

# 研究報告書

## 「瞬間結晶化によるガラス基板上への超高性能多結晶 Si 薄膜形成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 大平 圭介

### 1. 研究のねらい

バルク結晶 Si 太陽電池は、変換効率での優位性から、現在主流となっているが、コスト低減のため、および、将来の大幅な生産量増大に対応するべく、Si の使用量の低減が求められている。その解決策の一つとして、安価な基板上に結晶 Si 薄膜を形成し、太陽電池用材料として利用する取り組みが注目されており、多くの薄膜結晶 Si の形成法が提案されている。キセノンランプからのパルス光で試料を加熱するフラッシュランプアニール (FLA) は、ミリ秒台の熱処理時間であるため、ガラス基板全体への熱損傷を避けつつ、 $\mu\text{m}$  台の膜厚の非晶質 Si 膜 (a-Si) 膜の加熱・結晶化が可能である。

本研究では、この FLA での a-Si 膜の結晶化による多結晶 Si (poly-Si) 膜形成に関する基礎的理解を深め、太陽電池用薄膜 poly-Si 膜を、安価なガラス基板上に形成するための基盤技術を確立することを目的とする。FLA による a-Si 膜の結晶化においては、準安定状態である a-Si から安定状態の結晶 Si への遷移の際の熱放出とその拡散が駆動力となり、ドミノ倒しのような原理で横方向に進行する、“explosive crystallization (EC)” と呼ばれる興味深い現象が発現する。EC により形成した poly-Si 膜を太陽電池に利用する研究は過去に例が無く、この現象を深く理解するとともに、粒径など微細構造の制御を行うための要点を明確化する必要がある。また、この手法で形成する poly-Si 膜を太陽電池に応用する際の利点および課題を明らかにすることが、高効率太陽電池用薄膜 poly-Si の実現への鍵となると考えられる。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

EC の現象の理解には、横方向結晶化速度を定量的に導出することが不可欠であるが、本研究において導入したマルチパルス型 FLA により結晶化を行うことで、poly-Si 表面に巨視的な縞模様が形成されることを利用して、結晶化速度を導出する手法を確立した。この方法により EC 速度の導出を行ったところ、前駆体 a-Si 膜の作製法により、結晶化速度に大きな差があり、特に電子線 (EB) 蒸着 a-Si 膜を結晶化した際には、14 m/s という高速横方向結晶化が発現していることを確認した。この結果から、FLA により発現する EC には、液相エピタキシー (LPE) のみによるものと、固相核生成と LPE が交互に出現するものの少なくとも 2 種類が存在することを見出し、また、発現する EC により、粒径の制御が可能であることも明らかにした。EC による結晶化は、広い面積にわたり膜が一度熔融してから固化する様式と異なり、一か所の熔融時間がきわめて短いため、pn 接合を含む積層 a-Si に対し一括で FLA を行った場合でも、ドーパントのプロファイルを大きく崩すことなく poly-Si の形成が可能であることも実証した。この FLA による EC を経て形成した poly-Si を太陽電池に応用したところ、2 種類の EC により形成した poly-Si 膜それぞれにおいて、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) 300 mV 前後の発電特性を確認した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「EC 速度の定量化」(参考文献 1)

本研究において、複数のサブパルスからなる疑似ミリ秒パルス光を照射可能なマルチパルス型 FLA 装置を導入した。サブパルス光の照射周期も制御可能である。このマルチパルス光の照射により形成した poly-Si 膜表面に、巨視的な縞模様が観察され、この縞間隔が、サブパルス光の照射周期により系統的に変化していることが明らかとなった。また、この縞間隔とサブパルス光の照射周期の関係から、煩雑なその場観察機構を導入することなく、簡便に横方向結晶化速度を導出可能となった(図 1)。ちなみに、この poly-Si 表面に巨視的な縞模様が形成される現象は、結晶化が FLA 光の照射中に、横方向に進行していることの実験的証拠ともなっている。

