

平成 17 年度先端大型研究施設戦略活用プログラム課題実施報告書

実施課題番号：2005B0831-NI-np

実施課題名：高エネルギーXPS による太陽電池用アモルファスシリコン薄膜の評価

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

使用ビームライン：BL47XU

実験結果：

目的

a-Si 太陽電池は量産性、大面積化という点およびエネルギー変換に有効な光の吸収能力が高いという点において優れており、クリーンエネルギーの普及において注目されている。ただし、この a-Si 太陽電池の特徴として変換効率が光照射劣化を起こすと言う欠点を持っており、電池性能を評価する際には劣化が平衡に達した後の変換効率で評価される。そのため、太陽電池開発においては初期特性の向上だけではなく、光劣化抑制も非常に重要となっている。従来この光劣化は CVD 成膜時に膜中に混入する不安定な SiH₂ 結合が原因と考えられており、膜中 SiH₂ 結合比を抑制する対策がとられている。しかし最近の我々の研究結果から、十分に SiH₂ 比を抑制しているにもかかわらず成膜プロセスによって光劣化特性に差が生じており、成膜プロセスの工夫による更なる光劣化特性改善の可能性が示唆されていることから、そのメカニズム解明が期待されている。

この光劣化特性は CVD 製膜時のプラズマエネルギーが高いほど光劣化特性が悪くなる傾向が認められることから、このメカニズムは、成膜時に a-Si 薄膜の原子構造が受けるプラズマイオンによるダメージあるいは、高プラズマエネルギーによる気相中クラスタリングが原因とする膜構造の何らかの欠陥に起因するものと推定された。そこで光劣化特性の成膜プロセス依存性が構造の違いに反映されているか検討するため、a-Si 薄膜に対する微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 測定を SPring-8 の 2005A 期課題として実施した。しかしながら、得られた X 線散乱のハローパターンから導出した薄膜中の原子動径分布関数には、成膜プロセス依存性が見られなかった。原子動径分布関数から得られる情報は、膜中の原子の平均位置であり、光照射劣化の原因として予想される構造欠陥における結合状態の変化までは捉えられていない可能性がある。そこで本課題では、SPring-8 において開発された高エネルギーXPS (HE-XPS) 測定技術を用い、a-Si 薄膜の Si の光電子スペクトルを測定し、そのプロファイルから Si 周りの結合状態の光劣化前後の変化およびその成膜プロセス依存性を検討した。

実験

a-Si 薄膜試料は構造の成膜プロセス依存性を検討するため、光照射劣化特性に影響のあるプラズマエネルギーの大小 2 種、および成膜速度の大小 2 種の $2 \times 2 = 4$ 種類作成した。それぞれのパラメータ値を表 1 に示す。表中の V_{pp} は、CVD チャンバーのカソード電極の高周波電圧の振幅値で、プラズマエネルギーの指標である。それぞれの条件で製作した太陽電池の光照射 (200 時間) 前後の変換効率を V_{pp} 値に対してプロットしたグラフを図 1 に示す。また光照射劣化による構造変化を検討するため、光照射前後の試料を用意し、測定試料は成膜プロセスの違い : 4 種 \times 光照射劣化前後 : 2 種 = 計 8 個用意した。それぞれの試料は表面酸化膜の影響を低減するために希釈した HF で表面の洗浄を行った。実験は BL47XU に設置された高エネルギー光電子分光装置を用いて行った。入射 X 線のエネルギーは 8KeV、測定は室温で行った。

sample No.	成膜 speed [nm/min]	V_{pp} [V]
637	9.2	194
638	10.4	133
639	22	144
640	20.5	184

