

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420282

研究課題名(和文) 金属仕事関数誘起高効率シリコンソーラーセルの研究

研究課題名(英文) study on high efficiency solar cell driven by metal workfunction

研究代表者

鮫島 俊之 (Sameshima, Toshiyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30271597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：2つのシリコン結晶表面低温パッシベーション手法を開発した：常温下酸素ラジカル処理と260℃、1.3MPa、3h水蒸気熱処理の組み合わせ、110℃加熱水中1hの熱処理。いずれも1nm級のパッシベーション酸化膜が形成され、表面再結合欠陥密度が低減し、実効少数キャリアライフタイムが向上した。特に加熱水処理は熱酸化膜並みの高い実効少数キャリアライフタイムが得られた。本技術を用いて金とアルミを用いたMIS型ダイオードを作成し良好なダイオード特性と、効率8～9%ソーラーセル特性を得た。

研究成果の概要(英文)：We developed two kinds of surface passivation technologies for crystalline silicon: a combination of oxygen radical treatment at room temperature with 260℃, 1.3MPa H₂O vapor heat treatment for 3 h and heat treatment in liquid water at 110℃ for 1h. Those treatment form 1 nm thick oxide layers at the silicon surfaces and reduce the density of surface recombination defects resulting in increasing the effective minority carrier lifetime. Especially the heat treatment in liquid water at 110℃ for 1h achieved the effective minority carrier lifetime as high as that of thermally grown oxide layer coating the silicon surfaces. MIS diodes were fabricated with those passivation technologies and Au and Al metals. Good diode characteristics were observed. Solar cell characteristics with efficiencies of 8-9% were also obtained.

研究分野：半導体物性 半導体デバイス 半導体プロセス工学 計測工学

キーワード：ソーラーセル パッシベーション膜 低温プロセス技術 キャリヤライフタイム マイクロ波吸収 加熱水 水蒸気熱処理 光誘起フリーキャリア

1. 研究開始当初の背景

金属/絶縁膜/半導体 (MIS) 構造のソーラーセルは PN 接合形成を要しない簡単な構造のソーラーセルとして古くから知られていた。しかし、光誘起キャリアを高濃度に維持し、かつ電流を効率よく取り出すための薄いパッシベーション絶縁膜の形成技術は十分確立されていなかった。そして広く普及している p n 接合ソーラーセルに比べ MIS 型ソーラーセルは未だに実用化に至っていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、異種金属間の仕事関数差を利用したソーラーセルの開発及び当該ソーラーセル開発に必要なトンネル伝導可能な薄いパッシベーション膜の形成技術の確立を目的としたものである。薄いパッシベーション膜形成技術を開発し、1 ms 以上の高い少数キャリアライフタイム τ_{eff} とソーラーセル効率 20% 実現を目標とした。パッシベーション評価技術には科研費 C 22560292 で開発したマイクロ波フリーキャリア吸収法を用いた。

3. 研究の方法

神奈川大学と協同で図 1 に示すスケジュールの研究実施体制を取った。

25 年度

(1) パッシベーション成膜担当：鮫島・蓮見 (農工大)

本目的のために開発した酸素ラジカル装置を用いて稠密薄膜酸化を試みる。他に、温水中酸化等探索活動を行い、1~1.5 nm パッシベーション絶縁膜の低温形成条件を見出す活動を行う。さらに、当研究室で開発した高圧水蒸気熱処理技術駆使してポストアニーリングを試み、低温短時間でパッシベーション膜の特性向上を図る。

(2) τ_{eff} 測定担当：鮫島・蓮見 (農工大)

科研費 C 22560292 により開発した多波長誘起キャリアライフタイム計測装置を活用して高い τ_{eff} を実現するパッシベーション成膜条件を見出す。

(3) パッシベーション膜構造解析担当：水野 (神奈川大)

ラマン散乱、透過型電子顕微鏡等を駆使して形成したパッシベーション膜の構造解析を行う。

(4) 電気特性担当：水野 (神奈川大)

パッシベーション膜の電気的特性を調査する。

26 年度

(1) 金属成膜担当：鮫島 (農工大)

パッシベーション薄膜上に金属を金属蒸着及びスパッタを用いて成膜する。低ダメージ金属成膜条件を確立する。

(2) パッシベーション効果調査担当：鮫島・蓮見 (農工大)

