

次世代高効率シリコン太陽電池に向けた  
印刷型ナノテクスチャ構造作製に関する研究

博士学位論文

吉永 征矢

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科 情報機能素子科学研究室

指導教員 浦岡 行治 教授

2017年3月

# 目次

<b>第 1 章 諸言</b> .....	<b>1</b>
1.1 太陽光発電の現状 .....	1
1.2 結晶シリコン系太陽電池 .....	3
1.2.1 ホモ接合型結晶シリコン太陽電池 .....	3
1.2.2 薄型シリコン太陽電池 .....	4
1.3 太陽電池表面のテクスチャ構造 .....	5
1.4 ナノインプリント技術 .....	7
1.4.1 熱ナノインプリント .....	7
1.4.2 UV ナノインプリント .....	7
1.5 ナノインプリント技術の太陽電池応用 .....	8
1.6 従来のテクスチャ構造の問題点と研究目的 .....	9
1.7 本論文の構成 .....	12
参考文献 .....	13
<b>第 2 章 ナノインプリントドテクスチャ構造の数値解析</b> .....	<b>15</b>
2.1 諸言 .....	15
2.2 ATLAS によるナノインプリントドテクスチャ太陽電池の特性 .....	16
2.2.1 ピラミッド型構造のサイズ変化による太陽電池特性 .....	16
2.2.2 表面面積増大と再結合速度による太陽電池特性への影響 .....	19
2.2.3 サイズ変化と形状変化による光キャリア生成分布の検証 .....	22
2.3 DiffractMOD による 3 次元構造の反射率特性 .....	24
2.4 Si-rich-SiN 挿入による反射率低下法 .....	28
2.5 結論 .....	32
参考文献 .....	33
<b>第 3 章 Si-rich-SiN 膜のアニールによる光学特性変化と結合構造変化</b> .....	<b>35</b>
3.1 諸言 .....	35
3.2 屈折率上昇の原因とアニールによる結合構造の概念図 .....	36
3.2.1 サンプルの作製方法 .....	36
3.2.2 分光エリプソメトリーによる光学特性変化 .....	37
3.2.3 X 線反射率法 (XRR) による膜密度変化 .....	39
3.2.4 X 線光電子分光 (XPS) による定量組成及び結合状態の解析 .....	41
3.2.5 X 線回折 (XRD) とラマン分光法による結晶構造解析 .....	46
3.2.6 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による水素含有量の解析 .....	48
3.2.7 アニールによる結合構造変化 .....	51
3.3 結論 .....	54
参考文献 .....	55

<b>第 4 章</b>	<b>ナノインプリントドテクスチャ構造による低反射率化と太陽電池応用..</b>	<b>57</b>
4.1	Gel-NIL 法の特長と問題点.....	57
4.2	ZnO 前駆体溶液と膜評価.....	60
4.2.1	ZnO 膜前駆体溶液の合成と溶液の TG-DTA 測定 .....	60
4.2.2	ZnO 膜の評価 .....	61
4.3	ナノインプリントドテクスチャ構造.....	63
4.3.1	仮焼成条件によるサイズエラーの減少 .....	63
4.3.2	ZnO モスアイパターンの作製 .....	65
4.3.3	作製したモスアイパターンの表面反射率における数値解析.....	69
4.4	Si-rich-SiN を有したナノインプリントドテクスチャ構造の低反射率化..	71
4.4.1	Si-rich-SiN 挿入によるモスアイパターンの表面反射率低下 .....	71
4.4.2	Si-rich-SiN の光学特性変化と残膜制御による表面反射率の影響 .....	74
4.5	ナノインプリントドテクスチャ構造の太陽電池応用 .....	78
4.5.1	太陽電池の作製方法.....	78
4.5.2	太陽電池特性評価 .....	78
4.6	結論.....	86
	参考文献.....	87
<b>第 5 章</b>	<b>総括と今後の展望 .....</b>	<b>88</b>
5.1	本研究の総括 .....	88
5.2	今後の課題と展望 .....	90
	参考文献.....	96
<b>付録 A</b>	<b>Photon flux の算出 .....</b>	<b>97</b>
<b>付録 B</b>	<b>Si-rich-SiN のアニールによるパッシベーション効果.....</b>	<b>98</b>
B.1	諸言 .....	98
B.2	アニール温度変化によるキャリアライフタイム .....	98
B.3	ファイヤースルーのキャリアライフタイムへの影響 .....	100
<b>付録 C</b>	<b>PC1D シミュレータのパラメータ .....</b>	<b>102</b>
	<b>研究業績 .....</b>	<b>103</b>
	<b>謝辞 .....</b>	<b>106</b>

# 第 1 章

## 諸言

### 1.1 太陽光発電の現状

現在の社会は多くのエネルギー使用によって成り立っている。今後さらにエネルギーの使用は増加することが予測されており、これまで以上のエネルギー供給が必要となる。図 1.1 に示すように現在の主要なエネルギー源は火力発電や原子力発電などが挙げられる[1]。しかしながら、火力発電は温室効果ガスである二酸化炭素の排出、原子力発電は重大事故への懸念や核廃棄物の処理など多くの問題が取り上げられている。これらの問題から、世界的に再生可能エネルギーの導入が拡大している。再生可能エネルギーの一つである太陽光発電は太陽からのエネルギーを利用するためエネルギー枯渇の心配がない発電方法である。太陽からの照射されるエネルギーは地球上到達時に  $1 \text{ m}^2$  当たり約  $1 \text{ kW}$  であり、このエネルギーを全て電力に変換することができれば、わずか 1 時間で世界中の年間消費電力を賄うことができるほど膨大である[2]。また光を電気に直接変換することから火力発電のような副生成物を発生しないクリーンなエネルギーである。さらに大規模な設備を必要としないため、小規模な設備を分散して配置することができ、送電による電力損失を削減される。したがって今後の人類の発展を続けていく上で期待される技術であり、次世代のエネルギー源として世界的に太陽光発電の導入が活発に行われている。図 1.2 に示すように 2015 年には世界の累積導入量は  $227 \text{ GW}$  を超え、わずか 10 年で約 45 倍にも拡大している[3]。近年では企業の研究開発だけでなく、国としても導入時の補助金や固定価格買い取り制度など太陽光発電の導入支援による働きかけが実施されている。これらの働きかけにより、近年日本国内の太陽光発電の導入量は飛躍的に拡大した[1]。しかしながら太陽光発電は高額な発電コストという大きな問題を抱えており未だ主要なエネルギー源に至っていない。そのため現在、安価で高効率な太陽電池開発は国を挙げて研究されている。

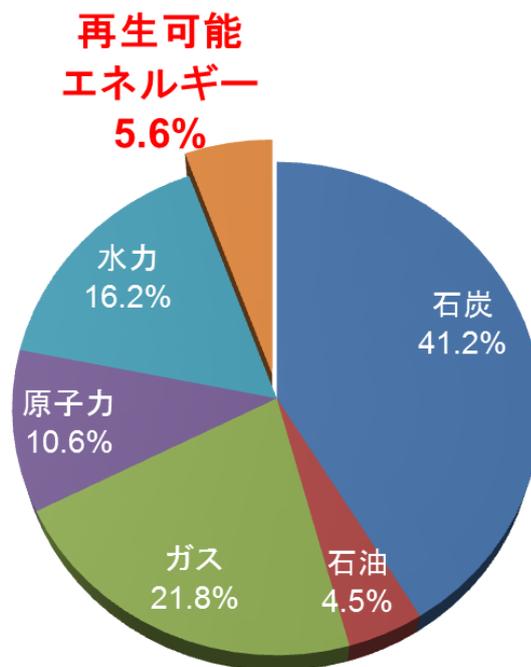


図 1.1 2013 年の世界の発電内訳[1].

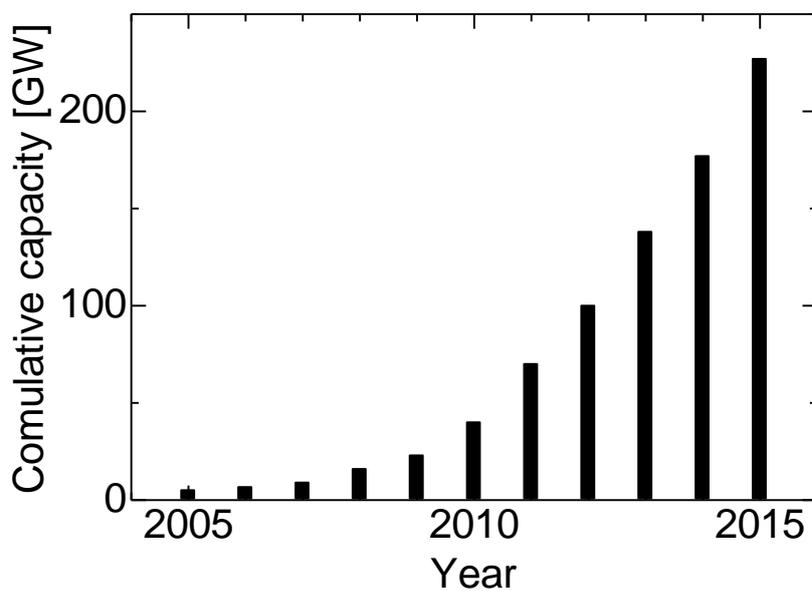


図 1.2 世界の太陽光発電の累積導入量[3].

## 1.2 結晶シリコン系太陽電池

### 1.2.1 ホモ接合型結晶シリコン太陽電池

太陽電池の種類は様々な材料で開発されている。結晶シリコン (c-Si) 太陽電池は原料であるシリコンが地球上に豊富に存在し、不純物添加することで容易に P 型, N 型半導体となることから古くから研究が行われている [4]。古くから研究されていたこともあり, 太陽電池として使用されている材料の中で高い変換効率を有しており, 高い耐久性と信頼性が知られている。c-Si 太陽電池は現在最も導入されている材料であり, 単結晶や多結晶, 微結晶を含めた場合, 2015 年の太陽電池生産量のおよそ 93% も占める [5]。現在の学術論文として報告されている最高変換効率は 2009 年に UNSW (The University of New South Wales) から報告された PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused) 型の 25.0% である (図 1.3) [6]。この構造は表面形状を反射抑制としてリソグラフィで逆ピラミッド構造を形成し, 熱酸化膜による表面不活性化と反射防止膜としてフッ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) と硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) の多層構造から構成されている [7]。また裏面は局部的に高濃度拡散することで接触抵抗を低くすることで高効率化が実現された。

PERL 型の他に, バックコンタクト (BC) 型太陽電池も注目されている。BC 型は図 1.3 で示されているような受光面と裏面の両方に電極を形成せず, 裏面にのみ電極を形成する手法である。裏面にのみ電極を形成することで, 受光面で発生する電極による影損失 (シャドウロス) がなくなり多くの光を吸収し電流増加につながる。

c-Si 太陽電池の理論変換効率は  $100 \mu m$  の膜厚の場合は 29.8% と報告されており理論効率に迫った値であるが 2001 年に 24.7%, 2009 年に 25.0% と 2000 年以降は変換効率の記録は伸び悩んでいる状況である [8]。

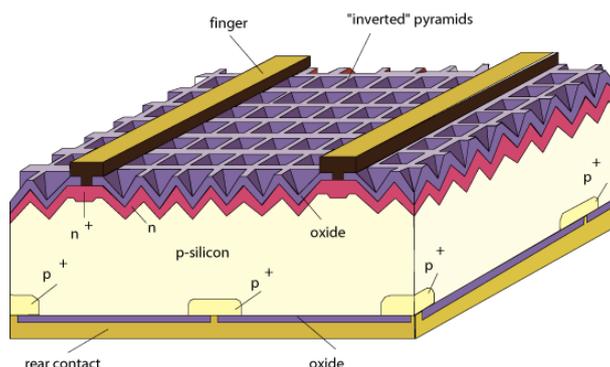


図 1.3 ホモ接合型で最高変換効率 25% を達成した PERL 型太陽電池の構造。

## 1.2.2 薄型シリコン太陽電池

太陽電池として利用する波長領域において、c-Si は他の材料に比べ低い吸収係数を持つ。光を十分に吸収するため、必要となる吸収体である基板は厚くする必要がある。しかしながら基板が厚くすることは太陽電池セル 1 つあたりに必要となるシリコン量の増加につながり、太陽電池コストを圧迫する要因となる。多くの研究機関では基板の厚さを数  $\mu\text{m}$  まで薄くした薄型太陽電池の開発も行われている。また太陽電池の報告書である ITRPV (International Technology Roadmap for Photovoltaic) でも薄型化への移行が予想されている[9]。薄型化することで現在の c-Si の使用量が 1 セル当たり 95 mg から 2026 年には 40 mg と 58%減少することが予測されている。

しかしながら、薄型シリコン太陽電池では基板の厚さが薄いため太陽光を十分吸収できず高い変換効率が期待できない。そのため裏面に凹凸構造を形成することで通常であれば透過する光を内部反射させ、光を閉じ込めるライトトラッピング効果を持たせる必要がある。ライトトラッピング効果を持たせるため基板の裏面をエッチングすることで形成されるテクスチャ構造や屈折率の異なる 2 つの層を交互に周期的に形成する DBR (Distributed Bragg reflector)、銀などのナノ粒子を配置する方法などが報告されている[10-15]。これらの技術は複雑なプロセスが必要となりさらなるコストの増加が懸念される。

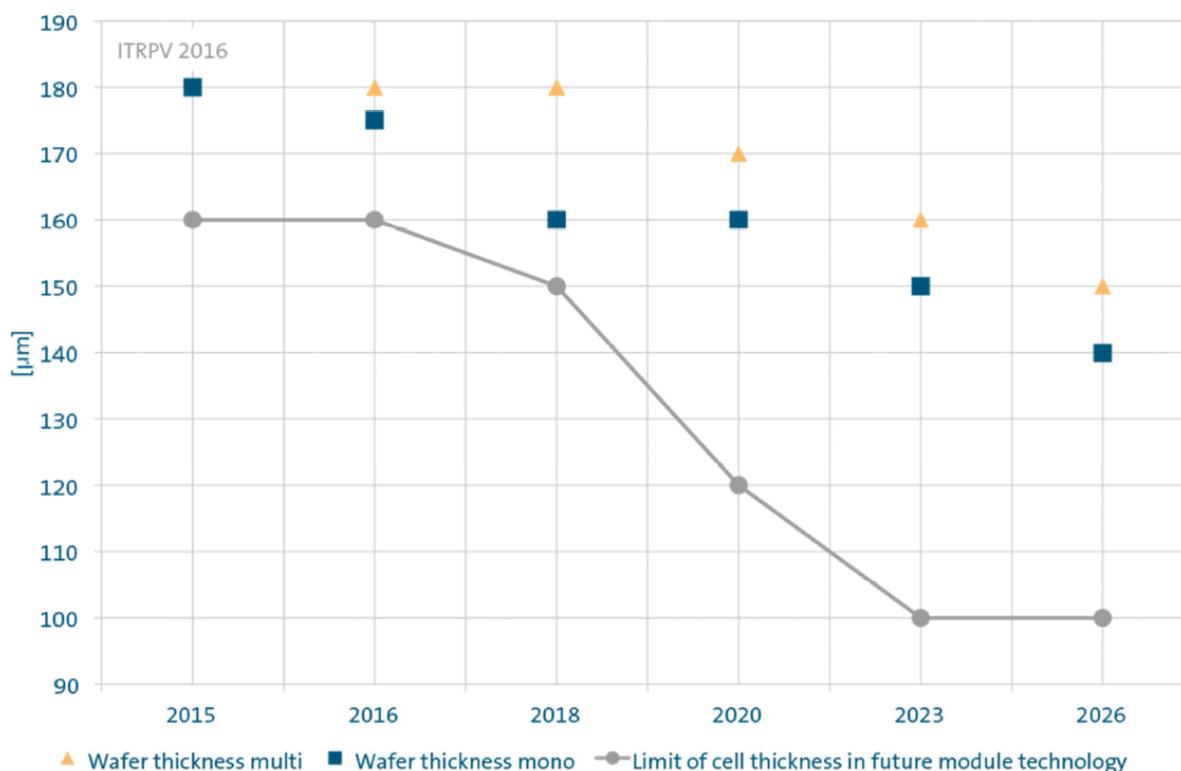


図 1.4 ITRPV による今後の太陽電池に使われる c-Si 基板の膜厚変化の動向。

### 1.3 太陽電池表面のテクスチャ構造

c-Si 太陽電池は太陽電池として利用されている他の材料に比べ太陽で最もエネルギーの多い可視光領域で低い吸収係数を持つ。高効率化を達成するためには光を多く吸収する必要があることから光反射による損失を低くするために受光面の低反射率化と光路長を増大させる裏面の高反射率化を行わなければならない。一般的な c-Si 太陽電池の低反射技術は水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ溶液を用いたウェットエッチング法によるテクスチャ形成が主流である。(100)面を持つ c-Si のウェットエッチング法では Si の面方位によるエッチング速度異方性を利用することで(111)面を残したピラミッド構造が形成される。この方法は簡便かつ高スループットであるが、ピラミッド構造だけでは十分に表面反射率を低く抑えることができず太陽電池に応用する場合は反射防止膜の形成が必要である[16]。

その他の方法でフォトリソグラフィと RIE (Reactive Ion Etching) による微細構造の形成も報告されている。この方法は様々な形状の形成が可能であり、反射率がほぼ 0% という極低反射率も報告されている[17]。また周期的なフォトリソグラフィ構造やメタルアシストエッチングを用いたピラミッド構造への微細ホール形成など様々な構造が報告されている[18-19]。しかしながらこれらの構造作製は複数のプロセスが必要であり前記したウェットエッチング法に比べスループットなどに問題がある。

シリコン以外の材料であるガリウム・ヒ素 (GaAs) などは光吸収係数が高いためシリコンのように基板が厚い必要はない。GaAs などの薄膜太陽電池の場合、基板を加工する方法によるテクスチャ形成は基板が薄いため行うことができない。そのため薄膜太陽電池ではナノインプリントリソグラフィ (NIL) 技術と呼ばれる印刷技術によるテクスチャ形成法が報告されている[20]。

以上、多くの c-Si 太陽電池は反射抑制のためウェットエッチングやドライエッチングなど基板加工によるテクスチャ形成法が主流となっている。しかしながら薄膜太陽電池では基板加工によるテクスチャ形成ができないため、異なる方法による反射抑制法が報告されている。

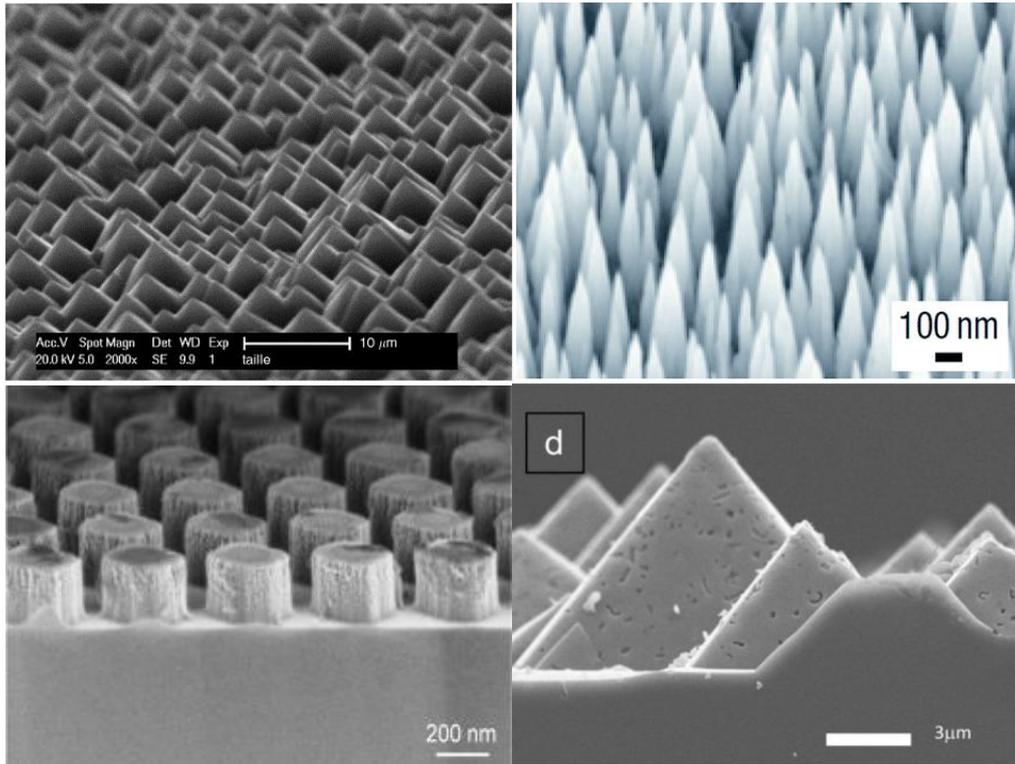


図 1.5 c-Si 太陽電池で利用されている様々なテクスチャ構造, (a) アルカリ溶液による異方性ウェットエッチング, (b) RIE による微細構造, (c) リソグラフィとエッチングによるフォトニック構造, (d) (a)の構造にメタルアシストエッチングでナノホールを形成した構造[16-19].

## 1.4 ナノインプリント技術

### 1.4.1 熱ナノインプリント

ナノインプリント (NIL) 技術はモールドを用いて樹脂に微細パターンを形成する転写方法であり、モールドの形状によって様々なパターンが形成される。従来の微細パターンの形成はフォトリソグラフィなどの露光プロセスと RIE などのエッチングプロセスが必要であった。しかしながら NIL 技術ではパターン形成のみとプロセス数が短縮され低コスト化につながり、Roll to Roll 方式や Roll to Plane 方式など高スループットに形成することができる。したがって NIL 技術は次世代のパターン形成技術として期待されている。

熱ナノインプリント (熱 NIL) はパターン材料として熱硬化する前駆体を使用し、微細形状を形成する方法である[21]。熱 NIL で用いられるモールドはインプリント時に加熱するため耐熱性や剛性を持つ金属材料が用いられている[22]。パターンニング材料は熱可塑性樹脂である PMMA や無機材料のゾルゲル溶液などが用いられており、多くの材料に適用される[23-25]。しかしながら加熱しながら形成するため、作製されたパターンは硬化収縮を原因としたサイズエラーが生じ形状精度の低いパターンの形成も報告されている。サイズエラーとは使用したモールドのパターンサイズと作製されたパターンサイズの差異を表す。さらにアスペクト比の大きいパターン形状の場合、数 MPa から数十 MPa に達する高押圧力が必要となる。

### 1.4.2 UV ナノインプリント

UV ナノインプリント (UV-NIL) はパターン材料として紫外光で硬化する UV 硬化樹脂を使用し、微細形状を形成する方法である。UV-NIL はパターンニング材料が UV 硬化樹脂となっており、熱 NIL に比べ材料選択の幅が狭い。モールドはインプリント時に紫外光をパターン材料に照射する必要があるため紫外光の透過性を持つ材料が必要であり、石英ガラスや Polydimethylsiloxane (PDMS) と呼ばれるシリコンゴムを用いたレプリカモールドを使用することが多い。また UV-NIL で使用される UV 硬化樹脂は熱 NIL で用いられる材料に比べ粘性が低いことが多く、押圧は 1 MPa 以下で高アスペクト比を形成することができる[26-28]。しかしながら大気雰囲気下で形成した場合モールドとパターン材料の間に空気が入る「バブル欠陥」の問題が生じる[29-30]。真空雰囲気下でインプリントを行うことでこの問題を解決することは可能であるが、NIL 技術の利点である低コスト、高スループットが失われる。そのため近年ではペンタフルオロプロパン (PFP) と呼ばれる特殊ガスを用いる方法が期待されている[31]。PFP は圧力をかけることで容易に液化するガスであり、インプリント時に PFP の充満した空間で行うことでバブル欠陥の影響を抑制することが報告されている。

## 1.5 ナノインプリント技術の太陽電池応用

NIL 技術を用いた太陽電池応用もこれまで多く報告されている。太陽電池への NIL 技術の応用法は大きく 2 つに分類される。

1 つはフォトリソグラフィなど露光プロセスの代替手段として用いる方法である。NIL 技術によって形成されたパターンの凹凸をマスクとして利用する方法で、レジストを塗布後にパターン形成を行い、RIE などを用いて基板を選択的にエッチングする [32]。この方法を用いることでアルカリ溶液によるウェットエッチングでは形成できない微細構造の形成が報告されている。S. Landis らの報告では 350 から 1000 nm における反射率が 2.2% という低い値も達成されている [32]。

もう 1 つはパターンされたものをテクスチャとして用いる方法である。パターン自体をテクスチャとして利用する方法であり、主に基板をエッチングすることによるテクスチャ形成のできない薄膜太陽電池で用いられてきた [20]。NIL 技術で形成されたパターンを反射防止のテクスチャとして利用する方法は c-Si 太陽電池でも報告されている [33-35]。テクスチャ材料は UV 硬化樹脂の有機材料、酸化亜鉛 (ZnO) や酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) などの無機材料で報告されている。しかしながら先行研究では NIL 技術におけるテクスチャのサイズや形状、材料を検討されておらず低反射率の報告は少ない。また低反射率が得られた報告もあるが、表面反射率に見合った短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) が得られていない [36]。 $J_{sc}$  の低い上昇率はテクスチャパターンとして利用された材料の透過性が低いため、内部吸収による損失が生じたことが原因であると推察される。このように c-Si 太陽電池では高い  $J_{sc}$  が得られておらず従来のエッチングテクスチャに匹敵する利点が少ないため、これまで積極的に研究されてこなかった。

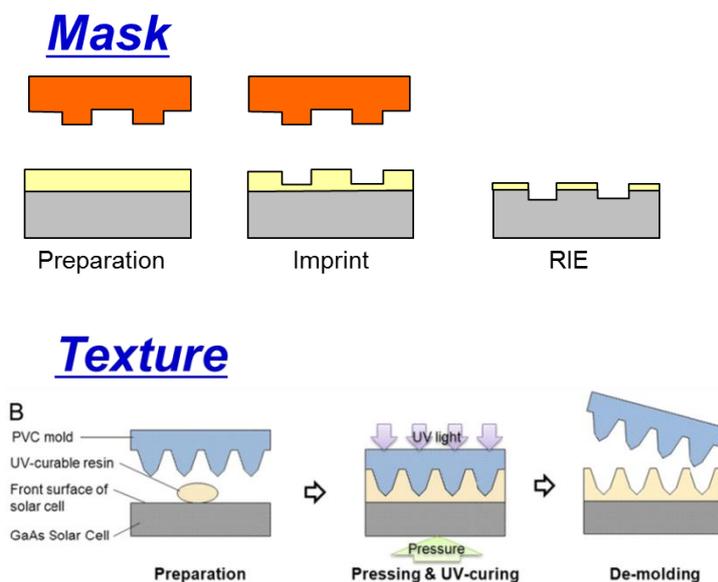


図 1.6 太陽電池に応用されてきた NIL 技術 [20,31].

## 1.6 従来のテクスチャ構造の問題点と研究目的

1.4 節で述べたように結晶シリコン太陽電池のテクスチャ形成法は基板を加工するエッチング法が主流である。しかしながら、エッチングによるテクスチャ形成法では基板の表面面積が増大する。不純物拡散層（エミッター層）の深さは  $1\ \mu\text{m}$  以下と浅いため PN 接合は図 1.7 (b) のように基板の表面形状に大きく依存する。表面面積が増大することから PN 接合端面面積も増大し、下記の (1.1) 式より逆方向飽和電流密度 ( $J_0$ ) の増加につながる [37]。  $J_0$  は太陽電池の変換効率を算出する因子の一つである開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) と (1.2) 式の関係を持つ。

$$J_0 = qA \left( \frac{p_n L_p}{\tau_p} + \frac{n_p L_n}{\tau_n} \right) \quad (1.1)$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.2)$$

この式では PN 接合端面面積  $A$ 、P 型領域における電子  $p_n$ 、N 型領域における正孔  $n_p$ 、拡散長  $L$ 、ライフタイム  $\tau$ 、短絡電流密度  $J_{sc}$ 、ダイオード理想因子  $n$ 、ボルツマン定数  $k$ 、絶対温度  $T$ 、素電荷  $q$  と表す。(1.1) 式より、表面面積が増大することで PN 接合端面面積が増大し  $J_0$  は増大、(1.2) より  $J_0$  の値が増大することで  $V_{oc}$  は低下する。太陽電池の基本的な 1-ダイオードモデルの等価回路を図 1.8 に示す。ここで  $R_s$  は直列抵抗成分、 $R_{sh}$  は並列抵抗成分を表す。1-ダイオードモデルは (1.3) 式が適用される。(1.3) 式を変形し拡散領域の  $J_0$  と  $n$  が算出し解析されることが多い。ここで  $n$  は拡散電流を主である場合は 1 に近づき、再結合電流が主である場合は 2 に近づく。しかしながら 1-ダイオードモデルの場合、 $J_0$  は太陽電池セル全体を検出する。そこでダイオードの数を 2 つにした 2-ダイオードモデルを行うことで  $J_0$  をバルクにおける拡散電流と空乏層領域の再結合電流に分離して算出することができる。2-ダイオードモデルの等価回路を図 1.9、計算式を (1.4) 式に示す。ここで  $J_{01}$  が拡散電流、 $J_{02}$  が空乏層領域の再結合電流による  $J_0$  を表す。エッチングによるテクスチャ形成法は PN 接合端面面積が増大するため、2-ダイオードモデルで解析することで空乏層端領域における影響のみを考慮することができる。

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{SH}} \quad (1.3)$$

$$J = J_{01} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{kT} \right] - 1 \right\} + J_{02} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{2kT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{SH}} \quad (1.4)$$

PN 接合端面積を増大させない方法として、図 1.7 (c) のような深くまで不純物拡散した太陽電池構造も考えられる。深くまで不純物拡散した場合、PN 接合端面積は表面形状とは異なる形状となる。しかし一方でエミッター層は広がってしまう。エミッター層は基板の不純物濃度に比べ高濃度なためキャリア密度が高く、オージェ再結合が生じる。エミッター層が広がることでオージェ再結合領域が広がり、再結合の増加が懸念される。

また表面面積が増大することで表面での再結合の増大も懸念される。さらに表面面積増大するにつれて短波長領域での内部量子効率 (IQE) の低下も報告されている[38]。エッチングによるテクスチャ形成法は高濃度のエミッター層を形成することで再結合が増大し IQE の低下につながる。

これまで屈折率の異なる膜を積層した多層膜による Anti-Reflection (AR) コートの開発が報告されている。しかしながらこの AR コートは c-Si 太陽電池で利用する波長領域で低反射率の実現に多くの膜を積層する必要があり高コスト化につながる。

そこで本研究では表面加工せず表面反射率を低下する方法として印刷技術によるテクスチャ構造作製を提案した。本研究では印刷技術の一つである NIL 技術を用いることによる低反射率を実証した。低反射率を実現する方法としてテクスチャ形状やサイズ、材料を数値解析から検討した。表面加工によるテクスチャ形成法と同等の  $J_{sc}$  を出力することで、従来の c-Si 太陽電池より高い  $V_{oc}$ 、変換効率が期待される。さらに表面平坦型とエッチングによるピラミッド型の太陽電池の  $J_0$ 、及び IQE を比較し、NIL 技術による印刷型テクスチャ構造を検討した。

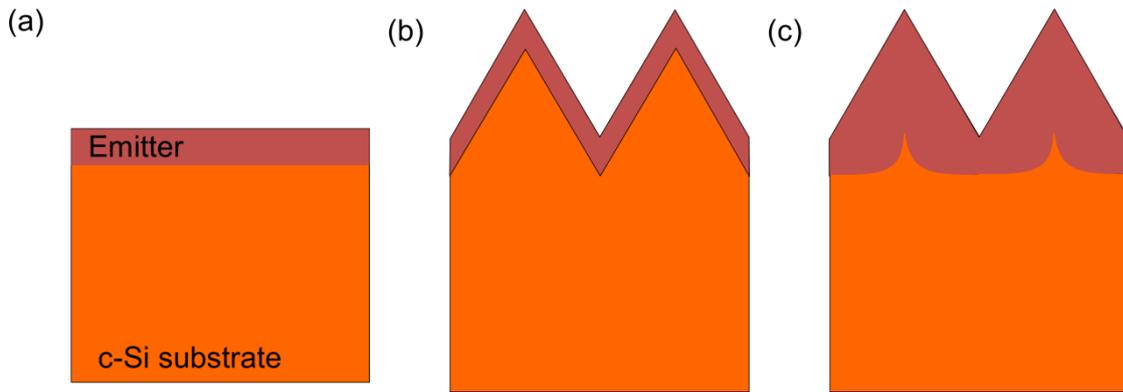


図 1.7 表面形状によるエミッター層，(a) 平坦型，(b) 浅い不純物拡散のピラミッド型，(c) 深い不純物拡散のピラミッド型

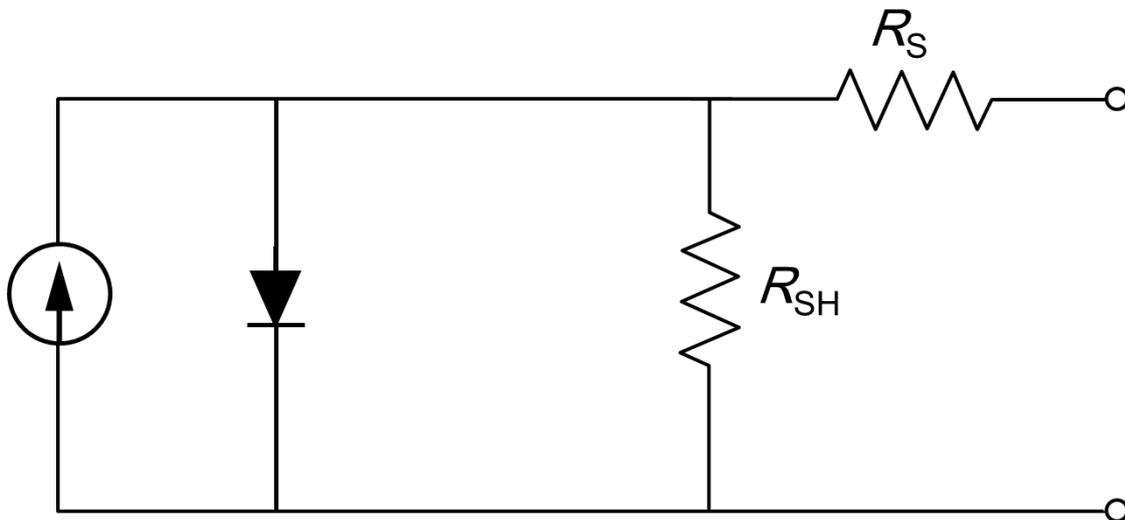


図 1.8 太陽電池の基本的な 1-ダイオードモデル.

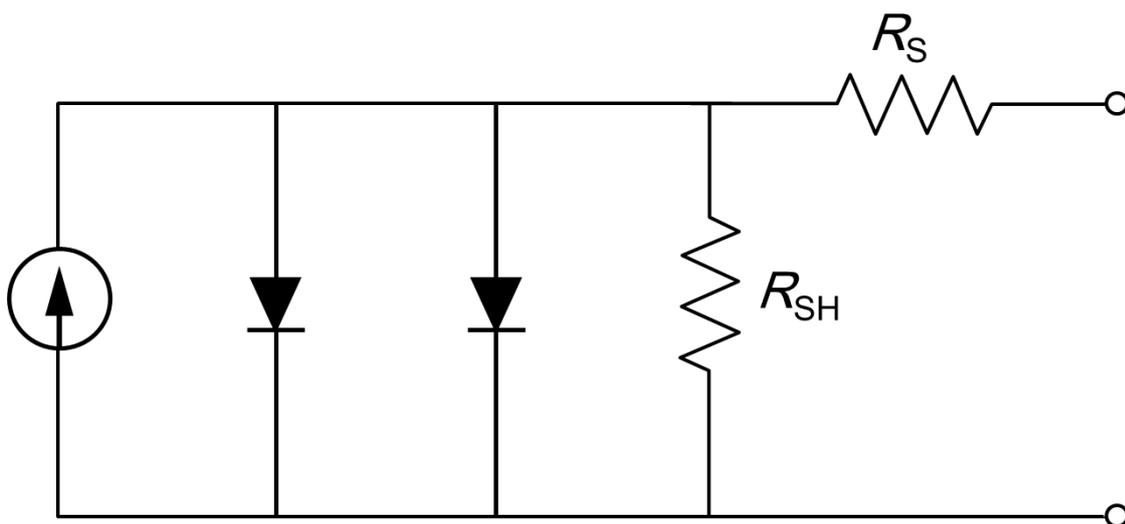


図 1.9 太陽電池の 2-ダイオードモデル

## 1.7 本論文の構成

本論文は全 5 章から構成され、研究内容は 2, 3, 4 章で述べる。

第 2 章ではシミュレータを用いた NIL 技術のテクスチャ構造の c-Si 太陽電池に与える影響と低反射率を実現する最適なテクスチャ形状とサイズなどについて検討した。また NIL 技術によるテクスチャ構造の問題からさらなる反射率低下法を提案した。

第 3 章では第 2 章で反射率低下法として Si-rich-窒化シリコン (SiN) の挿入を提案したが、無機材料を用いた熱 NIL 技術によるパターン形成の場合はアニール工程を必要とする。Si-rich-SiN のアニールによる光学特性への影響について詳しく報告されておらず光学特性が変化することで表面反射率にも影響を与える。先行研究より、Si-rich-SiN の光学特性の変化は Si と N の組成比と膜密度の上昇が報告されている。そこで本研究では Si-rich-SiN のアニールの影響についてアニール温度を変化させることで光学特性や膜密度、組成比などを測定し解析を行った。Si-rich-SiN だけでなく、屈折率 2 に近い SiN<sub>x</sub> と比較することでアニールによる結合状態の概略図を示した。

第 4 章では、第 2, 3 章に基づいて実際に c-Si 基板上に NIL 技術でパターンを作製した。SEM 画像から構造、分光エリプソメトリーから光学特性を測定することで、作製したパターンとシミュレータによる数値解析値と比較を行い、作製したパターンを評価した。さらに太陽電池を作製することで、テクスチャ形成前後の c-Si 太陽電池とエッチングによるピラミッド型 c-Si 太陽電池の電流電圧 (I-V) 特性と暗時の I-V 特性から  $J_0$ , 分光感度特性を検証した。

## 参考文献

- [1] エネルギー白書 2016, 経済産業省エネルギー庁
- [2] 浜川圭弘, 桑野幸徳, 「太陽エネルギー工学 太陽電池」, 培風館 (1994)
- [3] Renewable 2016 Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century (REN21)
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954)
- [5] 太陽光発電マーケット 2016, 株式会社資源総合システム
- [6] M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 183 (2009)
- [7] J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **7**, 471 (1999)
- [8] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody, and B. G. Brooks, *IEEE Trans. Electron. Devices* **31**, 711 (1984)
- [9] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): Results 2015 Seventh Edition (2016)
- [10] C. Beneking, B. Rech, S. Wieder, O. Kluth, H. Wagner, W. Frammelsberger, R. Geyer, P. Lechner, H. Rübél, H. Schade, *Thin Solid Films* **351**, 241 (1999)
- [11] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, *Sol. Energy* **77**, 917 (2004)
- [12] P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, *Opt. Express* **15**, 16986 (2007)
- [13] S. E. Han, and G. Chen, *Nano Lett.* **10**, 4692 (2010)
- [14] P. Kowalczewski, M. Liscidini, and L. C. Andreani, *Opt. Express* **21**, A808 (2013)
- [15] H. N. Tran, V. H. Nguyen, B. H. Nguyen, and D. L. Vu, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 013001 (2016)
- [16] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, and M. Lemitte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2319 (2006)
- [17] Y.-F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.-J. Jen, C.-Y. Peng, T.-A. Liu, Y.-K. Hsu, C.-L. Pan, H.-C. Lo, C.-H. Hsu, Y.-H. Chang, C.-S. Lee, K.-H. Chen, and L.-C. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 770 (2007)
- [18] S. Domínguez, I. Cornago, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde, and J. Bravo, *Photonics Nanostruct.* **11**, 29 (2013)
- [19] D. Z. Dimitrov, and C.-H. Du, *Appl. Surf. Sci.* **266**, 1 (2013)
- [20] K.-S. Han, J.-H. Shin, W.-Y. Yoon, and H. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 288 (2011)
- [21] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3114 (1995)
- [22] 松井真二, 「ナノインプリントの開発とデバイス応用」, シーエムシー出版 (2011)

- [23] C. Peroz, V. Chauveau, E. Barthel, and E. Søndergård, *Adv. Mater.* **21**, 555 (2009)
- [24] K.-Y. Yang, K.-M. Yoon, K.-W. Choi, H. Lee, *Microelectron. Eng.* **86**, 2228 (2009)
- [25] J. Barbé, A. F. Thomson, E.-C. Wang, K. McIntosh, and K. Catchpole, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **20**, 143 (2012)
- [26] J. Taniguchi, Y. Kamiya, T. Ohsaki, and N. Sakai, *Microelectron. Eng.* **87**, 859 (2010)
- [27] H. Shinohara, H. Goto, T. Kasahara, and J. Mizuno, *Micromachines* **4**, 157 (2013)
- [28] H. Yoshikawa, J. Taniguchi, G. Tazaki, and T. Zento, *Microelectron. Eng.* **112**, 273 (2013)
- [29] H. Hiroshima, M. Komuro, N. Kasahara, Y. Kurashima, and J. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3849 (2003)
- [30] D. Morihara, H. Hiroshima, and Y. Hirai, *Microelectron. Eng.* **86**, 684 (2009)
- [31] H. Hiroshima, and M. Komuro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6391 (2007)
- [32] S. Landis, M. Pirot, R. Monna, Y. Lee, P. Brianceau, J. Jourdan, S. Mialon, P. J. Ribeyron, *Microelectron. Eng.* **111**, 224 (2013)
- [33] J. Y. Chen, K. W. Sun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 629 (2010).
- [34] J. Barbé, A. F. Thomson, E.-C. Wang, K. McIntosh, K. Catchpole, *Prog. Photovoltaic* **20**, 143 (2012).
- [35] A. P. Amalathas, M. M. Alkaisi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **57**, 54 (2017).
- [36] F. Jiao, Q. Huang, W. Ren, W. Zhou, F. Qi, Y. Zheng, J. Xie, *Microelectron. Eng.* **103**, 126 (2013).
- [37] Lev. I Berger, “Semiconductor Materials”, CRC Press (1997)
- [38] J. Oh, H.-C. Yuan, and H. M. Branz, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 743 (2012)

## 第 2 章

# ナノインプリントドテクスチャ構造の数値解析

### 2.1 諸言

印刷型テクスチャ構造を利用することで表面反射率を低下すると同時に表面面積増大による  $V_{oc}$  の低下を防ぐことができる。NIL 技術で利用される材料は PAK-01 (高純度化学) などの紫外光を照射することで硬化する UV 硬化樹脂が主流である[1-3]。しかしながら、太陽電池の大きな課題である長期信頼性を達成するためには、UV 硬化樹脂など有機材料ではなく、高い安定性を持つ無機材料の利用が望ましい。

NIL 技術による無機材料の形成は ZnO などがすでに報告されているが、c-Si 太陽電池に利用された報告は少なく、c-Si 太陽電池を目的とした表面反射率を低下させる最適な無機材料による検討は行われていない[4-6]。また低反射率を実現した印刷型テクスチャ構造の報告も少なく、最適なテクスチャサイズや形状もまた検討されていない。本章では実際の NIL 技術により形成されたテクスチャ (ナノインプリントドテクスチャ) 構造の形成の前段階として、1 次元デバイスシミュレータ PC1D (The University of New South Wales), 2 次元デバイスシミュレータ ATLAS (Silvaco, Inc.), 3 次元光学回折シミュレータ DiffractMOD (Cybernet System Co., Ltd.) の複数のシミュレータを用いた数値解析による印刷型テクスチャ構造の太陽電池特性や表面反射率への影響について検討した。

PC1D はエミッター層における深さや濃度、また表面再結合速度やバルクライフタイムなど太陽電池の基本となるパラメータを設定することで簡便に太陽電池特性を算出できる。また表面の光学反射として 3 層までの屈折率と膜厚を設定するだけでなく、反射率結果のインポートや内部反射を設定することも可能である。

ATLAS は PC1D で設定できなかったテクスチャ形状を変化することができる。テクスチャ形状により c-Si 基板内部の光路からキャリア生成を算出できる。また PC1D では設定できなかったエミッター層におけるライフタイムなど細かいパラメータを設定することができる。さらに使用する光設定を光線として解析する Ray trace, 波動光学として解析する FDTD (Finite Difference Time Domain) 法のどちらかを設定することができる。

DiffractMOD では 3 次元構造の形状を設計し、反射率や透過率、吸収率が算出できる。また解析領域を設定することで、領域内の反射率、吸収率、領域外への透過率を算出される。光設定は波動光学として解析する RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) 法が適用し検討した。

## 2.2 ATLASによる

### ナノインプリントドテクスチャ太陽電池の特性

#### 2.2.1 ピラミッド型構造のサイズ変化による太陽電池特性

c-Si 太陽電池の場合，アルカリ溶液にイソプロピルアルコール (IPA) を加えることで微細なピラミッドテクスチャ構造が簡便に形成されることが知られている[7-10]. これは面方位によるエッチング速度異方性が原因である。(100)面に比べ，(111)面はダングリングボンドが少なく水酸化物イオンとの結合頻度が少ないためエッチング速度が遅くなる[11-12]. そのため，アルカリ溶液を用いたエッチング形成法ではエッチングの遅い(111)面が残りアスペクト比0.7のピラミッド構造となる．そこで，アスペクト比7/10(高さ(H)/幅(W))としたピラミッド型のナノインプリントドテクスチャ構造のサイズ変化による太陽電池特性を検証した．あわせてテクスチャ材料として高屈折率，ワイドバンドギャップの無機材料である酸化亜鉛(ZnO)と酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )を用いて比較を行った．図2.1に太陽電池の吸収層の構造を示し，表2.1に使用したシミュレーションパラメータを示す．300  $\mu\text{m}$ の膜厚のP型c-Si基板に対してエミッター層と裏面ドープ層(Buck surface field:BSF層)を形成した $n^+p-p^+$ 構造の吸収体とした．受光面における電極は受光面における面積の4%，裏面の電極は全面形成とした．この際，照射光としてテクスチャサイズがマイクロスケールの場合はRay trace法，サブマイクロスケールの場合はFDTD法を利用した．

図2.2にピラミッドテクスチャ構造のサイズ変化による $J_{sc}$ と変換効率を示す．ピラミッドテクスチャ構造のサイズ変化では太陽電池の内部構造に変化はないためフィルファクター( $FF$ )は0.83から変化しなかった． $V_{oc}$ は太陽電池構造だけでなく $J_{sc}$ に依存するため671 mVから682 mVと僅かに変化した．これにより，変換効率の向上は $J_{sc}$ によるものであることが示唆された．基準値としてSiNを70 nm堆積した表面平坦型太陽電池(Planar cell)の値も示す．最適なテクスチャサイズはZnO,  $ZrO_2$ 共に175/250(高さ/幅) nmであった．また変換効率はSiNを堆積したPlanar cellでは16.6%，ZnOを用いたナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池では20.9%， $ZrO_2$ を用いたナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池では22.9%の変換効率であった．したがって，ナノインプリントドテクスチャ構造は高い $J_{sc}$ が得られたことから形成されたナノインプリントドテクスチャ構造が反射抑制効果を有していることが示唆された．ZnOと $ZrO_2$ の変換効率の差異は，材料の光学物性とバンドギャップが原因である．波長600 nm時の屈折率はZnOでは1.95， $ZrO_2$ は2.21であり，基板であるc-Siの屈折率は3.9である．屈折率差が大きいほど界面での反射が増大するため，ZnOに比べ $ZrO_2$ では界面反射が抑制され $J_{sc}$ の上昇につながった．またバンドギャップに注目するとZnOは3.37 eV， $ZrO_2$ は4.95 eVである．今回の光照射波長領域は300から1200 nmであり，ZnOは波長368 nm以下の光を吸

収し短波長領域における光の吸収損失が発生する．それに対して  $\text{ZrO}_2$  は 4.95 eV と広いバンドギャップを有するため 251 nm 以下の光を吸収する．したがって， $\text{ZnO}$  では測定波長領域における光をテクスチャ構造内で吸収するのに対して  $\text{ZrO}_2$  はテクスチャ構造内での吸収損失が生じず， $J_{sc}$  の上昇につながった．

以上より，テクスチャ材料として高屈折率，ワイドバンドギャップ材料を利用することでナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池の高効率化が実現できることが示唆された．

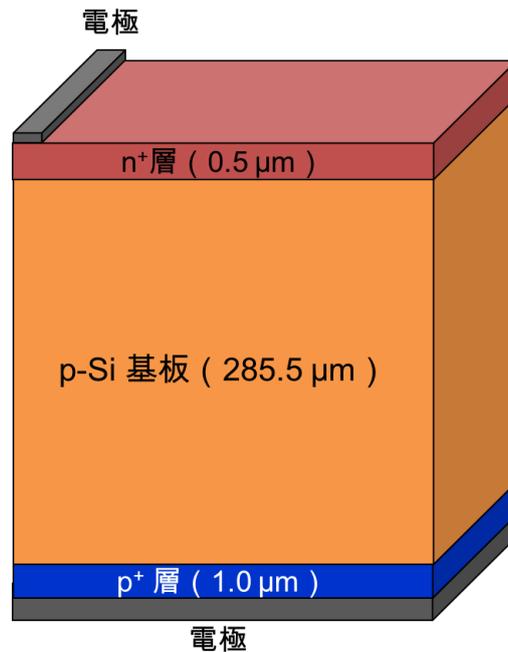


図 2.1 ATLAS で設計した太陽電池構造の吸収層．

表 2.1 ATLAS で定義したシミュレーションパラメータ.

Light beam	AM1.5 (100 mW/cm <sup>2</sup> )
Substrate (p-type Si)	
Thickness	300 μm
Carrier concentration	1×10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>
Carrier lifetime	1×10 <sup>-3</sup> s
n <sup>+</sup> layer (Emitter)	
Thickness	0.5 μm
Carrier concentration	1×10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
p <sup>+</sup> layer (Back surface field layer)	
Thickness	1.0 μm
Carrier concentration	1×10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Surface recombination velocity	
Hole	1×10 <sup>3</sup> cm/s
Electron	1×10 <sup>3</sup> cm/s
Rear recombination velocity	
Hole	0 cm/s
Electron	0 cm/s

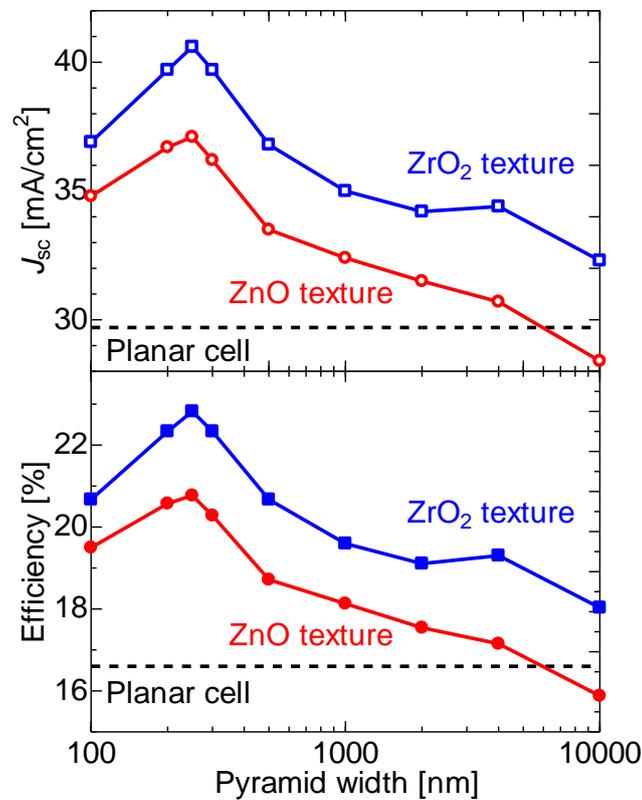


図 2.2 ピラミッドテクスチャ構造のサイズ変化による  $J_{sc}$  と変換効率.

## 2.2.2 表面面積増大と再結合速度による太陽電池特性への影響

ダイオードの電流電圧特性を表す式を変形することで下記の式が得られる。

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.1)$$

(2.1) 式よりボルツマン定数  $k$ 、絶対温度  $T$ 、素電荷  $q$  は固定値であるため、開放端電圧  $V_{OC}$  は理想ダイオード因子  $n$ 、短絡電流密度  $J_{SC}$ 、逆方向飽和電流密度  $J_0$  によって決まる。ここで  $J_{SC}$  の値を固定した場合、 $J_0$  によって  $V_{OC}$  は変化する。 $J_0$  は PN 接合の接合端面積に依存する。そこで ATLAS で計算されたナノインプリントドテクスチャ構造とエッチングテクスチャ構造の表面面積の違いによる  $J_0$  の値を算出し、 $J_{SC}$  を固定した場合の予想される太陽電池特性について検証した。図 2.3 より、ナノインプリントドテクスチャとエッチングテクスチャを比較した場合、エッチングテクスチャの方がエミッター層と c-Si 層の界面面積が大きいことがわかる。ナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池は表面が平坦な太陽電池と同じ構造であるため、ここでは表面が平坦な太陽電池構造で計算を行った。ここで設計されたエッチングテクスチャ構造は前項で最適な構造であった 175/250 nm ピラミッド構造である。ATLAS で設計された構造は 2 次元であるため、エッチングテクスチャ構造の表面面積はナノインプリントドテクスチャ構造に比べ 72% 大きい。

$J_0$  の算出方法は暗時の電流電圧 (Dark I-V) 特性を使用した。(2.1) 式を変形することで下記の式が得られる。

$$\ln(J) = \left( \frac{q}{nkT} \right) V + \ln(J_0) \quad (2.2)$$

上記式を計算することで傾きから  $n$ 、切片から  $J_0$  を算出した。Dark I-V 特性は低電圧と高電圧印可時には再結合が主となっているため、拡散電流領域における直線を最小二乗法にから算出した[13]。ナノインプリントドテクスチャ構造とエッチングテクスチャ構造の算出された  $J_0$  はそれぞれ 559, 961 fA/cm<sup>2</sup> であった。算出された  $J_0$  はエッチングテクスチャ構造の方が高い値であった。そのため、(2.1) 式より、 $J_{SC}$  が同じ値であった場合、 $J_0$  が高いためエッチングテクスチャ構造は低い  $V_{OC}$  となる。ここで  $J_{SC} = 40$  mA/cm<sup>2</sup> と固定して Dark I-V で得られた  $J_0$  と  $n$  を使用した場合、ナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池は  $V_{OC} = 672$  mV であった。一方、エッチングテクスチャ構造を持つ太陽電池は  $V_{OC} = 648$  mV とナノインプリントドテクスチャ構造に比べ 24 mV 低い結果となった。この算出された値は 2 次元構造であるため、3 次元構造の場合では表面面積が 172% 増大する。今回の結果は表面面積と  $J_0$  が比例関係であることがわかるため、3 次元構造にすることでさらなる  $V_{OC}$  の低下が予想される。

表 2.1 に示しているようにシミュレーションで用いた表面再結合速度は 1000 cm/s と比較的高い値を使用した。しかしながら、実際の太陽電池では表面再結合を抑制する

ことで高い変換効率を実現されてきた[14-15]. ATLASによる表面再結合速度の影響を考慮した場合、表面形状が平坦型とピラミッド型では異なる表面反射率となり固定した $J_{sc}$ による影響を検討することはできない. そこでPC1Dによる表面再結合速度変化による $V_{oc}$ の検討を行った. PC1Dではテクスチャ形成と反射率結果は異なるパラメータとなっており、平坦型とピラミッド型を同じ反射率結果に定義することが可能となる. PC1Dで定義されるテクスチャの設定はAngleを $54.74^\circ$ 、Depthを $5\mu\text{m}$ とした. PC1Dによる表面再結合速度変化による $V_{oc}$ の変化について図2.4に示す. 表面再結合速度が高いほどナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池とエッチングテクスチャ構造を持つ太陽電池の $V_{oc}$ の差が大きくなった. またナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池においても表面再結合速度が $100\text{cm/s}$ 以上になることで $V_{oc}$ の低下が大きくなった. 以上より、表面再結合速度を $100\text{cm/s}$ 以下にすることでナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池において高い変換効率を得られる. また表面再結合速度はパッシベーション膜の堆積条件により誤差が生じ $V_{oc}$ は変化する. したがって、ナノインプリントドテクスチャでもエッチングテクスチャと同様にパッシベーション効果を持たせる必要があることが示唆された. 同時にナノインプリントドテクスチャ構造を使用することで、エッチングテクスチャに比べ太陽電池特性の差を小さくでき、より特性歩留まりの良い工程になることが期待される. 将来的には、ナノインプリントドテクスチャ材料自体にパッシベーション効果を持つ材料を採用することで、表面反射率の低下と表面再結合の抑制の両面を改善することが期待される.

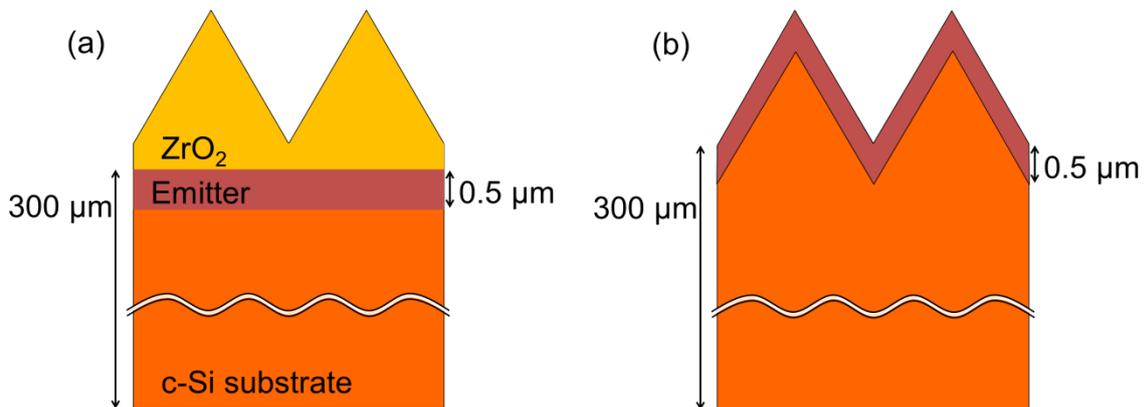


図 2.3 設計したピラミッドテクスチャ構造の断面図,  
(a) プリントドテクスチャ, (b) エッチングテクスチャ.

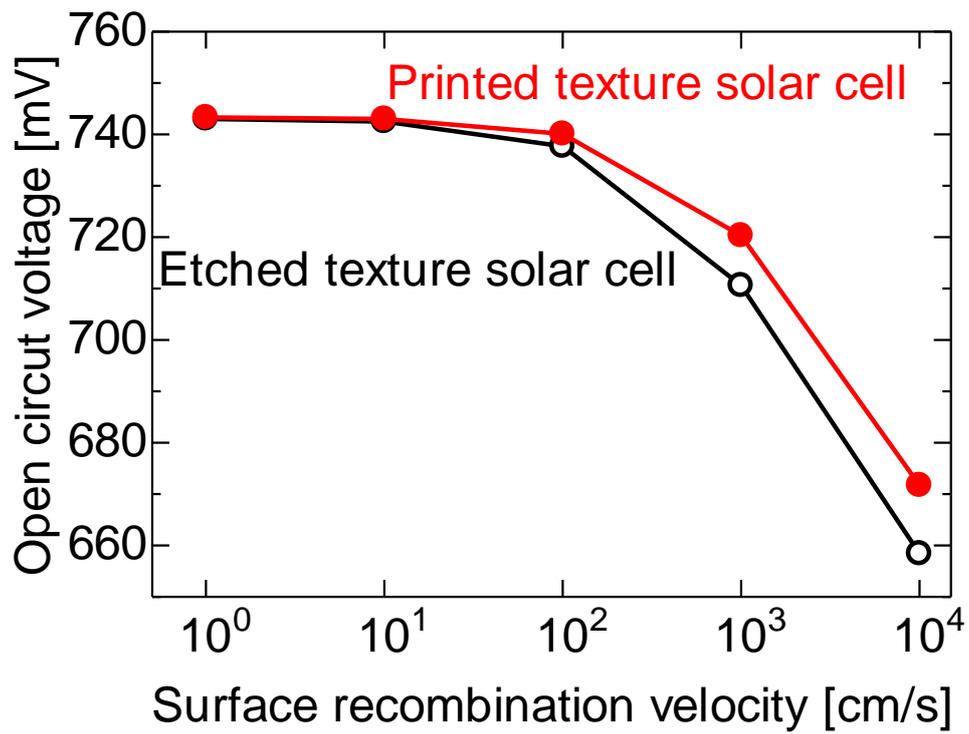


図 2.4 PC1D シミュレータによるエッチングテクスチャとプリントドテクスチャの表面再結合変化による  $V_{oc}$  の変化.

### 2.2.3 サイズ変化と形状変化による光キャリア生成分布の検証

前項まではテクスチャ構造としてピラミッド型を検討した。しかしながら、太陽電池応用を目的とした構造はこれまでに様々な形状が報告されている[16-20]。テクスチャ形状の変化による光路が変化することで基板内での光吸収分布の変化が予想される。そこで一般的に用いられているピラミッドに加え、ピラー、モスアイ、逆モスアイ型の4種類の形状について Photo carrier generation rate (光キャリア生成分布) について検討した。テクスチャサイズの傾向も議論するため、テクスチャサイズをサブミクロンサイズである 175/250 nm とミクロンサイズである 700/1000 nm の2種類のサイズで検討した。この検討を行うことで入射光の吸収層における光路、また集中的に光吸収されている箇所を判別することができる。

図 2.5 に ATLAS で設計した太陽電池表面のテクスチャ形状を示す。図 2.6 に表面が平坦型、図 2.7 にテクスチャサイズ 175/250 nm のサブミクロンサイズ、図 2.8 にテクスチャサイズ 7000/10000 nm のミクロンサイズにおける各形状の光キャリア生成分布を示す。この際、モスアイ構造の曲率半径は幅の半分とした。用いた照射光は波長 600 nm の単波長とした。図 2.7 より、サブミクロンサイズの場合は形状の変化による光キャリア生成分布の大きな差異は見られなかった。また  $ZrO_2/c-Si$  において表面で光キャリア生成の分布が最も高く、深くなるにつれて生成分布が低くなった。これは図 2.6 の平坦型と類似した分布であった。テクスチャサイズ 175/250 nm は波長 600 nm に比べテクスチャサイズが小さいことから有効媒質近似が適応された仮想膜と想定されたことが原因と推察される。有効媒質近似は界面の不均質を混ざり合った均質膜として想定する。ここではナノインプリントドテクスチャ構造を屈折率が変化する仮想均質膜として想定した。したがって、サブミクロンスケールにおけるナノインプリントドテクスチャ構造ではテクスチャによる光の多重反射が抑制され、光は c-Si 基板をほぼ直進し吸収されることが示唆された。

一方で、図 2.8 より 700/1000 nm のミクロンスケールにおける光キャリア生成分布では形状によって分布の差異が生じた。テクスチャサイズが波長 600 nm に比べ大きいため有効媒質近似が適応されず、テクスチャ界面の影響を受けて多重反射が発生したことが原因であると推察される。太陽光は AM 1.5 スペクトルであり c-Si 太陽電池は広い波長領域を利用している。サブミクロンスケールのテクスチャサイズでは局所的な光吸収は行われないうえに面内均一に光吸収されるため効果的な光吸収が行われることが示唆される。

しかしながら薄型太陽電池に利用した場合、長波長側の光を十分に吸収されず透過される可能性がある。ミクロンスケールのテクスチャサイズでは長波長側の光は多重反射されるため光路長が増大し、ライトトラッピング効果を持つ [21]。将来的には、受光面にサブミクロンスケールのナノインプリントドテクスチャ、裏面にミクロンスケールのナノインプリントドテクスチャを形成することで薄型太陽電池でも効果的に光吸収することが可能となるだろう。

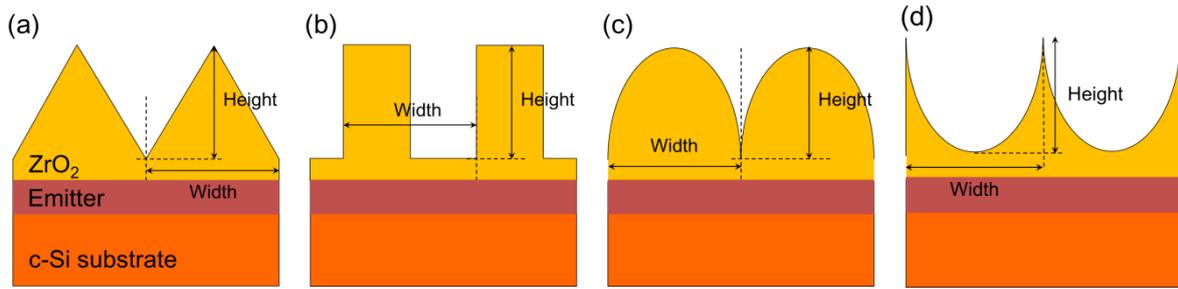


図 2.5 設計した太陽電池の表面形状,  
 (a) ピラミッド, (b) ピラー, (c) モスアイ, (d) 逆モスアイ.

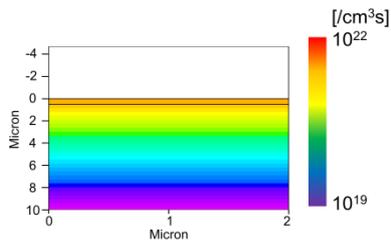


図 2.6 平坦型の光キャリア生成分布.

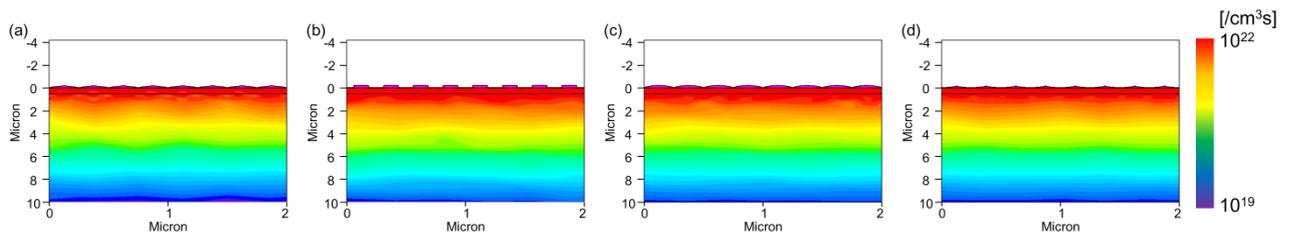


図 2.7 サイズ 175/250 nm における各形状の光キャリア生成分布,  
 (a) ピラミッド, (b) ピラー, (c) モスアイ, (d) 逆モスアイ.

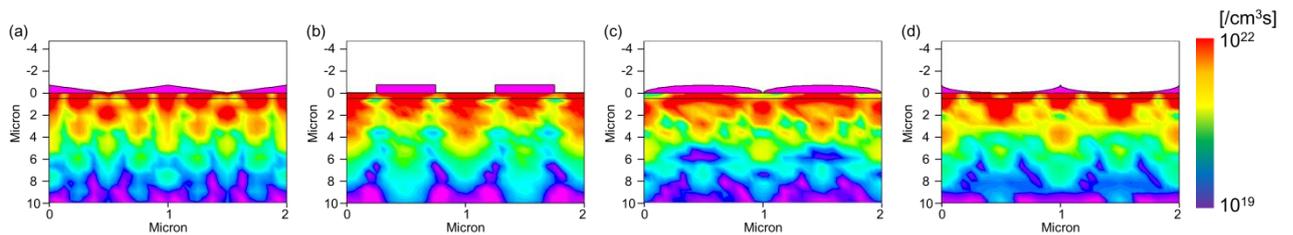


図 2.8 サイズ 700/1000 nm における各形状の光キャリア生成分布,  
 (a) ピラミッド, (b) ピラー, (c) モスアイ, (d) 逆モスアイ.

## 2.3 DiffractMOD による 3 次元構造の反射率特性

これまでの項では 2 次元の構造について検討を行ってきたが、実際に形成されるテクスチャ構造は 3 次元構造である。そこで 3 次元光学回折シミュレータである DiffractMOD を使用し 3 次元構造の表面反射率について数値解析を行った。テクスチャサイズは 10 nm から 1000 nm まで変化させた際のピラミッド、ピラー、モスアイ、逆モスアイの各形状について検討した。またこの際に残膜としてテクスチャと c-Si 基板の間に  $\text{ZrO}_2$  膜を 50 nm と設計した。図 2.9 に設計した各形状の表面構造を示す。テクスチャ材料の光学特性として、市販されている  $\text{ZrO}_2$  の MOD 溶液 (Zr-05-P, 高純度化学) によって形成された  $\text{ZrO}_2$  膜の光学特性を測定した。図 2.10 に分光エリプソメトリー (UVISEL, 堀場製作所) で測定した Zr-05-P の  $\text{ZrO}_2$  膜の光学特性を示す。堆積した  $\text{ZrO}_2$  膜は波長 605 nm 時で屈折率 2.0 を示し一般的に知られている値に比べ 0.2 低い値であった[21]。また測定波長領域内では  $\text{ZrO}_2$  の消衰係数は 0 であった。 $\text{ZrO}_2$  膜は鏡面の c-Si 基板上にスピコーティングして堆積し、ホットプレート上で 120°C, 2 分間仮焼成することで溶媒を蒸発させた。その後管状炉にて 550°C で 1 時間アニールを行った。

算出された表面反射率を式 (2.3) で得られる Weighted average reflectance ( $R_w$ ) を用いて解析を行った。

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} R(\lambda) Nph(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Nph(\lambda) d\lambda} \quad (2.3)$$

ここで  $R(\lambda)$  は単スペクトルでの表面反射率,  $Nph(\lambda)$  は AM1.5 のスペクトルの photon flux を表す。Photon flux の説明は付録 A に記載する。計算波長領域は 350 nm から 1100 nm とした。算出された各形状の  $R_w$  の結果を図 2.11 の等高線図に示す。算出された各形状の最も低い  $R_w$  とテクスチャサイズを表 2.2 に示す。最も低い  $R_w$  はピラミッド構造で 200/500 nm であった。ピラミッド形状を高さ 200 nm に固定して幅を変化させた際の  $R_w$  の結果を図 2.12 に示す。図 2.12 からわかるように、幅が 500 nm まで  $R_w$  はほとんど変化しなかったが、幅 700 nm 以上で  $R_w$  は上昇した。 $R_w$  が上昇した原因はピラミッドの幅が波長より大きくなり多重反射が発生したためと推察される。また図 2.13 ではピラミッド幅を 500 nm に固定して高さを変化させた際の  $R_w$  の結果を示す。高さによる  $R_w$  は幅の変化に比べ大きく変化した。サブミクロンサイズのテクスチャでは各形状とも有効媒質近似より屈折率が変化する均質膜として想定され、高さが変化するということは仮想均質膜の膜厚が厚くなっていることを意味する[22]。表面反射率は膜厚の厚みによって大きく変化することは知られているため、仮想均質膜の厚さが変化したことで表面反射率が大きく変化したと推察される。したがって、表面反射率の抑制はテクスチャ幅ではなくテクスチャ高さが重要であることが示唆された。ピ

ラー型以外のモスアイ, 逆モスアイ型でも同様のことが推察され, ピラミッド型の等高線図と同様の傾向を示した. ピラー型は有効媒質近似を用いた場合, ピラー部分の形状は変化せず屈折率が一定となり, 仮想均質膜/ $ZrO_2/c-Si$  の多層膜と想定されたことで他の形状より  $R_w$  は高かったと推察される. 本研究で得られた結果は, モスアイ型と逆モスアイ型は  $R_w$  が 7%以下とピラミッド型と同等の結果となった. 本研究ではモスアイ, 逆モスアイ型の曲率半径をテクスチャ幅の半分と設計して数値解析を行った. モスアイ構造の曲率半径を小さくすることでピラミッド型に近い形状となり, さらに低い  $R_w$  の算出が予想される. またピラミッド型では 200 nm, モスアイ型では 100 nm と最適なテクスチャ高さに差異が生じた. 形状による仮想均質膜の屈折率変化に差異が生じたことが原因であると推測される. したがって, 曲率半径を変えることで最適なテクスチャ高さも変化すると推察される. しかしながら, 従来の反射防止膜として SiN を堆積したエッチングによるピラミッドテクスチャ構造の  $R_w$  は 3%以下と数値解析で得られた反射率に比べ低い値となっており, 未だ従来のテクスチャ構造の方が優れている [16]. この問題を解決するためにはナノインプリントドテクスチャ構造の形状やサイズ変化だけでなく, さらなる反射率低下法を用いる必要がある.

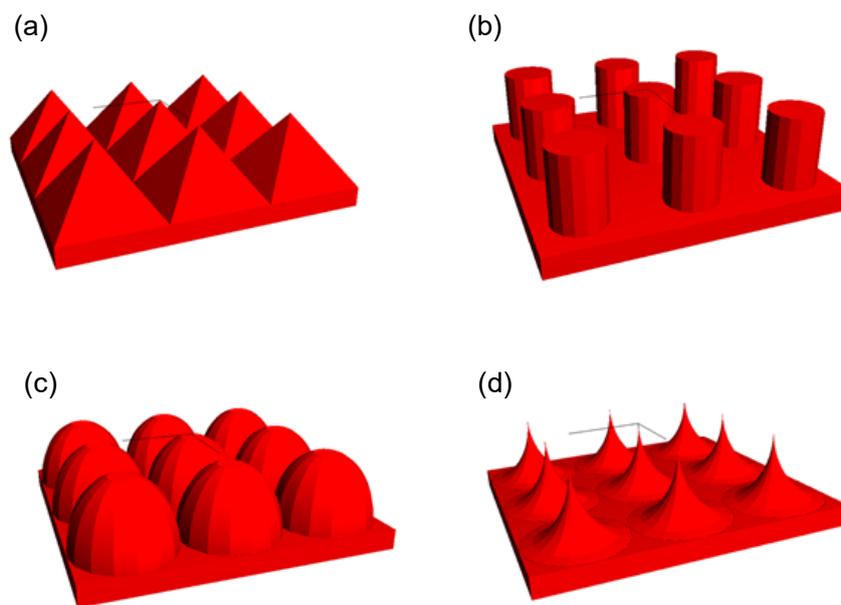


図 2.9 DiffractMOD で設計したテクスチャ形状,  
(a) ピラミッド, (b) ピラー, (c) モスアイ, (d) 逆モスアイ.

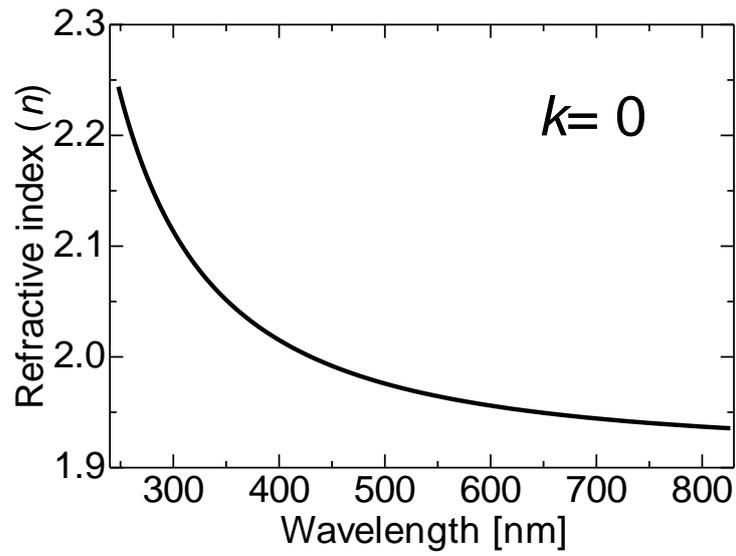


図 2.10 分光エリプソメトリーで測定された堆積した  $\text{ZrO}_2$  膜の光学特性.

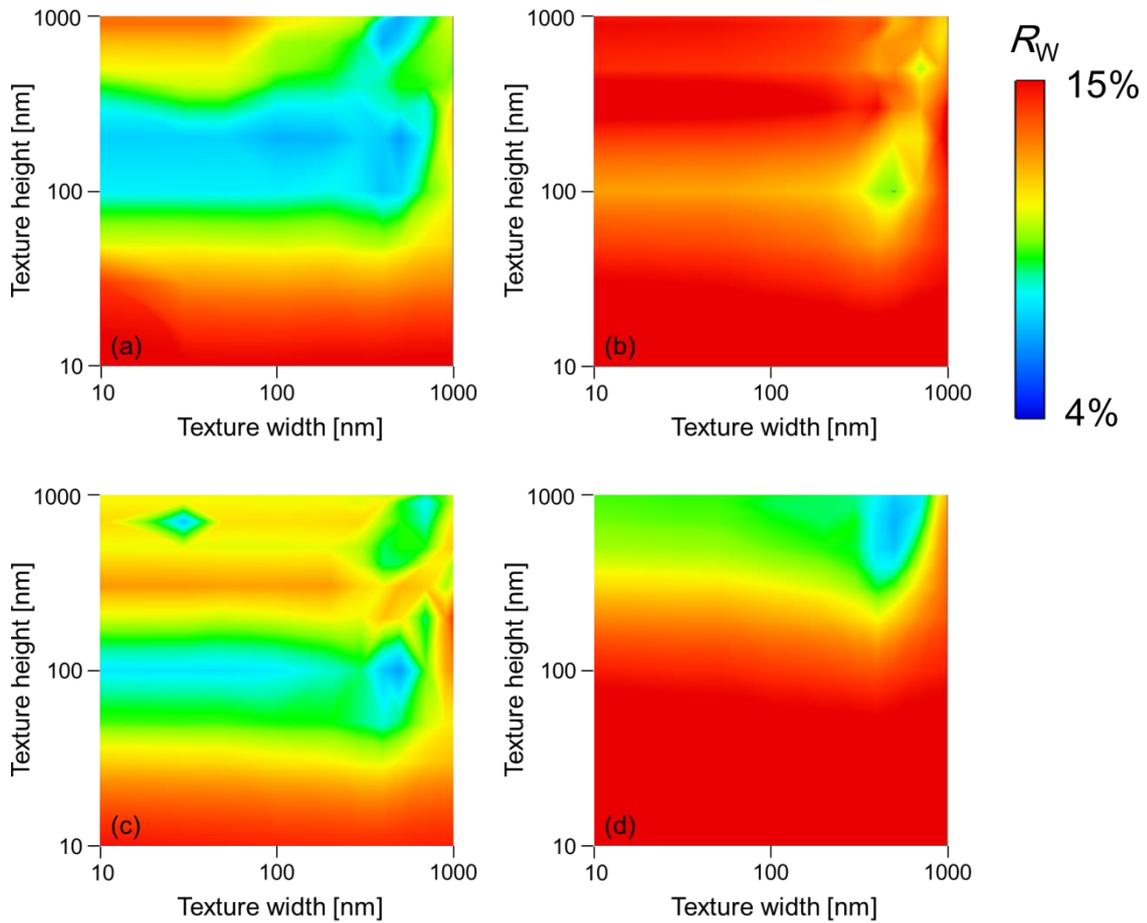


図 2.11 各形状のテクスチャサイズ変化による  $R_w$  の等高線図,  
 (a) ピラミッド, (b) ピラー, (c) モスアイ, (d) 逆モスアイ.

表 2.2 算出された各形状の最も低い  $R_W$  とテクスチャサイズ.

テクスチャ形状	Height / Width [nm]	$R_W$ [%]
ピラミッド	200 / 500	6.53
ピラー	100 / 500	9.72
モスアイ	100 / 500	6.54
逆モスアイ	700 / 500	6.85

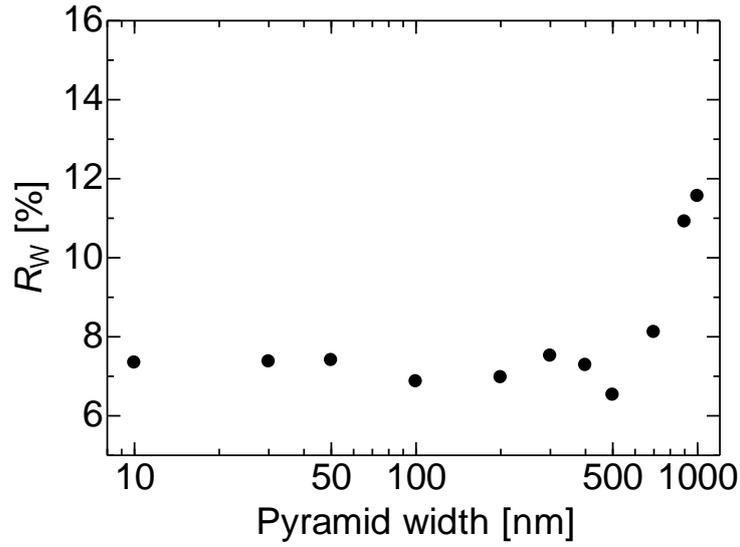


図 2.12 高さ 200 nm のピラミッド型の幅変化による  $R_W$ .

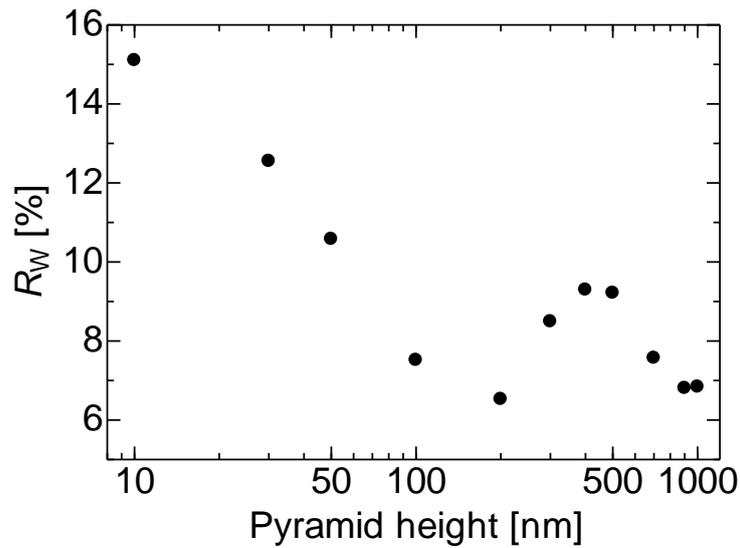


図 2.13 幅 500 nm のピラミッド型の高さ変化による  $R_W$ .

## 2.4 Si-rich-SiN 挿入による反射率低下法

前節で述べた通り，ナノインプリントドテクスチャ構造だけでは従来のエッチングによるピラミッド型テクスチャ構造に反射防止膜を堆積した表面に比べ反射率が高い．反射率の高い原因は屈折率差による界面反射であると推察される．Si の屈折率は 3.9 であり，本研究で用いているナノインプリントドテクスチャ材料である  $\text{ZrO}_2$  の屈折率は 2.0 である．屈折率差が大きいほど界面における反射は増大する．この問題点を解決するため， $\text{ZrO}_2$  と Si の界面に屈折率の高い材料を挿入する方法を提案した．本研究は高屈折率材料で知られる Si-rich-SiN の挿入を提案した．Si-rich-SiN は PE-CVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) を用いて SiN の組成比を変化させることで堆積が可能となる[23]．一般的な SiN ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) は波長 605 nm 時に屈折率 2.0 となるが組成比を変化させることで屈折率を 3.0 以上とすることも可能である．また SiN はパッシベーション膜として知られており，2.2.1 節で述べた表面再結合速度が抑制される[24]．今回使用する Si-rich-SiN は波長 600 nm 時に屈折率 3 とする  $x = 0.62$ ，屈折率は下記の式を使用し，消衰係数は報告されている値を用いた[25-26]．ここで  $x$  は N/Si の比率を表す．

$$n_r = \frac{[(4/x) - 3]n_0 + 6n_{1.33}}{(4/x) + 3} \quad (2.3)$$

ここで  $n_0$  はアモルファス Si (a-Si) の屈折率， $n_{1.33}$  は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の屈折率を表す．使用した Si-rich-SiN の光学特性を図 2.14 に示す．ここで波長 400 nm 以下で消衰係数  $k$  の報告されていなかったため，波長 400 nm 以下の  $k$  を一定とした．Si-rich-SiN は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に比べ高い屈折率有するが同時に消衰係数も上昇することが知られている．したがって，Si-rich-SiN を厚く堆積することは Si-rich-SiN 膜中の光吸収が増大し吸収損失が大きくなることを意味する．前節で最適なテクスチャ構造として算出された高さ 200 nm，幅 500 nm のピラミッド構造を使用しピラミッド構造と c-Si 基板の間に挿入した Si-rich-SiN の膜厚を 10 から 100 nm に変化した際の  $R_w$  と Weighted average absorption ( $A_w$ ) について DiffractMOD で検討した．

$$A_w = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} A(\lambda) Nph(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Nph(\lambda) d\lambda} \quad (2.4)$$

ここで  $A(\lambda)$  は単スペクトルでの Si-rich-SiN 膜中の吸収， $Nph(\lambda)$  は AM1.5 のスペクトルの photon flux を示す．計算波長領域は 350 nm から 1100 nm とした．

図 2.15 に 200/500 nm のピラミッド構造における Si-rich-SiN 挿入膜厚の変化による  $R_w$  と  $A_w$  を示す．図 2.13 より，Si-rich-SiN の膜厚として 50 nm にした際に  $R_w$  は 3.72% であった．しかしながら，Si-rich-SiN は膜中で光吸収するため c-Si 基板で吸収される光は少なくなる．図 2.15 より，厚くなるにつれて  $A_w$  が高くなっており吸収損

失が上昇していることがわかる．そこで表面反射率による損失と吸収による損失を加算することで最も寄生損失が低くなる Si-rich-SiN の膜厚を検証した．ここで，太陽電池特性として比較しやすいように式(2.5)を用いて寄生損失を電流値として算出した．

$$Parasitic\ loss = q \left( \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} A(\lambda) Nph(\lambda) d\lambda + \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} R(\lambda) Nph(\lambda) d\lambda \right) \quad (2.5)$$

ここで  $q$  は素電荷を示す．図 2.16 に 200/500 nm のピラミッド構造における Si-rich-SiN 挿入膜厚の変化による  $R_w$  と  $A_w$  からの寄生損失を示す．図 2.15 では  $R_w$  だけで検討した場合は Si-rich-SiN は 50 nm が適していると述べたが，図 2.16 から Si-rich-SiN は 40 nm にすることで寄生損失が 2.4 mA/cm<sup>2</sup> と最も低い値となった．これは膜厚を 50 nm にすることで吸収損失が増大したためである．図 2.17 に 40 nm の Si-rich-SiN 挿入有無による 200/500 nm のピラミッド構造の表面反射率を示す．短波長側での表面反射率が大幅に低下していることがわかる．また Si-rich-SiN を厚くすることで  $R_w$  は 5%ほどに飽和しているが，同時に Si-rich-SiN の吸収損失も上昇し寄生損失も上昇した．従来の SiN を堆積したエッチングピラミッドテクスチャ太陽電池は  $R_w = 2.7\%$  であり反射による寄生損失は 1.2 mA/cm<sup>2</sup> であることから，未だ従来の構造に比べ高い寄生損失も加わり低い  $J_{sc}$  となることが予想される．しかしながら，従来の構造では表面面積増大による  $J_0$  の増加による  $V_{oc}$  の低下や，高濃度エミッター層のオージェ再結合の増加から内部量子効率 (IQE) の低下が引き起こされる[27]．数値解析の結果，ナノインプリントドテクスチャ構造を持つ太陽電池では低い  $J_{sc}$  であったが高い  $V_{oc}$  によって従来のエッチングピラミッドテクスチャ構造を持つ太陽電池に比べおよそ 4%高い変換効率となることが予測された．この結果には膜中の寄生損失を含めた検討から  $V_{oc}$  の 3%の改善が達成されることが含まれており，従来より高い変換効率が達成することができることが予測される．また図 2.17 より，波長領域全域で高い表面反射率を示しているため，Si-rich-SiN の光学特性やテクスチャ形状などを最適化することでさらなる  $R_w$  の低下が期待される．

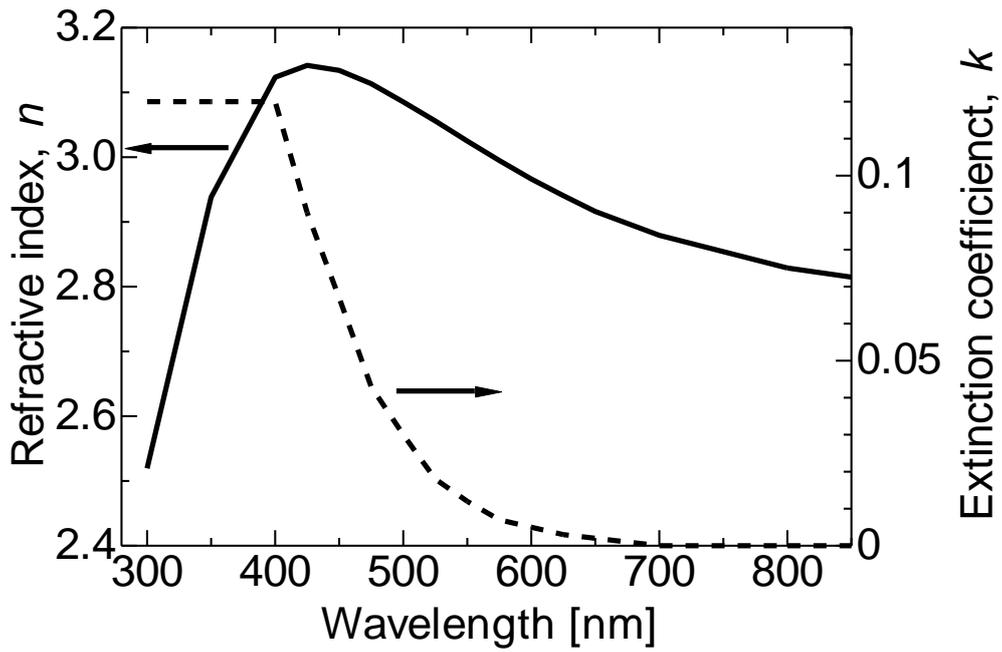


図 2.14 DiffractMOD で用いた Si-rich-SiN の光学特性.

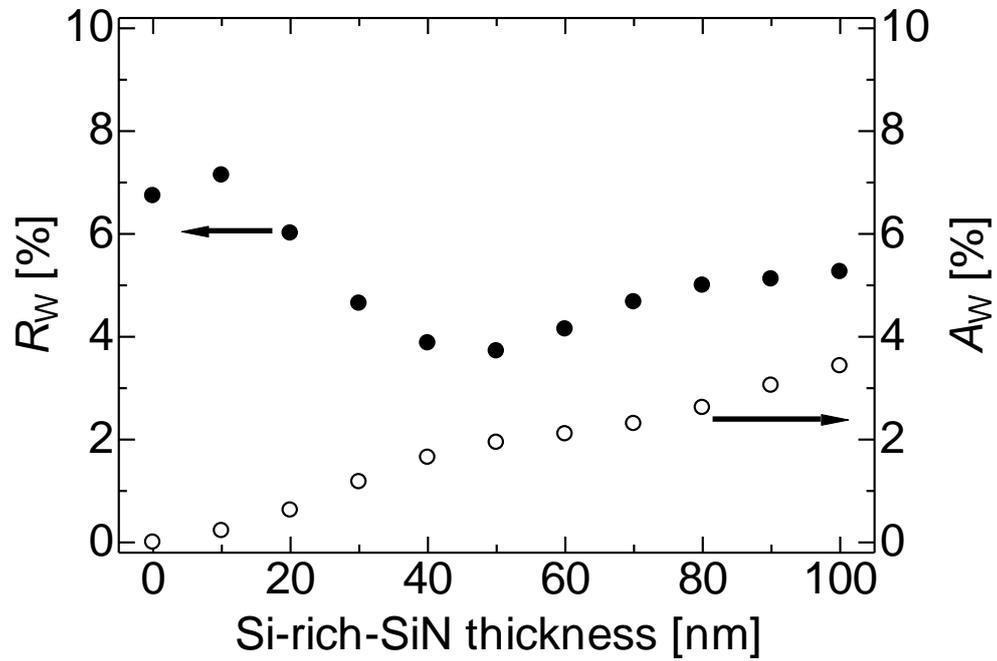


図 2.15 200/500 nm のピラミッド構造における Si-rich-SiN 挿入膜厚の変化による  $R_w$  と  $A_w$ .

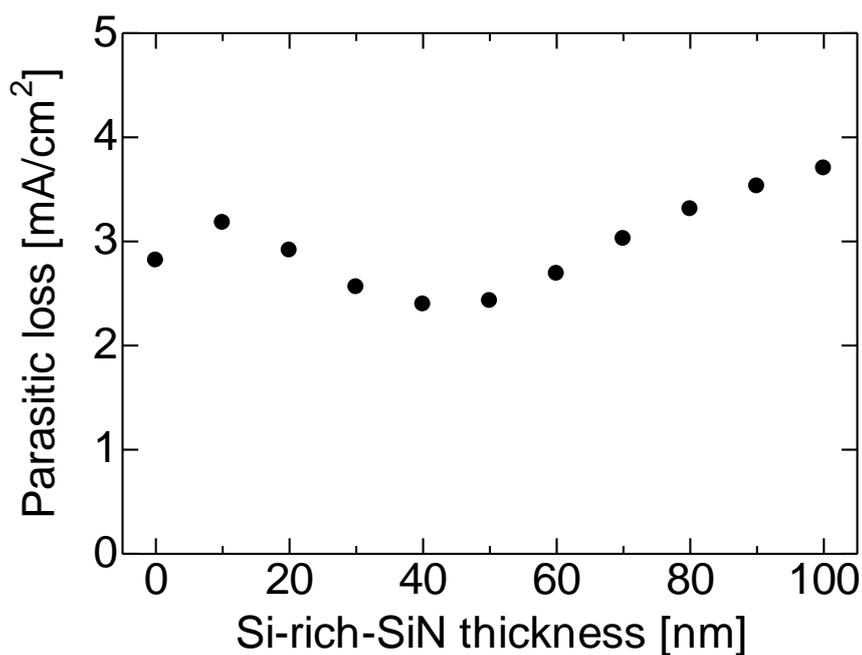


図 2.16 200/500 nm のピラミッド構造における Si-rich-SiN 挿入膜厚の変化による  $R_w$  と  $A_w$  からの寄生損失.

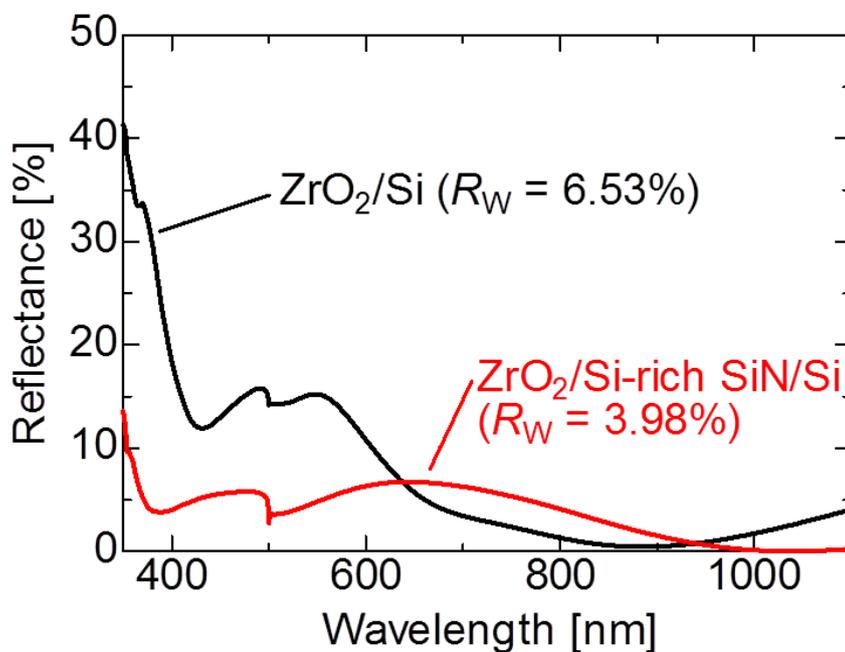


図 2.17 Si-rich-SiN 挿入有無による 200/500 nm のピラミッド構造の表面反射率.

## 2.5 結論

本章ではナノインプリントドテクスチャ構造を形成することによる太陽電池特性の向上、表面反射率の低下を数値解析にて検証した。

ATLAS による数値解析から、2次元のナノインプリントドテクスチャ構造を形成した c-Si 太陽電池の Planar cell からの変換効率の向上を確認した。ナノインプリントドテクスチャでは  $J_{sc}$  の向上が変換効率の向上に繋がったことから表面反射率が大きく関係していることがわかった。その際、ナノインプリントドテクスチャ構造は高屈折率、ワイドバンドギャップ材料である  $ZrO_2$  が望ましいことが明らかとなった。Dark I-V 特性からナノインプリントドテクスチャに比べエッチングテクスチャは高い  $J_0$  であることを確認し、 $J_0$  の差による  $V_{oc}$  差は 24 mV にもなった。3次元構造にすることでさらなる  $V_{oc}$  の差が生じることが予測され、従来のエッチングテクスチャと同等の  $J_{sc}$  を出力することで従来以上の変換効率の向上が見込まれる。またテクスチャ形状とマイクロスケール、サブマイクロスケールのテクスチャサイズによる光路からキャリア生成について数値解析を行った結果、サブマイクロスケールのテクスチャサイズではテクスチャ形状によってキャリア生成分布に大きな差異は生じなかった。サブマイクロスケールのテクスチャサイズにすることで照射光の波長より小さくなり、有効媒質近似による仮想均質膜となったことが推察される。仮想均質膜を想定することで、サブマイクロスケールのテクスチャ内を照射光はほぼ直進し c-Si 基板へ伝搬していることが示唆された。マイクロスケールのテクスチャでは形状によってキャリア生成分布に差異から、形状によって様々な多重反射が引き起こされたことが示唆された。薄型太陽電池の場合、サブマイクロスケールのナノインプリントドテクスチャ構造では長波長側の光を透過による損失が発生してしまうことが予想される。改善方法として薄型太陽電池への応用には裏面にマイクロスケールのテクスチャを形成することで効果的に光は吸収されるだろう。

次に DiffractMOD による3次元構造における各形状のテクスチャサイズについて検討した。 $R_w$  はテクスチャの幅ではなく高さに大きく影響することが明らかとなった。また仮想均質膜による屈折率変化に違いがあるため各形状によって最適なテクスチャ高さに違いが生じた。そして 200/500 nm のピラミッド構造にすることで  $R_w = 6.53\%$  と低い値が得られた。しかしながら、従来の SiN を堆積したエッチングピラミッドテクスチャは  $R_w = 2.7\%$  と本研究結果より低い値である。さらなる表面反射率の低下法として高屈折率材料である Si-rich-SiN をテクスチャと c-Si 基板の間に挿入することを提案した。Si-rich-SiN は短波長側での光吸収があるが、膜厚を 40 nm にすることで  $R_w = 3.98\%$  と低下し吸収損失も低く抑えることができる。 $J_0$  による  $V_{oc}$  の影響も検討することで従来の太陽電池から寄生損失による  $J_{sc}$  の差異と  $J_0$  による  $V_{oc}$  の差異から 4%変換効率が上昇することが予測された。

## 参考文献

- [1] H. Hiroshima, M. Komuro, Y. Kurashima, S. H. Kim, T. Muneishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4012 (2004)
- [2] M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wassernab, S. A. Lyon, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5299 (2004)
- [3] J. Taniguchi, Y. Kamiya, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22**, 175 (2009)
- [4] M. Li, H. Tan, L. Chen, J. Wang, S. Y. Chou, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 660 (2003)
- [5] K. Y. Yang, K. M. Yoon, K. W. Choi, H. Lee, *Microelectron. Eng.* **86**, 2228 (2009)
- [6] J. Barbé, A. F. Thomson, E. C. Wang, K. McIntosh, K. Catchpole, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **20**, 143 (2012)
- [7] J. D. Hylton, R. Kinderman, A. R. Burgers, W. C. Sinke, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **4**, 435 (1996)
- [8] H. Park, S. Kwon, J. S. Lee, S. Yoon, D. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1773 (2009)
- [9] M. G. Kang, S. Tark, J. C. Lee, C. S. Son, D. Kim, *J. Crystal Growth* **326**, 14 (2011)
- [10] N. Bachtouli, S. Aouida, R. H. Laajimi, M. F. Boujmil, B. Bessais, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 8889 (2012)
- [11] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Boumgärtel, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3612 (1990)
- [12] I. Zubel, I. Barycka, *Sens. Actuator A Phys.* **70**, 250 (1998)
- [13] 半導体デバイス第2版, S. M. Sze (2004)
- [14] 中村京太郎, 伊坂隆行, 舩越康志, 殿村嘉章, 町田智弘, 岡本浩二, シャープ技法第93号, 11 (2005)
- [15] R. Kopecek, A. Halm, L. Popescu, K. Peter, M. A. Vázquez, *Conference Proceedings of 35<sup>th</sup> IEEE-Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 20 (2010)
- [16] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, M. Lemiti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2319 (2006)
- [17] Y.-F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.-J. Jen, C.-Y. Peng, T.-A. Liu, Y.-K. Hsu, C.-L. Pan, H.-C. Lo, C.-H. Hsu, Y.-H. Chang, C.-S. Lee, K.-H. Chen, L.-C. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 779 (2007)
- [18] S. Domínguez, I. Cornago, O. García, M. Ezquer, M. J. Rodríguez, A. R. Lagunas, J. Pérez-Conde, J. Bravo, *Photonics Nanostruct.* **11**, 29 (2013)
- [19] D. Z. Dimitrov, C.-H. Du, *Appl. Surf. Sci.* **266**, 1 (2013)

- [20] A. Rahman, A. Ashraf, H. Xin, X. Tong, P. Sutter, M. D. Eisaman, C. T. Black, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015)
- [21] L. B. Kong, Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, and D. Y. Tang, “Transparent Ceramics”, Springer (2015)
- [22] D. A. G. Braggman, *Ann. Physik (Leipzig)* **24**, 636 (1935)
- [23] V. Verlaan, A.D. Verkerk, W.M. Arnoldbik, C.H.M. van der Werf, R. Bakker, Z.S. Houweling, I.G. Romijn, D.M. Borsa, A.W. Weeber, S.L. Luzembourg, M. Zrman, H.F.W. Dekkers, R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **517**, 3499 (2009)
- [24] S. Duttagupta, F. Lin, M. Wilson, M. B. Boreland, B. Hoex, and A. G. Aberle, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 641 (2014)
- [25] V. Verlaan, R. Bakker, C.H.M. van der Werf, Z.S. Houweling, Y. Mai, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, *Surf. Coat. Tech.* **201**, 9285 (2007)
- [26] *Photodiodes- World Activities in 2011*, Chapter 12, 267 (2011)
- [27] J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz, *Nature Nanotech.* **7**, 743 (2012)

## 第 3 章

# Si-rich-SiN 膜のアニールによる光学特性変化と結合構造変化

### 3.1 諸言

第 2 章より，ナノインプリントドテクスチャ構造だけではテクスチャ材料と基板による屈折率差からの界面反射の発生により低い表面反射率の実現が困難であることが示唆された．界面反射が大きな原因であるため，この問題点を解決し低反射率化を実現するためには下記の 2 つの方法が考えられる．

解決方法1. テクスチャ材料として， $c$ -Si と同等の屈折率を持つ材料の使用

解決方法2. 界面反射を抑制するための構造形成や高屈折率材料の挿入の提案

第 2 章では解決方法 2 である高屈折率材料として Si-rich-SiN 膜の挿入を提案し，数値解析により表面反射率の低下が確認された．SiN は高品質なパッシベーション膜を堆積することができるとして，太陽電池など様々な電子デバイスへ応用されている [1-7]．SiN は一般的に PE-CVD を用いて堆積されており，原料ガスの流量を制御することで簡便に屈折率を変化させることが可能である [8-10]．また 2.4 節で提案した方法のように反射防止膜である SiO<sub>2</sub> と  $c$ -Si 基板の間に Si-rich-SiN を挿入した多層膜による反射防止膜も報告されている [11-12]．本研究ではナノインプリントドテクスチャ材料に ZnO や ZrO<sub>2</sub> などの無機材料の使用を想定しているため熱 NIL 技術が必要となる．熱 NIL は膜形成時にテクスチャ材料のアニール工程を必要とする．一般的に太陽電池の反射防止膜として用いられている SiN は高温アニールでも光学特性が変化しないことが知られているが，Si-rich-SiN のアニールによる光学特性の影響の報告例は少ない．Si-rich-SiN の光学特性変化は堆積時の原料流量比の制御が主流であり，堆積温度変化など堆積時の条件による検討は行われているが堆積後のアニールの影響については十分に検討が行なわれていない．そこで本章では様々な測定を行うことでアニールによる Si-rich-SiN の受ける影響を光学特性や結合状態の検討を行った．

## 3.2 屈折率上昇の原因とアニールによる結合構造の概念図

### 3.2.1 サンプルの作製方法

本研究では洗浄した膜厚 300  $\mu\text{m}$  の c-Si 基板とガラス基板上へ 13.56 MHz の PE-CVD (PD-2000, Samco) にて Si-rich-SiN の堆積を行った。ラマン測定では c-Si 基板のピークが検出され正確な膜のみのピークが検出されないためガラス基板を使用した。本研究では比較として Si-rich-SiN だけでなく、屈折率が 2 に近い SiN (SiNx) も堆積した。各材料の堆積条件を表 3.1 に示す。堆積時間を 3 分に統一し、膜厚を 50 nm 程度とした。各原料ガスは Si-rich-SiN は SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub>, SiNx は SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> と N<sub>2</sub> を使用した。使用した SiH<sub>4</sub> ガスは Ar 希釈された SiH<sub>4</sub> (20.11%) である。Si-rich-SiN の堆積温度によって屈折率が変化することは知られているため、Si-rich-SiN の堆積温度を 200°C と 350°C の 2 通り行った。堆積温度によって光学特性が変化することも報告されており、アニール温度の影響が堆積温度によってどのような差異が生じるか比較を行うためである[13-15]。堆積した材料を管状炉にて昇温時間を 30 分とし、250, 400, 650°C にて N<sub>2</sub> 雰囲気下で 1 時間アニールを行った。250°C は a-Si の最適なアニール温度[16], 400°C は使用する ZnO の前駆体溶液の示差熱重量 (TG-DTA) 測定より判明した焼成できる最低温度 (第 4 章), 650°C は前駆体溶液作製の参考にした文献のアニール温度である[17]。

表 3.1 各材料の PE-CVD による堆積条件.

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	NH <sub>3</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	Pressure [Pa]	RF [W]	Temp. [°C]
Si-rich-SiN	100	15	0			200
Si-rich-SiN	100	15	0	60	50	350
SiNx ( $n = 1.92$ )	75	60	100			

### 3.2.2 分光エリプソメトリーによる光学特性変化

はじめに堆積温度を変化した際の Si-rich-SiN の光学特性について分光エリプソメトリー (UVISEL, 堀場製作所) を用いて検討した. 図 3.1 に堆積温度の違いによる Si-rich-SiN の光学特性を示す. 堆積温度 350°C の Si-rich-SiN の波長 605 nm 時の屈折率は 2.92, 堆積温度 200°C では 2.68 であった. すでに報告されているとおり, 堆積温度が低いほど屈折率が低いことが確認された[13-15]. 同時に堆積温度が低いほど消衰係数は低い値であった. 次にアニールした際の各材料の光学特性について図 3.2 に示す. 黒の破線は, 熱処理前のデータを示す. Si-rich-SiN, SiN<sub>x</sub> 共にアニール温度 250°C の光学特性はアニール前からほとんど変化しなかった. しかしながら Si-rich-SiN は 400, 650°C とアニール温度を上昇するに従い, 測定波長領域全域で大幅に屈折率が上昇した. 堆積温度 200°C の Si-rich-SiN では 2.68 から 3.44, 堆積温度 350°C の Si-rich-SiN では 2.92 から 3.44 へと変化した. また堆積温度に依らず 650°C でアニールすることで屈折率が一致することがわかった. 屈折率の変化値だけを注目すると, 堆積温度が低いほど 650°C でアニールした際の屈折率変化が大きくなることがわかった. また消衰係数の値はアニール温度を上昇するに従い, 600 nm から 700 nm へと長波長側まで高い値を示し, 吸収波長領域が広がっていることがわかる. SiN<sub>x</sub> では Si-rich-SiN に比べ屈折率の変化は小さいが, 1.92 から 1.98 と若干ではあるが上昇した. また吸収波長領域も若干広がっていることが確認された. 各材料のアニール温度変化による波長 605 nm 時の屈折率を図 3.3 にまとめた. したがって, Si-rich-SiN はアニール温度によって大きく光学特性が変化することが確認された. しかしながら, SiN<sub>x</sub> の光学特性はアニールによってほとんど影響が受けないことが明らかとなった.

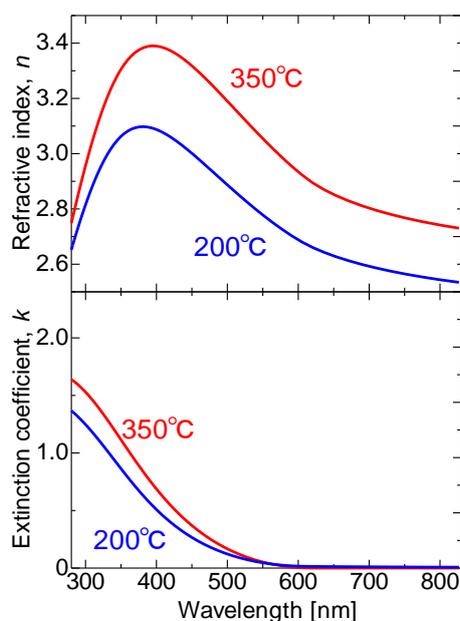


図 3.1 各堆積温度による Si-rich-SiN の光学特性.

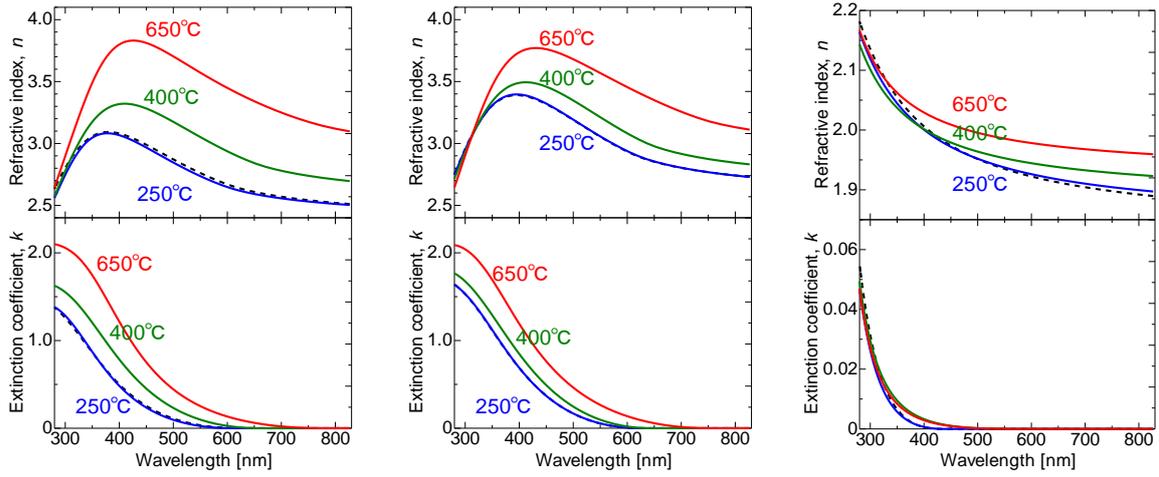


図 3.2 各材料におけるアニール温度変化による光学特性,  
 (左) 堆積温度 200°C の Si-rich-SiN, (中央) 堆積温度 350°C の Si-rich-SiN,  
 (右) SiNx.

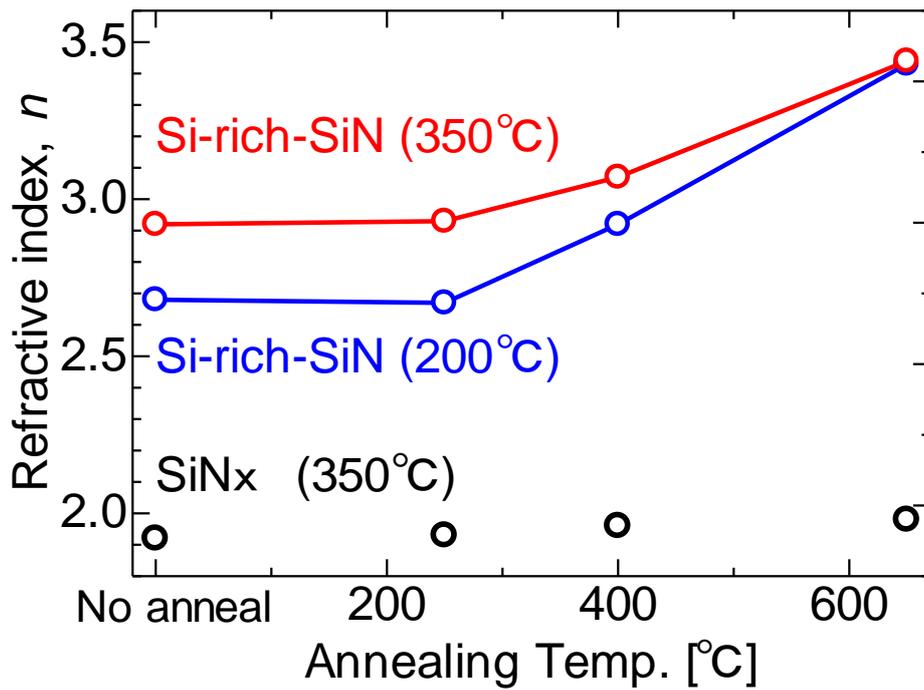


図 3.3 図 3.2 をまとめた各材料のアニール温度による波長 605 nm 時の屈折率変化.

### 3.2.3 X線反射率法 (XRR) による膜密度変化

前項で述べたとおり，アニール温度を上昇させることで屈折率が上昇することが確認された．これまで SiN の堆積温度による光学特性の違いは屈折率の上昇の原因は膜密度の上昇と報告されてきた[13]．アニールによる光学特性変化も膜密度が大きくかわっていると考え X線反射率法 (XRR) (RINT-TTRIII/NM, リガク) による膜密度について検討を行った．

XRR 測定は X線を試料表面に極めて浅い角度から入射させ，反射した X線強度プロファイルを測定する．測定結果と数値解析値を比較することで膜厚，膜密度，表面粗さを推定することが可能となる．本研究ではサンプルサイズを  $1.5 \times 3 \text{ cm}^2$ ， $0.05 \text{ mm}$  の入射スリット幅を使用し，入射角を  $0.2^\circ$  から  $10^\circ$  まで測定， $0.2^\circ$  から  $5^\circ$  までの測定値を使用しフィッティングを行った．実際に得られた測定値と数値解析によるフィッティング値を図 3.4 に示す．図 3.4 より，測定結果とフィッティング値の臨界角や周期はほぼ一致しており，誤差は 1%以下となった．膜厚については分光エリプソメトリーで得られた結果とほぼ一致し，測定結果に大きな差異はないと推察される．図 3.5 に XRR で測定した各材料の膜密度を示す．SiNx はアニール温度による膜密度の上昇は確認されなかった．Si-rich-SiN は堆積温度に依らずアニール温度  $650^\circ\text{C}$  で膜密度が大幅に上昇した．堆積温度  $350^\circ\text{C}$  ではアニール前に比べ 44%，堆積温度  $200^\circ\text{C}$  では 49%膜密度が上昇した．堆積温度が低いことで膜密度は低くなることはすでに報告されており，この膜密度が低いことが原因で屈折率が低下したと推察される[13]．しかしながら図 3.3 の屈折率のグラフと比較した場合，Si-rich-SiN のアニール温度  $400^\circ\text{C}$  における屈折率の上昇と一致しなかった．また SiNx も同様に屈折率と膜密度の相関関係を説明することができない．

したがって，先行研究で報告されていた膜密度による屈折率の関係性は堆積温度の変化やアニール温度  $650^\circ\text{C}$  では説明することができる．しかしアニール温度  $400^\circ\text{C}$  では説明することができず，従来の膜密度の変化による屈折率の上昇の説明は不十分であることが示唆され，さらに深い関係を持つ因子があることが予想された．

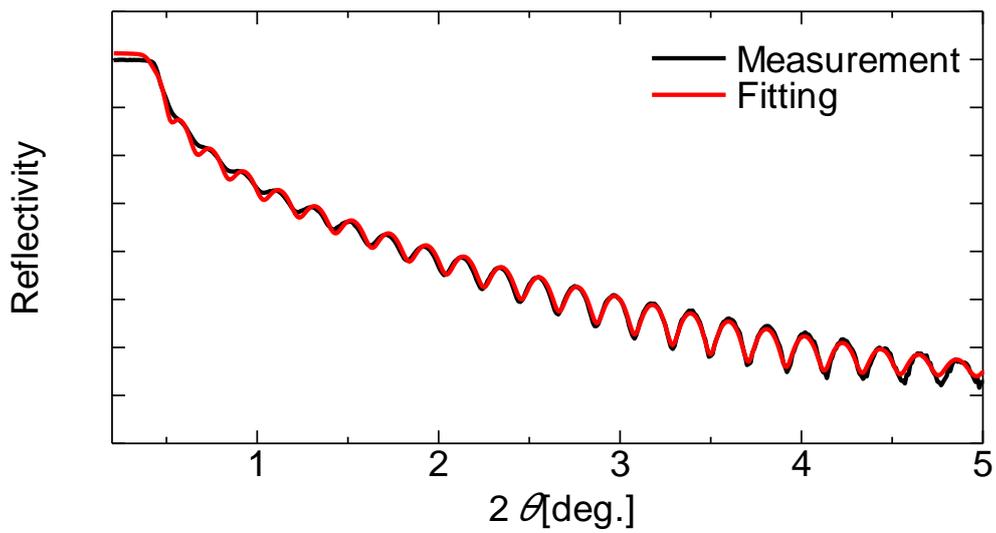


図 3.4 XRR 測定による測定プロファイルとフィッティングプロファイル.

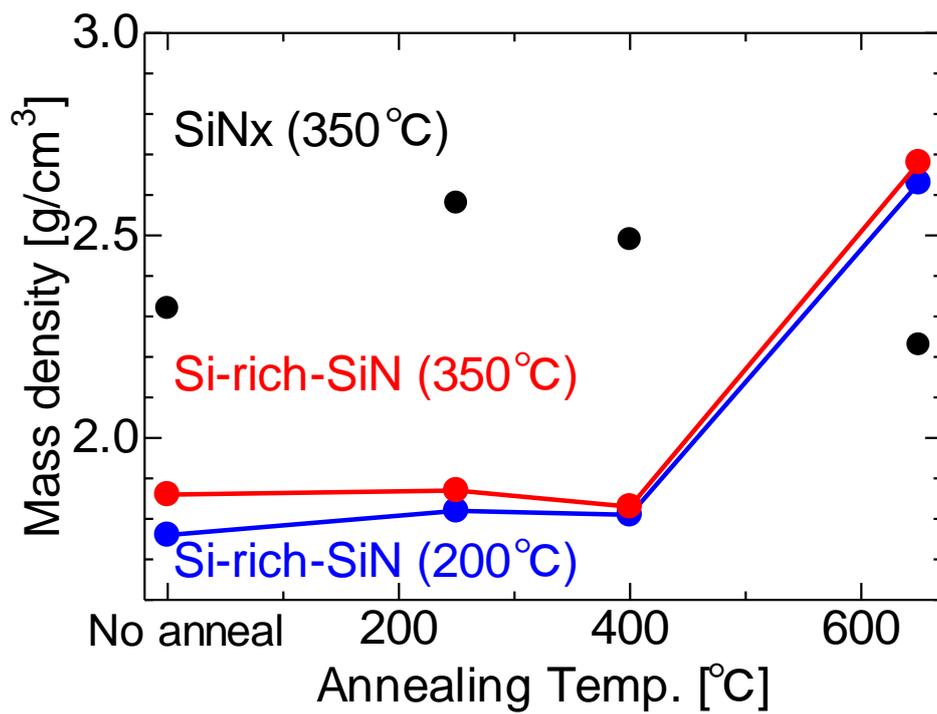


図 3.5 各材料のアニール温度による膜密度変化.

### 3.2.4 X線光電子分光 (XPS) による定量組成及び結合状態の解析

膜密度以外で屈折率が上昇する要因として、Si と N の組成比変化による影響が考えられる。もし組成比が変化して屈折率が上昇したならば、Si の組成比率が上昇したことを意味する。そこで X 線光電子分光 (XPS) (PHI 5000 Versa Probe II, ULVAC) にて膜組成について検証した。XPS は試料表面に X 線を照射し、放出される光電子の運動エネルギーを計測することで構成される元素の組成や化学結合状態を分析する手法である。図 3.6 に測定された Si-rich-SiN のワイドスキャンの XPS プロファイルを示す。図 3.6 は基準値として測定された C 1s のピークを 285 eV に帯電補正されている。図 3.6 より、この Si-rich-SiN は Si, N, C だけでなく、O も検出された。本研究で用いた原料ガスは SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> であるため O は含まれておらず、堆積後に結合したものと推察される。Si-rich-SiN は a-Si に近い物性であるため、表面が自然酸化したことが原因であると推察される。ここで O を無視して Si と N の定量比を算出した。使用したピークは Si 2p と N 1s である。表 3.2 に各材料とアニール温度による定量比について示す。表 3.2 より、Si-rich-SiN の方が SiN<sub>x</sub> に比べ Si の定量比が大きいことが確認された。また Si-rich-SiN の堆積温度の違いでは定量比に大きな差異は生じなかった。さらに、アニール温度の上昇に伴い Si の定量比が大きくなり、むしろ小さくなった。本研究では Si-rich-SiN と SiN<sub>x</sub> のアニールを N<sub>2</sub> 雰囲気下で行ったことが、アニール温度上昇に伴い N の定量比が大きくなった原因であると推察される。アニール温度が高いほど N<sub>2</sub> が膜内部へ拡散されやすくなるため、N の定量比が増加したと推察される。以上より、アニール温度上昇に伴う屈折率上昇の原因は組成比変化ではないことが明らかとなった。

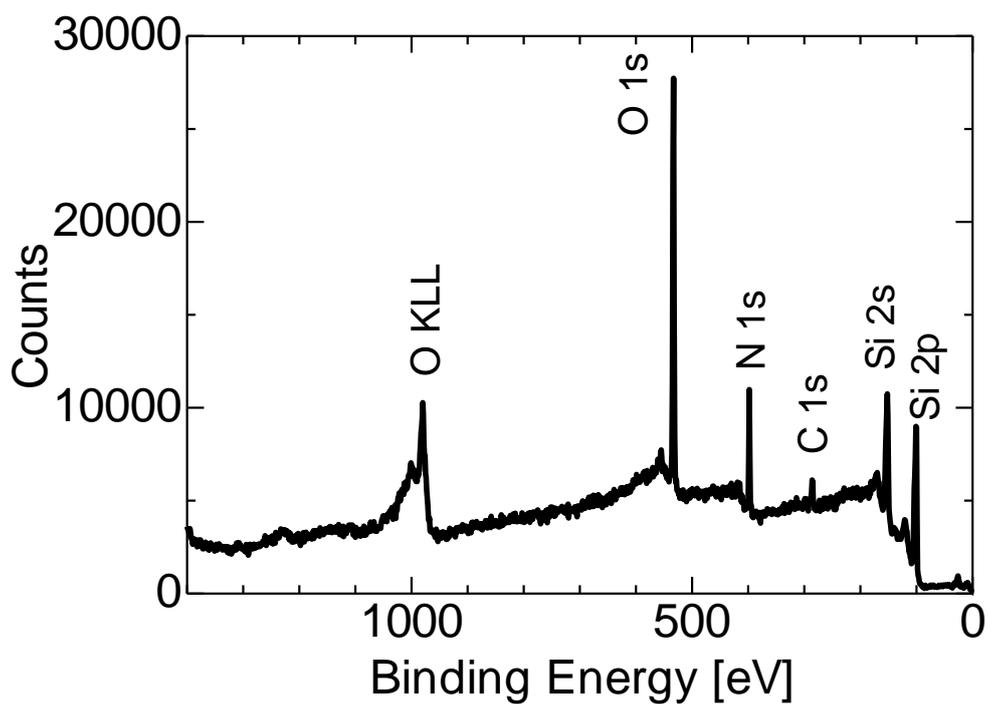
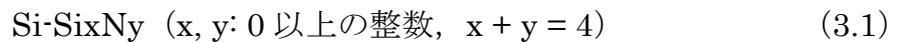


図 3.6 Si-rich-SiN のワイドスキャンによる XPS プロファイル.

表 3.2 XPS プロファイルによる各材料のアニール温度による Si と N の定量測定.

	Si-rich-SiN (200°C)		Si-rich-SiN (350°C)		SiN (350°C)	
	Si 2p	N 1s	Si 2p	N 1s	Si 2p	N 1s
No anneal	77.5%	22.5%	77.6%	22.4%	55.5%	44.5%
250°C	77.0%	23.0%	76.5%	23.5%	54.7%	45.3%
400°C	75.1%	24.9%	74.6%	25.4%	53.6%	46.4%
650°C	75.3%	24.7%	74.4%	25.6%	52.8%	47.2%

次に堆積した膜の結合状態として Si 2*p* のピークに注目して解析を行った。図 3.7 に各材料のアニール温度変化による Si 2*p* ピークを示す。Si-rich-SiN では 99 eV, SiN<sub>x</sub> では 102 eV 付近においてアニール温度を上昇させることでピークが上昇していることがわかる。図 3.7 からわかるように、測定された Si 2*p* は単一ピークではなく複数のピークが含まれていることがわかる。Si 2*p* のピークを分離し、各ピークを算出した。図 3.8 から 3.10 にピーク分離した結果を示す。本研究では Si 2*p* を Si-Si, Si-N, Si-O の 3 つのピークに分離した。まず Si-Si ピークは 99.3 eV 付近であることが確認された。次に Si-N ピークでは Si-rich-SiN の場合、100.5 eV 付近であったのに対し、SiN<sub>x</sub> では 101.5 eV 付近であり 1 eV 高エネルギー側にシフトしていることが確認された。これはすでに報告されているように Si 原子 1 つに対し下記のように結合しているためと考えられる[18]。



ここで N の数が大きくなるにつれて XPS のピークは高エネルギー側にシフトする。ピークエネルギー位置から本研究の場合、Si-rich-SiN では Si が多く含まれており、N の比率が低いため Si-Si<sub>3</sub>N<sub>1</sub> の結合状態、SiN<sub>x</sub> では Si-Si<sub>1</sub>N<sub>3</sub> の結合状態であると考えられる。

図 3.7 と 3.8 より、Si-rich-SiN はアニール温度が上昇するに伴い Si-Si ピークが上昇していることが確認された。しかしながら図 3.9 より、SiN<sub>x</sub> はアニール温度上昇に伴い Si-Si ピークの上昇は確認されず、Si-N ピークが上昇した。このことから、Si-rich-SiN と SiN<sub>x</sub> ではアニールによる結合状態に差異が生じていることが明らかとなった。Si-rich-SiN は屈折率が大きく変化したが SiN<sub>x</sub> は小さい変化だったことから、屈折率変化は結合状態が関係していると考え、図 3.11 にアニール温度に伴う Si-Si ピーク強度と屈折率変化について比較を行った。図 3.11 より、堆積温度が低いことで屈折率が低くなることとピーク強度が小さくなることが一致した。また堆積温度の違いによって異なっていた屈折率が 650°C でアニールすることで屈折率が一致することとピーク強度が等しくなることまで一致した。したがって、図 3.11 より Si-rich-SiN はアニール温度上昇に伴う Si-Si のピーク強度変化の挙動と屈折率変化が相関していることが明らかとなった。SiN<sub>x</sub> では Si-Si ピーク強度についてはほとんど変化しなかった。次にアニール温度に伴う Si-N ピーク強度と屈折率変化について比較を行った。図 3.12 より、Si-rich-SiN は堆積温度に依らずアニールによる Si-N ピーク強度はほとんど変化しなかったが、SiN<sub>x</sub> では Si-N のピーク強度の変化と屈折率変化の挙動が相関していることが明らかとなった。

同時に N 1*s* についてもあわせて解析を行い、397.5 eV 付近のピークが 1 つだけ確認された。アニール温度変化による影響としてピークの上昇は確認されたが、各材料で大きな差異は見られなかった。N 1*s* のピーク上昇は組成比の議論でも述べた N の拡散が原因であると推察される。以上より、アニール温度に伴う屈折率の変化は Si の結合状態が変化したことが原因である可能性が高いことが明らかとなった。

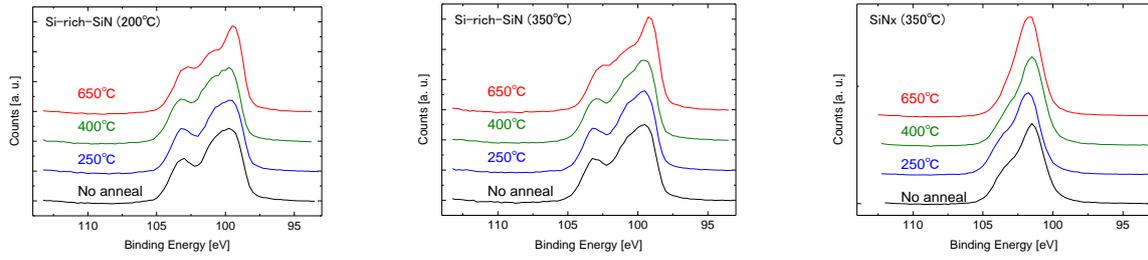


図 3.7 各材料のアニール温度変化による Si 2*p* ピーク.

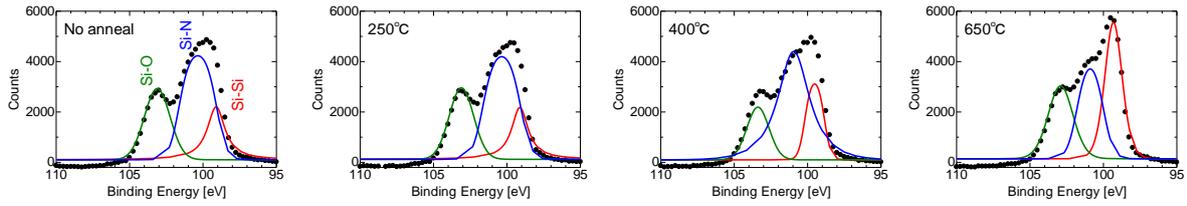


図 3.8 堆積温度 200°C の Si-rich-SiN の Si 2*p* ピーク分離.

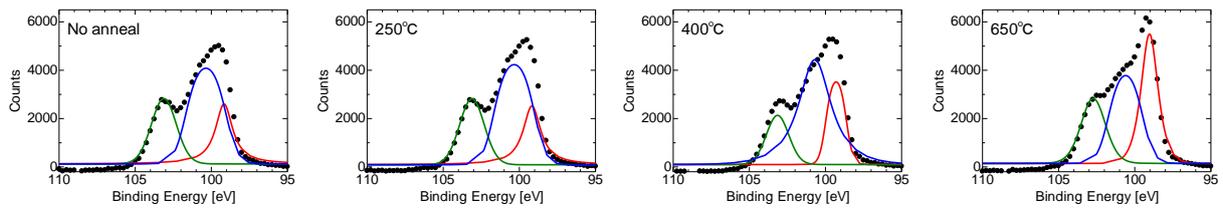


図 3.9 堆積温度 350°C の Si-rich-SiN の Si 2*p* ピーク分離.

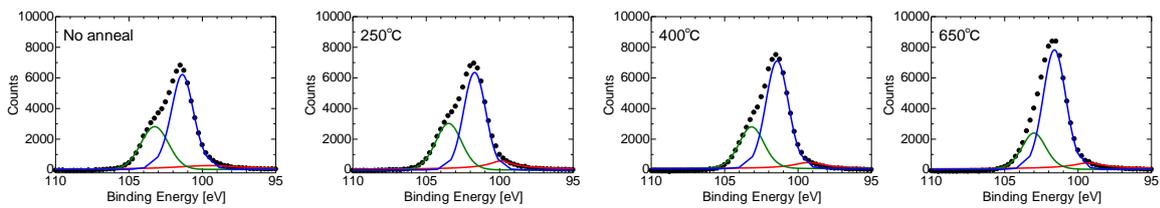


図 3.10 堆積温度 350°C の SiNx の Si 2*p* ピーク分離.

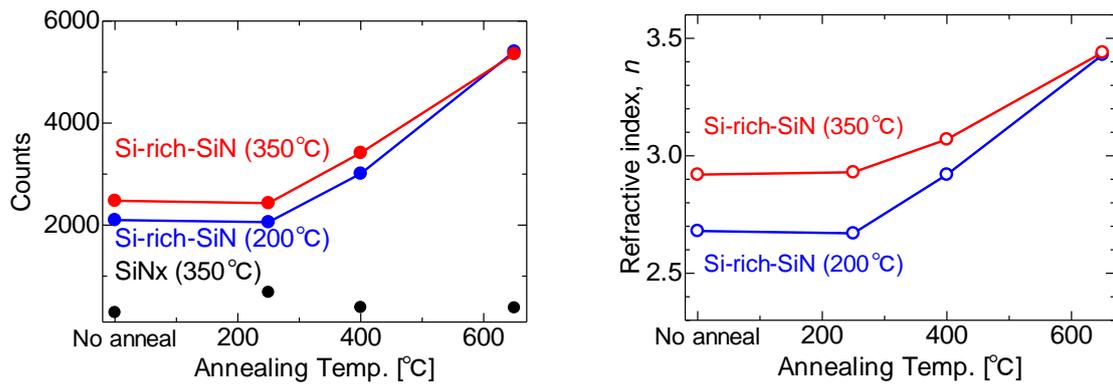


図 3.11 各材料の Si-Si ピーク強度と Si-rich-SiN の屈折率変化.

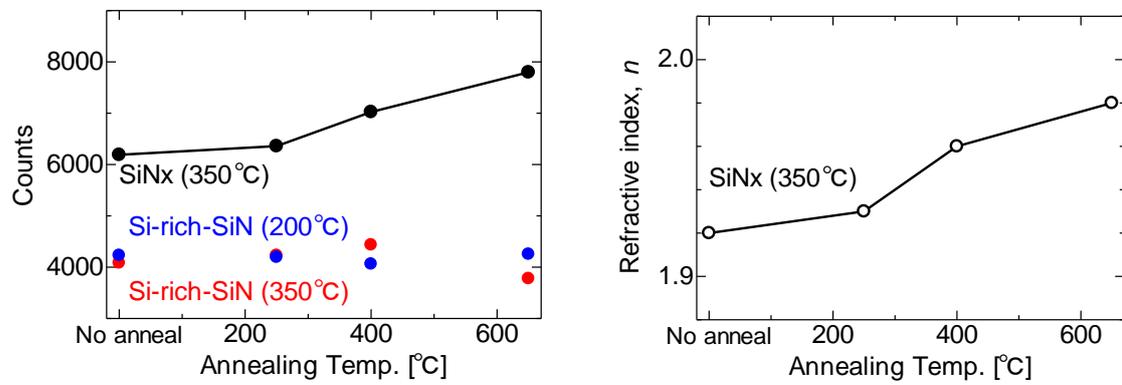


図 3.12 各材料の Si-N ピーク強度と屈折率変化.

### 3.2.5 X線回折 (XRD) とラマン分光法による結晶構造解析

前項より, Si-rich-SiN においてアニール温度上昇に伴い Si-Si 結合量は増加した. Si-Si 結合の増加から Si-rich-SiN が Si 結晶化している可能性が考えられる. そこで結晶構造解析をすることで結晶化の確認を行った.

結晶化の確認のため X 線回折 (XRD) による測定を行った. 図 3.13 に Si-rich-SiN の XRD 測定結果を示す. アニール前の Si-rich-SiN はアモルファス状態であるためピークは検出されなかったが, アニール温度 650°C でもピークは検出されず結晶化は確認されなかった. XRD は広範囲の測定であるが微小領域における測定には向かないため, ラマン分光法 (NRS-4100, 日本分光) による測定を行った. 測定方法として励起波長 532 nm のグリーンレーザーを使用した. グリーンレーザーでは照射エネルギーが高い場合, レーザーによる発熱によって Si-rich-SiN 膜が結晶化してしまう恐れがあり正確な測定ができない懸念がある. そこで測定時にレーザー透過率 10%の減光器を通すことで測定を行った. ガラス基板上に Si-rich-SiN を堆積したものを用意した. 測定範囲 350 から 600  $\text{cm}^{-1}$  では a-Si 由来のピーク (480  $\text{cm}^{-1}$ ) と c-Si 由来のピーク (520  $\text{cm}^{-1}$ ) の 2 つが存在する. 図 3.14 にラマンスペクトルのフィッティングスペクトルと a-Si と c-Si にピーク分離した結果を示す. アニール前の Si-rich-SiN では若干ではあるが c-Si が検出されている. これは測定されたラマンスペクトルのベースラインが原因であると推察される. アニール温度 250°C, 400°C ではラマンスペクトルに大きな差異は生じなかったが, 650°C では c-Si のピークが上昇した. ラマンスペクトルの測定では積算されたピークとなっており, 強度は絶対値ではないため比較することができない. そこでフィッティングされたピークから c-Si ピークの比率を算出することで比較を行った. 図 3.15 に Si-rich-SiN のアニール温度の上昇に伴う c-Si ピーク比率の変化を示す. アニール温度 400°C までは変化しなかったが, アニール温度 650°C において c-Si ピークの比率がおよそ 3 倍に上昇した. この結果より, Si-rich-SiN の膜がアモルファスから微結晶の状態に変化したと推察される. 実際に Si-rich-SiN は 1000°C 以上という高温アニールすることで量子ドットが形成されることが報告されている [19-20]. 今回はアニール温度 650°C であったため, 量子ドットが形成される前段階の状態と推察される. また 3.2.3 項で述べたようにアニール温度 650°C における膜密度の上昇は, おそらく Si-rich-SiN が微結晶化したことが膜密度上昇の原因であろう.

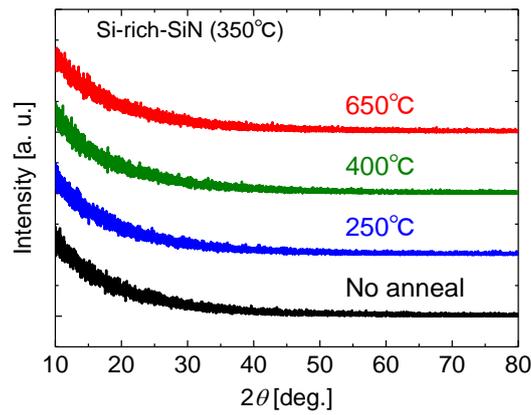


図 3.13 Si-rich-SiN のアニール温度の上昇に伴う XRD 測定結果.

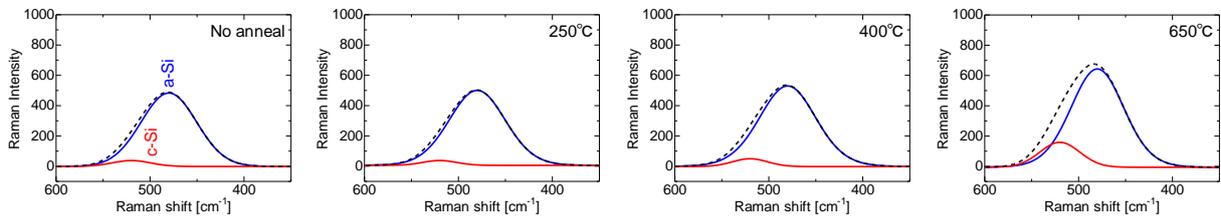


図 3.14 Si-rich-SiN のアニール温度の上昇に伴うラマンスペクトルのピーク分離.

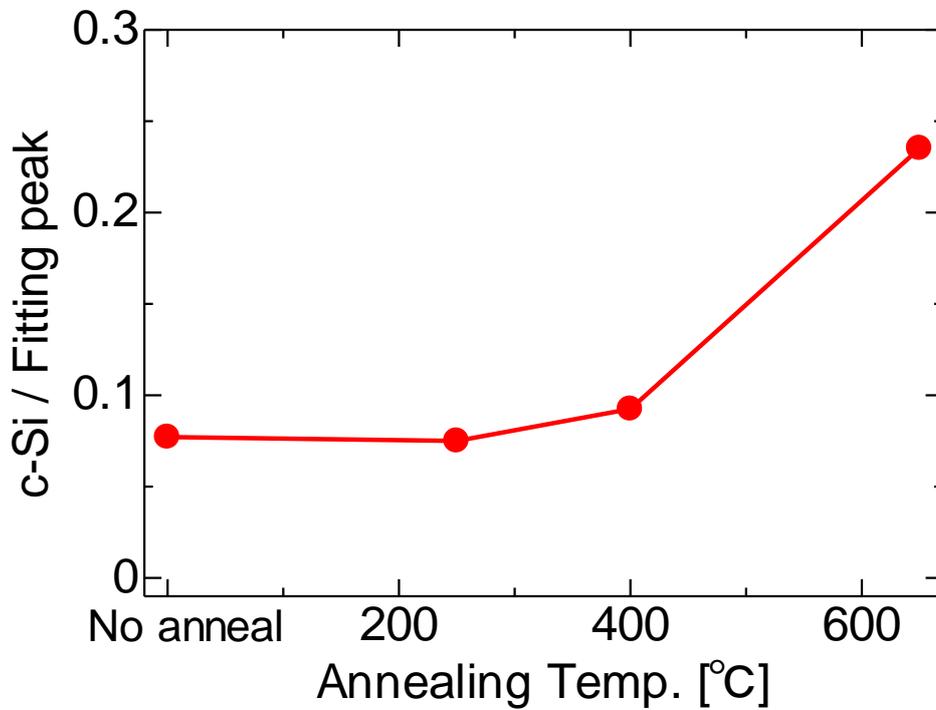


図 3.15 Si-rich-SiN のアニール温度の上昇に伴う c-Si ピーク比率の変化.

### 3.2.6 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による水素含有量の解析

前項までで屈折率変化の原因は結合状態の変化であることが予想された。しかしながら、XPS ではどのような過程で結合状態が変化したのかは明らかにはできなかった。ここで堆積した膜は下記の工程によって SiN 膜が形成される。



(3.2) 式からわかるように、膜中には水素 (H) が含まれる。SiN 膜のパッシベーション効果として膜中の H によるダングリングボンド終端は一般的に知られている。アニールにより H が減少することが報告されているため[21]、本研究でも同様に H 脱離が起こったのではないかと推察した。そこでフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) (FT/IR-6100, JASCO Co.) にて膜中の H について透過法を用いて測定した。図 3.16 に各材料の測定結果、表 3.3 に測定範囲内で検出されたピークの結合種類を示す。図 3.16 より、H に関するピークは Si-rich-SiN では Si-H のみであり、SiN<sub>x</sub> では Si-H と N-H が検出された。またアニール温度の上昇に伴い Si-H, N-H 共にピーク強度が減少していることが確認された。Si-rich-SiN では 650°C でアニールすることでピークが完全に消失した。

FT-IR ではピーク強度によって H 含有量を算出することができる。(3.3) 式を使用し測定されたピーク強度と分光エリプソメトリーで測定された膜厚から膜中の H 濃度を算出した[22]。

$$\begin{aligned} I' &= I - I_0, \\ A &= \Delta\nu \times \log\left(\frac{I_0}{I}\right), \\ H \text{ conc.} &= \frac{A}{\sigma'd} \end{aligned} \quad (3.3)$$

使用されるピークは 2200 から 2100 cm<sup>-1</sup> 付近で検出された Si-H と 3400 から 3300 cm<sup>-1</sup> 付近で検出された N-H の 2 つを使用した。ここで I' はピーク高さを表し、I はピークカウント、I<sub>0</sub> はベースラインのカウントを表す。Δν はピークの半値幅を表し、Si-H では 130 cm<sup>-1</sup>、N-H では 110 cm<sup>-1</sup> とした。また σ は 1 cm<sup>2</sup> 面積 (A) 当たりの吸収を表し、Si-H では 7.4×10<sup>-18</sup>/cm<sup>3</sup>、N-H では 5.3×10<sup>-18</sup>/cm<sup>3</sup> である。本研究では測定面積がおおよそ 0.09 cm<sup>2</sup> となっているため、σ' は測定面積を考慮した吸収を表す。また d は分光エリプソメトリーで測定された膜厚を表している。

図 3.17 に各材料のアニール温度に伴う H 濃度を示す. H 濃度の算出方法は下記となっている.

$$\text{Si-rich-SiN} : [\text{H}]_{\text{total}} = [\text{Si-H}]$$

$$\text{SiN}_x : [\text{H}]_{\text{total}} = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}]$$

図 3.17 より, Si-rich-SiN はアニール温度 250°C までは H 濃度に変化が見られなかったが, 400°C では若干減少し 650°C では完全に消失した. アニール温度 650°C においては H が完全に脱離したものと推察される. SiN<sub>x</sub> では急激な減少は見られず, アニール温度 650°C においても H が残留していることがわかる. また, Si-H は N-H に比べ H 脱離が大きいことが確認された. Si-H の結合エネルギーは 3.05 eV であり, N-H の 4.03 eV と言われている. 結合エネルギーが小さいほど解離しやすい表すため, 結合エネルギーの低い Si-H の方がアニール温度による熱エネルギーから脱離が多く生じたと推察される.

以上より, 各材料でアニール温度上昇に伴い H が脱離したことが明らかとなった.

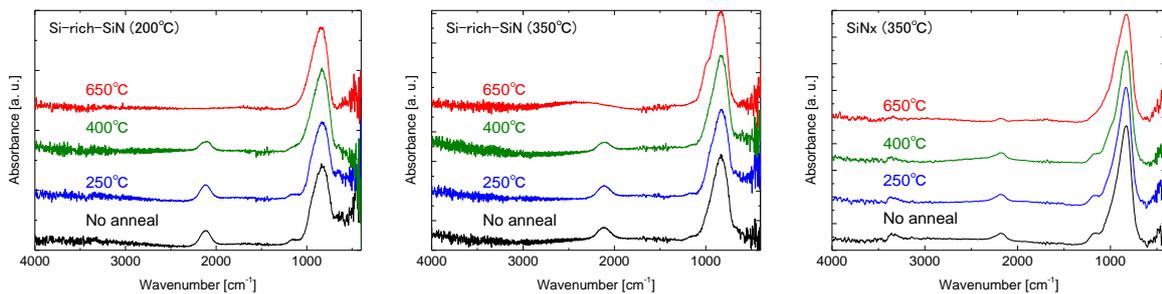


図 3.16 各材料のアニール温度変化による FT-IR スペクトル.

表 3.3 測定範囲内のピーク位置と結合の種類.

結合の種類	吸収領域 [cm <sup>-1</sup> ]
Si-N	850~830
N-H (変角)	1200~1100
Si-H	2200~2100
N-H	3400~3300

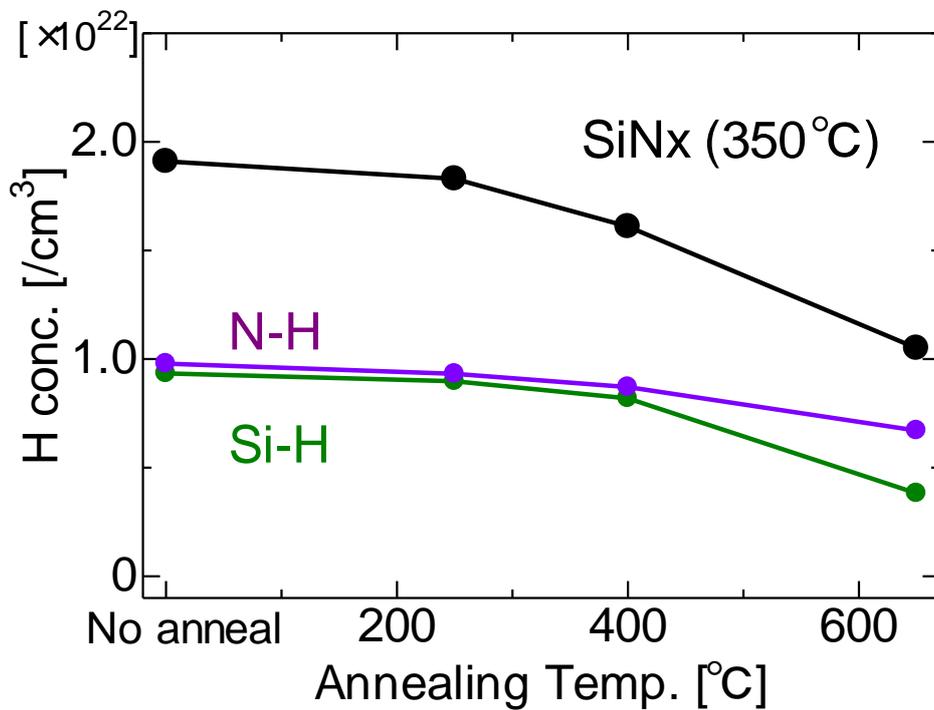
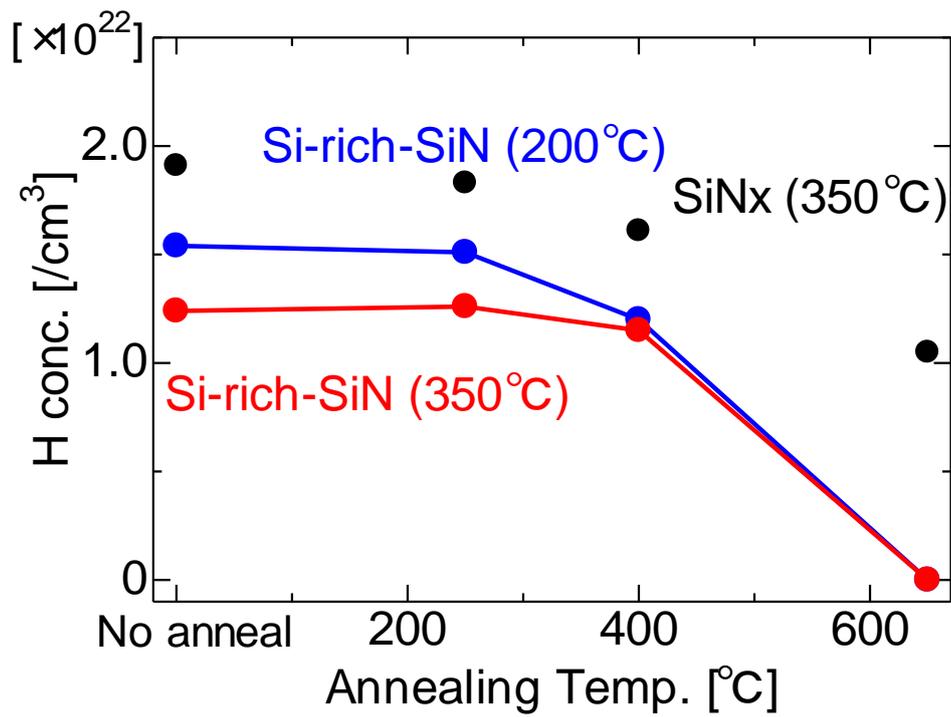


図 3.17 各材料のアニール温度変化に伴う水素濃度変化,  
 (上) Si-rich-SiN, (下) SiNx の Si-H と N-H, Si-H と N-H を足した結果.

### 3.2.7 アニールによる結合構造変化

これまでの結果を下記に示す.

#### <Si-rich-SiN>

- ✓ アニール温度 650°C で膜密度は上昇したが, 400°C まで膜密度は上昇しない
- ✓ アニールによる組成比変化なし
- ✓ アニール温度の上昇に伴い Si-Si 結合が増加
- ✓ アニール温度 650°C において微結晶化
- ✓ アニール温度の上昇に伴い H 濃度が低下し, アニール温度 650°C で完全に脱離

#### <SiN<sub>x</sub>>

- ✓ アニールによる膜密度変化なし
- ✓ アニールによる組成比変化なし
- ✓ アニール温度の上昇に伴い Si-N 結合が増加
- ✓ アニール温度 650°C においても結晶化しない
- ✓ アニール温度の上昇に伴い H 濃度が低下, アニール温度 650°C でも膜中に残留

これらの結果をまとめることで Si-rich-SiN と SiN<sub>x</sub> では異なる結合構造の概念図となる. 図 3.18 にアニールによる結合構造の概念図を示す.

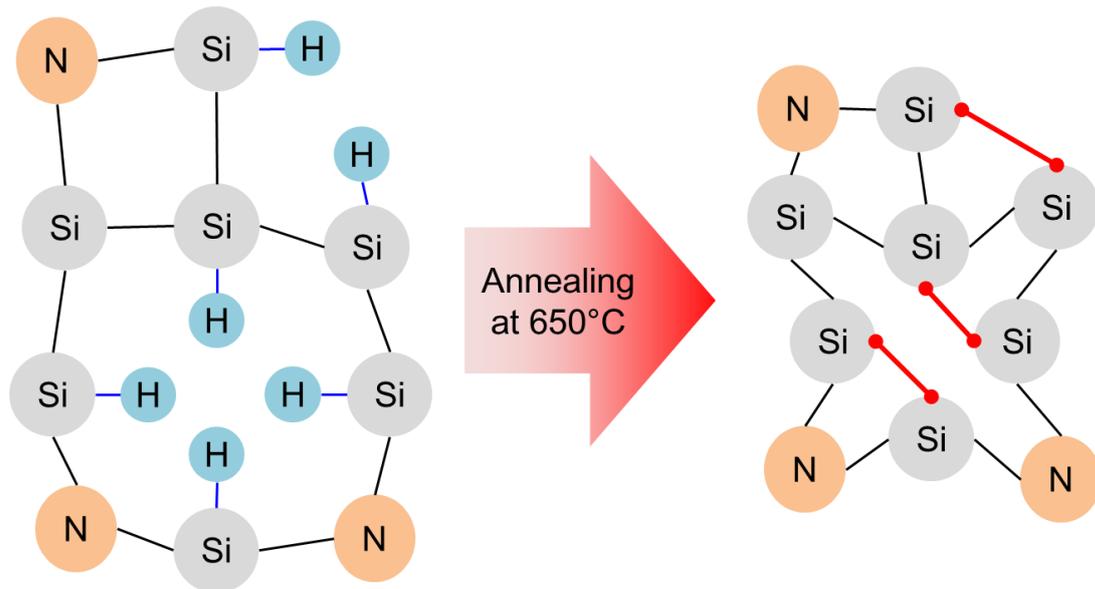
Si-rich-SiN はアニール前, H は Si と結合していた. アニールすることで H が脱離し, 脱離した空孔を Si 同士で結合することで安定する. さらにアニール温度が上昇することで Si 同士の結合が強まり結晶化したと考えられる.

SiN<sub>x</sub> はアニール前, H は Si と N の両方に結合していた. アニールすることで一部の H が脱離し, 脱離した空孔を Si と N で結合することで安定する. ここで Si-Si, N-N で優先的に結合しなかった理由として結合ポテンシャルの影響が考えられる. Si や N<sub>2</sub> に関するポテンシャルはすでに報告されており [23-24], Si-N についても Morse potential として図 3.19 のように表すことができる [25]. ここで全ての結合ポテンシャルを比較した場合, 結合ポテンシャルの最も低い結合は Si-N であり最も結合しやすいことを意味する. したがって Si-Si, N-N に比べ Si-N の結合が増加したと推察される.

この概念図より, Si-rich-SiN の堆積温度による屈折率変化とアニール温度 650°C における屈折率の一致を説明することができる. 堆積温度変化による影響として膜中の H 濃度が考えられる. 先行研究により, 堆積温度が低いほど膜中の H 濃度が高いことが報告されている [14-15, 26]. H 濃度が高いということは Si-Si 結合量が少ないことで

ある. 本研究より Si-Si 結合量と屈折率が相関関係を持っていたことがわかっているため, H 濃度が高いことは Si-Si 結合量が少なく屈折率が低いことになる. アニール温度  $650^{\circ}\text{C}$  では膜中 H の完全な脱離と堆積温度変化では組成比は変化しないことから H 脱離後は Si-Si 結合量が等しくなり屈折率が一致したこととなる. 先行研究の結果も, 提案する概念図を支持している.

## Si-rich-SiN



## SiNx

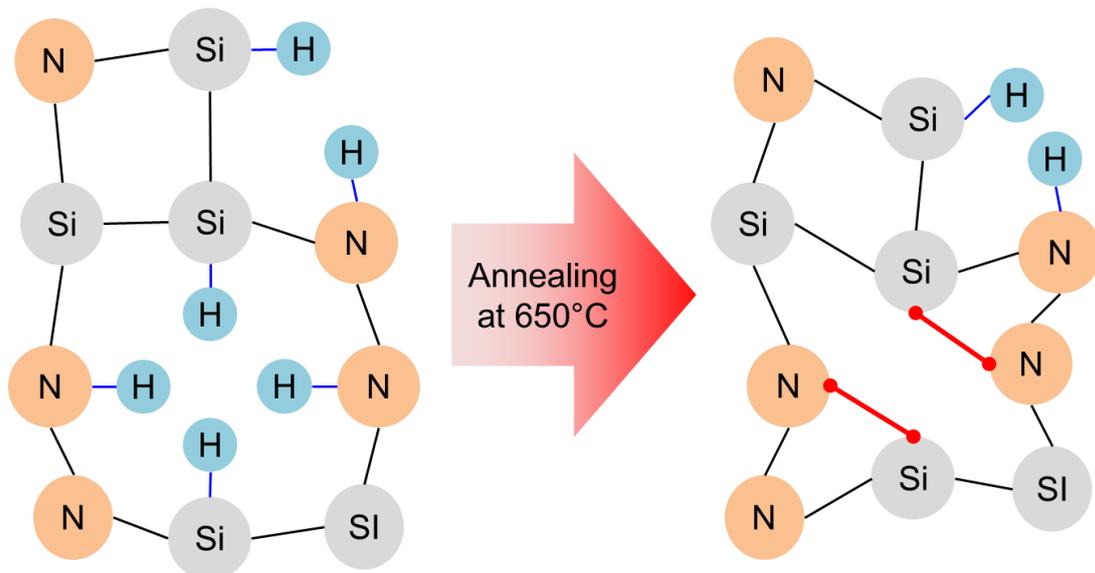


図 3.18 Si-rich-SiN と SiNx のアニールによる結合構造概念図.

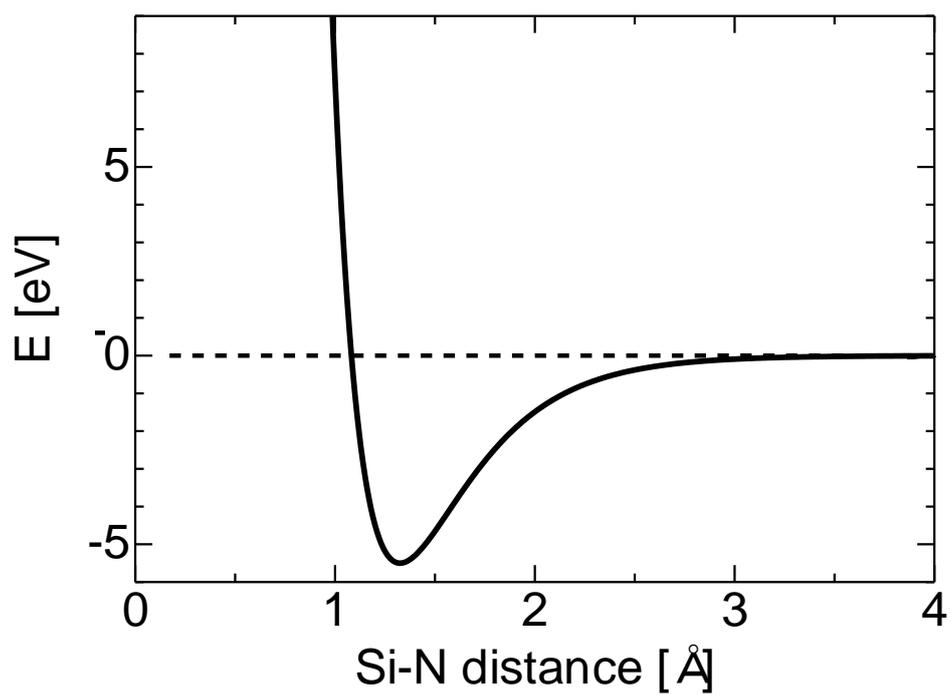


図 3.19 Morse potential として算出した Si-N の結合ポテンシャル.

### 3.3 結論

本章では、Si-rich-SiN のアニールが光学特性に影響を与えていることを確認し、光学特性が変化する原因を調査した。

まず、本研究のアニール温度では SiN<sub>x</sub> の光学特性はほとんど変化が見られなかったが、Si-rich-SiN の光学特性は大きく変化することが確認された。また堆積温度の違いによる屈折率差はアニール温度 650°C を行うことで屈折率差がなくなった。光学特性が変化する要因として膜密度の影響が報告されてきた。しかしながら、屈折率と膜密度ではアニール温度 400°C において相関関係が得られず、屈折率差の原因として考えられてきた膜密度だけでは屈折率上昇の原因を説明することができないことが明らかとなった。組成比についても検討を行ったが、アニール温度の違いでは組成比は変化せず光学特性の変化は組成比ではないことが明らかとなった。ここで XPS による結合状態を確認したところ、Si-rich-SiN と SiN<sub>x</sub> では検出された Si 2*p* のピークに大きな差異が生じた。ピーク分離を行ったところ、Si-rich-SiN は Si-Si 結合、SiN<sub>x</sub> は Si-N 結合のピークが上昇していることが確認された。また各結合の上昇挙動が屈折率の変化と挙動が一致していることが明らかとなった。ここで Si-rich-SiN では Si-Si 結合が増大していることから結晶構造解析を行ったところ、アニール温度 650°C において c-Si ピークが増大した。したがって、Si-rich-SiN はアニール温度 400°C まではアモルファス状態であるが、650°C では微結晶化した。膜密度がアニール温度 650°C において上昇した原因は Si-rich-SiN が微結晶化したことと推察された。さらにアニール温度によって膜中の水素濃度を算出したところ、アニール温度 400°C において減少、650°C においては完全に脱離していた。これらの結果から、アニールによる結合構造の概略図を提案した。このモデルから、これまでの堆積温度による屈折率差なども説明することができる。

本章における結果より、Si-rich-SiN では高温でアニールすることで光学特性が変化することが明らかとなり、アニール工程が必要であると同時に堆積条件によって適用する光学特性が求められた場合はアニール温度として 400°C が望ましいことが示唆された。

## 参考文献

- [1] A. G. Aberle, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8**, 473 (2000)
- [2] P. Papet, O. Nichiporul, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, M. Lemiti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 2319 (2006)
- [3] B. Liu, S. Qiu, N. Chen, G. Du, J. Sun, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 1014 (2013)
- [4] A. E. Amrani, A. Bekhtari, A. E. Kechai, H. Menari, L. Mahiou, M. Maoudj, R. Si-Kaddour, *Supperlattices Microstruct.* **73**, 224 (2014)
- [5] A. E. Amrani, A. Bekhtari, A. E. Kechai, H. Menari, L. Mahiou, M. Moudj, *Vacuum* **120**, 95 (2015)
- [6] R. S. Davidsen, H. Li, A. To, X. Wang, A. Han, J. An, J. Colwell, C. Chan, A. Wenham, M. S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, S. Wenham, A. Barnett, *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **144**, 740 (2016)
- [7] H. Ghosh, S. Mitra, H. Saha, S. K. Datta, C. Banerjee, *Mater. Sci. Eng. B* **215**, 29 (2017)
- [8] V. Verlaan, A. D. Verkerk, W. M. Arnoldbik, C. H. M. van der Werf, R. Bakker, Z. S. Houweling, I. G. Romijn, D. M. Borsa, A. W. Weeber, S. L. Luxembourg, M. Zeman, H. F. W. Dekkers, R. E. I. Schropp, *Thin Solid Films* **517**, 3499 (2009)
- [9] A. E. Amrani, A. Bekhtari, B. Mahmoudi, A. Lefgoum, H. Menari, *Vacuum* **86**, 386 (2011)
- [10] H. Charifi, A. Slaoui, J. P. Stoquert, H. Chaib, and A. Hannour, *World J. Condensed Matter Phys.* **6**, 7 (2016)
- [11] M. J. Kerr, J. Schmidt, *Semicond. Sci. Tech.* **16**, 164 (2001)
- [12] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, A. Slaoui, H. Rinnert, *Nanotech.* **20**, 275608 (2009)
- [13] K. Taguchi, M. Yoshimoto, J. Saraie, A. Chayahara, Y. Horino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1403 (2004)
- [14] F. Karouta, M. C. J. C. M. Krämer, J. J. M. Kwaspen, A. Grzegorzcyk, P. Hageman, B. Hoex, W. M. M. Kessels, J. Klootwijk, E. Timmering, M. K. Smit, *ECS Transactions* **16**, 181 (2008)
- [15] W. Jang, H. Jeon, C. Kang, H. Song, J. Park, H. Kim, H. Seo, M. Leskela, H. Jeon, *Phys. Status Solidi A* **211**, 2166 (2014)
- [16] 小山晃一, 山口昇, 田中美和, 鈴木英夫, 大平圭介, 松村英樹, 第13回「次世代太陽光発電システム」シンポジウム, S-12 (2016)
- [17] K.-Y. Yang, K.-M. Yoon, K.-W. Choi, H. Lee, *Microelectron. Eng.* **86**, 2228 (2009)
- [18] A. Kitao, K. Imakita, I. Kawamura, M. Fujii, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 215101 (2014)

- [19] P. L. Li, C. Gau, C. W. Liu, *Thin Solid Films* **529**, 185 (2013)
- [20] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin, X. Portier, J. Perrière, F. Gourbilleau, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 31 (2013)
- [21] C. Boehme, G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **88**, 6055 (2000)
- [22] W. A. Lanford, M. J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49**, 2473 (1978)
- [23] L. Wang, P. Clancy, *J. Appl. Phys.* **96**, 1939 (2004)
- [24] F. R. Glimore, "POTENTIAL ENERGY CURVES FOR N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, AND CORRESPONDING IONS", United States Air Force Project Rand (1966)
- [25] C. M. Marian, *Phys. Rev. B* **62**, 3117 (2000)
- [26] T. Karabacak, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Phys. Rev. B* **66**, 075329 (2002)

## 第 4 章

# ナノインプリントドテクスチャ構造による

# 低反射率化と太陽電池応用

### 4.1 Gel-NIL 法の特長と問題点

第 2 章では、ナノインプリントドテクスチャ構造を有することによる表面反射率などの数値解析結果を述べてきた。本章では数値解析に基づき、実際に c-Si 基板上にナノインプリントドテクスチャ構造の形成を試みた。

Araki らは Gel-NIL 技術と呼ばれるパターンニング方法を開発した[1]。Gel-NIL 技術はインプリント前に前駆体溶液を予め熱を加えておくことで、従来の熱 NIL 法において必要とされていた高押圧・長時間の過熱インプリントを必要とせず、低押圧・加熱しない短時間インプリントを可能とし、さらに 5% というサイズエラーが実現された。サイズエラーとはマスターモールドで設計されたパターンサイズから NIL により形成されたパターンとのサイズ差を表す。UV 硬化樹脂ではサイズエラーは問題にならなかったが、熱 NIL ではインプリント時に溶媒を揮発させるため大きいサイズエラーが生じる。この方法を用いることでモールドの形状通りにパターン形成が可能となる。ここで図 4.1 のピラミッド型のマスターモールドパターンを設計した。ZnO パターンの作製を試みたところ、図 4.2 の写真のように局所的にパターンが形成された。また作製されたパターンもサイズエラーが発生した (図 4.2)。太陽電池応用を目的とした場合、太陽電池特性が測定できるセルサイズとして  $1\text{ cm}^2$  以上のパターンの形成が必要となる。局所的にパターンが形成される問題は仮焼成条件によって前駆体溶液が基板上で不均一な膜厚になることが原因と推察された。仮焼成を短時間で行うことで前駆体溶液が均一になると考えパターンの作製を試みた。短時間の仮焼成によりパターン面積全体で形成が確認されたが、パターンの高さが大幅に減少し、表面がメカノケミカル研磨された平坦型 c-Si 基板とほとんど変わらない高い表面反射率を示した (図 4.3)。使用した前駆体溶液が SYM-ZN20 (高純度化学) で汎用品ということもあり、溶液濃度を自身で変更することは困難である。また  $\text{ZrO}_2$  の前駆体溶液として用意した Zr-05-P (高純度化学)、SYM-ZR04 (高純度化学) ではミクロンスケールでさえ正確なパターン形成が困難であり、形成した膜に多数のクラックが発生した (図 4.4)。

パターン形成面積の問題に加え、再現性の問題もあることから Gel-NIL 技術によるパターン形成が困難であると判断し、本章ではインプリント時に加熱する熱 NIL によるパターン形成を試みた。また前駆体溶液の濃度を変化させることで膜厚制御が可能となることから溶液を自ら合成することで用意した。ただ第 2 章でテクスチャ材料として  $\text{ZrO}_2$  が望ましいと述べたが、これまでに NIL 材料としての  $\text{ZrO}_2$  の開発が行われ

ていない。また前記のように、汎用品の  $\text{ZrO}_2$  溶液のパターニングは困難であった。そこで  $\text{ZrO}_2$  よりも屈折率が低く、バンドギャップが小さいが、第 2 章でも解析を行った  $\text{ZnO}$  でのパターン形成を試みた。

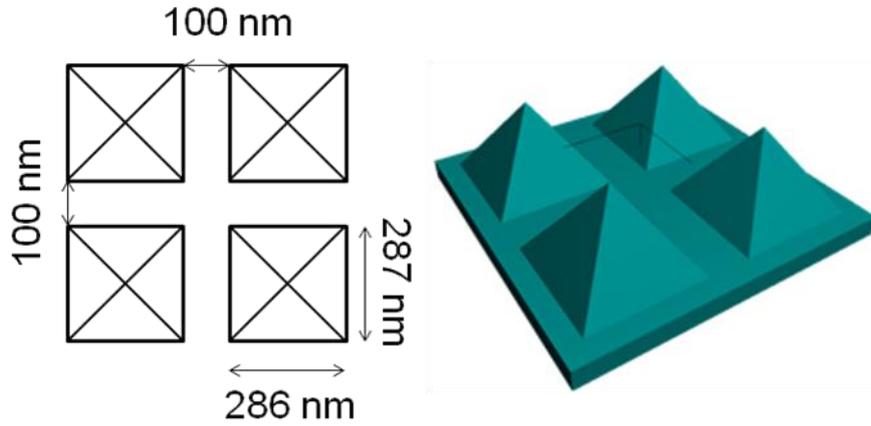


図 4.1 用意したピラミッド型マスターモールドパターン（高さ 200 nm）.

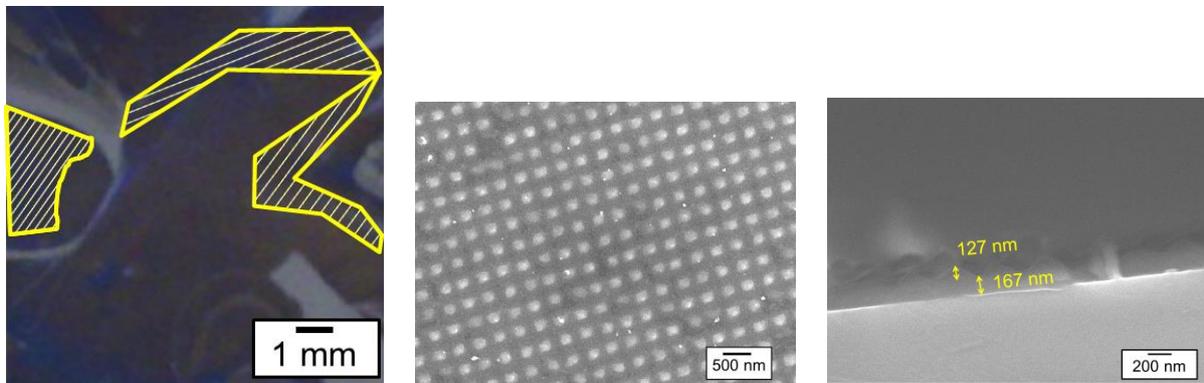


図 4.2 Ref. 1 より作製したピラミッドパターンの写真図と SEM 画像，写真図の斜線部分はパターン形成箇所.

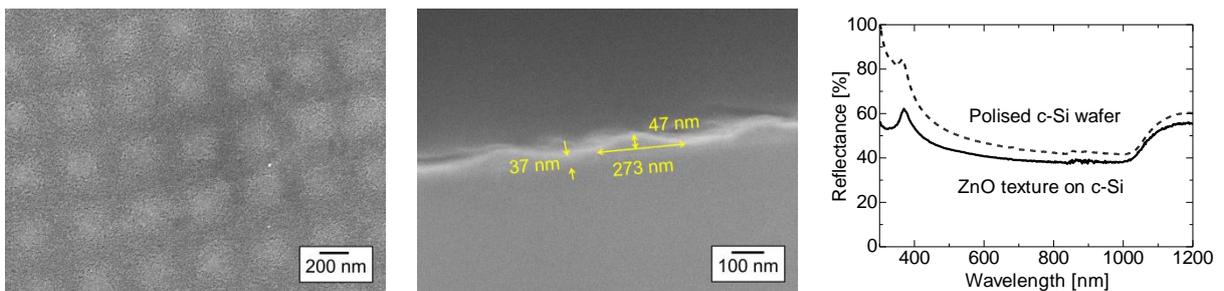


図 4.3 短時間仮焼成により作製したピラミッドパターンの SEM 画像と表面反射率.

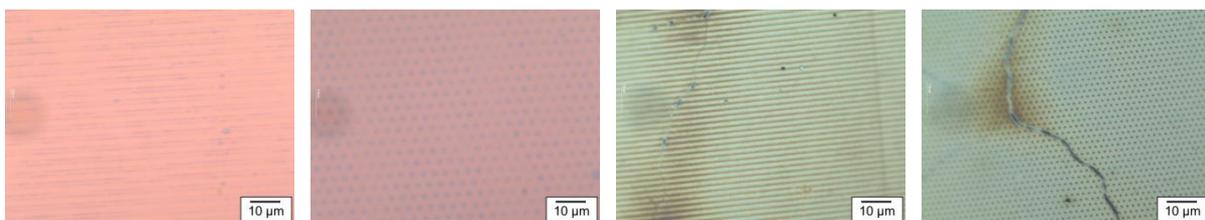


図 4.4 Zr-05-P, SYM-ZR04 による  $ZrO_2$  のミクロナスケールのラインとピラーパターン.

## 4.2 ZnO 前駆体溶液と膜評価

### 4.2.1 ZnO 膜前駆体溶液の合成と溶液の TG-DTA 測定

ZnO 膜の形成としてゾルゲル溶液を利用した[2]。ゾルゲル溶液の合成として下記の材料を用いた。

- 酢酸亜鉛二水和物  $\text{-Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-}$
- ジメチルホルムアミド (DMF)
- ジエタノールアミン (DEA)

ここで酢酸亜鉛二水和物が ZnO 膜の原料となる。DMF は溶媒としての役割から ZnO 前駆体溶液の濡れ性を良くする。DEA は触媒として利用した。これらの材料をビーカーに入れスターラーにて 250 rpm で 10 分間攪拌した。

前駆体溶液を NIL 技術に利用した際の仮焼成温度を議論するために熱重量・示差熱同時測定 (TG-DTA) にて前駆体溶液について解析を行った。TG-DTA 測定を行うことで溶液の結晶化温度などを判別することができる。図 4.5 に合成した ZnO 前駆体溶液の TG-DTA 測定結果を示す。TG-DTA 測定は大気雰囲気下で行い、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、室温から  $550^\circ\text{C}$  まで測定した。図 4.5 より、合成した ZnO 前駆体溶液は 3 つの転移温度が検出された。1 つ目の転移温度であり  $90^\circ\text{C}$  付近での急激な熱重量の減少、及び示差熱の減少から溶媒である DMF の揮発と推察される。2 つ目の転移温度である  $241^\circ\text{C}$  付近でも同様に熱重量の減少、示差熱の減少が確認された。これは酢酸亜鉛二水和物が水酸化亜鉛と酢酸への分解と推察される[3]。また 3 つ目の転移温度である  $385^\circ\text{C}$  付近では熱重量の減少、示差熱の増加が確認された。これは酢酸分解により生成された水酸化亜鉛が酸化することで酸化亜鉛が形成されたことによるものと推察される。そして  $385^\circ\text{C}$  以上では変化が見られず、酸化亜鉛が形成されたことを意味する。以上から、仮焼成温度は  $90^\circ\text{C}$  と  $385^\circ\text{C}$  の間で行うことが望ましいことが確認された。

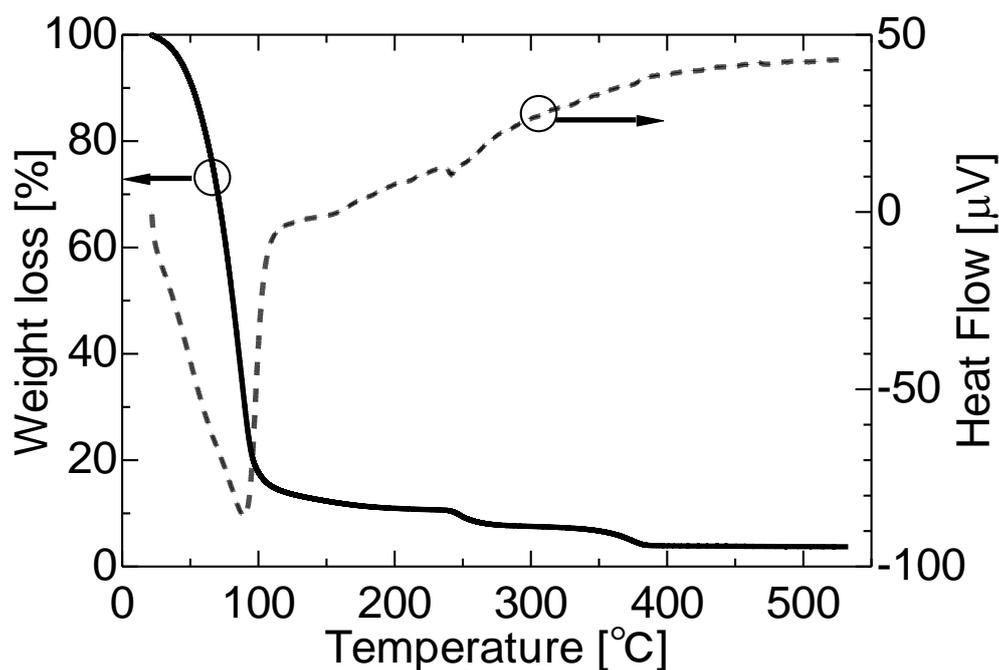


図 4.5 ZnO 前駆体溶液の TG-DTA 測定結果.

#### 4.2.2 ZnO 膜の評価

ZnO 膜の堆積条件を表 1 に示す. 仮焼成はホットプレート上で行い,  $O_2$  雰囲気下のマッフル炉でアニールを行った.

まず形成した膜の XRD 測定を行った. 図 4.6 に XRD 測定の結果と文献による ZnO の XRD による回折パターンを示す. 文献値 (01-070-8070) の ZnO の構造はヘキサゴナル構造である. 図 4.6 より, 文献値と同じ回折パターンを示しているため形成した膜が ZnO であることが確認された. XRD 測定の入射角度を  $0.15^\circ$  と浅くすることで c-Si 基板由来の  $51^\circ$  付近のピークが検出されなかった.

次に分光エリプソメトリーから ZnO の光学特性についての検討も行った. 図 4.7 に形成した膜の光学特性の結果を示す. 一般的な ZnO は波長 605 nm において屈折率は 2.0 であるが, 測定された屈折率は 1.64 と大きく減少した. ZnO の屈折率はアニール雰囲気によって大きく変化するため, 管状炉内で  $O_2$  流量を制御することで屈折率を上昇することはできる. しかし本研究の目的である太陽電池応用に向けたサンプルサイズより, 本研究はマッフル炉を用いて ZnO のアニールを行った.

表 1 ZnO 膜の堆積条件.

Spin coating	Prebaking	Annealing
500 rpm for 10 sec	80°C for 60 sec	650°C for 1 hr
4000 rpm for 60 sec		

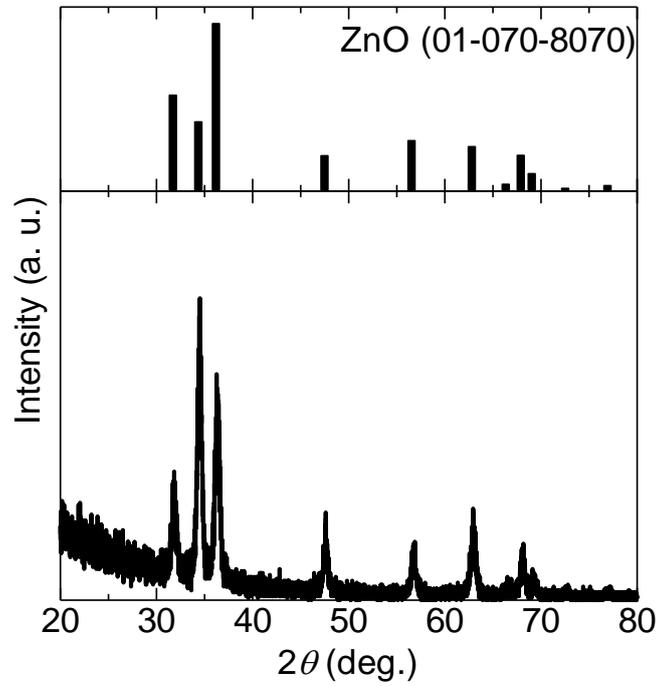


図 4.6 形成した膜の回折パターンと ZnO の回折パターン.

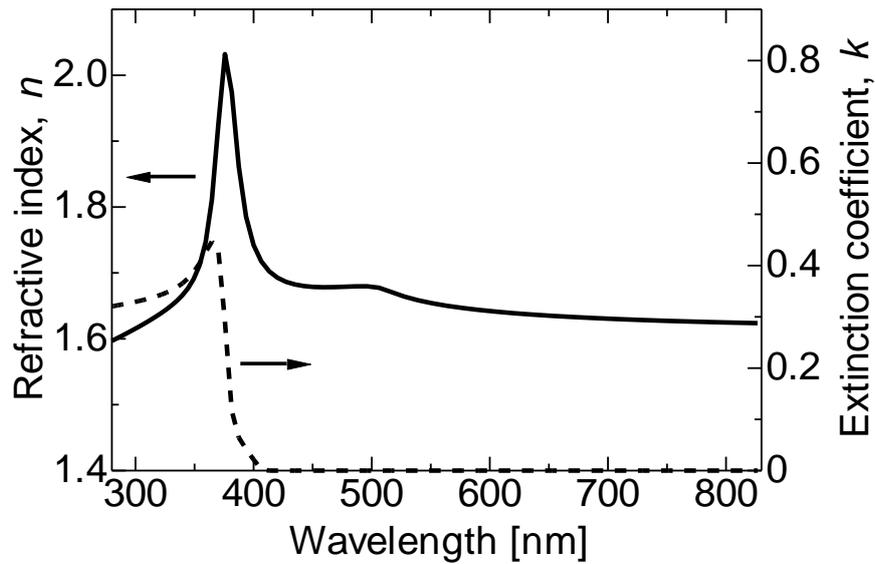


図 4.7 形成した ZnO 膜の光学特性.

## 4.3 ナノインプリントドテクスチャ構造

### 4.3.1 仮焼成条件によるサイズエラーの減少

まず、パターン形成に必要な仮焼成条件の模索を目的にパターン形成を試みた。使用したパターンは Ref. 1 で使用された高さ 200 nm、周期 750 nm のピラーパターンを有するマスターモールドを、PDMS (Polydimethylsiloxane) へ転写することでレプリカモールドを用意した (図 4.8)。Gel-NIL 技術を参考に、仮焼成温度を制御することでパターン形成を行った。パターンの作製条件を表 4.2、作製したパターンの SEM 画像を図 4.9 に示す。図 4.9 で示されているパターン幅は 264 nm のものである。マスターモールドと同様に四角形のパターンが形成されていることが観察された。またパターンの間のスペースの幅は 483 nm であり、パターン周期である 750 nm とほぼ設計通りであることが観察された。またパターン高さは 144 nm、残膜は 60 nm であった。残膜とはパターン形状と基板の間に形成される平坦膜のことである。作製されたパターン高さ 144 nm とはサイズエラーとした場合、マスターモールドのパターン高さが 200 nm であることからおよそ 28%となる。しかしながら、断面 SEM 画像よりパターンが四角柱ではなくモスアイパターンのような形状が形成されていることが観察された。パターンは裏面の c-Si 基板から熱が伝わる。そのため前駆体溶液のパターンが充填され加熱されている際、インプリント時間が不十分であったことでインプリント時の熱の加わりが不十分となり上部の角では固体化せず離型後に崩れてしまったことが原因であると推察される。

ここでゾルゲル溶液の参考文献である Ref. 2 の作製されたパターンと比較を行った。Ref. 2 ではマスターモールドの高さが 250 nm に対し、形成されたパターン高さがおおよそ 130 nm となりサイズエラーは 48%となる。本研究と Ref. 2 を比較すると、およそ 20%サイズエラーが低下していることとなる。さらに Ref. 2 の場合ではインプリント時間が 1 時間以上要しているのに対し、本研究では 20 分と大幅な時間短縮となった。

以上より、Gel-NIL 技術で述べられていた仮焼成条件を制御することでは熱 NIL 法でも同様にインプリント時間の短縮とサイズエラーの低下につながる事が明らかとなった。

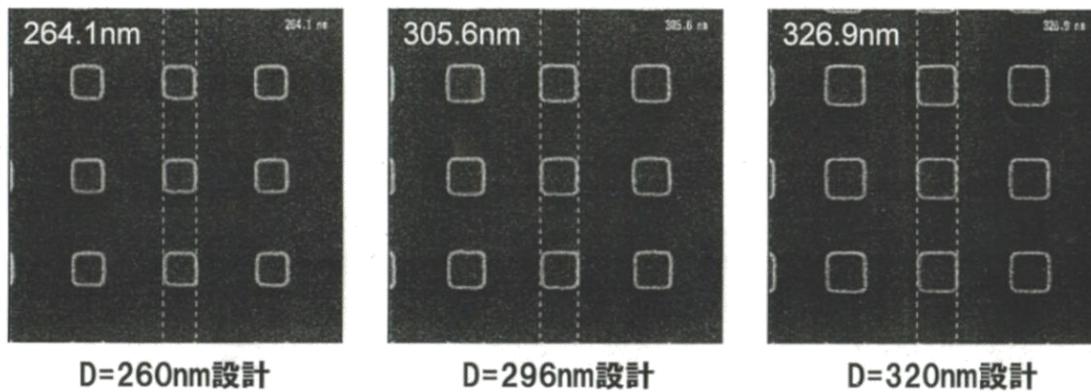


図 4.8 使用したピラーパターンのマスターモールドの測定値（高さ 200 nm）.

表 4.2 ピラーパターンの作製条件.

Spin coating	Prebaking	Imprinting	Annealing
500 rpm for 10 sec	80°C for 60 sec	100°C for 20 min	650°C for 1 hr
4000 rpm for 60 sec	220°C for 60 sec		

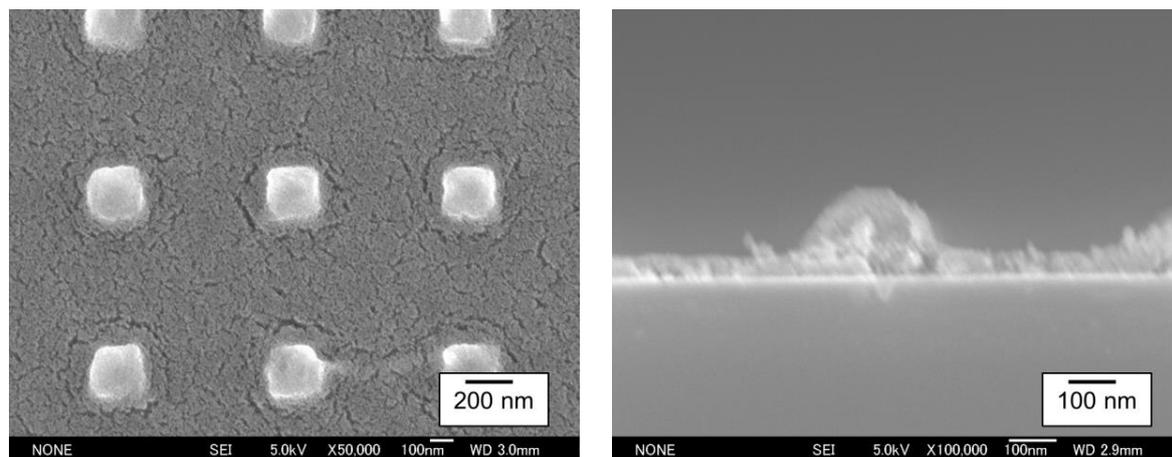


図 4.9 作製した ZnO ピラーパターンの SEM 画像.

### 4.3.2 ZnO モスアイパターンの作製

次に実際の太陽電池応用に向けた構造の形成を試みた。第 2 章ではピラミッド形状において最も低い  $R_w$  を述べたが、モスアイパターンもまた低い  $R_w$  を示した。さらにモスアイパターンの曲率半径を制御することができれば Si-rich-SiN を挿入せずピラミッド形状や曲率半径の大きいモスアイより低い  $R_w = 5.66\%$  が数値解析で得られた (図 4.10)。そこで図 4.11 のモスアイ形状を使用しパターン形成を試みた。モスアイパターンのマスターモールドのパターンサイズは高さ  $320 \pm 50$  nm, 周期  $350 \pm 50$  nm, 曲率半径は 77 nm である。

表 4.3 にモスアイパターンの作製条件を示す。モスアイパターンではピラーパターンに比べ細部まで充填させる必要があるため、 $220^\circ\text{C}$  の最適な仮焼成時間は短くなった。またモスアイパターン形成時における平坦膜の厚さを前駆体溶液の濃度を変化することでピラーパターン時に比べ厚く形成している。そのためインプリント時間はピラーパターンに比べ長くなった。作製したモスアイパターンの SEM 画像を図 4.12 に示す。パターン間に亀裂が発生しているがパターン形状はモスアイ形状であることが観察された。また高さは 81 nm から 116 nm まで各パターンによって高さが異なっていた。観察したモスアイパターンの高さは平均 103 nm であった。また残膜も同様に 115 nm から 131 nm, 平均 123 nm であった。

次に作製したモスアイパターンを紫外可視分光法 (UV-Vis) にて表面反射率を測定した。図 4.13 にモスアイパターンの表面反射率を示す。破線であるモスアイパターンが形成される前の c-Si 基板の表面反射率に比べ、実践である ZnO モスアイパターンを形成した c-Si 基板の表面反射率は波長領域全域で低下した。特に 400 nm 以下の短波長領域と 800 から 900 nm の波長領域における表面反射率の低下が大きい。それにより、パターン形成前の  $R_w = 39\%$  であったのに対し、モスアイパターンを形成することで  $R_w = 20.7\%$  まで低下することが明らかとなった。ただ 400 nm 以下の短波長領域における表面反射率の低下はテクスチャ材料である ZnO における吸収が原因であることが推察され、この波長領域における光は ZnO の吸収損失から  $J_{sc}$  への向上は望めない。また 400 から 600 nm の波長領域では表面反射率の低下が小さい。したがって、この波長領域における表面反射率の低下が必要である。

また作製領域における場所ごとのモスアイパターンについても SEM にて検討した。図 4.14 にパターンエリアである 2 cm 角内の中心部と四隅のパターン形状の SEM 画像を示す。四隅のパターン形状は場所によって差異はあるが、中心のおよそ 1 cm 角内のパターンエリアに比べクラックが多く発生していることが観察された。装置上の問題や PDMS モールド内の混入したパーティクル、前駆体膜厚の相違かは定かではないが、インプリント時の押圧に差異が生じたことが原因であると推察される。本研究で作製される太陽電池サイズはおよそ 1 cm 角、太陽電池特性の測定面積は 0.64 cm 角であるため、本研究における実験では問題はないと判断した。

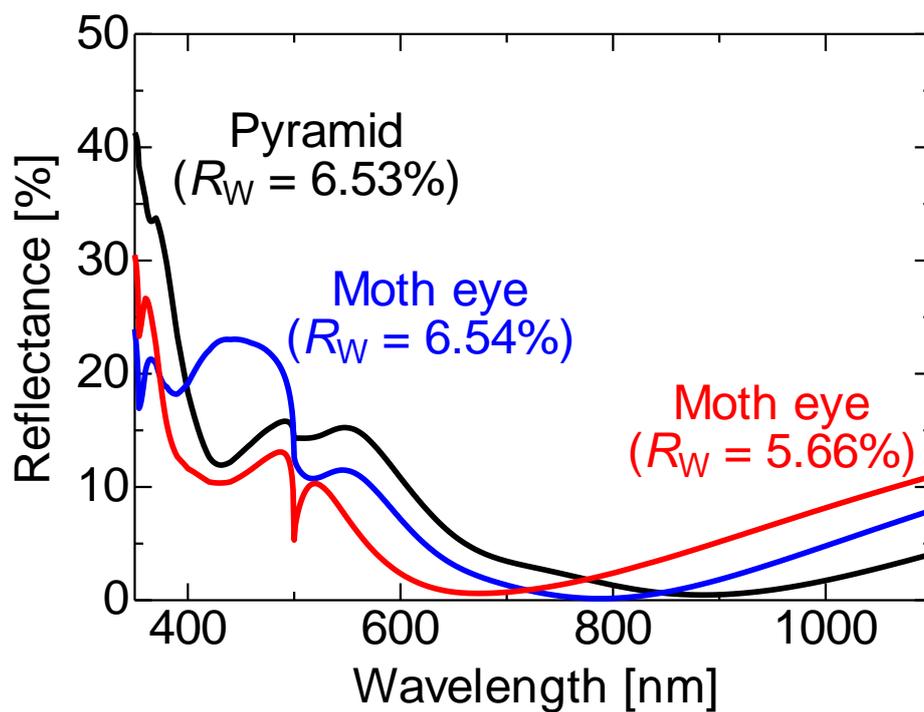


図 4.10 ピラミッド型（高さ 200 nm）と、曲率半径 250 nm で高さ 100 nm のモスアイ型（青実線）と曲率半径 77 nm で高さ 200 nm のモスアイ型（赤実線）の数値解析による表面反射率.

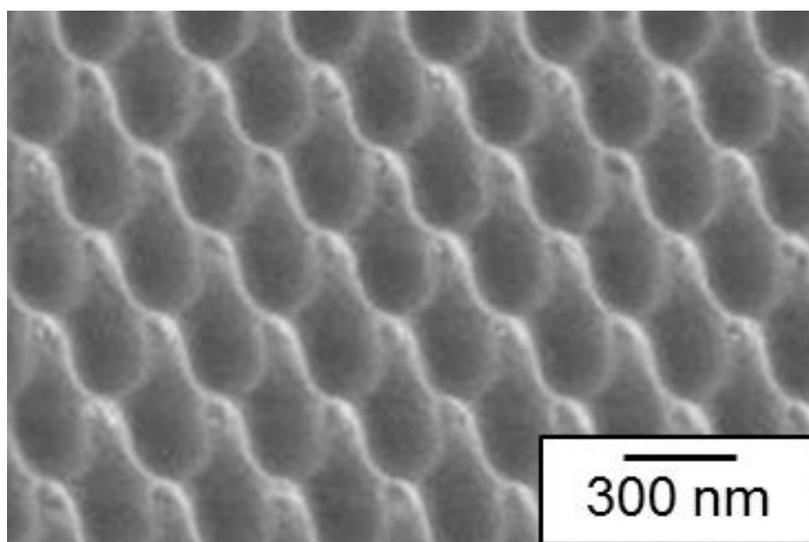


図 4.11 モスアイパターンのマスターモールド.

表 4.3 モスアイパターンの作製条件

Spin coating	Prebaking	Imprinting	Annealing
500 rpm for 10 sec	80°C for 60 sec	100°C for 40 min	650°C for 1 hr
4000 rpm for 60 sec	220°C for 10 sec		

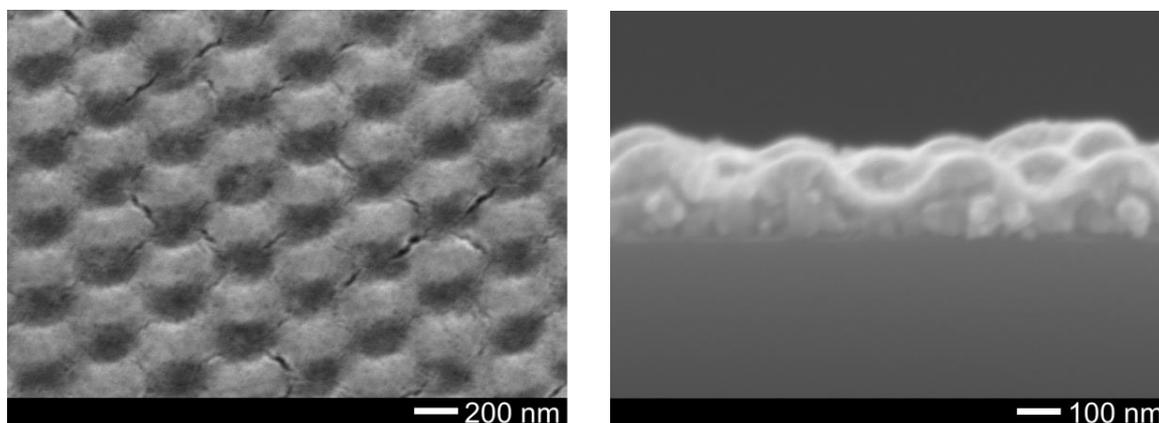


図 4.12 作製したモスアイパターンの SEM 画像.

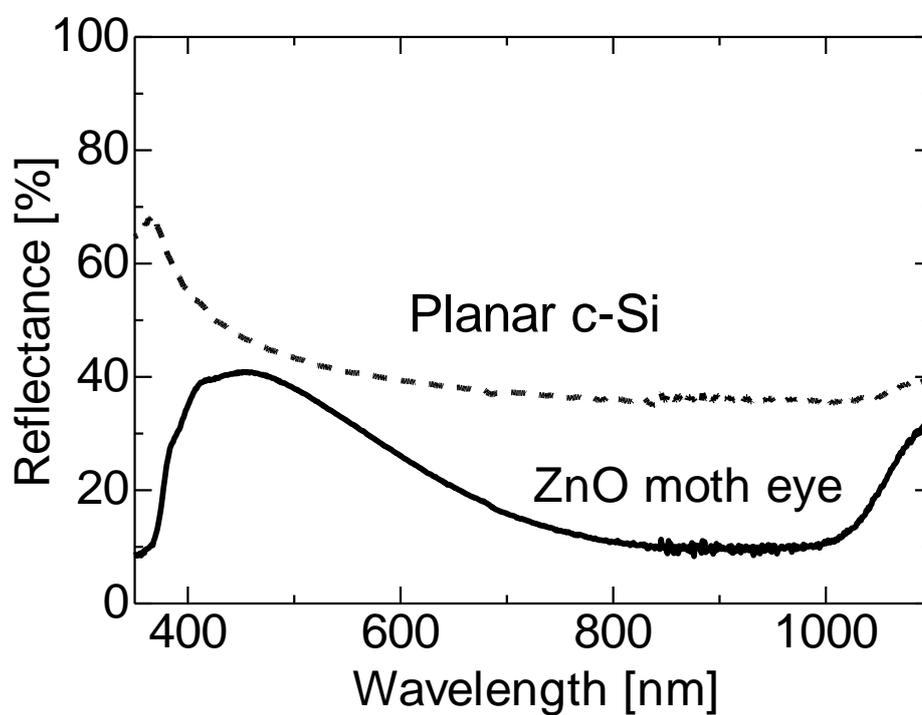


図 4.13 作製したモスアイパターンの表面反射率.

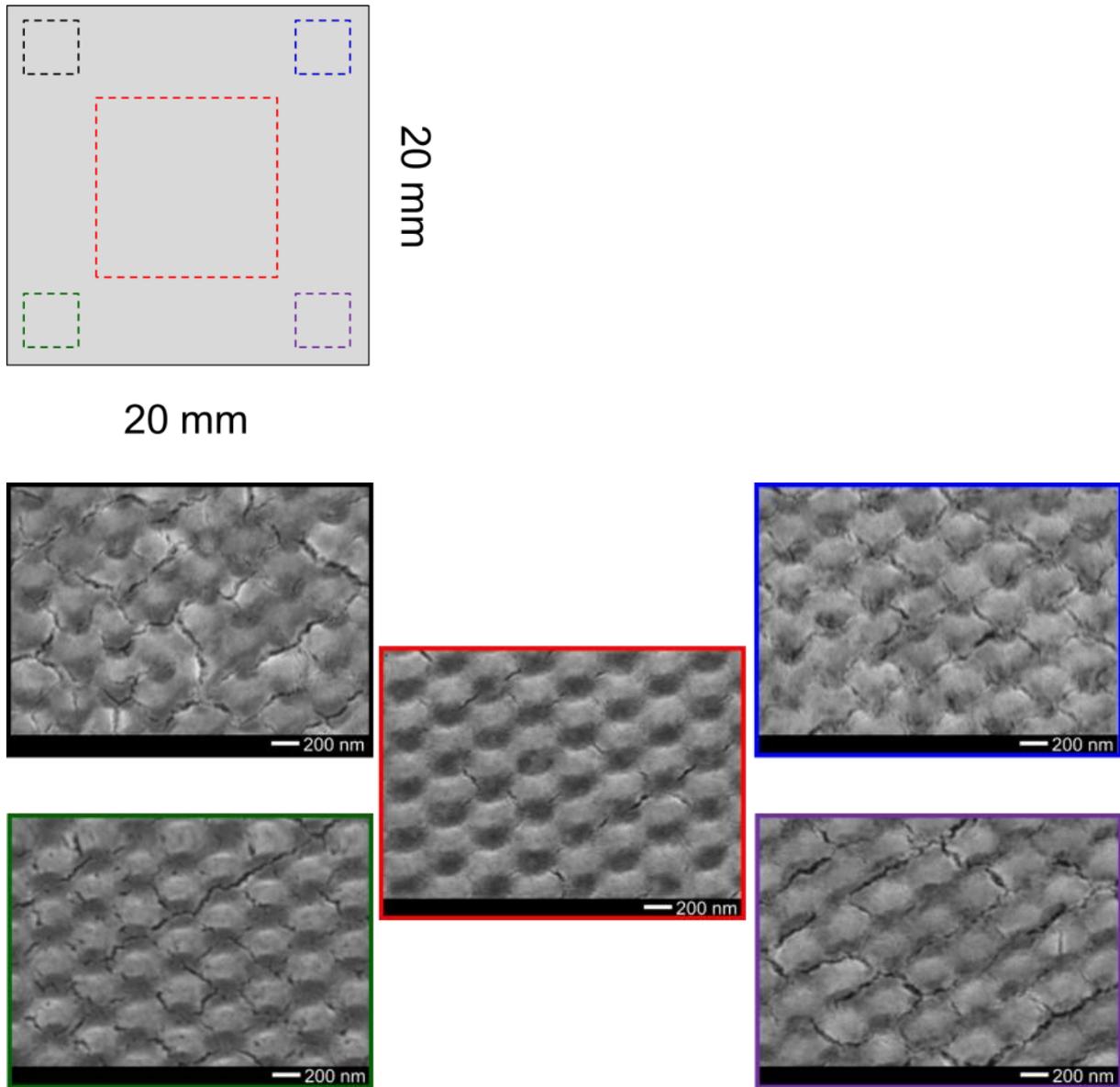


図 4.14 モスアイパターンの作製領域における場所ごとの SEM 画像.

### 4.3.3 作製したモスアイパターンの表面反射率における数値解析

得られたモスアイパターンの構造と表面反射率の結果から DiffractMOD による数値解析との比較を行った。しかしながら、実測値と数値解析では表面反射率の短波長側にあるピークが長波長側にシフトし、より低い表面反射率となるという差異が生じた。図 4.11 の SEM 画像によってパターン形状のサイズについては明らかとなっているため、問題は形成されたパターンの材料である ZnO の光学特性が変化したと判断した。図 4.15 に ZnO の屈折率を変化した際の表面反射率の数値解析値を示す。まず圧力がかかることから屈折率は上昇したと判断し、図 4.7 の ZnO の屈折率を全波長領域で 0.05 ポイント上昇することを試みた。しかし、さらに長波長側へのシフトが生じたことから屈折率の上昇ではなく低下が原因であると推察し、屈折率の 0.1, 0.2 ポイントの低下を試みた。屈折率上昇に比べ近い表面反射率を示したが、実測値と数値解析値の表面反射率挙動に差異が生じた。

そこでパターン部分と残膜部分で屈折率が違うのではないかと推察し、パターン部分の光学特性を図 4.7、残膜部分の屈折率を変化させた表面反射率の数値解析を行った。その結果、残膜部分を屈折率 0.2 ポイント低下した光学特性を用いた際に表面反射率が最も近い表面反射率挙動を示した。図 4.16 に DiffractMOD で設計した構造と表面反射率の数値解析値を示す。残膜部分における屈折率低下の原因はインプリント前に実施した仮焼成と推察される。熱 NIL では Ref. 2 のように仮焼成を行わないことがあり、実施した場合でも 100°C 以下の低温で行われている。本研究では Gel-NIL 技術を参考に仮焼成条件を制御することでインプリント時間の短縮を実施した。仮焼成をホットプレート上で実施しているため c-Si 基板から熱が伝わる。そのため、c-Si 基板に近い下層体はパターン形成される上層体と前駆体溶液質が異なり、下層体では膜中の溶媒が仮焼成で揮発しゲル状態ではなく膜が固体化したのではないかと推察される。アニール工程で行われる緩やかな温度上昇により膜形成されることが、ホットプレート上で急速加熱されたことで屈折率の低い膜が形成されたと推察された。短波長側の表面反射率の差は数値解析で使用した光学特性が若干異なっていたことが原因であると推察される。しかしながら、表面反射率の挙動が実測値とほとんど変わらないためパターン部分と残膜部分で光学特性は異なっており、残膜部分の方が屈折率の低いことが示唆された。

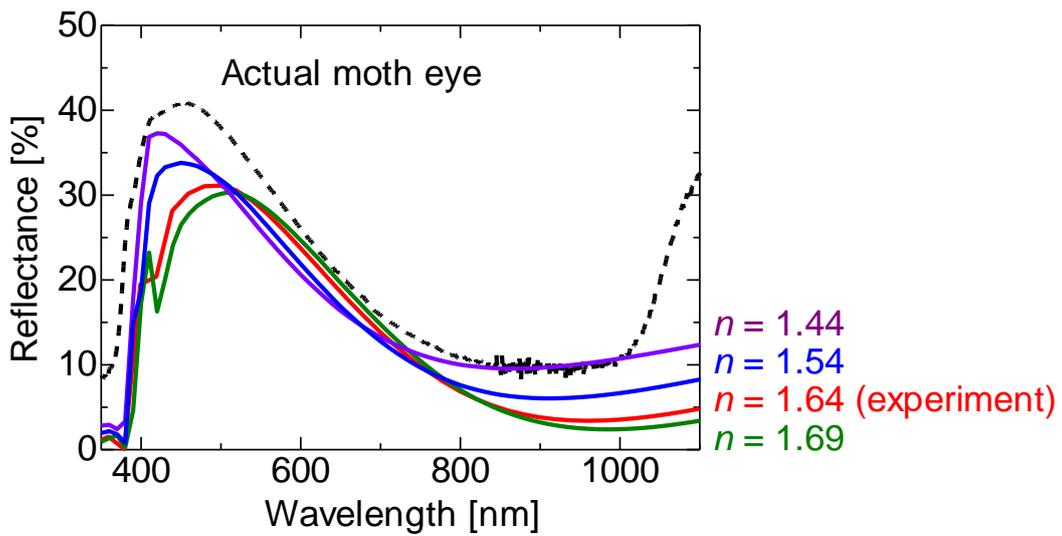


図 4.15 数値解析による ZnO の屈折率を変化した際の表面反射率.

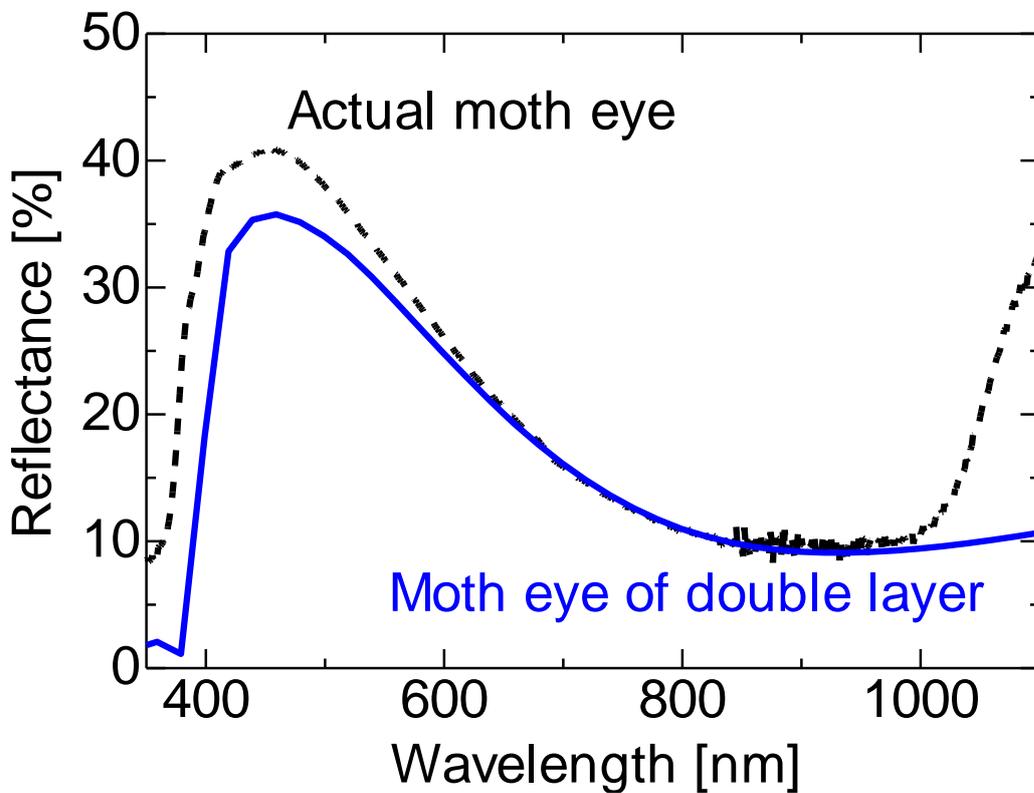
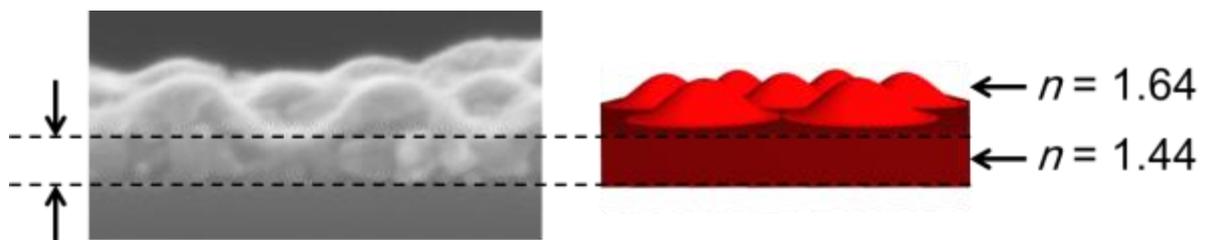


図 4.16 DiffractMOD で設計したモスアイパターンと表面反射率.

## 4.4 Si-rich-SiN を有した

### ナノインプリントドテクスチャ構造の低反射率化

#### 4.4.1 Si-rich-SiN 挿入によるモスアイパターンの表面反射率低下

図 4.13 より，モスアイパターンを作製することで表面反射率の低下を確認した．しかしながら一般的に使用されているエッチングによるピラミッド型構造に反射防止膜として SiN を堆積した表面反射抑制構造を有した c-Si に比べ高い表面反射率である．第 2 章では表面反射率を低下させる方法としてテクスチャと基板の間に高屈折率材料である Si-rich-SiN の堆積を提案した．そこで実際に Si-rich-SiN 堆積を行うことで表面反射率の低下を試みた．

Si-rich-SiN の堆積条件は第 3 章の表 3.1 の堆積温度  $350^{\circ}\text{C}$  の条件を使用した．作製方法は c-Si 基板の上に Si-rich-SiN を堆積し，表 4.3 の条件でパターン作製を行った．作製したパターンの表面反射率を図 4.17 に示す．Si-rich-SiN を挿入することで測定波長領域全域の表面反射率が低下した． $R_w = 20.7\%$  から Si-rich-SiN を挿入することで  $R_w = 11.0\%$  まで低下した．Si-rich-SiN を挿入することで屈折率差による界面反射を抑制することで表面反射率が低下したと推察される．

しかしながら事前に数値解析した表面反射率に比べ高い表面反射率であった（図 4.18）．この問題は第 3 章で述べたアニールによる Si-rich-SiN の屈折率上昇の影響である．DiffraMOD にアニール後の Si-rich-SiN の光学特性を定義することで実測値と一致することが確認された．そのため，アニールによる影響を考慮して Si-rich-SiN の光学特性やアニール条件を変更しなければならない．

そこで第 3 章で述べたようにアニール温度を変化させることによる表面反射率の低下を試みた．図 4.5 の TG-DTA より， $400^{\circ}\text{C}$  でアニールすることで ZnO の形成が可能であることが確認されている． $400^{\circ}\text{C}$  でアニールした際のモスアイパターンの表面反射率を図 4.19 に示す．この際の Si-rich-SiN の屈折率は波長  $605\text{ nm}$  時に  $3.07$  であった． $400$  から  $800\text{ nm}$  の波長領域において表面反射率の低下を確認した．図 4.18 の数値解析値との違いは Si-rich-SiN の光学特性と共に，作製されたパターン高さが影響している．しかしながら，ZnO のアニール温度を  $650^{\circ}\text{C}$  から  $400^{\circ}\text{C}$  に低下することで屈折率の上昇が抑制され表面反射率の低下につながったことが示唆された．

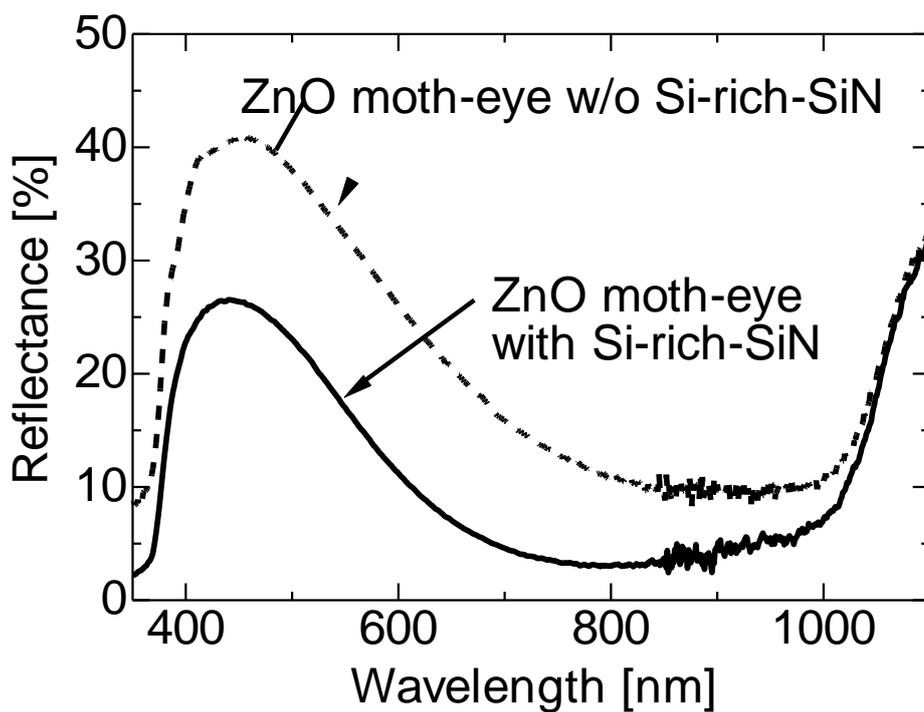


図 4.17 Si-rich-SiN 有無によるモスアイパターンの表面反射率.

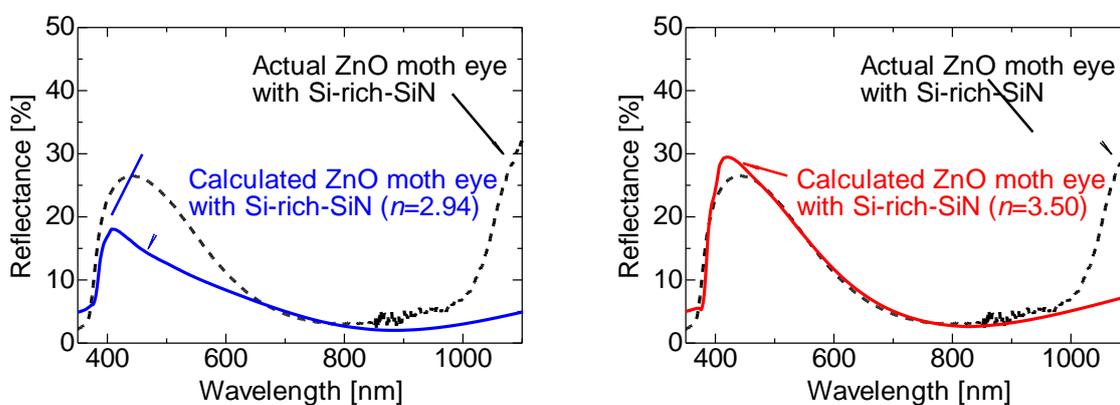


図 4.18 数値解析による Si-rich-SiN の屈折率の違いによる表面反射率.

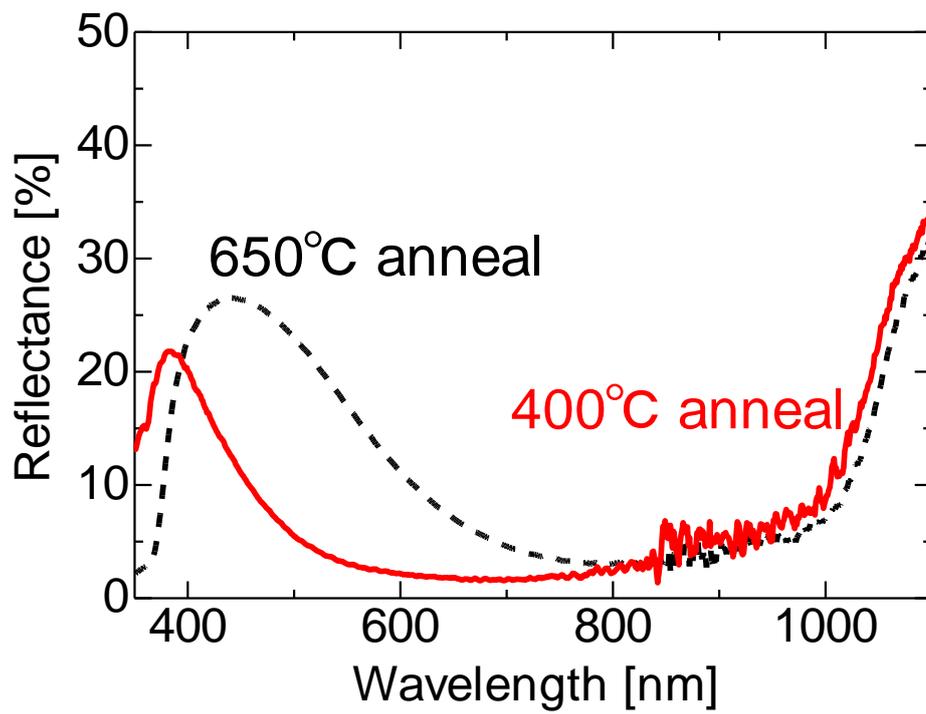


図 4.19 アニール温度変化によるモスアイパターンの表面反射率.

#### 4.4.2 Si-rich-SiN の光学特性変化と残膜制御による表面反射率の影響

前項で ZnO のアニール温度を 400°C にすることで挿入膜である Si-rich-SiN の屈折率上昇を抑え表面反射率の低下が実現できることが示唆された。この方法はバックコンタクト (BC) 型太陽電池のように太陽電池としてすでに電極が形成されたセルにのみ利用可能である。しかしながら本研究で作製を試みている両面コンタクト型太陽電池の場合、パターン形成面に電極が存在するため前項までに試みてきた基板は平坦型ではない。電極が存在することで凹凸が生じ、電極を覆って形成してしまい前項までのようにパターンを形成することは困難である。またパターンが電極を覆うことでエッチングによりコンタクトホールを形成する必要となりプロセス数の増加につながる。パターン形成後に電極を形成する方法では電極は c-Si 基板に接触されず電流を取り出すことができない。この問題点を解決する方法として、従来の太陽電池で利用されてきたスクリーン印刷法による焼成貫通 (ファイヤースルー) に着目した。従来は SiN などの絶縁膜上に銀 (Ag) ペースト塗布し短時間の高温 (800 度程度) でアニールすることで絶縁膜を Ag が貫通し基板と接触するファイヤースルーが実施されている [4-10]。この方法を用いることで電極形成の問題を解決することができる。そこで両面コンタクト型太陽電池応用に向けて、はじめに Si-rich-SiN の光学特性を変化させファイヤースルー条件によるアニールによって適切な光学特性となる方法を試みた。Si-rich-SiN の光学特性を変化する方法として、SiH<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> の流量比が重要となる。本研究では SiH<sub>4</sub> の流量を固定し、NH<sub>3</sub> の流量を変化させることで光学特性を変化させた。図 4.20 に RTA 炉を用いたファイヤースルー条件のアニール前後の SiH<sub>4</sub> 流量を維持して NH<sub>3</sub> 流量を変化した際の Si-rich-SiN の波長 605 nm 時の屈折率を示す。本研究で用いたファイヤースルー条件は昇温時間 30 sec で最高温度 809°C、最高温度到達直後に自然冷却開始とした。固定する SiH<sub>4</sub> の流量は 100 sccm とした。NH<sub>3</sub> の流量が 15 sccm の時の屈折率上昇は 650°C アニールと同等であった。800°C と高温であるが、ファイヤースルー条件は短時間のアニールであるため Si-rich-SiN の微結晶化が促進されず光学特性は同等になったと推察される。そのため、ファイヤースルー条件のアニールとアニール温度 650°C での Si-rich-SiN の光学特性は同等になったと考えられる。また NH<sub>3</sub> 流量を多くすることで Si-rich-SiN の屈折率は低下するが、同時にアニールによる屈折率上昇も小さくなった。第 3 章で述べた結合構造の概念図から、内部の N が増大したことから Si-Si 結合量が減少し、Si-N 結合が増加したことが原因であると推察される。ここで、ファイヤースルー条件でのアニールを行うことで屈折率 3 に近い値を示した NH<sub>3</sub> 流量は 30 sccm であり、屈折率は 2.85 であった。しかしながら、本研究の ZnO の屈折率は想定していた値である 2.0 から大きく低い 1.64 である。そのため、Si-rich-SiN の屈折率もまた低くする必要がある。そこでアニール後の屈折率が 2.57 である NH<sub>3</sub> 流量の 40 sccm の 2 つの条件について検討した。

ここで、図 4.18 に示すように Si-rich-SiN の屈折率制御だけでは更なる表面反射率の低下することは困難であると考えた。モスアイパターン高さを更に向上させる方法

が効果的だが、モールドの先端は極微小サイズであるため前駆体の充填は困難であり、高さを向上させることは前駆体溶液の制御やペンタフルオロプロパン (PFP) などの凝縮性ガスを使用などが必要である[10]. そこでモスアイパターンと Si-rich-SiN の間に形成される残膜の厚さに注目した. 一般的な NIL 技術では形成される残膜の膜厚のおよそ 50 nm と言われている[1]. しかしながら本研究で形成された残膜の厚さは 120 nm 以上と一般的な NIL で形成される残膜の 2 倍以上の膜厚が形成されている (図 4.12). この問題は仮焼成条件が原因である可能性がある. 4.3.3 項で述べたように仮焼成条件を行うことで屈折率の低い膜が形成されたことで残膜の膜厚増加につながったと推察された. 数値解析より、パターン高さを 100 nm としたモスアイパターンと NH<sub>3</sub> 流量 30 sccm と 40 sccm の光学特性を使用した膜厚 40 nm の Si-rich-SiN を設計した時の残膜の膜厚を変化することで  $R_w$  の変化を検証した. 図 4.21 に NH<sub>3</sub> 流量 30, 40 sccm で堆積した Si-rich-SiN のアニール後の光学特性を示す. また図 4.22 に図 4.21 の光学特性を用いた高さ 100 nm, Si-rich-SiN の膜厚 40 nm の残膜変化によるモスアイパターンの  $R_w$  を示す. 図 4.22 より残膜を 60 から 70 nm とすることで  $R_w = 5.2\%$  と最も低くなることがわかった. そこで仮焼成条件を低温で行う表 4.4 の条件でモスアイパターンの作製を行った. それに伴い、インプリント条件をより高温かつ長時間維持することが必要となった. 表 4.4 の条件で作製したモスアイパターンの SEM 画像を図 4.23 に示す. 作製されたモスアイパターンの高さは 79 nm, 残膜は 68 nm であった. 残膜は適切な値を作製されたが、高さは図 4.12 に比べ低い値となった. 仮焼成条件が変化したことで、インプリント時の前駆体溶液に図 4.12 に比べ多くの溶媒が残っていたことで収縮が大きく生じたと推察される. しかしながら表面反射率を測定したところ、図 4.24 より 500 から 900 nm の波長領域では 5%以下という低反射率となり  $R_w = 5.21\%$  と大きく低下した. この値は従来の c-Si 基板上に UV 硬化樹脂や TiO<sub>2</sub> など NIL 技術で形成したテクスチャ構造の表面反射率に比べ低い値である[11-13]. したがって、Si-rich-SiN を挿入した ZnO モスアイパターンは、従来の NIL 技術によるテクスチャ構造を有する c-Si 太陽電池に比べ高い  $J_{sc}$ , 及び変換効率が期待できる.

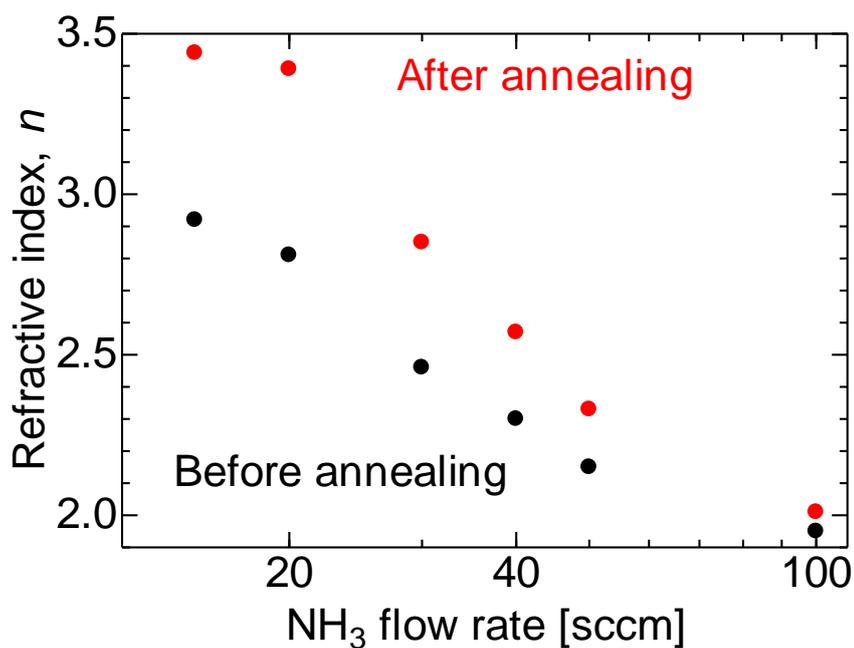


図 4.20 ファイヤースルー条件のアニールによる NH<sub>3</sub> 流量変化による波長 605 nm 時の Si-rich-SiN の屈折率.

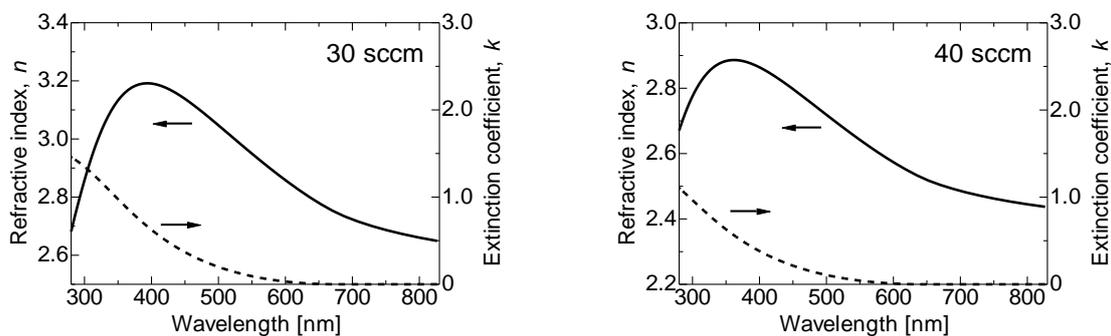


図 4.21 NH<sub>3</sub> 流量が 30, 40 sccm の際の Si-rich-SiN の光学特性.

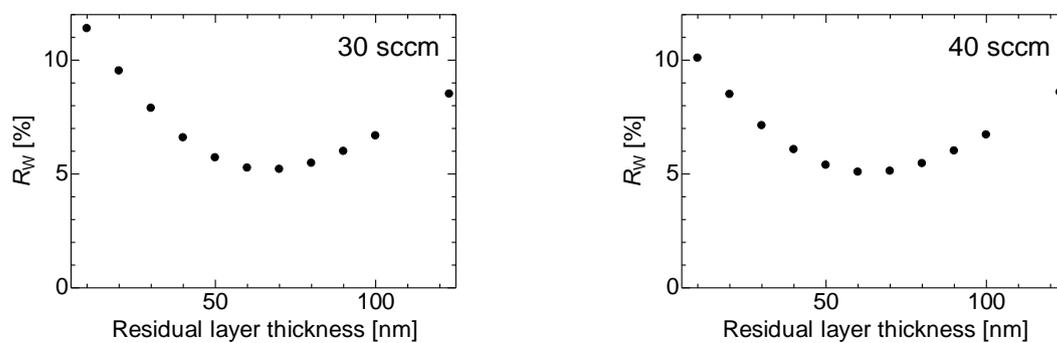


図 4.22 高さ 100 nm, 図 4.21 を用いた Si-rich-SiN の膜厚 40 nm の残膜変化による  $R_w$ .

表 4.4 薄残膜を目的としたモスアイパターン作製条件.

Spin coating	Prebaking	Imprinting	Annealing
500 rpm for 10 sec	80°C for 60 sec	150°C for 90 min	650°C for 1 hr
4000 rpm for 60 sec	120°C for 30 sec		

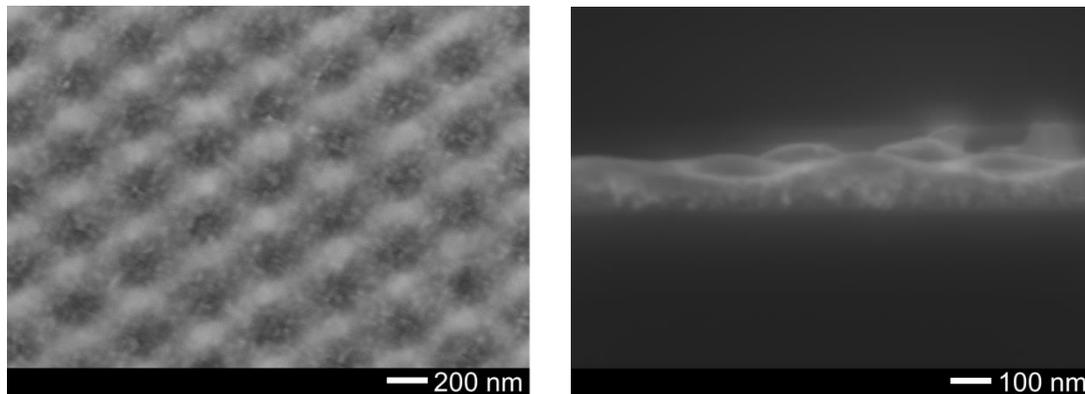


図 4.23 作製したモスアイパターンの SEM 画像.

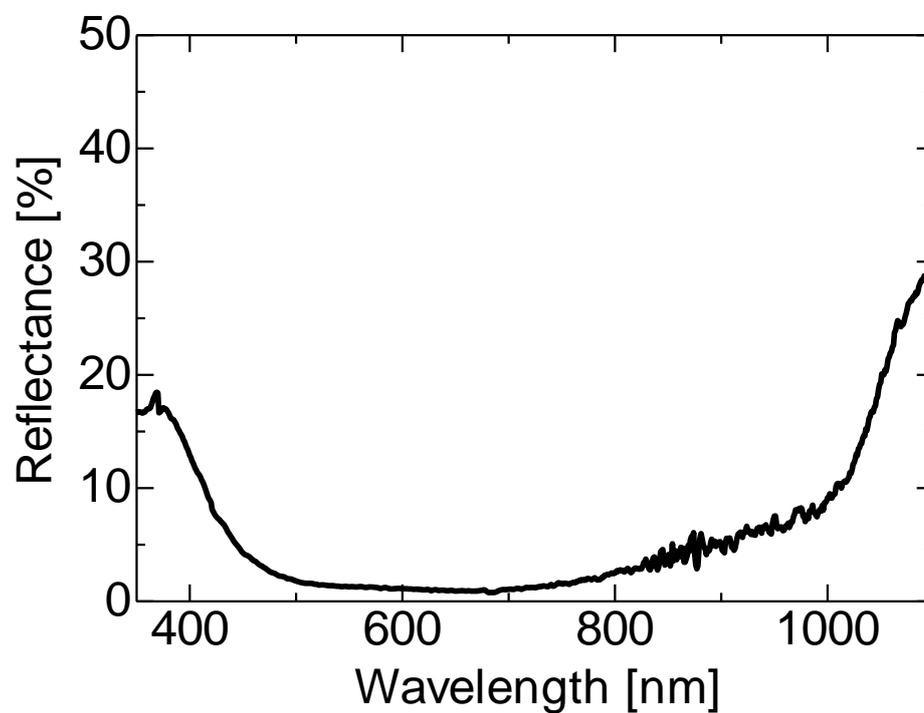


図 4.24 作製した Si-rich-SiN 挿入したモスアイパターンの表面反射率.

## 4.5 ナノインプリントドテクスチャ構造の太陽電池応用

### 4.5.1 太陽電池の作製方法

前節まで熱 NIL 技術によりモスアイパターンを作製し，Si-rich-SiN を挿入することで  $R_w = 5.21\%$  という低反射率を実現した．この技術を c-Si 太陽電池へ応用することで太陽電池の高効率化を目指した．

太陽電池作製工程を図 4.26 に示す．本研究で用いた  $\text{POCl}_3$  拡散炉はサンプル面積や拡散時の配置によってシート抵抗に差が生じた． $\text{POCl}_3$  拡散後にはリンケイ酸ガラスが表面に形成されているためフッ酸で除去を行った．ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池のサンプルサイズは c-Si 基板 2.5 cm 角を用意し，モスアイパターンの作製工程ではパターン面積として 2 cm 角が作製される．電極形成時におよそ 0.9 cm 角の電極を形成し，測定時にはマスクを設置することで照射面積を 0.64 cm 角に制限した．

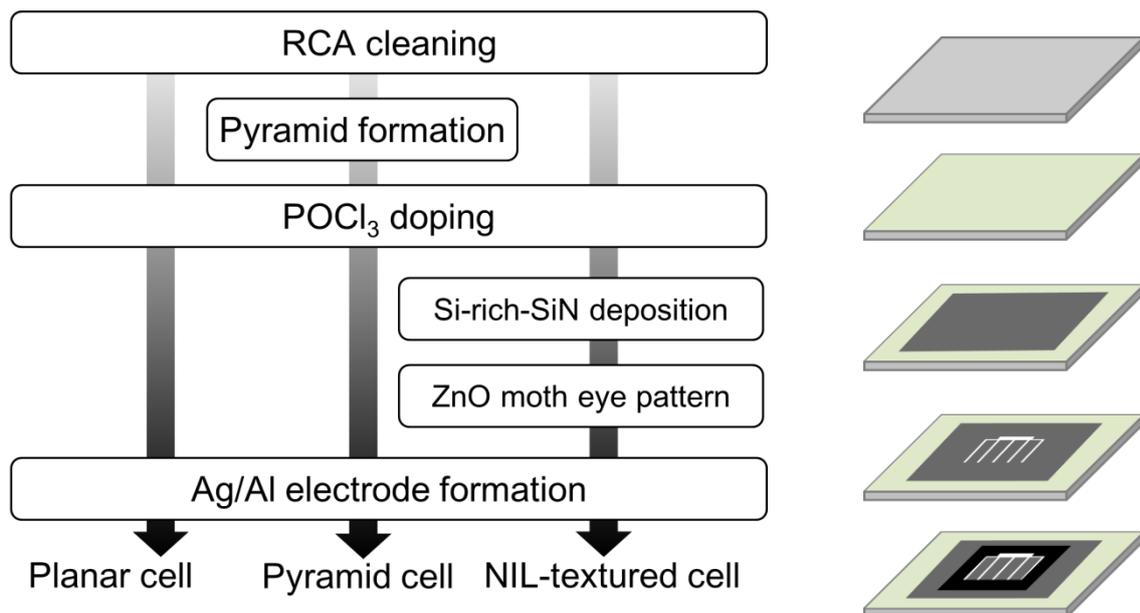


図 4.26 太陽電池の作製工程.

### 4.5.2 太陽電池特性評価

測定は照射光有無の I-V 特性と分光感度特性について検討した．図 4.27 にナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池と受光面が平坦型の太陽電池，エッチングによる受光面がピラミッド型の太陽電池の照射光時の I-V 特性と外部量子効率 (EQE) 特性を示す．また表 4.5 に太陽電池特性の結果を示す．Si-rich-SiN の光学特性は  $\text{NH}_3$  流量を 40 sccm で堆積したものを使用し，太陽電池作製に使用したナノイン

プリントドテクスチャ構造の  $R_w$  は 5.34% であった。

図 4.27 の I-V 特性より，平坦型の太陽電池からナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池の  $J_{sc}$  は  $20.2 \text{ mA/cm}^2$  から  $32.5 \text{ mA/cm}^2$  と 61% の大幅な増大が見られた。また下記の (4.1) 式からわかるように  $J_{sc}$  が増大したことで  $V_{oc}$  もまた増加した。

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (4.1)$$

$J_{sc}$  が増大したことは図 4.27 の EQE 特性より測定された 400 nm 以上の波長領域で EQE は増大した。本研究で得られた  $J_{sc}$  の増加率はこれまで報告されている NIL 技術によるテクスチャ構造を有する太陽電池に比べ高い値であった[11-14]。したがって，効果的なナノインプリントドテクスチャ構造のサイズや形状，材料を有することで表面反射率が低下し，高い  $J_{sc}$  につながることを実証された。ここで Si-rich-SiN 挿入効果の検証として，PC1D より図 4.13 の Si-rich-SiN 挿入していないナノインプリントドテクスチャ構造の表面反射率から変換効率を算出した。この際，テクスチャ材料である ZnO の吸収損失の影響も加味した結果を使用した。PC1D で使用したパラメータは付録 C に示す。算出した結果， $J_{sc} = 28.5 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc} = 560 \text{ mV}$  だった。FF は Si-rich-SiN 挿入したナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池の結果である  $FF = 0.66$  を使用すると変換効率は 10.5% であった。Si-rich-SiN 挿入効果として  $J_{sc}$  は  $5 \text{ mA/cm}^2$ ，変換効率は 1.6% の上昇であることが算出された。しかしながら，平坦型に比べ短波長領域で低い EQE となった。特に 400 nm 以下ではテクスチャ材料である ZnO と挿入膜である Si-rich-SiN の 2 つの材料で吸収損失が発生したことで，EQE の低下につながった。数値解析より，ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池の反射と吸収による損失はおよそ  $4.88 \text{ mA/cm}^2$  であり，この内  $3.07 \text{ mA/cm}^2$  が ZnO と Si-rich-SiN の吸収による損失であることが算出された。

次に内部量子効率 (IQE) についても検証した。IQE は EQE から反射と透過，吸収の影響を考慮せず太陽電池吸収体である c-Si で吸収された分光感度特性である。IQE を検証することで再結合や吸収による損失を調べることができる。本研究では膜厚が 300  $\mu\text{m}$  と厚いこともあり，IQE は透過を考慮せず，反射率と ZnO と Si-rich-SiN の吸収率を用いて検証した。IQE は (4.2) 式を用いた。

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda) - A(\lambda))} \quad (4.2)$$

ここで表面反射率  $R(\lambda)$ ，ZnO と Si-rich-SiN の内部吸収率  $A(\lambda)$  と表す。内部吸収率は数値解析で算出された値を使用した。図 4.28 に IQE の結果を示す。

まず平坦型とナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池を比較した場合，700 nm 以下の短波長領域では大きな差異が見られなかった。700 nm 以上の長波長領域では平坦型太陽電池は低い IQE を示した。一方，ナノインプリントドテクス

チャ構造を有する太陽電池は長波長領域の IQE でも大幅に感度が向上した。長波長領域の IQE の増加はテクスチャ形成したことによる内部反射の影響が示唆される。テクスチャ形成したことで裏面からの反射光がナノインプリントドテクスチャと基板で内部反射し、光路長が増大することで長波長領域の IQE が上昇したと推察される。

次に平坦型とエッチングによるピラミッド型を比較した場合、800 nm 以下の波長領域においてエッチングによるピラミッド型は低い IQE を示した。先行研究として報告されているようにオージェ再結合による影響であると推察される。シート抵抗を測定した結果、平坦型では  $34 \Omega/\text{sq.}$  に対し、ピラミッド型では  $17 \Omega/\text{sq.}$  と低い値であった。シート抵抗が低いほど拡散濃度が高いことを意味することから、平坦型に比べピラミッド型は受光面におけるエミッター層の不純物拡散濃度が高いことを示し、オージェ再結合の影響が大きいことが推察される。

次に逆方向飽和電流密度 ( $J_0$ ) についても検討した。まず 1-ダイオードモデルを使用し、 $J_0$  とダイオード理想因子  $n$  を算出した。算出方法は第 2 章でも使用した (4.3) 式を使用した。

$$\ln(J) = \left( \frac{q}{nkT} \right) V + \ln(J_0) \quad (4.3)$$

暗時の I-V 特性の縦軸を対数表記し、拡散領域における接線の傾きから  $n$ 、切片から  $J_0$  を算出した。図 4.29 にナノインプリントドテクスチャ構造を有する c-Si 太陽電池の暗時における I-V 特性と (4.3) 式で算出したフィッティング線を示す。図 4.29 より  $J_0 = 488 \text{ nA/cm}^2$ 、 $n = 2.03$  が算出された。第 2 章で算出された  $J_0$  は理想状態に近いパラメータ設定であったため、実測値に比べ大幅に低い結果であった。また  $n = 2.03$  と高いことから再結合電流が主体であり、高い  $J_0$  は再結合電流に起因している。

次にさらに詳細に解析するため 2-ダイオードモデルによる数値解析と比較し、拡散電流  $J_{01}$  と再結合電流  $J_{02}$  による  $J_0$  について検討した。 $J_{01}$  と  $J_{02}$  を算出のため (4.4) 式を使用した。

$$J = J_{01} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{kT} \right] - 1 \right\} + J_{02} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{2kT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_{SH}} \quad (4.4)$$

光照射の有無により太陽電池内の電子数が変化することで抵抗値は変化する。そこで暗時の  $R_s$  は  $V_{oc}$  算出時の抵抗ではなく、直列抵抗が大きく影響する高電圧時の抵抗を使用した。暗時の測定結果である  $R_s = 0.1 \Omega\text{cm}^2$ 、 $R_{SH} = 1932 \Omega\text{cm}^2$  を使用した。先行研究より、光強度を弱くすることで直列抵抗  $R_s$  は増大することが報告されている [15-17]。光照射時の  $R_s$  の求め方はすでに述べているように  $V_{oc}$  算出時の抵抗、つま

り拡散領域における抵抗となる．暗時の拡散領域では  $R_S$  の影響も小さく正確な  $R_S$  が算出できない．直列抵抗が大きく影響する高電圧時の抵抗を使用したことで，先行研究で述べられているような  $R_S$  の増大は見られなかった．図 4.29 より，算出したフィッティング値の  $J_0$  はそれぞれ  $J_{01} = 98 \text{ fA/cm}^2$ ， $J_{02} = 480 \text{ nA/cm}^2$  であった．この際高電圧領域で実測値と差異が生じたため， $R_S = 0.07 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  に変化させ修正をおこなった． $J_{01}$  は c-Si 基板の影響， $J_{02}$  は空乏層領域の再結合に起因する．算出された  $J_{02}$  は  $J_{01}$  のおよそ  $10^7$  倍も大きく，先行研究に比べ 10 倍大きい値であった[18-19]． $J_{02}$  が大きいことは空乏層領域の再結合電流が主体であることを意味し，1-ダイオードモデルによる考察と一致する．平坦型太陽電池でも同様に暗時の I-V 特性を検証したところ，図 4.30 より  $J_{01} = 90 \text{ fA/cm}^2$ ， $J_{02} = 465 \text{ nA/cm}^2$  とナノインプリントドテクスチャ構造と同等の結果が得られた．基本的な太陽電池構造は同一であるため，印刷技術によるテクスチャ形成を行ったところで再結合電流は増大しなかったと推察される．

次にナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池とエッチングによるピラミッド型太陽電池の  $J_0$  を比較した．エッチングによるピラミッド型太陽電池の  $J_0$  の算出は  $R_S = 0.32 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ ， $R_{SH} = 305 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  を使用した．図 4.31 より，エッチングによるピラミッド型太陽電池では  $J_{01} = 93 \text{ fA/cm}^2$ ， $J_{02} = 650 \text{ nA/cm}^2$  であった． $J_{01}$  はナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池とほぼ同等の値であった．しかしながら， $J_{02}$  は  $650 \text{ nA/cm}^2$  と大幅な差異が生じた．エッチングによるピラミッド型とすることで表面面積の増大，PN 接合端面面積が増大したことで空乏層領域の増大につながり  $J_{02}$  が増大したと推察される．

太陽電池応用することで，基板上に Si-rich-SiN を堆積しナノインプリントドテクスチャ構造を形成することで  $J_{SC}$  の上昇から変換効率への向上が実証された．また印刷技術によるテクスチャ形成法は基本的な太陽電池構造は変化しなかったことで空乏層領域における再結合電流は変化せず，逆方向飽和電流密度が維持されることが実証された．さらにエッチング形成法により形成されたテクスチャ構造を有する太陽電池と比較した場合，ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池はエッチングによるテクスチャ形成法と比べ空乏層領域における再結合電流の増加が抑制されることが明らかとなった．

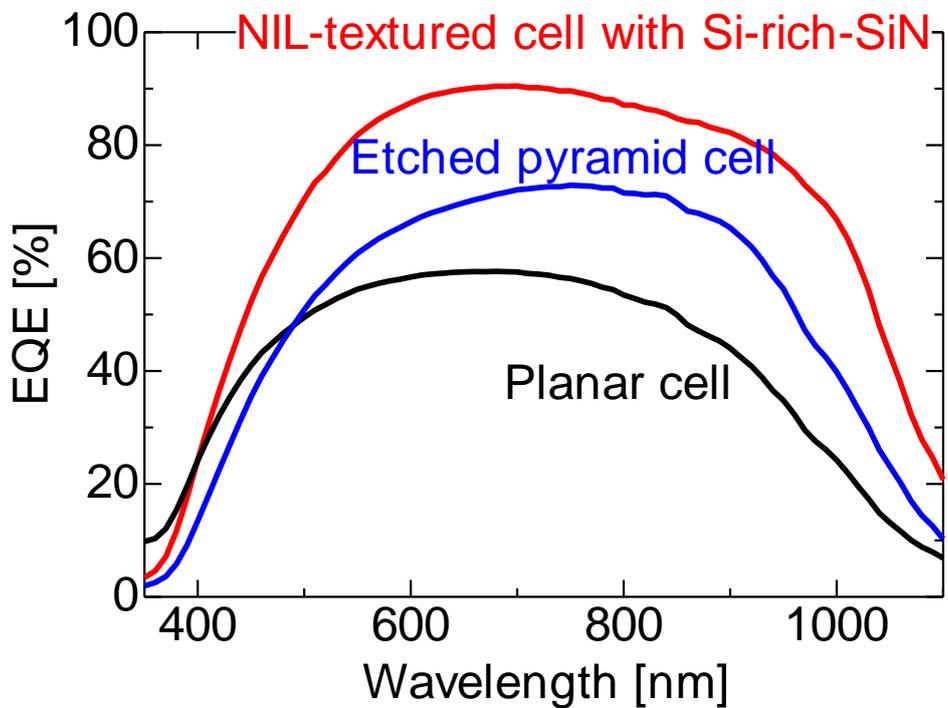
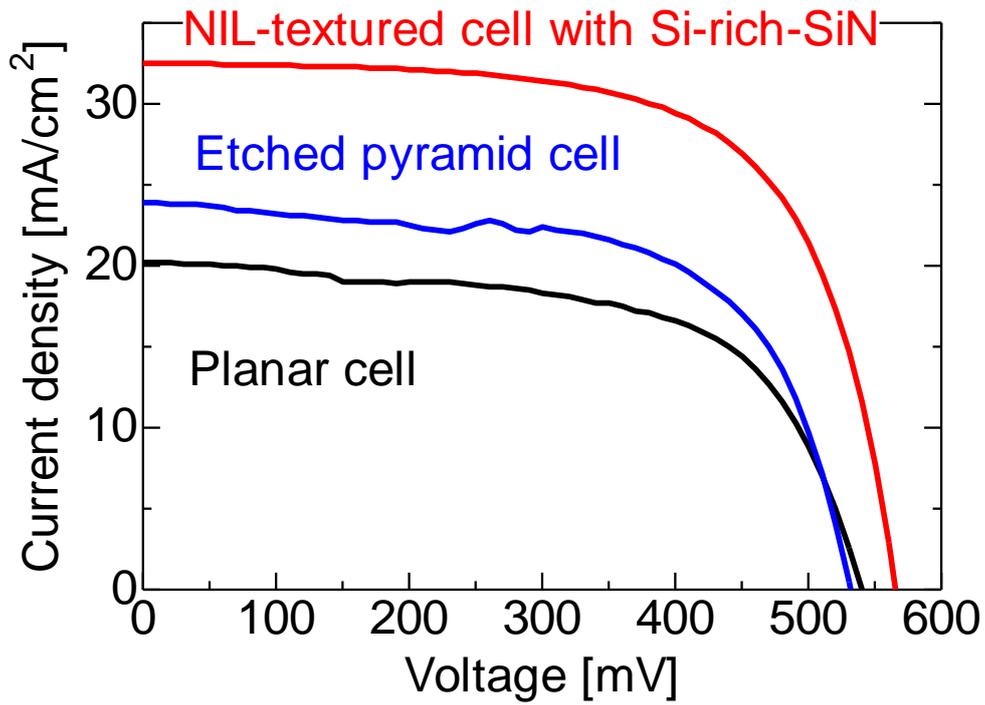


図 4.27 ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池と平坦型太陽電池, エッチングによるピラミッド型太陽電池の I-V 特性と EQE 特性.

表 4.5 図 4.27 から得られた太陽電池特性.

	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [mV]	FF	Efficiency [%]
NIL-textured cell	32.5	566	0.66	12.1
Planar cell	20.2	540	0.61	6.70
Etched-pyramid cell	23.9	532	0.63	8.04

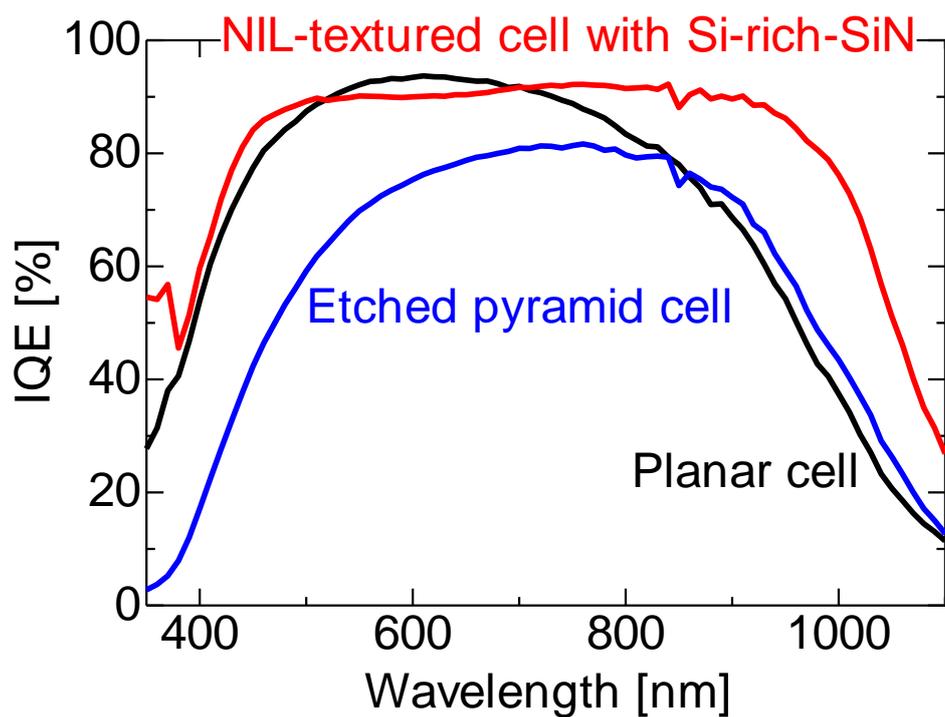


図 4.28 ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池と平坦型太陽電池, エッチングによるピラミッド型太陽電池の IQE 特性, IQE は反射率とナノインプリントドテクスチャ及び挿入膜の内部吸収率を考慮しており透過率は考慮されていない.

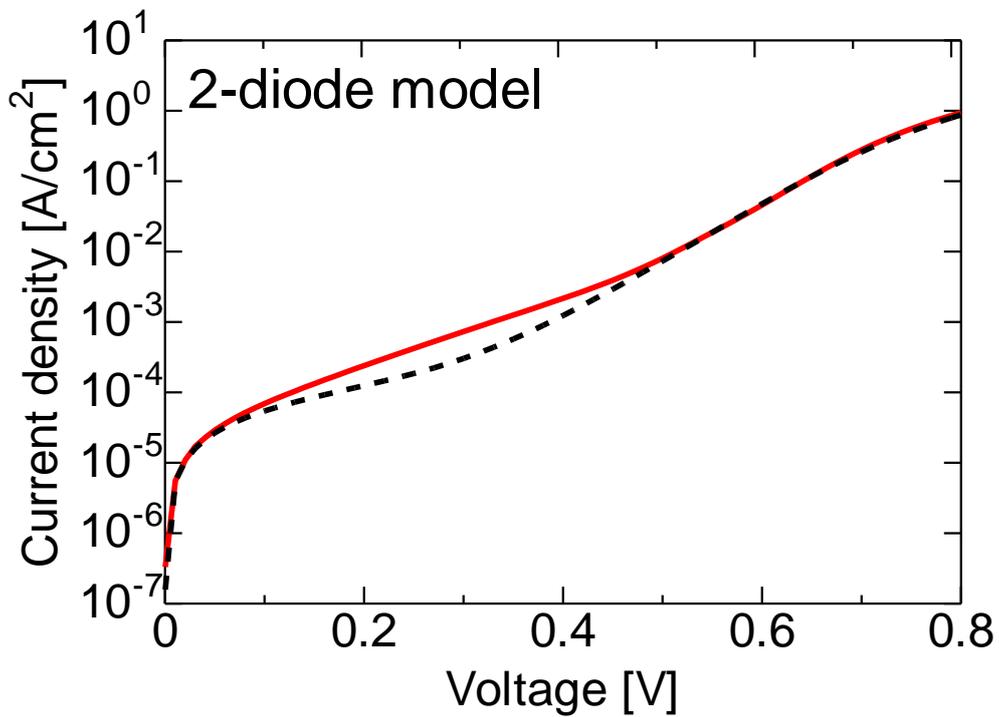
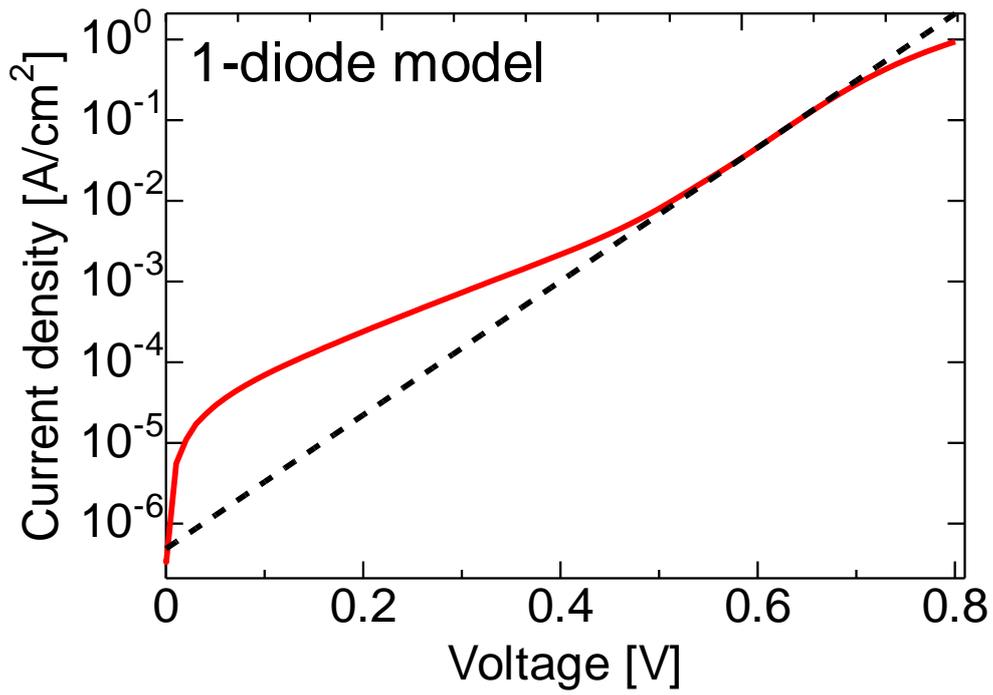


図 4.29 ナノインプリントドテクスチャ構造を有する太陽電池の暗時における I-V 特性 (実線) と各ダイオードモデルによる数値解析値 (破線).

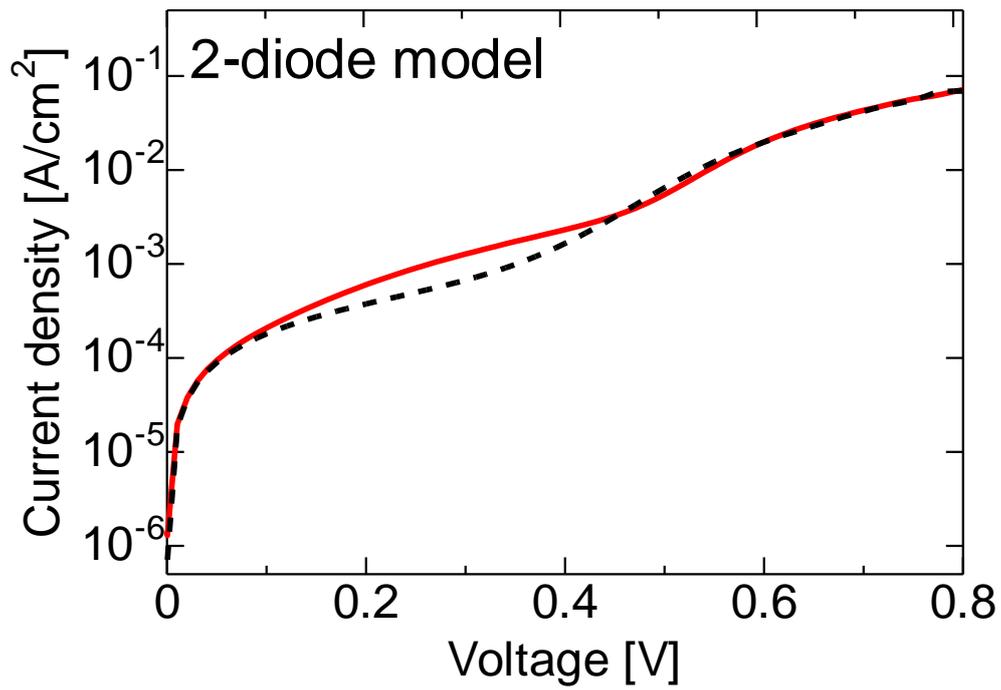


図 4.30 平坦型太陽電池の暗時における I-V 特性（実線）と 2-ダイオードモデルによる数値解析（破線）.

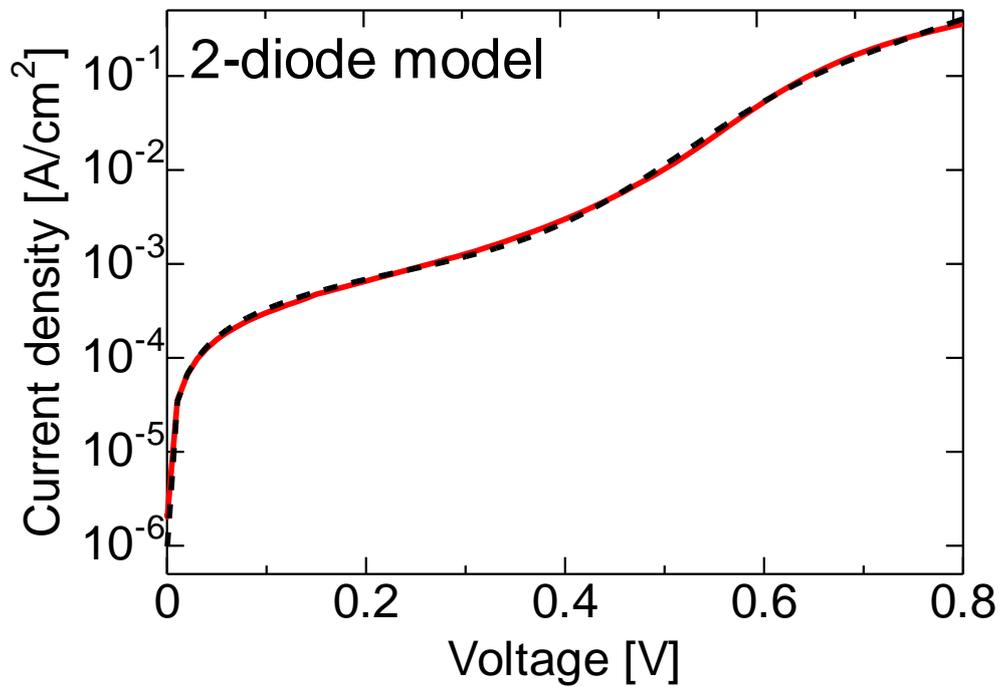


図 4.31 エッチングによるピラミッド型太陽電池の暗時における I-V 特性（実線）と 2-ダイオードモデルによる数値解析（破線）.

## 4.6 結論

本章では第2章と第3章の結果に基づき、実際に ZnO のモスアイパターンを c-Si 基板上に作製し、表面反射率への影響を検証した。

まず Gel-NIL 技術を参考にし、サイズエラーの小さいパターンの作製条件を模索した。本研究ではインプリント中に加熱する熱 NIL 技術を用いた。仮焼成条件を制御することでインプリント時間が短縮されサイズエラーが低下した。この方法を利用することで ZnO モスアイパターンを c-Si 基板上に形成し、 $R_w = 39\%$  から  $20.7\%$  まで低下した。しかしながらインプリント時間が短縮されサイズエラーが低下した条件では、残膜は厚くなりパターン部分に比べ低い屈折率が形成されることが数値解析値と比較することで明らかとなった。

第2章より、Si-rich-SiN をパターンと基板の間に挿入することで屈折率差による界面反射が抑制され低反射率化につながるということがわかっている。ZnO モスアイパターンを形成する前に c-Si 基板上に Si-rich-SiN を堆積し、パターン形成することで表面反射率を検証した。Si-rich-SiN を挿入することで  $R_w = 11.0\%$  まで低下した。さらなる表面反射率低下の方法として残膜を薄くすることを試み、残膜の厚さを  $123\text{ nm}$  から  $68\text{ nm}$  まで薄くし、 $R_w = 5.21\%$  と低反射率が実現された。

この技術を用いた太陽電池へ応用した。Si-rich-SiN を堆積しナノインプリントドテクスチャ構造を形成することで、平坦型太陽電池の  $J_{sc} = 20.2\text{ mA/cm}^2$  から  $32.5\text{ mA/cm}^2$  へ大幅に上昇した。しかしながらテクスチャ材料である ZnO と Si-rich-SiN の吸収損失は  $3\text{ mA/cm}^2$  以上と反射損失より大きいと算出された。NIL 技術によるテクスチャ形成により太陽電池の基本構造が変化しなかったことで、空乏層領域における再結合電流は平坦型と同等であり、テクスチャ形成後も逆方向飽和電流密度が維持された。エッチングによるピラミッド型は空乏層領域における再結合電流が増加し、 $V_{oc}$  が低下した。NIL 技術によるテクスチャ構造とエッチングによるピラミッド型では空乏層領域における再結合電流、 $V_{oc}$  から NIL 技術によるテクスチャ構造の優位性を実証した。

本章より、数値解析で算出されていたナノインプリントドテクスチャ構造の低反射率化が実証され、太陽電池特性である  $J_{sc}$  の大幅な上昇が確認されたことから太陽電池の反射防止技術としてナノインプリントドテクスチャ構造が有用であることが実証された。

## 参考文献

- [1] S. Araki, Y. Ishikawa, M. Zhang, T. Doe, L. Lu, M. Horita, T. Nishida, and Y. Uraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 03BA02 (2013)
- [2] K.-Y. Yang, K.-M. Yoon, K.-W. Choi, and H. Lee, *Microelectron. Eng.* **86**, 2228 (2009)
- [3] M. F. Khan, A. H. Ansari, M. Hameedullah, E. Ahmad, F. M. Husain, Q. Zia, U. Baig, M. R. Zaheer, M. M. Alam, A. M. Khan, Z. A. AlOthman, I. Ahmad, G. M. Ashraf, and G. Aliev, *Sci. Rep.* **6**, 27689 (2016)
- [4] B.-M. Chung, S.-B. Cho, J.-W. Chun, Y.-S. Kim, K. Okamoto, and J.-Y. Huh, *Electrochem. Acta* **106**, 333 (2013).
- [5] R. Hoenig, D. Voessing, F. Clement, D. Biro, R. Preu, and J. Wilde, *Energy Procedia* **38**, 737 (2013).
- [6] S.-B. Cho, H.-S. Kim, and J.-Y. Huh, *Acta Materialia* **70**, 1 (2014).
- [7] J. D. Fields, M. I. Ahmad, V. L. Pool, J. Yu, D. G. V. Campen, P. A. Parilla, M. F. Toney, and M. F. A. M. V. Hest, *Nat. Commun.* **7**, 11143 (2016).
- [8] S. Wu, L. Li, W. Wang, D. Yu, W. Liu, X. Wu, and F. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **141**, 80 (2015).
- [9] D. Rudolph, T. Buck, A. Teppe, F. B. Masouleh, and R. Harney, *Energy Procedia* **92**, 971 (2016).
- [10] H. Hiroshima and M. Komuro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6391 (2017)
- [11] J. Y. Chen, and K. W. Sun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 629 (2010).
- [12] J. Barbé, A. F. Thomson, E.-C. Wang, K. McIntosh, and K. Catchpole, *Prog. Photovoltaic* **20**, 143 (2012).
- [13] A. P. Amalathas, and M. M. Alkaisi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **57**, 54 (2017).
- [14] F. Jiao, Q. Huang, W. Ren, W. Zhou, F. Qi, Y. Zheng, and J. Xie, *Microelectron. Eng.* **103**, 126 (2013).
- [15] M. Wolf, and H. Rauschenbach, *Adv. Energy Convers.* **3**, 455 (1963)
- [16] A. Kassis, and M. Saad, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 2108 (2010)
- [17] A. El-Shaer, M. T. Y. Tadros, and M. A. Khalifa, *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* **4**, 311 (2014)
- [18] V. K. Singh, and J. Nagaraju, *Adv. Mater. Lett.* **6**, 600 (2015)
- [19] F. Hu, Y. Sun, J. Zha, K. Chen, S. Zou, L. Fang, and X. Su, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159**, 121 (2017)

# 第 5 章

## 総括と今後の展望

### 5.1 本研究の総括

本研究ではホモ接合型シリコン太陽電池の高効率化を目指し、印刷技術として NIL 技術によるテクスチャ形成することで表面反射率の低下を検討した。またナノインプリントドテクスチャ構造を形成することによる太陽電池特性へ与える影響について検証した。本研究により、先行研究で報告されているナノインプリントドテクスチャ構造の中で低い表面反射率が得られ、 $J_{sc}$  の上昇が確認された。

#### 第 2 章 ナノインプリントドテクスチャ構造を有するシリコン太陽電池の数値解析

本章では PC1D , ATLAS, DiffractMOD の複数のシミュレータを使用し、ナノインプリントドテクスチャの太陽電池特性へ与える影響や表面反射率などを検証し、従来の反射防止膜を堆積したシリコン太陽電池からの優位性を検討した。

- 1) テクスチャ材料は界面反射を抑制するため高屈折率, 吸収損失を抑制するためワイドバンドギャップ材料が望ましい。
- 2) エッチングによるテクスチャ形成により生じる PN 接合端面積の増大により  $J_0$  は上昇し  $V_{oc}$  は低下した。
- 3) サブミクロンスケールのナノインプリントドテクスチャでは形状に依らず照射光はほぼ直進するという Planar 型と類似した光路で c-Si 内部を伝搬する。一方, ミクロンスケールのナノインプリントドテクスチャでは形状により光路は変化した。したがって, ナノインプリントドテクスチャはミクロンスケールにおいて形状により様々な多重反射が生じるが, サブミクロンスケールでは多重反射の影響はほとんど見られなかった。
- 4) 3次元構造の高さ 200 nm 幅 500 nm のピラミッド構造により  $R_w = 6.53\%$  となり, Si-rich-SiN を 40 nm 挿入することで Si-rich-SiN の吸収損失を考慮して最も反射と吸収による損失が抑制され,  $R_w = 3.98\%$  という低反射率が算出された。

#### 第 3 章 Si-rich-SiN 膜のアニールによる光学特性変化と結合構造変化

本章では挿入膜として提案した Si-rich-SiN がアニールによって光学特性が大きく変化することが確認された。光学特性の一つである屈折率が上昇する原因として膜密度の影響が予想されたが, Si-rich-SiN 膜がアニール温度による光学特性と膜密度を検証したところ, 膜密度だけでは屈折率上昇の説明できないことが明らかとなった。膜密度だけでなく結合状態等を検証することで結合構造の概念図を作製した。

- 1) Si-rich-SiN 屈折率はアニール温度 250°C まで堆積時と同じであったが 400, 650°C とアニール温度が上昇するにつれて大きく上昇した。

- 2) Si-rich-SiN の屈折率上昇の原因は膜密度の上昇だけではなく、Si-Si 結合量の増加も起因していた。
- 3) Si-rich-SiN と SiN<sub>x</sub> は異なる結合モデルとなっているため、アニールによる屈折率上昇に差異が生じた。

#### 第4章 ナノインプリントドテクスチャ構造による低反射率化と太陽電池応用

本章では第2, 3章で検討されたナノインプリントドテクスチャ構造を実際に作製し、低反射率化を目指した。また熱 NIL 技術により ZnO のモスアイパターンを Si-rich-SiN を堆積した c-Si 基板上に形成し太陽電池特性の向上を目指した。

- 1) 熱 NIL では仮焼成条件を制御することでインプリント時間の短縮とサイズエラーが減少した。しかし同時に残膜が増大する問題も生じた。
- 2) パターン部分と残膜部分では屈折率の差異が生じた。残膜部分はパターン部分に比べおよそ 0.2 低い屈折率が算出された。
- 3) ZnO モスアイパターンの形成により表面反射率は低下し、Si-rich-SiN を挿入することでさらに低下した。ナノインプリントドテクスチャ構造では屈折率差による界面反射を抑制することが重要であることが実証された。
- 4) ZnO モスアイパターンを Si-rich-SiN 堆積した c-Si 太陽電池上に形成することで表面反射率の低下から太陽電池特性である  $J_{sc}$  が上昇し、変換効率の上昇につながった。
- 5) 平坦型とエッチングによるテクスチャでは  $J_{02}$  に差異が生じたが、平坦型とナノインプリントドテクスチャ構造では  $J_{01}$  と  $J_{02}$  はほとんど変化しなかったことから、太陽電池の基本構造は変化しないことが示唆された。

c-Si 太陽電池上にナノインプリントドテクスチャ構造を持たせることで表面反射率が低下し、 $J_{sc}$  と変換効率が上昇した。またナノインプリントドテクスチャ構造では  $J_0$  の拡散電流と空乏層領域における再結合は変化しなかった。したがってナノインプリントドテクスチャ構造は c-Si 太陽電池上に作製することで太陽電池の基本構造を変化させずに変換効率向上する技術であることが実証された。

## 5.2 今後の課題と展望

本研究により c-Si 基板上に NIL 技術により形成されたパターンと挿入膜として Si-rich-SiN を形成することで低反射率化が実現され、太陽電池特性である  $J_{sc}$  が大幅に向上した。しかしながら、ナノインプリントドテクスチャにおける課題もいくつか残されている。今後の課題や展望を下記に示す。

### 1) ZnO モスアイパターンの高さ上昇

本研究では Si-rich-SiN を挿入することで  $R_w = 5.21\%$  という低反射率が達成された。しかしエッチングテクスチャより  $V_{oc}$  の向上が見込まれるとしても反射防止膜を堆積したピラミッド型エッチングテクスチャの  $R_w = 2.7\%$  であり、また Si-rich-SiN で吸収損失が生じていることから  $J_{sc}$  が低く見積もられてしまう[1]。本研究ではマスターモールドのパターン高さが  $320 \pm 50$  nm に対し、作製されたモスアイパターンの高さは 100 nm ほどと大きさサイズエラーが生じている。そこでサイズエラーが低下しモスアイパターンの高さを向上することで表面反射率はどのようになるか数値解析を試みた。

図 5.1 に本研究で得られた曲率半径 77 nm の ZnO モスアイパターンと数値解析で得られた実現可能なパターンの表面反射率を示す。数値解析による構造はテクスチャ材料である ZnO の屈折率を波長 605 nm 時に 1.90、パターンの高さを 200 nm、幅を 350 nm、残膜を 40 nm に設計した。図 5.1 より、現在の表面反射率で問題であった短波長領域と 800 nm 以上の長波長領域の高い反射率が低下した。この構造は  $R_w = 2.78\%$  とエッチングテクスチャと同等の反射率にまで低下することが算出された。ZnO の屈折率は管状炉で  $O_2$  流量を制御することで屈折率 1.90 に達することは確認しており、パターン高さは 200 nm とマスターモールドのパターンより低い。また残膜 40 nm は NIL 技術で形成される厚さの一般的な値であることから実現は可能である。第 2 章で述べた値に比べ低い  $R_w$  が算出された理由は、計算に用いたモスアイパターンの曲率半径が 77 nm であり、第 2 章で設計した曲率半径の 250 nm より小さいためである。第 2 章では曲率半径を幅の半分と設計しており、曲率半径変化による  $R_w$  の検証を行っていない。有効媒質近似より、仮想膜中の屈折率変化が曲率半径 77 nm の方が緩やかに変化したことで反射率の低下につながったと推察される。また第 2 章で使用したテクスチャ材料である  $ZrO_2$  と Si-rich-SiN の光学特性を使用し、曲率半径 77 nm のモスアイパターンの表面反射率を算出したところ、 $R_w = 1.00\%$  というさらに低い反射率結果が得られた。

このことから、この構造の重要な要素であるパターン高さ、曲率半径、テクスチャ材料の光学特性をさらに検討することでさらなる極低反射率の実現が期待される。

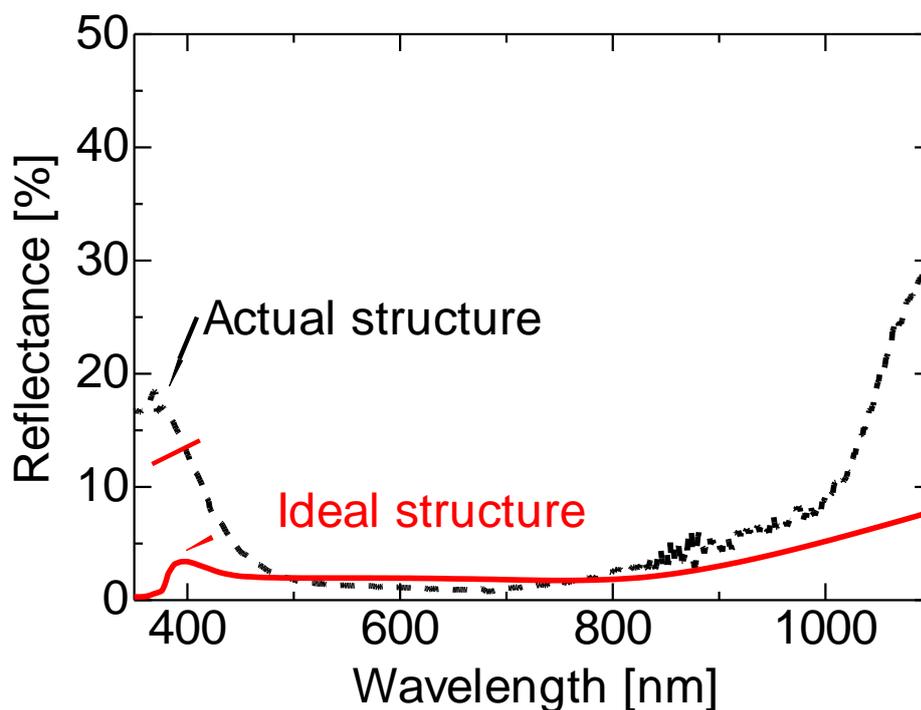


図 5.1 本研究で得られた ZnO モスアイパターンと高さ 200 nm, 残膜 40 nm, 波長 605 nm 時の屈折率 1.90 の ZnO によるパターンの表面反射率.

2) 薄型太陽電池応用におけるナノインプリントドテクスチャ構造のライトトラッピング効果の検証

第 1 章で述べたように, 今後の c-Si 太陽電池の基板厚は 200  $\mu\text{m}$  以上の膜厚から薄くなることが予想される. 薄型化することによって必要となるシリコン原料の量も少なり材料コストを削減することができる. しかしながら, シリコンの吸収係数は太陽電池に应用されている他の材料に比べ高い値とは言えない. これはシリコンのバンド構造が直接遷移型ではなく間接遷移型であることに起因する. 薄型太陽電池の場合, 光を効果的に吸収するためにテクスチャ構造による反射損失の抑制だけでなく, 光路長を増大させ効果的に光吸収を行うライトトラッピング効果が必要となる. 厚膜の基板では受光面にのみテクスチャが形成されていたが, 薄型太陽電池では裏面にもテクスチャ形成を行うことで裏面から光が放出されず, さらに内部へ反射することで光を閉じ込めることが可能となる. 第 2 章で述べたが, 今回得られた結果では最適なテクスチャは 200/500 nm のピラミッドテクスチャである. サブミクロンスケールのテクスチャにおいて光は吸収波長より小さいため, 多重反射が引き起こされず光はほぼ直進する. 裏面にも同様にサブミクロンスケールのテクスチャを形成したならば, 光は裏面から透過してしまう. そのため, 裏面のテクスチャサイズはミクロンスケールが望ましいと考えている.

薄型太陽電池の場合, ライトトラッピング効果の指標として Lambertian limit

と呼ばれる指標が用いられている。これは何も加工していない場合、光は直進し基板内部を通過し裏面から透過する。しかし裏面を加工することでライトトラッピング効果として内部での光路が増大する。このとき、何も加工していない場合に比べ光路は  $4n^2$  増大する。ここで  $n$  は基板の屈折率を表す。この値を利用し、内部吸収を下記のような式として利用することができる。

$$A(\lambda) = \frac{4n^2\alpha(\lambda)d}{1+4n^2\alpha(\lambda)d} \quad (5.1)$$

ここで  $A(\lambda)$  は内部吸収、 $\alpha(\lambda)$  は単波長における吸収係数、 $d$  は基板厚を表す。(5.1) 式を変形することで下記の式が得られる。

$$A(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{\alpha(\lambda) + \frac{1}{4n^2d}} \quad (5.2)$$

(5.2) 式を利用することで実測値である EQE と比較しライトトラッピング効果の指標とされている [2-3]。ここでライトトラッピング効果を表すために PC1D による膜厚  $300 \mu\text{m}$  と  $5 \mu\text{m}$  の c-Si 基板における Internal reflectance ( $R_{\text{int}}$ , 内部反射) の値変化を図 5.2 に示す。通常の裏面内部反射の値は 70% としているが、100% にした結果を示す。裏面内部反射 100% という事は裏面から光が全く透過しないことを意味する。また Lambertian limit との比較がわかりやすいように表面反射率の値は 0% とした。

図 5.2 (上) より、膜厚  $300 \mu\text{m}$  では波長  $1000 \text{ nm}$  以上で裏面の内部反射の違いから差異が生じた。図 5.2 (下) より、膜厚  $5 \mu\text{m}$  では波長  $500 \text{ nm}$  以上という広い波長領域において差異が生じた。 $350$  から  $1100 \text{ nm}$  の波長領域における内部反射における差異は膜厚  $5 \mu\text{m}$  の方が大きいことがわかる。それ故に膜厚が薄いほどライトトラッピング効果を持たせることが重要になる。

したがってナノインプリントドテクスチャを薄膜基板の裏面に形成することで表面反射だけでなく、透過率も検証することでナノインプリントドテクスチャのライトトラッピング効果を検証することができ、薄膜太陽電池への応用が期待される。

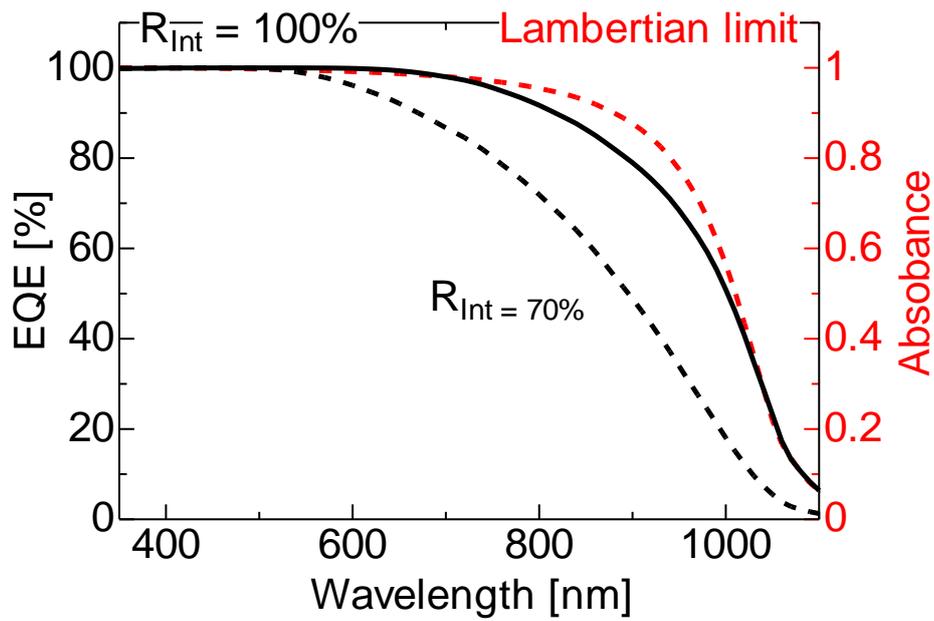
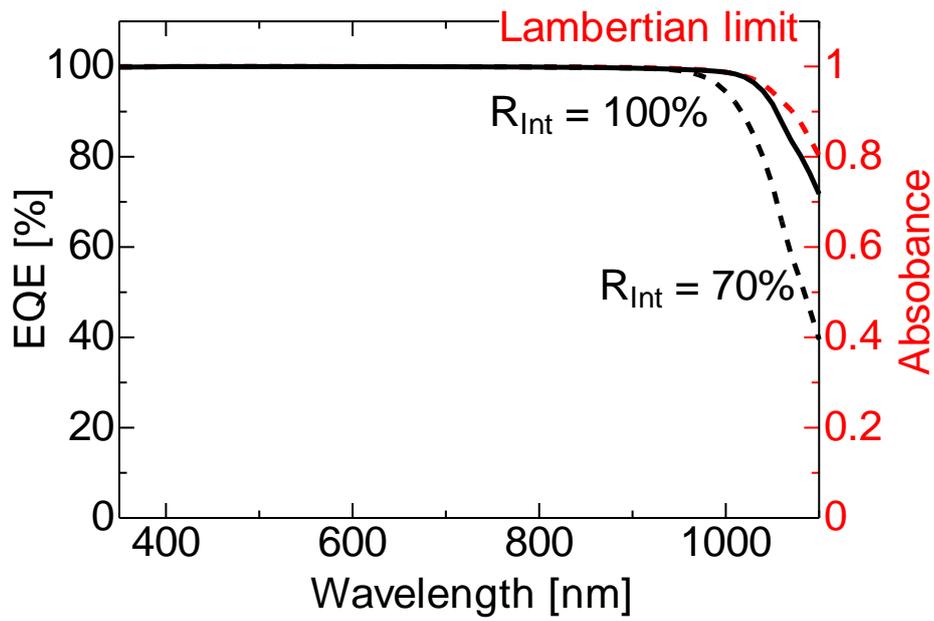


図 5.2 PC1D による EQE の内部反射 ( $R_{Int}$ ) の影響と Lambertian limit の比較,  
 (上) 膜厚 300  $\mu\text{m}$ , (下) 膜厚 5  $\mu\text{m}$ .

### 3) c-Si 太陽電池用の最適なテクスチャ材料の創製

本研究で検討したテクスチャ材料は  $\text{ZnO}$  と  $\text{ZrO}_2$  である。テクスチャ材料と基板である c-Si との屈折率差から界面反射が増大するため改善方法として Si-rich-SiN を検証した。しかしながら Si-rich-SiN 膜は屈折率が増大するにつれて光の吸収率も増大する。また Si-rich-SiN はパッシベーション効果を持つことで知られているが堆積方法として真空プロセスである PE-CVD が用いられている。したがって本研究で検討した Si-rich-SiN は吸収損失が生じ、PE-CVD により高コスト化に繋がる。それらを踏まえて、下記の条件を持つ材料の創製が必要である。

- 基板である c-Si と同等の屈折率
- バンドギャップとして 4 eV 以上有する
- 表面再結合速度 10 cm/s 以下のパッシベーション効果を持つ
- 塗布法、印刷法での堆積が可能

上記の材料を用いたパターンが形成されることで挿入膜を必要としないナノインプリントドテクスチャ構造の作製が可能となり、さらなる高効率化が期待される。

### 4) ナノインプリントドテクスチャ構造の照射角度依存における検討

一般的な太陽電池の表面反射率測定は直達光を想定した測定が行われている。しかし実際の太陽電池モジュールで利用される際には追尾型でない限り、設置時に固定されるため太陽光の照射角度は時間によって変化する。したがって直達光だけでなく、照射角度が変化した時の表面反射率についても検討する必要がある。特にナノインプリントドテクスチャ構造では基板との屈折率差による界面反射が生じるため、照射角度を変化することで界面反射にも影響が出ることが予測される。照射角度による検討を行うことでナノインプリントドテクスチャの直達光では生じなかった問題を提起し、より実用的な太陽電池として検討することができる。

### 5) モジュール化を目的としたナノインプリントドテクスチャ構造太陽電池の検証

c-Si 太陽電池はセル単体での使用は行われておらず、複数のセルを組み合わせたモジュールが市販されている。しかしながらモジュールの場合、複数のセルを組み合わせただけでなく周囲の環境へ耐性を持たせるため図 5.3 のような構造となっている。受光面は空気に曝されておらず強化処理した白板ガラスと封止剤としてエチレン酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) が使用されている。したがって商業化を目的とした場合、これらの材料が用いている前提で低反射率が実現できるかを検証する必要がある。またモジュール化で用いられている EVA 封止剤は波長 400 nm 以下の光を吸収するため、短波長領域における吸収損失が生じる [4]。その結果、短波長領域ではモジュール前の EQE に比べ大幅に低下することが知られている [5]。モジュール化することで Si-rich-SiN やテクスチャ材料における吸収損失が太陽電池特性へ与える影響が小さくなり、エッチングテクスチャと同等の  $J_{sc}$  が期待される。

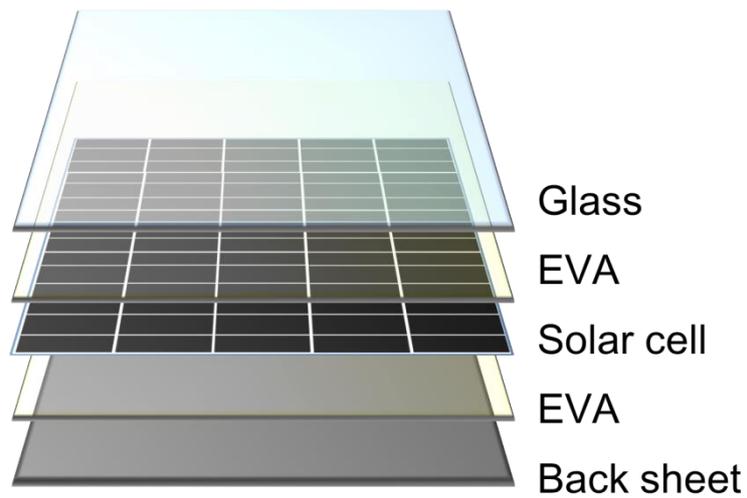


図 5.3 太陽電池モジュールの断面図.

以上の課題を解決することでさらなる太陽電池特性の向上や商業化した際の影響を予測することができる。また受光面にサブミクロンサイズのテクスチャ、裏面にミクロンサイズのテクスチャを形成することで太陽電池基板である  $c\text{-Si}$  の基板厚を薄くした薄型太陽電池への応用が期待される。

## 参考文献

- [1] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, and M. Lemiti, *Sol. Energy Mater. So. Cells* **90**, 2319 (2006)
- [2] M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **10**, 235 (2002)
- [3] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, I. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 213902 (2015)
- [4] N. E. Powekk, B. K. Hwang, A. W. Norris, B. M. Kentola, G. Beaucame, and K. R. McIntosh, *Proc. 35<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 2010, p. 2791
- [5] 小長井誠, 山口真史, 近藤道雄, “太陽電池の基礎と応用”, 培風館 (2010)

# 付録 A

## Photon flux の算出

本文中で  $R_w$  の算出として Photon flux を使用した。ここでは Photon flux について説明する。

太陽光として知られる AM1.5 スペクトルを図 A.1 に示す。AM1.5 の縦軸は光強度である。ここで導出する Photon flux は単位面積当たりの光子の数である。光強度として見た場合、波長 500 nm 付近で最も強度は高い。しかしながら光は波長が短くなるほどエネルギーは高くなるため、光子数が少なくても高いエネルギーを示す。太陽電池の場合、光強度ではなく光子から電子に変換するため光子数が重要となる。光強度で見た場合は波長 500 nm が高いが、Photon flux で見た場合は波長 700 nm が高くなっていることがわかる。そのため波長 700 nm 付近の表面反射率を低く抑えることが重要となる。

太陽光の光強度から Photon flux への算出は下記の式を用いる。

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda}$$
$$Photon\ flux = \frac{E(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (A.1)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光速、 $I(\lambda)$  は AM1.5 の光強度を表す

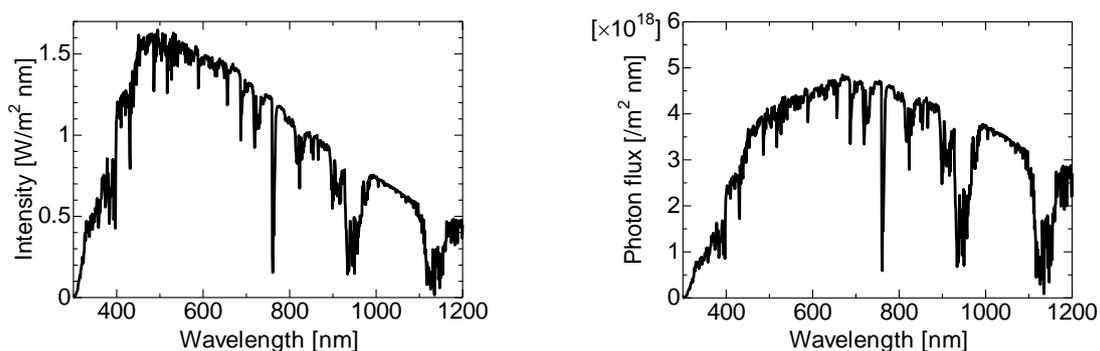


図 A.1 AM1.5 の光強度スペクトルと Photon flux.

# 付録 B

## Si-rich-SiN の

## アニールによるパッシベーション効果

### B.1 諸言

SiN 膜は c-Si において良質なパッシベーション膜として知られている。しかしながら、第 3 章より SiN 膜は高温アニールすることで H 脱離が発生したことで、SiN 膜のパッシベーション効果の低下が予想される。

太陽電池を含めた電子デバイスは熱処理の工程を行うことが多い。太陽電池では電極と基板のオーミック接触するための熱処理やスクリーン印刷を使った銀ペーストによる反射防止膜を貫通させ基板と接触させる焼成貫通 (ファイヤースルー) 処理が存在する。そこで Si-rich-SiN 膜の熱処理によるキャリアライフタイムの測定を行い、パッシベーション効果について検討した。

### B.2 アニール温度変化によるキャリアライフタイム

本研究使用した基板は抵抗値  $2.76 \Omega\text{cm}$  の P 型 Fz 法による c-Si 基板を使用した。使用した Si-rich-SiN の堆積条件を表 B.1 に示す。Si-rich-SiN は PE-CVD にて基板の両面に堆積した。測定方法はマイクロ波光導電減衰法 ( $\mu$ -PCD) (WT1000B, SEMILAB) で行った。

図 B.1 にアニール温度変化による Si-rich-SiN のキャリアライフタイムを示す。アニール温度 250, 400°C において高いキャリアライフタイムを示した。しかしながら、アニール温度 650°C では堆積温度によらず急激にキャリアライフタイムが低下した。本研究ではアニール温度 400°C において最も高いキャリアライフタイムを示した。アニール温度 400°C では屈折率の上昇も小さく、膜中の H が若干脱離した状態である。アニール温度 650°C において劇的にキャリアライフタイムが低下した原因として H が脱離したことであると推察される。

図 B.2 に二次イオン質量分析法 (SIMS) による 1.2H の深さ方向プロファイルを示す。Si-rich-SiN 膜中の 1.2H はアニール前とアニール温度 250°C ではほとんど変化が見られず、400°C では若干低下し 650°C では大幅に低下した。この結果は第 3 章の FT-IR と類似した結果である。またアニール温度 650°C では Si-rich-SiN と c-Si の界面付近で 1.2H の局所的に増加した。しかしながらキャリアライフタイムが低下していることから、界面付近での 1.2H は c-Si 表面のダングリングボンド終端に対して影響して

いないことが示唆された。

したがって、挿入膜として Si-rich-SiN を使用する場合アニール温度 400°C で行うことで屈折率上昇の抑制とパッシベーション化の両方を持たせることができると示唆された。

表 B.1 Si-rich-SiN の堆積条件

	SiH <sub>4</sub> [sccm]	NH <sub>3</sub> [sccm]	N <sub>2</sub> [sccm]	Pressure [Pa]	RF [W]	Temp. [°C]
Si-rich-SiN (200°C)	100	15	0	60	50	200
Si-rich-SiN (350°C)						350

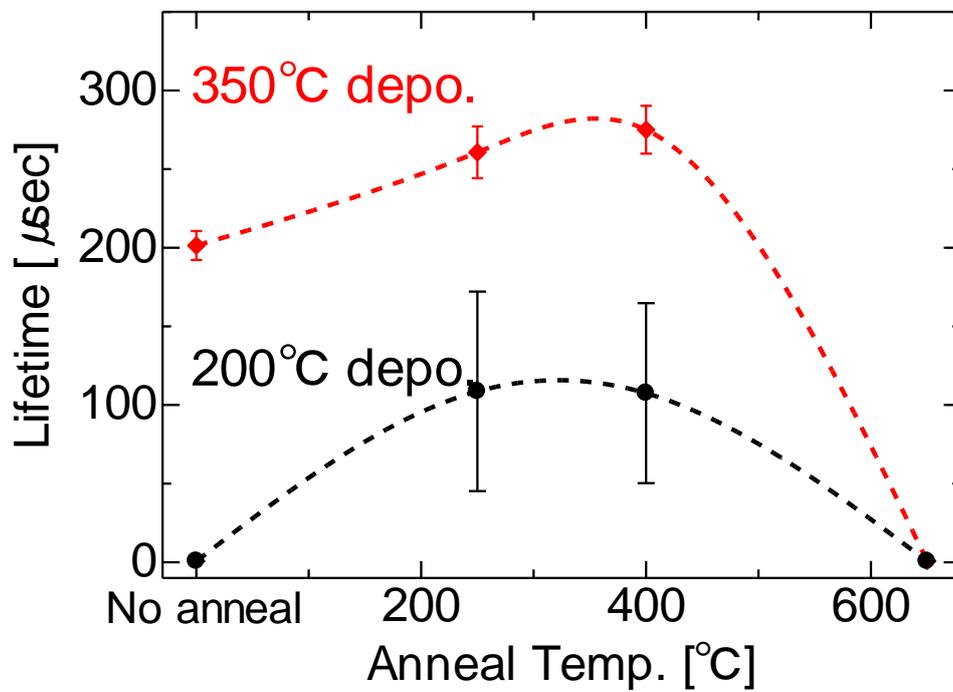


図 B.1 アニール温度変化による Si-rich-SiN のキャリアライフタイム。

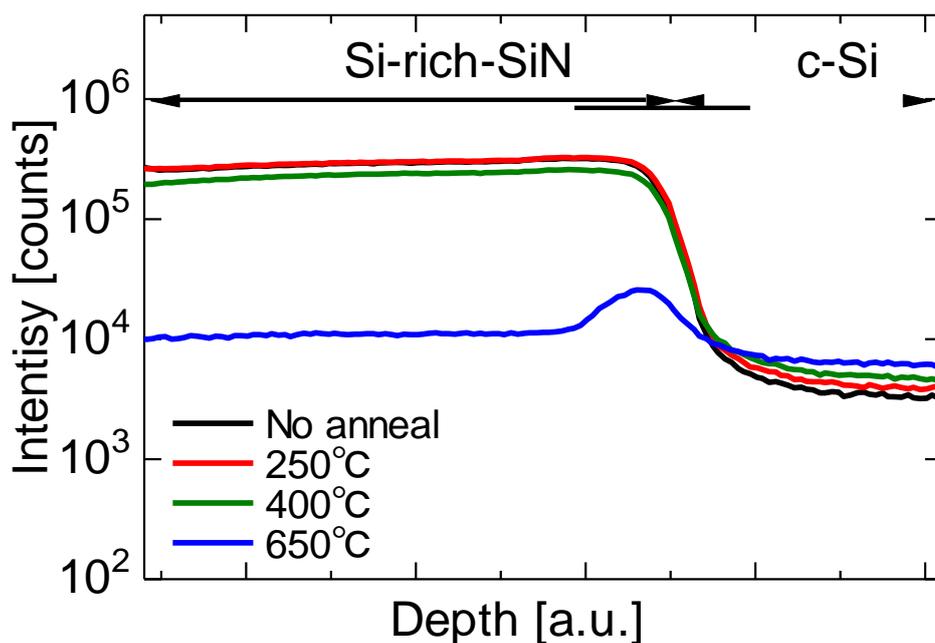


図 B.2 アニール温度変化による 1.2H の Si-rich-SiN/c-Si の SIMS プロファイル.

### B.3 ファイヤースルーのキャリアライフタイムへの影響

第 4 章で述べたが、両面コンタクト型太陽電池の場合は RTA (急速加熱) 炉を用いた Ag ペーストのファイヤースルー工程が必要となる. ここではファイヤースルー条件による Si-rich-SiN のパッシベーション効果への影響を検証した. 同時に表 B.2 で示した堆積温度  $350^{\circ}\text{C}$  の条件を使用し,  $\text{NH}_3$  流量を変化した際のキャリアライフタイムも検証した. ファイヤースルー条件は昇温時間 30 sec で最高温度  $809^{\circ}\text{C}$ , 最高温度到達直後に自然冷却である.

図 B.3 にファイヤースルー前のキャリアライフタイムは平均  $150 \mu\text{s}$  以上である.  $\text{NH}_3$  流量が 30 sccm 以下ではキャリアライフタイムは 0 に近い値であった. 第 3 章で報告した Si-rich-SiN の屈折率もまたファイヤースルー条件とアニール温度  $650^{\circ}\text{C}$  では同等の値となったことから, 本研究で求めたファイヤースルー条件はアニール温度  $650^{\circ}\text{C}$  と同等の効果を持つため付録 B.2 で述べた結果と同等になったと推察される.  $\text{NH}_3$  流量 40 sccm 以上では若干ではあるがキャリアライフタイムの低下が改善された. したがって,  $\text{NH}_3$  流量を多くすることでファイヤースルーによるパッシベーション効果の維持が期待される.

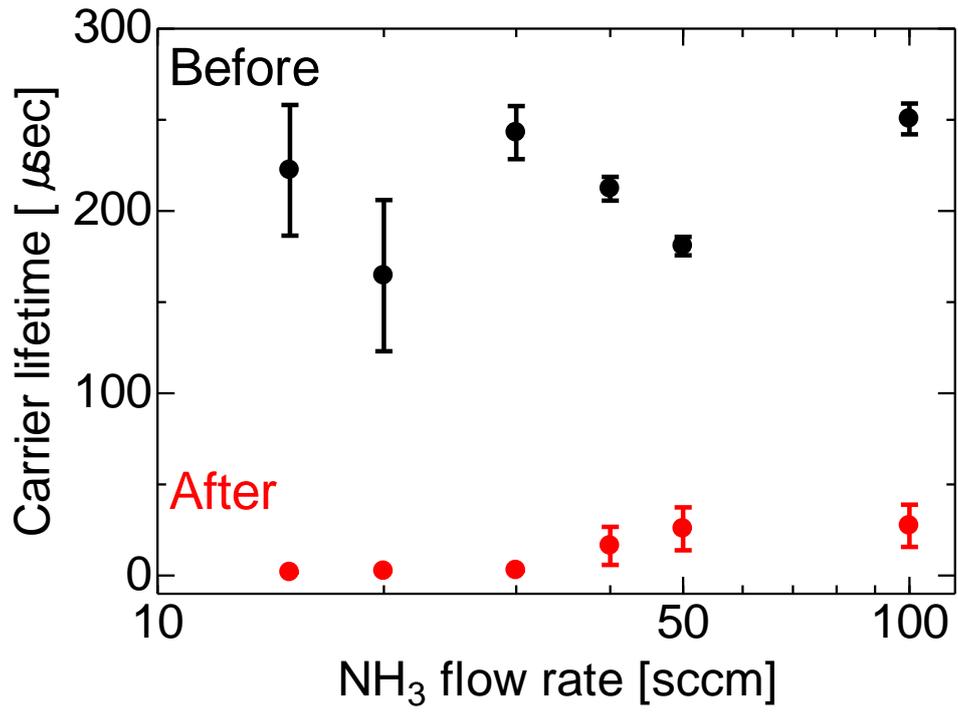


図 B.3 NH<sub>3</sub> 流量を変化した Si-rich-SiN のファイヤースルー前後によるキャリアライフタイム変化.

# 付録 C

## PC1D シミュレータのパラメータ

4.5 節で使用した PC1D シミュレータのパラメータを下記に示す.

---

Substrate (p-type Si)		
Thickness		300 $\mu\text{m}$
Carrier concentration		$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Carrier lifetime		600 $\mu\text{s}$
n <sup>+</sup> layer (Emitter)		
Carrier concentration		$1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
Surface recombination velocity		
Hole		$1 \times 10^6 \text{ cm/s}$
Electron		$1 \times 10^6 \text{ cm/s}$
Rear recombination velocity		
Hole		$1 \times 10^4 \text{ cm/s}$
Electron		$1 \times 10^4 \text{ cm/s}$

---

## 研究業績

### I. 投稿論文

- 1) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Tatsuki Honda, Yunjiang Jiang, and Yukiharu Uraoka, “Numerical analysis of monocrystalline silicon solar cells with fine nanoimprinted textured surface”, Japanese Journal of Applied Physics **56**, 022301 (2017)
- 2) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Nanoimprint-textured with Si-rich-SiN for low surface reflectance of crystalline silicon solar cells”, Japanese Journal of Applied Physics (submitted)

### Conference proceedings

- 1) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Yukiharu Uraoka, "Light trapping effect of nanoimprint-textured crystalline silicon solar cells", 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (39<sup>th</sup> IEEE-PVSC), 1310-1313 (2013)
- 2) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Yukiharu Uraoka, "SIZE OPTIMIZATION OF NANOIMPRINTED-TEXTURE ON CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL BY THREE DIMENSIONAL SIMULATION", 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC 2014), 1053-1055 (2014)

## II. 学会発表

### 国際学会

- 1) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, and Yukiharu Uraoka, "Light-Trapping Properties of Nanoimprinted-Textured Silicon Solar Cells with Inorganic Materials", The 2013 International Device Physics Young Scientist Symposium (IDYS 2013), Nara, Japan. March (2013)
- 2) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, and Yukiharu Uraoka, "Numerical Analysis of Light-Trapping Structure in Nanoimprinted-Textured Silicon Solar Cells", The 2013 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK 2013), Osaka, Japan, June (2013)
- 3) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, and Yukiharu Uraoka, "Light Trapping Effect of Nanoimprinted-Textured Crystalline Silicon Solar Cells", 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (39th IEEE-PVSC), Tampa, America, June (2013)
- 4) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Yunjiang Jiang, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Numerical Analysis of Submicron Size Texture on Crystalline Silicon Solar Cells Performances", The 23rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-23), Taipei, Taiwan, October (2013)
- 5) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Yunjiang Jiang, Masahiro Horita and Yukiharu Uraoka, "Size Optimization of Nanoimprinted-Texture on Crystalline Silicon Solar Cell by Three Dimensional Simulation", 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU-PVSEC 2014), Amsterdam, The Netherlands, September (2014)
- 6) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Tatsuki Honda, Yunjiang Jiang, Masahiro Horita and Yukiharu Uraoka, "Surface Reflectance on Nanoimprinted-Texture on Crystalline Silicon Solar Cells", The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), Kyoto, Japan, November (2014)

- 7) Seiya Yoshinaga, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, “Nanoimprint-Textured Crystalline Silicon Solar Cells with Si-rich-SiN Layer for Low Surface Reflectance”, The 26<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26), Singapore, October (2016)

## 国内学会

- 1) 吉永征矢, 石河泰明, 荒木慎司, 浦岡行治, "ナノインプリントによる表面テクスチャ構造を有した Si 太陽電池の光散乱シミュレーション", 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 3 月 (2013)
- 2) 吉永征矢, 石河泰明, 西城理志, 荒木慎司, 堀田昌宏, 浦岡行治, "プリントドテクスチャ太陽電池のテクスチャ効果シミュレーション", 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 石川県立音楽堂, 5 月 (2013)
- 3) 吉永征矢, 石河泰明, 荒木慎司, 姜雲建, 堀田昌宏, 浦岡行治, "サブミクロンサイズのナノインプリントテクスチャにおける光反射シミュレーション", 2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 9 月 (2013)
- 4) 吉永征矢, 石河泰明, 荒木慎司, 本多竜規, 姜雲建, 堀田昌宏, 浦岡行治, "サブミクロンサイズのナノインプリントテクスチャにおける光反射シミュレーション", 第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 宮崎観光ホテル, 7 月 (2014)
- 5) 吉永征矢, 石河泰明, 荒木慎司, 本多竜規, 姜雲建, 堀田昌宏, 浦岡行治, "シリコン太陽電池に利用するナノインプリントドテクスチャ構造の最適化", 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 9 月 (2014)
- 6) 吉永征矢, 石河泰明, 姜雲建, 浦岡行治, “高効率太陽電池に向けたナノインプリント技術によるテクスチャ構造の表面反射率の検証”, 第 13 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, アオーレ長岡, 5 月 (2016)
- 7) 吉永征矢, 石河泰明, 姜雲建, 浦岡行治, “ナノインプリントドテクスチャ構造を有する高効率太陽電池に向けた Si-rich-SiN のアニール温度による影響”, 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 9 月 (2016)

## 謝辞

本研究は多くの方のご協力の下で行うことができました。最後に簡単にではございますが支えてくださった皆様に感謝の辞を述べさせていただきたいと思えます。

本研究に行うにあたり御指導，御鞭撻を頂きました主指導教員である浦岡行治教授に深く御礼申し上げます。また国内だけでなく国外で開催される多くの学会に参加させていただき大変貴重な経験をさせていただきました。石河泰明准教授には研究における様々な質問に対し適切な御指導をしていただきました。また研究に対する取り組みなど学生としての在り方など研究以外の御助言と激励をいただきました。生活面でも気にかけていただき 5 年間大きな病にもならず無事に過ごすことができました。

情報機能素子科学研究室の堀田昌宏助教（現 京都大学大学院工学研究科特定助教），上沼睦典助教，藤井茉実助教，Juan Paolo Soria Berumundo 特任助教，渡壁明雄氏，川平博敏氏には実験環境の整備や装置の点検などを整えていただいたことにより，快適に実験を行うことができました。この場を借りて感謝申し上げます。

凝縮系物性科学研究室の大門寛教授，光情報分子化学研究室の中嶋琢也准教授には副指導教員として中間審査会や個別審査で多方面からの御助言を頂き研究をさらに発展させることができました。

微細素子科学研究室冬木隆教授には太陽電池作製のため必要な装置を御提供いただきました。同研究室卒業生の西村英紀氏をはじめとした微細素子科学研究室の皆様には太陽電池作製において多くの助言をしていただき，また装置の使い方を指導していただきました。改めて御礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室の秘書の森田友紀子氏，高尾布由子氏には学会をはじめ多くの諸手続きについてサポートしていただいたことで，学会や研究に打ち込むことができました。

同研究室の卒業生の西城理志氏，土江貴洋氏には多くの助言や研究に必要なことを学ばせていただきました。卒業生の吉嗣晃治氏と浦川哲氏には研究生活だけでなく私生活でも大変お世話になりました。5 年間共に過ごした荒木慎司氏，長田至弘氏，何超氏，門圭佑氏，鍋坂恭平氏，菱谷大輔氏には研究活動以外においても多大なご協力，精神的に支えていただきました。PV グループの姜雲建氏，内山俊祐氏，來福至氏，河村祐亮氏，野口一輝氏，張松氏，大島拓也氏，中井雄也氏には週報や日々の実験だけでなく，グループで活動するイベントでは多大なる御協力をいただきました。

その他同研究室の後輩の学生には学生生活を送る上で大変有意義な時間を過ごすことができました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

最後に，5 年間を通して精神的，経済的に支えとなってくれた両親と家族に心から感謝を申し上げ，謝辞の結びとさせていただきます。