

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「Cat-CVD など新手法による太陽電池高効率化」

## 研究終了報告書

研究期間 平成22年10月～平成28年3月

研究代表者：松村英樹

国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアルサイエンス研究科、名誉教授  
ナノマテリアルテクノロジーセンター、特任教授

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)を中心に開発されてきた新薄膜技術、触媒化学気相堆積(Catalytic Chemical Vapor Deposition=Cat-CVD)法は、原料ガス分子と加熱触媒体との接触分解反応を用いることで、従来からのプラズマ支援化学気相堆積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition=PECVD)法で問題となるプラズマ損傷を基板表面に与えることなく、300℃以下の低温で高品質薄膜を堆積できる方法である。また、この方法は、各種材料ガスを、プラズマを用いずに分解、活性化できる方法でもあり、この分解種を用いる、表面にプラズマ損傷を与えない、新たな固体表面加工も可能となる。

本研究は、これらの特長を持つ Cat-CVD 技術を、結晶シリコン(c-Si)太陽電池の製作に適用、世界最高レベルの効率を持つ c-Si 太陽電池が実現可能な基盤技術を確認することを目的としている。具体的には、JAIST グループにより、(1) 表面損傷を与えない長所を生かし、キャリアの表面再結合速度(Surface Recombination Velocity =SRV) を劇的に低下させる表面保護膜を形成する技術、および、(2)ドーピング不純物ガスの触媒分解により生じる種を用い、低温で c-Si 内にリン(P)やボロン(B)などのドーピングを行い、n 型層、p 型層を形成する技術、を確認する。(この低温ドーピング法を新たに「Cat-doping 法」と名付ける。) また、共同研究者の静岡大学グループにより、(3) レーザー誘起蛍光法、真空紫外吸収法などの解析手段を駆使し、低温不純物ドーピングに寄与する種の検討を行い、その Cat-doping 現象の機構を解明する。そして、それらの知見を合わせて、本研究目的を達成することとした。

本研究の結果、まず JAIST において、Cat-CVD 法で作製されたシリコン窒化膜(SiN<sub>x</sub>) / 真性アモルファスシリコン(i-a-Si)積層膜で c-Si 表面を保護すると、キャリアの SRV が、c-Si バルク中でのキャリア再結合が無いと仮定した最大見積値(SRV<sub>max</sub>)ですら 1.5 cm/s 以下と、世界最高レベルの値に劇的に下げられること、c-Si 内でのキャリア寿命にウェーハ供給企業のカatalog 保証値を用いると、実に、0.16 cm/s 以下にもなることを明らかにした。また、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)ガスを接触分解して生じる種に、p 型 c-Si を曝すと、基板温度わずか 80℃で、その表面に P 原子が導入され、表面が n 型に反転すること、ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)ガスを接触分解して生じる種に、n 型 c-Si を曝すと、同様な低温で、表面が p 型に反転することを見出した。さらに、この技術を c-Si 表面ポテンシャル制御に用い、透明度の高い SiN<sub>x</sub> 単層膜でも、世界最高レベルである SRV<sub>max</sub> が 2 cm/s 以下となる新手法の開発にも成功した。

さらに、JAIST では、a-Si/c-Si 界面の原子構造と欠陥密度に関する検討もを行い、Cat-CVD 法で作られた a-Si と c-Si の界面は急峻で、界面の凹凸などの乱れ幅(=c-Si から a-Si に遷移する遷移層幅)は 0.6 nm 以下で、PECVD-a-Si と c-Si の界面に比べ 1/3 と小さいこと、また、その値は、優れた界面であることが知られている熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>)と c-Si 界面、あるいは溶液酸化 SiO<sub>2</sub>膜と c-Si の遷移幅、ともに 1.0 nm、よりも狭いこと、を見出した。また、容量-電圧(C-V)特性などの電氣的測定から界面の欠陥密度を算定、Cat-CVD a-Si/c-Si 界面は、その欠陥密度が熱酸化 SiO<sub>2</sub>/c-Si 界面のその 1/10 以下と小さく、最も欠陥の少ない界面であり、c-Si の表面保護膜特性の観点から言えば、c-Si 太陽電池に用いた場合、Cat-CVD a-Si 膜 > SiO<sub>2</sub> 膜 > PECVD a-Si 膜、の順で特性が優れているとの結論を得た。

一方、静岡大学においては、PH<sub>3</sub> と B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の接触分解の際に生じる種の同定を行い、PH<sub>3</sub> は P+3H に分解されるのに対し、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は触媒体上では BH<sub>3</sub>+BH<sub>3</sub> に分解し、その後の気相反応で B が生成されること、すなわち、P の Cat-doping に比べ、B の Cat-doping では、気相反応を推進するための条件が異なることなどが示唆される結果を得た。さらに、静岡大学では、分解種生成機構の検討を通じ、危険度の高い特定高圧ガスである PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を用いず、赤燐やボラザン(アンモニア-ボラン錯体)などの安全な原料を用いて P、B のドーピング種を発生させる手法を発見、この Cat-doping 技術を安全な手法として広い分野で活用できる可能性に道を拓いた。

これらの検討を通じ、本研究は、当初の目的を達成することができた。

(本報告では、特に断らない限り、「a-Si」の表記は「真性 a-Si=i-a-Si」を意味する。)

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. Cat-CVD により SRV を劇的に低下させた c-Si 太陽電池用表面保護膜の形成

概要:

Cat-CVD 法で SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層膜を c-Si 表面に堆積すると、c-Si の SRV<sub>max</sub> が 1.5 cm/s 以下と劇的に低下させられることを世界で最初に見出した。また、本研究で発見された次項に示す低温ドーピング法 (Cat-doping 法) で表面バンドが曲げられた n 型 c-Si 層の上に SiN<sub>x</sub> 単層膜を堆積すると、透明でありながら SRV<sub>max</sub> が 2 cm/s 以下と、同じく SiN<sub>x</sub> 単層膜としては世界最高レベルに低減された、表面保護膜が形成できることを明らかにした。

(参考文献)

- 1) Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Drastic reduction in the surface recombination velocity of crystalline silicon passivated with Cat-CVD SiN<sub>x</sub> films by introducing phosphorous Cat-doped layer", *J. Appl. Phys.*, vol. 116, [no.4], pp. 044510-1-7, (2014) (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4891237>)
- 2) K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, H. Matsumura, and N. Otsuka, "Scanning transmission electron microscope analysis of amorphous-Si insertion layers prepared by catalytic chemical vapor deposition, causing low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol.30, 031208, (2012). (DOI: 10.1116/1.4706894)

#### 2. 新しい低温不純物導入技術、Cat-doping 技術の開発

概要:

Cat-CVD 装置内で PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> などのドーピング不純物ガス分子を接触分解し、それにより生じる種に c-Si 表面を晒すと、P 原子、B 原子が 80°C の低温でもドーピングすることができ、それにより c-Si 表面の p 型、n 型などの伝導型、および、表面ポテンシャルの制御が可能であることを、世界で最初に発見し、今まで全く報告のない、新しい半導体不純物導入技術を開発した。

(参考文献)

- 1) H. Matsumura, T. Hayakawa, T. Ohta, Y. Nakashima, M. Miyamoto, Trinh Cham Thi, K. Koyama, and K. Ohdaira, "Cat-doping: Novel method for phosphorus and boron shallow doping in crystalline silicon at 80 °C", *J. Appl. Phys.*, vol. 116, [no.11], pp. 114502-1-10, (2014). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4895635>)
- 2) T. Hayakawa, Y. Nakashima, M. Miyamoto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low Temperature Phosphorus Doping in Silicon Using Catalytically Generated Radicals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.50, 121301, (2011), (DOI: 10.1143/JJAP.50.121301).

#### 3. PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガスの分解生成物の同定と、より安全な原料を用いる P、B のドーピング法の開発

概要:

今まで、未解明であった PH<sub>3</sub> や B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子の触媒分解過程を検討し、Cat-doping の際に有効に作用する活性種を特定した。さらに、その分解種検討の過程で、赤リン、ボラザンなどを利用した、危険で法規制の厳しい PH<sub>3</sub> や B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> に頼らない Cat-doping 法を開発、この分野の今後の発展の可能性を示した。

(参考文献)

- 1) H. Umemoto, T. Kanemitsu, and Y. Kuroda, "Catalytic Decomposition of Phosphorus Compounds to Produce Phosphorus Atoms", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, [no. 5], pp. 05FM02/1-05FM02/4, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.05FM02).

- 2) H. Umemoto, A. Miyata, and T. Nojima, “Decomposition Processes of  $H_3NBH_3$  (borazane),  $(BH)_3(NH)_3$  (borazine), and  $B(CH_3)_3$  (trimethylboron) on Heated W Wire Surfaces”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 639, pp. 7-10, (2015). DOI:10.1016/j.cplett.2015.08.071).

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. c-Si の SRV を劇的に低下させられる透明な表面保護膜の形成

概要:

Cat-doping 技術による c-Si 表面のポテンシャル制御と Cat-CVD-SiN<sub>x</sub> 膜堆積技術を組み合わせることで、c-Si の SRV が劇的に下げられた透明表面保護膜が形成できる。近未来に中心的製品構造になると思われる裏面電極型太陽電池における表面保護膜の標準的製造法として、イノベーションに寄与すると思われ、すでに、太陽電池製造企業、国外の太陽電池研究機関などで、本技術への関心が高まっている。

#### 2. Cat-doping 法による全く新しい半導体低温ドーピング技術の出現

概要:

Cat-doping は 100°C 以下の低温で c-Si などの半導体中に不純物を導入できる、従来にない方法である。この手法を低温での不純物導入の難しい炭化シリコン(SiC)に適用し、350°C の低温で窒素(N)原子を導入することにも成功しており、ドーピング機構の解明とともに、半導体産業分野における大きなイノベーションをともなう技術へ発展する可能性がある。

#### 3. 安全な原料を用いたドーピング法の開発

概要:

PH<sub>3</sub> や B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は、毒性や爆発性を有する特定高圧ガスであり、法規制も厳しい。今後、Cat-doping 法を一般に普及させていく上で、安全で法規制のない原料を用いるドーピング法の開発が望ましい。赤リンやアルキルリン、ボラザン、アルキルボロンを利用した化学的活性種発生法は、価格低下と安全性向上に寄与する技術であり、今後、ドーピングのみならず、幅広い分野に応用されイノベーションに寄与する可能性がある。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① JAIST、松村グループ

(表 1) JAIST、松村グループの研究参加者。

氏 名	所 属	役 職	参加時期
松村 英樹	北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジーセ ンター マテリアルサイエンス研究科	特任教授 名誉教授	H22.10～H28.3
大塚 信雄	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	名誉教授	H22.10～H26.3
堀田 將	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	准教授	H22.10～H28.3
Dam Hieu Chi	北陸先端科学技術大学院大学 知識科学研究科	准教授	H22.10～H28.3
大平 圭介	北陸先端科学技術大学院大学 グリーンデバイス研究センター	准教授	H25.4～H28.3
東嶺 孝一	北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジー センター	技術職員	H22.10～H28.3
小山 晃一	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	D2～D3	H22.10～H23.6
早川 太朗	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	D1～D3	H22.10～H24.3
Nguyen Kieu Thi Thanh	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	D1～D3	H22.10～H24.9
Thi Cham Trinh	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	D1～D3	H25.1～H27.3
加藤 和也	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H23.1～H24.3
澤田 恵佑	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H23.1～H24.3
中島 裕貴	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H23.1～H24.3
八木 貴寛	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H23.1～H24.3
渡部 五常	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H23.1～H24.3
太田 立教	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H24.1～H25.3
後藤 太樹	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H24.1～H25.3
津崎 省吾	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H25.1～H26.3
荻田 陽一郎	神奈川工科大学工学部 電気電子情報工学科	教授	H22.10～H28.3

西岡 賢祐	宮崎大学工学部 材料物理工学科	准教授	H22.10～H28.3
小山 晃一	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	研究員	H23.7～H28.3
Phung Thi Viet Bac	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	研究員	H24.11～H25.3
寺嶋 茂樹	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	研究員	H24.4～H28.3
及川 貴史	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H25.6～H27.3
瀬戸 純一	北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科	M1～M2	H26.7～H28.3

#### 研究項目

- ・Cat-CVD 法による c-Si の SRV を抑制する膜形成技術の確立
- ・Cat-CVD 技術を用いた不純物低温拡散、p-n 接合形成技術の確立

#### ② 静岡大学、梅本グループ

(表 2) 静岡大学、梅本グループの研究参加者。

氏名	所属	役職	参加時期
梅本 宏信	静岡大学大学院 総合科学技術研究科	教授	H22.10～H28.3
石川 卓末	静岡大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H25.3
西原 裕心	静岡大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H25.3
金光 泰二郎	静岡大学大学院工学研究科	M1～M2	H25.4～H27.3
宮田 篤	静岡大学大学院 総合科学技術研究科	M1	H27.4～H28.3

#### 研究項目

- ・触媒生成ラジカルの解析による低温不純物拡散現象の解明

#### (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

本研究成果に対する企業、特に太陽電池製造企業の関心は高く、すでに、有力 2 社と共同実験などを進め、本成果の産業界への技術移転の可能性を検討している。また、Cat-doping に関しては、電力用デバイス開発中の企業が、低温プロセスとして関心を示しているので、試料提供などを行なっている。

さらに、ドイツ国ユーリッヒ研究所では、Cat-doping の太陽電池応用に関する関心を高めており、共同研究の申し入れを受けている。

今後、今は非公開で潜行している、これらの検討結果が公表された時には、一層の関心を惹起するものと期待している。

### § 3 研究実施内容及び成果

#### (1)研究実施内容及び成果

##### 3. 1 (研究項目-1)Cat-CVD法によるc-SiのSRVを抑制する膜形成技術の確立

(JAIST、松村グループ)

###### ① 研究のねらい:

c-Si 太陽電池は、材料節約のため薄板化しており、必然的に表面の影響が増大、表面でのキャリア再結合を抑える技術が必要となる。従来法と異なり、プラズマによる表面損傷のない低温薄膜堆積法である Cat-CVD 法を、c-Si 太陽電池の効率向上を図る表面保護膜製作法とする技術を確立する。

###### ② 研究実施方法:

まず、SiNx と c-Si の間に、c-Si と良質な界面を構成する a-Si 層を挿入した SiNx/a-Si 積層膜を Cat-CVD 法で作製、その c-Si 表面保護膜としての効果を  $\mu$ -PCD (マイクロ波光導電減衰) 法および QSSPC 法によるキャリア寿命測定により検討、SRV が劇的に抑制できることを確認した後、超高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)による原子レベルの構造評価により、その原子構造的な理由を解析した。さらに、反射率低減のために c-Si 表面を光閉じ込めのためのテクスチャー構造とした場合の保護膜特性、および、a-Si 膜での光損失を防ぐため、a-Si 膜に比べ透明度の高い N 原子を含有する a-Si、a-Si(N)膜を開発すると同時に、a-Si 層が発電層となる条件を探索した。また、a-Si/c-Si 界面に於ける欠陥密度を算定するため、C-V 測定を行い、その結果を、界面の良好さで知られる熱酸化 SiO<sub>2</sub>/c-Si 界面と比較して評価を行った。

###### ③ 研究実施内容・成果

###### a) 「Cat-CVD-SiNx/a-Si 積層表面保護膜の平面 c-Si 基板上への堆積」

Cat-CVD 法で SiNx 膜と a-Si 膜を積層堆積する時の堆積条件を(表 3)にまとめて示す。これらの条件は、本報告中、特に断らない限り、他の実験でも、同様である。

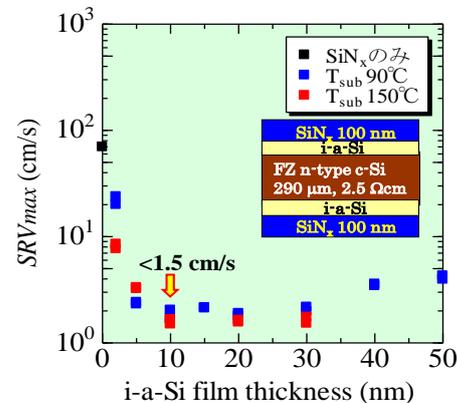
Cat-CVD 法により SiNx/a-Si 積層膜を c-Si 上に堆積した場合、(図 1)に示すように、SiNx/a-Si 積層膜中の a-Si 膜厚が 10 nm 程度の時、SRV<sub>max</sub> を 1.5 cm/s 以下にまで下げられ、c-Si 内でのキャリア寿命にウェーハ供給企業が公表している値を入れると SRV < 0.16 cm/s にまで劇的に下げられることを、まず、明らかにした。この値は、当時、世界最高レベルのものであった。

###### b) 「Cat-CVD-SiNx/a-Si 積層表面保護膜のテクスチャーc-Si 基板上への堆積」

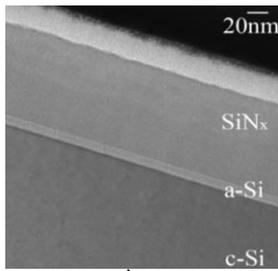
また、太陽電池製造企業から提供された、実際の市販太陽電池製造に用いられる表面テク

(表 3) Cat-CVD 法による a-Si, SiNx 堆積条件。

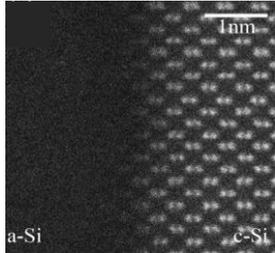
	a-Si	SiNx
触媒体材料	W	W
触媒体温度 T <sub>cat</sub>	1,750°C	1,800°C
触媒体-基板間距離	12 cm	8 cm
ガス圧 P <sub>g</sub>	0.5-1 Pa	3-10 Pa
基板温度 T <sub>s</sub>	90-300°C	250°C
SiH <sub>4</sub> 流量	10 sccm	4-8 sccm
NH <sub>3</sub> 流量	—	250 sccm



