

結晶シリコンチームの概要

Recent activities of Advanced Crystalline Silicon team

坂田 功 Isao Sakata

・ミッション:

高効率・低価格の結晶シリコン太陽電池の実現

・アプローチ:

新構造結晶シリコン太陽電池

希薄窒化物化合物半導体との組み合わせ

ナローギャップヘテロ接合セル

Mission of our team:

Achievement of high efficiency, low cost crystalline silicon solar cells

Approaches:

New structure cells

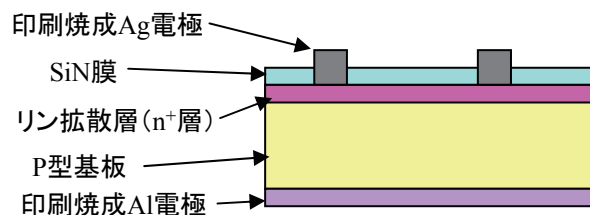
Tandem cells (combination with wide gap and/or narrow gap cells)

新構造結晶シリコン太陽電池

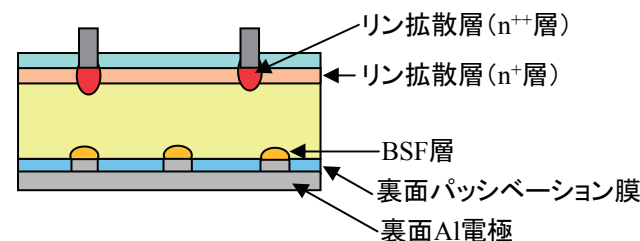
New structure c-Si solar cells

高効率を実現するための指針 Guidelines for higher efficiency

1. 基板中の高濃度層 (n^+ 層、BSF(p^+)層) 領域の最小化。
(高濃度層なし — ヘテロ接合 (例えば、 $a\text{-Si}/\text{Si}$ 接合))
2. 高品質な表面・裏面パッシベーション膜の形成 (表面再結合の低減)。
3. 光閉じ込め (表面テクスチャー、電極微細化、裏面反射率向上)
4. 高品質なシリコン基板 (長いライフタイム)



(現在のセル構造)



受光面側-----選択エミッタ

裏面側-----部分コンタクト

右側の構造をいかに低コストで実現するのが課題 low cost approach needed

ポリイミドを裏面に用いた新構造セル c-Si cells with polyimide back-side layers

1. 裏面反射層(裏面パッシベーション層)として、ポリイミドを用いた新しいセルを提案し、実際に高効率セルを作製。

Screen-printed polyimide layers for back-surface reflection and passivation

2. (株)ピーアイ技術研究所が開発したブロック共重合ポリイミドを用いた。

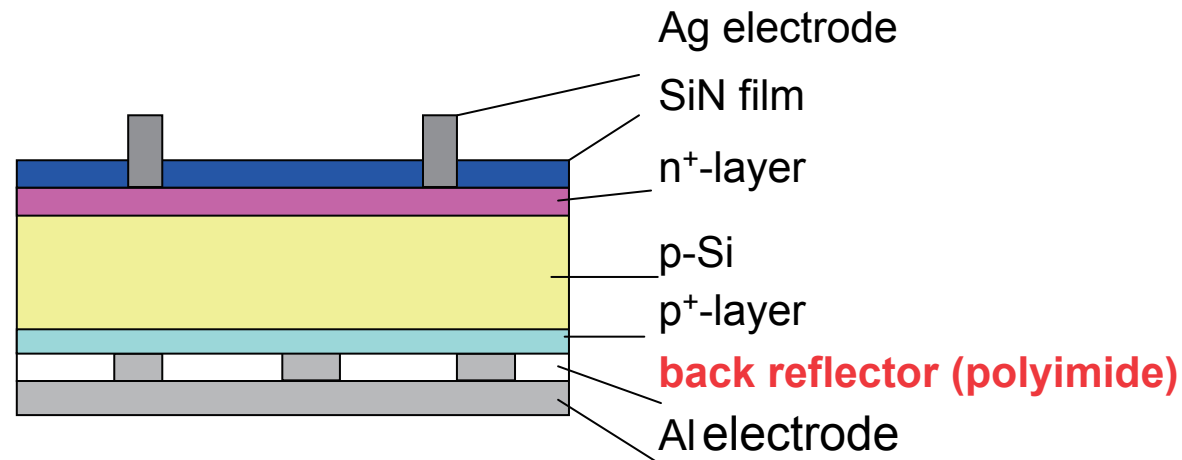
本ポリイミドの特徴

- ・スクリーン印刷が可能
- ・(拡散)反射率が高い

3. 裏面構造をスクリーン印刷のみで作製 (CVDを使う必要がない)
 - ・従来裏面のパッシベーション膜として、SiN膜やAl₂O₃膜が検討されてきたが、いずれもCVDで作製する必要有。

今回作製したセルの構造

Structure of fabricated cells

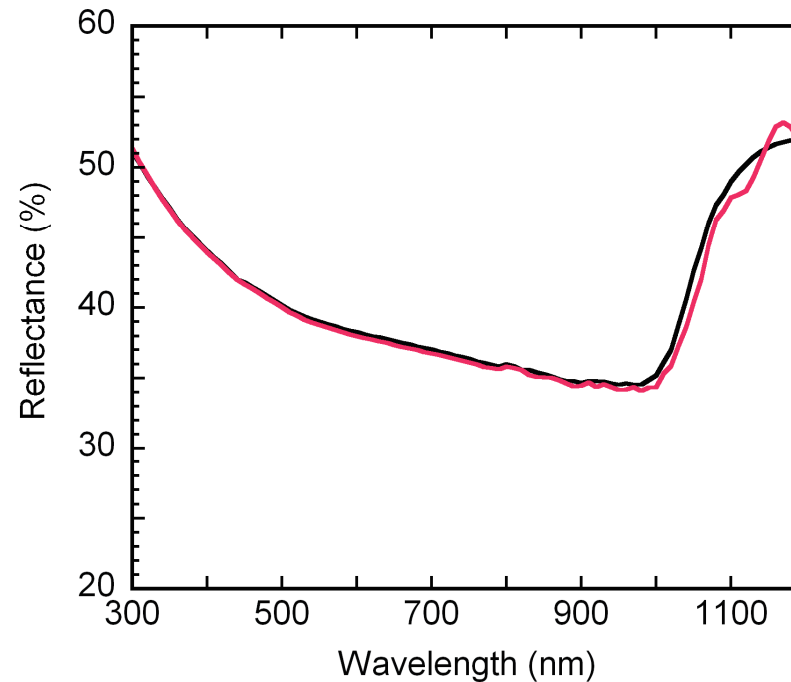
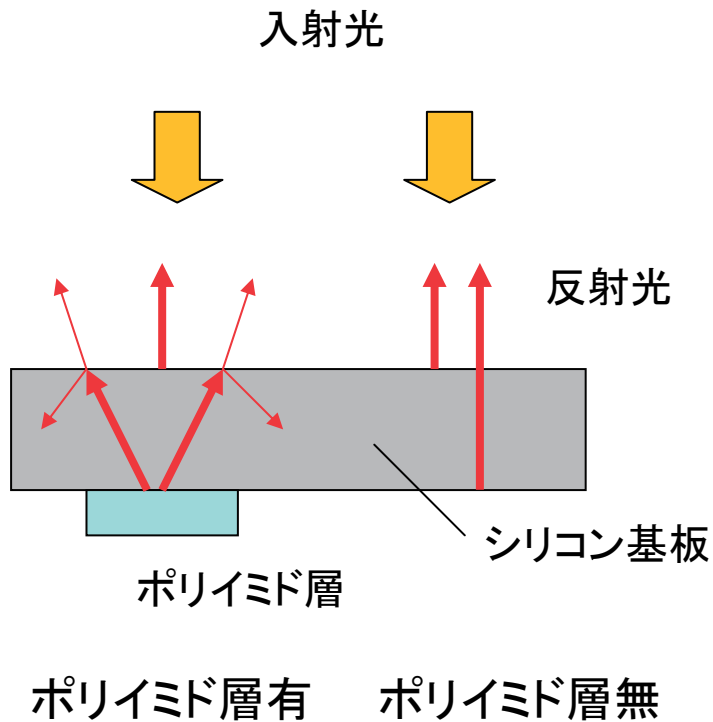


