

「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

H24 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

### 2.1 界面パッシベーションの物理モデルの構築

a-SiN<sub>x</sub>:H 膜および AlO<sub>x</sub> 膜をモデル材料として、界面トラップ密度(D<sub>it</sub>)と最大界面再結合速度(SRV)の関係について整理したものを Fig.1-1 に示す。各データの実効固定電荷は一定ではないため D<sub>it</sub> に対する SRV のばらつきは大きいですが、マクロに全体を捉えた場合に SRV は D<sub>it</sub> に比例していると見ることが出来る。また、SRV を 10 [cm/s]以下にするためには、少なくとも D<sub>it</sub> を 10<sup>12</sup> [cm<sup>2</sup> eV<sup>-1</sup>]以下にする必要があることが判った。なお、SRV が 4.4[cm/s]の試料では、D<sub>it</sub>が 5.1×10<sup>10</sup> [cm<sup>2</sup> eV<sup>-1</sup>]、Q<sub>eff</sub>/q が 8.4×10<sup>11</sup> [cm<sup>-2</sup>]であった。

界面再結合速度に影響を及ぼす界面キャリア密度は、パッシベーション膜中の固定電荷密度に加えて、光によるキャリア注入量にも依存する。そこで界面再結合速度とキャリア注入量の関係を SRH 再結合をベースに計算により求めた。代表的な例を Fig.1-2 に示す。界面トラップ密度を変化させた場合(Fig.1-2(a))、界面再結合速度のキャリア注入量依存は、界面トラップ密度に比例して平行移動する。一方、実効固定電荷密度を変化させた場合(Fig.1-2(b))、界面再結合速度のキャリア注入量依存の傾向が大幅に変化することが判った。

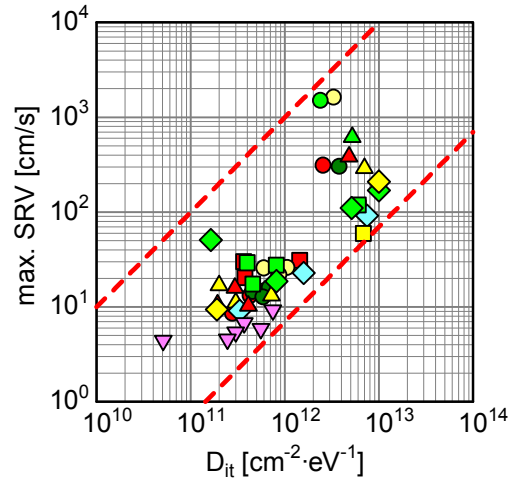


Fig.1-1 各種パッシベーション膜の界面トラップ密度と再結合速度の関係

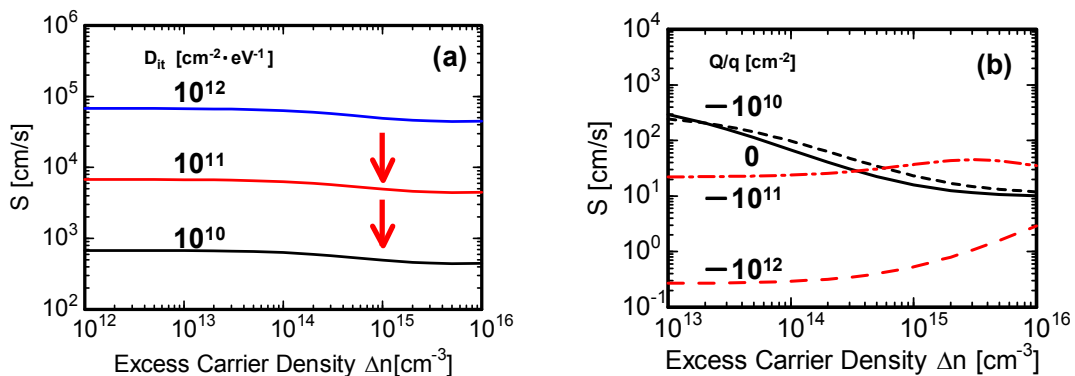


Fig.1-2 界面再結合速度のキャリア注入量依存性( $N_A = 10^{15}$  [cm<sup>-3</sup>])。

(a) 界面トラップ密度の影響 ( $Q_{\text{eff}}/q = 0$  [cm<sup>-2</sup>],  $\sigma_n = 10^{-14}$  [cm<sup>2</sup>],  $\sigma_n/\sigma_p = 1$ ),

(b) 実効固定電荷密度の影響 ( $D_{\text{it}} = 10^{10}$  [cm<sup>2</sup> eV<sup>-1</sup>],  $\sigma_n = 10^{-14}$  [cm<sup>2</sup>],  $\sigma_n/\sigma_p = 100$ )

### 2.2 新規パッシベーション膜の探索

新規パッシベーション材料の探索では、AlO<sub>x</sub> 系材料に対する水素ラジカル銃を用いた界面制御の可能性、および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系材料のパッシベーション特性を検討した。実験では、室温から 350°C で p-Si 基板状に ALD 製膜した膜厚 10nm の AlO<sub>x</sub> に対して、加熱した W ワイヤ (1800°C)

