

高効率薄膜シリコンタンデム太陽電池に向けた
活性層材料の構造制御に関する研究

奈良先端科学技術大学物質創成科学研究科

情報機能素子科学研究室

菱田光起

2016年3月

目次

主な略語一覧	1
第1章 序論	
1.1 研究の背景	4
1.2 太陽電池概要	5
1.3 太陽電池原理	7
1.4 薄膜シリコンタンデム太陽電池	9
1.5 結晶化率特性	11
1.6 本研究の位置付け	12
1.7 論文の構成	13
1.8 参考文献	14
第2章 斜め研磨手法による微結晶シリコン膜の深さ方向結晶化率プロファイリングと高効率化メカニズム解明	
2.1 はじめに	
2.2.1 薄膜シリコンタンデム太陽電池概要	16
2.2.2 μ c-Si:Hの低密度領域	17
2.2 実験方法	
2.2.1 テストセル作成条件	19
2.2.2 斜め研磨	20
2.2.3 斜め研磨面のラマン分光測定	21
2.2.4 単層膜評価	22
2.3 結果と考察	
2.3.1 X_c -adjustment filmを用いた変換効率	23
2.3.2 X_c -adjustment filmを用いた単層膜質	25
2.3.3 X_c プロファイリング比較	25
2.3.4 考察	26
2.4 結論	28
2.5 参考文献	29

第3章 微結晶シリコンのエピタキシャル成長停止による高品質

膜の製法

3.1	はじめに	31
3.2	実験方法	
3.2.1	セル作成条件	
(1)	SEG プロセス	32
(2)	SEG 再現性テスト	34
3.2.2	単層膜比較	35
3.3	実験結果	
3.3.1	SEG を導入した変換効率比較	36
3.3.2	SEG 再現テスト結果	38
3.3.3	μ c-Si:H 膜深さ方向 X_c プロファイリング	40
3.3.4	二次イオン質量分析結果	40
3.3.5	単層膜の FTIR とラマン分光法解析結果	42
3.4	考察	43
3.5	結論	45
3.6	参考文献	46

第4章 p-i-n ワイドギャップ材料 (a-SiO:H) を用いた高開放電圧

のためのバンドオフセット技術

4.1	はじめに	50
4.2	実験方法	51
4.3	結果と考察	
4.3.1	p 層の E_{opt} と E_a による開放電圧結果	56
4.3.2	n 層の E_a による開放電圧結果	57
4.3.3	a-SiO:H の太陽電池特性結果	58
4.3.4	a-SiO:H の外部量子効率性	59
4.3.5	a-SiO:H の低照度発電特性	60
4.4	結論	63
4.5	参考文献	64

第5章 変換効率展望と総論

5.1 変換効率展望	67
5.2 総論	70
5.3 参考文献	71

研究業績	72
------	----

List of Publication
Related List of Publication
List of Presentation

謝辞	74
----	----

主要な略語一覧

略語	名称
Eff	変換効率 (Conversion efficiency)
V_{oc}	開放電圧 (Open-circuit voltage)
I_{sc}	短絡電流 (Short-circuit current)
FF	曲線因子 (Fill factor)
I-V 特性	電流-電圧特性 (Current-voltage characteristics)
SEM	走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope)
TEM	透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope)
AFM	原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy)
SIMS	二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectrometry)
FTIR	フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectroscopy)
LSM	低ストレッチモード (Low stretching mode)
HSM	高ストレッチモード (High stretching mode)
E_{opt}	光学的バンドギャップ (Optical band gap energy)
E_a	活性化エネルギー (Activation energy)
E_c	伝導帯 (Conduction band)

E_v	荷電子帯 (Valence band)
E_f	フェルミ準位 (Fermi level)
PECVD	化学気相堆積法 (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)
SEG	微結晶シリコンエピ成長停止 (Stopped the epitaxial growth of $\mu\text{c-Si:H}$)
COP3	気候変動枠組条約第3回締約国会議 (The 3rd Session of the conference of the parties)
CPV	集光型太陽電池 (Concentrating Photovoltaic System)
SHJ	シリコンヘテロ接合型 (Silicon Hetero-junction)
X_c	結晶化率 (Crystallinity)
V_{bi}	拡散電位 (Built-in-potential)
χ	電子親和力 (Electron affinity)
AR film	反射防止膜 (Anti-reflective)
a-Si:H	水素化アモルファスシリコン (Hydrogenated amorphous silicon)
a-SiO:H	水素化アモルファスシリコン酸素合金 (Hydrogenated amorphous silicon oxygen)
a-SiGe:H	水素化アモルファスゲルマニウム (Hydrogenated amorphous silicon-germanium)
$\mu\text{c-Si:H}$	微結晶シリコン (Microcrystalline silicon)
c-Si	単結晶シリコン (Crystal silicone)
G5	第5世代 (Generation 5)

TCO	透明導電膜基板 (Transparent conductive oxide)
SnO ₂	酸化スズ (Tin oxide)
GaAs	ガリウム砒素 (Gallium arsenide)
CdS	硫化カドミウム (Cadmium sulfide)
CIS	銅インジウムセレン (Copper indium selenium)
Cs	セシウム (Caesium)
CO ₂	二酸化炭素(炭酸ガス) (Carbon dioxide)
CH ₄	メタン (Methan)
N ₂ O	亜酸化窒素 (Nitrous oxide)
ZnO	酸化亜鉛 (Zinc oxide)
SiH ₄	水素化ケイ素 (Silane)
TMB	トリメチルボロン (Trimethylboron)
B ₂ H ₆	ジボラン (Diborane)
PH ₃	ホスフィン (Phosphine)

第1章 序論

1.1 研究の背景

日本での石油エネルギー資源の消費量は、1961年に石炭を超えて最大消費品目となった[1]。しかし、こうした経済成長の証ともいえるエネルギー拡大路線の中、1次エネルギー全体に占める石油の割合は77.4%と多く[2]、1973年10月に発生した石油危機が日本に大きな経済的ダメージを負った。この第1次石油危機直後、通商産業省工業技術院（現独立行政法人産業技術総合研究所）は、新エネルギー技術について「サンシャイン計画」を1974年に発足した。このサンシャイン計画は、太陽、地熱、石炭、水素エネルギー技術の4つの重点技術の研究開発を進めるものである。

サンシャイン計画での技術革新の中、エネルギー資源開発の他に環境問題にも考慮する必要があるがあった。昨今、地球環境問題の1つである気候変動、地球温暖化は、温室効果ガス[二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、亜酸化窒素 (N_2O 、一酸化二窒素)、ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)、パーフルオロカーボン類 (PFCs)、六フッ化硫黄 (SF_6) 等]の排出が原因と考えられている。温室効果ガスの排出量低減のため1997年12月11日に京都で第3回気候変動枠組条約国会議（地球温暖化防止京都会議：Conference of the Parties; COP3）が開かれた。このCOP3で制定された「京都議定書」では、先進国及び市場経済移行国間で2008年から2012年の間に温室効果ガスの排出量を対1990年比で5%削減する目標が掲げられた。気候変動枠組条約会議は毎年開催され、2015年11月末よりフランス・パリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議（COP21）では、地球温暖化対策の法的枠組をまとめた「パリ協定」が採択された。このCOP21では、従来枠組に参加していなかった CO_2 等の2大排出国のアメリカ、中国も連携するなど地球温暖化に対する重要な取り組み課題として認識されている。

このような安定的エネルギーの供給問題と、地球環境問題のための低炭素社会双方を兼ね備えたエネルギー供給方法として、運転時に CO_2 を全く排出しない太陽電池は非常に大きな役割を担うと考えられる。2050年、世界の二酸化炭素排出量削減の割合では太陽電池で7%と大きく期待されている[3]。

太陽光エネルギー革新の技術計画では2030年に7円/KWを、2050年には太陽電池の変換効率40%実現を目指し、1次エネルギーの約10%を太陽電池が補い CO_2 の削減に貢献に対するコンセプトが示されている[4,5]。

核融合反応によってもたらされる太陽エネルギーは膨大で、地球表面に達する太陽エネルギーは毎秒約30兆キロカロリーに達し[6]、このエネルギー量の約

1 時間分は世界エネルギーの総需要 1 年分に匹敵するほど膨大である。2013 年度、日本の太陽エネルギー発電システム設備設置量は 8.54 GW であり、既に導入されたものも合計すると 71.33 GW で、世界では 2013 年に 139 GW の発電量にもなった[7-9]。仮に、太陽エネルギー発電システムの技術進化により太陽電池の変換効率が 1 % 向上されたとすると発電される量は年間出荷量が 1.39 GW 向上することになり、太陽電池発電の変換効率に対する技術革新が非常に重要な要素となることがわかる。

1.2 太陽電池概要

物質に光が当たることによって光起電気が発生する事を 1839 年ベクレル (Becquerel) の湿式セルによって確認され、その現象を光起電力効果 (photovoltaic effect in electrolytic cells) と記載された[10]。その後、太陽電池の原型となる p-n 接合型 Si トランジスタがショックレイらによって 1947 年に発明されるなど研究が進み[11]、1954 年、チャンピン、フーラー、ピアンソンが Si 太陽電池に関する論文「A New Silicone p-n Junction for Converting Radiation into Electrical Power」を発表した[12]。この発表の前には、1883 年、フリット (C.F.Fritts) がセレン (Se) を用いて光起電力セルを作成してから[13]、Si 以外に GaAs、CdS、CIS など変換効率は結晶シリコンより数 % 劣るが、製造コストが安いなどのメリットで多く手がけられる様になった。最近では 2013 年に、鉛 perovskite 層 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$) を持つペロブスカイト (perovskite) 太陽電池で変換効率 15 % を超える報告がされるなど様々な種類の開発取り組みがなされている[14,15]。

太陽電池は、材料、構造によって様々な種類に分類される。表 1.1 におおまかに種類分けされた太陽電池を示す。

表 1.1 太陽電池の材料による分類とその変換効率

分類	材料	市販モジュール* の変換効率 (%)	
シリコン太陽電池	結晶系	単結晶	13~17
		多結晶	11~15
	薄膜系	アモルファス	5~8
		薄膜多結晶、 微結晶	(16) ^{***} 10
		SHJ ^{**}	15~19
化合物系太陽電池	ガリウム砒素系	>25	
	カドミウムテルル系	(11~16) ^{***}	
	銅インジウムセレン系 (CIS)	(11~18) ^{***} 9~10	
色素増感太陽電池	ルテニウム錯体色素	(9~15) ^{***}	
有機物系太陽電池	メロシアン フタロシアン	(6~7) ^{***}	

*モジュール：複数の太陽電池セルを結線しパネル化したもの

**SHJ：アモルファスと単結晶のハイブリッド

***：()内は研究開発レベル

シリコン太陽電池での結晶系では、チャンピンらが発表した発電層である単結晶シリコン基板表面に、高品質のアモルファスシリコン層を積層する SHJ (Silicon Hetero-junction) 構造と電極を裏面側に配置したバックコンタクト型で 2014 年に世界最高変換効率 25.6% が発表された[16]。一方、薄膜系シリコン太陽電池では United Solar は a-Si:H/ a-SiGe:H / μ c-Si:H のトリプル構造で安定化後の変換効率 13.6% が報告された[17]。薄膜系シリコン太陽電池は、結晶シリコン太陽電池と比較して変換効率が 10% 程度と半分程度に劣るものの使用されるシリコン材料が 1/100 程度と少なく、ワット当りの製造コスト (円/W) 低減が可能となり設置面積の考慮が不要なパワープラント用太陽電池として将来広く普及すると考えられている。現在、大面積敷地への適用に向けたコスト・性能・信頼性面の技術開発が世界各地で盛んに行われており、更にメガソーラーと呼ばれる太陽光発電プラントが次々と建設されるなど需要の高まりも見られている。さらに、シリコン太陽電池は他の化合物半導体 (GaAs, CdTe, CIG 等) と比べ毒性が低く、資源量の制約が少ないというメリットもあり大きく着目され

ている太陽電池である事がわかる。

高い変換効率を出すためガリウム砒素系 (GaAs) や銅インジウムセレン系 (CIS) などの化合物系太陽電池の研究も行われている。この方式は、製造コストや材料が有害物質を使用しなければならない問題が有り解決策の研究も平行して進められている。製造コスト低減の方法として、レンズや反射鏡を用いた集光型太陽電池 (CPV) が応用展開されている。2014 年には世界最高効率の 46 % が Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE から報告された[18]。集光形には、セル自体を室温程度に保つため裏面からの放熱技術開発も進められている。太陽電池と Cu 冷却プレート間に (Ga,In) 化合物でできた液体金属層を導入することで、太陽電池の温度上昇を抑える技術が報告された[19]。CPV 市場は現在急成長中であり、CPV Consortium は 2015 年には 1.5GW 市場に成長すると予想されている[3]。

1.3 太陽電池原理

シリコンを用いた太陽電池は、太陽電池全体の 90 % 以上のシェアを有する主力太陽電池である[20]。これは、地球自然界にシリコンが豊富に存在し、科学的に安定で高品質シリコン材が得られるためである。シリコン系太陽電池の中でも表 1.1 に示す多結晶シリコンは、材料コストで優位であるため 50 % 以上を占めている。

図 1.1 に結晶シリコン系太陽電池の構造及びバンド図を示す。図 1.1 では p 型シリコンを用い、構造は $n^+ / p / p^+$ 型で pn 接合を形成する。太陽光は n^+ 側から光入射し結晶シリコン内部に電子と正孔が対となって生成する。発生された電子は、pn 接合に到達しグリッド電極より取り出され外部回路の電源となる。裏面の p 層では、発生した電子は p^+ 層に跳ね返され pn 接合まで到達すれば同様の外部電極となる。変換効率の向上のため、高品質の膜開発、光閉じ込め効果の向上が取り組まれている。また、構造上の取り組みの 1 つとして、SHJ 構造が着目されている (表 1.1 参照)[21]。高効率のため発生された電子が再結合により消失を抑制する事が効果的であるが、SHJ 構造は n 型 Si ウエハを使用し pn 接合の間にアモルファスシリコン (a-Si:H) を堆積し、再結合中心となる欠陥準位の少ない pn 接合を形成している。また、基板裏面側でも i/n 型 a-Si:H を堆積し n^+ 側に拡散してきた正孔を効果的に跳ね返すことでより電子の損失を防止している。

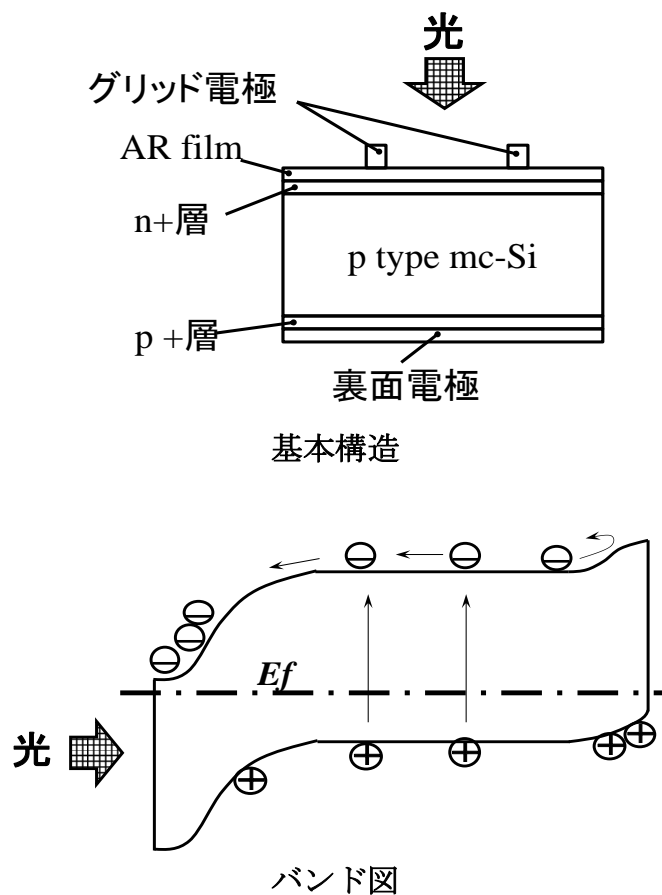


図 1.1 シリコン系太陽電池の基本構造とそのバンド図

pn 接合太陽電池の電流 (I) と電圧 (V) の依存性は、

$$I = I_0 \{ \exp(qV/nkT) - 1 \} - I_{ph} \quad (1)$$

で表される。 I_0 は飽和電流、 q は電子の電荷、 k はボルツマン定数、 n はダイオード因子、 T は測定温度である。光を照射すると、光電流 (I_{ph}) は順方向電流と反対方向に流れるためマイナス表記になっている。 $V=0$ のときに流れる電流の絶対値を短絡電流 (I_{sc})、 $I=0$ のときの電圧を開放電圧 (V_{oc}) と呼ぶ。また、入射光エネルギーを P_{in} とすると、光を電気に変換する効率 (光電変換効率: Eff) は、

$$Eff = I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF / P_{in} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

で表される (FF は曲線因子)。

1.4 薄膜シリコンタンデム太陽電池

シリコンを用いた太陽電池は現在の主流であり、その中の結晶系太陽電池が殆どを占めている。しかし、太陽電池は電力の需要から膨大な需要と低コスト化が要求されているため安価に製造可能な薄膜シリコン太陽電池が注目されてきている。薄膜シリコン太陽電池は、結晶系太陽電池と比べると変換効率が低い。しかし、製品に使用されるシリコンの量が約 1/100 と少ない構造で作製可能であり、製造プロセスは 250 °C 以下の低温プロセスが可能であることから、製作材料と製造プロセスの両方から低コスト化(円/W 低減)に有利である。シリコン系以外の薄膜太陽電池では、化合物系太陽電池の銅インジウムセレン (CIS) 太陽電池やカドミウムテルル (CdTe) の商品化もされている。

アモルファスシリコンは、W. E. Spear らによって発見され [22]、1980 年には三洋電機株式会社により太陽電池として世界で始めて小型電卓に搭載され商品化された。アモルファスシリコン太陽電池は、結晶系太陽電池と比べると変換効率が約 9% 程度と低く、ダングリングボンド欠陥の影響で光劣化現象により変換効率が低下するため現在の主流とはなっていない。しかし、バンドギャップが 1.7 eV と、結晶シリコンのバンドギャップ 1.1 eV より高いため、室内などの低照度下での変換効率が高く、また結晶系より低コストで作製できるため腕時計や電卓の発電用などマーケット市場は依然健在である。シリコン系の薄膜系太陽電池は、低コスト化と更なる変換効率向上が実現すれば、違ったマーケット価値も考えられる。薄膜系太陽電池での高効率化手法として、バンドギャップの違う膜を複数積層する手法が取られている。太陽電池の複数の積層化は、太陽電池周辺部材の増加がないため低コストを重視した太陽電池に適合した手法である。

アモルファスシリコンと違うバンドギャップの積層用として、微結晶シリコン(μ c-Si:H)が多く用いられ、a-Si:H/ μ c-Si:H といった 2 層の積層構造が採用されている[23]。 μ c-Si:H 膜は S. Veprek らが最初に作製したのが始まりである[24]。 μ c-Si:H 膜は、シラン(SiH_4) と水素 (H_2) の原料ガスからプラズマ CVD (chemical vapor deposition) 法によって製膜される。アモルファスシリコン膜の製膜条件の水素ガス使用量を、シランガスに比べ希釈量を増やし、シランガスを枯渇条件にすると μ c-Si:H が生成できる。アモルファスシリコン膜のバンドギャップは 1.7 eV であるため、750 nm より長い波長では発電する事は出来ないが[25]、 μ c-Si:H は、アモルファスシリコン膜の中に結晶シリコン膜が混在した膜であるためバンドギャップも結晶化シリコン成分が混在した影響でバンドギャップも 1.7 eV より下がる。他のバンドギャップの違う膜の形成、及び積層方法としてゲルマニウム (Ge)を用いて a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H、もしくは a-Si:H/a-SiGe:H/ μ

c-Si:H の 3 層構造が採用されている [26,27]。

本論文の研究テーマに使用する太陽電池は、a-Si:H と μ c-Si:H の 2 種類の太陽電池を積層した「薄膜シリコンタンデム太陽電池」である。そのセル構造は Glass/TCO (SnO₂) / a-Si:H / μ c-Si:H / back contact metal (裏面電極) となっており、その構造図を図 1.2 に示す。結晶系で用いられている 4 ~ 7 インチ・シリコンウエハーに対し製造コスト低減のため基板サイズが大きく、また大人 2 人で運べる基板として G5 (1.1×1.3M) サイズが多く採用されている。

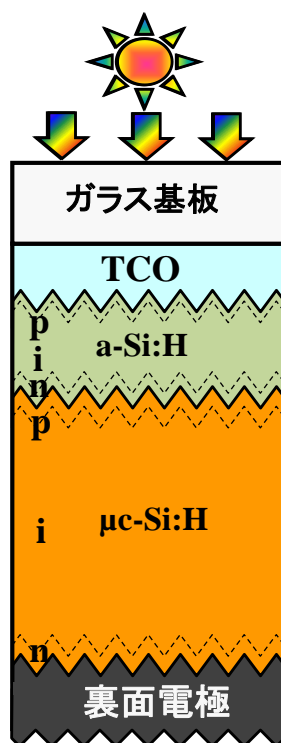


図 1.2 薄膜シリコンタンデム太陽電池の構造

図 1.3 に薄膜シリコンタンデム太陽電池の外部量子効率 (EQE) を示す。本研究の基本構造である薄膜シリコンタンデム太陽電池は、光入射側から Top 層としてバンドギャップ 1.7 eV のアモルファスシリコン太陽電池、2 層目の Bottom 層にバンドギャップ 1.6 eV 程度の微結晶シリコン太陽電池が積層されている。通常、アモルファスシングル太陽電池の EQE は 750 nm 以上の波長で発電しないが、微結晶シリコンで作製された Bottom 層は微結晶シリコン太陽電池が積層されているため 1100 nm まで発電しているのが図 1.3 から確認出来る。図 1.3 には、太陽光であるエアマス 1.5 (AM 1.5) のスペクトル密度が同時に記載されている。積層による薄膜太陽電池により広い波長領域をカバーされている事が確認できる。

