

結晶シリコン太陽電池の パッシベーションコンタクト技術

¹産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
先進プロセスチーム
²Fraunhofer-ISE

松井 卓矢¹, 海汐 寛史¹, Martin Bivour², Martin Hermle², 齋 均¹

概要

1. はじめに

パッシベーションコンタクトとは

2. ヘテロ接合(SHJ)太陽電池の研究開発

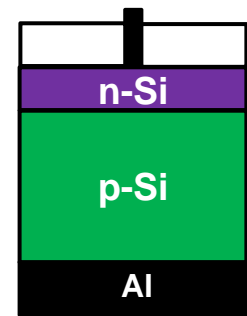
薄型セルの紹介

3. ナノ結晶シリコン

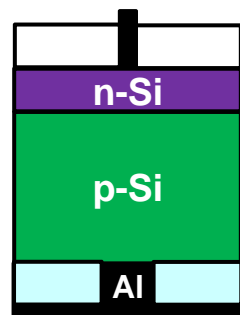
4. 非シリコン材料(TiO_x)

5. まとめ

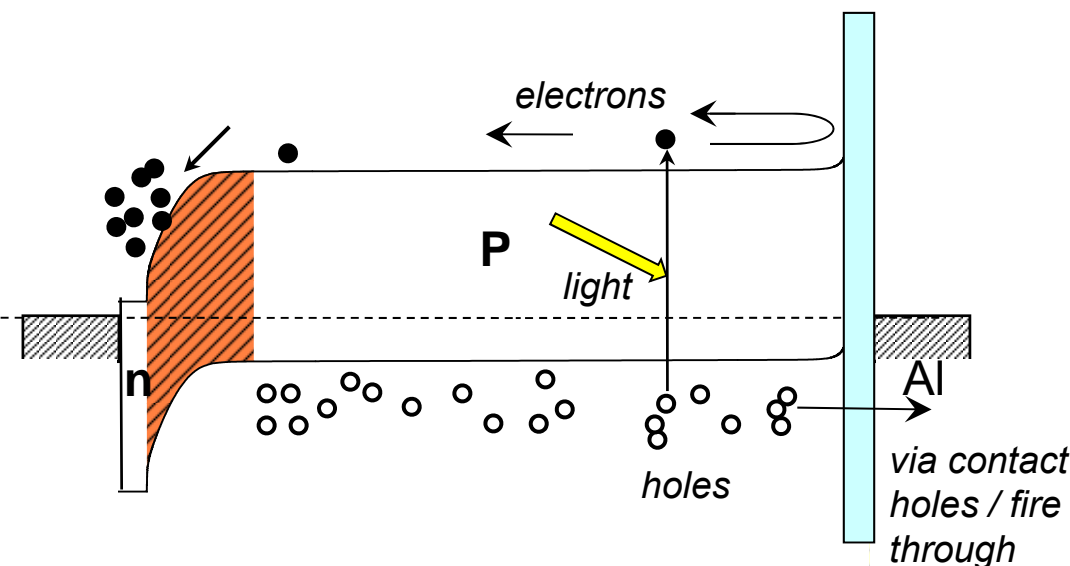
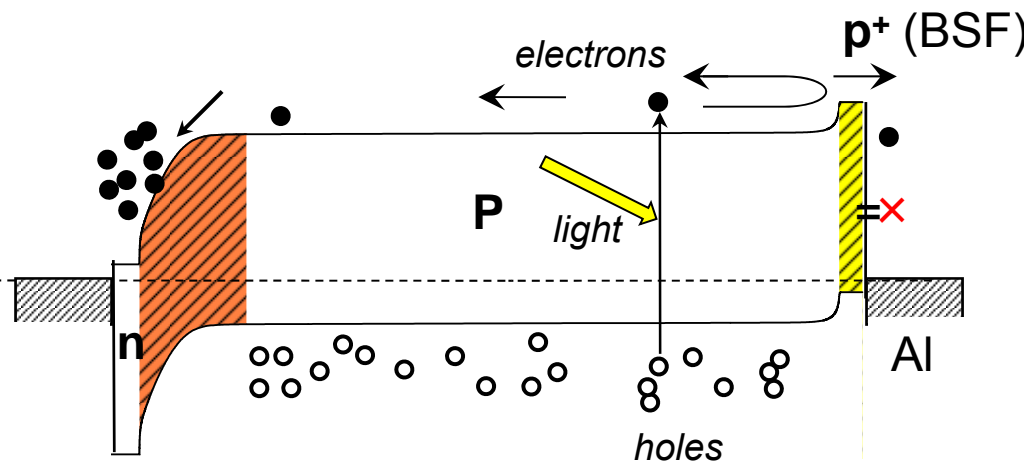
最も普及している結晶Si太陽電池



Al-BSF型



PERC型



Al-BSF

(Back Surface Field)

- 最もシンプルなセルプロセス
- 金属とSiの接触により効率が制限 ($\eta < 20\%$)

PERC (Passivated Emitter and Rear Cell)

- 裏面Siを絶縁膜 (SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , etc.) でパッシベーション
- 一部金属接触部分あり
- $\eta \sim 23\%$

パッシベーションコンタクトとは

1. 表面パッシベーション
2. 完全な金属接触の回避
3. 半導体的な導電性
4. キャリア選択性
5. 透明性

■ 正孔コンタクト: 仕事関数の高い材料

シリコン系: p -Si, a -Si:H (p), nc -Si:H (p)

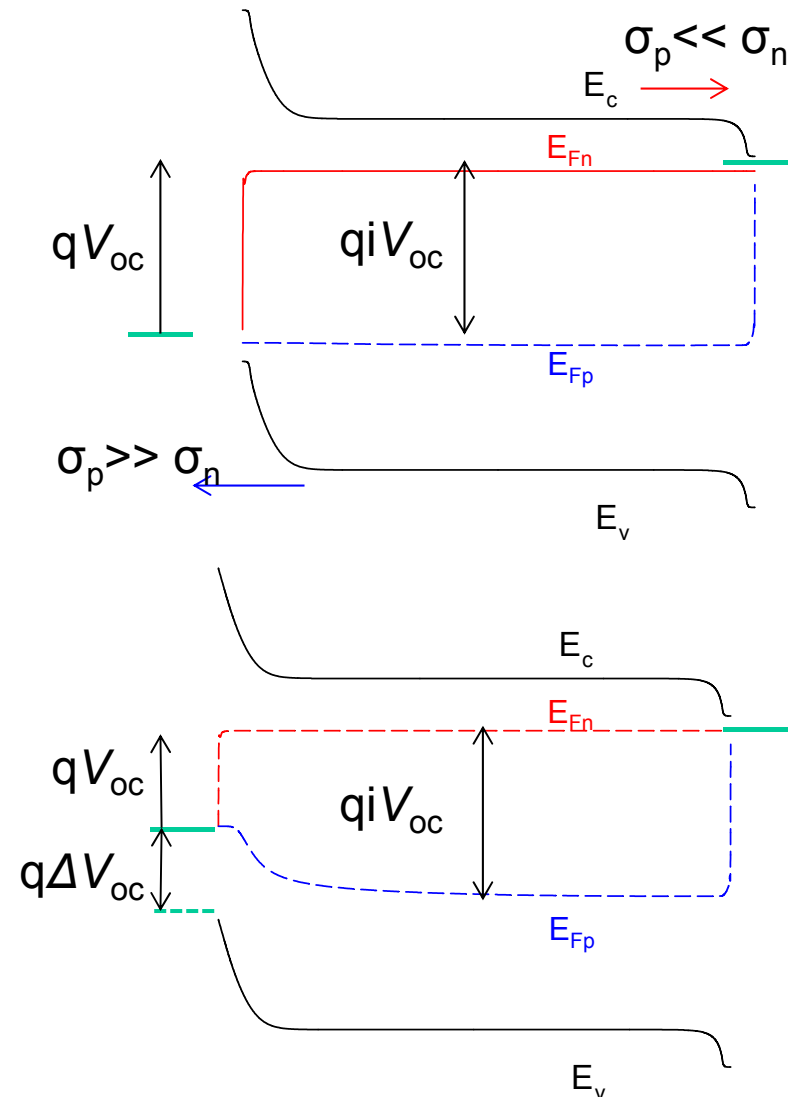
非シリコン系: MoO_x , WO_x , VO_x ,
PEDOT:PSS

■ 電子コンタクト: 仕事関数の低い材料

シリコン系: n -Si, a -Si:H (n), nc -Si:H (n)

非シリコン系: TiO_x , NbO_x , $MgF...$

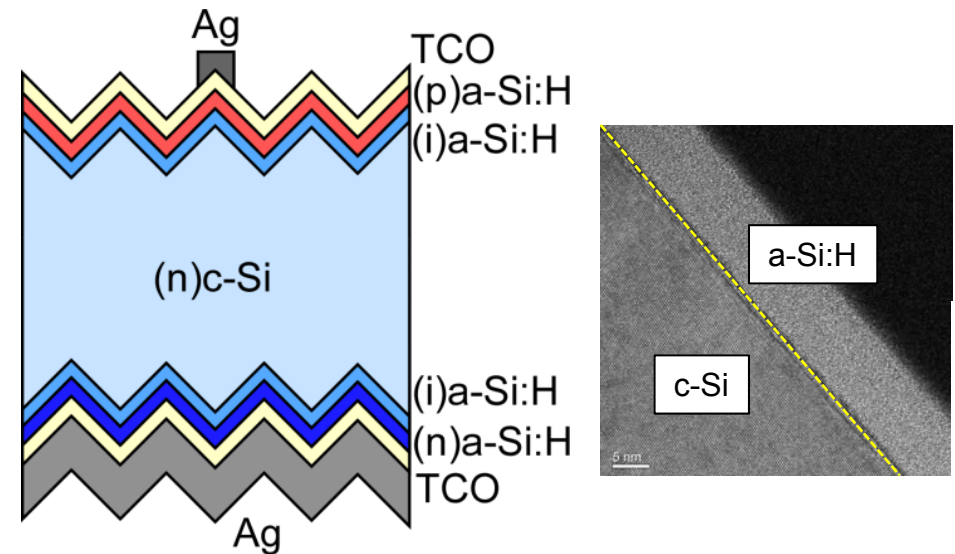
理想的な正孔コンタクト



非理想的な正孔コンタクト

a-Si:H/c-Si ヘテロ接合(SHJ)太陽電池

1. 表面パッシベーション ✓
2. 完全な金属接触の回避 ✓
3. 半導体的な導電性 low- μ ✓
4. キャリア選択性 p/n doping ✓
5. 透明性 ?



■ 25.1% (両面電極型)

■ 26.7% (裏面電極型)

K. Yoshikawa *et al.*, *Nature Energy*, **2**, 17032 (2017).

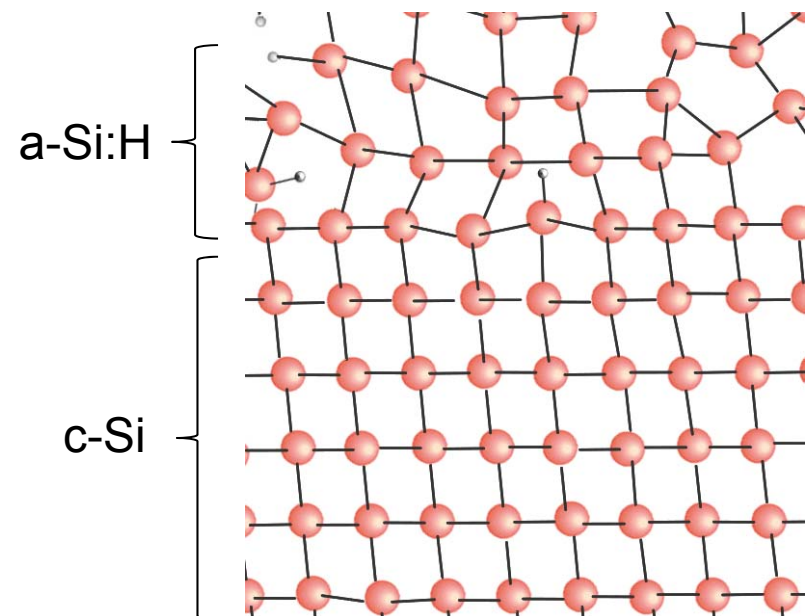
TOPcon (SiO₂/poly-Si)

■ 25.8% (両面電極型)

