

令和 4 年 4 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20998

研究課題名（和文）太陽光発電の利用領域を拡大するドーパントフリーフレキシブル太陽電池創製への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to the realization of dopant-free flexible solar cells that expand the application area of photovoltaics

研究代表者

宇佐美 徳隆（Usami, Noritaka）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20262107

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,300,000円

研究成果の概要（和文）：ドーパントフリーフレキシブル太陽電池の要素技術として、高いパッシベーション性能と高い伝導特性を両立する金属/酸化チタン/結晶シリコンヘテロ接合の形成プロセスを開発した。具体的には、結晶シリコンの事前酸化処理、原子層堆積法による酸化チタン薄膜の製膜、酸化チタン薄膜上への窒化チタン中間層の導入、金属薄膜の製膜などを含むプロセスである。また、フレキシブル性の発現する極薄シリコン基板に適用可能な光閉じ込め構造形成技術として、従来技術であるアルカリ溶液に対し、結晶シリコン表面へ金属ナノ粒子を形成する溶液と界面活性剤を加えるのみという簡便な溶液プロセスを考案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ドーパントを用いずに高効率太陽電池の要件を満たす新たな接合として、金属酸化物と結晶シリコンのヘテロ接合の研究を進め、界面の精緻な制御によりpn接合を凌駕する高性能化の可能性を示した。また、フレキシブル性の発現する薄い結晶シリコンにも適用可能な光閉じ込めのためのテクスチャ構造の形成技術を開発した。これらは、太陽電池の新用途開拓など、さらなる大規模普及や社会の脱炭素化を加速する技術への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed fundamental processes to realize dopant-free flexible solar cells with metal/titanium oxide/crystalline silicon heterojunctions with high passivation and low resistance. Specifically, the process includes pre-oxidation treatment of crystalline silicon, formation of titanium oxide thin film by atomic layer deposition, the introduction of a titanium nitride intermediate layer on the titanium oxide thin film, and deposition of a metal thin film. In addition, as a formation technology of light-trapping nanotextures on the ultra-thin silicon substrates that exhibit flexibility, we have devised a simple solution process that only requires adding a solution to form metal nanoparticles on the surface of crystalline silicon and surfactant in the conventional alkaline solution.

研究分野：応用物性・結晶工学

キーワード：太陽電池 光閉じ込め構造 ヘテロ接合 結晶シリコン ドーパントフリー 酸化チタン 窒化チタン

1. 研究開始当初の背景

太陽電池には、ドーパントを用いた pn 接合が必要であると多くの教科書に記載されている。pn 接合による電界形成が、キャリア分離に重要な役割を担うことは事実である。しかし、ドーパントを用いた pn 接合は、イオン化不純物によるキャリア輸送の阻害や寄生吸収など太陽電池性能を低下させる負の側面も有する。理想的には、ドーパントを用いることなく太陽電池動作の各素過程を高効率化することが望ましい。我々は、ドーパントを用いずに高効率太陽電池の要件を満たす新たな接合として、金属酸化物と結晶シリコンのヘテロ接合の研究を進め、界面の化学状態制御により pn 接合を凌駕する高性能化の可能性を示した。また、フレキシブル性の発現には、吸収層を薄くする必要がある。吸収層を薄くすると、光吸収が十分でなく光マネジメントの重要性が増すが、薄い吸収層に対して、光閉じ込めのためのテクスチャ構造(微小な凹凸構造)を大面積に実現することは極めて困難である。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、フレキシブルな薄型シリコンに高性能ヘテロ接合と高効率光閉じ込め構造を実装したドーパントフリーフレキシブル太陽電池の創製に挑戦し、その動作を実証するとともに、高効率化指針を明確化することを目的として研究を実施した。

