

# 新規化学的手法を用いる 結晶シリコン太陽電池の高効率化



研究ノート

小林 光\*

Improvement of Conversion Efficiency of Crystalline Si  
Solar Cells by Use of New Chemical Methods

Key Words : crystalline Si, solar cell, defect passivation,  
nitric acid oxidation, ultra-low reflectivity

## 1. はじめに

結晶シリコン太陽電池は、市販太陽電池の85%以上を占める重要な太陽電池である。研究室レベルの結晶シリコン太陽電池では、25%以上の変換効率が達成されているが、市販太陽電池では一般的な変換効率は20%以下である。研究室レベルの太陽電池では、フォトリソグラフィ技術等の高コストな技術を用いるため、高効率は達成できるが、かえって発電コストは高くなり、市販太陽電池には開発された技術がほとんど利用されていないのが実情である。

結晶シリコン太陽電池の高効率化には、反射損失や再結合損失等、種々の損失をできる限り低減することが重要である。本稿では、我々の研究室で開発した新規の結晶シリコン太陽電池の高効率化技術である、i) 欠陥消滅型半導体洗浄法<sup>1)-5)</sup>、ii) 硝酸酸化法<sup>6)-10)</sup>、iii) 化学的転写法<sup>11)</sup>を解説する。i) では、シリコン材料をHCN水溶液に浸漬するだけで、電子とホールの再結合中心となる金属汚染物が完全に除去できると共に、シリコンダングリングボンド等の欠陥準位が消滅する。ii) では、シリコンウェーハを高濃度の特殊な硝酸に浸漬するだけで、超高性能の極薄二酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)膜が形成され、表面パッシベーションが行われる結果、変換効率が向上する。iii) では、薬液に浸漬したシリコンウェー

ハに触媒を接触させるだけで、瞬時に表面にシリコンナノクリスタル層が形成され、反射率を極低化することができる。これら三種類の技術は、太陽電池の製造コストを増加させることなく変換効率を向上できるため、太陽電池で最も重要な発電コストを低減できる。

## 2. 欠陥消滅型半導体洗浄法 (DPEL)

欠陥消滅型半導体洗浄法では、極低濃度のHCN水溶液にシリコン材料を浸漬するだけで、金属汚染物が完全に除去されると共に、シリコンダングリングボンド欠陥準位にCN<sup>-</sup>イオンが選択的に結合して欠陥準位が消滅する。

図1に、銅で汚染されたシリコンウェーハを、0.026%の濃度を持つ欠陥消滅型洗浄液に室温で10秒間浸漬した後に観測した表面銅濃度を示す。pHの増加と共に洗浄効果が増加し、pH10では、わずか10秒の洗浄でも銅汚染が全反射蛍光X線分光装置の検出感度(～3×10<sup>9</sup>原子/cm<sup>2</sup>)以下にまで完全に除去されることがわかる。これは、pHの増加に伴い、洗浄液中に含まれるHCNの電離度が増加し、洗浄能力の大きいCN<sup>-</sup>イオンの濃度が増加した結果である。図2は、Fe、Ni、Co、Mn、Cu、Zn等種々



\* Hikaru KOBAYASHI

1956年4月生  
京都大学大学院博士後期課程 理学研究科 化学専攻 修了(1984年)  
現在、大阪大学 産業科学研究所 教授  
理学博士 半導体材料・プロセス  
TEL: 06-6879-8450  
FAX: 06-6879-8450  
E-mail: h.kobayashi@sanken.osaka-u.ac.jp

