

# 4. 膜質とデバイス

## 4. Film Properties and Device Performance

# 4.1 トライオード型プラズマ CVD 法を用いた 高効率アモルファスシリコン太陽電池の開発

## 4.1 High-Efficiency Amorphous Silicon Solar Cells Prepared by Triode-Type Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

松井卓矢

MATSUI Takuya 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター (原稿受付:2015年2月2日)

トライオード型プラズマ CVD (三極放電)法で製膜した水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は従来のも のに比べて光劣化が小さく,近年,この手法を用いて作製した単接合 p-i-n 型 a-Si:H 太陽電池で世界最高の安定化 効率 10.2% を達成した.本節ではトライオード型プラズマ CVD のプロセスと,得られる a-Si:H の膜質やデバイス 特性,光劣化特性について解説する.また, a-Si:H 光吸収層以外の高効率化技術について紹介し,最後に今後の課 題を述べる.

#### Keywords:

PECVD, triode, amorphous silicon, solar cell, light-induced degradation

#### 4.1.1 はじめに

薄膜シリコンは省資源で大規模生産が可能な太陽電池材 料であり、これまでにアモルファスシリコン (a-Si:H) と微 結晶シリコン (μc-Si:H) を組み合わせた二接合 (タンデム 型)太陽電池が実用化されている.このタイプの太陽電池 では、初期値で14-15%[1,2]の変換効率が報告されている が、Staebler-Wronski効果[3]として知られる a-Si:Hの光劣 化のために光照射後の安定化効率は約12%にとどまる[4]. そのため、薄膜シリコン太陽電池では a-Si:H の光劣化を低 減・抑止することが長年の課題となり、これまでに光劣化 の小さい a-Si:H の製膜手法についていくつかの報告がなさ れている.しかし、太陽電池デバイスで高効率と低光劣化 を同時に実現する技術は開発されていない.

a-Si:H の製膜に最も広く用いられている手法はプラズマ 援用化学気相堆積法(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, プラズマ CVD)である.これは,モノシラン (SiH<sub>4</sub>)ガスを高周波放電により分解し,ガラス基板などに a-Si:Hを製膜する方法である.プラズマ CVDにはプラズマ の生成法によって多様なプロセスがあるが,平行平板電極 を用いた容量結合型プラズマ CVD が大面積薄膜シリコン 太陽電池の製膜に適用されている.プラズマ中で SiH<sub>4</sub> は電 子との衝突により Si や SiH<sub>n</sub>(n=1,2,3) などの活性種(ラ ジカル),H 原子,それらのイオンに分解されるが,この中

で a-Si:H の製膜に寄与する主な前駆体ラジカルは電気的に 中性な SiH<sub>3</sub> と考えられている [5,6]. 一方, SiH<sub>3</sub> 以外のラ ジカル (Si, SiH, SiH<sub>2</sub>) は, 寿命が短いため気相中の密度 が低く膜成長への寄与は少ないが、膜質には影響を与え る. たとえば, SiH<sub>2</sub> ラジカルは SiH<sub>4</sub> 分子との 2 次反応を起 こしやすい性質をもち、反応の繰り返しで質量の大きい高 次シランラジカル (Si<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) が発生する. これらの反応性の 高いラジカルが膜に取り込まれるとナノメートルサイズの ボイドを含む疎なネットワークとなり Si-H<sub>2</sub> 結合濃度(あ るいはボイド表面に密集する Si-H<sub>n</sub> 結合) が増加する [7]. また,このような構造を示す a-Si:H は光劣化が大きいこと が知られている[7,8]. 最近の電子常磁性共鳴による実験 によると、ボイド内表面において発生する光誘起欠陥(ダ ングリングボンド)が a-Si:H の光劣化に寄与していること が示唆されている[9]. したがって,ボイド (Si-H<sub>2</sub> 結合密 度)の少ない緻密な a-Si:H を形成することが光劣化を抑制 する一つの指針となる.

