

松村 英樹

国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学、マテリアルサイエンス研究科、教授

「Cat-CVD など新手法による太陽電池高効率化」

## §1. 研究実施の概要

本研究は、結晶シリコン(c-Si)太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる、新しい製造技術に関するものである。

従来からの c-Si 太陽電池の製造では、リン(P)やボロン(B)など p、n 層形成不純物の拡散の際に 800°C を超える高温処理が必要で、それが c-Si 自体の劣化を招き、太陽電池の効率向上を制限していた。これに対し、200°C 前後の低温で形成する p 型、n 型のアモルファス・シリコン(a-Si)と c-Si とのヘテロ p-n 接合(HJ)を用いて太陽電池の低温作製が可能ながすでに報告されているが、この場合には、c-Si 表面に欠陥を与えない a-Si 膜堆積法の開発が重要である。

一方、我々の研究グループは、長年、原料ガスと加熱触媒体との接触分解反応を用いることで、従来のプラズマ化学気相堆積(PECVD)法で問題となるプラズマ損傷を基板表面に与えることなく、300°C 以下の低温で高品質薄膜を堆積できる触媒化学気相堆積(Cat-CVD=Hot-Wire CVD)法を開発、また、接触分解により高密度で良質なラジカル生成が可能とも見出していた。

本研究は、これらの特長を持つ Cat-CVD 技術を、c-Si 太陽電池、とりわけ a-Si/c-Si-HJ 太陽電池の製作に適用、キャリアの表面再結合を劇的に抑制して高品質膜を形成する技術、触媒反応で生成するラジカルを用い、基板特性の劣化を招かない低温で不純物をドープし、p-n 接合を形成する技術、を確立することを中心に、従来の c-Si 太陽電池製作技術の問題を克服、最終的には、25%の世界最高レベルの効率を持つ c-Si 太陽電池実現のための基盤技術を確立することを目的としている。

## § 2. 研究実施体制

(1) 北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)グループ

1. 研究分担グループ長:松村 英樹(北陸先端科学技術大学院大学、教授)

2. 研究項目:

- ① Cat-CVD 法による c-Si の表面再結合速度(SRV)を抑制する膜形成技術の確立。
- ② Cat-CVD 技術を用いた不純物低温拡散、p-n 接合形成技術の確立。

(2) 静岡大学グループ

1. 研究分担グループ長:梅本 宏信(静岡大学工学部、教授)

2. 研究項目:

③ 触媒生成ラジカルの解析による低温不純物拡散現象の解明。

### §3. 研究実施内容

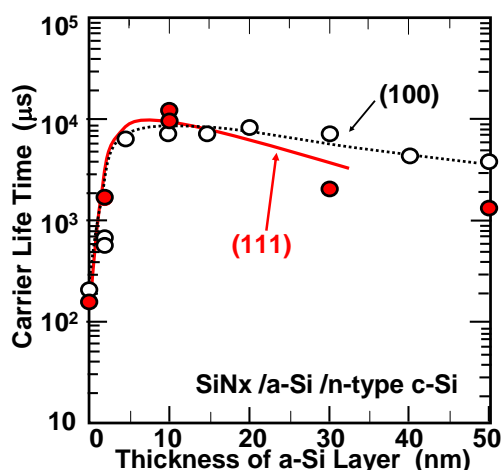
初年度は、以下の研究を実施した。

#### ① Cat-CVD 法による c-Si の表面再結合速度(SRV)を抑制する膜形成技術の確立。

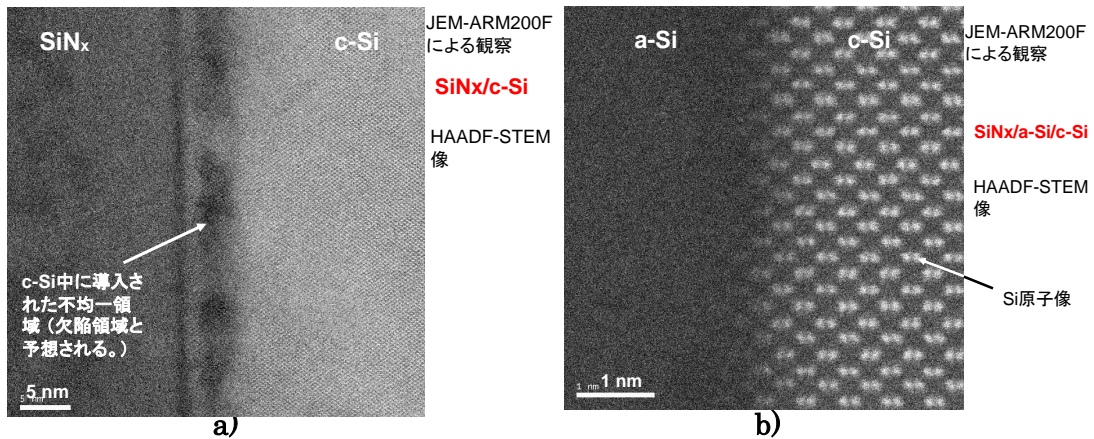
面方位(100)の c-Si 表面に表面パシベーション膜として、窒化シリコン(SiNx)/a-Si 積層膜を Cat-CVD 法により堆積したところ、マイクロ波光導電減衰( $\mu$ -PCD)法で求まる少数キャリア寿命が 10 ms にもなること、c-Si 内部でキャリアは全く再結合しないとの仮定で SRV の最大値を見積もっても、その値は 1.5 cm/s 以下、c-Si 内でのキャリア再結合寿命にカタログ値をいれると、その値は実に 0.15 cm/s 以下という驚異的に小さい SRV が得られることを見出した。また、この値を擬定常状態光導電(QSSPC)装置による測定でも確認することに成功した。リモート PECVD 法を用いた同様なパシベーションによる SRV が 10 cm/s 以上であるので、この結果は、Cat-CVD 法の適用により c-Si 太陽電池の効率向上を図る本研究の試みの有効性を期待させるものである。

ところで、太陽光を閉じ込めるために c-Si 表面にエッチングによりテクスチャー構造を形成することが広く行われている。この構造では(100)面に加え(111)面も表面に現れるので、次に、このパシベーション能力の面方位依存性を調べた。(図 1)に、(100) c-Si 基板、(111) c-Si 基板の両方に対して、挿入する a-Si 層の厚みの関数として  $\mu$ -PCD により測定したキャリア寿命を示すが、(100)面のみならず(111)面でもキャリア寿命 8–10 ms が得られ、このパシベーション能力が面方位に依存しないことを見出された。

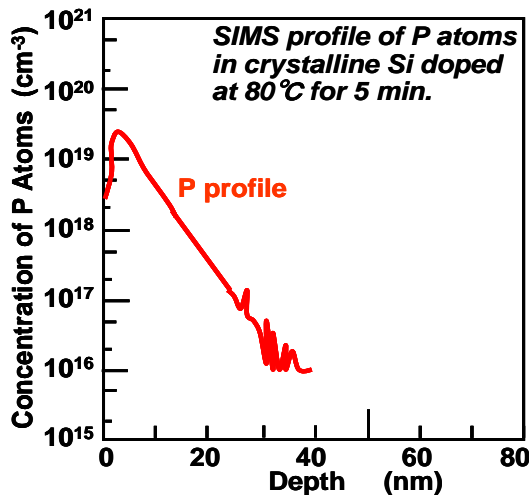
またさらに、SiNx/c-Si 構造、SiNx/a-Si/c-Si 構造の微細原子構造を、分解能 0.08 nm の透過型



