



Title	Ultralow Reflectance Si Surfaces by Nanocrystalline Si Layer and Fabrication of High Efficiency Crystalline Si Solar Cells
Author(s)	入鹿, 大地
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61479
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏名 (入鹿大地)

論文題名

Ultralow Reflectance Si Surfaces by Nanocrystalline Si Layer and Fabrication of High Efficiency Crystalline Si Solar Cells

シリコンナノクリスタル層形成による極低反射化と高効率結晶シリコン太陽電池の創製

論文内容の要旨

Due to the high reflectance of flat Si surfaces, fabrication of ultralow reflectance Si surfaces is indispensable to achieve high conversion efficiency of Si solar cells. The conventional method to decrease the reflectance for monocrystalline Si (mono-Si) solar cells employs production of pyramidal textured surfaces by use of strong alkaline solutions, followed by deposition of anti-reflection coating (ARC) such as a silicon nitride (SiN) layer using plasma-enhanced chemical vapor deposition. In the case of polycrystalline Si (poly-Si) solar cells, the reflectance is decreased by acid etching with an HF plus HNO₃ solution, followed by deposition of SiN. However, the reflectance of SiN/acid textured poly-Si surfaces is not sufficiently low.

I have studied a method to produce ultralow reflectance (i.e., less than 3%) mono- and poly-Si surfaces by use of the surface structure chemical transfer (SSCT) method in which Si wafers immersed in an HF plus H₂O₂ solution are contacted with a Pt catalyst. The reaction rate for the SSCT treatment does not depend on crystal orientations, and therefore, the SSCT treated mono- and poly-Si surfaces have almost the same ultralow reflectance less than ~3%. By the SSCT treatment, a ~300 nm nanocrystalline Si (nc-Si) layer is formed on the Si surface, and its porosity decreases with the depth. Using the optical model in which the refractive index of the nc-Si layer increases with the depth, ellipsometric spectra of the nc-Si layer/Si structure were well fitted. From this analysis, it is concluded that the ultralow reflectance of the nc-Si layer/Si structure results from a porosity-grade structure, leading to a continuous increase in the refractive index with the depth.

I have also developed a passivation method of the nc-Si layer formed by the SSCT method. The nc-Si layer was passivated by phosphosilicate glass (PSG) used for formation of pn junction. Due to the low softening point of PSG, it can penetrate into the voids of the nc-Si layer and forms chemical bonds with nc-Si, leading to elimination Si dangling bonds (e.g., surface states). After the PSG deposition, Si wafers were annealed in forming gas in order to form Si-H bonds from residual Si dangling bonds. After PSG deposition and forming gas annealing, the front surface recombination velocity of the nc-Si layer was improved from 1551 to 321 cm/s and the internal quantum efficiency in the short wavelength region was greatly improved (e.g., 60% at 300 nm). The pn-junction mono-Si solar cells with the passivated nc-Si layer exhibited a high short circuit photocurrent density exceeding 41.0 mA/cm² and a high conversion efficiency of 19.7% in spite of the simple cell structure without an ARC layer.

論文内容の要旨

結晶Si表面の反射率は可視領域で30~50%と高く、高効率太陽電池を作製するためには受光面に低反射処理を施す必要がある。単結晶Si基板の場合、異方性アルカリエッチングを用いたピラミッドテクスチャ構造（10%以上）と反射防止膜（SiN、SiO₂など）の形成により低反射率を達成できる。一方、多結晶Si基板では結晶の面方位が不揃いであることから、異方性アルカリエッチングが利用できず、酸エッチングが利用されているが、反射率は20%以上と高い。その結果、この方法では反射防止膜を併用しても十分に低い反射率を達成できない。本研究では、多結晶Si基板にも適用可能で、かつ低コストな処理方法である化学的転写（Surface Structure Chemical Transfer: SSCT）法による極低反射Si表面の形成と、それを用いた高効率結晶Si太陽電池の作製に成功した。

5×5cm²のサイズに切断したp型Si基板を、15 wt%H₂O₂+25 wt%HFの混合溶液に浸漬し、Si表面にPt触媒を巻いたローラーを2 cm/sの速度で接触させた。30秒の処理で単結晶Si基板だけでなく、極低反射化が最も困難な固定砥粒法で作製した多結晶Si基板に対しても、300-800 nmの波長範囲で3%以下の極低反射率を達成した。

SSCT処理により、Si表面に層厚~300 nmのSiナノクリスタル（NC-Si）層が形成され、NC-Si層の空孔率は深さ方向に対して減少することがわかった。Bruggeman有効媒質近似を用いて、NC-Si層の屈折率が表面から深さ方向に対して増加する光学モデルを作成した。この光学モデルを用いて、分光エリブソメトリーの測定値に対しフィッティングを行った結果、非常に良い一致を得た。フィッティングにより決定した光学モデルから求めた表面反射率が、測定値とほぼ一致したことから、NC-Si層/Si構造の極低反射率は空孔率勾配に起因することがわかった。つまり、NC-Si層の屈折率が深さ方向に対し連続的に増加することで、極低反射率が得られることを見出した。

