

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーン  
エネルギー生成技術の創出」

研究課題「アモルファスシリコンの光劣化抑止  
プロセスの開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者: 岡本 博明  
(大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

プラズマCVD製膜プロセスの制御、ならびに製膜後の物理化学的処理によって「アモルファスシリコン(a-Si:H)の光劣化抑止プロセス」を開発し、「高光安定・高安定化後変換効率なa-Si:H系太陽電池」を実現することを目的としている。光電流活性層となるi型a-Si:Hにおける光劣化の主要因と考えられている膜中Si-H<sub>2</sub>結合を極限まで低減させるための高温製膜、ならびにそれに伴うp、nドープ層やp/i界面層等の改善に必須なワイドバンドギャップ材料(a-SiO:Hやa-SiC:H)の高品位化を含めた太陽電池構成技術に関わる総合的研究開発を、様々なプラズマプロセス検討や膜質・太陽電池特性評価解析を基盤として推進した(岡本・大阪大学グループ)。また、太陽電池形成後のポスト処理による光劣化抑止策も並行して行なった(山本・カネカグループ)。これらは、a-Si:H製膜・膜物性評価解析、ならびにa-Si:H系太陽電池形成に関するグループ間の密接な情報交換の下で行なわれたもので、結果として、高温製膜プロセス、およびポスト処理によって、a-Si:H膜ならびに単接合太陽電池の光安定性を改善できるとの最終目標に向かってのマイルストーン的研究成果が得られている。

「光劣化抑止製膜プロセスの開発」では、光劣化と密接に結びついているとされる膜中Si-H<sub>2</sub>結合密度の低減を目指して、実質基板温度400°C以上と、一般的条件よりも200°C以上も高い温度での膜成長、さらには、高温プロセスにおいて膜成長表面の水素熱脱離に起因する膜中欠陥密度増加を抑制するための高速製膜(1~2 nm/s)条件を採用した。その結果、Si-H<sub>2</sub>結合密度は0.3 at.%程度に低減し、初期および光劣化後の膜中欠陥密度を、10<sup>15</sup>~10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>の範囲内に抑えることに成功した。さらに、残留Si-H<sub>2</sub>結合について統計処理を行い、SiH<sub>3</sub>膜成長支配種等による膜成長時のサブサーフェイスにおける水素量および水素結合モード決定反応に支配されるSi-H<sub>2</sub>結合密度と、プラズマからの高次シラン系反応種やイオン種に起因するサブサーフェイスでの水素量や水素結合モード決定反応に依存しないSi-H<sub>2</sub>結合密度とに分離することが可能となった。また、このイオン種に起因するSi-H<sub>2</sub>結合は膜の光劣化への影響率が低いことを見出した。これらの結果から、光劣化を抑制するための高温プロセスにおけるプラズマ条件を精緻に決定することが可能となった。高温・高速条件で作製されるa-Si:H光活性層に適合する太陽電池としてデバイス構造から光電変換効率を支配するプロセス要因の微視的理解など総合的な解明を行った。本プロジェクト期間を通じp層の熱処理による狭光学ギャップ化を避ける防ぐサブストレート型(nip構造)太陽電池の採用、プロセス制御に必要なワイドギャップp層材料、ならびにn/i、p/i両界面バッファ層材料であるa-SiO:Hおよびa-SiC:H薄膜のプラズマCVDプロセス制御による高品質化、光劣化が制御されたアモルファスシリコン系太陽電池作製を行い、光劣化率10%以下を実現し、将来に向けた、さらなる光劣化率低減策への指針を得た。

また、超臨界流体処理や非平衡光加熱処理等、新規の処理方法を用いたアモルファスシリコンセルの安定化後出力向上検討をカネカグループにて進めた。これら処理方法を組み合わせた新たな新規ポスト処理方法を開発し、pin型(スーパーストレート型)構造のセルにて2%の安定化後出力向上が得られる結果を得た。また、本新規ポスト処理は、セルの活性層であるi層膜厚に対して効果の度合いが依存していることや、p層後に行うことでも効果を発現し、新規ポスト処理が光劣化抑制の観点で膜質改善に効果があることを示唆する結果が得られた。将来に向けてメカニズム解明等も含めた検討により、更なる光劣化抑制が期待できる。

## (2) 顕著な成果

### < 優れた基礎研究としての成果 >

#### 1. 光劣化後膜中欠陥密度の低減

高温・高速製膜環境で、光劣化後の欠陥密度を、 $10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$  の範囲内に抑えることに成功した。この光劣化後欠陥密度は、従来報告されてきた最小値に対応しており、**a-Si:H** ヘテロ単接合太陽電池における光劣化後変換効率 10~11%が十分に見込める域にある。

#### 2. 太陽電池接合構成見極め、およびワイドギャップ材料の開発

**a-Si:H** 太陽電池の光劣化後変換効率の改善を目指し、**pin** および **nip** 構造での現実的問題点を製膜プロセスの観点から解き明かし、また、ヘテロ接合化に必須なワイドギャップ **a-SiO:H** および **a-SiC:H** 薄膜のプラズマプロセス制御による高品質化に成功した。

#### 3. 新規ポスト処理によるアモルファスシリコンセルの安定化後変換効率の向上

新規に開発したポスト処理により、アモルファスシリコンセルの安定化後変換効率の向上を確認した。

### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

#### 1. 高温・高速製膜プロセス制御

高温・高速製膜環境で、光劣化後の欠陥密度を、 $10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$  の範囲内に抑えることに成功している。製膜速度 1~2 nm/s は、従来技術と比較して 3~6 倍であり、**a-Si:H** 系太陽電池の生産能力・低コスト化に資する点で、商品化を則する意義を有している。

#### 2. ワイドギャップ **a-Si:H** 系薄膜の開発

プラズマ CVD プロセスの理解を踏まえた新規制御法を確立し、光学ギャップが 2 eV 程度の **i** 型 **a-SiO:H** および **a-SiC:H** において、光学ギャップ 1.7~1.8 eV の **a-Si:H** と同等の低欠陥密度化に成功している。この技術は、タンデム型太陽電池の高効率化へと繋がるものである。

#### 3. 新規ポスト処理によるアモルファスシリコンセルの安定化後変換効率の向上

新規に開発したポスト処理により、アモルファスシリコンセルの安定化後変換効率を 2%程度向上できることを確認した。更に本処理を **i** 層製膜前の **p** 層のみに施すことでも効果が現れたことから、**p** 層自体あるいは接合界面由来の光劣化を抑制可能であることが示され、今後の光劣化抑制研究へ繋がる成果となった。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「大阪大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
岡本 博明	大阪大学基礎工学研究科	教授	H21.10～
松村 英樹	大阪大学太陽エネルギー 化学研究センター	教授	H21.10～
松田 彰久	大阪大学基礎工学研究科	特任教授	H22.4～
池田 茂	大阪大学太陽エネルギー 化学研究センター	准教授	H21.10～
傍島 靖	大阪大学基礎工学研究科	助教	H21.10～
佐田 千年長	大阪大学基礎工学研究科	契約技術員	H22.4～

