The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 積層型薄膜シリコン太陽電池における高効率化および耐環境性向上に関する研究 |
| Author(s) | 篠原, 亘 |
| Citation | 大阪大学, 2006, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/46832 |
| 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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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　篠原　亘（しのはら　わたる）

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　第　20291　号

学位授与年月日　平成18年3月24日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

工学研究科精密科学専攻

学位論文名　**積層型薄膜シリコン太陽電池における高効率化および耐環境性向上に関する研究**

論文審査委員　（主査）
教　授　遠藤　勝義

（副査）
教　授　森田　瑞穂　　教　授　片岡　俊彦　　教　授　安武　　潔
教　授　山内　和人　　教　授　広瀬喜久治　　助教授　垣内　弘章
助教授　渡部　平司

## 論文内容の要旨

太陽光発電システムの世界的生産量は、2000年以来年率30%以上の高成長を続けている。本研究では次世代の太陽電池として期待されている薄膜シリコン太陽電池の高効率化、および耐環境性能の向上について検討し、以下の成果を得た。

第2章では、透光性導電性酸化膜（Transparent Conductive Oxide ; TCO）のレーザパターニング現象を明らかにした。第3章、第4章ではa-Si : H/a-SiGe : Hタンデム構造の背面レーザパターニング機構を明らかにし、同構造の太陽電池の低熱損傷パターニングを実現した。第5章、第6章では低コストの金属基板を用いた薄膜シリコン太陽電池の高性能化と集積化技術を確立した。第2章～第6章までの主な成果を以下に示す。

(1) 積層型薄膜シリコン太陽電池の背面レーザパターニングのメカニズムは、a-Si : Hから放出される水素の圧力が力学的に作用した結果であり、水素放出モデルを用いた検証により定量的に本メカニズムの妥当性を明らかにした。

(2) 上記の知見を基に、受光面積：8252 $cm^2$ のa-Si : H/a-SiGe : Hタンデム構造太陽電池を作製した結果、このサイズとしては世界最高の変換効率である11.2%を得た。

(3) また、金属基板を用いたa-Si : H/$\mu$c-Si : Hタンデム構造の太陽電池の高効率化、および集積化の検討を行い、受光面積56.1 $cm^2$ のモジュールで、初期変換効率11.7%を得た。

第7章、第8章では、金属基板を用いた薄膜シリコン太陽電池に不可欠な耐侯性表面保護層、および金属基板表面の絶縁層として、可視光透過性、ガスバリア性、絶縁性など多くの機能性に優れた酸化シリコン（$SiO_2$）を選択し、その製法として太陽電池への物理的ダメージがなく、低温形成が可能なモノシラン（$SiH_4$）-酸素（$O_2$）反応による光CVD法の開発を行い以下の結論を得た。

(1) 出発原料ガスにモノシラン（$SiH_4$）と酸素（$O_2$）を用い、低圧水銀ランプを紫外光光源とした常圧光CVD法に

より、170℃の基板温度で $SiO_2$ 薄膜が形成できることが分かった（成膜速度：2 nm/min）。

(2) 同方法における $SiO_2$ 薄膜の成長メカニズムについて考察した結果、以下の結論を得た。

・$SiO_2$ の生成反応を担っているのは、酸素から発生したオゾンである。

・紫外光も基板表面での表面反応に寄与している。

・$SiO_2$ の成膜速度を律速しているのは、酸化種の濃度、紫外光フルエンス、基板表面での $SiH_4$ 分子の滞在時間である。

(3) 上記の知見を基に、高濃度のオゾン（$O_3/O_2$=5 vol%）と、基板表面に沿ったガスの流れを得るための小型シャワープレートを有する常圧光 CVD を試みた結果、基板温度：147℃で成膜速度：37.6 nm/min を得た。

