

平成 31 年 2 月 28 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04663

研究課題名(和文) a-Si:H/c-Siヘテロ接合界面近傍のポイド構造解明

研究課題名(英文) Elucidation of void structure near the interface of a-Si:H/c-Si heterojunctions

研究代表者

松木 伸行 (Matsuki, Nobuyuki)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：30373450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：現在、水素化アモルファスシリコン/結晶シリコンヘテロ接合型太陽電池は高効率な太陽電池のひとつとして注目されている。同太陽電池の性能を決定付けている最も重要な特性の一つが水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)と結晶シリコン(c-Si)との界面における電子・構造物性である。本研究では、陽電子消滅と分光エリプソメトリーの手法を併用することにより、これまで困難であった、nm膜厚のa-Si:H層内におけるポイド(空隙)サイズを決定する新規な手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Currently, hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells are attracting attention as one of highly efficient solar cells. One of the most important characteristics determining the performance of the solar cell is the electronic and structural property at the interface between hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) and crystalline silicon (c-Si). In this research, we have established a novel method to determine the size of voids in the nm-thick a-Si:H layer by combining positron annihilation spectroscopy and spectroscopic ellipsometry.

研究分野：薄膜機能材料、太陽電池

キーワード：a-Si:H/c-Siヘテロ接合太陽電池 水素化アモルファスシリコン ポイド 新規評価手法 陽電子消滅

1. 研究開始当初の背景

水素化アモルファスシリコン / 結晶シリコンヘテロ接合型太陽電池 (Silicon Heterojunction Solar Cells: Si-HJSC) の性能を決定付けている最も重要な要素は水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) と結晶シリコン (c-Si) との界面における電子・構造物性だと考えられている。a-Si:H はランダムネットワークを構築しながら成長するため、構造緩和によってネットワーク内に単数～複数 Si 原子個数の空孔欠陥が形成される。Si-HJSC の作製プロセスにおいて、水素終端した c-Si 表面上に a-Si:H を成長させる際、特に初期の島状成長から a-Si:H のバルク成長へ遷移する過程で多数 Si 原子分の体積を有するボイド (空隙) が高密度で形成されると考えられている (図 1: a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池における a-Si:H/c-Si 界面近傍 a-Si:H におけるボイド構造の模式図)

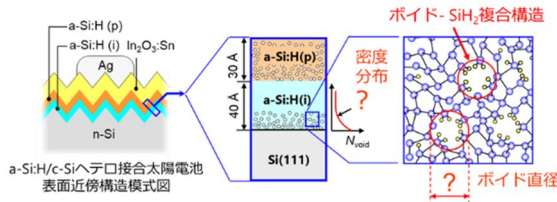


図 1 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池における a-Si:H/c-Si 界面近傍 a-Si:H におけるボイド構造の模式図

a-Si:H 内では水素結合が構造と電子状態の様態を決定する重要な役割を果たす。Si-H 結合は Si 未結合手を終端し、禁制帯内の欠陥準位を低減させることでドーピング感受性や光感度を発現させるといった、特性向上に寄与する。一方、Si-H_n (n=2, 3) 結合は光劣化現象を増大させるため好ましくない存在として認識されている。そして、この Si-H_n 結合はボイド構造と親和性が高く、Si-H_n 結合の密度とボイドの体積・密度との間には正の相関関係が存在することが知られている。このことから、ボイドの増大が光劣化を促進させるとの予想がなされてきた。しかしながら、ボイドの存在は必ずしも太陽電池特性を劣化することだけに寄与するのではなく、むしろ、一定程度は必要であるということを示す結果も近年報告されている。Liu らは、ボイドの多い高プラズマ高周波出力 (40 mW/cm²) 製膜 a-Si:H と、ボイドを少なくするために低高周波出力 (17 mW/cm²) の条件で製膜した a-Si:H により Si-HJSC を作製し、両者の特性を比較した (W. Liu et al., *J. Appl. Phys.* **120**, 175301 (2016).)。その結果、ボイドが多い Underdense (疎な) a-Si:H で作製した Si-HJSC の方が高い変換効率を得られた。この原因として、ボイドによって a-Si:H 膜中水素の拡散が促進され、c-Si 表面のダングリングボンドの終端に寄与しているというモデルが考察された。すなわち、上記の例は、

