

岡本 博明

大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

アモルファスシリコンの光劣化抑止プロセスの開発

§1. 研究実施の概要

本研究課題では、アモルファスシリコンの製膜プロセスならびに製膜後の処理プロセスの最適化により、結合水素形態やネットワーク構造を制御し、光劣化の無いアモルファスシリコンを創成し、高効率・高安定太陽電池を実現することを目的としている。これまでに、膜中ダイハイドライド密度の減少が光劣化抑止に重要なポイントであることを検証し、これを受けて、膜中ダイハイドライドを抑制するためのプラズマ CVD 製膜プロセスのモデル解析、プラズマ発光スペクトル観測によるプロセスモニター手法の検討とこれらに基づいた新規プラズマ CVD システムの設計、超臨界流体処理装置の導入とアモルファスシリコン対応の処理条件確認、および膜中結合水素形態やネットワーク構造に関する詳細な情報が得られる昇温脱離装置の導入と基礎実験、などを行ってきた。本年度は、新規プラズマ CVD システムを製作・導入し、プラズマ環境に関する予備的製膜実験を行なうとともに、次年度から実施する実際の大太陽電池における光劣化抑止効果実証に向けて、膜中ダイハイドライド密度を極限まで低下させる高温製膜環境に適した太陽電池構造を検討した。また、超臨界流体を用いた製膜後処理を実際のアモルファスシリコン太陽電池に適用して、安定化後変換効率を非処理に比較して大幅に改善できることを見いだした。次年度には、本研究実施に必要な主要設備がすべて本格稼働することから、目標達成に向けた実質的な研究が推進できるものと期待される。

§ 2. 研究実施体制

(1)「岡本」グループ

- ① 研究分担グループ長: 岡本 博明 (大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・光劣化抑止製膜プロセスの開発
 - ・光劣化・構造変化の評価解析

(2)「カネカ」グループ

① 研究分担グループ長: 山本 憲治 ((株)カネカ太陽電池・薄膜研究所、所長)

② 研究項目

・光劣化抑止処理プロセスの開発

§3. 研究実施内容

プラズマCVD製膜過程の制御、ならびに製膜後の物理化学的処理によって「アモルファスシリコンの光劣化抑止プロセス」を開発することを目的として以下の研究を実施した。

① 光劣化抑止製膜プロセスの開発

光劣化と強く関係するとされるアモルファスシリコン膜構造中の Si-H_2 結合密度を製膜プロセス中に 10^{19} cm^{-3} 以下まで低減させるための装置設計と製造が完成した。 Si-H_2 結合密度を決定する一要因と考察される、プラズマ中に発生する高次シラン系反応種を強制排気し、製膜への寄与率を低減するための特殊電極構造を有し、さらに、製膜種である SiH_3 ラジカルに起因する本質的 Si-H_2 結合密度の低減に不可欠な膜成長表面温度の高温化のため、 400°C 程度の基板温度での製膜を可能とするプラズマ CVD 装置となっている。

一方、高温製膜プロセスに適した太陽電池構成が Substrate 型 (製膜順 $n \rightarrow i \rightarrow p$) なのか Superstrate 型 (製膜順に $p \rightarrow i \rightarrow n$) なのかを判断するために、光活性 i 層製膜時において下地層となる n 層 (Substrate 型)、p 層 (Superstrate 型) 材料それぞれの光電物性における耐熱性について検討を行った。n 層材料としては、微結晶シリコンを基板温度 200°C で作製したものを、p 層材料としては、アモルファスシリコンを基板温度 40°C で作製したものを、 400°C までの窒素雰囲気中熱処理による電気伝導度、膜中結合水素密度、さらに一定エネルギー光下での光吸収係数の変化を吟味した。その結果、すべての評価項目において、微結晶シリコン n 層材料が高温まで良好な物性を維持することが判明した。すなわち、微結晶シリコン n 層材料は、熱処理温度 400°C においても、高い電気伝導度を示し、膜中結合水素の熱離脱が抑制され、光吸収係数も低い値を維持する結果となった。このことから、光劣化制御を行うための高温製膜プロセスに適した太陽電池構成は Substrate 型であるという結論を得ることができた。また、これと関連して、Superstrate 型と Substrate 型における太陽電池作製プロセスの差異を明確化するための基礎実験を開始した。

