

太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出
平成 22 年度採択研究代表者

H25 年度
実績報告

松村 英樹

北陸先端科学技術大学院大学
特任教授

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、特任教授)
2. 研究項目:
 - ① Cat-CVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition=触媒化学気相堆積) 法による結晶シリコン (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 技術を用いた低温不純物拡散、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(静岡大学大学院、工学研究科、教授)
2. 研究項目:
 - ① 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。

§ 2. 研究実施の概要

従来からの、プラズマを用いて薄膜堆積する PECVD 法と異なり、原料ガス分子を加熱触媒体との接触により分解して薄膜を堆積する Cat-CVD 法は、プラズマによる基板表面への損傷を与えることなく高品質膜を低温堆積できる方法として注目されている。一方、太陽電池の主流である結晶シリコン(c-Si)太陽電池は、使用する原材料を節約し、かつ、効率向上を図るため、c-Si 基板の 100 μm 程度への薄板化が進められている。基板が薄くなると、c-Si 内を走り回る電子やホールが基板表面に到達する確率が高くなるので、表面における電子、ホールの再結合の抑制が大きな課題となる。また、薄い基板では、熱歪による製造工程での破損を防ぐため、太陽電池を 350°C 程度以下の低温で作製できる技術の開発が課題となる。本研究では、上記 Cat-CVD 技術を用いてこれらの課題を解決し、世界最高効率の c-Si 太陽電池を実現する基盤技術の開発を目指す。

具体的には、(研究項目 1) Cat-CVD 法による c-Si の電子、ホールの表面再結合速度(SRV)を抑制する膜形成技術の確立、(研究項目 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、(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、の 3 項目の研究により、その課題を解決する。

まず、(研究項目 1) の研究は、Cat-CVD 法が表面を損傷しない薄膜堆積法であることに着目したもので、実際、c-Si 上に極薄アモルファス・シリコン(a-Si)膜とシリコン窒化(SiNx)膜を積層して表面保護膜とした時、バルクでの再結合を 0 として見積もった最大表面再結合速度 ($S_{eff\ max}$) は、c-Si 直上の a-Si を PECVD 法で堆積した場合には 5 cm/s であったものが、Cat-CVD 法を用いると、それが 1.3 cm/s 以下と世界最高レベルの値にまで改善することを見出している。

(研究項目 2) の研究は、ホスフィン(PH₃)、ジボラン(B₂H₆) などのリン(P)やボロン(B)を含むガス分子と加熱触媒体との接触により分解生成した種に c-Si 表面を曝すと、わずか 80°C の低温で P や B を c-Si 基板表面にドーピングすることができるという、本研究で発見された新現象(ここでは「Cat-doping」と呼ぶ。)に関するものである。すでに、本研究により、p 型 c-Si 表面を基板温度 80°C の P の Cat-doping により n 型に反転できること、また、n 型 c-Si 表面を B の Cat-doping により p 型に反転できることを見出し、さらに、この表面ドーピングにより c-Si 表面のポテンシャル制御が可能なることを明らかにしている。実際、P の Cat-doping を施した n 型 c-Si 上に SiNx を堆積すると、c-Si 表層の P 原子が c-Si 表層のバンドを曲げてホールを界面から追い出し、その結果、SiNx/c-Si 界面でのキャリア再結合が抑えられ、透明な SiNx 単層を用いても $S_{eff\ max}$ が 2 cm/s 以下と、SiNx 単層では今まで実現したことのない低い値を得ることに成功している。

(研究項目 3) の研究は、レーザー誘起蛍光法などを用いて、PH₃ や B₂H₆ の触媒分解で生成される種を観察し、その種と Cat-doping の関係から、Cat-doping の機構を解明するものである。すでに、触媒体上では PH₃ は P と H に分解すること、PH、PH₂ は気相中での H 原子との反応で生成されること、その PH、PH₂ が生成され易い PH₃ と水素(H₂)混合系の方が Cat-doping の効果が顕著になること、そのため、Cat-doping には H と結合した P の存在の影響があると推察されること、などを明らかにしている。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

