



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	<a href="https://doi.org/10.18910/76380">https://doi.org/10.18910/76380</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士論文

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**

令和元年度

鬼塚 裕也

大阪大学大学院理学研究科



# 目次

第1章 序論.....	1
1-1 太陽電池の現状.....	1
1-2 結晶 Si 太陽電池の高効率化.....	2
1-2-1 結晶 Si 太陽電池の表面低反射化.....	2
1-2-2 結晶 Si 太陽電池の表面パッシベーションとセル構造.....	3
1-2-3 Black Si を用いた低コストかつ高変換効率太陽電池セル.....	5
1-3 本研究の目的.....	6
第2章 結晶シリコン太陽電池の基礎物理とその評価手法.....	9
2-1 太陽電池の基礎物理.....	9
2-2 太陽電池特性の評価.....	12
2-2-1 ソーラーシミュレータ.....	12
2-2-2 分光感度測定.....	13
2-3 再結合過程.....	14
2-3-1 放射再結合.....	15
2-3-2 Auger 再結合.....	16
2-3-3 捕獲準位を介した再結合.....	17
2-3-4 表面再結合.....	21
2-3-5 エミッタ再結合.....	23
2-3-6 実効ライフタイム.....	24
2-4 ライフタイムの測定.....	26
2-4-1 PCD 法.....	26
2-4-2 QSSPC 法.....	27
第3章 化学的転写法によるシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の形成.....	31
3-1 序論.....	31
3-2 実験操作.....	32
3-2-1 試料作成.....	32
3-2-2 測定方法.....	32
3-3 結果と考察.....	33
3-3-1 シリコンナノクリスタル層の構造と表面反射率の関係.....	33
3-3-2 屈折率勾配を持つシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の形成.....	34

3-3-3	2種類のシリコンナノクリスタル層の形成メカニズム	37
3-4	結論	41
第4章	シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のPSGパッシベーション	43
4-1	序論	43
4-2	実験操作	44
4-2-1	試料作製	44
4-2-2	測定方法	46
4-3	結果と考察	47
4-3-1	PSGパッシベーションによるライフタイムの向上	47
4-3-2	シリコンナノクリスタル層の厚さとライフタイムの関係	48
4-3-3	PSGパッシベーションを施したシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の反射率	51
4-3-4	リンケイ酸ガラスパッシベーションの太陽電池特性への影響	53
4-4	結論	56
第5章	シリコンナノクリスタル層/シリコン構造におけるバンド構造の解析と制御	58
5-1	序論	58
5-2	実験操作	59
5-2-1	試料作製	59
5-2-2	測定方法	59
5-3	結果と考察	59
5-3-1	シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のバンド構造解析	59
5-3-2	シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のバンド制御による表面再結合防止効果の向上	63
5-4	結論	72
第6章	太陽電池裏面におけるキャリア再結合の防止	74
6-1	序論	74
6-2	実験操作	75
6-2-1	試料作製	75
6-2-2	測定方法	77
6-3	結果と考察	78
6-3-1	バンドギャップが拡大したnc-Si層を用いた裏面電界の増強	78
6-3-2	ボロンリッチレイヤー層による裏面特性の低下	83
6-3-3	PEDOT:PSS塗布による裏面電界の形成	86

6-4 結論 .....	89
第 7 章 総論.....	91
参考文献.....	94
謝辞 .....	100



## 第1章 序論

### 1-1 太陽電池の現状

近年、温室効果ガスを排出しない環境にやさしいエネルギー源として、再生可能エネルギーが注目されている。その中でも、太陽の光を直接電気エネルギーへと変換する太陽光発電の重要性は高く、日本国内における全発電量に占める太陽光発電の割合は、2014年から2018年にかけて1.9%から6.5%へと、3倍以上に増加している[1]。

太陽光発電に用いられる太陽電池には、いくつかの種類がある。実用化されている太陽電池は、結晶 Si 系太陽電池と薄膜系太陽電池に大別される。その中でも、結晶 Si 系太陽電池は、現在の世界の太陽光発電における総発電量において、圧倒的なシェアを誇っていることが、Fig. 1-1 からわかる[2]。結晶 Si 系太陽電池は、高いエネルギー変換効率と、製品としての信頼性と耐久性に優れているといった特徴を持っており、今後も主要な太陽電池として太陽光発電を支えていくと期待される。また、結晶 Si 系太陽電池では、単結晶と多結晶の Si が用いられており、それぞれ異なる特徴を持つ。単結晶 Si は、Si 原子が規則正しく並び、基板内で同一の面方位を持ち多くの欠陥準位を含む結晶粒界が存在しない。そのため、単結晶 Si 太陽電池は、Si 系太陽電池の中で最も高い変換効率を誇り、耐久性と信頼性も高い。一方、多結晶 Si は、面方位の異なる小さな結晶が集まって形成されているため、単結晶 Si よりも安価に太陽電池を製造できるという利点があるが、高い欠陥準位密度の粒界が存在するため、太陽電池のエネルギー変換効率は低くなってしまふ。太陽電池の発電コストは、太陽電池の製造コストとエネルギー変換効率によって決定される。そのため、エネルギー変換効率が単結晶 Si 太陽電池に劣るが製造コストが低い多結晶 Si 太陽電池が、太陽電池市場を席捲してきた。しかし、最近では Si の原材料費の低下等による単結晶 Si 太陽電池の製造コストの低下により、単結晶 Si 太陽電池のシェアが増加傾向にある。

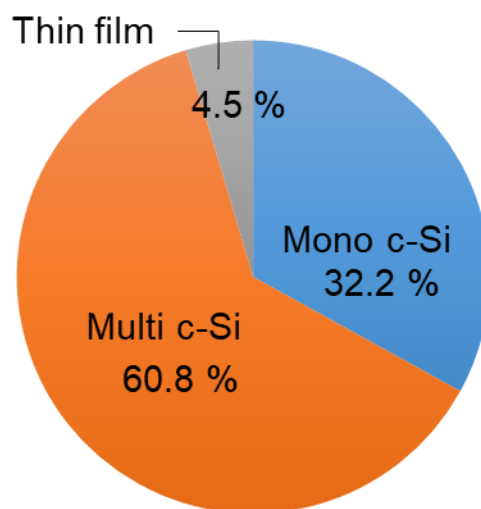


Fig. 1-1 世界における太陽電池の種類別年間生産量の割合[2].

## 1-2 結晶 Si 太陽電池の高効率化

半導体に光が入射すると、そのエネルギーによって価電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子とホール这对が生成される。この電子とホールを分離してそれぞれ負極と正極から外部回路に供給することによって、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる。そのため、太陽電池のエネルギー変換効率を向上するには、より多くの光を吸収することと、吸収した光をより効率的に電気エネルギーへと変換することが重要となる。

### 1-2-1 結晶 Si 太陽電池の表面低反射化

結晶 Si 太陽電池がより多くの光を吸収するためには、太陽電池表面での光の反射を低減することが重要となる。物質 1 から、隣接する物質 2 に対して垂直に入射した光の反射率  $R$  は、以下の式によって表される。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1.1)$$

ここで  $n_1$ 、 $n_2$  はそれぞれ物質 1、物質 2 の屈折率である。結晶 Si の屈折率は、300-800 nm の波長領域において 3.7-6.6 であるため、物質 1 を空気（屈折率 1）、物質 2 を結晶 Si とした場合には、結晶 Si 表面での光の反射率は 30-60% と高い値となる (Fig. 1-2a)。したがって、平坦な表面を持つ結晶 Si を用いた太陽電池では、入射した光の多くが吸収されずに反射され、電

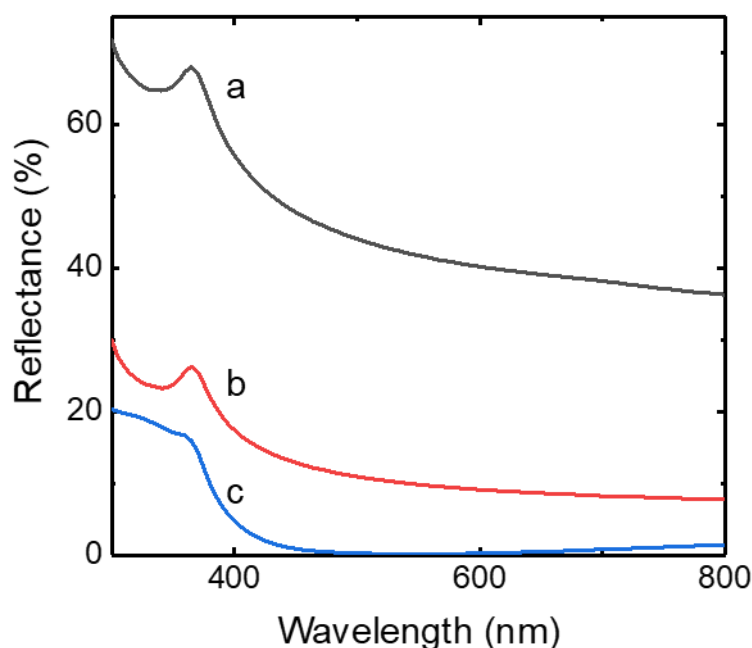


Fig. 1-2 結晶 Si 表面反射率：(a) 平坦面、(b) ピラミッド構造、(c) ピラミッド構造+反射防止膜（90 nm SiN<sub>x</sub> 膜）。

気エネルギーへと変換できない。最も一般的な結晶 Si 表面の低反射化手法として、Si 表面にテクスチャ構造を形成する手法が用いられる。単結晶 Si においては、Fig. 1-3a に示すようなピラミッド構造を表面に形成することで、低反射化する。このようなピラミッド構造は、アルカリ性エッチング液を用いた異方性エッチングにより得られる[3,4]。結晶 Si のアルカリエッチングにおいて、原子密度が疎な(100)面は、原子密度の高い (111)面と比較して約 100 倍の速度でエッチングが進行する。そのため、微量の有機物を添加した強アルカリ溶液中で Si(100) 表面のエッチングを行った場合、有機物の吸着によって異方性エッチングが進行し、Si(100) 面が溶解する一方、溶解速度が最も遅い Si(111)面が露出し、Fig. 1-3a のようなピラミッド構造が形成される。このピラミッド構造に対して垂直に入射した光は、Fig. 1-3b に示すように、ピラミッドの斜面で反射して再度 Si に入射する（多重反射）。その結果、300-800 nm の波長領域の光の反射率を 10-40%程度に低反射化することができる (Fig. 1-2b)。さらに、このピラミッド構造上に反射防止膜 (ARC: Anti reflection coating) として酸化 Si 膜 ( $\text{SiO}_x$ ) や窒化 Si 膜 ( $\text{SiN}_x$ ) などを堆積することで、更なる低反射化を実現できる (Fig. 1-2c) [5,6]。これらの薄膜の膜厚を反射防止条件に設定することによって、光の干渉により表面反射率を低減できる。異なる屈折率の ARC を積層することで、より広い波長範囲で反射率を低減することができる[7]。また、太陽電池の構造によって、より多くの光を吸収できるようにすることもできる。太陽電池の受光面に電極を形成すると、電極部分では光が吸収できないため、利用できる太陽光の絶対量が減少してしまう。そのため、表面には電極を形成せず裏面に正極と負極の両方を形成する Interdigitated Back Contact (IBC) 構造が開発され、高いエネルギー変換効率が報告されている[8]。

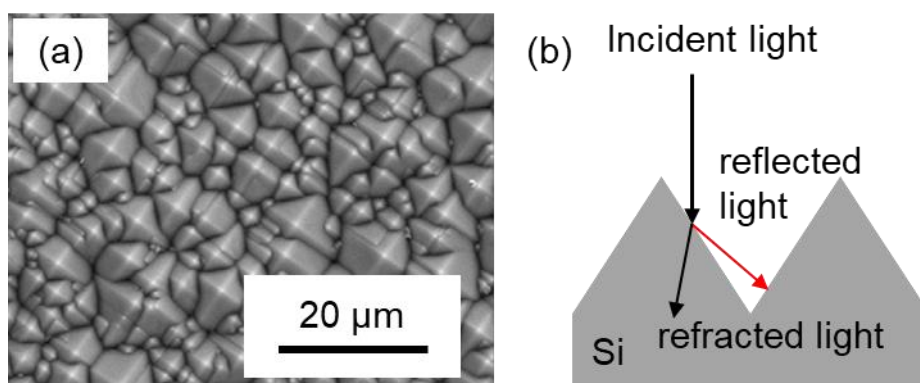


Fig. 1-3 表面にピラミッドテクスチャを形成した単結晶 Si の (a) 表面 SEM 画像と (b) 低反射メカニズム.

### 1-2-2 結晶 Si 太陽電池の表面パッシベーションとセル構造

上記のような工夫によって、Si がより多くの光を吸収すると、より多くの電子-ホール対が生成される。この電子-ホール対は、太陽電池に形成した pn 接合などの電界によって分離される。一方、光生成した電子やホールは、Si 表面に存在する表面欠陥等でトラップされ、再結合して消滅してしまう。そこで、電子とホールの再結合を低減するために、様々なパッシ

レーション（不活性化）手法や太陽電池のセル構造が検討されてきた。SiO<sub>x</sub>膜やSiN<sub>x</sub>膜といった絶縁膜は、反射防止膜としての役割以外に、Si表面のダングリングボンドを消滅したり、薄膜/Si界面に電界を形成したりする。すなわち、電子やホールが表面欠陥にトラップされて再結合することを防ぐパッシベーション膜としての役割も持つ。Fig. 1-4aに示す一般的なBSF（back surface field）型太陽電池では、表面側はSiO<sub>x</sub>膜やSiN<sub>x</sub>膜を堆積することでパッシベーションするが、裏面はSiに直接電極を形成する。そのため、太陽電池裏面で電子とホールが再結合し、太陽電池のエネルギー変換効率を低減させる。そこで、太陽電池裏面をSiO<sub>x</sub>膜やSiN<sub>x</sub>膜でパッシベーションして、部分的に電極を形成する Passivated Emitter and Rear Contact（PERC）構造が開発された（Fig. 1-4b）[9]。また、Fig. 1-4cに示す、Heterojunction with Intrinsic Thin-layer（HIT）構造では、ノンドープのアモルファスSi（i-a-Si）で結晶Si表面をパッシベーションし、その上にリン（P）、またはホウ素（B）をドーピングしたn-a-Si、p-a-Siを表面と裏面に堆積することで結晶Siとの間に電界を形成する[10]。そのため、結晶Si表面はすべてパッシベーションされており、効果的に電子とホールの再結合を低減することができる。このように、新たなパッシベーション手法、セル構造の開発によって、太陽電池の変換効率は向上してきた。現在の世界最高変換効率の結晶Si太陽電池では、IBC構造とHIT構造を融合させたヘテロ接合バックコンタクト型太陽電池が用いられている（Fig. 1-4d）。この構造により、26.6%の変換効率が報告されている[11]。

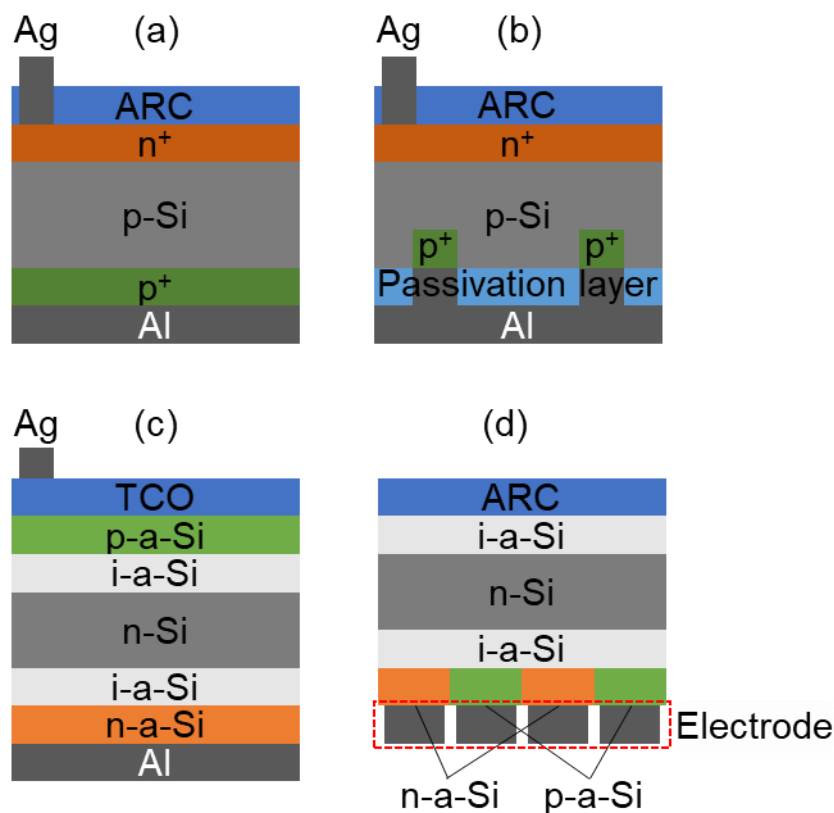


Fig. 1-4 結晶Si太陽電池の構造：(a)BSF型、(b)PERC構造、(c)HIT構造、(d)ヘテロ接合バックコンタクト型。

### 1-2-3 Black Si を用いた低コストかつ高変換効率太陽電池セル

非集光型の結晶 Si 太陽電池の理論変換効率は約 29%[12]であり、最高効率の太陽電池の変換効率はその限界に近づいている。一方、ヘテロ接合バックコンタクト型太陽電池のような複雑な構造の太陽電池では、その製造プロセスも複雑になる。その結果、製造コストが高くなり、発電コストの低減は困難になる。そこで近年、Black Si を用いた太陽電池が注目されている。Black Si とは、表面に光の波長程度、あるいはそれ以下のサイズの微細なナノ構造を形成することで、表面で光がほとんど反射しない結晶 Si の総称である。

一般的な結晶 Si 太陽電池では、表面に形成したテクスチャ構造に ARC を堆積することで表面反射率を低減する。この構造では、光の多重反射と干渉効果によって低反射表面が得られる。そのため、低反射化できる光の入射角と波長範囲は制限される。一方、Black Si では、Fig. 1-5 に示すように、光の波長より小さな微細構造を形成し、屈折率を深さ方向に連続的に増加させ、それが大きく異なる界面をなくすことで反射率を低減させる。したがって、広い入射角と波長範囲の光に対する反射率を低減できる[13]。また、Black Si では、高価な真空プロセスが必要な ARC を堆積せずに低反射表面が得られるために、より安価に高変換効率の太陽電池を形成できると期待されている。Black Si の作製手法としては、レーザー加工[14]、反応性イオンエッチング (RIE: reactive ion etching) [15]、金属触媒エッチング (MaCE: metal-assisted chemical etching) [16,17]などが報告されている。このうち、工業利用を考えた場合には RIE と MaCE が有力だと考えられている。特に、真空プロセスを必要としない MaCE では、低コストかつ高効率な太陽電池が実現できると期待されている[18]。

Black Si は、非常に優れた低反射効果を発揮する一方、微細なナノ構造が有する莫大な表面積により、表面欠陥が増大するといった欠点がある。そこで、Black Si 表面をパッシベーションすることが非常に重要になる。Savin らは、RIE で作製した Black Si 表面に対して、原子層堆積 (ALD: atomic layer deposition) 法を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を堆積させることで、Black Si 表面

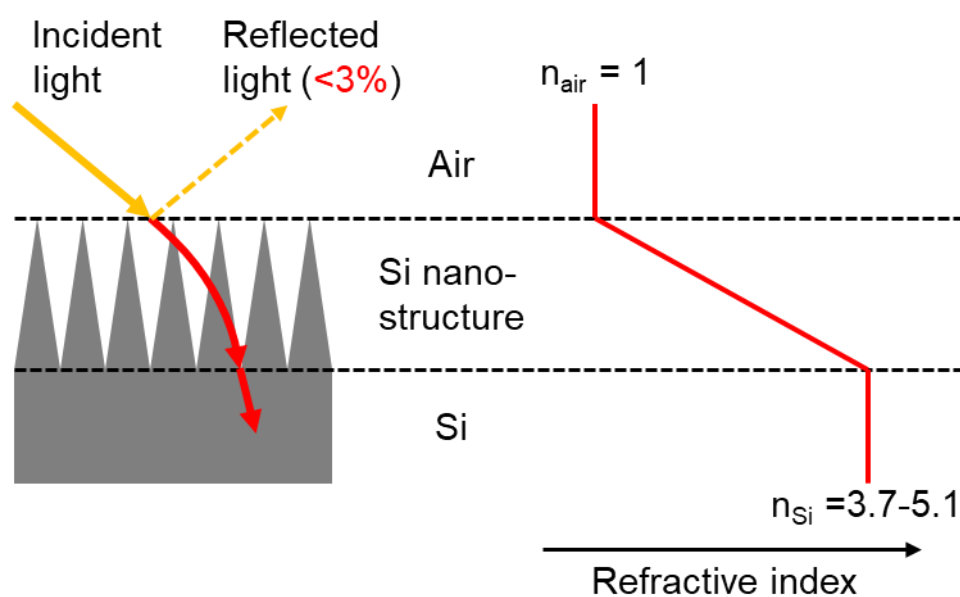


Fig. 1-5 Black Si 表面の極低反射化メカニズム。

でのキャリア再結合を効果的に低減することに成功した。この表面と IBC 構造を組み合わせることで、22.1%の高い変換効率を達成している[13]。しかし、ALD 法による成膜はスループットが低い上に、高価な真空プロセスを要する。そのため、実用的な太陽電池への利用は困難と考えられる。一方 Oh らは、MaCE によって形成した Black Si を熱酸化してパッシベーションした一般的な pn 接合 BSF 型セルにおいて、18.2%の変換効率を達成している[19]。熱酸化工程では、Si を  $O_2$  雰囲気下で 800-1000°C に加熱することで Si 表面を酸化して、 $SiO_x$  膜を形成する。そのため、より簡便で実用的なパッシベーション手法であると考えられる。

### 1-3 本研究の目的

本研究室では、新規の Black Si の作製手法として、化学的転写 (SSCT: surface transfer chemical transfer) 法を開発した。SSCT 法は、Pt 触媒を用いた金属触媒エッチングの一種であり、結晶 Si 表面に Si ナノクリスタル (nc-Si: nanocrystalline Si) 層を形成することで極低反射表面を形成する。従来の Black Si の構造としては、ナノポア[19]、ナノワイヤ[20]、ナノコーン[21]などが報告されているが、nc-Si 層はこれらの構造とは異なり、Si ナノ結晶が三次元的にネットワーク状に連結した構造を有している (Fig. 1-6)。これまで、この nc-Si 層に対する独自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) を用いたパッシベーション手法を開発しており、表面に pn 接合を形成した最も単純な構造の太陽電池セルにおいて、反射防止膜なしで 19.5%の高い変換効率を達成している[22]。

本論文では、化学的転写法で形成した nc-Si 層の PSG パッシベーションの機構について研究することと、nc-Si 層の構造やバンドギャップなどの物性を、光学的及び電気的に解析し制御することで、太陽電池特性を向上させることを試みた。また、太陽電池裏面におけるキャリア再結合を低減する手法も開発した。

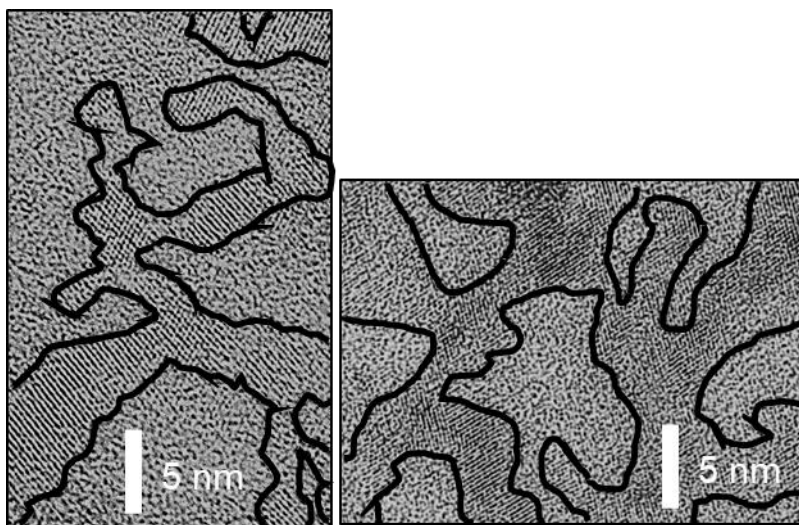


Fig. 1-6 nc-Si 層の三次元ネットワーク構造.

**第2章**では、結晶 Si 太陽電池の発電原理や、変換効率を決める物理的要因と、それらの測定方法について記載した。また、結晶 Si 太陽電池の特性に深く影響するキャリアの再結合及び、その測定手法も述べた。

**第3章**では、SSCT 法による nc-Si 層の形成方法と、得られる 2 種類の nc-Si 層を説明した。また、電子顕微鏡による構造観察と光学特性の観測から、2 種類の nc-Si 層の特性と形成メカニズムの違いについて考察した。

**第4章**では、PSG による nc-Si 層のパッシベーションのメカニズムと、太陽電池の特性に与える影響を調べた。QSSPC (quasi-steady state photoconductance) 法を用いて実効少数キャリアライフタイムを測定し、nc-Si 層を含むエミッタ領域でのキャリアの再結合を評価した。また、作製した太陽電池の電流密度-電圧特性と分光感度を評価した。

**第5章**では、分光学的及び電氣的測定によって nc-Si 層のバンド構造を求めた。また、バンド構造が太陽電池特性に与える影響について考察し、nc-Si 層で形成される graded band 構造によってキャリアの表面再結合が低減されと結論した。さらに、nc-Si 層の構造とバンド構造を制御することで、nc-Si 層における再結合の影響が大きい短波長光に対する内部量子効率の向上に成功した。

**第6章**では、太陽電池裏面に形成した nc-Si 層に B を拡散することで、より高い電界を有する BSF を形成し、キャリア分離効果を増強して裏面再結合を低減することを検討した。また、B を用いて BSF を形成する際に形成される BRL (ホウ素過剰層) が、太陽電池特性に与える影響について調査した。さらに、太陽電池裏面に PEDOT:PSS を堆積して誘起される電界の太陽電池特性への影響を調査した。

**第7章**では、得られた結果と考察をまとめて、本研究の総論とした。



## 第2章 結晶シリコン太陽電池の基礎物理とその評価手法

### 2-1 太陽電池の基礎物理

太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスである。太陽電池に用いられる半導体に、そのバンドギャップを超えるエネルギーを持つ光が入射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子とホール这对を生成する。この時、pn接合による内部電位差が存在すると、正の電荷をもつホールはp型領域へ、負の電荷をもつ電子はn型領域へと移動し、電極で捕集される。このキャリアの流れによって生じる電流と電圧を、それぞれ光電流 ( $I_L$ )、光起電力 ( $V_L$ ) と呼ぶ (Fig. 2-1)。

p型とn型の半導体を接触させると、界面領域でのn型半導体の伝導電子はp型半導体へ移動し、一方、ホールはそれと反射方向に移動して、両者のフェルミレベルが一致する。そのため、接合近傍ではキャリアがほとんど存在しなくなり、アクセプターイオンとドナーイオンだけが存在する。ドナーとアクセプターによる空間電荷が生じることで、pn接合の内部電界が形成される。この層は空間電荷領域、あるいは空乏層と呼ばれる。暗状態でpn接合に順方向バイアスを加えた場合、pn接合の空乏層によるエネルギー障壁が低下する。その結果、p型半導体のホールはn型半導体へ、n型半導体の伝導電子はp型半導体へ移動して電流が流れる。この時に流れる電流を拡散電流,  $I_d$ , と呼び、以下の式(2.1)で表される。

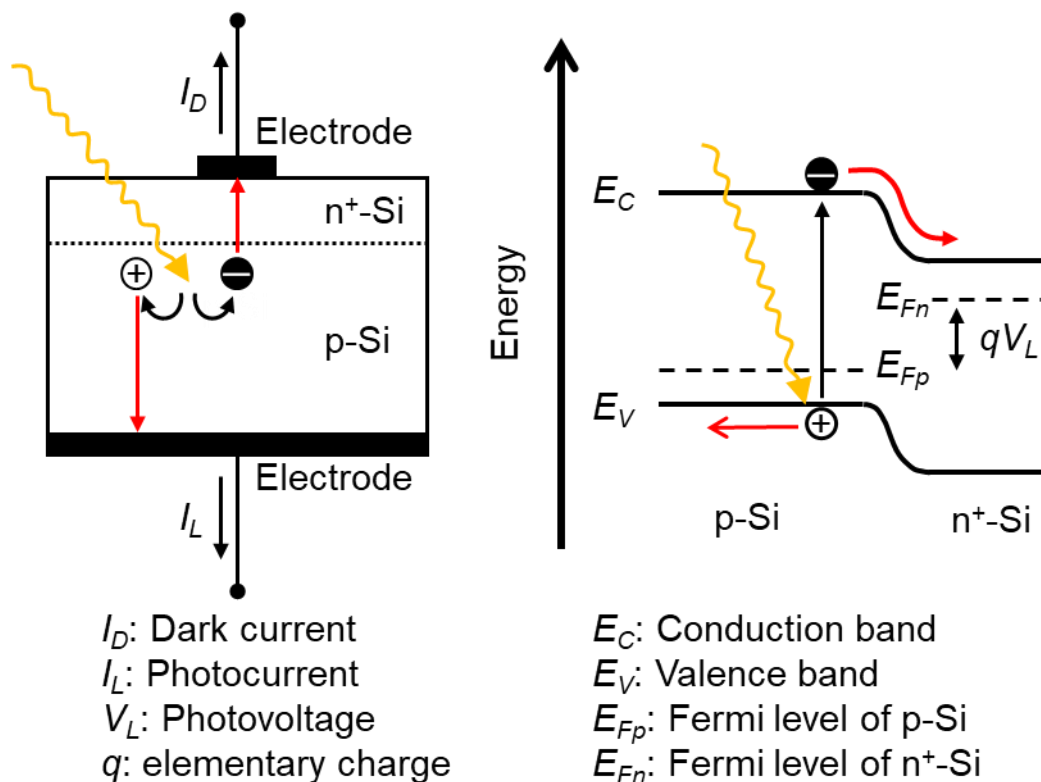


Fig. 2-1 光照射時のpn接合型結晶Si太陽電池の模式図(左)とバンド構造(右)。

$$I_d = qA \left( \frac{D_e n_i^2}{L_e N_D} + \frac{D_h n_i^2}{L_h N_A} \right) \left\{ \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right\} \quad (2.1)$$

ここで、 $q$ は電気素量、 $A$ は断面積、 $D_e$ と $D_h$ はそれぞれ伝導電子とホール拡散係数、 $L_e$ と $L_h$ はそれぞれ伝導電子とホールの拡散長、 $n_i$ は真性キャリア密度、 $N_D$ はドナー密度、 $N_A$ はアクセプター密度、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は温度を表す。また、 $p$ 型領域のホールと $n$ 型領域の伝導電子が、空乏層内に存在する欠陥準位で再結合する際に流れる電流を再結合電流 $I_r$ と呼び、以下の式(2.2)で表される。

$$I_r = \frac{1}{2} qA \frac{1}{\tau_0} n_i W_d \exp \left( \frac{qV}{2kT} \right) \quad (2.2)$$

ここで、 $\tau_0$ は空乏層内でのキャリアの有効ライフタイム、 $W_d$ は空乏層幅を表す。この拡散電流と再結合電流が順方向に流れるため、暗状態の太陽電池において流れる暗電流 $I_D$ は、以下の式(2.3)で表される。

$$I_D = qA \left[ \frac{1}{2} \frac{n_i}{\tau_0} W_d \exp \left( \frac{qV}{2kT} \right) + \left( \frac{D_e n_i^2}{L_e N_D} + \frac{D_h n_i^2}{L_h N_A} \right) \left\{ \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right\} \right] \quad (2.3)$$

第一項の再結合電流密度は $\exp(qV/2kT)$ に依存し、第二項以下の拡散電流密度は $\exp(qV/kT)$ に依存する。そのため、低電圧領域では再結合電流が支配的であるが、高電圧領域では拡散電流が支配的となる。一方、実際に暗状態で太陽電池の $I-V$ 曲線は、片対数プロットでの傾きが $q/kT$ から $q/2kT$ の間の直線になることがある。そのため、傾きを $q/nkT$  ( $n$ は理想係数と呼ぶ)として、 $I-V$ 曲線を近似的に以下の式(2.4)で表す。

$$I_D = I_0 \left\{ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right\} \quad (2.4)$$

再結合電流が主要な暗電流である場合には、 $n$ の値は2に近いが、再結合電流を含まない理想的なダイオードでは、 $n$ の値は1になる。 $I_0$ は逆方向飽和暗電流と呼ばれる比例定数であり、再結合電流と拡散電流の比例定数成分に依存する。

$pn$ 接合太陽電池の暗状態、および光照射下における $I-V$ 特性を、Fig. 2-2に示す。太陽電池に光を照射すると、光生成した電子とホールによって光電流 $I_L$ が暗電流と反対方向に流れる。そのため、光照射下での太陽電池の $I-V$ 曲線は、暗電流と光電流( $I_L$ )の和となり、以下の式(2.5)によって表される。

$$I = I_0 \left\{ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right\} - I_L \quad (2.5)$$

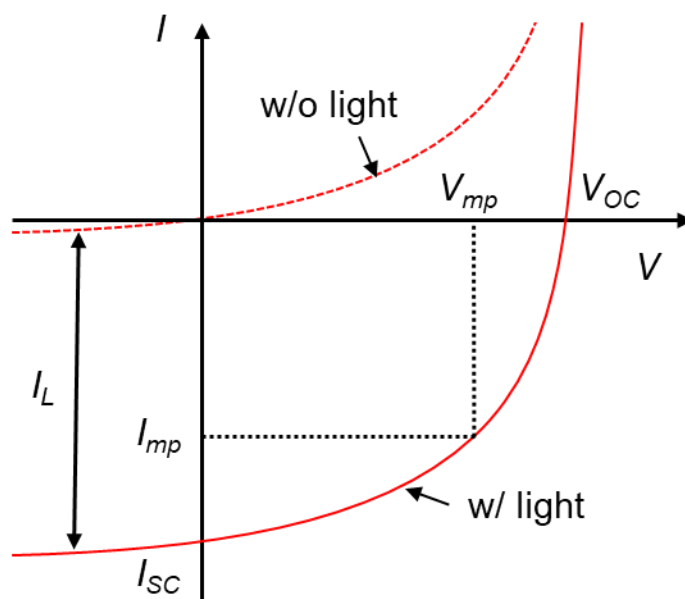


Fig. 2-2 pn 接合太陽電池の暗状態、および光照射下における  $I-V$  曲線。

この式から、短絡条件下 ( $V = 0$ )、開放条件下 ( $I = 0$ ) における電流 ( $I_{SC}$ )、電圧 ( $V_{OC}$ ) は以下の式によって表される。

$$I_{SC} = I_L \quad (2.6)$$

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.7)$$

理想的には、 $I_{SC}$  と  $I_L$  は等しくなる。また、 $V_{OC}$  は、 $I_{SC}$  と  $I_0$  の比によって決まる。結晶 Si 太陽電池では、 $V_{OC}$  は 0.6-0.7 V が一般的であり、この電圧範囲において、拡散電流が主要な暗電流となる。そのため、高い  $V_{OC}$  は、少数キャリアの拡散長が長い場合に得られる (式(2.1)参照)。少数キャリアの拡散長、 $L$  は、以下の式によって決まる。

$$L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (2.8)$$

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (2.9)$$

ここで、 $\tau_h$  は n 型半導体の少数キャリア (ホール) のライフタイム、 $\tau_e$  は p 型半導体の少数キャリア (伝導電子) のライフタイムを示す。すなわち、太陽電池の開放電圧  $V_{OC}$  は、基板の少数キャリアライフタイムに大きく依存する。

Fig. 2-2 の光照射下の太陽電池の出力は、図の四角で囲った領域の面積と等しい。この面積が最大になる電圧  $V_{mp}$ 、電流  $I_{mp}$ 、において、最大出力  $P_{mp}$  が得られる。そのため、太陽電池の変換効率、 $\eta$  は、以下の式で表される。

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{mp}I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \quad (2.10)$$

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (2.11)$$

ここで、 $P_{in}$ は入射光のエネルギー、 $FF$ は曲線因子（Fill Factor）を示す。

## 2-2 太陽電池特性の評価

### 2-2-1 ソーラーシミュレータ

太陽電池は屋外に設置し、太陽光を吸収して電気エネルギーとして取り出す。そのため、太陽電池の電気特性は、太陽光照射下で測定する必要がある。大気圏外での太陽光の照射強度は約  $1.361 \text{ kW/m}^2$ （太陽定数）でほぼ一定であるが、実際に地球に降り注ぐ太陽光は、大気を通過する過程で空気分子や水蒸気、オゾンや塵などで吸収、散乱され、少なくとも 30% が減少する。そのため、太陽光の放射照度分布を表す指標として、エアマス（AM: air mass）が用いられる。太陽光が赤道上の海拔 0 m の地表に垂直に入射した場合の大気圏の透過距離を 1 とすれば、任意の地点での AM は、Fig. 2-3 に示す太陽光の地表に対する傾斜角  $\theta$  によって、次のように定義される。

$$AM = 1 / \sin \theta \quad (2.12)$$

さらに、実際の太陽光は、緯度、天候、季節、日時により入射角や照度に変化するため、太陽電池の特性を評価するための基準が必要となる。AM1.5 の放射照度分布で  $1 \text{ kW/m}^2$  のエネルギーの太陽光が、現在の国際基準として定められている（Fig. 2-4）。この基準太陽光を再現する装置をソーラーシミュレータと呼ぶ。太陽電池の光照射下の  $I-V$  特性の測定は、ソーラーシミュレータによる光照射下で行われる。

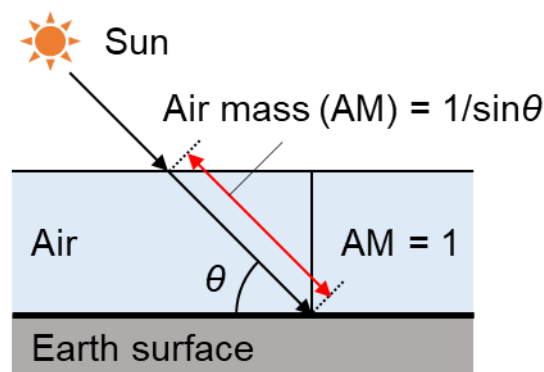


Fig. 2-3 エアマス（AM）の定義.

