

養成技術者の研究・研修成果等

- 1．養成技術者氏名： 松井 ちさと
- 2．養成カリキュラム名： 薄膜シリコン系太陽電池の研究開発
- 3．養成カリキュラムの達成状況

カリキュラムは順調に進捗しており、微結晶シリコン膜の高速製膜・膜質の最適化に関して、予定より早く望ましい物性を得ることに成功した。

今後の、研究の応用面への発展に期待する。

4. 成果 (A 4 版 3 枚程度)

[目的] 石油代替エネルギー技術の一つとして注目される太陽光発電の普及推進のために重要である、高効率・高安定シリコン系薄膜太陽電池の低コストでの製造をプラズマ CVD 法により実現することを目的とする。製造の低コスト化のために必要とされる微結晶シリコン膜の高速製膜をプラズマプロセスの解明・最適化を通して行い、太陽電池の最適化に不可欠である薄膜のナノ構造制御技術の開発を膜成長機構の解明を通して行うという手法を用いる。

[概要] 高効率・高安定シリコン系薄膜太陽電池を低コストで実現させるため、高品質微結晶シリコンの高速製膜技術の開発を行う。プラズマ反応プロセスの理解に基づき考案された新しい電極形状を用いた高密度プラズマにより、膜質の制御された微結晶シリコン膜の高速製膜を行うとともに、太陽電池構造により本方法の有用性を実証する。

[成果の概要]

微結晶シリコン膜の高速製膜に要求される堆積種と水素原子の効率的な生成を、高密度プラズマを利用して原料ガスを効率的に分解させることにより実現させることを考え、そのために平行平板プラズマ CVD において表面形状を工夫した新規なカソード板を考案した。新規に考案したカソード板の概略図を図 1 に示す。原料ガスを基板面内に均一に導入するシャワーヘッドと一体型となっており、表面は円筒状の穴を溝で連結させた形状をしている新規カソード板を使用すると、製膜時には表面の各穴付近に高輝度なプラズマスポットの生成が確認され、安定な高密度プラズマスポットをカソード表面近傍に面内均一に生成させることに成功した。新規カソード板の使用により 9.3 nm/s の高速で微結晶シリコン膜作製が可能となり、新規カソード板使用による高いガスの分解効率が示された。

さらに、原料ガスの流量をモノシラン流量 20 sccm、水素流量 300 sccm に固定し、ガス圧 9.3Torr、パワー 925W として基板ホルダ温度を 125-460 と変化させた条件(シリーズ 1)、ガス圧 9.3Torr、初期設定基板ホルダ温度 200 としてパワーを 125-925W と変化させた条件(シリーズ 2)、パワー 925W、基板ホルダ温度を 200 としてガス圧を 3-9.3Torr と変化させた条件(シリーズ 3)で試料の作製を行い、作製された膜について、製膜速度、欠陥密度、結晶性の評価を触針段差計、電子スピン共鳴法、ラマン分光法によりそれぞれ行った。その結果、上記の条件において、基板温度、ガス圧、パワーの増加に伴って、製膜速度ならびに欠陥密度が増加する傾向が明らかとなった。また、ガス圧、パワーの高い条件においては、製膜中に基板ホルダ温度の上昇が観測された。基板ホルダ温度が 125 から 460 へ増加するとき、全温度範囲で製膜速度ならびに欠陥密度が増加したが、これは、膜成長表面が加熱されて高温となり、表面に結合している水素の熱脱離により表面ダングリングボンド(未結合手)の生成が活発となり、堆積種の付着係数が大きくなっていることによると考えられ、これより、膜成長表面が加熱されて測定される基板ホルダ温度よりも高温になっていることが示唆される。

シリーズ 1,2,3 の全試料の欠陥密度を製膜速度に対してプロットしたグラフを図 2 に示す。製膜速度の増加に伴って欠陥密度が指数関数的に増加することが明らかに示される。高い製膜速度の得られる高パワー、高ガス圧の条件では、ガス温度ならびにシランの枯渇の割合が高くなっていることが推測され、プラズマからの膜表面加熱による熱的ダメージ、またイオン衝撃などによって、膜表面ダングリングボンドの生成率が高くなっている、また膜構造の秩序性が低下することが、高速成長膜の高い欠陥密度の原因となっている可能性が高い。これより、高速成長微結晶シリコン膜の欠陥密度低減のためには、高圧高密度プラズマによる膜表面の加熱効果の軽減ならびにモノシランの枯渇状態の最適化が重要であるという指針を得た。

