

平成 30 年 8 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H01997

研究課題名(和文) 化学的転写法で形成する極低反射率シリコン表面の物性

研究課題名(英文) Properties of ultralow reflectance Si formed by surface structure chemical transfer method

研究代表者

小林 光 (Kobayashi, Hikaru)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：90195800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンナノクリスタル層の最表面の価電子帯上端のエネルギーは、化学的転写処理時間と共に下方に移動し、最大約0.4eV低くなることがわかった。一方、シリコンナノクリスタル層の最表面の伝導帯下端のエネルギーは、最大約0.2eV上方にシフトすることがわかった。また、pn接合を形成した後のシリコンナノクリスタル層の伝導帯エネルギーは、ほぼ平坦であることがわかった。これらの結果から、<シリコンナノクリスタル層/pn接合シリコン>構造は、graded band-gap構造を持ち、シリコンナノクリスタル層中で光生成したホールと電子の電荷分離が促進され表面再結合が防止されていることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The valence band energy of a nanocrystalline Si layer shows a downward shift with the surface structure chemical transfer treatment time, and the energy shift reaches ~0.4eV at maximum. The conduction band energy, on the other hand, is shifted upward by ~0.2eV at maximum. The conduction band of the nanocrystalline Si layer after formation of pn-junction is almost flat. These results show that the nanocrystalline Si layer possesses the graded band-gap structure, leading to effective separation of photo-generated electron hole pairs in the nanocrystalline Si layer, and thus preventing surface recombination.

研究分野：半導体表面物性

キーワード：シリコンナノクリスタル層 屈折率勾配 太陽電池 graded band-gap構造

1. 研究開始当初の背景

結晶シリコン太陽電池は、市販太陽電池の約90%を占める重要な太陽電池である。結晶シリコン太陽電池の高効率化には、反射率を低減すると共に、有効な表面パッシベーションを施して電子とホールの再結合を防止することが重要である。反射率の低減によって有効に利用できる光が増加し光電流密度が増加し、表面パッシベーションによって光電流と逆方向に流れる暗電流が減少して光起電力が増加する。結晶シリコンの反射率は、30%以上と高く、これを低減するために異方性アルカリエッチングを用いてピラミッド構造が形成される。しかし、ピラミッド構造の形成後も反射率は10%以上と高く、十分に低い反射率を得るためには、反射防止膜の形成が必要である。反射防止膜はセル製造コストの約21%を占め、コスト高が問題となっている。また、異方性エッチングは多結晶シリコンには適用できないという問題点もある。

我々の研究室では、極低反射率のシリコンウェーハを10~30秒という短時間で形成する方法「化学的転写法」を開発した。この方法では、シリコンウェーハを H_2O_2+HF 水溶液に浸し、ローラーに装着した白金触媒体を接触されるだけで、3%以下の反射率が得られる。異方性エッチングを用いないため、単結晶シリコンにも多結晶シリコンにも適用することができる。その上、表面反応速度は極めて速く、10~30秒で6インチウェーハを極低反射化することができる。

2. 研究の目的

化学的転写法は、従来の強アルカリ性水溶液を用いる異方性エッチングによるピラミッドテクスチャーの形成法に比較して、処理時間(異方性エッチング:20~30分) 反射率(異方性エッチング:10%以上) 多結晶シリコンへの適用(異方性エッチング:適用付加)などの多くの点で格段に優れている。

本研究では、化学的転写法で形成したシリコンナノクリスタル層の物性を解明して、極低反射率のメカニズムを解明する。さらに、シリコンナノクリスタル層に有効な表面パッシベーション法を見出し、電子とホールの表面再結合を防止して高い少数キャリアライフタイム、高い量子効率とエネルギー変換効率を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

