

明治大学大学院理工学研究科

2015 年度

博士学位請求論文

結晶シリコン太陽電池における絶縁膜/半導体
界面の制御に関する研究

Study on control of insulator/semiconductor
interface for crystalline silicon solar cells

学位請求者 電気工学専攻

池 野 成 裕

目次

緒言

1 章 序論

1.1 太陽電池の背景

1.1.1 太陽電池の原点と発展

1.1.2 太陽電池の今後とトレンド

1.2 結晶 Si 太陽電池の高効率化

1.2.1 結晶 Si 太陽電池の材料・基盤技術

1.2.2 高効率を実現する結晶 Si 太陽電池の構造

1.2.3 太陽電池におけるパッシベーションの重要性と課題

1.3 太陽電池パッシベーション用材料

1.3.1 LSI 半導体におけるパッシベーションとの比較

1.3.2 材料開発の指針

1.4 本研究の目的

1.5 本論文の構成

1 章の参考文献

2 章 半導体/絶縁膜界面におけるキャリア再結合特性と状態評価の必要性

2.1 はじめに

2.2 半導体におけるキャリア生成・再結合と評価手法

2.2.1 キャリア再結合過程

2.2.2 光導電減衰法(Photoconductance decay)

2.2.3 光電子分光法

2.3 半導体表面におけるキャリア再結合とパッシベーションの関係

2.4 2章のまとめ

2 章の参考文献

3 章 パッシベーション膜/Si 構造におけるバンドアライメント評価

3.1 はじめに

3.2 試料作製方法と評価手法

2.2.1 原子層堆積法

2.2.2 MOS キャパシタ構造における容量・電圧特性

- 2.2.3 硬 X 線光電子分光法
- 3.3 Si 表面におけるバンド構造
- 3.4 3章のまとめ

3章の参考文献

- 4章 積層構造型パッシベーションにおける最適化
 - 4.1 はじめに
 - 4.2 試料作製方法と評価手法
 - 4.2.1 コンビナトリアルスパッタリング手法
 - 4.3 絶縁膜/絶縁膜界面における原子拡散の影響
 - 4.4 界面制御層による原子拡散抑制の効果
 - 4.5 4章のまとめ

4章の参考文献

- 5章 原子状水素を用いた絶縁膜/Si 界面制御
 - 5.1 はじめに
 - 5.2 試料作製方法と評価手法
 - 5.2.1 ユニットセル型原子状水素発生機構
 - 5.2.2 X 線反射率法
 - 5.3 基板温度に対する原子状水素照射の効果
 - 5.4 5章のまとめ

5章の参考文献

- 6章 デバイス動作下絶縁膜中キャリア伝導の物理解明
 - 6.1 はじめに
 - 6.2 試料作製方法と評価手法
 - 6.2.1 バイアス印加硬 X 線光電子分光
 - 6.3 バイアス印加に対する光電子ピークの変化
 - 6.4 6章のまとめ

6章の参考文献

7章 結論

第 1 章

序論

1.1 太陽電池の背景

1.1.1 太陽電池の原点と発展

現在，地球の平均温度変化の原因が世界中で問題になっており， CO_2 を中心とした温室効果化ガスの排出によって引き起こされていることが原因である．これらの状況から，世界中で太陽光発電を用いた低炭素化社会の実現に向けた動きが活発になっている．太陽電池はこのような社会活動の中で，問題解決の最有力なツールとなっている．

太陽電池の原点は，1839 年にベクレルによって湿式セルで光起電力効果 (Photovoltaic effect) が確認されたことに始まる．1873 年にスミスにより固体中(実験ではセレン(Se) を用いた) の光導電(Photoconductance) が確認され，光起電力効果と併せて光起電素子の開発が始まった．1876 年にアダムスとデイのグループによって Se を用いた光起電素子の開発に初めて成功した．しかし，当時はまだ量子力学はなく，1925 年にシュレディンガーとハイゼンベルグにより量子力学の基礎が形作られた．それ以降トランジスタをはじめ電子デバイス開発の黎明期に入った．現在最も多く産業用に使われている太陽電池の開発はトランジスタの開発を抜きには語ることができない．1947 年にショックレイ，ブラッティン，バーディーンのグループは Ge を用いた世界初の点接触型トランジスタの開発に成功した．その 3 年後の 1951 年，ショックレイは純度の高い Si に不純物を添加し，不純物半導体を開発した．これにより n 型，p 型を形成し接合型トランジスタを開発し，近代のエレクトロニクス社会の礎を築いた．しかし，ショックレイは pn 接合型トランジスタが開発された当時，これが光起電力素子(太陽電池)の原型であることには気づいていなかった．pn 接合型 Si 光起電力素子の最初の開発者はシャピン，フーラー，ピアソンの 3 名であり 1954 年に発表された．太陽電池ははじめ，リモート通信用の電源としての応用が期待されていた¹⁻³⁾．この理由は，小面積セルを開発し 6% という効率の低さと信頼性が確立できていなかったためである．しかし，今日のような太陽電池の発展があるのは，間違いなく世界的な産業競争の中で培われた知識の集約である．

先にも述べたが，今日の地球温暖化に伴う温室効果ガスの削減は 1997 年に京都で開催された第 3 回気候変動枠組条約締約国会議(地球温暖化防止京都会議，COP3)で議決したいわゆる京都議定書により各国の取り組みを加速させた． CO_2 排出量の低減を達成するためには，単一の技術のみでは不可能であり，効果の大きい技術開発を優先的に行う必要がある^{4,5)}．

近年，アジアを中心とする発展途上国の人口増加および生活水準の高度化に伴い，世

界各国のエネルギー需要が年を追うごとに増加している。現在、我々人類が使用するエネルギーは化石燃料に依存しており、それら資源の枯渇が懸念されている。図 1.1 に現時点で確認されている経済的、合理的な範囲で採掘可能なそれぞれの資源の採掘可能年数を示す³⁾。

このように地球に存在するエネルギー資源は限りがあり、特に日本はこれらの資源を輸入に頼っている。日本での一次エネルギーの半分を占める石油に至っては、政情が不安定な中東地域に偏在しており、原油価格等の変動により日本経済に大きな影響を与えてきた。そのためエネルギー資源が乏しい日本は、輸入に頼らない自国で生産できるエネルギーの開発が急がれ、中でも太陽光発電が注目されている。太陽光発電は地球に半永久的に降り注ぐ太陽光を利用する発電方法であり、輸入に頼らないエネルギー生成方法である。そのため、日本政府は補助金交付を開始することで、日本での太陽電池市場は急速に拡大し、家庭用ソーラーパネルおよび太陽電池による小規模発電所が我々の眼に入る機会も多くなった。

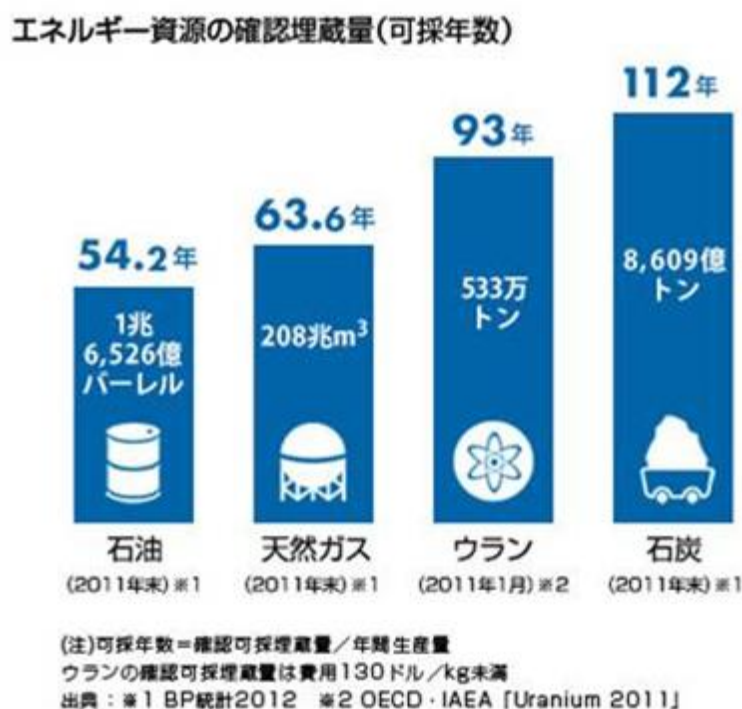


図 1.1 エネルギー資源埋蔵量³⁾

太陽電池市場が急速に発展したのは低炭素社会に向けた取り組みのためでもある。近年、地球の平均気温の上昇が世界中で問題になっている。地球温暖化が進行すると、生物の生態系は乱れ、農作物が被害を受け、やがて世界経済にも影響を及ぼす。この地球温暖化の原因となるのが、化石燃料を燃やすことで生成される CO₂ の影響であると言

われている。図 1.2 に南極の氷河に閉じ込められた大気中の CO_2 濃度を示す。 CO_2 濃度は 1800 年代までは 300ppm 以下であったが、20 世紀になると 300ppm を超え、1960 年あたりには更に増加し、21 世紀には 350ppm を超え、400ppm に迫る勢いである。このため、 CO_2 濃度が上昇すると地球が発する熱を地球外に逃しにくくなるため、球温暖化が進行する。そのため図 1.3 で示す世界平均気温の変化と、図 1.2 に示した CO_2 濃度変化の挙動は類似する傾向を示している。エネルギーを安定供給または二酸化炭素削減の観点でも、徐々に化石燃料に依存した発電から脱却する必要があると考えられる。そのため 2050 年までには変換効率 40% の超効率太陽電池を製造することを目標として、あらゆる観点から研究が進められている。図 1.4 に超長期エネルギー供給予想を示す。図 1.4 が示すように化石燃料によるエネルギー供給は年が経つにつれ減少し、2100 年には化石燃料ではなく太陽光が主たるエネルギー源になると予測され、太陽電の発展が世界中から期待されている⁴⁾。

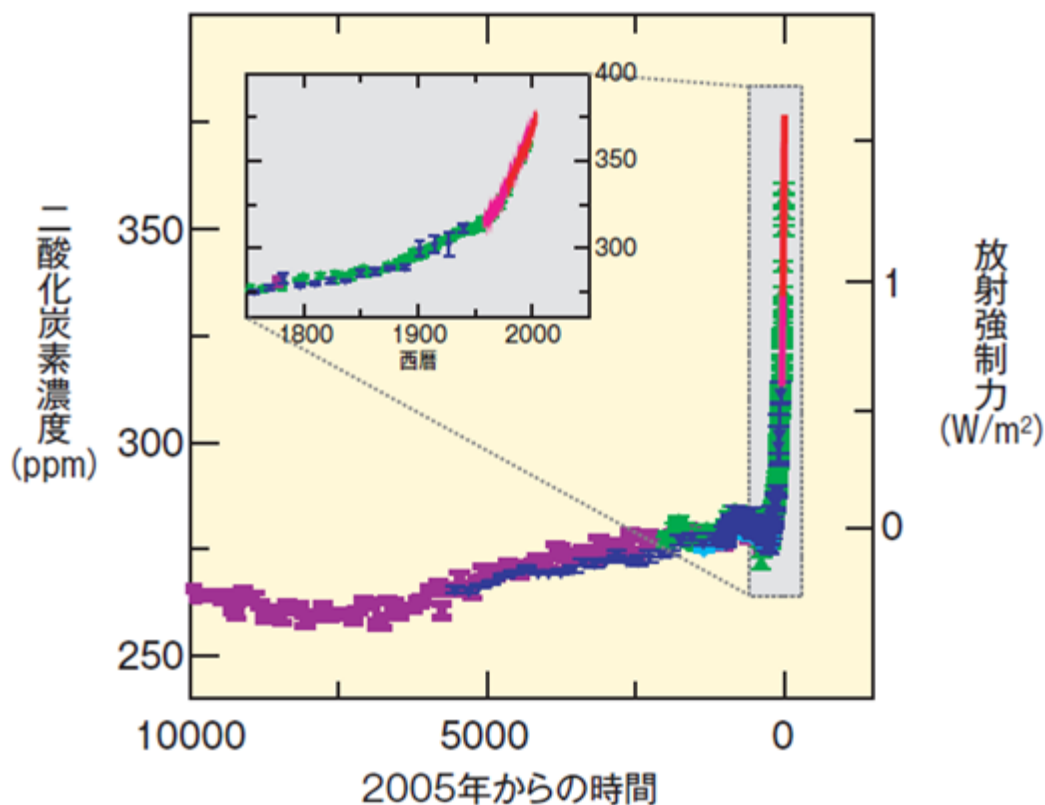


図 1.2 南極大気中の二酸化炭素濃度⁴⁾

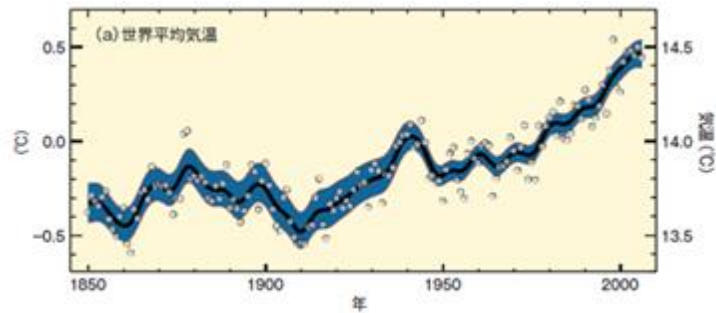


図 1.3 世界平均気温⁴⁾

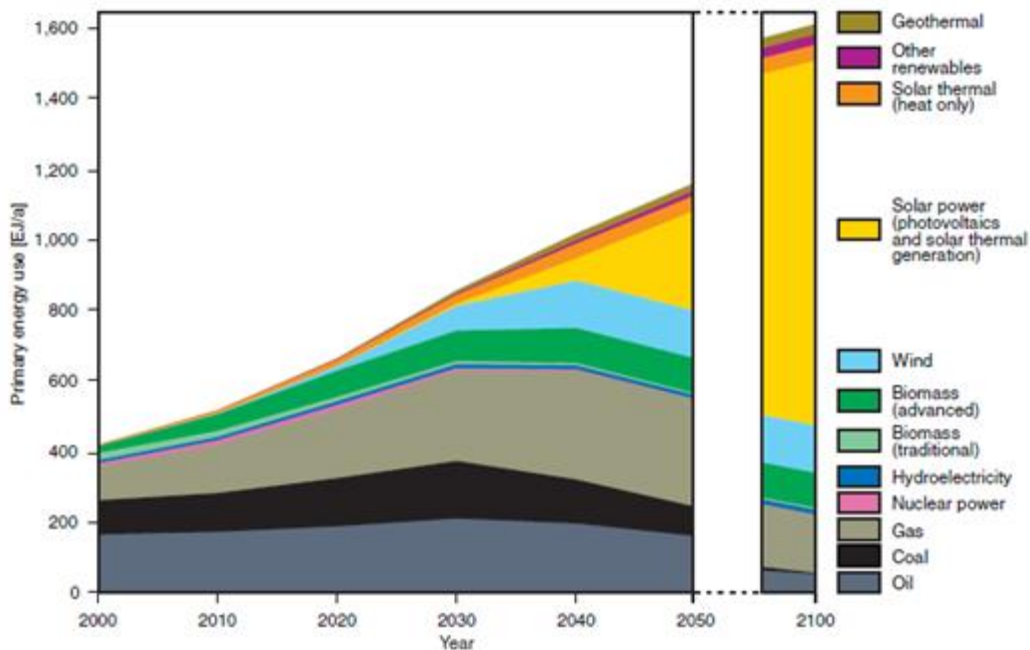


図 1.4 超長期エネルギー供給予想⁴⁾

1.1.2 太陽電池の今後とトレンド

現在、原子力発電や水力発電の代替発電として世界中で多くの太陽電池用材料の研究・開発がされている。主な太陽電池の種類および特徴を表 1.1 に示す。最も多く研究されている太陽電池材料が本研究の対象でもある単結晶シリコン、多結晶シリコン等のバルク結晶シリコンある。これらバルク結晶シリコン太陽電池は太陽電池生産量の 70 %以上を占めており、原材料が豊富なため比較的 low コストで作製できる。また、他の材料に比べて製造プロセスが簡便であるため、大量生産が比較的容易である。次いで生産量が多いのがアモルファスシリコン太陽電池、薄膜結晶シリコン太陽電池や CuInGaCe などの化合物を用いた薄膜系太陽電池である。これら薄膜系太陽電池は結晶シリコン太陽電池と比較して原材料の使用量が少ないことから low コストで作製でき、軽量化としても注目されている。また、宇宙用太陽電池には高効率かつ高放射線耐性で

ある III-V 族太陽電池(GaAs, InP)やタンデム構造太陽電池が用いられる。このほか、色素増感太陽電池、有機太陽電池およびカーボン系太陽電池など、新素材を用いた研究開発も行なわれている。近年、注目されている材料にはペロブスカイト構造を用いた研究が盛んに行われており、結晶 Si とのタンデム構造など更なるブレイクスルーを実現する提案がなされている³⁾。

表 1.1 太陽電池の種類および特徴³⁾

太陽電池材料		最高変換効率	コスト	信頼性	主な用途
バルク系	単結晶 Si	24.7	○	◎	地上電力、宇宙
	多結晶 Si	20.3	◎	◎	地上電力
薄膜系	アモルファス Si	9.5	◎	△	民生、地上電力
	薄膜多結晶 Si	16.6	◎	○	地上電力
高効率型	集光型化合物半導体	37.9	○	○	地上電力
宇宙用	GaAs	25.1	△	◎	宇宙
	InP	21.9	△	◎	宇宙
新材料	色素増感	11.0	◎	△	(民生)
	カーボン	3.3	◎	△	(地上電力)

結晶 Si 太陽電池の生産においてプロダクトチェーンと呼ばれるコスト競争を示す概念が存在する。太陽電池モジュールを作成するまでの工程は大きく分けて 4 種類存在する。

- ① 原料 Si の製造
- ② Si ウェハの製造
- ③ セルの製造
- ④ モジュールの製造

世界中のセルメーカーはこれらのコストを下げるために日々技術を研鑽している。①の原料 Si の製造における取組みを述べる。従来の LSI (Large scale integration) グレードと呼ばれる Si 原料は純度がイレブンナイン(99.999999999 %)と呼ばれる高純度の Si を使用する。もちろん、太陽電池にもイレブンナインの Si 原料は使用できるが、製造コストが高くなる。したがって、太陽電池では SOG-Si (Solar grade-Si) という純度の低い Si を使用することが一般的であり、これによりコストを下げる事が可能である。②の Si ウェハの製造では、Si インゴットの引き上げとスライス加工が行われる。ここでは主にスライス加工における取組みを述べる。Si インゴットを所望の基板厚にスライシングする際、カーフと呼ばれる Si の使用できない端材が生じる。これは、スライ

スに用いられるワイヤーの材料およびワイヤー径に依存するが、150 μm という薄い Si ウェハを製造する際、どうしても損失部分が出てしまう。そこで、ウェハ加工を専門とする企業では、このスライシングに用いるワイヤー径を極力小さくしカーフを最小限に抑える工夫が進められている。次に③のセルの製造について述べる。セルの製造は、エッチング、接合形成、反射防止膜の製膜および電極形成といった大きく4つのプロセスに分かれる。これらのプロセスコストの低減がセルメーカーにおいて最大の課題である。1例に接合形成について考えると、p型基板に対してP(リン)を拡散させn層を形成する際に、一般的には原料に POCl_3 を用いた熱拡散を高温で行う。この時、低温プロセスが実現できるような材料または、新プロセスの開発がセル開発の課題である。最後に④のモジュール製造だが、ここではラミネーションについて述べる。モジュールの課題は屋外に設置されるセルの特性劣化要因となる雨といった水分からどのように守るかである。ここで、一般に良く使われるのが EVA と呼ばれるコーティング材料であり、EVA の耐水性を向上させる取り組みが行われている。ここまで述べたとおり、Si 太陽電池は様々な技術的發展を続けている。しかし、現在ある技術では到達しえないニーズが今後生まれることは容易に想像ができる。したがって、更なる技術躍進以外にも目を向け、コスト面でブレイクスルーを実現する新技術の開発が急がれる。

1.2 結晶 Si 太陽電池の高効率化

1.2.1 結晶 Si 太陽電池の材料・基盤技術

太陽電池は光の持つエネルギーを直接電力に変換する。その変換過程では、熱、蒸気、運動エネルギーなどへの変換を必要としない。ここでは、基板内部で発生する光照射時のキャリア生成を中心に概説する^{6,7)}。一般的な太陽電池は p 型半導体と n 型半導体を接合させた pn 接合で構成されている。常温において p 型半導体内のアクセプタ原子は価電子帯からの熱励起による電子を受け入れ負にイオン化し、価電子帯に正孔を作る。一方、n 型半導体内のドナー原子は熱励起により正イオンとなり、伝導帯に電子を作る。このとき生成されるキャリアはイオン化した原子の近傍に存在するため、半導体内の電気的な中性条件はそのまま保たれる。p 型半導体中における電子、n 型半導体中における正孔を少数キャリアと呼び、逆に p 型半導体中における正孔、n 型半導体中における電子を多数キャリアと呼ぶ。図 1.5 に p 型及び n 型半導体のエネルギー帯の構造を示す。pn 接合が形成されると、接合付近の n 型半導体領域内の多数キャリアである電子は、濃度差のため接合面を通過し、p 型半導体内に拡散する。このとき、pn 接合境界面に電界が生じ電位差が発生する。この電位差は拡散電位差であり、p、n 両領域のキャリアに対するポテンシャルエネルギーを変化させ、両領域のフェルミエネルギーが一致するようにエネルギー帯の形状を変える。また、半導体のバンドギャップより大きなエネルギーをもった光が太陽電池基板に照射されると、半導体中に電子-正孔対が生成される。図 1.6 に光照射時の電子-正孔対生成の概念図を示す。生成された少数キャリアは

通常拡散によって移動し、多数キャリアと再結合する。この時の平均的な移動距離を拡散長という。この拡散長内に pn 接合の空乏層が存在すると、内部電界によるドリフトで電子は n 型半導体、正孔は p 型半導体に分離され、それぞれ多数キャリアとなる。つまり、空乏層または空乏層付近で生成された電子-正孔対は内部電界により分離され、光照射に起因した起電力が生じる。これを光起電力効果という。このように太陽電池内部に入射した光のエネルギーは電子によって直接的に吸収され、あらかじめ設けられた電界によって、電力として太陽電池の外部へ出力される仕組みとなっている。太陽では水素がヘリウムに変換(核融合)するとき、失われる質量が電磁波として放射され、それが地球に波長 0.2 ~ 3 μm の光エネルギーとなって降り注ぐ。この光エネルギーは大気での吸収、塵や霧などの散乱吸収により減衰し、地表に到達する。この減衰程度を表す値はエアマス(Air Mass : AM)という。AM は太陽が地平線となす角度に依存し、なす角度が 41.8° のときの条件を AM1.5 と表す。AM1.5 のとき、太陽光の放射エネルギーは 100 mW/cm^2 であり、カタログや学会等で発表されている変換効率はこの条件下で測定された値となっている。光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池の性能の良否は、入射される光エネルギーと太陽電池から出力される電気エネルギーの比で示される。この比をパーセントで表したものが太陽電池のエネルギー変換効率であり

$$\text{変換効率} = \frac{\text{太陽電池の最大出力電力}}{\text{入射した太陽光エネルギー}} \times 100 [\%] \quad (1.1)$$

