OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Si Surface Passivation by Atmospheric-Pressure Plasma Oxidation
Author(s)	卓, 澤騰
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52193
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Synopsis of Thesis

Title: Si Surface Passivation by Atmospheric-Pressure Plasma Oxidation
(大気圧プラズマ酸化によるシリコン表面パッシベーション)

Name of Applicant: Zeteng Zhuo

The energy conversion efficiencies of thin crystalline Si (c-Si) solar cells are strongly limited by the surface recombination of photo-generated carriers. Therefore, the surface passivation has been a key requirement for optimizing the performance of thin c-Si solar cells. The purpose of this study was to develop a new and highly efficient film formation technology that made it possible to fabricate passivation films (SiO_2, SiO_xN_y and AlO_x) at low temperatures ($T \leq 400$°C) using a stable glow plasma excited at atmospheric pressure (AP) by a 150 MHz very high-frequency (VHF) power. The important results of the present study were summarized as follows.

Following Chapter 1 (Introduction) and Chapter 2 which reviewed the status of plasma oxidation technology, Chapter 3 described the results of high-rate and low-temperature (300-400°C) oxidation of Si wafers to prepare SiO_2 passivation films using a stable glow 0.5-5% O_2/He AP-plasma by a 150 MHz VHF power. From the characterization results of ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transmission infrared absorption spectroscopy and transmission electron microscopy, it was found that the AP plasma oxidation was capable of producing high-quality SiO_2 films comparable to those of high-temperature thermal oxides. The oxidation rates for AP plasma oxidation of Si wafers at 400°C were faster than those by thermal dry oxidation at 900°C. Moreover, the high quality SiO_2 film with low interface state density (D_{it}) of 1.4×10^{10} $cm^{-2}eV^{-1}$ and moderately high fixed charge density (Q_f) of 5.3×10^{11} cm^{-2} was formed by optimizing the formation conditions. The estimated effective surface recombination velocity (S_{eff}) based on the Schockley-Read-Hall recombination theory was below 10 cm/s, which might be low enough to realize high-efficiency Si solar cells. Therefore, it could be said that SiO_2 films prepared by the AP plasma oxidation should be promising for surface passivation of Si wafers.

Chapter 4 described the formation of SiO_xN_y films with a low nitrogen concentration (< 4 %) prepared on Si substrates at 400°C by AP plasma oxidation-nitridation process using O_2 and N_2 diluted in He. Interface properties of SiO_xN_y films were investigated by analyzing high-frequency and quasistatic capacitance-voltage (C-V) characteristics of metal-oxide-semiconductor capacitors. It was found that the addition of N into the oxide increased both D_{it} and positive Q_f. After the forming gas anneal, D_{it} decreased largely with decreasing N_2/O_2 flow ratio from 1 to 0.01 while the change of Q_f was insignificant. These results suggested that low N_2/O_2 flow ratio was a key parameter to achieve a low D_{it} and relatively high Q_f, which should be effective for field effect passivation of n-type Si surfaces.

In Chapter 5, formation and characterization of AlO_x films on c-Si wafers by AP VHF plasma oxidation at 400°C were introduced. Systematic C-V measurements showed that an interfacial SiO_2 layer between AlO_x and Si played important roles in decreasing the D_{it} from 10^{12} to 10^{11} $cm^{-2}eV^{-1}$ and forming the negative fixed charge density in AlO_x higher than 10^{12} cm^{-2}. By decreasing the SiO_2 interlayer thickness from about 20 to 5 nm, the polarity of overall fixed charges changed from positive ($Q_f = 10^{11}$ cm^{-2}) to negative (10^{12} cm^{-2}).

Chapter 6 described the summary of the results. In conclusion, SiO_2, SiO_xN_y and AlO_x films prepared by AP VHF plasma oxidation at 400°C has been shown to be useful for effective field-effect passivation of Si surfaces. The AP VHF plasma oxidation method would have several advantages such as the increase in oxidation rates, the reduction of the processing temperature and the absence of harmful chemical residue. Moreover, since the open-air AP plasma oxidation process might be principally possible to realize, it should be expected to be useful for many industries as a high-throughput process for preparing functional oxide films.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　卓　澤騰　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教　授	安武　潔
	副 査　教　授	森田　瑞穂
	副 査　教　授	桑原　裕司
	副 査　教　授	山内　和人
	副 査　教　授	森川　良忠
	副 査　教　授	遠藤　勝義
	副 査　教　授	渡部　平司
	副 査　准教授	垣内　弘章