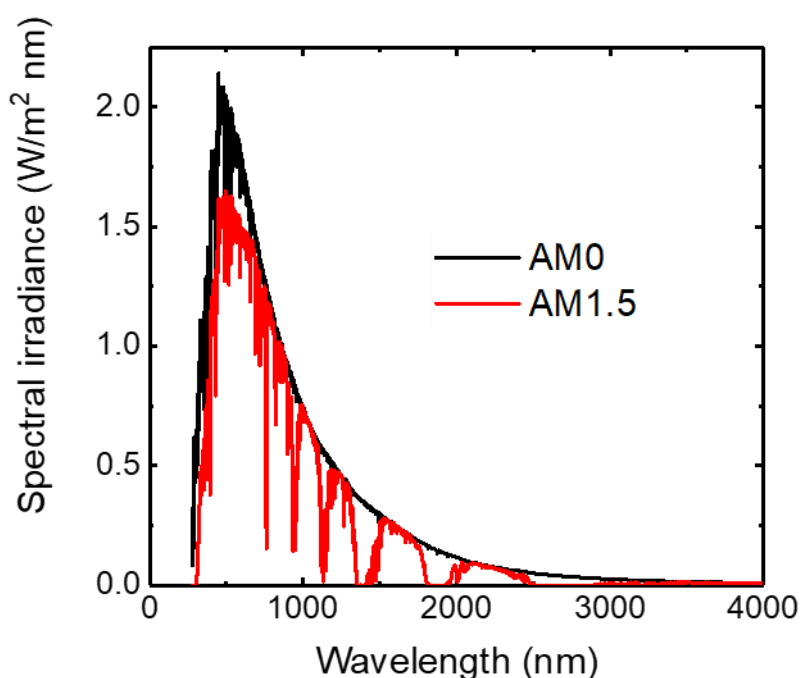


Fig. 2-4 AM0、AM1.5における太陽光放射スペクトル。

## 2-2-2 分光感度測定

分光感度測定では、各波長に分光された光を太陽電池に照射して、電気出力の波長依存性を測定する。結晶 Si の吸収係数は波長に大きく依存して、波長が長くなると吸収係数が減少する (Fig. 2-5) [23]。これは、Si の遷移が間接遷移 (~500 nm 以上) から直接遷移 (~400 nm 以下) に変わることによって起因する。そのため、短波長光は Si の受光面近くで吸収され、一方、長波長光は主に受光面から離れた場所で吸収され、一部は吸収されずに透過する。透過した光は電気エネルギーとして利用できないため、太陽電池裏面に金属薄膜を堆積して光を反射させたり、太陽電池の表面や裏面にテクスチャ構造を形成したりして光路長を増加させ、長波長光を効率的に吸収させる [24,25]。光を吸収した場所でキャリアは発生するため、短波長領域は表面再結合の影響を大きく受け、一方、長波長光はバルクや裏面の再結合の影響を大きく受ける。したがって、分光感度特性を調べることで、様々な再結合要因を判断することができる。

分光感度測定では、分光器によって分光された光を太陽電池に入射し、各波長の光電流,  $I(\lambda)$ , を測定する。分光感度,  $Q(\lambda)$ , は、以下の式で表される。

$$Q(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda) A_S} \quad (2.13)$$

ここで、 $P(\lambda)$  は各波長の放射強度、 $A_S$  は試料の受光面積である。この  $Q(\lambda)$  から、次式に示す外部量子効率,  $EQE(\lambda)$ , が得られる。

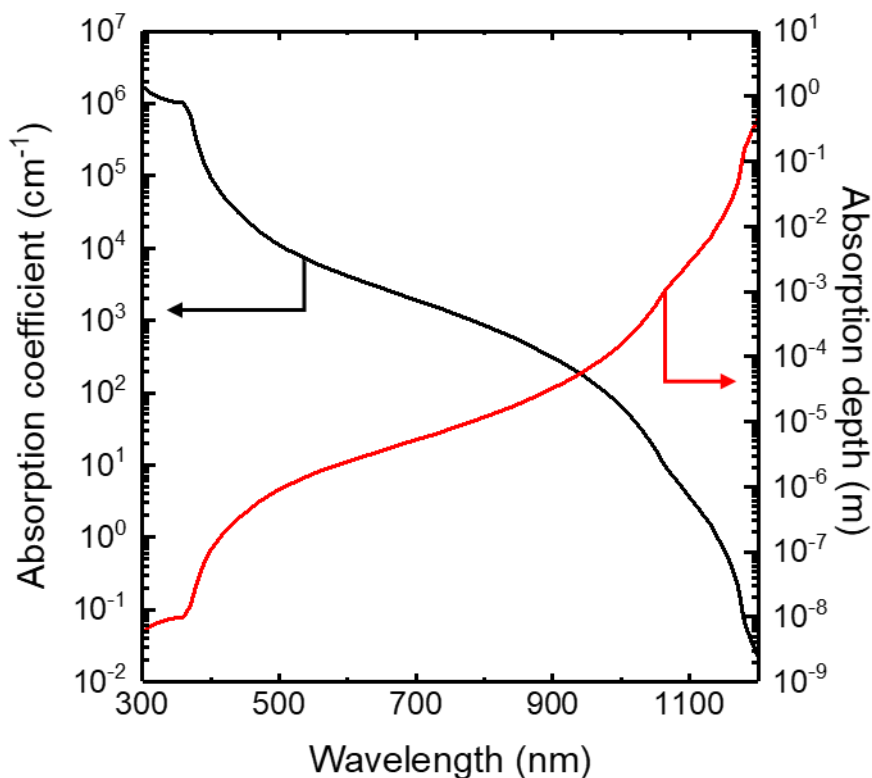


Fig. 2-5 各波長の光における結晶 Si の吸収係数と吸収深さ（入射した光子の数が  $1/e$  になる深さ）。

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \times Q(\lambda) \times 100 \quad (2.14)$$

$EQE(\lambda)$ は、太陽電池に入射した光の反射や透過による損失も含んでいる。そこで、反射や透過の影響を排除した内部量子効率,  $IQE(\lambda)$ , は、次式で示される。

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \times 100 \quad (2.15)$$

ここで、 $R(\lambda)$ は反射率、 $T(\lambda)$ は透過率を表す。実際の太陽電池では、裏面に金属電極を形成するため、透過光はほとんど存在しない。反射光や透過光による損失を除外した内部量子効率では、より顕著にキャリア再結合の影響を受ける。

### 2-3 再結合過程

半導体に対して、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を入射した場合、電子とホー

ルの対を生じる。すなわち、熱平衡状態にある暗状態に対して、過剰のキャリアが生成している状態となる。光照射後に暗状態にすると、過剰なホールと電子は再結合して消滅するため、キャリア濃度は時間と共に低下し、再び熱平衡状態に戻る。過剰キャリア密度が  $1/e$  に減少する時間をキャリアライフタイムと呼び、以下の式(2.16)のように、体積再結合速度,  $U$ , と過剰キャリア濃度,  $\Delta n$ , の比で表される。

$$\tau \equiv \frac{\Delta n}{U} \quad (2.16)$$

2-1 節で示したように、キャリアライフタイムは  $V_{oc}$  に大きく影響する。また、キャリア再結合が起こりやすく、ライフタイムが低い場合には、キャリアが電極に到達する前に消滅するため、短絡電流の低下も招く。また、 $I-V$  曲線の形状は、再結合電流と拡散電流に大きく依存する。その結果、再結合電流が高くライフタイムが低い場合、曲線因子が低下する。したがって、太陽電池で生じる様々な再結合要因を排除し、キャリアライフタイムを向上させることで、高い変換効率の太陽電池が実現できる。以下に、様々なキャリア再結合の要因を記した。

### 2-3-1 放射再結合

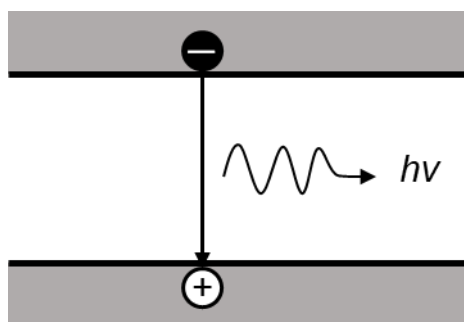


Fig. 2-6 半導体の放射再結合過程の模式図.

放射再結合は、光吸収によるキャリア生成と逆の過程であり、伝導帯に励起された伝導電子が、価電子帯中のホールと再結合する過程である (Fig. 2-6)。このとき、電子の遷移エネルギーは、半導体のバンドギャップに近いエネルギーを持つ光として放出される。この時の放射再結合速度,  $U_{rad}$ , は、以下の式で表される。

$$U_{rad} = Bnp = B(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (2.17)$$

ここで、 $B$ は放射再結合定数、 $n$ と $p$ はそれぞれ電子密度とホール密度、 $n_0$ と $p_0$ はそれぞれ熱平衡時の電子密度とホール密度、 $\Delta n$ と $\Delta p$ はそれぞれ光生成した電子密度とホール密度を示す。この時、光生成する電子密度とホール密度は等しいので、 $\Delta n = \Delta p$ が成り立つ。結晶 Si のような間接遷移型半導体では、光の放射過程にフォノンの吸収または放出が必要なため、放射

再結合は起こりにくい。そのため、結晶 Si における定数  $B$  は、計算値で  $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$  [12,26]、測定値で  $4.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$  [27] と低い。式(2.16)と式(2.17)から、放射再結合によって決まるキャリアライフタイム、 $\tau_{rad}$  は、キャリア注入レベルに応じて以下の式で表される。

$$\tau_{rad,li} = \frac{1}{BN_{dop}} \quad \tau_{rad,hi} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (2.18)$$

ここで、 $\tau_{rad,li}$  と  $\tau_{rad,hi}$  はそれぞれ低キャリア注入状態、高キャリア注入状態におけるライフタイム、 $N_{dop}$  はドナー密度 ( $N_D$ ) あるいはアクセプター密度 ( $N_A$ ) を示す。

### 2-3-2 Auger 再結合

Auger 再結合は、キャリアが再結合して消滅する際に、電子が持つ余分なエネルギーを、伝導帯、価電子帯に存在する他の伝導電子やホールに与える再結合過程である (Fig. 2-7) [28]。Auger 再結合には、電子とホールが再結合する際に、伝導帯の電子にエネルギーを与える  $eeh$  過程と、価電子帯のホールにエネルギーを与える  $ehh$  の二つの過程がある。この二つの過程の再結合速度を  $U_{eeh}$  と  $U_{ehh}$  とすると、Auger 再結合速度、 $U_{Auger}$  は、n 型と p 型の半導体、キャリア注入状態に応じて以下の式で表される。

$$\begin{aligned} U_{Auger} &= U_{eeh} + U_{ehh} = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2) \\ &= np(nc_n + pc_p) - n_0p_0(n_0c_n + p_0c_p) \\ &= (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n)\{(n_0 + \Delta n)c_n + (p_0 + \Delta n)c_p\} \\ &\quad - n_0p_0(n_0c_n + p_0c_p) \end{aligned} \quad (2.19)$$

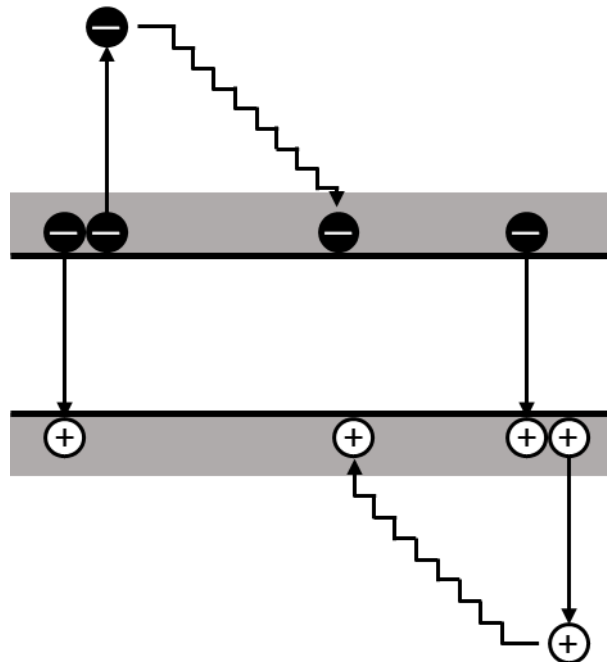


Fig. 2-7 半導体のオージェ再結合過程の模式図.

$$\text{n 型半導体 } (n_0 \approx N_D)、N_D \gg \Delta n \text{ の場合 } U_{Auger,li} = C_n N_D^2 \Delta n \quad (2.20)$$

$$N_D \ll \Delta n \text{ の場合 } U_{Auger,hi} = (C_n + C_p) \Delta n^3 \quad (2.21)$$

$$\text{p 型半導体 } (p_0 \approx N_A)、N_A \gg \Delta n \text{ の場合 } U_{Auger,li} = C_p N_A^2 \Delta n \quad (2.22)$$

$$N_A \ll \Delta n \text{ の場合 } U_{Auger,hi} = (C_n + C_p) \Delta n^3 \quad (2.23)$$

ここで、 $C_n$ と $C_p$ はそれぞれオージェ再結合係数を示す。これらのライフタイムは、式(2.16)から次式で表される[29]。

$$\tau_{Auger,li} = \frac{1}{C_n N_D^2} \quad \tau_{Auger,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad (2.24)$$

$$\tau_{Auger,li} = \frac{1}{C_p N_A^2} \quad \tau_{Auger,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad (2.25)$$

結晶 Si における $C_n$ と $C_p$ の値は、ドーパ濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の場合にそれぞれ $C_n = 2.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ 、 $C_p = 0.99 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$ である[30]。式(2.24)、(2.25)からわかるように、 $\tau_{Auger}$ は半導体中のキャリア密度の自乗に反比例する。そのため、 $\tau_{rad}$ よりもキャリア注入密度に依存しており、高キャリア注入レベルでは、Auger再結合が支配的になる。また、エミッタなどの高ドーパ領域では、Auger再結合が起こりやすくなる。

### 2-3-3 捕獲準位を介した再結合

半導体中に金属不純物や空孔、ダングリングボンド、結晶の転移などの欠陥が存在すると、バンドギャップ中にエネルギー準位が形成される。これらの捕獲（欠陥）準位を介して、効率的にキャリアの再結合が起こる。すなわち、初めに伝導帯の電子が捕獲準位に捕獲され、次に価電子帯のホールと再結合して消滅する。この再結合機構は、Shockley と Read[31]、Hall[32]によって最初に調べられたため、SRH再結合と呼ばれる。SRH再結合では、捕獲準位が関与する4つのプロセス i) 中性の捕獲準位による電子捕獲、ii) 電子をトラップした捕獲準位からの電子放出、iii) 電子をトラップした捕獲準位におけるホール捕獲、iv) 中性の捕獲準位からのホール放出、から求められる (Fig. 2-8)。

捕獲準位の密度を $N_t$ 、捕獲準位の電子による占有率を $f_t$ とすれば、電子に占有されていない捕獲準位の密度は、 $N_t(1 - f_t)$ で表される。ただし、熱平衡状態の $f_t$ はフェルミ関数によって以下の式で表される。

$$f_t = \frac{1}{1 + \exp[(E_t - E_F)/kT]} \quad (2.26)$$

ここで、 $E_t$ は捕獲準位のエネルギー、 $E_F$ はフェルミ準位のエネルギーである。したがって、中性の捕獲準位による電子捕獲（プロセス i）の速度、 $R_1$ 、は、伝導帯中の電子密度、 $n$ 、と電

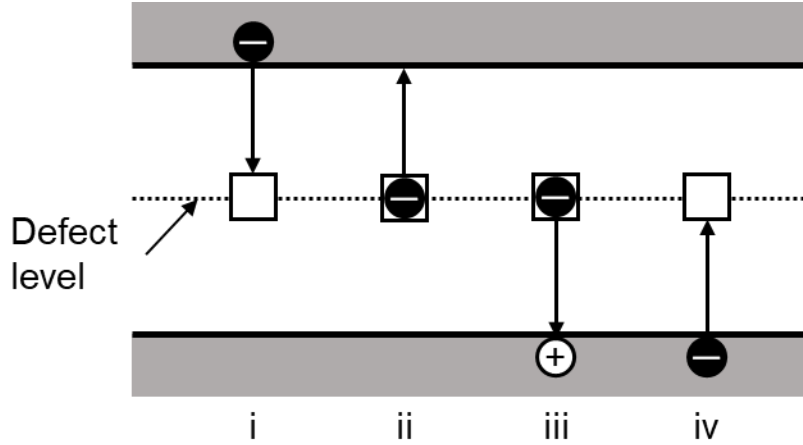


Fig. 2-8 捕獲準位が関与する4つのプロセス. i) 電子捕獲、ii) 電子放出、iii) ホール捕獲、iv) ホール放出。

子に占有されていない捕獲準位の密度,  $N_t(1 - f_t)$ , に比例して、以下の式で表される。

$$R_1 = \sigma_n v_{th} n N_t (1 - f_t) \quad (2.27)$$

ここで、電子の捕獲断面積,  $\sigma_n$ , と電子の熱速度,  $v_{th}$ , の積は電子の捕獲確率に当たる比例定数である。 $\sigma_n$ は、電子が捕獲準位にどれほど接近すると捕獲されるかの指標となる。

一方、電子をトラップした捕獲準位からの電子放出（プロセス ii）の速度,  $R_2$ , は、電子捕獲の逆過程であり、電子に占有された捕獲準位の密度,  $N_t f_t$ , に比例する。そのため、電子の放出確率,  $a_n$ , を用いて以下の式で表される。

$$R_2 = a_n N_t f_t \quad (2.28)$$

熱平衡状態において、電子の放出と捕獲の速度は等しいので、式(2.27)、式(2.28)から熱平衡状態の電子の放射確率,  $a_n^0$ , は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} a_n^0 &= \frac{\sigma_n v_{th} n_0 (1 - f_t)}{f_t} = \sigma_n v_{th} n_0 \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right) \\ &= \sigma_n v_{th} N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) = \sigma_n v_{th} n_1 \end{aligned} \quad (2.29)$$

ここで、熱平衡下の電子密度を $n_0$ として、以下の関係を用いた。

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (2.30)$$

ここで、 $N_C$ は伝導帯の実効状態密度、 $E_C$ は伝導帯下端のエネルギーを表す。また、式(2.29)中の $n_1$ は、フェルミ準位がトラップ準位に位置するときの伝導帯中の電子密度であり、以下の式で定義される。

$$n_1 \equiv N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad (2.31)$$

次に、捕獲準位によるホールの捕獲と放出について説明する。電子をトラップした捕獲準位におけるホールの捕獲（プロセス iii）は、捕獲準位を占有する電子が価電子帯中のホールに移動するプロセスである。そのため、ホール捕獲速度、 $R_3$ 、は、価電子帯中のホール濃度、 $p$ 、と電子に占有された捕獲準位の密度、 $N_t f_t$ 、に比例して、以下の式で表される。

$$R_3 = \sigma_p v_{th} p N_t f_t \quad (2.32)$$

ここで、ホールの捕獲断面積、 $\sigma_p$ 、とホールの熱速度、 $v_{th}$ 、の積はホールの捕獲確率に当たる比例定数である。

一方、中性の捕獲準位からのホール放出（プロセス iv）は、価電子帯中の電子が捕獲準位で捕獲されることで、価電子帯中にホールを生じるプロセスである。したがって、ホール放出速度、 $R_4$ 、は、電子に占有されていない捕獲準位の密度、 $N_t(1 - f_t)$ 、に比例して、以下の式で表される。

$$R_4 = a_p N_t (1 - f_t) \quad (2.33)$$

ここで、 $a_p$ はホールの放出確率を表す。熱平衡状態では、電子の場合と同様に、ホールの放出と捕獲の速度は等しいので、熱平衡状態のホールの放射確率、 $a_p^0$ 、は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} a_p^0 &= \frac{\sigma_p v_{th} p_0 f_t}{1 - f_t} = \sigma_p v_{th} p_0 \exp\left(\frac{E_F - E_t}{kT}\right) \\ &= \sigma_n v_{th} N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) = \sigma_p v_{th} p_1 \end{aligned} \quad (2.34)$$

ここで、熱平衡下のホール密度、 $p_0$ 、として、以下の関係を用いた。

$$p_0 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (2.35)$$

ここで、 $N_V$ は価電子帯の実効状態密度、 $E_V$ は価電子帯上端のエネルギーを表す。また、 $p_1$ は

フェルミ準位がトラップ準位に位置するときの価電子帯中のホール密度であり、以下の式で定義される。

$$p_1 \equiv N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \quad (2.36)$$

以上より、非熱平衡状態、すなわち、半導体に一定の強度の光を照射して電子-ホール対を生成する場合を考える。このような非熱平衡な定常条件では、定常的に捕獲準位を介した再結合電流が流れ、 $f_t$ が一定となる。すなわち、キャリアの生成速度、 $G_L$ 、と捕獲準位による捕獲速度は等しくなるため、電子密度、 $n$ 、とホール密度、 $p$ 、に関して以下の2式が成り立つ。

$$\frac{dn}{dt} = G_L - (R_1 - R_2) = G_L - R_C = 0 \quad (2.37)$$

$$\frac{dp}{dt} = G_L - (R_3 - R_4) = G_L - R_V = 0 \quad (2.38)$$

ここで、 $R_C$ と $R_V$ はそれぞれ正味の電子捕獲速度と正味のホール捕獲速度を表し、非平衡時の電子（ホール）の放射確率、 $a_n(a_p)$ 、が平衡時の電子（ホール）の放射確率、 $a_n^0(a_p^0)$ 、と等しいと仮定すると、それぞれ以下の式で表される。

$$R_C = R_1 - R_2 = \sigma_n v_{th} n N_t (1 - f_t) - \sigma_n v_{th} n_1 N_t f_t = \frac{N_t (n - n f_t - n_1 f_t)}{\tau_{n0}} \quad (2.39)$$

$$R_V = R_3 - R_4 = \sigma_p v_{th} p N_t f_t - \sigma_p v_{th} p_1 N_t (1 - f_t) = \frac{N_t (p f_t - p_1 - p_1 f_t)}{\tau_{p0}} \quad (2.40)$$

ここで、 $\tau_{n0}$ と $\tau_{p0}$ はそれぞれ電子とホールのライフタイムを表し、以下の式で定義される。

$$\tau_{n0} \equiv \frac{1}{\sigma_n v_{th}} \quad (2.41)$$

$$\tau_{p0} \equiv \frac{1}{\sigma_p v_{th}} \quad (2.42)$$

式(2.37)、(2.38)から、非熱平衡定常状態では $G_L = R_C = R_V$ が成り立つため、 $f_t$ は以下の式で表される。

$$\frac{n - n f_t - n_1 f_t}{\tau_{n0}} = \frac{p f_t - p_1 - p_1 f_t}{\tau_{p0}} \Leftrightarrow f_t = \frac{n \tau_{p0} + p_1 \tau_{n0}}{\tau_{p0} (n + n_1) + \tau_{n0} (p + p_1)} \quad (2.43)$$

したがって、式(2.43)を式(2.39)、または式(2.40)に代入すると、以下の SRH 再結合速度,  $U_{SRH}$ , が得られる。

$$U_{SRH} = \frac{N_t(np - n_i^2)}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (2.44)$$

このとき、 $n_1p_1 = n_i^2$ の関係を用いた。したがって、式(2.16)から、SRH ライフタイム,  $\tau_{SRH}$ , は次式で表される。

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (2.45)$$

式(2.44)から、SRH 再結合速度が最大となる条件は、 $\tau_{p0}n_1 + \tau_{n0}p_1$ が最小となる、 $\tau_{p0}n_1 = \tau_{n0}p_1$ の場合であることが分かる（相加平均と相乗平均の関係）。すなわち、 $\tau_{p0} \approx \tau_{n0}$ のとき、 $n_1 \approx p_1$ となる。これは、式(2.31)と式(2.36)より、フェルミ準位が捕獲準位に位置するときの電子密度とホール密度が一致することを示す。すなわち、捕獲準位がバンドギャップ中央（ミッドギャップ）に位置する場合に相当する。したがって、捕獲準位がミッドギャップに存在する場合に再結合速度は最大となり、太陽電池特性を劣化させる。

#### 2-3-4 表面再結合

半導体表面では、表面第一層原子が表面側で他の原子と結合していないものが存在する。そのため、結晶表面には、Fig. 2-9a に示すような、結合に関与しない未結合手（ダングリングボンド）が存在する。このダングリングボンドは、非結合性電子軌道を有しており、Fig. 2-9b に示すように、一般的にバンドギャップ中にエネルギー準位を持つ。そのため、バルクよりも効率的にキャリア再結合が起こる。表面準位が単一のエネルギー準位の場合には、表面再

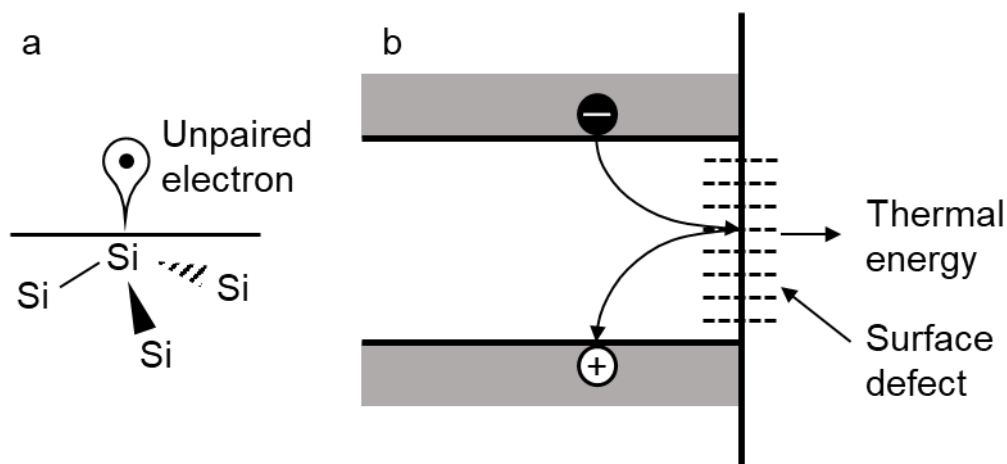


Fig. 2-9 (a) 結晶 Si 表面のダングリングボンドと (b) 半導体の表面再結合過程の模式図.

結合割合 $U_S$ は、前項のSRH再結合速度 $U_{SRH}$ によって表される[33]。ただし、単位体積あたりの再結合ではなく単位面積あたりの再結合であるため、電子（ホール）のライフタイム、 $\tau_{n0}(\tau_{p0})$ 、の代わりに、電子（ホール）の表面再結合速度、 $S_{n0}(S_{p0})$ 、を用いて、以下の式で表される。

$$U_S = \frac{N_{ts}(n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n0}}} \quad (2.46)$$

ここで、 $n_s$ と $p_s$ はそれぞれ表面における電子密度とホール密度、 $N_{ts}$ は単位面積当たりの表面状態密度を示す。また、 $S_{n0}$ と $S_{p0}$ は特定の準位におけるキャリアの熱速度、 $v_{th}$ 、と電子（ホール）の捕獲断面積、 $\sigma_n(\sigma_p)$ 、によって次式で表される。

$$S_{n0} \equiv \sigma_n v_{th} \quad S_{p0} \equiv \sigma_p v_{th} \quad (2.47)$$

表面欠陥準位が連続的なエネルギー準位を有する場合、欠陥準位密度と捕獲断面積はエネルギーに依存する。そのため、実際の表面再結合割合、 $U_S$ 、は、バンドギャップのエネルギー範囲で式(2.46)を積分した次式によって表される。

$$U_S = \int_{E_v}^{E_c} \frac{v_{th}(n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1(E)}{\sigma_p(E)} + \frac{p_s + p_1(E)}{\sigma_n(E)}} D_{it}(E) dE \quad (2.48)$$

ここで、 $N_{ts}$ の代わりに、バンドギャップ中のエネルギー $E$ における表面（界面）準位密度、 $D_{it}(E)$ 、を用いた。また、表面再結合速度、 $S$ 、は、次式で定義される。

$$S \equiv \frac{U_S}{\Delta n_s} \quad (2.49)$$

式(2.48)、(2.49)から、半導体表面における再結合速度、 $S$ 、は、表面（界面）準位密度と、表面に存在する電子密度とホール密度に大きく依存することが分かる。そのため、表面のダングリングボンドを水素原子等で終端することで、表面準位密度を低減する表面パッシベーション[34]や、表面付近で電界を形成して半導体のバンドを曲げることで、一方のキャリアの表面方向への移動を抑制する電界効果パッシベーション[35,36]を施すことで、表面再結合を低減することができる。

### 2-3-5 エミッタ再結合

エミッタ領域におけるキャリア再結合では、エミッタ領域の不均一なドーパント濃度プロファイルや、高ドープ半導体の縮退に伴うバンドギャップの縮小、フリーキャリア吸収などの影響を考慮する必要がある。これに加えて、エミッタや、エミッタ表面での SRH 再結合も起きる。そのため、エミッタ領域での再結合のモデル化は、非常に複雑になる。一方、高ドープのエミッタ領域では、多数キャリア濃度が高く、Auger 再結合が支配的になる。そのため、エミッタ領域における再結合ライフタイムは、キャリア注入量によらず一定となり、エミッタへの再結合電流密度,  $J_{rec}$ , は次式で与えられる[37]。

$$J_{rec} = J_{0E} \frac{np}{n_i^2} \quad (2.50)$$

ここで、 $J_{0E}$ はエミッタ再結合電流密度、 $n$ と $p$ はそれぞれベース側の空間電荷領域端における電子とホールの濃度を示す。他の再結合過程と比較するために、基板全体を考えたエミッタでのキャリア再結合速度,  $U_{emitter}$ , は、次式で表される。

$$U_{emitter} = J_{0E} \frac{np}{qWn_i^2} \quad (2.51)$$

ここで、 $W$ は基板厚みを示す。式(2.16)から求められるエミッタライフタイムは、キャリアの注入量が低い場合 ( $\tau_{emitter,li}$ ) と高い場合 ( $\tau_{emitter,hi}$ ) で異なり、以下のように表される。

$$\tau_{emitter,li} = \frac{qWn_i^2}{J_{0E}N_{dop}}, \quad \tau_{emitter,hi} = \frac{qWn_i^2}{J_{0E}\Delta n} \quad (2.52)$$

この式から、エミッタライフタイムは、式(2.18)で示した放射再結合の場合と同様、キャリア注入量が低い場合には一定で、キャリア注入量が高い場合にはキャリア密度に反比例することが分かる。一方、 $J_{0E}/qWn_i^2$ の値は放射再結合定数 $B$ よりもかなり大きく、より支配的な再結合過程である。

エミッタ再結合は、特殊な表面再結合とみなされるため、基板側の空間電荷領域端で仮想表面を定義すると、この仮想表面における実効表面再結合速度,  $S_{eff}$ , は、次式で定義できる。

$$U_s \equiv S_{eff}\Delta n \quad (2.53)$$

式(2.49)と式(2.53)より、

$$U_S \equiv S_{eff} \Delta n = \frac{J_{rec}}{q} = J_{0E} \frac{np}{qn_i^2} \quad (2.54)$$

と表せる。p型Siを用いた場合には、

$$S_{eff} = \frac{J_{0E}(N_A + \Delta n)}{qn_i^2} \quad (2.55)$$

となる。この式は準静的エミッタ近似として知られる[38]。仮想表面における $S_{eff}$ は、単に $J_{0E}$ を他の方法で表しただけであるが、測定から求めた $S_{eff}$ の値を、実際のエミッタ表面での表面再結合速度として表すことは可能である。

### 2-3-6 実効ライフタイム

これまでに述べてきた5種類の再結合過程は、半導体中で同時に起こる。多くの場合、その中のいくつかの過程、特に放射再結合過程が全体の再結合速度に与える影響は無視できる程度である。一つの再結合過程だけを取り出して評価することは不可能であるため、それぞれの再結合過程がどのように全体の实効再結合速度や、実効ライフタイムに影響を与えるのかを考える必要がある。

一般的に、再結合過程は個別に起こると考えられており、実効再結合速度、 $U_{eff}$ 、は、個々の再結合速度の和として、

$$U_{eff} = U_{rad} + U_{Auger} + U_{SRH} + U_{surface} + U_{emitter} \quad (2.56)$$

と表される。また、式(2.16)から、実効ライフタイム、 $\tau_{eff}$ 、は、

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{red}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \frac{1}{\tau_{emitter}} \quad (2.57)$$

と表すことができる。ここで、 $U_{rad}$ と $\tau_{red}$ 、 $U_{Auger}$ と $\tau_{Auger}$ 、 $U_{SRH}$ と $\tau_{SRH}$ はそれぞれバルクにおける放射再結合、Auger再結合、SRH再結合に由来するとした。そのため、これ以降は次式に示すバルクライフタイム、 $\tau_{bulk}$ 、として一纏めにした。

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{red}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (2.58)$$

エミッタ層を形成せず、Si基板の表面を誘電体膜によってパッシベーションした両面对称の試料構造 (Fig. 2-10a) では、その再結合速度とライフタイムは、以下の式で表される。

$$U_{eff} = U_{bulk} + 2U_{surface} \quad (2.59)$$

$$\frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{bulk}} + \frac{2S\Delta n_s}{W} \quad (2.60)$$

ここで、基板全体でキャリア濃度が均一であると仮定すると、 $\Delta n = \Delta n_s$ であるため、以下の式が得られる。

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S}{W} \quad (2.61)$$

この式から、バルクライフタイムが既知の Si 基板を用いて実効ライフタイムを測定することで、表面（界面）再結合速度を求めることができる。

表面にエミッタ層を形成し、誘電体によってパッシベーションした両対称構造の基板（Fig. 2-10b）を用いて測定を行った場合には、エミッタ再結合についての情報が得られる。この時の再結合速度とライフタイムは、以下の式で表される。

$$U_{eff} = U_{bulk} + 2U_{emitter} \quad (2.62)$$

$$\frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{bulk}} + \frac{2J_{0E}np}{qWn_i^2} \quad (2.63)$$

さらに、式(2.63)は、次式のように整理できる。

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2J_{0E}(\Delta n + N_{dop})}{qWn_i^2} \quad (2.64)$$

この式から、基板のドーパ量,  $N_{dop}$ , が無視できるほど高いキャリア注入量の場合には、 $1/\tau_{eff} \propto J_{0E}$ が成り立つ。そのため、 $1/\tau_{eff}$ を $\Delta n$ に対してプロットすると、高キャリア注入量領域における接線の傾きから $J_{0E}$ を求めることができる[39]。

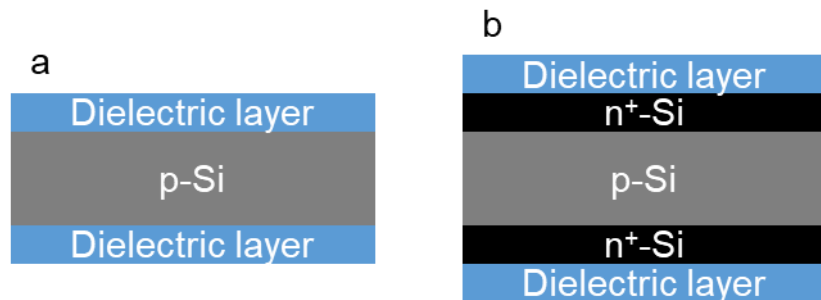


Fig. 2-10 (a) 誘電体パッシベーション膜/結晶 Si 界面と (b) エミッタ層における再結合と実効ライフタイム評価に用いる両対称の試料構造。

## 2-4 ライフタイムの測定

キャリアライフタイムは、2-3 節で述べたように、太陽電池の特性を決定する最も重要な要因のひとつである。熱平衡状態にある半導体は、光などの外部からの作用を受けると、価電子帯の電子が伝導帯に励起されることで電子とホールキャリアを生じ、非平衡状態になる。これらの生成したキャリアが、前節で述べた様々な再結合過程によって消滅することで、半導体は熱平衡状態に戻る。非平衡状態では、過剰なキャリアが生成しているため、半導体のコンダクタンスは上昇しており、再結合して消滅するにつれてコンダクタンスが低下する。このコンダクタンスの変化をモニターすることで、キャリア密度の変化を求めることができ、ここからライフタイムが分かる。半導体中の過剰キャリア密度、 $\Delta n$ 、の時間変化、 $d\Delta n/dt$ 、は、キャリアの生成速度、 $G$ 、と再結合速度、 $U$ 、を用いて、以下の式で表される。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - U \quad (2.65)$$

ライフタイムの測定方法には、フォトコンダクタンス減衰 (PCD: photoconductance decay) 法と擬定常状態フォトコンダクタンス (QSSPC: Quasi-steady-state photoconductance) 法がよく用いられる。以下では、この二つの手法について述べる。

### 2-4-1 PCD 法

PCD 法では、半導体に光照射してキャリアを発生させたあと、光照射を中断した際のコンダクタンスの変化を測定することによって、キャリアライフタイムを求める。この時、光照射をやめることでキャリアの生成は止まるため、 $d\Delta n/dt$ は式(2.65)より、

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -U \quad (2.66)$$

と表される。

PCD 法では、マイクロ波を用いて半導体のコンダクタンスを測定する  $\mu$ -PCD 法が一般的に用いられる[40]。この手法では、パルスレーザーを半導体に照射することで過剰キャリアを注入し、マイクロ波の反射率の時間変化を観察する。この時、マイクロ波の反射率の増加分が  $1/e$  まで低下する時間をライフタイムと定義する (Fig. 2-11)。 $\mu$ -PCD 法を用いる場合には、パルスレーザーを照射した領域におけるライフタイム $\tau$ が測定できる。

本研究では、励起光として波長 904 nm のパルスレーザーを用いて  $5 \times 10^{13}$  photons/cm<sup>2</sup> の光注入を行った。また、測定には周波数が 10 GHz のマイクロ波を用いた。

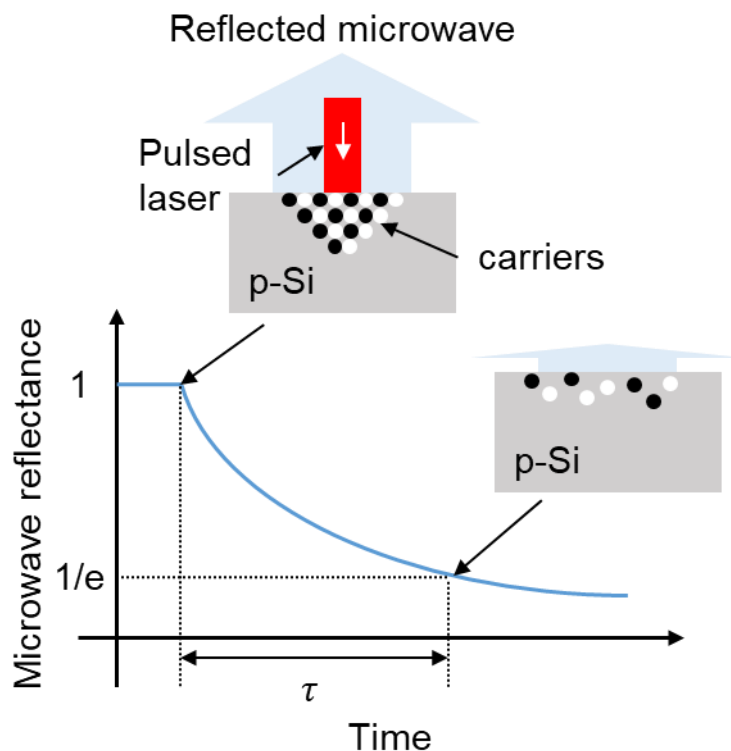


Fig. 2-11 PCD法の原理.