Si-HJSC にとって、a-Si:H 中のボイドは完全に消滅させるべき全くの「悪者」ではなく、「適度に導入されているべき存在」である可能性を示唆している。特に、a-Si:H 層における c-Si 近傍においてボイド (空隙) のサイズまたは密度が増大し、それが太陽電池特性に影響を与えていると予想されていたが、nm 膜厚領域におけるボイドサイズを評価する簡便で有効な手法が確立していなかった。このため、太陽電池作製プロセスの最適化に多くの時間と労力を必要とする状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、a-Si:H/c-Si ヘテロ接合構造における a-Si:H 層内のボイドサイズを光学測定により定量評価する簡便で有効な方法を確立し、さらにはボイド構造と同ヘテロ接合太陽電池特性との相関を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

製膜装置の型式、基板温度、原料ガス種 (SiH₄, Si₂H₆)、水素希釈、Boron ドーピングなど種々の条件を変えて 150 nm 厚の a-Si:H 膜を Si 基板上に製膜し、陽電子消滅法により陽電子寿命からボイドサイズを同定した。表 1 に a-Si:H の製膜条件を示す。

表 1 a-Si:H の製膜条件

製膜シリーズ	A	B	C	D
変化パラメータ	温度依存性	Siガス種	温度依存性	Bドーピング依存性
図5中のプロット	○	□	△	●
製膜システム No.	1	2	3	3
基板温度 T _s (°C)	80, 130, 180, 230, 280	150	100, 150, 200, 250	150
反応圧力 (Pa/Torr)	6.5/0.1	6.5 / 0.1	6.5 / 0.1	32.5 / 0.5
ガス流量 (sccm)	SiH ₄	5.0	2.5	5.0
	Si ₂ H ₆	0.0	2.5	0.0
	H ₂	0.0	0.0	0.0
	B ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0
				0.0, 10.0

試料の評価には、陽電子消滅法と分光エリブソメトリー法を用いた。

陽電子消滅法の概略を以下に述べる (図 2: 陽電子消滅法における対消滅過程)。²²Na から放出される陽電子を測定対象材料に照射し注入すると、陽電子は熱化によりエネルギーを失いながら、原子密度 (陽子密度) の低い領域を目指して集積し電子と対消滅する。

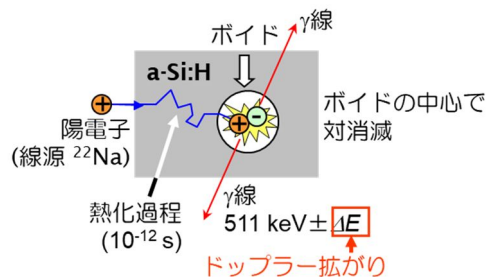


図 2 陽電子消滅法における対消滅過程

対消滅の際に放出される γ 線の減衰過程およびスペクトルのドップラー拡がりを測定することによって、ポイドの形状や状態に関する情報を得ることができる。ポイド体積が大きい場合には対消滅の減衰時間が長くなり、またポイド内の電子運動量はバルク中に比べて小さいため、ドップラー拡がりは小さくなる。

次に、分光エリプソメトリー法の概略を述べる(図3:エリプソメトリー法の測定原理図)。測定対象試料表面に、s 偏光と p 偏光が

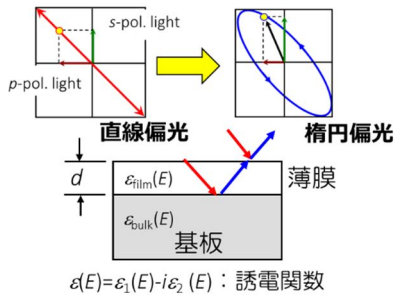


図3 エリプソメトリーの測定原理図

同位相・同振幅比で含まれる単波長の 45° 直線偏光を入射させると、試料の光学特性や構造によって偏光の位相・振幅比が変化し、楕円偏光化する。測定された楕円偏光を再現する光学モデルをシミュレートすることによって試料の光学特性や構造を決定する方法がエリプソメトリーである。分光エリプソメトリーでは、多数の波長に対して測定結果と光学シミュレーションを満足させる条件により解析を行うため、精度の高い評価が可能である。また、全波長領域に対する偏光状態を回折格子と1次元フォトディテクターを介して同時に取得でき、また近年のパーソナルコンピュータの計算速度向上によって秒単位で高速に解析可能である。分光エリプソメトリーによる解析から、薄膜の光学定数、すなわち誘電関数を決定することができる。

上記の方法を用いて、陽電子寿命と光学定数との間の相関関係を解析した。もし系統的な相関関係があれば、その関係を用いて、a-Si:Hの光学定数からポイドサイズを逆推定することが可能となる。

4. 研究成果

図4に誘電関数虚数項 ϵ_2 の製膜温度による変化を示す。製膜温度の低下に伴い、 ϵ_2 の最大値、 ϵ_2^{peak} が減少していることがわかる。これはポイドの堆積分率が増大し、実効的な光の吸収が低下していることを示している。