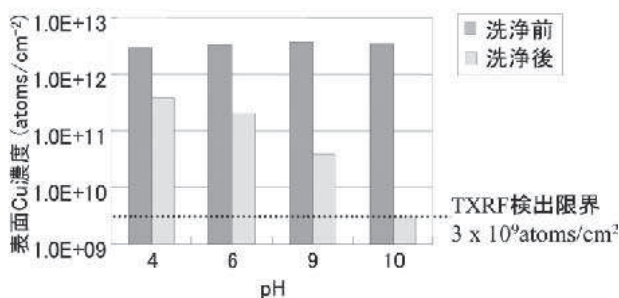


図1 銅汚染が存在するシリコンウェーハを濃度0.026%のHCN水溶液で洗浄する前後に全反射蛍光X線分光装置で観測した銅濃度とHCN水溶液のpHとの関係。

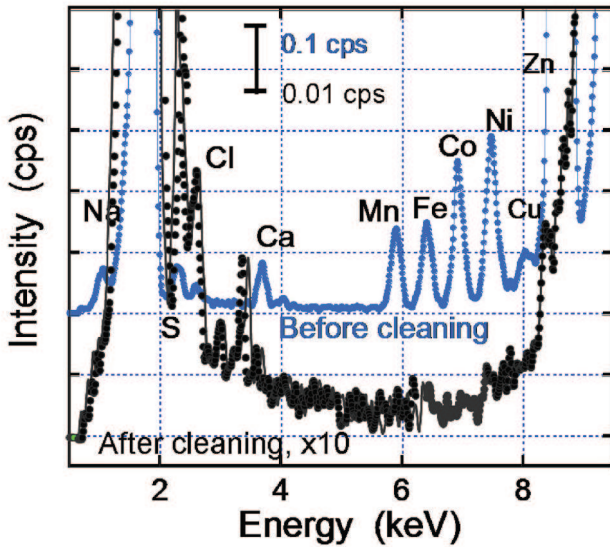


図2 種々の金属汚染が存在するシリコンウェーハを、室温のHCN水溶液で洗浄する前後に観測した全反射蛍光X線スペクトル

の金属汚染が存在するシリコンウェーハを、欠陥消滅型洗浄液を用いて室温で洗浄した結果を示す。すべての金属汚染が、分光装置の検出限界である $\sim 3 \times 10^9$ 原子/cm<sup>2</sup>以下に除去されていることがわかる。

欠陥消滅型洗浄液にシリコンを浸漬した場合、欠陥準位が消滅するため、太陽電池の変換効率が向上する。図3に、ITO/SiO<sub>2</sub>/ピラミッドテクスチャ

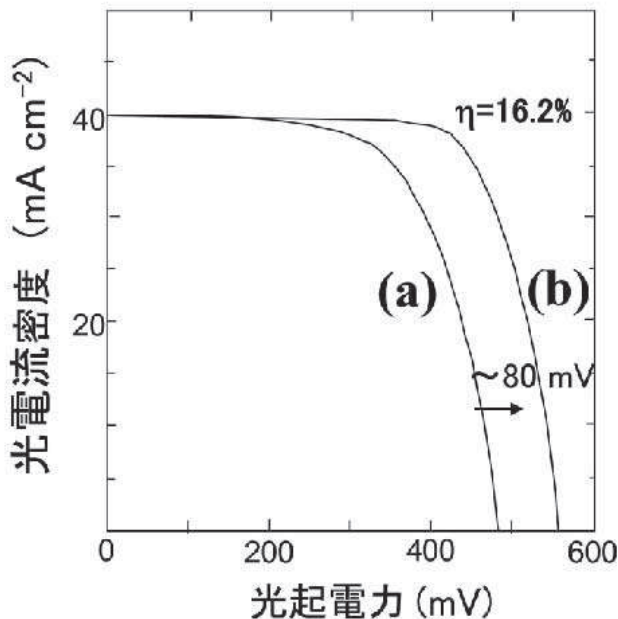


図3 ITO/SiO<sub>2</sub>/ピラミッドテクスチャシリコン構造の太陽電池の光電流密度-光起電力曲線：(a) 欠陥消滅処理無し、(b) 室温で2分間欠陥消滅型洗浄処理

ー結晶シリコン> MIS構造の太陽電池の光起電力-光電流密度曲線を示す。ピラミッドテクスチャー構造の形成の結果、反射率が低減し大きな光電流密度が得られている。一方、ピラミッド構造は界面準位密度の高い(111)面が形成されるため、表面再結合速度が大きく、その結果光起電力は低い。欠陥消滅型洗浄液にピラミッドテクスチャーシリコンを2分程度浸漬することによって界面準位が消滅し、その結果高い光起電力が得られることがわかる。界面準位や欠陥準位にCN<sup>-</sup>イオンが結合する結果生成するSi-CN結合は、結合エネルギー4.5eVを持つ強固な結合であり、800℃の加熱処理や紫外・可視光照射によっても切断されないことがわかっている<sup>1)</sup>。一方、シリコンの界面準位や欠陥準位の一般的な消滅法である水素処理で形成されるSi-H結合は、結合エネルギーが3.1~3.5eV<sup>12),13)</sup>と低く、550~600℃の加熱処理や紫外光照射によって切断され、界面準位や欠陥準位が再生成する<sup>14)</sup>。