#### 2-4-2 QSSPC法

QSSPC法では、Si基板をインダクタンスコイルに対して直面に配置し、インダクタンスコイルにRF(Radio Frequency)周波数の電圧を印加して磁束を発生させる。この磁束は時間と共に変化するため、磁束と直交するSi基板には、ファラデーの法則により電圧が生じる。この電圧によって、Si基板に電流が流れる。この電流は、レンツの法則にしたがって、磁束の変化を妨げる方向に磁束を発生させる渦電流である。渦電流が生じると、基板の抵抗に応じて電圧が発生し、この結果生成した電力は主にジュール熱に変換されて損失となる。この電力損失に比例して、回路内の電流が減少する。減少した電流値から試料のコンダクタンスが得られる。Si基板の抵抗は、発生するキャリア数に依存して変化する。そこで、試料にライフタイムよりも十分長い減衰時定数の光をSi基板に短時間照射し、過剰キャリアを励起させて擬似的なキャリアの定常状態を生成し、過剰キャリア量に対応するフォトコンダクタンスを観測する (Fig. 2-12) [41,42]。ここで用いる光は、Si吸収係数の低い近赤外光であるため、ほとんどのキャリアはSi基板内部で発生する。

定常状態とは、過剰キャリアの生成と再結合が平衡となる状態を示す。そのため、式(2.65)は、

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - U = 0 \quad (2.67)$$

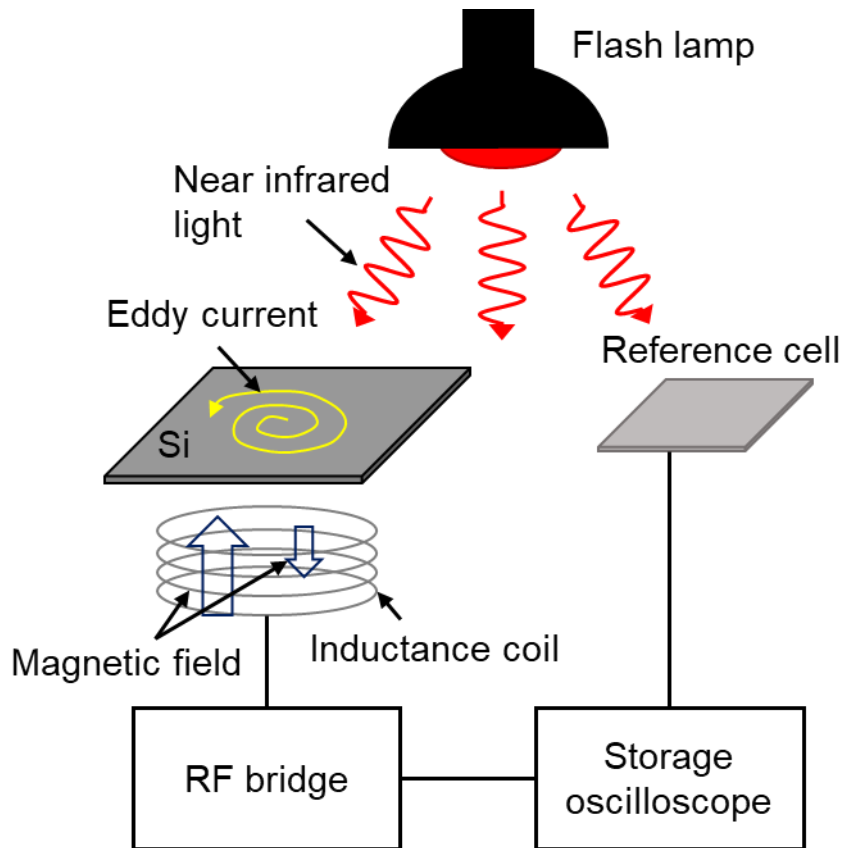


Fig. 2-12 QSSPC 法の測定原理.

となる。したがって、式(2.16)から、以下の式が成り立つ。

$$\tau = \frac{\Delta n}{G} \quad (2.68)$$

この定常状態下における光伝導度,  $\sigma_n$ , は、以下の式で表される。

$$\sigma_n = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)W = q\Delta n(\mu_n + \mu_p)W \quad (\Delta n \approx \Delta p) \quad (2.69)$$

ここで、 $\mu_n$ と $\mu_p$ は、それぞれ電子とホール移動度である。この時のキャリアの光生成速度、 $G$ , は、測定試料に照射する光の照射強度から求めることができる。光の照射強度は、測定試料と同時に参照太陽電池に光を照射して得られる電流値から求める。このようにして求めた過剰キャリア密度と光生成速度から、式(2.68)を用いて実効ライフタイムを求めることができる。

また、QSSPC法では、測定した過剰キャリア密度から、測定試料の潜在的な開放電圧、 $V_{OC}$ , を求めることができる。例えば、p型Si基板を用いた場合、通常強度の光照射下での電子、ホールのキャリア密度はそれぞれ $n \approx \Delta n$ ,  $p \approx N_A + \Delta n$ となる。そのため、基板側の空間電荷層端において、以下の式が成り立つ。

$$np \approx \Delta n(N_A + \Delta n) = n_i^2 \exp \frac{qV_{oc}}{kT} \quad (2.70)$$

この式は、

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{\Delta n(N_A + \Delta n)}{n_i^2} \quad (2.71)$$

と表すことができる。光の照射強度は、参照太陽電池の電流,  $I_{right}$ , から求めることができる。そのため、光の照射強度に応じた、太陽電池の潜在的な開放電圧を推測できる[41]。ここで求めた開放電圧を **Implied  $V_{oc}$**  と呼ぶ。



### 第3章 化学的転写法によるシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の形成

#### 3-1 序論

表面に低反射化処理を施した結晶 Si 太陽電池では、反射の抑制によってより多くの光を利用できるため、より高いエネルギー変換効率が期待できる。単結晶 Si 太陽電池では、異方性アルカリエッチングによって Si 表面にピラミッド構造を形成し[3,43]、その上に反射防止膜 (ARC: anti reflection coating) として  $\text{SiO}_x$  や  $\text{SiN}_x$  を堆積させる反射防止手法が最も一般的である[6,44]。このテクスチャ構造+ARC では、光の多重反射と干渉効果を利用して反射率を低減している。そのため、その反射防止効果は、光の波長と入射角に大きく依存する。さらに、ARC 膜は、プラズマ CVD (PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition) 法などの高価なドライプロセスによって堆積されるため、太陽電池の発電コストを上昇させる。

近年、Black Si を用いた太陽電池が注目されている。Black Si では、結晶 Si 表面に光の波長以下の微細なナノ構造を形成することで深さと共に増加する屈折率を作り出して反射率を低減する。そのため、反射率が入射する光の波長や角度に依存しにくいといった利点がある[13]。Black Si の構造はナノコーン、ナノワイヤ、ナノポアなど多岐にわたり、レーザー加工[14,45]、反応性イオンエッチング (RIE: reactive ion etching) [13,15]、金属触媒エッチング (MaCE: metal-assisted chemical etching) [17,46,47]などを用いて作製される。中でも、ウェットプロセスである MaCE を用いて Black Si を形成する場合には、高価なドライプロセスを用いないため、発電コストの低減に寄与できる手法として期待されている[18]。

我々は、新たな MaCE の手法として、化学的転写 (SSCT: surface structure chemical transfer) 法を開発した。Fig. 3-1 に SSCT 法の模式図を示す。SSCT 法では、反応溶液に浸漬させた結晶 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、結晶 Si 表面にシリコンナノクリスタル (nc-Si: nanocrystalline-Si) 層を形成することができる。SSCT 法では、反応条件の違いによって、ARC のような薄膜干渉によって低反射化する nc-Si 層と、Black Si の

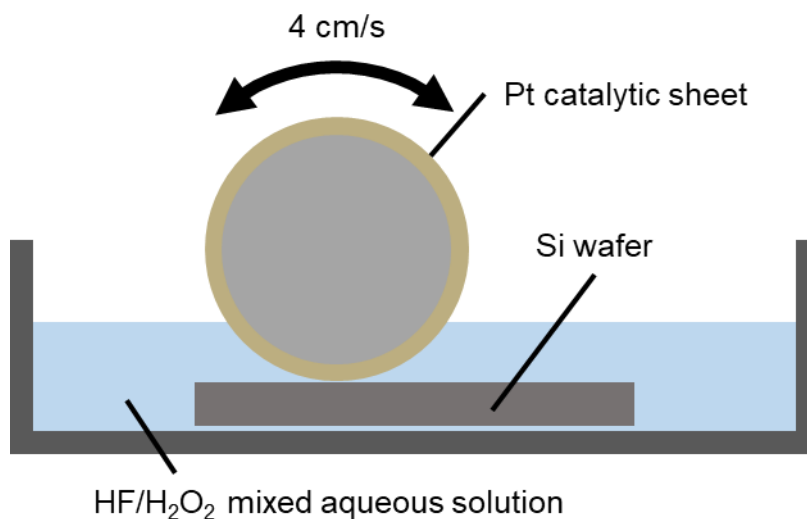


Fig. 3-1 化学的転写法の模式図.

ような屈折率勾配によって低反射化する nc-Si 層の二種類が形成できることが分かった。本章では、SSCT 法を用いてこの 2 種類の nc-Si 層を形成し、その構造や反射率を観察した。また、反応条件の違いから、2 種類の nc-Si 層の形成メカニズムについて考察した。

## 3-2 実験操作

### 3-2-1 試料作成

片面ミラー研磨の p 型単結晶 FZ-Si(100)基板（比抵抗 2-4  $\Omega\text{cm}$ 、厚さ 280  $\mu\text{m}$ ）を用いて実験・観察を行った。この基板を 5 cm $\times$ 5 cm に切り出し、RCA 洗浄法を用いて、基板表面の洗浄を行った。RCA 洗浄法とは、米 RCA 社によって開発された Si 基板の洗浄方法であり、SC-1 洗浄法と SC-2 洗浄法からなるプロセスである[48]。SC-1 洗浄法では、Si 表面が少しエッチングされ、表面に付着した有機残留物と各種パーティクルが除去される。SC-1 洗浄法として、60-80  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した 30 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 29 wt%  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1: 1: 5 の混合液に Si 基板を 10 分間浸漬した。この基板を超純水でリンスした後に、SC-2 洗浄を行った。SC-2 洗浄法では、60-80  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した 30 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 36 wt%  $\text{HCl}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1: 1: 5 の混合液に Si 基板を 10 分間浸漬することで、基板表面の金属不純物の除去を行った。この基板を超純水でリンスし、 $\text{N}_2$  ガスガンでブローして乾燥させた。RCA 洗浄を行った後、この基板に対して室温で SSCT 処理を行い、基板のミラー面に<nc-Si 層/Si>構造を形成した。SSCT 法では、任意の割合で混合した  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液中に浸漬させた Si 基板の表面を、Pt 触媒シートを装着したローラーと接触させることで<nc-Si 層/Si>構造を形成した。このとき、ローラーの移動速度は 4 cm/s に設定した。そのため、5 cm $\times$ 5 cm の基板上を 1 往復するのに要する時間は 2.5 s である。SSCT 処理後、速やかに反応液から基板を取り出し、超純水でリンスした後に  $\text{N}_2$  ガスブローを行い乾燥させた。

### 3-2-2 測定方法

反射率の測定は、紫外可視分光光度計（V-670、日本分光株式会社）に自動絶対反射率ユニット（ARMN-735、日本分光株式会社）を取り付けた状態で測定した。得られる反射率は、高反射率で拡散性に優れたスペクトラロンに対する相対反射率で、基板表面での散乱光を積分球によって捕集して検出した。SSCT 処理後の試料の観察は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM: Field Emission-Scanning Electron Microscope）（SU8020、日立ハイテクノロジーズ）と透過型電子顕微鏡（TEM: Transmission electron microscope）（JEM-ARM200F、JEOL）を用いて観察した。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 シリコンナノクリスタル層の構造と表面反射率の関係

Fig. 3-2 に、50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3: 1 で調整した溶液を用いて SSCT 処理を 45 s 間行った後に観測した結晶 Si 表面の断面 TEM 像を示す。結晶 Si 表面に 60 nm 程度の均一な層が形成されていることが確認できる。さらに、この表面層の高倍率 (300 万倍)・高分解能 TEM 観察から、比較的均一なサイズの Si ナノ結晶で構成された層であり、nc-Si 層が形成されていることが確認できた。

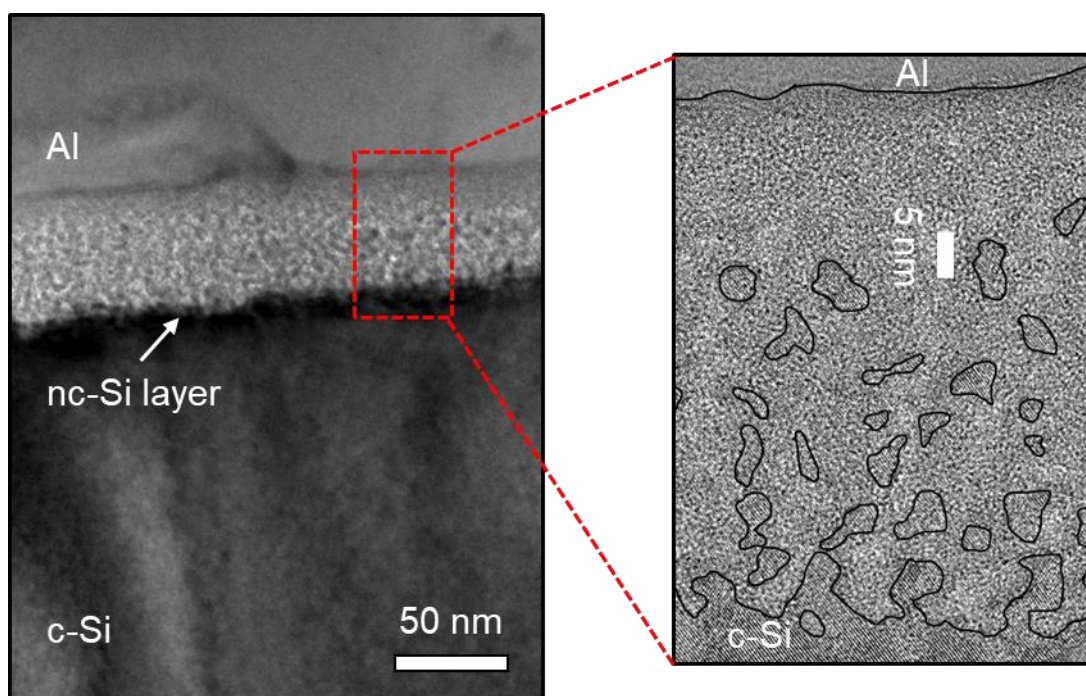


Fig. 3-2 50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3: 1 の反応溶液中で 45 s の SSCT 処理を行って形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 TEM 像 (右は nc-Si 層を高倍率・高分解能で観察した像) .

Fig. 3-3 に、同じ濃度の反応液中で SSCT 処理を行った場合の反射率と処理時間の関係を示す。SSCT 処理時間が 30 s 以下のスペクトル(a-c)では、反応時間が長くなるに伴い反射率が低下した。30 s 以上の処理では、反射率の極小の部分が高波長側に移動した。この挙動は、結晶 Si 平坦面に反射防止膜 (ARC) を堆積した場合の反射率の挙動に類似している[7]。Fig. 3-2 の断面 TEM 像で確認できるように、50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3: 1 の条件で形成した nc-Si 層は比較的均一な大きさの結晶で構成されているため、nc-Si 層内での屈折率はほぼ一定であり、薄膜干渉によって特定波長領域で反射率が低減されていると考えられる。光が入射する基板物質の表面に ARC のような薄膜が形成されている場合には、薄膜表面で反射する光 (1 次光) と薄膜/基板界面で反射する光 (2 次光) とが重なり合って光学干渉を起こす。この時の 1 次光と 2 次光の光路長の差による位相変化 $\alpha$ は、次の式で表される。

$$\alpha = \frac{4\pi d N}{\lambda} \cos \theta \quad (3.1)$$

$d$ は薄膜の厚さ、 $N$ は薄膜の複素屈折率、 $\theta$ は薄膜/基板界面での光の入射角を表す。光学干渉によって位相変化 $\alpha$ が円周率 $\pi$ の整数倍（または半整数倍）の場合に、反射光の強度は極大（または極小）となる。また、式(3.1)で位相変化 $\alpha$ が一定で、薄膜の厚さ $d$ が厚い場合には波長 $\lambda$ が大きくなるのがわかる。すなわち、薄膜が厚くなるにつれて光学干渉によって影響を受ける波長が長くなることを示す。

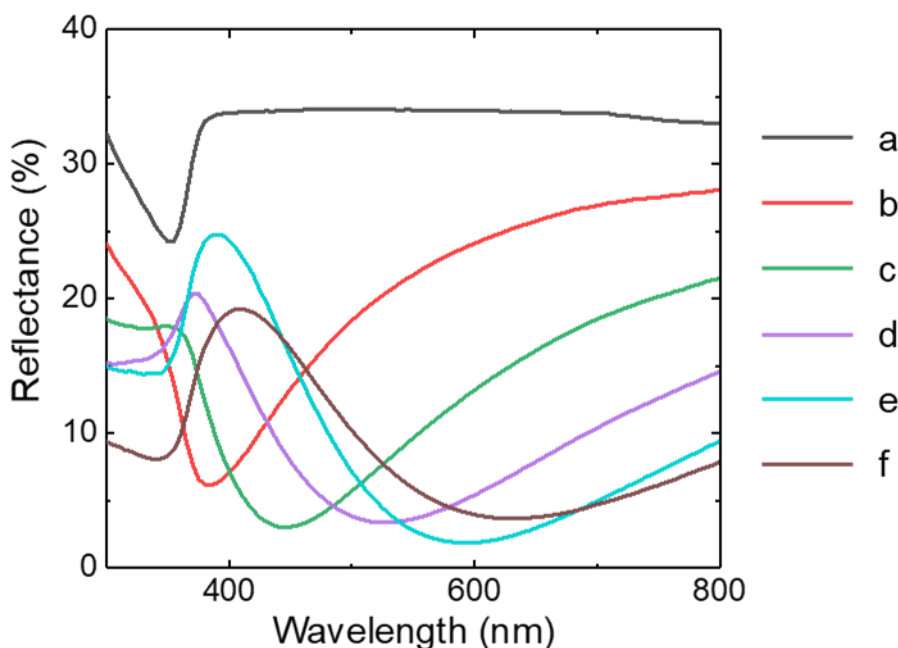


Fig. 3-3 50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3: 1 の薬液中で次の SSCT 処理時間を用いた場合の結晶 Si 表面反射率：(a) 7.5 s、(b) 15 s、(c) 30 s、(d) 45 s、(e) 90 s、(f) 180 s.

Fig. 3-4 に、<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像を示す。処理時間が 45 s と短い場合 (Fig. 3-4a) には、nc-Si 層の厚さは~80 nm で、処理時間を 180 s と長くした場合 (Fig. 3-4b) には nc-Si 層の厚さは~105 nm まで厚くなることが確認できる。この結果は、SSCT 処理時間に応じて反射率が極小となる波長が長波長側に移動するという結果とも合致する。

### 3-3-2 屈折率勾配を持つシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の形成

一般的な Black Si では、Black Si と空気との界面からバルク Si に向かって徐々に屈折率が増加することによって、広い波長範囲と入射角範囲で低い反射率が得られる[13,46]。SSCT 法を用いて、密度勾配と屈折率勾配をもつ<nc-Si 層/Si>構造を形成するために、2 次触媒として極微量の Ag を含有する反応液を検討した。金属触媒と HF 及び酸化剤 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> など)

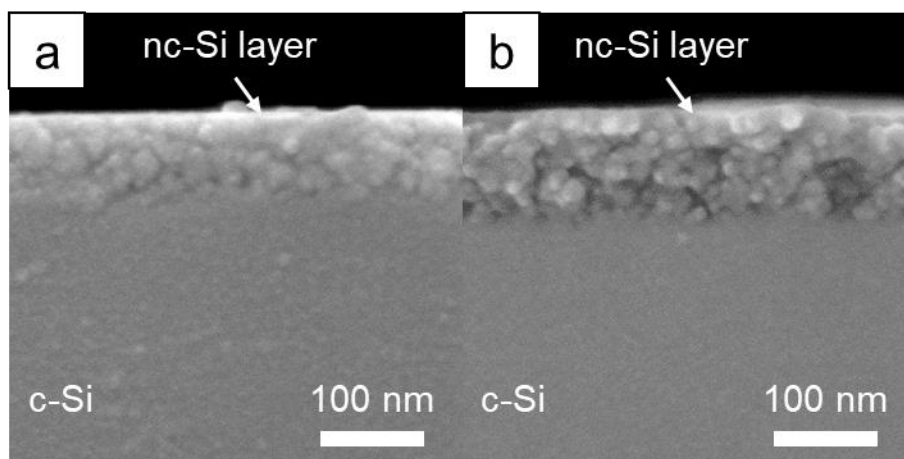


Fig. 3-4 (a) 45 s、(b) 180 s の SSCT 処理 (50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3: 1) によって形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像.

を用いて Si をエッチングする手法は多数報告されており、金属触媒エッチング (MaCE) と呼ばれている[19,49,50]。中でも、Au や Ag などの微粒子を用いる手法はよく用いられており、Si の(100)面に対して垂直方向へ金属微粒子がエッチングによって侵入する反応が進行する (Fig. 3-5) [50]。

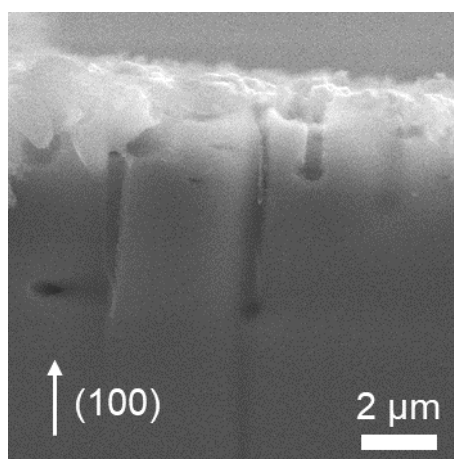


Fig. 3-5 Ag を用いた結晶 Si 基板の金属触媒エッチング後の断面 SEM 像.

Fig. 3-6 に、1 ppm の Ag<sup>+</sup>イオンを添加した、種々の濃度比の HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液中に Si 基板を 60 s 浸漬した場合、及び 15 s の SSCT 処理を行った場合の反射率を示す。Pt 触媒体を用いず Ag<sup>+</sup>イオンだけで反応させた場合には、どの HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度比でも 15%以上の高い反射率となっており、太陽電池に用いるのに十分な反射率は得られなかった。一方、この薬液を用いて SSCT 処理を行うと、Ag<sup>+</sup>イオンだけの場合よりも短い反応時間であっても、反射率がさらに低下した。特に 50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1: 1 の条件では、300-800 nm の広い波長領域で 3% 以下の極低反射率が得られた。

Fig. 3-7 に、50 wt% HF: 30wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1: 1 の条件で 15 s の SSCT 処理を行った場合の断面 SEM 像を示す。Ag<sup>+</sup>イオンを添加していない場合と比較して、より大きな空孔が形成され、nc-Si 層が厚くなっていることがわかる。また、通常の MaCE で観察されるような顕著な金

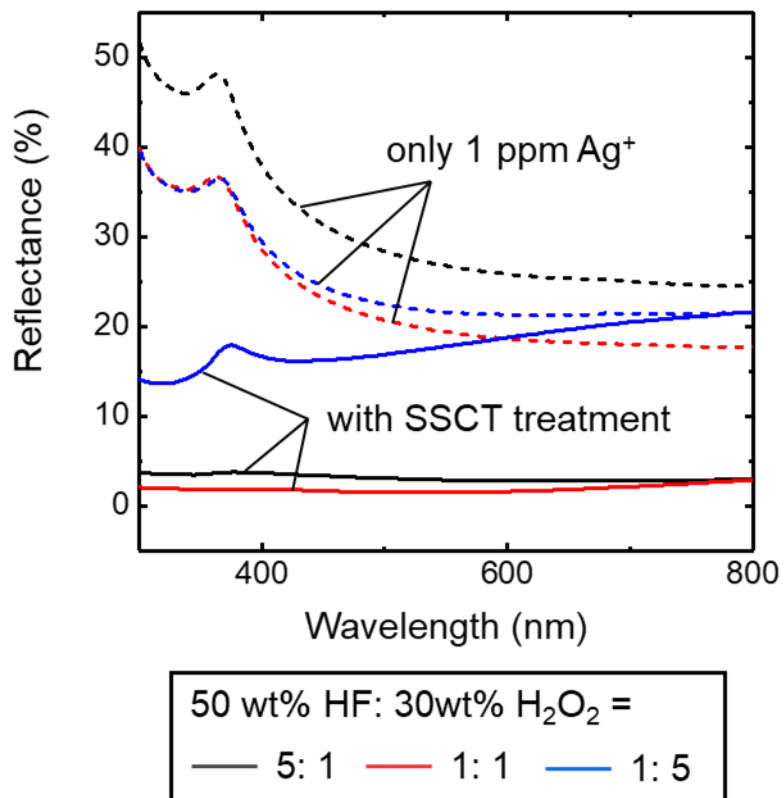


Fig. 3-6 1 ppm の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  混合液中に Si 基板を 60 s 浸漬した場合 (破線)、及びと 15 s の SSCT 処理を行った場合 (実線) の結晶 Si 表面の反射率.

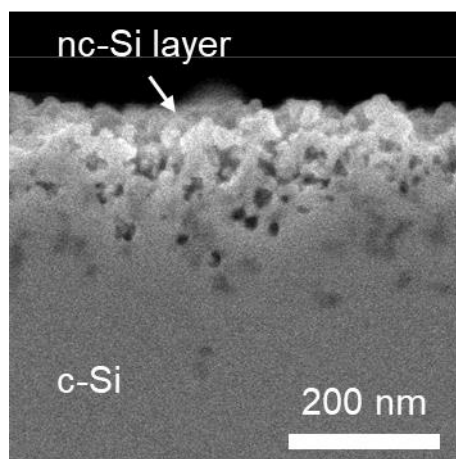


Fig. 3-7 50 wt%  $\text{HF}$ : 30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1: 1 の条件で 15 s の SSCT 処理を行った後に観測した断面 SEM 像.

属微粒子の Si 基板への侵入は観察されなかった。金属微粒子の侵入による層の不均一性は、太陽電池の pn 接合の性能の低下をもたらす。一方で、SSCT 法で形成される nc-Si 層では良好な pn 接合特性が得られる（第 4 章参照）。極微量の Ag<sup>+</sup>イオンを添加した SSCT 法で作製した<nc-Si 層/Si>構造では、Fig. 3-8 に示すように、バルク Si から表面側に向かって徐々に空孔率が大きくなっており、この空孔率の変化によって屈折率勾配が形成される[51]。その結果、二層の間で屈折率が大きく異なる界面がなくなり、Fig. 3-6 に示すような、広い波長領域で 3% 以下の極低反射表面が得られる。

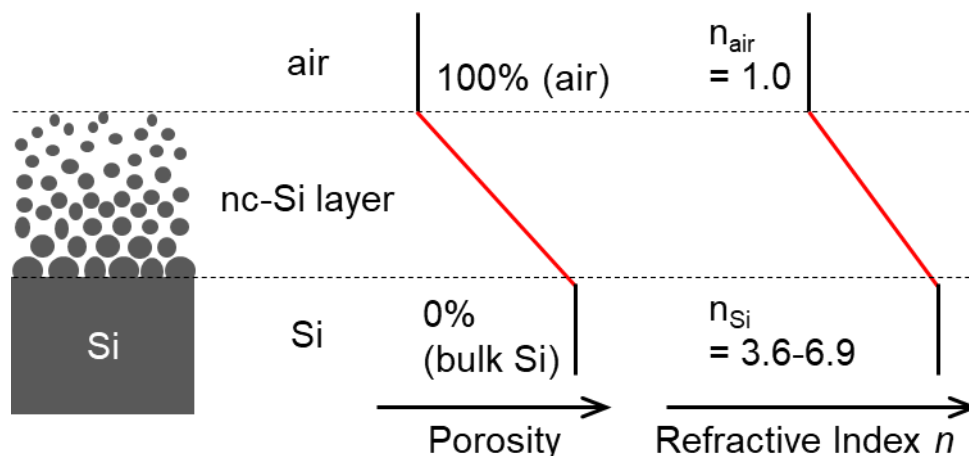


Fig. 3-8 Ag<sup>+</sup>イオンを添加した SSCT 法で形成した<nc-Si 層/Si>構造における空孔率及び屈折率と位置の関係の模式図.

### 3-3-3 2種類のシリコンナノクリスタル層の形成メカニズム

これまで示してきたように、SSCT 法において、極微量の Ag<sup>+</sup>イオンの添加によって Si 基板の表面領域の構造が大きく変化することが分かった。これらの結果を踏まえて、SSCT 法における nc-Si 層の形成メカニズムについて考察する。

Ag<sup>+</sup>イオンを添加しない場合の SSCT 処理では、基板 Si の表面から反応が進行して、比較的均一なサイズのナノ結晶からなる nc-Si 層が形成される (Fig. 3-2)。SSCT 法で用いる Pt 触媒の表面では、式(3.2)で表されるように、Pt の高い触媒活性により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が分解して、正電荷 h<sup>+</sup>が生成する。



Fig. 3-9 に Pt/p-Si 界面領域と溶液/p-Si 界面領域のバンド構造を示す。Pt と p-Si の仕事関数はそれぞれ 5.7 eV、4.9 eV であり、その接触はオーミック接触となる (Fig. 3-9a)。そのため、Pt 触媒表面で生じた正電荷は容易に p-Si へと注入されホールとなる。また、溶液/p-Si 界面では、真空に対する溶液の酸化還元電位は 5.3 V と十分に高い正電位をもつため、p-Si 表面から溶液へのホールの移動は起こらず p-Si 表面にホールが蓄積する (Fig. 3-9b)。この Pt から注入されたホールは、p-Si 表面に存在するダングリングボンドなどの表面準位にトラップされ、以下



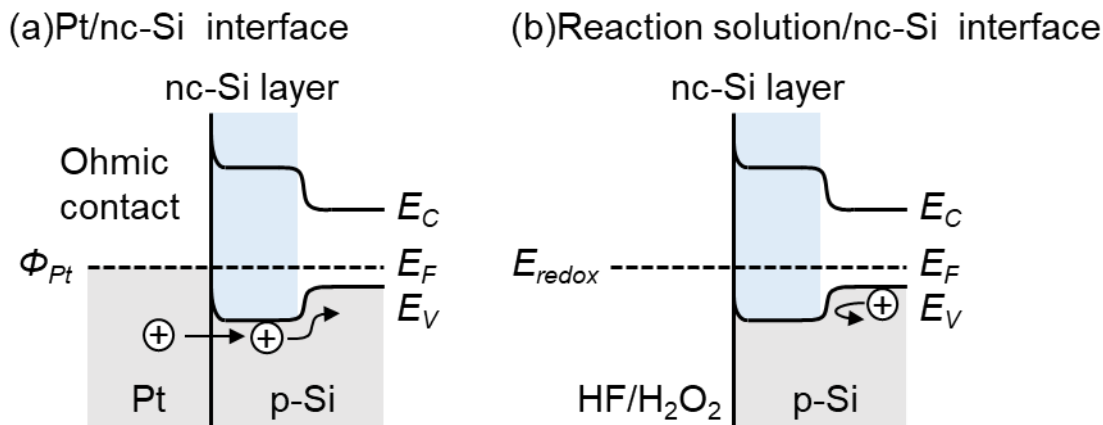


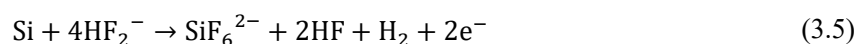
Fig. 3-10 (a) Pt/nc-Si 層界面と (b) 溶液/nc-Si 層界面のバンド構造とキャリアの動き.