横方向キャリア拡散現象を用いたライフタ

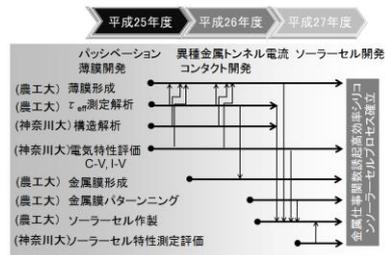


図 1 研究スケジュール

イム計測手法を用いて金属成膜時のシリコン表面のパッシベーション維持状態を詳細に調べる。 τ_{eff} が低下しない成膜条件を見出すことを目標にする。

(3) トンネル効果電気特性担当：水野 (神奈川大)

パッシベーション膜上に MOS キャパシタを作成し I-V 測定により、MIS ダイオード特性を調べ、大きなトンネル効果電流が流れる特性を調査する。

27 年度

(1) ソーラーセル作製担当：鮫島 (農工大)

薄いパッシベーション層上に二種類の金属を形成した片面構造ソーラーセルを作製する。そして本案の簡潔で高効率ソーラーセル技術の確立を目指す。

(2) 金属電極パターンニングシミュレーション担当：鮫島 (農工大)

裏面から光照射し、表面金属側に拡散する光誘起キャリアを効率よく捕獲するための電極の形状及び分布の最適化を検討する。

(3) パッシベーション効果調査担当：蓮見 (農工大) 継続

金属/パッシベーション膜/シリコンのパッシベーション最適組合せの調査継続を行う。

(4) ソーラーセル特性解析担当：水野 (神奈川大) 継続

金属/パッシベーション膜/シリコンのトンネル光誘起電流によるソーラーセル特性を詳細に測定解析する。

4. 研究成果

25 年度

(1) 酸素ラジカルを用いた薄いパッシベーション薄膜形成を検討した。図 2 に示すように 13.56 MHz RF インダクタンスカップリング型のプラズマ装置を開発した。プラズマを金属メッシュで閉じ込めることで、中性でエネルギーレベルの高い酸素ラジカルのみをプラズマ室から取り出して結晶シリコン試料に照射しシリコン表面に極薄酸化膜形成を狙った。その後高圧水蒸気熱処理を行って欠陥低減を行った。そしてマイクロ波フリーキャリア測定装置を用いて τ_{eff} 評価を行った。

n 型結晶シリコン基板を 1100°C の酸素雰囲気中で酸化して 100 nm 厚の熱酸化膜を表面と裏面に形成した。そして希釈フッ酸を用いて表面の熱酸化膜を除去してベアシリコン面を形成した。そして常温で表面に酸素ラジ

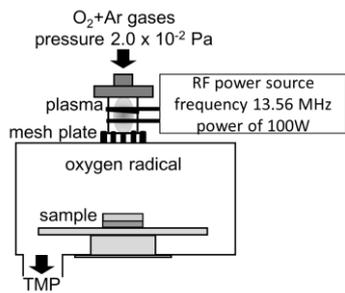


図2 酸素ラジカル照射
シリコン酸化薄膜形成装置

カルを照射した。表面の反射率スペクトルの解析の結果、図3に示すように1~9分間の酸素ラジカル処理により、1.1~0.2 nmの非常に薄い酸化膜が形成されていることがわかった。しかし、図4aに示すようにラジカル照射面に光を照射して測定した τ_{eff} は非常に小さかった。これはラジカル照射により少数キャリアの再結合欠陥が多く存在することを示している。本試料に1.3 MPa, 260°C, 3 h 高圧水蒸気熱処理を施した結果、図4bに示すように τ_{eff} は大きく増大した。高圧水蒸気熱処理により光キャリア再結合欠陥が低減できたことが分かった。また高圧水蒸気熱処理による薄い酸化膜厚の変化はなかった。 τ_{eff} の実験値を用いてキャリア拡散数値解析プログラムによるキャリア再結合速度 S の算定を行った。その結果、初期熱酸化膜/シリコン界面の S は3 cm/sと非常に

