



小特集 次世代シリコン太陽電池製造のためのプラズマ技術

9. 光劣化しない革新的アモルファスシリコン太陽電池の作製をめざして

白谷正治, 古閑一憲

九州大学大学院システム情報科学研究院

(原稿受付: 2009年11月9日)

資源量が豊富であり省資源・低コストを実現できることから薄膜Si太陽電池が電力用太陽電池の本命と期待されている。太陽電池の大量導入には、高効率・低コスト・高歩留まりの実現が必要である。光劣化のない a-Si:H 薄膜を作製できると、これらの実現が容易になる。a-Si:H 成膜において気相で形成されるアモルファス Si クラスタの膜中への取り込みを抑制することにより、光劣化のない a-Si:H 薄膜を作製できることを紹介する。

Keywords:

a-Si:H, light induced degradation, solar cells, plasma CVD, reactive plasma, cluster

9.1 アモルファスシリコン太陽電池の重要課題

世界における太陽電池の年間設置量が2020年頃には100 GWを超えると予想され、太陽電池の大量導入の時代に入つつある。このため、資源量が豊富であり省資源・低コストを実現できることから薄膜Si太陽電池が電力用太陽電池の本命と期待されている。この太陽電池の大量導入の成否は、高効率・低コスト・高歩留まりを実現することにかかっている[1]。広いスペクトルを有する太陽光のエネルギーをできるだけ多く電気エネルギーに変換するために、異なるバンドギャップ材料の太陽電池を直列接続する多接合太陽電池が今後主流になる。薄膜Si太陽電池では、単接合、2接合が産業化されており、3接合は開発段階にある。高効率・低コスト・高歩留まりの観点から、最適な接合数があり、現状では2接合が、将来的には3接合が良いとされている。

何れの接合においても、高エネルギー側の光子を吸収するトップセルには、バンドギャップが1.6–1.8 eV程度の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)が用いられている。これは、プロセスの整合性と性能の観点からa-Si:Hが現在でも最も良いトップセル材料であるためである。しかしながら、a-Si:H太陽電池では光照射により膜中に未結合手(欠陥)が発生し、この光誘起欠陥を介してキャリアの一部が再結合することにより、使用開始直後に比べて発電効率が低下する光劣化現象が存在する[2]。この現象が単接合だけではなく多接合太陽電池においても高効率化の足枷となっている。

光劣化低減には2つの方策がある。一つは、光劣化が生じにくい膜を作製することであり、もう一つは、薄膜中への光閉じ込めを用いて、太陽電池に用いるa-Si:Hの膜厚を薄くして光劣化を生じにくくすることである。本章では、

光劣化しない a-Si:H 薄膜の作製について述べる。光誘起欠陥密度が初期欠陥密度より十分低ければ、光誘起欠陥により太陽電池の効率は低下しない。このような膜を、ここでは光劣化しない a-Si:H 薄膜と呼ぶことにする。

9.2 薄膜形成に寄与する粒子種

プラズマ化学気相成長法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)を用いるプロセスプラズマでは1) 気相で電子衝突解離・電離により原料ガスから中性ラジカルやイオンが生成される1次反応, 2) 気相で中性活性化学種(ラジカル)やイオンが他の原子・分子と反応する2次反応, 3) 中性ラジカルやイオンの表面への輸送, 4) 中性ラジカルやイオンの表面反応の4つの素過程を理解することが重要である。薄膜形成に寄与する粒子種の同定と制御が所望の膜物性を得るために特に重要である。

a-Si:H太陽電池材料の堆積には、シラン(SiH_4)または水素希釈したシランを原料ガスとする低圧非平衡プラズマCVDが用いられている。図1に示すように、シランの電子衝突解離で発生する中性ラジカルには、ほとんど気相反応せず基板に拡散輸送される長寿命の SiH_3 と気相反応が速い短寿命の SiH_2 , SiH , Si が存在する[3-9]。この短寿命ラジカルが反応の引き金となり、多段階の気相反応を経て、高次シラン分子が発生する。さらに Si_4H_9 程度以上のサイズになると電子付着反応の際の余剰エネルギーを自身の格子振動エネルギーとして吸収できるため、電子付着反応レートが大きくなる。このため、このような大きな高次シラン分子の一部が負に帯電しプラズマ中に捕捉されることにより核発生が生じ、ナノメートル以上のサイズを有するクラスタへと成長する。したがって、通常の製膜条件下では、