3. 研究の方法

研究対象は、大規模普及が可能な結晶シリコンを光吸収層とする太陽電池とした。本研究では、金属酸化物と結晶シリコンのヘテロ接合により高効率なキャリア分離とキャリア輸送を同時実現し、さらに、フレキシブルな薄型基板に適用可能な光閉じ込め構造形成技術を開発する。これらは、ドーパントフリーフレキシブル太陽電池の創製に必要な基盤技術である。そのため、以下の2つの研究課題を設定して研究を実施した。

研究課題①界面の化学状態制御によるキャリア選択パッシベーションコンタクトの高性能化

太陽電池のコンタクト(電極)に対する要件は、高効率キャリア輸送のための界面のパッシベーション(不活性化)と、高効率キャリア分離のためのキャリア選択性である。界面欠陥の化学的終端によるパッシベーションとヘテロ界面のバンドエンジニアリングによる選択性発現のために、電子コンタクトとして酸化チタン/Si ヘテロ接合を用いた。酸化チタン/Si ヘテロ界面は、伝導帯がほぼ連続で、価電子帯には大きな障壁(>2.0 eV)が形成される。よって電子のみを選択的に輸送することが可能である。

本研究では、ヘテロ界面への極薄酸化シリコン膜中間層の導入と、還元雰囲気熱処理による界面化学状態制御、さらには水素プラズマ処理を組み合わせることで高性能キャリア選択パッシベーションコンタクトの実現を試みた。具体的には、界面近傍に化学量論組成の酸化膜やダンダリングボンドの水素終端により高性能化学パッシベーションを実現し、界面から離れた薄膜中には、酸素欠損を導入することでキャリア輸送の抵抗を低減することを目指した。極薄酸化シリコン膜中間層の形成手法、原子層堆積法による酸化チタン膜の製膜条件、水素プラズマ処理条件などをプロセスパラメータとし、パッシベーション性能の指標である少数キャリア寿命と、コンタクト性能の指標であるヘテロ界面の接触抵抗を組み合わせたキャリア選択能を目的関数として、その最大化を試みた。多くのプロセスパラメータを適応的に最適化するため、ベイズ最適化を援用することを試みた。また、太陽電池への実装に向けて、さらに金属電極を製膜した際の影響についても調べた。

研究課題②フレキシブル基板への光閉じ込め構造作製プロセスの開発

太陽電池用結晶シリコン基板の表面には、光閉じ込めのためのテクスチャ構造が必要である。一般的な太陽電池では、基板全体をアルカリ性溶液に一定時間浸漬する異方性エッチングにより、エッチング速度の違い{111}面で囲まれたピラミッド構造を作製する。しかし、この手法では数十 μm 以上をエッチングすることが必要である。フレキシブル性が発現する100 μm 以下の基板では、膜厚と同程度の量をエッチングすることとなり、この手法は破綻する。

本研究では、フレキシブル基板に対し、数 μm 以下の削りしろで光閉じ込め構造を作製するプロセス開発を行った。具体的には、アルカリ性溶液に、マスクとして作用する金属ナノ構造の製膜を促進するような溶液浸漬によるエッチング、従来技術であるアルカリ溶液に対し、結晶シリコン表面への金属ナノ粒子形成する溶液を加えるのみという簡便な溶液プロセスを考案し、その有用性を検討した。

4. 研究成果

研究課題①界面の化学状態制御によるキャリア選択パッシベーションコンタクトの高性能化

結晶シリコンヘテロ接合型太陽電池の高効率化に向け、ヘテロ界面での良好なキャリア分離及び界面欠陥の低減を担う高性能キャリア選択層の研究が盛んに行われている。変換効率の向

