

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15127

研究課題名（和文）シリコンナノ結晶をキャリア輸送経路に用いた新規導電性保護膜の研究

研究課題名（英文）Development of conductive passivation layer using silicon nanocrystals

研究代表者

後藤 和泰（Gotoh, Kazuhiro）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：40821690

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、シリコン表面に対する保護と面外方向への電子などのキャリアの輸送を両立する導電性保護膜として、シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜の研究を行った。その複合膜のシリコン表面保護性能を向上させるため、水素プラズマ処理（HPT）を実施した。水素プラズマ処理プロセスの最適化や2段階でHPTを実施するといった手法を提案することで、シリコン表面に対する保護性能は、従来の保護膜と比較して遜色のない値が得られた。さらに接触抵抗で評価した導電性能においても十分低い値が得られた。したがって、様々な材料に対して普遍的に機能する導電性保護膜の実現に資する重要な成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、シリコン表面に対する保護と面外方向への電子などのキャリアの輸送を両立する導電性保護膜として、シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜の研究を行い、結晶シリコン表面に対する極めて高い保護性能と導電性が得られた。本研究は、半導体と異種材料を接合した際に形成される界面の制御技術の基盤となりうる。そのため、本研究は表面・界面制御工学の発展に寄与すると考えられる。また、様々な材料とシリコンを物理的には間隔をとりつつも電気的にはやり取りが可能とすることができるため、様々な材料をシリコンテクノロジーへ実装する際に必要となる材料になることが期待され、学術的にも社会的にも重要な成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, silicon nanocrystal/silicon oxide composite films were investigated as conductive passivation films that provide both passivation to the silicon surface and transport of carriers such as electrons in the out-of-plane direction. Hydrogen plasma treatment (HPT) was performed to improve the surface protection performance of the composite film on the silicon surface. By optimizing the hydrogen plasma treatment process and proposing a two-step HPT method, the passivation performance against silicon surfaces was comparable to that of conventional passivation films. Furthermore, the conductive performance evaluated in terms of contact resistance was also sufficiently low. Therefore, this is an important result that contributes to the realization of conductive passivation films that function universally on various materials.

研究分野：電気電子材料

キーワード：ナノ構造 半導体 表面・界面 複合材料

1. 研究開始当初の背景

近年、1~2 nm 厚の極薄の酸化シリコンを保護膜として用いた結晶シリコン (c-Si) 太陽電池において、25.7%の高い変換効率が達成された[1]。シリコン酸化膜は通常絶縁性を示すのにも関わらず、キャリアが外部回路に効率的に収集できることが注目を浴びている。この極薄シリコン酸化膜のキャリア輸送機構として、ピンホールモデルが提案された[2]。ピンホールモデルでは、シリコン酸化膜中に存在するピンホールがキャリアの輸送経路とされており、極薄シリコン酸化膜を用いた太陽電池のキャリアの収集を良く説明する。そのため、ピンホールのサイズや面密度がキャリアの輸送を決定づける重要な因子と考えられる。しかしながら、従来のピンホールの形成方法は熱処理条件のみに依存しているため、ピンホールの構造を変化させることで基板への不純物拡散など他の因子が変化してしまう。これは、キャリア輸送機構の完全な解明の障害となっており、制御性の良いキャリア輸送経路の形成方法が求められている。新たなキャリア輸送経路の形成手法の開発により、極薄シリコン酸化膜を用いた太陽電池のキャリア輸送機構の解明に資するだけでなく、新たな導電性保護膜の開発に貢献できると考えた。