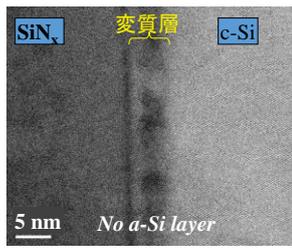
(図 1) SRV<sub>max</sub> の SiNx/a-Si 積層膜中 a-Si 膜厚依存性。



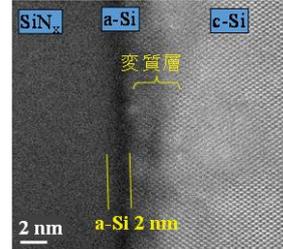
a)



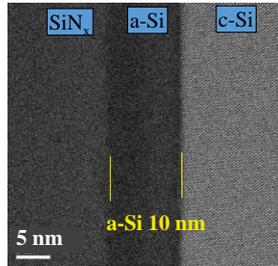
b)



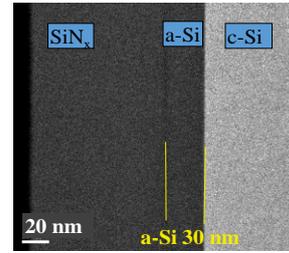
a)



b)



c)



d)

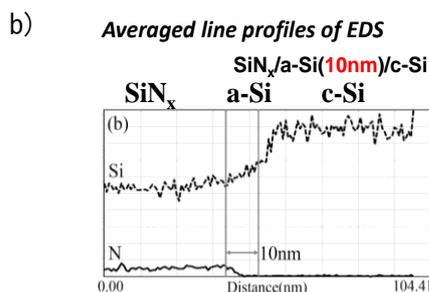
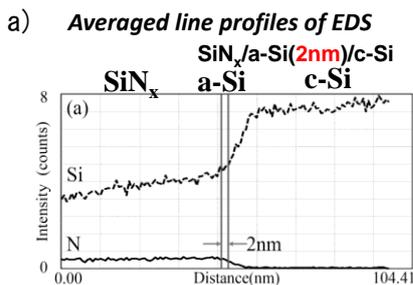
(図2) Cat-CVD法で作られた SiNx/a-Si 積層膜の倍率を変えた2種類のTEM像。

(図3) SiNx/a-Si/c-Si 構造において、a-Si 膜厚 a) 0 nm, b) 2 nm, c) 10 nm, d) 30 nm の場合の超高分解能 TEM 像。

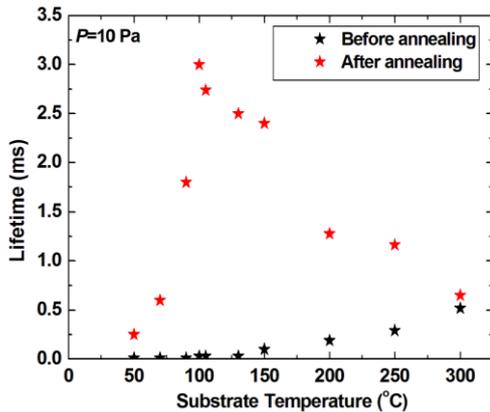
スチャータ構造を持つ厚み 170  $\mu\text{m}$  の c-Si 基板にその積層膜を堆積した場合、SiNx 膜厚により波長領域の調整は可能であるが、波長 400 nm から 1,000 nm の広い範囲で反射率が 3.5 % 以下、波長 420 nm から 800 nm の範囲で 2 % 以下となり、かつ、後述する本研究で見出した試料表面洗浄法を用いることで、キャリア寿命 > 7 ms、 $\text{SRV}_{\text{max}} < 1.3 \text{ cm/s}$  が実現できることを明らかにした。市販太陽電池に用いられる表面テクスチャ構造を持つ基板に対しては、世界最高の表面保護膜性能である。

c) 「超高分解能 TEM による高性能 SiNx/a-Si 積層表面保護膜の解析」

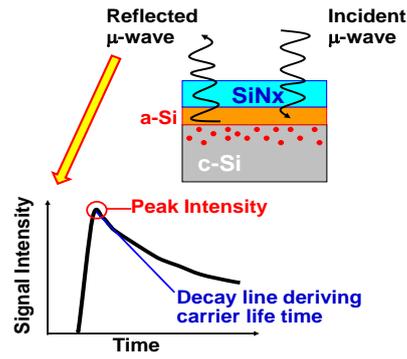
Cat-CVD 法で作られた SiNx/a-Si 積層膜の c-Si との界面の通常分解能の透過型電子顕微鏡(TEM)像、超高分解能 TEM 像それぞれを(図2) a)、b) に示す。a) 図が示す通り、各層の界面は広い範囲にわたって平坦で、かつ、b) 図が示す通り、局部的にも原子オーダーで均一で、c-Si 原子配列に一切の乱れがない。しかし、a-Si 層の膜厚が数 nm 以下では、(図1) に示すように、 $\text{SRV}_{\text{max}}$  は増大している。そこで、挿入する a-Si 膜厚を 0 nm、2 nm、10 nm、30 nm と変えて超高分解能 TEM 像を撮ったのが、(図3) a)、b)、c)、d) である。 $\text{SRV}_{\text{max}}$  が増大している領域には、c-Si 基板の界面近傍に黒く見える欠陥層が観察されるが、 $\text{SRV}_{\text{max}}$  が低い領域の試料にはその欠陥層は見られない。また、試みに、SiNx 膜を堆積していない厚み 2.7 nm 程度の a-Si 単層膜を c-Si 上に堆積しただけの試料の超高分解能 TEM 像を観察したところ、c-Si 界面に欠陥層は見られないが、 $\text{NH}_3$  ガスを 1,300°C の触媒体線接触分解した種に、10 s 間その試料を曝した後の超高分解能 TEM 像では欠陥層が観察される。(図4) a) に、a-Si 膜厚 2 nm で、c-Si に欠陥層が生まれている場合の、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)の結果を示すが、この場合は、c-Si 中に N 原子が侵入していることが見出される。同図 b) には、a-Si 膜厚 10 nm の場合の同様な結果を



(図4) SiNx/2 nm 厚 a-Si と SiNx/10 nm 厚 a-Si の EDS による N 原子分布。



(図5) SiNx 単層表面保護膜を堆積した c-Si のキャリア寿命。



(図6)  $\mu$ -PCD の測定原理と本実験の原理。

示すが、10 nm の厚みの a-Si 膜が N 原子の c-Si 内への侵入をブロックしていることが見出される。SiNx 膜は優れた反射防止膜として広く使われているが、c-Si 中に侵入した N 原子は欠陥を形成することも知られており、優れた SiNx 単層パシベーション膜の実現には、N 原子混入の抑制が必要なことを、これらの実験にもとづき、世界で最初に指摘することができた。

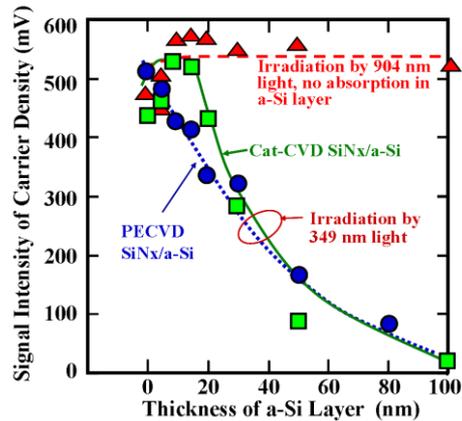
#### d) 「SiNx 単層での表面保護膜特性の改善」

次に、この発見にもとづき、SiNx 形成時に N 原子侵入を抑えられる膜作製レシピの探索、導入された欠陥の水素(H)原子による除去、を高品質保護膜形成の指針として研究を進めた。その一つの方法として、SiNx 膜堆積時の基板温度を通常の 250–300°C から下げ、N の拡散を抑え、かつ、堆積初期に原料の NH<sub>3</sub> ガス単独での堆積チャンバーへの導入を止めた。(図5)は、NH<sub>3</sub> と SiH<sub>4</sub> ガスを原料ガスとし、基板温度を変え、Cat-CVD 法で SiNx 単層膜を、厚み 290  $\mu$ m の c-Si 上に堆積した際の c-Si のキャリア寿命を示したものである。この図には、併せて、試料を N<sub>2</sub> ガス中、350°C で、30 分、熱処理した場合のキャリア寿命を、最初の SiNx 堆積時の基板温度の関数として示してある。100°C 程度の低温で堆積した SiNx 膜は、その後の熱処理により特性が改善され、キャリア寿命 3 ms、SRV<sub>max</sub> < 5 cm/s になることが見出される。SiNx 膜は、太陽光発電領域で透明である。SiNx/a-Si 積層膜での a-Si 層内の光吸収を防ぐために a-Si に O や N を混ぜて光学バンドギャップを広げて透明度を増す、との当初計画テーマは十分な成果を上げていたが、研究継続をこの新たな成果のために取り止め、本テーマに専念することとした。

#### e) 「SiNx/a-Si 積層表面保護膜における a-Si 層での光吸収の影響」

SiNx 単層膜でもある程度の表面保護膜性能が得られることは明らかになったが、それでも、SiNx/a-Si 積層膜の方が、SRV<sub>max</sub> を低くできる。そこで、次に、この a-Si 層を単なる光吸収層としてではなく、発電層として利用し、そこで生成したキャリアを c-Si に移送する可能性について新たに検討することとした。(図6)はその方法を模式的に説明したものである。基本は、キャリア寿命測定に用いる、前述の  $\mu$ -PCD 法を利用することにある。その方法では、試料にパルス光を瞬間的に照射し、その光で試料内に生まれるキャリアの密度を、定常的に照射しているマイクロ波の反射強度から算定し、その時間変化からキャリア寿命を非接触で測定する。通常は、キャリア寿命測定のため、そのマイクロ波反射信号の減衰波形のみを利用するが、ここでは、そのパルス光照射時の信号ピーク値から情報を得る。今、SiNx/a-Si/c-Si 試料に、波長 904 nm と波長 349 nm のパルス光を照射し、そのピーク値を較べる。勿論、波長が変われば、試料のパルス光に対する反射率、信号処理の感度も違うので、それは補正する。一般的に a-Si 中での光減衰は速いので、ここで見られるものは、c-Si 中のキャリアに関する現象である。一方、波長 904 nm の光は

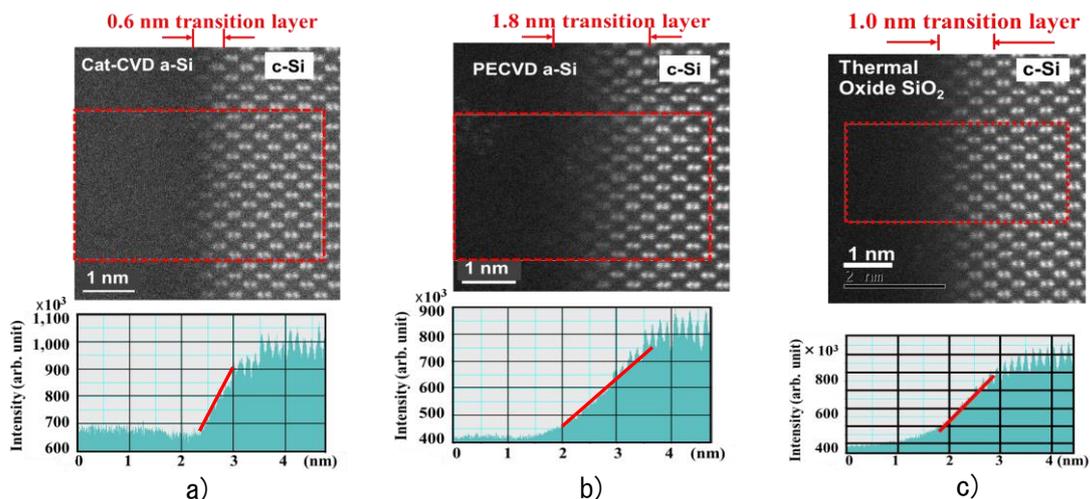
100 nm 程度の厚みの a-Si 層でも吸収されないが、波長 349 nm の光は、厚み 10 nm の a-Si 層でも 20%以上吸収される。すなわち、もし、a-Si 層中で生じたキャリアが c-Si に輸送されていれば、信号ピーク値は、波長 904 nm の光でキャリア生成した場合と同じ信号強度になるはずだが、もし、a-Si 層内で生じたキャリアがその中で消滅していれば、その光吸収分だけ、信号強度は下がるはずである。この考えにもとづき、Cat-CVD 法で作られた SiNx/a-Si/c-Si 試料と PECVD 法で作られた同様な試料の波長による信号強度の違いを、a-Si 層の厚みの関数として示したのが (図 7) である。Cat-CVD 法で作られた試料では、厚み 15 nm までは照射パルス光の波長による信号強度の違いはないが、PECVD 試料では、a-Si 膜厚とともに、信号強度差は拡大する。このことは、Cat-CVD 法で製膜する限り、a-Si 層厚 15 nm 程度までは、光吸収ロスは無視できる可能性を示唆しており、この点からも、Cat-CVD 技術の有用性が明らかとなった。



(図 7) a-Si 厚みに対する c-Si 中キャリア密度に対応する信号強度。

f) 「種々の表面保護膜と Cat-CVD 膜との界面原子構造と界面欠陥密度などの比較」

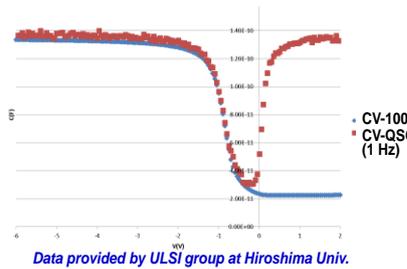
この現象が見出される要因を探るため、次に、Cat-CVD-a-Si/c-Si 界面、PECVD-a-Si/c-Si 界面の詳細を、界面状態などの理解が進んでいる熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>)/c-Si 界面などと比較しながら、超高分解能 TEM および C-V 測定から検討した。(図 8) a)、b)、c) はそれぞれ、Cat-CVD-a-Si/c-Si 界面、PECVD-a-Si/c-Si 界面、熱酸化 SiO<sub>2</sub>/c-Si 界面、の超高分解能 TEM 像である。a) 図は、すでに (図 2) b) 図として示したものと、試料は別だが、全く同一条件のものである。この図には、結晶層の Si 原子からの信号強度を位置の関数で示している。CVD 法で作られた a-Si と c-Si の界面は急峻で、界面の凹凸などの乱れ幅(=c-Si 像から a-Si 像に遷移する遷移層幅)は 0.6 nm 以下、PECVD-a-Si と c-Si の界面遷移層幅は



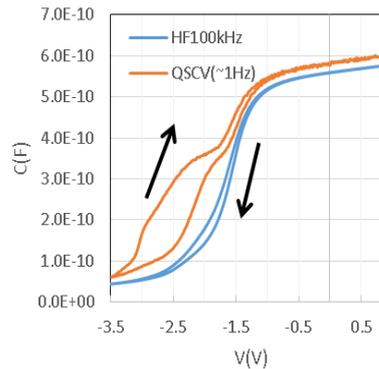
(図 8) a) Cat-CVD a-Si/c-Si 界面、b) PECVD a-Si/c-Si 界面、c) 熱酸化 SiO<sub>2</sub>/c-Si 界面、それぞれの超高分解能 TEM 像。

1.8 nm 以上、熱酸化 SiO<sub>2</sub> と c-Si 界面遷移層幅は 1.0 nm 前後であった。最近、c-Si 太陽電池の a-Si 以外の表面保護膜として、HNO<sub>3</sub> 溶液や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液を用いて作製される SiO<sub>2</sub> 膜が目目され、実際、そのような酸化膜を用いる太陽電池でも、効率 25.1% が得られた、との報告もある。

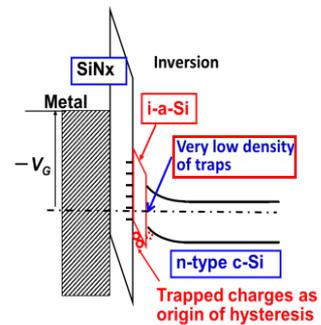
C-V characteristics of MOS with 50 nm-thick SiO<sub>2</sub>



a)



b)



(図 10) Metal/SiNx/a-Si/c-Si 構造の簡単なバンド概念図。

(図 9) 100 kHz と擬定常状態(1 Hz)下での C-V 測定結果。  
a) 通常の Metal/SiO<sub>2</sub>/c-Si 構造、b) Metal/SiNx/a-Si/c-Si 構造の場合。

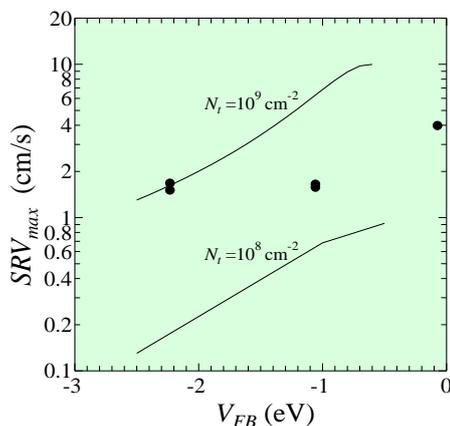
その HNO<sub>3</sub> 溶液酸化膜/c-Si 界面と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液酸化膜/c-Si 界面、それぞれの超高分解能 TEM 像を調べたが、界面遷移層幅は、SiO<sub>2</sub> の作製法に関わらず、いつも 1.0 nm 前後である。

また、C-V 特性などの電氣的測定から界面の欠陥密度を算定した。(図 9) a) は、通常の金属-酸化膜-p 型 c-Si (MOS) 構造における C-V 特性を示す。容量 C の測定を 100 kHz の高周波で行った場合と、擬定常状態(1 Hz)で行った場合の特性を示している。良く知られているように、低周波の測定では、界面準位を通じて電子が伝導帯に供給される時間が測定周波数に追従できるので、c-Si 界面に反転層が生まれ、その結果、容量としては酸化膜の容量が観察されるようになり、C の値は、大きな値に戻る。すなわち、測定周波数の差異は、界面準位の密度にも対応する。

(図 9) b) は、Cat-CVD 法で作られた SiNx/a-Si/n 型 c-Si 積層保護膜を持つ試料の 100 kHz と擬定常状態(1 Hz)での C-V 特性である。1 Hz の低周波でも、少し変化はあるものの、反転層は形成されず、C は印加電圧とともに減少をしていく。この試料のバンドの概念図としては