筆者らのグループでは、光劣化を誘発する高次シランラ ジカルの寄与を低減する手法としてトライオード型プラズ マ CVD (三極放電)法を提案している.本節では、トライ オード型プラズマCVDを用いて光吸収層を製膜したa-Si:H 太陽電池の特徴とその高効率化技術について解説する.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, IBARAKI 305-8568, Japan

author's e-mail: t-matsui@aist.go.jp

## 4.1.2 トライオード型プラズマ CVD を用いた太 陽電池の作製

図1に実験で使用したトライオード型プラズマ CVD 装置の概略図と実際の放電の様子を示す[10-12].この装置は、一般的な薄膜シリコンの製膜方法である平行平板電極を用いたダイオード型プラズマ CVD 法とは異なり、2枚の平行平板電極(アノードおよびカソード)の間に第3の電極として金属メッシュを挿入した構造をもつ.メッシュ電極に負のバイアス電圧(-25 V)を印加することでプラズマをカソード電極とメッシュ電極の間に閉じ込めることができる.このプラズマのリモート化により a-Si:H の製膜速度(~10<sup>-1</sup> nm/s)は一般的なダイオード法の製膜速度(~10<sup>-1</sup> nm/s)に比べて低くなる問題が生じるが、膜質の低下を招く高次シランラジカルが基板に到達する割合を低減することができる.

図2はダイオード型およびトライオード型プラズマ CVDで製膜したa-Si:Hの赤外吸収スペクトルで,Si-H<sub>n</sub>結合 の伸縮振動モードが現れる波数領域について示している. 膜中の水素濃度は

$$C_{\rm H} = \frac{P}{D} \int \left[ \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \right] d\omega \times 100 \text{ at.\%}$$
(1)



図1 (a) トライオード型プラズマ CVD の概念図と(b) 放電の写 真[12].



図2 ダイオード型およびトライオード型プラズマCVDで製膜した a-Si:Hの Si-Hn 伸縮振動赤外吸収スペクトル.破線は Si-H (~2000 cm<sup>-1</sup>) および Si-H<sub>2</sub> (~2100 cm<sup>-1</sup>) 結合 ピークのフィッティング結果を示す[14].

の式から求められ、P は各結合モードにおける比例定数、 D は a-Si:H の原子密度( $5.0 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>)、a は光吸収係数、  $\omega$  は波数である.ここで、 $P=9.0 \times 10^{19}$  と  $2.2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> をそれぞれ Si-H( $\omega \sim 2000$  cm<sup>-1</sup>) と Si-H<sub>2</sub>( $\omega \sim 2100$  cm<sup>-1</sup>) 結合密度の定量に用いた[13].ダイオード型およびトライ オード型プラズマ CVD で製膜した a-Si:H の Si-H 結合密度 はどちらも約 10 at.%とほぼ同程度であるが、Si-H<sub>2</sub> 結合密 度はそれぞれ 2.1 と 0.7 at.%と差がみられる[14].トライ オード型プラズマ CVD で得られる低い Si-H<sub>2</sub> 結合密度は、 a-Si:H の膜構造が緻密であることを示唆し、実際、膜中の ボイド密度が低いことが陽電子消滅スペクトル測定により 観測されている[15].

図3に本研究で作製したスーパーストレート型 a-Si:H 太陽電池の構造を示す. 基板には旭硝子社製ガラス基板を 用い,ガラスの片側には透明電極(TCO)としてテクス チャを付与したSnO2層がコーティングされている (Asahi-VU).次に,TCO/Si界面の反射防止層として TiO<sub>2</sub>/ZnO 層のコーティングを行い(後述),その上に、プ ラズマCVDを用いて p,i,n型シリコン層を順番に製膜する. 光吸収層であるi層はダイオード型およびトライオード型 プラズマCVDを用いて製膜した.また、ドープ層は一般的 なダイオード型プラズマCVDで製膜し,p層は μc-Si:H:B/a-SiC:H:B/a-Si:Hの3層構造, n層はμc-Si:H:P の1層構造とした. その後, ZnO/Ag/ZnO (1.04 cm<sup>2</sup>) の裏 面電極をスパッター法により形成する(最裏面のZnO層は Agの変質を防ぐ保護層として用いており、太陽電池デバ イスとしては機能していないため、図には示されていな い). 最後に160℃, 2時間のアニーリングを行い, デバイ スが完成する.

太陽電池の電流電圧測定はソーラーシミュレーターを用 いて基準太陽光スペクトルの光照射下 (air mass1.5, 照射 強度:100 mW/cm<sup>2</sup>, セル温度: $T_{cell}=25$ ℃)で行った.短 絡電流密度 ( $J_{sc}$ )の過大評価を避けるため,光照射面にデ バイス面積よりわずかに小さい開口面積 (1.00 cm<sup>2</sup>)をも つマスクをつけて評価した.太陽電池の光劣化試験は,加 速劣化条件 (300 mW/cm<sup>2</sup>, 60℃, 6 h,端子開放)と標準 的な劣化条件 (100 mW/cm<sup>2</sup>,50℃, 1000 h,端子開放)の下 で行った[14].後者の条件で光劣化試験を行ったいくつか



図3 本研究で作製した a-Si:H 太陽電池の基本構造.

