

トライアルユース実施報告書

実施課題番号：2005A0262-NI-np -TU

実施課題名：微小角入射 X 線散乱による太陽電池用アモルファスシリコン薄膜の非品質構造解析—光劣化特性の相関の検討

実験責任者所属機関及び氏名：富士電機アドバンステクノロジー株式会社 高野章弘

使用ビームライン：BL46XU

実験結果：

目的

アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池は量産性、大面積化という点において優れており、クリーンエネルギーの普及において注目されている。この太陽電池の変換効率は使用時に光照射劣化を伴うため、電池性能を評価する際には劣化が平衡に達した後の変換効率で評価される。そのため、太陽電池開発においては初期特性の向上だけではなく、光劣化抑制も非常に重要となっている。

従来この光劣化は CVD 成膜時に膜中の混入する SiH₂ 結合が原因と考えられており、膜中 SiH₂ 結合比を抑制する対策がとられている。しかし最近の我々の研究結果から、十分に SiH₂ 比を抑制しているにもかかわらず成膜プロセスによって光劣化特性に差が生じており、成膜プロセスの工夫による更なる光劣化特性改善の可能性が示唆されていることから、そのメカニズム解明が期待されている。

この成膜プロセス依存性はプラズマエネルギーが高いほど光劣化特性が大きくなる傾向を持つことから、成膜時に a-Si の原子構造が受けるプラズマイオンによるダメージあるいは、高プラズマエネルギーによる気相中クラスタリングが原因と予想されるが、これまでこの a-Si 薄膜の構造評価が行われていないため、検証できていない。そこで我々は微小角入射 X 線散乱(GIXS)測定を行って、得られた X 線散乱のハローパターンから a-Si 薄膜の原子動径分布関数を導出しその構造評価を行い、成膜プロセスに対するアモルファス構造の依存性を検討した。

実験

GIXS は薄膜の X 線散乱測定法であり、図 1 の概念図のように測定試料に対する X 線の入射角を全反射条件にして試料表面からの侵入深さを抑制することにより基板からの散乱を抑えて薄膜からの X 線散乱信号のみを精度良く測定することができる。特に非品質のハローパターンを測定するにはバックグラウンドノイズの低減は必須である。

