

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

H26 年度 実績報告書

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
 - ・相界面制御法による極低反射率シリコン表面の形成
 - ・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
 - ・極低反射と表面パッシベーションのメカニズムの解明
 - ・シリコンナノクリスタル層を用いる太陽電池の創製と高効率化
 - ・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

(2)「古川」グループ

- ① 主たる共同研究者:古川 薫 ((株)新興製作所、本社、技術顧問)
- 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
 - ・シリコン切粉からカーボン切粉の除去およびシリコン切粉の洗浄技術の開発
 - ・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
 - ・シリコンナノパーティクルの形成
 - ・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

§ 2. 研究実施の概要

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ウェーハに白金触媒を接触させるだけで、単結晶シリコンウェーハのみならず、多結晶シリコンウェーハの反射率が 2~3%に極低化する。すでに市販太陽電池に用いられる 6 インチサイズのシリコンウェーハ全面を極低反射化する方法を開発しており、26 年度は①従来用いられている光閉じ込め効果をもつピラミッド構造単結晶シリコンウェーハへの適用、②従来法では低反射化が困難であるため市販太陽電池に用いられていない固定砥粒スライスの多結晶シリコンへの適用を検討し、太陽電池を作製した。開発したパッシベーションを用いることで単結晶では 18%以上の変換効率、多結晶では 17%の変換効率を達成した。

相界面制御法によるシリコン表面の極低反射化は、シリコン表面に 150~200nm のシリコンナノクリスタル層が形成されることで達成される。シリコンナノクリスタル層には深さ方向に空孔率の勾配が形成されており、表面ほど空孔率が高く、内部ほど空孔率が低い構造となっている。空孔率の変化は屈折率の変化をもたらすため、最表面の屈折率は空気の 1 に近く、深さと共に屈折率は増加し、シリコンとの界面ではシリコンの屈折率(~3.5)に近づく。このような連続的な屈折率の勾配により、極低反射表面が実現される。しかし、空孔率の大きなシリコンナノクリスタル層の表面積は、平坦なシリコン面に比べはるかに大きいため、シリコンナノクリスタル表面のパッシベーションが必須となる。パッシベーション処理を施さない場合、光照射により生成した電子とホールがシリコンナノクリスタル表面で再結合し、消滅してしまう。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の研究開発を重点的に行い次の 2 つの方法、①リンケイ酸ガラス(PSG)堆積+水素雰囲気中での熱処理、②硝酸酸化(NAOS)法+熱酸化法+水素雰囲気中での熱処理、を用いることで効果的な表面パッシベーションが可能なることを、少数キャリアライフタイムの評価で明らかにした。PSG は pn 接合を形成するために、従来プロセスでもシリコンウェーハ表面に形成される。シリコンナノクリスタル層上に PSG を堆積し、その後 900~1000°C で加熱処理を行う。加熱処理によって、PSG が融解してシリコンナノクリスタル層の隙間に入り込み、シリコンナノクリスタル層とうまく接触して化学結合を形成する結果、表面の欠陥準位が消滅すると考えた。一般的な結晶シリコン太陽電池では、PSG の堆積、加熱処理によって pn 接合を形成した後、PSG を除去する。本プロジェクトの研究では、pn 接合の形成後、PSG を除去しないでその上に銀電極を形成した。この表面パッシベーション技術を用いることで、短波長領域の量子効率が大幅に向上した。

シリコンナノクリスタル層/結晶シリコン構造に良好な pn 接合が形成できるリン拡散条件を見出し、パッシベーション方法①を用い作製した単純構造の単結晶シリコン pn 接合太陽電池(725 μm 基板厚)の短絡電流密度は反射防止膜を形成していないにも関わらず、39.2~40.0mA/cm² と高く、変換効率も 18.2~18.6%が達成された。この特性はパッシベーション②を用いることでさらに向上することが、少数キャリアライフタイムの測定からわかった。

シリコンは長波長光(1000nm 以上の赤外光)の吸収係数が低いため、薄いシリコン基板には光閉じ込め構造が必須となる。そこで、従来用いられる光閉じ込め効果をもつ異方性エッチングで形成したピラミッド構造の単結晶シリコン基板(180 μm 厚)に相界面制御法を施し、極低反射化と光閉じ込め効果を併用した。ピラミッド構造のような凹凸構造への相界面制御法の最適化、リン拡散条

件の最適化を行うことで、またパッシベーション①を適用することで、180 μm 厚のシリコンウェーハであっても、太陽電池特性として 18.1~18.5%の効率を実現した。この特性は 725 μm 厚の平坦シリコンウェーハに相界面制御法を用いて作製した太陽電池特性と同レベルであり、極低反射率と共にシリコンウェーハ内に光閉じ込めが可能であることを示している。

従来の多結晶シリコン太陽電池用ウェーハのスライス工程には、スライス後に酸エッチング(従来の低反射化プロセス)が可能な遊離砥粒法が用いられている。しかし、生産性やカーボロス低減の観点から、固定砥粒法によるスライスが望まれている。そこで従来法の酸エッチングが適用できないレジン固定砥粒(金属のワイヤーにダイヤモンド粉末が接着剤で固定されている)スライスの多結晶シリコンウェーハに相界面制御法を施し、太陽電池を作製した。単結晶と同様にパッシベーション①を施し作製した多結晶シリコン pn 接合太陽電池で、16.9~17.4%の変換効率を達成した。

シリコンインゴットをダイヤモンド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に、シリコンウェーハの重量とほぼ同じだけ生成するシリコン切粉を原料として、シリコンナノパーティクルを形成する方法を開発した。形成したシリコンナノパーティクルを用いてペーストを作製し、これからリチウムイオン電池の負極を形成した。従来の黒鉛負極に比較して飛躍的に高い容量を 70 回の充放電サイクルで維持し、クーロン効率も大きく改善させることに成功した。

代表的な原著論文

Fumio Shibata, Daisuke Ishibashi, Shoji Ogawara, Taketoshi Matsumoto, Chang-Ho Kim, Hikaru Kobayashi, "Improvement of minority carrier lifetime and Si solar cell characteristics by nitric acid oxidation method", ECS J. Solid State Sci. Technol. 3, pp.Q137-Q141, 2014 (DOI: 10.1149/2.024406jss)

Taketoshi Matsumoto, Ryo Hirose, Fumio Shibata, Daisuke Ishibashi, Shoji Ogawara, Hikaru Kobayashi, "Nitric acid oxidation of Si method for improvement of crystalline Si solar cell characteristics by surface passivation effect", Sol. Energ. Mat. Sol. C. vol. 134 pp.298-304 (2015) (DOI: 10.1016/j.solmat.2014.11.040)