

Title	触媒化学気相成長(Cat-CVD)法による太陽電池用薄膜堆積に関する基礎研究
Author(s)	杉田, 健
Citation	
Issue Date	2007-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3653
Rights	
Description	Supervisor: 松村 英樹, 材料科学研究科, 博士

触媒化学気相成長(Cat-CVD)法による太陽電池用薄膜堆積に関する基礎研究

松村研究室 340023 杉田 健

研究背景と目的

地球温暖化問題の解決策の一つとして、太陽光発電が注目されている。現在、結晶シリコン太陽電池がもっとも多く太陽光発電に使用されているが、さらなる普及には、安価で高効率な太陽電池が望まれている。今後、一層の低コスト化が必要なことから、製造エネルギーや使用材料が少ないなどの特徴を有するシリコン薄膜太陽電池に対する期待が大きい。このシリコン薄膜太陽電池の作製法の一つとして、触媒化学気相成長(Cat-CVD)法が注目されている^{1,2)}。この Cat-CVD 法は、装置構造が単純でメートルサイズの大面積製膜が可能、かつ原料ガス利用効率が従来法と比較して 1 桁近く高いという特長を有する。さらに、この手法で作製されたアモルファスシリコン(a-Si)単層膜は、太陽光の照射による特性劣化が小さいことも明らかとなっている³⁾。これらの長所から、Cat-CVD 法の a-Si 薄膜太陽電池への応用が注目されている。

本研究は、a-Si 薄膜太陽電池作製に Cat-CVD 法を応用するための基盤技術を確立することを目的とした。具体的には、Cat-CVD 法による a-Si 薄膜太陽電池に要求される光透過度の高い窓層の p 型アモルファスシリコンカーバイド(a-Si_{1-x}C_x)膜を安定に製膜する手法の確立を行った。次に、発電層(i 型層)である a-Si 膜特性の製膜速度、基板温度依存性について詳細な検討を行った。また、シラン(SiH₄)ガスの保安設備への負担の軽減と高排気ポンプを使用しないことによる一層の低コスト化を目指し、Cat-CVD 法による高圧条件下における a-Si 製膜について検討を行った。さらに、Cat-CVD 法による a-Si 薄膜太陽電池の試作を行ってその基本特性を解析した。特に、太陽電池の解析においては、a-Si 単層では優れた特性を示すにもかかわらず、太陽電池に加工した際に従来法と比較して変換効率が同等、もしくは若干低いという問題の原因を検討した。具体的には、光閉じ込めのための表面凹凸(テクスチャー)構造と、太陽電池特性および a-Si 膜欠陥密度との関係について検討を行うことを目的として、テクスチャーガラス基板を作製し、その上に a-Si 膜を形成し、問題の原因解明を行った。

実験結果と考察

・グラファイト触媒体を用いた a-Si_{1-x}C_x 膜の作製

a-Si 薄膜太陽電池の効率を大きく左右する太陽光入射側の第 1 層(窓層)には、一般的に a-Si 膜よりも光学バンドギャップが 0.2 eV 程度大きい a-Si_{1-x}iC_x 膜を用いる。しかし、Cat-CVD 法における触媒体として通常用いられるタングステンやタンタルは、原料ガスのメタン(CH₄)やアセチレン(C₂H₂)ガスにより触媒体自身が炭化し、安定な膜堆積ができないという問題があった。そこで安定な膜堆積を行うために、触媒体材料としてグラファイト

自身を用いることを試みた。タンタル、タングステンなどの金属触媒体は炭化のために断線してしまうのに対して、実際にグラファイト触媒体を 2100 °C に加熱して使用すると、30 時間以上使用しても安定に a-Si_{1-x}C_x 膜の作製ができることを見出した。

