

## プラズマ対向半導体材料の水素化と水素輸送 Hydrogenation and transport of plasma facing semiconductor materials

布村 正太、ミカエル ロザック  
Shota Nunomura and Lozac'h Mickael

産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### 1. はじめに

半導体や太陽電池の性能は、デバイス内の欠陥によって律速される。これらの欠陥は、格子欠損、格子間原子、ダングリングボンド(DBs)、転移、不純物などに分類されるが、中でも、DB欠陥は、深いエネルギー準位を形成するのでキラー欠陥として知られている。通常、このDB欠陥は、デバイス作製に用いるプラズマプロセスにおいて、水素原子(H)を導入し終端・不活性化される。しかしながら、水素原子の導入は、その方法やデバイス構造等により、場合によっては、新たな欠陥を生むこともある。そのため、プラズマ照射下のデバイス内の水素の輸送と反応を明らかにし、低欠陥な高品質デバイスを作製することが必要である[1]。

筆者等は、材料内の水素原子の輸送と反応を明らかにする目的で、水素プラズマ照射下の材料の水素化やアニールによる脱水素化に関する研究を進めている。本講演では、一例として、高効率型(25%以上)のTOPCon(tunnelling oxide passivating contact)シリコン太陽電池を取り上げ、水素と欠陥の関係を紹介する[2]。

### 2. 太陽電池の構造、作製工程と欠陥

図1に、TOPCon太陽電池の構造を示す。光吸収層の結晶シリコン(c-Si)の両面は極薄酸化膜(SiOx)により不活性化され、その上に、光キャリア取り出し用のdoped poly-Si及び電極(ITO/Ag)を有する構造からなる。ここで、デバイスの性能は、SiOx/c-Si界面のDB欠陥によって律速されるので、デバイス作製時に水素の導入を制御しDB欠陥を終端・不活性化する。

図2は、TOPCon太陽電池の作製工程におけるキャリアのライフタイムの変化を示す。ここで、ライフタイムは、その値が高いほどSiOx/c-Si界面のDB欠陥が少ないことに対応し、高効率化に直結する。通常、購入後のSiウエハは自然酸化膜を有し欠陥を多く含むのでライフタイムは低い(step-1)。酸化膜及びドーピング層を形

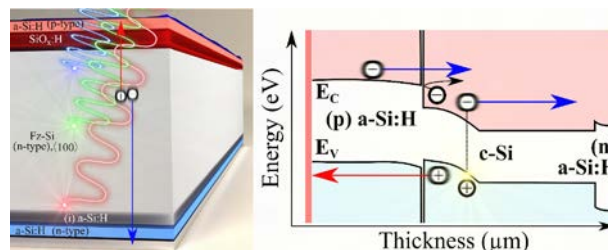


図1 TOPCon シリコン太陽電池の構造、バンドとキャリア輸送[2]。

成し(step2)、高温アニール(step3)を施した後もライフタイムは低い。しかしながら、水素プラズマ処理(step4)により、ライフタイムは大幅に向上し、界面のDB欠陥が終端・不活性化されることがわかる。また、コンタクト形成時のスパッタITO成膜(step6)によりライフタイムは低下し(欠陥の発生)、その後の低温アニール処理(step7)で回復する(欠陥の修復)ことも確認できる。

### 3. 実験方法

サンプルの具体的な作製方法を次に示す。基板には、結晶シリコン(280 μm thick, n-type doped, 1-5 Ωcm, oriented <100>))を用いた。RCAベースの洗浄を行ったのち、極薄酸化膜(<2nm)をプラズマALD(atomic layer deposition)法により300°Cで形成した。シリコンの原料として、3DMAS(trisdimethyl lamino) silane)を用い、酸

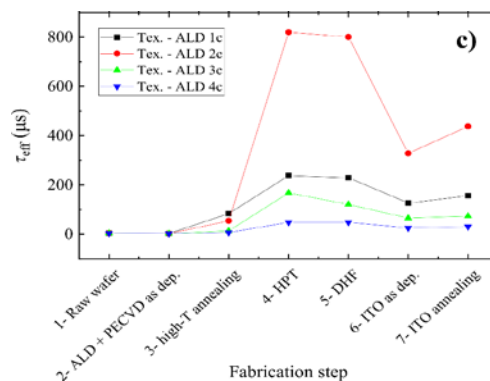


図2 太陽電池の作製工程におけるキャリアライフタイムの変化[3]。

化には酸素プラズマを用いた。ALDサイクル数を変え、膜厚を2nm以下で制御した。次に、PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)法によりB-doped p-type a-Si:H (18nm)を酸化膜上に150°Cで形成した。その後、高温アニール処理 (850C, 1h) を行い、a-Si:Hを結晶化させpoly-Siを形成するとともにBの拡散を行った。