と定義されている。

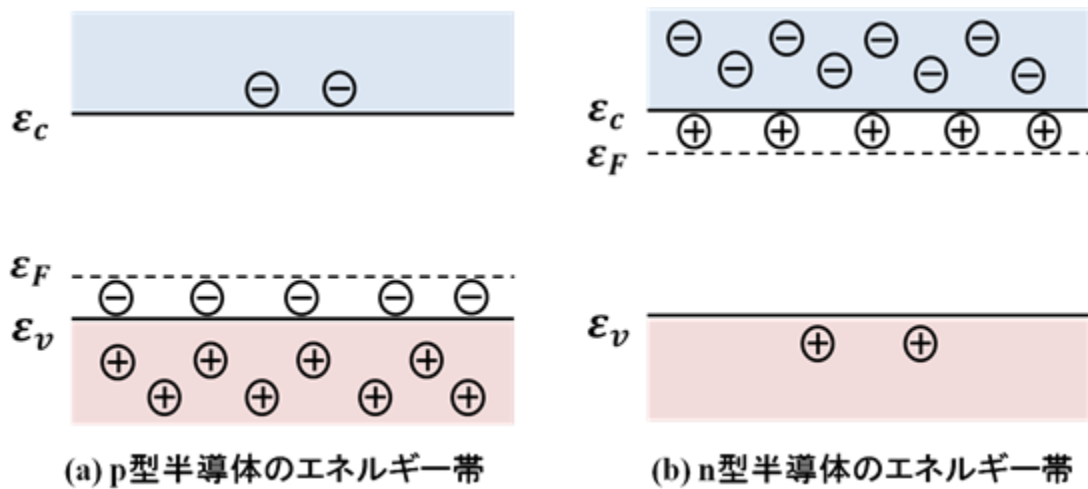


図 1.5 (a)p 型半導体および(b)n 型半導体のエネルギー帯⁶⁾

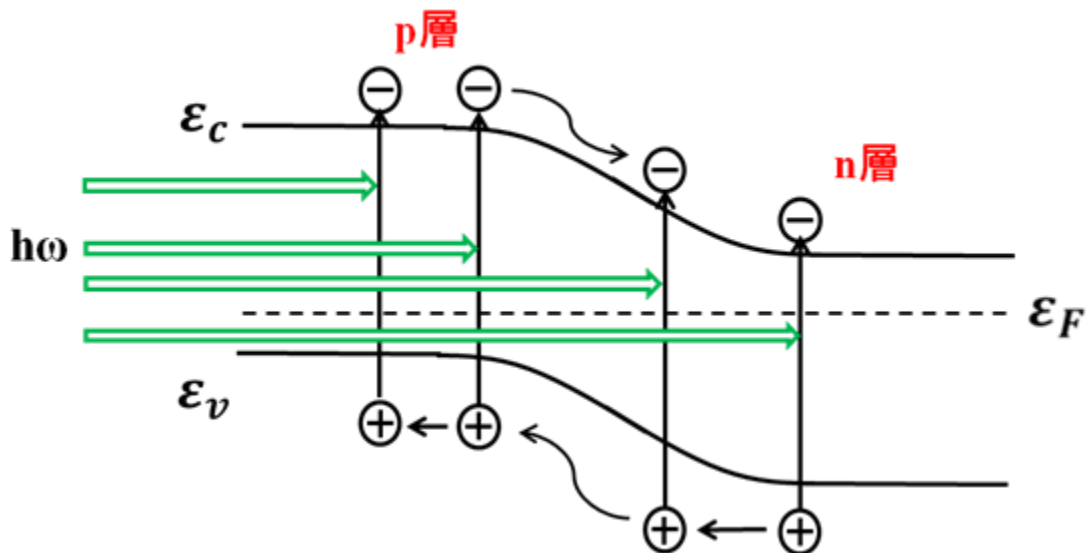


図 1.6 光照射時の電子-正孔対生成の概念図⁶⁾

また、図 1.7 に太陽電池の電流-電圧特性の例を示す。太陽電池の良否は、この電流-電圧特性で決まり、この曲線は光照射が強い程下方へ移動する。無負荷時の電圧を開放電圧(Open Circuit Voltage : V_{oc})、素子を短絡したときに流れる電流を短絡電流(Short Circuit Current : I_{sc})という。出力が最大となる最適負荷点 P は図中の V_{max} と I_{max} の交点として表わされ、波線で囲まれた面積が出力パワーに相当する。曲線因子(Fill Factor : FF)は V_{oc} と I_{sc} の積で最大出力を割ったものであり、

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1.2)$$

で与えられる。この FF の値は 1 に近い程好ましい。また、変換効率は V_{oc} と I_{sc} 、FF によって決定され以下の式でも表すことができる。

$$\text{変換効率} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{\text{入射太陽光エネルギー}} \quad (1.3)$$

(1.3)式から分かるように、 I_{sc} , V_{oc} が大きい程変換効率が高い。 I_{sc} を大きくするには、利用し得る光量子の数を増やすために、エネルギーギャップの小さい材料が必要である。しかし、エネルギーギャップが大きいと拡散電位差が大きくなり、逆に V_{oc} は大きくなる。

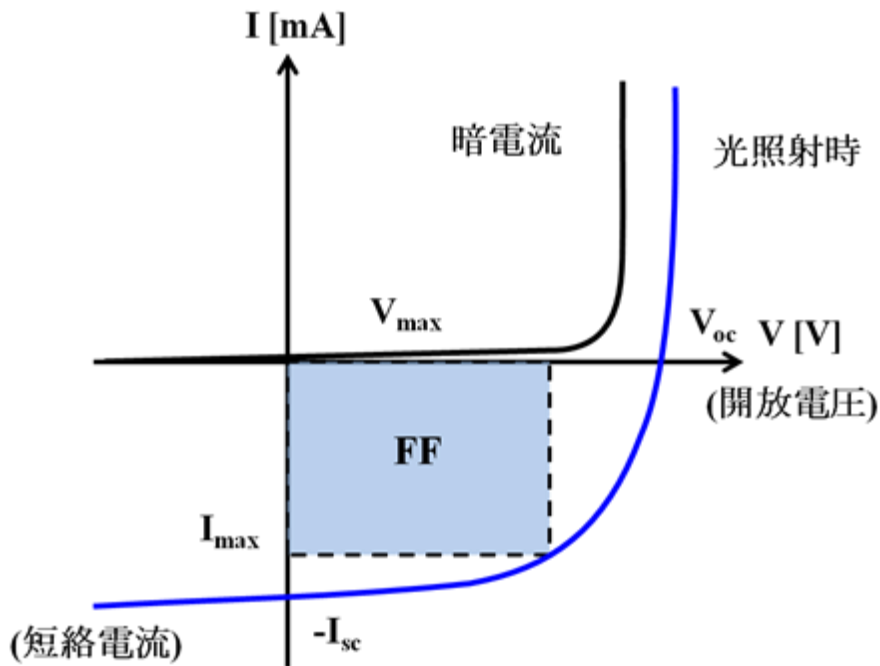


図 1.7 太陽電池の電流-電圧特性

一般的な結晶シリコン太陽電池の断面構造の模式図と変換効率劣化要因を図 1.8 に示す。現在の基本的な結晶シリコン太陽電池は、厚さ $\sim 200 \mu\text{m}$ の p 型結晶シリコン基板に、太陽光の受光側にエミッタ層が形成される。基板表面はテクスチャ構造と呼ばれる凹凸構造が形成されており、さらに反射防止膜が製膜されている。電流を取り出すための幅 $\sim 100 \mu\text{m}$ の金属電極が表面に、裏面は全面に電極が形成されている。1 枚のセルは $125\sim 156 \text{ mm}$ 角で出来ており、このセルを数十枚繋ぎ合わせることで、太陽電池モジュールとなる。太陽光のエネルギーを電気エネルギーに効率良く変換するための問題点と工夫を以下に記す³⁾。

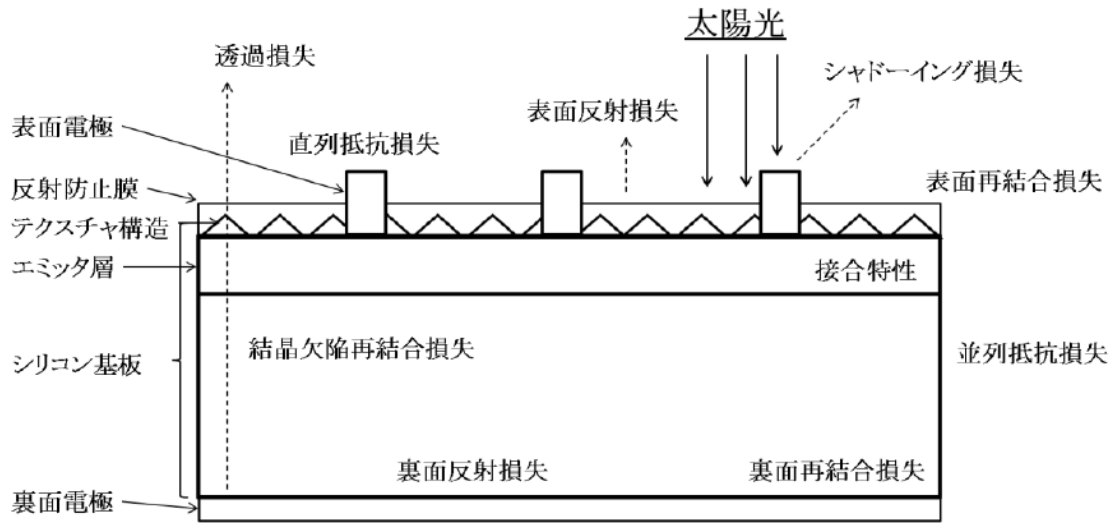


図 1.8 太陽電池構造における変換効率劣化要因

1) 結晶 Si 基板

結晶 Si 太陽電池の特性を大きく左右する要因の一つはシリコン基板の少数キャリアライフタイムである。太陽電池は pn 接合からキャリアの拡散長程度離れた範囲の中で生成されたキャリアのみが発電に寄与する。結晶中に欠陥や不純物、それらの複合欠陥が存在すると、Si のバンドギャップ内に準位が形成され、それを介した少数キャリア再結合割合が大きくなる。太陽電池における国際技術ロードマップ (International Technology Roadmap for Photovoltaics: ITRPV) によれば、ウェハ厚は現在の 180~ μm から 2015 年には 140~ μm 、2020 年には 120~ μm へとしていく必要があるとしている。ウェハの厚さが現在の半分になれば、原料 Si の使用量半減に伴いコスト削減が可能となるからである。また、ライフタイムが長いことから n 型単結晶 Si 基板の割合も増加するとの予想が立てられている。

2) 表面電極および裏面電極

受光面側に形成されている電極は影として働くため、電極下の領域では太陽光が照射されずキャリア生成が生じない。1)の基板技術とも関連するが、キャリア拡散長が短ければ、それだけ配線面積を多くしなければ電流として取り出すことが出来なくなる。しかし、配線面積が増加すれば影となる領域が増えるためキャリアの発生が低下し、変換効率は比例的に低下する。また、太陽電池に電流が流れると、コンタクト抵抗、配線抵抗等によりジュール熱が発生する。配線抵抗を低減するために線幅を広くすれば、影による損失が大きくなる。また、コンタクト抵抗を低減するためには、エミッタ層に高濃度の不純物をドーピングさせる方法がある。しかし、高濃度ドーピングを行うと、オージェ再結合過程の増加によりエミッタ層のライフタイムは低下する。オージェ再結合とは、

電子-正孔対の再結合により放出されたエネルギーと運動量が別の電子または正孔に移されることにより起こる。これらを解決するため基板を工夫する手法として、エミッタ層の厚さを薄くし、不純物濃度を下げ、電極接触領域に高濃度ドーピングを形成する(選択エミッタ構造)等が必要となる。電極側では、影の部分を減らす方法として、電極材料であるペーストと印刷技術を改良することで、線幅を現在の 100 μm 程度から半分以下の 30 μm 程度まで細くする技術が必要となる。同時に配線抵抗を低くする手法として、線幅を狭くしながら高さを増すこと、電極材料を改良して抵抗を下げる必要がある。また、コストの面からも、表面電極に用いられている銀ペーストを安い銅ペーストに変更していくこと等が検討されている。

3) 表面および裏面の反射と再結合

基板表面には多くの未結合手(ダングリングボンド)が存在する。これらのダングリングボンドに Si 中の少数キャリアが捕獲されることでチャージされ再結合中心となり、表面での再結合割合が大幅に増加する。このため、変換効率向上のためには表面を電氣的に不活性にする必要がある。表面再結合速度を低下させるため、表面にはパッシベーション膜を形成する。パッシベーションにより、ダングリングボンドの多くは終端され、電氣的に不活性となる。また、裏面においては、基板と電極との界面に高濃度に不純物がドーピングされた p^+ 層を形成することで、電極付近に到達する少数キャリアの数が減少し、裏面での再結合が抑制される。これは、裏面電界(Back Surface Field: BSF)効果と呼ばれ、選択エミッタ構造でも同様の効果が期待されている。通常裏面にはアルミ電極が用いられているため、電極形成時に BSF 効果が得られる。

1.2.2 高効率を実現する結晶 Si 太陽電池の構造

1989 年頃から水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)/Si ヘテロ接合太陽電池の研究開発が当時の Sanyo で行われた。この太陽電池は HIT(Heterojunction with intrinsic thin layer)と呼ばれ、当初の目的は薄膜多結晶 Si の積層の中で、結晶 Si と組み合わせることにより pn 接合が形成、つまり、発電層として成り立つことの発見から、その後の開発競争が始まった。この時用いられる結晶 Si は n 型である。基板上にプラズマ CVD 法により i 型 a-Si:H 層および p 型 a-Si 層を積層により pin 接合を形成する。また、電極材料は、光学的損失の抑制を目的とした透明導電膜(TCO)を 200 °C 以下で製膜する。従来型の結晶 Si 太陽電池は、 SiO_2 や SiN といった絶縁薄膜で半導体表面でのキャリア再結合の抑制している。これに対して、HIT 太陽電池はパッシベーション層に水素を含有した a-Si:H 層を使用しており、これが最も従来型との差異である。n 型 Si との接合界面に i 型 a-Si:H を挿入することにより、i-a-Si:H/c-Si における界面準位を低減することができ、高品質なパッシベーションを実現している。これにより、従来型結晶 Si 太陽電池の変換効率を大幅に改善し、24.7%を実現した。

結晶 Si 太陽電池の高効率化技術のもう一つには、サンパワー社が多く報告しているバックコンタクト方式がある。一般的には太陽電池の両面に電極を引き、外部回路へとつなげる。しかし、電極は半導体に対して影となり、発電効率を決める電流値の減少を引き起こす。ここで、受光側の電極を LSI プロセスですでに利用されている微細加工プロセスを応用し、すべての電極を裏面に集積した構造がバックコンタクトセルである。この構造を用いて、変換効率が 25%の報告が成されている。

ここまで、HIT、バックコンタクト構造について触れたが、この二つを組み合わせたバックヘテロ (Back Heterojunction: BHJ)構造が世界最高効率記録を塗り替えた。BHJ 構造は言うまでもなく、HIT 太陽電池の高い Voc が得られ、バックコンタクトの高い電流を得ることが可能である。現在のところ、Panasonic がこの BHJ 構造の開発で報告された 25.6%が Si 太陽電池で最も高い変換効率である。

近年、結晶 Si 太陽電池において新たな構造が注目されている。通常電流を取り出すためには電極と半導体のコンタクト抵抗を低くする必要がある。しかし、この電極と半導体の界面は多くのキャリア再結合が生じ、その損失は全体の半分近くを占めるとされている。このため、低いコンタクト抵抗かつ良好なパッシベーションが得られる構造が求められてきた。この課題を克服した構造として、金属/酸化物/半導体(MOS)太陽電池が挙げられる。しかし、この MOS 型太陽電池の研究開発初期においては、薄い酸化膜を用いられてきたが、形成プロセスが困難であり、厚い SiO₂ をエッチバックにより形成を行うなど良好なパッシベーションが得られない。また、太陽電池は内部電界により動作することから、酸化膜をトンネル電流によって電極まで到達させるためには電極と半導体の仕事関数差を大きくとる必要があるが、Ag などの従来材料では、不十分であった。そこで、近年では改良を加え、硝酸酸化による極薄かつ高品質パッシベーションの形成、および、電極材料に高ドーパ poly-Si を用いることにより解決された。この構造は主に p 型 Si 側の裏面に適用され、Tunnel oxide passivated contact(Top-Con)構造と呼ばれ、Fraunhofer ISE より 25%を上回る変換効率が報告された⁸⁾。これらの構造を図 1.10 に纏める。このように、結晶 Si 太陽電池は新展開を迎え、更なる高効率化に向けた研究・開発が盛んになる模様にある。

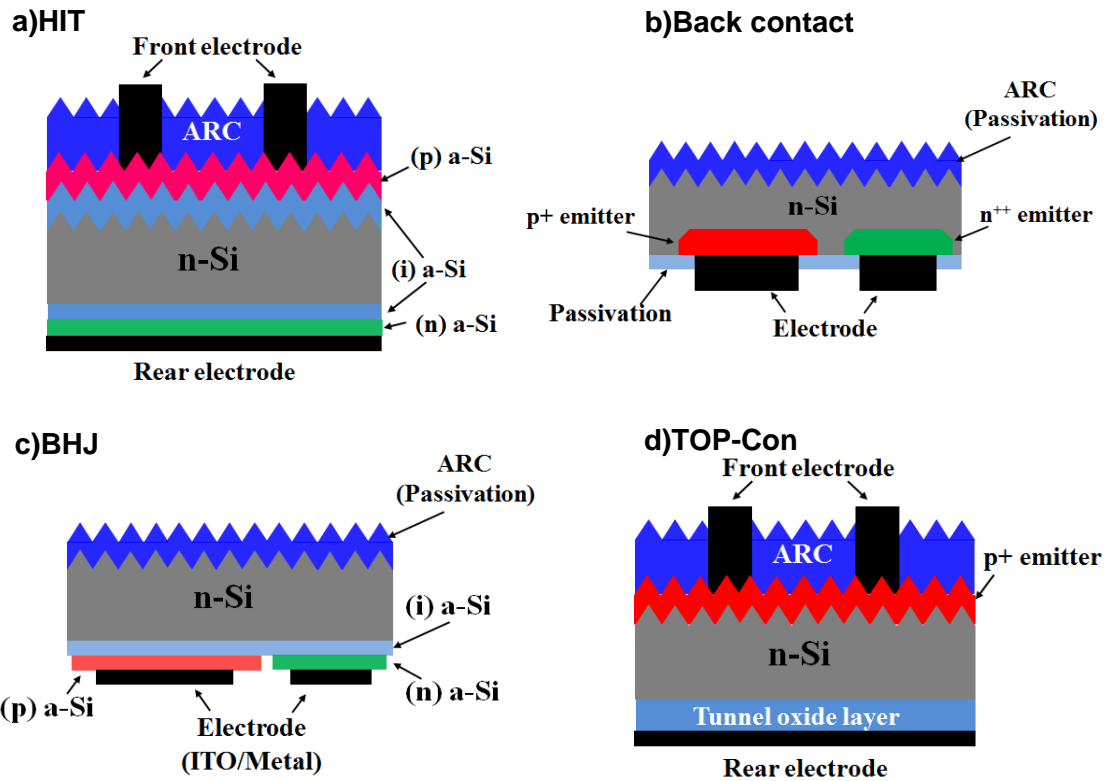


図 1.10 高効率実現に向けた結晶 Si 太陽電池の構造：a)HIT 太陽電池，b)バックコンタクト構造，c)BHJ 構造，d)TOP-Con 構造。

1.2.3 太陽電池におけるパッシベーションの重要性と課題

前節では太陽電池を高効率化する構造について述べた。しかし、産業として太陽電池について考えると、開発コストの問題は無視できない。現在、高い変換効率かつ低コストな太陽電池を作製するプロセスが様々に研究されている。図 1.11 に太陽電池の発電コストについてまとめた。2007 年までは ¥46/kWh 掛かっているコストを、2020 年までには ¥14/kWh までにコストダウンすることを目標にしている。図 1.11 が示すように、太陽電池設置にかかるコストは半分以上が設置工事・システム費であり、残りが太陽電池モジュール作製までのコストになる。モジュール作製までには Si 材料の他にも、ウェハリング、セルプロセス、モジュール化それぞれにコストが掛かるため、今日では抜本的なコスト対策として薄い Si 基板の利用を推奨され、材料コスト低減を目指している。

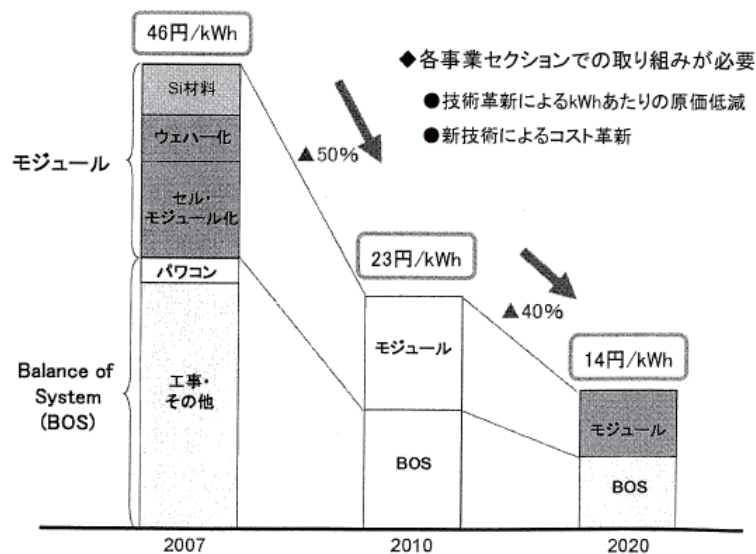


図 1.11 1kWh あたりの発電に対する太陽電池作製に掛かるコスト概要.

しかし、薄型 Si 基板を使用することによるデメリットも存在する。Si 基板を薄型化したことにより、Si 基板表面の割合が増大するため、キャリアが Si 基板表面及び表面近傍に接近した。これにより表面少数キャリア再結合が増加し、太陽電池特性の低下を招く結果となった。基板表面にはダングリングボンドが一面に存在し、元来少数がキャリア再結合しやすい部分である。従って、少数キャリア再結合を軽減する優れたパッシベーションの開発が急務の課題である。

パッシベーションを評価する上で固定電荷と界面準位は重要なパラメータであり、高効率化のためには高固定電荷密度かつ低界面準位密度が要求される。従来型の太陽電池は裏面に Al 拡散を行い Al-BSF (Aluminum-Back Surface Field) を形成することで裏面の再結合を抑制していたが、表面再結合速度が 10cm/s 以下の要求をさせるようになり、裏面にパッシベーション膜を導入した PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) 型太陽電池が注目されてきた。PERC 型太陽電池の世界シェアは、現在およそ 10%ほどであるが、10 年後の 2024 年には 50%近くのシェア率が予想されており、PERC 型に限らず、今後パッシベーションを導入する太陽電池が増えると予想される。

1.3 太陽電池パッシベーション材料

1.3.1 LSI 半導体におけるパッシベーションとの比較

Si をはじめとする LSI 半導体では、大きく分けて 3 種のパッシベーションに大別される。

1. 半導体表面の安定化
2. 電極間における層間絶縁膜
3. 素子全体を保護

これらのパッシベーションは、膜の物性的変化、不安定性、透水性、Na などの可動イオンの透過性、あるいは欠陥に起因して素子動作の不安定、劣化、応力による配線の断線、あるいは腐食などの不良を誘発することが多く、素子の信頼性に影響する重要な要素となる。素子動作の不安定、劣化モードには、金属/酸化物/半導体(MOS)トランジスタの閾値(V_{th})変動やフィールドリークなどデバイス動作時における劣化要因が数多に存在することから、これら周辺材料とのデバイス物理の理解は非常に重要となる。

一方、太陽電池のパッシベーションに求められるのは、前節まで述べていた半導体の界面準位の低減とキャリアを基板内に分散させるための固定電荷に限る。このとき、LSI 半導体では問題となるパッシベーション膜を流れるリーク電流や、可動イオンに関しては、デバイス動作に影響を与えない。従って、開発指針は非常に明快となっている。しかし、界面準位と固定電荷というパラメータのみでは、太陽電池そのものの信頼性を得ることはならない。そこで、LSI 半導体の開発に倣い、太陽電池パッシベーション材料開発にも、材料物性からのアプローチを行い、材料の理解からデバイス物理へと発展することを期待したい。

1.3.2 材料開発の指針

太陽電池パッシベーションにおける新規材料を探索するにあたり、本研究では 2 種類の材料における混晶系をターゲットに行う。これは単一の酸化物材料において LSI ゲート絶縁膜の研究や超電導材料の研究で報告されてきた成果では、固定電荷は金属-酸素結合手によって決定される。例えば、二酸化シリコン(SiO_2) では O-Si-O 結合では理想的には中性を保つとされているが、実際にはアモルファス構造をとっているため、Si-O や Si-O-Si といった結合手を取り、この結合により分極を生じ膜中で電荷となって現れる⁹⁾。従って、膜中の結合手を選択的に得る工夫が必要となる。ここで、パッシベーション技術において重要なバンドアライメントについて簡単に触れておく、パッシベーション材料(酸化物)は Si に直接接合させキャリアが酸化物側へのトンネル効果またはポンピングを防ぐ必要がある。その為、酸化物のバンドギャップと Si のコンダクションバンド(Conduction band) との差、バンドオフセット(Band offset: ΔE_c)、が十分大きな値であることが必要である。表 1.2 に高比誘電率材料(high-k)における物性パラメータ、図 1.12 に Si における high-k 材料のバンドオフセットを示す。材料を選択する上で重要なパラメータとして固定電荷、バンドギャップおよびバンドオフセットを考慮し、代表的なパッシベーション材料である Al_2O_3 などを中心に検討を行う。

表 1.2 high-k 材料の物性パラメータ¹⁰⁾

Material	Dielectric constant (κ)	Band gap E_G (eV)	ΔE_C (eV) to Si	Crystal structure(s)
SiO ₂	3.9	8.9	3.2	Amorphous
Si ₃ N ₄	7	5.1	2	Amorphous
Al ₂ O ₃	9	8.7	2.8 ^a	Amorphous
Y ₂ O ₃	15	5.6	2.3 ^a	Cubic
La ₂ O ₃	30	4.3	2.3 ^a	Hexagonal, cubic
Ta ₂ O ₅	26	4.5	1–1.5	Orthorhombic
TiO ₂	80	3.5	1.2	Tetrag. ^c (rutile, anatase)
HfO ₂	25	5.7	1.5 ^a	Mono. ^b , tetrag. ^c , cubic
ZrO ₂	25	7.8	1.4 ^a	Mono. ^b , tetrag. ^c , cubic

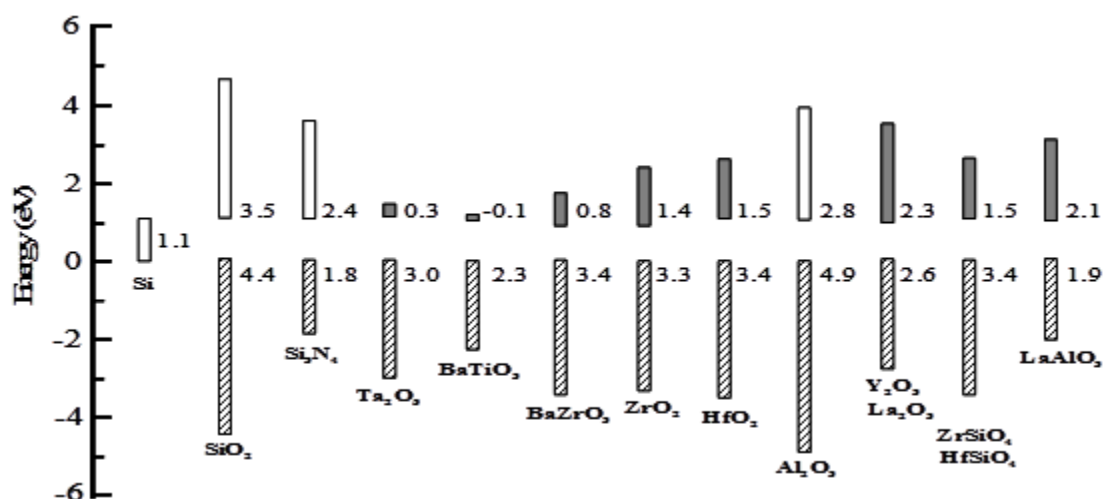


図 1.12 Si に対する Conduction および Valence バンドオフセット¹⁰⁾

1.4 本研究の目的

本研究の目的は、結晶 Si 太陽電池の更なる高効率化を目的とした半導体表面パッシベーション特性の改善を化学的背景から物理モデルへと発展することである。この為に、半導体/パッシベーションの界面物理評価からアプローチする。

1.5 本論文の構成

本論文の構成として、7章で構成される。

第1章では、結晶 Si 太陽電池の産業・開発の背景から、表面パッシベーションの重要性と評価によって改善に寄与できることを概説する。

第2章では、表面パッシベーションを古典的な再結合モデルから拡張し、PC1D デバイスシミュレータを用いて物理モデルの解析を行う。

第 3 章では, 第 2 章で得られた結果に対する表面パッシベーションをバンド構造の観点から検討する. 具体的には, AlO_x/Si 構造のバンドアライメントを光電子分光法により評価し, 物理モデルとの関連を述べる.

