

Title	Cat-CVD a-Si:H膜へのFLAによるpoly-Si:Hの形成と薄膜シリコン太陽電池への応用
Author(s)	Wang, Zheng
Citation	
Issue Date	2024-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/19402">http://hdl.handle.net/10119/19402</a>
Rights	
Description	Supervisor: 大平 圭介, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

Cat-CVD a-Si:H 膜への FLA による  
poly-Si:H の形成と  
薄膜シリコン太陽電池への応用

WANG Zheng

主指導教員 大平 圭介

北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術専攻  
(マテリアルサイエンス)

令和 6 年 9 月

# Abstract

The use of solar energy has always been a priority in order to solve environmental issues. Of a wide variety of solar cells, crystalline silicon (c-Si) solar cells have been utilized most widely. Thin-film polycrystalline Si (poly-Si) solar cells, expected to be one of the future low-cost solar cells, require only a few  $\mu\text{m}$  of Si material. We use flash lamp annealing (FLA) to crystallize amorphous Si (a-Si) in a millisecond range duration using pulsed light from a xenon lamp. We have thus far demonstrated the formation of phosphorus doped n-type polycrystalline Si (n-poly-Si) films by crystallizing precursor hydrogenated P-doped a-Si (n-a-Si:H) films by FLA on Silicon nitride ( $\text{SiN}_x$ )-coated textured glass substrates. The doping concentration can be controlled and consistent before and after crystallization. We have also confirmed that explosive crystallization (EC) occurs during FLA. The potential of the absorption layer is estimated by fabricating a test cell with a simple back-contact structure. This test cell can estimate the  $J_{\text{SC}}$  and the  $V_{\text{OC}}$ . To investigate the potential of poly-Si formed by FLA, I fabricate and characterize the test cells. I used Corning Eagle XG glass substrates. Texture patterns were formed by reactive ion etching. Silicon nitride ( $\text{SiN}_x$ ) and several  $\mu\text{m}$ -thick n-a-Si:H with a P concentration  $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  were deposited on the textured glass substrates by Cat-CVD. After crystallizing by FLA, I performed Cat-CVD hydrogen treatment (Cat-HT) and electric furnace heat treatment for 30 min for defect reduction. I deposited Cat-CVD i-a-Si:H bilayer films and  $\text{p}^+$ -a-Si:H emitter layer to create a  $\text{p}/\text{i}_1/\text{i}_2$ -a-Si:H stacked structure for solar cells. Minority carrier lifetime ( $\tau_p$ ) of crystallized Si films was characterized by  $\mu$ -PCD method. ITO film was deposited by sputtering. A Kapton tape with a diameter of 8 mm was stuck on the ITO film, and then the sample was immersed in  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  solution to etch ITO and a-Si:H layers. An Al electrode was deposited thereon by vacuum evaporation. Suns- $V_{\text{OC}}$  measurement was also performed to extract  $V_{\text{OC}}$  and pseudo fill factor (pFF).

The i-bilayer structure significantly improved the  $\tau_p$  compared to the sample with  $\text{p}/\text{i}_1$  film. This is attributed to be due to the annealing of the  $\text{i}_1$  film by increasing the substrate temperature ( $T_{\text{sub}}$ ) in the second layer, which causes the termination of dangling bonds on the n-poly-Si surface by migrated hydrogen in the first layer. This result suggests that stacked a-Si:H passivation on n-poly-Si films is useful for improving solar cell characteristics. However, excessively thick a-Si:H increases parasitic absorption and series resistance, leading to the degradation of solar cell characteristics. Further improvement of carrier lifetime is expected by selecting appropriate film thickness and depositing low-defect passivation films. An increase in  $V_{\text{OC}}$  by using the i-bilayer structure can also be confirmed in the Suns- $V_{\text{OC}}$  curves. The low pFF value of 0.60 also indicates the poor surface passivation effect of the single i-layer. By using the i-bilayer, the pFF improves to 0.70, which is 0.10 higher than that obtained for the single i-layer. The  $V_{\text{OC}}$  of the cell with a single i-layer passivation film was 0.2 V, whereas the  $V_{\text{OC}}$  of the cell with i-bilayer improved to 0.44 V. This result adequately suggests that stacked a-Si:H passivation of n-poly-Si films is useful for improving solar cell properties.

In the heat treatment results. The  $\tau_p$  increases gradually with increasing annealing temperature, improving significantly at 450 °C and decreasing at higher temperatures.  $\tau_p$  increase is due to the increased diffusion length of H atoms at higher treatment temperatures, as well as the dissociation of  $\text{H}_2$  molecules and the number of H atoms to bond DB in the Si film increases. On the other hand, when the annealing temperature exceeds 450 °C, the Si-H bonds are broken and the effect of H termination is lost, resulting in a significant decrease in  $\tau_p$ . It is considered that low temperature and short annealing time are insufficient to terminate DB, while high temperature and long annealing time result in a large amount of H loss in the film due to Si-H bond break. Therefore, I confirmed that heat treatment is effective in reducing defects in n-poly-Si. Using the hydrogen present in the n-poly-Si film, a passivation performance equivalent to that of the i-a-Si:H stacked structure was obtained after heat treatment. A  $V_{\text{OC}}$  value of about 0.40 V was achieved with heat treatment. In Cat-HT, the effects of  $T_{\text{sub}}$ , pressure, hydrogen flow rate, and processing time of Cat-HT on  $\tau_p$  of n-poly-Si thin films were investigated, and it was found that HT by Cat-CVD system is effective for defect termination. Cat-HT improved test cell characteristics.  $J_{\text{SC}}$  improved from 0.005  $\text{mA}/\text{cm}^2$  to 0.06  $\text{mA}/\text{cm}^2$  due to the termination of DB at grain boundary defects. In addition,  $V_{\text{OC}}$  due to defects in the cell grains and grain boundaries before Cat-HT improved from 0.30 V to 0.44 V.

**Keywords:** Cat-CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), FLA (Flash Lamp Annealing), Simple back contact solar cell, Passivation, Defect reduction.

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 太陽電池の背景と現状 .....	1
1.2 薄膜多結晶 Si 太陽電池 .....	2
1.3 a-Si 膜の堆積法.....	3
1.4 a-Si 膜の結晶化法 .....	3
1.5 Si の表面パッシベーション .....	5
1.6 薄膜 poly-Si の低欠陥化.....	5
1.7 本研究の目的.....	6
1.8 本論文の構成.....	7
第2章 試料の作製方法と評価方法 .....	10
2.1 基板洗浄 .....	10
2.2 テクスチャ形成 .....	11
2.3 前駆体(n/p)-a-Si:H 膜の堆積.....	12
2.4 FLA 装置による結晶化.....	13
2.5 パッシベーション膜(i-a-Si:H)およびドープエミッタ膜の堆積.....	15
2.6 V-Cat による水素処理.....	15
2.7 ITO 膜の堆積 .....	16
2.8 真空蒸着による電極の形成 .....	17
2.9 アニール炉.....	19
2.10 窒素/フォーミングガスアニール .....	19
2.11 結晶化の評価 .....	20
2.12 膜厚測定.....	21
2.13 光学顕微鏡.....	22
2.14 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM).....	22
2.15 X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) .....	23
2.16 SIMS によるドーピング濃度の測定 .....	23
2.17 フーリエ変換赤外分光法測定.....	24
2.18 ホール測定.....	25
2.19 ライフタイム測定.....	27
2.20 太陽電池特性解析装置[16, 17].....	29
2.21 Suns- $V_{oc}$ 測定[18].....	32
第3章 n-a-Si:H の形成と結晶化 .....	35

3.1 $Q_{PH_3}/Q_{SiH_4}$ 流量比の算出.....	35
3.2 前駆体 n-a-Si の堆積 .....	37
3.3 n-a-Si のドーピング濃度の調査.....	40
3.4 FLA 法での n-a-Si の結晶化.....	43
3.5 まとめ.....	52
第4章 n-poly-Si 簡易太陽電池の作製.....	56
4.1 テストセルの作製手順 .....	57
4.2 Si エッチング条件の確認 .....	58
4.3 テストセルの評価.....	60
4.4 アニール処理による太陽電池特性の改善 .....	63
4.5 アニール時間の最適化 .....	63
4.6 まとめ.....	66
第5章 n-poly-Si の表面パッシベーションと低欠陥化.....	69
5.1 i-a-Si:H のパッシベーション性能.....	69
5.2 積層 i-bilayer 構造でのパッシベーション性能 .....	72
5.3 熱処理による低欠陥化 .....	75
5.4 Cat-HT により低欠陥化 .....	78
5.5 まとめ.....	84
第6章 各改善における太陽電池特性の検討.....	87
6.1 実験方法 .....	87
6.2 各改善における太陽電池特性結果 .....	89
6.3 キャリア拡散長の検討 .....	93
6.4 $J_{sc}$ 改善の検討 .....	94
6.5 各改善プロセスの総合応用 .....	95
6.6 まとめ.....	99
第7章 総括.....	101
7.1 今後の課題.....	103
付録A 触媒化学気相堆積 (Cat-CVD) 法 .....	104
付録B 触媒体温度の算出 .....	107
付録C p-a-Si:H の堆積と結晶化 .....	109
主要な成果の概要.....	112
謝辞.....	115

# 第1章 序論

## 1.1 太陽電池の背景と現状

科学技術の進歩に伴い、環境問題、特に地球温暖化がもたらす課題はますます切迫している[1]。そのため、温室効果ガスを排出しない再生可能エネルギーの開発への期待が高まっている[2]。無尽蔵のエネルギー源である太陽光を利用した太陽光発電は、その豊富な資源量と、屋根の有効活用による土地の二重利用のしやすさから、近年注目されている。豊富な資源に加え、近年は屋根に設置する太陽電池を利用した太陽光発電が注目され、各国が太陽電池の生産を競っている。図 1-1 は、世界の太陽電池の年間設置量を示したものである[3]。

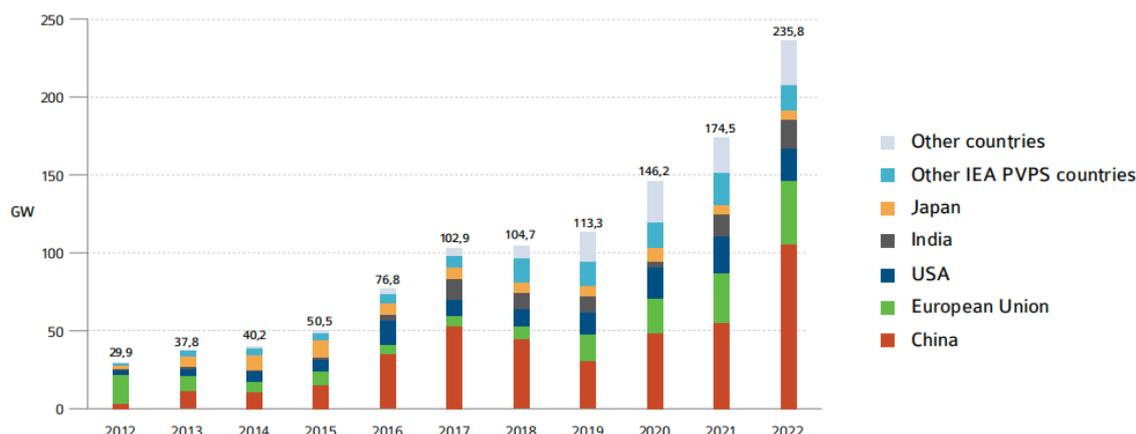


図 1-1 主要市場における太陽光発電の年間設置量の推移[4]

図 1-2 に太陽電池の種類を示す[2]。太陽電池は、使用される材料や構造によって様々なカテゴリーに分類することができる。現在主流となっているシリコン（Si）系太陽電池、化合物系太陽電池、有機系太陽電池である。

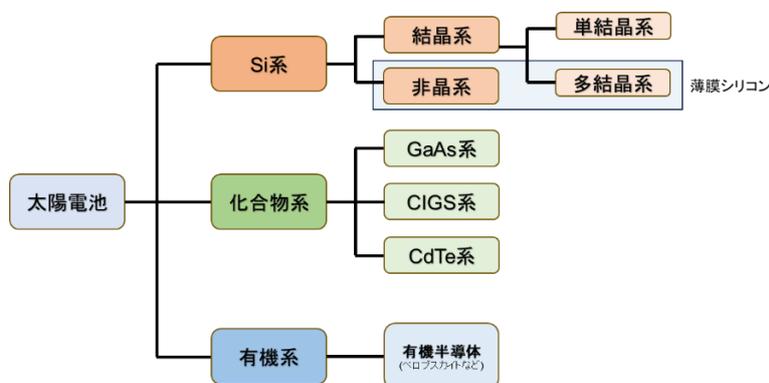


図 1-2 太陽電池の種類 [2]

現在の市場の約 9 割を占めるシリコン太陽電池は、インゴットから切り出したバルク太陽電池と薄膜太陽電池に分けられる。前者は厚さ 150–200  $\mu\text{m}$  程度の Si ウエハを基板として作られ、変換効率は単結晶で約 22%、多結晶で 15~18% と太陽電池の中では最も高い[1–3]。薄膜系太陽電池は、ガラス基板上に直接 Si 膜を形成するもので、ウエハから作られる太陽電池に比べて製造コストや原材料費を抑えることができる。アモルファス Si (a-Si) も薄膜系太陽電池としても機能する。しかし、a-Si は一定期間の光照射でステブラーロンスキー (Staebler-Wronski) 効果により膜中の Si-H 結合や Si-Si 結合が切断されダングリングボンドが増加し、太陽電池特性が低下になるという信頼性の問題がある[4–6]。

## 1.2 薄膜多結晶 Si 太陽電池

代表的な薄膜 Si 太陽電池として、a-Si 太陽電池が挙げられる。a-Si はプラズマ化学気相堆積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD)法や触媒化学気相堆積(Catalytic Chemical Vapor Deposition : Cat-CVD)法などを用いて堆積される。a-Si は、c-Si と比較すると、バンドギャップが広く、また光吸収係数が高いため、薄膜太陽電池の材料として適している。しかし、a-Si には Staebler-Wronski 効果により太陽電池特性が劣化する問題がある。解決策として、a-Si を熱処理によって poly-Si 化することで、Staebler-Wronski 効果が無く、安価で高効率な薄膜 poly-Si 太陽電池を作製する研究が注目されている。

1996 年に Masuyama らは固相結晶化法 (Solid Phase Crystallization : SPC) によってガラス基板上に poly-Si 薄膜太陽電池を作製し、最大 9.7%の変換効率を達成した[7]。2007 年に Keevers らは 10.4%の変換効率が達成した[8]。CSG 会社が  $10\times 10\text{ cm}^2$ のガラス基板上に a-Si 膜へ加熱 SPC 法を利用することで 10.4%セル効率を達成し、現在も世界記録を保持している[9]。Si は融点が高いため、ガラス基板上に大きな粒径の Si 膜を形成させることは難しい[10]。近年、a-Si の液相結晶化 (Liquid Phase Crystallization : LPC) が急速に発展している。ガラス基板上的 poly-Si 膜の結晶粒径は、レーザー[11, 12]、電子ビーム[13]などの光源によって a-Si 膜を融点 1400  $^{\circ}\text{C}$  以上で急速に加熱して結晶化させ、数 mm 程度の結晶粒が形成できる。2020 年に Garud らは LPC 法を用い、15.1%の変換効率が達成した[14]。薄膜 poly-Si 太陽電池は、c-Si 太陽電池に比べて Si 原料の使用量がはるかに少なく、薄膜 a-Si と異なり特性が劣化する問題がなく、安価な基板上に作製でき、c-Si 太陽電池の優秀な光起電力性能と薄膜の低コストの利点を兼ね備えていることから、次世代太陽電池として注目されている。

### 1.3 a-Si 膜の堆積法

化学気相成長 (CVD) 法は、a-Si 薄膜を製造するための一般的な手法である。CVD 法では、シリコン薄膜製造の原料であるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) をガスとして供給し、熱またはプラズマ励起によって活性化させる。CVD 法は、Si ウエハやガラスなど、さまざまな基板上に薄膜を堆積することが可能になる。高生産性の観点から、大面積の太陽電池用材料の作製では、高品質な材料物性を実現できることに加えて、

- (1) 膜質、膜厚ともに均一な膜が大面積にわたって堆積可能であること
- (2) 高速堆積時においても膜剥離の発生が抑制できること
- (3) 低温堆積が可能、残留応力が低下であること
- (4) ガス利用率や除害など経済的な技術であること

などが求められている。実際、次世代の材料として期待されている poly-Si 膜の製造には、安価な基板が必要であり、前駆体として a-Si の堆積は  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以下の温度で行っている。したがって、 $600\text{ }^\circ\text{C}$  以下の温度で堆積でき、大面積での均一性、低残留応力、ガス利用率を同時に達成できることが最も重要である。a-Si 太陽電池の作製には、主に PECVD 法が使用された。しかし、この手法により堆積される a-Si 膜には、 $10\text{ at.}\%$  を超える多量の水素原子 (hydrogen atom : H) が混入されることが多く、Staebler-Wronski 効果の原因となることが懸念される。本研究は Cat-CVD 法が注目している。加熱触媒体上での原料ガスの接触分解反応を利用して堆積種を発生させる薄膜堆積法であり、室温で a-Si 膜が作製できる。PECVD 法と比較して各種の原料ガス利用効率が 1 桁近く高い。さらに、堆積時に放電しないため、プラズマダメージもなく、メートルサイズの大面積堆積も容易であるという利点もある[15, 16]。

### 1.4 a-Si 膜の結晶化法

薄膜 poly-Si 太陽電池は、光劣化がなく、省資源の長所を併せ持つ太陽電池として検討されている。a-Si 膜を熱処理により結晶化させた poly-Si 膜を用いた薄膜 poly-Si 太陽電池が検討されている。結晶化法には大きく分けて、SPC と LPC がある。SPC では、膜厚数  $\mu\text{m}$  の a-Si を  $600\text{ }^\circ\text{C}$  前後の低温で十数時間アニールすることで、核の生成が抑制され、粒径の大きな結晶が得られる[8]。この固相結晶化によって形成された poly-Si 薄膜太陽電池で  $10.4\%$  の効率が達成されたこと

も報告されている[8, 9]。十数時間の熱処理時間には生産性が悪く、そのため数十秒以下のアニールで結晶化を達成できる瞬間熱処理法が注目されている。

エキシマレーザーアニール (Excimer Laser Annealing : ELA) で、数百  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  のエネルギーを複数回照射して a-Si 膜を熔融結晶化させる。しかし、ELA のパルス幅は 10–100 ns であるため、熱拡散長は  $L_T = (Dt)^{1/2}$  で与えられ、 $D$  は物質の温度拡散率、 $t$  は処理時間を示す。ELA の  $L_T$  は 0.1  $\mu\text{m}$  以下と小さいため、太陽電池に必要な数  $\mu\text{m}$  の a-Si 膜の全体を結晶化できない。

ラピッドサーマルアニール (Rapid Thermal Annealing : RTA) は、熱処理時間が数 10 秒程度で、赤外線ランプを光源により 600–1000  $^{\circ}\text{C}$  まで加熱する。RTA は Si を熔融させるのではなく、赤外線の熱エネルギーを利用して固相の a-Si 膜中に多数の結晶核を生成させ、a-Si を結晶化させる。処理時間から計算される a-Si への  $L_T$  は数 mm であり、a-Si 全体に熱を拡散させるのにもかかわらず、基板全体も同時に熱に加熱されるため、融点の低いガラス基板を使用する場合には不利である。

本研究では、熱処理時間が数ミリ秒で ELA と RTA の中間に位置するフラッシュランプアニール (Flash Lamp Annealing : FLA) による結晶化に注目している。FLA は Si に注入したドーパントを熱拡散させずに活性化させるために開発されたが、可視光領域にブロードピークを持つキセノンランプを使用し、十数  $\text{J}/\text{cm}^2$  のエネルギーを 1 回照射するだけで大面積の試料を熱処理できる。a-Si 膜への  $L_T$  は数十  $\mu\text{m}$  程度で、基板への熱拡散を抑え、太陽電池に必要な数  $\mu\text{m}$  の a-Si 膜の結晶化を可能になる。

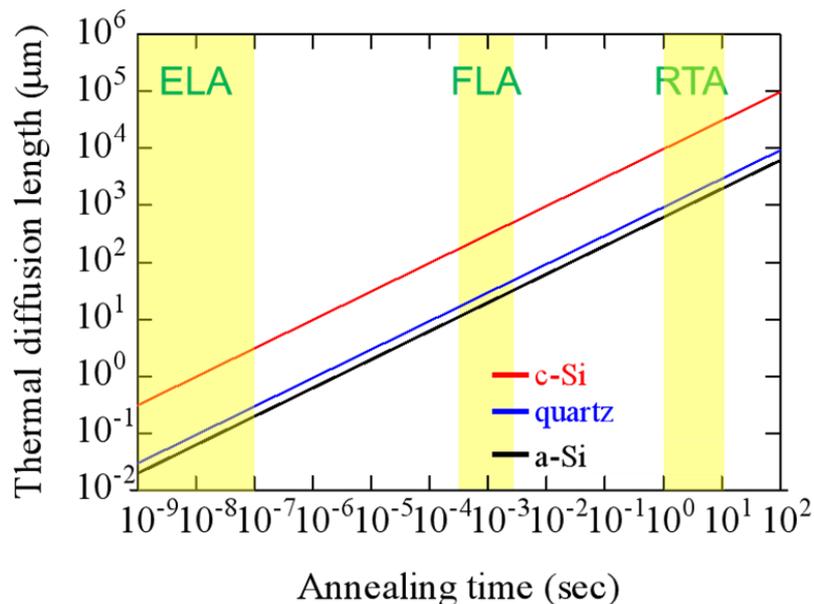


図 1-3 各材料の熱拡散長[17, 18]

## 1.5 Si の表面パッシベーション

Si の表面における多くのダングリングボンド (DB) により、少数キャリアが再結合される。光吸収により励起された少数キャリアは外部へ電流として取り出す前に再結合されれば、太陽電池の発電性能が低下する。そのため、Si 太陽電池の性能を向上させるには表面再結合を抑えることは重要であり、表面パッシベーションが必須である。太陽電池に使用されているパッシベーション技術は、主に 2 つのメカニズムに分けられる。一つは、DB を終端する化学パッシベーションであり、具体的には、水素化 a-Si (a-Si:H) の水素原子による Si 表面の DB を終端し、表面に存在する再結合中心を低減するものである。もう一つは、電界により少数キャリアを追い返す、電界効果パッシベーションである。p 型 (n 型) の Si に対しては、パッシベーション膜が負 (正) の固定電荷を持つと、少数キャリアである電子 (ホール) を表面に存在する再結合中心から押しよけるため、再結合速度を低減できる。

近年 Longi 社は良好なパッシベーション性能 a-Si:H を用いた Si ヘテロ接合太陽電池が開発され、26.81%の変換効率が達成した[19]。a-Si:H パッシベーション膜は結晶 Si 系太陽電池の高効率化において重要な役割を果たしている。PECVD と比較して、本研究で用いる Cat-CVD 法はプラズマ損傷がなく、低温で堆積できるため、FLA で結晶化した poly-Si へ応用することで、その効果が期待できる。

## 1.6 薄膜 poly-Si の低欠陥化

薄膜 poly-Si は、膜中にクラックや粒界欠陥を含んでいる。これらの欠陥は、キャリア移動の阻害や、キャリアの再結合を引き起こし、電気的特性を悪化させ、太陽電池性能を低下させる要因となっている。そのため、太陽電池性能を向上させるには、低欠陥化が必須である。

本研究に粒界欠陥の低減する方法は、主に 2 つに分けられる。FLA により形成した n-poly-Si 膜に対し、電気炉で  $N_2$  また  $N_2+H_2$  雰囲気中で熱処理を行うことにより、膜中や雰囲気中の水素が n-poly-Si 膜内の粒界やクラックの DB を終端することが期待できる。二つ目は Cat-CVD 装置で生成した水素ラジカルが DB と結合し、キャリアの再結合を抑制することができる。PECVD 装置による水素処理が多数報告されており [20–22]、太陽電池性能の向上が確認されている。発生する水素ラジカルの密度は、PECVD 装置より Cat-CVD 装置の方が高く [23]、Cat-CVD 装置を用いて水素処理を行うことで、より効果的な HT による欠陥終端が期待できる。

## 1.7 本研究の目的

装置構造が単純でメートルサイズの大面积製膜が可能、かつ原料ガス利用効率が従来法と比較して1桁近く高いCat-CVD法は、Si薄膜太陽電池形成法の一つとして有望視されている[24-27]。Cat-CVDで作製されたa-Si単層膜は、光劣化が小さいことも明らかとなっている[16]。FLAは1回照射するだけで大面积の試料を結晶化できる。これらの長所から、Cat-CVD法のa-Si膜は薄膜poly-Si太陽電池への応用が期待されている。

以前の研究では、平坦ガラス基板上にCr層を形成し、光吸収層にi-poly-Si(ノンドープ)、ドーピング層に $10^{20}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>の高濃度のn層、p層を有するp-i-n構造で固定していた。本研究で作製するn-poly-Si膜は90%を超える結晶化率を持つことがわかっているため、光吸収層にi層を使用せず、n型ドーピングした光吸収層を用いることで、ビルトインポテンシャル( $V_{bi}$ )を高めて開放電圧( $V_{oc}$ )を増大させ、太陽電池特性の向上を図れると考えた。またFLA時にCrがSi膜中へ混入することによる、太陽電池特性の低下が懸念されている。セル構造として裏面電極型構造を採用すれば、ガラス/Si間に金属層を使う必要がなくなり、不純物混入の問題が解決できる。Cat-CVD a-Si:H膜へのFLAによるpoly-Siの形成と薄膜Si太陽電池への応用の作製例は報告されておらず、そのパッシベーション技術についても未開発である。そこで本研究では、Cat-CVD法とFLA結晶法の長所を組み合わせた手法を提案し、その作製および評価を行うとともに、各種パッシベーションの適用による高 $V_{oc}$ 化を目指す。

本論文では、FLA法により形成した薄膜poly-Siを用いた裏面電極型Siヘテロ接合太陽電池の作製と高効率化を目的としている。密着層を使わずに、密着性を向上するためCat-CVD法によりn型水素化a-Si(n-a-Si:H)をテクスチャガラス基板上に堆積し、FLAにより膜剥がれなくn-poly-Si膜の形成と結晶性を検討した。次にn-poly-Siの可能性を調査するため、簡易な電極構造のテストセルを作製した。しかし、太陽電池特性は不十分であり、表面や粒界の欠陥がキャリアの再結合を引き起こしていると予想される。そこで、Cat-CVD装置を使用して、形成したpoly-Si試料にa-Si:Hパッシベーション積層膜堆積及びHラジカル処理(Cat-HT)や電気炉を用いたフォーミングガス( $N_2+H_2$ )雰囲気での熱処理を行い、膜内や雰囲気中の水素を利用した、亀裂や粒界の欠陥の修復効果を調査した。n-poly-Si表面でのダングリングボンドが終端されたため、積層膜堆積によりパッシベーション性能を向上することが確認した。その後、上述でもたらされた結果を用いて、薄膜太陽電池試作と解析を行った。

## 1.8 本論文の構成

第一章では、序論として太陽電池の先行研究、および市場の動向について述べ、先行研究を簡単に示し、背景および研究の目的について説明する。

第二章では、Cat-CVD法の原理、使用装置、評価法について述べる。

第三章では、n-a-Si:Hの堆積時のガス流量、圧力の依存性、FLA法でn-a-Si:Hの結晶化時の基板温度、照射時間の依存性について述べる。

第四章では、簡易裏面電極構造セルに関する結果と解析について解説する。

第五章では、FLA法で結晶化したpoly-Si膜の表面パッシベーションと低欠陥化について述べる。

第六章では、第五章で作製したそれぞれの薄膜を用いて作製した簡易裏面電極型Siヘテロ接合太陽電池のJ-V、EQE、Suns-V<sub>oc</sub>特性について述べる。

第七章では、本論文の結論として、得られた結果を総括する。

## 参考文献

- [1] BP, bp Statistical Review of World Energy 2022 | 71st edition. (2022).
- [2] 国立研究開発法人産業技術総合開発機構, “太陽電池の分類”, [https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about\\_pv/types/groups.html](https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about_pv/types/groups.html)
- [3] PVPS. Trends. Report (2023).
- [4] N. Nakamura, T. Takahama, M. Isomura, M. Nishikuni, H. Tarui, K. Wakisaka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1267 (1992).
- [5] D. L. Staebler and C. R. Wronski: App.Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [6] D. L. Staebler and C. R. Wronski: J. App. Phys. **51**, 3262 (1980).
- [7] T. Matsuyama, N. Terada, T. Baba et al., Journal of Non-Crystalline Solids **198**, 940 (1996).
- [8] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert et al., Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy, 1783 (2007).
- [9] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, Prog Photovolt Res Appl. **32**, 3 (2024).
- [10] R. Bergmann, J. Kohler, R. Dassow, et al., Physica Status Solidi A-Applied Research **166(2)**, 587 (1998).
- [11] G. Andra, J. Bergmann, F. Falk, Thin Solid Films **487**, 77 (2005).
- [12] J. Dore, Evans R, Schubert U, et al., Progress in Prog Photovolt Res Appl. **4**, 5 (2013).
- [13] D. Amkreutz, J. Mueller, M. Schmidt et al., Progress in Photovoltaics: Research and Applications **19**, 937 (2011).
- [14] S. Garud, C. T. Trinh, D. Abou-Ras, Bernd Stannowski, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, Sol. RRL. **4**, 2000058 (2020).
- [15] S. Osono, M. Kitazoe, H. Tsuboi, S. Asari and K. Saito, Thin Solid Films **501**, 61 (2006).
- [16] M. Itoh, Y. Ishibashi, A. Masuda and H. Matsumura: Thin Solid Films **395**, 138 (2001).
- [17] 西川拓也, フラッシュランプ熱処理により形成された多結晶シリコン薄膜の太陽電池応用のための物性評価, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2010).
- [18] 藤原友子, フラッシュランプアニール法により形成された多結晶シリコン薄膜の構造解析と太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2008).
- [19] H. Lin, M. Yang, X. Ru, G. Wang, S. Yin, F. Peng, C. Hong, M. Qu, J. Lu, L. Fang, C. Han, P. Procel, O. Isabella, P. Gao, Z. Li, X. Xu, Nat. Energy, 1 (2023).

- [20] S. Garud et al., Sol. RRL. 4, 2000058 (2020).
- [21] S. Steffens et al., Mat. Sci. E. B 178, 670 (2013).
- [22] B. Gorka, Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells, Helmholtz Zentrum Berlin (2010).
- [23] H. Umemoto et al., J. Appl. Phys. 91, 1650 (2002).
- [24] H. Matsumura: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 949 (1986).
- [25] N. Honda, A. Masuda and H. Matsumura: J. Non-Cryst. Solids **100**, 266 (2000).
- [26] Masuda, C. Niikura, Y. Ishibashi and H. Matsumura: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **66**, 259 (2001).
- [27] H. Matsumura: Thin Solid Films **395**, 1 (2001).

## 第2章 試料の作製方法と評価方法

### はじめに

この章では、試料の作製方法について述べる。また、試料評価のために本研究で主に使用・測定した装置と、各物性値の解析方法についても述べる。

### 2.1 基板洗浄

すべての試料において、a-Si:H 膜堆積前に基板洗浄を行う。図 2-1 に基板洗浄の手順を示す。基板表面の油脂や金属イオンなど不純物を除去し膜の密着性を向上させることを目的として、セミコクリーン 56 を使用した。まず、洗浄ビーカー、治具、ピンセットなどの洗浄器具自体の洗浄を行い、その後、有機不純物除去のためにエタノール洗浄を行う。

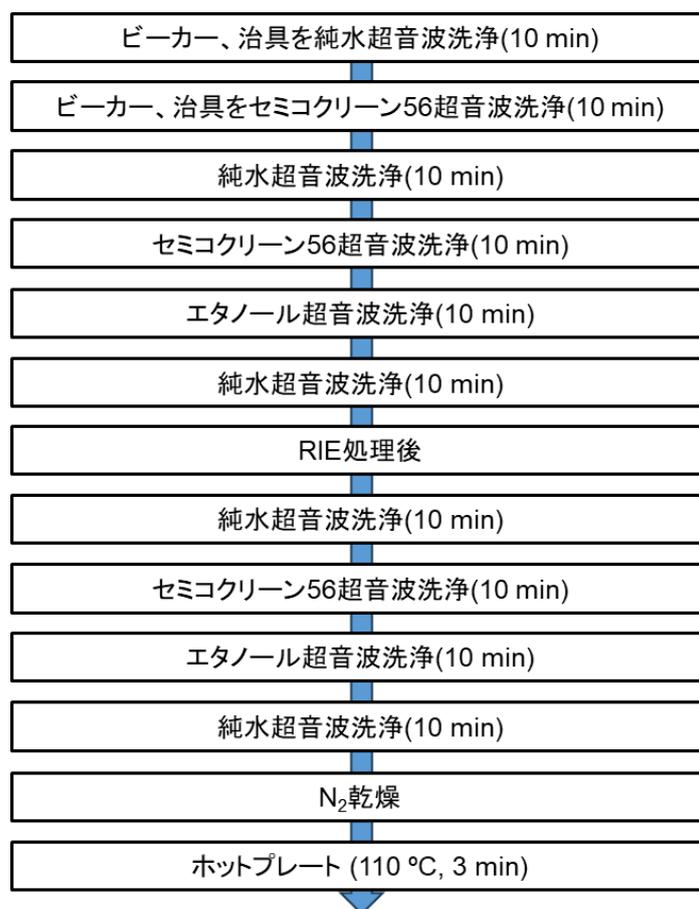


図 2-1 ガラス基板の洗浄手順

## 2.2 テクスチャ形成

密着 Cr 層を使わずにガラス表面にテクスチャを形成するために、サムコ社製 RIE-10NR の反応性イオンエッチング(RIE)装置を使用した。図 2-2 (左) に RIE の概略図を、図 2-3 (右) に外観を示す。RIE は真空中で RF 放電によりプラズマを発生させ、試料表面に垂直に衝突させるガス種と試料との化学反応によりドライエッチングを行う。反応ガスに  $\text{CF}_4$  を用い、ガラス表面に不均一なテクスチャを形成することができる[1]。プラズマで分解されたエッチングガスとガラスとの反応式を示す[2]。本研究では、 $\text{CF}_4$  ガス流量を 30 sccm、制御圧力を 2.6 Pa、RF 電力を 200 W と固定し、処理時間を 0–3 h の間で変化させた。図 2-3 に 2.5 h で処理した基板の AFM 図を示す。このようなテクスチャにより、FLA 結晶化過程の膜剥離が抑制できる。

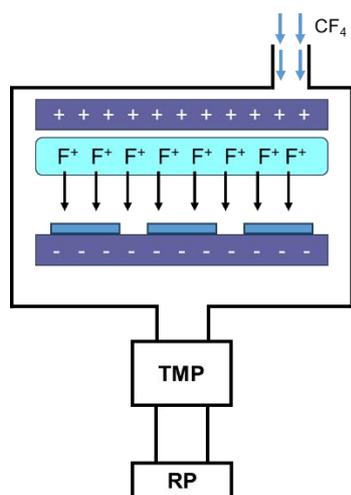


図 2-2 RIE の概略図 (左) と外観 (右)

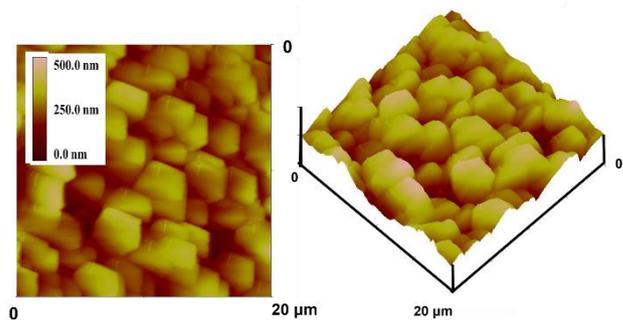


図 2-3 テクスチャ化ガラスの AFM 像

### 2.3 前駆体(n/p)-a-Si:H 膜の堆積

本研究は前駆体 a-Si:H 膜を堆積させるために、触媒化学気相堆積 Cat-CVD 装置 (SI 機) を使用した。図 2-4 (左) に SI 機のチャンバー内の概略図を、図 2-4 (右) に外観を示す。原料ガスはチャンバー上部のシャワーヘッド部から導入され、加熱された触媒体上で分解し、基板に膜を堆積する。成膜時の圧力はバタフライバルブの開閉度により調整する。Table 2-1 に本研究で a-Si:H を堆積したときの成膜条件を示す。

Cat-CVD 法で堆積した a-Si:H には PECVD とは異なりプラズマを使用しないため、膜や基板へのプラズマダメージがない。また、この膜は低欠陥密度[3, 4]、高い堆積レート[1, 3, 5]、低膜応力など利点を持ち、太陽電池の吸収層として使用可能になる。水素含有量の多い a-Si からの水素脱離は、結晶化プロセスの熱による膜剥離につながる可能性がある。そのため、PECVD a-Si を用いる場合には、結晶化前に数時間かけて脱水素を行う必要がある。一方、Cat-CVD で成膜された a-Si:H 膜は水素含有量が低い(2-5 at.%)ため、脱水素の必要がない。

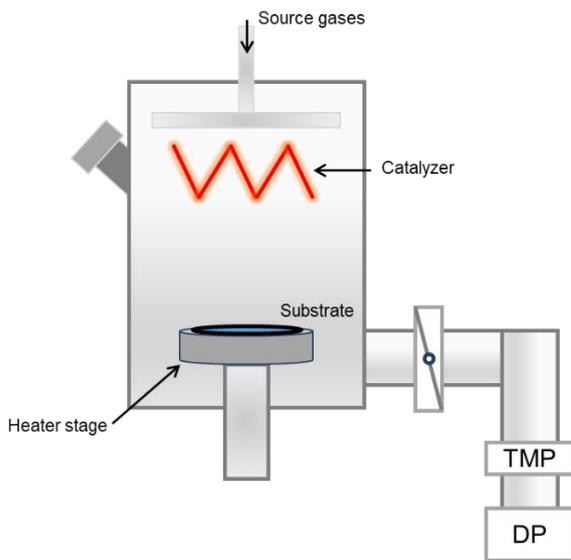


図 2-4 Cat-CVD (SI 機) の概略図 (左) と外観 (右)

