜

本節では、Cat-CVD 法を用いて堆積した極薄 SiN_x 膜を紹介する。Cat-CVD 法には、前章で紹介した通りプラズマ損傷がないため、c-Si 表面に損傷を与えずに高品質の膜を堆積することができる。従来の Cat-CVD 法は、その高いガス利用効率により高速堆積を目指し、100 nm/min という高い堆積速度も実現した。[10] 一方、TNPCon においては、極薄窒化 Si を精度よく形成する必要がある。Song らは、数 nm の極薄 SiN_x 膜の堆積方法を開発し、30 s の堆積で~5 nm 程度の極薄 SiN_x 膜を実現した。[11]

2.2.1 Cat-CVD 法による極薄 SiN_x 膜の堆積

本研究の n 型 c-Si 基板に応用する TNPCon には、多数キャリアである電子がトンネル効果により通過できる極薄 SiN_x 膜の膜厚は、2 nm 程度と予想した。したがって、下記の表 2.2.1 に示している Song らの極薄 SiN_x 膜の製膜条件に基づき、堆積時間を短縮してさらに薄い極薄 SiN_x 膜を作製した。

表 2.2.1 極薄 SiN_x 膜の堆積条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | |
|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10-40 | 3 | 50 | 40 |

20 mm 角の両面研磨、厚さ 280 μm、抵抗率 1-5 Ωcm の n 型 (100) FZ-Si ウェハを使用した。RCA 洗浄後に HF 溶液により酸化膜を除去し、速やかに SiN_x 膜堆積用 Cat-CVD チャンバー内に搬入する。30 Pa の H₂ 雰囲気ですべて予備加熱を行った後、排気する。その後、触媒体線を通電加熱により 1800 °C まで徐々に昇温させた後、ガスフローをオンにする。目標流量に到達してから、チャンバー圧力を調整するメインバルブを予め設定した値にする。チャンバー圧力が 1.0 Pa に到達してから、シャッターを開け、時間をカウントする。本研究の実施期間である 2019-2022 年の間に、極薄 SiN_x 膜堆積用のチャンバーは、大気開放やフィラメント交換を実施したことはあるが、製膜条件は基本的に安定していた。

2.2.2 分光エリプソメータによる極薄 SiN_x 膜の評価

本研究において、膜厚の評価は主に分光エリプソメータを用いて行った。SiN_x 膜は、可視領域において透明であることから、波長 350–1000 nm の範囲で測定し、Cauchy モデルでフィッティングを行った。

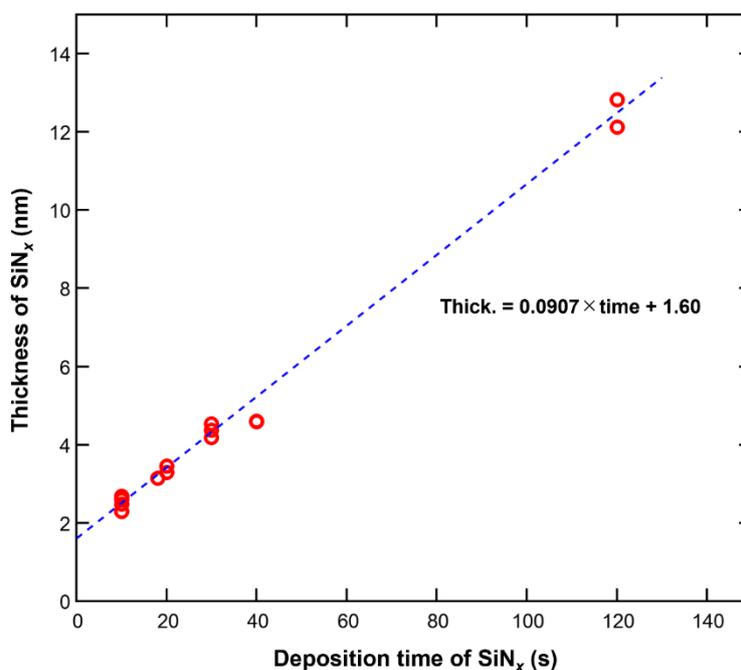


図 2.2.1 極薄 SiN_x 膜の厚さと堆積時間の関係

図 2.2.1 に極薄 SiN_x 膜の厚さと堆積時間の関係が示されている。10 s 間で製膜された SiN_x 膜は、 ± 0.2 nm のバラつきを有し、膜厚がおおよそ 2.5 nm となっている。120 s 間で製膜された SiN_x 膜も含めて SiN_x 膜厚–堆積時間の関係に対してフィッティングを行った。表 2.2.1 に示した条件での SiN_x 膜の堆積速度は約 0.09 nm/s となっている。直線フィッティングの切片から求まる 1.6 nm の「固有膜厚」の起源には、二つの可能性がある。一つは、前節で紹介した通り、シャッターを開けて時間をカウントする前に、チャンバー圧力が 1.0 Pa に到達するまで、成膜の前駆体がシャッターを回り込んで基板に到達することである。もう一つは、SiN_x 膜の製膜プロセスにおいて、ガスフローをオンにした直後、チャンバー圧力が瞬間的に高い値（1.0 Pa より高く数 Pa 程度）に到達し、過剰製膜となることである。

分光エリプソメータでの評価において、極薄 SiN_x 膜の厚さだけではなく、屈折率に関する情報も得た。 Si/N の比率は SiN_x 膜の屈折率に影響を与えられられる。[12–13] Cat-CVD 法により形成した SiN_x の製膜において、 H_2 の増加により H が多く生じ、 NH_3 分解の気相反応 $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ が促進する[14]ため、 SiN_x 膜によく多くの N が入ると考えられる。しかし、図 2.2.2 に示すように、同じ堆積条件においても、膜厚の増大に伴って屈折率(@ 630 nm)が下降していく傾向が現れる。

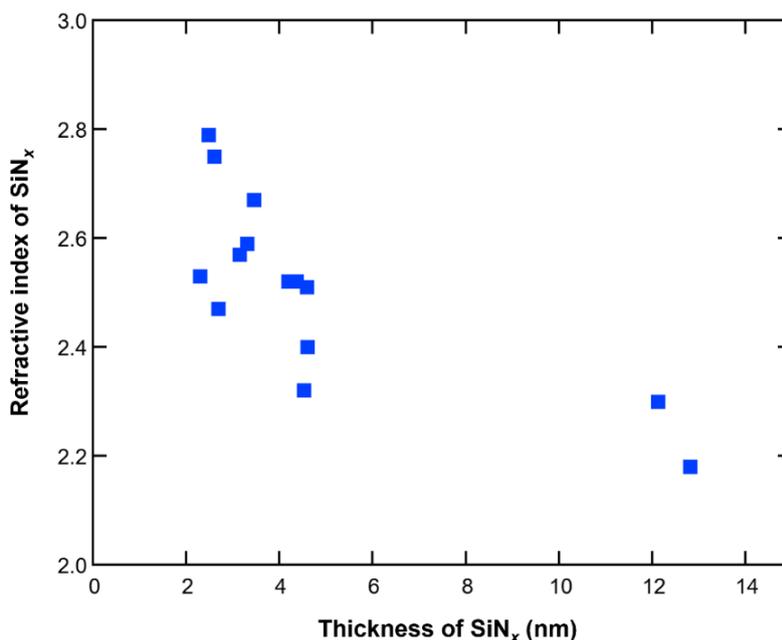


図 2.2.2 極薄 SiN_x 膜の屈折率と膜厚の関係

このように屈折率が膜厚に依存する特性は、 ZnSe 、 GeSe および GeSeIn などの薄膜によって現れていることが報告されている。[15–17] しかし、 SiN_x 膜のそのような特性には、あまり報告されていない。原料ガス導入した直後には、チャンバー内のコンディションがまだ安定にならない可能性がある。堆積が始まってから十分な時間が経過し、チャンバー内のコンディションが安定になることで、屈折率も ~ 2 まで接近していくと考えられる。一方、薄くなるほど屈折率が高くなる膜厚依存性は、極薄 SiO_x 膜の測定においても報告され、エリプソメータの精度、膜応力および界面状態などに影響されると考えられる。[18] 5 nm 以下の極薄 SiN_x 膜の測定には、エリプソメータの限界に迫って、膜応力およびラフネスなどの影響を受けやすくなり、高精度の分析が難しいと考えられる。

2.2.3 透過電子顕微鏡(TEM)による極薄 SiN_x膜の評価

極薄 SiN_x 膜の膜厚をより正確に計測するため、TEM 像による評価を行った。加速電圧 200 kV の電子線（波長：2.7 pm）を用いた。毎回 TEM 像の観察を行うのが困難であるので、一度 10 s および 30 s で堆積した極薄 SiN_x 膜を TEM により測定し、その後、TEM 像と分光エリプソメータの結果を比較することにより、極薄 SiN_x 膜の膜厚を評価した。

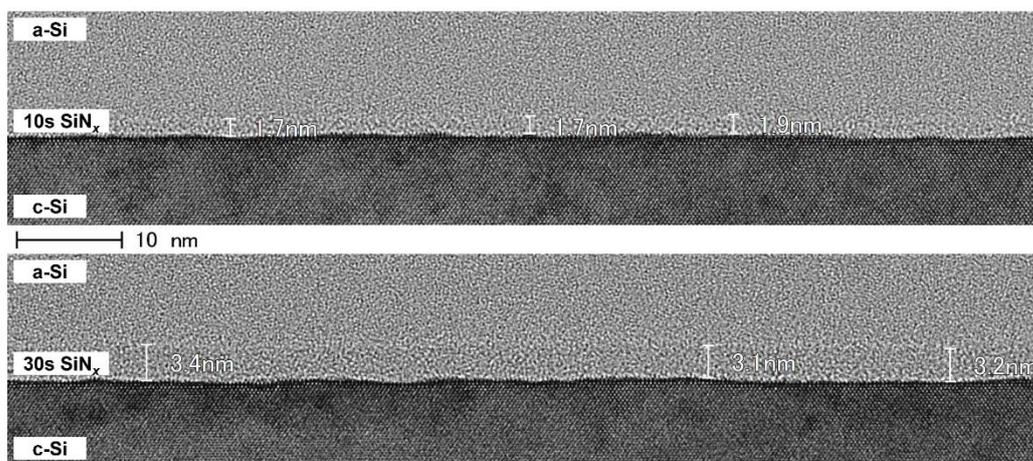


図 2.2.3 堆積時間 10 s（上）と 30 s（下）の極薄 SiN_x 試料の TEM 像

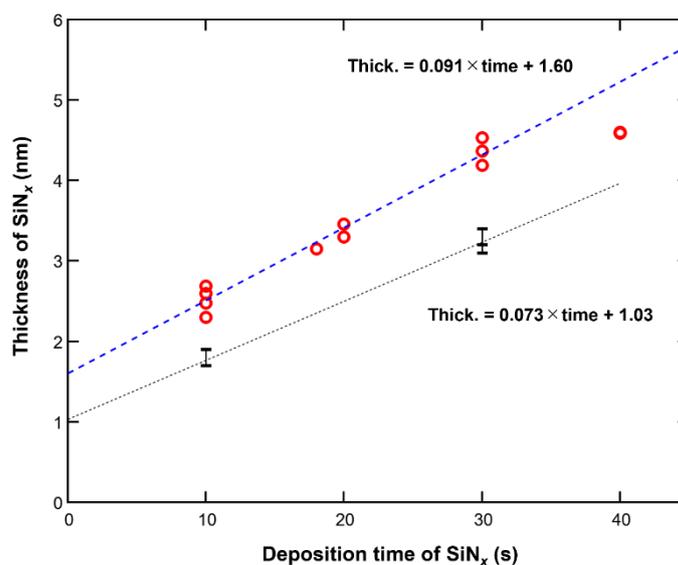


図 2.2.4 極薄 SiN_x 膜の厚さと堆積時間の関係

図 2.2.3 には、堆積時間 10 s と 30 s の極薄 SiN_x 試料の TEM 像を示している。10 s の極薄 SiN_x の膜厚は 1.7~1.9 nm であり、30 s の膜厚は 3.1~3.4 nm であることを確認した。極薄 SiN_x 膜厚には、ところによりバラつきも存在することが観察されている。この膜厚ラフネスには、Si ウェハの研磨プロセスや SiN_x 堆積プロセスに由来する可能性がある。TEM 像で得た結果により SiN_x 膜の堆積速度に推算すると、0.073 nm/s となるが、TEM 像のデータが少ないために誤差も大きくなると考えられる。したがって、図 2.2.4 内に示す膜厚-堆積時間の両式による換算は困難と考えられるが、ともかく、10 s と 30 s の膜厚から見ると、分光エリプソメータで得た膜厚が TEM 像の膜厚（実際の厚さ）より約 0.92 nm と高くなっていることが分かる。

2.2.4 X 線光電子分光法(XPS)による極薄 SiN_x 膜の評価

極薄 SiN_x 膜の元素組成比 N/Si を、X 線光電子分光装置（ファイソンス社、S-Probe TM 2803 型、Al-K α 線）を用いて分析を行った。

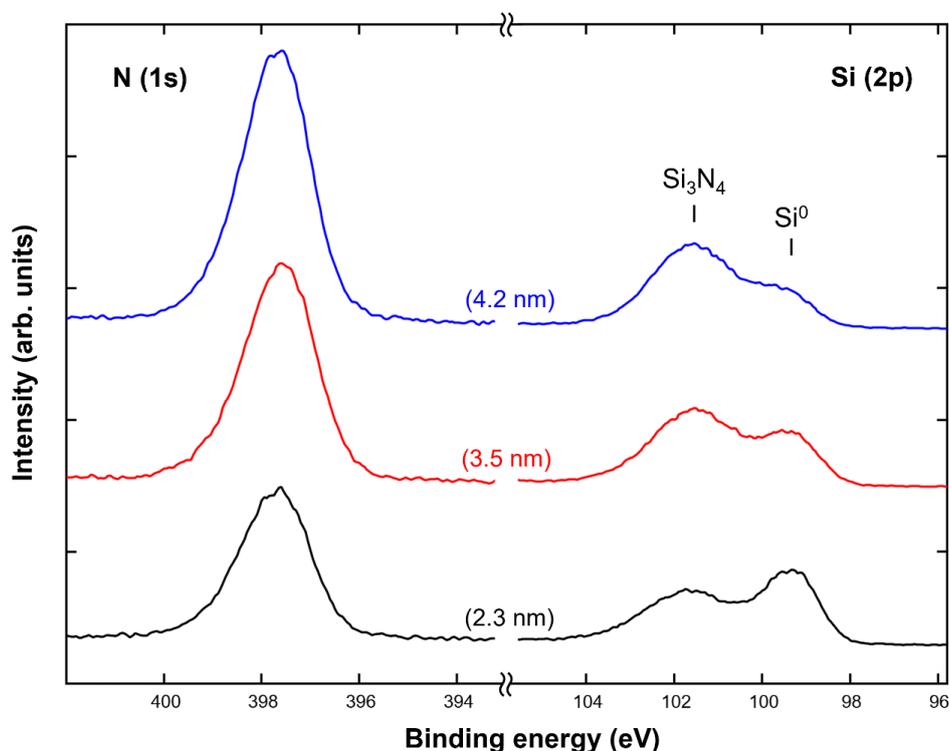


図 2.2.5 c-Si 基板上の極薄 SiN_x 膜の X 線光電子スペクトル

図 2.2.5 に、c-Si 基板上の膜厚約 2.3、3.5、4.2nm の極薄 SiN_x 膜の X 線光電子スペクトルを示している。極薄 SiN_x 膜の元素組成比は、N 1s のピーク（約 397.7 eV）と Si 2p における Si₃N₄ のピーク（約 101.6 eV）の面積比（相対感度係数で換算）により計算した。[19-23] 分光エリプソメータで得た膜厚(カッコ内は TEM 像の結果により実膜厚の推測値) と屈折率をまとめて表 2.2.2 に示す。

表 2.2.2 分光エリプソメータで得た膜厚、屈折率および XPS で得た組成比

| Time (s) | thickness | n | N/Si |
|----------|-----------|------|------|
| 10 | 3.3 (2.3) | 2.55 | 1.29 |
| 20 | 4.5 (3.5) | 2.36 | 1.31 |
| 30 | 5.2 (4.2) | 2.48 | 1.34 |

XPS 測定用の極薄 SiN_x 試料は、表 2.2.1 に示した条件で堆積されたが、普段よりやや厚くなっている。カッコ内の数は膜厚の推測値である。極薄 SiN_x の組成比 N/Si は 1.29~1.34 となり、Si₃N₄ の 1.33 に近づいている。組成比 N/Si から見ると、極薄 SiN_x の屈折率は 2 に近づくと予想されたが、エリプソメータで得た屈折率は 2.36~2.55 となっている。

2.2.5 本研究における極薄 SiN_x 膜の近似

極薄 SiN_x の膜厚に関し、前述の通り、TEM 観察で得た結果のほうが高い信頼性を有するが、観察データが少ない欠点もある。一方、分光エリプソメータで得た膜厚の精度がより低いが、幅広い膜厚範囲で繰り返し確認した堆積速度には信頼性があると考えられる。そして、分光エリプソメータで得た堆積速度と TEM 像で確認した分光エリプソメータで得た膜厚の誤差を考慮し、表 2.2.1 に示した極薄 SiN_x 膜の堆積条件に対して、下記の経験式にまとめられると考えられる。

$$d = 0.091 \times t + 0.68 \quad (2.2)$$

ここで、 d (nm) は SiN_x 膜の厚さであり、 t (s) は堆積時間である。

2.3 参考文献

- [1] 「太陽電池入門」、市村正也、オーム社
- [2] Peter Würfel, *Physics of Solar Cells: From basic principles to advanced concepts*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, Boschstrasse, (2009) 「宇佐美德隆、石原照也、中嶋一雄 (監訳) : 太陽電池の物理、第一版、丸善、(2010)」
- [3] A. W. Blakers, M. A. Green, S. Jiquan, E. M. Keller, S. R. Wenham, R. B. Godfrey, T. Szpitalak and M. R. Willison, 18-percent efficient terrestrial silicon solar cells, *Electron Device Lett.*, **5**, 12 (1984).
- [4] J. Polzin, F. Feldmann, B. Steinhauser, M. Hermle and S. Glunz, Realization of TOPCon using industrial scale PECVD equipment, *AIP Conf. Proc.*, **1999**, 040018, (2018).
- [5] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Hoboken, NJ, USA: Wiley (2008).
- [6] S. Mitra , H. Ghosh , H. Saha and K. Ghosh, Recombination Analysis of Tunnel Oxide Passivated Contact Solar Cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, **66**, 1368 (2019).
- [7] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 270 (2014).
- [8] A. V. Shaposhnikov, I. P. Petrov, V. A. Gritsenko and C. W. Kim, Electronic Band Structure and Effective Masses of Electrons and Holes in the α and β Phases of Silicon Nitride, *Physics of the Solid State*, **49**, 1628 (2007).
- [9] R. K. Chanana, Determination of hole effective mass in SiO₂ and SiC conduction band offset using Fowler–Nordheim tunneling characteristics across metal-oxide semiconductor structures after applying oxide field corrections, *J. Appl. Phys.* **109**, 104508 (2011).
- [10] T. Osono, A. Heya, T. Niki, M. Takano, T. Minamikawa, S. Muroi, A. Masuda, H. Umemoto, H. Matsumura, High-rate deposition of SiN_x films over 100 nm/min by Cat-CVD method at low temperatures below 80 °C, *Thin Solid Films*, **501**, 55 (2006).
- [11] H. Song and K. Ohdaira, Passivation effect of ultra-thin SiN_x films formed by catalytic chemical vapor deposition for crystalline silicon surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 08RB03 (2018).

- [12] P. V. Bulkin, P. L. Swart, and B. M. Lacquet, Electron cyclotron resonance plasma deposition of SiN_x for optical applications, *Thin Solid Films* **241**, 247 (1994).
- [13] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, and K. Yoshimura, Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **425**, 196 (2003).
- [14] H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, T. Morimoto, M. Yamawaki, A. Masuda, and H. Matsumura, Radical species formed by the catalytic decomposition of nh₃ on heated W surfaces, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5315 (2003).
- [15] G. Georgescu and A. Petris, Analysis of thickness influence on refractive index and absorption coefficient of zinc selenide thin films, *Optics Express*, **27**, 34803 (2019).
- [16] A. S. Soliemana, M. M. Hafiz, A. A. Sehly and A. N. A. Alfaqeer, Dependence of optical properties on the thickness of amorphous Ge₃₀Se₇₀ thin films, *J. Taibah Univ. Sci.*, **8**, 282 (2014).
- [17] I. Sharma, S. K. Tripathi and P.B. Barman, Thickness-dependent optical properties and nonlinear refractive index of a-Ge–Se–In thin films, *Phase Transitions*, **87**, 364 (2014).
- [18] E. A. Irene, Ultra-thin SiO₂ film studies: index, thickness, roughness and the initial oxidation regime, *Solid State Electron.*, **45**, 1207 (2001).
- [19] T. E. Cook Jr., C. C. Fulton, W. J. Mecouch, R. F. Davis, G. Lucovsky and R. J. Nemanich, Band offset measurements of the Si₃N₄/GaN (0001) interface, *J. Appl. Phys.* **94**, 3949 (2003).
- [20] R. Kärcher, L. Ley and R. L. Johnson, Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x (0 ≤ x ≤ 1.6): A photoemission study, *Phys. Rev. B*, **30**, 1896 (1984).
- [21] M. Matsuoka, S. Isotani, W. Sucasaire, L.S. Zambom and K. Ogata, Chemical bonding and composition of silicon nitride films prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 2923 (2010).
- [22] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, M. Beutl, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, M. Rosner and T. Schöberl, Influences of the nitrogen content on the morphological, chemical and optical properties of pulsed laser deposited silicon nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 225 (2005).
- [23] I. Bertoti, Characterization of nitride coatings by XPS, *Surf. Coat. Technol.*, **151-152**, 194 (2002).

第3章 Cat-CVD での TNPCon 作製と評価

3.1 TNPCon の作製プロセス

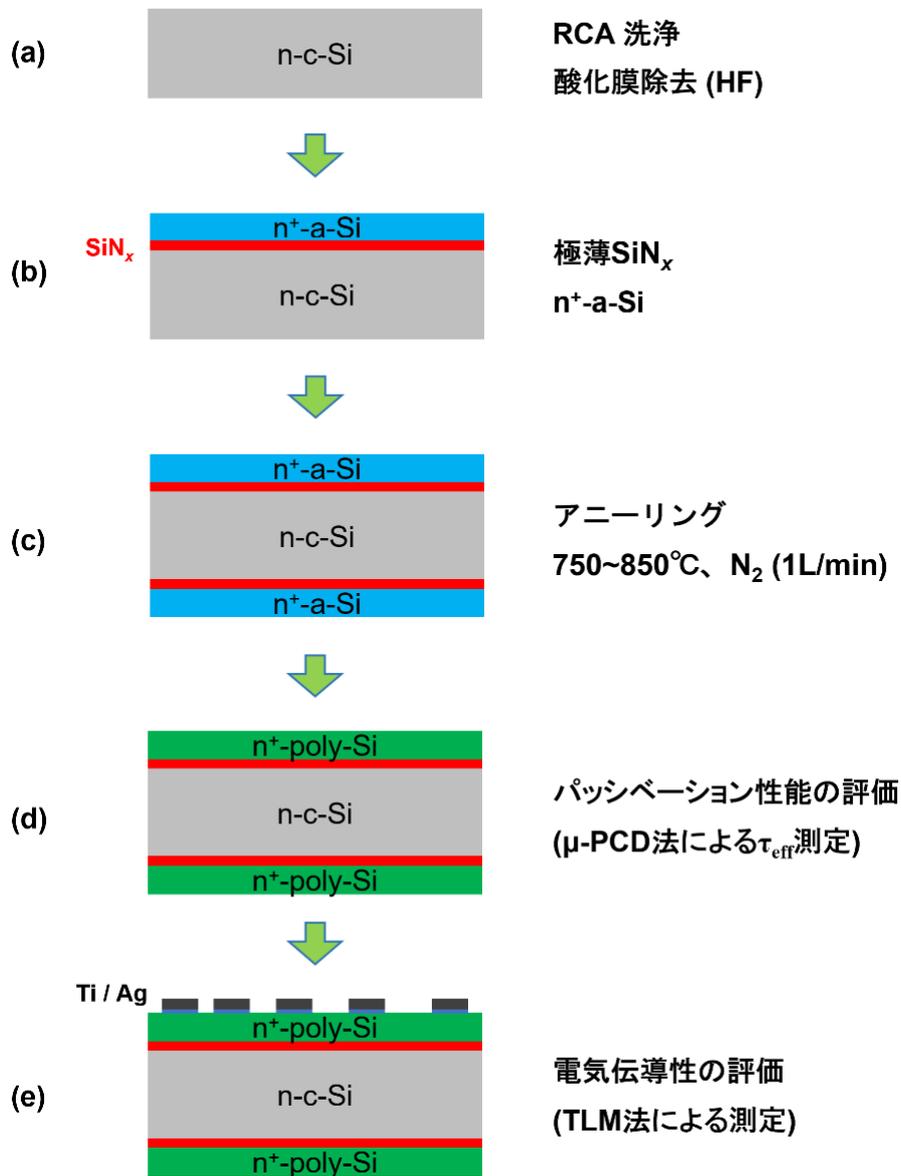


図 3.1.1 TNPCon 評価用試料の作製プロセス

図 3.1.1 に、本研究で使用した TNPCon 評価用試料の作製プロセス(a)~(e)を示している。プロセス(a)において、20 mm 角の c-Si 基板を RCA 洗浄後に HF 溶液により酸化膜を除去する。プロセス(b)において、SiN_x膜用チャンバー内に搬

入して極薄 SiN_x 膜を堆積してから、大気曝露せずに n 型 Si 膜用チャンバー内に搬入して $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜を堆積する。製膜の前に、30 Pa の H_2 雰囲気中で 5 分間のプレヒートを行い、Si 基板を予熱する。製膜中、シャッターを開けてから高温触媒体の輻射熱を吸収すると、Si 基板が昇温する。[1] この昇温効果は製膜時間が短縮すればするほど弱くなる。一方、高温触媒体 (W) の温度は、触媒体線への通電加熱時の電流、電圧の値と、タングステンの抵抗率の温度依存性の関係から算出する。本研究の初期には、先に極薄 SiN_x 膜を両面製膜したから $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜を堆積するしたこともある。しかし、本研究で使用した Cat-CVD 装置において、試料の反転には大気開放が必要であり、その際の不純物の付着や酸化の恐れがある。そこで、まず片面に $\text{SiN}_x/\text{n}^+\text{-a-Si}$ 構造を形成してから大気開放を行い、反対側の面に $\text{SiN}_x/\text{n}^+\text{-a-Si}$ 構造を形成するプロセス(b) ~ (c)を採用した。プロセス(c)において、高温アニーリングにより $\text{n}^+\text{-a-Si}$ が結晶化して $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ となり、TNPCon 構造が活性化される。プロセス(d)において、両面 TNPCon 対称構造を有する試料は、マイクロ波光導電減衰($\mu\text{-PCD}$)法で τ_{eff} を測定し、TNPCon のパッシベーション性能を評価する。 $\mu\text{-PCD}$ 法とパッシベーション性能の評価について、付録で紹介している。プロセス(e)において、真空蒸着により異なる距離を持つ複数の Ti(~ 20 nm)/Ag(~ 1 μm)電極を形成し、TLM 法で TNPCon の電気伝導性を評価する。TLM 法と TNPCon 電気伝導性の評価について、付録で紹介している。

3.2 TNPCon の電気伝導性について

最初の TNPCon には、省エネのために高温アニーリングプロセスを省いた試みもあった。しかし、十分なオーミック接触が得られなかったため、高温アニーリングが不可欠であると認識した。また、Al 電極も使用したが、Al 拡散層が p 型層となり、 n^+ -poly-Si と pn 接合を形成する恐れがあるために Ti/Ag 電極を選んだ。もう一つは、高温アニーリングの後、 n^+ -a-Si からとなった n^+ -poly-Si の表面において 1~3 nm 程度（残った酸素の量による）の熱酸化膜が形成されている。1.8 nm 以下の場合には、酸化膜が無視できるが、1.8 nm 以上の場合には、熱酸化膜の抵抗が劇的に上昇する。[2] したがって、Ti/Ag 電極と n^+ -poly-Si 間の接触には、ショットキー接触とオーミック接触がランダムに形成されていた。本研究の初期において、熱酸化膜の影響を認識していなかったため、得られた電気伝導性に関する情報は非常に不安定であった。

最初、極薄 SiN_x 膜厚に依存する TNPCon の電気伝導性の調査は、TLM 法ではなく、図 3.2.1 に示す両面 TNPCon 試料の電流-電圧特性を観察することで行った。表 3.2.1 に示す条件で TNPCon 試料を作製し、 N_2 雰囲気、 850°C 、1 時間のアニールを行った。この試料のパッシベーション性能については、後の 3.3 節で紹介する。なお、電極を蒸着する前に、HF 溶液中での熱酸化膜の除去を行わなかったため、熱酸化膜の影響が多少存在している。

表 3.2.1 極薄 SiN_x 膜厚依存性調査用の TNPCon 試料の作製条件

| | Catalyzer temperature ($^\circ\text{C}$) | Substrate temperature ($^\circ\text{C}$) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|--------------------------|--|--|---------------|----------|----------------------|---------------|--------------|------------------------|
| | | | | | SiH_4 | NH_3 | H_2 | $\text{PH}_3(2.25\%)*$ |
| SiN_x | 1800 | 200 | 1.0 | 0-40 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n^+ - $\mu\text{c-Si}$ | 1800 | 250 | 1.0 | 300 | 10 | -- | 10 | 100 |

* PH_3 は He により希釈されている。

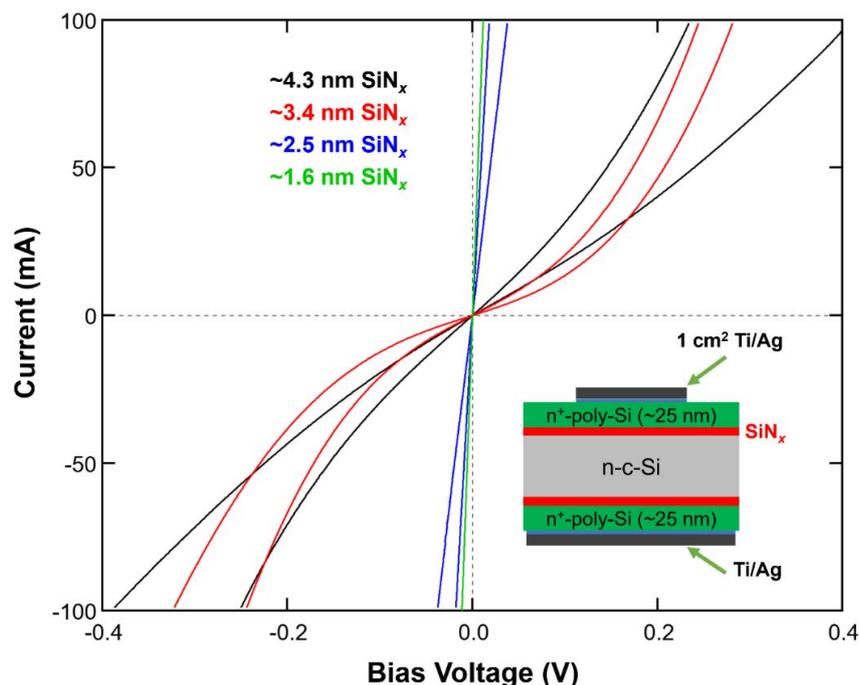


図 3.2.1 極薄 SiN_x 膜厚の異なる TNPCon の電流-電圧特性

図 3.2.1 に示すように、膜厚 1.8 と 2.5 nm 極薄 SiN_x を有する TNPCon 構造には、良好な電流-電圧特性がある。極薄 SiN_x の厚さは、それ以上になると、電流-電圧曲線が直線から外れ、電気伝導性が悪化する。前述の熱酸化膜の影響がある可能であるが、極薄 SiN_x の厚さを 2.5 nm 以下にすれば、良好な電気伝導性が実現できることを確認した。

電極を蒸着する前に HF 溶液の処理で熱酸化膜の除去を行い、TLM 法を用いて TNPCon 構造の電気伝導性を精密に評価した。TLM 法の詳細は、付録で紹介している。以降の TLM 法の結果において、poly-Si 膜中の横方向伝導の影響は、式(4-3.1)を用いて除いている。この TNPCon 試料の作製条件は、表 3.2.2 に示している。

表 3.2.2 極薄 SiN_x 膜厚依存性調査用の TNPCon 試料の作製条件(2)

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 0-40 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -μc-Si | 1800 | 300 | 1.0 | 300 | 20 | -- | 18 | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

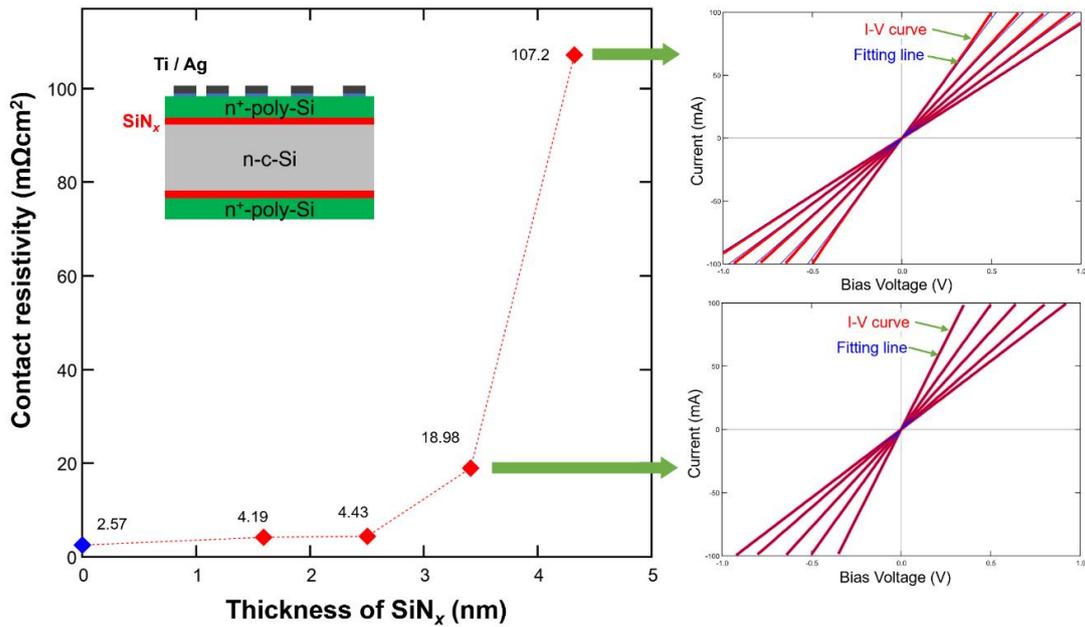


図 3.2.2 TNPCon の接触抵抗の極薄 SiN_x 膜厚依存性

図 3.2.2 に、TLM 法で得た TNPCon 構造の接触抵抗と極薄 SiN_x 膜厚の関係を示している。極薄 SiN_x 膜のない場合、つまり n⁺-poly-Si と Ti/Ag 電極間の接触抵抗は、2.57 mΩcm² であった。極薄 SiN_x 膜がある場合、1.6 nm の試料の接触抵抗は 4.19 mΩcm²、2.5 nm の試料の接触抵抗は 4.43 mΩcm² であり、SiN_x 膜無しの試料からわずかに上昇した。これは、電子のトンネリングにより良好な電気伝導性が実現していることを示している。その後、SiN_x 膜厚が 3.4 nm となると、接触抵抗は大幅に上昇し、18.98 mΩcm² となった。この段階では、極薄 SiN_x の膜厚増大に伴ってトンネル効果が弱くなることを示唆している。ここまで、電極間の抵抗を測定すると、電流-電圧曲線はまだ線形である。さらに、SiN_x 膜厚が 4.3 nm となると、電流-電圧特性曲線がわずかに直線から外れている。そこで、原点付近 ±0.05 V の範囲でフィッティングを行い、それぞれの抵抗を算出し、接触抵抗が 107.2 mΩcm² であることを明らかにした。この段階では、極薄 SiN_x 膜厚増大に伴ってトンネル効果がほぼなくなり、TNPCon の電気伝導性が失われたと考えられる。研究の初期には、試料の厚さ方向の電流-電圧特性から、良好な電気伝導性を有する TNPCon の実現のためには、SiN_x 膜の厚さ 2.5 nm 未満が必要であることを明らかにした。その後、熱酸化膜の影響を徹底的に排除し、TLM 法で TNPCon 電気伝導性をより精密に評価することで、結論を再び確かめた。