第 4 章では, 更なるパッシベーション特性の改善目的とした積層構造を提案する. 積層に当たり, 材料探索からプロセスの最適化までを行い, 通常のパッシベーションと比較し, 材料物性と組み合わせた評価を実施する.

第 5 章では, 水素パッシベーションにより低温プロセスである CVD 法により成膜したシリコン酸化(SiO_2)膜の改善について評価した結果を述べる.

第 6 章では, 新規構造太陽電池における酸化物/半導体界面の評価を目的とした, デバイス動作時における光電子分光を開発し, バイアスとの電極/酸化物, 酸化物/半導体界面の評価を行う.

第 7 章では, 本研究で得られた主な結論を整理して, 今後の課題について述べる.

1 章の参考文献

- 1) 濱川圭弘, 桑野幸徳, 「太陽エネルギー工学 太陽電池」, 培風館, 1994
- 2) 太陽電池の基礎と応用, 著 小長井誠 他, 培風館, 2010
- 3) 山口 真史, 「太陽電池の基礎と応用」, 丸善, 2009
- 4) 気候変動に関する政府間パネル(IPCC) 第4次評価報告書統合報告書
- 5) IPCC 第4次評価報告書 2007
- 6) Photovoltaics International 24th Edition, 2014
- 7) S. M. Sze, 「半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術」, 産業図書, 1987
- 8) D. K. Schroder: Semiconductor Material and Device Characterization (Wiley, New York, 1998) 2nd ed.
- 9) F. Feldmann, A. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S.W.Glunz, Sol. Energy Mater. Sol. Cell 120 **270**, (2014).
- 10) G. D. Wilk et al., J. Appl. Phys. **10**, 15 (2001).

第 2 章

半導体/絶縁膜界面におけるキャリア再結合特性と状態評価の必要性

2.1 はじめに

第 1 章で述べたように、結晶 Si 太陽電池の高効率化において Si 表面のパッシベーションが重要な役割を果たす。本章では、この高品質パッシベーションに必要不可欠である半導体とパッシベーション膜との界面に着目し、物理モデルの構築を目的としている。高性能な新規パッシベーション膜を探索するためには、その探索指針となる界面パッシベーションの物理モデルが必要である。現状では、界面準位密度や実効固定電荷密度が界面再結合に与える影響は明確ではない。そこで、バルク再結合における Shockley-Read-Hall モデルを拡張し、界面におけるキャリア再結合の物理モデル構築を試みた。

2.2 半導体におけるキャリア生成・再結合と評価手法

2.2.1 キャリア再結合過程

半導体における基本的なキャリア再結合過程は 3 種に大別される(図 2.1)。この中で図 2.1(b)のバンド内準位を介した Shockley-Read-Hall(SRH)再結合過程は半導体表面における再結合の大部分を占めている¹⁻⁴⁾。従って、この SRH モデルから得られる結果を基に物理モデル構築を行う事により、材料・プロセス開発の大きな指針となる。

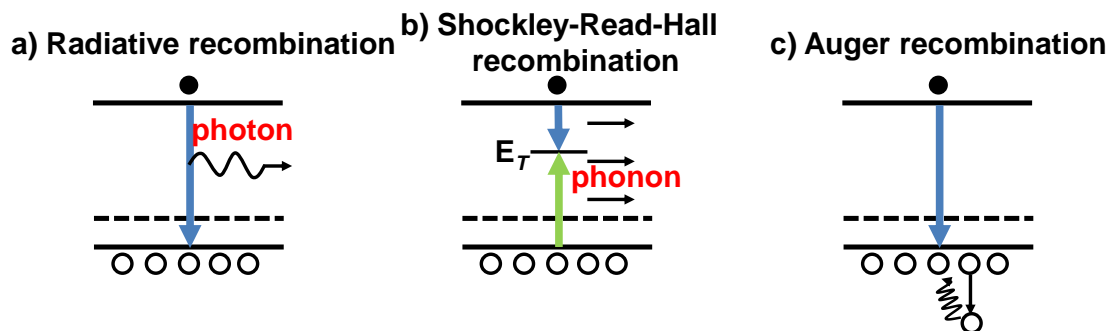


図 2.1 半導体におけるキャリア再結合のバンド構造. (a)バンド端発光再結合, (b) Shockley-Read-Hall モデル再結合, (c)Auger 再結合

SRH 再結合を定量的に表すために表面再結合割合 $U_s[\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ を以下に示す。

$$U_S = \frac{(n_s p_s - n_i^2) v_{th} N_{it}}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n}} = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_p} + \frac{p_s + p_1}{S_n}} \approx \frac{n_s p_s}{\frac{n_s}{S_p} + \frac{p_s}{S_n}} \quad (2.1a)$$

ここで、 n_s , p_s は表面キャリア密度、 n_i は intrinsic 状態のキャリア密度、 n_1 , p_1 は注入キャリア密度、 $\sigma_{p/n}$ は捕獲断面積、 v_{th} および N_{it} は熱速度および界面準位密度である。ここで、各キャリアにおける再結合は以下で定義される。

$$S_{n,p} = \frac{\sigma_{n,p}}{v_{th} N_{it}} \quad (2.1b)$$

式(2.1a)の第2項までを見ると分かるように、表面再結合は界面準位密度に依存していることが判る。しかし、現在のデバイスではパッシベーション(絶縁膜)における電荷による電界効果(Field effect)パッシベーションは無視が出来ない。現状では、この効果を定量的に評価する理論式は確立されていない。従って、電界効果による定量はシミュレーションに頼らざるを得ない。図 2.2 に Dingemans らが報告した n, p 型 Si における固定電荷によるキャリア密度の変化およびバンド構造を示す⁵⁾。Si 表面上に固定電荷密度 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の電荷を想定した場合、p 型では表面のホール濃度が高くなり、一方、電子濃度は低くなる。この時、数 10 nm の空乏層が形成される。n 型でも同様な傾向を示すが、反転層が形成されることからバルク内で電子とホールのクロスポイントが存在する。このように、半導体中のキャリア濃度は固定電荷によって敏感に変化を生じ、界面準位の増減だけでなく電界効果もまた、キャリア再結合に寄与することがデバイス物理を理解する上で、重要な位置づけとなった。ここで、図 2.2(c)に同電荷を仮定した場合の Si 表面におけるバンドベンディングを示す。第1章でも述べたとおり、固定電荷により半導体表面近傍のキャリア密度およびバンドベンディングによるバルク内へのキャリア分散により表面再結合が抑制される。ここで、式(2.1a)によると分子の項に表面キャリア密度(p_s , n_s)パラメータが存在する。従って、次節以降で示すシミュレーションによるパッシベーション特性の結果は、デバイスシミュレータから算出される表面キャリア密度の値を使用する。

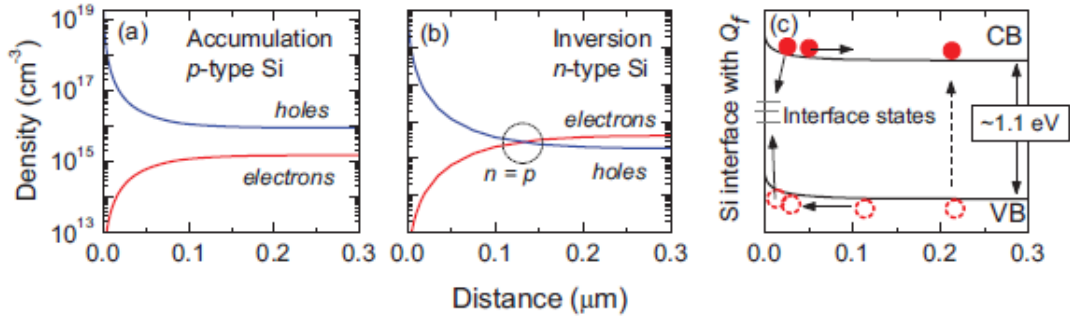


図 2.2 PC1D を用いた半導体表面から内部までの(a)p 型 Si, (b)n 型 Si におけるキャリア密度のシミュレーション. (c)半導体表面に $2 \times 10^{12} [\text{cm}^{-2}]$ の負電荷を仮定したときの Si 表面バンドベンディング⁵⁾

ここで、パッシベーション特性の一つの指針となる表面再結合速度を以下で定義する.

$$S \equiv \frac{U_s}{\Delta n} \quad (2.2)$$

Δn はキャリア注入量である. 式(2.2)で得られる S は実験的意味では実効値となり, 実効表面再結合速度(Effective surface recombination velocity: S_{eff})となる. この S_{eff} は実験として得られる実効少数キャリアライフタイム(τ_{eff})の逆数に相当し, 以下で与えられる.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \left(\frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \right)_{\text{bulk}} + \frac{1}{\tau_{\text{surface}}} \quad (2.3a)$$

単結晶 Si におけるバルクの少数キャリアライフタイムは図 2.1 より 3 種の過程より決定される. バルクにおける SRH モデルの多くは結晶中の不純物(Fe など)によるバンド内準位を介した再結合であり, 表面での再結合と本質的に異なることをここに明記する. 従って, 式(2.3a)のバルクの少数キャリアライフタイムを τ_{bulk} とすると,

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{surface}}} \quad (2.3b)$$

となる. また, 理想的な単結晶を仮定した場合, バルク内の少数キャリアライフタイムは無限大($\tau_{\text{bulk}} \rightarrow \infty$)と仮定すると

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{surface}}} \quad (2.3c)$$

となる. この時, τ_{surface} を S_{eff} を用いて置き換えると次式が得られる.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{2S_{eff}}{W} \quad (2.3d)$$

ここで、 W は基板厚である。以上から、 τ_{eff} より表面再結合速度を導出する⁶⁾。

2.2.2 光導電減衰法(Photoconductance decay)

本節では、パッシベーション特性を決定する上で重要な τ_{eff} の評価を行う際に重要な Photoconductance decay(PCD)法について説明を行う。図 2.3 に示した半導体に定常状態の光照射(キャリア注入)を停止してから、定常状態のキャリア密度(Δn_0)から $1/e$ の濃度に減衰するまでの時間と定義される。つまり、ライフタイムの決定には、キャリア注入量に対する時間変化を測定する必要がある⁷⁾。

ライフタイムの測定技術の一つにマイクロ波検出 PCD 法(μ PCD)がある。図 2.4 に μ PCD 法の概略図を示した。 μ PCD 法では過剰キャリア生成のための励起光として時定数が短いパルス光を照射する。その際に生成される過剰キャリア濃度の変化に対応する導電率の過渡減衰を、測定試料から反射されるマイクロ波の時間変化を検出する。マイクロ波の反射率の時間変化は、過剰キャリア濃度の時間変化と対応しており、この変化から実効キャリアライフタイムが決定される。光や電圧によってキャリアの注入を行った際の過剰キャリア濃度の時間変化は、

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで Δn_0 は時刻 $t = 0$ における過剰キャリア濃度であり、 τ は過剰キャリアの実効的なライフタイムである。実効キャリアライフタイムは上式に対応する

$A \exp(-t/\tau_{eff})$ の減衰曲線をフィッティングすることにより得られる。ここで、 A は反射率の最大値であり、 t は反射率が最大となった時刻をゼロとした場合の経過時間である。

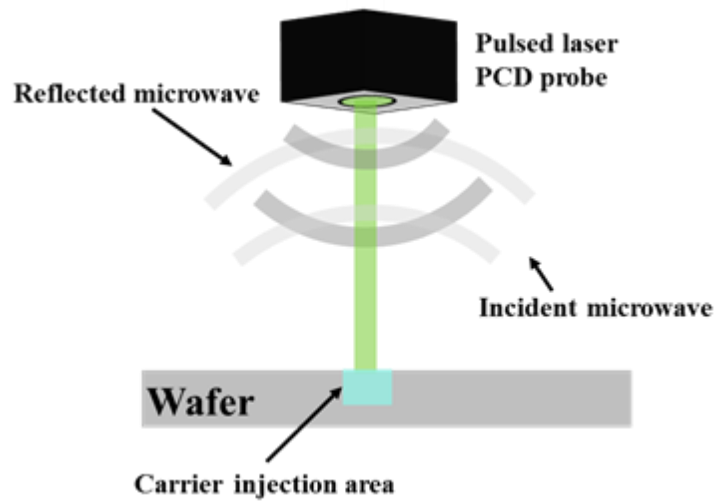


図 2.3 μPCD 法の原理概要図

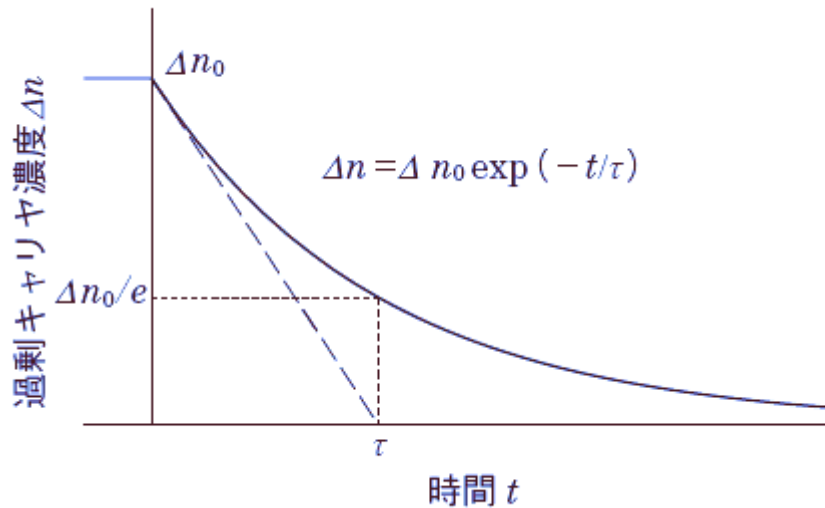


図 2.4 半導体にキャリア注入した際の時間変化に対するキャリア密度の減衰応答

2.2.3 光電子分光法

本節ではパッシベーション膜の表面および半導体との界面の電子状態の評価を行う為に用いた、X線光電子分光法(XPS)についてまとめた。真空中において単色光を物質に照射すると光電効果により、原子の殻軌道上の電子が外部に放出される。この放出された電子は光電子とされ、このエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法である。特にプローブに X 線を用いられる場合、XPS と呼ばれ、試料は薄膜だけでなく、固体、液体、気体問わず評価可能とされる。

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.5)$$

(E_K : 光電子の運動エネルギー, $h\nu$: 入射 X 線のエネルギー,
 E_B : 放出電子の試料中における結合エネルギー, ϕ : 試料の仕事関数)

原子には特有の電子のエネルギー分布を持ち, X 線を照射することで内殻および外殻に存在する電子を放出する, この時放出された電子は各軌道のポテンシャルエネルギーに応じた E_K を持つため, スペクトルが得られる. また得られるスペクトルは放出された原子の化学結合状態によって E_K が変化する. これは化学シフトと呼ばれる現象であり, これにより元素分析だけでなく元素の化学結合状態分析が可能になる⁸⁾.

2.3 半導体表面におけるキャリア再結合とパッシベーションの関係

太陽電池のデバイスシミュレータである PC1D を用いて得られた界面再結合速度 S とキャリア注入量 Δn の関係を図 2.5 に示す. 半導体表面に電荷が存在しない場合(図 2.5(a)), Δn の影響は小さく, D_{it} に対して S カーブは平行シフトする関係を取る. 一方, 固定電荷が存在する場合には, 固定電荷密度 $Q_{eff}/q = 10^{10}$ [cm^{-2}] では固定電荷の影響は得られず, $Q_{eff}/q = 10^{11}$ [cm^{-2}] 程度では注入量依存に変化は見られるが, S そのものの値はそれほど変化が確認できない. しかし $Q_{eff}/q = 10^{12}$ [cm^{-2}] において, S の値が大幅に改善されることが判った. また, ここまでの固定電荷に対する S カーブは不規則な変化で推移することを確認した. 次にキャリア注入量を $\Delta n = 10^{15}$ [cm^{-3}] と固定したときの界面準位密度および負の実効固定電荷密度の変化に対する表面再結合の関係について解析を行った結果を図 2.6 に示す. 界面再結合速度 S [cm/s] は界面準位密度 D_{it} [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$] に比例し, 実効固定電荷密度 Q_{eff}/q [cm^{-2}] が比較的大きな値では Q_{eff}/q の 2 乗に反比例することを確認した. ここでは, 比較対象を一定とするために熱速度 v_{th} および各キャリアに対する捕獲断面積 σ を一定としている. 実際には, 表面状態は個々の材料・プロセスに依存することから, これらに変化することは自明である. 従って, 統計的な材料・プロセス依存を考慮する為に, 熱速度 v_{th} および捕獲断面積 σ を変化させた場合の解析は今後の課題としたい.

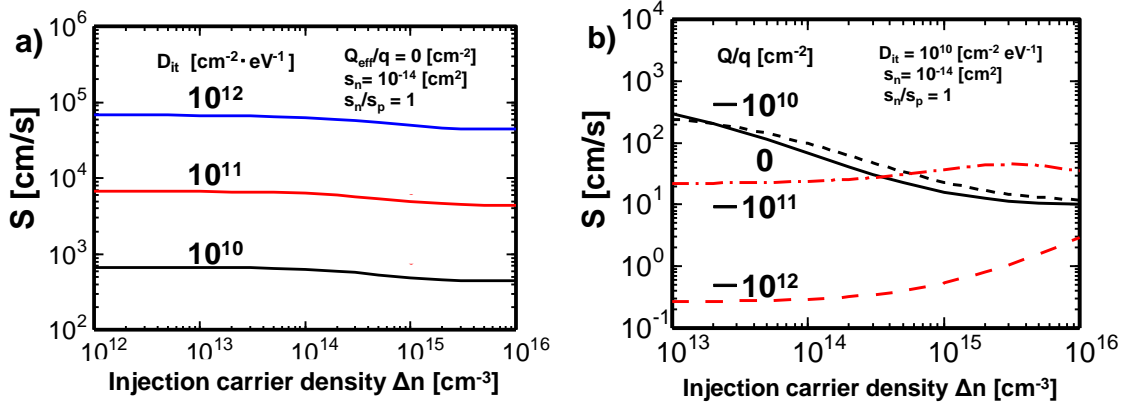


図 2.5 半導体表面再結合速度のキャリア注入量依存. (a) 界面準位密度, (b) 負の実効固定電荷密度の影響

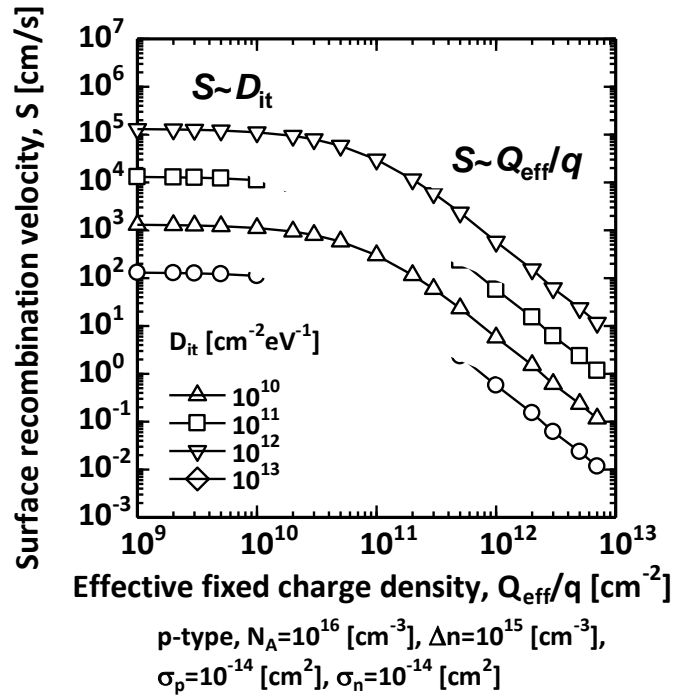


図 2.6 半導体表面再結合速度に及ぼす界面準位密度および実効固定電荷密度の関係

2.4 2章のまとめ

本章では本研究の根幹となる表面パッシベーションの物理モデルを、特に再結合の観点からシミュレーションによる解析を行った。バルクにおける Shockley-Read-Hall 再結合を表面キャリア濃度、界面準位のパラメータを導入した拡張 SRH モデルを用いることにより、表面パッシベーション効果の評価を行った。その結果、界面準位はその変化に対して比例関係を示した。一方、固

定電荷が低い値(10^{11} [cm^{-2}]程度以下)では, その効果が得られないことを確認した. しかし, 10^{12} [cm^{-2}]以上では電界効果によるものと考えられるパッシベーション特性の改善を確認した. その際, 表面再結合の改善は固定電荷の 2 乗に反比例する関係が得られた. 以上から, 半導体表面パッシベーションにおける重要な制御パラメータである界面準位と固定電荷の関係を明らかにした今後の材料開発への指針としたい.

2章の参考文献

- 1) S. M. Sze, 半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術, 産業図書, 1987
- 2) D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization (Wiley, New York, 1998) 2nd ed.
- 3) 山口 真史, 太陽電池の基礎と応用, 丸善, 2009
- 4) E. H. Nicollian, J. R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, Wiley Interscience, 2003.
- 5) G. Dingemans and W. M. M. Kessels, J. Vac. Sci. Technol. A 30, 040802 (2012).
- 6) 小長井 誠, 山口 真史, 近藤 道雄 編著, 太陽電池の基礎と応用, 培風館, 2010.
- 7) 小長井 誠, 植田 譲 編著, 太陽電池技術ハンドブック, オーム社, 2013.
- 8) 日本表面科学会 編纂, X線光電子分光, 丸善, 1998.

