JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	短時間結晶化を利用した次世代多結晶シリコン薄膜太陽電池作製技術の開発
Author(s)	大平，圭介
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-4
Issue Date	2014-06-03
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/12199
Rights	
Description	研究種目：若手研究(B)，研究期間：2011～2013，課題番号：23760692，研究者番号：40396510，研究分野：太陽光発電、半導体、薄膜形成，科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２６ 年　 ６ 月　 ３ 日現在

機関番号：１３３０２
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３７６０６９２

研究課題名（和文）短時間結晶化を利用した次世代多結晶シリコン薄膜太陽電池作製技術の開発

研究課題名（英文）Development of the fabrication technology of next-generation polycrystalline silicon solar cells using rapid crystallization

研究代表者
大平　圭介（Ohdaira, Keisuke）

北陸先端科学技術大学院大学・グリーンデバイス研究センター・准教授

研究者番号：４０３９６５１０

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　3,400,000円、（間接経費）　1,020,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ガラス基板上に形成した非晶質シリコン(a-Si)膜を、ミリ秒台の瞬間熱処理であるフラッシュランプアニール(FLA)により結晶化する太陽電池用多結晶Si膜形成において、高効率化に不向きなCr密着層を用いずに、Si膜の剥離を抑制する技術の確立を目的とした。凹凸構造をもつ透明導電膜付きガラス基板上に、膜厚3.5μmのa-Si膜を製膜してFLAを行うことで、Cr膜を用いなくても、膜剥がれ無くa-Si膜の結晶化が可能であることを明らかにした。また、この成果により、ガラス基板側から光を入射する、スーパーストレート型太陽電池実現の可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：This research is regarding the formation of polycrystalline silicon films by flash lamp annealing (FLA), millisecond discharge from Xe lamps, of precursor amorphous silicon films formed on glass substrates for solar cell application. We aimed the establishment of a technology to suppress Si film peeling during FLA without using Cr adhesion layers, which is unfavorable for the realization of high-efficiency solar cells.
We have found that the use of glass substrates coated with textured transparent conductive oxide films results in the formation of poly-Si films without Si film peeling. This also demonstrates the possibility of realizing superstrate-type solar cells by using flash-lamp-crystallized polycrystalline silicon films.

研究分野：太陽光発電、半導体、薄膜形成

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：瞬間熱処理　多結晶シリコン　太陽電池　結晶化　フラッシュランプアニール

１．研究開始当初の背景

(1) a-Si 膜を事後の熱処理で結晶化することにより形成する poly-Si 薄膜を用いた太陽電池は、10%以上の変換効率を達成した報告(M. J. Keevers *et al.*, Proc. 24th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., 2007, 1783)もあるなど特性も高く、原料使用量も少ないため、次世代太陽電池として期待されている。この結晶化を、非熱平衡状態での熱処理が可能な FLA で行えば、ガラス基板への熱損傷なく poly-Si 膜を形成できるため、安価なガラス上に、高効率薄膜 poly-Si 太陽電池を実現できる可能性がある。

(2)研究代表者はこれまでに、触媒化学気相堆積(Cat-CVD)法で堆積した水素化 a-Si 膜を前駆体として、Cr 密着層をコートしたガラス基板上に、膜厚 3 μm 以上の poly-Si 膜を FLA により形成できることを明らかにしている(K. Ohdaira *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 2008, 8239)。また、結晶化時の水素脱離がほとんど無いため、poly-Si には 10^{21} /cm^3 台の高濃度の水素が残留し、この残留水素を用いた、事後の簡便なファーネス熱処理による有効な欠陥終端化が可能であることも見出しており(K. Ohdaira *et al.*, Appl. Phys. Express 2, 2009, 061201)、吸収係数、移動度などから予想される変換効率は 15%に達することからも(K. Ohdaira *et al.*, Proc. 24th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., 2009, 2510)、太陽電池材料としての期待は高い。この poly-Si 膜を光吸収層に、Cr 密着層を下部電極兼反射膜に用いたサブストレート型太陽電池動作にも成功しているが(K. Ohdaira *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 2010, 04DP04)、変換効率は 1-2 %と低く、Cr の Si 層への混入、Cr 膜の反射率の低さなどが懸念される。

