

シリコン太陽電池における光学構造の形成とパッシベーション膜の 電気的特性の均質化による発電特性の向上

Improvement of photovoltaic properties of Si solar cell by forming optical structure and
homogenization of electrical characteristics

平成 30 年 3 月
March, 2018

三和 寛之
Hiroyuki Miwa

岐阜大学大学院工学研究科
博士後期課程
環境エネルギーシステム専攻

シリコン太陽電池における光学構造の形成とパッシベーション膜の 電気的特性の均質化による発電特性の向上

Improvement of photovoltaic properties of Si solar cell by forming optical structure and
homogenization of electrical characteristics

平成 30 年 3 月
March, 2018

三和 寛之
Hiroyuki Miwa

岐阜大学大学院工学研究科
博士後期課程
環境エネルギーシステム専攻

第1章	序論	1
第2章	Si 系太陽電池の基礎特性	3
2.1	太陽電池の動作原理	3
2.1.1	pn 接合の形成	3
2.1.2	発電特性	4
2.2	Si 系太陽電池	8
2.2.1	Si 系太陽電池の分類	8
2.2.2	単結晶シリコン太陽電池	8
2.2.3	多結晶シリコン太陽電池	9
2.2.4	薄膜 Si 太陽電池	10
2.2.5	ヘテロ接合型 Si 太陽電池	11
2.2.6	テクスチャ構造	13
2.3	太陽電池モジュール	14
第3章	試料の作製および評価手法	17
3.1	液中の電気化学反応	17
3.1.1	陽極酸化とは	17
3.1.2	ポテンシオスタットを用いた定電圧陽極酸化	18
3.2	単結晶シリコンの異方性エッチング	20
3.2.1	単結晶シリコンのテクスチャ構造の形成と TMAH によるエッチングの原理	20
3.2.2	エッチング工程と実験方法	21
3.3	光学構造の形成	22
3.3.1	溶媒中への微小粒子の分散	22
3.3.2	スピコート法による薄膜形成	26
3.3	スパッタリング装置を用いた透明導電膜の製膜	27
3.3.1	RF マグネトロンスパッタリング装置	28
3.3.2	装置構成および製膜手順	29
3.4	薄膜 Si 系太陽電池の製膜	30
3.4.1	プラズマ CVD 装置と四室分離型薄膜 Si 製膜装置	30
3.4.2	PECVD 法	33
3.4.3	Hot-Wire CVD 法	34
3.4.4	a-Si:H 太陽電池の構造および製膜条件	34
3.5	紫外可視分近赤外光透過率測定	36
3.5.1	透過率測定	37
3.5.2	反射率測定	40
3.5.3	太陽電池構造の反射率測定	40
3.6	走査電子顕微鏡測定	40
3.7	原子間力顕微鏡測定	42
3.8	ホール効果測定	43
3.8.1	Van der Pauw 法による抵抗率測定	44

3.8.2	ホール効果測定	45
3.9	X線回折測定	47
3.9.1	X線回折装置	47
3.9.2	X線小角散乱法	48
3.10	太陽電池の発電特性評価	50
3.10.1	ソーラーシミュレーターによる光照射時における電流電圧特性評価	50
3.10.2	太陽電池の量子効率測定	50
第4章	Siの液中酸化を用いた i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の開発	53
	はじめに	53
4.1	先行研究	53
4.1.1	SPMを用いた漏洩電流量と少数キャリアライフタイムの関係	53
4.1.2	SPMを用いた陽極酸化	59
4.2	漏洩電流箇所の特性と漏洩の原因	62
4.3	溶液を用いた陽極酸化処理	66
4.3.1	試料構造と測定条件	67
4.3.2	最適な酸化電圧の選定	67
4.3.3	液中酸化処理による太陽電池の発電効率の変化	73
4.3.4	陽極酸化法による結果のまとめ	80
4.4	TMAHを用いたテクスチャ構造の変更による漏洩電流発生抑制	81
4.4.1	SUN-Xを用いたテクスチャ構造の形成	81
4.4.2	TMAHを用いたテクスチャ構造の変更と反射率の変化	82
4.4.3	i型 a-Si:H 層堆積後基板の導電性 AFM による評価	91
4.4.4	TMAHを用いたテクスチャ構造の変更による漏洩電流発生抑制の結果のまとめ	93
第5章	球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた高光散乱性高電気伝導透明導電基板の開発	95
	はじめに	95
5.1	先行研究	96
5.1.1	球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成	96
5.2	試料の作製手順	99
5.3	表面充填率を変化させた球状シリカ粒子基板の作製	100
5.3.1	シリカ分散溶媒における質量比変化による表面充填率の変化	100
5.3.2	シリカ粒子製膜時における回転速度変化による表面充填率の変化	102
5.3.3	広範囲における球状シリカ粒子の表面充填率の変化	103
5.3.4	高い表面充填率を有するシリカ粒子基板を用いた凹凸構造の作製	107
5.4	クラックを抑制可能な作製条件の探索	111
5.4.1	従来の作製方法および変更点	111
5.4.2	シリカ粒子塗布後における乾燥処理の導入	112
5.4.3	液体ガラス塗布後における焼成処理の変更	113
5.4.4	クラックが生じるモデルの形成	116
5.4.5	液体ガラス塗布後における乾燥処理の変更	118

5.4.6 液体ガラス塗布方法の変更および凹凸構造の評価	118
5.5 表面充填率の高い球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板の作製および評価	121
5.5.1 表面および断面形状の評価	121
5.5.2 光学的特性の評価	125
5.5.3 電気的特性の評価	127
5.6 新規透明導電基板構造による光散乱性高電気伝導透明導電基板の開発	128
5.6.1 液体ガラス塗布方法の変更	129
5.6.2 液体ガラスを積層させた場合における凹凸構造の評価	130
5.6.3 シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板の作製および評価	133
5.6.3.1 光学特性の評価	133
5.6.3.2 電気特性の評価	134
5.6.4 薄膜 a-Si:H 太陽電池を用いた新規透明導電基板の効果検証	136
5.7 まとめ	137
第 6 章 液体ガラスを用いた太陽電池モジュールへの反射防止膜形成	139
はじめに	139
6.1 反射防止構造	141
6.1.1 物質間における光の反射	141
6.1.2 反射防止膜	141
6.2 試料の作製方法	145
6.3 結晶 Si 太陽電池モジュールの作製	145
6.3.1 封止材	145
6.3.2 バックシート	146
6.3.3 太陽電池のラミネート	146
6.4 光学モデルおよび反射率スペクトルを用いた反射防止膜の物性値評価	147
6.5 液体ガラス層によるガラス基板上の反射防止効果	149
6.5.1 先行研究	149
6.5.2 水添加液体ガラスを用いた反射防止膜形成	151
6.5.3 水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜の形成条件による変化	153
6.5.3.1 希釈比変化による GGW 基板の反射率スペクトル変化	153
6.5.3.2 スピンコーティング速度によるガラス薄膜の変化	155
6.5.4 焼成温度に伴うガラス薄膜への影響	157
6.5.5 XRD を用いたガラス薄膜内における空隙分布の測定	160
6.5.6 太陽電池上における反射防止効果	161
6.5.6.1 Asahi-VU 基板上への水添加ガラス薄膜形成による反射防止効果	161
6.5.6.2 水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜が太陽電池に与える影響	162
6.6 LG 層の再現性向上	164
6.6.1 再現性検証	164
6.6.2 溶液の劣化	165
6.6.3 焼成場所	167
6.6.4 焼成順	169

6.6.4.1 液体ガラス溶媒	169
6.6.4.2 水添加液体ガラス溶媒	171
6.6.5 待機時間の変化	172
6.7 界面活性剤	174
6.7.1 界面活性剤の添加比	174
6.7.2 界面活性剤の温度依存性	176
6.8 結晶 Si 太陽電池モジュールでの検証	177
6.8.1 モジュールに使用した基板および結晶 Si 太陽電池の特性	177
6.8.1.1 モジュール用ガラス基板単体の反射防止効果	177
6.8.1.2 モジュール用結晶 Si 太陽電池単体の効率	178
6.8.2 モジュールの各特性	179
6.8.2.1 モジュールの効率	179
6.8.2.2 モジュールの反射率	180
6.9 エキシマランプを用いた表面改質とエッチング	181
6.9.1 エキシマランプ処理による表面改質	182
6.9.2 エキシマランプを用いた表面エッチングによるガラス薄膜の内部構造解析	183
6.10 まとめ	185
 第 7 章 総括	 187
 謝辞	 190
業績リスト	
 著者経歴	

第1章 序論

研究背景と目的

人類が持続的に発展していくためにどうしても必要なものが 3 つある。食料と水とエネルギーである。世界では今も、飢餓が原因で 1 日に約 4 万から 5 万人、年間にして 1500 万人以上が死亡している。そのうち 7 割以上が子どもだと言われている。世界の食料の生産量は需要を超えているが、その偏りや用途から食料は不足している。水も同様である。エネルギーの問題を無電化地域という観点から考えると、世界には未だ 15 億人が電気を使わずに生活をしているとされている。無電化地域で生きる人々の約半分はアフリカで 4 分の 1 はインドで暮らしている。自覚的積極的な選択によって電気をを用いない伝統的な生活を送る人もいるだろうが、大半はそうではない。経済発展や貧困の問題によってそういった生活を余儀なくされているのである。食料や水やエネルギーの慢性的な不足は、その地域で暮らす人々の生活を、それらを確保し生命を維持するために消費することを強制する。そして大概の場合そういった苦難に晒されるのは女性や子ども等、力の弱い者たちである。つまり、食料や水やエネルギーの不足は、そういった力なき人々の命や時間を奪い、将来の可能性を閉ざし、負の連鎖を産み出し続けている。これが現状であり、人類の歴史である。こういった解決すべき命題に対し、我々工学を修める人間がどう立ち向かうのか、私にとってのその 1 つの答えが太陽光発電の発展である。

太陽光は地球上全ての場所に降り注いでいる。エネルギー源を地球内部に持たない、ある意味で無償のエネルギーである。太陽の核融合は残り 50 億年以上続くとされており、人類の歴史はどんなに長く見積もっても 1000 万年を超えないとされることを考慮すれば、ほぼ無限のエネルギーと考えてよいだろう。地球表面に降り注ぐ太陽光のエネルギーを電気に換算すると、 1.8×10^8 [GW] 程度であり、このうち実際に利用可能な量は 5×10^5 [GW] であると言われている。これは平均的な原子力発電所 50 万基分である。つまり、世界中どこにいても太陽光さえ十分に利用できれば、エネルギーは十分に供給できるはずなのである。しかし実際はそうっていない。その理由は太陽光発電の発電コストにある。年々着々と低コスト化が進んでいるが、未だ既存電力と同等のコストを達成することを示すグリッド・パリティを達成するには至らず、その導入は各国の政策や購入者の善意によるところが大きい。

ここで多結晶シリコン太陽電池のコスト構造を例に、発電コストの低減に有効な方策について簡単に議論する。図 1.1 は多結晶シリコン太陽電池のコスト構造とそのうちのモジュール原材料費のコスト構造とモジュール部材原材料費のコスト構造を表した図である^{[1][2]}。この図において重要であるのは、全体の 21%を占める設備費と 19%を占める Si の材料費、38%を占めるモジュール部材費、合計約 78%のコストは基本的に面積に依存することである。仮にこの太陽電池の変換効率が 14%だとして、それが 15%に改善されたとしよう。変

換効率は約1.07倍である。この時同出力の太陽光発電を使用するなら、必要な面積は約93%になり、必然的に先に挙げた78%のコストも93%に圧縮されることになる。全コストから換算すると約5.3%のコスト減である。

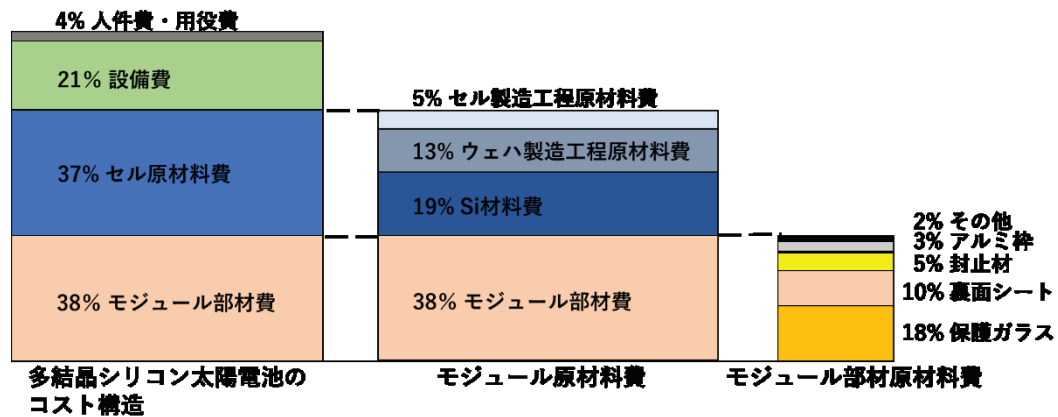


図 1.1 多結晶シリコン太陽電池のコスト構造

実際には設備費に含まれるパワーコンディショナーの価額は受け入れ可能入力電力と出力電力にほぼ比例するため、小面積化によってはコストが下がらない点や、高効率化に伴う生産施設の改修等によるコスト増加も存在し、ここまで単純に変換効率がコスト低減に比例するわけではない。しかし Stolt 等の試算^[3]によれば、変換効率が1%向上することで、出力あたりの販売価額は10%以上低下し、これを製造装置のコストの低減で達成するには約50%のコストカットが必要であるとしている。いかに変換効率の向上が太陽光発電の発電コストに大きな影響を与えるかがわかるだろう。

日本でも再生エネルギーによって発電された電力の固定価額買取制度により急速に太陽光発電の普及が進んだ。しかしその制度の終了が決定し、太陽光発電は新たなステージに立とうとしている。今後は政策に依らず健全なコスト競争力で電力を供給していくことが望まれている。エネルギー自給率の低い我が国では石油価格の不透明さ等もあり、自国産のエネルギーである太陽光発電の普及は単なるコストの問題にはとどまらない影響がある。このような背景にあって、本研究では太陽電池の高効率化を通して太陽光発電の低コスト化を達成し、日本や世界における太陽光発電の普及に貢献すべく研究を行った。

[1] 山田興一, 小宮山宏, 太陽光発電工学, 日経 BP, 2002.

[2] K. Yamada, T. Inoue, K. Waki, Future Prospects of Photovoltaic Systems for Mitigating Global Warming, World Engineers' Convention 2011 in Geneva, 2011.

[3] L.Stolt : presented at the 24th EU-PVSEC (2009).

第 2 章 Si 系太陽電池の基礎特性

はじめに

本研究においては、c-Si モジュールと a-Si:H セル、ヘテロ接合型セルを作成したため、本章では Si 系太陽電池の基本的特性について述べたあと、各太陽電池の基本的な特性とモジュール化技術について説明する

2.1 太陽電池の動作原理

2.1.1 pn 接合の形成[1]

半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持った光が照射された場合、半導体内部において電子および正孔が生成される。この現象を内部光電効果と呼ぶ。太陽電池とは、この光電効果により生成された電子および正孔を半導体外部へと取り出し、電気エネルギーとして利用することができるデバイスの名称を指す。

太陽電池の基本構造は半導体の pn 接合である。pn 接合とは、半導体中に不純物の添加（ドーピング）を行い、電子過剰（negative: n 型）もしくは正孔過剰（positive: p 型）とした半導体同士を結晶学的に接触させた状態を指す。なお、一般的な Si 系太陽電池の n 層および p 層における不純物原子としては、リン（P）およびボロン（B）がそれぞれ用いられる。n 型半導体中の自由電子や p 型半導体中の正孔のことを電荷担体（キャリア）と呼ぶ。図 2.1 (a-d) は、pn 接合形成過程における接合部の模式図 (a,b)、およびそのバンド図 (c,d) を表す。電荷の異なるドーピングが行われた半導体同士が接触した場合、n 型中の電子は p 型へと拡散し、p 型中の正孔は同じく n 型へと拡散する。その結果、接合の界面付近では電子と正孔が互いに打ち消しあい、キャリア濃度が欠乏した領域である空乏層が形成される。この際、n 型半導体の接合界面においては電子を失い正に帯電した P が、p 型半導体中では負に帯電した B が残されている。これらの帯電した不純物原子が電気二重層を形成することにより、空乏層中では n 型から p 型半導体へと向けた内部電界が形成される。この電界によるキャリアの電界による移動速度とキャリアの熱拡散速度が釣り合った場合に、空乏層の成長は終了する。この状態を熱平衡状態と呼ぶ。この空乏層中に光照射等によりキャリアが導入された場合、導入されたキャリアは内部電界の影響を受けて半導体中をドリフトする。太陽電池では、この内部電界によるキャリアのドリフトを利用することにより、光照射によって発生した電子および正孔を太陽電池外部へと輸送して発電を行う。

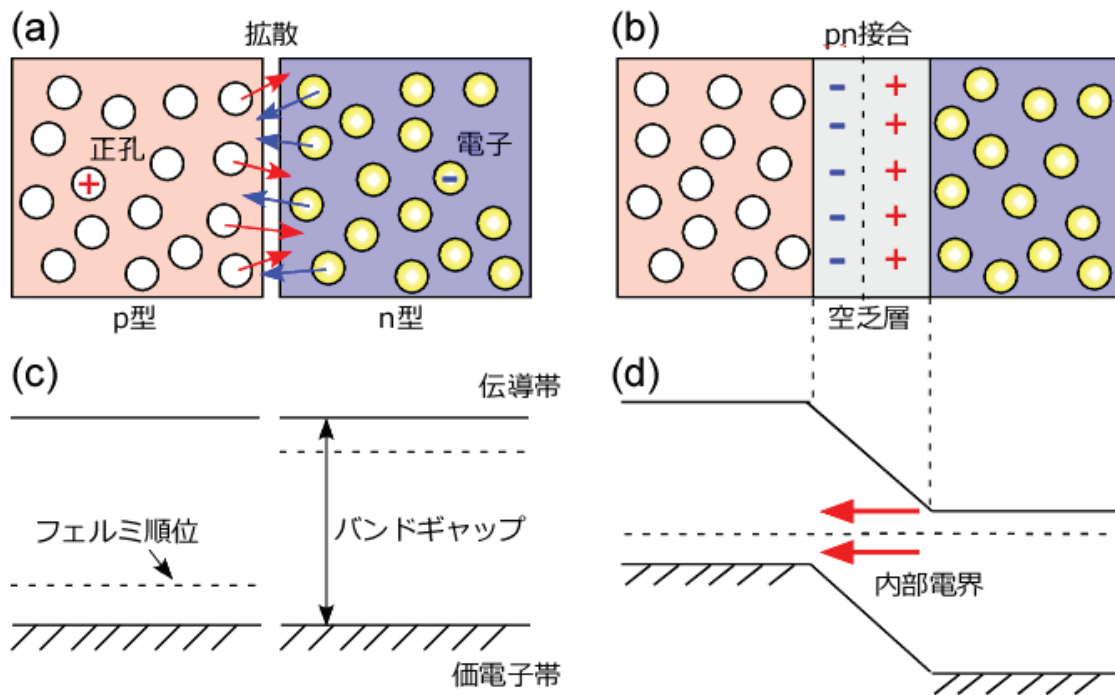


図 2.1 pn 接合形成前後における半導体内部の模式図（前：a、後：b）、およびそのバンド図（前：c、後：d）

2.1.2 発電特性[1]

太陽電池はダイオードから構成されているため、その電流-電圧特性は整流性を示す。太陽電池に光が照射されると、光によって励起されたキャリアおよび内部電界の影響により、太陽電池内部において電流が発生する。図 2.2 に光照射下における一般的な太陽電池の電流 - 電圧特性 (I - V 特性) を示す。また、 I - V 特性の曲線は以下の式により表す。

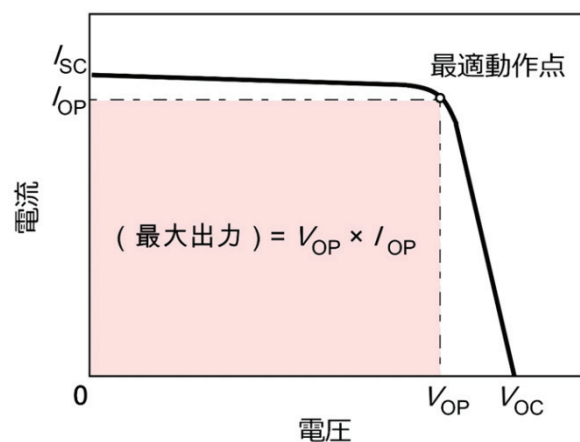


図 2.2 光照射化における太陽電池の電流 - 電圧特性

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2-1)$$

ここで、 I_{ph} は光照射に伴い流れる光電流、 I_0 は逆飽和電流、 q は電荷素量、 V は電圧、 n はダイオード因子をそれぞれ表す。

太陽電池の各パラメーターに関しては以下のように示される。

① 開放電圧 V_{OC} :

出力端子を開放した場合に発生している電圧

② 短絡電流 I_{SC} :

出力端子に負荷をかけずに短絡させた状態で流れる電流

③ 変換効率 η :

入射した太陽光エネルギー P_{in} に対する最大出力 $V_{op} \times I_{op}$ の割合で定義される値。ここで、 I_{op} および V_{op} は太陽電池の最適動作点における電流および電圧を示し、以下の式で表される。

$$\eta = \frac{V_{op} \times I_{op}}{P_{in}} \times 100 \quad (2-2)$$

④ 曲線因子 FF :

$V_{OC} \times I_{SC}$ および $V_{op} \times I_{op}$ の面積比で表され、次式を用いて定義される。

$$FF = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2-3)$$

なお、(2-3) 式を用いることにより、(2-2) 式の変換効率は一般的に以下の式として表される。

$$\eta = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2-4)$$

2.1.3 太陽電池の等価回路[1]

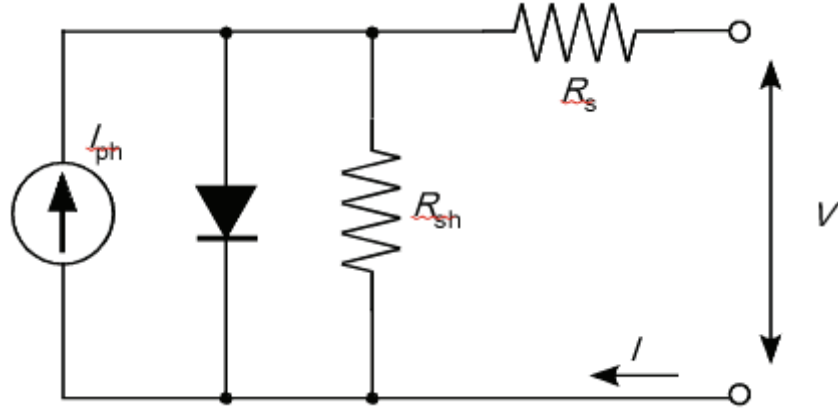


図 2.3 太陽電池の等価回路

太陽電池の等価回路を図 2.3 に示す。この等価回路は I_{ph} の大きさを持つ定電流源およびダイオード、直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} からなる。Si 系太陽電池における直列抵抗の値は、p 層および n 層内を電流が流れる際における抵抗、電極/半導体界面におけるオーミック接触、電極の抵抗などからなる。一方、並列抵抗の値は、太陽電池周辺の pn 接合や内部欠陥を介したリーク電流によって低下する。

いま、抵抗成分のない太陽電池を考えると、その暗状態における I - V 特性は以下の式で表される。

$$I_d = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2-5)$$

このとき、光照射時において太陽電池の両端子で観測される電流と電圧の関係は次式のようになる。

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp\left\{\frac{q(V + R_s I)}{nkT}\right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2-6)$$

図 2.4 (a,b) は太陽電池の直列抵抗および並列抵抗の値をそれぞれ増減させた場合における I - V 特性の一例を示す。直列抵抗の値が増加した場合（図 2.4a）、電圧軸切片を中心として I - V 特性の直線部分の傾きが鈍化し、その結果、太陽電池の曲線因子の値が低下する。そのため、実際の太陽電池では、直列抵抗は $1 [\Omega\text{cm}^2]$ 以下が望ましいとされる。特に、大面

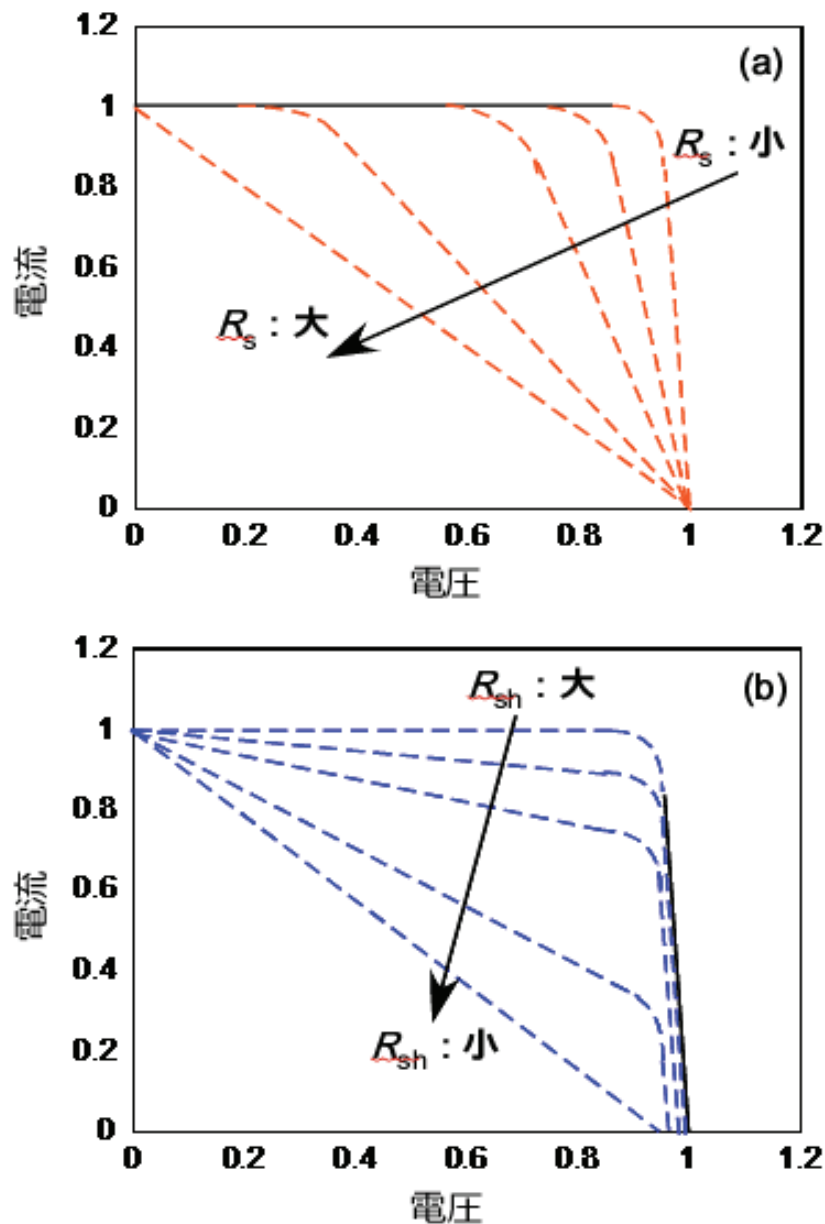


図 2.4 (a) 直列抵抗値および (b) 並列抵抗値をそれぞれ増減させた場合における太陽電池の電流-電圧特性

積太陽電池等ではこの直列抵抗の影響が顕著となる。一方、並列抵抗の値が減少する場合（図 2.4b）、電流軸切片を中心に I - V 特性の直線成分の傾きが急になり、その結果太陽電池の曲線因子が悪化する。また、太陽電池内部においてキャリアの漏れが生じているため、出力端子を開放した際における電圧が低下することから、開放電圧の減少も併せて発生する。実際の太陽電池における並列抵抗の値としては 10^4 [Ωcm^2] 以上が望ましいとされる。

2.2 Si系太陽電池

2.2.1 Si系太陽電池の分類

Siは地球表面の地殻中における存在度、クラーク数において酸素に次ぐ2番目で約27.5%である^{[1][2]}。酸素は単体で半導体となりえないことから、Siは地球上で最も原料を持つ太陽電池材料ということが出来る。またその資源量の豊富さから低価格であり、環境に対する安全性からみても、最も量産に適した材料であると考えられている。図2.4に主なSi系太陽電池の写真を示す。太陽電池に用いられるSi材料は、その製造法や結晶学的な構造から単結晶Si、多結晶Si、薄膜Si(アモルファスや微結晶)、ヘテロ接合型の4つに分けられる^[2]。

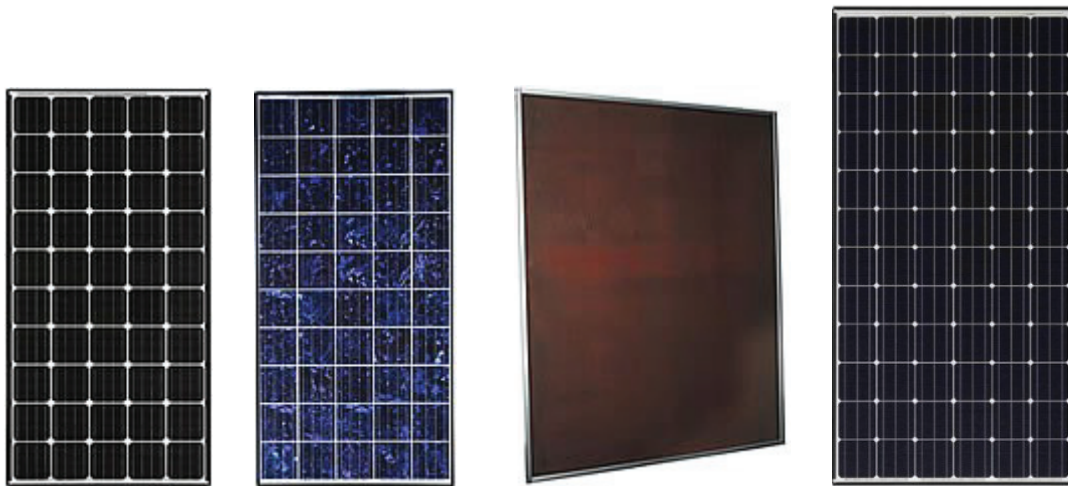


図 2.5 Si系太陽電池(左:単結晶 中左:多結晶 中右:アモルファス^[2] 右:ヘテロ接合型^[3])

2.2.2 単結晶シリコン太陽電池

単結晶Siは、インゴットと呼ばれる巨大なひとつの結晶から薄板(ウェハー)を切り出して使用する。ひとくちに単結晶といっても結晶の完全性(不純物や欠陥の有無)によって品質は異なる。結晶の完全性が高いSi基板ほど少数キャリアの拡散長が大きく、変換効率の高いセルを作成することが可能である。現在ではSi太陽電池の理論変換効率29.1%^[4]に迫る26.6%のセルも報告されている^{[5][6]}。

一般的な単結晶Si太陽電池の作製方法はCZ法(Czochraski method)またはFZ法(Floating Zone method)によって作製されたp型のc-Si基板を使用して受光面側にアルカリ溶液等の薬剤を用いてテクスチャ構造を形成する。なお、CZ法およびFZ法は単結晶Siインゴットを作製する手法の名称であり、一般的にFZ法を用いた方が結晶の完全性が高く、高効率な太陽電池を作製可能であるが、インゴット自体の作製コストが非常に高くなるという欠点がある。このテクスチャ構造を形成することで太陽電池表面に入射した光が透過・反射を繰り返してその結果、フラットな表面よりも多くの光を結晶内に導くことができるよ

うになる。テクスチャ構造については2.2において後述する。

テクスチャを形成した基板を洗浄後、pn接合を形成する。pn接合形成にはn型をつくる不純物(ドナー)であるリン(P)を高密度に添加(ドーピング)して、温度を上げて不純物を拡散させp型をつくる不純物(アクセプタ)の密度より高くすることによって、表面付近を実効的にn型にしてpn接合を形成する。

結晶シリコン太陽電池の光の表面反射を減らす方法にはテクスチャ構造に加え、反射防止膜を形成する技術がある。これは、Siと空気との中間の屈折率を有する透明な膜をSi表面に形成することにより、光の干渉効果を利用して反射率を低く抑えるものである。反射防止膜としては、化学気相成長法(Cheical Vapor Deposition)などで形成される酸化チタン(TiO_2)膜や窒化Si(a-SiN:H)膜の単層構造のものがある。更に、表面反射率を抑えるために、真空蒸着法を用いて2層構造にしたものもある。この反射防止膜をpn接合形成後に受光面側に形成する。

反射防止膜形成後、表裏に電極を形成する。従来、太陽電池の電極形成には、真空蒸着法が用いられてきたが、これに替わる安価な方法として、スクリーン印刷法が広く使用されるようになった。真空蒸着法はバッチ式で材料利用効率が低い欠点があるが、スクリーン印刷法は、金属ペースト(金属粉末、ガラスフリット、樹脂、有機溶剤)の材料消費が少なく、自動化も簡単であるなどの長所があり、太陽電池の量産ラインに適している。

太陽電池の受光面電極形成には、銀ペーストを用いる。受光面電極は、Siウェハとの接触抵抗を含む直列抵抗を低く抑えながら、電極面積をできるだけ少なくして光の入射量を減少させないようにするために、線幅、ピッチ、厚さなどのパターン設計が重要である。裏面電極としては、初期には単に接触抵抗値の低いオーミック電極が形成されていたが、最近では裏面電界効果(Back Surface Field)^[7]をもつ電極が広く用いられるようになっており、アルミペーストを用いた電極が主流である。裏面にアルミペーストを印刷したSiウェハを熱処理するとアルミニウムは溶融してSiと合金化し、アルミニウムが拡散した p^+ 層がアルミ・Si合金層下に形成される。P型Siウェハと p^+ 層のドーパントの濃度差が、その界面に電位差をもたらし、光生成されたキャリアが熱拡散によって裏面電極付近で再結合するのを防いでいる。

電極形成後、最後に焼成工程を行う。これは、表面電極では、反射防止膜の上から直接、電極パターン状に銀ペーストのスクリーン印刷されたものをベルト搬送炉(電気炉)で焼成することにより、反射防止膜を突き破ってSi面と良好な電氣的接触を行う貫通型電極形成方式である。また、裏面電極では前に述べたBSFを形成する^{[2][7]}。

2.2.3 多結晶シリコン太陽電池

多結晶Siは、セルがひとつの結晶ではなく、複数の結晶粒に分かれている。それぞれの結晶粒の性質は単結晶Siにほぼ一致するので、結晶粒径が大きくなるにつれて単結晶Siウェハの性質に近づく。また結晶粒同士の界面は原子の持つ価電子の中で何とも結合せず余

った状態の電子、未結合手(ダングリングボンド)が多数存在し、これらはエネルギー的に不安定で非常に活性であるため、太陽電池における少数キャリアの再結合中心として働きやすい。多結晶シリコンの高効率化においては、この粒界の不活性化は非常に重要な要素であり、通常水素打ち込みによる不活性化が行われる。基本的に多結晶 Si を使用したセルは単結晶を使用したセルより変換効率は低い、その製造方法や材料の違いから単結晶に比べて安価に製造できる利点がある。当然製造方法によって粒径や欠陥密度等結晶の品質は変わるため、それらを使用する太陽電池の性能も様々である。ウェハを切り出して作られたものや、基板上に薄膜を堆積して作られたものなど様々な形態の太陽電池が作られているが、どの場合であっても、結晶純度や結晶粒界や結晶の完全性が太陽電池性能を決定する重要な因子になってくる。結晶系 Si は光吸収係数が小さく、十分な光吸収に必要なセルの厚みが大きい。変換効率を高くするためにはその厚み程度の少数キャリア拡散長を持たせなければならない。しかし、多結晶 Si では一般に少数キャリア拡散長が短く、効率が低くなっている。そのため、多結晶 Si の低価格製造の利点を生かして、より大きな少数キャリア拡散長を持つ材料製造の開発が進められている。

2.2.4 薄膜 Si 太陽電池

結晶では原子が規則正しく配列しているのに対して、配列が乱れたままになった材料をアモルファス(非晶質)という。また長距離秩序を持たないが数十原子程度の結晶とアモルファスの混晶を微結晶という。アモルファス Si は、電気的、光学的性質が結晶 Si とは大きく異なっている。これを用いた太陽電池の変換効率は結晶系 Si 太陽電池に比べて劣っているが、セル単位のコストにおいては安価で量産に向いている点が長所である。またアモルファス Si の光吸収係数は結晶 Si に比べて大きく、薄膜でも十分な光吸収を起こすことが可能である一方、ドーピングを行った a-Si:H は原子構造の乱れによって多数の欠陥を内在することから少数キャリアの拡散長が極めて短く、pn 接合を形成しても整流性を示さない。これらの原因は欠陥を介在した再結合電流やトンネル電流によってオーミック接合に近い状態になっていることによると考えられている。そこで、アモルファスシリコンを用いた太陽電池としては、空乏層としてドーピングを行っていない真性半導体層(intrinsic layer)を光活性層とする pin 接合をそれぞれの薄膜の積層によって作成する。またアモルファスシリコン太陽電池は光照射時に光劣化現象^[8]と呼ばれる(Stabler-Wronski 効果とも呼ばれる)特性の経時変化が起これ、変換効率が劣化し易いという欠点がありこの改善も必要となっている^[1]。微結晶 Si 太陽電池においてもこの光劣化現象は確認されており、その度合は微結晶の結晶化度による。

2.2.5 ヘテロ接合型 Si 太陽電池 (HIT 太陽電池)

ヘテロ接合型シリコン太陽電池とは、図 2.6 に示すような構造を持つ太陽電池であり、三洋電機(現在は Panasonic)が開発した。結晶シリコンを真性のアモルファスシリコンで挟み込んだ構造をしており、太陽電池の世界では HIT 太陽電池^[9]として広く知られている。HIT とは、“Hetero-junction with Intrinsic Thin-layer”の略である。ここで“Hetero-junction”とはヘテロ接合のことである。このヘテロ接合とは、2 種類の結晶を接合する時、性質の異なる材料の接合のことを示す。また、性質の違う半導体を接合させたものともいうことができる。次に、“Intrinsic”とは前述のアモルファスシリコンの説明でも触れたが、図に示してある真性層のことを指す。最後に、“Thin-layer”とは薄膜のことであり、単結晶シリコンを非常に「薄い」「真性」アモルファスシリコンで挟みこんでいることを示している。この HIT 構造がホモ接合型の結晶シリコン太陽電池に比べて変換効率が上回る理由は以下のとおりである。(ここからはアモルファスシリコンを a-Si、結晶シリコンを c-Si と表記する。)

通常ホモ接合型の結晶シリコン太陽電池は図 2.7 に示す通り、エミッタ内、BSF 内、バルク内、エミッタ金属界面、BSF 金属界面、エミッタ絶縁体界面、BSF 絶縁体界面において再結合が発生するのに対し、ヘテロ接合型結晶シリコン太陽電池では、図 2.8 に示すとおり基本的にバルク内とエミッタベース界面と BSF ベース界面においてのみ再結合が発生する。キャリアの再結合は太陽電池の発電効率低下の主たる要因の 1 つであるため、この違いは極めて大きく、この界面特性の良好さが c-Si 太陽電池に対する HIT 型太陽電池の高い開放電圧の要因であると考えられている。HIT 型太陽電池の最大の特徴である i-a-Si:H は c-Si 表面の未結合手に対して非常に良好なパッシベーション効果を持つ。表面パッシベーションの方法としては主に未結合手を終端することによる界面準位密度低減と、バンドベンディング等によって固定電荷密度を増大させ電界効果によるキャリアの追い返しがあるが^[10]、HIT 太陽電池における i-a-Si:H のパッシベーション効果は主に膜中の水素原子による c-Si 表面の未結合手の終端による。つまり純度 99.999999999%(イレブン・ナイン)を超えるような非常に良質な単結晶シリコンウエハが入手可能な現在、i-a-Si:H のパッシベーション性能はヘテロ接合型太陽電池における最も重要な要素の 1 つであるといえる。

またパッシベーション膜である i-a-Si:H は通常 200°C 程度の低温で成膜されるため、i-a-Si:H 上に成膜される p-a-Si:H や n-a-Si:H からの B や P の拡散を防ぐことができる^[9]。また HIT 太陽電池は Si 基板表面にアルカリエッチングによるテクスチャ構造が形成されており、これが高い光閉じ込め効果を持つ。

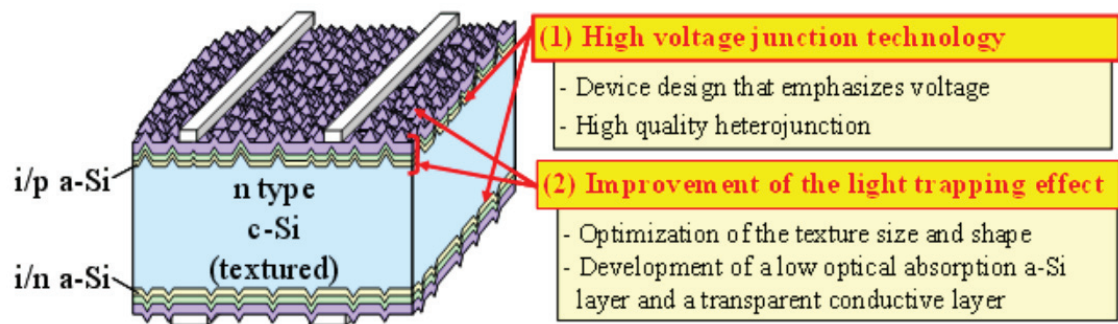


図 2.6 HIT 太陽電池の構造[8]

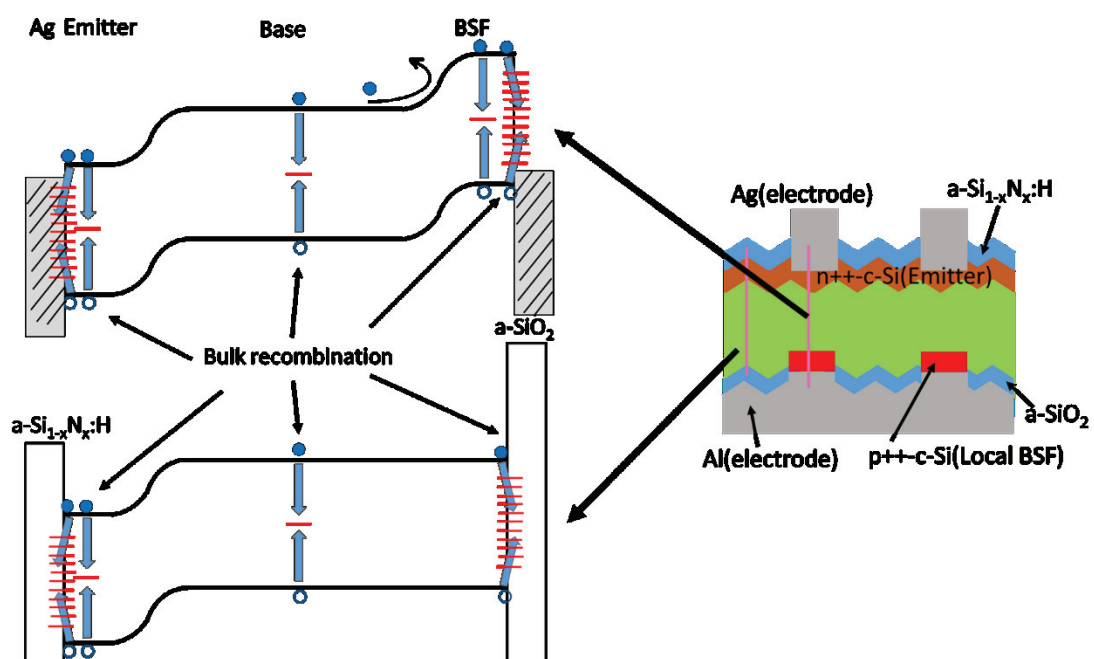


図 2.7 ホモ接合型太陽電池におけるキャリア再結合

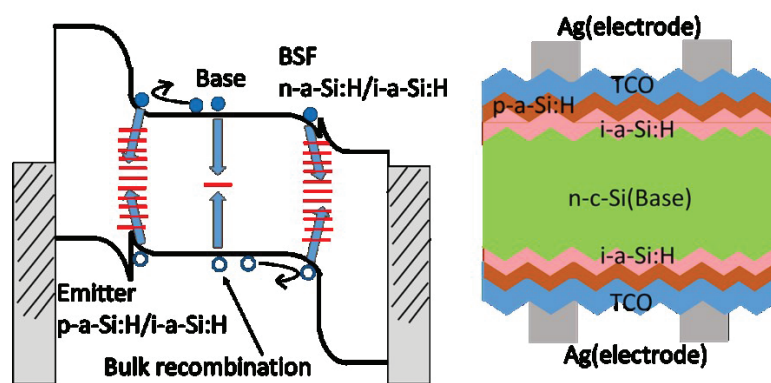
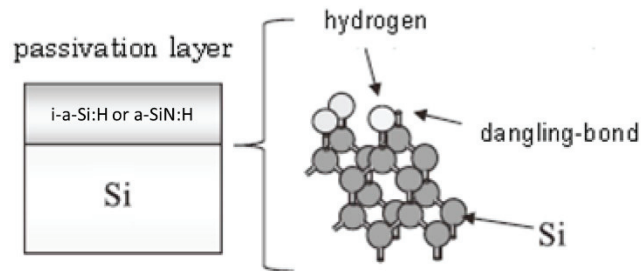


図 2.8 ヘテロ接合型太陽電池におけるキャリア再結合

図 2.9 c-Si 表面における水素によるパッシベーション効果^[10]

2.2.6 テクスチャ構造

単結晶シリコンにおいては図 2.10 に示したようなピラミッド状の構造のものがテクスチャ構造と呼ばれている。これは基板表面での反射率を下げるために形成している。

図 2.11 に示したように、ピラミッド形状のテクスチャ構造を形成することで、表面に垂直に入射した光は、テクスチャ構造表面で下方に反射される。その結果、反射光は再度結晶表面に入射し反射率が低下する。表面のテクスチャ構造は反射率の低減のみではなく、光吸収量も増大させる効果がある。これは、結晶中に入射した光は屈折によりその進行方向を変え、結晶中での光の光路長が長くなるためであり、吸収係数の小さいシリコンにおいて光閉じ込めの観点からも重要である。単結晶シリコン表面にテクスチャ構造を形成する方法としては、Si の面方位によるエッチング速度の違いを利用する方法が最も一般的である。アルカリ液を用いたテクスチャエッチングでは、(111)面のエッチング速度が、(100)面より遅い。その結果、(100)面をスタートにテクスチャエッチングすると、表面に(111)面が残り、低反射表面に適したピラミッド構造を形成することになる。

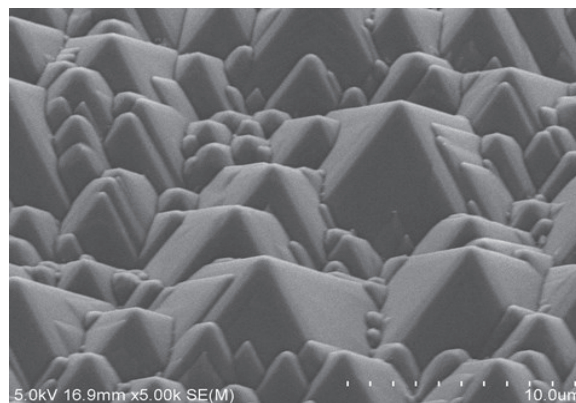


図 2.10 実際のテクスチャ構造の SEM 画像

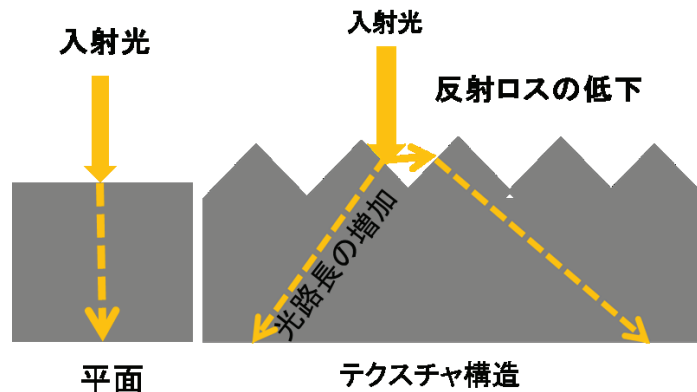


図 2.11 表面テクスチャ構造の効果の概略図

2.3 太陽電池モジュール

太陽電池モジュールは、太陽電池セルの集積によって作られており、所定の電圧と電流を得ることができる。図 2.12 に太陽電池モジュールの構造の模式図を示す。通常の結晶シリコン太陽電池セルは $0.2\sim0.3[\text{mm}]$ の薄さであり、ガラス板を用いることで太陽電池セルを支えている。直列に配線された太陽電池セルの受光面をガラス面に向けて、ガラス板上に配列する。ガラス板には、高い高透過性や機械的強度が求められることから、一般的には強化ガラス（白板ガラス）が用いられる^[12]。

次に太陽電池セルを載せたガラス板の上に樹脂を載せ、さらに保護フィルムで覆って、配列したセルを封止する。樹脂には、太陽電池セルの保護やガラス板との高い密着性、低コストなどを考慮し、EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂）が用いられている。地上における太陽電池セルそのものの寿命は 30 年以上と考えられているが、セルの封止に用いる樹脂の寿命はそれに比べると短く、この封止材の寿命が太陽電池モジュールの寿命を決めるともいわれている。

さらに水の浸入防止、光の反射散乱による電流増大などの目的を持つバックシート（ポリエチレンテレフタレートとフッ素系樹脂の複合フィルムなど）を重ね合わせ太陽電池セルとガラスを張り合わせる。ラミネートとは、真空、高温の条件下でプレスすることで、空気を除去して圧着・熱溶着することである^[12]。最後に周辺をアルミフレームで覆い、裏面に引きだし電極をつけてモジュールが完成する。太陽電池モジュール外部に電力を取り出すための端子ボックスや配線ケーブルなど多くの部材や部品が含まれている。太陽電池モジュールの寿命は、太陽電池セルに加えて、これらの部材や部品にも依存している^[12]。こうして作られたモジュールを直並列に並べたものが太陽電池アレイと呼ばれる。太陽電池セルを直接に配列した太陽電池モジュールを直並列に並べて太陽電池アレイにすることで、出力電圧と流れる電流を増加させている。

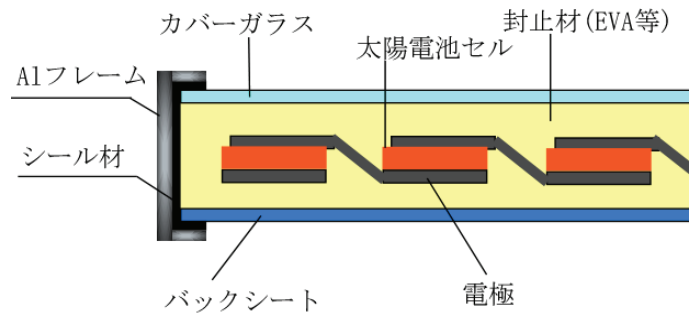


図 2.12 太陽電池モジュール構造

太陽電池モジュールは住宅の屋根に設置されており、屋根に設置する太陽電池モジュールは、大きく分けて屋根置き型と屋根建材型の2つに分類することができる。屋根置き型は、既存の屋根に太陽電池モジュールを追加して設置するタイプで、勾配屋根の瓦の上に枠型の架台を置いてモジュールを設置するものと、陸屋根の屋上に傾斜架台を置いてモジュールを設置している。一方、屋根建材型とは、瓦の代わりに防火性能と屋根材機能をもたせた屋根建材型モジュールを設置できるので、瓦を葺くためのコストが不要となる。また、架台の重量の問題も回避できる。建材として太陽電池モジュールを用いることになるので、防水・防火・強度の要求を満たしていることが求められる^[12]。

参考文献

- [1] Clarke, F. W.; Washington, H. S. (1924). "The composition of the earth's crust". US. Geol. Surv. Prof. Paper: 127.
- [2] 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用 オーム社 (2001)
- [3] Panasonic プレスリリース HIT 量産レベルとして世界最高水準の「 $-0.258\%/^{\circ}\text{C}$ 」を達成
- [4] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells: Journal of Applied Physics 32, 510 (1961)
- [4] Kunta Yoshikawa *et al*, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%: Nature Energy 2, Article number: 17032 (2017) doi:10.1038/nenergy.2017.32
- [5]NEDO ニュースリリース 結晶シリコン太陽電池で世界最高変換効率 26.33%
- [6] Oldwig von Roos, A simple theory of back surface field (BSF) solar cells: Journal of Applied Physics 49, 3503 (1978)
- [7] Staebler, D. L.; Wronski, C. R. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si". Applied Physics Letters. 31 (4): 292.
- [8] Mishima, T. *et al*. Development status of high-efficiency HIT solar cell. Sol. 95, 18 (2010)
- [9] 川本訓裕「高効率 HIT 太陽電池」 SANYO TECHNICAL REVIEW VOL.34 NO.1 JUN.2002
- [10] 宮島晋介「結晶シリコン太陽電池における界面不活性化膜」
J.Plasma Fusion Res.Vol.85,No.12 (2009)820-824
- [11] M. A. Green *et al*.Progress in photovoltaics: research and applications, 19 (2011) 565
J.Plasma Fusion Res.Vol.85,No.12 (2009)820-824
- [12] 結晶系太陽電池の高効率化 佐賀達男 兼岩実 町田智弘
- [13] 応用物理 第 84 巻 第 7 号 (2015) 太陽電池モジュールの劣化機構の解明と信頼性向上技術/原浩二郎、増田淳
- [14] 結晶シリコン太陽電池モジュールの出力低下を伴う劣化現象の抑制技術 原浩二郎

第3章 試料の作製および評価手法

はじめに

本研究において、パッシベーション膜の酸化処理にはポテンショスタットを用いた陽極酸化によって、テクスチャ構造の変更はTMAHを用いた異方性エッチングによって、ガラス基板上への光学構造形成は、溶液や微粒子の分散溶媒を用いたスピncコート法により行った。本節ではまず溶液を用いた陽極酸化について説明した後、溶媒中における微粒子の分散処理について説明し、スピncコート法を用いた光学構造形成手法について述べる。

3.1 液中の電気化学反応

3.1.1 陽極酸化とは

陽極酸化とは、電解質溶液中で通常は金属部品を陽極（正極）にして電解することにより陽極表面に酸化皮膜を形成させる表面処理である。一般的に、陽極酸化によって金属表面に形成させる酸化皮膜は多孔質であり、それ故表面が接着・粘着・塗料に適した下地となる。陽極酸化が成立する条件は対象金属および電解質溶液の双方から限定される。対象金属としては、容易に酸化されて安定な酸化膜を形成し得るものでなくてはならない。アルミニウム、マグネシウム、チタン等がこれに該当する。本研究では陽極に金属ではなく単結晶シリコンを用いた。

陽極酸化の基本的な反応を説明する前に、何故陽極酸化法を用いてパッシベーション膜の改質を試みたかについて簡単に説明する。シリコンの酸化膜を形成する方法としては、熱酸化法^[1]、気相成長法^[2]熱分解法^[3]、HF-HNO₃系蒸気^[4]による方法、光酸化^[5]、プラズマ中で有機佳酸化化合物をイオン衝撃する方法^[6]や SiO₂ 蒸着膜^[7]、陽極酸化^[8] 等いろいろな方法がある。半導体装置の表面安定化や MOS トランジスタなどの絶縁膜の作製に最も一般的に用いられているのは、このうち熱酸化である。酸化膜の生成過程^[9]からみると、シリコン自体が酸化して成長するものと、シリコン酸化物をシリコン上あるいは他の基板上に推積させるものがあることになるが前者の方法により得られる酸化膜の方が良質であり再現性の点でも優れている。この方法に相当するものが熱酸化法であり、陽極酸化法である。通常熱酸化には 1100℃以上の高温が必要とされてきたが、低温表面安定化 (Low Temperature Passivation: LTP)技術^[10]が開発され開発され、必要温度は大幅に低減した。

しかしこの技術においても尚数百度の加熱処理を必要とする。酸化膜の高温成長では、長時間加熱のため不純物が凝積したり、偏析したり、また酸化膜とシリコン基板(バルク)界面の熱膨張係数の差による不可避的な熱的歪があり長期表面安定性からも好ましくない。それに対して陽極酸化法は反応がほとんど室温付近で行なわれるので、熱酸化法のような熱的な歪やその他の欠点が導入される可能性が少ない。

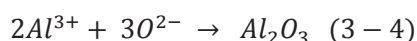
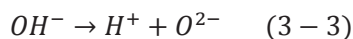
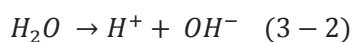
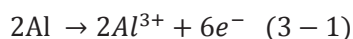
本研究においては、

- (1) 緻密な絶縁層を形成可能であること
- (2) 酸化皮膜を必要とする範囲が非常に微細であること
- (3) 同時に処理される良特性な i-a-Si:H には不必要な皮膜を避けたいこと
- (4) i-a-Si:H 膜の水素脱離による劣化を防ぐために室温程度の低温工程であること
- (5) 電気特性(絶縁性)の違いによって反応の速度または有無を制御可能であること

以上5つの理由から、陽極酸化法を用いて選択的な酸化膜の形成を試みた。結晶シリコン上に良質な酸化膜の形成を行おうとする場合、使用する溶媒や溶質にはいくつか候補がある^[11]が、本研究においては膜形成後の洗浄の容易さと形成酸化膜の特性を考慮して、南條淳二らの報告^[12]にあるエチレングリコールと硝酸カリウムを用いて実験を行った。

またここで陽極酸化としては最も汎く用いられるアルミニウムにおける陽極酸化皮膜の形成過程を用いて陽極酸化の基本的な反応について説明する。適切な電解質溶液中でアルミニウムに正電圧を印加するとアルミニウムは電子を奪われ、陽イオンとなって液中へ溶解し(式(1))これを陽極溶解という。また、同時に電解質溶液中の水酸化イオン(OH⁻)が陽極すなわちアルミニウム表面で電子を放出し酸素元素となる(式(2)(3))。この酸素原子でアルミニウム表面が酸化させることにより(式(4))、活性層(barrier layer)と呼ばれる絶縁層が形成され、陽極溶解が抑制される。陽極酸化皮膜の一つのタイプはこの活性層のみからなるものである。また通常陽極酸化によって成長した活性層の表面は常に溶解され、活性層とアルミニウム等被酸化陽極材料の界面では常に皮膜の生成が行われるため、電圧が一定であれば活性層の厚さは常に一定になる。

陽極酸化処理におけるもう一つのタイプの酸化皮膜はこの活性層の上に多孔質の酸化物を有するものであり、この酸化物は陽極溶解した金属イオンが水と反応して出来たコロイド状の金属水酸化物が変化して出来たものである。多孔質層はその溶解速度が生成速度よりも小さい場合に成長する。このタイプは構造的にその孔に材料を保持することができるため、接着・粘着・塗装に用いられる。また陽極酸化に用いる電解質溶液には高い酸化力が求められる。アルミニウムおよびアルミニウム合金に多孔質の陽極酸化皮膜を形成させ得る電解質溶液としてはクロム酸、硫酸、リン酸などの水溶液等がある。通常水の電離では水酸化物イオンは非常に少ないため、上記のような電解質を使用する。またその際、電解質は消費されない。

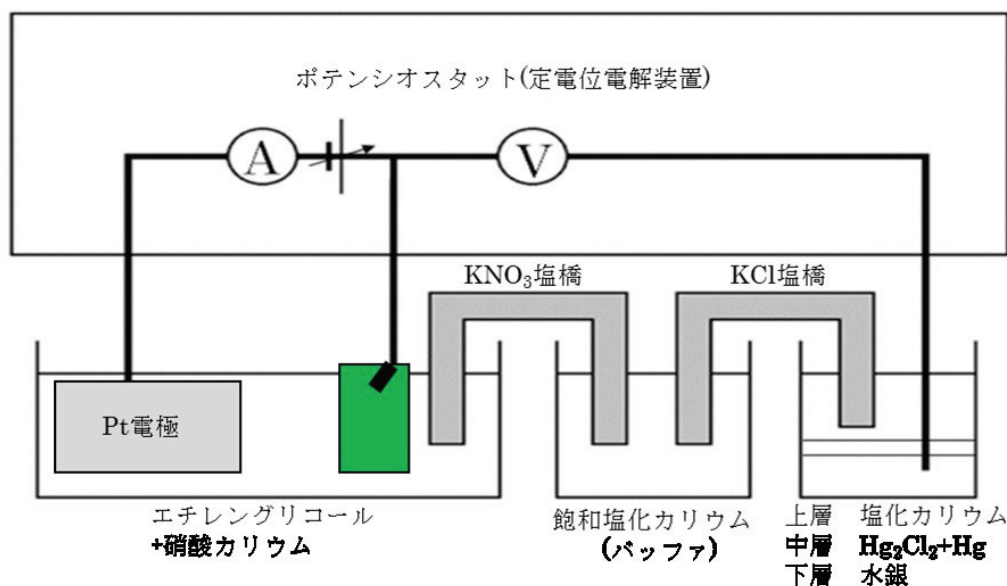


電解質の種類によって、形成される多孔質酸化皮膜の膜厚や孔径等に違いがあるが、本研究においては活性層のみの成膜を目的としているため、ここでは触れない。

3.1.2 ポテンシオスタットを用いた定電圧陽極酸化

陽極酸化は通常、液中の電子授受平衡状態にある電極に対し、外部から電位かけることによって平衡状態をずらし電流を発生させる。ここで重要になるのがいかにして反応を制御するかである。陽極酸化においては一般的に定電流酸化法と定電圧酸化法が用いられる。定電流法においては実験系の各部にかかる電圧をあるレベルで正確に制御計測しようとする、電流をかなり大きく取らなければならなくなり、本研究が目的とするような数 nm 単位の酸化膜は数秒のうちに形成されることとなり、膜質や膜厚の制御や再現性が著しく低下する。一方、定電圧法においては直接動作電圧を制御するため、大電流を流さずとも電圧を制御可能であり、それによって反応が低速化するため制御性や再現性が良い。本研究では厚さ 10 nm の i-a-Si:H 膜中の構造に起因する絶縁抵抗の違いによって反応を制御することを目的の 1 つとしているため、膜厚の詳細な制御を行えるよう定電圧法によって陽極酸化を行った。(陽極酸化はアルマイト等の形成に最もよく用いられるが、アルマイトの工業的な形成においては膜厚はある値よりも厚ければよいケースが多く、皮膜面積が大きければ電流密度が下がるため、装置が大型化すれば定電流法でも制御は可能である。)

図 3-1 に本研究における実験系の概略図を示す。左から補助電極であるプラチナ、中央に動作電極である i-a-Si:H 成膜した結晶シリコン、右に基準電極である。厳密な電位制御や測定を行わないのであれば、補助電極は必要ではない。しかし補助電極のない 2 極系の場合、動作電極にある電圧をかけても、そのまま試料に電圧が印加されるわけではない。その理由は電解液が抵抗を持ち、電解液中を電流が流れるとそこで電圧が下がる(これを電圧降下と呼ぶ)ためである。電位を正しく制御するには電位制御回路の電流を小さく抑え、電圧降下をぎりぎりまで減らさなければならない。その役割を果たすのが補助電極とポテンシオスタット(定電位電解装置)である。動作電極と基準電極の間に流れる電流を極力抑え、大部分の電流を動作電極と補助電極の間に流し、基準電極の塩橋は動作電極の近くに置くことで、電子が電解液中を流れる距離を減らし電圧降下を低く抑える。これらの動作を自動で行う装置である。装置の性能にもよるが、一般的なポテンシオスタットを用いることで、動作電極に与える電圧を 1 mV の単位で制御できる。



また、定電圧法における陽極酸化における電流密度と酸化膜厚の時間変化はほぼ式(3-5,3-6,3-7)に従うと考えられている^[12]。

$$J_a = (J_i - J_d) \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + J_d \quad (3-5)$$

$$x = x_{\infty} [1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)] \quad (3-6)$$

$$x_{\infty} = \frac{1}{E_{ox}} (V_a - V_r) \left(1 - \frac{J_d}{J_0}\right) \quad (3-7)$$

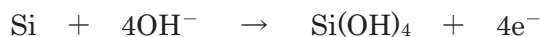
ここで、 J_a は動作電極を流れる電流密度、 J_i は初期電流密度であり(直列抵抗 R_s によって規定されている)、 J_d は酸化膜の溶解に対応する最終電流密度であり、 τ_f は $\tau_f = (r_s + r_b)/E_{ox}A$ で表される式で、 x は酸化膜の膜厚、 x_{∞} は最終膜厚、 t は酸化時間を表している。さらに r_s 、 r_b 、 E_{ox} 、 A 、 V_a 、 V_r はそれぞれ、 $r_s = R_s S$ (S : 陽極面積)、単位陽極面積あたりの電解液の抵抗、酸化膜中の電界強度、化生率、印加電圧、平衡電位を表している。また化生率とは単位陽極面積に単位電荷を通すとき形成される膜厚のことである。

3.2 単結晶シリコンの異方性エッチング

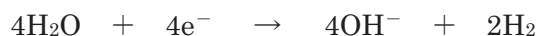
3.2.1 単結晶シリコンのテクスチャ構造の形成と TMAH によるエッチングの原理

通常単結晶シリコンのテクスチャ構造の形成には水酸化カリウム(KOH)を主成分とする異方性エッチング溶液が用いられる。(1 0 0)面にそって切断された単結晶シリコン基板を KOH 溶液に浸すことでエッチングされ(1 1 1)面が現れる。そのエッチング原理について簡潔に示す。

< OH⁻イオンによる Si の溶解反応 >



<水の分解反応による OH^- イオンの生成反応>



以上の反応式により、Si がエッチングをされる。

(1 1 1) 面に対するエッチング速度が他の面に対するエッチング速度より速いためピラミッド型のテクスチャ構造が形成される。

次に、TMAH を使用したエッチングの原理について簡潔に説明する。

TMAH もまた KOH と同様にアルカリエッチング（異方性エッチング）である。

<水酸化シリコンが形成され、Si が溶解する反応>



上の反応式により、Si がエッチングがされる。

これは Si が TMAH と反応すると水溶性のケイ酸イオンとなり水溶液に溶解するとともに、Si 表面で水素ガスを発生させ Si のエッチングが進行することを示している。これにより、(3 1 1) 面に対するエッチング速度が他の面に対するエッチング速度より速いため、KOH を用いてエッチングし形成されたピラミッド状のテクスチャ構造をさらにエッチングすることができ、新たなテクスチャ構造の作成を行うことができる。

この TMAH は有機の強アルカリ物質の超高純度薬品で、MEMS・半導体製造工程におけるシリコン異方性エッチング剤として半導体・液晶リソグラフィ用ポジレジスト用現像液として広く使用されているものである。

3.2.2 エッチングの工程と実験方法

本研究のエッチングの工程について簡単にまとめる

1. アセトンで 10 分超音波洗浄
2. 乾燥
3. セミコクリーン 23 に 5 分浸漬
4. 超純水洗浄
5. フロンティアクリーナー A01 に 3 分浸漬
6. 超純水洗浄
7. SUN-X エッチング(ピラミッド型のテクスチャ構造を形成)
8. 超純水洗浄
9. TMAH エッチング(テクスチャ構造の変更)
10. 超純水で洗浄

11. 基板を取出し乾燥

また本研究で使用するエッチング液は原液の状態のままで使用していない。各エッチング液は下記に示すように使用した。

●SUN-X

- ① SUN-X：蒸留水＝1：2 の割合で希釈
- ② 希釈した溶液を 80[°C]に加熱し 80[°C]に保った状態で使用
- ③ 反応中に濃度ムラがでないように攪拌させながら、25 分間浸漬

●TMAH

- ① 80[°C]に加熱し 80[°C]に保った状態で使用
- ③ 反応中に濃度ムラがでないように攪拌しながら任意の時間浸漬

セミコクリーン 23 やフロンティアクリーナーA01 は一般的な半導体洗浄液であるため、ここでは詳細な説明は省く。

3.3 光学構造の形成

3.3.1 溶媒中への微小粒子の分散

微粒子を用いて薄膜試料を作製する場合、微粒子を溶媒中に分散させ、その分散溶媒を基板上へと塗布する手法が一般的に用いられる。そのため本項では、溶媒中における微粒子の分散処理について簡潔に説明する。溶媒中の粒子間に働く力について述べた後、本研究における微粒子分散溶液の作製方法について述べる。

(a) 粒子間に働く力^[13]

粉体試料において粉の粒径が小さい場合、粉体としての様々な特性に対し粒子表面の影響が大きくなり、粒子間における付着や凝集性が顕著となる。微粒子の体積濃度を一定とした場合、粒子の粒径が小さくなるにしたがって粒子間の距離は短くなる。そのため粒子がわずかに動いた場合、隣接する粒子同士と衝突し合い、付着および凝集の機会が増加する。また、粒子のブラウン運動の観点から見た場合においても、粒径が小さな粒子ほどその移動距離が増加することから、おなじく微小な粒子ほど他の粒子と衝突する確率が増加する。衝突した粒子が離れず粒子同士が付着した塊のことを凝集粒子と呼び、凝集粒子を構成する個々の粒子を一次粒子と呼ぶ。なお、分散とは凝集粒子を分離し、一次粒子単体になるまでばらばらにする操作のことを指す。溶媒中において微粒子が凝集している場合、その凝集度合い、あるいは凝集の形(単粒子層群体であるのか複数層なのか)によっては塗布後の均一な膜形成が困難となる。そのため、微粒子を含む溶媒を用いた均一な膜形成のためには溶媒中における粒子の分散処理が重要である。

粒子の液中における分散および凝集は、粒子表面に形成される電気二重層の相互作用および粒子間における van der Waals 力によってほとんどの場合について説明することができる。この、粒子間の相互作用を電気二重層と van der Waals 力によって説明する理論を DLVO 理論と呼ぶ。以下で、粒子間に働く電気二重層の相互作用および van der Waals 力について簡潔に説明する。

溶媒中に存在する微粒子は特殊な条件を除いてその表面に電荷を帯びるが、溶媒中には多数のイオンが存在しており、微粒子が帯びたイオンと対になる。この時イオンは微粒子表面を雲のように取り囲むことで拡散電気二重層を形成する（図 3.2）。この対となるイオンは微粒子近傍においてある分布を持ち、微粒子表面に近いほどその濃度は高くなる。この電気二重層の厚みは溶媒中における電解質濃度の影響を強く受けており、電解質濃度の