(図 10) が想定され、絶縁体として SiNx と a-Si の 2 層があると思われる。C-V 特性のヒステリシスは、恐らく、SiNx/a-Si 界面での電荷トラップにより生じ、一方、低周波で反転層が形成されないことは、a-Si/c-Si の界面準位密度が従来にないほどに低く、十分な電子を伝導帯に供給できていないことによる可能性も考えられる。

この現象の解明はまだ十分ではないが、a-Si/c-Si 界面の欠陥面密度を、トリッキーな方法で推察してみた。その方法とは、まず、a-Si 膜厚を変えた試料の C-V 測定から フラットバンド電圧 (V<sub>FB</sub>) の a-Si 膜厚依存性を算出、次に、その V<sub>FB</sub> の値から表面ポテンシャルを算定、今度はその表面ポテンシャル下で バンドギャップ中央 に面密度 N<sub>T</sub> cm<sup>-2</sup> の欠陥があったとした場合の SRV<sub>max</sub> を Schokley-Reed-Hall model から算定、それを、a-Si 膜厚の SRV<sub>max</sub> 依存性の実験結果と比較することで、逆に N<sub>T</sub> を求める、と言うものである。(図 11) が、その結果である。N<sub>T</sub> をパラメーターとして、SRV<sub>max</sub> と a-Si 膜厚の関係が示されている。実験結果は、黒点で示



(図 11) 予想される SRV<sub>max</sub> と V<sub>FB</sub> の関係。

されている。実験結果は、 $N_T=10^9 \text{ cm}^{-2}$  と  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  の間に存在する。すなわち、この第 0 次近似的方法では、a-Si/c-Si 界面での欠陥面密度は  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  以下となることが示唆される。この値は、あくまで、バンドギャップ中央での欠陥面密度であり、状態密度ではないが、バンドギャップ中、約 1 eV にわたって同じような欠陥面密度であるとするれば、そのまま、状態面密度の値に読み替えることもできる。現段階では、数値自体には曖昧さをともなうが、TEM 観察も含めたこれらの実験から、c-Si の表面保護膜特性だけの観点から言えば、c-Si 太陽電池に用いた場合、Cat-CVD a-Si 膜 > SiO<sub>2</sub> 膜 > PECVD a-Si 膜、の順で特性が優れていることが見出された。

#### ④ 成果の位置づけ、類似研究との比較

これらの成果は、Cat-CVD 技術自体が、本研究グループを中心に開発されてきたので、世界初のものばかりである。また、その得られた成果自体、例えば、SRV<sub>max</sub> の値など、いずれも世界トップクラスである。

本著者が知る限り、本研究そのものの類似研究は世界に存在していない。

c-Si 太陽電池の表面保護膜としては、溶液酸化膜に適度な熱処理を加えて作製したトンネル SiO<sub>2</sub> 膜を用いることも特に欧米で盛んに研究されており、最近、この方式の表面保護膜を持つ c-Si 太陽電池で効率 25.1% が得られることが報告され注目されている。しかし、全ての点で Cat-CVD a-Si/c-Si 界面の方が、SiO<sub>2</sub>/c-Si 界面より優れていることが、本研究で示されており、Cat-CVD 量産装置の販売価格にもよるが、最終的には、Cat-CVD a-Si の表面保護膜としての優秀性は広く認められると確信している。

### 3. 2 (研究項目 2) Cat-CVD 技術を用いた不純物低温拡散、p-n 接合形成技術の確立 (JAIST グループが推進)

#### ① 研究のねらい：

Cat-CVD 装置内で、接触分解により  $\text{PH}_3$  などのドーピング不純物ガスを分解、その分解種に c-Si 表面を曝すと  $350^\circ\text{C}$  以下の低温で c-Si 内に P 原子が導入されることを見出し、この現象を再現性高く実現し、計算科学的手法なども駆使したその機構の解明と B など他のドーピング不純物の適用可能性に関する検討を行い、この技術が、 $200^\circ\text{C}$  以下の低温での p、n 層形成技術に加え、p-n 接合形成技術となる可能性を明らかにする。

#### ② 研究実施方法：

$\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  などのドーピングガスの接触分解と c-Si 内への低温ドーピングの条件を、ホール効果を用いたファンデアパウ法（「パウ法」と略記。）による電氣的測定と、SIMS を用いた原子分布解析を中心に検討、さらに、P と H が c-Si 中に存在する系での P 原子移動のエネルギーを第一原理計算により求めるなど、低温不純物ドーピングの機構解明を試みた。また、低温ドーピング層を含む各種構造の電極、低温での p、n 層形成とその太陽電池製作への応用の可能性を検討した。

#### ③ 研究実施内容・成果

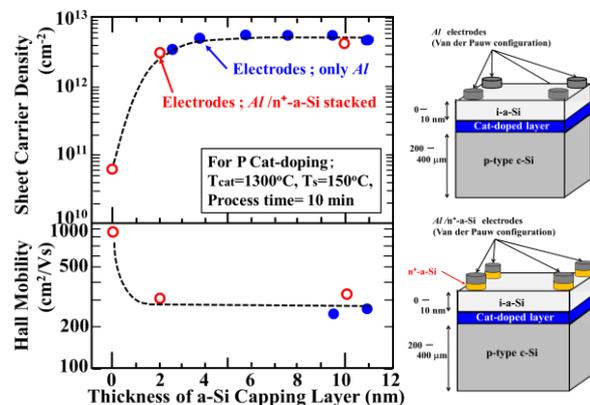
##### a) 「P 原子の Cat-doping と電氣的測定の基本要件」

Cat-doping の条件を、(表 4) にまとめる。触媒体温度を変化させて実験を行なっているが、処理中に発生する H 原子の c-Si 表面エッチングを防ぐため、主として触媒体温度は  $1,300^\circ\text{C}$  とした。それ以外は、(表 4) に示す、膜堆積の際の条件と大きな違いは無い。この時、後にも示されるようにドーピングが表面極近傍にされることを考え、c-Si 表面を、界面が優れていることが判明している Cat-CVD a-Si 膜で保護した。それは、c-Si においても、表面近傍では表面欠陥の影響で、フェルミレベルが pinning し、ドーピング効果の電氣測定による検出を難しくすることを危惧したからである。(図 1 2) に、ホール密度  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  前後の p 型 Si 基板に、P 原子を基板温度  $150^\circ\text{C}$  で 10 分間 Cat-doping した試料に関し、その表面保護 Cat-CVD a-Si 膜の厚みの関数として、パウ法で測定したシートキャリア密度とキャリア移動度を示す。この場合、伝導型は n 型を示している。測定は、1 cm 角の試料の 4 隅に、ハードマスクを用いて直径 1 mm の電極を形成して行った。電極構造として 同図右横に示すように、直にアルミニウム(Al)を蒸着した場合と、Cat-CVD 法により厚み 10 nm 程度の n-a-Si 膜を堆積した後で Al を蒸着した場合の両方を検討した。後者の電極では、i-a-Si の表面保護膜がなくとも測定が可能ではあったが、その場合は、導電型が n 型であることは確認できたが、実際は、キャリア密度測定誤差が大きかった。

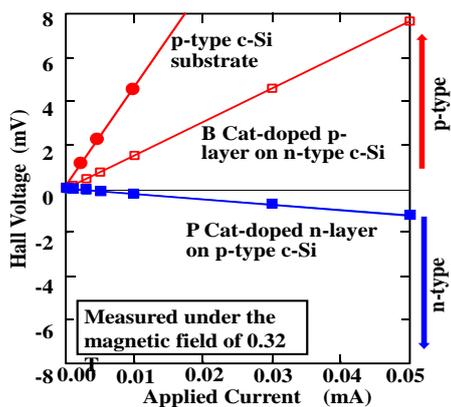
(図 1 2) は、a-Si 膜厚が 2–4 nm 以上ではシートキャリア密度の測定値が安定するこ

(表 4) P と B 原子の Cat-doping 条件。

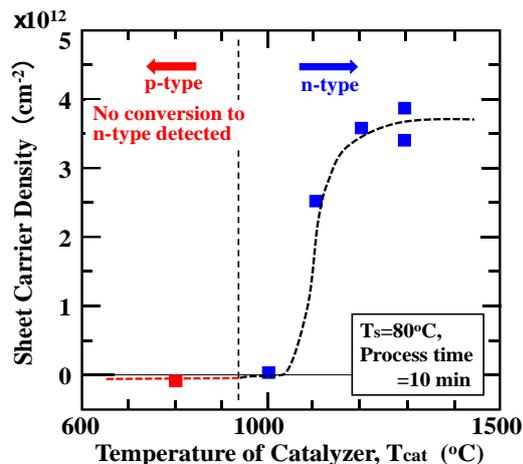
	P Cat-doping	B Cat-doping
$T_{\text{cat}}$	$500-1,800^\circ\text{C}$ 主に $1,300^\circ\text{C}$	$\text{RT}-1,800^\circ\text{C}$
$T_s$	$80-350^\circ\text{C}$	$\text{RT}-350^\circ\text{C}$
ドーピングガス	He 希釈 2.25 % $\text{PH}_3$	He 希釈 2.25 % $\text{B}_2\text{H}_6$
ドーピングガス流 =He 流量	20 sccm	19–150 sccm
$\text{H}_2$ 流量	0–20 sccm	0–150 sccm
$\text{P}_g$	0.5–3 Pa	0.5–3 Pa



(図 1 2) 表面キャップ層として用いる Cat-CVD i-a-Si 膜厚とシートキャリア密度の関数。



(図 1 3) P、B Cat-doping 試料と p 型 c-Si 試料のホール起電力。



(図 1 4) p 型 c-Si への P の Cat-doping の際の触媒体温度  $T_{cat}$  依存性。

と、また、同時に得られた移動度も P 原子が c-Si 中にドーピングされた時に得られる通常の値を示し、測定が正確であることを示している。この実験から、以後、電氣的測定の際には、厚み 10 nm の Cat-CVD a-Si 膜を表面保護膜として堆積、工程が簡単な Al 蒸着のみの電極を用いることとした。

(図 1 3) に、基板温度 350°C で、P を p 型 c-Si 基板に Cat-doping した場合と、後に示す B を n 型 c-Si 基板に Cat-doping した場合の両方のホール起電圧を、試料に流す電流の関数で示す。P Cat-doping に用いた元の p 型 c-Si 基板、それに P を Cat-doping した場合、B を Cat-doping した場合それぞれの測定結果を示しているが、P の Cat-doping により、p 型基板が n 型に、B の Cat-doping により n 型基板が p 型に反転していることが確認される。

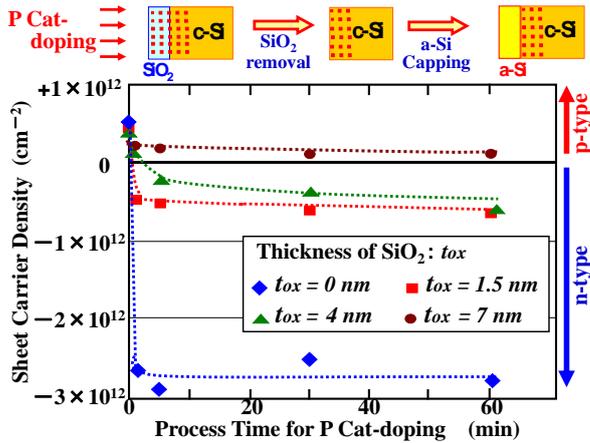
(図 1 4) に、今度は、P 原子を p 型 c-Si 基板に Cat-doping した時、触媒体温度の関数としてシートキャリア密度と伝導型を示す。触媒体温度 800°C 以下では、基板の伝導型 p 型が観察されるが、触媒体温度 1,000°C 以上では、伝導型は n 型に変換しており、この Cat-doping には、触媒分解された種が決定的に効いていることが示されている。

この P 原子の Cat-doping の実験に関しては、H 原子がチェンバー側壁に堆積している Si 系膜をエッチングして  $\text{SiH}_4$  を生成、それが、c-Si 上に P 原子をともなって n-a-Si 膜として堆積しているものを観察しているとの危惧がある。しかし、この考えは、(図 1 3) に示す移動度の値が否定している。a-Si 層はホール効果が測定できないはずで、その値が、 $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  にはならない。

次に、上に堆積したものが結晶化していたら、と言う危惧である。そこで、c-Si 表面を溶液酸化し、その極薄酸化膜を付けた c-Si 試料に P 原子を Cat-doping し、その後、HF に浸けて酸化膜を剥がし、それから Cat-CVD a-Si を堆積してパウ法による測定を行った。溶液酸化は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を 40–60°C に加熱し、その中に試料を浸けて行った。酸化膜厚は、エリプソメトリーを用いて測定し、幾つかの酸化膜厚を持つ試料を作製した。(図 1 5) にその結果を示す。Cat-doping 処理時間の関数として、測定されたシートキャリア密度と伝導型を示している。酸化膜が無い場合もこの図に示しているが、酸化膜厚を 1.5 nm、4 nm と増加させるに従って、p 型基板を n 型反転させるのに要する時間がわずかであるが延び、かつ、最終的なシートキャリア密度も小さくなる。そして、酸化膜厚 7 nm の場合には、試料は n 型に反転していない。

この図は、ここで得られた実験結果が、少なくとも、表面付着層を観察していたものではないことを証明する。ただし、この図は、通常の拡散では見られない Cat-doping 特有の現象があることも、併せて示している。すなわち、Cat-doping 処理時間が 5 分以上で、

シートキャリア密度は飽和しているのである。



(図 15) 極薄 SiO<sub>2</sub> 膜を c-Si 表面に付けて P の Cat-doping を行った場合の処理時間とシートキャリア密度、伝導型。

b) 「Cat-doping された P 原子の SIMS プロファイル」

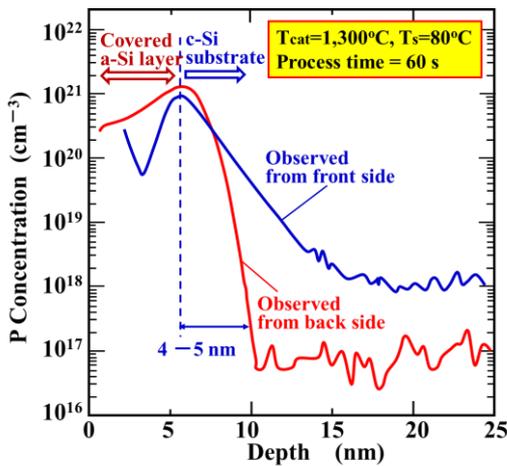
次に、Cat-doping された試料中の P 原子分布を、SIMS により測定する。

P 原子の SIMS 測定では、P 原子の質量数 31 は、c-Si 中に約 3% も存在する Si 同位体、質量数 30 と、H 原子の和との差がほとんどないので、高精度の質量分析を行なう必要がある。そこで、セシウム(Cs<sup>+</sup>)プローブイオンのエネルギーを 5 keV に上げた CAMECA IMS-7f 機を用いてそれを行った。ただし、プローブイオンのエネルギーを上げて質量分解能をあげた分、深さ分解能は犠牲にしている。そのため、ここでは、プローブイオンエネルギーを 1 keV に下げ、PHI ADEPT1010 機を用いて、深さ分解能を上げて測定する場合との、2 種類の測定条件で分布測定を行った。

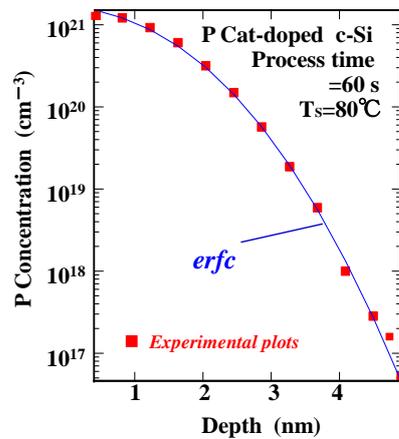
また、表面から試料を観察した際に生じる、プローブイオンによる観察元素のノック・オンの影響もある。その影響を調べるため、試料裏面を機械研磨と化学研磨により薄くし、裏面から SIMS 測定した結果と通常の前表面から観察した場合とを比較した。

(図 16) がその結果である。表面から観察すると、分布は Exponential 形に見えるが、それはノック・オンの影響で、実際は、裏面から観察すると、(図 17) に示すように、表面濃度一定の条件下での拡散方程式の解である erfc (complementary error function) 形になる。

この裏面からの観察を、基板温度を 80°C とし、Cat-doping の処理時間を変えて行ったのが、(図 18) である。処理時間 1 分、4 分、16 分の結果を示しているが、4 分と 16 分



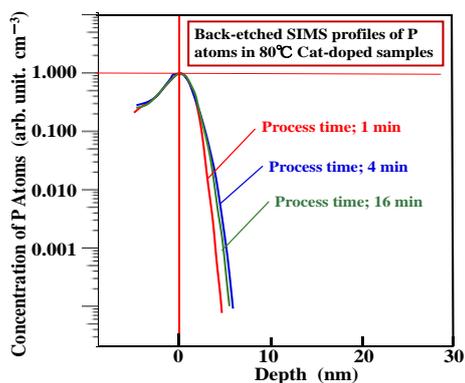
(図 16) 表面と裏面から観察した SIMS 分布。



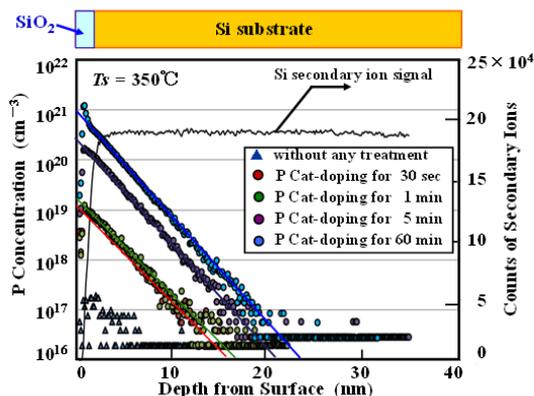
(図 17) 基板温度 80°C で Cat-doping した時、裏面 SIMS 測定した P 分布。