第3章

パッシベーション膜/Si 構造におけるバンドアライメント評価

3.1 はじめに

結晶 Si 太陽電池におけるパッシベーションの機能の中に電界効果による Si 表面のバンド曲がりの制御さらには表面近傍でのキャリア再結合を抑制するためのキャリア分散の効果については、太陽電池セル評価により一定の効果は実証されてきた¹⁻⁷⁾。しかし、バンド構造に議論を発展させた例はなく、学術的な理解は未だ不足しているのが現状である。本章では、このような背景のもと、実際に太陽電池セルで応用されている原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法で製膜された AlO_x 膜と Si のヘテロ構造におけるバンドアライメントを決定する。また、得られたバンド構造と絶縁膜における固定電荷の効果を調査した。ここで、バンド構造は光電子分光法による光電子損失ピークの直線掃引法と価電子帯スペクトルを組み合わせることにより決定した⁸⁻¹⁰⁾。また、本実験の試料は AlO_x 膜から Si まで深さ方向が 10nm 以上あることから、Al K α 線を用いた実験室系光電子分光法では、基板 Si の情報は得られない、そこで、高輝度放射光による高エネルギー X 線と高電圧印加可能な光電子アナライザーを用いた硬 X 線光電子分光法により評価した。

3.2 試料作製方法と評価手法

3.2.1 原子層堆積法

AlO_x 膜はバッチ式 ALD 法により製膜を行った。通常の CVD 法による製膜では、チャンバ内のウェハ表面へ原料ガスを供給する過程とウェハ表面で原料ガスが反応する過程の分離が困難なプロセスである。それに対して、ALD 法は 1 原子層ごとに順次堆積するため、この 2 つの吸着・反応過程を明確に分離しており、制御性が高い薄膜堆積技術である。図 3.1 にトリメチルアルミ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)およびオゾン(O_3)を用いた AlO_x 製膜の反応機構を示す。 AlO_x 製膜は以下の 4 ステップで構成されている。それぞれ、(a) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ のウェハ表面への供給、(b) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ と副成物(CH_3)の除去、(c) O_3 のウェハ表面への供給、(d) O_3 と副成物(CH_3)の除去である。初めのプロセスを(a)と(c)どちらからも開始することが可能である。反応ガスを流し、一定の時間で反応基は飽和し、反応は停止する。(b)、(d)では不活性ガスを流すことで除去を行う。これらの一連のステップを 1 サイクルとし、所望の厚さになるまで繰り返す。ALD プロセスは様々な温度条件でも安定しており、薄膜の厚さと堆積サイクル数の関係は理想的に線形となる。

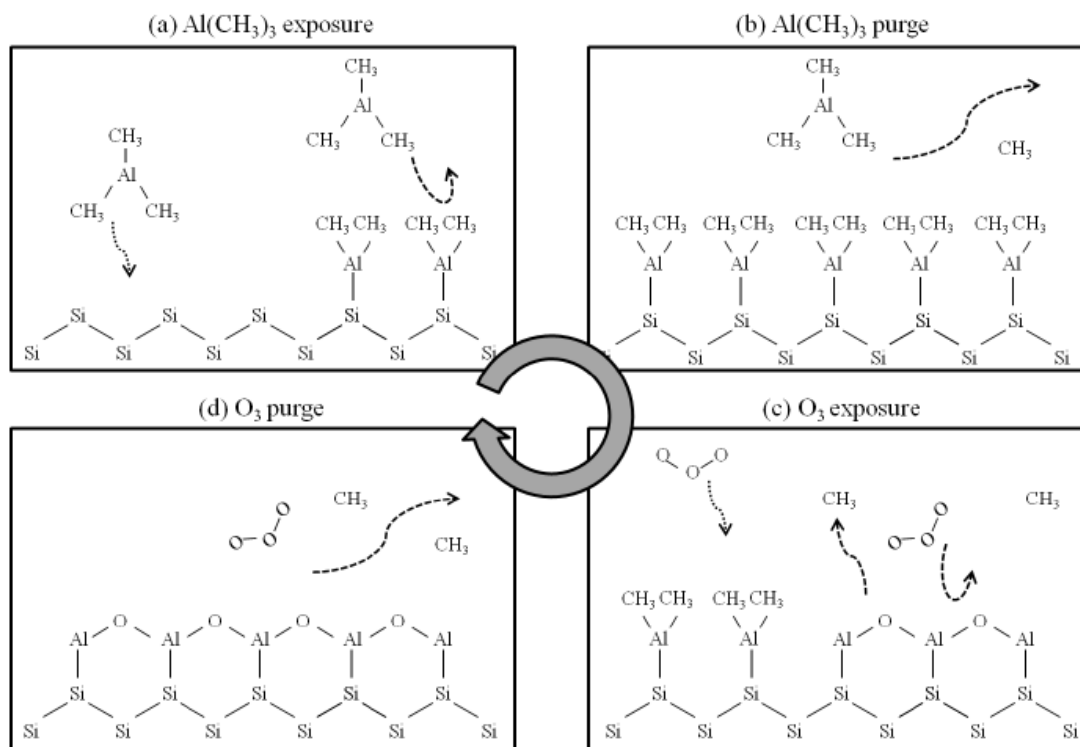


図 3.1 原子堆積法による $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ および O_3 の反応機構概要図.

3.2.2 MOS キャパシタ構造における容量・電圧特性

固定電荷密度を評価する上で非常に重要である容量-電圧(Capacitance - Voltage)測定について記す. C-V 測定を行うことで, 表面電荷密度, しきい値電圧, ゲート絶縁膜の EOT(equivalent oxide thickness), ゲート直下(半導体表面)の不純物濃度, 表面ポテンシャル等, 様々な特性を評価することが可能な強力なツールである. 特に LSI に多く使われる MOS (Metal - oxide - semiconductor)構造の C-V 特性を得ることで, 絶縁膜の特性評価が行える. 本研究の研究題材であるパッシベーション膜も絶縁膜であり, Si 基板上にパッシベーション膜を成膜した後, 上部に電極を形成することで, 上記した MOS 構造を作製し評価した.

パッシベーション特性を評価する際に大きく影響を与えるフラットバンド電圧(V_{fb})について記す. 理想的な MOS 構造におけるバンド図は電極金属, 酸化膜, シリコン全てのフェルミレベルが一致し, バンドベンディングが生じない. しかし, 実際には酸化膜に内包する固定電荷, 酸化膜シリコン界面に存在する界面トラップ電荷, 電極金属とシリコンの仕事関数差が原因で図 3.2 に示すようにバンドベンディングが生じている. このバンドベンディングを補正し, フェルミレベルを一致させるために必要な電圧をフラットバンド電圧(V_{fb})という.

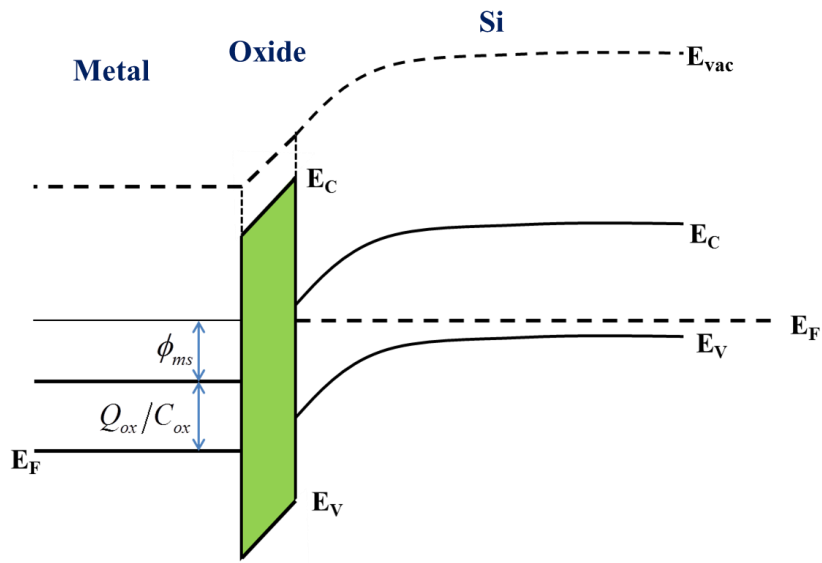


図 3.2 接合後における MOS 構造バンド図.

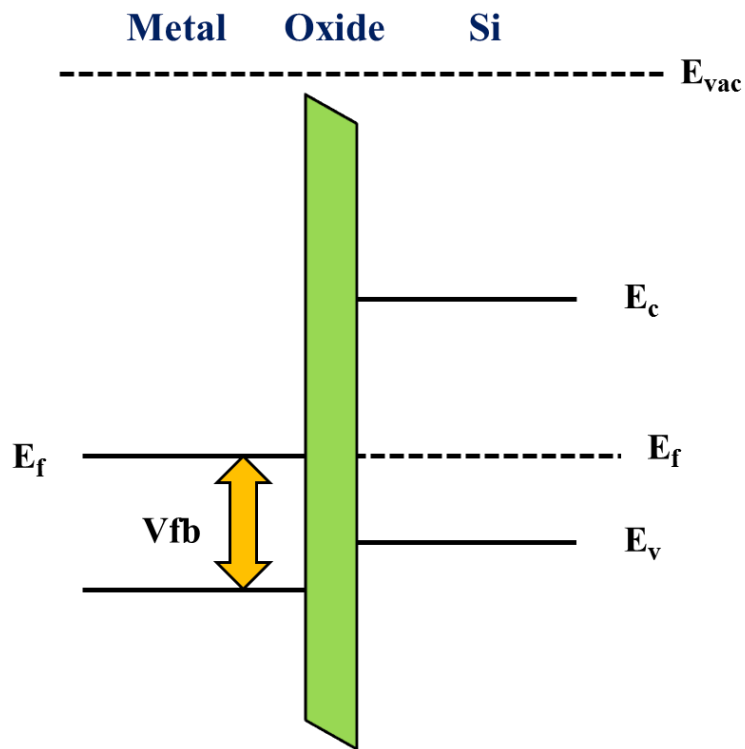


図 3.3 フラットバンド電圧印可時における MOS 構造バンド図.

V_{fb} は図 3.3 が示すように、次の式で表せられる.

$$V_{fb} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (3.1)$$

(ϕ_{ms} : 電極金属とシリコンの仕事関数差, Q_{ox} : 酸化膜中の電荷, C_{ox} : 酸化膜の静電容量)

V_{fb} の値は酸化膜中に内包する固定電荷により大きく影響する. 酸化膜中に電荷が存在する場合, ゲート電極に電圧を常に印加してある状態と等価であり, 酸化膜の固定電荷量に応じて V_{fb} はシフトする. 特に酸化膜中に正の固定電荷が存在する場合には負の方向, 負の固定電荷が存在するときは正の方向へそれぞれシフトすることが知られている.

次に絶縁膜に内包する固定電荷の定量について記す. 固定電荷の導出には, フラットバンド容量(C_{fb})を求める必要がある. C_{fb} は以下の式(3.2)で表せる.

$$C_{fb} = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{L_D}{\epsilon_{Si} \epsilon_0 S} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

(L_D : デバイ長, ϵ_{Si} : Si の比誘電率, S : ゲート電極面積)

$$L_D = \sqrt{\frac{kTK\epsilon_0}{q^2 N_A}} \quad (3.3)$$

(k : ボルツマン定数, T : 温度, K : 半導体の比誘電率, q : 電気素量, N_A : アクセプタ濃度)

式(2.3)が示すデバイ長(L_D)とは半導体中における電子集団のクーロン斥力によりクーロンポテンシャルを遮蔽する距離のことであり, これより外部のクーロン力の影響を受けない. すなわち酸化膜から Si 方向へデバイ長の距離だけ電氣的に中性であり, 式(3.2)が示すように酸化膜の静電容量にシリコンの静電容量を合成した容量がフラットバンド容量(C_{fb})となる. 以上から式(2.2)より算出した C_{fb} を用いて, 測定した C-V 特性から V_{fb} を求め, 式(2.3)に代入し膜中固定電荷密度(Q_f)を導出した.

$$Q_f = -\frac{C_{ox}}{qS} (V_{fb} - \phi_{Pt} + \phi_{Si}) \quad (3.4)$$

(ϕ_{Pt} : Pt の仕事関数, ϕ_{Si} : Si の仕事関数)

ここで, 上記式から求められる固定電荷密度は MOS 構造に内包する電荷(膜中固定電荷, 界面トラップ電荷)の実効値であることを明記しておく.

3.2.3 硬 X 線光電子分光法

大規模放射光施設 SPring-8 では硬 X 線光電子分光法 (Hard-X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) という手法が利用できる。励起 X 線 (6~8keV 程度) のエネルギーが大きいため、励起される光電子の運動エネルギーも大きくなる。そのために非弾性散乱を受けにくく、実験室の XPS よりも数倍の検出深さをもつ。HAXPES の特徴を分かりやすくまとめたものを図 3.4 に示す。

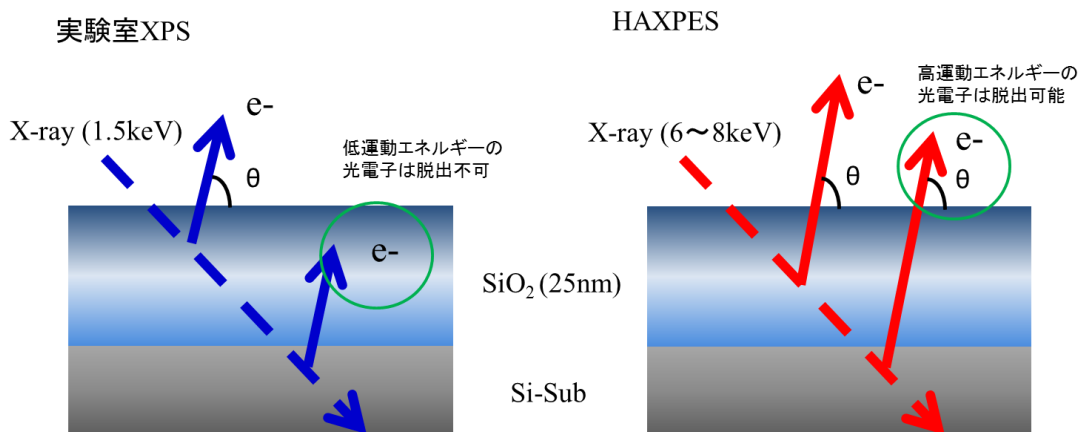


図 3.4 SiO₂/Si 構造における実験室 XPS と HAXPES の検出深さの比較.

この検出深さによって膜厚の厚いサンプルにおいても、バルクの結合状態分析や埋もれた界面の化学状態が解析可能である。さらに HAXPES は図 3.4 に示す検出角度 θ を変えることにより、非破壊的に深さ方向の分析ができる。

しかし、深い検出深さが得られる反面、硬 X 線励起によるデメリットに軽元素と外殻電子に対する絶対強度が低くなる。これは、X 線のエネルギーを上げるにつれ、電子のイオン化断面積が小さくなり、実際に 2 桁程度強度が小さくなる。この問題を解決する為に、入射 X 線の輝度 (Photon flux) が高い光を利用する。または、内殻の光電子を励起することにより解決できる。

3.3 Si 表面におけるバンド構造

図 3.5 に膜厚を変化させて室温成膜された AlO_x と表面再結合速度との関係を示す。図 3.5 から明らかなように、AlO_x 膜の膜厚が 20 nm を境に表面再結合は 1 桁程度改善する。この時の Dit は容量・電圧 (C-V) 測定の結果から、20nm 以下で 3×10^{11} に対し、30 nm 以上では $6-7 \times 10^{11}$ と劣化が見られた。一方、膜中固定電荷は 10 nm では正の固定電荷、50 nm では負の固定電荷を示した。従ってこれらのパッシベーション特性の

改善は、電界効果パッシベーションが支配的であると結論付けた。図 3.6 に AlO_x 膜厚が 10, 30 nm における室温成膜(as)と熱処理後(PDA)(450 °C, 5 min, Ar 雰囲気)の実効少数キャリアライフタイムを示す。ここで、室温成膜試料において、各膜厚でキャリア注入量に対するキャリアライフタイムは異なる形状を示している。これは、膜中固定電荷の絶対値量あるいは符号が変化していることに起因していると考えられる。一方、PDA 後の試料では、ライフタイムは同様の形状を示している。従って、 AlO_x 膜の実効固定電荷密度 Q_{eff} , 界面準位密度 D_{it} は共に変化がないことが予想される。表 3.1 に各膜厚、熱処理の有無について Q_{eff} , D_{it} の結果をまとめたものを示す。結果より、固定電荷はいずれも負の固定電荷を示した。また、as-10 nm 試料で 10^{10} 程度の密度に対し、その他では 10^{12} と高い密度を示した。これにより、膜厚・熱処理によってキャリア注入量に対する、実効少数キャリアライフタイムの変化は、固定電荷密度の絶対値の変化により非線形に変化し、30 nm-as, 10, 30 nm-PDA におけるライフタイムカーブの平行移動は界面準位密度の変化に対応している。

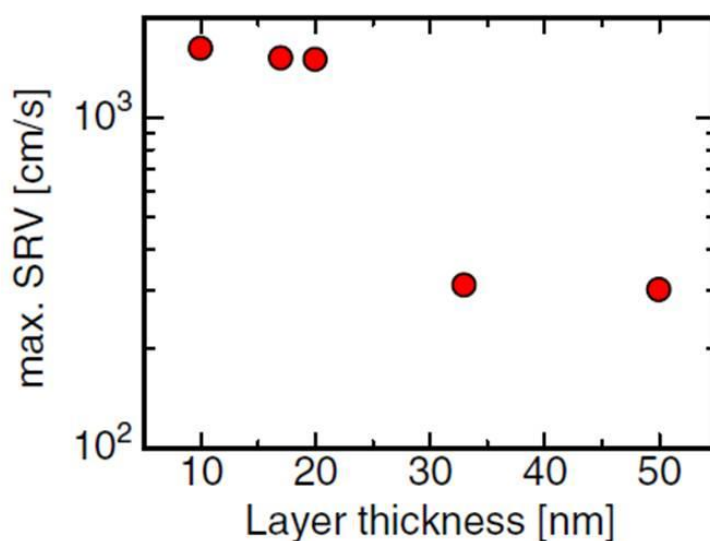


図 3.5 室温で製膜された AlO_x の膜厚変化に対する表面再結合速度

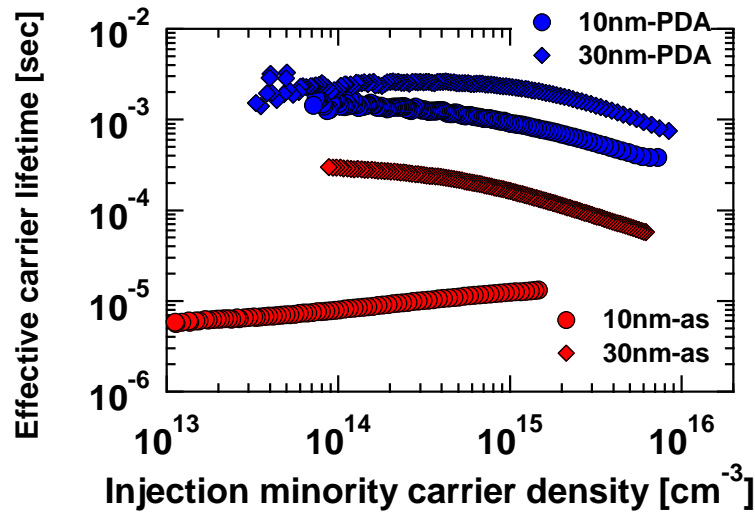


図 3.6 室温成膜直後および熱処理を施した 10, 30 nm AlO_x 膜の実効ライフタイムのキャリア注入量依存

表 3.1 室温成膜直後および熱処理を施した 10, 30 nm AlO_x 膜の実効固定電荷密度および界面準位密度

	Q_{eff}/q [cm ⁻²]		D_{it} [cm ⁻² eV ⁻¹]	
	as	PDA	as	PDA
10 nm	-3.17×10^{10}	-2.35×10^{12}	3.2×10^{12}	2.9×10^{12}
30 nm	-2.56×10^{12}	-3.56×10^{12}	4.7×10^{12}	1.5×10^{12}

次にバンド構造を決定する為に、AlO_x 膜のバンドギャップ(E_g)を求める。ここでは、AlO_x 膜の構成原子として比率の多い酸素の O1s コアレベルスペクトルを用いる。通常、XPS でコアレベルスペクトルを観測した際、メインピークから高エネルギー側に数 10 eV 離れた位置にエネルギー損失ピーク(プラズモンロスピーク)が得られる。このピークまでを総称してエネルギー損失関数(Energy loss function: ELF)と呼ぶ(図 3.7)。ELF は光電子放出の際に、固体内部を散乱し放出されたものに対応する。つまり、バンドギャップ分のエネルギー損失を受けた位置から ELF の立ち上がりが始まる。従って、O1s ピーク位置とバックグラウンド処理を施した ELF の立ち上がり位置を直線掃引法により求めることで、バンドギャップが求まる。この時、ELF は固体の構成原子の種類によって重畳することが知られている為、混晶酸化物などに適用することは困難となる。また、実験室系 XPS では、表面敏感であることから、表面汚染の影響を受けることが問題となり、先に述べたとおり、ELF が重畳し、正確な値が得られない懸念がある。このため、実験室系 XPS で ELF 解析を実施する場合には、清浄表面を形成する必要がある。従って、表面鈍感・バルク敏感である HAXPES は ELF 解析を行う上で非常に

有用である.

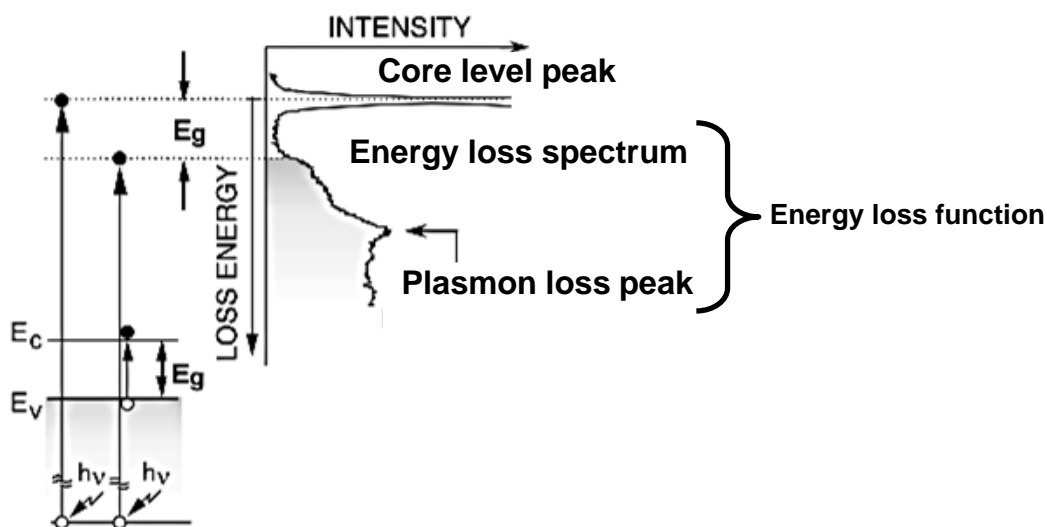


図 3.7 光電子分光におけるエネルギー損失関数のバンド構造における概念.

図 3.8 に室温成膜試料における O1s ピーク位置をゼロにとった ELF スペクトルを示す. ELF 解析を実施する上で, バックグラウンド処理には Shirley 関数, ピーク分離解析には Voigt 関数を用いた. ELF 解析の結果, 10 nm で AlO_x の E_g は 6.2 eV, 30 nm では 6.6 eV となることが得られた. E_g が膜厚依存を示したのは, ALD プロセス時間の差による, AlO_x 膜の膜密度変化が原因と考えられる. 次に Si と AlO_x 膜のバンドオフセットを得る為に, Ar スパッタリングにより表面汚染層を除去した AlO_x と AlO_x 膜を HF(1%)により除去した Si(100)基板のバレンスバンド (Valence band: VB) スペクトルを図 3.9 に示す. 結果より, Si に対する AlO_x 膜の VB オフセットは 10 nm で 3.4 eV, 30 nm で 3.8 eV であった. 図 3.10 に角度分解 HAXPES 法により, ディテクターに対する試料面の角度を 80, 30, 15° で測定した Al2p および 80° で測定した Si3/2p ピークの差分を示す. これは, 深さ方向に対する表面 Si エネルギー位置から AlO_x 膜のバンド曲がりに対応する. 10 nm では, 水平であることに對し, 30 nm では線形に変化していることが判る. この結果は, AlO_x 膜の実効固定電荷密度が 10¹⁰ から 10¹² まで変化することに対応して, AlO_x 膜のバンド曲がり反映されたと結論付けられる.