Table 2-1 前駆体 a-Si:H の堆積条件

成膜圧力	0.53–2.0 Pa
SiH <sub>4</sub>	50–300 sccm
PH <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.02–1 sccm
H <sub>2</sub>	0–30 sccm
シャワーヘッド-触媒体間距離	12 cm
触媒体-基板間距離	9 cm
基板ホルダー温度 ( $T_{\text{sub}}$ )	R.T. – 450 °C
触媒体温度 ( $T_{\text{cat}}$ )	1800 ± 50 °C

## 2.4 FLA 装置による結晶化

FLA 装置の概略を図 2-5 (左) に示す。装置にはデザインシステム社製フラッシュランプアニール装置 DSA2-JS を使用した。試料をホルダー上に設置し、大気中の酸素など気体で膜に影響を与えないように真空引きした後、Ar が導入される。Ar 雰囲気中でホルダーを加熱し、5–7 ms 秒の光照射を行う。照射光源には Xe ランプを用いた。本研究では、7.5–18.5 J/cm<sup>2</sup> の強度で処理を行った。FLA の光源として用いられている Xe ランプのスペクトル図 2-5 (右) に示す[1]。図 2-6 (左)、マルチパルス FLA の概念図を示す。サブパルスの周期は可変であり、照射により FLA 中に生じる周期的温度変化により、形成される poly-Si 表面に、

横方向の爆発的結晶化(Explosive crystallization: EC)の痕跡として、図 2-6 (右) のような縞模様が残る[1]。この縞構造の間隔から、EC の発現の有無や速度を確認できる。図 2-7 に、FLA 装置と本照射側の試料ホルダーを示す。図 2-7 (左) に示すプレ照射側には、パワーメータが設置されており、各条件における照射強度を測定することが可能である。照射強度を確認するため、試料を加工する前に予備照射側で電圧とパルス時間を変化させて何度も試験照射を行う。照射強度が所望の値に達し、安定したことを確認した後、キセノンランプを本照射側に移動し、試料に照射する。

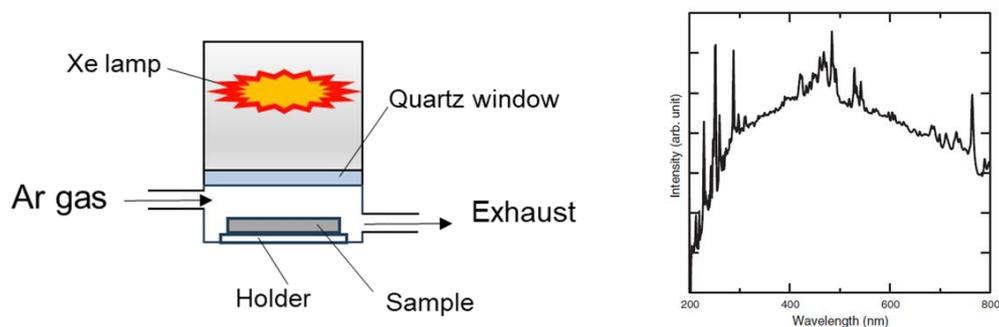


図 2-5 FLA の概略図 (左) と Xe ランプのスペクトル (右)

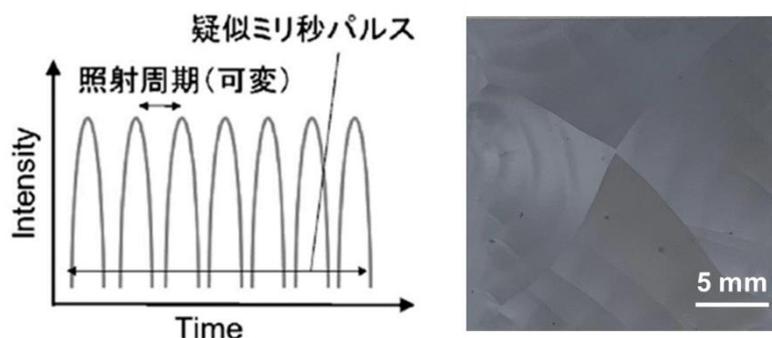


図 2-6 マルチパルス FLA の概念図 (左) と FLA 後の表面写真 (右)

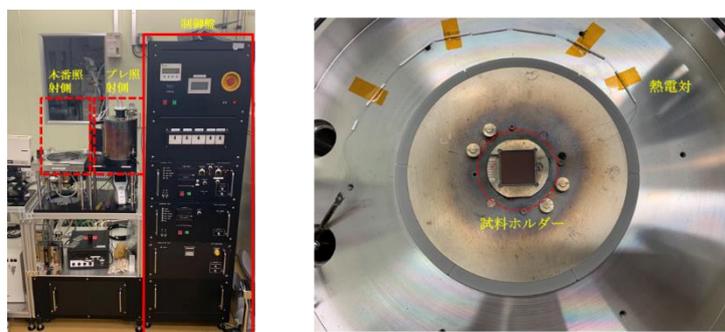


図 2-7 FLA 装置の外観 (左) と本照射側の試料ホルダー (右)

## 2.5 パッシベーション膜(i-a-Si:H)およびドープエミッタ膜の堆積

本研究では、パッシベーション膜として i-a-Si:H、エミッタとして(p/n)-a-Si:H 膜、反射防止兼パッシベーション膜として SiN<sub>x</sub> 膜を、Cat-CVD 装置 (PV 機) を用いて堆積させる。図 2-8 (右) に示すように、PV 機は 6 つのチャンバーから構成されており、堆積する膜の種類に応じて異なるチャンバーが使用される。各チャンバーの排気はターボ分子ポンプによって行われ、これにより高真空状態が維持される。Table 2-2 に各種膜の堆積条件を示す。

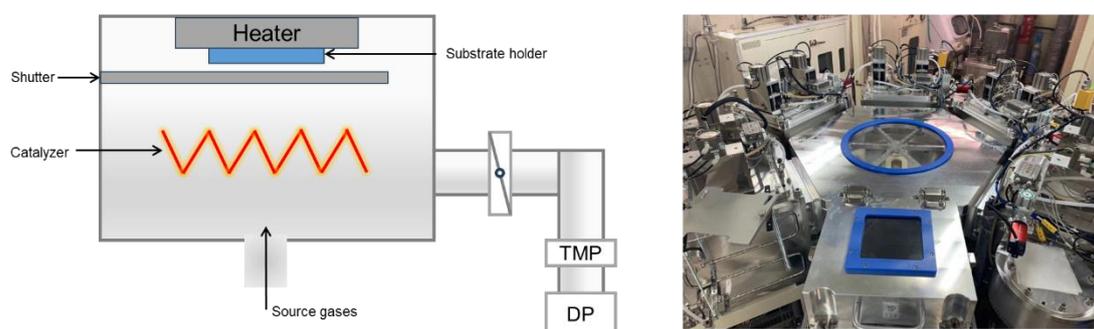


図 2-8 Cat-CVD 装置 (PV 機) の概略図 (左) と外観 (右)

Table 2-2 PV 機の堆積条件

	SiN <sub>x</sub>	i-a-Si:H	n-a-Si:H	p-a-Si:H
Gas sources	SiH <sub>4</sub> : 4 sccm NH <sub>3</sub> : 250 sccm	SiH <sub>4</sub> : 10 sccm	SiH <sub>4</sub> : 10 sccm PH <sub>3</sub> : 20 sccm	SiH <sub>4</sub> : 10 sccm B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 20 sccm
Substrate temperature	350 °C	R.T.–300 °C	200–300 °C	200–300 °C
Pressure	3.2 Pa	1 Pa	2 Pa	2 Pa
Catalyzer temperature	1800 °C	1800 °C	1800 °C	1800 °C
Thickness	80 nm	0–30 nm	20 nm	20 nm

## 2.6 V-Cat による水素処理

水素処理は粒界や欠陥の未結合手の低減に有効である[5,6]。本研究における各試料への水素処理 (HT) には V-Cat 装置を用いる。この装置は、原料ガスを横方向から流入させる構造を有し、基板は垂直に設置される。図 2-9 には、V-Cat の原理概略 (左) と外観 (右) を示す。V-Cat 装置は、最大 600 °C までの基板ヒ

一ター温度設定が可能であり、本研究室が保有する Cat-CVD 装置の中で最高温度に到達することができる。V-Cat は、7つの処理チャンバーを有するクラスタ型の処理装置であり、本研究では Ch6 を HT 専用のチャンバーとして利用する。

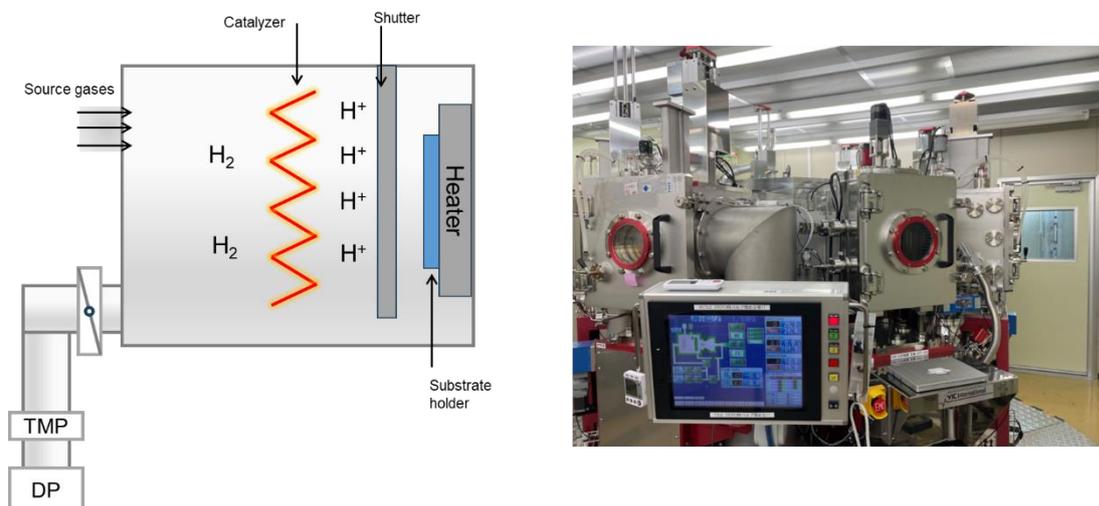


図 2-9 は、V-Cat を使用した HT のプロセスを概念的に示したものである。Table 2-3 に V-Cat の水素処理条件を示す。

図 2-9 Cat-CVD 装置 (V-Cat) の概略図 (左) 外観 (右)

Table 2-3 V-Cat の水素処理条件

$H_2$	0–200 sccm
$T_{sub}$	R.T.–600 °C
$T_{Cat}$	1800 °C
処理圧力	1–120 Pa
処理時間	5–60 min

## 2.7 ITO 膜の堆積

本研究における ITO 膜の成膜には、本学の高村研究室が保有する高周波(RF)マグネトロンスパッタ装置(ULVAC)を使用した。装置の特徴として、基板温度を室温から数 100 °C にまで制御可能であり、基板の回転機能を利用することで、均一な膜厚が実現できる。スパッタ法は、プラズマ生成により陽イオンが加速され、ターゲット物質に衝突して物質を飛散させる手法である。Ar ガスと RF 電力を使用し、a-Si:H パッシベーション膜上に ITO 膜を堆積した際には、プラズ

マ損傷による a-Si/c-Si 界面特性の劣化が見られた。このパッシベーション能力の低下を改善するためには、アニール処理が効果的であることが示されている [7]。Table 2-4 に ITO 膜の堆積条件を示す。



図 2-10 スパッタ装置の外観

Table 2-4 ITO 膜の堆積条件

$T_{\text{sub}}$	R.T.
RF	50 W
Ar	13.7 sccm
ターゲット-触媒体間距離	50 cm
rpm	50

## 2.8 真空蒸着による電極の形成

本研究で作製する簡易太陽電池の電極には、チタン(Ti)/アルミニウム(Al)積層膜を用いる。成膜には、昭和真空社製 SNC-06D の真空蒸着装置を用いた。装置外観を図 2-11 に示す。真空蒸着法は、高融点のタングステンボートを真空中で抵抗加熱することで、その上にある所望の物質を蒸発させ、基板上に膜を堆積する方法である。スパッタ装置と比較して、プラズマによる試料の損傷がない。た

だし、蒸発される分子のエネルギーが小さいため、蒸発膜の密着性が弱い。本研究で使用する真空蒸着装置は、原料の蒸発源が三つあり、大気開放せずに連続で蒸着できる。Table 2-5 に各金属の蒸着レートを示す。



図 2-11 真空蒸着装置の外観

Table 2-5 に各金属の蒸着レート

Ti	1 nm/s
Al	20 nm/s
Ag	20 nm/s

## 2.9 アニール炉

a-Si 膜堆積後や ITO 膜堆積後の試料のパッシベーション能力向上を目的とした熱処理のために、アニール炉を用いた。装置の外観を図 2-12 に示す。200 °C まで大気雰囲気でのアニールが可能である。



図 2-12 アニール炉の外観

## 2.10 窒素/フォーミングガスアニール

作製した poly-Si を、窒素または窒素希釈した 2%の水素フォーミング (FHG) 雰囲気中で熱処理を行う。装置の外観を図 2-13 に示す。ガス流量は 0–2 L/min、処理温度 R.T.–1000 °C の範囲で調整できる。試料内の温度分布を均一にするために、直径 10 cm、長さ 150 cm の電気炉の真ん中に熱処理を行う。

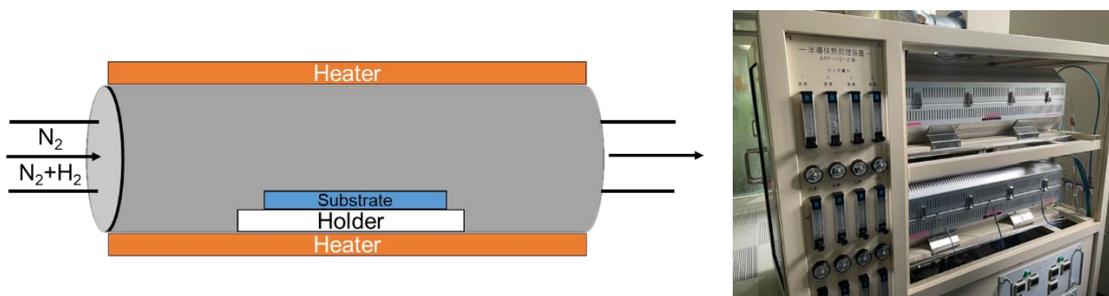


図 2-13 電気炉の概略図 (左) と外観 (右)

## 試料の評価方法

### 2.11 結晶化の評価

本研究は FLA 後膜の結晶の有無、結晶化度などの評価を、ラマン分光法により行う。図 2-14 にラマン分光光度計の外観を示す。本ラマン装置は、光源に波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを使用している。入射光と同じ振動数の光をレイリー散乱光、入射光と異なる試料の分子振動により波長がわずかに変化した光をラマン散乱光と呼ぶ。入射光と散乱光のエネルギー差、すなわち振動数差をラマンシフトと呼ぶ。図 2-15 に、poly-Si のラマンスペクトルの一例を示す。ラマンスペクトルから得られたラマンピーク位置、結晶化度、c-Si ピークの半値全幅 (FWHM) により poly-Si の結晶性を評価する。520.5  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは c-Si、500  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは結晶粒界、480  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは a-Si を示す。結晶化度 (crystalline fraction) は、図 2-15 中の計算式で求められる。FWHM は、結晶粒径を判断する目安になる。粒径が小さいほどこの値は大きくなる [8]。また、2000  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは Si-H を示す。ラマンにより膜中水素の存在も観察することが可能である。



図 2-14 ラマン分光光度計の外観

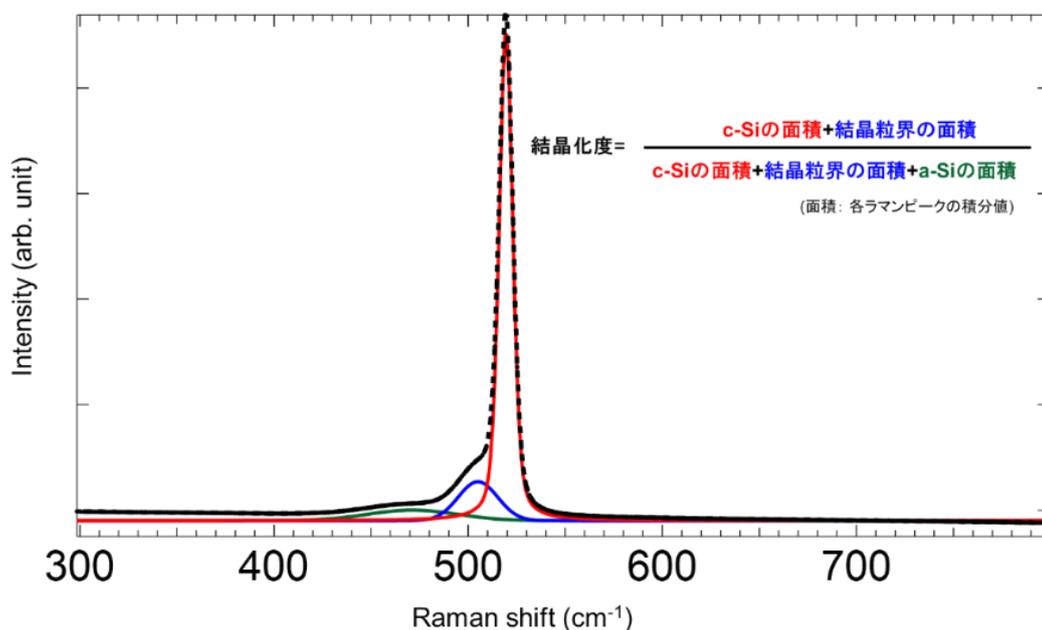


図 2-15 poly-Si のラマンスペクトル

## 2.12 膜厚測定

前駆体 a-Si を堆積した後の膜厚評価は、触針段差計により行う。触針段差計は、テープやマスクなどにより成膜時に膜がある部分と膜がない面の段差を設けた試料を用意し、その段差を針が走査することで、その差から膜厚を求めることができる。図 2-16 触針段差計の測定原理（左）と外観（右）を示す。

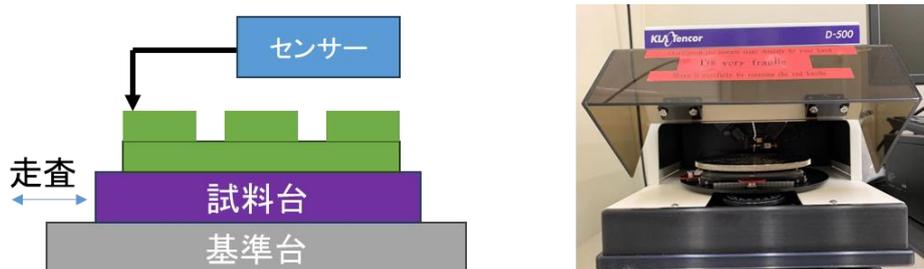


図 2-16 触針段差計の測定原理（左）と外観（右）

## 2.13 光学顕微鏡

FLA 後はテクスチャ基板上の試料において目視で観察できる亀裂はないが、この膜を詳しく観察するために、OLYMPUS 社の BX51 光学顕微鏡により観察し、亀裂の評価を行う。図 2-17 に外観を示す。



図 2-17 光学顕微鏡の外観

## 2.14 透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)

本研究では、FLA 後の試料の断面の評価に用いた。光学顕微鏡と比較してより細かい領域の観察に適している。試料の拡大像を観察するのに可視光ではなく電子線を利用している。透過した電子線の強弱から試料の状態を観測できる。

## 2.15 X線回折法 (X-ray Diffraction: XRD)

FLA後の結晶粒のサイズを評価するためにXRD装置を使用した。図2-18(左)に結晶構造によるX線回折の原理概略図を示す。結晶試料にX線を照射すると、原子によりX線が散乱する。散乱されたX線の光路差がブラッグ法則  $2d\sin\theta = n\lambda$  に従って、X線の波長の整数  $n$  倍となると波の位相が一致し、波の振幅が増大する。結晶物質により、特定の方向に散乱されるX線が異なるため物質の特定に有用である。図2-18(右)にXRDの外観図を示す。

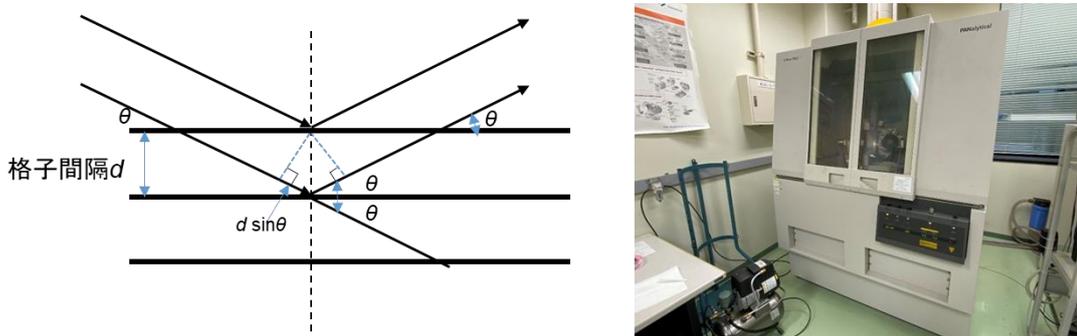


図 2-18 X線回折の原理概略図 (左) と XRD 装置の外観 (右)

## 2.16 SIMS によるドーピング濃度の測定

堆積した a-Si 及結晶化した poly-Si 膜のリン拡散濃度と分布を調査するために、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) を使用した。SIMS では、試料に一次イオンビームを照射して試料表面をスパッタし、スパッタされた粒子の二次イオンを質量分離することによって、試料の化学組成や同位体組成を知ることができる。本研究では一次イオンビームとして Cs<sup>+</sup>イオンを使用している。SIMS 測定は試料表面から深さ方向に掘り進めるため、上部膜中のドーパントが下部に与える影響が懸念される。そのため、成膜間に行うチャンバークリーニングが重要となる。図 2-19 (右) に 200 nm 程度の堆積なら、水素クリーニングを 3 時間行うことでドーパントの影響がほぼ無視できるという結果が得られているので、ドーパ層成膜後は試料をロードロックチャンバーにいったん移して、水素クリーニングを 3 時間行った[4]。

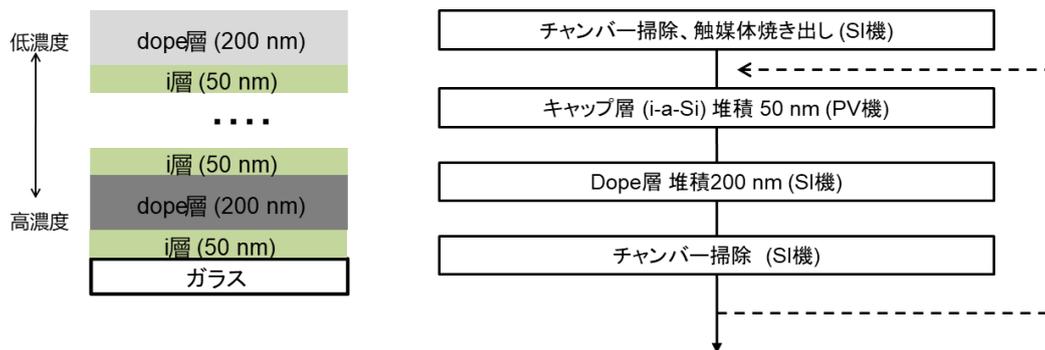


図 2-19 SIMS 測定試料の概略図 (左) 試料作製プロセス (右)

## 2.17 フーリエ変換赤外分光法測定

堆積した膜の水素含有量を調査するために、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)を使用した。Si ウエハ基板のキャリアによる赤外線吸収を防ぐために、前駆体の水素含有量の調査には、高抵抗 Si ウエハを使用する。図 2-20 に FT-IR 測定結果を示す。Si-H 結合の stretching (伸縮) モードに起因したピークが  $2000\text{ cm}^{-1}$  付近に、wagging (横揺れ) モードに起因したピークが  $630\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる。 $A$  は A-value と呼ばれる補正係数  $1.4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-2}$  であり、中心波数は  $2000\text{ cm}^{-1}$  である。補正面積は FT-IR の測定結果より求めた[9,10]。  $5.02 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  は Si の原子密度である。

$$C_H = \frac{A \times \text{補正面積}}{\text{膜厚} \times \text{中心波数} \times 5.02 \times 10^{22}} \times 100\% \quad (2-1)$$

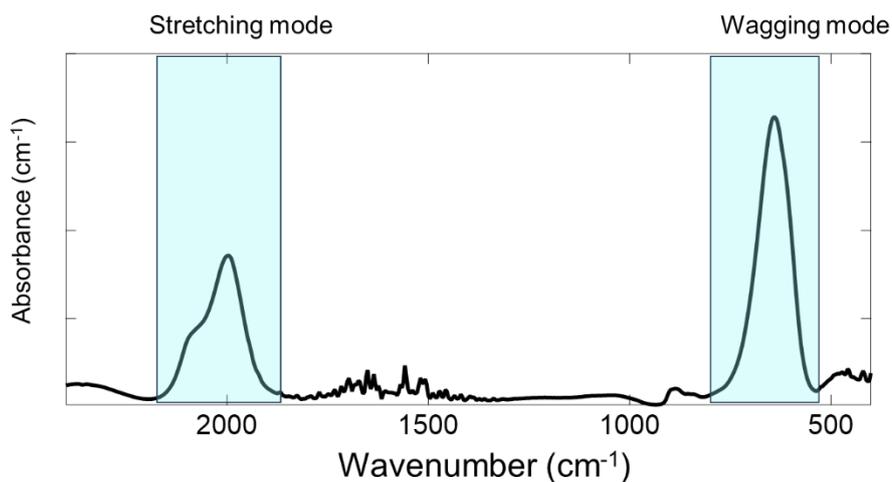


図 2-20 n-a-Si:H 膜の FT-IR スペクトル

## 2.18 ホール測定

本研究では、ホール測定を用いて薄膜の伝導特性型、キャリア濃度、多数キャリアの移動度、面抵抗などを分析した。図 2-21 にホール測定の原理を示す。試料を磁場中に置き、磁場と垂直な方向に電流を流すと、ローレンツ力の影響により、キャリアが偏向する。偏向方向はキャリアの種類によって決まり、キャリアの蓄積により、測定試料は電流と垂直な方向に追加の電場を発生する。電流方向と垂直な試料電位を試験し分析すれば、薄膜の多数キャリア濃度および移動度の情報を取得することが可能である。

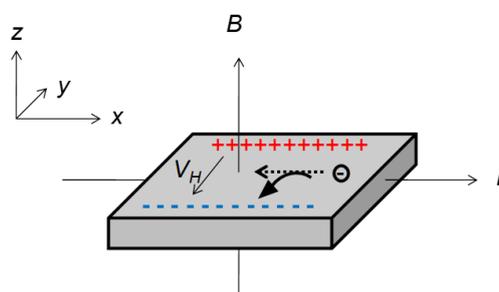


図 2-21 ホール効果の原理 (n 型半導体の場合)

## Van der Pauw 法[11–13]

ホール測定は、主に膜の厚い半導体に対して用いられるが、膜が薄い半導体に対してはこの Vander Pauw 法が用いられる。

測定試料は図 2-17 のようになっている。まず、電極 1-2 間に電流  $I_{12}$  を流し、電極 3-4 間の電圧  $V_{34}$  を測定する。この時の抵抗  $R_{12,34}$  を次のように定義する。

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2-2)$$

次に、電極 2-3 間に電流  $I_{23}$  を流し、電極 4-1 間の電圧  $V_{41}$  を測定する。式(2-1)と同様に抵抗  $R_{23,41}$  を定義する。

$$R_{23,41} = \frac{V_{41}}{I_{23}} \quad (2-3)$$

この式(2-1),(2-2)を用いて、試料の抵抗率を以下の式に当てはめて計算することが出来る。

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{(R_{12,34} + R_{23,41})}{2} f \left( \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right) \quad (2-4)$$

ここで、 $t$ は薄膜の厚さである。 $f$ は薄膜や試料の形状、電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数である。また、式は

$$\frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} = \text{farccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2-5)$$

で導くことが出来る。

移動度は磁場がある場合と無い場合の抵抗差から求めることができ、次式

$$\mu_H = \frac{d\Delta R_{24,13}}{B\rho} \quad (2-6)$$

で与えられる。 $\Delta R_{24,13}$ は磁場による $R_{24,13}$ の変化である。

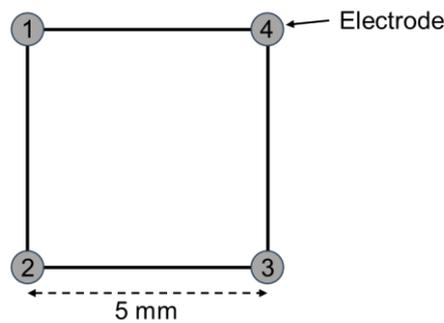


図 2-22 Van der Pauw 法に用いる試料

## ライフタイム測定

装置外観を図 2-23 に示す。本研究でライフタイム測定には、KOBELCO 社製マイクロ波光導電減衰法(microwave photo conductivity decay:  $\mu$ -PCD)装置 LTA-1510EP を使用した。パルスレーザーを試料に照射すると、試料中のキャリアが励起される。そのキャリアは、連続的に照射されるマイクロ波の反射強度を増加させる。反射マイクロ波の強度はキャリアの数に依存する。その後、キャリアの再結合によりマイクロ波の反射強度は減少する。この信号から少数キャリア (ホール) 寿命 ( $\tau_p$ ) を算出する。図 2-24 にマイクロ波の反射の減衰曲線を示す。反射強度が最大となる値から  $1/e$  となる反射強度の測定時間を、 $\tau_p$  と算出する方法が一般的である。また、レーザー照射直後のキャリア密度が極端に高く、オーグジュ再結合による急峻な減衰で欠陥由来の減衰の評価が難しい場合、反射強度がピーク値の  $1/e$  から  $1/e^2$  になるまでの時間を  $\tau_p$  とすることもある[14,15]。本研究では、c-Si への侵入長が 10 nm である波長 349 nm レーザーと、周波数 26 GHz のマイクロ波で測定を行った。光子の注入量は Level 3 ( $1 \times 10^{15}$  Photons/cm<sup>3</sup>) で測定を行った。ピーク値の  $1/e$  から  $1/e^2$  になるまでの時間を  $\tau_{eff}$  とした[14,15]。



図 2-23  $\mu$ -PCD 装置の外観

Table 2-5 各条件の光子の注入量

	Photons/cm <sup>2</sup>		
	904 nm/10 GHz	349 nm/10 GHz	349 nm/26 GHz
Level 1	$2.5 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$
Level 2	$5 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{14}$
Level 3	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{15}$

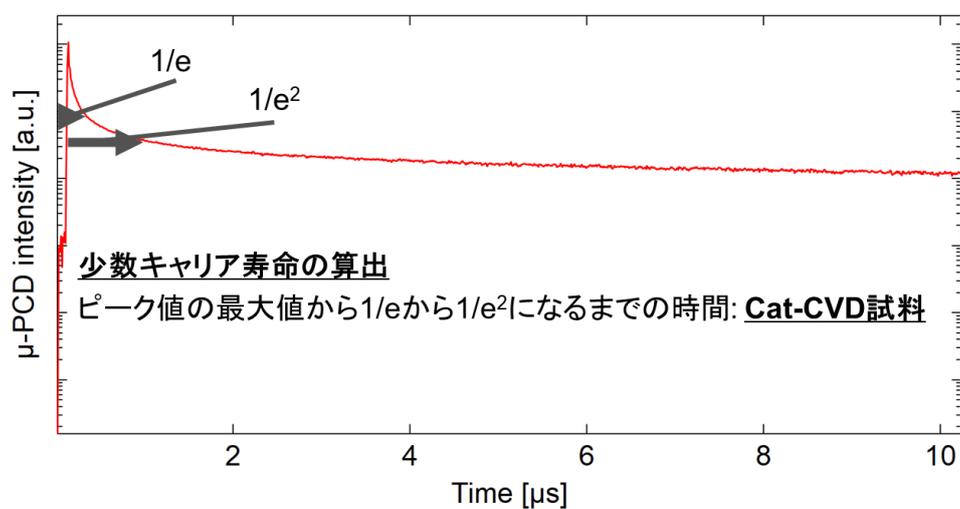


図 2-24 マイクロ波の反射強度の減衰曲線

## 2.19 太陽電池特性解析装置[16, 17]

本研究では、作製したテストセルの太陽電池特性を評価するため、ソーラーシミュレーターと量子効率測定装置 CEP-25 を用いてセルの  $V_{OC}$ 、 $J_{SC}$ 、変換効率( $\eta$ )、また外部量子効率(external quantum efficiency: EQE)を測定した。図 2-25 に装置外観を示す。



図 2-25 太陽電池特性解析装置外観

動作電圧( $V_j$ )に応じて発生するダイオード電流密度( $J_d$ )は、逆方向飽和電流密度( $J_0$ )とダイオード因子( $n$ )から次式のように表される。

$$J_d = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2-7)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。また、pn接合と並列に流れる漏れ電流密度( $J_{sh}$ )は $V_j$  に応じて以下に表される。

$$J_{sh} = \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (2-8)$$

ここで、 $R_{sh}$ は並列抵抗である。従って出力される電流密度は

$$J = J_{ph} - J_d - J_{sh} \quad (2-9)$$

となる。 $J_{ph}$ は光照射によって太陽電池から発生する電流密度である。出力電圧は $V=V_j-JR_s$ であることを用いて、

$$J = J_{ph} - J_0 \left\{ \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right\} - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad (2-10)$$

となる。

$$J_{sc} = J = J_{ph} \quad (2-11)$$

ただし、 $V=0, R_{sh} \gg R_s, J_d \approx 0$ とした。また上式が成り立つのは直列抵抗( $R_s$ )が十分小さい場合である。 $V_{oc}$ は

$$0 = J_{sc} - J_0 \left[ \exp\left\{\frac{qV_{oc}}{nkT}\right\} - 1 \right] - \frac{V_{oc}}{R_{sh}} \quad (2-12)$$

$$V_{oc} \approx \frac{nkT}{q} \log\left(1 + \frac{J_{sc}}{J_0}\right) \quad (2-13)$$

となる。ただし、 $J=0, R_{sh} \gg R_s, R_{sh}$ は十分大きいとした。

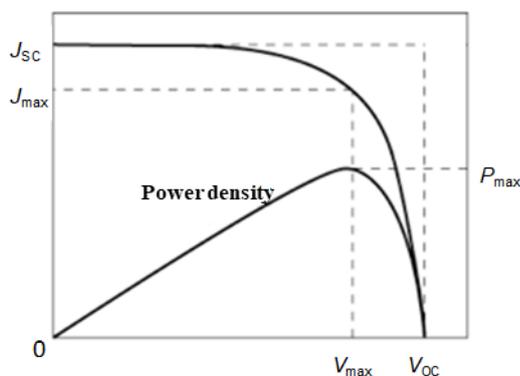


図2-26 太陽電池の $J$ - $V$ 特性と $P$ - $V$ 特性

図2-26に太陽電池の $J$ - $V$ 特性と $P$ - $V$ 特性を示す。電圧 $V$ の増加につれて、電流密度 $J$ が減少する。最大出力点 (Maximum power point) を $P_{max}$ と表し、最適動作電流密度( $J_{max}$ )、最適動作電圧( $V_{max}$ )とそれぞれ表す。

ソーラーシュミレーターは地球上に降り注ぐ自然太陽放射光スペクトル(AM1.5,  $100 \text{ mW/cm}^2$ )を1 sun光として模擬し、太陽電池セルに照射する。太陽電池に入射される太陽光のパワーを $P_{in}$ 、得られた $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ から、 $\eta$ は、

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P_{\text{in}}} \times 100 [\%] \\ &= \frac{V_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}} \cdot \text{FF}}{100 [\text{mW}/\text{cm}^2]} \times 100 [\%]\end{aligned}\quad (2-14)$$

で得られる。

$$\text{FF} = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}}}\quad (2-15)$$

を曲線因子(Fill Factor: FF)と呼び、電流密度-電圧曲線の形状の良さを示す指標となる。

EQE は、太陽電池に毎秒照射された光子に対して何個の電子を回収できるかを比で示した値である。特定の波長  $\lambda$  における、入射光強度  $W$  と出力電流値  $I$  の比は

$$Q(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{W(\lambda)}\quad (2-16)$$

で、 $Q(\lambda)$  は分光感度と呼ばれる。EQE は  $Q(\lambda)$  を用いて以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\text{EQE}(\lambda) &= \frac{\text{毎秒回収される電子数}}{\text{毎秒照射される光子数}} \\ &= \frac{I(\lambda)/q}{W(\lambda)/(hc/\lambda)} = Q(\lambda) \cdot \frac{hc}{q\lambda}\end{aligned}\quad (2-17)$$

なお、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光の速度、 $q$  は電気素量である。

EQE は反射による光学的損失も含んでいるが、光学的損失を含まない量子効率を算出することも出来る。内部量子効率(internal quantum efficiency: IQE)と呼ばれる量であり、反射されずにセルに入射した光子数に対する、電流として回収した電子数の割合で定義され、以下の式で表される。

$$\text{IQE}(\lambda) = \frac{1}{1 - R(\lambda)} \cdot \text{EQE}(\lambda)\quad (2-18)$$

## 2.20 Suns- $V_{OC}$ 測定[18]

装置外観を図 2-24 に示す。作製したセル  $V_{OC}$  の測定を行うため、Suns- $V_{OC}$  測定装置(Sinton, Suns- $V_{OC}$ )を用いた。Suns- $V_{OC}$  測定は回路が開放状態であるため、回路中に電流は流れない。よって、式 (2-10) より

$$J_{sc} = J_0 \left[ \exp \left\{ \frac{qV_{oc}}{nkT} \right\} - 1 \right] + \frac{V_{oc}}{R_{sh}} = J_{SC\_1sun} \cdot suns \quad (2-19)$$

となり、試料の  $R_s$  の影響がない  $V_{OC}$  の測定を行うことができる。Suns- $V_{OC}$  測定は、 $J-V$  測定とよく似ているが、Suns- $V_{OC}$  は測定する太陽電池の  $J_{SC}$  ではなく、 $J_{SC} = J_{SC\_1sun} \cdot suns$  を用いる。 $J_{SC\_1sun}$  は基準太陽光 (1 sun 光) 照射時の  $J_{SC}$ 、 $suns$  は基準太陽光の何倍かを示す係数である。ゆっくりと指数係数で減衰するキセノンフラッシュランプ光をセルに照射することで、変化する入射光強度と  $V_{OC}$  の関係を、非常に迅速かつ簡単に測定でき、疑似的な  $J-V$  曲線と pFF が得られる。図 2-25 に市販のモジュールを標準試料として測定した結果である。照射光は 2suns で照射した。



図 2-27 Suns- $V_{OC}$  装置の外観

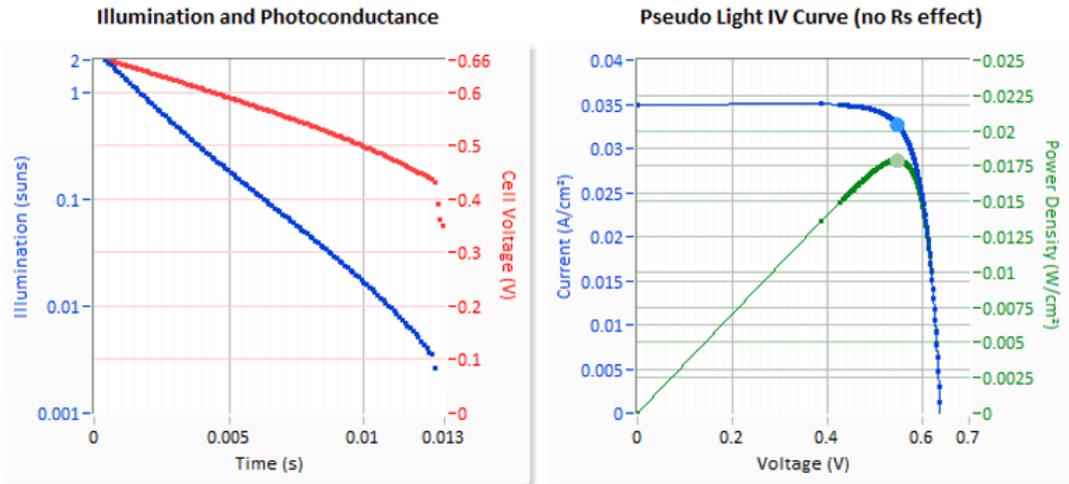


図 2-28 標準試料の Suns- $V_{oc}$  結果

## 参考文献

- [1] WANG Zheng, 裏面電極型太陽電池応用を目指した FLA による多結晶シリコン薄膜形成, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2021).
- [2] 中村朋矢, RIE 利用によるエッチング形状の研究, 卒業研究, 高知工科大学, (2007).
- [3] 野澤尚樹, フラッシュランプアニールでの多結晶シリコン膜形成における前駆体非晶質シリコン膜の影響, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2016).
- [4] 西川拓也, フラッシュランプ熱処理により形成された多結晶シリコン薄膜の太陽電池応用のための物性評価, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2010).
- [5] 西崎昭吾, Cat-CVD 法を用いて作製する薄膜トランジスタの研究, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2009).
- [6] S. Steffens *et al.*, *Mat. Sci. E. B* 178, 670 (2013).
- [7] B. Gorka, Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells, Helmholtz Zentrum Berlin (2010).
- [8] 小西武雄, Si ヘテロ接合太陽電池専用パッシベーション膜への ITO スパッタダメージとその改善, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2017).
- [9] C. Smit *et al.*, *J. Appl. Phys.* 94, 3582 (2003).
- [10] 澤田恵佑, FLA により形成した poly-Si 薄膜の欠陥密度低減とその太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2012)
- [11] 藤原友子, フラッシュランプアニール法により形成された多結晶シリコン薄膜の構造解析と太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2008).
- [12] L. J. vander Pauw, *Phil. Res. Rep.*, 13 (1958) 1–9.
- [13] L. J. vander Pauw, *Phil. Tech. Rev.*, 20 (1958) 220–224.
- [14] R. Chwang *et al.*, *Solid State Electron.*, 21 (1974) 1217–1227.
- [15] JEIDA-53, シリコンウエハの反射マイクロ波光導電減衰法による再結合ライフタイム測定方法, (1997).
- [16] Y. Endo *et al.*, *Tech. Dig. Int. Photovoltaic Sci. Eng. Conf.* 319 (2007).
- [17] PV Education.org, “Quantum Efficiency” <http://www.pveducation.org/pvcdrom/quantum-efficiency>> (参照 2021-1-20)
- [18] W. J. Yang *et al.*, *Sol. Energy* 82, 106 (2008).
- [19] WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and optical Suns-Voc State User Manual, Sinton instruments.
- [20] 市村正野, "太陽電池入門", オーム社.