のサンプルについては,産業技術総合研究所・太陽光発電 工学研究センター・評価標準チームの高精度評価技術によ り特性を評価した.

図4は、光劣化試験の間に測定した太陽電池特性の推移 をプロットしたもので、光吸収層をトライオード型プラズ マCVD(製膜速度:3.4×10<sup>-2</sup> nm/s)と一般的なダイオー ド型プラズマCVD(製膜速度:2.3×10<sup>-1</sup> nm/s)で作製し たものを比較している[16].光劣化開始前の初期特性は相 違ないものの、長時間の光照射により劣化の度合いが異な ることがわかる.ダイオード型プラズマCVDで作製した 太陽電池は2割近く変換効率が低下しているのに対して、 トライオード型プラズマCVDで作製した太陽電池の光劣 化は1割程度にとどまる.トライオード型プラズマCVD で作製した太陽電池は、光劣化による曲線因子(Fill Factor, FF)の低下が小さいことが特徴である.

図5は, Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy (FTPS) [17, 18] を用いて評価したこれらの太陽電池のサ ブバンドギャップ領域の量子効率スペクトルで、光劣化前 後の結果を示している[16]. 図からわかるように、光劣化 後において、トライオード型プラズマ CVD で作製した太 陽電池は1.5 eV以下のエネルギー領域で低い吸収を示して おり,劣化後の太陽電池の特性と整合している.つまり, 光劣化はバンドギャップ内に発生する光誘起欠陥により支 配されていることがわかる.興味深いことに、初期のサブ バンドギャップ吸収は、トライオード型よりもむしろダイ オード型プラズマ CVD で作製したものが小さい値を示し ており、これは欠陥密度が一定の値以下になると太陽電池 特性に影響を及ぼさないことを示唆している。なお、ダイ オード型プラズマ CVD で作製した太陽電池が低い初期欠 陥を示す理由は、より多くの水素を含有していることに起 因していると考えられる. つまり, 膜中の水素は初期の欠 陥を低減する効果がある反面, 光誘起欠陥を発生しやすく する作用があるといえる.

図6は太陽電池特性の光吸収層膜厚依存性 (t<sub>i</sub>=100-390 nm)を示したもので、ダイオード型とトラ イオード型プラズマ CVD で作製したものを比較している



図 4 ダイオード型およびトライオード型プラズマCVDで光吸収 層(i層) 250 nm を製膜した a-Si:H p-i-n 型太陽電池の光照 射安定性(光劣化条件:100 mW/cm<sup>2</sup>, 50℃, 1000 h, 端子 開 放)[16]. (a)短 絡 電 流 密 度 J<sub>sc</sub>, (b)開 放 電 圧 V<sub>oc</sub>, (c)曲線因子 FF, (d)変換効率 Effi..

[12].どちらの太陽電池も,初期状態においては,i層の膜 厚の増加とともに Jsc が増加し変換効率も増加する.しか し光劣化後においては、ダイオード型プラズマ CVD を用 いた場合,膜厚増加とともにFFが大きく低下するため,光 劣化の影響は膜厚が厚くなるにしたがって顕著になる.そ の結果,光劣化後の変換効率は膜厚 200 nm 付近で最大と なり,それより厚くすると劣化後の変換効率はむしろ低下 している.一方,トライオード型プラズマ CVD を用いて作 製した太陽電池では,FFの膜厚依存性が小さいため,変換 効率は i 層膜厚が 200-400 nm の範囲でほぼ一定の値を示 す.このように,より厚い膜厚で高い安定化効率が得られ る点は,後述のタンデム型太陽電池の高効率化に重要であ る[19].

## 4.1.3 高効率化技術

これまで, a-Si:H 太陽電池の作製には市販の Asahi-VU



図5 FTPS により測定した a-Si:H 太陽電池 (i 層膜厚:250 nm) のサブバンドギャップ領域における量子効率.破線:初 期,実線:光劣化後 (光劣化条件:100 mW/cm<sup>2</sup>,50°C, 1000 h,端子開放)[16].



