

「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

H23 年度 実績報告

松村 英樹

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。

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

平成23年度は、以下の研究を実施した。

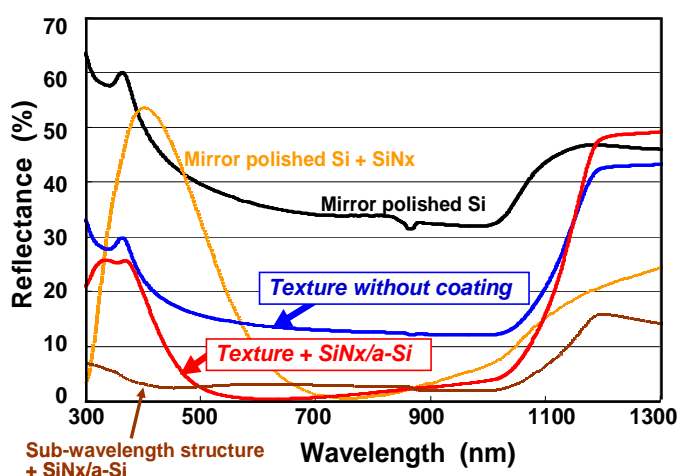
① Cat-CVD 法による c-Si の表面再結合速度(SRV)を抑制する膜形成技術の確立:

c-Si (100)面を、アルカリ系溶液 SunX-600 を用いエッチング、ピラミッド構造として低光反射率化する条件を見出した。昨年、(111) c-Si 面上に SiNx/a-Si/c-Si 構造膜を形成、(100)面と同じ 10 ms の少数キャリア寿命 τ_{eff} を得ることに成功している。ピラミッド構造には主として(100)面と(111)面が混在するが、 τ_{eff} は0.1 msの桁にまで劣化した。この原因がエッチング時の表面汚染にあると考え、種々の洗浄法を検討、Semico -Clean 溶液と RCA 溶液を用いた繰り返し洗浄により、3 ms を超える τ_{eff} (SRV で 4.8 cm/s 以下)が実現した。また、そのピラミッド構造を持つ基板の上に窒化シリコン(SiNx) /a-Si 積層膜を堆積したところ、(図1)に示すように、波長 540 nm から 750 nm において、1.0 %以下の低光反射率化に成功した。

また、SiNx/a-Si/c-Si の微細構造を超高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、SiNx膜の存在自体が τ_{eff} の低下に影響すること、特に窒素(N)原子の影響が考えられること、10 nm 程度の a-Si 層の挿入がそれを防ぐ効果があること、を見出した。

さらに、神奈川工科大学の荻田教授グループとの共同研究により、Cat-CVD 法による酸化アルミニウム(Al_2O_3)膜を p 型 c-Si のみならず n 型 c-Si の表面パシベーションに用いる条件を見出した。

今後は、従来の検討事項に加え、低光吸収・積層パシベーション膜の検討も行う。

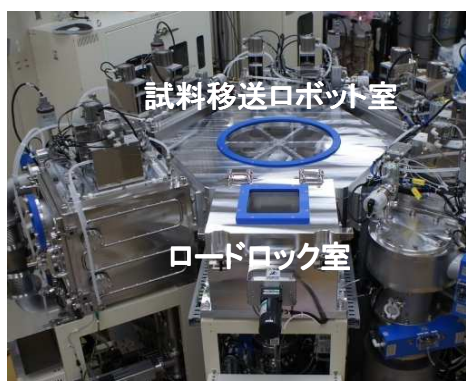


(図1) 光反射率の波長依存性。
「Texture+SiNx /a-Si」が本研究の成果。

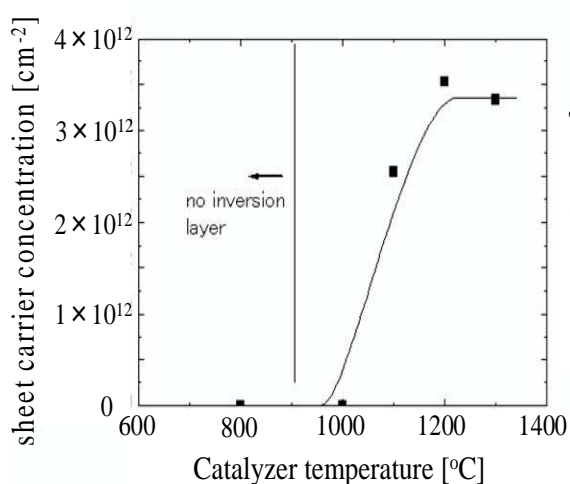
② Cat-CVD 技術を用いた不純物低温拡散、p-n 接合形成技術の確立:

まず、本研究専用の(図2)に示す Cat-CVD 実験装置を構築した。この装置は、併せて、SiNx/a-Si 積層膜を世界標準の 156 mm の c-Si 基板にも堆積できる機能を有し、本研究