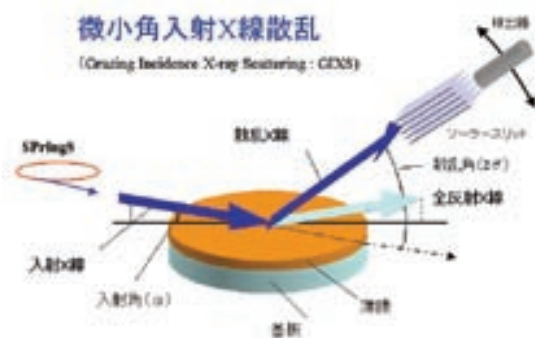


図 1 GIXS 概念図

実験は BL46XU の回折計を用いた。そのレイアウトを図 2 に示す。試料周りは空気からの散乱によるバックグラウンドを抑制するため He チャンバーで覆った。

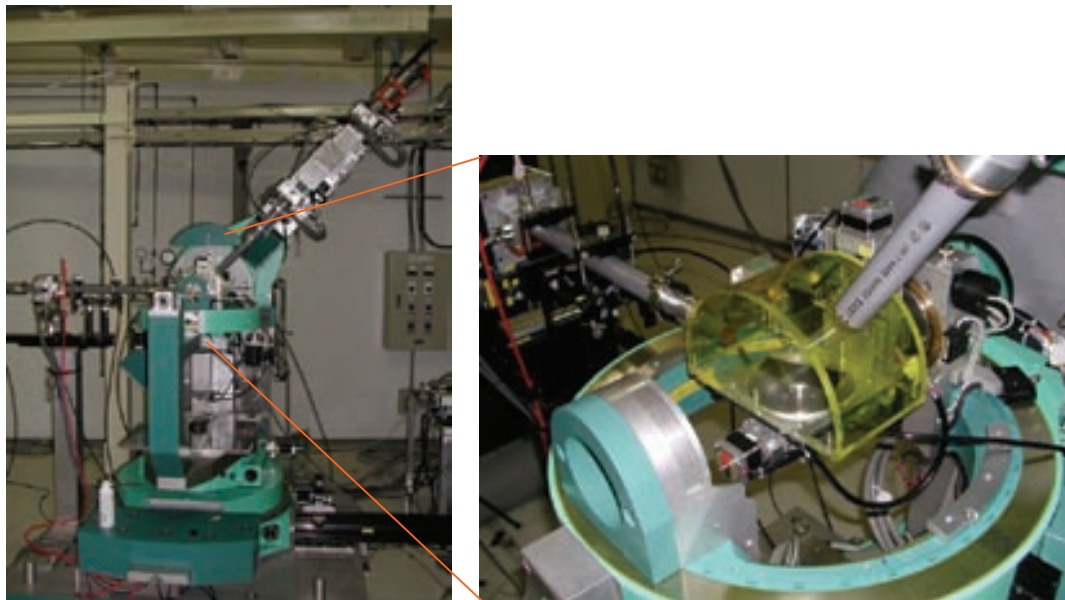


図 2 実験レイアウト(写真:JASRI 佐藤提供)

この手法には入射条件を全反射条件にするために試料表面が平坦な鏡面であることが必要である。a-Si 薄膜試料は Si より全反射臨界角の大きい Ge の単結晶基板の上に成膜した。膜厚は 300nm、基板の厚みは成膜時に反りが生じないように 5mm 厚の厚いものを使用した。実験に使用した X 線のエネルギーは 20 KeV である。試料表面への X 線の入射角は、a-Si 薄膜と Ge 基板の界面で X 線が全反射する条件である Si と Ge の全反射臨界角 (Si : $\theta_c = 0.09^\circ$ 、Ge : $\theta_c = 0.13^\circ$) の間の 0.1° に設定した。

a-Si 薄膜試料は構造の成膜プロセス依存性を検討するため、光照射劣化特性に影響のあるプラズマエネルギーの大小 2 種、および成膜速度の大小 2 種の $2 \times 2 =$ 計 4 種類作成した。それぞれのパラメータ値を表 1 に示す。表中の V_{pp} は、CVD チャンバーのカソード電極の高周波電圧の振幅値で、プラズマエネルギーの指標である。それぞれの条件で製作した太陽電池の光照射 (200 時間) 前後の変換効率を V_{pp} 値に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。また光照射劣化による構造変化を検討するため、光照射前後の試料を用意し、測定試料は成膜プロセスの違い : 4 種 \times 光照射劣化前後 : 2 種 = 計 8 個用意した。

sample No.	成膜 speed [nm/min]	V_{pp} [V]
V3-630	9.2	194
V3-631	10.4	133
V3-632	22	144
V3-633	20.5	184

表 1. 測定試料の成膜パラメータ

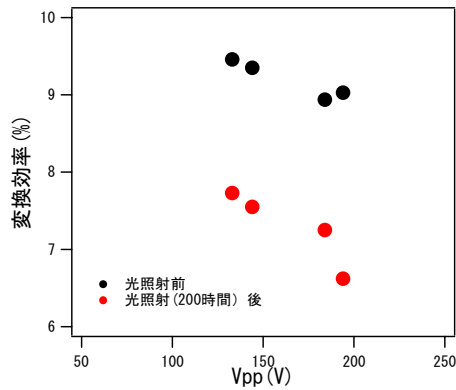


図3 測定試料の作成条件で作成した太陽電池の変換効率の V_{pp} 依存性
(黒：光照射前、赤：光照射 (200 時間) 後)

実験結果

図4に測定で得られたX線散乱データ(図4①)とそのハローパターンから抽出された干渉散乱因子(図4②)の一例を示す。波数 $Q=$ 約 16 \AA^{-1} まで十分統計のよいデータが得られている。

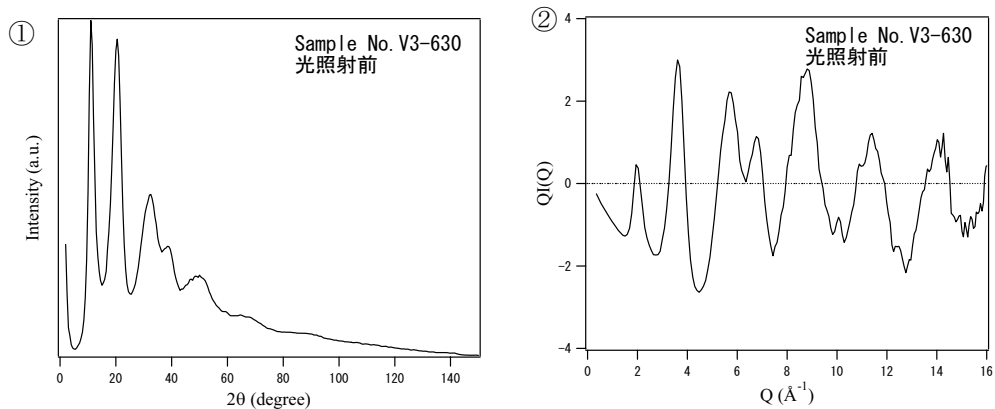


図4 Sample No.V3-630 光照射前試料の微小角入射X線散乱測定データ(①)とこのデータから抽出した干渉散乱因子(②)

