

平成22年6月2日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19206001
 研究課題名（和文） 固定電荷制御による新型シリコンヘテロ接合太陽電池の研究
 研究課題名（英文） Study of Novel Silicon Heterojunction Solar Cells with Controlled Fixed Charge
 研究代表者
 小長井 誠（KONAGAI MAKOTO）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：40111653

研究成果の概要（和文）：

新しいヘテロ接合構造を提案することによって、シリコン太陽電池の変換効率向上に関する研究を行った。その結果、基板にp形Si、ワイドギャップn形層に微結晶3C-SiCを用いて、a-AlO₃を裏面パッシベーションに用いたポイントコンタクトセルで、世界で初めて16%を超す変換効率を達成した。また、p形Siの光照射側にn形微結晶Si/アンドープSiO₂界面層を、裏面にp形微結晶SiO₂を用いた新型ヘテロ接合Si太陽電池により18.5%の変換効率を得るなど、ほぼ変換効率目標を達成した。

研究成果の概要（英文）：

Novel Si heterojunction solar cells were proposed to improve the energy conversion efficiency of conventional Si solar cells. For p-type Si solar cells with a widegap n-type microcrystalline 3C-SiC as an emitter layer and with an amorphous AlO₃ as a backside passivation layer, an efficiency of 16 % was demonstrated for the first time in the world. Furthermore, very high efficiency of 18.5% has been achieved for a novel solar cell with a configuration of n-type microcrystalline Si/undoped-SiO₂/ p-type Si wafer/ p-type microcrystalline SiO₂ back contact. Almost all research targets were met by FY2009.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,800,000	5,040,000	21,840,000
2008年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2009年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
年度			
年度			
総計	37,400,000	11,220,000	48,620,000

研究分野：固体電子工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・応用物性・結晶工学

キーワード：太陽光発電、太陽電池、ヘテロ接合

1. 研究開始当初の背景

現在、世界各国で太陽電池開発に関するロードマップが作成され、エネルギー変換効率が高く、しかも低コスト製造が可能な太陽電

池開発が進められている。これらのロードマップから読みとれるものは、①2030年頃になると、世界で年間100GW以上の太陽電池製造が必要となること、②従来技術では、こ

れに要する Si 原料は 100 万トン以上と膨大な量となるため、2030 年には厚さ 50 μm の超薄型 Si 太陽電池で 25%以上のエネルギー変換効率の達成が求められていること、などである。

これまで非常に高価な FZ(Floating Zone)法による厚さ 400 μm の Si を用いて、エネルギー変換効率 24%が達成された例はあるが、本研究では、厚さ 100 μm の比較的安価な CZ法による Si ウェハを用いて目標を達成する点で、極めて挑戦的である。現在、厚さ 100 μm の CZ ウェハを用いた Si 太陽電池に関する研究は、この分野における世界中の研究者の最重要課題となっており、開発競争が非常に活発化しているが、まだ開発の初期段階にあり、論文誌等での報告例はほとんどない。わが国が太陽電池開発で世界をリードしていくため、画期的な Si 太陽電池技術の提案が求められている。

2. 研究の目的

申請者が世界で初めて実現した低温成長微結晶 3C-SiC (cubic SiC) やアモルファス SiO₂ を界面層に使い、さらに新規な固定電荷制御パッシベーション膜を開発することにより、3年間の研究期間内に、厚さ 100 μm の新型シリコンヘテロ接合太陽電池で、エネルギー変換 20%以上を目指す。

従来型シリコン太陽電池のエネルギー変換効率は、極限的にはオージェ再結合で決まっており、これを克服するアイデアがなければ、20%以上の高効率化は実現できない。本研究では、オージェ再結合の壁をクリアするため、従来 300-400 μm であった Si ウェハの厚さを 100 μm とし、オージェ再結合を大幅に減少させる。またウェハを 100 μm と薄くすると、ウェハ表面や裏面での表面再結合が特性を制限するようになる。本研究では、微結晶 3C-SiC やアモルファス a-SiO₂, AlN を用いた超高品質ヘテロ接合を形成することにより表面再結合速度の大幅な低減を図る。さらに、表面保護膜 (パッシベーション膜) 内に固定電荷を導入し、一層の表面再結合速度の低減を図る。これにより、10cm/s 以下の表面再結合速度を実現する。