・Cat-CVD 法による i 層 a-Si 単層の調査

a-Si 膜の膜中水素含有量や欠陥密度などの膜特性に製膜速度や製膜温度が与える影響を調べ、a-Si 膜の最適な作製プロセスの発見を目指した。Cat-CVD 法で作製された a-Si 膜においては、製膜速度に応じた製膜温度の選択が重要である。図 1、2 に示すように、製膜速度が 1 nm/s 以下と遅い場合、a-Si 膜は緻密で屈折率も 3.5 程度と大きくなり、a-Si 膜中欠陥密度が 10^{15} cm^{-3} 台程度と減少する。一方、製膜速度 1-3 nm/s と速い場合には、製膜温度を 150 °C から 350 °C に上昇させることで a-Si 膜の緻密性が高まり、膜質が向上することを見出した。これらの検討により、緻密で高品質な a-Si 膜を作製するには、製膜速度に応じた製膜温度の選択がもっとも重要であることを明らかにした。

・Cat-CVD 法による a-Si 太陽電池の試作

Cat-CVD 法による a-Si 薄膜太陽電池を試作したところ、p/i、i/n 界面を大気曝露しているにもかかわらず、図 3 に示すように短絡電流密度 $J_{sc}=14.6 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc}=0.88 \text{ V}$ 、曲線因子 $FF=0.59$ 、エネルギー変換効率 $\eta=7.6\%$ の a-Si 薄膜太陽電池の試作ができた。同様の工程で作製されたプラズマ CVD 法による a-Si 薄膜太陽電池のエネルギー変換効率 8.5% と比較して 1 割程度低いということも明らかとなった。これは曲線因子 FF が、プラズマ CVD 法による太陽電池の 0.66 と比較して 0.59 と低く、並列抵抗の影響が大きいためであると考えられる。

