

令和 3 年 5 月 30 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05008

研究課題名(和文) 低コストSi太陽電池のためのウェットプロセス電界効果パッシベーション膜の開発

研究課題名(英文) Development of field-effect passivation layer prepared by wet-process for cost effective silicon solar cells

研究代表者

渡邊 良祐 (Watanabe, Ryosuke)

弘前大学・理工学研究科・助教

研究者番号：70557735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池表面での電流損失を抑制する表面パッシベーション膜を用いて、変換効率の向上が期待できる。アルミナは、負の固定電荷による電界効果パッシベーション膜として機能するため、本研究課題でウェットプロセスによる安価かつ簡便なアルミナパッシベーション膜の作製と、その成膜条件の検討を行った。試料焼成温度500 から600 でライフタイムの大幅な延長が見られ、界面準位密度も十分低い値となった。一方、試料作製後1週間で、ライフタイムは膜作製当日から6割程度低下した。このとき界面準位密度が増大する傾向が見られた。これまで2 nm程度であった膜厚をより厚くすることで、良好なパッシベーション特性を得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコン太陽電池は出荷シェアの9割近くを占めており、近い将来にわたって主流であり続けることが期待される。太陽電池の特性をより向上させることができる表面パッシベーション膜は、高い変換効率を持つ太陽電池に適用されているが、成膜、製造コストの問題により高価となる。本研究課題で検討しているゾルゲル法は、安価かつ簡便な成膜手法であるため、本手法で良好なパッシベーション膜を開発することで、高性能かつ安価な太陽電池の実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Conversion efficiency of the photovoltaics can be improved by introducing surface passivation layer. Alumina layer is act as field-effect passivation layer. In this study, we prepared alumina passivation layer by sol-gel wet process and evaluated the layer preparation conditions. The samples calcined around 500 to 600 shows longer minority carrier lifetime, and lower interface state density. On the other hand, the samples one week after calcination tend to reduce carrier lifetime value around 60%. At the same time, interface state density also increased. To overcome the issue, we prepared thicker layer (2 nm at initial condition) and we can obtain more better passivation quality.

研究分野：シリコン太陽電池、表面界面物性、薄膜

キーワード：シリコン太陽電池 表面パッシベーション ゾルゲル法 アルミナ 電界効果パッシベーション

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シリコン系太陽電池パッシベーション材料としてのアルミナ膜は、低い界面準位密度と大きな負の固定電荷の両方の特性を持ち、p型、n型基板の双方への適用が試みられている。このことは、一般に一方の基板へのみ適用される他の種類のパッシベーション膜と比べ優位である。ALD法で得られたアルミナ膜が最も表面再結合を抑制でき、一方、ゾルゲル法によるアルミナ膜は性能が劣る。本研究では、ゾルゲル法によるアルミナ膜のさらなる特性改善を目指した。簡便かつ低コストでの膜の作製を可能とすることで、量産型シリコン太陽電池への低コストでの導入が可能となり、資源節約を指向する社会に貢献することが期待できる。

アルミナによるゾルゲルパッシベーション膜では、パッシベーション特性が伸びない問題点があった。試料焼成時の雰囲気中に水蒸気を導入することにより、プリカーサの分解に必要なエネルギーを低減可能であることを示す論文があり、これを試みたところ界面準位密度が低下し、ライフタイムが延長した。膜の純度の向上との関連性も期待されるが原因は不明である。この原因を明確にすることで、膜のさらなる特性改善につなげ、本手法での良好なパッシベーション膜の実現を試みた。

### 2. 研究の目的

シリコン基板表面での光励起キャリアの再結合損失を抑制する、表面パッシベーション技術は、薄型化を指向する次世代太陽電池での光電変換効率向上に必要不可欠である。中でもアルミナは、界面準位密度の低減のみならず、その膜中に負の固定電荷を持つことで、表面の電子を反発させることにより良好なパッシベーション効果が得られることから注目されている。これまでに原子層堆積(ALD)法や化学気相成長(CVD)法により極めて良好なパッシベーション膜が得られているが、装置が高価で大がかりであるため太陽電池が高コスト化する問題点が残っている。一方で、スピコート法などのウェットプロセスによる製膜法を用いた場合、作製自体は安価かつ容易であるが、良好な膜は得られていない。本研究では、作製が容易であるゾルゲル溶液のスピコートにより、良好な特性を持つアルミナパッシベーション膜を製膜し、低コストでのシリコン太陽電池の高効率化を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 水蒸気雰囲気下で焼成したアルミナ膜のパッシベーション特性

