

小林 光

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

結晶シリコン太陽電池は、市販太陽電池の約 90%を占める重要な太陽電池である。結晶シリコン平坦面の反射率は 30~50%と高く、太陽電池の高効率化には反射率の低減が必須である。単結晶シリコン表面を低反射化するには、KOH 等の強アルカリ性水溶液でシリコンを異方性エッチングしてピラミッド構造を形成する方法が一般的に用いられているが、2 回反射する光や低入射角で入射して反射した光はシリコンから出射するために、反射率は 10%以上と十分に低くない。したがって、プラズマ CVD 法を用いて反射防止膜が形成されるが、装置が高価でさらにスループットが低いために、太陽電池の高コスト化の一因となっている。本プロジェクトでは、相界面制御法という独自のシリコンの極低反射化技術を開発して、結晶シリコン太陽電池の高効率化を行った。相界面制御法では、 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$ 水溶液に浸漬したシリコンに白金触媒体を接触させることによってシリコンにホールが注入され、そのホールを用いて HF がシリコンを不均一に溶解してシリコンナノクリスタル層が形成される。光学的測定と透過型電子顕微鏡による測定の結果、空孔率が表面から深さと共に直線的に減少することが分かっている。したがって、シリコンナノクリスタル層の屈折率は表面近傍では空気の 1 に近い 1.4 であり、それが深さとともにほぼ直線的に増加するため、2~3%以下の極低反射率が得られる。相界面制御法で形成したシリコンナノクリスタル層は莫大な表面積を持つために、効果的なパッシベーション処理を施さなければ、光生成したホールと電子がシリコンダングリングボンド等の表面欠陥準位で再結合して消滅する。本プロジェクトでは、シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーション法として、リンケイ酸ガラス (PSG) をナノクリスタル層上に堆積してその後 900°C 程度で加熱する方法を開発した。加熱処理によって、PSG が軟化・融解してシリコンナノクリスタル層中の隙間に入り込み、界面準位密度の低い SiO_2/Si 構造が形成されることによって、シリコンナノクリスタル層がパッシベーションされる。この方法によって、シリコンナノクリスタル層の表面パッシベーションが行われると共に、シリコン中で光生成した電子とホールを分離するための pn 接合が形成されるため、全く無駄のない方法である。シリコンナノクリスタル層が効果的にパッシベーションされた結果、低波長領域での量子効率、例えば波長 400nm の入射光に対する量子効率がほとんど零から 82%に向上した。400nm 以下の波長の光は、ほとんどすべてシリコンナノクリスタル層で吸収されることをエリプソメトリー解析から見出しており、短波長光の量子効率が向上したことは、シリコンナノクリスタル層が効果的にパッシベーションされたことを示している。光電子分光法を用いた価電子帯スペクトルの観測から、シリコンナノクリスタル層の価電子帯は表面方向でそのエネルギーが低下することが分かっている。一方、伝導帯のエネルギーは位置にほとんど依存せずほぼフラットである。したがって、シリコンナノクリスタル層中で光生成したホールはバルク側に、電子は表面側に移動してスムーズに電荷分離されるために、再結合が起こらず、シリコンナノクリスタル層中で光生成したホールと電子も光電流に寄与している。すなわち、シリコンナノクリスタル層は反射防止のみならず、電荷分離と再結合防止の役割も果たしている。また、シリコン裏面に凹凸構造を新規のウェットエッチング法で形成する方法を開発した。相界面制御法で表面反射を防止し、さらに裏面で光を散乱させ光路長を増加させることによって、入射光を効果的にシリコンで吸収させた結果、擬似太陽光 AM1.5 100mW/cm² の照射下、41.6~42.4mA/cm² の高い短絡光電流を得ることに成功した。相界面制御法、PSG パッシベーション法、及び裏面のウェットエッチ

ング法を用いることによって、反射防止膜を形成しない単純構造の太陽電池で、19.8～20.4%の高い変換効率を得ることに成功した。

シリコンナノクリスタル層の高分解能透過電子顕微鏡(TEM)写真の観測から、シリコンナノクリスタルはすべて同一方位(表面垂直方向が(100)方位)を持っており、粒界を持たないネットワーク構造を有していることが分かった。欠陥準位が多い粒界が存在しないことから、シリコンナノクリスタル層中で光生成した電子とホールの再結合が防止できている。シリコンナノクリスタル層のフォトルミネッセンスの解析から、シリコンナノクリスタルは量子サイズ効果によって拡大したバンドギャップを持つことが分かった。バンドギャップの拡大によっても、電子とホールの再結合速度が低減していると考えられる。

太陽電池用のシリコンウェーハはコスト低減のために薄型化が進行し、現在 130～180 μm のシリコンウェーハが用いられている。シリコンインゴットをワイヤーソーで切断してシリコンウェーハを製造する際、インゴットの約 40%がシリコン切粉となり、現在そのほとんどが産業廃棄物として処理されている。産業廃棄物の有効利用を目指し、シリコン切粉を原料としてシリコンナノ粒子を作製し、それをリチウムイオン電池の負極材料に用いる研究を行っている。カーボンコートしたシリコンナノ粒子を用いたリチウムイオン電池負極のサイクル特性の向上を目指し、劣化メカニズムを解明するための研究を行った。フル充電後に 1500 mAh/g で放電容量制限した時に、最も良好なサイクル特性を示し、放電容量 1500 mAh/g を 290 サイクルまで維持し、300 サイクル目でも 1480 mAh/g の放電容量であった。フル放電後の充電容量制限や容量制限無しでの充放電の場合は、140 サイクルも放電容量を維持できなかつた。放電制限した際には、体積変化の小さい領域で充放電することにより、シリコンの剥離や電極内での孤立を抑制できたため良好なサイクル特性が得られたと考えられる。

代表的な原著論文

- (1) Kentaro Imamura, Daichi Irishika, and Hikaru Kobayashi, "Surface nanocrystalline Si structure and its surface passivation for highly efficient black Si solar cells", *Prog. Photovolt.*, vol. 25, pp. 358-366, 2017.
- (2) Kentaro Imamura, Daichi Irishika, and Hikaru Kobayashi, "Mechanism of ultra-low reflectivity for nanocrystalline Si/crystalline Si structure formed by surface structure chemical transfer method", *J. Appl. Phys.*, vol. 121, pp. 013107-1-5, 2017.
- (3) Katsuya Kimura, Taketoshi Matsumoto, Hiroto Nishihara, Takatoshi Kasukabe, Takashi Kyotani, and Hikaru Kobayashi, Improvement of cyclability of Li-ion batteries using c-coated Si nanopowder electrode fabricated from Si swarf with limitation of delithiation capacity, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, issue 6, pp. A995-A1001, (2017).