研究項目：

- ・光劣化抑止（製膜）プロセスの開発／太陽電池における効果検証
- ・光劣化・構造変化の評価解析

#### ②「株式会社カネカ」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山本 憲治	株式会社カネカ	研究所長	H21.10～
末崎 恭	同上	主任	H21.10～
吉見 雅士	同上	基幹研究員	H22.6～
宇都 俊彦	同上	研究員	H22.6～
入江 暢	同上	研究員	H22.6～H25.3
河崎 勇人	同上	研究員	H23.9～

研究項目

- ・光劣化抑止(処理)プロセスの開発／太陽電池における効果検証

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

特になし

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3. 1 光劣化抑止(製膜)プロセスの開発/太陽電池における効果検証 (大阪大学・岡本グループ)

##### (1)高温・高速製膜による低光劣化 a-Si:H 膜の開発

a-Si:Hの光劣化は、膜中Si-H<sub>2</sub>結合やネットワーク乱れと強い関係があると考えられている。そこで、プラズマ診断やプラズマ製膜プロセスモデリング、ならびに様々なプラズマ環境で製膜されたa-Si:Hの光劣化挙動を含む基礎物性情報を踏まえて、a-Si:H薄膜、そしてa-Si:H太陽電池の光安定化・光劣化抑止のためのプラズマ製膜プロセスの開発を行う。a-Si:Hにおける膜中Si-H<sub>2</sub>結合含有の原因として、プラズマ気相中で生成する高次シラン系反応種(Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)の製膜への寄与によるものと、より本質的に製膜支配種であるSiH<sub>3</sub>ラジカルによるものがある。SiH<sub>3</sub>によるものは、通常の太陽電池作製に用いる製膜温度が太陽電池特性(pin, nip構造におけるp/i界面やn/i界面さらにp層やn層材料を含んだ接合特性)の保持を目的とした低温プロセス(250°C以下)であることに起因するものである。前者の高次シラン系反応種の寄与を低減させる方法としては、プラズマ中で生成された高次シラン系反応種を強制的に排気するマルチホロー電極を装着した装置構成を提案・製作を行った。また後者の低温プロセスに起因するSi-H<sub>2</sub>結合の含有に対する方法としては、400°C程度の高温プロセスによる太陽電池の作製を提案し、高温製膜プロセスを巡る様々な基礎データを取得した。

Si-H<sub>2</sub>結合の低減には高温プロセスによる太陽電池の作製方法が本質的であることから、高温プロセスによる太陽電池作製における問題点の抽出と解決法の提案を優先的に行った。まず、図1-1に示すように光活性層であるi層については、400~500°Cの高温で作製された膜中のSi-H<sub>2</sub>結合が赤外分光法における検出限界である0.3 at.%以下に低減できることを確認し、光誘起ダングリングボンド欠陥密度が大きく低減されていることも確認した。

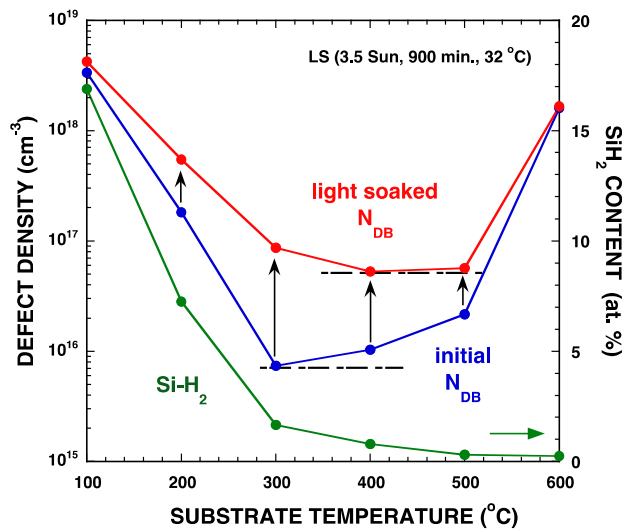


図1-1 a-Si:Hにおける欠陥密度挙動

図1-1で示されている500~600°C領域での光誘起欠陥密度の上昇は、3.2で述べるネットワーク乱れの増大に起因したものであると考えられる。なお、400°C以上の高温で作製された膜中には10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>以上の初期欠陥密度が観測されることから、欠陥密度の低減方法として以前に提案したPADS(Precursor Assisted Defect Suppression)法を採用した。この方法は、高温において膜成長表面から熱離脱する結合水素熱離脱速度を製膜支配種であるSiH<sub>3</sub>の供給速度(製膜速度に対応)によって凌ぐという方法であり、図1-2に示すように、製膜速度を高めるとともに、初期および光劣化後の欠陥密度の低減が実現し

ている。また、ガス圧力や水素希釈率を調整することによって、光劣化後の欠陥密度  $1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  を達成することができた。このレベルの光劣化後欠陥密度は、例えば、トライオード CVD 法(産業総合研究所)等でも得られているが、本研究は、それらに比較して約 30 倍の製膜速度環境であるところに最大の特徴を有している。

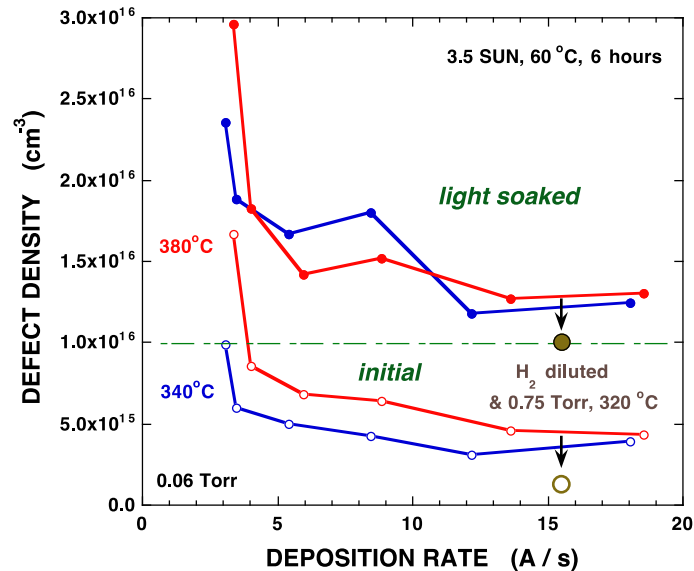


図 1 - 2 PADS 法による欠陥制御

さて、単接合 a-Si:H 太陽電池において、光劣化後(安定化)変換効率 11~12%を担保するには、光劣化後の欠陥密度を、 $10^{15}/\text{cm}^3$  台に抑えなければならないであろうことが、簡単なデバイスシミュレーションにより示唆されている。そのための指針を得るために、図 1-3 のような実験データ整理を行った。すなわち、膜中 Si-H、および Si-H<sub>2</sub> 結合密度と膜中全結合水素密度の関係である。

