

次世代太陽電池創製に向けたマルチスケールシリコン系結晶

Multiscale silicon-based materials for advanced solar cells

宇佐美 徳隆、太野垣 健\*、星 裕介、高橋 勲、Supawan Joonwichien

Noritaka Usami, Takeshi Tayagaki\*, Yusuke Hoshi, Isao Takahashi, Supawan Joonwichien

名古屋大学大学院工学研究科、京都大学化学研究所\*

Graduate School of Engineering, Nagoya University, \*Institute for Chemical Research, Kyoto University

〒464-8603 名古屋市千種区不老町、〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

Furo-cho, Chikusa-ku, 464-8603, Nagoya, Japan, \*Uji, Kyoto 611-0011, Japan

usa@numse.nagoya-u.ac.jp

我々は、シリコンをベースとして、マルチスケールの結晶成長や構造制御の学理探求を基軸とした基礎研究と、高品質結晶成長技術開発・太陽電池作製などの応用研究を併行して推進し、次世代太陽電池創製に向けた基盤技術の確立を目指している。本稿では、ナノ構造体を結晶シリコン太陽電池に融合したユニークな太陽電池を中心に、太陽電池用高品質シリコンインゴットの成長技術開発など、我々が進めているナノからバルクに至る多様な空間スケールの研究開発について紹介する。

## 1. ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池

### 1.1 はじめに

太陽電池の動作の素過程は、①光吸収によるキャリアの生成、②キャリアの輸送に大別できる。よって、太陽電池の高効率化にあたっては、光吸収を増大させることで多くのキャリアを生成し、生成したキャリアを高い確率で電極に輸送し発電に寄与させることが基本原理となる。

我々は、独自に考案したナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池[1]により、光とキャリアを有効利用し、結晶シリコン系太陽電池のエネルギー変換効率を極限にまで高めることを目指している。図1に、その概念図を示す。結晶シリコン太陽電池の表面近傍に、フォトリソニックナノ構造とゲルマニウム量子ドット積層構造が構造的に結合したユニークなナノ構造体を有することが特徴である。この太陽電池では、フォトリソニックナノ構造と量子ドットの相互作用により入射電磁波を表面近傍に強く局在させ光吸収を増大できる。さらに量子ドットにより吸収可能な波長域を拡大できる。Ge/Si ヘテロ界面が type-II であるという特徴により、キャリア再結合を抑制できる。これらの効果の重畳により、光とキャリアを有効利用することが可能となると考えている。

我々は、先端的低炭素化技術開発の支援の下で、①マクロレベルで均質なナノ構造体作製技術の開発、②光とナノ構造体の相互作用とキャリア輸送メカニズムの根源的解明、③ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池の高性能化の実証を研究課題に設定し、研究開発を進めている。

### 1.2 ナノ構造体作製技術

太陽電池は大面積デバイスであり、コストの観点からも簡便なプロセス技術が要請される。よって、ナノ構造体の作製にあたっては、大面積に均質に、リソグラフィを用いることなく作製することが要請される。我々は、マスクレスウェットエッチングにより、ナノ構造体を簡便に作製できる技術を考案した[1]。その原理図を図2に示す。まず Ge 量子ドット積層構造を、Si 基板上に Stranski-Krastov 成長様式により自己形成させる。量子ドットは、ドット形成による表面エネルギーの増大よりも、歪みの弾性緩和に歪みエネルギーの利得が上回るにより形成され

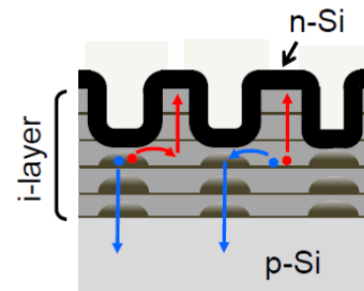


図1 ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池の基本構造

る。その結果、試料表面には、量子ドットの周期性を反映した歪みと組成の分布が生じる。これらの分布により、溶液に対するエッチング速度が試料面内で変調され、ナノ構造の形成が可能ではないかと考えた。