## 第3章 n-a-Si:H の形成と結晶化

### はじめに

この章では、前駆体である n-a-Si:H の堆積と結晶化について述べる。これまでの研究でドーピングガスに He 希釈された濃度 2 ppm ( $=2 \times 10^{-4}\%$ ) の PH<sub>3</sub> を用いた[1]。本研究は、高希釈ドーピングガスを使用せず、濃度 2.32% の PH<sub>3</sub> を用いた。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  の流量比を調整することにより、ドーピング濃度 ( $N_D$ ) を制御できることを確認した。次に、様々な  $N_D$  濃度の n-a-Si:H を FLA で結晶化し、その結晶化特性と結晶化機構への影響を分析した。太陽電池の光吸収層は、適度なキャリア濃度であるが必要である。低すぎるとキャリアの輸送が困難になり、高すぎるとオージェ再結合 (Auger recombination) によりキャリア寿命の減少を引き起こす。本研究では、太陽電池に適用可能な  $N_D$  で n-a-Si:H 前駆体を堆積することに成功した。また、FLA による結晶化時の膜剥離が無いことも確認した。

### 3.1 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$ 流量比の算出

本研究ではドーピングガスに He 希釈された 2.32% の PH<sub>3</sub> を用いている。このガスを SI 機では酸素のマスフローコントローラ (MFC) を用いて流量を計測しており、実際の流量は SI 機の設定流量とは異なっている。そのため、実流量を求めるには補正が必要になる。本研究では以下のように実流量を算出した。ここではドーピングガスを代表して PH<sub>3</sub> とし、He との混合ガスを “ $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{He}}$ ” と表記する。あるガスの流量をそのガス専用でない MFC で計測する場合、補正が必要であり、各ガスに対してその補正係数 (Conversion Factor: CF) は Table 3-1 で与えられる[2]。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{He}}$  を O<sub>2</sub> の MFC で計測したときに実際に流れる  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{He}}$  は、

Tabel 3-1 代表的なガスの Conversion Factor[2]

流体名	分子式	CF
窒素	N <sub>2</sub>	1.00
アルゴン	Ar	1.40
水素	H <sub>2</sub>	1.00
アンモニア	NH <sub>3</sub>	0.78
シラン	SiH <sub>4</sub>	0.66
ホスフィン	PH <sub>3</sub>	0.78
ジボラン	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.46
酸素	O <sub>2</sub>	0.99

$$Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{He}} = \frac{\text{PH}_3/\text{He の CF}}{\text{O}_2 \text{ の CF}} \times \text{入力流量 (sccm)} \quad (3-1)$$

で与えられる。O<sub>2</sub> の CF は 0.99 である。混合ガスである PH<sub>3</sub>/He の CF は、

$$\begin{aligned} \text{PH}_3/\text{He の CF} &= \frac{1}{\frac{\text{PH}_3 \text{ 濃度}}{\text{PH}_3 \text{ の CF}} + \frac{\text{He 濃度}}{\text{He の CF}}} \\ &= \frac{1}{\frac{2.32/100}{0.78} + \frac{(100 - 2.32)/100}{1.4}} = 1.375 \end{aligned} \quad (3-2)$$

で与えられる。式 (3-2) を式 (3-1) に代入し、ガスラインの構造上の補正も加えると、O<sub>2</sub> の MFC を通過した実流量は以下となる。

$$\text{PH}_3/\text{He} = \frac{1.375}{0.99} \times \text{入力流量 (sccm)} \times \frac{200}{1050} \quad (3-3)$$

$$\text{実際の PH}_3 \text{ (sccm)} = \frac{1.375}{0.99} \times \text{入力流量 (sccm)} \times \frac{200}{1050} \times \frac{2.32}{100} \quad (3-4)$$

こうして計算される実際  $Q_{\text{PH}_3}$  を  $Q_{\text{SiH}_4}$  で割ることにより流量比が求められる。SiH<sub>4</sub> は濃度 99.995%のものを使用するため、設定値と実流量は一致していると思なせる。

先行研究である西川氏の実験を参考にした[1]。n-a-Si 膜のドーパントには、ガス濃度として 2.28%と 2 ppm (He 希釈) の PH<sub>3</sub> を用いた。Table 3-1 に n-a-Si 膜の  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  流量比と  $N_D$  を示す。図 3-2 に Table 3-2 に示した  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  の流量比と  $N_D$  の関係を示す。本研究では、ガス濃度として 2.32% (He 希釈) の PH<sub>3</sub> を用い、太陽電池へ応用可能な前駆体となる n-a-Si 膜の  $N_D$  となるよう P 濃度の異なる試料を作製するため  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  を変化させた。 $Q_{\text{PH}_3}$  ガスは制御範囲 0.02–1 sccm の MFC を使用し、 $Q_{\text{SiH}_4}$  は 0–500 sccm の MFC を採用した。式 (3-5) で計算すると、 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  の値は  $(6.1 \times 10^{-7} - 6.1 \times 10^{-2})$  の範囲で制御でき、太陽電池前駆体に応用可能な  $N_D$  が達成できると予想される。

Table 3-2 n-a-Si 膜のドーピング特性[1]

PH <sub>3</sub> (sccm) SI機入力値	SiH <sub>4</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub>	ドーピング濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )
250 (2.28%)	80	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	6.0 × 10 <sup>20</sup>
100	80	7.5 × 10 <sup>-3</sup>	2.7 × 10 <sup>20</sup>
10	80	7.5 × 10 <sup>-4</sup>	1.8 × 10 <sup>19</sup>
1050 (2ppm)	80	5.7 × 10 <sup>-5</sup>	1.7 × 10 <sup>18</sup>
1050	80	7.1 × 10 <sup>-6</sup>	1.7 × 10 <sup>17</sup>
150	80	1.0 × 10 <sup>-6</sup>	7.5 × 10 <sup>16</sup>

### 3.2 前駆体 n-a-Si の堆積

前駆体 n-a-Si の堆積条件は Table 3-3 に示す。試料の基板には、19.8 mm 角の Corning Eagle ガラスを使用した。RIE により、ガラス表面にテクスチャを形成した。Cat-CVD 法 (PV 機) を用いて、基板温度 350 °C で、80 nm の SiN<sub>x</sub> を形成した後に、SI 機により基板温度 450 °C で、堆積 30 min の n-a-Si 膜を堆積した。n-a-Si の堆積速度 (DR) は  $Q_{\text{PH}_3}$  依存性、 $Q_{\text{SiH}_4}$  依存性、堆積圧力依存性について調査を行った。(1)  $Q_{\text{PH}_3}$  依存性の実験は基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 450 °C、触媒体温度 ( $T_{\text{cat}}$ ) 1800 °C、圧力 1.1 Pa、 $Q_{\text{PH}_3}$  0–1 sccm、堆積時間 30 min で行った。(2)  $Q_{\text{SiH}_4}$  依存性の実験は、 $Q_{\text{SiH}_4}$  50–200 sccm を変化させ、堆積時間 30 min で行った。(3) 堆積圧力依存性は、圧力 0.53–1.3 Pa で 30 min で堆積した。堆積した試料を触針段差計で膜厚の評価を行った。

Table 3-3 n-a-Si:H 堆積条件

(1) PH <sub>3</sub> 流量依存性		(2) SiH <sub>4</sub> 流量依存性		(3) 堆積圧力依存性	
$T_{\text{sub}}$	450 °C	$T_{\text{sub}}$	450 °C	$T_{\text{sub}}$	450 °C
$T_{\text{cat}}$	1800 °C	$T_{\text{cat}}$	1800 °C	$T_{\text{cat}}$	1800 °C
Pressure	1.1 Pa	Pressure	1.1 Pa	Pressure	0.53–1.33 Pa
H <sub>2</sub>	10 sccm	H <sub>2</sub>	10 sccm	H <sub>2</sub>	10 sccm
SiH <sub>4</sub>	50 sccm	SiH <sub>4</sub>	50–300 sccm	SiH <sub>4</sub>	200 sccm
PH <sub>3</sub>	0.02–1 sccm	PH <sub>3</sub>	0.02 sccm	PH <sub>3</sub>	0.02 sccm
Duration	30 min	Duration	30 min	Duration	30 min

図 3-3 に、 $Q_{\text{SiH}_4}$  を 50 sccm、堆積圧力を 1.1 Pa に固定し、 $Q_{\text{PH}_3}$  のみをそれぞれ 0.02、0.1、0.5、1 sccm に変化させた時の DR を示す。堆積時間は 30 分とし、堆積後の n-a-Si の膜厚を段差計で測定し、DR を算出した。前節の計算により実際の  $Q_{\text{PH}_3}$  は  $0.12 \times 10^{-4}$ – $6.1 \times 10^{-3}$  sccm と非常に少ない。一方、希釈 He ガスは n-a-Si 膜の堆積に関与しないので、 $Q_{\text{PH}_3}$  を変えても DR には影響しないと考えられる。

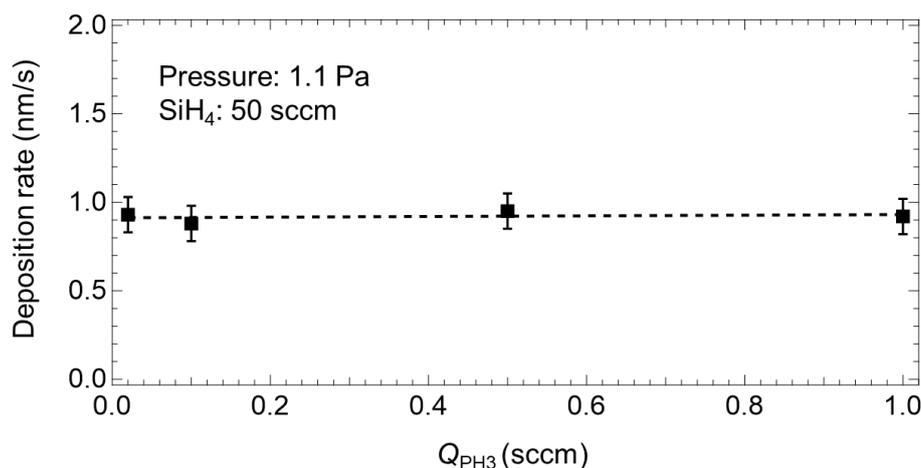


図 3-3 DR の  $\text{PH}_3$  流量依存性

図 3-4 に DR の  $Q_{\text{SiH}_4}$  依存性を示す。 $Q_{\text{SiH}_4}$  は 50–100 sccm で DR が向上することが観測された。 $Q_{\text{SiH}_4}$  が 300 sccm における DR は 2.7 nm/s であり、50 sccm で得られた n-a-Si に比べて大きな DR を示している。DR の向上は、基板表面に到達する Si ラジカルが増加したことが原因である[3, 4]。図 3-5 に DR の堆積圧力依存性を示す。圧力の上昇に伴い DR が向上する傾向が観測された。圧力が 1.3 Pa のときの DR は 2.5 nm/s であり、比較的高い DR が得られた。これは、圧力が高いほど、チャンバー内に存在する Si ラジカル濃度が高くなるからだと考えられる[1, 4]。Si ラジカルの濃度が高くなると、基板表面への付着頻度が高くなり、DR が増加したと考えられる。しかし、 $Q_{\text{SiH}_4}$  を増やすことで DR を向上させるが、堆積圧力が高すぎると平均自由行程が減少し、高次シランの生成による膜の付着への悪影響を及ぼす可能性がある[3]。図 3-6(左) に堆積圧力 10 Pa、 $Q_{\text{SiH}_4}$  は 50 sccm で堆積した写真である。接着性が非常に悪く、疎な膜が堆積された。一方、過度のガス流量は、SI 機のバタフライバルブによる圧力調整の精度を妨げる。したがって、実際の操作では、反応ガスの流量と圧力を具体的な状況に応じて調整し、最適な堆積条件を達成する必要がある。

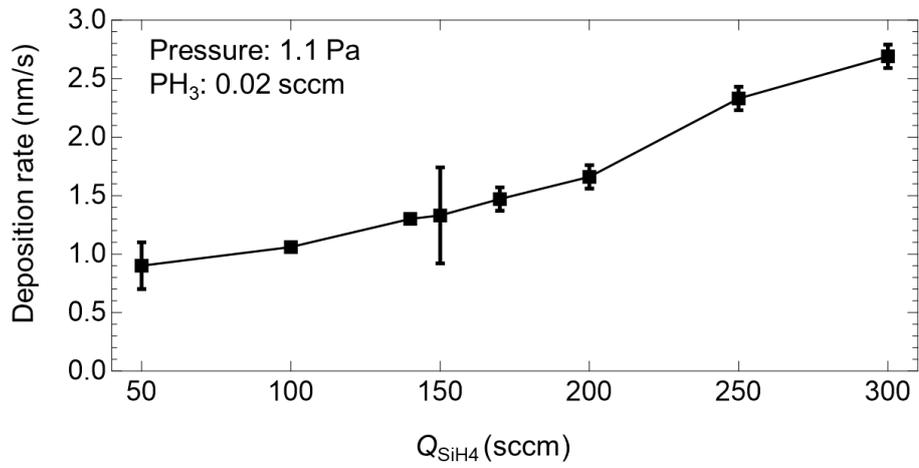


図 3-4 DR の SiH<sub>4</sub> 流量依存性

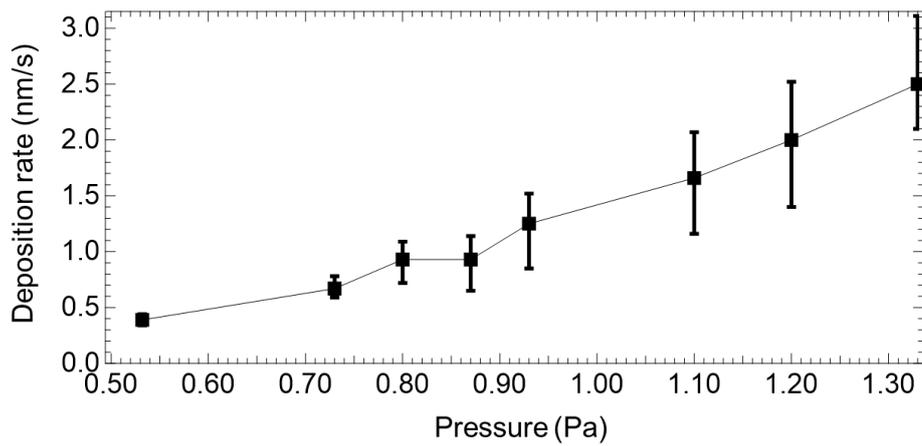


図 3-5 DR の堆積圧力依存性

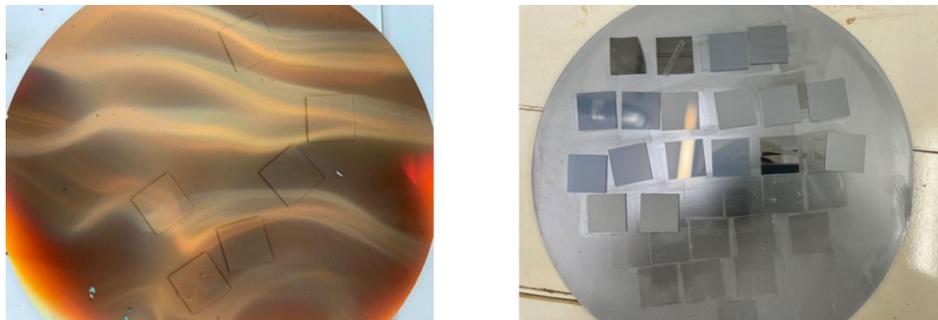


図 3-6 製膜ホルダー上の試料写真: 堆積圧力 10 Pa (左)、堆積圧力 1.1 Pa (右)

### 3.3 n-a-Si のドーピング濃度の調査

第 3.2 節で n-a-Si の DR の  $Q_{\text{SiH}_4}$  依存性と堆積圧力の依存性が確認され、n-a-Si の膜厚を制御することが可能になった。本節は、 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  を変化させ、異なる  $N_D$  の n-a-Si を積層した。表現と理解を簡略化するために、以下「 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}=x_1/x_2$ 」で表す。 $N_D$  は図 3-7 (左) に異なる  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  で各ドーピング層が 200 nm で積層試料を作製し、SIMS で確認した。Table 3-4 に n-a-Si 膜の堆積条件、 $\text{PH}_3$  ガスの実際流量、 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  と  $N_D$  を示す。図 3-7 (右) に SIMS の測定結果を示す。 $10^{17}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$  にわたって系統的に  $N_D$  を変化させることができる。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}=0.02/200$  で堆積した n-a-Si の P 濃度は約  $1.5 \times 10^{17}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) で、poly-Si 太陽電池の光吸収層の前駆体として使用できる[5-7]。

Table 3-4 n-a-Si 膜のドーピング特性

PH <sub>3</sub> (sccm) SI機入力値	PH <sub>3</sub> (sccm) 実際値	SiH <sub>4</sub> (sccm) (99.9995%)	PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub>	ドーピング濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )
1	$6.1 \times 10^{-3}$	50	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{19}$
1	$6.1 \times 10^{-3}$	170	$3.6 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{19}$
0.02	$1.2 \times 10^{-4}$	50	$2.5 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{18}$
0.02	$1.2 \times 10^{-4}$	170	$7.2 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{18}$
0.02	$1.2 \times 10^{-4}$	200	$6.1 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{17}$

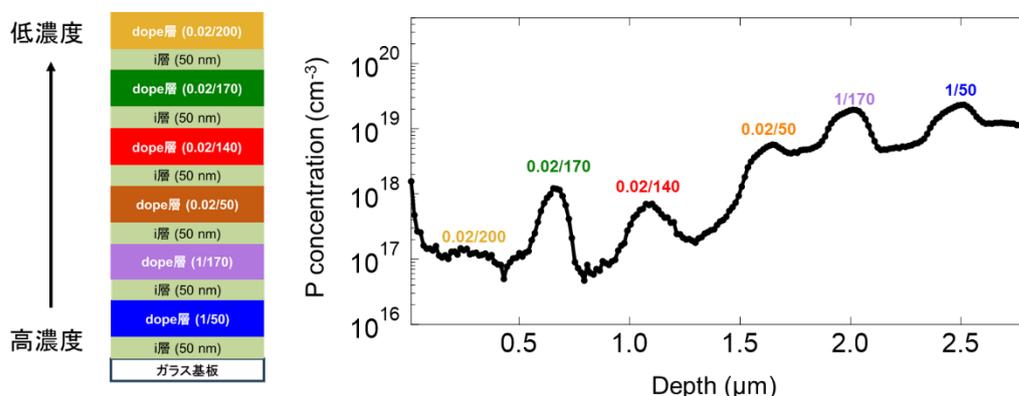


図 3-7 積層構造測定試料概略図 (左) の P 原子の SIMS プロファイル (右)

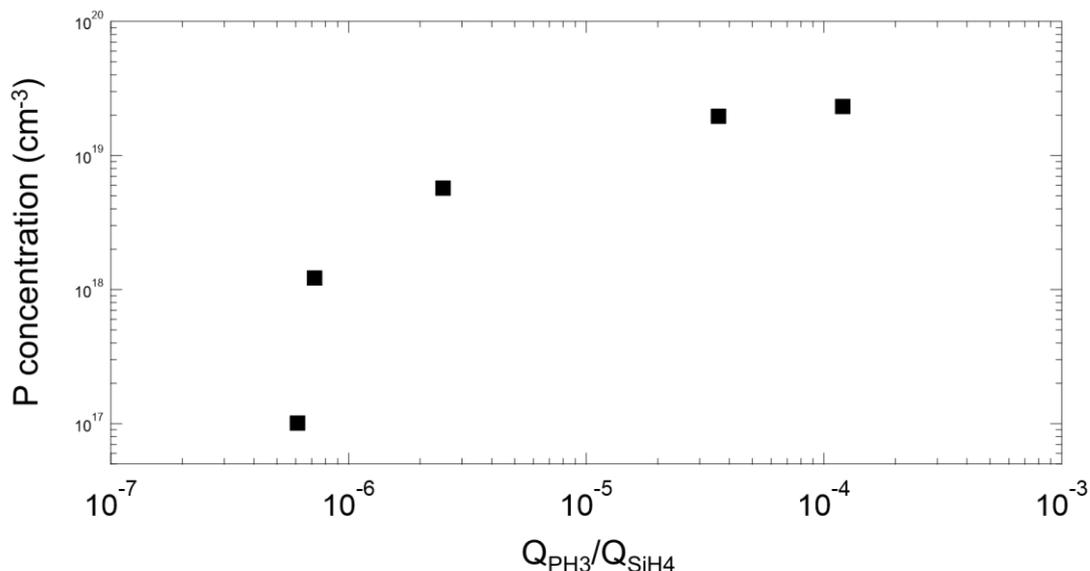


図 3-8 n-a-Si 膜における  $N_D$  の実際値流量比の依存性

$Q_{PH3}/Q_{SiH4}=0.02/200$  の条件で同じ  $N_D$  を再現するために、堆積時間のみ変更し、テクスチャガラス基板上に数  $\mu\text{m}$  の n-a-Si 膜を堆積した。図 3-10 は  $Q_{PH3}/Q_{SiH4}=0.02/200$  で堆積した膜厚 4  $\mu\text{m}$  の n-a-Si における H (赤) と P (黒) 原子の分布を示す。P 濃度は  $2.3 \times 10^{17}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) であり、試料の Si 表面から膜深 3  $\mu\text{m}$  までほぼ均一に分布している。しかし、P 濃度は Si/ガラス界面付近で上昇した。これは、RIE で形成したテクスチャによる SIMS 測定の影響と考えられる。また、図 3-6 (左) のような膜の堆積を防止するために堆積プロセス初期の低堆積圧力 (0.53 Pa) と低  $Q_{SiH4}$  (10 sccm) で 3 min のプレ堆積を行い、膜全体の密着性を向上できる。図 3-10 に Si-H 伸縮振動による FT-IR スペクトルを示す。孤立水素の Si-H 結合 (低伸縮モード: LSM) は  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  に、水素クラスターの Si-H<sub>2,3</sub> 結合 (高伸縮モード: HSM) は  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  に生じる。SIMS プロファイルから求まる水素含有量は約 18 at% であり、FT-IR から式 (2-1) で求めた値と無視できない差異が確認される。この現象は、Si と結合してない H (interstitial) が a-Si 膜中に多数存在することを示唆している。

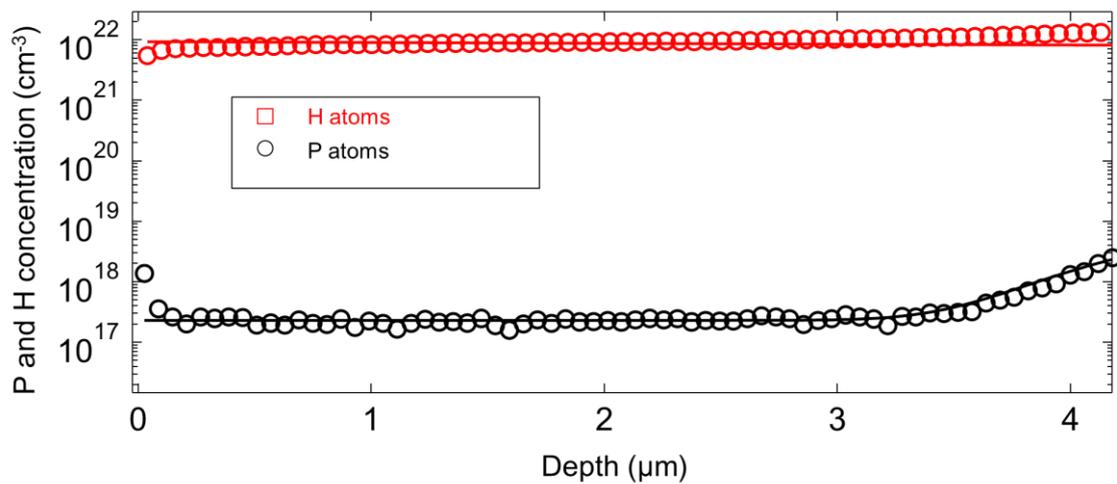


図 3-9 n-a-Si 膜 P 原子と H 原子の SIMS プロファイル

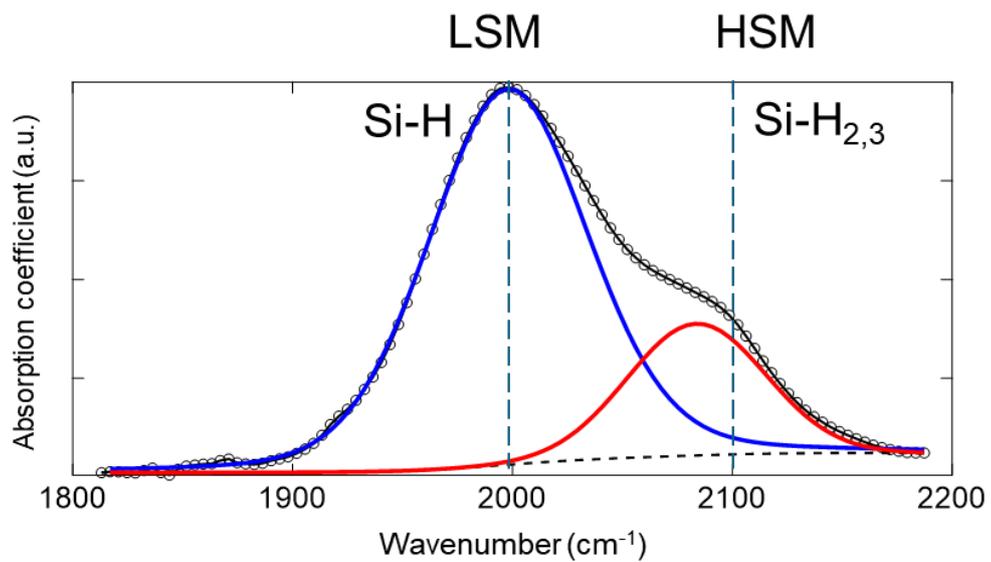


図 3-10  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4} = 0.02/200$  により作製した n-a-Si 膜の赤外吸収スペクトル

### 3.4 FLA 法での n-a-Si の結晶化

本節では、 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4} = 0.02/200$  の条件で数  $\mu\text{m}$  の n-a-Si 膜に対する FLA による結晶化について述べる。結晶化前の脱水素処理は行っておらず、また Cr 密着層を利用せず、膜剥がれが起きなかった。Table 3-5 に FLA 条件を示す。

Table 3-5 FLA の照射条件

プレヒート温度依存性		照射強度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) の周波数依存性				
$T_{\text{sub}}$	R.T.–500 °C	1 kHz	2 kHz	2.5 kHz	3.3 kHz	4 kHz
雰囲気	Ar	17.37	17.52	17.93	17.15	17.30
パルス時間	7 ms	5 kHz	6 kHz	7 kHz	8 kHz	10 kHz
照射強度	$\sim 17 \text{ J}/\text{cm}^2$	16.78	17.91	17.18	17.45	17.17
照射回数	1					

図 3-11 に、プレヒート温度を系統的に変化させて FLA を行った一連の Si 試料表面を示す。図 3-12 に FLA 処理した試料のラマンスペクトルを示す。ラマン測定は 1 つの試料に対して左上・中央・右下の 3 ヶ所測定し、膜剥離が発生しなかった。上述三箇所にて  $520 \text{ cm}^{-1}$  付近に c-Si のピークが見られ、n-poly-Si が形成できることを確認した。プレヒート温度が不十分な試料 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以下) においては、試料端部近傍のみが結晶化しており、温度の増大に伴い、中央部まで結晶領域が横方向に拡大している。このことは、FLA による結晶化が横方向に進行していることを示している[8]。一般的に、パルス光源の場合、熱拡散は面内方向ではなく膜厚方向に起こる。FLA におけるミリ秒台のパルス照射中の横方向の結晶化は、試料端部からの単純な熱伝導では定量的に説明ができない。準安定状態である a-Si が安定状態である結晶 Si に遷移する際、そのエンタルピー差に対応する発熱が起きる。この発熱が近傍の a-Si 領域に拡散し、さらなる結晶化を引き起こすことで、横方向に結晶化が進行する。この横方向の連続的な結晶化現象は EC によるものである[9, 10]。これらの結果から、全面結晶化できるために、十分なプレヒート温度が必要である。プレヒート温度の増加にともない、縞模様の間隔が広がる傾向が観察でき、EC 速度が向上していることが示唆される。a-Si の結晶成長速度は複雑なプロセスであり、温度、不純物など多くの要因に影響され、通常に結晶化レートと温度の関係を記述する以下のアレニウス方程式で表される[9, 11, 12]。

$$k = B \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-5)$$

ここで、 $k$  は結晶成長速度、 $B$  は指数因子、 $E_a$  は活性化エネルギーである。

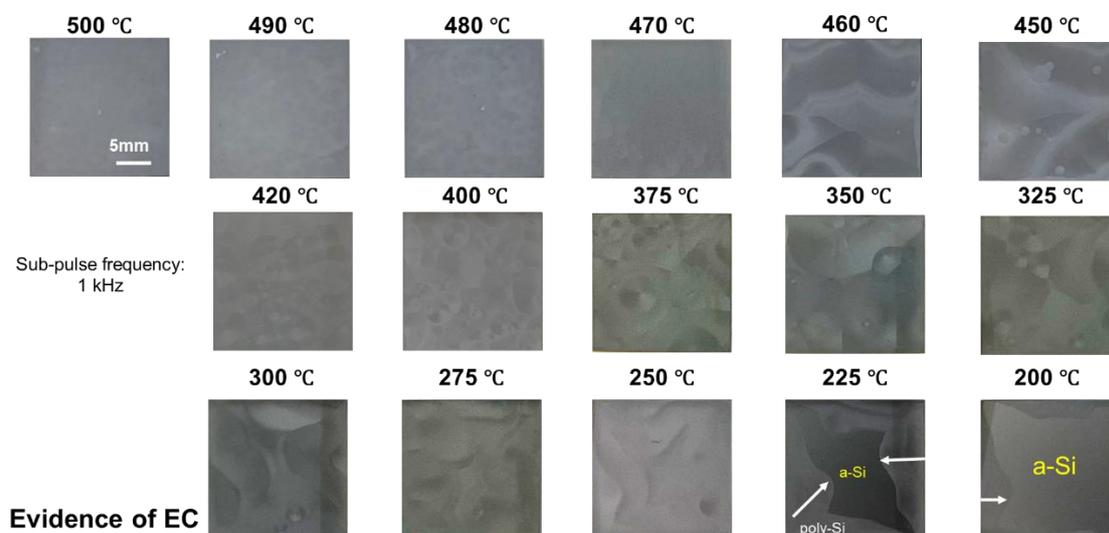


図 3-11 FLA 照射後の表面写真

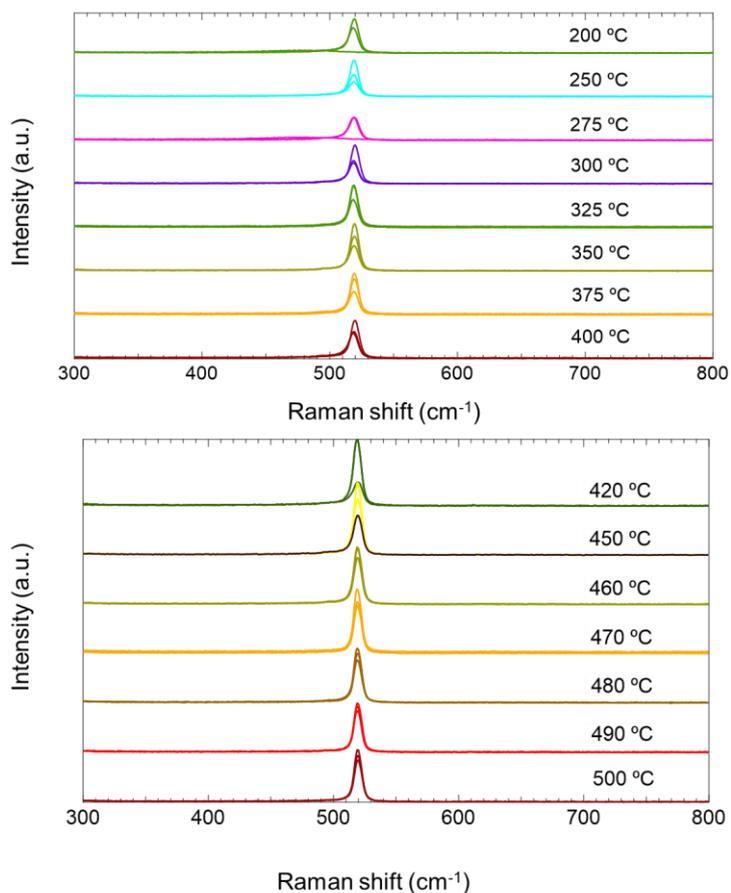


図 3-12 FLA 照射後のラマンスペクトル

図 3-13 に n-poly-Si 膜における (a) ラマンシフト、(b) FWHM、(c) 結晶化度、プレヒート温度の依存性を示す。プレヒート温度の増加を伴い、結晶化率の向上、FWHM の減少、ラマンシフトの増加が見られる。結晶化率の向上は、高温により Si 格子の組み換えが十分にいき、残留する a-Si 成分が減少したことが考えられる。ラマンシフトに関しては、膜中の応力が起因していると考えられているが[13, 14]、c-Si に対してのラマン測定より、結晶粒径が小さいほどピーク波数が低波数側へシフトするという相関も得られている[15]。a-Si:H から結晶 Si への遷移にともなう発熱と高プレヒートのアシストにより、結晶粒径の増加や膜密度の向上がプレヒート温度の増加とともに起こり、FWHM が減少したものと考えられる[16]。これらの結果から、プレヒート温度としては、装置上の上限値である 500 °C が最適値であると判断した。