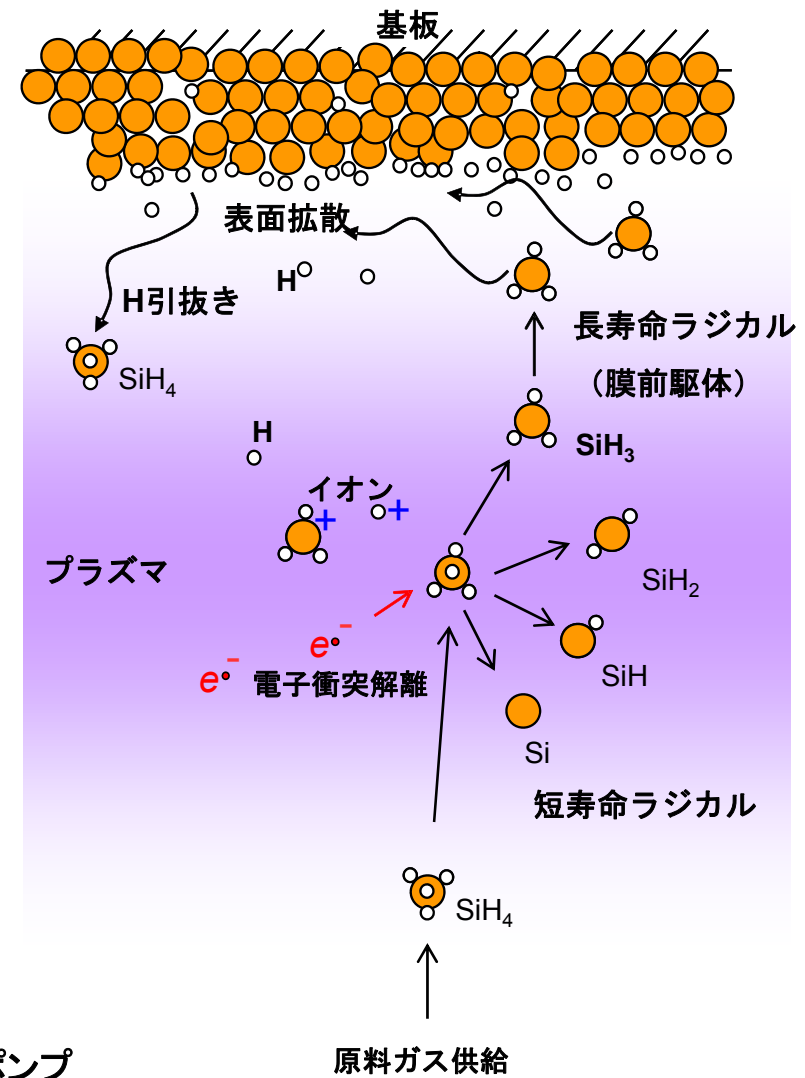
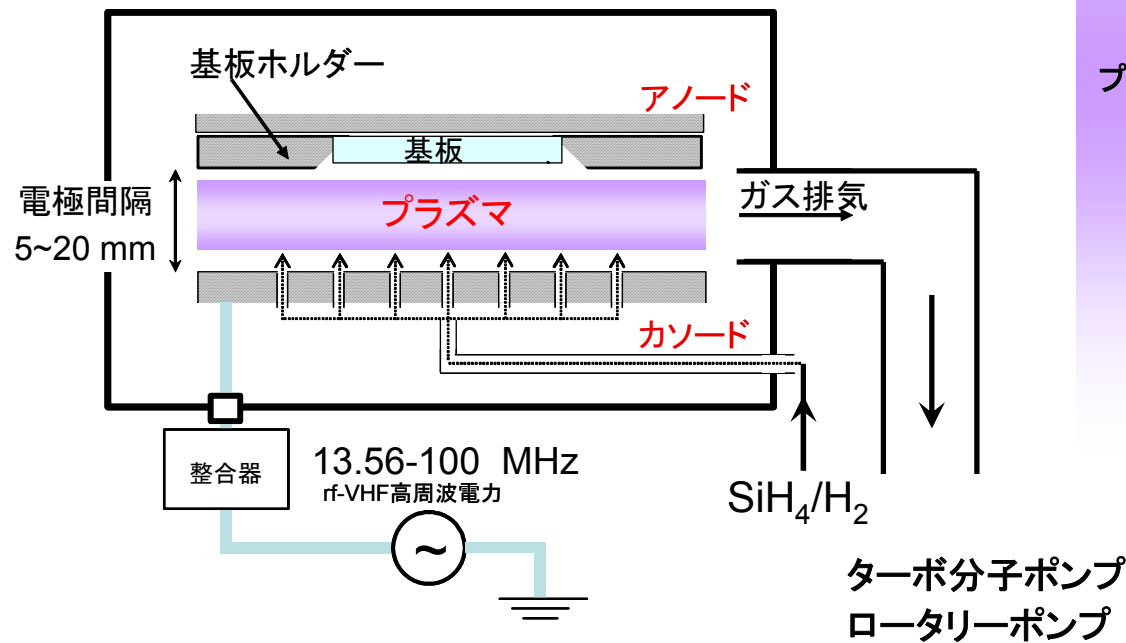
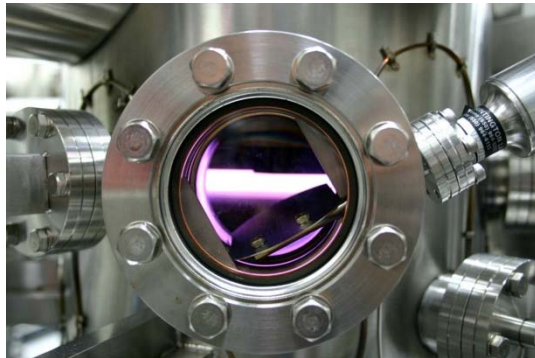
A. Richter *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **173**, 96 (2017).

■ 26.0% (裏面電極型)

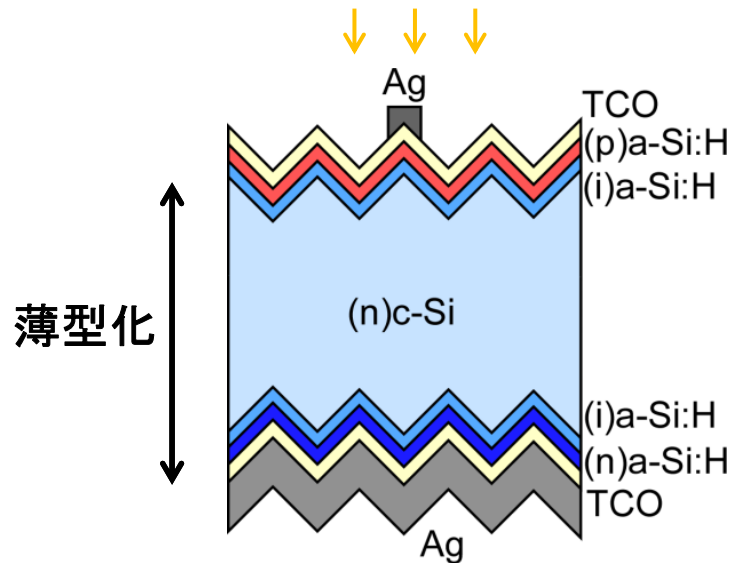
F. Haase *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **186**, 184 (2018).



a-Si:Hの製膜 (プラズマCVD)

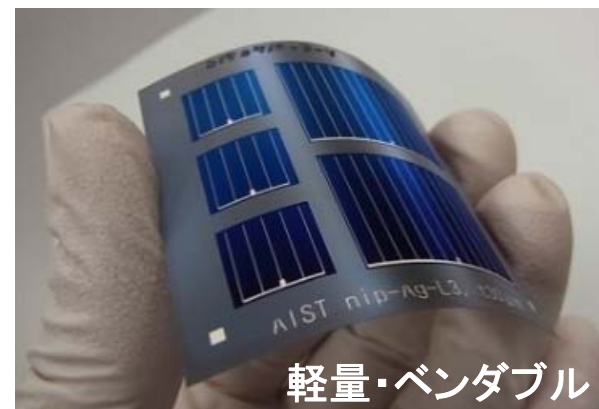
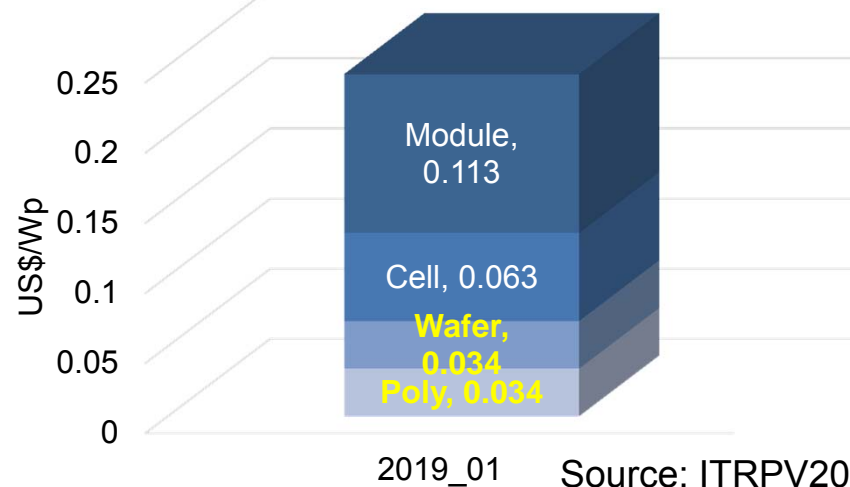


a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池 — 薄型セルの開発 —



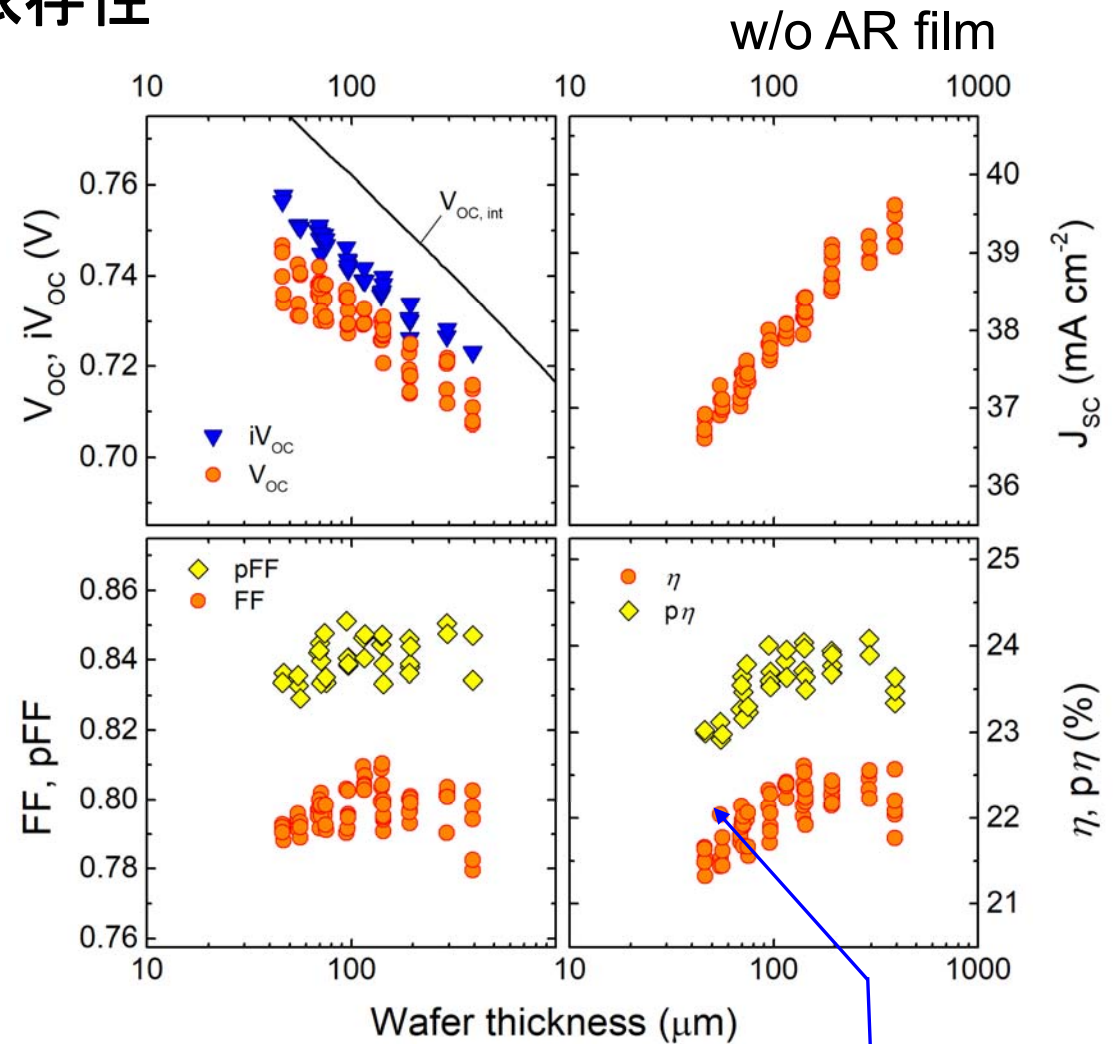
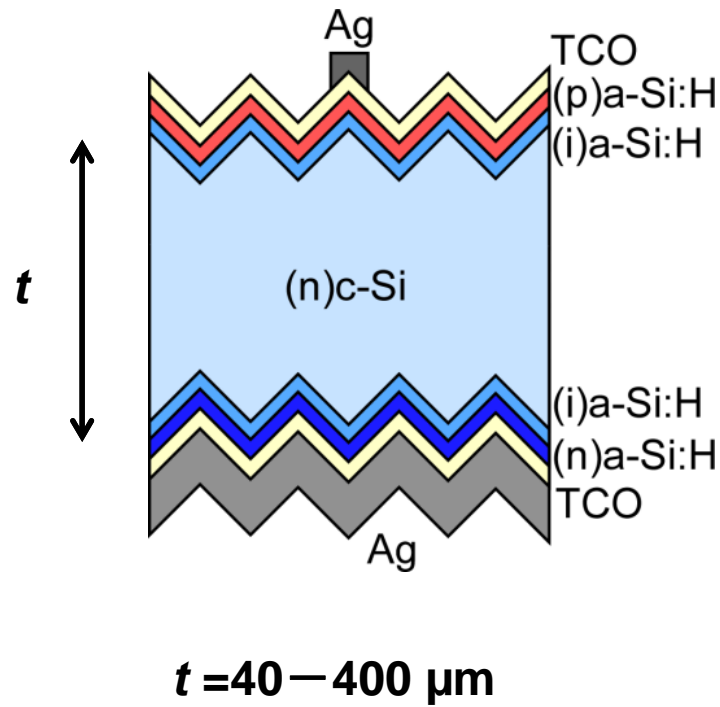
- コスト削減
 - ウェーハコスト: ~30%
 - ウェーハの薄型化 & カーフロス削減
- 新しいアプリケーション
 - 軽くて曲がる
 - モビリティ, BIPV, etc.
- さらなる利点
 - 低品位ウェーハでも性能維持

Module cost breakdown



モビリティ
建物
道路 etc.

セル特性のウェーハ厚さ依存性



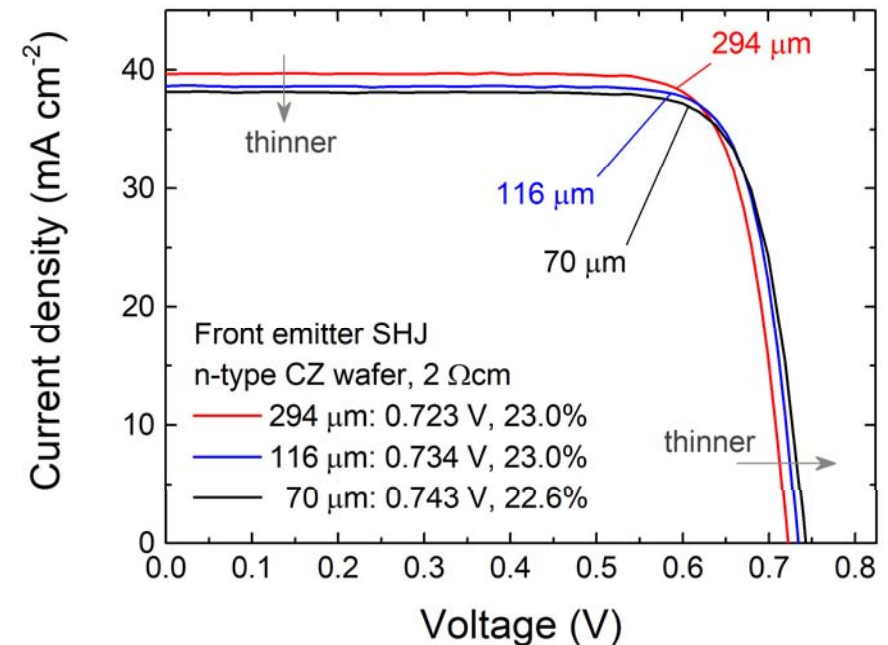
H. Sai *et al.*, Prog. Photovolt.: Res. Appl., **27**, 1061 (2019).