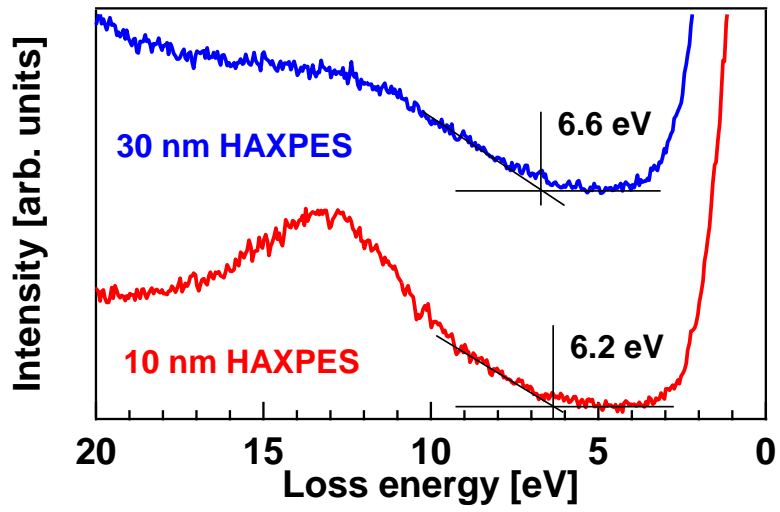


図 3.8 室温成膜された 10, 30 nm AlO_x 膜における O1s のエネルギー損失スペクトル.

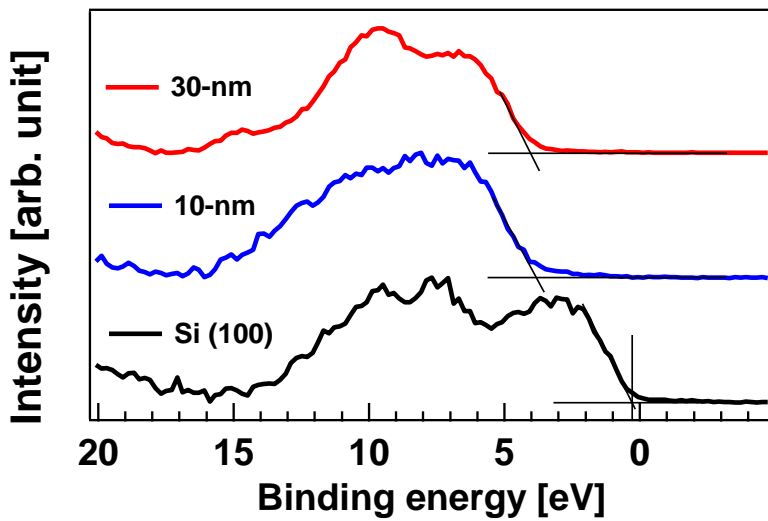


図 3.9 室温成膜された 10, 30 nm AlO_x 膜および Si 基板の Valence band スペクトル.

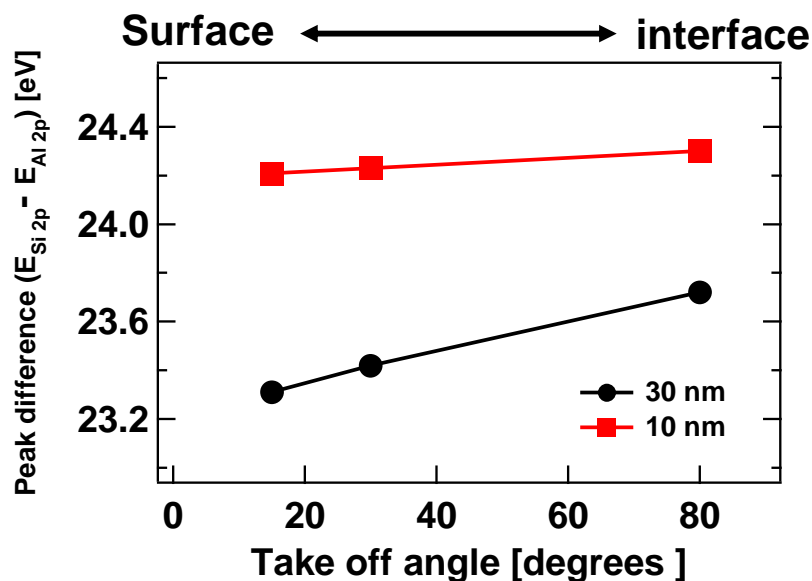


図 3.10 光電子取り出し角を変化させたコアレベル Si2p および Al2p のピーク位置の差分.

これまでの結果を用いて、図 3.11 に AlO_x(30 nm)/Si 構造における接合前および接合後のバンドアライメントを決定した. フラットバンド条件ではコンダクションバンドオフセット(ΔE_c)は 1.7 eV となった. この時、接合後における Si 表面のバンドが蓄積状態を示していることから、表面キャリア密度が固定電荷により変化していることが確認された. 従って、図 3.6 に示された、製膜後の 10 nm および 30 nm の AlO_x パッシベーションにおける実効キャリアライフタイムのキャリア注入依存変化はバンド構造の変化に対応することが示唆され、前章の表面パッシベーションの物理モデルとの相互関係を実験により明らかにした.

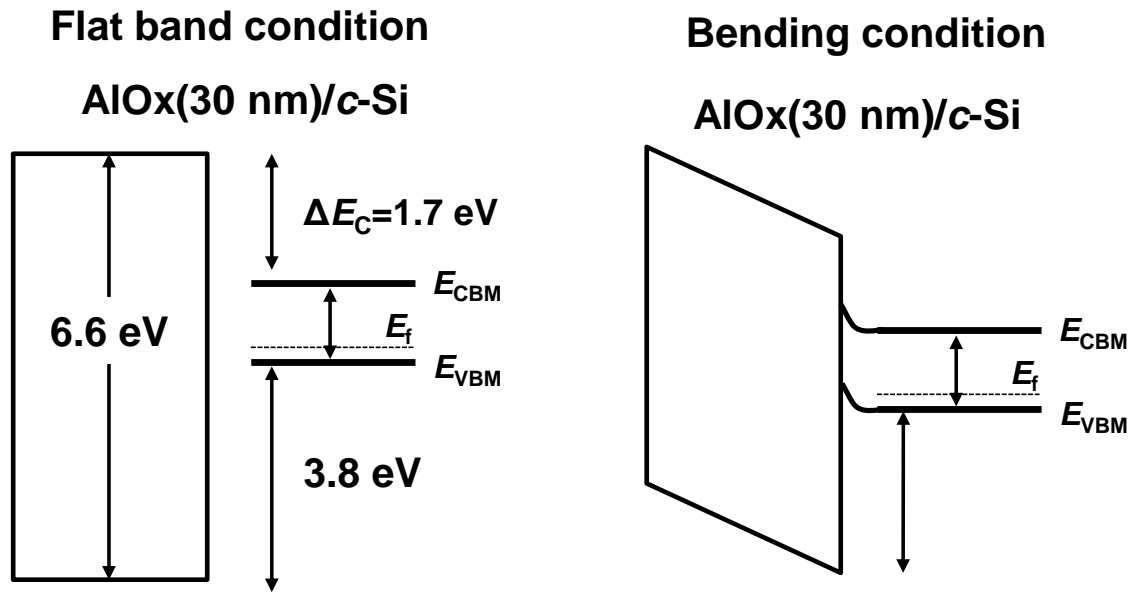


図 3.12 光電子分光により得られた AlO_x バンドギャップ, Si とのバンドオフセットおよび AlO_x バンドベンディングから決定した製膜後 AlO_x(30 nm)/Si 構造におけるバンド構造.

3.4 3章のまとめ

本章では第 2 章で拡張 SRH 再結合の解析結果から得られた物理モデルを AlO_x/Si 構造におけるバンドエンジニアリングの観点から検証した.

膜厚が 10 および 30 nm の AlO_x を Si 上に製膜した直後のキャリア注入量に対するライフタイムカーブは形状の異なる傾向を示した. 電気特性の結果より, 界面準位密度の差は微小であったのに対し, 負の固定電荷密度は膜厚が 10 nm で 10^{10} cm^{-2} であったが, 30 nm では 10^{12} cm^{-2} となった. これより, 絶縁膜中の固定電荷に起因した電界効果によるキャリアライフタイムの改善と結論付けた. このとき, AlO_x のバンドギャップは 10 nm で 6.2 eV に対し, 30 nm で 6.6 eV であった. また, 深さ方向に対する AlO_x および Si のバンド曲がり进行评估したところ, 10 nm と比較して 30 nm では Si の表面近傍では大きく上方に曲がっていることを確認した. 従って, 2 桁程度ある負の固定電荷密度の差により, Si 表面ではホールが蓄積され, 表面キャリア密度の変化がパッシベーションの物理特性を決定に寄与した. このように, パッシベーションの物理モデルは, 固定電荷, 界面準位と共に, バンドエンジニアリングからも検討が可能であり, 同時に, デバイス応用される際のシミュレーションにも応用が期待される.

3 章の参考文献

- 1) J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Prog. Photovoltaics* 16, 461 (2008).
- 2) J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, *Prog. Photovoltaics* 20, 1 (2012).
- 3) S. D. Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, *Green* 2, 7 (2012).
- 4) T. Saga, *NPG Asia Mater.* 2, 96 (2010).
- 5) J. Benick, B. Hoex, M. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, *Appl. Phys. Lett.* 92, 253504 (2008).
- 6) Y. Hayashi, T. Saitoh, K. Hane, R. Shimokawa, and T. Takeshita, *Proc. 10th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 1991, p. 254.
- 7) S. W. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta, *J. Appl. Phys.* 86, 683 (1999).
- 8) K. Hirose, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 176, 46 (2010).
- 9) Y. Hagimoto, H. Fujioka, M. Oshima, and K. Hirose, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 35 (2000).
- 10) K. Hirose, M. Yamawaki, K. Torii, T. Kawahara, S. Kawashiri, and T. Hattori, *Appl. Surf. Sci.*, 237, 411 (2004).

第 4 章

積層構造型パッシベーションにおける最適化

4.1 はじめに

結晶 Si 太陽電池におけるパッシベーションは、プロセス、材料の選択が多岐にわたることから、産業において、開発展開が非常にめまぐるしく変化している¹⁻⁵⁾。これまで用いてきた AlO_x についても、プラズマ支援気相成長(Plasma Assisted CVD: PA-CVD)法が初期のころ、大量生産ラインに用いられた⁶⁾。現在の多くは ALD 法により成膜されており、特にバッチ式熱 ALD が最もプロセスラインに導入されている。

本章では、更なるパッシベーション特性の改善を目的とした、積層パッシベーション構造を提案する。積層構造を最適化する上で、現行のプロセスを最大限利用する事を念頭に本実験では、図 4.1 に示す通り $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造上に新たな固定電荷層を製膜し、電界効果を増強させる構造を提案する。固定電荷層の材料として、第 1 章でも述べた単一の金属酸化物ではなく、複数の金属酸化物を混ぜた混晶酸化物材料を探索し、高い固定電荷密度の実現を目指した。混晶酸化物の最適組成探索には(組成傾斜膜)コンビナトリアル手法を用いて行い、同時に熱処理プロセスの最適化も実施した。

これまでの先行研究で、 $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ 構造上にジルコニウム酸化物(ZrO_2)とイットリウム酸化物(Y_2O_3)の組成傾斜膜の探索を行った結果を図 4.2 に示す^{7,8)}。このように、混晶酸化物における固定電荷密度は組成依存を示し、また極値を示した。特に、この傾向は熱処理後が顕著であり、酸素欠損といった欠陥制御により顕在化したと結論付けている。この時、 $\text{ZrO}_2(85\%)-\text{Y}_2\text{O}_3(15\%)$ の組成において最大負の固定電荷を得られたことから、この組成比を本章の実験に固定電荷層として用いた。

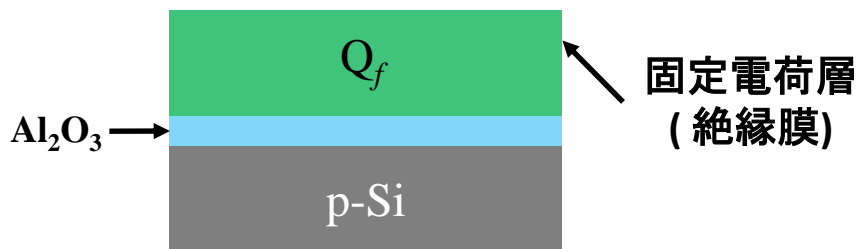


図 4.1 界面制御層と電荷層を組み合わせた積層構造型パッシベーション

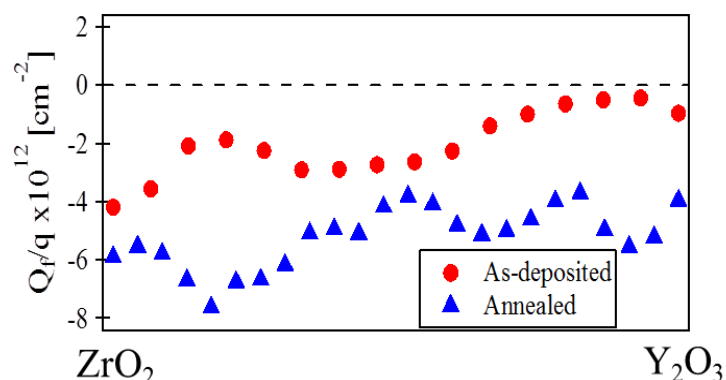


図 4.2 ZrO₂-Y₂O₃ 傾斜における固定電荷密度と組成の関係

4.2 試料作製方法と評価手法

p 型 Si 基板(MCZ, (100), 700 μ m)上に存在する酸化膜を除去するために HF 処理を行った。基板両面にバッチ式 ALD 法を用いて Al₂O₃ 膜を室温で 10 nm 製膜した。プレカーサは Al(CH₃)₃(Tri-Methyl-Aluminum: TMA)および O₃を用いた。製膜後, Al₂O₃/Si 界面の状態を一定に保つことを目的とした熱処理を行った。熱処理条件は窒素雰囲気中 450 °C, 30 分間とした。この熱処理により Al₂O₃/Si 界面において酸素密度の違いにより Al₂O₃ 膜から Si 基板に酸素の移動が生じ, Al₂O₃ 膜界面近傍では酸素欠損状態となり, 見かけ上, 正の電荷を有するようになる。一方、電気的中性を保つために酸素供給を受けた Si 界面近傍では負の電荷を有するようになり, ダイポールが形成される。本章の実験では, この熱処理を行った試料を基板として用いた。基板上に ZrO₂ および Y₂O₃ の混晶からなる合成酸化物(YZO)を酸素雰囲気中で RF および DC 反応性スパッタリング法により 20 nm 成膜した。スパッタターゲットは Zr および Y を選択した。基板温度は室温とした。

4.2.1 コンビナトリアル手法

現在, 電子産業をはじめとして, 薬学医療, 基盤事業においても『材料探索』のことが良く使われている。材料探索の基本開発指針は「1 試料・1 データ」である。しかし, 多くの人材を有する企業においても, 多元系における材料探索は膨大な時間を費やし, また, 得られた結果が満足するものとは限らない。このような状況のなか開発されたコンビナトリアル手法は, 従来の遅いデータスクリーニングを改善し, 高速スクリーニングを可能にし, 材料ライブラリーやデータベース化を容易にした。

コンビナトリアルケミストリーの発展は, 有機(医薬品)材料探索が原点である。薬学においても, 組成あるいは構造を変化させた試料を 1 つ 1 つ作製し, 評価を行う手法は

時間的にもコスト的にも莫大なものとなっていた。そこで、1 試料基板中にアドレスを打ち、組成を変化させアドレスに沿って評価を順に行った。その結果、ライブラリー作製コストと時間の削減が可能になった。

本実験は、これを酸化物材料に対して応用したものである。実際にコンビナトリアル手法が確立した材料探索には、PLD 法を用いた超伝導体材料探索がある。1 度の薄膜形成に 2, 3 種類の材料を組み合わせた組成比パターンは無数に存在するが、1 試料の複数点測定のみで系統的なデータが出るため、無数に存在するといわれた組成パターンを素早く処理が可能となった。このように、コンビナトリアル手法は材料探索において優位な手法である。以下に、コンビナトリアル手法の特徴をまとめる。

1. 1 試料基板に対し、1 度の成膜プロセスで連続的組成比パターンを形成可能
2. 多数のパラメータで構成された空間に対し、連続的な評価が可能
3. 測定パラメータの高速スクリーニングを実現
4. プロセス中の組成比変化が容易
5. 良特性組成の発見に優れる

次に、具体的な 2 元系コンビナトリアル薄膜の作製手法を図 4.3 に示す。

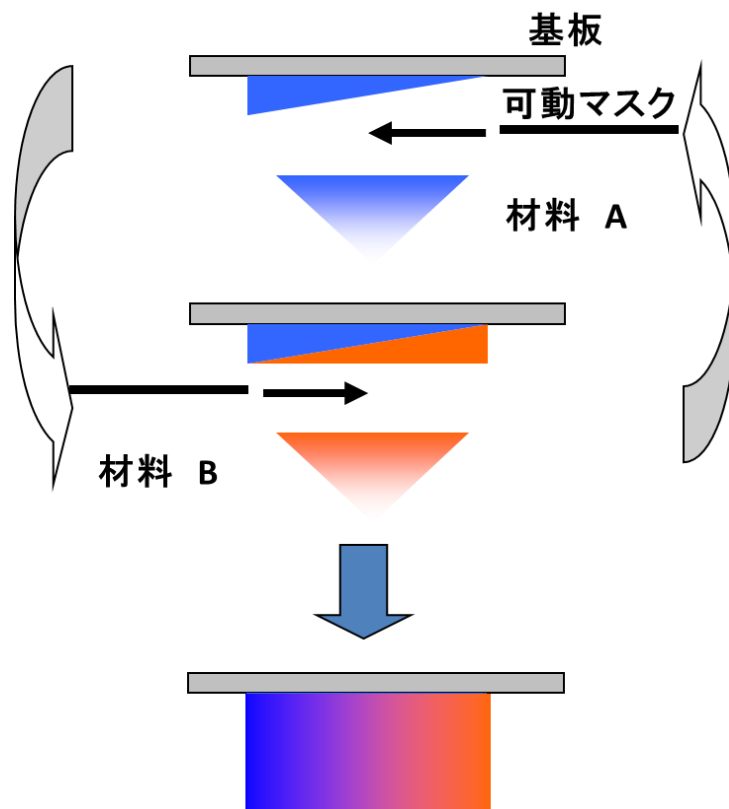


図 4.3 コンビナトリアル手法の概要図

コンビナトリアル手法は可動マスクを成膜と連動させ、膜厚に傾斜を作製する。その後、ターゲットを交換し、逆側より同様に傾斜膜を作製することにより、1層の組成傾斜膜を作製する。この作業を繰り返すことにより、膜厚が均一でありながら、2種類の材料の組成を網羅した試料が完成する。

4.3 絶縁膜/絶縁膜界面における原子拡散の影響

図 4.4 に C-V 特性から算出した YZO/Al₂O₃/Si 構造における実効固定電荷密度を示す。コンビナトリアル手法を用いて成膜した組成傾斜 ZrO₂-Y₂O₃ 膜は、混晶比の変化により固定電荷密度も変化することを確認した。このことから Al₂O₃ 膜の上部に成膜した場合においても、YZO 膜に内包する固定電荷が、先述した SiO₂ の結果と同様に組成に対するパラメータとなることが明らかとなった。また、最大負の固定電荷を示した組成は ZrO₂ (85%) - Y₂O₃ (15%) の組成であり、これはパルスレーザー堆積(PLD)法を用いた結果と一致した。しかし、酸素雰囲気中熱処理を施すことにより、実効固定電荷が減少することが確認された。特に、800 °C で熱処理を施した場合、成膜後(as-depo.)および 600 °C で熱処理を施した試料のプロファイルとは違う傾向の組成依存が得られた。

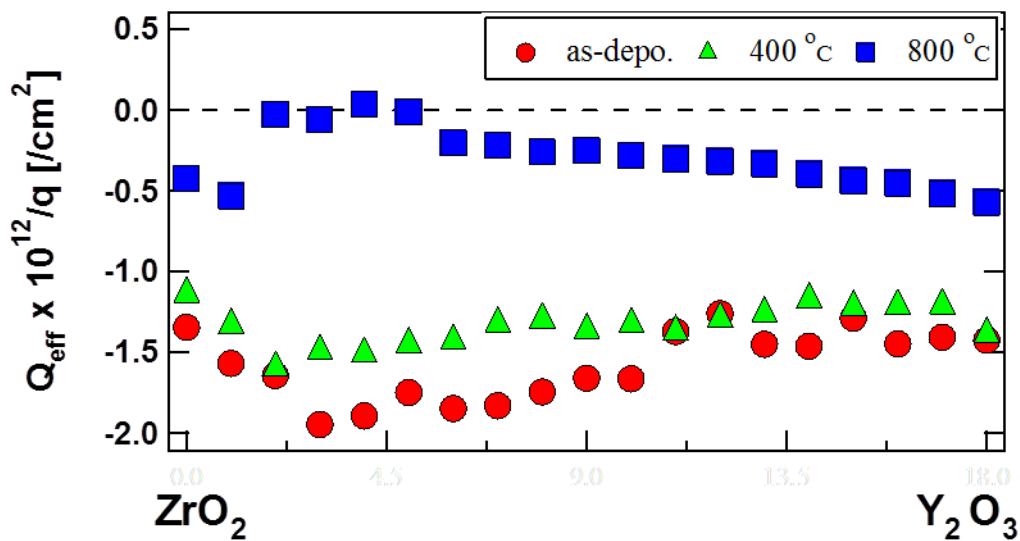


図 4.4 Combi-ZrO₂-Y₂O₃/Al₂O₃/Si 構造における固定電荷密度と組成の関係

図 4.5 に Al₂O₃/Si 構造における固定電荷密度を示す. 図 4.4 および図 4.5 から YZO 膜を積層することによりパッシベーション特性が as-depo. および 400 °C 熱処理の試料において, 劣化していることが確認された. しかし, YZO/Al₂O₃/Si 構造の as-depo. から 400 °C 熱処理した試料の固定電荷の減少幅に注目したところ, Al₂O₃/Si 構造の実効固定電荷密度の減少幅が大きいことを確認した. 従って, Al₂O₃/Si 試料に対しての追加熱処理でのパッシベーション特性劣化は, 界面に熱酸化による SiO₂ の成長を透過電子顕微鏡像観察により確認したこと, かつ界面トラップチャージの増加していることにより, 熱処理温度上昇に伴い見かけ上の実効固定電荷密度が減少したと考えられる.

