

ラインレーザーを用いたガラス基板上への液相結晶化  
シリコン薄膜の形成と評価：太陽電池応用へ向けた検討

海汐 寛史

2018年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

ラインレーザーを用いたガラス基板上への液相結晶化  
シリコン薄膜の形成と評価：太陽電池応用へ向けた検討

海汐 寛史

電子・物理工学専攻

# 目次

## 第1章 序論

1-1	太陽光発電の必要性	1
1-2	太陽光発電低コスト化へ向けての技術開発	3
1-3	LPC-Si 太陽電池高効率化へ向けた課題	10
1-4	LPC-Si の電気特性に影響を及ぼす LPC プロセス	10
1-5	研究の目的及び本論文の構成	11
第1章	参考文献	12

## 第2章 実験及び評価

2-1	第2章の内容	16
2-2	太陽電池特性の基礎	16
2-3	LPC 用サンプルの成膜	20
2-3-1	LPC 用サンプルの成膜手順及び構成	20
2-3-2	Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)装置の詳細	21
2-3-3	中間層成膜条件	24
2-3-4	光吸収層(absorber)用ノンドーパ a-Si:H 成膜条件	25
2-3-5	ドーパントソース層成膜条件	26
2-3-6	プリカーサーの脱水素	27
2-4	レーザーสキャンによる液相結晶化プロセスの詳細	28
2-5	LPC-Si セル作製プロセスの詳細	31
2-6	LPC-Si 膜特性及び太陽電池特性評価手法の詳細	34
2-6-1	エリプソメトリ	34
2-6-2	ラマン分光測定	34
2-6-3	走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)	36
2-6-4	二次イオン質量分析(Secondary ion mass Spectrometry : SIMS)	36
2-6-5	ソーラーシミュレータによる太陽電池 I-V 特性の評価	36
2-6-6	内部量子効率(Internal quantum efficiency : IQE)	38
2-6-7	ホール測定による LPC-Si 中の多数キャリア密度及び多数キャリア移動度の測定	40
2-6-8	Time-resolved photoluminescence (TRPL)を用いた LPC-Si の少数キャリア ライフタイム測定	43
第2章	参考文献	45

<b>第3章</b>	<b>LPC用サンプルの作製条件がLPC-Siに与える影響</b>	
3-1	第3章の目的	46
3-2	基板ガラスの選定	46
3-3	脱水素アニール条件の決定	49
3-4	光吸収層用ノンドープ a-Si:H の成膜条件の決定	53
3-5	中間層成膜に関する実験結果及び考察	55
3-5-1	緒言	55
3-5-2	LPCプロセスにおける膜の剥離防止に関する実験結果	55
3-5-3	不純物拡散防止膜の効果に関する結果及び考察	56
3-5-4	ガラス中に混入する気泡と SiO <sub>x</sub> の関係に対する実験結果及び考察	56
3-5-5	SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> のパッシベーション性能に対する実験結果及び考察	58
3-6	レーザーエネルギー密度の上限及び下限のレーザーสキャン速度依存	59
3-7	第3章のまとめ	61
第3章	参考文献	62
<b>第4章</b>	<b>LPC-Siの電気特性及び太陽電池特性とドーパント密度の関係</b>	
4-1	第4章の目的	64
4-2	LPC-Si 中におけるドーパント密度の制御手法	64
4-3	作製したサンプルの結晶粒の構造	65
4-4	LPC-Si 中のドーパントの拡散プロファイル及び活性化	67
4-5	LPC-Si 中の多数キャリア移動度の多数キャリア密度依存性	69
4-6	LPC-Si 中の少数キャリアライフタイムの多数キャリア密度依存性	70
4-7	LPC-Si セルの IQE の測定結果及び考察	73
4-8	LPC-Si セルの I-V 特性の測定結果及び考察	76
4-9	多数キャリア移動度に関する考察	78
4-10	第4章の結論	85
第4章	参考文献	86
<b>第5章</b>	<b>LPC-Siの電気特性及び太陽電池特性とレーザーสキャン速度の関係</b>	
5-1	第5章の目的	88
5-2	レーザーสキャン速度変更に関する実験概要	88
5-3	レーザーのสキャン速度と結晶粒径の相関	92
5-4	レーザー照射後の中間層の様子	95
5-5	レーザーのสキャン速度と多数キャリア移動度及び乗数キャリアライフタイムの相関	96
5-6	レーザーのสキャン速度とセル I-V 特性の相関	98
5-7	第5章のまとめ	101
第5章	参考文献	102

## 第6章 結論

6-1 結論 . . . . . 103

6-2 今後の展望 . . . . . 104

謝辞 . . . . . 105

関連論文 . . . . . 106

# 第1章 序論

## 1-1 太陽光発電の必要性

世界のエネルギー消費量は、人口の増加並びに新興国の発展とともに急増しており、それに伴い化石燃料の消費量も増加している（図1-1）[1.1]。しかし、化石燃料は枯渇への懸念があり、また、化石燃料の消費量増加に伴う温室効果ガス排出量の増加とそれによる地球温暖化が問題となっている。また、温室効果ガスの排出が無い原子力発電に関しても、2011年の東日本大震災に伴う福島第一原発事故以降、安全性への疑問から運用停止への機運が世界的に高まっている。上記の理由から、よりクリーンで持続可能なエネルギー源の確保が急務となっており、現在、風力・太陽光・地熱などの再生可能エネルギーが世界各国で研究されている。

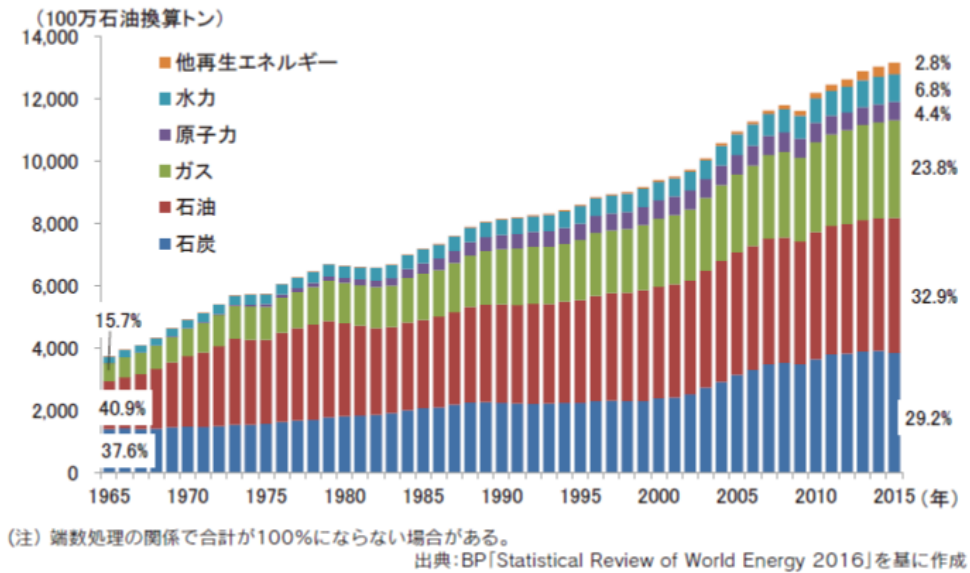


図1-1. 世界のエネルギー消費量の推移（出典[1.1]）

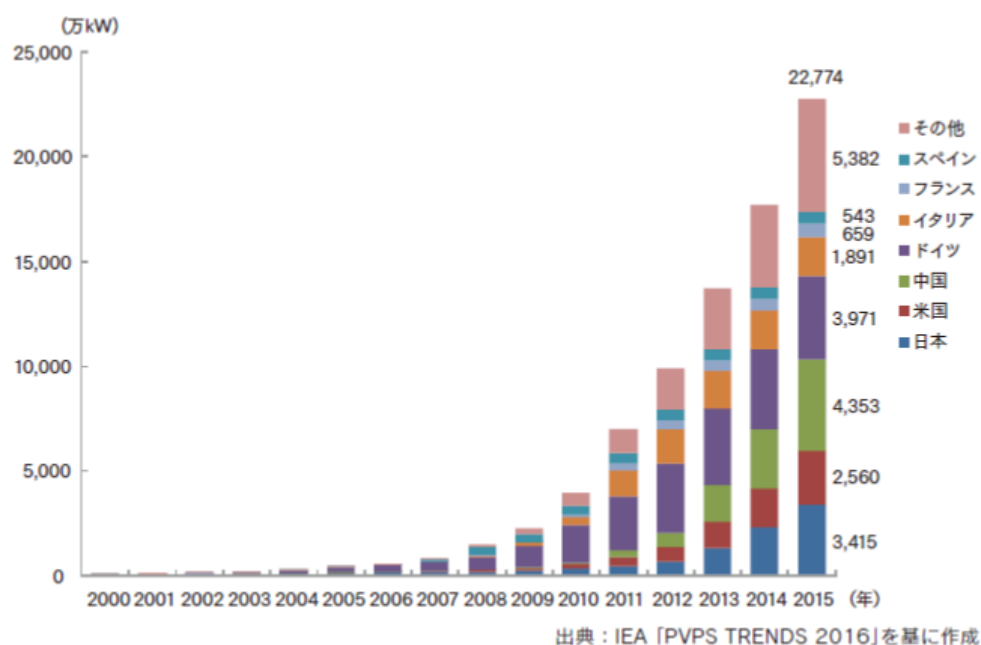


図 1-2. 世界の累積太陽光発電導入量の推移（出典[1.1]）

特に太陽光は無尽蔵にエネルギーが存在し、また、地球に降り注ぐ太陽光エネルギーを 100%利用できると仮定した場合わずか数時間で世界の消費エネルギーを賄えるほどの莫大なエネルギーを有している[1.2]ことから、太陽光発電に大きな期待が持たれている。さらに、太陽光発電は比較的小スペースであっても発電が可能であり、空き地や建造物の壁面及び屋根等の未使用スペースも活用できるため、発電所からの送電線を延長しにくい地域であっても発電および電気の利用が可能となることから、導入が容易な点も大きなメリットとなっている。現在、世界的に太陽光発電の導入量は急速に高まっており（図 1-2）[1.1]、日本においても、現状利用できるエネルギー源としての石油や天然ガス等の地下資源に乏しくそのほとんどを輸入に頼っている状況から、国産のエネルギー源として太陽光発電の研究及び導入が盛んに行われている。

しかし、2016 年時点において、世界の電力供給量に対する太陽光発電の割合は 2%にも満たないのが現状である（図 1-3）[1.3]。この理由の一つに、化石燃料を用いた火力発電等の従来の発電方法と比較し、発電コストが高いことが挙げられる。日本を例にとると、現在、国内の発電の中心となっている火力発電の発電コストがおおよそ 10 円/kWh であるのに対し、太陽光発電はおおよそ 20 円/kWh となっている[1.1]。このため、さらなる太陽光発電の普及のために太陽光発電の低コスト化が急務となっており、日本では 2030 年に太陽光発電の発電コストを 7 円/kWh まで下げることが目標としている[1.4]。

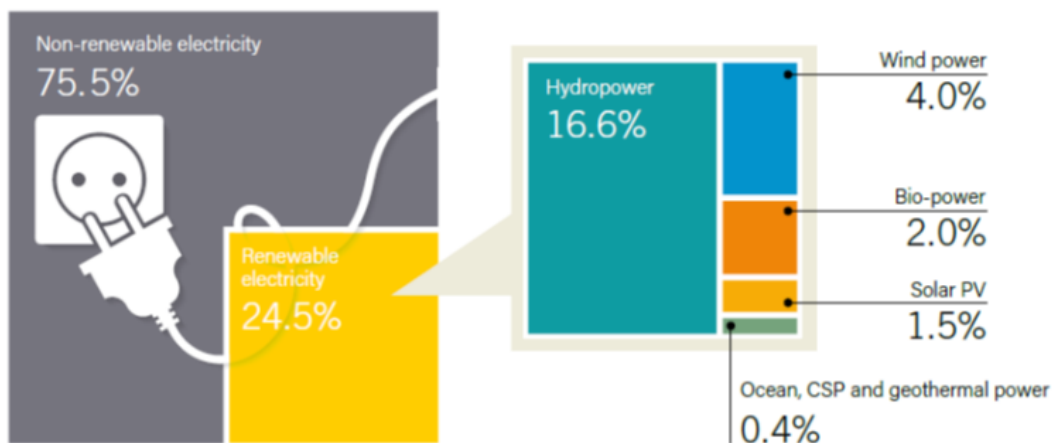


図 1-3. 2016 年の世界の総発電量に占める各種再生可能エネルギーの割合（出典[1.3]）

## 1-2 太陽光発電低コスト化へ向けての技術開発

太陽光発電の低コスト化において重要となるのが、製造コスト削減と高効率化である。効率が据え置きであっても製造コストが安くなれば発電量当たりのコストは下がり、同額の製造コスト当たりの発電効率が高くなれば同様に発電量に対するコストは下がる。そのため、高効率かつ低製造コストを目的とした CIGS 太陽電池[1.5]やペロブスカイト太陽電池[1.6]、また、超高効率を目指した多接合太陽電池[1.7]や量子ドット太陽電池等の次世代型太陽電池[1.8]、その他多くの太陽光発電の低コスト化及び高効率化に関する研究が世界中で行われている。

しかしながら、現在、太陽光発電産業の主流となっているのは結晶シリコン(c-Si)太陽電池であり、全太陽電池の生産量の内 9 割以上を占めている[1.9]。また、c-Si 太陽電池全体の中では、最も高効率が期待できる単結晶シリコン(mono c-Si, mono-Si)が 3 割、単結晶シリコンに比べウェーハ製造コストが低い多結晶シリコン(multi c-Si, multi-Si)が 7 割を占める[1.9]。c-Si が多く利用される理由としては、シリコンは製造及び利用の技術が成熟していること、太陽電池として利用した際に高い変換効率が得られること、また、原料の面においても、ほぼ無尽蔵に原料が存在し、無害・安定な物質であるという利点があることが挙げられる。現在も、単結晶シリコンウェーハを用いた



ヘテロ接合太陽電池[1.10]や多結晶シリコンウェーハを用いた Tunnel oxide passivated contacts (TOPCon)型太陽電池[1.11]等、結晶シリコン太陽電池の高効率化の研究が進められている。しかし、上記の通り、製造コストを削減することでも発電コスト全体の削減へとつなげることが可能である。図 1-4(a)に単結晶シリコンを用いた様々な種類のヘテロ接合太陽電池の構造、(b)に各構造の単結晶シリコン太陽電池のモジュール製造コストにおけるウェーハ作製コスト、セル化コスト、モジュール化コストの割合を示す[1.12]。現在の結晶シリコン太陽電池モジュールの製造コスト全体において、ウェーハの製造コストがおよそ 40 %を占めているため、ウェーハの製造コスト、つまりはシリコンの材料コスト及び製造プロセスのコストを抑えることでモジュール全体の製造コストを下げる事が可能となり、太陽光発電全体の低コスト化へとつながる。

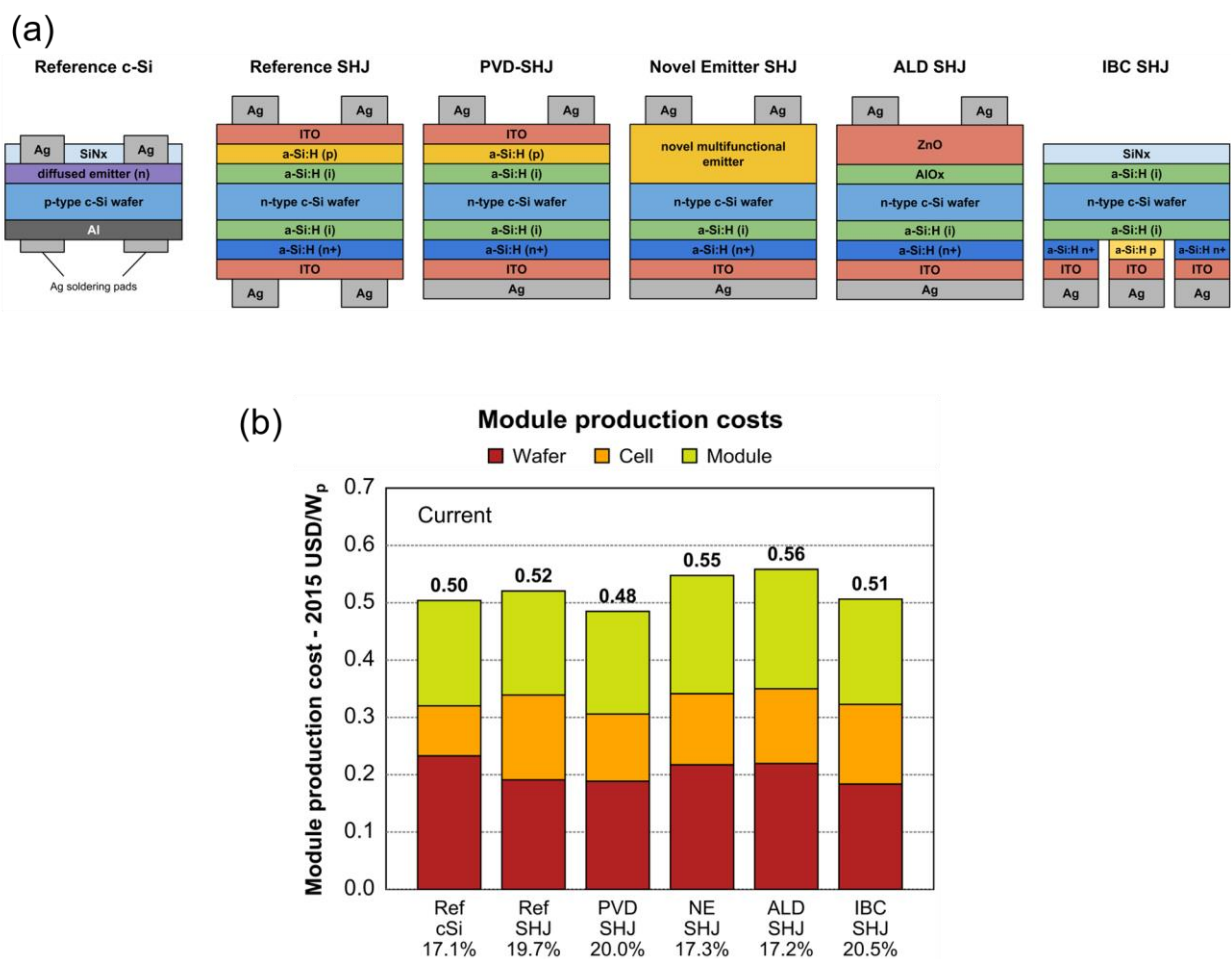


図 1-4. (a)様々な種類の単結晶シリコンヘテロ接合太陽電池の構造、(b)各構造のモジュール製造コストにおけるウェーハ作製、セル化、モジュール化の各コストの割合(出典[1.12])

シリコン系太陽電池のウェーハコスト削減を目的として、現在多くの研究機関や企業で研究されている手法の一つが、結晶シリコンウェーハの薄型化である。ウェーハを薄くすることでインゴット当たりのウェーハ生産量が増加し、ウェーハ一枚当たりの材料コストを削減することが可能となる。単結晶シリコン太陽電池は理論限界が 29.4%であり、また、30~500  $\mu\text{m}$  のウェーハ厚さの範囲で 29%以上の効率を得られ、10 $\mu\text{m}$  でも 28%以上、1  $\mu\text{m}$  の厚さでも 25%程度の効率を得られると予測されている[1.13]。このように、薄くしたとしても高い変換効率が得られることから、現在利用されている結晶シリコンウェーハの厚さは 180  $\mu\text{m}$  程度であるが、今後さらにウェーハの薄型化が進むと予測されている(図 1-5)[1.14]。また、100  $\mu\text{m}$  以下のウェーハを用いた太陽電池も実験的に作製され、実用化への研究が進められている[1.15, 1.16]。しかし、薄型化したウェーハはセル化プロセス中に割れやすく、現在実用化されている太陽電池作製プロセス用の産業機械では歩留まりが悪くなる恐れがあることが問題となっている[1.17]。

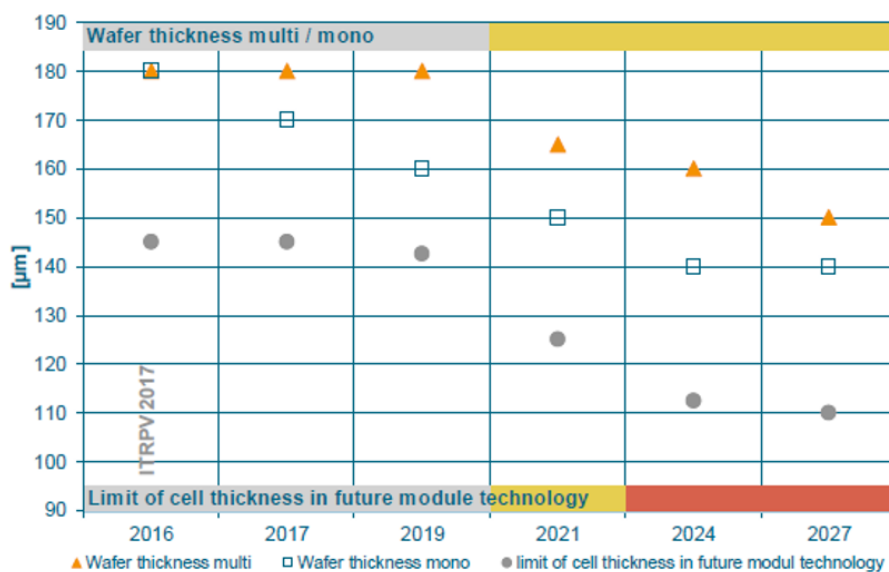


図 1-5. 結晶シリコンウェーハの薄型化の将来予測 (出典[1.14])

一方、シリコン系太陽電池の低コスト化の手法として長年研究されてきた材料の代表格に、アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池[1.18]や微結晶シリコン( $\mu$ c-Si)太陽電池[1.19]といった薄膜シリコン太陽電池や、それらを組み合わせた多接合薄膜シリコン太陽電池[1.20]が挙げられる。この手法では、ガラスやプラスチック等の基板上に Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)を用い、a-Siであれば250 nm程度、 $\mu$ c-Siであれば2  $\mu$ m程度の厚さの光吸収層を製膜し太陽電池とする。大面積の基板上に一括で成膜できるため効率的なプロセスで大量の太陽電池を作製でき、また、薄膜のため使用する原材料を抑えることが可能で、低コストでの製造が可能となる。単膜の薄膜シリコン太陽電池に関して、a-Siでは10.2%、 $\mu$ c-Siで11.9%、多接合で14.04%[1.21]のセル効率が達成されている。しかし、a-Siはc-Siと異なり、長周期性が無く、未結合手(ダングリングボンド)が膜中に多く存在している。また、光照射によりダングリングボンドが増加する Staebler-Wronski 効果[1.22]による光誘起劣化が問題となっている。光誘起劣化を抑えるための研究も行われているが[1.18, 1.20]、上記の問題から、薄膜シリコンに関して変換効率を大幅に改善する目途はたっていない。

薄膜シリコンの低コスト製造プロセスと高効率な c-Si を組み合わせた太陽電池として、薄膜多結晶シリコン太陽電池が研究されてきた。安価なガラス上に厚さ数  $\mu$ m程度の薄膜の多結晶シリコンを製膜し太陽電池とすることで、ウェーハ作製までの様々なプロセスを省略し、低コスト化を狙うことが可能となる(図1-6)。また、強固なガラス支持基板で支えられているため、薄型のウェーハに比べ割れにくく、ハンドリングが容易であるという利点が存在する。薄膜の多結晶シリコンを成膜する方法としては、CVDを用いた直接成膜[1.23]、アルミニウム誘起結晶化法[1.24]、パルスレーザーを用いたレーザーアニール結晶化[1.25]、ガラス基板上に成膜した a-Si を600°C程度でアニールし結晶化する Solid-Phase Crystallization (SPC)[1.26]等が考案されてきた。特に SPC に関しては、ドイツの CSG solar によって一時事業化されたが[1.26]、発電効率が伸び悩み、最終的に事業から撤退している。発電効率改善の妨げとなった要因の一つが、SPC で得られる薄膜多結晶シリコンの結晶粒径がごく小さいことである。上記の薄膜多結晶シリコンはいずれも数百 nm から数十  $\mu$ m程度の結晶粒径を有しているが、結晶粒界には多数の欠陥が含まれ、また、キャリアの移動を阻害するポテンシャルバリアを有している。そのため、結晶粒径が小さい場合、多数の粒界に含まれる欠陥でのキャリアの再結合やポテンシャルバリアによるキャリアの移動の阻害により、キャリア移動度やライフタイムを始めとした電気特性が著しく下がることが考えられる。結果として、発電効率が低い値に留まる。図1-7に様々な企業や研究機関により発表された、 $\mu$ c-Si及び薄膜多結晶シリコン太陽電池の開放電圧( $V_{oc}$ )の結晶粒径依存性を示す[1.27]。図中の点線は結晶粒界でのキャリアの再結合速度を示している。この図に示すように、薄膜多結晶シリコン太陽電池の太陽電池特性は結晶粒径に大きく依存し、結晶粒径が大きくなるほど、また、結晶粒界でのキャリアの再結合速度が小さくなるほど、 $V_{oc}$ は大きくなる傾向を示す。この結果から、薄膜多結晶シリコン太陽電池の高効率化には、結晶粒径は大きく、粒界の欠陥は少なくする必要があることが分かる。

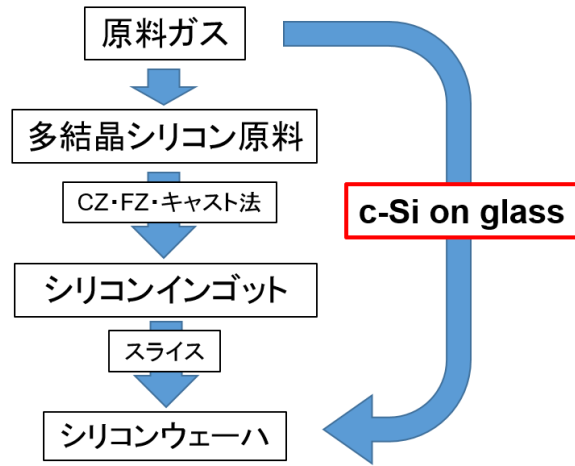


図 1-6. ウェーハ及びガラス上の結晶シリコン薄膜の作製プロセス

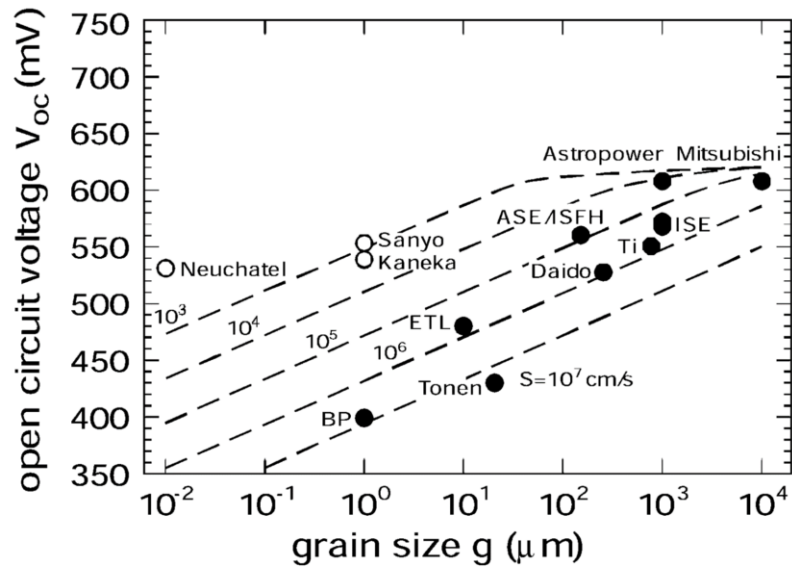


図 1-7. 薄膜多結晶シリコン太陽電池の開放電圧の結晶粒径依存性(出典[1.27])

そのため、薄膜多結晶シリコンの粒径を増大させるための手法も考案されてきた。その代表例に zone-melting recrystallization (ZMR)[1.28, 1.29]や zone-melting crystallization (ZMC)[1.30]が挙げられる。この手法では数 mm から数 cm の大粒径の多結晶シリコンを形成することが可能であり、三菱電機がこの手法により作製された太陽電池で 16.4%のセル効率を達成している[1.31]。しかし、この手法では基板温度を 1300 °C程度まで加熱する必要があり、安価なガラス基板を用いることは不可能である。また、この手法により得られた薄膜多結晶シリコンを太陽電池の光吸収層として利用するのではなく、この薄膜多結晶シリコン上にさらに 50  $\mu\text{m}$  程度の結晶シリコンをエピ成長させた上、成長用の基板からウェットエッチングにより剥離させた後光吸収層とするため、太陽電池作製までの工程が、ガラス上の多結晶シリコンを直接光吸収層として利用した場合に比べ大幅に増加するという問題もある。

近年、ガラス基板上に高品質な多結晶シリコンを形成する手法として、液相結晶化法(Liquid-phase crystallization : LPC)の研究が進んでいる[1.32 - 1.35]。この手法は、近年のレーザー技術や電子ビーム照射技術の進歩により発展した手法であり、スポット径の小さいパルスレーザーを用いた結晶化と異なり、幅の広い連続波(Continuous Wave : CW)レーザーや電子ビームを用いる。ガラス基板上に堆積したアモルファスシリコン薄膜に対し、幅の広いレーザーや電子ビームを高強度で照射・スキャンすることで、広い面積でアモルファスシリコンを熔融・固化し、大面積かつ、スキャン方向に長さ数 cm、スキャン方向垂直に幅数 mm の大粒径の薄膜多結晶シリコンを得ることができる。このため、LPC は太陽電池利用に関して大きなポテンシャルを持った技術であるといえる。LPCにより作製された膜厚 15  $\mu\text{m}$  以下の液相結晶化シリコン薄膜(LPC-Si)を用いた太陽電池で、現在 14.2%の最高効率が得られている[1.36]。表 1-1 に示す通り、LPC を用いた薄膜多結晶シリコン太陽電池は、SPC-Si 太陽電池、 $\mu\text{c-Si}$  太陽電池、a-Si 太陽電池を含めたガラス基板上の薄膜シリコン太陽電池の中で最高の効率を得ている。しかしながら、その効率はウェーハベースの多結晶シリコン太陽電池には大きく及ばず、実用化のためにはさらなる高効率化が不可欠である。LPC-Si 太陽電池はウェーハベースの多結晶シリコン太陽電池に迫る高い開放電圧を得られているが、表 1-1 中のウェーハベースの多結晶シリコン太陽電池は 195  $\mu\text{m}$  の厚さがあり、厚さ 195  $\mu\text{m}$  の単結晶シリコン太陽電池で得られる  $V_{oc}$  の理論最大値は 750 mV である[1.13]。対して、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の単結晶シリコンを用いた場合、理論的に得られる  $V_{oc}$  はおよそ 800 mV であり[1.13]、高効率化を目指す上で未だ改善の余地がある。また、厚さ 10  $\mu\text{m}$  の単結晶シリコンを用いた場合、理論的に得られる最大の短絡電流密度( $J_{sc}$ )は 39  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、変換効率は 28%以上であり[1.13]、特に  $J_{sc}$  に関して改善が必要である。

図 1-8 にウェーハ製造コストにおける各製造工程のコストが占める割合を示す[1.12]。ウェーハ厚さによって製造コストは異なるが、いずれの厚さにおいても、図 1-6 における多結晶シリコン原料である Polysilicon が全体の 20%程度を占める。図 1-6 に示す通り多結晶シリコン原料及びガラス上の薄膜多結晶シリコンは原料ガスより製造されるが、多結晶シリコン原料及び薄膜多結晶シリコンを同コストで作製できるとした場合、ウェーハ作製工程をカットできる分、図 1-8 より、薄膜多結晶シリコンの作製コストはウェーハ作製コストの約 20%に抑えることが可能となる。図 1-4(b)におけるウェーハ作製コストが 1/5 になるため、モジュール作製コストはウェーハを使用した場合の 70%まで削減が可能となり、大きなコストダウンとなる。ただし、そのためには図 1-4(b)に示す

通り、モジュールの変換効率でおよそ 20%を達成する必要があるため、LPC-Si 太陽電池の高効率化が不可欠である。

表 1-1. 薄膜シリコン太陽電池及び結晶シリコン太陽電池の最高効率

	Efficiency [%]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voc [mV]	FF [%]
単結晶[1.10]	26.7	42.7	738	84.9
多結晶[1.11]	21.9	38.5	673	80.3
LPC[1.36]	14.2	29.0	654	75.0
SPC[1.26]	10.5	29.7	492	72.1
μc-Si[1.18]	11.9	28.7	550	75.0
a-Si[1.19]	10.2	16.4	896	69.8

ガラス基板上の  
薄膜シリコン

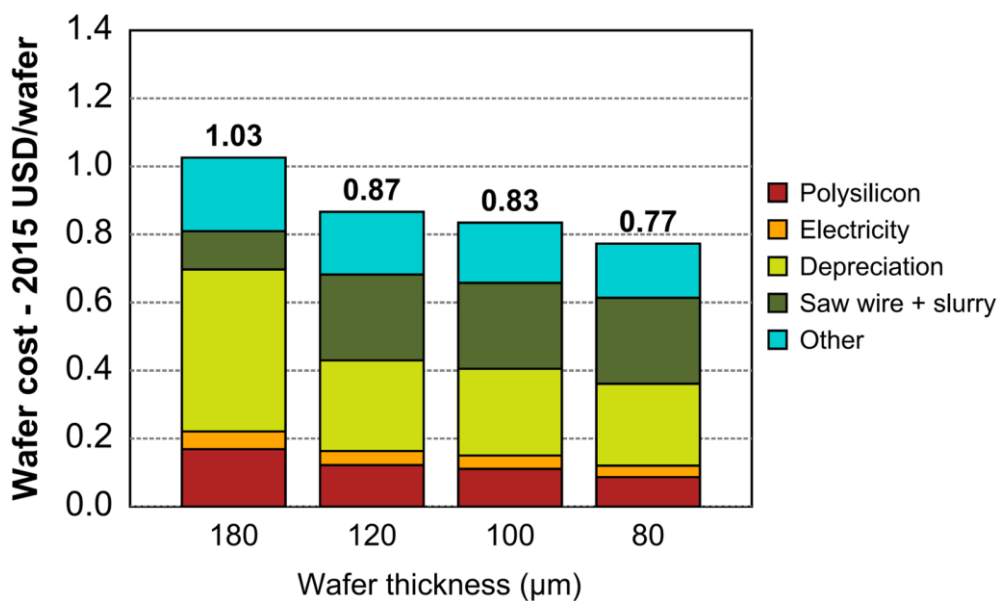


図 1-8. 膜厚を変化させた際のウェーハ製造コスト及び各製造工程のコストが全体のコストに占める割合(出典[1.12])

### 1-3 LPC-Si 太陽電池高効率化へ向けた課題

LPC-Si太陽電池の高効率化を目指す上では、LPC-Siのキャリア移動度やキャリアライフタイム等の電気特性の改善が重要となる。LPC-Siの電気特性は、結晶化前のプリカーサーの成膜条件や結晶化の際のレーザースキャン条件等のLPCプロセス条件に対して敏感に変化すると考えられる。しかしながら、これらのLPCプロセス条件とLPC-Siの電気特性の相関の詳細はほとんど明らかになっていないため、明確なプロセス最適化の指針が無いことが、電気特性改善に向けた大きな課題となっている。よって、LPCプロセスにおいて電気特性に特に大きな影響を及ぼすプロセス条件に関して、条件の変化毎の電気特性の評価が重要となる。

高効率な LPC-Si 太陽電池の開発は、ガラス基板上への大面積かつ高品質な結晶シリコンの成長技術の開発へとつながる。このことから、LPC-Si は太陽電池分野のみならず、ディスプレイへの利用に代表される Thin-film transistor (TFT)等の薄膜半導体技術への応用も可能であり、LPC プロセスと LPC-Si の電気特性の相関への理解を深めることは、広い分野において産業的に有用な技術の開発へとつながることが期待される。

### 1-4 LPC-Si の電気特性に影響を及ぼす LPC プロセス

LPC-Si の作製過程において、電気特性に大きな影響を及ぼす条件としてまず挙げられるものが、レーザ照射前の LPC 用サンプルの作製条件である。例を挙げると、プリカーサーとなるアモルファスシリコンを成膜する際に、ガラス基板とアモルファスシリコンとの間に中間層を成膜するが、この中間層の役割としては、レーザ照射時の剥離防止[1.35, 1.37]、不純物拡散防止[1.37]、LPC-Si と中間層との界面のパッシベーション[1.38, 1.39]が挙げられる。LPC-Si 界面のパッシベーションは界面でのキャリア再結合に影響し、キャリアライフタイム、ひいては太陽電池特性に大きな影響を及ぼす。また、成膜直後のアモルファスシリコンの密度も太陽電池の変換効率に関係するとの報告がある[1.40]。この様に、プリカーサー及び中間層の成膜条件は LPC-Si の電気特性及び太陽電池特性に大きな影響を及ぼす。

次に、LPC-Si の電気特性に影響を及ぼすものとして、膜中のドーパント密度が挙げられる。ドーパント密度が変化することで、活性化したドーパントから供給される多数キャリアの密度が変化する。結晶シリコン中のドーパント密度や多数キャリア密度の変化は、キャリア移動度やキャリアライフタイムに大きく影響することが長年の研究から判明している[1.41, 1.42]。