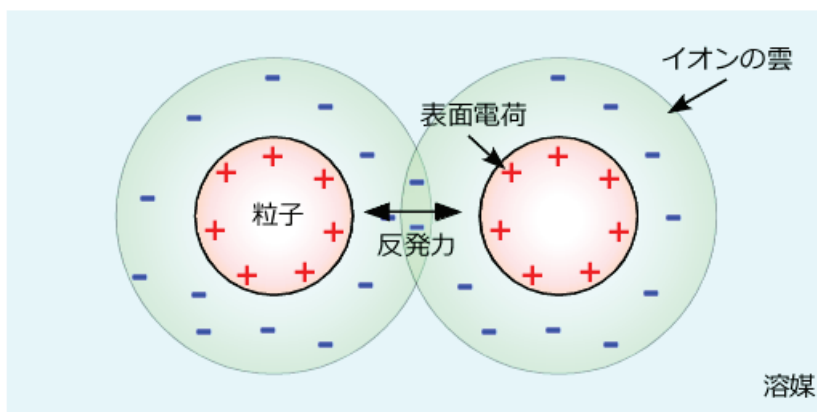


図 3.2 溶媒中に存在する粒子が形成する拡散電気二重層

増加とともにイオンの雲が圧縮され、電気二重層の厚みが薄くなる。このようなイオン雰囲気を持った粒子が互いに接近した場合、いわば同極性を持つイオン雰囲気が重なり合い、粒子間において反発力が発生する。そのため、電解質濃度が濃いほど、近接粒子同士における反発力は強くなることが知られている。一方で、電気二重層の厚みが薄くなるため、遠距離領域における粒子間の反発力は非常に小さくなる。電気二重層による粒子間の単位面積あたりにおけるポテンシャルエネルギー V_p は次の式で表される。

$$V_p = \frac{64n_0kT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa d} \quad (3-8)$$

ただし、

$$\gamma = \frac{e^{Y/2} - 1}{e^{Y/2} + 1}, \quad Y = \frac{ze\Psi_0}{kT}$$

である。ここで、 n_0 は分散初期の粒子個数濃度、 κ は電気二重層の厚さの逆数、 d は粒子間距離の1/2、 z は対イオンの原子価、 Ψ_0 は粒子表面の電位を示す。

次に van der Waals 力について説明する。粒子同士が近距離まで接近した場合において影響が大きくなる力が van der Waals 力である。そのため、そのポテンシャルエネルギーは粒子間の距離が近いほど高くなる。粒子の大きさに対して十分近距離まで接近した場合における平板粒子間に作用する van der Waals 力の単位面積当たりでのポテンシャルエネルギー V_A は次の式で表される。

$$V_A = \frac{-A}{48\pi d^2} \quad (3-9)$$

ここで、 A は Hamaker 定数であり、巨視的物体間の van der Waals 力を与える定数である。この (3-9) 式より、粒子間に働く van der Waals 力は粒子間距離が近いほど急激に強くなり、粒子同士に対して互いに引き合う力が発生しているということが示唆される。

互いに接近した粒子間における相互作用の全ポテンシャルエネルギー V_t は V_p と V_A の和として次のように与えられる。

$$V_t = V_p + V_A \quad (3-10)$$

図 3.3 に V_t と d の関係を模式的に示す。図より、粒子間のポテンシャルエネルギーは V_p と V_A により形作られるポテンシャル障壁 V_m を挟んで、粒子近傍の深い谷（第1極小）と粒子遠方の浅い谷（第2極小）を有していることがわかる。このことから、熱運動などによりある粒子近傍まで接近した他粒子は深いポテンシャルの谷にとらわれ凝集する。一方、遠方の浅いポテンシャルの谷にとらわれた粒子に関しても凝集が発生するが、ポテンシャルの谷が浅いために外部からの振動等わずかなエネルギーを与えることによって容易に分散させることが可能である。ポテンシャル障壁の高さは粒子の径と相関性があり、一般的に粒径が小さいほど障壁が小さく、粒子が第1極小へと容易に到達可能であるため凝集が発生しやすい。また、溶液中に存在するイオン濃度や粒子表面に存在する電荷量もポテンシャル障壁の高さに影響を与えるため、通常の分散処理では溶媒中へイオンや界面活性剤等の分散剤を添加することにより、ポテンシャル障壁の高さ等を調整し、粒子の分散が行われる。

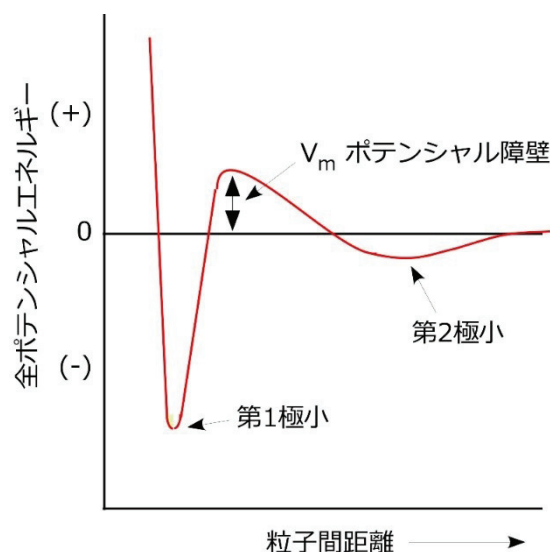


図 3.3 粒子間距離と全ポテンシャルエネルギーの模式図

(b) 超音波破砕機による分散処理

通常、大気中に粉末状態で保管されている微粒子同士は空気中の水蒸気や、van der Waals 力等により凝集した状態にある。そのため、この状態のまま微粒子粉末を溶媒中へと混合したとしても、凝集粒子はほとんど解離することはない、粒子が均等に分散した溶媒を作製することは困難である。よって、粉末試料から分散溶媒を作製する場合、凝集粒子の解離・分散処理が必要となる。凝集粒子の解離処理としては、粒子同士がこすれ合った際に生じる剪断力を用いる手法や、超音波振動により生じた衝撃を用いる手法等がある。特に、超音波を用いる手法では、少量の試料においても高い分散性を持たせることが可能である。本研究においても、超音波破砕機を用いて分散溶媒の作製を試みた。以下では超音波破砕機の装置構成および原理について簡単に紹介する。

図 3.4(a)に実験に使用した超音波破砕機 (Qsonica Q500、ワケンビーテック) の概略図を示す。超音波破砕機は超音波の発信器、コントロールボックス、および超音波を出力するホーンにより構成される。ホーン先端は分散処理を行う微粒子混合溶媒中へと挿入されており、ホーンを通して溶液中へと超音波振動を与えることによって、溶媒内部に圧力差を発生させる。この際、圧力差によってキャビテーションと呼ばれる微小な気泡が溶媒内部において発生する (図 3.4(b))。これらの気泡が破裂する際に衝撃波が発生し、溶媒中に存在する粒子に繰り返し激しい衝撃を与える。この衝撃により、凝集していた粒子の一部が解離し、その後、その表面を溶媒および分散剤が覆うことによって粒子の再凝集を妨げ、分散状態が維持される。そのため、超音波を繰り返し溶媒中へと印加することにより、凝集していた粒子を単一粒子にまで分離・分散させることが可能となる。

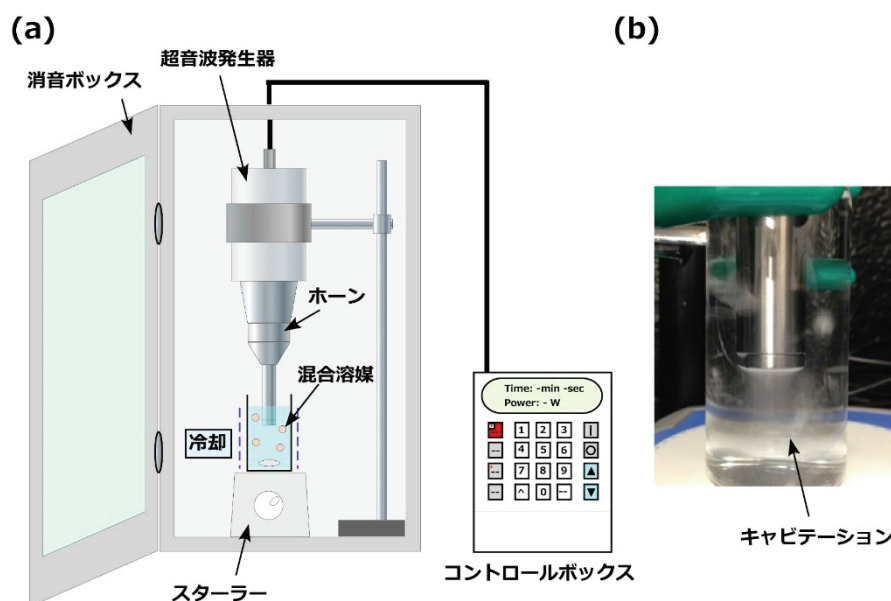


図 3.4 (a) 超音波破碎機の概略図、および (b) 溶媒中に発生するキャビテーション

なお、本研究においては、均一な微粒子の分散処理を行うために、撹拌子を用いた分散溶媒の撹拌を行った。また、超音波破碎時において発生する熱によって溶媒が揮発することを防ぐため、溶媒の入っている容器は氷水により常に冷却されている状態で超音波破碎処理を行った。すべての破碎処理は防音ボックス内にて行い、周囲への騒音被害および分散溶媒と粒子の周囲への飛散を防止した。

3.3.2 スピンコート法による薄膜形成

本研究では、支持基板上における微粒子分散溶媒や液体ガラス等の液体試料の塗布手法としてスピンコート法を用いた。スピンコート法とは、薄膜の形成が行われる支持基板を回転させ、基板上へと滴下した液体試料を回転の遠心力によって基板全面へと塗布する手法である。スピンコート法は基板の回転速度や溶液の粘度、溶液と基板の濡れ性、溶液の蒸発のしやすさ等をパラメータにして面内の膜厚や膜質が変化しうる^{[14][15][16]}が、基本的に(特に小面積については)その差は非常に小さく、よく調整された条件においては十分な均一性を持つ。

スピンコート法の特徴としては、装置構成が単純であり、液体試料を再現性高く基板上に塗布できることから、小～中面積試料の作製に有効であるという点が挙げられる。

図 3.5 にスピンコート法の概略図を示す。本研究にて使用したスピンコート装置の構成は、装置本体および基板の吸着に使用するダイアフラムポンプからなる。装置中央部には試料を載せる試料台が配置されており、試料台の中央部にはダイアフラムポンプに直結した吸気口が設けられている。基板の回転時、この吸気口からポンプを用いて基板の吸引を行うことにより、回転時に発生する遠心力による基板の位置ずれを防止する。基板の回転速度お

および回転時間は装置前面に設けられた操作パネルにて設定可能であり、本装置では 0–8000 [rpm] の回転速度にて液体試料の塗布・製膜を行うことが可能となっている。

基板回転時、基板上へと塗布された液体試料は基板の外周へと向けた遠心力の影響を受ける。この遠心力により、液体試料は基板上に広がっていき、試料の塗布が行われる。基板の中心点には遠心力は作用しないが、連続するすぐ近傍の遠心力を受けている領域に引っ張られる形で中心の液も基板たんに向けて移動する。また、遠心力は回転速度により変化するため、回転速度が大きいほど液体試料にかかる遠心力は大きくなり、基板上に形成される層の厚みは薄くなる。そのため、基板の回転速度を変えることによって比較的任意な膜厚を有する液状の薄膜層を基板上へ形成することが可能である。

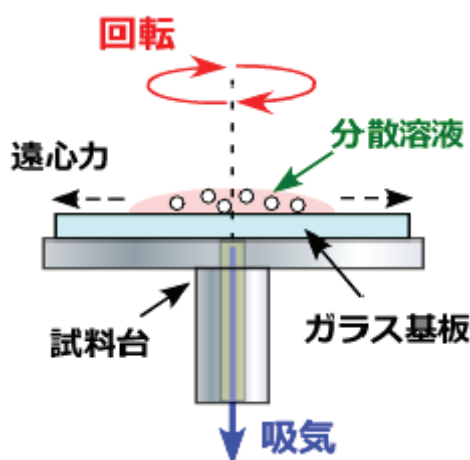


図 3.5 スピンコート法の概略図

基板上へと塗布された試料は、内部に存在する溶媒の除去、および形成された光学層の膜質向上を行うため、大気中における塗布基板の乾燥および焼成処理を行う。乾燥処理には高温乾燥装置を用い、70℃ の雰囲気下において任意の時間乾燥処理を行った。その後、セラミックス板上に試料を載せ、電気炉により 200–650℃ の高温条件にて任意の時間焼成処理を行った。また試料によっては乾燥処理を行わず、塗布後直ちに電気炉にて焼成処理を行った。

3.4 スパッタリング装置を用いた透明導電膜の製膜^[17]

本研究において、透明電極基板における TCO 膜、および各太陽電池における電極の製膜手法として高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。以下では、高周波マグネトロンスパッタリング装置について簡潔に説明したのち、本研究で使用した装置の構成および製膜の手順を述べる。

3.4.1 RF マグネトロンスパッタリング装置

高周波スパッタリングとは、電源に高周波電源を用いたスパッタリングを指す。特に、電源の周波数帯としてラジオ周波数である 13.56 MHz を用いたものを RF スパッタリングという。これに対し、直流 (Direct Current: DC) 電源をスパッタリング電源として用いた場合を DC スパッタリングというが、DC スパッタリングではターゲットには正に帯電した Ar イオンを引き付けるために負電圧が印加される。しかし、絶縁物をターゲットとしてスパッタリングを進行させた場合、Ar イオンから供給された正の電荷が逃げられずターゲット上へと堆積することになり、印加電圧が打ち消されることによってスパッタリングが自動的に終了する。そのため、DC スパッタリングにおいて絶縁性の高い膜素材をターゲットとして用いることは原理的に困難である。一方、RF マグネトロンスパッタリングでは約 10^{-7} 秒ごとに印加電圧の正負が反転するために、絶縁物をターゲットとする場合においてもターゲット上の正電荷が直ちに打ち消されるため電圧の中和が発生せず、スパッタリングが可能となる。特に、TCO 膜の製膜では絶縁物に近い酸化物をターゲットとして用いるため、RF スパッタリングが製膜手法として用いられることが多い。

次に、マグネトロンスパッタリングについて説明する。マグネトロンスパッタリングとは、ターゲットの裏側に永久磁石を設置することによって磁界をかけ、この磁界を用いてターゲット上に Ar イオンが衝突した際に生じる二次電子の閉じ込めを行うことにより、電子が直接陽極へ向かうことで Ar 原子のイオン化効率が低下することを防ぐ手法である。そのため、低いガス圧でも放電を行うことが可能であり、緻密かつ高速な膜製膜が可能となる。特に、金属膜を製膜する場合においては、蒸着膜と同程度の製膜速度が得られることから、DC・RFに関わらずスパッタリング法の主流として用いられている。

3.4.2 装置構成および製膜手順

以下では、本研究で使用した実験装置および実験条件について説明する。

図 3.6 に RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す。本研究で使用したスパッタリング装置 (AV293-000、株式会社シンク) は、チャンバー底部には膜材料となるターゲット (直径: 71 mm) および永久磁石を内蔵した金属電極が、上部には膜の付着を行う支持基板をセットすることが可能なヒーター兼電極がそれぞれ設置された構造をとる。電極間の距離は 75 [mm] となっており、その中ほどにはシャッターが取り付けられている。また、上部電極はアースにより接地されている。ターゲット側の電極には高周波電源である RF 電源が接続されており、ダイヤルにより出力および位相の調整を行う。チャンバー内の排気にはロータリーポンプ (RP) およびターボ分子ポンプ (TMP) を使用しており、ヒーターによる基板の加熱が終了後、我々のグループでは 8.0×10^{-4} [Pa] 以下の背圧となるまで真空引きを行っている。製膜時に用いるスパッタリングガスとしては Ar (99.99%) ガスを使用し、マスフローコントローラー (MFC) を用いてガス流量を 20 [sccm] に設定してチャンバー内へと導入する。ガス導入中の排気には TMP を使用し、チャンバー内におけるガス圧力の調整は TMP とチャンバーとを隔てるメインバルブにより行う。ガス導入後、ガス圧力 1.0 [Pa]、投入電力 50 [W] にて 10 分間のプレスパッタを行い、ターゲット表面に付着した表面酸化膜等の不純物除去を行う。その後、任意の製膜条件にあわせて投入電力および製膜圧力を調整し、シャッターを開放することで製膜を行う。表 3.1 に本研究にて使用した基本的な電極形成条件を示す。

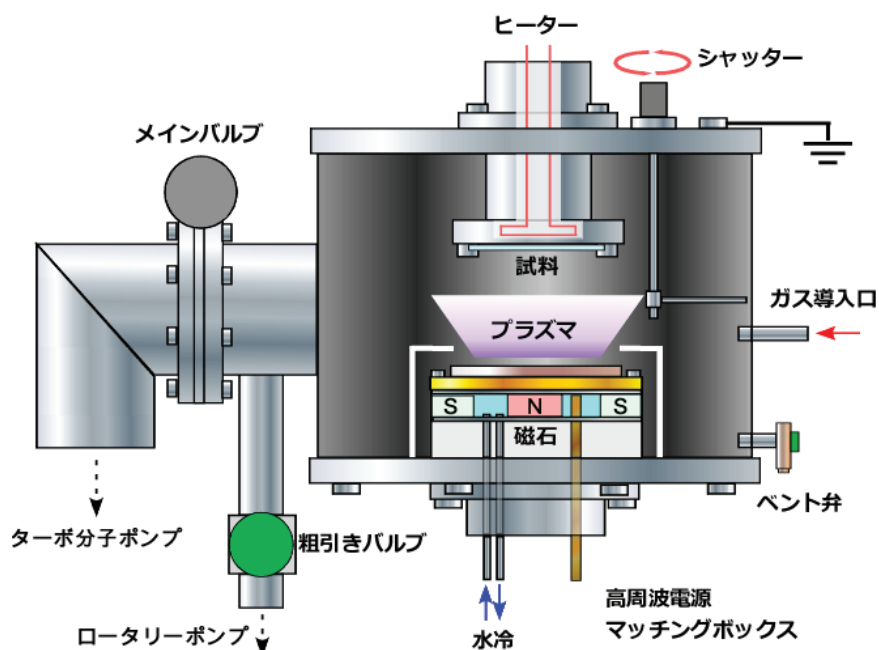


図 3.6 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

表 3.1 各電極薄膜の基本的な製膜条件

	ターゲット	主物質	不純物	圧力	出力	ヒーター温度	製膜速度
			[wt%]	[Pa]	[W]	[°C]	[nm/min]
(1)	AZO	ZnO	Al ₂ O ₃ (1.0)	0.5	100	400	20.0
(2)	ITO	In ₂ O ₃	SnO ₂ (10.0)	0.5	100	150	10.0
(3)	ITO	In ₂ O ₃	SnO ₂ (10.0)	0.7	100	RT	7.0
(4)	Ag	Ag	-	1.0	50	RT	16.0

3.5 薄膜 Si 系太陽電池の製膜^[18]

本研究では、陽極酸化処理を行った i-a-Si:H パッシベーション膜の評価を行うために、P 型結晶シリコンにアルカリエッチング処理を行ったあと、洗浄を行い、その後 i-a-Si:H を成膜し、陽極酸化処理を行ったあと、裏面電極と n-a-Si:H の成膜と銀電極の形成を行い、ヘテロ接合型結晶シリコン太陽電池とした。また、光学層を形成した透明電極基板の最終的な評価を行うため、電極基板上へと a-Si:H 太陽電池を形成し、その発電特性に与える影響の調査を行った。a-Si:H 太陽電池の作製には栗林研究室(現小宮山研究室)が所有するプラズマ CVD 装置と本研究室にて所有する四室分離型薄膜 Si 製膜装置(株式会社シンク製)を用いた。本節では、本研究室の四室分離型薄膜 Si 製膜装置の装置構成、および a-Si:H 太陽電池の製膜条件について述べる。

3.5.1 プラズマ CVD 装置と四室分離型薄膜 Si 製膜装置

薄膜 Si 系太陽電池の製造技術の一つとしては主に化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法が用いられている。CVD 法では SiH₄ および H₂ を原料ガスとして用いることにより、a-Si:H 中に発生するダングリングボンドが終端され、スパッタリング法や真空蒸着法等の他の製膜手法に比べて欠陥密度の値が大幅に低い膜を作製することが可能である。また、SiH₄ や H₂ に加えて、B₂H₆ や PH₃ といったガスを不純物ガスとして混合させることにより、a-Si:H 薄膜中へのドーピングも容易である。CVD 法には原料ガスを真空紫外光により励起分解する直接光 CVD 法^[19]、水銀原子の長寿命励起状態と原料ガスとの衝突励起解離利用した水銀増感光 CVD 法^[20]、タングステン等の熱触媒効果を利用する Hot-Wire CVD 法^[21]、およびプラズマ中の電子による原料ガスとの非弾性衝突を利用したプラズマ励起 CVD (Plasma Enhanced CVD: PECVD) 法等があるが^[22]、本研究では特に Hot-Wire CVD 法および PECVD 法を用いて a-Si:H 太陽電池の形成を行った。

本研究に用いたプラズマ CVD 装置と四室分離型薄膜 Si 製膜装置の概略図を図 3.7 と図 3.8 に示す。

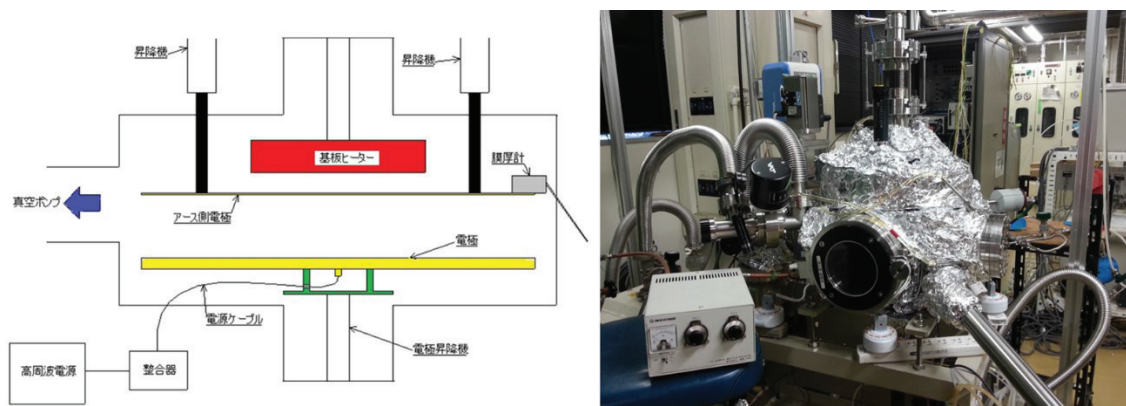


図 3.7 プラズマ CVD 装置の概略図(左)と実際の装置(右)

図 3.7 及び図 3.8 示す装置はプラズマ励起法による気相化学成膜法であり、基本的には全く同じ構造をしている。最も大きな違いはプラズマ CVD 装置は電極面積が半径 90 mm の円形で表面積は約 250 cm^2 と四室分離型薄膜 Si 製膜装置の 3 倍ほど有り、入力電力を 2~3 W 程度にすることでプラズマの電力密度を 10 mW/cm^2 と小さくすることができる。

四室分離型薄膜 Si 製膜装置は薄膜 Si の製膜を行うそれぞれ 2 つの PECVD チャンバーと Hot-Wire CVD チャンバー、そしてそれらを繋ぐ搬送室から構成される。搬送室および各製膜チャンバーの真空引きには RP および TMP が用いられる。各チャンバーはゲートバルブによって完全に分離されており、薄膜 Si 系太陽電池の p、i、n の各層製膜時において膜中に他の不純物ガスが混入することを防いでいる。

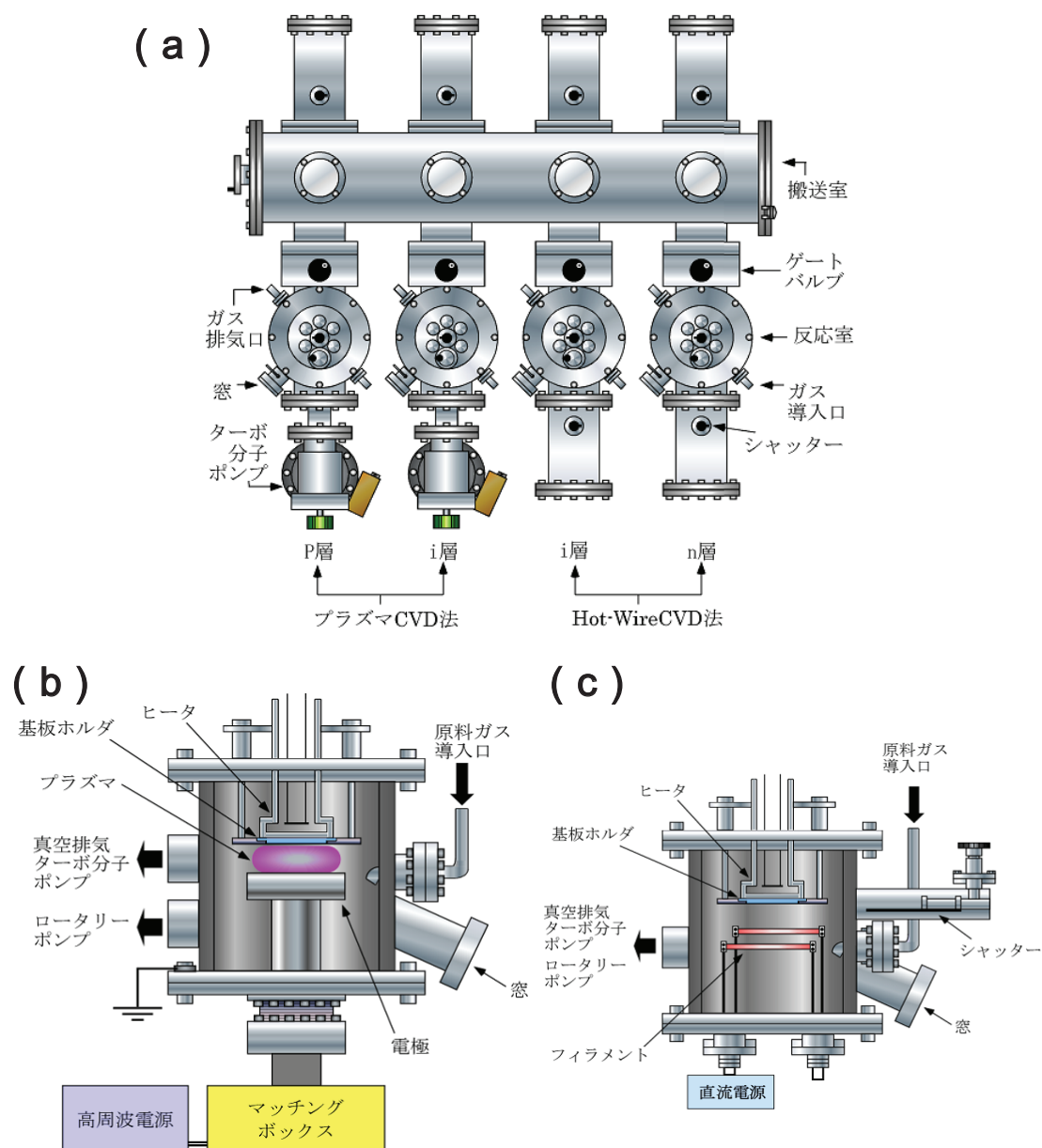


図 3.8 (a) 四室分離型薄膜 Si 製膜装置、(b) PECVD 装置、および (c) Hot-Wire CVD 装置の概略図

また、搬送室により各チャンバーがつながっているため、大気暴露することなく、各チャンバー間において試料を搬送することが可能である。搬送室から各チャンバー内へと移送された基板は、基板ホルダーごとリフトによって上部電極へと持ち上げられる。上部電極はヒータの役割も兼ねており、基板ホルダーを上部へと押し付けることにより基板の加熱を行う。基板の加熱および真空引きが終了後、原料ガスをチャンバー内へと導入し、製膜を開始する。

3.4.2 および 3.4.3 では、Si 薄膜の製膜に用いた PECVD 法および Hot-Wire CVD 法の原理について簡潔に説明する。

3.5.2 PECVD 法

PECVD 法による Si 薄膜の体積過程は、原料ガスプラズマ中に存在する高エネルギー電子と原料ガス分子である SiH_4 との非弾性衝突から開始される。この高エネルギー電子との衝突により、 SiH_4 の分子軌道における基底状態にある電子が分子軌道の電子励起状態へと励起される。 SiH_4 の分子軌道における電子励起状態は分解励起状態であり、励起状態の順位に依存して様々な種類の分解を引き起こす。その結果、 SiH_2 や SiH_3 といった各種反応種が形成される。このようにして生成された反応種はさらに親分子である SiH_4 と二次反応を引き起こし、定常状態となる。中でも SiH_3 は定常状態時における密度が高く、a-Si:H 製膜時における主たる反応種であると考えられている。

Si 薄膜堆積過程について説明する。Si 薄膜製膜時においては上述した SiH_3 の挙動が重要となる。図 3.8 は Si 薄膜における成長の様子を示す。 SiH_3 ラジカルは SiH_4 分子から水素原子を受け取る $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_4 = \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$ という反応を引き起こす。膜成長表面に到達し、表面を拡散中の SiH_3 ラジカルは膜表面に存在する他の Si-H 結合より、水素を引き抜き、自らは SiH_4 となって表面から離脱する。この時、水素を引き抜かれた膜表面の Si にはダングリングボンドサイトが形成される。このサイトに他の SiH_3 ラジカルが熱エネルギーによる表面拡散によって到達し、Si-Si 結合を形成することにより Si 系薄膜の成長が進行する。そのため、表面に形成されるダングリングボンドの消滅には SiH_3 の拡散係数が重要となり、エネルギーの低い室温程度の製膜温度では SiH_3 の表面拡散係数が小さいため、欠陥の多い膜が形成される。一方、 300°C 以上の製膜温度では膜表面からの水素離脱が生じるため、膜中における欠陥密度が増加することになる。そのため、Si 薄膜の形成は通常 200°C 程度の基板温度で行われる。

PECVD 装置の電源としては高周波電源が用いられる。本研究では RF 電源に比べて電源周波数が高い VHF (60 MHz) 電源を用いた。VHF プラズマの利点としては、RF プラズマ

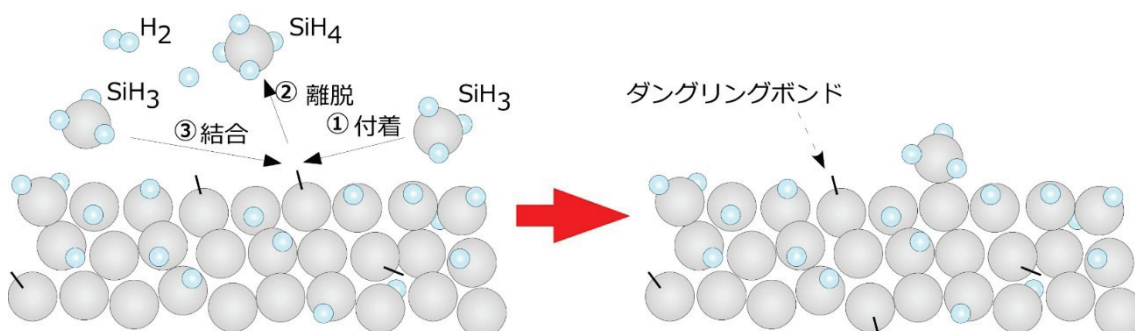


図 3.9 Si 系薄膜の堆積過程

に比べて電源周波数が高いことから、電子の衝突回数が増加し、高電子密度なプラズマが形成可能^[22]な点が挙げられる。そのため、多量の H_2 ガスを分化することが可能となり、高い原子上水素密度化において Si 薄膜の製膜が可能となるため、緻密で高品質な膜の形成が可能となる。また、電子の加速時間が短いためにプラズマ中における電子温度が低く、基板に堆積した Si へのイオン衝撃によるダメージ低減が期待できる。本研究では a-Si:H 太陽電池の p-a-SiC:H、buffer-a-SiC:H、および i-a-Si:H 層の製膜に PECVD 法を用いた。

3.5.3 Hot-Wire CVD 法

Hot-Wire CVD 法ではプラズマの代わりに、金属フィラメントなどを 2000°C 程度まで加熱し、そのフィラメント表面に到達したガス分子をフィラメントの持つ熱エネルギーを用いて熱分解あるいは触媒分解させることで反応種の生成を行う。また、反応過程において触媒作用が働くという理由から、Catalytic CVD (Cat-CVD) 法とも呼ばれる。膜の成長過程に関しては PECVD と同様であるが、フィラメントにおけるガスの分解効率が高いため、原料ガスの利用効率が高く、Si 膜を結晶化させやすいという利点がある。

Hot-Wire CVD 法における触媒効果によるガスの分解効率は使用するフィラメントの材料によって異なる。また、加熱温度や使用する金属の種類によっては Si と金属の化合物であるシリサイドを形成し、フィラメントの寿命やガスの分解効率等の劣化を引き起こすため、使用するフィラメントの選択が重要となる。本研究では、高い高温耐性を有し、高温下においてシリサイドを生成しづらい Ta (幅：1.0 mm、長さ：90 mm、厚み：0.1 mm、放射率：0.36) をフィラメントとして用いて n- μ c-Si:H の製膜を行った。

3.5.4 a-Si:H 太陽電池の構造および製膜条件

本研究にて形成したヘテロ接合型太陽電池と a-Si:H 太陽電池の構造およびその基本的な製膜条件について述べる。

本研究において作製したヘテロ接合型太陽電池の基本構造を図 3.10 に示す。P 型結晶シ

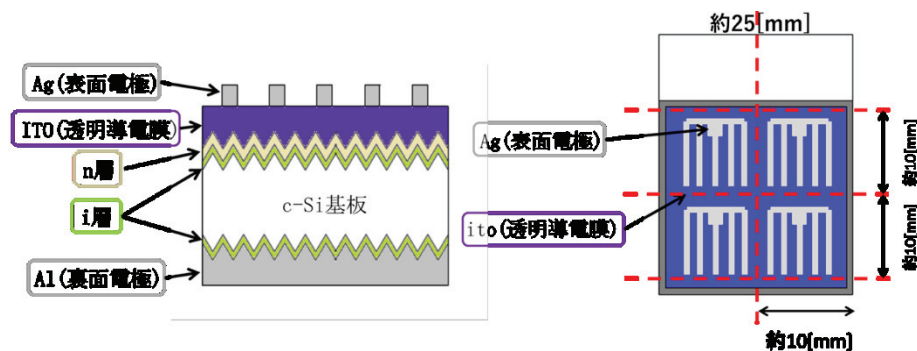


図 3.10 本研究で作製したヘテロ接合型太陽電池の構造

リコンを発電層とし、その表裏両面に i-a-Si:H を 10nm 成膜しパッシベーション層とした。結晶シリコン上に nm 単位の i-a-Si:H を成膜しようとする際、基板温度や水素希釈濃度によってエピタキシャル成長が発生しうることが報告されており^[23]、本研究ではエピタキシャ

ル成長の有無を結晶シリコンにはない i-a-Si:H のパッシベーション効果によって判断し、i-a-Si:H 成膜条件を表 3.2 のように定めた。またその他に関しては後述する s-Si:H の成膜条件と基本的に一致するため、ここでは割愛する。ただし、n 層および ITO 層の膜厚はそれぞれ 15nm、70nm とした。

表 3.2 本研究にて作製したヘテロ接合型太陽電池における i-a-Si:H の成膜条件

成膜温度	200[°C]
ガス組成	モノシラン(水素希釈なし)
流量	5[sccm]
背圧	6.5Pa
電力密度	13mW/cm ²

次に本研究において作製した a-Si:H 太陽電池の基本構造について記す。基本構造は TCO/p-a-SiC:H/buffer/i-a-Si:H/ n- μ c-Si:H/ITO/Ag のスーパーストレート型 pin 構造である。p 層および n 層へのドーピングガスにはそれぞれ B₂H₆ および PH₃ を用いた。また、発電層到達前の光吸収ロスを低減するため、CH₄ の導入を行うことでワイドギャップ半導体である a-SiC:H を作製し、p 層として用いた。しかし、ワイドギャップ半導体である a-SiC:H と a-Si:H との界面ではヘテロ接合が形成され、多くの欠陥準位が発生し、界面付近において励起されたキャリアの再結合センターとして働くことがわかっている。よって、B₂H₆ によるドーピングを行っていない i-a-SiC:H をバッファー層として界面に製膜し、キャリアの追い返しによる再結合損失の低減を行った^[24]。また、Si/裏面金属電極界面には ITO 膜を製膜し、表面プラズモンによる吸収ロスの低減を図った。

表 3.3 に作製した a-Si:H 太陽電池の各 Si 層における製膜条件および設計膜厚を示す。なお、太陽電池製膜時において各層のガス排気には TMP を用いた。各種ガスの導入量は、個別にチャンバー内へとガスを導入し、その分圧を測定することにより行った。また、p、buffer、および i 層の製膜時において、まず MFC にて既定の流量の SiH₄ および B₂H₆ を導入し、メインバルブを用いて任意の圧力へと調整を行った。なお、表中における括弧内部の数値は各種ガスの流量（単位：ccm）を示す。各種ガスをチャンバー内へと導入した後、再度メインバルブを調整することにより、任意の圧力となるように全ガス圧力の制御を行った。なお、各 Si 層製膜時における基板温度は、ヒーターおよび温度コントローラーを用いて 210°C になるよう設定した。

太陽電池の裏面電極である ITO および Ag 電極の形成には RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。薄膜 Si 上への裏面電極の形成は、4 mm ϕ の穴が開いた 0.1 mm 厚のステンレスシートをマスクとして使い、それぞれ表 3.3 に示した条件にて製膜を行った。

表 3.3 本研究において作製した a-Si:H 太陽電池における各層の基本製膜条件

名称	構造	SiH ₄	CH ₄	H ₂	B ₂ H ₆	PH ₃	全圧	膜厚 [nm]	排気
		[Pa]							
p	a-SiC:H	5 (0.6)	5		50 (18.7)		53	17	TMP
buffer	a-SiC:H	2 (0.6)	2	50			53	10	TMP
i	a-Si:H	10 (10)		30			40	450	TMP
n	μc-Si:H	2.5				1.3	3.2	50	TMP
TCO	ITO							150	TMP
Metal	Ag							500	TMP

3.6 紫外可視分近赤外光透過率測定^[25]

本研究では、積分球を用いた紫外可視近赤外分光光度計（V-670、日本分光）により、試料の光学物性、膜厚、および太陽電池内部における光閉じ込め効果の評価を行った。

図 3.11 に積分球を用いた分光光度計の概略図を示す。なお、一般的に積分球は光散乱性を有する試料における透過率および反射率測定に用いられる。本研究において使用した分光光度計の光源には、紫外域用（187–350 nm）として重水素ランプが、可視および近赤外域用（330–3200 nm）としてハロゲンランプがそれぞれ用いられている。これら光源からの光は集光されてモノクロメータへと入射する。その後、入射した光はモノクロメータ内部の回折格子によって分散され、射出スリットへと集光される。射出スリットを出た光は単色光へと分光される。その後、単色光はセクタミラーによって二つの光路へと分光される。この分けられた光は積分球内部へと入射し、一つは試料評価用に、もう一つは基準光用として使用さ

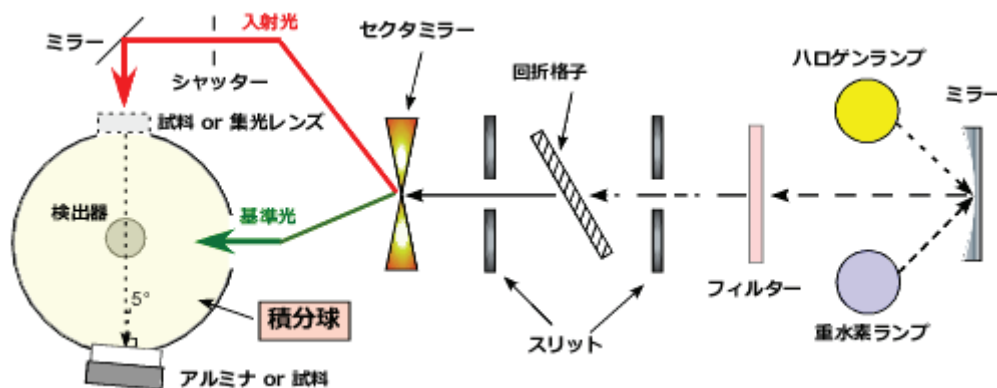


図 3.11 積分球を用いた分光光度計装置の概略図

れる。積分球内壁の一部には光電子増倍管および PbS 光伝導セルを用いた検出器が設置されており、検出器へと到達した光を電気信号へと変換する。変換された電気信号は同期整流されたのち、デジタル変換および演算処理されて各波長におけるスペクトルとして PC へと出力される。この際、試料を透過した光を透過率スペクトル、反射した光を反射率スペクトルと呼ぶ。

以降では、分光光度計を用いた各種光学物性の評価手法について述べる。

3.6.1 透過率測定

本項では積分球を用いた分光透過率測定による試料の光学的特性評価手法について説明する。図 3.12 に積分球を用いた透過率測定の概略図を示す。透過率測定は、試料を積分球の光入射面側に設置した状態で行う。分光された光が測定試料へと入射した場合、一部の光は試料によって反射もしくは吸収され、それ以外の光は試料を透過して積分球内部へと到達する。積分球の内壁には高い光散乱性を有する硫酸バリウム粒子がコーティングされており、積分球壁面へと到達した光は散乱の影響を受ける。散乱された光は他の壁面においても再度散乱の影響を受け、最終的には積分球下部に設置された検出器へと到達する。検出された光強度は基準光の光強度と比較され、試料の透過率が導出される。

通常の透過率測定では積分球の試料対面側には光散乱性の高いアルミナブロックが設置されており、試料からの直達光を積分球内部へと封じ込める役割を果たしており、このアルミナブロックは取り外しが可能となっている。アルミナブロックの取り外しを行った場合、試料を透過した光のうち、散乱の影響を受けていない直達光が積分球外部へと放出される。そのため、試料における散乱透過光のみを測定することが可能となる。本研究では、この散乱成分のみの透過率を散乱透過率 T_{DIFF} とし、アルミナブロックを用いることによって得られる全透過率 T_{ALL} と併せて測定を行った。

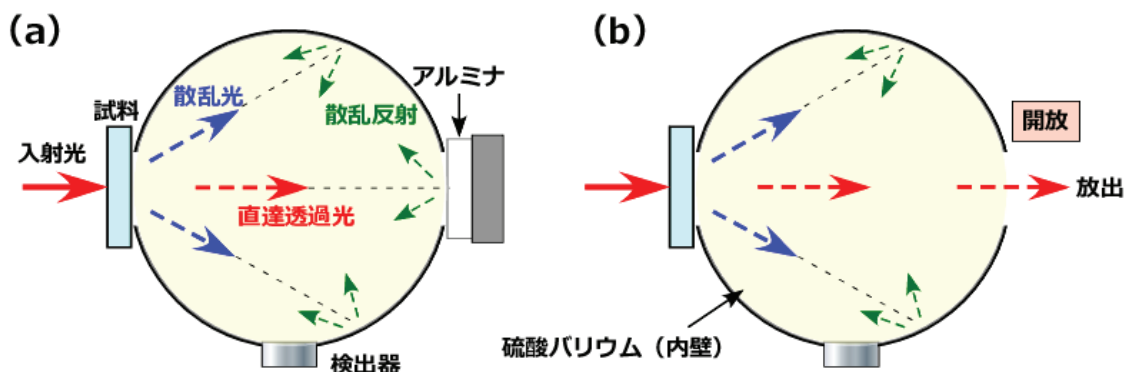


図 3.12 積分球を用いた (a) 全透過率測定、および (b) 散乱透過率測定の概略図

(1) 光の干渉を用いた薄膜試料の屈折率および膜厚の導出

TCO 等の薄膜試料を透過した光の透過率スペクトルには干渉が存在する。この薄膜試料における光の干渉を利用して試料の屈折率および膜厚を導出することが可能である。なお、ここでの透過率スペクトルとは試料を透過した全透過率の波長依存性を指す。以下でその手法について記述する。

光の干渉を用いて薄膜試料の物性を評価する場合、試料による光の吸収がなく、評価に用いる波長域において透明であることが求められるが、本研究で使用する TCO 膜は可視光領域において透明であり、この条件を満たす。光学干渉を用いた薄膜試料における各物性値の導出には干渉の極大値 T_{MAX} および極小値 T_{MIN} 、そしてそれらが現れる光の波長 λ が用いられる。これらの値を用いた場合、薄膜試料の屈折率 n は次のように表される。

$$n = \frac{8n_s^2}{T_{\text{AVE}}(1+n_s)^2} + \sqrt{\frac{64n_s^2}{T_{\text{AVE}}(1+n_s)^6} - n_s} \quad (3-11)$$

ここで、 T_{AVE} は、 T_{MAX} と T_{MIN} の相乗平均、 n_s は支持基板の屈折率である。

次に光学干渉を用いて薄膜試料の膜厚 d を導出する。いま、隣り合った T_{MAX} および T_{MIN} における光の波長を λ_{2m} および λ_{2m+1} とし、(3-11)式にて導出した n がその波長域で一定であると仮定する場合、試料を透過した光は次の強め合いと弱め合いの条件を満たす。

$$\text{強め合い： } 2nd = 2m\lambda_{2m} \quad (3-12)$$

$$\text{弱め合い： } 2nd = (2m+1)\lambda_{2m+1} \quad (3-13)$$

これらの2式より、 m を消去すると次式となる。

$$nd = \frac{\lambda_{2m} \times \lambda_{2m+1}}{4(\lambda_{2m} - \lambda_{2m+1})} \quad (3-14)$$

このとき、(3-14)式における nd は光学膜厚とよばれ、光に対する屈折率 n の物質内での実質的な距離を表している。薄膜試料の膜厚は(3-14)式の両辺を n で割ることにより求められる。

$$d = \frac{1}{4n \left(\frac{1}{\lambda_{2m+1}} - \frac{1}{\lambda_{2m}} \right)} \quad (3-15)$$

(2) ヘイズ率測定

薄膜 Si 系太陽電池に用いられる透明電極基板には、光閉じ込め効果による太陽電池内部での光吸収量の増加を目的として高い光散乱性が求められる。そのため、電極基板の光散乱性を評価することが重要となる。透明電極基板における光散乱性の指標の一つとしてヘイズ率が挙げられる。ヘイズ率は試料の全透過率および散乱透過率測定の結果より得られた $T_{ALL}(\lambda)$ および $T_{DIFF}(\lambda)$ から、以下の式を用いて導出される。

$$\text{Haze value } (\lambda) = \frac{T_{DIFF}(\lambda)}{T_{ALL}(\lambda)} \times 100 \quad (3-16)$$

ここで、 T_{ALL} および T_{DIFF} はそれぞれ光の波長に対して依存性を示すことから、試料のヘイズ率の値に関しても波長依存性が存在する。一般的には、光の波長が短いほど光散乱性が高く、長波長の光ほど光散乱性が低い。特に太陽電池に使用される凹凸基板における光散乱性では、太陽電池における光の吸収感度の低い近赤外領域での高い光散乱性が求められる。

(3) 液浸法による透明導電基板の透過率測定

表面に大きな凹凸構造を持ち、高い光散乱性を示す透明電極基板の透過率測定には注意が必要となる。というのも、通常、試料表面の凹凸構造における光散乱性を評価する場合には積分球を用いた透過率測定が有効であるが、ある一定以上の光散乱性を示す電極基板においては、空気と試料の屈折率の違いから、試料を透過し散乱された光のうち入射した面とは反対の面に対しある角度以上で到達したものは試料と空気の界面において反射され、その後試料中を通り端面から射出されてしまうため、積分球にて検出することが出来ないが、実際の太陽電池で使用される透明導電基板は空気との界面を持たず、この反射は発生しない。しかし端面より射出された光は通常の測定においては透過にも反射にも検出されないことから、電極内部における光の吸収としてみなされてしまい、実際よりも光の透過性と散乱性が低いと判断されてしまう。この問題を解決する手法の一つとして液浸法がある^[26]。

液浸法とは、凹凸構造を有する TCO 表面に比較的屈折率の低い CH_2I_2 ($n = 1.74$) 等の溶液を塗布し、TCO 表面の凹凸構造を埋めることによって散乱性を低減させ、TCO 本来の透過率測定を行う手法である。なお、本研究においては、 CH_2I_2 溶液が毒性を有するため、比較的安全な市販の接触液 ($n = 1.74$ 、株式会社島津デバイス製造) を用いた。図 3.13 に、液浸法を用いた透過率測定時における試料構成を示す。図の試料構成を用いた測定手法では接触液を TCO 基板および合成石英基板で挟み込むことによって、接触液が外部へと付着することを防ぎ、再現性の高い評価を可能としている。

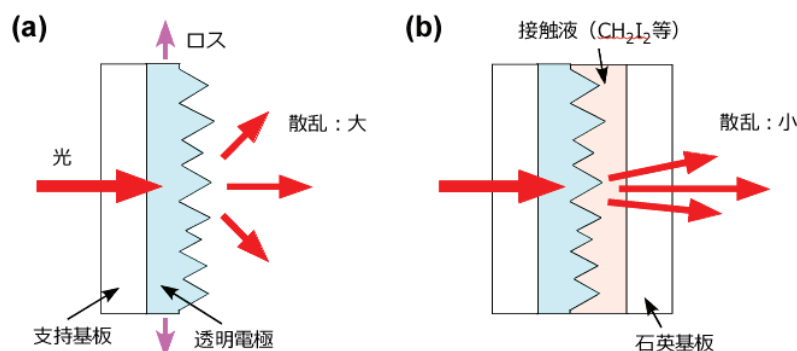


図 3.13 (a) 通常の透過率測定、(b) 液浸法による透過率測定

3.6.2 反射率測定

試料界面における光の反射を評価するために、試料の反射率測定を行った。積分球を用いた試料の反射率測定では、測定試料を積分球の光入射側とは反対面側に設置して行った。この際、試料は入射光に対して 5° 傾いた状態で積分球にセットされている。そのため、試料に入射した光は入射光に対して 10° 傾いて反射され、積分球内壁へと到達した後、検出器にて検出される。試料の反射率を求める際にはアルミナブロックにおける反射率を 100 [%] とし、その相対反射率の値として導出を行った。

3.6.3 太陽電池構造の反射率測定

太陽電池構造における反射率測定は太陽電池における光閉じ込め効果を評価する際に非常に重要となる。太陽電池の反射率測定時における基本的な装置構成は、通常の反射率測定時とほぼ同様のものが用いられる。しかし、本研究において作製した a-Si:H 太陽電池の電極サイズは $4\text{ mm}\phi$ と小さく、さらに多結晶 Si 太陽電池はフィンガー電極の間隔が 2 mm と非常に小さいため、試料への光照射の際、シャッターおよび集光レンズを用いることによる入射光の絞り込みを行った。なお、レンズ等による絞り込みを行った光の径は $3\text{ mm}\phi$ 、 $2\text{ mm}\phi$ とした。絞り込んだ光を各太陽電池の TCO 基板側から金属電極形成部へ、カバーガラス側から太陽電池セルへと照射し、太陽電池構造における反射率の測定を行った。

3.7 走査電子顕微鏡測定

本研究では、作製した試料の表面形状を評価するため、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM、S-4800 日立製作所) を用いた表面形状測定を行った。SEM の装置構成は、電子線を試料に射出するための電子銃、射出された電子線の太さを調節するレンズ、電子線を試料上にて走査するための走査コイル、電子線の焦点を合わせる対物レンズ、および

試料から放出された二次電子を検出する検出器からなる。また、装置内部は真空ポンプによって 10^{-8} [Pa]程度の圧力に保たれている。以下で SEM の原理を簡単に説明する。

物質に電子線束が照射された場合、物質より二次電子や X 線等が発生することが知られている。SEM とは、走査コイルを用いて試料表面に電子線束を二次元的に照射し、光電子増倍管を含む正に帯電させた二次電子検出器を用いて試料表面から発生した二次電子を収集し、増幅し、検出された二次電子量を濃淡のコントラストとしてディスプレイ上へに表示することによって試料の表面形状を観察、評価することができる装置を指す。

次に、試料表面から検出される二次電子量が濃淡が現れる理由について説明する。図 3.14 は試料表面に形成された凹凸構造上へと電子線を照射した場合における、試料表面から離脱する二次電子の挙動を示している。試料表面へと電子線を照射した場合、電子線は一度試料内部へと取り込まれ、試料内部において電子密度の高い領域が発生する。その際、一部の電子は試料表面から放出され、二次電子となる。この時、試料内部において電子密度が高い領域が試料表面に近いほど、放出される二次電子の量は増加する。そのため、試料凸部に入射

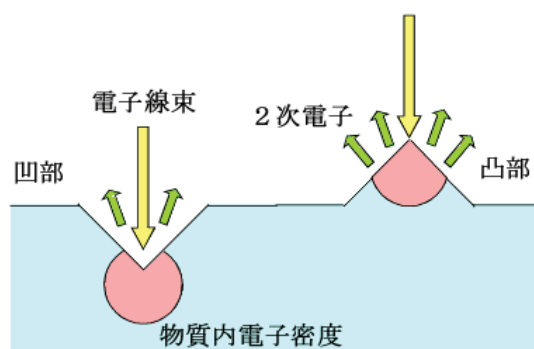


図 3.14 凹凸構造が形成された試料上への電子線照射

した電子線が形成する高電子密度領域は試料凹部に形成された領域に比べて試料表面に近く、より多くの二次電子を放出する。よって、SEM 測定時において試料凸部は二次電子量が多いために明るく表示され、逆に凹部は暗く表示される。この試料における凹部と凸部においてコントラストが異なる現象をエッジ効果という。

SEM による試料の表面形状測定時において、試料を電子線即の照射方向に対して傾けることにより、斜めの方向から観察した場合における試料の表面形状を評価することが可能となる。この手法は、特に試料表面に凹凸構造が形成されている場合においてその凹凸構造の形状を知りたい場合に有効である。本研究においても試料表面に形成された凹凸構造の評価を行うため、一部の試料に関しては電子線の入射角度に対して試料を $60[^\circ]$ 傾けて測定を行った。

3.8 原子間力顕微鏡測定

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy: AFM、SPA400、島津製作所）は、走査型プローブ顕微鏡の一種であり、試料および微細な短針の原子間に働く力を検出することにより、微小な領域における試料表面特性の評価を行う。また本研究においては、結晶シリコン基板の表面形状やその形状に依存する電気特性、透明導電基板表面に形成された凹凸構造の粗さを評価するために AFM 測定を用いた。図 3.15 に AFM 装置の概略図を示す。AFM では、カンチレバーと呼ばれるチップの先端に取り付けられている微小な短針を用いて試料表面をなぞり、試料を動かした際に生じる端子の微細な動きから試料表面に形成された凹凸形状を評価する。

測定時、カンチレバーの先端には半導体レーザーが照射されており、その反射光はカンチレバー上部に設置されているミラーを介してフォトダイオードの中央部へと照射される。フォトダイオードは 4 分割されており、短針の揺れに起

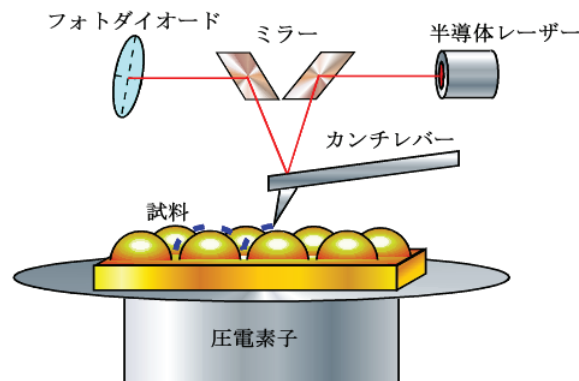


図 3.15 原子間力顕微鏡による表面形状評価の概略図

因したレーザー光のわずかなずれを感知することができる。このカンチレバー上に照射されたレーザー反射光を用いて試料の表面形状を評価する手法は光てこ方式と呼ばれる。また、試料は圧電素子を内蔵したテーブルの上にセットされており、圧電素子に電圧をかけることによって試料を上下左右に微動させることが可能である。短針を試料表面に近づけた時、短針および試料表面の原子との間には原子間力が生じる。そのため、短針は原子間力により試料表面へと引き寄せられ、カンチレバーにゆがみが生じる。その結果、カンチレバー上へと照射していたレーザー光の反射角度が変わるため、4 分割されたフォトダイオード上にて光起電力の差が発生する。AFM による試料の表面形状測定では、この起電力の差がなくなるよう圧電素子を上下させ、そのうえで横方向のスキャンを行う。この手法を零位法と呼ぶ。この際に生じる圧電素子の制御信号を基に試料の表面形状は評価される。

本研究では、AFM を用いて試料の表面形状を測定し、形成されている表面形状の平均二乗粗さ（Root Mean Square: RMS）を導出した。試料の RMS 値は AFM 測定によるデータから次の式を用いて求められる。

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l f^2(x) dx} \quad (3-17)$$

AFM の基本的な原理は示したが、さらに本研究では SPA400 に内蔵された電流測定システムを用いた。このような機能を持つ AFM を Conductive AFM(C-AFM) と呼び、SPA400 には試料の電気的特性を表面形状と同時に測定するために、図に示したようにカンチレバー側がアースされ試料間にバイアス電圧を印加できるようになっている。測定時に、探針・試料間に任意の電圧を印加して流れる電流を測定することで、試料表面の電流像を画像化することができる。

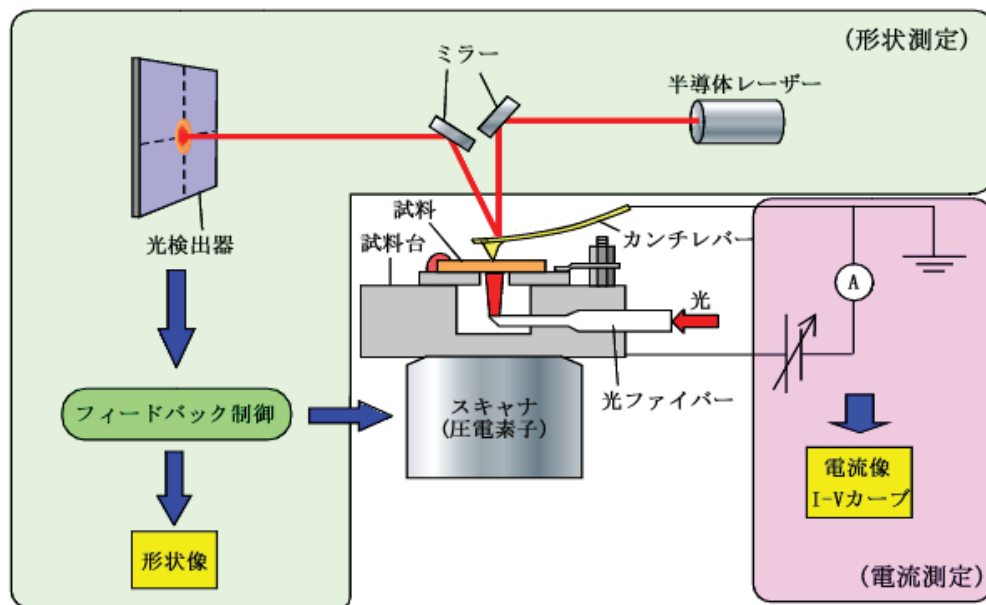


図 3.16 C-AFM 模式図

3.9 ホール効果測定

作製した TCO 基板の電気的特性を評価するためにホール効果測定を行った。本測定に使用したホール効果装置（Resitest8300、東陽テクニカ）では、まず各電極間における抵抗値を測定し、その結果から Van der Pauw 法を用いて試料の抵抗率を求める。その後、試料に DC 磁場を印加した状態でホール効果測定を行い、試料のキャリアタイプ、キャリア密度およびホール移動度の値の導出を行う。以下で、Van der Pauw 法による抵抗率測定、およびホール効果測定の原理について述べる。

3.9.1 Van der Pauw 法による抵抗率測定^[27]

Van der Pauw 法を用いた抵抗率測定では試料上に 4 つの端子を設置する 4 端子測定が行われる。図 3.17 に Van der Pauw 測定に用いられる理想的な試料形状の模式図を示す。それぞれの電極を左上より反時計回りに A、B、C、D としたとき、電極 AB 間に電流 I_{AB} を流した場合、電極 CD 間には電圧 V_{CD} が発生する。また、同じく電極 BC 間の電流 I_{BC} に対しては電極 DA 間において電圧 V_{DA} が得られる。いま、それぞれの電極間における抵抗値 $R_{AB,CD}$ および $R_{BC,DA}$ を以下の式を用いて表すとする。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (3-18)$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (3-19)$$

この 2 式から Van der Pauw 法を用いて試料の抵抗率 ρ を求めると、

$$\rho = \frac{\pi t}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) \times f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA}) \quad (3-20)$$

となる。ここで、 t は試料の膜厚、 f は $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ の関数で試料形状により生じる補正項である。いま、 $R_{AB,CD}/R_{BC,DA} < 10$ であるとき、関数 f は次の近似式で表される。

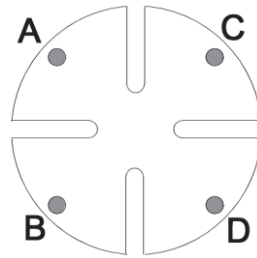


図 3.17 van der Pauw 測定に用いられる理想的な試料形状

$$f = 1 - 0.3466 \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right) - 0.0924 \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^{-2} \quad (3-21)$$

Van der Pauw 法における理想的な試料形状は図 3.17 に準ずるものであることが望ましいが、正方形にカットされた試料の四隅に試料に比べて十分に抵抗の小さなオーミック電極を設けた形状であっても信頼性の高い測定が可能である。本研究においても、10 mm 角にカットされた試料の四隅に真空蒸着法を用いて Al 電極を形成し、抵抗率の評価を行った。

また、薄膜 Si 系太陽電池の電極基板として TCO 膜を形成する場合、膜の抵抗率と同等以上に膜自体の抵抗値の値が重要となる。この、膜自体の抵抗率はシート抵抗 R_{sheet} と呼ばれ、抵抗率および TCO の膜厚の関数として以下の式で表される。

$$R_{sheet} = \frac{\rho}{t} \quad (3-22)$$

(3-22) 式におけるシート抵抗の単位は計算上 $[\Omega]$ となるが、通常の抵抗値測定の結果と区別するため、一般的には $[\Omega/sq]$ もしくは $[\Omega/\square]$ として表記される。ここで、sq および \square は square (四角) の略であり、実際には単位ではなく Van der Pauw 測定に用いた試料の形状を表している。なお、直列抵抗成分の増加による曲線因子の低下を抑制するため、一般的な薄膜 Si 太陽電池に用いられる TCO 膜におけるシート抵抗の値としては $10 [\Omega/sq]$ 以下が望ましいとされている。

3.9.2 ホール効果測定^[28]

ホール効果とは、磁束に直交しておかれた半導体中にキャリアの流れが存在する場合に、磁束およびキャリアの流れの両方に対して直交する方向に起電力が発生する現象のことである。図 3.18 にホール効果測定の概略図を示す。厚さ t の n 型半導体の y 軸方向に電流 I 、 z 軸方向に磁束密度 B を作用させた場合、ローレンツ力によって半導体中のキャリア電子は x 軸の正の方向に曲げられ、図の A 面に電子が蓄積される。その結果、A 面において B 面に対する負の空間電荷が形成され、 x 軸方向に電圧 V_H が発生される。この V_H をホール電圧と呼ぶ。ローレンツ力は電子の速度を v とすると、キャリア電子に対して x 軸の正の方向に evB の力をおよぼす。一方、発生したホール電圧からも電子は力を受け、 x 軸負の方向に空間電荷電界 F_H より eF_H の力を受ける。この空間電荷電界から受ける力と、ローレンツ力の力が釣り合ったとき、電子に加わる力は定常状態となる。そのため、定常状態において次の関係式が成り立つ。

$$eF_H - evB = 0 \quad (3-23)$$

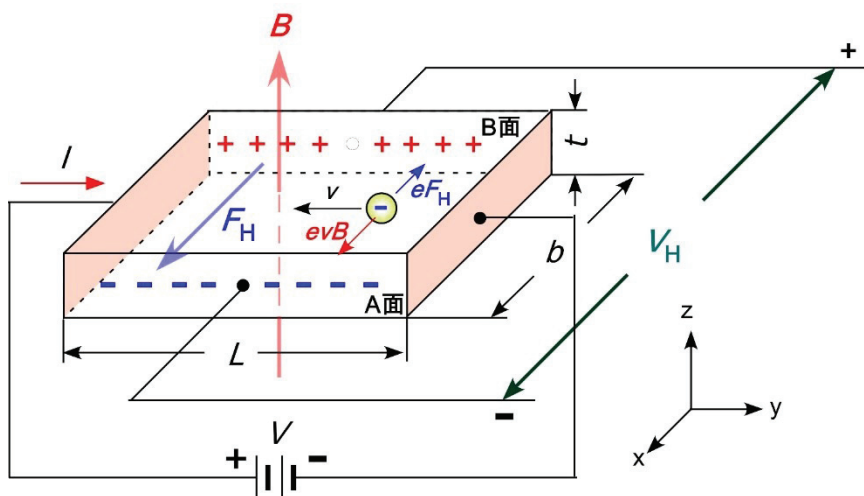


図 3.18 ホール効果の概略図

いま、 y 軸方向の電流 I は $I = envbd$ で表される。また、 $F_H = -V_H / b$ の関係を用いると、 V_H は次の式を用いて表される。

$$V_H = R_H \frac{IB}{t} \quad (3-24)$$

ここで、 R_H はホール係数と呼ばれ、

$$R_H = -\frac{1}{en} \quad (3-25)$$

である。ここで、 I および B は既知の値であり、断面 SEM や透過率スペクトル測定等の他の測定手法において試料の膜厚が判明している場合、磁場印加時における試料の電圧差を計測することによって試料のキャリア密度を導出することが可能である。なお、半導体が p 型の場合には、キャリアは正孔であり、同じく A 面に正の電荷が蓄積される。その結果、 n 型半導体の場合とは逆に A 面が B 面に対して正の空間電荷が形成されるため、ホール電圧の極性は電子の場合とは逆となる。よって、ホール効果測定時においては、ホール電圧の極性を調べることにより、試料のキャリアタイプを判別することが可能である。

試料の導電率はキャリア密度と移動度の積によって求められ、導電率は抵抗率の逆数である。いま、Van der Pauw およびホール効果測定によって試料のキャリア密度および抵抗率が求められている場合、それらの値から間接的に試料のキャリア移動度を導出することが

できる。キャリアの移動度は、ホール係数および抵抗率を用いて以下の式で表すことができる。

$$\mu_h = \frac{R_H}{\rho} \quad (3-26)$$

ここで、 μ_h はホール移動度と呼ばれ、ホール効果測定および抵抗率測定の結果から間接的に導出されたキャリア移動度の値であり、直接キャリアの移動度を導出する他の測定手法と区別するために用いられる。

3.10 X線回折測定

3.10.1 X線回折装置

X線回折測定には株式会社リガク製 X 回折測定装置 SmartLab を用いた。図 4.16 に本研究で使用した X 線回折装置の概略図を示す^[29]。本装置の構成は、X 線源、各種光学素子、試料台、および検出器からなる。X 線源より照射された X 線は光学素子を通過した後試料表面へと照射され、検出器がある方向に向けて反射された X 線のみが再度光学素子を通過した後、検出器へと到達する。また、X 線源および検出器は試料を中心軸とした円上を移動するため、各角度における試料の X 線パターンの測定を行うことが可能である。試料台は

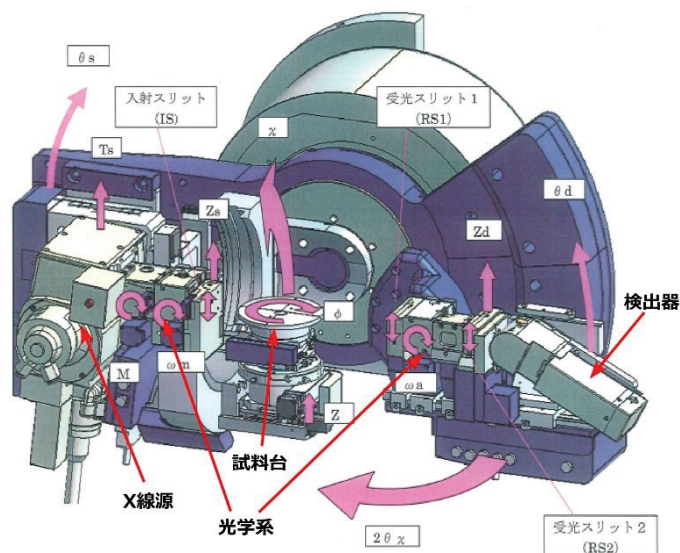


図 3.19 X 線回折装置 SmartLab の概略図

コンピューター制御による高さ方向および傾きの自動補正が測定条件設定時においてに行われており、試料の高さの違いに起因した測定誤差の低減が図られている。

本研究における試料の測定手法としては集中法を用いており、X線源および検出器を、試料台を中心軸として同時に移動させることで測定を行った。また、検出器には一次元検出器(D/teX)が使用されており、高速高感度測定による試料の結晶構造評価を行った。X線波長、管電圧、および管電流にはそれぞれにはCuのK α 1線(0.1541 nm)、45 [kV]、および200 [mA]が用いられており、20–80 [°]の角度の範囲にて試料に対するX線の照射を行った。

3.10.2 X線小角散乱法(Small angle X-ray scattering)

本研究においてガラス薄膜内の空孔を評価するためにX線小角散乱法を用いた。X線小角散乱法では100nm程度の、X線回折としては中距離に分類される構造の情報が得られる。これは試料中の密度の異なる領域つまり屈折率の異なる領域、本研究ではガラス内の空孔において、その屈折率の差から生じる散乱を計測することによって、その散乱を引き起こした領域の分布状態を観察することができる。また通常のX線回折とは異なり、試料表面100nm程度の情報が得られることから、本研究で作製した反射防止膜内部の空孔を評価することに用いた。以下、図3.19を用いてその原理について簡潔に説明する。X線は均質な膜中であれば直進する。ここでX線が屈折率 n_A の小さな媒質Aから屈折率 n_B の大きな媒質に入射し、また媒質AにX線が通り抜けていく場合について考える。X線は電子雲による散乱を受けるため、屈折率の異なる媒質を通過する際に $\theta_1 < \theta_2$ となるように進行方向が変化(散乱)する。この媒質Bのような屈折率の異なる媒質中に分布している散乱粒子の慣性半径 R_0 とX線が散乱される角度 θ は、Guinerによって以下の2式のように関係付けられている。

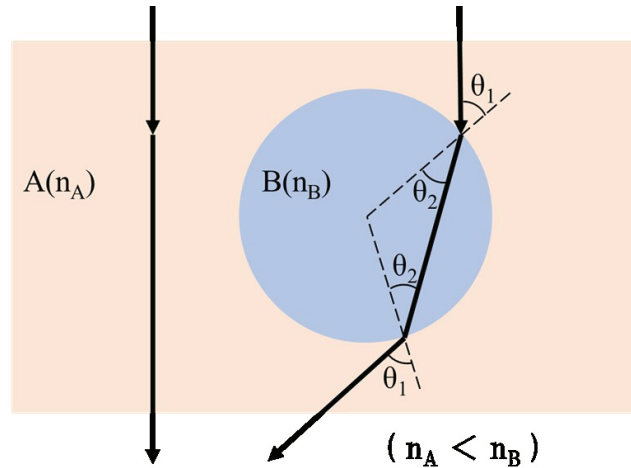


図 3.20 X線散乱の説明図

$$I = I_e M n^2 \exp\left(-\frac{h^2 R_0^2}{3}\right) \quad (3-27)$$

$$h = \frac{4\pi\theta}{\lambda} \quad (3-28)$$

ここで I_e は1個の粒子による散乱強度、 M は粒子の個数、 n は1粒子中の電子の個数、 h は散乱ベクトルを表す。この2式から、サイズが小さな粒子(または空孔)による散乱は大きな粒子に比べてより高角度側で観測されることになる。また R_0 は散乱体が球形であるならその半径 R を用いて

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad (3-29)$$

と表すことができる。式3-5において、両辺の対数を取ると

$$\log I = \log K_0 - h^2 \frac{R_0^2 \log e}{3} \quad (3-30)$$

となる。ここで K_0 は $I_e M n^2$ である。この式から、縦軸に $\log I$ を、横軸に h^2 をとった義に絵プロットを行い、その散乱強度の傾きを用いて慣性半径 R_0 が得られる。この R_0 から散乱体の半径 R を見積もることができる。また、散乱体のサイズが不均一である場合、ギニエプロットは曲線となる。この場合 Fankuchen 法によりまず高角度側から、つまり小さな散乱体から図のように接線を引いてギニエ法を適用し(process1)、その分を差し引いて残ったものにも接線を引いて順次ギニエ法を適用し(process2)異なる粒径サイズを求めればよい。このように X 線小角散乱法では、密度の違いにより生じる散乱から、その散乱を生じさせる散乱体の粒子サイズを算出でき、またその大きさについても検討することができる。またその接線の y 切片は散乱量に比例し、この切片の値を用いて重量比 $W(R_{0n})$ を求めることができ

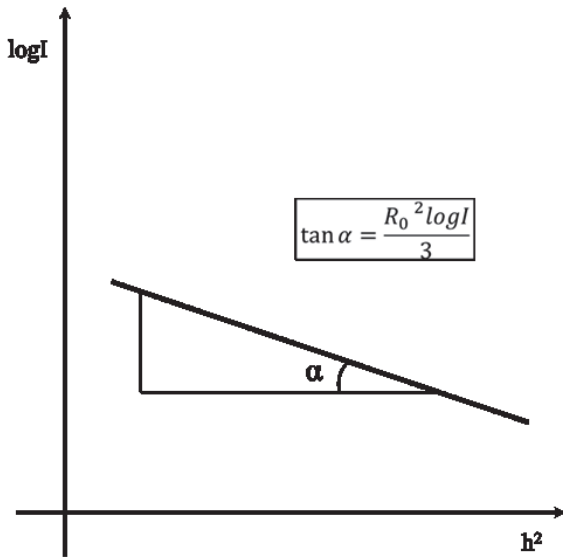


図 3.21 ギニエプロットの傾き α と慣性半径 R_0 の関係

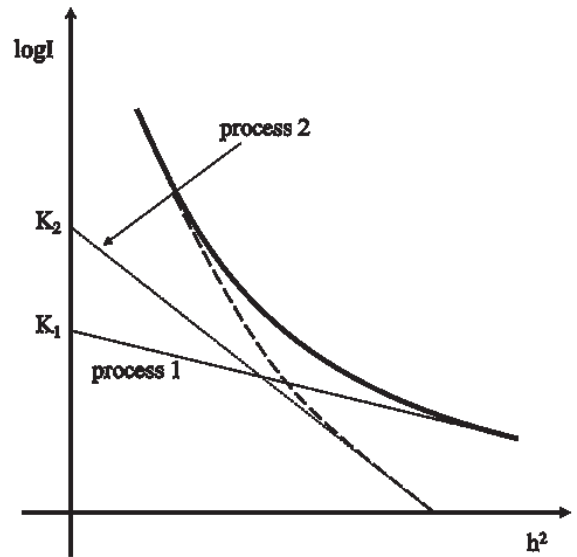


図 3.22 Fankuchen 法によるサイズ不均一な散乱体を含む試料の解析手順

$$W(R_{0n}) = \frac{K_n}{KR_{0n}^3} \quad (3-31)$$

と表せる。ここで R_{0n} は n 番目の慣性半径、 K_n は n 番目の切片の値、 K は定数である。なお、この重量比がも意味を持つのは、屈折率 n_A の媒質中に屈折率 n_B の散乱体のみが存在している場合においてのみであり、屈折率の異なる散乱体が複数混在しているような系では成立しない。

3.11 太陽電池の発電特性評価

作製した太陽電池の発電特性評価を行うため、ソーラーシミュレーターを用いた光照射時における電流電圧測定、および各波長における量子効率測定を行った。以下で、それぞれの評価手法について簡潔に述べる。

3.11.1 ソーラーシミュレーターによる光照射時における電流電圧特性評価

疑似太陽光を用いて、作製した太陽電池の光照射時における電流電圧特性の評価を行った。太陽電池の電流電圧特性については第2章にて述べたため、詳しい説明は省略し、本節では測定条件についてのみ述べる。

本研究では、評価に用いる疑似太陽光として、Xe を光源としたソーラーシミュレーター（YSS-50A、山下電装株式会社）を用いた。光照射時における太陽電池の電流電圧は、プログラミングソフト LabVIEW により構築された自動計測プログラムを用いて、コンピューター制御下にて測定を行った。このとき、太陽電池に印加する電圧源および光照射によって発生した電流の測定装置として ADVANTEST 製の DC Voltage Current Source/Monitor (R6243) を用いた。本研究における太陽電池の電極面積は $4 \text{ mm}\phi$ とし、標準条件下（AM-1.5、 $100 \text{ [mW/cm}^2]$ 、 $25 \text{ [}^\circ\text{C]}$ ）において太陽電池の電流電圧特性を評価した。

3.11.2 太陽電池の量子効率測定^[30]

太陽電池の発電特性を評価する際、ある波長の光に対してどれだけの吸収感度があるかを知ることは、太陽電池の高効率化の観点から非常に重要である。一般的に、一定のパワーの単波長光に対し、発電して得られた電流の割合を分光感度と呼ぶ。一方、照射した光子（フォトン）数に対する、発電して得られたキャリア数の割合を量子効率と呼ぶ。分光感度 $SR(\lambda)$ は以下の式にて求められる。

$$SR(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (3-32)$$

ここで、 $I_{sc}(\lambda)$ は単波長照射時に得られ短絡電流密度、 $P(\lambda)$ は照射した波長におけるフォトンエネルギーを示す。また、量子効率の値は分光感度を換算することにより求めることが可能であり、次の式にて表される。

$$Q_{OUT} = \frac{hc}{q\lambda} \times SR(\lambda) \times 100 \quad (3-33)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は真空中における光の速さ、 q は電気素量をそれぞれ示す。基本的には、入射したフォトン1つに対して電子・正孔対が一つ生成されるため、量子効率では励起したキャリア数に対する回収したキャリア数を表す。なお、(3-32)式にて導出される量子効率の値は、太陽電池の反射による光学ロスを検討しておらず、外部量子効率と呼ばれる。そのため、照射したフォトン数と太陽電池内部へと入射したフォトン数が異なり、光によって生成したキャリアのうち、どの程度が回収できているのかという情報を得ることができない。そこで、入射光から表面反射分を差し引いて求めた量子効率を新たに内部量子効率として定義する。内部量子効率は太陽電池表面における各波長における反射率を $R(\lambda)$ としたとき、以下の式で表される。

$$Q_{IN} = \frac{Q_{OUT}(\lambda)}{\{1 - R(\lambda)\}} \quad (3-34)$$

通常、光の吸収感度の違いより、短波長領域の光は吸収されやすく、長波長領域の光は吸収されにくい。短波長の光は、太陽電池の比較的浅い領域においてキャリアを励起させるため、 p/i 界面における再結合の影響を受けやすい。一方、長波長の光では、その吸収係数の低さから、太陽電池内部においてキャリアを励起させるために長い移動距離を必要とする。そのため、電極表面に形成された凹凸構造における光閉じ込め効果の影響を大きく受ける。よって、光閉じ込め効果の評価を行う場合では、太陽電池表面における反射率および長波長領域における量子効率の値が着目される。本研究においても、作製した TCO 基板上に形成された太陽電池内部における光閉じ込め効果を評価するため、量子効率測定装置 (SRM-006、英弘精機) による量子効率測定を行った。

参考文献

- [1] B. E. Deal: J. Electrochem. Soc. 109, Feb. p. 73 (1962).
- [2] C. R. Barnes, C. R. Geesner: J. Electrochem. Soc. 110, p. 361 (1963).

