

X線反射率法を用いた AlO_x 膜の熱処理による構造変化の評価 X-ray Reflectivity Study of Structural Change in AlO_x Film by Post Deposition Thermal Treatment

北野 奨^a, 三木 祥平^a, 池野 成裕^b, 立花 福久^c, 新船 幸二^a
Sho Kitano^a, Shohei Miki^a, Norihiro Ikeno^b, Tomihisa Tachibana^c, Koji Arafune^a

^a兵庫県立大学, ^b明治大学, ^c豊田工業大学
^aUniversity of Hyogo, ^bMeiji University, ^cToyota Technological Institute

p型シリコン太陽電池用のパッシベーション膜として期待されている AlO_x 膜は製膜後の熱処理によりパッシベーション性能が向上することが知られている。この原因を明らかにするために、熱処理による構造変化に着目し、BL19B2 を利用して X線反射率法の測定を行った。その結果、見かけの総膜厚は製膜温度に関わらず数分の熱処理で減少し、室温製膜試料の方が加熱製膜試料よりも変化が大きいことが判った。電気特性も数分の熱処理により改善されており、膜厚変化と傾向は一致しており、熱処理による膜構造再構成の制御がパッシベーション性能、ひいては太陽電池性能向上に重要な役割を示すことが示唆された。

キーワード： アルミナ、X線反射率法、構造変化

背景と研究目的：

現在、再生可能エネルギー普及政策の下、太陽電池の導入が進められている。しかしながら、より一層の導入拡大を実現するためには、太陽電池の製造コストの削減および発電効率の向上が急務である。

現在主流の結晶シリコン型太陽電池の場合、変換効率を向上させる上で最も重要な要素はキャリアの表面再結合抑制である。表面再結合を抑制する膜はパッシベーション膜と呼ばれており、表面の未結合手に起因する欠陥を減らす化学的パッシベーションの能力と、再結合確率に影響を及ぼす少数キャリア濃度をパッシベーション膜中の固定電荷により変化させる電界効果パッシベーションの能力が求められている。p型シリコン用には負の固定電荷を有する事が必須であり、その最有力候補として AlO_x 膜への期待が高まっている。 AlO_x 膜の特徴として、製膜法によらず製膜後の熱処理により負の固定電荷密度が増大することが報告されており[1, 2]、我々はシリコン基板と AlO_x 膜界面近傍で酸素の移動によるダイポール形成が行われていると考え、オゾン酸化により意図的に界面酸素量を増加させた試料を作製し、そのパッシベーション能力を評価したところ標準試料に比べて負の固定電荷密度上昇に成功した[3]。そこで本研究では負の固定電荷密度上昇のメカニズムを解明するために構造面から相違点を見出すことを目的とした。

実験：

p型(100)Si 基板($\sim 20 \Omega\text{cm}$, $770 \mu\text{m}$)に、オゾン酸化剤として用いた原子層堆積法(ozone assisted atomic layer deposition, O_3 -ALD 法)により AlO_x を室温で製膜した(std.試料)[4]。なお、目標膜厚は 30 nm としている。基板-膜界面の状態を変化させるため、製膜前にオゾン酸化処理を行った試料(O_3F 試料)も比較のために用意した。さらに、製膜温度を 200°C とした試料(200°C 試料)も用意した。これらの試料は製膜後に空气中、 400°C で熱処理を行った。なお、熱処理時間は $0 \sim 120 \text{ min}$ と変化させた。

膜構造を評価するための手段としてX線反射率法を用いた。ビームラインはBL19B2を使用し、放射光のエネルギーは 10 keV とした。

結果および考察：

図1に熱処理前の室温で製膜した std.試料、 O_3F 試料および加熱しながら製膜した 200°C 試料の X線反射率スペクトルを示す。室温で製膜した std.試料と O_3F 試料の X線反射スペクトルは非

常に良く似ている。これらと比較して、200°C 試料は大きな振動周期は一致しているものの、振幅は大きく異なっている。これら熱処理なしの3種類の試料のスペクトルは、典型的な均一単層膜のスペクトルとは異なる。そこで(株)リガクの解析ソフトウェア GlobalFit を用いてスペクトルのフーリエ解析を行った。一例として熱処理なし、std.試料の反射率スペクトルをフーリエ変換した結果を図2に示す。図2からも明らかのように、熱処理なし、かつ製膜を室温で行っているにも関わらず、多層構造を示すフーリエ変換スペクトルとなっている。室温製膜でも製膜中に何らかの構造変化が起きていることが示唆される。