また、多結晶シリコンの電気特性に影響を及ぼすものとして、前述した結晶粒界に加え、粒内の欠陥が挙げられる。結晶粒界を減らすためには結晶粒の大粒径化が必要であるが、LPC プロセスにおけるレーザや電子ビームのスキャン速度の変化による膜の加熱時間の変化が粒径に影響を及ぼすことが分かっている[1.43, 1.44]。また、多結晶シリコンインゴット成長時、粒界から転位が発生し成長方向に伝搬するという報告もある[1.45]。このように、膜の加熱時間が結晶粒界の生成に影響し、また、そこで発生した結晶粒界が転位の生成に関わることが考えられる。また、多結晶シ

リコンインゴット成長時、結晶成長後の残留応力が転位の発生に関与し、結晶成長後の冷却レートによって結晶中の欠陥である転位密度が変化するという報告[1.46]がある。LPC プロセスでは、レーザーのスキャン速度を変化させることで膜へのレーザーの照射時間が変化し、加熱時間に加え膜の冷却レートも変化することが考えられるが、この冷却レートの変化が LPC-Si においても欠陥の発生に関わる可能性があると考えられる。そのため、LPC プロセスにおけるレーザーのスキャン速度も、LPC-Si の電気特性に大きく影響すると考えられる。

## 1-5 研究の目的及び本論文の構成

本研究では、LPC-Si 太陽電池の高性能化に向け、LPC-Si の電気特性向上の指標を得るため、LPC プロセス条件を系統的に変化させた際の電気特性や太陽電池特性を評価することを目的とする。キャリアの移動及び再結合、また、太陽電池変換効率に大きく関わる条件として、中間層及びプリカーサー成膜条件・膜中のドーパント密度・レーザーのスキャン速度を変化させ、各条件に関して LPC-Si を作製した。さらに、各条件に対し LPC-Si 太陽電池（テストセル）を作製し、LPC-Si 作製条件が太陽電池特性に与える影響を調査した。また、太陽電池において重要な電気特性である多数キャリア移動度及び少数キャリアライフタイムを測定し、加えて、セルの内部量子効率(Internal quantum efficiency : IQE)を測定することで、LPC-Si 作製条件の変化による太陽電池特性の変化のメカニズムを調査した。

本論文の構成は以下のとおりである。本序論に続き、第2章では実験に用いた実験装置及び本研究において用いた解析手法を説明する。第3章では中間層及びプリカーサー成膜条件の変化が LPC プロセス及び LPC-Si の電気特性に及ぼす影響について評価し、LPC 用サンプル作製条件の最適化を行う。第4章では膜中のドーパント密度の変化が太陽電池特性に与える影響について議論する。第5章ではレーザーのスキャン速度の変化に対する結晶粒径の変化や太陽電池特性の変化について議論する。第6章で本研究の結論をまとめる。



## 第1章 参考文献

- 1.1 平成 28 年度エネルギーに関する年次報告、経済産業省資源エネルギー庁 (2017)
- 1.2 B. Sorensen, “Renewable energy – a technical overview”, *Energy Policy* **19**, 386 (1991)
- 1.3 RENEWABLES 2017 GLOBAL STATUS REPORT, REN21 (2017)
- 1.4 太陽光発電ロードマップ(PV2030+)、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術研究開発機構 (2009)
- 1.5 P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%”, *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 583 (2016)
- 1.6 W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. Seok, “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange”, *Science* **348**, 1234 (2015)
- 1.7 M. A. Steiner, J. F. Geisz, J. S. Ward, I. Garcia, D. J. Friedman, R. R. King, P. T. Chiu, R. M. France, A. Duda, W. J. Olavarria, M. Young and S. R. Kurtz, “Optically Enhanced Photon Recycling in Mechanically Stacked Multijunction Solar Cells”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **6**, 358 (2016)
- 1.8 A. J Nozik, “Quantum dot solar cells”, *Physica E* **14**, 115 (2002)
- 1.9 PHOTOVOLTAIC REPORT, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE (2017)
- 1.10 K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, T. Asatani, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu and K. Yamamoto, “Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **173**, 37 (2017)
- 1.11 J. Benick, A. Richter, R. Mullar, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett and S. W. Glunz, “High-Efficiency n-Type HP mc Silicon Solar Cells”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **7**, 1171 (2017)
- 1.12 A. Louwen, W. V. Sark, R. Schropp and A. Faaij, “A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **147**, 295 (2016)
- 1.13 A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**, 1184 (2013)
- 1.14 International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2016 Results Including maturity report, eighth edition (2017)
- 1.15 H. Sai, H. Umishio, T. Matsui, S. Nunomura, T. Kawatsu, H. Takato and K. Matsubara, “Impact of Wafer Thickness on a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells”, PVSEC-27, 1ThO2.6, Otsu, Japan, 2017
- 1.16 A. Augsto, B. Dauksher, P. Baraji and S. Bowden, “< 1g/W solar cells on flexible silicon substrates”, PVSEC-27, 1TuO2.5, Otsu, Japan, 2017
- 1.17 S. Harrison, A. Danel, J. Gaume, H. Robin, C. Roux and M. Joanny, “Towards

- industrialization of heterojunction with thin and ultra-thin wafers”, PVSEC-27, 1ThO2.1 Otsu, Japan, 2017
- 1.18 T. Matsui, A. Bidiville, K. Maejima, H. Sai, T. Koida, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida and M. Kondo, “High-efficiency amorphous silicon solar cells: Impact of deposition rate on metastability”, *Applied Physics Letters* **106**, 053901 (2015)
- 1.19 H. Sai, K. Maejima, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, Y. Takeuchi, S. Sugiyama, H. Katayama and I. Yoshida, “Effect of Front TCO Layer on Properties of Substrate-Type Thin-Film Microcrystalline Silicon Solar Cells”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 1528 (2015)
- 1.20 H. Sai, T. Matsui and K. Matsubara, “Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell”, *Applied Physics Letters* **109**, 183506 (2016)
- 1.21 M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. H. Ebinger and A. W. Y. H. Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 50)”, *Prog Photovolt Res Appl.* **25** , 668 (2017)
- 1.22 D. L. Steabler and C. R. Wronski, “Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si”, *Applied Physics Letters*, **31**, 292 (1977)
- 1.23 K. Yamamoto, “Very Thin Film Crystalline Silicon Solar Cells on Glass Substrate Fabricated at Low Temperature”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**, 2041 (1999)
- 1.24 O. Nast, S. Brehme, S. Pritchard, A. G. Aberle and S. R. Wenham, “Aluminium-induced crystallisation of silicon on glass for thin-film solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **65**,385 (2001)
- 1.25 T. Sameshima, S. Usui and M. Sekiya, “XeCl Excimer laser annealing used in the fabrication of poly-Si TFTs”, *IEEE Electron device Lett.* **7**, 276(1986)
- 1.26 M. A. Green, “Polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells”, *Applied Physics A* **96**,153 (2009)
- 1.27 J. H. Werner, R. Dassow, T. J. Rinke, J. R. Kohler and R. B. Bergmann, “From polycrystalline to single crystalline silicon on glass”, *Thin Solid Films* **383**, 95 (2001)
- 1.28 T. Ishihara, S. Arimoto, H. Morikawa, H. Kumabe, T. Murotani and S. Mitsui, “High efficiency thin film silicon solar cells prepared by zone-melting recrystallization”, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3604 (1993)
- 1.29 S. Reber, A. Eyer and F. Haas, “High-throughput zone-melting recrystallization for crystalline silicon thin-film solar cells”, *Journal of Crystal Growth* **287**, 391 (2006)
- 1.30 M. Ihara, S. Yokoyama, C. Yokoyama, K. Izumi and H. Komiyama, “Fabrication of silicon thin films with defects below detection limit of electron spin resonance for solar cells by high-speed zone-melting crystallization of amorphous silicon”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3809 (2001)
- 1.31 A. Takami, S. Arimoto, H. Morikawa, S. Hamamoto, T. Ishihara, H. Kumabe and T.

- Murotani, in: Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Semiconductor Research Laboratory Mitsubishi Electric Corporation, 1994
- 1.32 J. Dore, R. Evans, U. Schubert, E. B. Eggleston, D. Ong, K. Kim, J. Huang, O. Kunz, M. Keevers, R. Egan, S. Varlamov and M. A. Green, “Thin-film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallization”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **21**, 1377 (2013)
- 1.33 J. Haschke, D. Amkreutz, L. Korte, F. Ruske and B. Rech, “Towards wafer quality crystalline silicon thin-film solar cells on glass”, *Solar Energy Materials & Solar Cells***128**, 190 (2014)
- 1.34 D. Amkreutz, J. Haschke, S. Kuhnappel, P. Sonntag and B. Rech, “Silicon Thin-Film Solar Cells on Glass With Open-Circuit Voltages Above 620 mV Formed by Liquid-Phase Crystallization”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1496 (2014)
- 1.35 O. Gabriel, T. Frijnts, N. Preissler, D. Amkreutz, S. Calnan, S. Ring, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Crystalline silicon on glass—interface passivation and absorber material quality”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 1499 (2016)
- 1.36 C. T. Trinh, N. Preissler, P. Sonntag, M. Muske, K. Jager, M. Trahms, R. Schlatmann, B. Rech and D. Amkreutz, “Potential of interdigitated back-contact silicon heterojunction solar cells for liquid phase crystallized silicon on glass with efficiency above 14%”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **174**, 187 (2018)
- 1.37 J. Dore, S. Varlamov and M. A. Green, “Intermediate Layer Development for Laser-Crystallized Thin-Film Silicon Solar Cells on Glass”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 9 (2015)
- 1.38 N. Preissler, J. A. Tofflinger, I. Shutsko, O. Gabriel, S. Calnan, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Interface passivation of liquid-phase crystallized silicon on glass studied with high-frequency capacitance–voltage measurements”, *Phys. Status Solidi A*, 1 (2016)
- 1.39 S. Calnan, O. Gabriel, I. Rothert, M. Werth, S. Ring, B. Stannowski and R. Schlatmann, “Influence of Chemical Composition and Structure in Silicon Dielectric Materials on Passivation of Thin Crystalline Silicon on Glass”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19282 (2015)
- 1.40 O. Gabriel, T. Frijnts, S. Calnan, S. Ring, S. Kirner, A. Opitz, I. Rothert, H. Rhein, M. Zelt, K. Bhatti, J. H. Zollondz, A. Heidelberg, J. Haschke, D. Amkreutz, S. Gall, F. Friedrich, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “PECVD Intermediate and Absorber Layers Applied in Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1343 (2014)
- 1.41 J. Y. W. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films”, *Journal of Applied Physics* **46**, 5247 (1975)
- 1.42 M. S. Tyagi and R. V. Orverstraeten, “MINORITY CARRIER RECOMBINATION IN HEAVILY-DOPED SILICON”, *Solid-State Electronics* **26**, 577 (1983)

- 1.43 B. Eggleston, S. Varlamov, J. Huang, R. Evans, J. Dore and M. A. Green, “Large Grained, Low Defect Density Polycrystalline Silicon on Glass Substrates by Large-area Diode Laser Crystallization”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1426**, 251 (2012)
- 1.44 D. Amkreutz, J. Muller, M. Schmidt, T. Hanel and T. F. Schulze, “Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 937 (2011)
- 1.45 I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, “Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed”, *Journal of Crystal Growth* **312**, 897 (2010)
- 1.46 M. Inoue, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, B. Gao, Y. Kangawa and K. Kakimoto, “Numerical Analysis of the Dislocation Density in Multicrystalline Silicon for Solar Cells by the Vertical Bridgman Process”, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy* Volume 2013, Article ID 706923 (2013)

## 第2章 実験及び評価

### 2-1 第2章の内容

本章では、最初に、本研究の対象である太陽電池の基本的な出力特性を表すパラメータについて概説する。その後、LPC-Si 及び LPC-Si セルの作製手法、並びに電気特性や光学特性を始めとした LPC-Si 膜特性及び太陽電池特性の評価手法に関して説明する。第3章以降の各章において重要となる、中間層及びプリカーサー成膜条件の変更の詳細や LPC プロセス条件の変更の詳細に関しては各々の章でその詳細を述べるが、各章において共通となる LPC-Si 作製プロセス条件に関してはこの第2章内で述べる。

### 2-2 太陽電池特性の基礎

太陽電池の出力を決定するパラメータとして、開放電圧(open-circuit voltage:  $V_{OC}$  [V])、短絡電流(short-circuit current:  $I_{SC}$  [A])、曲線因子(fill factor:  $FF$ )が存在する[2.1]。図 2-1(a)に理想的な p-n 接合太陽電池の等価回路、(b)に暗時及び光照射時における太陽電池の電流電圧特性を示す。図 2-1(a)の回路において、電流  $I$  と電圧  $V$  の関係は以下の式で表される。

$$I = I_D - I_L = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} - I_L \quad (2.1)$$

$I_D$  は暗時の理想的なダイオード電流、 $I_L$  は光吸収により生成される電流、 $I_0$  はダイオード飽和電流、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $q$  は電気素量である。

開放電圧  $V_{OC}$  は  $I = 0$  の際の等価回路の電圧  $V$  で定義され、式(2.1)において  $I = 0$  として、以下の式で表される。

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.2)$$

式(2.2)より、 $V_{OC}$  は  $I_L$  及び  $I_0$  に依存する。また、 $I_0$  は以下の式で表される。

$$I_0 = A \left( \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (2.3)$$

ここで、 $A$ はダイオードの断面積、 $L_e$ 及び $L_h$ はそれぞれpn接合ダイオードのp型半導体中の電子及びn型半導体中の正孔の拡散長(少数キャリア拡散長)、 $N_A$ 及び $N_D$ はそれぞれp型半導体中のアクセプター密度及びn型半導体中のドナー密度、 $D_e$ 及び $D_h$ はそれぞれp型半導体中の電子及びn型半導体中の正孔の拡散係数、 $n_i$ は真性キャリア密度である。また、式(2.3)において、p型半導体中の電子を例にとると、 $D_e$ 及び $L_e$ は以下の式で表される。

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad (2.4)$$

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} = \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_e \tau_e} \quad (2.5)$$

ここで、 $\mu_e$ 及び $\tau_e$ はそれぞれ電子の移動度(少数キャリア移動度)及びライフタイム(少数キャリアライフタイム)である。式(2.2)～(2.5)より、 $V_{OC}$ は太陽電池材料において重要な電気特性である少数キャリア移動度及び少数キャリアライフタイムに依存することがわかる。このことから、 $V_{OC}$ は太陽電池材料の電気特性を評価する上で重要な指標となり得る。本研究においては、 $V_{OC}$ の単位に関して、測定は[V]で行ったが論文中において具体的な数値を示す際は[mV]で表している。

また、理想的な短絡電流 $I_{SC}$ は光生成電流 $I_L$ と同値である。光生成電流は、太陽電池が吸収した光子によって電子が励起され電子・正孔対が生成し、生成したキャリアが電極に収集されることで発生する。そのため、 $I_L$ を増加させるためにはより多くのキャリアが生成し、収集される必要がある。より多くのキャリアが生成されるには可能な限り多くの光子が吸収される必要があるが、そのためには入射した光が反射や透過によって太陽電池外に出ていくことを防ぐため、反射防止膜や光を屈折させるためのテクスチャ構造等の工夫が必要となる。また、生成したキャリアが電極に収集されるためには、生成した位置から電極まで移動するために、十分に長いキャリア拡散長が必要である。そのため、 $I_{SC}$ の改善には、移動度やライフタイムといった電気特性の向上が必要である。また、短絡電流の測定に関しては、 $I_{SC}$ を測定に用いた太陽電池のセル面積で割った、短絡電流密度(short-circuit current density:  $J_{SC}$  [mA·cm<sup>-2</sup>])を測定した。

曲線因子(fill factor:  $FF$ )は、図 2-1(b)に示す電流電圧特性がどれだけ矩形であることを示すパラメータである。黒い破線で囲まれる四角形の面積は太陽電池の出力に等しく、この面積を最大にする電圧 $V_{mp}$ 及び $I_{mp}$ の動作点において最大の出力が得られる。 $FF$ は $V_{mp}$ 、 $I_{mp}$ 、 $V_{OC}$ 、 $I_{SC}$ を用いて以下の式で表される。

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (2.6)$$

最終的に、太陽電池の変換効率 $\eta$ [%]は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{V_{mp}I_{mp}}{P_{in}} \times 100 = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2.7)$$

$P_{in}$  [W]は太陽電池に入射した太陽光の全パワーである。本研究における太陽電池特性を測定する際の疑似太陽光の全パワー密度は  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  であるので、セルの面積を  $A_{cell} [\text{cm}^2]$  とすると、 $P_{in}$  の単位を [mW] に変換した場合、 $P_{in} = 100 \times A_{cell}$  [mW] となる。よって、式(2.7)中の  $I_{sc}$  の単位を [mA] に変換し、変形すると、測定値である  $V_{oc}$  [V]、 $J_{sc}$  [ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]、 $FF$  を用いて、式(2.7)は以下のように表される。

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \times 100 = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{100 \times A_{cell}} \times 100 = V_{oc}J_{sc}FF \quad (2.8)$$

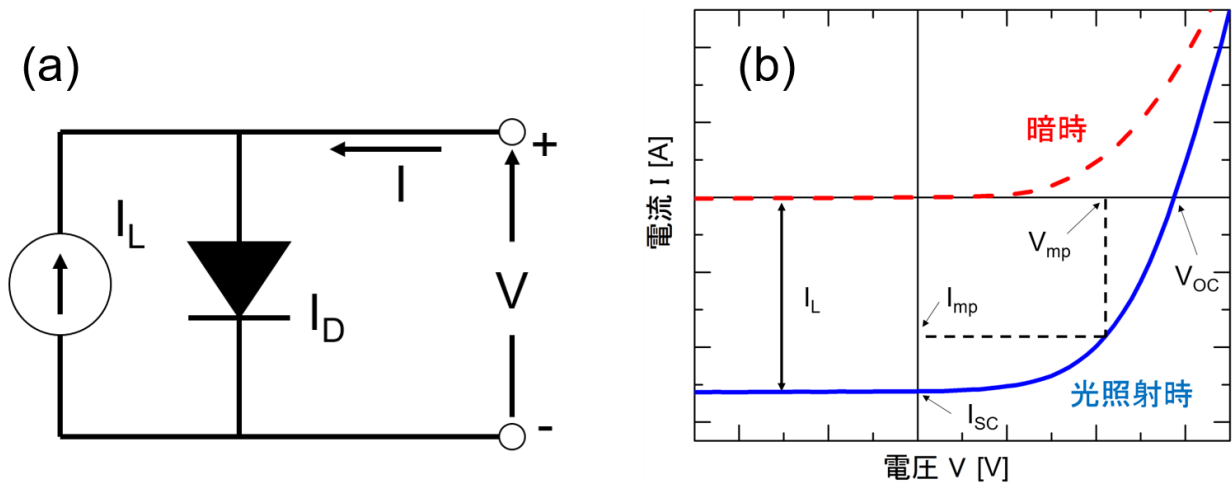


図 2-1. (a)理想的な太陽電池の等価回路並びに(b)暗時及び光照射時における太陽電池の電流電圧特性

また、図 2-1(a)では理想的な太陽電池の等価回路を用いたが、図 2-2(a)に示す様に、実際の太陽電池は直列抵抗 $R_S$ 及び並列抵抗 $R_{SH}$ の寄生抵抗を持つ。理想的には $R_S = 0$ 及び $R_{SH} = \infty$ となる。 $R_S$ の主要因は太陽電池に使用している半導体材料のバルク抵抗、電極に使用している金属と半導体材料の接触抵抗などである。また、 $R_{SH}$ は太陽電池の端面の pn 接合を通した電流のリークなどによって起こる。図 2-2(b)に示す様に $R_S$ が高ければ $J_{SC}$ 及び $FF$ が減少、また、図 2-2(c)に示す様に低 $R_{SH}$ では $V_{OC}$ 及び $FF$ が減少し、それぞれの抵抗値が太陽電池特性に大きく関わる。

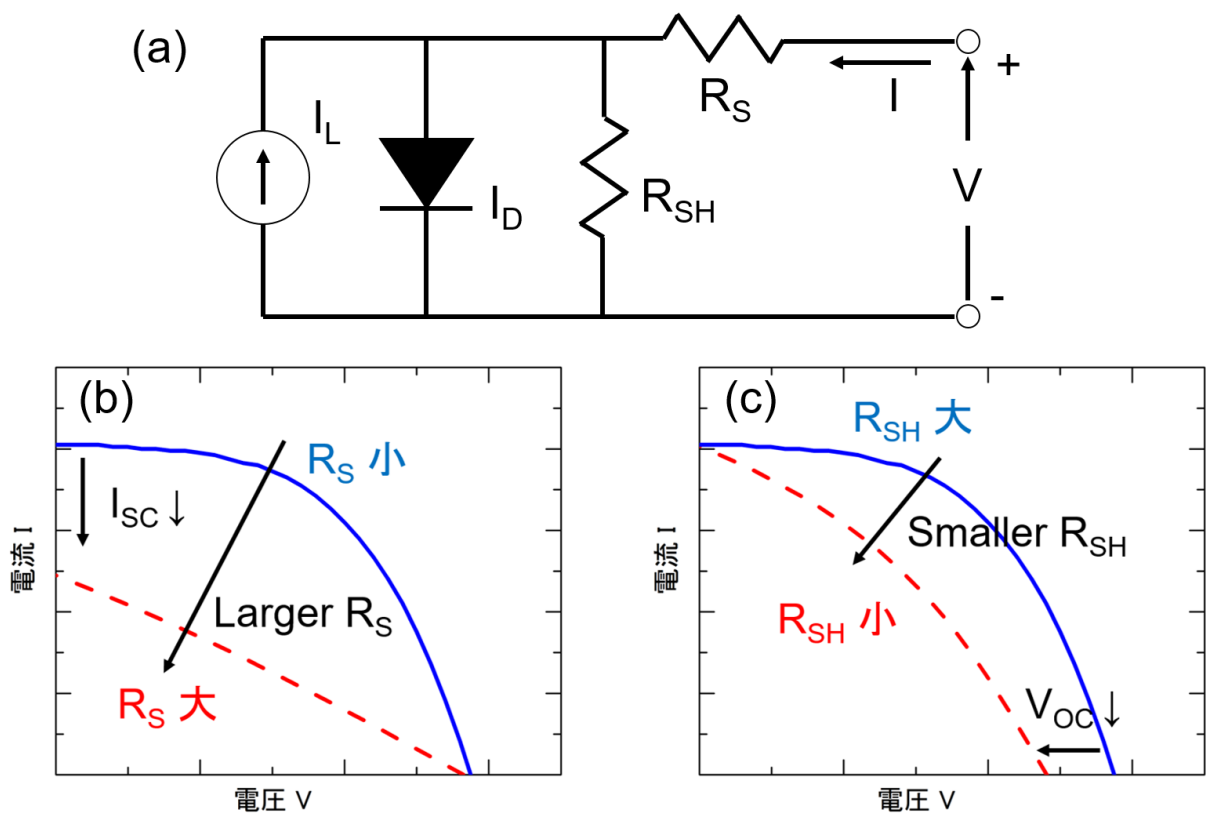


図 2-2. (a)寄生抵抗を加味した太陽電池の等価回路、(b) $R_S$ が増加した際及び(c) $R_{SH}$ が減少した際の太陽電池の電流電圧特性の変化



## 2-3 LPC用サンプルの成膜

2-3節では、レーザーでのスキャンにより LPC-Si となる前の、LPC 用サンプルの成膜手法に関して説明する。

### 2-3-1 LPC用サンプルの成膜手順及び構成

図 2-3 に、レーザーにより結晶化を行う前の、LPC 用サンプルの成膜手順を示す。LPC 用サンプルはガラス上の五層の薄膜から構成される。成膜条件の詳細は後に述べるが、まず、ガラス上に、 $\text{SiN}_x$  層 10 nm、 $\text{SiO}_x$  層 100 nm、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  層 80 nm の三層の中間層(Intermediate layer : IL)を、Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)を用いて順に成膜する。次に、LPC-Si 太陽電池の光吸収層となる  $8.5 \mu\text{m}$  のノンドーパ水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)及び光吸収層内にドーパントを拡散させるためのドーパントソース層となるリン(P)もしくはホウ素(B)をドーパした a-Si:H(0~50 nm)の二層の a-Si:H からなるプリカーサーを、中間層と同様 PECVD を用いて成膜する。ドーパントソース層 0 nm はノンドーパの LPC-Si を意味する。

また、本研究で主に用いたガラス基板は、厚さ 3.3 mm、面積  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  のボロシリケートガラス(Schott Borofloat 33)である。また、中間層を成膜する前に、純水 15 min、アルカリ系洗浄液(フルウチ化学 セミコクリーン 56)15 min、純水 15 min の順に超音波洗浄を行っている。

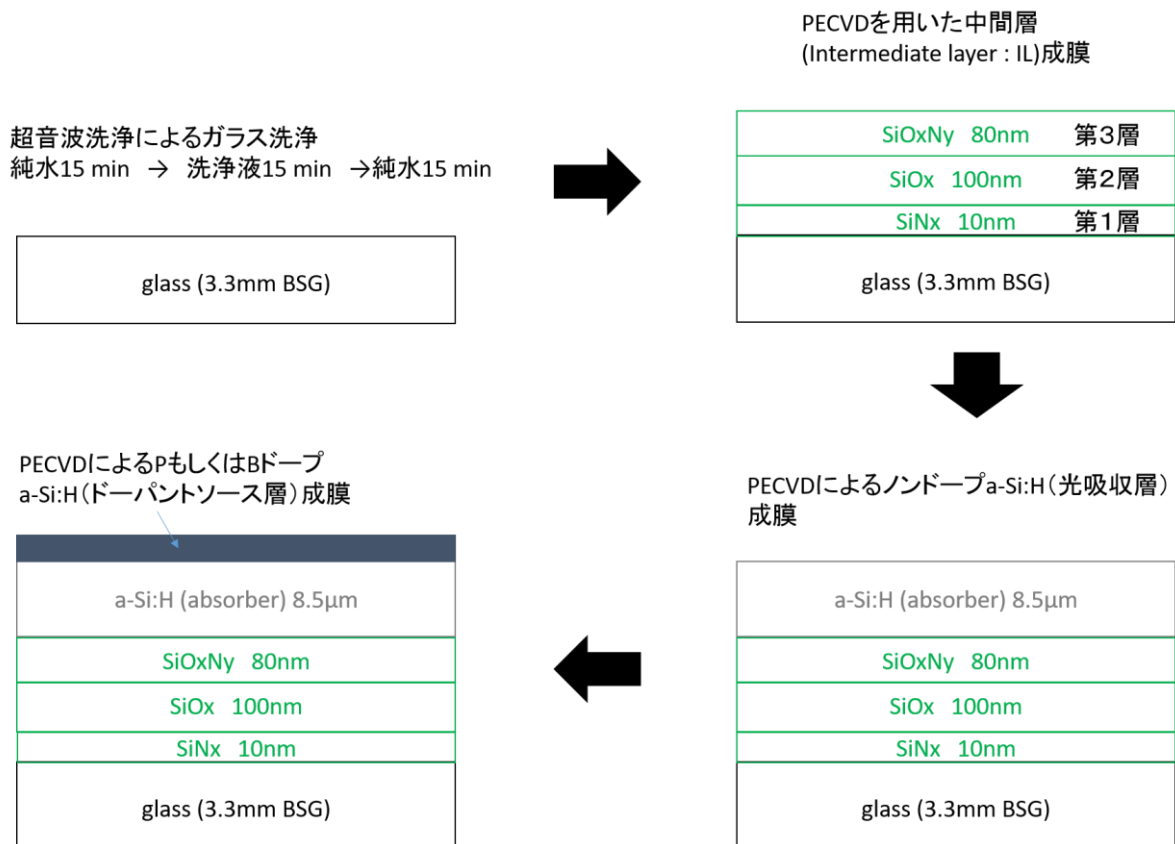


図 2-3. LPC 用サンプルの成膜手順

### 2-3-2 Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)装置の詳細

LPC 用サンプルの五層は全て PECVD を用いて成膜した。PECVD では、高速の電子と原料ガス中の原子及び分子の衝突や、それにより生じたイオンと分子の衝突などの各種衝突反応を経て、原料ガスが分解されることでフリーラジカルやイオン等の成膜プロセスに必要な活性種が発生し、発生した活性種が基板に堆積されることで成膜を行う[2.2]。図 2-4 に装置構成及びプラズマ中の活性種の発生過程の概略図を示す。図 2-4 中では特に重要な反応であると考えられる電子衝突に関して説明しており、X は中性原子、XY は分子、e は電子、添字+は正イオン、\*は励起状態を表している。SiH<sub>4</sub>を例にとると、分子の解離は SiH<sub>4</sub> + e (高速) → SiH<sub>m</sub> + (4 - m)H + e (低速) (m = 0 ~ 3) となる。SiH<sub>4</sub>はアモルファスシリコンを成膜する際に使用されるシリコン原料ガスである。

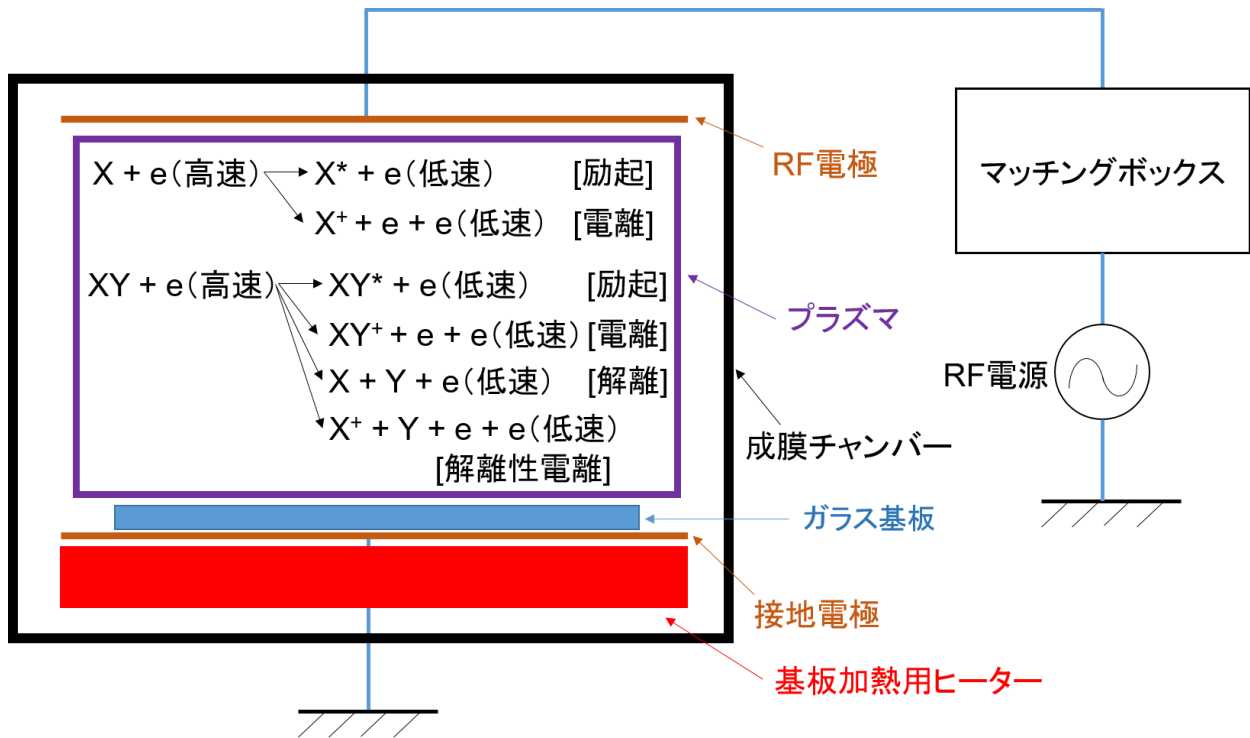


図 2-4. 装置構成及びプラズマ中の活性種の発生過程

PECVD はその成膜方法から、分解する原料ガスの種類の変更、複数の原料ガスの混合及び流量比の変更によって組成の異なる様々な材料を一つの装置で成膜することが可能である。加えて、成膜時のチャンバー圧力、成膜温度、成膜時の高周波電源のパワー、電極間距離など、様々なパラメータが調整可能であり、膜の組成を細かく調整することも可能である。また、大型化が可能のため、大量のサンプルや大面積のサンプルも成膜可能であり、太陽電池の生産に使用した場合、一回の成膜で大面積の太陽電池を作製することも可能となり、低コスト化において大きなメリットとなる。

本研究で使用した PECVD 装置は図 2-5 に示す ULVAC 製 CME-400 である。この装置では最大  $300\text{ mm} \times 400\text{ mm}$  の面積の基板上に成膜可能であり、本研究において使用した  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  の基板複数枚を一括で成膜することが可能である。図 2-5 中に示す様に、中間層(IL)及び光吸収層用のノンドーパ a-Si:H を同一のチャンバーで製膜し、ドーパントソース層はそれぞれ別のチャンバーで成膜を行った。チャンバー内はドライポンプ及びメカニカルブースターポンプを用いて真空に保たれており、成膜材料ガス未使用時のチャンバー内の圧力はおよそ  $3 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  となっている。

成膜時の基板は最高 400 °Cまで加熱することが可能である。また、ノンドーパアモルファスシリコン成膜用のチャンバーのみ、クリーニングガスを用いてチャンバー内に付着した堆積物を自動でクリーニングすることが可能である。

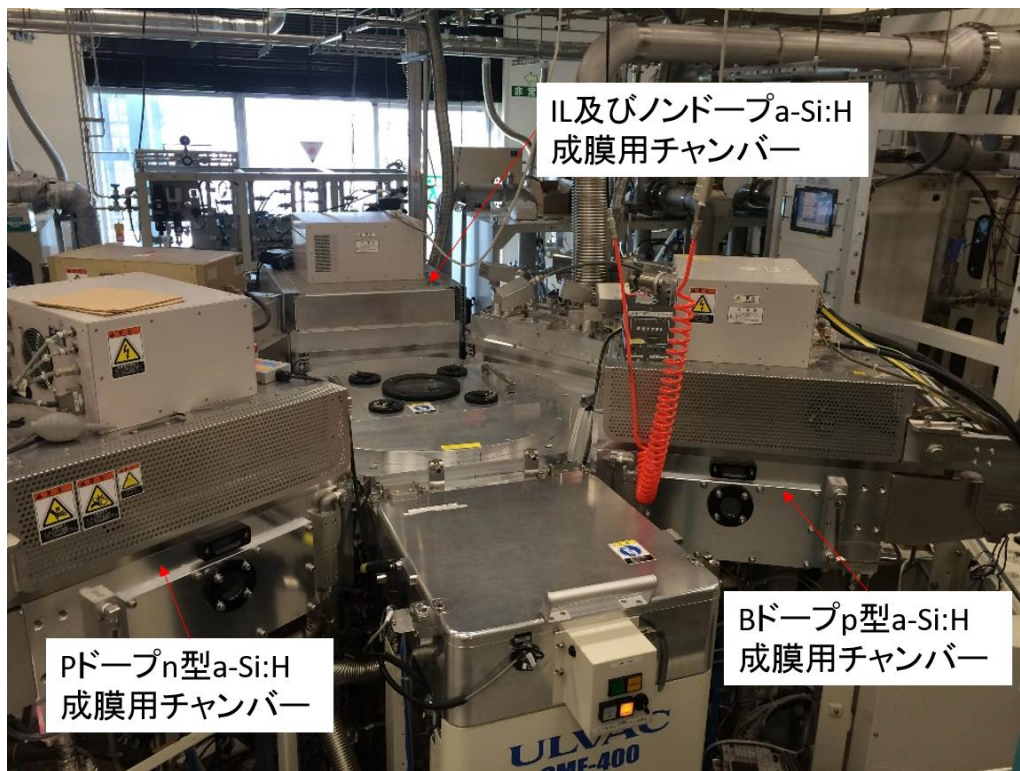


図 2-5. 中間層及びプリカーサー成膜用の PECVD 装置

### 2-3-3 中間層成膜条件

先に述べたように、中間層は  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の三層から構成されている。各層の役割としては、 $\text{SiN}_x$  はレーザースキャン時の剥離防止[2.3]、 $\text{SiO}_x$  は LPC プロセス中のガラスからの不純物拡散防止[2.4]、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  は中間層及び LPC-Si 界面のパッシベーション[2.5, 2.6]及び LPC プロセス中のプリカーサーの剥離防止(第3章で述べる)の役割を持っている。PECVD での成膜における原料ガスは、 $\text{SiN}_x$  は  $\text{SiH}_4$  及び  $\text{N}_2$ 、 $\text{SiO}_x$  は  $\text{SiH}_4$  及び  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の成膜には先に述べた三種のガス全てを混合して使用している。表 2.1 に中間層各層の成膜条件を記載する。今後、第3章、第4章、第5章において、特別な記載がない限り実験に使用したサンプルは全てこの成膜条件のもと製膜されている。また、2-6節及び第3章で説明するが、各薄膜の屈折率は膜の組成の基準として用いた。

表 2-1. 中間層成膜条件

	$\text{SiH}_4$ [sccm]	$\text{CO}_2$ [sccm]	$\text{N}_2$ [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	膜厚[nm]	屈折率 at 633 nm
$\text{SiN}_x$	10	-	200	133	16	400	400	10	1.98
$\text{SiO}_x$	10	400	-	133	16	600	400	100	1.46
$\text{SiO}_x\text{N}_y$	10	50	400	133	16	1500	400	80	1.73