3.3 TNPCon のパッシベーション性能について

パッシベーションコンタクトとしての TNPCon には、良好な電気伝導性だけではなく、優れたパッシベーション性能も必要である。TNPCon のパッシベーション性能に影響を与える要因は多数存在する。本節において、SiN_x膜、n⁺-a-Si 膜およびアニーリングなどの視点から、TNPCon のパッシベーション性能を調査した結果をまとめる。

3.3.1 n⁺-Si 膜の堆積に対する水素の影響

TOPCon 構造における水素ブリスターの形成がパッシベーションに悪い影響を与えるため、n⁺-a-Si 膜中の水素含有量を出来るだけ少なくするほうが有利であることが報告されている。[3] 一方、PECVD 法と比べて、Cat-CVD 法は水素含有量が低い Si 膜の作製がより容易であることが分かっている。[4, 5] 本節において、TNPCon の n⁺-a-Si 膜の堆積に対する水素の影響について調査を行った。EAGLE XG ガラス基板上に極薄 SiN_x膜を堆積してから、表 3.3.4 に示す条件で n⁺-a-Si 膜を堆積することで、ラマン観察用の試料を作製した。

表 3.3.4 ラマン観察用の極薄 SiN_x膜と n⁺-a-Si 膜の堆積条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -Si | 1800 | 250 | 1.0 | 200-425 | 10-20 | -- | 0-15 | 10 |

PH₃ 流量を 10 sccm に固定し、図 3.3.6 の右側に示している比率で 6 種類の n⁺-a-Si 膜を作製した。それぞれの堆積速度が異なるが、堆積の時間を調整することにより、全ての膜の厚さは 25~30 nm の範囲内に収まっている。図 3.3.6 の左側に示している結晶化度 F_C は下記の式で定義される。

$$F_C = \frac{X_C}{X_A + X_C} \quad (3.3.3)$$

ここで、 X_A と X_C はそれぞれ非晶質相と結晶相である。[6]

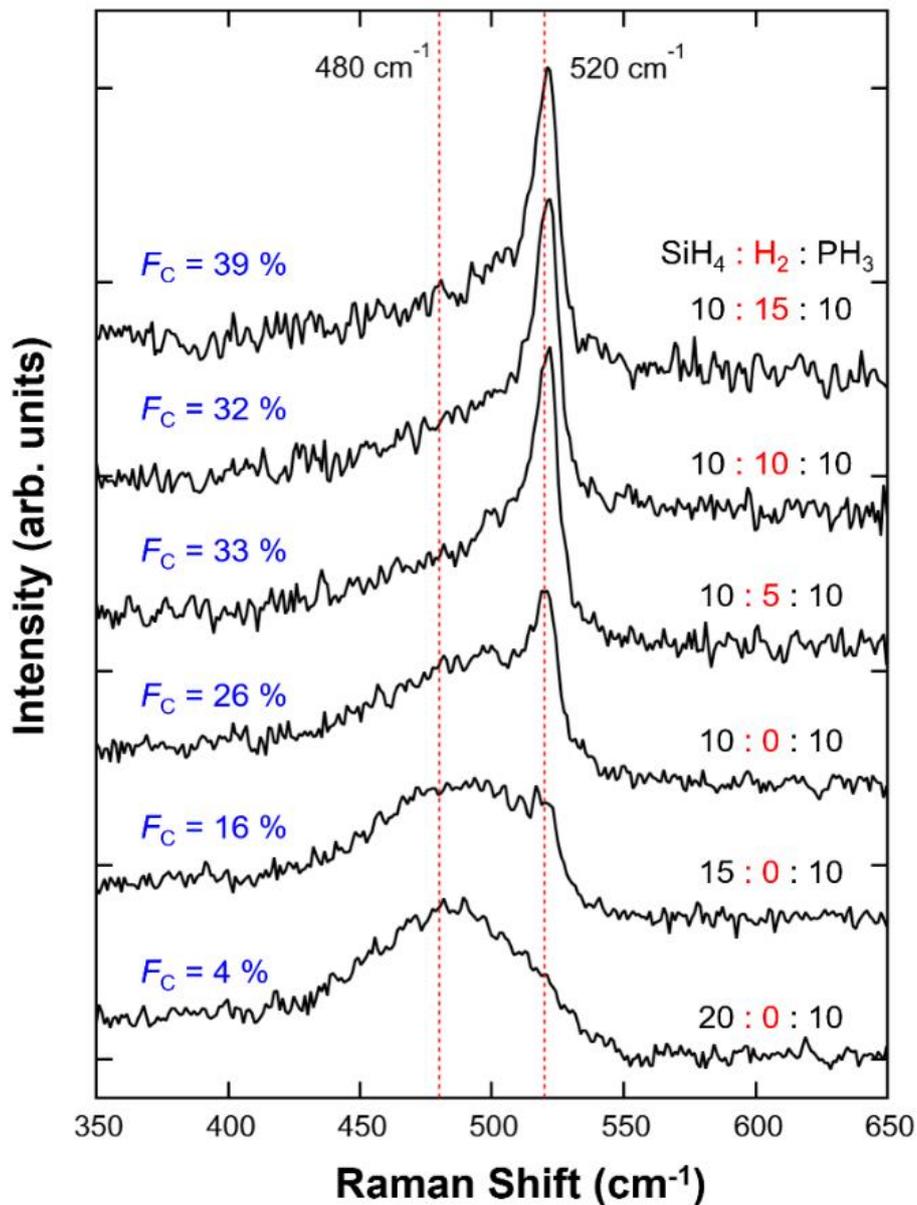


図 3.3.6 n⁺-a-Si 膜のラマン分光スペクトル

図 3.3.6 には、各試料のラマンスペクトルを示している。H₂がない場合には、SiH₄ 流量の低減によって堆積速度が 0.13 nm/s から 0.08 nm/s まで下がるとともに、F_Cが上昇している。その後、H₂を導入した場合には、堆積速度が 0.074 nm/s から 0.069 nm/s まで下がり、F_Cもさらに上昇する。このことから、結晶化度が上昇する要因の一つとして、堆積速度の低減が関係している可能性が考えられる。[7] また、H₂を導入すると H ラジカル種が増加するため、a-Si に対する H

ラジカルのエッチング効果も強くなる。したがって、 SiH_4 流量が一定の場合には、 H_2 流量が増大すると堆積中のエッチング量も増大し、堆積速度の低減が現れたと考えられるとともに、結晶相と比べて非晶質相のエッチング速度が高いため、結晶化度が増加したと考えられる。 [8-11]

一般的に、Cat-CVD 法で作製された a-Si 膜の 5 a%程度と比べて、結晶化度の高い Si 膜は微結晶($\mu\text{-Si}$)となり、1 a%程度あるいは 1 a%以下の水素を含有すると考える。 [7] したがって、本研究において、TNPCon の $\text{n}^+\text{-}\mu\text{-Si}$ 膜の堆積条件には、堆積速度が 1 nm/s 以下、 SiH_4 と同じ程度の H_2 を有する堆積条件を利用した。

3.3.2 TNPCon パッシベーション性能の SiN_x 膜厚依存性

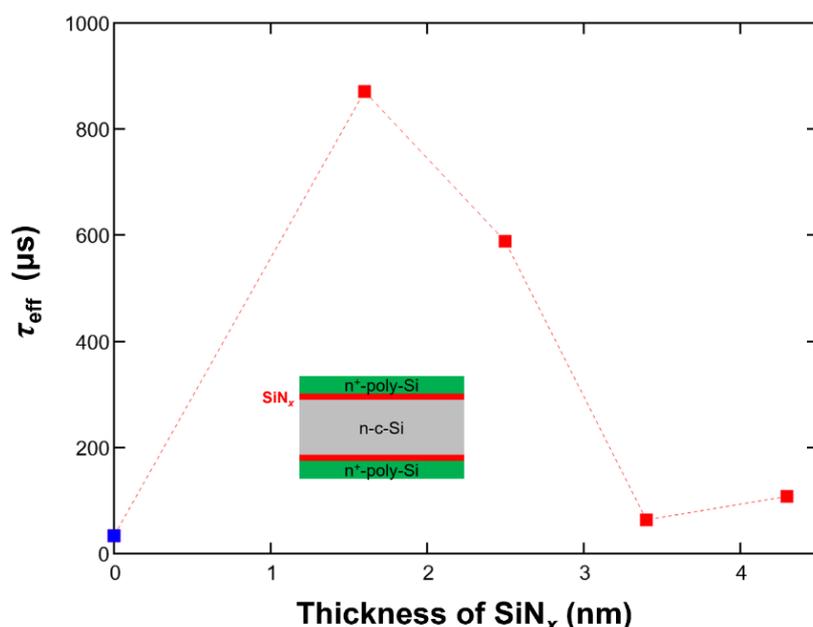


図 3.3.1 TNPCon の τ_{eff} の極薄 SiN_x 膜厚依存性

図 3.3.1 には、TNPCon 試料 (表 3.2.1) の実効少数キャリア寿命(τ_{eff})と極薄 SiN_x 膜厚の関係を示している。本研究で使用した結晶 Si ウェハは、バルクキャリア寿命(τ_{eff})が 10 ms 以上であるが、表面パッシベーション工程を実施しないと τ_{eff} が数 μs 程度である。 SiN_x 膜がない場合に τ_{eff} が数十 μs 程度となっている理由は、高温アニーリングにおいて $\text{n}^+\text{-Si}$ 膜中の P の拡散により形成した裏面電界(BSF)の一定のパッシベーション効果があるためと推測される。 SiN_x 膜が 1.6 nm であ

る場合には、TNPCon 試料の τ_{eff} は $800 \mu\text{s}$ を超えた。その後、 SiN_x 膜の増大に伴って τ_{eff} が下がっていく傾向がみられる。 τ_{eff} 低下の原因として、結晶 Si 中への P の拡散量の低減や、高温アニーリングによる SiN_x 中での化学量論組成の SiN_x とナノ Si への相分離などが考えられる。[12, 13]

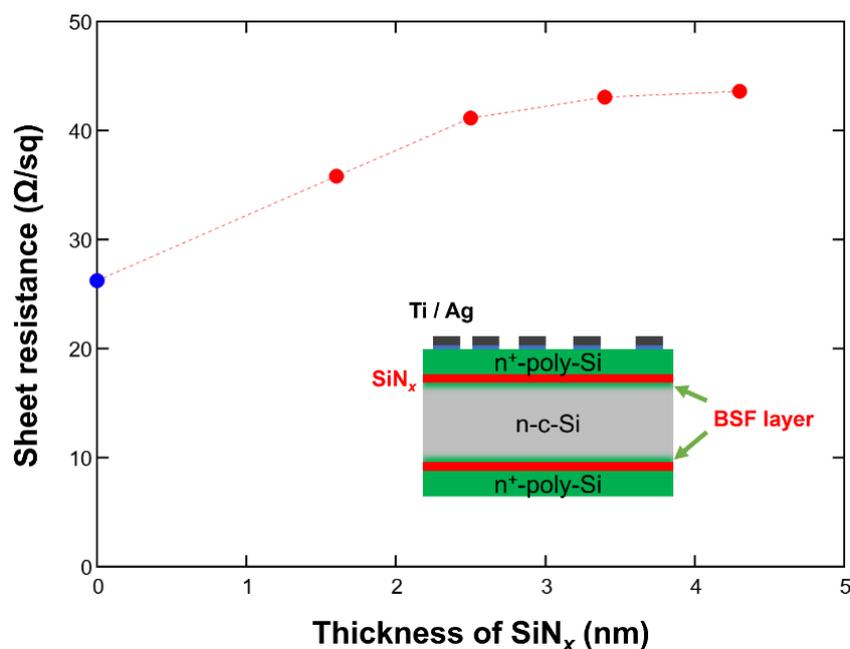


図 3.3.2 TNPCon 試料のシート抵抗の極薄 SiN_x 膜厚依存性

一方、図 3.3.2 に示す TLM 法により得た TNPCon 試料（表 3.2.1 に示した条件）のシート抵抗から見ると、極薄 SiN_x 膜の厚さが $\text{n}^+\text{-Si}$ 膜中の P の拡散に影響を与えると考えられる。高温アニーリングにおいて形成した BSF 層は c-Si 基板より小さい抵抗率を持ち、TLM 法で得たシート抵抗も低減する。極薄 SiN_x 膜がない場合には、 $\text{n}^+\text{-Si}$ 膜中の P がより容易に c-Si 基板側へ拡散することができる。極薄 SiN_x 膜が存在する場合には、極薄 SiN_x 膜が厚ければ厚いほど P の拡散に対するバリア効果が大きくなる。TNPCon のパッシベーション性能には、P 拡散に対する極薄 SiN_x の最適な膜厚が存在すると考えられる。本節の後、その P 拡散に関する $\text{n}^+\text{-Si}$ 膜のドーピング濃度とアニーリング条件をまとめる。なお、図 3.3.2 で得られているシート抵抗は、結晶 Si 太陽電池のエミッタ層の典型的なシート抵抗である $\sim 100 \Omega/\text{sq}$ より十分小さい。このことは、TNPCon 構造が両面受光型太陽電池にも利用できることを示唆している。

表 3.3.1 極薄 SiN_x 膜厚依存性調査用の TNPCon 試料の作製条件(2)

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 0-45 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -a-Si | 1800 | 250 | 1.0 | 300 | 20 | -- | -- | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

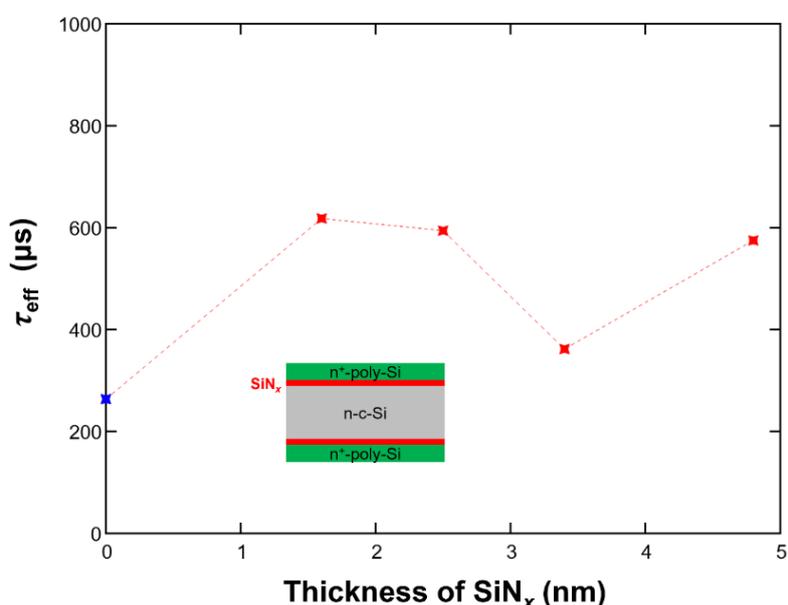


図 3.3.3 TNPCon の τ_{eff} の極薄 SiN_x 膜厚依存性(2)

SiN_x 膜厚の依存性を調査する実験は、表 3.3.2 に示す条件でもう一組行った。この組では、n⁺-a-Si 膜の堆積時に水素添加を行わず、SiN_x 膜の堆積時間は 45 s にした。図 3.3.1 と比べて、図 3.3.2 に示す τ_{eff} の膜厚依存性は大体同じ傾向を有すると考えられる。特に、SiN_x 膜が 4.8 nm である場合には、4.3 nm の試料と比べて、τ_{eff} は更なる回復を示した。この現象が発生した理由は、TNPCon パッシベーションだけではなく SiN_x 膜自身のパッシベーション効果も寄与している可能性があると考えられる。[14]

本節における TNPCon パッシベーション性能の SiN_x 膜厚依存性の調査により、TNPCon に対して、膜厚約 1.6 nm の極薄 SiN_x 膜が最適であることと明らかにした。

3.3.3 TNPCon パッシベーション性能の n⁺-poly-Si 膜厚の依存性

表 3.3.2 n⁺-poly-Si 膜厚依存性調査用の TNPCon 試料の作製条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -μc-Si | 1800 | 250 | 1.0 | 0-900 | 10 | -- | 10 | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

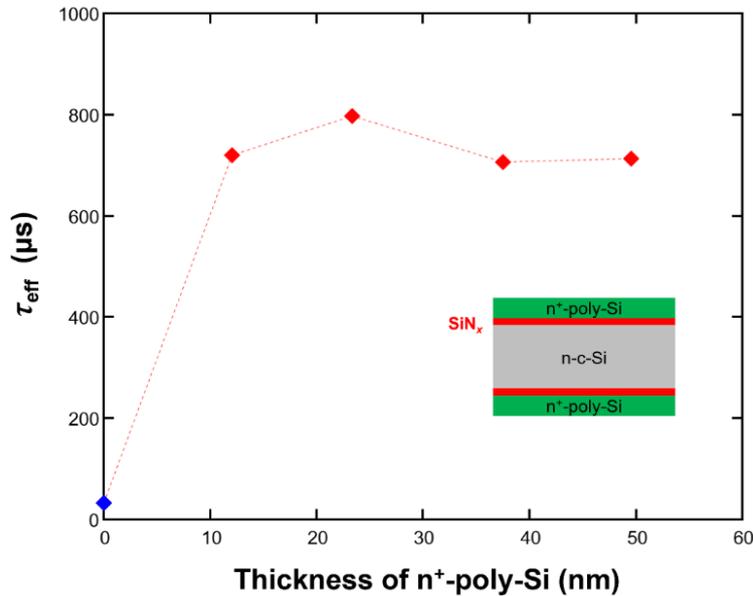


図 3.3.4 TNPCon の τ_{eff} の n⁺-poly-Si 膜厚依存性

図 3.3.4 に示すように、n⁺-poly-Si 膜がなく極薄 SiN_x 膜のみ存在する場合には、試料の τ_{eff} が非常に低い。つまり、極薄 SiN_x 膜のみでは c-Si 基板に対するパッシベーション効果があまりないと考えられる。一番薄い n⁺-poly-Si 膜の厚さは約 12.0 nm であり、ほかのより厚い n⁺-poly-Si 膜を持つ TNPCon 試料と同じ程度の τ_{eff} を有することを明らかにした。しかし、n⁺-poly-Si 膜が薄くなることに伴う TNPCon 試料の τ_{eff} 低減が観察されなかったため、これ以外、TNPCon の τ_{eff} に対する n⁺-poly-Si 膜厚の影響を調査する実験もう一度行った。

表 3.3.3 n⁺-poly-Si 膜厚依存性調査用の TNPCon 試料の作製条件(2)

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -a-Si | 1800 | 250 | 1.0 | 0-360 | 20 | -- | -- | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

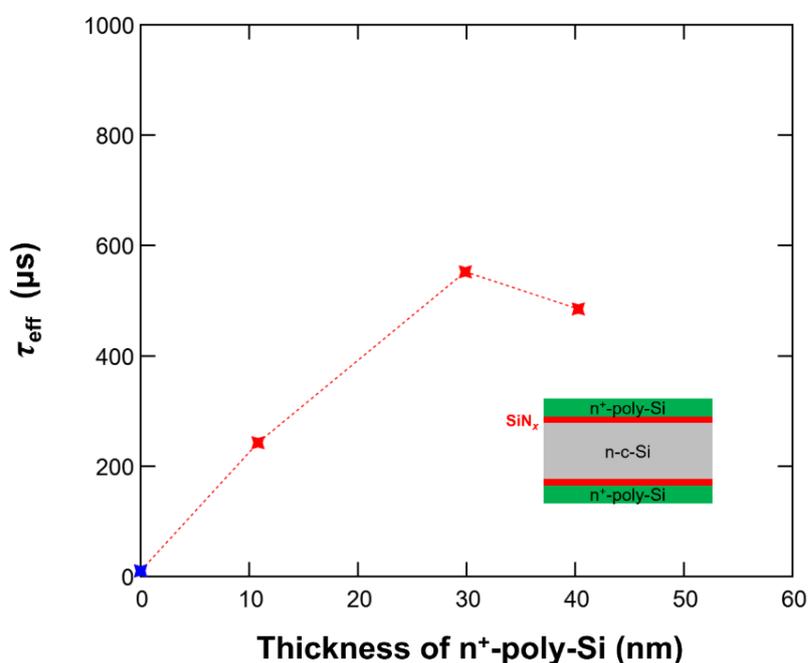


図 3.3.5 TNPCon の τ_{eff} の n⁺-poly-Si 膜厚依存性

図 3.3.5 に示すように、n⁺-poly-Si 膜がない場合には τ_{eff} が非常に低くなっている。一番薄い n⁺-poly-Si 膜の厚さは約 10.8 nm であり、ほかの厚い n⁺-poly-Si 膜を持つ TNPCon 試料と比べて、τ_{eff} がより低くなっている。n⁺-Si 膜の堆積条件の影響もあると考えられるが、n⁺-poly-Si 膜の厚さがある程度低減すると、パッシベーション効果も低減することが実験的な結果により確かめられた。n⁺-poly-Si 膜の厚さが不十分の場合には、表面におけるフェルミ順位がピンニングし、n⁺-poly-Si 側のバンドが上がっていくため、パッシベーション性能が劣化すると考えられる。[15]

表 3.3.6 P 濃度調査の SIMS 分析条件

| Device | Primary ion species | Acceleration voltage | Detection area |
|---------------|---------------------|----------------------|----------------|
| CAMECA IMS-7f | Cs ⁺ | 15.0 kV | 30 μmφ |

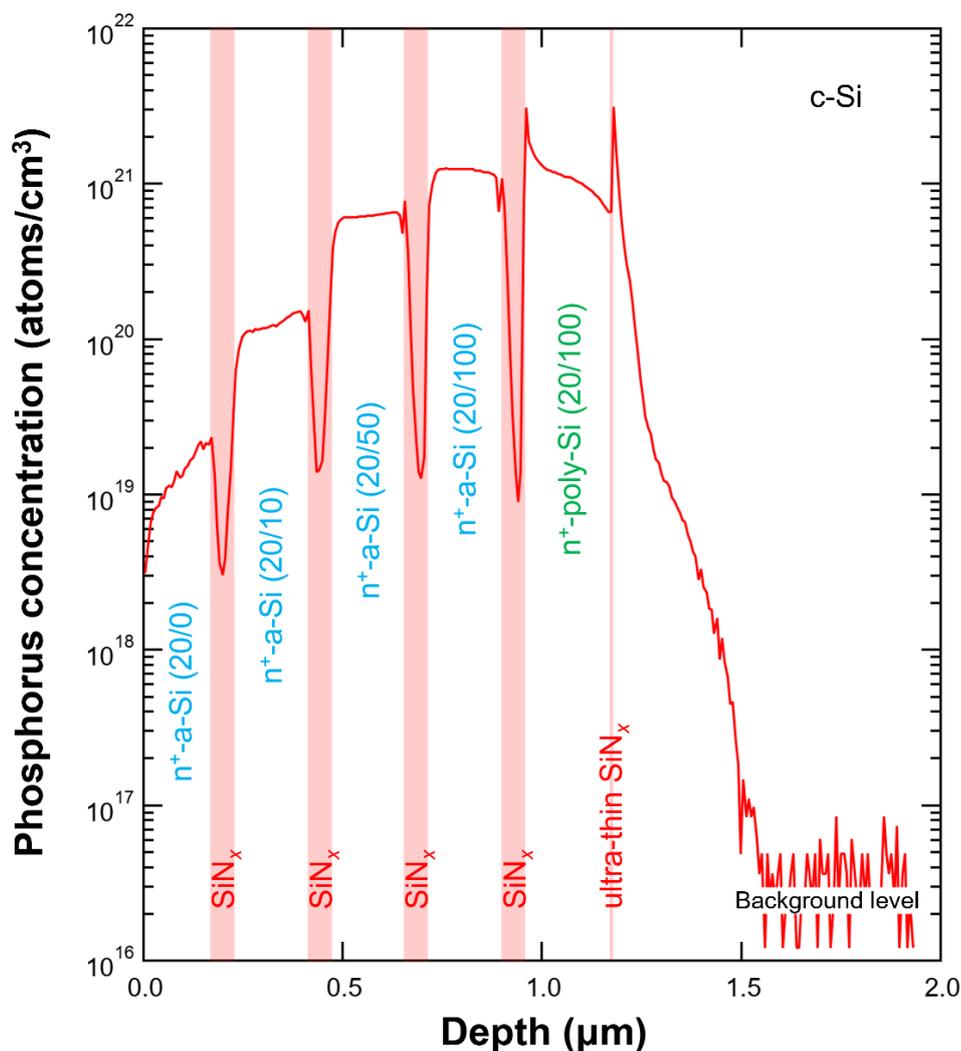


図 3.3.8 n⁺-a-Si、n⁺-poly-Si および c-Si 中の P の深さ方向濃度分布

SIMS 分析の作製条件は表 3.3.6 に示している。SIMS 分析により得た結果は図 3.3.8 に示している。n⁺-Si 中の P の濃度は、Si 二次イオン強度と比較することで換算した。隔離層である 50 nm の SiN_x 膜により、n⁺-Si 各層をはっきり分離している。n⁺-Si 各層の中間位置の濃度から見ると、PH₃ 流量を 0, 10, 50, 100 sccm と

増加させると、P の濃度はそれぞれ応じて 1.5×10^{19} 、 1.3×10^{20} 、 6.3×10^{20} 、 1.24×10^{21} cm^{-3} と増加した。PH₃ 流量を 0 sccm にしても a-Si 中に多くの P が存在している理由は、チャンバー内壁に堆積した n⁺-Si 膜中の P が製膜中に発生する H ラジカルにより気相に放出されて Si 膜に混入したと考えられる。P の濃度を調査するために行った SIMS 分析用の n⁺-Si 膜には、H₂ が使用されていなかった。その後、水素ラジカル処理の実験において、H₂ を使用した n⁺-Si 膜の P 濃度も調査した。H₂ を使用した n⁺-Si 膜の堆積条件と SIMS 分析の作製条件はそれぞれ表 3.3.7 と表 3.3.8 に示している。

表 3.3.7 H、P 濃度調査用試料の作製条件

| | Annealing condition | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-----------------------|---------------------|----------------------------|---------------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| n ⁺ -μc-Si | with | 300 | 1.0 | 20 | -- | 18 | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

表 3.3.6 H、P 濃度調査の SIMS 分析条件

| Device | Primary ion species | Acceleration voltage | Detection area |
|---------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| CAMECA IMS-7f | Cs ⁺ | 2.0 kV | 66 × 66 (μm × μm) |

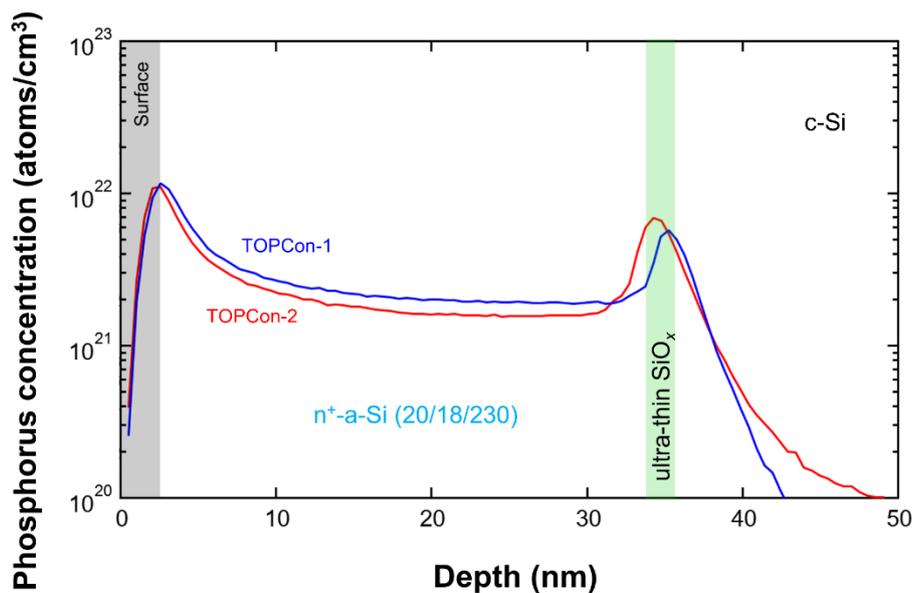


図 3.3.9 H、P 濃度調査用試料の P の深さ方向濃度分布

表 3.3.7 に示した条件でドーピングした n^+ -poly-Si 膜中の P 濃度は、約 $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となっていることを明らかにした。以上の SIMS 分析で得た P の濃度と PH_3 の割合（反応しない He を無視した）の関係を図 3.3.10 にまとめました。

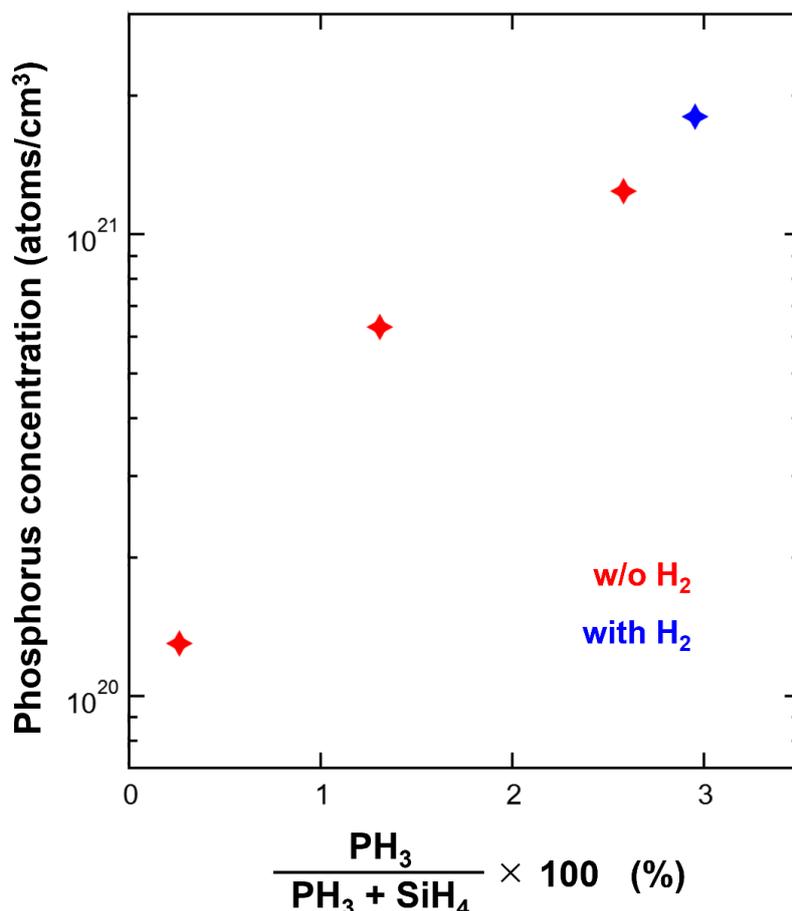


図 3.3.10 P 濃度と PH_3 割合の関係

図 3.3.10 に示す n^+ -poly-Si 膜中の P 濃度と PH_3 割合の関係から見ると、 H_2 の有無に大きな影響を受けないことを明らかにした。さらに、 n^+ -poly-Si 膜の P 濃度を $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ とする場合には、 PH_3 の割合を約 2 %程度にすればよいと分かった。いくつかの TOPCon 太陽電池に関する報告における n^+ -poly-Si 膜のドーピング濃度も $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。[16-19] 図 2.1.2 に示す S. Mitra らの理論研究を基くと、TNPCon に応用する n^+ -poly-Si 膜のドーピング濃度は、 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上である必要があると考えられる。一方、P の Si 中の固溶度上限と P の活性化などから見ると、 n^+ -poly-Si 膜のドーピング濃度の上限は $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、それ以上にドーピングする必要がないと考えられる。[20-24]

3.3.5 n⁺-Si 膜のドーピング濃度の影響

前節で n⁺-poly-Si 膜のドーピング濃度について調査を行った。この節で、TNPCon パッシベーション性能に対するその影響について調査を行った。

表 3.3.7 n⁺-poly-Si 膜ドーピング濃度の影響調査用の TNPCon 試料

| | T_{cat} (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|---------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------|-------------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -a-Si (1) | 1800 | 250 | 1.0 | 200- 250 | 20 | -- | | 10-300 |
| n ⁺ -μc-Si (2) | 1800 | 250 | 1.0 | 300 | 10 | -- | 10 | 10-200 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