ポリイミドに要求される項目

1. 裏面反射層(高反射率が必要)
2. シリコンとの界面特性(パッシベーション効果)
3. スクリーン印刷特性(微細パターン形状)
4. 信頼性(耐湿性等)

裏面ポリイミド層の光閉じ込め効果

Optical confinement by back-surface polyimide layers

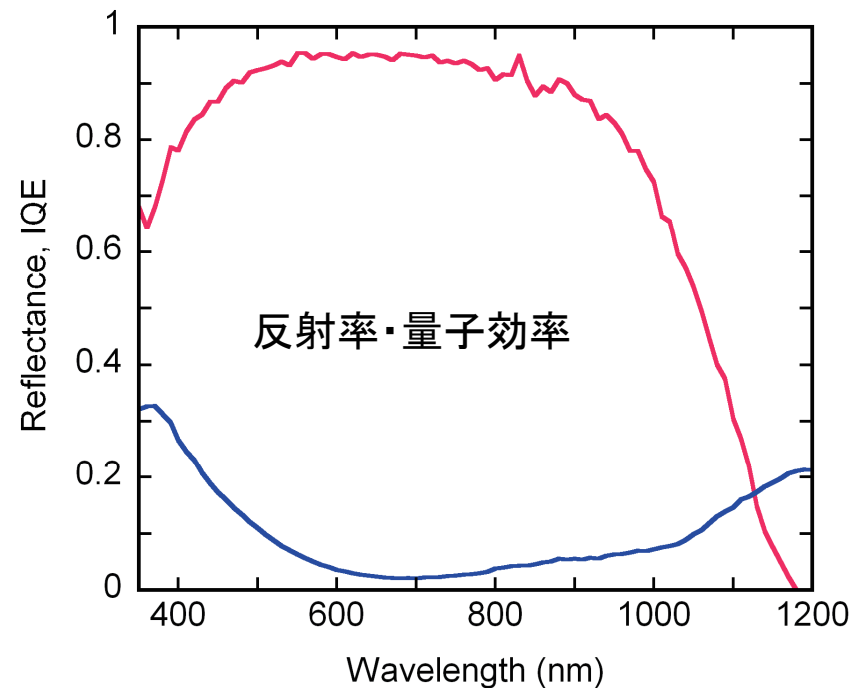
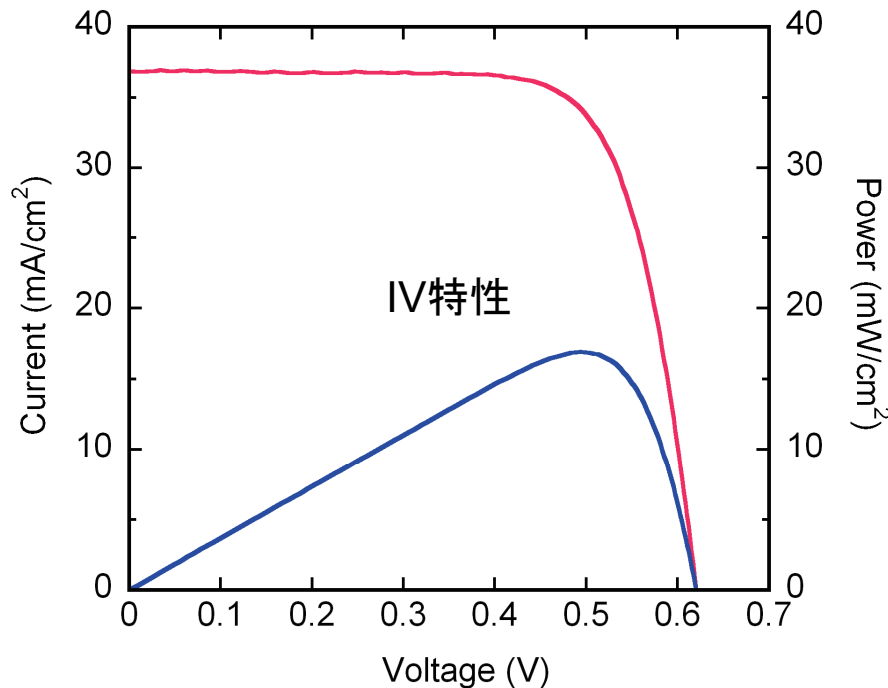


反射率の比較

- ・裏面ポリイミド層により、より長波長域まで、反射率が低減されている。

作製した多結晶シリコンセルの特性

Characteristics of fabricated poly-Si cells



Jsc(mA/cm ²)	Voc (V)	FF	Eff (%)
36.9	0.620	0.738	16.9

(セル面積 4cm²)



高い短絡電流・開放電圧 →
 ポリイミド層/シリコン基板界面において、ある程度のパッシベーション効果

Passivation effects of polyimide layers

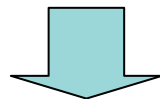
多結晶シリコン太陽電池の光閉じ込め Optical confinement in poly-Si solar cells

