

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870347

研究課題名(和文) プラズマ気相診断による薄膜ナノ結晶シリコン太陽電池の界面制御技術の開発

研究課題名(英文) Control of film growth process at n/i interface in nano-crystalline silicon based solar cells using SiH₄ plasma diagnostics

研究代表者

傍島 靖 (Sobajima, Yasushi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40397691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,500,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池用高速製膜ナノ結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)について、作製条件やデバイス作製後の処理を用い発電性能向上を図った。 $\mu\text{c-Si}$ は高投入電力により膜中欠陥の増加要因とされる単寿命反応種(SLS)が多く生成されやすくなる。 SiH_4 のチャンパー内への導入量を調節することにより、電子温度の上昇を抑止すると同時に、プラズマ発光スペクトルから、製膜時の間接的なガス温度上昇の観測を実現した。また膜表面集中する多くの欠陥に対し、バンドプロファイルを意識した a-SiC や a-SiO などの高品質材料を表面に製膜後、熱アニール処理により、欠陥を三割程度低減することが可能であり実デバイスでの性能向上を実現した。

研究成果の概要(英文)：Study of film-growth-process in high-rate-growth-nano-crystalline silicon (nc-Si) based on the electron- (Te) or gas-temperature (Tg) estimation during PECVD and improve of photovoltaic performance in solar cell using film growth control and interface-control-layer were investigated. We make sure that high Tg condition currently exist in high rate film-growth conditions. Furthermore, change of Tg can make up independently against that of Te in total gas pressure. Therefore, Tg of SiH_4/H_2 plasma can be controlled by total gas-flow rate in constant Te. On the other hands, deposition of Si based interface layer on nc-Si grown at high rate followed by thermal annealing has been proposed as an effective method to reduce defect density at the surface (film growth end) of resulting mc-Si. Utilizing the starting procedure methods, we have demonstrated the fabrication of high conversion efficiency (7.7%) substrate-type mc-Si solar cells whose intrinsic mc-Si layer is deposited at 6nm/sec.

研究分野：半導体工学 薄膜

キーワード：ナノ結晶シリコン プラズマCVD 太陽電池 薄膜物性 薄膜シリコン材料 界面評価

1. 研究開始当初の背景

ナノ結晶シリコン($\mu\text{c-Si:H}$)は薄膜シリコン系太陽電池用光電変換層として有望とされている。実際の運用としては多層型、即ちアモルファスシリコン(a-Si:H)との積層(タンデム)構造を用い、高性能化を図るのが一般的であるが、光電変換層の厚みは a-Si:H が約 300nm 程度であるのに対し、ナノ結晶シリコン薄膜は $2\mu\text{m}$ 程度と厚く、全てプラズマ化学気相成長法(PECVD法)を用いる製造過程では、工業化に向けナノ結晶シリコンの作製時間は a-Si:H のそれと同等、即ち 10nm/sec 程度の高速化が必要であるとされている。これまでの研究で、高速製膜の報告例として、高投入電力・高圧力条件が膜の高品質・高速製膜に有用であるとされている。ただ、従来の研究では実際のデバイス作製時には低速製膜時と比較して、変換効率が著しく低下するという問題が存在する。我々は過去に実際作製した膜を用い、膜中欠陥密度分布を評価する事で膜成長表面付近、即ち界面付近に欠陥が集中する事を見出した。発生要因と、制御法の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では上記の背景を踏まえ、ナノ結晶シリコン薄膜の膜中欠陥密度分布の知見を元に、現状での課題を明確化し、その対処法を示す。即ち、プラズマ気相分光工学を用いた電子温度、ガス気相温度の解析を同時に行い、界面形成のメカニズムを明らかにすることと、界面欠陥生成の対策として、界面制御層をシリコン系薄膜によって形成時、界面付近の欠陥を削減する事を示した上で、実デバイスでの結果を得ることとした。