得られた指針に基づき、まず、モノシランに対する水素希釈率を変化させることによりモノシランの枯渇状態の最適化を試み、水素流量を 300sccm、700sccm と固定してモノシランの流量を増加させ、試料の作製を行った。図 3 に成長速度、欠陥密度、結晶性のモノシラン流量に対するプロットを示す。モノシラン流量の増加に伴って成長速度は増加し欠陥密度は低減され、シランの枯渇状態が膜特性を決定する重要なパラメータであることが示された。モノシラン流量または全ガス流量の増加に伴った結晶性の低下は、モノシラン分圧の増加による水素原子の消失反応の増加によるものと考えられ、これより、モノシラン流量または全ガス流量を増加する場合、水素希釈率も同時に増加させることが結晶性の低下を防ぐために必要であることが示唆される。

次に、投入パワーおよび初期基板温度の低下ならびに全ガス流量の増加によりプラズマによる膜表面の加熱効果の軽減を試みた。図 4 に、パワーを 525W、初期基板ホルダ温度を 200 とし、シラン流量を 70sccm と固定しながら水素流量を 700sccm から 1500sccm に増加させ、全ガス流量と同時に水素希釈率も増加させて作製した試料の成長速度、欠陥密度、結晶性の水素流量依存性を示す。水素流量 700sccm では非晶質であった

試料の結晶性は、水素流量の増加に伴って向上し、さらに欠陥密度の低減が見られた。結晶性が向上した試料について水素含有量も同時に増加していることから、全ガス流量の増加によってプラズマによる膜成長表面加熱効果が抑制されたことによるものと考えられる。

図5に、(a)プラズマ CVD 法における従来の低圧条件、(b)従来の平板カソードを使用した高圧枯湯法[1]、(c)新規カソード板使用により作製した $\mu\text{c-Si:H}$ 膜における欠陥密度と成長速度の関係を示す。新規カソード板の使用により高速成長微結晶シリコン膜の欠陥密度は効果的に低減され、8 nm/s の高速にて光伝導度と暗伝導度の比が $10^1\text{-}10^2$ 、欠陥密度が $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と低いデバイス級高品質 $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜に成功し、新規カソード板の高品質微結晶シリコン膜の高速作製技術としての有効性を示した。本技術は、薄膜シリコン系太陽電池産業的実用化のために重要である作製の低コスト化に、大きな役割を果たせることと期待される。

[1] M. Kondo, T. Nishimoto, M. Takai, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda, Solar Energy Mater. & Solar Cells **78** (2003) 543.