この方法によるナノ構造体が作製可能であることを実証するため、Si(100)基板上に成長温度 700 °Cで、Ge coverage が 7 原子層 の Ge と 5~20 nm 膜厚の Si スペース層の Ge/Si 構造を 50 周期成長し、Ge 自己形成量子ドットを作製した。この試料を、ふっ硝酸溶液によりマスクレスウェットエッチングを行った。

図3にSi スペース層膜厚が 20 nm の Ge 量子ドット構造を用いて作製したナノ構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。直径 100 nm 程度のディップが、ウェハ面内において均質に分布していることがわかる。この表面ディップ密度は、ウェットエッチング前の Ge 量子ドット密度とほぼ同程度である。これは、ウェハ面内における Ge 量子ドット領域が選択的にウェットエッチされ、表面ディップが生じたことを示している。また、Si スペース層膜厚の減少に伴い、表面ディップ形状は不均一になり、ディップ深さは単調に増大することが分かった。

また、エッチャントとして、KOH 溶液を用いた場合は、Si と Ge に対するエッチング速度が大きく異なることから、Ge 量子ドット領域のエッチングが抑制されナノピラーが形成される[2]。

これらの結果は、エッチング前の Ge 量子ドット積層構造の構造パラメータやエッチャントを制御することにより、ウェハ面内に生じるフォトニックナノ構造の形状の広範な制御が可能であることを示している。

### 1.3 光とナノ構造体の相互作用とキャリア輸送メカニズムの根源的解明

ナノ構造体を光とキャリアのマネジメントに有効利用するには、原理的な立場に立ち返り、光学特性や電気的特性の支配要因を根源的に解明する必要がある。我々は、実験とシミュレーションの両面から、この課題に取り組んでいる。

図4(a)、(b)に、Si スペース層膜厚が 5~20 nm の Ge 量子ドット構造と、これを用いて作製したフォトニックナノ構造の反射率スペクトルを示す。Ge 量子ドット構造では、Si スペース層膜厚変化による反射率の変化は見られない。一方、フォトニックナノ構造を形成することで、全ての波長領域において反射率が低減していることが分かる。また、Si スペース層膜厚の減少により、反射率が単調に低減することが分かった[3]。

電磁波シミュレーションFDTDを用いて、フォトニックナノ構造による光吸収量増大について評価を進めたところ、フォトニックナノ構造の挿入によって入射電磁波に対して空間的不均一性が現れるなど、フォトニック構造によって光トラッピング効果が発現することを確認した。また、ディップ構造の真下において電場強度が増大する可能性が示唆された。今後、光吸収増大の定量的検討を進め、太陽電池の高効率化に最も効率的なジオメトリの明確化し、その作製技術開発への指針を構築する。