本研究では、ナノ結晶を誘電体膜中に導入した複合膜を用いることで、半導体表面を保護しつつ面外方向へのキャリアの輸送を可能にできると考えた。そのモデルケースとして、シリコンナノ結晶を酸化シリコン膜に複合した導電性保護膜の研究開発に取り組んできた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、シリコンナノ結晶をシリコン酸化膜中のキャリア輸送経路とした新規キャリア輸送法の基盤技術の確立とそれを駆使した導電性保護膜の創出である。本研究では、これまで着目されなかったシリコン酸化膜中のキャリア輸送経路の制御に着目し、その手法としてシリコンナノ結晶を絶縁膜中のキャリア輸送経路として利用することに着目した。シリコンナノ結晶をキャリアの輸送経路として活用する手法を確立することができれば、導電性を有した新規保護膜の開発への基盤とすることが可能となり、シリコン酸化膜を保護膜として用いている様々なデバイスへの応用も期待できる。本研究では表面保護性能を向上させることを目的として、半導体と導電性保護膜および保護膜中に存在する未結合手を水素で終端させるため、水素化処理に着目した。

3. 研究の方法

(1) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する水素化処理手法の探索

プラズマ援用化学堆積 (PECVD) 法を用いてシリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜の作製を行った。まず、酸素が豊富な水素化アモルファスシリコンオキシサイド ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) をシリコン基板に堆積、次にシリコンが豊富な $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ を堆積した後、再度酸素が豊富な $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ をシリコン基板に堆積した試料を準備する。次いで、3層構造上に $n^+\text{-a-Si:H}$ を堆積した。作製した試料に対して熱処理を行うことで $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ 中にシリコンナノ結晶を形成させ、シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜を作製した。水素化処理として水素ガスアニール (HGA) と水素プラズマ処理 (HPT) を行うことで、界面及び複合膜へ水素を導入した。パッシベーション性能の性能指標となる実効キャリア寿命 (τ_{eff}) と $\text{implied-}V_{\text{oc}}$ ($i\text{-}V_{\text{oc}}$)、面外方向の導電性能の指標となる接触抵抗 (ρ_c) は、それぞれ疑定常状態光伝導度測定[3]と Cox-Strack 法[4]を用いた電流・電圧特性により調べた。また、水素深さ分布測定を共鳴核反応法 (RNRA) [5]により調査した。

(2) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する水素プラズマ処理条件の最適化

上述した方法と同様な方法でシリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜を作製した。複合膜/結晶シリコン基板界面と水素化処理として水素プラズマ処理 (HPT) を行うことで、界面及び複合膜へ水素を導入できることが分かったため、より最適な HPT 条件を調査し、 $i\text{-}V_{\text{oc}}$ と ρ_c 、および水素深さ分布を評価した。

(3) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する2段階水素プラズマ処理の検討

シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜の結晶シリコン表面に対する保護性能のさらなる向上を目指して、2段階 HPT を検討した。図1に2段階 HPT のプロセス概要図を示す。2段階 HPT では、ナノ結晶形成時の熱処理後に比較的高温の HPT の後に比較的低温の HPT を行う。2段階 HPT を実施した後に、上述した方法と同様な方法で保護性能と電気的特性、および水素深さ分布を評価した。

