

量子ワイヤー型シリコン太陽電池の研究

Study of Si Nano-Wire Solar Cells

研究代表者：山田 明 東京工業大学 電子物理工学専攻・教授

Yamada, Akira, Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, Professor

共同研究者：黒川 康良

Kurokawa, Yasuyoshi

太陽光発電は運転時にまったく CO₂ を排出しないため、CO₂ 排出量削減効果は非常に大きく、その削減原単位は 0.29kg-CO₂/kWh である。我が国では 2030 年代に 100GW の積算太陽光発電システムの導入を目指しており、100GW の導入により 2.5% の CO₂ 削減が可能となる。また今後、全乗用車（約 5800 万台）の 4 割がガソリン車から電気自動車へと移行し、太陽光発電によるクリーンな電力を充電ステーションから供給、もしくは太陽光発電装置を自動車へ搭載し電池に充電することで、4% の CO₂ 削減が期待できる。しかしながら現状の Si 太陽電池の変換効率は、単結晶で 25%、多結晶で 19% であり、その高効率化が必要不可欠である。本研究ではこのような背景を踏まえ、量子ワイヤートップセルと Si セルのタンデム化により、30% の変換効率実現を目標とし、特にタンデム化を睨んだ Si 系量子ワイヤー太陽電池の研究を行う。

According to Japan's long-term energy outlook, the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) puts the target capacity for around 2030 at about 100 GW (about 100 TWh in electricity output) for the case in which solar photovoltaics generation technologies will be developed and diffused smoothly. In the case, CO₂ emission reduction of about 2.5% will be realized, and further reduction should be expected by the personal-mobility paradigm shift to an electric vehicle from a gasoline-powered car. However, the conversion efficiency of the present Si solar cell is about 16% in market, and it is about 25% in R&D efficiency. Thus, the further improvement of efficiency is strongly required to achieve these demands and targets. Therefore, in this research, we have carried out the development of Si NW (nano-wire) solar cells aiming at the realization of all-Si tandem-type solar cells.

1. 研究目的

現在、高効率太陽電池を実現するために、異なるバンドギャップを積層させたタンデム型太陽電池が研究されている。例えば 2 層タンデム太陽電池を考えた場合、トップセルのバンドギャップを 1.7~1.8eV、ボトムセルのバンドギャップを 1.1eV とすることで変換効率 30% を超える太陽電池が実現できる。現在広く普及している結晶 Si 系太陽電池に用いられている Si のバンドギャップは、約 1.1eV で

ある。従って、バンドギャップ 1.7~1.8eV を有する材料と組み合わせることにより、理想的な 2 層タンデム太陽電池を実現することができる。しかしながら、ワイドギャップな半導体には希少金属が含まれる。このため、地球上に豊富に存在する Si のみを用いてタンデム型太陽電池を実現することが強く望まれている。

半導体のバンドギャップを制御する手段として、量子効果がある。これは、半導体中の

電子あるいは正孔をナノメートル・オーダーの空間に閉じ込め量子準位を形成することで、半導体固有のバンドギャップより広いバンドギャップを有する材料を実現する手法である。

我々の先行研究により、Si を直径 3nm 程度の柱状にナノ加工 (Si Nano-Wire: Si NW) することにより、そのバンドギャップは 1.7eV 程度まで広がることが明らかになっている。本研究の目的は、Si NW 太陽電池を実現するための基礎技術を確立することにある。

2. 研究経過

本研究では、Si NW 太陽電池を作製するための要素技術開発として、Si NW の作製技術の開発を初めに行った。半導体 NW の作製技術としては、リソグラフィ技術を用いたトップダウン手法、VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法などが知られている。しかしながら本研究では、低コストで大面積に、かつ高速に Si NW を形成可能な手法として、MAE (Metal-Assisted Etching) 法に着目した。この MAE 法を用いた Si NW 形成手法の確立後、太陽電池応用を試み、Si NW 太陽電池を実現する上で問題点を明らかにした。

次に、Si NW 太陽電池を実現する上で重要な課題として、表面のパッシベーション技術の確立に取り組んだ。通常 Si へのパッシベーション膜は、化学気相堆積 (CVD: chemical vapor deposition) 法などが用いられている。しかしながら CVD 法では気相から化学種が拡散するため、アスペクト比が高い NW の底までは膜が堆積しない。そこで本研究では、原子層堆積 (ALD: atomic layer deposition) 法を用いてこの問題を解決した。最後に Si NW の光学評価を行い、その光閉じ込め機構に関して考察を行った。