(1) 北陸先端科学技術大学院大学グループ

1. K. Ohdaira and H. Matsumura, "Deposition of Moisture Barrier Films by Cat-CVD Using Hexamethyldisilazane", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2014, in press).
2. Y. Sakuma, K. Ohdaira, T. Masuda, H. Takagishi, Z. Shen, and T. Shimoda, "Effect of Annealing and Hydrogen Radical Treatment on the Structure of Solution-Processed Hydrogenated Amorphous Silicon Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, pp.04ER07-1-5, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.04ER07)
3. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Passivation Quality of A Stoichiometric SiNx Single Passivation Layer on Crystalline Silicon Prepared by Cat-CVD and Successive Annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, pp.022301-1-6, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.022301)
4. K. Ohdaira and H. Matsumura, "Liquid-Phase Explosive Crystallization of Electron-Beam-Evaporated a-Si Films Induced by Flash Lamp Annealing", *J. Cryst. Growth*, **362**, pp.149-152, (2013). (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.11.028)
5. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Extremely Low Surface Recombination Velocity of Crystalline Silicon Realized by Low Temperature Phosphorus Cat-Doping and Successive Deposition of Cat-CVD Silicon-Nitride Films", *Technical Digest of the 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23)*, **1-O-24**, (2013).
6. S. Tsuzaki, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Application of Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Passivation Films to Crystalline Si Solar Cells", *Technical Digest of the 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23)*, **1-O-27**, (2013).

7. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Stability of Cat-CVD Silicon-Nitride/Amorphous-Silicon Stacked Passivation System Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity", *Technical Digest of the 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23)*, **1-O-15**, (2013).
8. Kosei Sato, Toshinori Kokubu, and Kensuke Nishioka, "Control of Pore Size of High Purity Nanoporous Silica Formed from Volcanic Ash Deposit Shirasu", *Advanced Materials Research*, **622-633**, pp.970-974, (2013). (DOI:10.4028/AMR.622-623.970)
9. Takuya Ito, Takuya Matsumoto, and Kensuke Nishioka, "Improvement of Electrical Properties of Silicon Oxide Thin Film with Ultraviolet and Organic Gas Assisted Annealings", *Surface and Coatings Technology*, **215**, pp.447-451, (2013). (DOI : 10.1016/j.surfcoat.2012.09.060)
10. H. Matsumura, and K. Koyama, "Device Quality Thin Films Prepared by Cat-CVD (Hot-Wire CVD) and Their Application to Solar Cells" 23rd *International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23)*, **2-I-5**, (2013)

(2) 静岡大学グループ

11. Yu. A. Mankelevich, M. N. R. Ashfold, and H. Umemoto, "Molecular Dissociation and Vibrational Excitation on a Metal Hot Filament Surface", *J. Phys. D*, **47**, no. 2, pp. 025503/1-025503/12, 2014. (DOI: 10.1088/0022-3727/47/2/025503)
12. H. Umemoto, "Wire Thickness Dependence in the Catalytic Decomposition of H₂", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, no.5, pp.05FM01/1-05FM01/4, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.05FM01).
13. H. Umemoto, T. Kanemitsu, and Y. Kuroda, "Catalytic Decomposition of Phosphorus Compounds to Produce Phosphorus Atoms", *Jpn. J. Appl. Phys.* (in press).
14. H. Umemoto, "Gas-phase Diagnoses in Catalytic Chemical Vapor Deposition (Hot-Wire CVD) Processes", *Thin Solid Films*, (in press).
15. H. Umemoto, "Dependence of the Catalytic Decomposition of PH₃ on Wire Material", *Thin Solid Films*, (in press).

(3-2) 知財出願

- ①平成 25 年度特許出願件数 (国内 1 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)