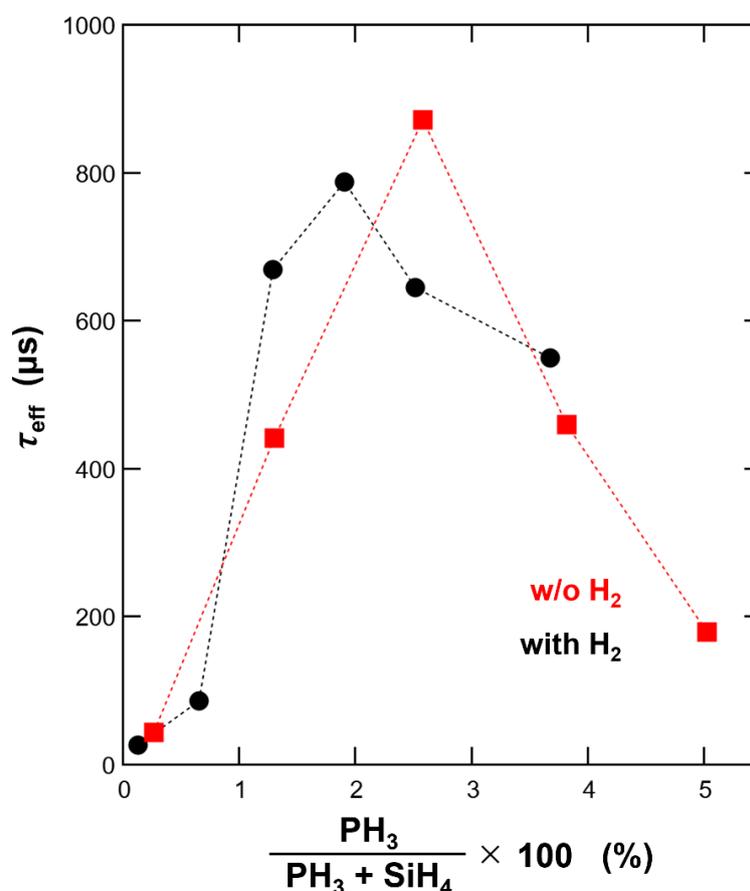


図 3.3.11 TNPCon の τ_{eff} と PH₃ 割合の関係

図 3.3.11 には、TNPCon の τ_{eff} と n^+ -Si 膜堆積における PH_3 割合との関係を示している。 H_2 の有無と関わらず、ある明確な転換点が PH_3 割合 2%の付近に存在する。パッシベーションコンタクトに対して高ドーピングを行う理由は、価電子帯における n^+ -poly-Si と c-Si 間のバンドオフセットを拡大させ、c-Si 側からの（特に価電子帯の頂付近の）正孔のトンネリングを阻むことにより多くの正孔を c-Si 側に滞在させるためである。[25] PH_3 割合が 2%まで増大する間に、 n^+ -poly-Si のフェルミ準位が上昇する。したがって、形成した TNPCon のバンド構造において n^+ -poly-Si と c-Si 間のバンドオフセットも増大し、価電子帯の頂付近の正孔に対する障壁を高めた結果、 τ_{eff} が PH_3 割合の増大と共に上昇したと考えられる。しかし、 PH_3 割合をさらに増大させ、より多くのドーパント P を入れても、 n^+ -poly-Si 膜中のキャリア密度はおおよそ $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のレベルで飽和に達する。[24-28] つまり、ドーパント P を増加することで n^+ -poly-Si と c-Si 間のバンドオフセットをさらに拡大させ、パッシベーション性能をアップすることが難しいと考えられる。 PH_3 割合が 2%から引き続き増大すると、余分の P がドーパントにならずに、イオン化した P の不活性化およびクラスターの発生などを引き起こし、 n^+ -poly-Si 膜が劣化すると考えられる。[22, 29] 図 3.3.11 において、 H_2 の有無と関わらず、 PH_3 割合が 2%以上の領域で TNPCon の τ_{eff} が急激に下がっていくのは、その過剰の P を含有する劣化した n^+ -poly-Si 膜が TNPCon のパッシベーション性能を悪化させたと考えられる。

本節の調査により、TNPCon パッシベーション性能に対して n^+ -Si 膜のドーピング濃度の影響を実験的に確かめた。最適なドーピング濃度は、 PH_3 割合が約 2%であることを確認した。

3.4 TNPCon に対するアニーリングの影響

パッシベーションコンタクトとしての TNPCon には、良好な電気伝導性とパッシベーション性能の両立が必要である。SiN_x 膜と n⁺-a-Si 膜を堆積してたらアニーリングを実施しないと、TNPCon 構造は単なる二層のスタックとなり、パッシベーションコンタクトとならない。本節において、TNPCon に対するアニーリングに関する調査を紹介する。

3.4.1 アニーリング温度の影響

表 3.4.1 アニーリング温度の影響調査用の TNPCon 試料

| | T_{cat} (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (s) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|----------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------|-------------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 10 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -a-Si | 1800 | 250 | 1.0 | 220 | 20 | -- | -- | 100 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、750~1000 °C、1 時間

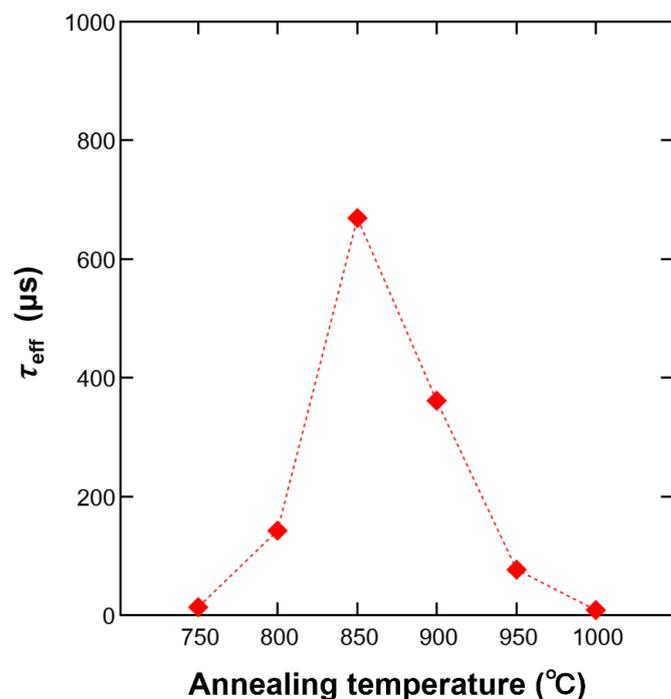


図 3.4.1 TNPCon の τ_{eff} とアニーリング温度の関係

表 3.4.1 に示す条件で TNPCon 試料を作製し、750~1000 °Cの温度範囲において 50 °Cの間隔で試料を作製し、1 時間のアニーリングを行った。TNPCon の τ_{eff} とアニーリング温度の関係を図 3.4.1 に示している。アニーリング温度 850 °Cで τ_{eff} が最大値になる。アニーリングの温度は、TNPCon のパッシベーション性能には大きな影響を与えている。750 °Cの場合には、 τ_{eff} がわずかな 13 μs であり、800 °Cで約 142 μs に上昇し、850 °Cでは、669 μs に達した。その後、1000 °Cでは 142 μs まで落ちた。つまり、TNPCon はアニーリング温度に非常に敏感であることを明らかにした。温度が非常に高く、過量の P が極薄 SiN_x 膜を透過して c-Si 基板側へ拡散すると、c-Si のバルク少数キャリア寿命(τ_{bulk})が低減すると考えられる。[30, 31] 温度が比較的に低くなると、 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜の結晶化が不十分となり、パッシベーション性能も低くとなっていると考えられる。これについて、石英基板の上に $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜（水素なし）を堆積し、600~850 °Cの温度で 1 時間のアニーリングを実施してラマン分光スペクトルを観察した。

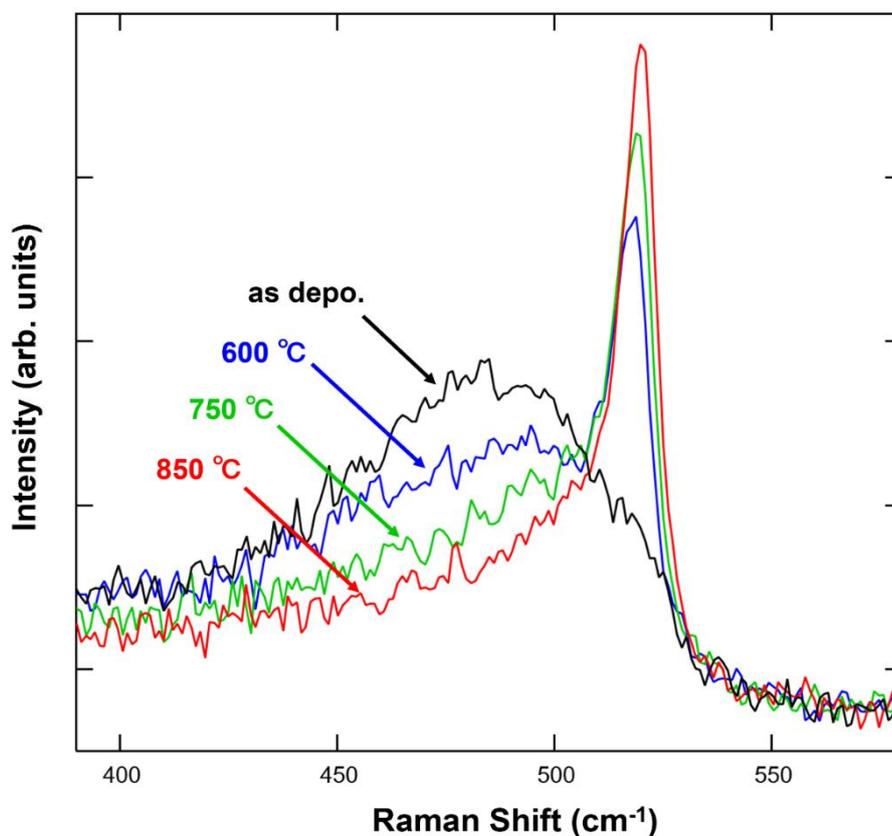


図 3.4.2 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜のアニーリング前後のラマン分光スペクトル

図 3.4.2 に示すように、製膜直後の膜のラマンスペクトルには、 480 cm^{-1} 付近のピークしかないため、完全に非晶質であることと考えられる。アニーリング温度が $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合には、 480 cm^{-1} 付近のピークが少し消えて c-Si に由来する 520 cm^{-1} 付近のピークが観察された。非晶質 Si 膜において、一部分の非晶質相が結晶相となる結晶化が発生したことを確かめた。アニーリング温度が $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合には、 480 cm^{-1} 付近のピークがさらに低減し、 520 cm^{-1} 付近のピークが一層増大したことから、温度の上昇により結晶化がより進行したと考えられる。最後に、アニーリング温度が $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合には、 480 cm^{-1} 付近のピークがほとんどなくなり、 520 cm^{-1} 付近のピークがメインとなるため、 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜がほぼ完全に結晶化されて $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ 膜となったことを明らかにした。これ以上の温度で行ったアニーリングにおいても、 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜が結晶化されて $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ 膜となることを予想される。

3.4.2 アニール時間の影響

表 3.4.1 に示す条件で TNPCon 試料を作製し、N₂ 雰囲気、850 °C のアニール温度で、40~80 min の時間範囲で TNPCon のパッシベーション性能に対するアニール時間の影響を調査した。

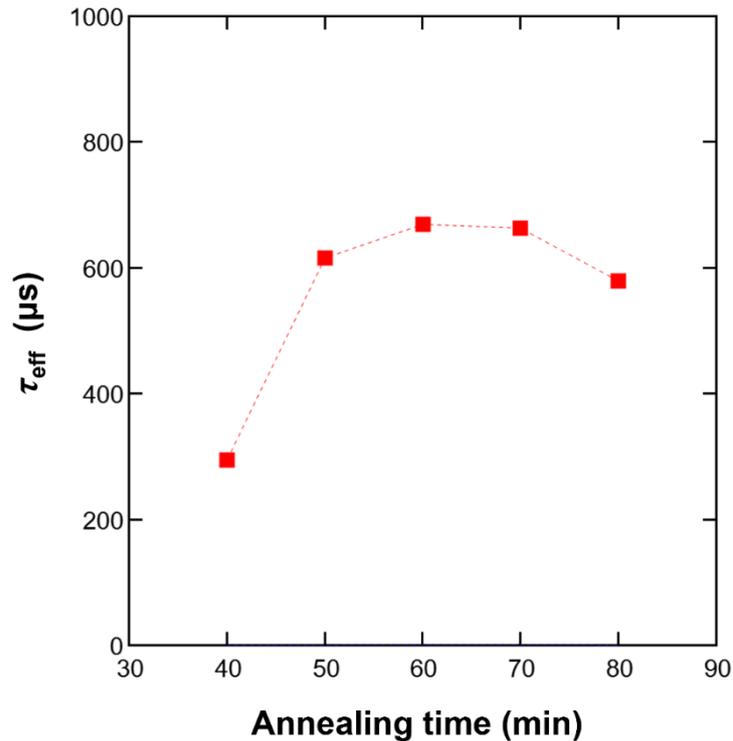


図 3.4.3 TNPCon の τ_{eff} とアニール時間の関係

図 3.4.3 に示すように、40 min 間アニールした TNPCon 試料は、ほかの長時間アニールした試料と比べて、顕著に低いことが観察されている。一定の温度において、アニール時間が不足すると結晶化も不十分となると考えられる。[32] 一方、50~70 min 間の試料には、ほぼ同程度の τ_{eff} が観測された。本節の調査により、TNPCon に対して、850 °C、1 時間のアニール条件は、一つの最適条件であることと考えられる。しかし、この TNPCon の τ_{eff} とアニール時間の関係は、一つの温度 850 °C の条件で観察されたため、他の最適なアニール温度と時間の組み合わせが存在する可能性もある。

3.5 まとめ

本章では、Cat-CVD 法で堆積した極薄 SiN_x 膜を用いて TNPCon を作製し、TNPCon の電気伝導性、パッシベーション性能に影響を与える極薄 SiN_x の膜厚、 $\text{n}^+\text{-Si}$ の膜厚とドーピング濃度、およびアニーリングプロセスについて調査を行った。その結果、下記のこと明らかになった。

1. 極薄 SiN_x 膜の厚さは 2.5 nm まで上がると、TNPCon が良好なトンネル電気伝導性を有する。
2. TNPCon の $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ の膜厚が約 12 nm 以上の場合には、パッシベーション性能への影響がなくなる。
3. H_2 の導入により Si 膜中の H が低減し、 poly-Si 相も増加し、 $\text{n}^+\text{-}\mu\text{c-Si}$ 膜となる。この結果は、水素ブリスターの形成を抑える効果もある。
4. TNPCon の $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ 膜の最適なドーピング濃度は約 10^{21} cm^{-3} 程度 (Si の上限) である。
5. アニーリング温度が不十分の場合には、 $\text{n}^+\text{-poly-Si}$ 膜の結晶化も不十分となり、TNPCon のパッシベーション性能に不利な影響を与える。アニーリング温度が高すぎる場合には、P 拡散で形成された BSF 層も厚くなり、TNPCon のパッシベーション性能に不利な影響を与える (第四章で後述)。
6. 本研究で得た最適なアニーリング条件は、 $850 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ である。

3.6 参考文献

- [1] Y. Wen and K. Ohdaira, Thickness dependence of the passivation quality of Cat-CVD SiN_x films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SCCB07 (2020).
- [2] A. S. Kale, W. Nemeth, S. P. Harvey, M. Page, D. L. Young, S. Agarwal, P. Stradins, Effect of silicon oxide thickness on polysilicon based passivated contacts for high-efficiency crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **185**, 270 (2018).
- [3] S. Choi, O. Kwon, K. H. Min, M. S. Jeong, K. T. Jeong, M. G. Kang, S. Park, K. K. Hong, H. Song and K. H. Kim, Formation and suppression of hydrogen blisters in tunnelling oxide passivating contact for crystalline silicon solar cells, *Sci. Rep.*, **10**, 9672 (2020).
- [4] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson and R. S. Crandall, Deposition of device quality, low H content amorphous silicon, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6728 (1991).
- [5] H. Matsumura, A. Masuda and A. Izumi, Cat-CVD process and its application to preparation of Si-based thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **557**, 67 (1999).
- [6] H. Matsumura, H. Umemoto, K. K. Gleason, R. E. I. Schropp, *Catalytic Chemical Vapor Deposition: Technology and Applications of Cat-CVD*, 1st ed, Wiley-VCH (2019).
- [7] H. Matsumura, Formation of Polysilicon Films by Catalytic Chemical Vapor Deposition (cat-CVD) Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1522 (1991).
- [8] A. Heya, A. Masuda and H. Matsumura, Low-temperature crystallization of amorphous silicon using atomic hydrogen generated by catalytic reaction on heated tungsten, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2143 (1999).
- [9] H. Matsumura, K. Kamesaki, A. Masuda and A. Izumi, Catalytic Chemical Sputtering: A Novel Method for Obtaining Large-Grain Polycrystalline Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 289(2001).
- [10] K. Uchida, A. Izumi and H. Matsumura, Novel chamber cleaning method using atomic hydrogen generated by hot catalyzer, *Thin Solid Films*, **395**, 75 (2001).
- [11] Coyopol A., Díaz-Becerril T., García-Salgado G., Rosendo E., Juárez H., López R., De La Rosa E., Pacio M. and Galeazzi R, Morphological and optical properties of porous silicon annealed in atomic hydrogen, *Superficies y Vacío* **25(4)**, 226 (2012).
- [12] M. Molinari, H. Rinnert and M. Vergnat, Evolution with the annealing treatments of the photoluminescence mechanisms in a-SiN_x:H alloys prepared by reactive evaporation,

J. Appl. Phys., **101**, 123532 (2007).

[13] C. K. Wong, V. Filip, H. Wong, S. Stefan and M. Chan, Preparation of Si Nanocrystallites by Phase Separation of Si-Rich Silicon Nitride, Proc. 26th International conference on microelectronics (Miel 2008), Niš, Serbia.

[14] H. Song and K. Ohdaira, Passivation effect of ultra-thin SiN_x films formed by catalytic chemical vapor deposition for crystalline silicon surface, Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 08RB03 (2018).

[15] M. H. Brodsky, F. Evangelisti, R. Fischer, R. W. Johnson, W. Reuter, I. Solomon, Thickness-dependent conductivity and photoconductivity of hydrogenated amorphous silicon, Solar Cells, **2**, 401 (1980).

[16] S. Li, M. Pomaska, J. Hoß, J. Lossen, M. Ziegner, R. Hong, F. Finger, U. Rau and K. Ding, In Situ-Doped Silicon Thin Films for Passivating Contacts by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition with a High Deposition Rate of 42 nm/min, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 30493 (2019).

[17] Q. Yang, M. Liao, Z. Wang, J. Zheng, Y. Lin, X. Guo, Z. Rui, D. Huang, L. Lu, M. Feng, P. Cheng, C. Shou, Y. Zeng, B. Yan, J. Ye, In-situ phosphorus-doped polysilicon prepared using rapid-thermal anneal (RTA) and its application for polysilicon passivated-contact solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **210**, 110518 (2020).

[18] C. Reichel, F. Feldmann, R. Müller, R. C. Reedy, B. G. Lee, D. L. Young, P. Stradins, M. Hermle and S. W. Glunz, Tunnel oxide passivated contacts formed by ion implantation for applications in silicon solar cells, J. Appl. Phys. **118**, 205701 (2015).

[19] D. Yan, A. Cuevas, J. Bullock, Y. Wan and C. Samundsett, Phosphorus-diffused poly silicon contacts for solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **142**, 75 (2015).

[20] D. J. Chadi, P. H. Citrin, C. H. Park, D. L. Adler, M. A. Marcus, and H.-J. Gossmann, Fermi-Level-Pinning Defects in Highly n-Doped Silicon, Phys. Rev. Lett., **79**, 4824, (1997).

[21] S. Solmi, M. Severi and R. Angelucci, Electrical properties of thermally and laser annealed polycrystalline silicon films heavily doped with arsenic and phosphorus, J. Electrochem. Soc., **129**(8), 1811 (1982).

[22] K. Suzuki, Y. Tada, Y. Kataoka, K. Kawamura, T. Nagayama, S. Nagayama, C. W. Magee, T. H. Büyüklimanli, D. Christoph Mueller, Maximum active concentration of ion-implanted phosphorus during solid-phase epitaxial recrystallization, IEEE Trans.

Electron Devices, **54**, 1985 (2007).

[23] E. Antoncik, The influence of the solubility limit on diffusion of phosphorus and arsenic into silicon, Appl. Phys. A, **58**, 117 (1994).

[24] H. Wagner, A. D. Shirazi, B. Min, A. E. Morishige, M. Steyer, G. Hahn, C. Cañizo, T. Buonassisi and P. P. Altermatt, Optimizing phosphorus diffusion for photovoltaic applications: Peak doping, inactive phosphorus, gettering, and contact formation, J. Appl. Phys., **119**, 185704 (2016).

[25] S. Mitra , H. Ghosh , H. Saha and K. Ghosh, Recombination Analysis of Tunnel Oxide Passivated Contact Solar Cells, IEEE Trans. Electron Devices, **66**, 1368 (2019).

[26] A. N. Larsen, F. T. Pedersen, G. Weyer, R. Galloni, R. Rizzoli and A. Armigliato, The nature of electrically inactive antimony in silicon, J. Appl. Phys. **59**, 1908 (1986).

[27] H. -J. Gossmann, F. C. Unterwald, and H. S. Luftman, Doping of Si thin films by low-temperature molecular beam epitaxy, J. Appl. Phys. **73**, 8237 (1993).

[28] H. H. Radamson, M. R. Sardela Jr, L. Hultman, and G. V. Hansson, Characterization of highly Sb-doped Si using high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy, J. Appl. Phys. **76**, 763 (1994).

[29] S. K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide, Wiley (1994).

[30] D. K. Schroder, Carrier lifetimes in silicon, IEEE Trans. Electron Device, **44**, 160 (1997).

[31] D. J. Roulston, N. D. Arora, S. G. Chamberlain, Modeling and measurement of minority-carrier lifetime versus doping in diffused layers of n^+ -p silicon diodes, IEEE Trans. Electron Device, **29**, 284 (1997).

[32] C. Feldman, The crystallization of amorphous silicon films, J. Non. Cryst. Solids, **11**, 242 (1972).

第4章 直接窒化法による TNPCon の形成

第二章で Cat-CVD 法を用いて堆積した極薄 SiN_x 膜について考察した。特に極薄 SiN_x の膜厚を評価することが難しいと考えられる。一方、堆積された極薄 SiN_x の膜厚には、ある程度のバラツキが確認されている。このバラツキには、二つの方面から現れている。一つ目は、図 2.2.4 に示すように、同じ条件で堆積された各極薄 SiN_x 試料間のバラツキである。二つ目は、図 2.2.3 に示すように、一つの極薄 SiN_x 膜において面内均一性に影響を与えるバラツキである。したがって、TNPCon に応用する極薄 SiN_x 膜には、高い膜厚均一性および高い膜厚制御性を有する製膜方法が求められる。本章では、この問題に対して、Cat-CVD 直接窒化法による極薄 SiN_x 膜およびこの極薄 SiN_x 膜を応用した TNPCon のパッシベーション性能について検討した。

4.1 Cat-CVD 装置での Si の直接窒化

4.1.1 Cat-CVD 装置での NH_3 分解種による c-Si の直接窒化(Cat-N)

Izumi らは、Cat-CVD 装置での NH_3 分解種を用いて c-Si 表面を直接窒化することで極薄 SiN_x 膜を作製する方法を提案した。この NH_3 分解種が Si を直接窒化することによる SiN_x 膜を形成する方法は、低温でも実施することができ、堆積法よりはるかに低い製膜レートを有する。[1-2]

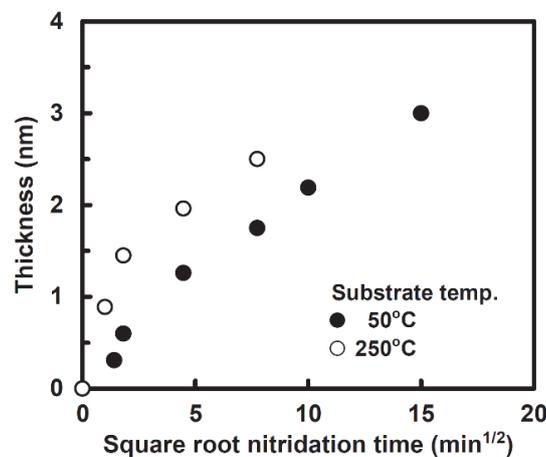


図 4.1.1 SiN_x 層の厚さと窒化時間の平方根の関係 [2]

図 4.1.1 に示すように、直接窒化による SiN_x 膜の成長は二段階に分けられる。Cat-CVD 法による NH_3 の分解種が主に NH_2 と H であることが解明されている。[3] 窒化の初期過程は、 NH_2 ラジカル種により c-Si 表面を直接窒化することであり、成長レートも高いと考えられる。窒化の後期過程は、 NH_2 ラジカル種がすでに形成した SiN_x 膜を拡散して c-Si 表面へ到達することであり、成長レート低くなっていくと考えられる。一方、基板温度が高い場合には、 SiN_x 膜がより厚くなることも観察されている。この NH_2 ラジカル種による Si の窒化の形成過程は、 Si の熱酸化と近いと考えられる。[2]

表 4.1.1 の条件で c-Si 基板に対して直接窒化を行い、未処理の c-Si 基板と一緒に XPS スペクトルを取得した。図 4.1.2 に両試料の XPS スペクトルを示している。

表 4.1.1 Si と比較用の極薄 SiN_x 膜の Cat-N 条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------|----------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| | | | | | SiH_4 | NH_3 | H_2 | $\text{PH}_3(2.25\%)$ |
| Cat-N | 1800 | 20 | 0.5 | 9 | -- | 50 | -- | -- |

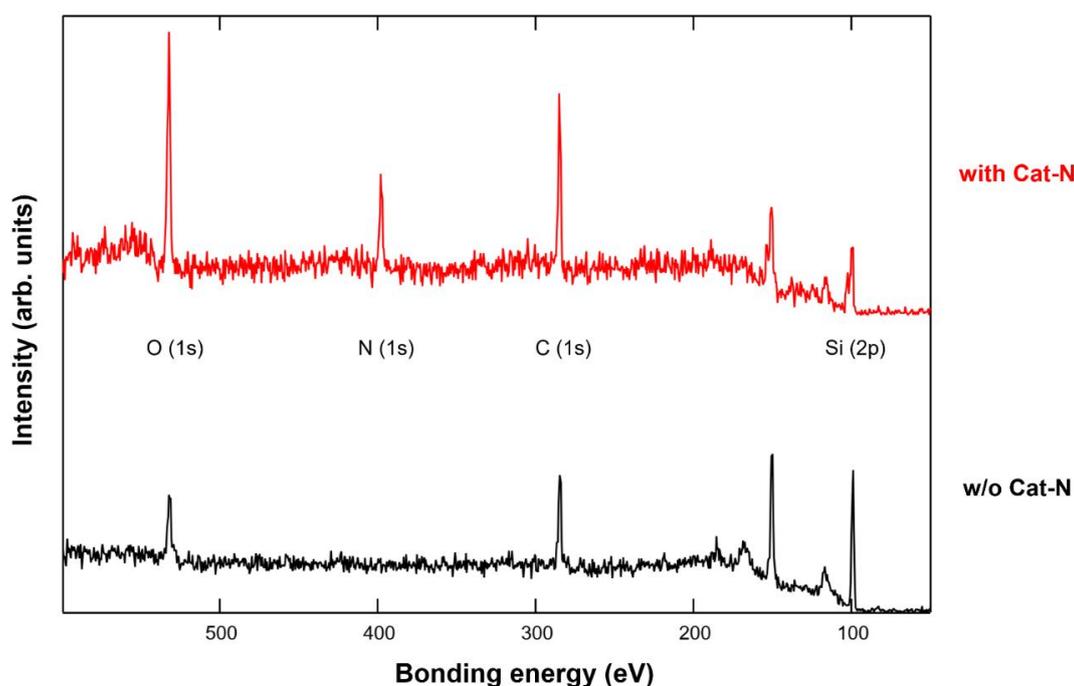


図 4.1.2 Cat-N 前後の XPS スペクトルの比較

RCA 洗浄、HF 処理を行った c-Si 基板と比較して、Cat-N 後の試料には、N 1s のピークと Si 2p におけるシフトピークが観察されている。洗浄されてすぐに XPS 観察を行った c-Si 基板にも、O 1s と C 1s のところにピークが現れたが、Cat-N の試料では、その二つのピークが相対的に大きいことも観察されている。この現象の一つ可能な理由として、Cat-N の試料がより多くのプロセスを経ており、XPS 観察前の大気曝露時間が長いことが考えられる。つまり、O 1s におけるピークは、試料自身ではなく試料表面の付着物に由来する可能性があると考えられる。

4.1.2 Cat-N による極薄 SiN_x 膜の成長と組成

前述した Cat-CVD 法で堆積した SiN_x 膜は、SiH₄ と NH₃ の高温触媒体での接触分解反応により生じた分解種が気相反応を行って前駆体と形成し、基板上に膜が形成されるため、膜内にはほぼ同じ組成の SiN_x が形成されると考えられる。しかし、Cat-N による SiN_x 膜は、高温触媒体での分解でできた窒化種が c-Si 表面を直接窒化することと、窒化種がすでに形成された SiN_x 膜を拡散して c-Si 表面に到達して Si を窒化することという二段階の成長メカニズムを有すると考えられる。したがって、Cat-N による SiN_x 膜内には、表面から深さ方向に組成分布が存在すると推測される。

SiN_x 膜の組成比 N/Si が変わると、N と Si 間の化学結合状態（結合エネルギー）、屈折率および減衰係数なども変わる。[4] Cat-N により極薄 SiN_x 膜が成長し続けると、化学結合状態も変化する可能性があるため、表 4.1.2 に示す Cat-N の条件で作製した極薄 SiN_x 膜について XPS 分析を行った。

表 4.1.2 極薄 SiN_x 膜の Cat-N 条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | NH ₃ (sccm) |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|------------|------------------------|
| Cat-N (a) | 1800 | 20 | 0.5 | 1, 4, 9 | 50 |
| Cat-N (b) | 1800 | 200 | 0.5 | 1, 4, 9 | 50 |
| Cat-N (c) | 1800 | 300 | 0.5 | 1 | 50 |

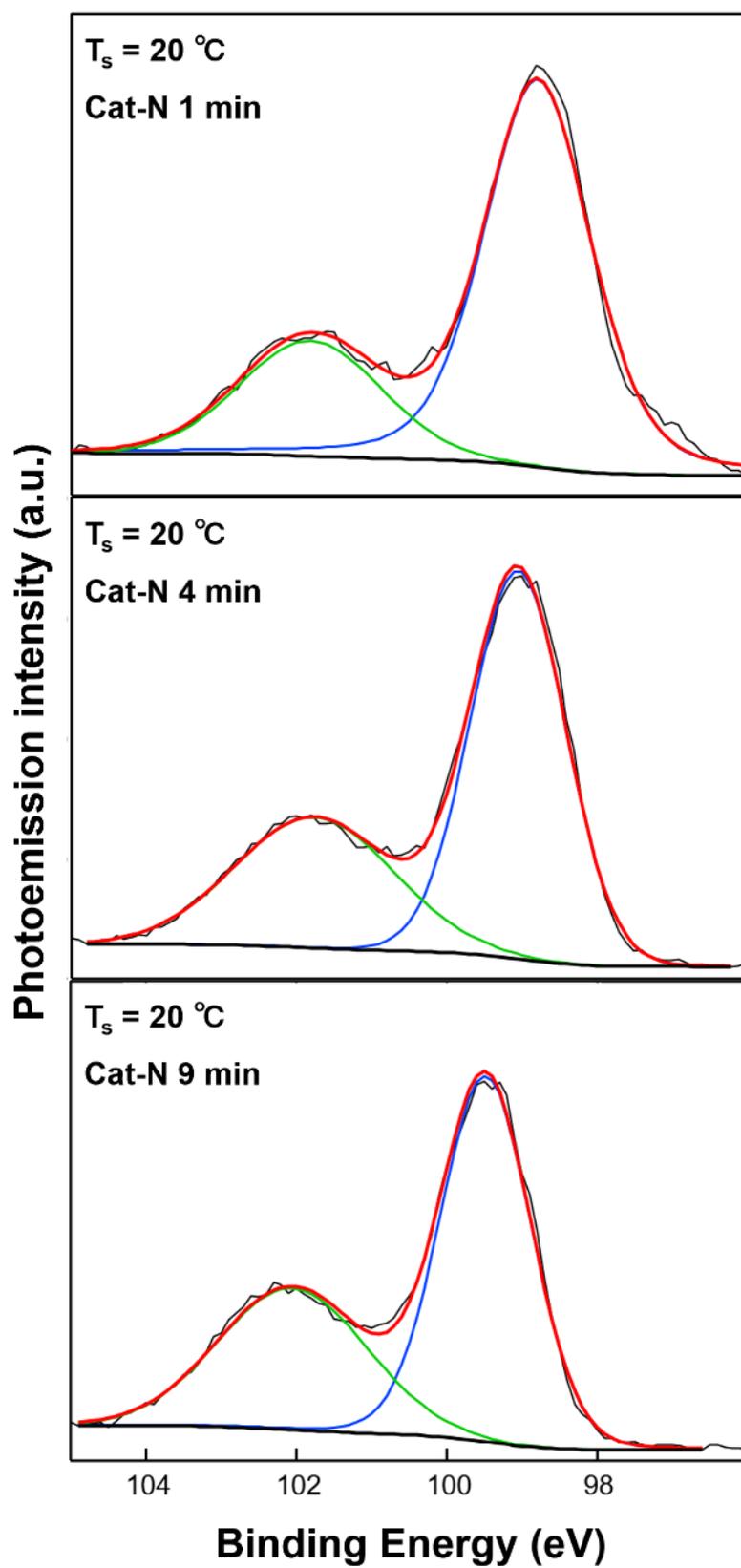


図 4.1.3(a) Cat-N SiN_x膜の XPS スペクトルとフィッティング

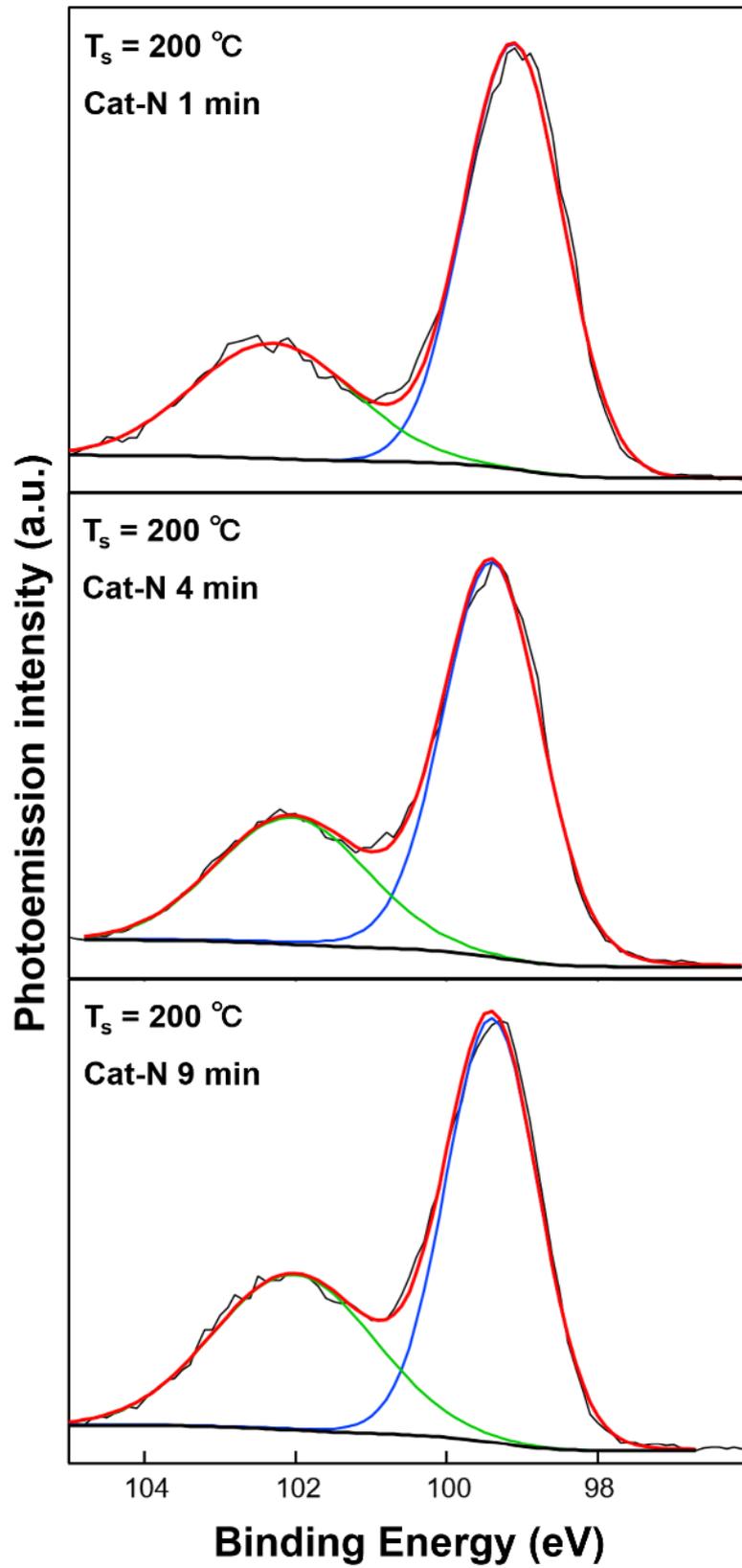


図 4.1.3(b) Cat-N SiN_x膜の XPS スペクトルとフィッティング

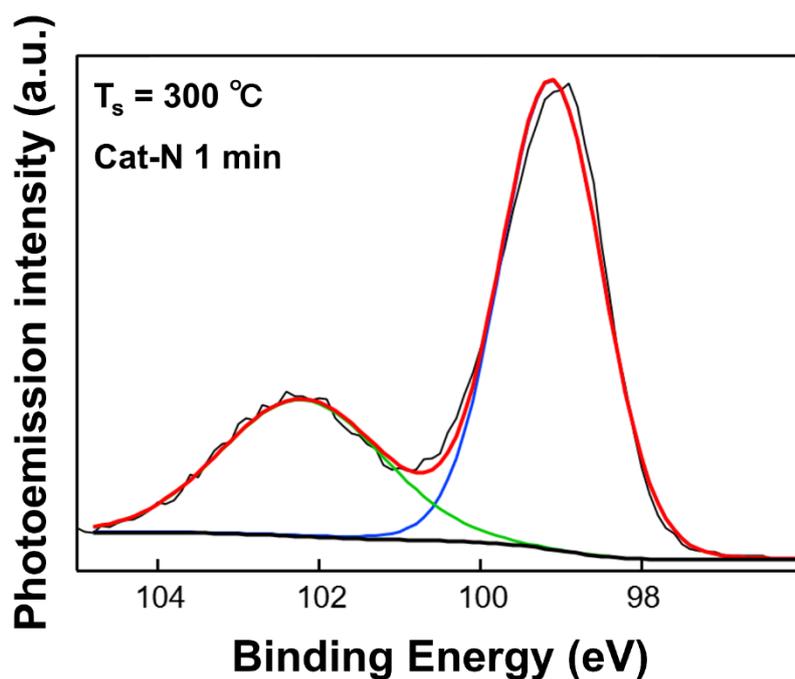


図 4.1.3(c) Cat-N SiN_x膜の XPS スペクトルとフィッティング

表 4.1.3 図 4.1.3(a)~(c)のフィッティング結果のまとめ

| T_{sub} (°C) | Cat-N time (min) | Position Si ⁰ (eV) | Position Si ^{x+} (eV) | Position diff. (eV) | Area Si ^{x+} | Area Si ⁰ | Ratio (%) |
|--------------------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|
| 20 | 1 | 98.785 | 101.814 | 3.029 | 3967.4 | 1037.3 | 20.7 |
| 20 | 4 | 99.042 | 101.764 | 2.722 | 2597.1 | 1438.2 | 35.6 |
| 20 | 9 | 99.482 | 102.052 | 2.57 | 2166.6 | 1313.8 | 37.7 |
| 200 | 1 | 99.116 | 102.301 | 3.185 | 2862.4 | 1259.9 | 30.6 |
| 200 | 4 | 99.401 | 102.053 | 2.652 | 2752.1 | 1301.0 | 32.1 |
| 200 | 9 | 99.398 | 102.018 | 2.620 | 2762.5 | 1706.8 | 38.2 |
| 300 | 1 | 99.115 | 102.210 | 3.095 | 3536.8 | 1597.9 | 31.1 |