### 3. 硝酸酸化法 (NAOS)

シリコンを68wt%の濃度の硝酸(共沸硝酸)に浸漬した場合、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが表面で分解してO<sup>-</sup>イオンが生成し、これがシリコンと低温で反応してSiO<sub>2</sub>膜が形成される。形成されるSiO<sub>2</sub>膜は、1.2~1.4nmの膜厚と極薄であるが、図4aに示すように900℃で形成される1.5nmの膜厚のSiO<sub>2</sub>膜と比較して<sup>15)-17)</sup>、リーク電流密度が約一桁低い。低いリーク電流密度の結果、極薄SiO<sub>2</sub>膜にもかかわらず図4bに示すように、電気容量-電圧(C-V)曲線が観測できる。C-V曲線とコンダクタンス-電圧特性の測定結果とも合わせて、界面準位密度が10<sup>10</sup>/cm<sup>2</sup>・eV以下と極低であることがわかっている。すなわち、120℃以下で形成される硝酸酸化膜は極薄であるが、リーク電流密度と界面準位密度が極低の超高性能を持つことがわかる。

硝酸酸化法では、上述したように界面準位密度とリーク電流密度が極低の極薄SiO<sub>2</sub>膜が形成できるため、シリコン表面のパッシベーションに応用でき、これによって結晶シリコン太陽電池の高効率化が可能である。硝酸酸化膜を形成するだけで、少数キャリアライフタイムが数十倍に向上することを観測している。少数キャリアライフタイムは太陽電池の光起電力を決定する大きな要素であり、これが

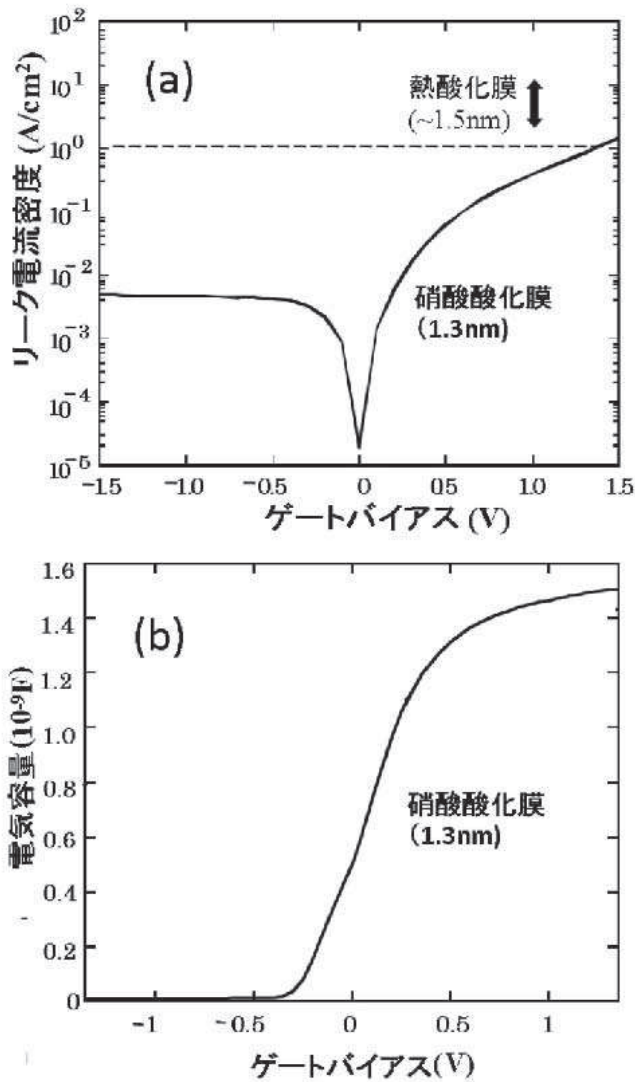


図4 硝酸酸化法を用いて形成した1.3nmのSiO<sub>2</sub>膜を持つ<Al/SiO<sub>2</sub>/Si(100)>MOS構造の電気特性：(a) 電流-電圧特性、(b) 電気容量-電圧特性

