

戦略的創造研究推進事業 CREST

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」

研究課題

「界面局所制御による光・キャリアの完全利用」

研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者:佐藤 真一

(兵庫県立大学大学院工学研究科、特任教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

現在の太陽電池性能を制限しているのは主に界面におけるキャリアと光の損失である。そこで本研究では「界面パッシベーション」と「反射防止（光閉じ込め）」に着目し以下の研究をこれまでに行った。実施に当たっては兵庫県立大学及び明治大学が一体となって推進した。

界面パッシベーションの物理モデルを構築するために、アモルファス水素化窒化シリコン ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) およびアモルファス酸化アルミニウム (AlO_x) をモデル材料とし、各種製法、製膜条件及び熱処理と界面パッシベーションとの関係について詳細に検討を行った。その結果、界面準位密度、 D_{it} 及び実効固定電荷密度、 Q_{eff}/q と最大界面再結合速度、 S_{max} との関係は、概ね $S_{max} \propto D_{it} / (Q_{eff}/q)^2$ の関係にあることを解析および実験から見出した。このことから本課題の最終目標値である界面再結合速度を 10 [cm/s] 以下にするためには、界面準位密度を 2×10^{11} [$\text{cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$] 以下、実効固定電荷密度を 2×10^{12} [cm^{-2}] 以上にする必要があることを明らかにするとともに、製膜条件を最適化することによって原子層堆積法 (ALD 法) のみならず、スパッタ法、及びミスト化学気相成長法 (mist-CVD) の各製法によっても目標値達成が可能であること、加えて製膜後の熱処理が有効であることを実験的に明らかにした。また、構造解析によって AlO_x 膜と Si 基板との界面に非常に薄い SiO_x 層が自己整合的に形成されていることが判明し、 $\text{AlO}_x/\text{SiO}_x$ 界面に生じた界面ダイポールが固定電荷の起源に大きく関与し、電界効果を生み出す新規な手段として活用できることをシミュレーションと実験の両面からこの分野で初めて明らかにした。

一方、上記指針を踏まえてコンビナトリアル手法を用いて新規パッシベーション材料を探索した結果、膜中起因の固定電荷を与える候補として ZrO_2 、 Y_2O_3 系材料、特にその混晶系 (YZO 系) が大きな負の固定電荷の創出を可能にすることを見出した。実験の結果、 ZrO_2 (80%) – Al_2O_3 (20%) で実効固定電荷密度 -5.8×10^{12} [cm^{-2}]、 ZrO_2 (85%) – Y_2O_3 (15%) で実効固定電荷密度 -7.8×10^{12} [cm^{-2}] と、大きな値が得られ、新規材料開発への方向性を示すことができた。さらに、これらの界面ダイポール及び膜中固定電荷創出に関する成果を融合し、YZO/ AlO_x / SiO_x の 3 層からなるパッシベーション構造を Si 基板上に実際に試作した結果、各単層膜を超える実効固定電荷が得られ、本構造が電界効果パッシベーション膜として有効に機能していることを明らかにした。

反射防止に関しては、シミュレーションの結果から屈折率の異なる 2 層膜構造が有効であることが明らかになった。そこでパッシベーション膜として使用される $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ の組成比を変化させることで屈折率を制御し、2 層膜構造をテクスチャー表面に形成した。その結果、実効反射率を 1.3% と極めて低い値に抑えることに成功した。

太陽電池の試作については、当初電極構造に問題があったためパッシベーション特性としての評価が不十分であったが、NEDO および装置・材料メーカーの協力のもと、レーザーによるコンタクト加工法の導入など電極形成技術の改善を図りながら現在デバイス試作を推進中。一方、量産型 AlO_x スパッタ装置を用いたパッシベーション技術の開発を共同で行っている装置メーカーを通じてデバイスメーカーにて太陽電池を試作した結果、N 型両面構造で 21% と、現時点における世界最高レベルの変換効率を達成し、電界効果パッシベーション膜の有効性を実証できた。加えて、パッシベーション膜の基板面方位依存性や熱、紫外線等の外的要因によるパッシベーション特性の安定性、信頼性に関するデータの蓄積を行い、パッシベーション技術の実用化に大きく貢献することができた。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 本研究では、 AlO_x 膜を中心に各種製膜方法、条件によって形成したパッシベーション膜の特性を総合的に評価・整理し、定式化に結びつけると共に、最終目標とする表面再結合速度 10cm/s 以下を実現できる界面準位密度及び実効固定電荷密度領域を具体的に明示した上で、解となる製膜手段を実験により見出した。構築された物理モデルは、従来各研究機関で個々に発表された結果を統一化するのみならず、今後のパッシベーション材料開発へ具体的な指針を与えるものであり、学術的、実用的な価値は非常に高いといえる。
2. 実験の過程において、 $\text{AlO}_x/\text{SiO}_x$ 界面に生じた界面ダイポールが固定電荷の起源に大きく関与していることが示唆され、分子動力学(MD)シミュレーションによってダイポール発生メカニズムを追求した結果、世界で初めて界面ダイポールの再現に成功した。さらに、正負両方向の界面ダイポール実現に取り組んだ結果、他の材料、組成にも幅広く適用できる画期的なモデルの構築に結びつけた。このことは、界面ダイポールが界面制御の新たな手段として活用できることを理論的に明らかにするのみならず、新規なパッシベーション膜開発への指針を与えるものと言え、太陽電池ならびに半導体におけるデバイス・材料分野へのインパクトが極めて大きい。
3. 物理モデル構築の過程で得られた材料探索の指針を踏まえて、コンビナトリアル手法による各種材料及びその混晶系を詳細に探索した結果、膜中起因の固定電荷を与える候補として $\text{YZO}(\text{ZrO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)$ 系材料、特にその混晶系が熱処理後に大きな負の固定電荷の形成を可能にすることを見出し、 ZrO_2 (85%) – Y_2O_3 (15%) で実効固定電荷密度 $-7.8 \times 10^{12} [\text{cm}^{-2}]$ を得た。新規材料開発に関しては様々な研究が行われているが、 $5 \times 10^{12} [\text{cm}^{-2}]$ を超える大きな負の固定電荷と熱安定性に優れた酸化物混晶系のパッシベーション材料の開発は本研究以外の実施例では見当たらず、今後の新規材料開発の方向性を示す画期的な成果といえる。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 室温製膜 ALD 装置に加えて、スパッタ装置及びミスト CVD 装置を用いて製膜した AlO_x 膜の界面特性を幅広く評価することにより、物理モデル構築に寄与するのみならず、 AlO_x 膜の実用化に向けて多くの選択肢を提示した。中でもスパッタ装置については、国内大手装置メーカーである大日本スクリーン製造(株) *と共同でパッシベーション技術の研究開発を行い、量産型装置を用いて ALD と同レベルの界面特性を達成したことは、今後の AlO_x パッシベーション膜の実用化に大きく貢献した成果といえる。 *現(株)SCREEN ファインテックソリューションズ
2. 本研究で得られた AlO_x パッシベーション膜を NEDO 及び装置・材料メーカーの協力のもとポイントコンタクト型太陽電池に適用し課題を抽出、問題となった電極形成技術の改善を図りながらデバイス試作を推進している。一方、共同研究を行っている装置メーカーを通じてデバイスメーカーにて試作・評価を行った結果、N 型両面構造で 21% と、現時点における世界最高レベルの変換効率を達成した。このことは電界効果パッシベーション膜の有効性の実証と共に、結晶シリコン系太陽電池における次世代構造の実用化を一気に加速する成果といえる。
3. 本研究では、界面パッシベーション特性の向上に加えて、Si 結晶基板の面方位依存性や熱的安定性、経時変化、紫外線の影響など、様々な外的要因に対する影響を広範囲に評価し、そのメカニズムを追求する一方、屈折率を制御した 2 層窒化膜構造をテクスチャー表面に形成し、実効反射率 1.3% を達成した。これらパッシベーション膜に係る安定性・信頼性データの蓄積並びに光閉じ込め効果の検証結果は、今後、NEDO はじめデバイスメーカーによるパッシベーション材料の選定、トータルプロセスの構築に大きく貢献する成果といえる。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「兵庫県立大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
佐藤 真一	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	教授 (H26 より特任)	H21.10~
吉田 晴彦	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	准教授	H21.10~
森 英喜	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	助教	H21.10~
新船 幸二	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	准教授	H21.10~
堀田 育志	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	准教授	H23.4~
井口 功嗣	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
今枝 博紀	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
上田 圭吾	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
榎本 裕也	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
谷脇 将太	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
豊嶋 祐樹	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H25.4~
高柳 暢	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 1 年	H26.4~
早柏 公貴	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 1 年	H26.4~
藤井 智公	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 1 年	H26.4~
今西 啓司	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 1 年	H26.4~
三宅 省三	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 1 年	H26.4~
大下 祥雄	豊田工業大学 大学院 先端工学専攻	教授	H21.10~
門田 昌郎	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H21.10~H24.3
早川 宗久	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H21.10~H24.3
藤枝 潤	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H22.4~H24.3
松谷 亮佑	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H22.4~H24.3

高 軍思	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	非常勤研究員	H23.1~H24.3
濱野 純平	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H22.4~H25.3
三木 祥平	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	RA	H21.10~H25.3
花崎 秀樹	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H24.4~H26.3
飯尾 成央	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H24.4~H26.3
漆畑 孝	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H24.4~H26.3
山本 俊輔	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	修士 2 年	H24.4~H26.3
酒井 智香子	兵庫県立大学 大学院 工学研究科	非常勤研究員	H24.9~H26.9

研究項目

- ・界面パッシベーションの物理モデルの構築
- ・界面特性の電氣的評価
- ・反射防止構造の開発

②「明治大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
小椋 厚志	明治大学 理工学部	教授	H21.10~
木村 正和	明治大学 理工学部	兼任講師	H21.10~
沼澤 陽一郎	明治大学 研究・知財戦略機構	客員研究員	H21.10~
LEE, Hyun Ju	明治大学 研究・知財戦略機構	研究推進員 (ポスト・ドクター)	H22.10~
澤本 直美	明治大学 研究・知財戦略機構	研究推進員 (ポスト・ドクター)	H24.4~
知京 豊裕	独立行政法人 物質・材料研究機構	MANA ナノエレクトロニクス材料ユニット ユニット長	H21.10~
小野 春彦	神奈川県 産業技術センター	機械・材料技術部 部長	H21.10~
渡邊 孝信	早稲田大学理工学術院	教授	H21.10~
廣沢 一郎	財団法人高輝度光科学研究センター 産業利用推進室	室長 主席研究員	H21.10~
小金澤 智之	財団法人高輝度光科学研究センター 産業利用推進室	研究員	H21.10~

須田 耕平	明治大学 大学院 理工学研究科	D1	H25.4~
原田 顕	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~
木嶋 隆浩	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~
原 慎一	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~
勝又 隆晶	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~
佐藤 邦孝	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~
安川 裕政	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H26.4~
徳武 寛紀	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
山本 章太郎	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
栗島 一徳	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
石原 聖也	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
今井 亮佑	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
宇野 匠	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
中川 啓	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
山下 祥弘	明治大学 大学院 理工学研究科	M1	H26.4~
増田 純一	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H21.10~H22.3
永田 晃基	明治大学 大学院 理工学研究科	D1	H21.10~H23.3
湯山 龍	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H21.10~H23.3
鮫島 崇	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H21.10~H24.3
富田 基裕	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H21.10~H24.3
武井 宗久	明治大学 大学院 理工学研究科	助手(D2)	H21.10~H24.3
杉山 正敏	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H24.4~H24.8
土屋 佑樹	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H22.4~H25.3
宮崎 直人	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H22.4~H25.3

橋口 裕樹	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H22.4~H25.3
池野 成裕	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H22.4~H25.3
穂刈 泰明	明治大学 理工学部	兼任講師	H21.10~H25.12
船越 正輝	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H24.4~H26.3
小橋 和義	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H24.4~H26.3
岩崎 竜平	明治大学 大学院 理工学研究科	M2	H25.4~H26.3

研究項目

- ・新規パッシベーション材料の探索
- ・結晶・パッシベーション膜界面構造の評価

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について
(研究チーム外での連携や協働についてご記入ください。ライフ分野では臨床医等を含みます。)

NEDO 結晶シリコン太陽電池プロジェクトと連携し、 AlO_x を用いたセル試作を行った。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 界面パッシベーションの物理モデルの構築

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、界面再結合のモデルの構築を試みた。評価対象として n 型シリコン用としてアモルファス水素化窒化シリコン(a-SiN_x:H)を、p 型シリコン用としてアモルファス酸化アルミニウム(AIO_x)をモデル材料と選定し、製膜方法、条件や熱処理と界面パッシベーションの関係について検討を行った。

3.1.1 AIO_x 膜の作製および評価(兵庫県立大)

a-SiN_x:H 膜は現在の結晶シリコン太陽電池のパッシベーション膜として実用化されているのに対し、AIO_x 膜は p 型シリコン用に適した負の固定電荷を有すると期待されているものの、具体的な固定電荷発生メカニズムは十分理解されていない。そこで高品質な膜形成が期待出来る原子層堆積法(ALD 法)、ALD 法と比較して高い量産性が期待出来るスパッタ法、およびより低コストでの膜形成が期待出来るミスト化学気相堆積法(ミスト CVD 法)を用い AIO_x 膜を形成し評価した。