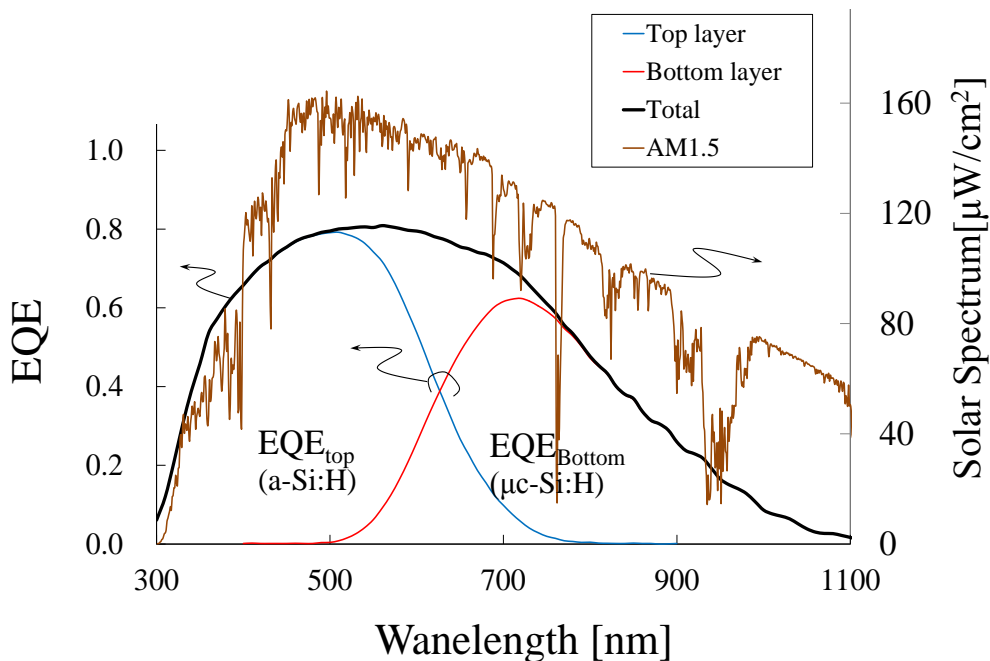


図 1.3 薄膜シリコンタンデム太陽電池の外部量子効率

1.5 結晶化率特性

本論文の研究テーマに使用する太陽電池の中の μ c-Si:H の膜特性を表す代表的な指標の 1 つである結晶化率 (X_c) 特性についてここで示す。

μ c-Si:H 膜はアモルファス相と結晶相の混合膜で形成されるため、 μ c-Si:H 膜の結晶率の指標としてラマン分光法を用い算出する[28,29]。ラマン分光法は、入射した光と異なった波長に散乱されるラマン散乱を利用した測定手法であるため体積結晶化率を表す測定手法ではない。物質に光が入射すると、入射光の振動する電場により誘起双極子モーメントが振動し、入射光と異なった波長の散乱光が放出される。この入射光と異なった波長をもつ光の振動数が分子の固有振動数に依存する事により物質の特性を測定する手法である。本研究のラマン分光法測定はレニショー製のレーザー光を用い、励起波長のピークに対して十分な SN 比を得るため 785 nm レーザー光ではなく波長の短い 514 nm のレーザー光を用いた。測定されたラマン散乱光は最小二乗法によりフィッティングし、波数 480 cm^{-1} 、 520 cm^{-1} の 2 つに分類する。解析手法によっては SN 比を上げるため 510 cm^{-1} の波数を用いて 3 つに分離する方法もある。分離された波数 480 cm^{-1} はアモルファス相を、波数 $510 \text{ cm}^{-1}/520 \text{ cm}^{-1}$ は結晶相を示し、結晶相の波数 $510 \text{ cm}^{-1}/520 \text{ cm}^{-1}$ は結晶粒径の大きさや Si の結合状態によって分類される

[30,31]。結晶化率 (X_c) の算出方法も各研究機関は違なり、本研究で用いた X_c は分離された波数 480 cm^{-1} と 520 cm^{-1} の2つのピーク値をそれぞれ I_{480} 、 I_{520} とし、結晶化率： $X_c = I_{520}/I_{480}$ の式により X_c を算出した。図 1.4 にラマン散乱光の測定結果と、3種類に分離した波形を示す。

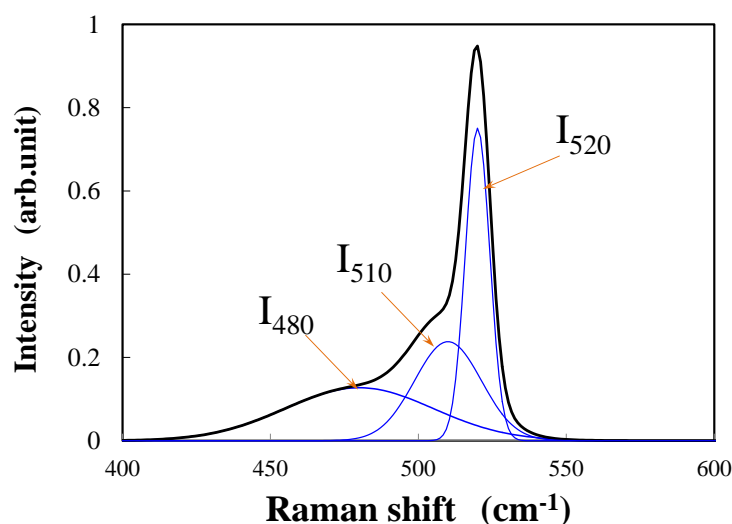


図 1.4 ラマン分光法で測定及び波形分離した $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の結果

1.6 本研究の位置付け

薄膜系太陽電池は、結晶系太陽電池や集光型太陽電池が、住宅屋根や衛星ロケットに搭載される様な限られたスペースで高出力が求められている太陽電池ではなく、発電コスト (円/W) を如何に下げ、グリットパリティの達成に重要視されているデバイスである。発電コスト (円/W) 低減のために、生産効率向上(歩留まり/生産速度)、大面積化、変換効率向上がその手法であるが、最も効率的に発電コストを低減できるのが変換効率向上である。本研究は、薄膜シリコンタンデム太陽電池を基本の研究材料とし、変換効率向上のため各膜質向上、デバイス構造改善に役立つ評価手法と解決方法を提案する。そして、実際のデバイスを用いた評価を進め、変換効率の改善とそのメカニズムについて研究を進めた。

本研究は、主目的であるグリットパリティの達成となる発電コスト (円/W) 改善のメカニズム解明を進めることにより、結晶系シリコンなど他の太陽電池の変換効率向上へも応用可能とし、薄膜シリコンタンデム太陽電池を用いたパワープラント普及のための研究と考える。

1.7 論文の構成

本論文は、序論、まとめを含め全 5 章から構成される。

第 2 章では、

$\mu\text{c-Si:H}$ の膜質評価と、太陽電池の変換効率との相関が取れていない現状に対し、新規評価法を用いた高効率化を進める研究である。新規測定手法として「斜め研磨法」を導入し、深さ方向に対する正確な結晶化率測定を可能とし、変換効率向上のための結晶化率 (X_c) プロファイリングを示した。この X_c プロファイリングから変換効率低減となる低密度領域の発生メカニズムを示した。

第 3 章では、

「薄膜シリコンタンデム太陽電池」のボトム層である微結晶シリコンの膜質低下の要因を、2 章で得られた X_c プロファイリング手法より解明し、新規プロセス手法 (SEG : stopped the epitaxial growth of $\mu\text{c-Si:H}$) を提案した。 SEG は、「薄膜シリコンタンデム太陽電池」のグリットパリティ達成に最も要求されている低造コスト、及び製造負荷フリーの新規プロセス手法である。実際の太陽電池実験では、 SEG プロセスが高効率化への有効性を示し、その高効率化メカニズムについて理論的に述べた。

第 4 章では、

「薄膜シリコンタンデム太陽電池」の変換効率向上のため、第 2 章、第 3 章で述べた膜質向上技術の他、光閉じ込めなど様々な技術に取り組んできた。更なる変換効率向上のため、Top 層太陽電池に短波長領域が有効活用できるワイドギャップ材料 (a-SiO:H) の開発を進めた。高効率化のため、バンドオフセット技術により Top 層太陽電池のシングルセルを用いて高開放電圧 (V_{oc}) 化を実証し、特性向上の有効性を示した。

第 5 章では、

第 2 章、第 3 章で得られた技術を盛り込んだ変換効率の成果と、第 4 章で得られた技術を適用した場合の最終的変換効率の計算値を示し、本論文についての総論を述べる。

1.8 参考文献

1. 日本エネルギー経済研究所計量分析ユニット編『EDMC／エネルギー・経済統計要覧（2013年版）』 省エネルギーセンター, 2013, p.314.
2. 同上, p.38.
3. METI, “Cool Earth 革新エネルギー技術プログラム” (2008.3).
4. German Advisory, Council on Global Change(WBGU) H.P. World in transition, Towards Sustainable Energy Systems. [http://www.wbgu.de/wbgu_jg2003_engl.pdf, p3]
5. NEDO website [<http://www.j-pec.or.jp/>].
6. 桑野幸則：新・太陽電池を使いこなす、講談社：p29.
7. 「平成 26 年度エネルギーに関する年次報告」（エネルギー白書 2015）：経済産業省資源エネルギー庁資料.
8. 日本における太陽電池出荷量、2015 年度 1 四半期一般社団法人 太陽光発電協会.
9. Renewables 2014GLOBAL STATUS REPORT 自然エネルギー世界白書 2014: REN21 運営委員会
10. E. Becquerel: Compt.Rnd, 9 (1839) 561.
11. W. Shockley, “Circuit element utilizing semiconductive material” U.S. Patent 2,569,347, filed June26, 1948, issued September 25, 1951
12. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson: J. Appl. Phys. 25 (1954) 676.
13. C. F. Fritts : Amer. Journ. Sci. 26 (1883) 113.
14. N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. I. Seok, Nature, 2015, 517, 476–480.
15. Mingzhen Liu, Michael B. Johnston & Henry J. Snaith. Nature. 501, 395–398 (19 September 2013).
16. Panasonic website [<http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2014/04/jn140410-3/jn140410-3.htm>].
17. Yue, G., Yan,B., Sivec,L., Su,T., Zhou,Y., Yang,J., and Guha,S., Hydro-genated nanocrystalline silicon based solar cell with 13.6% stable efficiency, Materials Research Society Symposium Proceedings,1426,2012, pp.33ff.
18. Fraunhofer ISE, New world record for solar cell efficiency at 46%, [<http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>](2014).

19. Theodore G. van Kessel, Yves C. Martin, Robert L. Sandstrom, Supratik Guha, Proceedings of 33rd IEEE PVSC (2008) pp.1-3.
20. 「太陽光発電情報」, (株) 資源総合システム, (2005).
21. M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama. IEEE J. Photovoltaics, vol. 4, no. 1, pp. 96–99, Jan. 2014.
22. W. E. Spear and P. G. LeComber: Philos. Mag. 33 (1976) 935.
23. A. Terakawa, M. Hishida, S. Yata, W. Shinohara, A. Kitahara, H. Yoneda, Y. Aya, I. Yoshida, M. Iseki, and M. Tanaka, Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 2011, p. 2362.
24. S. Veprek and V. Marecek: Solid State Electron 11 (1968) 683.
25. A. H. Mahan, M. S. Dabney, R. C. Reedy Jr., D. Molina and D. S. Ginley, J. Appl. Phys. 111, 103501 (2012).
26. J. Yang, A. Banerjee, S. Guha, Triple-junction amorphous silicon alloy solar cells with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies, Applied Physics Letters 70 (1997) 2975.
27. Yan, B.; Yue, G.; Owens, J. M.; Yang, J.; Guha, S. In Conference Record: the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, HI, USA, 2, 2006. p. 1481.
28. A. Matsuda, Thin Solid Films, 337 (1999), p. 1
29. A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids 338–340, 1 (2004)
30. Hua Xia, Y. L. He, L. C. Wang, W. Zhang, X. N. Liu, X. K. Zhang, D. Feng, and Howard E. Jackson, Journal of Applied Physics 78, 6705 (1995)
31. Z. Iqbal, S. Veprek, A. P. Webb, P. Capezzuto, Solid State Comm. 37 (1981) 993.

第2章

斜め研磨手法による微結晶シリコン膜の深さ方向結晶化率

プロファイリングと高効率化メカニズム解明

2.1 はじめに

2.2.1 薄膜シリコンタンデム太陽電池概要

高効率の薄膜シリコンタンデム太陽電池を得るため、アモルファスシリコン膜 (a-Si:H) や微結晶シリコン膜 (μ c-Si:H) の高品質膜が必要となってくる。そのため導電率、AFM (atomic force microscopy)、ラマン分光法、反射率、透過率など様々な測定手法により高品質膜のためのプロセスやデバイス改善が多く取り組まれている[1-6]。しかし、現状ではこれらの膜評価指標だけでは変換効率に直結した指標にはなり得ていない。特に μ c-Si:Hの結晶化率 (X_c) は、 μ c-Si:Hの膜厚が増加するつれ μ c-Si:Hの結晶粒が成長し、製膜ガスのシャドー効果によって膜質が変化し X_c が変わるため正確な変換効率の指標とは成り得ていない[7-9]。

本研究に用いられる主デバイス「薄膜シリコンタンデム太陽電池」は、ガラス基板/TCO (SnO_2) / a-Si:H/ μ c-Si:H/ back contact metal (裏面電極) 構造のためデバイスでの μ c-Si:HはTCO上のa-Si:H膜製膜後に積層される。通常、膜質の管理では下地条件が一定のガラス基板上にモニター被膜を成膜評価している。しかし μ c-Si:H膜は、下地の形状によっても膜質が変化するためモニター用膜と太陽電池デバイスの膜とは異なり正確な評価が出ていない[10]。より正確な膜評価を行なう目的で下地材料を実際の太陽電池と同じTCO材そのものを用いる手法もある。しかし、ラマン分光法で得られた X_c は、 μ c-Si:Hの膜厚によって変化するため μ c-Si:H膜の平均化した X_c 値でしか得られない不具合も生じる。

太陽電池の高効率化のため、TCOは光閉じ込め効果を上げるためピラミッド状の表面形状とした SnO_2 材を用いている。そのピラミッド形状は、谷部分が鋭角な形状であるため製膜される膜はシャドー効果により低密度な膜となり、膜質低下の要因となっている[11-13]。このシャドー効果の影響を回避するため、TCOにZnO材を用い、ピラミッドの谷の角度を鈍角または滑らかな形状に製膜及び加工する手法もあるが、本質の μ c-Si:H膜改善とはなり得ていない[14-16]。更に「薄膜シリコンタンデム太陽電池」構造は、 μ c-Si:H製膜前にTop層のa-Si:H膜が積層されているため、a-Si:Hの成膜条件によって μ c-Si:H膜の下地が変化し、

高効率化がより複雑となっている。正確な μ c-Si:H 膜質管理と、複雑な TCO 形状に対応した最適プロセス条件抽出は、 μ c-Si:H 膜を用いた高効率化では重要課題である[17]。

本章では、膜厚方向の X_c と変換効率の相関を得るための新規評価手法として、「斜め研磨法」を開発した。実際の太陽電池特性測定後、 μ c-Si:H 膜部分を約 1.4° に斜めに研磨し、水平方向に露出させ水平方向にラマン評価を行なう事で深さ方向の X_c を明らかにした[18]。更に、この評価によって得られた X_c プロファイリング情報により、高効率となる X_c プロファイリングを提案した。高効率 X_c をプロファイルの調整には、 μ c-Si:H の成膜前にバッファー層として X_c 調製膜 (X_c -adjustment film)を導入し膜厚方向の結晶化率の調整を行った[19]。正確な X_c 評価を行ない、 X_c プロファイリングによって実際に高効率太陽電池の結果を示し、 X_c と高効率太陽電池のメカニズムの解明を本章の研究目的とする。

2.2.2 μ c-Si:H の低密度領域

薄膜シリコンタンデム太陽電池に用いた μ c-Si:H 膜部の TEM 写真を図 2.1 に示す。 μ c-Si:H 膜の下地は Top 層 (a-Si:H 膜) 部をグレー色で表記してある。光閉じ込め効果を上げるためピラミッド形状をした TCO を用い、その上の Top 層である a-Si:H 膜 (グレー色部)も形状が転写され凹凸となっているのが確認出来る。 μ c-Si:H 膜は、Top 層 (a-Si:H 膜) の凹凸となった法面より成長し、 μ c-Si:H 膜同士がぶつかり合った部分 (図中: During the process) と、製膜ガス種が届き難い凹凸の谷間 (図中: Initial film) に白く表記された低密度な μ c-Si:H 膜が確認出来る。

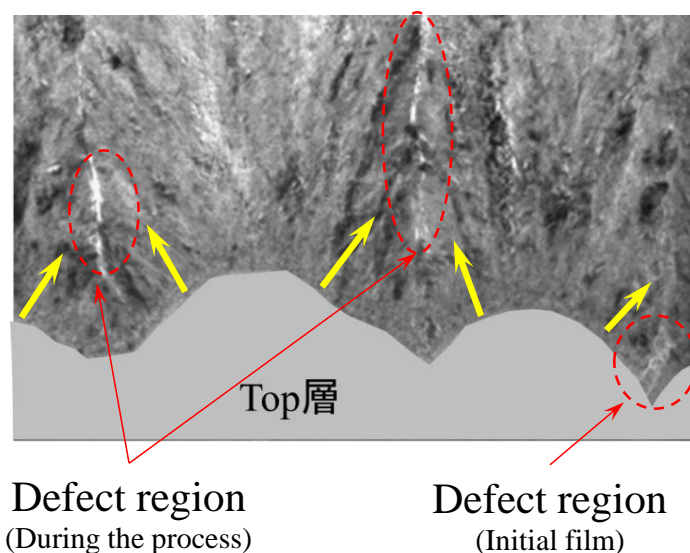


図 2.1 μ c-Si:H 膜の低密度膜部の TEM 写真

ここで、低密度 μ c-Si:H 膜が発生するメカニズムを図 2.2 に示す[12]。 μ c-Si:H

膜は、主にラジカル種である SiH_3 と H の堆積により製膜される。TCO テクスチャーの法面より成長した $\mu\text{c-Si:H}$ 膜は、成長すると $\mu\text{c-Si:H}$ 膜粒が大きくなり膜同士が互いにぶつかり合いその部分に溝が存在する。この溝部分では、 H は $\mu\text{c-Si:H}$ 膜粒間のシャドー効果によって衝突により H_2 などの分子に多くが変化し易いため、製膜に寄与する SiH_3 と H の比率が変わり低密度の $\mu\text{c-Si:H}$ 膜が発生する[12,20]。

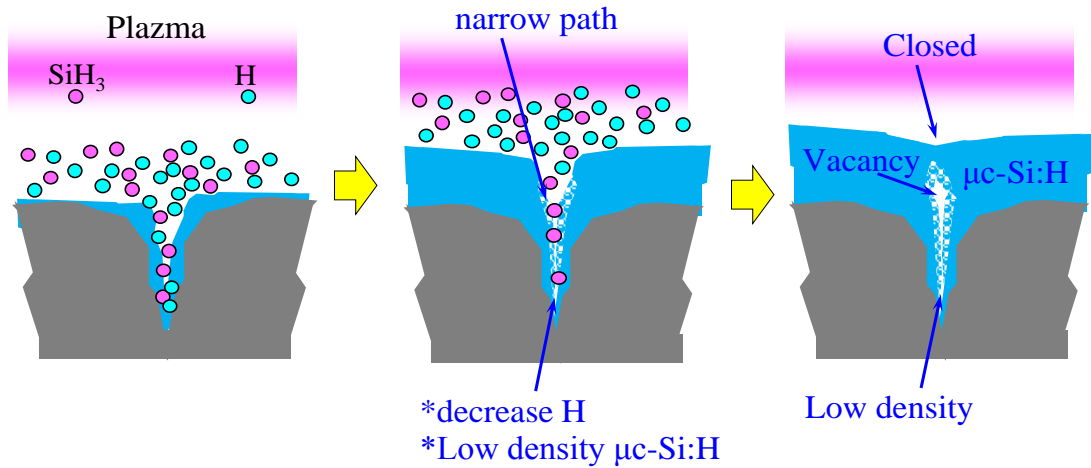


図 2.2 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の低密度膜部の発生メカニズム

2.2 実験方法

2.2.1 テストセル作成条件

本章した実験の太陽電池セル評価は、構造が「ガラス基板/TCO (SnO_2)/a-Si:H (p-i-n)/ $\mu\text{c-Si:H}$ (p-i-n)/裏面電極」で構成される薄膜シリコンタンデム太陽電池を用いた。TCO 基板には市販されている Asahi-VU (旭ガラス(株)製)を用い、a-Si:H 膜と $\mu\text{c-Si:H}$ 膜は、プラズマを援用した化学気相堆積法(PECVD)で成膜を行った[21]。 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の X_c を調整するために、i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜前に、i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ よりも X_c の低い X_c 調整膜 (X_c -adjustment film) を導入した。 X_c -adjustment film に用いた X_c の低い膜は、a-Si:H 成分が多く $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中の欠陥成分を補完する役目も狙っている[22,23]。さらに、 X_c -adjustment film の製膜条件は通常と比べ高圧条件であったため平均自由行程が短いラジカル種が多く存在し、TCO でテクスチャー形状が複雑になった部分でも膜が堆積し易く表面をなだらかにさせる役割を持った膜でもある。 X_c -adjustment film を用いたテストでは、i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜全体の厚さ (1500 nm) と比較しかなり薄い 7 nm と 70 nm の 2 種類の膜厚を導入した。ここで、それぞれの太陽電池をセル A、セル B とする。本章の比較実験は、セル A、セル B と、 X_c -adjustment film を用いていない通常条件の 3 条件のセルを作成した。3 条件全ての i 層膜厚は 1500 nm と同条件にしたが、セル A、セル B は X_c -adjustment film 導入のため、i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜厚全てが 1500 nm となる様に調整した。3 条件のセル間では、 X_c -adjustment film と i 層の膜厚以外は 3 種のセルは全て同じ条件で処理した。セルは、i 層製膜後、n 層、裏面電極と順に形成した。一方 Top 層の i-a-Si:H の膜厚は、240 nm と十分厚く太陽電池特性の電流値がボトム律速となる様に作製した。評価したセルのサイズは 1 cm^2 で、各条件でセルを 5 個ずつ作成した。太陽電池特性評価の開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc})、曲線因子 (FF)、変換効率 (Eff) は、エアマス 1.5 (AM1.5)、 25°C の条件下で測定を行っている。

