

「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

H24 年度 実績報告

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 (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 24 年度は、以下の研究を実施した。

① Cat-CVD 法による c-Si の SRV を抑制する膜形成技術の確立:

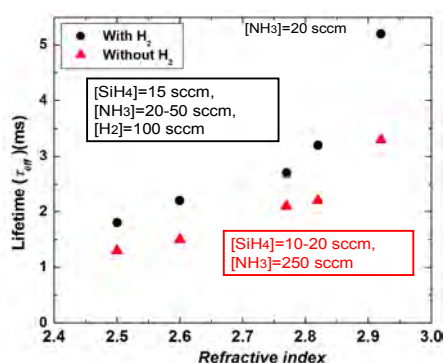
Cat-CVD 法により、n 型 c-Si 表面に、非晶質 Si (a-Si)、窒化シリコン(SiN_x)を積層堆積すると、SRV が 1.5cm/s 以下と劇的に下げられる。その要因の解明を、昨年度に引き続き透過電子顕微鏡(TEM)観察により試みた。その結果、a) Cat-CVD 法による a-Si 堆積は、c-Si 表面に原子配列の乱れを一切誘発せず、a-Si/c-Si 界面が原子層レベルで均一であること¹⁾、かつ、b) a-Si 層の挿入により、欠陥源となる窒素(N)原子の c-Si 内への混入を防げること^{参考文献:原著発表論文番号、1)}、c) その N 原子の影響は、a-Si/c-Si だけの系では欠陥層が c-Si 内には生じないのに、アンモニア(NH₃)を触媒分解した種にわずかに 10 s それを曝すと、c-Si 内に欠陥層が生じることからも確認できること¹¹⁾、を明らかにした。

また、a-Si 膜中の光吸収抑制のため、a-Si に代わり Si-rich-SiN_x (a-Si(N))を用い、その堆積条件などを検討した。その結果、A) 通常使用する原料ガス SiH₄と NH₃に加え、多量の H₂を混ぜると NH₃混入量を大幅に減らせる堆積条件が存在すること、B) その条件で作る a-Si(N)/SiN_x 積層膜を c-Si 上に堆積すると、(図1)に示すように、SRV が 3 cm/s 以下(キャリア寿命 5 ms 以上)ながら、(図2)に示すように、a-Si 層に比べ、波長 400 nm での光透過率が 50%以上改善できること、を明らかにした²⁾。

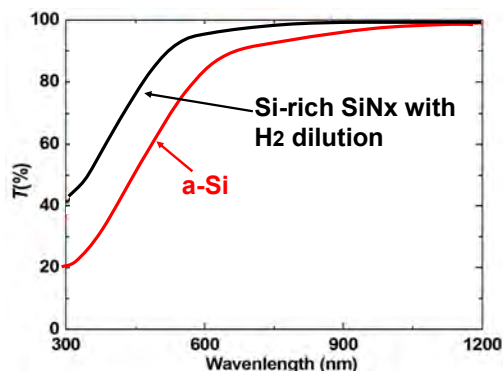
さらに、昨年度購入の低温拡散実験、太陽電池作製用 Cat-CVD 装置に、神奈川工科大学の荻田教授らの装置を参考に酸化アルミニウム(Al₂O₃)膜を堆積できるように新規配管システムを構築した。

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:

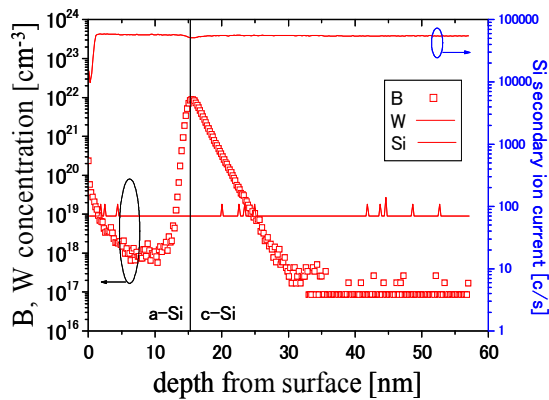
昨年度まで行っていた PH₃に加え、B₂H₆などのドーピング不純物を加熱触媒体で接触分解し生成される種に c-Si 表面を曝すと、c-Si 表面にボロン(B)ドーパ層が形成されることを発見した⁸⁾。次ページ(図3)は、2次イオン質量分析(SIMS)の測定結果であるが、B原子が、基板温度 350°C で c-Si 中に導入されることが見出された。(図4)は、p型 c-Si 基板上に B₂H₆分解種を用いて B原子をドーパした場合の、垂直磁界 0.32 T 印加時のホール起電圧を、印加電流の関数として示すものである。基板温度 350°C、触媒体温度 1300°C、処理時間 10 分である。図には比較のため



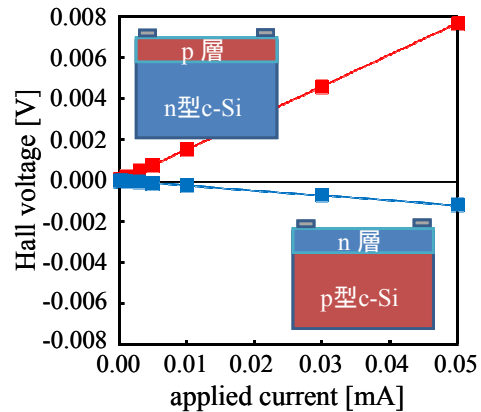
(図1) H₂ 希釈条件で作られる a-Si (N)を用いた、a-Si(N)/SiN_x 積層膜 (●印) で c-Si を被覆すると、キャリア寿命>5 ms (SRV<3 cm/s) が得られる。



