

硬 X 線光電子分光法を用いた表面パッシベーション太陽電池における  
AlO<sub>x</sub>/Si 界面バンドアライメントの評価  
Hard X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Band-alignment of  
AlO<sub>x</sub>/Si Interface on Surface Passivated Photovoltaic

池野 成裕<sup>a</sup>, 山下 祥弘<sup>a</sup>, 立花 福久<sup>b</sup>, 三木 祥平<sup>c</sup>, 新船 幸二<sup>c</sup>  
Norihiko Ikeno<sup>a</sup>, Yoshihiro Yamashita<sup>a</sup>, Tomihisa Tachibana<sup>b</sup>, Shohei Miki<sup>c</sup>, Koji Arafune<sup>c</sup>

<sup>a</sup>明治大学, <sup>b</sup>豊田工業大学, <sup>c</sup>兵庫県立大学

<sup>a</sup>Meiji University, <sup>b</sup>Toyota Technological Institute, <sup>c</sup>University of Hyogo

結晶 Si 太陽電池において絶縁膜/Si 構造は、Si 表面に生成されるキャリアの再結合を抑制する重要な役割を担っている。本実験では、BL46XU に設置されている硬 X 線光電子分光装置を用いて、アルミナ(AlO<sub>x</sub>)/Si におけるバンド構造を、Al2p、O1s 光電子損失ピークスペクトルおよび価電子帯上端(VBM)スペクトルから評価した。実験の結果、Al2p のピークシフトは界面近傍で 0.5 eV シフトし、角度によりピークシフトの傾斜は AlO<sub>x</sub> の膜厚に対し異なる傾向を示した。VBM スペクトルの形状変化から、AlO<sub>x</sub> 膜厚を増加させたとき AlO<sub>x</sub>/Si 界面に、Al 結合を有するシリケート層が存在する結果が得られた。O1s 光電子損失ピークスペクトルから、AlO<sub>x</sub> 膜厚 10 nm、30 nm における AlO<sub>x</sub> のバンドギャップは、0.45 eV 異なることが判った。AlO<sub>x</sub> 膜中および界面に存在する固定電荷が、Si 表面に対する電界効果による影響と考えられる。

**キーワード：** アルミナ、硬 X 線光電子分光、バンドエンジニアリング

**背景と研究目的：**

結晶シリコン(Si)太陽電池は、環境に低負荷なエネルギー供給源として注目を集めている。単結晶 Si 太陽電池において世界最高効率 25%以上が達成されており、結晶 Si 太陽電池のポテンシャルの高さが再認識された。今後更なる高効率太陽電池の実現に向け、Si 表面をパッシベーションし、表面キャリア再結合を抑制する必要がある。パッシベーション層の役割は、1 つ目に、Si 表面のダングリングボンドに起因する界面準位密度(Interface trap density: D<sub>it</sub>)を低減する。2 つ目に、パッシベーション膜中の固定電荷を制御し、Si 表面近傍のキャリアを分散させる電界効果パッシベーションである[1, 2]。これら 2 つのパッシベーション効果により、Si 表面で生じるキャリア再結合を極限まで低減させる。本申請課題では、Si 太陽電池において p 型エミッターに着目し、p 型 Si に対するパッシベーション材料として検討されているアルミナ(AlO<sub>x</sub>)の固定電荷量に対して Si 表面のバンド構造および電子状態の変化を観察することを目的としている。本実験では、AlO<sub>x</sub>/Si 構造を作製し AlO<sub>x</sub> 膜および界面におけるバンド構造の評価を行った。

**実験：**

p 型 Si 基板(3-5 Ωcm, 770 μm,(100))にオゾンソースガスをソースガスに用いた Atomic layer deposition (ALD)(O<sub>3</sub>-ALD)法により AlO<sub>x</sub> を室温下で製膜(膜厚:10, 30 nm)したものを試料とした[3]。硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定における X 線エネルギーは約 8 keV を用いた。光電子アナライザーには VG-Scienta 製 R4000 を使い、パスイエネギーは 200 eV、スリットサイズは curved 0.5 mm とする。

本実験では、AlO<sub>x</sub>/Si 界面の情報を正確に取得する必要があるため、角度分解法により光電子脱出角度(Take off angle: TOA)を 80°、30°、15°とした。このとき、平均自由行程(IMFP)は、バルクアルミナの値を用いて 13.4 nm を算出した。また、取得したスペクトルは価電子帯上端(VBM: Valence Band Maximum)、AlO<sub>x</sub> の構成元素である Al2p および O1s のコアスペクトル、および基板情報の取得として Si2p のコアスペクトルを測定した。また、今回用いた試料は絶縁膜試料のため、帯電によるスペクトルのシフトが懸念される。そこで、AlO<sub>x</sub> 上に Au を製膜した試料構造を用い、AlO<sub>x</sub> 膜測定前および測定後の Au 4f スペクトルを測定し、スペクトルシフトが無いことを確認した。