## 2-3-4 光吸収層(absorber)用ノンドーブ a-Si:H 成膜条件

本研究では厚さ 8.5  $\mu\text{m}$  の光吸収層を用いている。ここで製膜されるアモルファスシリコン層が LPC プロセスを経て多結晶化することで LPC-Si となり、太陽電池として働く際、太陽光を吸収しキャリアを生成するメインの層となる。厚膜の a-Si 層は中間層の成膜直後に同一のチャンバーで成膜される。また、この段階ではドーパントを拡散させていないノンドーブのアモルファスシリコンを成膜し、使用する原料ガスは  $\text{SiH}_4$  及び  $\text{H}_2$  ガスのみである。表 2.2 にノンドーブ a-Si:H の成膜条件を示す。この層に関しても、今後記載がない限り全てのサンプルに関して同一の成膜条件を用いている。成膜温度は 400  $^{\circ}\text{C}$  と本研究で用いた PECVD 装置で使用できる最高温度を使用しているが、これは LPC プロセスにおいてレーザーでスキャンする前に膜中の水素を脱水素する必要があるため成膜段階で可能な限り含有水素量の少ないアモルファスシリコンを成膜することが望ましいからである。また、水素が少なく、シリコンの密度が高いプリカーサーの方が太陽電にした際より高い効率が出るという報告[2.3]もある。

表 2-2. ノンドーブ層成膜条件

	$\text{SiH}_4$ [sccm]	$\text{H}_2$ [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	膜厚[nm]	屈折率 at 633 nm
a-Si ノンドーブ	100	100	133	16	60	400	8500	4.39

## 2-3-5 ドーパントソース層成膜条件

前述した厚さ 8.5  $\mu\text{m}$  の a-Si:H はノンドーブを用いていたが、太陽電池として機能させるために膜中にドーパントを注入する必要がある。本研究においては、プリカーサーの成膜に関し、光吸収層用 a-Si:H 成膜時にドーピングガスを用いて直接ドーパントを混入する手法ではなく、ノンドーブの a-Si:H 成膜後に薄いドーブ層を製膜し、LPC の際にノンドーブ層と同時に溶解させることで、作製された LPC-Si 中にドーパントを拡散させる手法をとった。ドーパントを最初からプリカーサーに混入する方法では一回のプリカーサーの成膜で一種のドーパント密度を持った膜しか作製できないが、ドーパントソース層の膜厚の変化による制御を用いると、複数のノンドーブ層を成膜した後、各基板に異なる厚さ及びドーパントを持ったドーパントソース層を成膜することで、一回の成膜で複数のドーパント密度を持った LPC-Si が作製可能となる。表 2.3 にドーパントソース層の成膜条件を示す。膜厚が不確定の理由は、LPC-Si 中に拡散させるドーパント密度の調整に関して、ドーパントソース層の膜厚を変更することによって調整するからである。また、膜厚の調整が容易になるよう、成膜速度を可能な限り落とすため低圧力かつ低パワーで成膜している。成膜温度が 180°C と低い温度で成膜しているが、この理由は、ドーパントソース層は薄く脱水素が容易なため成膜温度が低い場合でも水素が抜けやすいからである。また、ドーパントソース層を成膜するチャンバーではセルを作製する際のエミッタ層の成膜も行うが、エミッタ層も 180°C の低温で成膜するため、チャンバーの温度を急激に変化させた際にチャンバー壁面からの不純物ガスの脱ガスが発生する、チャンバー内に堆積していた膜が剥がれ落ちてくる等、チャンバーの状態が変化する可能性があるため、その変化を極力避けるという目的もある。ノンドーブ層成膜用のチャンバーに関しては、クリーニングガスを用いて堆積物を除去できるため、温度の変化による堆積物の剥がれの問題を解決可能である。

表 2-3. ドーパントソース層成膜条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	PH <sub>3</sub> [sccm]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	膜厚[nm]
Bドーブ p型	100	-	10	10	40	30	180	2 ~ 50
Pドーブ n型	100	10	-	10	40	30	180	0.3~50

### 2-3-6 プリカーサーの脱水素

PECVD を用いて成膜したアモルファスシリコンに関して、 $\text{SiH}_4$  が分解された際、 $\text{SiH}$  や  $\text{SiH}_2$  といった水素を含む活性種も基板の上に堆積されるため、プリカーサー中には水素が含まれる。レーザーでスキャンする際、プリカーサーが水素を含んでいると、レーザー照射により高温になった膜から水素が急激に抜け、それに伴いプリカーサーが剥がれるという問題が発生する。この問題を避けるため、レーザー照射による液相結晶化プロセスの前に、プリカーサー中の水素を可能な限り減らす、脱水素処理を行う必要がある。本研究においては、マッフル炉(山田電機 MST-1520)を用いてプリカーサーを最高 650 °C の温度で 8 h アニールすることで脱水素を行った。図 2-6 に脱水素プロセスの温度プロファイルを示す。また、アニールは大気中で行った。

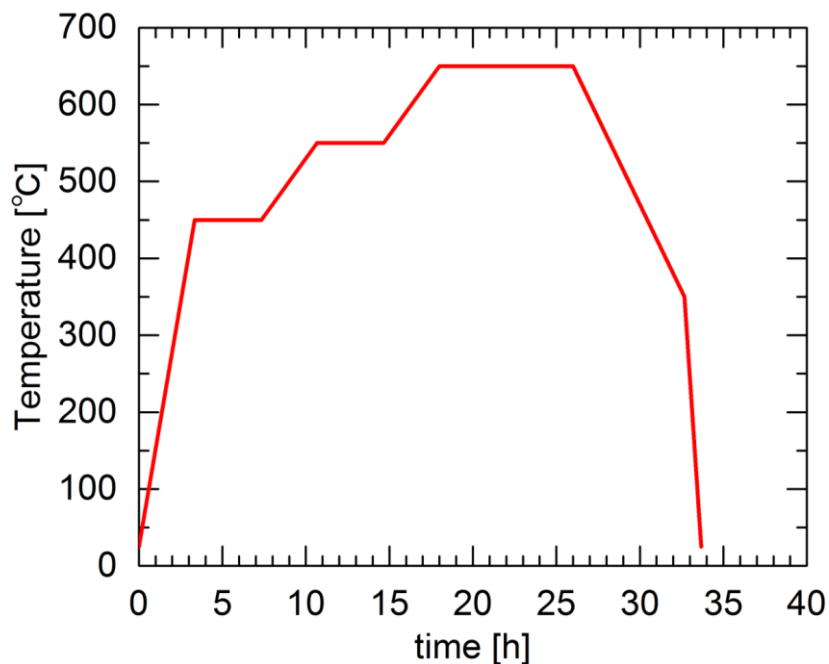


図 2-6. プリカーサー脱水素プロセスの温度プロファイル



## 2-4 レーザーによる液相結晶化プロセスの詳細

本研究では、プリカーサーの液相結晶化に際し、波長 804 nm の連続波(CW)ダイオードレーザー(LIMO450-L12×0.1-DL808-EX1254)を用いた。レーザーのカタログスペックとしては波長 808 nm であるが、実測値は 804 nm であった。本研究では、プリカーサーの液相結晶化プロセスに図 2-7 に示すレーザー照射装置を用いた。この装置に備わるレーザーは、幅 0.07 mm、長さ 12 mm の広い範囲をスキャンできるレーザーとなっており、また、最大 450 W の高パワーで照射することが可能であるため、広い面積を一括で結晶化させることが可能である。レーザーのスキャンは、基板を固定した状態でレーザーを保持するロボットを移動させることで行い、最速で  $18 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  の速度でスキャンすることが可能である。レーザーのスキャン速度及び照射するパワーの関係に関しては、第 3 章の 3-6 節及び第 5 章で詳細を述べる。レーザーでのスキャンは、本研究においては全て大気中で行った。また、試料台の下部にヒーターが設置されており、サンプルを加熱しながらのスキャンが可能となる。LPC プロセスにおいて、レーザー照射時にプリカーサーから伝搬する熱で急激にガラスが加熱されると、その後の急な冷却でガラスが割れるという問題がある。その割れを防ぐため、本研究では基板表面温度が約  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  となるよう加熱しながらレーザー照射を行った。図 2-8 に(a)レーザー照射の様子及び(b)レーザー照射後の LPC-Si の写真を示す。図 2-8(b)の写真から、レーザーでスキャンされた部分が結晶化し、数 mm 以上の粒径を持つ LPC-Si となっていることが確認できる。ただし、図 2-8(b)に用いた二枚の写真に関しては、それぞれ結晶化した部分及び結晶粒が分かり易い写真を選択しており、同一のプリカーサーを用いた LPC-Si ではない。また、結晶粒の粒径に関する詳しい議論は第 4 章の 4-3 節及び第 5 章で行う。

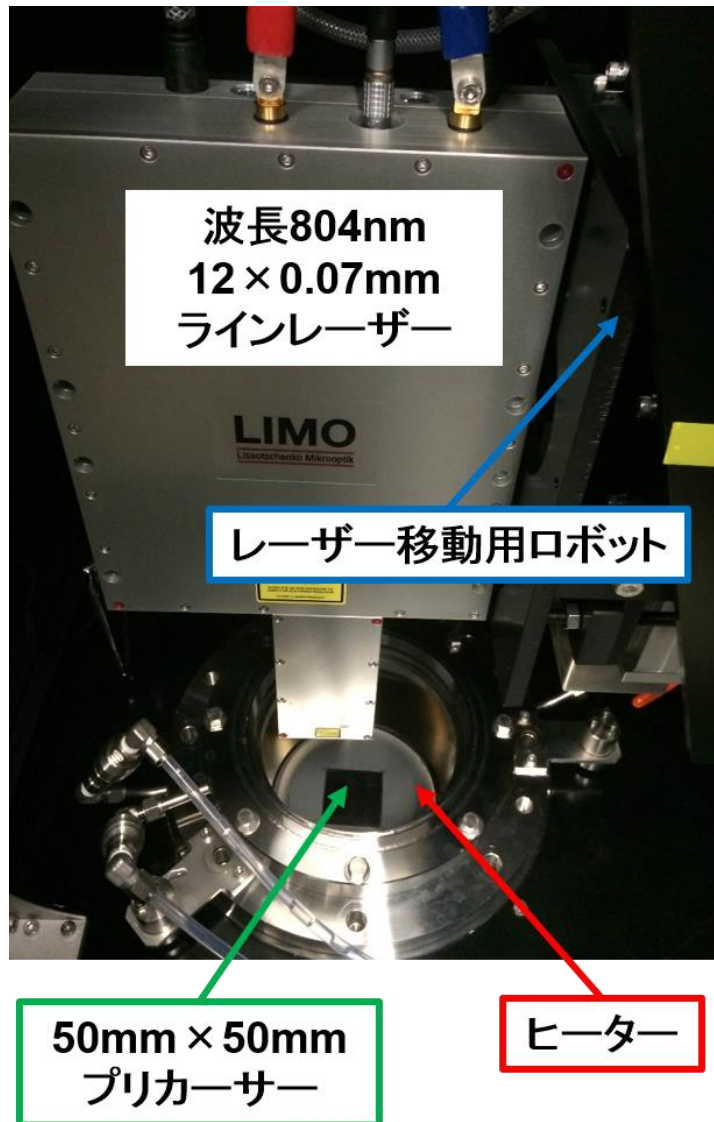


図 2-7. レーザー照射装置の外観

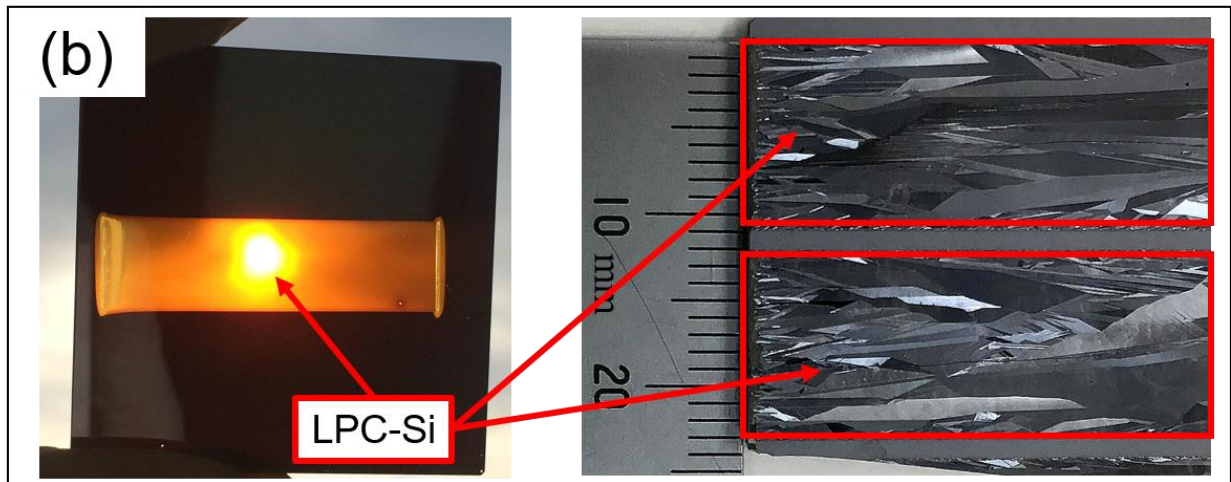
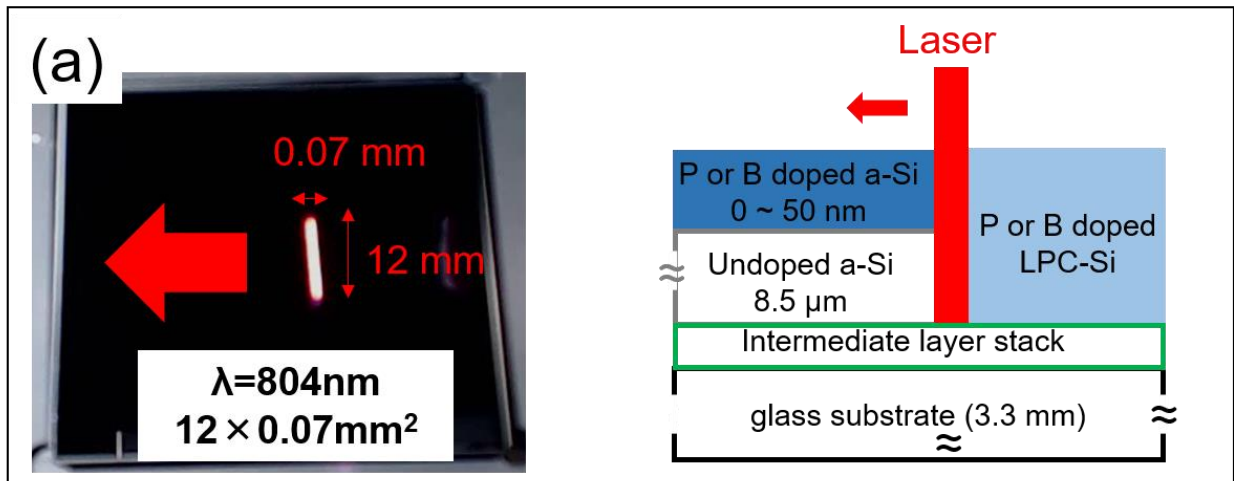


図 2-8. (a)レーザースキャンの様子及び(b)スキャン後の LPC-Si

## 2-5 LPC-Si セル作製プロセスの詳細

図 2-9 に LPC-Si セル作製プロセスの手順を示す。図にあるように、まずフッ酸(HF:2%)を用いて LPC-Si 表面を洗浄する。その後、図 2-5 に示した PECVD 装置を用いて、LPC-Si 上の全面を覆う様にノンドーパアモルファスシリコン(a-Si:H の i 層)を 5 nm 製膜し、LPC-Si 表面での再結合を抑制するためのパッシベーション層とした。その後、n 型 LPC-Si に対しては a-Si:H の p 層、p 型 LPC-Si に対しては a-Si:H の n 層 10 nm を全面に成膜し、ヘテロ接合エミッタを形成する。それぞれのアモルファスシリコン層の成膜条件を表 2-4 に記す。ヘテロエミッタ形成後、その上部全面に RF スパッタ装置(ULVAC SBR-2304)を用いて、厚さ 70 nm の Indium tin oxide (ITO)を成膜する。その後、ウェットエッチングにて、セルエリア以外の ITO 及びヘテロエミッタ層をエッチングする。今回用いたセルエリアは 8 mm×8 mm もしくは 8 mm×4 mm である。セルエリア以外をエッチングした後、セルエリア以外の全面を覆う様に厚さ 200 nm のアルミニウム(Al)を蒸着し、アブソーバ電極とする。その後、オーミック接合を形成するため、160 °Cでアニールし、セルを作製した。図 2-10 に(a)セル概形及び(b)上面より見た写真を示す。図 2-10(a)に示す通り、本研究において LPC-Si セルは、太陽光がガラス側より入射するスーパーストレート型を用いている。LPC プロセスパラメータと太陽電池特性の関係を簡便に評価するため、本研究で用いたセル構造は、テクスチャ構造や光反射防止膜等の光閉じ込めのための構造は有していない。また、写真では 8 mm×8 mm のセルを示しているが、レーザースキャン時に LPC-Si にヒビが入ることがあり、そのヒビを避けてセルを形成するために 8 mm×4 mm のより小さい面積のセルも作製した。ただし以後の章では、第 4 章の実験でのみ 8 mm×8 mm のセル及び 8 mm×4 mm の小面積セルを併用しており、第 3 章及び第 5 章では 8 mm×8 mm のセルのみ使用している。

また、LPC-Si中におけるキャリアの再結合に関して、結晶粒界や結晶内の構造欠陥に存在するSiの未結合手(ダングリングボンド)が主たる再結合中心である場合、例えば水素プラズマ処理などによって未結合手を水素原子で終端することで再結合を抑制し、ライフタイムを改善できることが知られている[2.3, 2.6]。ライフタイムの改善により、太陽電池特性も向上する。しかし、本研究では、装置上の制約から水素プラズマ処理は未実施である。今後、水素終端によってライフタイム及び太陽電池特性を大きく改善できる可能性がある。

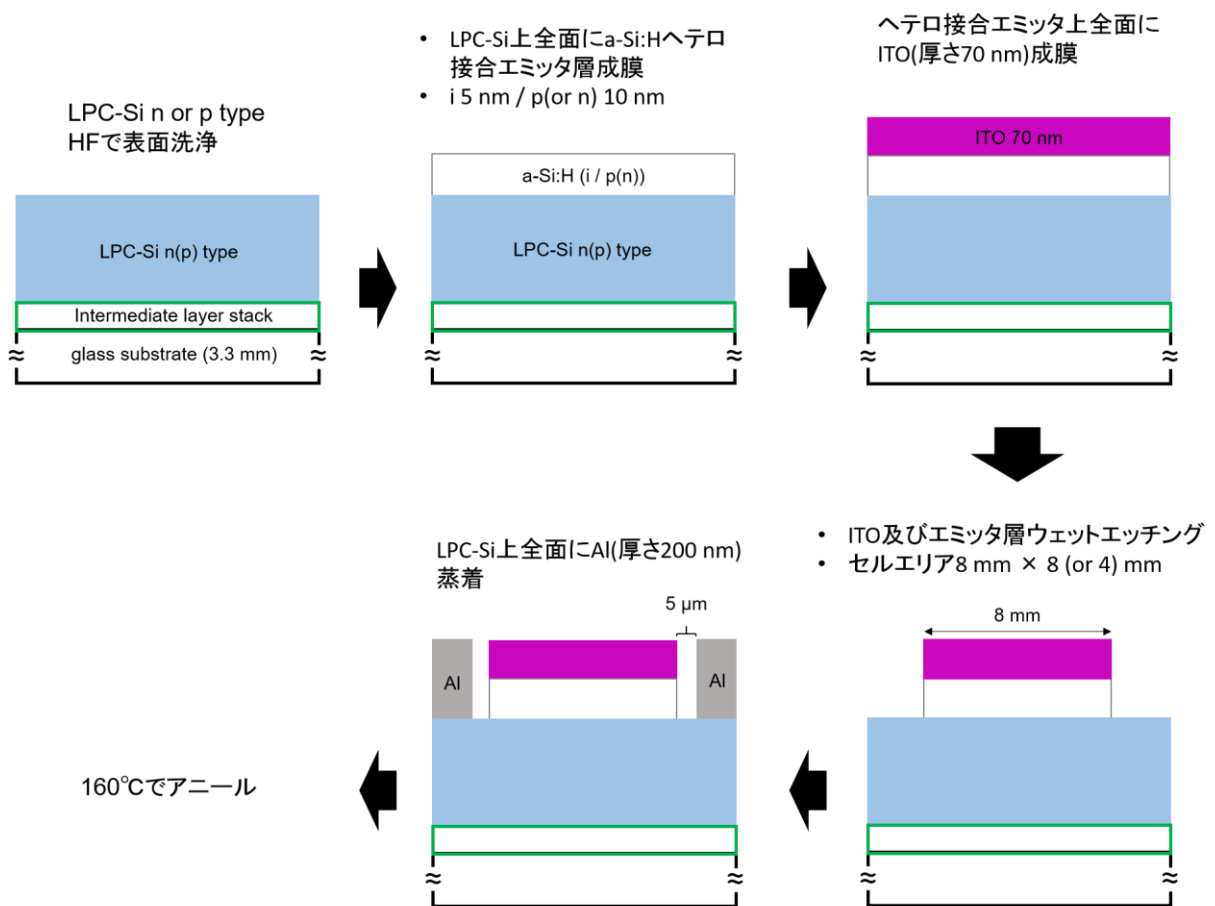


図 2-9. LPC-Si セル作製手順

表 2-4. ヘテロ接合エミッタ成膜条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	PH <sub>3</sub> [sccm]	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	膜厚[nm]
i	20	-	-	7	40	30	150	5
p	20	-	120	10	40	30	180	10
n	20	200	-	10	40	30	180	10

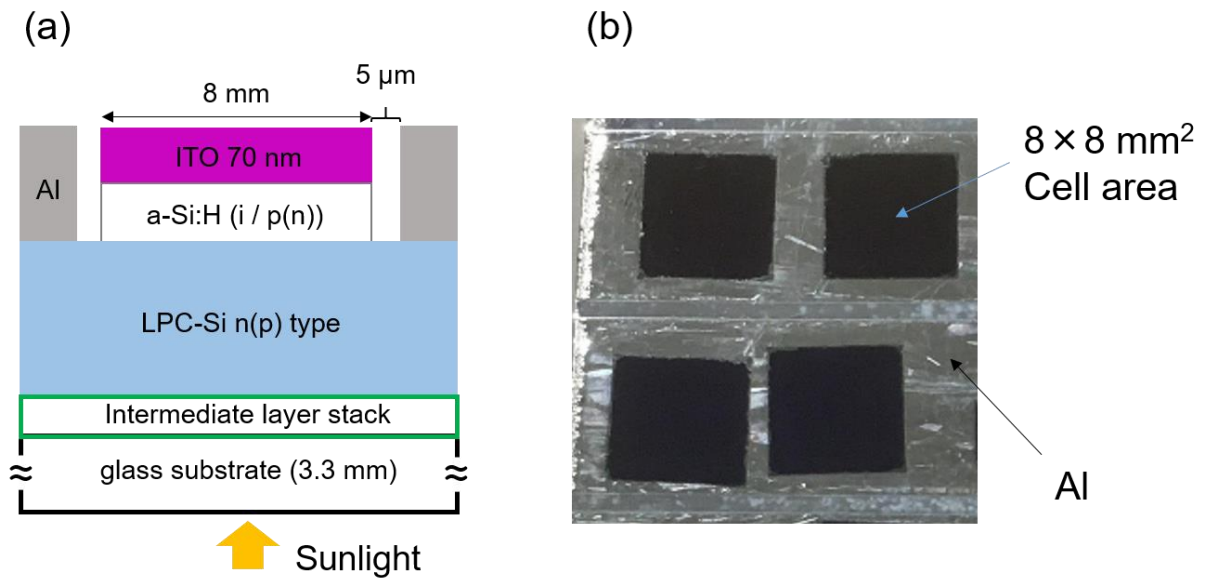


図 2-10. LPC-Si セルの(a)概形及び(b)上部より見た写真

## 2-6 LPC-Si 膜特性及び太陽電池特性の評価手法の詳細

### 2-6-1 分光エリプソメトリ

PECVDにおいて成膜した各層について、膜厚及び屈折率の測定にエリプソメトリ(J. A. Woollam VASE)を用いた。この手法では、予め偏光状態を制御した光をサンプル表面に入射し、反射光の偏光状態の変化を測定する。入射光・反射光・サンプル平面の法線方向を含む平面内で電界が変化する偏光をp偏光、p偏光に直行する方向に電界が変化する偏光をs偏光というが、p偏光の反射率 $R_p$ 及びs偏光の反射率 $R_s$ から、この装置で測定される反射率の比 $\rho$ は以下の式で表される。

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (2.9)$$

ここで、 $\tan \psi$ はp偏光及びs偏光の反射振幅比、 $\Delta$ はp偏光及びs偏光の位相差であり、この二つの値は屈折率及び膜厚の関数となっている。そのため、 $\rho$ を測定し解析することで、膜厚や屈折率の情報を得ることができる。よって、一定時間成膜した薄膜の膜厚を測定することで成膜速度が得られ、各成膜条件において成膜時間を調整することで狙った膜厚の薄膜を得ることが可能となる。また、中間層に使用されている $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ について、Si、O、Nの組成が屈折率に影響することが分かっているため[2.7]、本研究においては、屈折率をそれぞれの膜の組成の指標として利用した。また、屈折率の基準として、波長633 nmの光に対する屈折率を用いた。屈折率及び膜厚を評価するための薄膜試料はすべてガラス基板上に成膜した。本研究では中間層及びアモルファスシリコン層を様々な条件で製膜したが、エリプソメトリ評価用の試料は、その成膜速度に依らず成膜時間を固定（中間層：200 s、アモルファスシリコン層：1000 s）して作製した。

### 2-6-2 ラマン分光測定

LPC-Si におけるアモルファスシリコンから多結晶シリコンへの結晶化の度合い及びプリカーサー中の水素量の指標を得るため、ラマン分光測定(RENISHAW inVia)を用いた。ラマン分光測定では、サンプルに照射した入射光に対して波長がずれた散乱光が発生する現象であるラマン散乱を利用している。散乱光の波長のずれであるラマンシフトは物質の分子振動エネルギーによって決まり、物質によって固有である。そのため、検出された散乱光のラマンシフトから物質の分子構造に関する情報を得ることができる。本研究においては、入射光の光源として波長 532 nm の YAG レーザーを用いている。LPC-Si における Si-Si 結合を例にとると、単結晶シリコンウェーハのラマンスペクトルと比較し、測定されたスペクトルの半値幅からは結晶化の度合い、単結晶シリコンのスペクトルのピークのずれからは引張や圧縮などの残留応力の有無を確認することが可能である。また、

Si-H 結合のラマン散乱光スペクトルから、プリカーサー内の水素の含有量を推定することも可能である。図 2-11 に(a)単結晶シリコンウェーハ及び(b)水素化アモルファスシリコンのラマンスペクトルを示す。単結晶シリコンはラマンシフト  $521\text{ cm}^{-1}$  に Si-Si の結合ピークが見られ、水素化アモルファスシリコンはおよそ  $2000\text{ cm}^{-1}$  に Si-H 結合のピークが見られた。それぞれのスペクトルが LPC-Si の結晶性及び残留応力、また、プリカーサー内の水素量に関する情報を得るための指標となる。

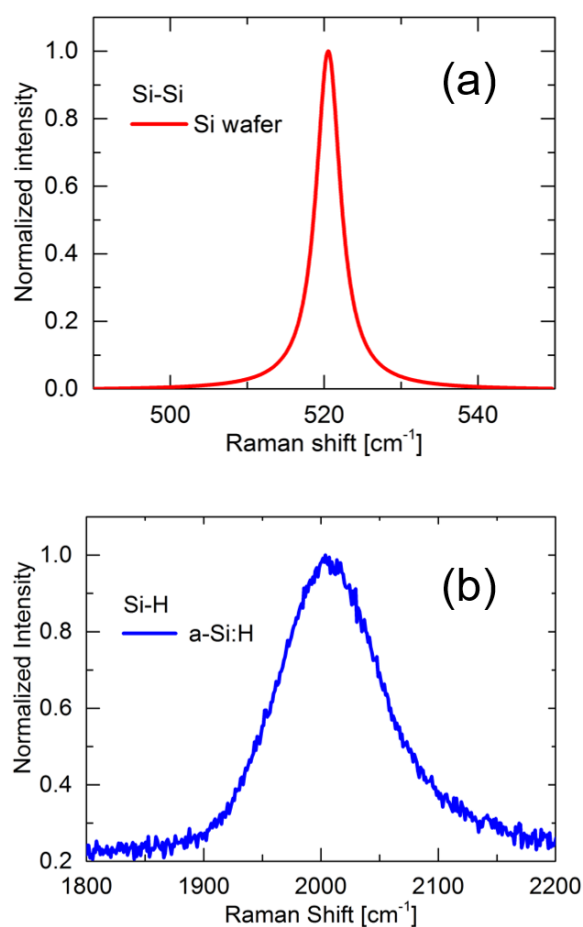


図 2-11. (a)単結晶シリコンウェーハの Si-Si 結合ラマンスペクトル及び  
(b)水素化アモルファスシリコンの S-H 結合ラマンスペクトル



### 2-6-3 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)

LPC-Si サンプルに対し、図 2-8(b)の様に上面から見た表面や、図 2-9 の様な断面を詳細に観察するために、走査型電子顕微鏡(HITACHI S-4300)を用いた。SEM では真空中で電子を電界により加速してサンプル表面に入射し、入射点から発生した二次電子の信号を検出器で検出する。検出された電子の量を電子の入射点の明るさとして表示し、電子の入射点を移動させることでサンプルの表面構造の像を映す。本研究においては、この装置を用いて結晶化後の LPC-Si の表面や熱によるガラスの変質等の詳細を調査した。

### 2-6-4 二次イオン質量分析(Secondary ion mass Spectrometry : SIMS)

本研究において、LPC-Si 中の不純物密度を評価するにあたり、二次イオン質量分析(SIMS)を用いた。アルゴンイオン等(一次イオン)を加速してサンプルに照射し、照射されたイオンとサンプルを構成する原子の衝突により発生した二次イオンの量を質量毎に分析することでサンプルを構成する原子の種類やサンプル中の数密度等の情報を得ることが可能である。この手法では、一次イオンがサンプル表面の原子をはじくことでサンプルを掘り進め、サンプルの奥に存在する原子とも衝突することが可能となるため、サンプル深さ方向の不純物密度も解析が可能である。本研究では、SIMS によって LPC-Si 中のドーパント密度及びドーパントの膜中深さ方向への拡散の確認を行った。

### 2-6-5 ソーラーシミュレータによる太陽電池 I-V 特性の評価

本研究において、一灯式ソーラーシミュレータ(分光計器 OTENTO-SUN-5S-I/V)を用いて LPC-Si セルの開放電圧( $V_{oc}$ )及び短絡電流密度( $J_{sc}$ )を測定した。図 2-12 に用いたソーラーシミュレータの外観を示す。太陽電池は太陽光より光を吸収し発電するが、晴天下での太陽光の全入射強度を決定するパラメータにエアマス(Air mass : AM)がある。エアマスは、光路長の最小値である太陽が天頂から垂直入射するときの光路長と実際の光路長の比であり、以下の式で表される。

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2.10)$$

太陽が天頂にある時を $\theta = 0$ 、AM1 とし、太陽が天頂から $\theta = 60^\circ$ 傾いた時が AM2 である。本研究で用いたソーラーシミュレータでは、一つのキセノンランプを用いて太陽光の地上標準スペクトルである AM1.5 を模擬しており、スペクトル分布の全パワー密度も地上標準となる  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  で

ある。図 2-13 に AM1.5 における太陽光スペクトル及びキセノンランプにより模擬された太陽光スペクトルを示す。サンプルの測定を行う際は、一回目の測定を開始する直前に、単結晶シリコン太陽電池の標準試料を用いて測定される短絡電流密度の校正を行っている。また、2－5節でもふれたように、本研究で用いた LPC-Si セルは、ガラス側から太陽光を入射するスーパーストレート型を用いている。

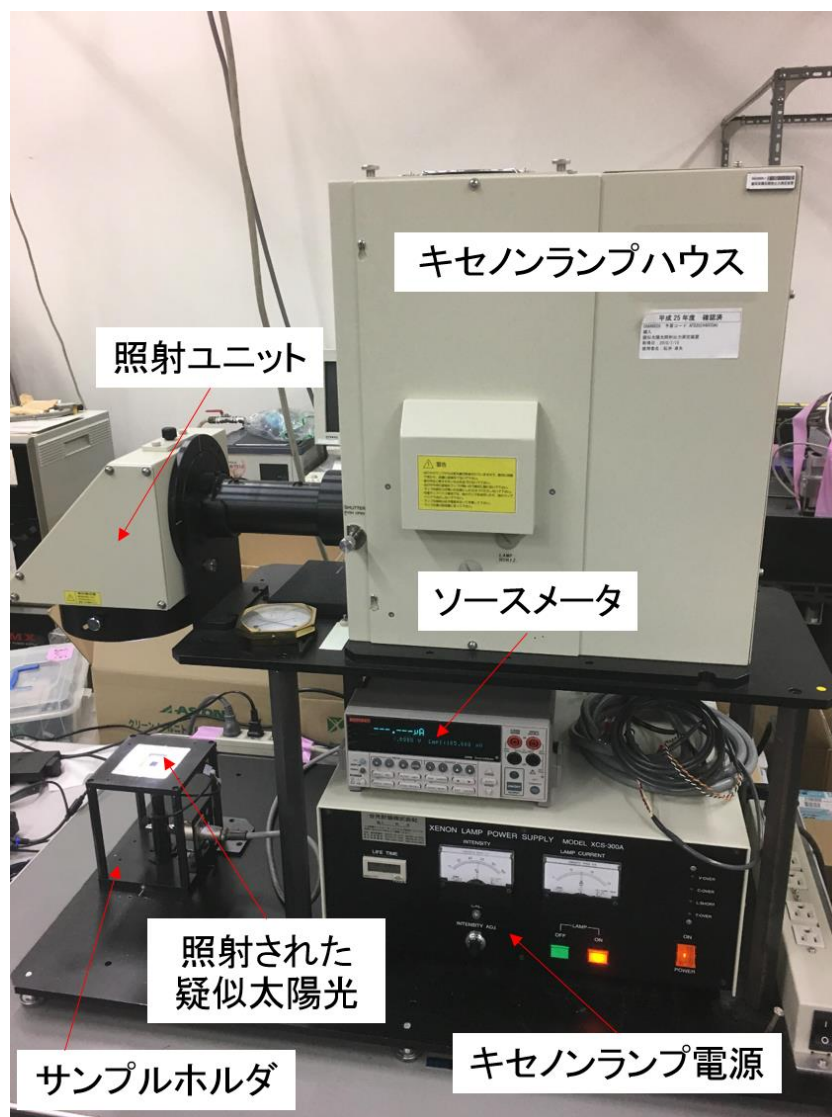


図 2-12. 本研究で用いたソーラーシミュレータの外観

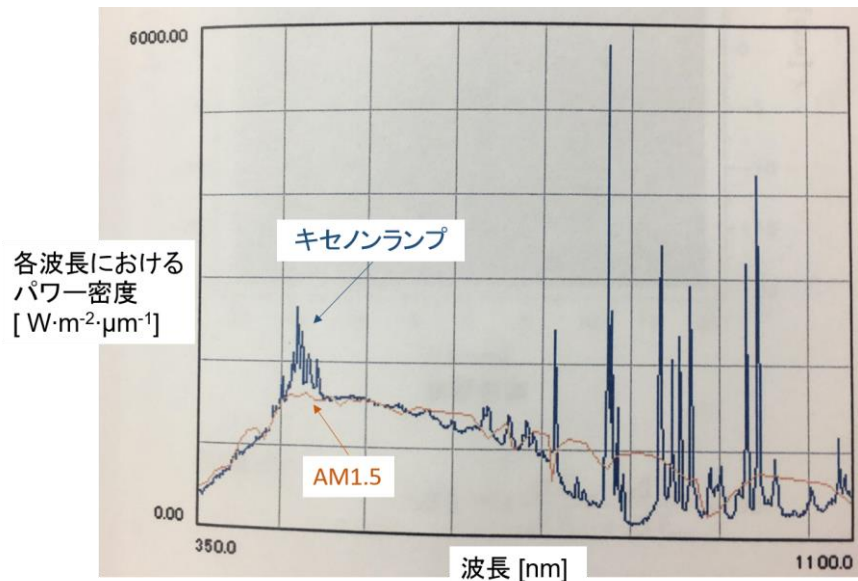


図 2-13. AM1.5 及びキセノンランプにより模擬された太陽光スペクトル

#### 2-6-6 内部量子効率(Internal quantum efficiency : IQE)

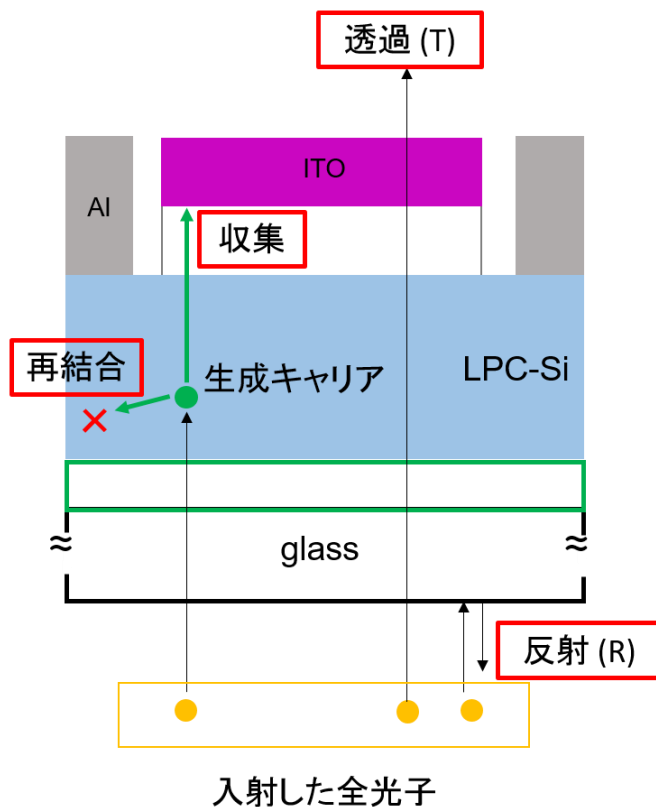
LPC-Si 太陽電池において、電気特性の指標として、発生したキャリアの収集効率である内部量子効率(IQE)を評価した。図 2-14 に内部量子効率の概念図を示す。LPC-Si 太陽電池では、太陽光の光子が光吸収層(LPC-Si)に吸収されることでキャリアが発生し、発生したキャリアが電極に収集されることで電流となる。太陽電池に入射した光子一つにつき電子正孔対が一組発生するとすれば、入射光子数は生成される可能性のある全キャリア数と同一となる。また、光吸収層中で生成したキャリアは、一部は電極に収集されるが、一部は再結合によって収集されずに消滅する。IQE は収集されたキャリア数と吸収された光子数の比で表されるが、即ち、生成したキャリアの内、再結合せずに電極までたどり着いたキャリアの割合を表す。IQE を求める際に、まず外部量子効率(External quantum efficiency : EQE)の測定装置(分光計器 CEP-25BXS)を用いて EQE を測定した。EQE は入射した全光子数、即ち生成する可能性のある全キャリア数と収集されたキャリア数の比である。しかし、本研究で用いた LPC-Si セルにおいて、入射した光子全てが LPC-Si で吸収されることは無く、図 2-14 に示す通り一部はセルを透過し、一部はガラス等で反射する。よって、内部量子効率を求めるにあたって、吸収されなかった光子数、即ち生成されなかったキャリア数を除く必要が