3. 研究の方法

(1) デバイス構造の最適化

まず、エネルギー変換効率の向上を目指した複数の新型ヘテロ接合太陽電池の構造を提案するとともに、デバイスシミュレーションを取り入れ、理論と実験データを比較することにより最適化を図る。

(2) 新型ヘテロ接合のデバイス物理と製膜技術開発

研究代表者は、準備研究において原料にト

リメチルアルミニウムと二酸化炭素を用いて、VHF-PECVD 法によりアモルファス AlO₃ を製膜すると、膜中には、負の固定電荷が多量に含まれ、p 形ウェハのパッシベーション膜として、非常に優れた特性を有していることを見出した。本研究課題では、a-AlO₃ の負の電荷発生メカニズムを解明するとともに、実用化に向けて、熱的耐性を試験し、より高温プロセスに耐える条件を探る。また界面準位低減のメカニズムを解明する。

さらに基板に p 形 Si、ワイドギャップ n 形層に微結晶 3C-SiC を用いて、a-AlO₃ を裏面パッシベーションに用いたポイントコンタクトセルを試作し、界面層ならびに a-AlO₃ パッシベーション膜、さらには、ポイントコンタクト構造の最適化により、エネルギー変換効率 20%を達成する。

(3) ヘテロ界面ならびに a-AlO₃/Si 界面の評価

新型ヘテロ接合太陽電池の p 形 a-SiO₂ ならびに n 形 3C-SiC 層は、10nm 程度の極薄膜である。また、界面に挿入するバッファ層の厚さは数 nm である。このようにわずか 10nm 程度であっても、この薄膜の品質ならびに界面特性が太陽電池特性を大きく支配している。そこで透過電子顕微鏡やアドミッタンス法により、ヘテロ界面の評価を行う。

4. 研究成果

(1) はじめに

太陽光発電のさらなる普及のため、Si 太陽電池のコスト削減が求められている。コスト削減のためには Si 使用量の削減が重要であり、Si 基板の薄型化が必須である。図 1(○)に示すように、従来型の太陽電池では、基板を薄型化すると変換効率が低下する。これは基板裏面側の界面再結合の影響である。そのため、薄型かつ高効率な Si 太陽電池の実現のためには、基板裏面側の再結合を抑制する必要がある。図 1(▲)は裏面にパッシベーション膜を使用した場合の変換効率であり、適切なパッシベーション膜を用いることで薄型かつ高効率を実現できることが分かる。

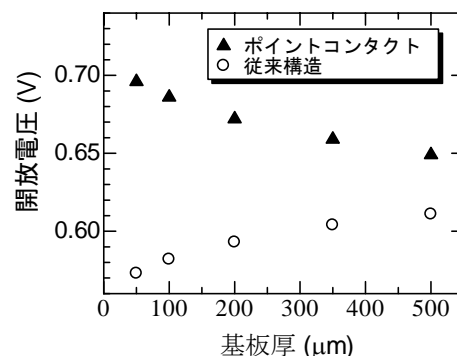


図 1 単結晶 Si 太陽電池の開放電圧の基板厚依存性

パッシベーション膜による表面不活性化のメカニズムは以下の2つである。

- I 界面準位密度の低減
- II 固定電荷による電界効果パッシベーション

本研究ではIIに注目した。電界効果パッシベーションは、図2に示すように、固定電荷による電界により、パッシベーション膜/Si界面から少数キャリアを遠ざけ、再結合を抑制する方法である。通常、Si太陽電池にはp型Si基板が用いられているため、少数キャリアである電子を追い返すために、負の固定電荷を持ったパッシベーション膜が必要である。

負の固定電荷を持つパッシベーション膜としては、 Al_2O_3 が最も有力な候補であり、本研究ではプラズマ化学気層堆積(PECVD)法に注目した。PECVD法は、薄膜Si太陽電池の生産に使用されており、高速、大面積製膜が可能である。また、PECVD法では原料ガスをプラズマにより分解するため、組成比などの自由度が高いという利点がある。中でも、高周波(VHF)PECVD法は、製膜速度が速く、ダメージが少ないため、本研究ではVHFPECVD法を用いて負の固定電荷をもつ $a-Al_{1-x}O_x:H$ を作製した。