9. Towards Revolutionary Amorphous Silicon Solar Cells without Light Induced Degradation

SHIRATANI Masaharu and KOGA Kazunori

corresponding author's e-mail: siratani@ed.kyushu-u.ac.jp

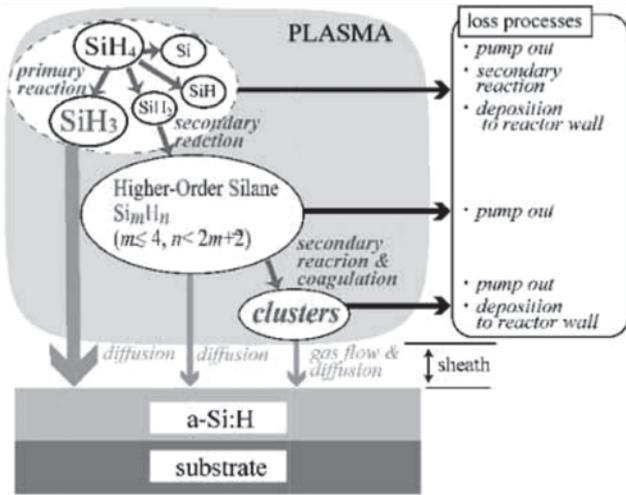


図1 シランプラズマ中の反応機構の概要。

シランプラズマ中にシランに加えて、 SiH_3 等のモノラジカル、高次シラン分子、高次シランラジカル、クラスタが共存している[8, 9]。さらに、大電力や高圧力条件下では、クラスタが気相で凝集することによりサブミクロン程度の大きさを有するダストへと成長する。この場合には、図1に示す粒子種に加えてダストも共存することになる[8, 10]。

SiH_3 は高品質 a-Si:H を作製する主要前駆ラジカルであり、通常この寄与が大きい条件で製膜が行われる[3-5]。他方、高次シランラジカル、クラスタ、ダストは製膜速度にはほとんど影響を与えないが、膜質に影響を与える可能性がある。質量分析を用いた実験により、高次シランラジカル Si_2H_x 、 Si_3H_x に関しては、膜質への影響は小さいことが示されている[11]。また、サイズの大きなダストは、数密度も $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ と製膜に寄与する主要粒子種の SiH_3 ラジカル密度 $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と比べて低く、負に帯電しプラズマ中に捕捉されるため、製膜表面には到達しにくいいため膜質への影響は少ない。一方、クラスタは数密度が $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と高く、90% 以上が電気的に中性であるため膜に取り込まれやすい。なお、クラスタの数密度は、 SiH_3 ラジカル密度と同程度であるが、クラスタの基板への拡散が遅いことから、通常の a-Si:H 膜に含まれるクラスタの体積は数%程度である。

9.3 高光安定なアモルファスシリコンの作製

Si 系薄膜太陽電池の効率向上を実現する重要な鍵の一つに、a-Si:H の光劣化の低減が挙げられる。アモルファス Si クラスタの a-Si:H 膜への取り込み量が増加するとともに、膜中の SiH_2 結合量が増加することが示されている[12]。フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR) 測定からは、アモルファス Si クラスタ中には多数の SiH_2 結合が存在することも示されている[9]。これらのことは、膜中の SiH_2 結合の形成機構には、従来から知られていた表面反応に起因するものに加えて、クラスタの膜への取り込みに起因するものがあることを意味している。さらに、膜中の SiH_2 結合量が少ないほど光安定になるという従来の知見と合わせると、アモルファス Si クラスタの膜への取り込みを抑制する

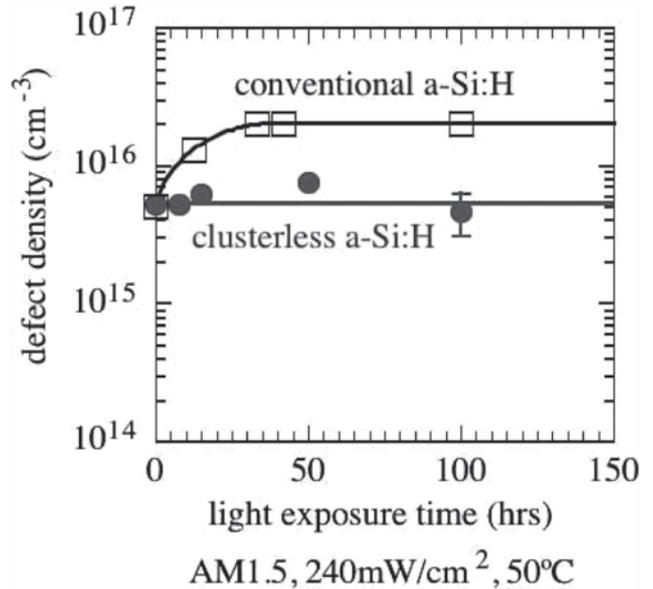


図2 欠陥密度の光照射時間依存性。膜厚 $2 \mu\text{m}$ 。従来膜は光照射により欠陥密度が増加しているのに対して、クラスタ取り込みを抑制した膜では光劣化が無い。