上には、接触抵抗 (ρ_c) と飽和電流密度 (J_0) を組み合わせたキャリア選択層の性能を表す指標であるキャリア選択能 (S_{10}) の向上が求められる。

$$S_{10} = \log_{10} \frac{V_{th}}{J_0 \rho_c}$$

ここで V_{th} は 25 °C における熱起電力を表す。

本研究では S_{10} を指標として高性能酸化チタン／結晶シリコンヘテロ構造の開発に取り組んだ。一般に、材料系や製膜技術を限定しても、基板の前処理、製膜プロセスなどを含め多くのパラメータがあり、網羅的な実験による実験条件の最適化は困難である。そこで本研究ではベイズ最適化を援用し確率的な予想に基づき、3 種類の溶液処理、酸化チタン膜厚を制御する原子層堆積法におけるサイクル数および製膜後の水素プラズマ処理 (HPT) の 6 つの実験パラメータ (プロセス温度、プロセス時間、チャンパー圧力、水素流量、プラズマ出力、電極間距離) の最適化を行った。

n 型結晶シリコン(100)基板に(a) 5% HF 浸漬のみ、(b) 5% HF 浸漬後に SC2 溶液(60 °C における $H_2O_2:HCl:H_2O=1:1:4$ 混合溶液)へ浸漬、(c) 5% HF 浸漬後に H_2O_2 溶液に浸漬という異なる 3 種類の溶液処理を施した。その後アルミニウム D 法により酸化チタンを製膜して 3 種類の酸化チタン／結晶シリコンヘテロ構造を作製した後、HPT を行った。ベイズ最適化を行うにあたり、ランダムな酸化チタン膜厚及び HPT 条件で 10 条件を初期条件として、3 種類の構造における S_{10} を実験的に求めた。これらの条件及び得られた S_{10} を初期値として、各構造においてガウス過程回帰を行い、 S_{10} の事後確率の期待値と標準偏差を求めた。本実験では 3 種類の構造の中から信頼性上限関数 (UCB) が最大となる実験条件を次の実験条件として適用した。得られた条件での実験結果を加えて回帰モデルを更新し、さらに次の実験条件を求めた。以上の実験と計算を逐次的に繰り返すことで最適化を行った。

ベイズ最適化を用いて実験条件を決定し、実際に実験を行った際の S_{10} の推移を図 1 に示す。ベイズ最適化によって、12 回と少ない実験数で効率的に S_{10} の向上を達成できた。酸化チタン製膜前に SC2 に浸漬した構造において表 I の条件で最大の $S_{10}=13.6$ を得ることができた。3 種類の構造の中で UCB が最大となる条件を次の実験条件に適用することで各構造における条件を最適化すると同時にどの構造が優れているか判別できた。最適条件では、プラズマによるダメージを抑制しつつ、原子状水素のプラズマ中での生成・輸送、酸化チタン膜内の熱拡散が効率的に行われ、界面機能が向上したと考えられる。

このように、ベイズ最適化により高性能な酸化チタン／結晶シリコンヘテロ構造が実現できたが、金属電極を製膜すると酸化チタンのパッシベーション性能の大幅な低下が新たな課題となった。この低下は、酸化チタンの還元や金属の結晶シリコンへの拡散に起因すると考え、本研究では、これらを抑制することを目的として、アルミニウム／酸化チタン界面に窒化チタンを挿入し、電気的特性に及ぼす影響を調査した。

両鏡面仕上げ、FZ-n 型結晶シリコン(100)基板を用いた。基板表面の自然酸化膜を 5% HF で除去し、 $HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:4$ の混合溶液に基板を浸漬させ、約 1 nm 厚の酸化シリコン膜を形成した。次に、原子層堆積法を用いて酸化チタン膜を製膜した。その後、直流スパッタリング法で窒化チタンを、真空蒸着法でアルミニウムを製膜した。パッシベーション性能は、フォトルミネッセンスイメージング法により評価を行った。また、接触抵抗率測定のため、裏面に n⁺層を形成した CZ-n 型結晶シリコン(100)基板を用いた。酸化シリコン、酸化チタン、窒化チタンを同様に製膜後、真空蒸着法を用いて裏面に Au-Sb 電極を製膜した。次に、275 °C で 3 分間の熱処理を行った。その後、表面にアルミニウム電極を形成した。