るエネルギー障壁によって、表面への拡散が妨げられる。そのため、nc-Si 層では Si のサイズが小さくなるにつれて、Si の溶解反応が抑制される (Fig. 3-10b)。形成された nc-Si 層では、その間に溶液が浸透していくため、量子サイズ効果が発現していない Si と溶液との界面にホールが拡散してきた場合、ホールに対してエネルギー障壁が存在しないためスムーズに Si 側にホールが移動し、Si の溶解が進行する。その結果、nc-Si 層が厚くなる。したがって、Ag を添加しない SSCT 法では、比較的均一なサイズの結晶で構成された nc-Si 層が形成されると考えられる。

一方で、極微量の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した場合には、短時間で厚く、空孔率の勾配がある nc-Si 層が形成される (Fig. 3-7、3-8)。Fig. 3-11 に、極微量の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した反応溶液を用いる SSCT 法における Si の溶解反応の模式図を示す。反応の初期段階 (Fig. 3-11a) では、Pt から Si に注入されるホールは Si の表面欠陥でトラップされ、式(3.3)に示した Si の溶解反応が進行して nc-Si 層が形成される。一方、薬液中の  $\text{Ag}^+$  イオンは、ガルバニ置換反応によって、Si 基板上に Ag 微粒子として堆積する[52]。この時のカソード反応は、



の式で表される。一方、アノード反応は、



で表される。Ag の場合は、それ単体では  $\text{H}_2\text{O}_2$  を分解する触媒とはならないが、Si 上に堆積した Ag 微粒子は、Pt と同じように  $\text{H}_2\text{O}_2$  を分解して、それから Si へのホール注入を促進する触媒となる[52]。この時、式(3.3)で示す反応と同様に、注入されたホールは Ag/Si 界面付近で Si をエッチングし、Si の(100)面の方向への溶解反応が進行する。その結果、Ag 微粒子は Si へと侵入して孔を形成する。また、Si 中のホールの拡散長は数百  $\mu\text{m}$  と形成される nc-Si 層 (15 s の SSCT 処理で  $\sim 300 \text{ nm}$ ) より十分に大きいため、Ag 微粒子によって形成された孔に

溶液が浸入して孔の壁面で nc-Si 層の形成反応が進行する (Fig. 3-11b)。その結果、表面に近い領域では、反応初期から nc-Si 層の形成反応が進行するため空孔率が大きくなり、バルクに近い領域では、Ag 微粒子による深さ方向へのエッチングに伴って nc-Si 層の形成反応が進行するため空孔率が小さくなる。このように、2 次触媒の  $\text{Ag}^+$  イオンによる Si(100)面に垂直な方向のエッチングが、SSCT 法で形成される nc-Si 層の空孔率に勾配を与えている。この効果によって 15 s の短時間処理で Black Si が形成できる。

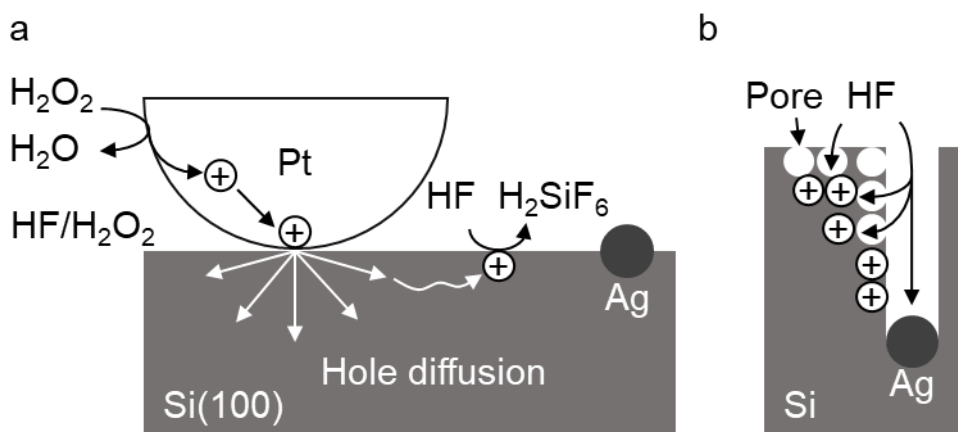


Fig. 3-11 微量の  $\text{Ag}^+$  イオンの存在下における SSCT 法による Si の溶解反応の模式図. 反応の初期段階、(b) Ag 微粒子によって形成された孔の壁面での Si の溶解.

### 3-4 結論

反応条件の異なる SSCT 法を用いて、2 種類の nc-Si 層を形成した。この 2 種類の nc-Si 層の構造や反射率の違いを観察し、以下の結果と結論を得た。

- (1) Pt 触媒のみを用いた SSCT 法では、比較的均一なサイズの Si ナノ結晶で形成される nc-Si 層が形成される。
- (2) この nc-Si 層を形成した結晶 Si 表面では、特定の波長で反射率が顕著に低下する。また、nc-Si 層が厚くなると反射率が低下する波長は長波長側に移動することから、この反射率の低下は薄膜干渉によるものである。
- (3) SSCT 法では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  から Pt を通じて Si へホールが注入され、Si の表面欠陥にトラップされるホールを起点として溶解反応が進行して、nc-Si 層が形成される。形成された nc-Si 層では、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大するため、Si 中に注入されたホールの nc-Si 層への移動が抑制され、Si の溶解が抑制される。その結果、比較的サイズが均一なナノ結晶から成る nc-Si 層が形成される。
- (4) SSCT 法に 1 ppm の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加することで、300-800 nm の広い波長領域で反射率が 3% 以下となる極低反射率を示す nc-Si 層/Si 構造が得られる。この極低反射化は、nc-Si 層の空孔率がバルクから表面に向かって増加することに伴って、nc-Si 層の屈折率が表面方向に減少することで生じる。
- (5)  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した SSCT 法では、Si 表面に存在する Ag 微粒子によって、Si(100)面に垂直な方向へ局所的なエッチングが進行する。Ag 微粒子によってエッチングされた領域には溶液が浸入するため、Si バルクに近い領域にも nc-Si 層が形成される。その結果、表面に近い領域では、反応初期から nc-Si 層の形成反応が進行するため空孔率が大きくなり、バルクに近い領域では、Ag 微粒子による深さ方向へのエッチングに伴って nc-Si 層の形成反応が進行するため空孔率が小さくなる。



## 第4章 シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のPSGパッシベーション

### 4-1 序論

太陽電池では、入射した光によって半導体の価電子帯から伝導帯に電子が励起される結果、電子とホールが対が生成する。この電子とホールをそれぞれ負極と正極で捕集することで、光エネルギーを電気エネルギーへと変換できる。しかし、Siのバンドギャップ中にキャリアの捕獲準位が存在すると、電子またはホールがその準位にトラップされ、その後対となるキャリアと再結合して消滅してしまう。その結果、エネルギー変換効率が低下する。結晶Siの表面には、Si原子の未結合手(ダングリングボンド)などに起因する表面欠陥が存在し、Siのバンドギャップ中にエネルギー準位(表面準位)を生成する。そのため、太陽電池の高効率化には、結晶Si表面を効果的にパッシベーションしてキャリアの表面再結合を抑制することが重要である。

太陽電池表面でのキャリアの再結合を抑制するには、表面準位密度を低減することと表面欠陥へのキャリアの移動を抑制することが重要となる。太陽電池の表面パッシベーションには、熱酸化膜( $\text{SiO}_x$ )、プラズマCVDなどを用いて堆積するシリコン窒化膜( $\text{SiN}_x$ )、水素化アモルファスSi(a-Si:H)膜が一般的に用いられる[10,53,54]。これらのパッシベーション膜では、Si表面のダングリングボンドをO原子やH原子によって終端することで効果的に表面準位を低減できる。また、 $\text{SiN}_x$ は $\text{SiO}_x$ やa-Si:Hと比較して界面準位密度は高いが、正の固定電荷を有しているため、界面欠陥へのホールの移動を効果的に防止できるため優れたパッシベーション効果を示す[36]。また、近年は原子層堆積(ALD)法によって堆積するアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用いたパッシベーション手法も報告されている[55]。アルミナ/Si界面には高密度の負の固定電荷が存在するため、表面への電子の移動を抑制して、p-Si基板太陽電池の裏面とn-Si基板太陽電池の表面に対して優れたパッシベーション効果を発揮する[56]。

表面にナノ構造を形成するBlack Siは、非常に優れた反射防止効果を示す。一方で、ナノ構造は莫大な表面積を有するため表面準位密度が増大し、キャリア再結合が非常に起こりやすい。そのため、Black Siを用いた太陽電池では、表面の効果的なパッシベーションがより重要となる。Ohらは、金属触媒エッチング(MaCE)で形成したナノポア構造のBlack Siを熱酸化することで、優れたパッシベーション効果を得ている[19]。一方、同様のナノポア構造に $\text{SiN}_x$ 膜を堆積した場合には、 $\text{SiN}_x$ 膜がナノ構造の深い領域を覆うことができずに優れたパッシベーション効果が得られないと報告されている[57]。また、Savinらは、反応性イオンエッチングによって形成したナノピラー構造のBlack Siに、ALD法で $\text{Al}_2\text{O}_3$ を堆積することで表面再結合速度を $\sim 20$  cm/sにまで低減することに成功している[13]。

SSCT法で形成できるnc-Si層は、Black Siとしてよく用いられるナノポアやナノピラー構造とは異なり、三次元的なネットワーク構造となっている。当研究室では、このnc-Si層に対する新規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。先行研究において、nc-Si層にPSGパッシベーション処理を施すことで、短波長領域(300-400 nm)で55%以上の内部量子効率(IQE: internal quantum efficiency)を達成

している[22]。本章では、様々な厚さの nc-Si 層を形成して、PSG でパッシベーションした<nc-Si 層/結晶 Si>構造の断面構造と実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ との関係について調査した。また、最も優れた PSG パッシベーション効果が発揮できる<nc-Si 層/結晶 Si>構造を用いることで、 $\tau_{eff}$ と短波長領域での IQE を大きく向上させることに成功した。

## 4-2 実験操作

### 4-2-1 試料作製

片面ミラー研磨の p 型単結晶 CZ-Si(100)基板（比抵抗 3-5  $\Omega\text{cm}$ 、厚さ 725  $\mu\text{m}$ ）と as-slice の p 型単結晶 CZ-Si(100)基板（比抵抗 3-5  $\Omega\text{cm}$ 、厚さ 180  $\mu\text{m}$ ）、及び両面にピラミッド構造を形成した p 型単結晶 CZ-Si(100)基板（比抵抗 2-4  $\Omega\text{cm}$ 、厚さ 180  $\mu\text{m}$ ）を用いて実験・評価を行った。as-slice 基板を、 $\sim 80^\circ\text{C}$  の 2.8 M KOH 水溶液中に 5 分間浸漬することによって、表面のダメージ層を除去した。これらの基板を 5 cm $\times$ 5 cm に切断し、RCA 洗浄法を用いて洗浄した。この基板に室温で SSCT 処理を行い、結晶 Si 表面に<nc-Si 層/Si>構造を形成した。1 ppm の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した 25 wt% HF/15 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合水溶液を用いて、SSCT 処理を 2.5-15 s 間行った。この際、SSCT 処理を施さない面には、保護膜としてレジストをスピコート塗布

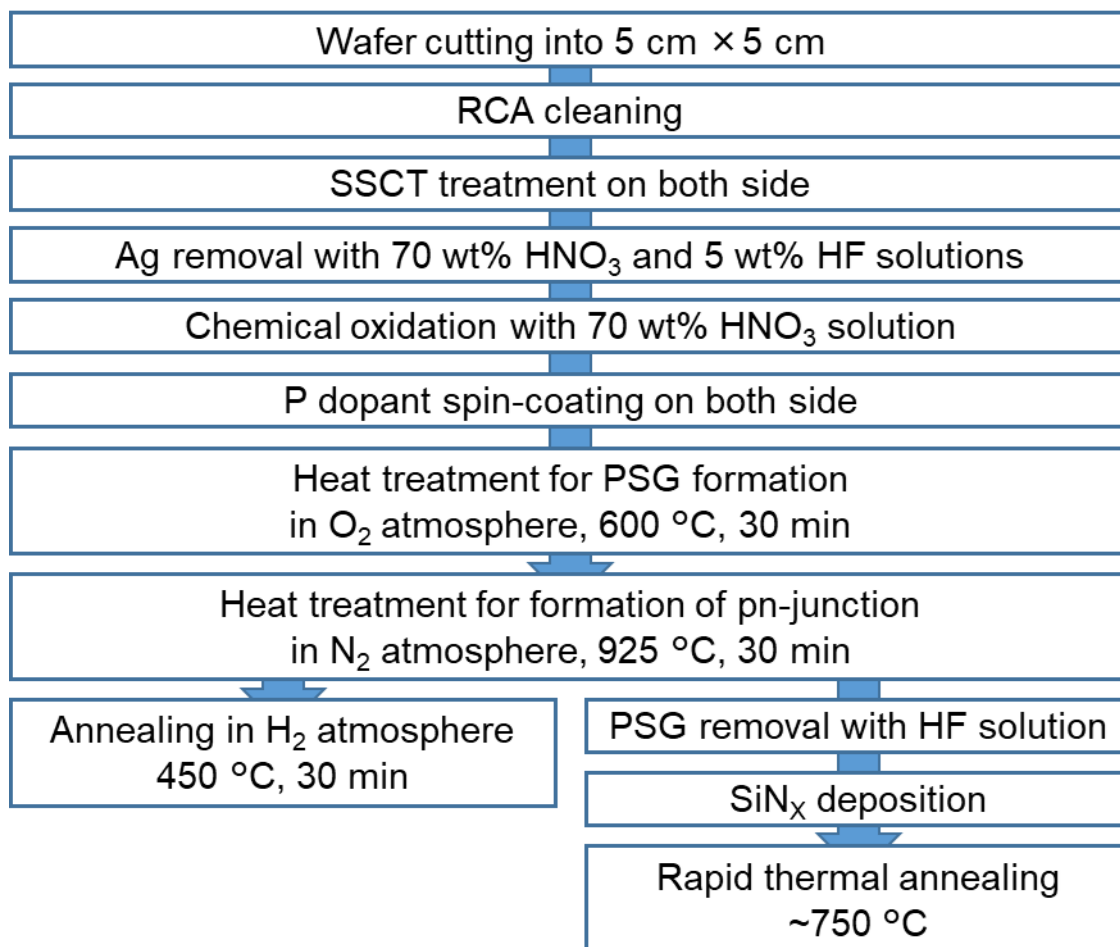


Fig. 4-1 実効少数キャリアライフタイム測定用試料の作製フロー。

した。SSCT 処理後、レジストをアセトンで除去した。nc-Si 層中の Ag 微粒子を除去するために、室温で 70 wt% HNO<sub>3</sub> 溶液に 10 分間浸漬した後、超純水で十分にリンスし、N<sub>2</sub> ガスグローブで乾燥してから 5 wt% HF 溶液に 2 分間浸漬した。この試料をリンス・乾燥した後、室温で 70 wt% HNO<sub>3</sub> 溶液に 5 分間浸漬することで、Si 表面に極薄酸化膜 (~1.3 nm) を形成した。次に、この<nc-Si 層/結晶 Si>構造に、pn 接合を形成した。<nc-Si 層/結晶 Si>構造に P ドープ剤 (EPLUS-SC909、東京応化工業株式会社) を 3000 rpm (ピラミッド構造に対しては 1500 rpm) でスピコート塗布した後、O<sub>2</sub> 雰囲気下で 30 分間 600 °C で加熱して PSG を形成した。次に、N<sub>2</sub> 雰囲気下で 30 分間 925 °C で加熱して P を p-Si 中へ拡散することによって、pn 接合を形成した。その後、100 vol% H<sub>2</sub> 雰囲気下で 30 分間 450 °C で熱処理を加えた。リファレンスとして、HF 溶液で PSG を除去した<nc-Si 層/結晶 Si>構造に SiN<sub>x</sub> 膜を堆積した試料を作製した。SiN<sub>x</sub> 膜を堆積した試料にはラピッドサーマルアニール (RTA) 装置 (DT-RTP-6、光洋サーモシステム株式会社) を用いて、~750 °C の熱処理を施した。 $\tau_{eff}$  の測定試料として、両面に SSCT 処理と pn 接合の形成を施した<nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>構造を用いた。この試料の作製フローを Fig. 4-1 に示す。

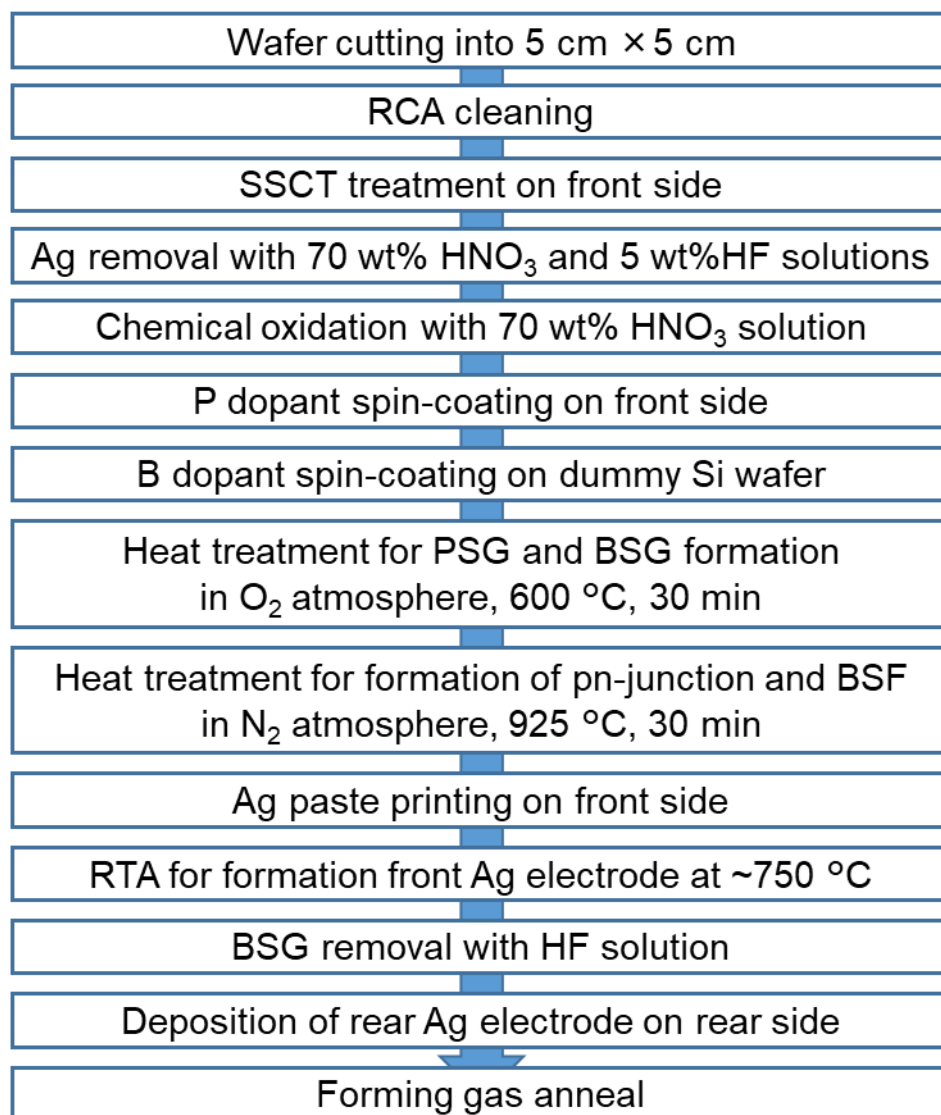


Fig. 4-2 太陽電池セルの作製フロー.

太陽電池セル作製には、表面の<nc-Si 層/結晶 Si>構造に P ドープ剤をスピコート塗布し、裏面に B ドープ剤 (EPLUS-SC1004、東京応化工業株式会社) をスピコート塗布したダミー Si 基板を接触させた後、熱処理を施すことで pn 接合と裏面電界 (BSF: back surface field) の形成を同時に行った。この時の熱処理条件には、上述の pn 接合形成の際と同じ条件を用いた。表面のくし形電極は、スクリーン印刷法で Ag ペーストを印刷した後に、RTA 装置で 750 °C の熱処理を行って形成した。次に、表面電極を含む 2.5 cm×2.5 cm のサイズに試料を切断した。裏面電極は、BSF 形成の際に形成されるホウケイ酸ガラス (BSG: borosilicate glass) を HF 水溶液で除去した後に、Ag を真空加熱蒸着法で 1 μm 蒸着することで形成した。その後、フォーミングガス (95 vol% N<sub>2</sub>+5 vol% H<sub>2</sub>) 中で 10 分間 400 °C の熱処理を行った。太陽電池セルの作製フローと構造を Fig. 4-2 に示す。

#### 4-2-2 測定方法

試料断面構造の観察は、FE-SEM (SU8020、日立ハイテクノロジーズ) と TEM (JEM-ARM200F、JEOL) を用いて行った。 $\tau_{eff}$  は、Sinton Instruments 社製の WCT-120 を用いた QSSPC 測定によって求めた。この時、光学定数は 0.78 に設定して測定した[58]。反射率は、紫外可視分光光度計 (V-670、日本分光株式会社) に自動絶対反射率ユニット (ARMN-735、日本分光株式会社) を取り付けられた状態で測定した。得られる反射率は、高反射率で拡散性に優れたスペクトラロンに対する相対反射率で、基板表面での散乱光を積分球によって捕集した。太陽電池セルの内部量子効率、分光光度計 (BQE-100、分光計器株式会社) を用いて計測した外部量子効率と、太陽電池セルの表面反射率から求めた。太陽電池の電流密度-電圧 (J-V) 特性曲線は、AM1.5・100 mA/cm<sup>2</sup> の照射強度のソーラーシミュレータ (YSS-50A、山下電装株式会社) を用いて測定した。この時、セル端部でのキャリア再結合や pn 接合部でのリーク電流による影響等を低減するために、1.9 cm×1.9 cm の採光窓を持つマスクでセル端部を覆って測定を行った。一方、セルの光起電力は光電流密度と暗電流密度の比で決まるが、マスクで囲った部分では光電流が生じないため本来の値より低下する。その補正のため、マスク無しの状態で測定した開放電圧の増分だけ観測した J-V 曲線をシフトして太陽電池特性を求めた。量子効率と J-V 特性曲線は、セル表面の電極面積を除いた有効面積において計算した。シート抵抗は、表面の PSG を HF 溶液によって除去した後に低抵抗率計 (Loresta-GP MCP-T610、株式会社三菱化学アナリティック) を用いて四端子法によって測定した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 PSG パッシベーションによるライフタイムの向上

Fig. 4-3 に、15 s 間の SSCT 処理によって形成した<nc-Si 層/Si>構造にパッシベーション処理を施す前後に観察した断面 SEM 像を示す。SSCT 処理によって~300 nm の nc-Si 層が形成されることが Fig. 4-3a から確認できる。Fig. 4-3b は、この nc-Si 層に SiN<sub>x</sub> パッシベーションを施した後に観測した断面 SEM 像である。~80 nm の SiN<sub>x</sub> 膜が nc-Si 層の上に存在しており、nc-Si 層の空孔部分に浸入していないことが確認できる。同様の現象は、MaCE で形成されたナノポアを有する Black Si においても確認されている[57]。Fig. 4-3c に、PSG でパッシベーションした<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像を示す。SiN<sub>x</sub> 膜を堆積した場合と異なり、PSG が nc-Si 層の空孔に浸入していることが確認できる。PSG はリンを含む SiO<sub>2</sub> であるため、その軟化温度は純粋の SiO<sub>2</sub> よりも低い。そのため、pn 接合を形成する際の 925°C の熱処理で、容易に nc-Si 層中の空孔に浸入することができる。

Fig. 4-4 に、両対象の<nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>構造の $\tau_{eff}$ と Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係を示す。基板には、片面ミラー研磨が施されている。Fig. 4-3a に示すように、nc-Si 層は莫大な表面積を持っているため表面再結合速度が高い。そのため、表面パッシベーション処理を施していない nc-Si 層では $\tau_{eff}$ が低い (Fig. 4-4a)。SiN<sub>x</sub> 膜を nc-Si 層に堆積した場合には、Fig. 4-3b に示すように SiN<sub>x</sub> 膜は nc-Si 層上に存在して、nc-Si 層の深部に空孔が多く残留するため、 $\tau_{eff}$ は向上しなかった (Fig. 4-4b)。一方、PSG が nc-Si 層の空孔に浸入している場合には、 $\tau_{eff}$ が大きく向上した (Fig. 4-4c)。さらに、H<sub>2</sub> 雰囲気下でアニール処理を加えると $\tau_{eff}$ は大きく上昇した (Fig. 4-4d)。しかし、PSG パッシベーションを施した nc-Si 層の深い領域には、PSG が浸入できないことが Fig. 4-3c から確認できる。この領域を PSG で覆うことにより、更なる $\tau_{eff}$ の向上が期待できる。

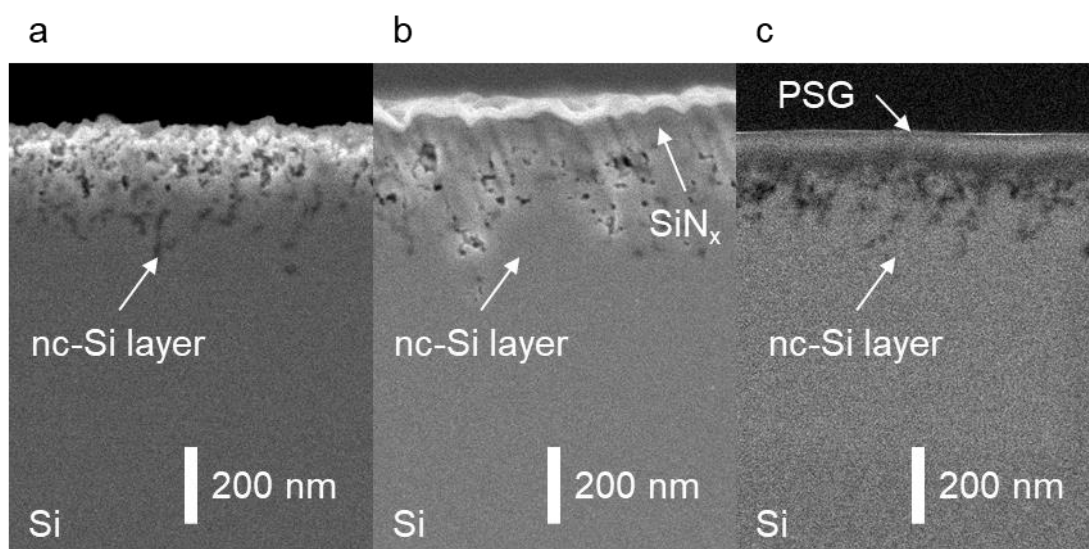


Fig. 4-3 <nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像 : (a) 15 s の SSCT 処理後、(b) SiN<sub>x</sub> 膜堆積後、(c) PSG 膜堆積後.

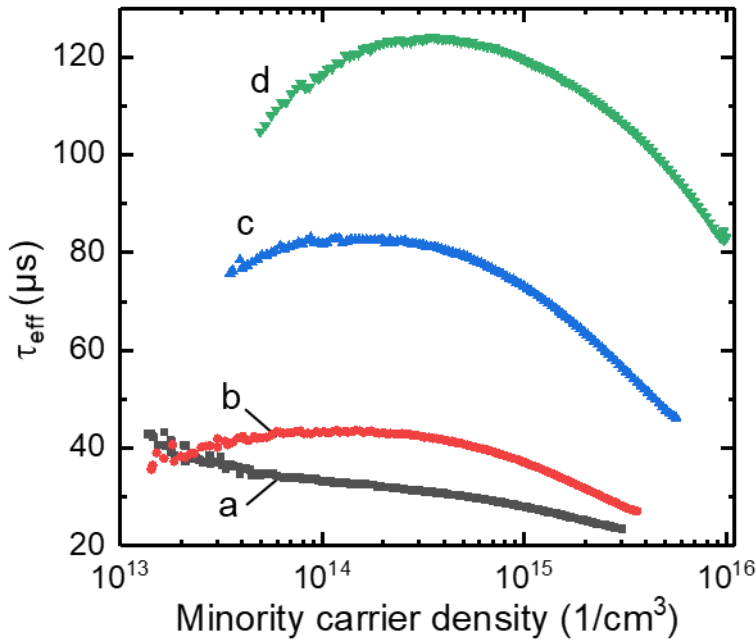


Fig. 4-4 <nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>両面对称構造の実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ と Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係： (a) HF 処理後、(b) SiN<sub>x</sub> 膜堆積後、(c) PSG 膜堆積後、(d) PSG 膜堆積後に H<sub>2</sub> アニールを施した場合. SSCT 処理時間は 15 s とした.

#### 4-3-2 シリコンナノクリスタル層の厚さとライフタイムの関係

Fig. 4-5 に、様々な SSCT 処理時間で形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 TEM 像を示す。SSCT 処理時間は、2.5 s から 15 s まで 2.5 s 毎とした。SSCT 処理時間が長くなるにつれて、nc-Si 層も厚くなることを確認できる。この断面 TEM 像から求めた SSCT 処理時間と nc-Si 層の厚さの関係を、Table. 4-1 に示す。

Fig. 4-6 に、7.5 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造を、PSG パッシベーション前後に観測した断面 SEM 像を示す。Fig. 4-5c に確認されるように、7.5 s の SSCT 処理では~160 nm の nc-Si 層が形成される (Fig. 4-6a)。この~160 nm の nc-Si 層を PSG でパッシベーションした場合 (Fig. 4-6b)、PSG が nc-Si 層に浸入して空孔をほぼ完全に埋めている。

Fig. 4-7 に、両面对称の<nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>構造上に PSG 膜を堆積して H<sub>2</sub> アニールを施した後に観測した $\tau_{eff}$ と Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係を示す。基板にはダメージ層を除去した as-slice 基板を用いた。7.5 s までの SSCT 処理時間では、処理時間が長くなるにつれて $\tau_{eff}$ が上昇した。一方、さらに長い処理時間では、それが長くなるにつれて $\tau_{eff}$ は低下した。Fig. 4-6b に示されるように、PSG は nc-Si 層に~160 nm まで浸入して nc-Si 層に存在する空孔をほぼ完全に埋めることができるが、nc-Si 層の厚さが~160 nm 以上にな

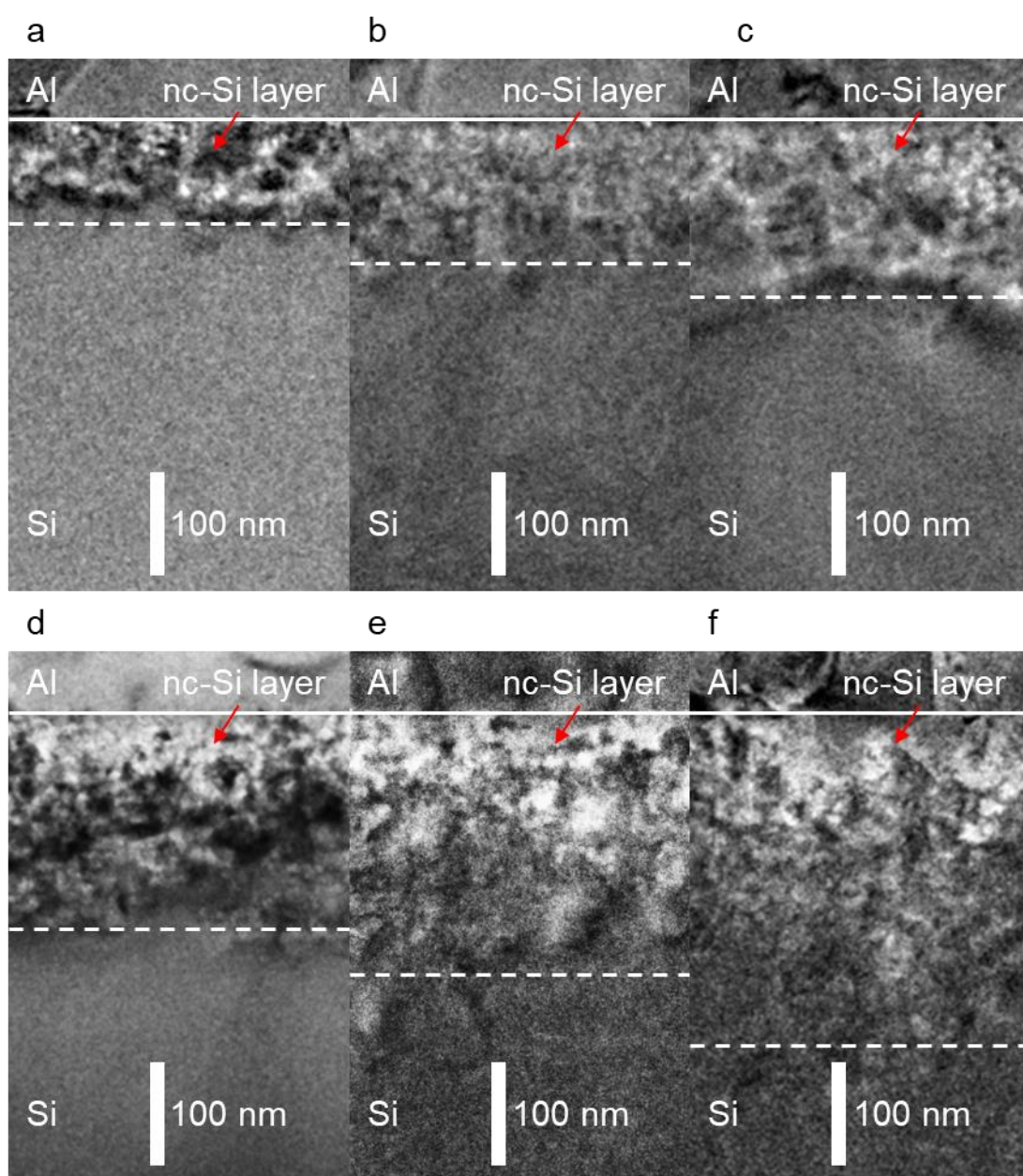


Fig. 4-5 次の SSCT 処理時間で形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 TEM 像 : (a) 2.5 s、(b) 5 s、(c) 7.5 s、(d) 10 s、(e) 12.5 s、(f) 15 s.

Table. 4-1 断面 TEM 像から求めた nc-Si 層の層厚と SSCT 処理時間の関係.

SSCT treatment time (sec)	2.5	5	7.5	10	12.5	15
nc-Si layer thickness (nm)	90	130	160	190	230	300

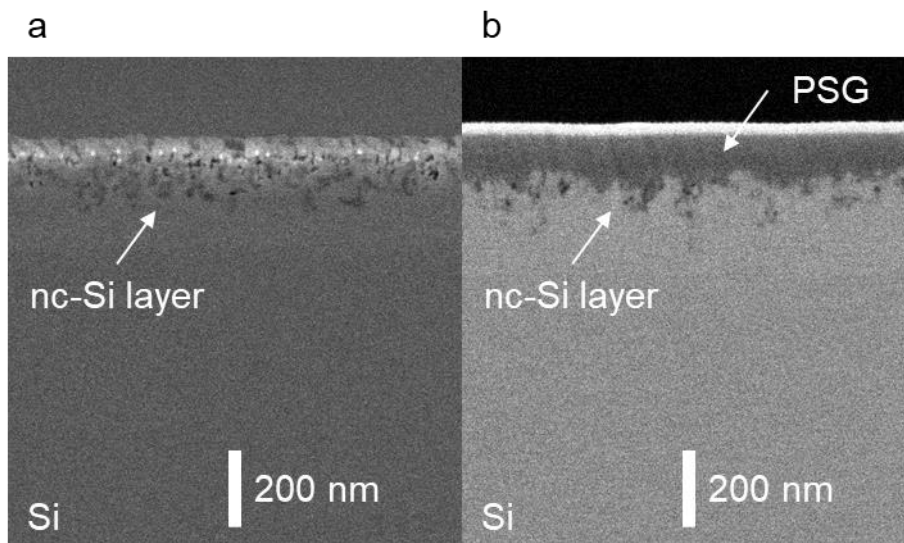


Fig. 4-6 7.5 s の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像： (a) SSCT 処理後、(b) PSG 膜堆積後.

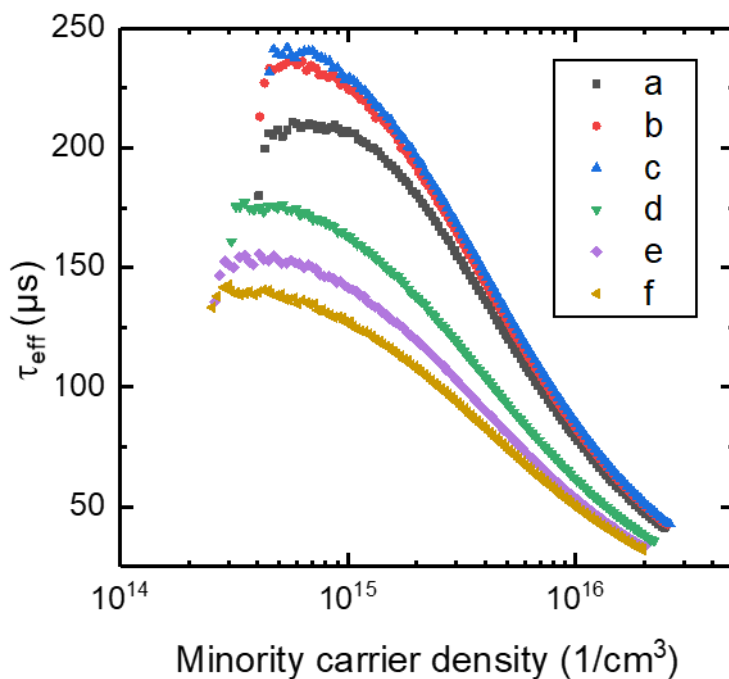


Fig. 4-7 <nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>両面对称構造に PSG パッシベーションと H<sub>2</sub> アニールを施した後に観測した実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ と Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係. SSCT 処理時間は (a) 2.5 s、(b) 5 s、(c) 7.5 s、(d) 10 s、(e) 12.5 s、(f) 15 s.