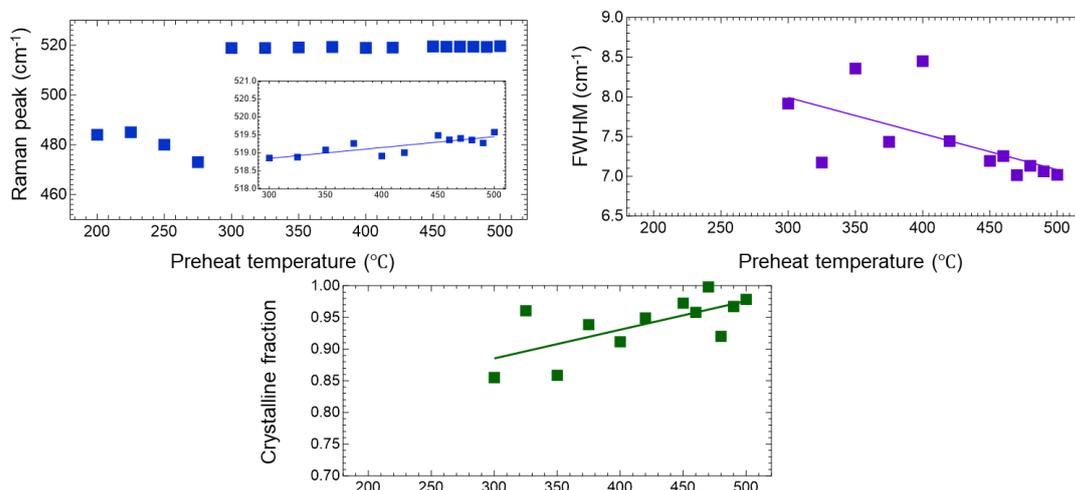


図 3-13 (a) ラマンシフト、(b) FWHM、(c) 結晶化度のプレヒート温度依存性

図 3-14 (a) にプレヒート温度 500 °C での FLA 処理により形成した n-poly-Si 膜中の P の SIMS プロファイルを示す。図 3-9 の n-a-Si のプロファイルも比較のために示す。P ドープ量は FLA 前後 n-a-Si と同様に Si 表面から膜深さ 3  $\mu\text{m}$  まで均一に分布している。しかし、特に n-poly-Si がガラス界面近くの 1  $\mu\text{m}$  では、P 濃度が急激に上昇することが観察された。これは、製膜プロセス開始時のガス圧とガス流量の不安定さに起因すると考えられる。改善策としては、基板にシールドを設置することで軽減できる。さらに、高 P 領域を定量的に制御できれば、電界効果を利用して再結合を低減し、太陽電池の効率を向上させることが期待できる。図 3-13 (b) は、n-poly-Si 膜中の H の SIMS プロファイルを示す。FLA 後の n-poly-Si 膜の水素含有量は約 12 at% ( $\sim 6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ) であり、前駆体 n-a-Si 膜と比較して 6 at% ( $\sim 3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ) 程度の水素が脱離したと考えられる。すなわ

ち、プレヒート温度 500°C で FLA 結晶化を行っても、大量の H が残っている。この現象は、横方向への EC が急速に進行し、H 原子が脱離するのに十分な時間を与えずに膜を結晶化したためと考えられる。その結果、大量の水素原子を含む n-poly-Si 膜が形成され、この残留 H を利用して n-poly-Si 膜を低欠陥化する効果が期待される。

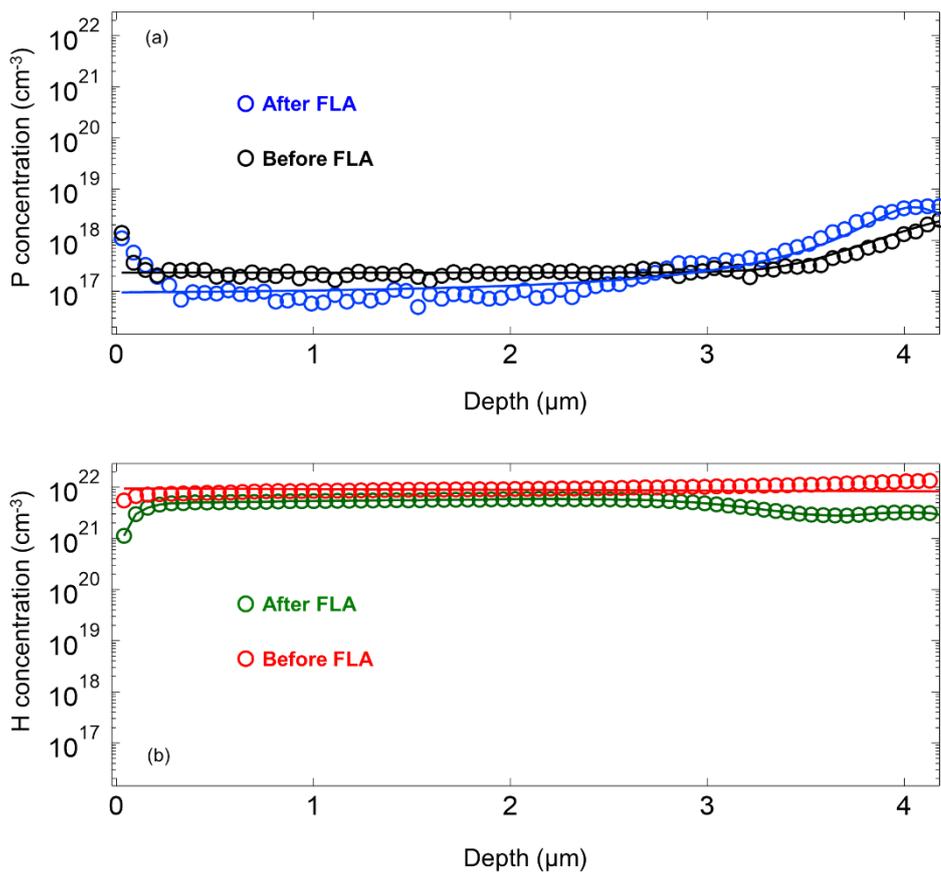


図 3-14 FLA 前後の H と P の SIMS プロファイル

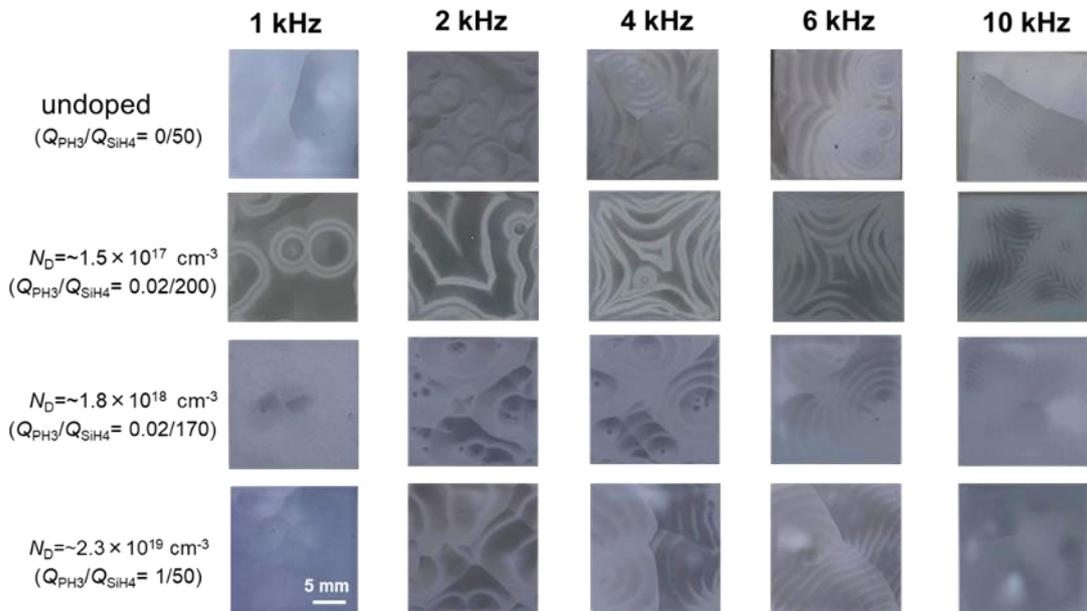


図 3-15 サブパルス周期を変化させた FLA 後の異なる  $N_D$  の n-poly-Si の表面写真

図 3-15 にサブパルス周波数 1, 2, 4, 6, 10 kHz での FLA 後の i-および n-poly-Si 膜の表面を示す。すべての試料は、画像上で黒と白に見える巨視的な縞模様を有している。ラマン分光での評価によると、黒白どちらの箇所も同じ結晶特性を有している。ストライプの幅がサブパルス周波数によって変化していることから、この巨視的な縞模様の形成は、マルチパルス光の照射によるものであり、離散サブパルスによるミリ秒処理中の Si 膜の温度変調に関係していると考えられる[17, 18]。ストライプの幅とサブパルス放出周波数との関係から横方向の結晶化速度 ( $v_{EC}$ ) を推定する。図 3-16 は、i-poly-Si および n-poly-Si 膜上の巨視的な縞模様の幅とサブパルス逆数の関係を示す。明確な線形関係が見られ、その傾きから  $v_{EC}$  が得られる[17, 18]。i-poly-Si の  $v_{EC}$  は約 4.2 m/s で、n-poly-Si 膜より低い。図 3-17 に、 $v_{EC}$  と  $N_D$  の関係を示す。 $Q_{PH_3}/Q_{SiH_4}$  は 0.02/200 と 0.02/170 条件で堆積した n-a-Si 膜から形成された n-poly-Si の  $v_{EC}$  は 5.6 と 6.2 m/s であり、1/50 の n-poly-Si ( $v_{EC} = 7.9 \text{ m/s}$ ) より著しく低い。これは、 $Q_{SiH_4}$  の増加を伴い、高ガス流量が膜の内部間隙、ポイド、欠陥を増加させ、EC プロセス中に横方向の熱伝達が抑制されることが原因であると考えられる[19, 20]。Si 中で電気的に活性な P のドーピングを行うことで、結晶核発生までの時間は短くなり[21]、結晶成長速度は 5–10 倍に増加することが確認されている[22, 23]。FLA で結晶化した i-poly-Si 膜は固相結晶化 (Solid Phase Crystallization: SPC) と液相エピタキシャル (Liquid Phase Epitaxy: LPE) が起きていると考えられており、以上のような P ドーパントによる結晶成長への影響が同様に働いていると考えられる。

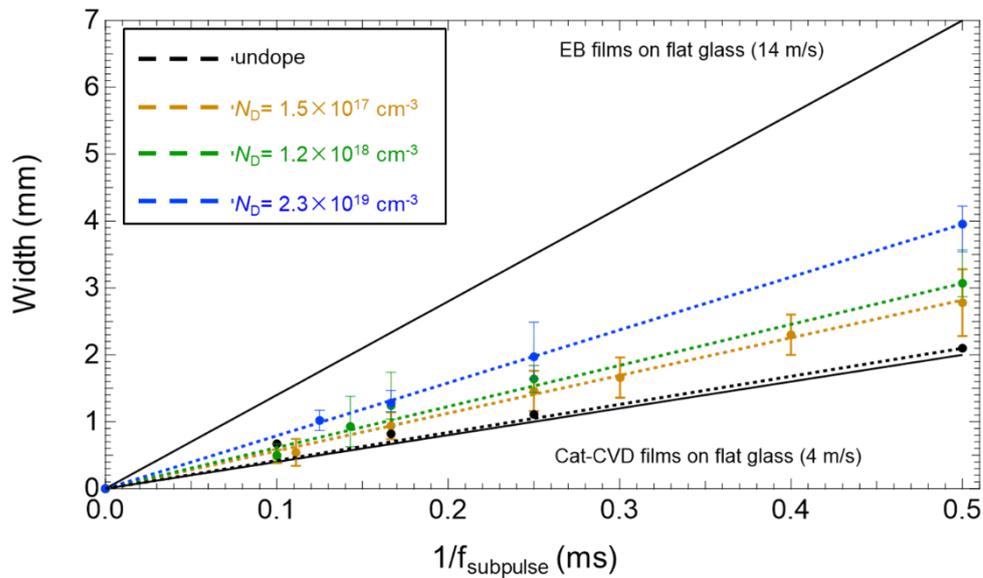


図 3-16 横方向結晶化速度

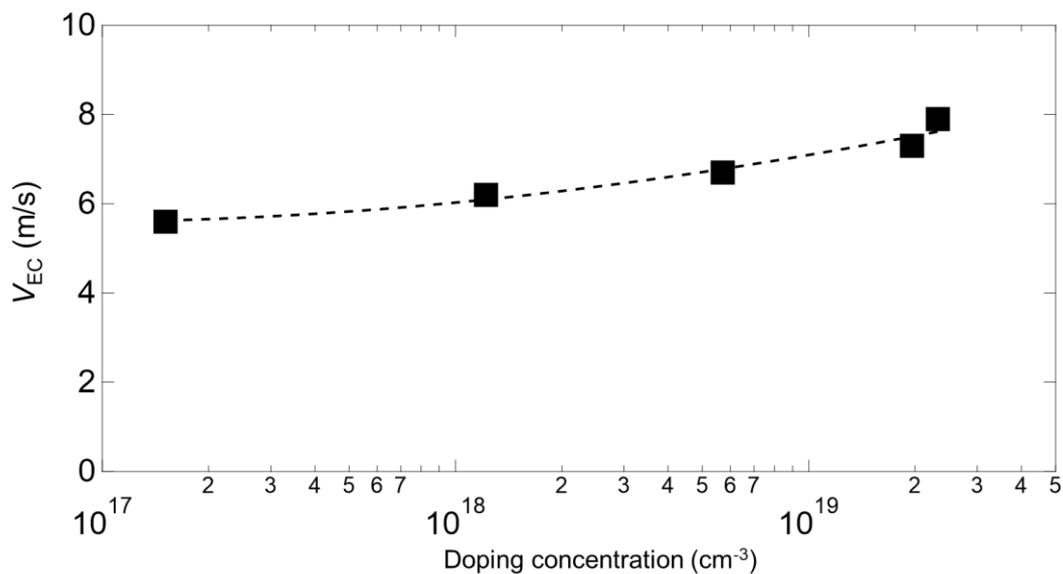


図 3-17  $v_{\text{EC}}$  の  $N_D$  依存性

図 3-18 に、テクスチャ基板の上に FLA で形成された n-poly-Si 膜の断面 TEM 画像を示す。破線丸の内に横方向に延伸した大きな結晶粒により、EC の結晶化方向が確認できる。表面近くの白い点は、多数の空隙 (void) であると考えられる。先行研究で FLA による i-poly-Si 膜の EC は、LPE 領域と SPC 領域からなる周期的な微細構造を形成することが観察された[1, 24]。しかし、n-poly-Si 膜の断面 TEM 画像には、周期的な微細構造が試料の表面に観察されなかった。テクスチャ基板の上の n-poly-Si 膜は平坦ガラス基板の上の試料と同じ EC 機構ではないこと

が考えられる。

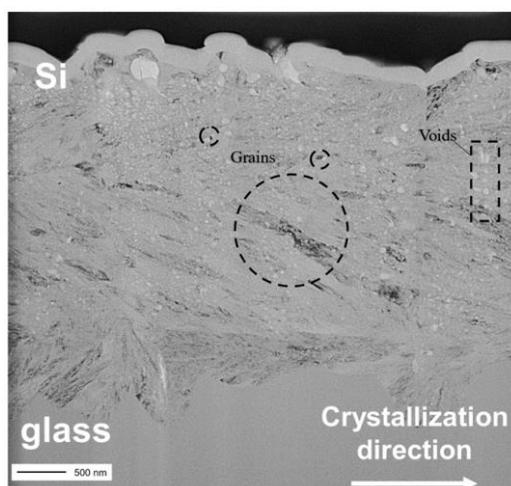


図 3-18 テクスチャ基板の上に作製した試料の断面図

図 3-19 に P ドープの n-poly-Si 膜における (a) ラマンスペクトル、(b) ラマンシフト、(c) FWHM、(d) 結晶化度のドーピング濃度依存性を示す。ラマンスペクトル中の黒色の破線は  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  を表す。ラマンシフトに関しては、膜中の応力が起因していると考えられる。図 3-20 に FLA で結晶化した n-poly-Si の表面を光学顕微鏡で、断面を TEM で引っ張り応力により起因する亀裂の存在が確認された。図 3-19 (c) に i-poly-Si 膜と比較して、結晶粒径の減少はドーピング濃度の増加とともに FWHM が向上する傾向を確認した。これらの FWHM 値に対応する結晶粒サイズは約 10 nm で、断面 TEM 像で観察した膜中の比較的小さな結晶粒径のサイズに一致する。図 3-20 (d) に全ての試料は高結晶化度を示しているが、 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4} = 0.02/200$  と  $0.02/170$  の n-poly-Si 膜の結晶化度はそれぞれ 93% と 89% であり、ドーピングしていない 95% よりもわずかに低い。結晶化度の低下は、P 原子の混入により Si 格子の組み換えが十分に行われず、残留する a-Si 成分が増加したことが考えられる。

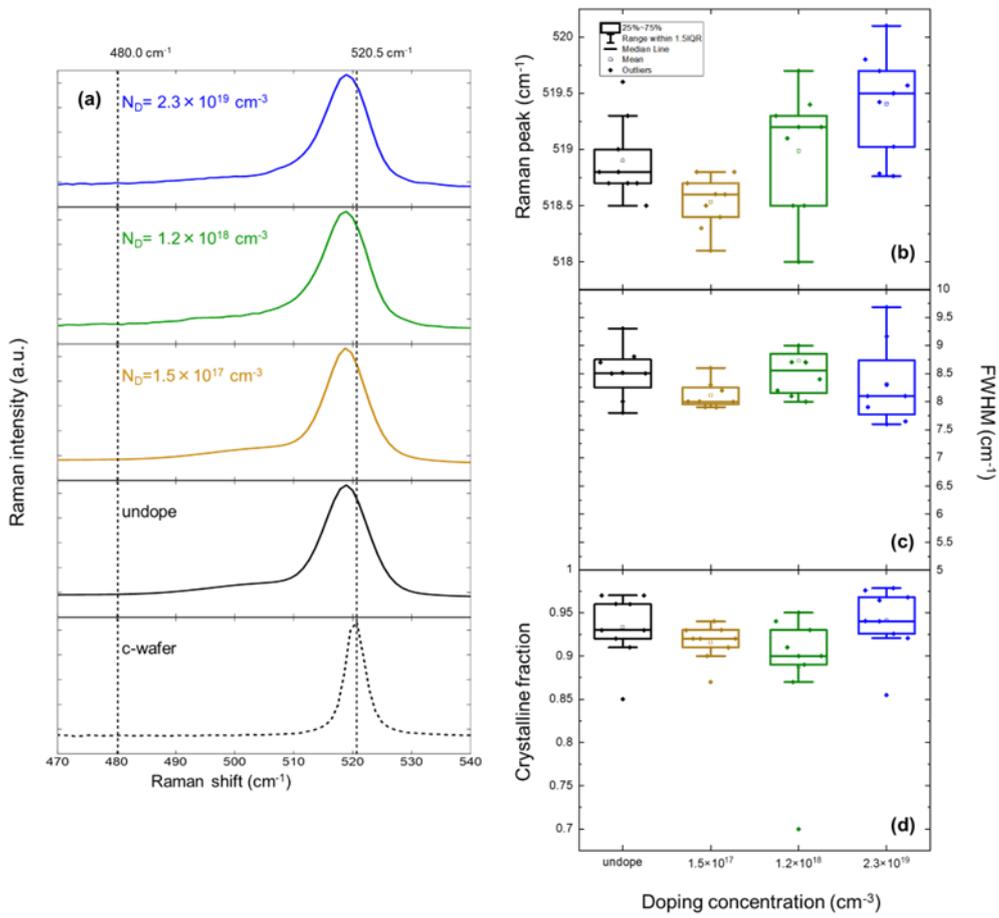


図 3-19 n-poly-Si 膜の結晶性のドーピング濃度依存性

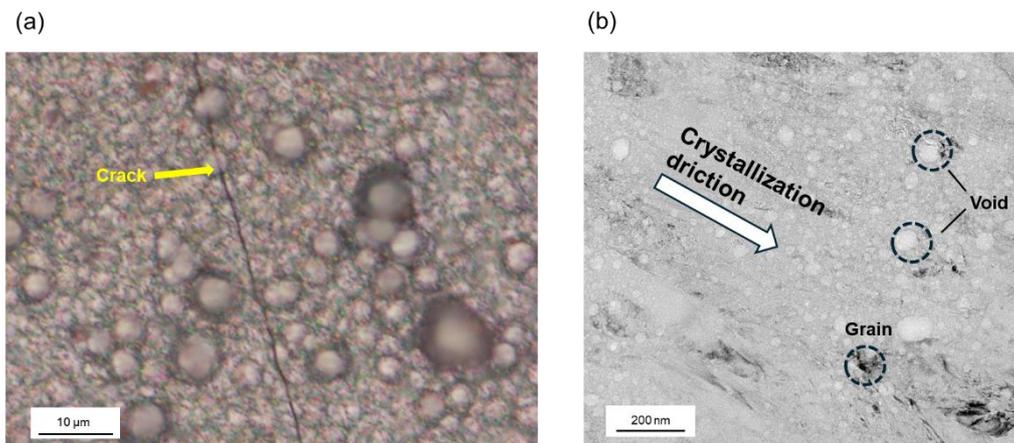


図 3-20 n-poly-Si の光学顕微鏡図 (左) と拡大 TEM 断面図 (右)

図 3-21 には poly-Si 薄膜の XRD パターンと Scherrer の式 (3-5) から計算された結晶粒サイズを示す。  $D$  は結晶粒のサイズ、  $K$  は Scherrer constant (=0.89)、  $\lambda$  は X 線の波長(=0.154 nm)、  $B$  は回折ピークの FWHM である。 FLA で結晶化した poly-Si は主に (111) 結晶方位を示し、 (110) のピークも観察されたが、 (400) のピークは見られなかった。 なお、 Si(220) の左横の 45° 付近にあるピークは試料固定台に含まれる Fe 由来のピークである。 結晶成長過程において、 (111) 面の表面エネルギーは比較的 low、 結晶成長が有利になるためと考えられる [25–27]。 一方、 結晶成長の温度、 時間などの条件も結晶方位の選択に影響を与える。 プレヒート温度 500 °C、 パルス時間 7 ms の短時間条件で、 (111) 結晶方位の形成が有利になる [28, 29]。 式 (3-5) から、 結晶粒サイズはラマンスペクトルからの推定と同じ約 10 nm であった。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (3-5)$$

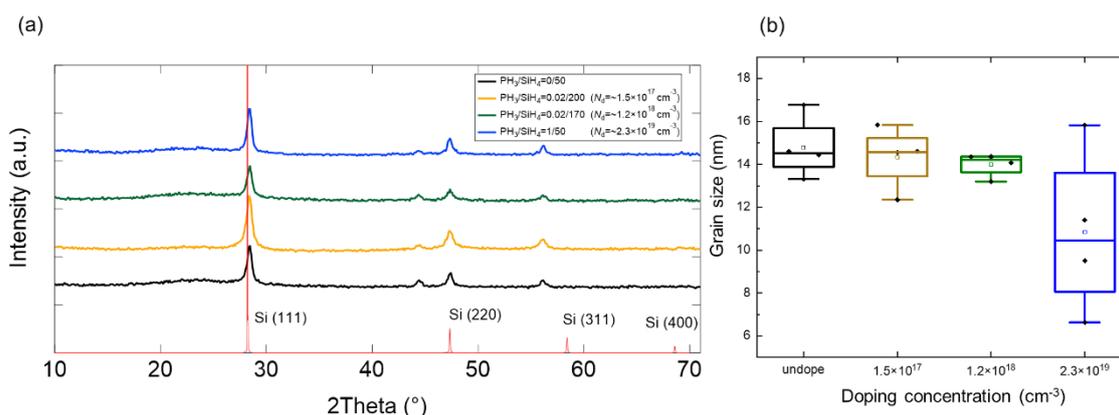


図 3-14 異なる  $N_D$  の n-poly-Si の XRD パターンと結晶粒サイズの  $N_D$  関係

### 3.5 まとめ

薄膜太陽電池の吸収層前駆体として用いる n-a-Si 膜の基本特性を調査した。主に堆積圧力、ガス流量をパラメータとした時の  $N_D$  を調査した。製膜された n-a-Si へ FLA 結晶化して、結晶性を調査した。以下のことが明らかとなった。

1)  $\text{SiH}_4$  ガス流量と堆積圧力を増加させるにつれ、DR が増加した。流量と堆積圧力を上昇させると、膜の密着性へ影響により、膜剥離が発生する。

2) a-Si 堆積時の  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  を変換させると、n-a-Si のドーピング濃度を制御できる。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}=0.02/200$  で数  $\mu\text{m}$  膜厚の試料において P ドーペントがほぼ均一な分布している。

3) ガラス表面へのテクスチャ形成により、膜剥がれなく n-poly-Si 膜の形成が可能である。テクスチャ化ガラス基板上においても EC の発現を確認した。異なる  $v_{\text{EC}}$  の横方向結晶化が観察され、結晶機構が異なる EC と考えられる。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  流量比の増加により  $v_{\text{EC}}$  が向上した。この結果について、Si 中で電氣的に活性な P のドーピングを行うことで、結晶核発生までの時間は短くなり、膜全体が多結晶化するまでの時間は短くなると考えられる。

4) P ドープの n-poly-Si 膜におけるドーピング濃度依存性を調査した。いずれもドーピング濃度の増加とともに結晶化率の低下、FWHM の増加、ラマンシフトの減少が見られる。XRD により結晶粒サイズが 10–20 nm で存在している。ドーペントが結晶成長に影響を与えていると考えられる。不純物効果のために P ドーペントは核生成が支配的になり、結晶粒の大粒径化が抑制されていると考えられる。

5) Cat-CVD 法で FLA 結晶化した n-a-Si 膜は、0.9 以上の結晶化度がわずかに高い。

本章の結果から Cat-CVD n-a-Si を堆積するときの製膜条件を以下のように定めた。

- ①  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4} = 0.02/200$  の条件 n-a-Si 膜を製膜する
- ② 製膜速度が遅すぎず、堆積圧力 1.1 Pa で n-a-Si 膜を堆積する。
- ③ 全面結晶化できるために、300 °C、13 J/cm<sup>2</sup> 以上のプレヒート温度と照射強度を設定する。

## 参考文献

- [1] 西川拓也, フラッシュランプ熱処理により形成された多結晶シリコン薄膜の太陽電池応用のための物性評価, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2010).
- [2] 東京計装株式会社 マスフローコントローラ Technical guidance
- [3] Hideki Matsumura, Hironobu Umemoto, Karen K. Gleason, Ruud E.I. Schropp, Catalytic Chemical Vapor Deposition Technology and Applications of Cat-CVD, p77–81.
- [4] 西崎昭吾, Cat-CVD 法を用いて作製する薄膜トランジスタの研究, 博士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2009).
- [5] Peter Würfel and Uli Würfel, Physics of Solar Cells, p127.
- [6] S. Garud, C. T. Trinh, D. Abou-Ras, Bernd Stannowski, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, Sol. RRL **4**, 2000058 (2020).
- [7] C. T. Trinh, N. Preissler, P. Sonntag, M. Muske, K. Jäger, M. Trahms, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **174**, 187 (2018).
- [8] K. Ohdaira, T. Fujiwara, Y. Endo, S. Nishizaki and H. Matsumura, J. Appl. Phys., **106**, 044907 (2009).
- [9] H.-D. Geiler, E. Glaser, G. Gotz and W. Wagner, J. Appl. Phys., **59**, 3091 (1986).
- [10] D. Bensahel, G. Auvert, A. Perio, J. C. P<sup>^</sup>ster, A. Izrael and P. Henoc, J. Appl. Phys., **54**, 3485 (1983).
- [11] Sanchari Chowdhury, Jinsu Park, Jaemin Kim, Sehyeon Kim, Youngkuk Kim, Eun-Chel Cho, Younghyun Cho and Junsin Yi, Energies, **13**, 3335 (2020).
- [12] Yagyik Goswami, Vishwas V. Vasisht, Daan Frenkel, Pablo G. Debenedetti and Srikanth Sastry, J. Chem. Phys. **155**, 194502 (2021).
- [13] Z Iqbal *et al.*, J. Phys. C, 377 (1982).
- [14] K. Kitahara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 1312 (1999).
- [15] Z Iqbal *et al.*, Solid State Communications, **37**, 993 (1981).
- [16] C. Smith *et al.*, J. Appl. Phys., **94**, 3582 (2003).
- [17] K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii, and H. Matsumura, Electrochem. Solid-State Lett. **14**, H372 (2011).
- [18] K. Ohdaira, Can. J. Phys. **92**, 718 (2014).
- [19] H. Sai, P. W. Chen, H. J. Hsu, T. Matsui, S. Nunomura, K. Matsubara, J. Appl. Phys. **124**, 103102 (2018).

- [20] W. Beyer, In Thin Film Silicon Solar Cells (Ed: A. Shah), EPFL Press, Lausanne, **64** (2010).
- [21] M. Moniwa et al., Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 312 (1993).
- [22] H. Ishiwara et al., Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 513 (1985).
- [23] H. Ishiwara et al., Appl. Phys. Lett., **48**, 773 (1986).
- [24] K. Ohdaira, T. Fujiwara, Y. Endo, S. Nishizaki, and H. Matsumura, J. Appl. Phys. **106**, 044907 (2009).
- [25] James L. Mercer, Jr. and M. Y. Chou, Phys. Rev. **B 48**, 5374 (1993).
- [26] J.S. Tsay, A.B. YANG, C.N. WU, F.S. SHIU, Thin Solid Films **515**, 8285 (2007).
- [27] Y.L. WANG, H.M. GUO, Z.H. QIN, H.F. MA, and H.J. GAO, J. Nanomater **2008**, 874213 (2008)
- [28] C. Becker et al., Solar Energy Materials & Solar Cells **119** (2013). 112–123
- [29] Michael Nolan et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **14**, 15173 (2012).

## 第4章 n-poly-Si 簡易太陽電池の作製

### はじめに

前章では、テクスチャ構造を形成したガラス基板上に堆積した前駆体 n-a-Si:H 膜に FLA を行うことで、Cr 密着層が無くても膜剥離無く n-poly-Si 膜が得られることを確認した。HZB では、ガラス基板上に作製し poly-Si 膜を用いた裏面電極型の IBC-SHJ 太陽電池において 15% 以上の変換効率が報告された[1]。Garud らは簡易裏面電極構造のテストセルを作製することで吸収層のポテンシャルを推定している[1, 2]。図 4-1 にテストセルの概略図を示す。このセルは両面受光型であり、簡易な電極構造であるため導回路が長く、直列抵抗が大きくなるため、FF が本質的に低いなどの特徴を持っているが、簡単に作製できる長所がある[2]。HZB ではエミッタ層、パッシベーション膜、反射防止膜  $\text{SiN}_x$  を PECVD により堆積しているが、本研究では PECVD は使用せず、それぞれのプロセスを Cat-CVD 法にて行った。先行研究でプロセスの確立を目的に、poly-Si 膜の代わりに n または p 型 Si ウエハを用いて、簡易構造の裏面電極型太陽電池を作製した[3, 4]。図 4-2 に 1 sun 光照射及び暗状態で測定した  $J-V$  特性を示す。0.6 V 前後の  $V_{oc}$  を示す光  $J-V$  曲線から、市販セルと同程度の  $V_{oc}$  が得られており、作製したデバイスの動作を確認し、Cat-CVD 装置で簡易テストセルの作製が可能であることを実証した[3, 4]。しかし、大きな  $R_s$  により、 $J_{sc}$  は  $2.6 \text{ mA/cm}^2$  と低い値となった。テストセルにより FF、 $J_{sc}$  の評価が難しいので、本節では、FLA で結晶化を行った n-poly-Si のポテンシャルを推測するために、このテストセルの  $V_{oc}$  に注目する。

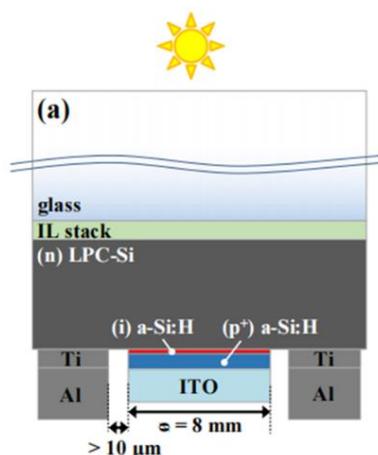


図 4-1 HZB にて作製されているテストセルの断面概略図[2]

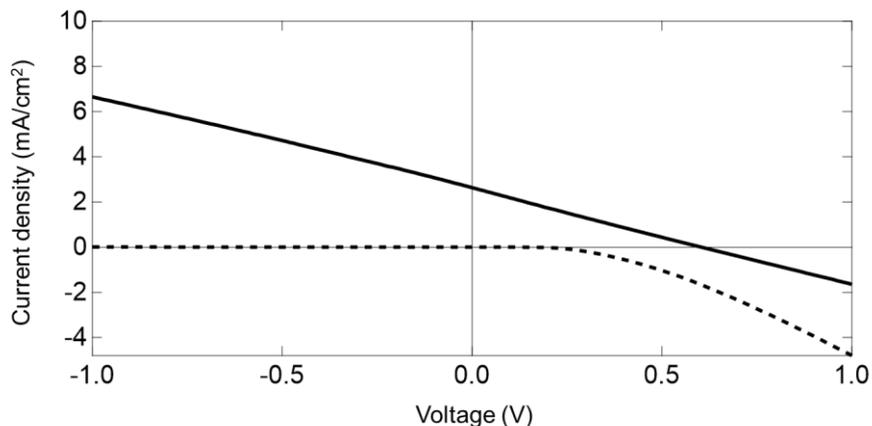


図 4-2 p 型 c-Si ウエハを用いて作製したセルの  $J$ - $V$  曲線

#### 4.1 テストセルの作製手順

図 4-3 にテストセルの作製手順を示す。基板には、19.8 mm 角の Corning Eagle ガラスを使用した。RIE により、ガラス表面にテクスチャを形成した。Cat-CVD 法を用いて、基板温度 350 °C で、80 nm の  $\text{SiN}_x$  を形成した後に、第三章に述べた条件で数  $\mu\text{m}$  の前駆体 n-a-Si を堆積した。その後、FLA により結晶化させた。パッシベーション膜 i-a-Si:H およびエミッタ層 p-a-Si:H を Cat-CVD (PV 機) により堆積した。ITO 膜をスパッタ法により、基板温度室温、RF 電力 50 W、Ar 流量 13.7 sccm にて 80 nm 堆積した。ITO 上に  $\Phi 8$  mm のカプトンテープを貼りフッ酸 (HF)/硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )/リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 混合溶液に浸漬し、Si のエッチングを行うことでメサ構造を形成した。その後、電極を真空蒸着法により堆積した。作製したセルは、電気炉中で 200 °C でアニールを行った。評価は、 $\text{Suns-}V_{\text{OC}}$ 、 $J$ - $V$  測定、EQE 測定により行った。

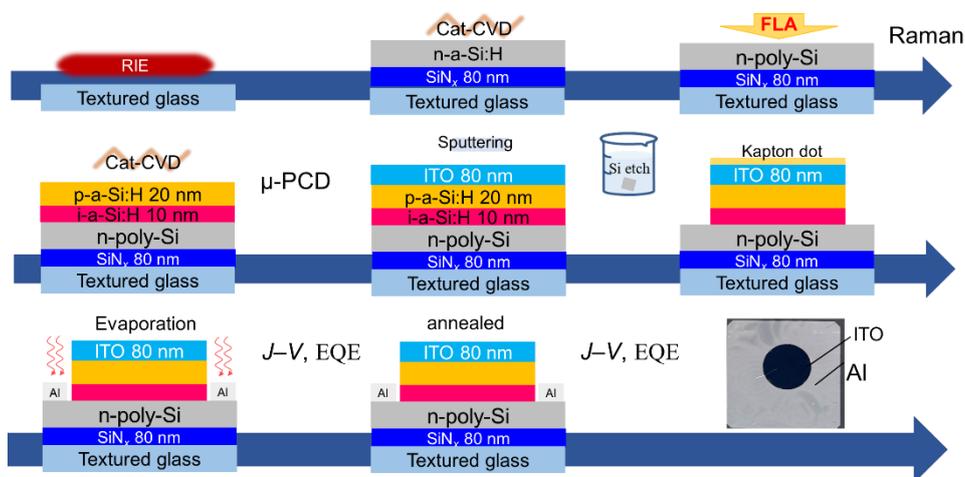


図 4-3 テストセル作製手順

## 4.2 Si エッチング条件の確認

前節で、テストセルの製造順序を説明した。本節では、Si エッチング液の具体的な使用量とエッチングレートを決定する。すべての試料において、電極を堆積する前に Si エッチング処理を行う。図 4-4 に Si エッチングの手順を示す。



図 4-4 Si エッチング手順

Table 4-1 Si エッチングの混合溶液の質量比例

Mix	HF (wt%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt%)	HNO <sub>3</sub> (wt%)	Water (wt%)	Comment
1	3	0	97	0	Peeling
2	3	10	60	27	Peeling
3	1	10	30	59	Peeling
4	1	3	30	66	No peeling

数  $\mu\text{m}$  の n-poly-Si 上に i-a-Si:H および p-a-Si:H を Cat-CVD 法でそれぞれ 10 nm, 20 nm 堆積した。ITO を堆積した後、 $\Phi 8$  mm のカプトンテープを貼り Si のエッチングを行った[3]。Table 4-1 に Si エッチングの混合溶液の質量比例を示す。Si エッチングは、主に 2 つのステップで構成されている。HNO<sub>3</sub> により Si を酸化させ (4-1)、酸化された SiO<sub>2</sub> を HF でエッチングする(4-2)。図 4-5 に Mix 1 条件での Si エッチング処理後の写真を示す。どの処理時間においても膜が剥離し

ており、テクスチャ基板表面が見えている。膜剥離を防止するために、HF の比例を減少し、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の比例を増加した。特に  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の比例を増加するとエッチングレートが有効に低減した[5, 6]。HF と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は式 (4-3) に示すような可逆反応が発生でき、エッチングレート維持できる。Mix 4 条件で膜剥離が発生しなかった。1.81 nm/s のエッチングレートが計算され、総計 30 nm の i/p-a-Si:H 積層を除去するために、17 s 以上の処理時間が必要であることが確認した。