単結晶シリコンウェーハを H_2O_2+HF 水溶液に浸漬した。試作した相界面制御装置を用いて、ローラーに装着した白金触媒体をシリコンウェーハに接触させた。その後、濃度69%の硝酸で洗浄し、形成された SiO_2 膜を HF 水溶液でエッチングした。

pn接合は、上記処理により形成したシリコンナノクリスタル層上にリン化合物(東京応化、EPLUS-SC909)をスピンコートし、酸

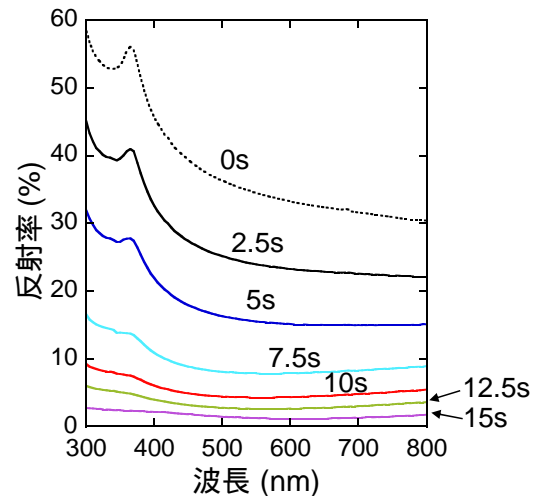


図1 単結晶シリコンウェーハの反射率と化学的転写処理時間の関係

素中600で加熱してリン珪酸ガラス(PSG)を形成した後、窒素中925で加熱することによって作製した。このPSG処理によって、pn接合が形成されると同時に、シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーションが行われる。

銀電極は、銀ペーストを塗布した後空气中で740~780に加熱することによって形成した。

4. 研究成果

図1に、単結晶シリコンウェーハを化学的転写法を用いて処理した際の処理時間と反射率の関係を示す。低反射処理する前は、反射率が30%以上と非常に高い。反射率は、化学的転写処理時間と共に減少し、処理時間15秒では、反射率が3%以下となった。