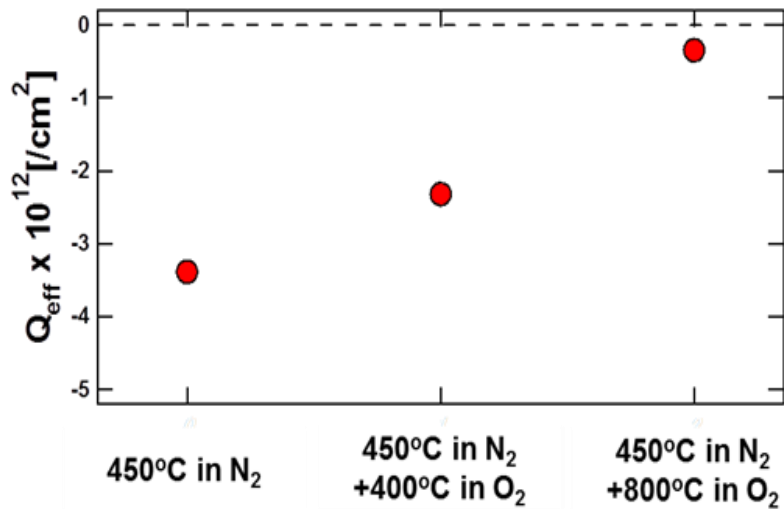


図 4.5 Al₂O₃/Si 構造における熱処理温度と固定電荷密度の関係

しかし、YZO/Al₂O₃/Si 構造においては、意図した固定電荷密度の増大が得られなかった。この原因を検討する為に、YZO/Al₂O₃ 界面状態を評価した。図 4.6 に各熱処理温度に対する表面における組成比を求めた結果を示す。結果として、ZrO₂ と Y₂O₃ の各組成比率はコンビナトリアル手法によって作成されたものであったが、所望の濃度比率であった。ここで Al 濃度に着目すると、Y₂O₃ の濃度が高く、かつ、熱処理温度を高くすることにより表面まで Al 原子が拡散している可能性が示唆された。そこで、測定系を単純化し、この影響を評価する為に Al₂O₃/Si 基板上に ZrO₂, Y₂O₃ をそれぞれ成膜し、同様の熱処理温度で処理をした場合の XPS による深さ方向分析を行った結果を図 4.7 に示す。図 4.7 a), b) および c) では Y₂O₃/Al₂O₃/Si 構造における結果では、温度によってエッチング時間は異なるが、Al および Y 原子の濃度が逆転する点が存在し、特に高温になるにつれ表面に近くなり、800 °C では表面において Al を確認した。一方、図 4.7 d), e), f) に示した ZrO₂/Al₂O₃/Si 構造の結果では、Y₂O₃ の場合と比較し、Al の原子拡散は抑制できた。従って、YZO/Al₂O₃/Si 構造において、高い固定電荷密度を実現する為には、固定電荷層の上、下両方向に生じる原子拡散を抑制する構造が必要であることが判った。

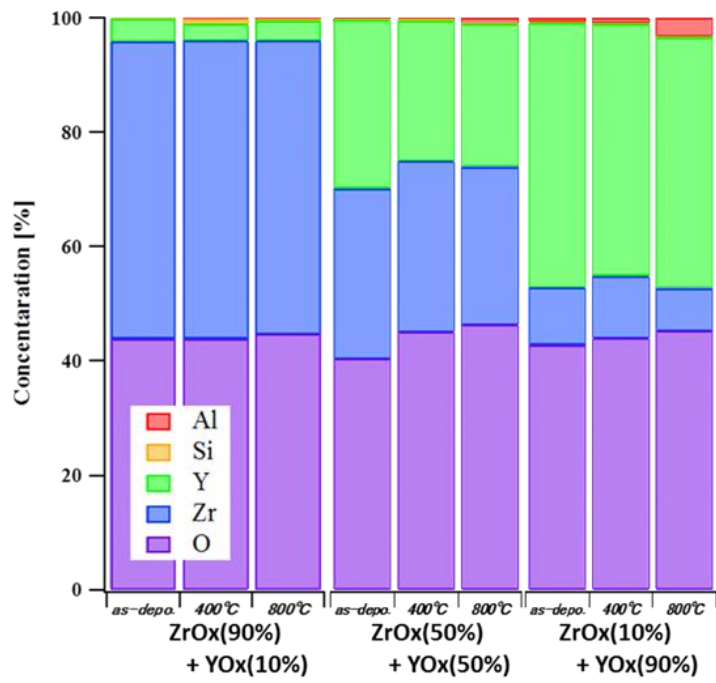


図 4.6 表面における YZO/Al₂O₃/Si 構造の組成分析

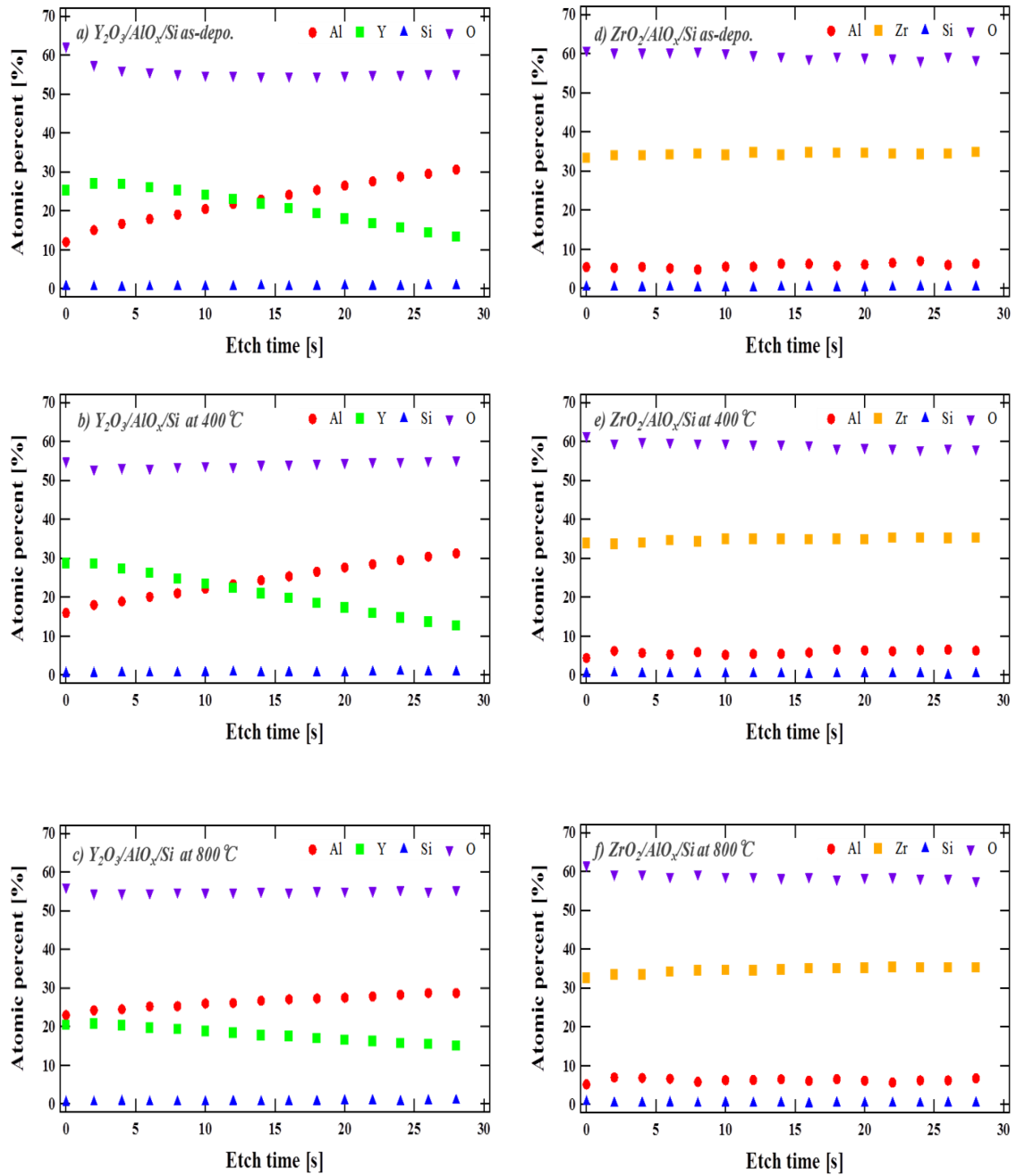


図 4.7 Y_2O_3 , $ZrO_2/Al_2O_3/Si$ 構造における深さ方向組成分析 : a) $Y_2O_3/Al_2O_3/Si$ as-depo., b) $Y_2O_3/Al_2O_3/Si$ at 400 °C, c) $Y_2O_3/Al_2O_3/Si$ at 800 °C, d) $ZrO_2/Al_2O_3/Si$ as-depo., e) $Y_2O_3/Al_2O_3/Si$ at 400 °C, f) $Y_2O_3/Al_2O_3/Si$ at 800 °C.

4.4 界面制御層による原子拡散抑制の効果

前節にて、提案した構造では、 YZO/Al_2O_3 界面における Y と Al 原子の相互原子拡散により、 YZO 膜の組成に変化が生じ、所望の電界増強が得られない弊害が生じたこと

が確認された。そこで本実験では、この原子相互拡散を抑制する材料として、 ZrO_2 に着目した。図 4.7 に示したとおり、 ZrO_2 と Al_2O_3 の界面では Al に対し拡散防止効果を確認していることから、 $\text{YZO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造を用いることにより YZO の電界効果膜としての評価を行う。

実験では、熱処理を行った $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板上にスパッタ法により膜厚 2 および 5 nm の ZrO_2 および 20 nm の $\text{YZO}(\text{ZrO}_2 (85\%) - \text{Y}_2\text{O}_3 (15\%))$ を製膜した。比較として、 ZrO_2 層を製膜しない試料を用意した。

図 4.8 に熱処理を施した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板および $\text{YZO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造におけるキャリアライフタイムから導出した最大表面再結合速度(S_{max})を示す。熱処理を施していない場合、 S_{max} は $\text{YZO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板構造においても同程度(およそ 200 cm/s)となった。しかし、 $\text{ZrO}_2=5$ nm のときに 1 桁近く劣化した。つぎに 400 °C で熱処理を加えた際には $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 基板では、変化を見られなかった。これは、既に基板状態で熱処理を施した後の追加熱処理温度が低く、熱効果による変化が微小であったと考えられる。一方 YZO/ZrO_2 を成膜した場合、as-depo. では ZrO_2 の膜厚に依存せず S_{max} の改善が見られた。600 °C で熱処理を施した場合、 $\text{ZrO}_2=2$ nm では、パッシベーション特性が改善されたのが確認されたが、その他では劣化を確認した。800 °C で熱処理を加えた場合、 S_{max} の変化は同様の傾向を示した。これら、パッシベーション特性の改善と固定電荷密度との相関を確認する為に、C-V 法より算出した $\text{YZO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造における実効固定電荷密度を図 4.9 に示す。実効固定電荷密度の傾向として、400 °C までの熱処理では S_{max} との相関関係を示しており、電界効果の増強による改善を示している。しかし、600 °C 以上の熱処理で確認した $\text{ZrO}_2=2$ nm のパッシベーション特性改善との相関は得られていない。パッシベーション特性の改善には、電荷密度の他に界面準位密度が関連していると考えられるが、今回の試料系では低周波における C-V 特性の取得が困難であったことから今後の課題としたい。

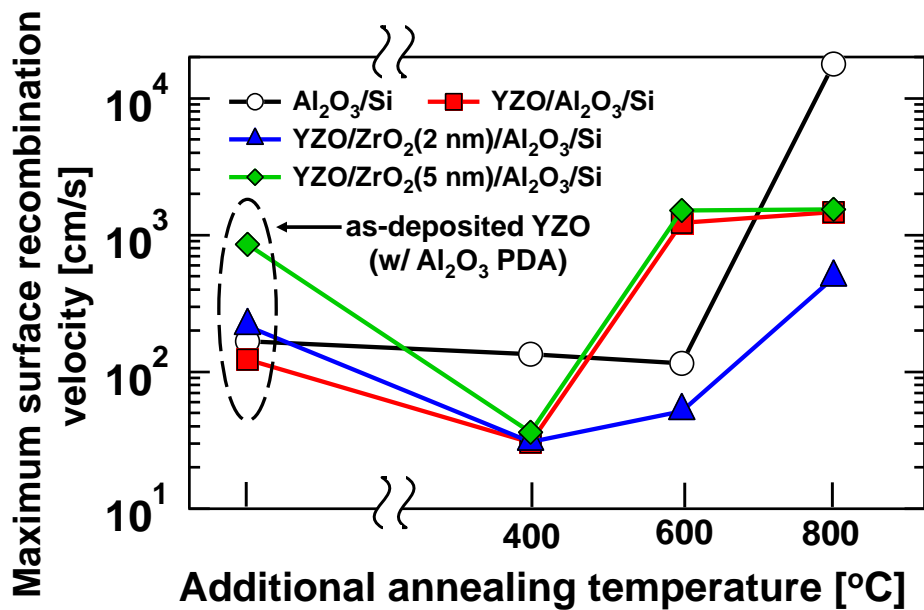


図 4.8 YZO/ZrO₂/Al₂O₃/Si 積層構造における表面再結合速度と熱処理温度の関係.

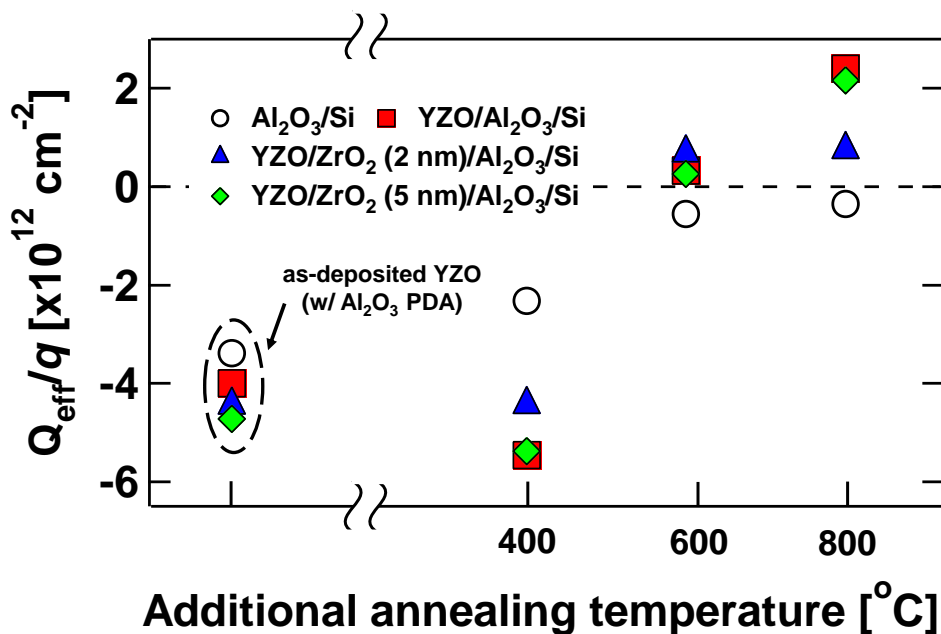


図 4.9 YZO/ZrO₂/Al₂O₃/Si 積層構造における固定電荷密度と熱処理温度の関係.

図 4.10 に as-depo.および 400 °C 熱処理後の YZO/Al₂O₃/Si 構造における透過電子顕微鏡(Transmission electron microscopy: TEM)像を示す. TEM 像から総膜厚が熱処理を施すことによりおよそ 2 nm 減少したことを確認し, 400 °C 以上の熱処理を行った場合でも同様な結果が得られた. また, Al₂O₃/YZO のコントラストが明瞭になっていることから YZO 膜が高密度化したことが示唆された. ZrO₂ は非晶質から BCC 構造への変

化が 450 °C 程度の熱処理を生じ、電荷密度が減少することが報告されている。更に、今回の Y_2O_3 を添加した場合は、特に容易に結晶化が促進されることが考えられる。

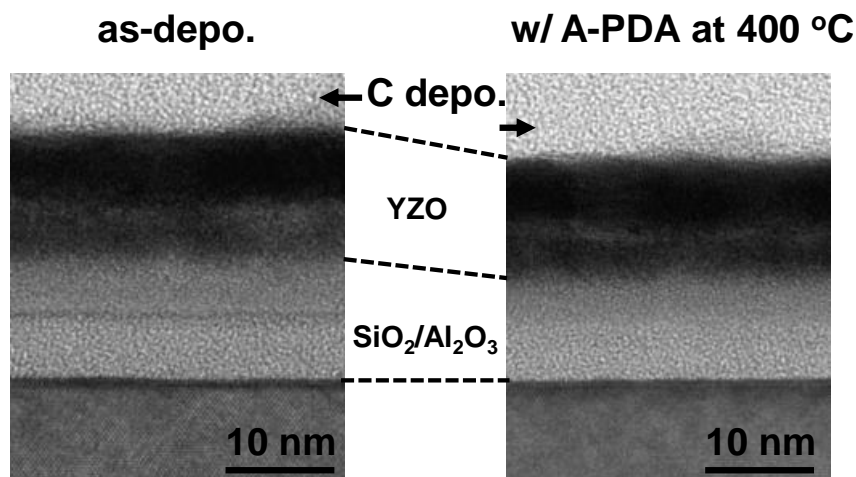


図 4.10 YZO/Al₂O₃/Si 構造における断面 TEM 像

4.5 4章のまとめ

本章では p 型 Si 基板に対して優れたパッシベーション材料である Al₂O₃ 上に高固定電荷を有する YZO 膜を成膜し YZO/Al₂O₃/Si 構造を作製し、評価した。

YZO 膜を Al₂O₃/Si 構造上に積層することで熱処理前および熱処理後共にパッシベーション特性は Al₂O₃/Si 構造と比較し劣化した。この現象を理解する為に組成分析を行ったところ、拡散係数の違いから Al と Y の原子相互拡散により、YZO/Al₂O₃ 界面の化学状態が変化したことに起因することが示唆された。そこで、YZO/Al₂O₃ 界面に原子拡散防止を期待し、制御層として ZrO₂ 層を挿入した。表面再結合速度および固定電荷密度の結果より、ZrO₂=2 nm を挿入することにより 600 °C までの熱耐性効果を得ることを確認した。結果より、ZrO₂ 層を厚くすることとパッシベーション特性の相関は確認できない。従って、ZrO₂ 層の膜厚には最適値が存在することが予想される。これらの最適化の結果、Al₂O₃/Si 界面に対してさらに YZO 膜を積層することで、電界効果の増強が得られ、より高性能な表面パッシベーションを得ることができた。

4 章の参考文献

- 1) A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, *J. Appl. Phys. Lett.* **55**, 1363 (1989).
- 2) P. S. Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, *IEEE Electro. Devise Lett.* **31**, 695 (2010).
- 3) M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1074 (2009).
- 4) A. G. Aberle, S. W. Glunz, A. W. Stephens, and M. A. Green, *Prog. Photovoltaics* **2**, 265 (1994).
- 5) G. Dingemans and W. M. M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 040802 (2012).
- 6) J. Dupuis, E. Fourmond, V. M. Yen, O. Nichiporuk, M. Greffioz, N. Le Quang, and M. Lemitte, *Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 2009, p. 287.
- 7) N. Ikeno, T. Tachibana, H. Lee, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, T. Chikyow, and A. Ogura, *Mater. Sci. Forum.* **725**, 161, (2012).
- 8) T. Katsumata, N. Ikeno, S. Satoh, H. Yoshida, K. Arafune, T. Chikyow, and A. Ogura, *40th Proc. Photovoltaic Specialists Conf.*, 2014, p. 601.

第5章

原子状水素を用いた絶縁膜/Si 界面制御

5.1 はじめに

パッシベーション膜として広く使われているシリコン熱酸化膜はシリコンに対し、高いパッシベーション特性を示す。しかし、熱酸化膜の成膜は 1000 °C 以上の高温プロセスを必要とし、製造コストの増加及びシリコン基板への界面及び基板内への熱ダメージが生じる。シリコン基板へのダメージは少数キャリアの再結合中心を発生させ、太陽電池特性を劣化させる¹⁻⁹⁾。それゆえ、太陽電池産業では低温プロセスへの要求が高くなっている。

本研究では低温プロセスである CVD 法により成膜したシリコン酸化(SiO₂)膜を使用した。しかし、CVD 法で成膜した SiO₂(CVD-SiO₂) 膜のデメリットとして膜中の原料からの不純物混入、界面トラップ電荷密度の増加が主に挙げられる¹⁰⁻¹²⁾。そこで、本章は水素ラジカル処理システムを用いて CVD-SiO₂ 膜のパッシベーション特性を試み、改善とその効果を評価し、その物理的理解を目的とする。

5.2 試料作製方法と評価手法

5.2.1 ユニットセル型原子状水素発生機構

図 5.1 に水素ラジカル処理装置の模式図及び条件を示す。純水素ガスが水素銃の中を流れ、高温に熱されたタングステンワイヤーに触れることにより水素分子がラジカル状態の水素原子になる。その後、ラジカル状水素は水素銃により、試料に直接的に打ち込まれ、界面、表面に到達する。また、タングステンワイヤーは電圧をかけ、電流を流すことにより、約 1800 °C まで上昇する。タングステンワイヤーの温度制御は電圧・電流より計算した抵抗値により制御している。一般的に、チャンバー内のラジカル状水素の濃度はタングステンワイヤーの温度と圧力に依存する。

処理条件はパッシベーション特性への各依存性を確認するため、処理時間、チャンバー内の圧力及び基板温度をパラメータとして変化させた。また、比較として未処理の試料、高温アニール炉(Rapid Thermally Annealing : RTA)を用いて熱処理を加えた試料も用意した。RTA による熱処理は Ar 雰囲気中で 400 °C、30 分間の条件で行った。

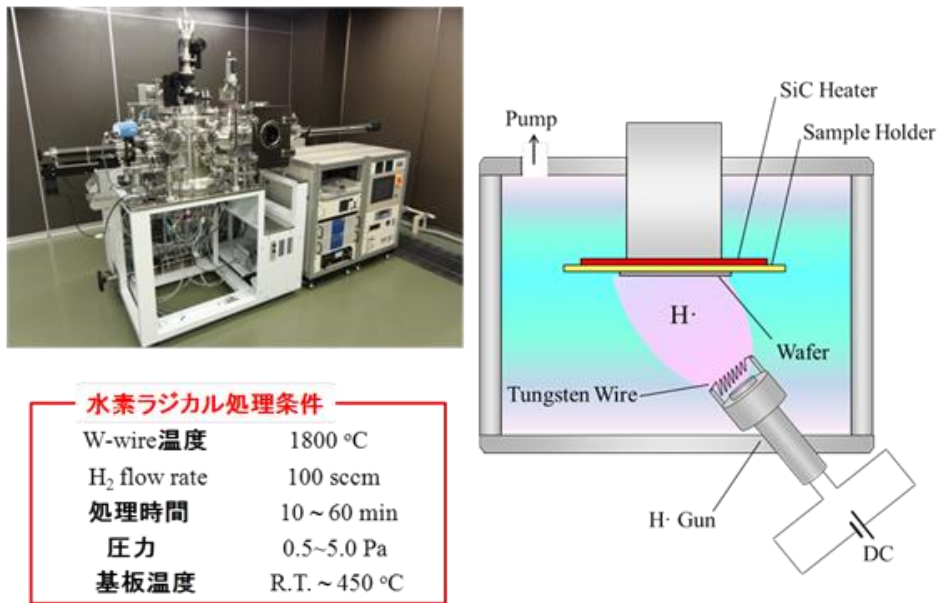


図 5.1 実験に用いた原子状水素発生装置.

5.2.2 X線反射率法

パッシベーション膜の膜厚，界面ラフネスおよび膜密度の測定に X 線反射率(X-ray Reflectometer : XRR)法を用いた. 図 5.2 に XRR 法の原理図を示す. X 線源から入射された X 線はモノクロメータ・コリメータにより，単色および平行化する. その後，入射スリットによって測定に適したビーム形状となり，試料ステージ上の試料表面に照射される. 反射された X 線は，必要に応じてアッテネータで減衰させ受光スリットを経て検出される. また，検出器直前に置かれているスリットは，散乱防止スリットであり，低バックグラウンドでの測定を実現する.

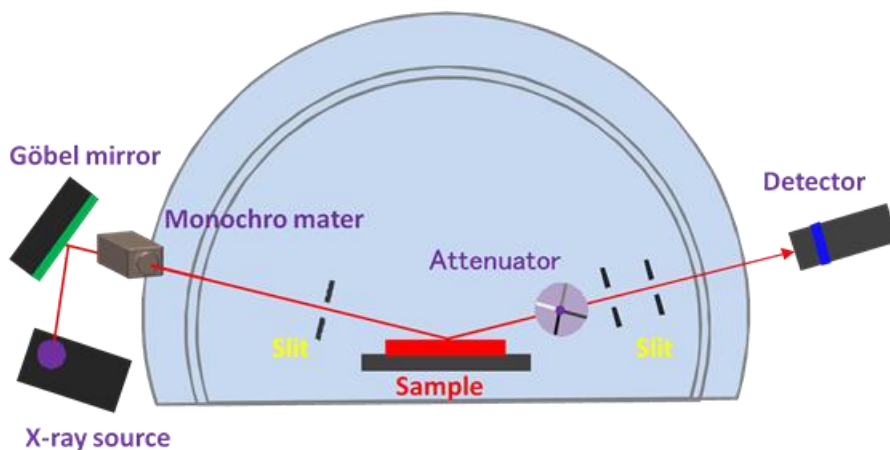


図 5.2 X線反射率法における装置及び光学系の概要図.