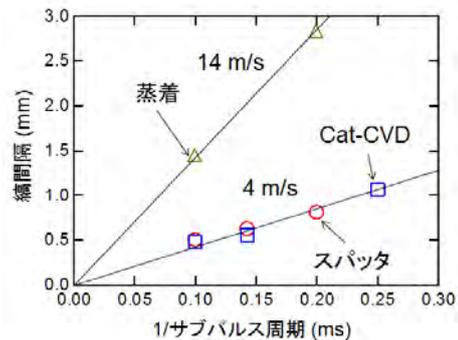


図 1 サブパルス光照射周期の逆数と巨視的縞間隔の関係。傾きが結晶化速度に対応する。

### 研究テーマ B「異なる EC 機構の発現とその制御」(参考文献 2-4 他)

前駆体 a-Si 膜の形成方法として、触媒化学気相堆積 (Cat-CVD)、スパッタ、および EB 蒸着を試みた。このうち、Cat-CVD およびスパッタ膜を前駆体に用いた場合には、上記手法により求めた EC 速度が 4 m/s であるのに対し、EB 蒸着膜では 14 m/s と、全く異なる値を示した。このことは、2 種類の異なる EC が発現していることを示唆している。断面透過電子顕微鏡 (TEM) により微細構造の観察を行うと、前者は、直径約 10 nm の微小結晶粒のみからなる領域と EC 方向に数百 nm 延伸した比較的大きな結晶粒を含む領域が約 1  $\mu\text{m}$  の間隔で周期的に形成されているのに対し、後者は EC 方向に数十  $\mu\text{m}$  延伸した結晶粒のみからなる構造であることが明らかとなった(図 2)。14 m/s という値が、a-Si の融点付近の LPE 速度と良い一致を示しており、また、EC の進行方向について (111) 方位の出現が抑制されていることから、後者の EC が、LPE が支配的な機構であることが分かる。一方前者は、単純な LPE では説明がつかず、固相核生成過程が関与した EC であると考えられる。

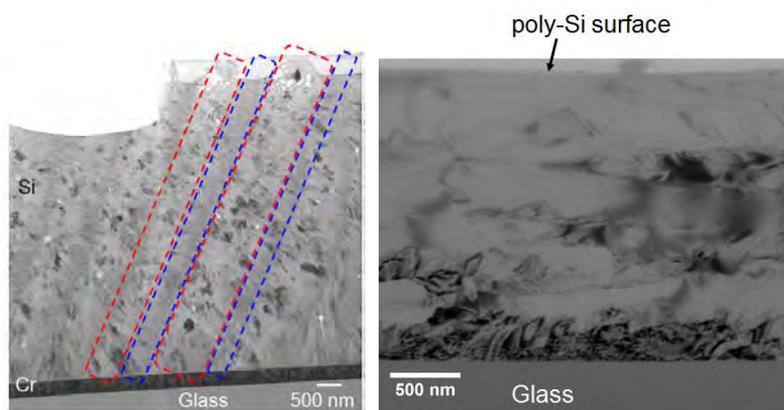


図 2 Cat-CVD (左) および EB 蒸着 (右) a-Si 膜から形成した poly-Si 膜の断面 TEM 像。

この異なる EC が

発現する理由として、1) 膜中不純物、2) 膜応力、3) 膜厚の影響を調査した。膜中不純物につい

では、スパッタ/EB 蒸着積層 a-Si の結晶化により形成した poly-Si 膜において、不純物が少ない EB 蒸着膜領域においても、10 nm 程度の微小結晶粒が確認されたことから、不純物により固相核生成が促進された可能性は低いと考えられる。また、膜応力については、Cat-CVD の製膜条件の制御により、圧縮応力だけでなく、EB 蒸着 a-Si 膜と同等の引っ張り応力を持つ a-Si 膜の製膜を実現し、それらの FLA による結晶化を試みたが、結晶化機構の大きな変化は確認されなかった。一方、EB 蒸着膜でも、膜厚 10 μm の a-Si 膜の場合では、Cat-CVD 膜やスパッタ膜と同様の、微細周期構造が自然形成される機構の EC が発現することから、膜厚の影響が最も大きいと考えられる。a-Si 膜の製法により、結晶化機構が変化する膜厚が異なるのは、Cat-CVD 膜、スパッタ膜では、ガス成分の突沸などにより EC の”点火”が起こりやすく、より低い温度で EC が進行し、LPE のみの EC が出現しづらいためと考えられる。

なお、Cat-CVD およびスパッタ a-Si 膜を用いた場合に poly-Si 中に自然形成される微細周期構造は、非晶質ゲルマニウム(a-Ge)の結晶化においても確認された。微細構造の周期は、0.7-0.85 μm であり、この値は、poly-Si 膜における約 1 μm と異なる値を示した。結晶化による発熱量は Si と Ge 同等であり、一方で、熱拡散係数が異なることから、熱拡散のしやすさが微細構造の周期に影響を及ぼしていることを示唆する結果であると考えられる。

#### 研究テーマ C「太陽電池応用に向けた要素技術開発」(参考文献 2 他)

Cat-CVD a-Si 膜から形成した poly-Si は、結晶化後も  $10^{21}$  / $\text{cm}^3$  台の水素が膜中に残留しているため、単純なアニールを行うことで、残留水素による欠陥低減が期待される。窒素雰囲気でのアニールの温度および時間を最適化することで、 $10^{16}$  / $\text{cm}^3$  台の欠陥密度の poly-Si 膜が実現可能であることを明らかにした。ちなみに、この残留水素については、昇温脱離ガス分析法(TDS)により評価を行った結果、poly-Si 中では結晶粒界に偏在している可能性を示唆する結果が得られた。一方、EB 蒸着 a-Si 膜から形成した大粒径結晶粒 poly-Si は、水素を含んでいないため、未結合手を終端するための種を事後に供給する必要がある。この手段として、原子状水素処理、および高圧水蒸気熱処理が有効であることを、実験的に明らかにした。