厚さの異なるセルの特性

- 薄型化による V_{oc} のゲイン
- V_{oc} と J_{sc} のトレードオフ

w (μm)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
70	38.2	0.743	0.798	22.6
116	38.6	0.734	0.811	23.0
294	39.7	0.723	0.802	23.0

$A = 4 \text{ cm}^2$, with AR film



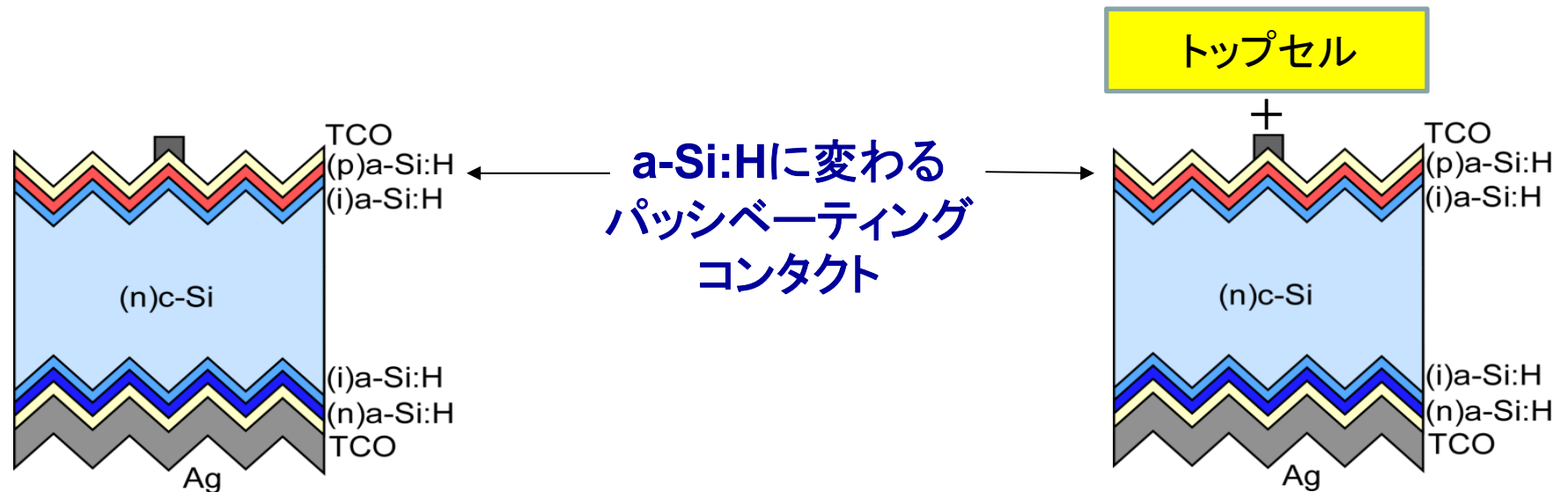
新規パッシベーションコンタクト

ヘテロ接合シングルセル

- ☺ 実用化された技術
- ☹ 窓層の光吸収損失が発電効率を制限
- ☹ 設備コスト(CVD)

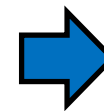
タンデム化

- ☺ 高効率ボトムセル
- ☹ a-Si:Hと異種材料との接合
(例:トンネル逆接合形成が困難)



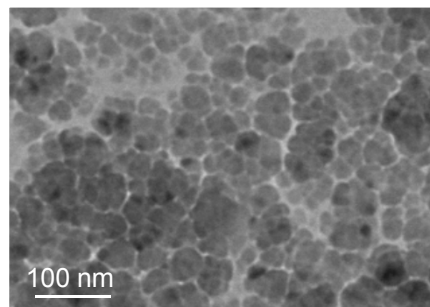
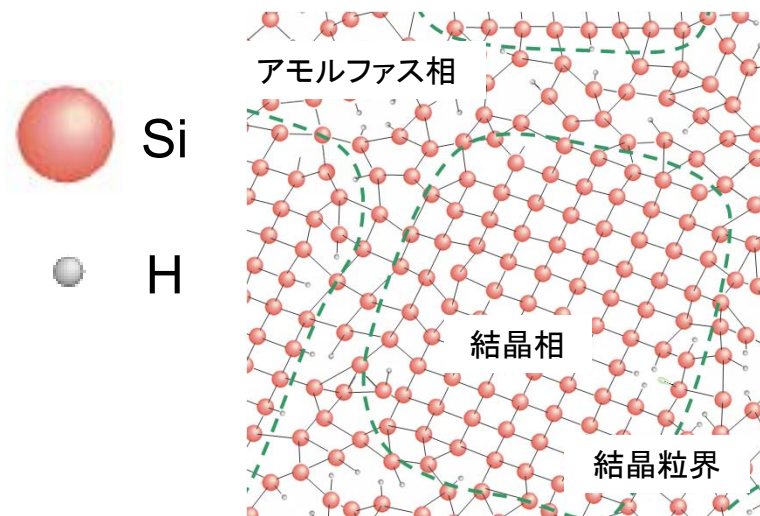
■ 研究のねらい

従来のa-Si:Hに比べ、低コストかつ透明性に優れたキャリア(正孔)選択性パッシベーションコンタクトを開発する。

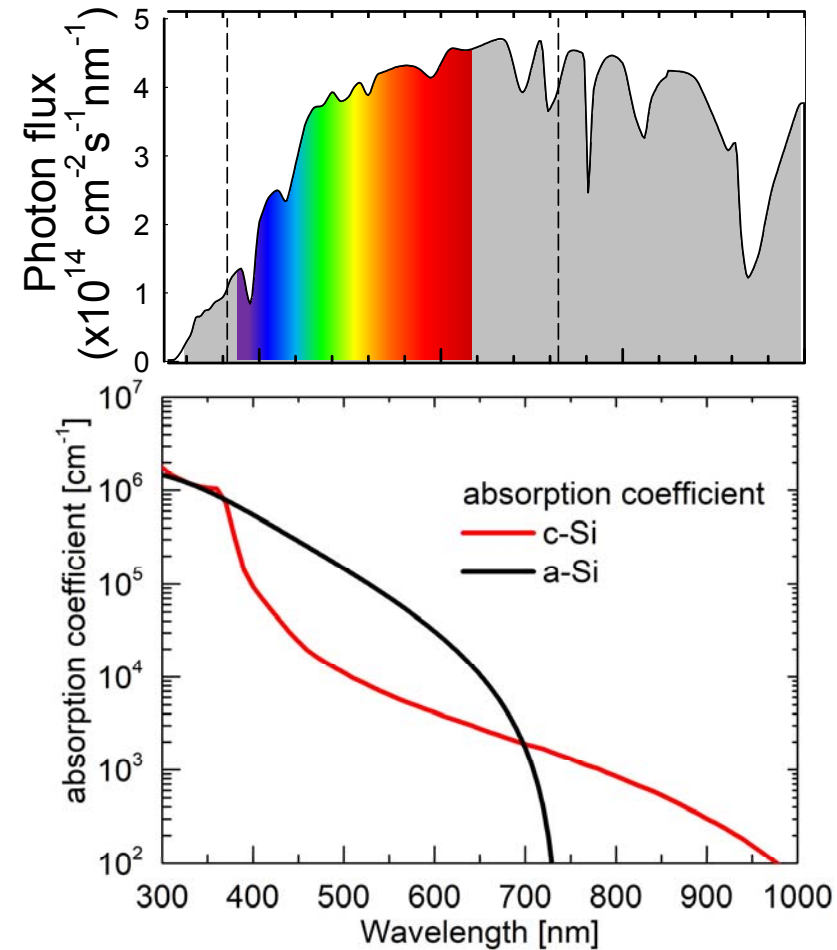


- ① ナノ結晶Si (nc-Si:H)
- ② 非Si材料 (TiO_x)

① ナノ結晶Si(nc-Si:H)



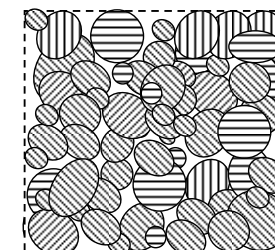
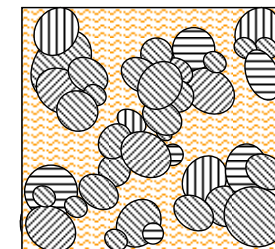
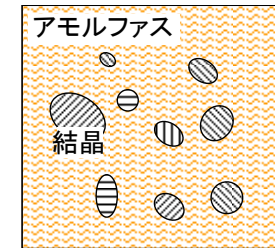
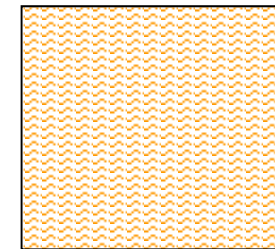
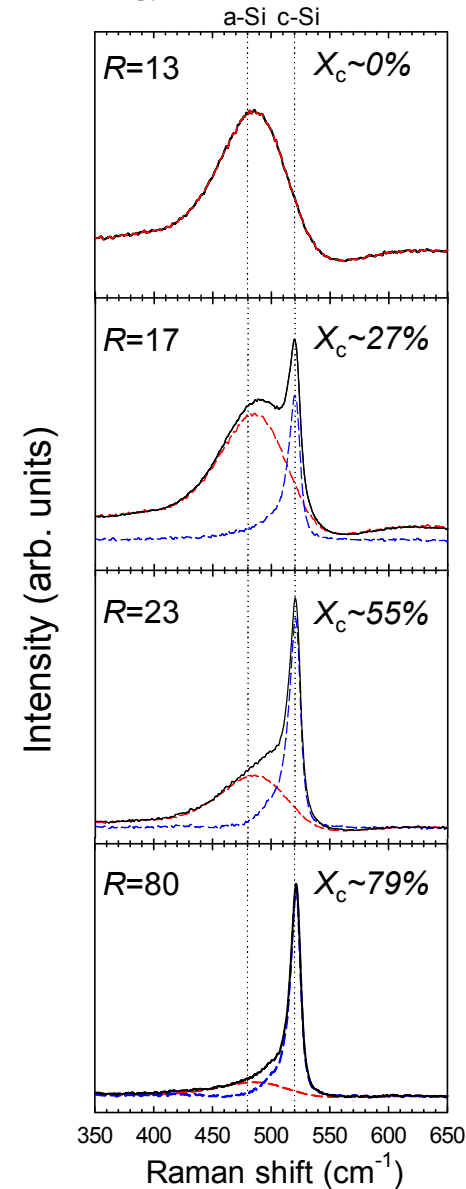
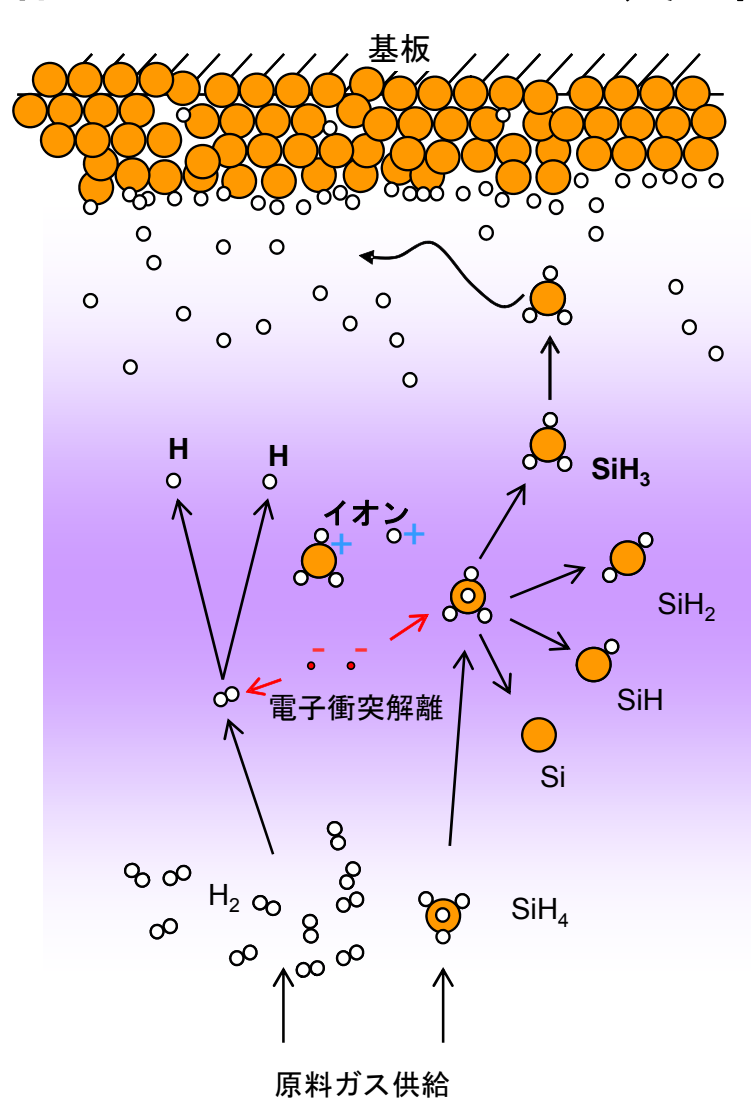
※厚さ約2 μm のnc-Si:H



- 結晶シリコンとアモルファスシリコンが混在した複合材料
- a-Si:H (p)をnc-Si:H (p)に置換することで、400–700 nmの波長領域で寄生吸収ロスを低減できることが期待される。

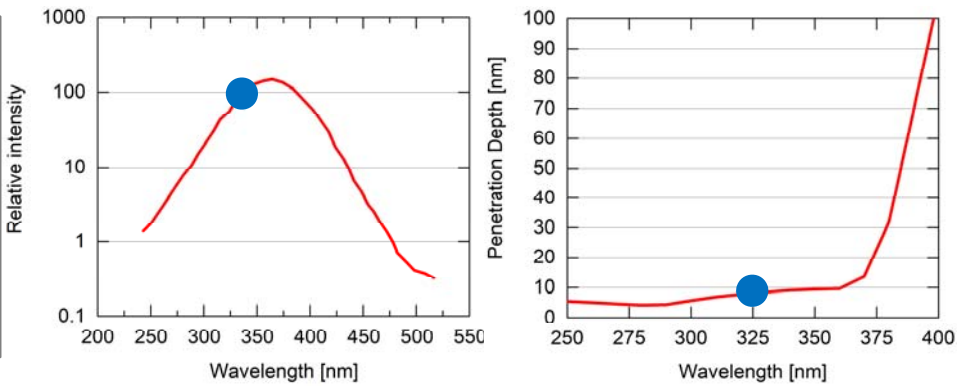
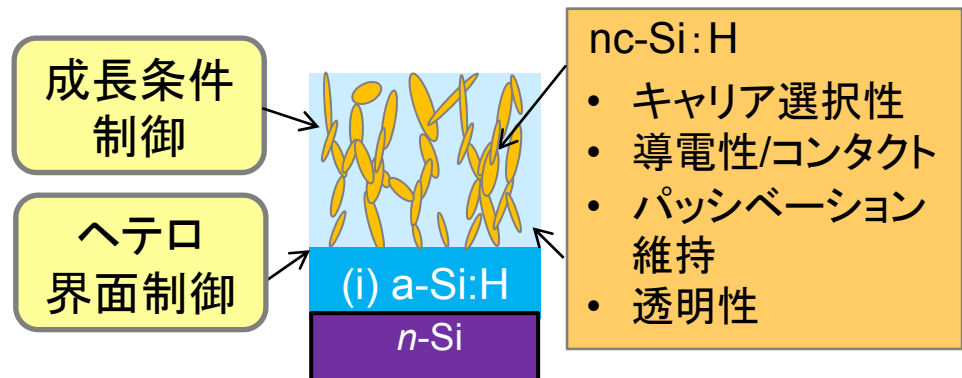
L. Mazzarella *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1532958 (2017). A. N. Fioretti *et al.*, *IEEE J. Photovolt.*, **9**, 1158 (2019).