3. 研究の方法

これまでの研究の成果として、ナノ結晶シリコン薄膜の界面には堆積換算して 10^{18}cm^{-3} もの欠陥が集中している。バルク領域は 10^{15} 台であり3桁も大きい事から、デバイス作成時の各界面には多数の欠陥が集中する事を示している。欠陥の生成は製膜中に発生することから、膜成長過程を理解することは非常に重要である。本研究ではまず、プラズマ気相化学として、製膜中のプラズマ発光スペクトルを測定し、従来法として確立している電子温度計測を行う。電子温度はプラズマ気相中の電子のエネルギー分布を表すが、プラズマ気相中評価法としてはこれまで多くの報告例がある。更にガス気相温度の評価が重要となる。従来は直接プローブ法にて測定を行う方法が一般的だが、プローブ形状によるプラズマ状態への悪影響を避けることは出来ず、6ミリ以下の電極間隔となるナノ結晶シリコンの高速製膜条件では用いる事は出来ない。そこで、新規な方法として電子の衝突による励起光ではなく、熱による回転スペクトルの励起成分を測定し、各励起成分比を評価することでガス温度を間接的に評価する。

ナノ結晶シリコンはVHF(100MHz)プラズマCVD法を用いて作製した。投入電力密度や原料である SiH_4 (モノシラン)と水素ガス混合比(水素希釈率)、基板温度、製膜圧力を変化させ、結晶分率や電氣的・光学的性能の異なる膜を作製する事が可能である。

欠陥密度評価としてはESR(電子スピン共鳴法)による直接観測を行うが、従来の粉砕して測定した場合には破砕の際に欠陥が増加してしまうことと、デバイスに用いる高品質膜にはESRでの直接測定が困難である。そこでCPM(一定光電流法)を用いた光吸収スペクトルを導出し、サブギャップ領域での光吸収係数から膜中欠陥密度を導出した。プラズマ気相温度は今回購入したマルチファイバ分光計を用いて実際のプラズマ発光スペクトルの測定・解析を行った。

4. 研究成果

(i)プラズマ気相スペクトルを用いたガス気相温度の同定

図1に高速製膜条件下ナノ結晶シリコン製膜時のプラズマ発光スペクトルを示す。ナノ結晶シリコンの製膜には、高水素希釈した SiH_4 ガスを原料とするため、そのプラズマ気相中ではSi、及びHに関する多くの発光が発生する。図中において650と280nm付近に見られる発光は、HおよびSiに起因する発光で、主に原料となる SiH_4 及び H_2 の一電子励起分解過程から生じる。この発光強度比を観測することによって生成に必要なとされる電子エネルギーの比、即ち電子温度を推定することが出来る。プラズマCVDにおける膜成長において、温度は重要な要素で有り、電子温度の他に基板温度やガス温度が挙げられる。これまでガス温度に対してはプラズマに影響を与えずに測定を行う事は行われてはいない。そこで本研究では SiH_4/H_2 混合プラズマ発光スペクトルからの評価を試みた。具体的には570~630nm程度の領域で観測される発光はFulcher Bandと呼ばれる発光で有り、分子内の核間、即ち結合距離に比例するといった、ガス温度の検討に用いる事が出来ると思われる。今回の研究では、Fulcher bandに