AIO_x 膜は製膜後の熱処理(PDA)により固定電荷が発生するという報告が多くなされているが、これらの報告では、AIO_x 膜の製膜時に加熱をしているため、製膜時の加熱効果と PDA の効果の分離が困難である。そこで我々のグループでは酸化源としてオゾンを用いた ALD 法に適用することにより、室温での AIO_x 膜の形成を可能とした。Fig.1-1-1 に室温製膜および加熱製膜(200°C, 300°C)試料の最大界面再結合速度 S_{max} [cm/s] の PDA 時間依存を示す。なお、最大界面再結合速度はシリコン基板のバルクライフタイムを無限大と仮定して、キャリア注入量 $\Delta n = 10^{15}$ [cm⁻³] における実効ライフタイム τ_{eff} [sec] から以下の式より求めた。

$$S_{max} = \frac{W}{2 \times \tau_{eff}}$$

なお、W [cm] は基板厚である。製膜直後の S_{max} はどの試料も目標レベル($S_{max} < 10$ [cm/s]) よりも一桁以上悪い状態であったが、室温試料および 200°C 加熱製膜試料は PDA により目標レベルと同等あるいは超えた性能を示した。一方 300°C 加熱製膜試料は PDA により S_{max} は改善されたが目標レベルまで達しなかった。また PDA による S_{max} の変化速度は各試料間で顕著な違いが見られた。そこで PDA 処理による S_{max} 以外の様々な膜特性の変化を評価した。

膜厚に関しては加熱製膜試料は 2 割程度の減少が見られたのに対し、室温製膜試料は 3 割程度と減少量が相対的に大きかった。赤外分光法(FT-IR)および昇温脱離ガス分析法(TPD)の分析の結果から、室温製膜試料は原料ガス起因の炭素関連不純物が存在し、それらが PDA により脱離したことが判った。また、PDA により加熱製膜試料の屈折率は増大したのに対し、室温製膜試料は反対に減少していた。これは残留炭素関連不純物の脱離によりボイドが形成されたと考えられる。FT-IR 測定からは、Al-O フォノンに関連する吸収が観測されたが、この吸収ピークは加熱製膜試料の場合は PDA による変化は観察されなかったが、室温製膜試料では [10 cm⁻¹] 以上の変化が観察された。この結果から、室温製膜試料は膜全体で大きな構造変化を起していることが示唆された。

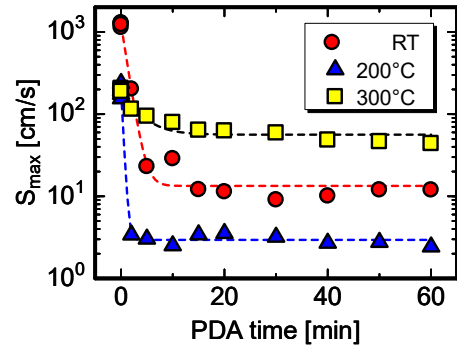


Fig.1-1-1 最大再結合速度の PDA 時間依存 (PDA は大気中、400°C で実施)。

電気的特性の評価にはC-V特性測定を用い、界面準位密度 D_{it} [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$] および実効固定電荷密度 Q_{eff}/q [cm^{-2}] を求めた。Fig.1-1-2 に D_{it} および Q_{eff}/q の PDA 時間依存を示す。 D_{it} に関しては、全ての試料で改善(減少)しているが、その改善の度合い、速度に相違が見られた。一方 Q_{eff}/q に関しては、室温製膜試料は負の固定電荷密度の増大が見られるが、加熱製膜試料では PDA の効果はほとんど見られなかった。これらの結果から、PDA による S_{max} の改善は加熱製膜試料の場合は D_{it} の減少によるものであり、室温製膜試料の場合は D_{it} の減少および Q_{eff}/q の増大によるものと判った。

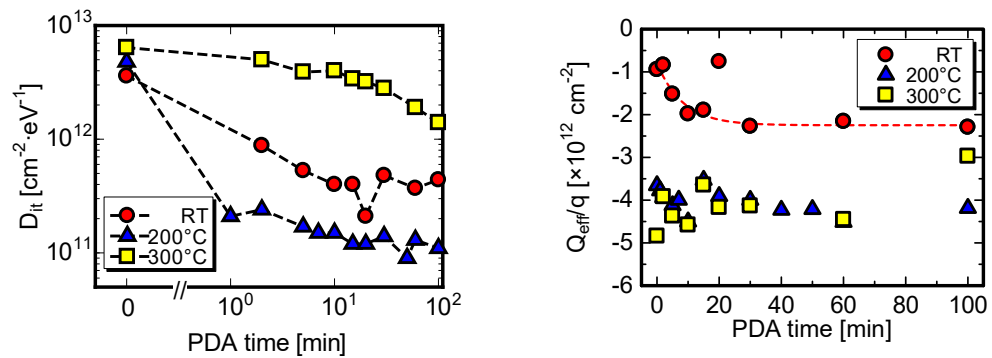


Fig.1-1-2 界面準位密度(左)および実効固定電荷密度(右)の PDA 時間依存

オゾン援用 ALD 法により製膜した AlO_x 膜はパッシベーション膜として有用なレベル($S_{max} < 10 \text{ cm/s}$)の性能を有し、その主たる要因が比較的良好な界面状態と負の固定電荷によるものとわかった。そこでより低コストなプロセスを目指して、大気圧下で製膜可能なミスト CVD 法を用いて AlO_x 膜作製を試みた。Fig.1-1-3 に S_{max} の製膜温度依存を示す。PDA の有無に関わらず、製膜温度が $350\text{--}450^\circ\text{C}$ の領域ではパッシベーション膜として有用なレベルの性能を示し、最も良かった 400°C で製膜した試料は S_{max} が 3 cm/s を切る極めて良好なパッシベーション性能を示した。そこで製膜温度を 400°C と固定し、パッシベーション性能の膜厚依存性について検討を行った。Fig.1-1-4 に S_{max} の膜厚依存を示す。膜厚が約 5 nm の試料では S_{max} は PDA 処理後も 60 cm/s とあまり良いパッシベーション性能ではないが、膜厚が約 12 nm を超えたところから約 60 nm 程度までは PDA 後の S_{max} はおよそ 10 cm/s と ALD 法に匹敵する性能を示した。なお、製膜温度依存を検討した試料

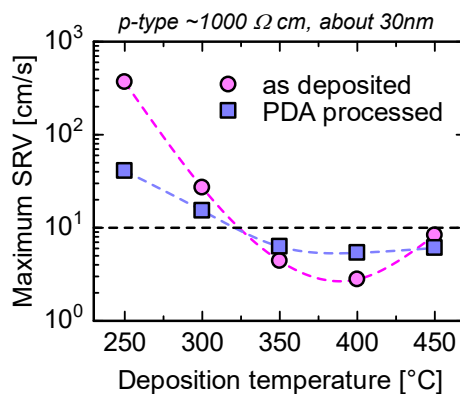


Fig.1-1-3 最大再結合速度の製膜温度依存 (膜厚 $\sim 30\text{ nm}$)

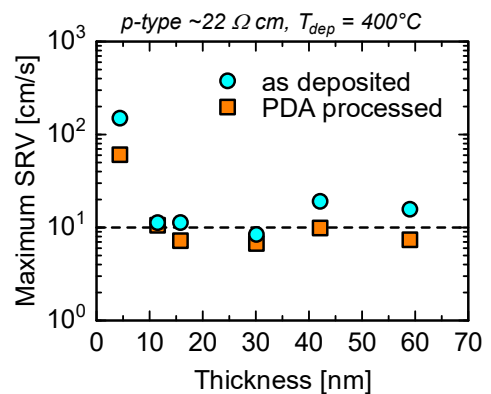


Fig.1-1-4 最大再結合速度の膜厚依存 (400°C 製膜)

よりも膜厚依存を検討した試料の S_{max} の方が若干高い値を示しているのは使用した単結晶シリコン基板の抵抗率が異なり、結果としてバルクライフタイムが膜厚依存に使用した基板の方が短

くなったためと考えられる。

オゾン援用 ALD 法やミスト CVD 法により製膜した AlO_x 膜から得られた知見を用いて、国内大手装置メーカーと共同でスパッタ装置の研究開発を行った。その結果、量産型スパッタ装置を用いて ALD 法と同レベルの界面特性を持つ AlO_x 膜の製膜を実現した。

3.1.2 界面再結合のモデル化(兵庫県立大)

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 D_{it} [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$] や実効固定電荷密度 Q_{eff}/q [cm^{-2}] 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、界面再結合のモデルの構築を試みた。

界面再結合速度 S とキャリア注入量 Δn の関係の解析例を Fig.1-2-1 に示す。固定電荷が存在しない場合(Fig.1-2-1(a))、 Δn の影響は小さく、 D_{it} に対して S は比例の関係を取る。一方、固定電荷が存在する場合は、 $Q_{eff}/q = 10^{10}$ [cm^{-2}] 程度では固定電荷の影響はほとんど現れず、 $Q_{eff}/q = 10^{11}$ [cm^{-2}] 程度では注入量依存に変化は見られるものの、 S そのものの値はそれほど変化は見られない。しかし $Q_{eff}/q = 10^{12}$ [cm^{-2}] 程度では S の値が大幅に改善されることが判った。そこでキャリア注入量を $\Delta n = 10^{15}$ [cm^{-3}] と固定したときの界面再結合速度と界面準位密度および負の実効固定電荷密度の関係について解析を行った結果の一例を Fig.1-2-2 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が判った。

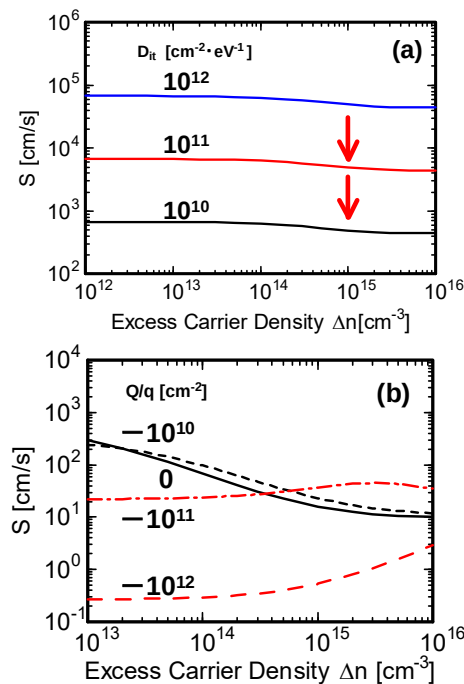


Fig.1-2-1 界面再結合速度のキャリア注入量依存: (a) 界面準位密度, (b) 負の実効固定電荷密度の影響

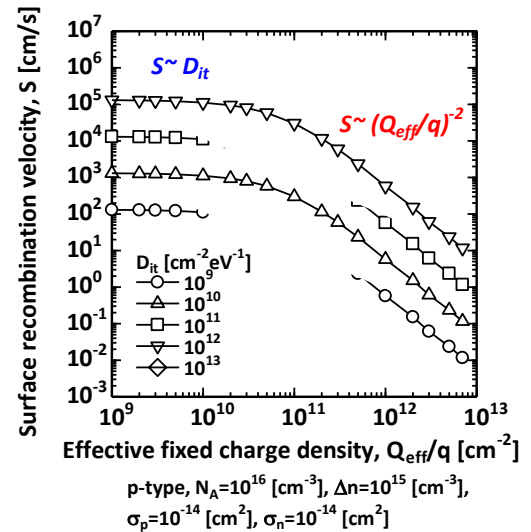


Fig.1-2-2 界面再結合速度に及ぼす界面準位密度および負の実効固定電荷密度の関係

この結果を踏まえて、n 型シリコン用として a-SiN_x:H 膜を中心に、p 型シリコン用として AlO_x 膜を評価対象とし、実験結果を整理した。なお、Fig.1-2-3 に最大界面再結合速度 S_{max} と D_{it} の関係を示す。なお図中のデータは ALD 法、PECVD 法、ミスト CVD 法、スパッタ法と多様な製膜法、製膜後の熱処理の有無、2 層スタック構造も含めたものである。 S_{max} が 100 [cm/s] を超える領域では S_{max} と D_{it} の間に明確な相関関係は見られないが、 S_{max} が 100 [cm/s] を切る領域では同系統の試料間で比例の関係が見て取れる。パッシベーション膜としては S_{max} が 10 [cm/s]

を下回ることが求められており、そのためには D_{it} が $2 \times 10^{11} \text{ [cm}^2 \cdot \text{eV}^{-1}]$ を下回ることが望まれる。

同様に最大界面再結合速度 S_{max} を Q_{eff}/q で整理した結果を Fig.1-2-4 に示す。図中の赤い破線は $S_{max} \propto 1/(Q_{eff}/q)^2$ の関係を表している。全体としてばらついた印象を受けるが、同系統のデータに注視すると、赤い破線にほぼ平行であることがわかる。例えば Fig.1-2-3