1) 問題点 KOH solution difficult to apply: non-uniformity

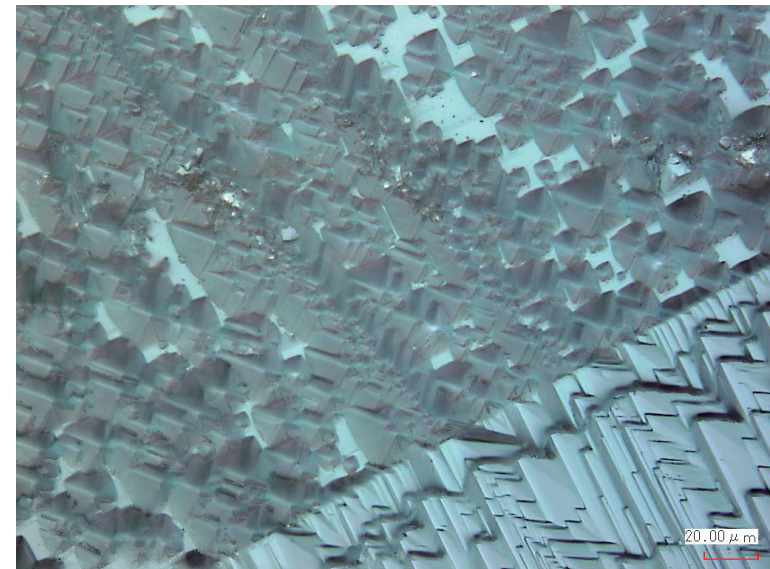
・各グレインごとに面方位が異なるため、KOH溶液では、面内での均一なテクスチャー形成が難しい。

2) 様々な方法が提案

- ・HF/HNO₃系溶液
- ・プラズマエッチング (RIE)
- ・その他



・HF/HNO₃系溶液によるテクスチャー形成を検討
HF/HNO₃ solution



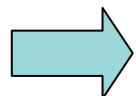
KOHによる表面テクスチャー例

新規エッチング溶液の開発 new-type acid etching for surface texture formation on poly-Si substrates

- ・なるべく簡単なテクスチャー化工程で、低反射率の多結晶シリコン基板の作製を目指し、テクスチャーエッチング液の開発を行った。

開発したエッチング液の特徴

- ・As slice 基板のダメージ層を利用してテクスチャー化を行う。
starting from surface damage layers induced by wafer slicing
- ・酸エッチング (HF/HNO₃系) のみによるテクスチャー形成
- ・ステイン層が形成されない溶液組成でのエッチング
(KOHによるステイン層除去工程が不要)
stain-free
- ・室温でのエッチング etching at RT

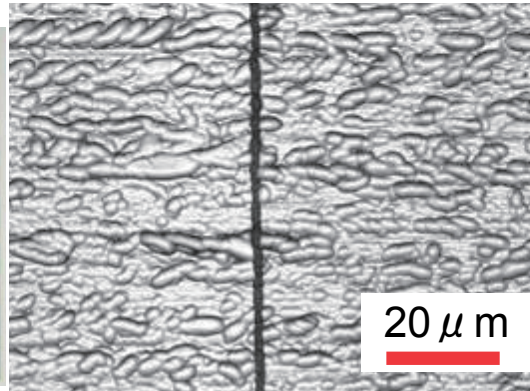


従来の方法に比べ、テクスチャー形成工程が簡略化が図られた。

酸エッチングによるテクスチャー形成

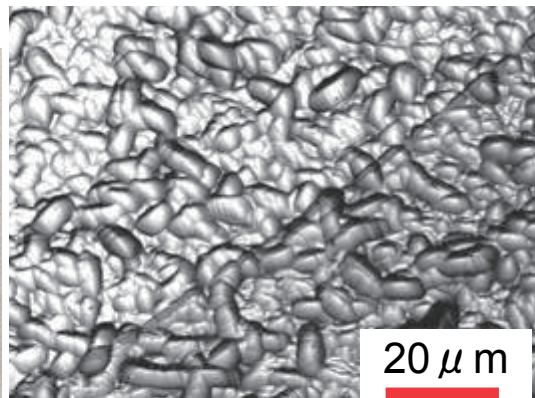
Surface texture formation by newly-developed acid etching