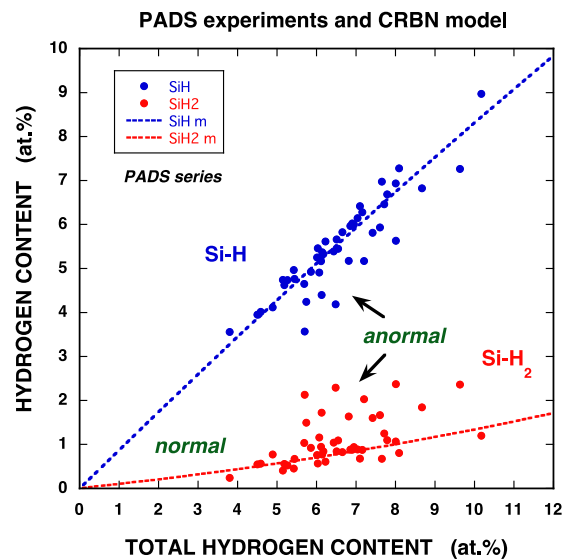


図 1 - 3 PADS 環境での膜中結合水素の形態

この図において、破線は“連続ランダムボンディング統計論モデル”による予測を示して

おり、このラインに乗っているデータポイント(normal と記載)は、膜中 Si-H<sub>2</sub> 結合が、主たる製膜種 SiH<sub>3</sub> に起因するものであり、外れているポイント(anormal と記載)は、高次シラン化学種やイオン種に起因するものであると考えられる。この二つの群で、光誘起欠陥密度がどうなっているかを描いたのが図1-4である。この図より、高次シラン化学種やイオン種に起因する Si-H<sub>2</sub> 結合は膜の光劣化への影響率が低いことが分かる。これらの結果から、光劣化を抑制するための高温・高速製膜プロセスにおけるプラズマ条件を精緻に決定することが可能となり、今後の発展に大きく寄与するものと期待される。

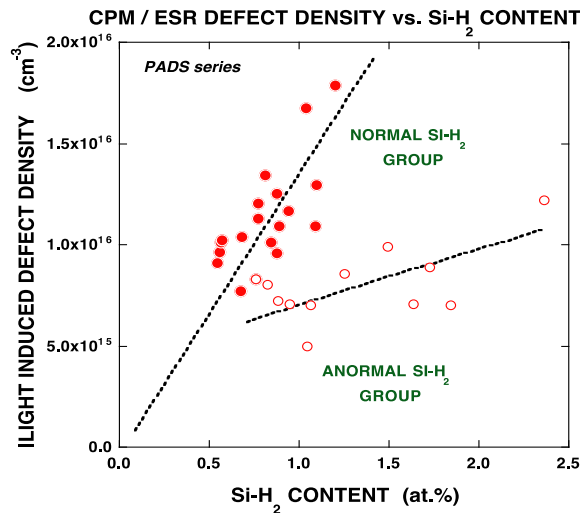


図1-4 光誘起欠陥密度と Si-H<sub>2</sub> 結合密度の関係

(2)高温製膜環境における太陽電池特性の評価・解析

上記(1)の高温プロセスによる単純 pin 単接合太陽電池の初期・光劣化後変換効率挙動の例を図1-5に示している。ここで、横軸基板温度はi層製膜時の温度であり、pin および nip は、p→i→n 層と形成したスーパーストレート型、n→i→p 層と形成したサブストレート型構造におけるデータである。nip 構造の場合を例にとると、400°C程度で、高い変換効率保持率・光劣化後変換率が得られていることが分かる。この結果は、図1-4で示した結果と整合した挙動であると言える。pin 構造で、高温製膜条件で、著しく太陽電池性能が低下するのは、i層高温製膜の下地となるp層の熱耐性が悪いことに起因していることが判明しており、高安定太陽電池の実現には、nip 構造が適していると判断される。

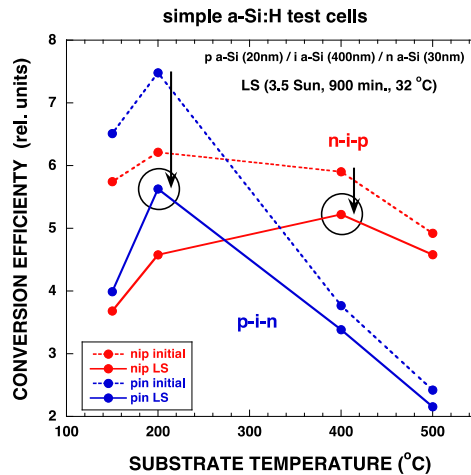


図1-5 高温製膜 a-Si:H 太陽電池の特性

しかしながら、図1-5から分かるように、nip構造では、初期の太陽電池性能が、pin構造に比較して低いとの決定的な問題を抱えている。その原因の一端は、図1-6に示した太陽電池量子効率・サブバンドギャップ領域スペクトルから、読み取ることができる。すなわち、n層上のi層では、p層上のi層に比較して、膜中欠陥密度が大きいことが分かる。

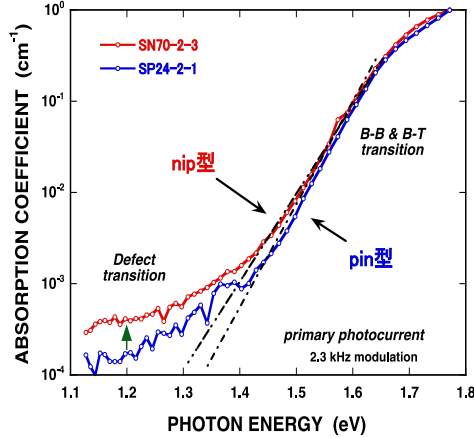


図1-6 サブバンドギャップ域量子効率スペクトル

このポイントは、一般に電子キャリア密度の高いn層上のi層製膜と、正孔キャリア密度の低いp層上のi層製膜では、i層製膜表面での、拡散SiH<sub>3</sub>種による欠陥補償効果が異なるとした従来には無い新規な“欠陥生成(誘起)モデル”(結果例を図1-7に示す)によって、説明することができる。このような効果は、nip構造の場合、n層近傍のi層のみならず、i/p接合界面近傍まで影響を及ぼし、欠陥密度(光生成キャリアの寿命)、そして、バンドプロファイル(キャリア輸送特性)などの悪化を通して、太陽電池性能を低下させることとなる。では、どうすれば良いかについての基本的アイデアは得られており、この終了報告書作成時点では、その具体化に挑んでいるところである。なお、この新規な“欠陥生成(誘起)モデル”は、pやnドープ層の電気物性のプラズマ製膜プロセス環境依存性への適用できるもので、関連基礎科学領域への波及効果は多大であると考えられる。