ここで、Si^{x+}面積の割合は下記の式で定義した。

$$Ratio = \frac{A_{Si^{x+}}}{A_{Si^{x+}} + A_{Si^0}} \times 100 \% \quad (4.1.1)$$

シリコン結晶中の Si 原子は窒素が結合していないことを示すため Si⁰ と表記されている。SiN_x膜中の Si は、結合している窒素原子の数によって特徴づけら

れ、一個の場合には Si^+ 、二個、三個および四個の場合にはそれぞれ Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} と表される。ただし、これらの表記は便宜的なもので、実際の電荷の移動量を表しているわけではない。結合している N の数により、Si の XPS スペクトルにおける Si 2p のシフトも異なり、それらのピークを解析することにより SiN_x 膜の情報を得る研究が行われている。[5] 本研究において、全ての SiN_x 中の Si ピークをまとめて Si^{x+} として扱い、 Si^0 ピークとの相対関係により分析を行った。全ての SiN_x 中の Si ピークを一つとして扱うと、 Si^{x+} ピークの位置は Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} および Si^{4+} それぞれの位置に対する加重平均と考えられる。 SiN_x 膜中における Si^+ 、 Si^{2+} が多い場合には、 Si^{x+} ピークの Si^0 ピークに対するシフトが小さく、逆に、 SiN_x 膜中における Si^{3+} と Si^{4+} が多い場合には、 Si^{x+} ピークのシフトが大きくなると推測されている。[6] 標準的な化学量論組成の窒化ケイ素(Si_3N_4)では、Si 2p のピークシフトが 2.3 eV であることが報告されている。[7-8] しかし、N リッチの SiN_x 膜において、 Si^{4+} の結合エネルギーは、 Si^0 の 99.6 eV から 3.2 eV シフトして 102.8 eV に達することが報告されている。[6] ちなみに、図 2.2.5 に示す Cat-CVD 法で堆積した 2.3 nm の極薄 SiN_x 膜の Si^{x+} と Si^0 ピーク間のピークシフトは 2.31 eV であり、N/Si 比は 1.29 であるため、標準的な化学量論組成の Si_3N_4 と非常に近いと考えられる。

図 4.1.3(a)~(c)に、本研究の Cat-N SiN_x 膜の XPS スペクトルとフィッティング結果を示している。図 4.1.3(a)~(c)において、生データ、バックグラウンド、 Si^0 ピーク、 Si^{x+} ピークおよびフィッティングピークには、それぞれ細い黒線、太い黒線、緑線と青線で表されている。図 4.1.3(a)~(c)中の XPS スペクトルについてフィッティングを行って得た結果は表 4.1.3 にまとめられている。Si 2p における Si^{x+} と Si^0 ピークとの相対関係に注目しているため、各ピーク位置 C 1s ピークでの補正を行っていない。

基板温度によらず、Cat-N 処理 1 分間の SiN_x 膜では、 Si^{x+} ピークと Si^0 ピーク間の差が 3 eV 以上となっている。図 4.1.4 の左側に示すように、この早期段階では、 SiN_x 膜が Cat-N 種により c-Si 表面を直接窒化することにより形成され、 Si^{3+} と Si^{4+} が多く存在するため N リッチであると考えられる。Cat-N が進むと、 Si^{x+} ピークと Si^0 ピークの差が小さくなる。このことは、 SiN_x 膜中の Si^+ 、 Si^{2+} が増加していることを示していると考えられる。図 4.1.4 の右側に示すように、この段階では、 SiN_x 膜がさらに成長すると、Cat-N 種が最表面の既に形成された SiN_x 膜を通過しなければならない、ゆえに成長レートが低下していくと考えられる。最

表面の Si が大量の Cat-N 種にさらすことで Si^{3+} と Si^{4+} が多く生成するが、拡散してきたより少量の Cat-N 種に Si が窒化されているため、 Si^+ 、 Si^{2+} が増加したと考えられる。

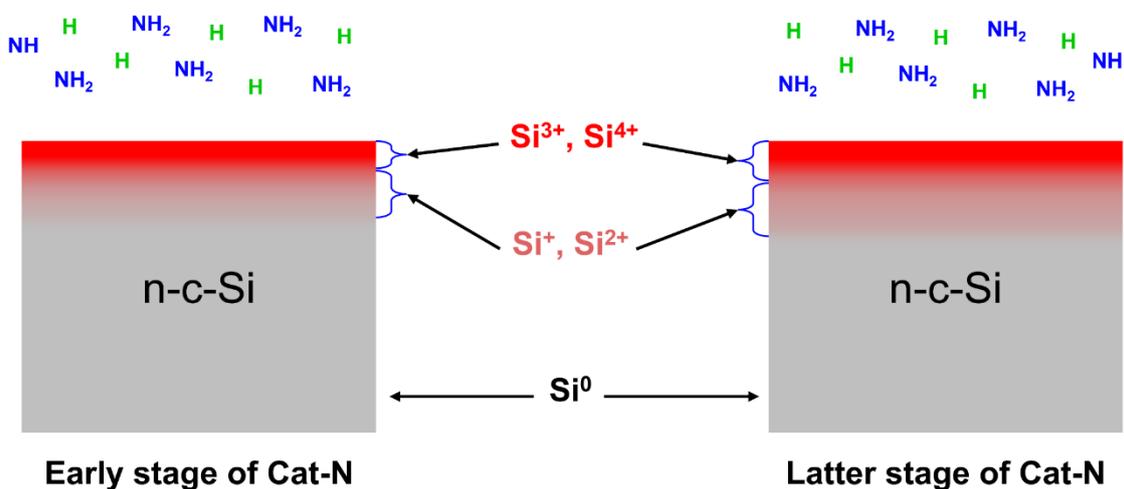


図 4.1.4 Cat-N SiN_x 膜の二段階成長メカニズムの模式図

そして、Cat-N による SiN_x 膜の成長は、窒化種により c-Si 表面を直接窒化することと窒化種が表面の SiN_x 膜を通過して Si 表面を窒化することの二つの成長パターンを有する。早期段階において直接窒化がメインであり、後期段階において拡散律速であるのは、Cat-N SiN_x 膜の成長レートが段階により変わる原因であると考えられる。

一方、XPS の特性から見ると、元素の深さが違うと XPS スペクトルのピーク面積に寄与する能力も違うが、表 4.1.3 に示す Si^{x+} 面積の割合は、同じ条件での Cat-N SiN_x 膜間で、膜厚による定性的な比較ができると考えられる。そして、Cat-N 時間が増加すれば、膜厚も増大していくことが観察されている。基板温度が高いほど、早期段階で生成された Si^{3+} と Si^{4+} の多い層も厚くなることも観察されている。このため、短時間で Cat-N 極薄 SiN_x 膜の厚さを増大させるには、基板温度の上昇が解決策であると考えられる。

4.2 Cat-N 極薄 SiN_x 膜を応用した TNPCon

4.2.1 Cat-N 時間とアニーリング温度の影響

Cat-N 極薄 SiN_x 膜を使用した TNPCon のパッシベーション性能について調査した。表 4.2.1 には、Cat-N と n⁺-a-Si の作製条件を示している。N₂ 雰囲気、温度をパラメータとして 1 時間のアニーリングを行い、TNPCon を作製した。各試料の τ_{eff} を図 4.2.1 に示している。

表 4.2.1 Cat-N 極薄 SiN_x 膜を使用した TNPCon 試料の作製条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| Cat-N | 1800 | 20 | 1.0 | 0-8 | -- | 200 | -- | -- |
| n ⁺ - μ c-Si | 1800 | 300 | 1.0 | 3.33 | 20 | -- | 18 | 230 |

図 4.2.1 Cat-N SiN_x 膜を用いた TNPCon 試料のアニーリング依存性

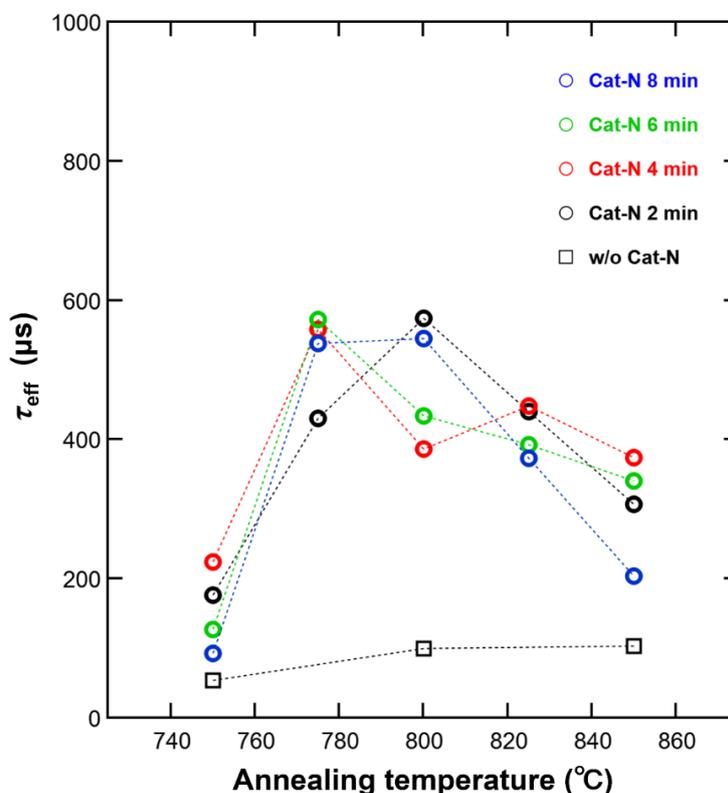


図 4.2.1 において、Cat-N を行っていない試料では、アニーリング温度によら

ず低い τ_{eff} しか得られていないことから、Cat-N で形成した SiN_x がパッシベーション能力を有することが分かる。また、Cat-N 時間が 2-8 分間と変化しても、アニーリング温度によらず、同等の τ_{eff} 依存性が観察されている。その理由は、2-8 分間の Cat-N で形成した極薄 SiN_x 膜は、膜厚差が大きくない可能性が考えられる。一方、 τ_{eff} の最大値がアニーリング温度 775~800 °C のところに現れている。Cat-CVD 法で堆積した極薄 SiN_x 膜の TNPCon 試料と比べると、約 50 °C の差がある。さらに、 τ_{eff} も低くなり、パッシベーション性能がより低いと考えられる。また、後述の通り、 τ_{eff} のマッピング測定するとき、極端に低い τ_{eff} を示すポイントが多く現れ、「+」模様のマッピングパターンが観察されている。

4.2.2 ドーピング濃度と τ_{eff} マッピングで現れた「+」パターン

Cat-N SiN_x の膜厚が十分でないという疑惑を持ち、Cat-N 処理の基板温度を 300 °C まで上昇して、表 4.2.2 に示す条件で、 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ のドーピング濃度の依存性の調査を行った。

表 4.2.2 ドーピング濃度依存性調査用 Cat-N TNPCon 試料の作製条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------|----------------------|---------------|--------------|-----------------------|
| | | | | | SiH_4 | NH_3 | H_2 | $\text{PH}_3(2.25\%)$ |
| Cat-N | 1800 | 300 | 0.5 | 9 | -- | 50 | -- | -- |
| $\text{n}^+\text{-}\mu\text{c-Si}$ | 1800 | 300 | 1.0 | 5 | 20 | -- | 18 | 20-230 |

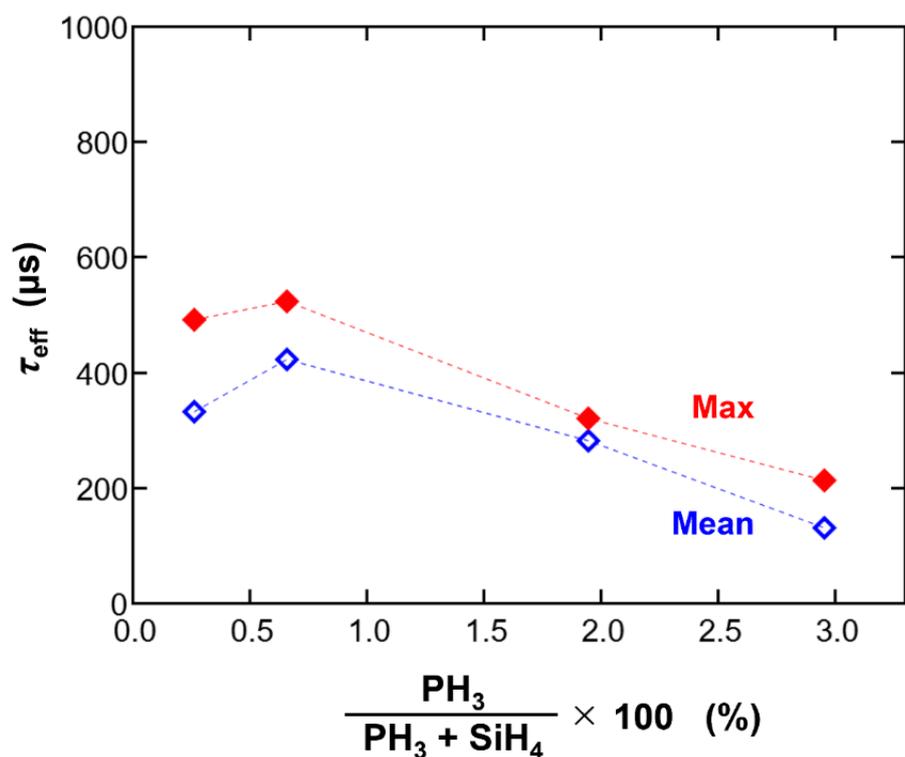


図 4.2.2 Cat-N SiN_x 膜を用いた TNPCon 試料の τ_{eff}

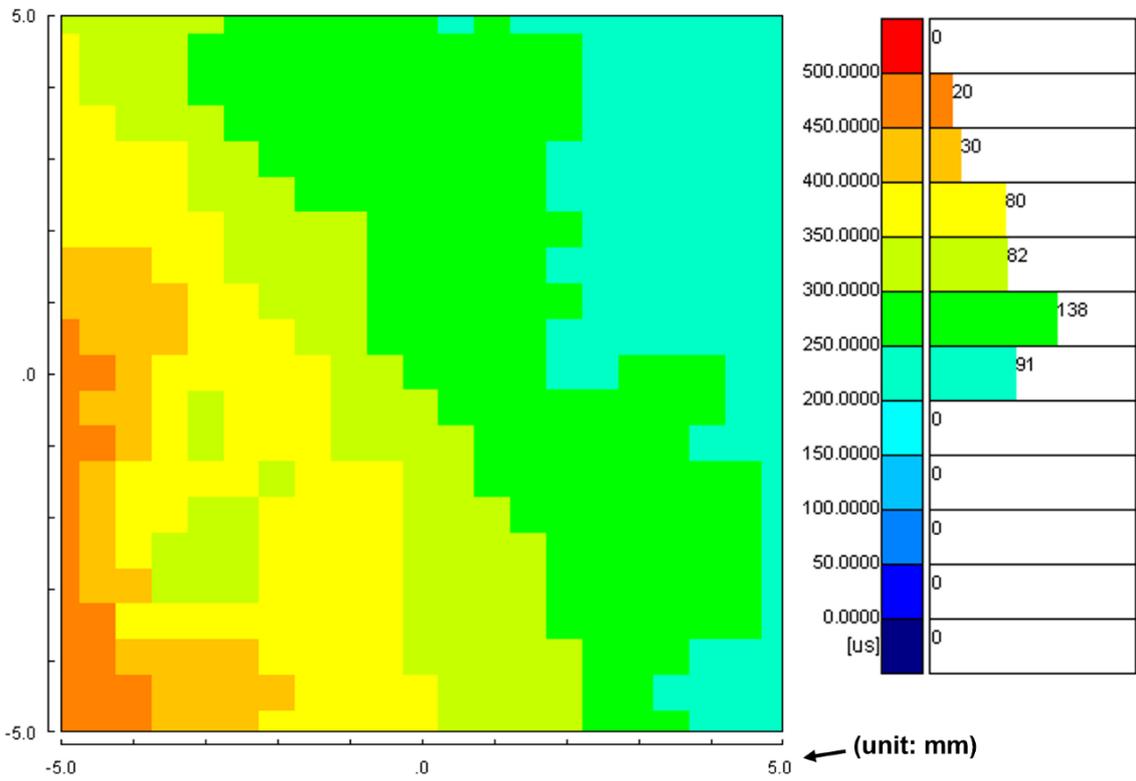


図 4.2.3(a) Cat-N TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 0.26%)

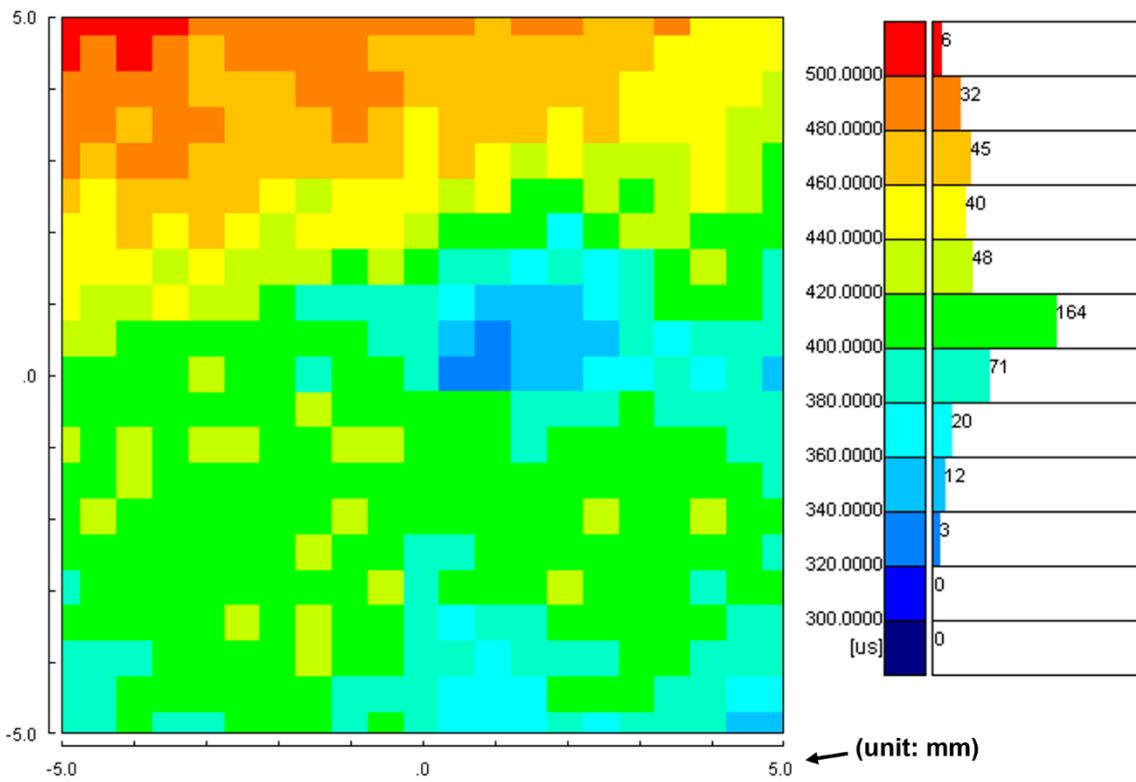


図 4.2.3(b) Cat-N TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 0.66%)

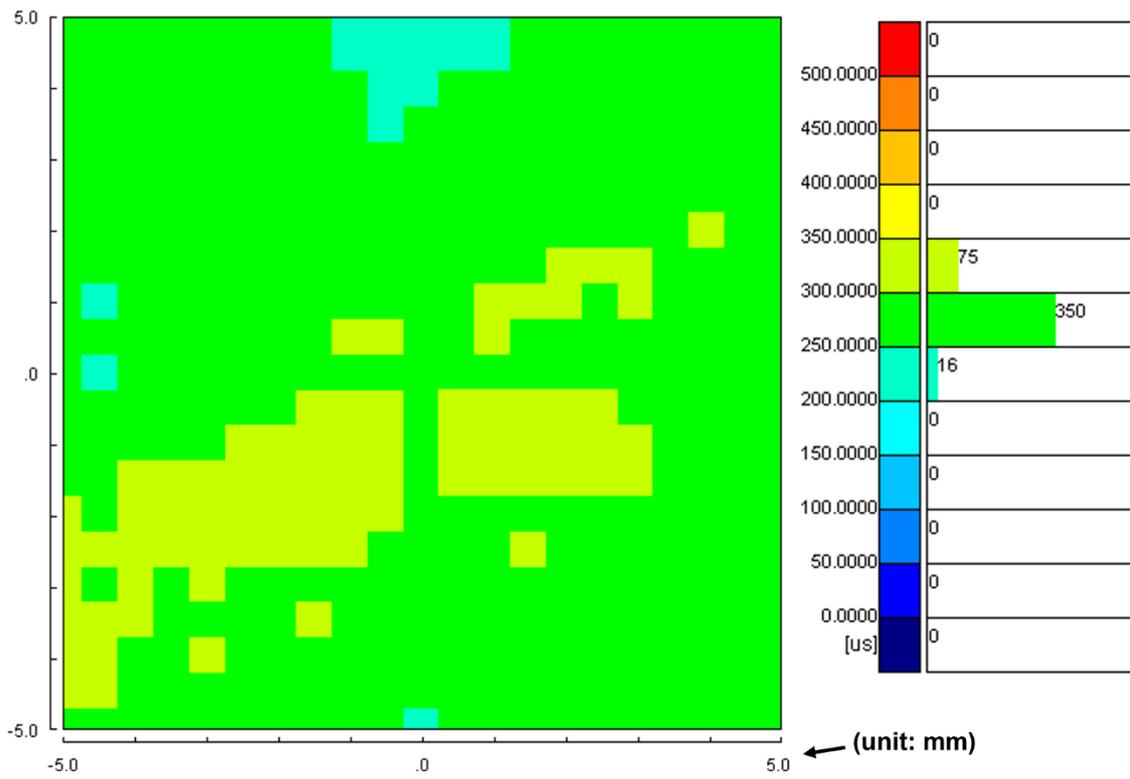


図 4.2.3(c) Cat-N TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 1.95%)

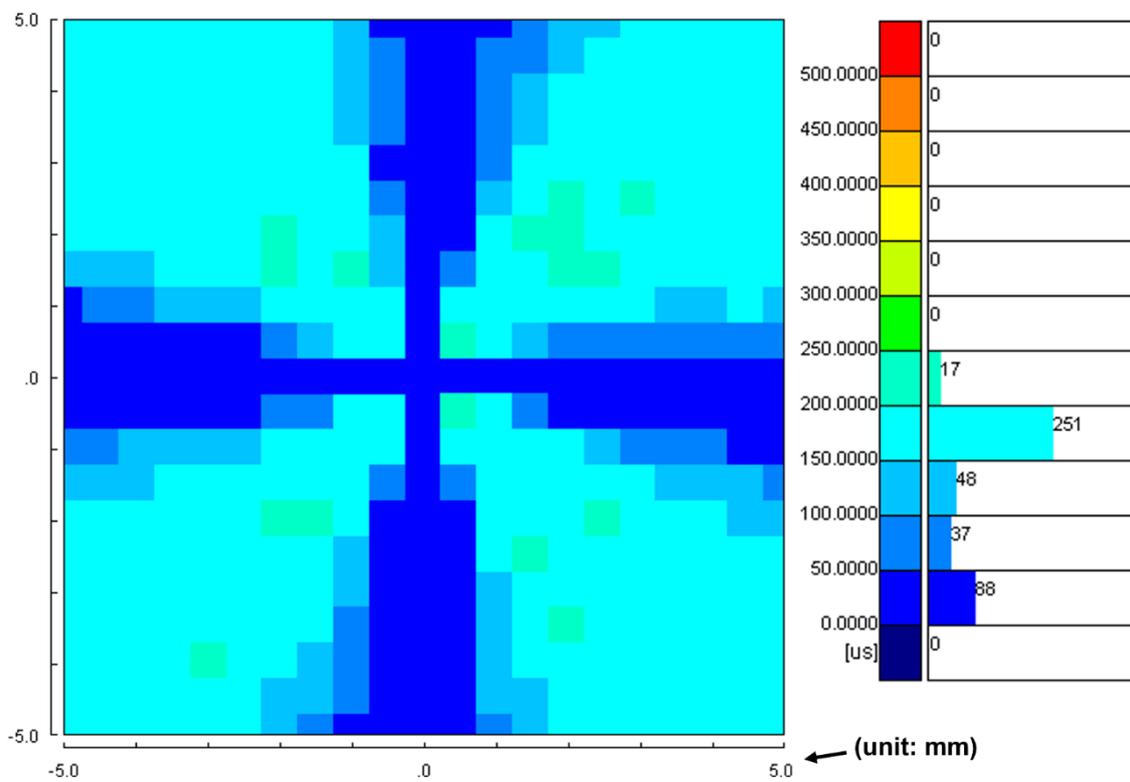


図 4.2.3(d) Cat-N TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 2.95%)

図 4.2.2 には、Cat-N TNPCon 試料の τ_{eff} と n^+ -a-Si のドーピング濃度 (PH_3 : 0.26~2.95%) の関係を示している。マッピングの最大値と平均値はそれぞれ赤点と青点で表されている。 PH_3 の割合が 0.26% から 0.66% に上昇すると、最大 τ_{eff} が 492 μs から 524 μs まで上昇した。 PH_3 の割合が 1.95% から 2.95% に上昇すると、最大 τ_{eff} が 320 μs から 228 μs まで下降したことが観察されている。第三章で TNPCon の n^+ -a-Si 膜のドーピング濃度について、 PH_3 の割合が 2% 以下において PH_3 の割合の増加により τ_{eff} も増大することおよび PH_3 の割合が 2% 以下において PH_3 の割合の増加により τ_{eff} が低減することを観察されたため、最適な PH_3 の割合が ~2% であると結論づけたが、今回の Cat-N TNPCon 試料では、最適な PH_3 の割合が 2% より低くなっていると考えられる。

一方、 PH_3 の割合 1.95% と 2.95% の Cat-N TNPCon 試料のマッピングにおいて、「+」模様のパターンが現れている。特に、2.95% の Cat-N TNPCon 試料には、200 μs 以上のポイントと 5 μs 以下のポイントが隣接していることが観察されている。 μ -PCD 測定では、パルスレーザー照射により n 型 Si 基板中に正孔と電子が生成され、キャリア再結合によるマイクロ波の反射強度の減衰により試料の τ_{eff} を算出する。パッシベーションが良いところでは、励起されたキャリアがより遅く再結合して消滅するが、パッシベーションが悪いところでは、キャリアが速やかに消失する。図 4.2.3(b) に示すように、試料において局所的なパッシベーションが悪いところがあると、周辺のパッシベーションが良いところにも悪い影響を与えている。その理由は、パッシベーションの良いところの余剰キャリアがパッシベーション悪いところへ拡散して再結合するためである。この時、測定された τ_{eff} は、その箇所のパッシベーション性能を正確に反映していないと考えられる。別の角度から見ると、隣接している二つの局所的なポイントの間に、大きな τ_{eff} の差が存在するのは不可能であると考えられる。したがって、この「+」模様のパターンが現れるのは、パッシベーション性能が悪いためではなく、別の原因があると考えられる。

μ -PCD 装置のメーカー (コベルコ科研) によると、この「+」パターンが出やすい条件は、低い抵抗率 (1 Ωcm 付近) の結晶シリコンウェハであり、かつ小片試料であるとのことである。マイクロ波検出部から放出された電波は直接試料に照射されるが、その際、試料の深さ方向と横方向に電波が拡がる。特に低い抵抗率試料の場合に、深さ方向よりも横方向に拡がるマイクロ波の割合が多くなり、試料端まで到達した電波は反射を起こして元のマイクロ波検出部に戻り、干

渉縞と似た現象として τ_{eff} 分布に影響を与える。したがって、図 4.2.2 に青い点で表される平均値は、反射マイクロ波の干渉影響を受けた τ_{eff} を含めるデータから算出したため、正確の値ではないと考えられる。

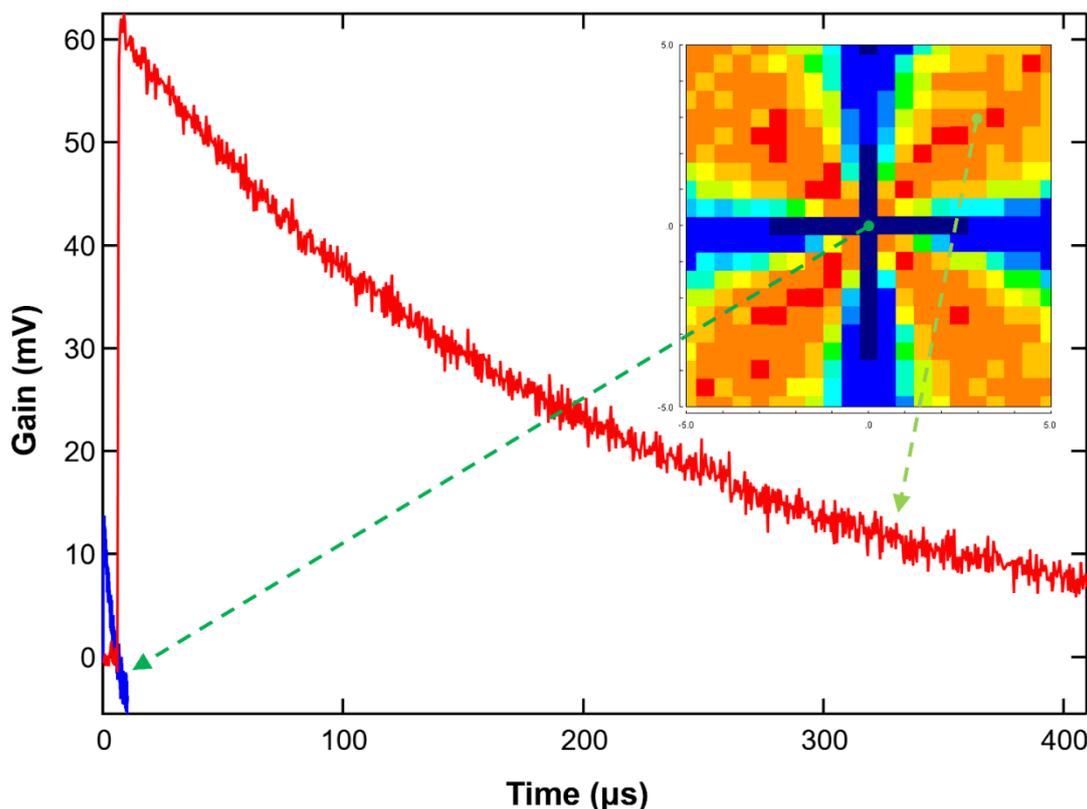


図 4.2.4 Cat-N TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 2.95%) と局所の減衰曲線