□50

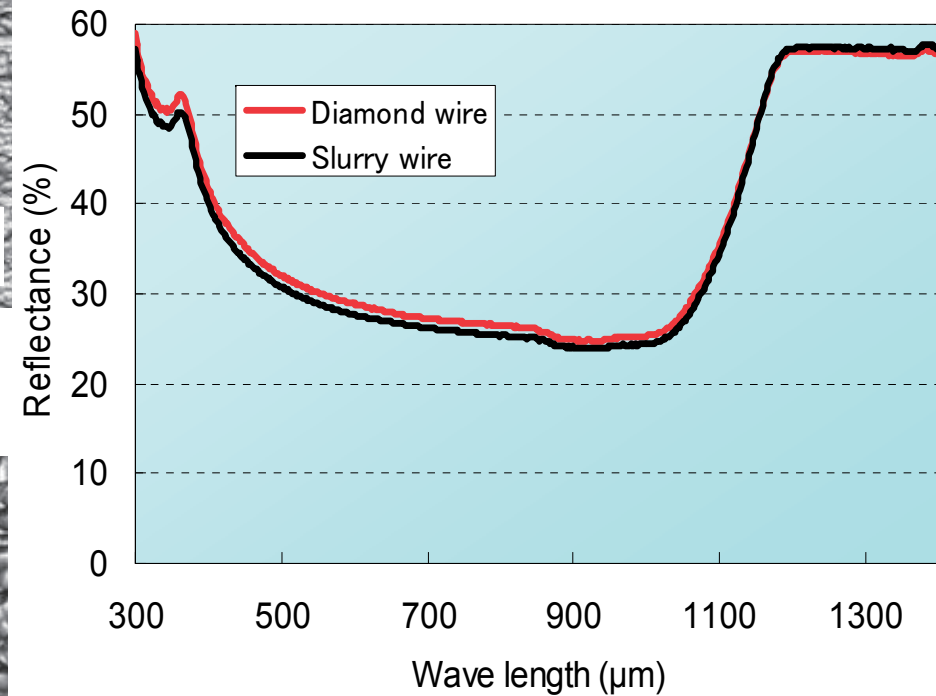


ダイヤモンドワイヤー

□50



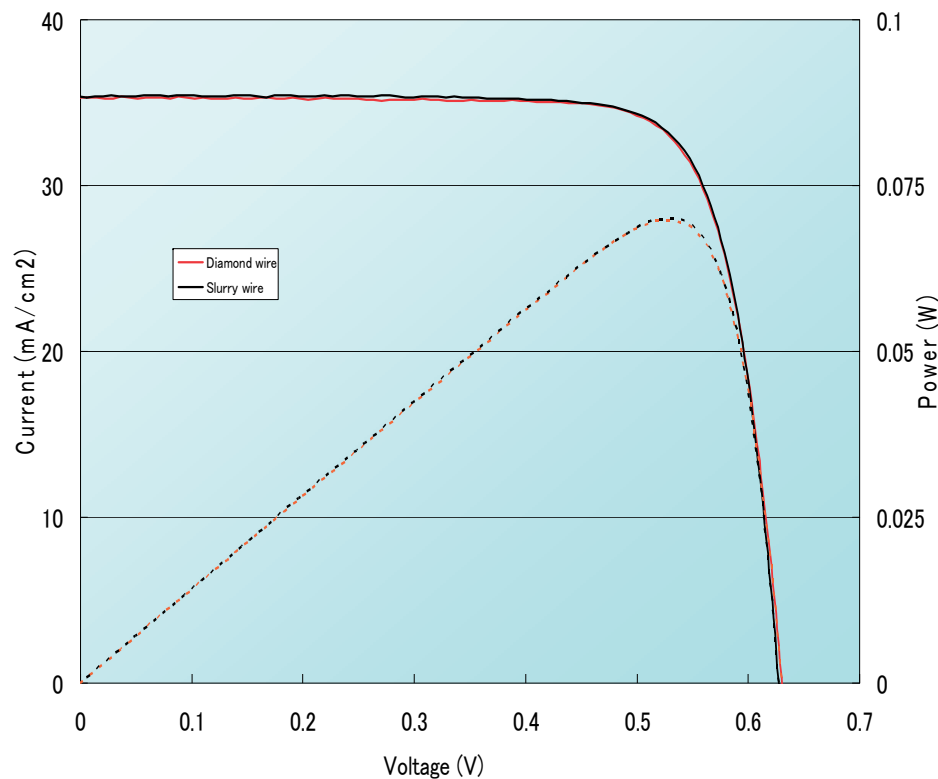
スラリーワイヤー



Reflectance

多結晶シリコンセル特性の比較

Poly-Si cells based on the wafers sliced by different methods



Diamond wire

Jsc	35.3 (mA/cm²)
Voc	630 (mV)
F.F.	78.6
Eff.	17.5 (%)

Slurry wire

Jsc	35.4 (mA/cm²)
Voc	627 (mV)
F.F.	79.0
Eff.	17.5 (%)

➡ 従来の方法でスライスしたウェハを用いた場合と遜色のない高効率セルが得られた。

結晶系ナローギャップ材料太陽電池の開発

Narrow gap thin-film SiGe solar cells with heterojunctions

高効率多接合太陽電池用ナローギャップ太陽電池に必要な要素技術

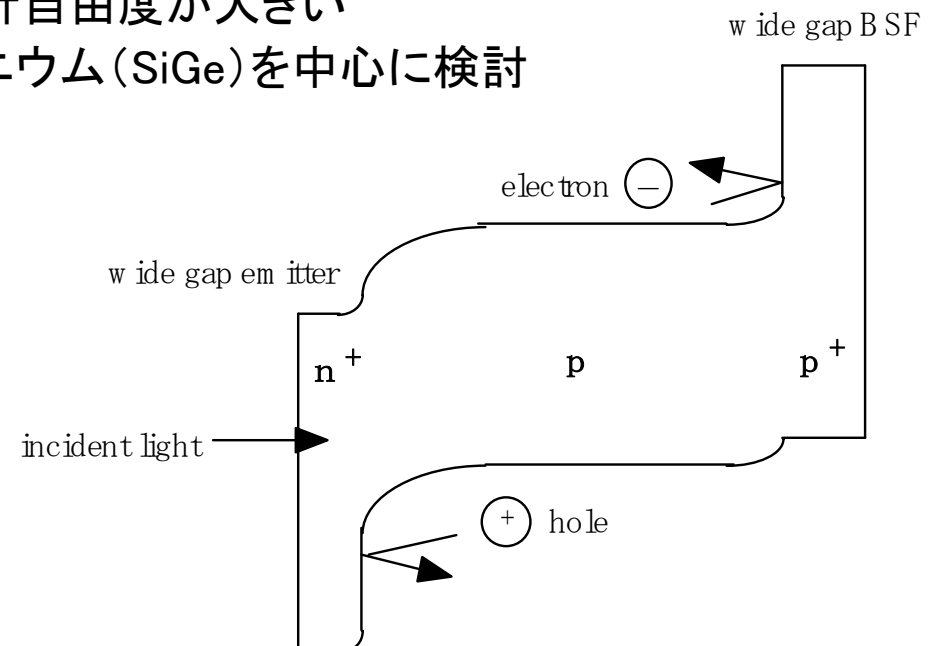
- ・高品質ナローギャップ材料 → 単結晶系材料の採用
- ・界面再結合速度が小さい接合の形成

精密制御結晶系ヘテロ接合太陽電池(右下図に一例を示す)

- ・意外にも単結晶Ge太陽電池では従来ほとんど検討例がない
- ・分子線ビームエピタキシー(MBE) → 組成、歪制御によるヘテロ接合の形成、バンドプロファイルの高精度変調 → 設計自由度が大きい
- ・ナローギャップ材料としてはシリコンゲルマニウム(SiGe)を中心に検討
バンドギャップ: 0.75~0.9eV

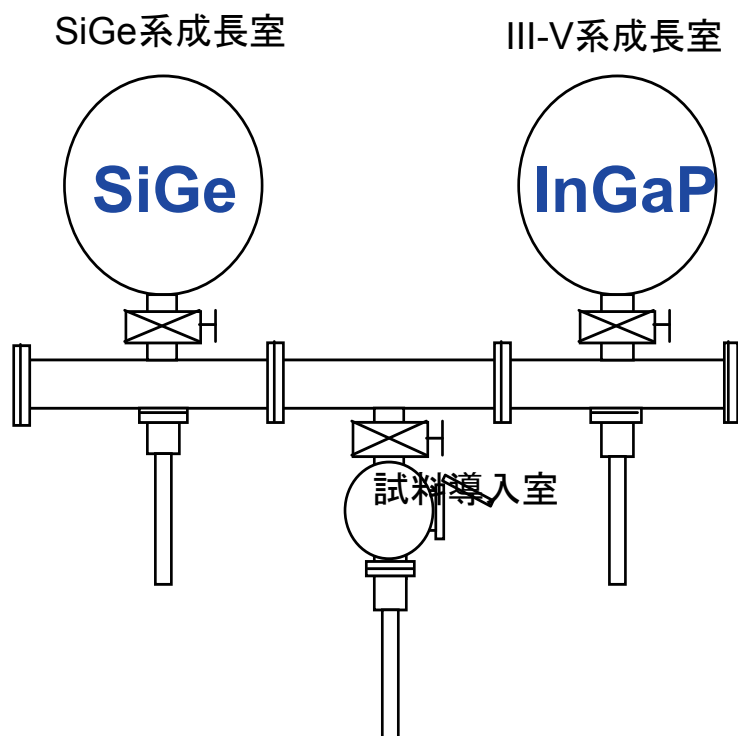
期待される効果:

- ・接合の組み込み電圧の向上
→ 開放電圧向上
- ・界面再結合速度の低減
→ 開放電圧向上
- ・温度特性の改善
- ・新しい光起電力過程の可能性検討



MBE equipment

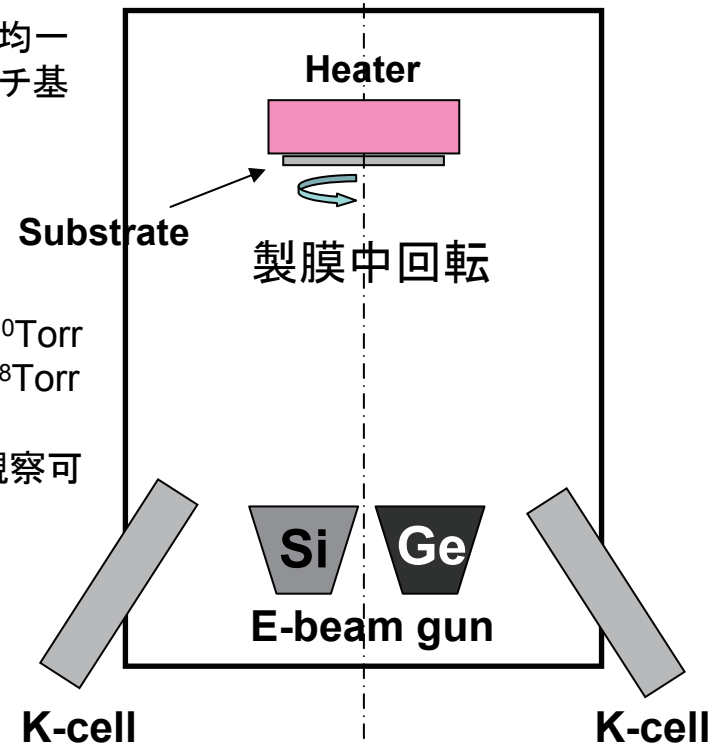
MBE system



SiGe chamber

SiGeの面内不均一性: <5% (2インチ基板)

真空度: $\sim 6 \times 10^{-10}$ Torr
 製膜中: $\sim 5 \times 10^{-8}$ Torr
 水冷: 15°C設定
 RHEED in-situ観察可能

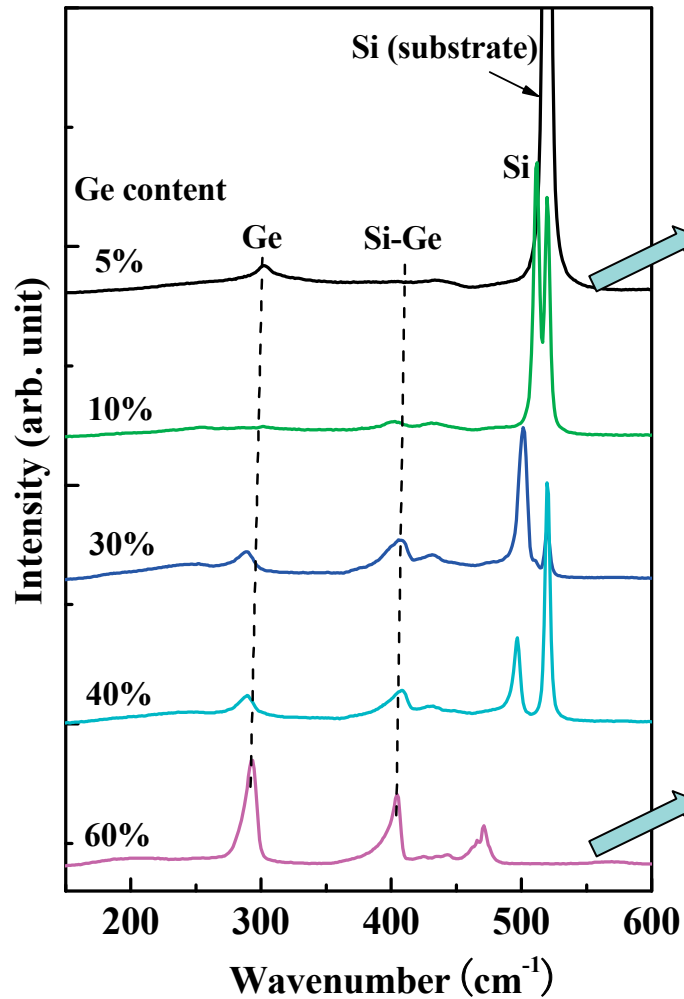


E-beam gun: 2基
 K-cell port : 3基

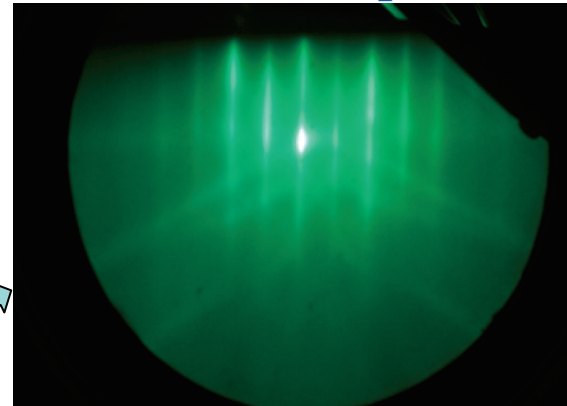
SiGe on Si substrate

$T_{sub}=500C$

Raman spectra of SiGe on Si

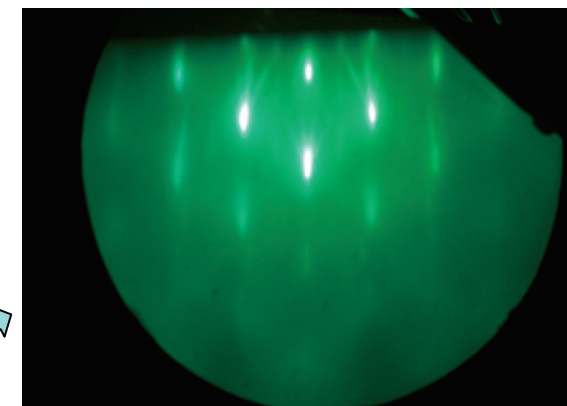
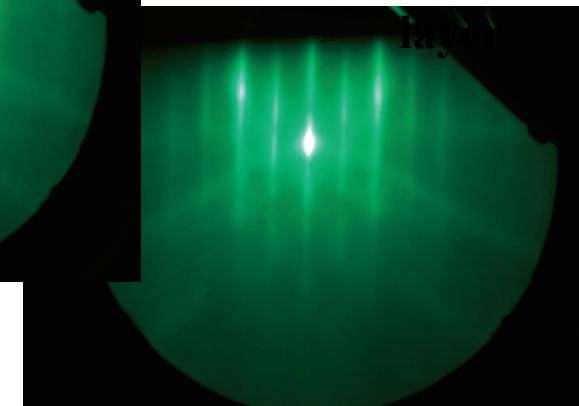