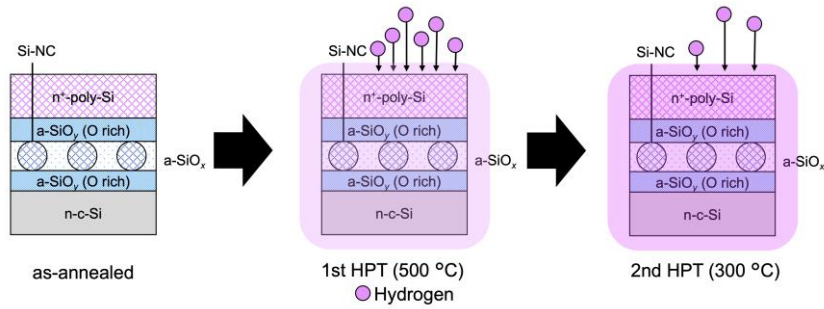


図1 2段階水素プラズマ処理プロセス

4. 研究成果

(1) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する水素化処理手法の探索

ナノ結晶形成時の熱処理直後と HGA 後、HPT 後の $i-V_{oc}$ と ρ_c はそれぞれ、695.8 mV と 25.6 m Ω cm²、705.8 mV と 26.4 m Ω cm²、715.6 mV と 26.4 m Ω cm² であった。 $i-V_{oc}$ は水素化処理、特に HPT を用いることで増大し、接触抵抗に顕著な変化はなかった。すなわち、HPT を用いることにより、導電性能は保ちつつ結晶シリコン表面に対する保護性能は向上した。図2は、ナノ結晶形成後、HGA 後、HPT 後の試料の RNRA の γ 線収率曲線である。RNRA は窒素イオンと材料中の水素が核反応した際に放出される γ 線を測定することで水素密度を分析する手法であり、横軸が試料の深さ、縦軸が水素密度に対応する。HGA、HPT ともに水素密度が増大している。特に、HPT 後にはナノ結晶/酸化シリコン複合膜の付近に水素が局在化していることが分かる。以上から、HPT で用いる原子状の水素ラジカルが複合膜中に効率よく拡散してダングリングボンドを終端したことで高い表面保護性能が得られたものと考えられる。

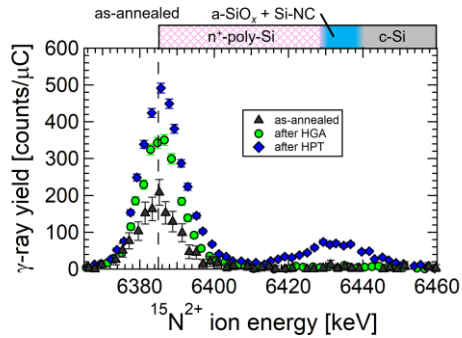


図2 ナノ結晶形成後、HGA 後、HPT 後の試料の RNRA で測定した γ 線収率曲線。アニール後の試料の模式構造を図の上部に示す。破線は、試料表面の位置を示す。

(2) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する水素プラズマ処理条件の最適化

HPT が水素化処理として優れているということが分かったため、HPT 条件の最適化を行った。図3は $i-V_{oc}$ の HPT 温度 (T_{HPT}) 依存性である。 $i-V_{oc}$ は T_{HPT} が 500°C までは上昇傾向を示し、600°C では減少に転じた。図4はナノ結晶形成後のアニール後、300, 400, 500,

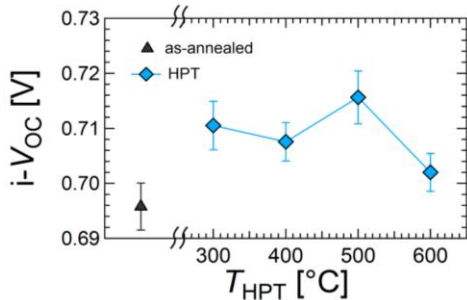


図3 $i-V_{oc}$ の HPT プロセス温度依存性

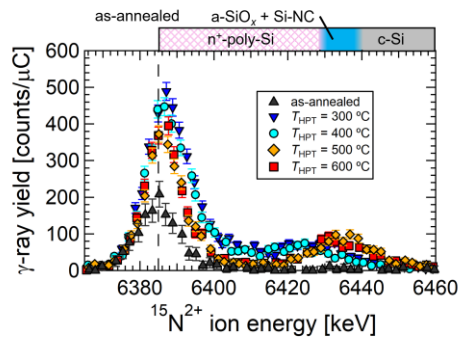


図4 ナノ結晶形成後、300, 400, 500, 600°C での HPT 後の試料の RNRA で測定した γ 線降伏曲線。アニール後の試料の模式構造を図の上部に示す。破線は、試料表面の位置を示す。