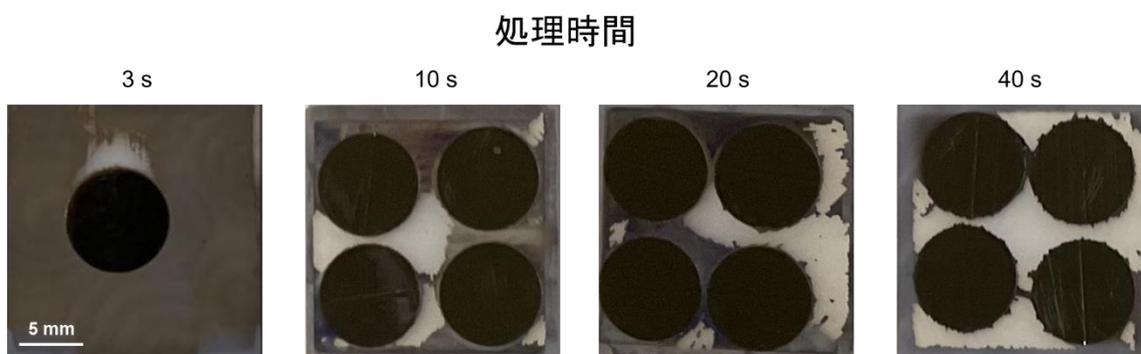


図 4-5 過度にエッチングを行った試料の表面写真

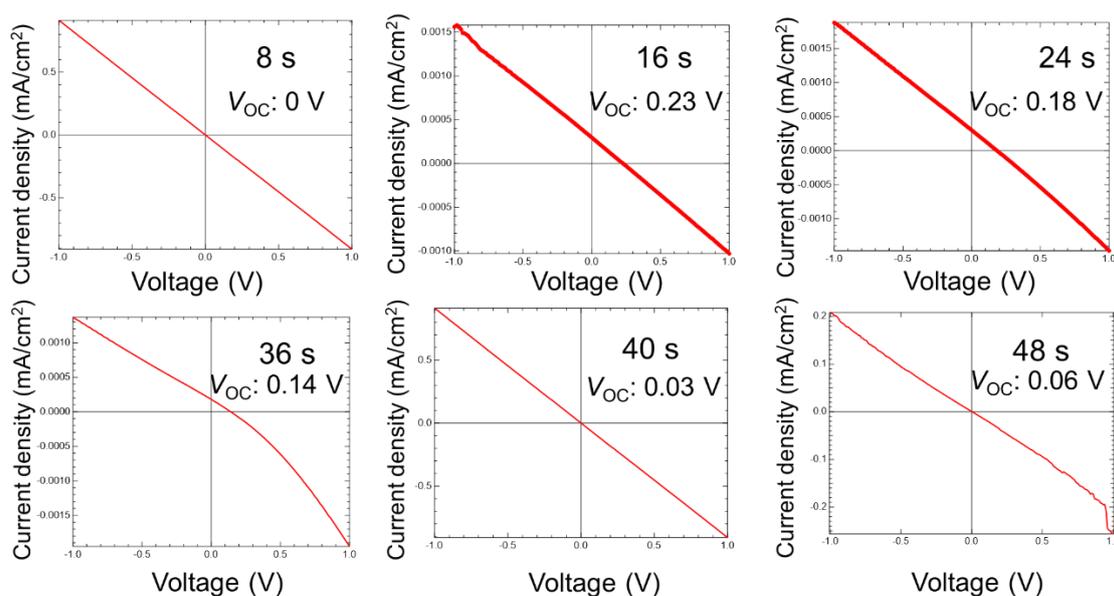


図 4-6  $V_{OC}$  の Si エッチング処理時間の依存性

Si エッチングの処理時間を 2–60 s とし、その後電極を堆積しセルを作製した。図 4-6 に 1 sun 光照射で測定した  $J-V$  特性を示す。処理時間が 8 s 以下の試料においては  $J-V$  が原点を通し、エミッタ p-a-Si:H 層が十分にエッチングされなかったため、デバイスが短絡状態になったと考えられる。処理時間が 16 s の試料において 0.23 V 前後の  $V_{oc}$  を示す光  $J-V$  曲線が得られており、作製したデバイスの動作が確認され、FLA で形成した n-poly-Si を光吸収層として、簡易太陽電池の作製が可能である。Si エッチング処理時間が 16 s を超えたあたりでは  $V_{oc}$  が減少傾向を示した。これは、n-poly-Si 表面が過度なエッチングされたためと考えられる。そこで、i/p-a-Si 積層膜厚に応じた Si エッチング処理時の時間と溶液の比例などの調整により、さらなる  $V_{oc}$  が期待される。

### 4.3 テストセルの評価

図 4-7 に n-poly-Si 膜を用いたテストセルの 1 sun 光照射（実線）及び暗状態（破線）で測定した  $J-V$  曲線を示す。0.2 V 前後の  $V_{oc}$  を示す光  $J-V$  曲線が得られた。最大値が  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の  $J_{sc}$  において、高い直列抵抗が確認された。Dark  $J-V$  特性において、低い並列抵抗が確認される。これは、n-poly-Si 膜中にクラックや欠陥に起因すると考えられる。図 4-8 にこのセルの EQE スペクトルを示す。波長 300–600 nm でのみ EQE が得られている。波長 600 nm 以上では、光の吸収が不足しているためか、EQE がほぼゼロになった。また、最大の EQE でも 0.5% 程度であった。これらの結果から、テストセルは太陽電池デバイスとして十分には機能していないことが明らかになった。原因として n-poly-Si 膜内と表面の欠陥が考えられる。図 4-9 に Suns- $V_{oc}$  から得られた疑似  $J-V$  曲線を示す。ソーラーシミュレーターから得られた  $V_{oc}$  と Suns- $V_{oc}$  から得られた  $V_{oc}$  はほとんど変わらない値が得られた。pFF は 0.65 程度の値が得られた。 $V_{oc}$  は 0.26 V 程度得られているが、本研究室で報告している値は 0.31 V 以上[7, 8]であるため、改善の余地があると考えられる。太陽電池特性は不十分であり、表面や粒界の欠陥が少数キャリアの再結合を引き起こしていると予想される。そこで、Cat-CVD 装置を使用して、FLA を行った試料に a-Si:H パッシベーション膜堆積の条件の調査及び H ラジカル処理 (HT) を行い、その効果が期待できる。

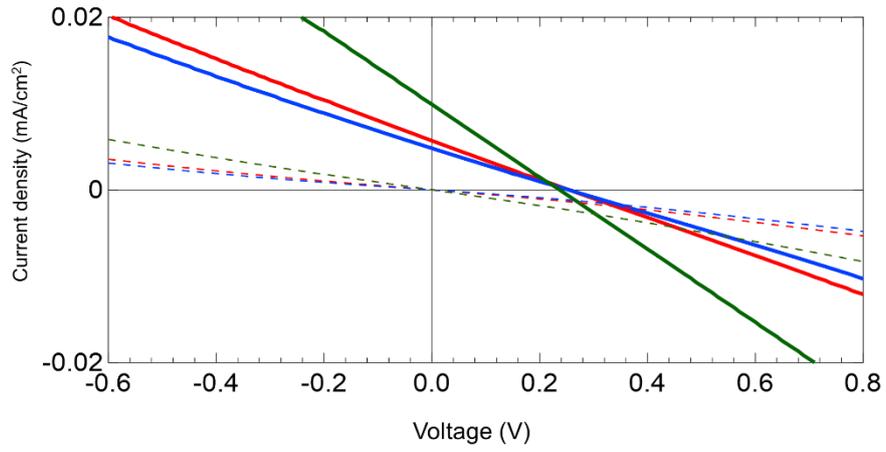


図 4-7 テストセルの  $J$ - $V$

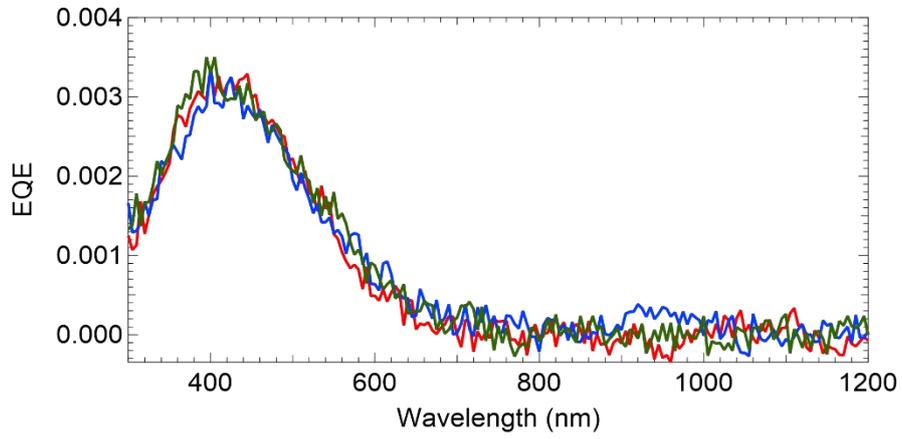


図 4-8 テストセルの EQE スペクトル

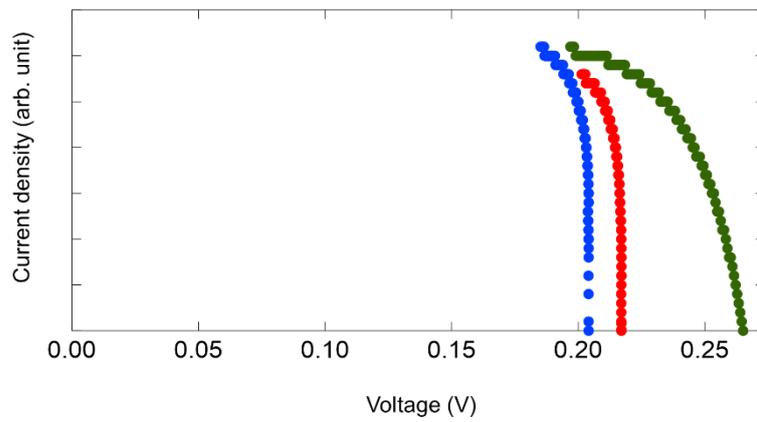


図 4-9 テストセルの Suns-VOC 曲線

図 4-10、図 4-11 にガラス側および Si 膜側から測定した  $J-V$  と EQE を示す。どの側から測定しても  $J-V$  特性曲線が得られ、FLA で形成した n-poly-Si を光吸収層として動作していることが確認した。ガラス側から測定した  $J-V$  と EQE では、Si 側に比べガラス側の方が全体的に低下した。この原因として、ガラス/poly-Si 界面における急峻なテクスチャから発生する欠陥が原因であると考えられる。一方、第三章に述べたようにガラス付近にドーピング濃度が  $10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup> であり、過度ドーピングでオージェ再結合の増加により少数キャリアの回収率が低下する可能性が考えられる[8, 9]。

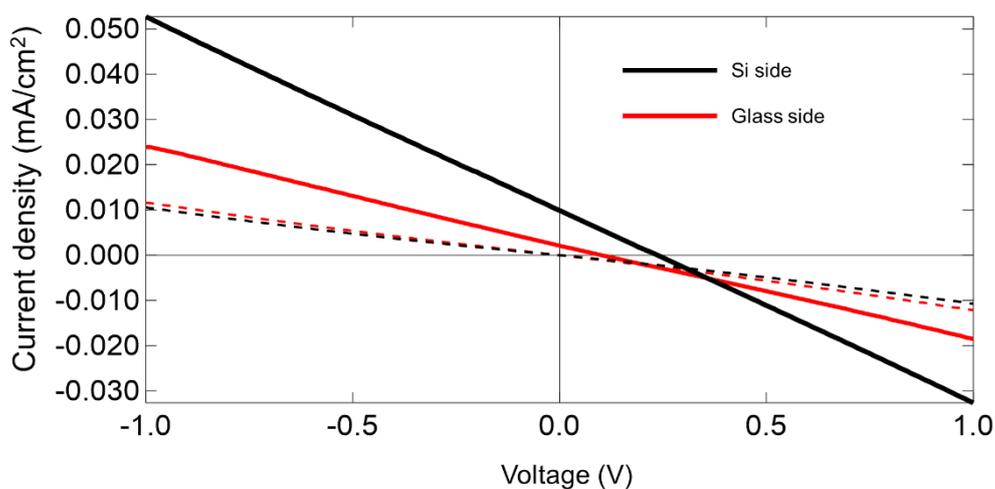


図 4-10 ガラス側および Si 膜側から測定した  $J-V$  曲線

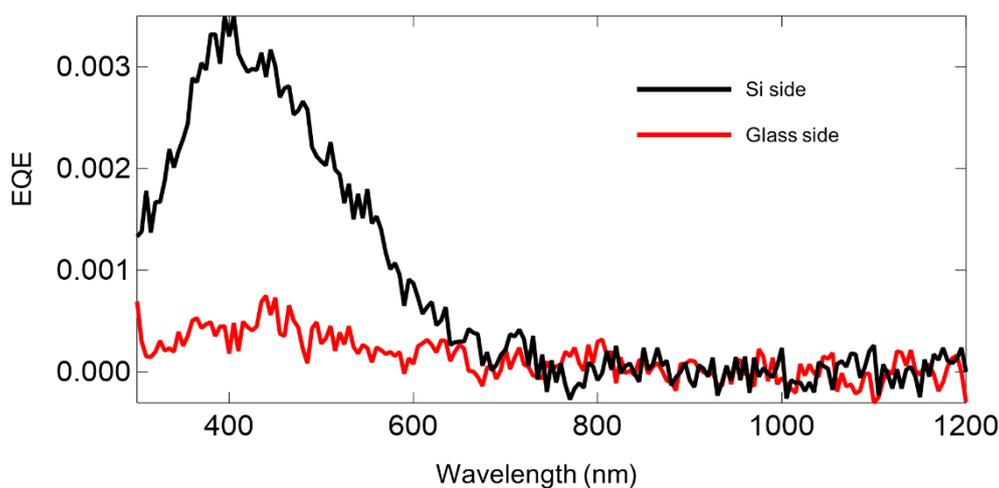


図 4-11 ガラス側および Si 膜側から測定した EQE スペクトル

## 4.4 アニール処理による太陽電池特性の改善

本研究ではキャリアを横方向に輸送するために、透明導電膜として ITO を使用した。均一に、高い導電率の膜を堆積するために、スパッタ法を用いた。ITO 膜を堆積する過程にプラズマ中の陽イオンが負電極のターゲットへ衝撃し、飛び出した ITO 材がスパッタにより生じた高エネルギーのイオンによる衝撃が基板上の i/p-a-Si:H 膜および a-Si/poly-Si 界面の特性を悪化させ、パッシベーション能力が大幅に悪化することが知られている[10–12]。このスパッタによる a-Si 膜のパッシベーション能力低下は、太陽電池のさらなる特性向上のためには解決すべき重要な課題である。これまで本研究室はスパッタによる c-Si ウエハ太陽電池の低下改善について、いくつかの研究報告がなされてきた[3, 4, 13]。これまで Cat-CVD 法で FLA 結晶化を行った poly-Si 膜に対する ITO スパッタダメージの検証は行われていなかった。そのため、本節ではテストセル試料に対し、大気雰囲気中に 200 °C でアニールによるパッシベーション能力改善について調査した。

## 4.5 アニール時間の最適化

テストセルを作製した後、アニールを施すことで、i/p-a-Si:H 中の水素の移動によって a-Si/poly-Si 界面に存在する欠陥を終端し、パッシベーション能力を向上すると推測する。しかし、アニール時間についての最適化は行われていなかったため、アニールをし続けた場合での試料の  $V_{oc}$  変化について確認を行った。その結果を図 4-12 に示す。セル作製直後の  $V_{oc}$  は低いですが、アニールを行うことで  $V_{oc}$  が向上し、0.32 V 程度の  $V_{oc}$  を得る結果となった。10 h のアニール処理を継続することで i/p-a-Si:H 膜中の水素による欠陥終端が効率よく行われ続けたためと考えられる。この結果から長時間アニールを行うことは試料のパッシベーション能力を高めるために効果的であることを確認した。また、第三章に確認した通り、n-poly-Si 膜中の水素量が豊富であることから、アニールによる n-poly-Si の水素終端がより効果的に行われた可能性がある。より高いアニール温度は  $V_{oc}$  の飽和値がより早くなる結果になったと思われるが、高温、長時間においては水素が膜中から脱離が発生することよりダングリングボンドを増加させ、過剰な時間のアニールは  $V_{oc}$  を低下させる結果となった[13]。

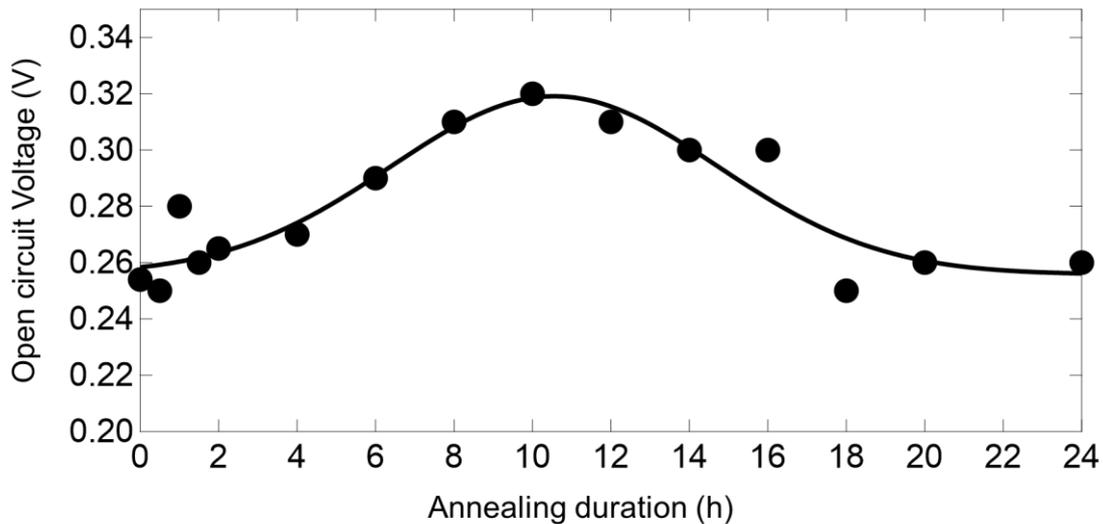


図 4-12  $V_{oc}$  のアニール処理時間依存性

図 4-13 にアニール前後のセルにおける  $J-V$  曲線を示す。アニールは最適値 10 h で処理した。アニール前と比較して、アニール後の  $V_{oc}$  は向上した。図 4-14 に Sun- $V_{oc}$  測定の結果を示す。pFF はアニール前 (0.65) とアニール後 (0.77) の pseudo FF が得られた。また、アニール前のセルの  $V_{oc}$  は 0.26 V であるのに対し、アニール後のセルでは  $V_{oc}$  は 0.32 V に改善した。ITO スパッタによるパッシベーション性能の低下がアニールにより回復しと考えられる。

前段落までの結果を踏まえ、スパッタダメージによるセルの a-Si/poly-Si 界面特性の劣化は、アニールによって改善し、パッシベーション能力回復に効果的に寄与することを確認した。また、 $J_{sc}$  もアニールを行うことで向上した。この要因を調査するため、EQE 測定を行った。結果を図 4-14 に示す。短波長側での EQE がアニールにより若干向上している。これは欠陥での DB が終端されたためだと考えられる。長波長領域で EQE の大幅な向上が見られなかった。一方、アニールにより電極の接触抵抗が減少し、 $J_{sc}$  の向上につながっている可能性がある。

以上の結果から、アニールはセルのパッシベーション能力回復とそれにとまなう  $V_{oc}$  の改善、および  $J_{sc}$  の向上にも効果的であることを確認した。

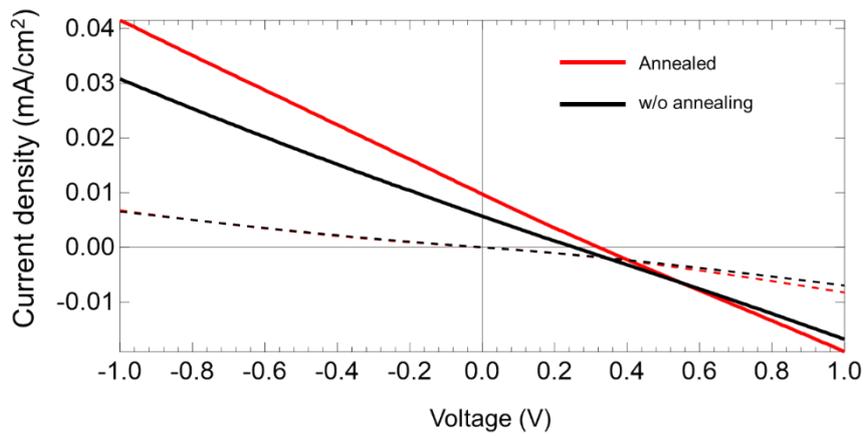


図 4-13 アニール前後の  $J$ - $V$  曲線

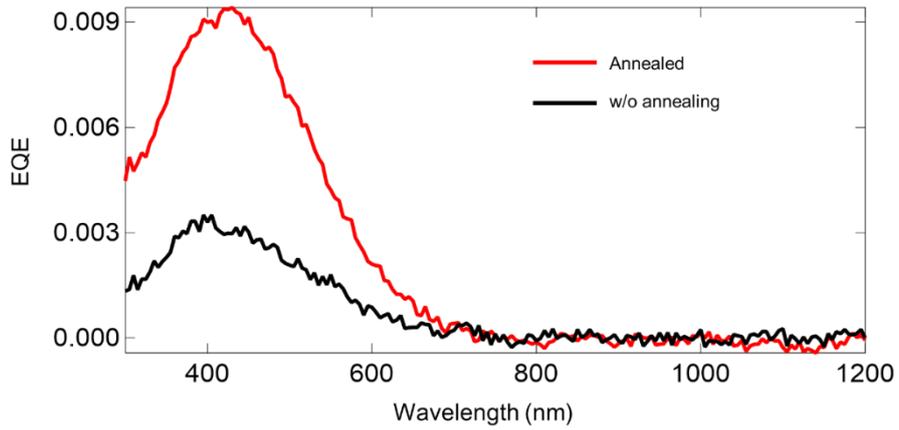


図 4-14 アニール前後の EQE スペクトル

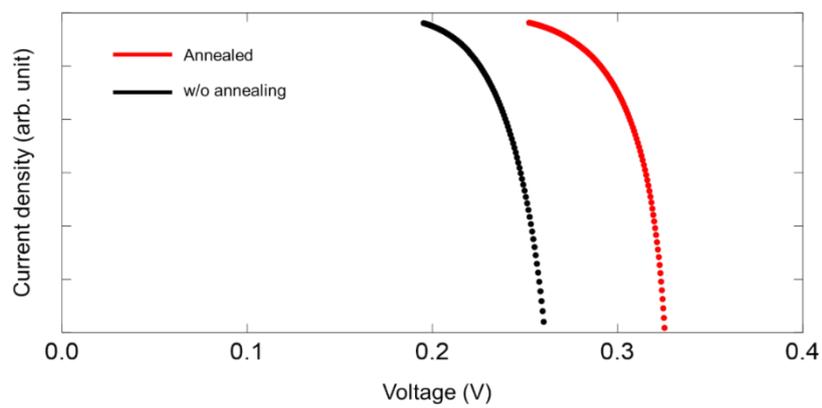


図 4-15 アニール前後の Suns- $V_{OC}$  曲線

## 4.6 まとめ

FLA 結晶化を行った **n-poly-Si** のポテンシャルを推定するために、テストセルを試作した。具体的な作製プロセスを決定し、テストセルにおける評価した。以下のことが明らかとなった。

1) **Si** エッチングの成分の比例を調整することにより、エッチング剥離の抑制に成功した。過度のエッチング処理により太陽電池特性が低下した。原因は **n-poly-Si** 表面を破壊し新たな欠陥が増え、**a-Si:H** のパッシベーション性能が発揮されなかったためと考えられる。

2) **Cat-CVD** で堆積した **n-a-Si** 膜への **FLA** により形成した **poly-Si** 膜を用いた簡易裏面電極型 **Si** ヘテロ接合太陽電池の作製に成功した。 $0.26\text{ V}$  の  $V_{oc}$ 、 $0.01\text{ mA/cm}^2$  の  $J_{sc}$  から、作製した太陽電池特性は不十分であり、表面や膜内粒界の欠陥が少数キャリアの再結合を引き起こしていると考えられる。そのため、セルの  $V_{oc}$  向上に対し、**Cat-CVD** 装置での **a-Si:H** パッシベーション膜堆積及び水素ラジカル処理や、最適なパッシベーション膜の堆積が必須である。

3) ガラス側でも **Si** 膜側でも  $J-V$  特性曲線と **EQE** が得られた。**FLA** で形成した **n-poly-Si** を光吸収層として動作していることが確認した。裏面電極型太陽電池へ応用可能になる。

4) **ITO** スパッタによるパッシベーション性能の低下がアニールにより回復可能である。アニール処理を継続することで **i/p-a-Si:H** 膜中の水素による欠陥終端が効率よく行われ続けたためと考えられる。3.4 節で述べたように、**FLA** 照射によって結晶化した後でも、かなりの量の水素が **n-poly-Si** 中に残っており、これらの水素は低欠陥化に寄与しうる。 $V_{oc}$  は、アニール温度を上げるか、アニール処理の雰囲気を変えることで改善できる可能性がある。

本章の結果からテストセルを作製するときの条件を以下のように定めた。

- ④ Si エッチングは HF:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 30:10:1:15 の混合液にて行う。
- ⑤ ITO スパッタによるパッシベーション性能の低下は、大気雰囲気ですべて 200 °C、8–10 h でアニールすることにより回復させる。

## 参考文献

- [1] S. Garud, C. T. Trinh, D. Abou-Ras, Bernd Stannowski, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, *Sol. RRL.* **4**, 2000058 (2020).
- [2] N. Preissler, thesis “Front–Side Interface Engineering for Liquid–Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass” (2018).
- [3] WANG Zheng, 裏面電極型太陽電池応用を目指した FLA による多結晶し薄膜形成, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2021).
- [4] 家後和美, FLA による非晶質・微結晶 Si 膜の多結晶化とその太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2020).
- [5] H. Sax, H. Kruwinus, and Edward A. Waters, “Polysilicon Overfill Etch Back Using Wet Chemical Spin-process Technology” IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, (1999).
- [6] L.E. Vanatta, D.E. Coleman, *Journal of Chromatography A* **804**, 161 (1998).
- [7] Y. Endo, T. Fujiwara, K. Ohdaira, S. Nishizaki, K. Nishioka, H. Matsumura, *Thin Solid Films* **518**, 5003 (2010).
- [8] 西川拓也, フラッシュランプ熱処理により形成された多結晶シリコン薄膜の太陽電池応用のための物性評価, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2010).
- [9] 遠藤洋平, フラッシュランプアニール法により形成された多結晶シリコン薄膜の低欠陥化と太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2008).
- [10] M. Tamakoshi et al., *J. Appl. Phys.* **54**, 08KD09 (2015).
- [11] B. Demareux et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 171604 (2012).
- [12] A. Illiberi et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 242115 (2011).
- [13] 小西武雄, Si ヘテロ接合太陽電池専用パッシベーション膜への ITO スパッタダメージとその改善, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2017).

## 第5章 n-poly-Si の表面パッシベーションと低欠陥化

### はじめに

第三章ではテクスチャ構造を形成したガラス基板の上に堆積した n-a-Si:H 前駆体膜に FLA を行うことで、Cr 密着層が無くても膜剥離無く n-poly-Si 膜が得られることを確認した。第四章ではこの n-poly-Si 膜の太陽電池応用の可能性を調べるために、簡易裏面電極型 Si ヘテロ接合太陽電池のテストセルの作製を試みたところ、発電性能が確認された。しかし、その太陽電池特性は不十分であり、表面や粒界の欠陥がキャリアの再結合を引き起こしていると予想される。そこで、Cat-CVD 装置を使用して、FLA を行った試料に表面パッシベーションと低欠陥化を試みた。i-a-Si:H による c-Si 表面のパッシベーションが変換効率に大きな影響を与えることが知られている[1]。これまでに Cat-CVD を用いて製膜した i-a-Si:H が、c-Si 表面の再結合速度の低減に有効であることも報告されている[2]。本章は i-a-Si:H について、低温での単層膜 (single i-layer) の堆積と、低温と高温の積層膜 (i-bilayer) の堆積を行い poly-Si 表面へのパッシベーション性能を調査した。一方、粒内や粒界の欠陥がキャリア再結合の原因となっていると予想される。これらの欠陥は、多数キャリア移動を阻害するポテンシャル障壁や、少数キャリアの再結合中心となり、電気的特性を悪化させ、太陽電池性能を低下させる要因となっている[3, 4]。粒界欠陥の低減には、H ラジカルによるダングリングボンド (DB) の終端が有効である[5]。そこで、FLA によって形成された poly-Si 膜の膜質向上を目的に、粒界の欠陥を終端するために Cat-CVD 装置で H ラジカル処理 (Cat-HT) を行い、poly-Si 膜の低欠陥化を試みた。μ-PCD を用いて  $\tau_p$  を、セル化試料の  $V_{oc}$  を指標としてパッシベーション性能を評価した。

### 5.1 i-a-Si:H のパッシベーション性能

この節では、テストセルの作製に先立ち、poly-Si 表面の再結合のさらなる抑制を目的に、基板温度と膜厚の依存性を調査し、パッシベーション性能を評価した。第三章に検討した n-poly-Si を試料ホルダに設置し、Cat-CVD 装置 (PV 機) に導入した。その後、ヒーターを加熱し、i-a-Si:H 専用のチャンバー (Ch3) に搬送させ、 $H_2$  をチャンバー内の圧力が 76 Pa になるまで導入し、基板と試料ホルダーのプレヒートを 5 min で行った。その後、Table 2-2 に示した堆積条件にて、基板温度 100–300 °C で、膜厚が約 10 nm の i-a-Si:H を堆積した。太陽電池応用を考え、基板温度 300 °C で膜厚が 10, 20 nm の p-a-Si:H を堆積した。

図 5-1 に  $\tau_p$  の i-a-Si:H の基板温度依存性を示す。基板温度 120 °C 付近で、 $\tau_p$  の向上が顕著に観測され、基板温度 120 °C で最も高い  $\tau_p$  の向上が観測された。120 °C 以上の温度領域では、 $\tau_p$  が減少傾向であることを観測した。これは基板温度の上昇により c-Si/a-Si 界面にエピタキシャル成長が発生したためだと考えられる[2, 6]。また、触媒体の熱輻射により基板温度が高いほど n-poly-Si 膜内部の水素が脱離すると考えられる。一方、i-a-Si:H の膜厚は、基板温度の上昇に伴い減少する[2, 7, 8]。これは、a-Si:H の膜の主となる SiH<sub>3</sub> ラジカルの一部が、基板表面に到達した後、表面拡散している間に再び気相中に戻ったためと考えられる。これにより、膜厚の減少に連れ、膜内の DB を終端する役割を持つ H 含有量が少なく、パッシベーション性能が低下している。

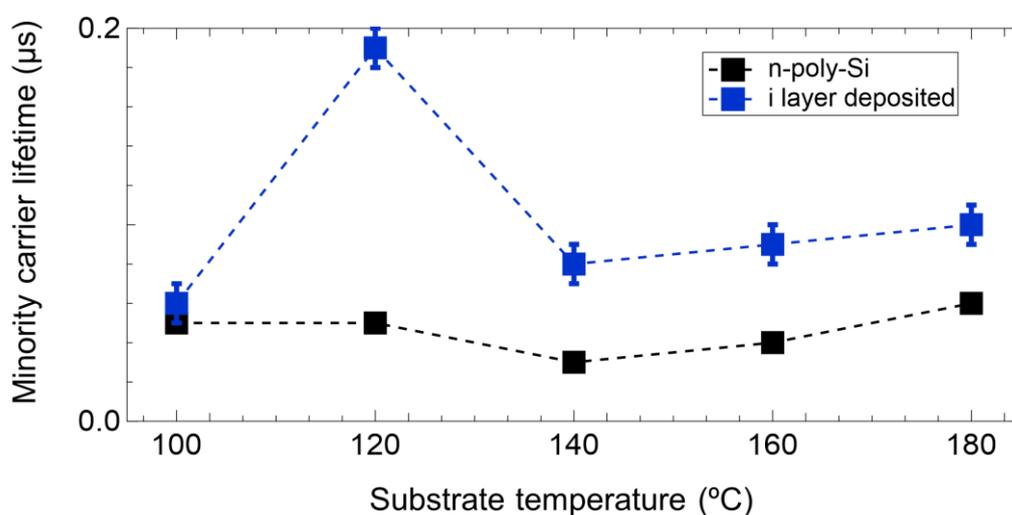


図 5-1 i-a-Si:H を堆積した試料の  $\tau_p$  の  $T_{sub}$  依存性

図 5-2 に Single i-layer 試料の構造を示す。図 5-3 に p-a-Si:H を堆積した後  $\tau_p$  の  $T_{sub}$  依存性を示す。120 °C で i-a-Si:H を堆積した。  $T_{sub}$  の増加により  $\tau_p$  の向上が観察された。300 °C で 10 nm の p-a-Si:H 膜と比較して 20 nm 試料の  $\tau_p$  が大幅に向上した。原因としては高温の p 層が i-a-Si:H の膜に対しアニールしたため、より厚い膜中の豊富な水素の移動が発生し、n-poly-Si 界面の DB が十分に終端されたためだと考えられる。これら結果から、FLA により形成した n-poly-Si 膜へのパッシベーションは、 $\tau_p$  の向上に有用であると考えられる。

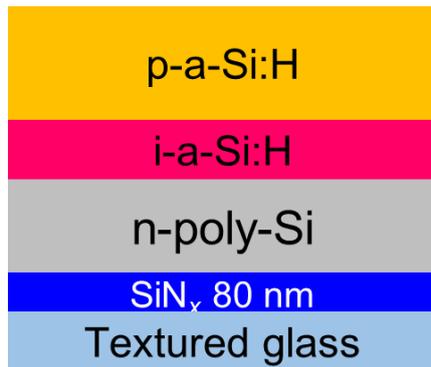


図 5-2 Single i-layer 試料の構造

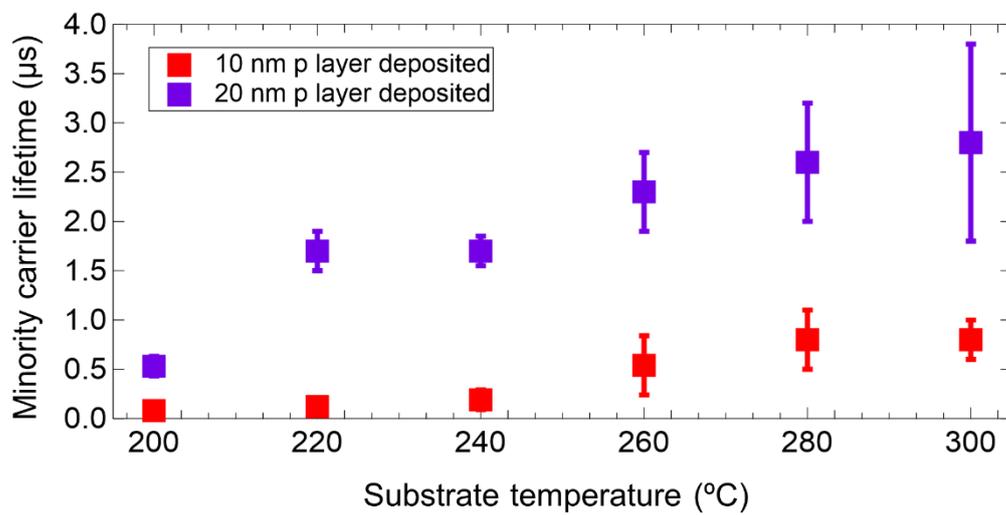


図 5-3 p-a-Si:H 膜の  $T_{\text{sub}}$  と膜厚依存性



## 積層 i-bilayer 構造でのパッシベーション性能

これまで本研究室は、Cat-CVD による、c-Si 表面に積層の i-a-Si:H 成膜を検討しており、表面再結合の低減に有効であることを報告した[2]。そこで、Cat-CVD 装置を使用して、FLA を行った試料に i-bilayer 膜を堆積し、そのパッシベーション効果を調査した。i-bilayer 膜では、1 層目 ( $i_{1st}$ ) は基板温度 120 °C、2 層目 ( $i_{2nd}$ ) は 260 °C で、膜厚 1–10 nm に変化させ、総膜厚~20 nm となるよう i-a-Si:H を堆積した。最後に、太陽電池応用を考え、基板温度 300 °C で、20 nm の p-a-Si:H を堆積し、p/ $i_{1st}/i_{2nd}$ -a-Si:H 積層構造とした。図 5-4 に示す試料の構造で  $\mu$ -PCD により評価した。

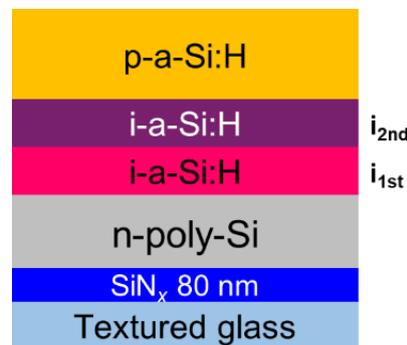


図 5-4 i-bilayer 試料の構造

図 5-5、5-6 に i-a-Si:H 膜の i-bilayer 構造での膜厚依存性を示す。一層目  $i_{1st}$  膜は 1, 2, 4, 6, 8, 10 nm とし、 $i_{2nd}$  膜は 10 nm の膜厚を固定で堆積した。 $i_{1st}$  膜を 4 nm 以上で堆積すると、高い  $\tau_p$  を表している。同様に  $i_{1st}$  膜は 10 nm に固定し、 $i_{2nd}$  を 2 から 10 nm まで変化させた場合、二層目を 6 nm 以上で堆積すると、高い  $\tau_p$  が得られた。 $i_{1st}$  はそれほど厚くなくてよく、エピタキシャル成長を抑制する界面層として機能するか[2, 6]、FLA 結晶過程のクラックを修復する可能性がある。 $i_{2nd}$  の膜厚がパッシベーション効果に大きな役割を果たすことを確認した。厚い膜はより多くの水素を含み、十分な水素が DB と結合して、 $\tau_p$  が良くなることを示唆している。Single i-layer 構造に対する  $\tau_p$  の大幅な上昇は、高い  $T_{sub}$  で  $i_{2nd}$  膜を堆積することにより、 $i_{1st}$  膜に対しアニールが施され、 $i_{1st}$  の膜中の水素が移動することにより c-Si 界面の DB が終端されたためだと考えられる。しかし、i-bilayer 総膜厚が増加するにつれて、i-bilayer 膜の全電荷が増加するため、バンドが再配列される[9-11]。電荷バランスを保つため、n-poly-Si のバンド曲がりが増加し、i-bilayer 膜のバンド曲がりが増大する[9, 12]。これにより電場が減少し、n-poly-Si におけるホールのポテンシャル障壁が高くなる。同時に、価電子帯のポ

テンシヤル障壁も広くなり、正孔がトンネルを通るのがさらに困難になっている[9, 13]。より厚い *i*-bilayer は寄生吸収を増加することが懸念される。そのため、*i*-bilayer 膜の総膜厚の検討が必要と考えられる。

