



Title	表面・界面物性の制御と極低反射化結晶シリコン太陽電池の特性向上 Control of Surface and Interface Properties and Improvement of Characteristics of Ultra-low Reflectance Si Solar Cells
Author(s)	鬼塚, 裕也
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76380
rights	
Note	

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 (鬼塚 裕也)

論文題名

表面・界面物性の制御と極低反射化結晶シリコン太陽電池の特性向上
Control of Surface and Interface Properties and Improvement of Characteristics of Ultra-low Reflectance Si Solar Cells

論文内容の要旨

本研究では、結晶Si表面の極低反射化手法として、化学的転写 (SSCT: surface structure chemical transfer) 法を開発した。SSCT法では、HF+H₂O₂の混合液中に浸漬した結晶Si表面にPt触媒シートを取り付けたローラーを接触させることで、表面にシリコンナノクリスタル (nc-Si: nanocrystalline Si) 層を形成する。SSCT法を用いて形成できるnc-Si層は2種類あり、i) 触媒としてPtシートのみを用いた場合、nc-Si層の空孔率が比較的均一なnc-Si層が形成される、ii) 1 ppmのAg⁺イオンを反応液に添加した場合、表面からバルクに向かって徐々に空孔率が小さくなるnc-Si層が形成されることが分かった。nc-Si層の屈折率は、Siナノ結晶と空気の体積比で決まるため、前者のnc-Si層の屈折率はほとんど一定となり、光の干渉効果によって反射率が低減する。一方、後者のnc-Si層では、屈折率がバルクから表面に向かって徐々に大きくなるため、屈折率が大きく異なる界面がなくなり、300-800 nmの広い波長領域において3%以下の極低反射率が実現できる。

表面積が非常に大きなnc-Si層には、無数の表面準位が存在する。本研究では、nc-Si層のパッシベーション手法として、リンケイ酸ガラス (PSG: phosphosilicate glass) を用いる手法を開発した。PSGは、リンを含むSi酸化物 (SiO_x) であり、純粋なSiO_xより軟化点が低い。そのため、pn接合形成に用いる900°C程度の熱工程で軟化し、nc-Si層に~160 nmほど浸入して空孔を充填してシリコンダングリングボンドと化学結合を形成することで、高いパッシベーション効果を示すことが分かった。

nc-Si層の空孔が完全にPSGで充填される場合、nc-Si層が厚いほど少数キャリアライフタイムが向上することが分かった。これは、nc-Si層自体がキャリア再結合を防止することを示唆している。そこで、PLスペクトル、XPS VBスペクトル、KPFMの測定から、nc-Si層はバルクから表面に向かってバンドギャップが徐々に広がるgraded band構造を有していることが分かった。graded band構造では、拡大したバンドギャップによって、表面へのホールの移動が防がれ、表面再結合が抑制される。さらに、SSCT処理の反応液の濃度比を最適化することで、nc-Si層を薄くするとともにその中で急峻にバンドギャップが拡大する<nc-Si層/Si>構造の形成に成功した。この<nc-Si層/Si>構造によって、強力な電界が誘起され効果的に再結合を防止できる。その結果、nc-Si層中でほとんど吸収される短波長領域 (300-400 nm) の光に対して、80%以上の高い内部量子効率を得た。

nc-Si層にBをドーピングしてp⁺層を形成して、強力な電界を形成して、効果的に裏面でのキャリア再結合を防止した。一方、B拡散によってp⁺層を形成した場合、B過剰層 (BRL: boron rich layer) が形成され、太陽電池特性が劣化した。そのため、導電性高分子であるPEDOT:PSS膜によって裏面に電界を形成する方法を開発した。その結果、B拡散を行った場合よりも12 mV高い、623 mVの開放電圧を示す太陽電池の作製に成功した。

論文内容の要旨

We have investigated a new method to form an ultra-low reflectance crystalline Si surface, which is called the surface structure chemical transfer (SSCT) method. The SSCT treatment forms a nanocrystalline Si (nc-Si) layer by contacting a Pt sheet attached to a roller with a Si wafer in HF+H₂O₂ solutions. In the case where only a Pt sheet is used as a catalyst for the SSCT treatment, the porosity of the formed nc-Si layer is almost uniform in the whole region of the layer. When 1 ppm Ag⁺ ion is added to the reacting solution, the porosity of the nc-Si layer decreases with the depth. Because of the uniform porosity of the former nc-Si layer, the refractive index is almost constant in the whole region of the layer, and the low reflectance is attributable to the light interference effect. On the other hand, the porosity in the latter nc-Si layer increases with the depth, resulting in the refractive index increases with the depth. As a result, the reflectance decreases to under 3% in the wide wavelength region between 300 and 800 nm.