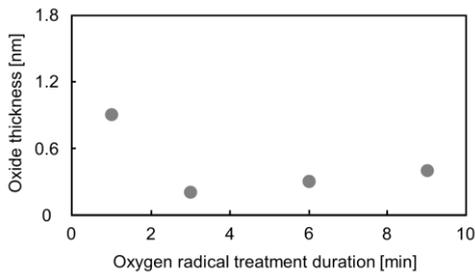


図3 酸素ラジカル照射時間と酸化膜厚の関係

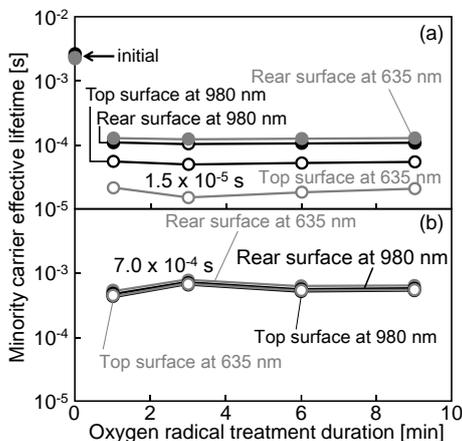


図4 ラジカル照射面及び裏面に635, 980 nm 光照射したときの τ_{eff}

小さかったのに対し、酸素ラジカル処理により形成した薄い酸化膜/シリコン界面の S は2600~3800 cm/sと非常に大きくなった。これに対し、高圧水蒸気熱処理後の S は58~100 cm/sと低下した。酸素ラジカルと高圧水蒸気熱処理の組み合わせにより薄いパッシベーション膜の形成を見出した。

26年度

(1) 酸素ラジカルと高圧水蒸気熱処理の組み合わせにより薄いパッシベーション膜を用いたMIS型ソーラーセルの作製を検討した。図5aに示した断面構造のようにパッシベーション薄膜上に金とアルミ金属ストリップを17 μ mギャップで形成した。そして熱酸化膜で覆った裏面側からAM1.5の光を照射して金とアルミ間の電流電圧特性を測定した。その結果図5bに示すように暗状態にて整流特性が得られた。金とアルミの仕事関数差によりシリコン中に内蔵電位が発生したことを示している。光照射のとき大きな光誘起電流と光誘起起電力の発生を確認した。光照射により裏面に発生したホール及びエレクトロンキャリアが表面に拡散し、シリコン中の内蔵電位によって分かれて起電力を発生させたことを示している。そして図6に示すソーラーセル特性を得た。効率9.6%が得られた。(2) 加熱水による新しいシリコン表面パッシベーション技術を開発した。図7に示す装置を開発した。110°Cの加熱水中に結晶シリコンを浸して1 h 加熱するものである。本技術の効果を調べるために熱酸化膜付きn型シリコン基板を用いた実験を行った。図8に示す

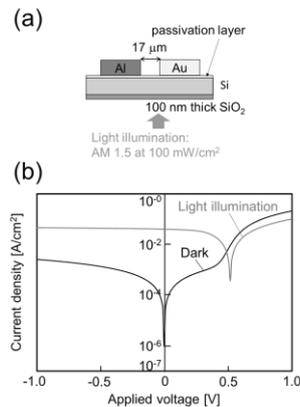


図5 MISダイオード断面構造(a)とJ-V特性(b)

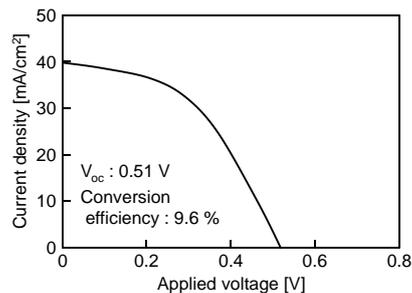


図6 MISダイオードのソーラーセル特性

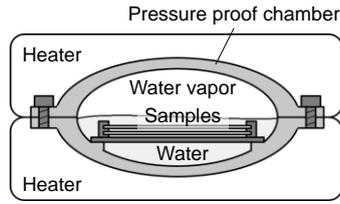


図7 加熱水処理装置概念図

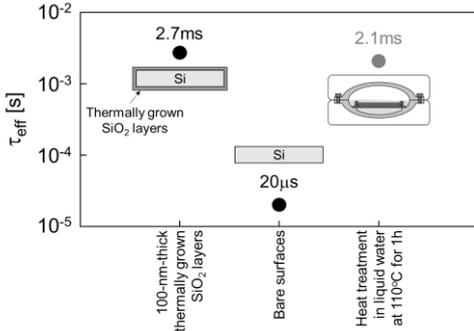


図8 熱酸化膜付、熱酸化膜除去時、加熱水処理時の τ_{eff} 変化

ように熱酸化膜はシリコン表面を良くパッシベーションするので τ_{eff} は 2.7 ms と大きかった。フッ酸を用いて熱酸化膜を除去するとシリコン表面にキャリヤ再結合欠陥が生じ、 τ_{eff} は $20\mu s$ に小さくなった。その後加熱水処理により 2.1ms に大きくなった。本加熱水処理が熱酸化膜と同レベルのパッシベーション効果があることが分かった。