3. 研究成果

(1) Si NW の作製及び太陽電池応用

本研究では MAE 法により Si NW を作製し

た。初めに無電解メッキ法により Ag 粒子を p 型 Si 基板上に堆積する。次にこの Si 基板を、 H_2O_2 / HF 水溶液中に浸す。すると、Ag 直下の Si がエッチングされる。図 1 に MAE 法により作製した Si NW アレイの走査型顕微鏡 (SEM) 像を示す。長さ約 6 μm の Si NW が形成されていることが分かる。この時の作製時間は約 15 分、また Si NW の直径は 30~150 nm であった。

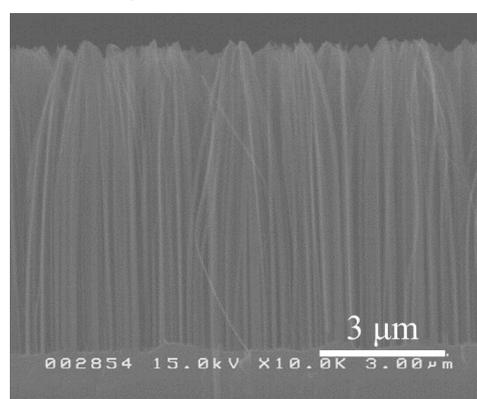


図 1 Si NW の SEM 像

このように、MAE 法により Si NW の作製に成功したため、次に太陽電池応用を図った。太陽電池は、p 型 Si 基板上に形成した Si NW 上に、プラズマ CVD 法を用いて n 型アモルファス Si を堆積して作製した。図 2 に得られた Si NW 太陽電池の電流-電圧 (I-V) 特性を示す。変換効率は低いものの、光照射により開放電圧 110 mV が得られ、Si NW が太陽電池として動作することが明瞭に示された。この太陽電池の収集効率のバイアス依存性を調べたところ、逆バイアス印加時に収集効率の向上が見られた。これは、Si NW 側面が保護されておらず、電界の弱い状態では光励起された少数キャリアである電子が側面の欠陥により捕獲され、再結合することで光電流として外部に取り出されていないと結論された。これより Si NW 太陽電池は、その表面積が広いため、表面パッシベーション技術の開発が極

めて重要であることが示された。

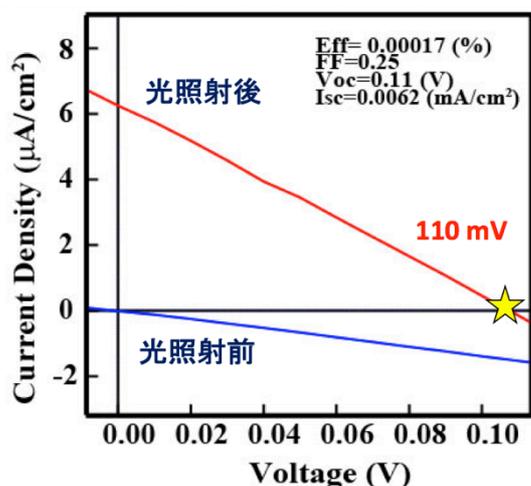


図2 Si NW 太陽電池の I-V 特性

(2) Si NW のパッシベーション技術

前節で作製した Si NW の断面 SEM 像より、プラズマ CVD 法によって作製したアモルファス Si は Si NW の上部にのみ堆積し、Si NW の底部には堆積していないことが明らかとなった。これは、CVD 法が化学種の拡散現象を用いて膜堆積を行っており、高アスペクト比を有する Si NW の底部まで化学種が拡散しないためと予想された。そこで表面化学反応を利用する ALD 法による膜堆積を行った。

ALD 法によるパッシベーション膜には、 Al_2O_3 を用いた。原料ガスには、TMA (トリメチル・アルミニウム: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) と H_2O を用いた。ALD 法では、これらガスを交互に供給する。最初に H_2O を供給することにより、Si 基板表面がヒドロキシル基 (-OH) により覆われる。次に、TMA を供給すると -OH と TMA とが反応し、表面が $-\text{OAl}(\text{CH}_3)_2$ 構造で覆われる。表面での化学反応は、この段階で止まる。次に H_2O を供給すると、 $-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$ 構造により表面が再び覆われ、ヒドロキシル基で表面が再度終端される。これを交互に繰り返すことにより、 Al_2O_3 膜が一層ずつ積層される。図3に ALD- Al_2O_3 によりパッシベーションされた Si NW 底部の HAADF-STEM 像を示す。Si