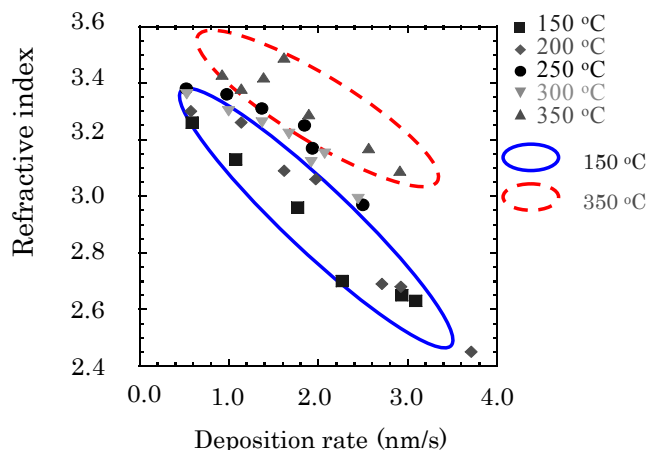


図 1 a-Si 膜屈折率の製膜速度と製膜温度との関係

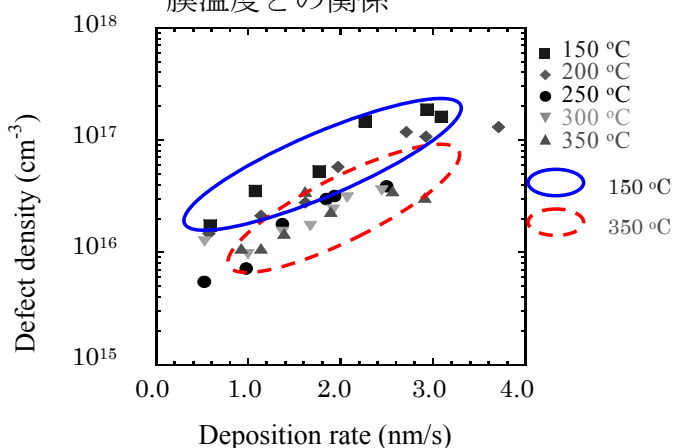


図 2 a-Si 膜欠陥密度の製膜速度と製膜温度との関係

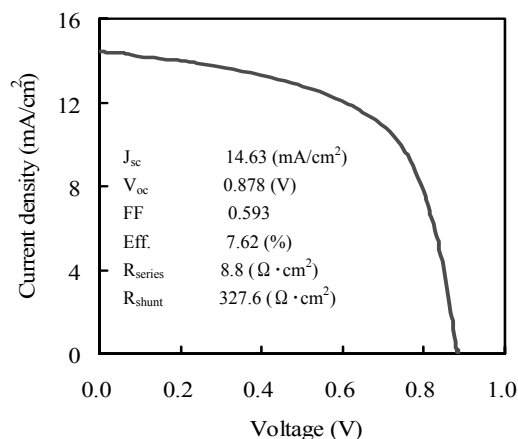


図 3 Cat-CVD a-Si 薄膜太陽電池の特性

・テクスチャー基板上に作製された Cat-CVD a-Si 膜の欠陥密度

太陽電池は発電層内でより光吸収量を増やすために、テクスチャー構造(凹凸形状にして光を乱反射させ膜中への光導入量を増やす構造)を有する基板を採用している。しかし、テクスチャー基板上へ Cat-CVD 法で i 層 a-Si 膜を作製した太陽電池の場合、a-Si 膜基本特性の優秀性に関わらず、変換効率が従来法による太陽電池と比較して、上述のように 1 割程度低いという問題があった。この原因を明らかにするために、Cat-CVD a-Si 膜の欠陥生成とテクスチャー構造の凹凸の鋭さ(ヘイズ率)の関係に着目した。ガラス基板表面にドライエッチング法にて凹凸を作り、その基板上へ a-Si 膜を形成した。図 4 に示すように、ヘイズ率が大きくなるにつれて電子スピン共鳴法で測定した Cat-CVD a-Si 膜の欠陥密度が 10^{15} cm^{-3} 台から 10^{16} cm^{-3} に増大した。これは従来の Cat-CVD 法で作製された a-Si 膜中水素含有量が数 at.% と少なく、膜が緻密すぎるゆえであることが考えられる。さらに太陽電池を作製し、基板のヘイズ率が大きくなるにつれて、図 5 に示すように、太陽電池のリーク電流が増大し、太陽電池特性が劣化していることも確認された。

以上の知見より、リーク電流の増大を抑止できれば、Cat-CVD 法により作製した a-Si 太陽電池は、エネルギー変換効率 8.5% 以上になるものと予測される。また、Cat-CVD a-Si 膜に適したテクスチャー基板を開発することにより、一層エネルギー変換効率の向上が見込まれる。

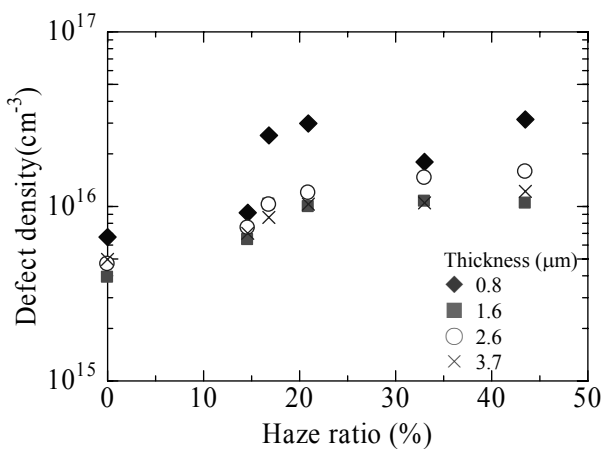


図 4 Cat-CVD a-Si 膜厚を 0.8-3.7 μm と変化させたときの欠陥密度とヘイズ率との関係

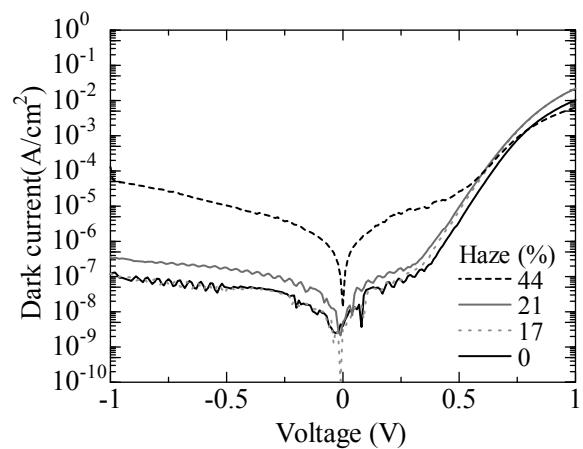


図 5 ヘイズ率を変化させた時の Cat-CVD a-Si 光吸収層を有する太陽電池の暗時における電流密度と印加電圧の関係

参考文献

- 1) H. Matsumura: Thin Solid Films **395** (2001) 1.
- 2) S. Osono, M. Kitazoe, H. Tsuboi, S. Asari and K. Saito: Thin Solid Films **501** (2006) 61.
- 3) M. Itoh, Y. Ishibashi, A. Masuda and H. Matsumura: Thin Solid Films **395** (2001) 138.