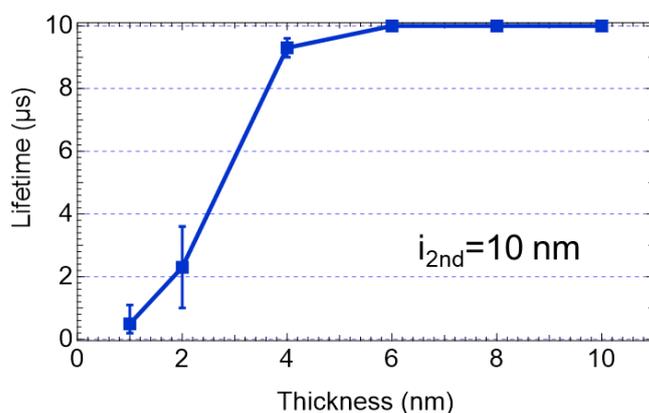


図 5-5  $i_{1st}$  の膜厚依存性

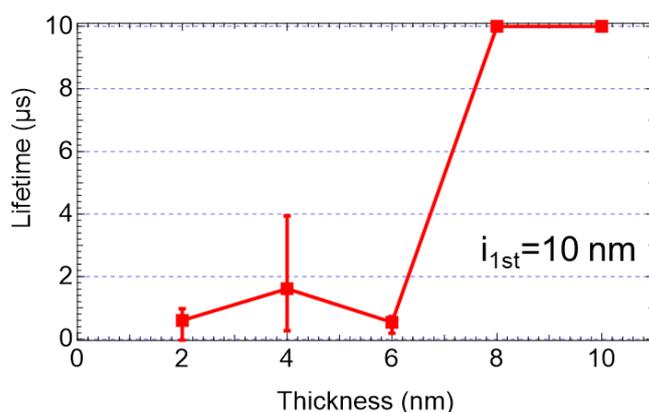


図 5-6  $i_{2nd}$  の膜厚依存性

キャリアがトンネルの通過に影響を与えないために、図 5-7 に *i*-bilayer 構造の各層の膜厚を微調整した試料の  $\tau_p$  を示す。 $i_{1st}$  は 6, 8, 10 nm の 3 種類を試し、 $i_{2nd}$  も同様に变化させた。積層の総膜厚を 16 nm とすると、 $\tau_p$  の最大値が得られた。図 5-8 に  $i_{1st} + i_{2nd}$  を堆積した後の  $\mu$ -PCD 減衰曲線を示す。Single *i*-layer 構造に比べて *i*-bilayer 構造のほうがマイクロ波の反射強度と  $\tau_p$  が向上した。これらの結果により  $i_{1st} = 6 \text{ nm}$ 、 $i_{2nd} = 10 \text{ nm}$  で最適値を示した。第六章に実験は上述の条件を行った。

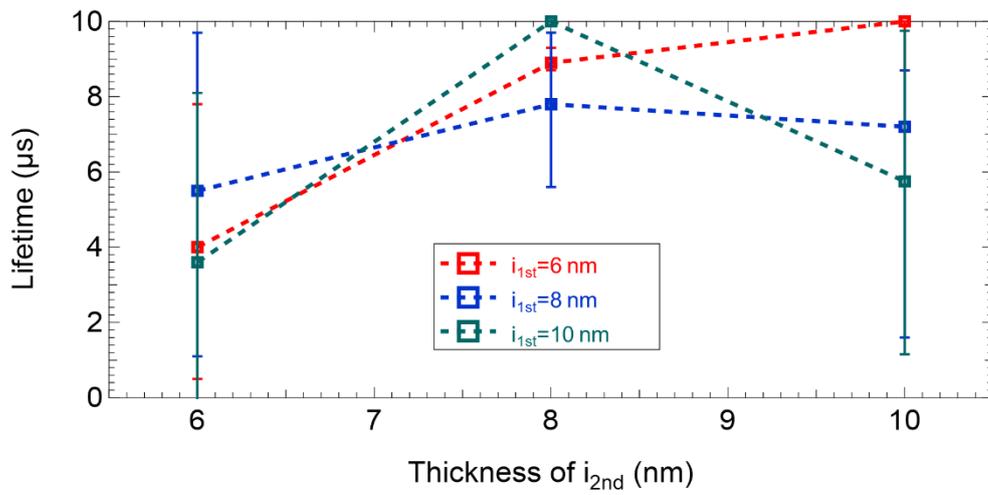


図 5-7  $i_{1st} + i_{2nd}$  の膜厚依存性

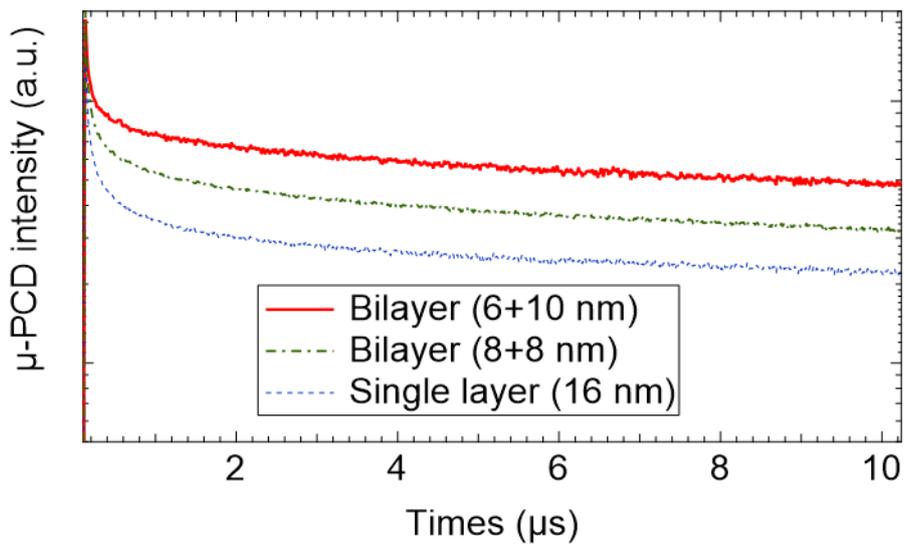


図 5-8  $i_{1st} + i_{2nd}$  の  $\mu$ -PCD 減衰曲線

## 5.2 熱処理による低欠陥化

前二節は簡易テストセルの性能を改善するために、n-poly-Si における表面パッシベーションについて検討した。FLA で形成した n-poly-Si は、膜中にクラックや粒界欠陥を含んでいる。これらの欠陥は、キャリアの再結合中心となり、電気的特性を悪化させ、太陽電池性能を低下させる要因となっている。そのため、太陽電池性能を向上させるには、低欠陥化が必須である。第三章に検討したように SIMS プロファイルから求まる水素含有量と FT-IR で求めた値の間に無視できない差異が確認された。この現象は Si と結合していない H 原子が n-poly-Si 膜中に多数存在していることを示唆しており、膜中 H 原子が低欠陥化に寄与していることが期待される[14]。そこで、本節は FLA を行った試料に電気炉により N<sub>2</sub> またはフォーミングガス (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) 雰囲気中で熱処理を行い、膜内や雰囲気中の水素を利用して、クラックや粒界の欠陥の修復効果を調査した。Table 5-1 に熱処理の条件を示す。FLA 結晶化を行った試料に対し、150–600 °C で、N<sub>2</sub> ガス、または N<sub>2</sub> 希釈 H<sub>2</sub> 濃度 1.99% の N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ガス雰囲気中で 15–90 min で熱処理した。熱処理の効果を調査するために、図 5-1 のような single i-layer 構造の  $\tau_p$  を  $\mu$ -PCD により評価した。

Table 5-1 電気炉での熱処理条件

$T_{\text{sub}}$	150–600 °C
Duration	15–90 min
Gas	N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>
Heating rate	1 °C/s

図 5-9 に電気炉で熱処理した後 n-poly-Si 膜の  $\tau_p$  の処理温度依存性を示す。 $\tau_p$  はアニール温度の上昇とともに徐々に増加し、450 °C で大幅に改善し、より高い温度では低下している。 $\tau_p$  増加の原因は、高い処理温度で H 原子の拡散長が増加するとともに、 $H_2$  分子の解離も増加し、Si 膜中の DB を結合させるための H 原子数が増加することである。一方、熱処理温度が 575 °C を超えると、Si-H 結合が破壊され、H 末端の効果が失われ、 $\tau_p$  が大幅に低下したと考えられる[14, 15]。図 5-10 に  $\tau_p$  の熱処理時間依存性を示す。 $N_2$  は 30 min で、 $N_2+H_2$  は 45 min で、 $\tau_p$  の最大値が得られた。低温及び短時間の熱処理では DB の末端が不十分で、高温及び長時間の熱処理は Si-H を結合が切断されて膜内の H が大量に失われると考えられる[2]。従って、熱処理が n-poly-Si の低欠陥化に有効することが確認した。図 5-11 に熱処理の前後の  $\mu$ -PCD の減衰曲線を示す。熱処理することで、 $\tau_p$  が大幅に向上した。

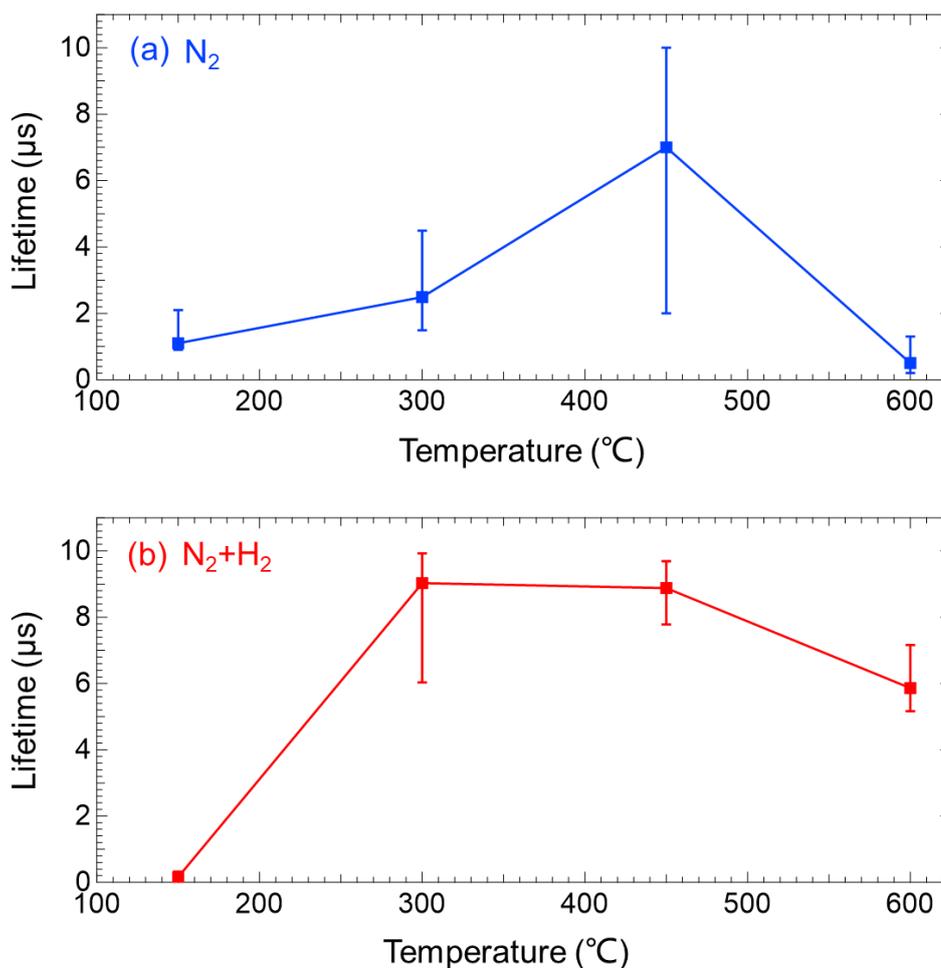


図 5-9  $\tau_p$  の熱処理温度依存性

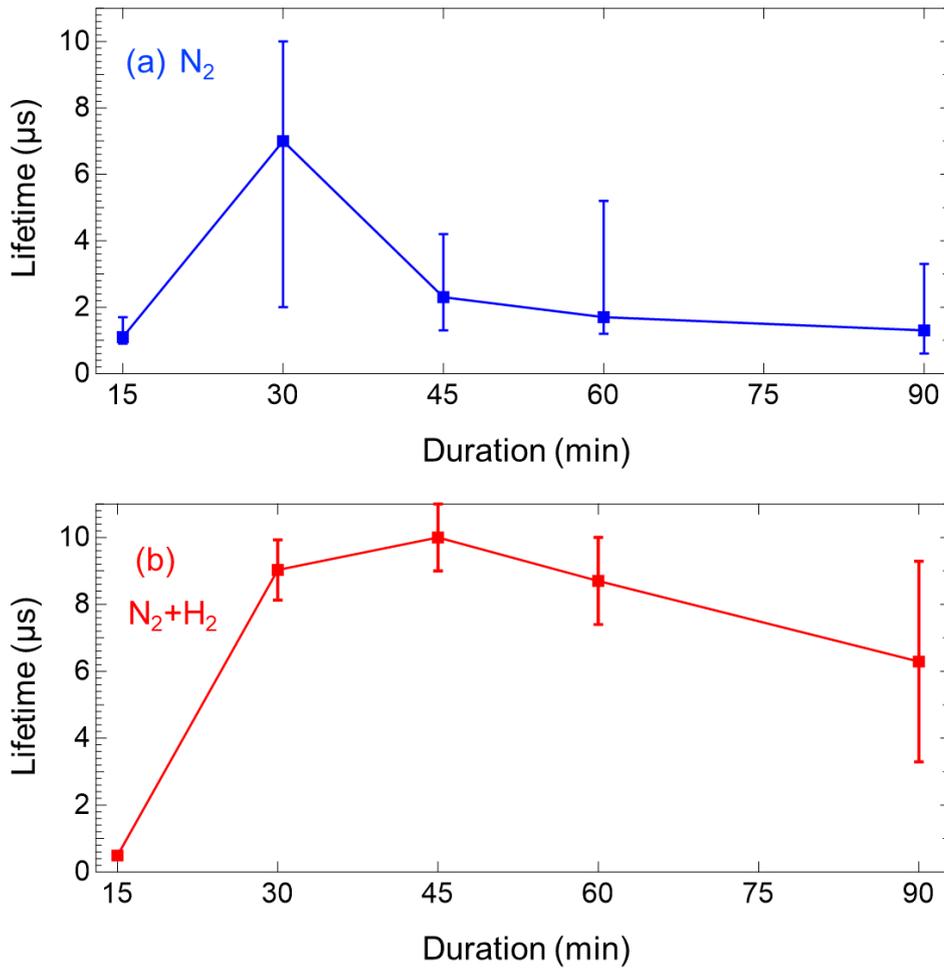


図 5-10  $\tau_p$  の熱処理時間依存性

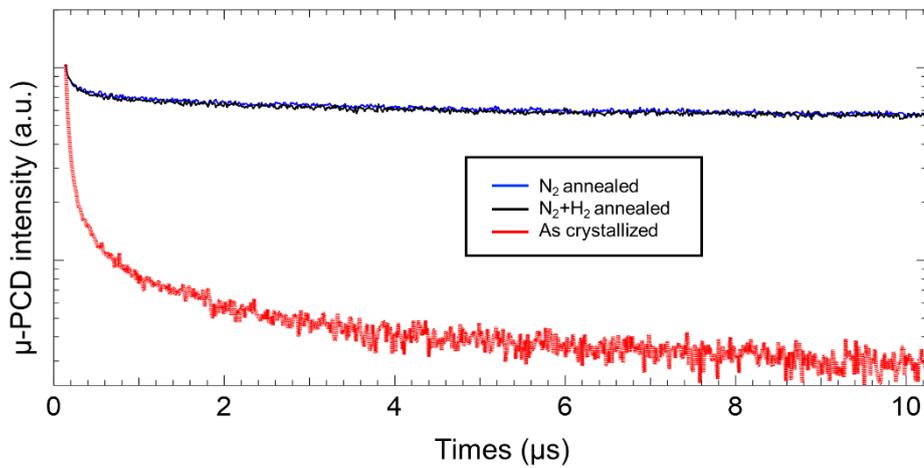


図 5-11 熱処理前後の試料の減衰曲線

### 5.3 Cat-HT により低欠陥化

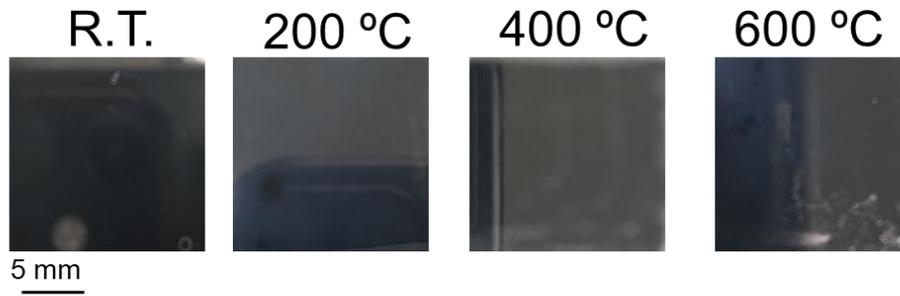
本節では、Cat-HT 条件の最適化のために  $T_{\text{sub}}$ 、圧力、水素流量、処理時間が試料の  $\tau_p$  に与える影響を調査した。

Table 5-2 に各依存性での Cat-HT 条件を示す。全ての  $T_{\text{Cat}}$  を 1900 °C に固定した。(1)  $T_{\text{sub}}$  依存性では、温度が R.T.–600 °C で、圧力 65 Pa、水素流量 100 sccm、処理時間 30 min で行った。(2) 圧力依存性では、圧力 1–120 Pa で行った。(3) 水素流量依存性では、水素流量 1–200 sccm で行った。(4) 処理時間依存性では、処理時間 10–50 min で行った。Cat-HT 後の試料について、 $\mu$ -PCD で  $\tau_p$  とテストセルの  $V_{\text{oc}}$  で評価を行った。

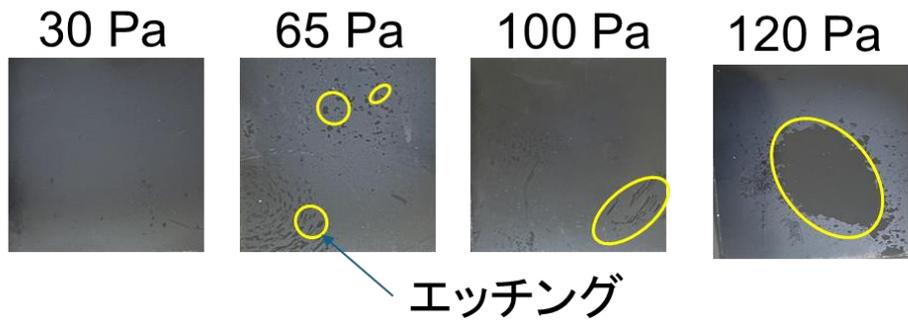
Table 5-2 各 Cat-HT の条件

(1) $T_{\text{sub}}$ 依存性		(2) 圧力依存性	
$T_{\text{sub}}$	R.T.–600 °C	$T_{\text{sub}}$	400 °C
$T_{\text{Cat}}$	1900 °C	$T_{\text{Cat}}$	1900 °C
Pressure	65 Pa	Pressure	1–120 Pa
H <sub>2</sub>	100 sccm	H <sub>2</sub>	100 sccm
Duration	30 min	Duration	30 min
(3) 水素流量依存性		(4) 処理時間依存性	
$T_{\text{sub}}$	R.T.–600 °C	$T_{\text{sub}}$	R.T.–600 °C
$T_{\text{Cat}}$	1900 °C	$T_{\text{Cat}}$	1900 °C
Pressure	65 Pa	Pressure	65 Pa
H <sub>2</sub>	1–200 sccm	H <sub>2</sub>	100 sccm
Duration	30 min	Duration	10–50 min

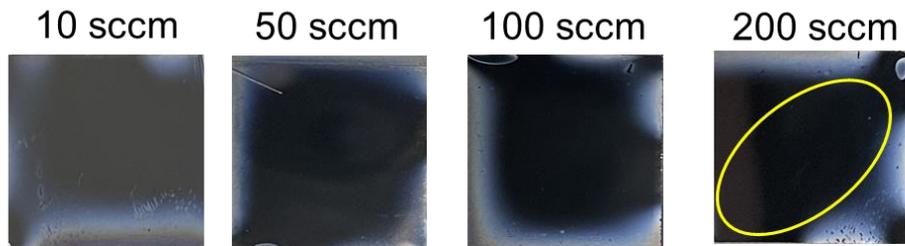
(1) 基板温度依存性



(2) 圧力依存性



(3) 水素流量依存性



(4) 処理時間依存性

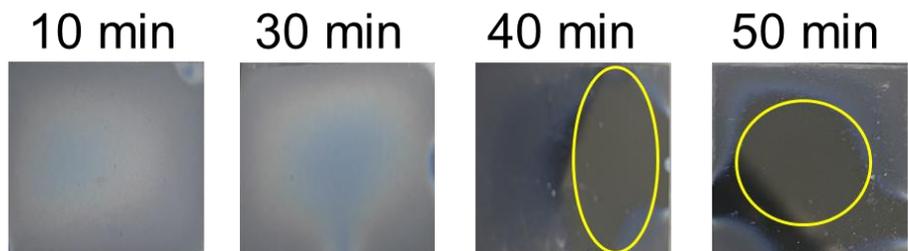


図 5-12 Cat-HT 後の表面写真

図 5-12 に Cat-HT 後の表面写真を示す。(1)  $T_{\text{sub}}$  依存性実験では、どの  $T_{\text{sub}}$  においても、膜エッチングが観察されなかった。(2) 圧力、(3) 水素流量、(4) 処理時間が增大するにつれて、エッチングが起こることが目視で観察された。過度の Cat-HT 処理により n-poly-Si 表面がエッチングされて凹凸が増大し、新たな欠陥が増加したと考えられる。Cat-HT 処理時の圧力と処理時間などの調整やエッチング抑止のための保護層の堆積により、さらなる低欠陥化性能の向上が期待される。

図 5-13 に、(1)~(4)の Cat-HT 実験による  $\tau_p$  の変化を示す。 $T_{\text{sub}}$  依存性では 400 °C 付近で顕著な少数キャリア寿命の向上が観測された。400 °C 付近で水素拡散が効果的に行われた影響だと考えられる。固体中の水素の拡散係数  $D$  と温度  $T$  が指数関数の関係であり、以下の式 (5-1) で表すことができる。

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5-1)$$

ここで、 $D_0$  は定数、 $Q$  は拡散活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。拡散係数  $D$  は  $T$  の増加につれ増加すると考えられる。

$T_{\text{sub}}$  が 400 °C を超えたあたりで  $\tau_p$  が減少傾向を示した。400 °C を超えたあたりでは、膜内への水素拡散より膜外への水素脱離の影響が大きくなったと考えられる[7, 16, 17]。

圧力依存性では、圧力の上昇に伴い  $\tau_p$  が向上傾向であることが観測された。これは、圧力が高いほどチャンバー内に存在可能な水素ラジカルの時間が大きくなり、試料と水素ラジカルの接触頻度が多くなったと考えられる[17]。65 Pa を超えると  $\tau_p$  が低下している。圧力を増加させた Cat-HT 時には、n-poly-Si 膜表面での H ラジカルの衝突頻度が増大するが、n-poly-Si 中の欠陥を終端する役割を持つ H 原子が、 $\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$  の反応により引き抜かれて[7]、欠陥を生成する問題や、H が Si 自身をエッチングするといった問題が生じると考えられる。

次に、原子状 H の平均自由行程  $\lambda_{\text{H}}$  を概算する[7, 16]。

$$\lambda_{\text{H}} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n_{\text{H}}} \quad (5-2)$$

$\sigma$  は H ラジカルの幾何学的な球体面積であり、 $\sigma=4\pi(r_{\text{H}})^2$ 、 $r_{\text{H}}$  は H ラジカルの半径、 $n_{\text{H}}$  はチャンバー内の H ラジカルの密度を示す。水素雰囲気中において、チャンバー内の水素分子密度  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) を理想気体の状態方程式 (5-3) を用いて近似する。

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (5-3)$$

チャンパー内の圧力 ( $P_g$ ) とガス温度 ( $T$ ) における  $1 \text{ cm}^3$  あたりのガス密度は (5-4)、(5-4) 式を示す。

$$n_H = N_A \times \frac{P_g(\text{Pa})}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa/atm}} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1000(\text{cm}^3/\text{l})} \times \frac{1}{T(\text{K})} \quad (5-4)$$

$$= 7.25 \times 10^{16} \times \frac{P_g(\text{Pa})}{T(\text{K})} \quad (5-5)$$

気相中の平均的な分子の温度は、少なくとも  $450 \text{ K}$  であることが見積もられており[19]、 $65 \text{ Pa}$  の Cat-HT 条件の下においては (5-5) 式は  $n_H=1.05 \times 10^{16} /\text{cm}^3$  となる。

ここで、H ラジカルが半径  $r_H= 3.1 \times 10^{-10} \text{ cm}$  の剛体球であり[18]、共にマクスウェルの速度分布を持つと仮定する。その時の H ラジカルの  $\lambda_H$  は

$$\lambda_H = \frac{kT}{\sqrt{2} \times 4\pi(3.1 \times 10^{-10})^2} \cong 55.9 \text{ cm} \quad (5-6)$$

$P_g= 120 \text{ Pa}$  の場合  $\lambda_H= 30 \text{ cm}$  である。

触媒体-基板間距離 (Catalyzer-Substrate Distance:  $D_{cs}$ ) が  $10 \text{ cm}$  のため、どの  $P_g$  においても、H ラジカルが基板に到達すると考えられる。そのため、 $P_g$  の増大により、試料と触媒体間の H ラジカル密度は増加すると考えられる。これらの過剰な H ラジカルにより、n-poly-Si 膜の表面での引き抜きとエッチングが生じて、欠陥を増加したと推測する[7, 17]。以上より、 $P_g$  は、 $\tau_p$  を変化させる重要なパラメータであることが明らかとなった。

水素流量依存性では  $50\text{--}100 \text{ sccm}$  で少数キャリア寿命が向上傾向であることが観測された。また、 $100 \text{ sccm}$  を超えたあたりでは、少数キャリア寿命が減少傾向を示した。これは、水素流量が高いほど水素ラジカルがチャンパー内に存在できる時間が短くなり、試料との水素ラジカルの接触頻度が少なくなったと考えられる。結果から、 $100 \text{ sccm}$  が最適値であると判断した。

処理時間依存性では、 $10\text{--}30 \text{ min}$  で少数キャリア寿命の向上が飽和傾向であることが観測された。 $30\text{--}50 \text{ min}$  で膜深くに H が拡散したと考えられる。結果から、飽和時間の中間である  $30 \text{ min}$  が最適値であると判断した。H の拡散長  $L_D$  を、報告されている Si 中の H の拡散係数  $D_H$  [20] と処理時間  $t = 1800 \text{ s}$  から式(5-7)の

関係を用いて計算すると、

$$L_D = \sqrt{D_H t} \quad (5-7)$$

400 °C では拡散係数  $3.04 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、拡散長  $0.74 \mu\text{m}$  である。膜厚約  $4 \mu\text{m}$  と H の拡散長の上に大きな差があり、H の拡散が不十分であったことが示唆される。Cat-CVD で FLA 結晶化した n-poly-Si 薄膜中の H の拡散係数の報告値には大きなばらつきがあるが[20]、膜品質をさらなる向上の余地があると期待される。

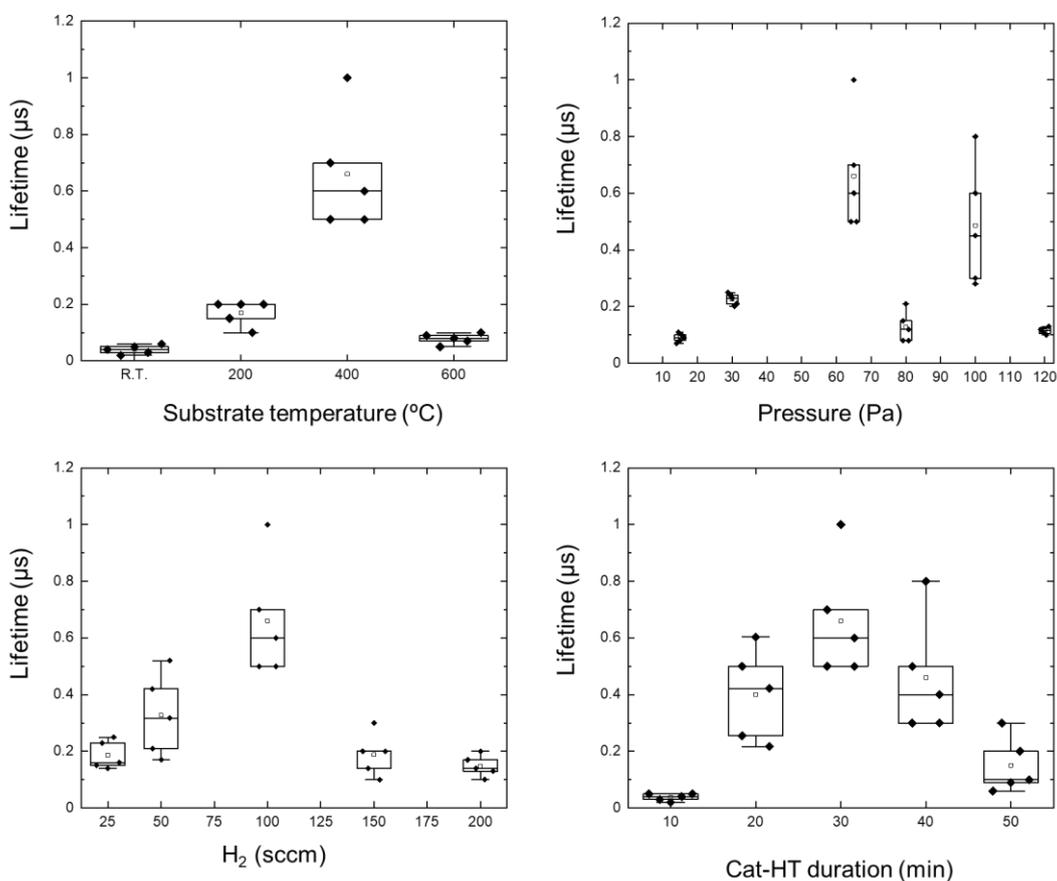


図 5-13 各依存性条件で Cat-HT 後の効果

$V_{OC}$  は欠陥の影響を直接受けるので、 $J-V$  の  $V_{OC}$  を使って Cat-HT の影響を判断する。図 5-14 に、各依存性条件での Cat-HT 後の  $V_{OC}$  を示す。水素処理をすることで、 $V_{OC}$  が大幅に向上した。これは水素処理により n-poly-Si 内部欠陥での DB が終端されて、再結合が減少されたためだと考えられる。この結果から、Cat-

HT は FLA により形成した n-poly-Si 膜への低欠陥化は、太陽電池特性の向上に有用であると考えられる。

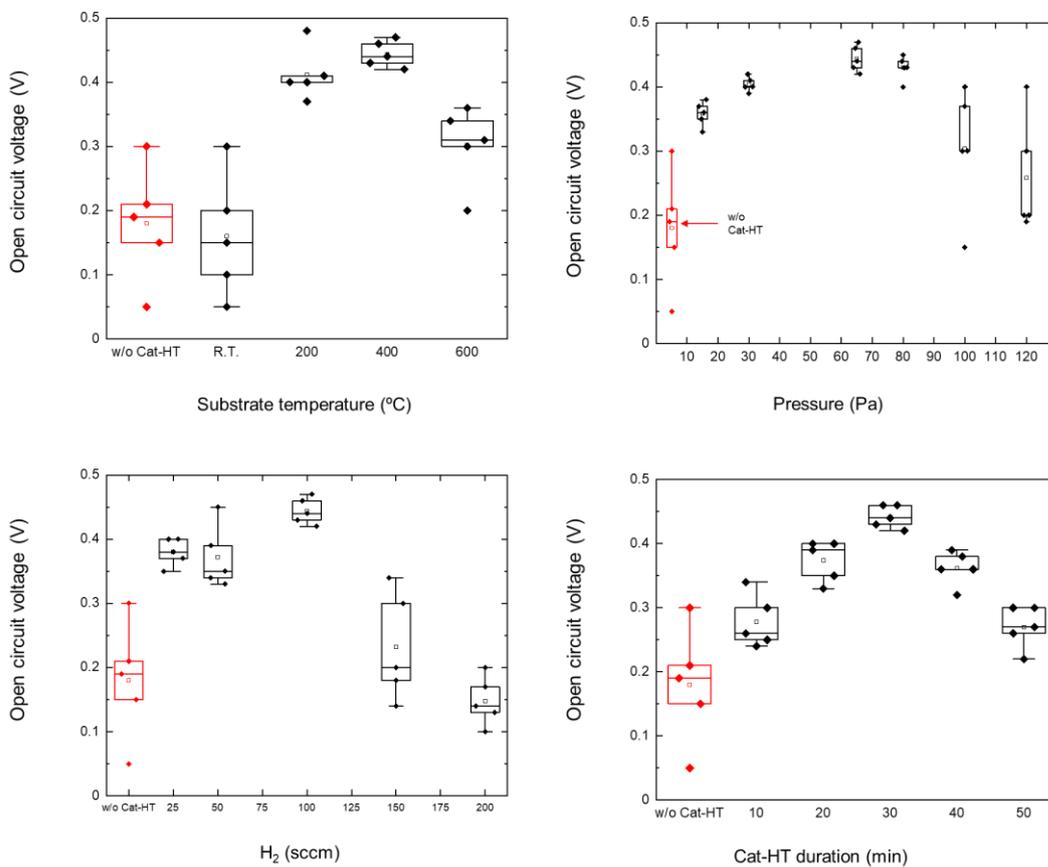


図 5-14 各依存性条件で Cat-HT 後  $V_{oc}$  の結果

## 5.4 まとめ

FLA 結晶化を行った n-poly-Si 品質の改善を試みた。Cat-CVD 装置での改善処理においては、 $\tau_p$  の増大が見られ、パッシベーション改善への有効性が確認された。具体的な処理条件を決定し、 $\tau_p$  と  $V_{oc}$  における評価した。以下のことが明らかとなった。

1) i-a-Si:H 膜を高温で堆積した試料の  $\tau_p$  が低下した。低温で堆積することにより、epi 成長が抑制され、高いパッシベーション性能が得られた。i-a-Si:H 膜とより高い基板温度での 20 nm の p-a-Si:H 膜の形成により  $\tau_p$  が向上した。原因としては高温の p 層が i-a-Si:H の膜に対しアニールしたため、膜中の水素移動が発生し、n-poly-Si 界面の DB が終端されたためだと考えられる。

2) Cat-CVD 法で堆積した i-a-Si:H 積層構造の採用により高パッシベーション性能が得られた。薄い 1 層目は界面層として機能し、2 層目の膜厚がパッシベーション効果に大きな役割を果たすことが確認した。厚い膜はより多くの水素を含み、十分な水素が DB と結合して、 $\tau_p$  が良くなることを示唆している。

3) n-poly-Si 膜に存在する水素を利用し、熱処理を行い i-a-Si:H 積層構造と同等なパッシベーション性能が得られた。低温度及び短時間の熱処理は DB の終端が不十分であるため、キャリア寿命が低下し、高温度及び長時間の熱処理で  $\tau_p$  も低下している。原因として高温で熱処理は Si-H 結合が切断され、一方長時間の熱処理は膜内の水素が大量に失われると考えられる。

4) Cat-HT で n-poly-Si 膜内の粒界やクラックの DB を終端することにより、 $\tau_p$  が若干向上し、0.44 V の  $V_{oc}$  を得た。Cat-HT による  $\tau_p$  と  $V_{oc}$  の向上が見られ、水素処理の有効性が確認された。過度の圧力、流量、処理時間の変化するにつれて、過度の Cat-HT により n-poly-Si 表面がエッチングされて、新たな欠陥の増加が起きたと考えられる。Cat-HT 時の圧力と基板温度などの調整により、さらなる低欠陥化になる。

本章の結果からテストセルを作製するときの条件を以下のように定めた。

- ⑥ エミッタとして p-a-Si:H は 300 °C、20 nm で堆積する。
- ⑦ 積層構造には一層目 120 °C、4 nm 以上を堆積する。二層目 300 °C、8 nm 以上を堆積する。
- ⑧ 熱処理時 N<sub>2</sub> 雰囲気は 450 °C、30 min で、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 雰囲気は 300 °C、45 min で行う。
- ⑨ Cat-HT は基板温度 400 °C、圧力 65 Pa、水素流量 100 sccm、処理時間 30 min で行う。

## 参考文献

- [1] H. Lin, M. Yang, X. Ru, G. Wang, S. Yin, F. Peng, C. Hong, M. Qu, J. Lu, L. Fang, C. Han, P. Procel, O. Isabella, P. Gao, Z. Li and X. Xu, *Nature Energy* **8**, 789 (2023).
- [2] 寺門裕樹, Cat-CVD で堆積した積層非晶質 Si 膜での結晶 Si 表面の高品質パッシベーション, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2021).
- [3] J. Wong, J. HUANG, S VARLAMOV, MA. GREEN, M. KEEVERS, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20(8)**, 915 (2011).
- [4] J. Wong, JL. HUANG, B. EGGLESTON, MA. GREEN, O. KUNZ, R. EVANS, MJ. KEEVERS, RJ. EGAN, *Journal of Applied Physics* **107**, 123705 (2010).
- [5] S. Steffens et al., *Mater. Sci. Eng.* **178**, 670 (2013).
- [6] 及川貴史, Cat-CVD a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の極薄酸化膜形成による品質改善, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2015).
- [7] 西崎昭吾, Cat-CVD 法を用いて作製する薄膜トランジスタの研究, 博士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2009).
- [8] 大橋亮太, ベイズ最適化を適用したシリコンヘテロ接合太陽電池応用に向けた水素化アモルファスシリコンの堆積条件の検討, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2024).
- [9] M. LUY, U. DAS, S. BOWDENZ, S. HEGEDUS and R. BIRKMIRE, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 326 (2011).
- [10] M. Lu et al., *Proc. of the 33<sup>rd</sup> IEEE PVSC, San Diego, California*, 1 (2008).
- [11] J. Allen et al., *Proc. of the 37<sup>th</sup> IEEE PVSC, Seattle, Washington*, 002545 (2011).
- [12] Froitzheim et al., *J. Non-Crys. Solids.* **663**, 299 (2002).
- [13] M. Rahmouni et al., *J. Appl. Phys.* **107**, 054521 (2010).
- [14] K. Ohdaira, *J. Vac. Soc. Jpn.* **55**, 535 (2012).
- [15] 小西武雄, Si ヘテロ接合太陽電池専用パッシベーション膜への ITO スパッタダメージとその改善, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2017).
- [16] Hideki Matsumura, Hironobu Umemoto, Karen K. Gleason, Ruud E.I. Schropp, *Catalytic Chemical Vapor Deposition Technology and Applications of Cat-CVD*, p343–374.
- [17] 柳雄大, 太陽電池応用に向けた薄膜多結晶シリコンの低欠陥化, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2022).
- [18] Hydrogen - Atomic Radius - H ([periodic-table.org](http://periodic-table.org))
- [19] Edith C. Molenbroek, H. Mahan, and Alan Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **82**, 1909 (1997).
- [20] Gorka, Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells, Helmholtz Zentrum Berlin (2010).