の結果の間に有意な差は認められない。これは、一つには、変化が測定系の深さ分解能以下で起きている可能性も示すが、上にも記述した通り、処理時間を延ばしても、P 原子が導入される深さは飽和していることを再確認させるものでもある。

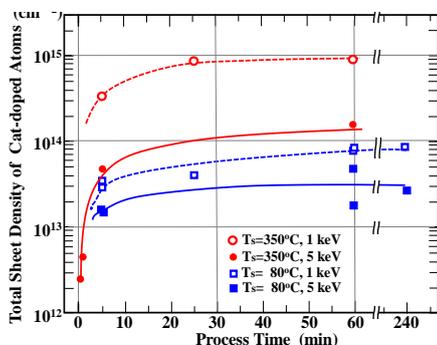
(図 19) に、質量分解能を上げて表面から観察した (図 15) に示す試料中の、酸化膜厚 1.5 nm の試料の SIMS 分布を、Cat-doping 時間ごとに示す。基板温度は 350°C である。全ての分布が、ロック・オンのために Exponential 形にはなっているが、c-Si 中に入った P 原子総量の処理時間依存性は見積もられる。また、(図 20) に、こうして求めた c-Si 中の P 原子総量の処理時間依存性を、他の、基板温度 80°C の場合の同様な結果と併せて示す。この場合は、基板温度の違いが多少見えているが、始めのうちは、処理時間に依存して導入量が増えるが、処理時間 5 分程度で P 原子導入量が飽和する傾向が見られ、すでに示した飽和現象が、この図でも確認される。



(図 18) Cat-doping 時間を変えた時の裏面 SIMS 測定による P 原子分布。



(図 19) Cat-doping 時間を変えた場合の表面から観察した SIMS P 原子分布。



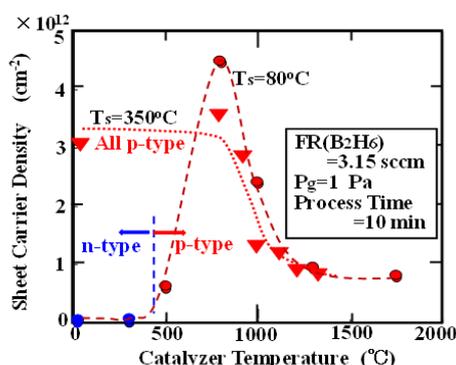
(図 20) Cat-doping により c-Si 中に導入された P 原子総量の処理時間依存性。

### c) 「B の Cat-doping」

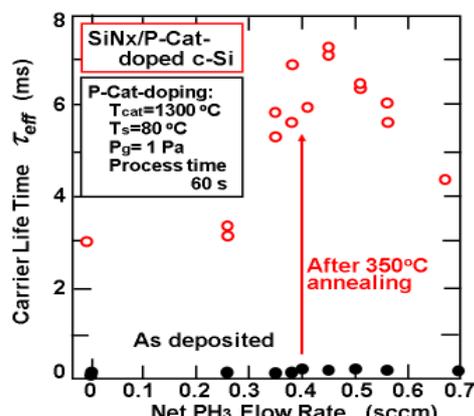
すでに、(図 13) で示しているように、B 原子を Cat-doping することで、基板温度 350°C で n 型 c-Si 基板を p 型に反転できている。しかし、B の Cat-doping の場合には、P 原子の場合ほど現象は簡単ではない。PH<sub>3</sub> は高い温度の触媒と接触しないと分解しないが、B の供給原料である B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガスは、基板温度が 300°C を超えると基板表面で熱分解し、基板温度 350°C では触媒を加熱しなくても、B が c-Si 中に導入される。

(図 21) に、基板温度 80°C と 350°C において、触媒温度の関数として n 型 c-Si 基板に B 原子を Cat-doping した際の試料のシートキャリア密度を示す。この場合も、試料表面を厚さ 10 nm の Cat-CVD a-Si 膜で保護してから測定している。基板温度 80°C では、触媒温度が 500°C 以上で初めて p 型に反転するが、基板温度 350°C の場合は、始めから p 型に反転している。これは、B では、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の基板表面での熱分解が先に進んで、c-Si 内にそれだけで導入されていることを示している。一方、基板温度 80°C の場合、触媒温度の上昇にともない増加するキャリア密度は、その後 1,000°C 以上で、触媒温度の上昇

にともない減少する。この現象は基板温度 350°C の試料にも見られており、W 触媒体と B が反応し、金属ホウ化物を作るのに B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が多量に使用され、c-Si 基板へ到達する分解種数が不足するからと考えている。実際、すでに十分に表面がホウ化した W 線を用いると、この触媒体温度上昇によるキャリア密度低下は顕著ではなくなる。



(図 2 1) B 原子を Cat-doping した際のシートキャリア密度、伝導型の触媒体温度  $T_{cat}$  依存性。



(図 2 2) SiNx/ (Cat-doping 層を含む c-Si) 構造のキャリア寿命。

d) 「Cat-doping を用いた表面ポテンシャル制御による SiNx 単層表面保護膜性能の向上」  
 上に示すように、Cat-doping による不純物導入深さは数 nm 以内に限定されている。この極薄のドーピング層を直に用いてデバイスを形成するのは簡単ではないが、表面に限定されて高密度ドーピング層があることは、太陽電池として用いる、c-Si の表面ポテンシャル制御には有効である。高密度ドーピング領域が広がれば、オージェ再結合によりキャリアが失われるからである。そこで、抵抗率 1–5 Ωcm (キャリア密度、 $10^{15}$ – $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>、フェルミレベル、伝導帯下約 0.2–0.3 eV) の n 型 c-Si に 1 分間だけ P 原子を基板温度 80°C で Cat-doping した後、前節、c) で示したキャリア寿命を上げられる条件、基板温度 100°C で SiNx 単層膜をその c-Si 基板上に堆積し、その後、350°C の熱処理を加えた。

(図 2 2) にその結果を示す。図は、キャリア寿命を Cat-doping 時に流す PH<sub>3</sub> 流量の関数で表している。キャリア寿命は、SiNx 単層でも 7 ms になっており、c-Si 厚み 290 μm を考慮すると、SRV<sub>max</sub>=2 cm/s となって、透明な SiNx 膜単層での表面保護としては、世界最高レベルの性能が得られている。

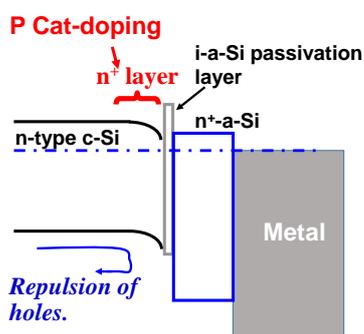
e) 「Cat-doping による a-Si/c-Si ヘテロ接合電極特性の改善と太陽電池特性」

次に、Cat-doping による c-Si 表面のポテンシャル制御を通じて、a-Si/c-Si ヘテロ接合セルの電極特性の改善ができないか試みた。(図 2 3) に説明のためのポンチ絵を示すが、電極の極性ごとにポテンシャル制御をすることで、電極直下でのキャリア再結合を抑え、電極での電子、または、ホールの収集効率向上を図ろうと考えた。

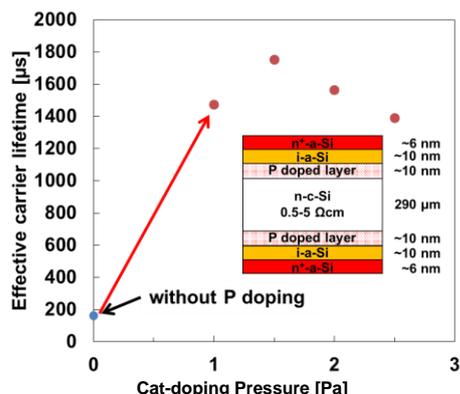
まず、n 型 c-Si 基板を用い、その両面に 10 nm 厚の i-a-Si、および、その上に同じく 10 nm 厚の n-a-Si 層を Cat-CVD 法で堆積、いわゆる、a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の n 側電極構造を形成した。この時、Cat-CVD 膜を堆積する前に P 原子の Cat-doping を行う場合と行わない場合、両方の試料のキャリア寿命を、Cat-doping 時のガス圧を変えて計測した結果を、試料の構造図とともに (図 2 4) に示す。Cat-doping 層が無い場合は、キャリア寿命が数 100 μs 程度であったものが、Cat-doping を行うと、1 ms 以上へと向上する。この結果は、電極部にも Cat-doping 処理に効果があることを示している。

現在のところ、B Cat-doping に安定性が欠けているので、第一段階として、p 型電極は p-a-Si/i-a-Si/n 型-c-Si 構造とし、n 型電極は n-a-Si/i-a-Si/P Cat-doped-n 型 c-Si とするヘテロ接合太陽電池を試作した。その特性を (図 2 5) に、試料構造を説明する図面とともに示す。Cat-doping することで、効率はわずかに上がって、17 % となる。この値は、

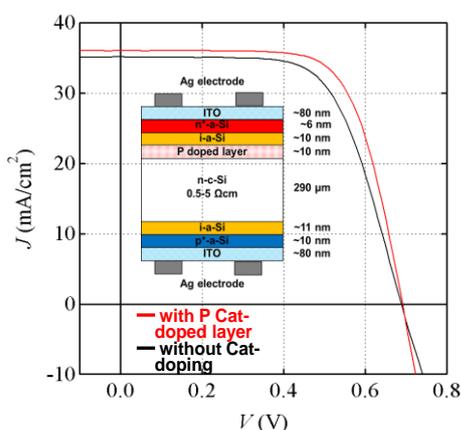
光閉じ込めのテクスチャー構造を付けていないとは言え、現在の太陽電池の水準に較べ十分とは言えないが、電極への Cat-doping が何かの変化を招くことは示している。



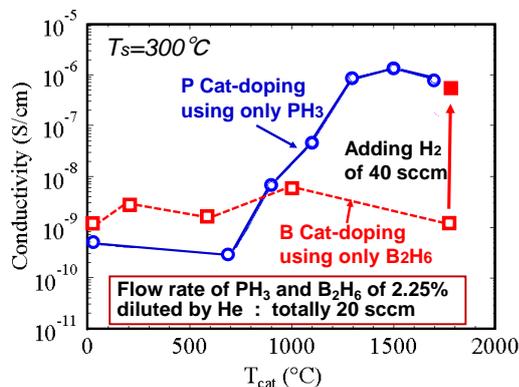
(図 2 3) a-Si/c-Si ヘテロ接合電極における Cat-Doping 効果説明図。



(図 2 4) Cat-doping を含む電極でのキャリア寿命。



(図 2 5) Cat-doping 層を含む a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の特性。



(図 2 6) a-Si への B, P の Cat-doping。

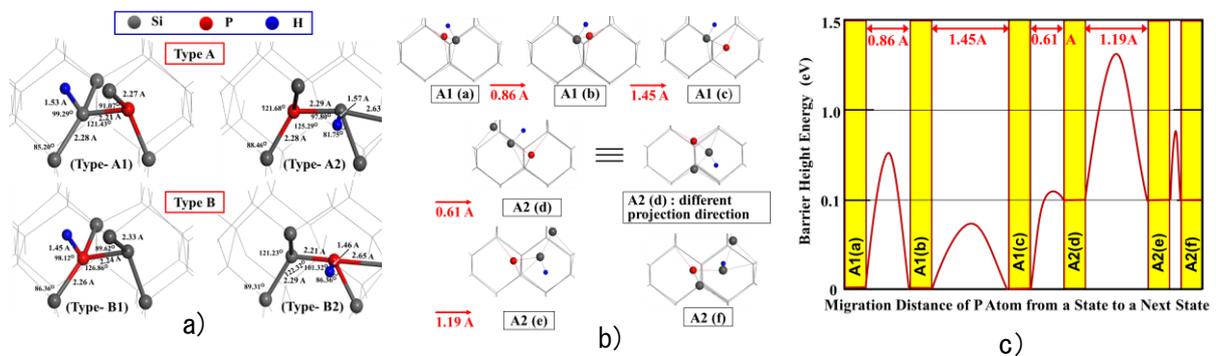
f) 「すでに堆積された i-a-Si 膜の P, B Cat-doping による導電率の制御」

裏面電極型 a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池(HBC=Hetero-junction Back Contact Cell)においては、裏面に n-a-Si/i-a-Si/c-Si と p-a-Si/i-a-Si/c-Si 構造の電極がパターン化され配置される。現在、そのパターン形成には、フォトリソグラフィなどの安くないプロセスを用いていることが、HBC の一つの問題点である。n-a-Si や p-a-Si の膜堆積には、200°C を超える基板温度を必要とするが、もし、全面に i-a-Si 層だけを c-Si 上に堆積しておき、パターン化された領域だけを、Cat-doping などの手法で、その i-a-Si 層を 80°C 程度の低温で局部的に n-a-Si や p-a-Si に変換できれば、HBC の作製プロセスの簡略化が図れる。そこで、P および B の Cat-doping を、導電率  $10^{-10} \Omega\text{cm}$  前後の i-a-Si に施し、その導電率の変化を測定した。(図 2 6) に、触媒体温度の関数として、基板温度 300°C で P, B を Cat-doping した後の導電率を示す。B の場合は、静岡大学、梅本グループが本研究で明らかにしたように、H 原子との気相反応で B 原子が生成されるので、H<sub>2</sub> ガスを混合した方が導電率は制御し易いが、P の場合は、触媒体上で直に P が生成するので、PH<sub>3</sub> 単独で原料ガスとしている。その他の条件は、(表 4) と同じである。

この図は、c-Si 同様、a-Si に対しても Cat-doping が可能なことを表しており、Cat-doping が新しい HBC 作製の手段の一つになる可能性を示唆している。

g) 「Cat-doping のメカニズム解析(1)：第一原理計算による拡散定数の検討」

Cat-doping における不純物低温導入の物理的メカニズムを解明するため、最初に、c-Si 中に存在する P 原子の周辺に H 原子が存在する時の振る舞いを、第一原理計算で追跡した。Cat-doping の際に、いつも H 系原料ガスを使用しており、H 原子がこの低温拡散現象に関与していることは、容易に推察できたからである。256 個の Si 原子からなる c-Si を考え、そこに P 原子と H 原子を同時に入れると、まず、(図 27) a) に示す 4 つのエネルギー安定構造が存在することが導かれた。このうち、ドナー作用を消す P-H 結合が形成されない Type-A の構造に着目し、その安定構造から次の安定構造に移動する際の、同図 b) に示す P 原子の移動距離と、同図 c) に示す、その際に乗り越えるべき障壁高さを見積もった。c-Si 内での P 原子の通常の熱拡散の活性化エネルギーは 3 eV 前後であるが、この場合は、最高でも 1.3 eV 程度の活性化エネルギーで P 原子は移動できる。この結果から、理論的には、P 原子のそばに H 原子が存在すれば、低温で P 原子が移動することは不可能ではないと考えられるが、それでも、実際の Cat-doping に見られる深さ分布の飽和現象を説明できない。他の何らかの説明が必要であるとの結論に至った。



(図 27) シミュレーション結果。a) 4 つの安定構造、b) その中の P 原子の移動、c) その時のバリア高さ。

④ 成果の位置づけ、類似研究との比較

今まで、触媒分解種を用いて c-Si への不純物ドーピングを行った例はなく、本研究の独創である。同じ種類の研究は世界に存在していない。似た現象としては、プラズマを用いた極浅層への不純物導入が、かなり前から知られており、実用化もされている。その多くは、バイアス電圧を印加するので、実際は、質量分析機能の無いイオン注入である。また、プラズマでは、たとえ、バイアス電圧を正負どちらに印加しようと、電子とイオンの質量の違いにより生じるシーズ電圧は消えず、プラズマを励起する周波数にもよるが、必ず数 10 V 程度の電位差は残り、不純物が低温で c-Si 中に導入されることは、低エネルギーイオン注入と考えれば、不思議ではなかった。純粋に電位差がない系でも、P 原子が 80°C の低温で、c-Si 中に導入されることを発見したのは本研究の成果である。

### 3.3 (研究項目-3) 触媒生成ラジカルの解析による低温不純物拡散現象の解明

(静岡大学、梅本グループ)

#### ① 研究のねらい：

PH<sub>3</sub>やB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などの原料ガスを、加熱金属ワイヤを用いて分解させて生成するラジカル等の活性種をシリコン基板中に取り込むことで、良質の不純物半導体素子を作製できることを(研究項目-2)において報告している。本研究項目では、これらの原料ガスを分解した際に生成する活性種をレーザー分光法などの手法で特定することで低温ドーピングの機構に関する知見を得ることを目的とした。また、質量分析法を用いて原料ガスの分解効率のワイヤ温度依存性や安定生成物の収量を測定し、分解機構の解明を目指した。

#### ② 研究実施方法：

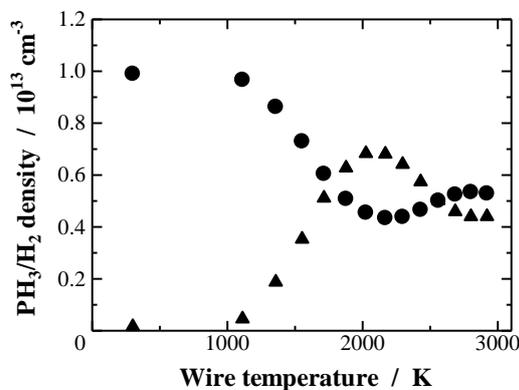
原料ガスの分解で生成するP原子などのラジカル検出には、主にレーザー誘起蛍光法を用いた。PH、PH<sub>2</sub>、B原子およびBHの検出には近紫外または可視部におけるレーザー誘起蛍光法を用いた。絶対濃度はArによるレイリー散乱強度との比較により決定した。P原子のレーザー誘起蛍光法による検出で必要となる177.5 nmの真空紫外光は、キセノン(Xe)を非線形媒体とした四波混合法を用いて発生させた。H原子は、クリプトン(Kr)を非線形媒体とした第三高調波発生法により発生させた121.6 nmの真空紫外光によるレーザー誘起蛍光法、レーザー吸収法もしくは205.1 nmの紫外光を用いた2光子レーザー誘起蛍光法を用いて検出した。また、PH<sub>3</sub>やB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の分解効率を電子衝撃型四極質量分析計により測定した。