図5に陽電子寿命の ϵ_2^{peak} に対する依存性を示す。ドーピングを行わない場合のa-Si:Hについては、製膜装置・条件に依存せず、ポイドサイズと光学定数の間に普遍的な直線関係が

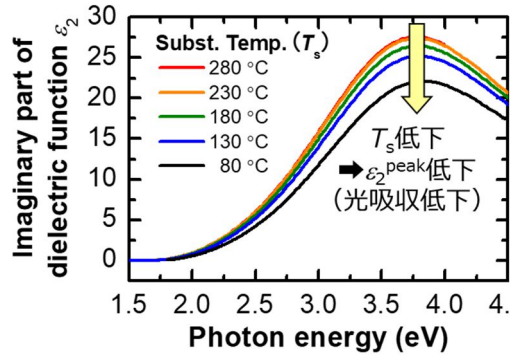


図4 誘電関数虚数項の製膜温度による変化

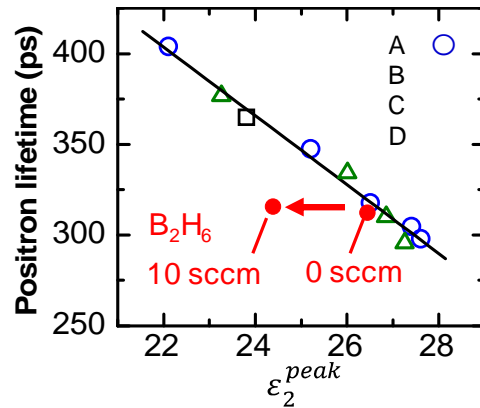


図5 陽電子寿命の ϵ_2^{peak} 依存性。図の凡例 A~D は表1に対応する。

得られていることがわかる。陽電子寿命が長いほど個々のポイド体積が増大していることに対応し、同図ではポイド体積をSi原子個数単位に換算した場合2原子から10.6原子に相当する顕著な変化をしていることを示している。ただし、B(ボロン)をドーピングした場合には上記の直線関係から大きく外れており、この原因やドーピングをした場合でもポイドサイズ推定を可能とする補正方法について現在も検討を進めている。

本研究における最も重要な成果は、図5における普遍的な直線関係が明らかになったことである。少なくともノンドーピング a-Si:H については分光エリプソメトリー評価から得られた ϵ_2^{peak} によってポイドサイズを逆推定可能なことを示唆しており、陽電子消滅法を適用することが困難なサブナノメートル膜厚の a-Si:H に対して分光エリプソメトリーによる高速測定からポイドサイズを知ることができる新たな簡便で有効な評価手法の確立につながる。

今後の新たな課題として、a-Si:H へのドーピングによって陽電子寿命と ϵ_2^{peak} との相関が直線関係から顕著に逸脱する原因の究明と、ドーピングされている場合でもポイドサイズの推定を可能にする方法を確立することが提起された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計4件)

1. 松木 伸行、松井 卓矢、満汐 孝治、オローク ブライアン、大島 永康、上殿 明：- Si:H/c-Si ヘテロ界面近傍のポイド構造解析 - a-Si:H 中の陽電子消滅に対するドーピングの影響 - , 応用物理学会春季学術講演会, 20p-133-7, 2018年9月20日(名古屋国際会議場)。
2. 松木 伸行、松井 卓矢、満汐 孝治、オローク ブライアン、大島 永康、上殿 明：- Si:H/c-Si ヘテロ界面近傍ポイド構造の高速評価 - ポイドサイズと光学パラメータの相関普遍性に関する考察 - , 応用物理学会春季学術講演会, 18a-D101-6, 2018年3月18日(早稲田大学)。
3. N. Matsuki, N. Oshima, B. O'Rourke, A. Uedono, Fast optical determination of microvoid size in hydrogenated amorphous silicon layers based on data obtained from positron annihilation spectroscopy, 27th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1ThO1.4, 16th November, 2017, Otsu, Japan,.
4. 松木 伸行、オローク ブライアン、大島 永康、上殿 明：a-Si:H/c-Si ヘテロ界面近傍ポイド構造の高速評価 - ポイドサイズ・水素結合・Si 結合角ゆらぎの相互相関 - , 応用物理学会秋季学術講演会, 6p-A204-8, 2017年9月6日(福岡国際会議場)。

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

松木 伸行 (Nobuyuki Matsuki)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：30373450

(2)研究分担者

大島 永康 (Nagayasu Oshima)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長

研究者番号：00391889

上殿 明良 (Akira Uedono)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20213374

オローク ブライアン (Brian O'Rourke)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：60586551