

〈一般研究課題〉 バッファ層挿入によるナノ結晶 SiC:H/ 結晶 Si  
ヘテロ接合素子の特性最適化に関する研究  
助成研究者 名古屋大学 田畑 彰守



## バッファ層挿入によるナノ結晶SiC:H/結晶Si ヘテロ接合素子の特性最適化に関する研究

田畑 彰守  
(名古屋大学)

### Study of property optimization of nanocrystalline cubic SiC:H/c-Si heterojunction diodes by inserting buffer layers

Akimori Tabata  
(Nagoya University)

#### Abstract :

Hydrogenated nanocrystalline cubic silicon carbide (nc-3C-SiC:H) has a wide band gap and is the most promising candidate material as an emitter layer for achieving high conversion efficiency of heterojunction crystalline Si (c-Si) solar cells. In this study, we investigated the effect of inserting buffer layers into nc-3C-SiC:H(n)/c-Si(p) interface on the electrical properties of the heterojunction diodes. The ideality factor and the saturation current density was 1.8 and  $6 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ , respectively, for the diodes without buffer layer and improved to be 1.7 and  $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$  by inserting an intrinsic nc-3C-SiC:H buffer layer of 5nm thickness. They improved further to be 1.5 and  $6 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$  with an increase in the buffer-layer thickness to 10 nm. When amorphous Si:H (a-Si:H) was employed as a buffer layer, the ideality factor was 1.2. This indicates that the a-Si:H forms a more favorable interface than nc-3C-SiC:H.

#### 1. はじめに

水素化ナノ立方晶炭化シリコン(nc-3C-SiC:H)は、SiC結晶子とアモルファスSiC:H相からなる材料である。ナノサイズではあるがSiC結晶子を含んでいるため、バルク3C-SiCと同じような特性を有する。しかし、バルク3C-SiC作製プロセスでは1000℃以上の高温が必要であるが、nc-3C-SiC:Hは400℃以下の低温プロセスで形成することができるという利点がある。我々の研究が

ループではこれまでにシラン (SiH<sub>4</sub>) / メタン (CH<sub>4</sub>) / 水素 (H<sub>2</sub>) ガスを原料にしてホットワイヤー化学気相成長 (HW-CVD) 法を用いた nc-3C-SiC:H 薄膜の構造および膜特性の制御技術を明らかにしてきた[1]。更に、窒素 (N<sub>2</sub>) ガスをドーピングガスとして n 型 nc-3C-SiC:H の開発にも成功した[2]。これらの成果をもとに、現在は nc-3C-SiC:H を用いたデバイス、特に太陽電池への応用を目指した研究を行っている。

ヘテロ接合結晶 Si (c-Si) 太陽電池への注目度が近年ますます高くなり、その研究報告が多くなされている[3]。その理由は、c-Si 基板上に薄膜を堆積して pn 接合を作製するためホモ接合 c-Si 太陽電池に比べ製造工程が低温であること、またそのエネルギー変換効率がホモ接合 c-Si 太陽電池と遜色ないためである。現在 c-Si 基板上に堆積する膜 (エミッター層) は水素化アモルファス Si (a-Si:H) が用いられている。エミッター層に a-Si:H よりもワイドなバンドギャップを有する材料を用いることにより更なる変換効率の向上を図ることができることが理論的に分かっている。nc-3C-SiC:H はエミッター層材料として最も有望な候補の一つである。

これまでに、様々な H<sub>2</sub> ガス流量にて n 型 nc-3C-SiC:H 薄膜を p 型 c-Si 基板上に堆積させた nc-3C-SiC:H/c-Si ヘテロ接合素子の作製およびその素子特性評価を行い、H<sub>2</sub> ガス流量が素子特性に与える影響について調べた。H<sub>2</sub> ガス流量の増加に伴い、nc-3C-SiC:H 薄膜自体の結晶性や電気的特性は向上するにもかかわらず、素子特性は低下した。この原因の一つとして、nc-3C-SiC:H 薄膜作製時に生成される H ラジカルが考えられる。H ラジカルは材料表面を改善する場合もあるが、材料表面のエッチングによる表面劣化を引き起こす場合もある。H<sub>2</sub> ガス流量の増加に伴ってより高密度の H ラジカルが生成され、nc-3C-SiC:H 薄膜堆積初期に c-Si 基板表面が高密度 H ラジカルによって荒らされる。このことがヘテロ接合素子の素子特性を劣化させたと考えられる。この結果は nc-3C-SiC:H/c-Si ヘテロ界面の制御の必要性を指摘しており、改善法としてヘテロ界面へのバッファ層の挿入がある。本研究では、バッファ層挿入による nc-3C-SiC:H/c-Si ヘテロ接合の素子特性の改善に関する研究を行った。