各セルの条件を以下表 2.1 の左側に示す。

表 2.1 X_c -adjustment film 導入のセル/単層膜条件 [単位:nm]

	セル			単層膜		
	通常条件	A	B	通常条件	A	B
X_c -adjustment film (lower X_c than i- μ c-Si:H)	—	7	70	—	7	70
通常条件 i- μ c-Si:H	1500	1493	1430	500	493	430
i 層 μ c-Si:H 膜合計	1500	1500	1500	500	500	500

2.2.2 斜め研磨

3種のセルの太陽電池特性を測定後、 μ c-Si:Hの深さ方向に測定を可能とするため、裏面電極側から円形ドラムで研磨を行った。円形ドラムの直径は20mmで、表面の凹凸を小さくし測定誤差を小さくするため研磨剤(BAIKALOX CR MC0.1cr)を同時に使用した。円形ドラムで研磨している際、研磨される基板も同時に回転させたためスリ鉢状の小さな窪みが形成された。評価したセルの全体の厚みは、ガラスとTCOの厚みを除き約2000nmで、そのうちi層 μ c-Si:Hの厚さは1500nmであったため全て μ c-Si:H膜が露出する様に約2200nm研磨した。研磨されたスリ鉢状の傾斜は約 1.4° と滑らかで、直径は約 $170\mu\text{m}$ になった。斜め研磨したセル構造の断面図を図2.3に、実際研磨したセルを、研磨側から観察した写真を図2.2に示す。図2.3には、ラマン分光法測定と段差計の測定した方向を α から β で示した。図2.4では、中央にはTCOが円形に、a-Si:H膜及び μ c-Si:H膜がドーナツ状に露出されているのが確認出来る。また、段差計で研磨部を測定した結果を図2.5に示す。図2.5には、通常条件/セルA/セルBの3条件の段差計結果を示している。

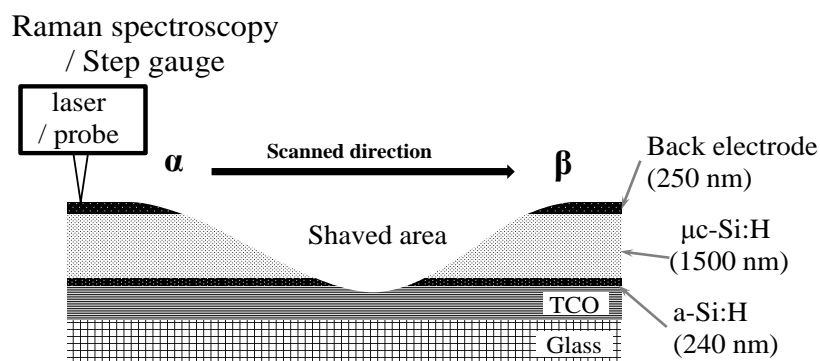


図 2.3 斜め研磨したセル構造の断面図

($\alpha \rightarrow \beta$: 段差計/ラマン分光法の測定方向)

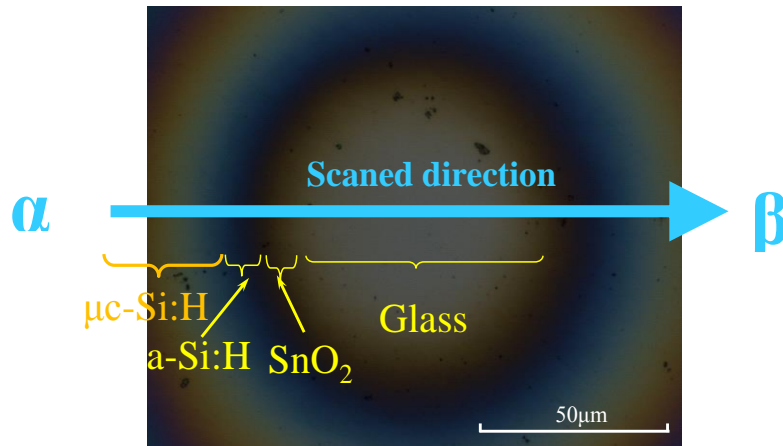


図 2.4 斜め研磨したセルの上部からの観察写真

($\alpha \rightarrow \beta$: 段差計/ラマン分光法の測定方向)

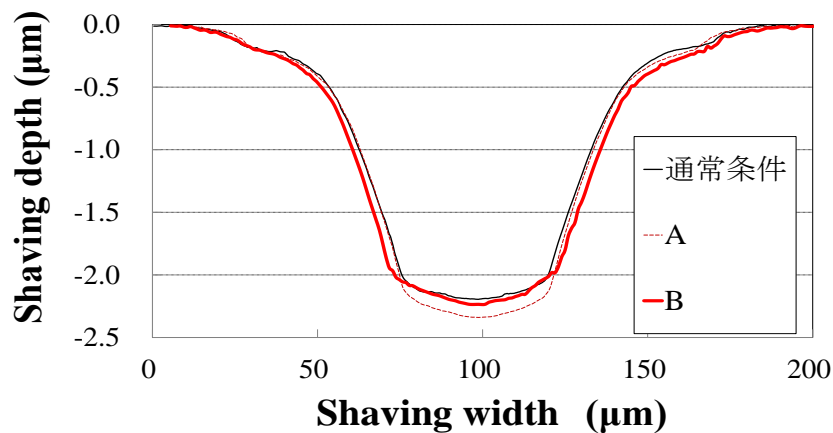


図 2.5 斜め研磨部の段差計測定結果 (通常条件セル/セルA/セルB)

2.2.3 斜め研磨面のラマン分光測定

水平方向に露出された $\mu c\text{-Si:H}$ を、ラマン分光法により測定した。測定では、図 2.3、図 2.4 に示す様に、 α から β 方向に自動的に $1.0 \mu\text{m}$ の間隔で測定、及び解析した。研磨された面は図 2.5 で示されたように中心は窪んでいるが測定する $\mu c\text{-Si:H}$ 膜部分は上に凸となり複雑な形状であったため、各データは測定場所と段差計の情報より割り出した。ラマン分光法測定器はレニショー製を用い、スポット径約 $1.0 \mu\text{m}$ 、波長 514 nm のレーザー光を用いた。レーザー光は $a\text{-Si:H}$ 膜、 $\mu c\text{-Si:H}$ 膜それぞれ深さ方向で約 100 nm 、 300 nm まで到達する[1]。研磨された部分の $\mu c\text{-Si:H}$ 表面は、研磨ダメージによる凹凸の測定差が生じるが、測定レーザースポットサイズ ($\phi 1.0 \mu\text{m}$) に対し、表面研磨材サイズを $\phi 0.1 \mu\text{m}$ を

用いたため、研磨ダメージによる凹凸は面積比で 1/100 と小さくなることや各条件でも同程度の研磨ダメージを受けていると考え、比較評価の解析のため今回は考慮していない。また、比較するために作成された 3 つのサンプルの表面角度に差異が生じているが、図 2.5 で示された様に表面角度は $\pm 0.02^\circ$ の範囲であったため誤差範囲とした。膜端では測定箇所の μ c-Si:H 膜厚が薄くなる、またはレーザースポット光が μ c-Si:H 膜部をはみ出る場合もあるが今回は考慮していない。

2.2.4 単層膜評価

実際のセル評価の他に単層膜のみの評価も行なった。評価する単層膜では、セルと違い表面形状が安定フラットなイーグルXG基板 (コーニング製)を用いた。評価する基板は、イーグルXG基板上に、セル構造と同様のp層膜 20 nm 製膜後に μ c-Si:H膜を積層した。セル比較テスト様に、 X_c -adjustment filmを用い X_c を調整する単層膜も作製した。 X_c -adjustment filmは、テスト条件同様に 7 nmと 70 nmを製膜し、それぞれA膜、B膜とした。セル評価と同様、比較する3条件のi層 μ c-Si:H膜は、 X_c -adjustment filmで増加した厚さを考慮し全て同じ膜厚とした。単層膜の評価は μ c-Si:H膜が厚くなると X_c が変化するため、膜厚は X_c -adjustment film も含め 500 nmとセル膜厚より薄くしている[7-9]。単層膜評価の条件一覧を、セル条件表と同様の表2.1 の右側に示す。測定手法は、セルの研磨部を複数箇所測定する手法以外は同じである。 X_c の値はラマン分光法により $X_c = I_{520}/I_{480}$ で示した[1, 23]。原理及び測定手法は、本論文の「1.5 結晶化率特性」に示した内容と同じである。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) の測定には Spectrum 100 (PerkinElmer社製) を用いた[24]。解析には、シリコン (Si) と水素 (H) のネットワークであるストレッチングモード (SM) の 2250 cm^{-1} で吸収を示す酸化シリコン (O_ySiH_x)、 2100 cm^{-1} で吸収を示すハイスストレッチングモード (HSM)、 2040 と 2000 cm^{-1} で吸収を示すローストレッチングモード (LSM)、 $1925/1895\text{ cm}^{-1}$ で吸収を示すエキストラストレッチングモード (ELSM) の 4 種に分離解析した[2-4]。各 SM 解析にはガウシアン関数を用い、各 SM 比率は、全ての SM 値の面積比より算出した[25]。LSM と ELSM は、各々、 $2040/2000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1925/1895\text{ cm}^{-1}$ の合計値で示した。

2.3 結果と考察

2.3.1 X_c -adjustment film を用いた変換効率

X_c -adjustment filmを用いたセル特性の結果を、表2.2、図2.6に示す。表2.2での各 Eff 、 V_{oc} 、 I_{sc} 、 FF は、各処理条件での平均値を示した。セルAは通常条件セルと比べ、 Eff 、 V_{oc} 、 FF において僅かに改善した。さらにセルBでは、 Eff が通常条件と比べ、1.8% (0.21 points)、 V_{oc} では 0.017 V、 FF では 0.007改善した。これらの結果より、 X_c -adjustment filmの膜厚が厚くなるにつれ太陽電池特性は向上し、 μ c-Si:H膜は高品質となる結果を示した。しかし、 X_c -adjustment filmを挿入した事により I_{sc} が若干低下する結果となった。

表 2.2 X_c -adjustment film 膜を用いたセルテスト結果 (各条件での平均値)

	Cell		
	通常条件	A	B
V_{oc} (V)	1.393	1.397	1.410
I_{sc} (mA)	10.80	10.75	10.75
FF	0.777	0.781	0.784
Eff (%)	11.68	11.72	11.89

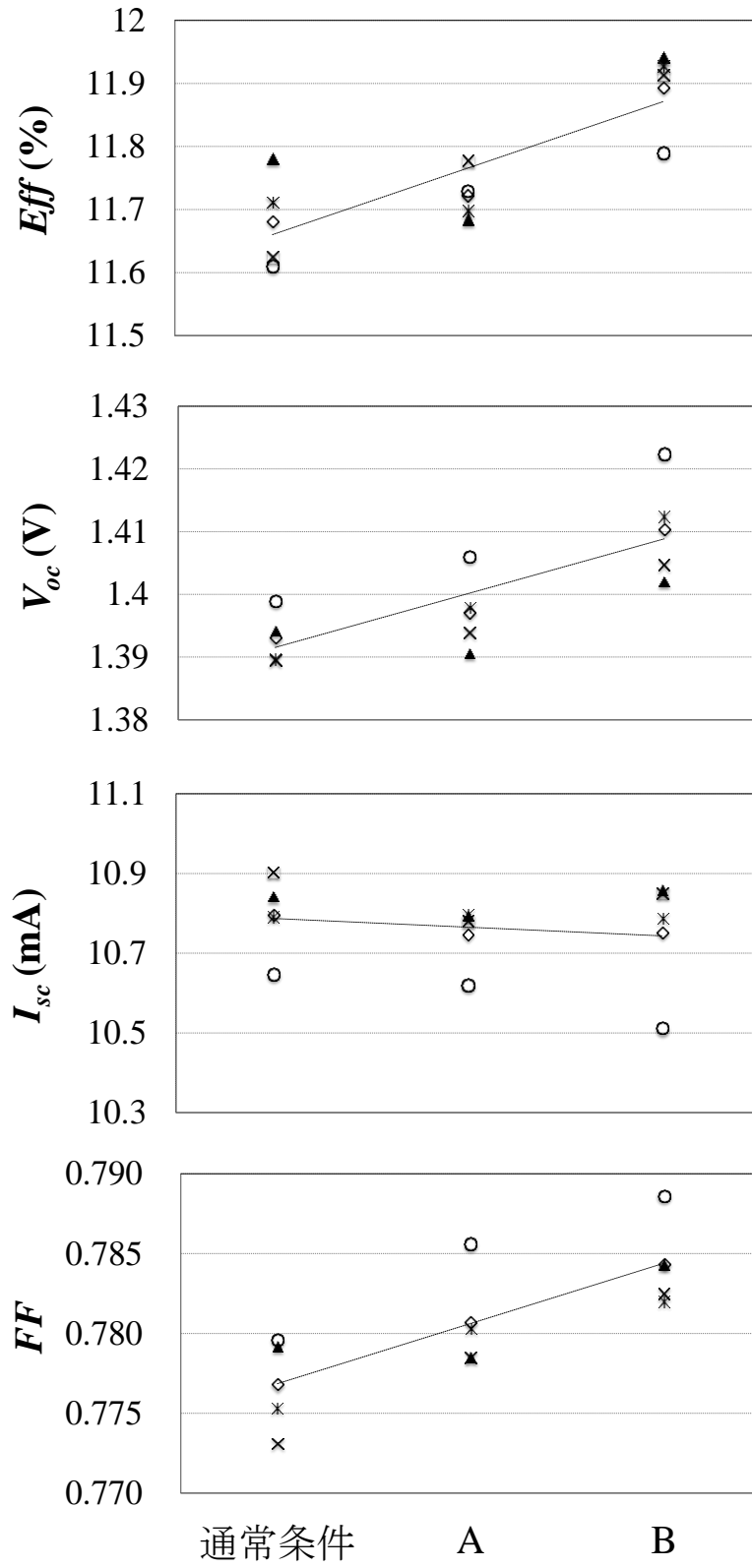


図 2.6 X_c -adjustment film を用いたセルテスト結果

2.3.2 X_c -adjustment film を用いた単層膜質

一方、単層膜評価の FTIR、ラマン分光法の結果を図 2.7 に示す。 X_c -adjustment film を用いた膜は、 X_c が低下した。特に 70 nm 用いた B 膜の X_c は、通常条件膜と比べ 35 % となり大きく低下した。

同様に FTIR 測定 of LSM 値は、 X_c が低下するにつれて増加した。また、LSM 値が増加すると Eff が増加し、相関がある結果となった。これは、LSM に Si-H 結合を含むアモルファス相を多く含み、このアモルファス相は、結晶相とアモルファス相とで発生した境界の補完に作用し[22,26]、 μc -Si:H 中のダングリングボンドを終端したため変換効率が向上したと推測している[27,28]。通常、 X_c が低下するとアモルファス相の増加を示すが、その増加したアモルファス成分相 LSM と高品質の μc -Si:H とする LSM が検出された結果となった。

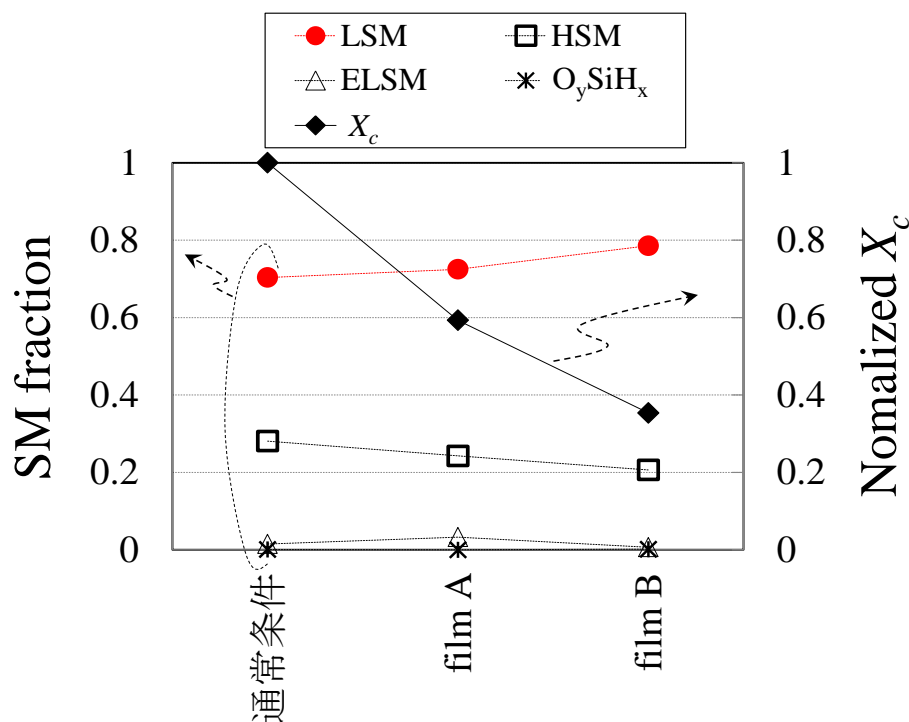


図 2.7 X_c -adjustment film 膜を用いた単膜比較結果

2.3.3 X_c プロファイリング比較

X_c -adjustment film を用いて作成した 3 条件 (通常/セル A/セル B) の実際セルの X_c を、斜め研磨法で測定解析した結果を図 2.8 に示す。図 2.8 では μc -Si:H の膜厚深さ方向に対する X_c プロファイリングを示している。i 層前に製膜されている 20nm の p 層は μc -Si:H であり、i 層 μc -Si:H の膜厚 (1500 nm) と比べかなり薄いため p 層も含んで表記し、 μc -Si:H の膜厚が TCO 側から 0 nm で表記し

た。ここでの各 X_c 値は、今回のテストで得られた最高値の X_c 値を「1.0」と規格化した表示とした。

通常条件セルの X_c は、膜厚が 500 nm まで増加し、約 1000 nm 辺りで減少した。これは成長した結晶粒が大きくなったことにより製膜成分のラジカル種がシャドウ効果によって低密度膜が形成されたと推測している[9,12]。一方セルAでは、7 nm 製膜された X_c -adjustment filmの影響で通常条件セルと比較して膜厚が 250 nm まで X_c が低下し、さらに膜厚が 500 nm から 1250 nm では通常条件セルと比較し X_c は増加した。 X_c -adjustment film を 70 nm 製膜したセルBでは、膜厚が 250 nm まで他 2 種のセルと比較して X_c は低下したが、膜厚が増加するにつれ他のセルよりも X_c は高くなった。セルBの X_c は、最終的に膜厚が 1500 nm になっても低下が無かった事は、低密度膜が形成されず欠陥領域の発生を抑えられた結果を示している。