ナノ結晶Si(nc-Si:H)の作製と構造遷移



例: 水素希釈比

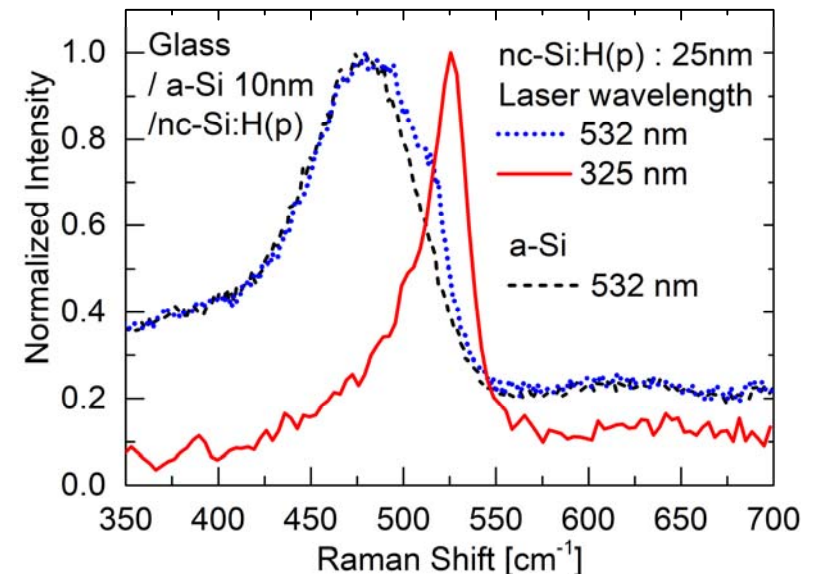
紫外光 (UV) ラマン分光を用いた極薄nc-Si:Hの結晶性評価



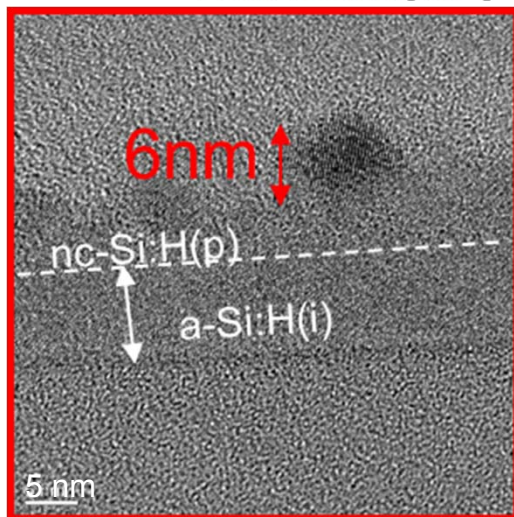
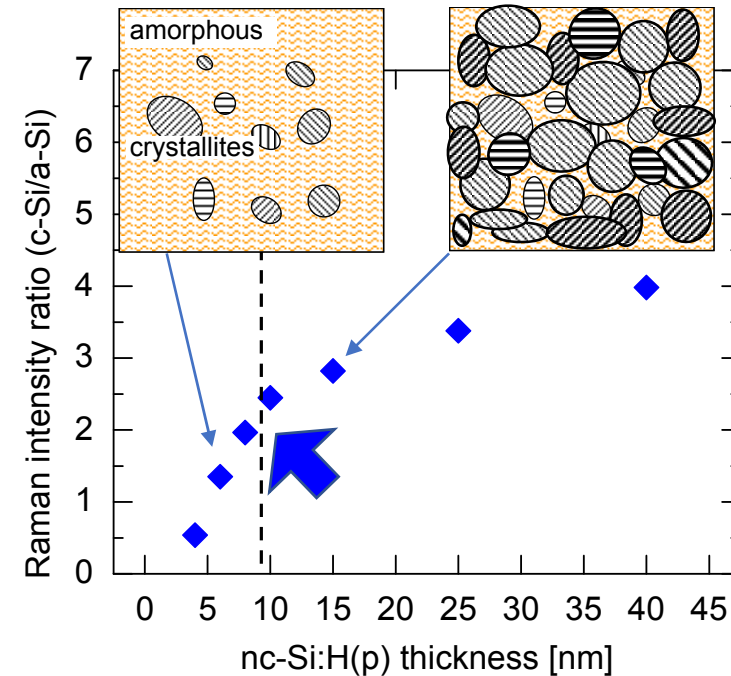
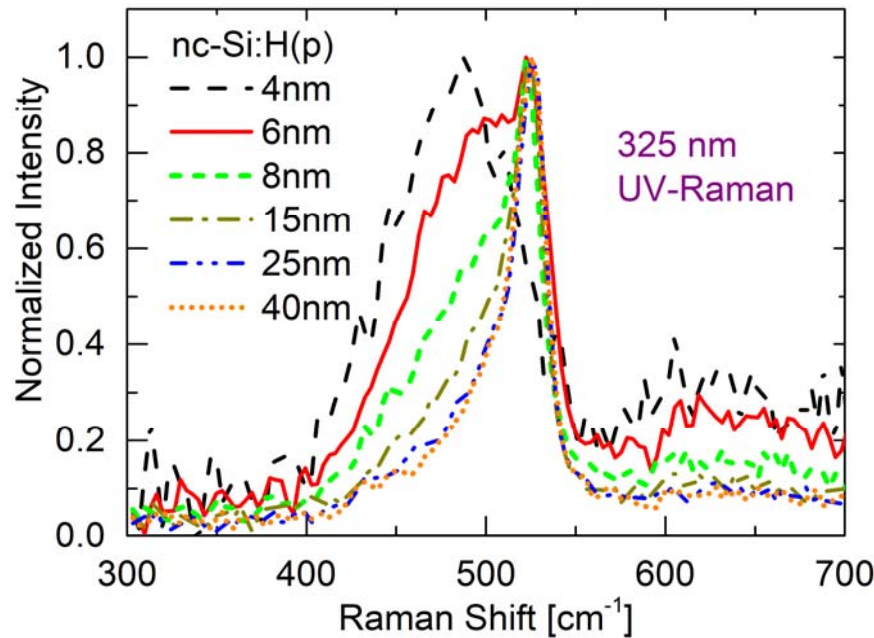
S. Yoshikawa, BUNSEKI KAGAKU 60, 533 (2011).

a-Si:H(i)上に極薄(数nm)のnc-Si:Hを成長する技術と簡便な結晶性評価手法が必要

- UV-Raman (325 nm laser) → 数nmの薄膜nc-Si:Hを評価可能 (c-Si中の侵入長: ~4 nm)

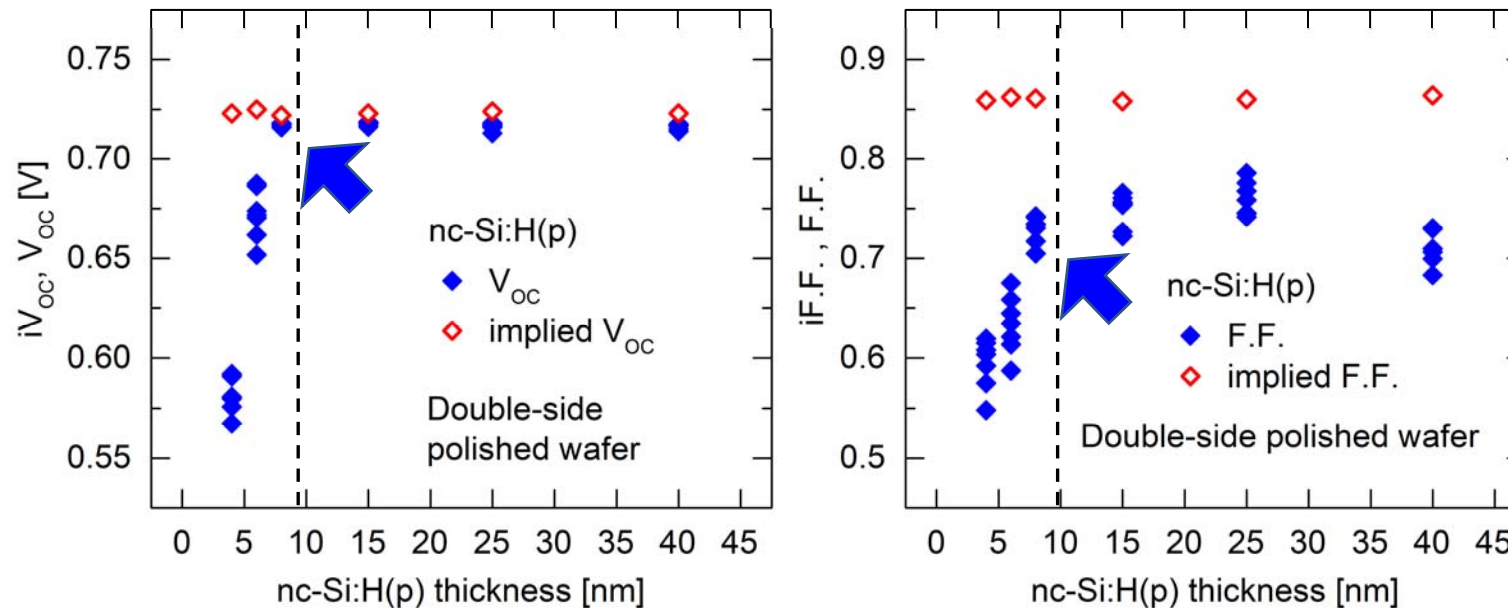


紫外光 (UV) ラマン分光を用いた極薄nc-Si:H(p)の結晶性評価



- UV-Ramanを用いることで膜厚4 nmのnc-Si:Hの結晶性評価が可能
- 結晶性 (I_c/I_a) は膜厚10 nmまで膜厚増加とともに強くなり、その後は緩やかに増加
→ t~10 nm: 結晶相が表面を被覆する膜厚を示唆

V_{oc} 、FFのnc-Si:H(p)層膜厚依存性(フラット基板)

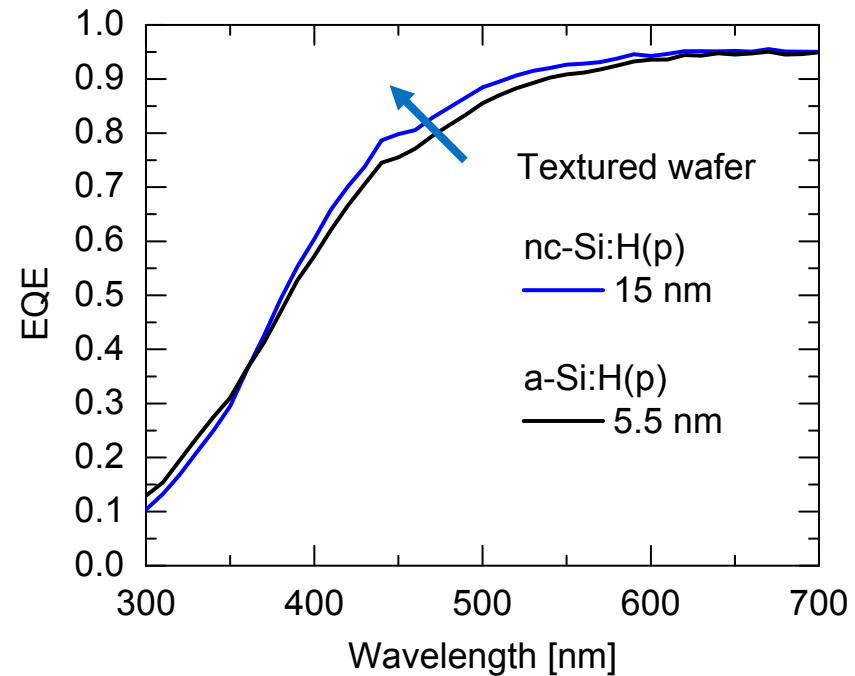
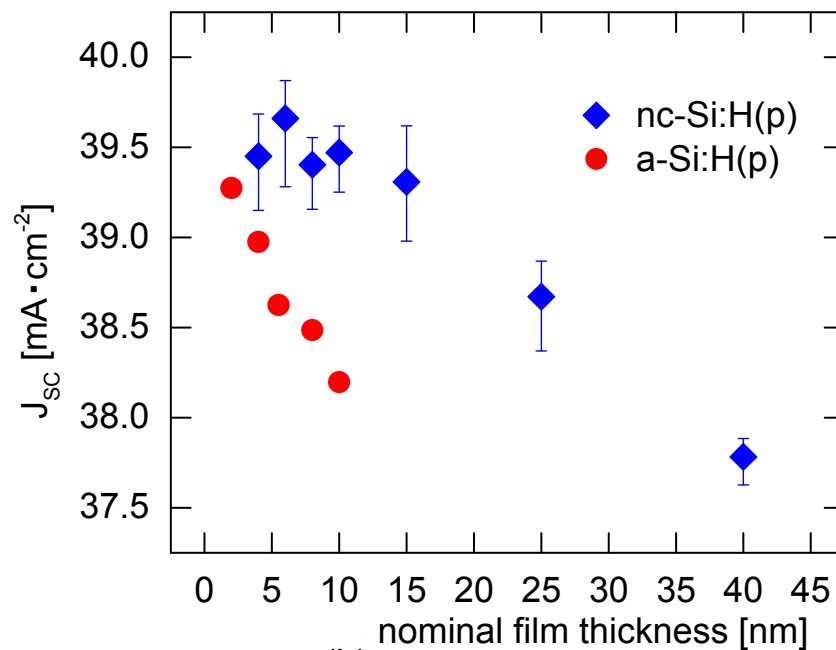