このように準備したサンプル (B-doped poly-Si/SiOx/c-Si)に水素プラズマ処理及びアニール処理を行った。水素プラズマ処理の条件は、以下の通り。85MHzの容量結合型放電を用いて、水素ガス圧0.5Torr, 60mW/cm<sup>2</sup>, 300°Cで60s処理した。脱水素化の低温アニール処理は、450°C, 1hとした。

SiOx/c-Si界面の欠陥をキャリアのライフタイムにより評価した。ライフタイム測定には、QSSPC(Quasi-steady-state photoconductance)法を用いた。また、FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)を用いて結合状態を分析するとともに、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)を行い界面の水素の分布と濃度を評価した。

#### 4. 実験結果と考察

図3に、水素化及び脱水素化に伴うライフタイムの変化を示す。水素プラズマ処理による水素化に伴い、ライフタイムが向上し欠陥が減少する様子がわかる。また、アニールによる脱水素化に伴い、ライフタイムが低下し欠陥が形成されていることも確認できる。更に、水素化及び脱水素化の繰り返しにより、ライフタイムが一定になり、欠陥が飽和することも確認できる。

図4に、SIMS分析の結果を示す。水素プラズマ処理後にSiOx/c-Si界面の水素が10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>程度

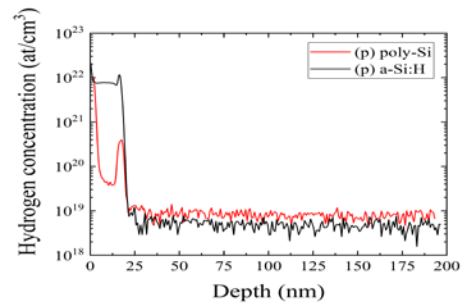


図4 SIMSによる水素の分布。

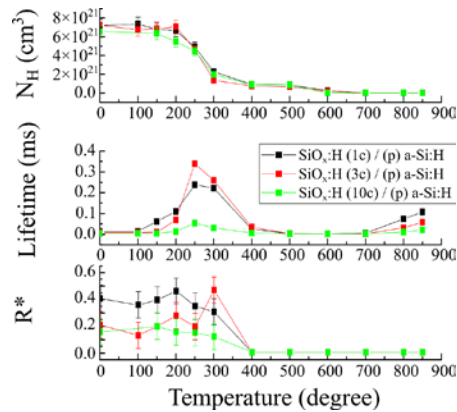


図5 アニール時の a-Si:H 膜中の(a)水素密度、(b)ライフタイム、(c) 結合状態パラメータ[2]。

存在することが確認できる。この水素により、SiOx/c-Si界面の欠陥が終端される。

次に、アニールによるa-Si:H膜の脱水素化の結果を図5に示す。約200 °C以上のアニールで膜中水素が減少し、約500 °C以上で検出限界以下に低下する。ライフタイムは、約250 °Cで最大となり、高温アニールで低下する。この結果は、適温の250 °C程度で膜中水素が拡散し、界面の欠陥を適切に終端することを示唆する。一方、高温アニールでは、水素の脱離が促進され、欠陥が形成されることを意味する結果である。

#### 5.まとめ

TOPCon太陽電池を一例として取り上げ、水素プラズマ処理による界面欠陥の終端、アニール処理による脱水素化について紹介した。高効率なデバイスの作製には、水素原子の供給、拡散、欠陥との反応を制御することが重要である。

#### 参考文献

- [1] 布村正太, 応用物理 **90**, 91 (2021).
- [2] M. Lozac'h, S. Nunomura *et al*, SOLMAT **185** (2018) 8.
- [3] M. Loza,c'h, and S. Nunomura. Prog Photovolt Res Appl. **28**, (2020) 1001.
- [4] M. Lozac'h, S. Nunomura *et al*, JJAP **58**, (2018) 050915.

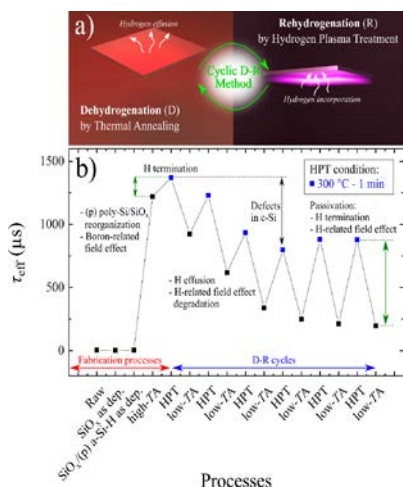


図3 水素化及び脱す水素化によるライフタイム (界面欠陥) の変化[4]。