

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13790

研究課題名（和文）連続した界面のヘテロ接合創製と結晶シリコン太陽電池特性の向上

研究課題名（英文）Fabrication of hetero-junction with continuous interface for improvement of Si solar cell characteristics

研究代表者

今村 健太郎（Imamura, Kentaro）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：60591302

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：結晶シリコンを化学的転写法によって溶解させることで、ナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造を形成した。透過電子顕微鏡観察によって、化学的転写法の反応条件を検討し、均一なナノ結晶シリコン層の形成を可能とした。シリコンナノ結晶層の空孔率は、エリプソメトリー解析から見積もり、バンド構造は、X線光電子分光測定、フォトルミネッセンス測定、ケルビンプローブフォース顕微鏡測定から見積もった。本研究によって急峻なバンド構造を有するナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造の形成を可能とした。ナノ結晶シリコン層へのボロン拡散工程の改良によって高効率化の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶シリコン太陽電池は、市販される太陽電池の9割以上を占めており、エネルギー問題を解決するための重要なエネルギー変換デバイスである。結晶シリコン太陽電池開発には、高効率化と低コスト化によって発電コストを低減させることが求められている。本研究によって、形成したナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造は急峻なバンド構造を有しており、太陽電池の再結合電流の低減による開放電圧の向上に有望な構造である。また、本研究で用いた方法は、低コストな非真空プロセスであり、発電コストの低減につながる。

研究成果の概要（英文）：A nanocrystalline silicon layer/crystalline silicon structure was formed by use of the surface structure chemical transfer method. The reaction condition to form a uniform nanocrystalline silicon layer was optimized by investigation of the structure using transmission electron microscope. The porosity profile of the nanocrystalline silicon layer was estimated by ellipsometrical analysis. The energy band structure was estimated by X-ray photoelectron spectroscopy, photoluminescence, and Kelvin probe force microscope measurements. This study made it possible to form a nanocrystalline silicon layer/crystalline silicon structure with a steep band structure. Further development of boron diffusion process will lead to improvement of the conversion efficiency of the nanocrystalline silicon layer/silicon solar cells.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：シリコン太陽電池 ナノシリコン ヘテロ接合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

結晶シリコン太陽電池は、市販される太陽電池の9割以上を占めており、エネルギー問題を解決するための重要なエネルギー変換デバイスである。結晶シリコン太陽電池開発には、高効率化と低コスト化によって発電コストを低減させることが求められている。結晶シリコン太陽電池の高効率化には、再結合電流を低減し、開放電圧を向上させることが必須である。ヘテロ接合結晶シリコン太陽電池は、結晶シリコンと異なるバンドギャップを有する半導体との接合であるため、結晶シリコン単体では得られない大きな内部電界を有している。内部電界は生成したキャリアの電荷分離を促進するため、少数キャリアの再結合を防止することで再結合電流を低減させ、高い開放電圧を実現する。したがって、逆方向電流の少数キャリアに対してエネルギー障壁が形成されるようにバンドギャップの異なる半導体を接合すれば、高い開放電圧が得られる。また、太陽電池開発には、低コストで高効率化を達成することが求められるため、非真空プロセスでヘテロ接合を形成する新規手法が必要である。

### 2. 研究の目的

我々はこれまで化学的転写法というウェットプロセスで、シリコン表面にナノ結晶シリコン層を形成する方法を開発してきた。シリコンはナノサイズまで溶解させると量子サイズ効果によってシリコンよりも広いバンドギャップを有する。つまり、ナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造は、バンドギャップの異なる半導体のヘテロ構造となる。また、ナノ結晶シリコン層はシリコンを溶解させて形成した構造であるため、ナノ結晶とシリコンの界面は連続しており、ヘテロ接合の課題である界面パッシベーション層が不要となる。