RHEED patterns



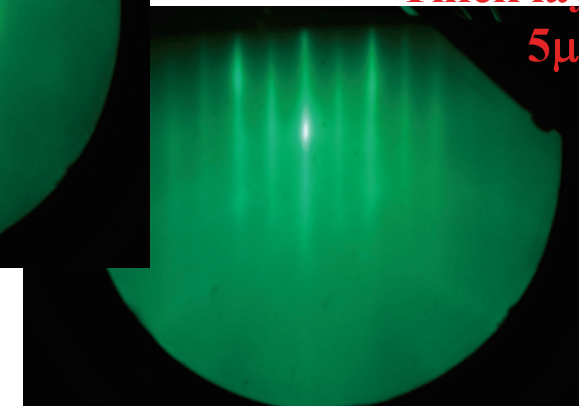
Initial growth (Interface)

$Si_{0.95}Ge_{0.05}$ Thick



Initial growth (Interface)

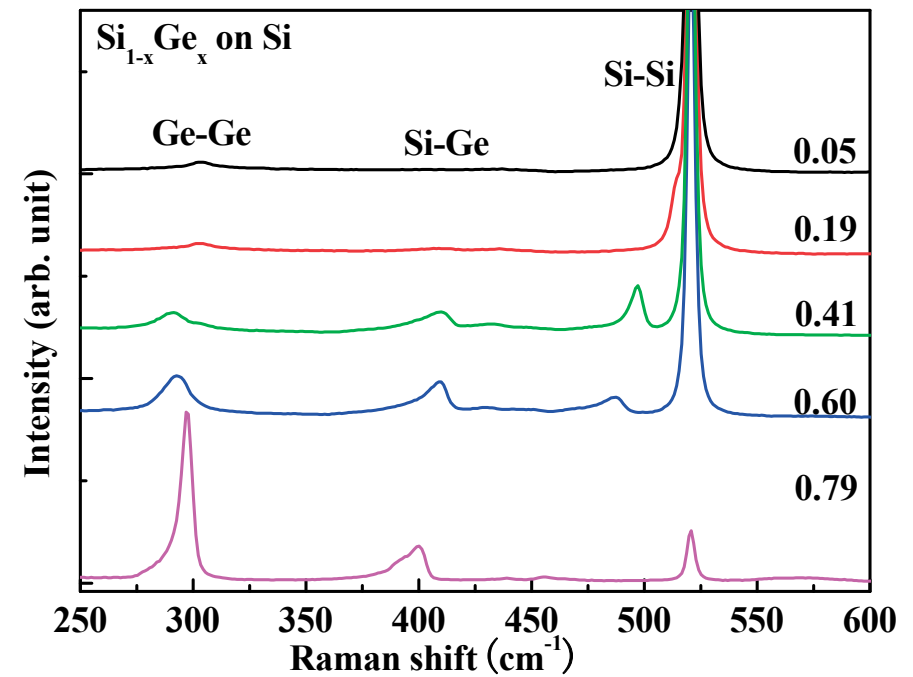
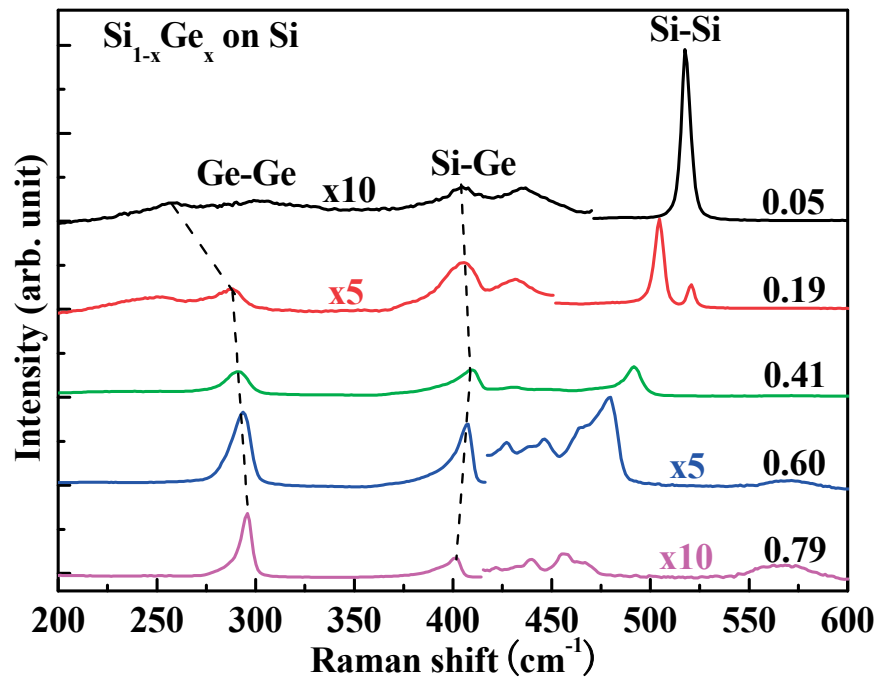
$Si_{0.4}Ge_{0.6}$ Thick layer: $5\mu m$