次年度には、新規プラズマ CVD 装置が本格稼働することから、高温製膜や高次シラン系反応種強制排気などのプロセスの特徴を活かして超光安定な光劣化が抑止されたアモルファスシリコンを創成し、実際の太陽電池構造において、高効率・高安定性が得られることを実証する。

② 光劣化・構造変化の評価解析

単結晶Si基板上に堆積したアモルファスシリコン膜の多重反射ATR-FTIR測定により、高感度でSiH₂（内部ボイドとの関係する）の検出に成功した。この方法により、膜中に10²⁰-10²¹cm⁻³の密度で含まれる結合水素の中から、10¹⁸-10¹⁹cm⁻³のSi-H₂結合を特定・検出する評価解析手法を確立した。この評価法により、異なる条件で堆積したアモルファスシリコン膜についてSiH₂/SiH比を測定し、光劣化性傾向が強い膜ほど、SiH₂/SiH比が大きいことを確認した。また、同条件で堆積したアモルファスシリコン膜においては、膜厚の増加に伴い、SiH₂/SiH比が減少することから、膜堆積初期にはボイド構造が多く含まれると推定された。

太陽電池構造に近い構造のサンプルについての評価を行うため、TCOコートガラス基板上に堆積したアモルファスシリコン膜について、Geプリズムと密着させた多重反射ATR-FTIR法、およびラマン分光法により、SiH₂およびSiHの評価が可能であることを確認した。また、アモルファスシリコン膜からの水素の昇温脱離スペクトル測定により、膜内の連結したボイド構造に帰属される低温（約300℃）脱離成分を定量的に評価することに成功し、光劣化性傾向が強い膜ほど、この脱離成分が強くなることも確認した。次年度は、ラマン分光法等を活用して、太陽電池実素子の光劣化特性と、膜内の水素の結合状態およびボイド構造との関係を詳査する予定である。

③ 光劣化抑止処理プロセスの開発

平成21年度導入の超臨界流体試験装置および本年度導入の非平衡光加熱処理装置を用いて、アモルファスシリコン膜を発電層に採用したp-i-nシングルセルのポスト処理による低劣化検討を実施した。超臨界流体に処理剤を添加し、また新規導入設備である非平衡光加熱処理装置を用いた新規ポスト処理をアモルファスシリコンp-i-nシングルセルに対して行うことにより、平成21年度に見出した低劣化条件セルにおいて、ポスト処理自体で2%の安定化後変換効率の向上が得られた。これは低劣化条件では標準的な条件より5%程度安定化後特性が高いことから、平成21年度と本年度の成果を合わせると7%の安定化後変換効率の向上が得られたこととなる。

また、今回の検討の中で得られた興味深い結果として、上記のポスト処理はセル製膜が終わった後での処理であるが、新規ポスト処理をp層製膜後にいったん実施し、その後i層、n層を製膜することで1.5%の安定化後変換効率の向上が得られた。現時点ではこの効果が、TCO/p界面、p層自体あるいはp/i界面のいずれの変化によるものかは明確になっていないが、いずれにせよp層にかかわる光劣化の抑止もポスト処理により可能であることを示唆する非常に有意義な結果となった。今後更なるポスト処理検討による特性向上が期待される。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Jakapan Chantana, Yuichi Tsutsui, Yasushi Sobajima, Chitose Sada, Akihisa Matsuda, Hiroaki Okamoto “Importance of Starting Procedure for Thin Film Growth in Substrate-Type Microcrystalline-Silicon Solar Cells”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, 2011 (in Press)

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0件)