ある。本研究において、透過及び反射の割合は PerkinElmer 製の Lambda 950 を使用して測定した。ここで、透過の割合を  $T$ 、反射の割合を  $R$  とすると、 $IQE$  と  $EQE$  の比は入射した光子数と吸収された光子数の比となり、以下の式で表される。

$$\frac{IQE}{EQE} = \frac{1}{1 - R - T} \quad (2.11)$$

よって、 $IQE$  は、測定した  $EQE$ 、 $R$ 、 $T$  を用いて、以下の式で表される。

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R - T} \quad (2.12)$$



外部量子効率

$$EQE = \frac{\text{収集されたキャリア数}}{\text{入射した全光子数}}$$

内部量子効率

$$IQE = \frac{\text{収集されたキャリア数}}{\text{吸収された光子数}}$$

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R - T}$$

図 2-14. 内部量子効率の概念

## 2-6-7 ホール効果による LPC-Si 中の多数キャリア密度及び多数キャリア移動度の測定

LPC-Si 中に拡散したドーパントが活性化することで生成した多数キャリアに関して、多数キャリア密度及び多数キャリア移動度を、ホール測定装置(東洋テクニカ ResiTest8300)により van der Pauw 法を用いて測定した。図 2-15 を用いて、p 型 LPC-Si を例にホール効果の基本的な原理を説明する。サンプルの  $x$  軸方向の幅を  $a$ 、 $y$  軸方向の幅を  $b$ 、膜厚を  $t$  とする。サンプルに磁界  $B$  を加えた上で、電圧  $V$  をかけ電流  $I$  を流すと、正孔に以下の式で表されるローレンツ力  $F$  が働く。

$$F = qvB \quad (2.13)$$

このローレンツ力によりサンプルの一边に正孔が偏在し、ホール電圧  $V_H$  が生じる。よって、 $x$  軸マイナス方向に電界  $V_H/a$  が生じる。この電界から正孔が受ける力  $F_H$  は以下の式で表される。

$$F_H = \frac{qV_H}{a} \quad (2.14)$$

定常状態では式(2.13)の  $F$  と式(2.14)の  $F_H$  がつりあうため、以下の関係が成り立つ。

$$qvB = \frac{qV_H}{a} \quad (2.15)$$

サンプルに加えた電圧  $V$  による電界は  $V/b$  であるため、 $y$  方向の正孔の移動速度  $v$  は、サンプルの移動度  $\mu$  を用いて以下の式で表される。

$$v = \mu \frac{V}{b} \quad (2.16)$$

式(2.15)及び(2.16)より、サンプルの移動度  $\mu$  は以下の式で求められる。

$$\mu = \frac{bV_H}{aVB} \quad (2.17)$$

よって、印加電圧  $V$ 、磁界  $B$ 、測定値である  $V_H$  からサンプルの移動度が求まる。また、サンプルの多数キャリア密度を  $p$  とすると、導電率  $\sigma$  は以下の式で表される。

$$\sigma = qp\mu \quad (2.18)$$

膜厚が  $t$ 、 $x$  軸方向の幅が  $a$  なので、 $y$  軸に垂直な面のサンプル断面積は  $at$  となるため、サンプルの抵

抗 $R$ は以下の式で表される。

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{b}{at} \quad (2.19)$$

よって、 $\sigma$ は以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{b}{at} = \frac{I}{V} \times \frac{b}{at} \quad (2.20)$$

式(2.18)及び式(2.20)より、 $p$ は以下の式で求まる。

$$p = \frac{\sigma}{q\mu} = \frac{I}{V} \times \frac{b}{at} \times \frac{1}{q} \times \frac{aVB}{bV_H} = \frac{IB}{qtV_H} \quad (2.21)$$

上記の結果から、ホール測定でサンプルの多数キャリア密度及び移動度が求まる。図 2-16 にホール測定用サンプルの概形を示す。図中の赤枠で囲まれた部分はレーザーでのスキャンにより多結晶化した部分である。LPC-Si 上の 4 点に 1 cm 間隔でアルミニウムを蒸着し、この Al で囲まれた部分が一つのサンプルとなる。また、Al を蒸着した部分が分かり易いよう図 2-16 の様に概形を描いたが、実際のサンプルでは、サンプルの外側の LPC-Si に電流が流れ込むことが無いよう、サンプルエリア以外の部分はガラス切りを使用してカットしている。測定は室温での測定に加え、一部のサンプルは 300 K から 400 K にかけて、10 K 間隔で温度を変化させながら測定を行った。

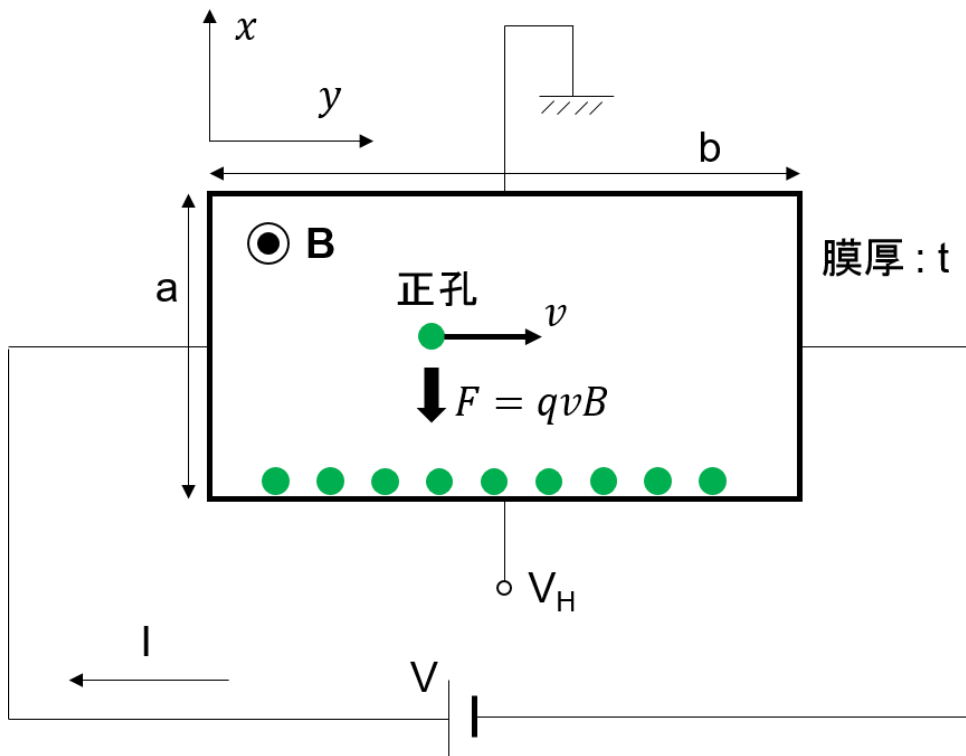


図 2-15. ホール効果の原理

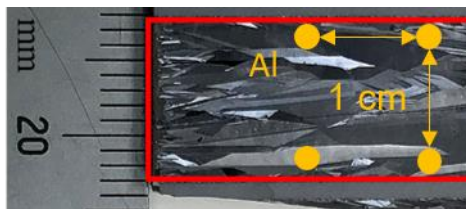


図 2-16. ホール測定用サンプルの概形

## 2-6-8 Time-resolved photoluminescence (TRPL)を用いた LPC-Si の少数キャリアライフタイム測定

フォトルミネッセンススペクトルのピークの時間減衰を測定し(浜松ホトニクス C12132)、デコンボリューション解析[2.8, 2.9]を用いて LPC-Si の少数キャリアライフタイムを測定した。フォトルミネッセンスは半導体が励起光を吸収し電子が励起され、その電子が再度基底状態に戻る際に光を放出する現象である。放出された光子数の時間減衰を過渡解析することにより、励起されたキャリアが再結合するまでの時間であるキャリアライフタイムを測定する。使用した装置は、励起光として波長 532 nm のパルスレーザーを用いている。パルスの繰り返し周波数は 15 kHz であり、レーザーのパワーは 2.99 mW を用いた。この時、注入光子数はおよそ  $1.9 \times 10^{12}$  photons $\cdot$ cm $^{-2}$  である。測定は全てのサンプルに対して室温で行った。また、測定に用いたサンプルは図 2-10(a)に示す、セル化したサンプルを用いた。装置の構造上、ガラス側から励起光を入射することが不可能だったため、励起光は ITO 側より入射している。このサンプルにおいて、中間層及び LPC-Si の界面は SiO $_x$ N $_y$  層、エミッタ層の界面は a-Si:H の i 層によりパッシベーションされており、両界面での表面再結合の影響はある程度抑えられていると考えられる。

図 2-17 にフォトルミネッセンススペクトル及びピークの時間減衰スペクトルを示す。LPC-Si のフォトルミネッセンスピークである 1130 nm の発光の時間減衰を測定した。時間減衰のスペクトルに対し、以下の指数関数の式でフィッティングを行った。

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.22)$$

ここで、 $A_1$ 及び $A_2$ は各成分の Amplitude、 $\tau_1$ 及び $\tau_2$ は各成分のライフタイムである。フィッティングより求められた $A_1$ 、 $A_2$ 、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ を用いて、平均の少数キャリアライフタイムは以下の式で求められる。

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \tau_1 + \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \tau_2 \quad (2.23)$$

本研究におけるライフタイム評価には、伝導帯から価電子帯に電子が遷移する際に発する波長 1130 nm の光を利用している。しかし、フォトルミネッセンスの発光は、禁制帯中にエネルギー準位を作る不純物や欠陥を介した再結合では、放出される光の波長が変化する。また、発光しない再結合過程も存在する。加えて、シリコンは間接遷移半導体であり、電子の遷移過程にフォノンが関与する。そのため、1130 nm の光のみで結晶シリコン中のキャリア再結合過程を評価可能か調査する必要があり、今後、本研究におけるライフタイム測定が正確に行われているかを、他のライフタイム評価法との比較等により確認する必要がある。



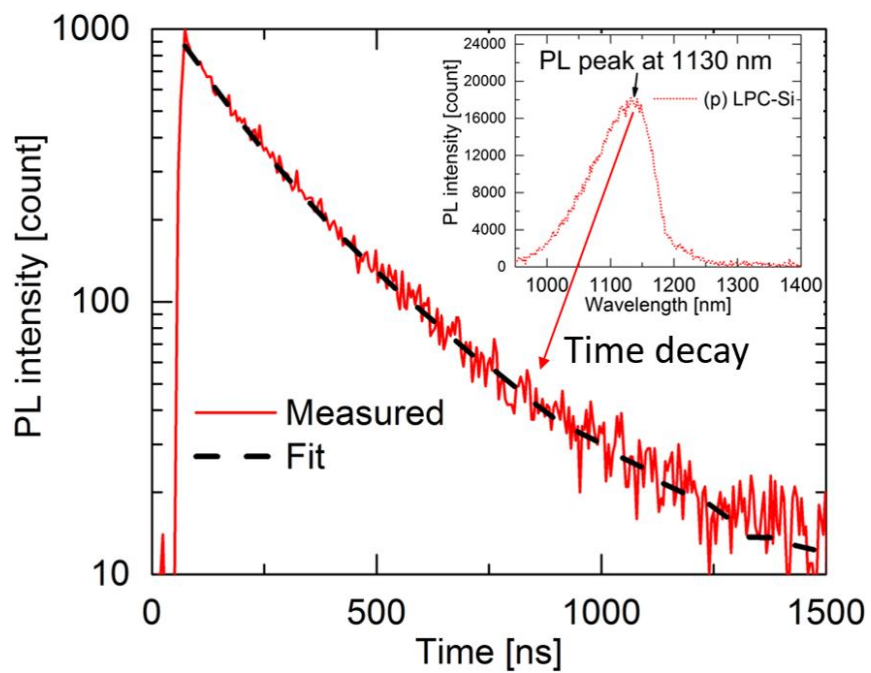


図 2-17. フォトルミネッセンススペクトル及びピークの時間減衰スペクトル

## 第2章 参考文献

- 2.1 山口真史、M. A. Green、大下祥雄、小島信晃 著「太陽電池の基礎と応用」、丸善出版
- 2.2 市川幸美、佐々木敏明、堤井信力 著「プラズマ半導体プロセス工学—成膜とエッチング入門—」、内田老鶴圃
- 2.3 O Gabriel, T. Frijnts, S. Calnan, S. Ring, S. Kirner, A. Opitz, I. Rothert, H. Rhein, M. Zelt, K. Bhatti, J. H. Zollondz, A. Heidelberg, J. Haschke, D. Amkreutz, S. Gall, F. Friedrich, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “PECVD Intermediate and Absorber Layers Applied in Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1343 (2014)
- 2.4 J. Dore, S. Varlamov and M. A. Green, “Intermediate Layer Development for Laser-Crystallized Thin-Film Silicon Solar Cells on Glass”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 9 (2015)
- 2.5 N. Preissler, J. A. Tofflinger, I. Shutsko, O. Gabriel, S. Calnan, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Interface passivation of liquid-phase crystallized silicon on glass studied with high-frequency capacitance–voltage measurements”, *Phys. Status Solidi A*, 1 (2016)
- 2.6 O. Gabriel, T. Frijnts, N. Preissler, D. Amkreutz, S. Calnan, S. Ring, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Crystalline silicon on glass—interface passivation and absorber material quality”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 1499 (2016)
- 2.7 J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelievre, D. Ballutaud and M. Lemiti, “Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation”, *Thin Solid Films* **516**, 6954 (2008)
- 2.8 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd edition, pp142, Springer
- 2.9 P. Kumar and B. K. Gupta, “New insight into rare-earth doped gadolinium molybdate nanophosphor assisted broad spectral converters from UV to NIR for silicon solar cells”, *RSC Adv.* **5**, 24729 (2015)

## 第3章 LPC用サンプルの作製条件がLPC-Siに与える影響

### 3-1 第3章の目的

第3章では、LPC用サンプル作製における、LPC-Siの基礎となる基板ガラスの選定、プリカーサー脱水素条件の決定、光吸収層用ノンドーパモルファスシリコン及び中間層の成膜条件の決定を行い、LPC用サンプルの作製条件の最適化を目的とする。特に中間層の $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層はLPC-Siをパッシベーションする層であり[3.1, 3.2]、LPC-Siの電気特性に大きく関わる重要な層であるため、異なる二つの成膜条件で成膜した $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層を用いたLPC-Siに対して太陽電池特性や電気特性を比較し、パッシベーション性能に関して考察する。また、上記のLPC用サンプルの作製条件の決定に加え、大粒径のLPC-Siが得られるレーザーエネルギー密度の上限及び下限のレーザーสキャン速度依存性を評価する。

### 3-2 基板ガラスの選定

LPCプロセスにおけるレーザーの照射時、ガラスはレーザーを吸収しないためレーザーにより直接加熱されることはない。しかし、ガラス基板は、LPCプロセス中に一時的に高温に加熱され熔融したシリコン(融点 1414 °C)と中間層を介して接するため、ガラスは熔融したシリコンから伝搬する熱に耐えるものである必要がある。また、中間層及びプリカーサーの成膜から脱水素アニール、レーザーでのLPCに至るまで、膜の剥がれや基板の破損等の問題なく、LPC-Siを基板上に形成できるものでなくてはならない。そこで、本研究では、三種のガラス基板及び石英基板に対してLPCプロセスを試行し、使用する基板の選定を行った。試行したLPCプロセスでは、第2章に示した標準条件を用いてLPC用サンプルを作製した。ただし、ドーパントソース層は用いていない。使用した基板はいずれも耐熱性ガラスであり、厚さ 1.1 mm の石英ガラス、厚さ 1.1 mm の無アルカリガラス(Corning Eagle-XG)、厚さ 1.1 mm 及び 3.3 mm のボロシリケートガラス(Schott Borofloat33)の四種である。表 3-1 に上記のガラス基板及びシリコンの温度特性を示す。各ガラス基板の温度特性は、ガラスメーカーが作製しているデータシートより抜粋した。

上記四種の基板に対し、LPCプロセスを試行した結果、脱水素アニールを行った時点で石英ガラス上及び無アルカリガラス上のLPC用サンプルの膜全体に微細なクラックが発生していることが確認された。図 3-1(a)に石英ガラス上に成膜したLPC用サンプルの脱水素アニール直後の光学顕微鏡像、(b)に石英基板上サンプルをレーザー照射により結晶化させたLPC-SiのSEM像を示す。図 3-1(a)に示す様に、膜上のクラックにより、膜全体が幅数十  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  の領域に区切られていることが確認できた。また、図 3-1(b)に示す通り、LPCによって多結晶化した後もクラック

は保存され、LPC-Si 上に断層が存在することが確認できた。図 3-1 中の写真はいずれも石英ガラス上の LPC 用サンプル及び LPC-Si であるが、無アルカリガラス上の LPC-Si に対してもほぼ同様のクラックが確認できた。クラックが入った状態の LPC-Si に対してホール測定を試みた所、ほとんど電流が流れず測定不可能であることが確認されたため、クラックは膜表面のみならず、膜全に渡って発生していると考えられる。

このようなクラックが発生する理由の一つが、シリコンと基板の熱膨張係数の違いであると考えられる。シリコンの熱膨張係数は 27 °C でおおよそ  $2.62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [3.3] であるのに対し、表 3-1 に示すよう、石英ガラスの熱膨張係数は  $0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であり、シリコンのおおよそ 5 分の 1 となっている。脱水素の過程では最高 650 °C の温度で 8 h のアニールを行うため、シリコンが比較的大きく膨張したのに対し石英基板は膨張の割合が小さく、膜と基板間の変形の差によりプリカーサーにクラックが発生した可能性がある。しかし、無アルカリガラスの熱膨張係数は  $3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であり、ボロシリケートガラスとほとんど差は無かった。無アルカリガラスのカタログ中に 25 – 675 °C の平均の熱膨張係数は  $3.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  とあり、また、ボロシリケートガラスのカタログ中の 25 – 625 °C のガラスの膨張率の実測値のデータから、25°C から 650 °C における無アルカリガラス及びボロシリケートガラスの膨張量はどちらもおおよそ  $\Delta l/l = 2.2 \times 10^{-3}$  となり、ほぼ同一であった。また、ボロシリケートガラス上のプリカーサーに関しては厚さ 1.1 mm 及び 3.3 mm のどちらもクラックは確認できなかったため、ガラスの厚さもクラックに影響していないと考えられる。膜にヒビが入る理由を解明するためには、今後さらに調査する必要がある。

一方、これまでにドイツ HZB より報告された最高効率の LPC-Si 太陽電池は、本研究では膜にクラックが生じた無アルカリガラス基板を用いて作製されている。HZB でクラックが生じない理由としては、(i) アモルファスシリコン成膜時の基板温度が 600 °C と本研究 (400 °C) よりも高温であること、(ii) アモルファスシリコン成膜手法として、本研究 (PECVD) とは異なる電子ビーム蒸着法を用いており、水素を殆ど含まない膜が得られるために脱水素処理を必要としないことが考えられる。LPC-Si 太陽電池実用化に際し、PECVD は大面積化が容易な利点はあるものの、原料ガスとして  $\text{SiH}_4$  を用いる必要性から、製膜されるアモルファスシリコンには水素が含まれる。結果として結晶化前の脱水素処理が必要となり、今回のように、利用可能な基板がより限定される可能性があるため、注意を要する。本研究では装置上の制約から基板温度が 400 °C であったが、さらに高温で製膜することで、これらの問題を回避あるいは緩和できる可能性もある。

また、厚さ 1.1 mm のボロシリケートガラスを基板とした場合、レーザーでの結晶化後に基板が湾曲していることが確認された。基板の湾曲が結晶粒径やセル特性に与える影響の詳細は解明されていないが、基板が曲がっている場合、セル化の際にセルの位置によってエミッタ層や電極の膜厚が変化する可能性があり、また、スパッタ装置の基板固定用治具に固定し難い等の問題がある。そのため、本研究においては厚さ 3.3 mm のボロシリケートガラスを選択した。

表 3-1. 各ガラス基板の熱特性

	歪点 [°C]	徐冷点 [°C]	軟化点 [°C]	熱膨張係数 [K <sup>-1</sup> ] (20 - 300 °C)
ボロシリケートガラス	518	560	820	$3.25 \times 10^{-6}$
無アルカリガラス	669	722	971	$3.17 \times 10^{-6}$
石英ガラス	1070	1180	1720	$0.55 \times 10^{-6}$
シリコン	-	-	-	$2.62 \times 10^{-6}$

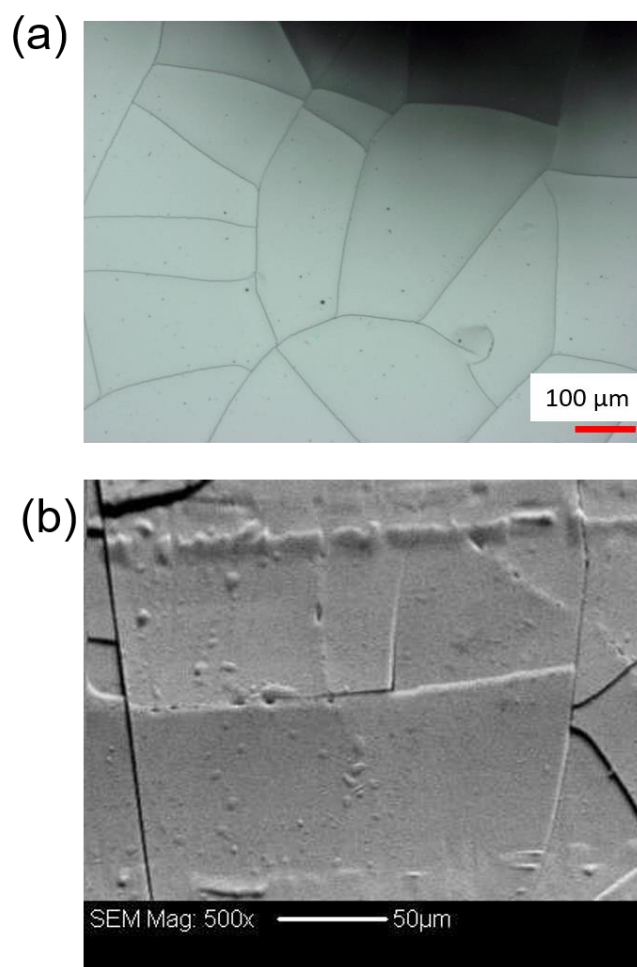


図 3-1. (a)石英ガラス上に成膜したプ LPC 用サンプルの脱水素アニール直後の基板表面及び (b)LPC 後の SEM 像

### 3-3 脱水素アニール条件の決定

第2章及び3-2節でふれたように、PECVDで成膜したアモルファスシリコンには水素が含まれるため、レーザーでのスキャンの前に脱水素を行う必要がある。3-3節では、脱水素アニールの条件を決定する。

まず、使用するアニール炉に関して述べる。今回の脱水素アニールに関して、第2章に示したマッフル炉に加え、Rapid thermal annealing (RTA)炉(ULVAC RTP-6)を使用し、脱水素アニールを試行した。マッフル炉は炉内全体を昇温し、高温雰囲気下で試料をアニールするが、RTA炉は赤外線ランプをサンプルに照射し、サンプルが光を吸収しエネルギーを得ることで、サンプルを片面から加熱する。脱水素処理に用いたLPC用サンプルは、前節で示したボロシリケートガラス基板に標準条件の中間層およびノンドープa-Si:Hを成膜したものである。図3-2に、このサンプルをRTA炉にて熱処理した基板及び購入した状態の素ガラス基板の写真を示す。アニール時の昇温条件は2-3-6節の図2-6に示した条件を用いた。図3-2に示す様に、アモルファスシリコンを成膜したサンプルはアニール後にガラスが湾曲している様子が確認された。RTA炉を使用したアニールでは、アモルファスシリコンは赤外線を吸収し高温になるが、ガラスは赤外線を吸収せず低温のままとなる。そのため、膜面と基板に温度差が発生し応力によりガラスが曲がったと考えられる。それに対し、マッフル炉による加熱では膜面及び基板含めサンプル全体が加熱される。そのため、膜面と基板の間に温度差が生じることはない。マッフル炉を用いたアニールでは基板の歪曲は確認できなかったため、脱水素アニールにはマッフル炉を用いることとした。

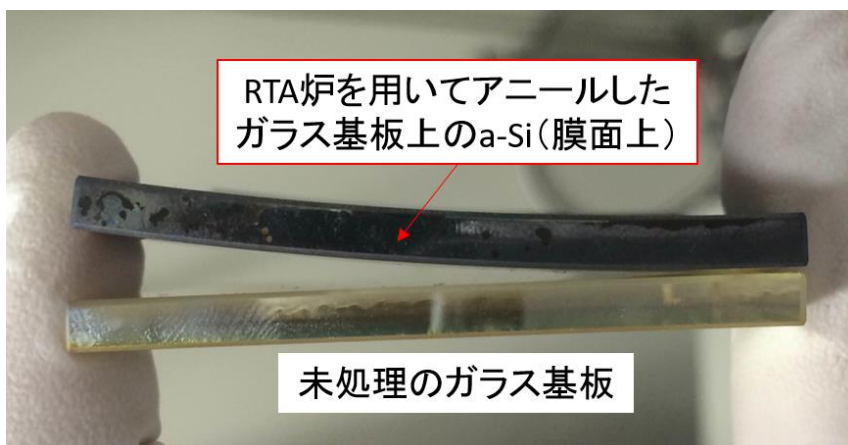


図 3-2. RTA 炉を用いてアニールした a-Si 基板(上)及び未処理のガラス基板(下)

次に、アニールの温度プロファイルの決定に関して述べる。図3-3に、ボロシリケートガラス基板上に厚さ1  $\mu\text{m}$ のアモルファスシリコンを製膜したのち、(a)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、(b)  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、(c)  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の異なる昇温レートにて熱処理した試料の表面写真を示す。各試料は、それぞれの昇温レートで $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温したのち、 $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ で3 h保持している。図に示す様に、昇温レートが大きいほどアモルファスシリコン膜のピンホールが増加した。水素が含まれる膜を大きい昇温レートで加熱した場合、水素の急激な脱離により膜がはじかれ、ピンホールが発生したと考えられる。昇温レート及び膜のピンホールの関係について、他の研究機関からも同様の報告がなされている[3.5]。また、同様に厚さ1  $\mu\text{m}$ のアモルファスシリコンを用いて $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ で3 hのアニールをした場合、昇温レートが $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ であっても膜にピンホールは見られなかった。本研究におけるプリカーサーは厚さ $8.5\text{ }\mu\text{m}$ のアモルファスシリコンを用いているため、十分に水素が抜けるよう最高温度 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ を用いているが、第2章の2-3-6節に示したように、室温から $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ までは $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの昇温には $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温レートを用いている。また、膜厚が $8.5\text{ }\mu\text{m}$ と厚いため、よりピンホールの発生が抑制されるよう、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及び $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ において一定温度で4 hのアニールを行っている。

図3-4に、本研究で用いたプリカーサーに関して、(a)Si-H結合のラマンスペクトル及び(b)SIMSを用いて測定した膜中の水素原子密度の深さ方向分布を示す。両グラフに関して、青の実線が成膜直後、赤の実線が2-3-6節で示したアニール条件を用いて脱水素を行った後のスペクトルである。(a)から、アニール前のスペクトルではラマンシフト $2000\text{ cm}^{-1}$ 位置にSi-H結合のピークが見えるが、アニール後はSi-H結合のピークが消え、水素が排出されたことが確認された。また、(b)より、アニール前は膜中におよそ $4\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 程度の水素が深さ方向にも均一に含まれているが、アニール後は膜全体から水素が抜け、膜中の水素原子の密度は $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 程度まで減少することが確認された。加えて、脱水素後のプリカーサーを用いたLPCプロセスにおいて、膜の剥がれなくLPC-Siが作製可能であったことから、2-3-6節に示した温度プロファイルを用いたアニールで十分に水素を抜くことが可能であることが示された。また、膜中の水素量の解析において、SIMSを用いた解析は膜中の水素原子密度を正確に定量できるが、破壊検査であり、解析に時間を要することが難点である。しかし、本研究から、より短時間で簡易に解析可能なラマンスペクトルを基準として、アニールが十分であるかを見積もることが可能であることが確認された。

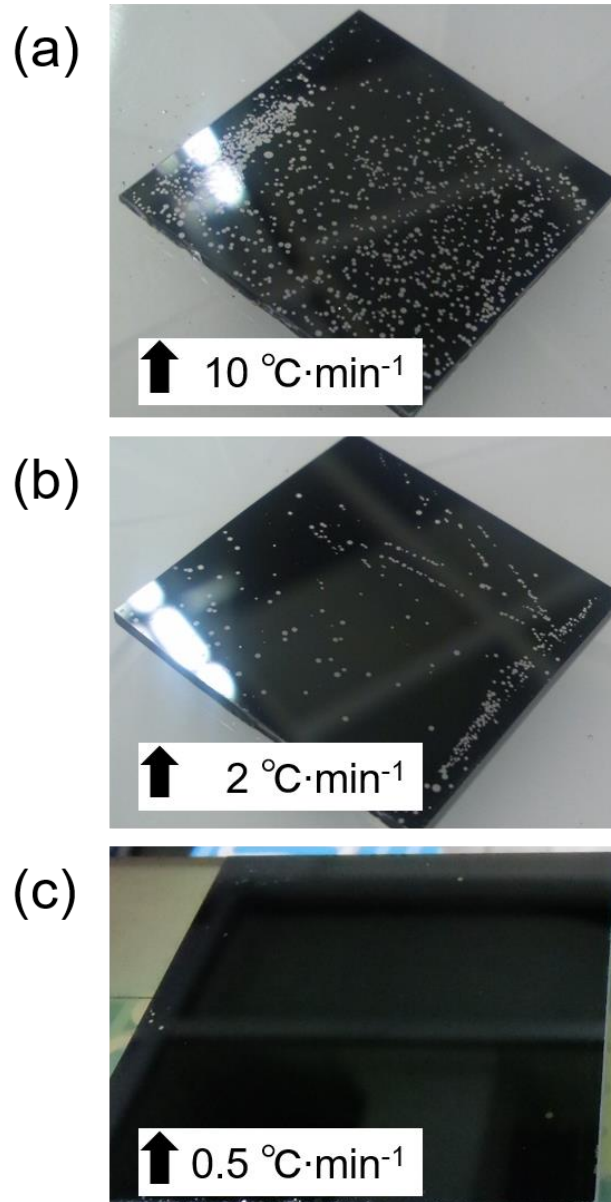


図 3-3. 厚さ  $1\text{ }\mu\text{m}$  の a-Si:H に対して、(a) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、(b) $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、(c) $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  で温度を  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、 $525\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot 3\text{ h}$  のアニールを行った際の膜表面の写真



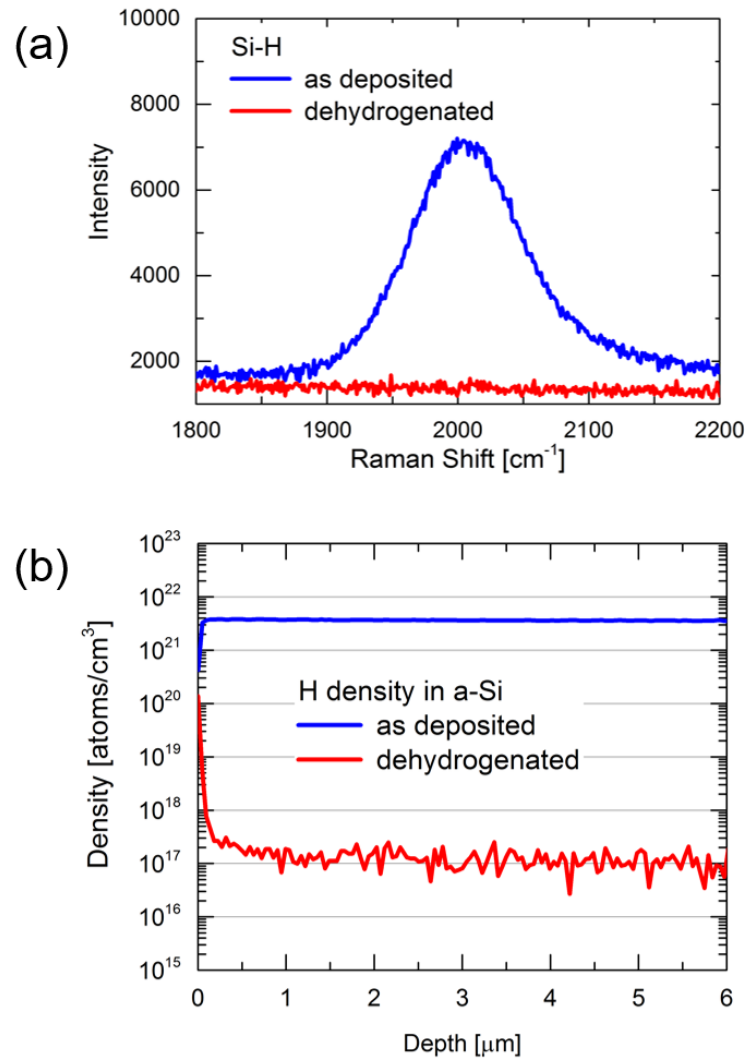


図 3-4. 脱水素前後の(a)S-H ラマンスペクトル及び(b)膜中の水素原子密度の深さ方向分布

### 3-4 光吸収層用ノンドーパ a-Si:H の成膜条件の決定

3-4 節では、光吸収層用のノンドーパ a-Si:H 成膜条件に関して述べる。

先行研究[3.6]によれば、結晶化前のノンドーパ a-Si:H 層の密度が高いほど高効率な LPC-Si 太陽電池が得られること、また、ノンドーパ a-Si:H 層の密度が光学屈折率から評価できることが知られている。一般的に、シリコンの密度が高く水素含有率が少ないほど、a-Si 膜の光学屈折率が高くなる。そのため、本研究においても、高密度・低水素含有量の膜を得るために屈折率を指標とした。ただし、 $8.5\ \mu\text{m}$  の比較的厚い膜を成膜する必要があることから、可能な限り成膜レートを速くするため、比較的高い圧力で成膜を行った。第 2 章に示したように、屈折率及び成膜速度の測定にはエリプソメトリを使用し、測定用のアモルファスシリコンはガラス基板上に単膜で 1000 s 成膜した。表 3-2 に試行したアモルファスシリコンの成膜条件、図 3-5 に各成膜条件に関して屈折率と成膜速の関係を示す。成膜条件を変更し成膜した結果、条件 2 において最も高い屈折率を得た。条件 2 と比較し、条件 1 では水素希釈をせずに成膜、条件 5 はより高パワーで成膜、条件 6 はより高圧で成膜を行ったが、全条件において成膜速度が上昇し、屈折率が低下する結果となった。成膜速度が上昇するに従い屈折率が低下する様子は他研究機関の研究[3.6]でも報告されている。また、水素希釈を行っていない条件 1 に関して、成膜後の基板上に粉体状のシリコンが付着しており、膜にピンホールが出来ている部分があることも確認された。成膜中、気相にて粉体が派生、膜に付着し、その部分の成膜を阻害したと考えられる。次に、条件 3 及び 4 では、条件 2 と比較し、水素の流量は変化させずに  $\text{SiH}_4$  の流量を減らし、成膜レートをさらに低下させた。しかし、膜の屈折率も低下する結果となった。これは、水素希釈量を増加させた結果、水素の量が過剰となり、膜に取り込まれる水素量も増加したためと考えられる。

今回用いた条件以外でも、成膜パワーをさらに落として成膜速度を低下させることで屈折率が増加する可能性もあるが、成膜時間としても、条件 2 の成膜速度  $0.5\ \text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  で  $8500\ \text{nm}$  の膜厚を成膜するのにかかる時間はおよそ 5 h となり、これ以上成膜速度を低下させると、実験効率が著しく低下する。そのため、屈折率及び成膜速度の関係より、条件 2 を光吸収層用ノンドーパ a-Si:H の成膜条件とした。