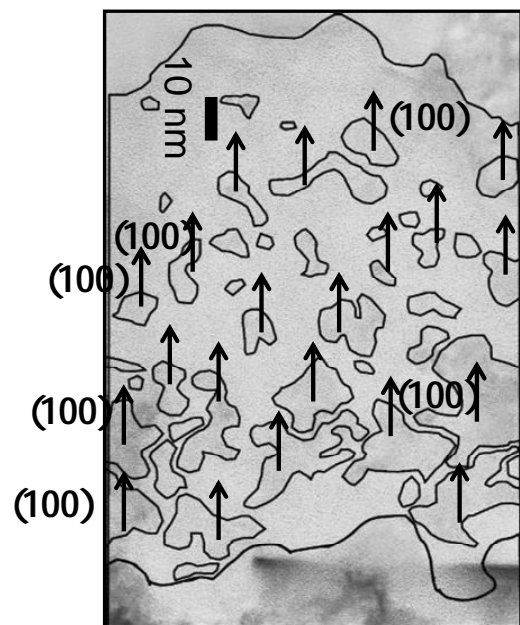


図2 化学的転写法によってシリコン基板上に形成したシリコンナノクリスタル層の高分解能断面透過電子顕微鏡写真

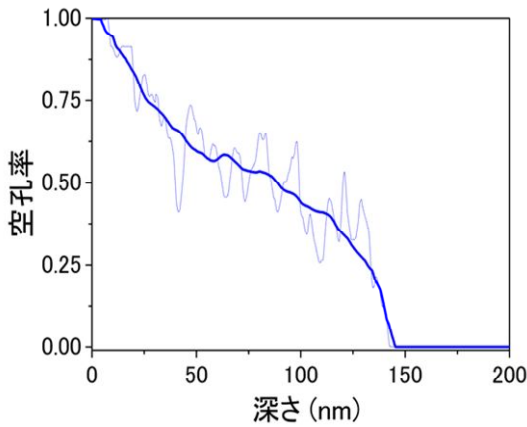


図3 図2から求めたシリコンナノクリスタル層の空孔率と深さの関係

図2に化学的転写法を用いてシリコン基板上に形成したシリコンナノクリスタル層の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。すべてのシリコンナノクリスタルは、同一方位(表面垂直方向が(100)方位を持つことがわかった。異なる方位を持つシリコンナノクリスタルが存在する場合、異なった方位のナノクリスタルの境界には粒界が生じる。粒界にはシリコンダングリングボンド等の欠陥準位が多く存在し、そこで光生成した電子が再結合するため、太陽電池の特性が低下する。化学的転写法で形成したシリコンナノクリスタル層は、粒界がないネットワーク構造を有するため、シリコンナノクリスタル層中での再結合が防止されていると結論することができる。

図3に、図2の断面TEM写真から求めた空孔率と深さの関係を示す。空孔率は、深さと共に単調に減少することがわかる。

有効媒質近似を用いて、空孔率から屈折率を計算できる。そのように計算したシリコンナノクリスタル層の屈折率と深さの関係を図4に示す。屈折率は、表面近傍では空気の1に近く、深さと共に徐々に増加し、界面近ではシリコンの値に近いことがわかった。反射率(垂直入射) R は、次式で与えられる。

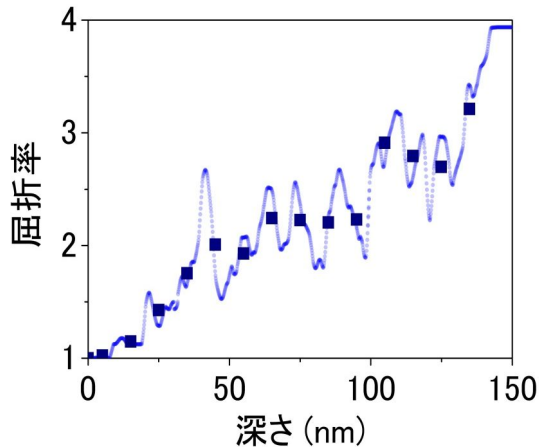


図4 有効媒質近似を用いてシリコンナノクリスタル層の空孔率から求めた屈折率の深さ依存性

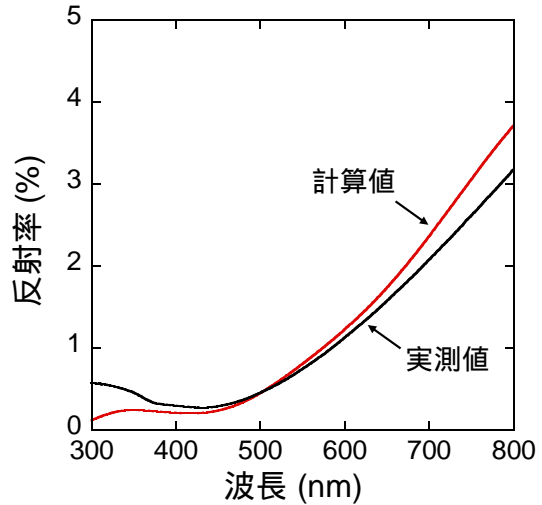


図5 有効媒質近似を用いて計算したシリコンナノクリスタル層の屈折率から求めた反射率

$$R = \frac{(N_1 - N_2)^2}{(N_1 + N_2)^2}$$

ここで、 N_1 、 N_2 は、隣接する2層の屈折率で

ある。つまり、屈折率の差が大きいときに、反射率が高くなる。化学的転写法で形成したシリコンナノクリスタル層は、その屈折率が深さと共に増加する結果、表面でも界面でも接する2相の間に屈折率の差がほとんど生じないために、3%以下の極低反射率が得られると結論できる。シリコンナノクリスタル層の屈折率から求めた反射率を図5に示す。計算値と実測値が良く一致していることがわかる。