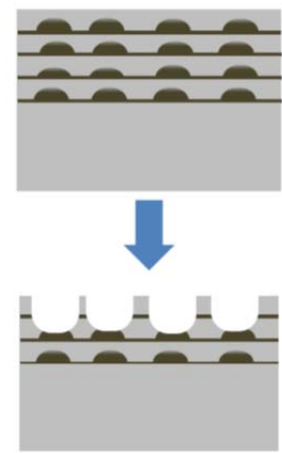


図2 マスクレスウェットエッチングによるナノ構造体の作製

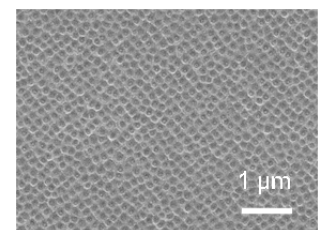


図3 フォトニックナノ構造の表面SEM写真

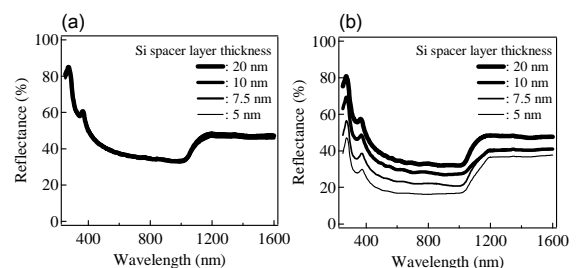


図4 (a)Ge量子ドット構造と(b)これを用いて作製したフォトニックナノ構造の反射率スペクトル

キャリア輸送メカニズムについては、バンドギャップエネルギーの小さなGe量子ドット構造で生成された光励起キャリアが、ナノ構造体中で再結合せずに効率良く取り出されるような機構を構築することが課題である。これまでのナノ構造や不純物中心を用いた低エネルギー光を利用するアプローチにおいては、光キャリアを生成する一方で、生成されたキャリアがナノ構造や不純物中心において再結合し消失してしまうことが問題であった。例えば、InAs/GaAs量子ドットを用いた量子ナノ構造太陽電池においては、ナノ構造の導入によってキャリア損失が起き、開放電圧が大きく低下することが報告されている。一方で、Ge/Siヘテロ界面を用いた太陽電池においては、バンドギャップ低減に起因した開放電圧低下が見られたものの、キャリア輸送特性の劣化による開放電圧の低下は顕著に現れなかった[4]。これは、type-II型のGe/Siヘテロ界面では、電子とホールが空間的に分離される特性によって、再結合によるキャリア損失が抑制されるためであると考えられる。

ナノ構造体中での損失の抑制に加えて、ナノ構造体からキャリアを効率良く取り出す機構の理解が重要課題である。これまでの量子ドットを用いた受光素子などでは、熱励起によってキャリアを取り出す方法が広く用いられている。しかし、太陽電池の場合には、熱励起は暗電流を増大させ、開放電圧を低下させる原因となってしまうため、これに代わるキャリア取り出し機構の利用が必要となる。そのようなキャリア取り出し機構の一つとして、バンドギャップよりも低エネルギーの光エネルギーをもう一つ利用する機構が提案されている。これは、バンドギャップ内に新しい電子状態（中間バンド）を形成するという見方から、中間バンド型太陽電池とも呼ばれ、この中間バンド型太陽電池においては、光のエネルギーを使ってナノ構造中のキャリアを取り出す[5]。これまでに中間バンド型の原理実証が行われてきたが、光学遷移を用いたキャリア取り出し効率が、熱励起による取り出し過程に比べ、非常に小さな値であることが問題であった。

我々は、Ge/Si量子ドット太陽電池において、光電流の精密測定を行い、光励起キャリアがGe量子ドットから取り出されるメカニズムについて調べた。量子ドット挿入した太陽電池では、照射光強度が強くと、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振舞いが観測された（図5上）。これは量子ドット太陽電池では外部量子効率が照射光強度とともに増大することを示す（図5下）。この非線形電流特性の起源を解明するため、量子ドットのない結晶Siと比較した。量子ドット無しのセルでは光電流はほぼ線形に増大し、外部量子効率もほぼ一定の値が得られた。したがって、この非線形電流増大が量子ドット挿入に起因していることがわかった。量子ドットに直接キャリアを生成する近赤外光領域でも非線形増大が観測されたことから、量子ドットからキャリアを取り出す過程が非線形光電流特性に関連していると考えられる。そのメカニズムとしては、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンとともに、量子ドットなどにおいて広く観測されているオージェ再結合による高エネルギーキャリア生成過程の発現が考えられる。また、この実験結果は、強い光照射条件においては高キャリア密度状態が生成され、量子ドットからのキャリア取り出し効率が増大することを示している。通常の太陽電池では、集光により開放電圧が増大することで、エネルギー変換効率が増大する機構が期待されているが、本結果は光電流生成効率自体が集光によって増大することを示しており、新しい効率増大のアプローチとして寄与することが期待される。また、集光型太陽電池のみならず、前述のようなフォトニック構造による光マネジメントによって光生成キャリアを増大させるアプローチを用いることで非線形に光電流生成効率が増大してゆく可能性を期待させる。