表 1. 測定試料の成膜パラメータ

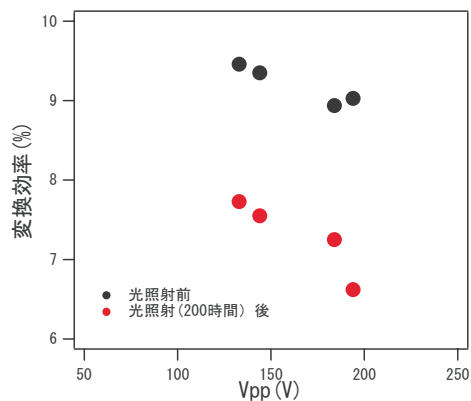


図 1 測定試料の作成条件で作成した太陽電池の変換効率の V_{pp} 依存性
(黒 : 光照射前、赤 : 光照射 (200 時間) 後)

結果

HE-XPS 技術の最大のメリットは検出される光電子の運動エネルギーが大きいため、観察深度が深く、BULK の電子状態を容易に検出できることにある。まず最初に表面酸化皮膜の影響を見積もるため、角度分解 XPS 測定を Si1S および O1S ピークについて行った。図 2 に No.637 光照射前の試料のデータを示す。スペクトルの強度は中性の Si(Siⁿ)の Si1S ピーク面積で規格化してある。見て明らかにわかるように、光電子の出射角度 (Take Off Angle : TOA) が浅くなり、観察深度が浅くなると共に、酸化物由来の Si⁴⁺の Si1S ピークおよび O1S ピークの強度が強くなっている。

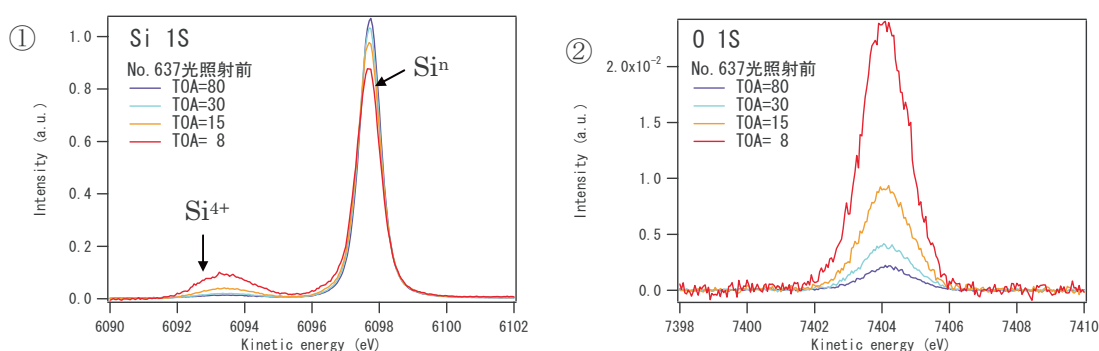


図 2 Si1S(①)および O1S(②)の角度分解 XPS 測定データ (No.637 光照射前試料)

この Si⁴⁺の Si1S および O1S のピーク面積を、観察深度を反映する $\sin(\text{TOA})$ に対してプロットしたものが図 3 である。ピーク面積は TOA=8 のデータで規格化している。酸化物の Si1S ピークと O1S ピークの観察深度に対する傾向は一致しており、観察深度が浅くなると急激に大きくなっていることから、TOA=80 の最大の観察深度に対して、Si 酸化物は十分表面に偏在していることがわかる。このことからこの HE-XPS によって BULK Si の電子状態の情報を得ることができていることが確認された。

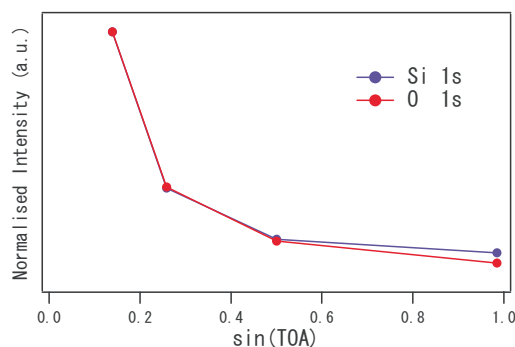


図 3 Si1S の Si⁴⁺ピークおよび O1S ピークのピーク面積の TOA 依存性 (No.637 光照射前試料)