化学的転写法でシリコンナノクリスタル層を形成した場合、反射率は3%以下になるが、莫大な表面積を持ち多くの表面欠陥(例えばシリコンダングリングボンド表面準位)が存在するために、有効な表面パッシベーション処理を施さない場合はシリコンナノクリスタル表面で電子とホールとの再結合が起こり、良好な太陽電池特性を得ることができない。一般的な結晶シリコン太陽電池の表面パッシベーション法では、シリコン表面に水

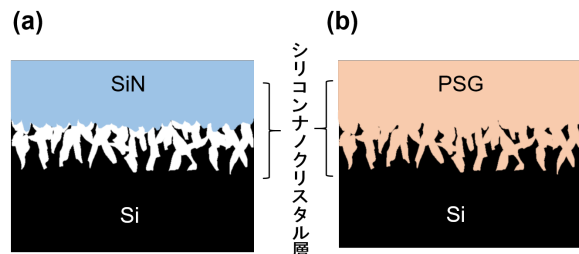


図6 シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーション法：(a) 従来のSiN膜堆積法、(b) PSG法

| | Voc(V) | Jsc(mA/cm ²) | FF | η(%) |
|---------|--------|--------------------------|-------|------|
| PSG処理あり | 0.605 | 42.1 | 0.772 | 19.7 |
| PSG処理なし | 0.571 | 34.4 | 0.763 | 15.1 |

表1 <シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合単結晶シリコン> 構造を持つ太陽電池の特性

素を多く含むシリコンナイトライド (SiN) 膜を形成して加熱処理を行う。しかし、この方法では、少数キャリアーライフタイムは全く増加しなかった。シリコンナノクリスタル層の隙間に SiN 膜が浸入しないためである (図 6a 参照)。そこで、PSG 法という新規の表面パッシベーション法を開発した。PSG 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スピコートし、その後 925 °C で加熱する。加熱処理によって PSG が融解しシリコンナノクリスタル層の隙間に浸入しシリコンナノクリスタルと化学結合を形成する結果、シリコンダングリングポイント等の表面欠陥が消滅する (図 6b)。同時に、加熱処理によって、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、追加の処理ではなく pn 接合形成後に PSG を除去しないだけの処理であり、コスト的に有利である。

少数キャリアーライフタイムは、PSG 処理が無い場合は ~22μs と低かったが、PSG 処理によって、~88μs と大幅に向上した。

表 1 に、反射防止膜を持たない <シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合シリコン> 単純構造の太陽電池の特性を示す。PSG パッシベーション処理をしなかった太陽電池の変換効率は、約 15% とあまり高くない。PSG 処理を施すことによって、変換効率が 19.7% に向上した。短絡光電流密度は、42.1mA/cm² と特に高かった。

図 7 に、<シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合単結晶シリコン> 構造を持つ太陽電池の内部量子効率を示す。PSG 処理を施さない場合、400nm 以下の短波長光に対する量

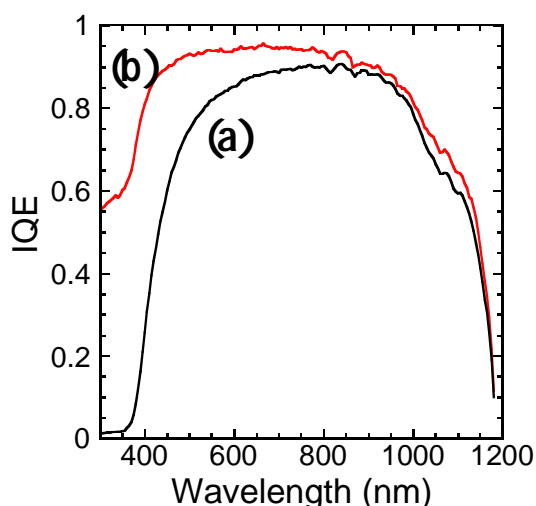


図 7 <シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合単結晶シリコン> 構造を持つ太陽電池の内部量子効率