## 2. 実験方法

n 型 nc-3C-SiC:H 薄膜は HW-CVD 法を用いて作製した。SiH<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> ガス流量はそれぞれ、1sccm、1sccm、1000sccm および 50sccm、ガス圧は 4Torr、ワイヤー温度は 1800℃、基板ホルダー温度は 300℃ とした。c-Si 基板は、nc-3C-SiC:H 薄膜堆積前にフッ酸に浸して表面の自然酸化膜を除去した。nc-3C-SiC:H 薄膜堆積後に、両面に電極としてアルミニウムを真空蒸着した。

nc-3C-SiC:H 薄膜の構造は、赤外吸収スペクトルの波数 800cm<sup>-1</sup> の Si-C 伸縮振動 (Si-C(st)) によるピークを用いて評価した。Si-C(st) ピークの波形がローレンツの場合には SiC 結晶が成長していることを示す。また、ピーク強度は SiC 結晶相の量を、ピークの半値全幅は SiC 結晶相の構造秩序を反映した量である。ピーク強度が強いほど結晶相が多く、半値全幅が小さいほど SiC 結晶の構造秩序が良いことを示す。

作製したヘテロ接合素子は、電流密度-電圧 (J-V) 特性を測定し、その結果を

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{q(V - R_s J)}{nk_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad (1)$$

を用いて評価した。ここで、 $n$  は理想因子、 $J_0$  は逆方向飽和電流密度、 $R_s$  は直列抵抗、 $R_{sh}$  はシャン

ト抵抗、 $q$ は電気素量、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を表す。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1. 低 $H_2$ 希釈で作製したnc-3C-SiC:Hバッファ層の効果

図1は、(a)c-Si基板上に直接n型nc-3C-SiC:H薄膜を堆積したバッファ層なしの素子および(b)バッファ層をc-Si基板上に堆積した後にn型nc-3C-SiC:H薄膜を堆積した素子の赤外吸収スペクトルを示す。バッファ層作製条件は、 $SiH_4$ 、 $CH_4$ および $H_2$ ガス流量をそれぞれ1、1および20sccmとし、他の成膜パラメータはn型nc-3C-SiC:H作製条件と同じとした。どの素子においても、 $800\text{cm}^{-1}$ にローレンツ型のピークが観測された。また、そのピーク強度および半値全幅はばらつきの範囲でほとんど同じであった。これは、バッファ層上でもc-Si基板上に直接堆積した場合と同様の構造および結晶性を持ってnc-3C-SiC:H薄膜が成長をしていることを示す。このことにより、以下で考察する電気的特性についてはn型nc-3C-SiC:Hの違いによる影響を考慮する必要なく、バッファ層の影響について考察すればよいことが分かった。

図2は、(a)バッファ層なし、および(b)バッファ層ありのnc-3C-SiC:H/c-Siヘテロ接合素子のJ-V特性を示す。実線は測定曲線であり、破線は式(1)をもとにカーブフィッティングした曲線である。バッファ層なしの素子の理想因子 $n$ は1.8であったが、5nm程度のバッファ層を挿入することにより、理想因子 $n$ は1.7に低下した。10nm程度のバッファ層を持つ素子では理想因子 $n$ は1.5