論文審査の結果の要旨

薄型結晶 Si 太陽電池の光電変換効率は、キャリアの表面再結合によって大きな影響受ける。したがって、表面パッシベーションは薄型 Si 太陽電池技術の開発にとって非常に重要な要素である。本研究では、太陽電池における Si 表面パッシベーションに有効な酸化膜(SiO_2、SiO_xN_y、AlO_x)を、低温(≤ 400℃)で、かつ高速に形成するため、150 MHz 超高周波励起による大気圧プラズマ酸化法を用いた新しい表面パッシベーション技術を開発している。

まず SiO_2 膜については、He ガス中に O_2 を 0.5～5%混合したガスを用い、300～400℃ の低温で Si の大気圧プラズマ酸化により Si 酸化膜を形成し、構造、光学特性、電気特性を詳細に評価している。その結果、得られた酸化膜は SiO_2 の化学量論組成を有し、屈折率が 1.46 であること、高温熱酸化膜と同様の緻密な構造を有することを明らかにしている。400℃ における酸化速度は 900℃ でのドライ熱酸化よりも大きいこと、初期酸化速度が大きく、酸化の進行とともに酸化速度が低下することから、熱酸化と同様に緻密な酸化膜が形成され、膜厚増加が酸化種の拡散律速であることを示している。本方法で得られた酸化膜の容量－電圧特性から、界面準位密度(D_{it})は高温熱酸化膜と同程度の低い値（1.4×10^{10} $cm^{-2}eV^{-1}$）であり、SiO_2/Si 界面付近の正の固定電荷密度(Q_f)は、高品質熱酸化膜よりもかなり高い値（5.3×10^{11} cm^{-2}）であることを明らかにしている。表面パッシベーションには低 D_{it} と高 Q_f が有効であり、理論的に予測された表面再結合速度は 10 cm/s 以下となることから、本技術が n 型 Si 表面のパッシベーションに極めて有効であることを示した。

Si 窒化膜は酸化膜に比べ、より緻密で、正の固定電荷密度が高く、屈折率が高いなどの特徴がある。本研究では、SiO_xN_y 膜の新しい形成プロセスとして大気圧プラズマ酸窒化法を提案し、プロセス条件と酸窒化膜の特性について論じている。その結果、窒素組成はプラズマ中の N_2/O_2 比（0.0１～1）によらず界面付近で約 4%であること、窒素添加は酸窒化膜の D_{it} および正の Q_f の両方を増大させること、成膜後 400℃ での水素アニールで Q_f はほとんど変化しないが、D_{it} は N_2/O_2 比の減少により大幅に低下することを明らかにしている。窒素は酸素分子に比べて分解し難いため、N_2/O_2 比を高くするとプラズマ投入エネルギーをラジカル生成に有効に利用できない。したがって、N_2/O_2 比を低く設定することが、n 型 Si 表面のパッシベーションに有効な高い正の Q_f と良好な界面特性を得るために重要なパラメータであることを明らかにした。

p 型 Si 表面のパッシベーションには負の固定電荷を有する AlO_x 膜が有効であり、本研究では金属 Al 薄膜の 400℃ での大気圧プラズマ酸化を用いた新しい AlO_x 膜形成法を開発している。本プロセスによる AlO_x 膜は、Si の 1/2 程度の高い酸化速度で得られ、Al-O 結合を主体とする酸素リッチの組成であるが、均一で緻密な構造であることを示している。また AlO_x/Si 界面の D_{it} は 10^{12} $cm^{-2}eV^{-1}$ 以上の高密度であるが、界面に SiO_2 中間層を挿入することにより 10^{11} $cm^{-2}eV^{-1}$ 以下まで大幅に低減できること、中間層厚さを 20 nm から薄くするにしたがって Q_f は正から負に変化することを明らかにしている。また、中間層厚さを 5 nm 以下にすることにより、10^{12} cm^{-2} 以上の高密度の負の Q_f を得ることに成功している。

以上のように、本論文は新しい酸化膜形成法として大気圧 VHF プラズマ酸化法を開発し、Si 表面のパッシベーションに有効な酸化膜を形成することに成功している。本技術は、チャンバーレスの大気解放プロセスに適しており、太陽電池製造ラインにおけるパッシベーション膜形成プロセスを、より低温かつ高速化することが期待される。本論文は、精密科学、特に大気圧プラズマ酸化プロセスの新しい応用の可能性を切り開くものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。