次に、a-Si 中の原子間の結合状態について XPS スペクトルからどのような情報が得られるか検討するため、Si1S および 2P スペクトルについて参照試料の単結晶 Si と a-Si のデータを比較した。その結果を図 4 に示す。明らかに Si1S,2P 共に a-Si の方が単結晶 Si よりピーク幅が広い。これは Si 周りの局所構造の乱れを反映していると考えられる。つまりこのピークプロファイルの成膜プロセス依存性に注目することで光照射劣化の原因となる構造欠陥を検出することができる可能性がある。

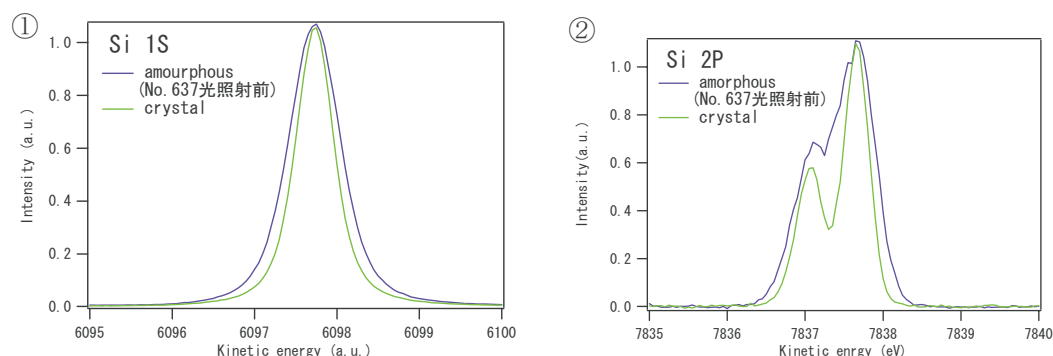


図 4 アモルファス Si と単結晶 Si の Si1S、2P スペクトルの比較 (No.637 光照射前試料)

図 5、6 に Si1S および 2P ピークについて各試料の比較を行った結果を示す。結果としてプロファイルの変化はほとんど確認できなかった。また、図 7 に示すように同一の成膜条件 (ここでは No.637 について例を示す) で光照射前後を比較してみても、光照射劣化に相関するような変化は認められなかった。Si1S ピークについては若干のピークシフトが認められるが、同じデータを繰り返して測定するチェックをしてみたところ、この程度のふらつきはあり、有意なものではないと結論した。(チャージアップ等が原因として予想される。)