この干渉性散乱因子をフーリエ変換し、原子動径分布関数(Radial Distribution Function : RDF)を導出して試料間の比較を行ったものが図5である。Si-Siの第1,2,3近接原子対に相当するピーク(矢印)がはっきり確認できる。

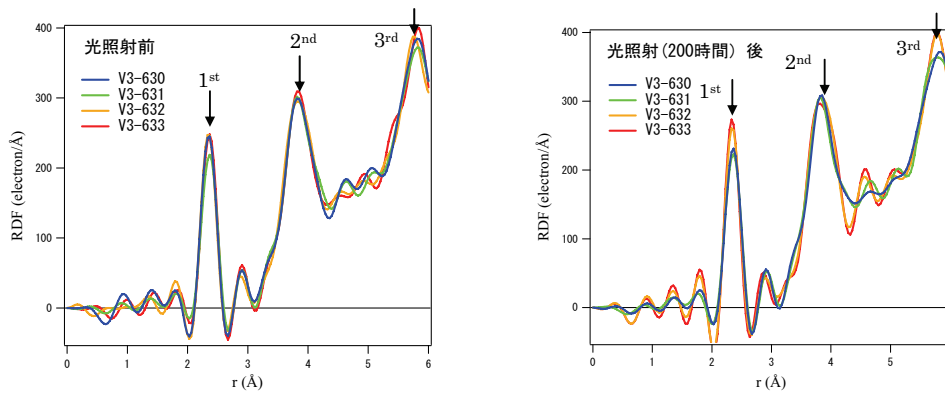


図5 a-Si 薄膜の原子動径分布関数の成膜プロセス依存性
 ①照射前 ②照射 (200 時間) 後

照射前後それぞれについて各試料の RDF を比較すると、各ピーク位置、ピーク強度ともほとんど差異はない。第 1 ピークについては若干ピーク強度に違いが出ているように見えるが、配位数に相当するピーク面積をそれぞれ比較してみると (図参照) V_{pp} に対する傾向は確認できず、有意な差は認められない。

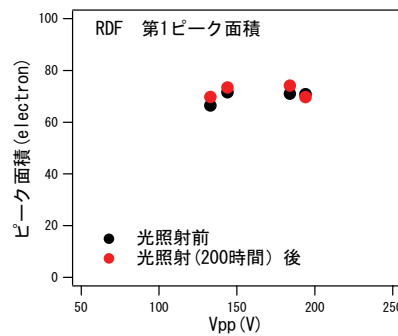


図6 a-Si 薄膜の原子動径分布関数第 1 ピーク面積の成膜プロセス依存性

また、照射前後の RDF を比較してみたのが図 7 である。これについても変化は見られなかった。

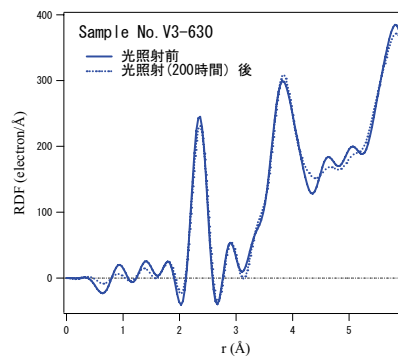


図7 Sample No.V3-630 試料の原子動径分布関数の照射前後の比較

まとめ

太陽電池用アモルファスシリコン薄膜について微小角入射 X 線散乱測定を行い、得られた X 線散乱データから薄膜の原子動径分布関数を導出してアモルファス構造を評価し、その成膜プロセス依存性を調べた。その結果、成膜プロセスの違いによる太陽電池特性の傾向を説明できるような、薄膜の動径分布関数の違いは確認できなかった。

光照射劣化の原因としてはその候補の一つとして、原子間の結合の弱い部分が光照射によって切れてダングリングボンドを生じ、これがトラップ順位となって変換効率を下げていることが予想されている。このような「結合の弱さ」につながる構造欠陥については、物質中の原子の平均的位置情報を与える X 線散乱による動径分布解析では鈍感である可能性がある。このような情報については原子間結合に参加している電子の状態について注目したほうがより直接的である。そこで今後の展開として、XPS 等の電子の化学状態をより直接的に検出可能な方法で進めることを検討している。