この実験ではアルミナ溶液原料としてアルミニウムイソプロポキシド( $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ )を使用した。これをトルエンに溶解させアルミナプリカーサ溶液を作製し、スピコート後に焼成することでアルミナ膜を作製した。ここでは、 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 粉末 1g をトルエン 10ml で溶解させた。しかしこの溶媒だけで溶解させることは難しいため、アセチルアセトン 1ml を用い 80 1h の攪拌を行うことでアルミナプリカーサ溶液を作製した後、p-Si 基板上にスピコートし様々な雰囲気下で熱焼成を行うことでアルミナ膜を得た。

#### (2) アルミナ膜焼成後のパッシベーション特性経時劣化評価

この実験は、膜厚やプリカーサ溶液の組成が異なるアルミナ膜について、ライフタイムやC-V特性の成膜後の時間経過による変化を評価し、より経時劣化しづらいアルミナ膜を製膜することである。これまでの研究ではアルミナプリカーサ溶液の焼成時の昇華によって、膜厚が 2-3 nm と非常に薄くなっていた。ゾルゲル法でアルミナ膜を作製する場合はその他の作製方法に比べて粗く膜ができるため、大気中のイオン等の吸着によってアルミナの負の固定電荷を中和してしまう可能性がある。そのため膜厚を厚くして中和を防ぐ必要があると考えた。また溶媒に対して原料の溶解量を変化させることによって、濃度を変化させ、固定電荷密度や界面準位密度にどのような影響があるかを評価し、より優れたアルミナ膜の作製を目指した。ここでは様々な組成の溶液を用いて 500 ,60min の焼成によりアルミナ膜を作製し、キャリアライフタイムの比較と膜厚の測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 水蒸気雰囲気下で焼成したアルミナ膜のパッシベーション特性

キャリアガス雰囲気中で焼成を行った場合と、キャリアガスに水蒸気を混ぜて焼成を行った場合の比較を行ったグラフを図 1 に示す。焼成雰囲気の依存性に注目すると、各キャリアガス雰囲気中に水蒸気を混ぜて焼成を行った場合、ライフタイムが大きく伸びていることが分かる。窒素雰囲気中と比較して、大気中、酸素中の方がライフタイムが長いことから、生成された熱酸化膜がライフタイムに影響を及ぼしていると考えられる。焼成温度の依存性に注目すると、400

で焼成を行ったときよりも 500 で焼成を行った時の方がライフタイムが伸びている。したがって、500 で焼成した方がより大きいキャリアライフタイムが得られる。また C-V 測定より、図 2 に示すとおり窒素 500 と酸素 400、500 で焼成したアルミナ膜が負の固定電荷を持っていることが分かった。