る 7.5 s 以上の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造では、nc-Si 層の深い領域に存在する空孔を PSG で埋めることができない。その結果、空孔部分でキャリアの再結合が起こって $\tau_{eff}$ が低下する。7.5 s の SSCT 処理で作製した<nc-Si 層/Si>構造に PSG を堆積し、H<sub>2</sub> アニールを行った場合の表面再結合速度 $S_{eff}$ は、基板の Si のバルクライフタイムが無限大と仮定すると、35 cm/s と計算された。この $S_{eff}$ は、以下の式から求めた[19]。

$$S_{eff} = d/2\tau_{eff} \quad (4.2)$$

ここで、 $d$ は Si 基板厚である。なお、 $\tau_{eff}$ の値にはキャリア注入量が  $1.0 \times 10^{15}$  の場合の値を用いた。nc-Si 層が PSG によって埋められる~160 nm 厚までは、nc-Si 層が厚くなるにつれて $\tau_{eff}$ が上昇している。これは、nc-Si 層のバンドギャップが量子サイズ効果によって拡大する結果、表面へのキャリアの移動が抑制され表面再結合速度が低下するためと考えられる。nc-Si 層のバンド構造については第 5 章で詳述する。

#### 4-3-3 PSG パッシベーションを施したシリコンナノクリスタル層/シリコン構造の反射率

Fig. 4-8 に、7.5 s と 15 s の SSCT 処理によって形成した<nc-Si 層/Si>構造の PSG パッシベーション後の反射率を示す。ダメージ層を除去した as-slice 基板に SSCT 処理を施した。SSCT 処理が 7.5 s の場合の反射率 (スペクトル a) は、15 s の場合 (スペクトル b) よりも若干高く

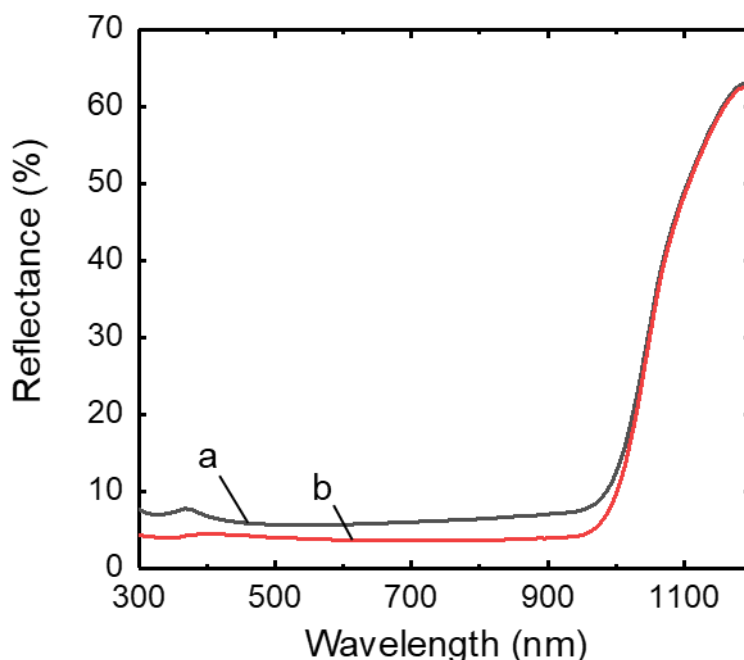


Fig. 4-8 SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造に PSG パッシベーション処理を施した後の反射率. SSCT 処理時間は (a) 7.5 s、(b) 15 s. Si 基板には表面のダメージ層を除去した as-slice 基板を用いた。

なる。これは、7.5 s の処理時間で形成される nc-Si 層の厚さが $\sim 160$  nm であり、15 s の処理で形成される $\sim 300$  nm の nc-Si 層の半分程度であることに起因する。この反射率の違いから推測される太陽電池の  $J_{SC}$  の差は $\sim 1.0$  mA/cm<sup>2</sup> である[59]。一方、PSG 堆積後に H<sub>2</sub> アニールを施した両対象の <nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/nc-Si 層> 構造の QSSPC 測定から得られる implied  $V_{OC}$  は、SSCT 処理時間が 7.5 s の場合には 15 s の場合と比較して 16 mV 高い。これらの値から期待される太陽電池の変換効率は、7.5 s と 15 s の SSCT 処理でほとんど同じである。そのため、高い変換効率をもつ太陽電池を作製するためには、低い反射率を示す 15 s 間の SSCT 処理で形成される nc-Si 層の空孔を PSG で完全にパッシベーションすることで表面再結合を抑制して  $V_{OC}$  を向上させる、または PSG でほとんど完璧に充填できる 7.5 s 間の SSCT 処理で形成できる <nc-Si 層/Si> 構造の反射率を低減することが有効であると考えられる。以下では、7.5 s 間の短い SSCT 処理でも低い反射率が得られる、ピラミッドテクスチャ構造を形成した結晶 Si に、SSCT 処理を行った。

Fig. 4-9 に、<nc-Si 層/ピラミッド構造/Si> 構造に PSG パッシベーション処理を施す前後に観測した 300-800 nm の波長領域における平均反射率と SSCT 処理時間との関係を示す。SSCT 処理後の反射率は、処理時間と共に低下する。一方、PSG パッシベーション後の反射率は 7.5 s の処理時間で極小となり、それ以上の時間では上昇した。また、ピラミッド構造を形成した Si 基板に 7.5 s の SSCT 処理で両面に <nc-Si 層/Si> 構造を形成して、PSG 堆積後に H<sub>2</sub> アニールを施した場合の implied  $V_{OC}$  は、15 s の SSCT 処理を施したフラットな Si 基板の場合よりも 6 mV 高い値が得られた。この結果から、ピラミッド構造の Si 基板を用いることで  $J_{SC}$ 、 $V_{OC}$  共に向上することが期待できる。

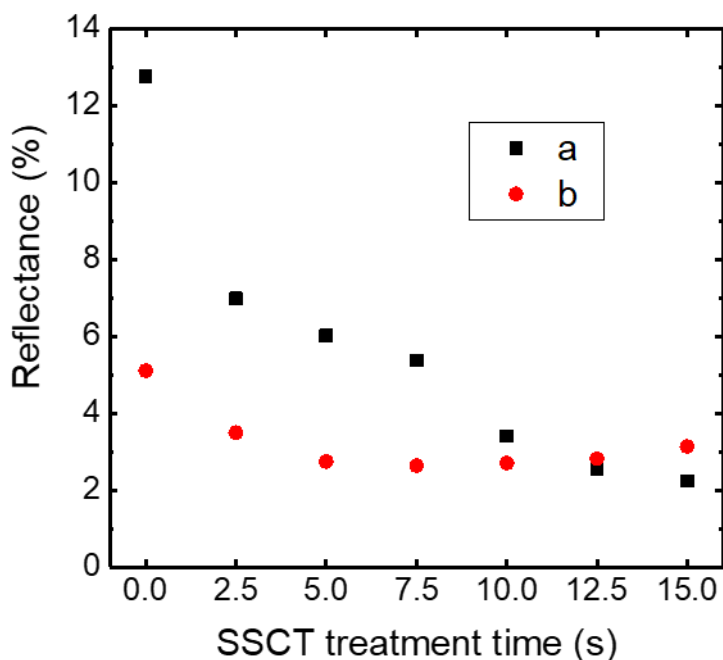


Fig. 4-9 ピラミッド構造を形成した Si 基板の 300-800 nm 波長領域における平均反射率と SSCT 処理時間の関係：(a) SSCT 処理後、(b) PSG 膜堆積後。

#### 4-3-4 リンケイ酸ガラスパッシベーションの太陽電池特性への影響

ピラミッド構造の結晶 Si 表面に SSCT 処理を施して<nc-Si 層/Si>構造を形成し、PSG でパッシベーションし、その後 BSF を形成した。Fig. 4-10 に、<nc-Si 層/Si>構造をもつ太陽電池の内部量子効率 (IQE) を示す。PSG パッシベーションによって、特に短波長領域 (300-500 nm) で IQE が大きく向上した。さらに、SSCT 処理時間が 7.5 s の場合には、15 s の場合と比較して 300-400 nm の波長領域で 20 %以上高い IQE が得られた。nc-Si 層はほとんどの短波長光を吸収する[22]。そのため、<nc-Si 層/Si>構造をもつ結晶 Si 太陽電池では、表面の nc-Si 層のパッシベーションが良好な場合に、短波長領域の IQE が向上する。また、表面に pn 接合などの高ドープ層を形成する場合には、Auger 再結合を考慮する必要がある。この時の pn 接合形成面のシート抵抗は、7.5 s の SSCT 処理時間では~120 Ω/□程度であり、15 s 処理の場合よりも~80 Ω/□低い値となった。Auger 再結合速度,  $U_{Auger}$ , は次の式で表される。

$$\begin{aligned}
 U_{Auger} &= C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2) \\
 &= np(nc_n + pC_p) - n_0p_0(n_0C_n + p_0C_p) \\
 &= (N_D + \Delta n)(p_0 + \Delta p)\{(N_D + \Delta n)C_n + (p_0 + \Delta p)C_p\} \\
 &\quad - N_Dp_0(N_D C_n + p_0 C_p)
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

ここで、 $C_n$ と $C_p$ は定数、 $n$ と $p$ 、 $n_0$ と $p_0$ はそれぞれ光照射下及び、平衡条件（暗条件）での電子とホール密度を、 $\Delta n$ と $\Delta p$ はそれぞれ光生成した電子とホール密度を、 $N_D$ はドナー密度を表

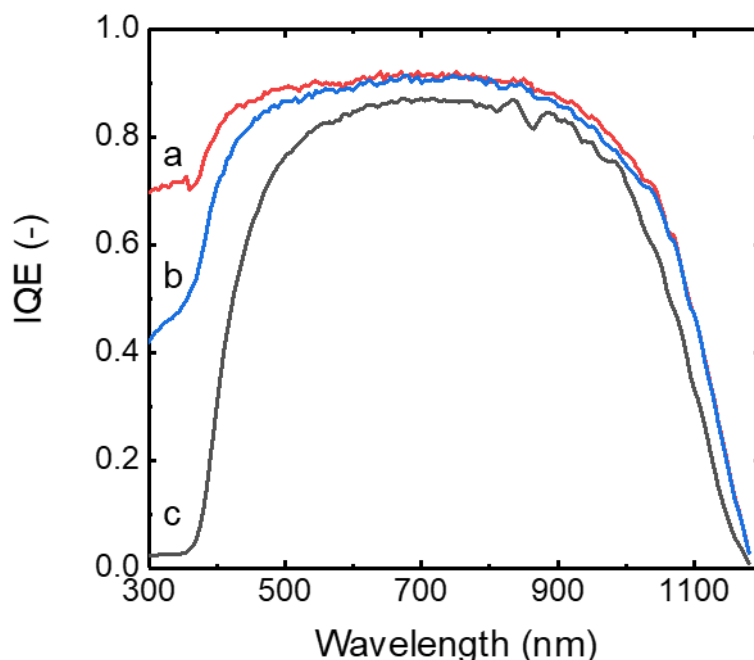


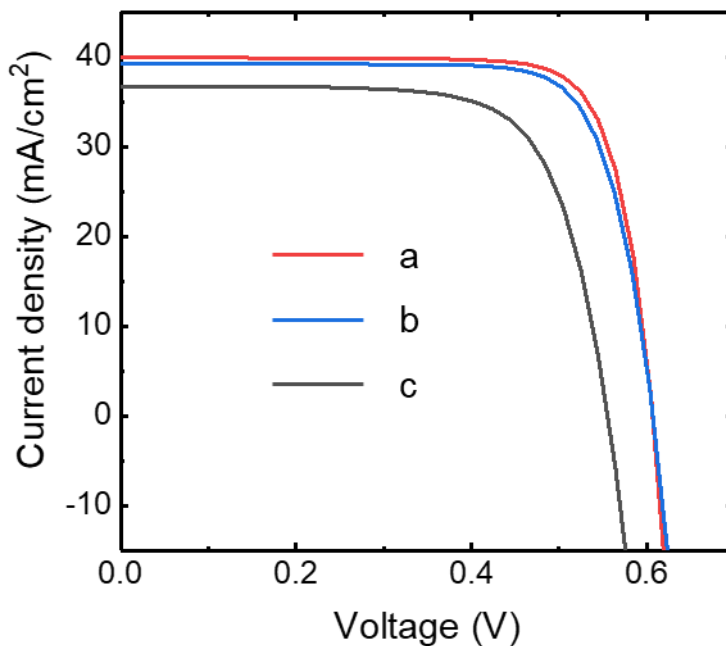
Fig. 4-10 ピラミッド構造の Si 基板に (a) 7.5 s、(b) 15 s の SSCT 処理を行い、その後 PSG パッシベーションを施した場合、(c) PSG 膜を除去した場合に観測した太陽電池の内部量子効率。

す。 $C_n$ と $C_p$ の値がほとんど同じで、n型半導体では $N_D$ が $\Delta n$ と $p_0$ よりも十分に大きく、 $\Delta n = \Delta p$ であることを考慮すると式(4.3)は、

$$U_{Auger} \approx C_n N_D^2 \Delta p \quad (4.4)$$

となる。この式は、Auger再結合速度がドナー密度の自乗にほぼ比例することを示している。pn接合を形成した<nc-Si層/Si>構造のシート抵抗は、上述したようにnc-Si層が厚くなるにつれて大きくなる。すなわち、ドナー密度はnc-Si層が厚くなると低下することを示しており、Auger再結合速度はnc-Si層が厚くなると低下すると考えられる。そのため、pn接合を形成した<nc-Si層/Si>構造において、Auger再結合の影響は限定的であり、7.5 s間のSSCT処理で作製した太陽電池における高いIQEは、PSGがnc-Si層をほぼ完璧に充填することによって、効果的にnc-Si層をパッシベーションしたために得られたと結論した。

Fig. 4-11に、<nc-Si層/Si>構造をもつ太陽電池の光照射下の電流密度-電圧(J-V)特性を示す。nc-Si層は、7.5 s間と15 s間のSSCT処理によって形成した。<nc-Si層/Si>構造にPSGパ



	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
a	0.607	39.9	0.786	19.1
b	0.607	39.3	0.772	18.4
c	0.555	36.7	0.717	14.6

Fig. 4-11 ピラミッド構造のSi基板に (a)7.5 s、(b)15 s間のSSCT処理を行い、その後PSGパッシベーションを施した場合、(c)PSG膜を除去した場合に観測した太陽電池の電流密度-電圧特性。

ッシベーション処理を施すことによって、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) 共に大きく向上した。また、7.5 s の SSCT 処理時間の場合には、 $J_{sc}$  が  $0.6 \text{ mA/cm}^2$  向上して、19.1%の変換効率 ( $\eta$ ) が得られた。この高い変換効率は、PSG でほとんど完璧に空孔が充填できるほど薄い nc-Si 層でありながら、Fig.4-9 に示すように低い反射率であるために実現できたと考えられる。一方、 $V_{oc}$  は期待されるほど向上しなかった。これは、太陽電池裏面での高い再結合速度によるものと考えられる (第 6 章参照)。

#### 4-4 結論

SSCT 法によって形成した<nc-Si 層/Si>構造をもつ太陽電池の実効少数キャリアライフタイム測定と断面 SEM 観察から、以下の結果と結論を得た。

- (1) SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造に PSG を堆積して熱処理を加えた場合は、 $\text{SiN}_x$  膜を堆積して熱処理を加えた場合と比較して、nc-Si 層中のナノサイズの空孔に PSG が浸入する。PSG は、nc-Si 層に~160 nm まで侵入できるが、それより深い領域には空孔が残留する。
- (2) PSG が~160 nm 厚の nc-Si 層中の空孔を完全に埋めた状態で  $\text{H}_2$  アニール処理を施すと、35 cm/s の表面再結合速度が達成できた。この結果は、nc-Si 層表面でのキャリア再結合が効果的に抑制されることを示す。
- (3) ピラミッド構造を形成した結晶 Si に SSCT 処理を施すことで、7.5 s の短い SSCT 処理時間でも 300-800 nm 領域における平均反射率を 3%以下に極低化できると共に、PSG による優れたパッシベーション効果を両立することができた。これにより、単純構造の pn 接合太陽電池において、短波長領域 (300-500 nm) の内部量子効率が大きく向上し、短絡電流密度は 15 s の SSCT 処理の場合より  $0.6 \text{ mA/cm}^2$  向上した。一方、裏面再結合の影響のため、開放電圧はあまり向上しなかった。



## 第 5 章 シリコンナノクリスタル層/シリコン構造におけるバンド構造の解析と制御

### 5-1 序論

Si のような半導体は、ド・ブROI波長程度（数 nm から 20 nm 程度）まで小さくなると、電子がその領域に閉じ込められることによって電子の状態密度が離散化され、バンドギャップが拡大する (Fig. 5-1) [60,61]。この現象は、量子サイズ効果と呼ばれている。SSCT 法では、結晶 Si 表面に、数 nm サイズの Si ナノ結晶で構成される nc-Si 層が形成される。そのため、nc-Si 層のバンドギャップは、量子サイズ効果によって拡大すると考えられる。

第 4 章で示したように、nc-Si 層を PSG 膜によってパッシベーションする際には、PSG 膜が nc-Si 層に ~160 nm まで浸入して nc-Si 層中の空孔を埋めることで、効果的に表面再結合を低減できる。また、nc-Si 層の空孔が PSG 膜で埋まった状態では、厚い nc-Si 層の場合に高い実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  が観測される。この現象は、<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造と表面再結合に相関があることを示唆している。

本章では、<nc-Si 層/Si>構造を、分光学的及び電氣的測定によって調査することで、<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造を明らかにした。また、<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造には、表面へのキャリアの移動を防ぐ効果があり、表面再結合を抑制できることが分かった。さらに、SSCT 法の反応溶液を最適化し、nc-Si 層のバンド構造を制御することで、pn 接合太陽電池の短波長感度を向上させることに成功した。

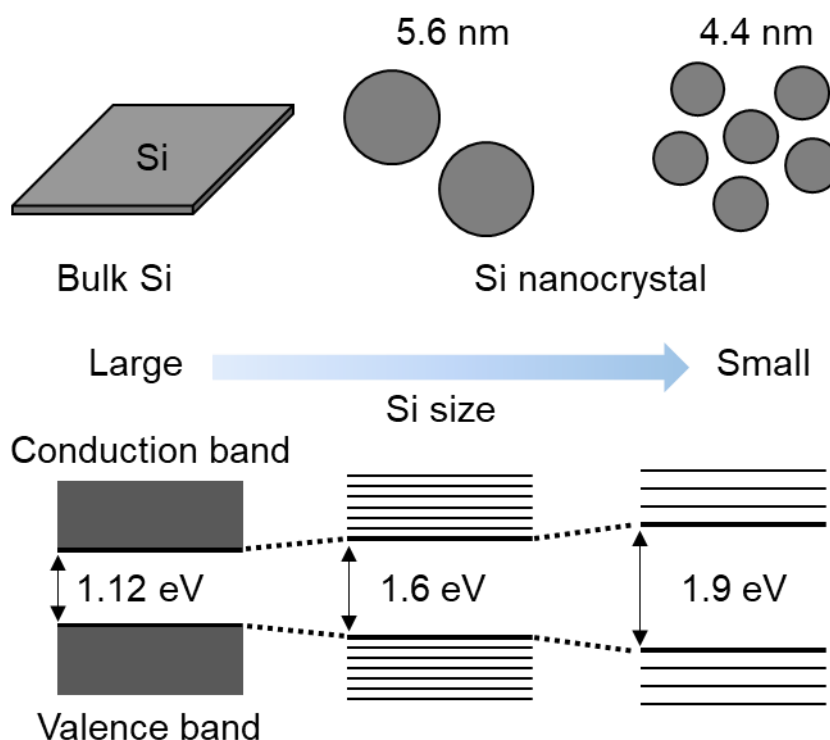


Fig. 5-1 量子サイズ効果による Si のバンドギャップの拡大。

## 5-2 実験操作

### 5-2-1 試料作製

片面ミラー研磨を施した p 型単結晶 FZ-Si(100)基板（比抵抗 2-4  $\Omega\text{cm}$ 、280  $\mu\text{m}$  厚）と、両面にピラミッド構造を形成した p 型単結晶 CZ-Si(100)基板（比抵抗 2-4  $\Omega\text{cm}$ 、190  $\mu\text{m}$  厚）を用いて試料を作製した。SSCT 処理、pn 接合の形成、太陽電池セルの作製は、第 4 章と同様の方法で行った。

### 5-2-2 測定方法

蛍光発光 (PL: photoluminescence) は、分光蛍光光度計 (FP-8500、日本分光株式会社) を用いて測定した。Bruker 社の Multimode 8 AFM システムのケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM: Kelvin probe force microscopy) モードを用いて、AFM プローブと試料の間の接触電位差 (CPD: contact potential difference) を測定した。KPFM の測定モードとして、PeakForce-KPFM (PF-KPFM) モードを用いた。AFM プローブには、Si 窒化物カンチレバーに形成した Si プローブ (PFQNE-AL、Bruker 社) を用いた。X 線光電子分光 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) スペクトルは、光電子分光装置 (JPS-9010、日本電子株式会社) を用いて測定した。測定の際には、試料を HF 水溶液で処理して自然酸化膜を除去した。測定したスペクトルは、Si 2p<sub>3/2</sub> のピーク位置 (99.2 eV) を基準として、試料のチャージアップによるエネルギーシフトを補正した。太陽電池の内部量子効率、分光光度計 (BQE-100、分光計器株式会社) を用いて計測した外部量子効率と、太陽電池の表面反射率から求めた。表面反射率は、紫外可視分光光度計 (V-670、日本分光株式会社) に自動絶対反射率ユニット (ARMN-735、日本分光株式会社) を取り付けられた状態で測定した。実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  の測定は、Sinton Instruments 社製の WCT-120 を用いた QSSPC 測定によって求めた。この時、光学定数は 0.78 に設定した[58]。試料断面構造の観察には、FE-SEM (SU8020、日立ハイテクノロジー) を用いた。

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のバンド構造解析

本節における SSCT 処理は、1 ppm の Ag<sup>+</sup>イオンを添加した 25 wt% HF + 15 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合水溶液中で行った。

Fig. 5-2 に、15 s 間の SSCT 処理で形成した <nc-Si 層/Si> 構造の PL スペクトルを示す。結晶 Si は間接遷移型半導体である上に、そのバンドギャップは 1.12 eV で赤外光のエネルギーに対応するため、可視領域の PL を示さない。一方、<nc-Si 層/Si> 構造では、1.58 eV にピークを持つ赤色の PL が観察される (黒実線)。量子サイズ効果が発現するほどサイズの小さい結晶

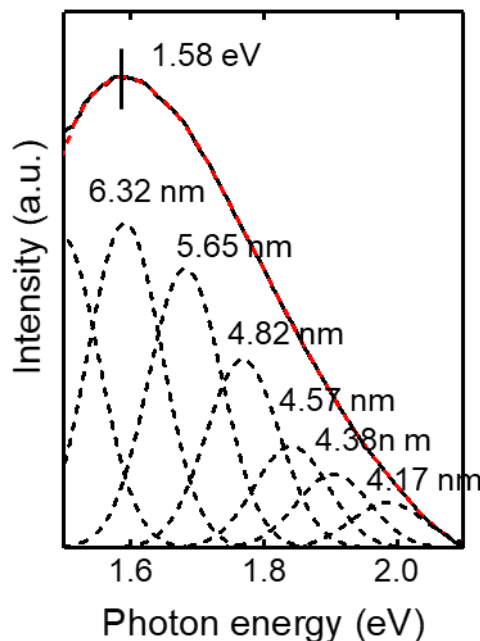


Fig. 5-2 15 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造の PL スペクトル：測定スペクトルを黒実線、Fitting スペクトルを赤破線、単一サイズ Si ドットの PL ピーク（半値幅 0.13 eV）を用いて、測定スペクトルをデコンボリューションして得たスペクトルを黒破線で示した（各ピーク位置に対応する Si ドットのサイズを図中に示した）。

Si は、擬似的に直接遷移型となって PL を示す[60]。したがって、nc-Si 層のバンドギャップは量子サイズ効果によって拡大しており、そのバンドギャップに対応した PL が生じていると考えられる[60,62,63]。また、<nc-Si 層/Si>構造の PL ピークは、単一サイズの Si ドットの半値幅である 0.13 eV[64]よりも大きな半値幅を持つ。<nc-Si 層/Si>構造の PL スペクトルを、半値幅が 0.13 eV のガウス関数に分離すると、ピーク位置の異なる複数のスペクトル（黒破線）で表すことができる。このスペクトルを重ね合わせた Fitting スペクトルは赤破線で示しており、実測スペクトルとよく一致していることが分かる。したがって、SSCT 法で形成した nc-Si 層は、様々なサイズの Si ナノ結晶で形成されるために、ブロードな PL ピークを示すと考えられる。ピーク分離で得た各スペクトルのピーク位置のエネルギーに対応する Si ナノ結晶の結晶子サイズは、Fig. 5-2 中に示した[63]。

Fig. 5-3 に、15 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造断面の PF-KPFM 測定結果を示す。PF-KPFM 測定は、HF 処理によって自然酸化膜を除去してから行った。PF-KPFM 測定では、試料の凹凸像と対応する CPD 分布像を、一度の測定で同時に取得できる。凹凸像（Fig. 5-3a）を見ると、結晶 Si の表面に nc-Si 層が確認できる。Fig. 5-3b の CPD 分布像から、nc-Si 層が存在する領域では、バルク領域と比較して CPD が大きくなっていることがわかる。この結果は、nc-Si 層の伝導帯下端（CBM: conduction band minimum）エネルギーと真空準位の差が一定であると仮定すると、バルク Si よりも nc-Si 層の CBM エネルギーが高エネルギー側にシフトしていることを示唆している（Fig. 5-4）。すなわち、量子サイズ効果によって nc-Si 層

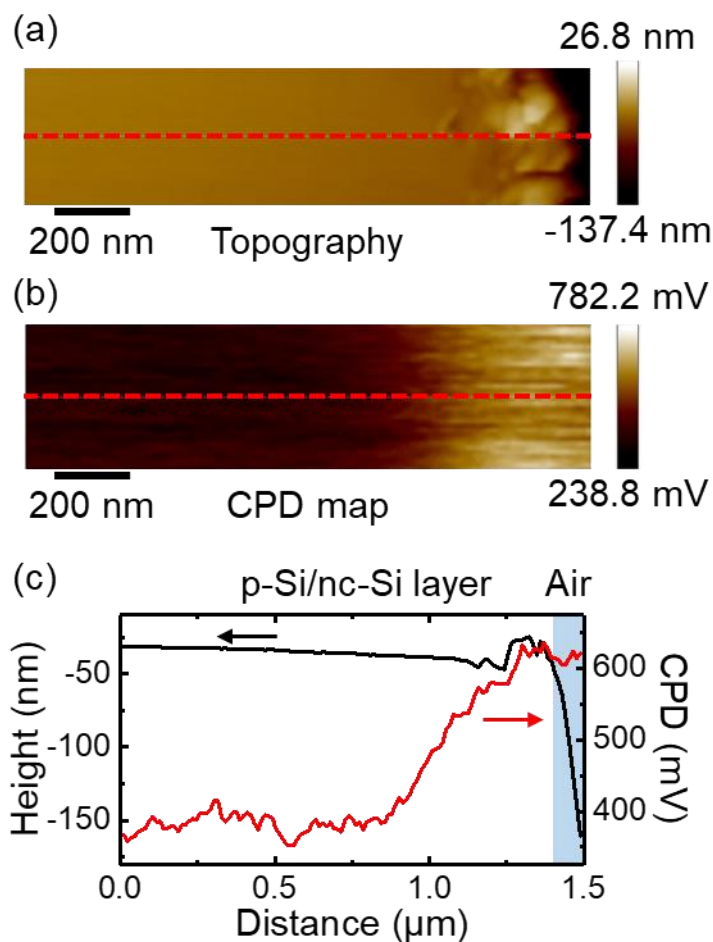


Fig. 5-3 15 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造の断面 PF-KPFM 測定結果：(a) 凹凸像、(b) CPD 分布像、(c) 凹凸像、CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイル。

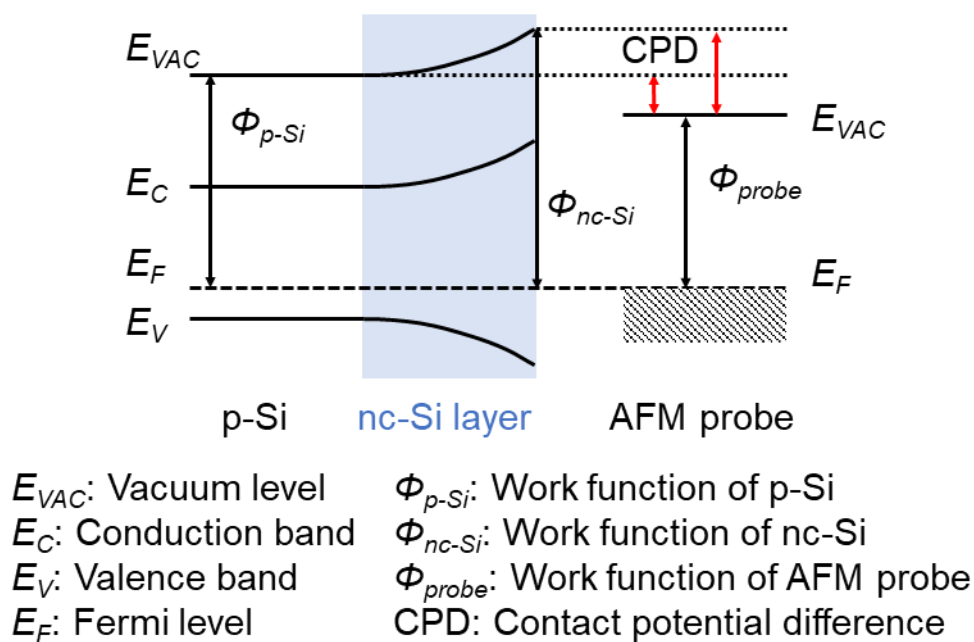


Fig. 5-4 <nc-Si 層/Si>構造断面と AFM プローブの間のエネルギー準位図。

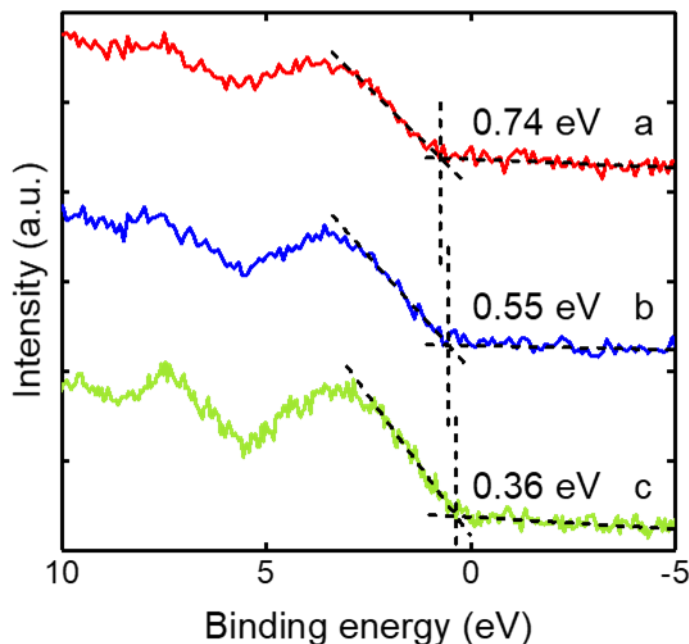


Fig. 5-5 SSCT 処理前後に測定した Si 表面の XPS VB スペクトル[66]:  
(a) 15 s、(b) 7.5 s の SSCT 処理後、(c) SSCT 処理前（ミラー面）。

のバンドギャップが拡大することを示唆している。さらに、凹凸像・CPD 分布像中に示した赤破線部におけるラインプロファイルを重ねたグラフを Fig. 5-3c に示す。バルク領域から表面に向って徐々に CPD が上昇し、 $\sim 250$  mV だけ高エネルギー側にシフトしていることがわかる。Ag<sup>+</sup>イオンを添加した SSCT 処理では、Si 表面領域ほど Si の溶解反応が進行するため、nc-Si 層表面からバルクに向かって Si ナノ結晶のサイズが大きくなる[65]。結果として、Si ナノ結晶のサイズ変化に対応して、表面に向かってバンドギャップが徐々に拡大する *graded band* 構造が形成される。

Fig. 5-5 に、SSCT 処理前後に測定した Si 表面の XPS の価電子帯スペクトルを示す[66]。SSCT 処理は、7.5 s と 15 s の処理時間で行った。X 線源には Mg K $\alpha$  線を用いた。価電子帯上端（VBM: valence band maximum）のエネルギーは、スペクトルの立ち上がり位置付近における直線外挿法によって求めた。7.5 s 間（スペクトル b）と 15 s 間（スペクトル c）の SSCT 処理を施した Si 表面の VBM エネルギーは、バルク Si の VBM エネルギー（スペクトル a）と比較して、それぞれ 0.19 eV と 0.38 eV だけ高い（位置エネルギーが低い）。すなわち、nc-Si 層の VBM エネルギーは、CBM エネルギーと逆方向にシフトして、そのバンドギャップが拡大していることが分かった。また、SSCT 処理時間が長くなるにつれて VBM のシフトが大きくなることから、長い SSCT 処理時間では、表面領域の Si ナノ結晶がより小さくなる結果、バンドギャップが拡大することが分かった。

Fig. 5-6 に、SSCT 処理によって形成される<nc-Si 層/Si>構造の、pn 接合形成前後におけるバンド構造の模式図を示す。図中で  $\Delta E_v$  と  $\Delta E_c$  は、それぞれ nc-Si 層の VBM と CBM のバルク Si からのシフト量を表す。pn 接合を形成する前の nc-Si 層（Fig. 5-6a）では、VBM（CBM）はバルク Si から表面に向かって低エネルギー側（高エネルギー側）に曲がる。この低エネル

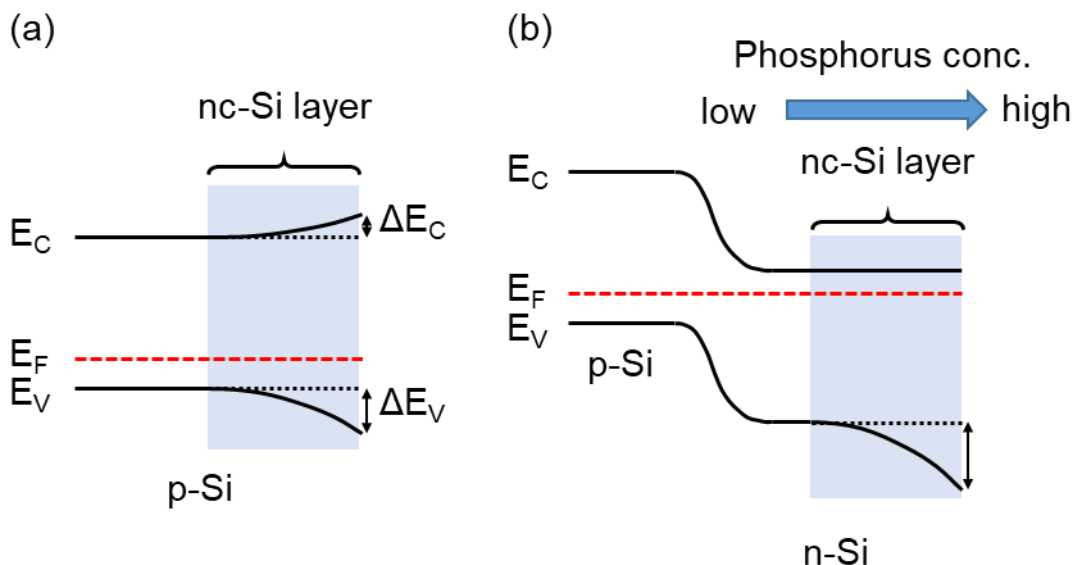


Fig. 5-6 SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造の模式図:  
(a) SSCT 処理後、(b) pn 接合形成後.