■ iV_{oc} と iFF は高い水準で変化なし
 → パッシベーションは維持されている。

■ $t \sim 10$ nm 付近で V_{oc} とFFが飽和する傾向
 → 構造解析とセル特性の関係から、nc-Si:Hの結晶相の表面被覆性がキャリア選択性・コンタクト性能を支配することを示唆

■ $t < 10$ nmで十分な結晶性を実現するnc-Si:Hの成長制御が今後の課題

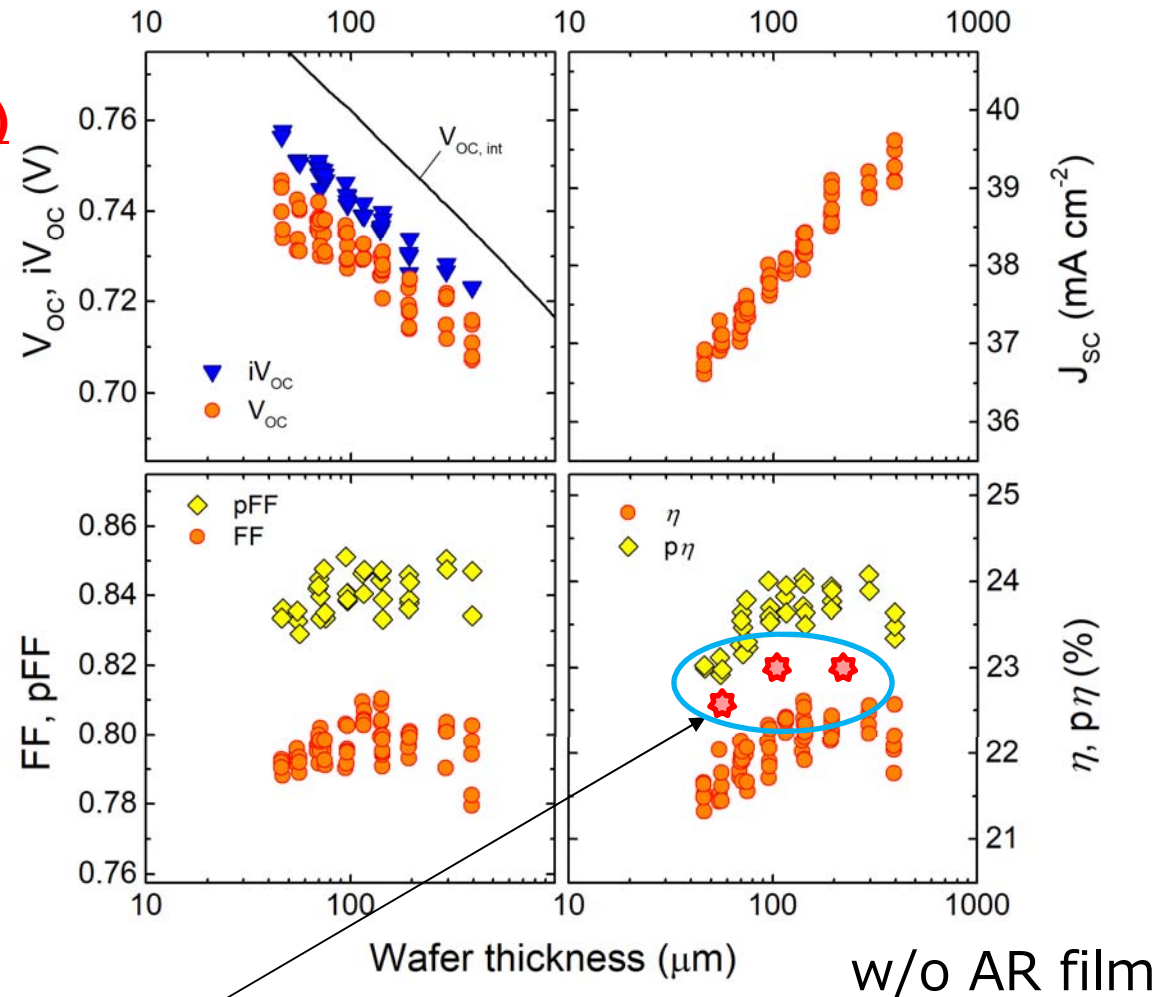
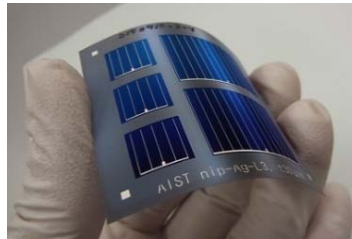
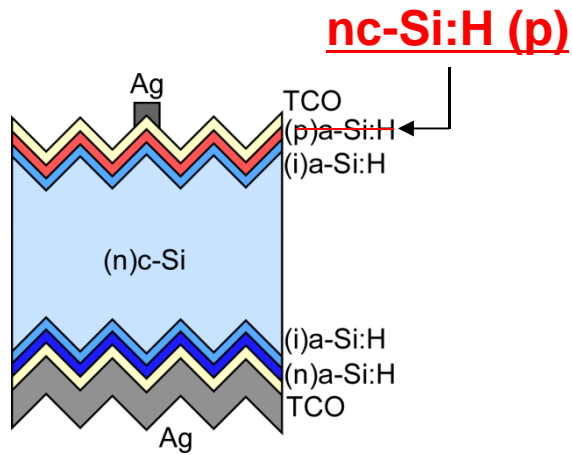
J_{sc} 、EQEのnc-Si:H(p)層膜厚依存性(テクスチャ基板)



	Thickness (nm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Eff. (%)
a-Si:H (p)	5	38.87	0.722	0.801	22.5
nc-Si:H (p)	15	39.43	0.729	0.804	23.1

A = 4 cm², w/o AR film

セル特性のウェーハ厚さ依存性



a-Si:H (p) をnc-Si:H (p)に置き換えることにより、
 どの膜厚でも高い変換効率が得られることを確認

②金属酸化物系

特長

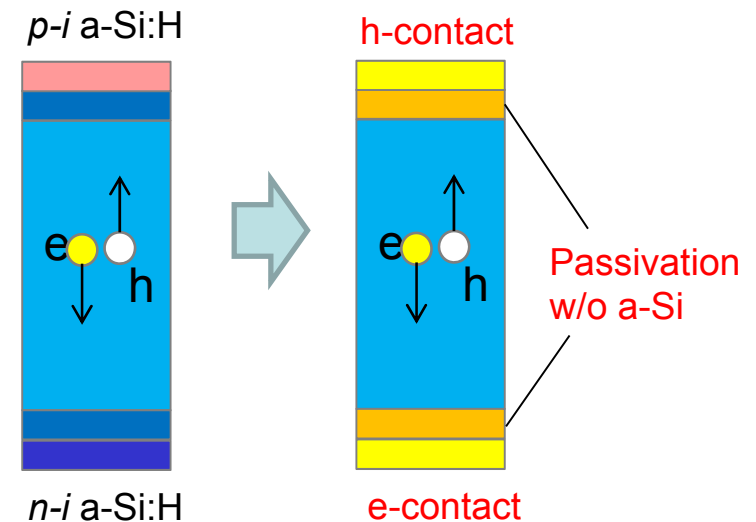
- 高い透明性（バンドギャップ大）
- 材料自由度（様々な仕事関数の異なる材料）
- 安価な物理蒸着(PVD)でも製膜可能

先行研究

- 正孔 – MoO_x , WO_x , VO_x , PEDOT:PSS, etc.
- 電子 – TiO_x , LiF, etc.

課題

- 界面効果が大きいの → メカニズム検証不十分
- キャリア選択性とパッシベーションの両立
→ a-Si:H等のバッファ層を用いるとコストアップに
- 導電性や熱的安定性に乏しい（緻密な制御）



TiO_xに関するこれまでの経緯

- **TiO_x (TiO₂) を電子コンタクト**に適用したc-Siセルで η=22.1% (豪 ANU)

X. Yang *et al.*, Prog. Photovolt.: Res. Appl., **25**, 896 (2017).

- III-V・ペロブスカイト太陽電池でも**電子コンタクト**として活用

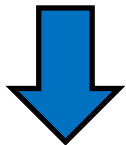
e.g. X. Yin *et al.*, ACS Photonics, **1**, 1245 (2014).

- 電子選択性の起源は非対称なバンドオフセット

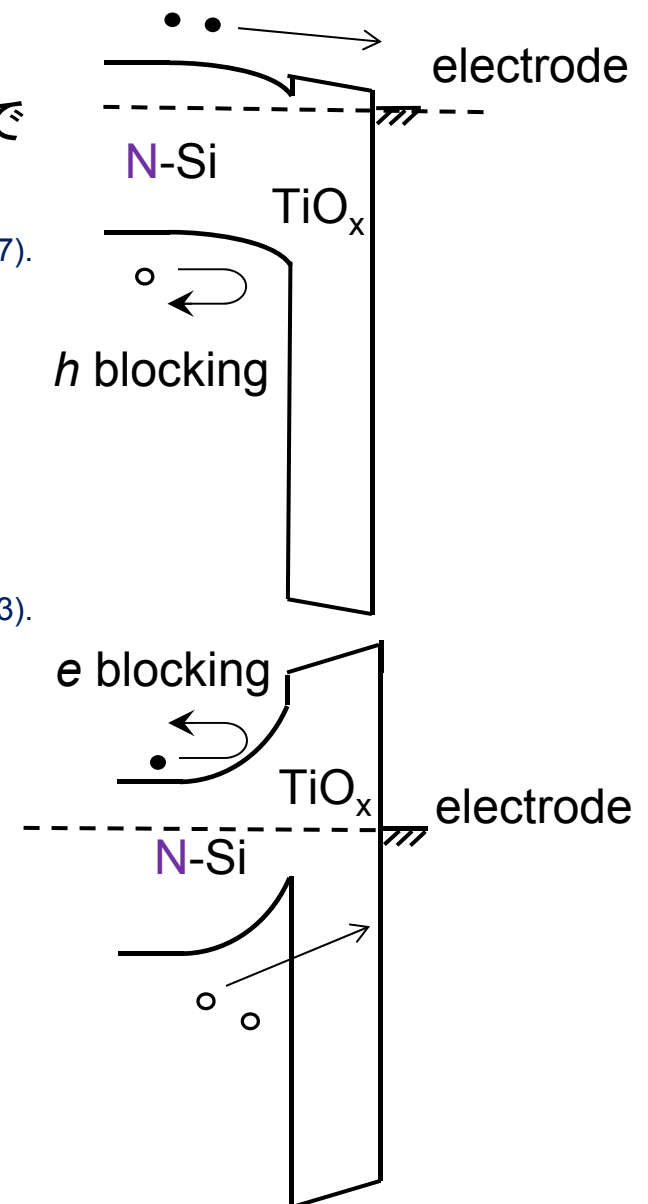
S. Avasthi *et al.*, Appl. Phys. Lett., **102**, 203901 (2013).

- しかし、TiO_x製膜条件等によってはc-Si中に誘起するバンドベンディングが反転し、**正孔コンタクト**としても機能する現象を発見した。

T. Matsui *et al.*, Energy Procedia **124**, 628 (2017).



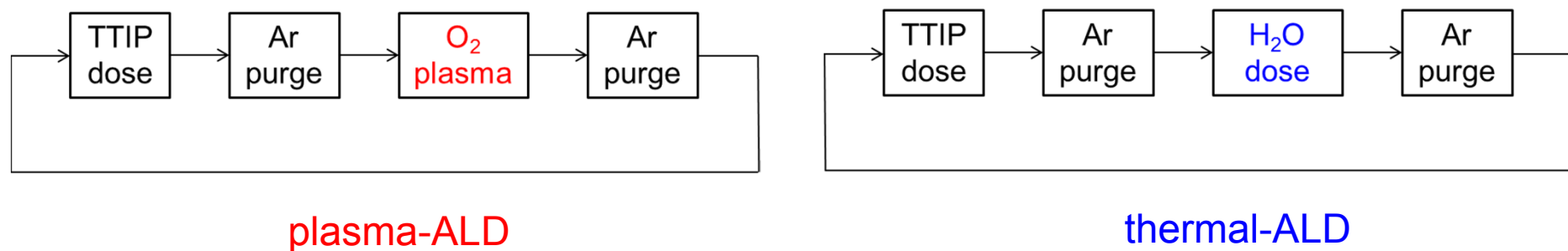
TiO_xが正孔選択性パッシベーションコンタクトとして機能することをセルで実証する



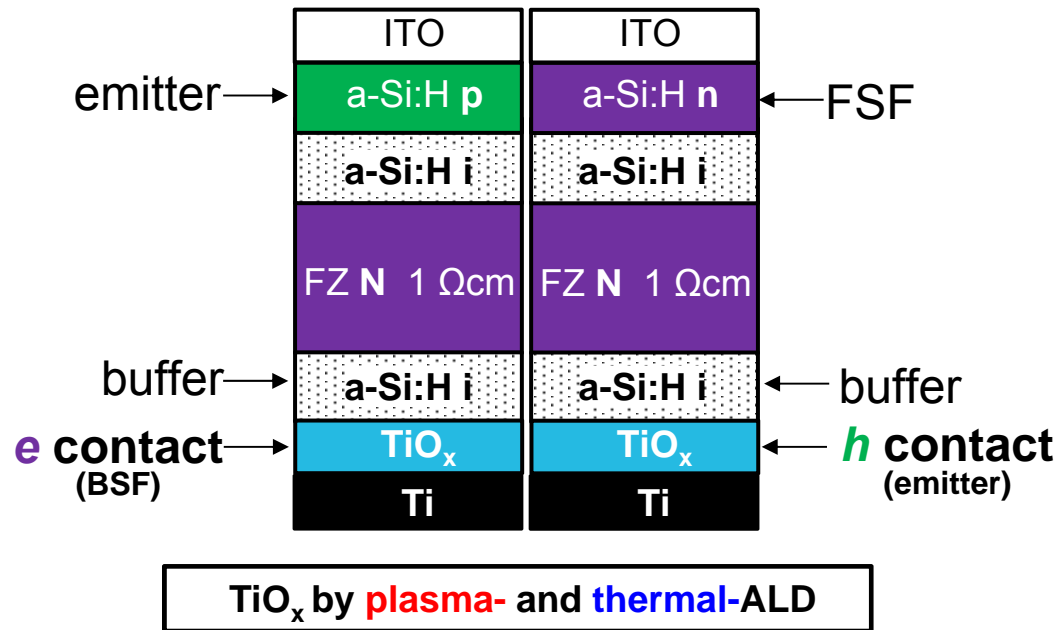
TiO_x製膜プロセス

原子層堆積法 (atomic layer deposition: ALD)