- [3] H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa, Y. Inuishi: J.J. Appl. Phys. 2, 12, p.763 (1963).
- [4] 小野員正・古荘勝久: 通研研究実用化報告, 10, 8p. 1741 (1961).
- [5] 中井康夫: 電子通信学会, トランジスタ研究会資料
- [6] L. L. Alt, S. W. Ing. Jr, K. W. Laendle: j. Electrochem. Soc. 110, 5, p.465 (1963)
- [7] D. B. York: J. Electrochem. Soc. 110, p.271 (1963).
- [8] P. F. Schmidt, W. Michel: J. Electrochem. Soc. 104, 4, p.230 (1957)
- [9] R. M. Burger. R. P. Donovan: Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology Vol. 1.
Chap 2. p.36 (Prentice-Hall Inc. 1967).
- [10] 山本雅幸, 徳山貌: 電子材料, 7, 9, 1968.
- [11] 井上泰一, 南條淳二, 野村滋, 原進一: 陽極酸化法によるシリコン酸化膜のピンホール発生機構の考察, 室蘭工業大学研究報告. 理工編 7 巻 1 号 37-53
- [12] 南條淳二, 山本秀和, 長谷川英機: 陽極酸化法による MIS 型太陽電池の試作, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 105: 65-73
- [13] 粉体工学の基礎編集委員会 (編): 粉体工学の基礎、pp.241-278、日刊工業新聞 (1992).
- [14] 小島啓安 (著): 現場のスパッタリング薄膜 Q&A、日刊工業新聞 (2012)
- [15] Akira Kawai, "Characteristics of Adhesion between Photoresist and Inorganic Substrate", Jpn. J. Appl. Phys. 28, 2137-2141 (1989).
- [16] Akira Kawai, "Adhesion of Resist Micropatterns during Drying after Water Rinse", Jpn. J. Appl. Phys., 34, L1093-L1094 (1995).
- [17] H. Muta. J.Jpn. J Appl. Phys., 40 (2001)
- [18] 小長井誠 (編著): 薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.63-109、オーム社 (2001).
- [19] Y. Mishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L46 (1983).
- [20] T. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 678 (1983).
- [21] H. Matsumura, *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98**, 1379 (1987).
- [22] 近藤道雄, 藤原裕之, 齋藤忠: シリコン系太陽電池の高効率化・量産化を担うプラズマ技術の最前線, J. Plasma Fusion Res. Vol.85, No.8 (2009) 499-508
- [23] W. E. Spear, P. G. LeComber, *Solid State Commun.*, **17** 1193 (1975).
- [24] S. Y. Myong, S. S. Kim, K. S. Lim, J. Appl. Phys., **95**, 1525-1530 (2004).
- [25] V-670 型分光光度計—取扱説明書—、日本分光 (2010).
- [26] M. Mizuhashi, Y. Gotho, K. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 2053-2061 (1988).
- [27] 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 (編): 透明導電膜の技術、pp.320-321、オーム社 (2008).
- [28] 高橋清 (著): 半導体工学、pp.240-246、森北出版 (1999).
- [29] 出典: 制御 PC 装置内部資料 “SmartLab axis motion”.
- [30] 小長井誠 (編著): 薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.43-46、オーム社 (2001).

第4章 Siの液中酸化を用いた i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の開発

はじめに

本章では単結晶 Si (c-Si) と真性水素化アモルファスシリコン (i-a-Si:H) のヘテロ接合型太陽電池の i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の開発について述べる。第2章において述べたように、結晶シリコン太陽電池の主な構造はホモ接合型で、pn 接合が同一の物質の中に存在する。それに対して pn 接合界面が別の物質同士の界面に存在する構造の太陽電池をヘテロ接合型太陽電池という。特に結晶シリコンの表面に多数存在する未結合手（ダングリングボンド）を i-a-Si:H によって終端、不活性化（この役割を持つ薄膜をパッシベーション膜という）している構造を持つ太陽電池は近年その高い変換効率から注目されており、主に Panasonic が HIT 太陽電池の商標で製品化し販売を行っている。しかし、一般的に i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面にテクスチャ構造が形成されているヘテロ接合型結晶 Si 太陽電池はテクスチャ構造のない平面 Si 基板を用いたものに比べ開放電圧が低下することがわかっている。その理由は c-Si 基板を挟み込むパッシベーション膜 (i-a-Si:H) の一部結晶化や製膜時の不均一性による絶縁抵抗やパッシベーション性能の低下によるものであると考えられている。そこで本研究ではそのパッシベーション膜における特性不良を2つの方法によって改善を試みた。1つは特性不良箇所のみを選択的に酸化することによって SiO₂ を形成し絶縁性を高めることで、パッシベーション能力を改善する方法、もう一つはテクスチャ構造を変更することでパッシベーション膜の膜質改善を試みた。

4.1 先行研究

4.1.1 SPM を用いた漏洩電流量と少数キャリアライフタイムの関係

ここで、本研究について述べるにあたり、先行研究として2013年度に私が修士論文において発表した「選択的 Si 酸化を用いた a-Si/c-Si ヘテロ接合面における漏れ電流抑制法の開発」について簡単に述べる。

まず i-a-Si:H/c-Si 界面のパッシベーション膜の特性を把握するために、図4.1に示す構造をもつ試料を作製し、SPM (SPA400, 日立ハイテクサイエンス) を用いて i-a-Si の側から形状と電流の測定を行った。作製した試料は単結晶 c-Si 基板を 80 [°C] に加熱したアルカリエッチング溶液 (SUN-X, 和光純薬) に 25 分間浸しテクスチャ構造を形成した、c-Si 上に真性の水素化アモルファスシリコン (i-a-Si:H) をプラズマ CVD 法によって 10 [nm] 程度堆積したものである。これは HIT 型太陽電池の発電層である結晶シリコンとパッシベーション膜である i-a-Si:H 層の構造を再現している。この試料に暗状態で電圧をかけつつ測定し、形状像と電流像を得た。



図 4.1 a-Si/c-Si 界面特性を得るための試料の構造

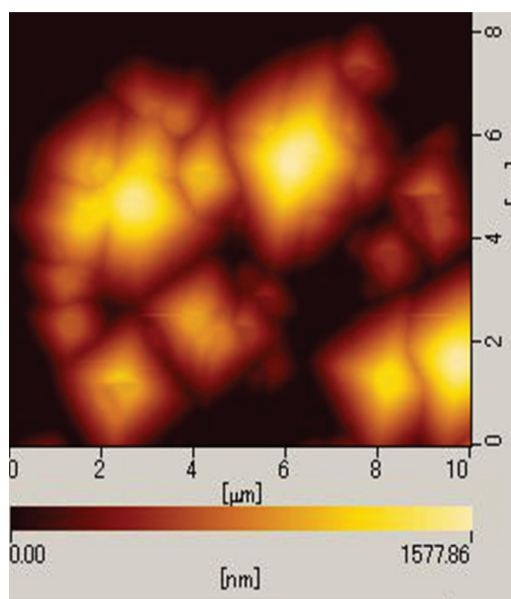


図 4.2 形状像

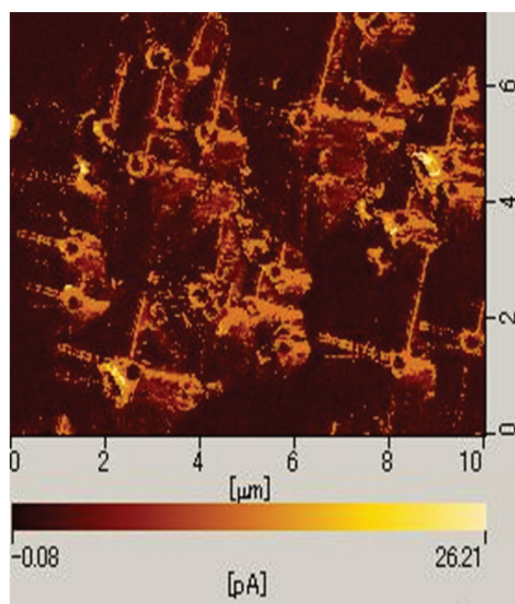


図 4.3 電流像

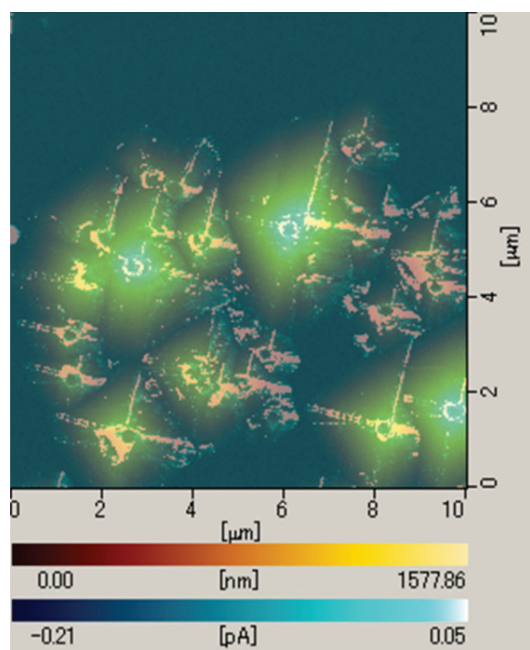


図 4.4 形状像と電流像の重ね合わせ

図 4.2 は形状像である。色が明るいところほど、Z 軸方向つまり高さが高く、暗いところほど低くなっている。ピラミッド状の形状が確認できるため SPM が単結晶シリコン上に作られたテクスチャの形状を計測できることが確認できる。

図 4.3 は電流像である。色が明るいところほど電流が多く流れ、暗いところほど電流は流れていない。この図から a-Si/c-Si 界面のパッシベーション膜の電圧印加測定における電流量には位置的な偏り、分布が存在し、電流が多く流れている直線部分の角度が全て直角か平行であることから、規則性を持っていることがわかる。

図 4.4 は図 4.2 と図 4.3 を重ね合わせた図である。電流像において確認した規則的な電流の分布は、形状像における稜線近傍にあたることからわかる。つまりテクスチャ構造を持つ単結晶シリコン上にアモルファスシリコンを成膜した試料の上から電圧をかけた際の電流は、テクスチャ構造のピラミッド稜線付近や谷部において流れやすい。その原因は稜線近傍の i-a-Si:H の膜厚が薄くなっていることや、部分的な結晶化等だと考えられた。

次に a-Si/c-Si 界面におけるライフタイムに着目し研究を行った。第 2 章において述べたように、光の入射により基板内で生成する少数キャリアの寿命、すなわちバルクライフタイムと表面再結合速度は太陽電池にとって極めて重要なパラメータである。特に c-Si 太陽電池にとっては再結合損失のほとんどを決定する要素である。またパッシベーション膜の性能を把握しようとする際、ライフタイムは有効な指標である。そこで SPM によって測定できる電流漏洩量とライフタイムとの間に相関があると考え、以下のような実験を行った。

図 4.5 に示す構造を持つ 2 種類の長寿命平板基板試料と短寿命平板基板試料を用意し、同一条件で暗状態の電流漏洩量を計測した。本実験では事象の単純化のために、基板は平板を用い、短寿命基板は長寿命基板を熱アニールすることでパッシベーション能力を減少させることで用意した。長寿命サンプルは p 型の単結晶シリコン基板に真性の水素化酸化アモルファスシリコンを 5.8 [nm] 堆積させたものである。本サンプルのライフタイムの具体的な計測は行っていないが、1 [ms] を超える非常に高性能なものである。なお、本サンプルは東京工業大学小長井研究室(現山田・宮島研究室)宮島晋介氏より提供を受けた。短寿命サンプルは、上記の長寿命サンプルを真空下 400 [°C] で 20 分熱アニールすることで結晶シリコン界面を終端していた水素を脱離させ、パッシベーション性能を低下させて製作した。以下がその結果になる。

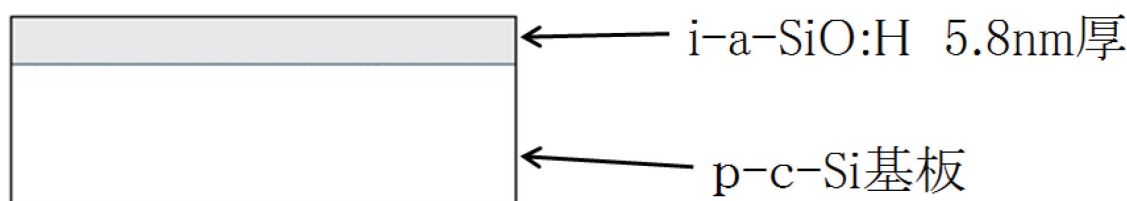


図 4.5 サンプルの構造

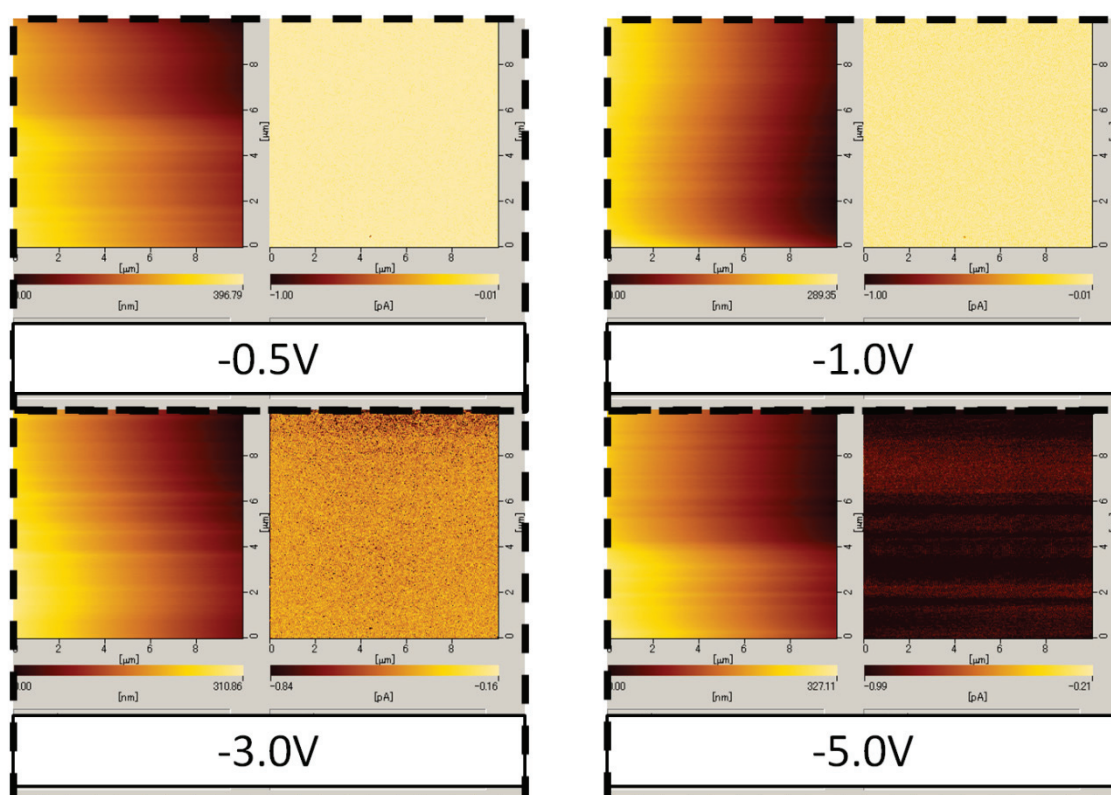


図 4.6 長寿命サンプルの形状像と電流像

長寿命サンプルの形状像と電流漏洩量を図 4.6 に示した。2 つ一組の図で、それぞれ左が形状像、右が電流像であり図の下に示された数値のバイアス電圧を印加し、漏洩電流量を計測した。形状像は色が明るいところほど、高さが高く、暗いところほど低いことを表している。電流像は色が明るいところほど電流は流れておらず、色が暗いところほど電流は多く流れている。サンプルは平板であるため、形状像のグラデーションは基板の試料台への固定の際についた傾きによるものである。

図 4.6 バイアス電圧-0.5 [V]と-1.0 [V]における漏洩電流量の計測では、電流はほとんど流れていないことがわかる。一方-3.0 [V]ではそれまでほとんど流れていなかった状態から変化して、計測範囲全体で電流が流れていることが確認できた。そして-5.0 [V]計測においてはほぼ全ての場所で-3.0 [V]計測時以上の電流が流れていた。

次に図 4.7 に短寿命サンプルで同様の測定を行った結果を示す。

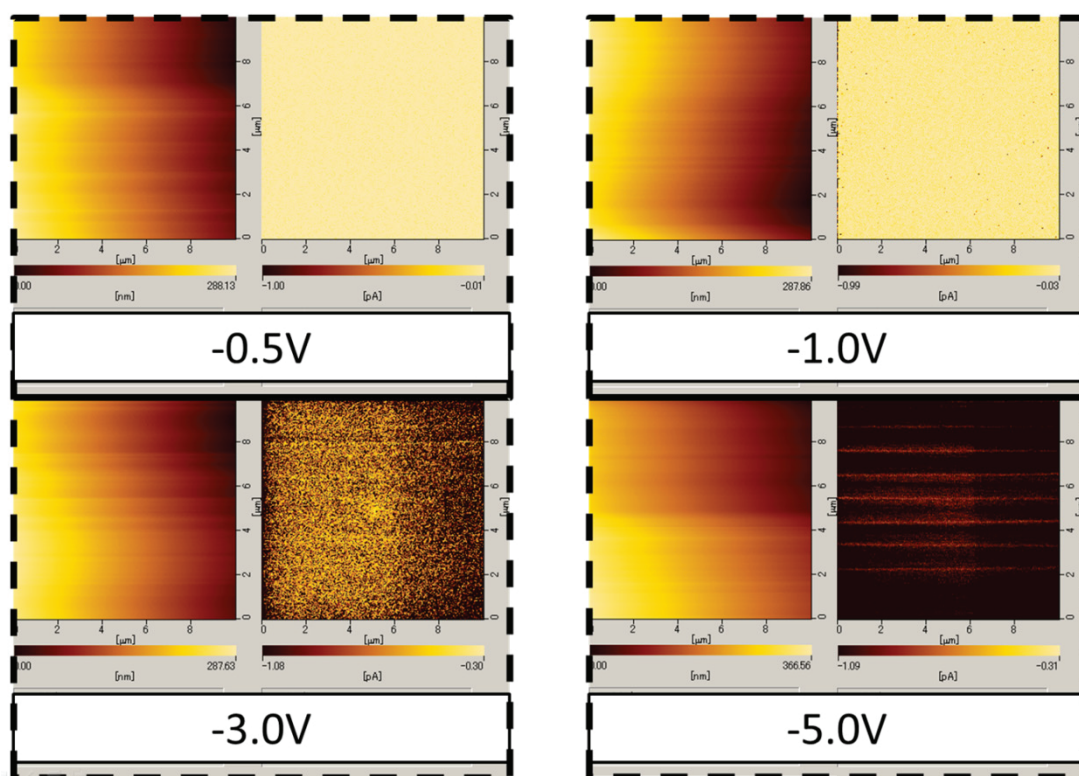


図 4.7 短寿命サンプルの形状像と電流像

図 4.7 は短寿命サンプルにおける形状像と電流漏洩量を示している。サンプルが異なる他は長寿命サンプルでの計測と全く同一の条件で計測を行った。

図 4.7 バイアス電圧-0.5 [V]と-1.0 [V]計測では、長寿命サンプルでの測定とほとんど差は見られなかった。-1.0 [V]での電流漏洩量がわずかに増加している程度である。しかし-3.0 [V]での結果は非常に特徴的だった。長寿命サンプルでの-3.0 [V]の結果と比較すると明らかに電流漏洩量が増加していた。-5.0 [V]での結果も全体に漏洩量が多くなっていることがわかった。これら二つの試料における電流漏洩量の結果を定量的に評価するために測定された全ての点における電流量を度数分布にした。その結果を図 4.8 と図 4.9 に示す。

まず図 4.8 からわかるのは、ライフタイムが 1 [ms]を超えるような長寿命サンプルにも電流漏洩量の分布が存在することである。ライフタイムが長いということは Si 表面に良好なパッシベーションが行われているということだが、それでも電流漏洩量から見れば、ミクロな位置での質の違いは存在していて、しかも計測時のバイアス電圧を上げると、その分布は大きくなる。

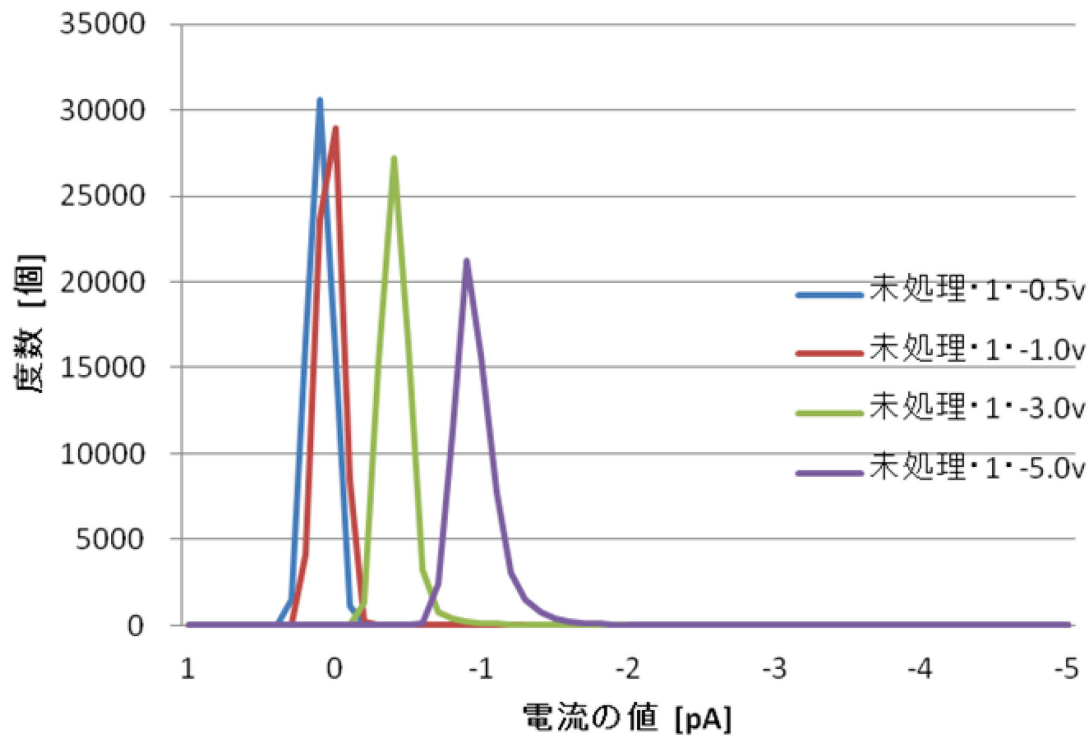


図 4.8 長寿命サンプルの電流漏洩量の度数分布

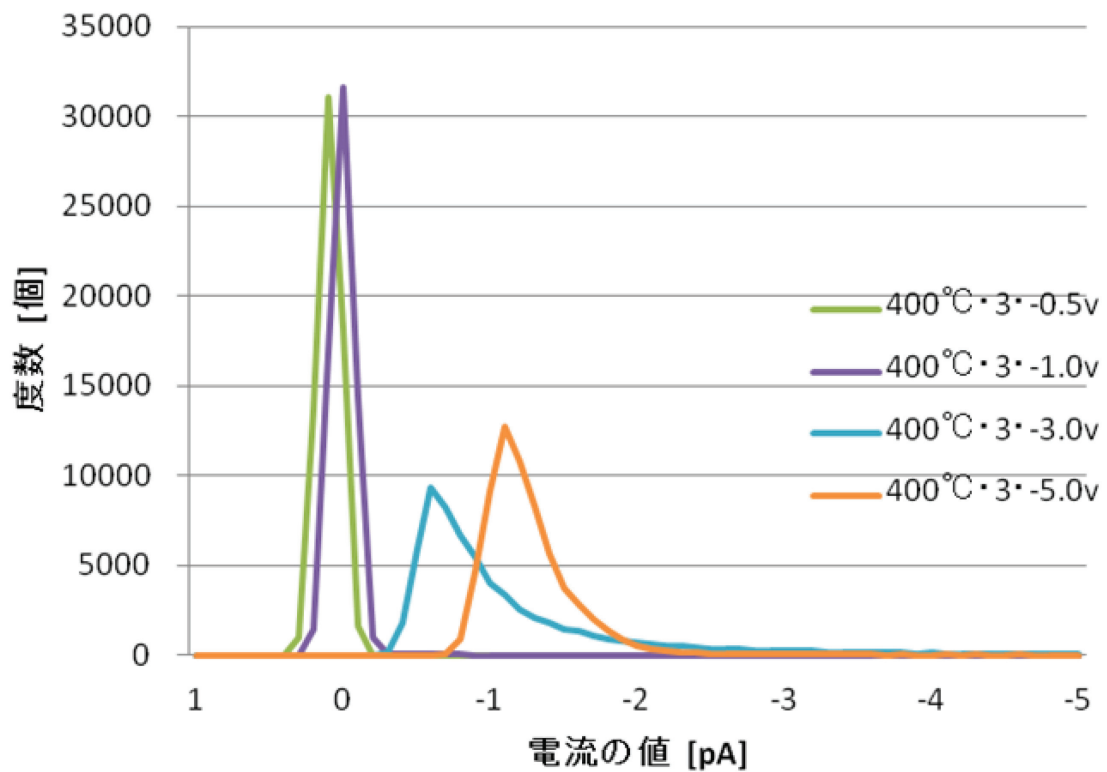


図 4.9 短寿命サンプルの電流漏洩量の度数分布

次に図 4.9 を図 4.8 と比較した。SPM を用いた電流漏洩量の図の結果と同じように、バイアス電圧が-0.5 [V]と-1.0 [V]については度数分布においてもほとんど差は見られなかった。バイアス電圧-3.0 [V]での度数分布の結果は非常に明確である。電流像において視覚的には明らかだった電流漏洩量の増加が度数分布においてさらに量的に明確に確認できた。ピーク値が増加し、半値幅も大きくなって分布が広がっていた。電流の平均値も、長寿命基板では 0.43 [pA]であったのに対し、短寿命基板では 2.89 [pA]と 6.7 倍に増加していた。-5.0 [V]計測における度数分布においても-3.0 [V]計測の場合と同様の傾向が確認できた。

以上をまとめると、ライフタイムが非常に長い良好なパッシベーション能力 ($\tau > 1$ ms) を持つ基板においても、電流漏洩量の分布がある幅で存在する。長寿命ライフタイム基板と短寿命ライフタイム基板では、バイアス電圧-1.0 [V]まではほとんど差がないが、-3.0 [V]以上では明確に漏洩量が増加する。つまり、太陽電池性能と深い関係を持つライフタイムと電流漏洩量にはある相関があり、それを漏洩電流量によって計測するにはある程度の電圧が必要となる。よって電流漏洩量を測ることは間接的に太陽電池性能を計測することに繋がると考えた。

4.1.2. SPM を用いた陽極酸化

SPM におけるシリコンの酸化はすでに多数報告がある。大気中で平板の単結晶シリコンに正の電圧をかけながら走査(測定)を行うと、走査された範囲が酸化する^[1]。

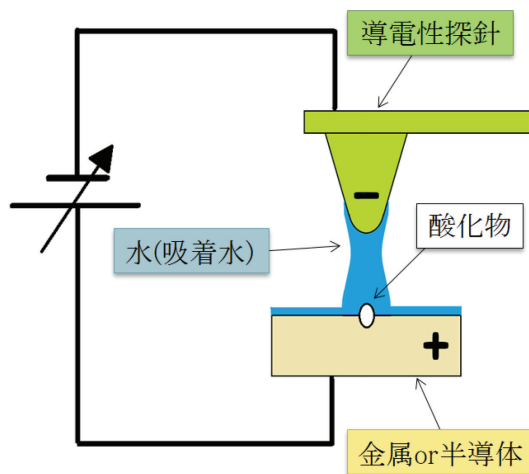
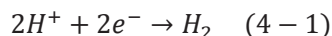


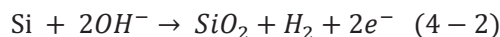
図 4.10 SPM における陽極酸化の概念図

第 3 章において説明したが、陽極酸化とは電解質溶液中で通常は金属部品を陽極（正極）にして電解することにより陽極表面に酸化皮膜を形成させる表面処理である。本研究においては、陰極が SPM 装置の導電性探針、陽極が単結晶 Si および i-a-Si:H である。電界層は大気中に存在する水分で、導電性探針とシリコンの表面に存在する吸着水である。各電極における主な化学反応は以下の通りである。

陰極(導電性探針)



陽極(c-Si基板)



この反応式から、SPM における陽極酸化反応には電子の授受が必要であることが示され、つまり何らかの要因で電子授受が阻害されれば、この反応は発生しないことが示唆される。

そこで、酸化反応発生の有無を、電子の授受の可不可、つまり絶縁膜による絶縁性の有無によって選択的酸化が得られると考えた。図 4.11 にその概念図を示す。処理前の赤い部分が電流漏れしている部分を表している。処理後になると電流漏れしている部分のみが酸化される。

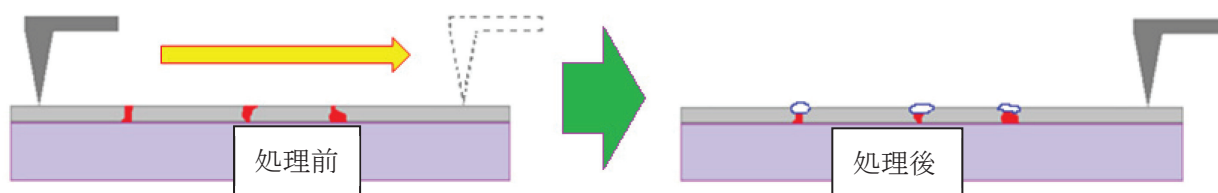


図 4.11 SPM による選択的酸化の概念図

そこで SPM を用いた陽極酸化が漏洩電流に与える影響を確認するために、まず自然酸化膜を取り除いたテクスチャ構造付き c-Si 上に a-Si を 10[nm]程度成膜し、中央正方形の内部を+5.0[V]で酸化処理した後バイアス電圧 -0.2[V] で計測し確認した。図 4.12 は酸化処理をする前の形状像と電流像の重ね合わせ図とその赤枠内の拡大図を表しており、図 4.13 は酸化処理を行ったあとの形状像と電流像の重ね合わせ図とその赤枠内の拡大図を表している。両図からわかるように、酸化処理前に赤枠内部において確認されていた電流漏洩が酸化処理後に減少していることが確認できる。さらに、赤枠内においてもともと電流が漏洩していなかった箇所の電流値も減少していない。以上の結果から、テクスチャ構造を持つ c-Si/i-a-Si:H ヘテロ接合界面における漏洩電流を、SPM を用いた一様な陽極酸化処理によって選択的に抑制できることを明らかにした。

しかしこの研究における処理方法は SPM の処理面積や処理速度に依存し、実際の太陽電池に応用するのは困難である。そこで本研究においては溶液を用いた陽極酸化によって、大面積における選択的酸化技術の開発に取り組んだ。

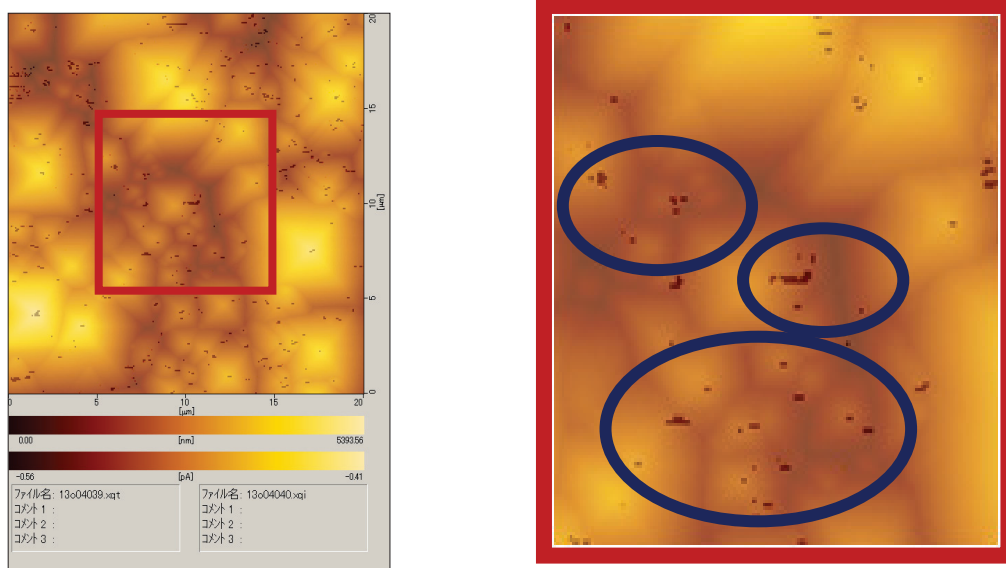


図 4.12 酸化処理前の a-Si/c-Si 基板の の電流像(左)とその拡大(右)

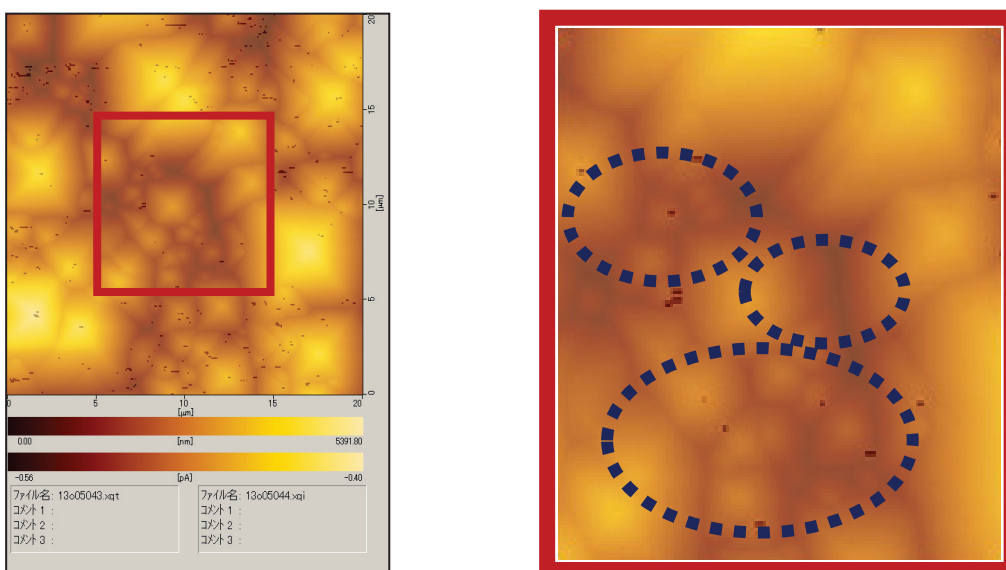


図 4.13 酸化処理後の a-Si/c-Si の電流像(左)とその拡大(右)

4.2 漏洩電流箇所の特性と漏洩の原因

修士研究においては主にヘテロ接合界面における漏洩電流とライフタイムの関係を明らかにし、その漏洩箇所の選択的酸化による修復を試みた。本研究ではこの漏洩電流現象をより効果的に抑制あるいは修復を行うために、更に詳細な原因や特性の調査を行った。

図 4.14 にアモルファスシリコンを製膜していないテクスチャ構造をもつ結晶シリコンについて、SPM を用いて測定した形状像と電流像を示す。測定はバイアス電圧-1.0 V を用いている。

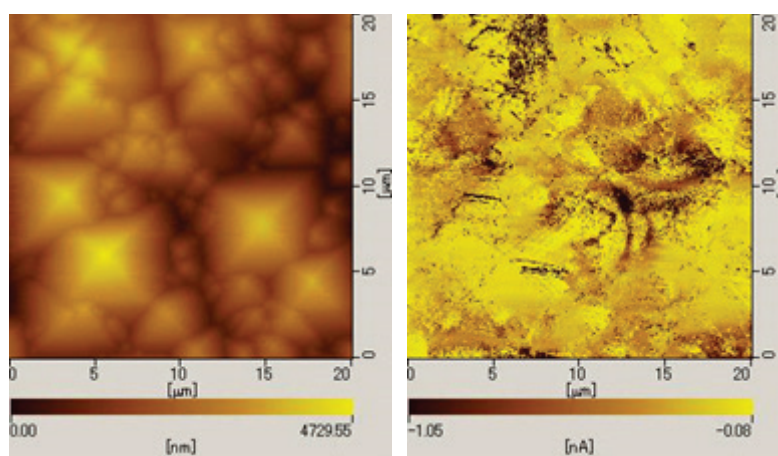


図 4.14 アモルファスを製膜していない結晶シリコンの形状像(左) 電流像(右)

これらの図からわかるように、アモルファスシリコンを製膜していない結晶シリコンにおいては、バイアス印加をして測定した電流は明らかに形状に依存していない。よって本研究が対象としているテクスチャ形状に依存したパッシベーション膜上の漏洩電流は、結晶シリコンのみによるものでないと考えられる。つまり漏洩電流の原因はパッシベーション膜であるアモルファスシリコンの電気特性の不均一さによるといえる。

そこで不均一性の原因を調査するためにより高精度な SPM を用いて、稜線部における典型的な漏洩箇所と平面部の非漏洩箇所において電圧を変化させて電流量の測定を行った。その結果を図 4.15 に示す。図中の赤実線と赤点線が稜線部、青実線と青点線がピラミッドの面部における測定結果である。実線と点線はそれぞれ別の稜線と面部の測定結果を表しているが、ほぼ同様の傾向を示しておりこの電圧と電流の特性は、測定点に特有な結果ではないといえる。また、稜線部の電圧と電流の関係は面部における稜線部における電圧と電流の関係と比較して、より電圧の絶対値が小さいところから電流値の絶対値が大きくなっており、正電圧印加負電圧印加共に電流が流れやすいことがわかる。4.1 の先行研究において示した通り、水素化アモルファスシリコンをパッシベーション膜として製膜した結晶シリコンにおけるライフタイムと漏洩電流量、漏洩電圧の間には相関があることがわかってい

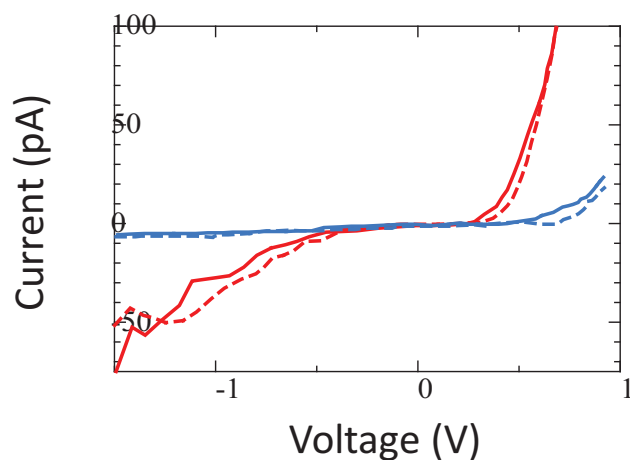


図 4.15 テクスチャ構造の稜線部(赤)と面部(青)における電圧と電流の関係

るため、この稜線部分の特性がキャリアライフタイムに対し悪影響を及ぼしていることが示唆される。

さらにこの稜線部における電圧と電流の関係を詳細に調査すべく、更に高い空間分解能を持つ SPM を用いて形状像と電流像の測定を行った。その結果を図 4.16 に示す。図 4.16 は

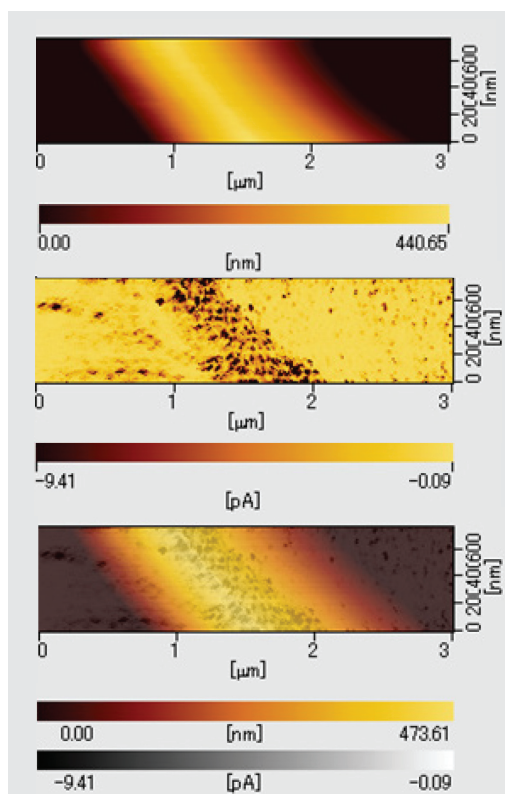


図 4.16 稜線部の微小範囲における形状像(上)と電流像(中)と重ね合わせ(下)

上から、形状像、電流像、形状像と電流像の重ね合わせを示している。図 4.16 の電流像において、従来の測定では線状に観測されていた漏洩電流箇所が点状に観測されていることがわかる。これらの点のサイズは数十 nm スケールであるため、稜線部における結晶性の測定を行うことは非常に難しいが、電流像のみから判断すると微小な粒界あるいは結晶が集まっている可能性がある。

稜線部における漏洩電流の原因として考えられる別の要因は、水素化アモルファスシリコンの膜厚の不均一性である。結晶シリコン上に製膜した水素化アモルファスシリコンの膜厚と電流の間には相関があることがわかっている。そこで、漏洩電流量が単純に膜厚に起因している可能性を調査するため、断面において透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて稜線部におけるアモルファスシリコンの膜厚を測定した。その結果を図 4.17 に示す。

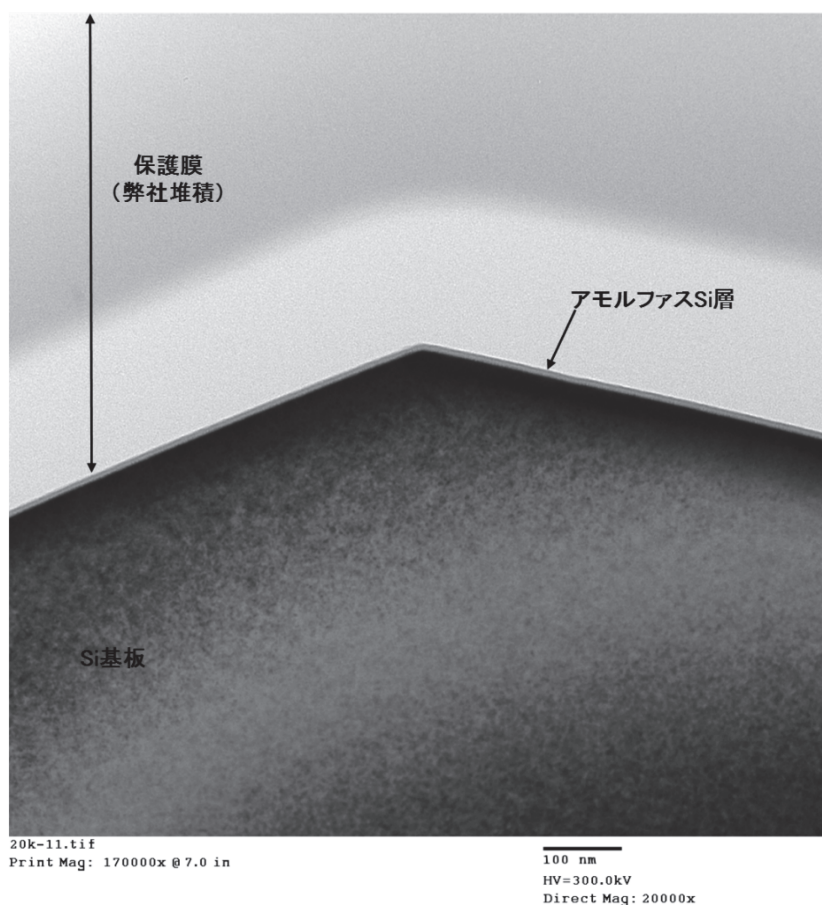


図 4.17 テクスチャ構造上に製膜されたアモルファスシリコンの断面 TEM 画像

図から本研究室で製膜した水素化アモルファスシリコンはほぼ想定通り 10 nm の膜厚を有しており、かつその膜厚は画像の範囲である 1000 nm 程度の領域においては均一であることがわかる。図 4.16 で示したように、電流漏洩点のスケールはおよそ数十 nm であるため、漏洩電流は膜厚の不均一性によるものではないことがわかった。他の断面についても同様の測定を行ったが、そのどの範囲においても膜厚の不均一性は確認されなかった。

よって以上の結果から、テクスチャ構造を持つ結晶シリコン上に製膜された水素化アモルファスシリコンの形状に依存した電気抵抗の違いは、膜厚の不均一性によるものではなく、稜線部におけるエピタキシャル成長の発生、あるいは製膜時の電界集中によるイオン衝撃による膜質劣化、あるいは面方位の異なる線状に特異的に発生する粒界等によるものと考えられる。これらの結果を踏まえ、本研究では従来の既に発生した漏洩電流箇所の補修技術の開発に加え、漏洩電流の発生そのものを抑制する技術の開発を行った。

4.3 溶液を用いた陽極酸化処理

大面積処理のために処理範囲全てを溶液に浸しその中で SPM を用いた方法で効果を示した陽極酸化処理と同様の効果を持たせる方法を検討した。電圧の制御には 3 章で示したポテンショスタットとエチレングリコール溶液(溶質:KNO₃)を用いて大面積での陽極酸化を試みた。

4.3.1 試料構造と測定条件

液中の陽極酸化の検討は、表 4.1 に示した装置と実験条件で行った。なお酸化電圧にあたる保持電位は処理条件として任意に変化させた。

表 4.1 液中酸化時の実験条件^[2]

使用装置	HZ5000 [北斗電工]
使用ソフトウェア	クロノアンペロメトリ
電解液	エチレングリコール(硝酸カリウム 0.04 [mol/L])
電圧レンジ	±10 [V]
電流レンジ	AUTO
初期電位	REST
初期電位保持時間	10 [s]
電位保持時間	1200 [s]
サンプリング間隔	1 [s]

動作電極で酸化させる基板の構造を図 4.14 に示す。SPM での陽極酸化処理で用いた試料との主な違いは、2 つである。1 つは Si 基板に効率よく確かに電圧を印加するために、基板を長尺化し電圧印加用のアルミニウムを成膜できる領域を確保した点である。もう 1 つ

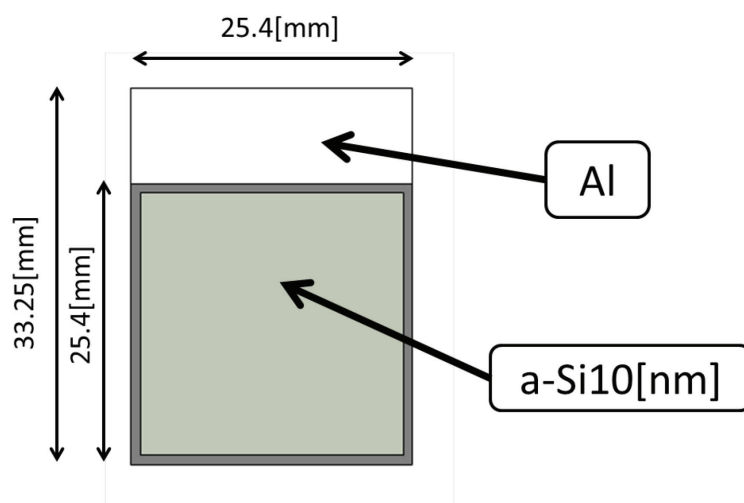


図 4.14 基板構造

は液中の陽極酸化処理では基板両面を溶液に浸すため、i-a-Si:H を基板の表裏両面に成膜した。また基板は成膜前にアセトン(超音波洗浄)、セミコクリーン、フッ酸を用いて各 5 分処理した。使用した薬品の詳細を表 4.2 に示す。

表 4.2 基板洗浄に用いた薬品

フッ酸	特級	46[%]~48[%]	ステラケミファ(株)
アセトン	特級	99.5[%]	ナカライテスク
セミコクリーン 23	—	—	フルウチ化学(株)

本章の研究において行った i-a-Si:H の成膜は全て下記の実験条件で行った。その条件を表 4.3 に示す。

表 4.3 製膜時の実験条件

使用装置	PECVD 装置
使用基板	p 型単結晶シリコン
成膜温度	200 [°C]
ガス組成	モノシラン(水素希釈なし)
流量	5 [sccm]
背圧	6.5 [Pa]
電力密度	13 [mW/cm ²]

4.3.2 最適な酸化電圧の選定

酸化処理は、印加電圧を 0.6 [V]から 1.8 [V]まで 0.2 [V]刻みで行った。導電性の違いによってアモルファスシリコン膜上の稜線部や谷部等の導電性の高い部分が酸化され、アモルファスシリコン膜上の良特性部分は酸化されないことを確認し、最適な酸化電圧を選定する。酸化発生の有無、漏洩電流量は SPM を用いて電流像図、形状像図によって判断した。

各印加電圧で酸化した基板を SPM でバイアス電圧-0.4 [V]、-0.6 [V]、-0.8 [V]、-1.0 [V]、-1.2[V]、-1.4[V]で計測した。その結果の電流像を下の図に、電流量を下の表に示す。図は左上-0.4[V]、中上-0.6[V]、右上-0.8[V]、左下-1.0[V]、中下-1.2[V]、右下-1.4[V]のバイアス電圧で計測したもの、電流量のレンジを約 0[pA]~約-1.0[pA]の範囲とする。なおここでは、電流値の変化が確認できる主なものを示す。

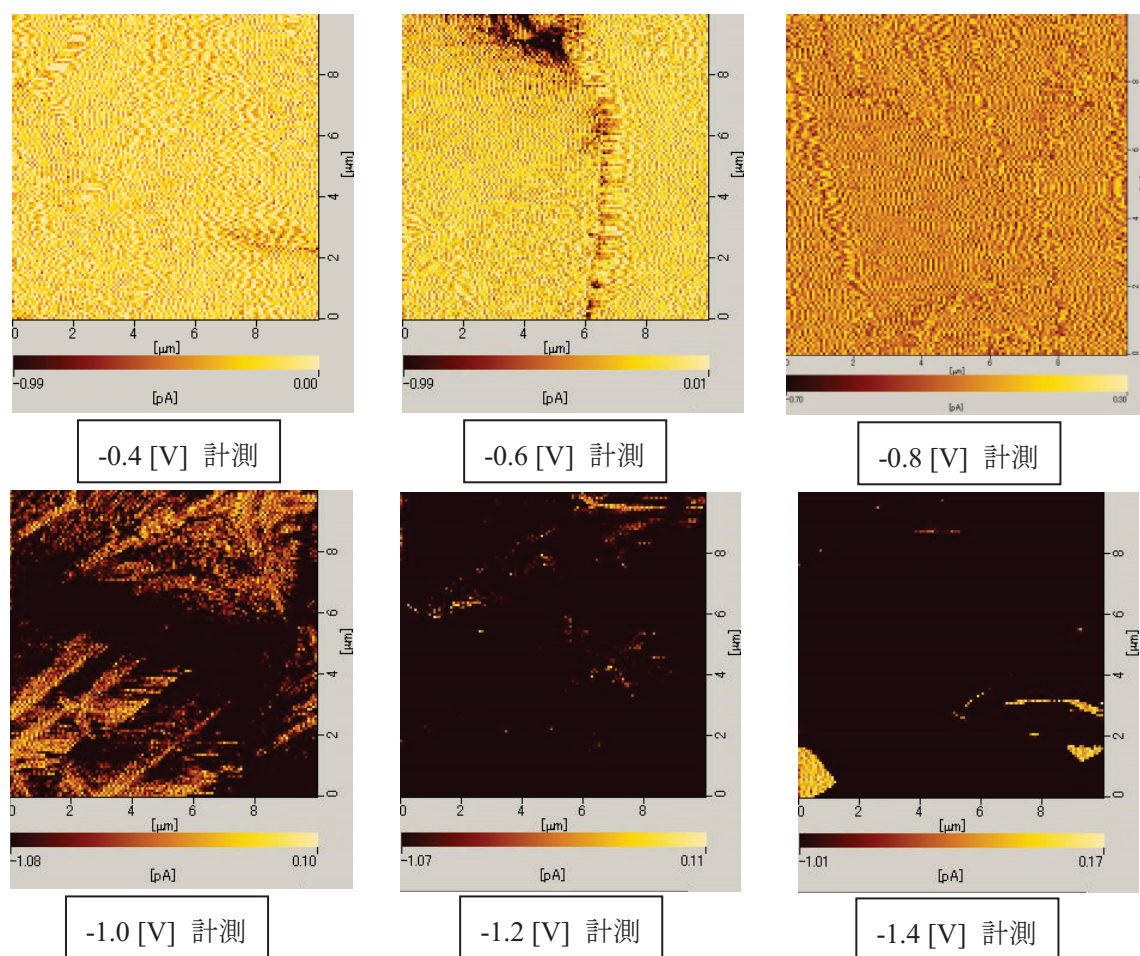


図 4.15 酸化なし基板の結果

表 4.4 酸化なし基板における各バイアス電圧計測時の平均電流量

バイアス電圧 [V]	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2	-1.4
平均電流量 [pA]	-0.18	-0.24	-0.71	-3.35	-19.33	-31.39

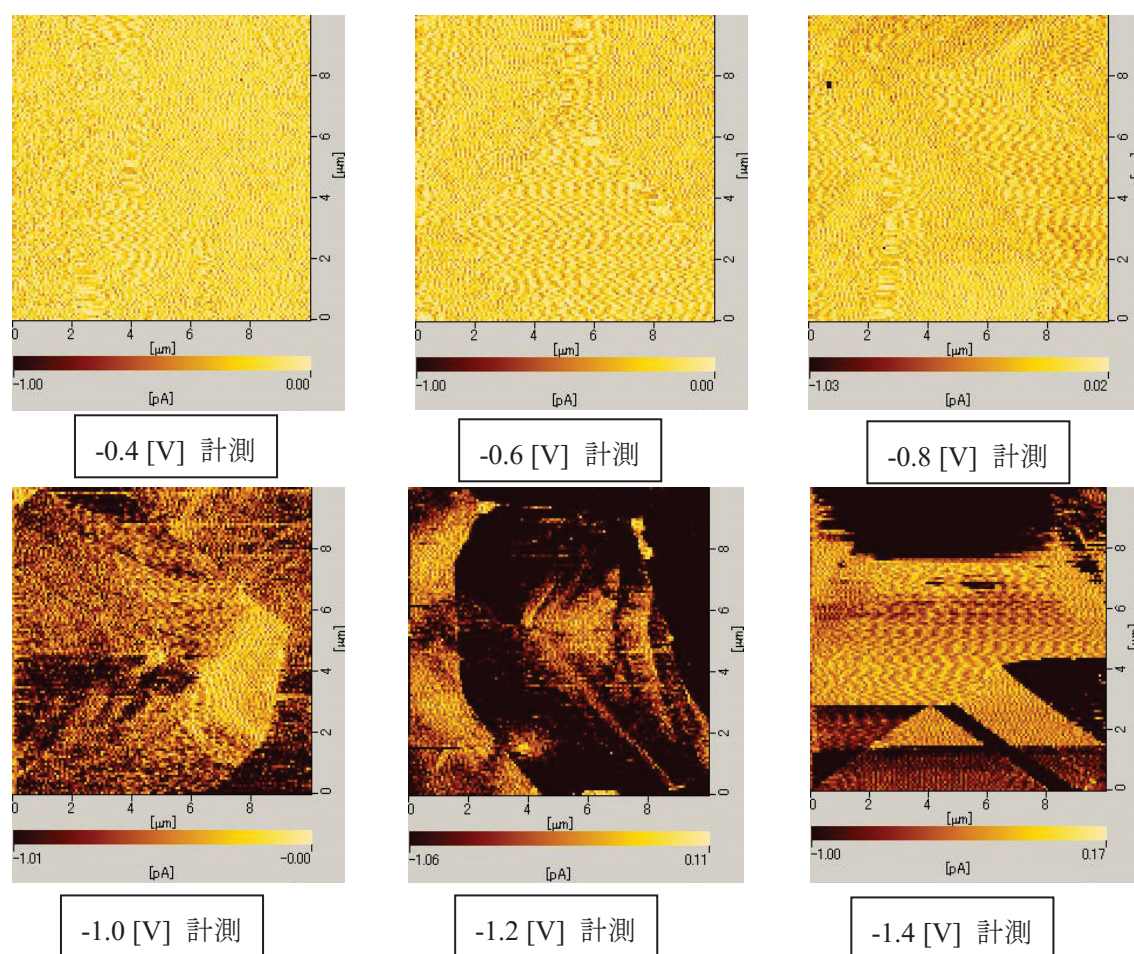


図 4.16 0.8[V]酸化した基板の結果

表 4.5 0.8 [V] 酸化基板における各バイアス電圧計測時の平均電流量

バイアス電圧 [V]	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2	-1.4
平均電流量 [pA]	-0.16	-0.19	-0.24	-0.69	-2.08	-7.71

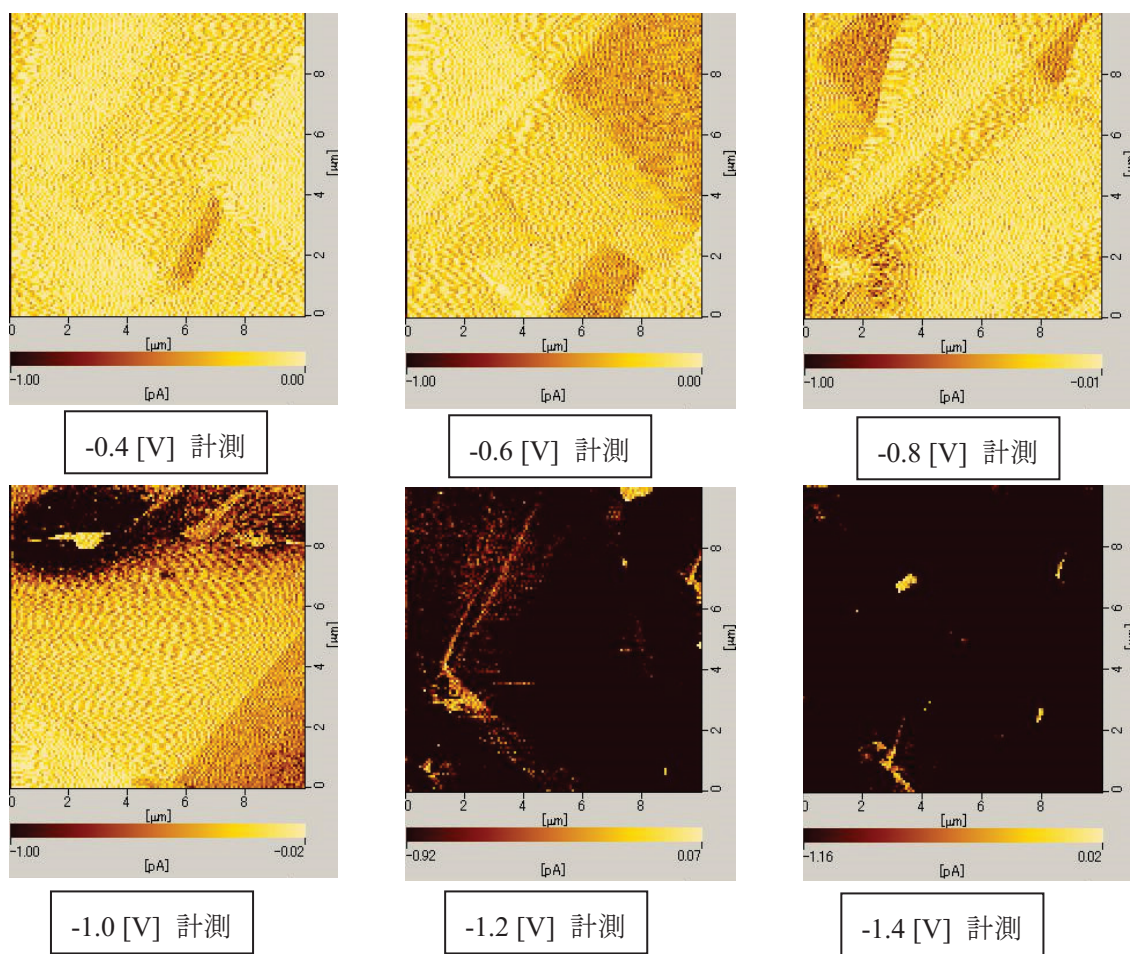


図 4.17 1.0[V]酸化した基板の結果

表 4.6 1.0 [V] 酸化基板における各バイアス電圧計測時の平均電流量

バイアス電圧 [V]	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2	-1.4
平均電流量 [pA]	-0.13	-0.22	-0.21	-0.55	-3.97	-11.44

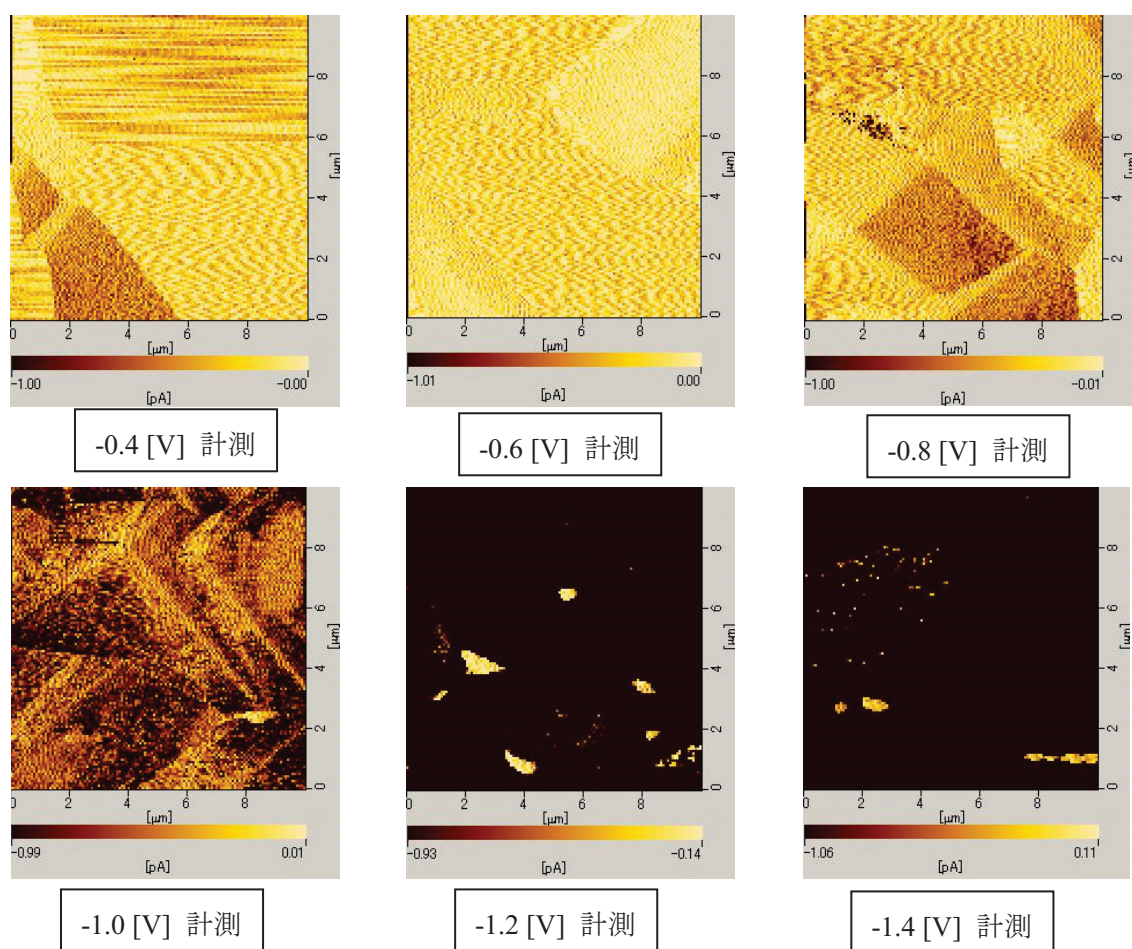


図 4.18 1.2[V]酸化した基板の結果

表 4.7 1.2 [V] 酸化基板における各バイアス電圧計測時の平均電流量

バイアス電圧 [V]	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2	-1.4
平均電流量 [pA]	-0.25	-0.16	-0.32	-0.76	-10.08	-43.48