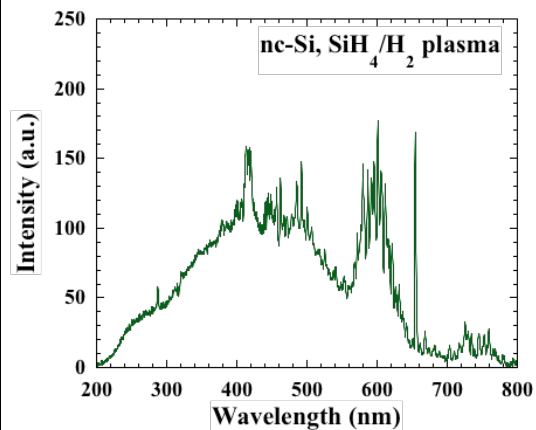


図1. SiH_4/H_2 混合プラズマにおけるプラズマ発光スペクトル例

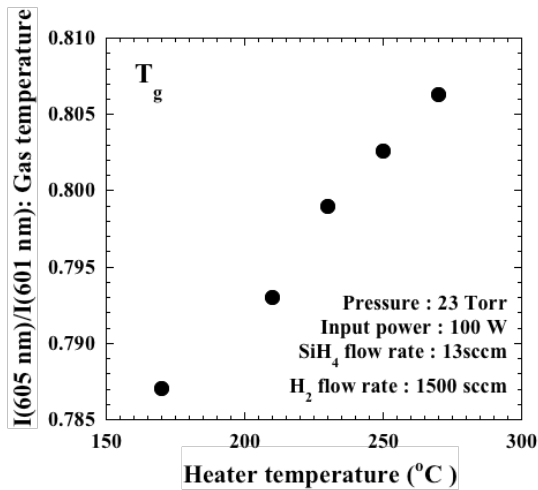


図2. $\lambda = 605\text{nm}$ および 601nm 発光強度比とヒーター温度の相関関係

関連した発光比を用いる事によってガス温度の検証を行った。

図2に製膜基板温度(T_s)を変化させた場合における 601 および 605nm の発光強度比 ($I(605\text{nm})/I(601\text{nm})$)を示す。図より T_s 以外のプラズマ生成条件は変化させていないが、発光強度比は単調増加の傾向を示す。以上より $I(605\text{nm})/I(601\text{nm})$ はガス温度の指標として有用であることが示された。

(ii) 膜成長プロセスへの指標

ナノ結晶シリコン薄膜を作製する際には、投入電力、製膜圧力、基板温度、水素希釈率等数多くの製膜パラメータが存在する。この製膜パラメータは膜成長プロセスに影響を及ぼし膜の特性が決定される。プラズマ気相中に存在する加速電子と衝突すると SiH_4 は分解し、多様な化学種が生成されるが、最も低電子エネルギーで生成可能な SiH_3 がプラズマ気相中の多くを占め、主たる製膜前駆体となる。膜成長表面に到達した SiH_3 は表面 Si と結合している H を吸着し、膜表面に Si 欠陥を作製する。その後別の膜表面を熱拡散する SiH_3 によって表面の欠陥を終端して膜の堆積及び欠陥消滅反応が生じる。一方、プラズマ気相中に多量に生成される原子状水素は、膜成長表面付近の Si-H 結合と反応し、表面付近に反応熱を生じ、局所加熱による膜の結晶化を促進させる。更に高速製膜条件では高圧力高投入電力にする事で SiH_3 の生成量を増加させ、高圧力で電子温度の上昇を抑え高水素希釈による SiH_x ($x < 3$) の欠陥生成要因となる短寿命反応種の生成を抑制する。

この高圧枯渇法と呼ばれる製膜手法を用いた製したナノ結晶シリコン膜は高い光感度を有し、電子温度の低減を実現する事は既に知られているが、実際に太陽電池としてのデバイス化を詳細に報告している例は少なく、未だ完全には判明していない。これまでの研究で高速製膜ナノ結晶シリコンは膜成長表面が高温になりやすく、膜表面に欠陥を多く含んでいる事が判明している。本研究ではこ