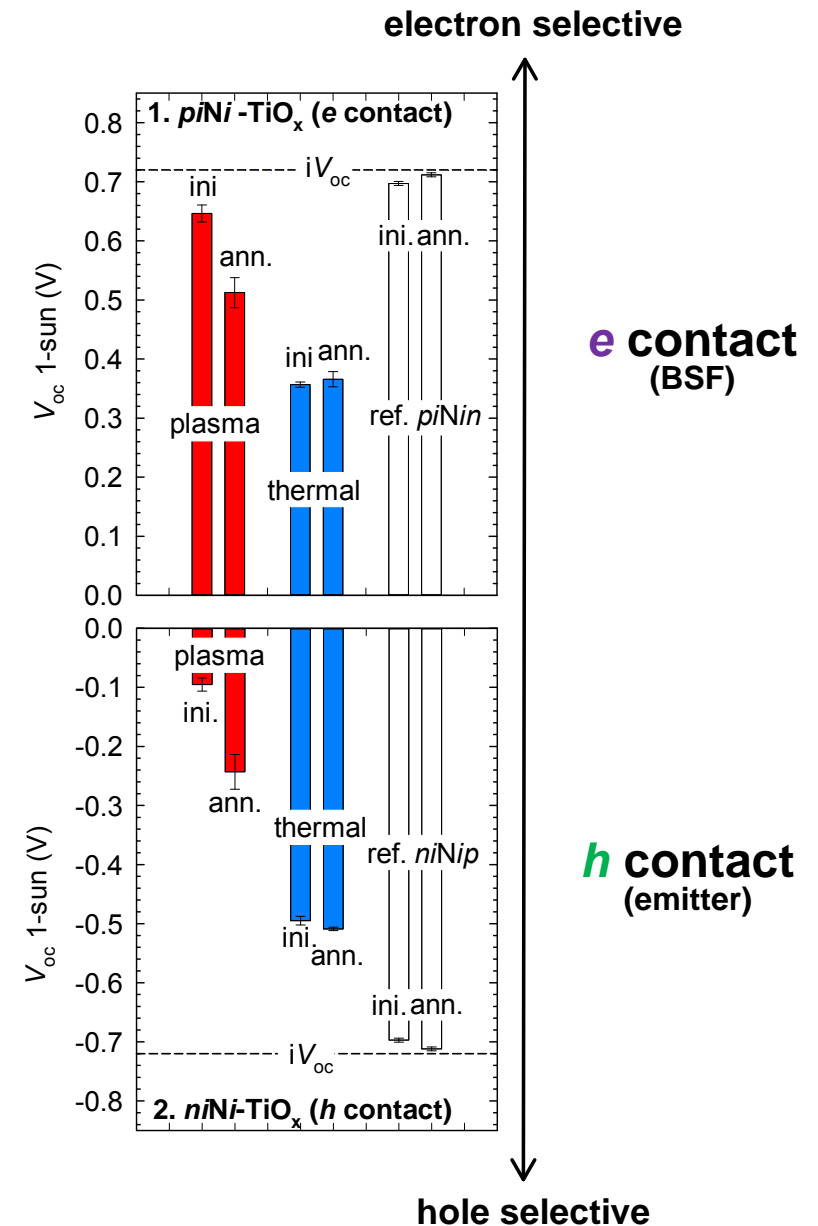
- Ti前駆体: **TTIP** (Titanium tetraisopropoxide)
- 酸化過程: **plasma** (O₂) or **thermal** (H₂O)
- 製膜速度: 0.035-0.045 nm/cycle
- パージ時間 t_{purge} : **thermal** (30 s) >> **plasma** (2 s)
- 光学的特性: **plasma**: $n=2.40$, **thermal**: $n=2.32$ @ $\lambda=632$ nm



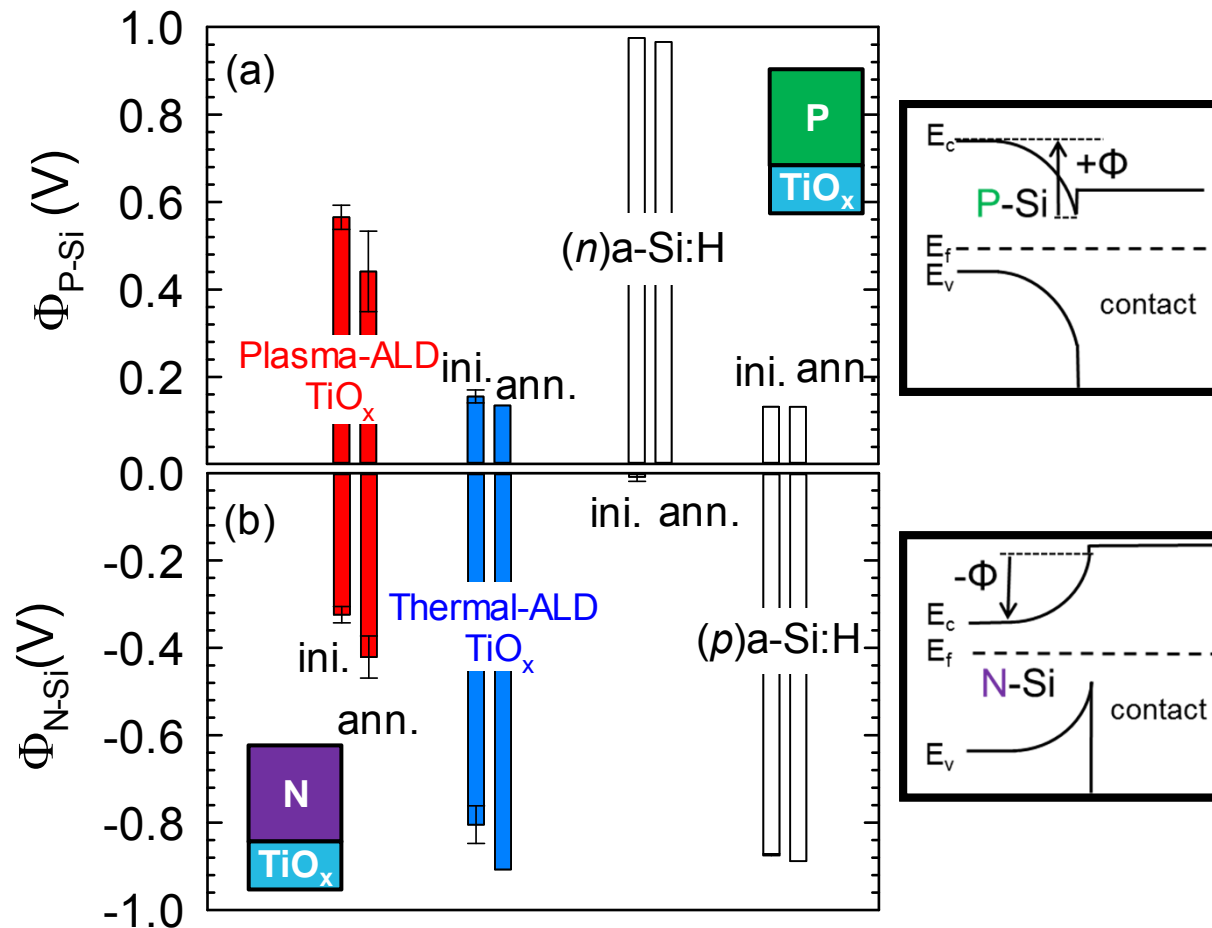
Suns- V_{oc} 評価



- V_{oc} (1-sun): キャリア選択性の指標
- Plasma-ALD TiO_x : 電子選択性
- Thermal-ALD TiO_x : 正孔選択性
- ポストアニールにより電子選択性は減少し正孔選択性が増加する傾向



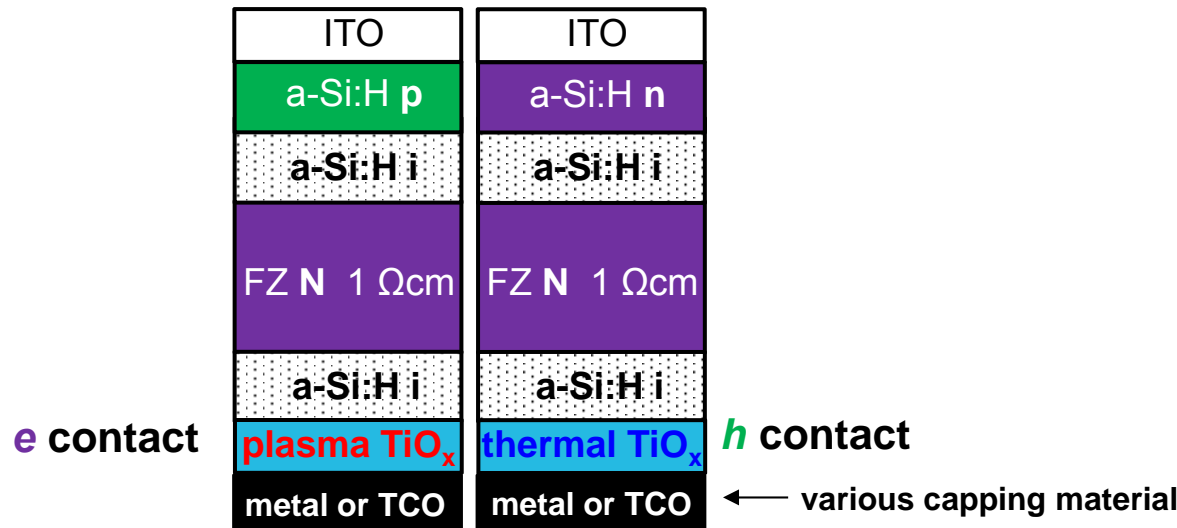
Surface photovoltage (SPV) 評価



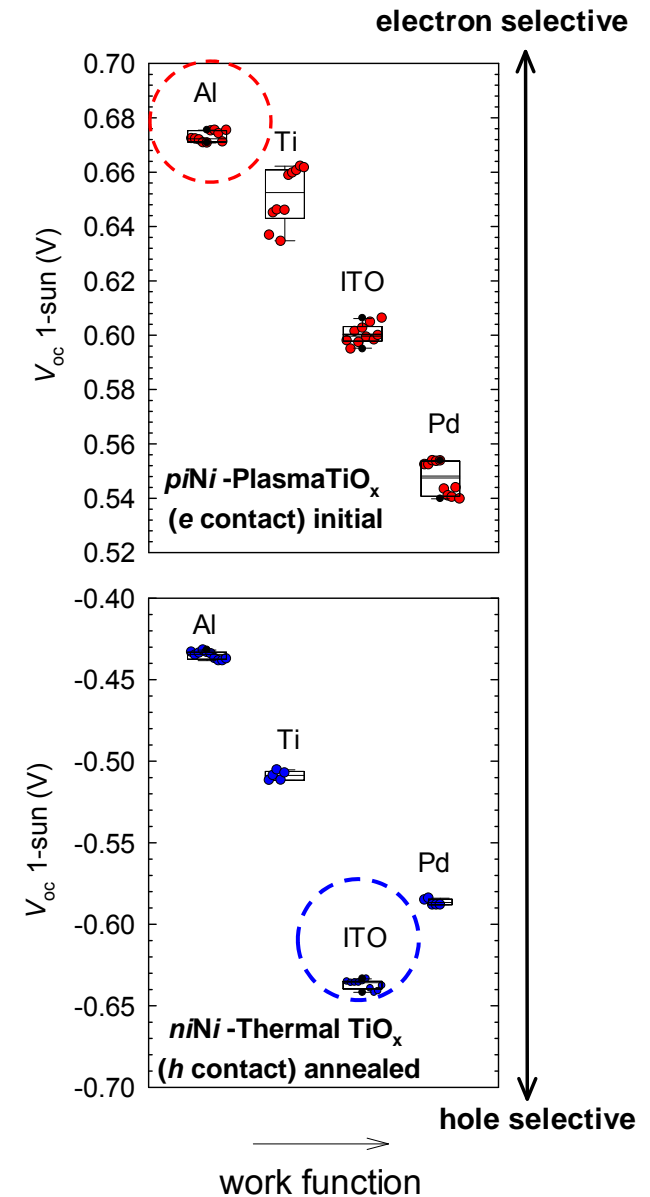
- ALD プロセスによって正反対のバンドベンディングを誘起
- thermal-ALD TiO_x は負の固定電荷の存在を示唆

T. Matsui et al., Energy Procedia 124, 628 (2017).

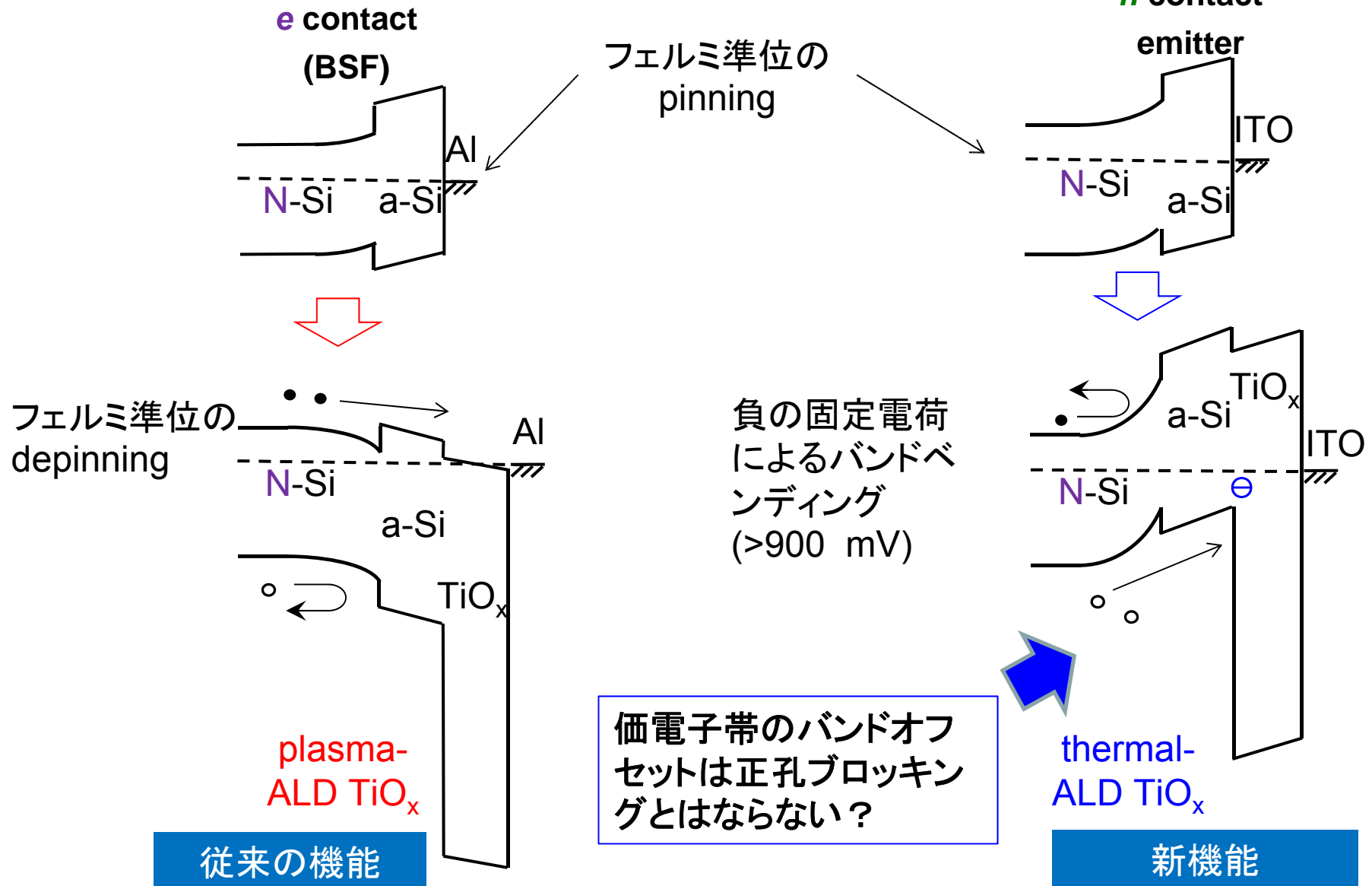
キャップ層材料依存性



- TiO_x のキャリア選択性は TiO_x の上に形成するキャップ層の仕事関数に大きく影響を受ける。
(Al: 4.2 eV, Ti: 4.3 eV, ITO: 4.8 eV, Pd: 5.4 eV)
- キャリアの選択性は電子選択性 ($V_{oc} \sim 680 \text{ mV}$) から正孔選択性 ($V_{oc} \sim 650 \text{ mV}$) まで制御可能