27年度

(1) 加熱水によるシリコン表面パッシベーション技術を検討した。ラザフォード後方散乱及び水素前方散乱手法を用いて加熱水パッシベーション薄膜の構造解析を行った。図9に示すようにシリコン表面に約 0.7 nm の非常に薄いシリコン酸化膜層が形成されていることがわかった。自然酸化膜と同レベルの薄い酸化膜でありながら良好なパッシベーション特性を示す結果が得られたことは興味深い。2~17 Ωcm のシリコン試料の加熱水処理を行った。図10に示すように全ての抵抗率の場合に大きな τ_{eff} が観測された。抵抗率によらず加熱水処理によりシリコン表面

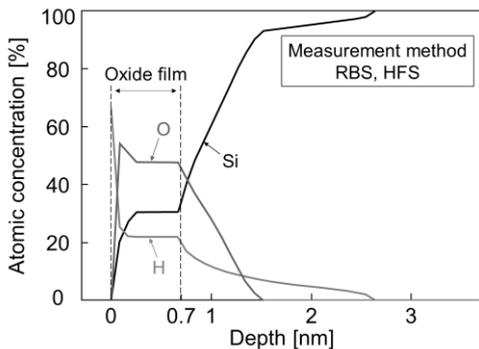


図9 ラザフォード後方散乱及び水素前方散乱による表面元素分布

のパッシベーションが達成されることが分かった。また試料を常温大気中に維持して τ_{eff} を調べた結果図11に示すように 1000 h 以上の長時間に渡って高い τ_{eff} が維持されることがわかった。また p 型シリコンにおいても τ_{eff} の増大を確認した。金とアルミ電極を加熱水処理パッシベーション膜上に形成することにより MIS ダイオードを作成した。図12に示すように、n 型(a), p 型(b)シリコン基板とも暗状態ダイオード特性と大きな光電流及び光起電力特性を示した。特に p 型シリコン基板のダイオード特性は良好であった。これはアルミ/パッシベーション膜/p 型シリコン界面に欠陥の少ない空乏層が形成