全ての電流量の結果をまとめたものを表 4.8 に示す。

表 4.8 各酸化電圧における各バイアス電圧計測時の平均電流量[pA]

		酸化電圧[V]							
		酸化なし	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
バイ ア ス 電 圧 [V]	- 0.4	-0.18	-0.16	-0.16	-0.13	-0.25	-0.08	-0.27	-0.14
	- 0.6	-0.24	-0.22	-0.19	-0.22	-0.16	-0.07	-0.23	-0.18
	- 0.8	-0.71	-0.45	-0.24	-0.21	-0.32	-0.35	-0.28	-0.26
	- 1.0	-3.35	-2.58	-0.69	-0.55	-0.76	-1.18	-0.81	-0.81
	- 1.2	-19.33	-7.31	-2.08	-3.79	-10.08	-10.22	-2.51	-2.53
	- 1.4	-31.39	-28.04	-7.71	-11.44	-43.48	-37.48	-15.19	-7.11

表 4.8 において行が計測時のバイアス電圧、列が酸化電圧を示している。表から計測時のバイアス電圧を上げていくと平均電流量が大きくなる傾向があることがわかる。しかし、計測時のバイアス電圧を上げて平均電流量が変化しないもの、低下しているものがある。これは今回測定対象としたテクスチャ付き基板では、ピラミッド状のテクスチャが存在していて、ピラミッドの稜線や谷が多い範囲を計測すると平均電流量は増加し、少ない部分を計測すると平均電流量は減少するためである。そこで最適な酸化電圧の選定のために、電流量の平均値で選定を行わず、バイアス電圧を上げていき平均電流量が大きく増加したところにおいて電流の漏洩が開始したと考え、その平均電流量を漏れ電流量と呼ぶことにする。例として、酸化なしの基板においてバイアス電圧-0.8 [V] 計測までは平均電流量は約 0.5 [pA] 程度の変化だが、バイアス電圧-1.0 [V] 計測になると平均電流量は約 2.5 [pA] 変化している。よって酸化なしの基板はバイアス電圧-1.0 [V] から漏れ始め、漏れ電流量は-3.35 [pA] となる。

0.6 [V]酸化の基板もバイアス電圧-1.0 [V] から漏れ始めているが、漏れ電流量を比べると酸化なしの基板より少ないことがわかる。0.8 [V] ～1.8 [V]酸化の基板はバイアス電圧-1.2 [V]から漏れ始めていることがわかる。

また、バイアス電圧-1.0 [V] の図 4.15 から図 4.18 の電流像を比較することからわかるように、液中酸化した基板の電流量の像は酸化なし基板の電流量の像に比べ稜線や谷部近傍が明るくなっている。

この2つの結果から、液中の選択的酸化によって稜線や谷部近傍の漏れ電流抑制できたと判断した。また、電流が漏洩する前の電流値が最も低い 1.0 [V] 酸化を厚さ 10 [nm] の i-a-Si:H を製膜した時の最適な酸化電圧とした。

4.3.3 液中酸化処理による太陽電池の発電効率の変化

本項ではテクスチャ構造が形成された結晶シリコン基板にアモルファスシリコンを成膜した基板に、4.2.2項で選定した最適酸化処理電圧を用いて、酸化処理を施し太陽電池化した結果について述べる。

太陽電池を製作する際は製膜時の条件、膜質などのばらつきを抑えるために液中酸化以外の行程を全て同時に行った。これによって n-a-Si:H 層の成膜に用いた四室分離型薄膜 Si 製膜装置に入れられる試料が装置容量の2枚に制限された。よって太陽電池を作製する際、一度に処理できるのは酸化処理していない基板1枚(太陽電池としては4枚)と4.2.2項で選定した1.0[V]で酸化処理した基板1枚(太陽電池としては4枚)の計2枚(太陽電池としては8枚)となった。

i-a-Si:H パッシベーション膜は不活性ガス中その成膜温度以下の温度で数時間熱アニールを行うことで主に少数キャリアライフタイムが大幅に改善することがわかっている。そこで本項では酸化処理を行った基板と行っていない基板を用いて2種類の太陽電池を作製し測定したあと、さらに熱アニール処理を行いもう一度電池特性を測定した。作製した太陽電池を図4.19に、ソーラーシミュレータにより得られた太陽電池の各種特性の特性を表4.9に示す。また簡単に試料の作製工程を示す。

- 1.テクスチャ付き c-Si 基板作製 → 2.両面 a-Si10 [nm] 成膜 → 3.酸化処理用 Al 蒸着 →
- 4.基板の一方を酸化 → 5.n-a-Si:H 成膜 → 6.透明導電膜蒸着 → 7.表面電極堆積 →
- 8.裏面電極堆積 → 9.電池特性評価 → 10. 150[°C] 28 [h] アニール → 11.電池特性評価

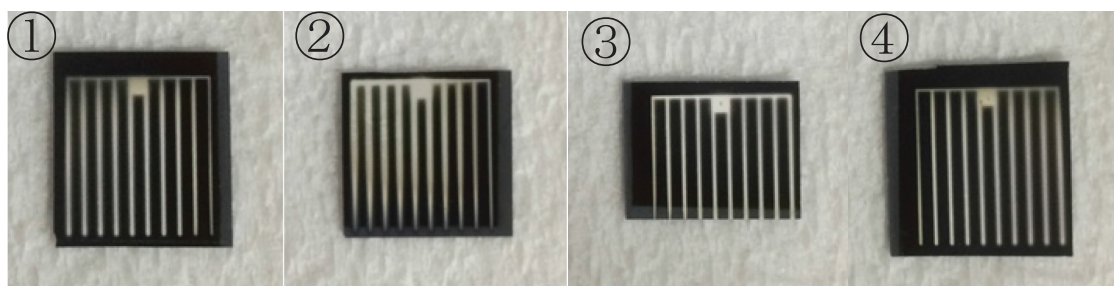


図 4.19 酸化処理なしの太陽電池

表 4.9 酸化処理なしアニール前の太陽電池特性

基板番号	①	②	③	④
最大電力密度 [mW/cm ²]	0.01	0.07	0.07	0.01
FF(曲線因子)	0.24	0.21	0.21	0.24
効率[%]	0.01	0.07	0.07	0.01
面積 [cm ²]	1.10	0.89	0.84	1.16
開放電圧 [V]	0.06	0.14	0.14	0.06
短絡電流密度 [mA/cm ²]	0.54	2.62	2.55	0.68

表 4.10 酸化処理なしアニール後の太陽電池特性

基板番号	①	②	③	④
最大電力密度 [mW/cm^2]	0.51	0.47	0.55	0.40
FF(曲線因子)	0.16	0.21	0.21	0.17
効率[%]	0.51	0.47	0.55	0.40
面積 [cm^2]	1.10	0.89	0.84	1.16
開放電圧 [V]	0.30	0.20	0.22	0.28
短絡電流密度 [mA/cm^2]	10.71	10.92	11.45	8.06

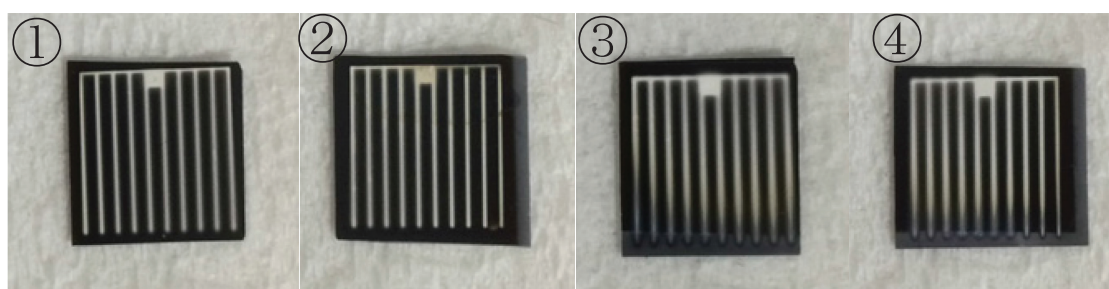


図 4.20 1.0 [V] 酸化処理太陽電池

表 4.11 1.0 [V] 酸化処理アニール前の太陽電池特性

基板番号	①	②	③	④
最大電力密度 [mW/cm^2]	0.11	0.04	0.06	0.07
FF(曲線因子)	0.24	0.27	0.22	0.26
効率[%]	0.11	0.04	0.06	0.07
面積 [cm^2]	1.10	1.21	1.05	1.05
開放電圧 [V]	0.36	0.27	0.35	0.31
短絡電流密度 [mA/cm^2]	1.23	0.50	0.73	0.89

表 4.12 1.0 [V] 酸化処理アニール後の太陽電池特性

基板番号	①	②	③	④
最大電力密度 [mW/cm^2]	0.00	0.00	0.00	0.00
FF(曲線因子)	0.26	0.24	0.26	0.26
効率[%]	0.00	0.00	0.00	0.00
面積 [cm^2]	1.10	1.21	1.05	1.05
開放電圧 [V]	0.01	0.02	0.10	0.04
短絡電流密度 [mA/cm^2]	0.02	0.02	0.08	0.15

作製した太陽電池のアニール前の性能は酸化処理を行っていない基板よりも、酸化の処理を行った基板の方が平均においても、最大値においても変換効率が大きいことがわかる。特に開放電圧の違いが大きい。アニール後の発電効率は酸化なしの基板は1桁程度上がるのに対して、酸化処理を行った基板に関しては4枚ともほぼ0[%]である。製膜時の条件、膜質などのばらつきを抑えるために液中酸化以外の行程全てを同時に行っていることから、液中酸化時に使用している電解質である硝酸カリウムあるいは電解液のエチレングリコールがアニールによって基板に何らかの影響を与えている可能性が考えられた。

そこで次に、この結果からエチレングリコールと硝酸カリウムがアニールに工程においてSiに影響を与えている可能性について検証した。これらの物質が酸化処理時に基板に悪影響を与える経路としては、酸化処理後に洗浄しきれなかったエチレングリコールやカリウムがシリコン内部に拡散していくことにより再結合中心となる可能性が考えられた。そこで酸化処理を行った基板と、酸化処理を行っていない2種類の基板に対し、2時間ごとにライフタイムを計測しながら合計で28時間アニール処理を行うことで、溶液を用いた酸化処理のライフタイムに対する影響を検証した。その結果を図4.12に示す。また簡単に工程を書く。

1. テクスチャ付き c-Si 基板作製 → 2. 両面 a-Si10 [nm] 成膜 → 3. 酸化処理用 Al 蒸着 →
4. 基板の一方を酸化 → 5. n-a-Si:H 成膜 → 6. 透明導電膜蒸着 →
7. 2時間ごとにライフタイムを計測しながら28時間の140 [°C]アニール

表面電極と裏面電極を付けない理由はAgとAlを堆積すると、レーザー光、マイクロ波を反射しライフタイムの計測ができないためである。また太陽電池の枚数とライフタイムのデータ数が一致しないのは、ライフタイム計測には25 [mm²]以上の面積が必要になるためである。

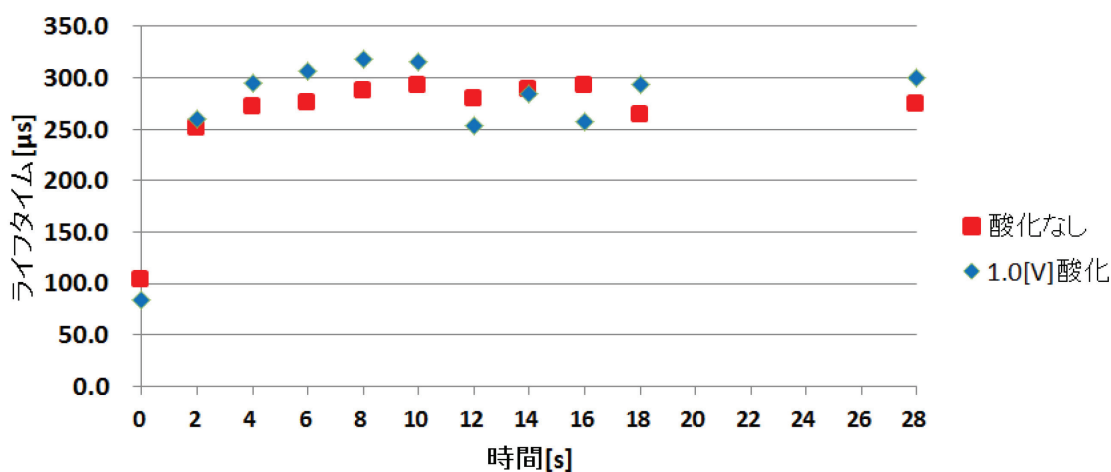


図 4.21 140[°C] アニール時におけるライフタイム変化

図 4.21 からわかるように、ライフタイムはアニールなしの状態においては酸化処理なしの基板が僅かに上回るが、ほぼ同等の長さだった。アニールを 2 時間することで双方の基板においてライフタイムが約 100[μ s]から約 250[μ s]まで大幅に上がった。またアニール 2 時間から 8 時間までは徐々に上がったが、それから 28 時間まではあまり変化は見られなかった。これらの傾向は酸化処理の有無とは関係ないことが明らかになった。よってこの結果から液中酸化時の電解液、電解質であるエチレングリコールと硝酸カリウムがライフタイムに与える影響は大きくないといえる。この結果から表面電極の Ag と裏面電極の Al を形成する前にアニール処理を行うことによって、酸化有無によるライフタイムへの影響なしに、アニール時間は 6 時間程度でライフタイムそのものは向上、飽和することがわかった。そこで次の検証からは全ての行程において表面電極の Ag と裏面電極の Al の前に 140 [°C] アニールを 6 時間行うこととした。

これまでの結果から 140 [°C] アニールは酸化処理の有無によらず基板のライフタイムに悪影響を与えないことは明らかになったが、アニール処理前後におけるライフタイムと変換効率等の太陽電池特性との相関は把握できていなかったため、再度同条件で太陽電池を作製し、アニール前後のライフタイムの計測も行った。ただし前述したように、アニール時間はライフタイムが飽和すると考えられる 6 時間とした。その結果、作製した太陽電池を図 4.22、図 4.23、表 4.13、表 4.14 に示す。なお検証の工程を再度簡単に示す。

1. テクスチャ付き c-Si 基板作製 → 2. 両面 a-Si10 [nm] 成膜 → 3. 酸化処理用 Al 蒸着 →
4. 基板の一方を酸化 → 5. n-a-Si:H 成膜 → 6. 透明導電膜蒸着 → 7. ライフタイム計測 →
8. 140 [°C] 6 時間アニール → 9. ライフタイム計測 → 10. 表面電極堆積 →
11. 裏面電極堆積 → 12. 電池特性評価

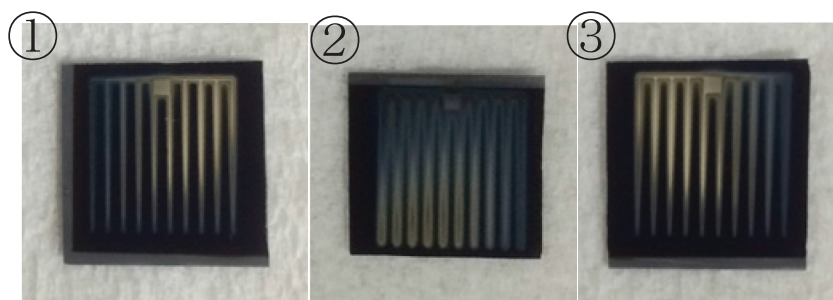


図 4.22 酸化なしの太陽電池(ライフタイム アニール前 99.07[μ s]→アニール後 228[μ s])

表 4.13 酸化なしの太陽電池の特性

基板番号	①	②	③
最大電力密度 [mW/cm ²]	0.03	0.01	0.03
FF(曲線因子)	0.24	0.24	0.23
効率[%]	0.03	0.01	0.03
面積 [cm ²]	1.54	1.34	1.43
開放電圧 [V]	0.15	0.08	0.09
短絡電流密度 [mA/cm ²]	0.87	0.46	1.43

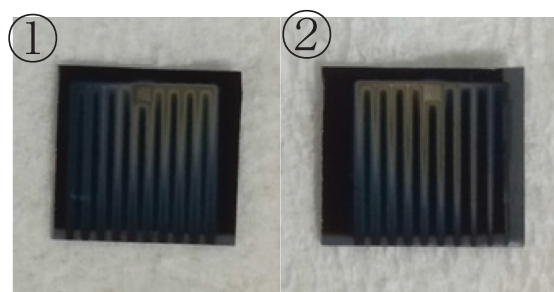


図 4.23 1.0[V]酸化の太陽電池(ライフタイム アニール前 88.31[μs]→アニール後 216.6[μs])

表 4.14 1.0 [V] 酸化太陽電池の特性

基板番号	②	②
最大電力密度 [mW/cm ²]	0.01	0.02
FF(曲線因子)	0.28	0.26
効率[%]	0.01	0.02
面積 [cm ²]	1.19	1.10
開放電圧 [V]	0.08	0.17
短絡電流密度 [mA/cm ²]	0.34	0.38

酸化処理を行った基板の数が少ないのは製作途中で割れてしまったためである。

表 4.13、表 4.14 から酸化していない基板も 1.0[V]で酸化した基板も発電効率が良くないことがわかる。この原因は図 4.22、図 4.23 からわかるように表面電極の Ag がうまく蒸着できていないためだと考えられる。スパッタリングを行う際にフィンガー電極を作製するためのマスクを張り付けるが、基板表面とマスクの間に空間ができ、成膜時に Ag がその空間に入り込み、電極部分の幅が厚くなってしまった。そのため基板表面での反射が増大し最初の検討と比較して変換効率が悪くなったと考えられる。

結晶シリコン表面における i-a-Si:H のパッシベーション能力については膜厚が厚い方が高いライフタイムを示すという報告が多数されている。ただし、パッシベーション膜が厚すぎると変換効率が大幅に低下することもまた報告されているため、i 層の膜厚を 15 [nm] として太陽電池を製作した。製作した太陽電池を図 4.24 と図 4.25 に示す。また計測した太陽電池特性を表 4.15 と表 4.16 に示し、検証の工程を簡単に示す。

1. テクスチャ付き c-Si 基板作製 → 2. 両面 a-Si10 [nm] 成膜 → 3. 酸化処理用 Al 蒸着 →
4. 基板の一方を酸化 → 5. n-a-Si:H 成膜 → 6. 透明導電膜成膜 → 7. ライフタイム計測 →
8. 150 [°C] 6 時間アニール → 9. ライフタイム計測 → 10. 表面電極形成 → 11. 裏面電極形成 → 12. 電池特性評価

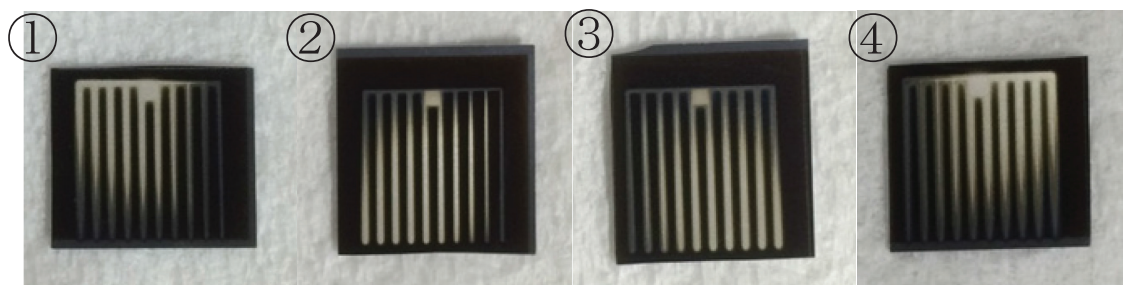


図 4.24 パッシベーション膜の厚みの影響を検証した酸化なし太陽電池
(ライフタイム 6.0[μs]→7.3[μs])

表 4.15 パッシベーション膜の厚みの影響を検証した酸化なし太陽電池の特性

基板番号	①	②	③	④
最大電力密度 [mW/cm ²]	0.00	0.00	0.01	0.05
FF(曲線因子)	0.25	0.24	0.26	0.28
効率[%]	0.00	0.00	0.01	0.05
面積 [cm ²]	1.32	1.67	1.50	1.26
開放電圧 [V]	0.04	0.03	0.07	0.13
短絡電流密度 [mA/cm ²]	0.06	0.09	0.61	1.36

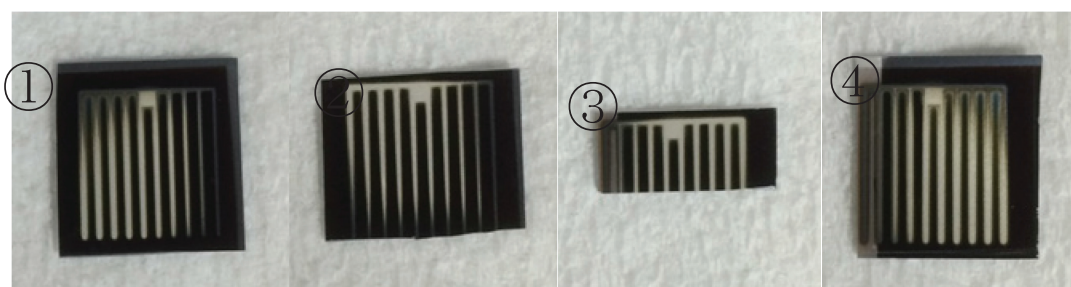


図 4.25 パッシベーション膜の厚みの影響を検証した 1.0 [V] 酸化太陽電池
(ライフタイム 4.7[μ s]→5.3[μ s])

表 4.16 パッシベーション膜の厚みの影響を検証した 1.0 [V] 酸化太陽電池の特性

基板番号	①	②	③	⑤
最大電力密度 [mW/cm^2]	0.00	0.00	0.14	0.14
FF(曲線因子)	0.22	0.21	0.42	0.39
効率[%]	0.00	0.00	0.14	0.14
面積 [cm^2]	1.46	1.19	0.50	1.26
開放電圧 [V]	0.25	0.19	0.16	0.18
短絡電流密度 [mA/cm^2]	0.07	0.03	2.06	1.97

酸化処理の有無に関わらずライフタイムが i-a-Si:H を 10[nm]製膜したものより一桁少ない。基本的に単結晶シリコンに i-a-Si:H を成膜する際には、膜厚 50 [nm] 程度までは単調にライフタイムが増加することがわかっている。よってこの検証におけるライフタイムの極端な低さは、成膜時における a-Si 膜の膜厚のばらつきが原因だと考えられる。このばらつきによって c-Si 上に i-a-Si:H 膜が薄い部分が生じてしまい、そこが十分なパッシベーション能力を持たなかったために、ライフタイム計測時にレーザー光によって発生したキャリアが再結合しライフタイムが低下したと考えられる。表 4.15 の太陽電池①と②、表 4.16 の太陽電池①と②は変換効率が 0 であり、各基板の該当する領域において極端にパッシベーション能力が低く、これらの影響によって基板全体のライフタイムが正常に計測できなかった可能性がある。各基板において変換効率が計測できている太陽電池のみを比較すると、1.0 [V] 酸化をした基板の方が酸化をしていない基板に比べ約 3 倍発電効率が高いことがわかる。

4.3.4 陽極酸化法による結果のまとめ

本節では単結晶シリコンと真性水素化アモルファスシリコン (i-a-Si:H) を用いたヘテロ接合型太陽電池の変換効率向上を目的として、テクスチャ構造を持つ単結晶シリコン上に成膜されたパッシベーション膜である真性水素化アモルファスシリコンのテクスチャ形状に依存した漏れ電流を大面積において抑制する技術の開発を行った。

先行研究によって可能となった SPM における陽極酸化を用いた選択的酸化法には、SPM を用いることによる処理速度と処理範囲の制限があったために、溶媒としてエチレングリコールを用いた、ポテンシオスタットによる定電圧陽極酸化法による大面積処理を試みた。SPM を用いた形状と電流の測定によって、テクスチャ構造を持つ結晶シリコン上に i-a-Si:H を 10 [nm] 成膜した際の最適な酸化電圧 1.0 [V] と、漏洩電流発生の有無を確認するために最適な計測バイアス電圧 -0.8 [V] を見出した。バイアス電圧-0.8 [V] を用いた電流計測における漏洩電流量を 1.0 [V] 酸化処理を行うことで 75%低減した。2つの処理方法における形状と電流を SPM によって測定した結果の比較から、溶液を用いた大面積陽極酸化処理が SPM を用いた陽極酸化処理と同等の効果を持つことを確認した。大面積に処理が可能になったことで、漏洩電流量と少数キャリアライフタイムや太陽電池特性の相関を調査することが可能になった。酸化処理を行った基板と行っていない基板を用いて太陽電池を作製し酸化処理の太陽電池特性に対する効果を検証した結果、酸化処理を行うことでアニール前の開放電圧が平均約 220 [mV]向上したことを確認した。アニール後では酸化処理基板は発電がされなくなった。酸化処理を行った基板と行っていない基板を用いて合計 28 時間の 150 [°C] アニールを行いながら 2 時間毎にライフタイムを計測することで、開発した酸化処理のライフタイムへの影響を調査した結果、問題がないことを確認した。電池の作成途中、裏面電極と表面電極を形成する前に、ライフタイム計測を行ったあと、太陽電池特性を計測することで、酸化処理とライフタイム、酸化処理と太陽電池特性の相関関係の把握を試みた。電極の形成不良とパッシベーション膜の膜厚のばらつきによって、明確な相関を見出すことはできなかったが、i-a-Si:H を 10 [nm] 製膜した太陽電池ではアニール前において酸化なし基板の発電効率の最大値が 0.07[%]に対し、1.0 [V] 酸化した基板の発電効率の最大値が 0.11[%]と 1.0 [V] 酸化した基板の方が高く、i-a-Si:H を 15 [nm] 製膜した太陽電池においても酸化なし基板の発電効率の最大値が 0.05[%]に対し、1.0 [V] 酸化した基板の発電効率の最大値が 0.14 [%]と 1.0 [V] 酸化した基板の方が高かった。これらの結果から、絶対発電効率は低いが液中酸化以外の行程は全てを同時に、同条件で行っていることから、液中酸化を行った基板の方が発電効率が高くなることが確認された。

以上の結果より、i-a-Si:H のテクスチャ形状に依存する電気伝導性の違いを基準にした Si 酸化を、新たにエチレングリコール溶液を用いた液中陽極酸化を用いることにより従来の [μm]サイズから [cm] サイズに大面積化することに成功した。本研究は[cm]サイズの処理を対象としたが、本手法を用いることで [m] サイズまでスケールアップすることが可能であると考えられる。これらの成果はヘテロ接合型太陽電池のヘテロ接合部の漏洩電流を軽減

させ開放電圧を向上し、発電効率の向上につながると考える。

4.4 TMAH を用いたテクスチャ構造の変更による漏洩電流発生の抑制

本節では前節とは異なり、漏洩電流の発生そのものを抑制するための技術の開発を行った。4.2 節で明らかになったように、漏洩電流の発生の原因として、アモルファスシリコンの一部結晶化や粒界の発生、イオン衝撃による製膜不良が予想される。これらに共通しているのは、結晶シリコン表面のピラミッド型テクスチャ構造が急峻な角度を有していること関連が予想されることである。そこで水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)を用いて、ピラミッド型テクスチャ構造を一部変更することで面と面が構成する角度を緩やかにし、漏洩電流の原因と予想される全ての現象の抑制を試みた。

4.4.1 SUN-X を用いたテクスチャ構造の形成

本節で行った TMAH を用いたテクスチャ構造の形状変更を行う前の、ピラミッド型のテクスチャ構造の形成を SUN-X を用いて行った結果を示す。

図 4.26 は SUN-X を 3 倍希釈・液温約 80[°C]、25 分でエッチングした際の SEM 画像である。なお、図タイトルの 3 倍希釈とは SUN-X の原液：蒸留水=1：2 の割合で希釈したことを示している。

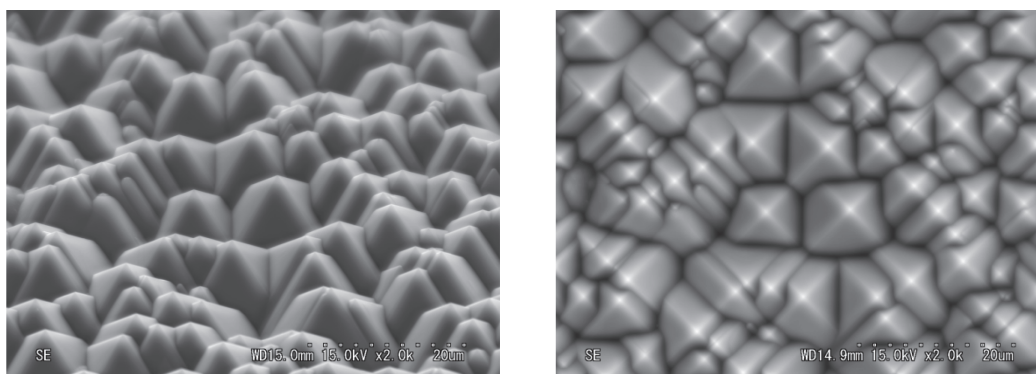


図 4.26 SUN-X (3 倍希釈・液温約 80°C・処理時間 25 分) の SEM 画像

図からピラミッド型のテクスチャ構造にエッチングされたことがわかる。およそ一辺が 6[μm]から 8[μm]のピラミッド型のテクスチャ構造が形成された。SUN-X を用いるとてこのような大きさのピラミッド型テクスチャ構造を基板全面に均一に作成することができるため、TMAH によるテクスチャ構造の変更を行う際も、その前後は示さず TMAH によるエッチング後の画像のみを示す。

4.4.2 TMAHを用いたテクスチャ構造の変更と反射率の変化

ピラミッド型テクスチャの最適な構造変更条件を探索するために、SUN-Xによりピラミッド型テクスチャ構造を作成した基板に対してTMAHの濃度と浸漬時間を変化させてエッチングを行った後、SEM画像を用いて形状を評価し、同サンプルの反射率を測定し光学的評価を行った。なお、特別な記述がない限り、TMAHの液温は約80[°C]である。反射率はシリコンの吸収波長を考慮し250~1250[nm]の範囲を示す。以降に一連の実験結果を示す。

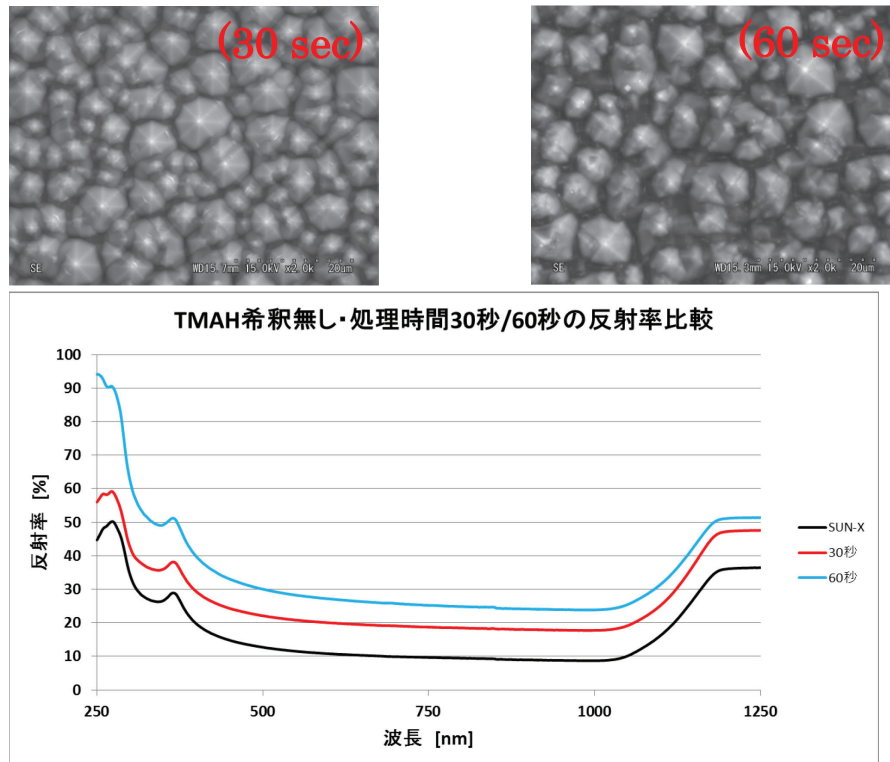


図 4.27 TMAH25%水溶液(原液)エッチングの結果

第4章 Si の液中酸化を用いた i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面における 漏れ電流抑制技術の開発

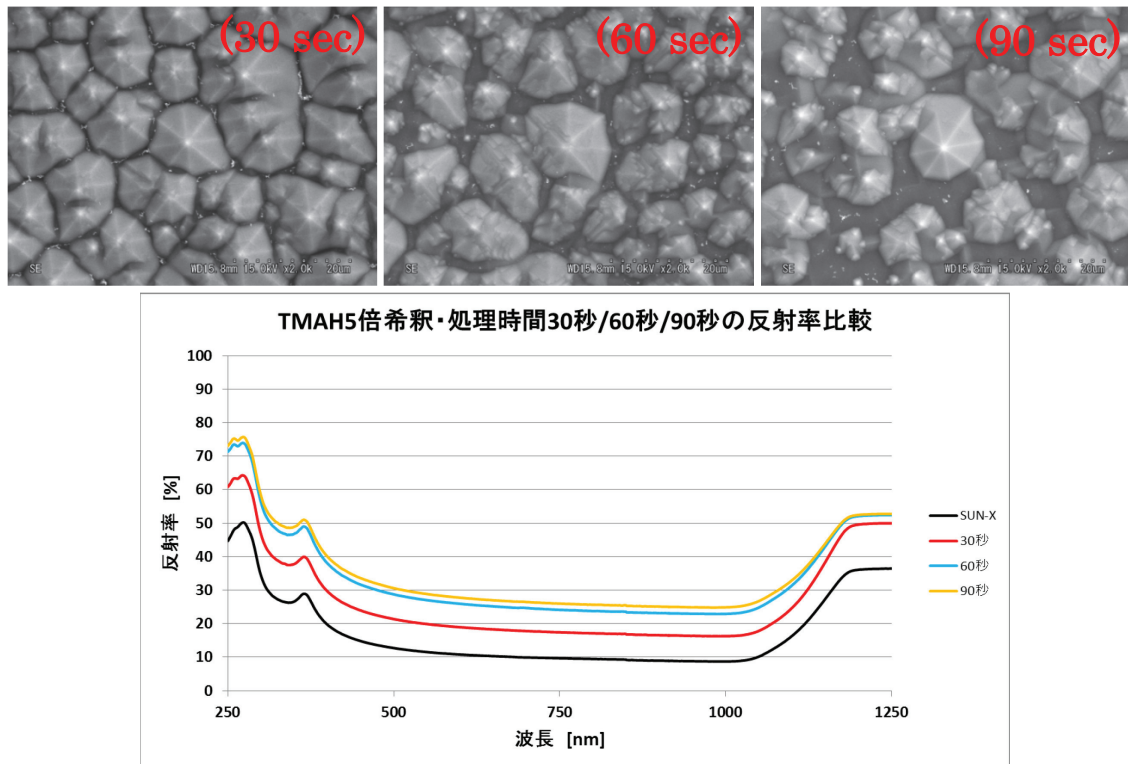


図 4.28 TMAH 5%水溶液(5 倍希釈)エッチングの結果

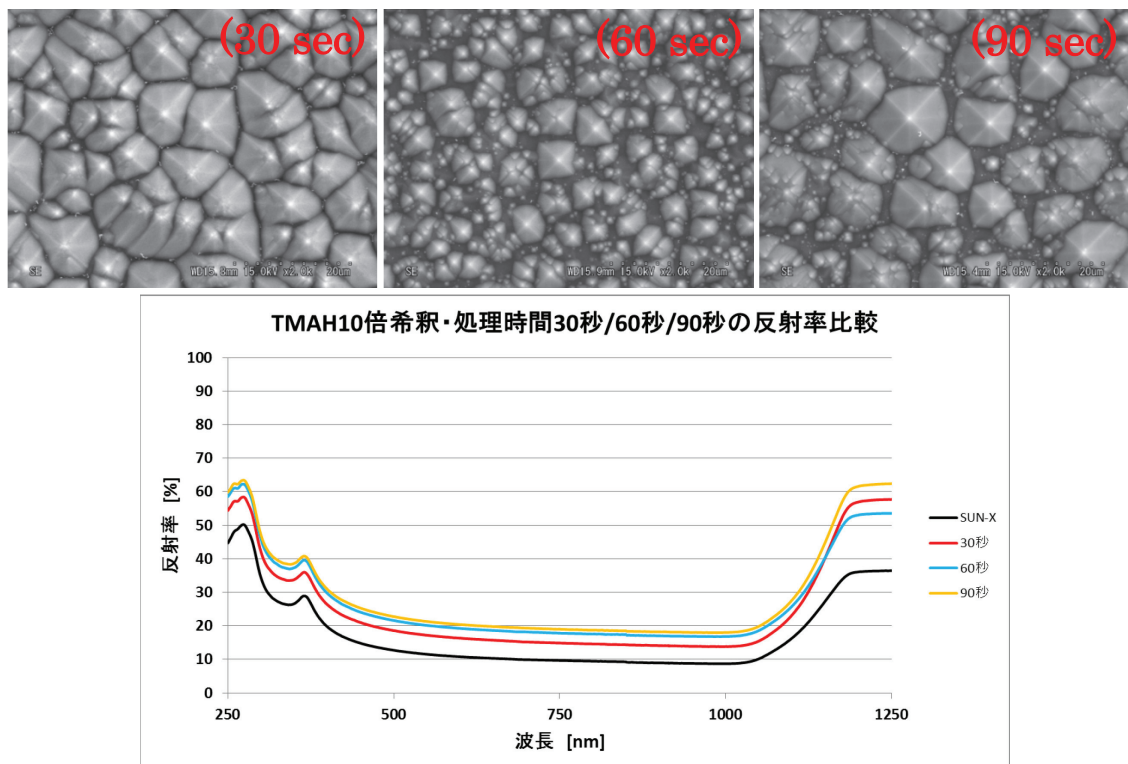


図 4.29 TMAH2.5%水溶液(10 倍希釈)エッチングの結果

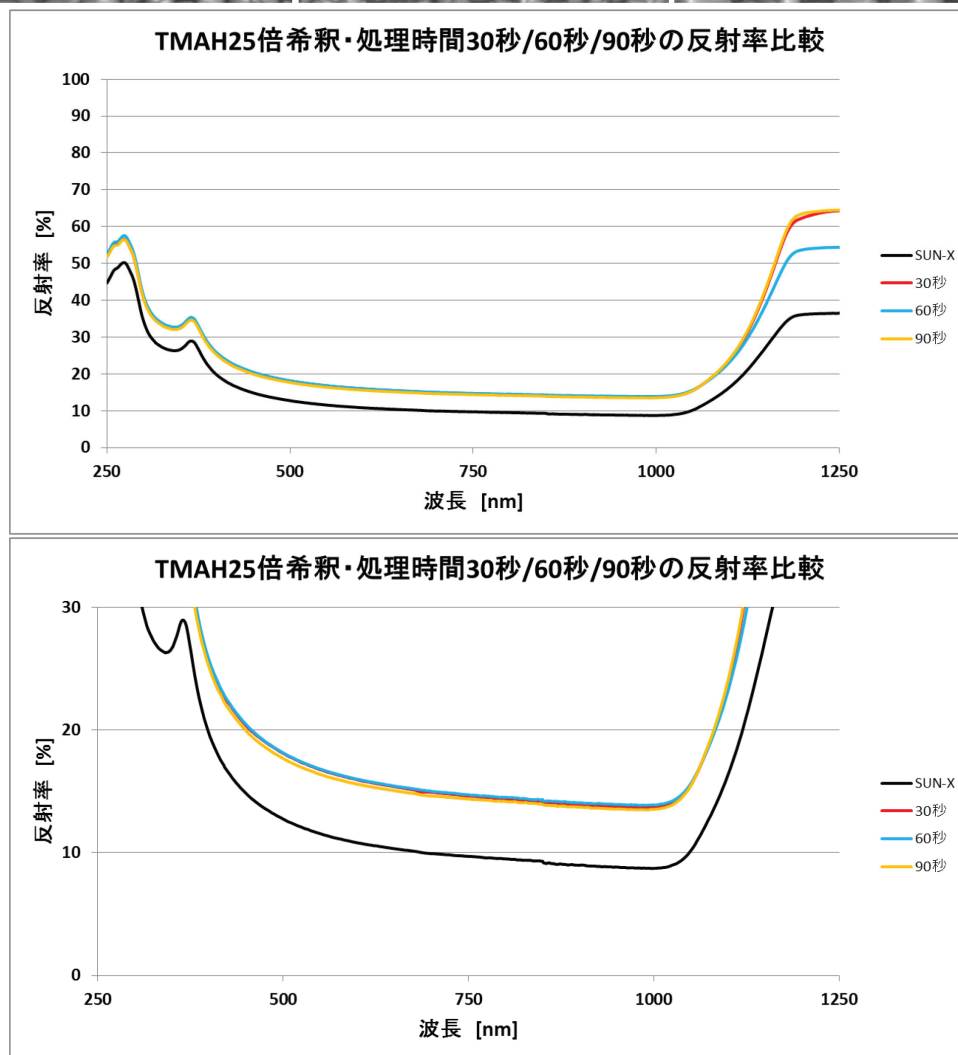
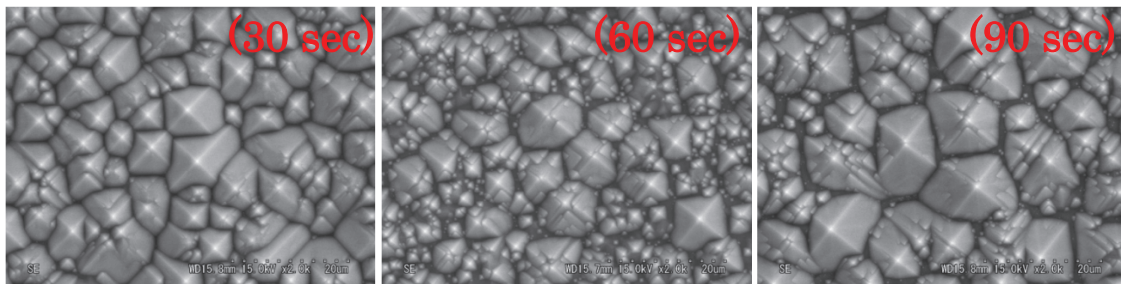


図 4.30 TMAH1%水溶液(25 倍希釈)水溶液エッチングの結果

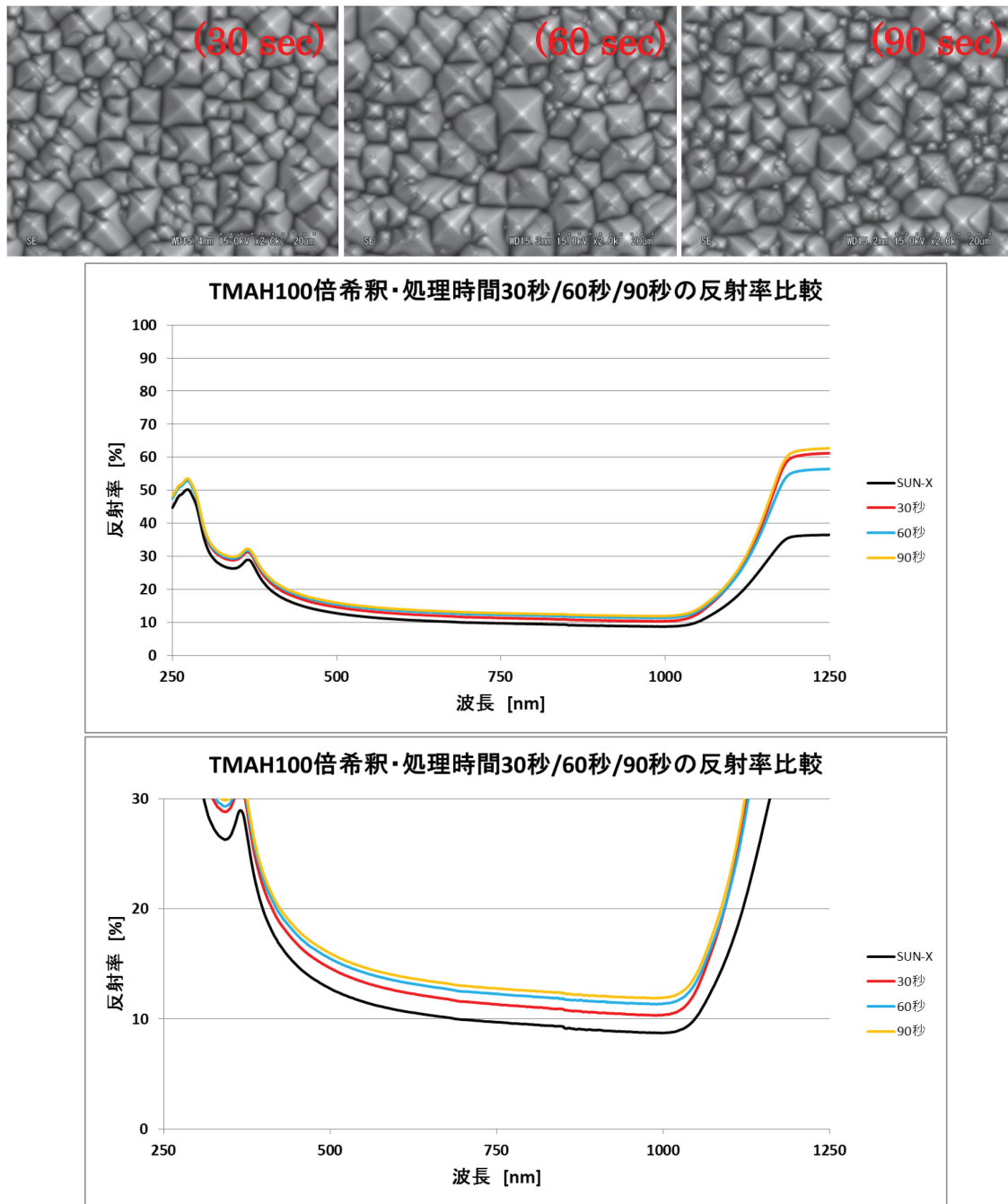


図 4.31 TMAH 0.25%水溶液(100 倍希釈)エッチングの結果

以上の図が TMAH の濃度を 0.25%から 25%まで変化させ、処理時間を 30 秒・60 秒・90 秒でそれぞれ反応させた時の形状と反射率の結果である。

これらの図から、希釈無し・5 倍希釈・10 倍希釈の処理時間 30 秒において、ピラミッド形状の 4 本の稜線を 8 本の稜線に形状変化させることができるということがわかった。しかし、ピラミッド形状の形状変化と同時にピラミッドの底にあたる部分(地平部と呼ぶ)も現

出するようになる結果を得た。また処理時間が長くなるほど地平部の現出が多くなる。さらに、10 倍よりも高い希釈率の SEM 画像から、処理時間を長くすると地平部の現出が増加すると同時に、一つのピラミッドの頂点部分からいくつかの頂点部分に分かれテクスチャ構造の細分化が起こっていることがわかる。

次に反射率を比較したグラフを見てみると、どの条件においても TMAH エッチングの処理時間が長いほど反射率が増加していることが確認された。また、TMAH 濃度 25%、5%、2.5%エッチング時に確認された地平部の面積割合と反射率の間に相関があることがわかった。また、(1 1 1)面で囲まれたピラミッドの 4 本の稜線を 8 本の稜線を持つ八角錐に形状を変化させた場合の反射率はどれも約 10[%]上昇していることがわかる。一方で、2.5%よりも低い濃度の TMAH を用いたエッチングを行った場合には、テクスチャ構造の細分化されているが反射率の増加の割合が 5%程であることがわかった。

以上より、TMAH の濃度が 2.5%以上ではピラミッドの 4 本の稜線が 8 本に変化し、場所によってはピラミッドが分割し稜線が増加することがわかった。また(3 1 1)面で構成される八角錐は(1 1 1)面で構成されるピラミッドに対し、入射光の入射角が大きくなり反射率が増大する。またピラミッドの谷が大きく削られ地平部が露出した場合にも同様に入射角が大きくなり反射率が増加する。一方 TMAH の濃度が 1%よりも低い時には、テクスチャ構造の形状変化が稜線の増加からテクスチャ構造の細分化に変わり、テクスチャ構造を変更することができない。

そこで、テクスチャ構造の細分化が発生する 1%濃度の TMAH を用いて処理時間を調整することで新たなテクスチャ構造の作成を試みた。

第4章 Siの液中酸化を用いた i-a-Si:H/c-Si ヘテロ接合界面における
漏れ電流抑制技術の開発

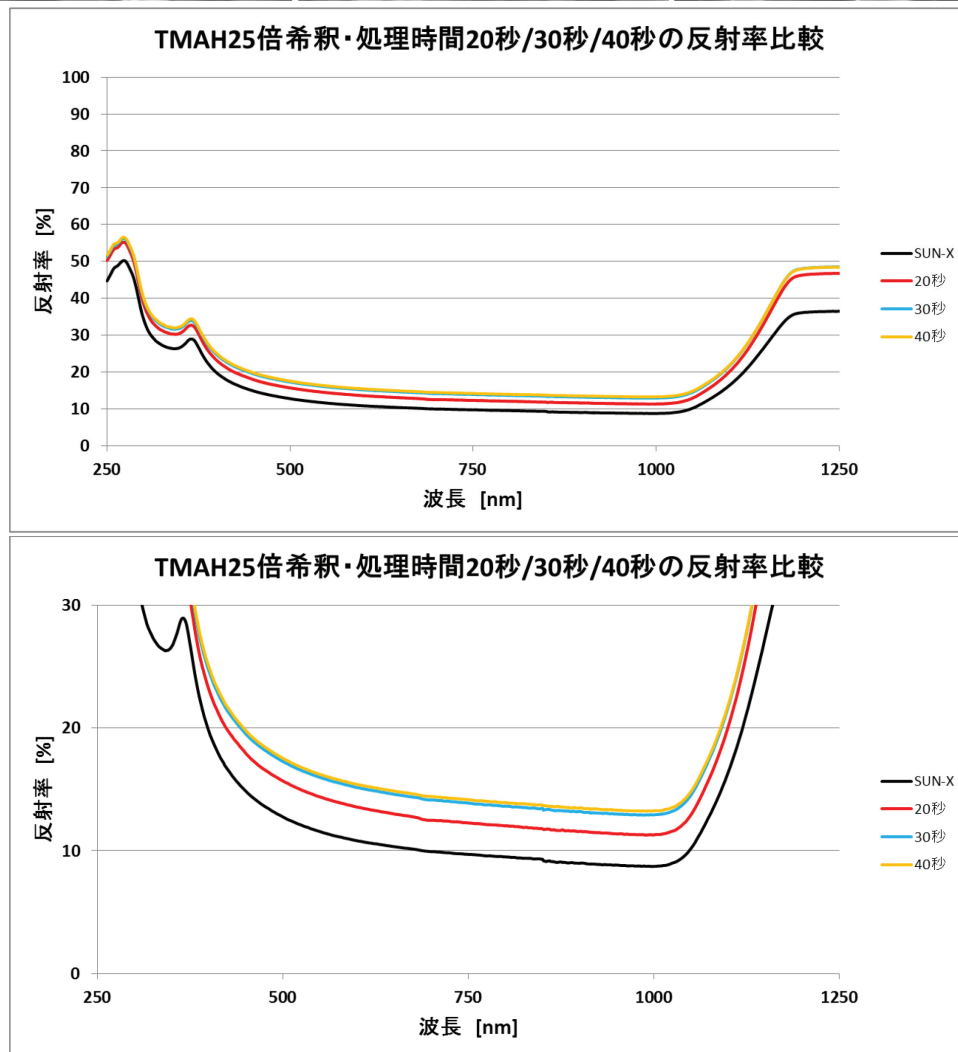
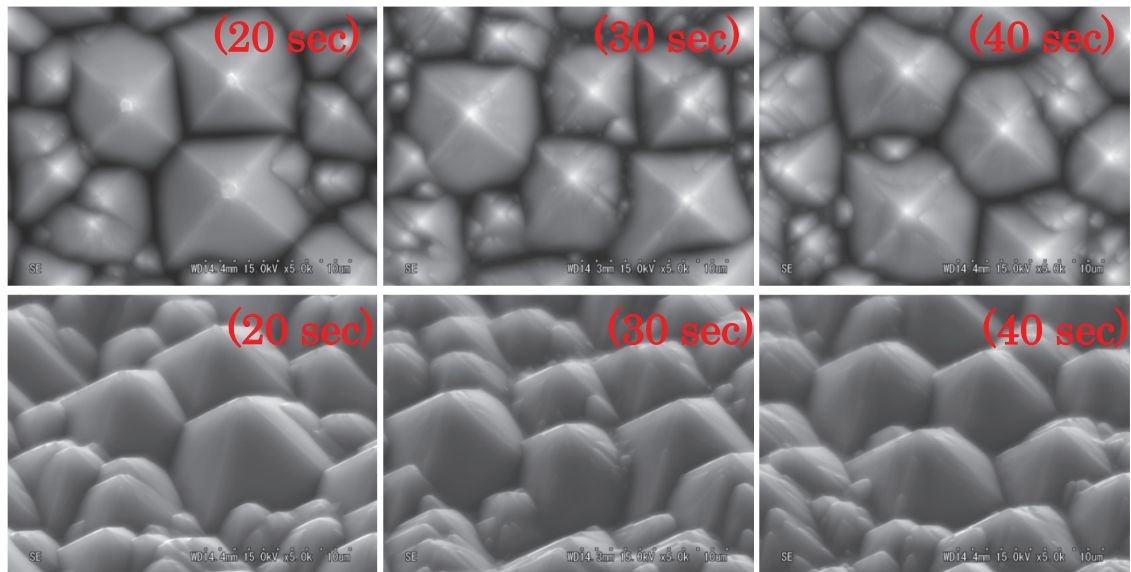


図 4.32 TMAH 1%水溶液エッチングの結果

図より処理時間が 30 秒ですでにテクスチャ構造の細分化が発生し 40 秒では地平部の割合も増加していることがわかる。しかし、20 秒エッチングではテクスチャ構造の細分化や地平部の増加も発生しておらず、主にピラミッドの稜線部が削られ稜線が緩やかになっている。反射率を比較すると、テクスチャの細分化が発生しているエッチング時間 30 秒以上では(1 1 1)面のピラミッド構造と比較し約 5[%]反射率が上昇していることが確認された。これに対して、主に稜線部をエッチングした浸漬時間 20 秒の条件では、未処理のものと比べると反射率の上昇がみられるものの 30 秒浸漬・40 秒浸漬ほどの反射率の上昇は見られず、約 3[%]の上昇に抑えられていることが確認された。

そこで、ピラミッド稜線部の角度を緩やかにすることができた浸漬時間 20 秒の条件を基準とし、最適化を試みた。

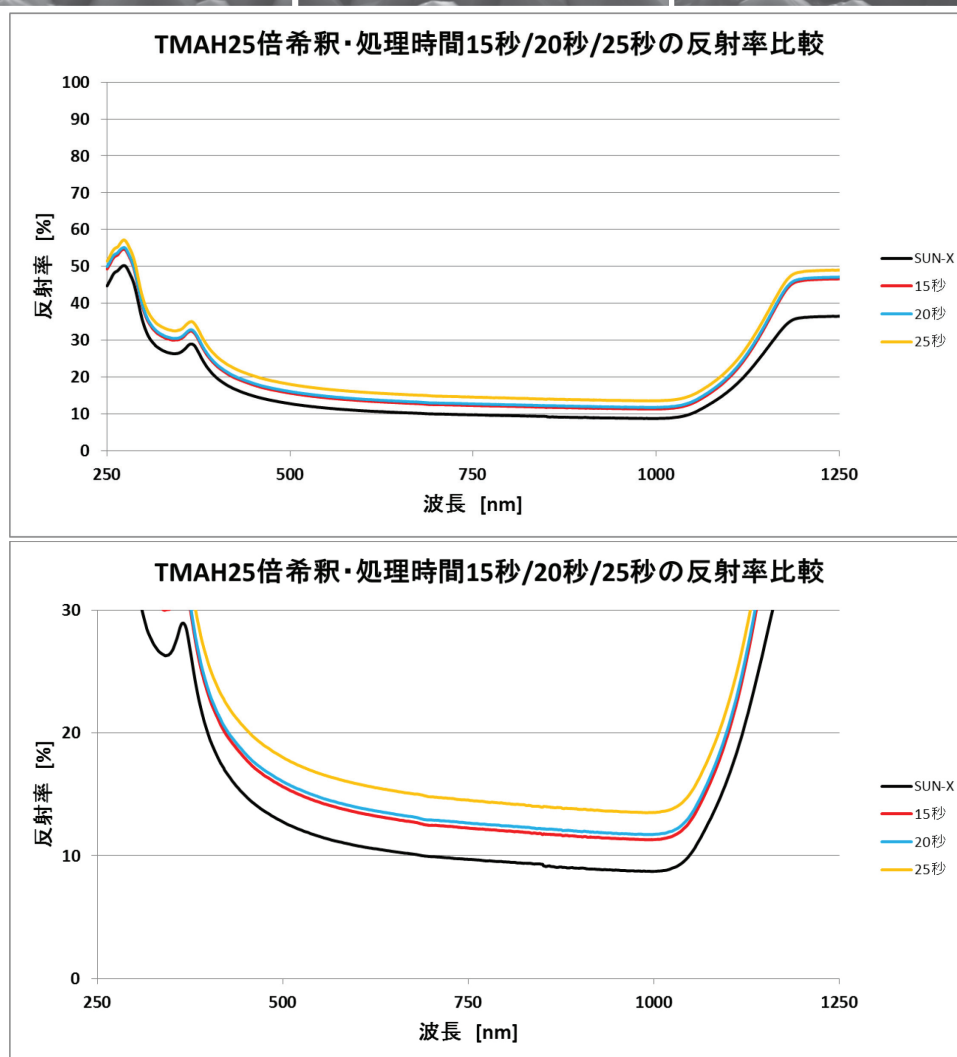
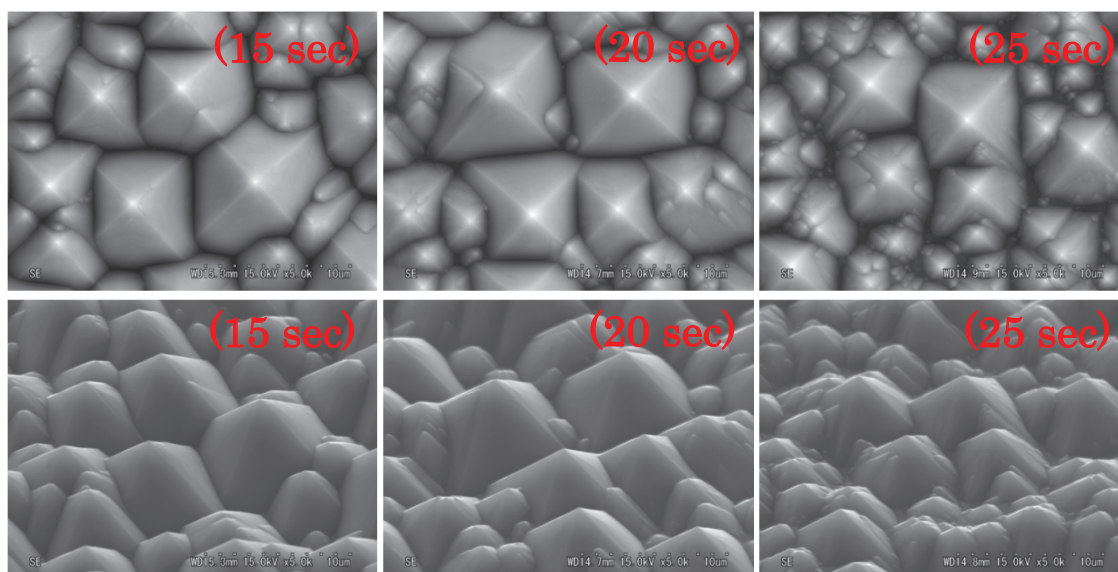


図 4.33 TMAH 1%水溶液(25 倍希釈)エッチングの結果

図 4.33 から、処理時間 15 秒・20 秒では地底部の現出がなく、主にピラミッドの稜線部を緩やかにすることができた。しかし、浸漬時間 20 秒の条件ではテクスチャ構造の細分化が一部で発生し始めていることが確認できる。また浸漬時間 25 秒ではテクスチャ構造の細分化が全面において発生していることがわかる。反射率を比較すると 15 秒浸漬と 20 秒浸漬においては、約 3 [%]の増加に抑えられているのに対し、テクスチャ構造の細分化が全面に発生した 25 秒の条件では反射率が約 5 [%]上昇することが確認された。このことからテクスチャ構造の細分化は反射率の上昇に影響を及ぼしていることがわかる。

以上より、テクスチャ構造の細分化が反射率の上昇に影響することは明らかであり、反射率の上昇を抑えるためには、テクスチャ構造の細分化やピラミッドの地底部が増加しない状態で主に稜線部をエッチングすることが必要であると考えられる。よって本研究においては、過大な反射率の増加を抑えつつ稜線の形状を変化させることのできた TMAH 濃度 1 [%]、浸漬時間 20 秒、処理温度 80 度を最適な条件として見出した。

また、今回の TMAH エッチングの結果から、TMAH エッチングが以下に示した図 4.34 のように進行すると考えられる。(1 1 1)面で構成されるピラミッド形状の稜線と頂点が起点となり、エッチングによって(1 1 1)面が(3 1 1)面に変化する反応を示したものである。

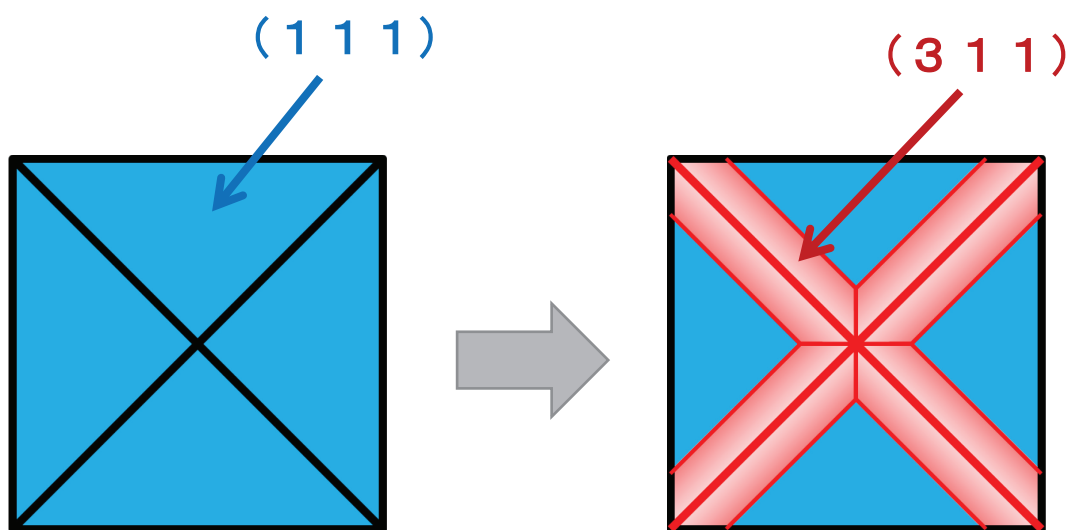


図 4.34 TMAH エッチングのメカニズムについての模式図

このようなメカニズムによりピラミッド形状の 4 本の稜線を優先的に削ることができ、(1 1 1)面が構成する稜線よりも緩やかな角度を持つ形状へ変化させることができたと考えられる。TMAH の濃度が濃いときにピラミッド谷部において特に発生する地平部の増加は、(1 1 1)面で構成される稜線において(3 1 1)面が現れるエッチング速度と(1 1 1)面で構成される谷部において(1 0 0)面が発生するエッチング速度が速かったため、ピラミッド本体を削ると同時に谷部においてエッチングが進行したためだと考えられる。TMAH の濃度が薄いときに特に表れていたテクスチャ構造が細分化する現象は(1 1 1)面で構成される稜線におい

て(3 1 1)面になるエッチング速度が(1 0 0)面になるエッチング速度より遅くなったために起こったものであると考えられる。これは、通常ピラミッド形状の稜線部では(3 1 1)面でエッチングされ続け(3 1 1)面の面積割合が増加していくところが、(1 0 0)面となるエッチング速度の方が速いため(3 1 1)面で僅かに削られるとその削られたところを起点として(1 0 0)面となるエッチングが優先して起こり、テクスチャ構造が細分化されたと考えられる。

4.4.3 i 型 a-Si:H 層堆積後基板の導電性 AFM による評価

本節では、SUN-X を用いて作成したピラミッド型テクスチャ付き c-Si 基板、及び TMAH エッチング後の基板に i-a-Si:H 層を堆積させた場合のマイクロサイズにおける電気特性について測定した。i-a-Si:H 層の製膜条件は、投入電力 2[W]、電力密度 4[mW/cm²]、SiH₄ ガス圧が 6.5[Pa]、基板温度を 150 [°C]とした。また、i-a-Si:H の膜厚は一般的に a-Si/c-Si ヘテロ接合太陽電池の i-a-Si 薄膜の膜厚に合わせて 10 [nm]とした。

図 4.35 は、i-a-Si:H 層を堆積させた SUN-X を用いて作成したピラミッド型テクスチャ構造付き c-Si 基板に対して導電性 AFM を用いて測定した時の(a)形状像および(b)電流像である。測定範囲は 20[μm]×20[μm] (測定点：128 点×128 点) で形状および電流は同時に測定し、バイアス電圧は-0.8 [V]である。

図 4.35 の結果より、稜線に近い部分で強い電流が流れるといった結果が得られた。これは a-Si 薄膜堆積時に稜線部分で膜同士が衝突することで、本来 a-Si が製膜されるはずがアモルファスではない状態で発生し、結晶化あるいは欠陥が多くなっていると考えられる。また電流像 (128 点×128 点) における 1 点当たりの平均の電流値は-0.59 [pA]である。

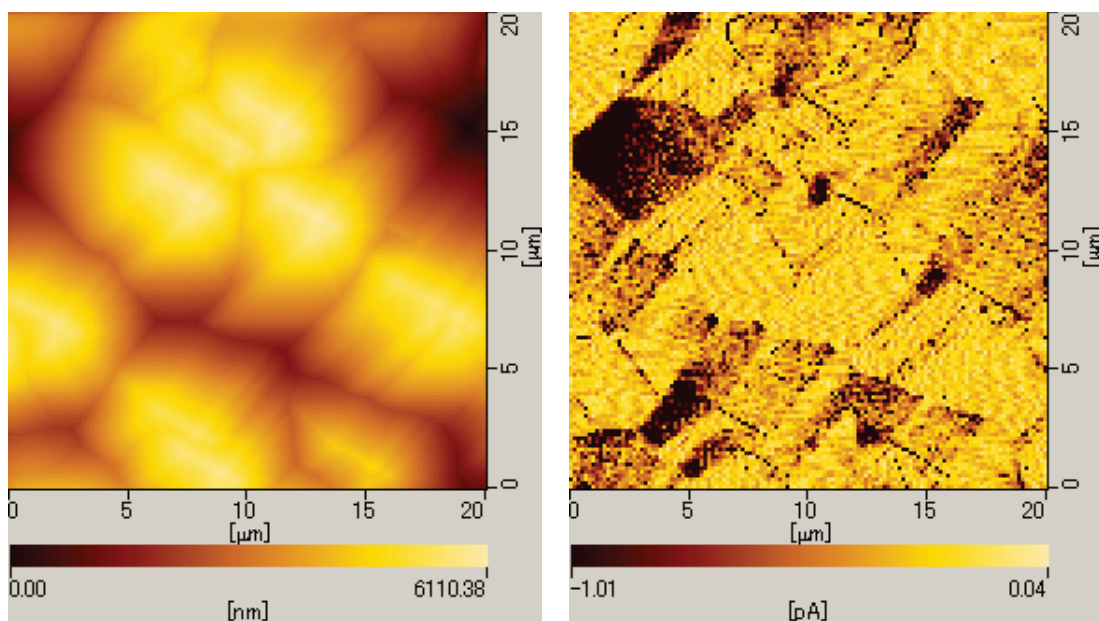


図 4.35 (a)形状像

(b)電流像

図 4.36 に前節で最適化した条件で TMAH エッチングした後の c-Si 基板に対して i 型 a-Si:H 層を堆積し、導電性 AFM を用いて測定した時の(a)形状像および(b)電流像である。測定条件は図 4.35 と同一である。図 4.36 の結果より、図 4.35 の電流像に見られた稜線に近い部分で強い電流が流れるといった現象がほぼ見られなくなったと同時に、一部領域に見られたピラミッド形状の面で電流漏れが発生する現象もほぼなくなったことがわかる。また、電流像（128 点×128 点）における 1 点当たりの平均の電流値は-0.21 [pA]であり、エッチング前の電流値の-0.59 [pA]と比べ平均の電流値、リーク電流が 64 [%]減少した。これは TMAH エッチングによりテクスチャ構造の角度が緩やかに変化したため、a-Si 薄膜堆積後の c-Si 基板において稜線部に見られた膜同士の衝突が軽減されたためだと考えられる。また、このことにより稜線部においても特異的な欠陥の発生や結晶化が抑えられ、面部と同等のアモルファスシリコンが製膜されたと考えられる。