図 4.2.4 に、マイクロ波の干渉の影響を強く受けた中心部と干渉の影響をあまり受けていない対角線上の点での減衰曲線を示している。 μ -PCD では、パルスレーザー照射によりキャリアが生成され、マイクロ波の反射強度が急激に上昇した後、再結合によるキャリア消滅にともない反射強度が減衰する。パルスレーザー照射により生成するキャリアの量は、パッシベーション性能によらず、試料の構造のみにより決まるため、図 4.2.4 に示す二か所のパルスレーザー照射直後のマイクロ波反射強度も、本来は同程度となるはずである。試料中心部のパルスレーザー照射直後のマイクロ波反射強度がより低くなっている理由は、マイクロ波の干渉の影響であると考えられる。

本研究で用いた 20 mm × 20 mm の c-Si 基板は、約 2.5 Ωcm の抵抗率を有する。過去、単に SiN_x 膜を用いて c-Si 基板の表面パッシベーションを行った際には、

この「+」パターンを観察したことがなかった。TNPCon において、 n^+ -a-Si 膜を堆積してから高温アニーリングすると、 n^+ -Si 膜中の P が極薄 SiN_x 膜を越えて Si 基板へ拡散して BSF 層が形成される。その高ドープの BSF 層が c-Si 基板の面内方向の伝導に十分に寄与した結果は、c-Si 基板のシート抵抗が下がることである。c-Si 基板のシート抵抗が約 $35 \Omega/sq$ まで下がると、「+」パターンが現れる。しかし、Cat-CVD 法で堆積した TNPCon 試料と硝酸酸化法の極薄 SiO_x 膜を有する TOPCon 試料では、この「+」パターンがあまり現れなかった。この話について、次の節で検討する。

この「+」パターンの発見と原因の解明は、本研究の転換点であった。TNPCon の問題を深く理解し、これから研究の方向性を決定するきっかけとなった。

4.3 TNPCon の問題点と対策

4.3.1 TNPCon 試料のシート抵抗

表 4.2.2 に示す条件で作製された Cat-N TNPCon 試料と Cat-CVD 堆積法 TNPCon 試料の接触抵抗と n^+ -a-Si 膜のドーピング濃度の関係を図 4.3.1 に示す。TOPCon 試料の結果は、比較対象として示している。

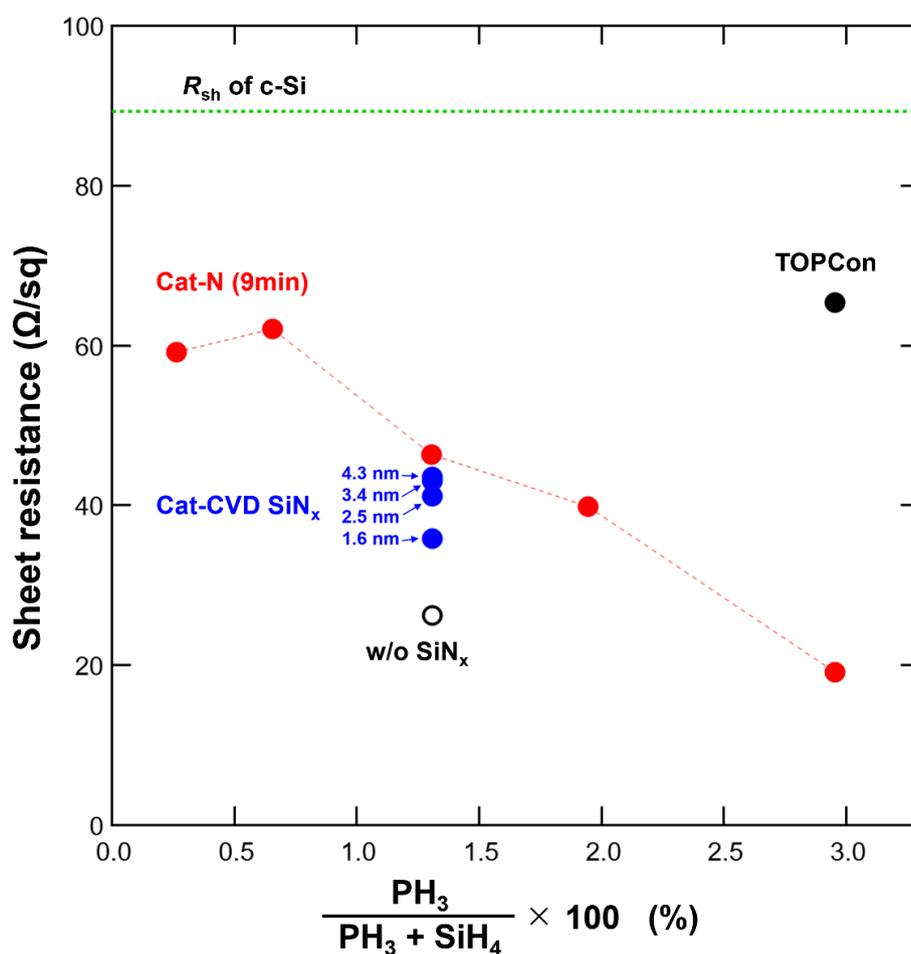


図 4.3.1 シート抵抗と n^+ -a-Si 膜のドーピング濃度の関係

図 4.3.1 に示すように、 n^+ -a-Si 膜のドーピング濃度が増加すると、Cat-N TNPCon 試料のシート抵抗は低下する。緑色の点線は、 n 型 c-Si 基板の元々のシート抵抗の目安である。c-Si 基板のシート抵抗と比較すると、高温アニーリングを受けた

全種類のパッシベーションコンタクトのシート抵抗が低下したことが確認される。

同じ Cat-N 極薄 SiN_x 膜に対して、P の濃度が高ければ高いほど c-Si 基板側へ拡散する P が多くなり、シート抵抗の低下に深く寄与していると考えられる。図 4.2.3(c) に示す Cat-N TNPCon 試料には、 $39.8 \Omega/\text{sq}$ のシート抵抗を有し、 τ_{eff} マッピングにおいて非常に浅い「+」パターンが現れている。図 4.2.3(d) に示す Cat-N TNPCon 試料には、 $19.1 \Omega/\text{sq}$ のシート抵抗を有し、 τ_{eff} マッピングにおいて $50 \mu\text{s}$ 以下のポイントが多く明白な「+」パターンが現れている。試料のシート抵抗は低ければ低いほど、反射マイクロ波の干渉の影響を大きく受ける。シート抵抗 $39.8 \Omega/\text{sq}$ の場合には、反射マイクロ波の干渉の影響がまだ小さいが、縦と横方向の中心線に置かれる測定ポイントの τ_{eff} にもわずかな影響が見られる。シート抵抗 $19.1 \Omega/\text{sq}$ の場合には、反射マイクロ波の干渉影響が大きくなり、縦と横方向の中心線に置かれる測定ポイントの τ_{eff} に大きな影響を受けており、非常に低い τ_{eff} が計測されているが、この値は本来のパッシベーション性能を示していないと考えられる。

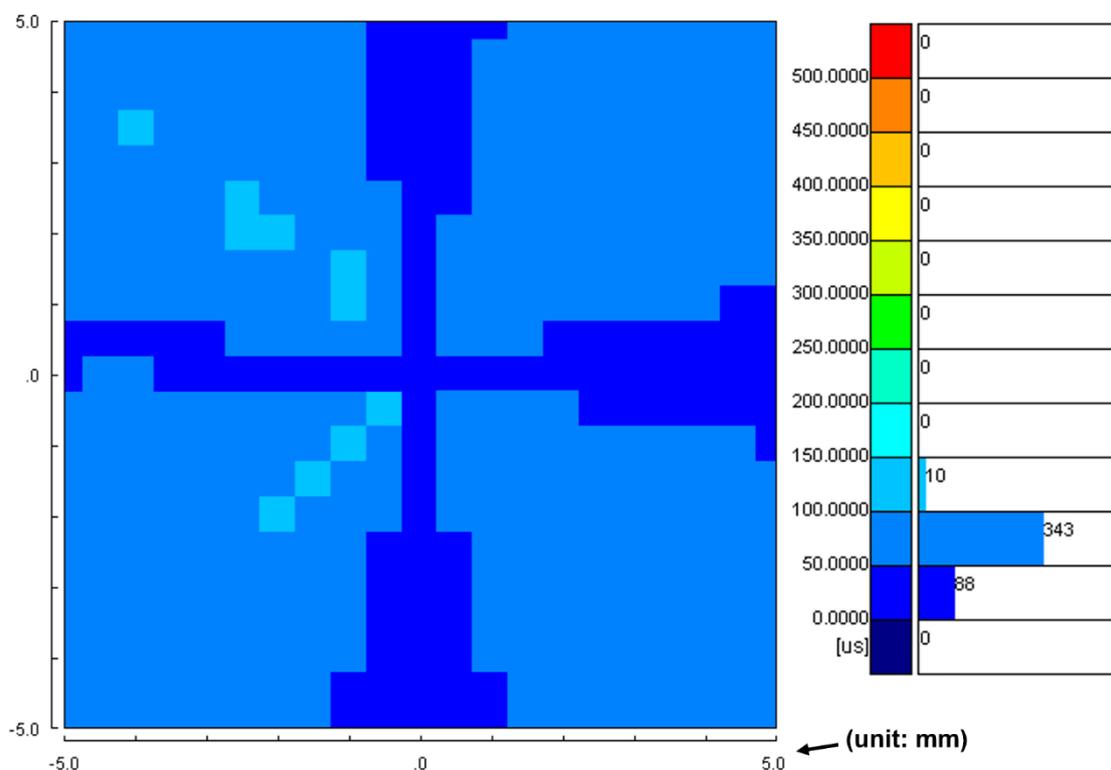


図 4.3.2(a) 極薄 SiN_x 膜のない TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH_3 : 1.31%)

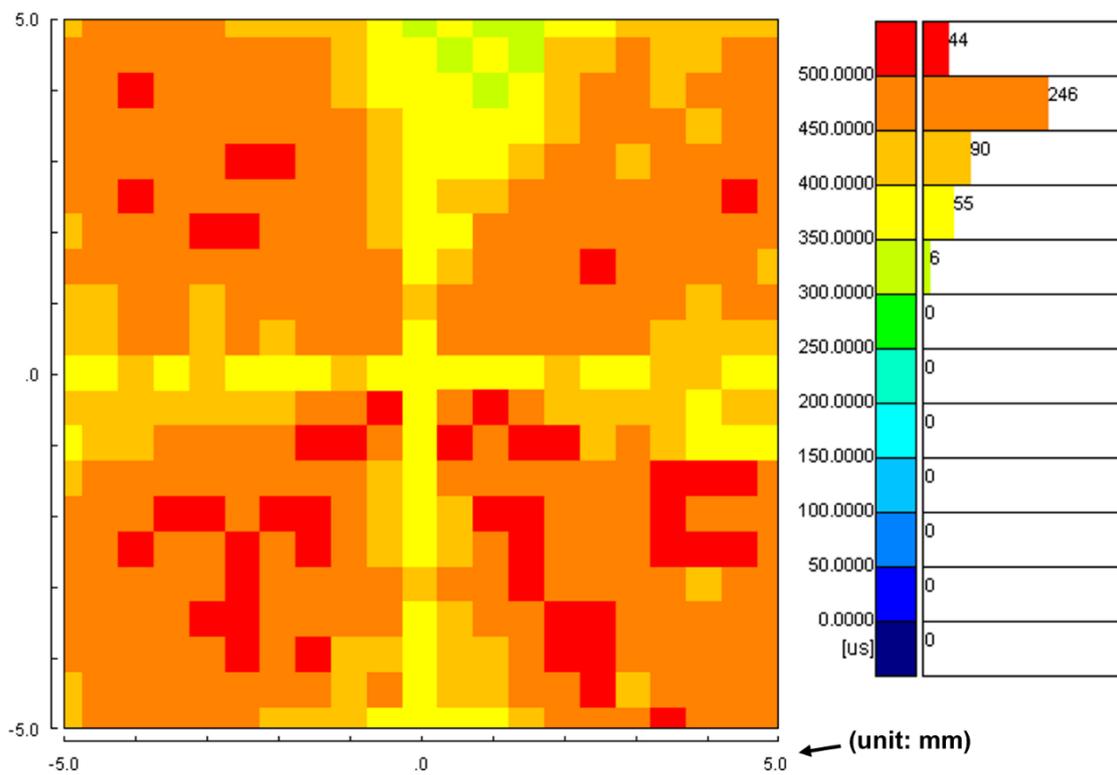


図 4.3.2(b) 極薄 SiN_x 膜 1.6 nm の TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 1.31%)

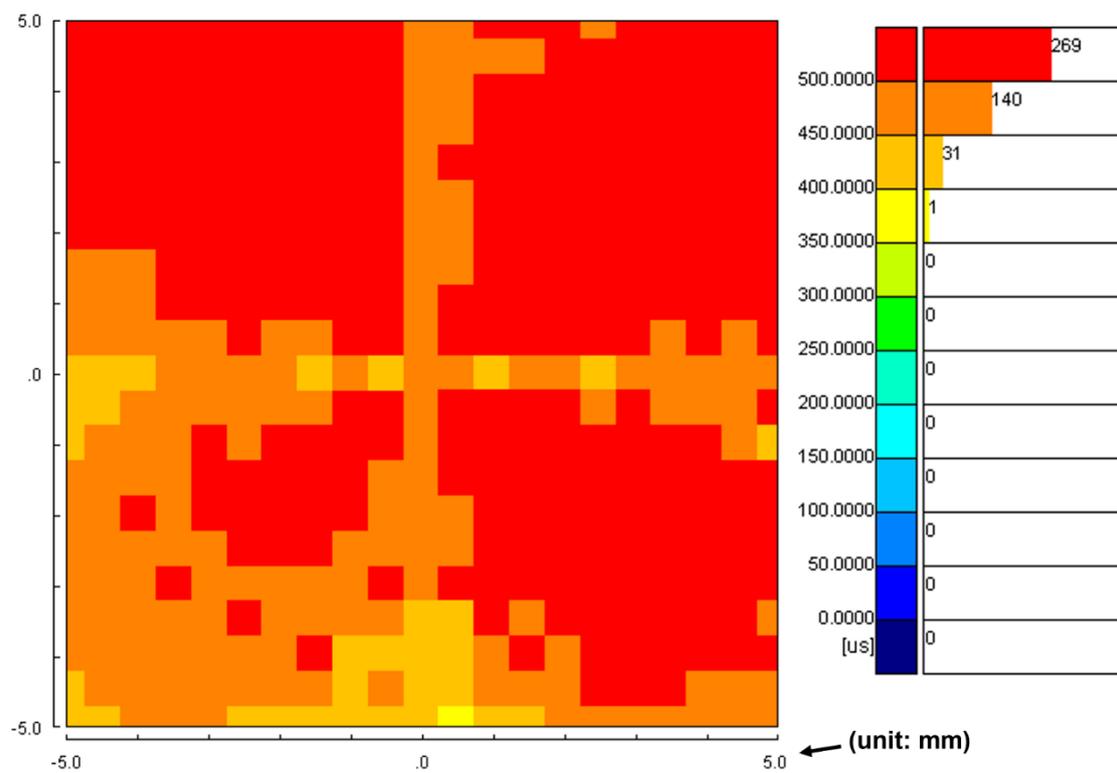


図 4.3.2(c) 極薄 SiN_x 膜 2.5 nm の TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 1.31%)

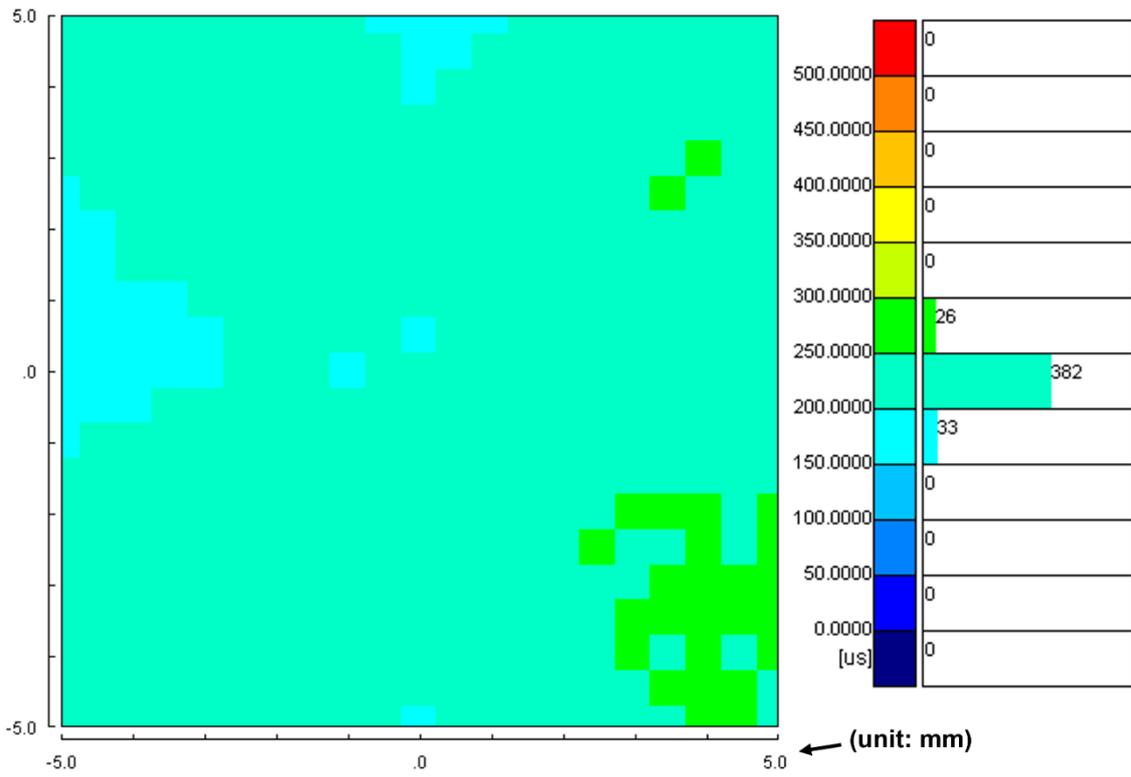


図 4.3.2(d) 極薄 SiN_x膜 3.4 nm の TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 1.31%)

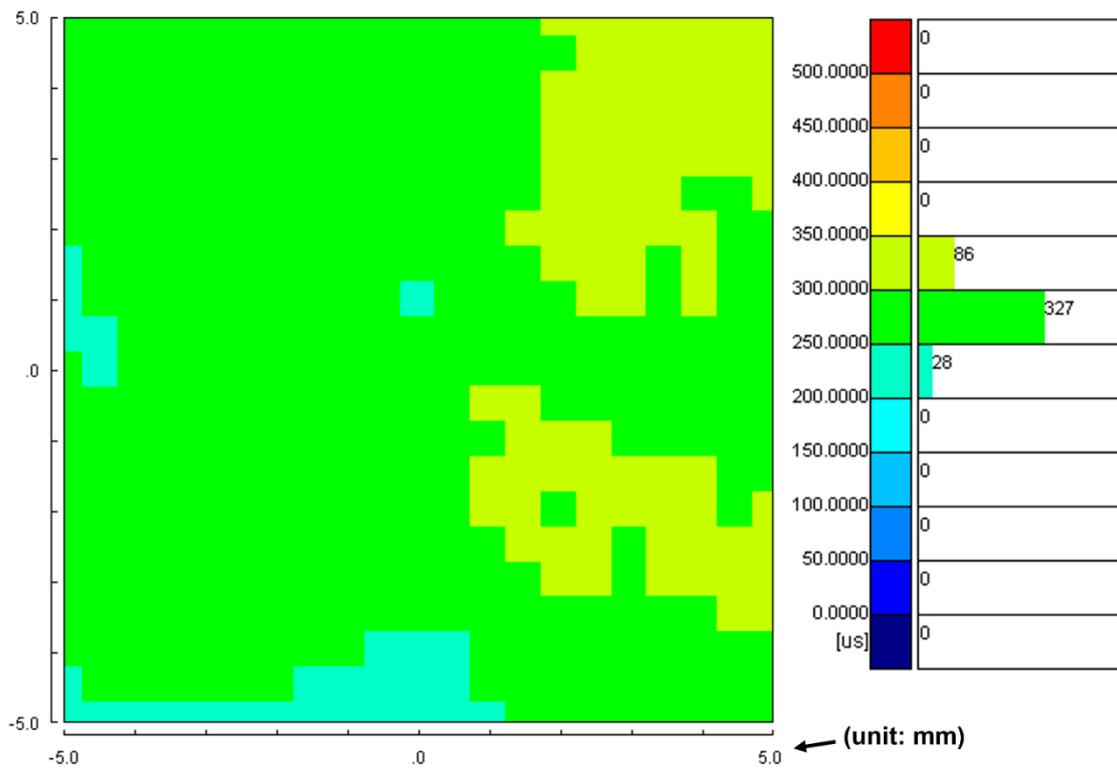


図 4.3.2(e) 極薄 SiN_x膜 4.3 nm の TNPCon の τ_{eff} マッピング (PH₃: 1.31%)

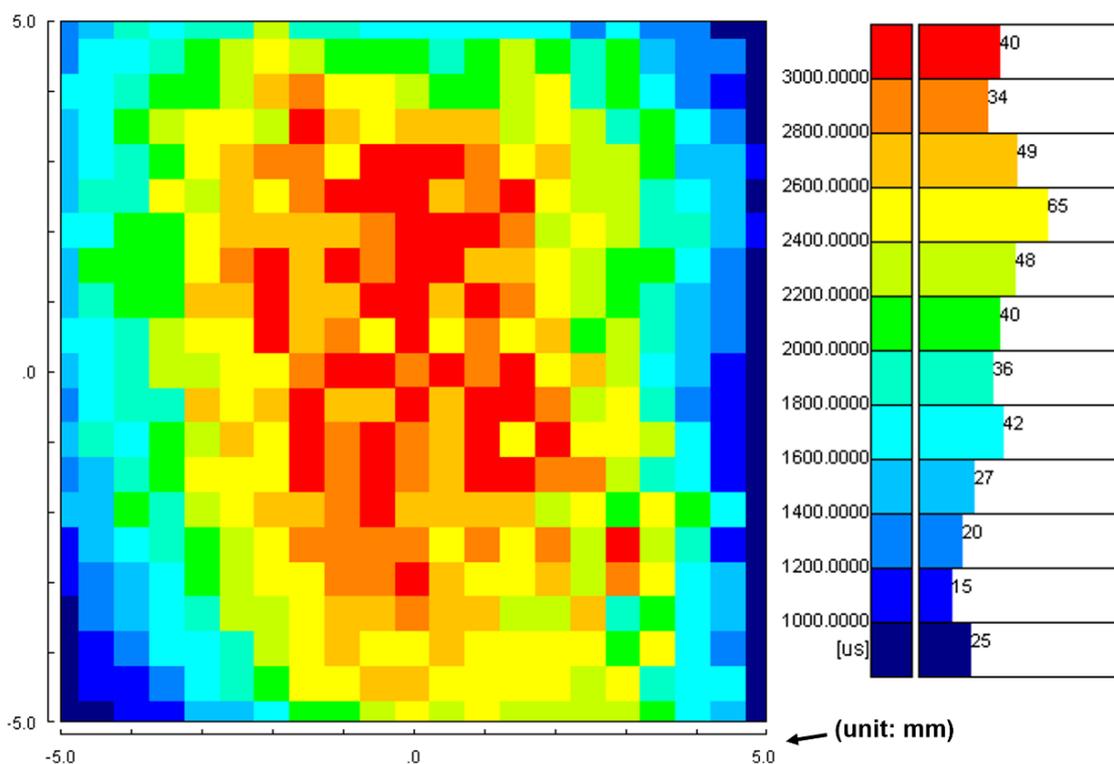


図 4.3.2(f) TOPCon 試料の τ_{eff} マッピング (PH₃: 2.95%)

図 4.3.2(a)~(f)には、図 4.3.1 に示した Cat-CVD での堆積で SiN_x を形成した TNPCon 試料と TOPCon 試料の τ_{eff} マッピングを示している。Cat-CVD TNPCon 試料のシート抵抗は、SiN_x 膜の厚さに依存している。特に極薄 SiN_x 膜のない場合には、PH₃ の割合が 1.31% の n⁺-a-Si 膜により試料のシート抵抗が 26.2 Ω/sq まで下がったことが観察されている。図 4.3.2(a)の τ_{eff} マッピングで示されるように、縦と横方向の中心線に置かれる測定ポイントの τ_{eff} に莫大な影響を受け、それらのポイントにおける τ_{eff} は、正確な値を示していないと考えられる。

1.6~4.3 nm の極薄 SiN_x 膜を有する TNPCon 試料のシート抵抗は、35.8~43.6 Ω/sq である。図 4.3.2(b)~(e)に示すように、 τ_{eff} マッピングには、明瞭な「+」パターンが現れるが、縦と横方向の中心線に置かれる測定ポイントの τ_{eff} だけが低くなっていることが観察されている。右側の τ_{eff} スケールバーを観察すると、大きいな影響を受けて劇的に下落した τ_{eff} ポイントが存在しないことが確認できる。

ここで、一つ重要な現象が観察されている。図 4.3.1 において、Cat-CVD 堆積法 TNPCon 試料の極薄 SiN_x 膜の厚さが 4.3 nm まで上昇しても、9 分間 Cat-N を行った TNPCon 試料の方がより高いシート抵抗を有することである。高温アニーリングにおける P の拡散には、Cat-CVD 堆積法での極薄 SiN_x 膜を厚くすると、

わずかなバリア効果を得ることと考えられる。一方、Cat-N 極薄 SiN_x 膜は、Cat-CVD 堆積法での極薄 SiN_x 膜と比べて、より強いバリア効果を有する可能性がある。

比較を行うために作製された TOPCon 試料は、硝酸酸化法で 1.5 nm の極薄酸化膜を有し、PH₃ の割合が 2.95% である約 30 nm の n⁺-a-Si 膜を用いられている。図 4.3.2(f) に示すように、TOPCon 試料の τ_{eff} マッピングには、中心が高く周辺がより低い分布が観察されている。節 4.2.2 で検討した通り、TOPCon により非常に良いパッシベーションを実現しているため、パッシベーションされている試料センターとパッシベーションされていない試料エッジの間に、大きな差ができて図 4.3.2(f) のような、試料中央部がより高い τ_{eff} を示す分布が形成されたと考えられる。この TOPCon 試料には、最大 τ_{eff} が 3.67 ms であり、非常に良いパッシベーション性能を有する。この TOPCon 試料のシート抵抗は 65.4 Ω/sq であり、硝酸酸化法で形成した極薄酸化膜が、P の拡散に対して一番強いバリア効果を有することを明らかにした。

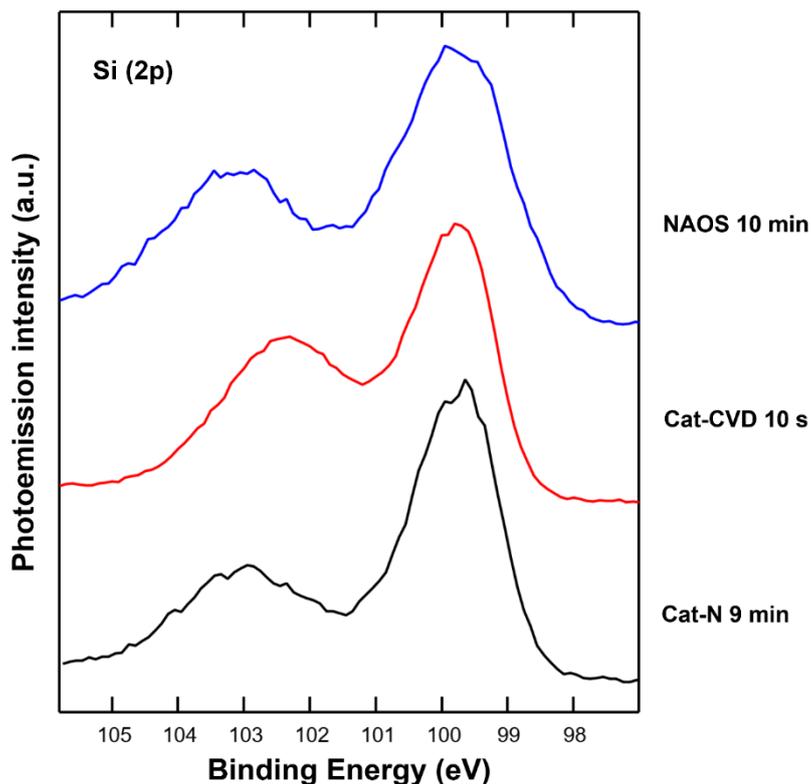


図 4.3.3 硝酸酸化膜、Cat-CVD SiN_x 膜および Cat-N SiN_x 膜の XPS スペクトル

表 4.1.3 図 4.3.3 のフィッティング結果のまとめ

| | Position Si ⁰ (eV) | Position Shift (eV) | Position diff. (eV) | Area Shift | Area Si ⁰ | Ratio (%) |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------|----------------------|--------------|
| NAOS SiO _x | 99.833 | 103.087 | 3.254 | 1570.9 | 2506.0 | 38.5 |
| Cat-CVD SiN _x | 99.776 | 120.224 | 2.448 | 1790.9 | 1806.4 | 49.8 |
| Cat-N SiN _x | 99.875 | 102.884 | 3.027 | 1146.7 | 2169.8 | 34.6 |

図 4.3.3 に、硝酸酸化膜、Cat-CVD SiN_x膜および Cat-N SiN_x膜の Si 2p の XPS スペクトルを示している。Si 2p におけるシフトピークと Si⁰ を分けて簡単にフィッティングすることにより、三種の極薄膜の厚さについての相対関係を大まかに把握できると考えられる。10 秒間堆積した Cat-CVD SiN_x 膜は約 1.6 nm であり、10 分間熱硝酸処理した酸化膜は約 1.5 nm である。9 分間 Cat-N SiN_x 膜の厚さは、その二つの膜より薄いことを確かめた。

Cat-CVD SiN_x 膜と比べて、Cat-N SiN_x 膜の厚さが不十分となっているが、PH₃ の割合が 1.31 % の n⁺-a-Si 膜を用いた TNPCon 試料では、より高いシート抵抗を有する。したがって、この Cat-N SiN_x 膜は、P の拡散に対してより高いバリア効果を有すると考えられる。

4.3.2 P の SIMS プロファイル

高温アニーリングによる P の拡散を調査するため、SIMS プロファイルを測定した。Cat-CVD TNPCon 試料と TOPCon 試料の作製条件は表 4.3.2 に示している。

表 3.3.7 H、P 濃度調査用試料の作製条件

| | Catalyzer temperatur e (°C) | Substrate temperatur e (°C) | Pressur e (Pa) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|
| | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| SiN _x | 1800 | 200 | 1.0 | 3 | 50 | 40 | -- |
| n ⁺ -poly-Si | 1800 | 250 | 1.0 | 20 | -- | -- | 100 |
| n ⁺ -poly-Si | 1800 | 300 | 1.0 | 20 | -- | 18 | 230 |

ポストアニール：N₂ 雰囲気、850°C、1 時間

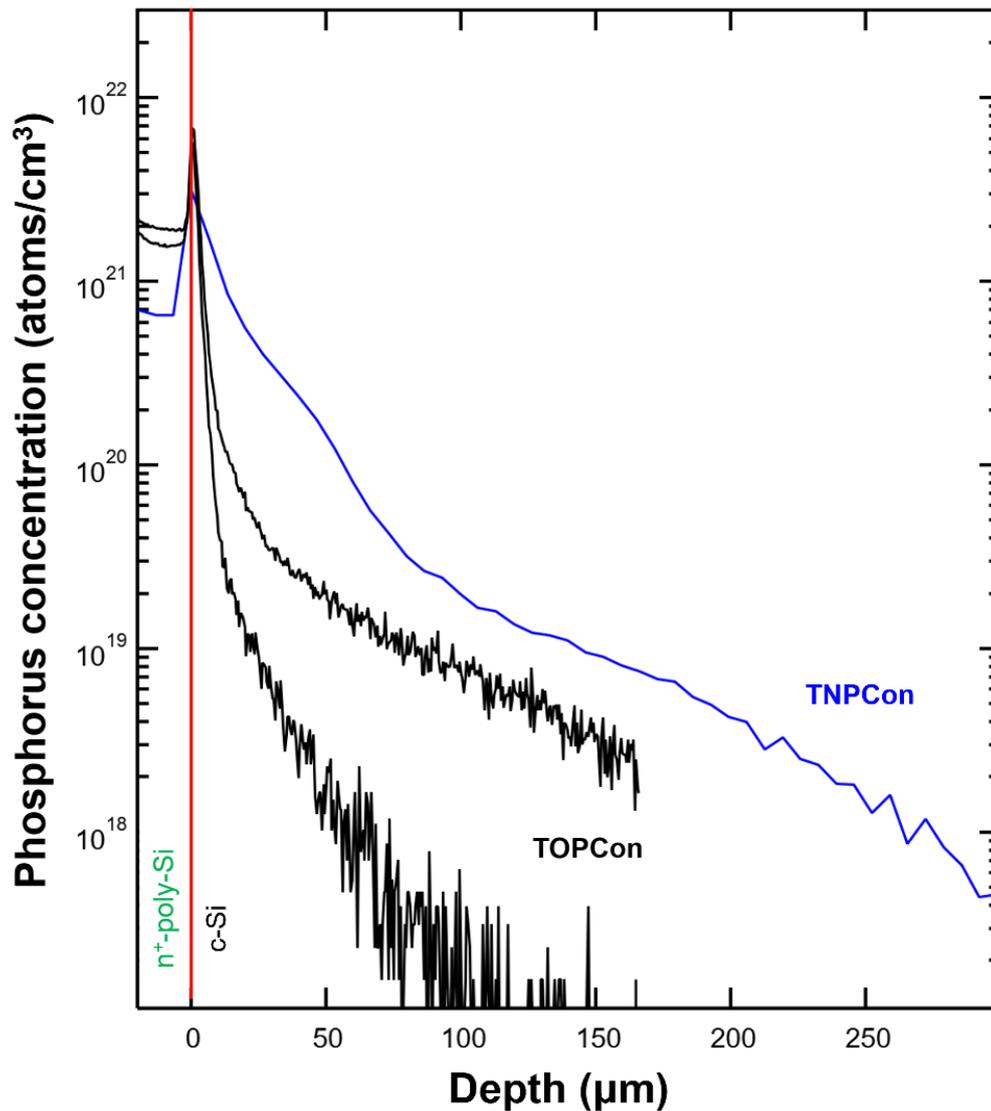


図 4.3.4 Cat-CVD TNPCon と TOPCon の P の深さ方向濃度分布

Cat-CVD 法で作った TNPCon と TOPCon の P の深さ方向濃度分布は、図 4.3.4 に示している。各試料の P の深さ方向濃度分布を比較するため、全てのプロファイルのピーク位置を揃えている。