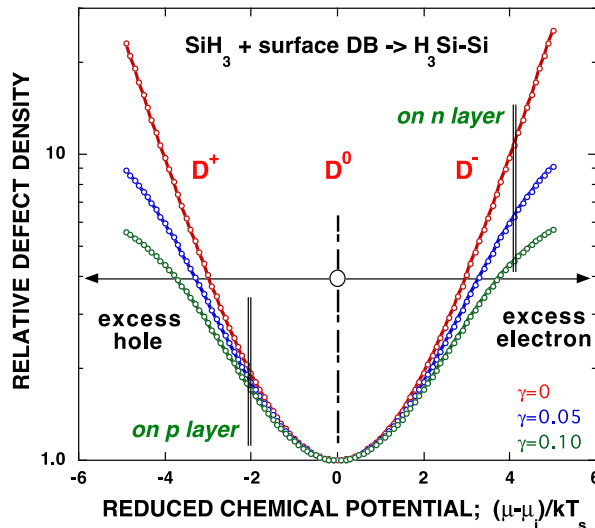


図1-7 下地環境化学ポテンシャルとi層中欠陥密度



### (3)高品位ワイドギャップ a-Si:H 系薄膜の開発

上記、サブストレート型 (nip 構造) 太陽電池作製プロセス制御に必要なワイドギャップ p 層材料、ならびに n/i, p/i 両界面バッファ層材料である a-SiO:H および a-SiC:H 薄膜のプラズマ CVD プロセス制御による高品質化にも成功した。その a-SiO:H における例を図 1-8 に示す。これらプロセス制御は、OES (Optical Emission Spectroscopy) 等のプロセス診断を駆使したプロセスの微視的理解に基づいて行われたものである。これにより、高品質膜 (欠陥密度  $10^{15}/\text{cm}^3$ ) が必須である物性測定が可能となり、これら材料における局在準位状態や、異種材料界面におけるバンドオフセット等 (太陽電池界面材料としてのプロセス条件を含んだ適合性) が明確になった。これらの知見に基づき、高温・高速条件におけるアモルファスシリコン系太陽電池作製を行い、光劣化率 10%以下の太陽電池を実現した。現在は、さらなる高効率化・光劣化率低減に挑戦している。

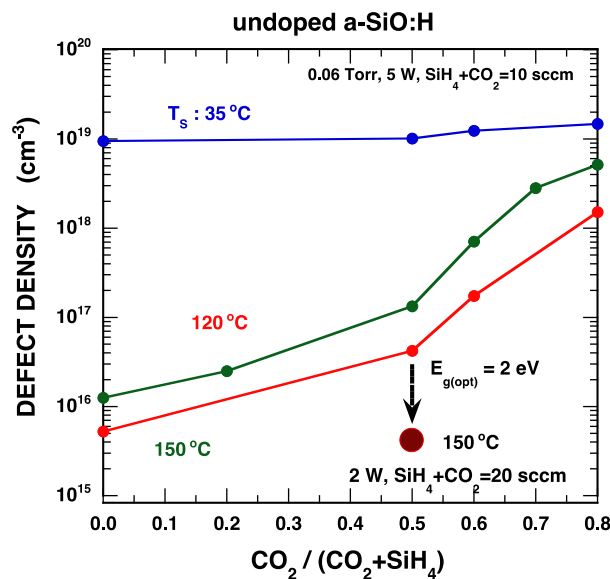


図 1-8 a-SiO:H 膜の低欠陥密度化例

なお、プラズマ CVD プロセスの精緻な制御により創られたワイドギャップ薄膜は、Si 薄膜系タンデム(多接合)太陽電池のトップセルとして十分な基礎特性を備えており、この系の太陽電池における変換効率向上への貢献に期待がもたれるところである。

### 3.2 光劣化・構造変化の評価解析(大阪大学・岡本グループ)

膜中に含まれる  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  オーダーの Si-H<sub>2</sub> 結合を精度良く検出する手法として、高感度昇温脱離スペクトル測定ならびに内部多重反射 FTIR 測定を採用するとともに、ネットワーク乱れ観測には、光学吸収スペクトル・アーバックテイル幅測定や偏光エレクトロアブソープション(PEA)法を活用する。高温で製膜された低水素含有 a-Si:H 膜の Si-H 赤外吸収スペクトルを、内部多重反射 FTIR 法で測定した例を図 2-1 に示している。通常の FTIR 測定に比較して 70 倍以上の感度が得られ、 $10^{19}\text{cm}^{-3}$  オーダーの Si-H<sub>2</sub> 結合の観測が可能となった。高感度昇温脱離スペクトル測定においても、同程度の感度が確認されており、両者を組み合わせることによって、膜中に含まれる  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  オーダーの Si-H<sub>2</sub> 結合を定量検出する手法がほぼ確立された。図 2-2 には、これらの手法を駆使 (低水素含有領域) して得られた膜中の Si-H<sub>2</sub> 結合密度、および PEA 法で見定められたネットワーク乱れが、製膜温度とともにどのように変化

するかを整理している。製膜温度を高めることにより含有水素量が減少し、Si-H<sub>2</sub>結合密度も単調に減少している。しかし、ネットワーク乱れは、製膜表面の水素カバレッジが低下し製膜種である SiH<sub>3</sub> ラジカルの表面拡散が阻害される高温領域において上昇する傾向が見いだされている。光劣化が、膜中 Si-H<sub>2</sub> 結合とネットワーク乱れと強く相関をもつとの考えから、現在の標準的高温製膜環境では、400~500℃程度の製膜温度で低劣化 a-Si:H 膜が得られるものと推察が成り立つ。これらの情報は、光劣化抑止のためのさらなる製膜プロセス改善への指針を与えるものである。なお、山本グループ（カネカ）によるポスト処理効果についても、内部多重反射 FTIR 法を中心として評価解析を進めており、膜中 Si-H 結合形態に微妙な変化が生じているとの初期的結果を得ている。