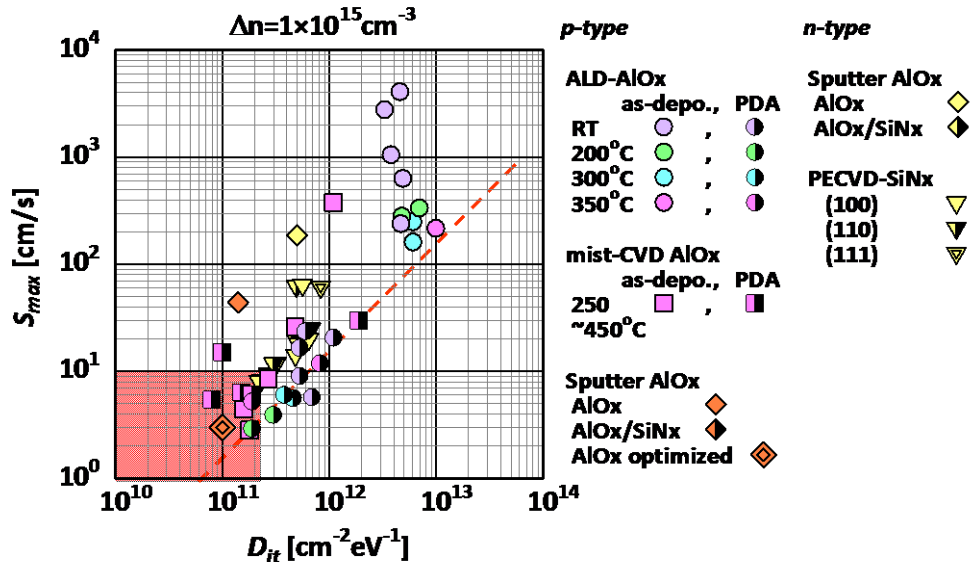


Fig.1-2-3 最大界面再結合速度と界面準位密度の関係

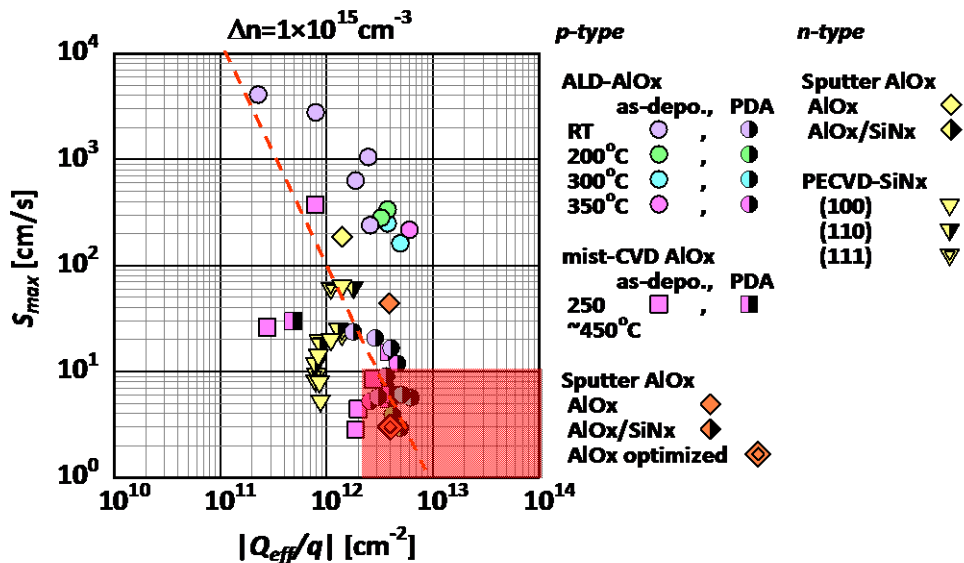


Fig.1-2-4 最大界面再結合速度と実効固定電荷密度の関係

において、 S_{max} が 100 [cm/s] を超える領域では S_{max} と D_{it} の間に明確な相関関係は見られなかったが、これらのデータは Fig.1-2-4 では赤い破線に平行、すなわち、 Q_{eff}/q の 2 乗に反比例していることが判る。つまりこの図中での切片が D_{it} に相当するという考え方が出来る。 S_{max} が 10 [cm/s] を下回るためには、 $|Q_{eff}/q|$ が $2 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-2}]$ を上回ることが望ましい。

Figs.1-2-3, 1-2-4 に示した結果をふまえ、 $D_{it} / (Q_{eff}/q)^2$ で整理した結果を Fig.1-2-5 に示す。n 型と p 型では図中で存在している領域が明らかに異っているが、これはそれぞれの界面準位の

捕獲断面積が異なることによる。図中に赤い破線を 2 本示しているが、これはそれぞれ n 型、p 型に対応している。製膜法や熱処理の有無などによりばらつきは存在しているが、 S_{max} が 10 [cm/s]を下回るための大まかな指針としては、 $D_{it} / (Q_{eff}/q)^2$ が 4×10^{-14} [$\text{cm}^2 \cdot \text{eV}^{-1}$] を下回る必要があることが判った。

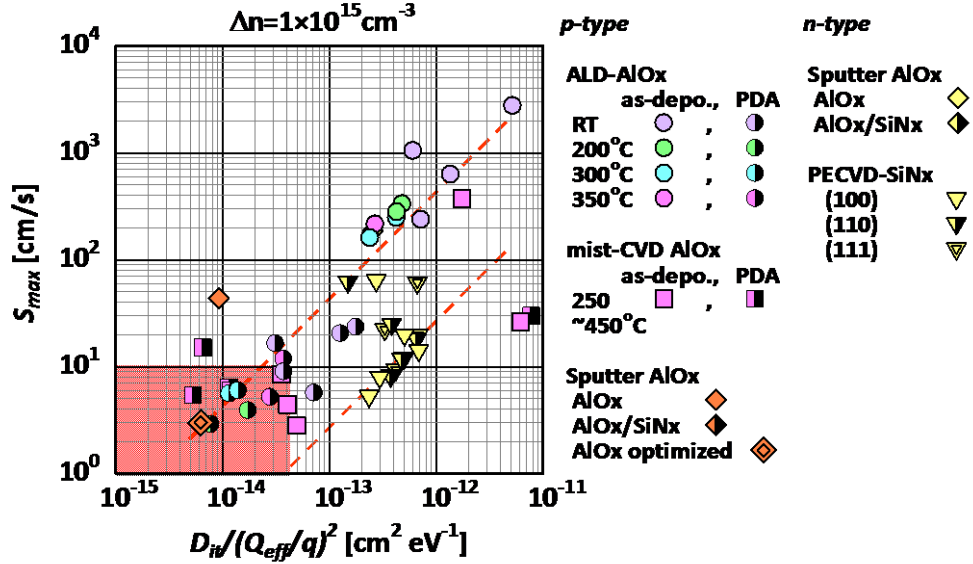


Fig.1-2-5 最大界面再結合速度と界面準位密度および実効固定電荷密度の関係

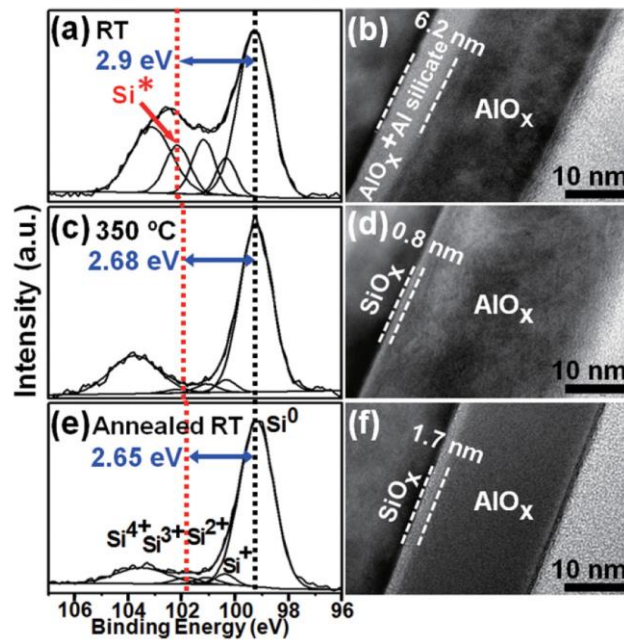


Fig.2-1-1 オゾン援用 ALD 法で製膜した様々な AlO_x 膜とシリコン基板界面近傍の光電子分光スペクトルと透過電子顕微鏡像

3.2 ダイポールによる固定電荷の発現

3.2.1 結晶-パッシベーション膜界面の構造評価(明治大)

オゾン援用 ALD 法で製膜した AlO_x 膜とシリコン結晶界面の構造評価を、透過電子顕微鏡 (TEM)、光電子分光法(XPS)等の評価手法を用いて実施した。室温製膜試料の場合、ALD 法

で製膜したにもかかわらず均一な膜となっておらず、界面近傍に Al、Si および O が混和した層が形成されていた(Fig.2-1-1(a), (b))。この試料を熱処理したものと加熱製膜試料の場合は、基板界面近傍に非常に薄い SiO_x 層が形成されていることがわかった。(Fig.2-1-1 (c)~(f))。これは熱処理によりを加えることで、Al-Si-O 結合が自己整合的に界面の SiO_x 層と AlO_x 層に分離したためと考えられる。その結果、 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 界面が形成され、その界面にダイポールが生じ、電界効果をもたらしていると考えられる。

3.2.2 分子動力学計算を用いたダイポールによる固定電荷発現の検証(明治大)

前項で示したように、固定電荷発現にダイポールが寄与していることが実験的に示唆された。そこでダイポール形成モデルとして「酸素密度差緩和モデル」に古典分子動力学(MD) シミュレーションで $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面のダイポール層が再現されるか試みた。

富士通製分子シミュレーションパッケージ SCIGRESS を用い、Born-Mayer-Huggins 形式の単純な 2 体イオン相互作用モデルを仮定して MD シミュレーションを実施した。Fig.2-2-1 に示すように、アモルファス Al_2O_3 (a- Al_2O_3)とアモルファス SiO_2 (a- SiO_2)を連結させて $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面モデルを形成した。系には三次元周期境界条件を設けており、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ という 2 つのヘテロ界面が含まれる。大気圧、1000 K の定温定圧 MD 計算を 20ps 分行って界面を馴染ませ、1000 K から室温まで 80 ps かけて徐々に温度を低下させ冷却した。最終的に得た $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モデルの大きさは 7 nm × 7 nm × 15.6 nm である。

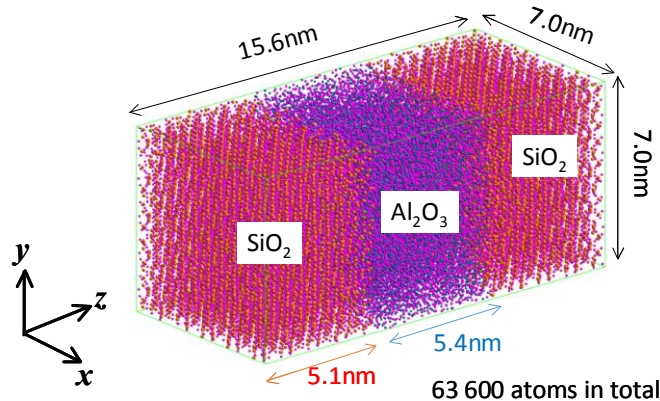


Fig.2-2-1 MD シミュレーションで用いた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面構造モデル
O 原子 40,720 個、Si 原子 12,800 個、Al 原子 10,080 個から構成される

Fig.2-2-2 に、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面の電荷密度プロファイル、および電圧プロファイルを示す。界面で大きな分極が生じていることがわかる。内蔵電位はおよそ 0.5V 程度と見積もられた。この界面ダイポールの向きと大きさは、しきい値電圧シフトの実験値と一致する。

解析の結果、界面ダイポールは Al_2O_3 中の一部の O イオンが SiO_2 側に移動することによって生じていることが判明した。これは「酸素密度差緩和モデル」の予想と一致する。ただし、O イオンの移動は濃度差による拡散ではなく、 Al_2O_3 表面に働く力によって O イオンが SiO_2 側に引き寄せられることが判明している。この力の起源として、我々は、両酸化物のカチオン周辺の電氣的多重極子ポテンシャルの違いに注目している。すなわち、界面付近で両酸化物層から受ける多重極子ポテンシャルの不均衡が生じ、これが駆動力となって O イオンが移動するというモデルを提唱している。電氣的多重極子の大きさは、カチオン-アニオン距離と、両者の電気陰性度差に関係していることから、我々の提案は「電気陰性度差モデル」と「酸素密度差緩和モデル」の統一モデルと見なすことができる。

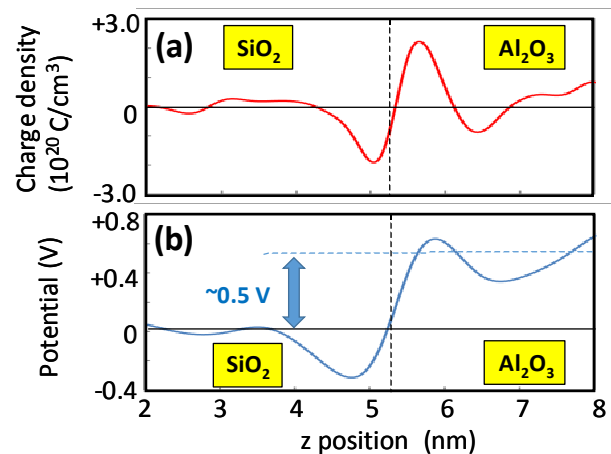


Fig.2-2-2 SiO₂/Al₂O₃ 界面近傍の(a)電荷密度プロファイルおよび(b)電位分布
SiO₂ 側から Al₂O₃ 側に向けたダイポール層が出現している。

上記の MD 計算で作製した Al₂O₃/SiO₂ 界面モデルを用いて、界面ダイポール層近傍の静電場を計算した。作成した Al₂O₃/SiO₂ 構造から、ダイポールが形成されている界面近傍の領域を抜き出し、これを 21×21 のシート状マトリクスに展開した構造を用いて、SiO₂ 層下側における電界分布を計算した。構造の一部を抜き出す際、電荷中性条件を満足するように抜き出し Al、Si、O の数を決定した。抜き出した層の厚さは Al₂O₃ 側が 1.3nm、SiO₂ 側が 1.3nm である。この内部に、シミュレーションで再現されたダイポール層が完全に含まれる。