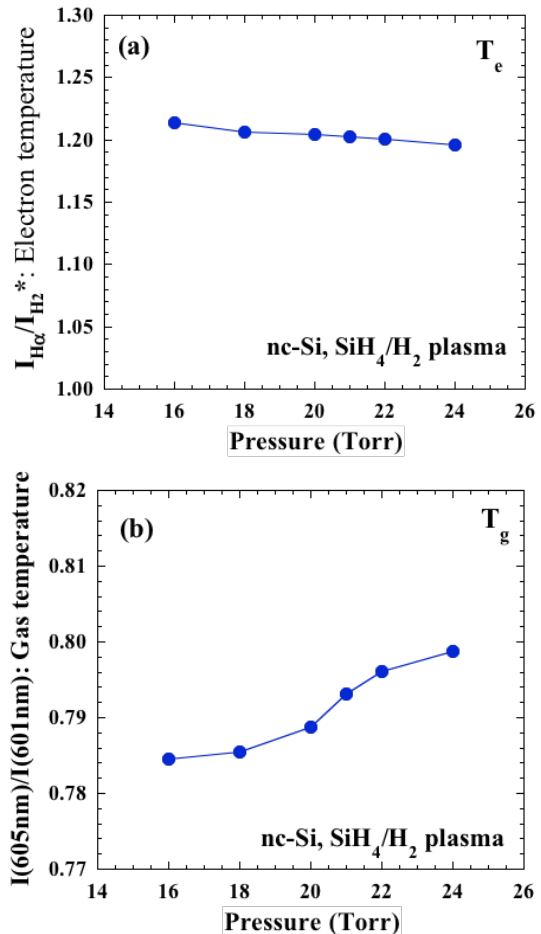


図3. (a)電子温度(T_e , I_{Hc}/I_{Hz})、および(b)ガス温度(T_g , $I(605\text{nm})/I(601\text{nm})$)の高圧・高投入電力条件下ナノ結晶シリコン製膜における圧力に対する変化

の欠陥の生成理由を明らかにする為、電子温度評価とガス気相温度の評価を行った。結果を図3に示す。図3(a)より、高圧枯渇法で作製した膜における電子温度が一定となる製膜圧力変化に対し、これまでは作製される膜の電気特性は一定となるはずだが、実際には光感度などの値は一定にはならず、電子温度の他にも必要な製膜パラメータが存在する事を示している。

一方、図3(b)に示すとおり、この圧力範囲におけるガス温度は圧力に対して明らかに変化しており、ガス温度の変化は必ずしも電子温度変化とは一致せず独立した変数で有り、この両者の変化を制御して製膜基準を見出すことにより、より高品質なナノ結晶シリコン膜を実現できるものと考えられる。具体的にはガス流を増加する事によりガス気相温度を冷却し、膜成長表面温度の異常上昇を抑制する。実際に電子温度並びにガス気相温度を低減化し、光感度 1095、結晶化率 61.6%、製膜速度 5.9 nm/sec もの高品質ナノ結晶シリコン膜を得た。

これまでの研究において、高速度製膜条件においては、バルク領域における欠陥密度が 10^{15}cm^{-3} 程度となる場合であっても、膜最表面は 10^{12}cm^{-2} 、即ち堆積換算 10^{18}cm^{-3} となる欠陥

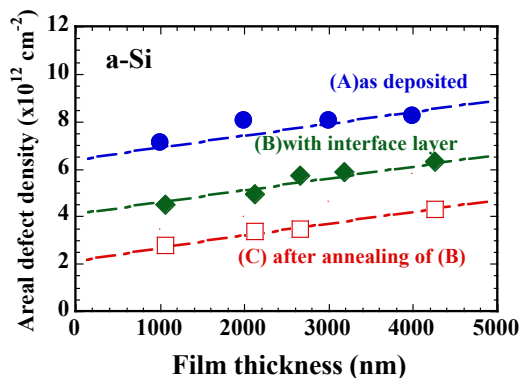


図4. 界面制御層をアモルファスシリコン表面に堆積した直後(B)と、熱アニール処理を施した場合の膜内欠陥密度分布評価

が集中していることが報告されている。そこで図4に示す通り、界面制御層、即ち最表面の欠陥を低減するため、アモルファス構造として構造柔軟性を持ち水素含有量が大きい膜を堆積させ、熱処理を施すことにより、表面欠陥を低減させる事が出来ないかについて研究を行った。これは簡単なシミュレーションによる評価を踏まえて行っている。今回はナノ結晶シリコンと同様に表面欠陥を多く含む a-Si を用い、界面制御層としては a-SiC を選択した。図より、界面制御層の製膜、更には熱アニール(250°C)を施すことにより、表面欠陥は製膜直後と比較して3割程度低減された。ナノ結晶シリコンの場合には、バンドプロファイルと考慮すると界面制御層には a-Si を用いることが好ましいと考えられる。