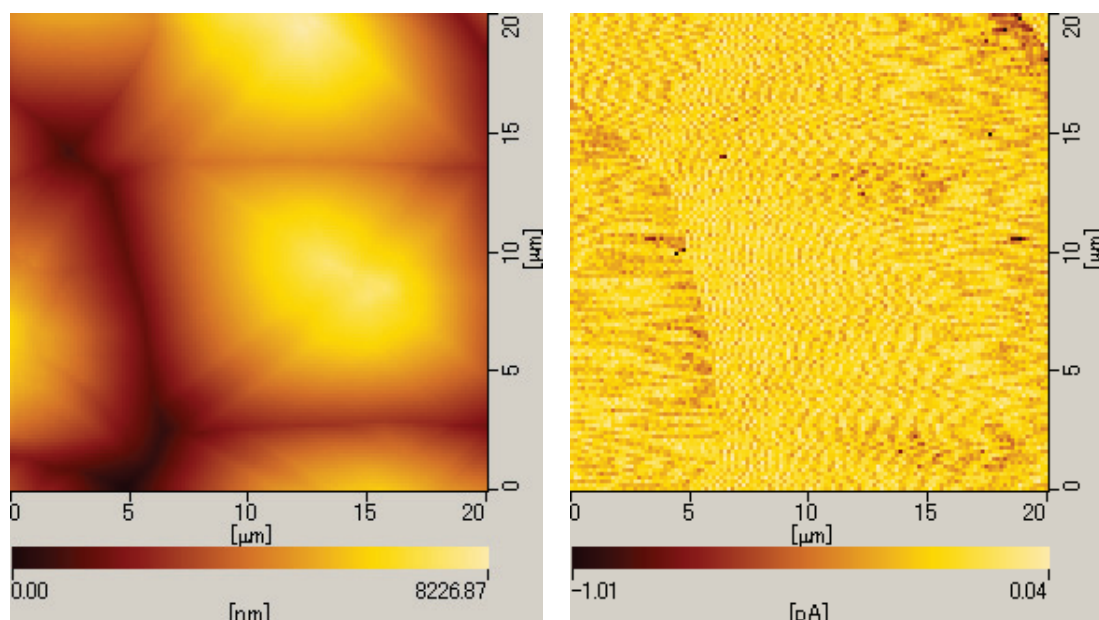


図 4.36 (a)形状図

(b)電流像

次に図 4.37 は TMAH エッチングの効果を見るため、今回測定した電流像のデータ（図 4.35 と図 4.36 の電流像）を数値化してエッチング前とエッチング後の比較を電流値ごとに度数化したグラフである。図 4.37 は測定点 128 点×128 点に対する電流値を度数化したものであり、横軸右側 “-1.0[pA]~” にいくほど大きな電流が流れていることを示している。

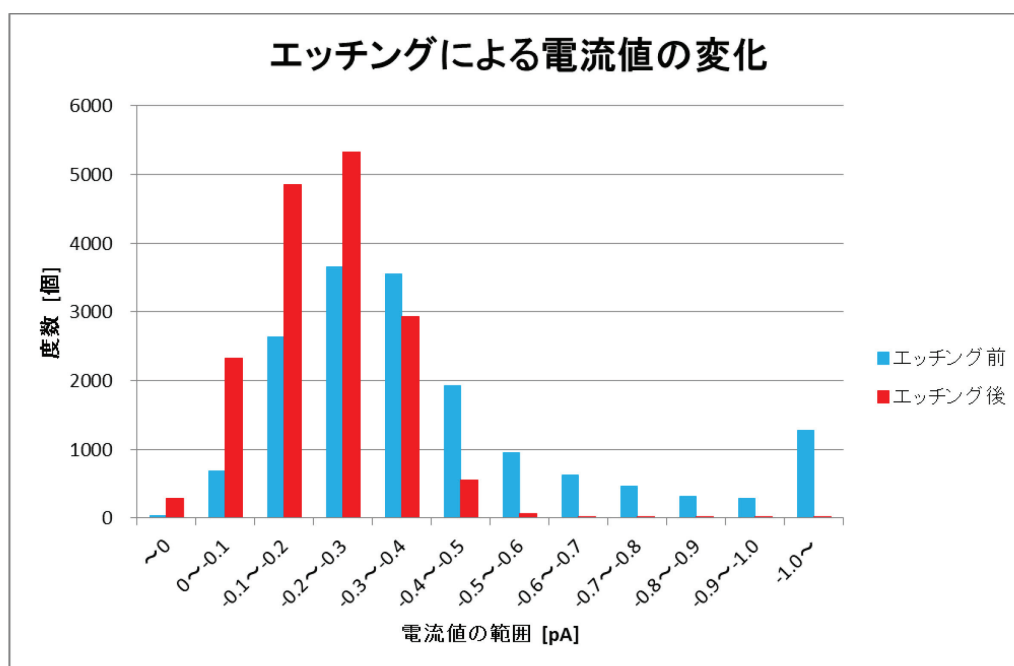


図 4.37 TMAH エッチングによる電流値の変化の度数化グラフ

グラフよりエッチング前に-0.5 [pA]以下の範囲で顕著に計測されていた電流値が、エッチング後にはほとんど計測されていないことがわかる。特に-1.0[pA]以下の電流値はエッチング前では 1000 点以上において確認されたのに対してエッチング後ではほぼ確認されていない。よって、TMAH エッチングにより電流漏れの少ないテクスチャ構造を作成することができたといえる。

4.4.4 TMAH を用いたテクスチャ構造の変更による漏洩電流発生抑制の結果のまとめ

本節では一般的な単結晶シリコン太陽電池のテクスチャ構造である(1 1 1)面で構成されるピラミッド型のテクスチャ構造を、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)を用いてテクスチャ構造のエッチングを行い、ピラミッド稜線部における急峻な角度を持つ形状を変更することで、後に製膜される真性の水素化アモルファスシリコンの膜質改善を試みた。

TMAH 用いたエッチングでは濃度によってエッチングの状態が変化することが見出された。濃度 2.5 [%]以上ではピラミッド型のテクスチャ同士の谷に相当する部分で、本研究では地底部と表現した(1 0 0)面が出現する。(1 0 0)面は本来テクスチャ構造に期待される光閉じ込めを悪化させるため、(1 0 0)面が現れる条件でのエッチングは避けるべきである。またこれらの条件では(3 1 1)面のエッチング速度が非常に大きいため、(1 1 1)面で構成されるピラミッド形状を維持できず、(3 1 1)面で構成される八角錐がすぐにあらわれる。基本的に(3 1 1)面は入射光の入射角が(1 1 1)面に比べて大きく反射が増大するため、過度な(3 1 1)面

の増加は避けるべきである。一方で TMAH の濃度が 0.25 [%]以下の条件では(3 1 1)面が出現せず、(1 1 1)面で構成されるピラミッドからさらに小さい(1 1 1)面で構成されるピラミッドが現れる。この変化ではテクスチャのサイズのみが変化し、稜線部の角度は変更できない。またエッチング前後における反射率の変化は、現れた(3 1 1)面、(1 0 0)面の割合に比例することが確認された。反射率の増加を最低限に抑え、テクスチャ構造を変化させることができる条件として、TMAH 濃度 1 [%]、浸漬時間 20 秒、浸漬温度 80[°C]を見出した。

最適化されたエッチング条件を用いてテクスチャ構造を変更した結晶シリコンに 10 nm の i-a-Si:H を製膜し導電性 AFM を用いて電気的特性の評価を行った結果、稜線部に特徴的な電流はなくなり、平均漏洩電流量が-0.59 [pA]から-0.21 [pA]に 64 [%]減少させることに成功した。度数化したグラフによる検証からも、漏電と思われる大電流のみが抑制されたことが確認された。これらの結果はテクスチャ構造の形状変更によって、i-a-Si:H の一部結晶化、製膜時の電界集中等による欠陥の発生が抑制されたことによると考えられる。

以上の結果より、TMAH を用いたテクスチャ構造の形状変更による漏洩電流の抑制に成功した。これらの成果はヘテロ接合型太陽電池のヘテロ接合部の漏洩電流を軽減させ開放電圧を向上し、発電効率の向上につながると考える。

参考文献

- [1]山岡武博: "走査型プローブ顕微鏡の基礎と応用", 材料技術, 23 (2005)211.
- [2] 南條淳二, 山本秀和, 長谷川英機: 陽極酸化法による MIS 型太陽電池の試作, Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 105: 65-73

第 5 章 球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた高光散乱性高電気伝導透明導電基板の開発

はじめに

本章では、薄膜 Si 系太陽電池において光吸収感度の低い近赤外領域における光吸収損失低減を目的とした、光散乱性が高くかつ電気伝導性の高い透明導電基板の開発について記述した。

近赤外領域の光を太陽電池内部において十分に吸収させるためには、近赤外領域において高い光散乱性を有する TCO 基板の作製が重要となる。通常、近赤外領域において高い光散乱性を有する TCO 基板を作製するためには、散乱させたい光の波長域と同程度のサイズを有する凹凸構造を電極の表面に形成する必要があるが、一般的な凹凸構造の形成手法としては、電極製膜雰囲気中への不純物ガスの導入^[1-5]、薬剤やプラズマ処理による電極もしくは支持基板表面のエッチング処理^[5-10]、等が挙げられる。しかし、これらの手法を用いて凹凸構造を有する TCO 基板を作製する場合、

- i. 形成することのできる凹凸構造のサイズに制限
- ii. 大面積基板上への均一な凹凸形成が困難
- iii. 試料作製手順の複雑化、もしくは高価な真空装置等を使用することによる電極基板における製造コストの向上

といった点が問題となる。特に、商業化という観点においては、問題 (ii) および (iii) の改善が重要となる。

本研究では、これらの問題を解決すべく低い製造コストかつ大面積基板への応用が可能であることから、球状シリカ微粒子および市販の液体状ガラス溶媒（以下、液体ガラス）を用いてガラス基板表面に微細な凹凸構造を形成し透明導電膜を形成することで TCO 基板の作製を試みた。

5.1 先行研究

ここで、本研究について述べるにあたり、先行研究として 2014 年度に当研究室の三浦氏により発表された「球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成」について簡単に述べる。

5.1.1 球状シリカ粒子および液体ガラスを用いたガラス基板上への凹凸構造形成

2014 年度は、薄膜 Si 系太陽電池における近赤外領域での光の吸収損失低減を目的として、粒径 2.0 [μm]の球状シリカ粒子および液体ガラス(LG)を用いてガラス基板上へ凹凸構造の形成を行った。形成した凹凸構造上へは RF マグネトロンスパッタリング法を用いてアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO) 膜の製膜を行い、近赤外領域において高い光散乱性を示す透明導電基板の作製を試みた。また作製した凹凸構造上へ水素化微結晶 Si($\mu\text{c-Si:H}$) 太陽電池を形成することにより、目的とした薄膜 Si 太陽電池における近赤外領域での光の吸収損失低減に有効であることを検証した。

液体ガラス層上へ AZO 膜を製膜し、液体ガラス層の有無における AZO 膜の電気的特性および光学的特性を比較することにより、下地としての液体ガラス層が AZO 膜の物理的特性に大きく影響しないことを確認した。また、シリカ粒子上に液体ガラス層を形成した場合において、形成された凹凸により強く散乱の影響を受ける光の波長域が、液体ガラス層内部に取り込まれたシリカ粒子の粒径に比例して増加する傾向にあることを示し、その散乱波長域がシリカ粒子の粒径に対してわずかに低い値をとることを確認した。凹凸構造上に AZO 膜を製膜した場合において、作製した TCO 基板のヘイズ率スペクトルは下地として使用した液体ガラス層のヘイズ率スペクトルと良い一致を示した。

次にガラス基板上におけるシリカ粒子の表面充填率を変えた TCO 基板を作製した場合において、試料の各物性値の値は充填率に対して高い依存性を示すことを確認した。その結果、シリカ粒子の粒径を 2.0 [μm]、充填率を 44 [%] および液体ガラス層形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を 4000 [rpm] とした場合に、波長 900 [nm] において 77 [%] の高いヘイズ率を有する TCO 基板を作製することを可能とした。(図 6.1 および 6.2)

作製した TCO 基板を電極として用いた $\mu\text{c-Si:H}$ 太陽電池は近赤外領域の光に対して優れた光閉じ込め効果を示し、波長 700 [nm] 以上の光における量子効率の増加が観測された。その結果、太陽電池の短絡電流密度 J_{sc} の値を約 1.3 [mA/cm^2] および変換効率 η を約 0.5 [%] 向上させることに成功した。(図 5.1)

液体ガラス層の形成時における液体ガラスのスピンコーティング速度を変えた場合において、TCO 基板表面に形成した凹凸構造における RMS 値の減少を確認した。また、液体ガラス層の形成膜厚の増加に従い、TCO 基板における近赤外光領域でのヘイズ率スペクトルが減少することを示した。作製した TCO 基板を電極とした $\mu\text{c-Si:H}$ 太陽電池を作製した場

合において、液体ガラス層の形成膜厚の増加とともに太陽電池の $J-V$ 特性における並列抵抗成分の向上を確認した。また、並列抵抗成分の向上が $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜内部における粒界の減少に起因していることを示した。

以上のように、液体ガラスおよび球状シリカ粒子を用いたガラス基板表面における凹凸構造の形成が、薄膜 Si 太陽電池における光吸収損失の低減を可能とし、太陽電池の高性能化および低コスト化に有効な手段であることを示した。

そこで本研究では、昨年度用いた粒径 2.0 $[\mu\text{m}]$ シリカ粒子より大きい、粒径 4.0 $[\mu\text{m}]$ の球状シリカ粒子を用いて、ガラス基板上へシリカ粒子同士が接触する程に密な状態を形成することにより、近赤外領域に光散乱性を有する昨年度の粒径 2.0 $[\mu\text{m}]$ のシリカ粒子と同程度の凹凸サイズを実現し、また同時にシリカ粒子を密に形成することにより面積辺りに対する凹凸構造の割合が増加することで昨年度より高いヘイズ率を有した凹凸構造が形成可能ではないかと考え、実験を行った。

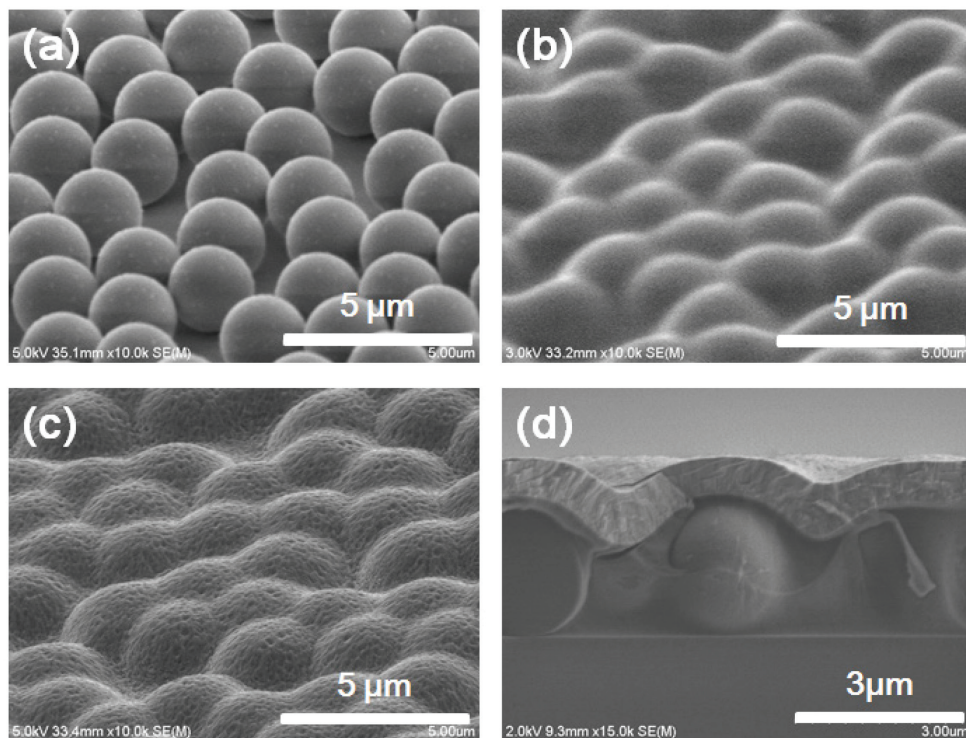


図 5.1 球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板の各製膜工程における斜めおよび断面 SEM 画像 ; (a) シリカ粒子塗布後、(b) 液体ガラス塗布後、(c) AZO 膜製膜後および (d) (c) における断面 SEM 画像。すべてのシリカ粒子は粒径 2.0 $[\mu\text{m}]$ および表面充填率が 44 [%]、液体ガラスは 4000 [rpm]、AZO 膜の膜厚を 1000 [nm] のものを用いている。また斜め SEM は試料を 60 $[\circ]$ 傾け測定している。

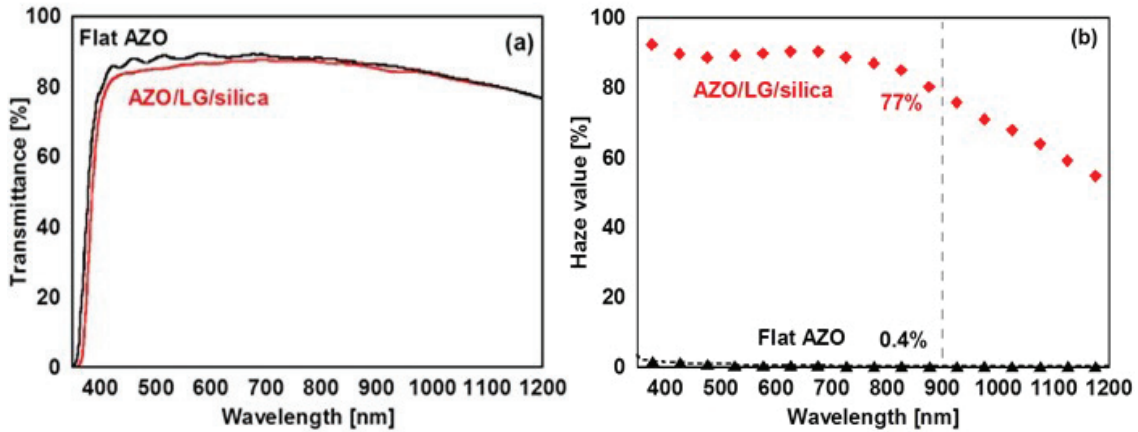


図 5.2 球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板における光学的特性の比較；(a) 接触液を用いた全透過率スペクトルおよび(b) ヘイズ率スペクトル.すべてのシリカ粒子は粒径 2.0 [μm]および表面充填率が 44 [%]、液体ガラスは 4000 [rpm]、AZO 膜の膜厚を 1000 [nm]のものを用いている.また平坦なガラス基板上に製膜した AZO 膜の結果も併せて示す(Flat-AZO).

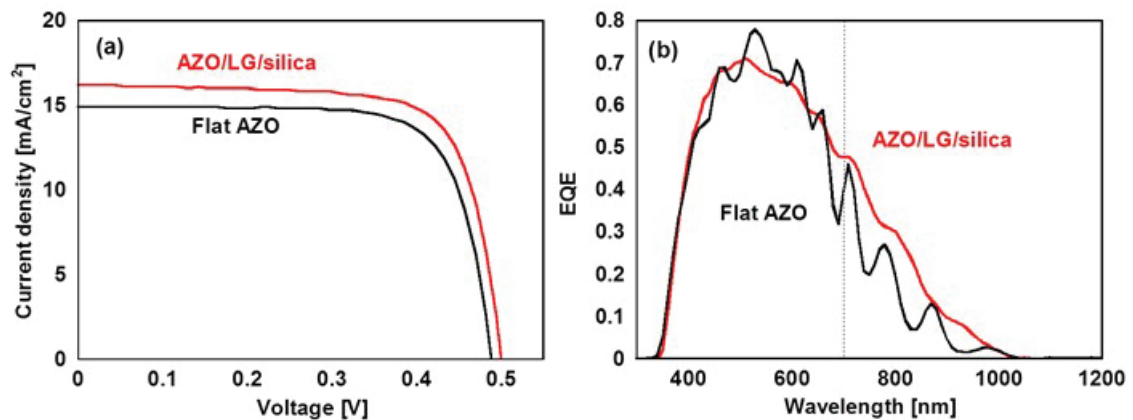


図 5.3 球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板を電極とした $\mu\text{c-Si:H}$ 太陽電池における発電特性の比較；(a) 電流電圧特性および (b) 外部量子効率.すべてのシリカ粒子は粒径 2.0 [μm]および表面充填率が 44 [%]、液体ガラスは 4000 [rpm]、AZO 膜の膜厚を 1000 [nm]のものを用いている.また平坦なガラス基板上に製膜した AZO 膜上の結果も併せて示す(Flat-AZO).

5.2 試料の作製手順

以下では、試料の作製手順について記述を行う。図 5.4 に試料の作製行程を示す。本研究におけるガラス基板上における凹凸構造の形成は、球状シリカ粒子をガラス基板上へと配置させ、そのシリカ粒子を液体ガラスによってコーティングすることによって行った。なお、シリカ粒子および液体ガラスのガラス基板上への塗布にはスピncコート法を用いた。図の各工程について説明する。

- a. はじめに、シリカ粒子を分散溶媒中へと分散させ、シリカ粒子分散溶媒を作製する。本研究において、混合するシリカ粒子には宇部エクシモ製球状シリカ粒子ハイプレシカを使用し、分散溶媒の分散媒および分散剤にはそれぞれ脱水イソプロピルアルコール (IPA) およびアセチルアセトンを使用した。シリカ粒子を分散溶媒中へと混合後、超音波破碎機を用いた分散処理によりシリカ粒子分散溶媒の形成を行った。シリカ粒子の分散処理は、出力 350 [W] および分散時間 10 分の条件にて行った。
- b. シリカ分散溶媒作製後、ガラス基板上への分散溶媒の塗布を行った。その際、スピncコーティング速度を 1000-8000 [rpm] の間で変えることによって、シリカ粒子のガラス基板表面に対する充填率を変化させた。シリカ分散溶媒の塗布後、大気中にて乾燥することによって分散溶媒を揮発除去し、ガラス基板上へとシリカ粒子を配置させた。
- c. シリカ粒子が配置されたガラス基板上へと液体ガラス (Liquid Glass G type、(有) 成瀬製置) を塗布することにより、シリカ粒子を含むガラス表面全体を液体ガラスによりコーティングした。その際、スピncコーティング速度を変えることによって、液体ガラス層の厚みを変えた試料を作製した。
- d. 液体ガラス塗布後、70 [°C] に保った恒温乾燥機中において 2 時間の乾燥処理を行った。この乾燥工程により、液体ガラス中に存在する溶媒を揮発させた。その後、450 [°C] に保った電気炉中において 2 時間の焼成処理を施すことによって液体ガラスを固化させ、ガラス基板表面に凹凸構造を有する液体ガラス層を形成させた。
- e. 形成した凹凸構造上へと RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて AZO 薄膜の製膜を行うことにより、表面に凹凸構造を有する TCO 基板を作製した。AZO 膜の製膜条件には表 5.1 の条件を使用した。

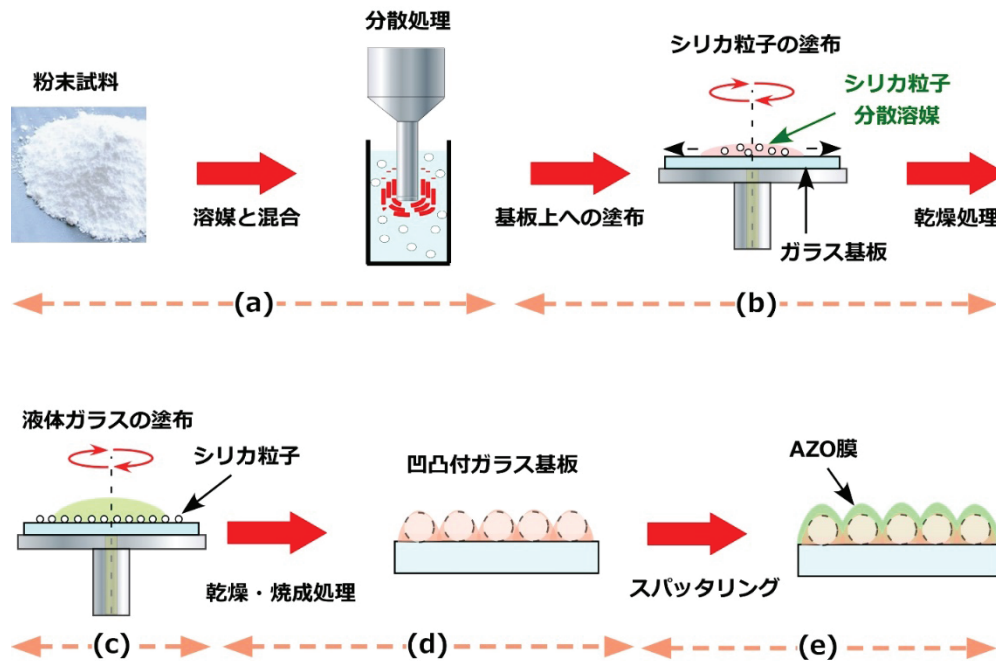


図 5.4 シリカ粒子および液体ガラスを用いた凹凸付 TCO 基板の作製行程

5.3 表面充填率を変化させた球状シリカ粒子基板の作製

5.3.1 シリカ分散溶媒における質量比変化による表面充填率の変化

まず初めに、ガラス基板上へ粒径 4.0 [μm]の球状シリカ粒子を密に形成することを目的として、シリカ粒子分散溶媒におけるシリカ粒子の質量比を変え、基板表面を覆うシリカ粒子の表面充填率を変化させた。

以下では、形成したシリカ粒子の表面形状および表面充填率の評価結果について述べる。シリカ粒子の粒径は 4.0 [μm]のシリカ粒子を使用した。また、脱水イソプロピルアルコール (IPA、和光純薬株式会社)溶媒中における質量比がそれぞれ 50、55、70 および 80 [wt.%]となるように混合および超音波破碎機を用いた分散処理を施し、分散溶媒を作製した。作製した溶媒はスピンコーティング装置を用いて製膜を行い、製膜時における回転速度を 2000 [rpm]にてガラス基板上へと塗布した。

図 5.5 にガラス基板表面へと塗布したシリカ粒子分散溶媒の質量比を変えた場合における光学顕微鏡画像の比較を示す。図より 50 および 55 [wt.%]のシリカ粒子分散溶媒を用いて作製した試料はガラス基板上へ密に形成されていることが確認できる。また、70 および 80 [wt.%]のシリカ粒子分散溶媒を用いて作製した試料は、シリカ粒子同士が重なっている状態が確認された。シリカ粒子同士が重ならず形成できた 50 および 55 [wt.%]のシリカ粒子分散溶媒を用いて作製した試料について光学顕微鏡の画像からガラス基板表面を覆うシリカ粒子の充填率を導出したところ、理論最大充填率が 90.7 [%]であるのに対し、それぞれ 65.2 および 69.7 [%]となった。

またここで、上で述べたシリカ粒子の理論最大充填率について簡単に触れる。図 5.6 にシリカ粒子が最も密に形成されたと仮定した図を示す。シリカ粒子の半径を R とすると、下図のような状態となる。シリカ粒子の理論最大充填率は、ある長方形の面積内におけるシリカ粒子の面積から導出されることより、

$$\text{理論最大充填率} = \frac{\text{長方形内におけるシリカ粒子の面積}}{\text{長方形の面積}} = \frac{2\pi R^2}{4\sqrt{3}R^2} \cong 0.9068 \cong 90.7 [\%]$$

となる。

次に、シリカ粒子分散溶媒の質量比を変え最も高い表面充填率であった 55 [wt.%] のシリカ分散溶媒を用いて、製膜時における回転速度を変化させた。

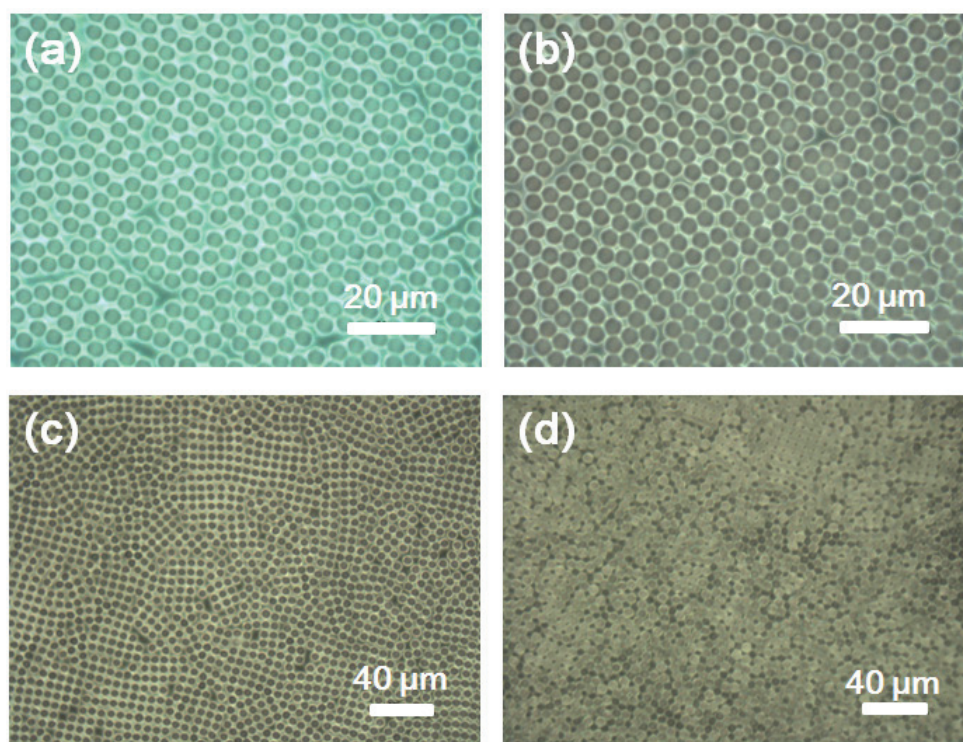


図 5.5 ガラス基板上へ塗布された質量比の異なるシリカ粒子分散溶媒を用いたシリカ粒子の光学顕微鏡画像の比較；(a) 50 [wt.%]、(b) 55 [wt.%]、(c) 70 [wt.%] および (d) 80 [wt.%]。すべてのシリカ粒子分散溶媒はスピニング速度 2000 [rpm] にてガラス基板上へと塗布した。

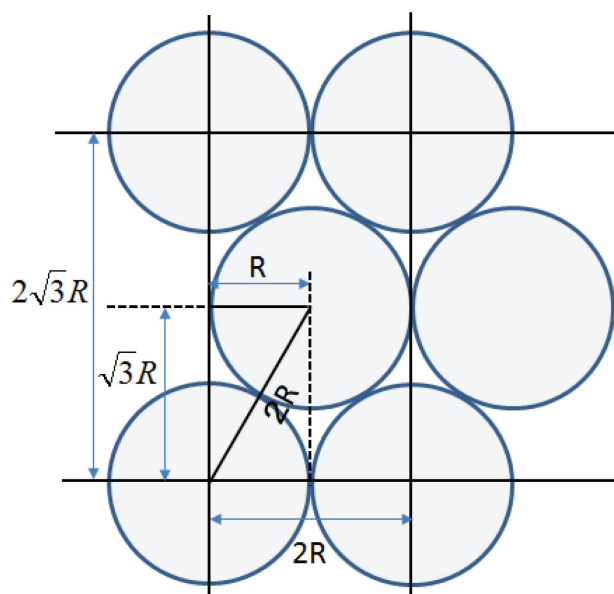


図 5.6 シリカ粒子が最も密に形成された場合における最大充填率の想定図。

5.3.2 シリカ粒子製膜時における回転速度変化による表面充填率の変化

次に、表面充填率が 69.7 [%]を示した質量比が 55 [wt.%]のシリカ分散溶媒を用いて、製膜時における回転速度を変化させシリカ粒子を形成した。以下に形成したシリカ粒子の表面形状および表面充填率の評価結果を示す。

シリカ粒子分散溶媒は、質量比が 55 [wt.%]のものを使用し、製膜時における回転速度を 1500、2000 および 4000 [rpm]と変えシリカ粒子をガラス基板上へと塗布した。

図 5.7 にガラス基板表面へと塗布されたシリカ粒子の製膜時における回転速度を変化させた場合における光学顕微鏡画像の比較を示す。図より回転速度の増加と共に、表面充填率が減少していることが確認できる。また、光学顕微鏡の画像より表面充填率を導出したところ、回転速度が 1500、2000 および 4000 [rpm]に対して 75.0、69.7 および 40.4 [%]であった。

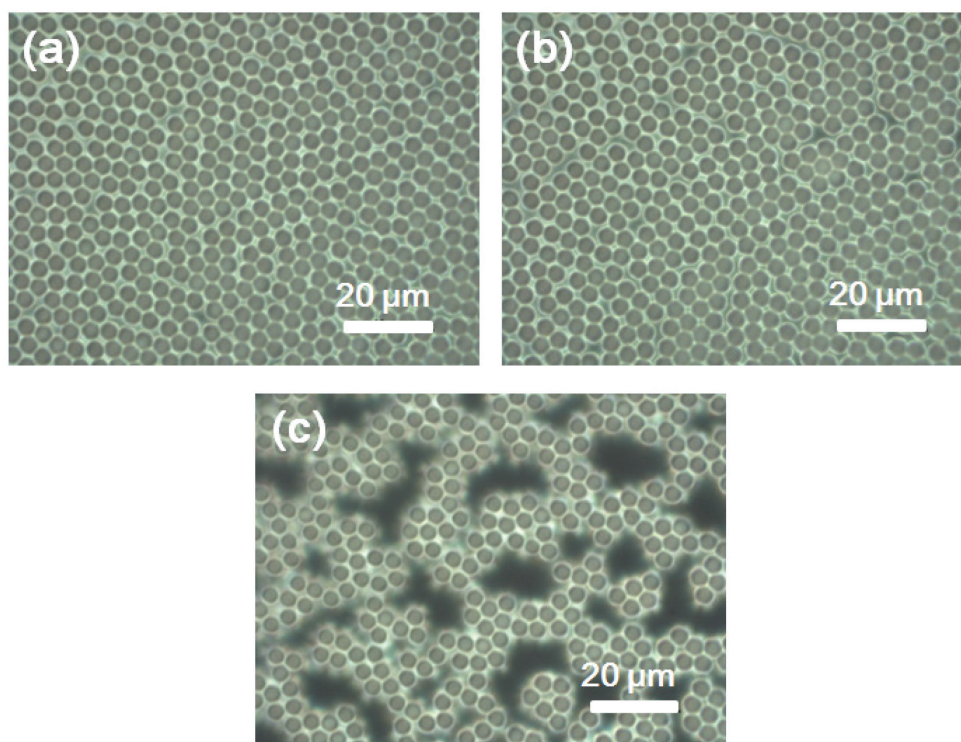


図 5.7 ガラス基板上へ塗布された製膜時における回転速度が異なるシリカ粒子の光学顕微鏡画像の比較；(a) 1500 [rpm]、(b) 2000 [rpm]および(c)4000 [rpm]．すべてのシリカ粒子分散溶媒の質量比は 55 [wt.%]のものをを用いてガラス基板上へと塗布した．

5.3.3 広範囲における球状シリカ粒子の表面充填率の変化

次に光学顕微鏡画像を用いて導出した表面充填率が 75.0 [%]と最も高かった試料の中心近傍および基板端について、基板内での充填率の均一性を確認するために光学顕微鏡を用いて比較した。

図 5.8 に製膜時における回転速度を 1500 [rpm]として形成した試料の中心近傍および基板端付近における光学顕微鏡画像の比較を示す。図より中心近傍(a)および基板端(b)では表面充填率に差があり、基板端付近は表面充填率が減少していることが確認された。また同様に他の条件にて作製した試料についても中心近傍および基板端における表面充填率の差が確認された。

そこで次に、広範囲において表面形状および表面被覆率を確認するため、更に精度良く測定位置を決めることのできる SEM 装置を用いて表面形状の測定を行った。

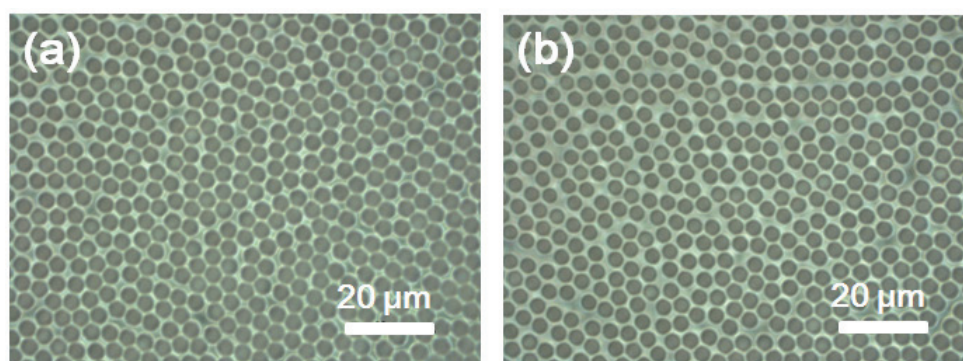


図 5.8 ガラス基板上へ塗布されたガラス基板の中心近傍および端におけるシリカ粒子の光学顕微鏡画像の比較；(a) ガラス基板の中心近傍、(b) 基板端近傍. すべてのシリカ粒子分散溶媒の質量比は 55 [wt.%]のものをを用いて、製膜時の回転速度を 1500 [rpm]としてガラス基板上へと塗布した.

次に、先ほど光学顕微鏡にて中心近傍および基板端を評価した試料について広範囲に表面 SEM 測定を行った。

図 5.9 はガラス基板の中心近傍から端におけるシリカ粒子の表面 SEM 画像の比較となっている。図より基板中心近傍から基板端へ向かうほど、シリカ粒子が密な状態から疎な状態へと変化していることが確認できる。また、図の 3 点において表面 SEM 画像より表面充填率を導出したところ、基板中心近傍から基板端にかけて、76.5 から 73.0 [%]を経て 68.8 [%]まで減少していることが確認された。この表面充填率の変化は、スピコート法を用いてシリカ粒子分散溶媒を製膜しているためではないかと考えた。

図 5.10 にシリカ粒子分散溶媒の塗布時における想定図を示す。図(a)および(b)はそれぞれシリカ粒子分散溶媒の質量比および製膜時における回転速度を変えた場合を想定している。図(a)はシリカ粒子分散溶媒における質量比が高く、製膜時における回転速度が速い場合、図(b)は(a)の場合に比べシリカ粒子分散溶媒における質量比が低く、製膜時における回転速度が遅い場合を示す。図(a)および(b)に示すように、シリカ粒子分散溶媒を塗布しガラス支持基板を回転させると、シリカ粒子分散溶媒における液層の厚みに半径方向によるばらつきができる。図(a)のように想定した場合、液層の厚みの半径方向のばらつきにより、基板端へ向うに連れ、ガラス基板直上におけるシリカ粒子分散溶媒中のシリカ粒子数が減少する。その結果、基板端におけるシリカ粒子の表面充填率が減少すると考えられる。そこで図(b)に示すように、シリカ粒子分散溶媒における製膜時の回転速度を減少させることにより、シリカ粒子分散溶媒における液面の半径方向によるばらつきを低減させる。それと同時に、シリカ粒子分散溶媒におけるシリカ粒子の質量比を下げる。製膜時における回転速度を低下させたことにより増加した基板中心近傍直上のシリカ粒子分散溶媒中におけるシリカ粒子数を減少させる。その結果、基板中心近傍および基板端において表面充填率差の少ないシ

リカ粒子塗布基板を作製できるのではないかと考えた。

そこで次にシリカ粒子分散溶媒の質量比を低下させ、製膜時における回転速度を低下させ、基板端においてもシリカ粒子の表面充填率を高くしたシリカ粒子基板を形成を試みた。

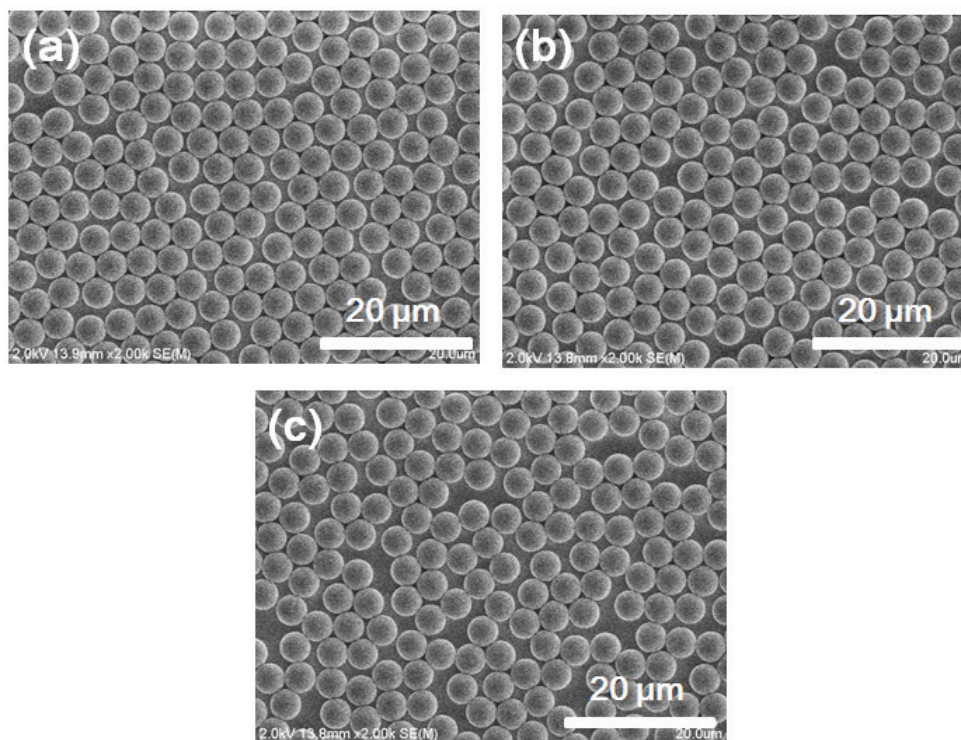


図 5.9 ガラス基板上へ塗布されたガラス基板の中心近傍から端におけるシリカ粒子の表面 SEM 画像の比較；(a) ガラス基板の中心近傍、(b) 中心から基板端まで、(c) 基板端。すべてのシリカ粒子分散溶媒は 55 [wt.%] のものを用いて製膜時の回転速度を 1500 [rpm] としてガラス基板上へと塗布した。

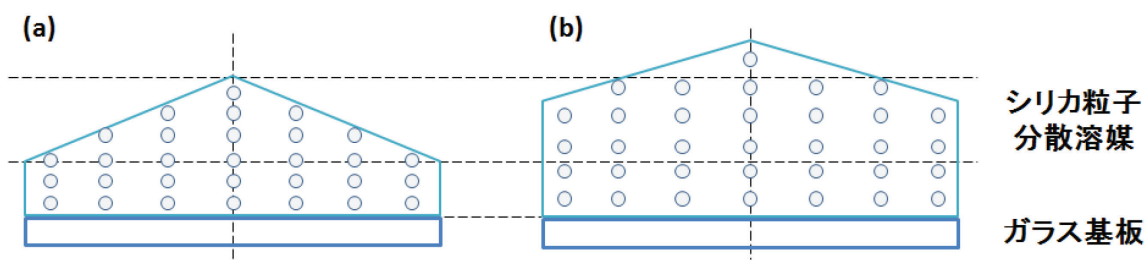


図 5.10 シリカ粒子分散溶媒の塗布時における想定図；(a) シリカ粒子分散溶媒における質量比が高く、製膜時における回転速度が速い場合、および(b) (a)に比べシリカ粒子分散溶媒における質量比が低く、製膜時における回転速度が遅い場合。

以下に、シリカ粒子分散溶媒の質量比を 50 [wt.%]へと下げ、製膜時における回転速度を 1200 [rpm]とした場合における広範囲表面 SEM 測定の結果を示す。

図 5.11 はガラス基板上へ塗布されたガラス基板の中心近傍から端におけるシリカ粒子の表面 SEM 画像の比較および一部シリカ粒子の重なりが確認された部分の表面 SEM 画像となっている。図より中心近傍から基板端へ向かって、シリカ粒子が密な状態を維持していることが確認される。また図の表面 SEM 画像より表面充填率を導出したところ、中心近傍から基板端にかけて、85.1 から 79.4 [%]を経て 76.9 [%]と基板端でも 75.0 [%]以上と密な状態維持したままシリカ粒子をガラス基板上へと形成することができた。

次に形成したシリカ粒子を固着するため、液体ガラスの塗布を行った。液体ガラス塗布後におけるシリカ粒子の表面充填率を変えた場合における光学特性の評価結果について述べる。

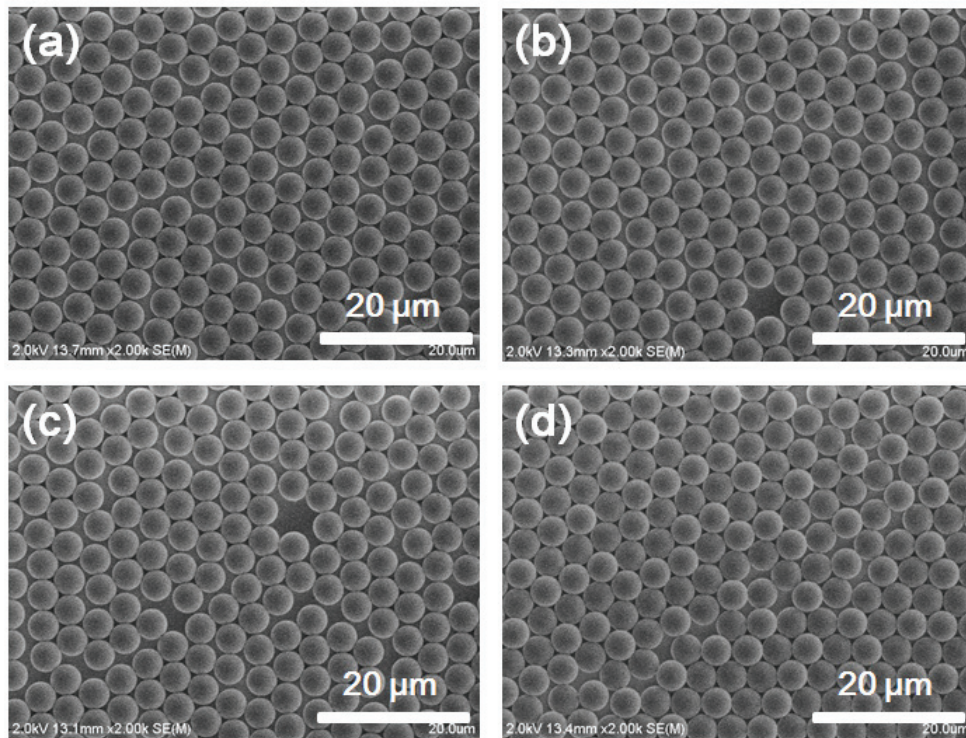


図 5.11 ガラス基板上へ塗布されたガラス基板の中心近傍から端におけるシリカ粒子の表面 SEM 画像の比較;(a) ガラス基板の中心近傍、(b) 中心から基板端まで、(c) 基板端、(d)一部シリカ粒子が重なりあった部分.すべてのシリカ粒子分散溶媒は 50 [wt.%]の質量比ものを用いて、製膜時の回転速度を 1200 [rpm]としてガラス基板上へと塗布した.

5.3.4 高い表面充填率を有するシリカ粒子基板を用いた凹凸構造の作製

次に、表面充填率が基板端で 78.8 [%]であったシリカ粒子基板を用いて、液体ガラスの製膜時における回転速度を変えることにより液体ガラスの膜厚を変化させた。以下に、作製した試料における光学特性および表面形状の評価結果を示す。

シリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]である試料を用い、そのシリカ粒子上に回転速度をそれぞれ 2000、4000、6000 および 8000 [rpm]と変えて液体ガラス塗布した後、乾燥および焼結処理を施し凹凸構造を形成した。

図 5.12 は高い表面充填率のシリカ粒子上に回転速度を変えて液体ガラスを塗布した場合における光学的特性の比較となっている。縦軸をそれぞれ透過率およびヘイズ率、横軸を波長としている。

図(a)より作製した試料が 80 [%]以上の高い全透過率を有していることが分かる。また、液体ガラスを 8000 [rpm]にて塗布した試料は、他の低い回転速度にて製膜した試料に比べ全透過率スペクトルが減少する傾向を示した。この要因は、全透過率スペクトルの測定に対して積分球を用いた紫外分光測定装置を使用しているためと考えられる。ある急峻な凹凸構造と屈折率差を有する試料は、試料を透過した光の一部が全反射により試料の端面から射出されてしまい、積分球を用いた紫外分光測定装置による透過率および反射率測定では測定できず、試料における光の吸収としてみなされてしまう。この試料端からの光の射出が液体ガラスを 8000 [rpm]にて塗布した試料について起きたと考えられる。しかし、実際の太陽電池構造を想定した場合、入射光はガラスを透過した後屈折率が低い方から高い方へ進むため、全反射は起きずロスにならないと考えられる。またこのように屈折率が変わる太陽電池構造を想定した場合、基板端面から光が射出されてしまう試料の全透過率について接触液を用いた侵液法により測定することができる。

図(b)、(c)および(d)より作製した試料は、高い光散乱性を有しており、400 から 1000 [nm]の波長域において約 80 [%]以上のヘイズ率スペクトルを示した。また図 (d)より、可視光領域において液体ガラスの製膜時における回転速度の増加と共にヘイズ率スペクトルのピークが 500 から 600 [nm]程度へと長波長側へシフトしていることが確認できる。同時に 1000 [nm]以降の近赤外領域では、液体ガラスの製膜時における回転速度の増加に伴い、ヘイズ率が増加する傾向が見られた。これは液体ガラスの製膜時における回転速度を増加させ、液体ガラスの膜厚を薄くすることにより、ガラス層から露出するシリカ粒子が大きくなり、凹凸構造のサイズが大きくなると共に強く散乱される波長が変化し、可視光領域におけるヘイズ率のピークが長波長側へとシフトし、近赤外領域におけるヘイズ率スペクトルが増加したと考えられる。

次に作製した試料の表面形状を評価するべく、AFM を用いて凹凸サイズを測定した。

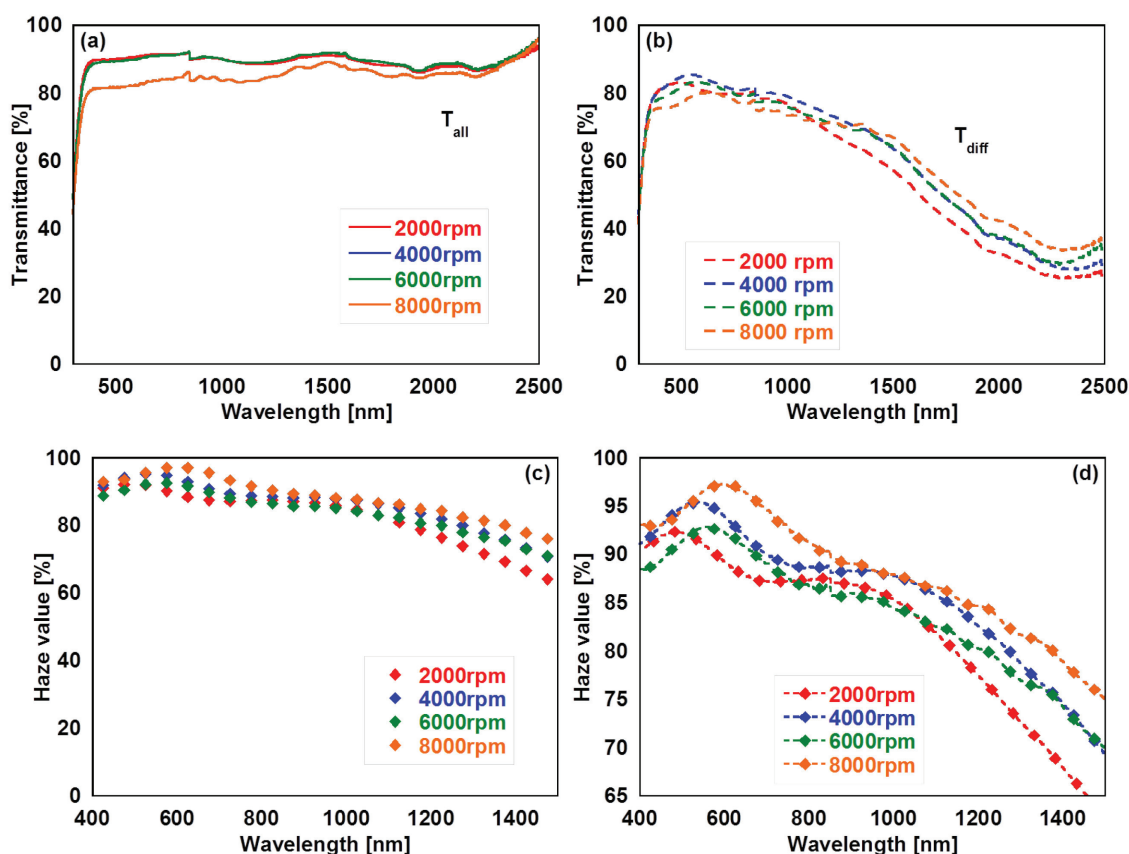


図 5.12 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変えた場合による凹凸構造の光学特性変化；(a) 全透過率スペクトル、(b) 散乱透過率スペクトル、(c) ヘイズ率スペクトル、(d) (c)の拡大図.すべてのシリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものを用いている.

ここでは、作製した試料の AFM による表面形状の評価結果について述べる前に、AFM により測定した表面充填率の高い試料における凹凸構造の高低差の導出について簡単に触れる。

図 5.13 表面充填率が高く密に形成された試料における AFM 測定の概略図を示す。図中の h 、 R および r はそれぞれ AFM 測定により測定されない凹凸構造の高さ、シリカ粒子の半径およびカンチレバーの先端半径とする。

図より以下の式が成り立つ。

$$R^2 + h^2 = (R + r)^2 \quad (5-1)$$

(5-1)式を移行すると、

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - R^2} \quad (5-1')$$

となる。この式(5-1')を用いてシリカ粒子単体の試料における AFM 測定により測定されない凹凸構造の高さを導出する。シリカ粒子の半径 R が 2.0 [μm]およびカンチレバーの先端

半径 r が 10 [nm] を式(5-1')に代入すると、

$$h \cong 200 \text{ [nm]}$$

となり、AFM による測定の結果は実際の凹凸構造より 200 [nm] 程度小さく測定されると分かる。つまり、粒径 4.0 [μm] のシリカ粒子を用いた場合、実際の凹凸構造における高低差は 2000 [nm] であるが、カンチレバーの先端半径が 10 [nm] であるため高低差が 1800 [nm] と測定されると推測される。

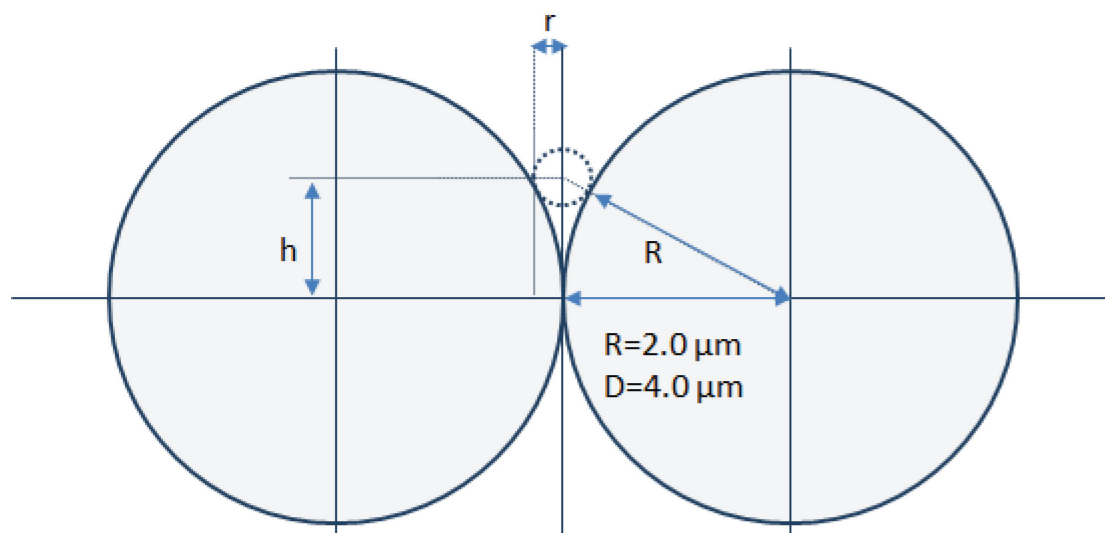


図 5.13 表面充填率が高く密に形成されたシリカ粒子基板における AFM 測定の想定図。

次に作製した試料の AFM 測定による表面形状の評価について述べる。図 5.14 に表面充填率が 78.8 [%] であったシリカ粒子上に液体ガラスの回転速度を変えた場合における凹凸サイズの変化を示す。縦軸を測定された凹凸構造における高低差、横軸を液体ガラスの製膜時における回転速度としている。またシリカ粒子単体における凹凸構造の高低差についても併せて示す。

ここで凹凸構造における高低差の値は、隣り合った 2 つのシリカ粒子の頂点を線で結び、頂点と底辺の差が最も小さく測定された値を採用している。シリカ粒子を高い表面充填率にて形成できたとしても、場所によりシリカ粒子同士が接している場所とそうでない場所の分布ができてしまい、凹凸構造の高低差について平等に評価できない。しかし、シリカ粒子が近接しているシリカ粒子と接触しているポイントがある場合、測定時に最も小さく測定された場所がシリカ粒子同士の接触しているポイントであると考えられる。そのシリカ粒子同士が接触しているポイントにおいて凹凸構造の高低差を評価することにより、液体ガラスによりどの程度シリカ粒子が埋まっているが評価することができる。そこで凹凸構造における高低差の値は、測定値の中で最小になった値としている。

図よりシリカ粒子単体における凹凸構造の高低差は、1700 [nm] 程度であった。この値は、上記の理論値と近い値であり、AFM 測定により凹凸構造における高低差が正確に測定で

きていると考えられる。また液体ガラスの製膜時における回転速度が増加すると共に、凹凸構造の高低差が増加すると分かる。これは液体ガラスの膜厚が減少することにより、凹凸構造のサイズが大きくなったためと考えられる。加えて、液体ガラスを塗布した凹凸構造における高低差が、300～600 [nm]程度と2000 [nm]に対し、1/4 程度の高低差であると測定された。この要因としては、シリカ粒子上に対し、液体ガラスが一定の膜厚を有して形成されたのではなく、凹凸構造が急峻である谷間に集まり固化するためではないかと考えられる。

次に作製した試料に対し表面 SEM 測定により、表面形状を評価した。

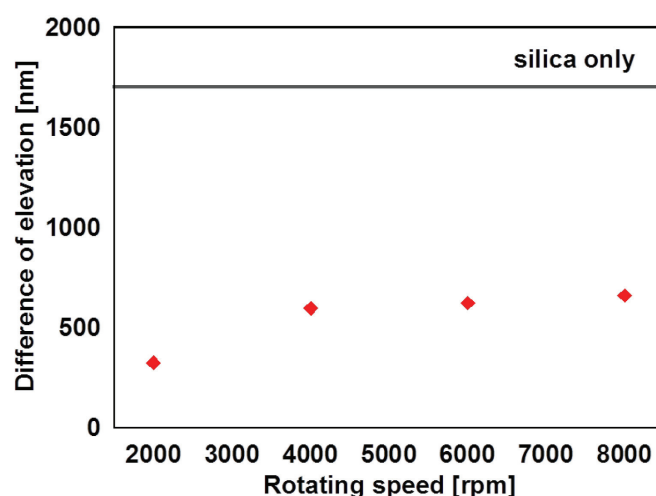


図 5.14 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変えた場合による凹凸サイズの変化.すべてのシリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものをを用いている.

以下に作製した試料における表面 SEM 画像の比較を示す。

図 5.15 より、液体ガラスの回転速度を 2000、4000 および 6000 [rpm]にて塗布し作製した試料において、大きなクラックが確認された。この結果から、表面充填率が高い試料においては、作製直後に小さなクラックが生じ、数日後応力によりさらにクラックが広がると考えられた。また液体ガラスの回転速度を 8000 [rpm]とした試料ではクラックが確認されなかった。液体ガラスの回転速度によりクラックの有無に違いが表われた理由としては、液体ガラスの膜厚が一定の値よりも厚いと、液体ガラス内部と上面および底面では焼結時に温度差ができてしまい、それが内部応力を生じさせることでクラックを発生させていると考えた。

以上のように従来の作製方法ではシリカ粒子を固定する液体ガラス層にクラックが生じてしまい均一で良質な凹凸構造を形成できないことが分かった。そこで作製方法の見直しを行い、クラックが生じる原因の特定およびクラックを抑制した作製方法の探索に取り組んだ。

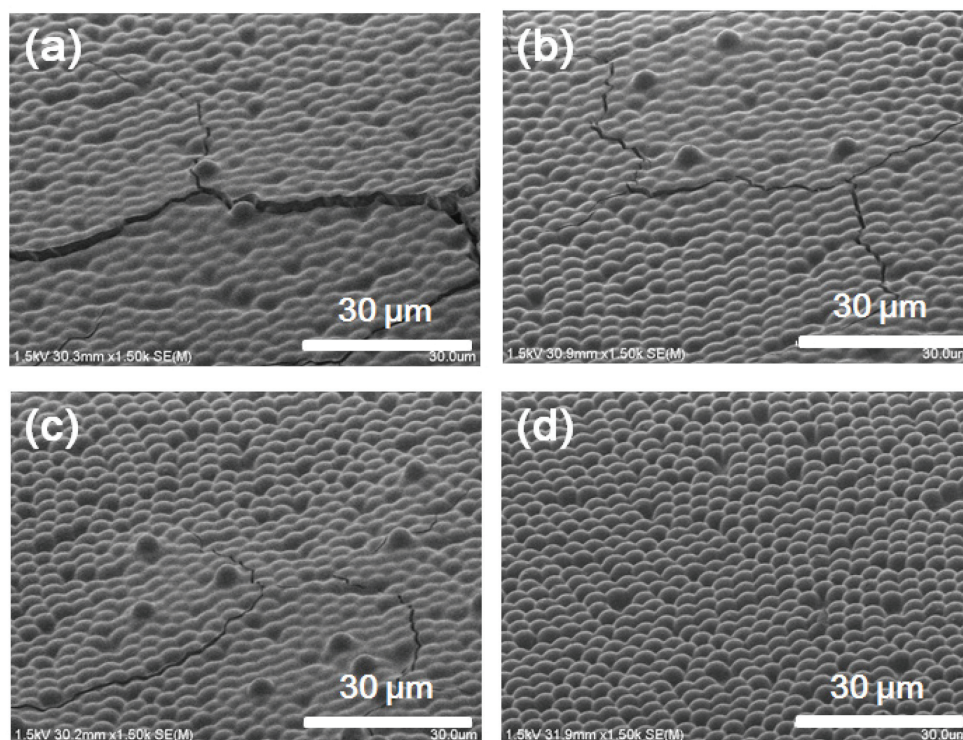


図 5.15 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変えた場合による凹凸サイズの変化；(a) 2000 [rpm]、(b) 4000 [rpm]、(c) 6000 [rpm]および (d) 8000 [rpm].すべてのシリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものを用いている.

5.4 クラックを抑制可能な作製条件の探索

5.4.1 従来の作製方法および変更点

図 6.16 にこれまでにおける凹凸構造の作製方法を示す。この作製方法より変更および改善を試みた点は、以下の 4 点である。

- ① シリカ粒子塗布後における乾燥処理【図中(b)】
- ② 液体ガラス塗布後における焼結処理【図中(d)】
- ③ 液体ガラス塗布後における乾燥処理【図中(d)】
- ④ 液体ガラスの塗布方法【図中(c)】

以下では、この 4 点に注目して変更および改善した結果について述べる。

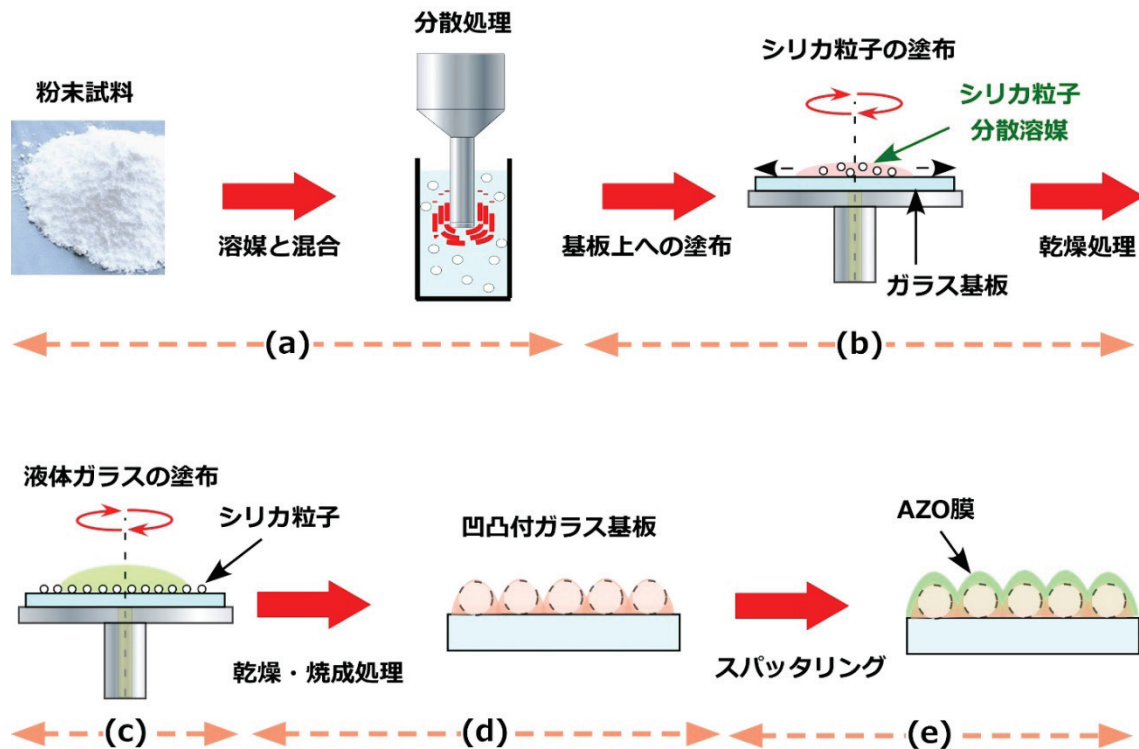


図 5.16 これまでにおける凹凸構造の作製方法

5.4.2 シリカ粒子塗布後における乾燥処理の導入

まず初めに、① シリカ粒子塗布後における乾燥処理の導入について述べる。

これまでの作製方法では、シリカ粒子塗布後において乾燥処理を施さず、液体ガラスの塗布を行っていた。理由としては、作製時における考察として、シリカ粒子分散溶媒を塗布後のスピナーコーティングを行っている間に、シリカ粒子による反射が目視にて確認できていたためである。シリカ粒子の反射は希釈溶媒が揮発したことにより表われるため、希釈溶媒は揮発したものとして液体ガラスの塗布へ移行していた。

しかし、表面充填率を高めた試料を作製するに当たり、表面充填率の増加と共にシリカ粒子による反射が目視にて確認されるまでの時間が増加することが観察された。特に表面充填率を最も高めた試料においては、通常 5 秒以内に反射が確認されていたのに対し、10 秒以上時間を要することが観察された。

そこで、シリカ粒子塗布後においても乾燥処理を導入した。この乾燥処理の導入により希釈溶媒を確実に揮発させ、液体ガラス塗布前における基板状態の安定化を試みた。また乾燥処理は、恒温乾燥器にて 70 [°C]2 時間とした。

以下に示す実験においては、シリカ粒子における乾燥処理を全ての試料に施している。

次に応力の低減を目的とした液体ガラス塗布後における焼成処理の変更について述べる。

5.4.3 液体ガラス塗布後における焼成処理の変更

以下では、②液体ガラス塗布後における焼成処理の変更結果について述べる。
まずこれまでにおける液体ガラス塗布後の乾燥および焼成処理は次のようになっている。
乾燥処理として恒温乾燥器にて 70 [°C]2 時間の乾燥処理し、その後電気炉にて 450 [°C]の
焼成処理を施すことにより液体ガラスの固化を行っている。また電気炉の昇温および降温
時間は、0 [°C]から 45 分および 100 [°C]まで 35 分としている。ここで降温時間については
35 分としているが、計測している電気炉内の温度よりもプログラム設定値が先に下がるた
め、ほぼ自然降温となっている。焼成処理については、焼成温度、昇温および降温時間に注
目し、以下に示す 4 つの条件にて焼成処理を行った。図 6.19 に変更後における焼成条件に
ついて示す。縦軸を温度、横軸を時間とし、これまで採用していた焼成条件も併せて示した。
また電気炉にて制御可能な最低温度が 100 [°C]であるため、図の条件は 100 [°C]まで表記し
ている。

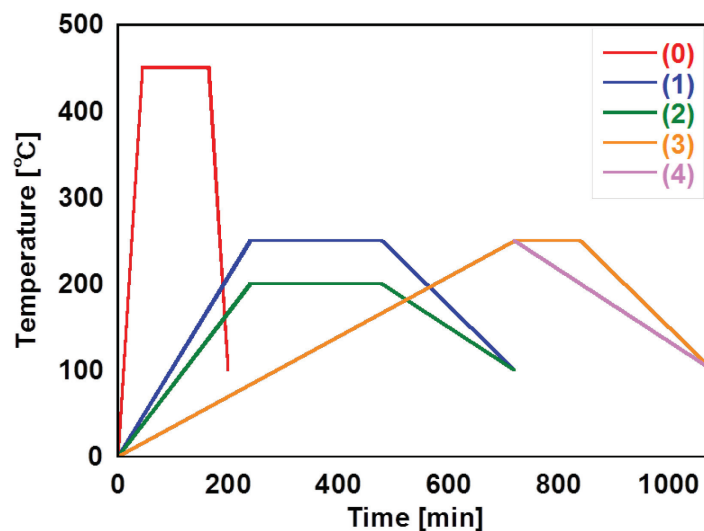


図 5.17 焼成条件；(0)がこれまでにおける焼成条件

(1) 焼成温度および昇温および降温時間の変更

焼成温度および時間を 250 [°C]4 時間とし、昇温および降温時間を 4 時間と変更した試料を作製した。焼成温度を下げることで内部応力の発生を抑制し、また昇温および降温時間を延ばすことにより急加熱および急冷却によって生じるクラックを抑制できるのではないかと考えた。

以下に作製した試料にける SEM 測定による表面形状の評価を示す。

図 6.21 は(1)の焼成条件にて焼成処理を施した試料における表面 SEM 画像となっている。図よりすべての試料においてクラックが確認された。また液体ガラスの製膜時における回

転速度が 4000、6000 および 8000 [rpm]の試料はクラックが数か所しか確認されなかった。

そこで次にさらに焼成温度を下げるによりクラックを抑制できないかと考え、(2)の焼成条件にて焼結処理を施した。

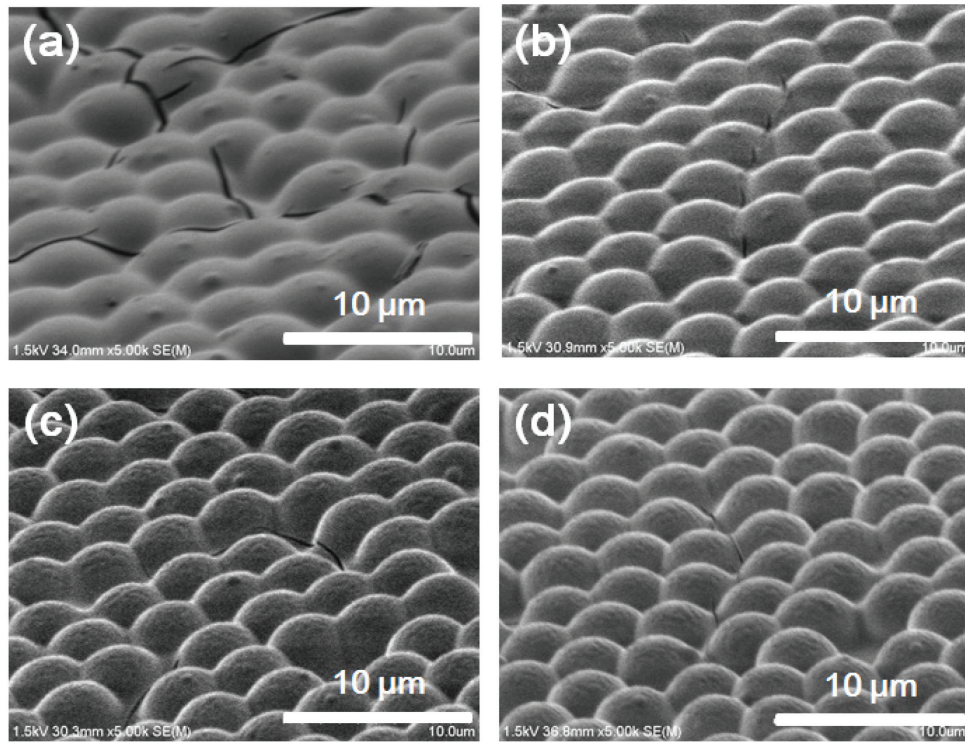


図 5.18 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した試料を焼成条件(1)にて焼成処理した場合における試料の表面 SEM 画像比較 ; (a) 2000 [rpm]、(b) 4000 [rpm]、(c) 6000 [rpm]および(d) 8000 [rpm] .すべてのシリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものを用いている.