600°CでのHPT後の試料のRNRAで測定した γ 線収率曲線である。 $T_{\text{HPT}} = 300, 400^\circ\text{C}$ においては、表面近傍の水素濃度が上昇しており、複合膜付近のピークも表面側にシフトが見られる。 $T_{\text{HPT}} = 500, 600^\circ\text{C}$ においては、表面側の水素濃度が減少し、複合膜近傍の水素濃度が上昇している。低温のHPTはシリコンのエッチングが生じるという報告もある[6]。そのため、低温においては水素が保護膜に導入されるものの、エッチングにより保護膜が減少したことで相対的に低い保護性能が観測され、高温においては高い温度により導入した水素が脱離することで保護性能が抵抗したと考えられる。温度以外のパラメーターについても調査を行い、 $i\text{-}V_{\text{oc}}$ を最大で731 mVまで向上させることができた。 ρ_c においても25-30 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$ の範囲にあり、最適化による接触抵抗の増大を引き起こすことなく、導電性保護膜としての性能を向上することができた。これらの結果を論文としてまとめ、現在査読中である。

(3) シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する2段階水素プラズマ処理の検討

図5は、水素プラズマ処理前後の τ_{eff} の少数キャリア密度(Δn)依存性である。1段階のHPT後では τ_{eff} が大きく向上し、2段階HPTを実施することで高い Δn の領域における τ_{eff} がわずかに改善した。 $i\text{-}V_{\text{oc}}$ は、高注入時のライフタイムに依存しているため、2段階HPTを用いることにより改善した。図6は、RNRAにより測定した水素深さ分布である。1段階目のHPTで複合膜中に水素が導入されており、2段階目HPTの適切な条件を用いることで複合膜中への水素の導入が促進された。また、適切な条件の2段階目HPTにより $\text{n}^+\text{-a-Si:H}$ 層への水素の導入も行われていることが分かった。すなわち、高い Δn における τ_{eff} の改善は、1段階目の処理終了後の加熱による $\text{n}^+\text{-a-Si:H}$ 層と複合膜中の水素の脱離を抑制し、2段階目で水素の導入を補うことで構造全体の水素化が行われた結果によるものと考えられる。さらに、 $\text{n}^+\text{-a-Si:H}$ 層の膜厚を調整することにより、最大で $i\text{-}V_{\text{oc}} = 744\text{ mV}$ を達成した。この値は、世界と比較しても3番目に大きい値であり世界トップレベルの値が得られた。さらに、 $\text{n}^+\text{-a-Si:H}$ 層の膜厚を調整することで ρ_c が $\sim 10\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ まで低減することが分かった。2段階水素化処理に関する研究内容についても論文としてまとめ、現在査読中である。

以上をまとめると、本研究によりシリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜の結晶シリコン表面に対する保護性能と面外方向へのキャリアの導電性能を水素化処理により向上することができた。この複合膜は、様々な材料に対してユニバーサルに機能する保護膜と利用でき、新規材料などへのシリコンテクノロジーへ実装を加速することが期待できる。一方で、水素がどのように結合しているかなどの根源的な機構に関してはまだ明確ではない。さらに、ナノ結晶が本当にキャリアの輸送経路として機能してついても明らかにはなっていない。また、本申請ではn型の多結晶シリコンを導電層として用いたが、応用としてはp型の導電層を用いた構造についての開発も重要である。今後は、そのような研究開発を実施してゆく必要があると考える。したがって、新たに調査が必要な対象が出てきたものの、本助成により、ナノ結晶をキャリア輸送経路とする導電性保護膜の実現に向けて前進することができた。

〈引用文献〉

- [1] Richter et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **173** (2017) 96-105.
- [2] Peibst et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **173** (2017) 96-105.
- [3] R. Sinton and A. Cuevas, Appl. Phys. Lett. **69**, 2510 (1996).
- [4] R. Cox, H. Strack, Solid-State Electron. **10**, (1967) 1213-1218.
- [5] K. Fukutani, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **6** (2002) 153-161.
- [6] M. Dhamrin et al., Proceedings of WCPEC-4 (2006) 1395.