#### ③ 研究実施内容・成果：

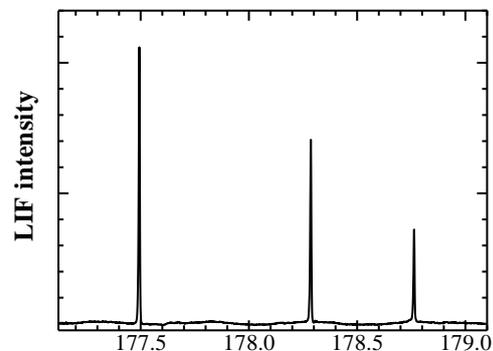
##### a) 「ホスフィン(PH<sub>3</sub>)の分解過程」

PH<sub>3</sub>はワイヤ温度2000 K以上で50%以上の効率で分解することが質量分析法による測定から判明した。(図28)にPH<sub>3</sub>ならびに分解過程で生成するH<sub>2</sub>の気相中での濃度のタングステン(W)ワイヤ温度依存を示す。ワイヤにタンタル(Ta)、モリブデン(Mo)を使用した場合も、ほぼ同様の結果が得られた。

(図29)と(図30)は、PH<sub>3</sub>/He/H<sub>2</sub>混合系において、加熱Wワイヤ上での分解により生成したP原子とPHラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトルである。(図30)からは、全圧が4 Pa程度あれば生成ラジカルがほぼ常温にまで回転緩和されていることが分かる。H<sub>2</sub>を添加しない系においては、PおよびH原子濃度は、(図31)に示すようにPH<sub>3</sub>/He流量に比例して増加した。一方、PHラジカルの濃度は(図32)に示すように流量の三乗に比例した。また、PH<sub>2</sub>ラジカル濃度はPH<sub>3</sub>/He流量の二乗に比例して増加した。H<sub>2</sub>流量依存に関しては、PHとPH<sub>2</sub>の濃度はH<sub>2</sub>流量に比例し増加したが、(図33)に示すようにP原子濃度はH<sub>2</sub>流量にほとんど依存しなかった。これらの結果は、PH<sub>3</sub>



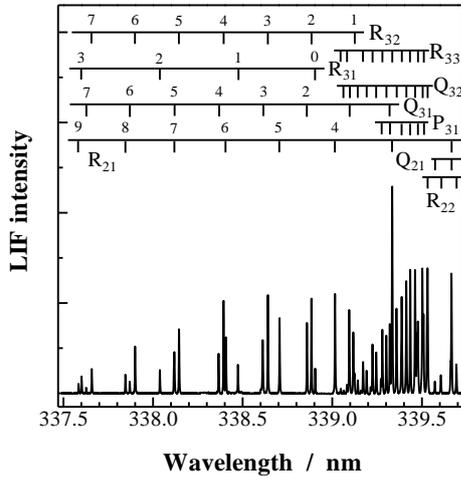
(図28) PH<sub>3</sub> (●) および H<sub>2</sub> (▲) 濃度の W ワイヤ温度依存。PH<sub>3</sub>/He 流量は 10 sccm。



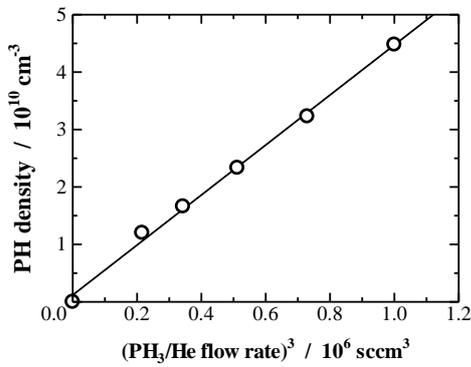
(図29) PH<sub>3</sub>/He/H<sub>2</sub> 混合系において測定した P 原子のレーザー誘起蛍光スペクトル。

のワイヤ表面での直接の分解生成物が P 原子と H 原子であり、PH および PH<sub>2</sub> ラジカルは、気相中での H 原子との反応で生成していることを示している。

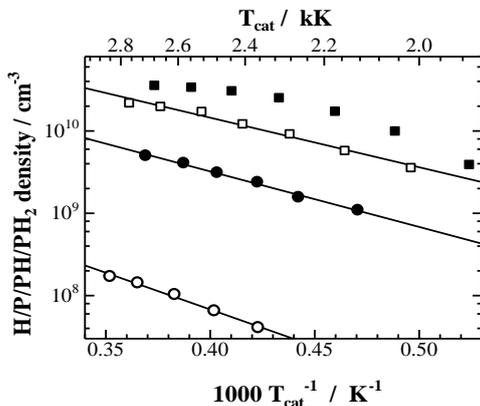
(図 3 4) に、H<sub>2</sub> 無添加系での各ラジカルの絶対濃度をワイヤ温度の逆数に対して対数プロットしたもの (アレニウスプロット) を示す。濃度は P 原子、H 原子、PH<sub>2</sub> ラジカル、PH ラジカルの順に減少し、P 原子濃度のみアレニウスプロットが直線にならなかった。



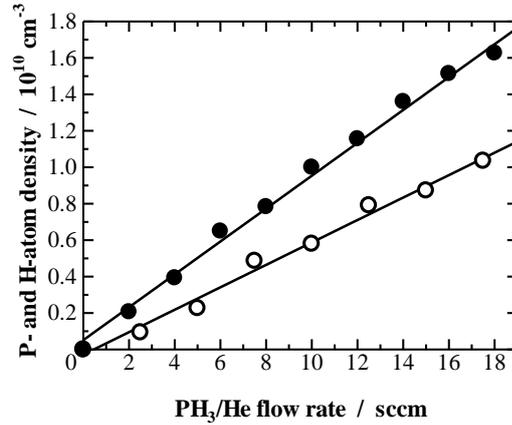
(図 3 0) PH<sub>3</sub>/He/H<sub>2</sub> 混合系において測定した PH のレーザー誘起蛍光スペクトル。



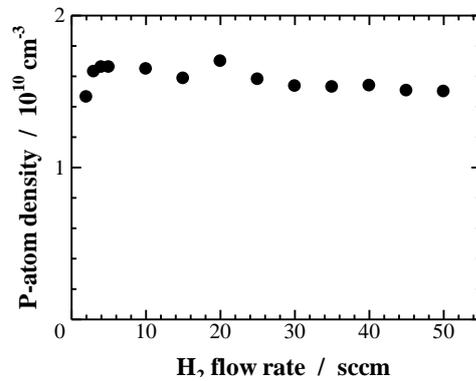
(図 3 2) H<sub>2</sub> 無添加系での PH ラジカル濃度の PH<sub>3</sub>/He 流量依存。W ワイヤ温度は 2380 K。



(図 3 4) H<sub>2</sub> 無添加系での P 原子 (■)、H 原子 (□)、PH<sub>2</sub> ラジカル (●) および PH ラジカル (○) 濃度の W ワイヤ温度依存。PH<sub>3</sub>/He 流量は 10 sccm。PH<sub>2</sub> と PH の濃度は外挿値。



(図 3 1) H<sub>2</sub> 無添加系での H (○) および P (●) 原子濃度の PH<sub>3</sub>/He 流量依存。W ワイヤ温度は H 原子では 2150 K、P 原子では 2050 K。



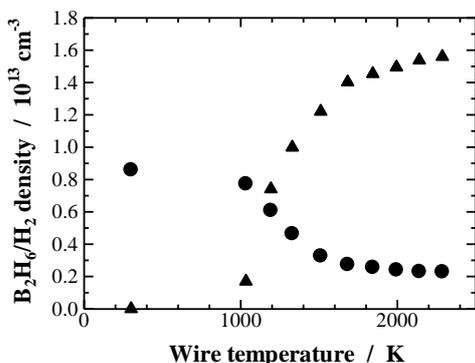
(図 3 3) P 原子濃度の H<sub>2</sub> 流量依存。PH<sub>3</sub>/He 流量は 10 sccm、W ワイヤ温度は 2050 K。

アレニウスプロットにおける非直線性は、ワイヤ表面上に吸着された  $\text{PH}_3$  において、分解過程と脱離過程が競争的に起きていることで説明できる。 $\text{H}$  原子生成の活性化エネルギーと  $\text{PH}_2$  生成の活性化エネルギーはほぼ一致するのに対し、 $\text{PH}$  生成の活性化エネルギーはそれよりも大きな値となる。これも、上記の  $\text{PH}$  や  $\text{PH}_2$  が気相中での  $\text{H}$  原子移動反応で生成するという機構で説明することができる。 $\text{H}_2$  が十分に存在する系では、 $\text{PH}$  や  $\text{PH}_2$  ラジカルの濃度は  $\text{P}$  原子濃度よりも大きくなる。これは、このような系では、 $\text{P}$  原子のみならず、 $\text{PH}$  や  $\text{PH}_2$  ラジカルも主たるドーパント前駆体となりうることを示している。

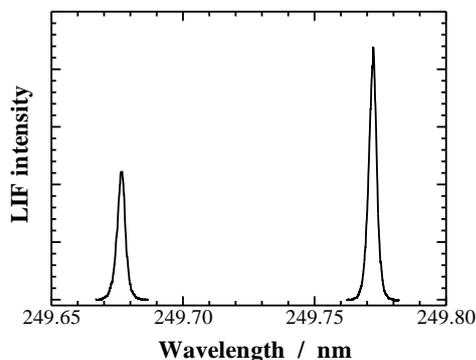
ワイヤ温度が低い場合、生成する  $\text{P}$  原子の濃度はワイヤの材質にも依存した。これは、分解が気相中での熱分解ではなく、金属表面での触媒分解であることと符合する。なお、電子線マイクロアナライザによる測定からは、ワイヤのリン化はほとんど起こらないことが示された。

### b) 「ジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) の分解過程」

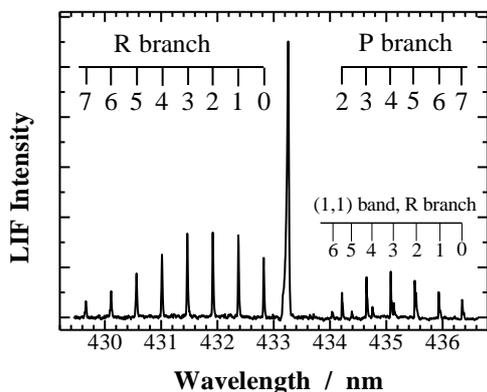
$\text{B}_2\text{H}_6$  系での質量分析法による測定の結果、(図 3 5) に示すように、 $\text{B}_2\text{H}_6$  も  $\text{PH}_3$  と同様にワイヤ温度 2000 K 以上で効率よく分解することが分かった。ワイヤ材質を変えても、分解効率に大きな変化はなかった。また、分解効率は、無衝突条件下でもあまり変わらず、 $\text{He}$  の添加でやや減少した。これは、今回採用したような低压条件下では、分解過程が気相中での熱分解ではなく、金属表面での触媒分解によるものであることを示している。



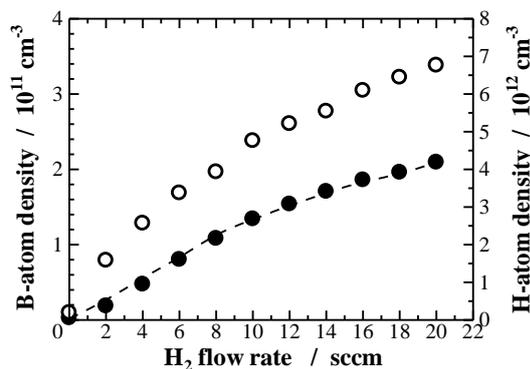
(図 3 5)  $\text{B}_2\text{H}_6$  (●) および  $\text{H}_2$  (▲) 濃度の W ワイヤ温度依存。  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{He}$  流量は 10 sccm。



(図 3 6)  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{He}/\text{H}_2$  混合系において測定した  $\text{B}$  原子のレーザー誘起蛍光スペクトル。

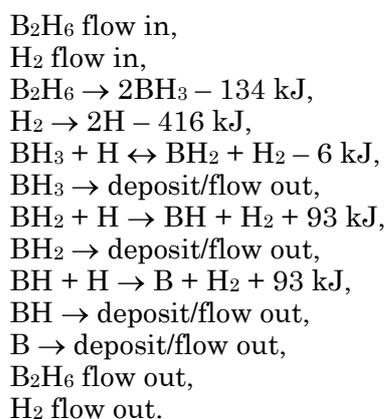


(図 3 7)  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{He}/\text{H}_2$  混合系において測定した  $\text{BH}$  のレーザー誘起蛍光スペクトル。

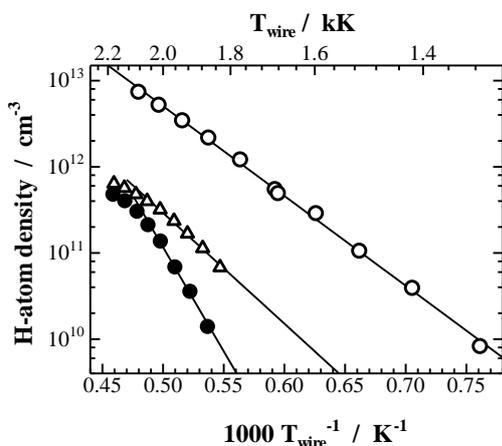


(図 3 8)  $\text{H}$  原子 (○) および  $\text{B}$  原子 (●) 濃度の  $\text{H}_2$  流量依存。  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{He}$  流量は 10 sccm、W ワイヤ温度は 2050 K。破線は計算値を表す。

PH<sub>3</sub>の分解では、H<sub>2</sub>無添加系でもP原子が検出され、これが主要な初期生成物であることが判明している。これに対して、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の分解では、B原子やBH分子の生成はH<sub>2</sub>添加系でのみ確認された。これは、ワイヤ表面での直接の分解生成物がBH<sub>3</sub>であり、B原子やBH分子はH原子との後続反応で生成しているとして説明できる。また、B原子とBH分子は、いずれもB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の流量に比例して増加した。(図36)と(図37)にH<sub>2</sub>添加系で観測したBおよびBHのレーザー誘起蛍光スペクトルを示す。(図38)には、H原子とB原子の濃度のH<sub>2</sub>流量依存を示す。これらの濃度はいずれもH<sub>2</sub>流量に比例はしていないが、両者の間には強い相関があることがうかがえ、H原子がB原子の生成に強く関与していることが推察される。(図38)の破線は、H原子濃度の実測値と遷移状態理論により計算したH原子移動反応(BH<sub>x</sub>+H→BH<sub>x+1</sub>+H<sub>2</sub>)の速度定数をもとに、下記の反応機構を仮定して計算で求めたB原子濃度である。この計算において、速度定数の算出に必要な反応障壁の高さと振動数は第一原理計算により求めた。また、ラジカルの壁への付着確率などはパラメーターとして扱った。(図38)において計算値と測定値がよく一致していることは、以下のB原子生成機構の妥当性を示すものである。



(図39)はB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He流量10 sccm、H<sub>2</sub>流量20 sccmで測定したH、B、BHの濃度をWワイヤ温度の逆数に対して対数プロットしたものである。H原子濃度がワイヤ温度に対し、アレニウス型の温度依存を示したのに対して、BやBHの濃度は、高温でやや飽和する。これは、B原子などがワイヤ中に取り込まれるとして説明することができる。また、2100 K以下でのB原子生成の活性化エネルギー(~450 kJ/mol)とH原子生成のもの(~200 kJ/mol)の差がBH生成の活性化エネルギー(~245 kJ/mol)にほぼ一致する。これは、B原子がBHを経由してH原子との反応で生成していることを示唆する。



(図39) H<sub>2</sub>添加系でのH (○)、BH (△)、B (●)濃度のWワイヤ温度依存。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He流量は10 sccm、H<sub>2</sub>流量は20 sccm。

c) 「ホスフィン以外のリン原子ソースの探索」

$\text{PH}_3$ による触媒ドーピングは有用なドーピング手法ではあるが、 $\text{PH}_3$ が毒性や爆発性を有する特定高圧ガスであることを考えると、より安価でより安全なP原子ソースの探索は欠かせない。このような視点から、赤リンおよびトリエチルホスフィン ( $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )を用いたP原子の発生法について探求した。

リン分子 ( $\text{P}_4$ ) は単に赤リンを真空チャンバー内で昇華させることで発生させることができる。常温での蒸気圧は、きわめて低いが、ペレット状に加工した赤リンを加熱ワイヤの直下に置くことで容易に昇華させることが可能である。その結果、やや長め(50 cm)のWワイヤを使用し、かつワイヤを2500 Kまで加熱することで、 $\text{PH}_3$ の分解で生成するP原子と比較しうる量のP原子を得ることに成功した。ここで、注目すべきは、PHや $\text{PH}_2$ などの他の活性種を一切含まないP原子だけを生成させることができる点である。ここで、 $\text{H}_2$ を添加すれば、金属ワイヤ表面での触媒分解で生成したH原子と赤リンとの表面反応により $\text{PH}_3$ が発生し、更なる量のP原子の他にPH、 $\text{PH}_2$ ラジカルが発生する。

なお、 $\text{P}_4$ 分子の分解効率はワイヤの材質に大きく依存することから、分解が単なる熱分解ではなく触媒分解であることが確認された。

$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の触媒分解によってもP原子を発生させることが可能である。この場合も $\text{PH}_3$ の分解と同じく、P原子がワイヤ表面での直接の分解生成物であり、PHや $\text{PH}_2$ は $\text{H}_2$ 添加系でのみ観測された。 $\text{H}_2$ 無添加系で生成するP原子の量は、 $\text{PH}_3$ から生成する値とほぼ同じであった。