Fig.2-2-3 に、電子が受ける平均反発力と SiO₂ 層底部からの距離の関係を示す。Si 基板中のキャリアに及ぶ力を想定しているため、Coulomb 力を計算する際 Si の誘電率を仮定した。比較対象として Al₂O₃/SiO₂ 界面の位置に置いた固定電荷から受ける力の面内平均を実線で示している。ダイポールによる力は距離に対して急激に減衰するが、界面から 10nm 程度の範囲では、 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度の固定電荷密度に匹敵する反発力をキャリアに及ぼすことがわかる。界面再結合速度と界面固定電荷密度の関係を調査した先行研究によれば、固定電荷密度が $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度を上回ったところで急激に界面再結合速度が低下することが報告されている。このことから、これまで固定電荷の効果と考えられてきた Si 結晶太陽電池の表面再結合速度抑制が、high-k/SiO₂ 界面ダイポールの効果として説明できることが明らかとなった。

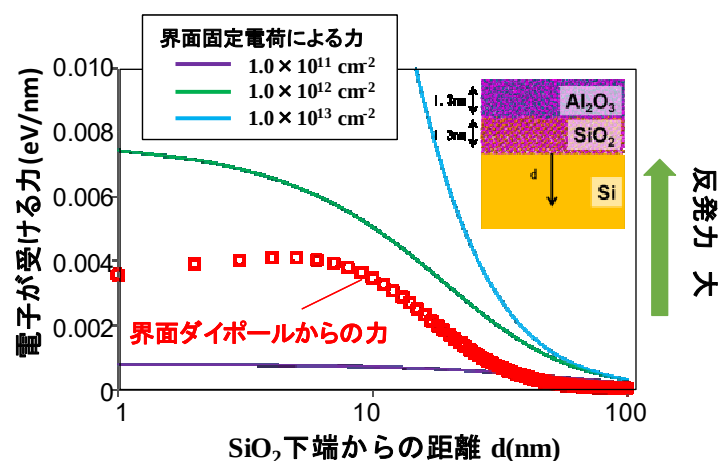


Fig.2-2-3 SiO₂/Al₂O₃ 界面の離散的なダイポール層近傍で電子が受ける静電力の計算結果(赤い四角形)。 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 程度の固定電荷密度に匹敵する反発力が Si 基板中の電子に働く。

界面ダイポールの材料依存性の起源を明らかにするため電荷やイオン半径の異なる仮想金属イオン(M)を用意し、どのような条件で界面ダイポールの向きが決まるか調査した。Fig.2-2-4 (a)に、M のイオン半径、全イオン電荷のスケーリング係数を様々に変えたときに生じた界面ダイポールの値の等高線図を示す。M のイオン半径を大きくし、電荷のスケーリング係数を小さくすると M-O 距離が増大し、high-k 側から SiO₂ 側に向けたダイポール層が強化されることが判明した。Fig.2-2-4 (b)は、界面のシリケート層の厚さを同様に等高線表示している。high-k 側から SiO₂ 側に向けたダイポール層が出現する場合は、界面にシリケート層が形成されることがわかる。Al₂O₃/SiO₂ 界面では、Al₂O₃ 側から SiO₂ 側への O イオンの移動で界面ダイポールの出現を説明できたが、逆向きのダイポールが形成される場合は逆向きに O イオンが移動するのではなく、high-k 側のカチオン(金属イオン)が SiO₂ 側に移動することが新たに判明した。この現象も、我々が提案した多重極子ポテンシャル差モデルで説明できると考えているが、より定量的な解析は今後の課題である。O イオンの移動だけでなく、カチオンの移動も起こることを明らかにしたことは、high-k ゲートスタックの物理における特筆すべき成果と考えられる。

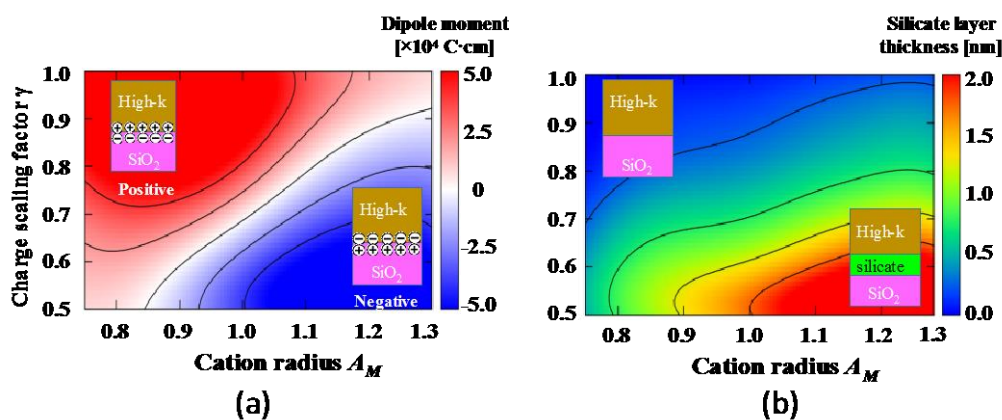


Fig.2-2-4 M のイオン半径(A_M)および全イオン電荷のスケーリング係数(γ)に対する
(a) 界面ダイポールの値、および(b) シリケート層厚の等高線図

3.2.3 ダイポールによる固定電荷発現の実験的検証(兵庫県立大)

ダイポールによる固定電荷発現を実験的に検証するために、high-k 酸化物の HfO₂ 膜と Y₂O₃ 膜をターゲットに研究を行った。界面ダイポール発生において重要なパラメータである酸素面密度は、HfO₂ では SiO₂ よりも大きく、また Y₂O₃ では SiO₂ よりも小さい。そのため、HfO₂/SiO₂ 界面と Y₂O₃/SiO₂ 界面では逆方向の酸素イオンの移動が起こり、その結果、逆方向のモーメントを持った界面ダイポールが生じると考えられる。そこでパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて HfO₂/Si 及び Y₂O₃/Si の前駆体構造を作製し、続いてこれらの前駆体構造をポストアニール処理することで HfO₂/SiO₂ 及び Y₂O₃/SiO₂ 界面の試作を行った。この前駆体を用いる作製方法では、high-k 膜を堆積するだけで所望の構造を得ることができ、作製プロセス的に簡便になるほか、界面ダイポール発生において重要なファクターとなる界面平坦性が担保されることが分かっている。以上のプロセスで得られた試料について、Au を上部下部電極として p 型 Si 基板での C-V 特性を評価した結果、Fig.2-3-1 に示すように、HfO₂ と Y₂O₃ についてそれぞれ逆方向のフラットバンド電圧シフトを示す C-V 曲線が得られた。これはそれぞれ逆の極性を持った界面ダイポールが存在することを意味している。さらに、ポストアニールの条件を 600°C から 800°C まで変化させることで、HfO₂/SiO₂ 構造の界面 SiO₂ 層の厚さを 4nm から 8nm まで変化させ C-V 特性を評価した結果、SiO₂ 層が厚くなるに従ってフラットバンドシフト電圧が減少した。これは、SiO₂ 層が厚くなるに従い、HfO₂/SiO₂ 界面が Si 基板表面から離れた距離に位置することになり、それによって SiO₂ 層が薄いときには Si 基板表面で電荷終端していた双極子からの漏れ電界が界面ダイポール自体で閉じるために起こると考えられる。この結果からも電

圧シフトの原因は $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 界面に存在している界面ダイポールであるといえる。以上の様に、界面ダイポール発生の起源及びその普遍性について理論と実験の両面から明らかにした。

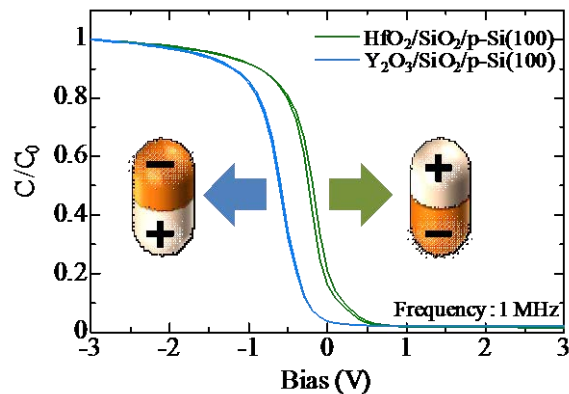


Fig.2-3-1 PLD 法により作製した $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 構造の界面特性

3.3 新規パッシベーション材料の探索

3.3.1 コンビナトリアル PLD 法による材料スクリーニング (明治大)

膜中固定電荷によるパッシベーション効果を最大化すべく、固定電荷をコントロールするための材料探索を行った。まず手始めに、負の固定電荷によるパッシベーション効果があるとして注目されている Al_2O_3 を中心に、他の絶縁材料を添加することでコンビナトリアル製膜法による材料探索を行い固定電荷の変化を検討した。界面準位を同一の条件に保持しつつ、固定電荷のみに着目した評価を行うために、p 型 Si 基板上にターミネーション層 (界面準位制御層) として SiO_2 膜を 4nm 生成した基板を用意した。その後、電界効果層 (固定電荷制御層) を SiO_2 膜上に製膜した。まずは、コンビナトリアルスパッタ製膜装置での実験に向けた予備実験として、PLD (Pulsed Laser Deposition) コンビナトリアル製膜装置を用いた。PLD では、O 抜けなどの組成変化を最小限にして、良質な絶縁膜の堆積が可能である一方、均一な膜厚が得られる面積が小さいため、今回の実験では 7mm の範囲で組成を変化させて、場所による (= 組成による) 固定電荷の変化を測定した。

実験ではまず、 Al_2O_3 と同じ M_2O_3 組成を持つ Y_2O_3 と Al_2O_3 の混合膜を試みた。PLD により膜厚 4nm の組成傾斜膜をコンビナトリアル手法を用いて堆積した。本試料の C-V 特性の測定結果を Fig.3-1-1 に示す。フラットバンド (V_{fb}) シフトに着目すると、 V_{fb} は正のものも負のものも存在している。 Y_2O_3 に Al_2O_3 を添加するとともに V_{fb} は負の方向にシフトするが、完全な Al_2O_3 になる前に最大値を取って、少し正の方向に V_{fb} が戻っている。膜中の固定電荷の起源は何らかの欠陥が寄与しているものと考えられるが、完全な化学量論的な組成を持つ薄膜に対して、少し組成がずれていることで欠陥が増加することから、今回の結果は合理的である。

ここで見たような、組成の変化に対して単純な最大値から最小値への変化とは異なり、途中の組成で最適値を持つような系における材料探索には、コンビナトリアル手法が有効である。以上の結果は、PLD を用いた実験であるため、評価対象の面積が小さく、上に見た固定電荷と対応したキャリアライフタイムや表面再結合の測定、あるいは固定電荷の起源となる膜中欠陥の物理的な評価は難しい。

Fig.3-1-1 に示した C-V 特性の結果から算出した膜中固定電荷密度を Fig.3-1-2 に示す。製膜後に熱処理を施していない (As-deposited) 試料では、 Al_2O_3 に対して Y_2O_3 を添加することで、比較的単調に負の固定電荷量が減少し、 Y_2O_3 が過半を超える組成あたりから固定電荷が負から正に転換している。一方、 800°C , 5min N_2 (95%) / O_2 (5%) 雰囲気での熱処理後の固定電荷量は、 Y_2O_3 および Al_2O_3 単一膜に対して若干の添加が行われている組成で、負および正それぞれの固定電荷量が大幅に増加し、より顕著な S 字状のふるまいを示している。熱処理による固定電荷量の変化は、堆積直後の膜中には酸素欠損が生じているのに対して、酸素雰囲気

の熱処理によって酸素欠損が補填され、より負の固定電荷が顕在化した結果生じたと考察している。このことは、熱処理後の C-V 特性にヒステリシスの改善がみられていることから裏付けられた。

次に、 Al_2O_3 とは異なる MO_2 組成を持つ HfO_2 および ZrO_2 の添加を試みた。 ZrO_2 は単体で負の固定電荷を示す。また、 Y_2O_3 を添加することで、価数の制御により安定化材料として、絶縁基板として応用されている。Fig.3-1-3 は ZrO_2 添加の結果を示す。As-deposited 試料の ZrO_2 - Al_2O_3 系では、 Al_2O_3 の混合比が多い時には固定電荷が正を示し、 ZrO_2 を添加するにつれて当初負方向へ、混合比がさらに多くなると再び正方向へシフトした。いずれも、組成によって固定電荷が変化しているが、酸素雰囲気中で熱処理を加えた試料でより大きな負の固定電荷を示した。さらに ZrO_2 - Y_2O_3 系コンビナトリアル評価の結果を Fig.3-1-4 に示す。 Y_2O_3 への ZrO_2 添加では Al_2O_3 系に比べてさらに大きな固定電荷が得られ、 ZrO_2 : $\text{Y}_2\text{O}_3 \approx 85 : 15$ 混合比 (以下 YZO と記載) で $-7.8 \times 10^{12} [\text{cm}^{-2}]$ と、本研究中最大の固定電荷を示した。これらは先に述べたとおり、 ZrO_2 へ安定化材料である Y_2O_3 を添加することにより、 ZrO_2 が従来持つ膜中の負の固定電荷が増大された結果であると考えられる。