10倍になると開放光起電力が30mV増加する。pn接合を形成した結晶シリコンウェーハに硝酸酸化膜を形成しその後反射防止膜として窒化シリコン膜を堆積しその上に銀電極を形成した場合、硝酸酸化膜を形成しない場合に比較して変換効率が17.2%から18.9%まで増加することを確認できている。硝酸酸化膜の形成によって、表面近傍で吸収される短波長光の量子効率が向上しており、表面再結合が効果的に防止されていることがわかっている。

#### 4. 化学的転写法

化学的転写法では、シリコンを薬液に浸漬し、触媒メッシュを接触させるだけで、瞬間的にシリコン表面で化学反応が起こり、図5aのようにメッシュ

構造がシリコン表面に転写されると共に、図5bに示すようにシリコンナノクリスタル層が形成される。

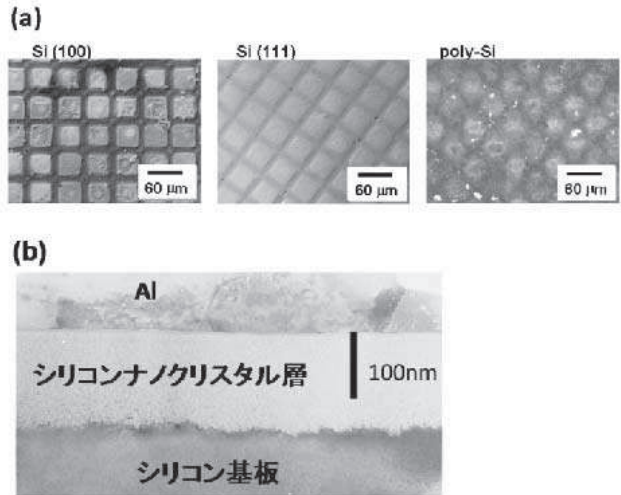


図5 化学的転写法を適用した結晶シリコン表面：(a) 表面の光学顕微鏡写真、(b) 断面TEM写真

図6aに、シリコン表面の反射率を示す。市販太陽電池では、シリコン表面の反射率を低減させるために、強アルカリ性水溶液 (KOH + イソプロパノール等) による選択的エッチングによって、図6bのようなピラミッド構造を形成している。ピラミッドテクスチャーを形成することによって、大きな入射角でシリコンに入射した光は反射してももう一度シリコンに入射するため、見かけ上の反射率は10%程度に低減する (図6a-2)。一方、小さな入射角で入射して反射した光や、2回反射した光はシリコンから出射するため、反射率は10%以上とあまり低くない。したがって、反射防止膜が形成されるが、ある範囲の波長とある範囲の入射角を持つ光のみ反射防止効果があり、光の入射角によっては反射が促進されることすらある。さらに、種々の面方位を持つ多結晶シリコンには適用ができず、多結晶シリコンには酸エッチング (HNO<sub>3</sub> + HF 水溶液) を用いて表面を荒らす程度で、反射率は20%程度とさらに高い (図6a-3)。化学的転写法は、単結晶 (図6a-4)、多結晶シリコン (図6a-5) の両方に適用でき、これらの反射率を0.5~3%に極低化することができる。

