

「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 21 年度採択研究代表者

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実現することを目的としている。本年度は、まず、様々な従来型プラズマ CVD 条件で製膜されたアモルファス膜中の結合水素形態と、これを発電層として用いた太陽電池の光劣化特性とを比較検討し、ダイハイドライド密度の減少が光劣化抑止に重要であるとのこれまでの報告を追検証した。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 システムの初期的設計、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予備的実験、などを行った。次年度には、本研究実施に必須な主要設備がほぼ導入される予定で、目標達成に向けた本格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、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(株式会社カネカ、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

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

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初期段階的研究を実施した。

① 光劣化抑止製膜プロセスの開発

アモルファスシリコンにおける光照射によるダングリングボンド(未結合手)欠陥の増加現象(光劣化)の程度(欠陥の増加数)は、アモルファスシリコン膜中に含まれる Si-H₂(ダイハイドライド)結合密度と正の比例関係を持つことが報告されている。この Si-H₂結合密度は製膜中の基板温度に大きく依存し、高温ほど密度は低下する。また、一定の基板温度(例えば太陽電池作製プロセス温度:200°C)においては、高次シラン系反応種(Si_nH_{2n+1})の製膜への寄与率に大きく依存することが示されてきた。

今年度は、この高次シラン系反応種の製膜への寄与率(プラズマ気相中における高次シラン系反応種の定常状態密度と SiH₃膜形成種の定常状態密度との比)を各種反応速度方程式から導出した。その結果は、次式のようになる。

$$[\text{Si}_4\text{H}_9]/[\text{SiH}_3] \propto N_{e2}{}^3\tau_x{}^3k_{2a}{}^3/[N_{e3}\{(k_{2a}+k_{2b})+k_1R\}^3] \quad (1)$$

ここで、N_{e2}、N_{e3}は、プラズマ中で SiH₂(シリレン)、SiH₃(シリル)反応種を生成するためのプラズマ中の有効電子密度、τ_xは平均的な反応種滞在時間、k₁、k_{2a}、k_{2b}は、SiH₂と H₂との反応速度定数、SiH₂と SiH₄との反応で Si₂H₆を生成する場合の反応速度定数、SiH₂と SiH₄との反応で 2SiH₃を生成する場合の反応速度定数、Rは、水素希釈率([H₂]/[SiH₄])をそれぞれ表している。この複雑な式により、高次シラン系反応種の製膜への寄与率は、プラズマの電子密度、電子温度、水素希釈率、総ガス流量(方向も含む)、ガス温度等に強く依存することが確認された。

さらに、当該プラズマの発光分光分析の予備実験から、SiH*発光強度がプラズマ中の電子密度を、Si*発光強度と SiH*発光強度の比がプラズマ中の電子温度を示す指針として有用であることを実験的に確認した。これにより、アモルファスシリコン製膜のためのプラズマCVDプロセスの外部パラメーターを変化させた場合の高次シラン系反応種の製膜への寄与率の変化を予想することが可能となった。また、プラズマ気相での反応を制御するためのガス流の方向制御が可能となった新規プラズマCVDシステム的设计指針を得ることができた。

② 光劣化・構造変化の評価解析

異なる条件で製膜したアモルファスシリコン膜およびそれらに光照射した後の膜中結合水素の状態を内部多重反射 FTIR 法により分析し、いずれの膜においても、光照射に伴い Si-H₂ 赤外吸収強度が微妙に変化していること、すなわち、水素結合様式やシリコンネットワーク構造に何らかの変化が生じていることを示す実験的知見を得た。

さらに、昇温脱離法による膜中水素の評価を行うための装置を導入し、アモルファスシリコン膜の分析のための基礎データとして、種々の処理を施した単結晶 Si および多結晶 Si の水素の昇温脱離スペクトルを測定した。観測されるいくつかの脱離ピークは、表面および結晶粒界に結合した水素、結晶内部に取り込まれた水素によるものと帰属できた。

③ 光劣化抑止処理プロセスの開発

上記項目②の内部多重反射 FTIR 測定に用いたアモルファスシリコン膜を発電層に採用した p-i-n シングルセルを作製し、膜中水素結合形態と初期ならびに光劣化後(安定化後)の太陽特性を比較検討した。その結果、膜中 Si-H₂ 結合密度が少ない場合に、光照射による性能劣化が抑制され、高い安定化後変換効率を得られるとのこれまでの報告を追検証することができた。これは、製膜後処理の最適化への重要な指針を与えるものと期待される。

本年度には超臨界流体試験装置を導入した。各種溶液と超臨界 CO₂ の混合状態によるポスト処理の前段階として、CO₂ の超臨界状態は通常10MPa以上という超高压雰囲気となる CO₂ の超臨界状態の雰囲気自体によるアモルファスシリコン膜変質の有無の確認を行い、太陽電池として初期値及び劣化後共に変化のないことを確認した。このため、今後各種溶液を用いる場合の効果の分離を行うことが可能となった。