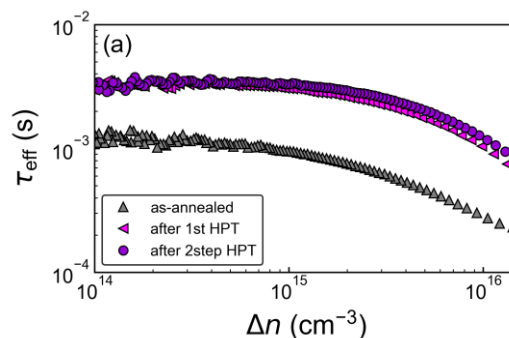


図5 水素プラズマ処理前後の実効キャリアライフタイムの少数キャリア密度依存性

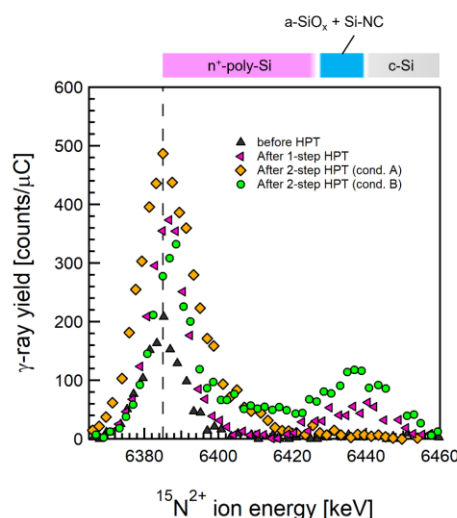


図6 HPT前、1段階HPT、2段階HPTの試料のRNRAによる γ 線収率曲線。上部の挿入図は、HPT前の試料の模式図である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryohei Tsubata, Kazuhiro Gotoh, Masashi Matsumi, Markus Wilde, Tetsuya Inoue, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani, and Noritaka Usami	4. 巻 5
2. 論文標題 Silicon Nanocrystals Embedded in Nanolayered Silicon Oxide for Crystalline Silicon Solar Cells	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1820-1827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c03355	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 後藤 和泰、宇佐美 徳隆	4. 巻 66
2. 論文標題 太陽電池の高性能化に向けたヘテロ界面制御	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 86-90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.66.86	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 後藤 和泰
2. 発表標題 極薄シリコン酸化膜をパッシベーションコンタクトとして用いた太陽電池の 研究開発動向
3. 学会等名 日本太陽光発電学会 次世代太陽電池セル・モジュール分科会 第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Tsubata, K. Gotoh, T. Inoue, Y. Kurokawa, and N. Usami
2. 発表標題 Realization of the Cystalline Silicon Solar Cell Using Nanocrystalline Transport Path in Ultra-thin Dielectrics for Reinforced Passivating Contact
3. 学会等名 48th IEEE Photovoltaic Specialists (PVSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	K. Gotoh, R. Tsubata, M. Matsumi, M. Wilde, T. Inoue, Y. Kurokawa, K. Fukutani and N. Usami
2. 発表標題	DEVELOPMENT OF SILICON-NANOCRYSTALS-EMBEDDED SILICON OXIDE PASSIVATING CONTACTS FOR USE IN CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS
3. 学会等名	Global Photovoltaic Conference 2021 (GPVC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	松見優志, 後藤和泰, ビルデ マーカス, 黒川康良, 福谷克之, 宇佐美徳隆
2. 発表標題	シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜におけるキャリア選択能の水素プラズマ処理温度依存性
3. 学会等名	第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Masashi Matsumi, Kazuhiro Gotoh, Markus Wilde, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani and Noritaka Usami
2. 発表標題	Effect of hydrogenation process on passivation performance of silicon nano-crystal/silicon oxide compound layer
3. 学会等名	31st International Photovoltaic Science and Engineering Conference 2021 (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Kazuhiro Gotoh
2. 発表標題	Recent progress in carrier-selective materials for crystalline silicon solar cells
3. 学会等名	Indo-Japan Workshop on "Silicon Crystal Growth for Photovoltaic Applications" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2022年