ほど光安定な膜が得られると予想される。最近、クラスタの取り込みを従来比で2桁程度以上少なくすることにより、図2に示すように欠陥密度が 10^{15} cm^{-3} 台で、光照射しても欠陥密度の増加が見られない a-Si:H 膜が作製できることが報告されている[13]。

以上のように、クラスタの膜への取り込みが膜質に影響を及ぼすことがわかってきた。したがって、膜質を従来にない高いレベルで制御するためには、クラスタ量の制御技術が必要となる。プラズマ CVD 中のクラスタ量の制御方法は2つに大別される。即ち、クラスタの発生・成長反応を制御する方法と、クラスタの損失レートを制御する方法である。ただし、小さいクラスタが大きなクラスタへと成長することを考えると、クラスタの核発生以降では、クラスタの損失レートを制御することはより大きなクラスタの発生・成長反応を制御する一つの方法であると見なすことができる。

クラスタは気体分子に比べてサイズが大きいため、拡散が遅く、ガス粘性力、熱泳動力等が強く働く[14]。これを利用して、クラスタの損失レートの制御が実現されている。例えば、ガス粘性力と熱泳動力を同じ向きに作用させることで、制御しない場合に比べて、2-3桁低いクラスタ量を達成できる[12]。また、クラスタの表面付着確率がほぼ1である[15]のに対して、 SiH_3 の表面反応確率が0.3程度であることを利用して、クラスタを選択的に除去するフィルタの開発も行われている[16]。さらには、放電領域内でのガス滞在時間を ms 程度まで極端に短くしてクラスタの成長を抑制するとともに、放電領域の上流側で製膜することにより、クラスタの取り込みを従来比で2桁程度以上少なくするマルチホロー放電プラズマ CVD 法が開発されている[13]。図3にこの成膜方法の概略を従来法とともに示した。従来の成膜法では気相で形成されたクラスタも膜中に取り込まれていた。マルチホロー放電プラズマ CVD 法

では、ラジカルが拡散輸送支配、クラスタがガス流輸送支配となるようにし、膜中へのクラスタ取り込みを抑制している。図4に SiH_3 とクラスタ Si_{20}H_x , $\text{Si}_{200}\text{H}_x$ のプラズマ中の密度のガス流速依存性を示した。数十 cm/s 以上のガス流速を用いることによりクラスタ密度の大幅な低減が可能である。従来の成膜法では成膜速度を 0.5 nm/s 以上に増加するとクラスタ取り込み量が激増するのに対して、マルチホロー放電プラズマCVD法では、 2 nm/s の高速成膜においてもクラスタ取り込み量の増加は極めて少ないことがわかっていてる[17]。

9.4 光安定な a-Si:H の特徴

現状における光安定な a-Si:H の特徴は次のようにまとめられる。

- 1) 膜中へのクラスタ取り込み量が従来比で 1/100 以下である。
- 2) 膜中の SiH_2 結合量が FT-IR の検出限界以下に低い。

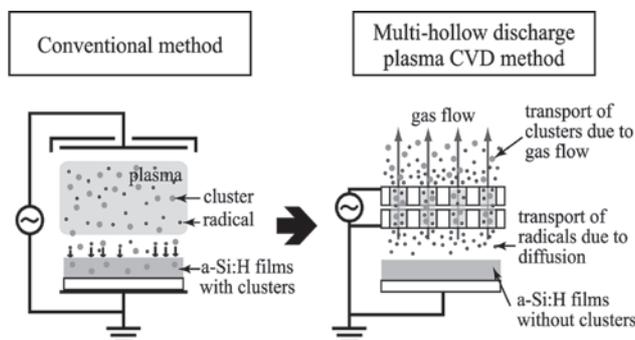


図3 従来の成膜法(左)とマルチホロー放電プラズマCVD法(右)。従来の成膜法では気相で形成されたクラスタも膜中に取り込まれていた。マルチホロー放電プラズマCVD法では、ラジカルが拡散輸送支配、クラスタがガス流輸送支配となるようにし、膜中へのクラスタ取り込みを抑制する。