X 線反射率法では，通常，各入射角における反射 X 線強度を測定し，そのプロファイ

ルを解析するという手順で、試料の光学的屈折率を決定する。波長の短い光(X線領域)においては、光学的屈折率と膜密度には原子レベルで決まる単純な関係がある。その関係から膜密度が求まる。

X線を物質に入射すると、可視光と同様に物質の表面で反射、屈折等の物理現象が起こる。従って、X線のような非常に短い波長の電磁波についても物質の屈折率が定義でき、X線分野では一般的に次のように屈折率を表現されている、複素屈折率、

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (0 \leq \delta, \beta) \quad (2.1)$$

δ , β の値は、入射する X 線の波長、物質の組成、密度によって理論的に計算することができる。

$$\delta = \left(\frac{r_e \lambda^2 N_A}{2\pi} \right) \rho_M f_1 / A \quad (2.2)$$

$$\beta = \left(\frac{r_e \lambda^2 N_A}{2\pi} \right) \rho_M f_2 \quad (2.3)$$

もし試料が多元素から構成されている場合、全体の原子数に対する各原子の割合を w_i とすると、

$$\delta = \left(\frac{r_e \lambda^2 N_A}{2\pi} \right) \rho_M \sum_i w_i f_{1,i} / \sum_i w_i A_i \quad (2.4)$$

$$\beta = \left(\frac{r_e \lambda^2 N_A}{2\pi} \right) \rho_M \sum_i w_i f_{2,i} / \sum_i w_i A_i \quad (2.5)$$

ここで、 r_e : 古典的電子半径

λ : X線波長

N_A : アボガドロ数

ρ_M : 物質の密度

A_i, A : 物質を構成する原子量

f_1, f_2 : 物質を構成する原子散乱因子 (異常分散項)

上記の式から、試料の構成原子が既知であれば原子散乱因子 f_1, f_2 が決まる。つまり、質量密度が決まるだけで試料の屈折率は計算でき、反射率プロファイルを計算すること

が可能になる。以上の導出により、X線反射率計算のパラメータとして、電子密度、質量密度を含んだ σ や β を用いることもできるが、通常の場合は、物性値として質量密度 σ_M をパラメータとして計算することが多い。

屈折率が空気（真空）より小さいことから、入射角 θ_0 がある角度より小さいとき、可視光と同様に全反射が生じる。この時の角度を臨界角(θ_c)と呼び、 $\theta_c \simeq 2\delta$ となる。入射角が臨界角より小さいとき、入射X線は全反射して反射X線の強度と等しく（反射率1.0）なるが、臨界角を超えると屈折X線が発生し、反射率は入射角のほぼ -4 乗に比例して急激に減衰する。また、物質の表面は非常によく研磨された平面度の良いものでも、オングストローム単位の表面粗さを持ち、この粗さが反射率を減衰させる要因にもなる。

5.3 基板温度に対する原子状水素照射の効果

図5.4に水素ラジカル処理時の基板温度を変化させた時のキャリア表面再結合速度を示す。未処理の試料の他、基板温度 300°C 以下では未処理の試料の表面再結合速度と変わらず、約 1000 cm/s で一定であるが、 400°C で急激に減少している。ここで、熱効果の影響を確認する為にAr雰囲気中、 400°C 、30min熱処理のみを行った試料と比べても、基板温度 400°C で水素ラジカル処理を施した試料は低い表面再結合速度を示した。これは基板温度 400°C の熱による影響だけでなく、水素の効果によってパッシベーション特性が大きく向上したことが示唆された。

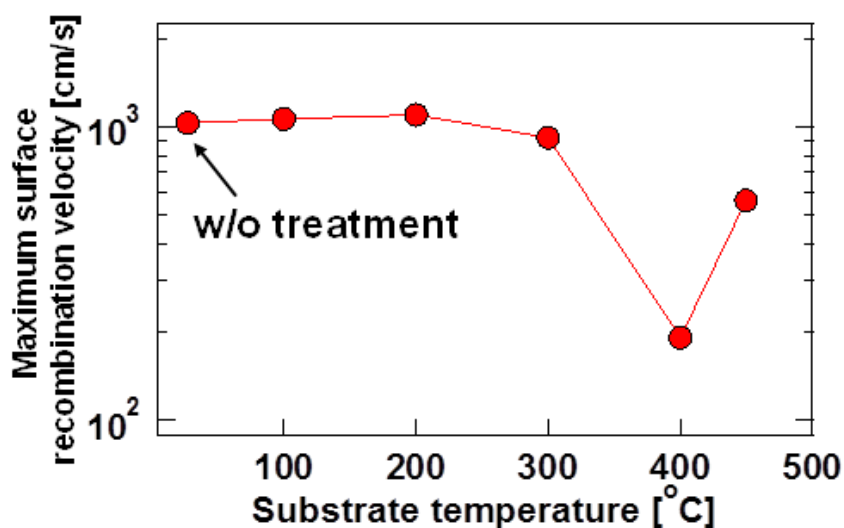


図 5.3 水素熱処理温度に対する表面再結合速度の関係。

次に、このパッシベーション特性改善の要因を調査する為に、C-V法により求めた事項固定電荷密度 Q_{eff} と界面準位密度 D_{it} を図5.4に示す。 D_{it} は表面再結合速度と良い相関が得られており、一方、 Q_{eff} の値は大きな変化は見られなかった。従って、 400°C

でのパッシベーション特性の改善は D_{it} による効果が大い結論付けた。また、図 5.5 より 400 °C で処理を行った場合に効果が顕著な理由として膜密度および屈折率といった SiO_2 の物性パラメータが関連していることが示唆された。ここで、膜質の変化を議論する為に XPS を用いて評価し、その結合状態の情報を得た。図 5.6 に Si^{4+} および $\text{C}1s$ ピークの強度面積比を求めた結果を示す。この結果から、基板温度を上げ、水素ラジカル処理を行うことにより、一定の炭素不純物が除去されることが判った。また、400 °C においてその効果は最も大きくなる。これは、400 °C の熱処理中において、水素が界面までに到達する間に CVD- SiO_2 中の炭素の乖離反応が生じたと考えられる。例えば、 Si-C 結合または O-C 結合として含有されている炭素の乖離エネルギーはそれぞれ 538, 451 kJ/mol であり、小さい熱量により反応が生じる。このため、温度選択的な状況下によって、400 °C で最も効果的に水素ラジカル処理の効果が得られたと結論付ける。しかし、400 °C より高温での熱処理において、劣化の要因は不明確な部分が多く、詳細な調査の継続が必要である。一例として、水素ラジカルは次世代リソグラフィ用のマスク加工技術として注目されている。その理由として、適当な水素ラジカル密度による Si への照射により原子レベルでの加工が可能である。しかし、水素ラジカルの密度が高い場合には、過剰エッチングが発生し、表面のラフネスを劣化させることが知られている¹³⁻¹⁵⁾。

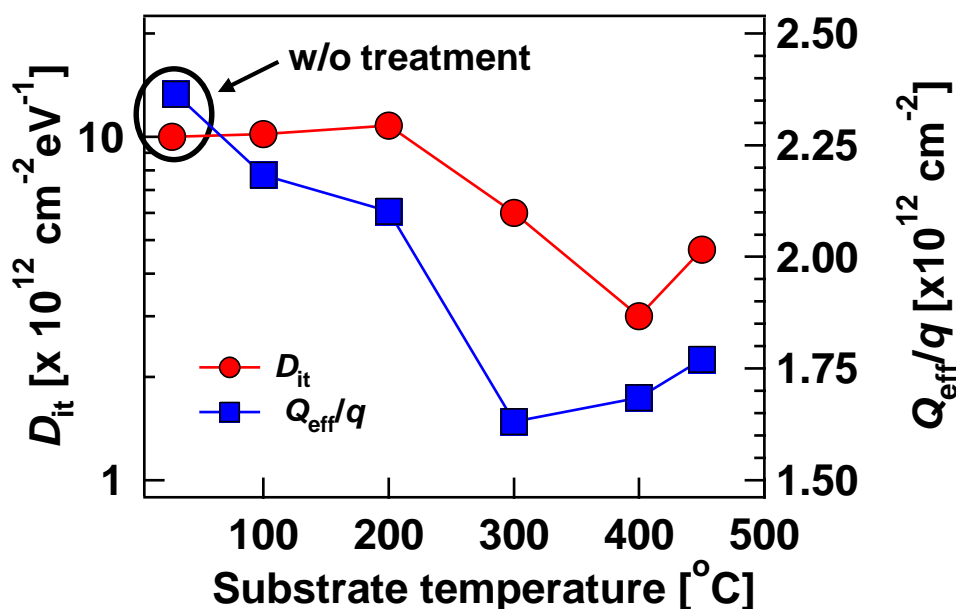


図 5.4 水素熱処理温度に対する界面準位密度および実効固定電荷密度の関係。

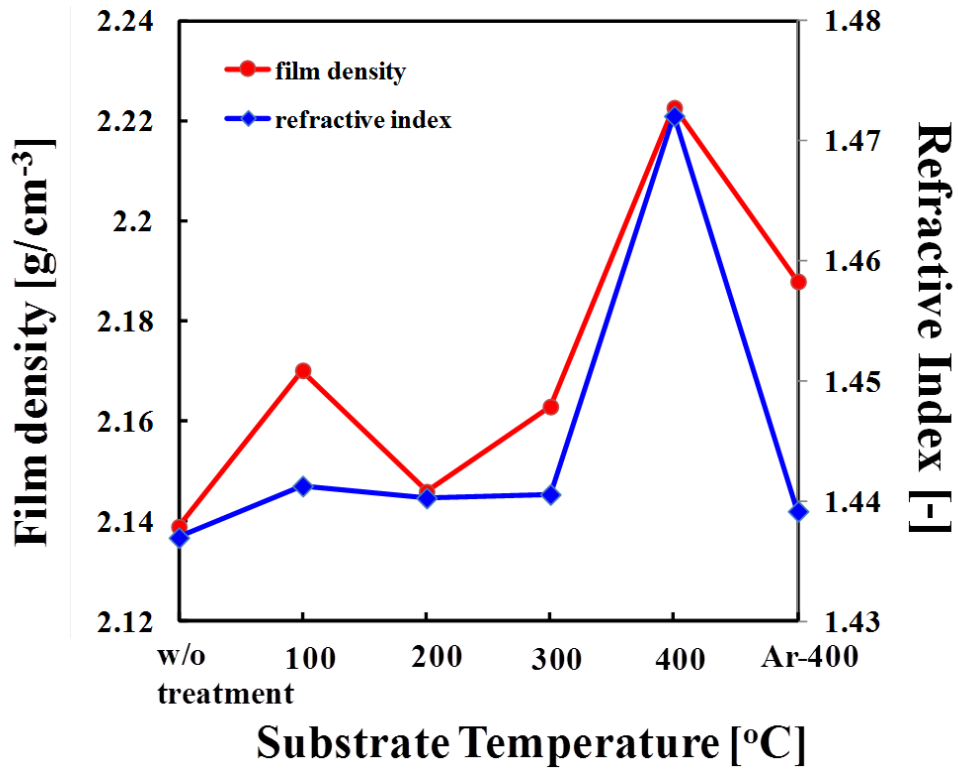


図 5.5 水素熱処理温度に対する SiO₂ の密度および屈折率の関係.

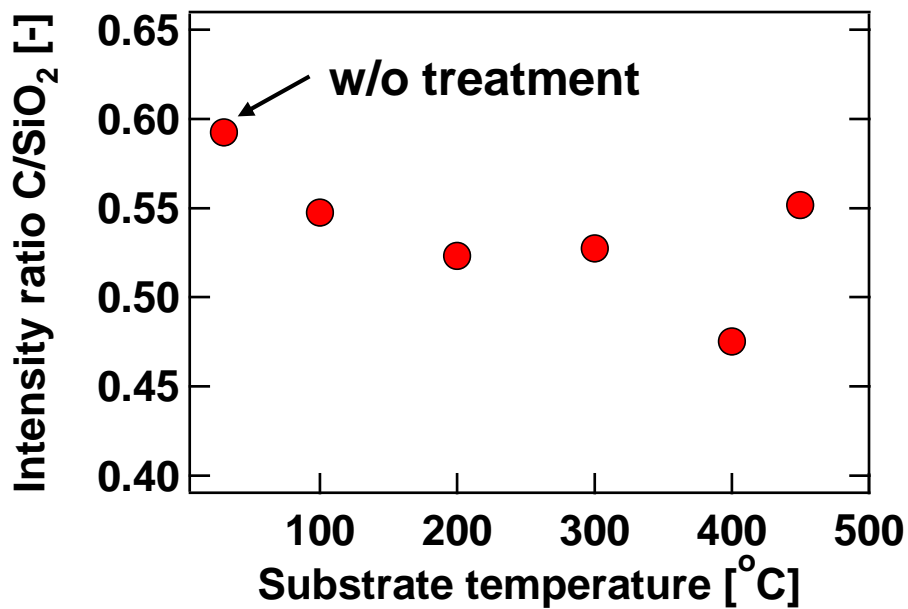


図 5.6 C 1s および Si 2p より求めた水素熱処理温度に対する C/SiO₂ 面積強度比の関係.

5.4 5章のまとめ

本章では、様々な条件による水素ラジカル処理を用いて CVD-SiO₂ 膜のパッシベーション特性の改善とその効果を評価し、以下の結果を得た。

(1) 基板温度を変化させたとき、基板温度 400 °C で水素ラジカル処理を施した場合に、最も良いパッシベーション特性の改善を示した、また、不活性雰囲気中において基板温度 400 °C で熱処理をしたよりも 400 °C で水素ラジカル処理を施した場合の表面再結合速度は低くなった、この結果より、熱効果だけでなく水素ラジカルの効果によって表面再結合速度が下がったことを確認した。

(2) 基板温度 400 °C で水素ラジカル処理を施した試料が最も低い D_t を示した。また、不活性雰囲気中において基板温度 400 °C で熱処理をした試料の D_t は 400 °C で水素ラジカル処理より高い傾向にあった。また界面ラフネスおよび膜密度も同様の傾向にあり、 D_t との相関を確認した。これらの結果は、熱処理の影響だけでなく、水素が界面準位、界面ラフネスを低減させたことを示している。

(3) 基板温度 400 °C での水素ラジカル処理後、SiO₂ 膜の屈折率と密度増加を確認した。また、400 °C で水素ラジカル処理を施した試料は炭素と SiO₂ のピーク強度比が最も低く、ケミカルシフトが最も大きかった。これらの結果は、水素ラジカル処理後に SiO₂ 膜中の炭素不純物が減少し、シリコン原子と酸素原子の結合が強まったことを示している。

上記より、水素ラジカル処理は基板温度 400 °C で効果的であり、太陽電池製造ラインの新規低温プロセスとなる可能性を示した。また、多くのプラズマを用いたプロセスとの親和性も期待できることから、新たなパッシベーション構造への展開が期待される。

5 章の参考文献

- 1) J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Prog. Photovoltaics* 16, 461 (2008).
- 2) J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, *Prog. Photovoltaics* 20, 1 (2012).
- 3) S. D. Wolf, A. Descoeur, Z. C. Holman, and C. Ballif, *Green*, 2, 7 (2012).
- 4) T. Saga, *NPG Asia Mater.*, 2, 96 (2010).
- 5) J. Benick, B. Hoex, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, *Appl. Phys. Lett.* 92, 253504 (2008).
- 6) Y. Hayashi, T. Saitoh, K. Hane, R. Shimokawa, and T. Takeshita, *Proceedings of the 10th European Photovoltaic Solar energy Conference and Exhibition*, 254-257, (1991).
- 7) S. W. Glunz, *Advanced in OptoElectronics*, 2007, 97370 (2007).
- 8) S. W. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta, *J. Appl. Phys.*, 86, 683 (1999).
- 9) K. L. Brower, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 508 (1988).
- 10) A. Steamans, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (15), 2076 (1996).
- 11) B. Leguijt, P. Löfgen, J. A. Eikelboom, A. W. Weeber, F. M. Schuurmans, W. C. Sinke, P. F. A. Alkemade, P. M. Sarro, H. M. Marte, and L. A. Verhoef, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 40, 297 (1996).
- 12) S. Sivonthaman, P. D. Schepper, W. Laureys, J. F. Nijs, and R. P. Mertens, *IEEE Electron Device Lett.*, 19, 505 (1998).
- 13) B. Hoex, F. J. J. Peeters, M. Creatore, M. A. Blauw, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 24, 1823 (2006).
- 14) T. Sameshima, K. Kamisako, and K. Asada, *Appl. Phys. A*, 69, 221 (1999).
- 15) K. Sakamoto, and T. Sameshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 2492 (2000).

第6章

デバイス動作下絶縁膜中キャリア伝導の物理解明

6.1 はじめに

太陽電池市場では、近年まで薄膜系または化合物系太陽電池が市場を伸ばしていたが、ウェハ加工技術の発展により、150 μm 厚より薄い基板を導入したことによる低コスト化で、単結晶 Si を用いた太陽電池が再び市場拡大を示した。また、世界最高効率を更新した Panasonic の HIT 太陽電池に代表される n 型 Si ベース太陽電池が高い変換効率を示し、世界各国のメーカーから種々のセル構造が報告されている。しかし、HIT 太陽電池をはじめ、n 型 Si ベース太陽電池は、軽元素および重金属の汚染に強いといった特徴を持つ一方、セル作製プロセスが p 型 Si ベース太陽電池と比較し高価であり、低コスト化プロセスが求められている。そこで n 型 Si プロセスを精査し、2つのプロセスに注目した。1つ目は、n 型 Si 表面を絶縁膜によりパッシベーションするプロセスである。パッシベーション膜の成膜には、成膜プロセス時間を短くした SiN 膜が検討されている。2つ目は、電極形成である。従来のプロセスでは、Si とのオーミック接合を形成する為に、パッシベーション膜を電極材料が貫通する 700 °C 以上のファイヤースルーが採用されている¹⁻³⁾。しかし、この高温プロセスは高コストの一因であり、更に問題な点として、パッシベーション膜および Si 界面状態を変化させ、パッシベーション特性を劣化させることが挙げられる。そこで、2 nm 以下の酸化シリコン(SiO_x)膜により、Si 表面をパッシベーションし、電極とのコンタクトに代わり SiO_x 膜中をトンネルまたは膜中のリークパスを介したリークにより、キャリアを電極に到達させる構造を採用する。これにより、ファイヤースルーによるコンタクト形成の必要がなくなり、電極形成プロセスが簡易になることが期待される。また、熱処理を行わないことにより、パッシベーションの劣化も抑制できる。Fig.1 に SiO_x 層を導入した太陽電池デバイスの概要図を示す。このデバイス構造は金属-酸化物-半導体(MOS)型太陽電池と呼ばれ、ドイツの研究機関 Fraunhofer ISE 等で研究がされている⁴⁾。しかし、MOS 型太陽電池の研究は試作セルのソーラーシミュレータによる太陽電池特性の評価に留まっており、SiO_x を通るキャリアの挙動、パッシベーション特性といった詳細なデバイス物理の議論は不十分である。そこで、着目する点として SiO_x 中をキャリアが通過する状態における絶縁膜および絶縁膜/Si 界面の化学結合状態、または、電子状態と MOS キャパシタを流れる電流密度との相関である。しかし、デバイス動作での電子状態を得るには、既存の評価手法では、多くの制限があり実現は困難である。従って、本章では評価手法の確立から行うべく、検討を行った。

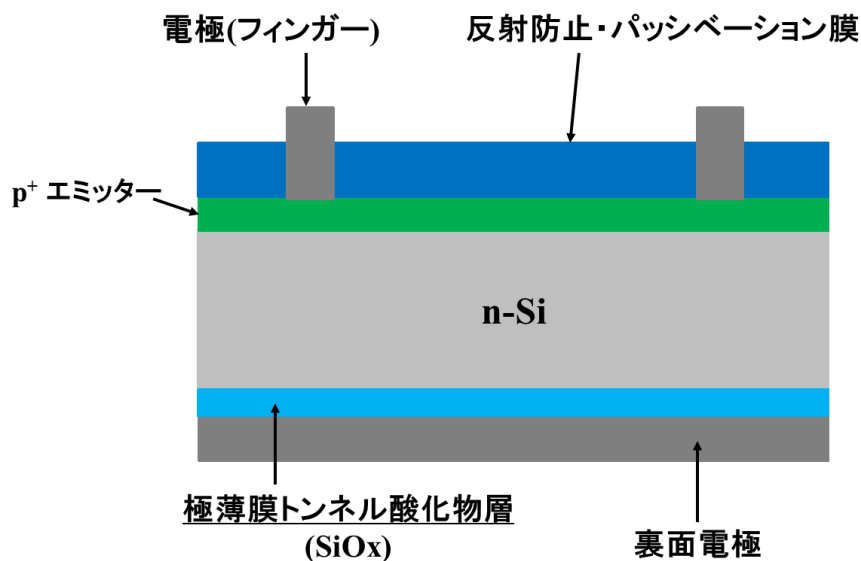


図 6.1 n 型 Si ベースとした金属/酸化膜/半導体(MOS)構造太陽電池の概要図.

6.2 試料作製方法と評価手法

n 型 Si 基板(3-5 Ωcm , 400 μm , (100))に熱酸化 SiO_2 を 0.8, 6.1 nm 成長させ, 高真空中において上部電極(10 nm)を製膜し, Metal/Oxide/Si の MOS 構造を作製した. 電極材料は Al および Pt を選定した. HAXPES 測定における X 線エネルギーは約 8keV を用いた. パスエネルギーは 200 eV, スリットサイズは curved 0.5 mm とした. エネルギー分解能の見積もりおよびエネルギー校正は, 標準 Au 試料の光電子スペクトルを用いて行った. バイアス印加には BL46XU に設置されている電圧電流発生器(ADC 6240A)を用い, 直流電流 0.1, 0.5, 1.0 mA を印加した. 取得したスペクトルは, 価電子帯スペクトル(Valence band: VB), Si 1s, O1s, 電極材料である Al1s および Pt4f のコアスペクトルを測定した.

6.2.1 バイアス印加硬 X 線光電子分光

近年, 半導体デバイスはロジック LSI (Large Scale Integrated Circuit)からメモリデバイス, センサー素子など多岐に渡って発展を遂げ, 社会に必要不可欠な存在となっている. これまで, スケーリング則と呼ばれるトランジスタサイズの縮小によって, 半導体デバイスの性能向上は達成されてきたが, 微細化が進む中で素子サイズはナノスケールに及んでおり物理的な限界と言われて久しい. このような微細化限界の原因として, ゲート絶縁膜として用いられている SiO_2 薄膜の物理的な限界が大きな要因として挙げられる. これはスケーリングの進行に伴う絶縁膜の薄膜化が, ゲートリーク電流の増加を引き起こすためである. これらが引き起こす最も困難な問題は, MOSFET

(Metal-Oxide-Semiconductor Field effect transistor)の動作特性にも影響を及ぼす絶縁膜/Si 界面の設計である。微細化が限界を迎えた現在、チャンネル歪印加技術、 SiO_2 に替わる high-k ゲート絶縁膜、poly-Si に替わる Metal ゲート電極等の新規材料、構造が提唱されているが、チャンネル間キャリア寿命に対して支配的に影響を与える Si バンド内界面準位密度の議論は過去、現在に関わらず盛んに行われている。この界面準位の評価には、多くの場合に容量-電圧 (Capacitance-Voltage:C-V)法が用いられてきた。C-V 法から得られる結果は、界面トラップ電荷にキャリアが捕獲されるまでの動的な状態を評価している。このため、絶縁膜中に欠陥が存在し、リーク電流が大きい試料に対しては C-V 法は効力を発揮しない。また、界面準位が多く存在する系に対しては、Si のバンドを電界によって曲げた場合、空乏層内のキャリアは即座に再結合を生じ、界面準位密度の定量が困難な場合が多い。

このことから、デバイス構造を維持したまま界面の電子状態を評価できる硬 X 線光電子分光(Hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES)法に着目し、試料にバイアスを印加しながら HAXPES 測定を行うバイアス印加 HAXPES(Bias operation – HAXPES: BA-HAXPES)により、デバイス動作時における界面状態を評価した例が多く報告されつつある⁵⁻¹²⁾。本章では、電流バイアス印加状態での HAXPES 法を太陽電池表面パッシベーションの評価に応用することを新たに検討する。

6.3 バイアス印加に対する光電子ピークの変化

図 6.2 に仕事関数(WF)が異なる材料を電極とした MOS 構造の C-V 特性を示すが、電極材料によりフラットバンド電圧がシフトし、 SiO_2 膜のバンドの曲りを示唆している。このバンドの曲りは波動関数のしみだしによるトンネル電流成分にも変化が生じることが考えられる。BA-HAXPES における VB スペクトルの結果は、上部電極の影響によりバイアス印加中に生じる変化を議論するデータの解釈には至らなかった。図 6.3 に Al/ SiO_2 (0.8 nm)/Si 構造における光電子取り出し角度(TOA)80°および 20°の Si1s コアスペクトルを示す。図 6.3(a)に示す TOA=80°では、基板 Si の情報が大部分を占めている。また、バイアスを印加することで Si との混合物のピークが現れた。一方、図 6.3(b)に示す TOA=20°では、基板情報は低減されている。しかし、ゼロバイアス状況で確認した Si 基板由来のピークは、バイアスを印加すると消失した。以上から、バイアス印加中に基板界面近傍で結合状態の変化が示唆された。図 6.4 に同構造において 0.5 mA のバイアス印加状態で TOA を変化させて測定した O1s コアスペクトルを示す。TOA=80°のスペクトルでは、高束縛エネルギー側に TOA=20°では確認できない、強度の弱いピークが確認された。また、この時のメインピークが非対称であることから、Si-O 結合が支配的でありながら、この他にもバイアス印加中に酸素と電極材料である Al に起因した結合状態が形成され、この結合が膜内のキャリアの伝導現象と関わっている可能性が考えられる。しかし、このスペクトルの形状変化が TOA=80°で顕著であり、TOA=20°

では確認されないことから、電極界面の局所的な変化ではなく、構造全体に生じた変化であると考えられるが、確信は得られないことから、今後の課題としたい。

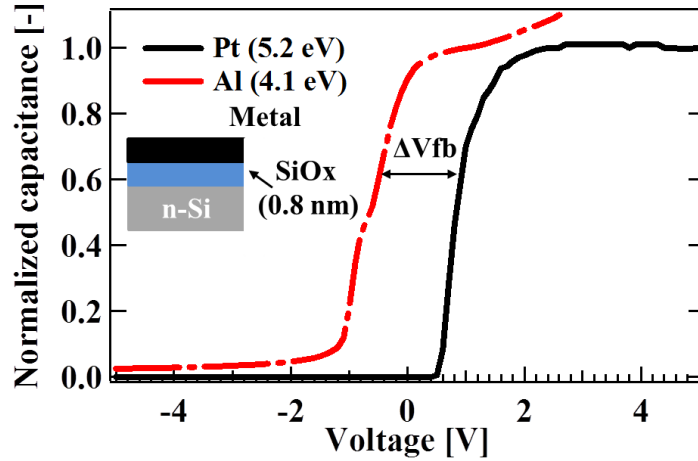


図 6.2 仕事関数(WF)が異なる材料を電極とした SiO_2/Si 構造における C-V 特性.