表 3-2. ノンドープ層成膜条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	屈折率 at 633 nm	成膜速度 [nm·s <sup>-1</sup> ]
1	200	0	133	16	60	400	4.34	0.82
2	100	100	133	16	60	400	4.39	0.50
3	50	100	133	16	60	400	4.24	0.37
4	25	100	133	16	60	400	4.25	0.23
5	100	100	133	16	80	400	4.36	0.68
6	100	100	267	16	60	400	4.28	0.79

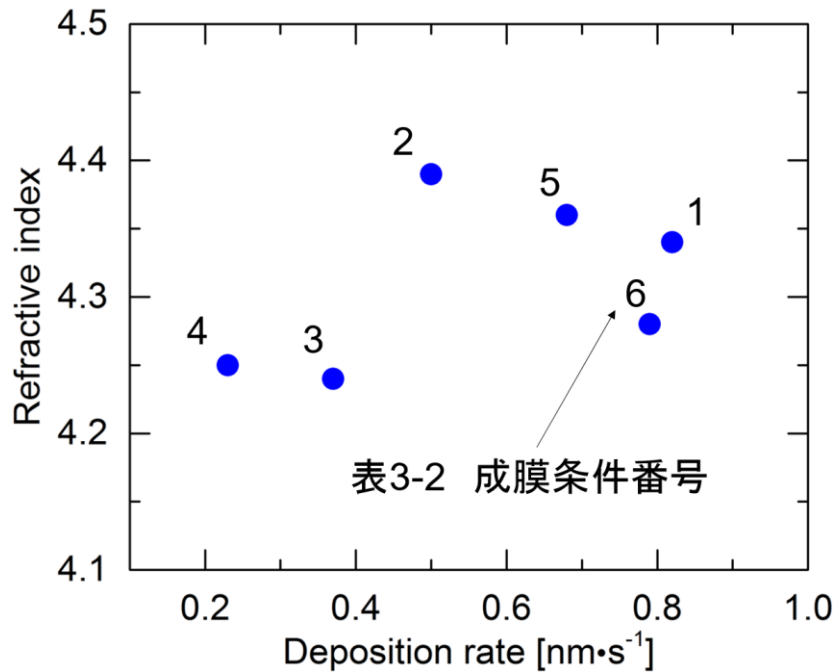


図 3-5. 表 3-2 中の成膜条件に関する屈折率と成膜速度の関係

### 3-5 中間層成膜に関する実験結果及び考察

#### 3-5-1 緒言

中間層に関しては、各層の組成や組み合わせ、成膜方法により選択肢が非常に多岐にわたり、特に剥離が起こる場合と起こらない場合の差などは実際に成膜した後に実験しなければ判断できないこともあるため、未だ十分に実験及び解析がなされているわけではないことを先に記す。

中間層の成膜に関して、その役割や成膜方法に関する報告が様々な研究機関よりなされており[3.1, 3.2, 3.6-3.8]、その主な役割は、LPCプロセスにおける膜の剥離防止、ガラスからの不純物拡散の防止、LPC-Si表面のパッシベーションである。また、中間層として使用されている膜の種類としては、現在までに報告されているもので、 $\text{SiC}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ が存在し、成膜手法としてはスパッタおよびPECVDが主に使用されている。上記の薄膜に関して、その組成によって膜の屈折率が変化するため[3.9]、膜の組成評価の基準として屈折率が多く使用されている[3.1, 3.6, 3.7]。本研究においても中間層の条件を決定する際、先行研究において報告されている中間層の屈折率[3.6]を参考に、膜の組成の基準として屈折率を用いた。また、第3～5章で使用した中間層の標準となる成膜条件は第2章の2-3-3節に示している。

#### 3-5-2 LPCプロセスにおける膜の剥離防止に関する実験結果

中間層の役割の一つがLPCプロセスにおける膜の剥離防止であるが、本研究においては、 $\text{glass/SiN}_x/\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{a-Si}$ の順で成膜したLPC用サンプルにおけるプリカーサーのみが、膜が剥離せず結晶化が可能であった。 $\text{SiN}_x$ もガラスからの剥離防止の効果があるとする報告があるが[3.6]、本研究においては、中間層の各層の中で、プリカーサーと接している層に剥離防止に関して大きな影響が確認された。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ に代わり、 $\text{SiN}_x$ をプリカーサーとの界面にした場合や、 $\text{SiO}_x$ を界面とした場合などは全て膜が剥離する結果となった。現在までに報告されているLPC-Si太陽電池に関して、 $\text{glass/SiN}_x/\text{LPC-Si}$ の様に界面に $\text{SiN}_x$ を用いているサンプル[3.10-3.12]や、 $\text{glass/SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x/\text{LPC-Si}$ の様に $\text{SiO}_x$ を界面に用いているサンプル[3.13-3.17]も報告されているが、いずれの報告でもプリカーサーは電子ビーム蒸着で製膜されたものである。同様の構成の中間層を用いた上で、PECVDにてプリカーサーを成膜した場合、レーザー照射時に膜が剥離することが確認された。よって、理由は完全には解明されていないが、PECVDを用いてプリカーサーを成膜する場合、界面に $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層を用いる必要がある。

### 3-5-3 不純物拡散防止膜の効果に関する結果及び考察

また、中間層の内の一層に100 nmの厚さを持つSiO<sub>x</sub>を使用しているが、この層はガラス基板からの不純物拡散を抑制する役割を持つ。本研究で用いたボロシリケートガラスはホウ素(B)を含んでいるため、LPCプロセス中に与えられた熱によってホウ素が拡散し、LPC-Si中に取り込まれる可能性がある。Doreらの報告[3.8]によれば、液相結晶化後のLPC-Si中のB濃度は、不純物拡散防止膜を用いない場合 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対し、SiO<sub>x</sub>の不純物防止膜を用いた場合は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで低下できる。本研究においては、第4章で詳しく述べるが、意図的にB及びPをドーピングした場合のドーパント濃度及び多数キャリア密度がよく一致しており、また、ノンドーピングLPC-Siがn型を示し、加えて多数キャリア密度 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と十分に低い値を示すことを確認している。よって、本研究で適用したSiO<sub>x</sub>膜はガラスからの不純物拡散を防止する機能を持ち、ガラス由来のBの影響は無視しうると考えられる。

### 3-5-4 ガラス中に混入する気泡と SiO<sub>x</sub> の関係に対する実験結果及び考察

上記に加え、SiO<sub>x</sub>層の成膜条件を変化させた際、LPCプロセス後のガラス基板の状態に差が生じることが確認された。表3-3に、比較した二つのSiO<sub>x</sub>層の成膜条件及びその条件で成膜したSiO<sub>x</sub>膜の屈折率を示す。成膜条件1は標準条件であり、条件2では成膜時のパワーを400 Wに下げ成膜した。SiN<sub>x</sub>及びSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>は標準条件を用いている。また、第2章にも示したように、屈折率の測定にはガラス基板上に単膜で200 s成膜したSiO<sub>x</sub>膜を用いた。高パワーで製膜したSiO<sub>x</sub>の方が低い屈折率を示し、SiO<sub>2</sub>の屈折率(1.45)[3.18]に近づく傾向が確認された。この差が生じた理由として、高パワーでの成膜により、より多くのCO<sub>2</sub>ガスが分解され、SiO<sub>x</sub>膜中に取り込まれる酸素の量が増加したことが考えられる。

また、図3-6に(a)条件2で成膜したLPC-SiのガラスのSEM像、(b)条件2及び(c)条件1を用いて作製したLPC-Siにおけるガラス中の気泡の様子を示す。詳しくは第5章で述べるが、ガラスに伝わる熱が過剰になると、図3-6(a)に示す様に、LPCプロセス後、LPC-Si直下のガラス中に気泡が発生することがある。この気泡はLPC-Siの結晶粒の成長を阻害する恐れがあるため、可能な限り発生を抑制した方が良いと考えられる。図3-6(b)及び(c)に示す様に、600 Wでの成膜において、400 Wでの成膜よりも気泡が減少する結果となった。気泡が減少する要因としては、ガラスに伝わる熱の減少が考えられる。SiO<sub>x</sub>の断熱性が変化したことも考えられるが、1400 °C以上の熔融シリコンから伝搬する熱に対して、100 nmの薄膜でどの程度の断熱が可能かは今後評価する必要がある。また、エリプソでの測定の結果、300 nm以上の波長の光に対する吸収係数はどちらの膜も0であり、804 nmのレーザー光に対する吸収はほぼ無いと考えられる。そのため、SiO<sub>x</sub>膜のレーザーの吸収の違いによりガラスの加熱量が変化した可能性は低い。ガラス中の気泡の量に差ができるメカニズムの解明に関しては、今後さらに調査する必要がある。本研究においては、LPC-Siセル作製の膜として、より気泡の発生を抑えられる条件1を標準条件とした。

表 3-3. SiO<sub>x</sub>層成膜条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	CO <sub>2</sub> [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	膜厚 [nm]	屈折率 at 633 nm
1	10	400	133	16	600	400	100	1.46
2	10	400	133	16	400	400	100	1.48

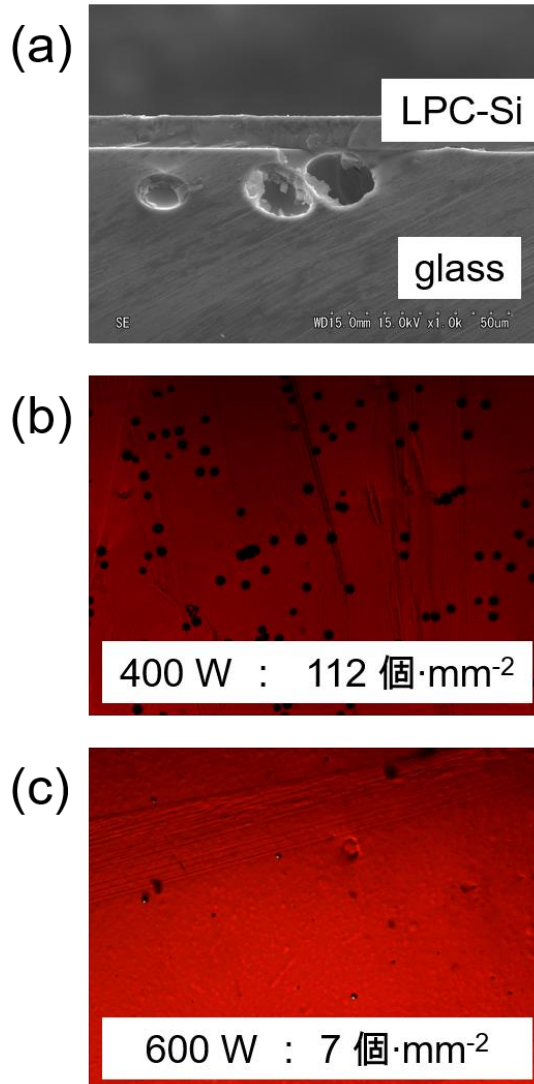


図 3-6. (a)ガラス中の気泡の SEM 像、表 3-3 における(b)条件 2 及び(c)条件 1 を用いた LPC-Si のガラスの気泡の様子

### 3-5-5 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>のパッシベーション性能に対する実験結果及び考察

二種の SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 成膜条件を比較し、パッシベーション性能の差に関して実験及び考察を行った。この成膜実験に関して、SiN<sub>x</sub> 及び SiO<sub>x</sub> は標準条件を用いた。表 3-4 に、比較に用いた SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の成膜条件及びこの条件で作製された膜の屈折率を示す。条件 1 は標準条件であり、条件 2 ではより低パワーである 300 W で成膜を行った。SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の組成に関して、膜中の O の割合が増えるほど屈折率は 2.0 から 1.5 に近づく [3.9] と考えられ、条件 1 の膜の屈折率の方が条件 2 と比較して 1.5 に近いことから、条件 1 は条件 2 に比べ、膜中の酸素の量が増加していると考えられる。

また、図 3-7 に条件 1 及び 2 で成膜した SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> を用いた LPC-Si セルの少数キャリアライフタイム及び開放電圧(V<sub>oc</sub>)を示す。LPC-Si はどちらも多数キャリア密度およそ  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の n 型を用いた。多数キャリア密度に関しては第 4 章で詳しく述べる。測定の結果、1500 W で成膜した SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜を用いた方が高いライフタイムを持ち、セルの V<sub>oc</sub> も高くなる結果となった。二種のセルの差は SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 層のみであるため、この層及び LPC-Si の界面でのキャリアの再結合、つまり SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 層のパッシベーション能力の差が影響したと考えられる。SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> は電子を放出し正に帯電するが、この電荷により中間層及び LPC-Si の界面付近に拡散してきたキャリアを押し戻し、界面での再結合を防ぐ [3.1, 3.2, 3.19]。正に帯電するために電子を放出するが、電子は SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 中の O<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンより放出される [3.19]。よって、1500 W のより高パワーでの成膜により、膜中の酸素が増えたことで放出される電子が増加し、より強く正に帯電したことでキャリアを押し返す力が増し、パッシベーション能力が向上したと考えられる。今後、さらに高パワーにした条件を用いて SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 膜を製膜し、パッシベーション能力の向上を調査する必要がある。

本研究においては、より高い少数キャリアライフタイムを示した条件 1 を標準条件とした。

表 3-4. SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 層成膜条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	CO <sub>2</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	圧力 [Pa]	電極間距離 [mm]	パワー [W]	成膜温度 [°C]	膜厚 [nm]	屈折率 at 633 nm
1	10	50	400	133	16	1500	400	100	1.73
2	10	50	400	133	16	300	400	100	1.78

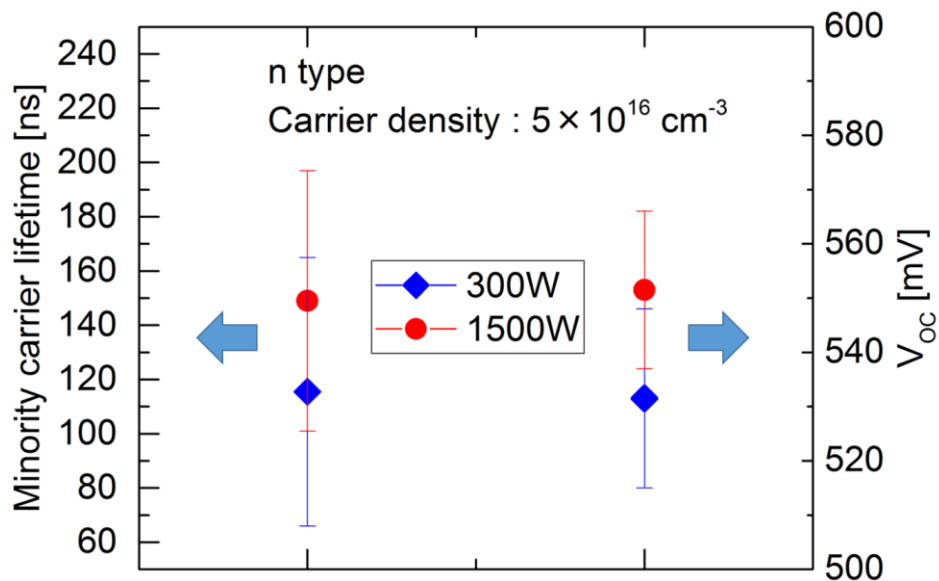


図 3-7. 条件 1 及び 2 で成膜した  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  を用いた LPC-Si セルの少数キャリアライフタイム及び  $V_{oc}$

### 3-6 レーザーエネルギー密度の上限及び下限のレーザースキャン速度依存性

レーザー照射時のスキャン速度及びプリカーサーに付与するエネルギー密度の関係を図 3-8 に示す。スキャン速度 1、7、15  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  に関して、LPC を行えるエネルギー密度の上限及び下限を調査した。黒点及び黒の破線で示したエネルギー密度が LPC を行える上限であり、エネルギー密度が閾値を超えた場合、膜の剥離が発生した。また、青い菱形及び青い実線で示したエネルギー密度が LPC を行えるエネルギー密度の下限値であり、下限値を下回った場合、結晶化が起こらない、もしくは結晶化した部分があったとしても、第 2 章の図 2-8(b)に見られたような大粒径の結晶は確認できなかった。スキャン速度が上昇する程 LPC が起こるエネルギー密度の上限及び下限は減少し、上限値及び下限値の許容幅は狭くなる傾向を示した。スキャン速度とエネルギー密度の関係に関して、他の研究機関からも同様の傾向が報告されている[3.20]。この実験から、スキャン速度が速いほどよりエネルギーの増減に敏感であり、LPC プロセスにおけるレーザーのパワー調整が困難になることが示された。レーザーのスキャン速度及びパワーの関係に関しては、第 5 章でさらに詳細を述べる。

ただし、本研究において、第 2 章の図 2-8(b)に示したように、結晶粒の大きさは、結晶方位差を



異方性エッチングで強調したのち、結晶粒の色の濃淡で確認しているが、目視確認できないような結晶粒界等については、追加の確認が必要である。また、膜厚方向の結晶構造に関しても、精査が必要である。膜厚方向の結晶粒の成長に関して、レーザー照射時のプリカーサー中の各深さにおけるレーザーの吸収の割合、また、吸収した点から熱がどのように拡散するかを理解が重要と考えられる。レーザーの吸収及び熱の拡散に関して、プリカーサーであるアモルファスシリコン、レーザーにより熔融した液体シリコン、冷却され結晶化した多結晶シリコンといった様々な状態のシリコンに対して複雑な系を考慮する必要があり、今後、熱拡散シミュレーション等で詳細を調査する必要がある。

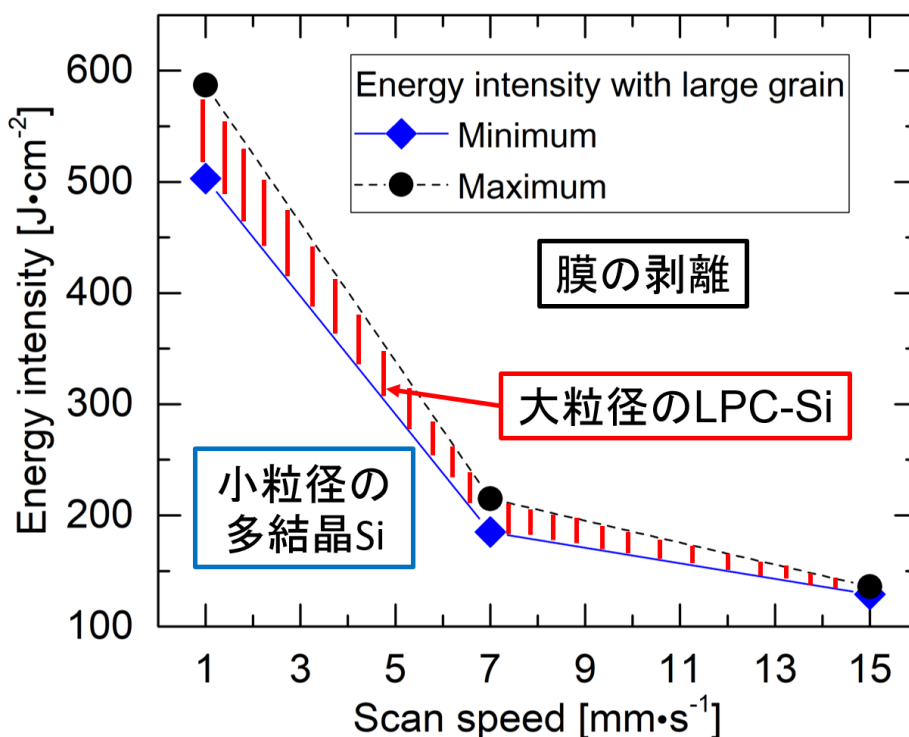


図 3-8. レーザー照射時のスキャン速度及びプリカーサーに付与するエネルギー密度の関係

### 3-7 第3章のまとめ

この章では、基板ガラスの選定、脱水素アニール条件、中間層の成膜条件、ノンドープ層の成膜条件といった LPC 用サンプルの成膜条件を変化させた際の LPC-Si に与える影響を評価し、各条件の最適化を目的とした。本研究により、PECVD で成膜したプリカーサーに関しては脱水素が不可欠であるが、膜のピンホールを防ぐため脱水素における温度上昇は  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  の低昇温レートを用いる必要があること、また、膜のクラックを防ぐため基板はボロシリケートガラスを用いる必要があることが示された。また、アモルファスシリコンの屈折率を利用し膜の密度を予測することで、よりシリコンの密度が高く水素量の少ないノンドープ層の成膜条件を導出した。また、PECVD を用いてプリカーサーを成膜するにあたって  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  が LPC-Si との界面となる必要があり、 $\text{SiO}_x$  が不純物防止膜の役割と共にガラスの変質を抑える役割を持つことが示された。最後に、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  のパッシベーション能力には膜中の酸素が関係することが先行研究により示唆されていたが、膜の成膜条件を変化させることで、膜中の酸素量を増加させることでパッシベーション能力が向上することを実験的に確認した。しかし、中間層については検討余地が多く残されており、それらを明らかにするには更なる実験と解析が必要である。また、LPC プロセスにおけるレーザーのスキャン速度が上昇する程、LPC が起こる照射エネルギーの上限及び下限の許容幅が狭くなり、レーザーのパワーの増減に敏感になることが示された。

### 第3章 参考文献

- 3.1. N. Preissler, J. A. Tofflinger, I. Shutsko, O. Gabriel, S. Calnan, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Interface passivation of liquid-phase crystallized silicon on glass studied with high-frequency capacitance–voltage measurements”, *Phys. Status Solidi A*, **1** (2016)
- 3.2. S. Calnan, O. Gabriel, I. Rothert, M. Werth, S. Ring, B. Stannowski and R. Schlatmann, “Influence of Chemical Composition and Structure in Silicon Dielectric Materials on Passivation of Thin Crystalline Silicon on Glass”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19282 (2015)
- 3.3. G. K. White and M. L. Minges, “Thermophysical Properties of Some Key Solids: An Update”, *International Journal of Thermophysics* **18**, 1269 (1997)
- 3.4. C. T. Trinh, N. Preissler, P. Sonntag, M. Muske, K. Jager, M. Trahms, R. Schlatmann, B. Rech and D. Amkreutz, “Potential of interdigitated back-contact silicon heterojunction solar cells for liquid phase crystallized silicon on glass with efficiency above 14%”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **174**, 187 (2018)
- 3.5. A. C. Velozo, G. Lavareda, C. N. Carvalho and A. Amaral, “Thermal dehydrogenation of amorphous silicon deposited on c-Si: Effect of the substrate temperature during deposition”, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2198 (2012)
- 3.6. O. Gabriel, T. Frijnts, S. Calnan, S. Ring, S. Kirner, A. Opitz, I. Rothert, H. Rhein, M. Zelt, K. Bhatti, J. H. Zollondz, A. Heidelberg, J. Haschke, D. Amkreutz, S. Gall, F. Friedrich, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “PECVD Intermediate and Absorber Layers Applied in Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1343 (2014)
- 3.7. J. Dore, R. Evans, B. D. Eggleston, S. Varlamov, M. A. Green, “Intermediate Layers for Thin-Film Polycrystalline Silicon Solar Cells on Glass Formed by Diode Laser Crystallization”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1426* (2012)
- 3.8. J. Dore, S. Varlamov and M. A. Green, “Intermediate Layer Development for Laser-Crystallized Thin-Film Silicon Solar Cells on Glass”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 9 (2015)
- 3.9. J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelievre, D. Ballutaud and M. Lemiti, “Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation”, *Thin Solid Films* **516**, 6954 (2008)
- 3.10. I. Hoger, M. Himmerlich, A. Gawlik, U. Bruckner, S. Krischok and G. Andra, “Influence of intermediate layers on the surface condition of laser crystallized silicon thin films and solar cell performance”, *Journal of Applied Physics* **119**, 045306 (2016)
- 3.11. A. Gawlik, J. Prentz, I. Hoger, G. Andra, T. Schmidt, U. Bruckner and F. Falk, “Multicrystalline silicon thin film solar cells on glass with epitaxially grown emitter

- prepared by a two-step laser crystallization process”, *Phys. Status Solidi A* **212**, 162 (2015)
- 3.12. M. Junghanns, J. Prentz, G. Andra, A. Gawlik, I Hoger and F. Falk, “PEDOT:PSS emitters on multicrystalline silicon thin-film absorbers for hybrid solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 083904 (2015)
- 3.13. J. Dore, R. Evans, U. Schubert, E. B. Eggleston, D. Ong, K. Kim, J. Huang, O. Kunz, M. Keevers, R. Egan, S. Varlamov and M. A. Green, “Thin-film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallization”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **21**, 1377 (2013)
- 3.14. M. Z. Pakhuruddin, J. Huang, S. Kuhnappel, J. Dore, S. Gall and S. Varlamov, “Properties of laser-crystallised silicon thin-film solar cells on textured glass”, *J. Mater Sci: Mater Electron* **28**, 10391 (2017)
- 3.15. D. Amkreutz, W. D. Barker, S. Kuhnappel, P. Sonntag, O Gabriel, S. Gall, U. Bloeck, J. Schmidt, J. Haschke and B. Rech, “Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass: Increasing the Open-Circuit Voltage by Optimized Interlayers for n- and p-Type Absorbers”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 1757 (2015)
- 3.16. D. Amkreutz, J. Haschke, S. Kuhnappel, P. Sonntag and B. Rech, “Silicon Thin-Film Solar Cells on Glass With Open-Circuit Voltages Above 620 mV Formed by Liquid-Phase Crystallization”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1496 (2014)
- 3.17. P. Sonntag, N. Preissler, M. Bokalic, M. Trahms, J. Haschke, R. Schlatmann, M. Topic, B. Rech and D. Amkreutz, “Silicon Solar Cells on Glass with Power Conversion Efficiency above 13% at Thickness below 15 Micrometer”, *Scientific Reports* **7** 873 (2017)
- 3.18. I. H. Malitson, “Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica”, *Journal of The Optical Society of America* **55**, 1205 (1965)
- 3.19. J. Seiffe, L. Gautero, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. Weber and R. A. Eichel, “Surface passivation of crystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition double layers of silicon-rich silicon oxynitride and silicon nitride”, *Journal of Applied Physics* **109**, 034105 (2011)
- 3.20. J. Haschke, D. Amkreutz and B. Rech, “Liquid phase crystallized silicon on glass: Technology, material quality and back contacted heterojunction solar cells”, *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 04EA04 (2016)

## 第4章 LPC-Siの電気特性及び太陽電池特性と

### ドーパント密度の関係

#### 4-1 第4章の目的

膜中のドーパント密度が変化した場合、活性化するドーパントの量が変化し、膜中の多数キャリア密度が変化する。膜中のドーパント密度や多数キャリア密度の変化は、結晶シリコン中におけるキャリアの移動やキャリア再結合に大きく影響することが長年の研究により明らかにされており、太陽電池特性を決める際に重要なパラメータとなっている。そのため、第4章では、LPC-Si中のドーパント密度を変化させ、その変化が太陽電池特性及び電気特性に及ぼす影響を評価する。

#### 4-2 LPC-Si中におけるドーパント密度の制御手法

ここでLPC-Si中のドーパント密度の制御手法に関して説明する。第2章に示した様に、LPC用サンプルの成膜において、PECVDを用いてガラス上に中間層( $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x / \text{SiO}_x\text{N}_y$ の三層)、プリカーサーである厚さ $8.5 \mu\text{m}$ のノンドーパのアモルファスシリコン及びリン(P)もしくはホウ素(B)をドーパしたアモルファスシリコン(ドーパントソース層)の合計5層を成膜する。液相結晶化プロセス中に、ドーパントソース層はその下のノンドーパアモルファスシリコン層と同時に溶融・結晶化し、この間にドーパントはLPC-Si膜全体に拡散する。ドーパントソース層に含まれるドーパント量を変化させることでLPC-Si膜中のドーパント濃度を制御できる。本研究では、ドーパントソース層内のドーパント濃度は固定し、その膜厚を変化させることで添加するドーパント濃度を調整した。ドーパントソース層の厚さは、P及びBドーパ層共通で1、2、5、10、25、50 nmの厚さで制御し、加えて、Pドーパ層は0.3 nmの厚さに関する実験を行った。また、ノンドーパのサンプル(ドーパントソース層厚さ0 nm)に関する実験を行った。LPCプロセスにおけるレーザーのスキャン速度は一様に $7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。

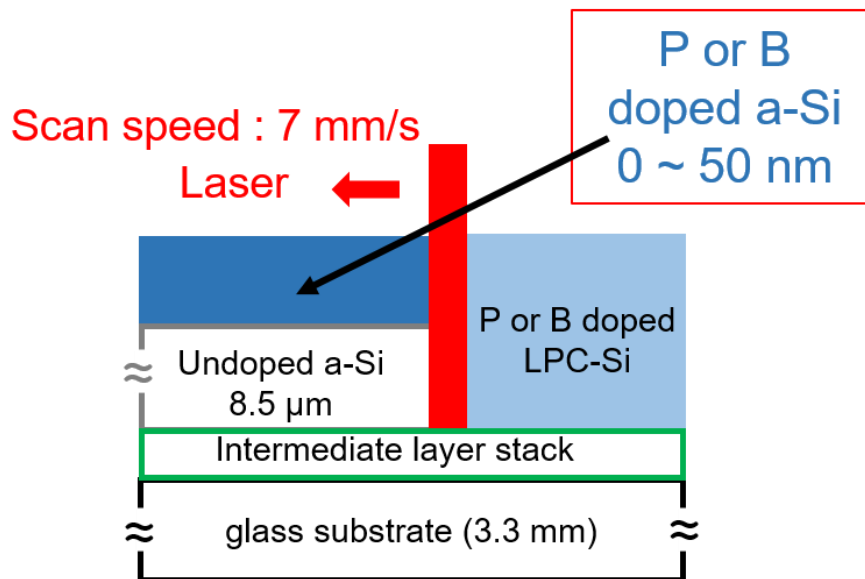


図 4-1. ドーパント密度制御手法の概略図

#### 4-3 作製したサンプルの結晶粒の構造

図 4-2 に LPC-Si 表面の写真(a)、一つのスキャンエリアに含まれる結晶粒径(スキャン方向水平の Grain length)の分布(b)、LPC-Si のラマンスペクトル(c)を示す。(a)の赤枠一つが一回のスキャンエリアとなっている(12 mm × 50 mm)。(b)の結晶粒径分布に関しては、結晶化開始地点はレーザースキャン方向に結晶が成長するための種結晶が生成する地点であるため結晶化結晶粒が小さく、また、スキャン終了地点では結晶粒が途切れているため、中央の 12 mm × 30 mm の部分のみ粒径を測定した。(c)に関しては、この実験で作製した LPC-Si 以外に、単結晶シリコンウェーハ、LPC-Si 用と同様に成膜したプリカーサーを SPC (600 °C、24 h のアニール)によって結晶化した薄膜多結晶シリコン(SPC-Si)に関してもスペクトルを測定した。(b)より、この実験において作製されたサンプルでは、半数以上の結晶粒がレーザースキャン方向に 10 mm 以上の粒径を持ち、また、スキャン方向垂直の結晶粒の幅に関しても、多くが結晶粒 1 mm から 3 mm の結晶粒径となった。この値は、CVD による直接成膜[4.1]や SPC を用いた薄膜多結晶シリコン[4.2]の粒径(0.1 μm から数 μm)よりもはるかに大きな値となった。また、(c)に示す様に、ラマンスペクトルの半値全幅は

SPC-Si よりも小さく、単結晶シリコンとほぼ同様の値となった。また、LPC-Si のラマンスペクトルのピークのラマンシフトの値に関して、単結晶シリコンのラマンシフトと同値を示した。上記のことから、LPC-Si はアモルファスシリコン及び残留応力を含まない結晶性の良い結晶粒を有していることが分かった。

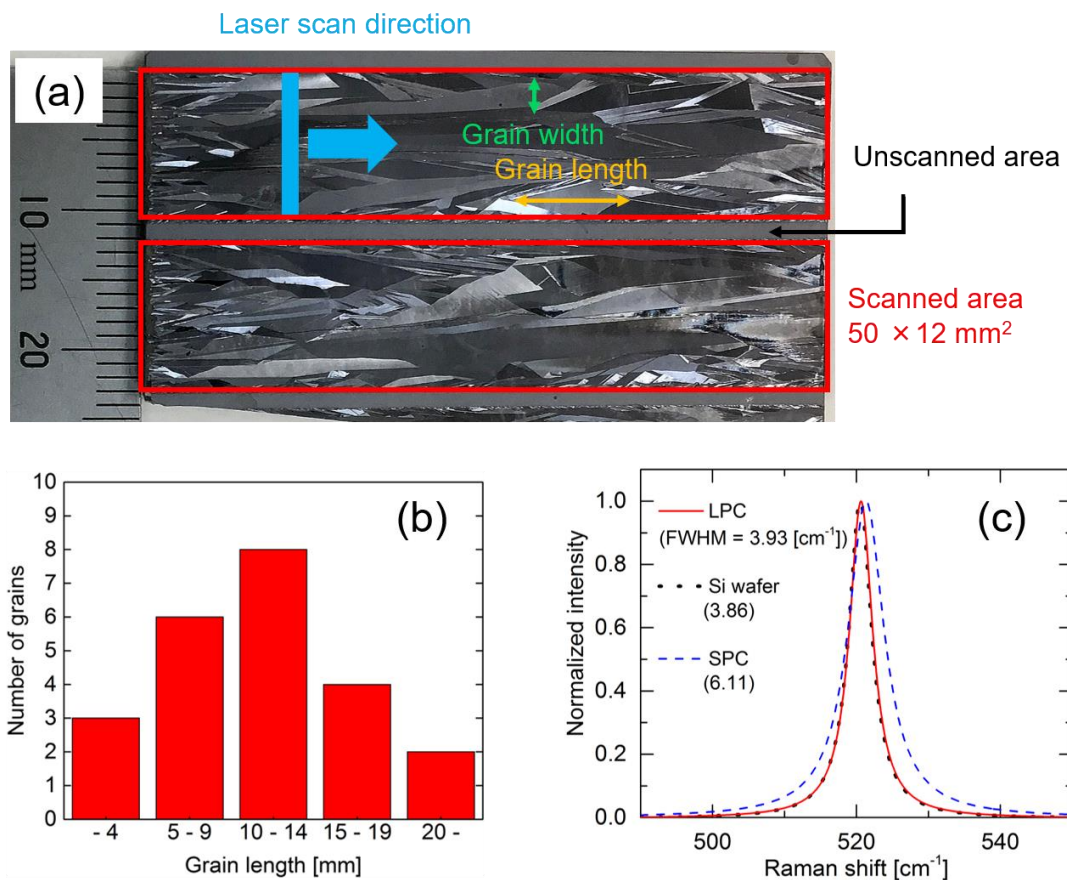


図 4-2. (a)LPC-Si 表面の写真、(b)サンプルに含まれる結晶粒の粒径の分布、(c)LPC-Si・単結晶シリコンウェーハ・SPC-Si のラマンスペクトル

#### 4-4 LPC-Si 中のドーパントの拡散プロファイル及び活性化

図 4-3 に各ドーパントソース層厚さの LPC-Si 中の多数キャリア密度を、ホール測定により求めた結果を示す。塗りつぶした青い丸が P 拡散 LPC-Si(n 型、多数キャリアは電子)、塗りつぶした赤いひし形が B 拡散 LPC-Si(p 型、多数キャリアはホール)の多数キャリア密度を示している。また、図 4-3 中の青及び赤の実線は、それぞれドーパントソース層厚さ 10 nm での多数キャリア密度を基準として、厚さの比を用いて線形に推移させた際の多数キャリア密度を表している。その結果、n 型・p 型サンプル共にドーパントソース層厚さの変化に伴い、ほぼ線形に多数キャリア密度が推移することが確認された。このことから、LPC-Si 中の多数キャリア密度はドーパントソース層の膜厚を変化させることで正確に制御可能であることが示された。

LPC-Si 中の膜厚方向のドーパントの拡散に関して SIMS を用いて評価した結果を図 4-4 に示す。評価したサンプルのドーパントソース層の膜厚に関しては、P 及び B ドープ層共通で 5 nm (lowly doped)及び 50 nm (highly doped)を用いた。測定の結果、いずれのドーパントに関しても、lowly 及び highly doped の両方でドーパントは膜中の深さ方向に様に拡散していることが確認された。また、lowly doped 及び highly doped のいずれに関しても、B よりも P の方が LPC-Si 中のドーパント密度が高くなったが、これはプリカーサーのドーパントソース層中に含まれる P のドーパント密度が B のドーパント密度よりも大きかったためと予想される。また、図 4-3 中の白抜きの青丸及び白抜きの赤いひし形は図 4-4 の SIMS の測定値より導出した膜中のドーパント密度である。図 4-3 より、lowly doped 及び highly doped の両方において、n 型及び p 型サンプル共にホール測定により測定された多数キャリア密度と SIMS より導出されたドーパント密度は良い一致を示した。このことから、多数キャリアの主たる起源は意図的に添加したドーパントによるものであり、かつ、LPC-Si 中のドーパントはほぼ全て活性化していると考えられる。

上記の SIMS 及びホール測定の結果より、ドーパントはほぼ活性化した状態で LPC-Si 中に様に分布しており、膜中のドーパント密度及び多数キャリア密度はドーパントソース層の厚さを変更することで精度よく制御が可能であることが示された。

ただし、ドーパントソース層厚さ 0 nm (ノンドープ LPC-Si)の点において、LPC-Si は多数キャリア密度およそ  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の n 型を示すことが確認された。この理由は、LPC-Si 中に存在している欠陥が影響していると考えられる。このことから、本研究における LPC-Si サンプルにおいては、多数キャリア密度の制御可能な範囲はおよそ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以上であると予測される。特に p 型 LPC-Si においては、ノンドープの LPC-Si 中にもともと存在していた電子と活性化したドーパントから供給される正孔が打ち消しあうことが考えられ、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  付近の小さい多数キャリア密度を持った p 型サンプルはその影響を強く受けると考えられる。本研究における p 型サンプルの多数キャリア密度最低値を示す B ドープのドーパントソース層 1 nm のサンプルにおいて、測定したサンプルの内いくつかは p 型と n 型の判別が不可能なサンプルが存在した。このことから、低キャリア密度の p 型 LPC-Si では、太陽電池特性を正常に示さないセルが存在することが考えられる。