(4) 上記方法で形成した $SiO_2$ 薄膜を分析した結果、下記に示す特徴を有することが分かった。

・緻密な断面構想を有する非晶質の薄膜である。

・膜中酸素の大部分は、Si と結合した架橋酸素である。

・高濃度のオゾンを用いることにより、O/Si 比が 2.0 の理想的組成の $SiO_2$ が形成可能であり、出発原料に 100% の酸素を用いたものに比べて、成膜速度が 47%速く、膜中の水素量が 38%少ない。

(5) 形成した $SiO_2$ 薄膜の性能を評価した結果、太陽電池の耐湿性向上に効果があり、ガスバリア性も良好であるとともに、$10^6$ V/cm 台の高い絶縁破壊強度をもつことが分かった。

## 論文審査の結果の要旨

地球環境問題に対する意識向上と技術革新により、太陽光発電システムの世界的生産量は、年率２桁の高成長を続けている。これに対し、我が国では、太陽光発電協会による太陽光発電の導入と技術開発に関するロードマップにおいて、2010 年に 4.82 GW の導入が標榜され、そのためには、製造コストの目標として、100 円/W（10 万円/kW）という非常に挑戦的な目標が掲げられている。

このような発電コストを実現するためには、異なる光学禁制帯幅をもつ複数の光電変換層を積層した積層型薄膜シリコン太陽電池が次世代の太陽電池として期待されている。積層型薄膜シリコン太陽電池においては、大面積化のための集積化技術と、低コストの非ガラス基板を用いた場合に必要となる耐環境性（耐候性）保護膜の開発が課題である。

本研究では、これらの課題に対し、光電変換層への熱的ダメージを最小限に抑えることが可能な背面レーザパターニング技術の開発と、低温・低ダメージの表面保護膜の形成方法として、モノシラン（$SiH_4$）とオゾン（$O_3$）との反応を用いた常圧光 CVD 法による酸化シリコン（$SiO_2$）薄膜の形成に主眼を置いた研究を行い、以下の有用な知見が得られている。

１．集積化技術に関して

(1) 光電変換を担うノンドープ層（i 層）の合計膜厚を 250 nm とした a-Si : H/a-SiGe : H タンデム構造太陽電池では、同合計膜厚が 400 nm の a-Si : H/a-Si : H と同じ条件でレーザパターニングを行うと、光電変換層の微結晶化という熱的ダメージが発生する。

(2) この熱的ダメージを抑制するためには、裏面電極（Back electrode）中の銀層の熱放散効果を利用するのが最も効果的であり、銀層膜厚を 200 nm から 500 nm に厚膜化することにより、光電変換層への熱的ダメージのないレーザパターニングが可能である。

(3) 上記の知見に基づいて、モジュール面積 8252 $cm^2$ の a-Si : H/a-SiGe : H タンデム構造太陽電池を作製することにより、このサイズとしては世界最高の変換効率である 11.2%が得られることを実証している。

２．表面保護膜に関して

(1) 出発原料ガスとして、モノシラン（$SiH_4$）と酸素（$O_2$）を用いた光 CVD 法では、低圧水銀ランプからの紫外光照射により、170℃の基板温度で $SiO_2$ 薄膜が形成可能である。

(2) 形成した $SiO_2$ 薄膜の電子分光分析により、$SiO_2$ を形成する Si の 2p 軌道、および O の 1s 軌道の結合エネルギ

ーに相当するピークが明瞭に検出されたことから、Si と O の存在比 2 の二酸化シリコンであることを明らかにしている。

(3) また、結合エネルギー533.2 eV 付近の O の 1s 軌道によるピークは、肩をもたない対称なピークであり、大部分の O は Si と結合した架橋酸素（$O^0$）であると言える。