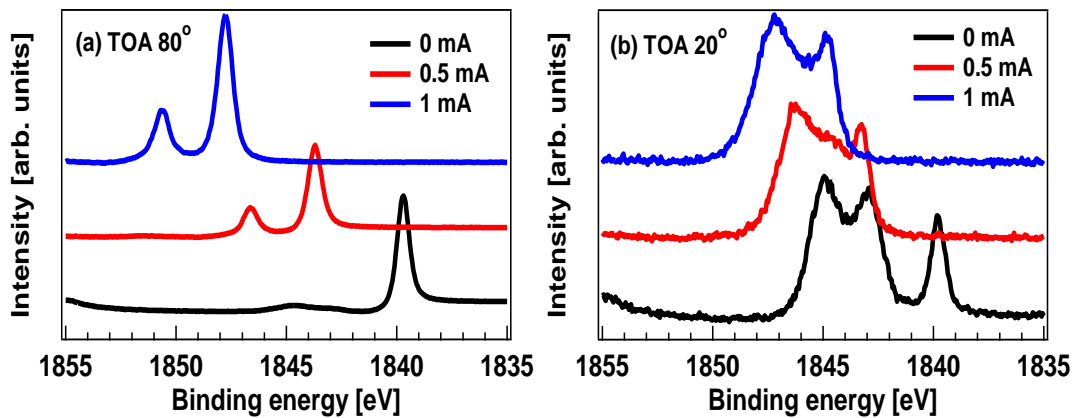


図 6.3 $\text{Al}/\text{SiO}_2(0.8 \text{ nm})/\text{n-Si}$ 構造における $\text{Si}1s$ コアスペクトルのバイアス印加依存. (a)TOA 80° , (b)TOA 20° .

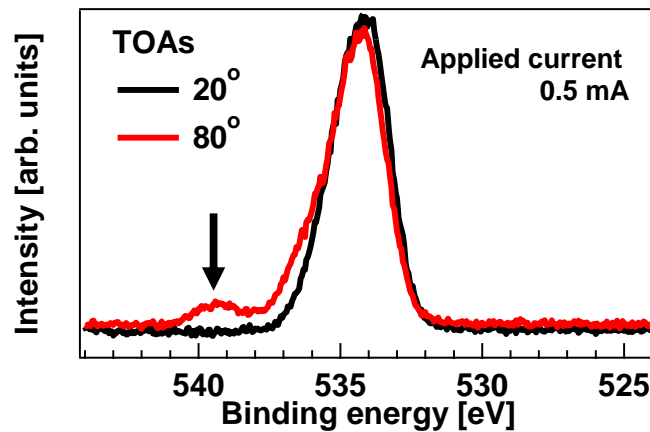


図 6.4 バイアス印加(0.5 mA)中における O1s コアスペクトルの TOA 依存性.

図 6.5 に Pt/SiO₂(6 nm)/Si 構造における印加電流の異なる場合および電流変化後にゼロバイアス下で再測定をした Pt4f のコアスペクトルを示す. 0.5 mA 以上の電流を加えた場合, ピーク位置シフトおよびピーク形状が潰れたように明らかな変化を示した. ここで, ピークシフトの原因は, 電流印加と同時に電圧が印可されたことによる Pt のフェルミレベル変化であることを測定中に確認した. 従って, ゼロバイアス下における初期とバイアス印加後の Pt4f スペクトルの再現性があることから, 電流印加における金属の結合状態変化が導電経路形成に寄与していることが示唆された. この現象は, LSI において抵抗変化メモリー, 太陽電池では TOP-Con 構造におけるキャリア輸送メカニズムの解明にヒントを与える現象として興味深い, 今後の更なる実験と解析が望まれる.

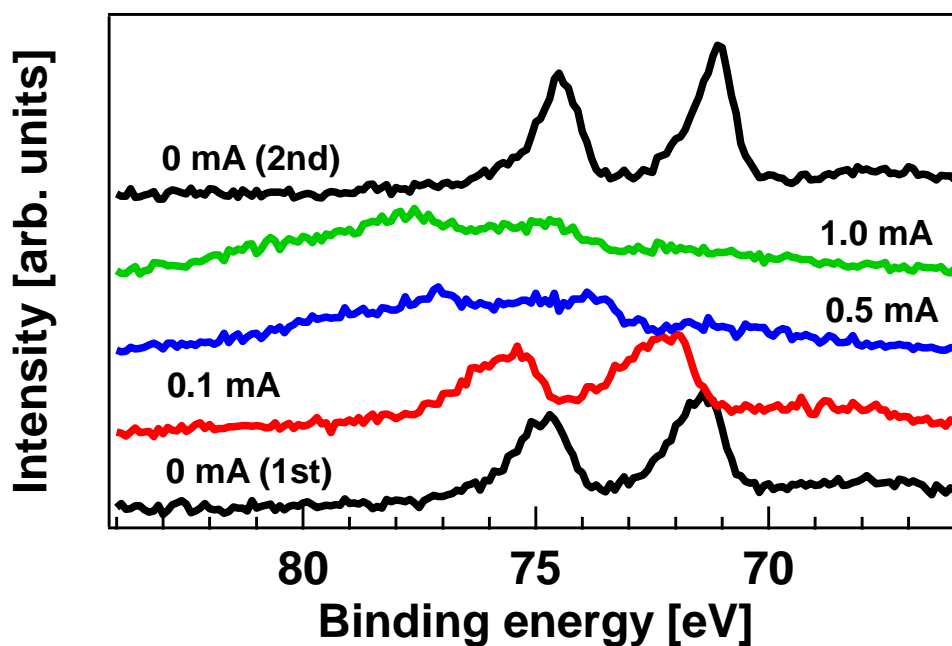


図 6.5 Pt(10 nm)/SiO₂(6 nm)/n-Si 構造における Pt 4f スペクトルの印加電流依存.

6.4 6章のまとめ

本章では, 酸化膜中を流れるキャリアが半導体/酸化物界面の電子状態を直接評価する光電子分光を行った. Al/SiO₂/Si 構造に対して電流バイアス印加を変化させた場合, SiO₂/Si 界面の変化は確認されなかった. 一方, 電極(Al)/SiO₂ 界面における Si1s スペクトルは特に Si⁴⁺ のピーク形状が印加電流値を大きくすると顕著に変化を示した. ここでは, この現象の明確な解決は得られなかったため, 今後更なる本手法の継続的な発展に期待したい.

一方, Pt を電極として用いた場合には, Pt4f コアスペクトルが印加電流に対して, 結合状態の変化(例えば酸化反応)を示しており, 可逆的性質を持つことを確認した. 従って, 電流が絶縁膜を通過する場合には, 電極界面に電極材料との反応が生じ, 電流経路が形成される. このような反応はメモリー材料のデバイス物理に類似しており, 今後は太陽電池材料にとらわれない材料開発に本手法の活用にも期待したい.

6章の参考文献

- 1) J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Prog. Photovoltaics* 16, 461 (2008).
- 2) S. D. Wolf, A. Descoeur, Z. C. Holman, and C. Ballif, *Green* 2, 7 (2012).
- 3) T. Saga, *NPG Asia Mater.* 2, 96 (2010).
- 4) F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120, 274 (2014).
- 5) Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow, and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 113, 163707 (2013).
- 6) Y. Yamashita, K. Ohmori, S. Ueda, H. Yoshikawa, T. Chikyow, and K. Kobayashi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 8, 81-83 (2010)
- 7) Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka and H. Kobayashi, *Phys. Rev., B* 59, 15872 (1999).
- 8) H. Kobayashi, Y. Yamashita, Y. Nakato, T. Komeda and Y. Nishioka, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2276 (1996).
- 9) Y. Yamashita, K. Namba, Y. Nakato, Y. Nishioka and H. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, 79, 7051 (1996).
- 10) H. Kobayashi, T. Sakurai, Y. Yamashita, T. Kubota, O. Maida and M. Takahashi, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 7700 (2006).
- 11) K. Kobayashi, M. Kobata, and H. Iwai, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 46124, 12 (2013).
- 12) K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.*, 547, 98 (2005).
- 13) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J.J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame and M. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4310 (2004).

第7章

結論

第1章では、結晶Si太陽電池の発展について述べ、今後の技術課題について太陽電池の基本構造を基に考察した。今後、結晶シリコン太陽電池の導入を加速するためには低コスト、高効率化が求められ、そのための技術課題と目標について述べた。高性能な太陽電池構造には、キャリア利用向上の観点から太陽電池特性劣化要因を理解することが重要であり、科学を技術背景とする開発を本研究の目的とした。結晶Si太陽電池のキャリア再結合による損失は全体の半分近い割合になることから、半導体表面のパッシベーションが高効率化のブレイクスルーとなることが期待される。しかし、その物理的背景、材料の特性といった重要なパラメータは未だ十分な解明はなされていない。そこで、半導体表面パッシベーション特性の改善を目的とした材料開発・物性評価について詳細に調査した。

第2章では、半導体におけるキャリア再結合に関して、古典的なバルクにおける理論を表面に置き換え、Shockley-Read-Hall(SRH)モデルを拡張した。この時、デバイスシミュレータを組み合わせることで、半導体表面に固定電荷の有無を仮定し、キャリア注入量に対する表面キャリア再結合速度について解析を行った。解析の結果より、界面準位をパラメータとした場合、表面再結合速度は比例関係であった。一方、固定電荷を変化させた場合、 10^{12} cm^{-2} 程度以上の固定電荷のときに表面再結合速度は2乗の反比例関係であることを確認した。従って、半導体界面における界面準位密度は小さく、パッシベーション膜の固定電荷密度は高い材料が必要となる。

第3章では、 O_3 を用いた室温成膜 AlO_x 表面パッシベーションに対して、物理モデルをバンドエンジニアリングの観点から評価を行った。膜厚の異なる AlO_x 膜のキャリア注入量に対するキャリアライフタイムは形状が異なり、電界効果の差によるものと結論付けた。その際のバンド構造を決定する為に、硬X線光電子分光法と実験室光電子分光を組み合わせ、バンドギャップ、Siに対するバンドオフセット、 AlO_x バンド曲がり进行评估した。その結果、膜厚が厚い、つまり、負の固定電荷密度が高い場合にはp型Siに対して、表面近傍のバンドは上向きに曲り、ホールの表面キャリア濃度が変化し再結合に寄与するキャリア量が減少したと考察した。従って、固定電荷密度がバンドの曲りを誘起することで、半導体表面のキャリア密度を制御できることを確認した。

第4章では、固定電荷による電界効果を増強させるために、高固定電荷密度層と界面制御層を組み合わせた積層型パッシベーション構造を提案し、作製、評価を行った。固定電荷層の材料は、高い負の固定電荷密度が期待される ZrO_2 に Y_2O_3 を添加したYZOを用いた。界面制御層には第3章にも用いた Al_2O_3 膜をSiとの界面状態を一定にするように熱処理を施した。しかし、固定電荷密度の評価を行ったところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 構造と比較し劣化を確認

した。この原因は、YZO/Al₂O₃ 界面において双方向に原子拡散が生じたためと結論付けた。そこで、YZO/Al₂O₃ 界面制御層として、ZrO₂ を中間に挿入した。Al₂O₃/Si 構造と比較したところ、パッシベーション特性が改善を示し、固定電荷密度との相関を確認した。また、挿入する ZrO₂ 層には最適膜厚の存在が示唆された。

第 5 章では、低品質な SiO₂ に対してパッシベーション特性の改善を目的とした水素ラジカル処理を行い、SiO₂/Si 界面に対する効果を評価した。水素ラジカル照射量を一定とし、基板加熱温度を変化させたところ、表面再結合速度は 400 °C で極値もち最も改善を示した。この時、界面準位密度もどのような傾向を示した。一方、固定電荷密度には基板温度に対する変化は確認できなかった。また、SiO₂ の膜密度や屈折率は界面準位密度の傾向と一致したことから、SiO₂ 膜の変化(例えば不純物炭素の脱離など)は界面にも影響を与える可能性が示唆された。

第 6 章では、新規構造太陽電池に応用されている絶縁膜を介するキャリア輸送現象と化学結合状態の関係を評価する手法として、バイアス印加硬 X 線光電子分光法の提案、検討を行った。Al/SiO₂/n-Si キャパシタ構造に電流を印加した際、バルク Si からのスペクトルには差は得られなかった。一方、SiO₂ のピーク形状は電流を印加した場合、形状が変化した。また、電極を Pt にした場合には、Pt コアスペクトルの形状が酸化物状態に変化した。これらの結果より、絶縁膜中を流れるキャリアは金属/酸化物界面の反応によるリークパス形成によって電流が流れることが示唆された。

本研究によって、結晶 Si 太陽電池における表面パッシベーションの物理的理解を助けるための絶縁膜/半導体界面評価について、バンド構造や材料物性などを基に明らかにした。現行の太陽電池産業は、開発による成果で良いもの(高変換効率なもの)が作られているのは間違いない。しかし、太陽電池そのものの信頼性に関する議論は不十分なままであり、高寿命など、製品の価値を決める要素に不安が残る。これは、太陽電池を構成する材料が多岐にわたり、その一つ一つに適した評価手法が確約されていないためである。例えば第 1 章で紹介した HIT 太陽電池においても、a-Si によるパッシベーション効果を述べたが、a-Si/c-Si 界面の評価技術は未だ課題を残す。このように、今後更なる複雑化が懸念される結晶 Si 太陽電池において、開発と科学的理解の双方向からのアプローチにより、高い変換効率および信頼できるデバイスの開発が成されることを今後に期待したい。

研究業績

1) 学術論文

1. Norihiro Ikeno, Taka-aki Katsumata, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Shin-ichi Satoh, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, “Investigation of new stacking surface passivation structures with interfacial tuning layers on p-type crystalline silicon”, to be published in Japanese Journal of Applied Physics (2016).
2. Norihiro Ikeno, Takaaki Katsumata, Yoshihiro Yamashita, Shin-ichi Satoh, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, “Effects of Stacking Passivation Structure with Interface Tuning Layer for Crystalline Si Solar Cell Applications”, to be published in Conference Paper of IEEE Photovoltaic Specialist Conference (2016).
3. Norihiro Ikeno Yoshihiro Yamashita, Hiroshi Oji, Shohei Miki, Koji Arafune, Haruhiko Yoshida, Shin-ichi Satoh, Ichiro Hirosawa, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, “Relationship between passivation properties and band alignment in O₃-based atomic-layer-deposited AlO_x on crystalline Si for photovoltaic applications”, Japanese Journal of Applied Physics, 54, 08KD19, pp.1-3 (2015).
4. Yoshihiro Yamashita, Norihiro Ikeno, Tomihisa Tachibana, Yoshio Ohshita, and Atsushi Ogura, “X-ray evaluation of electronic and chemical properties and film structures in SiN passivation layer on crystalline Si solar cells”, Japanese Journal of Applied Physics, 54, 08KD14, pp.1-4 (2015).
5. Ken Mishina, Atsufumi Ogishi, Kiyoshi Ueno, Sachiko Jonai, Norihiro Ikeno, Tetsuya Saruwatari, Kohjiro Hara, Atsushi Ogura, Toshiharu Yamazaki, Takuya Doi, Makoto Shinohara, and Atsushi Masuda, “Plasma-enhanced chemical-vapor deposition of silicon nitride film for high resistance to potential-induced degradation”, Japanese Journal of Applied Physics, 54, 08KD12, pp.1-6 (2015).
6. T. Katsumata, N. Ikeno, S. Satoh, H. Yoshida, K. Arafune, T. Chikyow, and A. Ogura, “Study on Surface Passivation by YZO/AlO_x Stacking Double Layer for Crystalline Si Solar Cells”, Conference Paper of IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 2014

IEEE, pp.0601-0604 (2015).

7. Masaki Funakoshi, Norihiro Ikeno, Tomihisa Tachibana, Yoshio Ohshita, Koji Arafune, and Atsushi Ogura, "Room-temperature photoluminescence evaluation of small-angle grain boundaries in multicrystalline silicon", Japanese Journal of Applied Physics, 54, 112401, pp.1-3 (2014).
8. Ken Mishina, Atsufumi Ogishi, Kiyoshi Ueno, Takuya Doi, Kohjiro Hara, Norihiro Ikeno, Daisuke Imai, Tetsuya Saruwatari, Makoto Shinohara, Toshiharu Yamazaki, Atsushi Ogura, Yoshio Ohshita, and Atsushi Masuda, "Investigation on antireflection coating for high resistance to potential-induced degradation, Japanese Journal of Applied Physics, 53, 03CE01, pp.1-4 (2014).
9. Hyunju Lee, Naomi Sawamoto, Norihiro Ikeno, Koji Arafune, Haruhiko Yoshida, Shin-ichi Satoh, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, "Detailed study of the effects of interface properties of ozone-based atomic layer deposited AlO_x on the surface passivation of crystalline silicon", Japanese Journal of Applied Physics, 53, 04ER06, pp.1-4 (2014).
10. Takahiro Nagata, Seungjun Oh, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Norihiro Ikeno, Keisuke Kobayashi, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, "Photoelectron spectroscopic study on band alignment of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)/polar-ZnO heterointerface", Thin Solid Films, 554, pp.194-198 (2013).

2) 国内・国際会議発表

1. Norihiro Ikeno, Taka-aki Katsumata, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Shin-ichi Satoh, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, Investigation of New Stacking Surface Passivation Structures with Interfacial Tuning Layers on p-type Crystalline Silicon for Solar Cell applications, International Conference of Solid State Devices and Materials, (2015) 北海道.
2. N. Ikeno, Y. Yamashita, T. Chikyow, and A. Ogura, INTERFACE STATES OBSERVATION BETWEEN ATOMIC LAYER DEPOSITED ALUMINUM OXIDE LAYER AND SI BY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2015) Humburg (ドイツ)

3. Norihiro Ikeno, Takaaki Katsumata, Yoshihiro Yamashita, Shin-ichi Satoh, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, Effects of Stacking Passivation Structure with Interface Tuning Layer for Crystalline Si Solar Cell Applications, 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, (2015) LA(アメリカ).
4. 池野成裕, 勝又隆晶, 山下祥弘, 佐藤真一, 吉田晴彦, 新船幸二, 知京豊裕, 小椋厚志, 結晶 Si 太陽電池表面パッシベーションにおける積層構造の検討, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, (2016) 東海大学(神奈川).
5. 池野 成裕, 山下 祥弘, 勝又 隆晶, 知京 豊裕, 小椋 厚志, 金属 Al の熱酸化で形成した AlO_x/Si 界面状態および固定電荷密度, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, (2016) 東海大学(神奈川).
6. N. Ikeno, Y. Yamashita, H. Oji, T. Katsumata, S. Miki, Y. Miki, S. Kitano, K. Arafune, H. Yoshida, S. Satoh, T. Chikyow, I. Hirosawa, and A. Ogura, Relationship Between Passivation Property and Band Alignment on O₃-Based ALD AlO_x Surface Passivated Crystalline Si for Photovoltaic Applications, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, (2014)京都.
7. N. Ikeno, T. Katsumata, Y. Yamashita, S. Satoh, T. Chikyow, and A. Ogura, Photoelectron Spectroscopic Study for Al Oxide Surface Passivation Layer Formed by Thermal Oxidation of Metallic Al, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2014) Amsterdam (オランダ).
8. 池野 成裕, 山下 祥弘, 陰地 宏, 三木 祥平, 新船 幸二, 吉田 晴彦, 佐藤 真一, 廣沢 一郎, 知京 豊裕, 小椋 厚志, ALD 法で成膜した AlO_x パッシベーションのバンド構造評価, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, (2014) 北海道大学(北海道).
9. N. Ikeno, M. Kobata, K. Kobayashi, S. Suzuki, S. Satoh, T. Chikyow, and A. Ogura, Evaluation of Surface Passivation Material with Controlled Fixed Charge by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, 23rd Photovoltaic Solar Energy Conference, (2013) Taipei (台湾).
10. N. Ikeno, M. Nagasaka, T. Tachibana, S. Suzuki, K. Ishibashi, H. Yoshida, K.

Arafune, S. Satoh, T. Chikyow, and A. Ogura, Effect of Hydrogen Radical Treatment on Si Surface Passivated by O₃-Base ALD AlO_x, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2013) Paris (フランス).

Norihiro Ikeno, Masaaki Kobata, Keisuke Kobayashi, Toyohiro Chikyow, and Atsushi Ogura, Post Oxidation Annealing Effect on the Properties of Ternally Alloyed Passivation Materials for Si Solar Cells, 2013 JSPA-MRS joint symposia, (2013) 同志社大学 (京都).

3) 競争的資金(代表)

日本学術振興会特別研究員 DC1(2013年4月~2016年3月)

謝辞

本研究の一部は、JST-CRESTによる研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」の研究課題「界面局所制御による光・キャリアの完全利用」の支援によって行われました。共同研究関係の皆様には感謝申し上げます。

本研究における試料作製および評価の一部は、文部科学省のナノテクノロジー・ネットワークプログラムの支援を受け、国立研究開発法人 物質・材料研究機構にて行われました。

学部3年次の研究室配属より、半導体デバイス、材料物性、評価およびプロセス等について多く御教授くださり、また国立研究機関での研究をご紹介してくださいました明治大学理工学部電気電子生命学科半導体ナノテクノロジー研究室の小椋厚志教授に厚く御礼申し上げます。

私を研究グループの一員として迎えてくださり、本研究における指針の決定およびゼミを通して多くの専門知識の御指導、御鞭撻をいただきました国立研究開発法人物質・材料研究機構、ナノマテリアルユニットの知京豊裕ユニット長に厚く御礼申し上げます。

本研究を進める上で、実験方法や理論に関する御指導、そして学会発表準備の際に的確なアドバイスをしていただきました半導体デバイス材料グループの長田貴弘博士に厚く御礼申し上げます。

私が国立研究開発法人物質・材料研究機構の配属より、私をオフィスに迎えてくださり真空成膜技術の御教授やクリーンルームや実験室での実験に関する姿勢の御鞭撻、実験結果に対する考察および多くのコメント、本論文4章に関する6元コンビナトリアルスパッタ装置のメンテナンスをして頂きました株式会社COMETの鈴木撰博士、石橋啓次博士、高橋健一郎博士、李成奇博士、松井裕美氏に厚く御礼申し上げます。

本論文を発表するにあたり、有意義な御指摘や御指導、副査をして頂きました、明治大学理工学部電気電子生命学科 勝俣裕准教授および国立研究開発法人物質・材料研究機構 MANA ファウンドリ統括マネージャー、明治大学連携大学院客員教授 生田目俊秀博士に心より感謝致します。

物質・材料研究機構内での手続きなど身の回りのお世話をして頂きました半導体デバイス材料グループの松下美智世氏に深く感謝いたします。

学内での事務手続きや、物質・材料研究機構における手続きのまとめをしてくださいました半導体ナノテクノロジー研究室の村井真由美氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、貴重なお時間を頂き実験結果に対する助言および研究に関する提案をして頂きました兵庫県立大学の佐藤真一教授、吉田晴彦准教授、新船幸二准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文で行ったHAX-PES測定において、装置の準備や測定の際に補助をして頂きま

した公益財団法人 高輝度光科学研究センター(JASRI)産業利用推進室(現 あいちシンクロトロン 研究員)の陰地 宏博士に厚く御礼申し上げます。

半導体ナノテクノロジー研究室の先輩，同期，後輩一同には，多くの刺激と経験を長い時間の中で共有でき，充実した生活を送ることができたことを感謝申し上げます。

多くの人に支えられ，本論文を執筆することができました。改めて謝辞にお載せすることができなかった私を支えてくださったすべての方々も含め，厚く御礼申し上げます。

最後に，私の物質・材料研究機構での研究を快く受け入れ，経済的・精神的に支えてくださいました両親・姉・祖父母に感謝いたします。