水素プラズマ曝露による SnO_2 薄膜の還元*

田中 武**・前岡 昌典**・川畑 敬志**

(受理1994年11月28日, 掲載決定1995年2月4日)

Reduction of SnO_2 Thin Films Exposed by Hydrogen Plasma

Takeshi TANAKA**, Masanori MAEOKA** and Keishi KAWABATA**

**(Department of Electronics, Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1, Miyake, Saekiku, Hiroshima 731-51)

(Received November 28, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. ま え が き

一般に、アモルファスシリコン太陽電池は、ガラスに透明導電膜(TCO 薄膜)をコートした基板上にプラズマCVD法によりp-i-n構造を形成させる。TCO 薄膜(SnO_2 薄膜)上にp層を形成する際の成膜初期過程において、TCO 薄膜がプラズマ中に曝される。この時、水素ラジカルの還元作用によりTCO 薄膜が還元され、その構成要素がp層中へ拡散する。このことは、太陽電池の特性を劣化させる要因となっている^{1,2)}。

SnO_2 薄膜表面を水素プラズマ曝露し、 SnOH と Sn を含んだ酸化層を形成することによりアモルファスシリコン太陽電池の特性改善が報告されている³⁾。また、還元劣化されにくいZnO 薄膜により SnO_2 薄膜を保護する方法が試みられている^{4,5)}。p層/TCO 薄膜界面を改善する方法として、拡散バリア層を挿入する以外に、TCO 薄膜表面を改質する方法が考えられている。筆者らは、 SnO_2 薄膜の水素プラズマ曝露効果を詳細に調べ、 SnO_2 薄膜成膜プロセスに応用が容易で、水素プラズマ曝露による還元が起こりにくいような種々の表面改質方法を検討した^{6,7)}。

SnO_2 薄膜表面の水素プラズマ曝露条件(高周波電力、基板温度及び曝露時間)による膜表面の還元度合い及び還元過程は明らかにされていない。そこで本研究では水素プラズマ曝露条件の各パラメータ、特に高周波電

力密度、基板温度および曝露時間による SnO_2 薄膜表面の還元過程をX線光電子分光法(XPS法)により系統的に評価した。

2. 実験方法

TCO 薄膜として SnO_2 薄膜をガラス基板上に形成させた基板(日本板硝子製、 $\rho=4.8 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$)を用いた。高周波電源に13.56 [MHz]を使用し、電極の直径は100[mmφ]、 H_2 流量25 [sccm]、リアクター内圧20.0 [Pa]とした。水素プラズマ処理した SnO_2 薄膜の表面組成及び化学結合状態をXPS法(島津製作所: ESCA-850)を用いて系統的に評価した。

3. 結果及び考察

水素プラズマ曝露時間に対する SnO_2 薄膜表面の O_{1s} 及び Sn_{3d} 信号のX線光電子スペクトルをFig. 1に示す。水素プラズマ曝露時間の増加により $\text{Sn}_{3d_{3/2}}$ 及び $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 信号の低結合エネルギー側にSnの還元によるピークが観察され、そのピーク強度は曝露時間の増加とともに増加する。一方、 O_{1s} のスペクトルに関しては曝露時間の増加に伴い高結合側に肩が顕著に現われ、この肩はSn-OH結合に起因する^{8,9)}。 SnO_2 薄膜の還元状態をより詳細に調べるために、 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ の信号を SnO_2 基板からの信号 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{ox})$ (487.2 [eV])と還元されたメタリック信号 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{red})$ (485.2 [eV])の各成分に波形分離を行った。 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ の全信号強度を $\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{total})$ $\{\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{total}) = \text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{red}) + \text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{ox})\}$ としてSnの還元割合を $\{\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{red})\} / \{\text{Sn}_{3d_{5/2}}(\text{total})\}$ と定義した。

* 平成6年10月27日 第35回真空に関する連合講演会で講演

** 広島工業大学工学部電子工学科(〒731-51 広島市佐伯区三宅2-1-1)

Fig. 1 XPS spectra of O_{1s} , $Sn_{3d3/2}$, and $Sn_{3d5/2}$ for the SnO_2 at different hydrogen plasma exposure times.

Sn の還元割合の水素プラズマ曝露時間依存性を Fig. 2 に示す。Sn の還元は、水素プラズマ曝露時間と共に著しく増加する。また、高周波電力密度が $18 [mW/cm^2]$ の場合、曝露時間に対して、Sn の還元割合が増加しないことにより、還元には高周波電力密度に対するしきい値が存在することが分かる。更に、電力密度の増加に伴い、Sn の還元割合は増大する。この結果から、電力密度の増加により水素ラジカルの量が増大し、還元反応が促進されることが示唆された。

Fig. 3 は曝露時間に対する Sn と O のイオン化断面積及び光電子脱出深さで規格化した $\{[O_{1s}(total)]/[Sn_{3d5/2}(total)]\}_n$ の組成比の変化を示す。Fig. 2 で示された還元割合の曝露時間及び電力密度変化に対応して、Fig. 3 に示されるように、薄膜表面からの酸素の離脱も曝露時間及び電力密度に依存することが明らかになった。