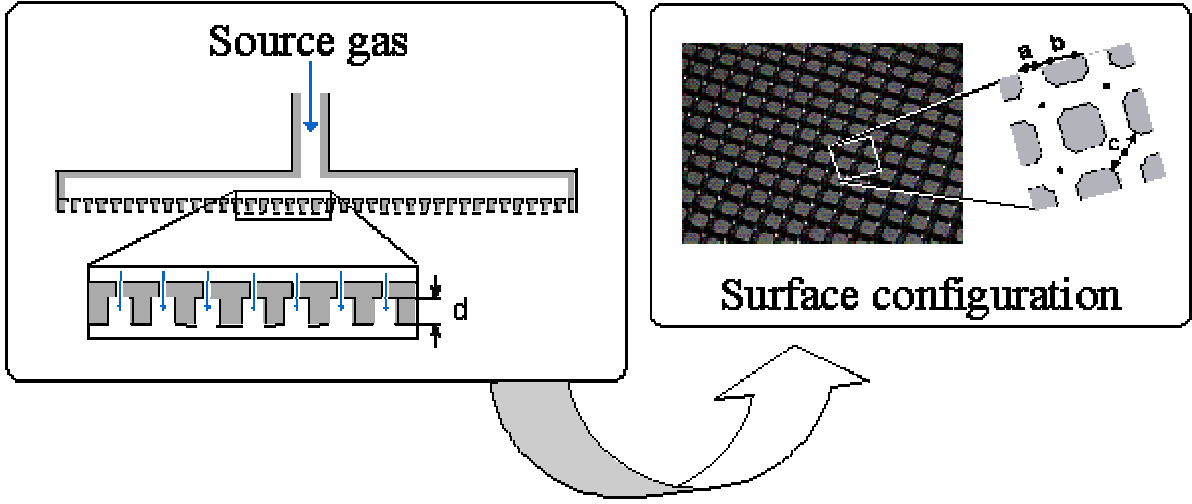


図 1

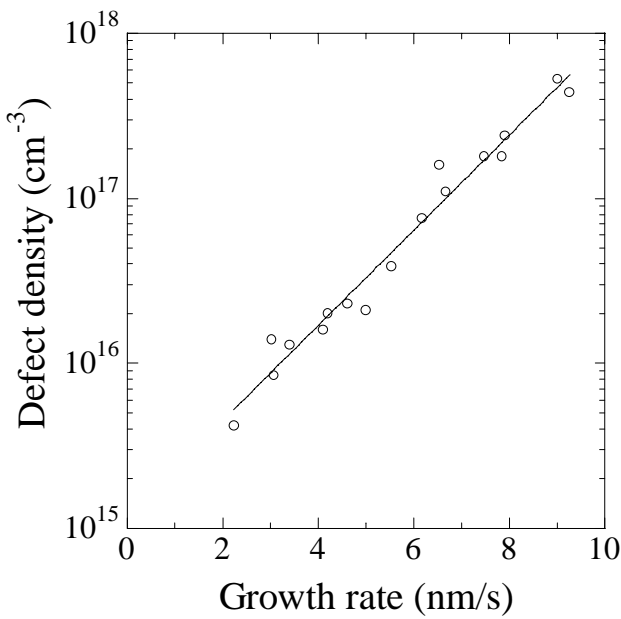


図 2

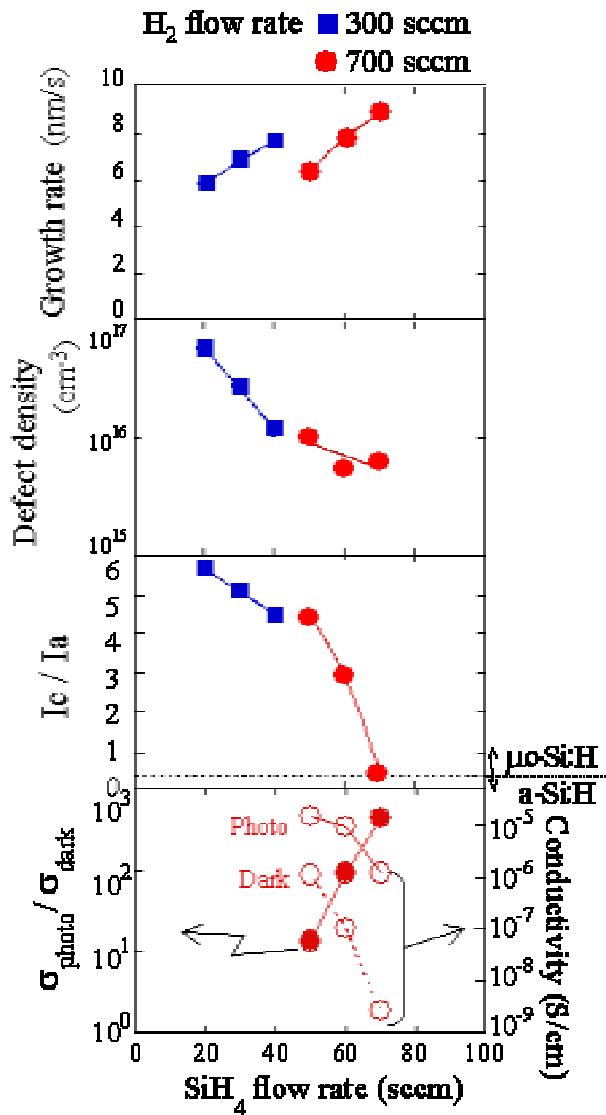


图 3

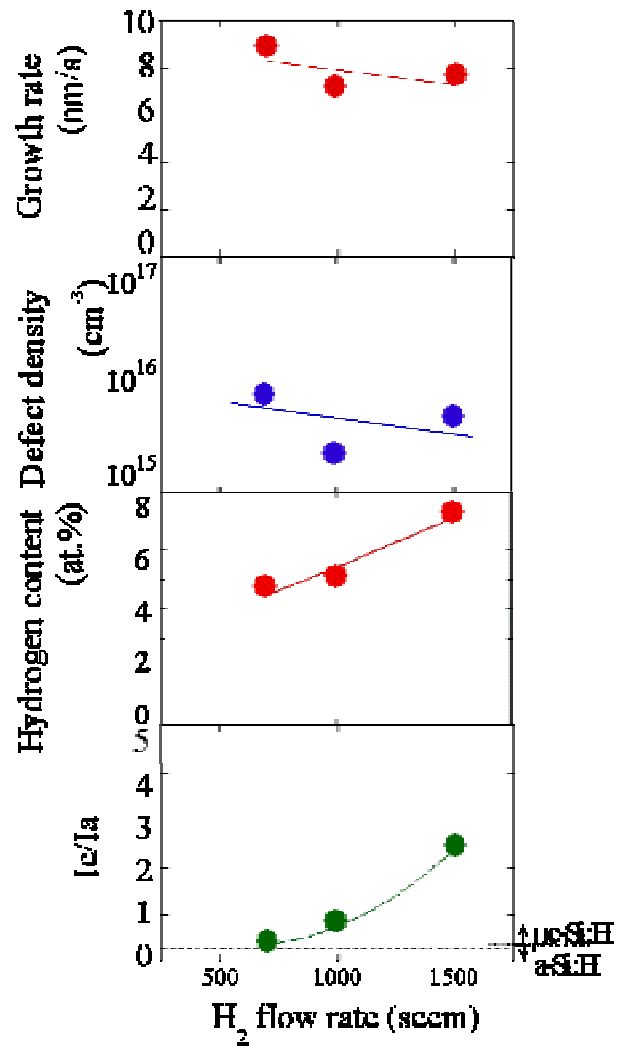


图 4

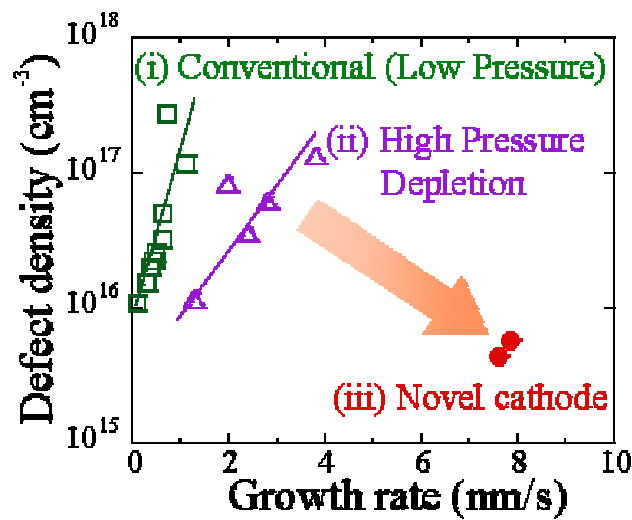


图 5

5 . 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

C. Niikura, N. Itagaki, M. Kondo, Y. Kawai and A. Matsuda, “High-rate growth of microcrystalline silicon films using a high-density SiH₄/H₂ glow-discharge plasma”, Thin Solid Films, in press.

C. Niikura, M. Kondo and A. Matsuda, “Preparation of microcrystalline silicon films at ultra high rate of 10 nm/s using high-density plasma”, J. Non-Crys. Solids, in press.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

C. Niikura, M. Kondo and A. Matsuda, “High Rate Growth of Microcrystalline Silicon Films Assisted by High Density Plasma”, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, May 2003.

C. Niikura, N. Itagaki, M. Kondo, Y. Kawai and A. Matsuda, “High-rate growth of microcrystalline silicon films using a high-density SiH₄/H₂ glow-discharge plasma”, 16th Symposium on Plasma Science for Materials, Tokyo, June 2003.

C. Niikura, M. Kondo and A. Matsuda, “Preparation of microcrystalline silicon films at ultra high rate of 10 nm/s using high-density plasma”, 20th International Conference on Amorphous & Microcrystalline Semiconductors, Sao Paulo, August 2003.

C. Niikura, M. Kondo and A. Matsuda, “High Rate Growth of Device-Grade Microcrystalline Silicon Films at 8 nm/s”, 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, January 2004.

(3) 特許等 (出願番号を記載)

1 件