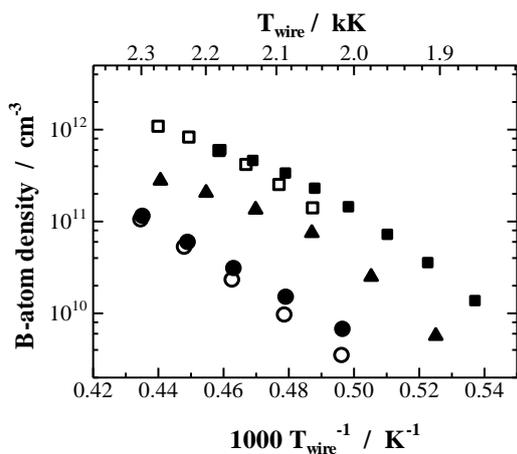
d) 「ジボラン以外のホウ素原子ソースの探索」

$\text{B}_2\text{H}_6$ も $\text{PH}_3$ 同様に毒性、爆発性のある特定高圧ガスであり、その扱いには厳重な注意が必要である。一方、ボラザン ( $\text{H}_3\text{NBH}_3$ )、トリメチルボロン ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) は $\text{B}_2\text{H}_6$ に比べ危険性ははるかに低い。本研究では、これらの原料ガスに着目し、これらをソースガスとしたB原子ドーピングの可能性を探った。

$\text{H}_3\text{NBH}_3$ は、常温では固体であるが、0.01 Pa程度の蒸気圧を有するため、特に加熱しなくても、分解効率やB原子の生成効率を見積もることはできる。今回は、 $\text{H}_3\text{NBH}_3$ のリザーバをワイヤからの熱輻射の影響を受けないチャンバーの腕の部分に設置した。このリザーバを加熱することで、真空チャンバー内に拡散するボラザンの蒸気圧を制御することができる。 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ は、Heで2%に希釈してチャンバー内に導入した。

質量分析法による実験の結果、 $\text{H}_3\text{NBH}_3$ はワイヤ温度1300 K付近から分解をはじめ、分解効率はワイヤ温度2230 Kで86%に達した。これは同じ温度での $\text{B}_2\text{H}_6$ の分解効率(70%)よりも高かった。この分解効率はHeを添加してもほとんど変化しなかったが、 $\text{H}_2$ を添加することによって97%まで上昇した。このことから、 $\text{H}_3\text{NBH}_3$ は気相中でのH原子との反応によっても分解すると推測できる。安定生成物には、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ の他、 $\text{H}_2\text{NBH}_2$ が確認された。 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ では親分子からの直接生成物である $\text{BC}_3\text{H}_x^+$ イオンは観測されなかったが、フラグメントイオンの一つである $\text{B}(\text{CH}_3)_2^+$ イオンの強度のワイヤ温度依存から2300 Kでの分解効率を45%以上と見積もった。

$\text{H}_3\text{NBH}_3$ および $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ では、 $\text{H}_2$ 添加時に、B原子の生成が確認できた。(図40)は $\text{H}_2$ 添加系でのB原子濃度をワイヤ温度の逆数に対して対数プロットしたものである。 $\text{H}_3\text{NBH}_3$ の場合、リザーバを加熱しない限りB原子の生成量は少なく、ホウ素化されたワイヤから放出されるB原子の濃度と大差ない。しかし、リザーバを350 Kまで加熱することで $\text{B}_2\text{H}_6$ の場合と比較しうるB原子濃度が観測される。 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ では、 $\text{B}_2\text{H}_6$ の場合とほぼ同量のB原子が発生している。 $\text{H}_2$ 無添加系でB原子の生成が少ないことは、ワイヤ上での直接生成物が、 $\text{BH}_3$ や $\text{BCH}_3$ (もしくは $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ )であり、B原子はH原子との後続反応で生成していることを示している。ちなみに、ボラジン ( $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$ )でも同様の測定を行ったが、分解効率は高いものの、B原子の生成は些少であった。



(図 40) H<sub>2</sub> 添加系での B 原子濃度のホウ素化された W ワイヤ温度依存。H<sub>2</sub> 流量は 20 sccm。

- : B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He 流量 10 sccm
- : B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/He 流量 10 sccm
- ▲ : H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> リザーバを 350 K まで加熱
- : H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> リザーバの加熱なし
- : 純 H<sub>2</sub> 系

#### ④ 成果の位置づけ、類似研究との比較

PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の触媒分解過程の解明を行い、さらに、P 原子や B 原子を供給できる新たな原料の発見に至った点などに、Cat-doping 技術の今後の展開のための大きな前進があった。これまでに、PH<sub>3</sub> の触媒分解に関する類似研究はない。B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> に関しては、加熱タantalワイヤを用いた分解で生成する B 原子を共鳴多光子イオン化法で検出した Comerford らの論文 (*J. Phys. Chem. A*, vol. 110, pp. 2868-2875, (2006).) があるが、絶対濃度の測定も行っている点、BH の検出も行っている点、水素無添加系での実験も行っている点において、今回の研究に優位性がある。分子状のリンやボラザンを用いた触媒ドーピングに関する類似研究は存在せず、全く新しい発想にもとづくものである。

## § 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 42件)

(1) 北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)グループ

1. H. Matsumura, M. Miyamoto, K. Koyama, and K. Ohdaira, "Drastic Reduction in Surface Recombination Velocity of Crystalline Silicon by Surface Treatment Using Catalytically-Generated Radicals", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, pp.797-799, (2011) (DOI:10.1016/j.solmat.2010.08.034)
2. H. Matsumura, T. Hasegawa, S. Nishizaki, and K. Ohdaira, "Advantage of Plasma-Less Deposition in Cat-CVD to the Performance of Electronic Devices", *Thin Solid Films*, **519**, 4568 (2011) (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.302)
3. Y. Ogita, M. Tachihara, Y. Aizawa, N. Saito, "Ultra-low Surface Recombination in p-Si Passivated by Catalytic Vapor Deposited Alumina films", *Thin Solid Films*, **519**, 4469, (2011) (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.307)
4. K. Nishioka, T. Sueto, K. Yoshino, and N. Saito, "Water-Repellent Silicon Surface with Nanostructure Formed by Catalysis of Single Nanosized Silver Particle", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 128003, (2011). (DOI: 10.1143/JJAP.50.128003)
5. N. T. T. Kieu, K. Ohdaira, T. Shimoda, and H. Matsumura, "Low Resistivity Metal Lines Formed by Functional Liquids and Successive Treatment of Catalytically Generated Hydrogen Atoms in Cat-CVD System", *Thin Solid Films*, **519**, 4565, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.303)
6. T. Hayakawa, M. Miyamoto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Extremely Low Recombination Velocity on Crystalline Silicon Surfaces Realized by Low-Temperature Impurity Doping in Cat-CVD Technology", *Thin Solid Films*, **519**, 4466, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.301)
7. K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Excellent passivation effect of Cat-CVD SiNx/i-a-Si stack films on Si substrates", *Thin Solid Films*, **519**, 4473, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.294)
8. H. Matsumura, T. Hasegawa, S. Nishizaki, and K. Ohdaira, "Advantage of Plasma-Less Deposition in Cat-CVD to the Performance of Electronic Devices", *Thin Solid Films*, **519**, 4568, (2011), (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.302)
9. T. Hayakawa, Y. Nakashima, M. Miyamoto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low Temperature Phosphorus Doping in Silicon Using Catalytically Generated Radicals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 121301, (2011), (DOI: 10.1143/JJAP.50.121301).
10. Koichi Higashimine, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, Hideki Matsumura, and N. Otsuka, " Scanning transmission electron microscope analysis of amorphous-Si insertion layers prepared by catalytic chemical vapor deposition, causing low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers", *J. Vac. Sci. Tech. B* **30**, 031208 (2012) (DOI: 10.1116/ 1.4706894)
11. Takuya Ito, Takuya Matumoto, and Kensuke Nishioka, "Improvement of

- Electrical Properties of Silicon Oxide Thin Film with Ultraviolet and Organic Gas Assisted Annealings”, *Surface and Coatings Technology*, **215**, pp.447-451, (2013). (DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.060)
12. Kosei Sato, Toshinori Kokubu, and Kensuke Nishioka, “Control of Pore Size of High Purity Nanoporous Silica Formed from Volcanic Ash Deposit Shirasu”, *Advanced Materials Research*, **622-633**, pp.970-974, (2013). (DOI:10.4028/AMR.622-623.970)
  13. T. Ohta, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Low Temperature Doping of P and B atoms into Crystalline Si by Catalytically Generated Species from PH<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>”, *Technical Digest of the 22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, P-1-40, (2012), (電子版の発行、ページ番号なし。DOI不明。)
  14. H. Matsumura, K. Katoh, K. Koyama, K. Ohdaira, “Surface Passivation on Crystalline Silicon with Low Optical Reflectivity and Low Surface Recombination Velocity”, *Technical Digest of the 22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, P-1-24, (2012). (電子版の発行、ページ番号なし。DOI不明。)
  15. K. Koyama, T. Goto, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Study on Light-Soaking Degradation and Damp Heat Tests for Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/a-Si Stacked Passivation Films Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity”, *Proc. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.2007-2009, (2012). (DOI不明)
  16. Taro Hayakawa, Tatsunori Ohta, Yuki Nakashima, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Effect of Radical-Doped n<sup>+</sup> Back Surface Field Layers on the Effective Minority Carrier Lifetimes of Crystalline Silicon with Amorphous Silicon Passivation Layers Deposited by Catalytic Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 101301, (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.101301)
  17. Taro Hayakawa, Yuki Nakashima, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Distribution of Phosphorus Atoms and Carrier Concentrations in Single-Crystal Silicon Doped by Catalytically Generated Phosphorous Radicals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 061301, (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.061301)
  18. Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Passivation Property of SiN<sub>x</sub>/a-Si and SiN<sub>x</sub>/Si-rich SiN<sub>x</sub> Stacked Layers on Crystalline Silicon”, *Solar. Energy Materials and Solar. Cells*, **100**, 169, (2012). (DOI: 10.1016/j.solmat.2012.01.010)
  19. K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, H. Matsumura, and N. Otsuka, “Scanning transmission electron microscope analysis of amorphous-Si insertion layers prepared by catalytic chemical vapor deposition, causing low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 031208, (2012). (DOI: 10.1116/1.4706894)
  20. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Passivation Quality of A Stoichiometric SiN<sub>x</sub> Single Passivation Layer on Crystalline Silicon

- Prepared by Cat-CVD and Successive Annealing”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **vol.53**, pp.022301-1-5, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.022301)
21. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Drastic reduction in the surface recombination velocity of crystalline silicon passivated with Cat-CVD SiNx films by introducing phosphorous Cat-doped layer”, *J. Appl. Phys.*, **vol. 116**, [no.4], pp. 044510 -1-7, (2014) (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4891237>)
  22. H. Matsumura, T. Hayakawa, T. Ohta, Y. Nakashima, M. Miyamoto, Trinh Cham Thi, K. Koyama, and K. Ohdaira, “Cat-doping: Novel method for phosphorus and boron shallow doping in crystalline silicon at 80 °C”, *J. Appl. Phys.*, **vol. 116**, [no.11], pp. 114502 -1-10, (2014). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4895635>)
  23. T. Ohta, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Low temperature boron doping into crystalline silicon by boron-containing species generated in Cat-CVD apparatus”, *Thin Solid Films*, **vol.575**, pp.92-95, (2015). (DOI:10.1016/j.tsf.2014.10.017)
  24. T.C. Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, “Effect of hydrogen on passivation quality of SiNx/Si-rich SiNx stacked layers deposited by catalytic chemical vapor deposition on c-Si wafers”, *Thin Solid Films*, **vol.575**, pp.60-63, (2015). (DOI:10.1016/j.tsf.2014.10.016)
  25. H. Matsumura, K. Higashimine, K. koyama, and K. Ohdaira, “Comparison of Crystalline-Silicon/Amorphous-Silicon Interface Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Catalytic Chemical Vapor Deposition”, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **vol.33**, [no.3], pp.031201-1-4, (2015). (<http://dx.doi.org/10.1116/1.4915494>)
  26. S. Tsuzaki, K. Ohdaira, T. Oikawa, K. Koyama, and H. Matsumura, "Improvement in passivation quality and open-circuit voltage in silicon heterojunction solar cells by the catalytic doping of phosphorus atoms", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 072301-1-5 (2015), (DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.072301>)
  27. T. Oikawa, K. Ohdaira, K. Higashimine, and H. Matsumura, "Application of crystalline silicon surface oxidation to silicon heterojunction solar cells", *Current Appl. Phys.* **15**, 1168-1172 (2015). (DOI:10.1016/j.cap.2015.07.004).
  28. Le The Anh, Nguyen Tien Cuong, Pham Tien Lam, Muruganathan Manoharan, Hiroshi Mizuta, Hideki Matsumura, Nobuo Otsuka, and Dam Hieu Chi, “First-principles study of hydrogen-enhanced phosphorus diffusion in silicon”, *J. Appl. Phys.*, **119**, 045703 (2016), (DOI: 10.1063/1.4940738)
  29. Junichi Seto, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, “Catalytic doping of phosphorus and boron atoms on hydrogenated amorphous silicon films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 04ES05 (2016),(DOI:<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.04ES05>)
- (2) 静岡大学グループ
30. H. Umemoto, T. Funae, and Y. A. Mankelevich, “Activation and Decomposition of N<sub>2</sub> on Heated Tungsten Filament Surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, **vol. 115**, [no. 14], pp. 6748-6756, (2011). (DOI: 10.1021/jp200083x)
  31. H. Umemoto, Y. Kashiwagi, K. Ohdaira, H. Kobayashi, and K. Yasui, "Catalytic Decomposition of NH<sub>3</sub> on Heated Ru and W Surfaces", *Thin Solid Films*, **vol. 519**,

- pp. 4429-4431, (2011). (DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.289)
32. H. Umemoto, Y. Nishihara, and T. Ishikawa, “*In-situ* Production of PH<sub>3</sub> from Red Phosphorus and Atomic Hydrogen”, *Chem. Phys. Lett.*, **vol. 514**, [no. 1-3], pp.26-28, (2011). (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.08.014).
  33. H. Umemoto, Y. Nishihara, T. Ishikawa, and S. Yamamoto, “Catalytic Decomposition of PH<sub>3</sub> on Heated Tungsten Wire Surfaces”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **vol. 51**, [no. 8], pp.086501/1-086501/9, (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.086501)
  34. H. Umemoto, “Wire Diameter Dependence in the Catalytic Decomposition of H<sub>2</sub>”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **vol. 53**, [no. 5], pp. 05FM01/1–05FM01/4, (2014). (DOI:10.7567/JJAP.53.05FM 01)
  35. H. Umemoto, T. Kanemitsu, and Y. Kuroda, “Catalytic Decomposition of Phosphorus Compounds to Produce Phosphorus Atoms”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **vol. 53**, [no. 5], pp. 05FM02/1–05FM02/4, (2014). (DOI: 10.7567/JJAP.53.05FM02).
  36. H. Umemoto, T. Kanemitsu, and A. Tanaka, “Production of B Atoms and BH Radicals from B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He/H<sub>2</sub> Mixtures Activated on Heated W Wires”, *J. Phys. Chem. A*, **vol. 118**, [no. 28], pp. 5156-5163, (2014). (DOI: 10.1021/jp5046063).
  37. Yu. A. Mankelevich, M. N. R. Ashfold, and H. Umemoto, “Molecular Dissociation and Vibrational Excitation on a Metal Hot Filament Surface”, *J. Phys. D*, **vol. 47**, [no. 2], pp. 025503/1–025503/12, (2014). (DOI:10.1088/0022-3727/47/2/ 025503).
  38. H. Umemoto, “Gas-phase Diagnoses in Catalytic Chemical Vapor Deposition (Hot-Wire CVD) Processes”, *Thin Solid Films*, **vol. 575**, pp. 3-8, (2015). (DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10. 014).
  39. H. Umemoto, “Dependence of the Catalytic Decomposition of PH<sub>3</sub> on Wire Material”, *Thin Solid Films*, **vol. 575**, pp. 9-11, (2015). (DOI: 10.1016/j.tsf.2014. 10.015).
  40. H. Umemoto, A. Miyata, and T. Nojima, “Decomposition Processes of H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> (borazane), (BH)<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub> (borazine), and B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (trimethylboron) on Heated W Wire Surfaces”, *Chem. Phys. Lett.*, **vol. 639**, pp. 7-10, (2015). DOI:10.1016/j.cplett. 2015.08.071).
  41. H. Umemoto and A. Miyata, “Decomposition Processes of Diborane and Borazane (Ammonia-borane Complex) on Hot Wire Surfaces”, *Thin Solid Films*, **vol. 595**, pp. 231-234, (2015). (DOI: 10.1016/j.tsf.2015.04.084).
  42. H. Umemoto and A. Miyata, “A Clean Source of B Atoms without Using Explosive Boron Compounds”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2016). (DOI:10.1 246/bcsj.20160074)

## (2)その他の著作物(総説、書籍など)

### (1) 北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)グループ

1. H. Matsumura and K. Koyama, "High Efficiency Silicon Solar Cells Fabricated by Catalytic Chemical Vapor Deposition (Cat-CVD) Technology", *J. Vac. Soc. Jpn.*, **55**, 529, (2012) (DOI: 10.3131/jvsj2.55.529)

### (2) 静岡大学グループ

2. H. Umemoto, "Production and Detection of H Atoms and Vibrationally Excited H<sub>2</sub> Molecules in Chemical Vapor Deposition Processes", *Chemical Vapor Deposition*, **vol. 16**, [no. 10-12], pp.275-290, (2010). (DOI: 10.1002/cvde.201000043)

## (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 6件、国際会議 5件)

#### (1) JAISTグループ

##### 国際会議口頭発表(招待講演)

1. Hideki Matsumura, "New Development in Cat-CVD and Its Industrial Implementation", *7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7)*, Business Innovation Center Osaka, Osaka, October 8-12, (2012).
2. H. Matsumura, and K. Koyama, "Device Quality Thin Films Prepared by Cat-CVD (Hot-Wire CVD) and Their Application to Solar Cells" *23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Taipei, Taiwan, Oct. 28- Nov. 1 (2013)
3. H. Matsumura, D. H. Chi, Trinh Cham Thi, S. Tsuzaki, K. Koyama, and K. Ohdaira, "Cat-doping: a novel low temperature impurity doping technology using hot catalyzing wires", *The 8th Hot-Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition (HWCVD-8)* (Braunschweig, Germany), 2014年10月13-16日

##### 国内会議口頭発表(招待講演)

4. 松村英樹、「Cat-CVD法による高効率シリコン太陽電池の開発」、平成23年度日本真空協会11月定例研究会「太陽電池における革新技術の開発動向と将来展望」、しいのき迎賓館、金沢市、2011年11月25日、予稿集、pp.1-5.
5. 松村英樹, 小山晃一, 東嶺孝一, 大塚信雄, 「Cat-CVD法など新手法による太陽電池の高効率化」, 第72回応用物理学会学術講演会シンポジウム「太陽電池技術の最近の動向」, 山形大学, 2011年8月29日, 29P-M-3.
6. 松村英樹, 小山晃一, 東嶺孝一, Trinh Thi Cham, 大平圭介, "Cat-CVD法による最大表面再結合速度 2 cm/s 以下の透明パシベーション膜低温形成", 第61回応用物理学会春季学術講演会(青山学院大), 2014年3月17-20日
7. 松村英樹, Trinh Cham Thi, 津崎省吾, 小山晃一, 大平圭介, "新しい低温不純物ドーピング技術「Cat-doping」技術の展開", 第11回Cat-CVD研究会(東北大学), 2014年7月11-12日

(2) 静岡大学グループ

国際会議口頭発表(招待講演)

8. H. Umemoto, "Gas-phase Diagnoses in Cat-CVD (HW-CVD) Processes", *7th International Conference on Hot-wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7)*, S1-2, Business Innovation Center Osaka, Osaka, Japan, Oct. 8, (2012).
9. H. Umemoto, T. Kanemitsu, Y. Kuroda, and S. Osono, "Catalytic Decomposition of Phosphorus Compounds to Produce Phosphorus Atoms", *2013 Japan Society of Applied Physics (JSAP) and Materials Research Society (MRS) Joint Symposia*, 16p-M6-1, Doshisha University, Kyoto, Japan, Sep.16, (2013).