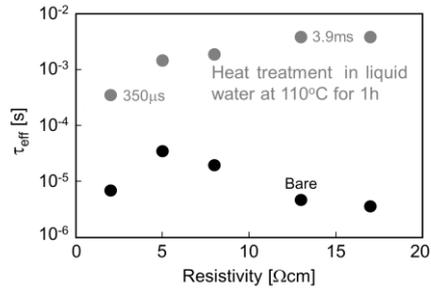


図10 2~17 Ωcm シリコン基板加熱水処理による τ_{eff} 変化

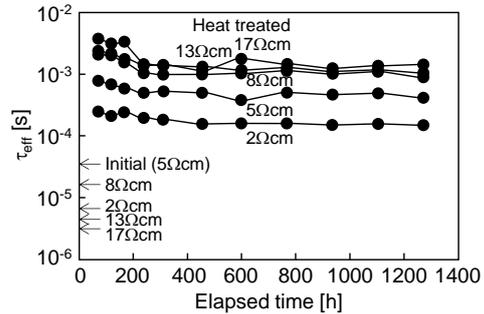


図11 2~17 Ωcm シリコン基板加熱水処理後 τ_{eff} の経時変化

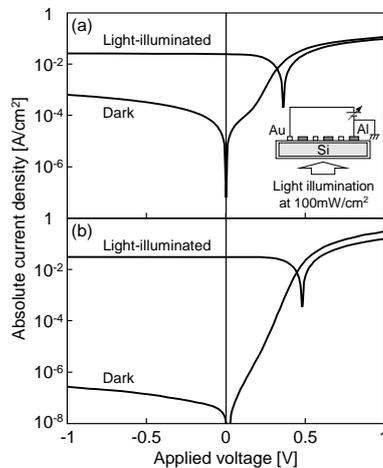


図12 パッシベーションした n 型(a), p 型(b)シリコン基板上に形成したMISダイオードの暗状態及び光照射時の J-V 特性

されたことを示している。図 13 のソーラーセルに示すように本技術を用いて 110°C の低温プロセスで 8.5% の効率のソーラーセル特性を得た。

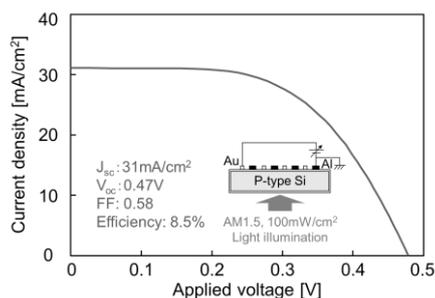


図 13 p 型シリコン基板に形成した MIS ダイオードのソーラーセル特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Nakamura, T. Motoki, J. Ubukata, T. Sameshima, M. Hasumi and T. Mizuno, Heat treatment in 110°C liquid water used for Passivating silicon surfaces, Applied physics A, 査読有, Vol. 122, 2016, 440
DOI: 10.1007/s00339-016-9976-z
- ② T. Sameshima and M. Hasumi, Behavior of Photo Induced Minority Carrier Lifetime in PN Junction with Different Bias Voltages, Energy Procedia, 査読有, Vol. 84, 2015, 110-117
DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.303
- ③ T. Nakamura, T. Sameshima, M. Hasumi, and T. Mizuno, Passivation of silicon surfaces by heat treatment in liquid water at 110°C, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, Vol. 54, 2015, 106503
DOI: 10.7567/JJAP.54.106503
- ④ T. Sameshima, T. Motoki, K. Yasuda, T. Nakamura, M. Hasumi, and T. Mizuno, Photoinduced carrier annihilation in silicon pn junction, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, Vol. 54, 2015, 081302
DOI: 10.7567/JJAP.54.081302
- ⑤ T. Sameshima, M. Hasumi, and T. Mizuno, Laser annealing of plasma-damaged silicon surface, Applied Surface Science, 査読有, Vol. 336, 2015, 73-78
DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.142
- ⑥ H. Abe, C. Akiyama, M. Hasumi, T. Sameshima, T. Mizuno, and N. Sano, Passivation of Silicon Surface by Laser Rapid Heating, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 査読有, Vol. 9, 2014, 143-146
DOI: 10.2961/jlmm.2014.02.0012
- ⑦ T. Sameshima, J. Furukawa, T. Nakamura, S. Shigeno, T. Node, S. Yoshidomi, and M. Hasumi, Photo induced minority carrier annihilation at crystalline silicon surface in metal oxide semiconductor structure, Jpn. J. Appl. Phys, 査読有, Vol. 53, 2014, 031301
DOI: 10.7567/JJAP.53.031301
- ⑧ S. Yoshidomi, M. Hasumi, T. Sameshima, Investigation of conductivity of adhesive layer including indium tin oxide particles for multi-junction solar cells, Appl. Phys. A, 査読有, Vol. 1770, 2014, 2113-2118
DOI: 10.1007/s00339-014-8415-2

[学会発表] (計 16 件)

- ① 鮫島俊之, 中村友彦, 蓮見真彦, PN 接合の電圧印加による光誘起少数キャリアライフタイム挙動の研究, 12th Thin Film Materials & Devices Meeting, 2015年10月30日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ② T. Nakamura, T. Sameshima, M. Hasumi, and T. Mizuno, Heat treatment in 110°C liquid water used for Passivating silicon surfaces, Active Matrix Flat Panel Displays, 2015年7月3日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ③ M. Hasumi, T. Sameshima, T. Motoki, T. Nakamura and T. Mizuno, Annihilation Properties of Photo-Induced Carrier in Silicon PN Junction, Active Matrix Flat Panel Displays, 2015年7月2日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ④ T. Sameshima and M. Hasumi, Behavior of Photo Induced Minority Carrier Lifetime in PN Junction with Different Bias Voltages, E-Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2015年5月13日, Lille(France)
- ⑤ T. Nakamura, T. Sameshima, M. Hasumi and T. Mizuno, Passivation of Silicon Surfaces by Treatment in Water at 110°C, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2015年4月9日, San Francisco(USA)
- ⑥ T. Nakamura, T. Sameshima, M. Hasumi, T. Mizuno, Passivation of silicon surfaces by heat treatment in liquid water at 110°C, 第 62 回応用物理学関係連合講演会, 2015年3月13日, 東海大学 (神奈川県平塚市)
- ⑦ 鈴木秀尚, 吉富真也, 中村友彦, 蓮見真彦, 鮫島俊之, 酸素ラジカルと高圧水蒸気熱処理によるシリコン表面のパッシベーション, 11th Thin Film Materials & Devices Meeting, 2014年10月31日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)