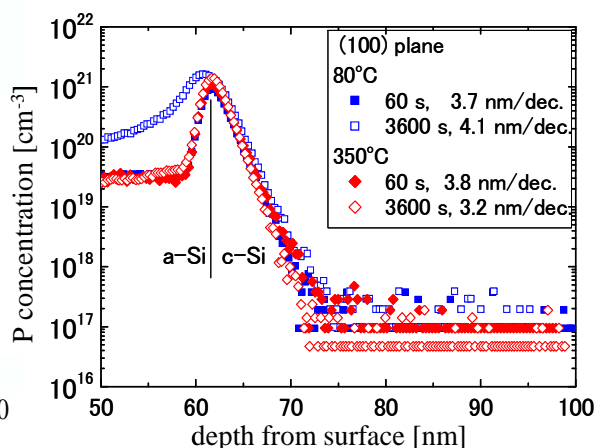
成果の企業への技術移転を迅速に行えるように配慮されている。



(図2) 新規に構築した Cat-CVD 装置の写真。5つの堆積チェンバー間をロボット搬送で試料が移動する。



(図3) p 型 c-Si 表層に形成された P ドープ n 型反転層のシートキャリア密度の触媒体温度 T_{cat} 依存性。 $T_{cat} < 800^{\circ}\text{C}$ では n 層が形成されない。



(図4) SIMS による P 原子の分布(a-Si 膜で c-Si 表面を保護)。処理条件を変えても分布に大きな違いが生まれず、現在の処理条件下では、このドーピング現象が単なる熱拡散とは異なることが示唆される。

また、昨年度に続き、2 次イオン質量分析(SIMS)測定およびパウ法による電氣的測定を行い、リン(P)原子の c-Si への低温ドーピングの検討を深めた。(図3)にフォスフィン(PH₃)ガスを分解する触媒体の温度 T_{cat} の関数として、p 型 c-Si 基板表面に形成された n 型ドーピング層のシートキャリア密度を示す。 T_{cat} 1000°C 以上で、はじめて n 型反転層が作られ、この低温ドーピングにおける触媒分解の必要性が確認された¹⁾。

しかし、その時の P 原子分布は、基板温度 80°C と 350°C、触媒分解種に c-Si 表面が曝される時間 60 s と 3600 s の結果を(図4)に示すが、処理条件による差異が見られず、このドーピング現象が通常の熱拡散とは異なる機構によること、ドーピング層がこの条件下では数 nm

の極薄であること、などを見出した。今後は、ドーピング機構の一層の解明に加え、ボロン(B)低温ドーピングの検討も行う予定である。

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、 PH_3 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。本年度は、特定高圧ガスである PH_3 などの導入、検知、除害設備の設置を行い、まず、前年度からの継続課題である水素原子と赤リンから生成する PH_3 の定量を行った。その結果、条件次第で PH_3 濃度は $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ まで高めることが可能で、リンドーピングにも使えるレベルであることが分かった⁸⁾。続いて、 PH_3 の加熱タングステン上での触媒分解で生成するラジカルの特定を行い、 PH ラジカルがほぼ常温にまで回転緩和されていることが判明した。このほかに、 H 原子および PH_2 ラジカルの検出にも成功している。今後は、これらのラジカルの絶対濃度を決定し、さらにその PH_3 圧や触媒体温度依存についても検討する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 1) T. Hayakawa, Y. Nakashima, M. Miyamoto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low Temperature Phosphorus Doping in Silicon Using Catalytically Generated Radicals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 121301, (2011), (DOI: 10.1143/JJAP.50.121301).
- 2) H. Matsumura, T. Hasegawa, S. Nishizaki, and K. Ohdaira, "Advantage of Plasma-Less Deposition in Cat-CVD to the Performance of Electronic Devices", *Thin Solid Films*, **519**, 4568, (2011), (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.302)
- 3) K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Excellent passivation effect of Cat-CVD SiNx/i-a-Si stack films on Si substrates", *Thin Solid Films*, **519**, 4473, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.294)
- 4) T. Hayakawa, M. Miyamoto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Extremely Low Recombination Velocity on Crystalline Silicon Surfaces Realized by Low-Temperature Impurity Doping in Cat-CVD Technology", *Thin Solid Films*, **519**, 4466, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.301)
- 5) N. T. T. Kieu, K. Ohdaira, T. Shimoda, and H. Matsumura, "Low Resistivity Metal Lines Formed by Functional Liquids and Successive Treatment of Catalytically Generated Hydrogen Atoms in Cat-CVD System", *Thin Solid Films*, **519**, 4565, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.303)
- 6) K. Nishioka, T. Sueto, K. Yoshino, and N. Saito, "Water-Repellent Silicon Surface with Nanostructure Formed by Catalysis of Single Nanosized Silver Particle", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 128003, (2011). (DOI: 10.1143/JJAP.50.128003)
- 7) Y. Ogita, M. Tachihara, Y. Aizawa, N. Saito, "Ultra-low Surface Recombination in p-Si Passivated by Catalytic Vapor Deposited Alumina films", *Thin Solid Films*, **519**, 4469, (2011) (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.307)
- 8) H. Umemoto, Y. Nishihara, and T. Ishikawa, "In-situ Production of PH₃ from Red Phosphorus and Atomic Hydrogen", *Chem. Phys. Lett.*, **514**, [1-3], pp.26-28, (2011). (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.08.014).
- 9) H. Umemoto, Y. Kashiwagi, K. Ohdaira, H. Kobayashi, and K. Yasui, "Catalytic decomposition of NH₃ on heated Ru and W surfaces", *Thin Solid Films*, **519**, 4429, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.289)