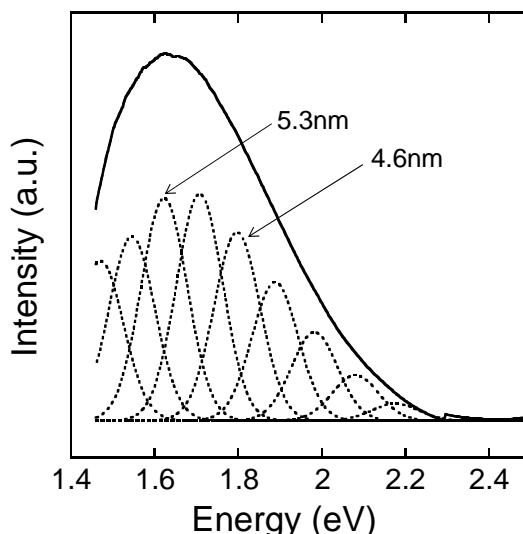


図 8 シリコン基板上に形成したシリコンナノクリスタル層のフォトルミネッセンススペクトル

子効率はほぼ零であった。400nm 以下の短波長光は、シリコンナノクリスタル層でほぼ完全に吸収されることが我々の計算からわかっている[1]。シリコンナノクリスタル層内で生成した電子とホールは、シリコンナノクリスタル表面に存在する表面準位で再結合するために、量子効率がほぼ零となる。一方、PSG 処理を施すことによってシリコンナノクリスタルの表面準位が消滅し、シリコンナノクリスタル層で吸収された光も有効に光電流に変換される。

<シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合シリコン> 構造を持つ太陽電池の光電流密度と変換効率が高い他の理由として、シリコンナノクリスタル層が graded band-gap 構造を持つことがわかった。

図 8 に、<シリコンナノクリスタル層/結晶シリコン> 構造のフォトルミネッセンススペクトルを示す。結晶シリコンのバンドギャップは 1.1eV と小さく、可視光領域にフォトルミネッセンスを発生しない。一方、シリコンナノクリスタル層は赤色領域のフォトルミネッセンスを発生し、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大していることがわかる。単一サイズの量子ドットのフォトルミネッセンスピークの幅は、0.13eV と狭いことが報告されている[2]。一方、シリコンナノクリスタル層のフォトルミネッセンスピークの幅は格段に広く、ナノクリスタル層には種々のサイズのシリコンナノクリスタルが含まれていることがわかる。

図 9 に、シリコンナノクリスタル層の価電子帯スペクトルの観測から求めた、表面領域の価電子帯上端のエネルギーと化学的転写処理時間の関係を示す。シリコンナノクリスタル層の価電子帯上端は、処理時間と共に低エネルギー側にシフトすることがわかる。これは、化学的転写処理時間の増加と共に表面領域のシリコンナノクリスタルのサイズが

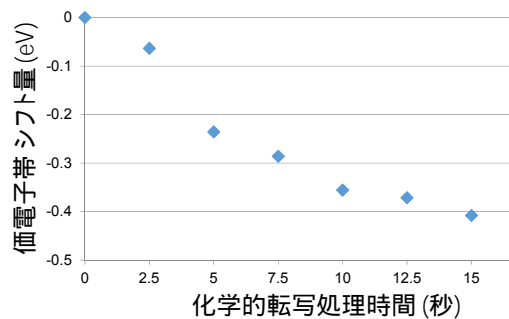


図 9 シリコンナノクリスタル層表面近傍の価電子帯上端のエネルギーと化学的転写処理時間の関係

小さくなることを示している。

伝導帯エネルギーは、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) を用いる仕事関数の微視的観測から求めた。pn 接合を形成しない場合、シリコンナノクリスタル層の伝導帯下端のエネルギーは深さと共に低くなった。シリコンバルクとシリコンナノクリスタル層表面の伝導帯のエネルギー差は、約 0.2eV であった。一方、pn 接合を形成した場合、シリコンナノクリスタル層中で伝導帯のエネルギーはほぼ一定であった。これは、リンをドープした n 型半導体の伝導帯下端とフェルミレベルの間のエネルギーは、バンドギャップには依存せず、リン濃度のみ依存してその対数関数となるためである。