- ⑧ 中村友彦, 吉富真也, 蓮見真彦, 鮫島俊之, 高温水熱処理によるシリコン表面のパッシベーション, 11th Thin Film Materials & Devices Meeting, 2014年10月31日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ⑨ T. Nakamura, S. Yoshidomi, M. Hasumi, and T. Sameshima, Passivation of Silicon Surfaces by Heat Treatment in Boiled Water and its Application of Solar Cells, Active Matrix Flat Panel Displays, 2014年7月3日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ⑩ T. Sameshima, S. Yoshidomi, T. Nakamura, S. Shigeno, and M. Hasumi, Passivation of Silicon Surfaces by Oxygen Radical followed by High Pressure H₂O Vapor Heat Treatments and Its Application to Solar Cell Fabrication, Active Matrix Flat Panel Displays, 2014年7月3日, 龍谷大学アバンティ響都ホール (京都府京都市)
- ⑪ T. Sameshima, M. Hasumi, and T. Mizuno, Laser Annealing of Plasma-Damaged Silicon Surface, E-Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2014年5月29日, Lille (France)
- ⑫ J. Furukawa, S. Shigeno, S. Yoshidomi, T. Node, M. Hasumi, T. Sameshima, and T. Mizuno, Minority Carrier Annihilation at Crystalline Silicon Interface in Metal Oxide Semiconductor Structure, Materials Research Society, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2014年4月24日, San Francisco (USA)
- ⑬ T. Nakamura, S. Yoshidomi, M. Hasumi, T. Sameshima, and T. Mizuno, Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films by Microwave Heating, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2014年4月24日, San Francisco (USA)
- ⑭ 野手智仁, 吉富真也, 古川潤, 阿部博史, 蓮見真彦, 鮫島俊之, 酸素プラズマ処理によるシリコン表面パッシベーション, 第61回応用物理学関係連合講演会, 2014年3月19日, 青山学院大学(神奈川県相模原市)
- ⑮ 滋野聖, 吉富真也, 蓮見真彦, 鮫島俊之, Oxygen Radical Treatment used for Fabricating Metal-Insulator-Semiconductor Solar Cells, 第61回応用物理学関係連合講演会, 2014年3月19日, 青山学院大学(神奈川県相模原市)
- ⑯ 鮫島俊之, 蓮見真彦, 吉富真也, 中村友彦, 滋野聖, Silicon Surface oxidation and Passivation by Remote Induction-Coupled Oxygen Plasma, 第74回応用物理学学会学術講演会, 2013年9

月17日, 同志社大学(京都府京田辺市)

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

名称: 光誘起キャリアライフタイム測定方法及び光誘起キャリアライフタイム測定装置
 発明者: 鮫島俊之
 権利者: 国立大学法人東京農工大学
 種類: 特許
 番号: 特願2016-025808号
 出願年月日: 平成28年2月15日
 国内外の別: 国内

名称: 光誘起キャリアライフタイム測定方法及び光誘起キャリアライフタイム測定装置
 発明者: 鮫島俊之
 権利者: 国立大学法人東京農工大学
 種類: 特許
 番号: 特願2015-032250号
 出願年月日: 平成27年2月20日
 国内外の別: 国内

名称: 半導体材料のパッシベーション方法
 発明者: 鮫島俊之
 権利者: 国立大学法人東京農工大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2015/061570
 出願年月日: 平成27年4月15日
 国内外の別: 国外

名称: 半導体材料のパッシベーション方法
 発明者: 鮫島俊之
 権利者: 国立大学法人東京農工大学
 種類: 特許
 番号: 特願2014-132134号
 出願年月日: 平成26年6月27日
 国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~sameken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鮫島 俊之 (SAMESHIMA, Toshiyuki)
 東京農工大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号: 30271597

(2) 研究分担者

水野 智久 (MIZUNO, Tomohisa)
 神奈川大学・理学部・教授
 研究者番号: 60386810

(3) 連携研究者

蓮見 真彦 (HASUMI, Masahiko)
 東京農工大学・大学院工学研究院・助教
 研究者番号: 60261153