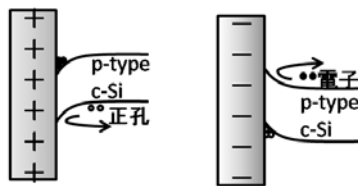


図2 電界効果パッシベーション

(2)負の固定電荷をもつ $a-Al_{1-x}O_x:H$ 膜の作製製膜の条件は表1に示すとおりである。

表1 製膜条件

TMA 流量	0.30 sccm
H ₂ 流量	100 sccm
CO ₂ 流量	1.4~7 sccm
電極間距離	3 cm
プラズマ電力密度	13 mW/cm ²
基板温度	150~210 °C
製膜圧力	25~150 Pa
製膜時間	0.25~12 min

使用ガスには二酸化炭素、水素、トリメチルアルミニウム(TMA)を用い、トリメチルアルミニウムと二酸化炭素の原料比を変化させることにより、 $a-Al_{1-x}O_x:H$ 膜の組成を変化させた。図3は原料比を変化させたときの表面再結合速度を表したものである。CO₂/TMA

を高くすることによりアニール後の表面再結合速度が大幅に減少した。フォーミングガス(N₂ 97%、H₂ 3%)雰囲気中で450°C程度のアニールによる表面再結合速度の大幅な減少は負の固定電荷の発生によるものではないかと考えたため、Si基板上に作製した $a-Al_{1-x}O_x:H$ 膜を用いてMISダイオードを作製し、CV測定を行った。

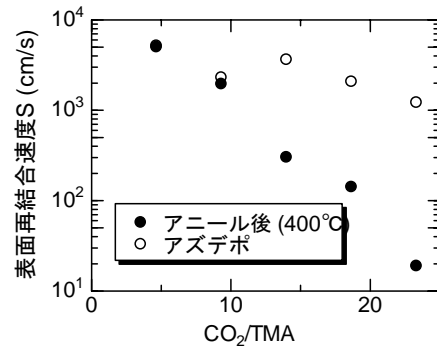


図3 $a-Al_{1-x}O_x:H$ 膜の組成とp形c-Siの表面再結合速度

図4にアニール前後のCV特性を示す。図4に示されたとおり、CV特性がアニールにより正方向にシフトしたことからアニールにより負の固定電荷が生じたと考えられる。フラットバンドシフトより求めた負の固定電荷密度は $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 程度である。

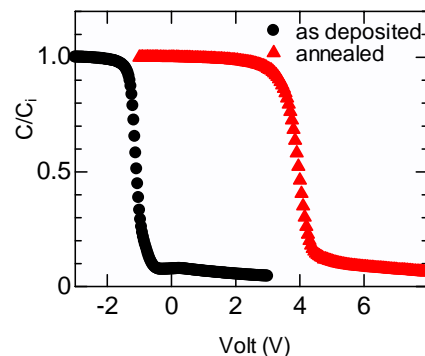


図4 $Al/a-Al_{1-x}O_x:H/c-Si(p\text{-type})/p++\mu c-Si/Al$ ダイオードのCV特性

図5は $a-Al_{1-x}O_x:H$ 膜の固定電荷とp形結晶Siの表面再結合速度の関係を表したものである。実線は欠陥密度 $10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ (捕獲断面積は電子、正孔ともに 10^{14}cm^2)のときの固定電荷と表面再結合速度との理論曲線である。アニール温度を上昇させることにより、負の固定電荷量が増加し、それに伴い表面再結合速度が減少しているが、アニール温度が高くなると、負の固定電荷の増加に対して表面再結合速度の減少が鈍くなる。これは、図

4のCV曲線の傾きから分かるように、欠陥密度が増加しているためと考えられる。理論曲線との比較からアズデポでの欠陥密度は $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ より低く、アニール温度が 425°C 以上では $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ より高いと考えられる。