図 6 ダイオード型 (三角) およびトライオード型 (丸) プラズマ CVD で光吸収層を製膜した a-Si:H 太陽電池の I-V 特性の i 層膜厚依存性 (初期:open, 光劣化後:closed, 光劣化条 件:300 mW/cm<sup>2</sup>, 60℃, 6 h, 端子開放)[12]. 基板を使用してきたが、 さらなる高効率化を検討するため に、より高い光閉じ込め効果が期待できる高ヘイズ SnO<sub>2</sub> コート基板(旭硝子社製)を使用した.この基板は Asahi-VU に比べて大きいテクスチャ構造をもつために、分光へ イズ率(散乱光/全光線透過光×100(%))は全波長領域 において高い値を示す[16]. その結果,太陽電池の量子効 率スペクトルは長波長領域において改善し, Jsc は約 0.3 mA/cm<sup>2</sup> 増加する. なお, この時, 開放電圧(V<sub>oc</sub>)と FF は殆ど変化しないため、Jscの増加が変換効率の改善に寄与 する. また, SnO<sub>2</sub> とシリコンの界面で生じる反射ロスを低 減するために、TiO<sub>2</sub>(35 nm)/ZnO(10 nm)を界面に挿入し た[20]. TiO2 は屈折率中間層として機能し、ZnO は薄膜 シリコン製膜時に発生する原子状水素による TiO2 の還元 を防止する層として機能する.この反射防止層により,波 長 400-700 nm の範囲で量子効率は約 3 % 増加し Jsc は約 0.6 mA/cm<sup>2</sup> 改善できる[12]. さらにガラス表面に反射防 止処理を施すと量子効率のピークは92%程度に達する.な お,外部量子効率が100%に達しない理由は,透明電極や ドープ層での吸収によるもので、特にテクスチャを付与し た透明電極内部の光閉じ込め効果による光学ロスが大きい と考えられている.

a-Si:H 太陽電池の光劣化はi層の膜質だけではなく, それ 以外の層にも依存する.たとえば a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:Hp 層に関して は、寄生吸収ロスのみならず太陽電池の光劣化にも影響を 与えるため、この層をできるだけ薄くする設計が必要であ る[19].また、p-i界面には、a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H や a-SiO<sub>x</sub>:H などの 高バンドギャップのバッファ層を挿入することにより  $V_{oc}$ を増加させる技術が知られているが、そのような混晶材料 からなるバッファ層はかえって光劣化を増大させるため注 意が必要である.本研究では、一般的に用いられている a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H ではなく、高水素希釈条件で得られるワイド ギャップ a-Si:H をバッファ層として用いた.このバッファ 層は初期の  $V_{oc}$ を増加させる作用があるとともに、光安定 性にも優れている[19].

図7は最適化した a-Si:H 太陽電池の光劣化特性を示して いる.i層はトライオード型プラズマ CVD により製膜 し, 膜厚が $t_i$ ~190-230 nm の範囲のものを示している [16,21].初期特性には,i層の膜厚の違いに起因してある 程度のばらつきが見られるが,数百時間の光照射により特 性は殆ど収束・安定化している.1000時間の光照射後に太 陽電池の高精度評価を行った結果,10.11%の安定化効率を 確認した(**表1**).また,最近では,ガラス表面に反射防止





機能をもつモスアイフィルムを貼りつけた試料において, 10.22%の安定化効率を得ている[22]. この効率は、これ までに Benagli らが報告した 10.09% (J<sub>sc</sub> = 17.28 mA/cm<sup>2</sup>, Voc = 0.876 V, FF=0.665)の安定化効率 [23] をわずかに超 える値である.これらの太陽電池の特性を比較すると、安 定化効率はほぼ同等であるが、その他のパラメータには違 いが見受けられる.まず,今回得られた太陽電池の Jsc は比 較的低く、これは、光閉じ込め構造と光吸収層のバンド ギャップの違いに起因しているものと推察される.一方, 劣化後の FF は本研究で得られた太陽電池が高い値を示し ている.前述のように、FFは光劣化の度合いをよく反映す ることから、トライオード型プラズマ CVD で製膜した光 吸収層はより優れた光安定性を有していることが確認でき る. また, トライオード型プラズマ CVD で得られる a-Si:H を a-Si:H/µc-Si:H タンデム型太陽電池のトップセルに適用 した結果、これまでに安定化効率12.7%を達成している [19,21]. この値は最近Boccardらが報告した12.6%の記録 [24]を凌ぐ値で、本手法の優位性が多接合太陽電池におい ても示されている.

#### 4.1.4 まとめと課題

トライオード型プラズマ CVD 法を用いて光吸収層を製 膜した a-Si:H 太陽電池は、光誘起欠陥の生成が少ないこと に起因して光照射後に優れた発電特性を示す.その結果、 これまでの報告の中で最も高い安定化効率を単接合並びに タンデム構造のデバイスで実証し、a-Si:H の高光安定化と 高効率化に向けた材料・デバイス設計の指針を示すことが できた.しかし、トライオード型プラズマ CVD 法は製膜速

表1 トライオード型プラズマ CVD で a-S:H 光吸収層を製膜した太陽電池の初期および安定化後の光照射電流電圧特性.in-house 測定と AIST 高精度評価の結果を示す.なお、光劣化は 100 mW/cm<sup>2</sup>、50℃、1000 h、端子開放の条件下で行った.

