

氏名（本籍）	小川 俊 輔（兵庫県）		
学位の種類	博士（工学）		
学位授与番号	甲第 322 号		
学位授与日付	平成 19 年 3 月 25 日		
専攻	環境エネルギーシステム専攻		
学位論文題目	微結晶シリコンカーバイド薄膜を窓層に用いた高開放電圧アモルファスシリコン太陽電池の開発 (Development of amorphous silicon solar cells with high open circuit voltage using microcrystalline silicon carbide thin films as a window layer)		
学位論文審査委員	(主査) 教授	野々村 修 一	
	(副査) 教授	清水 宏 晏	教授 嶋川 晃 一
		助教授 吉田 憲 充	助教授 伊藤 貴 司

論文内容の要旨

本論文は微結晶シリコンカーバイド薄膜($\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜)をシリコン系薄膜太陽電池の窓層に応用するための基本的な技術を確認している。多接合型太陽電池のトップセルに適した高い開放電圧を持つアモルファスシリコン太陽電池を作製することを目指した研究である。200～300℃程度の低温基板温度における SiC 薄膜の結晶化とその不純物添加特性に関して、作製条件の探索と構造、光学および電気的な知見を得ている。従来の SnO_2 透明電極上に $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜を堆積が不可能であった。この問題を、透明電極上に TiO_2 薄膜によるカバーリングするための最適条件を探索し、 $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜の堆積を実現している。さらに n 型 $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜を窓層としたヘテロ接合アモルファスシリコン薄膜太陽電池を作製し、太陽電池として動作させる事を可能とした。変換効率がまだ低いにも拘わらず、開放電圧が従来のアモルファスシリコンカーバイドを窓層に用いたアモルファスシリコン薄膜太陽電池に比べて 100mV 程度の高い開放電圧を得ており、 $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜を窓層に用いる事の有用性を証明している。また微結晶シリコン薄膜太陽電池も応用し、太陽電池としての動作を確認している。また、微結晶シリコン薄膜の湿式太陽電池への応用を試み、太陽光水素生成デバイスへの応用を行っている。特に、 $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜と TiO_2 薄膜の利用により、液体中稼働時の剥離の問題が大幅に低減でき、太陽光によるヨウ化水素の分解による水素生成デバイスを作製し、微結晶シリコンを用いた素子において最高の変換効率 2.3%を得ている。以下のその内容を纏めた。

$\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜の作製と評価

Hot-wire CVD 法を使用して原料ガスに水素希釈した SiH_3CH_3 ガスを原料に用いて $\mu\text{c}\text{-}3\text{C}\text{-SiC:H}$ 薄膜の作製を行った。フィラメント温度 1600～1700℃において水素希釈率 40

以上の作製条件において $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜が得られることを示した。さらにリンをドーピングする事により、暗電気伝導度 $5\times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、活性化エネルギー 30meV (ガラス基板上: 膜厚 200nm) となり、太陽電池への応用が可能な特性である事を明らかにした。

透明電極上への $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の堆積

$\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を薄膜太陽電池へ応用する場合には、製膜時に発生する高密度な原子状水素によって透明電極が還元する問題がある。これを解決する技術として、還元抑止膜として TiO_2 薄膜をコーティングした透明電極を使用した。その最適膜厚・作製条件を示し、初めて $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の透明電極上への製膜に成功した。

n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層に用いたヘテロ接合アモルファスシリコン薄膜太陽電池

以上の技術を用いて、n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を初めてアモルファスシリコン薄膜太陽電池の窓層へ応用に成功した。作製した太陽電池の構造は、透明電極 / TiO_2 (40nm) / n-type $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ (25nm) / undoped a-Si:H (150nm) / (buffer) undoped a-Si_{1-x}C_x (2nm) / ($\mu\text{c}\cdot\text{Si}\cdot\text{H}/\text{a}\cdot\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$) (20nm) / Al である。また $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層に使用することにより、高い開放電圧 0.947V が得られることを示した。また、ヘテロ接合界面の改善の一つとして、n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜と n/i 界面にアンドープ a-Si_{1-x}C_x:H 薄膜のバッファ層を組み合わせ、アモルファスシリコン太陽電池において開放電圧 0.966V を得た。n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を微結晶シリコン太陽電池の窓層へ初めて応用可能とした。また n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を用いた微結晶シリコン太陽電池への応用も行い、変換効率 3.2% が得られ、n型 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を微結晶シリコン太陽電池にも応用できる可能性を示した。

微結晶シリコン薄膜太陽電池の水素生成への応用

薄膜シリコン太陽電池の新規応用として、湿式太陽電池への応用及び太陽光水素生成デバイスへの応用を行った。グラッシーカーボン基板 / n-type $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ (40nm) / undoped $\mu\text{c}\cdot\text{Si}\cdot\text{H}$ ($3\mu\text{m}$) / Pt 微粒子の構造の電極を作製し、微結晶シリコン薄膜を使用した太陽光によるヨウ化水素の分解による水素生成デバイスを作製し、変換効率 2.3% を得た。

