



Title	Improvement in Efficiency through Detailed Studies of Structures and Properties of <Transparent Conductive Oxide/Silicon Oxide/Silicon> Solar Cells
Author(s)	石田, 敬雄
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39168
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	いし だ たか お 石 田 敬 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 9 1 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Improvement in Efficiency through Detailed Studies of Structures and Properties of <Transparent Conductive Oxide/Silicon Oxide/Silicon> Solar Cells (<透明導電膜/シリコン酸化膜/シリコン>接合太陽電池の構造および物性解明による効率の向上)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中戸 義禮 (副査) 教 授 岡田 正 教 授 松村 道雄 助教授 小林 光

論 文 内 容 の 要 旨

太陽電池の実用化を推し進めるためには高効率化とともに大幅な低コスト化を実現する必要がある、このためには、低コストな太陽電池の製造法の確立が待たれている。本論文では、<透明導電膜/シリコン酸化膜/シリコン>接合という簡単な構造を持つ太陽電池について、透明導電膜として酸化インジウムスズ (ITO) および酸化亜鉛 (ZnO) を用い、効率向上を目的として、これらの透明導電膜の作製法とその物性解明および接合界面の物性について研究した。

まず、Si (100) 基板上にスプレー法で ITO 薄膜を堆積する方法で太陽電池を作製し、平坦面を持つ Si の場合で 14.0%、光反射を少なくしたマットテクスチャー面を持つ Si では 15.0% の高いエネルギー変換効率を得た。また、この型の太陽電池の界面物性について、暗状態の電流-電圧特性の測定等で詳しく調べ、Si 酸化膜の形成方法や後処理の違いによって、Si 中の欠陥準位や界面準位の密度が異なり、それにより暗電流の機構が大きく変化することを見出した (第 1, 2 章)。また、この太陽電池の光起電力が ITO 薄膜形成時に用いる溶媒によって大きく変化することを見出し、その原因が溶媒と ITO 薄膜の反応でできた In-OH 種の生成により ITO 薄膜の仕事関数が変化することであることを X 線光電子分光法で解明した。さらに太陽電池の安定性について詳しく調べ、1,000 時間以上の連続光照射で全く劣化しないことを確認した (第 3 章)。

次に、電子ビーム蒸着法で作製した ITO 薄膜の仕事関数が蒸着条件及び蒸着後の熱処理条件に大きく依存することを見出し、その変化の原因を X 線回折、X 線光電子分光法などで詳しく調べた。その結果、1) 金属 In, Sn の混在、2) ITO 薄膜中の結晶部分とアモルファス部分の比率の変化、3) ITO 薄膜中の In-OH 種の存在、の 3 つの原因で ITO 薄膜の仕事関数が変化するものと結論した (第 4, 5 章)。

さらに、ITO 薄膜よりも低コストな透明導電膜として期待されている ZnO 薄膜を用いた ZnO/Si 接合太陽電池で 6.9% という変換効率を達成した。しかし、この太陽電池特性は、光照射によっても、暗状態で放置することによっても、劣化していくことがわかった。その原因について X 線光電子分光法などで詳しく調べた。その結果、光照射下では紫外光成分によって ZnO 中に電子-ホール対が生成し、そのホールにより結晶粒界に吸着した酸素が酸化されて脱離し、ZnO 薄膜の仕事関数が減少し、このため光起電力が低下するものと結論した。また、暗状態での劣化は ZnO 薄膜中を通過・拡散してきた空気中の酸素と Si が反応して Si 酸化膜が成長して曲線因子が小さくなることによるものと結論した。この劣化は ITO などの酸素の拡散を妨げる薄膜を ZnO 上に形成することで防ぐことができた (第 6

章)。

論文審査の結果の要旨

太陽電池の大規模実用化をはかるには高効率化とともに低コスト化が重要である。本論文は、簡単な構造をもち低コスト化が見込まれる「透明導電膜／シリコン酸化膜／シリコン」(MIS) 接合太陽電池について、高効率化を目指して、薄膜および界面の構造と物性を詳しく解明したところをまとめたものである。

まず、スプレー法という簡単な方法で酸化インジウムスズ (ITO) 薄膜を透明導電膜として堆積する方法を取り上げ、この方法で作製した太陽電池について、暗電流の温度依存性を詳しく解析して、ITO 堆積前のシリコン酸化膜の形成方法や後処理の違いによって、シリコン中の欠陥準位や界面準位の密度に大きな差が生じ、これにより暗電流の発生機構が大きく変化してくることを明らかにしている。また、この太陽電池の特性が、ITO 薄膜形成用のスプレー溶液の溶媒によっても大きく変化するという興味ある事実を見つけだし、この原因が、溶媒と ITO 薄膜の反応で生じる水酸化インジウム (In-OH) 基により ITO 薄膜の仕事関数が変化することにあることを X 線光電子分光法で明らかにしている。さらに、これらの結果を踏まえて、高効率化をはかり、15% というこの方式の太陽電池では世界最高レベルの効率を達成している。

次に、電子ビーム蒸着法で作製した ITO 薄膜をもつ太陽電池について、この特性が ITO 薄膜蒸着時の ITO ビームとシリコン基板とのなす角度や蒸着温度、蒸着後の熱処理等によって大きく変化することを見いだしている。さらに、ITO 薄膜の構造を X 線回折法、X 線光電子分光法で詳しく調べ、この変化が主として ITO 薄膜の仕事関数の変化によるものであり、これが、1) ITO 膜中の金属インジウムや金属スズの存在、2) ITO 膜中の結晶性部分とアモルファス部分との存在比、3) ITO 膜中の In-OH の存在、の 3 つの因子が原因となって起こっていることを明らかにしている。

さらに、ITO 薄膜よりもずっと低コストな、しかし、性能の悪い、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜を透明導電膜として利用するという野心的な方向にも研究を進め、ZnO 薄膜をスプレー法で作製して、作製条件や ZnO 薄膜の性質を検討し、6.9% という高い効率を達成している。また、この太陽電池が、暗中に放置したときと、光照射したときとで、違った劣化を示すことを明らかにし、この原因が、それぞれ、シリコン酸化膜の成長、および、ZnO 薄膜に吸着した酸素の光脱離にあることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、低コスト化が見込まれる MIS 接合太陽電池について、薄膜と界面の構造と物性を詳しく解明し、材料物性工学や薄膜工学に多くの有用な知見をもたらすとともに、太陽電池の高効率化と実用化に向けて重要な指針を与えている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。