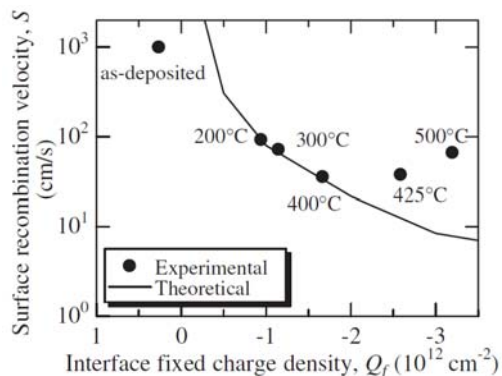


図5 表面再結合速度と固定電荷の関係

以上のように、組成制御とアニール条件を制御することにより、負の固定電荷を持つ $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜の作製に成功した。作製した $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜は p 形 Si 基板 (抵抗率 $10 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 、面方位 (100)、厚さ $550 \mu\text{m}$) に対して表面再結合速度で 9.8 cm/s という極めて小さな値が得られた。

アニールによる負の固定電荷の発生の原因を探るため、アニール前後の $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜の弾性反跳検出分析 (ERDA)、ラザフォード後方散乱法 (RBS) による組成分析、および透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を行った。図6に TEM の観測結果、図7に ERDA と RBS の測定結果を示す。

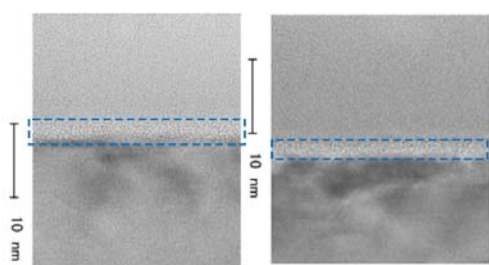


図6 ERDA と RBS による $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜の組成分析結果

図6のTEMによる断面観察を見ると、 $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜と c-Si 界面に SiO_2 界面層が数 nm 程度存在しており、その界面層の膜厚がアニールにより小さくなっている。また、図7のERDAとRBSによる組成分析の結果を見ると、界面層の厚さの減少だけでなく、界面付近の水素の含有量がアニールにより激減し

ていることがわかる。

欠陥密度の増加は界面付近での水素が脱離したことによるダンリングボンドの増加が考えられる。負の固定電荷量は膜厚に依存しないことから、負の固定電荷は界面に存在しており、界面 SiO_2 層の変化および水素量の減少が大きな役割を果たしていると考えられるが、より詳細な解析が今後必要と考えられる。

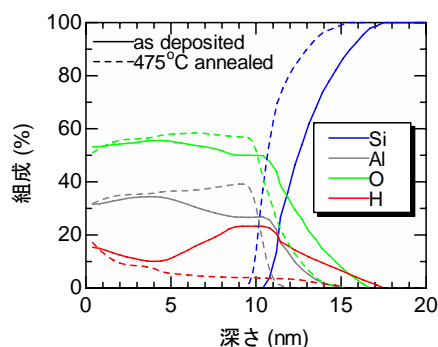


図7 ERDA と RBS による $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜の組成分析結果

(3) $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜を用いた結晶 Si 太陽電池の作製

十分なパッシベーション効果が得られるようになったため、 $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜を用いた結晶 Si 太陽電池の作製プロセスの開発を行った。作製した太陽電池の構造は、図8に示す通りである。表面の n 層には微結晶 3C-SiC を用いたヘテロ構造となっており、一般的に作製されている太陽電池のように拡散プロセスを用いないので、全プロセスを通して 500°C 以下と比較的低温で作製可能であり、薄型基板や CZ 基板にも向いている。

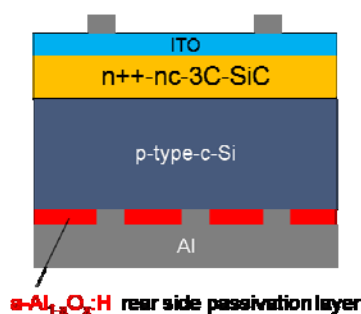


図8 作製した太陽電池の構造図

裏面には $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜を RIE で開口したポイントコンタクト構造を用いた。通常 Si 太陽電池のポイントコンタクト構造の作製にはフォトリソグラフィが用いられているが、