上記の内容は新規な微結晶シリコンカーボン薄膜の太陽電池への応用に関する重要な知見を与えていると考えられ、博士論文として十分な内容であると判断した。

論文審査結果の要旨

本論文は微結晶シリコンカーバイド薄膜($\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜)をシリコン系薄膜太陽電池の窓層に応用するための基本的な技術を確立している。多接合型太陽電池のトップセルに適した高い開放電圧を持つアモルファスシリコン太陽電池を作製することを目指した研究である。200~300°C程度の低温基板温度における SiC 薄膜の結晶化とその不純物添加特性に関して、作製条件の探索と構造、光学および電氣的な知見を得ている。従来の SnO_2 透明電極上に $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を堆積が不可能であった。この問題を、透明電極上に TiO_2 薄膜によるカバーリングするための最適条件を探索し、 $\mu\text{c}\cdot\text{3C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の堆積を実現している。さらに n 型

$\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層としたヘテロ接合アモルファスシリコン薄膜太陽電池を作製し、太陽電池として動作させる事を可能とした。変換効率がまだ低いにも拘わらず、開放電圧が従来のアモルファスシリコンカーバイトを窓層に用いたアモルファスシリコン薄膜太陽電池に比べて 100mV 程度の高い開放電圧を得ており、 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層に用いる事の有用性を証明している。また微結晶シリコン薄膜太陽電池も応用し、太陽電池としての動作を確認している。また、微結晶シリコン薄膜の湿式太陽電池への応用を試み、太陽光水素生成デバイスへの応用を行っている。特に、 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜と TiO_2 薄膜の利用により、液体中稼働時の剥離の問題が大幅に低減でき、太陽光によるヨウ化水素の分解による水素生成デバイスを作製し、微結晶シリコンを用いた素子において最高の変換効率 2.3%を得た。

$\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の作製と評価

Hot-wire CVD 法を使用して原料ガスに水素希釈した SiH_3CH_3 ガスを原料に用いて $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の作製を行った。フィラメント温度 1600~1700°C において水素希釈率 40 以上の作製条件において $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜が得られることを示した。さらにリンをドーピングする事により、暗電気伝導度 $5\times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、活性化エネルギー 30meV (ガラス基板上: 膜厚 200nm) となり、太陽電池への応用が可能な特性である事を明らかにした。

透明電極上への $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の堆積

$\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を薄膜太陽電池へ応用する場合には、製膜時に発生する高密度な原子状水素によって透明電極が還元する問題がある。これを解決する技術として、還元抑止膜として TiO_2 薄膜をコーティングした透明電極を使用した。その最適膜厚・作製条件を示し、初めて $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜の透明電極上への製膜に成功した。

n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層に用いたヘテロ接合アモルファスシリコン薄膜太陽電池

以上の技術を用いて、n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を初めてアモルファスシリコン薄膜太陽電池の窓層へ応用に成功した。作製した太陽電池の構造は、透明電極 / TiO_2 (40nm) / n-type $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ (25nm) / undoped a-Si:H (150nm) / (buffer) undoped a-Si_{1-x}C_x (2nm) / ($\mu\text{c}\cdot\text{Si}\cdot\text{H}/\text{a}\cdot\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$) (20nm) / Al である。また $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を窓層に使用することにより、高い開放電圧 0.947V が得られることを示した。また、ヘテロ接合界面の改善の一つとして、n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜と n/i 界面にアンドープ a-Si_{1-x}C_x:H 薄膜のバッファ層を組み合わせ、アモルファスシリコン太陽電池において開放電圧 0.966V を得た。n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を微結晶シリコン太陽電池の窓層へ初めて応用可能とした。また n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を用いた微結晶シリコン太陽電池への応用も行い、変換効率 3.2% が得られ、n 型 $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ 薄膜を微結晶シリコン太陽電池にも応用できる可能性を示した。

微結晶シリコン薄膜太陽電池の水素生成への応用

薄膜シリコン太陽電池の新規応用として、湿式太陽電池への応用及び太陽光水素生成デバイスへの応用を行った。グラッシーカーボン基板 / n-type $\mu\text{c}\cdot 3\text{C}\cdot\text{SiC}\cdot\text{H}$ (40nm) / undoped $\mu\text{c}\cdot\text{Si}\cdot\text{H}$ (3 μm) / Pt 微粒子の構造の電極を作製し、微結晶シリコン薄膜を使用した太陽光による

ヨウ化水素の分解による水素生成デバイスを作製し、変換効率 2.3%を得た。

上記の内容は新規な微結晶シリコンカーボン薄膜の太陽電池への応用に関する重要な知見を与えていると考えられ、博士論文として十分な内容であると判断した。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

この論文の主要な部分は論文として発表済み（審査付きジャーナル誌論文 2 編、審査付き国際会議論文 1 編）であり、この論文が学位論文として完成された内容である事を確認した。

(2) 修得単位

指定された単位を修得している事を確認した。

(3) 公聴会

公聴会を開催して審査を行った。学位審査委員会にて審議を行い、最終試験に合格と判断した。