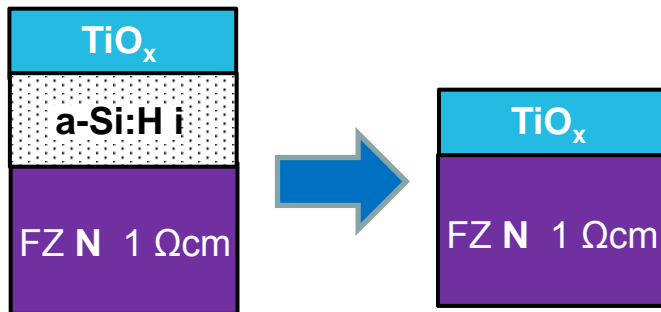


バンドダイアグラム



ALD-TiO_xのパッシベーション性能

TiO_xを結晶Siに直接形成

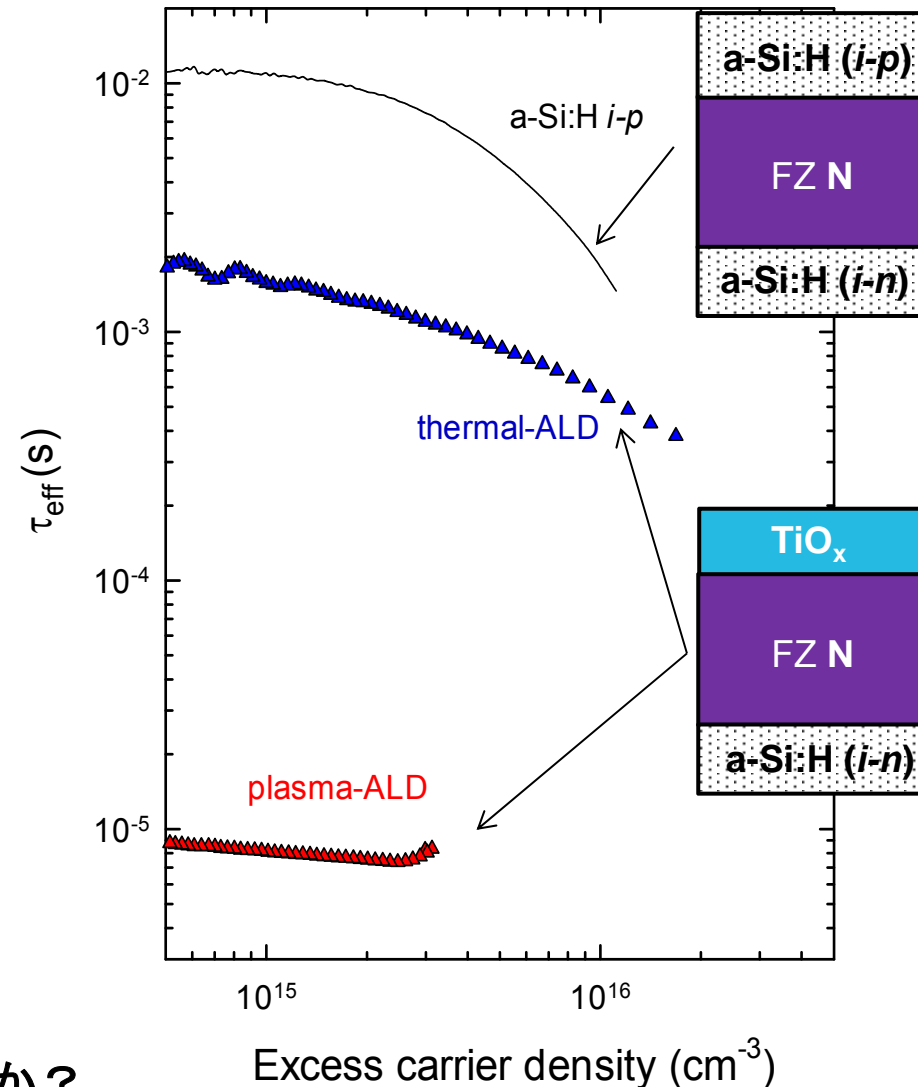


パッシベーション性能

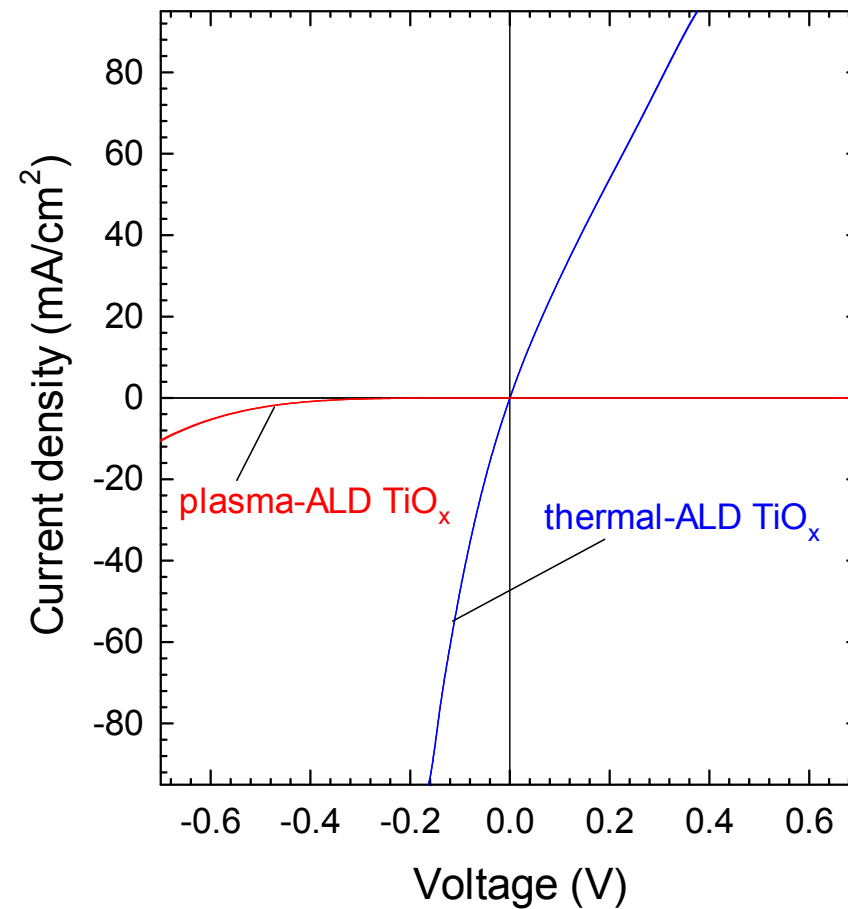
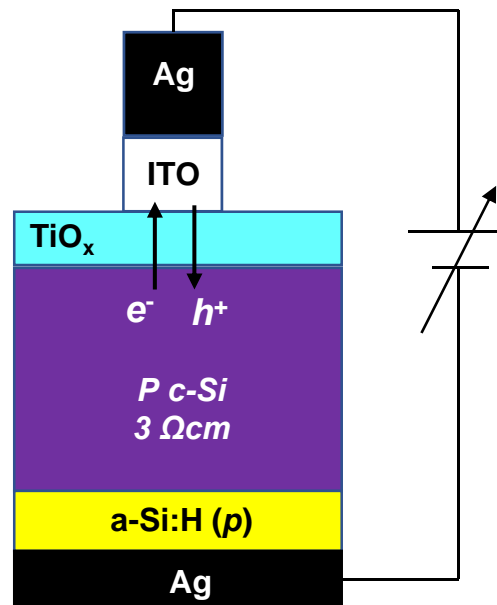
thermal-ALD >> plasma-ALD

a-Si:H等のバッファ層を用いない場合は thermal-ALD TiO_x(正孔選択性)が有望

本当にSiから正孔を取り出す機能があるのか？



ALD-TiO_xの電気的特性(正孔輸送)

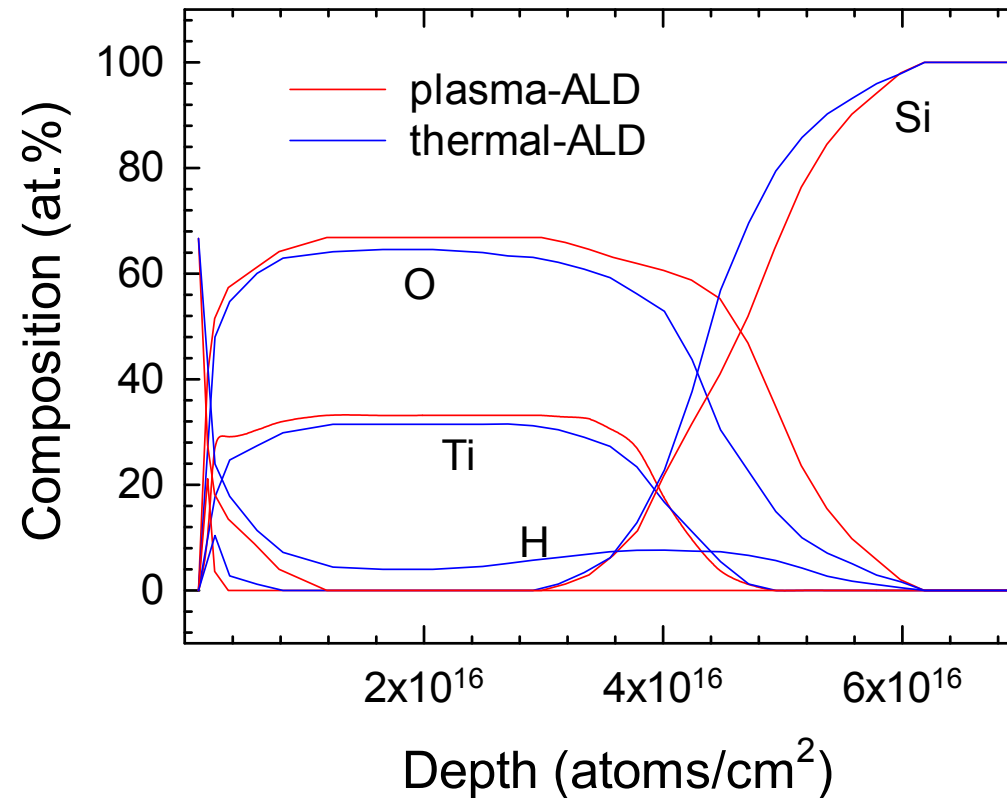


- thermal-ALD TiO_xは正孔選択性であるのに対して、plasma-ALD TiO_xは正孔をブロックするという正反対の機能(電子選択性)を簡単な電気測定から確認