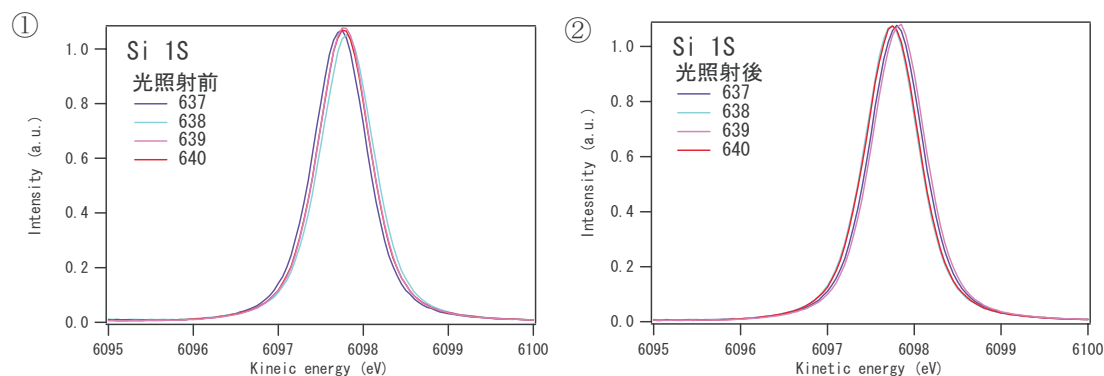


図 5 Si1S スペクトルの試料依存性。①光照射前試料 ②光照射後試料

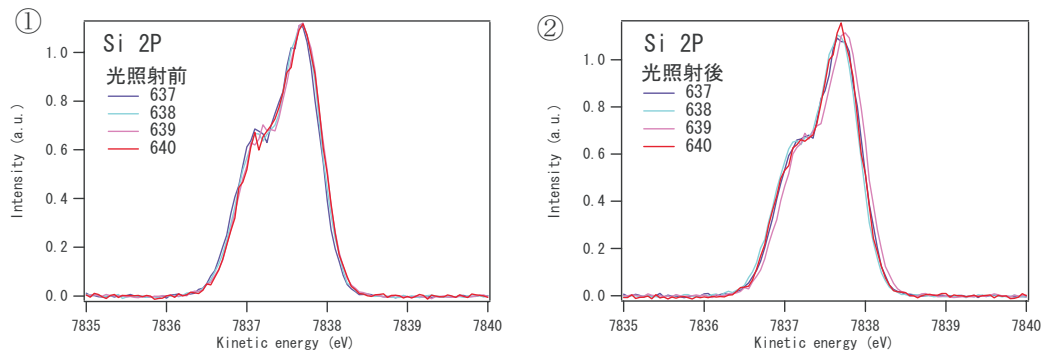


図6 Si2P スペクトルの試料依存性。①照射前試料 ②照射後試料

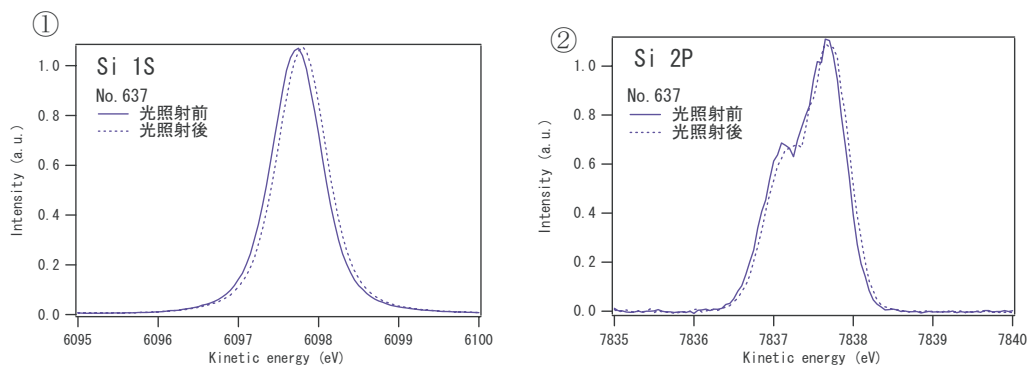


図7 Si1S(①)、2P(②)スペクトルの照射前後の比較

まとめ

太陽電池用アモルファスシリコン薄膜について高エネルギー光電子分光測定を行い、Si1S および 2P スペクトルのプロファイルの成膜プロセス依存性から、照射劣化の原因として予想される構造欠陥の検出を試みた。しかしながら XPS スペクトルに成膜プロセス依存性および照射劣化前後の違いは検出できなかった。

これにより、X 線散乱でも XPS でも照射劣化の原因として予想される原子構造欠陥は検出できなかったことになる。しかし、X 線散乱も XPS も得られる情報は原子位置および原子間の結合状態についての試料全体の平均値である。照射劣化を引き起こす欠陥がこれらの情報に対して鈍感で、非常にマイナーなものであるとすれば、このような平均値の中に埋もれて検出できないと考えられる。今後の方針としては、さらに構造欠陥の種類について考察を深めて、想定される欠陥に感度が高いと予想される手法、たとえばダングリングボンドに対して感度のよい ESR、格子空孔に対して感度のよい陽電子消滅、局所的な格子ひずみに対して感度のよいラマン散乱、等を用いて研究を進めたい。