

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面  
科学」  
研究課題「相界面制御法による極低反射率の達成  
と結晶シリコン太陽電池の超高効率化」

## 研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年3月

研究代表者:小林 光  
(大阪大学産業科学研究所 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

市販太陽電池の約 90%を占める結晶シリコン太陽電池において、バックコンタクト HIT 型太陽電池のように複雑な構造を複雑なプロセスで形成することによって、高変換効率を得る研究が盛んに行われている。このような方法では、高効率は達成できても太陽電池で最も重要な発電コストを低減することは非常に困難である。本プロジェクトでは、単純構造の結晶シリコン太陽電池を単純プロセスで創製する技術を開発して、それを高効率化することによって、真に発電コストを低減できる技術と高効率化の原理、動作機構の解明を目的とした。

シリコン平坦面では反射率が 30~60%と高く、それを低減する方法として KOH、NaOH 等を用いる異方性エッチングによってピラミッドテクスチャーが形成される。しかし、ピラミッドテクスチャー表面の反射率は 10%以上とそれほど低くなく、シリコンナイトライド (SiN) 膜等の反射防止膜が形成される。反射防止膜の形成には、高価な真空装置が必要で、かつスループットが低く、セル製造コストの約 21%を占める高価なプロセスである。本プロジェクトでは、小林グループが相界面制御法という新規の表面極低反射化技術を開発した。相界面制御法では、シリコンウェーハを  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$  水溶液に浸漬して、ローラーに装着した白金触媒体を接触させるだけで、6 インチサイズのシリコンウェーハを 7.5~15 秒の短時間で 3%以下の極低反射率にすることができる。したがって、反射防止膜を形成する必要がない。この極低反射率は、相界面制御処理によって表面にシリコンナノクリスタル層が形成されることによって達成されることがわかった。シリコンナノクリスタル層は、連成した骨格構造を持ち、すべてのナノクリスタルが同一方位を有していることを見出している。同一方位のために粒界がなく、その結果電子とホールが再結合する欠陥準位がほとんど存在しない。

シリコンナノクリスタル層は莫大な表面積を持ち、そこに存在する欠陥準位 (表面準位) を消滅させなければ高い変換効率を得ることはできない。小林グループと井手グループは、シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーション法として、PSG 法を開発した。この方法では、リン珪酸ガラス (PSG) をシリコンナノクリスタル層上に堆積して約 900°C で加熱する。加熱処理によって、PSG が融解してシリコンナノクリスタル層中の空孔を埋めシリコンナノクリスタルと化学結合を形成して界面準位密度が極低の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面が形成される。それと同時に、PSG 中のリンがシリコン基板に拡散して、pn 接合が形成される。つまり、PSG 法は、シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーションと pn 接合の形成を同時に行うことのできるコスト的に有利な方法である。

小林グループでは、相界面制御法でシリコンナノクリスタル層を形成し、PSG 法でそれをパッシベーションすると共に pn 接合を形成し、その後表面と裏面電極を形成した反射防止膜を必要としない結晶シリコン太陽電池で、約 20%の変換効率を得た。短絡光電流密度は、 $\text{AM1.5 } 100 \text{ mW/cm}^2$  の照射下で約  $42 \text{ mA/cm}^2$  と特に高い。300~400nm の短波長領域での内部量子効率、PSG パッシベーション処理を施さない場合はほぼ零であったが、PSG パッシベーション処理を最適化した場合 80%以上に増加した。400nm 以下の短波長光はほぼすべてシリコンナノクリスタル層で吸収されることがわかっており、この短波長領域での高い量子効率は、PSG パッシベーション処理を施した場合にシリコンナノクリスタル層で生成した電子とホールが有効に電荷分離され光電流になることを示している。

小林グループと肥後グループは、X 線光電子分光法 (XPS) を用いる価電子帯スペクトルの測定とケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) を用いる伝導帯スペクトルの観測によって、シリコンナノクリスタル層のバンドギャップは深さと共に狭くなる graded band-gap 構造を持つことを見出した。pn 接合形成前の表面近傍のシリコンナノクリスタルは、価電子帯が約 0.4eV 低エネルギー側に、伝導帯が約 0.2eV 高エネルギー側にシフトし、1.7eV のバンドギャップを有することがわかった。一方、pn 接合形成後は、価電子帯は 0.6eV 低エネルギー側にシフトし、伝導帯はシフトしていない。シリコンナノクリスタル層の graded band-gap 構造によって、光生成したホールは速やかにシリコン基板方向に移動し、表面方向への移動が防止される結果、電子とホールの表面再結合が抑制され、その結果 300~400nm の短波長領域において 80%以上の内部量子効率を得られている。この極めて高い量子効率は、相界面制御処理に用いる