(図2) a-Si(N)(refractive index =2.9)と a-Si の光透過率の比較。



(図3) Bを350℃でc-Si中にドープし、表面の影響を避けるために約15nmのa-Si層を堆積してからSIMS観察した時のB分布。

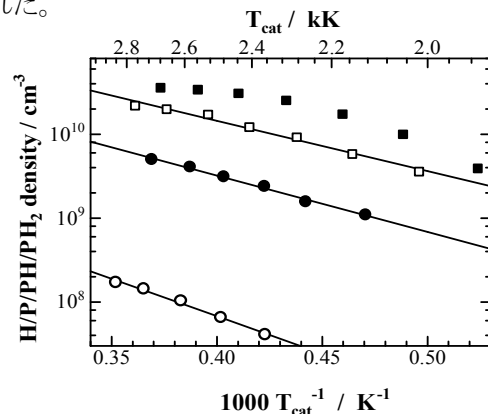


(図4) Bがドーパされたc-Si表面のホール起電圧の印加電流依存性。Pドーパの場合と反対方向に出力が現れる。

に、昨年度報告したP原子導入の場合の結果も示しているが^{3,4)}、ホール起電圧は反転しており、 B_2H_6 分解種を用いてn型c-Si基板表面にp層を形成されていることが示されている。これらより、Cat技術により低温でPのみならずBのドーパもできることが確認された。

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、 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、 PH_3 の加熱金属触媒体上での分解で生成するラジカルのレーザー誘起蛍光法による同定とその絶対濃度の測定を行った¹²⁾。また、 PH_3 の分解効率を質量分析法を用いて測定した¹²⁾。その結果、まず、 H_2 無添加系において、HおよびP原子濃度は PH_3 流量に比例して増加する一方、PHラジカル濃度は PH_3 流量の三乗に、 PH_2 ラジカル濃度は二乗に比例して増加することを見出した。(図5)には各々のラジカルの絶対濃度の触媒体温度依存をまとめる。濃度はP原子、H原子、 PH_2 ラジカル、PHラジカルの順に減少し、P原子濃度のみアレニウスプロットが直線にならなかった。また、 PH_3 の分解効率は、2000 K以上で飽和することが示された。これらの結果は、 PH_3 の直接の触媒分解生成物がP原子とH原子であり、PH、 PH_2 ラジカルは、H原子との気相中での反応で生成されること、触媒体上に吸着された PH_3 において、分解過程と脱離過程が競争的に起きていることを示している。また、 H_2 が十分な量存在する系では、P原子、PH、 PH_2 ラジカルの濃度が近い値となり、P原子のほか、PH、 PH_2 ラジカルも主たるドーパント前駆体となることが示された。



(図5) P原子(■), H原子(□), PH_2 ラジカル(●), およびPHラジカル(○)濃度の触媒体温度依存。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

(1) 北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)グループ

- 1) K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, H. Matsumura, and N. Otsuka, “Scanning transmission electron microscope analysis of amorphous-Si insertion layers prepared by catalytic chemical vapor deposition, causing low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **30**, 031208, (2012). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.4706894>)
- 2) Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Passivation Property of SiNx/a-Si and SiNx/Si-rich SiNx Stacked Layers on Crystalline Silicon”, *Solar. Energy Materials and Solar. Cells*, **100**, 169, (2012). (DOI: 10.1016/j.solmat.2012.01.010)
- 3) Taro Hayakawa, Yuki Nakashima, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Distribution of Phosphorus Atoms and Carrier Concentrations in Single-Crystal Silicon Doped by Catalytically Generated Phosphorous Radicals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 061301, (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.061301)
- 4) Taro Hayakawa, Tatsunori Ohta, Yuki Nakashima, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Effect of Radical-Doped n⁺ Back Surface Field Layers on the Effective Minority Carrier Lifetimes of Crystalline Silicon with Amorphous Silicon Passivation Layers Deposited by Catalytic Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 101301, (2012). (DOI:10.1143/JJAP.51.101301)
- 5) K. Koyama, T. Goto, K. Ohdaira, and H. Matsumura, ”Study on Light-Soaking Degradation and Damp Heat Tests for Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Passivation Films Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity“, *Proc. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.2007-2009, (2012). (DOI不明)
- 6) H. Matsumura, K. Katoh, K. Koyama, K. Ohdaira, ”Surface Passivation on Crystalline Silicon with Low Optical Reflectivity and Low Surface Recombination Velocity”, *Technical Digest of the 22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, P-1-24, (2012). (電子版の発行、ページ番号なし。DOI不明。)
- 7) T. Goto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, ” Study on Stability of SiNx/a-Si Stacked Passivation Layer Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity”, *Technical Digest of the 22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, O-1-27, (2012). (電子版の発行、ページ番号なし。DOI不明。)
- 8) T. Ohta, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, ” Low Temperature Doping of P and B atoms into Crystalline Si by Catalytically Generated Species from PH₃ and B₂H₆”, *Technical Digest of the 22nd International Photovoltaic Science and*

- Engineering Conference*, P-1-40, (2012), (電子版の発行、ページ番号なし。DOI不明。)
- 9) 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)
 - 10) Takuya Ito, Takuya Matumoto, 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)
 - 11) K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, H. Matsumura, and N. Otsuka, ”STEM analysis of the role of amorphous-Si insertion layer prepared by catalytic chemical vapor deposition in realization of low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers”, *J. Vac. Sci. Tech.* (in press)

(2) 静岡大学グループ

- 12) H. Umemoto, Y. Nishihara, T. Ishikawa, and S. Yamamoto, “Catalytic Decomposition of PH₃ on Heated Tungsten Wire Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, [8], pp.086501/1-086501/9, (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.086501)

(3-2) 知財出願

- ①平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)