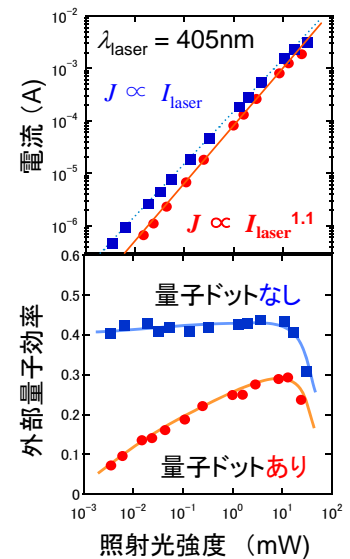


図5 光電流と外部量子効率の照射光強度依存性の比較

#### 1.4 ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池の作製

太陽電池を実際に作製し、高効率化を実証するにあたっては、最適なデバイス構造設計とプロセスの開発が不可

欠である。特に pn 接合の形成においては、熱負荷を低減し、量子ドット積層構造を安定に保つことが重要となる。まず我々は、急速熱処理をベースとして、エミッタ形成や電極形成での熱負荷を最小限に留めた太陽電池作製プロセスを開発し、ナノ構造体・結晶シリコン融合太陽電池の作製と、その特性評価を行った。約 1.5cm 角の小面積太陽電池を、参照用 *p* 型単結晶シリコン(CZ)、量子ドット積層構造(QD)、ウェットエッチングによりフォトニックナノ構造を形成したもの(PC)の3種類に対して同じプロセスにより太陽電池を作製した。その結果、量子ドット積層構造では電圧が低下することで、参照用シリコンよりも変換効率が低下した。一方で、表面にフォトニックナノ構造を形成した試料においては、電流の増加効果により、相対的に変換効率が改善された(図6)。しかし、この試料においては、近赤外領域における顕著な分光感度の増大は観測されなかった。これは、熱負荷の影響で Ge 原子が拡散し、量子ドット領域におけるバンドギャップが増大したことによるものと考えられる。

現在、より低温でのプロセスによって太陽電池を作製することに加え、フォトニックナノ構造やデバイス構造の最適化を行うことで、太陽電池のさらなる高効率化を目指して研究を進めている。

## 2. 高品質シリコンバルク結晶成長技術

### 2.1 はじめに

太陽電池産業は急速な拡大を果たしたが、かつて世界の太陽電池生産量であった日本は、中国にその地位を譲っている。ターンキーの大規模製造装置による大量生産、低価格化に対抗するには、他国が容易にまねできないような技術開発による差別化が急務である。NEDO プロジェクトでは、コンソーシアムによるオールジャパンの研究開発体制が構築され、原料製造技術から太陽電池の高性能化までの一貫した研究により、国際的競争力の高い結晶シリコン太陽電池の実現を目指す試みが行われている。

太陽電池用シリコンバルク結晶は、単結晶と多結晶に大別される。太陽電池の高効率化が指向され、ウェハの価格差も狭まりつつある中で、多結晶太陽電池が発電コストにおいてメリットを出し、高い市場占有率を確保し続けるには、単結晶なみの高品質結晶を、高均質に低コストで作製する結晶成長技術や、高い歩留まりでスライスする技術など、ウェハの製造工程における革新が必要である。

このような状況の中で、我々は、高品質な太陽電池用シリコンバルク多結晶を低コストで作製する結晶成長技術の実現を目指して、単結晶インゴットに対する生産性の優位性を保ちながら、単結晶なみの高品質な多結晶インゴットを実現する新たな成長技術として「浮遊キャスト成長法[6]」の開発を進めている。

### 2.2 浮遊キャスト成長法

浮遊キャスト成長法では、ルツボ底部ではなく、融液表面から結晶成長を開始し、さらに成長過程においてインゴットとルツボの接触を低減させて成長することが特徴である。成長初期過程での多結晶組織制御に加え、結晶への外部応力を低減することで、結晶欠陥の発生を抑制できる。また、不純物源であるルツボ内壁に塗布した離型剤との直接接触を低減できるため、不純物の混入を抑制できるなどの特徴を有している。