国内会議口頭発表(招待講演)

10. 梅本宏信、「気相化学反応の理論的解析」、第10回 Cat-CVD 研究会、グランパレホテル、岐阜市、2013年7月5日 15:20-16:10
11. 梅本宏信、「アンモニアの加熱金属触媒による分解過程と後続気相反応過程」化学工学部会反応工学部会 CVD 反応分科会主催第23回シンポジウム、早稲田大学、東京都、2015年5月22日 17:10-17:50

② 一般口頭発表

(国内会議 59件、国際会議 17件)

(1) JAIST グループ

国際会議口頭発表

1. K. Koyama, K. Kato, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Why Can Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Layers Realize Extremely Low Surface Recombination Velocity on Crystalline Silicon?", *Technical Digest of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21)*, 3A-10-04, Fukuoka, Japan, Nov.28-Dec.2, 2011.
2. T. Goto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura "Study on Stability of SiNx/a-Si Stacked Passivation Layer Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity", *22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Hangzhou, China, November 5-9, O-1-27, (2012).
3. T. Ohta, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low Temperature Boron Doping into Crystalline Silicon by Boron-Containing Species Generated in Cat-CVD Apparatus", *7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7)*, Osaka, Japan, Oct. 8-12, (2012).
4. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Surface passivation of c-Si wafers using Cat-CVD SiNx/Si-rich SiNx stacked films", *7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7)*, Osaka, Japan, Oct. 8-12, 2012.
5. T. Tsutsumi, H. Yanagihara, H. Amanai, S. Yoshida, Y. Watanabe, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Study of the Relationship Between a Gas-Barrier Property and the Membrane Stress of Films Made by a Cat-CVD Method", *55th 2012 SVC Annual Technical Conference*, Santa Clara, USA, April 28 - May 3, (2012).
6. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "High Passivation Quality on c-Si Surface Realized by a Stoichiometric SiNx Single Layer Prepared

- by Cat-CVD and Successive Annealing", *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, 同志社大, 2013年9月16-20日
7. Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Study on Light-Soaking Degradation for High Quality Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Layers Passivation", *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, 同志社大, 2013年9月16-20日
  8. Hideki Matsumura, Taro Hayakawa, Tatsunori Ohta, Koichi Koyama, and Keisuke Ohdaira, "Low Temperature Phosphorus or Boron Doping into Crystalline Silicon by Catalytically Generated Species in Cat-CVD Systems", *2013 JSAP-MRS Joint Symposia*, 同志社大, 2013年9月16-20日
  9. Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Extremely Low Surface Recombination Velocity of Crystalline Silicon Realized by Low Temperature Phosphorus Cat-Doping and Successive Deposition of Cat-CVD Silicon-Nitride Films", *23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Taipei, Taiwan, Oct. 28- Nov. 1 (2013)
  10. Shogo Tsuzaki, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Application of Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Passivation Films to Crystalline Si Solar Cells", *23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, Taipei, Taiwan, Oct. 28- Nov. 1 (2013)
  11. K. Koyama, Trinh Cham Thi, K. Higashimine, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Requirements for Achieving Extremely Low Surface Recombination Velocity and Negligible Optical Loss in Cat-CVD SiNx/a-Si Stacked Passivation", *The 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Colorado Convention Center)*, Jun. 8-13, (2014)
  12. K. Koyama, Trinh Cham Thi, K. Higashimine, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Optical loss in Cat-CVD SiNx/a-Si passivation with low surface recombination velocity", *The 8th Hot-Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition (HWCVD-8) (Braunschweig, Germany)*, Oct. 13-16, (2014)
  13. T. Oikawa, K. Ohdaira, K. Higashimine, and H. Matsumura, "Improvement in the Interface Quality of Cat-CVD a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells by the Formation of Ultra-Thin Oxide Layers", *JAIST Japan-India Symposium on Materials Science 2015 (JAIST)*, Mar. 2-3 (2015)
  14. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Development of High-Quality Cat-CVD SiNx Passivation Layer for Crystalline Si Solar Cells", *AIST Japan-India Symposium on Materials Science 2015 (JAIST)*, Mar. 2-3 (2015)
  15. H. Matsumura, K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, and S. Yokoyama, "Atomic Scale Study on Interface of Amorphous-Silicon/Crystalline-Silicon", *26th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS26) (Aachen, Germany)*, Sep. 13-18, (2015)

#### 国内会議口頭発表

16. 加藤 和也、小山 晃一、大平 圭介、松村 英樹, "Cat-CVD SiNx/a-Si 積層膜の Si(111) 面に対するパッシベーション効果", *25a-BK-3*, p. p.16-064, 第 58 回(2011 年 3 月)応用物理学関係連合講演会予稿集
17. 早川太朗、中島裕貴、小山晃一、大平圭介、松村英樹, "リン系ラジカルを用いた Si への低温ドーピング", *24a-BK-5*, p.16-057, 第 58 回(2011 年 3 月)応用物理学関係連合講演会

予稿集

18. 小山晃一、加藤和也、大平圭介、松村英樹, "Cat-CVD SiNx/a-Si 積層パッシベーションにおける SiNx 膜質の影響", 25a-BK-2, p.16-063, 第 58 回(2011 年 3 月)応用物理学関係連合講演会予稿集(第 58 回応用物理学学会講演会自体は東日本大震災のため開催が中止された。)
19. 中島裕貴、早川太朗、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「触媒分解により生成したラジカルを用いた結晶シリコンへの低温ドーピング」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会、金沢工業大学、2011 年 6 月 17 日～18 日, p39.
20. 早川太朗、中島裕貴、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「リン酸ラジカルを用いた低温ドーピング」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会、金沢工業大学、2011 年 6 月 17 日～18 日, p37.
21. 加藤和也、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「Cat-CVD SiNx/a-Si 積層膜の Si(111)面に対する表面再結合抑制効果」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会、金沢工業大学、2011 年 6 月 17 日～18 日, p35.
22. 小山晃一、東嶺孝一、加藤和也、大平圭介、大塚信雄、松村英樹, 「Cat-CVD SiNx/a-Si 積層膜が c-Si に対する高品質界面特性を有する原因の究明」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会、金沢工業大学、2011 年 6 月 17 日～18 日, p33.
23. 荻田陽一郎、立原誠之, 「太陽電池用 Cat-CVD アルミナパッシベーション p-Si の高速アニールによる表面再結合の抑制」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会、金沢工業大学、2011 年 6 月 17 日～18 日, p.19.
24. 會澤洋太郎、荻田陽一郎, 「n-Si 用アルミナパッシベーション膜の短時間熱処理」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 17a-B6-4.
25. 荻田陽一郎、立原誠之, 「太陽電池 p-Si 用アルミナパッシベーション膜の短時間アニール」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 2a-ZH-6.
26. 會澤洋太郎、荻田陽一郎, 「太陽電池 n-Si 用アルミナパッシベーション膜の再結合減少の検討」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 2a-ZH-5.
27. 中島裕貴、早川太朗、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「ラジカルを用いて低温ドーピングを行った結晶 Si の表面観察」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 1p-ZH-15.
28. 早川太朗、中島裕貴、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「フォトレジストマスクング法のラジカルドーピングへの適用の試み」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 1p-ZH-14.
29. 小山晃一、東嶺孝一、加藤和也、大平圭介、大塚信雄、松村英樹, 「Cat-CVD 法による SiNx/a-Si 積層膜が c-Si に対し 高パッシベーション特性を有する原因の究明」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 2a-ZH-8.
30. 加藤和也、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「Cat-CVD SiNx/a-Si/c-Si 積層パッシベーションの Si 基板面方位依存性」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 2a-ZH-10.
31. 東嶺孝一、小山晃一、加藤和也、大平圭介、松村英樹、大塚信雄, 「Cat-CVD 法で製膜された a-Si/c-Si 界面の走査透過電子顕微鏡観察」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29 日～9 月 2 日, 2a-ZH-9.
32. 太田立教、中島裕貴、早川太朗、小山晃一、大平圭介、松村英樹, 「Cat-CVD 法を用いた Si への B 原子のドーピング」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、2012 年

3月15-18日, 18a-A6-6.

33. 後藤太樹、小山晃一、大平圭介、松村英樹、「a-Si, SiN<sub>x</sub> パッシベーションにおける光劣化および熱回復」、第73回応用物理学会学術講演会, 松山市, 2012年9月11-14日
34. 太田立教、小山晃一、大平圭介、松村英樹、「Cat-CVD装置を用いたSiへのB原子のドーピング」、第73回応用物理学会学術講演会, 松山市, 2012年9月11-14日
35. Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, Hideki Matsumura, 「Surface passivation of crystalline silicon by SiN<sub>x</sub>/Si-rich SiN<sub>x</sub> stacked layers」、第73回応用物理学会学術講演会, 松山市, 2012年9月11-14日
36. 小山晃一、東嶺孝一、大平圭介、大塚信雄、松村英樹、「Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層膜がc-Si に対する 高品質界面特性を有する原因の究明<その2>」、第9回 Cat-CVD 研究会, 日本大学津田沼キャンパス, 2012年6月22-23日
37. 後藤太樹、小山晃一、大平圭介、松村英樹、「a-Si/SiN<sub>x</sub> パッシベーションにおける光劣化」、第9回 Cat-CVD 研究会, 日本大学津田沼キャンパス, 2012年6月22-23日
38. 太田立教、小山晃一、大平圭介、松村英樹、「Cat-CVD装置を用いたSiへのB原子のドーピング」、第9回 Cat-CVD 研究会, 日本大学津田沼キャンパス, 2012年6月22-23日
39. Cham Thi Trinh, Koyama Koichi, Ohdaira Keisuke, Matsumura Hideki, "Passivation Quality of A SiN<sub>x</sub> Single Passivation Layer on Crystalline-Si Prepared by Cat-CVD" 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大, 2013年3月27-30日
40. 津崎省吾, 小山晃一, 大平圭介, 松村英樹, 「SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層パッシベーション膜の結晶シリコン太陽電池応用」、第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大, 2013年9月16-20日
41. 松村英樹、大平圭介、小山晃一、Trinh Thi Cham、津崎省吾、寺嶋茂樹、「新しい低温不純物ドーピング法「Cat-doping」の太陽電池への応用」、第11回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム(宮崎観光ホテル)、2014年7月3-4日
42. 寺嶋茂樹、東嶺孝一、小山晃一、大平圭介、松村英樹、「低表面再結合を実現したCat-CVD SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層膜中 a-Si の光吸収」、第11回 Cat-CVD 研究会(東北大学)、2014年7月11-12日
43. 及川貴史、大平圭介、松村英樹、「Cat-CVD a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の極薄酸化膜形成による品質改善の検討」、第11回 Cat-CVD 研究会(東北大学)、2014年7月11-12日
44. 及川貴史、大平圭介、松村英樹、「Cat-CVD a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の極薄酸化膜形成による品質改善の検討」、第11回 Cat-CVD 研究会(東北大学)、2014年7月11-12日
45. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, 「Passivation Quality for Textured Crystalline Silicon Realized by Low Temperature Phosphorous Cat-Doping and Cat-CVD Silicon-Nitride Passivation Films」、第11回 Cat-CVD 研究会(東北大学)、2014年7月11-12日
46. 及川貴史、大平圭介、松村英樹、「Cat-CVD を用いて作製した a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の極薄酸化膜形成による特性改善」、第75回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)、2014年9月17-20日
47. Cham Thi Trinh, Koyama Koichi, Ohdaira Keisuke, Matsumura Hideki, 「A Low Surface Recombination Velocity Realized on Textured c-Si by Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/P

- Cat-doped Layers」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)、2014 年 9 月 17-20 日
48. 寺嶋 茂樹、小山 晃一、大平 圭介、松村 英樹、「低表面再結合速度を実現した Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層膜の化学耐性」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015 年 3 月 11-14 日
  49. 小山 晃一、寺嶋 茂樹、大平 圭介、松村 英樹、「低界面再結合速度を実現する Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層保護膜の光学特性」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015 年 3 月 11-14 日
  50. 及川 貴史、大平 圭介、東嶺 孝一、松村 英樹、「Si(111)および Si(100)における Cat-CVD a-Si/c-Si ヘテロ接合界面の極薄酸化膜形成による品質改善」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015 年 3 月 11-14 日
  51. Cham Trinh, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, Hideki Matsumura、「Defect termination at the interfaces of Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/c-Si and SiN<sub>x</sub>/P Cat-doped layer/c-Si structures」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015 年 3 月 11-14 日
  52. 瀬戸 純一、大平 圭介、松村 英樹、「Cat-doping 法による a-Si 膜への低温ドーピング」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015 年 3 月 11-14 日
  53. 小山 晃一、寺嶋 茂樹、東嶺 孝一、大平 圭介、松村 英樹、「SiN<sub>x</sub>/a-Si 積層パッシベーションにおける Cat-CVD 法と PECVD 法の比較」、第 12 回 Cat-CVD 研究会(名古屋大)、2015 年 7 月 3-4 日
  54. Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Reduction in interface state density at the interfaces of Cat-CVD SiN<sub>x</sub>/c-Si and SiN<sub>x</sub>/P Cat-doped layer/c-Si structures", 第 12 回 Cat-CVD 研究会(名古屋大)、2015 年 7 月 3-4 日
  55. 瀬戸 純一、大平 圭介、松村 英樹、「Cat-doping 法を用いた a-Si 膜への B および P のドーピング」、第 12 回 Cat-CVD 研究会(名古屋大)、2015 年 7 月 3-4 日
  56. 及川 貴史、大平 圭介、東嶺 孝一、松村 英樹、「極薄酸化膜形成による a-Si 堆積時のエピタキシャル成長抑止」、第 12 回 Cat-CVD 研究会(名古屋大)、2015 年 7 月 3-4 日
  57. 瀬戸 純一、大平 圭介、松村 英樹、「P の Cat doping を施した a-Si 膜に対する活性化アニール」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場)、2015 年 9 月 13-16 日.
  58. 瀬戸 純一、大平 圭介、松村 英樹、「a-Si パッシベーション膜への Cat-doping による結晶 Si の少数キャリア寿命の変化」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学)、2016 年 3 月 19-22 日
  59. 小山 晃一、山口 昇、田中 美和、鈴木 英夫、大平 圭介、松村 英樹、「a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の a-Si 層へのプラズマドーピング」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学)、2016 年 3 月 19-22 日
  60. Cong Thanh Nguyen, Koichi Koyama, Shigeki Terashima, Chikao Okamoto, Shuichiro Sugiyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Effect and Optimization of Chemical Cleaning before Deposition of Cat-CVD Passivation Films to Realize Extremely Low Surface Recombination Velocity on Flat and Textured Structures", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学)、2016 年 3 月 19-22 日

61. Huynh Thi Cam Tu, Koichi Koyama, Shigeki Terashima, and Hideki Matsumura, "Low Temperature Cat-Doping of Phosphorous Atoms into Crystalline Silicon through Ultrathin SiO<sub>2</sub> Layer", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学)、2016 年 3 月 19-22 日

(2) 静岡大学グループ

国際会議口頭発表

62. H. Umemoto, "Wire Thickness Dependence in the Catalytic Decomposition of H<sub>2</sub>", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 16p-M6-1, Doshisha University, Kyoto, Japan, Sep. 16, (2013).
63. H. Umemoto, T. Kanemitsu, and A. Miyata, "Decomposition Processes of Diborane and Borazane (ammonia-borane complex) on Hot W Wire Surfaces", 8th Hot-Wire Chemical Vapor Deposition Conference, Stadthalle, Braunschweig, Germany, Oct. 14, (2014). 9:40-10:00