(4) 形成した $SiO_2$ 薄膜の電子ビーム回折像は、ハローパターンであり、非晶質の $SiO_2$ である。

(5) 断面 TEM 観察より、$SiO_2$ は緻密な薄膜であり、下地層との密着性も高いと考えられる。

(6) 赤外吸収スペクトル法（FT-IR）からは、1100～1200 $cm^{-1}$ に O-Si-O の Stretching モードの明確な吸収ピークが認められる。また、水分の存在を示す 2600～3700 $cm^{-1}$ の Si-OH のブロードな吸収ピークは見られず、形成した $SiO_2$ は含水率の小さい高品位な $SiO_2$ であると考えられる。

(7) また、SIMS による深さ方向の元素定量では、一般的なシリカガラスに比べて、やや水素リッチな傾向が認められる。これは、エリプソメトリーにより求めた屈折率が、n=1.41 とやや小さい値であったことと定性的に一致する結果である。

(8) また、$SiO_2$ 薄膜の成長速度を律速するパラメータについて実験的に検証した結果、$SiO_2$ の成長反応を担うのは $O_2$ から生成した $O_3$ であり、紫外光が表面反応を励起しており、基板表面における原料ガスの滞在時間、および酸化種の濃度が主に成長速度に強く影響していると考えられる。

(9) 成膜速度向上のためには、酸化種の濃度向上、紫外光の光量増加、基板表面に沿った流速の遅い希釈 $SiH_4$ の流れを作ることが重要である。

(10) 上記の知見を基に、モノシラン（$SiH_4$）と高濃度オゾン（$O_3/O_2$=5 vol%）を原料ガスとした $SiO_2$ 薄膜の常圧光 CVD 法により、基板温度 147℃で 37. 6 nm/min の成膜速度を実現している。

(11) 本方法で形成した $SiO_2$ 薄膜を分析した結果、下記に示す多くの特徴を有することを明らかにしている。

・緻密な断面構想を有する非晶質の薄膜である。

・O/Si 比が 2.0 の理想的組成の $SiO_2$ が得られる。

・酸素（$O_2$=100%）を原料ガスとしたものに比べ、成膜速度が 47%速く、膜中の水素量が 38%少ない。

・酸素（$O_2$=100%）を用いたものに比べ、常圧 CVD 法で問題となるシリカ微粉末の付着が少ない。

(12) 成膜速度向上に向けて、$SiO_2$ の成長に関与するパラメータを実験的に検討することにより、酸化性ラジカル種の濃度向上、基板温度を上げること、紫外光のフルエンス向上が成長促進要因であり、特に酸化性ラジカル濃度は $SiO_2$ の成膜速度を著しく変化させることを明らかにしている。これより、成膜速度向上のためにはオゾン（$O_3$）濃度を上げることが有効であると考えられる。

(13) $SiO_2$ 薄膜の大面積形成についても検討を行い、原料ガスを供給するシャワープレートの小孔を 10 mm 間隔にすることにより、大面積均一形成が可能となる見通しを得ている。

(14) また、得られた $SiO_2$ 薄膜の絶縁破壊強度、および耐湿性の評価を行い、$10^6$ V/cm 以上（ポリイミド樹脂の 3 倍以上）の高い絶縁破壊強度と耐湿効果を有することを明らかにしている。

以上のように、本論文はこれまで詳細な検討が行われていない積層型の薄膜シリコン太陽電池の集積化技術について、独自のレーザパターニング技術を開発し、大面積の a-Si : H/a-SiGe : H 太陽電池としては世界最高の変換効率が得られることを実証している。これにより、薄膜シリコン系太陽電池の可能性を示したと共に、低ダメージの集積化方法を明らかにしている。

また、表面保護膜の研究においても、紫外線により生成されるオゾンより高濃度のオゾンを出発原料とする独自の方法により、酸化シリコンの高速・低ダメージ成膜方法を示すと共に、酸化シリコンの形成メカニズム、および得られた酸化シリコン薄膜が耐湿性、ガスバリア性、絶縁破壊強度に優れることを実験的に明らかにしており、薄膜シリコン系太陽電池の発展・実用化に貢献するところが大きいと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。