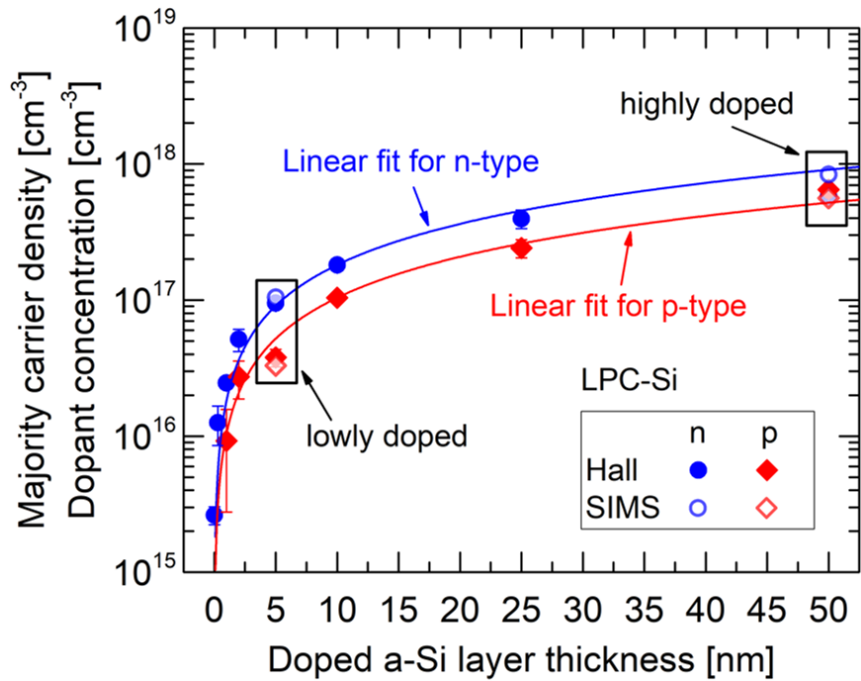


図 4-3. ホール効果を用いて測定したドーパントソース層厚さ毎の LPC-Si 中の多数キャリア密度及び SIMS を用いて測定したドーパント密度

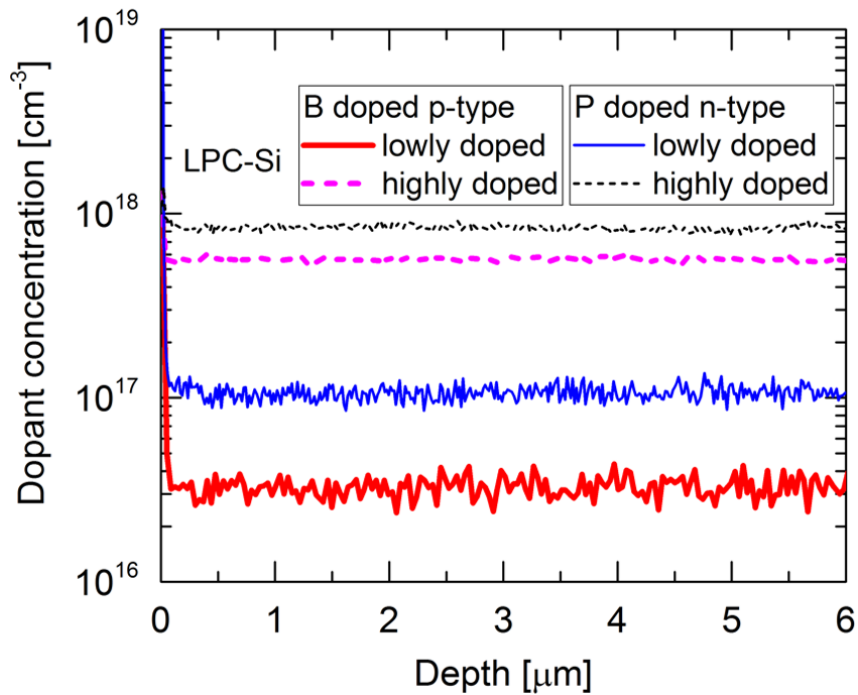


図 4-4. SIMS を用いて測定した LPC-Si 膜厚方向のドーパント拡散プロファイル

#### 4-5 LPC-Si 中の多数キャリア移動度の多数キャリア密度依存性

図 4-5 にホール測定を用いて導出した、多数キャリア移動度の多数キャリア密度依存性を示す。塗りつぶされた青丸が n 型、塗りつぶされた赤いひし形が p 型 LPC-Si の結果を示している。また、同図中に示されている青い実線は n 型単結晶シリコンの移動度の理論値[4.3]、赤い実線は p 型単結晶シリコンの移動度の理論値[4.4]を示す。また、白塗りの青い丸及び赤いひし形は、他の研究機関により測定された n 及び p 型 LPC-Si の移動度であり[4.5]、白塗りの青及び赤の三角形は他の研究機関より報告されている直接成膜の薄膜多結晶シリコンの移動度である[4.6]。直接製膜された薄膜多結晶シリコンは、LPC-Si よりも小さい結晶粒径を持ち、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  程度である。また、本研究で用いた LPC-Si は膜厚 8.5  $\mu\text{m}$  であるが、グラフ中に移動度を示した直接成膜の薄膜多結晶シリコンの膜厚は 5  $\mu\text{m}$  である。

図 4-5 に示されるように、n 型及び p 型 LPC-Si 共に、多数キャリア密度の最低値から多数キャリア密度が増加すると移動度も共に増加し、 $2 - 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度で移動度は最大値となった。その後は多数キャリア密度が増加するに伴い多数キャリア移動度は減少する結果となった。多数キャリア移動度に関して、n 型でおよそ  $800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、p 型でおよそ  $220 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の最大値を得た。この実験により得られた LPC-Si の移動度は他の研究機関より報告されている LPC-Si の移動度とほぼ同等の値となり、また、ガラス上に直接製膜された多結晶シリコン(粒径 0.5  $\mu\text{m}$  程度)の移動度に比べ、はるかに高い値となった。このことから、大粒径の結晶粒を持つ LPC-Si は、高い移動度を得られることが確認された。

また、移動度は、上記の多数キャリア密度でピークをとったのち、多数キャリア密度の増加に伴って減少傾向を示す。この挙動は、単結晶シリコンの移動度の挙動と類似し、さらに多数キャリア密度の増大とともに LPC-Si の移動度が単結晶シリコンの挙動に漸近する傾向が見られる。単結晶シリコンの移動度が高キャリア密度領域で減少する要因は、主として高濃度に存在するドーパントイオンによるイオン化不純物散乱である。よって、LPC-Si においても、高キャリア密度領域においては単結晶シリコンと同様、イオン化したドーパントでのキャリアの散乱が移動度において支配的であると考えられる。一方、低キャリア密度領域においては、p 型及び n 型共に、多数キャリア密度の増加と共に移動度が上昇する傾向が見られた。同様の傾向が直接成膜の薄膜多結晶シリコンに関して報告されている[4.1, 4.6]。この傾向の理由として、Seto [4.1]及び Kamins [4.6]は結晶粒界の欠陥における多数キャリアの捕獲及び粒界のポテンシャルバリアの高さの関係で説明しているが、本研究においても、粒界のポテンシャルバリアが低キャリア密度領域の移動度に影響している可能性がある。移動度に対する粒界のポテンシャルバリアの影響に関して、4-9 節にてさらに考察を行う。

この節において、LPC-Si の移動度は n 型及び p 型共に  $2 - 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度でピークを持ち、n 型でおよそ  $800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、p 型でおよそ  $220 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  の最大値を持つことが分かった。また、高キャリア密度領域においては、LPC-Si においても単結晶シリコン同様イオン化したドーパントによって多数キャリアの移動が制限されることが分かった。低キャリア密度の移動度を制限する要因に関しては後の節でさらに考察する。

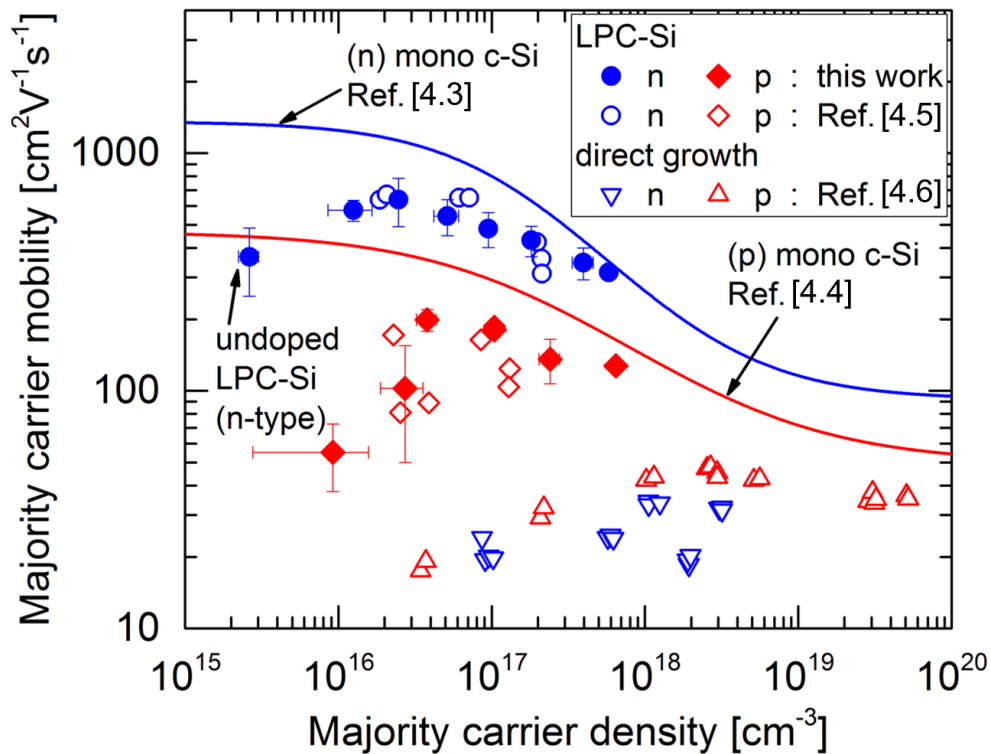


図 4-5. 本研究における LPC-Si 及び他研究機関より報告された薄膜多結晶シリコンの多数キャリア移動度の多数キャリア密度依存性

#### 4-6 LPC-Si 中の少数キャリアライフタイムの多数キャリア密度依存性

本研究において、ライフタイムは第 2 章に示したようにフォトルミネッセンスピークの時間減衰より導出した。図 4-6 に多数キャリア密度  $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (B ドープ層 5 nm、lowly doped) 及び  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (B ドープ層 50 nm、highly doped) の p 型 LPC-Si に関して、ピークの時間減衰を示す。測定の結果、膜中のドーパント密度が少ない方が、時間減衰の時定数が長く、ピーク強度がより長い時間をかけて減衰することが確認された。このことから、ドーパント密度が大きいサンプルの方がより短いライフタイムを持つことが予測される。また、本研究においては 4-4 節より、ドーパント密度及び多数キャリア密度がほぼ同値となることが示されたため、本研究における LPC-Si に関しては、多数キャリア密度が小さいサンプルはより長いライフタイムを持つと予測される。

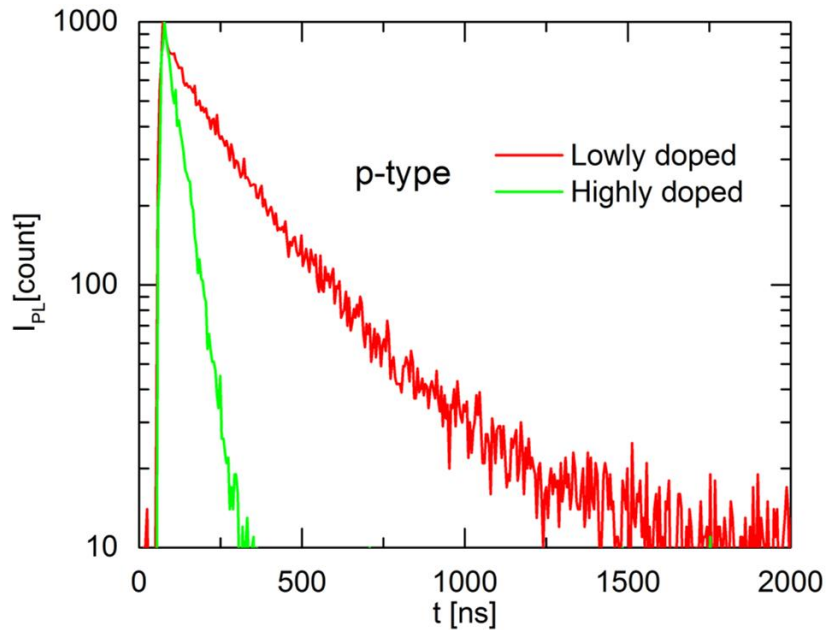


図 4-6. 多数キャリア密度  $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (lowly doped) 及び  $6.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (highly doped) での p 型 LPC-Si のフォトルミネッセンススペクトルのピークの時間減衰

図 4-7 に n 型及び p 型 LPC-Si の少数キャリアライフタイムの多数キャリア密度依存性を示す。n 型及び p 型 LPC-Si 共に、多数キャリア密度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下の領域において数百 ns の少数キャリアライフタイムを持ち、ノンドープ(n 型)LPC-Si において最高およそ 500 ns のライフタイムを得た。また、両タイプの LPC-Si に関して、上記の PL 時間減衰から得られた予想の通り、多数キャリア密度の減少に従って一様にライフタイムが増加することが確認された。単結晶シリコンを例にとった場合、少数キャリアライフタイムを決定するキャリア再結合過程は、Shockley-Read-Hall (SRH) recombination [4.7, 4.8]、radiative recombination [4.9]、Auger recombination [4.9] の三種が主となる。この中で、粒界の欠陥や転位等の粒内の欠陥を多く持つ多結晶シリコンに関しては、欠陥を介した再結合過程である SRH recombination が主な再結合の要因であると考えられる。p 型シリコンを例とした場合、SRH recombination を支配的な再結合過程とした際の少数キャリアライフタイム  $\tau_{SRH}$  は以下の式で与えられる [4.7, 4.8]。

$$\tau_{SRH} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \frac{\Delta n}{\Delta n + N_A} \quad (4.1)$$

ここで、 $\tau_{n0}$  及び  $\tau_{p0}$  はそれぞれ、電子及びホールのそれぞれの捕獲断面積より決定される

fundamental lifetimeであり、 $\Delta n$ は励起された電子の密度、 $N_A$ はアクセプター密度である。式(4.1)において、 $N_A$ が増加するとライフタイムは減少する傾向を示す。本研究におけるLPC-Siでは、アクセプター密度は4-4節より多数キャリアであるホール密度と同等と考えられるため、多数キャリア密度が増加する毎に単調に少数キャリアライフタイムが減少する図4-7の傾向は式(4.1)に沿う結果となっている。しかし、最も長い少数キャリアライフタイムを得られた多数キャリア密度 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のn型において、ライフタイムは400 ns前後となり、一般的な多結晶シリコン[4.10]や単結晶シリコン[4.9]のライフタイムと比較し、2桁から3桁ほど低い値となった。このようなライフタイムが低い値に留まる要因はまだ十分把握できておらず、今後検討する必要がある。2-5節で述べた通り、LPC-Siにおいて結晶粒界や結晶内の未結合手が主たる再結合中心である場合、水素プラズマを用いた未結合手の終端によりライフタイムの改善が可能である。本研究では、前述のように、装置上の制約から水素プラズマ処理は未実施であるため、図4-7で示されたライフタイムは水素終端によって大きく改善できる可能性がある。また、本研究におけるLPC-Siは膜厚が $10 \mu\text{m}$ に満たない薄膜であるため、膜表面における表面再結合がライフタイムに大きく影響すると思われる。ライフタイム測定時のサンプルに関しては、第2章に示したように両面はそれぞれ $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜及び水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)によりパッシベーションされているが、パッシベーション能力が不十分であり、表面再結合が抑えられていない可能性がある。この点の詳細評価は今後の検討課題であるが、表面パッシベーション性の向上によってライフタイムが改善する可能性もある。

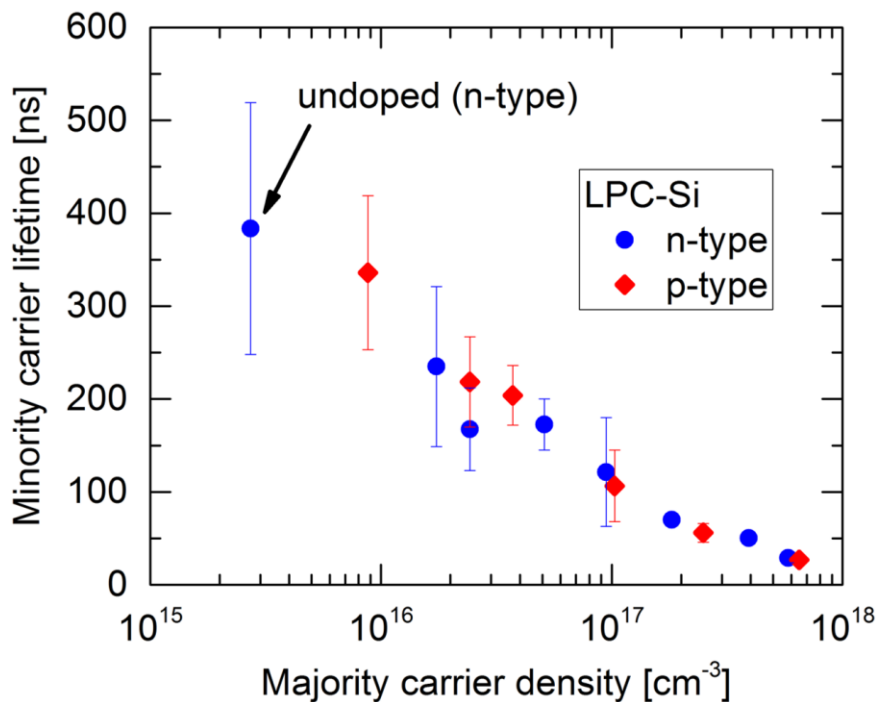


図 4-7. n 型及び p 型 LPC-Si のライフタイムの多数キャリア密度依存性

#### 4-7 LPC-Si セルの IQE の測定結果及び考察

図 4-8 に(a)n 型及び(b)p 型 LPC-Si セルの各多数キャリア密度における IQE スペクトルを示す。図中の矢印は多数キャリア密度の最低値から最高値への推移を表している。n 及び p 型両方に関して、 $3-5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度において最大の IQE となり、その範囲から多数キャリア密度が推移した場合、減少、増加に関わらず IQE は小さくなる傾向を示した。

多数キャリア密度が増加する方向に推移した際、n 型及び p 型共に短波長側で IQE が顕著に減少する傾向が確認された。今回の実験において光はガラス側より入射しているが、光吸収係数の関係から、短波長の光は主に中間層/LPC-Si の界面付近で強く吸収され、少数キャリアが生成される。そのため、裏面に配置されたエミッタ電極で少数キャリアが収集されるためには LPC-Si の膜厚であるおよそ  $8 \mu\text{m}$  の距離を移動する必要があるが、 $8 \mu\text{m}$  よりも長い少数キャリア拡散長が必要となる。一方、より侵入長の深い長波長の光では、LPC-Si 膜の奥深くでも少数キャリアが生成されるため、膜厚よりも短い拡散長でも少数キャリアを収集することが可能である。したがって、主として短波長側の IQE が顕著に低下する高キャリア密度の LPC-Si 膜では、少数キャリア拡散長が低下していると推測される。4-6 節で示したように高ドープ側では少数キャリアライフタイムが減少する傾向が見えたが、このライフタイムの減少も拡散長減少の一因であると考えられる。

一方、低キャリア密度方向に推移した場合、n 型及び p 型両タイプのサンプルに関して、IQE は短波長側だけでなく長波長側も同様に減少する傾向が見えた。エミッタ電極付近でキャリアを励起する長波長側の光に関しても IQE が下がる傾向が見えたため、低ドープのサンプルに関しては、少数キャリア拡散長以外の太陽電池特性を制限する要因が存在すると考えられる。その原因の一つとして考えられるのが、多数キャリアの収集である。4-5 節で示したように、低キャリア密度の LPC-Si サンプルにおいて、多数キャリア移動度が大きく減少する傾向が示されたが、この移動度の減少から、低キャリア密度領域において多数キャリアが収集され難くなっている可能性がある。また、第 2 章に示したように、本研究で作製したセルは最大  $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  のセルエリアを持ち、多数キャリアを収集するアブソーバー電極はセルエリアの外側を覆う様に位置している。そのため、多数キャリアが収集されるには、セルエリア中央で光が吸収された場合、最大  $4 \text{ mm}$  を多数キャリアが移動する必要がある。そのため、膜の抵抗が高い場合、多数キャリアが電極まで到達できない可能性がある。図 4-9 に n 型及び p 型 LPC-Si セルのフィルファクター (FF) を示すが、図のように、n 型及び p 型両タイプでセルの FF は多数キャリア密度の減少に伴い、同様に減少する傾向が見えた。特に、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下の多数キャリア密度で大きく減少しており、この傾向から、セルの抵抗が大きくなっていることが示唆される。よって、低キャリア密度領域では、LPC-Si セルの抵抗が高いために、多数キャリア収集が制限されていることが示唆される。つまり、本研究において作製したセル構造が低キャリア密度の LPC-Si サンプルに適さず、膜の抵抗が高くなったため、多数キャリアの収集が制限された可能性が考えられる。上記のことから、太陽電池の高効率化に際して、エミッタ電極及びアブソーバー電極間の距離が十分に短くなるよう楕円形電極を用いる、もしくはエミッタ電極とアブソーバー電極で LPC-Si を挟んだ構造であるサンドイッチ型電極を用いる等の、電極構造の最適化が重要であると考えられる。

この章において、高キャリア密度領域においては少数キャリア拡散長がセル特性を制限し、低キ

キャリア密度領域においては多数キャリアの移動がセル特性に影響することが分かった。

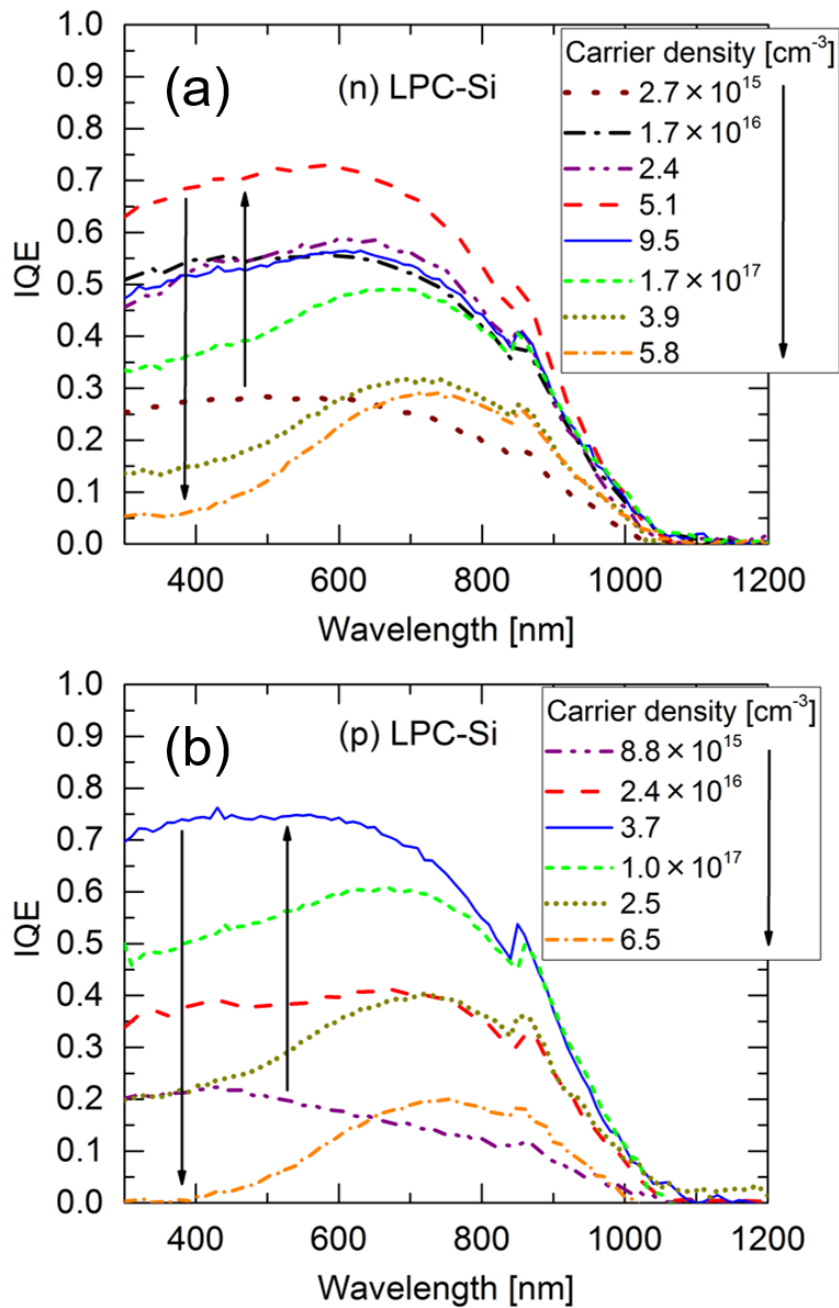


図 4-8. (a)n 型及び(b)p 型 LPC-Si セルのキャリア密度毎の IQE

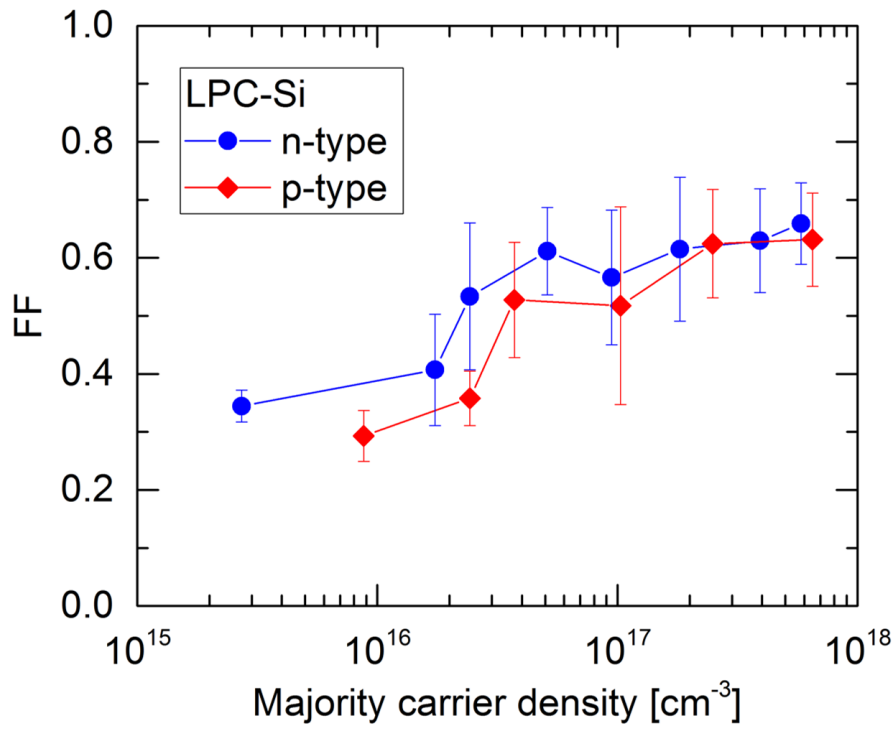


図 4-9. n 型及び p 型 LPC-Si セルのフィルファクターの多数キャリア密度依存性



#### 4-8 LPC-Si セルの I-V 特性の測定結果及び考察

図 4-10 に n 型及び p 型 LPC-Si セルの(a)開放電圧( $V_{oc}$ )の多数キャリア密度依存性及び(b)短絡電流密度( $J_{sc}$ )の多数キャリア密度依存性を示す。

図 4-10(a)に示す様に、本研究において n 型 LPC-Si セルで最大 575 mV、p 型で最大 560 mV の  $V_{oc}$  を得た。本研究においては前述したように水素プラズマを用いた欠陥終端を用いていないが、これまで報告された水素プラズマ未処理の LPC-Si 太陽電池[4.5, 4.11, 4.12]において、世界最高レベルの  $V_{oc}$  を得ることができた。ただし、第 2 章にも述べた通り、この第 4 章の実験のみ、セルエリア  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  に加え、LPC-Si に生じたヒビを避けるため  $4\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  のセルエリアも用いている。今回、n 型及び p 型共に最高の  $V_{oc}$  を得たセルのセルエリアは  $4\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  であったが、セルエリアが小さいため、セルが跨ぐ結晶粒界の数が減り、結晶粒界の影響が小さくなったことで高い  $V_{oc}$  を得られた可能性がある。また、 $V_{oc}$  は  $3 - 5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度においてピークを持つことが確認された。高キャリア密度領域での  $V_{oc}$  の減少は、4-6 節に示したように、高キャリア密度領域でのライフタイムの減少がその要因の一つであると考えられる。低キャリア密度においては、特に p 型 LPC-Si セルにおいて  $V_{oc}$  の減少が顕著であった。この理由の解明に関してはさらなる検討が必要であるが、4-4 節で述べたように、低キャリア密度の p 型 LPC-Si においては、残留キャリアとドーパント由来のキャリアが補償し合うことにより、p 型と n 型を判別できないサンプルもあり、p 型の光吸収層を持った太陽電池としてうまく機能していなかった可能性が考えられる。

また、 $J_{sc}$  については、図 4-10(b)に示す様に、n 型及び p 型共に最大でおよそ  $18\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  の  $J_{sc}$  を得た。 $J_{sc}$  についても、 $V_{oc}$  と同様に  $3 - 5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度においてピークを持つことが確認された。4-7 節の IQE から、高キャリア密度領域においては、LPC-Si 中の少数キャリア拡散長が減少することが  $J_{sc}$  の減少の理由であると考えられる。また、低キャリア密度領域においては、やはり 4-7 節に述べたように、セル構造が最適化されていないことから多数キャリアの収集が妨げられ、セルの直列抵抗が大きくなったことで  $J_{sc}$  が減少したと考えられる。今後、電極構造の最適化により  $J_{sc}$  が改善する可能性がある。また、2-5 節でも述べた通り、今回用いたセル構造には光閉じ込めのための構造を使用していないため、今後光閉じ込め構造を用いることで  $J_{sc}$  を改善できる可能性がある。

この節において、 $V_{oc}$  及び  $J_{sc}$  は、n 型及び p 型共に  $3 - 5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  の多数キャリア密度においてピークを持つことが分かった。n 型で最大 575 mV、p 型で最大 560 mV の  $V_{oc}$  を示し、また、 $J_{sc}$  は n 型及び p 型共に最大でおよそ  $18\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  であった。 $J_{sc}$  に関しては 4-7 節に示したように、高キャリア密度領域では少数キャリア拡散長が  $J_{sc}$  に影響し、低キャリア密度領域では多数キャリアの移動が  $J_{sc}$  を制限すると考えられる。 $V_{oc}$  に関しては、高キャリア密度領域においては少数キャリアライフタイムにより制限されると考えられる。低キャリア密度領域において  $V_{oc}$  を制限する要因の解明に関しては、今後さらなる検証が必要である。

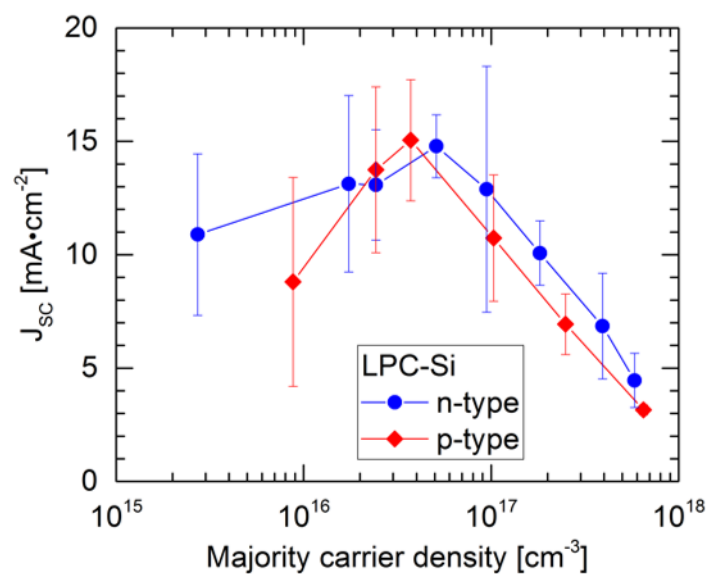
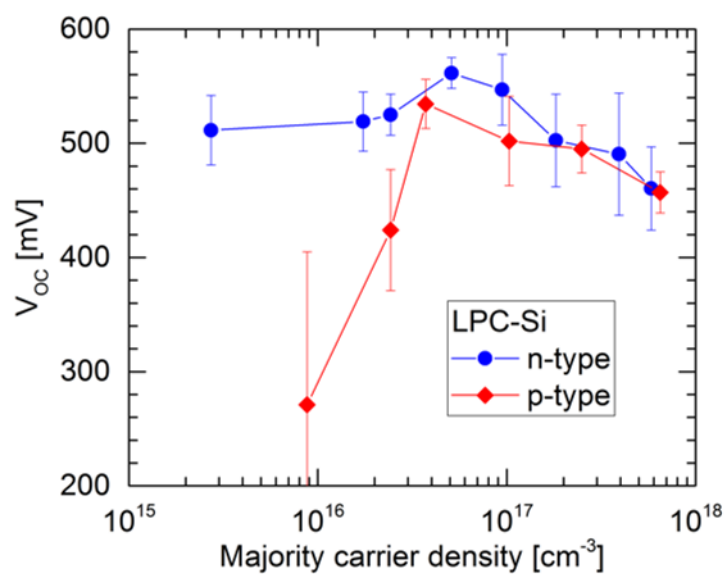


図 4-10. n 型及び p 型 LPC-Si セルの(a)開放電圧( $V_{oc}$ )の多数キャリア密度依存性、(b)短絡電流密度( $J_{sc}$ )の多数キャリア密度依存性

#### 4-9 多数キャリア移動度に関する考察

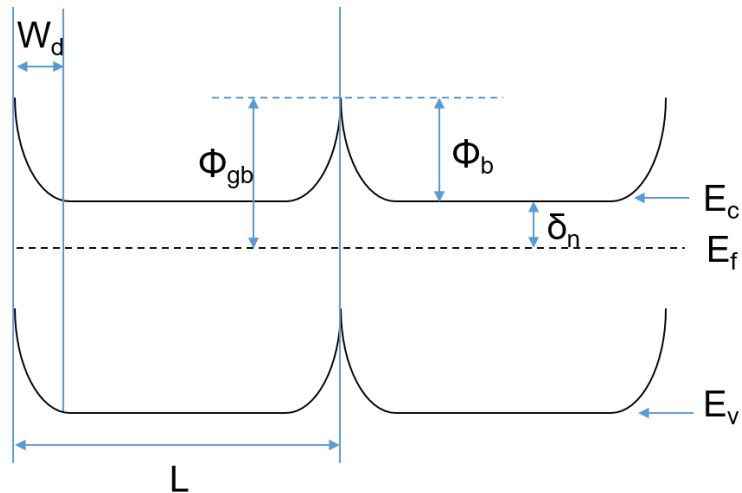


図 4-11. LPC-Si の粒界におけるポテンシャルバリアの模式図

4-5 節にて述べた多数キャリア移動度に関して、結晶粒界における多数キャリア捕獲モデル[4.1, 4.6, 4.13]を用いて理論的に導出する。

図 4-11 に LPC-Si の粒界におけるポテンシャルバリアの模式図を示す。粒界のポテンシャルバリアを考える上で、例として n 型 LPC-Si に関して、粒界にトラップされた多数キャリアの面密度  $n_{gb}$ 、多数キャリア密度  $n$ 、粒界周りの空乏層幅  $W_d$  とすると、

$$n_{gb} = 2W_d n \quad (4.2)$$

(4.2) 及び Poisson's 方程式より、ポテンシャルバリアの高さ  $\Phi_b$  は、

$$\Phi_b = \frac{qnW_d^2}{2\epsilon_s} = \frac{qn_{gb}^2}{8\epsilon_s n} \quad (4.3)$$

ここで、 $\epsilon_s$ は結晶シリコンの誘電率である。式(4.2)より、 $n_{gb}$ は多数キャリア密度の増加に伴い増加していくが、粒界のトラップ準位密度を $N_{gb}$ とすると、 $N_{gb}$ 以上のキャリアはトラップすることができないため、 $n_{gb}$ の最大値は $N_{gb}$ となる。式(4.3)より、 $n_{gb}$ が最大( $N_{gb}$ )となった後も $n$ が増加し続けた場合、 $\Phi_b$ は減少し、 $\Phi_b$ の減少に伴い多数キャリア移動度は増加すると予想される。LPC-Siの結晶粒径を $L$ とすると、一つの結晶粒中の多数キャリア数は $nL$ となるため、全てのトラップ準位が埋まりきるための条件は $N_{gb} < nL$ となる。次に、全てのトラップ準位が埋まっている( $n_{gb} = N_{gb}$ )と仮定し、LPC-Siの両端にバイアス電圧 $V$ をかけた際の、結晶粒界及び結晶粒の抵抗による電圧の降下を考える[4.13, 4.14]。前提として、以下を仮定する。