図 2 は、裏面にアルミニウム薄膜が製膜された酸化チタン／結晶シリコンヘテロ構造のフォトルミネッセンス像において、窒化チタン中間層が(a)ある場合と(b)ない場合を比較したものである。窒化チタンを用いることで、より明るいイメージが得られたことがわかる。これ

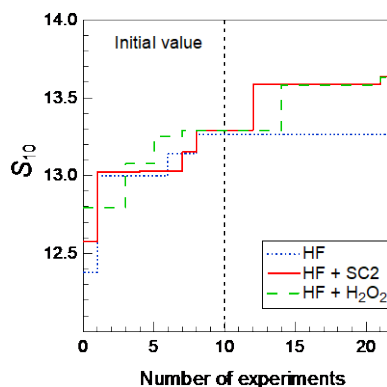


図 1 実験回数に対するキャリア選択能の変化

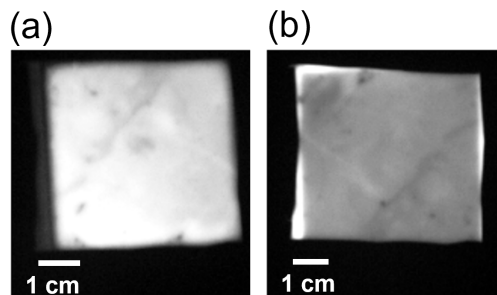


図 2 窒化チタン中間層(a)有(b)無の場合のフォトルミネッセンスイメージの比較

は、窒化チタンの製膜によりアルミニウムの固相内拡散と酸化チタンの還元が抑制されたためだと考えられる。また、窒化チタン膜の製膜による接触抵抗率の顕著な増大はなかった。これらの結果から窒化チタン中間層によって低い接触抵抗を保ちつつ、金属製膜によるパッシベーション性能の低下を抑制できることがわかった。

研究課題②フレキシブル基板への光閉じ込め構造作製プロセスの開発

近年、フレキシブル性が発現する薄型の結晶シリコン太陽電池は、太陽電池モジュールの製造コストを大幅に削減できる有望な方法として注目されている。従来のミクロンサイズのテクスチャ構造と比較して、ナノピラミッド構造は、エッチング量を最小限に抑えることができるため、特に薄型結晶シリコン太陽電池に有利である。同時に、ピラミッドサイズを小さくすることで、スクリーン印刷された Ag フィンガーの線幅を狭くすることができ、太陽電池の短絡電流密度を向上させ、Ag の消費量を減らすことができる。さらに、ナノピラミッド構造は、ペロブスカイト薄膜を溶液ベースの製膜技術によってコンフォーマルに作製できる可能性から、ペロブスカイト/結晶シリコンタンデムセルに適していると期待されている。

本研究では、硝酸銀とアルカリ溶液を用いて、優れた反射防止性能と比較的低いエッチング量を併せ持つナノピラミッド構造をワンステップで作製する新たなプロセスを提案する。結晶シリコン基板をアセトンおよび純水による洗浄後、水酸化カリウム溶液、界面活性剤、フッ化水素酸、硝酸銀の混合溶液に浸漬することで結晶表面のエッチングを行った。溶液の濃度を変化させることで、表面テクスチャのサイズを調整することができる。図 3(a)および図 3(b)はそれぞれ表面および断面の走査型電子顕微鏡画像であり、高さ 300–500 nm のナノピラミッド構造が形成されたことがわかる。この構造の実現に必要なエッチング量は $3.4 \mu\text{m}$ 相当であった。また、従来のミクロンサイズのピラミッド構造と比較して、光反射率の低下が実現された。さらに、ナノピラミッド構造をヘテロ接合太陽電池に実装することで高効率太陽電池の実現に取り組んでいる。

