

エネルギー高効率利用のための相界面科学
平成25年度採択研究代表者

H27年度 実績報告書

小林 光

国立大学法人 大阪大学 産業科学研究所
教授

相界面制御法による極低反射率の達成と結晶シリコン太陽電池の超高効率化

§ 1. 研究実施体制

(1)「小林」グループ

- ① 研究代表者:小林 光 (大阪大学産業科学研究所、教授)
- ② 研究項目:シリコンナノクリスタル層の物性解明と結晶シリコン太陽電池、及びリチウムイオン電池への応用
 - ・シリコンナノクリスタル層のパッシベーション技術の開発
 - ・裏面バックサーフェスフィールド(BSF)形成の最適化
 - ・多結晶シリコン太陽電池の高性能化
 - ・電着ワイヤーで切断された多結晶シリコンウェーハへの相界面制御法の適用
 - ・シリコンナノパーティクルから作製するリチウムイオン電池負極の特性向上
 - ・シリコンナノパーティクルのサイズ制御による負極特性の向上

(2)「井手」グループ

- ① 主たる共同研究者:井手 大介 ((株)新興製作所、開発部、部長)
- ② 研究項目:シリコンナノクリスタル、シリコンナノパーティクルの形成及び洗浄法の開発と、リチウムイオン電池への応用
 - ・相界面制御法によって形成されたシリコンナノクリスタル層の洗浄技術の開発
 - ・電着固定砥粒法で形成した多結晶シリコンウェーハの極低反射率化
 - ・シリコンナノパーティクルからのリチウムイオン電池負極の形成

(3)「肥後」グループ

- ① 主たる共同研究者:肥後 徹 (日新化成(株)、電子材料営業開発部、取締役 電子材料営業開発部長 兼 テクニカルラボラトリー室長)
- ② 研究項目:シリコンナノクリスタル、シリコンナノパーティクルの粒径制御、及びリチウムイオン電池負極への応用
 - ・シリコンナノクリスタルとシリコンナノパーティクルの形成と粒径制御
 - ・シリコンナノパーティクルのペースト形成及びリチウムイオン電池負極への応用

§ 2. 研究実施の概要

太陽電池の研究では、発電コストを低減する技術の研究開発が最も重要である。その目的の達成のためには、単純構造の太陽電池を単純プロセスで創製して、その高効率化を行うことが有効である。本プロジェクトでは、シリコンを極低反射化する新規技術「相界面制御法」を用いて、反射防止膜すら必要としない単純構造の太陽電池の高効率化技術の研究開発を行っている。相界面制御法では、シリコンウェーハを $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$ 水溶液に浸漬し、そこに白金触媒体を接触させるだけで表面にシリコンナノクリスタル層が形成される結果、反射率が 3% 以下に極低化する。従来技術であるアルカリエッチングによるピラミッドテクスチャーの形成法では処理に 20~30 分を要し、さらに処理後も反射率は 10% 以上であるため、プラズマ CVD 法などを用いて反射防止膜を形成する必要があった。相界面制御法では、非常に早い表面反応を用いるため、極低反射化に要する時間は 30 秒以内である。さらに、ナノクリスタル層の形成反応速度は表面面方位に依存しないため、多結晶シリコンウェーハでも容易に 3% 以下の極低反射化できる。26 年度は、シリコンナノクリスタル層のパッシベーション技術の開発、シリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造に pn 接合を形成する条件の検討を行うことによって単純構造の p 型基板結晶シリコン太陽電池で 19.5~20.1% の高いエネルギー変換効率を得た。また、相界面制御法で形成されるシリコンナノクリスタル層の光学物性を解明するための研究を行った。

相界面制御法で形成したシリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造についてエリプソメリーによる光学測定を行った。その結果、シリコンナノクリスタル層中の空孔率は表面近傍では 90% 以上であり深さと共にほぼ直線的に変化し、平均空孔率は 48% であることが分かった。また、シリコンナノクリスタル層の屈折率と消衰係数はバルクシリコンと大きく異なることが分かった。エリプソメリー測定から求めた空孔率、屈折率、消衰係数を用いて計算した反射率は、実験結果をうまく再現できた。また、計算した消衰係数から、400nm 以下の波長の短波長光はほぼすべてシリコンナノクリスタル層で吸収されることが分かった。この事実は、短波長光に対する量子効率を向上させるためには、シリコンナノクリスタル層での再結合を防止する必要があることを示している。

新規の欠陥消滅法を考案してその処理条件を最適化することによって、少数キャリアライフタイムが格段に向上した。パッシベーション処理なしでは 400nm 以下の短波長光の内部量子効率がほぼゼロであったが、開発したパッシベーション処理を施すことによって内部量子効率が大幅に向上(400nm で約 80%、300nm で約 60%)した。その結果、上述の 19.5~20.1% と高い変換効率を得た。

pn 接合形成後には、表面のリン濃度が高くなりオージェ再結合を起こす。一方、リン濃度を下げすぎると抵抗成分が発生して太陽電池の曲線因子が低下する。表面リン濃度を最適化してオージェ再結合を低減させることによって、短波長光の内部量子効率を向上させた。

シリコン切粉を原料としたシリコンナノ粒子の形成では、その平均結晶粒子径を 10nm 以下まで小さくすることに成功した。また、シリコンナノ粒子の炭素被覆について検討を行った。炭素被覆条件、合剤電極組成、電解液等のパラメータを変化させながら、可逆充放電容量やサイクル特性、クーロン効率などの電極性能の評価を行い、それらの条件の最適化を行った。最適化した条件下では、電流密度が 1800 mA/g での 100 回の充放電サイクル後においても、1500 mAh/g 以上の容量を

示した。また、切粉由来シリコンナノ粒子と黒鉛の複合電極として、シリコン:黒鉛 = 15:85 の混合比で、電極活物質量を $\sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$ 程度まで増やした電極を作製した。作製したシリコン/黒鉛複合負極は、電流密度 500 mA/g で約 380 mAh/g (0.95 mAh/cm^2) の容量を示し、 400 mA/g における 50 サイクル後の容量維持率は約 90%であった。

代表的な原著論文

Daichi Irishika, Kentaro Imamura, and Hikaru Kobayashi, "Ultralow reflectivity surfaces by formation of nanocrystalline Si layer for crystalline Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, pp.1-6, 2015

Kentaro Imamura, Takaaki Nonaka, Daichi Irishika, and Hikaru Kobayashi, "Ultralow Reflectivity and Light Trapping for Crystalline Si Solar Cells by Use of Surface Structure Chemical Transfer Method on Pyramidal Textured Surfaces", *ECS Solid State Letters*, vol. 4, No. 12, pp. Q63-Q65, 2015

Kentaro Imamura, Takaaki Nonaka, Yuya Onitsuka, Daichi Irishika, and Hikaru Kobayashi, Light trapping of crystalline Si solar cells by use of nanocrystalline Si layer plus pyramidal texture, *Applied Surface Science*, in press.