ギー側（または高エネルギー側）に曲がったバンドがホール（または電子）に対してエネルギー障壁となるために、伝導電子とホールの表面側への移動が妨げられ、表面再結合は抑制される[67]。

pn 接合を形成した場合（Fig. 5-6b）には、nc-Si 層とバルク Si のフェルミ準位は一致する。また、CBM とフェルミ準位のエネルギー差は、P 不純物の濃度が高くなるにつれて小さくなる。pn 接合を形成する際には、nc-Si 層の表面から P を拡散するため、P 不純物の濃度は表面からバルクに向かって低くなる。結果として、nc-Si 層の CBM とフェルミ準位のエネルギー差は、表面に向って小さくなる。一方、VB は、graded band 構造によって大きく低エネルギー側に曲がる。pn 接合を形成した<nc-Si 層/p-Si>基板構造では、CBM エネルギーは表面に向かってわずかに低エネルギー側に曲がるため、光照射によって生成した伝導電子は、スムーズに表面の電極で捕集される。一方、光生成したホールは、表面に向かって大きく曲がった VBM によって、表面への移動を妨げられる。結果として、電子とホールが効果的に分離され、表面再結合が抑制される。第 4 章では、nc-Si 層の厚さが~160 nm 以下で、PSG 膜が nc-Si 層の空孔をほとんど完全に埋める場合には、長時間の SSCT 処理で形成した nc-Si 層ほど効果的に表面再結合が低減されることを見出した。この結果は、長時間の SSCT 処理で形成した nc-Si 層では、より大きくバンドが曲がり、より大きなエネルギー障壁が形成されることで、表面へのキャリアの移動が効果的に抑制されることを示している。

### 5-3-2 シリコンナノクリスタル層/シリコン構造のバンド制御による表面再結合防止効果の向上

SSCT 処理の反応溶液を最適化することで、<nc-Si 層/Si>構造の graded band 構造におけるキャリア分離効果を増強することに成功した。SSCT 処理の反応溶液として、12.5 wt% HF+22.5

wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合水溶液 (溶液 A) と 25 wt%  $\text{HF}$  + 15 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合水溶液 (溶液 B) の 2 種類を用いた。SSCT 処理時間は 7.5 s とし、どちらの反応溶液にも 1 ppm の  $\text{Ag}^+$  イオンを添加した。以下、溶液 A、B を用いた SSCT 処理で形成した nc-Si 層を、それぞれ nc-Si 層 A、B と呼ぶ。

Fig. 5-7 に、ピラミッド構造を形成した結晶 Si 表面に SSCT 処理を施し、PSG 膜で表面パッシベーションを行なった  $\langle \text{PSG}/\text{nc-Si 層}/\text{n}^+\text{-Si}/\text{p-Si}/\text{p}^+\text{-Si} \rangle$  構造の pn 接合太陽電池の内部量子効率 (IQE) を示す。nc-Si 層 B を用いた場合 (スペクトル b) と比較して、nc-Si 層 A を用いた場合 (スペクトル a) には、300-400 nm の短波長領域で 10% 以上高い IQE が得られた。また、Fig. 5-8 に、 $\langle \text{nc-Si 層}/\text{n}^+\text{-Si}/\text{p-Si}/\text{n}^+\text{-Si}/\text{nc-Si 層} \rangle$  両面対称構造に PSG パッシベーション処理と、 $\text{H}_2$  アニール処理を施した後に観測した実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{\text{eff}}$  と、Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係を示す。ここでは、両面にピラミッド構造を形成した結晶 Si を用いた。nc-Si 層 A を用いた場合、nc-Si 層 B を用いた場合よりも高い  $\tau_{\text{eff}}$  を示した。このように、nc-Si 層 A を用いることで、高い短波長光感度と高い  $\tau_{\text{eff}}$  が得られた。この結果は、nc-Si 層 A に以下の 2 つの特徴があることに起因すると考えられる。

- i) より効果的にキャリアを分離できる graded band 構造の形成
- ii) PSG 膜で完全に空孔を埋めることができるほど薄い nc-Si 層の形成

以下、この 2 つの要因について検証を行った。

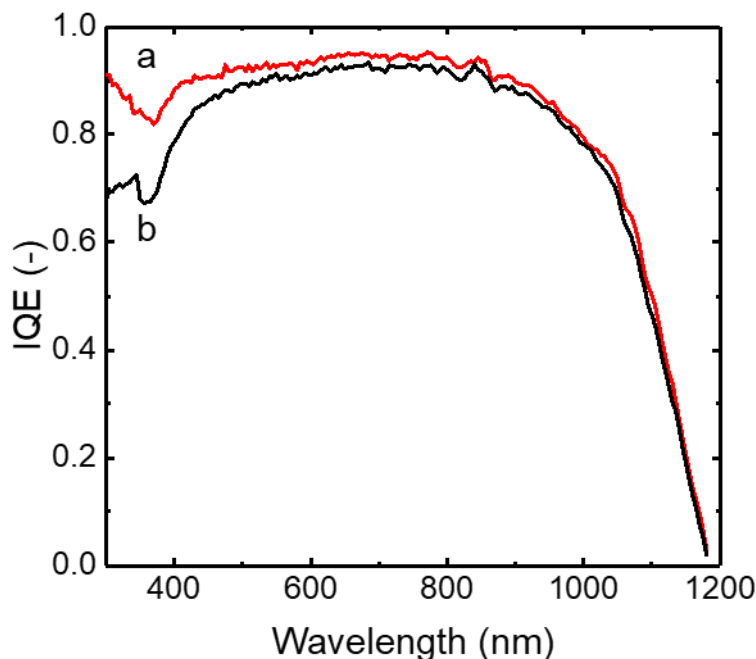


Fig. 5-7 ピラミッド構造の Si 基板に nc-Si 層を形成し、PSG パッシベーション処理を施した太陽電池の内部量子効率. SSCT 処理条件は、(a) 溶液 A (12.5 wt%  $\text{HF}$  + 22.5 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合水溶液)、(b) 溶液 B (25 wt%  $\text{HF}$  + 15 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合水溶液) 中で 7.5 s 間とした。

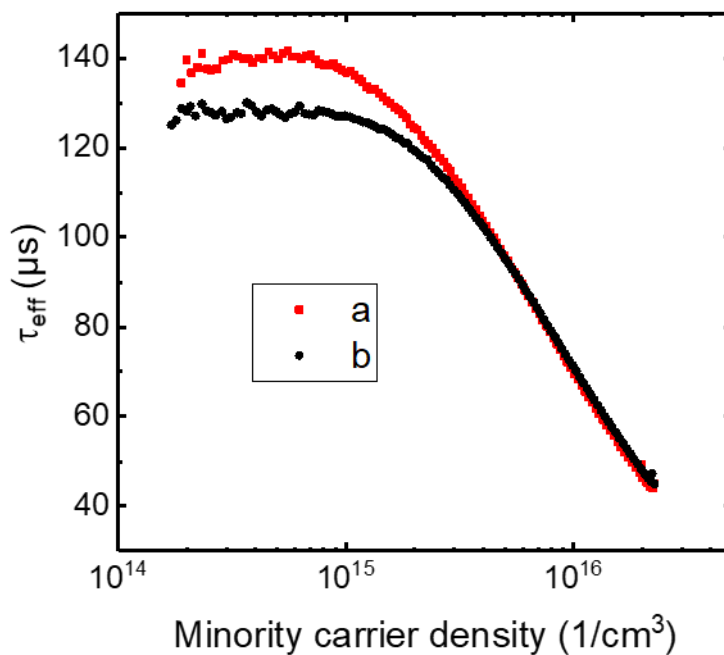


Fig. 5-8 <nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si 層>両対称構造に、PSG パッシベーション処理と H<sub>2</sub> アニール処理を施した後に観測した実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ と、Si 基板に注入した少数キャリア密度の関係. SSCT 処理条件は、(a) 溶液 A、(b) 溶液 B 中で 7.5 s 間とした。

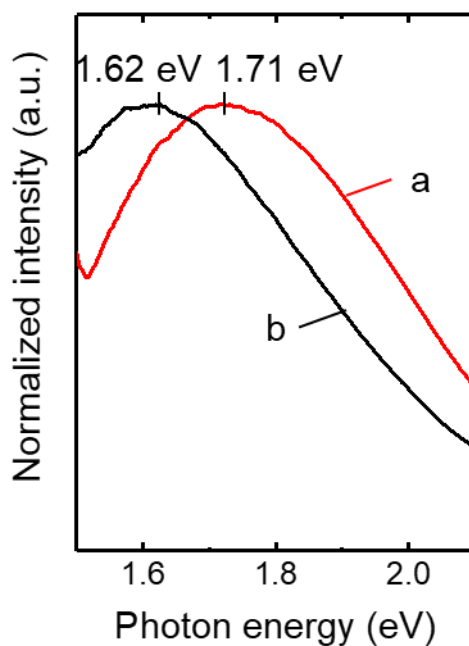


Fig. 5-9 SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造の PL スペクトル. SSCT 処理条件は、(a) 溶液 A、(b) 溶液 B 中で 7.5 s 間とした。

Fig. 5-9 に、nc-Si 層 A と B の蛍光 (PL: Photoluminescence) スペクトルを示す。PL 強度が最大となる波長は、nc-Si 層 A (スペクトル a) では 1.71 eV であり、nc-Si 層 B (スペクトル b) よりも 0.09 eV 高い。この結果は、溶液 A を用いた SSCT 処理では、溶液 B を用いた場合よりも小さな Si ナノ結晶が形成されることを示唆している。また、nc-Si 層 A と B の PL ピークの半値幅は、それぞれ  $\sim 0.51$  eV と  $\sim 0.54$  eV であり、単一サイズの Si ドットの半値幅 0.13 eV[64] よりも大きく、様々なサイズの Si ナノ結晶で構成されると考えられる。

Fig. 5-10 に、溶液 A と B を用いて SSCT 処理を施すことにより形成した <nc-Si 層/Si> 構造断面の PF-KPFM 測定結果を示す。測定は、この試料を HF 水溶液中に浸漬して自然酸化膜を除去してから行った。凹凸像 (Fig. 5-10ai, bi) では、結晶 Si の表面に nc-Si 層が形成されていることが確認でき、CPD 分布像 (Fig. 5-10aai, bii) では、nc-Si 層が存在する領域の CPD がバルク Si よりも高い値をとっていることが確認できる。この凹凸像と CPD 像の赤破線部分におけるラインプロファイルを重ねたものを、Fig. 5-10aiii, biii に示す。これらのラインプロファイルから、nc-Si 層の CPD は表面に向かって徐々に増加して、graded band 構造が形成され

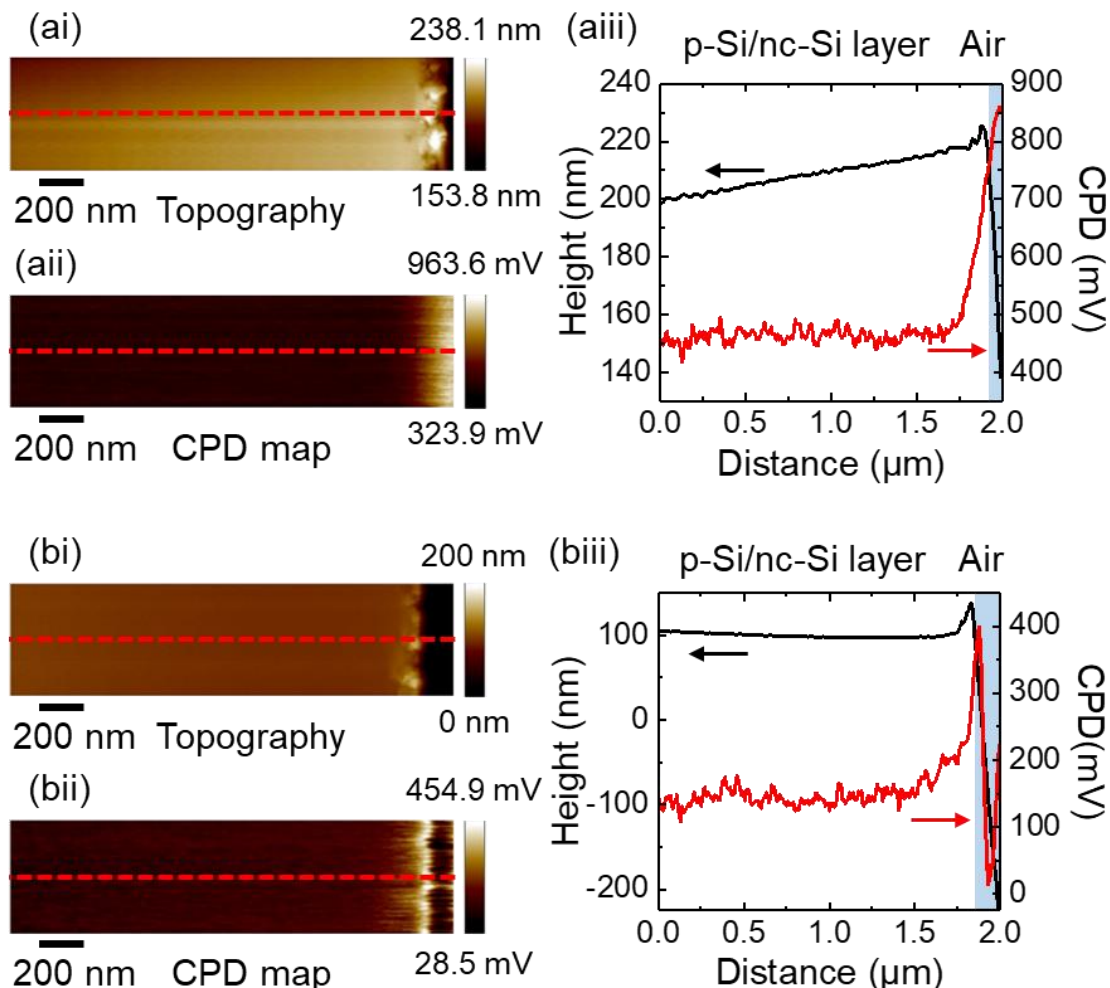


Fig. 5-10 7.5 s 間の SSCT 処理で形成した <nc-Si 層/Si> 構造の断面 PF-KPFM 測定結果: (ai, bi) 凹凸像、(aii, bii) CPD 分布像、(aiii, biii) 凹凸像、CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイル。SSCT 処理には、(ai-aiii) 溶液 A、(bi-biii) 溶液 B を用いた。

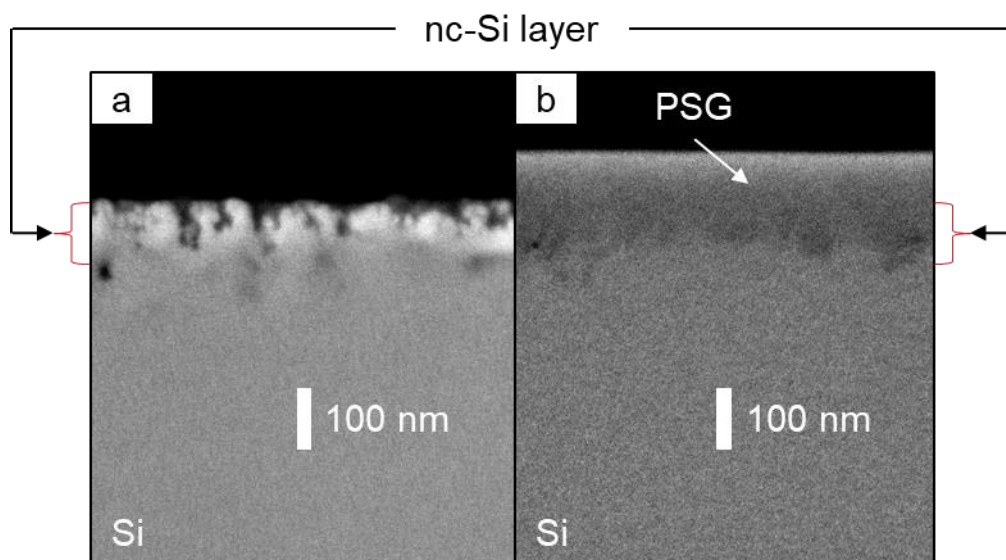


Fig. 5-11 溶液 A を用いた 7.5 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層 /Si>構造の断面 SEM 像： (a) SSCT 処理後、(b) PSG 膜堆積後。

ていることがわかる。また、バルク Si 領域の CPD と比較すると、nc-Si 層 A (Fig. 5-10aiii) と B (Fig. 5-10biii) の最表面付近での CPD のシフト量は、それぞれ~280 mV と~200 mV であり、nc-Si 層 A の方が~80 mV 高い値を示した。また、nc-Si 層 B と比較して、nc-Si 層 A では、より狭い範囲で CPD が高エネルギー側にシフトし、nc-Si 層が薄いことを示している。この結果は、CBM の変化が CPD の変化と同一であると仮定すると、nc-Si 層 A のバンドがより急峻に曲がっていることを意味している。ただし、CPD のシフトが観測された領域は、nc-Si 層が存在する領域よりも広がっている。CPD は、プローブとサンプルの距離や、プローブ先端のサイズに影響を受けるため、実際よりも広い範囲のシグナルが検出される[68]。そのため、検出された CPD は、実際よりも広い範囲で変化していると考えられる。

Fig. 5-11 に、<nc-Si 層 A/Si>構造を、PSG パッシベーション処理する前後に観測した断面 SEM 像を示す。<nc-Si 層 B/Si>構造の同様の断面 SEM 像は、第 4 章 Fig. 4-6 に示しており、nc-Si 層 B の厚さは~160 nm であった。一方、PSG パッシベーション処理を施す前 (Fig. 5-11a) の nc-Si 層 A の厚さは~100 nm であり、同じ処理時間 (7.5 s) であっても、溶液 A を用いた SSCT 処理では薄い nc-Si 層が形成されることがわかった。この結果は、より狭い範囲で CPD が高エネルギーシフトするという PF-KPFM 測定結果とよく一致する。また、PSG パッシベーション処理後 (Fig. 5-11b) には、nc-Si 層 A の空孔が PSG 膜で埋まっており、高いパッシベーション効果が得られていると考えられる。

Fig. 5-12 に、溶液 A と B で形成した<nc-Si 層/Si>構造に pn 接合を形成した試料の、断面 PF-KPFM 測定結果を示す。測定は、薄い HF 水溶液によって PSG を除去してから行った。Fig. 5-12ai、bi の凹凸像から、pn 接合を形成して PSG を除去した後も、nc-Si 層が残存していることがわかる。CPD 分布像 (Fig. 5-12aii、bii) では、pn 接合を形成したことで、表面に向かって CPD が低エネルギー側にシフトしたことがわかる。Fig. 5-12aiii、biii に、凹凸像と CPD 分布像中の赤破線部分のラインプロファイルを示す。pn 接合が形成されている領域で、ど

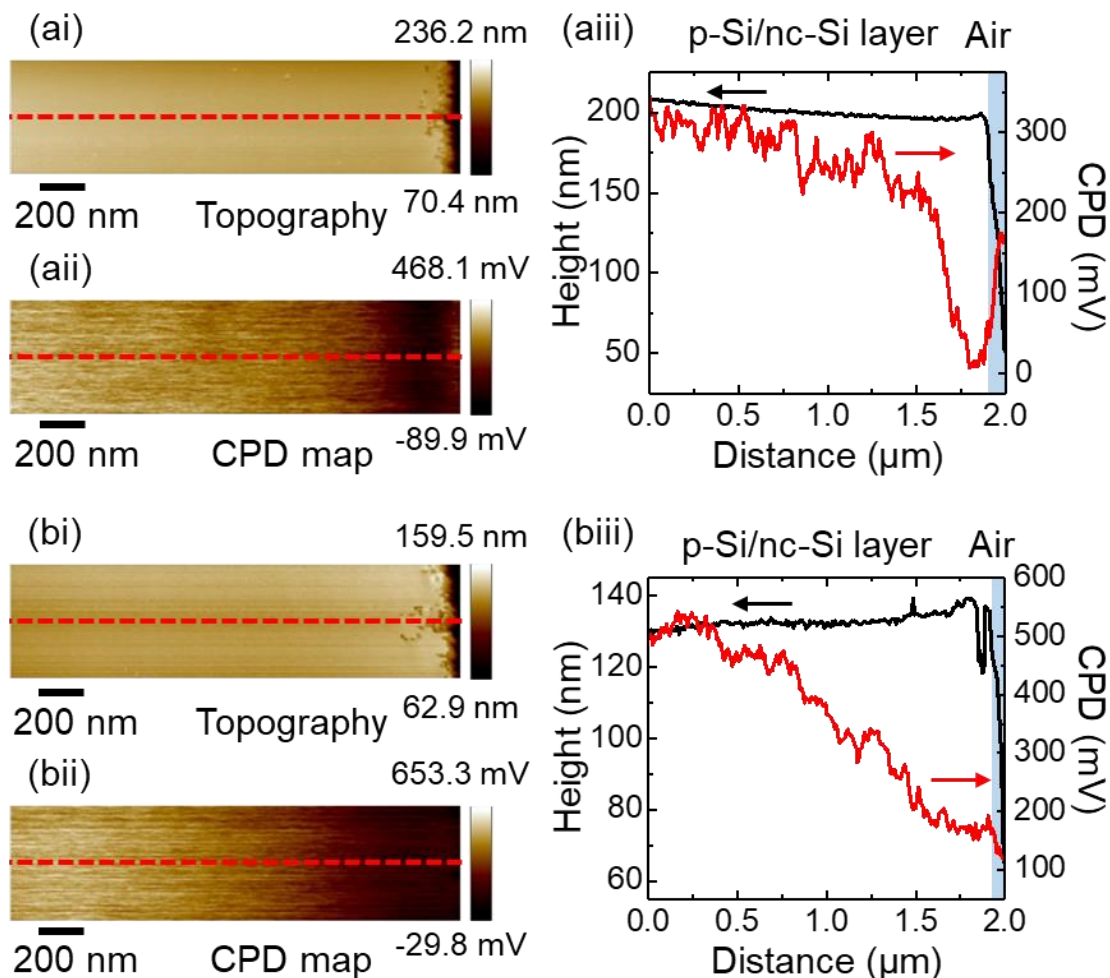


Fig. 5-12 7.5 s 間の SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造に、pn 接合を形成した場合の断面 PF-KPFM 測定結果：(ai, bi) 凹凸像、(aia, bia) CPD 分布像、(aiaii, biaii) 凹凸像、CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイル. SSCT 処理には、(ai-aiaii) 溶液 A、(bi-biaii) 溶液 B を用いた。

らの nc-Si 層でも $\sim 300$  mV CPD が低下した。一方、pn 接合形成前に見られた nc-Si 層領域における CPD の上昇は見られなかった。また、一般的な pn 接合のバンドベンディングよりも、CPD のシフト量は小さかった。これは、Si の表面準位によって一部フェルミレベルピンングが起こるためだと考えられる[69]。

Fig. 5-13 に、nc-Si 層 A と B の XPS VB スペクトルを示す。X 線源には、単色化した Al K $\alpha$  線を用いた。nc-Si 層 A (スペクトル a) と B (スペクトル b) の VBM エネルギーは、バルク Si と比較して、それぞれ $\sim 0.3$  eV と $\sim 0.1$  eV 低エネルギー側にシフトした。この結果は、nc-Si 層 A が nc-Si 層 B よりも大きなバンドギャップを有することを示しており、PL 測定、PF-KPFM 測定の結果とも一致する。

以上の測定結果から推測される、溶液 A と B を用いた SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造の模式図を、Fig. 5-14 に示す。nc-Si 層のバンドギャップ、VBM、CBM エネルギーシフト量は、それぞれ PL スペクトルのピーク位置、VB スペクトルのシフト量、CPD

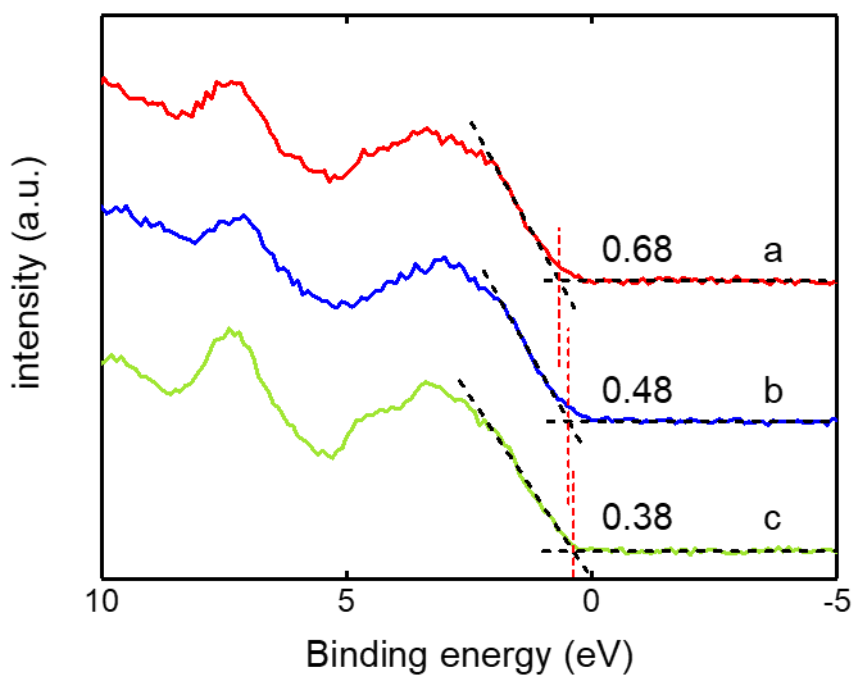


Fig. 5-13 SSCT 処理の前後に XPS で測定した Si 表面の VB スペクトル: (a) 溶液 A、(b) 溶液 B を用いた 7.5 s 間の SSCT 処理後、(c) SSCT 処理前 (ミラー面) .

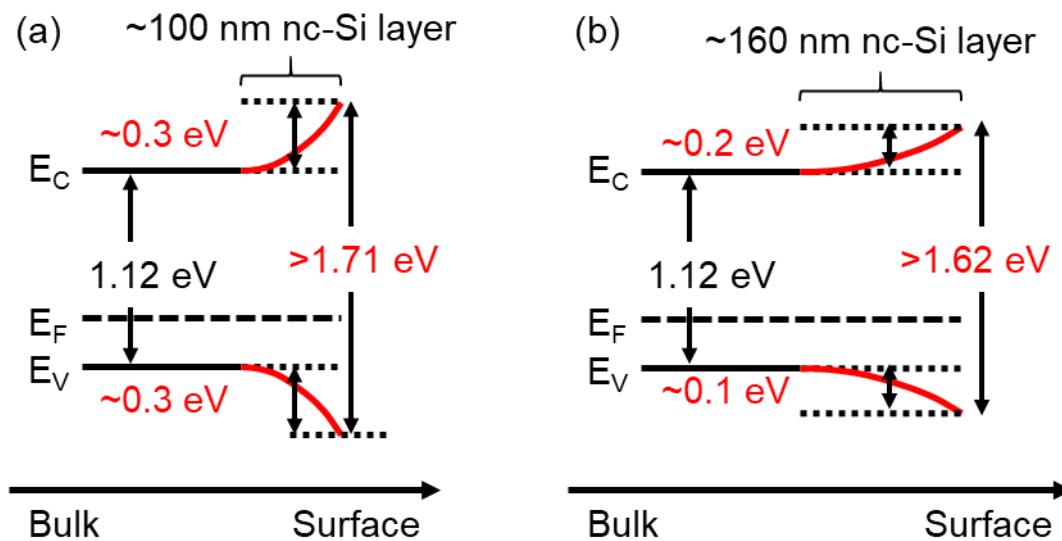


Fig. 5-14 溶液 A と B を用いた SSCT 処理で形成した<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造の模式図.

のシフト量から求めた。この2つのバンド構造を比較すると、nc-Si 層 A では狭い範囲で急激にバンドギャップが拡大することが分かる。

溶液 A では、溶液 B よりも  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度が高い。この場合、Pt や Ag を触媒とした  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解で生じる正電荷量が増加する (第3章参照)。そのため、溶液 A を用いた SSCT 処理では、より多くの正電荷が Si に注入され、表面での Si の溶解が促進されるため、より小さな Si ナノ結晶が形成される。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度が高い場合は、Si(100)面に垂直な方向へ Ag 微粒子が潜り込むシリコンエッチングは遅くなる[52]。そのため、同じ 7.5 s 間の SSCT 処理であっても、溶液 A では溶液 B よりも薄い nc-Si 層が形成される。結果として、Fig. 5-14a に示すように、大きく急峻に曲がるバンド構造が形成される。

このように曲がったバンドでは、以下の式で表される電界  $\varepsilon$  を生じる。電界  $\varepsilon$  の強度は、電位の負の傾きと定義されるため、

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dx} \quad (5.1)$$

と表される。 $\Phi$  は電位を、 $x$  は表面からバルク方向の距離を表す。また、電界  $\varepsilon$  によって伝導電子とホールが受ける力  $F$  は、

$$F = -q\varepsilon \quad (\text{電子}) \quad (5.2)$$

$$F = q\varepsilon \quad (\text{ホール}) \quad (5.3)$$

の式で表される。ここで  $q$  は電気素量を表す。この式から、急峻に大きくバンドが曲がる場合には、伝導電子とホールは、より強力な電界によって表面への移動が抑制される。Fig. 5-14 の PF-KPFM 測定結果から、pn 接合を形成した場合には nc-Si 層における CBM の高エネルギー側へのシフトはなくなり、前節 Fig. 5-6b に示したような平坦なバンド構造が形成されることが分かる。そのため、nc-Si 層 A の VBM エネルギーは、nc-Si 層 B よりも大きく急峻に曲がる。この急峻な graded band 構造と、nc-Si 層の空孔が PSG 膜で完全に埋まって (Fig. 5-11b) パッシベーションされることで、Fig. 5-7 と Fig. 5-8 に示す高い短波長光感度と  $\tau_{eff}$  が得られたと考えられる。

Fig. 5-15 に、溶液 A と B を用いてピラミッド構造の結晶 Si 表面に SSCT 処理を施して <nc-Si 層/Si> 構造を形成し、PSG でパッシベーションした試料の反射率を示す。裏面には Ag 蒸着膜を堆積した。nc-Si 層 A と B の厚さが異なるにもかかわらず、どちらの場合にも広い波長領域で 3% 以下の低い反射率が得られた。この極低反射率は、nc-Si 層とピラミッド構造の多重反射効果によって得られている。この結果は、低い反射率を保ったまま、nc-Si 層での再結合を低減できることを示している。

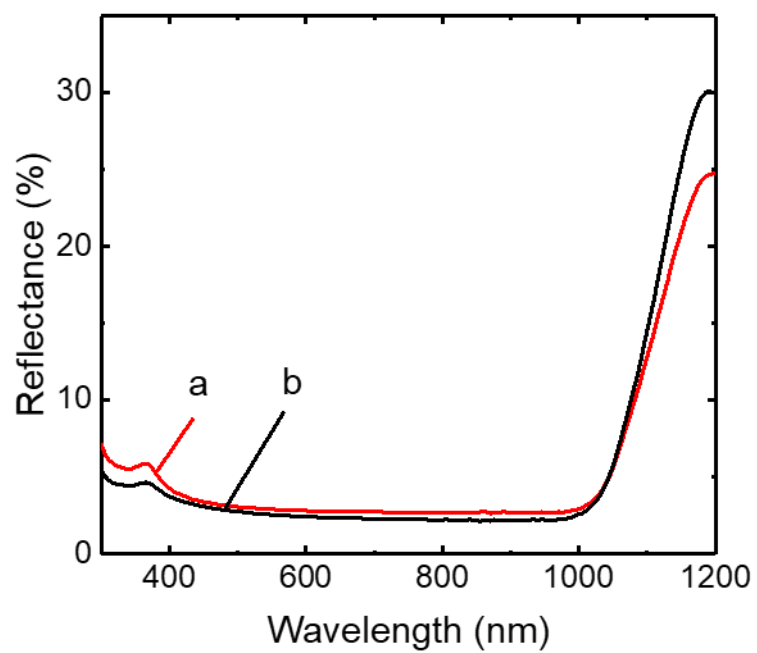


Fig. 5-15 <PSG/nc-Si 層/ピラミッド構造結晶 Si/Ag>構造の反射率. nc-Si 層は、(a) 溶液 A、(b) 溶液 B を用いた SSCT 処理で形成した.

#### 5-4 結論

<nc-Si 層/Si>構造の PL スペクトル、XPS で測定した VB スペクトル、PF-KPFM 測定結果からバンド構造を解析することで、以下の結果と結論を得た。

- (1) SSCT 処理によって形成した nc-Si 層では、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大するため、可視領域の PL が観測される。また、nc-Si 層は多数のサイズの Si ナノ結晶から構成されているため、ピーク半値幅が広い PL スペクトルを示す。
- (2) PF-KPFM 測定から、<nc-Si 層/Si>構造のバンドギャップは、バルクから表面に向かって徐々に大きくなる。nc-Si 層を構成する Si ナノ結晶のサイズは、バルクから表面に向かって小さくなる。その結果、<nc-Si 層/Si>構造のバンドギャップは、バルクから表面に向かって徐々に大きくなる graded band 構造となる。
- (3) <nc-Si 層/Si>構造の graded band 構造では、nc-Si 層の拡大したバンドギャップがエネルギー障壁となるために、キャリアの表面への移動が抑制される。pn 接合を形成した場合には、nc-Si 層表面から拡散した P 不純物濃度の変化に対応して、バルクから表面に向かって CB はわずかに、低エネルギー側に曲がる。一方、VB は、graded band 構造によって、大きく低エネルギー側に曲がる。その結果、CB の伝導電子は表面電極にスムーズに移動し、VB のホールは表面への移動が抑制され、キャリアが効果的に分離される。その結果、キャリアの表面再結合が抑制される。
- (4) SSCT 処理の反応溶液の HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を最適化することで、短波長領域 (300-400 nm) で ~80%以上の高い内部量子効率と、高い実効少数キャリアライフタイムが得られる。この時の反応溶液には、12.5 wt% HF + 22.5 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合水溶液を用いた。
- (5) 反応溶液を最適化した SSCT 法で形成した nc-Si 層では、狭い範囲で VB と CB が大きくエネルギーシフトしており、急峻にバンドが曲がった graded band 構造が形成される。急峻な graded band 構造では、より強力な電界が形成されるため、より効果的に<nc-Si 層/Si>構造でキャリアが分離される。
- (6) 反応溶液を最適化した SSCT 法で形成される<nc-Si 層/Si>構造の厚さは~100 nm と薄いため、PSG 膜を堆積することで効果的に nc-Si 層をパッシベーションできる。また、~100 nm と薄い nc-Si 層厚でありながら、ピラミッド構造と組み合わせることで、広い波長領域で 3%以下の極低反射率が得られる。



## 第6章 太陽電池裏面におけるキャリア再結合の防止

### 6-1 序論

第4章では、SSCT処理を用いて形成したnc-Si層を、PSGでパッシベーションすることによって効果的に表面再結合速度を低減できることを示した。また、第5章では、nc-Si層のバンドギャップが量子サイズ効果によって拡大し、graded band構造が形成されることで<nc-Si層/Si>構造におけるキャリア再結合が抑制されることを示した。この2つの効果により、<PSG/nc-Si層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si>構造では効果的にキャリア表面再結合が防止できることが分かった。一方、この表面構造を用いた太陽電池では、期待されるほど高い太陽電池特性が得られなかった。

Fig. 6-1 に、<PSG/nc-Si層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si層/PSG>両面对称構造（表面構造）、<BSG/p<sup>+</sup>-

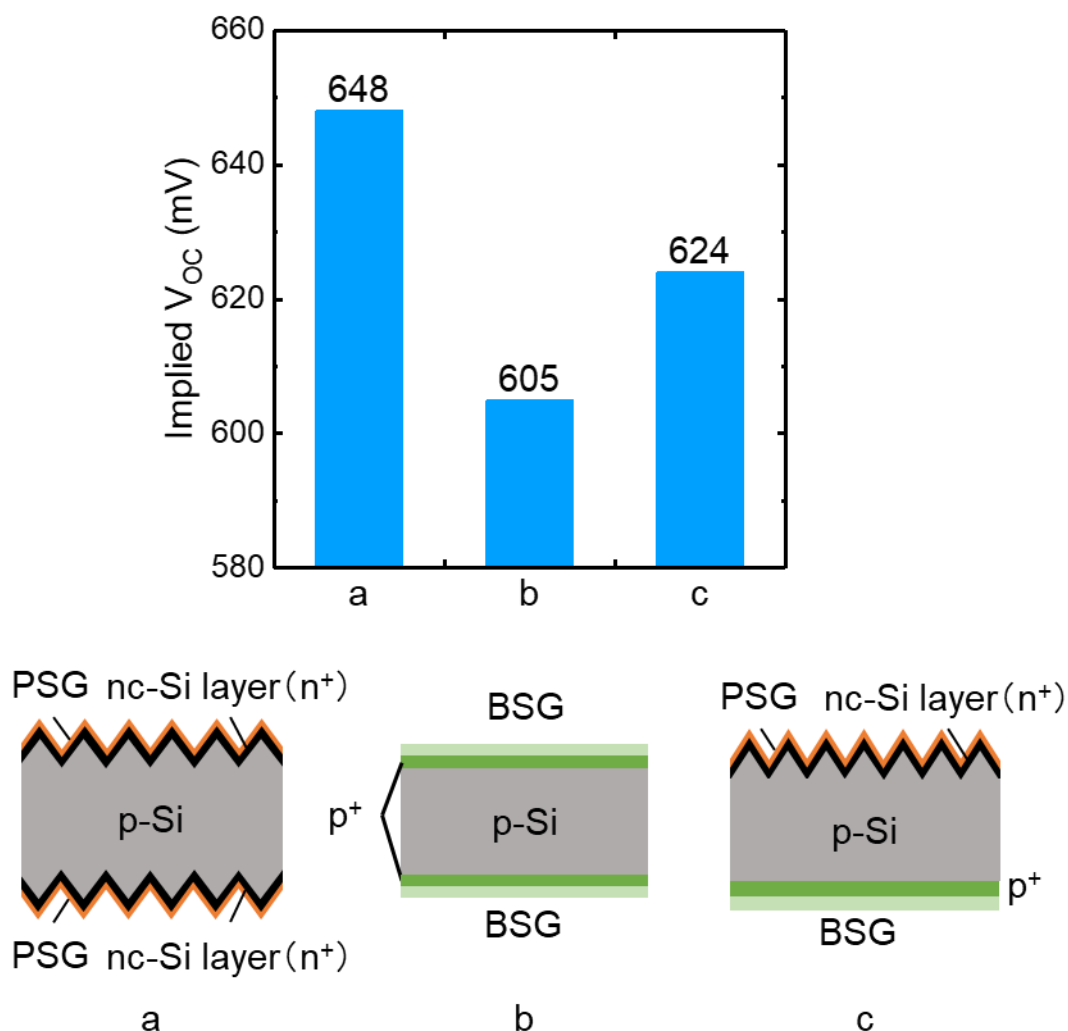


Fig. 6-1 (a) <PSG/nc-Si層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/n<sup>+</sup>-Si/nc-Si層/PSG>両面对称構造（表面構造）、(b) <BSG/p<sup>+</sup>-Si/p-Si/p<sup>+</sup>-Si/BSG>両面对称構造（裏面構造）、(c) <PSG/nc-Si層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/p<sup>+</sup>-Si/BSG>構造（セル構造）の Implied Voc.