以上の結果、シリコンナノクリスタル層は図 10 に示すように graded band-gap 構造を持つと結論した。光生成した電子とホールは、この graded band-gap 構造によって効果的に分離される。価電子帯が表面方向に下向きに曲がっているため、光生成したホールの表面への移動が抑制され、表面再結合が効果的に防止される。

上述したように、化学的転写法で形成したシリコンナノクリスタル層は、表面領域では空気に近い屈折率を、結晶シリコンとの界面領域では結晶シリコンに近い屈折率を持つ。その結果、3%以下の極低反射率が得られる。しかし、莫大な表面積を持つシリコンナノクリスタル層を効果的に表面パッシベーションしなければ太陽電池で高変換効率を得ることができない。シリコンナノクリスタル層に PSG をスピコートして 925 で加熱することによって、PSG がシリコンナノクリスタル層の隙間に入る込みシリコンナノクリスタルと化学結合を形成する結果、効果的な表面パッシベーションが行われる。この PSG 処理によって、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。その結果、<シリコンナノクリスタル層 + PSG/pn 接合結晶シリコン> という反射防止膜すら必要としない単純構造の太陽電池で、19.7%の高い変換効率を得られた。400nm 以下の短波長領域の内部量子効率、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 パッシベーションを施すことによって

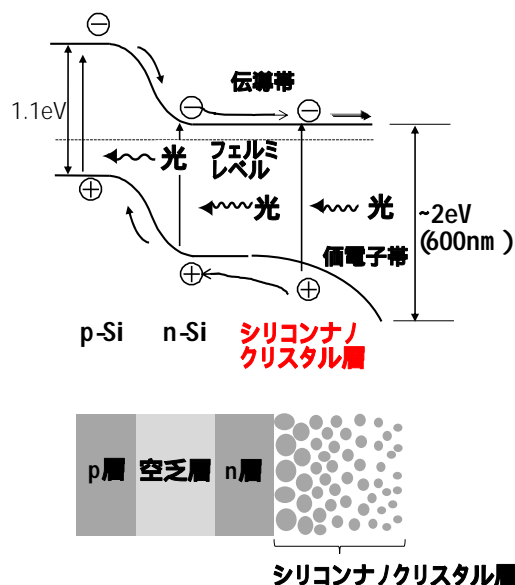


図 10 <結晶シリコン/シリコンナノクリスタル層> 構造のバンド図(a)とその微視的構造のモデル(b)

60~80%に増加した。高い変換効率と量子効率、シリコンナノクリスタル層が粒界を持たないためナノクリスタル内部での再結合が防止されている、PSG 法によって、表面再結合が防止されている、シリコンナノクリスタル層が graded band-gap 構造を持ち、ホールの表面への移動が抑制され表面再結合が防止されていることによると結論した。

<引用文献>

- [1] K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, "Mechanism of ultra-low reflectivity for nanocrystalline Si/crystalline Si structure formed by surface structure chemical transfer method", J. Appl. Phys. 121 (2017) 013107-1-5.
- [2] V. Jan, J. Robert, L. Jan, "Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots", Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1070-1072.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