(図 1) 面方位(100)の c-Si 基板と(111)の c-Si 基板の両方に Cat-CVD 法により SiNx/a-Si 積層パシベーション膜を堆積した時の  $\mu$ -PCD 法により計測した c-Si のキャリア寿命。面方位によらず、8–10 ms の長いキャリア寿命が得られており、表面再結合速度(SRV)は最大でも 1–3 cm/s 以下と見積もられる。



(図2) 空間分解能 0.08 nm の超高分解透過型電子顕微鏡(TEM)による、a) SiNx/c-Si 構造、および b) SiNx/a-Si/c-Si 構造の観察結果。10 nm 程度の薄い a-Si 層を挿入することで、c-Si 表面数 nm 領域に発生する c-Si の原子乱れによる黒画像の発生が抑止できる。



(図3) PH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> 混合ガスを触媒分解することで生成するラジカルを用いて、80°Cの低温で c-Si 表面に P ドープ n 型層が形成できるが、この図は、5 分間のラジカル処理後の c-Si 表面付近の P 原子分布、SIMS 観察の結果を示す。

電子顕微鏡(TEM)で観察し、(図2), a) に示すように、SiNx/c-Si 構造では c-Si 表面数 nm の領域に原子乱れによる暗部が見られるが、a-Si 層を挿入すると b) のようにそれが消えることを発見、TEM 観察がパシベーション能力発現機構の解明に有力な手段となることを見出した。

一方、神奈川工科大学の荻田教授のグループとも共同研究を行い、Cat-CVD 法により酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)膜を p 型 c-Si 基板に 230°Cの低温で堆積した時の SRV が、n 型 c-Si 基板に対する SiNx/a-Si 積層膜同様な極めて小さな値となることを見出した。

## ② Cat-CVD 技術を用いた不純物低温拡散、p-n 接合形成技術の確立。

Cat-CVD 装置内にフォスフィン(PH<sub>3</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)を同時に導入し、c-Si 基板表面を触媒反応で生成された水素原子(H)によりエッチングされないように触媒体温度を通常の a-Si 膜堆積時の 1700°C前後から 1300°Cにまで低下させたところ、350°C以下の低温で、c-Si 表面に P 原子ドープ層が形成されることを見出した。(図3) は基板温度 80°Cの場合の二次イオン質量分析(SIMS)の結果であるが、このような低温でも P ドープ層が形成されていることが見られる。また、この層の

電氣的性質をパウ法で計測したところ、p 型 c-Si 基板の表面が n 型に反転していることを見出し、低温ドーピングの可能性を示唆する結果を得た。

### ③ 触媒生成ラジカルの解析による低温不純物拡散現象の解明。

本研究項目では、 $\text{PH}_3$  やジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )などのドーピングガスの触媒分解生成種をレーザー分光法などの手法で特定することを目的としている。特定高圧ガスである  $\text{PH}_3$  などの導入、検知、除害設備の設置は、来年度の予算で措置することとしたため、本年度は、その準備段階として、水素分子の触媒分解で生成する水素原子と安全性の高い固体の赤リンからの  $\text{PH}_3$  の生成過程について研究を行った。 $\text{PH}_3$  の検出には四重極質量分析計を使用した。その結果、H 濃度  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  以上(触媒体温度 1600 K 以上)の条件で  $\text{PH}_3$  が生成することがわかった。また、 $\text{PH}_3$  の生成に関する活性化エネルギーと H の発生に関する活性化エネルギーが誤差範囲内で一致したことより、赤リンと  $\text{H}_2$  から  $\text{PH}_3$  が生成する過程の律速段階は水素原子の発生段階であること、 $\text{PH}_3$  の発生量が H 濃度の 3 乗ではなく、1 乗に比例することから、赤リンと H から  $\text{PH}_3$  が生成する過程の律速段階は 1 つだけであることなどが判明した。ただし、この方法で発生させた  $\text{PH}_3$  が、ドーピングに十分使える濃度であるかどうかの確認については、来年度以降の課題である。なお、固体のホウ素と H からの  $\text{B}_2\text{H}_6$  の発生は確認されなかった。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 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)