本研究ではナノ結晶シリコン層/結晶シリコンのヘテロ構造によって、開放電圧の向上を検討するが、本研究ではナノ結晶シリコン層を太陽電池裏面に形成する。図1aに従来の太陽電池裏面のバンド構造を示す。従来の太陽電池の裏面構造は、アルミニウムやボロンといったドーパントを高濃度に拡散させてバックサーフェスフィールド(BSF)を形成する。ホモ接合によるエネルギー障壁は、フェルミ準位の差が最大となるため、BSF層に高濃度にドーパントを拡散によって得られるエネルギー障壁は一般的に、0.2eV程度となっており、少数キャリアの裏面への到達を防止するのに十分ではない。太陽電池の裏面は、全面が金属電極と接触するため、電極に少数キャリアを到達させないことが、再結合電流の低減につながる。図1bに本研究で目指すナノ結晶シリコン層/結晶シリコン太陽電池の裏面構造を示す。化学的転写法によってシリコン表面を溶解させバンドギャップ~1.8eVのナノ結晶シリコン層を形成し、ボロン拡散によるフェルミ準位の制御で(b)のバンド構造を形成する。このバンド構造によって少数キャリアである電子が裏面電極に到達するを防止する。この構造によって従来の太陽電池の高効率化に課題となる裏面での再結合電流の低減につながる。

### 3. 研究の方法

化学的転写では、フッ化水素酸水溶液(HF)と過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の混合溶液中にシリコン基板を浸漬し、その表面に白金触媒を巻いたローラーを接触させるシンプルな方法である。我々はこれまで、化学的転写法を用いて、シリコン表面に極低反射率を有するナノ結晶シリコン層を形成し、結晶シリコン太陽電池の高効率化を達成してきている。これまでに形成してきたナノ結晶シリコン層は、太陽電池の表面側に用いるために、化学的転写法の異方性反応を促進させ、密度勾配をつけることで屈折率勾配層を形成し、極低反射率表面としてきた。この場合、バンドギャップはなだらかに変化し、graded band-gap構造を形成する。異方性反応条件の化学的転写法では、得られるバンドギャップの最大値は1.6~1.7eVであった。本研究では図1bのように急峻に変化し、またより拡大したバンドギャップを有する構造を形成するため、化学的転写法の反応条件を検討する。本研究では、まず、等方的な反応条件下でHFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度や反応時間を検討し、形成されるナノ結晶シリコン層のバンドギャップの広がり最大となる条件を検討する。また、形成されたナノ結晶シリコン層の構造観察は電子顕微鏡によって、バンド構造の検討はフォトルミネッセンス測定、ケルビンプローブフォース顕微鏡測定、X線光電子分光測定によっておこなう。また空孔率の算出やナノ結晶シリコン層の均一性の評価のため、エリプソメトリー測定の光学解析をおこなう。太陽電池に用いるためには、ナノ結晶シリコン層のフェルミ準位を制御する必要がある。フェルミ準位が価電子帯に近づくに従い、少数キャリアである電子に対するエネルギー障壁が大きくなるため、少数キャリアライフタイムが増加するはずである。したがって少数キャリアライフタイムによってボロン拡散を評価する。少数キャリアライフタイ