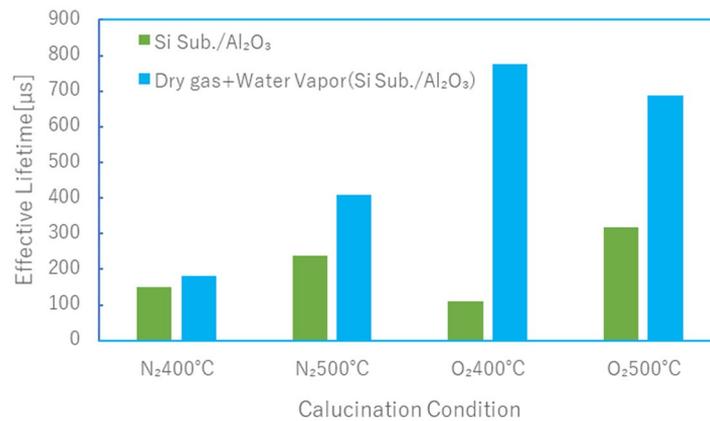


図 1 各焼成雰囲気でのキャリアライフタイムの比較

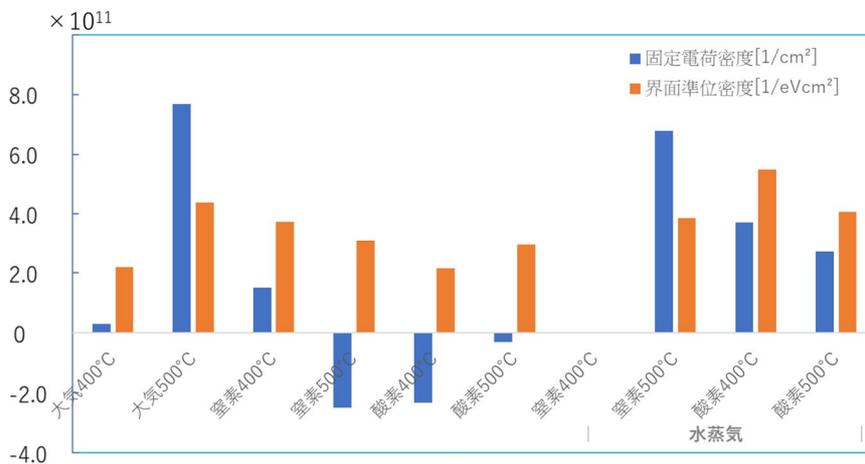


図 2 各焼成条件での固定電荷密度、界面準位密度

これより、ライフタイムの伸びに比例して概ね固定電荷密度が増加している。しかし、同様にライフタイムの伸びに比例してほとんどの焼成雰囲気下で界面準位密度も増加しているのが分かる。一般的に、ライフタイムの伸びに比例して固定電荷密度が比例し、また界面準位密度は反比例すると考えられる。今回の実験で得た値は、特に界面準位密度についてそのような傾向があまり見られないが、その原因は不明である。考えられることは、上記の C-V 特性結果から、今回評価できなかった界面準位の存在が確認できるため、膜作製時に混入した不純物、アルミナブリカーサ溶液の劣化、酸化膜付着による影響が表れたと考えられる。

## (2) アルミナ膜焼成後のパッシベーション特性経時劣化評価

本実験では、引き続きアルミニウムイソプロポキシド(Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>)を使用した。この粉末を表 1 のようにトルエン、エタノールに溶解させ、溶液を作製した。また、溶解量を増すためのキレート剤としてアセチルアセトンを使用した。各溶液の組成対応について表 1 に示す。

表 1 使用した各溶液の組成

溶液A	トルエン10ml、アセチルアセトン1ml、Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> 粉末0.10g
溶液B	トルエン10ml、アセチルアセトン2ml、Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> 粉末0.75g
溶液C	SiO <sub>2</sub> 膜用ディップコート剤(高純度科学研究所、Si-05S)
溶液D	エタノール10ml、アセチルアセトン2ml、Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> 粉末0.24g
溶液E	溶液C 1ml+溶液D 3ml
溶液F	溶液C 1ml+溶液D 2ml
溶液G	溶液C 1ml+溶液D 1ml

図 3 より、アルミニウムイソプロポキシドの溶解量を変化させていった場合のライフタイムでは、より原料を多く溶解させた場合の方が、ライフタイムが伸びている。また、溶媒としてエタノールとトルエンを用いたところ、トルエンの方がより多くの原料を溶解させることができ、ライフタイムも伸びることが確認できた。また表 2 に示すように膜厚を評価したところ、溶液 A よりも原料を多く溶解させた、溶液 B を用いたアルミナ膜の方が膜厚が厚くなる傾向が分かる。

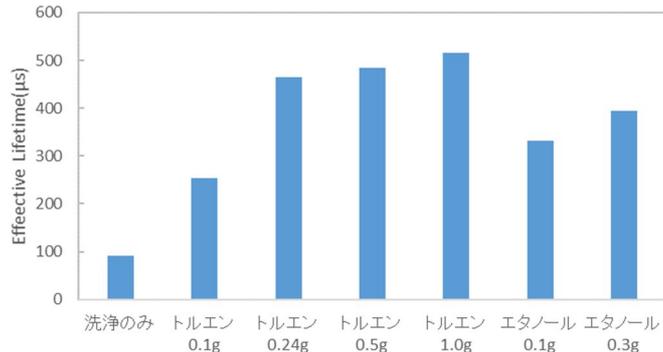


図 3 アルミナ原料の溶解量とキャリアライフタイムの比較

表 2 各溶液を用いて作製した試料の膜厚

	膜厚[nm]
溶液A	2
溶液A 3層	13
溶液B	20
溶液B 3層	35
溶液C	250
溶液E	32
溶液F	33
溶液G	32

以下、試料焼成後のライフタイムの時間変化について評価した。溶液ごとのライフタイム測定結果の比較を行ったグラフを図 4 に示す。膜作製当日のライフタイムに注目すると、溶液中の  $\text{SiO}_2$  の割合が小さいほど、ライフタイムは伸びていることが分かる。これは、 $\text{SiO}_2$  のみの膜のライフタイムがアルミナ膜と比較して小さいことが影響していると考えられる。ライフタイムの 1 週間の変化に注目すると、溶液 A、E、F、G は 1 週間経過後のライフタイムは膜作製当日の約 4 割程度になっているが、溶液 B の 1 週間経過後のライフタイムは膜作製当日の 7 割になっていた。このことから、原料の溶解量を増やすことによって膜厚を厚くする方法で経時劣化を抑えることができる。