RBS-ERDAによる界面組成分析

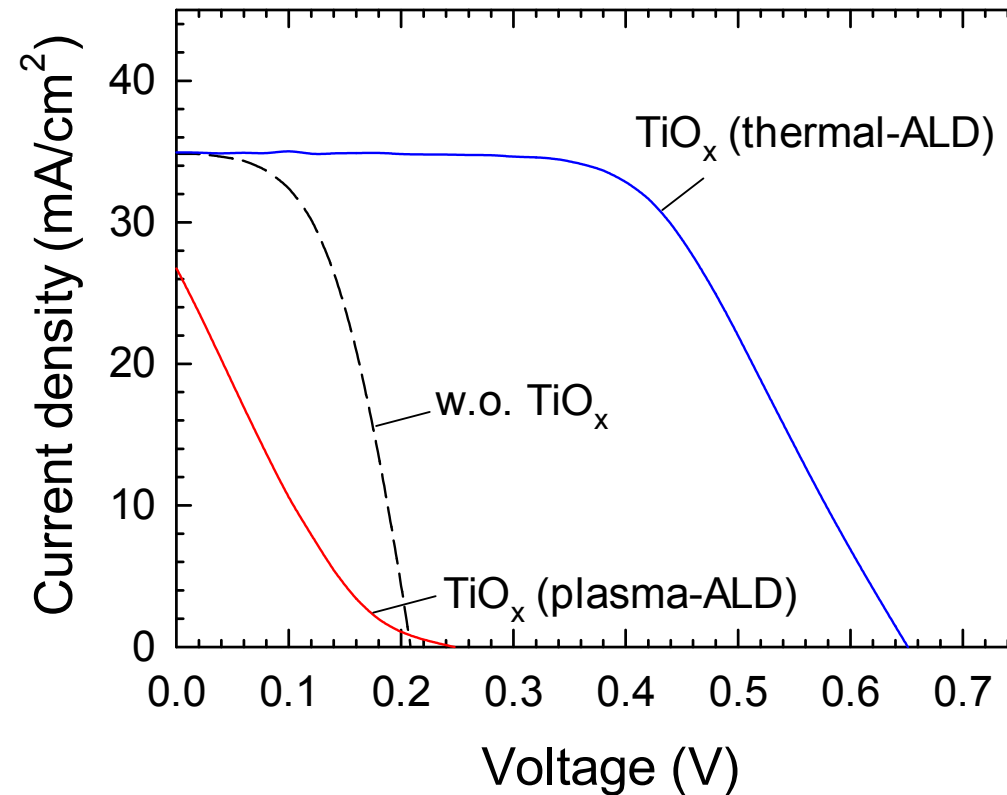
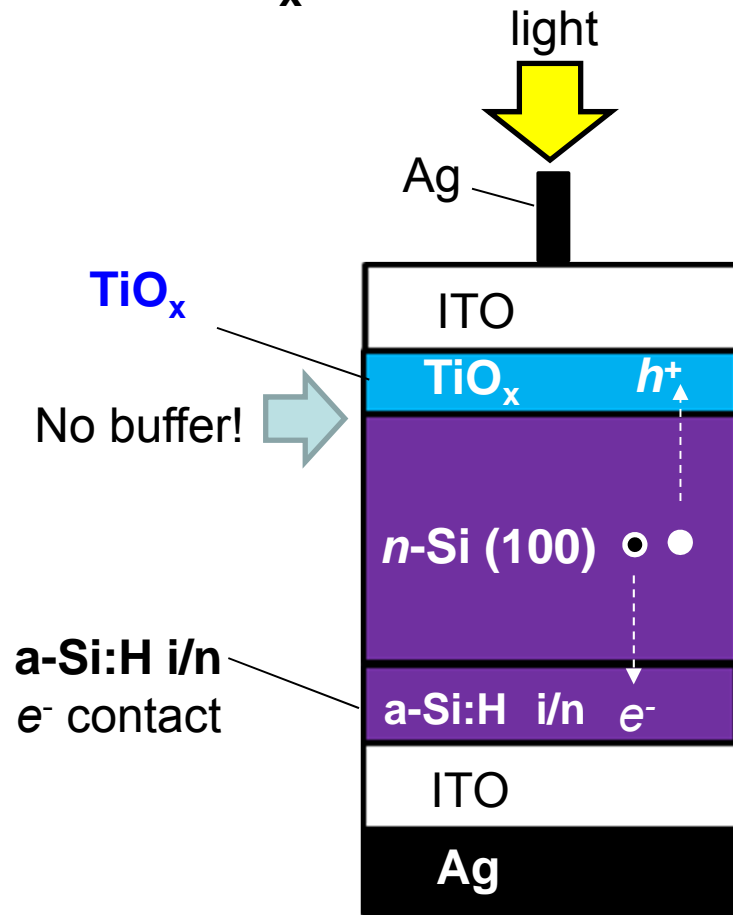


(※アニール前の評価)



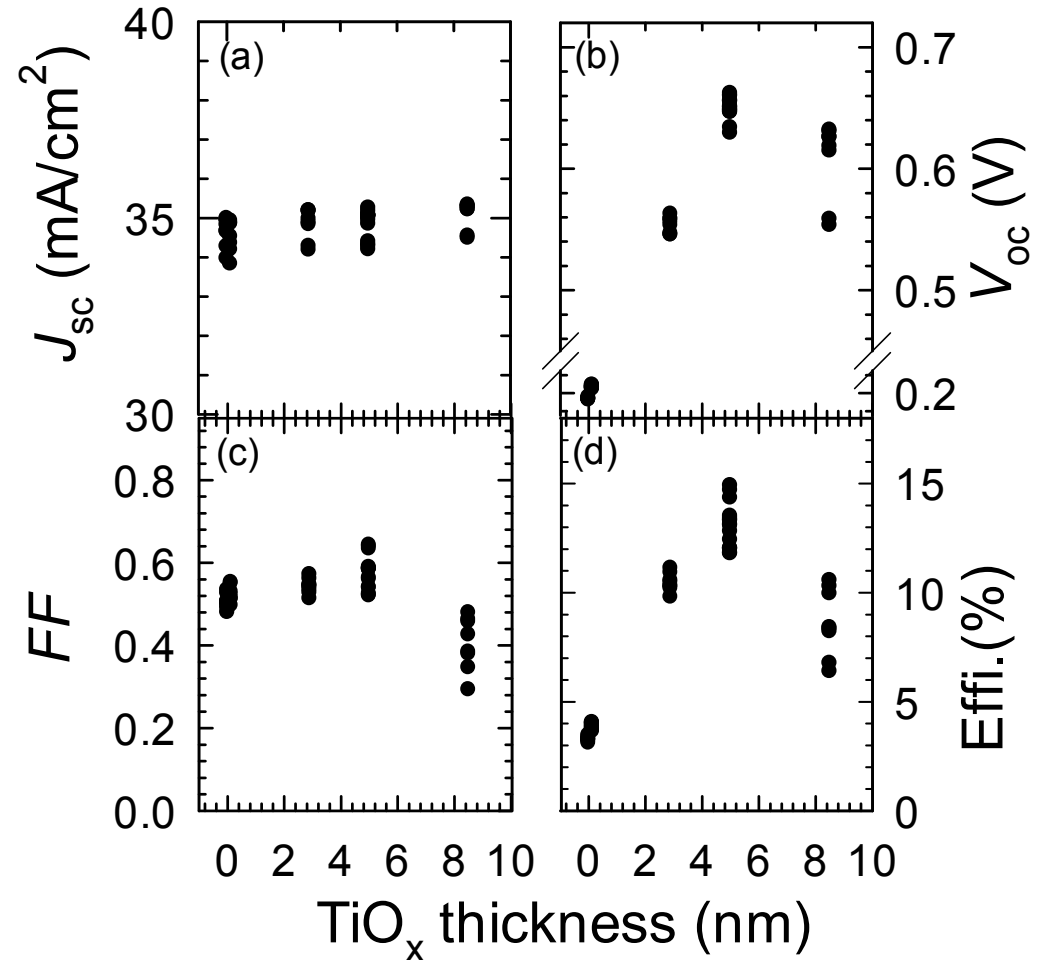
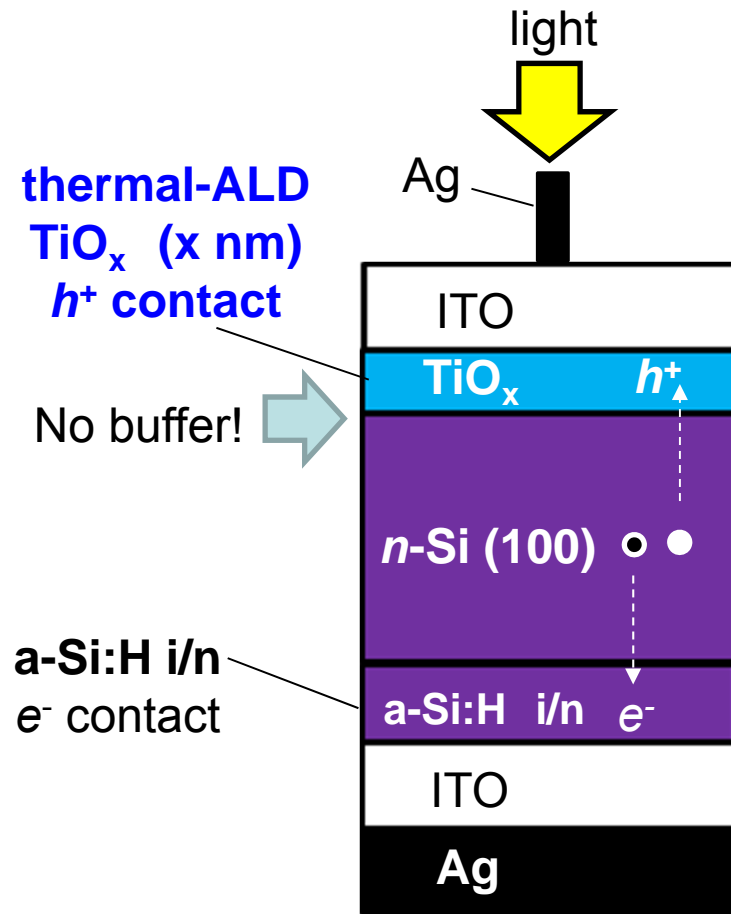
- TiO_x のバルク部のO/Ti比はALDの手法に依らずほぼ2.0
- TiO_x/Si 界面のO/Ti比に顕著な差→異なるキャリア選択性の起源？
- thermal-ALD TiO_x には水素が数原子%存在→パッシベーション

ALD-TiO_x (正孔コンタクト) のセル特性



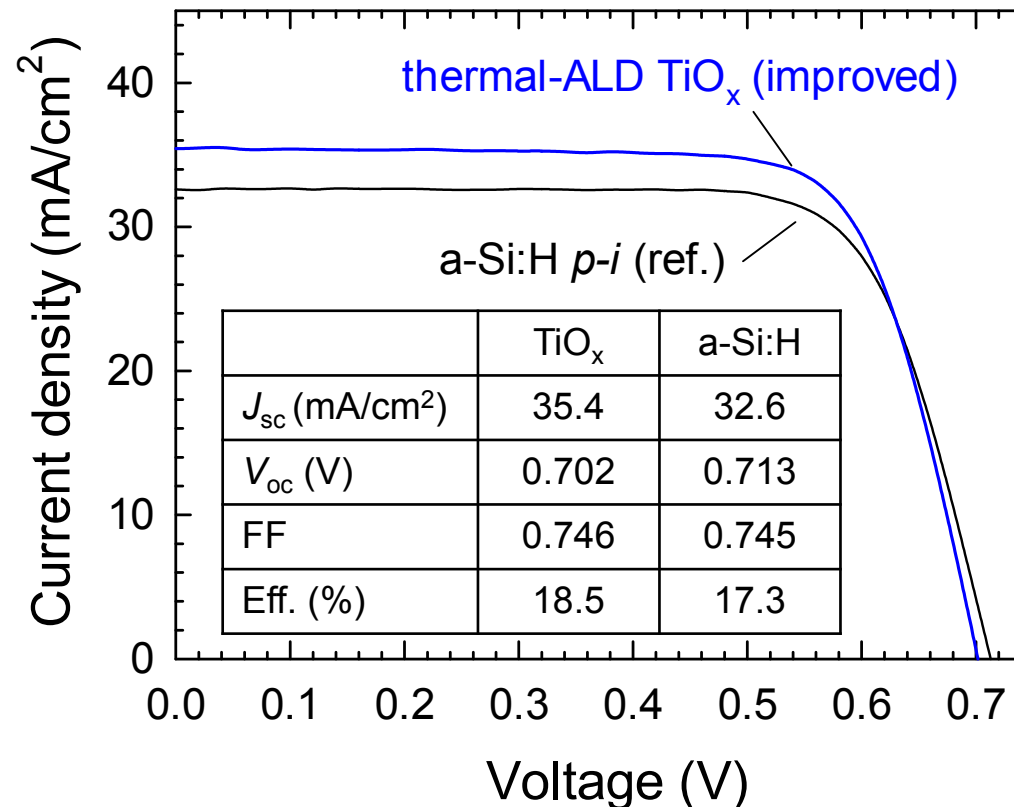
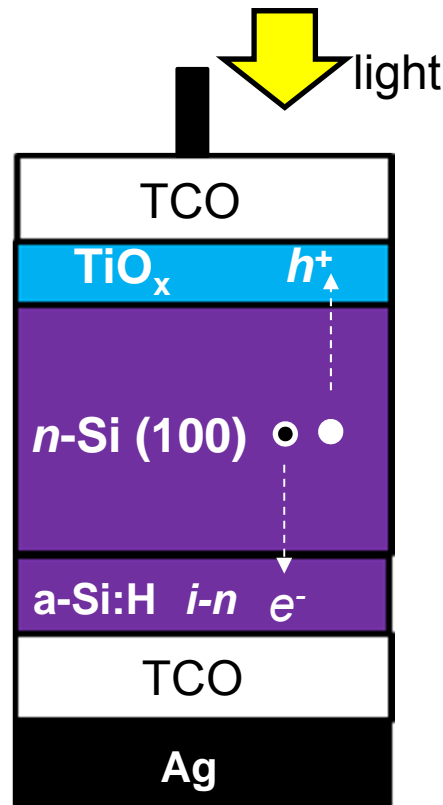
- thermal-ALD TiO_xが結晶Siの正孔コンタクトとして機能することを太陽電池で初めて実証
- FFが低いことが課題

セル特性のALD-TiO_x (正孔コンタクト) 膜厚依存性



- 数nmのTiO_xの製膜でV_{oc}が急激に増加する。
- TiO_x厚さ5 nmで最も高い性能が得られた。

ALD-TiO_x (正孔コンタクト) のセル特性



- ALD条件の最適化等により従来のSHJセルに匹敵する性能を実証した (V_{oc}=700 mV)。
- TiO_xの光学的透明性に由来してSHJよりも高いJ_{sc}が得られた。
(※ただしフラット基板でのa-Si:H膜厚は最適化されていないため、比較には注意が必要)

各種パッシベーションコンタクトの性能比較

項目	量産型 a-Si:H	① nc-Si:H	② TiO _x
光透過性	×	○	◎
表面パッシベーション	◎	◎	○
キャリア選択性	◎	◎	△
導電性/コンタクト抵抗	△	◎	△
コスト	○	△	◎ (ポテンシャル)

<検討課題>

- nc-Si:H: 高速製膜、 $t < 10$ nmでの結晶性(結晶相の表面被覆性)改善
- TiO_x: 更なる特性改善、テクスチャ基板での高性能セル実証、ALD以外の製膜手法

まとめ

- SHJセルの研究開発では、ウェーハの薄型化による高 V_{oc} 化を実証し、薄型セルでも比較的高い発電効率を得た(e.g. $\eta > 22\%$ @55 ミクロン)。
- SHJセルのa-Si:H(p) 正孔コンタクト層をnc-Si:H(p) に置き換えることで J_{sc} の改善(+1.4%)を得た。パッシベーション性能も向上したため、 V_{oc} 、FFも微増し、従来のSHJセルよりも高い効率23.1%(ARコート無し)を得た。
- ALDで製膜した TiO_x が製膜条件やキャップ層の選択により電子選択性から正孔選択性まで制御できることを見出した。
- thermal-ALD TiO_x が正孔選択性を示すという新しい機能(従来のバンドオフセットモデルでは説明できない正反対の現象)を太陽電池デバイスで実証するとともに、従来のSHJセルに匹敵する発電性能(フラット基板)を得た。

謝辞

本研究の一部はNEDO委託事業のもと実施した。
薄型SHJセルの研究開発ではコマツNTC(株)、nc-Si:Hの
研究開発ではパナソニック(株)と連携して実施した。

研究協力:

奥登志喜、佐藤芳樹、田辺まゆみ(産総研 先進プロセスチーム)

山崎将嗣 (産総研 NPF)