(2) 焼成温度の変更

焼成温度を(1)の焼成条件より 50 [°C]低い 200 [°C]にて焼成処理を施した。また焼成温度を 200 [°C]に変更したが昇温および降温時間は変更していないため、より急加熱および急冷却されない条件となっているが全ての試料において大きなクラックが確認された。クラックの形状は焼成条件(1)でなく、焼成条件(0)にて作製した試料に類似したクラックだった。

そこで焼成温度ではない要因によりクラックが発生しているのではないかと考え、昇温および降温時間に注目して図 5.17 中の(3)および(4)の焼成条件にて焼結処理を施した。

(3) 昇温時間の変更

昇温時間を(1)の焼成条件より 6 倍の 12 時間に変更し、昇温時間による試料の表面形状を評価した。また焼成温度は 250 [°C]にて 2 時間とし、降温時間は(1)の焼成条件と同様の 4 時

間としている。しかしこの条件でもすべての試料において大きなクラックが確認された。またクラックの形状は、焼成条件(0)および(2)にて作製した試料に似たクラックであった。

そこで次に降温時間によりクラックが発生しているのではないかと考え、降温時間に注目して焼成条件(4)にて焼結処理を施した。

(4) 降温時間の変更

降温時間を(3)の焼成条件より 2 時間多い 6 時間に変更し、降温時間による試料の表面形状を評価した。また焼成温度は 250 [°C]にて保持をせず降温させ、昇温時間は(3)の焼成条件と同様の 12 時間としている。この条件においてもクラックは抑制されなかった。以下に作製した試料にける SEM 測定による表面形状の評価を示す。

図 5.19 は(4)の焼成条件にて焼成処理を施した試料における表面 SEM 画像となっている。図より液体ガラスの製膜時における回転速度を 6000 および 8000 [rpm]にて形成した試料が(1)-(4)の条件において最もクラックが少なかったが、完全に抑制するには至らなかった。

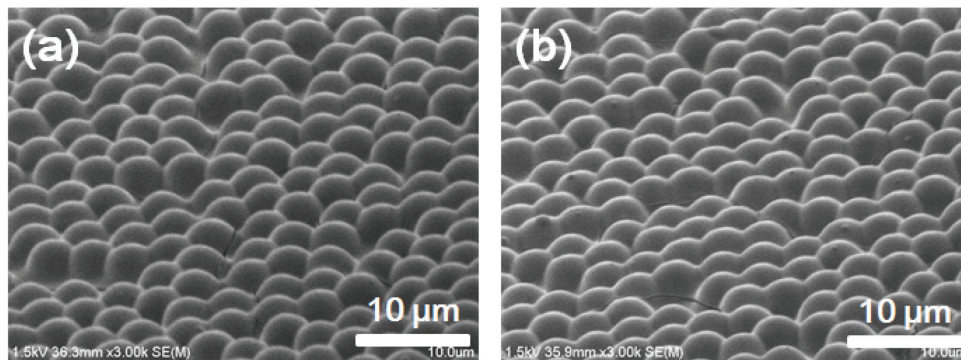


図 5.19 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した試料を焼成条件(4)にて焼成処理した場合における試料の表面 SEM 画像比較 ; (a) 6000 [rpm]および(b) 8000 [rpm].すべてのシリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものを用いている。

以上の 5 つの焼成条件より、降温時間については長ければクラックが生じない可能性があるが、焼成温度を 200 [°C]まで下げたとしても、昇温時間を 12 時間まで延ばしたとしてもクラックを生じるという結果になった。これらの結果から焼成条件以外にもクラックを発生させる条件が存在するのではないかと考えた。また焼成条件(0)において液体ガラスの製膜時における回転速度を 8000 [rpm]とした試料では、表面 SEM 画像から判別できるクラックが確認されなかったため、以降は、焼成条件(0)に統一して焼成処理を施した。

次に、③ 液体ガラス塗布後における乾燥処理に注目し実験した結果について述べる。

5.4.4 クラックが生じるモデルの形成

以下では、③ 液体ガラス塗布後における乾燥処理の変更結果について述べる。

まず初めに、① シリカ粒子塗布後における乾燥処理の導入および② 液体ガラス塗布後における焼結処理の変更による実験結果より、クラックが発生するモデルを形成した。形成したモデルを以下に示す。

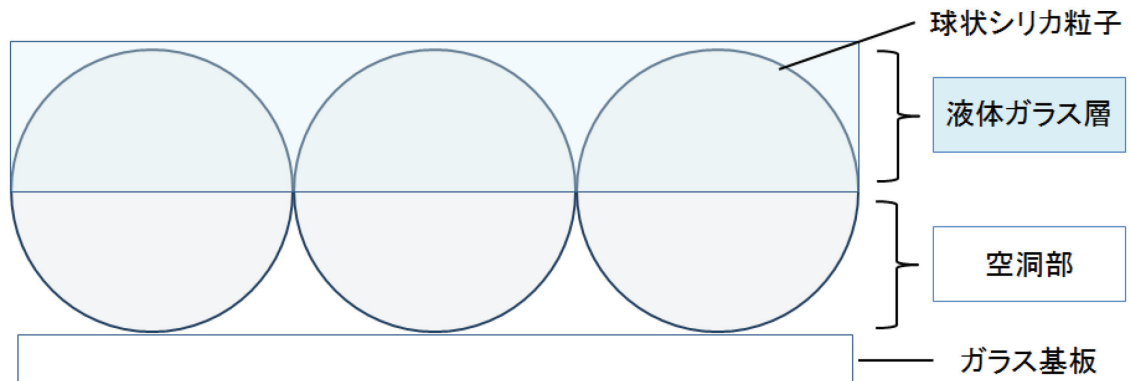


図 5.20 クラックが生じる試料における想定図

本モデルの前提条件として、シリカ粒子は基板上へ近接したシリカ粒子同士が接触して形成されているとする。シリカ粒子同士を接触させて形成したシリカ粒子基板上に液体ガラスを塗布した場合、液体ガラスの粘性が高いため、シリカ粒子同士が接している下半球まで液体ガラスにて満たすことができないのではないかと考えた。このように考えた理由は、3つある。

1つ目に、①のシリカ粒子塗布後における乾燥処理を導入してからクラックが生じたためである。シリカ粒子塗布後に乾燥処理を導入したことにより、シリカ粒子分散溶媒に含まれている希釈溶媒を揮発させた。つまり、この乾燥処理の導入前では、希釈溶媒が揮発し切れていなかったと考えられる。結果として、シリカ粒子の下半球部である空洞部に残った希釈溶媒が塗布された液体ガラスと接し、シリカ粒子の下半球部まで液体ガラスを満たすことができ、クラックが生じなかったのではないかと考えた。

2つ目に、②の液体ガラス塗布後における焼成処理の結果より、液体ガラスの回転速度が遅く膜厚が厚い試料には必ず大きいクラックまたは小さなクラックが無数に生じ、液体ガラスの回転速度が速く膜厚が薄い試料には少量かつ小さなクラックが生じることが確認されたためである。このことから液体ガラスの膜厚が薄いと焼成時の温度差が小さく内部に発生する応力が小さくなることでクラックが生じにくいと考えられる。想定図において液体ガラスの膜厚変化を考えると、膜厚の厚い場合、液体ガラスの固化によりシリカ粒子に加わる力は強く、膜厚の薄い場合、液体ガラスの固化によりシリカ粒子に加わる力が小さいと考えられる。

最後に 3 つ目の理由として、シリカ粒子塗布後に乾燥処理を施した試料の作製時におい

て、液体ガラス塗布直後にクラックが生じている試料に見られる指紋状の模様が観察されたためである。通常であれば、液体ガラス塗布直後における試料は、ガラス基板とシリカ粒子および液体ガラスに屈折率差が小さく凹凸構造もあまりないため、反射や散乱がほとんど発生せずほぼ透明である。しかし、液体ガラス塗布直後の試料においてクラック発生時と同様の模様が観察されたため、シリカ粒子の下半球部における反射が観察されているのではないかと考えた。

そこで原因を調査すべく、クラックが確認されなかったシリカ粒子塗布後における乾燥処理導入前の液体ガラスにおける回転速度を 8000 [rpm] として作製した試料の断面形状を評価した。

図 5.21 にクラックが生じなかった試料における断面 SEM 画像を示す。図はそれぞれ倍率および測定点が異なる。図よりシリカ粒子における下半球部に空洞部を確認した。また空洞部は複数点確認された。この結果より、クラックが生じた試料にはシリカした半球部に空洞が多数存在し、また液体ガラスの膜厚が厚かったため、液体ガラス固化時に引張応力が生じ、シリカ粒子が基板から剥がれることでクラックが生じたと考えられる。つまり、想定モデルは正しかったと考えた。

そこで次に、液体ガラス塗布後における乾燥時間を延ばすことにより、シリカ粒子の下半球部まで液体ガラスが到達しクラックを抑制できないかと考え、液体ガラス塗布後における乾燥処理時間を変更し実験を行った。

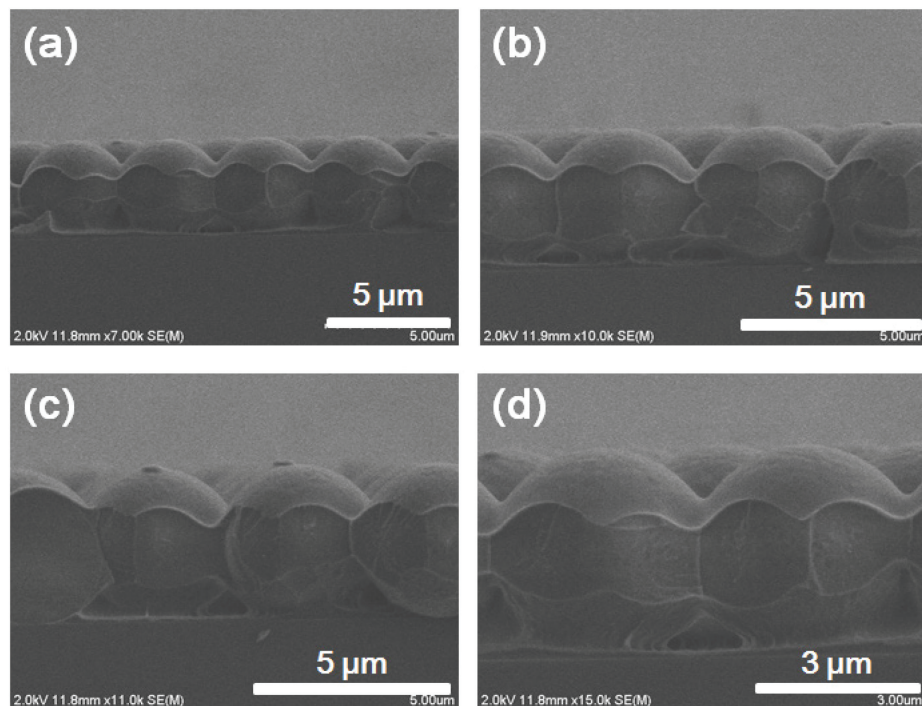


図 5.21 クラックが生じなかった試料における断面 SEM 画像 ; (a) 7k [倍]、(b) 10k [倍]、(c) 11k [倍]および(d) 15k [倍].すべての画像は同一の試料である.シリカ粒子は表面充填率が 78.8 [%]のものを言い、8000 [rpm]にて液体ガラスを塗布している。

5.4.5 液体ガラス塗布後における乾燥処理の変更

以下に、③ 液体ガラス塗布後における乾燥処理の変更結果について述べる。

これまでにおける凹凸構造の作製方法では、液体ガラス塗布後における乾燥処理を恒温乾燥器にて 70 [°C] 2 時間施していた。この乾燥処理を施すことにより、液体ガラス中に存在する溶媒を揮発させ、屈折率の高いガラス膜を形成可能としていた。しかし、焼成条件変更時と同様の大きなクラックが確認された。この結果から乾燥時間を延ばしたことのみにては、液体ガラスをシリカ粒子の下半球部まで到達しないのではないかと考えた。

そこで次に液体ガラスの塗布方法について見直しを行った。

また乾燥時間については、20 時間とした試料の方がより高い屈折率のガラス膜を形成可能であると考え、以降では液体ガラス塗布後の乾燥処理を 70 [°C] にて 20 時間施している。

5.4.6 液体ガラス塗布方法の変更および凹凸構造の評価

以下に④の液体ガラスにおける塗布方法の変更および改善した結果について述べる。

図 5.20 のクラック発生モデルより、液体ガラス塗布を行う前に希釈溶媒である IPA を塗布する手法を考えた。液体ガラス塗布前に IPA を塗布することにより、シリカ粒子の下半球部をあらかじめ IPA により充填し、その後液体ガラスを塗布することにより IPA と液体ガラスが接触し、シリカ粒子の半球部まで液体ガラスが拡散し浸透するのではないかと考えた。

ここで変更した作製手法について述べる。シリカ分散溶媒の塗布後、70 [°C] に保った恒温乾燥機中において 2 時間の乾燥処理を施した。シリカ粒子を乾燥後、IPA を 2000 [rpm] にて塗布。IPA を塗布した直後、液体ガラスを塗布し、シリカ粒子を液体ガラスにて被覆した。また液体ガラス塗布後、70 [°C] に保った恒温乾燥器中において 20 時間の乾燥処理を行い、その後、450 [°C] に保った電気炉中において 2 時間の焼成処理を施すことによって液体ガラスを固化させた。以上の作製手法に変更した。

まず初めに、IPA 塗布によるシリカ粒子基板への影響について述べる。以下に IPA 塗布前後におけるシリカ粒子基板の表面形状および光学的特性の評価となっている。IPA 塗布前後におけるシリカ粒子の光学顕微鏡による表面形状について調査したが、IPA 塗布によりシリカ粒子の表面充填率に変化は見られず、シリカ粒子塗布時における表面充填率を維持していることが分かった。次に IPA 事前塗布が光学的特性に与える影響について検証したが、IPA 塗布前後により光学的特性に変化は見られなかったため、IPA 塗布後に液体ガラスを製膜し、クラックが生じない試料の作製を試みた。

以下では、表面充填率の高いシリカ粒子上に IPA 塗布後、液体ガラスを製膜し乾燥および焼成処理を施した試料の表面形状および光学特性について述べる。図 5.22 に IPA 塗布工程を追加して作製した試料の表面 SEM 画像を示す。図より、クラックを生じることなく凹凸構造を形成できたことが分かる。また液体ガラスにおける回転速度の増加と共に凹凸サイズの増加も確認された。

次に作製された試料の凹凸構造を定量的に評価するため AFM 測定を行った。

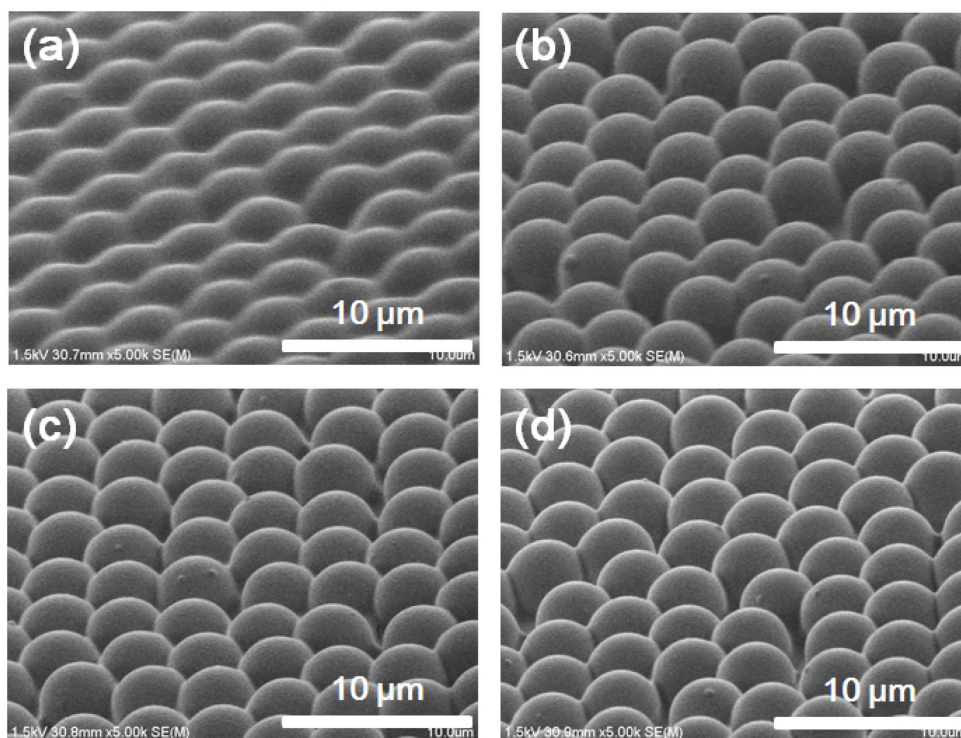


図 5.22 表面充填率が高いシリカ粒子上に IPA を塗布した後、液体ガラスの製膜時における回転速度を変え製膜した試料における表面 SEM 画像の比較；(a) 2000 [rpm]、(b) 4000 [rpm]、(c) 6000 [rpm]および(d) 8000 [rpm] .すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]のものを用いている。

図 5.23 に作製した試料の AMF 測定による凹凸構造における高低差の比較を示す。またシリカ粒子単体における高低差の値も併せて示した。図より、作製した試料は、500 から 700 [nm]程度の凹凸サイズを有しており、液体ガラスにおける回転速度の増加と共に大きくなる傾向を示した。この傾向は図 5.22 に示した表面 SEM 画像と一致した変化を示している。次に作製した試料の凹凸構造による光学的特性について評価した。

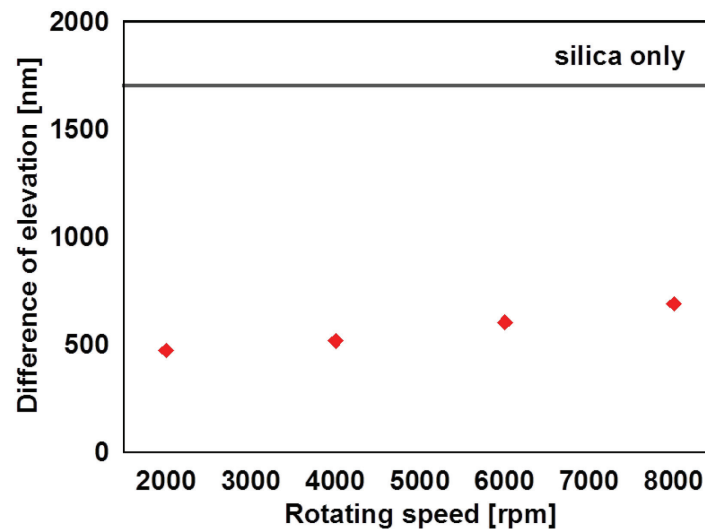


図 5.23 表面充填率が高いシリカ粒子上に IPA を塗布した後、液体ガラスの回転速度を変え製膜した試料における凹凸構造における高低差の比較；すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]のものを用いている。

図 5.24 に作製した試料の光学的特性について示す。図は縦軸をそれぞれ透過率およびヘイズ率、横軸を波長としている。図(a)より作製した試料は高い全透過率スペクトルを有しており、400 から 2500 [nm]の波長領域に渡って 75 [%]以上を示した。また液体ガラスにおける回転速度の増加と共に、全透過率スペクトルが減少する傾向を示した。これは散乱性が高い試料であるため基板端からの光の射出が起こったためと考えられる。また図(b)および(c)より作製した試料は高い光散乱性を有しており、全ての試料において 400 から 1100 [nm]の波長領域にて 80 [%]以上を示した。加えて、図(c)より可視光領域にて液体ガラスにおける回転速度と共にヘイズ率のピークが長波長側へシフトしていくことが確認された。これは液体ガラスの膜厚が減少し凹凸サイズが大きくなったことによるものと考えられる。

次に表面充填率の高いシリカ粒子および液体ガラスを用いた凹凸構造が形成可能となったため、さらに TCO 基板とするため AZO 膜を製膜した。

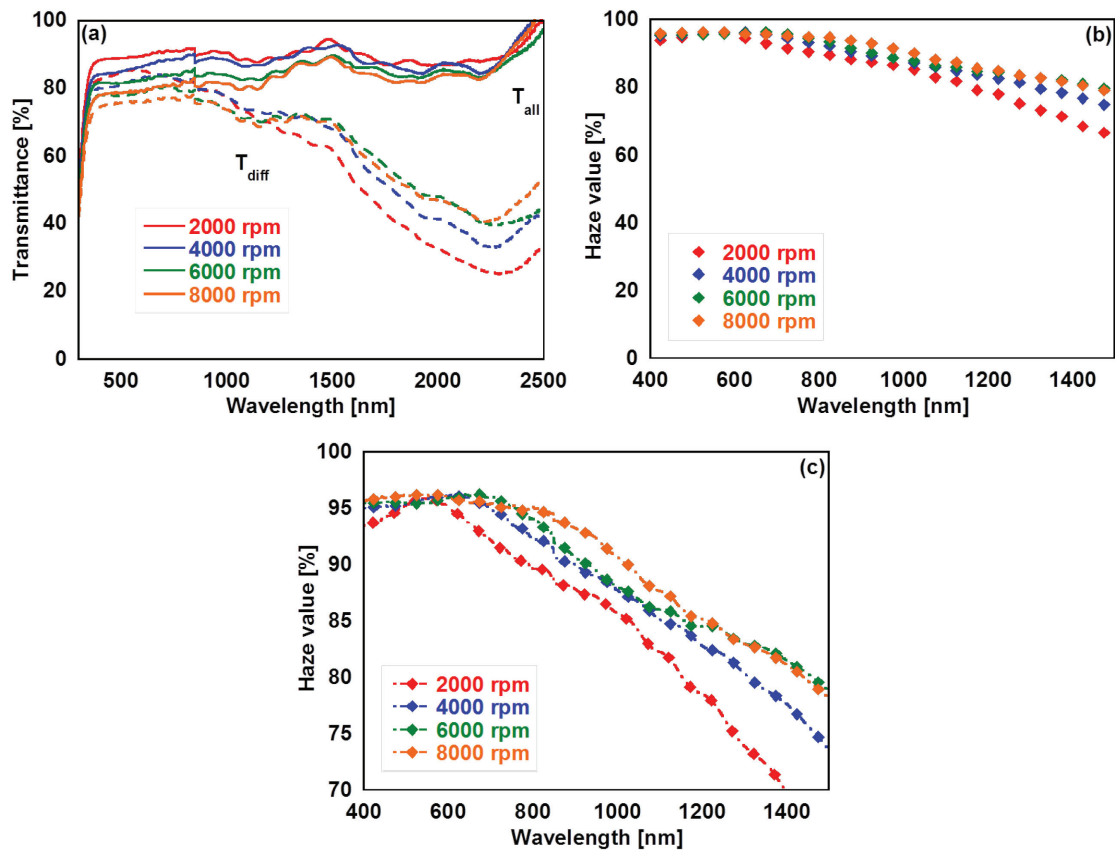


図 5.24 表面充填率が高いシリカ粒子上に IPA を塗布した後、液体ガラスの回転速度を変え製膜した試料における光学的特性の比較 ; (a) 透過率スペクトル、(b)ヘイズ率スペクトルおよび(c) (b)の拡大図.すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]のものを用いている.

5.5 表面充填率の高い球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板の作製および評価

5.5.1 表面および断面形状の評価

以下では、クラックを生じず作製できた試料上に AZO 膜を製膜し、TCO 基板とした試料の表面および断面形状、光学的特性および電気的特性について述べる。TCO 膜の製膜には、RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、AZO 膜を 1500 [nm]製膜することにより TCO 基板を作製した。図 5.25 に作製した TCO 基板の表面 SEM 画像の比較を示す。図より作製した TCO 基板は、下地のシリカ粒子および液体ガラスを用いて作製した凹凸構造に起因した連続的な半球状で滑らかな凹凸形状を有していることが確認できる。また TCO 製膜前の表面 SEM 画像と比較すると、凹凸構造が少しなだらかなっていることが確認された。また液体ガラスの製膜時における回転速度の増加に伴い作製した TCO 基板の凹凸サイズが大きくなることが確認された。

次に断面形状について評価するべく、断面 SEM 測定を行った。

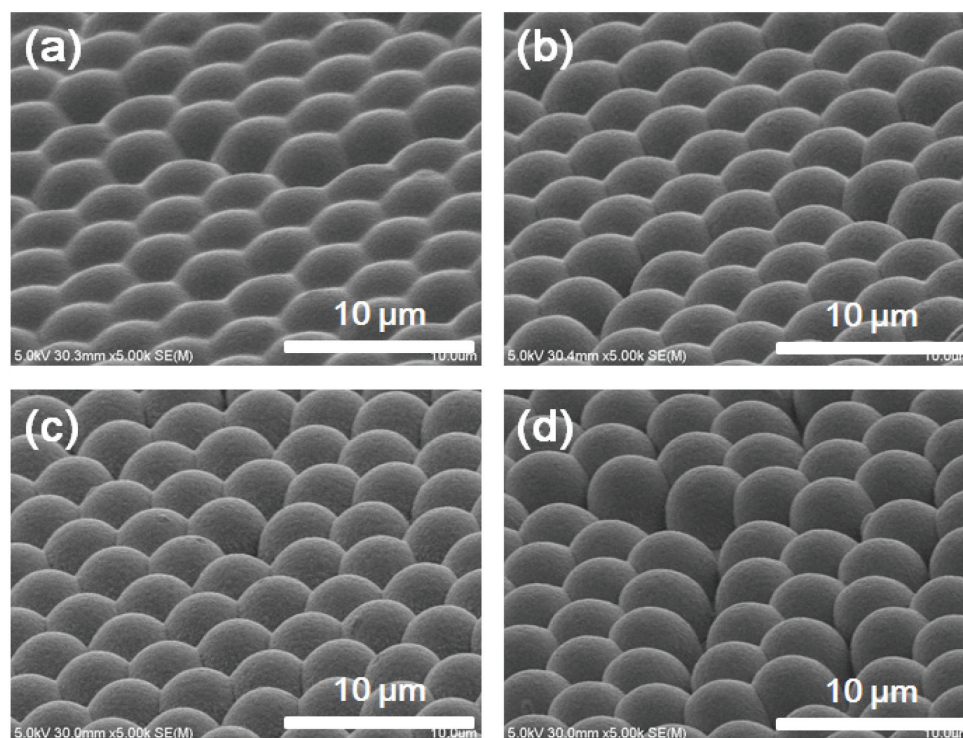


図 5.25 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した TCO 基板の表面 SEM 画像比較；(a) 2000 [rpm]、(b) 4000 [rpm]、(c) 6000 [rpm]および(d) 8000 [rpm].すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 [nm]製膜している.

図 5.26 に作製した TCO 基板における断面 SEM 画像の比較を示す。図より断面形状からも下地におけるシリカ粒子および液体ガラスによる凹凸構造に起因した凹凸構造が形成されていることが分かる。また表面 SEM 画像からも確認されたように、液体ガラスの製膜時における回転速度の増加と共に凹凸構造がより急峻な凹凸構造へと変化していくことが分かる。加えて、シリカ粒子の上半球において、液体ガラスはシリカ粒子の形状に対し均一な膜厚を維持して製膜されるのではなく、シリカ粒子間の谷部へ多く製膜されることが分かる。また図 5.26 に示した試料においてもシリカ下半球部に空洞部が数カ所確認されたが、図 5.21 に比べ体積は減少した。このことより、IPA の塗布によりシリカ粒子の下半球部まで液体ガラスで満たし固化させることによって、クラックが生じなかったと考えられる。また図(a)、(b)および(c)において確認されるような、小さな隙間を含む粗なガラスが形成された部分が確認された。これはシリカ粒子の下半球部における体積に対し、液体ガラス固化後における体積が不足したためではないかと考えられる。液体ガラス固化後における体積がシリカ粒子の下半球部における体積に対し不足していた場合、シリカ粒子の下半球部にある液体ガラスは最も近くにあるシリカ粒子およびガラス基板へ収縮する形にて液体ガラス

の固化が進むと考えられる。結果、シリカ粒子の下半球部およびガラス基板間における中心点において液体ガラスが不足し、液体ガラスが無理に広げられた状態にて形成されたためではないかと考えられる。

次に作製した TCO 基板の凹凸サイズについて評価するべく、AFM 測定を用いて表面形状について定量的に評価した。

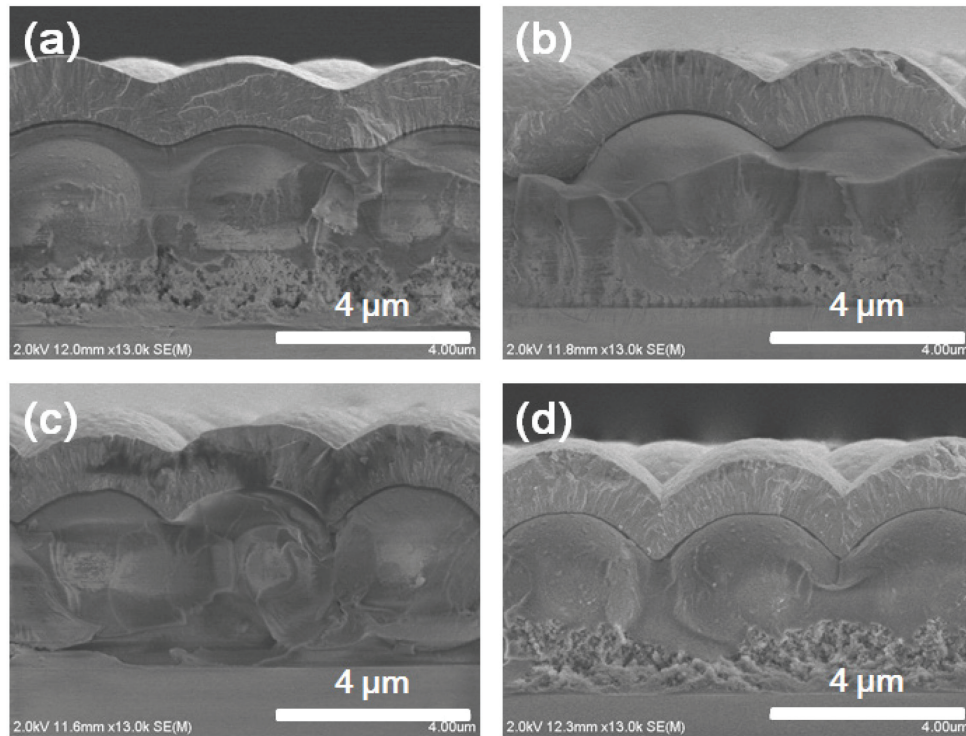


図 5.26 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した TCO 基板の断面 SEM 画像比較 ; (a) 2000 [rpm]、(b) 4000 [rpm]、(c) 6000 [rpm]および(d) 8000 [rpm].すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 [nm]製膜している。

図 5.27 に作製した TCO 基板の凹凸構造における高低差の測定結果を示す。図は縦軸を凹凸構造の高低差および横軸を液体ガラスの回転速度としている。また TCO 製膜前における凹凸構造の高低差およびシリカ粒子単体における凹凸構造の高低差も併せて示した。図より作製した TCO 基板は、400 から 700 [nm]程度の凹凸構造を有していることが分かる。また液体ガラスの製膜時における回転速度の増加に従い、凹凸構造の高低差も増加する傾向を示し、作製した TCO 基板は下地であるシリカ粒子および液体ガラスによる凹凸構造に起因した凹凸構造を有していると分かる。

また次に図 5.26 に示した断面 SEM 画像より、凹凸構造上に製膜されている AZO 膜のシリカ粒子半径方向の膜厚について導出した。

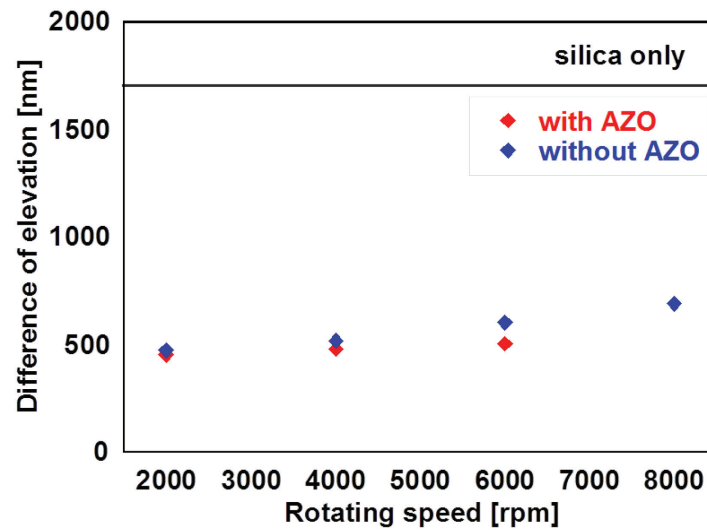


図 5.27 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した TCO 基板の凹凸構造における高低差の比較；すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 [nm]製膜している。

図 5.28 に作製した凹凸構造上に形成した AZO 膜の各膜厚の導出結果を示す。図は縦軸を膜厚および横軸を液体ガラスの製膜時における回転速度としている。また凹凸構造上へと製膜した AZO 膜と同条件にて平坦なガラス基板上へ製膜した AZO 膜単体の膜厚についても併せて示した。以下、flat-AZO 膜と略記する。図より液体ガラスの製膜時における回転速度の増加に伴い AZO 膜の膜厚が減少して行くことが分かる。これは凹凸構造を形成したことにより表面積が増加したため、膜厚が減少したと考えられる。

次に作製した TCO 基板が有する凹凸構造による光学的特性について評価した。

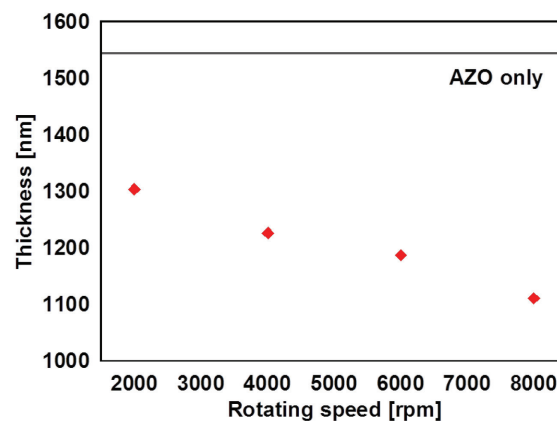


図 5.28 断面 SEM 画像より導出した表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変えた作製した TCO 基板における AZO 膜の膜厚；すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 [nm]製膜している。

5.5.2 光学的特性の評価

図 5.29 に作製した TCO 基板の光学的特性の評価結果について示す。図はそれぞれ縦軸を透過率、ヘイズ率および反射率、横軸を波長としている。また参考として、平坦なガラス基板上へ AZO 膜のみを製膜した場合における透過率およびヘイズ率スペクトルも併せて示した。加えて、図(a)の全透過率スペクトルについては接触液を用いて測定している。

図(a)より作製した TCO 基板は可視光領域から 1100 [nm]程度の波長領域において 80 [%]程度の高い全透過率スペクトルを有していることが分かる。また図(b)より可視光領域において、作製した試料は flat-AZO 膜に比べ約 5 [%]全透過率が低い傾向を示した。この要因としては、3つの理由が考えられる。1つ目に、接触液を用いた全透過率測定を行っているが、凹凸構造による基板端から射出される光を完全には測定できないためではないと考える。また2つ目に、断面 SEM 画像から分かるように疎なガラス層形成され反射が発生したのではないかと考える。3つ目に、液体ガラスを用いたガラス層がガラス基板に比べ、屈折率の低い膜として形成されおり、AZO および液体ガラス層界面における屈折率差による反射が増加したためではないかと考えられる。

そこで図(e)の反射率スペクトルに注目してみる。図(e)の可視光領域において、液体ガラスの製膜時における回転速度を 2000、4000 および 6000 [rpm]として作製した試料は、flat-AZO 膜における干渉縞の中心を flat-AZO 膜の反射率スペクトルと考えた場合と比べ、約 3 [%]反射率が高いことが分かる。この結果より、凹凸構造による基板端からの光の射出は試料による吸収とみなされるため、作製した試料および flat-AZO 膜における全透過率の差である 5 [%]から反射率の差である 3 [%]を引いた、2 [%]程度が凹凸構造による基板端からの光の射出であると考えられる。加えて、この残りの 3 [%]の反射が疎および空洞部として形成されたガラスによる反射と屈折率の低い膜として形成され液体ガラス層および AZO 膜界面における屈折率差による反射ではないかと考えられる。

次に図 5.29(b)の可視光領域において、作製した TCO 基板は液体ガラスの製膜時における回転速度の増加と共に全透過率スペクトルが減少する傾向を示した。加えて図(e)では、可視光領域において、液体ガラスの製膜時における回転速度を 2000 [rpm]として作製した TCO 基板が最も反射率が低く、4000 および 6000 [rpm]にて作製した TCO 基板は同程度の反射率であり、また 8000 [rpm]にて作製した TCO 基板が他の試料に比べ、約 5 [%]程度高い結果を示した。以上の結果を用いて、2000、4000 および 6000 [rpm]にて作製した試料の反射率を同程度とすると、反射率スペクトルが高く測定された 8000 [rpm]にて作製した試料は、液体ガラスの膜厚がシリカ下半球部の体積に対し不足しており、液体ガラスが疎に形成された部分および空洞部が多く形成されたのではないかと推測される。

次に図(c)および(d)より、作製した TCO 基板は可視光領域から 1100 [nm]程度の波長領域において、約 80 [%]以上の高いヘイズ率スペクトルを有していることが分かる。また液体ガラスの製膜時における回転速度の増加に伴い、散乱性のピークが長波長側へとシフトしていくことが確認された。これは凹凸サイズが増加したためと考えられる。加えて図(f)より、

昨年度作製した粒径 2.0 μm シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板に比べ、900 nm では 77 [%] から約 90 [%]、1200 nm においては 50 [%] 程度から約 80 [%] 以上と近赤外領域の広い波長域において光散乱性の大幅な向上を確認した。

次に作製した TCO 基板の電気的特性について評価した。

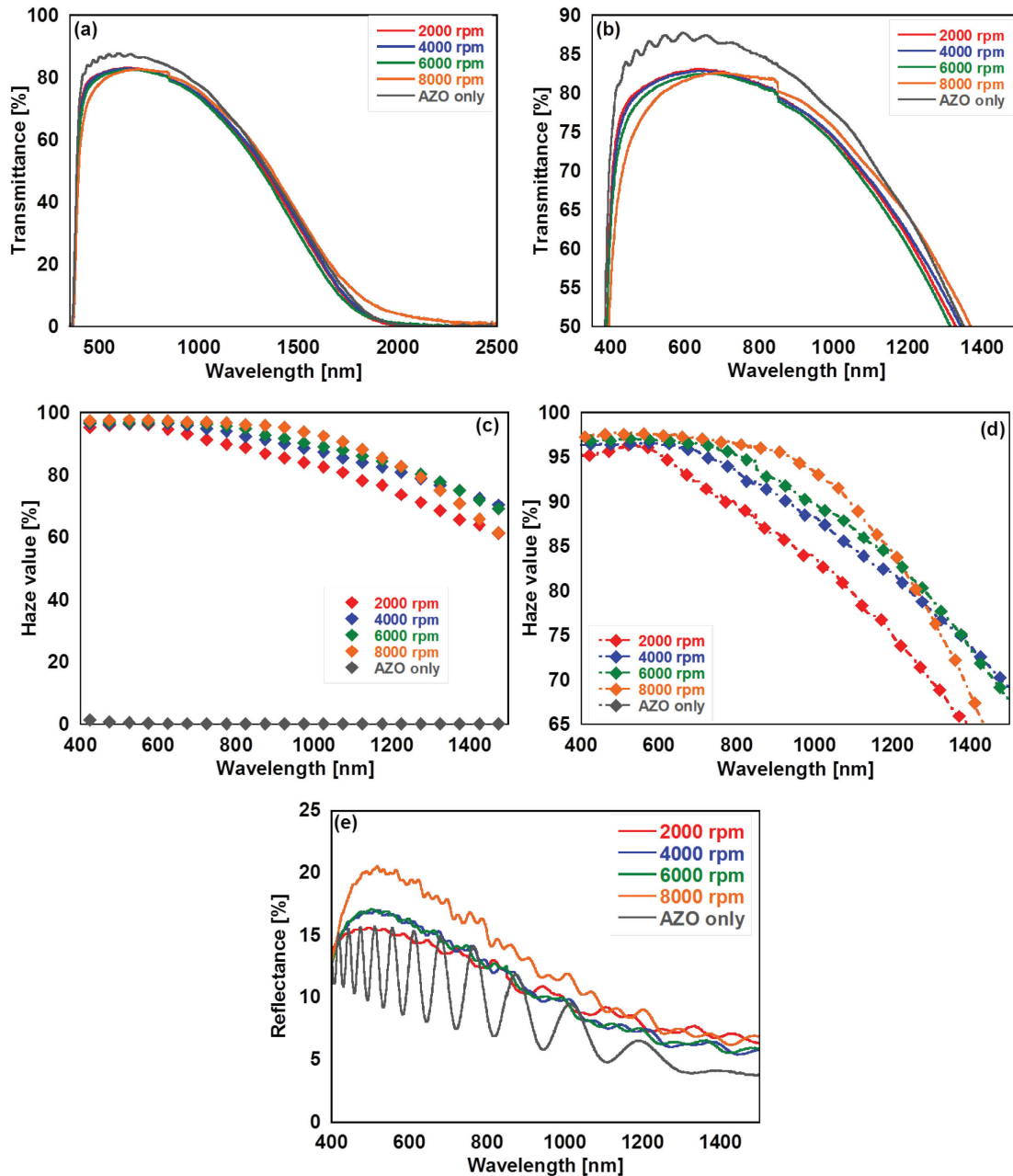
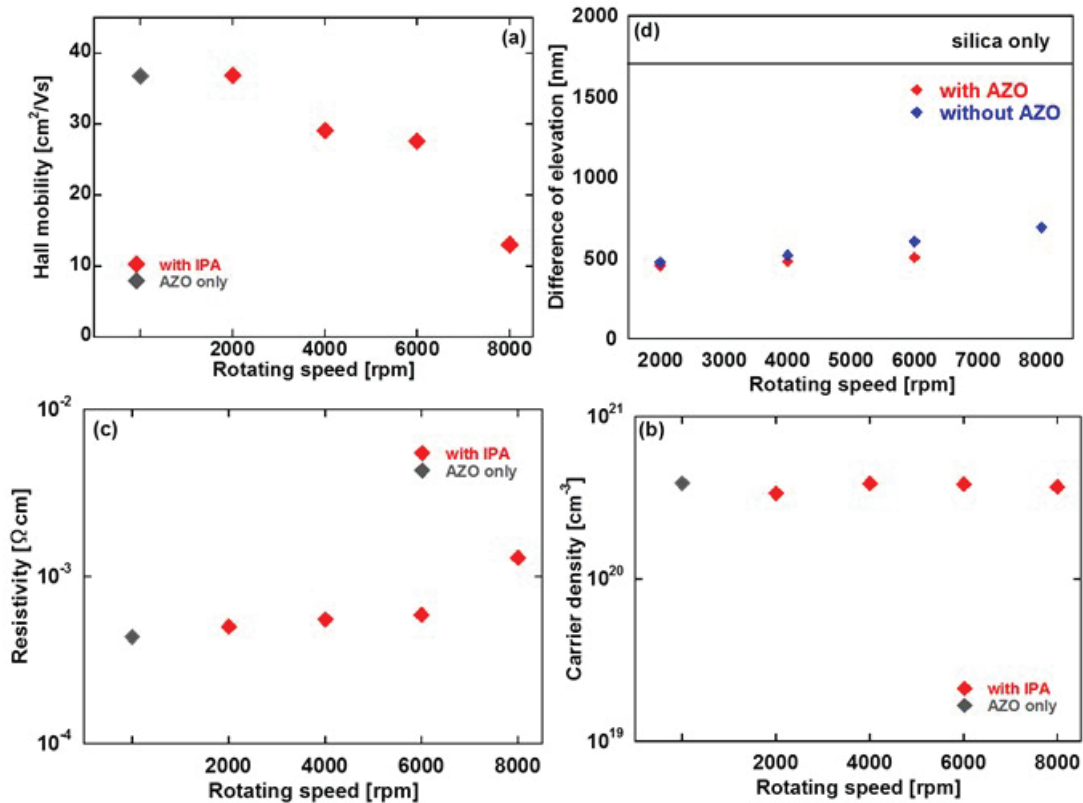


図 5.29 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した TCO 基板における光学的特性の比較；(a) 接触液を用いた透過率スペクトルおよび(b)(a)の拡大図、(c)ヘイズ率スペクトルおよび(d)(c)の拡大図、(e) 反射率スペクトル。すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 nm

5.5.3 電気的特性の評価

図 5.30 に作製した TCO 基板における電気的特性の比較を示す。また参考として、flat-AZO 膜における電気的特性も併せて示した。ここで電気的特性の導出には断面 SEM 画像より導出した膜厚を用いている。図はそれぞれ縦軸をホール移動度、キャリア密度および抵抗率、横軸を液体ガラスの製膜時における回転速度としている。また参考として図(d)に図 5.27 に示した凹凸構造における高低差の結果を再び示した。



図(a)より液体ガラスの製膜時における回転速度の増加と共に、ホール移動度の値が減少する傾向を示した。これは図(b)から分かるように凹凸構造における高低差が増加し、より急峻な凹凸構造が形成されたことにより、AZO 膜内に多く欠陥を生じたためと考えられる。次に図(b)に示したキャリア密度には大きな変化は確認されなかった。このことより凹凸構造がスパッタリングそのものには影響を与えていないことが分かる。次に図(c)より液体ガラスの製膜時における回転速度の増加と共に、抵抗率が増加する傾向が見られた。この傾向は図(d)の傾向と良い一致を示しており、凹凸構造のサイズにより AZO 膜内の欠陥量が変化したと考えられる。

図 5.30 表面充填率が高いシリカ粒子上に液体ガラスの製膜時における回転速度を変え作製した TCO 基板における電気的特性の比較; (a) ホール移動度、(b) キャリア密度、(c) 抵抗率 (b)図 6.38 に示した凹凸構造における高低差.すべてのシリカ粒子は表面充填率が 76.1 [%]、また AZO 膜は 1500 [nm]製膜している。

5.6 新規透明導電基板構造による光散乱性高電気伝導透明導電基板の開発

これまでの結果より非常に高い光散乱性を有する透明導電基板の開発に成功した。しかし、凹凸構造上に TCO 膜を形成する以上、図 5.31 に示すように TCO は粒界が発生しやすい条件で成膜が行われることになってしまう。よってこの構造を維持したまま高い光散乱性と平板に成膜されたのと同等の電気特性を持つ TCO を形成することは非常に難しい。

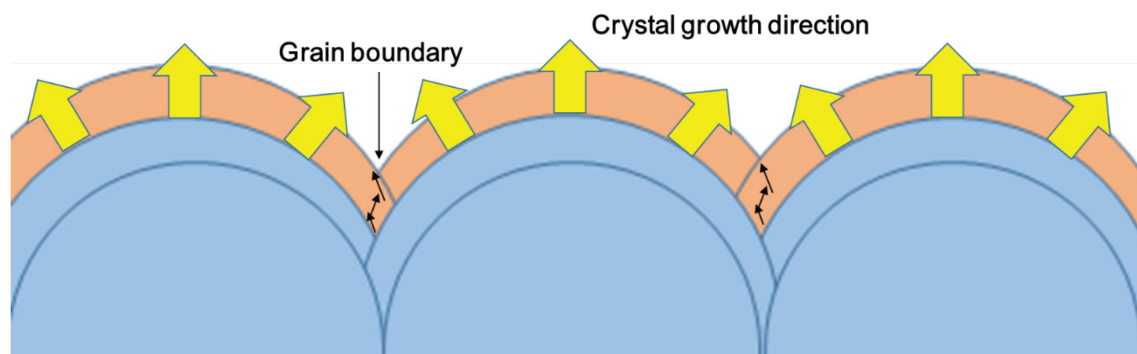


図 5.31 凹凸構造上に成膜される TCO の粒界発生モデル

そこで本節では、透明導電基板の構造を図 5.32 に示すように抜本的に変更し、これまでに作製した凹凸構造による高い光散乱性と高い電気特性を有する透明導電基板の開発を試みたので、その結果を記す。

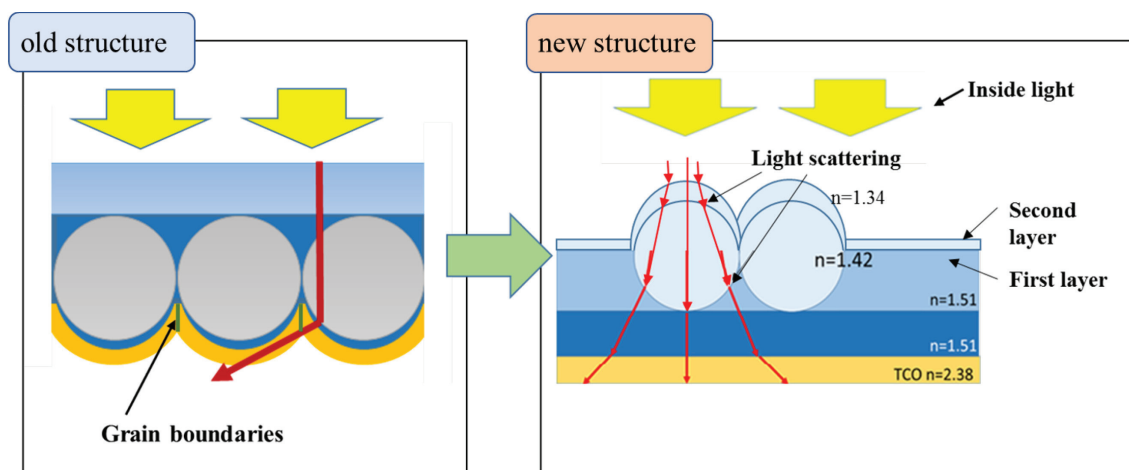


図 5.32 旧透明導電基板の構造(左)と新透明導電基板の構造(右)

5.6.1 液体ガラス塗布方法の変更

この節では液体ガラスの塗布方法の変更および改善した結果について述べる。

新しい構造の透明導電基板を作製するためには、シリカ粒子塗布基板の下半球部を屈折率が基板ガラスに近い液体ガラス層で埋めることが必要となる。そこで液体ガラスの希釈溶媒を脱水エタノールに変更し、焼成温度を変更することでより屈折率の高いガラス層の形成を試みた。図 5.32 に焼成温度を変えた場合における液体ガラス希釈溶媒を用いて作製した試料の屈折率の比較を示す。液体ガラスの希釈割合はそれぞれ 1:5 とし、スピンの回転速度は 8000 [rpm]とした。グラフは縦軸を屈折率、横軸を焼成温度としている。図より焼成温度 400 [°C]において、IPA を用いて作製した試料の屈折率は 1.42 となった一方、脱水エタノールを用いて作製した試料の屈折率は 1.50 とガラス基板の屈折率 1.51 に近い値を示した。

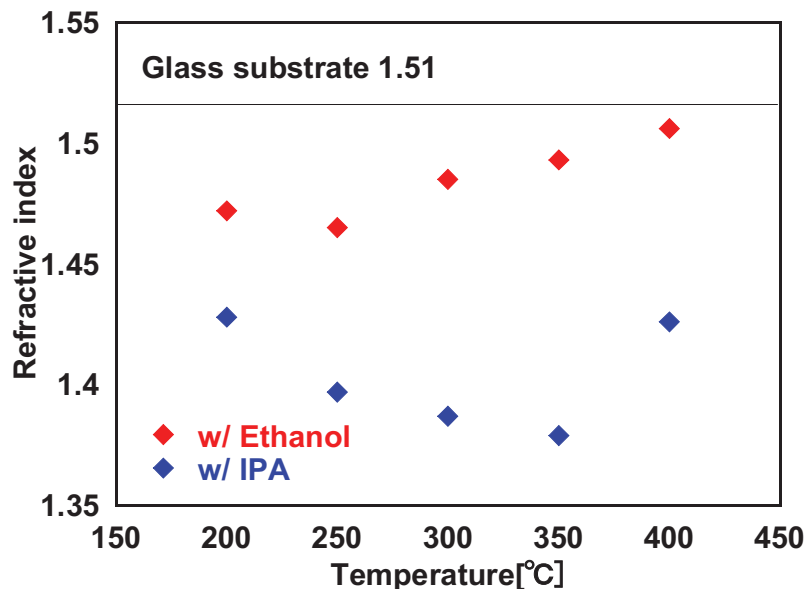


図 5.32 焼成温度を変えた場合における液体ガラス希釈溶媒を用いて作製した試料の屈折率；液体ガラスは脱水エタノールおよび IPA にて希釈した。希釈割合はそれぞれ 1:5 とした。またスピンの回転速度は 8000 [rpm]とした。

次に脱水エタノールを用いてシリカ粒子下半球部分を充填した試料と用いずに作製した試料の比較を行い光学特性の評価を行った。図 5.33 に作製手法変更前後の試料における光学特性を示す。縦軸をそれぞれ透過率およびヘイズ率、横軸を波長としている。また作製手法変更前におけるスピンの回転速度は 4000 [rpm]とした。

図 5.33(a)より作製手法変更前後において試料の全透過率スペクトルおよび散乱透過率スペクトルに違いが見られた。脱水エタノール使用した試料において、液体ガラスのみを使用した試料に比べ全透過率スペクトルが高い結果となっており、400 から 1500 [nm]の波長域

にて 85 [%]以上を示した。これは、脱水エタノールを使用した試料の方が屈折率の高い液体ガラス膜を形成できたためであると考えられる。光入射面側から試料を見た際、低い屈折率から高い屈折率へと徐々に変化していくことにより反射が抑えられ、透過率が上昇した。また図 5.33(b)より散乱透過率スペクトルにおいても脱水エタノールを用いた液体ガラス希釈溶媒を使用した試料が高い結果となっており、400 から 1400 [nm]の波長域にて 80 [%]以上を示した。

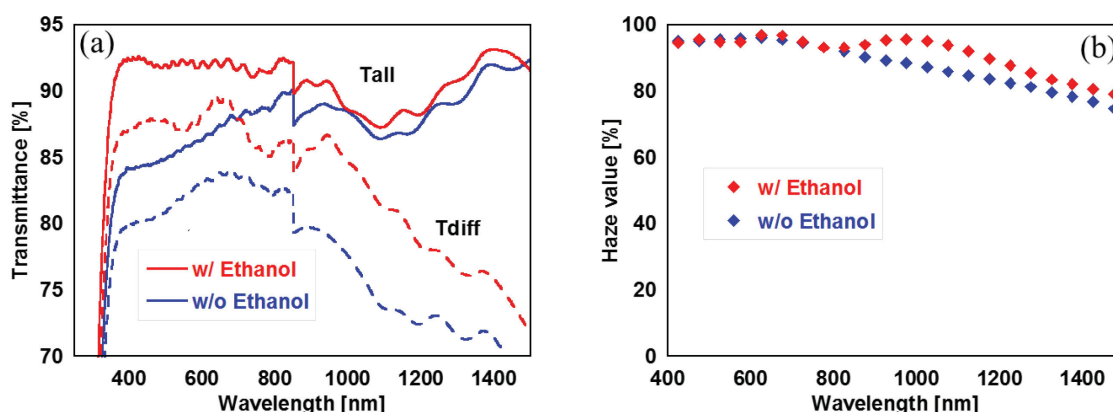


図 5.33 作製手法変更前後の試料における光学特性比較；(a)全透過率スペクトルおよび散乱透過率、(b)ヘイズ率スペクトル

5.6.2 液体ガラスを積層させた場合における凹凸構造の評価

次に図 5.32 における 2 層目の作製を行った。詳しくは第 6 章にて述べるが、液体ガラスをある条件で焼成することによって、屈折率の低いガラス薄膜を形成でき、それが反射率を低減させることがわかっている。以下に液体ガラスを積層させた場合における試料の作製手法について述べる。反射防止膜の作製条件は 6 章の研究にて見出した条件を使用した。

2 層目の液体ガラスは IPA および超純水にて希釈したものを使用した。また液体ガラス希釈溶媒の希釈割合は液体ガラス、IPA および超純水を 1:4:0.1 の割合で希釈した。脱水エタノールを用いて 1 層目のガラス層を形成した後、2 層目の回転速度を変えて塗布した。L 塗布後、300 [°C]に保った電気炉中において 1 時間の焼成処理を施すことにより液体ガラスを固化し反射防止膜の形成を試みた。

まず初めに、2 層目のスピンコーティングにおける回転速度を変えた場合における試料の光学特性の評価を行った。図 5.34 にその光学特性を示す。縦軸をそれぞれ全透過率および散乱透過率、横軸を波長としている。図 5.34(a)より作製した試料が 400 から 1500 [nm]の波長域において 85 [%]以上の高い全透過率を有していることが分かる。また 2 層目の回転速度を減少させることに伴い全透過率スペクトルが増加する傾向を示した。これは、2 層目の反射防止効果により反射が減少したためと考えられる。

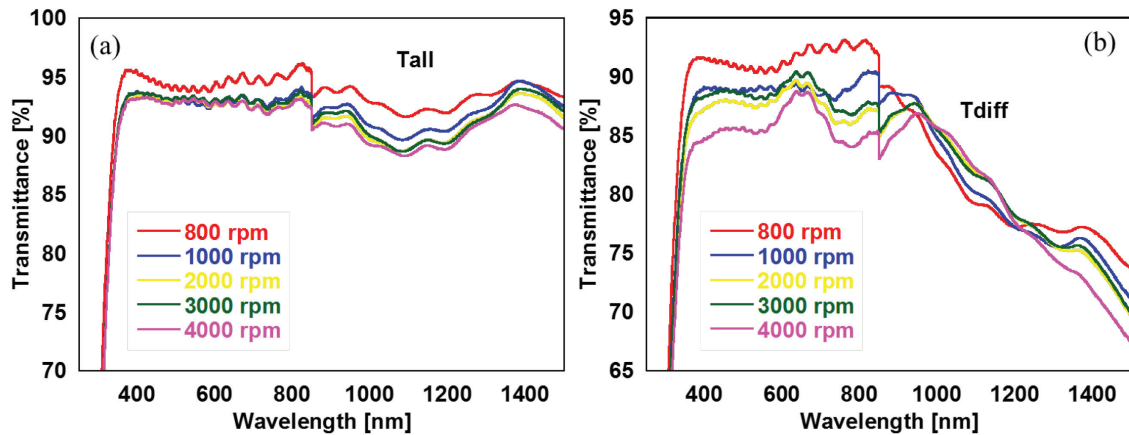


図 5.34 2 層目の回転速度を変えた場合における光学特性の比較 ; (a) 全透過率スペクトル、(b) 散乱透過率スペクトル、2 層目の回転速度はそれぞれ 800、1000、2000、3000、および 4000 [rpm]とした。

図 5.34(b)より作製した試料は、高い光散乱性を有しており、400 から 1000 [nm]の波長域において約 80 [%]以上の散乱透過率スペクトルを示した。また、回転速度の変化に伴い散乱透過率スペクトルにバラツキが出ており 4000 [rpm]においては大きく減少していることが分かる。この理由についてモデルを用いて考察した。

図 5.35 に 2 層目のスピコーティング回転速度を変えた場合における試料モデルを示す。図 5.35(a)より回転速度が早い場合、積層された液体ガラス層の膜厚は薄くなる。光は通常波長の半分以下の厚みを持つ薄膜に対してはほとんど感度を持たない。つまりこの際、短波長の入射光が大気 / 液体ガラス界面において屈折せず、液体ガラス / シリカ粒子界面のみで屈折したため、散乱透過率スペクトルは改善しなかったと考えられる。一方、図 5.35(b)より 2 層目のスピコーティングの回転速度が遅い場合、液体ガラスの膜厚は厚くなる。この際、短波長の入射光は大気 / 液体ガラス界面および液体ガラス / シリカ粒子界面それぞれにおいて屈折する。このため散乱透過率スペクトルは増加したと考えられる。

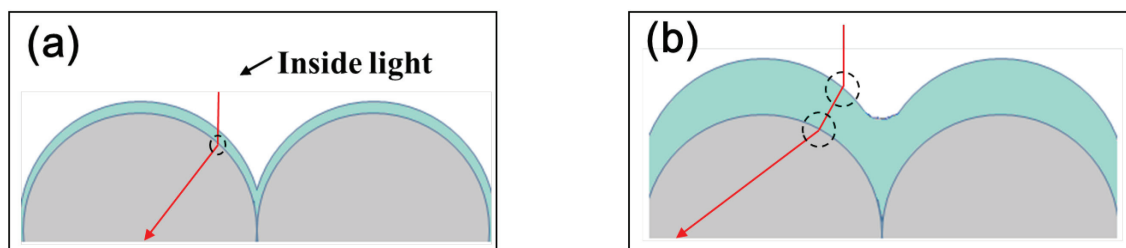


図 5.35 LG(ii)の回転速度を変えた場合における試料モデル ; (a) 回転速度が早い場合、(b) 回転速度が遅い場合

次に、2層目の形成を行うことにより光学特性の改善が行えたかどうかを確認する目的で、液体ガラスが1層および2層の場合における試料の光学特性の比較を行った。

図 5.36 に液体ガラスが1層および2層の場合における光学特性を示す。図は縦軸をそれぞれ透過率およびヘイズ率、横軸を波長としている。図 5.36(a)より作製した試料は高い全透過率スペクトルを有しており、400 から 1500 [nm]の波長域において 85 [%]以上を示した。また液体ガラス2層の試料において液体ガラス1層の試料に比べ波長 800 [nm]にて約 4 [%]高い全透過率スペクトルを確認した。これは液体ガラス2層目の反射防止効果によると考えられる。図 5.36(b)より作製した試料は高い散乱透過率スペクトルを有しており、400 から 1100 [nm]の波長域において 80 [%]以上を示した。また液体ガラス2層の試料において液体ガラス1層の試料に比べ波長 800 [nm]にて約 10 [%]高い散乱透過率スペクトルを確認した。この理由は液体ガラス2層目があることにより入射光が2回屈折散乱されたことによると考えられる。一方、約 1000 から 1200 [nm]の波長域において液体ガラス1層の試料に比べ液体ガラス2層の試料の散乱透過率スペクトルが低いことを確認した。この原因は液体ガラス2層目があることにより凹凸構造の高低差が小さくなったことだと考えられる。また図 5.36(c)より作製した試料は高いヘイズ率スペクトルを有しており、400 から 1300 [nm]の波長域において 80 [%]以上を示した。

次に、ヘイズ率の高いシリカ粒子および液体ガラスを用いた凹凸構造が形成可能となったため、さらに TCO 基板とするため AZO 膜を製膜した。

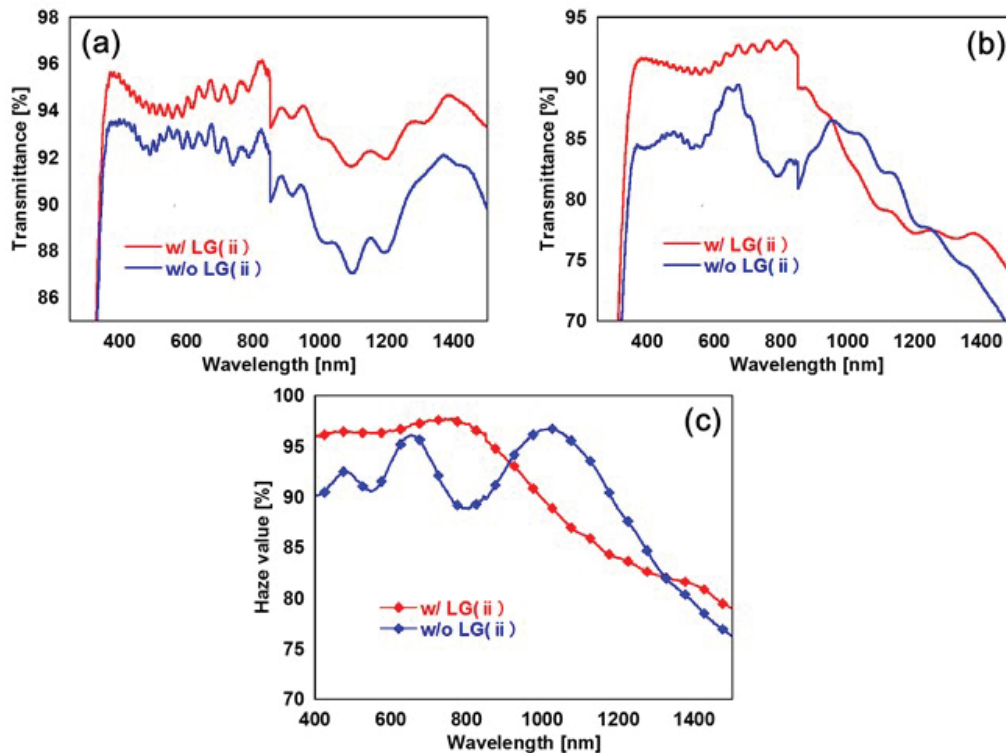


図 5.36 液体ガラスが1層および2層の場合における作製した試料の光学特性；(a) 全透過率スペクトル、(b)散乱透過率スペクトルおよび(c)ヘイズ率スペクトル

5.6.3 シリカ粒子および液体ガラスを用いた TCO 基板の作製および評価

以下では、液体ガラスを2層作製した試料の裏面側に AZO 膜を製膜し、TCO 基板とした試料の光学特性および電気特性について述べる。TCO 膜の製膜には、RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、AZO 膜を製膜することにより TCO 基板を作製した。なお AZO 膜の設計膜厚は 1500 [nm]とした。

5.6.3.1 光学特性の評価

図 5.37 に今年度作製した TCO 基板の光学特性の評価結果について示す。図はそれぞれ縦軸を透過率およびヘイズ率、横軸を波長としている。比較として、5.5 節までに示した作製条件にて形成した TCO 基板および平坦なガラス基板上へ AZO 膜のみを製膜した基板における透過率およびヘイズ率スペクトルも併せて示した。加えて、図 5.37(a), (b)の全透過率スペクトルについては接触液を用いて測定している。

図 5.37(a)より作製した TCO 基板は可視光領域から 1100 [nm]程度の波長領域において 80 [%]程度の高い全透過率スペクトルを有していることが分かる。

また図 5.37(b)より 400 から 800 [nm]の波長域において、作製した試料は AZO 単層膜に比べ約 4 [%]全透過率が高い傾向を示した。これは、液体ガラス2層目による反射防止効果によるものだと考えられる。次に図 5.37(c)および(d)より、作製した TCO 基板は 400 から 1000 [nm]の波長域において、約 85 [%]以上の高いヘイズ率スペクトルを有していることが分かる。また昨年度の作製条件で形成した TCO 基板に比べ、約 700 [nm]の波長域において約 2 [%]の光散乱性向上を確認した。一方、約 800 から 1200 [nm]の波長域において光散乱性の低下を確認した。

次に作製した TCO 基板の電気特性について評価した。

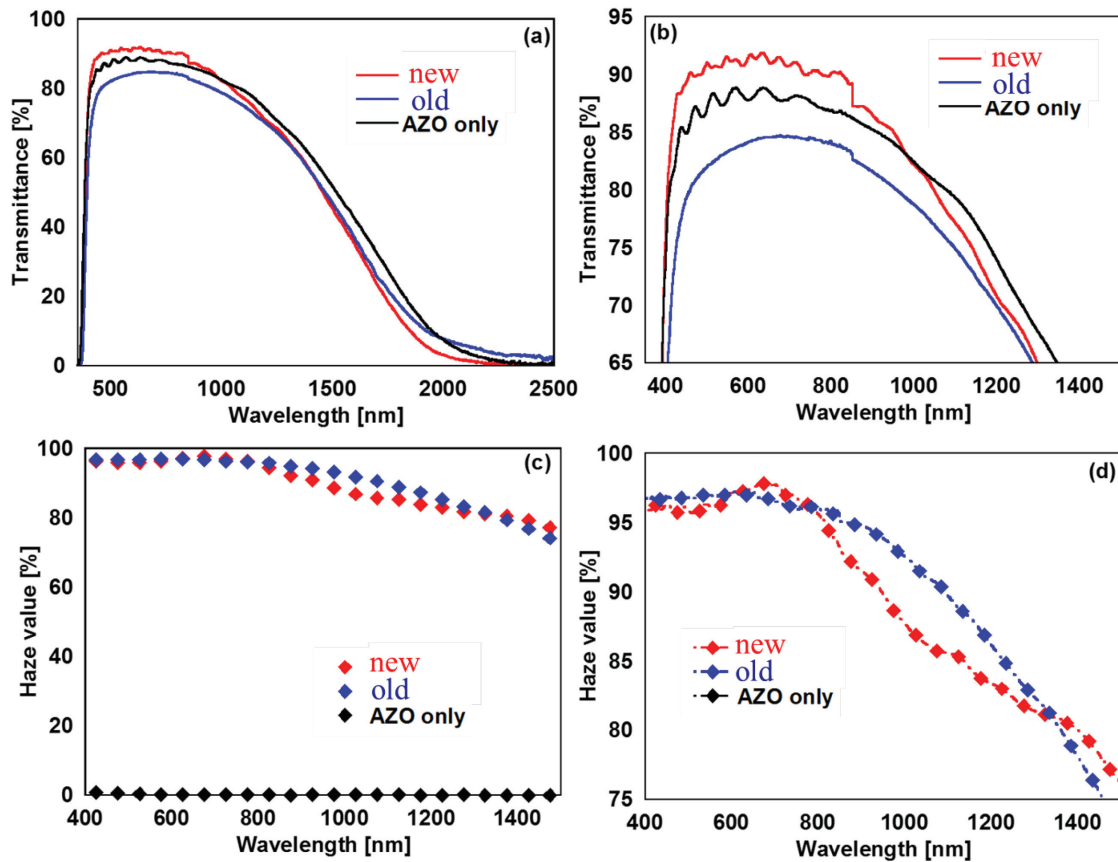


図 5.37 作製した TCO 基板の光学特性の比較 ; (a) 接触液を用いた透過率スペクトルおよび(b)(a)の拡大図、(c)ヘイズ率スペクトルおよび(d)(c)の拡大図参考として、5.5 節までの作製条件にて形成した TCO 基板および平坦なガラス基板上へ AZO 膜のみを製膜した基板も併せて示す。

5.6.3.2 電気特性の評価

図 5.38 に作製した TCO 基板における電気特性の比較を示す。また比較として、5.5 節までに作製した TCO 基板および平坦なガラス基板上へ AZO 膜のみを製膜した TCO 基板における電気的特性も併せて示した図はそれぞれ縦軸をホール移動度、キャリア密度および抵抗率、横軸をそれぞれの作製条件で形成した基板の種類としている。

図 5.38(a)(c)より作製した TCO 基板のホール移動度および抵抗率の値は 5.5 節までに作製した旧構造の TCO 基板に比べ約 $15 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ 上昇および約 $3.5 \times 10^{-4} \text{ [}\Omega\text{cm]}$ 低下した。この理由は、旧構造 TCO 基板において AZO 膜は凹凸構造の急峻な形状上に製膜されており、シリカ粒子間の谷部において TCO 膜の結晶成長方向が異なるため粒界が発生しやすいことから AZO 膜の膜質が低下していたためと考えられる。一方、作製した TCO 基板のホール移動度および抵抗率の値は AZO 膜のみを製膜した TCO 基板に比べ約 $3 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ 低下および約 $6.0 \times 10^{-5} \text{ [}\Omega\text{cm]}$ 上昇した。この原因は、AZO 膜製膜時に基板のヒーターに対する接触

面積の違いにより AZO 膜の膜質が低下したことだと考えられる。ヒーターと基板の接触面積の違いを微視的に表したモデルを図 5.39 に示す。図よりシリカ粒子および液体ガラスを用いて作製した基板において、ヒーターに対して隙間ができています。この隙間により通常の平面接触と比較して基板に熱が伝えられず AZO 膜の膜質が低下したと考えられる。

図 5.38(b)より今年度作製した TCO 基板のキャリア濃度はその他の作製した基板に比べ、ほぼ変化が見られなかった。

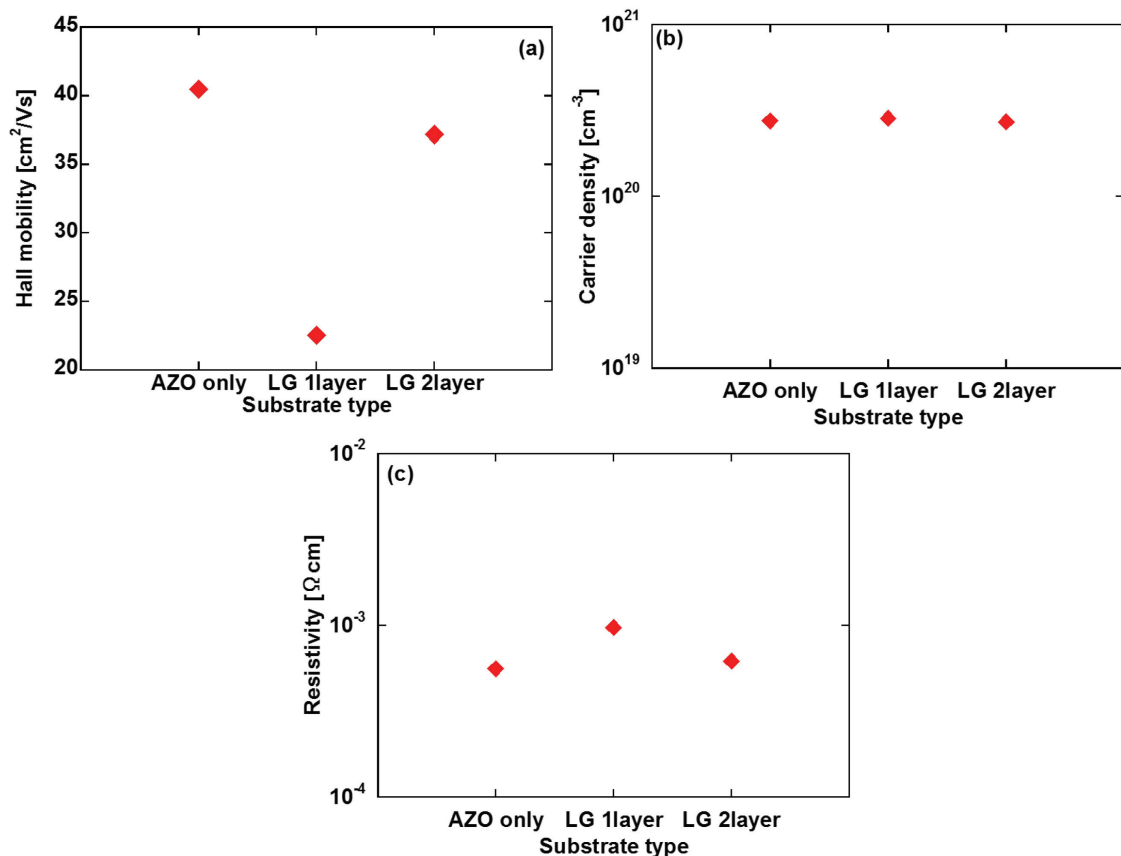


図 5.38 作製した TCO 基板における電気特性；(a)ホール移動度、(b)キャリア濃度および(c)抵抗率.参考として、昨年度の作製条件にて形成した TCO 基板および平坦なガラス基板上へ AZO 膜のみを製膜した TCO 基板における電气的特性も併せて示す.