を備えた水素ラジカル銃を用いて、400°Cで30分間、原子状水素(H $\cdot$ )を照射した。Fig.2-1は、水素ラジカル処理前後に測定した膜中固定電荷量を、比較のために400°C30分間N $_2$ 雰囲気中で熱処理した試料の結果と合わせて示している。水素ラジカル処理は、特に室温製膜の試料に対して、負の固定電荷を大幅に増加する効果があることが明らかである。AlO $_x$ の室温ALD製膜は、酸化種にO $_3$ を用いる我々の方法ならでは可能である。また、室温製膜の試料で300-400°C製膜と同等のパッシベーション効果が得られたことは、ALD装置から基板加熱のためのヒーター等を省略できることを意味し、低コスト化の効果が期待できる。

新規材料探索では、TiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ 系の評価を行った。今までにもっとも大きな負の固定電荷を示したのは、Y $_2$ O $_3$ -ZrO $_2$ 系であった。YやZrとともに代表的な酸化物であるYZTを構成するTiO $_2$ の効果を検証することで、固定電荷形成のメカニズム解明に資するデータベースを充実することを目的として材料を選択した。SiO $_2$ (10nm)/p-Si基板上にコンビナトリアルスパッタリング法で堆積した組成傾斜TiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ 膜に対して、400°C30分間、酸素雰囲気での熱処理を加え、熱処理前後の固定電荷を計測した(Fig2-2)。図より、堆積直後の固定電荷は純粋なTiO $_2$ とAl $_2$ O $_3$ で正の固定電荷が大きく、混合膜で小さなU字状の分布を示すが、熱処理後には複雑な挙動を示した。

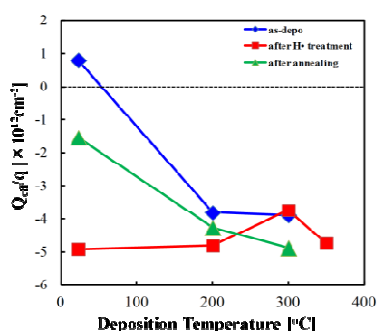


Fig.2-1 水素ラジカル処理後における AlO $_x$  膜中実効固定電荷密度

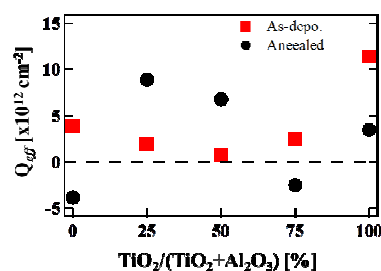


Fig.2-2 TiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$  組成変化における実効固定電荷密度

### 2.3 2層膜による反射防止およびセル試作

2層膜による反射防止構造に関し、まず始めに表面層の屈折率を1.4~2.4、中間層の屈折率を2.2~3.0と想定し、それぞれの屈折率および膜厚に対してシミュレーションにより実効反射率を求めた。その結果、表面層は屈折率1.6、膜厚100nm、中間層は屈折率2.8、膜厚50nmの場合が最適であることが判った。シミュレーション結果を検証するために、a-SiN $_x$ :H膜の組成を変化させて2層構造を作製した。このときの反射率分布、外観などをFig.3-1に示す。テクスチャーと組み合わせることにより、実効反射率1.3%と極めて低い反射構造を実現した。

セルによる評価を進めるために、標準的な太陽電池構造であるAl-BSF構造の一部をAlO $_x$ 膜に置き換えた太陽電池を試作した。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AlO $_x$ 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(Fig.3-2)。

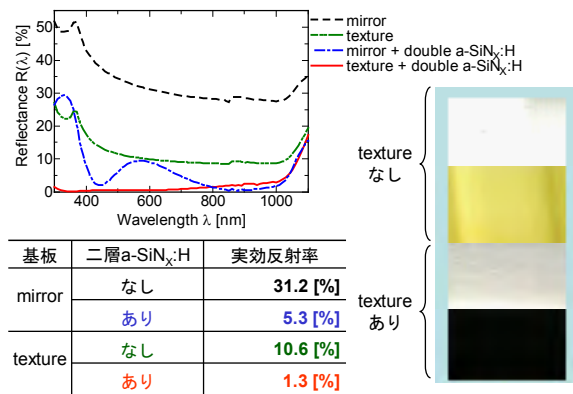


Fig.3-1 パッシベーション膜の2層化による反射防止効果の向上

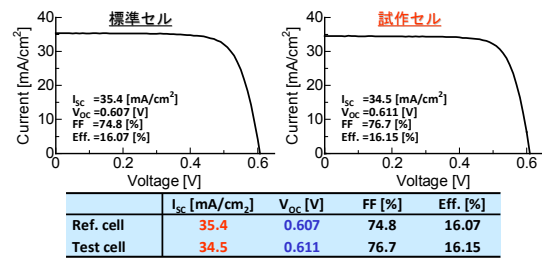


Fig.3-2 Al-BSF 構造の一部を AlO<sub>x</sub> 膜に置き換えた太陽電池の試作結果

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

1. 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<sub>x</sub>", Jpn. J. Applied Physics, vol. 51, No. 4, 04DP09 (2012) (DOI: 10.1143/JJAP.51.04DP06).
2. 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 O<sub>3</sub>-based atomic layer deposited AlO<sub>x</sub> for solar cell application", Appl. Phys. Letter, vol.100, 143901 (2012) (DOI: 10.1063/1.3701280).
3. 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", Materials Science Forum, vol.725, 161-164 (2012)

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成24年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)