NW は、輪切りにした状態で観察した。直径 30nm の Si NW の周りを Al_2O_3 が奇麗に被覆していることが分かる。

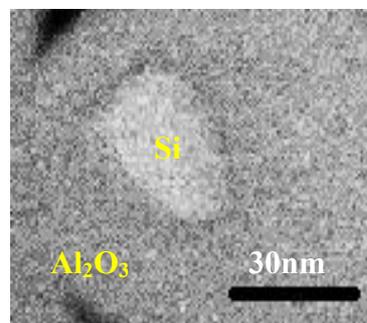


図3 パッシベーション Si NW の STEM 像

次に、 Al_2O_3 膜のパッシベーション効果の評価を行なった。 Al_2O_3 を作製する前のキャリア寿命は 1.57msec と低い値であった。これは、先に述べたように Si NW の表面に多数の欠陥が存在するためと考えられる。この Si NW を Al_2O_3 膜により被覆すると、欠陥が終端され、キャリア寿命が 5msec まで増加した。しかしながら、表面積が大きいため欠陥が十分に修飾されず、大幅の向上とは言えない。そこで、フォーミングガス雰囲気アニール処理を行い、さらなる寿命の向上を試みた。その結果、キャリア寿命は 26.9msec まで大幅に増加した。これは、 Al_2O_3 膜のパッシベーション効果及び、アニールにより Si と Al_2O_3 との界面に負の固定電荷が発生し、この負の固定電荷により界面のバンドが曲がることで多数キャリアが追い返され、その結果、表面再結合速度が減少したためと考えられる。以上より、Si NW の表面パッシベーション技術の確立に成功した。

(3) Si NW の光学評価

太陽電池の高効率化技術の一つとして、光閉じ込め構造がある。そこで Si NW の光閉じ込め効果を明らかにするため、Si 基板より剥離した Si NW を用いて角度分解透過強度測定を行った。結果を図4に示す。図に示すように 10 μm 長の Si NW においては、短波長光で

は散乱光の強度は無散乱光が最も強いものの、長波長光では広角度側に強く散乱されることが明らかとなった。これより Si NW に長波長光を照射すると光の散乱が生じて光路長が増大し、光吸収が増加することが示された。即ち、初めて Si NW に光閉じ込め効果があることを明確に示すことに成功した。

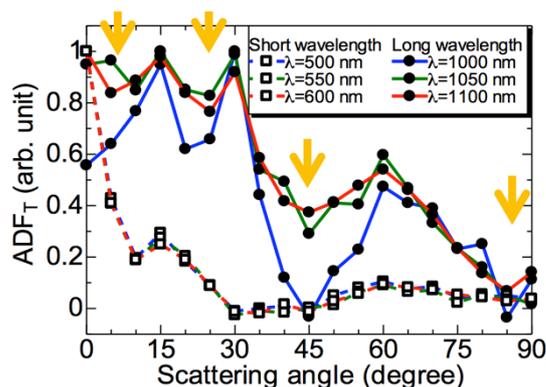


図4 10 μ m長のSiNWの角度分解透過強度

4. 今後の課題と発展

本研究により、MAE法によるSiNW作製技術、ALD- Al_2O_3 による表面パッシベーション技術が確立された。また、効率は低いもののSiNW太陽電池の動作確認に成功し、当初の目的であったSiNW太陽電池実現のための要素技術は開発された。研究を通じた課題として、Wetプロセスを用いているため、プロセス中にSiNW同士が凝縮してしまい、バンドル(束)となってしまうこと、またSiNWの直径が30nmと大きいことなどがあげられる。これらは、蒸気フッ酸エッチングの使用、酸化・エッチングの繰り返しによる細線化など、現存の技術により十分解決することができる。これら技術開発によりSiNW太陽電池が実現されれば、地球に豊富に存在するSiのみを用いたタンデム型太陽電池により、変換効率30%を超える太陽電池が実現されると期待される。

5. 発表論文リスト

Shinya Kato, Y. Kurokawa, S. Miyajima, Y.

Watanabe, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Improvement of Carrier Diffusion Length in Silicon Nanowire Arrays using Atomic Layer Deposition”, Nanotechnology (submitted).

Shinya Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Optical assessment of silicon nanowire fabricated by metal assisted chemical etching”, Nanoscale Research Letters (accepted).

Shinya Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Influence of Surface Recombination on the Performance of SiNW Solar Cells and the Preparation of a Passivation Film”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.

Y. Kurokawa, Shinya Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Effect of the Quantum Size Effect on the Performance of Solar Cells with a Silicon Nanowire Array Embedded in SiO_2 ”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1439** (2012) mrss12-1439-aa10-05.

Y. Kurokawa, Shinya Kato, Y. Watanabe, A. Yamada, M. Konagai, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Numerical Approach to the Investigation of Performance of Silicon Nanowire Solar Cells Embedded in a SiO_2 Matrix”, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 11PE12.

Shinya Kato, Y. Watanabe, Y. Kurokawa, A. Yamada, Y. Ohta, Y. Niwa, M. Hirota, “Metal-Assisted Chemical Etching Using Silica Nanoparticle for the Fabrication of a Silicon Nanowire Array”, J. Appl. Phys. **51** (2012) 02BP09.