RIE はドライプロセスであり、ハードマスクを使用することが可能であり、フォトリソグラフィと比べて簡便であるというメリットを持つ。

作製した太陽電池の電流-電圧特性を図 9 に示す。比較のため、 $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜を用いず全面 Al 電極としたもの、すでに製膜条件が確立されている $a\text{-Si}$ パッシベーション膜を用いたものも作製した。その結果、Al 全面電極のものは、開放電圧 $V_{oc}=578\text{mV}$ であったが、 $a\text{-Si}$ を用いたものは $V_{oc}=623\text{mV}$ 、本研究で提案した $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜では、 $V_{oc}=630\text{mV}$ という良好な値を得ることができた。

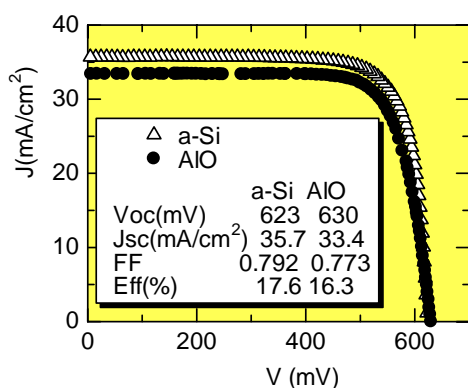


図 9 $a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜を用いた結晶 Si 太陽電池の特性。AlO の場合に、最大の開放電圧が得られた。

(4) p 形微結晶 SiO を裏面コンタクトに用いたヘテロ接合太陽電池

裏面パッシベーション膜の一つとして、p 形微結晶 SiO を全面裏面コンタクトに用いたセルを作製した。構造を図 10 に示す。

その結果、面積 1cm^2 のセルで変換効率 18.5% という非常に高い変換効率を達成した(図 11)。これは、裏面パッシベーション膜としての p 形微結晶 SiO の有効性を示したものであり、世界で初めて見出した効果である。

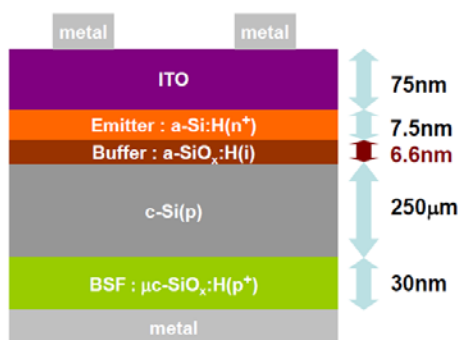


図 10 p 形微結晶 SiO を裏面コンタクトに用いたヘテロ接合太陽電池

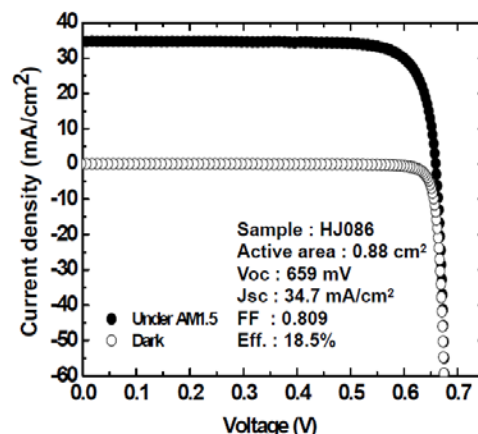


図 11 図 10 に示した構造のヘテロ接合型 Si 太陽電池の暗状態、光照射下の電流-電圧特性。エネルギー変換効率 18.5%(本研究で達成した最高効率)。

(5) 今後の課題

$a\text{-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{:H}$ 膜のさらなるパッシベーション効果向上のために、負の固定電荷の発生メカニズムをより詳細に解析する必要がある。負の固定電荷は結晶 Si との界面に存在していることは分かっているので、界面層のみを作製し、ERDA や RBS、TEM、ATR(減衰全反射)-FTIR(フーリエ変換型赤外分光法)、CV 測定等により界面の解析を行う。また、界面構造により負の固定電荷量を制御し、表面再結合速度の更なる低下を狙う。