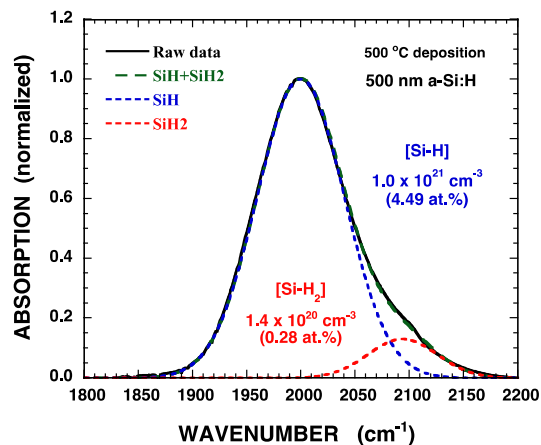


図 2-1 赤外吸収スペクトル例

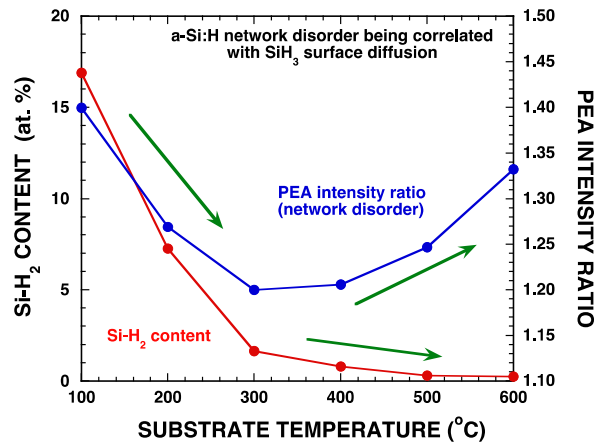


図 2-2 Si-H<sub>2</sub> 結合密度と PEA 比挙動

上記ではその詳細を記載してはいないが、高感度昇温脱離スペクトル測定により、光劣化度合いの異なる a-Si:H 膜において、単に Si-H<sub>2</sub> 結合密度だけでなく、近傍および孤立 Si-H 結合と Si-H<sub>2</sub> 結合などの詳細な結合水素形態に差があるとの観測結果が得られている。昇温脱離スペクトルの厳密な解析が必要であるが、このようなマイクロ情報は、光劣化抑止プロセス開発のための基礎データとなるものと期待される。

### 3.3 光劣化抑止(処理)プロセスの開発／太陽電池における効果検証 (カネカ・山本グループ)

#### (1)新規ポスト処理によるアモルファスシリコンセルの安定化後変換効率の向上

カネカグループでは、製膜後のセルあるいはセル作製途上の状態に対して、新規のポスト処理技術を開発し、光劣化を抑制し、実際の太陽電池セルでの安定化後出力向上を行った。新規のポスト処理方法として、超臨界流体に処理剤を添加した「超臨界流体処理」及び、セルあるいは膜を部分的に非平衡状態での加熱が可能な「非平衡光加熱処理」を用い、これらを組み合わせることで新規ポスト処理方法の開発を行った。アモルファスシリコンセルは工業的に広く実用化されている pin 型(スーパーストレート型)を主な検討対象とし、1cm<sup>2</sup>サイズの小面積セルで検討を行った。

アモルファスシリコンセルは活性層である i 層の特性が光劣化に大きく依存することは広く知られており、また、初期特性が低い物は光劣化自体も小さい場合があるなど、セルでの評価を考える上では安定化後の変換効率で実際に向上が得られるかどうかでの判断が重要となる。そのため、新規ポスト処理検討を始める前段階として、製膜処方を最適化することで、低劣化条件を得た。表3-1に示すように、低劣化条件は標準条件に比べて、初期特性では 2%程度変換効率が低いものの、光劣化後では 9%程度高い変換効率となっており、絶対値としても 9.14%と一般的なRFプラズマにて形成されたセルとしては良好な特性が得られている。

低劣化セル条件が得られたため、この低劣化条件で作成されたアモルファスシリコンセルに対して新規ポスト処理検討を実施した。処理方法の検討の結果、新規ポスト処理を行うことで、表3-1に示すように、初期変換効率で 3%、安定化後変換効率でも 2%の向上が得られた。

表3-1 低劣化 a-Si セルの特性及び新規ポスト処理済セルの特性

sample	膜厚 [nm]	Initial					stabilized			
		Voc	Jsc	FF	Eff		Voc	Jsc	FF	Eff
標準条件	270	0.915	16.65	72.74	11.08		0.867	15.92	60.79	8.39
						保持率	0.948	0.956	0.836	0.757
低劣化条件	270	0.931	16.26	71.51	10.82		0.913	15.58	64.54	9.14
						保持率	0.980	0.958	0.903	0.845
低劣化条件 + 新規ポスト処理	270	0.938	16.48	72.29	11.18		0.916	15.72	64.92	9.35
						保持率	0.976	0.954	0.898	0.836

また、今回の検討の中で得られた興味深い結果として、上記の新規ポスト処理をp層製膜後にいったん実施し、その後 i 層、n 層を製膜することで表3-2に示すように、1.5%の安定化後変換効率の向上が得られた。現時点ではこの効果が、TCO/p 界面、p 層自体あるいは p/i 界面のいずれの変化によるものかは明確になっていないが、いずれにせよ p 層にかかわる光劣化の抑止もポスト処理により可能であることを示唆する非常に有意義な結果となった。

表3-2 低劣化 a-Si セルの p 層に対する新規ポスト処理効果

sample	膜厚 [nm]	Initial					stabilized			
		Voc	Jsc	FF	Eff		Voc	Jsc	FF	Eff
低劣化条件	270	0.931	16.26	71.51	10.82		0.913	15.58	64.54	9.14
						保持率	0.980	0.958	0.903	0.845
低劣化条件 + 新規p層ポスト処理	270	0.903	16.44	70.93	10.53		0.905	16.06	63.94	9.30
						保持率	1.002	0.977	0.901	0.883