## 第6章 各改善における太陽電池特性の検討

### はじめに

本章では、テストセルの性能に対する第五章で検討したプロセスの有効性を確認するため、実際にセルを作製し、特性を評価する。本章で用いた各 a-Si の堆積条件及び処理条件は、これまでの実験結果に基づいて最適条件を使用した。

### 6.1 実験方法

作製した太陽電池構造はこれまでと同じ簡易裏面電極で、太陽電池化前の試料構造は n-poly-Si (4  $\mu\text{m}$ )/SiN<sub>x</sub>/テクスチャガラスである。この試料をもとに、後に示すプロセスを通して太陽電池を作製した。図 6-1 に作製プロセスを示す。

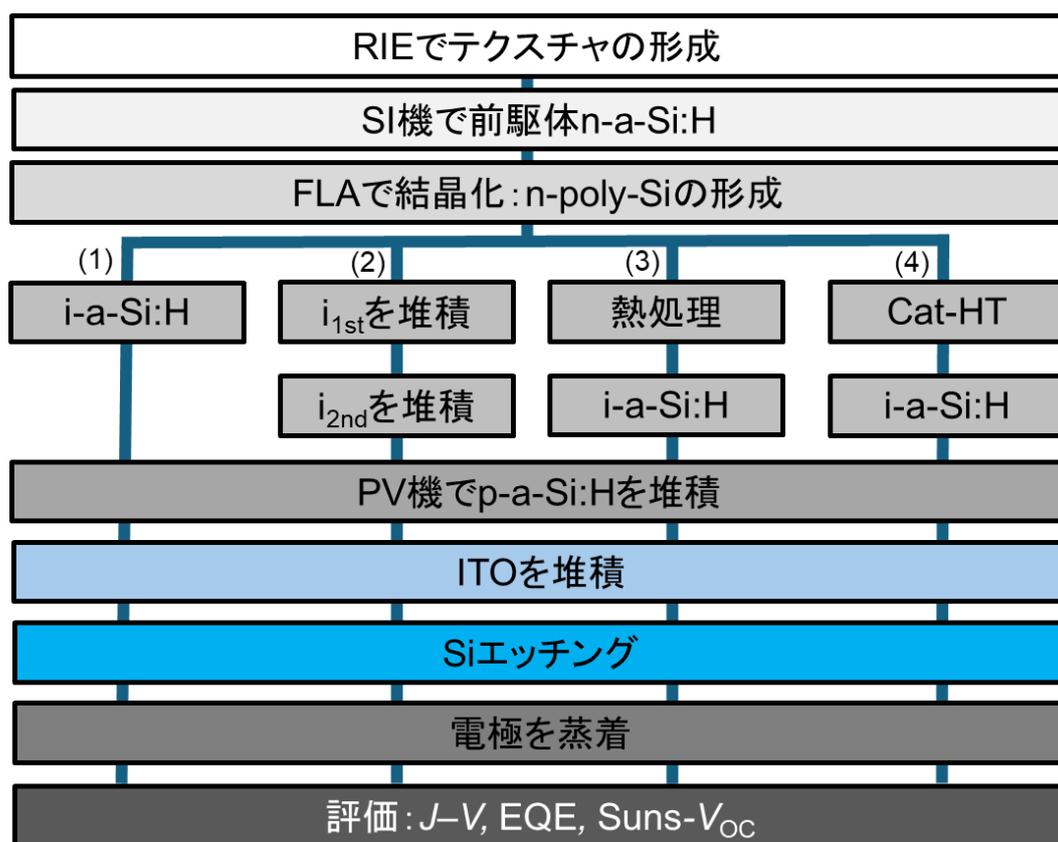


図 6-1 テストセルの作製手順

Table 6-1 各層の堆積条件

	Device	$T_{\text{sub}}$ (°C)	$T_{\text{Cat}}$ (°C)	Duration	Pressure (Pa)	Gas flow rate (sccm)			
						SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
n-a-Si:H	SI機	450	1800	50 min	1.1	200	0.02	0	10
i-a-Si:H	i <sub>1st</sub> PV機	120	1800	30 s	1	10	0	0	0
	i <sub>2nd</sub> PV機	300	1800	50 s	1	10	0	0	0
p-a-Si:H	PV機	300	1800	100 s	2	10	0	20	0
Cat-HT	V-Cat	400	1900	30 min	65	0	0	0	100

基板には、19.8 mm 角の Corning Eagle ガラスを使用した。反応性エッチング (RIE)により、ガラス表面にテクスチャを形成した。触媒化学気相堆積(Cat-CVD)法を用いて、基板温度 350 °Cで、80 nm の SiN<sub>x</sub>を形成した後に、基板温度 500 °Cで、膜厚~4 μm、P 濃度~2×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> の n-a-Si を堆積した。その後、FLA により結晶化させた。

#### (1) Single i-layer 構造

FLA 結晶化を行った試料上に  $T_{\text{sub}}$  が 120 °C で 10 nm の i-a-Si:H 膜及び 300 °C で 20 nm の p-a-Si:H を PV 機で堆積した。

#### (2) i-bilayer 構造

FLA 結晶化を行った試料上に PV 機で、i-bilayer 構造、i<sub>1st</sub> は 120 °C で膜厚 6 nm、i<sub>2nd</sub> は 300 °C で膜厚 10 nm、総膜厚~16 nm となるよう i-a-Si:H を堆積した。最後に、太陽電池応用を考え、基板温度 350 °C で、20 nm の p-a-Si:H を堆積し、p/i<sub>1st</sub>/i<sub>2nd</sub>-a-Si:H 積層構造とした。

#### (3) 熱処理

FLA 結晶化を行った試料に対し、欠陥終端化のために、電気炉において、(N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) の雰囲気中、ガス流量 1.0 L/min、300 °C、30 分間の熱処理を行う。Cat-CVD で 120 °C、10 nm の i-a-Si:H 膜及び 300 °C、20 nm の p-a-Si:H を堆積した。

#### (4) Cat-HT

V-Cat 装置を用いて基板温度 400 °C、圧力 65 Pa、水素流量 100 sccm、処理時間 30 min で行う。H ラジカルを利用して欠陥終端化を行った。

上述それぞれの処理後、ITO をスパッタにより堆積した。ITO 上に Φ8 mm のカプトンテープを貼り、質量比 HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O = 1:3:30:66 の混合液に浸漬して Si のエッチングを行った。その上に Al 電極を蒸着により堆積した。

## 6.2 各改善における太陽電池特性結果

図 6-2 に Single i-layer 試料と i-bilayer 試料の 1 sun 光照射（実線）及び暗状態（破線）で測定の  $J-V$  特性を示す。光  $J-V$  特性曲線が得られており、作製したデバイスの動作が確認され、上述の改善プロセスにおいても、太陽電池への応用可能であることが確認した。Single i-layer 試料の  $V_{OC}$  は 0.32 V であるのに対し、i-bilayer 試料では  $V_{OC}$  は 0.43 V に改善した。i-bilayer 構造により表面パッシベーション性能が向上したためと考えられる。 $J_{SC}$  が  $0.011 \text{ mA/cm}^2$  から  $0.024 \text{ mA/cm}^2$  に向上した。また、i-bilayer 構造を利用しても最大の EQE は 5%以下であった。Single i-layer と i-bilayer 試料において、低い太陽電池特性の原因として n-poly-Si 膜内の欠陥が原因であると考えられる[1–3]。a-Si:H 膜に FLA を行うと、膜中に含まれている水素の脱離を伴って結晶化されるために、欠陥密度が高い poly-Si 膜になってしまう可能性がある[4, 5]。実際に、本研究室の過去の研究において、FLA により a-Si 膜を結晶化させた際、a-Si の時点では  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  台であった欠陥密度が、FLA により結晶化させることで、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  台に増加するという結果が得られている[4–6]。そのため、FLA により poly-Si 膜を形成した場合にも、新たな DB を形成している可能性が高い。一方、粒界や粒内の欠陥がキャリアの再結合を引き起こしている可能性もある。したがって、表面パッシベーションのみならず、FLA 後の poly-Si 膜への低欠陥化処理が必要となる。

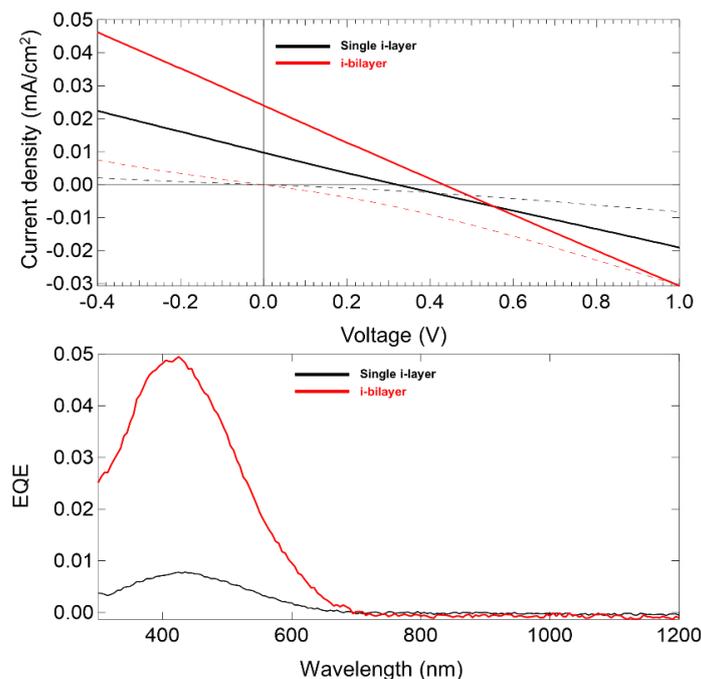


図 6-2 Single i-layer と i-bilayer 試料の  $J-V$  特性曲線と EQE スペクトル

次に、今回作製した太陽電池の中で最も特性が良かった 熱処理試料と Cat-HT 試料の各特性を比較する。この 2 つの試料は、太陽電池作製は同時期に行ったものである。図 6-3 に両試料の熱処理及び Cat-HT における  $J-V$  特性と、EQE を示す。 $J-V$  特性より、両者の  $V_{oc}$  は同程度の値となっているにもかかわらず、 $J_{sc}$  が熱処理を用いた方が低い値になっているのは、やはり n-poly-Si 膜内に残留 H を利用することで、結晶粒界の DB 終端化の不足が原因であると考えられる。また、EQE を見ると、波長 300–660 nm 範囲において Cat-HT 試料の方が約 1.5 倍の EQE を示しているが、長波長側を比較すると、多少熱処理試料の方が良い値となっている。これは、第四章に検討した Cat-HT 過程中に H ラジカルの拡散長 ( $0.74 \mu\text{m}$ ) が短く、ガラス/Si 付近に未終端化の欠陥の DB が多く、長波長領域における光はより深い膜のところに吸収される。励起されたキャリアがすぐに再結合されるため、キャリア収集が行えないことを示唆している。

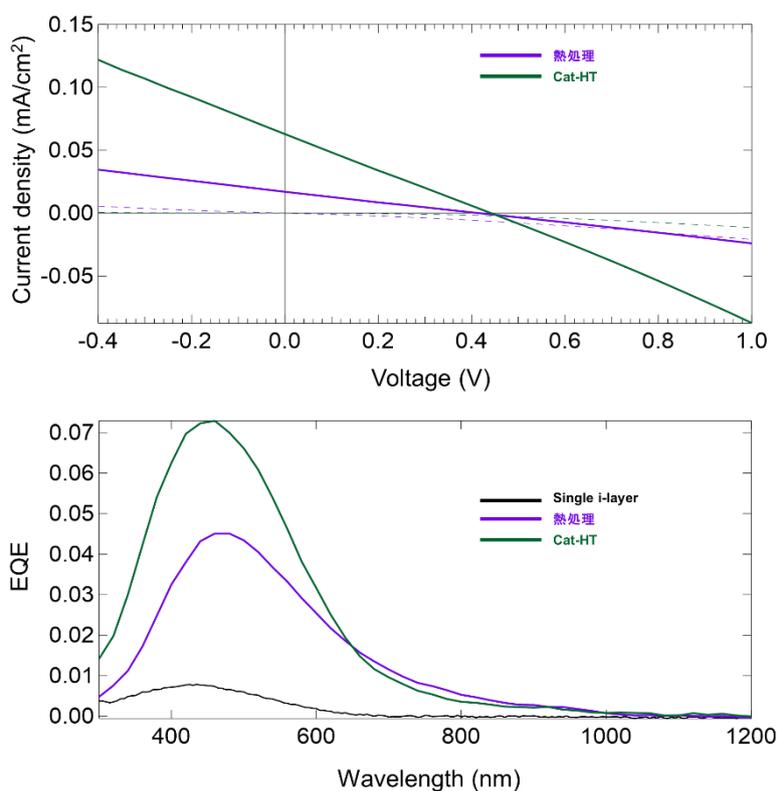


図 6-3 熱処理と Cat-HT 試料  $J-V$  特性曲線の EQE

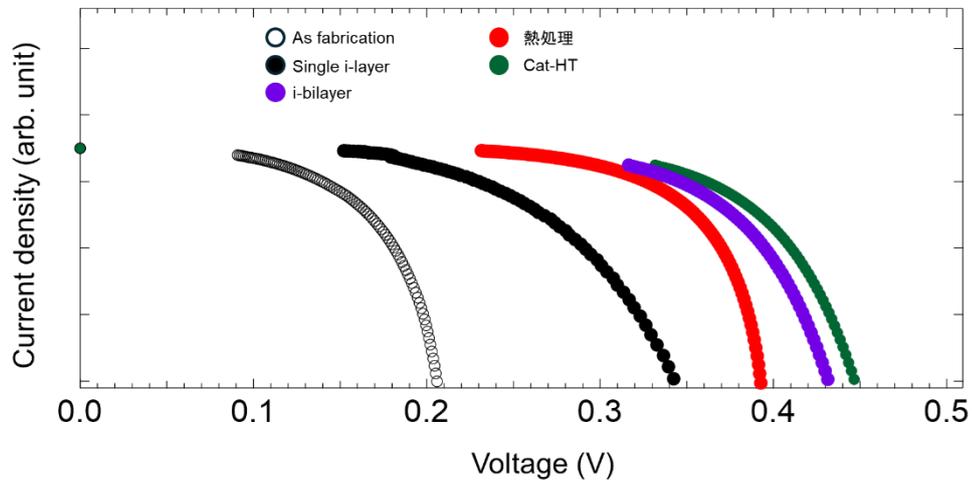


図 6-4 Suns- $V_{OC}$  結果

Table 6-2 各改善における太陽電池特性結果

	Single i-layer	i-bilayer	熱処理	Cat-HT
EQEにより算出した $J_{SC}$ 理論値 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.069	0.42	0.69	1.0
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.011	0.024	0.017	0.063
$V_{OC}$ (V)	0.32	0.43	0.42	0.44
Suns- $V_{OC}$ (V)	0.34	0.40	0.40	0.45
FF	0.24	0.24	0.24	0.25
pFF	0.61	0.70	0.61	0.69
$R_{sh}$	4.6	30	26	76

図 6-4 に Suns- $V_{OC}$  の結果を示す。Table 6-2 に全ての改善処理を行った試料の太陽電池特性結果をまとめる。Single i-layer のものに関してみると、Cat-HT 試料も熱処理試料も EQE から算出する  $J_{SC}$  が Single i-layer 試料より 1 桁以上大きいことを確認した。どの試料においても、 $R_{SH}$  は市販セルよりはるかに小さい

ことが判明した。これは、第 3-5 章で述べたように、FLC poly-Si 膜中の多くの亀裂と欠陥による影響が原因であると考えられる。

図 6-5 に試料の構造図を示す。図 6-6 に先行研究である家後氏の実験を参考にした。「Cat-HT」試料は本研究で作製した Cat-HT 試料であり、「HZB」試料は HZB の Cham 氏より提供していただいたものを用い、家後氏より HZB で太陽電池化した。HZB 試料はガラス基板上に電子線 (EB) 蒸着法により i-a-Si 膜を堆積し、FLA により結晶化させた。形成した i-poly-Si 膜は、ドーパント源として  $\text{PH}_3$  を用いた RF プラズマ処理を行うことで Si に P 原子を拡散した[7]。その後、PECVD で  $600\text{ }^\circ\text{C}$  で水素プラズマ処理を行った。i-a-Si および p-a-Si を PECVD で、ITO をスパッタにより堆積した[7]。Cat-HT 試料と HZB 試料を比較すると、どちらも  $J_{sc}$  が非常に低い。テストセルであるため、 $R_s$  が高いことが原因である[8, 9]。HZB 試料は  $15\text{ }\mu\text{m}$  の吸収体、結晶粒径が  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上の結晶粒を持つ n-poly-Si である。Cat-HT の試料では、試料全体に多数の微細な亀裂が観察された。一方、HZB 試料では、試料縁辺部分のみに多く亀裂がみられた[7]。 $V_{oc}$  は HZB 試料と同程度の値が得られた。本研究室で以前の記録値  $0.31\text{ V}$  より大きい  $V_{oc}$  が得られた。Cat-HT により  $V_{oc}$  の向上、試料の低欠陥化により有効であることが明らかになった。Cat-HT は太陽電池特性の向上に有用であると考えられる。第五章の結果は水素ラジカルの拡散長が約  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  であり、 $4\text{ }\mu\text{m}$  の膜厚に対し、より深い膜のところに DB の終端化が不足しているため、HT 時の圧力、水素流量と基板温度などの調整により、さらなる太陽電池特性の向上が期待される。

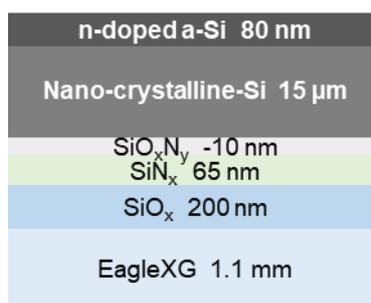


図 6-5 HZB により提供した試料の構造図[7]

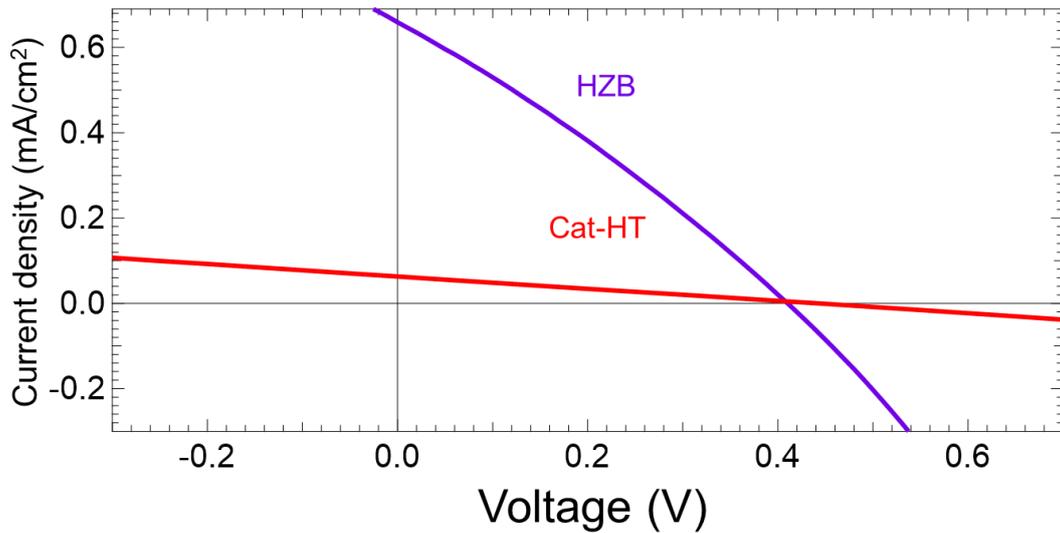


図 6-6 Cat-HT 試料と HZB で作製した試料[7]の比較

### 6.3 キャリア拡散長の検討

太陽電池特性の低下はキャリア拡散長の影響を考えられる。一般に、キャリア拡散長  $L_D$  は、

$$L_D = \sqrt{\frac{\mu kT}{q} \tau} \quad (6-1)$$

で表される。 $\tau$ は少数キャリア寿命 ( $\tau_p$ ) を表わす。また、移動度  $\mu$  は少数キャリアの移動度 ( $\mu_p$ ) であり、ホール測定した移動度は多数キャリアの移動度 ( $\mu_n$ ) であることに注意が必要である。しかし、c-Si の  $\mu_n$  は  $\mu_p$  の 1-3 倍であり[10-12]、ここでは  $\mu_n$  から  $\mu_p$  を算出した。n-poly-Si 膜の  $\mu_n$  は  $5.87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とし、 $\tau_p$  は  $0.05 \text{ }\mu\text{s}$  とする。このとき、室温 (300 K) におけるキャリア拡散長は式 (6-1) より、 $L_D = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$  となる。これは結晶粒径より十分大きな距離である。すなわち、キャリアは多くの粒界のバリアを越えて拡散できる。しかし、図 6-7 に示すように  $4 \text{ }\mu\text{m}$  の膜厚に対し、 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  の拡散長が不十分のため、正孔コンタクトとして p-a-Si 領域に収集が少なく、 $J_{sc}$  が低下していると考えられる。よって、吸収層の膜厚を低減することで、太陽電池特性の向上が期待される。また、少数キャリア

を回収するエミッタ層を拡散長程度にパターンニングすれば、 $J_{sc}$  を向上できると推測される。

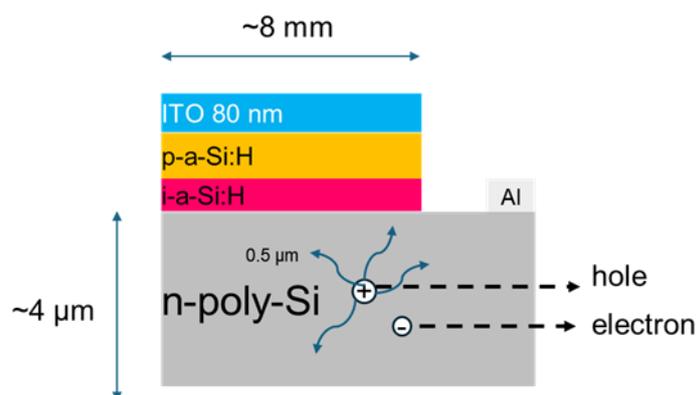


図 6-7 少数キャリアが拡散する概念図

## 6.4 $J_{sc}$ 改善の検討

第三章に述べたように FLA 結晶化を過程に残留応力また水素脱離により亀裂が発生した。キャリア移動度は不十分であり [4, 6]、粒内や粒界の欠陥がキャリア再結合の原因となっていると予想される。また、亀裂によるキャリアの輸送を阻害している。キャリアの輸送を改善するために、従来のパッシベーションと反射防止性能を有する  $\text{SiN}_x$  を使用せず、ガラス/Si の間に ITO 膜を挿入し、 $J_{sc}$  の改善を試みた。図 6-7 に試料の構造図 (左) とセル写真 (右) を示す。図 6-9 に、下地に ITO を用いた試料の  $J-V$  曲線を示し、発電特性を確認した。両構造の  $J_{sc}$  が  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  に向上した。これは ITO 膜がキャリアを輸送する役割を果たすと考えられる。また、 $V_{oc}$  は  $0.20 \text{ V}$  であり、改善の余地がある。FLA での結晶化時に膜剥離が発生した。これは、ITO 膜が原因となっていると考えられ [5]、太陽電池の下地としての利用は困難である。よって、ガラス/Si 間に輸送層を挿入することで、 $J_{sc}$  への改善に有効であり、ITO 膜は最適な方法ではないと明らかになった。

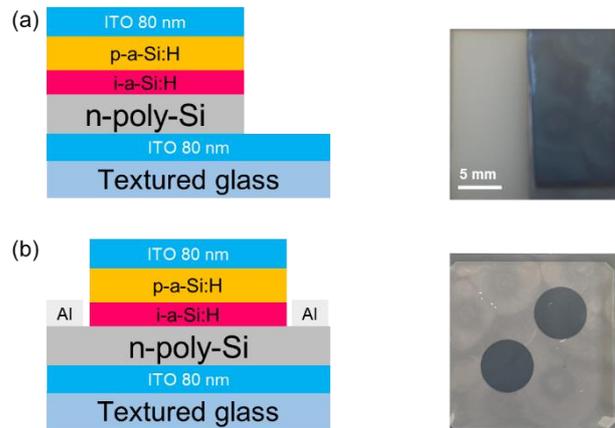


図 6-8 下地に ITO を用いた構造（左）と表面写真（右）

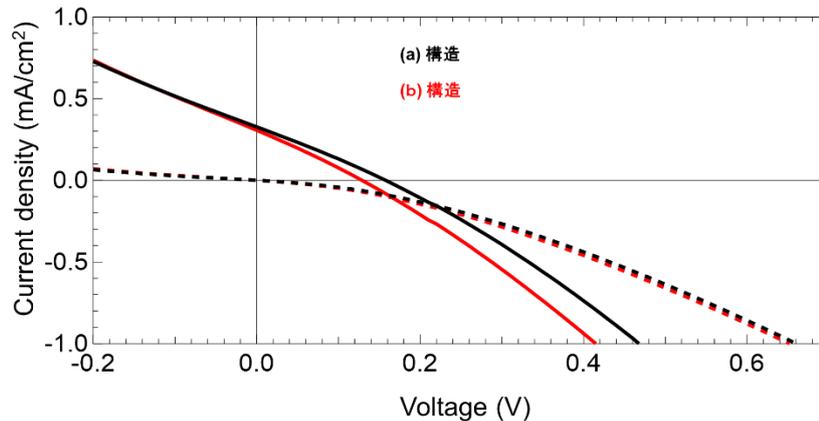


図 6-9 下地に ITO を用いた試料の  $J$ - $V$  曲線

## 6.5 各改善プロセスの総合応用

6.3 節に検討した少数キャリアの拡散長に基づいて、 $3.4 \mu\text{m}$  の前駆体  $n\text{-a-Si:H}$  を堆積し、FLA で結晶化させた。その後、図 6-10 に示すような作製プロセスでこれまでまとめた熱処理、Cat-HT 処理、 $i\text{-bilayer}$  構造それぞれのプロセスによりテストセルを作製した。図 6-11 に、作製後の  $1 \text{ sun}$  照射下での  $J$ - $V$  曲線を示す。 $J_{\text{sc}}$  が低いにもかかわらず、発電特性を確認した。 $J_{\text{sc}}$  が  $0.0001 \text{ mA/cm}^2$  であるに対し、 $0.60 \text{ V}$  の  $V_{\text{oc}}$  が得られた。ほぼ  $0.6 \text{ V}$  の試料において 3 つを再現した。各改善プロセスを連携的に利用し、 $V_{\text{oc}}$  が向上した。 $J_{\text{sc}}$  が非常に低いことは、光子がほとんど吸収されないか、すなわち表面でしか吸収されないことを示している。厚さわずか数十ナノメートルの  $p/i/n$  構造を持つ太陽電池が形成される。一方、図 6-10 の製造プロセスには、4 つの高温加熱装置と 1 つのスパッタ

装置が含まれている。ガラス基板と Si の熱膨張係数が異なるため、複数回の加熱-冷却サイクルが行われ、亀裂が増加する可能性が推測される。そのため、作製プロセスの簡易化を検討する必要がある。また、複数回の加熱工程は、Si-H 結合を破壊し、6.2 節に述べたように新たな亀裂やボイドなどの欠陥を引き起こす [4, 5]。一方、熱処理、Cat-HT により亀裂や粒界の DB を終端できるにもかかわらず、キャリアが室温 1sun 照射下で数百 nm の亀裂を通過できないと考えられる。したがって、さまざまな改善処理によって欠陥を低減し、 $V_{oc}$  が向上した。 $J_{sc}$  の低下は膜中亀裂が最大の原因と明らかになった。一方で、約 0.60 V の  $V_{oc}$  が得られており、この値は、ウエハを用いた結晶 Si 太陽電池に匹敵するものである。Cat-CVD 成膜法と FLA 結晶化法のポテンシャルを示すとともに、本研究により開発した各種パッシベーション技術の有用性も示している。亀裂の抑制は、フォトリソグラフィ技術でエミッタの面積やパターンングの最適化を行い正孔収集を向上することで、 $J_{sc}$  をさらに改善することができる。

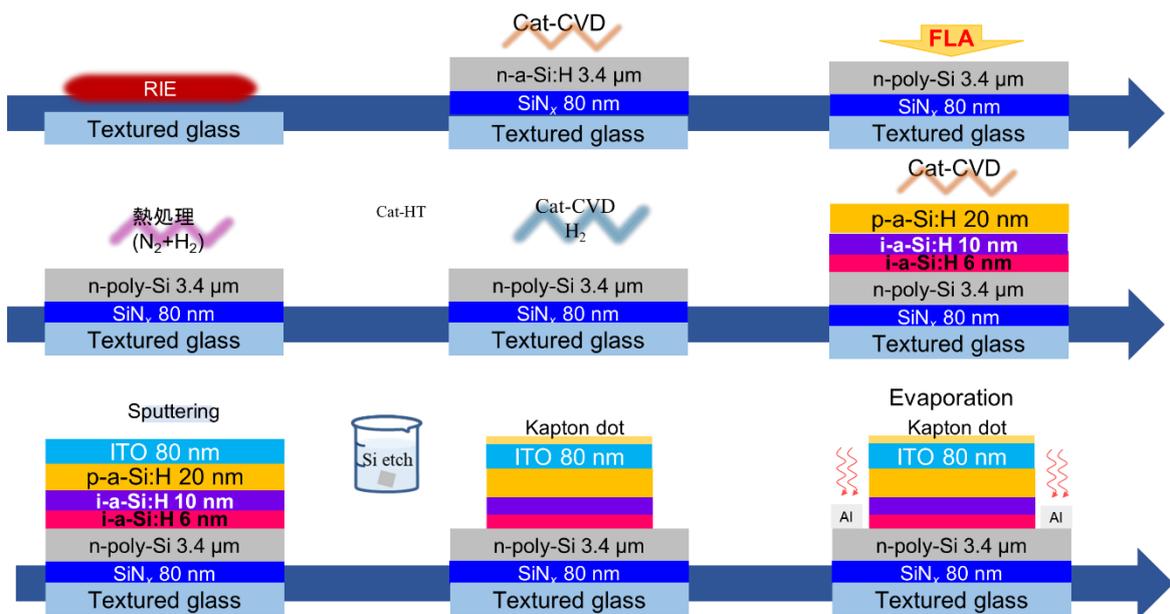


図 6-10 全ての改善プロセスを含む作製手順

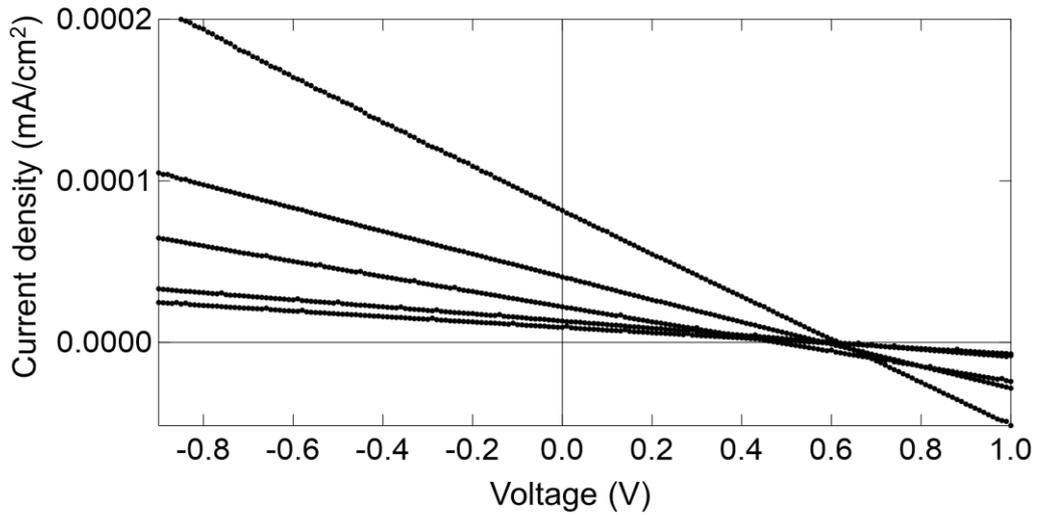


図 6-10 全ての改善プロセスを行った試料の  $J$ - $V$  曲線

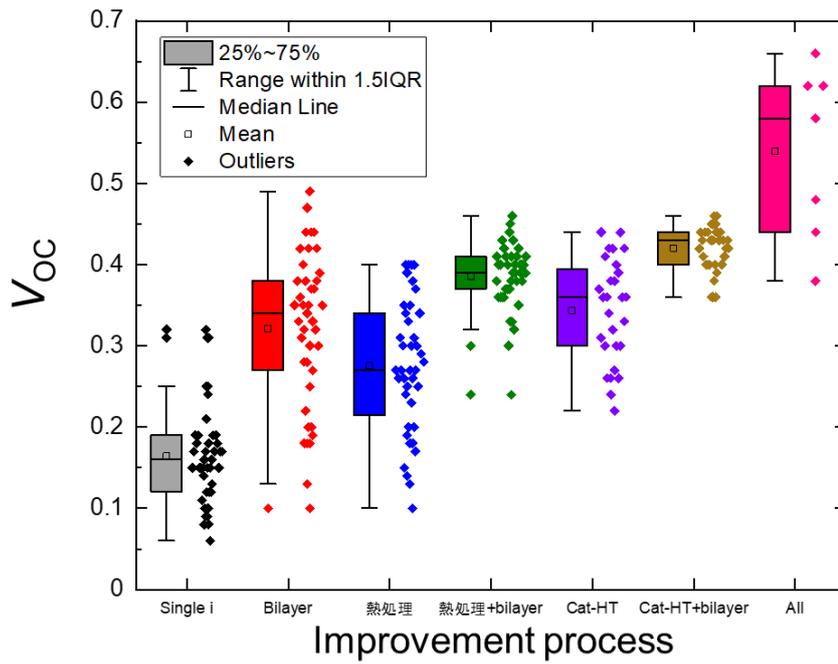


図 6-11 各改善処理後の  $V_{oc}$

図 6-11 に 1 つの改善手法のみを用いた場合、及び熱処理と Cat-HT をそれぞれ処理した上で bilayer を堆積した後の  $V_{oc}$  を示す。熱処理と Cat-HT を行った後に bilayer 構造を用いることで、顕著に  $V_{oc}$  が改善している。特に Cat-HT+bilayer

の改善手法では、 $V_{oc}$ を~0.4 V まで安定化させることができた。Table 6-3 に最適条件を表に示す。以下の実験条件を用いることで、 $V_{oc}$ は 0.67 V に達成した。

Table 6-3 各改善手法の最適条件

Heat treatment		Cat-HT		Bilayer	
$T_{sub}$	450 °C	$T_{sub}$	400 °C	$i_{1st}$	6 nm
Duration	30 min	Duration	30 min	$i_{2nd}$	10 nm
Gas	$N_2+H_2$	$H_2$	100 sccm	$SiH_4$	10 sccm
Heating rate	1 °C/s	Pressure	100 Pa	Pressure	1.1 Pa

## 6.6 まとめ

テストセルの性能に対する第五章で検討したプロセスの有効性を確認するため、実際にセルを作製し、 $J-V$ 、EQE、Suns- $V_{oc}$  特性における評価した。Cat-CVD 法でパッシベーション膜の堆積及び Cat-HT により、太陽電池特性の向上に有効であることを確認した。以下のことが明らかとなった。

- 1) Single i-layer 構造、i-bilayer 構造、熱処理、Cat-HT における四つの改善プロセスはテストセルへの改善に有効であることが明らかになった。Cat-HT は最も効果である。
- 2) Cat-CVD 法で堆積した i-bilayer 構造は Single i-layer 構造と比較して、太陽電池特性が向上した。i-bilayer 構造を採用することにより高パッシベーション性能が得られた。 $V_{oc}$  は積層構造を行えば 0.43 V 程度の値が得られた。本研究室の記録より 0.12 V 値が向上した。
- 3) n-poly-Si 膜に存在する水素を利用し、熱処理を行い i-a-Si:H 積層構造と同等なパッシベーション性能がえられた。 $V_{oc}$  は熱処理を行えば 0.40 V 程度の値を達成した。
- 4) Cat-HT が FLA 薄膜 n-poly-Si の低欠陥化に有効であることが明らかとなった。Cat-HT によりテストセルの特性が向上し、粒界欠陥での DB が終端されたため  $J_{sc}$  が 0.005 mA/cm<sup>2</sup> から 0.06 mA/cm<sup>2</sup> に向上した。また、Cat-HT 前のセル粒内や粒界の欠陥による  $V_{oc}$  は 0.30 V から 0.44 V に改善した。
- 5) 現状では改善プロセスを行っても太陽電池特性が不十分であり、原因として亀裂による電子と正孔の拡散長が短いと考えられる。この改善策として、亀裂の抑制が必須である。
- 6) ガラス/Si 間に ITO 膜を挿入することで、本研究に最大値の  $J_{sc}$  が得られた。Cat-HT 試料と比較して、約 4 倍大幅に向上した。ITO 膜はキャリアの横方向の輸送へ大きな役割を果たすと考えられる。
- 7) 全ての改善プロセスを行うと、これまで最大の 0.67 V の  $V_{oc}$  が得られた。各パッシベーション技術の導入により n-poly-Si 膜の表面および膜内での再結合が低減し、性能が改善したと考えられる。この  $V_{oc}$  値は、Si ウエハを用いた太

陽電池に匹敵するものであり、FLA により形成した poly-Si 膜や開発したパッシベーション技術の有用性を示すものである。

## 参考文献

- [1] K. Ohdaira et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DP04 (2010).
- [2] J. Wong, J. Huang, S Varlamov, MA. Green, M. Keevers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 915 (2011).
- [3] J. Wong, J. Huang, B. Eggleston, MA. Green, O. Kunz, R. Evans, M. Keevers, RJ. Egan, *Journal of Applied Physics* **107**, 123705 (2010).
- [4] 福田誠, 瞬間熱処理による poly-Si 膜の作製及び poly-Si 膜への欠陥終端化法に関する研究, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2006).
- [5] 藤原友子, フラッシュランプアニール法により形成された多結晶シリコン薄膜の構造解析と太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2008).
- [6] 西川拓也, フラッシュランプ熱処理により形成された多結晶シリコン薄膜の太陽電池応用のための物性評価, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2010).
- [7] 家後和美, FLA による非晶質・微結晶 Si 膜の多結晶化とその太陽電池応用, 修士論文, 北陸先端科学技術大学院大学, (2020).
- [8] S. Garud, C. T. Trinh, D. Abou-Ras, Bernd Stannowski, R. Schlatmann, B. Rech, and D. Amkreutz, *Sol. RRL.* **4**, 2000058 (2020).
- [9] N. Preissler, thesis “Front–Side Interface Engineering for Liquid–Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass” (2018).
- [10] T. Nishikawa, K. Ohdaira, and H. Matsumura, *Curr. Appl. Phys.* **11**, 604 (2011).
- [11] B. L. Anderson, R. L. Anderson, *Fundamentals of Semiconductor Devices*, McGraw-Hill (2005).
- [12] W. E. Beadle, J. Tsai, and R. D. Plummer, *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers*, (1985).