- 全ての粒界において、トラップされた多数キャリア密度は一定とする。
  - $W_d \ll L$  かつ全ての結晶粒は同様の大きさを持つ。
  - 粒界周りの空乏層でのキャリアの散乱は無視する。
  - 電子の移動は粒界及び粒内をまたぐ方向の一次元のみ考える。
  - 粒界でのキャリアの移動は熱電子放出に基づくものが支配的とする。
  - 膜中に流れる電流は、粒界及び粒内に関わらず全体において一定とする。
  - ポテンシャルバリアの高さはバイアス電圧によって変化することは無い。
- また、図 4-12 に LPC-Si の粒界及び結晶粒での電圧降下の模式図を示す。

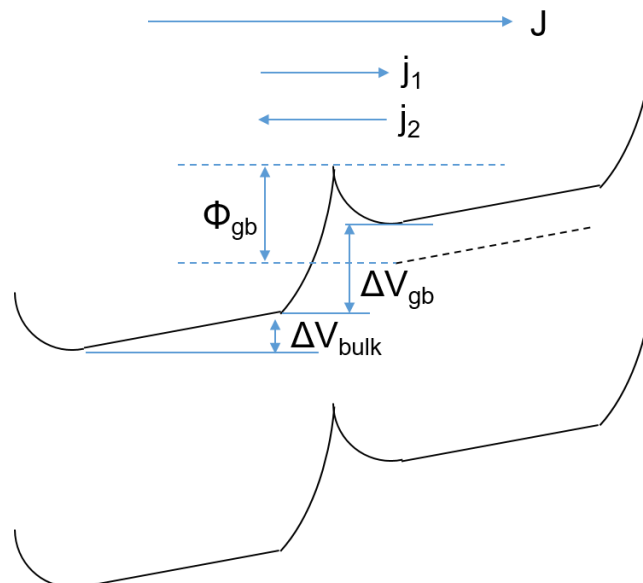


図 4-12. LPC-Si の粒界及び結晶粒での電圧降下の模式図

一つの結晶粒及び粒界での降下電圧は、以下の式で表される。

$$\Delta V = \Delta V_{gb} + \Delta V_{bulk} = \Delta V_{gb} + J\rho_{bulk}(L - 2W_d) \quad (4.4)$$

$\Delta V_{gb}$ 及び $\Delta V_{bulk}$ はそれぞれ粒界及び粒内での降下電圧、 $J$ は膜中を流れる電流、 $\rho_{bulk}$ は結晶粒の比抵抗を表す。一次元を考えているため、結晶粒の面積は単位面積とする。

ここで、膜全体の長さを $y$ 、膜中に存在する結晶粒の数を $m$ とすると( $y = mL$ )、全体の降下電圧は以下の式で表される。

$$V = \sum_1^m \Delta V = m\Delta V_{gb} + mJ\rho_{bulk}(L - 2W_d) = \frac{y}{L}\Delta V_{gb} + Jy\rho_{bulk}\left(1 - \frac{2W_d}{L}\right) \quad (4.5)$$

また、粒内の移動度を $\mu_{bulk}$ 、膜全体の移動度を $\mu_{Hall}$ とすると、 $\rho = 1/qn\mu$ 及び式(4.5)より、

$$V = \frac{Jy}{qn\mu_{Hall}} = \frac{y}{L}\Delta V_{gb} + \frac{Jy}{qn\mu_{bulk}}\left(1 - \frac{2W_d}{L}\right) \quad (4.6)$$

(4.6)を変形し、 $\mu_{Hall}$ を求めると、以下の式となる。

$$\mu_{Hall} = \frac{1}{\frac{qn}{JL}\Delta V_{gb} + \frac{1}{\mu_{bulk}}\left(1 - \frac{2W_d}{L}\right)} \approx \left(\frac{qn}{JL}\Delta V_{gb} + \frac{1}{\mu_{bulk}}\right)^{-1} \quad (4.7)$$

$W_d \ll L$ より、 $1 - 2W_d/L \approx 1$ とした。図 4-12 中の粒界において、左から右へ流れる電流を $j_1$ とすると（電子は右から左にポテンシャルバリアを超える）、Richardson-Dushman の式より、

$$j_1 = A^*T^2 \exp\left[\frac{-q\left(\Phi_{gb} - \frac{\Delta V_{gb}}{2}\right)}{kT}\right] = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{gb}}{kT}\right) \exp\left(\frac{q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) \quad (4.8)$$

また、逆方向の電流を $j_2$ とすると、

$$j_2 = A^*T^2 \exp\left[\frac{-q\left(\Phi_{gb} + \frac{\Delta V_{gb}}{2}\right)}{kT}\right] = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{gb}}{kT}\right) \exp\left(\frac{-q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) \quad (4.9)$$

式(4.8)及び(4.9)において $\Phi_{gb}$ はフェルミレベルからバリアの頂点までのポテンシャル、 $A^*$ は effective Richardson's constant を表す。式(4.8)及び(4.9)より、粒界を流れる電流 $J$ は、

$$\begin{aligned}
J = j_1 - j_2 &= A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{gb}}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) \right] \\
&= A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_{gb}}{kT}\right) \left[ 2 \sinh\left(\frac{q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) \right]
\end{aligned} \tag{4.10}$$

ここで、多結晶シリコン膜中の電圧は複数の粒界をまたいで降下していくため、一つの粒界での降下電圧 $\Delta V_{gb}$ は小さいと仮定し、以下の近似を用いる。

$$\frac{q\Delta V_{gb}}{kT} \leq 1$$

この条件下で、以下の近似が成り立つ。

$$\sinh\left(\frac{q\Delta V_{gb}}{2kT}\right) \approx \frac{q\Delta V_{gb}}{2kT}$$

よって(4.10)式は、以下のように変形できる。

$$J = \frac{A^* T q \Delta V_{gb}}{k} \exp\left(\frac{-q\Phi_{gb}}{kT}\right) \tag{4.11}$$

ここで、図 4.11 中にあるように $\delta_n = E_c - E_f$ とすると、 $\Phi_{gb} = \Phi_b + \delta_n/q$ となるため、式(4.11)は、以下となる。

$$J = \frac{A^* T q \Delta V_{gb}}{k} \exp\left(\frac{-q\Phi_b - \delta_n}{kT}\right) = \frac{A^* T q \Delta V_{gb}}{k} \exp\left(\frac{-q\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\delta_n}{kT}\right) \tag{4.12}$$

さらに、

$$n = N_c \exp\left(\frac{-\delta_n}{kT}\right)$$

より、(4.12)は以下の通り表される。

$$J = \frac{A^* T n q \Delta V_{gb}}{N_c k} \exp\left(\frac{-q\Phi_b}{kT}\right) \tag{4.13}$$

ここで、effective Richardson's constant  $A^*$ 及び effective states density in conduction band  $N_c$  は、それぞれ以下で表される。

$$A^* = \frac{4\pi m^* k^2 q}{h^3}, \quad N_c = 2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

ここで、 $m^*$ は電子の有効質量、 $h$ は Plank's constant である。式(4.13)にそれぞれ代入すると、

$$J = nq^2\Delta V_{gb} \left[ (2\pi m^*kT)^{-\frac{1}{2}} \right] \exp\left(\frac{-q\Phi_b}{kT}\right) \quad (4.14)$$

式(4.14)に(4.3)を代入すると、

$$J = nq^2\Delta V_{gb} \left[ (2\pi m^*kT)^{-\frac{1}{2}} \right] \exp\left(-\frac{q^2 N_{gb}^2}{8\epsilon_s n k T}\right) \quad (4.15)$$

更に、式(4.15)を(4.7)に代入すると、 $\mu_{Hall}$ は以下の式で表される。

$$\mu_{Hall} = \left\{ \left[ Lq \left( \frac{1}{2\pi m^*kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{q^2 N_{gb}^2}{8\epsilon_s n k T}\right) \right]^{-1} + \frac{1}{\mu_{bulk}} \right\}^{-1} = \left( \frac{1}{\mu_{gb}} + \frac{1}{\mu_{bulk}} \right)^{-1} \quad (4.16)$$

ここで、 $\mu_{gb}$ は結晶粒界における多数キャリア移動度である。

直接成膜の薄膜多結晶シリコン(結晶粒径 0.5  $\mu\text{m}$  程度)等の結晶粒径が小さいサンプルにおいては、多数キャリア移動度は粒界での熱放出が支配的となり、 $\mu_{Hall} \approx \mu_{gb}$ となる[4.1]。しかし、LPC-Si の様に大粒径の多結晶シリコンに関しては、 $\mu_{bulk}$ を考慮する必要があると考えられ、また、結晶粒内は単結晶シリコンであるため、 $\mu_{bulk}$ は図 4-5 に示した単結晶シリコンの移動度の理論値と同値であると考えられる。

式(4.16)中の $N_{gb}$ をフィッティングパラメータとし、n型及びp型 LPC-Si それぞれに対し3つの $N_{gb}$ の値を用いて導出した $\mu_{Hall}$ を図 4-13 に示す。また、図 4-5 中の本研究において測定された LPC-Si の移動度の実験値も同様に図 4-13 中に示している。式(4.16)中の結晶粒径 $L$ は図 4-2 に見える最小の結晶粒径である 1 mm を選択した。図 4-13 より、多数キャリアの移動が結晶粒界によって妨げられると仮定したとき、今回用いたモデルで実験値を再現することが可能であることが確認された。また、300K での多数キャリア密度  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の n 型 LPC-Si 及び多数キャリア密度  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 LPC-Si に関して、ホール測定を用いて測定した移動度の温度依存性を図 4-14 に示す。図 4-14 中の実線は、 $N_{gb}$ を n 型  $7.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、p 型  $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  とした際に式(4.16)から導出した移動度の理論値の温度依存性を示している。この結果から、温度の上昇に伴い移動度が減少する傾向が実験値及び理論値で一致することが確認できた。

実験値に最も良く一致する $N_{gb}$ は、n型で  $7.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、p型で  $2.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  となったが、この時、式(4.16)中の $m^*$ の値が電子の質量の数千倍となり、現実的ではない値となった。また、現実的な有効質量を仮定した場合、結晶粒径はおよそ 10  $\mu\text{m}$  程度となった。よって、図 4-2(a)の様に目視で確認できる結晶粒界におけるポテンシャルバリア以外に、多数キャリアの移動を制限する要因が LPC-Si 中に存在する可能性がある。多数キャリアの移動を妨げる要因としては、結晶粒中の欠陥、目視で確認できないような小さな結晶粒界、LPC-Si 膜厚方向の粒界等が考えられる。低キャ

リア密度領域において移動度を制限する要因は、今後さらに詳細に調査する必要がある。

この節において、結晶粒界のポテンシャルバリアが多数キャリアの移動を制限すると仮定し、粒界での多数キャリア捕獲モデルを用いて多数キャリア移動度を理論的に導出した。その結果、理論式を用いて実験値を再現することはできたが、粒界が目視よりもはるかに小さい  $10\ \mu\text{m}$  程度となり、目視で確認可能な粒界以外に多数キャリアの移動を制限する要因が存在することが示唆された。その要因の解明に関しては今後さらに詳細に調査する必要がある。

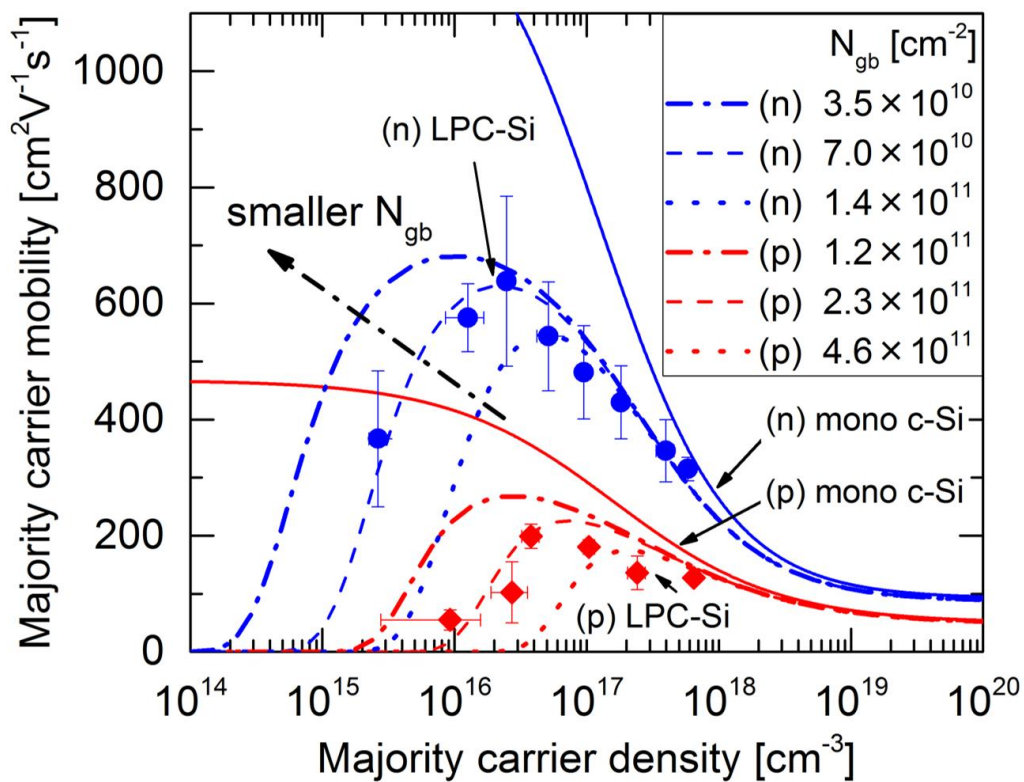


図 4-13. 式(4.16)より導出された LPC-Si の多数キャリア移動度の理論値及び本研究において測定された LPC-Si 多数キャリア移動度の多数キャリア密度依存性の実験値



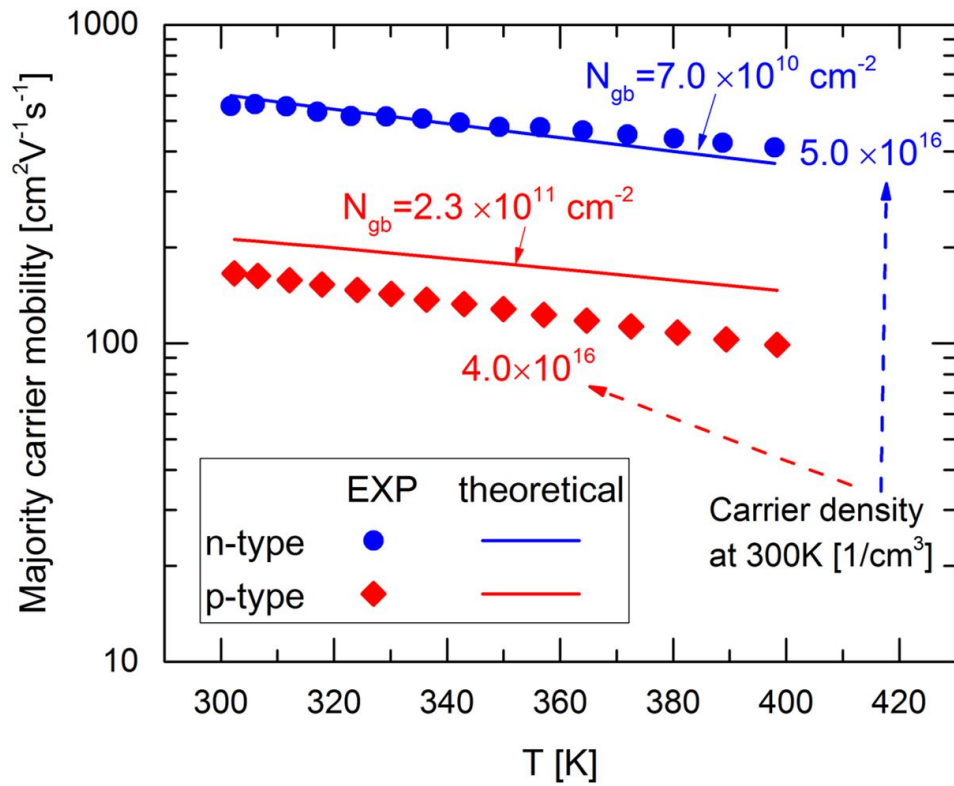


図 4-14. 式(4.16)より導出された LPC-Si の多数キャリア移動度の温度依存性の理論値及び本研究において測定された LPC-Si 多数キャリア移動度の温度依存性の実験値

#### 4-10 第4章の結論

第4章では、LPC-Si 中のドーパント密度を変化させ、その変化が太陽電池特性及び電気特性に及ぼす影響を評価した。本研究で採用したドーパントソース層を用いた LPC プロセス中のドーパント導入手法では、LPC-Si 中にドーパントは一様に拡散し、ほぼ全てのドーパントが活性化し多数キャリアを生成していることが示された。また、高キャリア密度領域においては単結晶シリコンと同様イオン化したドーパントによる散乱が多数キャリアの移動を制限することが示された。また、低キャリア密度領域においては、結晶粒界での多数キャリア捕獲モデルを用いた解析から、目視で確認できる結晶粒界以外に多数キャリアの移動を制限する要因が存在していることが示唆された。低キャリア密度領域において多数キャリアの移動を制限する要因の解明に関しては、LPC-Si 中の欠陥や膜厚方向の粒界の評価等、さらに詳しい解析が必要である。ライフタイムに関しては、単結晶シリコン同様、多数キャリア密度の低下に伴い一様に増加することが確認された。また、太陽電池特性に関して、高キャリア密度領域においては少数キャリア拡散長が大きく影響し、低キャリア密度領域においては多数キャリアの輸送の影響が大きいことが示された。また、本研究において作製したテストセルを用いて、n型で 575 mV、p型で 560 mV の  $V_{oc}$  が得られ、水素プラズマによる欠陥終端を行っていないセルに関して世界最高レベルの  $V_{oc}$  を得ることができた。

#### 第4章 参考文献

- 4.1 J. Y. W. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films”, *Journal of Applied Physics* **46**, 5247 (1975)
- 4.2 C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens and B. Rech, “Polycrystalline silicon thin-film solar cells : Status and perspectives”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **119**, 112 (2013)
- 4.3 G. Baccarani and P. Ostoja, “ELECTRON MOBILITY EMPIRICALLY RELATED TO THE PHOSPHORUS CONCENTRATION IN SILICON”, *Solid-State Electronics* **18**, 579 (1975)
- 4.4 D. A. Antoniadis, A. G. Gonzales and R. W. Dutton, “Boron in Near-Intrinsic <100> and <111> Silicon under Inert and Oxidizing Ambients - Diffusion and Segregation”, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 813 (1978)
- 4.5 O. Gabriel, T. Frijnts, N. Preissler, D. Amkreutz, S. Calnan, S. Ring, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Crystalline silicon on glass—interface passivation and absorber material quality”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 1499 (2016)
- 4.6 T. I. Kamins, “Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon”, *Journal of Applied Physics* **42**, 4357 (1971)
- 4.7 W. Shockley and W. T. Read, “Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons”, *Physics Review* **87**, 835 (1952)
- 4.8 R. N. Hall, “Electron-Hole Recombination in Germanium”, *Physics Review* **87**, 837 (1952)
- 4.9 D. K. Schroder, “Carrier Lifetimes in Silicon”, *IEEE Transactions on Electron Devices* **44**, 160 (1997)
- 4.10 A. Saha, H. Zhang, W. C. Sun and M. Tao, “Grain Boundary Passivation in Multicrystalline Silicon Using Hydrogen Sulfide”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **4**, 186 (2015)
- 4.11 O. Gabriel, T. Frijnts, S. Calnan, S. Ring, S. Kirner, A. Opitz, I. Rothert, H. Rhein, M. Zelt, K. Bhatti, J. H. Zollondz, A. Heidelberg, J. Haschke, D. Amkreutz, S. Gall, F. Friedrich, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “PECVD Intermediate and Absorber Layers Applied in Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1343 (2014)
- 4.12 S. Calnan, O. Gabriel, I. Rothert, M. Werth, S. Ring, B. Stannowski and R. Schlatmann, “Influence of Chemical Composition and Structure in Silicon Dielectric Materials on Passivation of Thin Crystalline Silicon on Glass”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19282 (2015)

- 4.13 A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *Fundamental of Solar Cells : Photovoltaic Solar Energy Conversion*, (Academic Press, New York, 1983), Chap. 9
- 4.14 G. J. Korsh and R. S. Muller, "CONDUCTION PROPERTIES OF LIGHTLY DOPED POLYCRYSTALLINE SILICON", *Solid-State Electronics* **21**, 1045 (1978)

## 第5章 LPC-Siの電気特性及び太陽電池特性と

### レーザースキャン速度の関係

#### 5-1 第5章の目的

多結晶シリコンの電気特性を大きく制限するものとして、多くの欠陥を含む結晶粒界や転位等の結晶粒内の欠陥が挙げられる。よって、高品質な多結晶シリコンを得るためには、大きな結晶粒や転位の少ない結晶粒を得る必要がある。また、LPCプロセスにおいてレーザースキャン速度を変化させると、レーザースキャンが膜へ当たる時間が変化し、加熱時間及び結晶化後の冷却レートが変化すると考えられる。多結晶の成長において、加熱時間や冷却レートが粒径や転位の発生に影響することが過去の研究により明らかにされている[5.1-5.4]。つまり、LPCプロセスにおいては、レーザースキャン速度がLPC-Siの電気特性及び太陽電池特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、この章では、LPCプロセスにおけるレーザースキャン速度を変化させ、その変化が結晶粒径を始めとした結晶品質、また、電気特性及び太陽電池特性に及ぼす影響を評価する。

#### 5-2 レーザースキャン速度変更に関する実験概要

第4章ではレーザースキャン速度を  $7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で一定とし、ドーパントソース層の厚さを変更したが、本研究においては、ドーパントソース層の厚さを一定とし、レーザースキャン速度を変更する。図5-1に第5章におけるLPCプロセスの概要を示す。図中に示す通り、本研究ではドーパントソース層としてリン(P)をドーピングしたドーパントソース層を、厚さ  $2 \text{ nm}$  で固定して用いる。この時、第4章に示した通り、作製されたLPC-Siは多数キャリア密度およそ  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  のn型となる。中間層及びプリカーサーの成膜条件は、第4章で用いたLPC用サンプルと同一である。このLPC用サンプルに対し、スキャン速度を  $0.5$ 、 $1$ 、 $3$ 、 $7$ 、 $11$ 、 $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  と変化させてレーザースキャンを照射した。

Scan speed : 0.5 ~ 15 mm/s

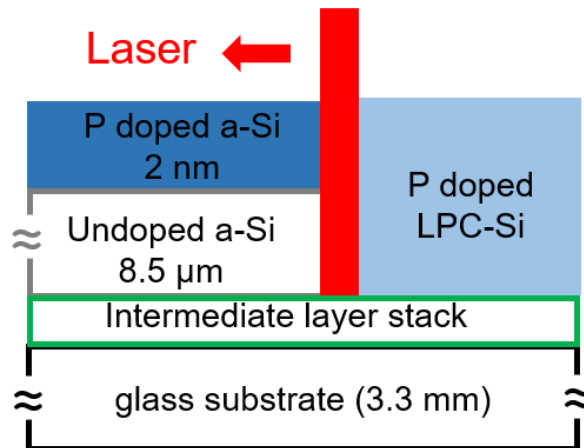


図 5-1. レーザースキャン速度を変更した実験の概略図

スキャン速度を変化させる際、レーザーのパワーを単一にしてレーザーのスキャン速度を増加させていった場合、膜に与えられるエネルギーは減少して行き、最終的にはプリカーサーを溶解させることが出来ず、結晶成長が行われなくなる。よって、あらゆるスキャン速度において結晶を成長させるための、スキャン速度及びレーザーパワーの相関の基準が必要となる。本研究においては、その基準として efficacy[5.5]を用いた。この efficacy を一定にすることで、スキャン速度を変化させたとしてもレーザー照射後に類似した結晶成長が望めることが実験によって確認されている[5.5]。ここでの類似した結晶成長とは、粒径等全く同じ結晶が生成されるという意味ではなく、プリカーサーが熔融し LPC が起こるという意味で使用している。efficacy の導出に当たり、まず、図 5-2 に示す通り膜の一点にレーザーが当たっていた時間を考える。膜にレーザーが当たっていた時間(exposure time)を  $t$  とすると、レーザースポットの半値幅(半値全幅)  $d$  及びレーザーのスキャン速度  $v$  から、 $t$  は以下の式で表される。

$$t = \frac{d}{v} \quad (5.1)$$

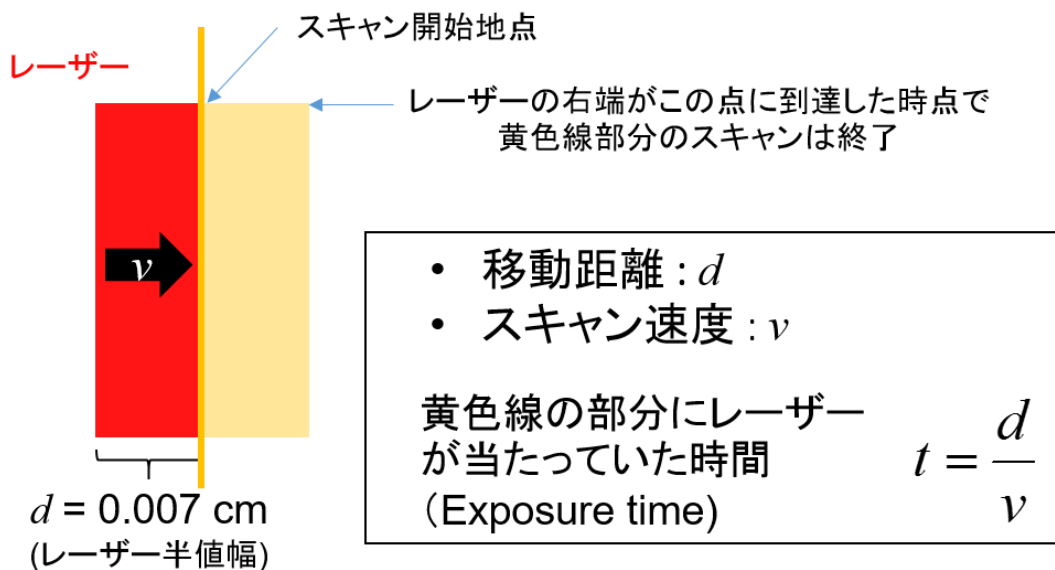


図 5-2. Exposure time 導出の概念図

ここで、レーザー強度を  $I \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$  とすると、efficacy ‘ $e$ ’は以下の式で与えられる。

$$e = I \cdot \sqrt{t} = \frac{P}{L \cdot d} \cdot \sqrt{\frac{d}{v}} \quad (5.3)$$

ここで、 $P$ はレーザーパワー[kW]、 $L$ はレーザーの長さ[cm]である。今回用いたレーザーでは、 $d$ は 0.007 cm、 $L$ は 1.2 cm である。本研究においては、全ての速度で膜が剥がれず結晶化するよう efficacy を調整した結果、

$$e = 1.9 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$$

となった。図 5-3 にスキャン速度毎の(a)exposure time 及び(b)  $e = 1.9$ とした際のレーザーパワーを示す。図に示す様に、スキャン速度が上昇する程 exposure time は短くなるため、実験の際はそれに合わせレーザーのパワーを増加させ LPC を行った。

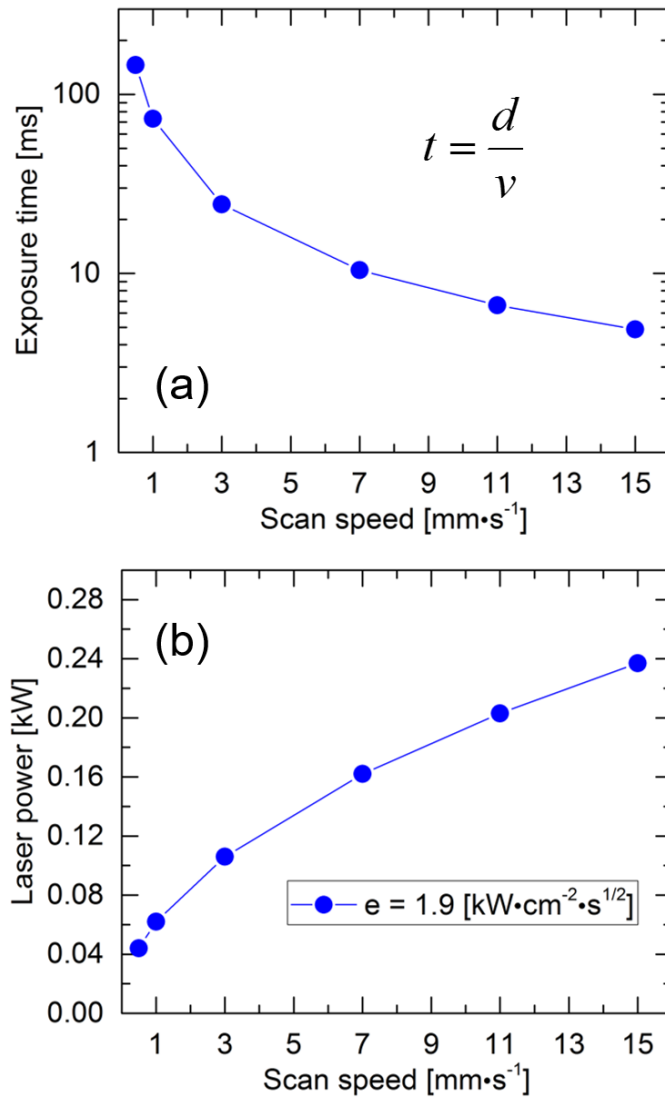


図 5-3. レーザースキャン速度毎の(a)exposure time 及び(b)レーザーパワー



### 5-3 レーザーのスキャン速度と結晶粒径の相関

LPC プロセスにおけるレーザーのスキャン速度が結晶粒径に影響を及ぼすことは過去の研究にも報告されているが[5.1, 5.2]、現在まで、LPC-Si の結晶粒径に関し様々なスキャン速度での系統的な評価は行われていなかった。この章では、 $0.5 - 15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  のスキャン速度について、結晶粒径の変化を系統的に評価した結果を示す。

図 5-4 に、(a) $0.5, 1, 3, 7, 15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  の各スキャン速度を用いて作製した LPC-Si の結晶粒の写真及び(b) $0.5 \sim 15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  のスキャン速度における結晶粒径のスキャン速度依存性を示す。図 5-4 のから、スキャン速度  $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  から  $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  にかけて、スキャン速度が低下するにつれて結晶粒の幅が肥大化する様子が確認できた。 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  では  $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  と似た結晶粒を有しているが、 $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  に比べ幅の細い結晶粒が多くなっていることが確認できた。また、スキャン速度  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  において、結晶粒が長さ及び幅共に大幅に小さくなっていた。

スキャン速度  $15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  から  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  にかけて、減速するにつれ結晶粒が肥大化した要因としては、低速度でスキャンすることにより溶融したアモルファスシリコンを長時間高温に保ち続けることで新たな結晶核の生成を防ぎ、先に生成した結晶核が溶融したアモルファスシリコンを同一の結晶方位の結晶として取り込むまでの十分な時間が得られるため、大粒径の結晶成長が可能となったと考えられる。

また、結晶粒がスキャン速度  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  において大きく減少したことに関して考察する。図 5-5 にスキャン速度(a) $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  及び(b) $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で結晶化した際の LPC-Si 及びガラス基板の断面の SEM 像を示す。SEM 像から、スキャン速度  $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で結晶化した際には、ガラス基板中に気泡等は無く、LPC-Si もフラットな膜が出来ていたが、スキャン速度  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で結晶化した際には、ガラス基板中に直径数十  $\mu\text{m}$  の気泡が入り、気泡が膜を押し上げることで LPC-Si も一部変形している様子が見られた。このガラスの変質及び膜の変形により多結晶の成長が妨げられ、粒径が小さくなったと考えられる。気泡の混入に関しては、ガラス基板のメーカーである Schott 社の見解から、溶融したシリコンからガラスに伝搬した熱によりガラスが溶け、ガラス中に含まれていた不純物のガスがガラスの溶融部分に集まったうえで再度ガラスが固まったため、気泡が生じたと考えられる。よって、スキャン速度を極端に遅くした場合、膜からガラスに熱が伝わり続け、ガラスが溶融する程の高温が維持されるためガラスが変質し、LPC-Si の粒径が小さくなると考えられる。

また、第 3 章でも言及したように、LPC-Si 膜厚方向の粒界の存在に関して現在の所調査を行っていないため、レーザーのスキャン速度によって深さ方向の結晶成長に差が生じるかを今後調査する必要がある。

この節において、レーザー照射時のスキャン速度を減速させると、得られる結晶粒の粒径が増大することが確認された。しかし、 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  の様に極端にスキャン速度を遅くした場合、ガラスの変質が起り、結晶粒径が大幅に減少することが確認された。

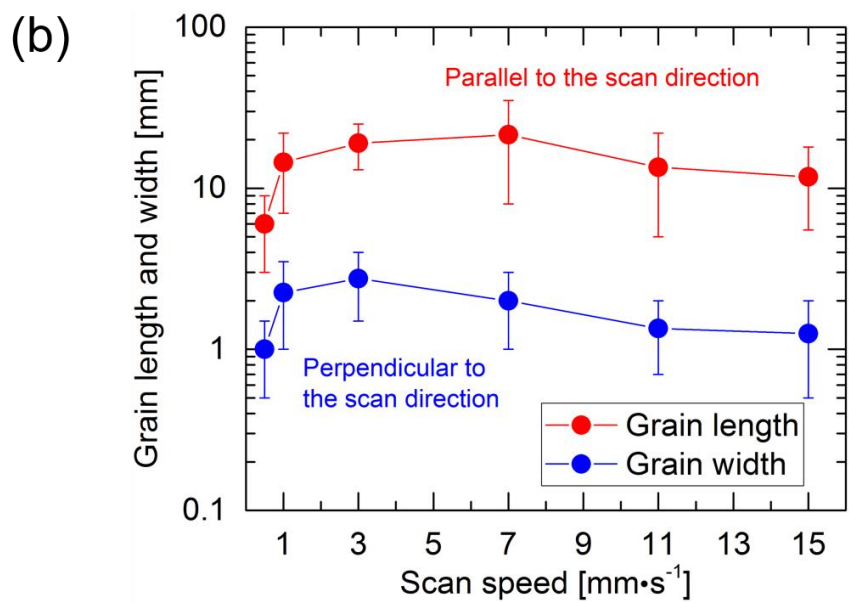
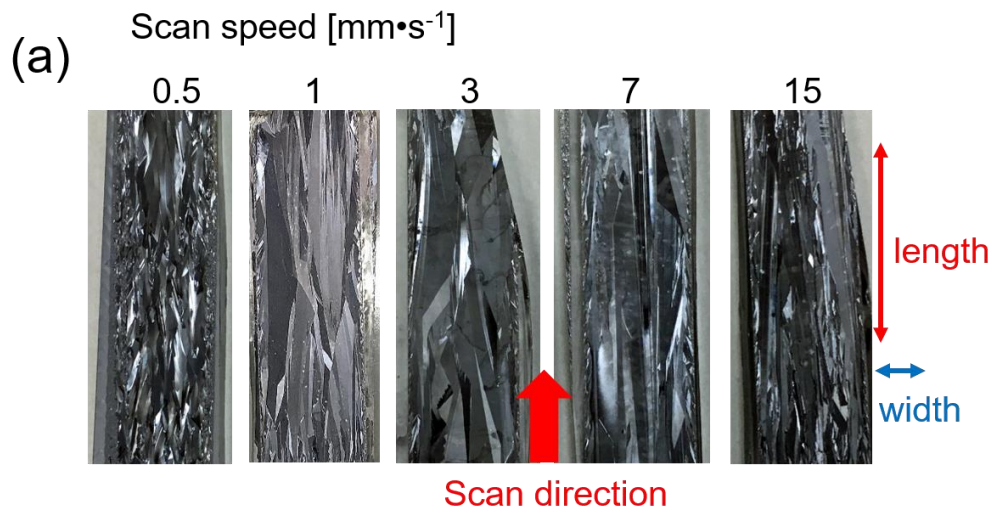