化学的転写法で形成されるシリコンナノクリスタルは量子サイズ効果によって拡大したバンドギャッ

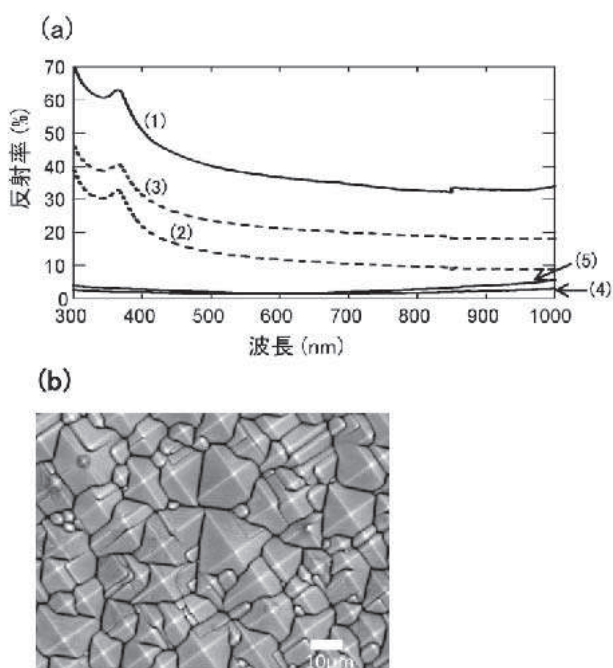


図6 シリコン表面の反射率 (a) : (1) シリコン平坦面、(2) 単結晶シリコンピラミッドテクスチャー面、(3) 多結晶シリコン酸エッチング処理後、(4) 単結晶シリコン化学的転写処理後、(5) 多結晶シリコン化学的転写処理後と、アルカリエッチングによって形成された単結晶シリコン表面上のピラミッドテクスチャー表面の光学顕微鏡写真 (b)

プを持ち、680nm 近傍にフォトルミネッセンスのピークが観測される。シリコンナノクリスタルが広いバンドギャップを持つ結果、ナノクリスタル/シリコン界面で電子とホールの再結合が抑制され、その結果少数キャリアライフタイムが増加することがわかっている。

## 5. 終わりに

太陽電池の研究開発で最も重要なことは、発電コストを低減できる技術を開発することである。このためには、単純な技術を用いて高効率化を達成することが、最も有力である。上で解説した3種類の技術は、すべて溶液中での化学反応を用いるため、高価な装置は必要とせず、スループットが大きいいため、結晶シリコン太陽電池の大量生産に適用可能で、発電コストを低減できる技術である。これらの技術を駆使することによって、低コストの下で20%以上の変換効率を持つ結晶シリコン太陽電池が創製できると期待される。

## 参考文献

- 1) O. Maida, A. Asano, M. Takahashi, H. Iwasa, and H. Kobayashi: *Surf. Sci.* **542**, 244 (2003).
- 2) M. Takahashi, Y.-L. Liu, N. Fujiwara, H. Iwasa, and H. Kobayashi: *Solid State Commun.* **137**, 263 (2006).
- 3) H. Kobayashi, Y.-L. Liu, A. Asano, Y. Yamashita, J. Ivanco, and M. Takahashi: *Solar Energy*, **80**, 645 (2006).
- 4) M. Takahashi, Y.-L. Liu, H. Narita, and H. Kobayashi: *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3715 (2008).
- 5) H. Narita, M. Takahashi, H. Iwasa, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **155**(2), H103 (2008).
- 6) Asuha, T. Kobayashi, O. Maida, M. Inoue, M. Takahashi, Y. Todokoro, and H. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3410 (2002).
- 7) H. Kobayashi, Asuha, O. Maida, M. Takahashi, and H. Iwasa: *J. Appl. Phys.* **94**, 7328 (2003).
- 8) W.-B. Kim, T. Matsumoto, and H. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **105**, 103709 (2009).
- 9) K. Imamura, M. Takahashi, Asuha, Y. Hirayama, S. Imai, and H. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **107**, 054503 (2010).
- 10) Y. Kubota, T. Matsumoto, S. Imai, M. Yamada, H. Tsuji, K. Taniguchi, S. Terakawa, and H. Kobayashi: *IEEE Trans.* **58**, 1134 (2011).
- 11) T. Fukushima, A. Ohnaka, M. Takahashi, and H. Kobayashi: *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, B13 (2011).
- 12) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75<sup>th</sup> ed., CRC, Boca Raton, FL, 1995, pp.951-962.
- 13) K. Cheng, J. Lee, and J. W. Lyding: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3388 (2000).
- 14) P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal, R. R. Razouk: *J. Appl. Phys.* **50**, 5847 (1979).
- 15) B. Brar, G. D. Wilk, and A. C. Seabaugh, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2728 (1996).
- 16) H. S. Momose, M. Ono, Y. Yoshitomi, T. Ohguro, S. Nakamura, M. Saito, and H. Iwai: *IEEE Trans. Electron Devices*, **43**, 1233 (1996).
- 17) S.-H. Lo, D. A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang: *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 209 (1997).