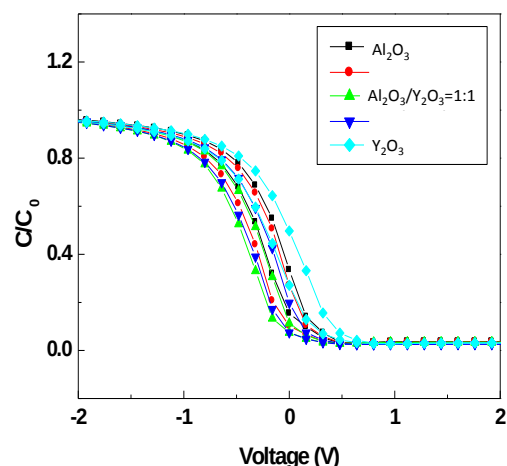


Fig.3-1-1 Al_2O_3 - Y_2O_3 系の C-V 特性

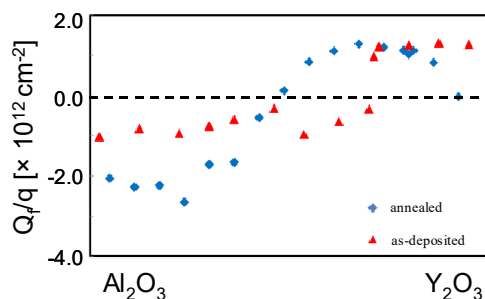


Fig.3-1-2 Al_2O_3 - Y_2O_3 系の実効固定電荷密度

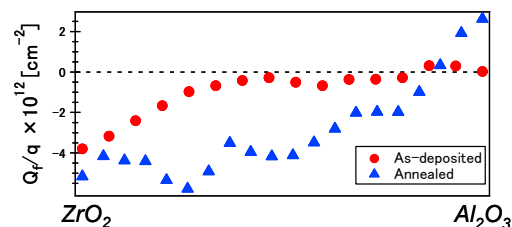


Fig.3-1-3 ZrO_2 - Al_2O_3 系の実効固定電荷密度

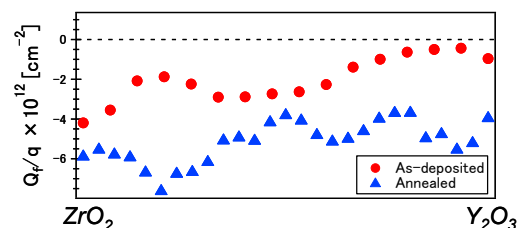


Fig.3-1-4 ZrO_2 - Y_2O_3 系の実効固定電荷密度

3.3.2 コンビナトリアルスパッタ装置を用いた大面積での実証(明治大)

本研究のために新たにコンビナトリアルスパッタリング装置を設計試作した。Fig.3-2-1 に装置の外観を示す。本装置は、最大 4 インチウェハサイズの試料作製、6 材料までの同時装着、マスク移動機構搭載による組成傾斜(コンビナトリアル)膜の作製が可能であるなど、材料探索に適応可能であることはもちろん、PLD に比べて実生産プロセスも考慮した仕様となっている。

まず、コンビナトリアル PLD 製膜による実験結果の再現性確認を行った。PLD 製膜時と同様の条件で界面制御された Si 基板を用意し、その上に固定電荷制御層として YZO を Ar 雰囲気中で作製し、Pt 電極を堆積して C-V 測定による評価を行った。C-V 特性より、PLD と同様に、各組成比に応じて V_{fb} がシフトしていることがわかった。Fig.3-2-2 に示すように、C-V 特性には PLD に比べてハンプが見られるなど、欠陥がより多いことを示唆している。また最大の固定電荷を与える組成は、PLD の結果を再現し $ZrO_2:Y_2O_3 \approx 85:15$ の YZO であったが、得られた固定電荷の量は PLD のそれを大きく下回り、最大でも約 $-4 \times 10^{12} [cm^{-2}]$ が得られたのみであった。固定電荷の減少の原因は、前述の酸素欠損などの膜品質の劣化と、Ar プラズマによる下地 SiO_2 および YZO 膜へのダメージ導入などが考えられる。



Fig.3-2-1 コンビナトリアルスパッタリング装置

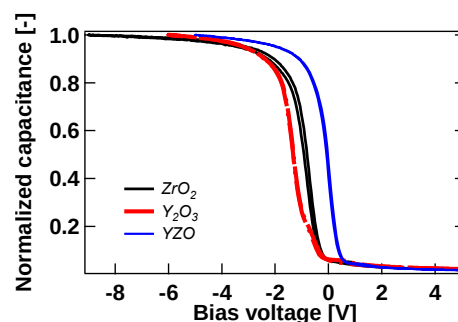


Fig.3-2-2 コンビナトリアルスパッタ膜で得られた C-V 特性

3.3.3 YZO/ Al_2O_3 積層による界面ダイポールと膜中固定電荷の相乗効果(明治大)

4.2 に示したように、我々は Al_2O_3 製膜による固定電荷の発現メカニズムは、 Al_2O_3/SiO_2 界面におけるダイポールの形成が大きく関与していることを明らかにした。一方、YZO ではその膜厚の増加に伴って固定電荷が増加することから、膜中欠陥に固定電荷の起源があることが確認された。そこで、Fig.3-3-1 に示すように界面ダイポールを形成するための最小膜厚の Al_2O_3 を挿入した YZO/ Al_2O_3 積層構造により、両者の相乗効果による、より大きな固定電荷の創出が予想される。ところが、実験では単体で $-2 \sim -3.5 \times 10^{12} [cm^{-2}]$ の実効固定電荷密度を有する Al_2O_3 上にコンビナトリアルスパッタ法で組成傾斜 YZO を堆積したところ、Fig.3-3-2 に示すように得られた実効固定電荷密度は最大で $-2 \times 10^{12} [cm^{-2}]$ と大幅に減少した。

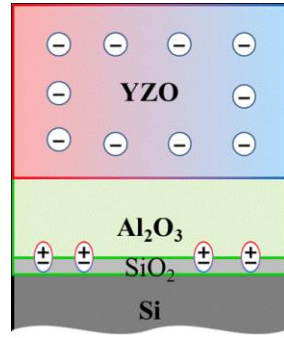


Fig.3-3-1 界面ダイポールと膜中固定電荷の複合利用

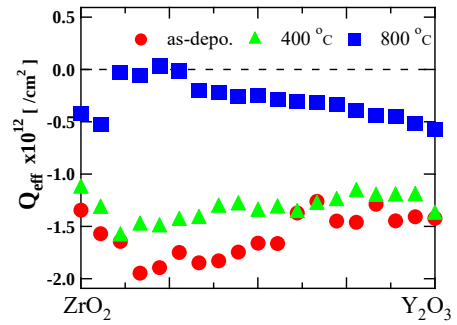


Fig.3-3-2 Al₂O₃ 上に製膜したコンビナトリアルスパッタ膜の実効固定電荷密度

この原因を確認するために、ZrO₂/Al₂O₃ および Y₂O₃/Al₂O₃ について XPS を用いて最表面部の深さ方向の組成分布を測定したところ、室温における堆積直後の状態で Y₂O₃/Al₂O₃ 界面で Al と Y の相互拡散が生じていることが分かった。一方、ZrO₂/Al₂O₃ では表面に Al の拡散は見られていない。そこで、界面拡散を抑制する目的で、ZrO₂ を拡散防止層として YZO/Al₂O₃ 界面に挿入する構造(Fig.3-3-3)を提案した。Fig.3-3-4 は、挿入した ZrO₂ 拡散防止層の膜厚と C-V 特性から得られたトータルの固定電荷の関係を示す。ZrO₂ の膜厚の増加とともに拡散防止の効果が顕在化し、膜厚 5nm で最大の実効固定電荷密度 $-6 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-2}]$ を得た。この固定電荷量は Al₂O₃ および YZO が単体で与える固定電荷量を大きく上回っている。つまり、Al₂O₃ が与える界面ダイポールの効果と、YZO による膜中固定電荷の効果を同時に享受することが可能であることが実験的に確認された。



Fig.3-3-3 ZrO₂/拡散防止層を挿入したパッシベーション構造

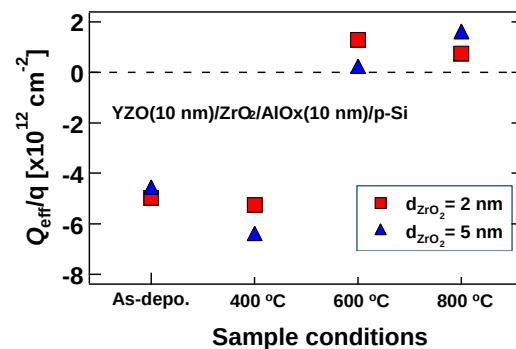


Fig.3-3-4 YZO/ZrO₂/Al₂O₃ 構造で得られた実効固定電荷密度

3.4 実用化に向けた検討課題

3.4.1 原子状 H 照射によるパッシベーション特性の制御(明治大)

AlO_x 系材料に対する水素ラジカル銃を用いた界面制御の可能性を検討した。実験では、室温から 350°C で p-Si 基板上に ALD 製膜した膜厚 10nm の AlO_x に対して、 400°C で 30 分間、加熱した W ワイヤ(1800 $^\circ\text{C}$)を備えた水素ラジカル銃を用いて、原子状水素($\text{H}\cdot$)を照射した。Fig.4-1-1 は、水素ラジカル処理前後に測定した、膜中固定電荷量を、比較のために 400°C 30 分間 N_2 雰囲気中で熱処理した試料の結果と合わせて示す。水素ラジカル処理は、特に室温製膜の試料に対して、負の固定電荷を大幅に増加する効果があることが明らかである。これらの結果は、XPS による評価で確認された $\text{AlO}_x/\text{c-Si}$ 界面のサブオキサイド成分が $\text{H}\cdot$ 処理後で小さく、界面状態が改善されたことでダイポール形成が促進されたことによると考えられる。 AlO_x の室温 ALD 製膜は、酸化種に O_3 を用いる我々の方法ならではの可能である。また、ライフタイム測定の結果から室温製膜の試料で $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 製膜と同等のパッシベーション効果が得られることが確認された。これは、ALD 装置から基板加熱のためのヒーター等を省略できることを意味し、低コスト化の効果が大きい。

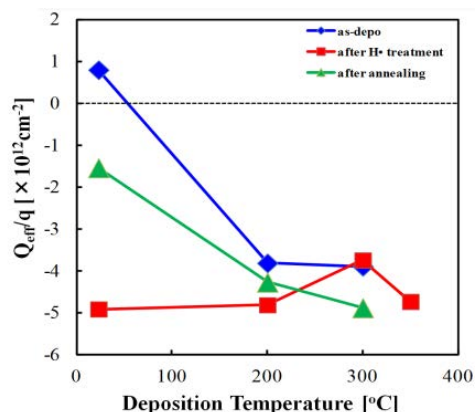


Fig.4-1-1 水素ラジカル処理後における AlO_x 膜中実効固定電荷密度

3.4.2 a-SiN_x:H 膜の熱耐性(兵庫県立大)

現在市販されている結晶シリコン太陽電池の表面パッシベーション膜には a-SiN_x:H 膜が使用されている。通常、反射防止膜としての機能を持たせるために屈折率が 2.1 付近の a-SiN_x:H 膜が使用されているが、より高度なパッシベーション、あるいは裏面での利用を考えた場合に、異なる屈折率の a-SiN_x:H 膜の特性も理解する必要がある。そこでプラズマ援用化学気相法(PECVD 法)により a-SiN_x:H 膜を製膜し、その特性評価を行った。なお、屈折率の制御は原料ガスである SiH_4 と NH_3 のガス流量比 $R = \text{SiH}_4/\text{NH}_3$ により行った。ガス流量比 R を大きくすると膜中の Si 比率 (Si リッチ) が高まり、屈折率も増加する。

Fig.4-2-1 に a-SiN_x:H 膜のガス流量比と実効ライフタイムの関係を示す。対応する屈折率も図上部に示した。屈折率増加に伴い、実効ライフタイムも長くなる傾向が見られる。C-V 特性から界面準位密度と実効固定電荷密度について解析した結果、実効固定電荷密度は屈折率にほとんど依存せず一定であったのに対し、界面準位密度は屈折率増大に伴い減少した。この膜に対して電極焼成工程を模擬した高速熱処理(RTA)を実施したところ、屈折率約 2.1 の試料以外は実効ライフタイムが劇的に減少した。劇的に実効ライフタイムが減少した試料では C-V 特性が測定出来ないくらい膜特性が悪化している。この要因

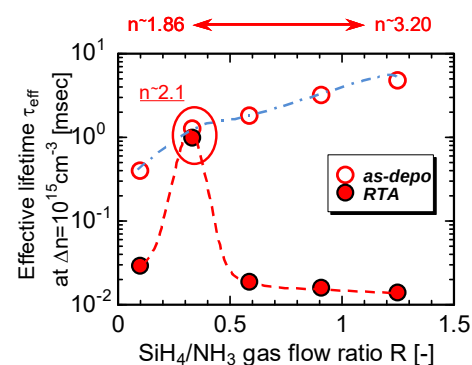


Fig.4-2-1 ガス流量比 R とライフタイムの関係

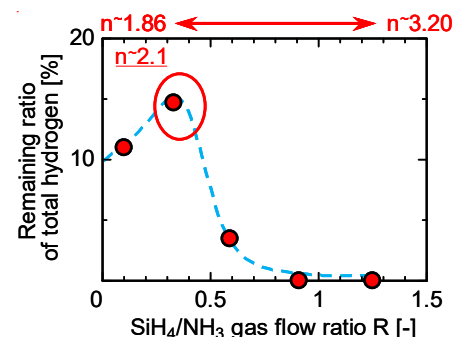


Fig.4-2-2 ガス流量比 R と水素残留率の関係

を探るべく、FT-IR で膜構造の変化を調べたところ、RTA 前後で H 含有量が減少していることがわかった。RTA 後の水素残留率を Fig.4-2-2 に示す。実効ライフタイムが RTA によりほとんど変化しなかった屈折率約 2.1 の試料では水素の残留率は 15%程度あるが、それよりも屈折率の高い試料では 0~5%と、大部分の水素が RTA により失われていることが判った。そこで Si-H 結合のバックボンドに着目して解析した結果、H-Si-N₂H 結合が熱に対して強いことがわかった。このことから、実効ライフタイムが高く屈折率の大きな試料を熱耐性が高く屈折率の低い試料でキャップすることにより、高性能なパッシベーション膜が期待出来る。