Relaxation of SiGe on Si substrate

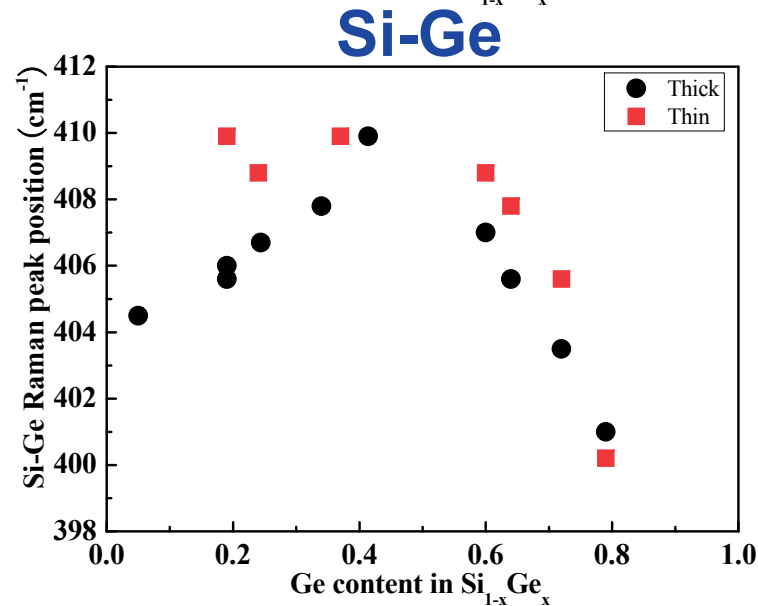
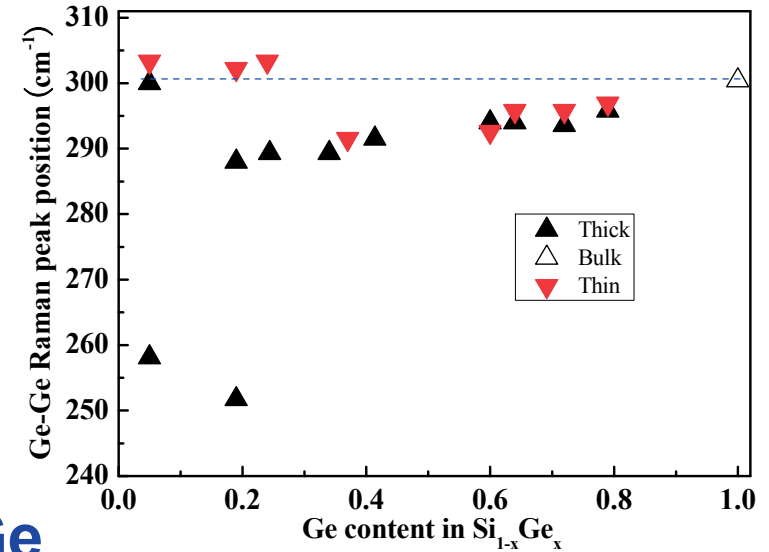
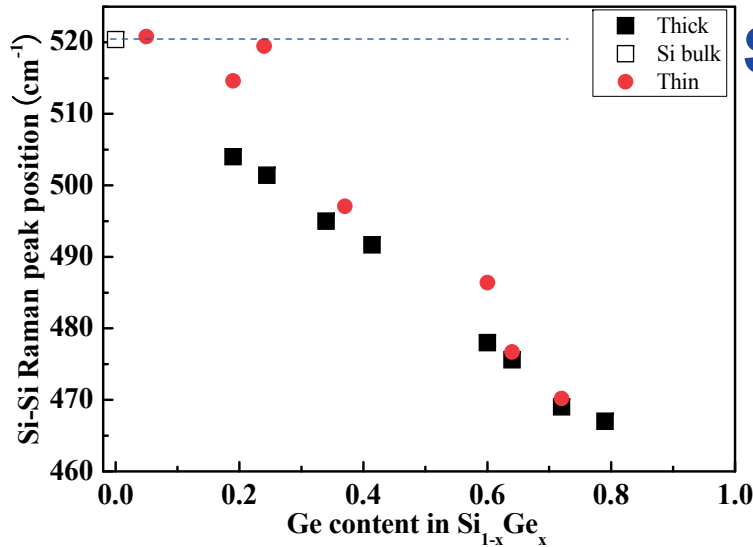
Thick layer >3 μm

Thin layer <0.3 μm



SiGe厚みによって、Ge-Ge、Ge-Siのラマンシフトは異なる

Raman peak position of SiGe on Si: Thick/Thin



- Ge濃度の変化によってSi-Si結合のラマンピークが大きくシフト、Ge-Geピークシフトは小さい。
- 歪は膜厚によらない。
- SiGe膜成長では、膜成長初期段階から主にSiサイトに歪が発生することが判明。

Strain generation at Si-Si bonding

SiGe膜の評価手法：太陽電池開発の観点から

Characterization of SiGe films from a viewpoint of solar cell applications

結晶性 → XRD、TEM
膜組成 → XRD
歪 → XRD、ラマン散乱

光吸収係数スペクトル → 光学測定、分光エリプソ
光物性 → PL?

キャリア濃度 → ホール効果、CV測定
キャリア移動度 → ホール効果

少数キャリア寿命 → PL decay?、マイクロ波光伝導度減衰
少数キャリア拡散長 → SPV、簡易構造の太陽電池動作解析
minority carrier lifetime measurements: most effective
界面再結合速度 → PL decay?、マイクロ波光伝導度減衰

欠陥 → PL?、ESR、CV測定、アドミタンス測定、DLTS、...

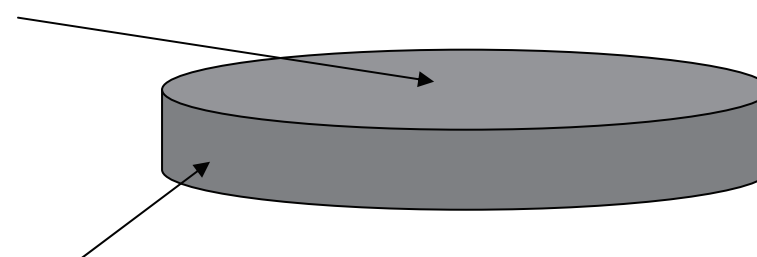
キャリア寿命測定技術(表面不活性化処理)

Surface passivation of wafers and films for τ measurements

少数キャリア寿命: 結晶系太陽電池の動作を決める物性パラメータ

基板のバルクライフタイムの正確な評価: 表面の影響を除去

基板表面の影響を除去するため不活性化



基板中のキャリア寿命の正確な評価

溶液を用いた表面不活性化 wet chemical passivation at RT

- ・熱処理工程がない室温での表面不活性化: 測定の簡便化
- ・少数キャリアライフタイム測定に不可欠

キンヒドロロン/メタノール(Q/M)溶液法 Quinhydrone methanol (Q/M) treatment

- ・結晶Si表面の不活性化に有効な手法 effective for Si surface passivation
- ・キンヒドロロン(QH): $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$
- ・溶液とSi基板からなる固液界面系 (wet chemical passivation)

- ・測定中の経時変化がない ← ヨウ素系溶液との違い
測定誤差の大幅な低減、マッピングに有利 stable passivation
- ・従来法(ヨウ素系溶液系)より有効な表面不活性化を実現
表面再結合速度(recombination velocity) $S \leq 5\text{cm/s}$