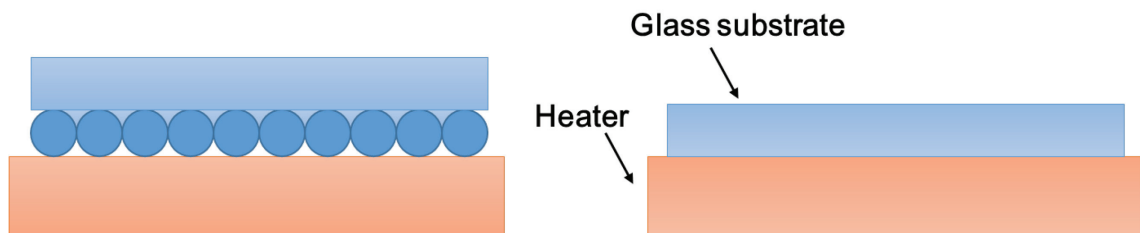


図 5.39 AZO 膜製膜時におけるヒーターに対する基板の接触面積の違い；(左)シリカ粒子および液体ガラスを用いて作製した基板および(右)ガラス基板

5.6.4 薄膜 a-Si:H 太陽電池を用いた新規透明導電基板の効果検証

本項では、5.6.3 節にて評価を行った TCO 基板上へ a-Si:H 太陽電池を形成した場合における太陽電池の発電特性について述べる。本来であれば目的とする微結晶 Si 太陽電池を形成し検証すべきところだが、本研究室には透明導電基板の特性評価にたえる性能を持つ微結晶 Si 太陽電池を作製する能力がないため、a-Si:H の発電層である i 層の膜厚を小さくすることで、擬似的に光吸収を阻害し、透明導電基板の効果を検証した。a-Si:H 太陽電池は、TCO/p-a-SiC:H/buffer/i-a-Si:H/n- μ c-Si:H/ITO/Ag のスーパーストレート型 pin 構造である。なお、太陽電池における i 層の膜厚を 320 [nm] として形成した。比較として、AZO 単層膜をガラス基板上へ製膜した基板を電極基板として用いた太陽電池を併せて形成し、発電特性を評価した。

図 5.40 にシリカ粒子および液体ガラスを用いて作製した TCO 基板および AZO 単層膜基板上に形成した a-Si:H 太陽電池の J - V 特性の比較を示す。太陽電池の J - V 特性より、TLG 基板を電極基板として用いた太陽電池において変換効率 7.96. [%] を得た。変換効率の向上により、シリカ粒子および LG 層によって形成した TCO 基板上の凹凸構造が太陽電池の変換効率向上に有効であることを示した。また、発電特性を比較した場合において、凹凸構造を形成したことにより J_{sc} の値に約 0.9 [mA/cm²] の増加を確認した。この理由は、TLG 基板表面に形成された凹凸構造により、太陽電池内部における光閉じ込め効果が向上したためだと考えられる。一方、 V_{oc} の値において変化が見られなかった。また FF の値は約 0.02 増加することを確認した。 J - V 特性における電流密度の向上を確認したことより、TLG 基板を電極として用いた太陽電池において、入射光の吸収量改善を示した。

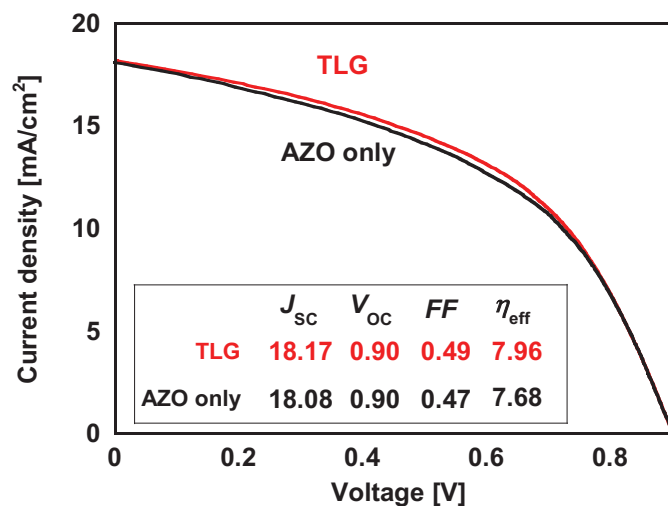


図 5.40 TLG 基板上に形成した a-Si:H 太陽電池の J - V 特性；太陽電池における i 層の膜厚を 320 [nm] とし、比較として AZO 単層膜上に形成した太陽電池における J - V 特性を併せて示した。また、各電極基板上に形成した太陽電池の発電特性の値を図中に表記した。

5.7 まとめ

本章では、薄膜 Si 太陽電池における近赤外領域における光吸収損失の低減を目的として、ガラス基板表面における光散乱凹凸構造の形成および、透明導電基板の作製について議論を行った。ガラス基板表面における凹凸構造の形成には球状シリカ粒子と液体ガラス溶媒を用いた。形成した凹凸構造付き基板の表または裏にマグネトロンスパッタリング法を用いて AZO 膜の形成を行い、高い光散乱性と高い電気特性を併せ持つ透明導電基板の作製を試みた。

凹凸構造の密度を最大化しつつ凹凸サイズを 2.0 [μm] とするために、使用する粒子の大きさを 4.0 [μm] 変更した。その後シリカ粒子分散溶媒の塗布条件をモデリングし最適化することで基板中央と基板端において同等かつ非常に高い充填率を持つシリカ粒子塗布基板を作製した。さらに、高充填率基板に頻発したクラック発生の原因を調査し、その対策を発見し、クラックの発生を抑制した。同時に塗布したシリカ粒子の固定に用いる液体ガラス層の高さを調整することで、400 から 1100 [nm] の波長域にて 80 [%] 以上と高いヘイズ率スペクトルを有する凹凸構造を実現可能であることを示した。

ここまでの研究で凹凸構造上に形成された TCO が平面に形成された TCO に比べ特性が悪化することがわかったため、凹凸構造を光入射側にもち TCO を基板裏面の平面に形成する新構造の検証を行った。新構造に必要な液体ガラスを用いた高屈折率ガラス層の形成を脱水エタノールを用いることで達成した。その結果透過率が改善した。形成した凹凸構造上にさらにもう 1 層屈折率の低いガラス層を反射防止膜として形成することで、ガラス層 1 層のみの試料に比べ、波長 800 [nm] にて約 4 [%] 高い全透過率を得た。この基板の裏面、平面側にマグネトロンスパッタリング装置を用いて AZO 膜を製膜することにより光入射面側に凹凸構造を有した TCO 基板を作製した。光学特性の評価より、400 から 1000 [nm] の波長域において、85 [%] 以上の高いヘイズ率スペクトルを有する凹凸構造を形成可能とした。さらに新構造における透明導電基板の電気特性を評価した。凹凸構造上に TCO を形成する構造の基板に比べ TCO 膜内の粒界が低減されホール移動度の値を約 15 [cm^2/Vs] 向上させることに成功した。作製した TCO 基板上へ a-Si:H 太陽電池を形成し、発電特性を評価した。AZO 単層膜をガラス基板上へ製膜した基板を電極基板として用いた太陽電池を併せて形成し、発電特性を比較した。その結果、太陽電池の J_{sc} の値を最大で約 0.5 [%] 向上させることを確認した。

以上の結果より、シリカ粒子を高い充填率で塗布し、屈折率を調整したガラス層を形成する新しい構造の透明導電基板において、高い透過率および高い光散乱性と高い電気特性を有する透明導電基板が作製され、本研究で作製した透明導電基板が薄膜 Si 太陽電池の光吸収損失の低減に有効であり、その発電特性の向上によって発電コストの低減に有効であることを示した。

参考文献

1. A. Hongsingthong, I. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 171-174 (2011).
2. W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L441-L443 (1991).
3. W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L283-L285 (1994).
4. S. Nicolay, M. Benkhaira, L. Ding, J. Escarre, G. Bugnon, F. Meillaud, C. Ballif, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **105**, 46-52 (2012).
5. T. Nakada, Y. Ohkubo, A. Kunioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3344-3348 (1991).
6. A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Appl. Phys. Express.*, **3**, 051102 (2010).
7. O. Kluth, B. Reck, L. Houden, S. Wieder, G. Schope, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H. Schock, *Thin Solid Films*, **351**, 247-253 (1999).
8. W. Lu, K. Huang, P. Huang, M. Houn, *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, 52-56 (2012).
9. H. Zu, J. Hupkes, E. Bunte, J. Owen, S. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 964-968 (2011).
10. B. Janthong, Y. Moriya, A. Hongsingthong, P. Sichanugrist, M. Konagai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**, 209-213 (2013).

第6章 液体ガラスを用いた太陽電池モジュールへの反射防止膜形成

はじめに

太陽電池は光のエネルギーを電気エネルギーに変換する半導体素子であり、半導体に入射する光の量は多ければ多いほどよい。太陽電池にはスーパーストレート型やサブストレート型等の構造があるが、そのどちらにも共通するのが、光は空気の側から入射し、まずガラスに到達するという点である。詳細は後述するが、空気とガラスには屈折率の違いがあり、その屈折率の差が大きいほどガラスと空気における光の反射は大きくなる。この反射は、半導体に到達する光の量をそのまま減少させるため、太陽電池の変換効率を低下させる要因となる。よって、なんらかの方法によってこの反射を低減することは太陽電池の変換効率の向上に有効である。通常ガラスと大気界面における反射率の低減する目的として、フッ化マグネシウム MgF_2 が用いられている。厳密に膜厚が制御された MgF_2 膜を反射防止膜としてガラス表面に形成することにより、大気とガラスの界面における光の反射損失の値を約 4.2 [%] から 1.4 [%] にまで低減することが可能となる^[1]。 MgF_2 が反射防止膜として一般的に用いられる理由は、第一に密な物質としては可視光域近傍において最も低い屈折率を有すること、第二に平滑な膜が形成可能で膜厚の厳密な制御が可能であること、第三に密着性の高い薄膜が形成可能であることが挙げられる^{[2][3]}。しかし万能に思える MgF_2 にもいくつかの欠点が存在する。第一に MgF_2 の形成にはスパッタリング等の真空条件において行われることから、大面積モジュールへの応用および低コスト化が困難である点である。 MgF_2 は確かに太陽電池モジュール表面での光反射損失を低減させるが、その反射低減による発電量の増加によって得られる電力が、反射防止膜の形成に要する費用を超えない場合、経済的な観点から見た場合に MgF_2 反射防止膜は価値を失ってしまう。実際にスパッタリング法を用いた MgF_2 反射防止膜はこのような理由から、市販の太陽電池モジュールには形成されていないのが一般的である。第二に MgF_2 は潮解性を有することである。宇宙用や卓上電卓用等特殊なケースを除けば、基本的に太陽電池は屋外において使用される。太陽光発電所の近年の一般的な事業計画では FIT 制度の固定価額買い取り期間である 10 年や 20 年が予定され、反射防止膜にも同様の耐久性が要求される。しかし、 MgF_2 膜は僅かではあるが水への溶解性を示すことが知られており (87 mg/L, 18°C, CAS-7783-40-6)、 MgF_2 膜を太陽電池用ガラス基板の反射防止膜として長期間雨などの水分にさらされた場合、膜中成分の溶解が発生し、最終的に十分な反射防止効果が得られなくなることが予想される。反射防止膜はその性質上、膜厚は極めて重要な要素の 1 つであり、反射防止膜の膜厚が数%減少するだけでも、反射防止効果には無視できない影響がある。よって、太陽電池の反射防止膜には長期間の屋外暴露に耐えることのできる新たな材料開発が求められている。

SiO_2 は MgF_2 と並ぶ低屈折材料として知られている。また、 SiO_2 は水に対してほぼ完全な非溶解性を示すため、反射防止膜として用いた場合において屋外暴露に対する高い耐久性が期待できる。しかしながら、 SiO_2 はガラスの主な構成成分であり、材料として屈折率の値に大きな差がないことから、 SiO_2 層をガラス基板上に形成した場合には高い反射防止効果を得ることができない。そのため、 SiO_2 層の屈折率を低下させる工夫が必要となる。本章では、液体ガラスを用いた低屈折率ガラス薄膜を安定的に作成する方法を探索し、実際に太陽電池モジュールのカバーガラス上に形成することで、反射防止膜としての応用を目指し効果を検証した。

6.1 反射防止構造

6.1.1 物質間における光の反射

固体や液体等の高密度物質中において、通過する際に光はその物質を構成する原子によって散乱の影響を受ける。反射とは、物質を構成する原子に光が入射した際、前方へと散乱された光だけでなく、後方へと散乱された光も強め合う現象を指す。通常、同一の物質を構成する原子によって散乱の影響を受けた光は他の原子によって散乱された光と干渉し合い、前方へと散乱された光以外がすべて打ち消される。その結果、均一かつ高密度な物質内部において光は高い直進性を示す。一方、物質 A 内において異なる物質で形成された一定以上の厚みを持った平面 B が存在した場合、光は平面 B 表面を構成する原子により物質 A の原子のものと異なる種類の散乱の影響を受ける。その結果、平面 B 後方においては散乱はの打ち消しが生じず散乱波の強め合いが発生し、入射光の進行方向を反射面法線にて折り返した方向に向けた光が反射される。また、それ以外の後方散乱光は対称成分を持つため互いに打ち消し合い反射の影響を受けない。反射光は平面 B を構成するすべての原子に散乱光が足しあわされた結果として考えられるが、物質におけるある程度以上の奥の原子によって散乱された光は、上述した物質中における後方散乱光の打ち消し合いが生じるために反射には寄与しない。その結果、実際の反射では、物質表面から入射した光における波長の 1/2 程度までの深さを構成する原子によって散乱された光の波が反射光を形成する^[4]。

物質界面において反射した光の強度は、光の電場の影響を受けた際に物質構成原子において生じる分極の大きさによって決定され、分極の度合いが大きいほど光の散乱度合いも大きい。構成原子の分極の大きさは物質の屈折率にも影響を与えるため、屈折率の大きな物質ほどその界面における光の反射強度は大きい。また、物質間においては、屈折率の差が海面における光の反射に対して大きく影響する。物質内部における光の干渉を考えない場合における、物質界面に対して垂直に入射した光の反射率 R の式を以下に示す。

$$R = \frac{(n_A - n_B)^2 + (k_A - k_B)^2}{(n_A + n_B)^2 + (k_A + k_B)^2} \quad (6-1)$$

ここで、 n は物質 AB の屈折率、 k は消衰係数を示す。この式より、特に透明な物質 ($k=0$) においては、物質間界面における屈折率の差が大きいほど光の反射率が大きくなることわかる。なお、可視光領域において透明なガラスおよび空気の屈折率はそれぞれ約 1.5 および 1.0 であり、その界面における反射率の値は約 4% となる。

6.1.2 反射防止膜

物質間における反射損失は、屈折率を制御した波長程度の膜厚を有する透明な膜を界面に形成することによって低減可能である。この反射損失の低減を目的として屈折率が制御された膜のことを反射防止 (Anti-Reflection: AR) 膜と呼ぶ。AR 膜は液晶ディスプレイやカ

メラのレンズ、眼鏡などの光学素子表面に広く用いられており、光の干渉を利用することによって光学素子界面における反射率の低減を図っている。以下で、AR 膜による物質界面における反射率低減の原理について述べる。

異なる屈折率を有する物質同士の界面において、同じく屈折率の異なる波長程度の膜厚を有する薄膜が形成されている場合、薄膜中における光の干渉の影響が存在するため、反射率の導出に (6-1) 式を用いることができない。そのため、反射防止膜における反射率の計算では、薄膜における光の干渉を考慮する必要がある。図 6.1 はある物質 0,2 界面において膜厚 d の薄膜 1 が形成されている場合における、多重干渉を考慮した光学モデルを示す。ここで、 E_0 は薄膜に入射する前の光の振幅を、 $t_{k-k'}$ および $r_{k-k'}$ はある $k-k'$ 界面における振幅透過係数および振幅反射係数を、 n_k は各物質の屈折率をそれぞれ示す。また、 β は薄膜 1 内において光が d だけ移動した場合における位相の変化量を示しており、以下の式を用いて表される。

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_k d \cos \theta_k \quad (6-2)$$

光学モデルより、薄膜 1 を介した全振幅透過係数 t_{012} および全振幅反射係数 r_{012} の値が、

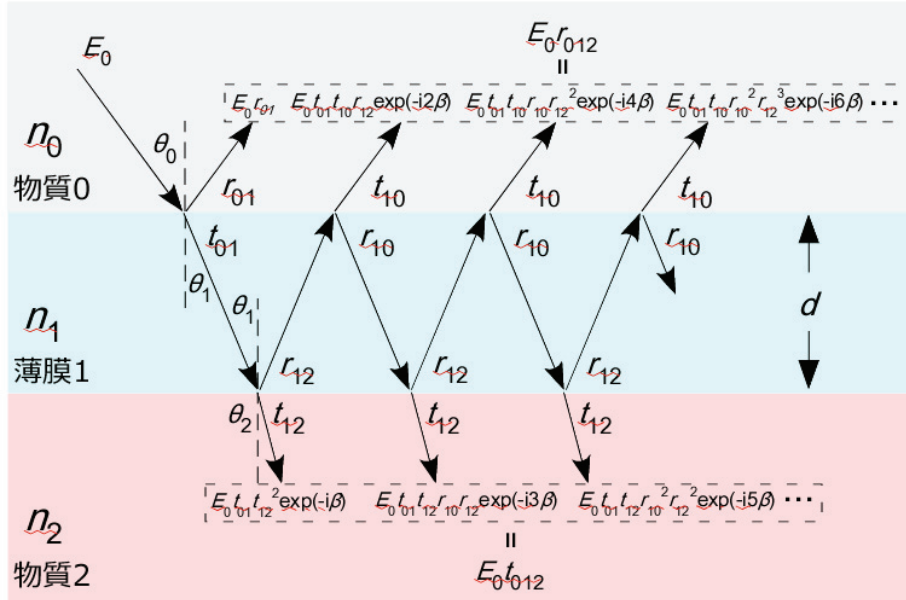


図 6.1 光の多重干渉を考慮した積層膜における光学モデル

それぞれすべての透過光束および反射光束の足し合わせにより求められ、式を整理すると以下のようになる。

$$t_{012} = t_{01}t_{12} \sum_{k=1}^{\infty} r_{10}^{k-1} r_{12}^{k-1} \exp\{-i(2k-1)\beta\} \quad (6-3)$$

$$r_{012} = r_0 + t_{01}t_{10}r_{12} \sum_{k=1}^{\infty} r_{10}^{k-1} r_{12}^k \exp(-i2k\beta) \quad (6-4)$$

また、 $x < 1$ のとき無限級数 $(1+x+x^2+x^3+\dots)$ が $1/(1-x)$ に収束することを利用し、(6-3) 式および (6-4) 式を書き換えるとそれぞれ以下の式となる。

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}\exp(-i\beta)}{1 - r_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (6-5)$$

$$r_{012} = r_0 + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 - r_{10}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (6-6)$$

ここで、ストークスの関係式 $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$ および $r_{01} = -r_{10}$ を用いると、

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}\exp(-i\beta)}{1 + r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (6-7)$$

$$r_{012} = \frac{r_{01} - r_{12}\exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12}\exp(-i2\beta)} \quad (6-8)$$

となり、振幅透過係数 t_{012} および振幅反射係数 r_{012} が求められる。特に、入射角が $\theta = 0$ [°] の場合、p 偏光と s 偏光 における振幅反射係数は等しくなることから、薄膜 1 における反射率 R は次のように表される。

$$R = |r_{012}|^2 = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\beta}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12}\cos 2\beta} \quad (6-9)$$

AR 膜ではこの (6-9) 式における反射率の値が 0 となるように、薄膜の屈折率および膜厚の値が決定される。その結果、ある二つの条件が満たされたとき、AR 膜における反射率の値は 0 となる。

一つ目の条件は、薄膜表面における一次反射光に対して、薄膜内にて干渉の影響を受けた二次反射以降の光がすべて打ち消し合う位相をとる必要があることである。図 6.1 の反射光束を参考にすると、二次反射光以降のすべての高次反射光には $\exp(-i2\beta)$ が掛け合わされ

ていることが分かる。よって、 $\exp(-i2\beta) = -1$ の値をとるとき、一次反射光に対して干渉を受けた光が逆位相で揃い、一次反射光を打ち消し合うこととなる。このとき、次の条件式が成り立つ。

$$2\beta = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_1 d \cos \theta_1 = (2m - 1)\pi \quad \therefore n_1 d = (2m - 1) \frac{\lambda}{4} \quad (6-10)$$

ここで、 m は整数を示す。通常は $m = 1$ とし、 $n_1 d = \lambda/4$ となるような光学膜厚が成り立つような AR 膜が用いられる。

さらに、(6-9) 式に上記の位相を代入した場合に AR 膜における反射率 R_{AR} の値が 0 となったとすると、次の関係式が得られる。

$$R = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 - 2r_{01}r_{12}}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 - 2r_{01}r_{12}} = \frac{(r_{01} - r_{12})^2}{(1 - r_{01}r_{12})^2} = 0 \quad (6-11)$$

(6-11) 式より、反射率 0 が成り立つ条件は $r_{01} = r_{12}$ の場合であることがわかる。すなわち、薄膜 1 に対する物質 0 および物質 2 界面での振幅反射係数が等しい場合において AR 膜の反射率は 0 となることがわかる。これを完全反射防止膜の振幅条件という。 $r_{01} = r_{12}$ にフレネルの式を入れて書き直した結果が以下の関係式となる。

$$\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \therefore n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (6-12)$$

以上より、薄膜 1 が完全反射防止膜となる場合の膜の屈折率が得られる。

本論文においてはガラス/空気界面における AR 膜への応用を目指しているため、 $n_0 = 1$ となり (6-12) 式は簡単に $n_1 = n_2^{1/2}$ となる。ただし、物質の屈折率は光の波長に対して分散性を示すため、反射率を 0 にしたい任意の波長域における屈折率に合わせて AR 膜の屈折率および膜厚の値を設計する。

ここで Si 太陽電池において量子効率のもっとも高い波長 600 [nm] 付近における反射防止条件を考えると、AR 膜に要求される振幅条件および位相条件は (6-10) および (6-12) 式より、それぞれ以下のように求められる。

$$n_1(500 \text{ nm}) = \sqrt{n_2} = \sqrt{1.52} = 1.23$$

$$d = \frac{\lambda}{4n_1} = \frac{600}{4 \times 1.23} = 122.0 \text{ [nm]}$$

以上の結果より、空気/ガラス界面における Si 太陽電池用 AR 膜としては、屈折率 1.23 を有する物質が最適であり、膜厚が 122 [nm] の場合において波長 600 [nm] における光の反射率を 0 にできることが示された。しかし、実際のガラス基板上における AR 膜では、完全反射防止となる $n = 1.23$ ほどの低屈折率材料が存在しない。そのため、屈折率 1.23 に最も近い屈折率を有する MgF_2 ($n = 1.38 @ 600 \text{ [nm]}$) が用いられる^[3,4]。その結果、ガラス表面の反射率を約 4 [%] から 1 [%] 程度にまで低減することが可能となる^[1]。

6.2 試料の作製方法

反射防止膜の形成は、脱水 2-プロパノール (Iso Propil Alcohol : IPA)、超脱水エタノール、エチレングリコール等の希釈溶媒によって希釈された液体ガラス (Liquid-glass G-type、(有) 成瀬製置) をガラス基板 (Eagle XG, Corning) 上へと塗布することによって行った。本研究において、各ガラスへの液体ガラスの塗布はスピコーティング法を用いて、スピコーティング時における基板のスピコーティング速度を 2000 - 8000 [rpm] の範囲で変えることにより行った。溶媒の塗布後、電気炉 (mini-I, AS ONE Co. Ltd.) を用いることによって大気中 70-500 [°C] での焼成処理を行い、ガラス基板上へと反射防止膜を形成した。

6.3 結晶 Si 太陽電池モジュールの作製^[5]

本研究では、液体ガラスから作製したガラス薄膜による光反射防止効果が実際に太陽電池の変換効率に及ぼす影響の評価を行うため、ガラス薄膜を形成したガラス基板を結晶 Si 太陽電池のカバーガラスとして用い、発電特性に与える影響の調査を行った。結晶 Si 太陽電池モジュールの作製には本研究室にて所有するラミネータ (LM-20×20、(株) エヌ・ピー・シー) を用いて、作製および評価を行った。本節では、多結晶 Si 太陽電池モジュールの作製に使用した材料および作製装置について述べる。

6.3.1 封止材 (EVA)

結晶シリコン太陽電池セルを封止する際、一般的な封止材であるエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (Ethylene vinyl acetate: EVA) を用いた。熱処理を施した EVA は、透明かつ柔軟であり、成形加工性にすぐれ、ストレスクラックにも耐える特性を有する。また耐候性にも優れるため、水・紫外線にさらされる設置環境が厳しい太陽電池モジュールの素材として適する。EVA の分子構造を図 6.2 に示す。

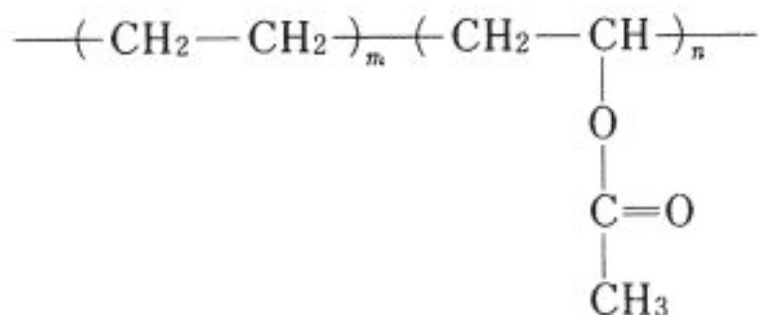


図 6.2 EVA の分子構造

6.3.2 バックシート

バックシートとは太陽電池モジュールの背面を保護するフィルムで、セルを守る重要な部材である。長期間にわたり、屋外の厳しい環境で使用されるため、高度な耐候性・耐光性・難燃性・バリア性を有する。またバックシートは通常モジュール間に入射した太陽光を反射しモジュールに再入射させる目的で反射率の高い白色のものが使用される。

6.3.3 太陽電池のラミネート

太陽電池モジュールの作製に用いた太陽電池ラミネータの概略図を図 6.3 に示す。なお、EVA とバックシートは前項で示したものを使用した。その他、カバーガラスには洗浄した Eagle-XG 基板および、Eagle-XG 基板にガラス薄膜を形成した基板を用い、セルは多結晶 Si 太陽電池を用いている。これらを上下の支持台の間に挟み込み付属の真空ポンプにて吸気することで加圧し押し付けをした。また加圧と同時に加熱することにより EVA を熔融させて接着を行い結晶 Si 太陽電池のラミネートを行った。

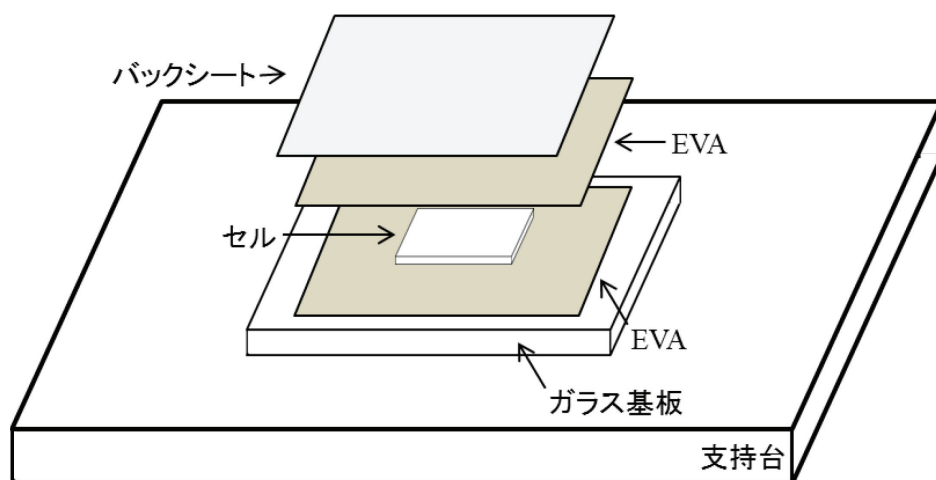


図 6.3 太陽電池のラミネート

6.4 光学モデルおよび反射率スペクトルを用いた反射防止膜の物性値評価

前述したように、反射防止膜は入射光の波長の4分の1の膜厚であるとき最も効果を発揮する。よって使用される機器に依存するが、通常、反射防止膜として使用される薄膜の膜厚は可視光の中ほどである100 [nm]前後である。しかし、試料の膜厚の値が200 [nm]程度からそれ以下である場合、透過率スペクトルに干渉縞がみられず、第3章5節にて紹介した手法による物性値解析を行うことが困難となる。本研究では、図6.4の光学モデルを用いて仮の反射率スペクトルを算出し、実測値とのフィッティングを行うことによって試料の屈折率および膜厚の同定を行った。以下で、フィッティングによる反射防止膜の物性値導出過程を簡略に説明する。

図6.4に本研究で用いた試料の光学モデルを示す。構築した光学モデルは、下地基板であるガラス基板、反射防止膜である液体ガラス層 (LG 層)、およびそれらを挟み込む大気からなる。LG 層の膜厚を d 、各層の屈折率を n_{Air} (大気)、 n_{LG} (LG 層)、および n_{Glass} (ガラス基板) として、光学モデルから LG 膜を介した試料の反射率 R_{ALG} を導出する。なお、液体ガラスを用いて作製される薄膜ガラスには石英ガラスに近い成分と一般的なガラスに近い成分の両方が含まれるため、 n_{Air} および n_{Glass} の値にはそれぞれ真空の屈折率 1.0 と、代表的な光学ガラスである SiO_2 と BK7 の屈折率^[5]を体積割合で合算させることで屈折率を擬似的に再現した。また、LG 層の屈折率 n_{LG} に関しては、多孔質物体の屈折率は真空の空隙 (void space) が体積比率 x の割合で混在している時に、以下の式(6-13)に従うことはよく知られている^[6]。ここで n_{ps} は多孔質物質の屈折率、 n_{solid} は多孔質物質の構成物質のバルクにおける屈折率、 x は孔の体積分率を表している。そこで本研究では n_{ps} を n_{LG} 、 n_{solid} を n_{Glass} としてフィッティングに用いた。

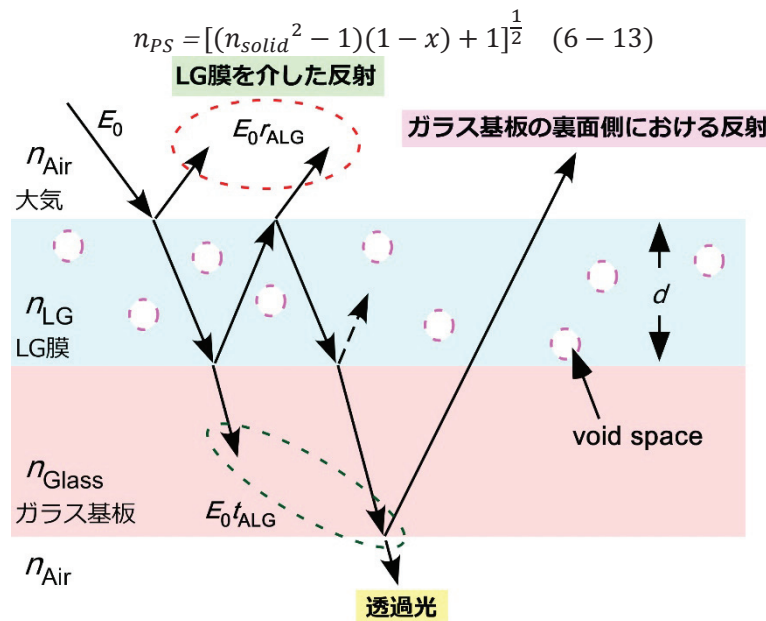


図 6.4 本研究で構築した光学モデル

また、実際に測定された反射率スペクトルには試料裏面におけるガラス/大気界面の反射が

存在する。光学モデルを用いて反射率スペクトルのフィッティングを行う場合、この試料裏面における反射率 R_{GA} の影響を併せて考慮する必要がある。いま、LG 層を透過してガラス基板内部へと入射した光の透過率 T_{ALG} は次のように表される。

$$T_{ALG} = 1 - |r_{ALG}|^2 = 1 - R_{ALG} \quad (6-14)$$

LG 層を透過した光はガラス基板中を直進し、その後ガラス/大気界面へと到達する。ガラス/大気界面に到達した光は反射率 R_{GA} の割合で反射される。反射された光は再度ガラス基板中を直進し、LG 層中にて多重干渉の影響を受けたのちその大部分が大気中へと放出される。本光学モデルでは、計算の簡略化のため、裏面反射光における LG 膜中での多重干渉を考慮せず、その光のすべてが試料における全反射率に寄与するとし、試料全体の反射率スペクトル $R(\lambda)$ を以下の式で定義した。

$$R(\lambda) = R_{ALG}(\lambda) + (1 - R_{ALG}(\lambda))R_{GA}(\lambda) \quad (6-15)$$

なお、ガラス基板の厚みが測定波長に対して十分に厚いことから、(6-15) 式を定義するにあたりガラス基板内部における光の位相の変化は考慮しないものとした。

反射防止膜の物性評価は、(6-15) 式より導出された反射率スペクトルを用いて、光学モデルにおける LG 層のバルク屈折率(SiO_2 成分と BK7 成分の割合)と膜厚 d および空隙率 (void ratio) x を調整し、実測値とフィッティングさせることにより行う。図 6.5(a,b) は構築した光学モデルにおいて、それぞれ LG 層の膜厚および空隙率を変えた場合において算出された反射率スペクトルおよびその実測値のフィッティング結果の例を示している。横軸に測定波長、縦軸に反射率の値を用いた。また、反射率スペクトルの実測値をドットで示し、光学モデルから算出された値を実線および破線を用いて表記した。図 6.5(a) より、光学モデルにおける LG 膜の膜厚を変えた場合、算出された反射率の波形が波長方向に横移動し、膜厚を厚くするほど長波長領域に反射率の極小値が移動することを確認した。一方、図 6.5(b) より、LG 層の空隙率が反射率における極小値の値に大きく影響を与えていることが確認でき、空隙の割合が高いほど算出された反射率の値が低下する傾向がみられた。またバルク屈折率については参照した SiO_2 と BK7 の屈折率が波長に対し線形ではないため、本研究において反射防止の主な目的としている波長 300nm から 800nm におけるフィッティングがより正確になるよう任意に調整した。また、LG 層の膜厚および空隙率の最適化後、光学モデルより得られた反射率スペクトルの値は実測値と高い一致を示すことを確認した。以上の結果より、本研究にて構築した光学モデルおよび計算式が LG 膜により形成された反射防止膜の物性評価に有効であると考えられる。本節以降では、本研究で作製した反射防止膜の光学物性値の同定に、本節で構築した光学モデルを用いた。

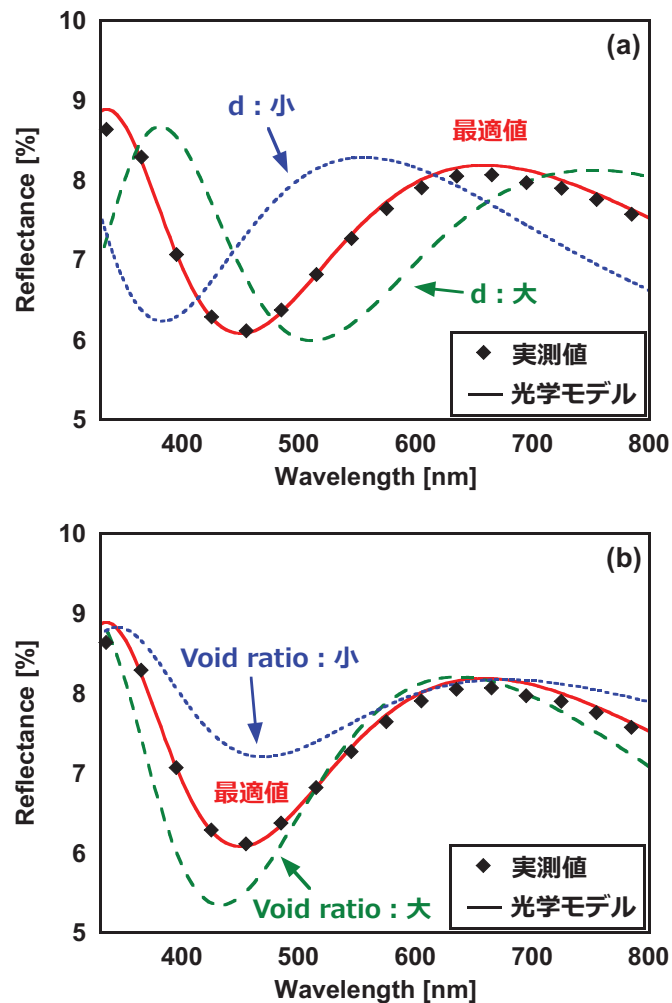


図 6.5 反射防止膜における反射率スペクトルの実測値および光学モデルを用いて算出した反射率スペクトルのフィッティング例. 光学モデルにおいて LG 層の (a) 膜厚および (b) 空隙率を変えた場合における反射率スペクトルの変化をそれぞれ図示した.

6.5 液体ガラス層によるガラス基板上の反射防止効果

6.5.1 先行研究

はじめに、本研究について述べるにあたり、先行研究として当研究室の鈴木氏と三浦氏により発表された「薄膜 Si 太陽電池の発電効率向上を目的とした液体ガラスを用いたガラス基板上への光反射防止膜形成」の内容について簡単にまとめる。

2015 年までに本研究室では薄膜 Si 系太陽電池における可視光領域での光の反射損失低

減を目的とし、液体ガラス(LG)および IPA を用いてガラス基板および透明導電性基板(TCO 基板)の光入射面側へ液体ガラス層(LG 層)形成を行った。LG 層を形成した TCO 基板上に a-Si:H 太陽電池を形成することにより、目的とした薄膜 Si 太陽電池における可視光領域での光の反射損失低減に有効であるかを検証した。

まずガラス基板上に LG 層を形成し、その光学特性を測定することにより LG 層が反射率スペクトルに与える影響を確認した。また LG 層製膜時のスピンの速度および焼成温度を変えた場合における膜厚および屈折率の関係性を明らかにした。基本的に焼成温度によって内部空隙の割合が変化し、その割合は 300 [°C] 近傍で極大値をとり、膜厚はスピンの回転速度によって制御可能であるが、焼成温度によっても変化しうることが示された。次に作製した LG 層が a-Si:H 太陽電池に与える影響を確認するため、TCO 基板(Asahi-VU 基板)上に LG 層を形成し、その反射率が低減していることを確認した。その後、a-Si:H 太陽電池を製膜し、その電流電圧特性および量子効率を測定することにより LG 層による影響を確認した。(図 6.6, 表 6.1, 図 6.7)

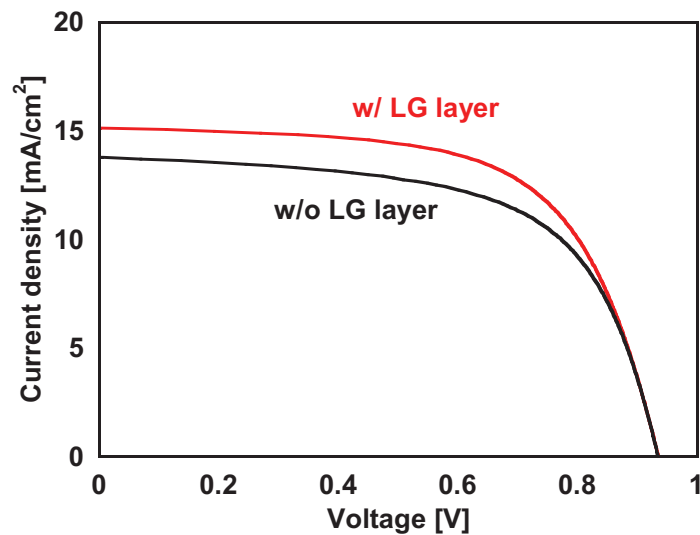


図 6.6 LG 層の有無における Asahi-VU 基板上に形成した薄膜 a-Si:H 太陽電池における J - V 特性の比較

表 6.1 LG 層の有無における Asahi-VU 基板上に形成した薄膜 a-Si:H 太陽電池の発電特性および波長 600 [nm] での反射率の比較

LG 層	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF	η [%]	R_{600} [%]
あり	15.13	0.94	0.63	8.93	6.0
なし	13.66	0.94	0.62	7.93	8.4

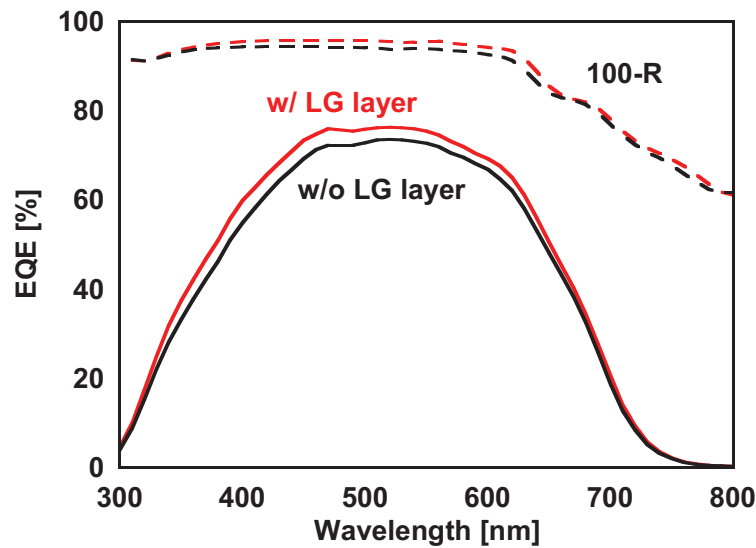
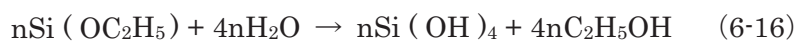


図 6.7 LG 層形成の有無における太陽電池の外部量子効率（EQE）波長依存性および太陽電池構造における反射損失（ $100 - R$ ）スペクトル

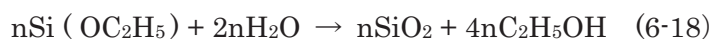
以上の結果を踏まえ、本研究では完全反射防止膜により近い性能を持つ反射防止膜を簡便な方法で作製するために、液体ガラスの化学反応に焦点をあてて添加剤を加えることや異なる有機溶剤を検証した。さらに乏しかった試料作製の再現性の問題を解決することで、本研究における薄膜ガラスの形成過程を分析した。以下にその詳細を示す。

6.5.2 水添加液体ガラスを用いた反射防止膜形成

本研究における液体ガラスは、(6-16)式に示すように成分中のオルガノポリシロキサン官能基が空気中の水分により加水分解を受けて水酸基に変化し、次に(6-17)式に示すように該当オルガノポリシロキサンの水酸基をオルガノシロキサンの官能基がアタック、液体ガラスに添加されている触媒作用もありアルコール反応を起こし 3 次元構造の高分子ポリシロキサン硬化体を形成すると考えられている。上記 2 式を合わせたものが式(6-18)となる。つまり、加水分解、脱水縮合の反応が促進される結果、分子構造が安定化し金属酸化物ガラスが得られるものと考えられる。



上記の 2 式より次式が示される



よって、式(6-18)より液体ガラスの反応には水が必要であり、仮に空気中の水分が反応基に対し不足していたとすると、水の濃度を増加調整することで反応速度が変化すると考え、液体ガラスに超純水を加えた溶液を用いてガラス薄膜の形成を行った。しかし、上記に示した式はすべてが反応したと仮定した場合であり、形成条件によって変化すると考えている。

図 6.8 に水添加液体ガラスを用いてガラス薄膜を形成したガラス基板 (Glass substrate with Glass thin film prepared with di Water: 以下 GGW 基板) の反射率スペクトルと光学モデルによるシミュレーション値を、青色の実線およびシンボルで示す。また、比較としてガラス基板単体および水添加なし液体ガラスを用いてガラス薄膜を形成した基板 (Glass substrate with Glass thin film: 以下 GG 基板) の反射率スペクトルを、黒および赤の実線で併記した。また GG 基板の作製条件は、先行研究によって最も低い屈折率が得られると考えられる焼成温度 300 [°C]を用いており膜厚は波長 500~600 [nm]において、反射率の極小値が現れるよう調整してある。水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜の形成条件は、最初のトライアルとして水の添加量を溶媒の体積比で LG : IPA : H₂O = 1 : 5 : 0.1 とし、スピコーティング速度 4000 [rpm]および焼成温度 300 [°C]を用いた。

図 6.8 より、GGW 基板においても、ガラス基板単体と比較して反射率が低減していることが確認できる。また光学モデルを用いたフィッティングの結果より、実測値とシミュレーション値が良い一致を示しており、水添加したガラス薄膜にも光学モデルによる評価が有効であるといえる。GGW 基板と GG 基板を比較すると、GGW 基板は波長 300~500 [nm]において反射率が高くなった一方で、波長 500~800 [nm]においては反射率が低減していることが確認できる。これは水添加液体ガラスを用いたことによって、膜厚とスピコーティング速度の関係が変化し、想定よりも膜厚が増加した結果反射率の極小値の位置が変化したことによると考えられる。GGW 基板の反射率の極小値は波長約 680 [nm]付近にあるが、波長 600 [nm]における GGW 基板と GG 基板の反射率を比較すると、GGW 基板の反射率は約 5.08 [%]であり、GG 基板の反射率の 5.63 [%]と約 0.55 [%]下回った。さらに、得られた GGW 基板の反射率スペクトルを用いて光学モデルとのフィッティングを行ったところ、波長 600[nm]において屈折率 1.34 が得られた。この結果は、水添加していないガラス薄膜の屈折率 ($n = 1.39$) のみでなく、MgF₂の屈折率($n_{MgF_2} = 1.38$)も下回る結果となった。以上より添加液体ガラスを用いることにより、MgF₂よりも低屈折率な反射防止膜が形可能であることを示した。

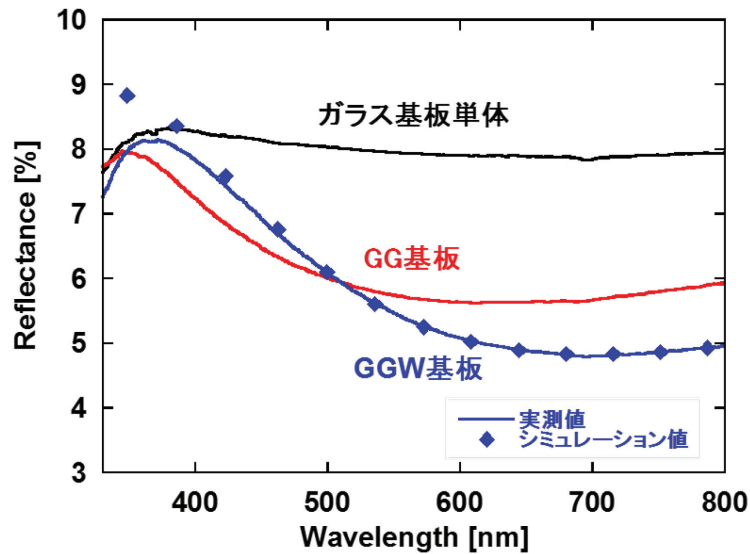


図 6.8 ガラス基板および液体ガラスにおける水添加の有無による反射率スペクトル

6.5.3 水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜の形成条件による変化

前節では、水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜の形成によって、反射防止ガラス薄膜の低屈折率化について示した。本節では、水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜のさらなる低屈折率化を目指し、形成条件を変更し最適化を行った。

6.5.3.1 希釈比変化による GGW 基板の反射率スペクトル変化

表 6.2 にガラス薄膜の形成に用いた溶媒の希釈比の条件を示す。なお、スピンのコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] を固定して比較を行った。また、図 6.9 に希釈比を変えて作製した GGW 基板の反射率スペクトルを示す。

まず GG 基板とすべての GGW 基板の反射率スペクトルを比較すると、反射率の極小値をとる波長は異なっているが、すべての GGW 基板の極小値が GG 基板の極小値を下回っていることが確認できる。次に GGW 基板における水の希釈比を変化させた場合の反射率スペクトルを比較すると、水の添加比 0.25 を基準として添加比を 0.1 増減させると波形の極小値が長波長側へと移動している。一方、水の添加比を 0.25 増加させ 0.5 とすると極小値が短波長側へと移動していることが確認できる。これは、6.5.2 節にて述べた液体ガラスの固化が加水分解反応であることから考察すると、水の添加量により固化速度が変化しており、水の添加比 0.25 の時、ガラス薄膜内に空孔が発生するのに最も適した条件であり、水添加量を増加または減少させると空孔が発生しにくくなるためだと考えられる。

※以降、記載がない場合、希釈率 LG:IPA:H₂O= 1:4.75:0.25 を水添加液体ガラス液体ガラスとして用いる。

表 6.2 希釈率を変えて作製した反射防止膜の条件

希釈比 実測値	液体ガラス (LG)	脱水・2 プロパノール (IPA)	超純水 (H ₂ O)
赤 (GG 基板)	1	5	-
青	1	4.85	0.15
緑	1	4.75	0.25
橙	1	4.65	0.35
紫	1	4.5	0.5

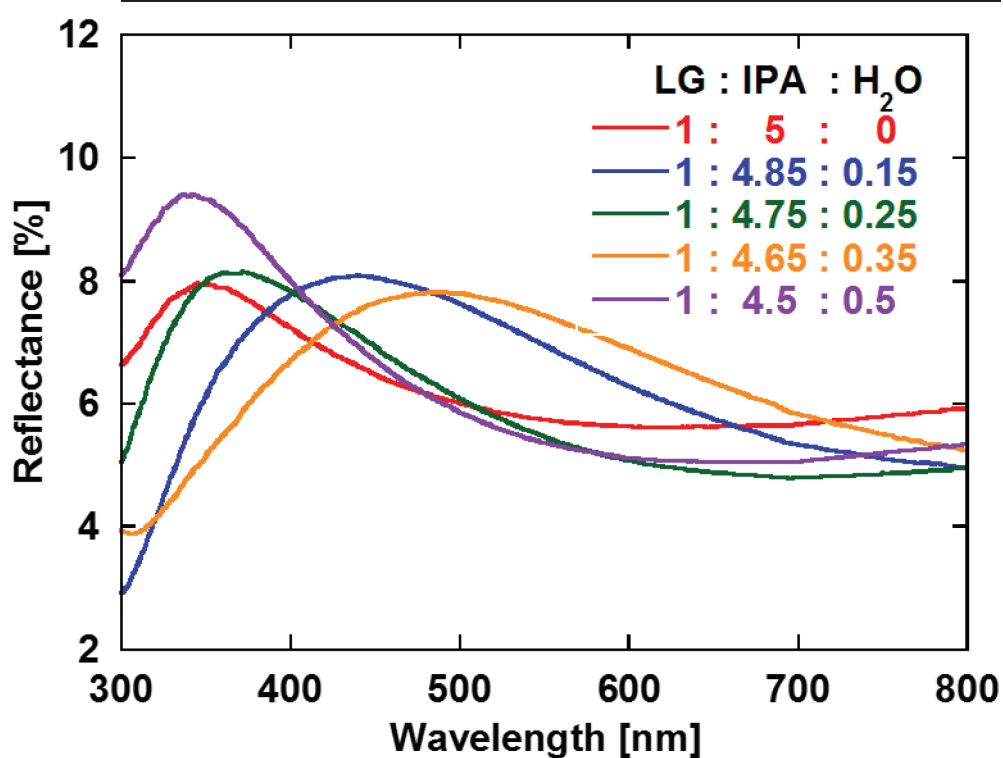


図 6.9 希釈比変化に伴う GGW 基板の反射率スペクトル

6.5.3.2 スピンコーティング速度によるガラス薄膜の変化

本項ではガラス薄膜を形成する際に用いるスピコート法のスピコーティング速度がガラス薄膜の反射防止効果に与える影響について調査した結果を述べる。図 5.4 に、スピコーティング速度を変えて作製した GGW 基板による反射率スペクトルを示す。なお、スピコーティング速度は 4000, 5000, 6000, 7000 および 8000 [rpm]を用いた。また、焼成温度は 300 [°C]とした。

図 6.10 より、ガラス薄膜形成時のスピコーティング速度を変えることにより、GGW 基板の反射率スペクトルが変化した。得られた反射率スペクトルの極小値を比較すると、スピコーティング速度の増加に伴い反射率の極小値が短波長側へと移動した。この結果は、スピコーティング速度の増加に伴って、ガラス基板上に形成したガラス薄膜の膜厚が減少し干渉条件が変化したためだと考えられる。また、スピコーティング速度の変化により、極小値もわずかに変化したことからスピコーティング速度に伴いガラス薄膜の屈折率が変化したと考えられる。次に、光学モデルを用いたフィッティングによる結果について述べる。図 6.11 にフィッティングにより導出した膜厚のスピコーティング速度依存性を、図 6.12 に空隙率および波長 600 [nm]における屈折率のスピコーティング速度依存性を示す。なお、図 6.12 には参考としてそれぞれの焼成温度におけるガラス薄膜内の空隙率の値を各データ点上に併記した。図 6.11 より、ガラス薄膜形成時においてスピコーティング速度が増加するにつれ、ガラス薄膜の膜厚がほぼ一定の割合で減少する傾向を示した。スピコーティング速度 4000 [rpm]において形成したガラス薄膜の膜厚 129 [nm]であるのに対し、スピコーティング速度 8000 [rpm]にて作製したガラス薄膜の膜厚は 83 [nm]となった。また図 6.12 より空隙率および屈折率については、スピコーティング速度を変更したことにより、空隙率に数%の差が見られ、屈折率にもわずかな差異を確認したが、この現象は超純水を添加していない液体ガラスから作製したガラス薄膜においても確認されている現象であり、液体ガラスに超純水を添加したことによる影響ではなく、実験の精度によるらつきが原因であると考えられる。空隙率は、スピコーティング速度 7000 [rpm]を用いた場合において最大値 40 [%]であり、これは波長 600 [nm]における屈折率は 1.33 に相当する。

以上の結果より、スピコーティング速度 7000 [rpm]、焼成温度 300 [°C]の試料において屈折率 1.33、膜厚 95 [nm]という、 MgF_2 よりも完全反射防止膜にちかい低屈折率であるガラス薄膜の形成に成功した。

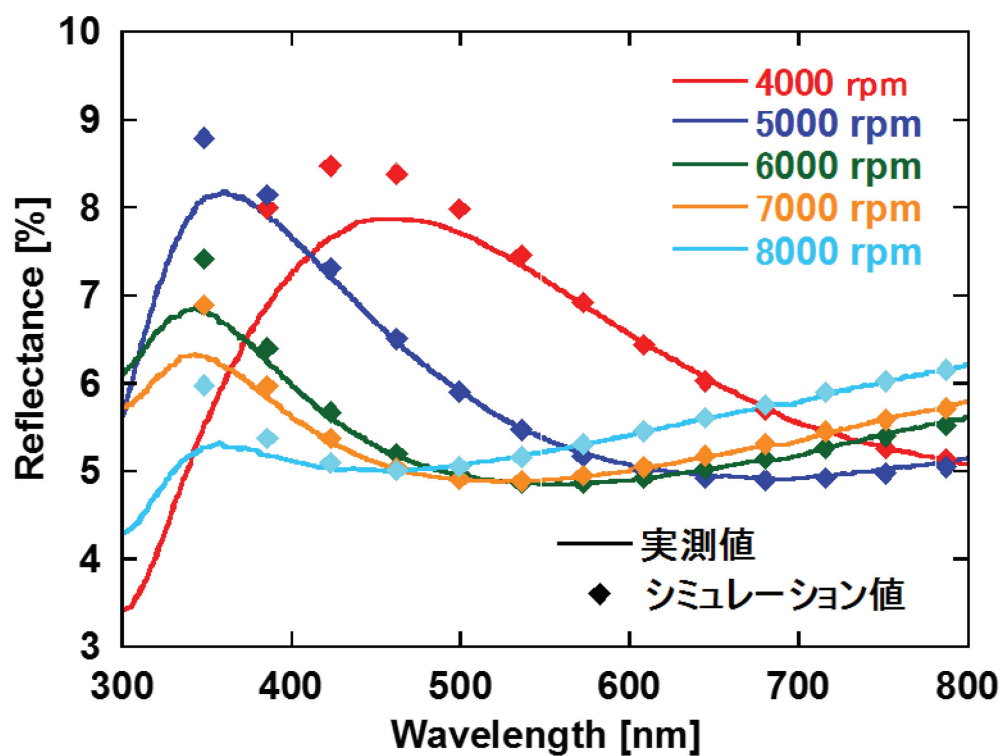


図 6.10 スピンコーティング速度に伴う反射率スペクトルの変化

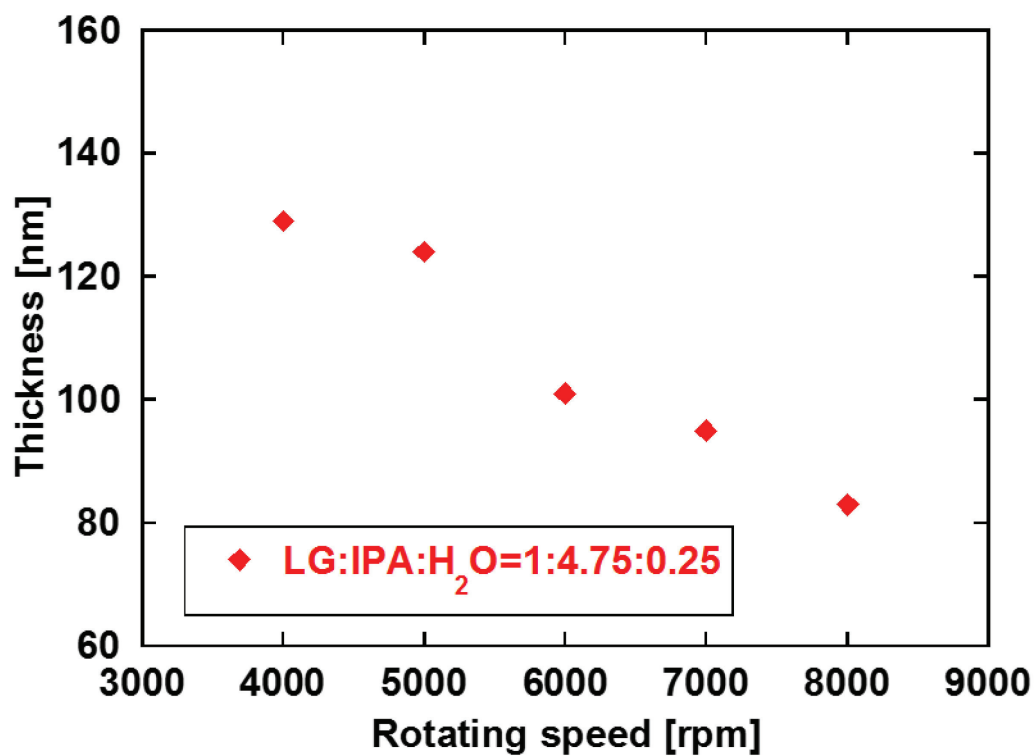


図 6.11 フィットtingにより導出した膜厚のスピンコーティング速度依存性

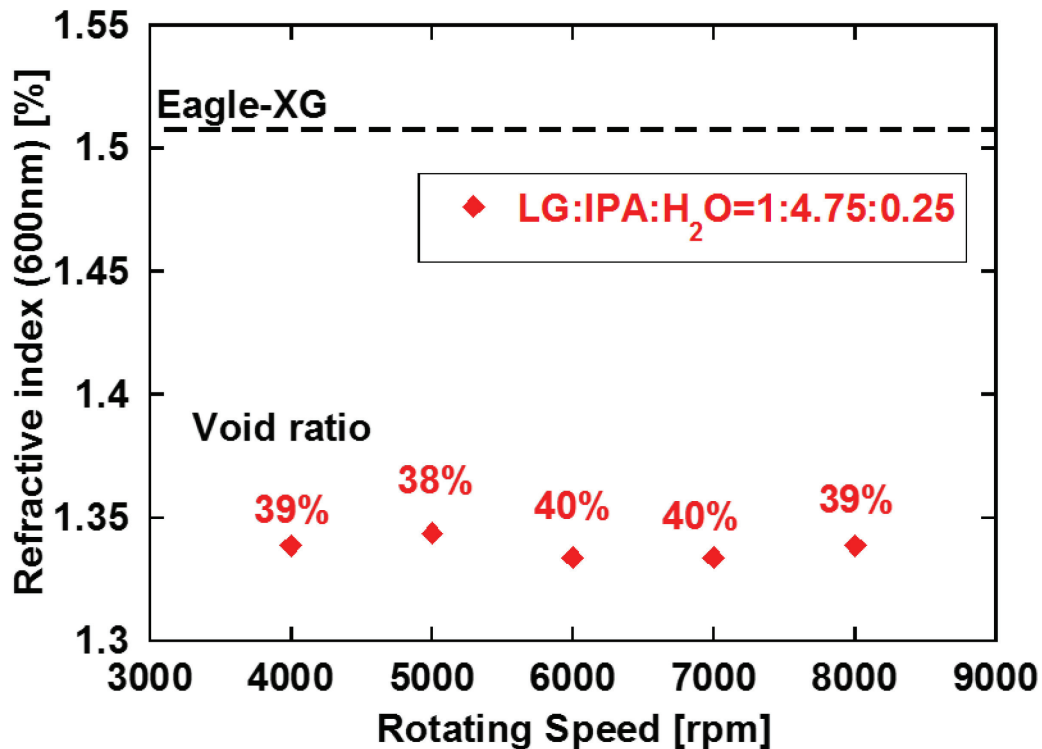


図 6.12 フィットティングにより導出した屈折率のスピンコーティング速度依存性

6.5.4 焼成温度に伴うガラス薄膜への影響

本節では、水添加液体ガラス薄膜における膜厚および屈折率の焼成温度依存性について述べる。なお、スピンコーティング速度は前項のスピンコーティング速度変化に伴う反射率スペクトルの結果（図 6.10）より、Si 太陽電池の光吸収感度が高い波長域である 300~800[nm]において最も反射損失を低減可能であると考えられる 7000 [rpm]を用いた。焼成温度は 200、250、300、350、400 [°C]にて比較を行った。焼成温度を変えて作製した GGW 基板により測定した反射率スペクトルと光学モデルを用いたフィッティングの結果を図 6.13 に示す。実測値を実線、シミュレーション値をシンボルで示す。図 6.13 より、すべての焼成温度において実測値とシミュレーション値が良い一致を示した。またそれぞれを比較すると、焼成温度 300 [°C]を用いることにより目的とする波長域において反射損失を最も低減可能であると考えられる。

次に膜厚の焼成温度依存性について述べる。図 6.14 にフィッティングにより導出した膜厚の焼成温度依存性を示す。縦軸を膜厚、横軸を焼成温度とした。図より、焼成温度が増加するに伴い膜厚はほぼ一定の割合で減少傾向を示し、焼成温度 200 [°C]にて 133 [nm]だった膜厚は、焼成温度 400 [°C]においては 92 [nm]まで減少した。また図では焼成温度 300°C のみ傾向から外れているが、これは前項と同じデータを用いているため、他のデータと作成日が異なっており、作成日の湿度の違いが原因であると考えられる。焼成温度と膜厚の関係

については過去に本研究室の三浦氏によってガラス薄膜中の空隙密度によって議論されているが、焼成温度を室温約 25 [°C] で作製した試料（空隙率 5% 以下）と 300 [°C] を用いて作製した試料における結果を説明できないことから、単純に空隙の密度の問題ではなく、希釈に用いている IPA の蒸発を超えるような温度における焼成では、有機溶媒の揮発にともなって液体ガラス中のガラス原料となる Si 要素が膜の外に揮発している可能性が考えられる。さらに、液体ガラスの硬化温度が室温に近い状況においては、ガラス薄膜のバルク部分の組成が、 SiO_2 に近づくことがフィッティングの結果からわかっており、詳細については更なる検証が必要である。