最後にこれまでの研究の成果として、今回開発したナノ結晶シリコンを光電変換層に使用し、界面制御層として a-Si を用いた場合の n-i-p 構造太陽電池を作製した所、図5に示すとおり、変換効率 7.31%とこの製膜速度では世界最高の値を得た。本研究の内容を更に発展させることでナノ結晶シリコン太陽電池の更なる効率向上が期待出来る。

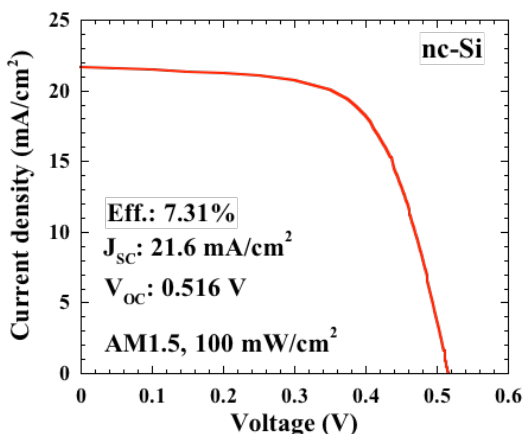


図5. 界面制御層と初期 SiH₄ 流量調整を行ったナノ結晶シリコンを用いた太陽電池の J-V 特性

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1件)

- ① Y. Sobajima, S. Kinoshita, S. Kakimoto, R. Okamoto, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Growth Process for Obtaining High Quality a-SiO:H", *Canadian Journal of Physics* 92 (7/8), 582-585, 2014. (DOI:10.1139/cjp-2013-0558)

[学会発表](計7件)

- ① 傍島 靖、他
「高温製膜アモルファスシリコンにおける欠陥密度分布と太陽電池応用」第63回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 22a-W321-10、東京・東京工業大学、2016年3月22日

- ② Y. Sobajima, A. Matsuda, H. Okamoto, "Determination process of i-layer defect density in amorphous silicon solar cells" 25th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-25) Nov. 17, 2015, SiF-P-15

- ③ 傍島 靖、他
「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(I) -ドープ膜における欠陥密度-」, 第62回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-9、神奈川・東海大、2015年3月12日

- ④ 傍島 靖、松田彰久、岡本博明
「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(II) -pin型、nip型太陽電池における発電特性の差異-」, 第62回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-10、神奈川・東海大、2015年3月12日

- ⑤ 傍島 靖、松田彰久、岡本博明
「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(III) -nip太陽電池における発電特性の改善-」, 第62回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-11、神奈川・東海大、2015年3月12日

- ⑥ Y. Sobajima, D. Sugihara, Y. Nishio, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Photo-induced Degradation in a-Si:H Prepared Under PADS Condition", 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, Nov. 23-27, 2014, 2TuPo.4.41

傍島 靖、他(招待講演)

⑦「PADS法を用いたアモルファスシリコンの光劣化制御」, 第75回応用物理学会学術講演会, 34.1 シンポジウム: 薄膜シリコン太陽電池技術の現状と課題, 17p-A25-5, 北海道・北海道大, 2014年9月17日

[図書]

① 傍島 靖、松田 彰久、岡本 博明
「アモルファスシリコン系ワイドギャップ材料の高品質化」
プラズマ・核融合学会誌 第91巻第5号
(2015)
小特集「シリコン系太陽電池の高効率化に向けたプラズマ CVD の科学」

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
<http://www.semi.ee.es.osaka-u.ac.jp/okamoto/lab/>

6.研究代表者

傍島 靖 (SOBAJIMA, Yasushi)
大阪大学大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 40397691

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし