

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成21年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

佐藤 真一

兵庫県立大学大学院工学研究科・教授

界面局所制御による光・キャリアの完全利用

§1. 研究実施体制

(1)「県立大」グループ(兵庫県立大学)

- ① 研究代表者:佐藤 真一 (兵庫県立大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・界面パッシベーションの物理モデルの構築
 - ・界面特性の電氣的評価
 - ・反射防止構造の開発

(2)「明治大」グループ(明治大学)

- ① 主たる共同研究者:小椋 厚志 (明治大学理工学部、教授)
- ② 研究項目
 - ・新規パッシベーション材料の探索
 - ・結晶・パッシベーション膜界面の構造評価

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

2.1 界面パッシベーションの物理モデルの構築

アモルファス水素化窒化シリコン(a-SiN_x:H)およびアモルファス酸化アルミニウム(AI₂O₃)をモデル材料とし、製膜条件や熱処理と界面パッシベーションの関係について検討を行った。a-SiN_x:H 膜では、屈折率(組成比)を制御することで実効固定電荷(Q_{eff})はほぼ一定でありながら界面トラップ密度を1桁以上変化させうる条件を見出し、界面トラップ密度(D_{it})と最大界面再結合速度(SRV)の関係について検討を行った。図1に示すように、D_{it}が10¹¹[cm⁻²eV⁻¹]付近で、D_{it}とSRVの関係が大きく変化しているが、これが本質的なものなのか、今後より低い、あるいはより高いD_{it}領域でのデータを蓄積することでより詳細な検討を進める。

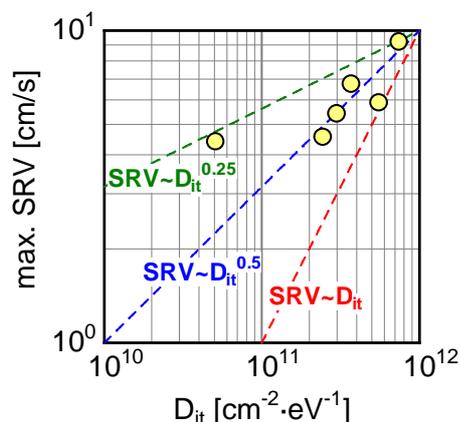


図1 界面トラップ密度と最大再結合速度の関係(a-SiN_x:H 膜、製膜温度 400°C Max LT ~ 5.7msec)

AI₂O₃ 膜は現在非常に注目を集めており、様々な製膜方法での報告が為されているが、熱処理によりパッシベーション効果が劇的に改善される点が共通している。殆どの製膜方法では製膜時に加熱をしているため、製膜時にも熱処理効果が含まれてしまう。結果として、熱処理効果そのものを明確化することは困難である。そこで本研究では、製膜時の熱処理効果を除去するために、酸素源にオゾンを使用することで室温製膜を可能とした。室温製膜試料と加熱製膜試料、熱処理前後の比較等を実施し、熱処理効果の詳細な検討を行った。図2に熱処理前後のD_{it}とQ_{eff}を示す。膜厚が10nmの試料の場合、製膜直後は正の実効固定電荷であったものが、熱処理により負の実効固定電荷へと大きく変化している。他の結果等と合わせて検討した結果、熱処理により界面ダイポールの形成が促進された結果と考えられる。ダイポール以外にも膜中固定電荷も存在することが示唆された。

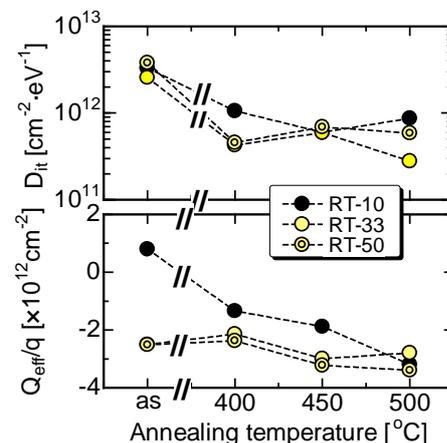


図2 界面トラップ密度および実効固定電荷に及ぼす熱処理温度の影響(室温製膜、大気中、60min)

標準的な結晶シリコン太陽電池の裏面は Al-BSF 構造となっている。この一部を AI₂O₃ 膜を置き換えた太陽電池を試作し、裏面パッシベーションの効果について検討を行った。標準太陽電池に比べて若干ではあるが開放電圧の上昇が確認された。一方、短絡電流密度は標準太陽電池よりも減少したが、現段階での AI₂O₃ 導入太陽電池の構造に問題があり、構造の最適化をすることで短絡電流密度の向上も期待出来ることを確認した。

標準的な結晶シリコン太陽電池の裏面は Al-BSF 構造となっている。この一部を AI₂O₃ 膜を置き換えた太陽電池を試作し、裏面パッシベーションの効果について検討を行った。標準太陽電池に比べて若干ではあるが開放電圧の上昇が確認された。一方、短絡電流密度は標準太陽電池よりも減少したが、現段階での AI₂O₃ 導入太陽電池の構造に問題があり、構造の最適化をすることで短絡電流密度の向上も期待出来ることを確認した。

2.2 新規パッシベーション膜の探索

界面制御に関する探索の一環として、室温で製膜した AI₂O₃ に熱処理を加えてパッシベーション

効果が向上する物理的背景を詳細に評価し、Al-Si-O 結合が自己整合的に界面の SiO₂ 層と AlO_x 層に分離することで、D_{it}が減少し、SiO₂/AlO_x 界面に生じたダイポールが電界効果をもたらすことを突き止めた。

スパッタ装置の立ち上げを完了し、4 インチ基板上に Al₂O₃ を堆積し、一定のパッシベーション効果が得られる結果を確認した。水素ラジカル銃を導入し、界面制御の検討を開始して、Si/SiO₂ 系で一定の効果を確認した。さらに、コンビナトリアル手法により YZT の構成要素およびアルミナへの元素添加による材料探索を行い、実効固定電荷の最大値がそれぞれ、ZrO₂(85%)–Y₂O₃(15%)の $-7.8 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ および ZrO₂ (80%)–Al₂O₃(20%)の $-5.8 \times 10^{12} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ であることを確認した(図3)。また、最大固定電荷を示した ZrO₂(80%)–Al₂O₃(20%)で追加熱処理による SRV の変化を確認した(図3)。

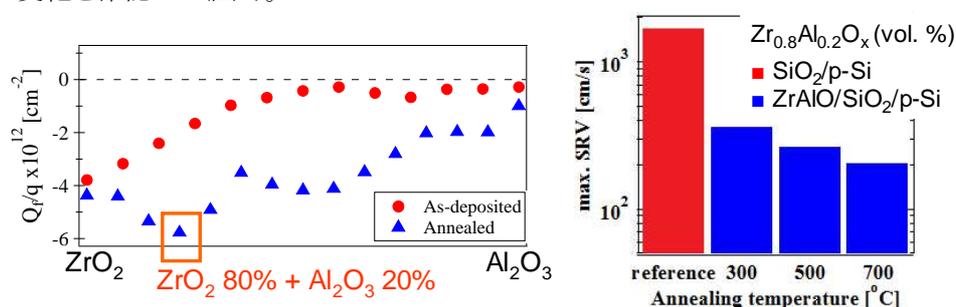


図3 Zr₂O₃/Al₂O₃における熱処理前後の Q_{eff} と ZrO₂(80%)–Al₂O₃(20%)の SRV の変化

結晶–パッシベーション膜界面の構造評価では、TEM、XPS 等の評価手法を駆使して、室温で製膜した AlO_x に熱処理を加えることで、Al-Si-O 結合が自己整合的に界面の SiO₂ 層と AlO_x 層に分離することで、界面準位が減少し、SiO₂/AlO_x 界面に生じたダイポールが電界効果をもたらすことを突き止めるなど、評価の手法を概ね確立した(図4)。

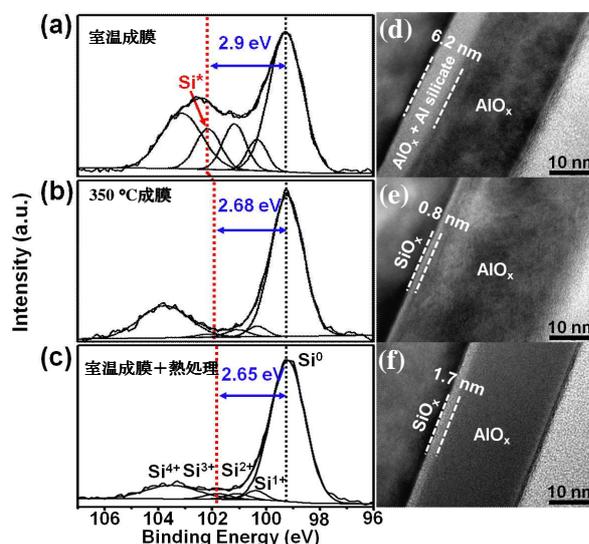


図4 種々の製法による ALD-AlO_x/Si 界面構造

2.3 二層膜による反射防止

二層パッシベーションを想定した反射防止構造とランダムピラミッド構造を組み合わせ、実効反射率 1.3%と極めて低い反射防止構造を実現した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

1. T. Tachibana, T. Sameshima, Y. Iwashita, Y. Kiyota, T. Chikyow, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, A. Ogura, “Material Research on High Quality Passivation Layers with Controlled Fixed Charge for Crystalline Silicon Solar Cells”, JJAP, 50 (2011) 04DP09 (DOI: 10.1143 /JJAP.50.04DP09). 2011.4
2. K. Arafune, S. Miki, R. Matsutani, J. Hamano, H. Yoshida, T. Tachibana, H.-J. Lee, A. Ogura, Y. Ohshita, S. Satoh, “Surface Recombination of Crystalline Silicon Substrates Passivated by Atomic Layer Deposited AlO_x”, Jpn. J. Applied Physics, vol. 51, No. 4, 2012.4 (in print)
3. H. Lee, T. Tachibana, N. Ikeno, H. Hashiguchi, K. Arafune, H. Yoshida, S. Satoh, T. Chikyow, A. Ogura , “Interface engineering for the passivation of c-Si with O₃-based atomic layer deposited AlO_x for solar cell application”, Appl. Phys. Letter, 2012 (accepted)
4. N. Ikeno, T. Tachibana, H. Lee, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, T. Chikyow, A. Ogura, “Combinatorial synthesis study of passivation layers for crystalline Si photovoltaics”, DRIP proceeding (submitted)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)