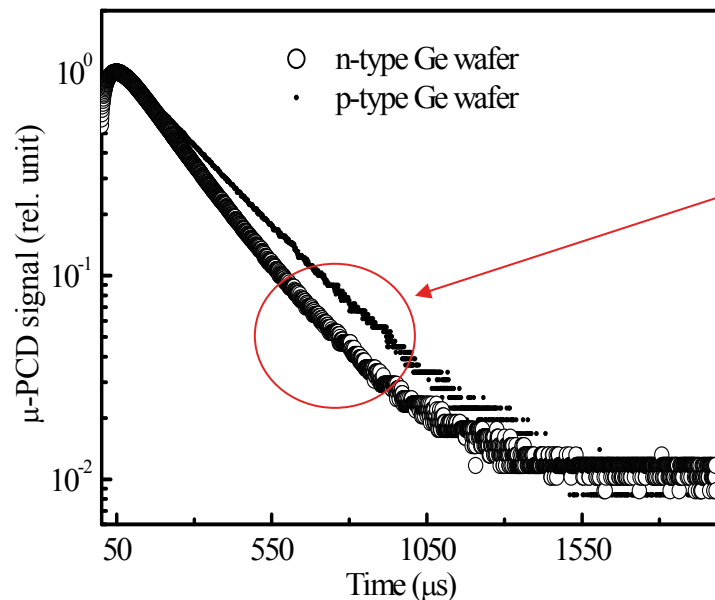
- ・表面不活性化のメカニズム passivation mechanism
 - ・Si表面にSi-O-C-結合が形成される ← QH由来とメタノール由来
 - ・Si表面のband bending (p型では蓄積層形成) band bending

- ・Ge表面への適用は初めて ← Si表面で有効でもGe表面で有効とは限らない
applied to Ge surfaces for the first time in this work

試料・実験条件・測定例 Samples, experiments, and typical data

- ・試料 samples : p-type, n-type Ge wafers (抵抗率: 約 $15 \Omega \text{ cm}$ 、厚さ: $370 \mu \text{ m}$)
- ・前処理 pre-treatment: HF dip: 2%、2分 → 表面酸化膜を除去、水素終端
- ・Q/M処理: 濃度 $0.005\text{--}0.015 \text{ mol/dm}^3$ のQ/M溶液に試料を浸す
- ・ μ -PCD法: WT-85システム (SEMILAB社)

LD光 波長: 904 nm 、入射光子数: 10^{13} cm^{-2} 、マイクロ波周波数: 10.3 GHz
試料をQ/M溶液に浸した状態で測定



単一時定数 τ_{eff} single time constant

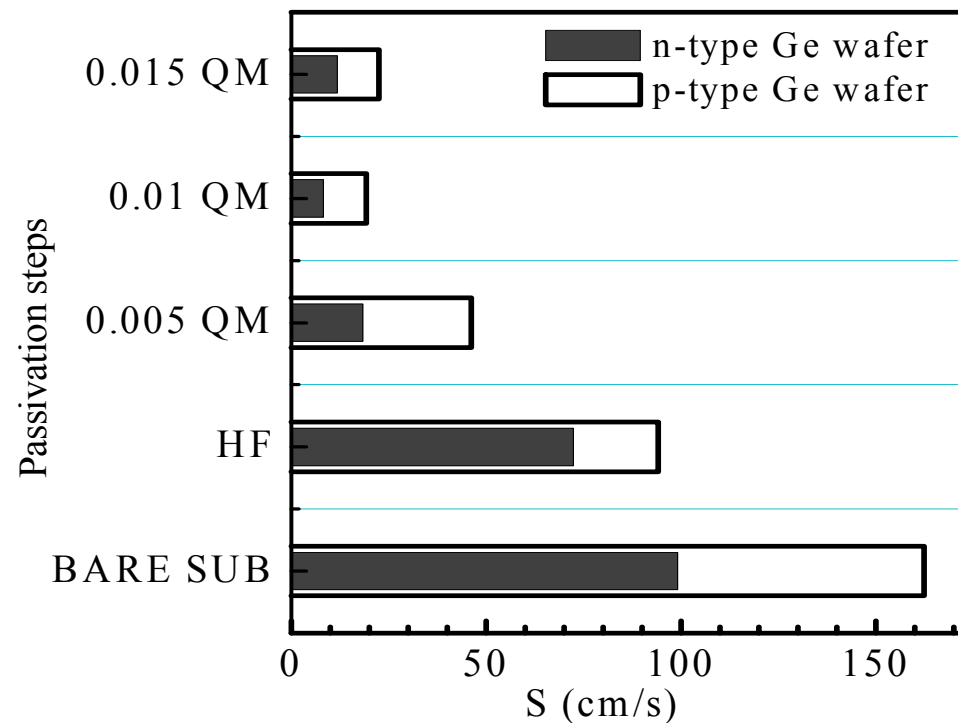


キャリア再結合過程が

過剰少数キャリア密度に依存しない

Minority carrier lifetime independent of
excess carrier density

表面処理の条件を変えて測定したGeの表面再結合速度
 Surface recombination velocities, S , of p- and n-type Ge wafers treated
 with several different passivation steps



Q/M溶液の濃度の
単位はmol/dm³

Concentration of Q/M
solution in units of
mol/dm³

濃度0.01 mol/dm³で再結合速度20 cm/s を実現 → 実用可能なレベル
 S of less than 20 cm/s @ 0.01 mol/dm³ → applicable to actual lifetime meas.

SiGe膜の評価にも適用中 already applied to SiGe film evaluation

SiGeを用いた太陽電池構造

Crystalline SiGe thin-film solar cell structure

Final goal



当面の評価手法



まとめ Summary

1. チームのミッション: 高効率・低価格の結晶シリコン太陽電池の実現
Mission : Achievement of high efficiency, low cost crystalline silicon solar cells
2. 新構造結晶シリコン太陽電池 New structure c-Si cell
 - ・裏面反射層(裏面パッシベーション層)にスクリーン印刷で形成したポリイミドを使用
Screen-printed polyimide layers for back-surface reflection and passivation
 - ・多結晶シリコンセル用新規テクスチャ形成技術
New acid etching for surface texture formation on poly-Si substrates
3. 結晶系ナローギャップ材料太陽電池の開発
Narrow gap thin-film SiGe solar cells for high-efficiency stacked cells
 - ・SiGeの分子線エピタキシー成長
Molecular beam epitaxial growth of SiGe films
 - ・SiGe膜の少数キャリア寿命評価のためのGeの表面不活性化技術
Surface passivation of Ge and SiGe for minority carrier lifetime measurements