開放電圧と曲線因子が十分に高い値を達成できたら、基板の薄型化に伴い減少した短絡電流を向上させるため、テクスチャの形成を行う。これらの課題が解決されれば、最終的に、開放電圧 720 mV、短絡電流密度 42 mA/cm^2 、曲線因子 0.81、変換効率 24%を狙うことが可能との結論を得た。

5. 主な発表論文等

(下線は、研究代表者、研究分担者及び連携研究者)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Shinsuke Miyajima, Junpei Irikawa, Akira Yamada, and Makoto Konagai

“High Quality Aluminum Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells Deposited by Parallel-Plate Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, Applied Physics Express 3 (2010) 012301 (3 pages)査読有

② Jaran Sritharathikhun, Fangdan Jiang, Shinsuke Miyajima, Akira Yamada, and Makoto Konagai

“Optimization of p-Type Hydrogenated Microcrystalline Silicon Oxide Window Layer for High-Efficiency Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells”, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009) 101603 (5 pages) 査読有

③ Amornrat Limmanee, Tsutomu Sugiura, Hiroshi Yamamoto, Takehiko Sato, Shinsuke Miyajima, Akira Yamada, and Makoto Konagai.

“Boron-doped Microcrystalline Silicon Oxide Film for Use as Back Surface Field in Cast Polycrystalline Silicon Solar Cells”, Japanese Journal of Applied Physics, Volume: 47 Issue: 12 Pages: 8796-8798 (2008) 査読有

④ Shinsuke Miyajima, Makoto Sawamura, Akira Yamada, Makoto Konagai.

“Properties of N-type Hydrogenated Nanocrystalline Cubic Silicon Carbide Films Deposited by VHF-PECVD at a Low Substrate Temperature”, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 354, Issues 19-25, 1 May 2008, Pages 2350-2354 査読有

⑤ Shinsuke Miyajima, Makoto Sawamura, Akira Yamada, and Makoto Konagai,

“Effect of Plasma Power on Structure of Hydrogenated Nanocrystalline Cubic Silicon Carbide Films Deposited by Very High Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition at a Low Substrate Temperature” Japanese Journal of Applied Physics Vol. 47, No. 5, 2008, pp. 3368-3371 査読有

⑥ Chandan Banerjee, Jaran Sritharathikhun, Akira Yamada and Makoto Konagai,

“Fabrication of heterojunction solar cells by using microcrystalline hydrogenated silicon oxide film as an emitter”, Journal of Physics D- Applied Physics, 41 (18): Art. No. 185107, Sep 21 (2008) 査読有

[学会発表] (計 10 件)

① Junpei Irikawa, Shinsuke Miyajima, Akira Yamada, Makoto Konagai,

“SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS WITH A HYDROGENATED AMORPHOUS ALUMINUM OXIDE REAR SURFACE PASSIVATION LAYER”, 18th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition, Jan 19-23, 2009, Science City Convention Center, Kollata, India

② Shinsuke Miyajima, Junpei Irikawa, Akira Yamada and Makoto Konagai

“Hydrogenated Aluminum Oxide Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Passivation of p-type Crystalline Silicon”, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC), Valencia, Spain, September 1-5, 2008

③ Jaran Sritharathikhun, Hiroshi Yamamoto, Shinsuke Miyajima, Akira Yamada and Makoto Konagai.

“Low-Temperature Deposited Hydrogenated Silicon Oxide Films and Their Applications to Silicon Heterojunction Solar Cells”, Renewable Energy 2008 (RE2008), Busan, Korea, October 13-17, 2008

[その他]

ホームページ : <http://solid.pe.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小長井 誠 (KONAGAI MAKOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 4 0 1 1 1 6 5 3

(2) 研究分担者

山田 明 (YAMADA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 4 0 2 2 0 3 6 3

宮島 晋介 (MIYAJIMA SHINSUKE)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号 : 9 0 4 2 2 5 2 6

阿部 克也 (ABE KATSUYA)

信州大学・工学部・准教授
研究者番号 : 7 0 3 3 4 4 9 8

(3) 連携研究者

なし