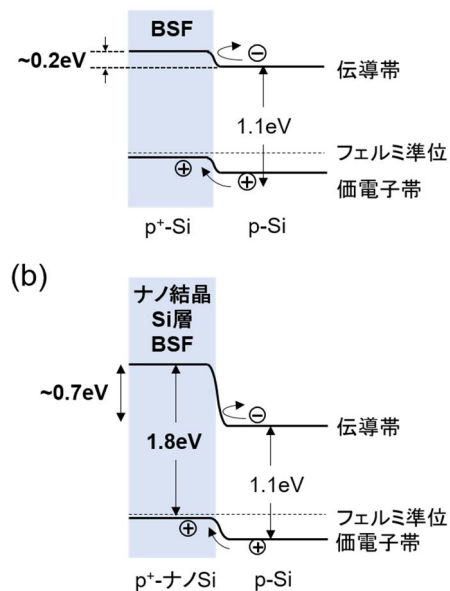


図 1. (a)従来型結晶シリコン太陽電池の裏面バンド構造, (b)本研究で開発するナノ結晶シリコン層/結晶シリコン太陽電池の裏面バンド構造

ムが従来のBSF構造よりも大きくなれば、太陽電池を作製する。

#### 4. 研究成果

図 2a は形成したナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。化学的転写法によって、白金がシリコン表面に接触し、シリコンが溶解することで形成された構造である。化学的転写法の条件は  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ 、45 秒間の反応である。SEM 像からナノ結晶シリコン層の層厚は、約 75nm であることがわかった。この層厚は反応時間とともに増加した。また、ナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を図 2b に示す。画像中の黒丸で囲った部分にシリコンの格子模様が観察され、ナノ結晶シリコンのサイズは 5nm 以下であることがわかった。ナノ結晶シリコン層の構造は、光学測定によっても解析した。エリプソメトリー測定値に対して構築した光学モデルを用いてフィッティングにより構造を決定した。ナノ結晶シリコンの光学定数は、文献の 4.9nm のものを用い、各層の光学定数は有効媒質近似によって算出した。フィッティング後の構造を図 3 に示す。エリプソメトリー測定値とフィッティング値はよく一致しており、算出されたナノ結晶シリコン層の層厚は 76.2nm であった。空孔率が高く、また、バルクの光学定数をもった大きなシリコンも少なく、十分にシリコンの溶解が進行して得られた均一なナノ結晶シリコン層であることが明らかとなった。

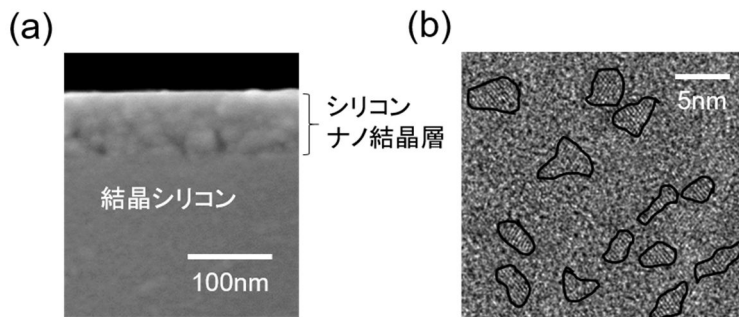


図 2. (a) ナノ結晶シリコン層層/結晶シリコン構造の断面 SEM 画像, (b) ナノ結晶シリコン層層の高分解 TEM 画像

形成したナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造のフォトルミネッセンス測定から、バンドギャップのエネルギーを見積もった。フォトルミネッセンス測定では、1.81eV に発光のピークが得られることから、ナノ結晶シリコンのバンドギャップは約 1.8eV であることが示された。また、X 線光電子分光測定を用いて、ナノ結晶シリコン層表面の価電子帯スペクトルを測定した。価電子帯エネルギー位置を比較するため、同時にナノ結晶シリコン層を形成していない基板のスペクトルも測定し、得られた価電子帯スペクトルの比較から、結晶シリコンの価電子帯上端に対してナノ結晶シリコンの価電子帯上端が、 $\sim 0.4\text{eV}$  シフトしていることが明らかとなった。伝導帯については、ナノ結晶シリコン層/結晶シリコン構造を劈開し、断面をケルビンプローブフォース顕微鏡で測定することで、結晶シリコンに対する伝導帯下端のエネルギー位置を見積もった。図 4 がフォトルミネッセンス測定、X 線光電子分光測定、ケルビンプローブフォース顕微鏡測定から求めたナノ結晶シリコン層/結晶シリコンのバンド構造である。また、本研究では比較として、極低反射表面をもつ密度勾配型のナノ結晶シリコン層も作製して検討した。密度勾配型では、空孔率勾配が形成され屈折率勾配が形成されるために極低反射となる。密度勾配型に比べて、図 4 の均一勾配型のナノ結晶シリコン層のバンドギャップ変化は急峻であることが確認された。

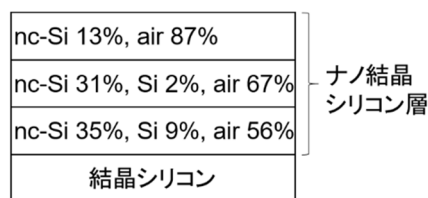


図 3. エリプソメトリー測定値の光学解析により決定したナノ結晶シリコン層の構造

ナノ結晶シリコン層なし、密度勾配型のナノ結晶シリコン層、均一型のナノ結晶シリコン層にそれぞれボロンを拡散し、少数キャリアライフタイムを評価した。図 4 の状態のナノ結晶シリコン層にボロンを拡散させることでフェルミ準位を価電子帯側に近づけ、図 1b のバンド構造を形成することで、少数キャリアライフタイムの増加させることが狙いである。ボロン拡散後の少数キャリアライフタイムは、均一型が最も高かったがナノ結晶シリコン層なしに比べて増加はわずかであったため、ボロン拡散の精密な調整が必要と考えられる。一方、密度勾配型に比した増加量からは、バンド構造の効果が発現していると考えられる。ナノ結晶シリコン層なしと均一型のナノ結晶シリコン層の差を太陽電池特性に反映させるため、太陽電池の作製を試みたが、ナノ結晶シリコン層の剥離が後工程で生じてしまうため、太陽電池特性の向上には至らなかった。ボロン拡散の精密調整のため機械学習を取り入れたが、ナノ結晶シリコン層の場合、高温プロセスを用いること自体が問題とわかったため、低温でボロンを拡散可能なプロセスを開