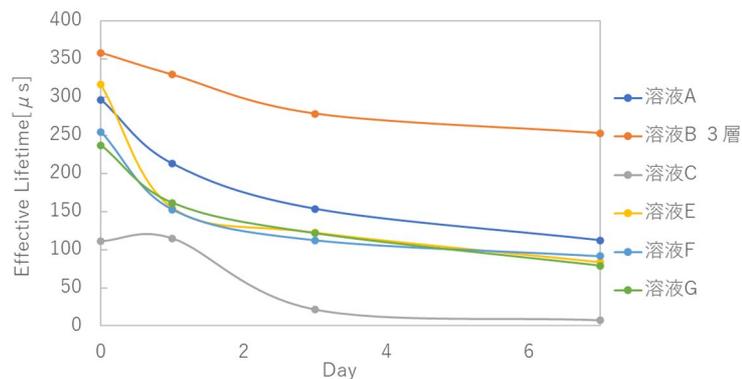


図 4 キャリアライフタイムの試料作製後時間経過依存性

ライフタイムとパッシベーション膜の固定電荷密度、界面準位密度の対応を調べるため、各溶液でアルミナ膜を作製し、C-V 測定を行った。ここでは 1 週間の C-V 測定の時間経過による変化を測定した。測定結果を図 5、図 6 に示す。溶液 B、溶液 E を用いて作製した膜が負の固定電荷を持っていることが分かった。固定電荷密度に注目すると、1 週間で大きな値の変化は見られなかった。またこれらの溶液について、得られた固定電荷量は少なかった。界面準位密度に注目すると、膜厚の薄い溶液 A は 1 週間経過後に大きくなっているが、膜厚の厚い溶液 B、C、E には 1 週間経過後に大きな変化は見られなかった。

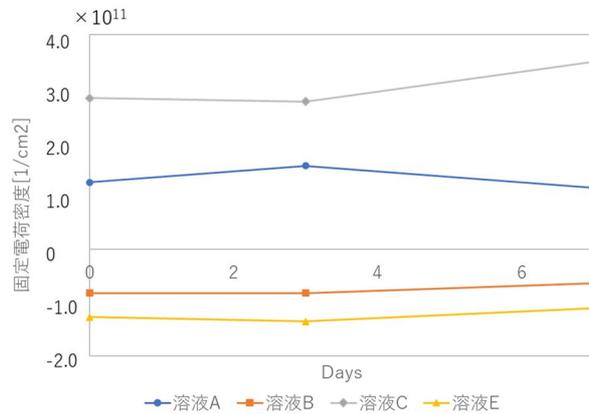


図5 固定電荷密度の試料作製後時間経過依存性

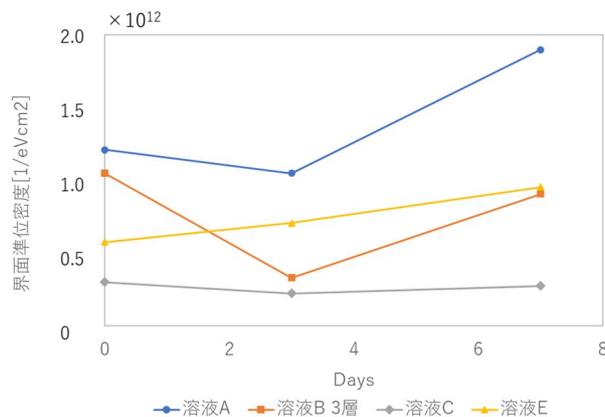


図6 界面準位密度の試料作製後時間経過依存性

膜厚が厚い試料が作製できる溶液 B 3 層、溶液 E、溶液 F、溶液 G に関しては、負の固定電荷を持っていることが分かったため、スピンコート法とゾルゲル法を用いてアルミナ膜を作製する際に負の固定電荷密度を得るためにはある程度の膜厚が必要と考えられる。