Si/p-Si/p<sup>+</sup>-Si/BSG>両対称構造（裏面構造）、<PSG/nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/p<sup>+</sup>-Si/BSG>構造（セル構造）の Implied V<sub>OC</sub>を示す。Implied V<sub>OC</sub>は、その構造から推測される潜在的な開放電圧を表す（第2章参照）。本論文の太陽電池の表面構造（Fig. 6-1a）では、PSG パッシベーション処理と<nc-Si 層/Si>構造の graded band 構造の効果によって、648 mV と高い値が得られた。一方、B を拡散して裏面電界（BSF: Back surface field）を形成した裏面構造（Fig. 6-1b）では、表面構造より 43 mV 低い、605 mV の Implied V<sub>OC</sub>しか得られていない。これは、太陽電池裏面でのキャリア再結合が十分に防止できていないことに起因する。その結果、この表面構造と裏面構造を用いたセル構造（Fig. 6-1c）の Implied V<sub>OC</sub>は、表面構造よりも 24 mV 低い 624 mV となり、裏面再結合によって太陽電池特性が制限されていることが分かった。

本章では、太陽電池裏面に形成した nc-Si 層に B を拡散することで、効果的な BSF を形成し、キャリア分離効果を増強して裏面再結合を低減することを検討した。また、B を用いて BSF を形成する際に形成される BRL が、太陽電池特性に与える影響について調査した。さらに、太陽電池裏面にヘテロ接合を形成することで誘起される電界の太陽電池特性への影響を調査した。

## 6-2 実験操作

### 6-2-1 試料作製

片面ミラー研磨を施した p 型単結晶 FZ-Si(100)基板（比抵抗 2-4 Ωcm、厚さ 280 μm）を用いて実験・評価を行った。これらの基板を 5 cm×5 cm に切断し、RCA 洗浄法を用いて洗浄した。

室温での SSCT 処理によって、<nc-Si 層/Si>構造を形成した。Ag を添加した反応溶液を用いた SSCT 処理の場合には、室温で 70 wt% HNO<sub>3</sub> 溶液に 10 分間浸漬した後、超純水で十分にリンスし、N<sub>2</sub> ガスブローで乾燥した後、5 wt% HF 溶液に 2 分間浸漬することで nc-Si 層内の Ag 微粒子を除去した。この試料をリンス・乾燥した後、室温で 70 wt% HNO<sub>3</sub> 溶液に 5 分間浸漬することによって、Si 表面に極薄酸化膜（~1.3 nm）を形成した。

B ドープ剤（EPLUS-SC1004、東京応化工業株式会社）をスピコート塗布したダミーSi基板と、試料 Si 基板を接触させ、熱処理を加えることによって BSF（p<sup>+</sup>-Si）を形成した。O<sub>2</sub> 雰囲気下、600 °C で 30 min 間加熱して BSG 膜を形成し、N<sub>2</sub> 雰囲気下、925 °C で 30 min 間加熱して B を拡散した。

5 wt% HF 水溶液で BSG 膜を除去した後、共沸状態（約 120° C、68 wt%）の HNO<sub>3</sub> 水溶液に 10 分間浸漬し、その後室温の 5 wt% HF 水溶液で 2 分間のエッチング処理を繰り返すことによって BRL を除去した。各処理の間には、超純水で十分にリンスすることで、水溶液の混入を防いだ。

PEDOT:PSS 水分散液（Clevios F HC solar、ヘレウス株式会社）を Si 基板にスピコート塗布することによって PEDOT:PSS 膜の堆積をした。この時、結晶 Si 表面の自然酸化膜を 5 wt% HF 水溶液によって除去した後、大気中に 10 min 間放置してからスピコートを行った。500

rpm で 10 s 間、2000 rpm で 20 s 間の 2 段階でスピコートした。PEDOT:PSS 水分散液を塗布した基板を 130 ° C のホットプレート上で 15 min 間加熱することで、水分散液の水分を除去した。

太陽電池作製フローを Fig. 6-2 に示す。Si 基板の表面に pn 接合を形成し、裏面に PEDOT:PSS 膜を形成することによって太陽電池を作製した。pn 接合を形成するにあたって、Si 基板の表面に P ドープ剤 (EPLUS-SC909、東京応化工業株式会社) を、不純物の Si 基板への拡散を防ぐために、裏面には Si 酸化膜形成剤 (OCD T-1 Si-59000、東京応化工業株式会社) を 3000 rpm でスピコート塗布した。その後、O<sub>2</sub> 雰囲気下、600 °C で 30 分間加熱して PSG 膜と SiO<sub>2</sub> 膜を形成し、N<sub>2</sub> 雰囲気下、925 °C で 30 分間加熱して P を p-Si 中へ拡散することにより、pn 接合を形成した。その後、PSG 表面に Ag ペーストをスクリーン印刷法によって印刷し、RTA 装置で 750 °C の熱処理を行うことで、表面くし形電極を形成した。次に、5 wt% HF 水溶液に 2 min 間浸漬させることで裏面の SiO<sub>2</sub> 膜を除去し、大気中に 10 min 間放置した後、PEDOT:PSS 水分散液をスピコート塗布した。PEDOT:PSS の塗布・乾燥条件は、上述の条件と同様とした。表面電極を含む 2.5 cm × 2.5 cm のサイズに試料を切断した後、PEDOT:PSS 膜上に Ag を真空加熱蒸着法で 1 μm 蒸着することで、太陽電池とした。

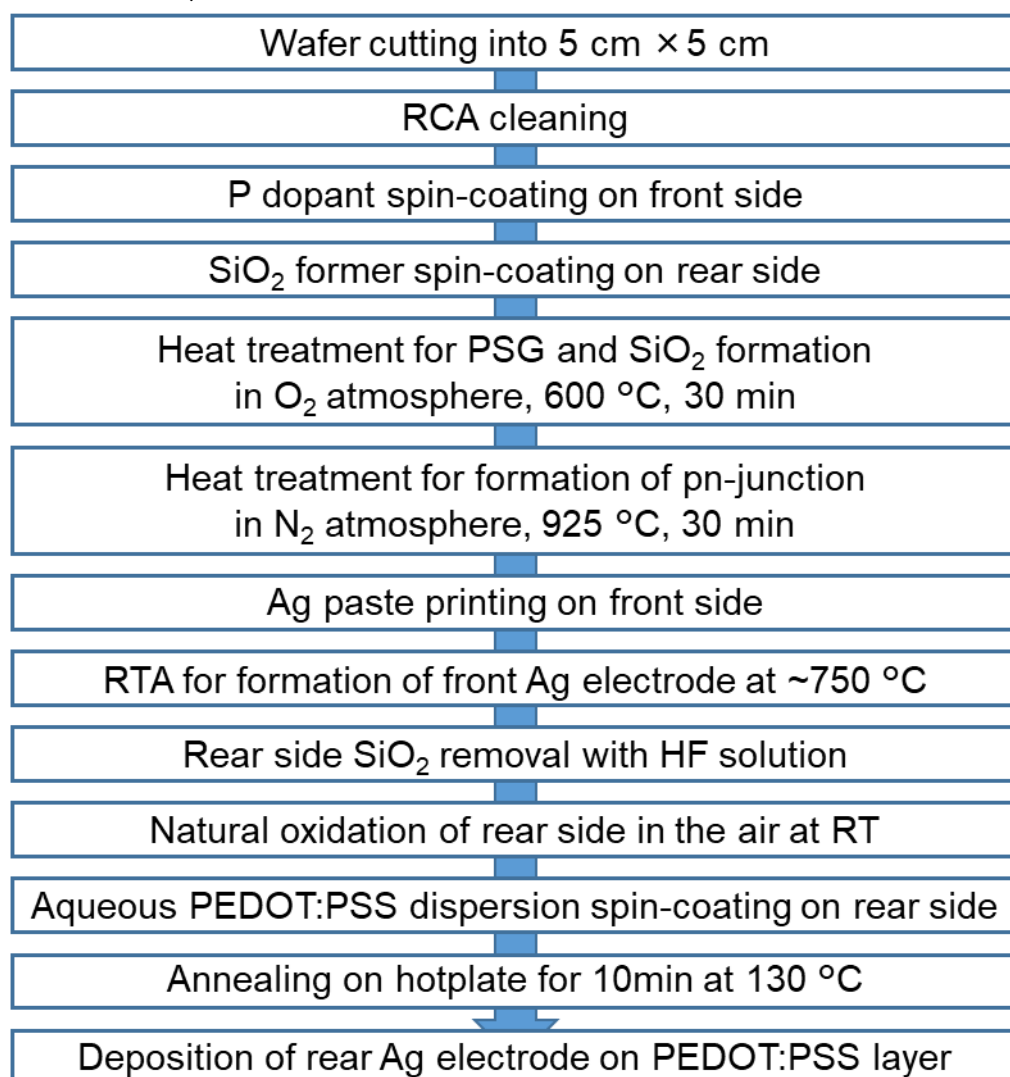


Fig. 6-2 PEDOT:PSS を用いた太陽電池の作製フロー.

## 6-2-2 測定方法

実効少数キャリアライフタイムは、株式会社コベルコ科研製の LTA-1512(WAFER- $\tau$ )を用いた  $\mu$ -PCD 法によって測定した。Si 基板を 0.5 wt% HF に 2 分間浸漬し、酸化膜を除去後、0.025M に調整した  $I_2$ /EtOH 溶液に浸漬して表面パッシベーションした状態で測定を行った [70]。Sinton Instruments 社製の WCT-120 を用いた QSSPC 測定によって、Implied  $V_{OC}$  を求めた。この際、QSSPC 測定における光学定数は、0.78 に設定した。フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6000、日本分光株式会社) を用いた全反射吸収測定によって赤外吸収スペクトルを測定した。分光蛍光光度計 (FP-8500、日本分光株式会社) を用いて蛍光発光 (PL) を測定した。Bruker 社の Multimode 8 AFM システムを用いて、PF-KPFM 測定を行った。光電子分光装置 (JPS-9010、日本電子株式会社) を用いて、X 線光電子分光 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) スペクトルを測定した。測定の際には、HF 水溶液で自然酸化膜を除去した。測定したスペクトルは、Si  $2p_{3/2}$  のピーク位置 (99.2 eV) を基準エネルギーとすることによって、試料のチャージアップの影響によるエネルギーシフトを補正した。試料断面構造の観察は、FE-SEM (SU8020、日立ハイテクノロジーズ) で行った。二次イオン質量分析は、CAMECA 社製 IMS-6f を用いて行った。この際、一次イオン種に  $Cs^+$  を用い、一次加速電圧は 8 keV とした。AM1.5  $\cdot$  100 mA/cm<sup>2</sup> の照射強度のソーラーシミュレータ (YSS-50A、山下電装株式会社) を用いて、太陽電池の電流密度-電圧 (J-V) 特性曲線を測定した。得られた J-V 曲線には、第 4 章と同様の補正を行った。J-V 特性曲線は、セル表面の電極面積を除いた有効面積を用いて補正した。

## 6-3 結果と考察

## 6-3-1 バンドギャップが拡大した nc-Si 層を用いた裏面電界の増強

実験で用いた p-Si の抵抗率は 2-4  $\Omega\text{cm}$  であり、真空準位を基準としたフェルミレベル（仕事関数）は、約 4.97 eV と見積もられる。この p-Si に対して B を拡散して形成できる BSF では、p<sup>+</sup>-Si が縮退しており、縮退している場合のフェルミレベルが価電子帯上端（5.12eV）と一致すると仮定すると、基板 p-Si との間に 0.2 V 程度の電位差が生じる。この電位差は、pn 接合で形成される内部電界の電位差（約 800-900 mV）に比べて非常に小さい。そこで、量子サイズ効果によってバンドギャップが拡大している nc-Si 層に B を拡散して、より大きな電位差の BSF を形成することで、太陽電池裏面でキャリアを効果的に分離し、再結合を効果的に抑制することを試みた。また、太陽電池裏面に nc-Si 層を用いる場合には、低反射は必要でなく、再結合防止効力のみが重要である。そのため、第3章で示した2種類の nc-Si 層のバンド構造とキャリア再結合防止効果の関係について調査した。以下の2条件の SSCT 処理を用いて、2種類の nc-Si 層を形成した。

条件1：37.5 wt% HF+7.5 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合水溶液中、45 s 間の SSCT 処理

条件2：1 ppm の Ag<sup>+</sup>イオンを含む 25 wt% HF+15 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の混合水溶液中、15s 間の SSCT 処理

条件1で形成される nc-Si 層は、比較的均一なサイズの Si ナノ結晶で構成されるため、「均一サイズタイプ」の nc-Si 層とした。また、条件2で形成される nc-Si 層は、表面からバルクにかけて Si ナノ結晶のサイズが大きくなるサイズ勾配を有するため、「勾配サイズタイプ」の nc-Si 層とした。

Table. 6-1 均一サイズタイプと勾配サイズタイプの nc-Si 層を形成した場合の実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ .

Type of nc-Si layer	Uniform size	Graded size
$\tau_{eff}$ ( $\mu\text{s}$ )	160.1	62.9

Table. 6-1 に、結晶 Si 基板の片面に nc-Si 層を形成し、 $\mu$ -PCD 法を用いて測定した実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ を示す。 $\tau_{eff}$ の測定は、Si 基板を I<sub>2</sub>/EtOH 溶液でケミカルパッシベーションした状態で行った。均一サイズタイプの nc-Si 層では、勾配サイズタイプの nc-Si 層の約 2.5 倍の $\tau_{eff}$ を示し、キャリア再結合が抑制されていることが分かった。

Fig. 6-3 に、SSCT 処理前後に測定した、Si-H 振動領域における赤外吸収（FT-IR）スペクトルを示す。0.5%HF 水溶液中に試料を浸漬して自然酸化膜を除去し、超純水でリンスしてから FT-IR 測定を行った。nc-Si 層を形成した場合（スペクトル a、b）には、Si-H 振動の強い吸収ピークが検出された。SiH<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub> に由来するピークの比率が、特に大きくなった。HF 処理を

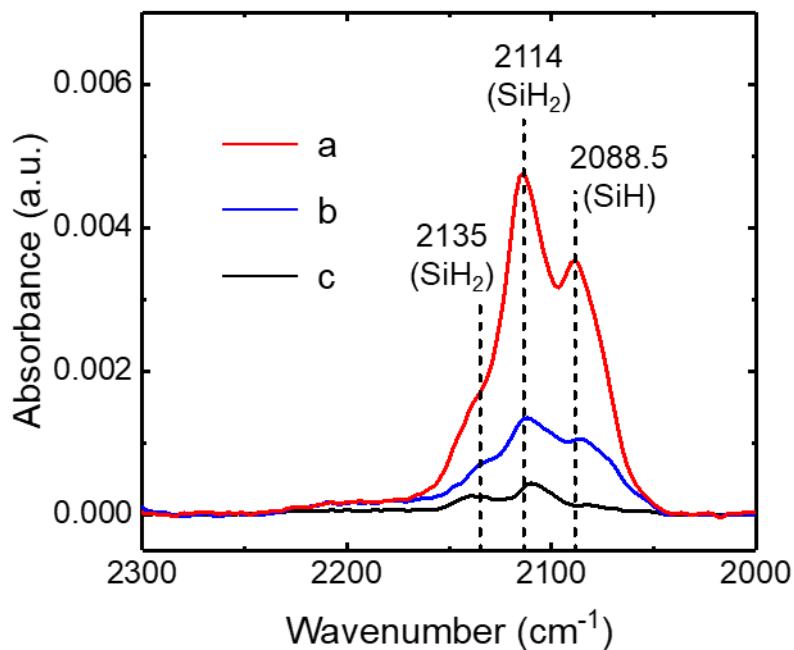


Fig. 6-3 nc-Si 層形成前後に測定した Si-H 振動領域における赤外吸収スペクトル：(a) 均一サイズタイプの nc-Si 層、(b) 勾配サイズタイプの nc-Si 層、(c) nc-Si 層形成前（ミラー面）。

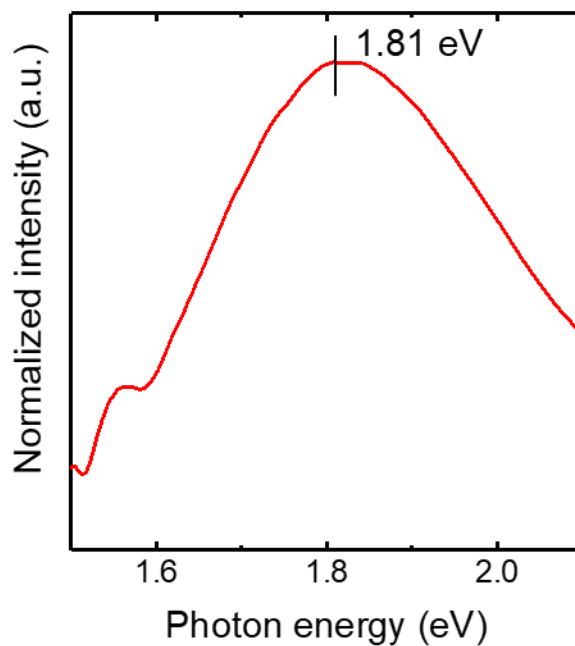


Fig. 6-4 均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造の PL スペクトル。

Table. 6-2 均一サイズタイプと勾配サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造における PL スペクトルのピーク位置と半値幅 (FWHM)

Type of nc-Si layer	Uniform size	Graded size
PL peak position (eV)	1.81	1.58
FWHM (eV)	0.37	0.52

施した Si 表面は、H 原子によって終端されるため、表面積が大きい場合には Si-H 結合に由来するピークが増加する。さらに、SSCT 処理によって様々な面方位の Si 表面が露出するため、表面 Si 原子が複数の H 原子と結合した  $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  の化学種が増加する。均一サイズタイプの nc-Si 層 (スペクトル a) では、勾配サイズタイプ (スペクトル b) より強い Si-H 振動の吸収ピークが検出されており、大きな表面積を有していることがわかる。一般的に、表面積が大きくなると結晶 Si 表面の欠陥準位が増加するため、 $\tau_{eff}$  は低下する。しかし、均一サイズタイプの nc-Si 層を形成した場合には、勾配サイズタイプの nc-Si 層を形成した場合より、約 2.5 倍高い  $\tau_{eff}$  を示した (Table. 6-1)。この表面積とライフタイムの関係は、2 種類の <nc-Si 層/Si> 構造で形成されるバンド構造の違いに起因すると考えられる。

Fig. 6-4 に、均一サイズタイプの <nc-Si 層/Si> 構造の PL スペクトルを示す。勾配サイズタイプの <nc-Si 層/Si> 構造の PL 測定結果は、Fig. 5-2 で示した。この 2 種類の nc-Si 層の PL スペクトルのピーク位置とピーク半値幅を Table. 6-2 に示す。均一サイズタイプの nc-Si 層では、勾配サイズタイプの nc-Si 層よりも 0.23 eV 短波長側にピークが現れ、半値幅は 0.15 eV 狭くなった。この結果は、均一サイズタイプの nc-Si 層が、比較的サイズが均一で小さな Si ナノ結晶で構成されていることを示す。

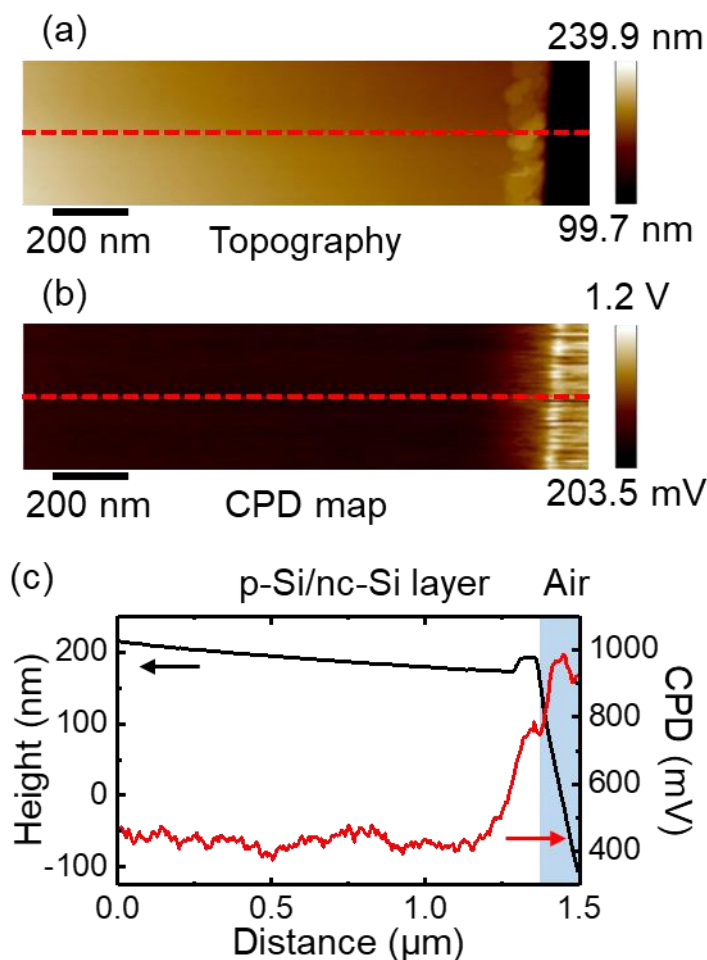


Fig. 6-5 均一勾配タイプの<nc-Si 層/Si>構造の断面 PF-KPFM 測定結果：(a) 凹凸像、(b) CPD 分布像、(c) 凹凸像、CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイル。

Fig. 6-5 に、均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造断面を、PF-KPFM 法で測定した結果を示す。勾配サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造に対する測定結果は、第 5 章で示した。測定前に、HF 処理によって自然酸化膜を除去した。凹凸像 (Fig. 6-5a) と CPD 分布像 (Fig. 6-5b) から、結晶 Si の表面に nc-Si 層が形成されており、nc-Si 層が存在する領域で CPD が大きくなっていることがわかる。凹凸像と CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイルを重ねたグラフを、Fig. 6-5c に示す。勾配サイズタイプの nc-Si 層の CPD は、バルクから表面に向かって徐々に大きくなり、最表面でのシフト量は $\sim 250$  mV であった (Fig. 5-3)。一方、均一サイズタイプの nc-Si 層では、CPD は表面付近で急激に $\sim 300$  mV 上昇した。これは、バルク Si と nc-Si 層の界面で急激に Si のサイズが小さくなるため、バンドギャップが急激に拡大したことによると考えられる。

Fig. 6-6 に、均一サイズタイプの nc-Si 層形成前後に測定した Si 表面の XPS VB スペクトルを示す。X 線源には Mg K $\alpha$  線を用いた。測定は、0.5%HF 水溶液によって自然酸化膜を除去してから行った。バルク Si の VBM エネルギー (スペクトル a) と比較すると、均一サイズタイプの nc-Si 層表面の VBM エネルギー (スペクトル b) は、低エネルギー側に 0.40 eV シフトした。一方、勾配サイズタイプの nc-Si 層表面におけるシフト量は 0.38 eV であった (Fig. 5-5)。

Fig. 6-7 に、PL、PF-KPFM、XPS の測定結果から考案した均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造の模式図を示す。SSCT 処理後 (Fig. 6-7a) には、graded band 構造を有する勾配サイズタイプの nc-Si 層 (Fig. 5-6) とは異なり、Si との界面近傍で急激にバンドギャップが拡大する。そのため、式(5.1-3)から、均一サイズタイプの nc-Si 層ではより強力な電界が形成され、キャリアの表面への移動が抑制されるために、Table. 6-1 で示した高いライフタイムが得られたと考えられる。

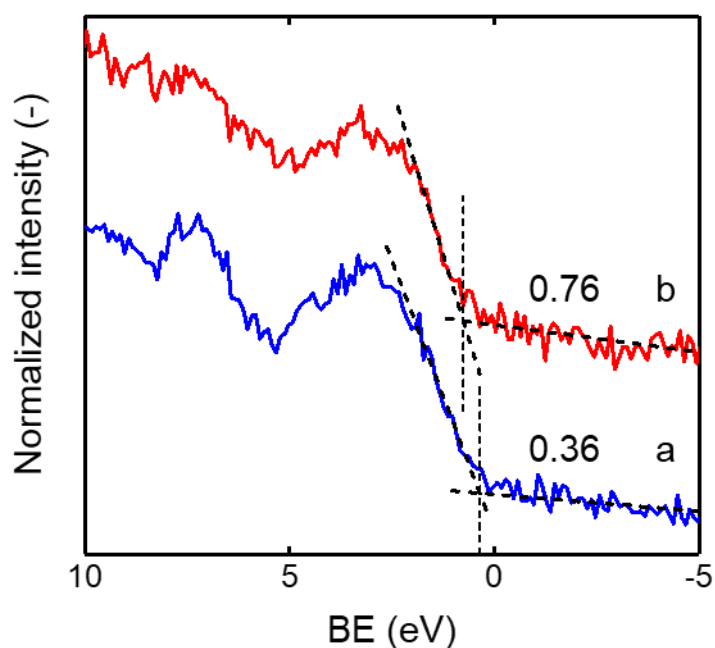


Fig. 6-6 nc-Si 層形成前後に測定した Si 表面の XPS VB スペクトル :  
(a) 均一サイズタイプの nc-Si 層、(b) nc-Si 層形成前 (ミラー面) .

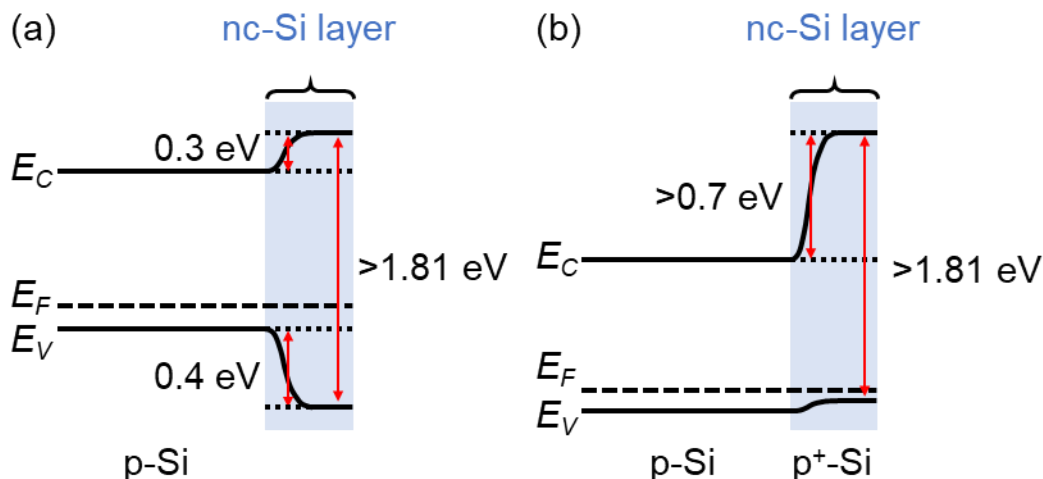


Fig. 6-7 均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造のバンド構造の模式図： (a) BSF 形成前、(b) BSF 形成後.

nc-Si 層に B を拡散した際のバンド構造を、Fig. 6-7b に示す。第 5 章において、nc-Si 層に pn 接合を形成した場合には、graded band 構造の VB が表面に向かってが低エネルギー側に曲がることで、表面へのホールの移動が効果的に防止されることを示した。nc-Si 層表面から B を拡散して BSF を形成した場合には、バルクから表面に向かって B 濃度が高くなる。バルク p-Si と BSF (p<sup>+</sup>-Si) のフェルミレベルは一致しており、B 濃度が高い場合には、VBM エネルギーとフェルミレベルの差は小さくなり、表面方向で高エネルギー側にわずかに曲がる。一方、CBM は、表面に向かって高エネルギー側に大きく曲がり、0.7 eV 以上の電位差が形成されると考えられる。そのため、ホールはスムーズに電極に移動できるが、伝導電子の表面への移動は、nc-Si 層/Si 界面近傍での強力な電界によって抑制されると考えられる。その結果、nc-Si 層に BSF を形成することによって、効果的に表面再結合が防止できると考えられる。Table. 6-3 に、均一サイズタイプの nc-Si 層形成前後に、両面に B を拡散して BSF を形成した結晶 Si の Implied V<sub>OC</sub> を示す。この試料では、nc-Si 層を片面にのみ形成し、BSG 膜を堆積した状態で測定した。結晶 Si 表面に nc-Si 層を形成することで、Implied V<sub>OC</sub> が若干向上した。一方、両面に nc-Si 層を形成し、pn 接合の形成と PSG 膜によるパッシベーションを行った場合の Implied V<sub>OC</sub> は 650-660 mV 程度と高く、BSF を形成した場合よりもかなり高かった。

Table. 6-3 両面に B を拡散して BSF を形成した結晶 Si の Implied V<sub>OC</sub>. nc-Si 層には、均一サイズタイプのものを用いた.

	w/o nc-Si layer	w/ nc-Si layer
Implied V <sub>OC</sub> (mV)	607	609

Fig. 6-8 に、BSG 膜を堆積した均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像を示す。SSCT 処理後に観察された nc-Si 層 (Fig. 3-4a) の存在は確認できないが、同等の厚さの層が観察できる。したがって、nc-Si 層に BSG 膜が浸入して混合層が形成されていると考えられる。BSG 膜は、B を含むシリコン酸化物であるため、PSG 膜と同様に高いパッシベーション

性能を示すと考えられる。しかし、実際に観察される特性は、PSG 膜の場合と比較して大きく劣っている。これは、BSG 膜/Si 界面にボロン過剰層 (BRL: Boron rich layer) が形成されていることが原因と考えられる。

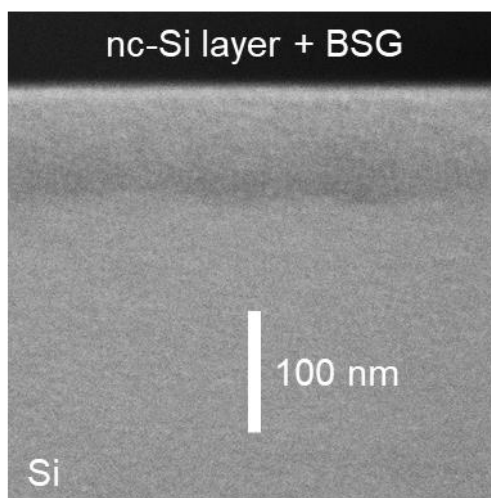


Fig. 6-8 BSG 膜を形成した均一サイズタイプの<nc-Si 層/Si>構造の断面 SEM 像.

### 6-3-2 ボロンリッチレイヤー層による裏面特性の低下

B ドープ剤を Si 基板に塗布、加熱することによって、Si 表面に  $B_2O_3$  が形成される。その後、高温熱処理を施すことで、 $B_2O_3$  と Si が以下の式(6.1)に従って反応する結果、BSG 膜 ( $B_2O_3$ - $SiO_2$ ) が形成される[71,72]。



また、高温熱処理で生成した B は、Si 中に拡散して  $p^+$ -Si 層が形成される。この工程で、BSG 膜から Si へ、固溶度を越える過剰量の B が供給されることによって、BSG/Si 界面に以下の Si-B 化合物が形成される[73]。



この Si-B 化合物からなる層は、BRL と呼ばれる。BRL は、以下の理由で  $\tau_{eff}$  の低下を招く。  
 i) Si の結晶構造の転移を起こす[74]。ii) 10 nm 以上の厚みがある場合には、BRL と Si の間で熱膨張率が異なるため、熱拡散後の降温工程で Si に熱ストレスが生じる[75,76]。そこで、様々な BRL を除去する手法が研究されてきた[73,76,77]。我々は、 $HNO_3$  水溶液と HF 水溶液で交互に Si 基板を処理することで BRL を除去する新規手法を開発した。この手法では、Si 基板を高温で処理する必要がないため、BRL にゲッターリングされた金属不純物等のバルクへの再拡散[76]を防止できる。以下では、共沸状態 (約  $120^\circ C$ ) の 70 wt%  $HNO_3$  水溶液中に 10 分間浸漬して、超純水でリンスした後に、5 wt% HF 水溶液中に 2 分間浸漬し、再び超純水でリン

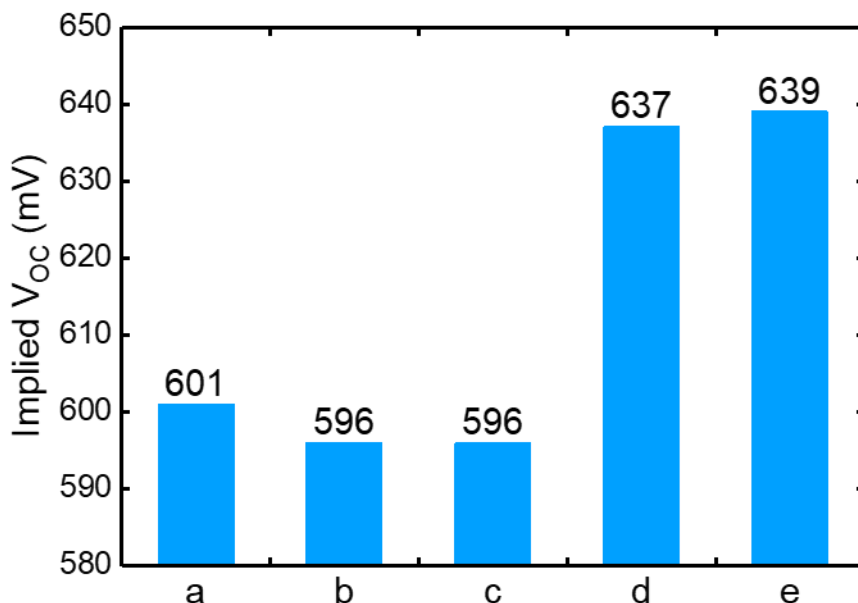


Fig. 6-9 <BSF/p-Si/BSF>対称構造の Implied  $V_{oc}$  と  $HNO_3/HF$  処理のサイクル数の関係：(a)BSG 除去後、(b)1 サイクル後、(c)2 サイクル後、(d)3 サイクル後、(e)4 サイクル後。

スする処理を1サイクルの  $HNO_3/HF$  処理と表現した。

Fig. 6-9 に、<BSF/p-Si/BSF>対称構造の結晶 Si 基板に対して  $HNO_3/HF$  処理を反復した後に観察された Implied  $V_{oc}$  を示す。BSG 膜を薄い HF 水溶液で除去した場合と比較して、 $HNO_3/HF$  処理を施した場合の Implied  $V_{oc}$  は、1、2 サイクル目は低下したが、3、4 サイクル目には大きく向上した。

BSF を形成した p-Si のミラー面に  $HNO_3/HF$  処理を施す前後に、二次イオン質量分析 (SIMS) を行った。Fig. 6-10 に結晶 Si 基板の B 濃度プロファイルを示す。Si 中への B の固溶度は  $\leq 2.5 \times 10^{20}$  であるが [73]、 $HNO_3/HF$  処理を施す前の B 濃度 (スペクトル a) は、BSF 表面で  $10^{21}$  を超えており、BRL が形成されていることが確認できる。一方、4 サイクルの  $HNO_3/HF$  処理を行った後 (スペクトル b) には、Si 中への B の固溶限界以下の  $1.0 \times 10^{20}$  程度まで B 濃度が低下しており、BRL が除去されたことが確認できる。すなわち、 $HNO_3/HF$  処理では、BRL が除去されることで BSF 表面におけるキャリア再結合が低減されたため、Fig. 6-10 に示すように Implied  $V_{oc}$  が向上したと考えられる。

Fig. 6-11 に、BRL を除去した <BSF/p-Si/BSF>対称構造の結晶 Si 基板の表面状態と、Implied  $V_{oc}$  の関係を示す。BSF 表面に  $SiN_x$  膜を堆積し、RTA 処理を施した場合には、677 mV と非常に高い Implied  $V_{oc}$  を示した。一方、両面の BSF 表面に 2 nm の Ag 薄膜を蒸着することによって、Implied  $V_{oc}$  は BRL を除去する前と同程度まで低下した。この結果は、電極 (Ag) で生じる再結合と、BRL で生じる再結合が同程度であることを示唆している。そのため、太陽電池特性を向上させるには、 $SiN_x$  膜などの絶縁膜で裏面をパッシベーションし、Si と金属電極を部分的に接触させることで、Si と金属の接触面積を低減させるなどの工夫が必要となる。すなわち、nc-Si 層に B を拡散させる場合にも、BSG 膜と BRL を除去した後に nc-Si 層に絶縁膜を堆積してパッシベーションする必要がある。

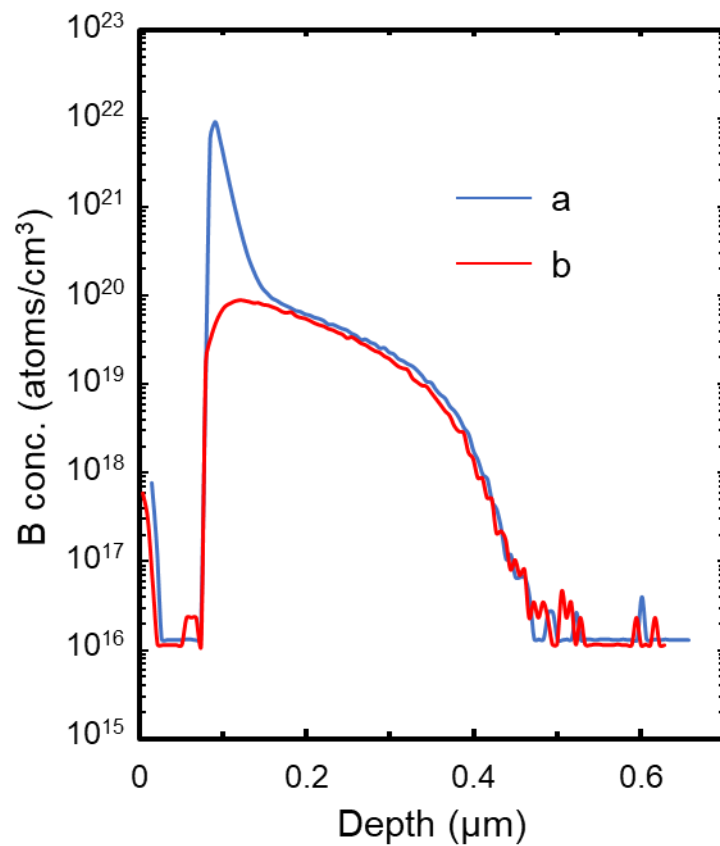


Fig. 6-10 二次イオン質量分析 (SIMS) から求めた結晶 Si 基板の B 濃度の深さプロファイル: (a)BSF 形成後、(b)4 サイクルの  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  処理後.