FLA によるドーパントプロファイル変化の調査も行った。結晶化前後の試料について P および B の二次イオン質量分析(SIMS)測定を行った結果、プロファイルの広がりには確認できるものの、その拡散長は 50 nm 程度に抑えられており、太陽電池として利用可能な pn 接合構造を維持したまま poly-Si 形成が可能であることが明らかとなった。

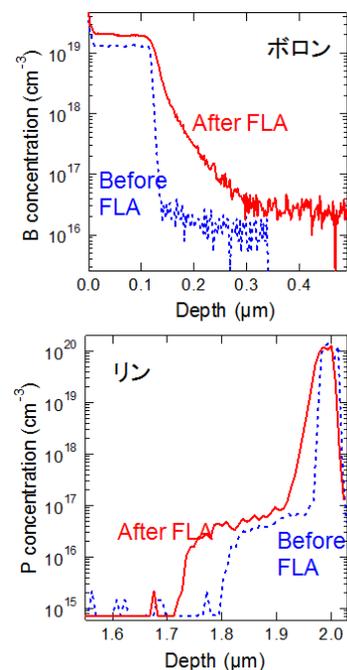


図 3 B および P 原子の FLA 前後の SIMS プロファイル。

#### 研究テーマ D「発電特性の確認」(参考文献 5 他)

Cat-CVD a-Si 膜から形成した微小結晶粒 poly-Si、EB 蒸着 a-Si 膜から形成した大粒径化粒流 poly-Si 膜それぞれにおいて、pn 接合を形成し、発電特性の確認を行った。

微小結晶粒 poly-Si については、まず基板材料の選定を行い、コーニング社の無アルカリガラス(Eagle XG)において、ガラスおよび下地金属膜への亀裂の抑止が可能であることを確認した。この無アルカリガラス上に poly-Si 膜を形成し、セル特性の評価を行ったところ、300 mV 程度の Voc 値を得た。

大粒径結晶粒 poly-Si については、poly-Si 膜の p 層、n 層それぞれにプローブを接して Suns-Voc 測定を行ったところ、Voc が計測可能であることを見出した。また、欠陥終端化前に 241 mV であった Voc が、原子状水素処理後には 300 mV まで改善できることが明らかとなった。

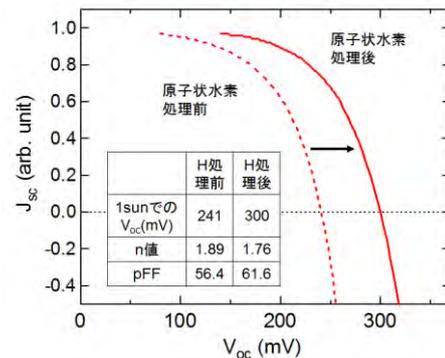


図 4 pn 接合を有する大粒径結晶粒 poly-Si 膜の Suns-Voc 測定結果。

### 3. 今後の展開

FLA を行うことで発現する EC により形成した poly-Si の太陽電池応用という世界で初めての試みにおいて、発現する EC の機構を変化させることで結晶粒径の制御ができることを明らかにするとともに、発電特性が得られることを確認した。今後は、太陽電池特性の改善に向けた取り組みを引き続き進める。上述の通り、粒径が全く異なる 2 種類の poly-Si において同等の Voc となることから、膜内部ではなく、膜表面および膜/基板界面の特性がセル特性を律速している可能性が考えられる。a-Si/結晶 Si ヘテロ接合の利用などによる特性向上が期待される。FLA 装置については、応用を見据えると、大面積化が必要となる。量産技術としての大面積 FLA 装置も存在するが、太陽電池の生産ラインに導入するためには、低コスト化も含めた研究開発が求められる。また、大きな面積にわたる結晶化には、EC の起点形成技術の確立も必要である。これらの課題が解決すれば、薄膜結晶 Si 太陽電池を高い生産性で製造する技術の一つとしての地位を得られる可能性がある」と期待される。

### 4. 自己評価

マルチパルス型 FLA を利用した EC 速度導出方法の確立は、実は偶然の産物ではあったが、簡便な手法で EC に関する定量的な議論が行えるため、価値の高い成果であると考えている。また、EB 蒸着 a-Si 膜を用いると、異なる EC が発現し、大結晶粒 poly-Si が得られる点についても、当初想定してはいなかったが、応用上貴重な発見であったと感じている。太陽電池特性としては、現時点では十分なものが得られていないが、実用の水準に到達できるよう、ライフワークの一つとして、今後も引き続き取り組んでいきたい。

