

氏 名	亀 井 利 浩
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1370 号
学位授与の日付	平 成 12 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	プラズマ・プロセスにより作製した太陽電池用シリコン薄膜の基礎研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 梶 本 興 亜 教 授 廣 田 襄 教 授 西 嶋 光 昭

論 文 内 容 の 要 旨

環境にやさしいクリーンなエネルギー源として、シリコン系太陽電池は 21 世紀を担うキー・テクノロジーの一つとして期待されている。将来、本格的に太陽電池が量産された時、原材料 Si の枯渇の少ない、膜厚 $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜系太陽電池が重要になる。とりわけ、水素化アモルファス・シリコン (a-Si:H) は、構造乱れにより k 選択則が緩和されて吸収係数が大きく、膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下でも十分太陽光を吸収できる点で有利である。申請者はこの a-Si:H に関して、高純度の試料を作成する方法を開発し、種々の物理化学的手法を用いて基礎的な研究を行い、以下のような知見を得ている。

a-Si:H 薄膜は、 SiH_4 ガスをグロー放電により分解した活性種を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度に加熱した基板上に導き堆積させて作成する。a-Si:H の光電特性を左右する最も重要な指標は、Si dangling bond の欠陥の密度である。 SiH_4 プラズマの診断およびその場表面観察の知見に基づき、製膜時にこの欠陥密度が決定される機構、特に、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の低温で製膜する際に欠陥密度を決定する機構について検討し、表面欠陥再結合反応を含む新しいモデルを提出してこれを実験的に確かめた。

次に、a-Si:H の再重要問題である光劣化の機構を解明する研究に取り組んだ。光劣化は、光照射によって生成したキャリアが無輻射再結合する際、放出される熱エネルギーによって、Si dangling bond 欠陥が発生する現象として理解される。この光誘起欠陥がキャリアの再結合中心として働き、キャリア寿命が短くなり、光電流が低下する。これまで様々な光劣化の構造モデルが報告されてきたが、不純物と結合した荷電欠陥が、光照射による欠陥の回りの局所的な構造変化により中性欠陥に変換する説、あるいは、不純物原子の結合配置の変化による不純物-シリコン結合の解離により欠陥が発生する説など、光誘起欠陥と不純物のペアを想定するモデルが有力であった。これらのモデルを検証するため、ウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスを開発し、これまで困難であった a-Si:H 膜の高純度化に成功し、得られた高純度試料を用いて不純物モデルを否定した。

さらに、このウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスを最近太陽電池材料としても注目されている微結晶シリコン膜の作成に適用した。微結晶シリコン膜は成長表面が水素終端されて表面反応性が低下し、不純物の影響を受けにくいと予想されていたが、実際は高純度化により、結晶生成温度が低温側に広がり、高温側では結晶粒径が増大するなど、結晶性が大きく向上することが見出された。この結果を成長表面の動的な側面に着目して議論した。

最後に水素化アモルファス・シリコン中に微量量の結晶が埋め込まれた時の光誘起欠陥の生成機構について検討した。微結晶が a-Si:H の中で孤立して存在するときには、光生成キャリアの捕獲センターと再結合センターの中間的な性格をもったセンターとして働き、光誘起欠陥の生成を抑制するというモデルを提案した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

クリーンなエネルギーの供給源としてのシリコン系太陽電池には、次世代を担うキー・テクノロジーの一つとして大きな期待が寄せられているが、実用上まだ解決すべき課題も多い。その素材であるシリコン薄膜の基礎的な研究は、実用上の問題の解決のために有用であるだけでなく、物性化学の研究としても興味あるものと言える。申請者は、アモルファスシリコンおよび微結晶シリコンの薄膜における欠陥や光劣化に関して、高純度試料を作成し種々の物理化学的手法を用いた基礎的

な研究を行った。申請者の研究は四つに大別されるが、それぞれにおいて以下のような成果を得ている。

第一に、アモルファス・シリコン (a-Si:H) の光電特性を支配する Si dangling bond 欠陥の密度に関して研究を行い、 SiH_4 プラズマの診断およびその場表面観察から得られた知見に基づいて、製膜時に欠陥密度が決定される機構を検討した。特に、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の低温で欠陥密度を決定する機構について、表面欠陥再結合反応を含む新しいモデルを提出してこれを実験的に確かめた。

第二に、a-Si:H に関して最重要課題である光劣化の問題に取り組む、その機構の解明を試みた。光劣化の機構に関しては、様々なモデルが提出されてきたが、その有力なものとして、光誘起欠陥と不純物のペアを想定するモデルがあった。申請者はウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスを開発し、これを用いてこれまで困難であった a-Si:H 膜の超高純度化に成功し、不純物濃度と光劣化との関連を詳細に検討した。その結果、光劣化は光誘起欠陥と不純物原子のペアを想定するモデルでは説明できないことを明確に示した。

第三に、このウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスを、太陽電池材料としても注目されている微結晶シリコン膜の作成に適用し、これまでの予想と異なって、結晶成長に不純物が大きな影響を持つことを見出した。すなわち、高純度化により結晶粒径が増大し、結晶生成温度が低温側に広がり、欠陥密度が低減されることなどを明らかにした。

最後に、水素化アモルファス・シリコン中に微量量の結晶が埋め込まれた時の光誘起欠陥の生成機構について検討した。その結果、埋め込み微結晶がキャリアの捕獲・再結合の中心として働き、光誘起欠陥の生成を抑制するというモデルを提案した。

以上のように、申請者は太陽電池用のシリコン薄膜の基礎研究として重要な課題に取り組む、ウルトラ・クリーン・プラズマ・プロセスの新しい手法を開発するなどして独創性の高い研究を行い、多くの重要な成果を得たと判断される。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている内容およびそれに関連した分野について口頭試問した結果合格と認めた。