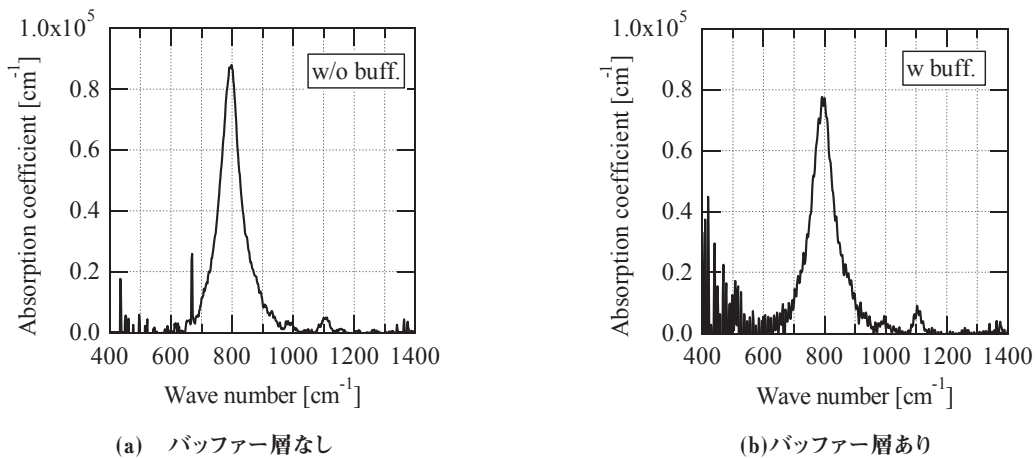


図1 赤外吸収スペクトル

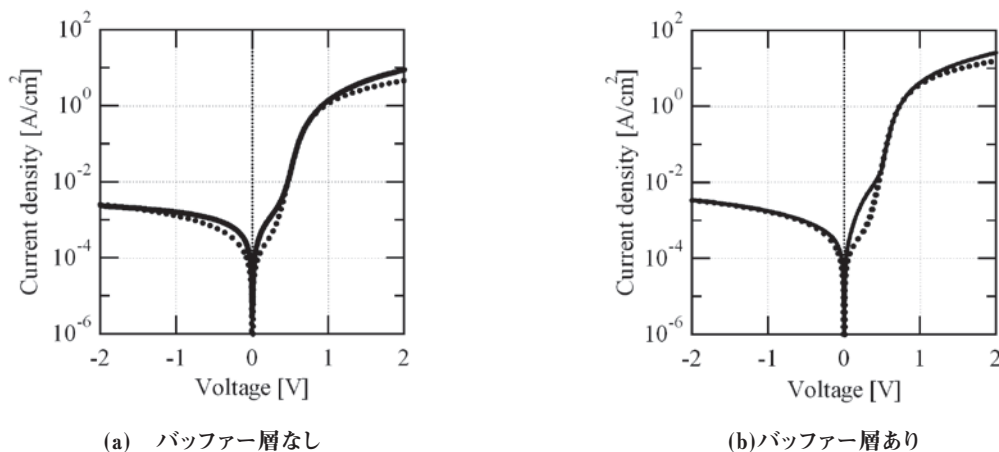


図2 電流密度-電圧 (J-V) 特性

まで減少した。それに伴い、逆方向飽和電流密度 $J_0$ は、 $6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ からそれぞれ $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 $3 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ に減少した。これらの結果、特に理想因子 $n$ が1に近づいたことは、欠陥を介した再結合電流が減少し、理想的なpn接合電流である拡散電流が支配的になってきたことを示す。前に述べたように、n型nc-3C-SiC:Hの構造はバッファ層によって変化していない。理想因子 $n$ および逆方向飽和電流密度 $J_0$ の低下は、バッファ層挿入によるnc-3C-SiC:H/c-Si界面の改善、すなわち界面欠陥の低下が要因になっていると考えられる。

直列抵抗 $R_s$ は、バッファ層なし、および5nm程度のバッファ層ありの素子では $0.1 \Omega \text{ cm}^2$ 程度であったが、10nm程度のバッファ層ありの素子では $1 \Omega \text{ cm}^2$ 程度と大きくなった。これは電気伝導度の低いnc-3C-SiC:Hをバッファ層として用いているためである。直流抵抗 $R_s$ の観点からみると、バッファ層の厚さを5nm程度までにしておきたいが、素子特性には理想因子 $n$ や逆方向飽和電流の方が大きく影響 $J_0$ を与えるので、バッファ層の厚さとして10nm程度が良いと考えられる。

シャント抵抗 $R_{sh}$ は、バッファ層の有無、バッファ層の厚さに関わらず $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ 程度であった。この値より1桁以上大きい方が素子特性としては好ましい。本研究ではシャント抵抗は変わらなかったため、バッファ層以外の要因を調べていかなければならない。

### 3. 2. a-Si:Hバッファ層の効果

バッファ層として用いられているa-Si:Hについても調べた。ただし、a-Si:H作製には $200^\circ\text{C}$ 程度の基板温度が好ましいので、a-Si:Hバッファ層およびn型nc-3C-SiC:Hエミッター層とも基板ホルダー温度を $200^\circ\text{C}$ として作製を行った。前述のn型nc-3C-SiC:H作製の基板温度より低い条件ではあるが、Si-C(st)ピークのピーク強度および半値全幅はほとんど変わらなかったため、n型nc-3C-SiC:Hエミッター層の影響は考慮しなくてもよい。J-V特性から評価した理想因子 $n$ は1.2、逆方向飽和電流密度 $J_0$ は $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ と優れた値を示した。c-Siとの優れた界面、すなわちc-Si基板の表面欠陥を減らすためには、nc-3C-SiC:Hよりa-Si:Hの方が優れていることを示している。これはa-Si:Hの構造がアモルファスであるためと考えられる。しかし、直列抵抗は $6 \Omega \text{ cm}^2$ 程度と大きな値となった。これは、a-Si:Hの電気伝導度が低いためであり、改善する必要がある。

## 4. まとめ

バッファ層を挿入したnc-3C-SiC:H/c-Siヘテロ接合素子を作製し、バッファ層挿入によるヘテロ接合素子特性に与える影響を調べた。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

- (1) バッファ層を挿入することによりヘテロ接合素子の再結合電流が低減された。
- (2) nc-3C-SiC:Hバッファ層では、厚さ5nmより10nmの方が素子特性は改善された。
- (3) バッファ層としてa-Si:Hの方が、低 $\text{H}_2$ 希釈で作製したnc-3C-SiC:Hよりも優れている。

以上より、バッファ層の挿入はnc-3C-SiC:H/c-Siヘテロ接合素子特性の改善には有効であることが分かった。また、用いるバッファ層の構造およびその層厚の制御が重要であることが分かった。

## 参考文献

- [1] A. Tabata, Y. Komura, T. Narita, A. Kondo, Thin Solid Films 517 (2009) 3516.

- [2] A. Tabata, Y. Hoshide, A. Kondo, Mater. Sci. Eng. B 175 (2010) 201.
- [3] W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca, “Physical and Technology of Amorphous-Crystalline Heterojunction Silicon Solar Cells” (Springer, 2012)