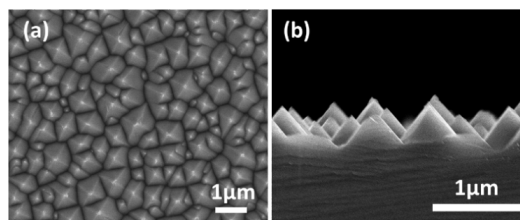


図 3 ナノピラミッド構造の電子顕微鏡写真

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 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinsuke Miyagawa, Kazuhiro Gotoh, Kentaro Kutsukake, Yasuyoshi Kurokawa, Noritaka Usami	4. 巻 230
2. 論文標題 Application of Bayesian optimization for high-performance TiOx/SiOy/c-Si passivating contact	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 111251 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solmat.2021.111251	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 Yuta Nakagawa, Kazuhiro Gotoh, Tetsuya Inoue, Yasuyoshi Kurokawa, and Noritaka Usami	4. 巻 218
2. 論文標題 Improved Performance of Titanium Oxide/Silicon Oxide Electron-Selective Contacts by Implementation of Magnesium Interlayers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Status Solidi A	6. 最初と最後の頁 2100296 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssa.202100296	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 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yuqing Li, Hitoshi Sai, Takuya Matsui, and Noritaka Usami
2. 発表標題 Silicon nanopillar texture fabricated by one-step solution process and its application to silicon heterojunction solar cells
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 徹哉、後藤 和泰、黒川 康良、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 窒化チタン/酸化チタン積層膜を用いた結晶シリコンヘテロ構造の電気的特性向上
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 日本に育て次世代型太陽電池
3. 学会等名 第155回結晶工学分科会研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 太陽電池用シリコン系材料の結晶成長の新展開
3. 学会等名 R032産業イノベーションのための結晶成長委員会第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 深谷 昌平、後藤 和泰、松井 卓矢、齋 均、黒川 康良、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 TiOx/結晶Siヘテロ構造における電極製膜後のパッシベーション性能の定量的評価の検討
3. 学会等名 第18回次世代の太陽光発電システムシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上 徹哉、後藤 和泰、黒川 康良、宇佐美 徳隆
2. 発表標題 窒化チタンを用いた酸化チタン/結晶シリコンヘテロ構造のパッシベーション性能劣化抑制
3. 学会等名 第31回材料フォーラム TOKAI
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 太陽電池用の結晶成長やセルプロセスへのインフォマティクス応用
3. 学会等名 第 190 回総研セミナー「次世代の太陽光発電システム」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Noritaka Usami
2. 発表標題 Impact of Plasma Treatment on Heterostructures for Silicon-Based Solar Cells
3. 学会等名 ISPlasma2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇佐美 徳隆
2. 発表標題 脱炭素社会実現を加速する次世代太陽電池への期待
3. 学会等名 日本工学アカデミー中部レクチャー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tetsuya Inoue, Kazuhiro Gotoh, Yasuyohshi Kurokawa, Noritaka Usami
2. 発表標題 Suppressed Degradation of Passivation Performance in Titanium Oxide/Crystalline Silicon Heterostructure by Metallization using Titanium Nitride Interlayer
3. 学会等名 SiliconPV2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Noritaka Usami
2. 発表標題 Bayesian Optimization of Passivating Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells
3. 学会等名 240th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Li, V.H. Nguyen, and N. Usami
2. 発表標題 Fabrication of Si textures with low etching margin using Ag-assisted alkaline solution
3. 学会等名 The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Miyagawa, K. Gotoh, S. Ogura, M. Wilde, Y. Kurokawa, K. Fukutani, and N. Usami
2. 発表標題 Impact of hydrogen plasma treatment on the passivation performance of TiO _x prepared on crystalline silicon by atomic layer deposition
3. 学会等名 The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮川晋輔, 後藤和泰, 沓掛健太郎, 黒川康良, 宇佐美德隆
2. 発表標題 ベイズ最適化を援用した高性能パッシベーションコンタクトの実現 ~TiO _x /結晶Siヘテロ構造への適用~
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------