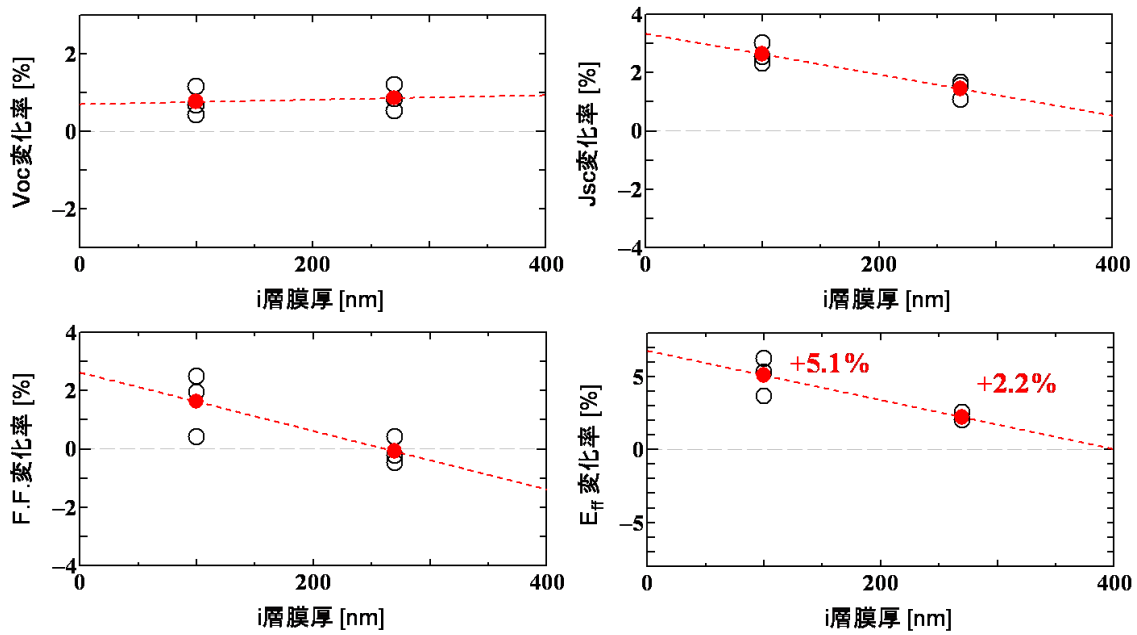


図3-1 新規ポスト処理効果の a-Si:H i 層膜厚依存性

また、一般的にi層が薄いほど光生成電流は減少するものの、光劣化は抑制されることが知られており、安定化後の変換効率が最も高くなる最適膜厚が存在する。そのため、本新規ポスト処理がi層の膜厚に対してどのような挙動を示すかを確認することは重要となる。図3-1にi層膜厚が270nmの場合と150nmの場合のポスト処理による安定化後特性の変化率を示す。図中の赤丸はセル3点の平均値である。図3-1から明らかのように、150nmの場合は短絡電流(Jsc)と曲線因子(F.F.)の向上が大きく見られ、新規ポスト処理による効果が5.1%と大きなものとなった。この結果より、新規ポスト処理は薄膜に対してより高い効果を示すことが判明した。このことはポスト処理の性質上、効果が膜厚方向に対して十分に浸透させることが出来ていないことを示唆しており、今後の更なる高効率化への可能性を示すものとなった。

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 11件)

1. Y. Sobajima, S. Kinoshita, S. Kakimoto, R. Okumoto, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Growth Process for Obtaining High Quality a-SiO:H," *Canadian Journal of Physics* 92 (7/8), 582-585, 2014. (DOI:10.1139/cjp-2013-0558 )
2. Y. Kitani, T. Maeda, S. Kakimoto, K. Tanaka, R. Okumoto, Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto , "Boron Doping in a-SiO:H," *Canadian Journal of Physics* 92 (7/8) 586-588, 2014. (DOI:10.1139/cjp-2013-0559 )
3. Y. Sobajima, H. Muto, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of electron temperature in SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma for obtaining high photovoltaic performance in microcrystalline silicon solar cells," *J. Phys. Conf. Series* 441, 012026, 2013. (DOI: 10.1088/1742-6596/441/1/012026)
4. Y. Sobajima, H. Muto, Y. Shinohara, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Fundamental Properties of Titanium-Doped Indium Oxide and Its Application to Thin-Film Silicon Solar Cells," *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 10NB05, 2012. (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NB05)
5. Y. Sobajima, S. Kamanaru, H. Muto, J. Chantana, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Effect of Thermal Annealing and Hydrogen-Plasma Treatment in Boron-Doped Microcrystalline Silicon," *Journal of Non-Cryst. Solids* 358, 1966, 2012. (DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.010)
6. Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Materials and Interfaces in  $\mu$ c-Si:H-based Solar Cells Grown at High Rate," eds. B. Yan, S. Higashi, C.C. Tsai, Q. Wang, H. Gleskova, *MRS(Mater. Res. Soc. Symp.) Proceedings*,1321 (Symposium A- Amorphous and Polycrystalline Thin-Film Silicon Science and technology): mrss11-1321-a02-01, 2011. (DOI: 10.1557/opl.2011.1247)
7. J. Chantana, Y. Yang, Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Importance of Starting Procedure for Film Growth in Substrate-Type Microcrystalline-Silicon Solar Cells," *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 045806, 2011. (DOI: 10.1143/JJAP.50.045806)
8. H. Okamoto, Y. Sobajima, T. Toyama, and A. Matsuda, "Laplace Meyer–Neldel relation," *Physica Status Solidi (a)* 207, 566-569, 2010. (DOI: 10.1002/pssa.200982657)
9. Y. Sobajima, T. Higuchi, J. Chantana, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda, and H. Okamoto, "Gas-temperature control in VHF-PECVD process for high-rate (>5 nm/s) growth of microcrystalline silicon thin films," *Physica Status Solidi (c)* 7, 521-524, 2010. (DOI: 10.1002/pssc.200982711)
10. J. Chantana, T. Higuchi, T. Nagai, S. Sasaki, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda, and H. Okamoto, "The relationship between  $I_{H\alpha} = (I_{SiH^*})^2$  and crystalline volume fraction in microcrystalline silicon growth," *Physica Status Solidi (a)* 207, 587-590, 2010. (DOI: 10.1002/pssa.200982733)
11. Y. Sobajima, M. Nishino, T. Fukumori, T. Higuchi, S. Nakano, T. Toyama, and H. Okamoto, "6.3% Efficiency Solar Cell Employing High Deposition Rate (8 nm/s) Microcrystalline Silicon Photovoltaic Layer," *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* 93, 980–983, 2009. (DOI:10.1016/j.solmat.2008.11.042)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)  
特になし

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 3件、国際会議 1件)

1. 傍島 靖, 松田彰久, 岡本博明「PADS法を用いたアモルファスシリコンの光劣化制御」, 第75回応用物理学会学術講演会, 34.1 シンポジウム: 薄膜シリコン太陽電池技術の現状と課題, 17p-A25-5, 北海道・北海道大, 2014年9月17日
2. 岡本博明, 傍島 靖, 松田彰久「薄膜シリコン太陽電池の生き残りをかけて」, 第72回応用物理学会学術講演会, シンポジウム太陽電池技術の最新の動向, 29p-M-5 山形・山形大, 2011年9月29日
3. Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Materials and Interfaces in  $\mu\text{-Si:H}$ -based Solar Cells Grown at High Rate," 2011 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA, U.S.A., April 25-29, 2011
4. 松田彰久, 傍島靖, 岡本博明「薄膜シリコン系材料におけるプラズマプロセスの理解と制御」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 8.プラズマエレクトロニクス分科内招待講演「プラズマサイエンスに基づくものづくりを語る」, 18p-ZG-2, 神奈川・東海大, 2010年3月18日

② 口頭発表 (国内会議 33件、国際会議 11件)