The enormous surface area of the nc-Si layer results in a high surface defect density. To effectively passivate the nc-Si layer, we have developed a method using phosphosilicate glass (PSG). PSG is composed of silicon oxide (SiO_x) including phosphorus, and its softening point is lower than pure SiO_x because of the presence of phosphorus. Therefore, PSG melts during heat treatment at ~900°C and penetrates into the nc-Si layer up to ~160 nm to fill the pores, leading to passivation of the Si surface.

When PSG almost perfectly fills the pores in the nc-Si layer, the minority carrier lifetime increases with the thickness of the nc-Si layer. This result indicates that the nc-Si layer itself can suppress surface recombination. To investigate the band structure of the <nc-Si layer/Si> structure, the PL spectra, XPS VB spectra and KPFM are measured. From these measurements, we have concluded that the band-gap of the nc-Si layer gradually become wider toward the surface, resulting in the graded band structure. The widened band-gap at the nc-Si layer effectively prevents the hole transfer toward the surface, leading to suppression of surface recombination. Moreover, by optimizing the concentration ratio of solutions used for the SSCT treatment, we have succeeded to fabricate the <nc-Si layer/Si> structure with steeper graded band structure. The structure induces strong electrical field in the nc-Si layer, leading to the internal quantum efficiency higher than 80% in the short wavelength region (300-400 nm) where the nc-Si layer absorbs almost all incident light.

The p⁺-layer formed by B doping in the nc-Si layer can effectively suppress the carrier recombination at the rear surface due to its strong electrical field induced by doped boron and also the widened band structure. A PEDOT:PSS layer is deposited for formation of an electrical field in the rear surface region, and in this case, the open circuit voltage 623 mV is obtained.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鬼塚 裕 也)			
	(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	上田貴洋
論文審査の結果の要旨			
<p>本論文の研究で開発した化学的転写 (SSCT: surface structure chemical transfer) 法では、$\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ の混合液中に浸漬した結晶 Si 表面に Pt 触媒シートを接触させることで、表面にシリコンナノクリスタル (nc-Si: nanocrystalline Si) 層を形成する。SSCT 法を用いて形成できる nc-Si 層は 2 種類あり、i) 触媒として Pt シートのみを用いた場合、nc-Si 層の空孔率が比較的均一な nc-Si 層が形成される、ii) 1 ppm の Ag^+ イオンを反応液に添加した場合、表面からバルクに向かって徐々に空孔率が小さくなる nc-Si 層が形成されることが分かった。前者の nc-Si 層の屈折率は層中でほとんど一定であり、光の干渉効果によって反射率が低減する。一方、後者の nc-Si 層では、屈折率がバルクから表面に向かって徐々に大きくなるため、屈折率が大きく異なる界面がなくなり、300~800 nm の広い波長領域において 3%以下の極低反射率が実現できる。</p> <p>本研究では、莫大な表面積を持つ nc-Si 層のパッシベーション手法として、リンケイ酸ガラス (PSG: phosphosilicate glass) を用いる手法を開発した。PSG は、リンを含むシリコン酸化物 (SiO_x) であり、純粋な SiO_x より軟化点が低い。そのため、pn 接合形成に用いる 900°C 程度の熱工程で軟化し、nc-Si 層に浸入して空孔を充填してシリコンダングリングボンドと化学結合を形成することで、高いパッシベーション効果を示すことを見出した。</p> <p>nc-Si 層の空孔が完全に PSG で充填される場合、nc-Si 層が厚いほど少数キャリアライフタイムが向上することを見出したフォトルミネッセンススペクトル、X 線光電子価電子帯スペクトル、ケルビンプローブフォース顕微鏡の測定から、nc-Si 層はバルクから表面に向かってバンドギャップが徐々に広がる graded band 構造を有していることを見出した。graded band 構造では、拡大したバンドギャップによって、表面へのホールの移動が防がれ、表面再結合が抑制される。さらに、SSCT 処理の反応液の濃度比を最適化することで、nc-Si 層を薄くするとともにその中で急峻にバンドギャップが拡大する <nc-Si 層/Si> 構造の形成に成功した。その結果、nc-Si 層中でほとんど吸収される短波長領域 (300-400 nm) の光に対して、80%以上の高い内部量子効率を得た。</p> <p>nc-Si 層にボロンをドーピングして p⁺層を形成して、強力な電界を形成して、効果的に裏面でのキャリア再結合を防止した。導電性高分子である PEDOT:PSS 膜によって裏面に電界を形成する方法を開発した。この手法によって、ボロン拡散を行った場合よりも 12 mV 高い、623 mV の開放電圧を示す太陽電池の作製に成功した。</p> <p>以上、反射防止膜を必要としない nc-Si 層を持つ新規の単純構造の結晶シリコン太陽電池において高変換効率を達成すると共に、高効率の出現機構の解明を行った。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。</p>			