## 第7章 総括

本研究では FLA によって形成される poly-Si 膜の物性評価と、それを用いた太陽電池の作製を行った。物性評価として、第 3 章に前駆体 n-a-Si:H の堆積と結晶化、第 4 章にテストセルの試作、第 5 章に表面パッシベーションと低欠陥化について記述し、第 6 章には第 5 章でそれぞれの改善プロセスを用いた太陽電池の作製と、その特性についての結果を示した。以下、各章で明らかとなったことをまとめ、本論文の総括とする。

### 第 3 章

n-a-Si:H の堆積と結晶化について調査した。SiH<sub>4</sub> ガス流量と堆積圧力を増加させることによる、DR の向上を確認した。a-Si 堆積時の  $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  を調整すると、n-a-Si のドーピング濃度を制御できた。ドーピング濃度は  $2 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> であり、膜厚数  $\mu\text{m}$  の試料において FLA 照射前後の P ドーパントがほぼ均一な分布していることを確認した。この n-poly-Si 膜は太陽電池へ応用する可能になった。n-poly-Si の結晶機構は EC であることが明らかになった。 $Q_{\text{PH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$  流量比の増加により  $v_{\text{EC}}$  が向上した。原因として Si 中で電氣的に活性な P のドーピングを行うことで、結晶核発生までの時間は短くなり、膜全体が多結晶化するまでの時間は短くなったためと考えられる。P のドーピング濃度に対する結晶性について調査した。ドーピング濃度の増加にともない、結晶化率の減少、ラマンピークの FWHM の増加と低波数側へのシフトが見られた。XRD により結晶粒サイズが 10–20 nm と見積もられた。ドーパントが結晶成長に影響を与えていると考えられる。不純物効果のために P ドーパントは核生成が支配的になり、結晶粒の大粒径化が抑制されていると明らかになった。全ての試料においてドーピング濃度を問わず、90%以上高結晶化度の n-poly-Si 膜が得られた。

### 第 4 章

テストセルの作製プロセスの確立を目的に、簡易構造の裏面電極型太陽電池を作製した。まず、テストセルの Si エッチングプロセスのレートを決定した。テストセルは 0.2 V 前後の  $V_{\text{oc}}$  を示す光  $J$ - $V$  曲線から、作製したデバイスの動作を確認し、Cat-CVD 装置で簡易テストセルの作製が可能であることを実証した。ガラス側、Si 側どちらにおいても、 $J$ - $V$  曲線が測定できるから、FLA で形成した n-poly-Si を光吸収層として動作していることを確認した。スパッタによるパッシベーション性能の低下はアニールにより回復可能であることを確認した。

## 第5章

Cat-CVD法で表面パッシベーションに単層、積層構造の i-a-Si:H 膜を堆積することで、試料の  $\tau_p$  が大幅に改善した。特に、i-a-Si:H 積層構造の採用により高パッシベーション性能が得られた。膜内の低欠陥化は n-poly-Si 膜に存在する水素を利用し、300 °C、30 min の熱処理を行った結果、i-a-Si:H 積層構造と同等なパッシベーション性能が得られた。適度な熱処理条件が重要である。基板温度、H<sub>2</sub> 流量、ガス圧力、処理時間を調整することで、Cat-HT により  $\tau_p$  とセルの  $V_{oc}$  が向上した。H ラジカルは試料への拡散が不十分であるため、処理条件に改善の余地があることが分かった。H ラジカルが膜内に十分に拡散できるなら、 $V_{oc}$  がさらに向上すると期待される。

## 第6章

積層構造の i-a-Si:H 膜により、高パッシベーション性能が得られ、 $V_{oc}$  として 0.43 V を達成した。熱処理により  $V_{oc}$  は 0.40 V 程度の値となり、i-a-Si:H 積層構造と同等なパッシベーション性能がえられた。Cat-HT によりテストセルの特性が向上した。粒界欠陥での DB が終端されたため  $J_{sc}$  が 0.005 mA/cm<sup>2</sup> から 0.06 mA/cm<sup>2</sup> に向上し、Cat-HT 前のセル粒内や粒界の欠陥による  $V_{oc}$  は 0.30 V から 0.44 V に改善した。ガラス/Si 間に ITO 膜を挿入することで、本研究に最大値の  $J_{sc}$  が得られた。キャリアの横方向の輸送は太陽電池特性へ大きな役割を果たすと明らかになった。全ての改善プロセスを行うことで、約 0.6 V の  $V_{oc}$  が得られており、n-poly-Si のポテンシャルを示している。フォトリソグラフィ技術でエミッタの面積の最適化により正孔収集を向上することで、 $J_{sc}$  をさらに改善することができる。

## 7.1 今後の課題

本論文は Cat-CVD での膜堆積と FLA での結晶化による太陽電池作製における解決する諸問題について述べる。本研究を通して、発電層である n-poly-Si の特性改善はもちろんのこと、poly-Si/ガラス界面のバッファ層、poly-Si 膜に適した TCO 基板の設計など、太陽電池の構造を見直す必要があることが明らかとなったが、堆積速度が速いこと、原料ガスの利用効率が高いこと、結晶化が速いこと、大面積堆積・結晶化できることなどなどの長所を考えれば、潜在能力は高いと考えられる。Cat-CVD 法での i-a-Si:H 積層パッシベーション膜の堆積や水素ラジカル処理により高パッシベーション性能が得られた。n-poly-Si の膜品質を改善させ、少数キャリア寿命が向上し、 $V_{oc}$  はウエハを用いた太陽電池に匹敵する 0.60 V 程度の値を達成した。一方、現状では  $J_{sc}$  が不十分であり、原因として亀裂による電子と正孔の拡散長が短いと考えられる。そのため、亀裂の抑制が必要である。今後の研究の方向性の一つとして、現在得られているキャリア拡散長に見合った、より薄い吸収体層でセルを作製することが上げられる。もう一つは、下地として使用するキャリア輸送層の開発である。また、Cat-CVD 法に基づいて櫛型裏面電極 (Interdigitated back contact: IBC) 太陽電池への応用が期待されている。さらに、Cat-CVD 法でのエピタキシャル成長を利用した、単結晶シード層上への高品質な結晶 Si 膜の成長が期待される。

## 付録 A 触媒化学気相堆積 (Cat-CVD) 法

図 A1 に原料ガスに  $\text{SiH}_4$  と  $\text{H}_2$  を用いて a-Si:H を製膜する場合の、チャンバー内のガス分子とその分解ラジカルの簡易的な概略図を示す。 $\text{SiH}_4$  は触媒体表面上で Si と 4 つの H ラジカルに分解される (①)。一方、 $\text{H}_2$  は 2 つの H ラジカルに分解される。気相中や基板表面には、原料ガスである  $\text{SiH}_4$  や  $\text{H}_2$  がラジカルに比べて多量に存在しており、 $\text{SiH}_4$  分子と H ラジカルとの衝突反応 ( $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ ) により [1]、a-Si:H 膜の生成ラジカルと考えられている  $\text{SiH}_3$  が生成される (②)。 $\text{SiH}_3$  は他の分解ラジカルに比べて反応性が低く、基板表面における滞在時間が比較的長いことが知られている。a-Si:H 表面に滞在している時、H ラジカルと反応することにより、Si が生成されて a-Si:H を形成する (③)。

堆積圧力とガス流量を増加させて a-Si:H 膜を製膜する時、a-Si:H 膜表面での H ラジカルの衝突頻度が増大することが考えられる。そして、a-Si のネットワーク中の欠陥を終端する役割をもつ H ラジカルが、 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  の反応により引き抜かれて、欠陥を生成する問題や、H ラジカルが Si 自身をエッチングするといった問題が生じると考える。このようにして、H ラジカルによる過剰な引き抜きやエッチングにより、欠陥密度が増加したと推測する。

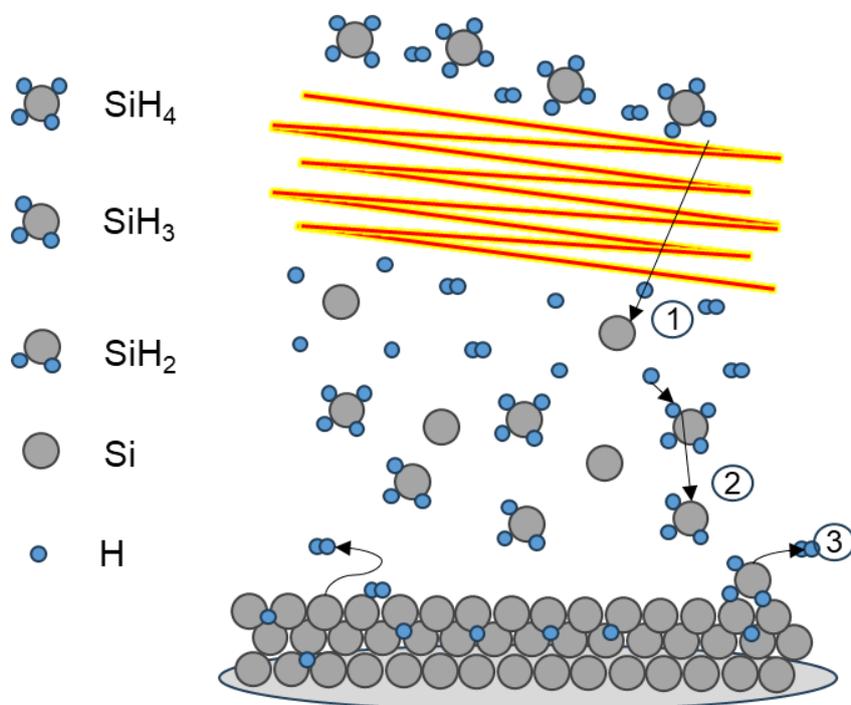


図 A1 チャンバー内のガス分子とその分解ラジカル

次に、a-Si:H を堆積する過程における H ラジカルのおおよその平均自由行程  $\lambda_H$  を概算する。1.1 Pa の雰囲気中におけるチャンバー内のガス分子密度  $n$  (/cm<sup>3</sup>) を、理想気体の状態方程式 (5-1) を用いて近似する。チャンバー内の圧力 ( $P$ ) とガス温度 ( $T$ ) における 1 cm<sup>3</sup> あたりのガス密度は第五章に検討した。

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (5-3)$$

チャンバー内の圧力 ( $P_g$ ) とガス温度 ( $T$ ) における 1 cm<sup>3</sup> あたりのガス密度は (5-4)、(5-4) 式のように表される。

$$n_H = N_A \times \frac{P_g(Pa)}{1.013 \times 10^5 Pa/atm} \times \frac{1 \text{ cm}^3}{1000(\text{cm}^3/l)} \times \frac{1}{0.082(\text{atm} \cdot l/\text{mol} \cdot K) \times T(K)} \quad (5-4)$$

$$= 7.25 \times 10^{16} \times \frac{P_g(Pa)}{T(K)} \quad (5-5)$$

気相中の平均的な分子の温度は、少なくとも 450 K 以下であることが見積もられており、1.1 Pa の製膜条件の下においては (5-3) 式は  $n = 1.77 \times 10^{14}$  /cm<sup>3</sup> となる。

ここで、SiH<sub>4</sub> 分子と H ラジカルの衝突を考える。気相中には比較的存在確率が高い SiH<sub>4</sub> 分子と H ラジカルのみが存在しており、この 2 種類のガスが半径  $r$  の剛体球であり、共にマクスウェルの速度分布を持つと仮定する。その時の H ラジカルの平均自由行程 ( $\lambda_H$ ) は

$$\lambda_H = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_a n_H + \sigma_b n_{\text{SiH}_4} \left(1 + \frac{M_H}{M_{\text{SiH}_4}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (A-1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \times 4\pi(1.0 \times 10^{-8})^2 \times 10^{13} + \pi(1.0 \times 10^{-8} + 3.0 \times 10^{-8})^2 \times 1.77 \times 10^{14} \times \left(1 + \frac{1}{18}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ \cong 1.07 \quad (A-2)$$

となる。ここで、 $\sigma_a$  と  $\sigma_b$  は H ラジカルと SiH<sub>4</sub> が運動しているときの幾何学的な断面積であり、 $\sigma_a = 4\pi(r_H)^2$ 、 $\sigma_b = \pi(r_H + r_{\text{SiH}_4})^2$  となる。 $r_H$  は H ラジカル、 $r_{\text{SiH}_4}$  はシラン分子の半径を、 $n_H$  と  $n_{\text{SiH}_4}$  はチャンバー内の H ラジカルと SiH<sub>4</sub> 分子の密度を、 $M_H$  と  $M_{\text{SiH}_4}$  はそれぞれの原子質量を示す。H ラジカルの平均自由行程を算出する際に、H ラジカル密度を SiH<sub>4</sub> 分子の 1/10 程度であると仮定した。その時

の H ラジカルの平均自由行程は 1.07 cm である。

$P_g$  を 1.1 Pa にしたとき  $\text{SiH}_4$  雰囲気中における Si 原子の平均自由行程を剛体球の衝突であると仮定して算出すると、(A-3) 式は (A-4) 式に書きかえられ、

$$\lambda_{\text{Si}} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_a n_{\text{Si}} + \sigma_b n_{\text{SiH}_4} \left(1 + \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiH}_4}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A} - 3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} \times 4\pi(1.0 \times 10^{-8})^2 \times n_{\text{Si}} + \pi(1.0 \times 10^{-8} + 3.0 \times 10^{-8})^2 \times 1.77 \times 10^{14} \times \left(1 + \frac{14}{18}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ \cong 0.84 \text{ cm} \quad (\text{A} - 4)$$

となり、Si 原子の平均自由行程は 0.84 cm になる。なお気相中の Si 密度 ( $n_{\text{Si}}$ ) は、 $\text{SiH}_4$  分子に比べて無視できる程度であるとして計算した。一方、a-Si 製膜時の最低圧力である 0.27 Pa の雰囲気中においては、Si 原子の平均自由行程は 3.43 cm となる。圧力の減少とともに Si 原子が基板に到着する割合は向上する。そこで、 $P_g$  を減少させればさせるほど、平均自由行程は長くなる。そのため、Si ラジカルが直接基板に付着する確率が高くなることが予測される。基板上に直接付着した Si ラジカルは基板表面上での付着確率が高く、密着性が向上するが、ボイドを形成しやすい種として知られている[2]。

一方、数 Pa 程度の圧力になると気相中で  $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$  の反応が進み、他の分子との反応が遅い  $\text{SiH}_3$  が基板まで到達し、これを生成種として a-Si が製膜され、膜の品質が向上する。

[1] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, A. Yuuki, and J. Perrin: Surf. Sci., **227**, 50 (1990).

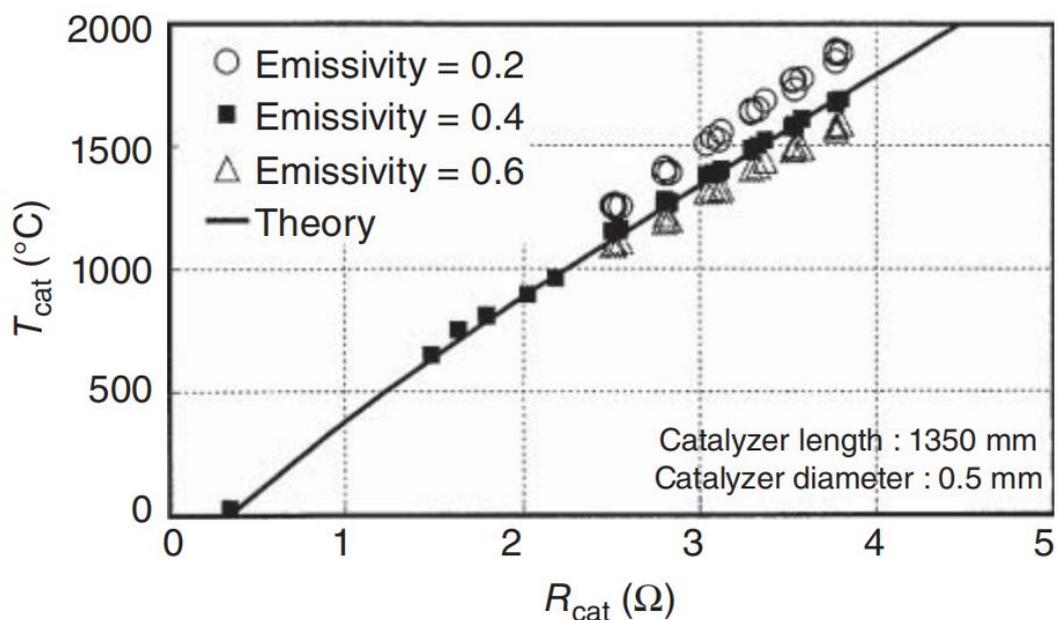
[2] 小長井 誠 編著: 薄膜太陽電池の基礎と応用、株式会社オーム社 (2001).

## 付録 B 触媒体温度の算出

$T_{\text{cat}}$ を増大させることにより、基板表面のHラジカル密度は増加すると考えられる。基板表面の過剰なHラジカルにより、a-Si膜の表面での引き抜きとエッチングが生じて、a-Si膜中の欠陥を増大したと推測する。 $T_{\text{cat}}$ は、基板表面のHラジカル密度を変化させる重要なパラメータである。加熱中の $T_{\text{cat}}$ は、印加電圧、電流の関係から求められる抵抗値から、W線の抵抗率と温度の関係を用いて測定できる。

W線の抵抗率と温度の間には、図Bに、式(B-1)で近似できる関係がある。

$$\rho[T(^{\circ}\text{C})] (\Omega\cdot\text{cm}) = 0.055 \times 10^{-4} (\Omega\cdot\text{cm}) \times \{1 + 5.3 \times 10^{-3} \times [T(^{\circ}\text{C}) - 20^{\circ}\text{C}]\} \quad (\text{B-1})$$



図B1 W線の抵抗と温度の関係[3]

ここで、W線の太さは0.5 mmであるので、長さ $X$  cmとすると、実際の抵抗  $R[T(^{\circ}\text{C}), X(\text{cm})]$ は

$$R[T(^{\circ}\text{C}), X(\text{cm})] (\Omega) = X(\text{cm}) / [(2.5 \times 10^{-2})^2 \times 3.14 (\text{cm}^2)] \times 0.055 \times 10^{-4} (\Omega\cdot\text{cm}) \times \{1 + 5.3 \times 10^{-3} \times [T(^{\circ}\text{C}) - 20^{\circ}\text{C}]\} \quad (\text{B-2})$$

となり、この式(B-2)から以下の式(B-3)を導出する。

$$T(^{\circ}\text{C}) = 20^{\circ}\text{C} + 188.7 \times \{355.9 \times [R(\Omega)/X(\text{cm}) - 1]\} \quad (\text{B-3})$$

例えば、この式に、 $X = 270 \text{ cm}$  を代入すると

$$T(^{\circ}\text{C}) = 20 + 188.7 \times [1.66 \times R(\Omega) - 1] \quad (\text{B-4})$$

となり、電流の表示値  $4 \text{ A}$  (3 台の電源を並列に用いているので、実際の電流は 3 倍となり  $12 \text{ A}$ )、 $94.0 \text{ V}$  の場合、 $R = 7.83 \Omega$  なので、 $T = 1800^{\circ}\text{C}$  となる。

[3] Hideki Matsumura, Hironobu Umemoto, Karen K. Gleason, Ruud E.I. Schropp, Catalytic Chemical Vapor Deposition Technology and Applications of Cat-CVD, p257–258.

## 付録 C p-a-Si:H の堆積と結晶化

当研究室の過去の研究で、FLA で結晶化した poly-Si 膜を用いて作製してきた太陽電池の動作を、高濃度の n 層、p 層を有する p-i-n 構造を用いて確認した[1]。本研究では、 $J$ - $V$ 特性が得られており、作製したデバイスの動作が確認され、FLA で形成した n-poly-Si を光吸収層として、太陽電池の作製が可能であることを実証した。これまで n-poly-Si 膜を用い、簡易構造でのデバイス化を実現した例はあるが、p-poly-Si に対しては報告が少ない。そこで、本節では、テクスチャ構造を形成したガラス基板上に堆積した膜厚約 3.0  $\mu\text{m}$  の p-a-Si:H 膜に FLA を行うことで、膜剥離無く低ドーピング濃度の p-poly-Si 光吸収層を得る検討を行った。

Cat-CVD を用いて、基板温度 350  $^{\circ}\text{C}$  で 80 nm の  $\text{SiN}_x$  を形成した後に、基板温度 500  $^{\circ}\text{C}$  で、膜厚 $\sim$ 3  $\mu\text{m}$  の p-a-Si:H を堆積した。本節ではドーピングガスに He 希釈された 2.04% の  $\text{B}_2\text{H}_6$  を用いている。このガスを SI 機では酸素の MFC を用いて流量を計測しており、実際の流量は SI 機の設定流量とは異なり、詳しいの計算方法は第三章の 3.1 節に検討した。Table C に堆積条件と  $Q_{\text{B}_2\text{H}_6}/Q_{\text{SiH}_4}$  の計算値を示す。その後、FLA により結晶化させた。結晶特性はラマンスペクトルで評価を行った。i-a-Si:H および n-a-Si:H を Cat-CVD で、ITO をスパッタにより堆積した。ITO 上に  $\Phi$ 8 mm のカプトンテープを貼りフッ酸/硝酸/リン酸の混合液に浸漬して Si のエッチングを行った。その上に Al 電極を蒸着により堆積した。評価は、Suns- $V_{\text{OC}}$ 、 $J$ - $V$ 測定、外部量子効率 (EQE) 測定により行った。

Table C p-a-Si:H 堆積条件

$\text{B}_2\text{H}_6$ (2.04%) SI機入力値	0.02 (sccm)
$\text{B}_2\text{H}_6$ 実際値	$1.1 \times 10^{-4}$ (sccm)
$\text{SiH}_4$ (99.9995%)	200 (sccm)
$\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$	$5.4 \times 10^{-7}$
$T_{\text{cat}}$	1800 $^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{sub}}$	450 $^{\circ}\text{C}$

図 C1 にテクスチャ基板上的 p-a-Si 膜の FLA 後のラマンスペクトルを示す。520  $\text{cm}^{-1}$  付近に結晶 Si 由来のピークがみられ、どちらも高結晶化度の poly-Si が得られたことがわかる。p-poly-Si 膜の C 箇所では、i-poly-Si より FWHM の増加

が見られる。これは、B 原子の混入が結晶成長に影響を与え、結晶粒径が小さくなったためと考えられる。図 C2 にテクスチャ基板上の p-poly-Si 膜の FLA 後の表面画像を示す。サブパルス照射により、巨視的な周期縞模様が形成されたことから、Cr 密着層付き平坦基板上と同様に、p-a-Si:H の試料においても EC が発現することが確認された。

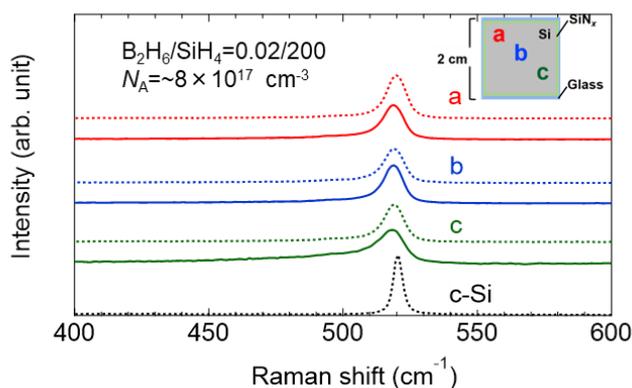


図 C1 テクスチャガラス上の p-poly-Si のラマンスペクトル



図 C2 サブパルス周期を変化させた FLA 後の p-poly-Si の表面写真

図 C3 に 1 sun 照射下での  $J-V$  曲線を示す。0.2 V の  $V_{oc}$  を示す光  $J-V$  曲線が得られており、FLA で形成した p-poly-Si を光吸収層として、太陽電池の作製が可能であることを実証した。大気雰囲気中で 200 °C, 10 h のアニールでセル特性が向上した。図 C4 に EQE スペクトルを示す。300–600 nm の短波長領域のみ信号が得られており、大幅な改善の余地がある。Cat-CVD 法で FLA 結晶化した p-poly-Si は太陽電池への応用が可能であることを確認した。

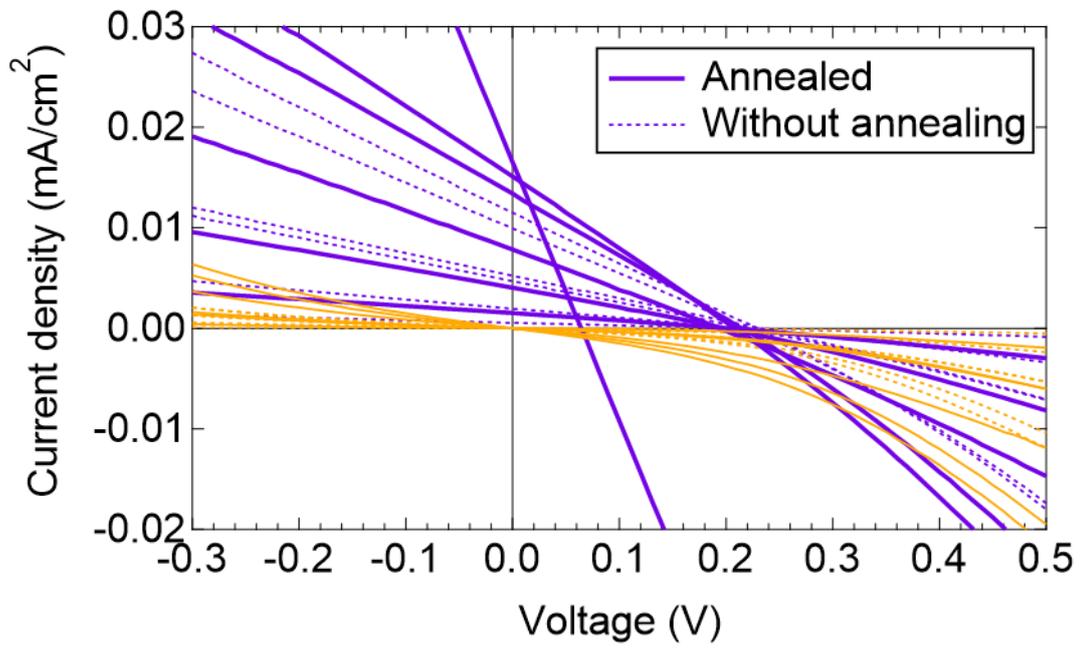


図 C3 p 型セルの  $J$ - $V$  特性

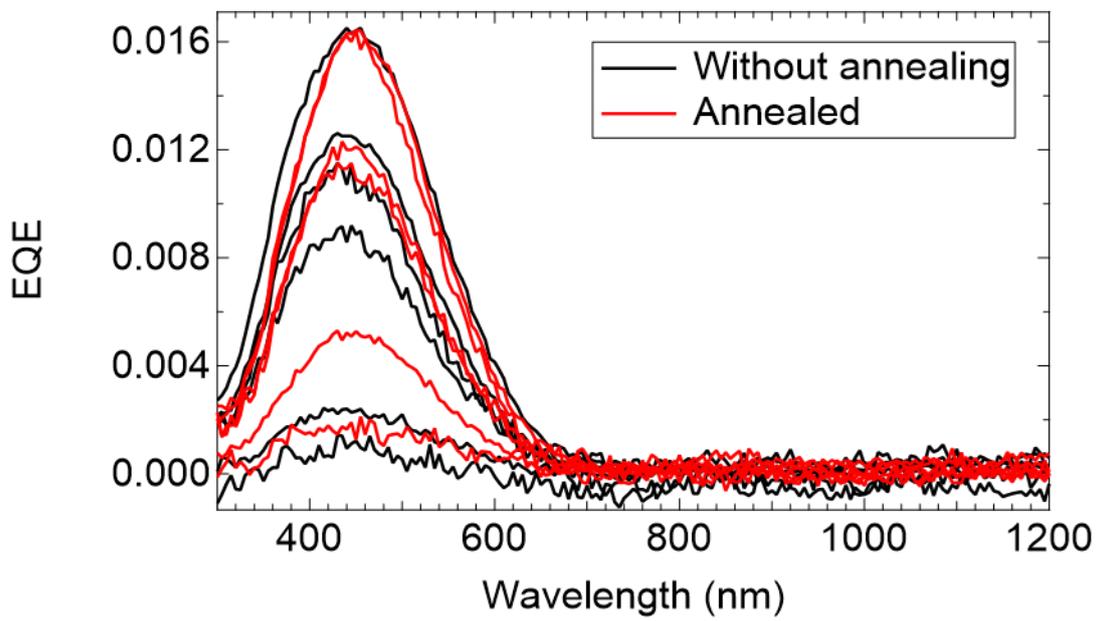


図 C4 p 型セルの EQE スペクトル

## 主要な成果の概要

### 刊行論文

- 1) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, "Crystallization of catalytic CVD hydrogenated n-a-Si films on textured glass substrates by flash lamp annealing", Jpn. J. Appl. Phys. 61, SB1019 (2022).
- 2) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, " Formation of n-type polycrystalline silicon with controlled doping concentration by flash lamp annealing of catalytic CVD amorphous silicon films", Jpn. J. Appl. Phys. (Under revision).

### 学会発表

#### 国際学会発表

- 1) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, "Crystallization of catalytic CVD hydrogenated n-type amorphous silicon films on textured glass substrates by flash lamp annealing", The 8th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, poster, Jun. 1–3, 2021.
- 2) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, "Formation of n-poly-Si films on textured glass substrates by the flash lamp annealing of hydrogenated n-a-Si films", 31st International photovoltaic Science and Engineering Conference, poster, Dec. 13–15, 2021.
- 3) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, "Simple back-contact silicon heterojunction solar cells using polycrystalline silicon formed by FLA on Cat-CVD a-Si:H films", 33rd International photovoltaic Science and Engineering Conference, poster, Nov. 13–17, 2022.
- 4) **Zheng WANG**, Huynh Thi Cam Tu, and Keisuke Ohdaira, " Surface passivation of polycrystalline Si films formed by FLA to Cat-CVD hydrogenated n-a-Si films for solar cell applications" 34th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, poster, Nov. 6–10, 2023.

## 国内学会発表

- 1) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "水素化 Cat-CVD n-a-Si 膜への FLA によるテクスチャ化ガラス上への n-poly-Si 薄膜の形成", 第 18 回 Cat-CVD 研究会, ポスター, 2021 年 7 月 9-10 日
- 2) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "テクスチャガラス基板上に作製した Cat-CVD 水素化 n-a-Si 膜への FLA における結晶化機構", 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10-13 日
- 3) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "凹凸ガラス基板上に作製した Cat-CVD n-a-Si:H 薄膜の FLA による結晶化", 第 18 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2021 年 10 月 14-15 日
- 4) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD 水素化 n-a-Si 膜への FLA により形成した多結晶 Si 膜を用いた簡易裏面電極型 Si ヘテロ接合太陽電池の作製", 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 2022 年 3 月 22-26 日
- 5) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD a-Si:H 膜への FLA による poly-Si の形成と簡易裏面電極型 Si ヘテロ接合太陽電池への応用", 第 19 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2022 年 6 月 28-29 日
- 6) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD 水素化 a-Si 膜へのフラッシュランプアニールで形成した poly-Si 膜を用いたテストセルの作製", 第 19 回 Cat-CVD 研究会, 2022 年 7 月 14-15 日
- 7) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD 水素化 n-a-Si 膜への FLA により形成した多結晶 Si の表面パッシベーションと低欠陥化", 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月 20-23 日
- 8) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD で形成した積層非晶質 Si 膜での FLA により形成した多結晶 Si 表面のパッシベーション", 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 2023 年 3 月 15-18 日
- 9) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "太陽電池応用を目指した Cat-CVD n-a-Si:H 薄膜の FLA による結晶化とその表面パッシベーション", 第 20 回 Cat-CVD 研究会, 2023 年 6 月 22-23 日
- 10) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "フラッシュランプアニール法により形成した多結晶シリコン薄膜のパッシベーションとその太陽電池応用", 第 20 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2023 年 7 月 11-12 日
- 11) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD で堆積した非晶質 Si 膜への FLA により形成した多結晶 Si 膜の低欠陥化", 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 2023 年 9 月 19-23 日

- 12) **WANG Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "Cat-CVD で形成した積層非晶質 Si 膜での FLA により形成した多結晶 Si 表面のパッシベーション", 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 2024 年 3 月 22–25 日

## その他の成果の概要

### 学会発表

#### 国際学会発表

- 1) Yudai Yanagi, **Zheng Wang**, Huynh Thi Cam Tu, Keisuke Ohdaira, "Defect Reduction in Polycrystalline Silicon Films Formed by Flash Lamp Annealing", 31st International photovoltaic Science and Engineering Conference, poster, Dec. 13–15, 2021.

#### 国内学会発表

- 1) 柳 雄大, 王 嶢, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "フラッシュランプアニールで形成した多結晶シリコン膜の追加熱処理による低欠陥化", 第18回Cat-CVD研究会, 北陸先端科学技術大学院大学, 2021年7月9–10日
- 2) 柳 雄大, **Wang Zheng**, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "フラッシュランプアニールにより形成したpoly-Si膜の欠陥アニール", 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 2021年9月10–13日
- 3) 柳 雄大, 王 嶢, Huynh Thi Cam Tu, 大平 圭介, "フラッシュランプアニールで形成した多結晶シリコン膜の低欠陥化", 第 18 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2021 年 10 月 14–15 日

## 謝辞

本論文を結ぶにあたって、多大なるご支援をいただいた皆様への感謝の気持ちとして、謝辞を述べさせていただきます。

研究に対して何が重要であるか、求めている成果は何かという最も基本的で重要な考えを常にご指導して下さった大平 圭介 教授に心より感謝いたします。大平先生に出会ってからの 5 年間、研究面ばかりでなく、精神面においても成長させていただき、誠に感謝しています。

研究を進めていく上での的確なアドバイスを与えてくださった Huynh Tu Thi Cam 特任助教に深く感謝いたします。論文作成時ばかりではなく、学会用の原稿、スライド、アブストラクトなどの数々の提出物の編集を何度もしてくださり、大変うれしく感じています。ありがとうございました。

大平研究室を長い間支えてくださった、研究補助員の片桐 三友紀 氏と堀 朋子 氏に大変感謝しています。学会手続きや事務作業に関して大変お世話になり、研究に集中して実験を行うことができました。

様々な装置を使用する際のノウハウばかりでなく、研究生活の時間以外の楽しい過ごし方をご教授してくださった、大平研究室の林 真一郎 研究員に深く感謝いたします。

副テーマをまとめるにあたり、様々な御指導および御教授下さった、本学のナノマテリアル・デバイス研究領域、徳光 永輔 教授に深く感謝いたします。また、審査委員を御快諾頂き、誠に感謝いたします。

副指導教員になってくださって、日頃から物事の理解することの大切さや研究に関するご指摘をいただき、大変身になることを教えて下さいました本学ナノマテリアル・デバイス研究領域、大島 義文 教授に感謝いたします。

修士時代から、研究活動を進めるにあたり、ご指導とご助言を下さりました本学のナノマテリアル・デバイス、赤堀 誠志准教授に大変感謝いたします。また、審査委員を御快諾頂き、誠に感謝いたします。

お忙しい中、審査委員を御快諾して下さいました島根大学総合理工学部物理工学科の葉 文昌 教授に誠に感謝いたします。

実験装置の使用方法や、メンテナンス方法等を丁寧に教えて頂きましたテクノロジー株式会社宮崎 智由氏に深く感謝いたします。

以前、研究生活を共に歩み、公私にわたりお世話になった大平研究室修了生の鈴木 友康氏、住友 誠明氏、鶴飼 太陽氏、家後 和美氏、徐 原松氏、趙 蓉蓉氏、寺門 裕樹氏、徐 佳明氏、宋 展程氏、柳 雨佳氏、板坂 年希氏、武 徳欽氏、柳 雄大氏、劉 寛氏、曹 文博氏、石川 凌一氏、新保 俊大朗氏、大橋 亮太氏、楊 鵬宇氏と、在学中の博士前期課程 2 年、李 柏同氏、李 晨熙氏、伊藤 飛雄氏、

永原 光倫氏に感謝いたします。

研究や勉学において、ものの考え方やその妥当性を考える事を教えてくださった、4年間の研究活動を共に過ごした本学の修了生 Wen Yuli 博士に大変感謝いたします。苦勞をした後に良い結果を得た時の喜びがあるからこそ、研究を続けられるということが一番に感じさせて下さりました。Wen さんから学んだ考えをこれからも忘れずに歩んで行こうと思います。

中国や九州など、様々な場所への学会に共に参加し、3年間の研究活動を共に過ごした卒業生中島 寛記 博士に深く感謝いたします。中島さんは、目先の結果にとらわれず、本当に必要なものを忘れてはいけないというご指導を頂き、大変励みになりました。優しさと厳しさを教えて頂きました。

無茶な連続稼働にも耐え、強引な実験条件にもめげずに、良好な特性を出すのに貢献してくれた、本学産学官センター実験室、実験装置の Si 機、PV 機、V-Cat、FLA 装置に感謝します。

本論文は、皆様のご協力の下に完成したものです。改めて心から感謝の意を表します。

最後に、突然日本に留学することを決意した私を喜んで見送ってくれて、本学への進学、その後の学校生活において支えてくださった父 王 興華、母 張 珍に深く感謝いたします。そして、様々な迷惑をかけたときにも暖かく見守ってくれ、学位の取得を応援してくださった叔父 柴田 義春、叔母 柴田 淑子、従妹 加奈に心から感謝いたします。