1. 発表者名 Ryohei Tsubata, Kazuhiro Gotoh, Yasuyoshi Kurokawa, Noritaka Usami
2. 発表標題 Fabrication of silicon-nanocrystals-embedded silicon oxide passivating contacts
3. 学会等名 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 47) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津幡 亮平, 後藤 和泰, 黒川 康良, 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコンを複合化した導電性パッシベーション膜の検討
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津幡亮平, 後藤和泰, 黒川康良, 宇佐美徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜における炭酸ガス/シランガス流量比依存性
3. 学会等名 第17回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryohei Tsubata, Kazuhiro Gotoh, Yasuyoshi Kurokawa, Noritaka Usami
2. 発表標題 CARBON DIOXIDE/ SILANE GAS FLOW RATE DEPENDENCY ON ELECTRICAL PROPERTIES IN SILICON-NANOCRYSTALS-EMBEDDED SILICON OXIDE PASSIVATING CONTACTS
3. 学会等名 The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津幡亮平, 後藤和泰, 黒川康良, 宇佐美徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコンを複合化した導電性パッシベーション膜の太陽電池応用
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松見優志, 後藤和泰, ビルデマーカス, 黒川康良, 福谷克之, 宇佐美徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜に対する水素化処理の検討
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松見優志, 後藤和泰, ビルデ マーカス, 黒川康良, 福谷克之, 宇佐美徳隆
2. 発表標題 シリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜におけるパッシベーション性能の水素プラズマ処理圧力依存性
3. 学会等名 第19回次世代の太陽光発電シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuhiro Gotoh
2. 発表標題 Silicon nanocrystals in silicon oxide matrix for passivating contacts in crystalline silicon solar cells
3. 学会等名 29th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Matsumi, Kazuhiro Gotoh, Satoru Miyamoto, Yasuyoshi Kurokawa, Noritaka Usami
2. 発表標題 Application of hydrogenated silicon nanocrystal/silicon oxide compound layer to crystalline silicon solar cells
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Asaki Arata, Kazuhiro Gotoh, Shigeru Yamada, Yasuyoshi Kurokawa, Takashi Itoh, Noritaka Usami
2. 発表標題 Study on carrier transport pathways in silicon nanocrystal/silicon oxide composite films
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuhiro Gotoh
2. 発表標題 Development of silicon nanocrystals embedded silicon oxide carrier-selective contact for use in crystalline silicon solar cells
3. 学会等名 2nd Indo -Japan Joint Workshop on Photovoltaics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松見 優志, 後藤 和泰, ビルデ マーカス, 黒川 康良, 福谷 克之, 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 2段階水素プラズマ処理によるシリコンナノ結晶/酸化シリコン複合膜のパッケージング性能向上
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masashi Matsumi, Kazuhiro Gotoh, Markus Wilde, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani, Noritaka Usami
2. 発表標題 Improvement of Passivation Performance of Silicon Nano-crystal/Silicon Oxide Compound Layer by Hydrogen Plasma Treatment
3. 学会等名 8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Matsumi, Kazuhiro Gotoh, Markus Wilde, Yasuyoshi Kurokawa, Katsuyuki Fukutani, Noritaka Usami
2. 発表標題 Improvement of Passivation Performance of Silicon Nanocrystal/Silicon Oxide Compound Layer by Two-Step Hydrogen Plasma Treatment
3. 学会等名 13th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ナノ結晶を電子の通り道とする酸化シリコン保護膜を実現 ~次世代シリコン系太陽電池の開発に期待~ https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2022/01/post-177.html Podcast #46 - 発電効率も耐久性も! 太陽電池の願い叶える「膜」誕生 https://www.youtube.com/watch?v=LLgdN2XyIk&list=PLYt107qOb1B0Ppfis_ko0UD2uobvohc6d&index=10 Scientists fabricate novel electrical component https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result-en/2022/03/20220311-01.html Scientists fabricate novel electrical component https://www.eurekalert.org/news-releases/946164 所属グループの成果ページ https://www.material.nagoya-u.ac.jp/photonics/publications.html</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------