(3) 一方研究代表者は、水素化 a-Si 膜に対して FLA 前に脱水素処理を行うと、Cr 密着層が無い場合でも、Si 膜の剥離が低減することをこれまでに見出しており(K. Ohdaira *et al.*, Thin Solid Films 517, 2009, 3472)、また、スパッタにより形成した水素を含まない a-Si 膜を用いた場合においても、膜剥離が抑止できることを明らかにした。

(4)そこで、CVD により形成される水素化 a-Si 膜中の水素含有量を低減させることで、欠陥終端化に必要な量の水素を残しつつ、Cr 密着層を用いずに poly-Si 膜をガラス基板上に形成できないか、という着想に至った。

２．研究の目的

(1)本研究では、ガラス基板上に CVD 法で堆積した水素化 a-Si 膜を、FLA により、Cr 密着層を用いずに、膜剥がれ無く結晶化させ、太陽電池応用可能な poly-Si 膜を形成する手法を確立することを目的とする。このため、水素化 a-Si 膜に求められる水素含有量の条件を明確化する。最終的には、透明導電(TCO) 膜を堆積したガラス基板上に poly-Si 膜を形成する手法を明確化し、ガラス側から光を入射するスーパーストレート型太陽電池を形成するための基盤技術の確立を目指す。

３．研究の方法

(1) 脱水素を行った a-Si 膜が膜剥がれを起こしにくいという過去の知見に基づき、研究開始当初は、脱水素 a-Si 膜をガラスと水素化 a-Si 膜の間に挿入した構造で膜剥離抑止を試みたが、望ましい結果は得られなかった。そこで、基板側に凹凸を設けた構造で、アンカー効果を利用した膜剥離の抑止に取り組んだ。

(2) 基板には、20×20×1.8 mm^3 の SnO_2:F 透明導電膜付きガラス基板(Asahi type-VU)を用いた。この基板は、透明導電膜表面に凹凸構造が設けられており、高い光散乱特性を有する構造として、薄膜シリコン太陽電池には広く用いられているものであるが、今回この構造を、FLA 時の Si 膜の剥離抑止に活用した。

(3) イソプロピルアルコール溶液で超音波洗浄を行った後、Cat-CVD 法を用いて a-Si を 0.5-5 μm 堆積した。その後、Ar 雰囲気中、プレヒート温度 500 ℃で、照射強度 12-16 J/cm^2、パルス時間 7 ms の条件で、各試料へ FLA を行った。

(4) FLA 後の試料は、ラマン分光法で結晶化の有無を確認した。また、微分干渉顕微鏡で表面状態の確認を行った。走査電子顕微鏡(SEM)にて、結晶化後の試料の断面観察を行い、膜剥がれの状況を確認した。また、断面透過電子顕微鏡(TEM)観察の電子線回折像により結晶方位の調査を、暗視野像で結晶粒の評価を行った。

４．研究成果

(1) 図１に、Asahi type-VU 基板上に堆積した膜厚 3.5 μm の a-Si 膜に対し、照射強度 16 J/cm^2 で FLA を行った後の Si 膜のラマンスペクトルを示す。ほぼ 520 cm^{-1} 付近の鋭いピークのみからなるスペクトルが確認され、一度のみのフラッシュランプ光照射により、poly-Si が形成されていることが確認できる。結晶 Si ピークの半値全幅(FWHM)は 4.9 cm^{-1} であり、参照用 Si ウェハーのスペクトルの FWHM (3.7 cm^{-1})よりも小さいことから、微小結晶粒が含まれた poly-Si 膜であることが示唆される。