TOPCon 試料の n^+ -a-Si 膜の P 濃度は約 $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、TNPCon 試料の n^+ -a-Si 膜の P 濃度は約 $0.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。しかし、高ドーピングの n^+ -Si 層について TNPCon 試料と TOPCon 試料を同じ深さで比較すると、TOPCon 試料の P 濃度が低くとなり、同じ P 濃度で比較すると、TOPCon 試料の n^+ -Si 層が薄いことが観察されている。つまり、TNPCon 試料において、より多くの P が c-Si 側へ拡散したと言える。一方、c-Si 基板表面に高ドーピングの n^+ -Si 層が形成され、基板の

シート抵抗に影響を与えることを実験的に確かめた。高ドープの n^+ -Si 層により裏面電界ができて、c-Si 表面付近のバンド曲がり形成され、少数キャリアとしての正孔を c-Si 表面から追い返す効果がある。[9] 図 2.1.1 に示す TOPCon 構造のバンド図において、フェルミ準位のバランスにより n^+ -poly-Si 側の電子が c-Si 側へ移動し、c-Si 側のバンド曲がり形成されている。 n^+ -Si 層が薄く P 濃度も低い TOPCon 試料がはるかに高い τ_{eff} を有することを考慮すると、高ドープによるバンド曲がりには不純物導入されたためにパッシベーション性能に損じる。すなわち、パッシベーションコンタクトにおいて、過剰なドーパント拡散はパッシベーション性能に悪い影響を与えるため、ドーパントの過度な拡散を抑える必要があると考えられる。

同じ条件でのアニーリングを実施した結果から、Cat-CVD 法で堆積された約 1.6 nm の極薄 SiN_x 膜と比べて、硝酸酸化法でできた約 1.5 nm の極薄 SiO_x 膜のほうが、P の拡散に対して強いバリア効果を有することを明らかにした。また、高温アニーリング後の P 拡散の SIMS 分析の結果により、基板のシート抵抗、P 拡散状況および極薄膜のバリア効果の関係を明らかにした。この関係は、今後の研究において、TNPCon 試料のシート抵抗から P 拡散状況および極薄膜のバリア効果について分析を行う根拠となると考えられる。

4.4 まとめ

SiN_x 膜厚の精密制御のため Cat-N での極薄 SiN_x 膜を形成し、TNPCon に応用した。μ-PCD を用いて Cat-N TNPCon 試料を評価するとき、τ_{eff} マッピングにより「+」パターンが現れたことを契機に、TNPCon 試料のシート抵抗に注目した。本章の研究により、以下のことが明らかとなった。

1. TNPCon 試料の τ_{eff} マッピングにおいて、「+」模様のパターン出現は、シート抵抗の低下により横方向に伝導したマイクロ波の干渉に由来する。
2. シート抵抗が低下する原因は、高温アニーリングにおいて c-Si 側への P 拡散により c-Si 基板表面で高ドープの n⁺-Si 層が形成されたためである。
3. TOPCon 試料が高いシート抵抗および τ_{eff} を有するのは、極薄 SiO_x 膜が P 拡散に対して一番強いバリア効果を有し、TOPCon 試料で形成された n⁺-Si 層がより薄く P 濃度も低くなることに関係する。
4. 膜厚が十分でない Cat-N SiN_x 膜と比べて、Cat-CVD での堆積で形成した極薄 SiN_x 膜の方が P 拡散のバリア効果が弱い。
5. TNPCon 試料のシート抵抗を用いて、n⁺-Si 層の形成と極薄 SiN_x 膜のバリア効果について分析を行うことができる。
6. Cat-N による SiN_x 膜の成長は、窒化種により c-Si 表面を直接窒化することと窒化種が表面の SiN_x 膜を拡散して Si 表面に到達し窒化することの二つの成長パターンを有する。早期段階において直接窒化が主であり、後期段階において、拡散窒化が主であることが、Cat-N SiN_x 膜の成長レートが段階により変わる原因であると考えられる。

4.5 参考文献

- [1] A. Izumi and H. Mutsumura, Low-temperature nitridation of silicon surface using NH_3 -decomposed species in a catalytic chemical vapor deposition system, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1371 (1997).
- [2] A. Izumi, Ultra thin silicon nitride prepared by direct nitridation using ammonia decomposed species, *Thin Solid Films*, **501**, 157 (2006).
- [3] H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, T. Morimoto, M. Yamawaki, A. Masuda and H. Matsumura, Radical Species Formed by the Catalytic Decomposition of NH_3 on Heated W Surfaces, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5315 (2003).
- [4] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, M. Beutl, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, M. Rosner and T. Schöberl, Influences of the nitrogen content on the morphological, chemical and optical properties of pulsed laser deposited silicon nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 225 (2005).
- [5] O. Benkherourou, S. Sahnoune, M. Djabi, J-P. Deville, Analysis of photoemission lines in silicon nitrided layers formed by low-energy nitrogen ion implantation in silicon, *Vacuum*, **53**, 427(1999).
- [6] R. Kärcher, L. Ley and R. L. Johnson, Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x ($0 \leq x \leq 1.6$): A photoemission study, *Phys. Rev. B*, **30**, 1896 (1984).
- [7] J. A. Talyor, Further examination of the Si KLL auger line in silicon nitride thin films, *Appl. Surf. Sci.*, **7**, 168 (1981).
- [8] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Jr. Rumble, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) 2003.
- [9] J. G. Fossum, Physical operation of back-surface-field silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, **24**, 322 (1977).

第5章 Cat-CVD 装置での水素処理

Si/SiO₂ 界面における優れたケミカルパッシベーションが広く知られている。[1] 従来の結晶 Si 太陽電池の表面および裏面において、SiO₂ は重要な役割を果たし、非常に優れたパッシベーションを達成している。[2] 近年、トンネリング極薄 SiO₂ 膜を用いた TOPCon 構造がすでに優れたパッシベーション効果を達成したが、さらなる高品質なパッシベーション性能を追求するために、水素処理が広く使用されてる。[3-5] 水素処理によるパッシベーションが必要となる理由として、高温アニーリングにおいて大量のドーパントが極薄 SiO₂ 膜を通過して多くの欠陥が生成されてしまったことが考えられる。[6] TOPCon に応用された水素処理の一つに Remote plasma hydrogen passivation (RPHP)があり、その名前が示すように、原子状水素を生成するプラズマ源が試料から遠いところに設置されていることが特徴である。[7] その他にも、いくつかの水素処理方法が研究されている。広く知られているフォーミングガスアニール(FGA)は、TOPCon に対し、効率的な水素パッシベーションを行うことができなかったことが報告されている。[8-11] この結果は、良好なパッシベーションには水素の形態が鍵となることを示唆している。[14] また、SiN_x:H や Al₂O₃:H など水素リッチな膜を水素源として水素処理を行う手法も報告されている。[12-17] 一般に、水素リッチな膜を水素処理の水素源として利用すると、その後の除去プロセスも必要となり、簡便かつ高効率の水素処理方法が期待されている。そこで、Cat-CVD 装置を用いた原子状水素処理をパッシベーションコンタクトに応用することを提案した。

本章には、TOPCon および TNPCon などのパッシベーションコンタクトに対して、Cat-CVD 装置で生成した原子状水素 (catalytically generated atomic hydrogen: Cat-H)を用いて水素処理を行う方法について報告する。

5.1 Cat-H のパッシベーションコンタクトへの応用

5.1.1 Cat-H の選択エッチング

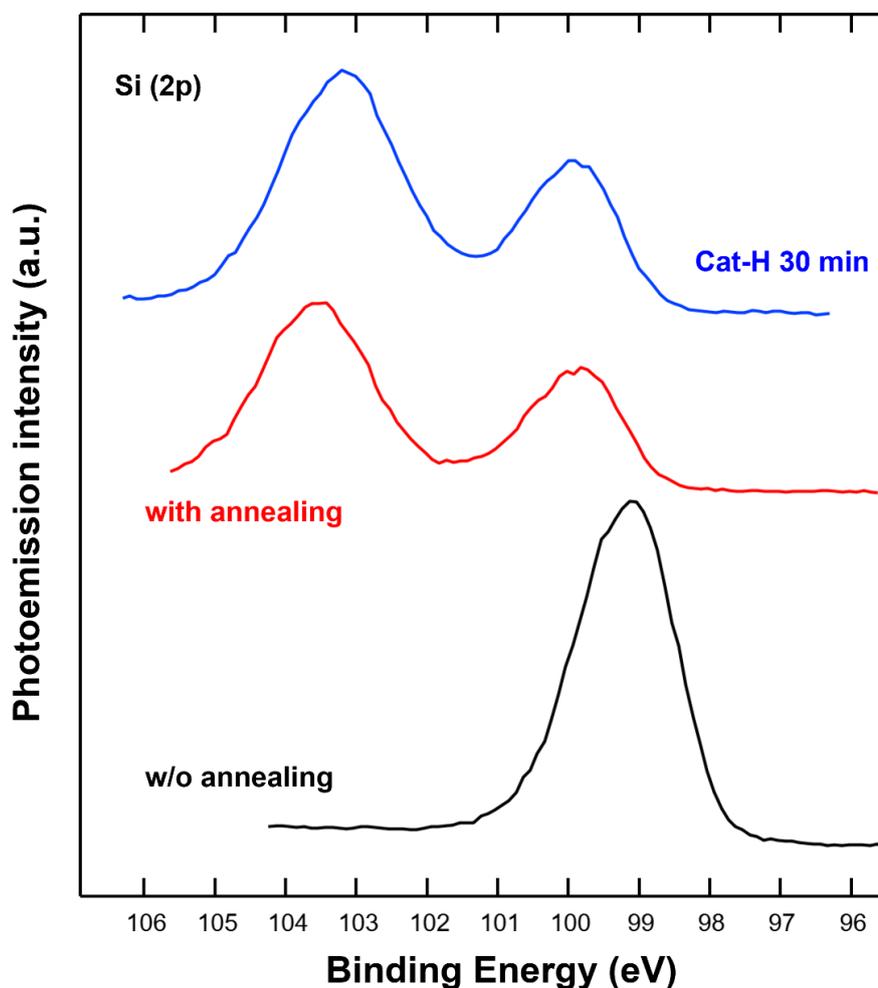


図 5.1.1 アニール、Cat-N 前後 TOPCon の XPS スペクトル

Cat-CVD 法で Si 膜を堆積するとき、大量の H_2 を導入すると poly-Si 膜を直接堆積できることが報告された。[18] その後、Cat-H の Si に対する強力的なエッチング効果が確認され、チャンバークリーニングやフォトレジストの除去にも応用された。[19-22] TOPCon および TNPCon など、Si 膜を有するパッシベーションコンタクトには、Cat-H に曝すとエッチングされてしまう可能性がある。しかし、後述の通り、Cat-H 処理された TOPCon や TNPCon の τ_{eff} は大幅に上昇する。つまり、TOPCon と TNPCon の poly-Si 層は、Cat-H でエッチングされなかった。その原因は、高温アニールにおいて poly-Si の表面に熱酸化膜が形成さ

れ、エッチングに対する保護層として機能したと考えられる。

図 5.1.1 には、堆積直後、アニーリング直後および 30 分間の Cat-H 処理の後の TOPCon の Si 2p 付近の XPS スペクトルを示している。堆積直後には、 n^+ -a-Si 膜の表面において酸化膜が形成されていないことが確認された。窒素雰囲気中で高温アニーリングを行った直後には、 SiO_2 に由来するピークが現れたため、熱酸化膜が生成されてしまったことが明らかになった。常圧電気炉の使用には、試料を導入した後、パージを行っても少量の酸素が残留していると考えられる。しかし、他の真空引き機能を有する電気炉を用いて、真空パージを繰り返して行っても、熱酸化膜の形成が確認された。30 分間の Cat-H 処理後、poly-Si 表面の熱酸化膜に由来するピークがほとんど変わらなかったことが確かめられた。 SiO_2 が Cat-H 膜にエッチングされないことも報告されているが、[20] 今回の研究では、数 nm 程度の極薄 SiO_2 膜でもエッチングが抑止されることを確認した。

Cat-H には、a-Si、poly-Si および c-Si に対する強力的なエッチング力があり、 SiO_2 に対するエッチング効果がないという選択エッチング性がある。この選択エッチングの特性を利用して、Cat-H を TOPCon や TNPCon の水素処理に応用することができる。

5.2 Cat-H による水素処理

5.2.1 Cat-H 処理によるパッシベーション性能の改善

表 5.1.1 に、水素処理の条件を示している。TOPCon および TONPCon 試料に対して、異なる処理時間で Cat-H を行った。 τ_{eff} 測定用の両面对称試料では、試料の一面に Cat-H 処理を行ったから、試料を反転して裏面側にも Cat-H 処理を行った。

表 4.1.1 Cat-H 処理の実験条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | H ₂ (sccm) |
|-------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------|-----------------------|
| Cat-H | 1800 | 200 | 0.2 | 1-120 | 30 |

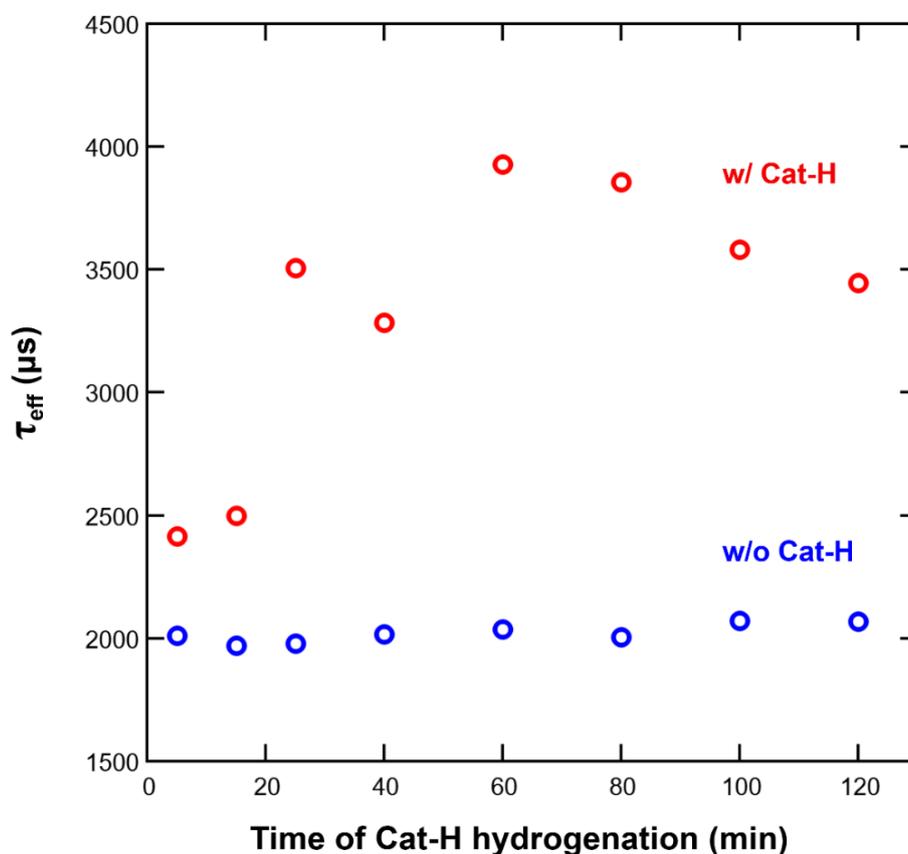


図 5.2.1 TOPCon 試料の τ_{eff} と Cat-H 処理時間の関係

図 5.2.1 に、Cat-H 処理前後 TOPCon 試料の τ_{eff} と Cat-H 処理時間の関係を示している。Cat-H 処理を行うと、 τ_{eff} が Cat-H 処理時間によって異なる幅で上昇したことが観察されている。60 分以内の Cat-H 処理の場合には、Cat-H 処理時間の増大に伴って τ_{eff} も増大することが明らかになった。この原因は、Cat-H が n^+ -poly-Si 膜の表面の極薄熱酸化膜を通過し、TOPCon 構造の中へ拡散し、特にトンネル SiO_2 膜中や $c\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 界面の欠陥（未結合手）を不活性化させたためと考えられる。60 分以上の Cat-H 処理の場合には、 τ_{eff} はほぼ飽和しているものの、わずかな下降傾向を示した。その原因として、1800 °C の加熱触媒体線からの輻射熱を受けて試料の温度が上昇し、H 原子が TOPCon 構造から脱離していくことが考えられる。もう一つは、過量の H 原子が注入された結果、H 原子同士の結合により形成された大量の H_2 による悪影響も考えられる。

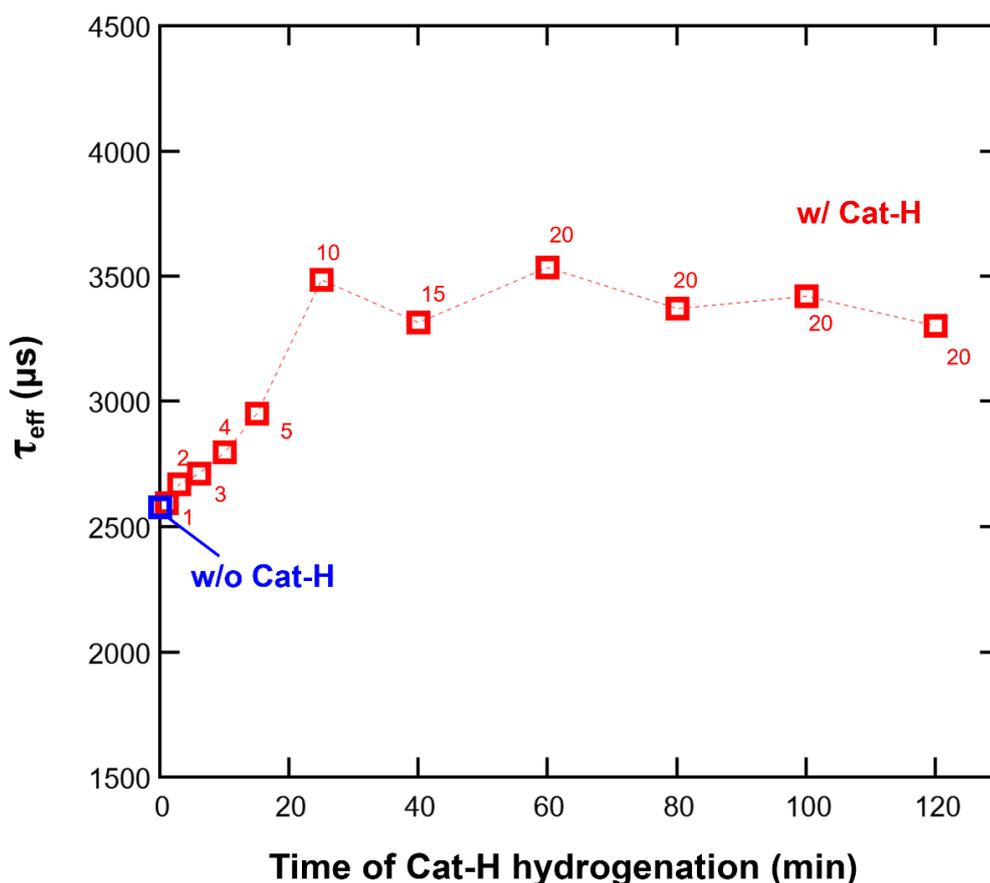


図 5.2.2 一つの TOPCon 試料への繰り返しの Cat-H 処理による τ_{eff} の変化

図 5.2.2 には、一つの TOPCon 試料に対して繰り返して Cat-H 処理を行い、その τ_{eff} と総処理時間の関係を示している。図中のデータ点近傍の数値は、直近の Cat-H 処理の時間を表す。総処理時間 60 分以内の場合には、Cat-H 処理時間の増大に伴って τ_{eff} も増大することが観察されている。総処理時間 60 分以上の場合には、図 5.2.1 の結果と同様、 τ_{eff} の変化はほぼ飽和する。

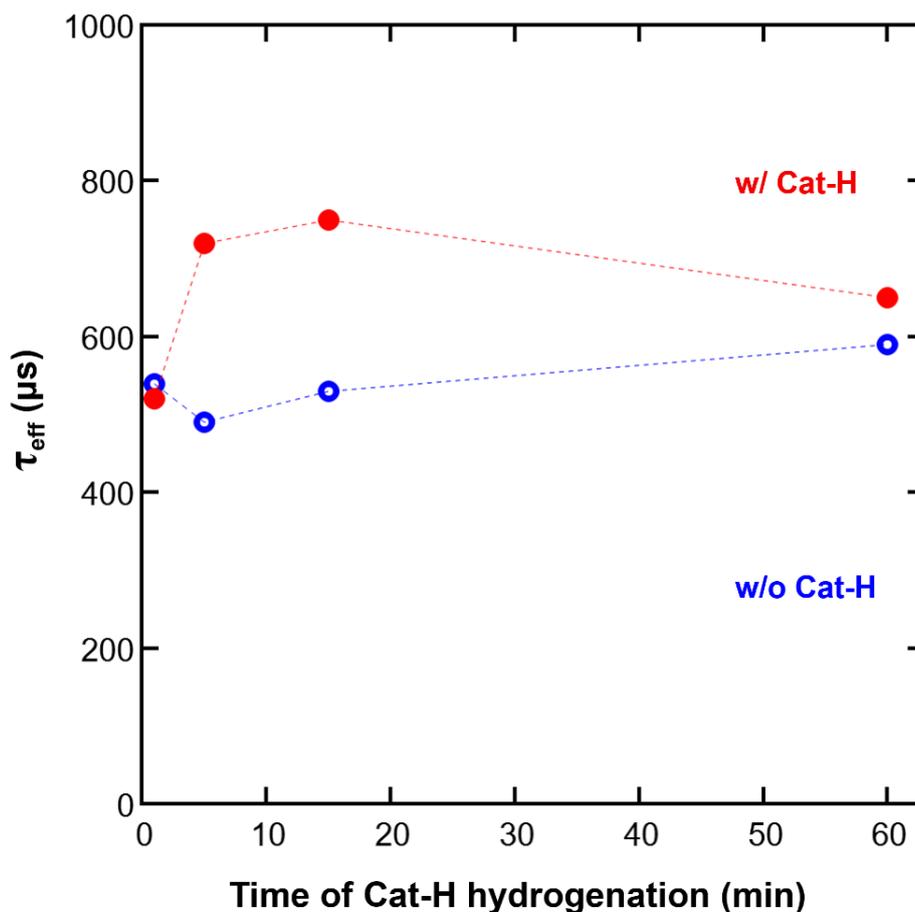


図 5.2.3 TNPCon 試料の τ_{eff} と Cat-H 処理時間の関係

図 5.2.3 に、Cat-H 処理前後 TNPCon 試料の τ_{eff} と Cat-H 処理時間の関係を示している。Cat-H 処理を行うと、 τ_{eff} が Cat-H 処理により上昇したことが観察されている。第四章で検討した通り、TNPCon 試料の τ_{eff} がより低い理由は、過度の P 拡散により厚すぎる高ドープ n^+ -Si が c-Si 内に形成されており、これが Cat-H 処理による τ_{eff} の大幅な上昇を困難にしていると予想される。今後、この TNPCon の問題を解決すれば、TNPCon に対する Cat-H 処理の効果を高められると期待される。

5.2.2 SIMS 分析による Cat-H の挙動の解明

Cat-H の挙動の調査のため、二次イオン質量分析法 (SIMS)により、表 5.2.2 に示す条件で Cat-H 処理を行った TOPCon 試料表面付近の H 元素の含有量および c-Si 基板中の深さ方向の濃度分布を測定した。SIMS 分析の実験条件は表 5.2.3 に示している。

表 5.2.2 Cat-H 処理の実験条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | H ₂ (sccm) |
|-------|----------------------------|----------------------------|---------------|---------------|-----------------------|
| Cat-H | 1800 | 200 | 0.2 | 0, 10, 30, 60 | 30 |

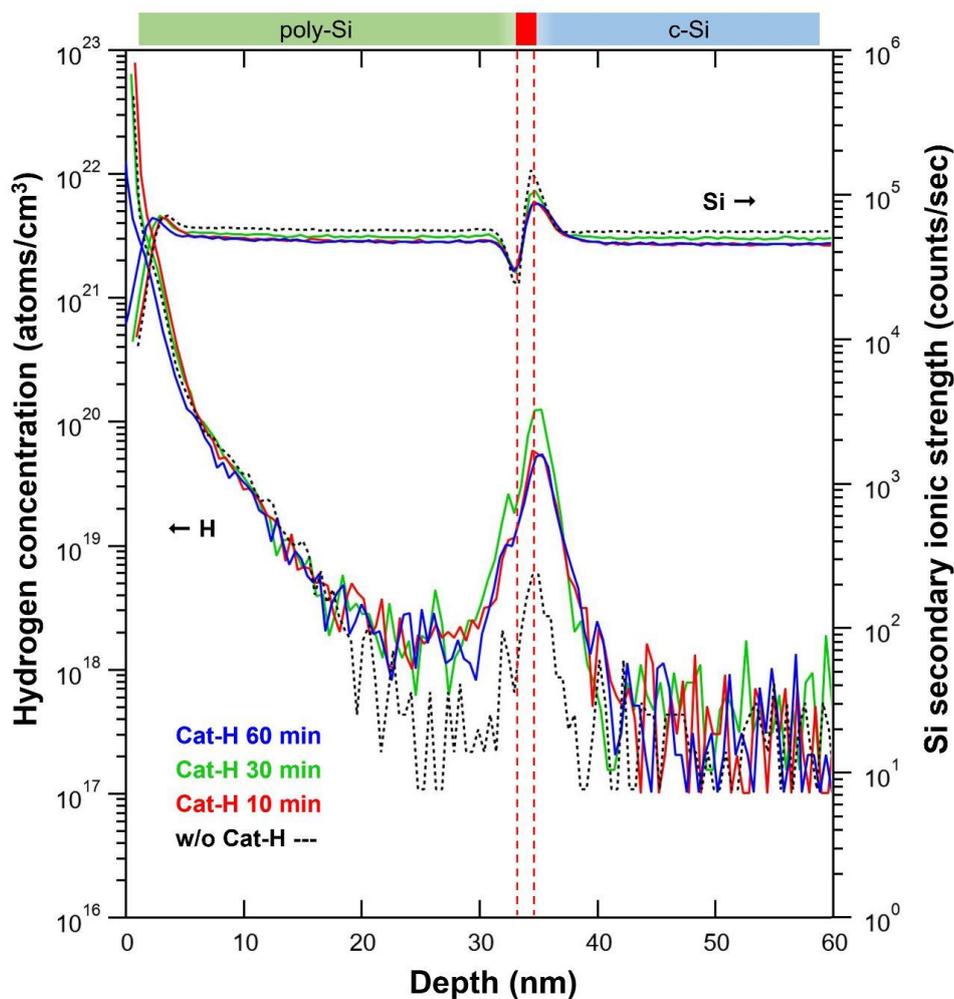


図 5.2.4 H 濃度調査用試料の P の深さ方向濃度分

表 5.2.3 H 濃度調査の SIMS 分析条件

| Device | Primary ion species | Acceleration voltage | Detection area |
|---------------|---------------------|----------------------|-------------------|
| CAMECA IMS-7f | Cs ⁺ | 2.0 kV | 66 × 66 (μm × μm) |

図 5.2.4 に、Cat-H 処理なし、10、30 および 60 分間の Cat-H 処理を行った TOPCon 試料の SIMS 分析プロファイルを示している。H の濃度と Si の二次イオン強度を示している。測定ピッチは約 0.5 nm である。Si 二次イオン強度の変化をもとに、厚さ約 1.5 nm の極薄 SiO₂ 膜の位置に二本のガイドライン点線を引いている。H に対してのバックグラウンドレベルは、 $>10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。

n⁺-poly-Si 層において、H が拡散する濃度プロファイルが観察されている。poly-Si 膜には、多くの欠陥が存在していることが報告されている。Cat-H 処理中、H 原子は poly-Si の結晶粒界に沿って拡散し、欠陥にトラップされ、ダングリングボンドをパッシベーションすると考えられる。[23] しかし、極薄 SiO₂ 膜の存在により、n⁺-poly-Si 層中の欠陥は、c-Si 基板に影響を与えていないと考えられる。[24] 表面から最初の 20 nm において、表面付着物の影響により、多くの H が観察された。20 nm より深くなると、Cat-H 処理なしの H プロファイルがより低くなると観察されている。極薄 SiO₂ 膜の位置において、Cat-H 処理の有無によらずにはっきりとしたピークが現れた理由は、マトリックス効果と考えられる。しかし、Cat-H 処理ありの H ピークは一桁程度高く、Cat-H により導入された水素が拡散し、界面付近に実際に蓄積していることを示していると考えられる。

なお、Cat-H の処理時間によらず、H のプロファイルに大きな変化が見られない理由については、未解明である。

5.2.3 ラマンスペクトルによる poly-Si 中の H の分析

SIMS プロファイルにより多くの H が c-Si/SiO₂ 界面に蓄積していることが確認されたが、水素の量の分析についてはまだ不十分であると考えられる。Cat-H の研究の初期には、ラマンを用いて poly-Si に注入された H の量について観察を行った。ラマン観察用の Si 膜は、表 5.2.4 に示す条件で石英基板上に堆積され、約 3.5 μm の膜厚を有する。窒素雰囲気中に、850°C で 1 時間のアニーリングを行ってから、10 および 60 分間の Cat-H 処理を実施した。

表 5.2.4 ラマン観察用 Si 膜の堆積条件

| | Catalyzer temperature (°C) | Substrate temperature (°C) | Pressure (Pa) | Time (min) | Gas flow rate (sccm) | | | |
|------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------|----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| | | | | | SiH ₄ | NH ₃ | H ₂ | PH ₃ (2.25%) |
| a-Si | 1800 | 450 | 1.1 | 30 | 50 | -- | 10 | -- |

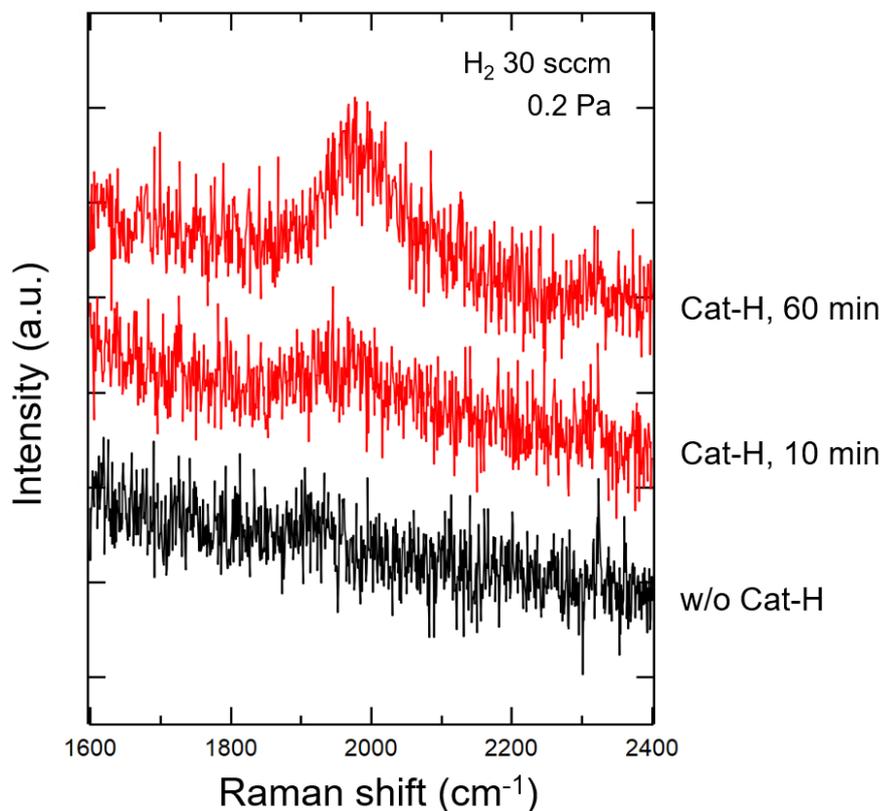


図 5.2.5 Cat-H 処理前後のラマンスペクトル

図 5.2.5 に、poly-Si 試料の Cat-H 処理前後のラマンスペクトルを示している。アニーリング直後の poly-Si 試料には、ノイズしか出てこないことが観察されている。10 分間の Cat-H 処理により、約 2000 cm^{-1} のところに、Si-H に由来するピークがかすかに現れている。60 分間の Cat-H 処理のラマン分光スペクトルにおいて、明瞭なピークが観察されている。したがって、Cat-H 処理で poly-Si 膜に注入された H の量が、Cat-H 処理時間に依存することが明らかになった。

しかし、ラマン分光で観察されたピークは、Si-H 結合の深さ位置が不明であるため、SIMS 分析で観察された 0~60 nm 範囲における H の情報と定量的に比較すること困難と考えられる。

5.2.4 Cat-H 処理の電気伝導性に対する影響

水素化により、poly-Si 膜中の P ドーパントが中和され、抵抗率が増加する可能性があることが報告されている。[25] したがって、Cat-H 処理によるパッシベーションコンタクトの電気伝導性の変化について調査を行った。四つの TOPCon 試料を用いて、表 4.1.1 に示す条件で 10、30 および 60 分間の Cat-H 処理を行った。