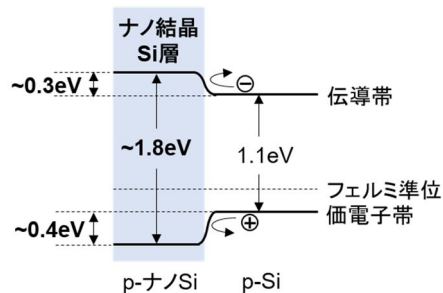


図 4. フォトルミネッセンス測定、X 線光電子分光測定、ケルビンプローブフォース顕微鏡測定から決定したナノ結晶シリコン層/結晶シリコンのエネルギーバンド構造

発することが課題として明らかになった。

ナノ結晶シリコン層のバンドギャップをさらに拡大させるには、過酸化水素濃度を増加させることが有効であった。HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:3:4 の条件では、フォトルミネッセンスのピーク位置が 1.9eV を示した。しかし、この場合 TEM 観察によって明瞭なナノ結晶シリコンの格子パターンが観測できず、またかろうじて観測できたものの中には、格子パターンがバルクの構造とズレた模様となっている場合もあり、ナノ結晶シリコンの溶解が進行し、孤立したナノ結晶シリコンとなっていると考えられた。また、その場合、ボロンを拡散させて測定した少数キャリアライフタイムは非常に低くなる。

本研究によって、当初の目的の図 4 に示す急峻なバンド構造を有するナノ結晶シリコン層/シリコン構造の形成が可能となった。最終工程となるボロン拡散を低温でおこなう新たなプロセス開発によって、ナノ結晶シリコン層のバンド構造によって太陽電池特性の向上が期待できる。

#### <引用文献>

En Naciri, A., Miska, P., Keita, A. et al. Optical properties of uniformly sized silicon nanocrystals within a single silicon oxide layer. *J Nanopart Res* 15, 1538 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kunieda Shogo, Imamura Kentaro, Kobayashi Hikaru	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhancement of Boron Back-Surface-Field and Suppression of Auger Recombination to Improve Ultralow-Reflectance Si Solar Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 045013 ~ 045013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ab8b6e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jurecka Stanislav, Pincik Emil, Imamura Kentaro, Matsumoto Taketoshi, Kobayashi Hikaru	4. 巻 70
2. 論文標題 Black silicon - correlation between microstructure and Raman scattering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electrical Engineering	6. 最初と最後の頁 58 ~ 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2478/jee-2019-0042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 國枝省吾, 今村健太郎, 小林光
2. 発表標題 ベイズ最適化法を用いる拡散工程の最適化によるSi太陽電池の高効率化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Kunieda, K. Imamura, H. Kobayashi
2. 発表標題 Machine learning optimization of diffusion process for black Si solar cells fabricated with surface structure chemical transfer method
3. 学会等名 The 23rd SANKEN International Symposium, The 18th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 鬼塚裕也, 今村健太郎, 小林光
2. 発表標題 シリコンナノクリスタル層/シリコン構造による結晶シリコン表面でのキャリア再結合の防止
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Onitsuka, K. Imamura, H. Kobayashi
2. 発表標題 Analysis of band-structure of nanocrystalline Si layer for high efficiency Si solar cells
3. 学会等名 The 22nd SANKEN International Symposium, The 17th SANKEN Nanotechnology International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今村健太郎, 鬼塚裕也, 小林光
2. 発表標題 graded band-gap構造のシリコンナノクリスタル層/結晶シリコン太陽電池の短波長領域での量子効率の向上
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Imamura
2. 発表標題 Toward 22% efficiency nanocrystalline Si layer/crystalline Si solar cells with graded band-gap structure
3. 学会等名 10th international conference of Solid State Surfaces and Interfaces (SSSI 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----