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HF 水溶液の濃度を最適化することによって、急峻な **graded band-gap** 構造が形成され、シリコンナノクリスタル層中で光生成する電子とホールの再結合が防止されるために、達成できたと結論した。

以上、〈シリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造〉では、反射防止膜すら必要としない単純構造の太陽電池で、約 20%の変換効率が得られた。特に高い短絡電流密度と 400nm 以下の短波長領域での量子効率が得られる理由は、i) シリコンナノクリスタル層の密度が深さと共に増加する傾斜構造によって 3%以下の極低反射率が得られている、ii) シリコンナノクリスタル層が粒界を持たない連成した骨格構造を持つことにより、シリコンナノクリスタル層内部での再結合が防止されている、iii) PSG パッシベーション法によって、表面再結合が防止されている、iv) シリコンナノクリスタル層の **graded band-gap** 構造によって、電子とホールの電荷分離が促進され表面再結合が防止されているためと結論した。

## (2) 顕著な成果

〈優れた基礎研究としての成果〉

### 1. 相界面制御法による極低反射率シリコン表面の出現機構の解明

概要: 相界面制御法で形成されるシリコンナノクリスタル層の空孔率は表面近傍では 90%以上であり、深さと共に連続的に減少する傾斜構造を持つことを高分解能 TEM 及びエリプソメトリ解析によって見出した。空孔率から屈折率を求め、それが深さと共に増加し、表面領域では空気の 1 に近い 1.3 を、シリコン基板との界面近傍ではシリコン基板とほぼ同じ値を持つことがわかった。この結果、屈折率の差によって生じる反射がほとんど起こらないと結論した。

### 2. シリコンナノクリスタル層のバンド構造の解明

概要: シリコンナノクリスタル層の価電子帯を XPS 価電子帯スペクトルから、その伝導帯をケルビンプローブ顕微鏡により観測した結果、価電子帯は深さと共に高エネルギー側に ~0.4eV シフトし、伝導帯は低エネルギー側に ~0.2eV シフトしていることを見出した。pn 接合を形成した後は、伝導帯エネルギーは位置に依存せずほぼ平坦であり、価電子帯は深さと共に最大 ~6eV 高エネルギー側にシフトする **graded band-gap** 構造を持っていることがわかった。シリコンナノクリスタル層のバンドギャップの拡大は量子サイズ効果によるもので、**graded band-gap** 構造は、電子とホールの再結合を防止している。

### 3. シリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造の暗電流機構の解明

概要: PSG パッシベーション処理を施したシリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造の暗電流密度は、相界面制御処理時間と共に 7.5 秒までは減少し、それ以上の処理時間では増加することを観測した。初期の減少は、シリコンナノクリスタル層が形成されるにつれて、その **graded band-gap** 構造によって電子とホールの電荷分離が促進される結果であり、7.5 秒以降の暗電流密度の増加は、厚いシリコンナノクリスタル層が形成されるために、PSG で埋められない深い位置に空孔が形成されることが原因である。7.5 秒処理では、81fA/cm<sup>2</sup> と極低の暗電流密度が得られ、**graded band-gap** 構造によって再結合が効果的に防止されていることがわかった。

〈科学技術イノベーションに大きく寄与する成果〉

### 1. 反射防止膜を必要としない単純構造の単結晶シリコン太陽電池で高変換効率を達成

概要: 相界面制御法では 3%以下の極低反射率を持つシリコン表面を形成できるため、セル製造コストの 21%を占める反射防止膜の形成の必要がない。干渉効果により反射率を低減させる反射防止膜がないため、反射率は入射角にほとんど依存せず常に極低となり、変換効率も入射角にほとんど依存しない。現在、市販されている結晶シリコン太陽電池とほぼ同じ約 20%の変換効率が得られているが、屋外で使用する場合約 0.6 ポイント変換効率が高くなる。さらに太陽電池特性のシミュレーションから、**graded band-gap** 構造によって変換効率が 0.9