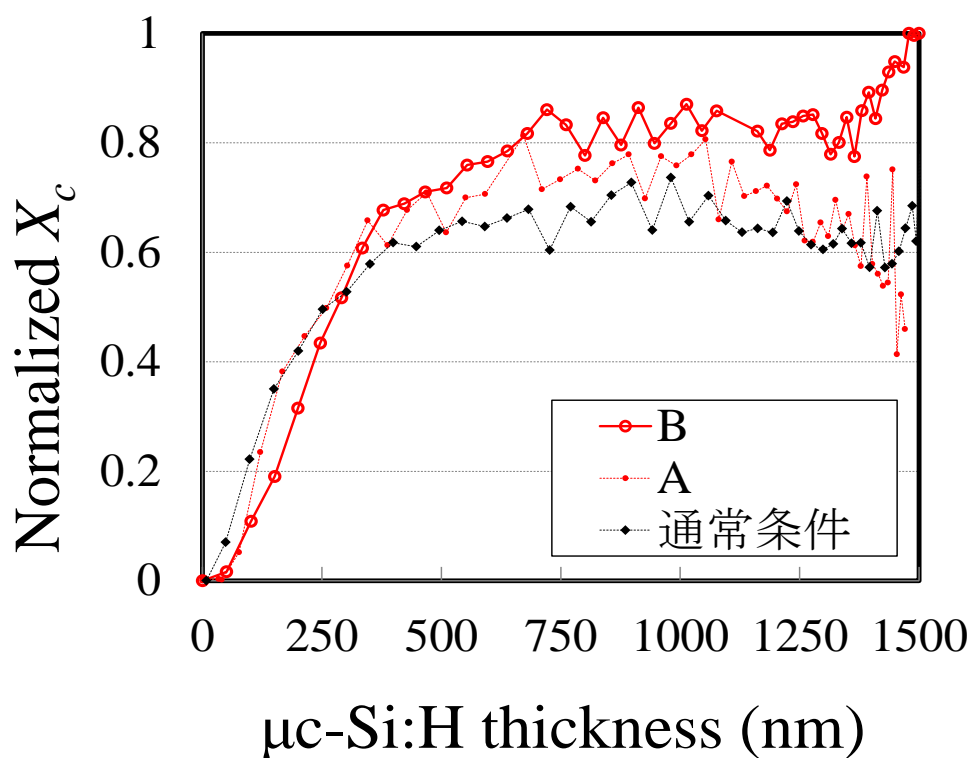


図 2.8 X_c -adjustment film 膜テストの X_c プロファイリング比較

2.3.4 考察

X_c -adjustment film が 7 nm と薄いセルAでは、通常セルと比べ製膜初期の X_c が僅かに低かったにも係わらず膜厚が厚くなるにつれ X_c が高くなり、変換効率も高くなった。更に X_c -adjustment film が 70 nm とセルAより 10 倍厚いセルBでは、他の 2

条件セルと比べ、製膜初期の X_c が一番低かったにも係わらず最終的に高い X_c が得られ、また高い変換効率を得る結果を示した。製膜初期の X_c がたとえ低くても総合的に高い X_c が得ることで、高い変換効率をもたらす事が出来た。製膜初期に X_c の低い膜を形成することは、製膜途中で発生する X_c 低下を示す低密度膜を抑制し、高い X_c を示し、最終的に高い変換効率をもたらしている。

X_c -adjustment film は X_c の調整製膜として使用され、膜厚が初期段階の250 nmまで X_c を低く抑えている。 X_c の低い μ c-Si:H膜は、Si-H結合のアモルファス相を多く含むため、 μ c-Si:H内のダングリングボンド部を終端する効果がある[24,25]。この効果は、TCOの複雑な形状により発生する低密度膜の膜質を向上させ、セル特性の V_{oc} 、 FF が向上させたと推測している。逆に I_{sc} が逆に低下したが[29]、 X_c が高くなった影響で長波長側の量子効率が低下した影響と考えている[30]。

本章のテストでは、 X_c -adjustment filmを用いて高い X_c を得ることが出来たが、 X_c -adjustment filmが低い X_c の膜質である事から、 X_c -adjustment filmを用いなくても製膜初期に X_c の低い条件変更を用いる事により高い X_c を得て、高い変換効率を得ることは可能と考える。高効率化のための X_c 調整手法として、 SiH_4 と H_2 の製膜ガス比を変えて調整する方法も多く報告されており[31,32]、今回の様な高い変換効率を示した X_c プロファイリングの μ c-Si:H膜は作製可能である。しかし、製膜ガス比が変わると、FTIRによる膜質評価で示した様に高品質の膜であるLSMの形成比も大きく変わりやすくなるなど X_c 以外の膜質コントロールが更に必要となり複雑なプロセスになり易い。それに対し、今回提案した初期膜に X_c -adjustment filmを用いただけでの X_c 調整法は非常に容易な手法でも有ったことが言える。

2.4 結論

一般的に μ c-Si:H膜の X_c 評価には、単層膜の μ c-Si:H膜を用いラマン分光法によって評価されていた。しかし、 μ c-Si:H膜は製膜される下地によって X_c が変化する特製を持ち、また膜厚によっても X_c が変化し従来の評価手法では膜厚方向の平均化した X_c 値しか得ることができていなかったため、変換効率と相関がある評価指標にはなり得ていなかった。

本章ではこの問題を解決するため、実際のセルを斜めに研磨し膜厚方向の X_c を明らかにする「斜め研磨法」を提案した。その新規測定手法「斜め研磨法」より、膜厚方向の X_c の値「 X_c プロファイリング」を得ることが出来た。得られた X_c プロファイリングから X_c -adjustment filmを用い、 X_c プロファイリングと変換効率の相関を得ることに成功した。 X_c -adjustment filmテストでは、製膜途中での X_c 低下が無い膜の条件を X_c プロファイリングによって解明し、高い X_c を得たことにより高い変換効率を得ることが出来、太陽電池の高効率化と X_c の相関メカニズムを示す事が出来た。

現在、更に高い変換効率を得るため目的で、光閉じ込め効果を上げる研究に多く取り組まれている。より効果的な光閉じ込め効果を出すためには、より複雑なTCO形状が要求され、その複雑なTCO形状に対応した μ c-Si:Hの製膜技術が求められてくる。今回提案した「斜め研磨法」とその X_c プロファイリングは、今後展開される光閉じ込め効果のためのTCO形状の複雑化に対応可能な、 μ c-Si:H膜の評価手法といえる。

2.5 参考文献

1. C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier, and A. Shah, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81, 61 (2004).
2. A. H. M. Smets, T. Matsui, and M. Kondo, *J. Appl. Phys.* 104, 034508 (2008).
3. A. H. M. Smets, T. Matsui, and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* 92, 033506 (2008).
4. A. H. M. Smets, T. Matsui, M. Kondo, and M. C. M. van de Sanden, *Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 2009, p. 721.
5. Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 1008 (1991).
6. I. Yamamoto and H. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1381 (1992).
7. J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, and A. Shah, *J. Non-Cryst. Solids* 299, 1219 (2002).
8. E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, J. Meier, X. Niquille, U. Kroll, and A. Shah, *Thin Solid Films* 485, 77 (2005).
9. T. Sekimoto, M. Hishida, and A. Terakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 095501 (2014).
10. D. Kanematsu, S. Yata, Y. Aya, A. Terakawa, and M. Iseki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 076501 (2014).
11. R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, M. Trudeau, and R. G. Saint-Jacques, *Thin Solid Films* 419, 230 (2002).
12. Y. Naruse, M. Matsumoto, T. Sekimoto, M. Hishida, Y. Aya, W. Shinohara, A. Fukushima, S. Yata, A. Terakawa, M. Iseki, and M. Tanaka, *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 2012, 003118.
13. S. Yata, Y. Aya, A. Terakawa, M. Iseki, M. Taguchi, and M. Tanaka, *Tech. Dig. 22nd Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 2012, p. 4.
14. T. Krajangsang, S. Hiza, T. Hayashi, I. A. Yunaz, A. Hongsingthong, S. Miyajima, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 051101 (2012).
15. P. Cuony, M. Marending, D. T. L. Alexander, M. Boccard, G. Bugnon, M. Despeisse, and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* 97, 213502 (2010).
16. Y. Nasuno, M. Kondo, and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L303 (2001).
17. A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. A. Yunaz, S. Miyajima, and M. Konagai, *Appl. Phys. Express* 3, 051102 (2010).
18. G. Choong, E. Vallat-Sauvain, X. Multone, L. Fesquet, U. Kroll, and J. Meier, *J. Phys. D* 46, 235105 (2013).
19. S. Kim, J. Park, H. Lee, H. Lee, S. Ahn, and H. Lee, *J. Appl. Phys.* 51, 10NB11 (2012).

20. J. Perrin, M. Siratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, (1998). p.278
21. H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, and A. Shah, *Appl. Phys. A* 69, 169 (1999).
22. L. Xu, Z. P. Li, C. Wen, and W. Z. Shen, *J. Appl. Phys.* 110, 064315 (2011).
23. T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama, and H. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 20 (2002).
24. F. M. Mirabella, Jr., *Internal Reflection Spectroscopy, Theory and Applications* (Marcel Dekker, New York, 1993) p. 255.
25. K. Yamashita and S. Minami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8, 1505 (1969).
26. C. Wen, H. Xu, W. He, Z. Li, and W. Shen, *Nanoscale Res. Lett.* 9, 303 (2014).
27. T. Shimizu and M. Kumeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L911 (1999).
28. A. Kurokawa, T. Narushima, K. Nakamura, H. Nonaka, S. Ichimura, A. N. Itakura, and M. Kitajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 281 (2004).
29. J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Fay, F. Freitas, C. Bucher, L. Feitknecht, X. Niquille, T. Tschärner, A. Shah, and C. Ballif, *Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, 2006, 06CH37747.
30. A. J. Flikweert, T. Zimmermann, T. Merdzhanova, D. Weigand, W. Appenzeller, and A. Gordijn, *J. Phys. D* 45, 015101 (2012).
31. Urbain, F. Smirnov, V. Becker, J.-P. Rau, U. Finger, F. Ziegler, J. Kaiser, B. Jaegermann, *W. J. Mater. Res* 29, 2605–2614, (2014).
32. Hua Xia, Y. L. He, L. C. Wang, W. Zhang, X. N. Liu, X. K. Zhang, D. Feng and Howard E. Jackson, *J. Appl. Phys.* 78, 6705 (1995).

第3章

微結晶シリコンのエピタキシャル成長停止による高品質膜の製法

3.1 はじめに

微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si:H}$) が TCO 基板のテクスチャー形状上に製膜された場合、入射される製膜ガスのラジカル種がシャドー効果によって遮蔽され $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の低密度領域が発生する[1,2]。さらに同じような欠陥領域として、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜が厚くなった後、テクスチャー法面より成長した $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の結晶粒径が大きくなり結晶粒同士が衝突し[3]、その衝突部分でも同様のシャドー効果によって低密度膜が発生する[4]。これらは、膜厚方向の結晶化率(X_c)値を示す X_c プロファイリング手法でも示された[5]。これら欠陥領域は、膜が厚くなっても膜厚方向に低密度膜が継承され製膜方向に筋状に観察された[3]。これら詳細は、前章「2.2.2 $\mu\text{c-Si:H}$ の低密度領域」に示した。

本章では、この様な低密度領域低減を目的とした新規プロセス手法として、PECVD 製膜中の放電を停止するだけで欠陥が低減可能なプロセス方法を提案し、太陽電池での効果検証を進め、そのメカニズムの研究を主旨とした。

新規プロセス手法は、 $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜途中で PECVD の放電を一旦停止し、製膜室を 30 sec 間真空引きするだけの非常に容易プロセスである。以降、本章では *SEG* (Stopped the Epitaxial Growth of $\mu\text{c-Si:H}$) と称する。太陽電池を用いた作成実験では、薄膜シリコンタンデム太陽電池を用い太陽電池特性の比較調査行を進めた。*SEG* の効果を明確化するため、製膜手法では放電停止の影響を極力抑え、イオン衝撃や短寿命種の抑制効果が期待できるパルス放電を採用した [6-8]。

比較実験の結果、膜厚深さの X_c を示す X_c プロファイリングでは、製膜途中での低密度膜を示す X_c 低下が無くなり通常条件より X_c は高く改善した。また、変換効率では変換効率 (Eff) が 1.3 % (0.14 points、 V_{oc} : 0.011 V、 FF : 0.002) と通常条件より向上する結果が得られた。

3.2 実験方法

3.2.1 セル作成条件

(1) SEG プロセス

本章の SEG テストでは、ガラス/TCO (SnO_2)/アモルファスシリコン (a-Si:H) (p-i-n)/ $\mu\text{c-Si:H}$ (p-i-n)/裏面電極構造の薄膜シリコンタンデム太陽電池を用いた[9]。TCO 基板は市販品の Asahi-VU (旭ガラス(株)製)を用い、 $\mu\text{c-Si:H}$ と a-Si:H は、PECVD で成膜を行った[10]。通常、PECVD を用いた製膜は、プラズマ状態が不安定化し製膜チャンバーから不純物ガスの取り込みを避けるため目的の膜厚が到達するまで放電を停止せず連続製膜を行う。しかし、本章では敢えて $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の目標膜厚 t ($= 2300 \text{ nm}$) に到達する前の $t/3$ と、 $2t/3$ 時に、PECVD 放電を停止させ真空引きを行った。真空引き時間は、製膜ガス (SiH_4/H_2) が殆ど排気される時間として、 $5 \times 10^{-3} \text{ pa}$ 以下の圧力で 30 sec 間維持とした。別に、真空引き中の影響のみ確認する目的で長い真空処理を 600 sec 間行う違う種類の太陽電池も作製した。真空時間 30 sec 間の太陽電池をセル A、真空時間 600 sec 間の太陽電池をセル B とした。

セル A とセル B の SEG は一つの太陽電池作成中に 2 回行った。比較として SEG を 3 回行ったセルも作製し、この太陽電池をセル C とした。セル C では、全体の $\mu\text{c-Si:H}$ 膜厚が目標膜厚 t に到達する前の $t/4$ 、 $2t/4$ 、 $3t/4$ で 3 回 SEG を行なった。 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜は、製膜された膜厚によって X_c が変わる特性を持っている。SEG 処理回数が変わった場合、同じ $\mu\text{c-Si:H}$ の膜厚であっても連続製膜される $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の厚さが変わるためセル C では X_c が変わる。放電停止中の真空圧力と真空保持時間は $5 \times 10^{-3} \text{ pa}$ を 30 sec 間とし、セル A と同じ条件にした。

SEG 中、処理される基板は製膜室を移動させず、ヒーター温度も保持させた。真空保持時間 (30sec 又は 600sec) が終了後、製膜ガスを 30sec 注入後、再び PECVD 放電を開始した。その後のセル作製は全て同じ条件で処理した。

SEG により製膜時間は真空保持とガス安定の時間のみ長くなっているだけなので、セル A のセル作成時間は約 5 分長くなるだけの非常に容易なプロセスである。

各実験テスト構造の比較図を図 3.1 に示し、各条件一覧を表 3.1 に示す。

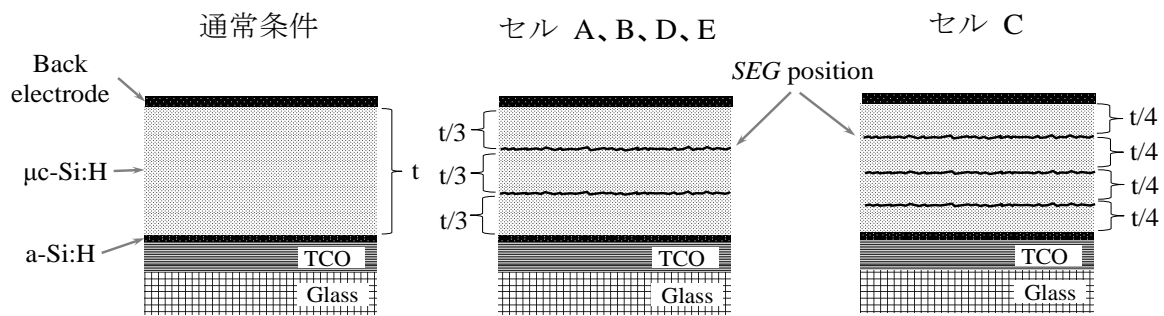


図 3.1 実験テスト構造の比較図
 (通常条件/セル A, B, D, E [$t/3, 2t/3$ で SEG 実施]
 /セル C [$t/4, 2t/4, 3t/4$ で SEG 実施])

表 3.1 SEG 比較テスト条件 (セル: 通常条件/A, B, C) (単層膜: 通常条件/A 膜)

Description	通常条件セル /膜	セル A/ A 膜	セル B	セル C
i-層 μ c-Si:H 構造	t	$t/3 + t/3 + t/3$		$t/4 + t/4 + t/4$ + $t/4$
i-層 μ c-Si:H 膜厚		$t (= 2300 \text{ nm})$		
真空保持時間 (sec)	0	30	600	30
真空保持時間 合計 (sec)	0	60	1200	90

(2) SEG 再現性テスト

SEG プロセスの再現性の確認実験も並行して行った。この SEG 再現性テストは、前記セル A~C とは違った Bottom 層の p、i、n 層や、Top 層 (a-Si:H) 条件で行った。但し、SEG の処理回数や PECVD 放電停止中の保持時間は、セル A と同じ条件 (SEG : 5×10^{-3} pa で 30sec 間真空引きを 2 回) で行った。i 層 μ c-Si:H の膜厚は 1500 nm と 1750 nm の 2 種類で、それぞれセル D、セル E とした。比較のため SEG を導入していないセル D とセル E の通常条件も各々作製した。

SEG 再現性テストの条件一覧を表 3.2 に示す。

表 3.2 SEG 再現性比較テスト条件一覧 (通常条件/セル D、通常条件/セル E)

Description	通常条件 (D)	セル D	通常条件 (E)	セル E
i-層 μ c-Si:H 構造	t	t/3 + t/3 + t/3	t	t/3 + t/3 + t/3
i-層 μ c-Si:H 膜厚	t (= 1500 nm)		t (= 1750 nm)	
真空保持時間 (sec)	0	30	0	30
真空保持合計時 間 (sec)	0	60	0	60

今回テストに使用した薄膜シリコンタンデム太陽電池の Top 層 i-a-Si:H 膜厚は、全て 240 nm と十分厚く、太陽電池特性の電流値はボトム律速となる条件で作製した。セルサイズは 1cm^2 の小面積で、各条件で 8 個ずつ作製した。太陽電池特性の開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc})、曲線因子 (FF)、変換効率 (Eff) は、エアマス 1.5 (AM1.5)–25°C の条件下で測定を行った。Bottom 層の i 層 μ c-Si:H の製膜では、イオン衝撃や短寿命種を抑制する効果が期待できるパルス放電 PECVD (周波数 40MHz、変調 : 30kHz、duty : 50%) を採用した。

X_c 評価では、本論文第 2 章で示した「斜め研磨法」を用いた。 X_c プロファイリング法を用い [5]、 X_c の値はラマン分光法により $X_c = I_{520}/I_{480}$ で示し、原理及び測定手法は本論文の「1.5 結晶化率特性」に示した内容と同じである [11,12]。

ラマン分光系には、レニショー製のスポット径約 1.0 μm 、波長 514 nm のレーザー光を用いた。 μ c-Si:H 膜中の窒素 (N) と酸素 (O) 含有量測定には、二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) を用いた。測定装置は CAMECA 製 : ims5f を用い、イオン種 : Cs^+ 、二次イオン加速電圧 : 14.5 keV、測定エリア : $\phi 30\mu\text{m}$ で測定した [13]。

3.2.2 単層膜比較

太陽電池作製評価と同時に、単層膜評価も行なった。単層膜の作製には、コーニングイーグル XG 基板の上にセル作製条件と同様の p 層膜を 20 nm 製膜後、各条件の i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜を積層した。セル A と同じ単層のモニター膜を、「A 膜」とした。A 膜の i 層 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜厚は、セル A と同様に $t (= 2300 \text{ nm})$ で、SEG もセル A 同様 $t/3$, $2t/3$ の時に 2 回行った。SEG の真空排気圧力と真空保持時間は、セル A と同じ条件 ($5 \times 10^{-3} \text{ pa}$ -30 sec 間) で処理した。

単層膜評価には、結晶化率とフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を行った。FT-IR の測定器は Spectrum 100 (PerkinElmer 社製) を用いた[14]。解析には、シリコン (Si) と水素 (H) のネットワークであるストレッチングモード (SM) の 2250 cm^{-1} で吸収を示す酸化シリコン (O_ySiH_x)、 2100 cm^{-1} で吸収を示すハイスストレッチングモード (HSM)、 2040 と 2000 cm^{-1} で吸収を示すロースストレッチングモード (LSM)、 $1925/1895 \text{ cm}^{-1}$ で吸収を示すエキストラストレッチングモード (ELSM) の 4 種に分離解析した[15-17]。解析にはガウシアン関数を用い、各 SM 比率は、全ての SM 値との面積相対比で算出した[18]。LSM の $2040/2000 \text{ cm}^{-1}$ 、と ELSM の $1925/1895 \text{ cm}^{-1}$ は、各々の合計値として示した。

3.3 実験結果

3.3.1 SEG を導入した変換効率比較

SEG テストのセル A~C と、各通常条件の太陽電池特性を表 3.3、及び図 3.2 に示す。表 3.3 には各条件で得られた各パラメーターの平均値と、各値の標準偏差 (σ) を誤差範囲として、また図 3.2 には全ての太陽電池特性 (Eff , V_{oc} , I_{sc} , FF) として示す。

SEG を 2 回導入したセル A は、通常条件セルと比べ変換効率 1.3% (0.14 points、 V_{oc} : 0.011 V、 I_{sc} : 0.0021 mA、 FF : 0.002) 改善した結果が得られた。

真空排気時間を 30 sec 間から 600 sec 間に延長したセル B の結果は、通常条件セルと比べ変換効率が 1.1 % (0.12 points)、 V_{oc} が 0.008 V、 I_{sc} が 0.08 mA 改善した。セル A と同様に太陽電池特性が向上する結果とはなかったが、真空時間を延長しての特性向上は得られなかった。しかし、 I_{sc} は向上する結果が得られた。 FF は、殆ど変化が無く測定誤差の変動結果であった。

SEG 処理回数を 2 回から 3 回に増加したセル C では、通常条件セルと比べ変換効率が 1.8 % (0.21 points)、 I_s が 0.20 mA、 FF が 0.006 低下した。しかし、 V_{oc} のみ 0.008 V 増加した。今回の SEG 処理回数が 2 回から 3 回に増加したテストでは、特性が低下する結果となった。

表 3.3. SEG セルテストの太陽電池特性結果
(通常条件/セル A/セル B/セル C の各平均値).

	通常条件	セル A	セル B	セル C
V_{oc} (V)	1.345 \pm 0.008	1.355 \pm 0.003	1.353 \pm 0.005	1.354 \pm 0.008
I_{sc} (mA)	11.194 \pm 0.089	11.214 \pm 0.029	11.272 \pm 0.074	10.996 \pm 0.121
FF	0.736 \pm 0.007	0.738 \pm 0.002	0.734 \pm 0.005	0.730 \pm 0.003
Eff (%)	11.07 \pm 0.06	11.21 \pm 0.02	11.19 \pm 0.03	10.86 \pm 0.15

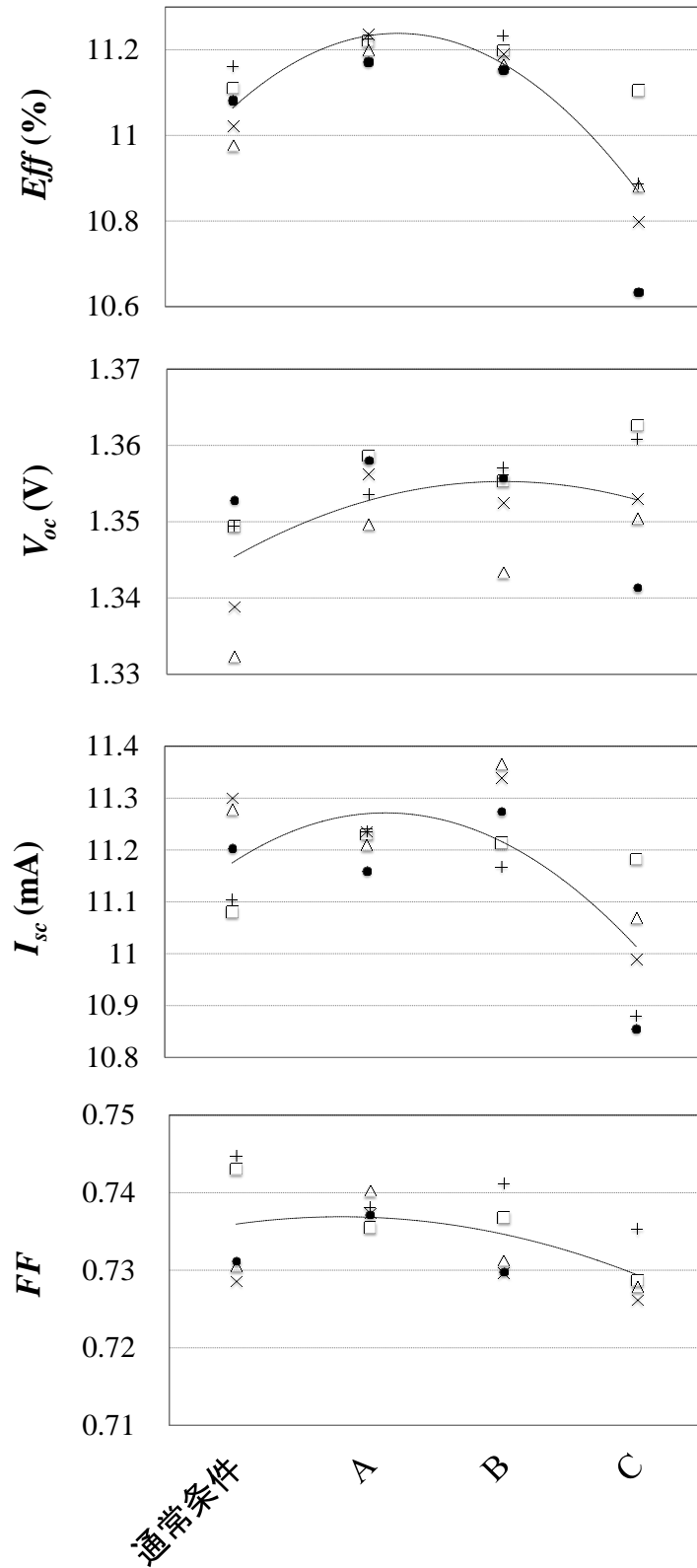


図 3.2 SEG を使用した太陽電池特性結果 (通常条件/セル A/セル B/セル C).

3.3.2 SEG 再現テスト結果

SEG プロセスの再現性確認を行ったセル D、セル E の結果を表 3.4、図 3.3 に示す。表 3.4 には誤差範囲として各パラメーターの標準偏差 (σ) を表記した。

セル D では、通常条件と比べ変換効率が 13.1 % (1.14 points)、 I_{sc} が 1.33 mA、 FF が 0.005 向上した。同様にセル E でも通常条件と比べ変換効率が 2.1 % (0.21 points) V_{oc} が 0.006 V, I_{sc} が 0.31 mA 向上した。

表 3.4 SEG セル再現性テスト
[通常条件 (C) v.s. セル C、通常条件 (E) v.s. セル E].

	通常条件 (D)	セル D	通常条件 (E)	セル E
V_{oc} (V)	1.337 \pm 0.015	1.309 \pm 0.021	1.325 \pm 0.009	1.331 \pm 0.005
I_{sc} (mA)	9.099 \pm 0.660	10.424 \pm 0.380	10.289 \pm 0.320	10.597 \pm 0.306
FF	0.718 \pm 0.01	0.724 \pm 0.00	0.7335 \pm 0.00	0.724 \pm 0.007
Eff (%)	8.72 \pm 0.49	9.87 \pm 0.167	10.00 \pm 0.213	10.21 \pm 0.278

外部量子効率 (EQE) で評価したセル B の J_{sc} 値は、Top 層、Bottom 層でそれぞれ 11.59 mA/cm², 11.31 mA/cm² であった。同様に、セル D の外部量子効率 (EQE) で評価した J_{sc} 値は、Top 層、Bottom 層でそれぞれ 11.12 mA/cm² と 9.38 mA/cm² となった。今回の結果は Top 層が 240 nm と十分厚い条件であったため今回の SEG テスト全てで Bottom 律速であり、Bottom 特性の比較をしている事となる。

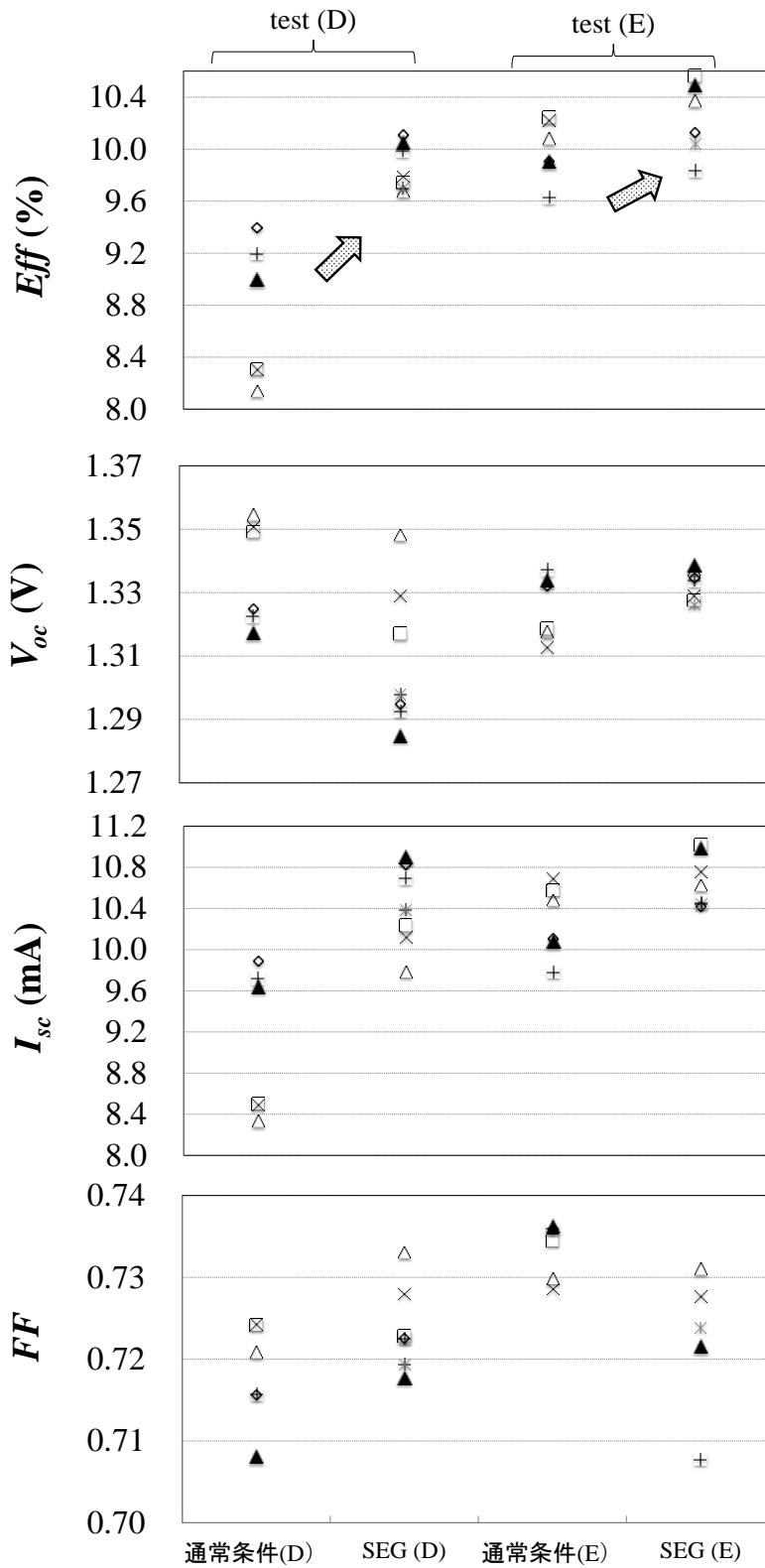


図 3.3 SEG セル再現性テスト太陽電池特性結果
(通常条件 v.s.セル D/通常条件 v.s.セル E)

3.3.3 μ c-Si:H 膜深さ方向 X_c プロファイリング

斜め研磨法により測定した通常条件セルと、セル A の X_c プロファイリング結果を図 3.4 に示す。図には μ c-Si:H の X_c と膜厚の関係で表記され、 μ c-Si:H の膜厚は TCO 側から表記した。この膜厚は、p 層 (20 nm) が非常に薄かったため p 層膜厚も含んだ表記となっている。また X_c 値は、セル A の最大 X_c 値を「1」とし規格化した値で表記した。

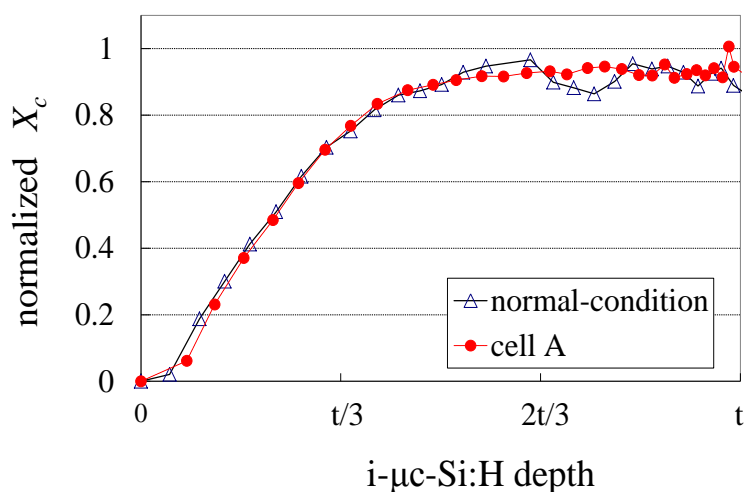


図 3.4 通常条件セルとセル A の斜め研磨による X_c プロファイリング

μ c-Si:H の膜厚が約半分 ($t/2$) になるまでセル A と通常条件セルとの X_c の結果は同様の値を示した。しかし、通常条件セルでは μ c-Si:H 膜厚が約 $2t/3$ になると X_c は減少した。ここでの X_c 低下は、4 箇所連続で低下し滑らかな X_c 値となっているため測定誤差であった可能性は低い。この X_c 時の減少結果は、膜厚が増加し結晶粒同士が衝突し発生した低密度膜になったと推測している[5]。製膜途中で発生した X_c 低下は、変換効率の低下を招く要因となる。

セル A では、膜厚が増加しても X_c の低下は無かった。また、膜厚が増加するにつれ X_c が増加したため最終的に高い X_c が得られた。SEG プロセスが欠陥領域の発生を抑え、高い X_c の μ c-Si:H が形成された結果となった。

3.3.4 二次イオン質量分析結果

SEG による μ c-Si:H 膜中の変化を確認するため、二次イオン質量分析 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) を用い解析を行った。SEG 中では窒素、酸素、炭素など数々の成分の取り込みが考えられるが、 μ c-Si:H 膜の X_c を変化させる要因と考えられる窒素、酸素の 2 種元素に絞って解析を行った。通常条件セル

と、セルAの窒素含有量の解析結果を図 3.5 に示す。測定は裏面電極側から測定し、図 3.5 には測定方向とは逆で $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜方向から表示した。

セル A の $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中には、窒素は約 $2.5 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ 検出されたが、SEG 処理を行った $t/3$ 、 $2t/3$ 膜部分では窒素は 10~15% 増加し、約 $2.9 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ 検出された。逆に通常条件セル結果では膜中での窒素の変化は無かった。同様に、セルAの酸素成分の検出結果も図 3.5 に示す。SEG 処理を行った $t/3$ 、 $2t/3$ 膜部分で、窒素同様に酸素成分も僅かであるが他の部分より多く検出された。しかし図示していないが、検出された増加率は窒素が検出された程多く検出されていなかった。

$\mu\text{c-Si:H}$ の製膜に、窒素ガスは使用していない。検出された窒素成分は、基板裏面等に付着し、製膜室への持ち込み、若しくは製膜室壁に由来から含んでいた脱ガスと推測している。この $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中に取り込まれた窒素成分が $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の特性変化に影響を与えたと推測している[19]。

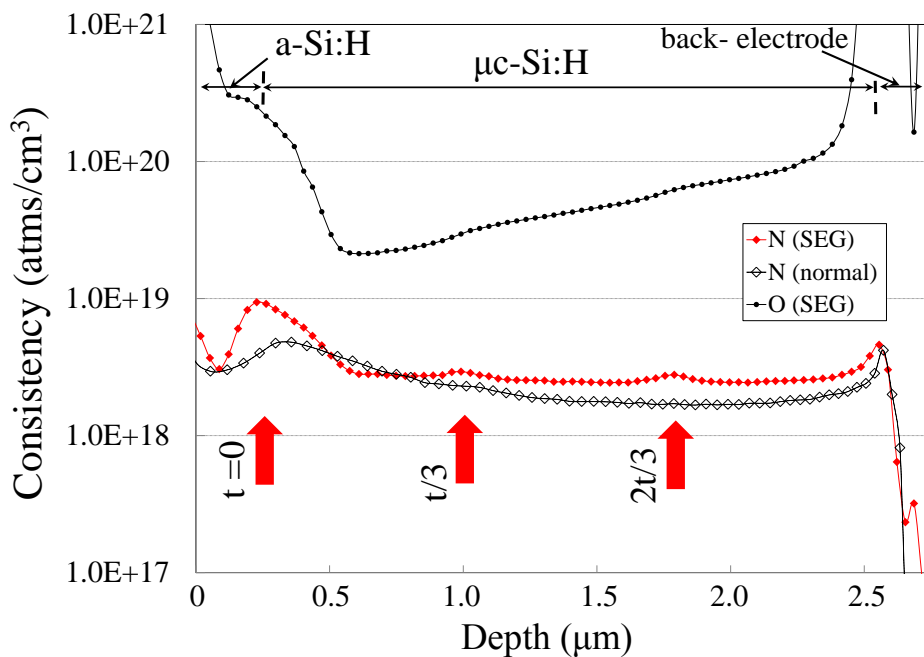


図 3.5 SEG を使用したセルの SIMS による窒素/酸素成分解析結果
(通常条件/セルA)

一方、 $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜初期であり、また a-Si:H 層との間には窒素成分が他層と比べ 3 倍 ($1.0 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$) 多くの窒素が検出された。このセル作製には、 a-Si:H 層と $\mu\text{c-Si:H}$ 層の製膜には、別の PECVD 装置で行っている。 a-Si:H 層製膜後一旦大気開放したため、その際窒素成分が多く付着したと予想している。

図 3.5 に示す $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜初期 (約 $t=0$) では、図 3.4 に示す X_c が低い結果を示しているため大気開放された時、大量に持ち込まれた窒素によって膜特性 (X_c) に影響を与えたと推測している。

3.3.5 単層膜の FTIR とラマン分光法解析結果

単層膜の通常条件及び A 膜のラマン分光法と、FTIR の解析結果を図 3.6 に示す。この単層膜で使用されたガラス基板は、フラット表面であるためセルのテクスチャー上に形成された $\mu\text{c-Si:H}$ 膜とは膜質が異なる。しかし、下地がフラットになる事で安定した結果が得られことから、相対比較での評価が可能となる。結晶化率の値 X_c は、A 膜の最大値を「1」とした規格化した値で示す。

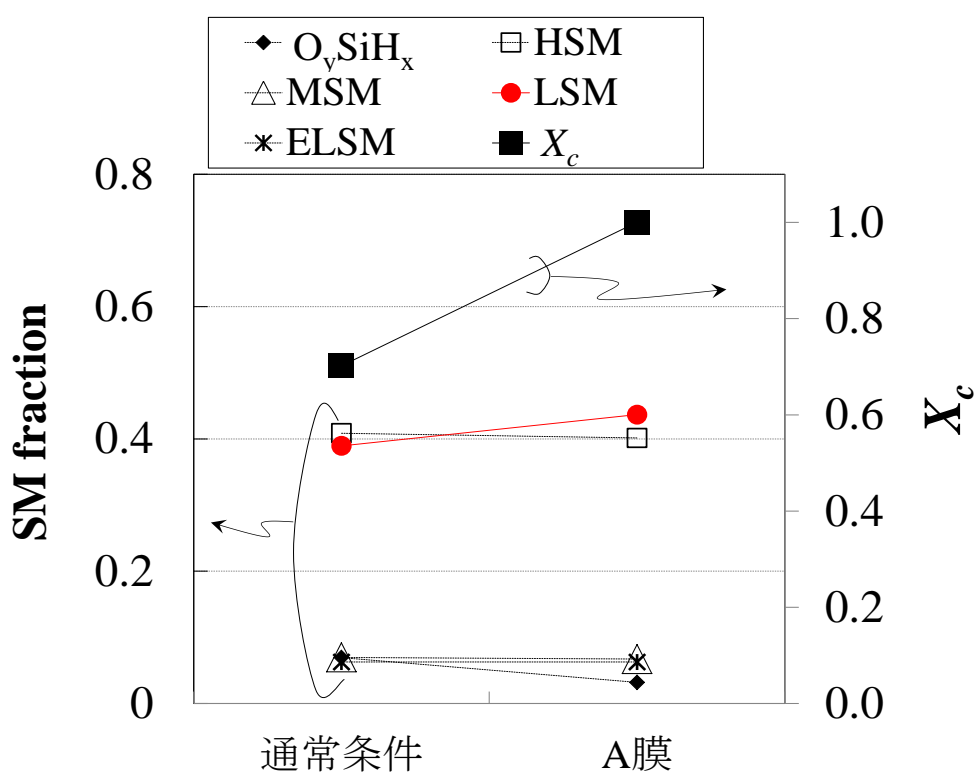


図 3.6 ラマン分光法と FTIR の解析結果
(単層膜：通常条件/A 膜)

FTIR で測定された A 膜は、通常条件単層膜より LSM が強く検出された。この結果は、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中にはダングリングボンドをターミネートさせる Si-H 成分が多く含まれていることを示す[20]。さらに A 膜は、欠陥領域を多く含む

O_ySiH_x が通常条件単層膜より少なかった[16]。また A 膜の X_c は、通常条件膜より高くなった。この事より、*SEG* により $\mu\text{c-Si:H}$ 膜質が向上し、 X_c を増加させ、太陽電池の変換効率を高くさせる膜となっている。

3.4 考察

製膜途中で発生する低密度領域の抑制目的で新規プロセス *SEG* が検討された。*SEG* により、製膜途中で発生する X_c の低減が抑制され、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜全体の X_c は増加した。同時に LSM 成分が多く検出され、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中のダングリングボンドをターミネートするアモルファス相が多く発生した[21,22]。これらの作用により *SEG* を導入したセルの変換効率は向上した。

一方で、放電停止中の真空放置時間のみ比較するセル A とセル B では I_{sc} の増加が確認された。この差異は、真空放置による影響の差で、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜中に窒素と酸素の取り込みが特性を変化させた。窒素は T.Ehara の報告によると $\mu\text{c-Si:H}$ の X_c を低下させる特性を持っている[23]。一方、単層膜解析では、*SEG* を導入した A 膜では Si-H 成分であるアモルファス成分が多く検出された。このような状況結果より、*SEG* プロセスで取り込まれた窒素成分によって $\mu\text{c-Si:H}$ 膜のアモルファス相を増加させたと考えるのが妥当である。*SEG* よって増加されたアモルファス相は、欠陥発生前に積層される。そのため、テクスチャー法面方向にエピ成長された $\mu\text{c-Si:H}$ 膜上に積層するアモルファス相によってエピ成長方向が変えられた[24]。その結果、膜同士の衝突が抑えられ、低密度領域の発生が抑えられ膜特性が向上したと考える。酸素成分も窒素と同様な影響を与えた可能性がある[25]。または、酸素成分によって不純物成分を浄化させた可能性も同時に考えられる[10]。図 3.5 に示す $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜初期 (約 $t=0$) では、 X_c が低い結果が確認されているが、これも大気開放されて持ち込んだ大量の窒素成分が X_c 結晶化率を低下させたと推測する。

これら膜成長中に発生した X_c 結晶化率低下と、*SEG* によってもたらされた X_c 低下抑制効果のモデルを図 3.7 に示す。図 3.7 の (a) は、通常 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜に X_c 低下する前段階の状態を示す。通常条件でこのまま製膜を続けると図 3.7 の (b) に示す様に X_c が低下し低密度領域が発生する。しかし、*SEG* を行なう事により図 3.7 の (c) に示す様に、途中でアモルファス相が多い $\mu\text{c-Si:H}$ 膜が製膜されるため $\mu\text{c-Si:H}$ 膜のダングリングボンド部分がアモルファス相によってターミネートされ、更に $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の粒成長が抑制される。そのため $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の X_c 低下要因となっていたシャドー効果が抑制されるため X_c 低下の要因が回避され高品質な $\mu\text{c-Si:H}$ 膜になったと考えている。

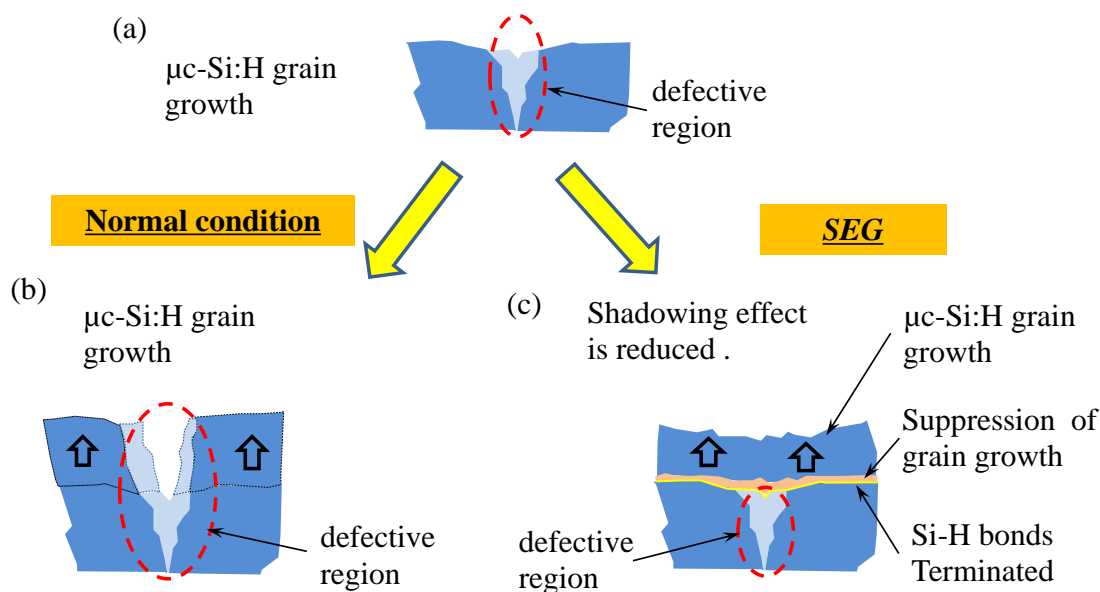


図 3.7 SEG による低密度抑制モデル

SEG を 2 回から 3 回に増加導入したセル C では、太陽電池特性 (Eff , V_{oc} , I_{sc} , FF) は減少した。通常、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の X_c の増加は連続製膜によって高くなるが、放電時間が短すぎると $\mu\text{c-Si:H}$ の X_c が増加する前に成長が停止するため X_c が高く成長しなかった。本論文 2 章でも述べた様に X_c が高くなると Eff も高くなる結果は、今回のセル C では逆に X_c が低くなったため Eff が低くなった。またセルパラメータ特性では、SEG を増加導入した事によりアモルファス相が多く形成されたためアモルファス相によって V_{oc} は増加し[26]、 I_{sc} は低下し[27]、太陽電池特性が低下した[5]。また SEG が増加した事によりシャント抵抗が増加したため FF が低下したと考えている[28]。今回は、SEG は 3 回より 2 回導入した方が特性は良くなったが、製膜条件により成長する X_c の変化量は変わる。よって製膜途中の X_c の低下を抑制し、より高い X_c を得られる SEG 回数を製膜条件によって最適化させることが必要と考える。

SEG プロセスの再現性実験として、全く違う $\mu\text{c-Si:H}$ の製膜条件のセル D、C でもあっても同様に変換効率が向上した結果が得られた。しかしながら V_{oc} 、 I_{sc} 、 FF の変動は同じ様になっていない。これは、 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜は結晶相とアモルファス相で成り立っているため SEG によって分割される膜厚と製膜条件により変動したと考えている。SEG が 2 回の導入が常に最適ではない様に、SEG が常に変換効率を向上させられるプロセスではなく、より高い X_c を得られる製膜条件と SEG 回数との双方の最適化が必要である。

3.5 結論

一般的に、PECVD を製膜する際、放電を停止することは不純物やプラズマの不安定の影響により避けられていた。しかし本研究では、高品質な膜を得るため敢えて PECVD の放電を停止する新しいプロセス手法「SEG」を導入した。この SEG は、 μ c-Si:H 膜厚が増加後、膜粒子同士の衝突によって発生する欠陥領域を低減させ、高い X_c が得られ、最終的に変換効率は 1.3 % (0.14 poin) 向上させる事ができた。これら μ c-Si:H 膜の特性変化は、 X_c プロファイリングと FTIR 測定により確認され、高効率となる太陽電池のメカニズムを示すことが出来た。

SEG の処理数回は μ c-Si:H の製膜条件に依存し、より高い X_c を得るための μ c-Si:H の製膜条件と SEG の処理回数を適用する必要があった。

SEG は、放電を停止し、プロセス時間が約 5 分長くなるだけの製造工程に負荷が掛からない新しい製膜手法である。グリットパリティ達成となる低コストかつ高効率が強く要求されている「薄膜シリコンタンデム太陽電池」には最適なプロセス手法であった。この高効率化が可能となる新規プロセス SEG により、実際の太陽電池セルで実証し、研究成果を示すことが出来た。

3.6 参考文献

1. M. Python.; O. Madani.; D. Dominé.; F. Meillaud.; E. Vallat-Sauvain.; C. Ballif. Influence of the substrate geometrical parameter on microcrystalline silicon growth for thin-film solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1714-1720.
2. M. Despeisse.; G. Bugnon.; A. Feltrin.; M. Stueckelberger.; P. Cuony.; F. Meillaud.; A. Billet.; C. Ballif. Resistive interlayer for improved performance of thin film silicon solar cells on highly textured substrate. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 073507.
3. Y. Naruse.; M. Matsumoto.; T. Sekimoto.; M. Hishida.; Y. Aya.; W. Shinohara.; A. Fukushima.; S. Yata.; A. Terakawa.; M. Iseki.; M. Tanaka. Identification of defective regions in thin-film Si solar cells for new-generation energy devices. *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 2012, 003118 - 003123.
4. U. Das.; S. Morrison.; E. Centurioni.; A. Madan. Thin film silicon materials and solar cells grown by pulsed PECVD technique. *IEE Proc.-Circ. Dev. Syst.*, 2003, *150*, 282-286.
5. M. Hishida.; H. Ueno.; T. Sekimoto.; A. Terakawa. Use of microcrystallinity depth profiling in an actual tandem silicon solar cell by polishing to achieve high conversion efficiency. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54*, 052302.
6. H. Kimura.; H. Maeda.; H. Murakami.; T. Nakahigashi.; S. Ohtani.; T. Tabata.; T. Hayashi.; M. Kobayashi.; Y. Mitsuda.; N. Nakamura.; H. Kuwahara.; A. Doi. Study of Deposition Process in Modulated RF Silane Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 4389-4394.
7. M. Kondo.; H. Fujiwara.; A. Matsuda. Fundamental aspects of low-temperature growth of microcrystalline silicon. *Thin Solid Films* **2003**, *430*, 130-134.
8. T. Matsui.; M. Kondo. Advanced materials processing for high-efficiency thin-film silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *119*, 156-162.

9. A. Terakawa. Review of thin-film silicon deposition techniques for high-efficiency solar cells developed at Panasonic/Sanyo. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 119, 204-208.
10. H. Keppner.; J. Meier.; P. Torres.; D. Fischer.; A. Shah. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. *J. Appl. Phys.* 1999, A69, 169-177.
11. C. Droz.; E. Vallat-Sauvain.; J. Bailat.; L. Feitknecht.; J. Meier.; A. Shah. Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 81, 61-71.
12. T. Matsui.; M. Tsukiji.; H. Saika.; T. Toyama.; H. Okamoto. Correlation between Microstructure and Photovoltaic Performance of Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells: *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 20-27.
13. T. Kilper.; W. Beyer.; G. Bräuer.; T. Bronger.; R. Carius.; M. N. van den Donker.; D. Hrunski.; A. Lambertz.; T. Merdzhanova.; A. Mück.; B. Rech.; W. Reetz.; R. Schmitz.; U. Zastrow.; A. Gordijn. Oxygen and nitrogen impurities in microcrystalline silicon deposited under optimized conditions: Influence on material properties and solar cell performance. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 074509.
14. F. M. Mirabella, Jr., *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, edited by F. M. Mirabella. Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, USA, 1993.
15. A. H. M. Smets.; T. Matsui.; M. Kondo. High-rate deposition of microcrystalline silicon p-i-n solar cells in the high pressure depletion regime. *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 034508.
16. A. H. M. Smets.; T. Matsui.; M. Kondo. Infrared analysis of the bulk silicon-hydrogen bonds as an optimization tool for high-rate deposition of microcrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 033506.

17. A. H. M. Smets.; T. Matsui.; M. Kondo.; M. C. M. van de Sanden. The hydride stretching modes of hydrogenated vacancies in amorphous and nanocrystalline silicon: A helpful tool for material characterization. Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., **2009**, 721-724.
18. K. Yamashita.; S. Minami. Evaluation of Numerical Filters for Smoothing Spectroscopic Data. Jpn. J. Appl. Phys. **1969**, 8, 1505-1512.
19. N. T. Quach.; R. Reif. Solid phase epitaxy of polycrystalline silicon films: Effects of ion implantation damage. Appl. Phys. Lett. **1984**, 45, 910-912.
20. M. Kondo.; M. Fukawa.; L. Guo.; A. Matsuda. High rate growth of microcrystalline silicon at low temperatures. J. Non-Cryst. Solids **2000**, 266-269, 84-89.
21. L. Xu.; Z. P. Li.; C. Wen.; W. Z. Shen. Bonded hydrogen in nanocrystalline silicon photovoltaic materials: Impact on structure and defect density. J. Appl. Phys. **2011**, 110, 064315.
22. C. Wen.; H. Xu.; W. He.; Z. Li.; W. Shen. Tuning oxygen impurities and microstructure of nanocrystalline silicon photovoltaic materials through hydrogen dilution. Nanoscale Res. Lett. **2014**, 9, 303.
23. T. Ehara. The crystalline properties of nitrogen doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films. Thin Solid Films 1997, 310, 322-326.
24. H. Sakai.; T. Yoshida.; T. Hama.; Y. Ichikawa. Effects of Surface Morphology of Transparent Electrode on the Open-Circuit Voltage in a-Si:H Solar Cells. Jpn. J. Appl. Phys. 1990, 29, 630-635.
25. A. Lambertz.; T. Grundler.; F. Finger. Hydrogenated amorphous silicon oxide containing a microcrystalline silicon phase and usage as an intermediate reflector in thin-film silicon solar cells. J. Appl. Phys. 2011, 109, 113109.

26. J. Bailat.; D. Domine.; R. Schluchter.; J. Steinhauser.; S. Fay.; F. Freitas.; C. Bucher.; L. Feitknecht.; X. Niquille.; T. Tscharner.; A. Shah.; C. Ballif. High-Efficiency P-I-N Microcrystalline and Micromorph Thin Film Silicon Solar Cells Deposited on LPCVD ZnO Coated Glass Substrates. Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion. **2006**, 2, 1533-1536.
27. Flikweert, A. J.; Zimmermann, T.; Merdzhanova, T.; Weigand, D.; Appenzeller, W.; Gordijn, A., Microcrystalline thin-film solar cell deposition on moving substrates using a linear VHF-PECVD reactor and a cross-flow geometry. Journal of Physics D: Applied Physics **2012**, 45, 015101.
28. F. Meillaud.; A. Shah.; J. Bailat.; E. Vallat-Sauvain.; T. Roschek.; B. Rech.; D. Dominé.; T. Söderström.; M. Python.; C. Ballif. MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS: THEORY AND DIAGNOSTIC TOOLS. Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion. **2006**, 1572-1575.

第4章

p-i-n ワイドギャップ材料 (a-SiO:H) を用いた高開放電圧のためのバンドオフセット技術

4.1 はじめに

薄膜シリコンタンデム太陽電池の高効率太陽電池達成のため、各膜質の改善や光閉じ込め効果の向上等さまざまな取り組みが報告されている[1-3]。本論文の第2章、3章でも μ c-Si:H 膜の向上や欠陥密度膜の低減技術を示し、その他の様々な技術を統合させた結果、アモルファスシリコン (a-Si:H) /微結晶シリコン (μ c-Si:H) 構造を用いた薄膜シリコンタンデム太陽電池で、安定化後変換効率は G5 サイズ (1.1×1.3M) で 10.7%、小面積 (1cm²) で 12.2%を得ることが出来た[4-6]。しかし、グリットパリティの達成をターゲットとする薄膜系太陽電池には更なる変換効率向上が要求される。そこで本章では、太陽光の光入射を有効活用するため Top 層のワイドギャップ化により、薄膜シリコンタンデム太陽電池の高効率化を狙い、そのメカニズムの解明を研究課題とした[7,8]。

ワイドギャップ材料の開発では、シラン (SiH₄) と水素ガス (H₂) 調整により世界で初めて開放電圧 (V_{oc}) が 1.0 V を超えた報告が、1992 年に三洋電機株式会社よりされている[9]。また、United Solar 社からは i 層の低温製膜と水素 (H₂) コントロールにより V_{oc} : 1.055 V が、また東工大からはアモルファス酸化シリコン (a-SiO:H) の形成と、TCO 電極を SnO₂ の代わりに ZnO を用いてテクスチャー形状のコントロールにより V_{oc} : 1.062 V の報告がされるなど近年着目されている研究テーマである[10-12]。

TCO に用いられる SnO₂ のテクスチャー形状は、ピラミッド型で谷部が鋭角になっており、シャドー効果によりその上に製膜される膜は低密度の膜になり易い。そのため、上に製膜される低密度膜抑制のためテクスチャーの谷部分はなだらかな御椀形状となる ZnO 材の TCO を用い、高品質 μ c-Si:H を形成する取り組みが多数報告されている[13-18]。しかし、ZnO 材料は SnO₂ 材料と比べ短波長領域の透過率が低いため、せつかく短波長側にワイドギャップ化してもその効果は限定的で、ワイドギャップ化セルでの TCO には SnO₂ 材料の使用が必須といえる[19-23]。しかし、SnO₂-TCO は、表面がピラミッド形状により上に製膜された膜が低密度化されやすく太陽電池特性の低下要因になるため、SnO₂ 材の TCO を使用するには高品質となる新しい製膜技術、又はデバイス技術が必要と

なってくる[24-29]。

本章ではこの問題を解決するため、従来の測定手法である導電率、FTIR、透過率、反射率、ラマン分光法による膜評価ではなく、各膜のバンドギャップ (E_{opt}) と活性化エネルギー (E_a) のパラメーターを用いて膜評価を進め、太陽電池の高効率化を狙った[30-32]。ワイドギャップ化には、 CO_2 ガスを用いて a-SiO:H を作成しワイドギャップ化とし、各レイヤー (p-i-n) のバンドオフセット技術では拡散電位 (V_{bi}) 値に着目し、各パラメーターの最適化を進めた。

これらの取り組みの結果、高品質の $\mu\text{c-Si:H}$ が形成し難い SnO_2 を用いた TCO でもシングル太陽電池セルで、世界最高レベルの開放電圧 V_{oc} : 1.06 V を得ることが出来た。

4.2 実験方法

高効率太陽電池を得るために、高品質な a-SiO:H (p,i,n) 膜と各 p,i,n 膜のバンドオフセットの最適化が必要である。太陽電池特性の1つ V_{oc} は、 V_{bi} に大きく影響され、高い V_{bi} セルを得るためには効果的な p-i-n バンドオフセット構造を作成する必要がある。そのため、本章は高い V_{bi} を得ることで高効率化の手法とした。

V_{bi} 値は以下式 (1) で表される[33]。

$$V_{bi} = [\chi_p + E_{opt}(p) - E_a(p)] - [\chi_n + E_a(n)]. \quad (1)$$

ワイドギャップ化の評価に用いるシングル太陽電池 p-i-n 構造のバンド図を図 4.1 に示す。ここでの p 層の電子親和力 (χ_p) と n 層の電子親和力 (χ_n) は同じ値として表現している。

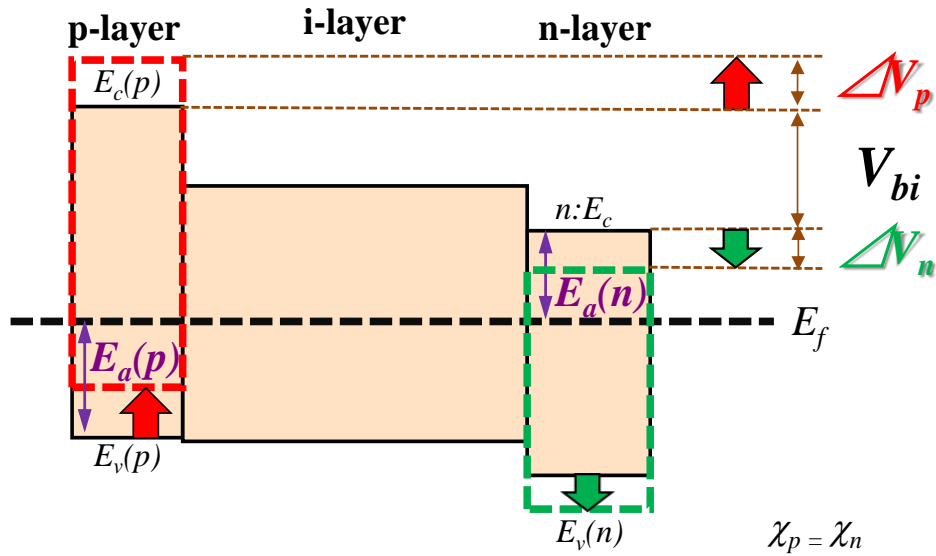


図 4.1 p-i-n バンドギャップ図 ($\chi_p = \chi_n$)

ここで、p 層、n 層の各々の光学バンドギャップをそれぞれ $E_{opt}(p)$, $E_{opt}(n)$ とし、p 層、n 層の活性化エネルギーをそれぞれ $E_a(p)$, $E_a(n)$ で示した。高い V_{bi} を得るため式 (1) より、p 層では $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ の値を、n 層では $[E_a(n)]$ の値を用い、高い V_{bi} を得る取り組みを行った。ここでの p 層の電子親和力 (χ_p) と、n 層の電子親和力 (χ_n) は同じ値として表現している。

ワイドギャップ膜作成には不純物ガスとして炭酸ガス (CO_2) を用いた。通常ワイドギャップ化すると E_a が増加し、 V_{bi} は低下する[34]。よって p 層の開発には、 E_a の増加を最小限に抑え、 E_{opt} を大きくするパラメーター、つまり $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値が最大化となる条件抽出を行った。n 層も同様に式 (1) から $E_a(n)$ を最小とする確認を進めた。

式 (1) の V_{bi} 式にある E_a はアレニウス式を、 E_{opt} は 3 乗根プロットから算出した[35]。アレニウス式を用いた E_a 算出のサンプル作製では、素ガラス上に各条件の膜を 250 nm 製膜した。ここで、25 °C から 85 °C の範囲での導電率 (σ) を求め、以下式 (2) を用いアレニウスプロットする事により E_a を算出した。導電率 (σ) は以下式 (3) で表される。

$$n = n_0 \exp(-E_a / k_B T). \quad (2)$$

$$\sigma = ne\mu. \quad (3)$$

ここで、 n_0 は定数、 E_a は活性化エネルギー (eV)、 k_B はボルツマン定数 (eVK^{-1})、 T は絶対温度 (K)、 e は電子の電荷 (C)、 n はキャリア密度 (cm^{-3})、 μ は移動度 (cm^2/Vs) である。

また、 E_{opt} は透過率と反射率から算出した。p 層、又は n 層実験と同時に、同条件膜を使用した太陽電池セルの評価も行なった。太陽電池構造は、ガラス/TCO (SnO_2)/a-SiO:H (p-i-n)/裏面電極の小面積シングルセル (1cm^2) を作成し、太陽電池特性評価は 25°C エアマス 1.5 (AM1.5) で行った。a-SiO:H 膜、及び太陽電池セルは、量産可能な G5 サイズの VHF-CVD 装置 (40MHz) を用い、製膜基板も同様に量産可能な G5 サイズの市販基板 Asahi-VU (旭ガラス(株)製)を適用した。製膜ガスとして SiH_4 、 H_2 、トリメチルボロン (TMB)、ホスフィン (PH_3)、炭酸ガス (CO_2) を使用した。

p 層を用いた実験では、VHF-PECVD の放電電力、 CO_2 流量、 H_2 流量の条件を系統的に変更し、p 層単層膜と、その同条件の p 層膜を用いた太陽電池双方で評価を行なった。VHF-PECVD の放電電力を変更した系統テストでは、放電電力によるプラズマダメージと高品質な Si-H の生成の最適化を目的とし、太陽電池評価に使用した i 層の膜厚が違う 2 種類行い、それぞれ A、B とした。また、 CO_2 流量の条件変更系統はワイドギャップ化の最適化を目的とし、太陽電池評価の i 層と n 層条件が違う 2 種類行い、それぞれ C、D とした。さらに、 H_2 流量の条件変更を行った系統テストは高品質な Si-H の生成の最適化を目的としたテストで、E とした。これらの各系統テストの条件と、その系統テストによって得られた太陽電池特性の結果を、表 4.1 に示す。p 層の条件変更された各膜は、最高電圧を V_{oc} : 1.06 V 時の条件を「1」として規格化された値で示した。同時に、最高電圧 V_{oc} : 1.06 V 時に採用した p 層の単層膜の特性も示した。

一方、n 層テストでは CO_2 流量、 PH_3 流量、製膜圧力の条件を系統的に変更し、n 層単層膜とその同条件の n 層膜を用いた太陽電池の評価を行なった。 CO_2 流量テストはワイドギャップ化の最適化を、 PH_3 流量は膜中の導電率の最適化を、製膜圧力は高品質膜となる Si-H 生成の最適化を目的とした。各系統で変更されたテストをそれぞれ F、G、H とした。n 層の系統的に変更された製膜条件と、その条件によって得られた太陽電池の特性結果を表 4.2 に示す。ここでの n 層製膜条件は、最高電圧 V_{oc} : 1.06 V 時の条件を「1」として規格化された値で示し、同時に最高電圧 V_{oc} : 1.06 V 時に採用した n 層の単層膜の特性も示す。

評価する太陽電池セルは p 層テスト、n 層テスト共に、 1cm^2 のシングル太陽電池セルを作製した。また各系統で分けられたテストでは、系統毎に i 層と p 層条件が違うため、A~H 間での太陽電池特性の比較はしていない。

表 4.1 p 層各製膜条件とそのセルを引用した太陽電池特性結果

実験 No.	P 層の変更した系統	条件 (規格化後)	セル評価の i 層/n 層条件	V_{oc} (V)	FF	$E_{opt}(p)$ (eV)	$E_a(p)$ (eV)	$[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ (eV)
Best cell	-	1.00	-	1.060	0.624	1.84	0.50	1.34
A	VHF	1.00	Thick a-SiO:H(i) (layer)	1.048	0.658	1.84	0.50	1.34
		0.90		1.047	0.662	1.83	0.50	1.33
B	放電電力	1.00	Thin a-SiO:H(i) (layer)	1.029	0.658	1.84	0.50	1.34
		0.47		1.024	0.544	1.79	0.47	1.32
		0.90		1.024	0.547	1.83	0.50	1.33
		0.71		1.023	0.662	1.81	0.49	1.32
C	CO ₂ 流量比	1.00	High H ₂ dilution for a-SiO:H (i) / High PH ₃	1.029	0.532	1.84	0.50	1.34
		0.87	dilution for a-SiO:H (n)	1.023	0.534	1.80	0.48	1.32
D		1.33	Low H ₂ dilution for a-SiO:H (i) / Low PH ₃	1.019	0.511	1.90	0.53	1.37
		1.00	dilution for a-SiO:H (n)	1.024	0.535	1.84	0.50	1.34
E	H ₂ 流量比	4.81	-	1.019	0.540	1.79	0.48	1.31
		1.00		1.029	0.532	1.84	0.50	1.34

表 4.2 n 層各製膜条件とそのセルを引用した太陽電池特性結果

実験 No.	P 層の変更 した系統	条件 (規格化後)	V_{oc} (V)	FF	$E_a(n)$ (eV)
Best cell	-	1.00	1.060	0.624	0.19
F	CO ₂ 流量比	2.50	1.007	0.585	0.31
		5.00	0.994	0.516	0.45
		7.50	0.992	0.511	0.52
		10.00	0.987	0.456	0.62
		2.00	1.034	0.625	0.19
G	PH ₃ 流量比	1.50	1.033	0.655	0.19
		1.00	1.046	0.655	0.19
H	製膜圧力	0.80	1.042	0.646	0.19
		1.20	1.045	0.660	0.19

4.3 結果と考察

4.3.1 p層の E_{opt} と E_a による開放電圧結果

p層を用いたテストでは、単層膜から得られる V_{bi} 式 (1) の $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値と、その p 層を用いて作成した太陽電池特性の V_{oc} を比較し、結果を図 4.2 に示す。

テスト D を除く各テスト A~E の結果では、 $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値が増加するにつれ V_{oc} 値が増加した相関のある結果となった。 $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値は、 $E_a(p)$ 値の増加が殆ど無く、 $E_{opt}(p)$ 値が増加する値が得られている。ここでの $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値の増加は、図 4.1 では ΔV_p として示されており、バンド図で示された様に ΔV_p は V_{oc} の増加に相関がある事が確認できた。

一方、テスト D では $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ が 1.37 eV の時、 V_{oc} は減少した。これは、 $E_{opt}(p)$ が大きくなる事により p 層の電子親和力 (χ_p) が減少し、 V_{bi} は減少し最終的に V_{oc} の低下に繋がったと推測している[33,36]。

これらテストの結果より、高い V_{oc} (1.06 V) を得られる最適な p 層の製膜条件を抽出する事が出来た。従来の p 層、n 層開発では、導電率 (明暗)、透過率等の単層膜評価後、ある程度特性変化を見越しながら太陽電池特性の向上に努めていた。しかし、今回の実験では、従来の評価手法で実施した後であり、全て $V_{oc} : 1.0$ V を超える完成度の高い太陽電池からの改善であったため更なる別の指標が必要となっていた。今回のバンドオフセット技術は、従来の膜評価指標では得られない結果を抽出する事が出来た。

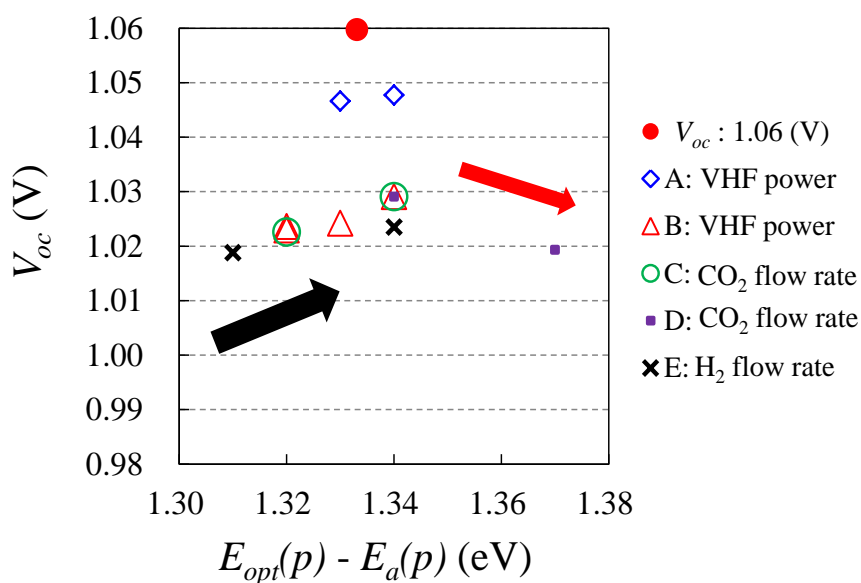


図 4.2 $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ と V_{oc} の相関 (p 層テスト)

4.3.2 n層の E_a による開放電圧結果

F、G、H 系統テストにより得られた V_{oc} と $E_a(n)$ の相関を図 4.3 に示す。CO₂ 流量テストの F では、 $E_a(n)$ 値が減少すると、 V_{oc} が増加する結果が得られた。これは、n 層の E_a が減少すると n 層の伝導体がフェルミ順位に近づき、 V_{bi} が増加したと推測している。この増加した V_{bi} は図 4.1 では ΔV_n と表記され、バンド図で示された結果と相関が取れた。

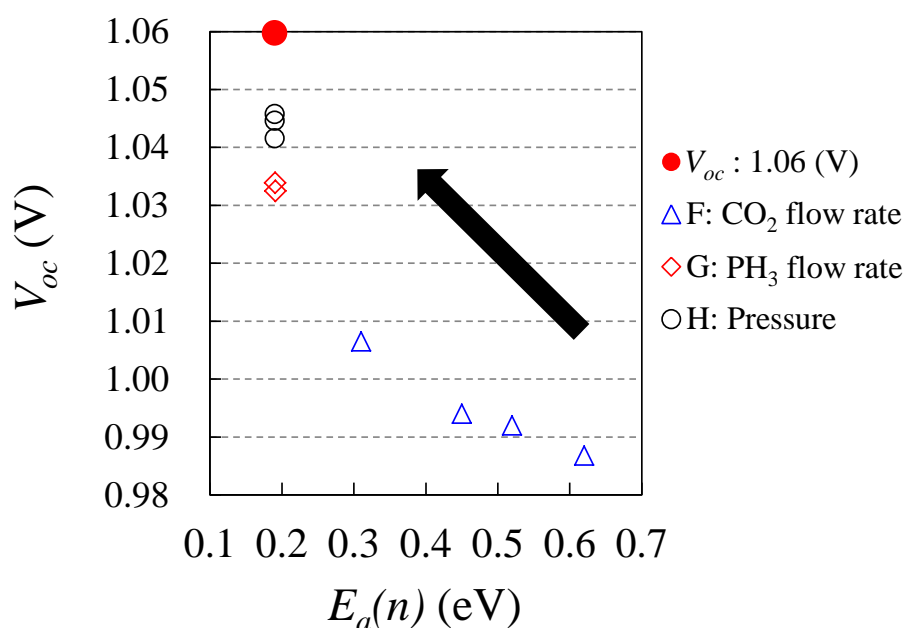


図 4.3 $E_a(n)$ と V_{oc} の相関 (n 層テスト)

一方、系統テスト G と F では $E_a(n)$ 減少は殆無かったが、 V_{oc} が増加したのはバンドオフセットが改善した状況とは違う。膜中の屈折率が変わった値を示していたため、膜中のボイド領域が変化し導電率が変わるなどしてフェルミ順位が変わった可能性もあるが、今回は n 層の E_{opt} が増加したデータより、裏面から反射される光子量が増したため V_{oc} が増加したと推測している。しかし、テスト H の製膜圧力条件が 0.8 (規格後) の時、 E_{opt} が 1.42 eV、 V_{oc} が 1.042 V を示し他のデータと相関が取れない結果を示した。これは、この条件のみ測定誤差が有った可能性がある。

図 4.4 にテスト G とテスト F の V_{oc} と E_{opt} の相関を示す。

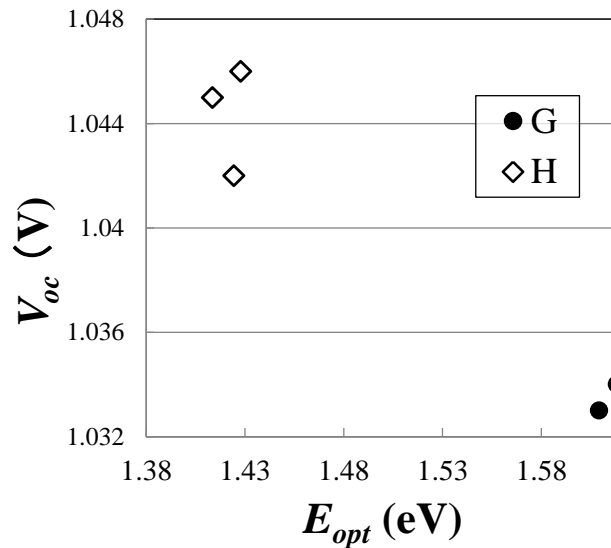


図 4.4 $E_{opt}(n)$ と V_{oc} の相関 (テスト G, H)

以上の様に、 $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ と $[-E_a(n)]$ の値は、太陽電池特性 V_{oc} の結果に相関が得られ、高効率となる太陽電池の最適な製膜条件を得られる指標となった。

最高電圧 ($V_{oc}: 1.06$ V) の時、p 層の $E_{opt}(p)$ は 1.84 eV、 $E_a(p)$ は 0.50 eV で、n 層の $E_a(n)$ は 0.19 eV となり、その各値と V_{oc} を図 4.2、4.3 に赤丸で示す。また、この時の V_{bi} は 1.15 eV となり、太陽電池特性の開放電圧が $V_{oc}: 1.10$ V を超える可能性を示唆した。

4.3.3 a-SiO:H の太陽電池特性

P 層、及び n 層テストで得られた最高電圧セル ($V_{oc}: 1.06$ V) の I-V 特性を、図 4.5 に示す。セル構造はシングル太陽電池 (ガラス/SnO₂/a-SiO:H (p-i-n)/裏面電極) で、 1 cm² サイズのセル結果である。

TCO 基板には、テクスチャーがピラミッド型となる SnO₂ 基板 (旭 VU) を採用し、高電圧セルとなり難い下地条件であった。しかし、式 (1) を用いた V_{bi} 改善に取り組んだ事により、高品質膜となる条件の抽出が可能となった。但し、今回の改善は、 V_{oc} に絞った開発により各層の界面改善を行っていない事により FF が低く、i 層の膜厚最適化を行っていない事により I_{sc} が低い。今後、 Eff を考慮した改善の余地は十分に残っているセル結果でもある。

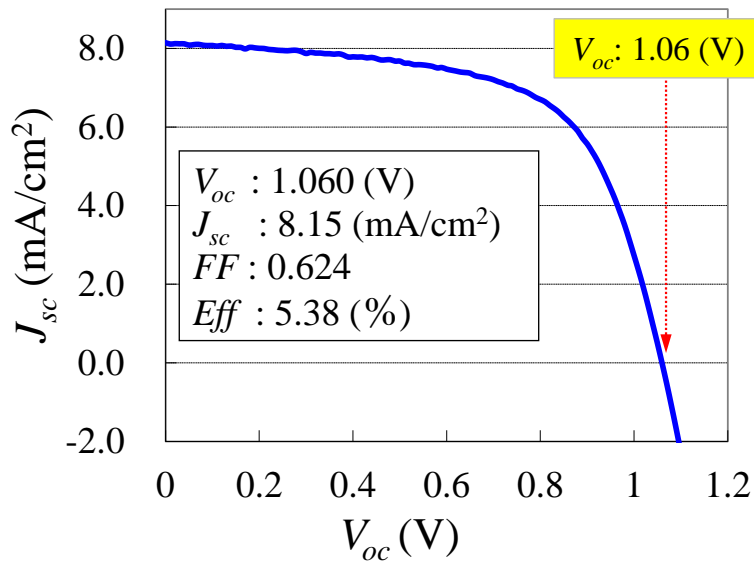


図 4.5 a-SiO:H の太陽電池特性結果
(@ AM 1.5, 100 mW/cm² light)

4.3.4 a-SiO:H の外部量子効率性

新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池と、通常条件 a-Si:H シングル太陽電池の外部量子率 (EQE) を図 4.6 に示す。通常条件 a-Si:H シングル太陽電池の E_{opt} は 1.62 eV で、EQE ピークは 560 nm であったが、CO₂ によりワイドギャップ化した i 層の E_{opt} は 1.77 eV となり、a-SiO:H シングル太陽電池の EQE ピークも 460 nm と短波長領域にワイドギャップ化した。TCO 材料に、ZnO ではなく SnO₂ を用いたことと、p 層に E_{opt} 1.84 eV のワイドギャップ材を適用したことにより、短波長領域での EQE 低下は無く、従来と比較して向上した結果となった[37,38]。但し、 I_{sc} 、 FF の開発未着手セルでの EQE 比較であるため、通常条件 a-Si:H シングル太陽電池の EQE ピーク値は低い結果となった。

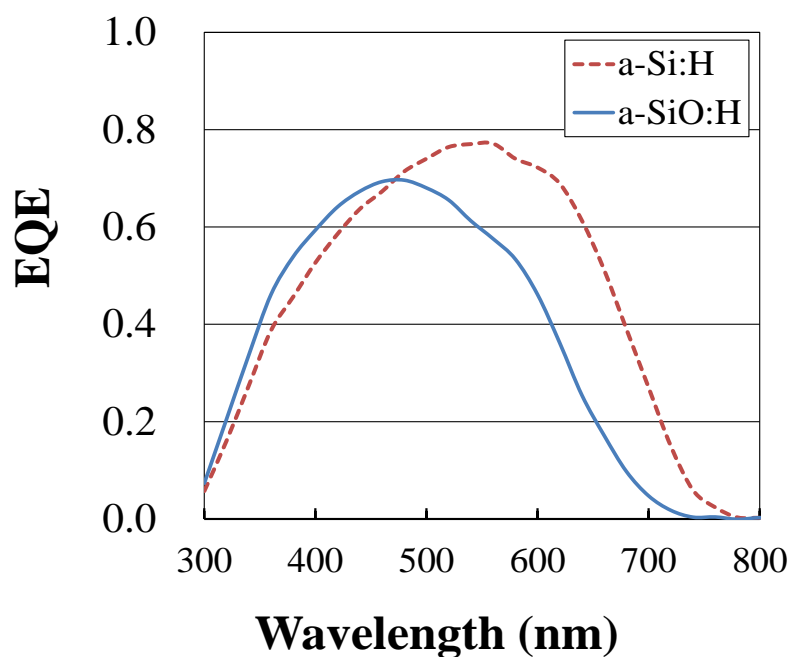


図 4.6 a-Si:H と a-SiO:H のシングル太陽電池の外部量子効率比較

4.3.5 a-SiO:H の低照度発電特性

ここで、本研究の主目的のグリットパリティ達成のため、AM1.5 条件下での高効率発電太陽電池の開発とは違い、Top 層を用いた低照度条件下での特性を示す。低照度特性用太陽電池は、通常「a-Si:H シングル太陽電池」を用いるが、本研究でのテーマである「薄膜シリコンタンデム太陽電池」用に開発した TOP 層の「a-SiO:H シングル太陽電池」を用いて低照度特性の比較を行なった。

1000 lx 蛍光灯の分光放射照度を図 4.7 に示す。輝線は随所で見られたが、蛍光強度ピークは 460 nm を示し、今回開発した a-SiO:H シングル太陽電池の EQE ピーク 460 nm と一致した。この結果は、開発した a-SiO:H シングル太陽電池は、室内で使用される蛍光灯光源下において効率良く発電する太陽電池である事を示した。

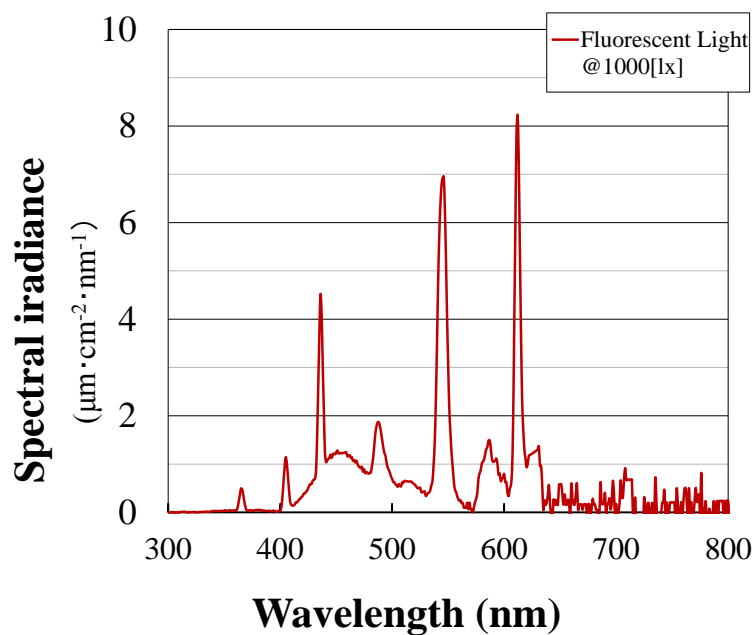


図 4.7 蛍光灯の分光放射照度 (@1000 lx)

図 4.8 に新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池と、通常条件 a-Si:H シングル太陽電池の各低照度条件下での V_{oc} 比較を示す。新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池の V_{oc} は、どの低照度条件下でも V_{oc} は上回る結果となった。

200 lx の低照度光源下では、通常条件 a-Si:H シングル太陽電池の V_{oc} が 0.630 V であったのに対し、新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池の V_{oc} は 0.783 V となり 0.53 V 上回る結果となった。これらの結果は、新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池は AM1.5 条件下のみならず、室内で使用される様な低照度用太陽電池に適用する結果を示した。