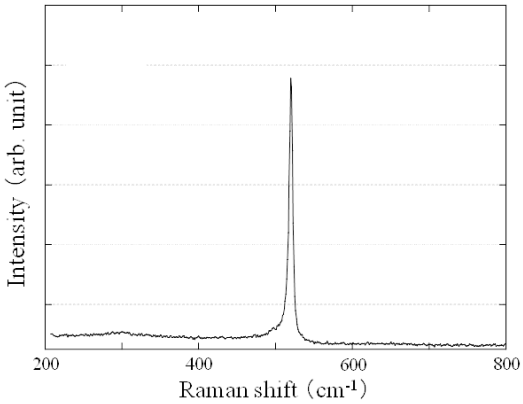

図1　Asahi-VU 基板上に形成した poly-Si 膜のラマンスペクトル。

(2) 図2に、同じく膜厚 3.5 μm の a-Si に対し FLA を行う前後の表面微分干渉顕微鏡像を示す。FLA 前の a-Si 膜では、この倍率では顕著な凹凸構造が確認できないのに対し、結晶化後の膜表面においては、表面モホロジーに大きな変化が確認される。固相核生成→固相エピタキシャル成長という単純な固相結晶化では、このような大きな表面モホロジー変化は起こりづらいと考えられるため、液相結晶化が関与した現象であることが示唆される。

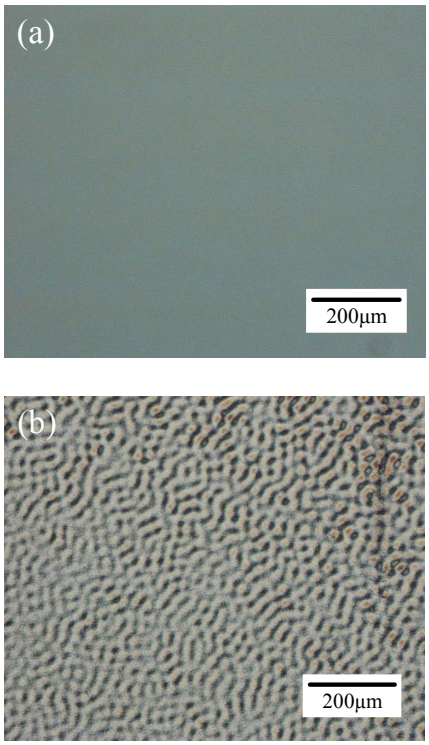

図2　膜厚 3.5 μm の Si 膜の(a)FLA 前および(b)FLA 後の表面微分干渉顕微鏡像。

(3) 図3に、膜厚 3.5 μm の poly-Si 試料の表面写真を示す。20 mm 角の試料ほぼ全面にわたり結晶化が起こっており、また、巨視的に見て、剥離は確認されていない。図4には、同じ試料の断面 SEM 像を示す。ガラス/SnO_2:F、SnO_2:F/Si どちらの界面においても、剥離は確認されておらず、微視的に見ても、剥離が抑止されていることが確認され、テクスチャ構造の導入が有効に働いている可能性が示唆される。