ID	膜厚 (nm)	反射防止	状態	評価	$J_{\rm sc}({\rm mA/cm^2})$	Voc (V)	FF	Eff. (%)	面積 (cm <sup>2</sup> )
T130401-1-3	230	多層膜	初期	in-house	16.55	0.901	0.757	11.28	1.0
			安定化	in-house	16.12	0.896	0.694	10.02	1.0
			安定化	AIST	16.05	0.906	0.695	10.11	0.999
T131016-2-3	220	モスアイ	初期	in-house	16.83	0.890	0.753	11.27	1.0
			安定化	in-house	16.38	0.892	0.693	10.13	1.0
			安定化	AIST	16.36	0.896	0.698	10.22	1.001

度が低いことが課題であり,a-Si:H 太陽電池の光劣化が製 膜速度にどの程度依存しているかについてはっきりと解明 していない.まだ技術的な課題が残っているが,トライ オード型プラズマ CVD 法で高速製膜化を図り,一般的な 製膜速度領域(>10<sup>-1</sup>nm/s)においてダイオード法で得ら れるものと比較検証していく必要がある.一方,これまで の実験で,メッシュ電極の工夫等により極限的に製膜速度 を低くした条件下(<10<sup>-3</sup> nm/s)で作製したa-Si:H 太陽電 池においても一定の光劣化が残存することが観測されてい る[21].光劣化のさらなる抑制には,これまでにない新し いプロセス・デバイス開発が必要とされている.

### 謝 辞

本節で紹介した研究は、Adrien Bidiville 氏、齋均氏、鯉 田崇氏、近藤道雄氏(産総研)、前島圭剛氏、吉田功氏 (PVTEC)、斉藤公彦氏(PVTEC,現福島大)、末崎恭氏 (カネカ)、松本光弘氏(パナソニック)の協力を得て行っ た.また、試料作製・評価で協力いただいた宮城雄一氏、 佐藤芳樹氏、村田景悟氏、保月奈々氏(PVTEC)、高精度 評価を行っていただいた菱川善博氏、佐々木あゆ美氏、志 村陽哉氏(産総研)に感謝する.本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託 された事業(太陽光発電システム次世代高性能技術の開 発、薄膜シリコン太陽電池研究開発コンソーシアム)のも とで実施したもので、関係各位に感謝する.

#### 参考文献

[1] K. Yamamoto et al., Sol. Energy 77, 939 (2004).

- [2] M. Boccard *et al.*, Nano Lett. **12**, 1334 (2012).
- [3] D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [4] For a review, see e.g., A. Shah *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **119**, 311 (2013).
- [5] J.P.M. Schmitt, J. Non-Cryst. Solids 59-60, 649 (1983).
- [6] N. Itabashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 29, L505 (1990).
- [7] E. Bhattacharya and A.H. Mahan, Appl. Phys. Lett. 52, 1587 (1988).
- [8] T. Nishimoto *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 1116 (2002).
- [9] M. Fehr et al., Phys. Rev. Lett. 112, 066403 (2014).
- [10] A. Matsuda et al., J. Non-Cryst. Solids 59-60, 687 (1983).
- [11] S. Shimizu et al., J. Appl. Phys. 97, 033522 (2005).
- [12] T. Matsui and M. Kondo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 119, 156 (2013).
- [13] A. A. Langford *et al.*, Phys. Rev. B 45, (1992) 13367.
- [14] T. Matsui et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 21, 1363 (2013).
- [15] J. Melskens et al., IEEE J. Photovolt. 4, 1331 (2014).
- [16] T. Matsui *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1666, a01 (2014).
- [17] M. Vaneček and A. Poruba, Appl. Phys. Lett. 80, 719 (2002).
- [18] J. Holovskú et al., J. Non-Cryst. Solids 354, 2167 (2008).
- [19] T. Matsui et al., submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- [20] T. Fujibayashi et al., Appl. Phys. Lett. 88, 183508 (2006).
- [21] T. Matsui *et al.*, Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2013, p. 2213.
- [22] T. Matsui et al., Appl. Phys. Lett. 106, 053901 (2015).
- [23] S. Benagli *et al.*, Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition, Hamburg, Germany, 21-25 September 2009, pp. 21-26.
- [24] M. Boccard et al., IEEE J. Photovolt. 4, 1368 (2014).