### 5. 研究総括の見解

フラッシュランプアニール (FLA) を用いた瞬間結晶化により、安価なガラス基板上に形成される、膜厚 1 μm 以上の高品質多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜の結晶化は、周期凹凸構造を形成しながら平面方向に進行する。本研究では、この結晶化機構、ならびに周期構造と太陽電池特性との関連性を明らかにすることで、太陽電池用材料としての高品質化への指針

を得て、効率 15%以上の低コスト薄膜 poly-Si 太陽電池を実現するための基盤技術の確立を目指した。

準安定状態の a-Si から安定状態の結晶 Si への遷移を FLA により誘導し、その際に放出される熱とその拡散が駆動力となり、横方向に結晶化が進行する、Explosive Crystallization(EC)法を見出し、結晶化現象の基本的な事項についての理解が深まった。従来のレーザー結晶化法と比べて短時間に結晶化が終了するのでドーピング相との混晶化が起こらないなど優れた特質を持つ新しい方法を発見した点は高く評価できる。また、メカニズムの解明だけでなく構造を制御しデバイス化まで進めている点も評価できる。FLA によるポリシリコン薄膜の形成技術の案出や成長速度の導出に見られる材料学的手法を駆使したアプローチは段階を踏んで研究開発を進めることができた。しかしながら、提案した新規製造法で、それなりに製造できることを示せたが、性能面では既存バルク結晶 Si およびアモルファス Si 技術に遠く及ばず、太陽電池作製も性能面での優位性を示すことができていない。FLA を用いて a-Si 膜の結晶化により多結晶 Si 膜を安価なガラス基板上に形成するための基礎研究であるが、この方法の他の低コスト化技術との優位性を示すために何をすべきか整理する必要がある。多結晶のパッシベーションについてはセルメーカーの蓄積が大きいが必要も公開されていない状況の中で、FLA 後の水素パッシベーションだけではなく、水素中の FLA なども含めた検討、太陽電池に向けた理想的な粒径、形状などの結晶品質向上検討が必要である。FLA 後の結晶品質を抜本的に改善することが最重要であり、素子特性を見ながら結晶成長プロセスの改善が進展することを期待したい。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii, and H. Matsumura, "Lateral crystallization velocity in explosive crystallization of amorphous silicon films induced by flash lamp annealing", *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, H372-H374 (2011)
2. K. Ohdaira, K. Sawada, N. Usami, S. Varlamov, and H. Matsumura, "Large-Grain Polycrystalline Silicon Films Formed through Flash-Lamp-Induced Explosive Crystallization", *Jpn. J. Appl. Phys* **51**, 10NB15-1-4 (2012)
3. K. Ohdaira and H. Matsumura, "Flash-Lamp-Induced Explosive Crystallization of Amorphous Germanium Films Leaving Behind Periodic Microstructures", *Thin Solid Films* **524**, 161-165 (2012)
4. K. Ohdaira, T. Nishikawa, and H. Matsumura, "Variation of Crystallization Mechanisms in Flash-Lamp-Irradiated Amorphous Silicon Films", *J. Cryst. Growth* **312**, 2834-2839 (2010)
5. K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii, K. Sawada, and H. Matsumura, "Mechanism and Control of Crack Generation in Glass Substrates during Crystallization of a-Si Films by Flash Lamp Annealing", *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2154-2158 (2012)

他、原著論文 計 14 報

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<学会発表>

- 1) K. Ohdaira, "Polycrystalline Silicon Films Formed by Flash Lamp Annealing for Solar Cell Application", The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) 2012, Orlando Florida, USA, 2012 年 12 月 11-14 日(招待講演)
- 2) K. Ohdaira, "The control of the film stress of Cat-CVD a-Si films and its impact on explosive crystallization induced by flash lamp annealing", 7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition, 大阪, 2012 年 10 月 8-12 日
- 3) 太平圭介, "フラッシュランプアニールによる太陽電池用多結晶シリコン薄膜形成", 日本真空協会 2011 年 11 月研究例会「太陽電池における革新技術の開発動向と将来展望」, 石川県政記念しいのき迎賓館, 2011 年 11 月 25 日(招待講演)
- 4) K. Ohdaira and H. Matsumura, "Formation of high-quality poly-Si films by flash lamp annealing", International topical workshop on Subsecond thermal processing of Advanced Materials (subtherm-2011), Dresden, Germany, 2011 年 10 月 25-27 日(招待講演)

他、国際学会発表計 21 件、国内学会発表計 21 件

<著作物>

- 5) 太平圭介, "フラッシュランプアニールによる太陽電池用多結晶シリコン薄膜形成", 真空 **55**, pp. 535-540 (2012) (解説記事)