3.4.3 AlO_x 膜の UV 耐性(兵庫県立大)

現在主流の結晶系シリコン太陽電池では、p 型シリコン基板の受光面側に n 型のドーパントであるリンを拡散させることで pn 接合を形成している。しかし p 型基板の場合、光照射によりドーパントであるボロンが酸素と複合体を形成して太陽電池性能が低下するという光劣化現象(LID)が存在する。LID を避けてより高性能な太陽電池を実現するための一つの解として、n 型シリコン基板の受光面側に p 型のドーパントであるボロンを拡散させて pn 接合を形成する方法が考えられる。この場合、p 型シリコン用のパッシベーション膜が重要となり、その有力な候補として AlO_x 膜が注目を浴びている。受光面側のパッシベーション膜は長時間にわたり高エネルギーの紫外線(UV)を浴びるため、UV 耐性が必須となる。そこで本研究では原子層堆積法(ALD)で製膜した AlO_x 膜の UV 照射の影響について検討を行った。

試料はオゾン援用 ALD 法で作製し、製膜後、空气中で熱処理(450℃、1 時間)を行い、Sinton 社のライフタイムテスターで実効ライフタイムを測定した。その後、UV 蛍光灯(FL-10BL、中心波長 350~370nm)を上下 3 本ずつ配置した露光装置での UV 照射と実効ライフタイム測定を繰り返し行った。紫外線照射による実効ライフタイムの変化が殆ど無くなった後、暗所に長時間保管し、UV 照射後の実効ライフタイムの長期安定性の検討を行った。なお、参照試料としてドライ酸化により形成した SiO₂ パッシベーション膜も用意した。

Fig.4-3-1 に積算 UV 照射時間と実効ライフタイム(@ $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)の関係を示す。SiO₂ 膜は UV 照射により、実効ライフタイムは大幅に低下した。すなわち、UV 照射によりパッシベーション能力が劣化した。一方、AlO_x 膜の場合は UV 照射前の室温製膜試料(RT-30)および加熱製膜試料(300℃ -30)の実効ライフタイムはそれぞれ 2.2msec、3.9msec であったが、十分な UV 照射後は共に 4.8msec 程度(最大界面再結合速度~8 cm/sec)まで実効ライフタイムが増加した。キャリア注入量依存を評価した結果、AlO_x 膜の実効ライフタイムの増加は界面準位の減少が主たる要因であることが示唆された。

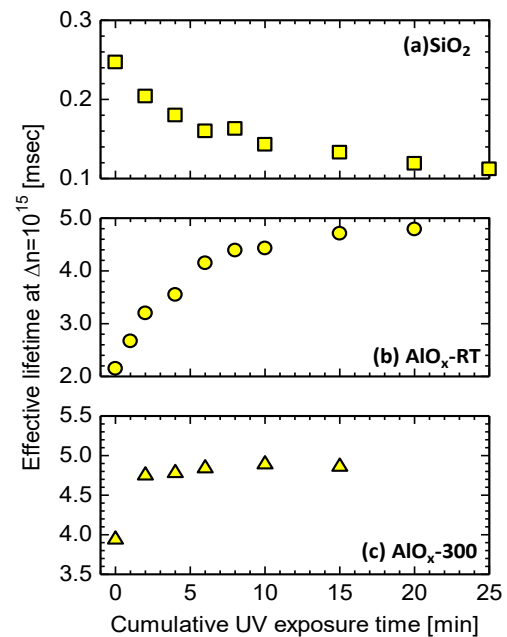


Fig.4-3-1 積算 UV 照射時間と実効ライフタイム(@ $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)の関係 : (a) 熱酸化 SiO₂、(b) 室温製膜試料(RT-30) および (c) 加熱製膜試料(300℃ -30)

次に、UV 照射後、長時間暗所にて保管した結果を Fig.4-3-2 に示す。室温製膜試料、加熱製膜試料ともに実効ライフタイムは減少したものの、約 1000 時間後には実効ライフタイムは安定となり、その値は UV 照射前と同等かそれ以上の値を示した。以上の結果から、UV 耐性を持ち、次世代の n 型結晶シリコン太陽電池への応用が期待出来ることが判った。

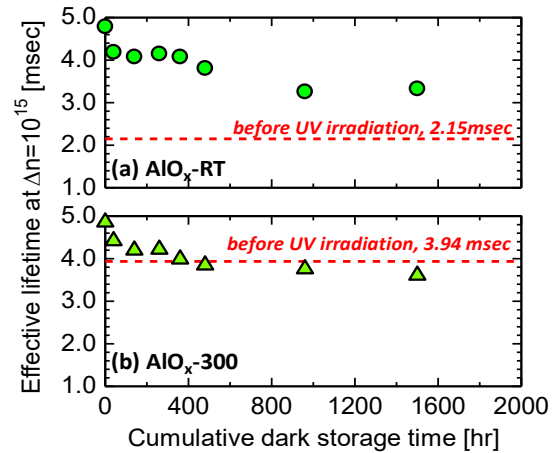


Fig.4-3-2 積算 UV 照射後の暗所保管時間と実効ライフタイム(@ $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)の関係:
(a) 室温製膜試料(RT-30) および (b) 加熱製膜試料(300°C -30)

3.4.4 2 層 a-SiN_x:H 膜による反射防止構造の作製(兵庫県立大)

太陽電池性能を上げる重要な要素の一つに、表面反射の抑制が挙げられる。現状では屈折率 2.1 付近の a-SiN_x:H 膜が使用されているが、より反射を抑制するために、パッシベーション膜の 2 層構造化について検討を行った。なお、反射率の定義として、入射光子数を考慮した実効反射率 R_{eff} を用いた。

$$R_{\text{eff}} = \frac{\int_{300}^{1100} \{n_{\text{ph}}(\lambda) \times R(\lambda)\} d\lambda}{\int_{300}^{1100} n_{\text{ph}}(\lambda) d\lambda}$$

ただし、なお、 λ [nm] は波長、 $n_{\text{ph}}(\lambda)$ と $R(\lambda)$ はそれぞれ波長毎の光子数と反射率を表している。

まず、PC-1d によるシミュレーションを実施した。Fig.4-4-1 に反射防止膜が 1 層の場合の屈折率、膜厚と実効反射率の関係を示す。屈折率 1.95、厚さ 80 nm の時、実効反射率が 10.03%と最小の値を示すことが判った。次に反射防止膜が 2 層の場合を解析した。一例として、Fig.4-4-2 に表面層および中間層の屈折率がそれぞれ 1.85 と 2.6 の場合の膜厚と実効反射率の関係を示す。この場合、表面層および中間層の厚さがそれぞれ 80nm および 50nm のとき、実効反射率は 6.98%と最小の値を示した。このように、表面層と中間層の屈折率を変化させ、各組み合わせ毎に最小実効反射率を求めた。

Fig.4-4-3 に屈折率の組み合わせと最小実効反射率、およびその時の 2 層の総合膜厚の関係を示

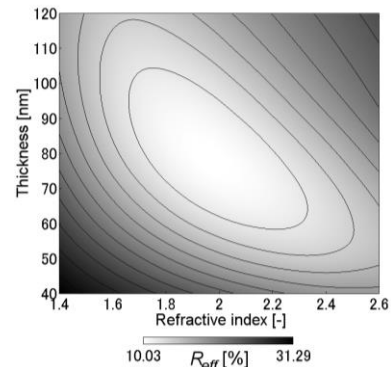


Fig.4-4-1 反射防止膜が 1 層の場合の実効反射率

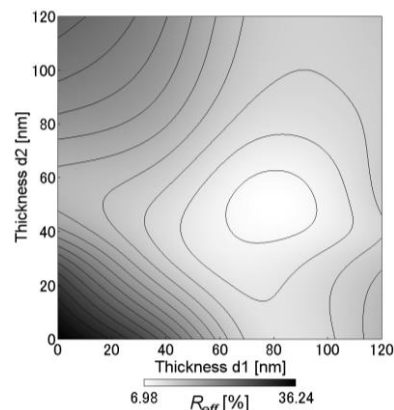


Fig.4-4-2 反射防止膜が 2 層の場合の膜厚と実効反射率の関係 ($n_1 = 1.85, n_2 = 2.6$)

す。最小実効反射率が最も小さくなる反射防止膜の組み合わせは、表面層および中間層の屈折率がそれぞれ 1.6 および 2.8、膜厚が 100 nm および 50 nm であり、その時の実効反射率は 3.9%であった。単層の反射防止膜の場合よりも反射率は大幅に低減したが、2 層化により総合膜厚が約 2 倍に増加している。大まかな傾向としては、2 層反射防止膜の場合は実効反射率を低くするに従い総合膜厚が増加しているため、プロセスコストの増加を考慮に入れて最適構造を決定する必要がある。

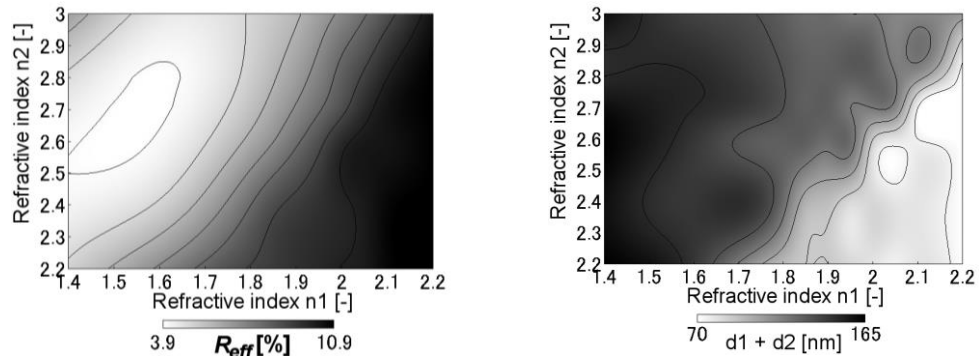


Fig.4-4-3 2 層反射防止膜の屈折率と最小実効反射率(左)および総合膜厚(右)の関係

シミュレーション結果を基に、2 層反射防止構造の作製を行った。なお基板は鏡面のものとアルカリテクスチャー付きのものの 2 種類を用意した。実験結果を Fig.4-4-4 に示す。テクスチャー基板に 2 層反射防止膜を組み合わせることで、非常に低い実効反射率を得ることが出来た。

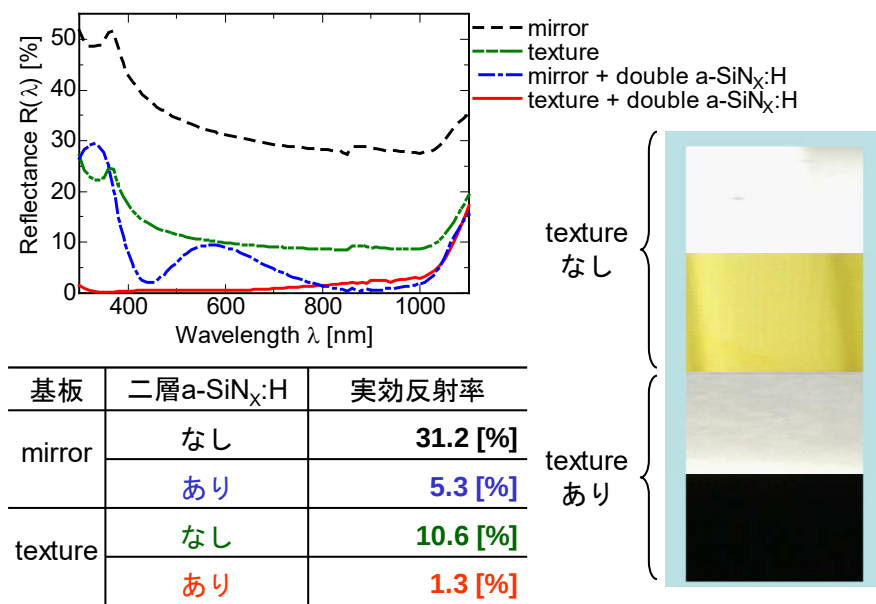


Fig.4-4-4 パッシベーション膜の 2 層化による反射防止効果の向上

3.4.5 AlO_x 膜を用いた太陽電池の試作(明治大)

第一段階として、標準的な太陽電池構造である Al-BSF 構造の一部を AlO_x 膜に置き換えた太陽電池を試作した。標準太陽電池に比べて若干ではあるが開放電圧の上昇が確認された。一方、短絡電流密度は標準太陽電池よりも減少したが、現段階での AlO_x 導入太陽電池の構造に問題があり、構造の最適化をすることで短絡電流密度の向上も期待出来ることを確認した