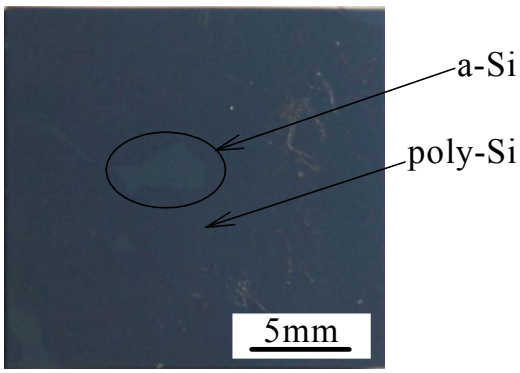

図3　膜厚 3.5 μm の poly-Si 膜の表面写真。一部 a-Si の残留が認められるものの、ほぼ全面に渡り、膜剥がれなく結晶化が起こっている。

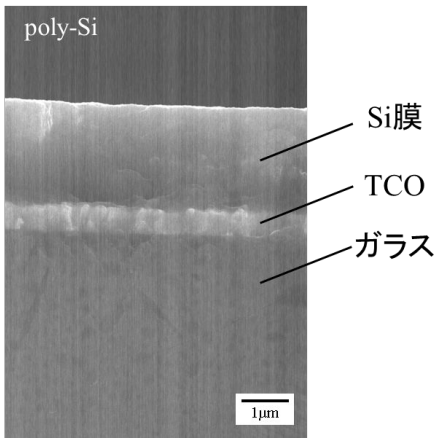

図4　膜厚 3.5 μm の Si 膜の断面 SEM 像。

(4) 図5に、膜厚 3.5 μm の poly-Si 試料の断面 TEM 観察における電子線回折像と暗視野像を示す。電子線回折像から、形成した poly-Si 膜は、ランダムな面方位を持つことが分かる。この結果は、ランダムな核生成からの結晶化であることを勘案すると、妥当であると考えられる。暗視野像からは、結晶粒径が 50 nm 程度で、そのサイズに大きな分布が無いことも分かる。この特徴は、これまで平坦基板上に形成してきた poly-Si 膜とは異なるものである。平坦基板上では、a-Si の潜熱放出とその熱放出に起因する explosive crystallization が発現し、横方向に結晶化が進行し、また、固相結晶化領域と溶融結晶化領域が結晶化の進行方向に交互に出現する特異な現象から、粒径 10 nm 程度の微小結晶粒と、500 nm 以上の比較的大きな結晶粒が混在している試料であった。今回テクスチャ

構造上に形成した poly-Si には、このような特徴が見受けられないため、explosive crystallization は発現していないと考えられる。この結果より、テクスチャ構造の導入が、結晶化機構へも影響をおよぼす可能性があることが明らかとなった。

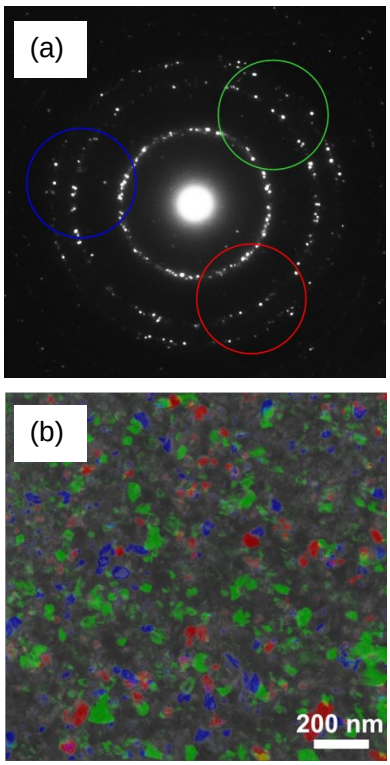

図５　膜厚 3.5 μm の Si 膜の断面 TEM 観察における(a)電子線回折像と(b)暗視野像。

(5) 本研究により、Cr 密着層を用いなくても、膜厚 3 μm 以上の a-Si 膜を、FLA により膜剥がれなく結晶化できることを見出した。この成果は、FLA で形成した poly-Si 膜のスーパーストレート型太陽電池応用に展開できると考えている。

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３件）

(1) 渡邊大貴、大平圭介、"FLA によるテクスチャ透明導電膜上の poly-Si 薄膜形成"、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17-20 日、青山学院大学（相模原市、神奈川県）

(2) Keisuke Ohdaira, "Formation of Polycrystalline Silicon Films with Various Microstructures by Flash Lamp Annealing of Micrometer-Order-Thick Amorphous Silicon Films" (invited), The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) 2013, 2013 年 6 月 10-13 日, The Westin Resort & Spa (Cancun, Mexico)

(3) Keisuke Ohdaira, "Flash Lamp Annealing as a Method of Crystallizing Amorphous Silicon Films to form Thick Polycrystalline Silicon Films" (invited), BIT's 2nd Annual World Congress of Advanced Materials 2013, 2013 年 6 月 5-7 日, Grand Trustel Aster Suzhou (Suzhou, China)

〔図書〕（計０件）

〔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.jaist.ac.jp/ms/labs/ohdaira/home

６．研究組織
(1)研究代表者
大平　圭介（OHDAIRA KEISUKE）
北陸先端科学技術大学院大学・グリーンデバイス研究センター・准教授
研究者番号：40396510

(2)研究分担者
（　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：