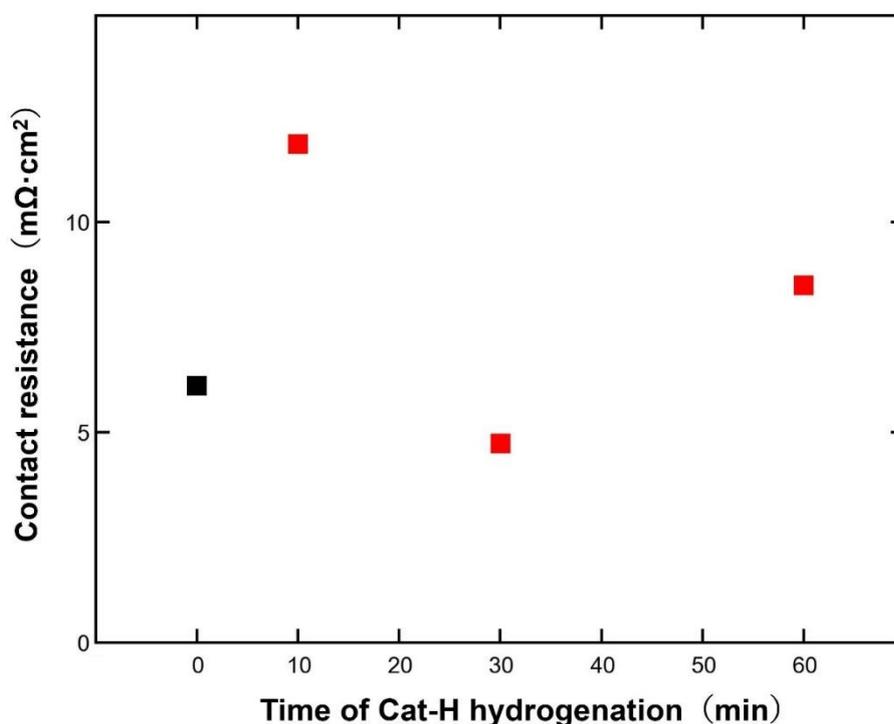


図 5.2.6 Cat-H 処理前後の TOPCon 接触抵抗の変化

図 5.2.6 に、Cat-H 処理前後の TOPCon 接触抵抗の変化を示している。Cat-H 処理なしの試料と比べて、10 および 60 分間で Cat-H 処理した試料の接触抵抗が大きく、30 分間で Cat-H 処理した試料の接触抵抗が小さいようにも見えるが、接触抵抗と Cat-H 処理時間間に明確な相関があると言えないと考えられる。一方、TOPCon の接触抵抗は、太陽電池の発電性能に悪影響を与えない $\sim 10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 程度である。つまり、Cat-H 処理には、パッシベーションコンタクトの電気伝導性に対して、特に不利な影響が存在しないと考えられる。

5.3 まとめ

本章では、パッシベーションコンタクトに応用する Cat-H 処理について検討した。以上の内容を下記の通りにまとめている。

- 1、 高温アニーリング後の poly-Si 表面に生成された極薄 SiO₂ 薄膜の存在を確認した。また、その極薄 SiO₂ 薄膜が Cat-H によるエッチングを抑止し、Cat-H を用いた Si 膜の水素処理が可能であることを確認した。
- 2、 Cat-H 処理により、多くの H が表面熱酸化膜を通過し、poly-Si を経って Si/SiO₂ 界面における未結合手を終端化することを明らかにした。
- 3、 ラマン分光スペクトルにより、Si-H 由来するピークが観察され、Cat-H 処理時間増大による H の注入量の増加を確認した。
- 4、 Cat-H 処理には、パッシベーションコンタクトの電気伝導性に対して、特に不利な影響を与えないことを確認した。

5.4 参考文献

- [1] M. L. Reed and J. D. Plummer, Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing, *J. Appl. Phys.*, **63** (12), 5776 (1988).
- [2] A. G. Aberle, S. W. Glunz, A. W. Stephens and M. A. Green, High-efficiency silicon solar cells: Si/SiO₂ interface parameters and their impact on device performance, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2**, 265 (1994).
- [3] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, and S. W. Glunz, Tunnel oxide passivated contacts as an alternative to partial rear contacts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **131**, 46 (2014).
- [4] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 270 (2014).
- [5] J. I. Polzin, F. Feldmann, B. Steinhauser, M. Hermle, and S. Glunz, Realization of TOPCon Using Industrial Scale PECVD Equipment, *AIP Conf. Proc.* **1999**, 040018 (2018).
- [6] T. Yamamoto, K. Uwasawa, and T. Mogami, Bias temperature instability in scaled p⁺ polysilicon gate p-MOSFET's, *IEEE Trans. Electron Devices*, **46**, 921 (1999).
- [7] S. Lindekugel, H. Lautenschlager, T. Ruof, and S. Reber, Plasma hydrogen passivation for crystalline silicon thin-films, *Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2232 (2008).
- [8] T. N. Truong, D. Yan, W. Chen, M. Tebyetekerwa, M. Young, M. A. Jassim, A. Cuevas, D. Macdonald, H. T. Nguyen, Hydrogenation mechanisms of Poly-Si/SiO_x passivating contacts by different capping layers, *Sol. RRL*, **4**, 3 (2022).
- [9] D. Yan, A. Cuevas, Y. Wan and J. Bullock, Silicon nitride/silicon oxide interlayers for solar cell passivating contacts based on PECVD amorphous silicon, *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 617 (2015).
- [10] D. Yan, A. Cuevas, Y. Wan and J. Bullock, Passivating contacts for silicon solar cells based on boron-diffused recrystallized amorphous silicon and thin dielectric interlayers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **152**, 73 (2016).
- [11] J. Schmidt, R. Peibst, and R. Brendel, Surface passivation of crystalline silicon solar

- cells: Present and future, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **187**, 39 (2018).
- [12] M. Schnabel, B. W. H. van de Loo, W. Nemeth, B. Macco, P. Stradins, W. M. M. Kessels and D. L. Young, Hydrogen passivation of poly-Si/SiO_x contacts for Si solar cells using Al₂O₃ studied with deuterium, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 203901 (2018).
- [13] Q. Yang, M. Liao, Z. Wang, J. Zheng, Y. Lin, X. Guo, Z. Rui, D. Huang, L. Lu, M. Feng, P. Cheng, C. Shou, Y. Zeng, B. Yan, and J. Ye, In-situ phosphorus-doped polysilicon prepared using rapid-thermal anneal(RTA) and its application for polysilicon passivated-contact solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **210**, 110518 (2020).
- [14] B. Nemeth, D. L. Young, M. R. Page, V. LaSalvia, S. Johnston, R. Reedy, and P. Stradins, Polycrystalline silicon passivated tunneling contacts for high efficiency silicon solar cells, *J. Mater. Res.*, **31**, 671 (2016).
- [15] M. K. Stodolny, M. Lenes, Y. Wu, G. J. M. Janssen, I. G. Romijn, J. R. M. Luchies, and L. J. Geerligs, n-Type polysilicon passivating contact for industrial bifacial n-type solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **158**, 24 (2016).
- [16] S. Li, M. Pomaska, J. HoB, J. Lossen, M. Ziegner, R. Hong, F. Finger, U. Rau, and K. Ding, In situ-doped silicon thin films for passivating contacts by hot-wire chemical vapor deposition with a high deposition rate of 42 nm/min, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **11**, 30493 (2019).
- [17] R. Chen, M. Wright, D. Chen, J. Yang, P. Zheng, X. Zhang, S. Wenham, and A. Ciesla, 24.58% efficient commercial n-type silicon solar cells with hydrogenation, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **1** (2021).
- [18] H. Matsumura, Formation of polysilicon films by catalytic chemical vapor deposition (cat-CVD) method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1522 (1991).
- [19] H. Matsumura, K. Kamesaki, A. Masuda and A. Izumi, Catalytic Chemical Sputtering: A Novel Method for Obtaining Large-Grain Polycrystalline Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 289 (2001).
- [20] K. Uchida, A. Izumi and H. Matsumura, Novel chamber cleaning method using atomic hydrogen generated by hot catalyzer, *Thin Solid Films*, **395**, 75 (2001).
- [21] Coyopol A., Díaz-Becerril T., García-Salgado G., Rosendo E., Juárez H., López R., De La Rosa E., Pacio M. and Galeazzi R, Morphological and optical properties of porous silicon annealed in atomic hydrogen, *Superficies y Vacío*, **25(4)**, 226 (2012).
- [22] A. Izumi and H. Matsumura, Photoresist Removal using Atomic Hydrogen

Generated by Heated Catalyzer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4639 (2002).

[23] L. Carnel, I. Gordon, D. V. Gestel, G. Beaucarne, and J. Poortmans, High open-circuit voltage values on fine-grained thin-film polysilicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, **100**, 063702 (2006).

[24] H. T. Nguyen, A. Liu, D. Yan, H. Guthrey, T. N. Truong, M. Tebyetekerwa, Z. Li, Z. Li, M. M. A. Jassim, A. Cuevas, and D. Macdonald, Sub-Bandgap Luminescence from Doped Polycrystalline and Amorphous Silicon Films and Its Application to Understanding Passivating-Contact Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 6619 (2018).

[25] E. M. Sankara Narayanan, S. Annamalai, G. H. Sarma, S. B. Iyer and V. Kumar, Neutralization of phosphorus in polycrystalline silicon by hydrogenation, *J. Appl. Phys.* **63**, 2867 (1988).

第6章 総括

6.1 本件のまとめ

本研究において、Cat-CVD法を用いて作製する極薄 SiN_x 膜および新型のパッシベーションコンタクト TNPCon に関する研究を行った。始めに、複数の手法で極薄 SiN_x 膜の膜厚および組成を評価した。次に、極薄 SiN_x 膜を用いた TNPCon を作製し、電気伝導性およびパッシベーション性能について調査を行った。極薄 SiN_x 膜、 n^+ -Si 膜およびアニーリングに関する適切なパラメータを確かめた。その後、極薄 SiN_x 膜の膜厚の制御性を求めるため、Cat-CVD 直接窒化法(Cat-N)を導入した。Cat-N TNPCon 試料の τ_{eff} マッピングパターンを契機に P 拡散による BSF 層に注目し、現在の SiN_x 膜が P 拡散に対するバリア能力の問題を認識し、今後の研究方向を明らかにした。一方、Cat-CVD 法を用いて生成した Cat-H を用いて TOPCon と TNPCon の水素処理を行い、Cat-H 処理が優れたパッシベーション効果を有することを確認した。以下、各章で明らかになったことをまとめ、本論文の総括とする。

第二章

本章では、分光エリプソメータ、TEM 像、X 線光電子分光法を用いて、極薄 SiN_x 膜の厚さおよび組成を評価した。TEM 像により分光エリプソメータで得た膜厚はある程度の誤差があることを確認した。極薄 SiN_x 膜の製膜工程を繰り返して分光エリプソメータの測定を行い、多くのデータをフィッティングすることにより極薄 SiN_x 膜の堆積速度を確認した。

第三章

本章では、極薄 SiN_x 膜を用いて TNPCon を作製した。TNPCon において良好な電気伝導性を達成するための極薄 SiN_x 厚の上限は ~ 2.5 nm であることを確かめた。 n^+ -Si 膜が不十分である場合には TNPCon のパッシベーション性能が低下するため、約 12 nm 以上にする必要がある。H 含有量が多い場合には水素ブリスターが形成する恐れがあるが、Cat-CVD 法での Si 膜には製膜中に適量の H_2 を導入すると poly-Si 相が増大して H 含有量も低下する。 n^+ -Si 膜のドーピング濃度が高ければ高いほど効果的な電界効果パッシベーション性能が期待できるが、実際には、P のドーピング濃度が Si 中の固溶度に制限され、最適値が約 10^{21}

cm^{-3} 程度である。一方、 $850\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ は最適のアニーリング条件であることを明らかにした。アニーリング温度が不十分の場合には、 $\text{n}^+\text{-a-Si}$ 膜の結晶化が不十分となり、アニーリング温度が高すぎる場合には、P拡散で形成されたBSF層も厚くなり、TNPConのパッシベーション性能に不利な影響を与える。

第四章

最初に極薄 SiN_x 膜の膜厚の制御性を求めるため、Cat-CVD直接窒化法を導入したが、Cat-N TNPCon試料の τ_{eff} マッピングにおいて「+」パターンが現れることにより、TNPCon試料のシート抵抗が低下したことを確認した。そして、P拡散によるBSF層に注目し、極薄 SiO_2 膜と比べて現在の極薄 SiN_x 膜がP拡散に対するバリア能力に不足がある問題点を認識した。一方、Cat-CVD法で堆積した SiN_x 膜を有するTNPCon試料と比べて、薄いCat-N SiN_x 膜を有するTNPCon試料のシート抵抗がより高いことにより、Cat-N SiN_x 膜がより良いバリア能力を持つことが明らかになった。今後、Cat-N SiN_x 膜の厚さを増大することにより、TNPConのパッシベーション性能を改善する方針を確立した。

第五章

パッシベーションコンタクトに必要な水素処理について、新手法としてのCat-H処理を提案した。TOPConおよびTNPCon両方ともパッシベーション性能の改善を実現した。SIMS分析により、Cat-H処理で注入されたHがc-Si/ SiO_2 界面に集まっていることを確かめた。ラマン分光スペクトルにより、Si-H由来するピークが観察され、Cat-H処理時間増大によるHの注入量の増加を確認した。最後に、Cat-H処理には、パッシベーションコンタクトの電気伝導性に対して、特に不利な影響を与えないことも確認した。

6.2 今後の課題

現在の TNPCon のパッシベーション性能は、TOPCon と比べてまだ不十分である。その原因は、現在の Cat-CVD 法で堆積した極薄 SiN_x 膜の P 拡散に対するバリア能力不足であることと、Cat-N 極薄 SiN_x の膜厚が不十分であることが考えられる。P 拡散に対する SiN_x 膜のバリア能力を改善するには、Cat-N 極薄 SiN_x 膜が特に有望である。今後の研究方向の一つは、十分厚い Cat-N 極薄を作製することと考えられる。もう一つは、Cat-CVD 法で堆積した極薄 SiN_x 膜のバリア能力を向上する堆積条件を開発することである。現在の堆積した極薄 SiN_x 膜の堆積条件は、トンネル電気伝導性を有する極薄 SiN_x 膜を作製するために低い堆積レートを目指した結果である。堆積条件の制御により、高い拡散バリア能力を持つ極薄 SiN_x 膜を作製できる可能性がある。本研究により、TNPCon の問題点を解明し、高いパッシベーション性能を有する TNPCon の実現が期待される。

付録

1-1 再結合とパッシベーション

半導体や絶縁体に照射した光が、バンド間遷移あるいはバンド—準位間遷移によって電子を励起し、自由電子と正孔を生じ、電気伝導度が増加する現象を光伝導とよぶ。半導体内部に pn 接合などのポテンシャル障壁が存在する場合に、光伝導現象によって生じた電子と正孔は、異なる領域に回収され、両端の電極から電流として取り出されることが、太陽電池の基本的な原理である。光吸収により励起された電子と正孔は、暗状態と比べてキャリア濃度が高いため、余剰キャリアと呼ばれる。一方、電子と正孔の生成の逆過程である、電子と正孔が再結合して消滅する過程も存在する。定常状態において、励起と再結合が釣り合い、キャリア濃度が安定している。太陽電池が作動するとき、光を吸収して多くの余剰キャリアが生成されるため、キャリア密度の増大に応じて再結合もより頻繁に発生する。励起された電子と正孔は、電気エネルギーとして取り出される前に再結合すると、利用できないエネルギーを放出して損失をもたらす。しかし、太陽電池とは、できるだけ多くの光を吸収し、その光吸収による生じたキャリアをできるだけ多く取り出して電気に変換するものである。多くのエネルギーを取り出せる高効率の太陽電池では、その再結合を抑える工夫がなされている。

半導体において、発光再結合、オージェ再結合、捕獲準位を介した再結合 (SRH 再結合) および表面再結合などの再結合過程が存在している。本研究の結晶 Si 太陽電池には、Si が間接遷移半導体であって発光再結合の確率が低いため、発光再結合についての紹介を省略する。そして、本研究の表面パッシベーションと TNPCon の問題点に応じて、オージェ再結合と表面再結合について紹介する。

1-1.1 オージェ再結合

オージェ再結合では、電子と正孔が再結合することに伴い放出されるエネルギーが近傍のキャリアに与えられる。再結合エネルギーを受け入れた電子/正孔は、格子との相互作用によりそのエネルギーを格子振動へ変換し、安定状態に戻る。

オージェ再結合に際して、再結合エネルギーが近傍の電子/正孔に移ることが必要であるため、キャリアが多く存在すればするほどオージェ再結合が発生し

やすい。オージェ再結合過程による再結合速度は次の二式で表される。

$$R_{Aug,e} = C_e n_e^2 n_h \quad (1.1-1)$$

$$R_{Aug,e} = C_e n_e^2 n_h \quad (1.1-2)$$

電子と正孔が再結合することにより放出したエネルギーが近傍の電子に与える場合には、オージェ再結合速度が式 1.1-1 で表されている。もし、その再結合エネルギーを吸収したキャリアが正孔である場合には、そのオージェ再結合速度が式 1.1-2 で表されている。どちらの場合にも、高ドーピングの半導体中ではオージェ再結合が激しくなることが示されている。[1]

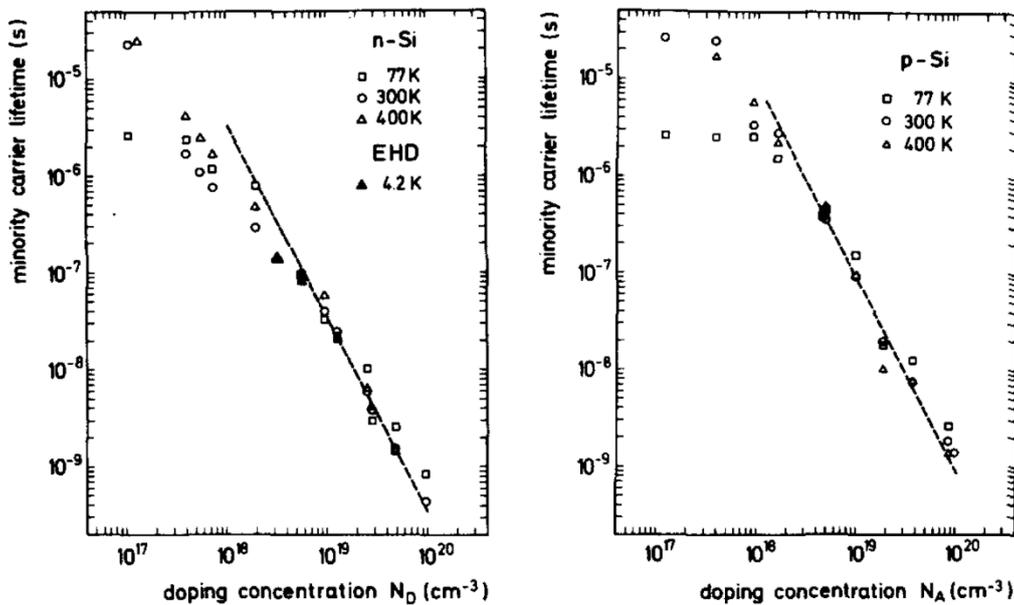


図 1.1-1 実際的に得られた高品質な結晶 Si における少数キャリア寿命[2]

図 1.1-1 に示すように、ドーピング濃度が増大すると、オージェ再結合が激しくなって少数キャリア寿命が低下する。これは、P 拡散に対して強いバリア能力を持つ極薄 SiO₂ 膜を有する TOPCon では、より薄い n⁺-Si 層が形成され、高いパッシベーション性能を実現している原因であると考えられる。

1-1.2 表面再結合

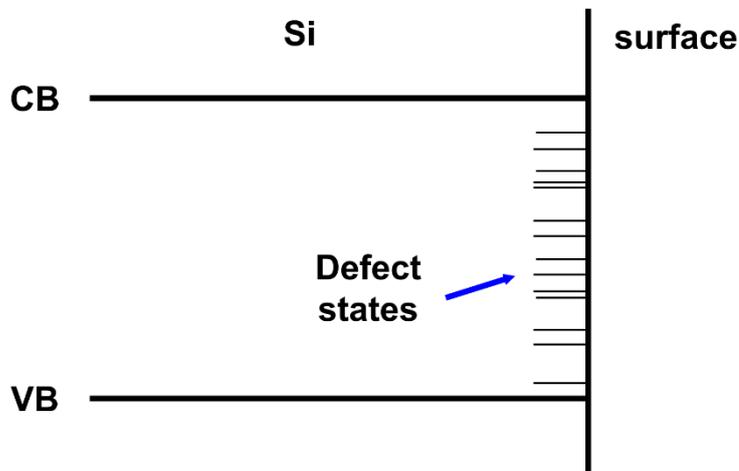


図 1.1-2 結晶 Si 表面に存在する禁制帯中の欠陥準位

結晶 Si 内部には、連続的な結晶構造によりキャリアが存在する準位がない禁制帯があるが、表面においてその結晶構造が無くなり、禁制帯において多くの表面状態がほぼ連続的に分布している。それらの表面状態は、表面付近のキャリアの再結合に大きな影響を与える。その表面における再結合速度は下記の表す。

$$R_{s,e} = \sigma_{s,e} v_e n_e n_{s,h} \quad (1.1-3)$$

ここで、 $R_{s,e}$ は単位面積当たりの電子の表面再結合速度、 $\sigma_{s,e}$ は表面における電子の捕獲断面積、 v_e は電子の熱速度、 n_e は表面付近の電子密度、 $n_{s,h}$ は正孔に占有される単位面積当たりの表面状態密度である。式中の $\sigma_{s,e} n_{s,h} v_e$ は速度の次元をもち、電子の表面再結合速度 $v_{R,e}$ として知られている。

1-1.2 表面再結合を抑えるパッシベーション

パッシベーションとは、もともとの意味は不活性化である。再結合に対するパッシベーションは、活性な欠陥準位の働きを低下させて再結合を抑えることを意味する。表面パッシベーションについての基本的な考え方は二つがある。一つは、表面付近の少数キャリア密度を低減することである。つまり、少数キャリアが表面準位に近づかないようにすることである。例えば、図 1.1-3 に示すように、p 型シリコンの裏面電極に BSF 層を設けると、少数キャリアとしての電子が p^+ 領域に向かって上り坂を登るようになる。この結果、電子が裏面電極に近づき

くくなり、表面再結合が抑えられる。しかし、前述の通り、ドーピング濃度が高くなると、オージェ再結合の増大が避けられないため、パッシベーション性能も低下する。このため、パッシベーションコンタクトは、次世代高効率結晶 Si の選択となっている。

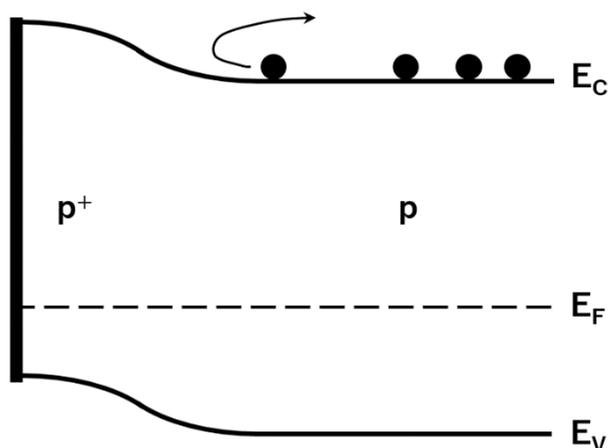


図 1.1-3 裏面電界効果によるパッシベーション

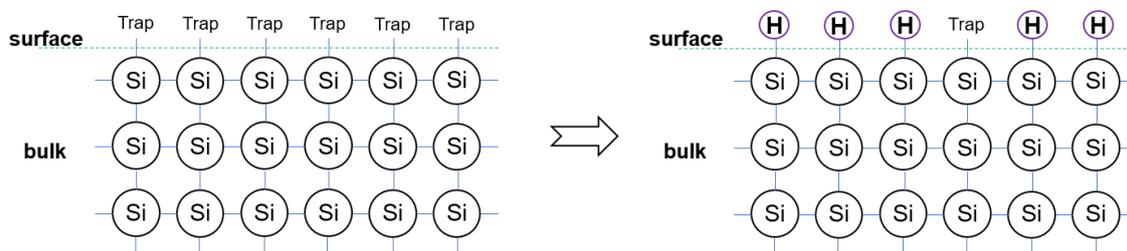


図 1.1-4 水素原子による結晶 Si の表面パッシベーション

もう一つは、結晶 Si 表面に存在する未結合手を終端化することにより、表面再結合中心を減少することである。例えば、水素原子およびフッ素原子などは、結晶 Si 表面の未結合手を終端し、再結合中心としての表面準位を低減し、表面再結合を抑える。本研究の Cat-H 処理はこの方法に属する。図 1.1-4 は、水素原子が結晶 Si 表面の未結合手を終端化する概念図を示す。

2-1 μ -PCD 法

マイクロ波に対するキャリアの反射効果により、非接触のキャリア寿命評価方法が確立している。[3] 光で半導体試料を照射し、励起された電子や正孔が再結合により時間的に減衰する。本研究で使用した μ -PCD では、パルスレーザー光で試料を照射し、キャリア濃度に応じて変化するマイクロ波の反射強度を時間的に検出することによって面内の局所的な実効少数キャリア寿命(τ_{eff})を算出し、試料内のすべての箇所における τ_{eff} を使用してマッピング像を作ることができる。Si 太陽電池の動作時の過剰キャリア密度がおおよそ $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。それに応じて、厚さ $280 \mu\text{m}$ の Si 基板を測定する時、光子面密度を $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ に設定した。パルスレーザー光には、波長が 904 nm のものを用い、マイクロ波の周波数は 10 GHz に設定されている。

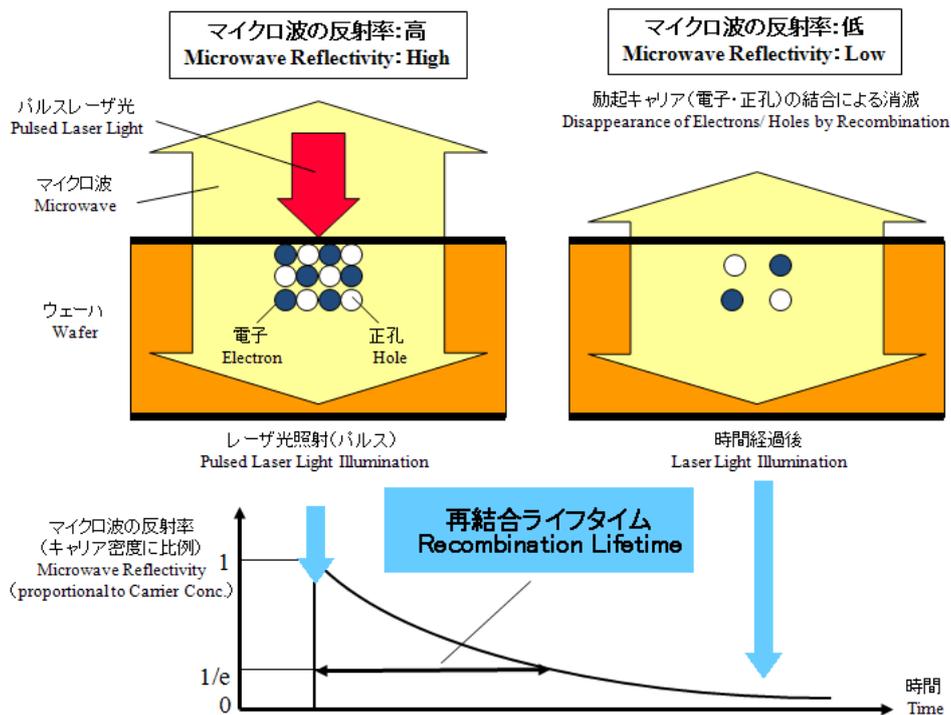


図 2.2.5 μ -PCD の原理図[4]

図 2.2.5 は、 μ -PCD の原理図を示している。基板の余剰キャリアは、パルスレーザー光の照射により瞬間的に生じ、その後の再結合により減少する。マイクロ波の反射率がキャリア密度と対応しているため、マイクロ波の反射率とキャリア密度は同様な減衰曲線を持っていると考えられる。この減衰曲線において、 $1/e$

まで減衰する必要な時間から τ_{eff} を得る。

半導体内の過剰キャリアは、光照射により生成し、再結合により消滅する。過剰キャリア密度(Δn)の変化は

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - R \quad (2-1)$$

となる。ここで、 G はキャリアの生成レートであり、 R はキャリアの再結合レートである。パルスレーザー光を照射した後、 G は 0 となり、 Δn が再結合によって次第に減少し、減少の割合が Δn と比例している。比例定数 $1/c$ を用いると、

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -R = \frac{\Delta n}{c} \quad (2-2)$$

を得る。これを解くと、 Δn は

$$\Delta n = A e^{-\frac{t}{c}} \quad (2-3)$$

となる。ここで、 A は定数であり、 c は τ_{eff} に対応する。 Δn は時定数としての τ_{eff} に従って指数関数的に減衰する。

少数キャリアの再結合は、表面再結合とバルク再結合との二つの部分に分けられる。[5] パルスレーザー光照射により、半導体において均一に過剰キャリアが生成することと仮定する。つまり、半導体内部と表面付近の Δn が等しいとみなす。表面再結合による単位面積当たりの再結合速度(R_s)は、下記の関係がある。

$$R_s = v_R \times \Delta n \quad (2-4)$$

ここで、比例係数 v_R が前述の表面再結合速度である。両面对称の試料には、上下両面とも同様な速度で再結合しているため、単位面積当たりの R_s は

$$R_s = 2 \times v_R \times \Delta n \quad (2-5)$$

となる。半導体バルクにおいて、 Δn が再結合によって次第に減少し、減少の割合が Δn と比例している。比例定数 $1/\tau_{\text{bulk}}$ を用いて、単位体積当たりの再結合速度(R_{bulk})は

$$R_{\text{bulk}} = -\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau_{\text{bulk}}} \quad (2-6)$$

と表すことができる。ゆえに、 Δn は

$$\Delta n = \Delta n_0 \times e^{-\frac{t}{\tau_{\text{bulk}}}} \quad (2-7)$$

となり、指数関数的に減少する。ここで、 Δn_0 はパルスレーザー照射により生成した過剰キャリアの初期の密度であり、 τ_{bulk} は過剰キャリアの再結合レートを表すバルク寿命である。したがって、厚さ w 、面積 A の試料において、単位時間当たり再結合するキャリアの数は

$$N_{total} = \frac{\Delta n}{\tau_{eff}} \times w \times A = \frac{\Delta n}{\tau_{bulk}} \times w \times A + 2A \times v_R \times \Delta n \quad (2-8)$$

再結合速度(R_{total})は

$$R_{total} = \frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{bulk}} + \frac{2v_R \times \Delta n}{w} \quad (2-9)$$

となる。この結果、

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2v_R}{w} \quad (2-10)$$

を得る。 $2v_R/w \gg 1/\tau_{bulk}$ の場合、すなわち、主な再結合が表面で発生する時

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{2v_R}{w} \quad (2-11)$$

が得られる。したがって、 v_R は

$$v_R = \frac{w}{2\tau_{eff}} \quad (2-12)$$

となる。この式から、試料の τ_{eff} が高ければ高いほど v_R が低くなり、表面パッシベーション性能が優れることを考えられる。これは、本実験でパッシベーション性能を τ_{eff} によって評価する根拠である。

3-1 分光エリプソメータ

複屈折とは、物質が偏光方向によって異なる屈折率を持つ現象である。光が複屈折のある物質中に入ったとき、物質との相互作用により偏光状態が変化する。光の進行方向に対して垂直な断面から見ると、「楕円」が現れるため、エリプソメータは楕円偏光解析装置とも呼ばれている。分光エリプソメータは、その反射光の偏光状態を波長ごとに測定する装置である。この偏光状態の変化は、薄膜試料の厚さ、屈折率、吸光係数および組成などの評価に使用することができる。

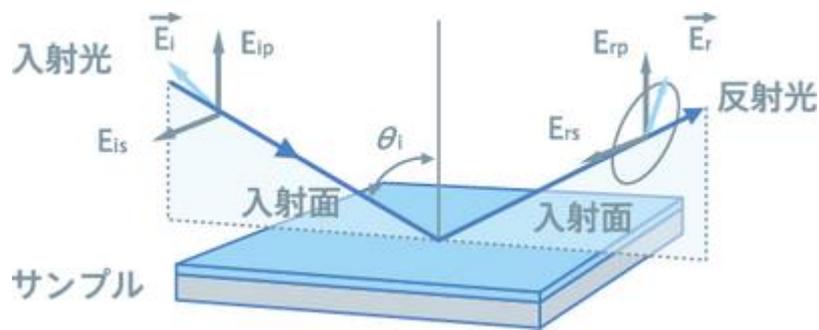


図 3.1.1 分光エリプソメータ測定の模式図[6]

図 3.1.1 に示すように、入射光は直線偏光であり、複屈折のある試料との相互作用により、反射光は楕円偏光となっている。入射光と反射光がともに位置する面は入射面である。この入射面と平行する成分は p 偏光 (E_{ip} 、 E_{rp})、垂直する成分は s 偏光 (E_{is} 、 E_{rs}) である。

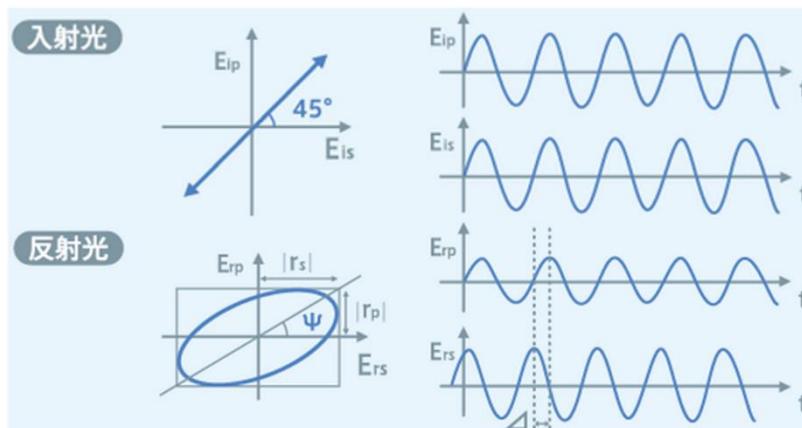


図 3.1.2 入射光と反射光の偏光状態[6]

図 3.1.2 に示す入射光の p 偏光と s 偏光には、同じような位相と振幅を持ち、光の進行方向に対して垂直な断面から見ると直線となるため、直線偏光と呼ばれる。この直線偏光が試料に入ると、試料の表面と界面で反射した光がお互い干渉し、また複屈折のある試料を通るときに各偏光成分の速度も違うことにより偏光間の位相差が出る。したがって、もともと入射した直線偏光が楕円偏光の反射光となっている。

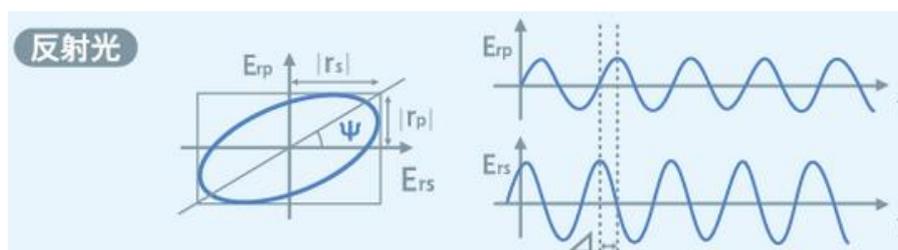


図 3.1.3 エリプソメトリの測定パラメータ (Ψ, Δ) [6]

分光エリプソメータを用いてその反射光の偏光状態を波長ごとに測定し、下記の測定データが得られる。

$$\Psi = \arctan\left(\frac{|r_p|}{|r_s|}\right)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}$$

ここで、 $|r_p|$ 、 $|r_s|$ はそれぞれ反射光の p 偏光と s 偏光の振幅の絶対値であり、 $\tan\Psi$ はそれらの振幅比であり、 Δ は反射光の p 偏光と s 偏光の位相差である。