ポイント増加することがわかった。その上、反射防止膜を必要としないことで、セル製造コストは～3.5円/W低減する。したがって、相界面制御法で製造する単結晶シリコン太陽電池は、コスト面でも効率面でも有利である。

## 2. 反射防止膜を必要としない単純構造の多結晶シリコン太陽電池で高変換効率を達成

概要:固定砥粒法では、遊離砥粒法に比較して約3倍の速度でシリコンインゴットを切断できるため、安価に多結晶シリコンウェーハを製造できる。しかし、固定砥粒法で製造した多結晶シリコンウェーハでは酸エッチングが進行せず、低反射構造が形成できないために、太陽電池製造には用いられていない。相界面制御法では、固定砥粒法で製造する多結晶シリコンウェーハを3%以下の反射率に極低化できる。固定砥粒法で製造した多結晶シリコンウェーハを相界面制御法を用いて極低反射化し、その後太陽電池構造とした場合、遊離砥粒法の多結晶シリコン太陽電池の18.40%よりも高い変換効率18.53%が得られた。したがって、相界面制御法では、コスト面と効率面の両方においてメリットがあることがわかった。

### < 代表的な論文 >

- Kentaro Imamura, Daichi Irishika and Hikaru Kobayashi, "Mechanism of ultra-low reflectivity for nanocrystalline Si/crystalline Si structure formed by surface structure chemical transfer method", Journal of Applied Physics, 121, 013107-1-5 (2017).
- Kentaro Imamura, Daichi Irishika and Hikaru Kobayashi, "Surface nanocrystalline Si structure for highly efficient crystalline Si solar cells", Progress in Photovoltaics, 25, 358-366 (2017).
- Kentaro Imamura, Yuya Onitsuka, Shogo Kunieda and Hikaru Kobayashi, "Effective passivation for nanocrystalline Si layer/crystalline Si solar cells by use of phosphosilicate glass", Solar Energy, 169, 297-301 (2018).

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「小林」グループ

研究代表者: 小林 光 (大阪大学産業科学研究所 教授)

研究項目

- ・シリコンナノクリスタル層形成による極低反射率シリコン表面の形成
- ・シリコンナノクリスタル層のパッシベーション技術の開発
- ・極低反射と表面パッシベーションのメカニズムの解明
- ・シリコンナノクリスタル層を用いる太陽電池の創製と高効率化
- ・極低反射率シリコン表面を用いる新型高効率太陽電池の創製
- ・シリコンナノクリスタルの形成と発光観測
- ・シリコンナノパーティクルから形成したリチウムイオン電池負極の特性解析

② 「肥後」グループ

主たる共同研究者: 肥後 徹 (日新化成株式会社 取締役)

研究項目

- ・極低反射と表面パッシベーションのメカニズムの解明
- ・シリコンナノパーティクルからのリチウムイオン電池負極の形成

③ 「井手」グループ

主たる共同研究者: 井手 大介 (新興製作所 部長)

研究項目

- ・シリコンナノクリスタル層の洗浄技術の開発
- ・シリコンナノクリスタル層のパッシベーション技術の開発
- ・シリコンナノパーティクルからのリチウムイオン電池負極の形成
- ・電着固定砥粒法による多結晶シリコンウェーハの製造と、相界面制御法による極低反射化

(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

相界面制御法を用いる結晶シリコン太陽電池の社会実装を目指して、ネットワークを形成している。産業界との連携では、京セラと台湾の AUO Crystal と連携して相界面制御法を用いる多結晶シリコン太陽電池の試作と太陽電池特性の評価を行った。相界面制御法を実現する太陽電池製造装置の共同開発を、東邦化成と行った。相界面制御法に用いる薬液に関する共同研究開発を関東化学と行った。相界面制御法で形成するシリコンナノクリスタル層のパッシベーション材料と pn 接合形成材料の検討を、東京応化工業と行った。相界面制御法で形成するシリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造の物性解明に関する共同研究を、スロバキア科学アカデミー(光学的性質と電気的特性、特に電氣的測定による欠陥準位に関する共同研究)、Zilina 大学(シリコンナノクリスタル層の微視的構造の解析)と行った。