国内会議口頭発表

64. 梅本宏信、船江剛、「N<sub>2</sub>の加熱タングステン上での分解によるN原子生成機構」、第 58 回応用物理学関係連合講演会予稿集、27a-BA-2、2011 年 3 月 (講演会自体は東日本大震災のため開催が中止された。)
65. 梅本宏信、西原裕心、石川卓末、「赤リンと触媒分解により発生させたH原子からのPH<sub>3</sub>生成機構」、第 72 回応用物理学会学術講演会、2a-ZG-1、山形大学、山形市、2011 年 9 月 2 日
66. 西原裕心、石川卓末、山本慎吾、梅本宏信、「ホスフィンのホットワイヤ上での分解過程」、第 4 2 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、1H11、信州大学若里キャンパス、長野市、2011 年 11 月 5 日
67. 梅本宏信、西原裕心、石川卓末、山本慎吾、「ホスフィンの加熱タングステン上での触媒分解過程」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、17p-B6-10、早稲田大学、東京都、2012 年 3 月 17 日
68. 梅本宏信、黒田雄貴、金光泰二郎、「リン分子の触媒分解によるリン原子の生成」、第 9 回 Cat-CVD 研究会、OS-08、日本大学津田沼キャンパス、船橋市、2012 年 6 月 22 日
69. 梅本宏信、西原裕心、石川卓末、「ホスフィンの触媒分解で生成するラジカルの検出」、第 9 回 Cat-CVD 研究会、OS-07、日本大学津田沼キャンパス、船橋市、2012 年 6 月 22 日
70. 梅本宏信、「ホスフィンの加熱ワイヤ上での分解過程における材質依存」、第 7 3 回応用物理学会学術講演会、14a-F6-6、愛媛大学、松山市、2012 年 9 月 14 日
71. 金光泰二郎、田中晃人、梅本宏信、「ホスフィンおよびジボランの加熱タングステンワイヤ上での分解過程」、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2G-08、静岡大学、浜松市、2013 年 11 月 3 日
72. 梅本宏信、金光泰二郎、田中晃人、「ジボランの加熱タングステンワイヤ上での分解過程」、第 6 1 回応用物理学会春季学術講演会、19a-D2-1、青山学院大学、相模原市、2014 年 3 月 19 日
73. 梅本宏信、金光泰二郎、田中晃人、「加熱タングステンワイヤで活性化されたジボラン

- ／水素混合物からの B 原子および BH ラジカルの生成過程」、第 11 回 *Cat-CVD* 研究会、#04、東北大学、仙台市、2014 年 7 月 11 日
74. 梅本宏信、金光泰二郎、「加熱タングステンワイヤ上でのジボランからの B 原子および BH ラジカルの発生機構」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、20a-A25-13、北海道大学、札幌市、2014 年 9 月 20 日
75. 梅本宏信、宮田篤、野島拓翔、「加熱タングステンワイヤ表面でのホウ素化合物分解過程」、第 12 回 *Cat-CVD* 研究会、OP-03、名古屋大学、名古屋市、2015 年 7 月 3 日
76. 梅本宏信、宮田篤、野島拓翔、「加熱タングステン触媒体上でのホウ素化合物からの B 原子生成過程」、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、14p-2R-6、名古屋国際会議場、名古屋市、2015 年 9 月 14 日

③ ポスター発表 (国内会議 12 件、国際会議 17 件)

(1) JAIST グループ

国際会議ポスター発表

1. K. Koyama, K. Kato, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Extremely Low Surface Recombination Velocities Realized by Cat-CVD SiNx/a-Si Staked Films on (100) and (111) Crystalline Si Substrates", *The 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (26th EU PVSEC), Hamburg, Germany, September 5-9, 2011.*
2. T. Hayakawa, Y. Nakashima, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low-Temperature Phosphorus Doping to Silicon Using Phosphorus-Related Radicals", *Mater. Res. Soc. Symp., Boston, USA, Nov.28–Dec.2, 2011.*
3. T. Goto, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura "Study on Stability of SiNx/a-Si Stacked Passivation Layer Realizing Extremely Low Surface Recombination Velocity", *22nd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Hangzhou, China, November 5-9, (2012).*
4. T. Ohta, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Low Temperature Boron Doping into Crystalline Silicon by Boron-Containing Species Generated in Cat-CVD Apparatus", *7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7), Osaka, Japan, Oct. 8-12, (2012).*
5. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Surface passivation of c-Si wafers using Cat-CVD SiNx/Si-rich SiNx stacked films", *7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD7), Osaka, Japan, Oct. 8-12, 2012.*
6. T. Oikawa, K. Ohdaira, K. Higashimine, and H. Matsumura, "Improvement in Cat-CVD a-Si/c-Si heterojunction interface by the formation of an ultra-thin oxide layer on c-Si", *The 8th Hot-Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition (HWCVD-8) (Braunschweig, Germany), Oct. 13-16(2014)*
7. H. Matsumura, S. Tsuzaki, Trinh Thi Cham, K. Koyama, and K. Ohdaira, "A Novel Low Temperature Doping Technology, Cat-Doping, and Its Application to Solar Cells", *The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6) (Kyoto International Conference Center), Nov. 23-27 (2014)*
8. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Passivation quality

- of Cat-CVD SiNx and SiNx/P Cat-doped layers on textured c-Si wafers", *The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6) (Kyoto International Conference Center)*, Nov. 23-27 (2014)
9. T. Oikawa, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Application of c-Si surface oxidation to a-Si/c-Si heterojunction solar cells", *The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6) (Kyoto International Conference Center)*, Nov. 23-27 (2014)
  10. K. Koyama, K. Higashimine, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Photo-Carrier Generation at a-Si Layer in SiNx/a-Si Stacked Passivation with Extremely Low Surface Recombination Velocity", *42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-42) (Hyatt Regency, New Orleans)*, Jun. 14-19, (2015)
  11. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Defect Termination on c-Si Surfaces by Hydrogen for Improvement in the Passivation Quality of Cat-CVD SiNx and SiNx/P Cat-Doped Layers", *5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015) (朱鷺メッセ)*, Jun. 16-19, (2015)
  12. Cong Thanh Nguyen, Koichi Koyama, Shigeki Terashima, Chikao Okamoto, Shuichiro Sugiyama, Keisuke Ohdaira, and Hideki Matsumura, "Effect of Chemical Cleaning before Deposition of Cat-CVD Passivation Films to Realize Extremely Low Surface Recombination Velocity on Textured Structure", *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (Phoenix, USA)*, Mar.28-Apr.1(2016)

#### 国内会議ポスター発表

13. 早川太朗, 中島裕貴, 小山晃一, 大平圭介, 松村英樹, "触媒反応で生成されたラジカルを用いた不純物低温ドーブ", *日本学術振興会第 175 委員会 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム*, 岐阜, 2011 年 6 月 30 日~7 月 1 日, p278.
14. 小山晃一, 東嶺孝, 加藤和也, 大平圭介, 大塚信雄, 松村英樹, "Cat-CVD 技術を用いた表面再結合速度 1.5 cm/s 以下のパッシベーション", *日本学術振興会第 175 委員会 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム*, 岐阜, 2011 年 6 月 30 日~7 月 1 日, p294.
15. 早川太朗, 中島裕貴, 太田立教, 小山晃一, 大平圭介, 松村英樹, "ラジカル反応でドーブした P 原子の分布とキャリア濃度の関係", *第 59 回応用物理学関係連合講演会*, 早稲田大学, 2012 年 3 月 15-18 日, 16p-GP5-1.
16. 小山晃一, 後藤太樹, 大平圭介, 松村英樹, "低表面再結合速度を実現する Cat-CVDSiNx/a-Si 積層パッシベーション膜の光・温度・湿度耐性の評価", *日本学術振興会第 175 委員会 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム*, 石川県立音楽堂, 2013 年 5 月 23-24 日
17. 津崎省吾, 太田立教, 小山晃一, 大平圭介, 松村英樹, "ヘテロ接合ダイオードへの低温ドーピング技術導入の検討", *日本学術振興会第 175 委員会 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム*, 石川県立音楽堂, 2013 年 5 月 23-24 日
18. Trinh Cham Thi, Koichi Koyama, Keisuke Ohdaira, Hideki Matsumura, "Passivation Quality of A SiNx Single Passivation Layer on Crystalline-Si Prepared by Cat-CVD", *日本学術振興会第 175 委員会 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム*, 石川県立音楽堂, 2013 年 5 月 23-24 日 (イノベティブ PV 奨励賞を受賞)

19. 津崎省吾, 小山晃一, 大平圭介, 松村英樹, "Cat-CVD SiNx/a-Si 積層パッシベーション膜の結晶 Si 太陽電池応用", 第 10 回 Cat-CVD 研究会, 岐阜, 2013 年 7 月 5-6 日
20. Trinh Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Reduction of surface recombination velocity of crystalline Silicon by Low Temperature Phosphorus Cat-Doping and Cat-CVD SiNx Film deposition", 第 10 回 Cat-CVD 研究会, 岐阜, 2013 年 7 月 5-6 日

(2) 静岡大学グループ

国際会議ポスター発表

21. Y. Nishihara, T. Ishikawa, and H. Umemoto, "Catalytic Decomposition of PH<sub>3</sub> on Heated Tungsten Surfaces", *28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, **1P-04**, Kyushu University, Chikushi Campus, Kasuga, Jun. 6, 2012.
22. H. Umemoto, "Wire-material Dependence in the Catalytic Decomposition of PH<sub>3</sub>", *7th International Conference on Hot-wire Chemical Vapor Deposition*, **P-T1-1**, Business Innovation Center Osaka, Osaka, Oct. 9, 2012.
23. T. Kanemitsu, Y. Kuroda, and H. Umemoto, "Production of Atomic Phosphorus from Molecular Phosphorus on Heated Metal Wire Surfaces", *29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, **1P36**, Tohoku University, Sendai, Jun. 5, 2013.
24. T. Kanemitsu, A. Tanaka, and H. Umemoto, "Production of B Atoms from B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/He/H<sub>2</sub> Mixtures Activated on Heated W Wires", *30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, **2P03**, Egret Himeji, Himeji, Japan, Jun. 5, 2014.
25. A. Miyata and H. Umemoto, "Catalytic Decomposition Processes of Borazane and Borazine on Heated W Wire Surfaces", *31th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, **1P23**, Hokkaido University, Sapporo, Japan, Jun. 3, 2015.

国内会議ポスター発表

26. Y. Nishihara, T. Ishikawa, and H. Umemoto, "Production of PH<sub>3</sub> from Red Phosphorus and Atomic Hydrogen", 第 27 回化学反応討論会, **2P7**, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都, 2011 年 6 月 9 日
27. 西原裕心, 石川卓末, 梅本宏信, 「加熱触媒体上で発生させた赤リンと水素原子からのホスフィン生成」, 第 8 回 Cat-CVD 研究会, **p 2**, 金沢工業大学, 野々市市, 2011 年 6 月 18 日
28. 梅本宏信, 「水素の触媒分解におけるワイヤー太さ依存」, 第 10 回 Cat-CVD 研究会, **P-3**, グランパレホテル, 岐阜市, 2013 年 7 月 5 日
29. 梅本宏信, 宮田篤, 「アンモニア-ボラン錯体の加熱タングステンワイヤ上での触媒分解」, 第 11 回 Cat-CVD 研究会, **#P02**, 東北大学, 仙台市, 2014 年 7 月 11 日

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (3 件)

###### (1) JAIST グループ (2 件)

1. 発明の名称:「裏面電極型太陽電池素子とその製造方法」  
発明者:松村英樹、小山晃一、  
出願人:北陸先端科学技術大学院大学  
出願日:2012 年 12 月 24 日  
出願番号:2012-280379
2. 発明の名称:「ヘテロ接合太陽電池」  
発明者:松村英樹、大平圭介  
出願人:北陸先端科学技術大学院大学  
出願日:2014 年 3 月 14 日  
出願番号:2014-51160

###### (2) 静岡大学グループ (1 件)

3. 発明の名称:「ホウ素原子を含む化学的活性種の発生方法、及び表面処理方法」  
発明者:梅本 宏信  
出願人:国立大学法人 静岡大学  
出願日:2015 年 10 月 22 日  
出願番号:2015-208012

##### ② 海外出願 (1件)

###### (1) JAIST グループ(1 件)

1. 発明の名称:「ヘテロ接合太陽電池」  
発明者:松村英樹、大平圭介  
出願人:北陸先端科学技術大学院大学  
国際出願日:2015 年 2 月 27 日  
出願番号:PCT/JP2015/055772

##### ③ その他の知的財産権

特になし。

#### (5) 受賞・報道等

##### ① 受賞

- 1) Trinh Cham Thi, 日本学術振興会第 175 委員会 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 石川県立音楽堂, 2013 年 5 月 23-24 日、「イノベティブ PV 奨励賞」受賞。

##### ① マスコミ(新聞・TV等)報道

###### ◎新聞報道

特になし。

###### ◎その他の成果発表

英国、University of Surrey 内、インターネット放送。2013 年 9 月公開。

##### ② その他

- 1) 本 CREST 研究に参加した博士課程学生・Trinh Cham Thi、修士課程学生・及川貴史が、2015 年 3 月に、本 CREST 研究に関連する研究成果に対し、それぞれ、北陸先端科学技術大学院大学における優秀博士修了者表彰、優秀修士修了者表彰を受賞している。

## (6) 成果展開事例

### ① 実用化に向けての展開

Cat-CVD 量産装置は、日本の装置メーカーを中心に開発が進んでおり、一部で太陽電池の製造工程で使用されているなど、本研究テーマの成果を実用化する基本的環境は整っている。

本 CREST の研究テーマに限っても、太陽電池製造企業との接触は多く、本研究による SiNx/a-Si 積層膜および Cat-doping 技術の太陽電池応用を検討している太陽電池製造企業が 2 社ある。また、本 CREST 研究では基礎的検討を主眼としていたが、今年度から平成 31 年度までの予定で NEDO の「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」に、研究課題名「Cat-CVD など新手法による高性能太陽電池低価格製造技術の開発」が採択され、CREST 研究を実用レベルに持ち上げるため、太陽電池製造企業と組んで研究を拡大進展中である。

### ② 社会還元的な展開活動

一般の人が見やすい産業展示会 (PV Japan) などでも成果の一般公開を行うなど、関連業界に広く技術を普及させる努力を行っている。

## § 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

Cat-CVD 技術そのものに関する研究会、国際会議は行っているが、本 CREST 研究に特化した会議、研究会、ワークショップなどは、現時点では特に開催しておらず、既存の Cat-CVD 関連会議の中で、特別企画として成果発表を行っている。また、チーム内総合ミーティングを、合計 25 回開催している。

以下、関連研究会、国際会議など、本研究チームが会議開催に助力した会議を列記する。

年月日	名称	場所	参加人数
2012年6月23日	第9回 Cat-CVD 研究会	日本大学、習志野キャンパス	150名
2012年10月12日	7th International Conference on Cat-CVD (Hot-wire CVD)	Osaka Business Innovation Hall, Osaka, Japan	200名
2013年3月4-7日	JAIST International School, "Cat-CVD and Related Technology"	しいの木迎賓館、金沢市	50名
2013年6月23日	第10回 Cat-CVD 研究会	岐阜市、グランパレスホテル	120名
2013年9月16日	MRS-JSAP(応物学会) Joint Symposium-K, "Fundamental and Applications of Cat-CVD and Related Technologies"	同志社大学、京田辺キャンパス	150名
2014年7月11日-12日	第11回 Cat-CVD 研究会	仙台市、東北大学	120名
2014年10月13日-16日	8th International Conference on Hot-Wire CVD (Cat-CVD)	Braunshweig, Germany	200名
2015年7月3日-4日	第12回 Cat-CVD 研究会	名古屋市、名古屋大学	100名

## § 6 最後に

研究は概ね当初計画通りに進行した。Cat-CVD 法を用いることで、SiNx/a-Si 積層表面保護膜で、世界最高レベルの表面再結合の抑制ができることを示したのみならず、間に a-Si 層を挟まない透明な SiNx 単層においても、Cat-doping 技術と組み合わせることで、同様に世界最高レベルの表面再結合の抑制ができることを示した点で、達成度 100%の貢献ができたと自己評価している。一方、当初は、Cat-doping 法により、低温で p-n 接合ダイオードを実現する計画であったが、その後、現状の条件では、Cat-doping 層が c-Si 表面 5 nm 程度の深さまでに限定されることが分かり、metal/Cat-doped n 型 c-Si/p 型基板 c-Si/metal 構造では、Cat-doped n 型 c-Si 層が薄すぎたためと思われるが、実用レベルの整流特性は得られなかった。そこで、metal と Cat-doped n 型 c-Si 層との間に n 型 a-Si 層を挿入し、a-Si/c-Si ヘテロ接合と同様なレベルの整流特性を得ることに成功したが、Cat-doping 技術には、まだ、将来の発展のために検討する余地が残っていると感じている。この部分のみ、達成度は 70%程度と判断している。

これら本研究の成果は、c-Si 太陽電池の高効率化には有効で、実際、諸外国の研究機関の中に、Cat-doping 技術の検討を始めた所があると聞いており、日本の太陽電池製造企業も本研究成果に強い関心を示している。そのため、本研究の成果を実用化するための NEDO のプロジェクトも開始され、本研究は、その方面ではさらに発展するものと信じている。また、Cat-doping 技術は太陽電池製造以外にも展開する可能性があり、NEDO プロジェクトとは別の研究プロジェクトの必要も感じている。

本研究を推進する上で、人的パワーの不足（雇用できる研究員数が経費的に増やせない。）を感じていた。そこで、これを克服するため、本研究代表者は、研究をできるだけオープンにし、研究室外の研究者の参加を誘い、多くの人の協力により研究を進めるように努力した。Cat-CVD 技術を用いた太陽電池作製への協力は勿論であるが、特に、Cat-doping 技術のように、太陽電池以外の分野への展開も期待される成果も得られており、一人でも多くの研究者、企業の方に興味を持って頂くように、試料試作への協力のような具体的活動も含め、研究成果の広報活動にも力を入れてきた。

今後も、研究体制をなるべくオープンにし、多くの方々の参加を得て、大きく研究開発を推進していきたいと考えている。

本 CREST 研究によるご支援は、本終了報告書で述べるように、本研究の推進と成果の獲得に決定的な役割を果たした。最後に、ご支援に心から感謝申し上げたい。

[付録資料]

本研究において使用した、Cat-CVD、Cat-doping 技術を基調とした太陽電池試作ができる Cat-CVD 装置の写真。5つのプロセスチェンバーからなり、i-a-Si、SiNx、n-a-Si、p-a-Si 堆積は勿論、P Cat-doping、B Cat-dopingも本装置で実験を行った。本CREST経費、最大の購入物品である。