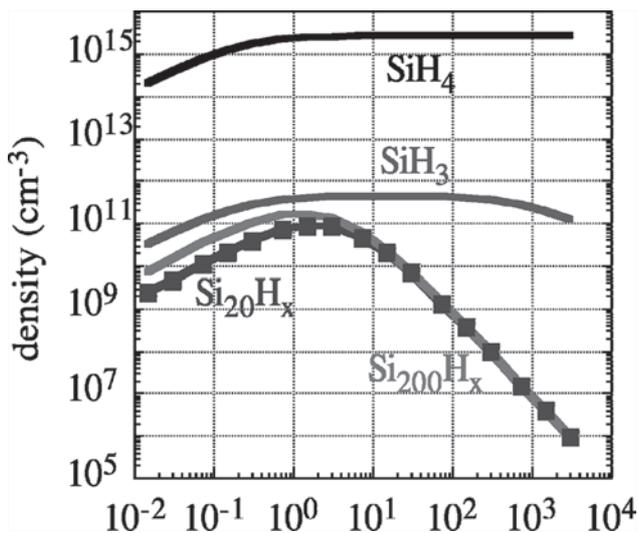


図4 SiH_3 とクラスタ Si_{20}H_x , $\text{Si}_{200}\text{H}_x$ のプラズマ中の密度のガス流速依存性(数値計算)。装置内の平均ガス流速は、従来の成膜では数 cm/s 、マルチホロー放電プラズマCVD法では 500 cm/s 程度である。マルチホロー放電プラズマCVD法では、クラスタの取り込みを従来比で2桁程度以上少なくすることが出来る。このことは実験的にも確かめられている。

- 3) 膜中の水素含有量が5%程度と低い。
- 4) 水素含有量が低いことを反映して、バンドギャップが 1.6 eV 台と a-Si:H には狭い。
- 5) 光安定化後の欠陥密度は $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 程度である。多接合太陽電池のトップセル材料としてはバンドギャップが狭いが、この点は、成膜時の基板温度を低くして表面からの水素離脱を抑制することにより改善できると期待される。

9.5 まとめと残された課題

本章では、a-Si:H 成膜において気相で形成されるアモルファスSiクラスタの膜中への取り込みを抑制することにより、光劣化のないa-Si:H 薄膜を作製出来ることを紹介した。残された課題には次のようなものが挙げられる。

- 1) 小面積セルでの光劣化のないa-Si:H太陽電池の実証。
- 2) 光劣化のない大面積 a-Si:H 太陽電池作製法の開発、および大面積多接合太陽電池への適用。
- 3) 有機基板の採用とロール・トゥー・ロール PECVD の導入等による、さらなる高効率・超低コスト・高歩留まりの実現。

薄膜Si太陽電池が大量導入されるためには、数年以内に上記の2)までを実現することが重要である。

本研究を進める上で、渡辺征夫九州大学名誉教授、松田彰久大阪大学特任教授、産総研太陽光発電センターの近藤道雄センター長、布村正太研究員に御指導、御協力を頂いた。また、NEDO および科学研究費補助金の援助をいただいた。ここにあわせて感謝する。

参考文献

- [1] R.E. I. Schropp and M. Zeman: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998) p. 20.
- [2] D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [3] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, A. Yuuki and J. Perrin, Surf. Sci. **227**, 50 (1990).
- [4] A. Matsuda, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 365 (1998). 松田彰久先生は、アモルファスおよび微結晶 Si 薄膜に関する極めて有用な論文を多数執筆されています。興味がある方は、文献検索を行っていただければ幸いです。
- [5] N. Itabashi, N. Nishikawa, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L505 (1990).
- [6] K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2588 (1992).
- [7] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videtot, J. Jolly and J. Guillon, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 278 (1998).
- [8] Y. Watanabe, M. Shiratani and K. Koga, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, A229 (2002).
- [9] M. Shiratani, K. Koga, N. Kaguchi, K. Bando and Y. Watanabe, Thin Solid Films **506-507**, 17 (2006).
- [10] Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogawa, S. Matsuo, H. Makino and S. Ogi, Appl. Phys. Lett. **53**, 1263 (1988).

- [11] K. Koga, N. Kaguchi, M. Shiratani and Y. Watanabe, *Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources* (2005) 79.
- [12] K. Koga, N. Kaguchi, M. Shiratani and Y. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1536 (2004).
- [13] K. Koga, T. Inoue, K. Bando, S. Iwashita, M. Shiratani and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1430 (2005).
- [14] M. Shiratani, S. Maeda, K. Koga and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 283 (2000).
- [15] K. Koga, N. Kaguchi, K. Bando and M. Shiratani, *Rev. Sci. Instr.* **76**, 113501 (2005).
- [16] S. Iwashita, K. Koga and M. Shiratani, *Surface Coatings Technol.* **201**, 5701 (2007).
- [17] W.M. Nakamura, Y. Kawashima, M. Tanaka, H. Sato, J. Umetsu, H. Miyahara, H. Matsuzaki, K. Koga and M. Shiratani, *J. Plasma Fusion Res. SERIES* **8**, 736 (2009).