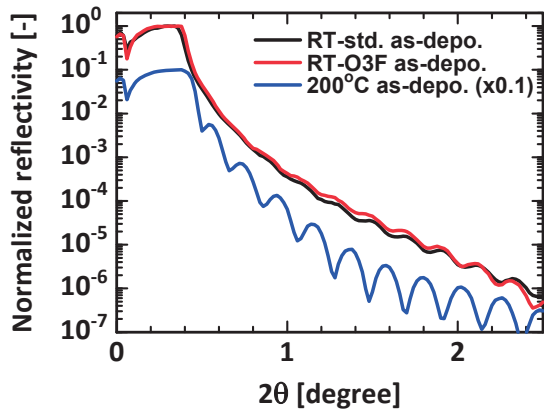


図1. 熱処理無しの各試料の X 線反射率スペクトル。200°C 試料のみ正規化した後、強度を 1/10 としている。

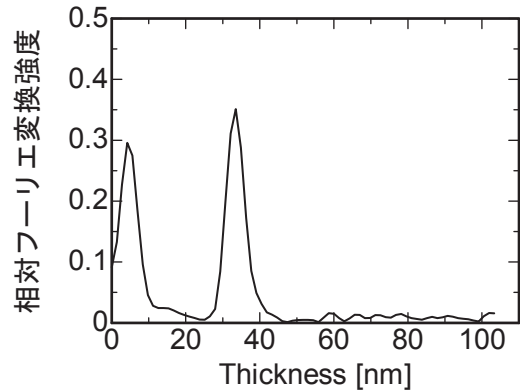


図2. 熱処理なしの std.試料の反射率スペクトルのフーリエ変換スペクトル。

図3に熱処理前後の std.試料の X 線反射率スペクトルを示す。全体の傾向はほぼ同一ではあるが、振動の周期は熱処理により若干長くなる傾向が見られる。このことは、熱処理により膜厚が減少したことを意味する。O3F 試料および 200°C 試料も同様であった。そこで、熱処理時間と振動の周期の関係を整理したものを図4に示す。全ての試料で、数分の熱処理で振動周期は大きく変化し、それ以降はほぼ一定となる傾向が見られた。振動の周期から見かけの膜厚を推算したと

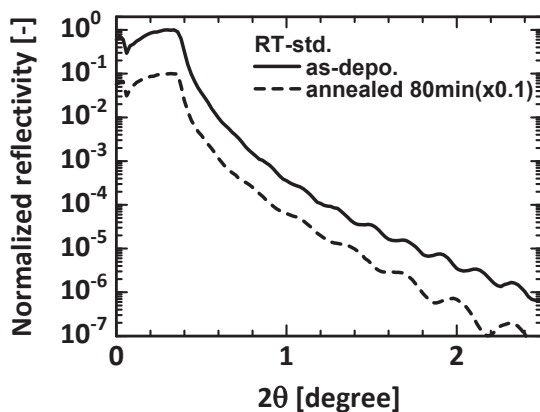


図3. std.試料の X 線反射率スペクトルの熱処理による変化。熱処理試料は正規化後、強度を 1/10 としている。

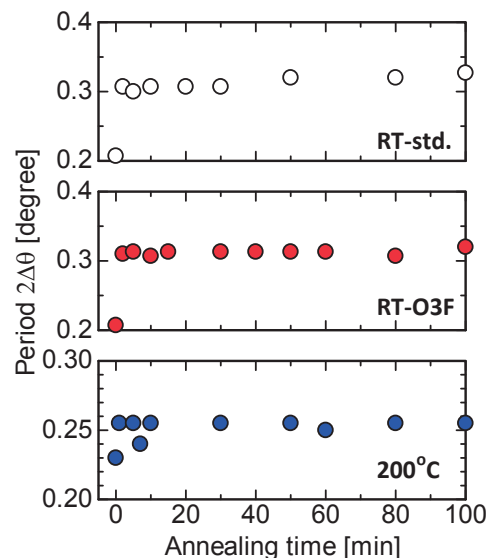


図4. X 線反射率の変動周期の熱処理時間依存

ころ、室温製膜試料(std., O3F)では製膜直後は約 29 nm であるのに対し、熱処理後は約 18 nm と 40%

程度、膜厚が減少している。一方加熱製膜試料(200°C)では、製膜直後が約 25 nm であるのに対し、熱処理後は約 22.5 nm と変化は 10%程度であった。これはストークス型のエリプソメーターにより計測した膜厚変化の傾向と一致している。室温製膜試料で膜厚変化が大きい遠因は原料ガスにトリメチルアルミニウム(Tri-methyl Aluminium, TMA)を使用しているためである。これまでに室温製膜試料および加熱製膜試料を FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)により評価しており、熱処理なしの状態では、室温製膜試料には TMA 中のメチル基やオゾンにより酸化されたカルボキシル基が残留していることを確認している[5]。またこれらの残留不純物が熱処理後には脱離して膜中には殆ど残存していないことも明らかになっている。つまり、膜中の TMA 起因の炭素関連残留不純物が熱処理により脱離し、膜厚が大きく変化したといえる。一方、加熱製膜試料の場合は熱処理なしの状態でも TMA 起因の炭素関連残留不純物は存在していないことから、熱処理による膜厚の減少は膜構造そのものの変化と捉えてよいと思われる。加熱製膜試料を熱処理することで、実効屈折率がわずかながら増加したこと、Al-O フォノンに対応する吸収ピークが高波数側へシフトしたことからも間違いはないと考えられる。この膜構造の変化を X 線反射率スペクトルの変化から解釈すべく解析を行っており、シリコン-AIO_x膜界面および最表面に薄い層を想定した三層膜と仮定したフィッティングによって実験結果を大分再現出来るようになった。しかしながらまだ十分とは言えず、現在はそれぞれの膜を均一膜ではなく傾斜膜と仮定したり、さらに膜数を増やししながら検討を行っている。

今後の課題：

今回測定した X 線反射率スペクトルから、製膜前処理(オゾン酸化処理)、製膜温度、および熱処理により構造が異なることは確認することが出来た。今後、fitting 法による、より詳細な構造解析シミュレーションを実施し、これに加えて、透過電子顕微鏡による構造観察、XPS による化学結合状態の解析を実施することで、負の固定電荷発現のメカニズムを明らかにする。

参考文献：

- [1] B. Hoex et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol.**89**, (2006) 042112.
- [2] S. Miyajima et al., *Appl. Phys. Express*, vol.**3**, (2010) 012301.
- [3] C. Sakai et al., Proc. 39th IEEE Photovoltaics Specialists Conf. and Exhibition, (2013) 1285.
- [4] K. Arafune et al., *Jpn. J. Applied Physics*, vol.**51**, (4), (2012) 04DP06.
- [5] C. Sakai et al., *Jpn. J. Applied Physics*, vol.**52**, (2013) 122303.