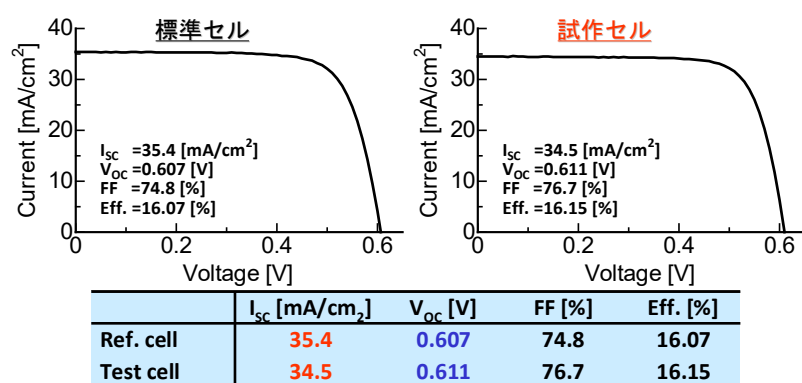


Fig.4-5-1 Al-BSF 構造の一部を AlO_x 膜に置き換えた太陽電池の試作結果

共同でパッシベーション技術の開発を行っている装置メーカーを通じて量産型 AlO_x スパッタ装置を用いたデバイス試作も実施している。最新の試作結果では、N 型両面構造で 21% と、現時点における世界最高レベルの効率を達成している。また、NEDO の結晶シリコンコンソーシアムに協力をあおぎ、レーザーによるコンタクト加工法を導入した太陽電池の試作を現在行っている。

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 9 件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. T. Tachibana, T. Sameshima, Y. Iwashita, Y. Kiyota, T. Chikyow, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, A. Ogura, “Material Research on High Quality Passivation Layers with Controlled Fixed Charge for Crystalline Silicon Solar Cells”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 50(4), 04DP09 (2011.4)
2. H. Lee, T. Tachibana, N. Ikeno, H. Hashiguchi, K. Arafune, H. Yoshida, S. Satoh, T. Chikyow, A. Ogura, “Interface engineering for the passivation of c-Si with O₃-based atomic layer deposited AlO_x for solar cell application”, Appl. Phys. Letter, vol. 100, 143901 (2012.4)
3. K. Arafune, S. Miki, R. Matsutani, J. Hamano, H. Yoshida, T. Tachibana, H.-J. Lee, A. Ogura, Y. Ohshita, S. Satoh, “Surface Recombination of Crystalline Silicon Substrates Passivated by Atomic Layer Deposited AlO_x”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 51(4), 04DP06 (2012.4)
4. N. Ikeno, T. Tachibana, H. Lee, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, T. Chikyow, A. Ogura, “Combinatorial Synthesis Study of Passivation Layers for Solar Cell Applications”, Materials Science Forum, vol. 725, 161-164 (2012.7)
5. C.Sakai, S.Yamamoto, K.Urushibata, S.Miki, K.Arafune, H.Yoshida, H.J.Lee, A.Ogura, Y.Ohshita, S.Satoh, “Structure Analyses of Room Temperature Deposited AlO_x Passivation Films for Crystalline Silicon Solar Cells”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 52, 122303 (2013.11)
6. H.J. Lee, N.Sawamoto, N.Ikeno, K.Arafune, H.Yoshida, S. Satoh, T. Chikyow, A.Ogura, “Detailed study of the effects of interface properties of ozone-based atomic layer deposited AlO_x on the surface passivation of crystalline silicon”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 53, 04ER06 (2014.2)
7. A.Imanaka, T.Sasaki, Y.Hotta, S.Satoh, “Fabrication of Sr silicate buffer layer on Si(100) substrate by pulsed laser deposition using a SrO target”, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 32(5), 051501 (2014.7)
8. R.Kuriyama, M.Hashiguchi, R.Takahashi, K.Shimura, A.Ogura, S.Satoh, T.Watanabe, “Molecular dynamics study on the formation of dipole layer at high-k/SiO₂ interfaces”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 53, 08LB02 (2014.7)
9. T. Watanabe, R. Kuriyama, M. Hashiguchi, R. Takahashi, K. Shimura, A. Ogura, and S. Satoh, “Molecular Dynamics Simulation of Dipole Layer Formation at High-k/SiO₂ Interface”, ECS Transactions, vol. 64(8), 3-15 (2014.10)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

該当なし

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 1 件、国際会議 2 件)

1. 佐藤 真一(兵庫県立大)、超薄型結晶シリコン太陽電池のパッシベーション技術、第 73 回応用物理学術講演会、松山、2012 年 9 月 11 日
2. S.Satoh (兵庫県立大)、XPS Evaluation of Inside Charge States at Field-effect Passivation for Crystalline Si Solar Cells、The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials、ハワイ、2012 年 11 月 22 日
3. T. Watanabe (早大)、Molecular Dynamics Simulation of Dipole Layer Formation at High-k/SiO₂ Interface、226th ECS Meeting、カンクン、2014 年 10 月 6 日

② 口頭発表 (国内会議 32 件、国際会議 9 件)

1. 立花 福久(明治大)、結晶シリコン太陽電池パッシベーション膜の固定電荷制御、第 71 回応用物理学術講演会、長崎、2010 年 9 月 15 日
2. T.Tachibana (明治大)、Fixed Charge Control in the Passivation Films Using Binary Oxide Dielectrics for Crystalline Silicon Solar Cells、218th ECS meeting、Las Vegas (USA)、2010 年 10 月 11 日
3. 池野 成裕(明治大)、Si 系太陽電池パッシベーション層における固定電荷制御、日本電子材料技術協会 第 47 回秋期講演大会、東京、2010 年 11 月 19 日
4. 池野 成裕(明治大)、コンビナトリアル手法を用いた結晶 Si 太陽電池における ZrO₂ 系パッシベーション材料の探索、第 72 回応用物理学術講演会、山形、2011 年 9 月 2 日
5. H.Lee (明治大)、Aluminum Oxide Thin Films Deposited by O₃ Based ALD for Crystalline Silicon、第 72 回応用物理学術講演会、山形、2011 年 9 月 2 日
6. 新船 幸二(兵庫県立大)、ALD 法により製膜した AlO_x パッシベーション膜の製膜温度依存性、第 72 回応用物理学術講演会、山形、2011 年 9 月 2 日
7. N. Ikeno (明治大)、Combinatorial Synthesis Study of Passivation Layers for Crystalline Si Photovoltaics、14th International Conference on Defects - Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors、宮崎、2011 年 9 月 26 日
8. 立花 福久(明治大)、ALD-AlO_x パッシベーションによる界面歪の評価、第 59 回 応用物理学関係連合講演会、東京、2012 年 3 月 17 日
9. 三木 祥平(兵庫県立大)、熱アニールによる室温堆積 ALD-AlO_x 膜のパッシベーション特性変化、第 59 回 応用物理学関係連合講演会、東京、2012 年 3 月 17 日
10. 土屋佑樹(明治大)、低温 CVD 成膜された SiO₂ における水素ラジカル処理の効果、第 73 回応用物理学術講演会、松山、2012 年 9 月 12 日
11. 栗山亮(早稲田大)、多結晶シリコン粒界における酸化誘起ストレス分布:分子動力学法による解析、第 73 回応用物理学術講演会、松山、2012 年 9 月 12 日
12. C. Sakai (兵庫県立大)、Study of O₃-based atomic layer deposited AlO_x passivation films for crystalline silicon solar cells、22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、Hangzhou、China、2012 年 11 月 7 日
13. Y. Hotta (兵庫県立大)、Novel field-effect passivation material for thinner crystalline silicon solar cells: strontium silicate、22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、Hangzhou、China、2012 年 11 月 8 日
14. H. Lee (明治大)、Surface passivation mechanism of O₃-based atomic layer deposited AlO_x films on crystalline silicon、22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、Hangzhou、China、2012 年 11 月 8 日
15. 佐藤真一(兵庫県立大)、界面局所制御による光・キャリアの完全利用、「太陽光を利用した独創的グリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域第 1 回公開シンポジウム、名古屋、2013 年 1 月 23 日

16. 豊嶋 祐樹 (兵庫県立大)、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 及び $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 構造の作製条件最適化、第 60 回 応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月 30 日
17. 栗山亮 (早稲田大)、分子動力学シミュレーションによる $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面のダイポール層の再現、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 17 日
18. 橋口誠広 (早稲田大)、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 界面のダイポールが誘起するチャンネル内の静電界、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 17 日
19. 井口功嗣 (兵庫県立大)、ミスト CVD 法により製膜した AlO_x 膜のパッシベーション特性、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 19 日
20. 山本俊輔 (兵庫県立大)、結晶シリコン太陽電池用 a-SiNX パッシベーション特性の屈折率依存、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 19 日
21. 谷脇将太 (兵庫県立大)、 SrO/Si 構造のアニール処理によって作製した SrSiO_x 層の化学組成、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 19 日
22. 豊嶋祐樹 (兵庫県立大)、XPS を用いた HfO_2/Si および $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ アニール界面の構造解析、第 74 回応用物理学学会学術講演会、京田辺、2013 年 9 月 19 日
23. A.Ogura (明治大)、Material Research for Photovoltaic Field Effect Passivation Films with Controlled Fixed Charge、2013 JSAP-MRS Joint Symposia、京田辺、2013 年 9 月 18 日
24. Y.Toyoshima (兵庫県立大)、Optimization of fabrication conditions of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ structures、2013 International Conference on Solid State Devices and Materials、福岡、2013 年 9 月 25 日
25. 志村昂亮 (早稲田大)、High-k/ SiO_2 界面のダイポール層形成メカニズムの考察 – 多重極子誘起酸素移動モデルの提案 –、第 61 回 応用物理学関係連合講演会、相模原、2014 年 3 月 18 日
26. 勝又隆晶 (明治大)、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 61 回 応用物理学関係連合講演会、相模原、2014 年 3 月 18 日
27. 谷脇将太 (兵庫県立大)、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 層の化学組成と膜中固定電荷の相関、第 61 回 応用物理学関係連合講演会、相模原、2014 年 3 月 18 日
28. 豊嶋祐樹 (兵庫県立大)、ポストアニール処理による $\text{HfO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 構造の SiO_x の膜厚制御、第 61 回 応用物理学関係連合講演会、相模原、2014 年 3 月 20 日
29. H.Lee (明治大)、Surface Passivation of c-Si by Nanoengineered AlO_x toward Low-Cost, High-Efficiency c-Si solar cells、2014 International Conference on Solid State Devices and Materials、筑波、2014 年 9 月 11 日
30. 今西啓司 (兵庫県立大)、PLD 法による Sr_2SiO_4 多結晶体ターゲットを用いた Sr_2SiO_4 薄膜の Si 基板上への作製、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 17 日
31. 三宅省三 (兵庫県立大)、 AlO_x/Si 前駆体のポストアニール処理による $\text{AlO}_x/\text{SiO}_x$ 構造の作製、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 17 日
32. 志村昂亮 (早稲田大)、分子動力学法による high-k/ SiO_2 界面のダイポール形成シミュレーション – 正負両方向のダイポール層の再現 –、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日
33. 井口功嗣 (兵庫県立大)、ミスト CVD 法により製膜した AlO_x 膜のパッシベーション性能、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日
34. 今枝博紀 (兵庫県立大)、熱アニールによる ALD- AlO_x 膜のパッシベーション特性変化、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日
35. 池野成裕 (明治大)、熱アニールによる 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 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日
36. 谷脇将太 (兵庫県立大)、 SrO 終端の $\text{Si}(100)2\times 1$ 再構成基板上に成長した $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の電気特性、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 19 日

37. H.Lee (明治大)、Surface Passivation of Crystalline Silicon by Sputtered AlO_x/AlN_x Stacks toward Low-Cost and High-Efficiency Silicon Solar Cells、The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、京都、2014 年 11 月 26 日
38. 池野成裕 (明治大)、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 応用物理学関係連合講演会、平塚、2015 年 3 月 11 日
39. 今西啓司 (兵庫県立大)、Sr₂SiO₄ ターゲットで作製した Sr₂SiO₄ 膜組成のアニール温度依存性、第 62 回 応用物理学関係連合講演会、平塚、2015 年 3 月 12 日
40. 三宅省三 (兵庫県立大)、2 種類の High-k 材料と SiO_x を用いた三色超構造の作製、第 62 回 応用物理学関係連合講演会、平塚、2015 年 3 月 12 日
41. 功刀遼太 (早稲田大)、分子動力学法による high-k/SiO₂ 界面のダイポール形成シミュレーション(2) -酸素密度緩和モデルで説明できない MgO/SiO₂ 界面ダイポールの再現-、第 62 回 応用物理学関係連合講演会、平塚、2015 年 3 月 13 日

③ ポスター発表 (国内会議 15 件、国際会議 36 件)