SSCT処理を施した極低反射表面にリン拡散剤、裏面にボロン拡散剤をスピコートし、酸素雰囲気下600 °Cで30分間アニール処理を行い、リンケイ酸ガラス（Phosphosilicate glass: PSG）およびホウケイ酸ガラス（Borosilicate glass: BSG）を形成した。その後、窒素雰囲気下925 °Cで30分間アニール処理を行い、pn接合およびBack Surface Fieldを形成した。PSGをバッシベーション膜として残し、その上にAgペーストを用いて表面電極を形成した。BSGをHF溶液で除去し、裏面にAlを~1 μm蒸着した。電極形成後、5 vol%水素雰囲気下400 °Cで10分間アニール処理を行った。バッシベーション処理を施さない場合、NC-Si層でのキャリア再結合速度が非常に高いため、短波長領域（300-600 nm）のIQEは低く、特に波長範囲300-400 nmの光はほとんど電流に寄与できていない。PSG堆積と水素アニール処理によって、NC-Si層の表面準位が消滅したことで、短波長光のIQEは大幅に増加し、波長300 nmの光に対して60%のIQEが得られた。また、そのときの $J_{ph}-V_{ph}$ 特性は反射防止膜すら形成しない単純構造にもかかわらず、光開放起電力 $V_{oc} = 618$ mV、光短絡電流密度 $J_{sc} = 41.0$ mA/cm²、FF = 77.8%、変換効率19.7%とたいへん良好であった。NC-Si層/Si構造によるSi表面の極低反射化と、PSG堆積+水素アニール処理による表面再結合速度の大幅な低減によって、反射防止膜を利用しない単純構造の太陽電池での高効率の達成に成功した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (入鹿大地)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主査	教授	小林 光
	副査	教授	松本卓也
	副査	教授	谷口正輝

論文審査の結果の要旨

結晶 Si 表面の反射率は可視領域で 30~50%と高く、高効率太陽電池を作製するためには受光面を低反射化する必要がある。従来の一般的な低反射技術では、ピラミッド構造等を形成して多重反射によって見かけ上の反射率を低減する方法を用いている。この方法では、低反射角で入射した光の反射や 2 回反射する光の反射のために、反射率は 10%以上と十分に低くなく、反射防止膜との併用が必要であった。反射防止膜は高価な上、反射防止に有効な波長範囲と入射角範囲が限定されるという問題点があった。本論文では、多結晶 Si 基板にも適用可能で、かつ低コストの処理方法である化学的転写 (Surface Structure Chemical Transfer: SSCT) 法を開発し、それによる極低反射シリコン表面の形成と形成されるシリコンナノクリスタル層の物性解明、さらにそれを用いた高効率結晶シリコン太陽電池の作製に成功した。

SSCT 処理後、シリコン表面に層厚~300 nm のシリコンナノクリスタル層が形成され、その空孔率は深さ方向に対して減少することを見出した。Bruggeman 有効媒質近似を用いて、シリコンナノクリスタル層の屈折率が表面から深さ方向に対して増加する光学モデルを用いて、分光エリプソメトリーの測定値に対しフィッティングを行った結果、非常に良い一致を得た。フィッティングにより決定した光学モデルから求めた表面反射率が、測定値とほぼ一致したことから、シリコンナノクリスタル層/シリコン構造の極低反射率は空孔率勾配に起因することがわかった。つまり、シリコンナノクリスタル層の屈折率が深さ方向に対し連続的に増加することで、極低反射率が得られることを見出した。

シリコンナノクリスタル層の形成によって極低反射率が得られるが、莫大な表面積のために表面再結合速度が増加して光起電力や短波長光に対する量子効率が低下するという問題がある。この問題を解決するために、新規の表面パッシベーション法を開発した。この方法は、pn 接合を作製する際に形成するリン珪酸ガラス (PSG) を堆積して加熱した後、単に PSG を除去しないという簡単な方法である。加熱処理によって PSG がシリコンナノクリスタル層の空孔部分を埋め、シリコンナノクリスタルと化学結合を形成してシリコンダングリングボンド等の表面準位が消滅する。パッシベーション処理を施さない場合、シリコンナノクリスタル層でのキャリア再結合速度が非常に高いため、短波長領域 (300-600 nm) の量子効率は低く、特に波長範囲 300-400 nm の光はほとんど光電流に寄与できないことが分かった。一方、PSG パッシベーションを施した場合、シリコンナノクリスタル層の表面準位が消滅し、短波長光の内部量子効率が大幅に増加し、波長 300 nm の光に対して 60%の内部量子効率が得られた。また、反射防止膜すら形成しない単純構造にもかかわらず、光短絡電流密度は、 $41\text{mA}/\text{cm}^2$ と非常に高く、エネルギー変換効率 19.7%を得ることに成功した。このように、本論文ではシリコン表面の物性制御により極低反射率を達成し、シリコンナノクリスタル層の物性に関する多くの知見を見出した。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。