測定データ取得後、試料に応じて光学モデルを作る。シミュレーションにより、理論が計算され、理想モデルの Ψ_M 、 Δ_M を得る。そして、フィッティングにより実験値としての Ψ 、 Δ と理想モデルの Ψ_M 、 Δ_M を合わせこむと、膜厚、屈折率および消衰係数などのパラメータが得られる。

4-1 TLM 法による TNPCon の抵抗の確認

TLM 法は、transmission line model の略であり、W. Shockley [7]により提案され、H. H. Berger [8]により改善された接触抵抗率(Specific contact resistivity) ρ_c を測定する方法の一つである。方法が簡単で、精度も良く、接触抵抗を評価するのに用いられる最も一般的な方法である。今回は、TOPCon および TNPCon のトンネル効果を評価するため、TLM 法とその適用性を論じる。

4-1.1 TLM 法

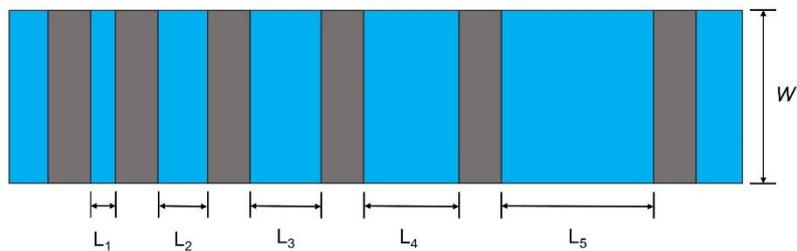


図 4-1.1.1 TLM 法に用いられる電極パターンの例

この方法では、膜状または板状の試料に対して、いくつかの異なる距離を持つ複数の電極を形成した試料が用いられる。図 4-1.1.1 に示すような距離 $L_1 \sim L_5$ を持つ短冊状の電極パターンが、よく TLM 法に用いられる。

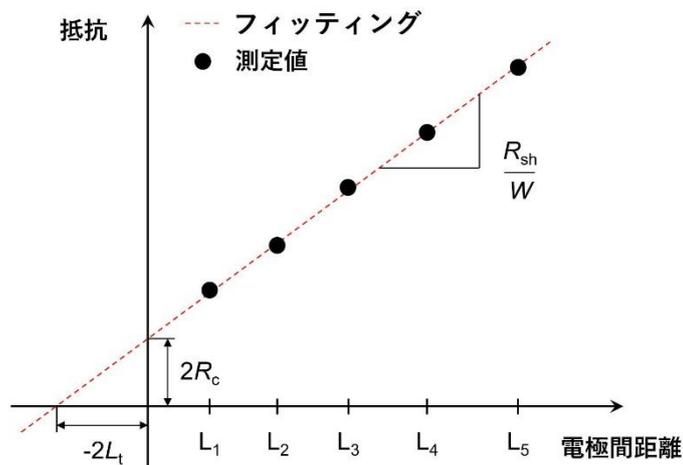


図 4-1.1.2 TLM 法により R_c 、 L_t および R_{sh} を求める図式
電極間の抵抗と、電極間の距離を用いてグラフを作成した結果を、図 4-1.1.2

に示している。測定で得た抵抗値を一次関数でフィッティングすると、単位長あたりの電極間の抵抗は傾き (R_{sh}/W) であり、縦軸との切片は2倍の接触抵抗 (R_c) であり、横軸との切片は2倍の伝送長 (L_t) であり、次の式が成り立つ。

$$R = \frac{R_{sh}}{W}L + 2R_c \quad (4-1.1)$$

ここで、 W は図 4-1.1.1 に示している電極の幅である。二つの電極間の距離がゼロであった場合には、それらの間の抵抗が $2R_c$ となる。接触抵抗率 ρ_c は

$$\rho_c = \lim_{\Delta A_c \rightarrow 0} (R_c \cdot \Delta A_c) \quad (4-1.2)$$

と定義され、ここで、 A_c は接触面積である。ただし、 A_c は電極の幅と長さの積ではない。つまり、半導体と金属電極との間の A_c は、電極の面積とみなすことができない。その理由は、図 4-1.1.3 に示すように、コンタクト面に垂直に入る電流 I が電極末端の局所に集中していることである。

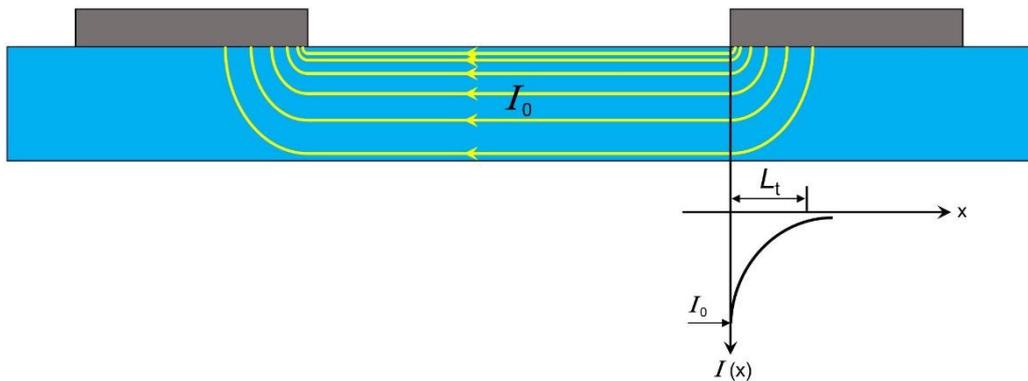


図 4-1.1.3 コンタクト電流の浸み込み

このコンタクト電流 I は伝送長 L_t を持つ指数分布に従い、半導体内に入ってから曲がって水平方向に流れ、集まって金属電極の末端で全電流 I_0 に到達する。その論証は後述する。伝送長 L_t は実効的な接触幅と見なすことのできるため、接触面積 A_c は下記の式で求められる。

$$A_c = W \cdot L_t \quad (4-1.3)$$

また、接触抵抗率 ρ_c は下記の式で求められる。

$$\rho_c = R_c \cdot W \cdot L_t = R_{sh} \cdot L_t^2 \quad (4-1.4)$$

4-1.2 伝送線路モデル

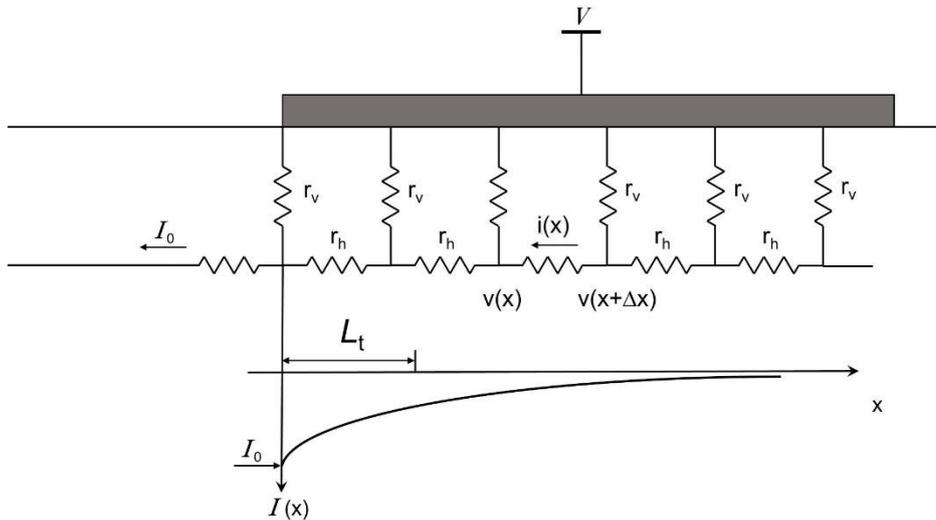


図 4-1.2.1 伝送線路モデルの等価回路と電流分布

図 4-1.1.3 に示したコンタクト電流の浸み込みを考慮した等価回路を図 4-1.2.1 に示している。水平縦方向の単位長さあたりの接触抵抗率 r_v [Ω/cm]と横方向の半導体抵抗率 r_h [$\Omega \cdot \text{cm}$]は、それぞれ

$$\frac{r_v}{\Delta x} = \frac{\rho_c}{W \cdot \Delta x} \quad (4-2.1)$$

$$r_h \Delta x = \rho_{\text{semi}} \cdot \frac{\Delta x}{w \cdot t} = R_{sh} \cdot \frac{\Delta x}{W} \quad (4-2.2)$$

が成り立つ。式 4-1.1 により、 $x=0$ の時、接触抵抗は

$$R_C = -\frac{V(0)}{I_0} \quad (4-2.3)$$

となる。等価回路により、電圧と電流はそれぞれ

$$V_{(x+\Delta x)} = V(x) + I(x) \cdot r_h \cdot \Delta x \quad (4-2.4)$$

$$\frac{0 - V_{(x+\Delta x)}}{r_v} \cdot \Delta x + I(x + \Delta x) = I(x) \quad (4-2.5)$$

となる。簡単に変形すると、

$$\frac{dV(x)}{dx} = r_h \cdot I(x) \quad (4-2.6)$$

$$\frac{dI(x)}{dx} = \frac{V(x)}{r_v} \quad (4-2.7)$$

となる。式 4-2.6 を微分して式 4-2.7 を代入すると

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{V(x)}{L_t^2} = k \cdot V(x) \quad (4-2.8)$$

を得る。ここで、 $L_t = k^{-1} = (r_v/r_h)^{1/2}$ である。式 4-2.8 の解は下記の式となる。

$$V(x) = A \cdot \cosh(k \cdot x) + B \sinh(k \cdot x) \quad (4-2.9)$$

$$I(x) = \frac{k \cdot A}{r_h} \cdot \sinh(k \cdot x) + \frac{k \cdot B}{r_h} \cdot \cosh(k \cdot x) \quad (4-2.10)$$

境界条件 $I(L) = 0$ と $I(0) = I_0$ および式 4-2.3 を代入すると、A と B はそれぞれ

$$A = -I_0 \cdot \sqrt{r_v \cdot r_h} \cdot \coth(k \cdot L) \quad (4-2.11)$$

$$B = I_0 \cdot \sqrt{r_v \cdot r_h} \quad (4-2.12)$$

となる。式 4-2.11 と式 4-2.12 を式 4-2.9 に代入すると、電圧は

$$V(x) = I(0) \cdot \sqrt{r_v \cdot r_h} \cdot [\sinh(k \cdot x) - \coth(k \cdot L) \cdot \cosh(k \cdot x)] \quad (4-2.13)$$

となる。 $x=0$ の時、式 4-2.3 は

$$R_C = -\frac{V(0)}{I(0)} = \sqrt{r_v \cdot r_h} \cdot \coth(k \cdot L) \quad (4-2.14)$$

となる。式 4-2.1 と式 4-2.2 を式 4-2.14 に代入すると

$$R_C = \frac{\sqrt{\rho_c \cdot R_{sh}}}{W} \cdot \coth\left(\frac{L}{L_t}\right) \quad (4-2.15)$$

$$L_t = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}} \quad (4-2.16)$$

を得る。ここで、伝送長 L_t は接触抵抗率 ρ_c と半導体のシート抵抗 R_{sh} との相対関係に決められる。接触抵抗率が高ければ高いほど、図 4-1.1.3 に示しているコンタクトを越える垂直方向の電流は電極末端で集まりにくくなる。伝送長 L_t が電極幅 L より遥かに上回る極端な場合には、電極の面積を接触面積 A_c としてみなすことができる。逆に、電流はあまり電極の直下の半導体に寄らず、電極末端で集中して浸み込むようになる。この時、 $\coth(L/L_t)$ が 1 に近づくため、式 4-2.15 は下記の近似とみなすことができる。

$$R_C \cong \frac{\sqrt{\rho_c \cdot R_{sh}}}{W} \quad (4-2.17)$$

接触抵抗率 ρ_c は、式 4-2.16 により

$$\rho_c = L_t^2 \cdot R_{sh} \quad (4-2.18)$$

で求められる。ここで、伝送長 L_t とシート抵抗 R_{sh} は両方とも図 4-1.1.2 に示し

ているフィッティング直線により取得する。

4-1.3 パッシベーションコンタクトに対して TLM 法の適用性

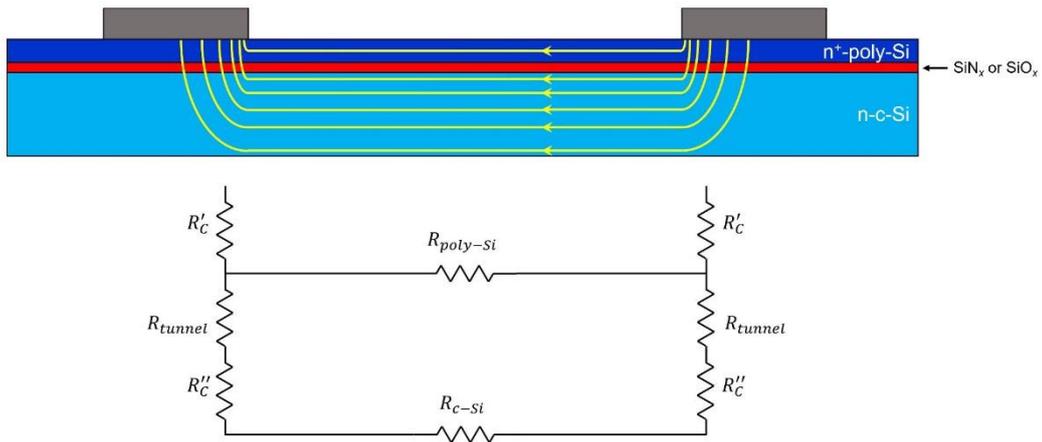


図 4-1.3.1 パッシベーションコンタクトの場合の電流分布と等価回路

TLM 法でパッシベーションコンタクトの電気伝導性を評価する場合には、高ドープの n^+ -poly-Si 膜による横方向の伝導を考察しなければならない。パッシベーションコンタクトにおいて電極間の電流分布と等価回路が図 4-1.3.1 に示されている。等価回路には、 n^+ -poly-Si 膜について適度な近似を行った。具体的には、 n^+ -poly-Si 膜の抵抗が低く厚さも小さいため、縦方向の抵抗を無視したことである。電極間の抵抗は、下記の式で表す。

$$R_{\text{total}} = 2R'_c + (R_{\text{poly-Si}}^{-1} + (R_{\text{c-Si}} + 2R''_c + 2R_{\text{tunnel}})^{-1})^{-1} \quad (4-3.1)$$

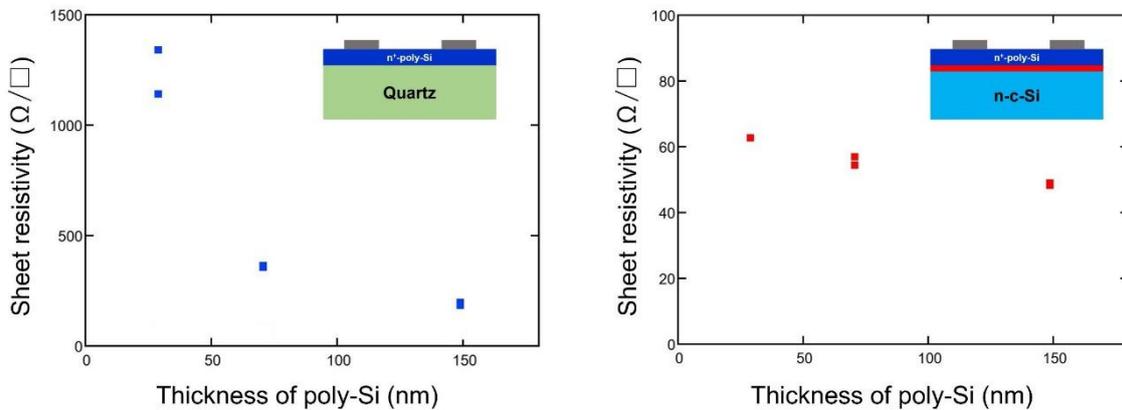


図 4-1.3.2 n^+ -poly-Si 膜とパッシベーションコンタクト試料のシート抵抗

石英基板と硝酸酸化膜を形成したシリコン基板を同時に製膜チャンバーに入れ、異なる膜厚を持つ n^+ -poly-Si 膜を作製した。石英基板上の n^+ -poly-Si 膜のシート抵抗およびパッシベーションコンタクト試料の全シート抵抗と膜厚の関係を図 4-1.3.2 に示している。試料それぞれの断面図も載せている。実験で使用した、膜厚 29 nm の n^+ -poly-Si 膜のシート抵抗は、1000 Ω/\square を越えている。それに対して、パッシベーションコンタクト試料の全シート抵抗は 60 Ω/\square 程度である。 n^+ -poly-Si 膜のシート抵抗がより非常に大きいため、poly-Si の横方向の伝導は小さい。また、得られた n^+ -poly-Si 膜のシート抵抗を式(4-3.1)に代入する。TLM 法でパッシベーションコンタクトを評価するには、得た接触抵抗の中にトンネル抵抗 R_{tunnel} が含まれている。実の TLM 測定において、パッシベーションコンタクトの接触抵抗とトンネル抵抗をまとめて電気伝導性として評価する。

一方、レーザーを用いて電極間の poly-Si 膜を切断することで、近似をせずにより正確な電気伝導性を得る方法も報告されている。[9] この方法を用いれば、より正確な R_{tunnel} の評価も期待できる。

5-1 X線光電子分光法

X線光電子分光法は、X線照射にされた試料表面から放出される光電子の運動エネルギーの分布を測定することより、数 nm 程度の試料表面に存在する元素の種類、量と化学結合状態に関する情報を得る分析方法である。特に、化学結合状態に関する情報が得られるため、1970年代以降 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも広く呼ばれている。[10]

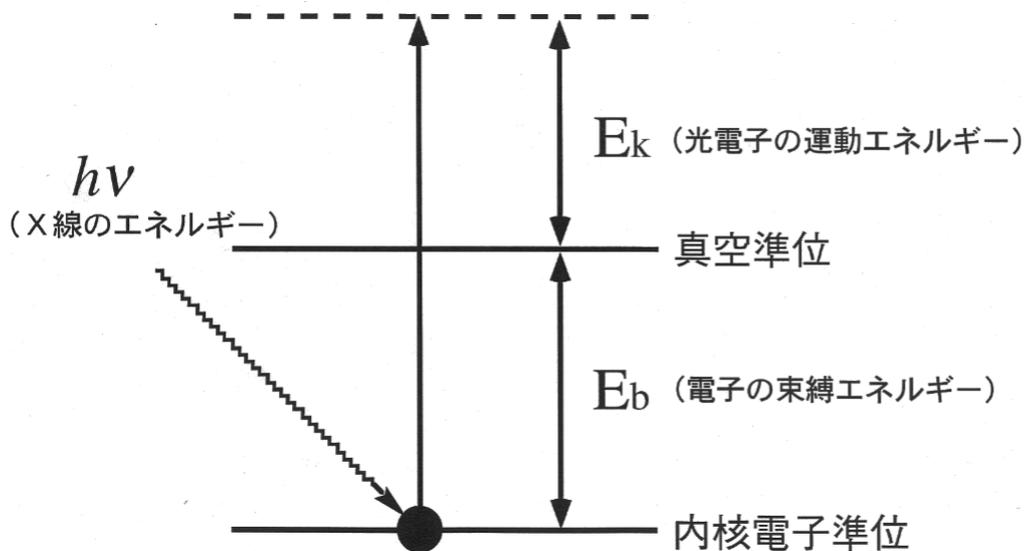


図 5.1.1 X線光電子分光法の原理図

XPS は、 $MgK\alpha$ 、 $AlK\alpha$ などの軟 X 線を励起源として使用している。本研究で用いた XPS 装置には、 $AlK\alpha$ (エネルギー：1486.6 eV、自然線幅：0.85 eV) を使用している。この X 線を用いて試料表面を照射すると、原子内核準位における電子を励起させ、分析器により励起された電子の運動エネルギー E_k を測定すると、下記の式で束縛エネルギー E_b を算出できる。

$$E_b = hv - E_k - e\phi \quad (5.1.1)$$

図 5.1.2 に、本研究で使用した S-Probe™ ESCA システムの模式図を示している。電子銃の定格出力が 10 kV/20 mA であり、X 線源としての Al アノードを照射すると、Al の非単色スペクトルを得る。式 5.1.1 により、 E_b を高精度に算出するため、仕事関数 ϕ と E_k はもちろん、X 線の単色化が必須であることが分かる。 $AlK\alpha$ 特性 X 線の自然線幅は 0.85 eV であり、それ以下のケミカルシフトを

評価するには適さないと考えられる。集光モノクロメータ（石英結晶）により、半値幅（FWHM）が >0.16 eVの単色X線を得た後、評価できるケミカルシフトは小さくなっている。本研究において、単色X線の入射角度は 71° である。励起された光電子は対物レンズにより収集され、分析器を経て検出器で検出される。1MHzの高速位置検知器（PSD）により、ノースキャン型のXPSスペクトルを得る。

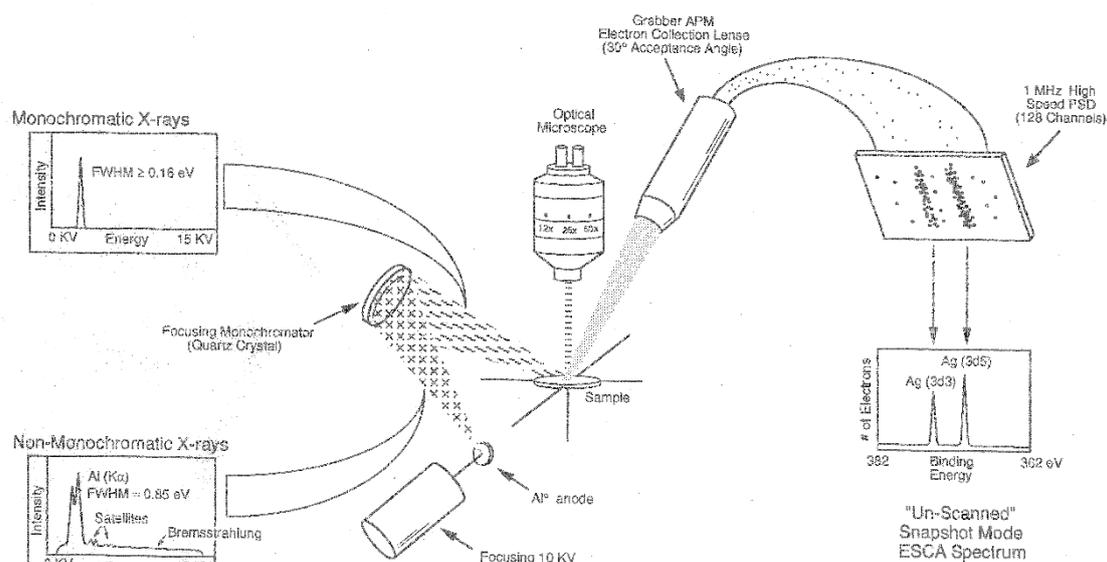


図 5.1.2 本研究使用した S-Probe™ ESCA システム

参考文献

- [1] Peter Würfel, Physics of Solar Cells: From basic principles to advanced concepts, 2nd Ed., Wiley-Interscience, Boschstrasse, (2009) 「宇佐美德隆、石原照也、中嶋一雄（監訳）：太陽電池の物理、第一版、丸善、(2010)」
- [2] J. Dziewior and W. Schmid, Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon, Appl. Phys. Lett. **31**, 346 (1977).
- [3] A. P. Ramsa, H. Jacobs and F. A. Brand, Microwave Techniques in Measurement of Lifetime in Germanium, J. Appl. Phys., **30**, 1054 (1959).
- [4] <https://www.kobelcokaken.co.jp/leo/item/lta/index.html>
- [5] A. Buczkowski, Z. J. Radzimski, G. A. Rozgonyi and F. Shimura, Separation of the bulk and surface components of recombination lifetime obtained with a single laser/microwave photoconductance technique, J. Appl. Phys., **72**, 2873 (1992).
- [6] <https://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/ellipsometers/thin-film-metrology/guidance/2/>
- [7] G. k. reeves and G. b. Harrison, Obtaining the specific contact resistance from transmission line mode measurement, IEEE Electron Device Lett., **EDL-3**, 111 (1982).
- [8] H. H. Berger, Models for contacts to planar devices, SSEL, **15**, 145 (1972).
- [9] D. Liu, M. Wright, M. Goodarzi, P. R. Wilshaw, P. Hamer, R. S. Bonilla, Observations of contact resistance in TOPCon and PERC solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **246**, 111934 (2022).
- [10] J. F. Watts and J. Wolstenholme, An Introduction to Surface analysis by XPS and AES, Wiley (2003).

研究業績

原著論文

1. W. Yuli and K. Ohdaira, “Thickness dependence of the passivation quality of Cat-CVD SiN_x films”, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SCCB07 (2020).
2. W. Yuli and K. Ohdaira, “Tunnel nitride passivated contacts for silicon solar cells formed by catalytic CVD”, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SBBF09 (2021).
3. Mohit, Y. Wen, Y. Hara, S. Migita, H. Ota, Y. Morita, K. Ohdaira and E. Tokumitsu, “Enhancement of ferroelectricity in sputtered HZO thin films by catalytically generated atomic hydrogen treatment”, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SH1004 (2022).
4. 大平 圭介、中島 寛記、文 昱力、Huynh Thi Cam Tu、「シリコン系極薄膜 (~1 nm) の結晶シリコン太陽電池への応用」、表面と真空、2023 年 66 巻 2 号 p. 91-96。

国際学会発表

1. J. Liu, W. Yuli, N. Ooyagi, Y. Yamamoto and K. Ohdaira, “Passivation of crystalline silicon surfaces with a few μm-sized pyramids by Cat-CVD silicon nitride films”, HWCVD 10 (Kitakyushu, Japan) 2018/9/3-6
2. W. Yuli and K. Ohdaira, “Thickness dependence of the passivation quality of Cat-CVD SiN_x films”, EMNANO-2017 (Nagano, Japan) 2019/6/20-22
3. W. Yuli and K. Ohdaira, “Tunneling conductivity of ultra-thin SiN_x films for TOPCon-like solar cells formed by Cat-CVD”, PVSEC-29 (Xi’an, China) 2019/11/4-8
4. W. Yuli, Huynh Thi Cam Tu and K. Ohdaira, “Cat-CVD tunneling nitride passivated contact for crystalline silicon solar cells”, PVSEC-30 (Jeju, Korea) 2020/11/8-13

5. W. Yuli, Huynh Thi Cam Tu and K. Ohdaira, “Hydrogenation on Tunnel Nitride Passivated Contacts by Catalytically Generated Atomic Hydrogen”, SSDM (Virtual Conference) 2021/9/6-9
6. W. Yuli, Huynh Thi Cam Tu and K. Ohdaira, “Passivation for Crystalline Silicon in Passivation Contacts by Catalytically Generated Hydrogen”, PVSEC-32 (Virtual Meeting) 2022/11/13-15
7. W. Yuli, Huynh Thi Cam Tu and K. Ohdaira, “Passivating contacts based on directly-nitridated ultra-thin silicon nitride films”, PVSEC-33 (Nagoya, Japan) 2022/11/13-17

国内会議発表

1. Wen Yuli、大平 圭介、“Cat-CVD での SiN_x 膜による c-Si 表面パッシベーション能力の膜厚依存性” 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会（名古屋）、2018 年 9 月 18–21 日
2. Wen Yuli、大平 圭介、“Cat-CVD SiN_x 膜のパッシベーション性能への膜厚の影響” 第 23 回応用物理学会北陸・信越支部学術講演会（富山）、2018 年 12 月 1 日
3. Wen Yuli、大平 圭介、“Cat-CVD 装置での窒化処理による極薄窒化 Si 膜の形成” 第 66 回応用物理学会春季学術講演会（東京）、2019 年 3 月 9–12 日
4. Wen Yuli、大平 圭介、“Cat-CVD 窒化 Si 膜のパッシベーション性能の膜厚依存性” 日本学術振興会第 175 委員会 第 16 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム（宮崎）、2019 年 7 月 4–5 日
5. Wen Yuli、大平 圭介、“Cat-CVD で形成した極薄窒化 Si 膜のトンネル導電性” 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会（札幌）、2019 年 9 月 18–21 日

6. Wen Yuli、大平 圭介、“水素処理による Cat-CVD 極薄窒化 Si 膜のパッシベーション性能の改善” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会（開催中止）、2020 年 3 月 12–15 日
7. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 極薄窒化 Si による裏面パッシベーションコンタクト” 第 17 回 Cat-CVD 研究会（オンライン）、2020 年 7 月 3 日
8. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD SiN_x 膜法による TOPCon 太陽電池の裏面構造の形成” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン）、2020 年 9 月 8–11 日
9. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“極薄 Cat-CVD 窒化 Si による太陽電池の裏面パッシベーションコンタクト” 第 17 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム（オンライン）、2020 年 10 月 15–16 日
10. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 法でのトンネルナイトライドパッシベーションコンタクトの作製” 第 17 回薄膜材料デバイス研究会（オンライン）、2020 年 11 月 5–6 日
11. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 装置を用いた TNPCOn 構造の水素化処理” 第 68 回応用物理学会春季学術講演会（オンライン）、2021 年 3 月 16–19 日
12. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 装置による TOPCon と TNPCOn 構造の水素化処理” 第 18 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム（第 1 回日本太陽光発電学会学術講演会）（オンライン）、2021 年 6 月 28–29 日
13. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-H による結晶 Si 表面のパッシベーション性能の改善” 第 18 回 Cat-CVD 研究会（ハイブリッド）、2021 年 7 月 9–10 日

14. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 装置 によるパッシベーションコンタクト構造の水素化処理” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン）、2021 年 9 月 10–13 日
15. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“直接窒化した極薄窒化 Si によるパッシベーションコンタクト形成” 第 69 回応用物理学会春季学術講演会（ハイブリッド）、2022 年 3 月 22–26 日
16. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“直接窒化法による極薄窒化 Si でのパッシベーションコンタクト形成” 第 19 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム（第 2 回日本太陽光発電学会学術講演会）（金沢）、2022 年 6 月 28 日
17. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“Cat-CVD 直接窒化法による極薄窒化 Si 膜を用いたパッシベーションコンタクト” 第 19 回 Cat-CVD 研究会（鳥栖）、2022 年 7 月 14–15 日
18. Wen Yuli、Huynh Thi Cam Tu、大平 圭介、“直接窒化の極薄窒化 Si を用いたパッシベーションコンタクトの最適化” 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会（仙台）、2022 年 9 月 20–23 日

謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学博士後期課程在学中に、同大学の大平圭介教授の指導のもとに行ったものである。

本論文を結ぶにあたって、多大なるご支援をいただいた皆様への感謝の気持ちとして、謝辞を述べさせていただきます。

大平圭介教授と初対面の際に、先生のお話を途中で数度遮ってしまい、注意を受けましたが、先生は私を嫌いにはならず、受け入れてくれました。私の研究の旅は、そのように始まりました。過去6年間、大平圭介教授のご指導の下、勉強し、研究し、学会に参加し、論文を発表しました。毎日の朝会と毎週の勉強会により、怠けられないような5年半を過ごし、先生のご指導ご鞭撻をいただいて心から感謝申し上げます。

研究計画提案書、論文の骨子について、博士前期課程から副指導教員としての堀田将教授からのご指導およびコメントをいただき、研究を深く理解するようになりました。日常の研究活動における規律に関するご指導にも心から感謝申し上げます。

副テーマについて、実験方向の選定、実験結果の考察、および副テーマ論文に対するご指導ご鞭撻をいただきました副テーマ指導教員の徳光永輔教授に心から感謝申し上げます。特に、博士前期課程と博士後期課程の副テーマについて、両方とも徳光永輔教授のお世話になりましたので、二度目のお礼を言わせていただきます。今回、ご多忙にもかかわらず、本論文の審査委員を引き受けてくださり、三度目のお礼を言わせていただきます。

ご多忙にもかかわらず本論文の審査委員を引き受けてくださった村田英幸教授に深く感謝いたします。

ご多忙にもかかわらず本論文の審査委員を引き受けてくださった赤堀誠志准教授に深く感謝いたします。博士前期課程から、日頃から声をかけいただいたり、授業の際に色々なご指導をいただいたりと、クリーンルーム内でも大変お世話になりました。

ご多忙にもかかわらず本論文の外部審査委員を引き受けてくださいました、東京工業大学の宮島晋介准教授に深く感謝いたします。

本学大平研究室、Huynh Tu Thi Cam 特任助教には、日頃のご助言やご指導をいただき、感謝申し上げます。

副テーマ研究や学術論文で大変協力していただいた徳光研究室の元研究員

Mohit 氏に感謝申し上げます。

大平研究室研究員林真一朗氏、堀朋子氏に心から感謝申し上げます。日頃から声をかけていただいたり、研究室のイベントなどでお話させていただいたり、研究以外の面でも大変お世話になりました。

本学大平研究室、片桐三友紀元研究補助員には、研究活動に関する書類を作成していただき、感謝申し上げます。

多くの助言をいただき、本学元博士研究員小山晃一氏、Nguyen Cong Thanh 氏に深謝します。

本研究での使用した実験装置の使い方を教えていただきました本学元研究員の小西武雄氏に感謝申し上げます。

本学大平研究室で博士後期課程を修了された山口世力氏（現在筑波大学）には、本研究で使用した実験装置の使い方を教えていただき、感謝申し上げます。本学大平研究室で博士前期課程を修了された宋昊氏、劉静氏には、本研究で使用した実験装置の使い方を教えていただき、感謝申し上げます。

日頃のお世話になりました、本学大平研究室で博士前期課程を終了された第4期生の宮浦純一郎氏、第5期生の佐藤大暉氏、秋山勝哉氏、小松豊氏に、心より感謝いたします。

お互いに切磋琢磨しながら多くの場面で支えていただいた、本学大平研究室で博士前期課程を終了された第6期生の倉田啓佑氏、浜田啓太郎氏、第7期生の鈴木友康氏、住友誠明氏、鶴飼太陽氏、家後和美氏、徐原松氏、第8期生の宋展程氏、趙蓉蓉氏、寺門裕樹氏、徐佳明氏、柳雨佳氏、第9期生の武徳欽氏、坂坂年希氏、柳雄大氏、劉寛氏に、心より感謝いたします。

本学大平研究室、博士後期課程2年の王崢氏、中島寛記氏、博士前期課程2年の石川凌一氏、新保俊大朗氏、曹文博氏、博士前期課程1年の大橋亮太氏、楊鵬宇氏には、日頃の研究室活動を楽しませて頂き、深く感謝します。

また、本研究の一部は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2102 の支援を受けました。

最後に、自由と知恵を追求して故郷を離れ、日本留学の長旅に出た私を見送ってくれて、そして、様々な迷惑をかけたときにも暖かく見守ってくれ、信じてくれ、学位の取得を応援してくださった母 王曉玲氏に、心から感謝いたします。誠にありがとうございました。