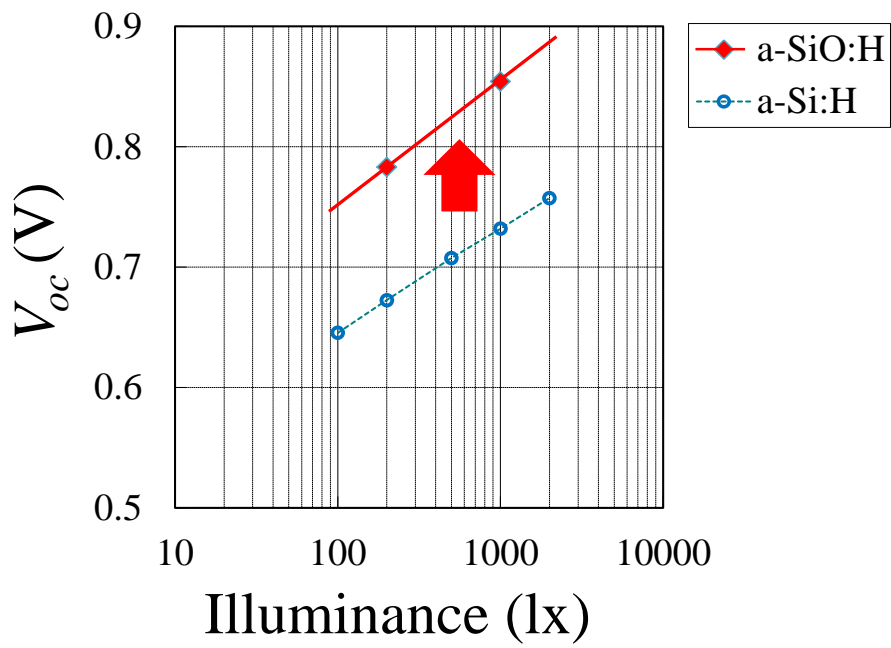


図 4.8 各低照度条件下での a-Si:H と a-SiO:H のシングル太陽電池 V_{oc} 比較

4.4 結論

短波長領域を有効活用した高効率太陽電池を得るため、a-SiO:H を用いてワイドギャップ化を進め、バンドオフセット改善のため V_{bi} 値に着目し、p 層開発では $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ 値を、また n 層開発では $-[E_a(n)]$ 値の改善に取り組んだ。 $[E_{opt}(p) - E_a(p)]$ と、 $-[E_a(n)]$ のパラメーターを用いる事により、太陽電池特性 V_{oc} と相関が取れることが確認出来、高 V_{oc} のための p 層、n 層の最適な条件抽出が可能となった。その結果、世界最高レベル電圧 $V_{oc} : 1.06$ V ($Eff: 5.38$ %, $J_{sc}: 8.15$ mA, $FF: 0.624$) の a-SiO:H シングル太陽電池の結果を示す事ができた。

この a-SiO:H シングル太陽電池に用いた TCO は SnO_2 材料であったため、表面はピラミッド形状で高 V_{oc} セルを得難い条件でもあったが、 V_{bi} 値を用いた抽出手法により高い V_{oc} セルを作製することが出来た。短波長領域では、EQE が増加するなど高効率化に有効なワイドギャップ化が確認出来た。

低照度条件化下においても、新規開発した a-SiO:H シングル太陽電池は高い V_{oc} セルが得られた。この結果は、当初目的であった AM1.5 条件下に使用するパワープラント用太陽電池用だけではなく、腕時計用または小型電卓に使用される室内用太陽電池の適用性も示唆した。

本章の研究では、高効率太陽電池の結果を示す事で、 V_{bi} 用いたバンドオフセット制御により、高効率太陽電池のメカニズムを示すことが出来た。

4.5 参考文献

1. T. Meguro, A. Feltrin, T. Suezaki, M. Ichikawa, T. Kuchiyama, D. Adachi, O. Inaki, K. Yoshikawa, G. Koizumi, H. Uzu, H. Ueda, T. Uto, T. Fujimoto, T. Irie, H. Hayakawa, N. Nakanishi, M. Yoshimi, and K. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 10NB02.
2. J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Fay, F. Freitas, C. Bucher, L. Feitknecht, X. Niquille, T. Tscherner, A. Shah, and C. Ballif: *Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 2006*, 06CH37747.
3. J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 142107.
4. A. Terakawa, M. Hishida, S. Yata, W. Shinohara, A. Kitahara, H. Yoneda, Y. Aya, I. Yoshida, M. Iseki, and M. Tanaka: *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 2011, p. 2362.
5. A. Terakawa: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119 (2013) 204.
6. A. Terakawa, H. Murayama, Y. Naruse, H. Katayama, T. Sekimoto, S. Yata, M. Matsumoto, I. Yoshida, M. Hishida, Y. Aya, M. Iseki, M. Taguchi, and M. Tanaka: *MRS Proc.* 1536 (2013) 17.
7. T. Wada, M. Kondo, and A. Matsuda: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 74 (2002) 533.
8. P. Sichenugrist, T. Sasaki, A. Asano, Y. Ichikawa, and H. Sakai: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 34 (1994) 415.
9. S. Tsuge, Y. Hishikawa, S. Okamoto, M. Sasaki, S. Tsuda, S. Nakano, and Y. Kuwano: *MRS Proc.* 258, 869 (1992).
10. S. Inthisang, K. Sriprapha, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 122402
11. J. Yang, X. Xu, A. Banerjee, and S. Guha: *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Science and Engineering Conf.*, 1996, p. 1041.
12. S. Inthisang, B. Janthong, P. Sichenugrist, and M. Konagai: *Proc. 26th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, 2011, p. 2392.
13. C. Rockstuhl, S. Fahr, F. Lederer, F.-J. Haug, T. Söderström, S. Nicolay, M. Despeisse and C. Ballif: *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 051102.
14. M. Despeisse, G. Bugnon, A. Feltrin, M. Stueckelberger, P. Cuony, F. Meillaud, A. Billet and C. Ballif: *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 073507.
15. P. Cuony, M. Marending, D. T. L. Alexander, M. Boccard, G. Bugnon, M. Despeisse and C. Ballif: *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 213502.
16. J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Fay, F. Freitas, C. Bucher, L.

- Feitknecht, X. Niquille, T. Tschärner, A. Shah, and C. Ballif: Proc. 4th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 2007, p. 1533.
17. K. Söderström, G. Bugnon, R. Biron, C. Pahud, F. Meillaud, F.-J. Haug and C. Ballif: J. Appl. Phys. 112 (2012) 114503.
 18. Y. Nasuno, M. Kondo, and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L303.
 19. W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino and M. Konagai: J. Appl. Phys. 70, (1991) 7119.
 20. P. F. Cai, J. B. You, X. W. Zhang, J. J. Dong, X. L. Yang, Z. G. Yin, and N. F. Chen: J. Appl. Phys. 105 (2009) 083713.
 21. S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) L1078.
 22. S. Sujatha Lekshmy, V.S. Anitha, I. John Berlin, and K. Joy: AIP Conf. Proc. 1576, (2014) 55.
 23. R. Dolbec, M. A. El Khakani, A. M. Serventi, M. Trudeau, R. G. Saint-Jacques: Thin Solid Films 419 (2002) 230.
 24. Y. Naruse, M. Matsumoto, T. Sekimoto, M. Hishida, Y. Aya, W. Shinohara, A. Fukushima, S. Yata, A. Terakawa, M. Iseki, and M. Tanaka: Proc. 38th IEEE Photovoltaic Science and Engineering Conf., 2012, 003118.
 25. S. Yata, Y. Aya, A. Terakawa, M. Iseki, M. Taguchi and M. Tanaka, Tech. Dig. 22nd Photovoltaic Science and Engineering Conf., 2012, P-4.
 26. K. Tabuchi, W.W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3764.
 27. A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I.A. Yunaz, S. Miyajima, and M. Konagai: Appl. Phys. Express 3 (2010) 051102.
 28. T. Krajangsang, S. Hiza, T. Hayashi, I.A. Yunaz, A. Hongsingthong, S. Miyajima, and M. Konagai: Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 051101.
 29. A. Hongsingthong, H. Wada, Y. Moriya, P. Sichanugrist, and M. Konagai: Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10NB03.
 30. M. C. J. M. Vissenberg and M. Matters: Phys. Rev. B 57 (1998) 12964.
 31. G. R. Nash, J. F. W. Schiz, C. D. Marsh, P. Ashburn, and G. R. Booker: Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3671.
 32. I. Yamamoto and H. Kuwano: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1381.
 33. H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, and K. Tanaka, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1012.
 34. R. Biron, C. Pahud, F. Haug, J. Escarré, K. Söderström, and C. Ballif: J. Appl. Phys. 110 (2011) 124511.
 35. Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano: Jpn. J.

- Appl. Phys. 30 (1991) 1008.
36. B. Vet and M. Zeman, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6873.
37. Y. Tawada, H. Okamoto, and Y. Hamakawa: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 237.
38. Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, and Y. Hamakawa: *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 5273.

第5章 変換効率展望と総論

5.1 変換効率展望

本論文は、安定的エネルギーの供給問題と地球環境問題の解決策として、運転時に CO₂ を全く排出しない太陽電池に関する研究内容である。太陽電池の中でも材料費が安く、グリッドパリティの達成が期待される「薄膜シリコンタンデム太陽電池」を研究材料に用い、低コストかつ高効率に関する研究内容として以下3テーマに取り組んだ。

1. 第2章では、 μ c-Si:H 膜の高効率となる正確な評価指標が無い従来の問題に対して、解決策となる新規評価法と高効率メカニズムについての研究報告である。

μ c-Si:H は、製膜される下地の形状や μ c-Si:H 自体の膜厚によって X_c が変化するため正確な膜質評価が出来ていない。本章では、実際のセルを斜め約 1.4° のなだらかに研磨を行い水平方向に μ c-Si:H 膜を露出させる事により、膜深さ方向の X_c を得ることに成功した。さらに、 μ c-Si:H の X_c を制御するため、結晶化率調整膜 (X_c -adjustment film) を用い、任意の X_c プロファイリングを作製し、太陽電池特性との相関を見出した。

太陽電池の特性評価では、 X_c -adjustment film を用いる事により Eff : 1.8 % (0.21 points), V_{oc} : 0.017 V, FF : 0.21 向上を示した。また、総合的に μ c-Si:H 膜全体の X_c が高いと変換効率が高くなる事を今回の実験結果で示した。 μ c-Si:H の膜欠陥を、低減可能な新規プロセス手法 (SEG) とそのメカニズムについて述べた。

2. 第3章では、グリッドパリティが主目的の薄膜シリコンタンデム太陽電池に対し、低コストで製造に負荷が掛からず効率向上が可能な新規プロセスを開発し、そのメカニズムについて述べた。

TCO テクスチャー形状は複雑な形状によって光閉じ込め効果を得ている。逆に、その複雑な TCO 形状上に μ c-Si:H が製膜された場合、テクスチャー法面より成長した μ c-Si:H 粒同士が衝突し、膜中に低密度領域が発生する問題がある。本章では、この低密度領域低減のため PECVD 製膜中の放電を停止するだけの低コストの新規プロセス手法「SEG (stopped the epitaxial growth of μ c-Si:H)」を提案し、実際の薄膜シリコンタンデム太陽電池を用い、変換効率向上の結果を示した。

SEG 法である PECVD の放電を停止する事により、放電停止中にチャンバ

一からの脱ガス (N_2 、 O_2) が μ c-Si:H 中に取り込まれ、 μ c-Si:H 膜の X_c が低下しアモルファス相が増加する。増加したアモルファス相は、エピ成長した μ c-Si:H 粒同士の衝突を抑え、さらに μ c-Si:H のダングリングボンドがターミネートされ膜質が向上する。実際のセル作製実験では、通常条件セルと比べ 1.3% (0.14 points)、 V_{oc} では 0.011 V、 I_{sc} では 0.0021 mA、 FF では 0.002 改善し、 SEG によってセルの変換効率が向上した結果を示した。

3. 第4章では、さらなる変換効率向上のため、短波長領域の有効活用を目的として TOP 層 a-Si:H をワイドギャップ化した研究内容を示す。

ワイドギャップ化材料として、 SiH_4 、 H_2 ガスの他に CO_2 ガスを用い a-SiO:H を形成し、特性評価は考察容易化のため、シングルセル (セル構造: glass/ SnO_2 / a-SiO:H (p-i-n)/ 裏面電極) で検討を進めた。

本章の高効率化では、拡散電位 ($V_{bi} = [\chi_p + E_{opt}(p) - E_a(p)] - [\chi_n + E_a(n)]$) のパラメーターに着目した。p 層開発では、高い $E_{opt}(p)$ と低い活性化エネルギー $E_a(p)$ を、また n 層開発では、低い活性化エネルギー $E_a(n)$ となる膜の開発を進めた。i 層では E_{opt} : 1.60 eV から E_{opt} : 1.73 eV にワイドギャップ化し、外部量子効率 (EQE) 結果でも従来の波長ピーク 540 nm から 460 nm にシフトした結果を示した。太陽電池特性としては、世界最高開放レベルの開放電圧 V_{oc} : 1.06 V を達成した。

上記 1、2 の技術の他、光閉じ込め効果及びデバイス構造等様々な技術を統合した結果、薄膜シリコンタンデム太陽電池は、G5 サイズで安定化後変換効率 Eff : 10.7% (V_{oc} :1.38 V, J_{sc} : 12.0 mA/cm², FF : 0.728)、小面積セル (1cm²) で安定化後変換効率 Eff : 12.2% (V_{oc} :1.39 V, J_{sc} : 12.24 mA/cm², FF : 0.719) と高効率太陽電池の結果が得られた[1]。小面積で得られた薄膜シリコンタンデム太陽電池の IV 特性を図 5.1 に示す。

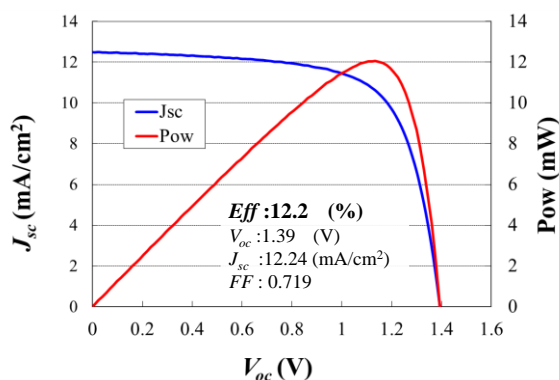


図 5.1 安定化後変換効率 (Eff): 12.2% (Init.13.5%):小面積 (1cm²)

前記 3 は、前記 2、3 で示された薄膜シリコンタンデム太陽電池の変換効率を更に向上させるための取り組みである。効果確認の容易化のため薄膜シリコンタンデム太陽電池ではなく、Top 層用の a-SiO:H を持いたシングル太陽電池で評価を行なった。結果として、a-SiO:H シングル太陽電池では V_{oc} : 1.060 V と高電圧の太陽電池を作製する事が出来た。この結果は、図 5.1 に示した Top 層 a-Si:H 太陽電池の電圧が V_{oc} : 0.918 V であったため Top 層の太陽電池比較では V_{oc} が 0.142 V (= 1.060 - 0.918 V) 向上した結果を示す。この技術を、前記 2、3 に示した薄膜シリコンタンデム太陽電池に適用した場合、変換効率は Eff : 13.5 % (V_{oc} : 1.53 V, J_{sc} : 12.24 mA/cm², FF : 0.72) となる計算結果が得られた。この結果は、従来と比較して変換効率が 1.3 % 向上する高い値を示している。但し、この太陽電池特性は、直列に積層された太陽電池であるため Top 層-Bottom 層の電流マッチングが必要であり、 J_{sc} 、 FF の改善も必要である。 V_{oc} を向上させると J_{sc} 、 FF が低下するなど別要因の不具合も生じ、別途技術開発は必要である。しかし、今回適用した高 V_{oc} を狙った TOP 層の開発では、 J_{sc} 、 FF の対応は未着手セルであり今後も開発の余地があることから、この高い数値を達成する可能性は十分にある。従来の実績とワイドギャップ化による V_{oc} 向上技術を織り込んだ変換効率比較を表 5.1 に示す。

表 5.1 従来 Eff と V_{oc} 向上技術を追加した Eff 計算値

	実績	improved	計算値
V_{oc} (V)	1.39	+ 0.142	1.53
J_{sc} (mA/cm ²)	12.24	→	12.24
FF	0.72	→	0.72
Eff (%)	12.2		13.5

5.2 総論

安定的エネルギーの供給問題と、地球環境問題のための低炭素社会双方を兼ね備えたエネルギー供給課題を解決するため、グリットパリティの達成を実現可能とする「薄膜シリコンタンデム太陽電池」を研究テーマの主材料とした。本研究では、 $\mu\text{c-Si:H}$ を用いた太陽電池特性低下要因のメカニズムを新規評価法「 X_c プロファイリング」により解明後、低コストで製造負荷の掛からない新規プロセス「*SEG*」を提案し、理論的に解明した高効率手法を提案できた。また、ワイドギャップ化とバンドオフセット技術により高電圧太陽電池を示し、高効率な薄膜シリコンタンデム太陽電池の可能性を示唆する事が出来た。この変換効率は計算値で従来実績と比較し *Eff*: 1.3 % 向上した値を示した。これは、本論文の第1章で述べた「1.0 % 変換効率向上するだけでも、1.39 GW の発電量」の同等レベルの向上を示し、薄膜シリコンタンデム太陽電池がパワープラントとして広く導入される可能性を示す事が出来た。

本研究で用いた「薄膜シリコンタンデム太陽電池」を代表とするパワープラント用の太陽電池がグリットパリティ達成に対して広く普及するための課題は、本研究の主目的である変換効率向上だけでは達成できない。パネルを作成するための装置・材料・燃料コスト低減もグリットパリティ達成のためには重要な手段である。それら手法の1つとして、 $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ 膜の製膜レートを上げることによるパネル製造コストを低減させる方法があるが、製膜レートの変更は膜質に影響し変換効率も変わるため、高圧製膜、高周波電源、高密度プラズマ等が出来る装置開発も含めた総合的な対応をする必要がある。同様に、パネル低コスト化には太陽電池を設置するインストール費用など多角的な取り組みも必要とし、総合的なシステムソリューション形成が重要と考える。さらに広く普及するためには研究要素以外の考慮も必要である。「結晶シリコン太陽電池」などの他種太陽電池の価格下落が「薄膜シリコンタンデム太陽電池」の脅威となってくる。需要と供給バランスのミスマッチや、各社価格競争からくるパネル価格の下落が、低コストが優位となっていた「薄膜シリコンタンデム太陽電池」を脅かす存在となる。マーケット拡大はパネルコストを低減できる役目も担うため、スピードを視野に入れた研究開発が必要である。

5.3 参考文献

1. A. Terakawa. Review of thin-film silicon deposition techniques for high-efficiency solar cells developed at Panasonic/Sanyo. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 119, 204-208.

研究業績

List of Publication

1. Designing band offset of a-SiO:H solar cells for very high open-circuit voltage (1.06 V) by adjusting band gap of p-i-n junction, Mitsuoki Hishida, Takeyuki Sekimoto, and Akira Terakawa, Japanese Journal of Applied Physics 53, 092301 (2014).
2. Use of microcrystallinity depth profiling in an actual tandem silicon solar cell by polishing to achieve high conversion efficiency, Mitsuoki Hishida, Hiroyuki Ueno, Takeyuki Sekimoto, and Akira Terakawa, Japanese Journal of Applied Physics 54, 052302 (2015).
3. Intermittent very high frequency plasma deposition on microcrystalline silicon solar cells enabling high conversion efficiency, Mitsuoki Hishida, Takeyuki Sekimoto, Mitsuhiro Matsumoto, and Akira Terakawa, Energies 2016, 9(1), 42.

Related List of Publication

1. Impact of microcrystalline-silicon surface-morphology on film quality and solar cell performance, T. Sekimoto, M. Hishida, and A. Terakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 095501 (2014).

List of Presentation

1. Original Localized Plasma Confinement CVD Technology by SANYO, 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, M.Hishida, A. Kuroda, T. Kunii, K. Murata, M. M atsumoto, Y. Aya, A. Terakawa, and M. Tanaka. November 2009.
2. Panasonic's R&D on thin-film silicon solar cells and modules, Fourth International Workshop on Thin-Film Silicon Solar Cells, M. Hishida, S. Yata, Y. Aya, W. Shinohara, I. Yoshida, A. Terakawa, M. Iseki and M. Tanaka. March 2012.
3. Principal LPC-CVD improvement technologies for high-efficiency, thin-film silicon solar cells, Fourth International Workshop on Thin-Film Silicon Solar Cells, M. Hishida, Y. Naruse, H. Katayama, T. Sekimoto, M. Matsumoto, Y. Aya, I. Yoshida, A. Terakawa, M. Iseki and M. Tanaka. March 2012.

4. High Open-Circuit Voltage a-SiO:H Solar Cell Evaluated Using EL Emission Spectrum Analysis, 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference, M. Hishida, A. Fukushima, T. Sekimoto, S. Yata, M. Matsumoto, W. Shinohara, Y. Aya, A. Terakawa, and M. Iseki. October 2013.

謝辞

本研究は多くの方々の御指導、御協力のもとで行われました。文末では有りますが皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

浦岡行治教授には、本研究の機会を与えていただき、また企業開発と大学研究の有り方や論文執筆手法などを、親切かつ熱心に、御指導、御助言頂き感謝致します。

太田淳教授には、博士論文執筆に関する取り組むスケジュール管理から論文のまとめ方に関し多くの御助言頂き感謝致しております。

細川陽一郎准教授には、論文の書き方と見せ方の御助言を、また本論文においての骨格の形成手法など御指導頂き感謝いたしております。

石河泰治准教授には、太陽電池の専門知見より別の視点からの指摘も頂き、企業人の立場をご理解いただいた上での的確な御助言頂き感謝しております。

本研究室の森田由紀子秘書、物質創成科学研究科事務室の中谷治子さまには、社会人として地理的なハンディをカバーするため、密な諸連絡など頂き感謝致しております。

本論文の共同研究者である、パナソニック株式会社 エコソリューションズ社 寺川朗博士、同社 松本光弘主幹、同社 上野紘幸技術員、同社 先端研究本部 関本健之博士は、三洋電機株式会社から続く共同研究者であり、日々の実験計画、装置オペレーション、測定、解析の基礎から議論や助言、また研究に至る背景など、長い時間を掛けないと得られない大きな成果を供給できた事に感謝しております。

以上