### 結果および考察：

図1に TOA 変化時の Al2p ピーク位置から Si2p ピーク位置の差分を示す。Si2p コアレベルからの Al2p コアレベルの差分は膜厚依存を示し、TOA が 80° のときでおよそ 0.5 eV の変化が見られた。

また、ピークシフトは TOA 依存を示し、AlO<sub>x</sub> 膜中の固定電荷量(-2.56×10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> (30 nm)および -3.17×10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> (10 nm))に依存していることが考えられる。図2に実験室系光電子分光(XPS)および HAXPES の VBM スペクトルを示す。VBM スペクトルは AlO<sub>x</sub> 膜厚が異なるとき、スペクトル形状が大きく変化した。また、XPS の結果と比較すると、立ち上がり位置がそれぞれ異なっている。

XPS の結果では、AlO<sub>x</sub> 膜の VBM スペクトルを示しているのに対し、HAXPES では、バルク Si の他にシリケート層の存在が考えられる。

図3に O1s 光電子エネルギー損失スペクトルを示す。エネルギー損失スペクトルにおける閾値は、測定対象のバンドギャップに相当するが[4]、膜厚 10 nm と 30 nm の場合で AlO<sub>x</sub> 膜のバンドギャップはそれぞれ、6.18 eV と 6.63 eV であったことから、膜厚を厚くするほどバルクのアルミナバンドギャップ値に近づく傾向にある。

これらの結果から、30 nm AlO<sub>x</sub> 膜のバンドは、Al2p のピークシフトから AlO<sub>x</sub>/Si 界面側に大きく曲がっており、10 nm ではフラットに近いバンド構造を示している。固定電荷は、AlO<sub>x</sub>/Si 構造の界面に存在し、AlO<sub>x</sub> 膜厚が異なるとバンド構造および界面状態が異なることが示唆された[2]。

以上のことから、太陽電池パッシベーションに対して、実験室系 XPS のみでは得ることが出来ない、深さ方向の分析が可能な HAXPES 測定の有効性が示された。

### 今後の課題：

太陽電池デバイスにおける重要な要素である基板キャリア濃度の依存性を検証する。

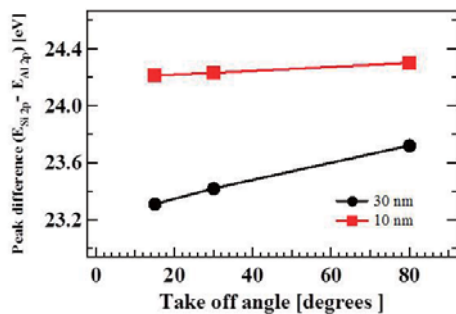


図1. TOA 変化における Al2p ピーク位置シフト。Si2p のピーク位置は AlO<sub>x</sub> 除去をした Si 基板の値を使用。

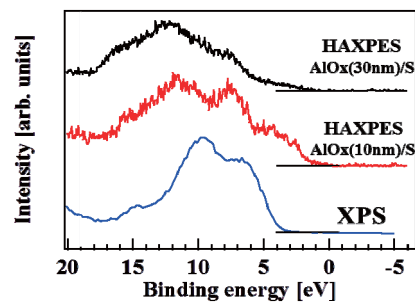


図2. 膜厚の異なる AlO<sub>x</sub>/Si の価電子帯スペクトルおよび XPS による AlO<sub>x</sub> 膜表面の価電子帯スペクトル。

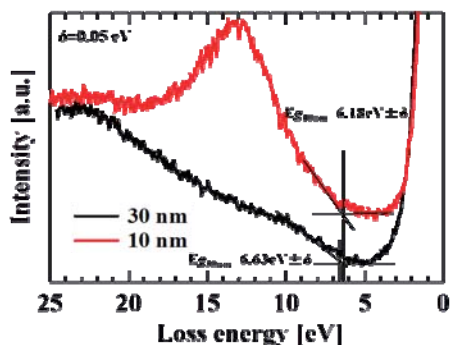


図3. 異なる AlO<sub>x</sub> 膜厚の O1s 光電子エネルギー損失スペクトル。

### 参考文献：

- [1] B. Hoex et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, (2006) 042112.
- [2] B. Hoex et al., *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008) 113703.
- [3] K. Arafune et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, (2012) 04DP06.
- [4] 宮崎誠一、表面科学, Vol. 29, No.2, pp. 84-91, (2008).