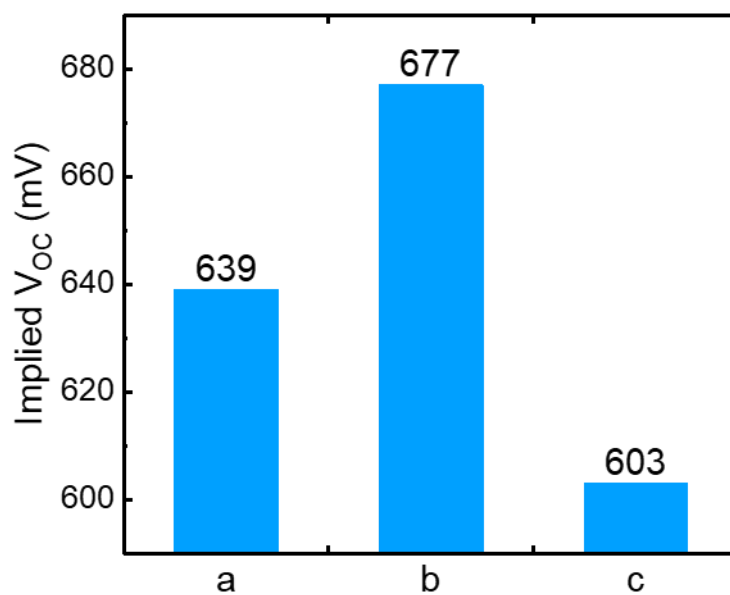


Fig. 6-11 BRL を除去した<BSF/p-Si/ BSF>対称構造の結晶 Si 基板の Implied  $V_{oc}$ : (a) BRL 除去後、(b)  $\text{SiN}_x$  膜堆積+RTA 処理後、(c) 2 nm の Ag 薄膜堆積後.

## 6-3-3 PEDOT:PSS 塗布による裏面電界の形成

そこで、p 型結晶 Si 太陽電池の裏面に、導電性高分子 Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) :Poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) を塗布することで、裏面近傍に電界を形成した。PEDOT:PSS は、主に有機太陽電池やペロブスカイト型太陽電池のホール輸送層に用いられる有機導電性高分子である。

Table. 6-4 BRL を除去した <BSF/p-Si/ BSF> 対称構造と、  
<PEDOT:PSS/p-Si/PEDOT:PSS>対称構造の Implied  $V_{OC}$ .

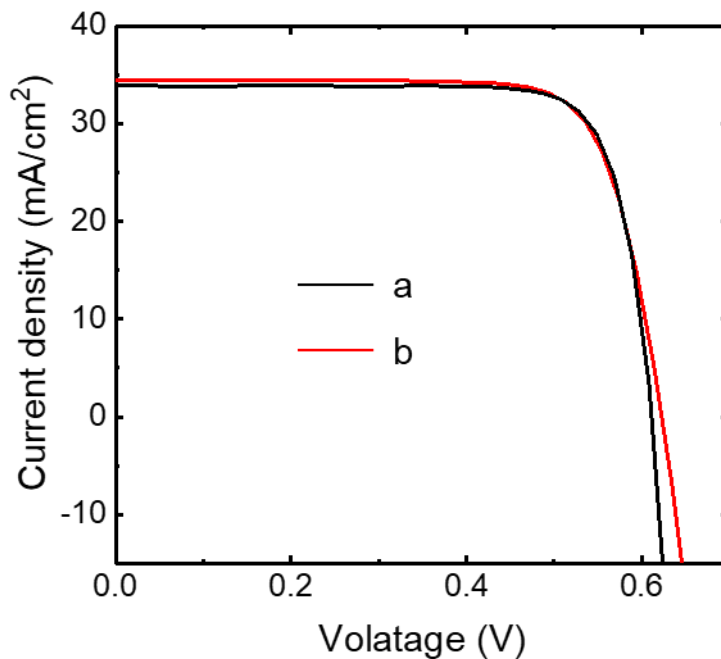
	BSF (w/o BRL)	PEDOT:PSS
Implied $V_{OC}$ (mV)	639	655

Table. 6-4 に、<PEDOT:PSS/p-Si/PEDOT:PSS>対称構造と BRL を除去した<BSF/p-Si/BSF>対称構造の Implied  $V_{OC}$  を示す。PEDOT:PSS を Si 基板に塗布する際に、Si 表面が Si-H 結合で終端された状態では、Si のバンドが表面方向へ低エネルギー側に曲がり、Si から PEDOT:PSS 膜へのホールの移動が妨げられる[78]。そのため、p-Si を薄い HF 水溶液に浸漬して自然酸化膜を除去した後、大気中に 10 min 間放置することで p-Si 表面の Si-H 結合を Si-O 結合へと置換した。BRL を除去した<BSF/p-Si/BSF>両面对称構造と比較すると、16 mV 高い Implied  $V_{OC}$  が得られており、効果的に表面再結合が防止されることが分かる

Fig. 6-12 で、<PSG/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/PEDOT:PSS>構造と<PSG/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/BSF>構造を有する太陽電池の、照射射下における電流密度-電圧 (J-V) 曲線を比較した。裏面に BSF を形成した場合 (曲線 a) と比較して、PEDOT:PSS を塗布した場合 (曲線 b) には 623 mV と 12 mV 高い開放電圧 ( $V_{OC}$ ) が得られた。一方、PEDOT:PSS 膜の導電性が十分に高くないため、直列抵抗が大きくなり、高い曲線因子 (FF: Fill factor) は得られなかった[79]。結果として、エネルギー変換効率  $\eta$  は、PEDOT:PSS を用いない場合と同じ値となった。

Fig. 6-13 に、<PEDOT:PSS/p-Si>構造の断面 PF-KPFM 測定結果を示す。凹凸像 (Fig. 6-14a) から、Si 基板の表面部分に約 100 nm 厚の PEDOT:PSS 膜が形成されていることが確認できる。CPD 分布像 (Fig. 6-14b) では、バルクから表面の PEDOT:PSS 膜に向かって CPD が上昇していることが分かる。この凹凸像と CPD 分布像の赤破線部分のラインプロファイルを Fig. 6-14c に示す。表面に向かって CPD は徐々に上昇し、バルク Si と裏面間に約 200 mV の電位差が形成されていることが分かる。本実験で用いた p-Si (2-4  $\Omega\text{cm}$ ) のフェルミレベルは、4.97 eV と計算された。そのため、PEDOT:PSS 膜の仕事関数は約 5.3 eV 程度となり、UPS 測定等で得られた値とよく一致する[80,81]。

Fig. 6-14 に、PF-KPFM 測定から推測される<PEDOT:PSS/Si>構造のバンド図を示す。p-Si バルクから PEDOT:PSS/p-Si 界面に向かい、Si のバンドは高エネルギー側に曲がる。そのため、PEDOT:PSS 方向への伝導電子の移動は妨げられる一方、ホールはスムーズに移動できる。また、B などのアクセプター不純物を添加せずに電界が形成できるため、Auger 再結合が抑制できる。したがって、PEDOT:PSS/Si 界面近傍でのキャリア再結合が効果的に防止できる。また、Si の電子親和力と、PEDOT:PSS の最低空軌道 (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)



	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)
a	0.611	33.9	0.795	16.5
b	0.623	34.4	0.768	16.5

Fig. 6-12 の太陽電池の、AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>照射下における電流密度-電圧 (J-V) 曲線：(a) <PSG/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/BSF>構造と、(b) <PSG/n<sup>+</sup>-Si/p-Si/PEDOT:PSS>構造.

準位には大きなエネルギー差があるため、伝導電子は PEDOT:PSS 膜に移動できず、ホールだけを捕集して電極に輸送できる。

このように、Si に異種物質を堆積してヘテロ接合を形成して電界を形成することで、太陽電池裏面での再結合を抑制できる。そのため、PEDOT:PSS 膜の導電性の向上、ヘテロ接合界面のパッシベーションによる界面準位の低減、より効果的に電界を形成できる有機・無機物質を探索することで、更なる太陽電池特性の向上が期待できる。

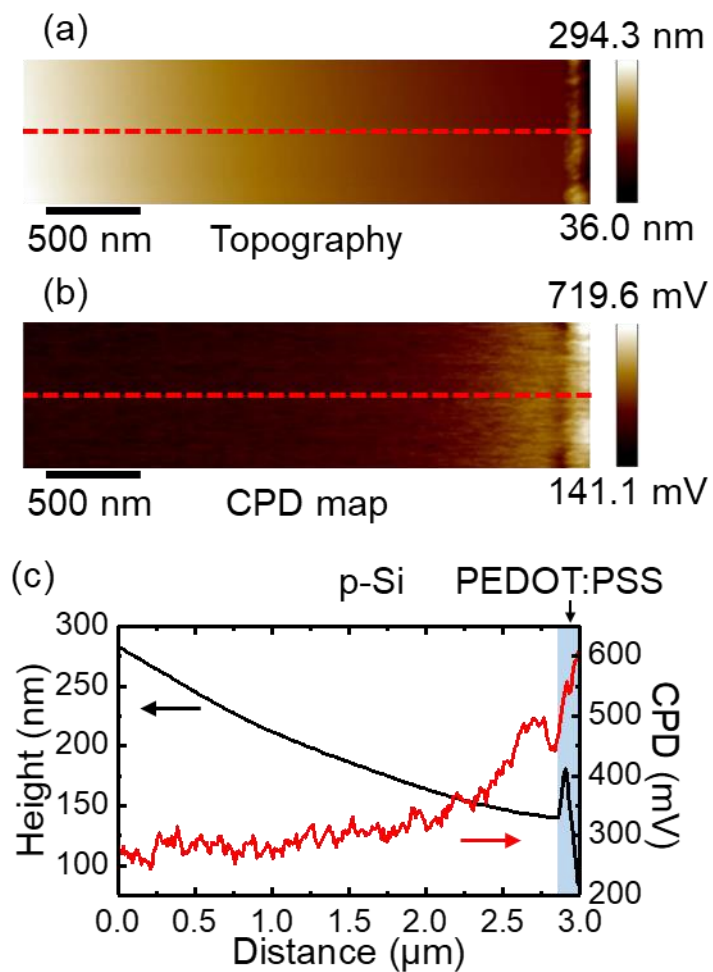


Fig. 6-13  $\langle \text{PEDOT:PSS/p-Si} \rangle$ 構造の断面 PF-KPFM 測定結果：(a) 凹凸像、(b) CPD 分布像、(c) 凹凸像、CPD 分布像中の赤破線部におけるラインプロファイル。

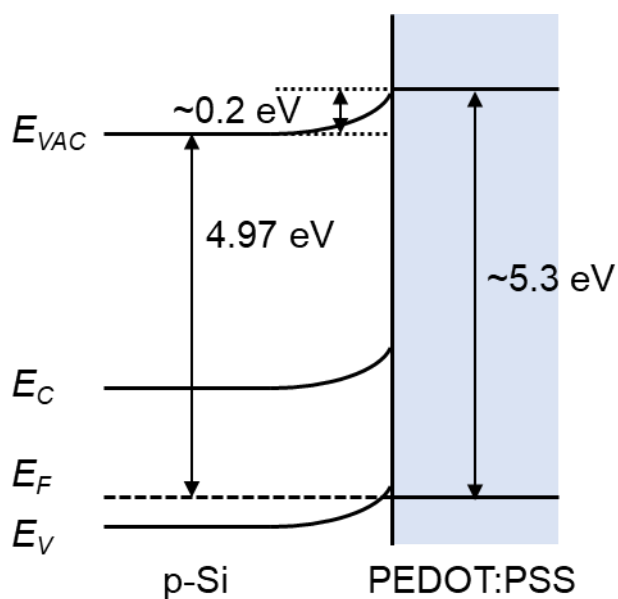


Fig. 6-14  $\langle \text{PEDOT:PSS/Si} \rangle$ 構造のバンド図。

## 6-4 結論

nc-Si 層に BSF を形成することで Si 基板との間で大きな電位差を有する BSF を形成し、キャリア分離効果を増強して裏面再結合を低減することを試みた。また、B を拡散して BSF を形成する際に、BSG と Si の界面に形成される BRL が太陽電池特性に与える影響を調べた。さらに、太陽電池裏面に PEDOT:PSS 膜を堆積することでヘテロ接合を形成した。この接合の表面再結合と太陽電池特性への影響を調べた。これらの結果と結論を、以下に示す。

- (1) Ag を添加しない SSCT 処理で形成した nc-Si 層 (均一サイズタイプ) は、比較的サイズが均一で細かい Si ナノ結晶で構成されている。そのため、nc-Si 層/Si 界面近傍で急激にバンドが拡大して強力な電界が形成され、効果的にキャリア再結合が防止できた。
- (2) 均一サイズタイプの nc-Si 層に対して B を拡散することで、nc-Si 層を形成しない場合よりも若干高い Implied  $V_{oc}$  が得られた。一方、太陽電池表面の <PSG/nc-Si 層/n<sup>+</sup>-Si/p-Si> 構造に匹敵する Implied  $V_{oc}$  は得られなかった。
- (3) <BSG/nc-Si 層/Si> 構造の断面 SEM 像観察では、BSG 膜は nc-Si 層の空孔を埋め、表面を覆って nc-Si 層を効率的にパッシベーションしていると考えられるが、効果的にキャリア再結合を防止できていない。このことから、BSF/Si 界面近傍に BRL が形成され、そこで再結合が起りやすくなっていると考えられる。
- (4) BSF を形成した Si 基板を、共沸状態 (約 120°C) の 70 wt% HNO<sub>3</sub> 水溶液と 5 wt% HF 水溶液で交互に浸漬することで、高温プロセスを用いることなく BRL を除去することに成功した。
- (5) BRL を除去することで、BSF 表面でのキャリア再結合を効果的に低減できた。また、BRL の除去後、BSF 表面を SiN<sub>x</sub> 膜でパッシベーションすることによって、677 mV の高い Implied  $V_{oc}$  が得られた。一方、BRL を除去した BSF 表面に、2 nm の極薄 Ag 膜を形成した場合には、BRL が存在する場合と同程度の Implied  $V_{oc}$  となった。そのため、BRL と電極 (Ag) /Si 界面近傍におけるキャリア再結合速度は同程度であり、BRL 除去後には表面をパッシベーションする必要があることが分かった。
- (6) PEDOT:PSS 膜を p-Si に堆積した場合、PEDOT:PSS/p-Si 界面に向かって、p-Si のバンドが高エネルギー側に ~200 mV 曲がり、B を拡散して形成した BSF と同程度の電界が形成される。また、PEDOT:PSS 膜によるヘテロ接合では、高濃度の不純物層が存在しないため、Auger 再結合がほとんど起こらない。その結果、効果的に PEDOT:PSS/Si 界面でのキャリア再結合を防止でき、太陽電池の  $V_{oc}$  を向上することに成功した。



## 第7章 総論

本研究では、SSCT法を用いて形成したnc-Si層による極低反射表面を有する結晶Si太陽電池の特性向上とそのメカニズムの解明を目的とした。PSGによるnc-Si層のパッシベーションメカニズムの解明のため、分光学的及び電気的手法を用いてnc-Si層のバンド構造と表面再結合の関係を調査した。さらに、太陽電池裏面でのキャリア再結合を低減する手法を開発した。

第1章では、世界のエネルギー市場に結晶Si太陽電池の現状について説明して、太陽光発電の更なる普及には、発電コストを低減することが重要であることを示した。本論文で研究したSSCT法は、安価な手法で結晶Si表面を低反射化でき、エネルギー変換効率を向上できるため、発電コストを低減する新たな技術となりうることを述べた。

第2章では、研究を遂行する上で重要な、結晶Si太陽電池の基礎的な物理と発電メカニズム、太陽電池特性の測定手法について説明した。また、太陽電池特性に大きな影響を与えるキャリア再結合過程の種類とその原理について記載し、その測定方法についても説明した。

第3章では、SSCT法の手法を示し、形成できる2種類のnc-Si層について分析した。SSCT法は、Pt触媒を用いた金属触媒エッチングであり、HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合水溶液中に浸漬した結晶Si基板の表面に、Pt触媒シートを取り付けたローラーを繰り返し接触することでnc-Si層を形成できることを示した。SSCT法では、助触媒としての極微量Ag<sup>+</sup>イオンの有無で、その構造と反射率が大きく異なることが分かった。Ag<sup>+</sup>イオンを添加しない場合のSSCT法では、比較的均一なサイズのSiナノ結晶で構成されるnc-Si層が形成され、薄膜の干渉効果によって層厚に応じた特定の波長で反射率が顕著に低下することが分かった。一方、Ag<sup>+</sup>イオンを添加したSSCT法では、表面からバルクに向かって空孔率が小さくなるnc-Si層が形成され、その空孔率の変化に応じて屈折率が連続的に変化することで、結晶Si表面の反射率を広い波長範囲で3%以下に低減できることを示した。また、SSCT法によるnc-Si層の形成反応は、Pt触媒、Ag触媒を介してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からSiへと正電荷が拡散することで進行すると結論した。Ag<sup>+</sup>イオンを添加したSSCT法では、結晶Si表面にガルバニ置換反応でAg微粒子が堆積し、結晶Si(100)面に垂直な方向へのエッチングが進行する。

第4章では、PSGでパッシベーションした<nc-Si層/Si>構造の断面構造観察と、実効少数キャリアライフタイム測定を行った。その結果、PSGはpn接合形成のための925°Cの熱工程で軟化し、nc-Si層中~160 nmまで浸入して空孔を埋めることで、優れたパッシベーション効果が得られることが分かった。一方、~160 nmの薄いnc-Si層では、十分に低い反射率が得られないが、ピラミッドテクスチャを形成した結晶Si表面にSSCT処理を施すことで、PSGによる高いパッシベーション効果と極低反射表面を両立することに成功した。

第5章では、Ag<sup>+</sup>イオンを添加した<nc-Si層/Si>構造のPLスペクトル、XPS VBスペクトル、PF-KPFM測定の結果からバンド構造を考察した。その結果、<nc-Si層/Si>構造では、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構造が形成されていると結論した。また、graded band構造では、nc-Si層で拡大したバンドギャップがエネルギー障壁となることで、ホールの表面への移動が防がれ、表面再結合が抑制されることが分かった。

さらに、SSCT 処理に使用する薬液濃度を最適化し、急峻にバンドギャップが拡大する<nc-Si 層/Si>構造を形成した太陽電池では、nc-Si 層によってほとんど吸収される短波長光領域 (300-400 nm) で 80%以上の高い内部量子効率を達成した。この結果は、急峻に曲がったバンドによって形成された強力な電界が、効果的に表面へのホールの移動を抑制することで、表面再結合が低減されていることを示す。

第6章では、太陽電池の裏面再結合を低減する手法を検討した。表面構造と裏面構造、セル構造の Implied  $V_{oc}$  測定から、裏面再結合によって太陽電池の開放電圧が低下していることが分かった。そこで、nc-Si 層の拡大したバンド構造によって、裏面の電界を増強して再結合を低減することを試みた。nc-Si 層に B を拡散して BSF を形成することで、nc-Si 層を形成しない場合よりも若干特性が向上することが分かった。一方、B を拡散して BSF を形成した場合には、Si/BSG 界面に形成される BRL の存在によって、<PSG/nc-Si 層/Si>構造ほど高いキャリア再結合防止効果が得られないことが分かった。そこで、p 型結晶 Si 太陽電池の裏面に、PEDOT:PSS 膜を塗布することで電界を形成し、キャリア再結合を抑制することを検討した。この場合、裏面には BSF と同等の 200 mV 程度の電界が形成され、さらにドーパントを用いないために Auger 再結合を低減できる。その結果、裏面電界を形成して太陽電池を作製したところ、開放電圧は 623 mV となり、BSF の場合よりも 12 mV 高い開放電圧が得られた。



## 参考文献

- [1] 環境エネルギー政策研究所, 2018年(暦年)の国内の自然エネルギー電力の割合(速報), 環境エネルギー政策研究所 (ISEP) . (n.d.). <https://www.isep.or.jp/archives/library/11784> (accessed October 8, 2019).
- [2] I. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, PHOTOVOLTAICS REPORT, Fraunhofer Inst. Sol. Energy Syst. (n.d.). <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaic-s-Report.pdf> (accessed October 8, 2019).
- [3] S.A. Campbell, K. Cooper, L. Dixon, R. Earwaker, S.N. Port, D.J. Schiffrin, Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p(100) in aqueous potassium hydroxide-isopropanol, *J. Micromechanics Microengineering*. 5 (1995) 209–218. doi:10.1088/0960-1317/5/3/002.
- [4] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, M. Lemiti, Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 90 (2006) 2319–2328. doi:10.1016/j.solmat.2006.03.005.
- [5] A. El amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, A. Lefgoum, Silicon nitride film for solar cells, *Renew. Energy*. 33 (2008) 2289–2293. doi:10.1016/J.RENENE.2007.12.015.
- [6] J. Zhao, M.A. Green, Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*. 38 (1991) 1925–1934. doi:10.1109/16.119035.
- [7] D.N. Wright, E.S. Marstein, A. Holt, Double layer anti-reflective coatings for silicon solar cells, in: *Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2005.*, IEEE, n.d.: pp. 1237–1240. doi:10.1109/PVSC.2005.1488363.
- [8] R.A. Sinton, Young Kwark, J.Y. Gan, R.M. Swanson, 27.5-percent silicon concentrator solar cells, *IEEE Electron Device Lett.* 7 (1986) 567–569. doi:10.1109/EDL.1986.26476.
- [9] A. Wang, J. Zhao, M.A. Green, 24% efficient silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 571 (1990) 60288617–215. doi:10.1063/1.96799.
- [10] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, 24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer, *IEEE J. Photovoltaics*. 4 (2014) 96–99. doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2282737.
- [11] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy*. 2 (2017) 17032. doi:10.1038/nenergy.2017.32.
- [12] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks, Limiting efficiency of silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices*. 31 (1984) 711–716. doi:10.1109/T-ED.1984.21594.
- [13] H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, R. Alcubilla, Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency, *Nat. Nanotechnol.* 10

- (2015) 624–628. doi:10.1038/nnano.2015.89.
- [14] M. Halbwax, T. Sarnet, P. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa, V. Vervisch, I. Perichaud, S. Martinuzzi, Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 6791–6795. doi:10.1016/J.TSF.2007.12.117.
- [15] J. Yoo, G. Yu, J. Yi, Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 2–6. doi:10.1016/J.SOLMAT.2010.03.029.
- [16] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 632–636. doi:10.1016/S1388-2481(03)00146-2.
- [17] F. Toor, H.M. Branz, M.R. Page, K.M. Jones, H.C. Yuan, Multi-scale surface texture to improve blue response of nanoporous black silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 2009–2012. doi:10.1063/1.3636105.
- [18] X. Ye, S. Zou, K. Chen, J. Li, J. Huang, F. Cao, X. Wang, L. Zhang, X.-F. Wang, M. Shen, X. Su, 18.45%-Efficient Multi-Crystalline Silicon Solar Cells with Novel Nanoscale Pseudo-Pyramid Texture, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6708–6716. doi:10.1002/adfm.201401589.
- [19] J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz, An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 743–748. doi:10.1038/nnano.2012.166.
- [20] W.Q. Xie, J.I. Oh, W.Z. Shen, Realization of effective light trapping and omnidirectional antireflection in smooth surface silicon nanowire arrays, *Nanotechnology*. 22 (2011) 065704. doi:10.1088/0957-4484/22/6/065704.
- [21] S. Jeong, M.D. McGehee, Y. Cui, All-back-contact ultra-thin silicon nanocone solar cells with 13.7% power conversion efficiency, (2013). doi:10.1038/ncomms3950.
- [22] K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, Surface nanocrystalline Si structure and its surface passivation for highly efficient black Si solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 25 (2017) 358–366. doi:10.1002/pip.2867.
- [23] M.A. Green, M.J. Keevers, Optical properties of intrinsic silicon at 300 K, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 3 (1995) 189–192. doi:10.1002/pip.4670030303.
- [24] K. Imamura, T. Nonaka, Y. Onitsuka, D. Irishika, H. Kobayashi, Light trapping of crystalline Si solar cells by use of nanocrystalline Si layer plus pyramidal texture, *Appl. Surf. Sci.* 395 (2017) 50–55. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.132.
- [25] M.A. Green, Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytical solutions, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 10 (2002) 235–241. doi:10.1002/pip.404.
- [26] W. Michaelis, M.H. Pilkuhn, Radiative Recombination in Silicon p-n Junctions, *Phys. Status Solidi*. 36 (1969) 311–319. doi:10.1002/pssb.19690360132.
- [27] H.T. Nguyen, S.C. Baker-Finch, D. Macdonald, Temperature dependence of the radiative

- recombination coefficient in crystalline silicon from spectral photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 112105. doi:10.1063/1.4869295.
- [28] A. Hangleiter, R. Häcker, Enhancement of band-to-band Auger recombination by electron-hole correlations, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 215–218. doi:10.1103/PhysRevLett.65.215.
- [29] M.J. Kerr, A. Cuevas, General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2473–2480. doi:10.1063/1.1432476.
- [30] J. Dzierwior, W. Schmid, Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 346–348. doi:10.1063/1.89694.
- [31] W. Shockley, W.T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.* 87 (1952) 835–842. doi:10.1103/PhysRev.87.835.
- [32] R.N. Hall, Electron-hole recombination in germanium, *Phys. Rev.* 87 (1952) 387. doi:10.1103/PhysRev.87.387.
- [33] S. Rein, *Lifetime spectroscopy : a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*, Springer, 2005.
- [34] E.A. Fogels, C.A.T. Salama, Characterization of Surface States at the Si-SiO<sub>2</sub> Interface Using the Quasi-Static Technique, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 2002. doi:10.1149/1.2407895.
- [35] S.W. Glunz, D. Biro, S. Rein, W. Warta, Field-effect passivation of the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 683–691. doi:10.1063/1.370784.
- [36] J. Schmidt, A.G. Aberle, Carrier recombination at silicon–silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3626–3633. doi:10.1063/1.369725.
- [37] D.E. Kane, R.M. Swanson, Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method, *Proc. 18th IEEE PVSC, Las Vegas, USA.* (1985) 578–583. doi:10.1016/0022-3115(78)90276-3.
- [38] S.C. Jain, R. Muralidharan, Effect of emitter recombinations on the open circuit voltage decay of a junction diode, *Solid. State. Electron.* 24 (1981) 1147–1154. doi:10.1016/0038-1101(81)90183-0.
- [39] C. Reichel, F. Granek, J. Benick, O. Schultz-Wittmann, S.W. Glunz, Comparison of emitter saturation current densities determined by injection-dependent lifetime spectroscopy in high and low injection regimes, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20 (2012) 21–30. doi:10.1002/pip.942.
- [40] Y. Ogita, Bulk lifetime and surface recombination velocity measurement method in semiconductor wafers, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6954–6960. doi:10.1063/1.361459.
- [41] R.A. Sinton, A. Cuevas, Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2510–2512. doi:10.1063/1.117723.
- [42] H. Nagel, C. Berge, A.G. Aberle, Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6218–6221.

- doi:10.1063/1.371633.
- [43] S. Kwon, J. Yi, S. Yoon, J.S. Lee, D. Kim, Effects of textured morphology on the short circuit current of single crystalline silicon solar cells: Evaluation of alkaline wet-texture processes, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 1310–1314. doi:10.1016/j.cap.2008.12.014.
- [44] J. Kim, J. Park, J.H. Hong, S.J. Choi, G.H. Kang, G.J. Yu, N.S. Kim, H.E. Song, Double antireflection coating layer with silicon nitride and silicon oxide for crystalline silicon solar cell, in: *J. Electroceramics*, 2013: pp. 41–45. doi:10.1007/s10832-012-9710-y.
- [45] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Direct creation of black silicon using femtosecond laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7291–7294. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.106.
- [46] H.M. Branz, V.E. Yost, S. Ward, K.M. Jones, B. To, P. Stradins, Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 231121. doi:10.1063/1.3152244.
- [47] Y. Matsui, S. Adachi, Synthesis and Properties of “Black Silicon” Formed by Pd-Catalyst Etching in  $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3 (2014) P48–P54. doi:10.1149/2.004404jss.
- [48] KERN W, PUOTINEN DA, CLEANING SOLUTIONS BASED ON HYDROGEN FOR USE IN SILICON SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY, *R.C.A. Rev.* 31 (1970) 187–206.
- [49] K. Nishioka, T. Sueto, N. Saito, Formation of antireflection nanostructure for silicon solar cells using catalysis of single nano-sized silver particle, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9504–9507. doi:10.1016/j.apsusc.2009.07.079.
- [50] K. Tsujino, M. Matsumura, Boring deep cylindrical nanoholes in silicon using silver nanoparticles as a catalyst, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1045–1047. doi:10.1002/adma.200401681.
- [51] K. Imamura, D. Irishika, H. Kobayashi, Mechanism of ultra-low reflectance for nanocrystalline Si/crystalline Si structure formed by surface structure chemical transfer method, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 013107. doi:10.1063/1.4973531.
- [52] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Metal-assisted chemical etching of silicon in  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$ , *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5509–5516. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.009.
- [53] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 7 (1999) 471–474. doi:10.1002/(SICI)1099-159X(199911/12)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7.
- [54] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel, Record low surface recombination velocities on  $1 \Omega \text{ cm p}$ -silicon using remote plasma silicon nitride passivation, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1232–1234. doi:10.1063/1.115936.
- [55] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 16 (2008) 461–466. doi:10.1002/pip.823.
- [56] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with

- a dielectric with fixed negative charge, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 3438–3443. doi:10.1016/j.solmat.2006.04.014.
- [57] Y. Liu, T. Lai, H. Li, Y. Wang, Z. Mei, H. Liang, Z. Li, F. Zhang, W. Wang, A.Y. Kuznetsov, X. Du, Nanostructure Formation and Passivation of Large-Area Black Silicon for Solar Cell Applications, *Small.* 8 (2012) 1392–1397. doi:10.1002/sml.201101792.
- [58] P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M.C. Schubert, H. Savin, Effective passivation of black silicon surfaces by atomic layer deposition, *IEEE J. Photovoltaics.* 3 (2013) 90–94. doi:10.1109/JPHOTOV.2012.2210031.
- [59] D. Irishika, Y. Onitsuka, K. Imamura, H. Kobayashi, Improvement of Conversion Efficiency of Silicon Solar Cells by Submicron-Textured Rear Reflector Obtained by Metal-Assisted Chemical Etching, *Sol. RRL.* 1 (2017) 1700061. doi:10.1002/solr.201700061.
- [60] O.B. Gusev, A.N. Poddubny, A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, Light Emission from Silicon Nanocrystals, *Semiconductors.* 47 (2013) 183–202. doi:10.1134/S1063782613020103.
- [61] C. Bulutay, S. Ossicini, Electronic and Optical Properties of Silicon Nanocrystals, in: *Silicon Nanocrystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010: pp. 5–41. doi:10.1002/9783527629954.ch2.
- [62] L. Mangolini, Synthesis, properties, and applications of silicon nanocrystals, *Cit. J. Vac. Sci. Technol. B.* 31 (2013) 20801. doi:10.1116/1.4794789.
- [63] S. Azuma, S. Sato, Size Regulation of Si Nanoparticles through Photon-enhanced Chemical Etching, *Chem. Lett.* 40 (2011) 1294–1296. doi:10.1246/cl.2011.1294.
- [64] J. Valenta, R. Juhasz, J. Linnros, Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1070–1072. doi:10.1063/1.1448400.
- [65] D. Irishika, K. Imamura, H. Kobayashi, Ultralow reflectivity surfaces by formation of nanocrystalline Si layer for crystalline Si solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 141 (2015) 1–6. doi:10.1016/j.solmat.2015.05.006.
- [66] K. Imamura, Y. Onitsuka, S. Kunieda, H. Kobayashi, Effective passivation for nanocrystalline Si layer/crystalline Si solar cells by use of phosphosilicate glass, *Sol. Energy.* 169 (2018) 297–301. doi:10.1016/j.solener.2018.04.063.
- [67] K. Imamura, F.C. Franco, T. Matsumoto, H. Kobayashi, Ultra-low reflectivity polycrystalline silicon surfaces formed by surface structure chemical transfer method, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 013110. doi:10.1063/1.4813089.
- [68] J. Colchero, A. Gil, A.M. Baró, Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 245403. doi:10.1103/PhysRevB.64.245403.
- [69] A. Kikukawa, S. Hosaka, R. Imura, Silicon pn junction imaging and characterizations using sensitivity enhanced Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3510–3512. doi:10.1063/1.113780.
- [70] B. Sopori, P. Rupnowski, J. Appel, V. Mehta, C. Li, S. Johnston, Wafer preparation and

- iodine-ethanol passivation procedure for reproducible minority-carrier lifetime measurement, in: 2008 33rd IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, 2008: pp. 1–4.  
doi:10.1109/PVSC.2008.4922688.
- [71] V.D. Mihailetschi, H. Chu, J. Lossen, R. Kopecek, Surface Passivation of Boron-Diffused Junctions by a Borosilicate Glass and In Situ Grown Silicon Dioxide Interface Layer, *IEEE J. Photovoltaics*. 8 (2018) 435–440. doi:10.1109/JPHOTOV.2018.2792422.
- [72] B. Singha, C.S. Solanki, Study of boron precipitates formed during front side emitter formation with boron spin on dopant (BSOD) diffusion in n-type c-Si solar cells, *Energy Procedia*. 57 (2014) 117–125. doi:10.1016/j.egypro.2014.10.015.
- [73] B. Singha, C.S. Solanki, Boron-rich layer properties formed by boron spin on dopant diffusion in n-type silicon, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 57 (2016) 83–89.  
doi:10.1016/j.mssp.2016.09.034.
- [74] K. Ryu, A. Upadhyaya, Y.-W. Ok, M.H. Kang, V. Upadhyaya, L. Metin, H. Xu, A. Bhanap, A. Rohatgi, High-Efficiency n-Type Si Solar Cells With Novel Inkjet-Printed Boron Emitters, *IEEE Electron Device Lett.* 33 (2012) 854–856. doi:10.1109/LED.2012.2191263.
- [75] M.A. Kessler, T. Ohrdes, B. Wolpensinger, N.-P. Harder, Charge carrier lifetime degradation in Cz silicon through the formation of a boron-rich layer during BBr<sub>3</sub> diffusion processes, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 055001. doi:10.1088/0268-1242/25/5/055001.
- [76] S.P. Phang, W. Liang, B. Wolpensinger, M.A. Kessler, D. Macdonald, Tradeoffs Between Impurity Gettering, Bulk Degradation, and Surface Passivation of Boron-Rich Layers on Silicon Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*. 3 (2013) 261–266.  
doi:10.1109/JPHOTOV.2012.2226332.
- [77] K. Ryu, A. Upadhyaya, H.J. Song, C.J. Choi, A. Rohatgi, Y.W. Ok, Chemical etching of boron-rich layer and its impact on high efficiency n-type silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). doi:10.1063/1.4746424.
- [78] L. He, C. Jiang, H. Wang, D. Lai, Rusli, High efficiency planar Si/organic heterojunction hybrid solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 073503. doi:10.1063/1.3684872.
- [79] D. Zielke, C. Niehaves, W. Lövenich, A. Elschner, M. Hörteis, J. Schmidt, Organic-silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency, *Energy Procedia*. 77 (2015) 331–339.  
doi:10.1016/j.egypro.2015.07.047.
- [80] S. Jäckle, M. Mattiza, M. Liebhaber, G. Brönstrup, M. Rommel, K. Lips, S. Christiansen, Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13008. doi:10.1038/srep13008.
- [81] N. Koch, A. Vollmer, A. Elschner, Influence of water on the work function of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate), *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 043512.  
doi:10.1063/1.2435350.

## 謝辞

本研究は、筆者が大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程在学中に、産業科学研究所半導体材料・プロセス研究室において行った研究をまとめたものです。研究遂行にあたり、多くの方々のご協力及びご支援を賜りましたので、ここに感謝の意を表します。

本研究に関して、終始熱心にご指導頂きました本学小林光教授に心より感謝し、お礼申し上げます。また、本論文をご精読いただき、有用なコメントを頂きました本学松本卓也教授、上田貴洋教授に深く感謝いたします。

研究の遂行と論文の執筆にあたって、日頃より具体的かつ親身にご指導頂きました本学今村健太郎准教授に心から感謝の意を表します。また、研究活動において、小林研究室の松本健俊准教授に多岐にわたりご指導頂きました。心より感謝致します。

研究の方針に関して数々の助言を頂きました小林研究室の寺川澄雄特任教授に深く感謝致します。

最後になりますが、日頃より優しく励まして頂きました小林研究室の秘書である黒崎千香様、研究室の先輩、後輩、同期の皆様に心より感謝致します。