1. Y. Sobajima, S. Kinoshita, S. Kakimoto, R. Okumoto, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Growth Process for Obtaining High Quality a-SiO:H", 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 25), Toronto, Canada, Aug. 19-23, 2013, Fr-A2.2.
2. Y. Kitani, T. Maeda, S. Kakimoto, K. Tanaka, R. Okumoto, Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Boron Doping in a-SiO:H", 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 25), Toronto, Canada, Aug. 19-23, 2013, Fr-A3.1.
3. Y. Sobajima, S. Kamanaru, H. Muto, J. Chantana, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Effect of Thermal Annealing and Hydrogen-Plasma Treatment in Boron-Doped Microcrystalline Silicon", 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Nara, Japan, Aug. 21-26, 2011, 1A4-4.
4. Y. Sobajima, H. Muto, Y. Shinohara, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto "Fundamental Properties of Titanium Doped Indium Oxide and Its Application to Thin Film Silicon Solar Cells", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japan, Nov. 28-Dec. 2, 2011, 4A-2O-06.
5. Y. Tsutsui, Y. Kubota, J. Chantana, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Effect of Substrate-Surface Roughness on Defect Density and Photovoltaic Performance in  $\mu\text{-Si:H}$  Solar Cells", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) Valencia, Spain, Sep. 6-10, 2010.
6. T. Toyama, M. Kurihara, Y. Sobajima, H. Okamoto, S. Takahashi, M. Misaka and Y. Tsutsumi, "Photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance studies of defects in microcrystalline silicon thin films grown on rough surfaces", 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Utrecht, the Netherlands, Aug. 23-28, 2009.

7. Y. Sobajima, T. Higuchi, J. Chantana, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Gas Temperature Control in VHF-PECVD Process For High-Rate (>5nm/s) Growth of Microcrystalline Silicon Thin Films", 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Utrecht, the Netherlands, Aug. 23–28, 2009.
8. J. Chantana, T. Higuchi, T. Nagai, S. Sasaki, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, Akihisa Matsuda and H. Okamoto, "The relationship between  $I_{Ha}/I_{SiH^*}$  and crystalline volume fraction in microcrystalline silicon growth", 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Utrecht, the Netherlands, Aug. 23–28, 2009.
9. Chantana, Y. Kubota, T. Nagai, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Relation Between  $I_{Ha}/(I_{SiH^*})^2$  and XC in Microcrystalline Silicon Films", 19th International photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC19), Jeju, Korea, Nov. 9–13, 2009.
10. Y. Sobajima, J. Chantana, Y. Kubota, Y. Tsutsui, M. Iwata, C. Sada, T. Toyama, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Optoelectronic Properties Using Optical Emission Spectroscopy During Film Growth of Microcrystalline Si", 19th International photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC19), Jeju, Korea, Nov. 9–13, 2009.
11. Y. Kubota, J. Chantana, Y. Tsutsui, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Effect of Post-Deposition Annealing on Microcrystalline-Si Solar Cell Performance", 19th International photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC19), Jeju, Korea, Nov. 9–13, 2009.
12. 傍島 靖, 松田彰久, 岡本博明 「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(I) – ドープ膜における欠陥密度 –」, 第 62 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-9, 神奈川・東海大, 2015 年 3 月 12 日
13. 傍島 靖, 松田彰久, 岡本博明 「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(II) – pin 型、nip 型太陽電池における発電特性の差異 –」, 第 62 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-10, 神奈川・東海大, 2015 年 3 月 12 日
14. 傍島 靖, 松田彰久, 岡本博明 「薄膜シリコン太陽電池における欠陥密度決定プロセス(III) – nip 太陽電池における発電特性の改善 –」, 第 62 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 12p-C2-11, 神奈川・東海大, 2015 年 3 月 12 日
15. 傍島 靖, 木谷彬彦, 田中 貫, 矢田 貴大, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「p 型 a-Si:H、a-SiO:H、a-SiC:H の製膜温度特性の検討」, 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18p-E12-18, 神奈川・青山学院大, 2014 年 3 月 18 日
16. 小渡晃平, 杉原大二郎, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「プロセス温度制御による高光安定 a-Si:H の作製」, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18p-A4-5, 京都・同志社大, 2013 年 9 月 18 日.
17. 柿本真之介, 奥本凌二, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「a-SiO:H と a-SiC:H の製膜プロセスの比較検討」, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18p-A4-6, 京都・同志社大, 2013 年 9 月 18 日.
18. 木谷彬彦, 田中 貫, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「a-Si:H、a-SiO:H、a-SiC:H の p 型ドーピング特性の検討」, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 16.3 シリコン系

太陽電池, 18p-A4-7、京都・同志社大、2013年9月18日。

19. 傍島 靖, 柿本真之介, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「低欠陥密度膜実現に向けたアモルファス SiO:H 製膜プロセスの制御」, 第 60 回応用物理学関係連合講演会, 16.2 プロセス技術・デバイス, 29p-A3-6、神奈川工科大、2013年3月29日。
20. 傍島 靖, 木下翔太, 三坂修己, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「アモルファス SiO:H 薄膜の成長過程:3.膜成長モデルとプロセス制御」, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 16.2 プロセス技術・デバイス, 14p-F6-6、愛媛・松山大、2012年9月14日。
21. 木下翔太, 小渡晃平, 三坂修己, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「a-SiO:H 薄膜の成長過程: 1. SiH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> プラズマ中の気相反応過程」, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 16.2 プロセス技術・デバイス, 14p-F6-4、愛媛・松山大、2012年9月14日。
22. 三坂修己, 谷田昌弘, 柿本真之介, 金 賢洙, 木下翔太, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「a-SiO:H 薄膜の成長過程:2.膜の構造解析による表面反応過程診断」, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 16.2 プロセス技術・デバイス, 14p-F6-5、愛媛・松山大、2012年9月14日。
23. 前田貴紀, 木谷彬彦, 木下翔太, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「p 型 a-SiO:H の薄膜シリコン太陽電池への適応性」, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 16.2 プロセス技術・デバイス, 14p-F6-7、愛媛・松山大、2012年9月14日。
24. 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「微結晶シリコン太陽電池における表面ラフネスの発電特性への影響」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18a-ZH-4、東京・早稲田大、2012年3月18日。
25. 武藤裕嵩, 立寄圭祐, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「微結晶シリコン太陽電池における i 層製膜初期プロセスの制御」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 1a-ZH-4、山形・山形大、2011年9月1日。
26. 小松優樹, 前田貴紀, 木下翔太, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「アモルファスシリコン薄膜太陽電池における nip、pin 型構造の作製プロセス制御」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 山形・山形大 1a-ZH-5、2011年9月1日。
27. 傍島 靖, Chantana Jakapan, 筒井裕一, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「高速製膜微結晶シリコンの製膜初期領域界面欠陥密度制御と太陽電池への応用」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 26a-BL-4、神奈川・神奈川工科大、2011年3月26日。
28. 筒井裕一, 篠原義治, 武藤裕嵩, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明「透明導電膜 InTiO の基礎物性と薄膜 Si 太陽電池への応用」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 14a-ZB-1、長崎・長崎大、2010年9月14日。
29. 釜鳴志朗, 武藤裕嵩, Chantana Jakapan, 傍島 靖, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「薄膜 Si 太陽電池の特性向上に向けた μc-Si:H ドープ層成長プロセスの検討」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 長崎・長崎大、14p-ZB-6、2010年9月14日。
30. 岩田大裕, 田中路子, 傍島 靖, 外山利彦, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「微結晶シリ



コン薄膜の欠陥密度分布評価」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18a-TG-6、神奈川・東海大、2010 年 3 月 18 日.