溶液 B を用いたアルミナ膜が、1 週間経過後のライフタイムが膜作製当日の 7 割程度となり、最もライフタイムの減少が見られなかった。また、プリカーサ溶液中の SiO<sub>2</sub> の割合が大きくなるほど、膜作製当日のライフタイムは低下した。また、膜厚が薄くなる原因として、焼成時にアルミナプリカーサ溶液が昇華してしまっているからであると考え、Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> からアルミニウムアセチルアセトナートに変更を試みたが、昇華を防ぐことはできなかった。

固定電荷密度に関しては、1 週間ではっきりとした劣化を確認することはできなかった。界面準位密度に関しては、溶液 A については 1 週間後に値が大きくなっており劣化傾向が見られた。他の溶液を用いて作製した膜については、1 週間で劣化を確認することはできなかった。アルミナプリカーサ原料の溶解量を増やしスピンコートを複数回行うことで膜厚を増大させた試料や、アルミナプリカーサ溶液に SiO<sub>2</sub> ディップコート剤を混ぜたものに関しては、負の固定電荷を得ることができた。

ライフタイム劣化の様子を試料焼成後 1 週間観察したところ、溶液 A については、ライフタイムは膜作製当日の 4 割程度に低下した。その際、固定電荷密度には変化が見られなかったが、界面準位密度は大きくなり関連性が見られた。他の溶液については、一週間後にライフタイムは膜作製当日の 4~7 割程度まで低下したが、固定電荷密度や界面準位密度についてはあまり変化が見られなかった。本研究では膜厚を 30 nm 程度以上に厚くすることによって、p-Si 基板上的アルミナ膜に対して負の固定電荷や良好な C-V 特性グラフを得ることができることが確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 渡邊 良祐、小山 翼、齋藤 洋司	4. 巻 118
2. 論文標題 ウェットプロセスによる裏面アルミナパッシベーション膜の評価	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 43-46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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15件（うち招待講演 3件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福田陽樹，中島義治，氷室貴大，渡邊良祐，齋藤洋司
2. 発表標題 スピコート法で形成したアルミナ膜のシリコン表面パッシベーション効果に関する研究
3. 学会等名 日本材料科学会2020年度学術講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大石凌也，渡邊良祐
2. 発表標題 仕事関数測定のためのケルビンプローブの試作
3. 学会等名 日本材料科学会 第3回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梶谷翔太，佐藤空，渡邊良祐
2. 発表標題 ウェットプロセスによる酸化モリブデン-シリコンヘテロ接合型太陽電池の電気的特性評価
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

1. 発表者名 渡邊良祐
2. 発表標題 ウェットプロセスを用いた シリコン太陽電池の特性改善
3. 学会等名 日本材料科学会 第3回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊良祐
2. 発表標題 シリコン系太陽電池における表面改質による性能向上技術の進歩
3. 学会等名 第8回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊良祐
2. 発表標題 太陽電池のこれまでとこれから
3. 学会等名 2020年度応用物理学会東北支部公開講演（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島義治，氷室貴大，渡邊良祐，齋藤洋司
2. 発表標題 スピンコート法で形成したアルミナ膜のシリコン表面パッシベーション効果に関する研究
3. 学会等名 日本材料科学会2019年度学術講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊良祐
2. 発表標題 太陽電池の高効率化～パッシベーション，プラズモニクス，メタマテリアルの視点から～
3. 学会等名 第5回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊良祐
2. 発表標題 薄膜、界面デバイスの表面改質による特性改善
3. 学会等名 日本材料科学会 第2回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉魁翔、渡邊良祐
2. 発表標題 ゾルゲル法を用いたアルミナパッシベーション薄膜の作製と評価
3. 学会等名 日本材料科学会 第2回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大石凌也、渡邊良祐
2. 発表標題 スピコートアルミナ膜のケルピン法による特性評価
3. 学会等名 日本材料科学会 第2回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島義治, 氷室貴大, 齋藤洋司, 渡邊良祐
2. 発表標題 スピコート法で形成したアルミナ膜のシリコン表面パッシベーション効果に関する研究
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 渡邊良祐
2. 発表標題 ウェットプロセスによるSi太陽電池のアルミナパッシベーション膜
3. 学会等名 日本材料科学会 第1回 北海道・東北支部材料科学コロキウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊良祐, 小山翼, 齋藤洋司
2. 発表標題 ウェットプロセスによる裏面アルミナパッシベーション膜の評価
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryosuke Watanabe
2. 発表標題 Alumina passivation films for Si solar cells prepared by sol-gel wet process
3. 学会等名 平成30年度4校学術交流会
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
研究協力者	齋藤 洋司  (Yoji Saito)	成蹊大学・理工学研究科・教授  (32629)	

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
---------	---------