次に、高周波電力密度 $90 [mW/cm^2]$ 、曝露時間 $5 [min]$ 一定としたときの、還元割合及び組成比の基板温度依存性を Fig. 4 に示す。基板温度の上昇に伴い、還元 $Sn_{3d5/2}(red)$ は著しく増加し、また酸素濃度が減少している。このことは、基板温度の上昇による SnO_2 薄膜と水素ラジカルとの表面反応によって酸素が離脱したことに起因する。

SnO_2 薄膜の水素プラズマ曝露効果をより詳細に検討するために、高周波電力密度 $90 [mW/cm^2]$ 、基板温度 $200 [^\circ C]$ で水素曝露したのち、 O_{1s} 及び $Sn_{3d5/2}$ の XPS スペクトルを調べた。 $Sn_{3d5/2}$ 及び O_{1s} のスペクトルを波

Fig. 2 $\{Sn_{3d5/2}(red)\}/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$ ratio as a function of hydrogen plasma exposure time at different RF power densities.

Fig. 3 $\{[O_{1s}(total)]/[Sn_{3d5/2}(total)]\}_n$ ratio as a function of hydrogen plasma exposure time at different RF power densities.

形分離し、 $\{Sn_{3d5/2}(red)\}/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$ 、 $O_{1s}(total)/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$ 及び $O_{1s}(OH)/O_{1s}(total)$ の水素プラズマ曝露時間依存性を Fig. 5 に示す。 O_{1s} の XPS スペクトルにおいて、高結合エネルギー側に $SnOH$ 結合に起因する肩が観測される (Fig. 1 参照) ことから、 SnO_2

Fig. 4 $\{Sn_{3d5/2}(red)\}/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$ and $[O_{1s}(total)]/[\{Sn_{3d5/2}(total)\}]_n$ as a function of substrate temperature.

Fig. 5 $\{Sn_{3d5/2}(red)\}/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$, $[O_{1s}(total)]/[\{Sn_{3d5/2}(total)\}]_n$, and $O_{1s}(OH)/O_{1s}(total)$ as a function of hydrogen plasma exposure time.

Fig. 6 Sn reduction Model of SnO_2 thin films by hydrogen plasma exposed.

からの信号 $O_{1s}(ox)$ と OH 結合の信号 $O_{1s}(OH)$ に波形分離を行い、 $O_{1s}(OH)/O_{1s}(total)$ の比を求めた。水素プラズマ曝露時間が増加するにつれて、 $O_{1s}(OH)/O_{1s}(total)$ が増加し、その後減少する。この増加は、 SnO_2 薄膜が水素ラジカルにより、OH 結合が形成されたことに起因すると考えられる。更に曝露時間の増加と共に $O_{1s}(OH)/O_{1s}(total)$ の減少と同時に $\{Sn_{3d5/2}(red)\}/\{Sn_{3d5/2}(total)\}$ が増加する。以上の結果を用いて検討された SnO_2 薄膜の水素プラズマ曝露のモデルを Fig. 6 に示す。水素プラズマ曝露の初期段階で、水素ラジカルが SnO_2 薄膜表面の酸素と OH 結合を形成する。次の段階では水素ラジカルが初期に形成された OH 結合をさ

らに還元し、金属 Sn (Sn 粒子) を形成するものと考えられる。また、還元される酸素は H_2O となり離脱するものとする。これらの反応が水素プラズマ曝露条件に存在し、表面からバルク方向に向けて進行すると考えられる。

4. あとがき

水素プラズマ曝露による SnO_2 薄膜の還元過程は、水素ラジカルが SnO_2 薄膜表面の酸素と OH 結合を形成し、OH 結合はさらに還元され、金属 Sn が形成され则认为られる。また、この時還元される酸素は H_2O となり離脱するものとする。この過程は高周波電力密度、基

板温度及び水素プラズマ曝露時間の増加とともに表面からバルク方向に進行すると考えられる。

〔文 献〕

- 1) N. Fukuda, T. Imura, A. Hiraki, Y. Tsuge, H. Okamoto and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) Suppl. 21-, 271.
- 2) K. Tsuge, M. Kondo, K. Nishimura, N. Fukuda and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) Suppl. 21-2, 271.
- 3) Y. Ashida, N. Ishiguro, H. Tanaka, K. Miyachi, N. Fukuda and A. Nitta: Tech. Dig. 5th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf., (Kyoto, 1990) p. 179.
- 4) 旭硝子㈱: 第30回太陽エネルギー推進委員会, 第5回太陽電池連絡報告, (1993) p. 25.
- 5) S. Fujikake, S. Saito, H. Sato, Y. Yoshida, Y. Ichikawa and H. Sakao: Tech. Dig. 5th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf., (Kyoto, 1990) p. 623.
- 6) K. Kawabata, T. Tanaka and H. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1454.
- 7) 川畑敬志, 沖田貞文, 遠藤速人, 沖有一郎, 田中武: 真空 **36** (1993) 278.
- 8) T. L. Barr: J. Phys. Chem. **82** (1978) 1801.
- 9) Y. Ashida, N. Ishiguro, H. Tanaka, M. Koyama, K. Miyachi, N. Fukuda and A. Nitta: Tech. Dig. Int. Photovoltaic Science & Engineering Conf. (Int. PVSEC-5, Kyoto, 1990) p. 367.