図 5-4. スキャン速度毎の(a)結晶粒の写真及び(b)結晶粒径の分布

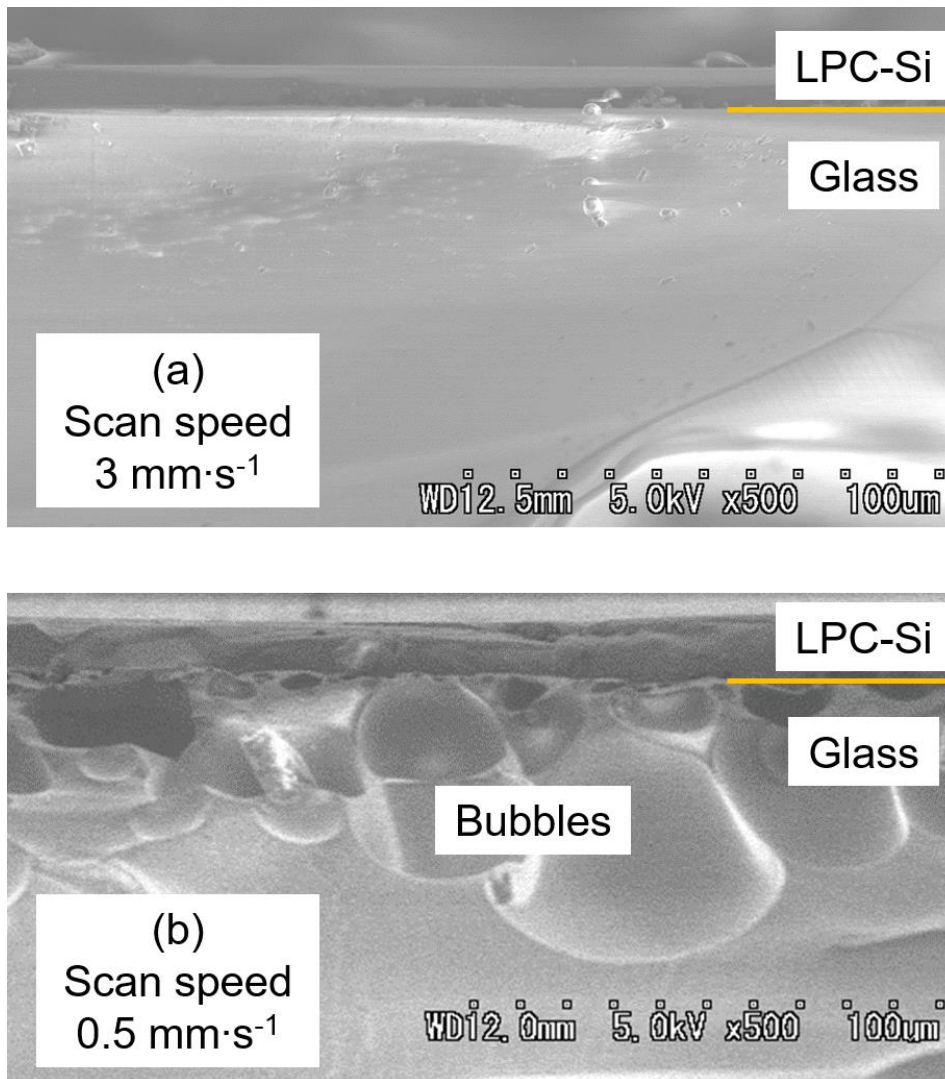


図 5-5. スキャン速度(a) $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 及び(b) $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ にて結晶化した LPC-Si 及びガラス基板断面の SEM 像

#### 5-4 レーザー照射後の中間層の様子

図5-6に、(a)スキャン速度 $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、(b) $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、(c) $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ でLPCを行った際のガラス/中間層/LPC-Si界面付近の断面SEM像を示す。図5-6(a)及び(b)に示す通り、スキャン速度 $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 及び $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ での結晶化に関しては、LPC後もおよそ $200 \text{ nm}$ の中間層がガラスとLPC-Siの間に存在していることが確認された。しかし、図5-6(c)に示す通り、スキャン速度 $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ での結晶化に関しては、図5-5(b)に見られたような直径素数十 $\mu\text{m}$ の気泡だけでなく、直径 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 程度の小さい気泡が中間層直下のガラス中に発生し、ガラス、中間層、LPC-Siが変形している様子が確認できた。また、ガラス、中間層、LPC-Siの変形の影響により、ガラス及びLPC-Si間に中間層の存在が確認できない部分があった。ガラス中の気泡が中間層を変形させることから、スキャン速度 $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ で作製したLPC-Siに関して、気泡が $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層のパッシベーション能力に影響すると考えられる。

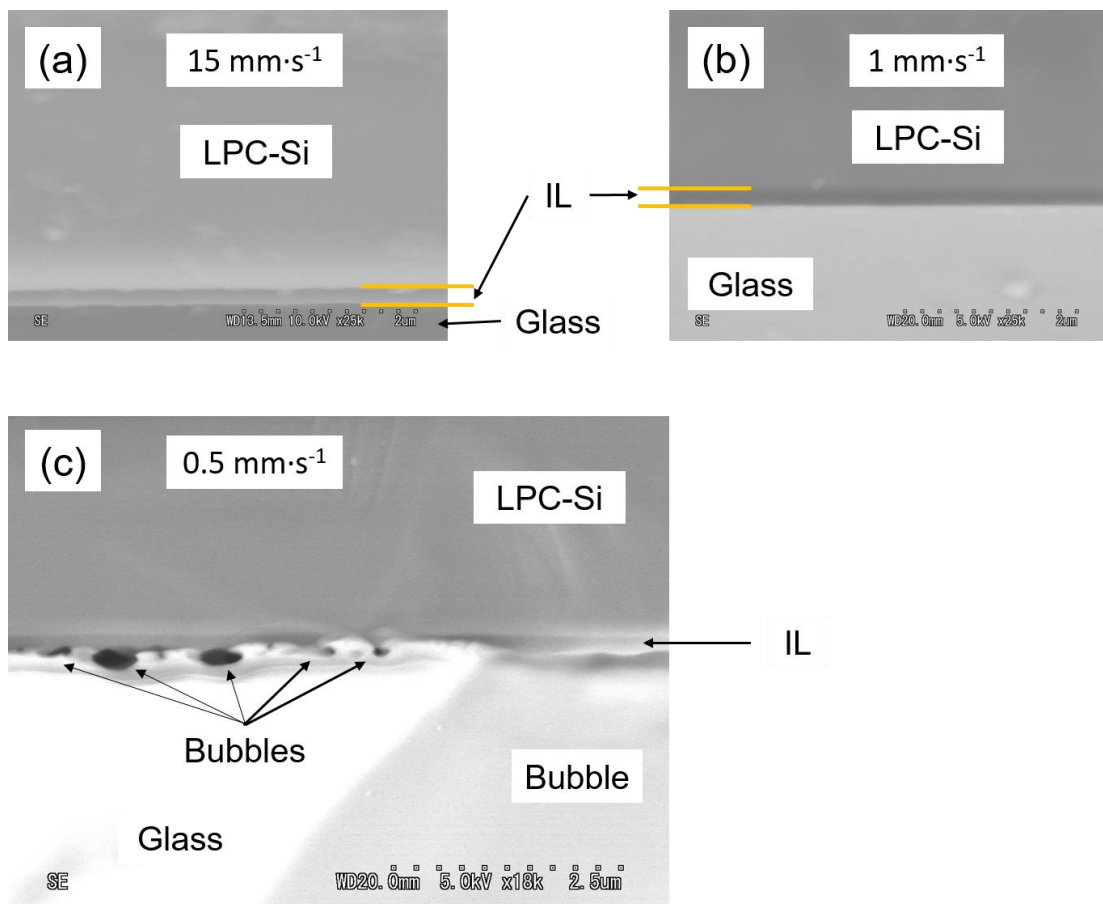


図 5-5. レーザースキャン速度(a) $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、(b) $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、(c) $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ にて結晶化した際のガラス/中間層/LPC-Si 界面付近の断面 SEM 像

## 5-5 レーザーのスキャン速度と多数キャリア移動度及び少数キャリアライフタイムの相関

図 5-7 にホール測定を用いて測定した、LPC-Si の多数キャリア移動度のレーザースキャン速度依存性を示す。また、グラフ右の縦軸を結晶粒の幅として、結晶粒径のスキャン速度依存性も図中に示す。5-3 節でも述べた通り、結晶粒径はスキャン速度  $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  よりスキャン速度の減速に伴い肥大化し、スキャン速度  $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  で大きく減少する様子が見られたが、LPC-Si の多数キャリア移動度に関しても、結晶粒径と同様  $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  からスキャン速度の減速に伴い移動度が上昇し、スキャン速度  $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  において移動度は急激に減少する結果となった。多数キャリア移動度と結晶粒径に明確な相関が見えたことから、本研究における LPC-Si に関して、結晶粒界が多数キャリアの移動に影響していると予測される。

また、図 5-8 に LPC-Si の少数キャリアライフタイムのレーザースキャン速度依存性を示す。図 5-8 にも、図 5-7 と同様に結晶粒の幅を同グラフ内に示している。スキャン速度  $15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  から  $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  への減速による結晶粒径の増大に伴い、少数キャリアライフタイムも増加傾向を見せたが、いずれのライフタイムもおよそ  $100\sim 200 \text{ ns}$  であり、差は微小であった。しかし、スキャン速度  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  において、結晶粒径はスキャン速度  $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  とほぼ同一であるが、ライフタイムは大幅に上昇し最大で  $770 \text{ ns}$  のライフタイムを得た。また、結晶粒径が著しく減少するスキャン速度  $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  においても、スキャン速度  $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  以上で LPC を行ったサンプルに比べ大きな少数キャリアライフタイムを得た。上記の結果から、少数キャリアの再結合に関しては結晶粒界の影響は小さく、それ以外の要因が支配的であることが示唆された。前述のとおり多結晶の成長においては結晶成長後の冷却レートが粒内の欠陥である転位の発生に大きく関与し、冷却レートを遅くした場合に転位の発生が抑えられるという結果も報告されている[5.4]。本研究においても、スキャン速度を低下させることでレーザーからシリコン中に熱が伝わる時間が長くなり、冷却レートが低下すると考えられる。そのため欠陥の発生が抑えられ、ライフタイムが増大した可能性がある。また、スキャン速度  $0.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  において、 $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  よりもライフタイムが減少した理由としては、結晶粒界が大きく増加したことで粒界に含まれる欠陥での再結合の影響が増大した、また、5-4 節に示したようにガラスの変質や膜の変形により LPC-Si 表面との界面の層である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  層が変質または LPC-Si から剥離し、パッシベーション性能が低下したためライフタイムが下がった可能性が考えられる。加えて、LPC-Si 膜厚方向の粒界の存在等も関わってくる可能性があるため、低速度スキャンにおけるライフタイム増加のメカニズムに関しては、欠陥密度や粒界の評価等、今後さらに詳細に調査する必要がある。

この節において、多数キャリアの移動は粒界の影響を受けることが示唆された。また、少数キャリアライフタイムに関しては、目視で確認可能な粒界の影響は小さく、膜中の欠陥や深さ方向の粒界等の影響が大きいことが示唆された。

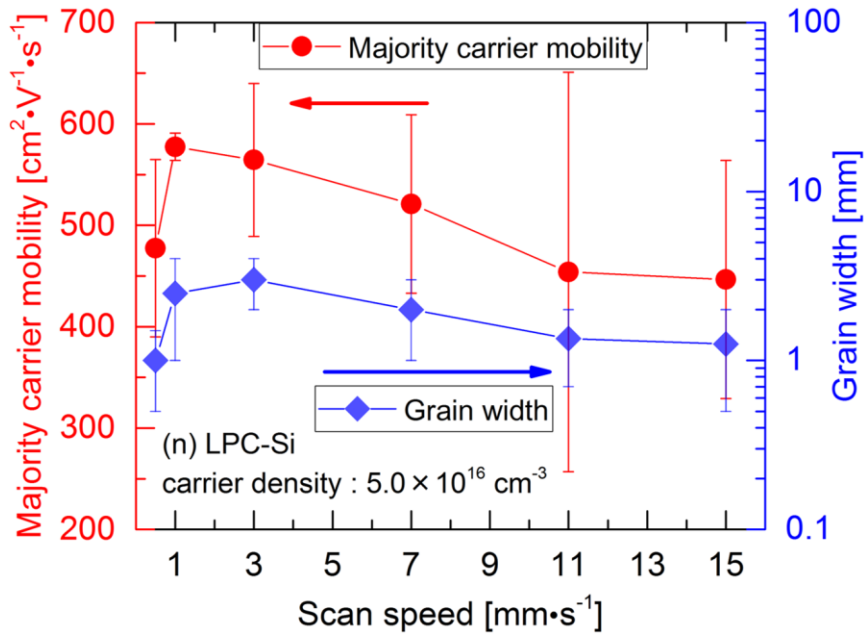


図 5-7. n 型 LPC-Si の多数キャリア移動度及び結晶粒径のスキャン速度依存性

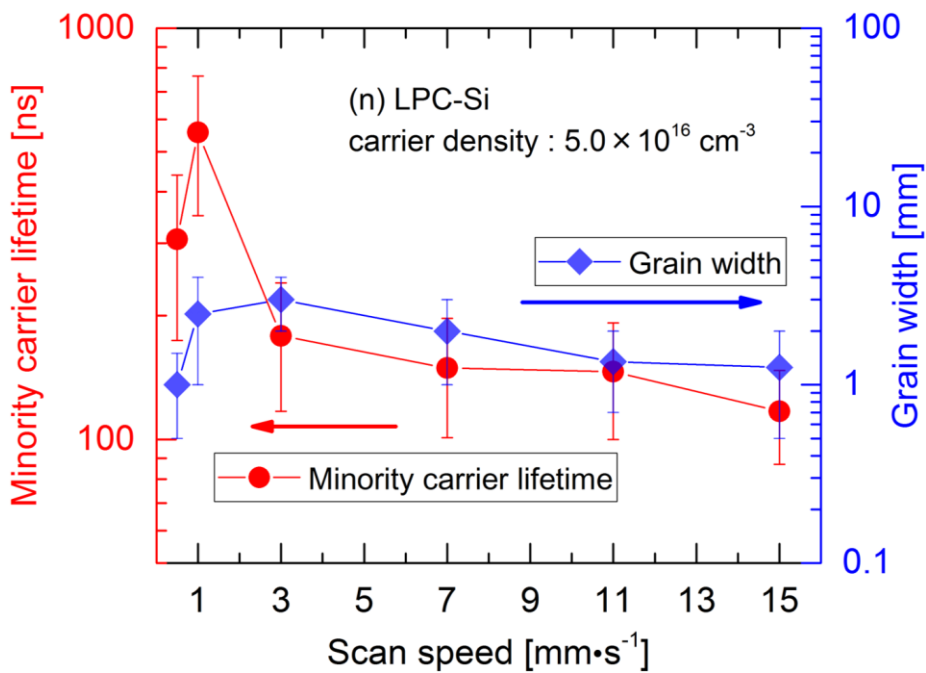


図 5-8. n 型 LPC-Si の少数キャリアライフタイム及び結晶粒径のスキャン速度依存性

## 5-6 レーザーのスキャン速度とセル I-V 特性の相関

第5章の実験で用いたテストセルの面積は全て  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  である。また、5-2節で示したように、本研究で用いた LPC-Si は、多数キャリア密度およそ  $5.0 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  の n 型である。

図 5-9 に(a)セルの開放電圧( $V_{oc}$ )及び(b)短絡電流密度( $J_{sc}$ )のスキャン速度依存性を示す。測定の結果、スキャン速度  $15\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  から  $1\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  にかけて、スキャン速度が低下するに伴い  $V_{oc}$  及び  $J_{sc}$  は共に上昇し、スキャン速度が  $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  になると減少する傾向を見せた。 $V_{oc}$  及び  $J_{sc}$  共にスキャン速度  $1\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で最大値をとった。このような結果となった理由は、図 5-8 で示した通り、他のスキャン速度における LPC-Si と比較して大幅に増加したライフタイムによるものと考えられる。また、 $J_{sc}$  に関しては、第4章では多数キャリアの移動が制限されることでセルの抵抗が大きくなり、 $J_{sc}$  が低下することが示唆されたが、本研究においては、図 5-10 に示す様にフィルファクター(FF)は全てのスキャン速度におけるセルでほぼ一定であり、 $J_{sc}$  の増減はセルの抵抗以外の影響が大きいと考えられる。図 5-11 に LPC-Si セルの内部量子効率のスキャン速度依存性を示す。測定の結果、スキャン速度  $1\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で内部量子効率は最大となり、 $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $7\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  は同程度の内部量子効率となった。図 5-8 に示す様にスキャン速度  $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で作製した LPC-Si は  $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  及び  $7\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  に比べ高い少数キャリアライフタイムを得たが、内部量子効率から、少数キャリア拡散長は同程度であると考えられる。少数キャリア拡散長は少数キャリアライフタイム及び少数キャリア移動度から決定されるため、 $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で作製された LPC-Si は  $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  及び  $7\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  よりも小さい少数キャリア移動度を持つと考えられる。少数キャリア移動度を制限する要因は完全に解明されてはいないが、図 5-7 より、高速度スキャン並びにスキャン速度  $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  において結晶粒界の影響で多数キャリア移動度が低下することが確認されたのと同様に、結晶粒界の影響により少数キャリア移動度が低下した可能性がある。そのため、 $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  以上のスキャン速度で作製された LPC-Si に比べ大きなライフタイムを持つ  $0.5\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  の LPC-Si に関しても、少数キャリア移動度の低下から少数キャリア拡散長が短くなり、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、IQE が  $3\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  及び  $7\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  のセルと同等の値となったと考えられる。また、高速度スキャンにおける  $V_{oc}$  及び  $J_{sc}$  の低下も同様に、少数キャリアライフタイムの低下、並びに少数キャリア移動度の低下による少数キャリア拡散長の低下が原因であると考えられる。上記の説明の裏付けのため、今後、各スキャン速度における少数キャリア拡散長を実験的に確認することが必要である。

また、今回スキャン速度  $1\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  で作製した LPC-Si を用いたセルにおいて、最大  $583\text{ mV}$  の  $V_{oc}$  が得られた。第4章でも述べたが、これは水素プラズマを用いた欠陥の終端を行っていない LPC-Si 太陽電池の中では世界最高の  $V_{oc}$  である[5.6, 5.7, 5.8]。第4章ではこのレベルの  $V_{oc}$  がセルエリア  $4\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  の小さいセルで得られたが、本研究では、一回のスキャンで作製される LPC-Si の横幅の内大部分を覆う、比較的広いセルエリアを持つ  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  のセルで得られた。このことから、作製された LPC-Si 全体において結晶粒界や欠陥の影響が低減された、質の良い LPC-Si が得られたと考えられる。さらなる高効率化の指標を得るため、低速度スキャンにおけるライフタイム向上のメカニズム解明のための、LPC-Si 中の欠陥密度の評価等のより詳細な解析を行う必要がある。

この節において、LPC プロセスにおけるスキャン速度を変更した場合の太陽電池特性に関して、

少数キャリア拡散長がセル特性を支配し、スキャン速度の最適化により少数キャリア拡散長は改善可能であることが示された。また、最も少数キャリア拡散長が長い  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  の条件を用いて作製したテストセルにおいて、比較的広いセルエリアを持つ  $8 \text{ mm}\times 8 \text{ mm}$  のセルで最大  $580 \text{ mV}$  を超える、水素プラズマを用いた欠陥終端を行っていない LPC-Si 太陽電池の中では世界最高の  $V_{oc}$  が得られた。

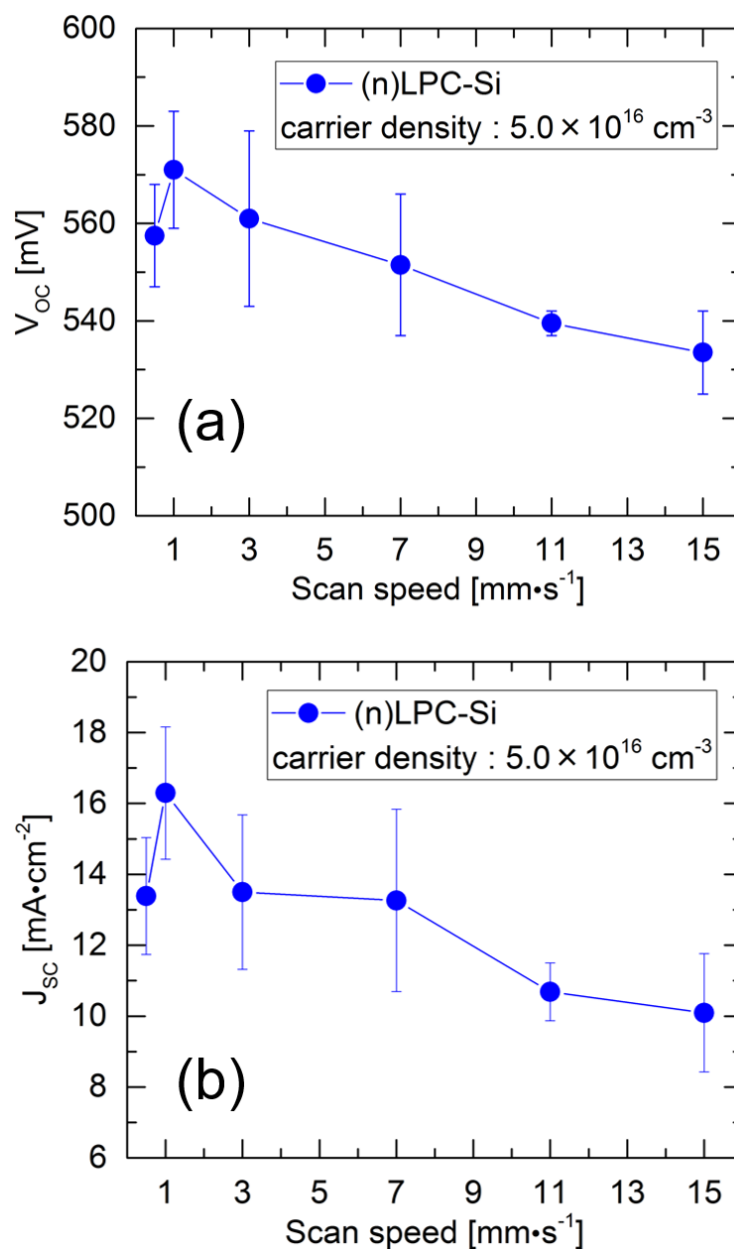


図 5-9. n 型 LPC-Si セルの(a) $V_{oc}$  及び(b) $J_{sc}$  のスキャン速度依存性



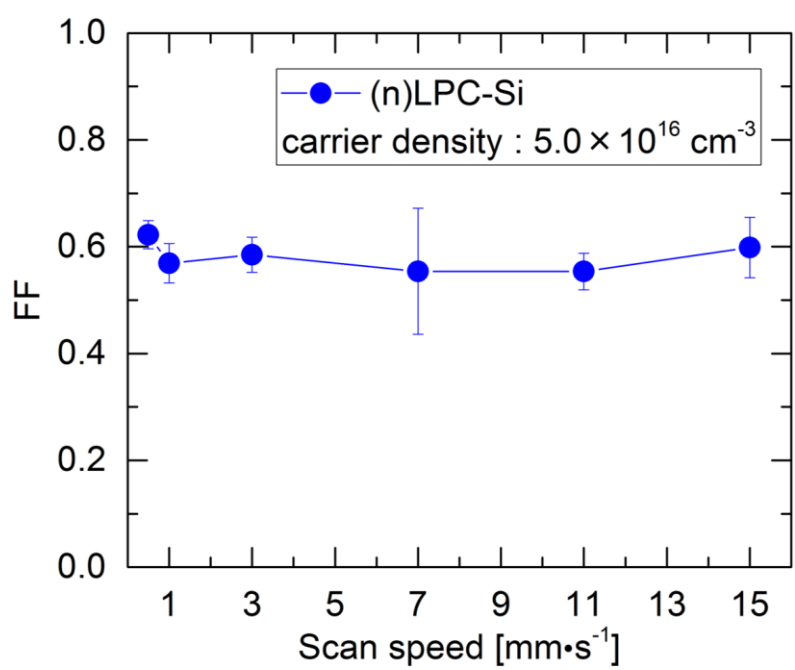


図 5-10. n 型 LPC-Si セルのフィルファクターのスキャン速度依存性

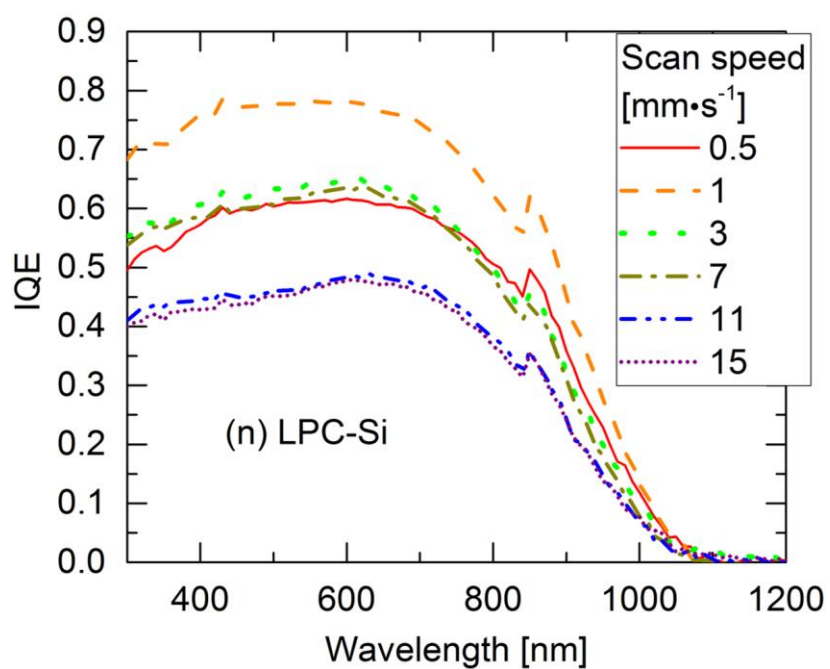


図 5-11. n 型 LPC-Si セルの内部量子効率のスキャン速度依存性

## 5-7 第5章のまとめ

この章では、レーザーのスキャン速度が変化することで膜の加熱時間及び冷却レートが変化し、結晶粒径や結晶内部の欠陥の発生に影響すると考えられることから、レーザーのスキャン速度が LPC-Si の電気特性や太陽電池特性に与える影響を評価した。本研究により、低速度のレーザースキャンを用いて LPC を行うことにより、結晶粒径が大粒径化することが確認された。しかし、スキャン速度を極端に低下させた場合、ガラスの変質が引き起こされ、結晶成長を阻害することが示された。また、ガラスの変質が中間層を変形させることで、パッシベーション能力を低下させる可能性があることが示された。また、結晶粒径と多数キャリア移動度には相関がみられたため、結晶粒界が多数キャリアの移動に影響すると考えられる。一方、低速度スキャンにおいて、結晶粒径が減少する場合においてもライフタイムが増加する現象が確認されたため、ライフタイムに関しては、目視で確認可能な結晶粒径ではなく、転位等の粒内の欠陥や膜厚方向の結晶粒界の影響が大きいと考えられる。ライフタイム向上のメカニズムに関してはさらに詳細な調査が必要である。本研究において作製したセルの解析から、粒界は少数キャリアの移動を制限し、粒内の欠陥が少数キャリアライフタイムを制限することで、それぞれが少数キャリア拡散長に大きく影響することが示唆された。また、本研究において、最も少数キャリア拡散長が長くなると思われるスキャン条件を用いた LPC-Si セルにおいて、8 mm×8 mm の比較的広い面積のセルで 583 mV の高い  $V_{oc}$  が得られた。この値は水素プラズマを用いた欠陥終端を行っていないセルの中では世界最高の  $V_{oc}$  である。

## 第5章 参考文献

- 5.1 B. Eggleston, S. Varlamov, J. Huang, R. Evans, J. Dore and M. A. Green, “Large Grained, Low Defect Density Polycrystalline Silicon on Glass Substrates by Large-area Diode Laser Crystallization”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1426**, 251 (2012)
- 5.2 D. Amkreutz, J. Muller, M. Schmidt, T. Hanel and T. F. Schulze, “Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 937 (2011)
- 5.3 I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, “Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed”, *Journal of Crystal Growth* **312**, 897 (2010)
- 5.4 M. Inoue, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, B. Gao, Y. Kangawa and K. Kakimoto, “Numerical Analysis of the Dislocation Density in Multicrystalline Silicon for Solar Cells by the Vertical Bridgman Process”, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Photoenergy* Volume 2013, Article ID 706923 (2013)
- 5.5 G. Schmidl, G. Andra, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Hoger, S. Anders, F. Schmidl, V. Tympel and F. Falk, “CW-diode laser crystallization of sputtered amorphous silicon on glass, SiN<sub>x</sub>, and SiO<sub>2</sub> intermediate layers”, *J. Mater. Sci.* **48**, 4177 (2013)
- 5.6 O. Gabriel, T. Frijnts, S. Calnan, S. Ring, S. Kirner, A. Opitz, I. Rothert, H. Rhein, M. Zelt, K. Bhatti, J. H. Zollondz, A. Heidelberg, J. Haschke, D. Amkreutz, S. Gall, F. Friedrich, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “PECVD Intermediate and Absorber Layers Applied in Liquid-Phase Crystallized Silicon Solar Cells on Glass Substrates”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1343 (2014)
- 5.7 O. Gabriel, T. Frijnts, N. Preissler, D. Amkreutz, S. Calnan, S. Ring, B. Stannowski, B. Rech and R. Schlatmann, “Crystalline silicon on glass—interface passivation and absorber material quality”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 1499 (2016)
- 5.8 S. Calnan, O. Gabriel, I. Rothert, M. Werth, S. Ring, B. Stannowski and R. Schlatmann, “Influence of Chemical Composition and Structure in Silicon Dielectric Materials on Passivation of Thin Crystalline Silicon on Glass”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19282 (2015)

## 第6章 結論

### 6-1 結論

第1章で述べた通り、現在、世界が抱えるエネルギー問題解決の手段として太陽光発電が注目されており、太陽光発電の普及に向け、発電コストの低減に向けた研究が各企業及び研究機関にて行われている。発電コスト低減の実現において、太陽電池製造コストの削減及び高効率化が重要であるが、低製造コストかつ高効率な太陽電池用材料として液相結晶化シリコン薄膜(LPC-Si)が注目されている。実用化に向けて高効率化が不可欠であるが、現在、電気特性及び太陽電池特性に大きな影響を及ぼす LPC プロセスのパラメータの変化と得られる LPC-Si の特性の相関について、系統的な評価が不十分であり、高効率化に向けた指標がほとんど無いことが問題となっている。そのため、本論文では、LPC-Si 太陽電池の高性能化に向け、LPC-Si の電気特性向上の指標を得るため、LPC プロセス条件を系統的に変化させた際の電気特性や太陽電池特性を評価することを目的とした。電気特性や太陽電池特性の評価として、第2章で紹介したように、多数キャリア移動度、少数キャリアライフタイム、内部量子効率、セル I-V 特性を評価した。

第3章では基板ガラスの種類、プリカーサーの脱水素アニール条件、中間層及び光吸収層用ノンドーパ a-Si:H の成膜条件といった LPC 用サンプルの成膜方法の条件を変化させた際に LPC-Si に与える影響を評価し、各条件を決定した。その結果、PECVD で成膜したプリカーサーの脱水素に関する実験から、脱水素を伴う LPC プロセスでは基板ガラスはボロシリケートガラスを使用することが望ましく、脱水素アニールにおける昇温レートは低速が望ましいことが示された。また、アモルファスシリコンの屈折率を基準として、膜中のシリコン原子の密度が高い光吸収層用ノンドーパ a-Si:H の成膜条件を作製した。また、PECVD を用いてプリカーサーを成膜するにあたって、LPC-Si との界面は  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  である必要があることが示された。さらに、 $\text{SiO}_x$  がガラス基板からの不純物拡散防止膜の役割と共に、ガラスの変質の抑制にも影響することが示された。また、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の成膜条件を変化させ、各条件の膜を用いた LPC-Si セルの特性を比較することで、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜中の酸素量を増加させることでパッシベーション能力が向上することを確認した。

第4章では、LPC-Si 中のドーパント密度を変化させ、太陽電池特性及び電気特性に及ぼす影響を評価した。本研究ではドーパントが活性化することで生成される多数キャリアに関して、ホール測定を用いて多数キャリア密度を評価し、ドーパント密度の指標とした。本研究より、ドーパントソース層の膜厚を変化させることで、LPC-Si 中の多数キャリア密度を精度良く制御可能であることを確認した。また、LPC-Si 中へのドーパントの均一な拡散及びほぼ全てのドーパントの活性化を確認した。また、結晶粒界での多数キャリア捕獲モデルを用いた移動度の解析から、低キャリア密度領域において多数キャリアの移動を制限する要因に関して、目視で確認可能な粒界以外に結晶粒中の欠陥や LPC-Si 膜厚方向の粒界等の影響があることが示唆された。また、高キャリア密度領域においてはイオン化したドーパントによるキャリアの散乱が多数キャリアの移動を制限すること

が示唆された。さらに、ライフタイムに関しては、多数キャリア密度の低下に伴い一様に増加することが確認された。また、太陽電池特性に関して、高キャリア密度領域においては少数キャリア拡散長が大きく影響し、低キャリア密度領域においては多数キャリアの輸送の影響が大きいことが示唆された。

第5章では、レーザーのスキャン速度が LPC-Si の結晶粒径、電気特性及び太陽電池特性に与える影響を評価した。本研究により、低速のレーザースキャン速度で LPC を行うことにより、結晶を大粒径化することが可能であることが確認されたが、極端に低速にした場合、過剰な熱によりガラスの変質が引き起こされ、結晶成長を阻害することが示された。また、結晶粒径と多数キャリア移動度の相関から、結晶粒界が多数キャリアの移動に影響することが示された。加えて、セル特性の解析から、少数キャリアの移動も粒界により影響される可能性があることが示唆された。一方で、少数キャリアライフタイムに関しては、結晶粒界ではなく粒内の欠陥や、LPC-Si 深さ方向などの目視で確認不可能な粒界の影響が大きいことが示唆された。上記の結果から、粒界及び粒内の欠陥の両方が少数キャリア拡散長に大きく影響することが示唆された。

第4章において得られた最高の  $V_{oc}$  を得たドーピング条件に加え、第5章で得られた最も少数キャリア拡散長が長くなるスキャン条件を用いた  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  の比較的広い面積の n 型 LPC-Si セルにおいて、最大  $583\text{ mV}$  の、水素プラズマを用いた欠陥終端を行っていないセルの中では世界最高の  $V_{oc}$  が得られた。

以上のように、本研究では、LPC-Si の高性能化に向けた多くの重要な知見を得ることが出来た。

## 6-2 今後の展望

本研究においては大気中で基板温度  $600^\circ\text{C}$  においてレーザースキャンを行ったが、今後、レーザーのスキャン速度に加え、真空中での LPC や、LPC 時のヒーター温度及び LPC 後のヒーター温度の冷却レートに関しても、LPC プロセスが結晶成長に与える影響を評価するため、LPC-Si 深さ方向の粒界や LPC-Si 中の欠陥密度の実験的な評価を行う必要がある。また、レーザースキャン速度を一定とした状態で、レーザーパワーの許容幅の中でパワーを変更した際に粒径・欠陥や電気特性に与える影響に関しても評価する必要がある。加えて、LPC-Si 中の結晶粒界や欠陥が少数キャリアの移動や再結合に及ぼす影響を解明するため、LPC-Si 中の少数キャリア拡散長及を実験的に評価する必要がある。また、水素プラズマパッシベーションにより LPC-Si 中の欠陥を水素終端することで、電気特性の改善が期待される。また、くし型電極やサンドイッチ型電極を用いたセル構造の改善により、LPC-Si 太陽電池の高効率化を行う必要がある。

## 謝辞

本論文執筆にあたり、研究の根底にある物理から丁寧にご指導下さり、博士課程学生として研究を進める上で多くの御支援を下さいました、指導教官である筑波大学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻櫻井岳暁先生に心から感謝申し上げます。また、博士課程への入学志望当時、太陽電池分野に関して素人同然であった私を学生として受け入れて下さりご指導下さいました、秋本克洋先生に心より感謝申し上げます。また、サンプルの解析手法等に関しまして、数々のご助言を下さいました同研究室 Muhammad Monirul Islam 先生に心から感謝致します。

博士論文の審査を務めて頂くと共に多くのご助言を下さいました、筑波大学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻佐々木正洋教授、同研究科物質・材料工学専攻関口隆史教授、産業技術総合研究所太陽光発電研究センター同センター長松原浩司様に心より感謝申し上げます。また、松原様におかれましては、産総研にリサーチアシスタントとして雇用して頂き、研究にご助力頂きましたことに関しましても心より感謝申し上げます。

私の社会人時代に初めて産総研に受け入れて下さり、それ以来常に研究や日々の業務をサポートし続けて下さいました、産業技術総合研究所太陽光発電研究センター研究員松井卓矢様に心より感謝申し上げます。また、日々の研究から論文や学会発表の資料作成に至るまで、数々のご助言を下さいました同研究センター研究員齋均様に心より感謝致します。また、実験装置の使用に関しまして多くのご助力を賜りました、熊谷日出生様、福寿鉄也様に心より感謝致します。

液相結晶化シリコン薄膜の研究を進める上で、先行研究を行ってきた立場から数多くのご助力を頂きました、ドイツ Helmholtz Zentrum Berlin の Daniel Amkreutz 様、Natalie Preissler 様、Paul Sonntag 様、David Eisenhauer 様、Stefan Gall 様、Onno Gabriel 様、Bernd Stannowski 様、Rutger Schlatmann 様、Bernd Rech 様に心より感謝申し上げます。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の御協力のもと実施致しました。関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に、私の博士課程進学を始め常に私の進む道を応援して下さい、私を支え続けて下さった両親に心からの感謝を申し上げます。

## 関連論文

### 査読付き論文

H. Umishio, T. Matsui, H. Sai, T. Sakurai and K. Matsubara, “Impact of carrier doping on electrical properties of laser-induced liquid-phase-crystallized silicon thin films for solar cell application,” Japanese Journal of Applied Physics **57**, 021302 (2018).

### 学会発表

#### 国内学会

海汐寛史、松井卓矢、齋 均、櫻井岳暁、松原浩司

「ラインレーザーを用いた液相結晶化シリコン薄膜の形成と評価：レーザースキャン速度依存性」、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 14-049、福岡市、2017 年

海汐寛史、松井卓矢、齋 均、櫻井岳暁、松原浩司

「太陽電池応用に向けたガラス基板上への液相結晶化シリコン薄膜の形成と評価」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 14-017、横浜市、2017 年

#### 国際学会

H. Umishio, T. Matsui, H. Sai, T. Sakurai and K. Matsubara

“PREPARATION AND EVALUATION OF LIQUID-PHASE-CRYSTALLIZED SILICON THIN FILMS ON GLASS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATION”, PVSEC-27, 1TuPo.10, Otsu, Japan, 2017