1. T.Tachibana (明治大)、Material Research on High Quality Passivation Layers with Controlled Fixed Charge for Crystalline Silicon Solar Cells、2010 International Conference on Solid State Devices and Materials、東京、2010 年 9 月 23 日
2. J.Fujieda (兵庫県立大)、Microscopic Electrical Characterization of Fixed-Charge-Controlled Passivation Films for Si Solar Cell、The 2011 International Meeting for Future of Electron Devices、Kansai、大阪、2011 年 5 月 19 日
3. 門田 昌郎 (兵庫県立大)、2 層 a-SiN_x:H 膜による反射防止構造の検討、第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、岐阜、2011 年 6 月 30 日
4. H.Lee (明治大)、Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide Passivation Layers for Crystalline Silicon: Effects of Deposition Temperature on Film and Interface Structures、2011 International Conference on Solid State Devices and Materials、名古屋、2011 年 9 月 29 日
5. K.Arafune (兵庫県立大)、Surface Recombination of Crystalline Silicon Substrates Passivated by Atomic Layer Deposited AlO_x、2011 International Conference on Solid State Devices and Materials、名古屋、2011 年 9 月 29 日
6. H.Lee (明治大)、O₃-Based ALD Processed Aluminum Oxide Passivation Film for c-Silicon、21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference、福岡、2011 年 11 月 30 日
7. M.Monden (兵庫県立大)、Evaluation of Antireflection Coating Consists of Double Layer a-SiN_x:H Coating with Different Refractive Indexes、21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference、福岡、2011 年 12 月 1 日
8. N.Ikeno (明治大)、Investigation of Zirconium Oxide Based Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells、21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference、福岡、2011 年 12 月 1 日
9. 池野 成裕 (明治大)、high-k/SiO₂ 界面におけるダイポール形成が太陽電池表面キャリア再結合に与える影響、ゲートスタック研究会-材料・プロセス・評価の物理-、静岡、2012 年 1 月 20 日
10. N.Ikeno (明治大)、Impacts of hydrogen radical treatment for SiO₂ deposited on silicon by low temperature process、The Eighth International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation、筑波、2012 年 5 月 8 日
11. H.Lee (明治大)、Nano-scale interface engineering for the passivation of c-Si with atomic layer deposited AlO_x for solar cell application、The Eighth International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation、筑波、2012 年 5 月 8 日

12. 山本 俊輔 (兵庫県立大)、ALD- AlO_x パッシベーション膜の熱アニールによる構造変化の検討、第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、京都、2012 年 6 月 1 日
13. 堀田育志 (兵庫県立大)、 $\text{SrSiO}_x/\text{Si}(100)$ 界面に誘起される固定電荷の評価、第 73 回応用物理学術講演会、松山、2012 年 9 月 13 日
14. S.Miki (兵庫県立大)、FT-IR and TPD Analysis of Ozone-Based Atomic Layer Deposited AlO_x Passivation Films for Crystalline Silicon Solar Cells、2012 International Conference on Solid State Devices and Materials、京都、2012 年 9 月 26 日
15. H.Lee (明治大)、Detailed Study on the Passivation Mechanism of O_3 -Based Atomic Layer Deposited AlO_x for Solar Cell Applications、Global Photovoltaic Conference 2012、釜山、2012 年 11 月 19 日
16. J. Hamano (兵庫県立大)、C-V Analysis on AlO_x/Si Structures for Crystalline Si Solar Cells Using Numerical Fitting Method、The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials、ハワイ、2012 年 11 月 22 日
17. Y.Tsuchiya (明治大)、Improvement of surface passivation properties for crystalline Si solar cells by post deposition hydrogen radical treatment、The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials、ハワイ、2012 年 11 月 22 日
18. N.Ikeno (明治大)、Material design for surface passivation in crystalline Si solar cell、The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials、ハワイ、2012 年 11 月 22 日
19. H.Mori (兵庫県立大)、Carrier Lifetime Characterization of MOS Capacitor by Contactless Capacitance-Frequency Method、The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials、ハワイ、2012 年 11 月 20 日
20. 谷脇 将太 (兵庫県立大)、 SrSiO_x/Si 構造の熱安定性と電気特性の評価、第 60 回応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月 29 日
21. Hyunju Lee (明治大)、Detailed Study on the c-Si Surface Passivation Mechanism of O_3 -Based Batch Atomic Layer Deposited AlO_x for Solar Cell Applications、第 60 回 応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月 29 日
22. 酒井 智香子 (兵庫県立大)、室温堆積 ALD- AlO_x 膜のパッシベーション特性に及ぼす初期酸化界面の影響、第 60 回 応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月 29 日
23. 酒井 智香子 (兵庫県立大)、UV 照射による ALD- AlO_x 膜のパッシベーション特性変化、第 60 回 応用物理学関係連合講演会、厚木、2013 年 3 月 29 日
24. 井口 功嗣 (兵庫県立大)、ミスト CVD 法による AlO_x パッシベーション膜形成、第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、石川、2013 年 5 月 23 日
25. C. Sakai (兵庫県立大)、Effect of Initial Oxidized Layer Condition on Passivation Quality of AlO_x films Deposited by Atomic Layer Deposition Technique at Room Temperature 、39th IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition、タンパ、2013 年 6 月 18 日
26. N.Ikeno (明治大)、Post Oxidation Annealing Effect on the Properties of Ternally Alloyed Passivation Materials for Si Solar Cells、2013 JSAP-MRS Joint Symposia、京田辺、2013 年 9 月 19 日
27. H.Lee (明治大)、Influence of Post-Deposition Annealing on the Passivation Quality of Room Temperature Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide、2013 International Conference on Solid State Devices and Materials、福岡、2013 年 9 月 26 日
28. Y. Hotta (兵庫県立大)、Investigations of Thermal Stability and Internal Fixed-Charge State for Field Effect Passivation Layer of Strontium Silicate on Silicon Substrate、28th European Photovoltaic Solar Energy Conference、パリ、2013 年 10 月 2 日

29. N.Ikeno(明治大)、Effect of Hydrogen Radical Treatment on Si Surface Passivated by O_3 -Base ALD AlO_x 、28th European Photovoltaic Solar Energy Conference、パリ、2013 年 10 月 2 日
30. T.Tachibana(明治大)、Al Fire through for Rear Contacts in PERC Cell with Al_2O_3 Passivation、28th European Photovoltaic Solar Energy Conference、パリ、2013 年 10 月 3 日
31. H.Lee(明治大)、Detailed study of aluminum nitride thin films for the surface passivation of crystalline silicon、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
32. S.Yamamoto(兵庫県立大)、Refractive index dependence of a-SiN_x:H surface passivation quality for crystalline silicon solar cells、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
33. K.Urushibata(兵庫県立大)、Effect of UV irradiation on passivation quality of ozone-based atomic layer deposited AlO_x films、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
34. S.Miki(兵庫県立大)、Passivation quality of AlO_x film deposited by mist CVD、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
35. N.Ikeno(明治大)、Evaluation of surface passivation material with controlled fixed charge by hard X-ray photoelectron spectroscopy、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
36. S.Taniwaki(兵庫県立大)、Thermal stability and fixed charge states of $SrSiO_x$ passivation layer on Si substrate、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
37. T.Tachibana(明治大)、Al Fire Through process for fabricating Al_2O_3 passivation、23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference、台北、2013 年 10 月 30 日
38. H.Lee(明治大)、Detailed study on surface passivation of crystalline silicon by ultrathin AlO_x and AlO_x/AlN_x stacks、Global Photovoltaic Conference 2013、釜山、2013 年 11 月 24 日
39. 佐藤真一(兵庫県立大)、界面局所制御による光・キャリアの完全利用、「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」研究領域第 2 回公開シンポジウム、名古屋、2014 年 2 月 24 日
40. 上田圭吾(兵庫県立大)、スパッタ法により成膜した AlO_x 膜のパッシベーション特性、第 61 回 応用物理学関係連合講演会、相模原、2014 年 3 月 17 日
41. 今枝 博紀(兵庫県立大)、リンの熱拡散による n 型エミッタの形成および飽和電流密度の評価、第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、宮崎、2014 年 7 月 3 日
42. 井口 功嗣(兵庫県立大)、ミスト CVD 法により製膜した p 型結晶シリコン基板用 AlO_x パッシベーション膜の構造評価、第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、宮崎、2014 年 7 月 3 日
43. S.Taniwaki(兵庫県立大)、Investigation of chemical-bonding state and fixed charge state of Sr_2SiO_4 film on Si(100) substrate、2014 International Conference on Solid State Devices and Materials、筑波、2014 年 9 月 10 日
44. 榎本裕也(兵庫県立大)、SiN_x/Si 構造の電気特性におけるファイヤースルー処理の影響、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 17 日
45. 橋口誠広(早稲田大)、High-k/ High-k 界面におけるダイポール形成の可能性の検討、第 75 回応用物理学学会学術講演会、札幌、2014 年 9 月 20 日

46. N. Ikeno (明治大)、Photoelectron Spectroscopic Study for Al Oxide Surface Passivation Layer Formed by Thermal Oxidation of Metallic Al、29th European Photovoltaic Solar Energy Conference、アムステルダム、2014 年 9 月 22 日
47. H. Lee (明治大)、Influence of Aluminum Nitride Deposition on Surface Passivation Properties of Aluminum Oxide Layers、Grobal Photovoltaic Conference 2014、釜山、2014 年 11 月 10 日
48. S.Taniwaki (兵庫県立大)、Investigation of the Correlation Between Chemical Bonding States and Fixed Charge States for Sr-silicate Passivation Films on Si(100) Substrates、The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、京都、2014 年 11 月 25 日
49. K. Iguchi (兵庫県立大)、Structure of AlO_x Passivation Films Deposited by Mist CVD Method for Solar Cell Applications、The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、京都、2014 年 11 月 25 日
50. H. Imaeda (兵庫県立大)、Formation and Evaluation of N-type Emitter by Phosphorus Thermal Diffusion For Crystalline Silicon Solar Cells、The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、京都、2014 年 11 月 25 日
51. N. Ikeno (明治大)、Relationship Between Passivation Property and Band Alignment on O₃-Based ALD AlO_x Surface Passivated Crystalline Si for Photovoltaic Applications、The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion、京都、2014 年 11 月 25 日

(4)知財出願

①国内出願 (3 件)

1. 発明の名称 : 太陽電池
 発明者 : 小椋厚志, 知京豊裕
 出願人 : 学校法人明治大学、独立行政法人物質・材料研究機構
 出願日 : 2010 年 7 月 28 日
 出願番号 : 特願 2010-169323
 公開日 : 2012 年 2 月 16 日
 公開番号 : 特開 2012- 33538
2. 発明の名称 : 界面安定化膜を備えた太陽電池
 発明者 : 佐藤真一、新船幸二、吉田晴彦、堀田育志、森英喜
 出願人 : 兵庫県立大学
 出願日 : 2012 年 10 月 3 日
 出願番号 : 特願 2012-221492
 公開日 : 2014 年 4 月 24 日
 公開番号 : 特開 2014- 075440
3. 発明の名称 : 薄膜積層構造体及び太陽電池
 発明者 : 堀田育志、三宅省三、豊嶋祐樹、吉田晴彦、新船幸二、佐藤真一
 出願人 : 兵庫県立大学
 出願日 : 2015 年 2 月 25 日
 出願番号 : 特願 2015-35675

②海外出願 (0 件)

該当なし

③その他の知的財産権

該当なし

(5)受賞・報道等

①受賞

Hyunju Lee 研究員:2011 年 12 月に開催された「第 21 回太陽光発電国際会議 (PVSEC-21)」にて、“PVSEC-21 Young Researcher Paper Award”を受賞。

Hyunju Lee 研究員:2012 年 11 月に開催された「The Global Photovoltaic Conference 2012」にて、“GPVC 2012 Best Poster Presentation Award”を受賞。

②マスコミ(新聞・TV等)報道

該当なし

③その他

該当なし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

パッシベーション技術開発に関し、国内大手半導体製造装置メーカーである大日本スクリーン製造(株)*との産学連携体制(受託研究)実施中。 *現(株)SCREEN ファインテックソリューションズ

②社会還元的な展開活動

1. 佐藤 真一 (兵庫県立大)、「21 世紀播磨科学技術フォーラム」にて、CREST の研究内容を兵庫県及び県内企業に広く PR した。
姫路キャッスルホテル、2010 年 1 月 29 日
2. 佐藤 真一 (兵庫県立大)、「兵庫イノベーション集積協議会設立シンポジウム」にて、CREST の研究内容を兵庫県及び県内企業に広く PR した。
神戸ラッセホール、2011 年 10 月 27 日
3. 佐藤 真一 (兵庫県立大)、「兵庫県中小企業家同友会産学公連携本部見学会」にて、CREST の研究内容を兵庫県及び県内企業に広く PR した。
兵庫県立大・書写キャンパス、2012 年 8 月 30 日
4. 佐藤 真一 (兵庫県立大)、「ふくしま復興再生可能エネルギー産業フェア」にて、研究内容について展示した。
ビッグパレットふくしま、2012 年 11 月 7 日~8 日
5. 新船 幸二 (兵庫県立大)、「兵庫県立大学第2回環境エネルギー研究センターシンポジウム」にて、CREST の研究内容を兵庫県及び県内企業に広く PR した。
じばさんびる、2013 年 1 月 17 日
6. 新船 幸二 (兵庫県立大)、「宮崎大学 平成 25 年度 IR 推進機構・第 35 回太陽光発電プロジェクト合同講演会」にて、CREST の研究内容を PR した。
宮崎大学、2014 年 3 月 5 日

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H 24.2.28	JST-CREST 「界面局所制御による 光・キャリアの完全利 用」(公開) 兵庫県立大・明治大共 同研究チーム主催によ るシンポジウム	明治大学 生田キャンパス	20 人	外部への成果発表および討論

§ 6 最後に

H21年10月に本研究を開始して以来、大きな計画変更もなく当初目標を達成し、さらには当初計画にない新たな展開に基づく成果も加えることができた。これは偏に研究拠点の異なるチームの研究者が情報を共有し、一体となって研究を遂行してきたこと、他大学の研究協力者や企業との強力な連携が得られたことなどが大きな要因であったと考える。その結果、半導体などの他分野の知見をスムーズに太陽電池分野と融合させることができ、独創的かつ有用な成果に結びついたものとする。

今後、これらの成果は学術面だけではなく、産業界における実用化にも深く貢献していくものと期待でき、これまでの成果のさらなる深耕に加えて成果の実デバイス展開をなお一層推し進めていくことが重要と考える。本研究体制を何らかの形で維持、発展させるべく関係機関に働きかけていきたい。

実験室概観