31. 釜鳴志朗, 永井智之, 山内宏哉, Chantana Jakapan, 傍島 靖, 外山利彦, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「薄膜 Si 太陽電池の特性向上に向けた p 型  $\mu$ c-Si:H 薄膜成長プロセスの検討」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18a-TG-7、神奈川・東海大、2010 年 3 月 18 日.
32. 筒井裕一, 窪田 祐, Chantana Jakapan, 傍島 靖, 外山利彦, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「微結晶シリコン薄膜太陽電池特性に対する熱処理効果」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 18a-TG-10、神奈川・東海大、2010 年 3 月 18 日.
33. 傍島 靖, 窪田 祐, Chantana Jakapan, 筒井雄一, 岩田大裕, 外山利彦, 佐田千年長, 松田彰久, 岡本博明、「高速製膜微結晶 Si の高品質化に向けたプラズマ制御」, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 16.3 シリコン系太陽電池, 10a-ZA-1、富山・富山大、2009 年 9 月 10 日.

③ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 9 件)

1. Y. Sobajima, D. Sugihara, Y. Nishio, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Photo-induced Degradation in a-Si:H Prepared Under PADS Condition", 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, Nov. 23-27, 2014, 2TuPo.4.41
2. Y. Sobajima, K. Itatani, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Localized Surface Plasmon Substrate for Photocurrent Enhancement in Si-based Thin Film Solar Cells", Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic, and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 5), Nara, Japan, June 3-7, 2012, 1P-42, 2014.
3. Y. Sobajima, H. Muto, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Control of Electron Temperature in  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  Plasma for obtaining High Photovoltaic Performance in Microcrystalline Silicon Solar Cells", 11th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 25th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials), Kyoto, Japan, Oct. 2-5, 2012, 3P-53.
4. J. Chantana, Y. Yang, Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Localized Surface Plasmon Enhanced Microcrystalline-Silicon Solar Cells", 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Nara, Japan, Aug. 21-26, 2011, P2-10.
5. H. Muto, K. Tatsuzaki, Y. Sobajima, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Difference of Photovoltaic Performance in Substrate-Type Microcrystalline Silicon Solar Cells Fabricated Using a Variety of n/i-Interface-Formation Process", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japan, Nov. 28-Dec. 2, 2011, 4D-2P-03
6. Y. Sobajima, J. Chantana, Y. Kubota, Y. Tsutsui, M. Iwata, C. Sada, T. Toyama, A. Matsuda and H. Okamoto, "Improvement of Photovoltaic Performance in Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells by Means of Compress Layer", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) Valencia, Spain, Sep. 6-10, 2010
7. M. Iwata, M. Tanaka, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto, "Defect-Density Distribution in Microcrystalline Silicon Prepared at High Growth Rate", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (5th World Conference on

Photovoltaic Energy Conversion) Valencia, Spain, Sep. 6–10, 2010 .

8. S. Kamanaru, T. Nagai, H. Sannnai, J. Chantana, Y. Sobajima, T. Toyama, C. Sada, A. Matsuda and H. Okamoto "Investigation of Growth Process in P-type  $\mu\text{c-Si:H}$  for Thin Film-Si Solar Cells", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) Valencia, Spain, Sep. 6–10, 2010.
9. H. Okamoto, Y. Sobajima, T. Toyama and A. Matsuda, "Laplace Meyer-Neldel Relation", 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), Utrecht, the Netherlands, Aug. 23–28, 2009 .

(4)知財出願

- ①国内出願 (0 件)  
特になし
- ②海外出願 (0 件)  
特になし
- ③その他の知的財産権  
特になし

(5)受賞・報道等

- ①受賞  
特になし
- ②マスコミ(新聞・TV等)報道  
特になし
- ③その他  
特になし

(6)成果展開事例

- ①実用化に向けての展開  
特になし
- ②社会還元的な展開活動  
特になし

## § 5 研究期間中の活動

### 5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012年8月 21日-26日	24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24)	奈良県新公 会堂	300人	ICANS24は2年に一回開催される、アモルファス、ナノ結晶材料の国際会議である。本年は研究代表者を委員長として開催した。

## § 6 最後に

a-Si:H 系太陽電池が開発されてから、40年が経過し、様々な材料科学やデバイス構成技術が産み出されてきたが、光劣化については、未解決のまま残されてきた。本研究は“物創り”の原点、すなわち、プラズマ CVD 製膜プロセスの原点に立ち戻って、薄膜や太陽電池における光劣化の抑止策を構築する目的で開始された。研究を進めると、これまで“当たり前”と思われていた事項が“当たり前”ではなく、また、“不思議”とされていた事項が“不思議”ではないなど、a-Si:H 系薄膜および太陽電池デバイスに係る多くの新しい科学技術的知見が得られてきた。a-Si:H 系薄膜そのものの光劣化抑止は、それほど困難なものではないが、それをもって、高光安定化後変換効率・太陽電池へと発展させるためには、極めて多岐に亘る材料ならびにデバイス化技術が必要であることが認識された。すべての要素的な基礎科学技術群は、この5年間程の本研究を通して、総括・収束しつつあるが、まだ、掲げられた変換効率数値目標には届かなかったのが現実である。しかしながら、獲得・開発された新規な基礎科学技術上の知見や具体的アプローチは、今後のさらなる研究開発への指針を与え、そう遠くない将来に、花咲くものと考えている。我国の科学技術・産業(太陽光発電関連に限らない)を担う若手研究者・技術者に、我々の想いが引き継がれ、“物創り”の原点に立ち戻っての科学技術立国の再構築が成されることを祈念している。もちろん、本研究に携わったスタッフが、微力でも、それらに加わることができるとしたら、それは、CREST/JSTにおいて研究をやらせていただいた研究者として、最大の喜びであると思っている。



本 CREST 研究で用いたプラズマ CVD 成膜装置と参加研究者