融液表面で成長を開始する場合、ルツボ底部での核形成と比較して、核形成頻度を大幅に低下させることができる。よって、核形成時の過冷却度

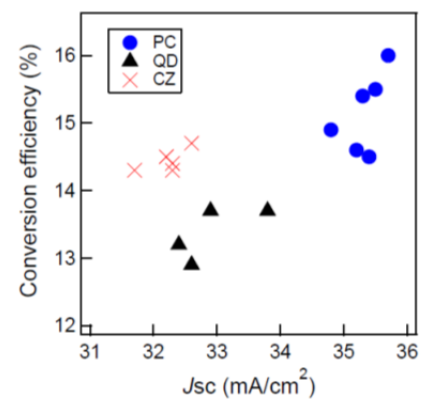


図6 試作した太陽電池の変換効率と短絡電流密度の関係



低温 → 高温

図7 インゴットの表面写真

が、ファセットデンドライト成長の発現に必要な臨界値（およそ 10K）よりも大きくなるため、インゴットの上面全てを複数のデンドライト結晶で覆うことが可能である。そこで、炉内の水平方向に意図的に温度勾配（約 1K/cm）を持たせることで、デンドライト結晶の成長方向を制御することを試みた。図 7 に、成長したインゴット（直径 7cm）の表面写真を示す。核形成は、主として低温側のルツボ壁近傍で起こり、高温側に向かいデンドライト結晶が成長している。このように、成長初期過程で成長面内に意図的に温度勾配を与えると、デンドライト結晶の成長方向を制御し、インゴット上面の多結晶組織の制御に有用であることがわかった。

融液表面から成長を行う場合、成長後期過程において残留融液をそのまま凝固させてしまうと、閉じた空間で凝固に伴う体積膨張により、インゴットに大きな応力が印加され、結晶粒の微細化や、転位密度の急激な増加が起きる。我々は、凝固最終過程での結晶欠陥の発生を抑制するために、二重ルツボにより残留融液が外側ルツボに自然排出される機構を考案した。この機構によれば、凝固最終過程でのインゴットへの応力印加を低減し、結晶欠陥の発生を抑制することを小型インゴットの成長により実証した。

小型インゴットでの基礎検討の成果[7]をベースに、応力の低減機構と、デンドライト結晶による組織制御を融合したインゴット成長技術を、G2 炉に適用した研究開発を開始している[8]。図 8 は、成長したインゴットから切り出した 156mm 角ブロックの断面写真と、スライスしたウェハーの写真である。このように、浮遊キャスト成長法で大型インゴット成長が可能であることを実証し、実用サイズウェハーの評価を進めている。

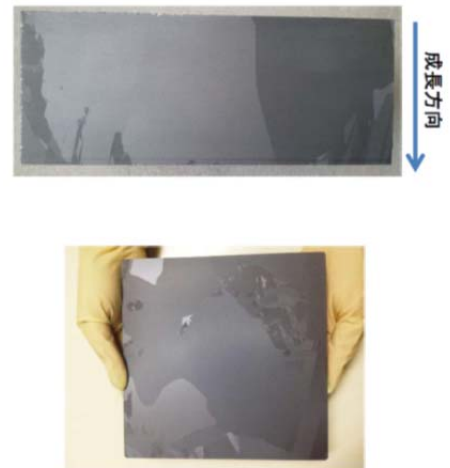


図 8 浮遊キャスト成長法により作製したインゴットから切り出したブロックと、実用サイズ(15.6cm 角)の大粒径シリコンウェハーの写真

#### 参考文献

- [1] N. Usami, W. Pan, T. Tayagaki, S.T. Chu, J.S. Li, T.H. Feng, Y. Hoshi, and T. Kiguchi, *Nanotechnology* **23**, 185401 (2012).
- [2] 星他、2013 年春季応用物理学会、12p-F6-16
- [3] Y. Hoshi, W. Pan, T. Kiguchi, K. Ooi, T. Tayagaki, and N. Usami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 080202 (2013)
- [4] T. Tayagaki *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133905 (2012).
- [5] A. Luque, A. Martí, and C. Stanley, *Nat. Photon.* **6**, 146 (2012).
- [6] Y. Nose, I. Takahashi, W. Pan, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, *J. Cryst. Growth* **311**, 228-231 (2009).
- [7] N. Usami, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, *J. Appl. Phys.* **109**, 083527 (2011).
- [8] N. Usami *et al.*, *Proceedings of 38<sup>th</sup> IEEE PVSC* (2012).