論文目次

第 1 章 序論	1
第 2 章 Cat-CVD 法の歴史と原理と特徴	13
第 3 章 a-Si 太陽電池窓層用 a-Si _{1-x} C _x 膜の安定な製膜手法の開発とその膜特性	33
第 4 章 a-Si 太陽電池用 i 層特性の製膜速度依存性と高圧条件下における製膜	56
第 5 章 Cat-CVD 法により作製された a-Si 太陽電池	74
第 6 章 Cat-CVD a-Si 太陽電池のテクスチャー構造の影響	97
第 7 章 総括	118

本研究に関する業績

- 1) M. Itoh, K. Katohno, K. Sugita, A. Masuda and H. Matsumura: "Key factors to improve efficiency of Cat-CVD a-Si solar cells", Proc. 2nd Int. Conf. Cat-CVD (Hot-Wire CVD) Process (2002) pp. 223-226.
- 2) K. Sugita, M. Itoh, A. Masuda and H. Matsumura: "Fabrication of a-Si_{1-x}C_x:H thin films for solar cells by Cat-CVD method using carbon catalyzer", Thin Solid Films **430** (2003) pp. 170-173.
- 3) K. Sugita, M. Itoh, A. Masuda and H. Matsumura: "High Quality a-Si_{1-x}C_x:H Window Layers Prepared by Cat-CVD Method Using Graphite Catalyzer Under Low Thermal Radiation Conditions", Proc. 3rd WCPEC (2003) pp. 1699-1702.
- 4) T. Kitamura, K. Honda, M. Nishimura, K. Sugita, K. Takemoto, Y. Yamaguchi, Y. Toyama, T. Yamamoto, S. Miyazaki, M. Eguchi, T. Harano, T. Sugano, N. Yoshida, A. Masuda, T. Itoh, T. Toyama, S. Nonomura, H. Okamoto and H. Matsumura: "Relation between pin a-Si:H Solar-Cell Performance and Intrinsic-layer Properties Prepared by Cat-CVD", Thin Solid Films **501** (2006) pp. 264-267.
- 5) K. Sugita, K. Koyama, K. Ohdaira and H. Matsumura: "Dependence of Performance on Texture Structure of Substrates in Cat-CVD a-Si Solar Cells", Proc. 21st EUPVSEC (2006) pp. 1700-1702.
- 6) K. Sugita, K. Koyama, K. Ohdaira and H. Matsumura: "Relationship between Textured Structure of Substrates and Defect Density of Cat-CVD a-Si Films", Jap. J. Appl. Phys. (in press)

その他の研究に関する業績

- 1) H. Matsumura, M. Fukuda, K. Sugita and A. Masuda: "Feasibility Study on New Solar Cell Materials - Cat-CVD a-Si:H and Nano-Grain Poly-Si Prepared by Rapid Thermal Process of Cat-CVD a-Si:H Films", Proc. SREN (2005) p. 54.
- 2) H. Matsumura, M. Fukuda and K. Sugita: "A New Solar Cell Material ; Nano-Grain Poly-Si Formed by Rapid Thermal Annealing of Cat-CVD a-Si Films", Proc. 15th PVSEC (2005) pp. 776-777.
- 3) K. Koyama, K. Sugita, K. Ohdaira and H. Matsumura: "Study on Patterned Cat-CVD a-Si Films Using Hard Masks", Proc. 4th Int. Conf. Hot-Wire CVD (Cat-CVD) Process (2006) pp. 274-276.
- 4) K. Koyama, K. Sugita, K. Ohdaira and H. Matsumura: "A Novel Technique to Fabricate Back Contact HIT Solar Cells By Simple Hard Mask Process Without Photolithography", Proc. 21st EUPVSEC (2006) pp. 1716-1719.