- 1) K. Imamura, Y. Onitsuka, S. Kunieda, H. Kobayashi, Effective passivation for nanocrystalline Si layer/crystalline Si solar cells by use of phosphosilicate glass, Sol. Energy, 169 (2018) 297-301.
- 2) K. Imamura, Y. Onitsuka, Y. Sakae, H. Kobayashi, High conversion efficiency of crystalline Si solar cells using black-Si fabricated by SST method, J. Elect. Eng. 68 (2017) 37-42. [DOI: 10.1515/jee-2017-0053]
- 3) D. Irishika, Y. Onitsuka, K. Imamura, H. Kobayashi, Improvement of conversion

efficiency of silicon solar cells by submicron-textured rear reflector obtained by metal-assisted chemical etching, Solar RRL, 1 (2017) 1700061-1-4. [DOI: 10.1002/solr.201700061/epdf]

- 4) K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, Surface nanocrystalline Si structure for highly efficient crystalline Si solar cells, Prog. Photovolt. 25 (2017) 358-366. [DOI: 10.1002/pip.2867]
- 5) K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, Mechanism of ultra-low reflectivity for nanocrystalline Si/crystalline Si structure formed by surface structure chemical transfer method, J. Appl. Phys. 121 (2017) 013107-1-5. [DOI: 10.1063/1.4973531]

他 12 件

〔学会発表〕(計 35 件)

- 1) K. Imamura, H. Kobayashi, BIT's 4th Annual World Congress of Smart Materials-2018 (WCSM-2018), Hyatt Regency Osaka, Osaka, Japan, Mar. 6-8 (2018).
- 2) H. Kobayashi, Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2017 (SURFINT-SREN V), Auditorium al Duomo, Florence, Italy, Nov. 20-23 (2017).
- 3) H. Kobayashi, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR 2017), International Convention Center (ICC), Jeju island, Korea, Jun. 26-30 (2017).

他 32 件

〔図書〕(計 1 件)

小林光、小林悠輝：第 2 章 シリコン系太陽電池の技術動向，その発電効率向上，今後の展望，第 1 節 化学的手法による結晶シリコン太陽電池の高効率化．次世代の太陽電池・太陽光発電 - その発電効率向上，用途と市場の可能性 - ，技術情報協会，2017，p. 29-38.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：太陽電池用シリコン基板、太陽電池用シリコン基板の製造方法、及び太陽電池
発明者：小林光、今村健太郎、國枝省吾
権利者：小林光
種類：物、生産方法
番号：特願 2018-15798
出願年月日：2018 年 1 月 15 日
国内外の別：日本

名称：太陽電池の製造装置
発明者：小林光
権利者：小林光、株式会社 KIT
種類：物
番号：特願 2015-174261

出願年月日：2015 年 9 月 4 日

国内外の別：日本

取得状況 (計 6 件)

名称：太陽電池の製造装置
発明者：小林光
権利者：小林光、株式会社 KIT
種類：物
番号：第 6162188 号
取得年月日：2017 年 6 月 23 日
国内外の別：日本

名称：半導体装置の製造装置、半導体装置の製造方法、半導体装置の製造プログラム、半導体処理剤、並びに転写用部材
発明者：小林光
権利者：小林光、株式会社 KIT
種類：物、生産方法
番号：第 6120172 号
取得年月日：2017 年 4 月 7 日
国内外の別：日本

名称：半導体装置の製造装置、半導体装置の製造方法、半導体装置の製造プログラム、半導体処理剤、並びに転写用部材
発明者：小林光
権利者：小林光、株式会社 KIT
種類：物、生産方法
番号：第 I610454
取得年月日：2018 年月 1 日
国内外の別：台湾

名称：半導体装置の製造方法、半導体装置の製造装置、半導体装置並びに転写用部材
発明者：小林光
権利者：小林光、株式会社 KIT
種類：物、生産方法
番号：第 I555077 号
取得年月日：2016 年 10 月 21 日
国内外の別：台湾

〔その他〕

ホームページ： <http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 光 (KOBAYASHI, Hikaru)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：90195800

(2) 研究分担者

松本 健俊 (MATSUMOTO, Taketoshi)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：20390643
今村 健太郎 (IMAMURA, Kentaro)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：60591302