次に屈折率の焼成温度依存性について述べる。図 6.15 に光学モデルとのフィッティングにより導出した波長 600[nm] における屈折率の焼成温度依存性を示す。縦軸を屈折率、横軸を焼成温度とした。また、図中にはそれぞれの焼成温度におけるガラス薄膜の空隙率の値を各データ点上に併記した。図より、焼成温度の変化に伴い屈折率および空隙率が変化した。焼成温度 200~300 [°C] においては、焼成温度が増加するにつれて屈折率が減少したのに対し、焼成温度 300~400 [°C] では、焼成温度が増加するにつれて屈折率が増加した。屈折率の値は、焼成温度 200 [°C] において屈折率 1.41 であり、焼成温度 300 [°C] において 1.33 であった。一方、焼成温度 300~400 [°C] では、焼成温度 300 [°C] において屈折率 1.33 であり、焼成温度 400 [°C] において屈折率 1.42 であった。以上の結果より、超純水を添加した液体ガラスを用いたガラス薄膜においては、焼成温度 300 [°C] が最適な条件であると考えられる。

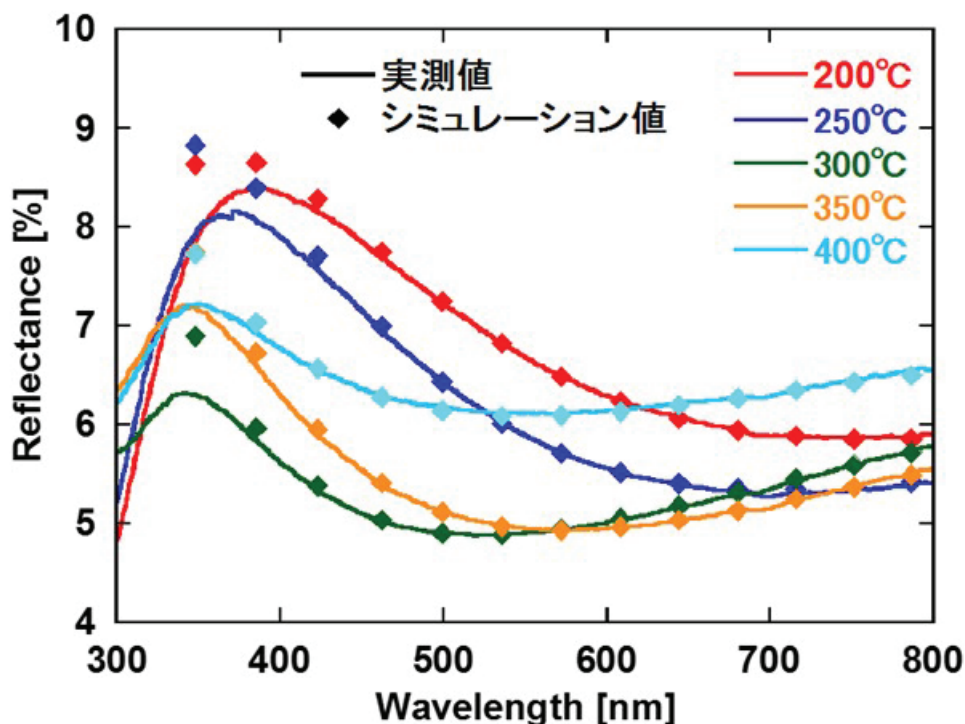


図 6.13 焼成温度を変えて作製した GGW 基板の反射率スペクトル

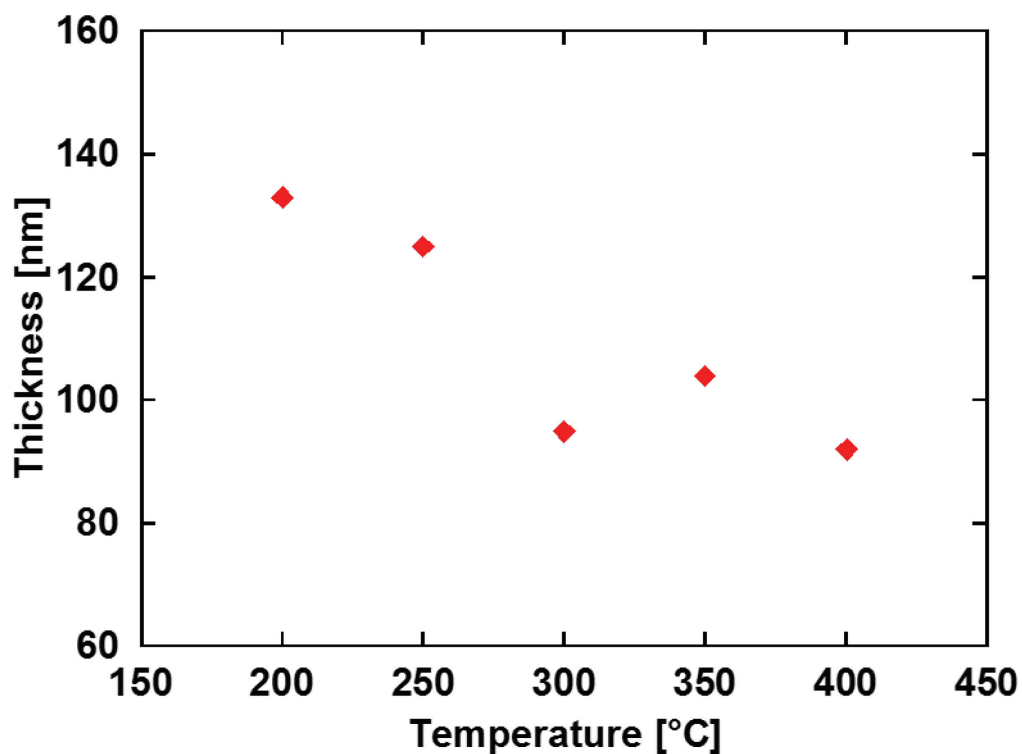


図 6.14 フィッティングにより導出した膜厚の焼成温度依存性

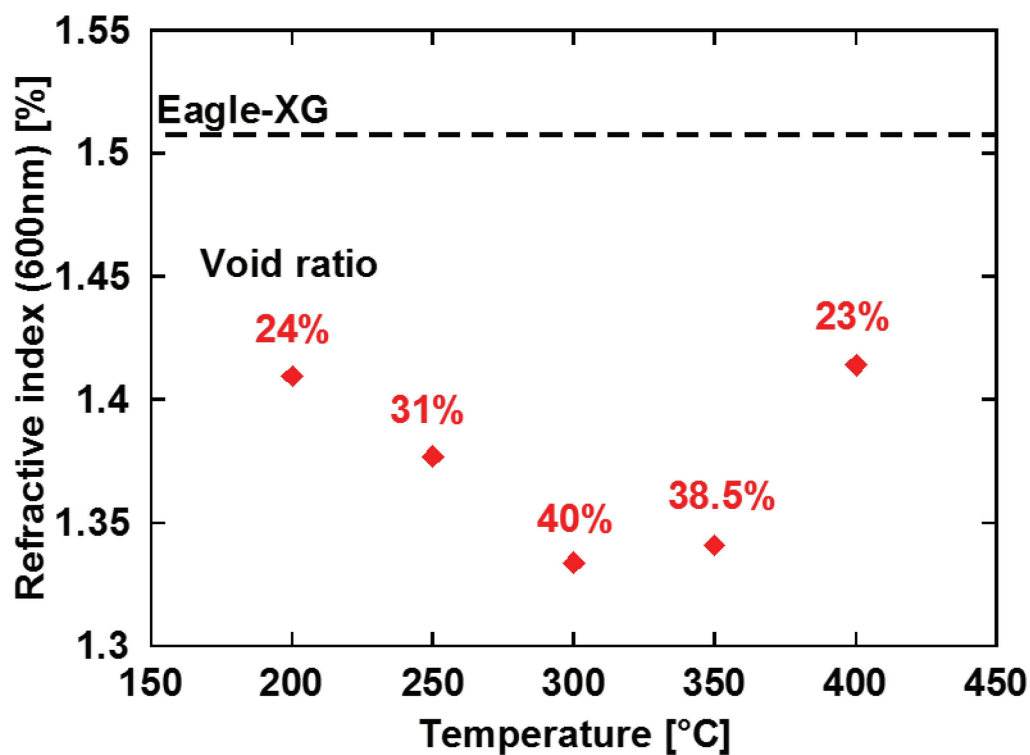


図 6.15 フィッティングにより導出した波長 600 [nm]における屈折率の焼成温度依存性

6.5.5 XRD を用いたガラス薄膜内における空隙分布の測定

これまでの結果より、水添加したガラス薄膜の反射防止効果によりガラス基板表面における反射率が低下していることを述べた。本研究にて用いた光学モデルでは、水添加の有無における屈折率の変化がガラス薄膜内の空隙体積によるものと仮定した。本節では、空隙体積による屈折率の変化を調べるため、X 線小角散乱法を用いて空隙サイズを測定した結果を述べる。なお、ガラス薄膜内に存在する空隙は球形であると仮定して測定を行った。

ガラス薄膜内の空隙分布は X 線小角散乱法により測定した空隙の散漫散乱強度とシミュレーション値とのフィッティングにより導出した。測定により得られた空隙分布を図 5.10 に示す。縦軸に分布、横軸に空隙サイズを示し、水添加したガラス薄膜を赤、水添加していないガラス薄膜を黒とした。

図 6.16 より水添加していないガラス薄膜内の空隙サイズはおおよそ 1.5~3.5 [nm] 程度であり、空隙サイズは比較的揃っていて狭い範囲に分布していることが確認できる。一方、水添加したガラス薄膜内の空隙サイズはおおよそ 1~5.5 [nm] であり、空隙サイズの分布の広がりが大きくなったことがわかる。このことから、水添加したガラス薄膜の屈折率が低下した要因は、水を添加することにより空隙サイズのばらつきが増加し、全体の空隙体積が増加したためと考えられる。これは、前述の通り液体ガラスの固化が加水分解反応であり水添加により液体ガラスの固化速度が変化した結果であると考えられる。つまり、液体ガラスに水を添加することにより加水分解反応が促進され、硬化前の液体ガラス溶液内において空隙サイズが安定化する前の状態で固化したため、空隙サイズのばらつきが大きくなり空隙体積が増加したと考えられる。また、光学モデルによるフィッティングより導出したガラス薄膜の空隙率からも、水添加していないガラス薄膜の空隙率が 28 [%] であるのに対し、水添加したガラス薄膜は 40 [%] であった。この結果から、水添加により空隙体積が約 12 [%] 増加しており、XRD より得られた結果と一致した。

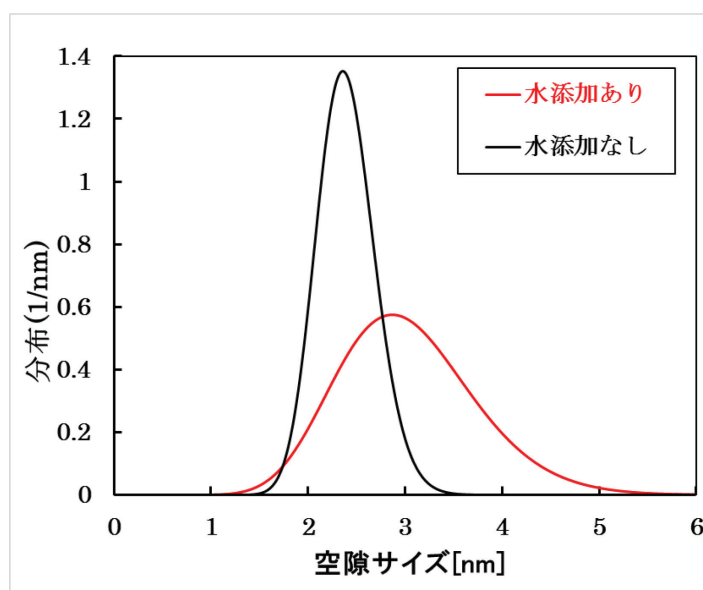


図 6.16 水添加の有無によるガラス薄膜内の空隙分布

6.5.6 太陽電池上における反射防止効果

本研究では支持基板として、市販のテクスチャ付き SnO_2 基板である Asahi-VU (旭硝子株式会社製) 基板を使用し a-Si:H 太陽電池を作製した。また、a-Si:H 太陽電池の製膜には3章にて記述した通り本研究室が所有する四室分離型薄膜 Si 製膜装置を用いて、製膜を行った。

6.5.6.1 Asahi-VU 基板上への水添加ガラス薄膜形成による反射防止効果

前節までにおいて、水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜の特性評価に使用していた基板は Eagle-XG である。しかし、本研究では太陽電池の支持基板として Asahi-VU 基板を使用するため、まず Asahi-VU 基板上へのガラス薄膜形成による反射防止効果の検証結果を述べる。

Asahi-VU 基板上に形成したガラス薄膜の形成条件は 6.5 節の結果より、スピンのコーティング速度 7000 [rpm]、焼成温度 300 [°C]を用いた。図 6.17 に Asahi-VU 基板上へのガラス薄膜形成前後における反射率スペクトルの比較を示す。図より、ガラス薄膜の形成により反射率が低減していることから Asahi-VU 基板上においても反射防止効果を有していることを確認できる。なお、ガラス薄膜の形成によって波長 600[nm]における反射率は約 3.0 [%]低下した。波長 600[nm]において低減した反射率(約 3%)の差は、Eagle-XG を用いて作製した GGW 基板の結果とほぼ同じ値であり、Asahi-VU 基板上に形成してもガラス基板と同等の反射防止効果が得られると確認できる。

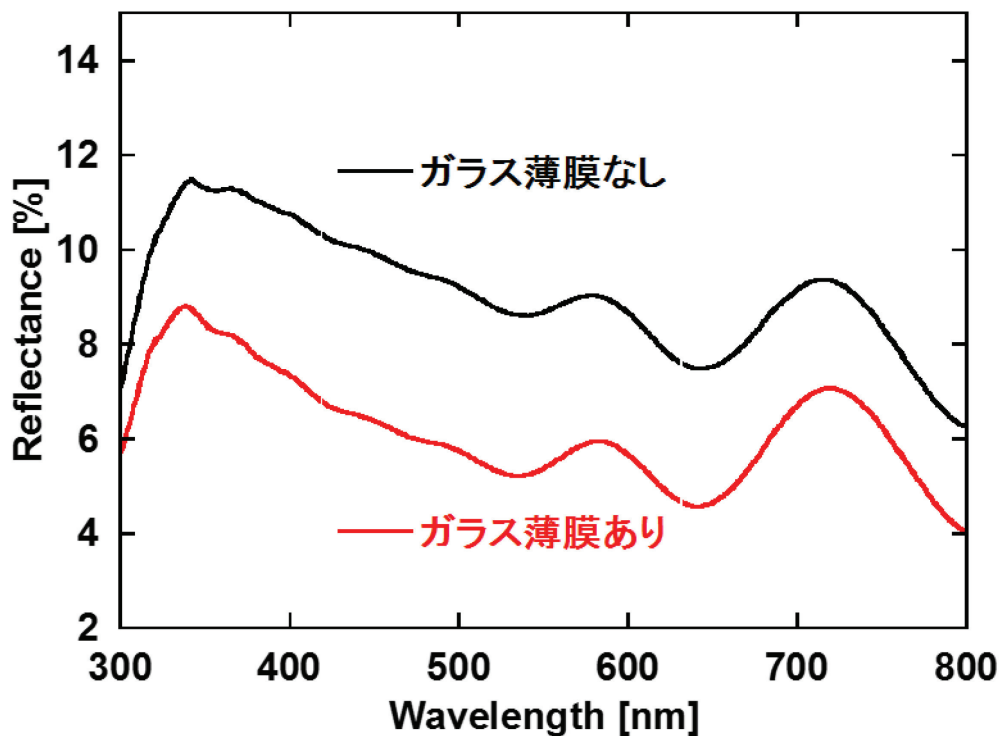


図 6.17 Asahi-VU 基板上へのガラス薄膜形成による反射率スペクトル

6.5.6.2 水添加液体ガラスを用いたガラス薄膜が太陽電池に与える影響

前項において Asahi-VU 基板上へのガラス薄膜形成による反射防止効果を検証した。次に、ガラス薄膜を形成した Asahi-VU 基板を用いて薄膜 a-Si:H 太陽電池の作製を行った。本項では、作製した反射防止ガラス薄膜が太陽電池に与える影響を述べる。なお、作製した太陽電池の反射率スペクトル評価は、作製時より約3ヶ月の期間を空けて測定したため、太陽電池自体の劣化により作製時と性能が変わっていることが考えられるが、同一条件にて保管しているため、太陽電池の劣化も同程度の劣化であるとし、比較を行った。

図 5.12 にガラス薄膜を形成して作製した太陽電池の反射率スペクトルを示した。比較としてガラス薄膜を形成していない太陽電池の反射率スペクトルを黒の実線で示す。図より薄膜 a-Si:H 太陽電池構造において、波長 300~600 [nm]において反射率の低減を確認した。波長 600[nm]において約 1.8 [%]低減しており、波長 400~500 [nm]の範囲にて反射率は約 3.0 [%] 減少した。Asahi-VU 基板上にガラス薄膜を形成した直後と比較すると、太陽電池成膜後においては低減した反射率の差は減少したが、これは太陽電池を成膜したことにより基板裏面における反射が変化したためと考えられる。このことから太陽電池上においても反射防止効果を有することが確認できた。

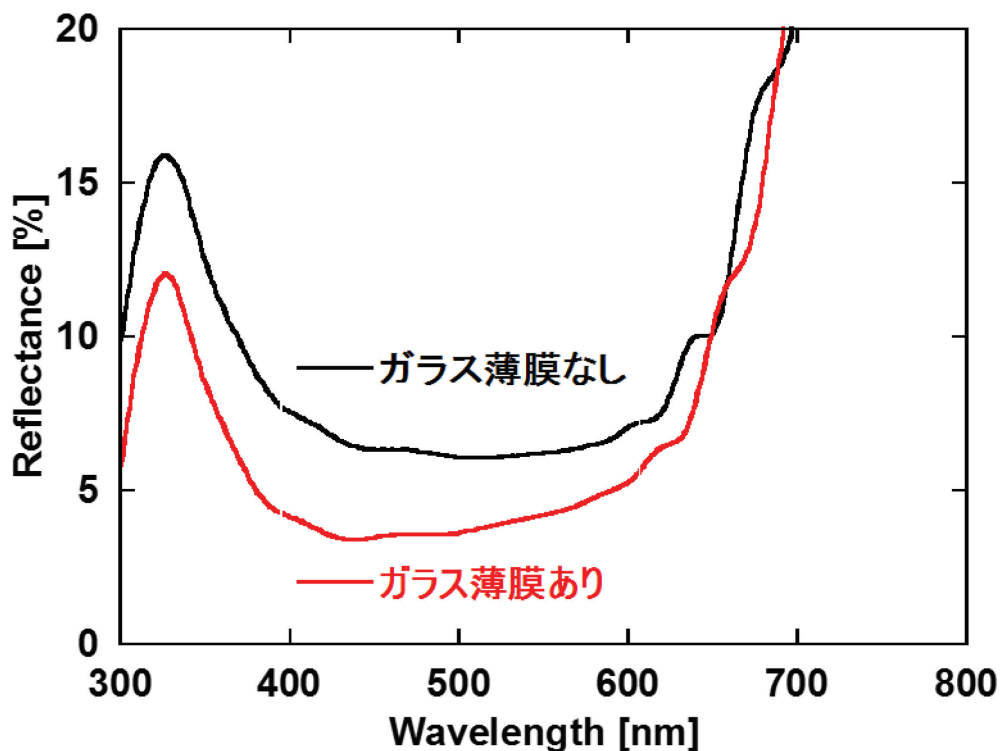


図 6.18 薄膜 a-Si:H 太陽電池上へのガラス薄膜形成による反射率スペクトル

次に作製した太陽電池の電流電圧特性について述べる。ガラス薄膜の有無による太陽電池の J - V 特性の比較を図 6.19 に示す。また、表 5.2 にガラス薄膜の有無による太陽電池の発電特性の比較を示した。図より、ガラス薄膜の形成により短絡電流密度(J_{sc})が増加していることがわかる。また、表より J_{sc} はガラス薄膜のないものが $14.13 \text{ [mA/cm}^2]$ 、あるものが $16.00 \text{ [mA/cm}^2]$ とであり、ガラス薄膜形成により約 $1.87 \text{ [mA/cm}^2]$ 増加した。また、変換効率はガラス薄膜の形成によって約 1%の向上を達成した。開放電圧(V_{oc})および曲線因子(FF)に関しては、ガラス薄膜形成による大きな変化は見られなかった。このことから太陽電池の性能自体に大きな差がないと言える。以上の結果から、本研究にて作製したガラス薄膜が a-Si:H 太陽電池の支持基板であるガラス基板に対して反射防止効果を有しており、太陽電池上へと形成することにより、太陽電池の変換効率の向上が可能であると示した。

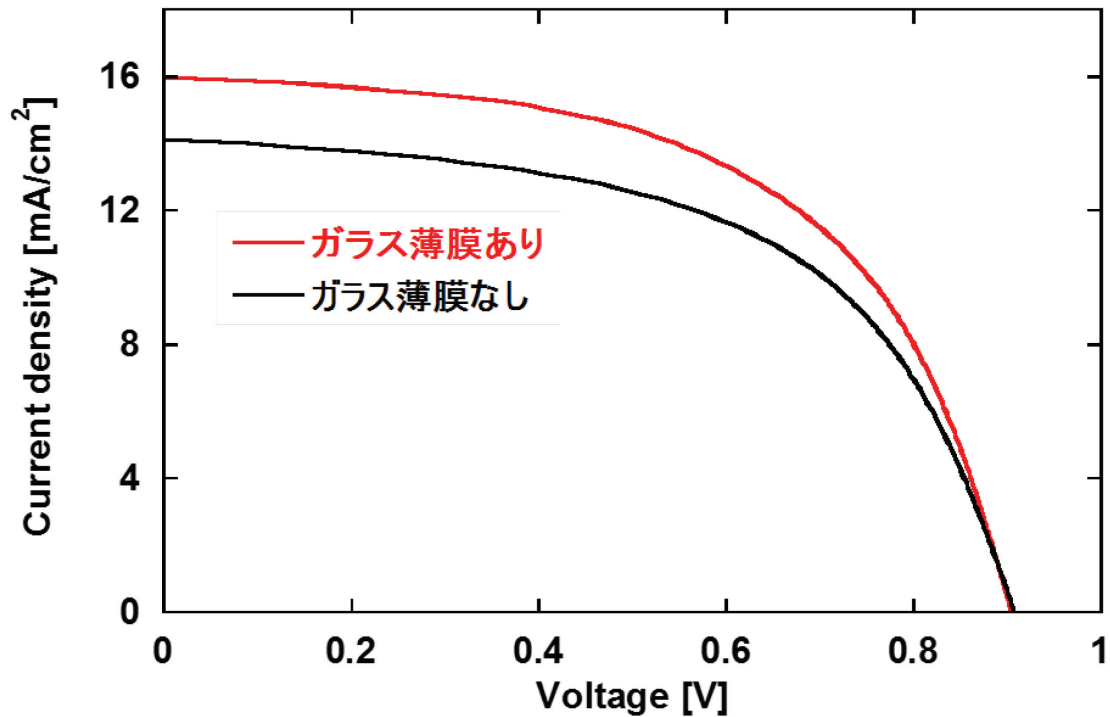


図 6.19 ガラス薄膜の有無による薄膜 a-Si:H 太陽電池の J - V 特性

表 6.3 ガラス薄膜の有無による薄膜 a-Si:H 太陽電池の発電特性

	$J_{sc} \text{ [mA/cm}^2]$	$V_{oc} \text{ [V]}$	FF	$\eta \text{ [%]}$
ガラス薄膜あり	16.00	0.90	0.56	8.16
ガラス薄膜なし	14.13	0.91	0.56	7.16

6.6 LG 層の再現性向上

研究を進めていくに連れ我々が管理しているパラメータを完全に同一にしても、作成される試料の特性が再現されない自体が頻発するようになった。これをそのまま放置することは、本反射防止膜を実際に応用しようとする際に大きな弊害になると考え、本節ではガラス基板上に LG 層を形成した場合の反射防止膜効果の再現性について検証した。LG 層はガラス基板上に液体ガラス溶媒および水添加液体ガラス溶媒をスピコートすることによって形成した。

6.6.1 再現性検証

図 6.20 に LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層の作製条件としては、スピコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] を用いた。また、比較として、ガラス基板単体の反射率スペクトルおよび過去の結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは第 4 章の光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。

図 6.20 より、2016 年度作製した試料はガラス基板単体と比べて低い反射率を示し、液体ガラス溶媒を用いて作製した試料においては波長 700 [nm] 付近において約 4.95 [%] の反射率であった。これは同波長域におけるガラス基板単体の反射率約 7.84 [%] と比べ約 2.9 [%] 低い値である。このことから、本年度形成した LG 層がガラス基板に対する反射防止膜として機能していると言える。また波長 700 [nm] 付近における本年度作製試料の反射率を、2015 年度作製試料の同波長域における反射率と比較すると、約 0.7 [%] 減少していることが分かる。

一方、水添加液体ガラス溶媒を用いて作製した試料において、2016 年度作製した試料と 2015 年度作製した試料の反射率スペクトルを比較すると、波長 450 [nm] 以降において反射率が大きくなっていることが確認できる。また、波長 700 [nm] 付近において、昨年度試料の反射率が約 4.8 [%] であるのに対し、本年度試料の反射率は約 7.2 [%] となっており、約 2.4 [%] の違いが認められる。

また 2016 年度液体ガラス溶媒を用いて作製した試料と 2015 年度水添加液体ガラスを用いて作製した試料の反射率スペクトルが類似していることから反射率スペクトルと光学モデルによるフィッティングを行い、屈折率を導出した。表 6.4 に反射率スペクトルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示す。

表 6.4 より、2015 年度と 2016 年度の同条件で作製した試料には大きな差が認められるが、2016 年度液体ガラス溶媒を用いて作製した試料と 2015 年度水添加液体ガラス溶媒を用いて作製した試料の各値は同程度の結果を示した。このことから希釈前の材料である液体ガラスあるいは IPA 中に空気中の水分が混入し、液体ガラス溶媒が水添加液体ガラス溶媒と類似した混合比になっている可能性が考えられた。

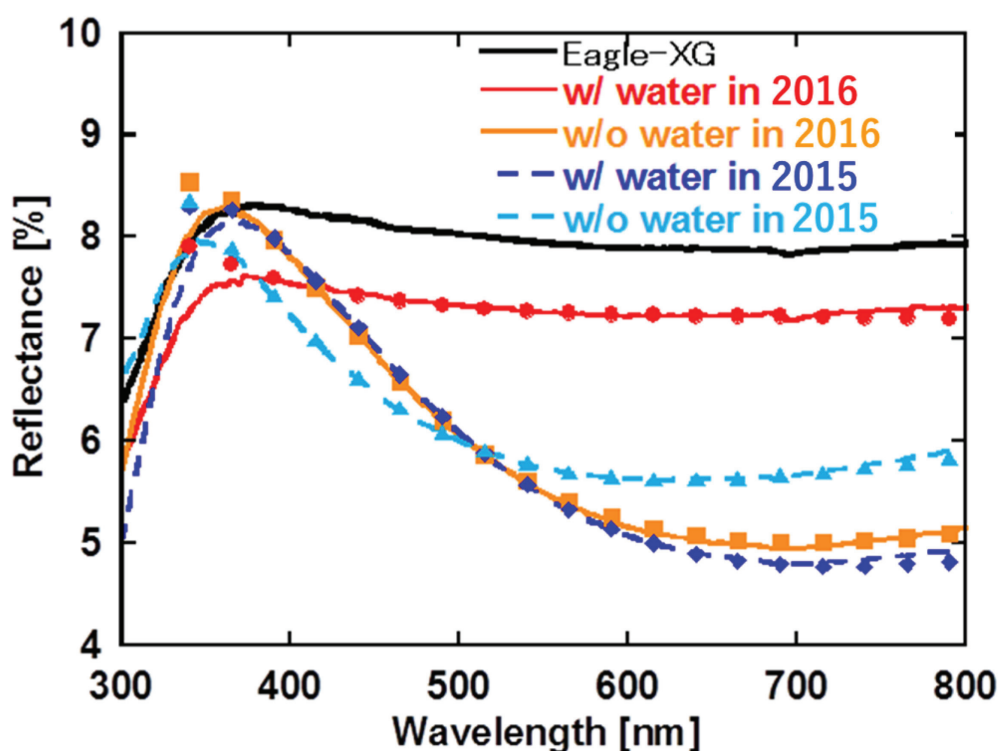


図 6.20 2016 年度および 2015 年度以前の液体ガラス溶媒および水添加液体ガラス溶媒を用いて形成した LG 層の反射率スペクトルの比較

表 6.4 2016 年度および 2015 年度以前の液体ガラス溶媒および水添加液体ガラス溶媒を用いて形成した LG 層の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/ water in 2016	81	0.45	0.04	1.474
w/o water in 2016	126	0.2	0.33	1.359
w/ water in 2015	132	0.3	0.35	1.345
w/o water in 2015	111	0.35	0.23	1.398

6.6.2 溶液の劣化

本項では、前項で示した、使用している溶液(液体ガラスもしくは IPA)中に空気中から水分が混入している可能性を考慮し、各溶液を新品に変更しその影響を確認した。

図 6.21 に各溶液を一新し、LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、液体ガラス溶媒を用い、スピンのコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、昨年度の同条件における結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値と

してそれぞれ表記した。なお図 6.21 中の焼成場所番号は電気炉内の焼成場所(図 6.22 参照)と対応しており、番号は液体ガラス溶媒を塗布した順に付番した。また表 6.5 に反射率スペクトルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、 SiO_2 ratio および屈折率を示す。

図 6.21 より焼成場所 1 から 4 の試料では 2015 年度結果と同様に反射率の極小値が現れる反射率スペクトルを得た。しかし、焼成場所 5 および 6 の試料の反射率スペクトルは反射率の極小値を持たない波形であった。また波長 700 [nm]付近における反射率は焼成場所 1 および 2 では約 5.0 [%]であり、2015 年度試料の反射率約 5.7 [%]よりも反射を低減していることが分かる。それに対し同波長域における焼成場所 5 および 6 の試料の反射率は約 6.85 [%]であり、2015 年度よりも約 1 [%]反射率が高くなっている。

表 6.5 からも焼成場所 1 から 4 では屈折率が 2015 年度以下になっているのに対し、焼成場所 5 および 6 では 2015 年度より高い屈折率となっている。この結果から、電気炉内の焼成場所(温度分布)もしくは液体ガラス溶媒の塗布後から焼成処理開始までの時間が LG 層の反射低減効果に影響を与えている可能性が考えられた。

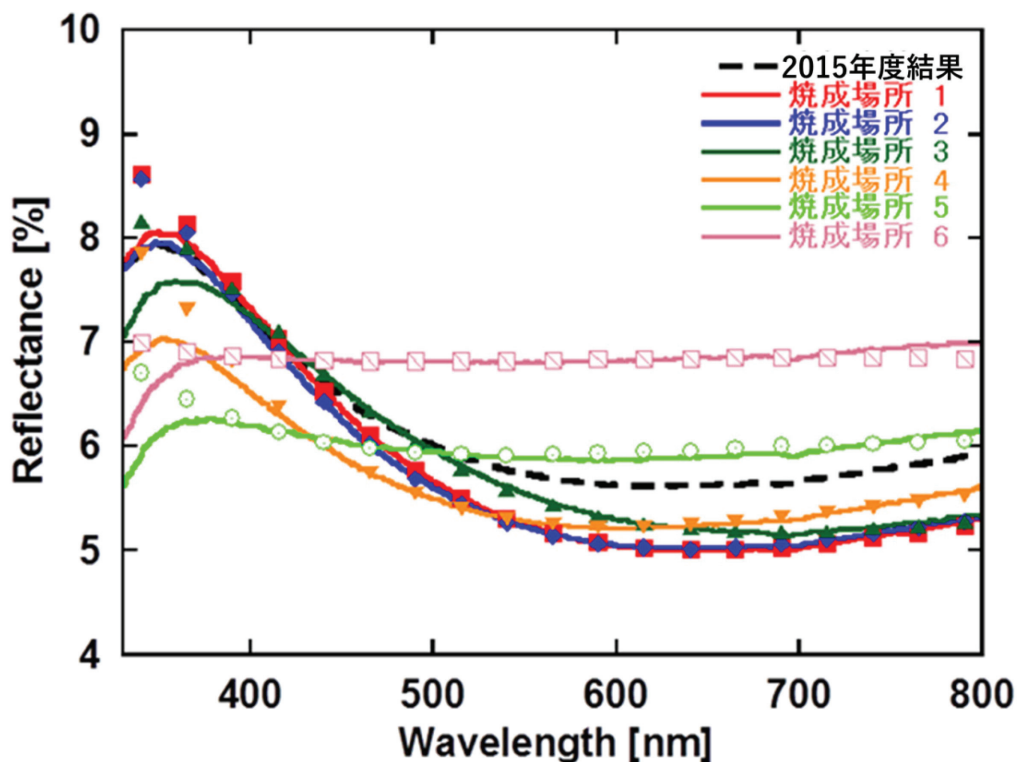


図 6.21 溶媒を一新し LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

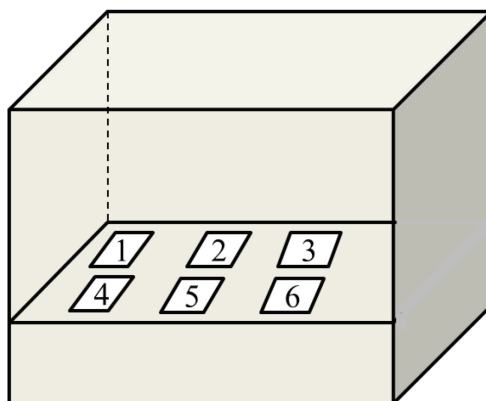


図 6.22 電気炉内の焼成場所配置図

表 6.5 溶媒を一新し LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/o water in 2015	111	0.35	0.23	1.398
焼成場所 1	117	0.1	0.35	1.354
焼成場所 2	115	0.09	0.35	1.354
焼成場所 3	121	0.45	0.27	1.375
焼成場所 4	106	0.38	0.28	1.374
焼成場所 5	85	0.98	0.115	1.414
焼成場所 6	55	0.7	0.08	1.443

6.6.3 焼成場所

本項では、前項で示した、焼成処理時における電気炉内の場所（炉内の温度分布）が LG 層の反射低減効果に影響を及ぼしている可能性を検証、焼成処理時の基板配置の変更を行った結果を述べる。

図 6.23 に前項と基板配置を変更し LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、液体ガラス溶媒を用い、スピンのコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、2015 年度の同条件における結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは第 4 章の光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。なお図中の焼成場所番号は電気炉内の焼成場所(図 6.24 参照)と対応しており、番号は液体ガラス溶媒を塗布した順に付番した。また表

6.6 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、 SiO_2 ratio および屈折率を示す。

図 6.23 より前項と焼成場所を変更したが、前項における焼成場所 1 と 4 にあたる焼成場所 5 と 6 の試料の反射率スペクトルが反射率の極小値が確認できない波形となった。焼成場所 1 から 4 の試料の反射率スペクトルは前項と同様、2015 年よりも高い反射低減効果が得られており、その反射率の値も波長 700 [nm] 付近において約 5.0 [%] であり、前項と同様な結果が得られた。

表 6.6 から焼成場所 1 から 4、5 および 6 のそれぞれの組で空隙率および屈折率が同程度になっていることが確認できる。この結果から、電気炉を用いた薄膜ガラスの形成における再現性を劣化させている原因は、焼成場所に起因する炉内の温度分布ではなく、ガラス基板上に液体ガラス溶媒の塗布後から焼成処理開始までの時間が LG 層の反射低減効果に影響を与えている可能性が考えられた。

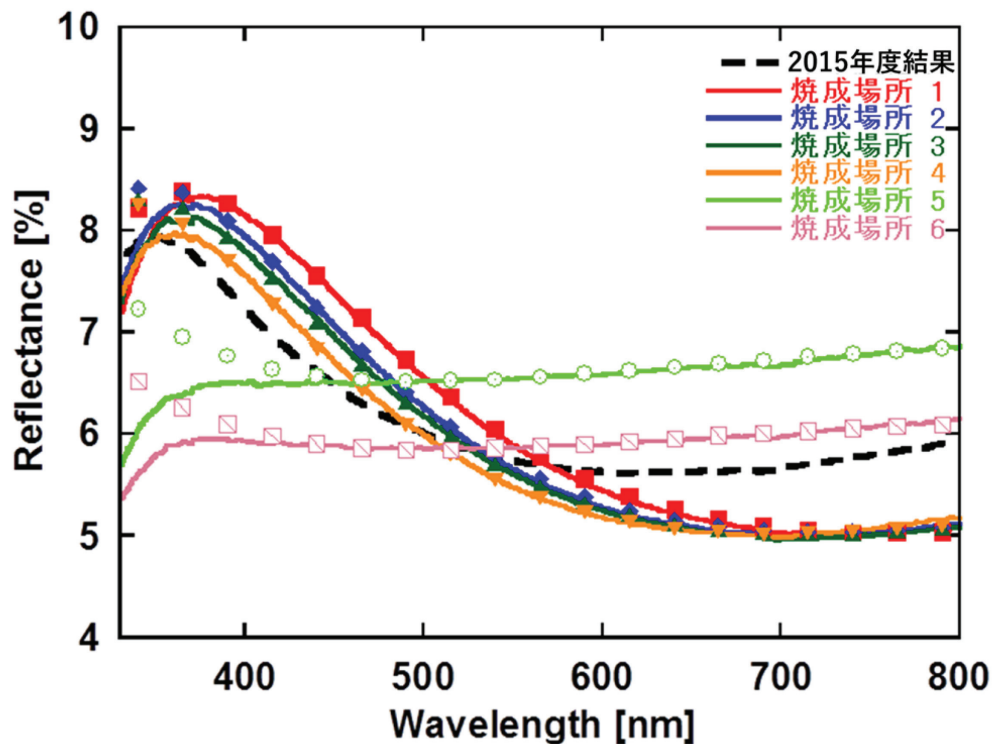


図 6.23 焼成処理時の基板配置を変更し LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

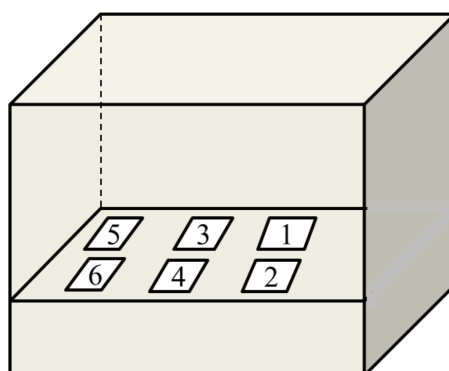


図 6.24 焼成処理時の基板配置変更後の基板配置

表 6.6 焼成処理時の基板配置を変更し LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/o water in 2015	111	0.35	0.23	1.398
焼成場所 1	136	0.22	0.32	1.363
焼成場所 2	130	0.23	0.32	1.362
焼成場所 3	129	0.32	0.31	1.363
焼成場所 4	125	0.39	0.3	1.364
焼成場所 5	77	0.3	0.15	1.435
焼成場所 6	80	0.9	0.14	1.408

6.6.4 焼成順

本項では、6.6.2.2 項および 6.6.2.3 項の結果から、液体ガラス溶媒の塗布後から焼成処理開始までの時間が LG 層の反射低減効果に影響を及ぼしていると考え、液体ガラス溶媒および水添加液体ガラス溶媒を塗布後、焼成処理開始までに待機時間を設けて検証を行った。なお本項では水添加液体ガラス溶媒塗布後から焼成処理開始までの待機時間を、通常 6 枚の成膜を行う際に 2 枚の成膜に要する平均的な時間として 5 分と設定した。

6.6.4.1 液体ガラス溶媒

本節では液体ガラス溶媒を用いて行った実験について記述する。図 6.25 に待機時間を設けて LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、水を添加していない液体ガラス溶媒を用い、スピンのコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、2015 年度の同条件における結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値と

してそれぞれ表記した。なお図中の焼成場所番号は電気炉内の焼成場所(図 6.26 参照)と対応しており、番号は液体ガラス溶媒を塗布した順に付番した。また表 6.7 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、 SiO_2 ratio および屈折率を示す。

図 6.25 よりすべて焼成場所、塗布順の試料において同様の反射率スペクトルが得られた。また 6 つの試料の反射率の極小値は波長 700 [nm] 付近に集中しており、その反射率は 4.95 [%] から 5.0 [%] の間となっている。表 6.7 の膜厚、 SiO_2 ratio、空隙率および屈折率が 6 つの試料すべてで同程度であることから均一な試料が作製可能となったと言える。この結果は、LG 層の反射低減効果の再現性に影響を与えている焼成処理時の基板配置ではなく、液体ガラス溶媒塗布後から焼成処理開始までの時間であることを示す。

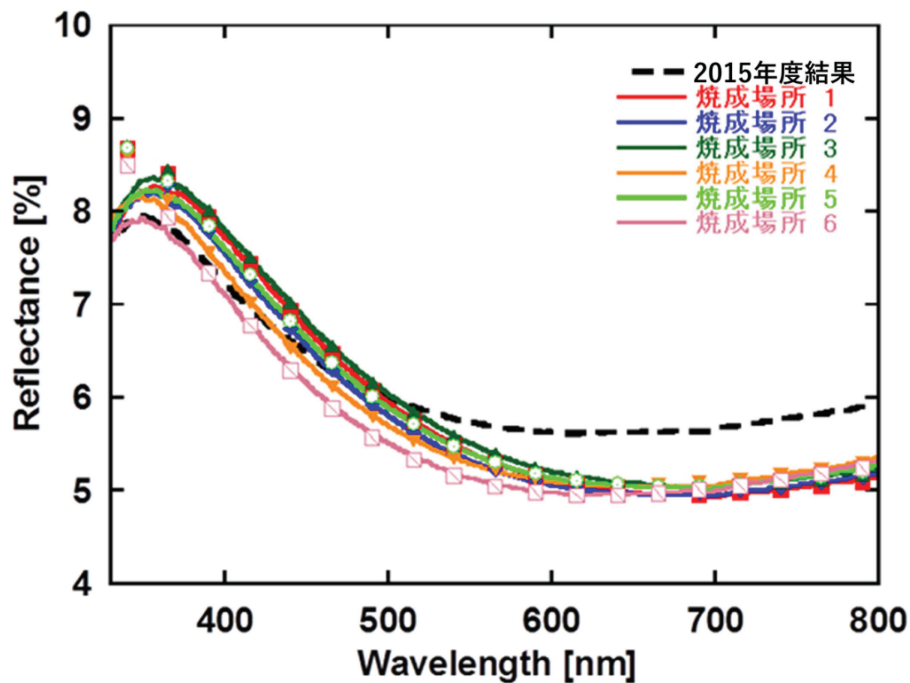


図 6.25 待機時間を設け LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

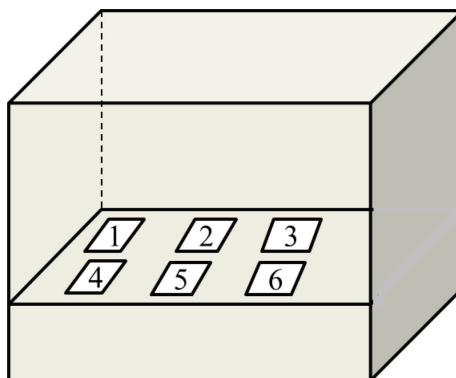


図 6.26 待機時間を設けた場合における焼成処理時の基板配置

表 6.7 待機時間を設け LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/o water in 2015	111	0.35	0.23	1.398
焼成場所 1	124	0.12	0.35	1.353
焼成場所 2	121	0.12	0.35	1.353
焼成場所 3	124	0.1	0.34	1.359
焼成場所 4	116	0.1	0.34	1.359
焼成場所 5	121	0.11	0.34	1.358
焼成場所 6	114	0.1	0.36	1.349

6.6.4.2 水添加液体ガラス溶媒

本節では水添加液体ガラス溶媒を用いて行った実験について記述する。図 6.27 に LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、水添加液体ガラス溶媒を用い、スピコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、2015 年度と同条件における結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。番号は液体ガラス溶媒を塗布した順に付番した。また、表 6.8 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示す。

図 6.27 より全ての試料において、極小値を有する反射率スペクトルとなった。中でも焼成順 1 の試料では 2015 年度と同様の反射率スペクトルを得た。また焼成順 2 から 6 の試料においては 2015 年度試料より高い反射防止効果を持つことが分かる。これは表 6.8 より、焼成順 1 の試料の屈折率が 2015 年度作製した試料と同程度であり、焼成順 2 から 6 の試料では屈折率が 2015 年度試料よりも低くなっていることから言える。

この結果は液体ガラス溶媒のみならず、水添加液体ガラス溶媒においても待機時間を設けることで再現性が高まることを示している。

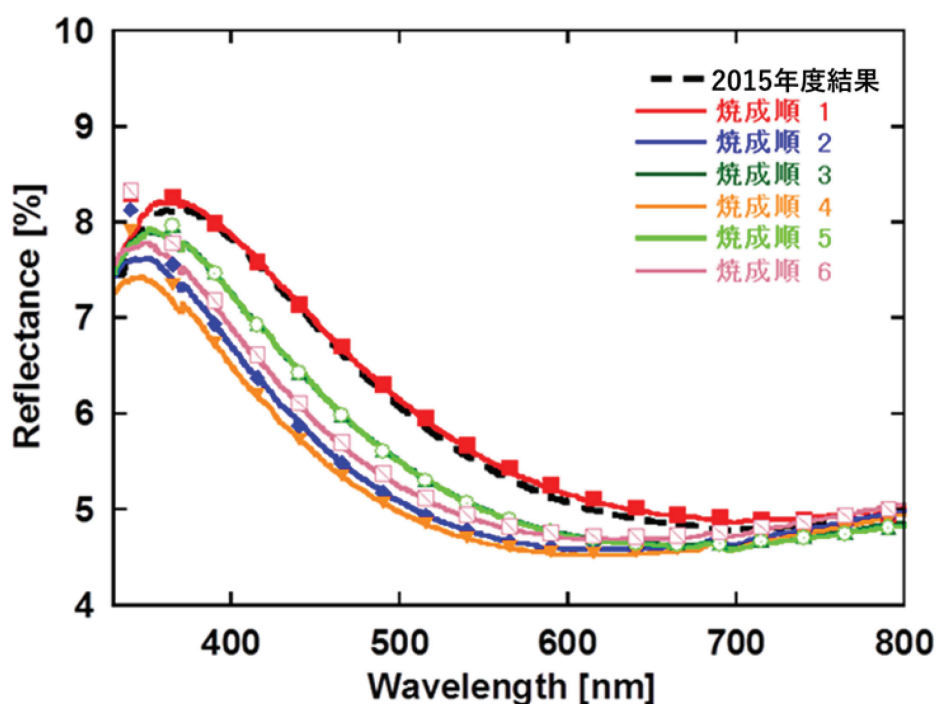


図 6.27 待機時間を設け LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

表 6.8 待機時間を設け LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/ water in 2015	132	0.3	0.35	1.345
焼成順 1	131	0.3	0.33	1.355
焼成順 2	115	0.3	0.39	1.327
焼成順 3	123	0.34	0.37	1.334
焼成順 4	114	0.41	0.38	1.327
焼成順 5	123	0.34	0.37	1.334
焼成順 6	116	0.22	0.38	1.335

6.6.5 待機時間の変化

6.6.2.4 項では液体ガラス溶媒および水添加液体ガラス溶媒の塗布後から焼成処理開始までの時間が LG 層の反射低減効果に影響を及ぼしていることを示した。本項ではさらに積極的に待機時間を設けることで、待機時間変化における LG 層への影響について調査した。

図 6.28 に待機時間を 5 分、15 分、25 分、35 分、45 分および 55 分とし、LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、水添加液体ガラス溶媒を用い、スピンコーティング速度 4000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、昨年度の同条件における結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。また、表 6.9 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示す。

図 6.28 よりすべての試料にてほぼ同様の反射率スペクトルが得られた。また表 6.9 から待機時間 15 分以上の 5 つの試料において屈折率の値は約 1.34 で同程度であることが分かる。また待機時間 25 分の試料では空隙率、SiO₂ ratio および屈折率が 2015 年度の各値に最も近くなった。この結果より、液体ガラス溶媒塗布後から焼成処理開始までの待機時間を 15 分以上とすることにより、再現性を高めることができると言える。これは待機時間中に塗布した膜の表面が空気中の水分と反応・固化し、焼成処理開始までにある程度表面の固化が進んでいると考えている。表面の液体ガラスがある程度固化することで塗布した液体ガラス溶媒の表面付近にアモルファス状のガラス粒子が漂うようになり、焼成処理により硬化する際にアモルファス状ガラス同士が固着・結合することで空孔が作りやすくなると考えられる。また待機時間を増やしても大きな変化が見られないことから、待機時間 15 分ほどで表面付近の液体ガラスのアモルファス化がある程度完了しており、飽和領域に達していると考えられる。これは本研究において使用している液体ガラスが室温中においては硬化に約 1 週間を要することとも合致する。

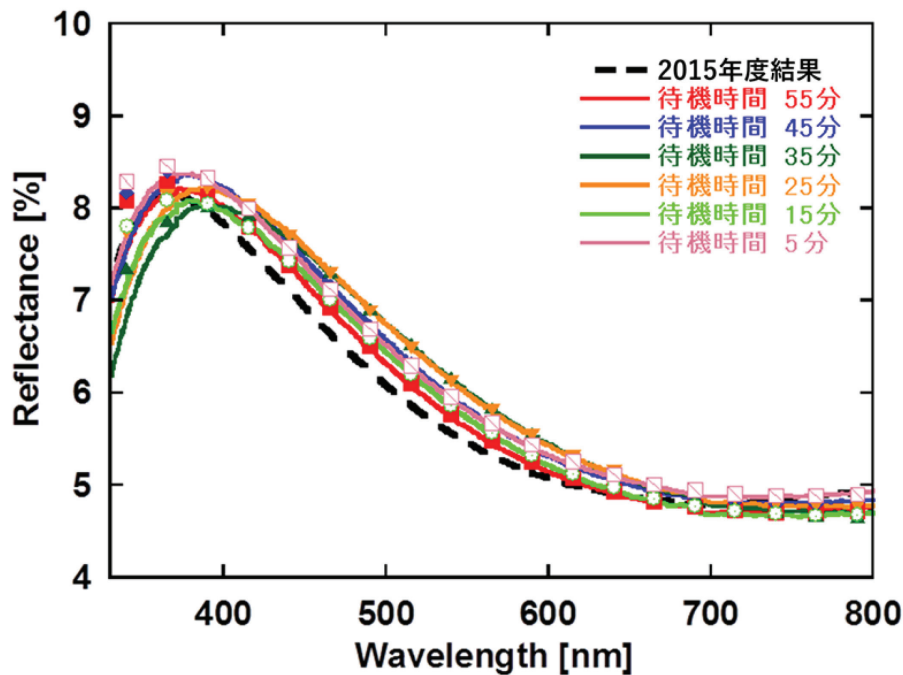


図 6.28 待機時間を変え LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

表 6.9 待機時間を変え LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
w/ water in 2015	132	0.3	0.35	1.345
待機時間 55 分	138	0.3	0.36	1.341
待機時間 45 分	139	0.19	0.36	1.345
待機時間 35 分	148	0.39	0.35	1.342
待機時間 25 分	144	0.28	0.35	1.346
待機時間 15 分	141	0.38	0.35	1.342
待機時間 5 分	137	0.17	0.35	1.351

6.7 界面活性剤

本項では、ガラス基板上に界面活性剤であるエチレングリコールを用いた LG 層を形成した場合の反射低減効果について検証した。前述した通り、液体ガラス溶媒に超純水を添加し液体ガラスの固化反応を促進させる手法により、空隙率を増加させ屈折率を低下させることに成功した。本節では更なる低屈折率化を目指し、反応促進剤の一つとして界面活性剤であるエチレングリコールを液体ガラス溶媒に添加し LG 層の形成を行った。LG 層はガラス基板上に反応促進剤を添加した水添加液体ガラス溶媒（以下、反応促進剤添加液体ガラス溶媒）をスピコートすることによって形成した。

6.7.1 界面活性剤の添加比

本項では界面活性剤の添加比を変えて作製した LG 層の特性について述べる。なお、界面活性剤の添加量は水添加液体ガラス溶媒の総体積に対し、0.5, 1.0, 2.0, 3.0 [%]の割合とした。図 6.29 に LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、反応促進剤添加液体ガラス溶媒を用い、スピコート速度 6000 [rpm] および焼成温度 300 [°C] にて作製した。比較として、水添加液体ガラスを用いた場合(添加比 0 [%])の結果も併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。また、図 6.30 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示す。図 6.29 より、反応促進剤添加液体ガラス溶媒にて形成した LG 層すべてにおいてガラス基板単体と比較し反射率の低減を確認した。また添加量 1.5 [%]の試料における反射率の値は波長 550 [nm]付近において極小値約 4.65 [%]を示し、同波長域における添加比 0 [%]の試

料の反射率約 4.78 [%]と比較して約 0.13 [%]低減した。また同じく波長 550 [nm]付近におけるガラス基板単体で反射率約 8.3 [%]と比較すると約 3.6 [%]低減した。これは水添加液体ガラス溶媒を用いて LG 層を作製した場合の反射低減率約 3 [%]と比較し約 0.6 [%]反射率を低減している。

図 6.30 より、界面活性剤の添加比に依らず、膜厚は 100 [nm]から 110 [nm]であり、ほぼ一定の値を示した。通常、滴下する液体の体積が同じ、かつ粘度が同じであれば、空孔割合が膜厚に影響を及ぼすと考えられる。しかし、本実験において膜厚 100 [nm]の場合を考えると、空孔率は全体の体積に対する割合であるため、空孔率 1 [%]は膜厚 1 [nm]に相当すると言える。本実験における空孔率の最大差は 16 [%]であり、膜厚 16 [nm]程度に相当すると考えられる。しかし、スピンのコーティング法によって得られる膜には、スピンのコーティング速度および使用する溶媒の粘度が同じであっても膜厚に十数 nm 程度の差が生じる。そのため空孔割合の増減よりもスピンのコーティング速度が支配的であるため膜厚に依存性はないと考えられる。また屈折率は添加比 1.5 [%]の時に最小値 1.32 をとり、添加比 1.5 [%]以下ではほぼ一定の 1.35 であり、1.5 [%]を超える量を添加した場合に屈折率が上昇している。以上の結果より、界面活性剤を添加することにより、さらなる反射率の低減が可能であると示した。

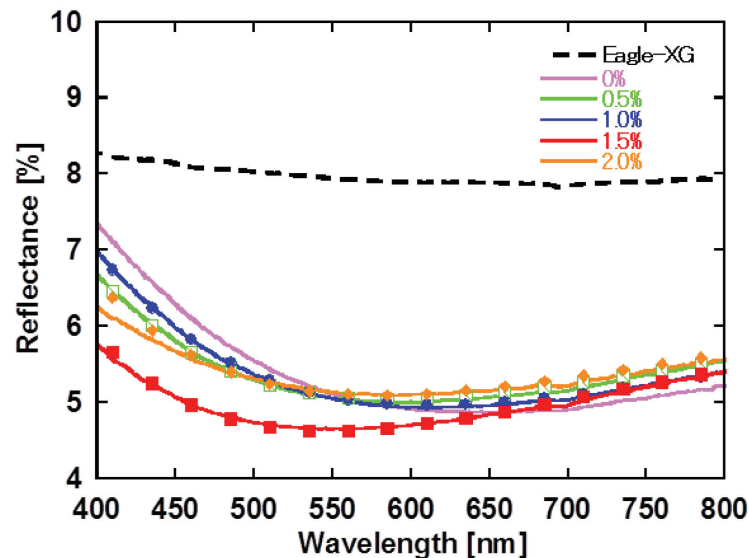


図 6.29 界面活性剤の添加比を変え LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

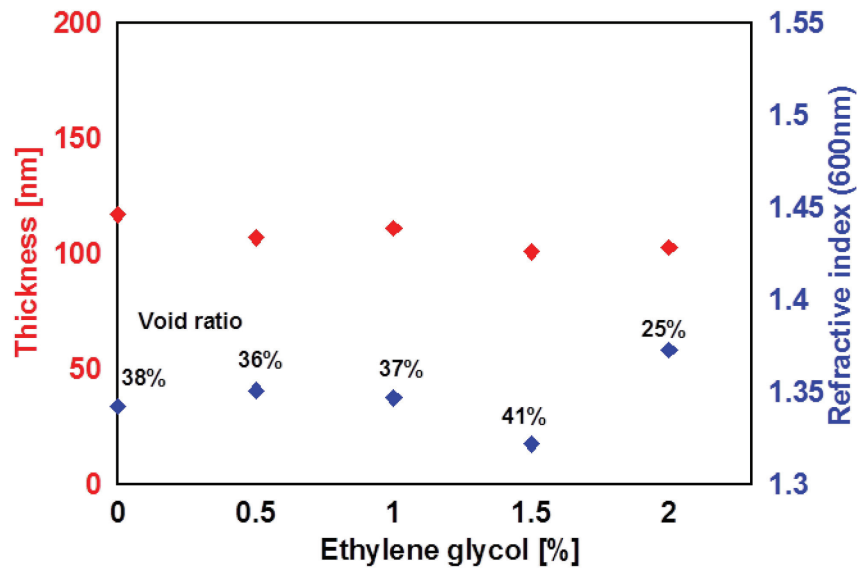


図 6.30 界面活性剤の添加比を変え LG 層を形成したガラス基板の膜厚、空孔率、屈折率の比較

6.7.2 界面活性剤の温度依存性

本項では界面活性剤添加液体ガラスの温度依存性について述べる。なお、界面活性剤の添加量は前項にて最も低い屈折率を示した 1.5 [%]とした。焼成温度は 250, 300 および 350 [°C]を用いた。

図 6.31 に LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層は、反応促進剤添加液体ガラス溶媒を用い、スピンのコーティング速度 7000 [rpm]にて作製した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。また、表 6.10 に反射率スペクトルと光学モデルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示す。

図 6.31 より焼成温度 300 [°C]の場合において最も反射率を低減しており、反射率の極小値は波長 580 [nm]付近において約 4.86 [%]を示した。また同波長域におけるガラス基板単体の反射率約 7.90 [%]と比べ約 3 [%]反射率を低減した。表 5.9 より焼成温度が高くなるにつれ膜厚が薄くなっており、焼成温度 250 [°C]における膜厚は 120 [nm]であるのに対し、焼成温度 350 [°C]における膜厚が 91 [nm]となっていることが分かる。これは焼成温度 250 [°C]の場合に空隙が少ないため、緻密なガラス薄膜が形成されており、焼成温度 350 [°C]の場合には緻密でないガラス薄膜が形成されたか、薄膜ガラス層とガラス基板界面においてエピタキシャル成長に近い反応がおり、本研究で用いている光学モデルでは形成したガラス薄膜を薄膜と認識できなかった可能性が考えられるが詳細は不明であるため、更なる検証が必要である。

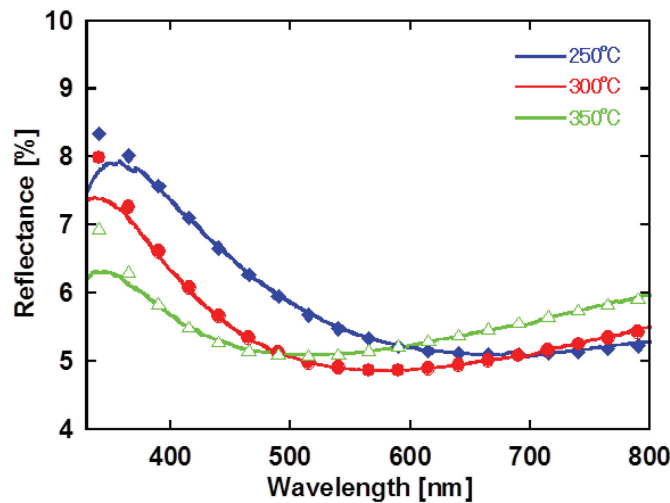


図 6.31 焼成処理温度を変え LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルの比較

表 6.10 焼成処理温度を変え LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率の比較

Substrate	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
250°C	120	0.33	0.3	1.367
300°C	105	0.03	0.39	1.338
350°C	91	0.05	0.36	1.351

6.8 結晶 Si 太陽電池モジュールでの検証

本項では、ガラス基板上に界面活性剤であるエチレングリコールを用いた LG 層を形成したガラス基板をカバーガラスとして太陽電池モジュールを形成した場合の反射低減効果について検証した。

6.8.1 モジュールに使用した基板および結晶 Si 太陽電池の特性

6.8.1.1 モジュール用ガラス基板単体の反射防止効果

図 6.32 に LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトルを示す。LG 層の作製条件としては、反応促進剤添加液体ガラス溶媒を用い、スピンコーティング速度 7000 [rpm]および焼成温度 300 [°C]を用いた。また比較として、ガラス基板単体の反射率スペクトルも併せて示した。図中の実線は実測値、シンボルは光学モデルから算出した反射率スペクトルのシミュレーション値としてそれぞれ表記した。なお表 6.11 に反射率スペクトルとのフィッティングより導出した膜厚、空隙率、SiO₂ ratio および屈折率を示した。

図 6.32 より LG 層の波長 550 [nm]における反射率は約 4.83 [%]であり、同波長域におけるガラス基板の反射率 7.94 [%]と比較し約 3.11 [%]の反射低減効果を有している。また表

6.11 より LG 層の屈折率は約 1.34 であり、一般的な反射防止膜として用いられるフッ化マグネシウムの屈折率 1.38 と比べ、理想反射防止膜の条件である屈折率 1.23 に近い値である。

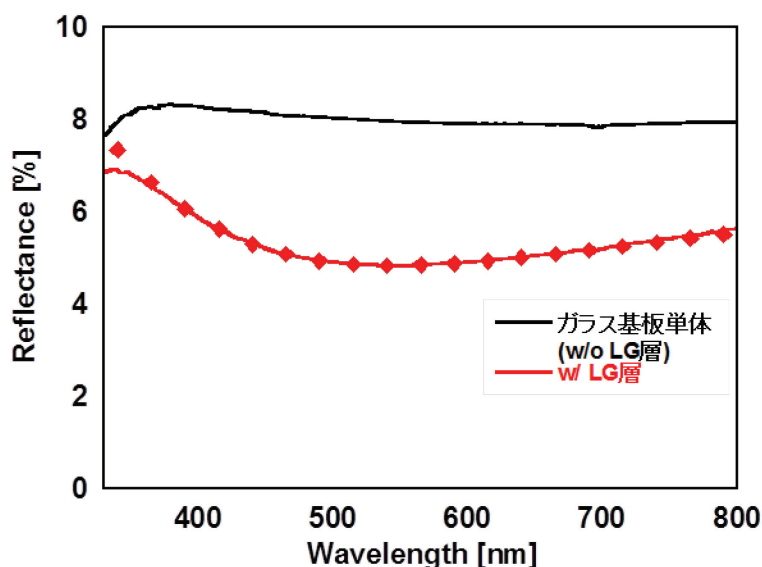


図 6.32 モジュールに使用した LG 層を形成したガラス基板の反射率スペクトル

表 6.11 モジュールに使用した LG 層を形成したガラス基板の膜厚、SiO₂ ratio、空孔率、屈折率

	Thickness [nm]	SiO ₂ ratio	void ratio	Refractive Index
モジュール用	99	0.16	0.38	1.337

6.8.1.2 モジュール用結晶 Si 太陽電池単体の効率

本研究では反射防止膜の形成する際 300 [°C]で焼成処理を行う場合、最も性能の良い反射防止膜を得ている。そのため、既にラミネートしてある太陽電池にこの条件を用いて反射防止膜を形成しようとする、ガラス基板、結晶 Si 基板およびバックシートの上に充填されている EVA が溶けて変性してしまう。また一度ラミネートし作製したモジュールから結晶 Si 太陽電池のみを取り出すことも不可能である。以上より、同一の結晶 Si 太陽電池を用いて反射防止膜の効果を検証することは極めて困難である。そのため電流電圧特性および変換効率が酷似している 2 つの結晶 Si 太陽電池を比較することによって実験を行った。本研究に用いた 2 つの太陽電池の電流電圧特性を図 6.33 に示す。なお表 6.12 には短絡電流

密度、開放電圧、F.F.および変換効率の各値を示した。

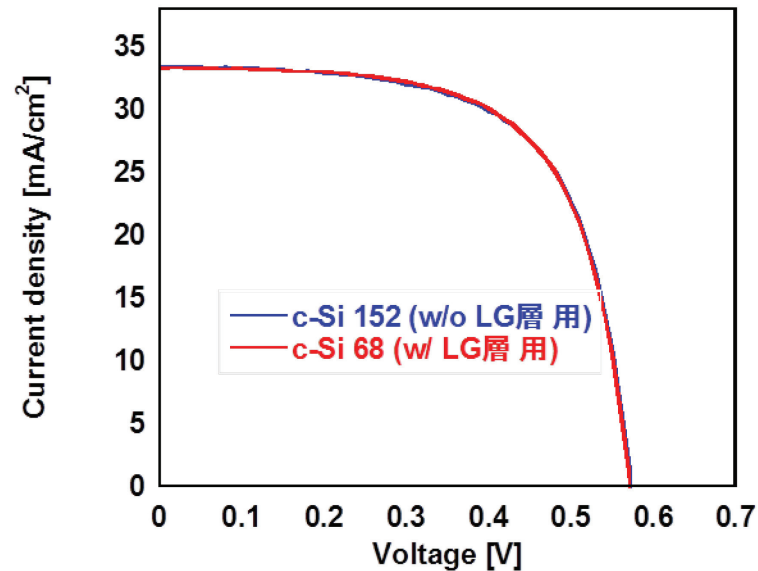


図 6.33 モジュールに使用した結晶 Si 太陽電池の J-V 特性

表 6.12 モジュールに使用した結晶 Si 太陽電池の各特性値

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	$F.F.$	η [%]
c-Si 68	33.38	0.57	0.65	12.41
c-Si 152	33.54	0.57	0.65	12.41

6.8.2 モジュールの各特性

6.8.2.1 モジュールの効率

本項では前項までで示したガラス基板および LG 層付ガラス基板、多結晶 Si 太陽電池をラミネートし作製したモジュールの変換効率および LG 層の反射防止効果について述べる。

図 6.34 に作製した 2 種類のモジュールの電流電圧特性の比較を示す。赤線で LG 層付ガラス基板を用いたモジュールの電流電圧特性、青線でガラス基板単体を用いたモジュールの電流電圧特性を示した。なお表 6.13 には短絡電流密度、開放電圧、F.F.および変換効率の各値を示した。

図 6.34 より、LG 層を形成したモジュールにおいて電流密度の増加が確認できる。これは LG 層の反射低減効果により、ガラス基板光入射面側表面(モジュール表面)における光の反射損失が減少し、太陽電池の発電層内部まで到達する光量が増加したためと考えられる。一方、太陽電池の開放電圧 V_{oc} および曲線因子 F.F.に関しては、LG 層の有無によっては大きな変化は見られず、それぞれ約 0.58 [V] および約 0.65 という結果となった。以上の結果から、ガラス基板表面に反射防止膜としての LG 層を形成することにより、太陽電池にお

ける他の発電特性を低下させることなく、電流密度の値を増加させることが可能であることを示した。

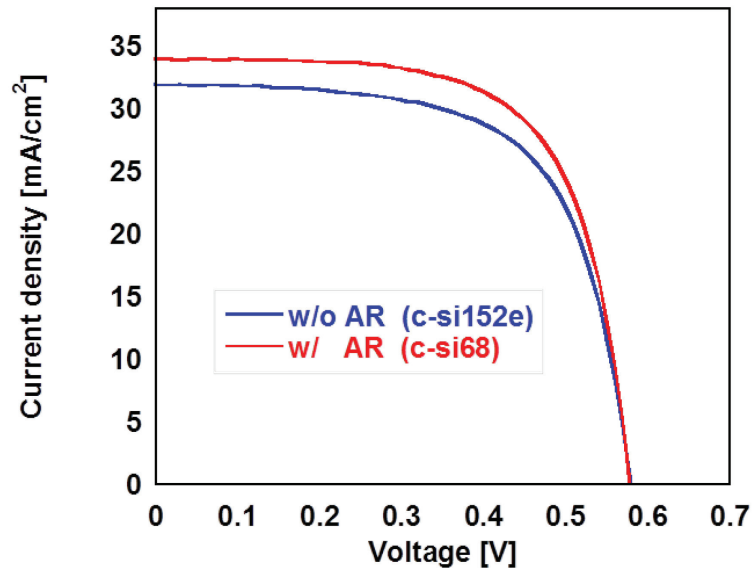


図 6.34 結晶 Si 太陽電池モジュールの LG 層の有無における J-V 特性の比較

表 6.13 結晶 Si 太陽電池モジュールの LG 層の有無における各特性値の比較

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	$F.F.$	η [%]
w/ LG 層	33.97	0.58	0.66	13.09
w/o LG 層	31.89	0.58	0.65	12.00

6.8.2.2 モジュールの反射率

前項において LG 層が結晶 Si 太陽電池モジュールに対する反射防止膜として有効であることを示した。本項ではモジュール表面における反射率スペクトルを測定することにより、実際の使用状態に近いモジュール上における反射低減効果を確認した。

図 6.35 に結晶 Si 太陽電池モジュール構造における反射率スペクトルの比較を示す。図より LG 層付モジュールにおいて、ガラス基板単体を用いたモジュールと比較して 300 [nm] から 800 [nm] のすべての波長域において反射率が低減していることが確認できる。またその反射率差は波長 650 [nm] 付近において最大 2.5 [%] である。この結果からも LG 層が太陽電池モジュールにおける反射防止膜として機能していることが示された。

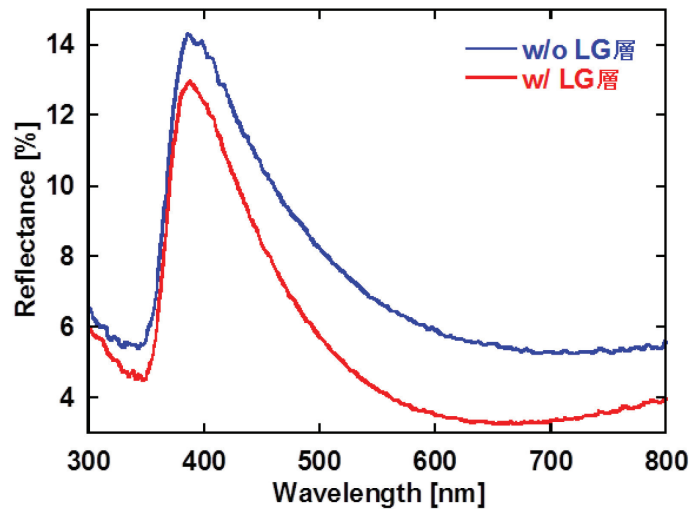


図 6.35 結晶 Si 太陽電池モジュールの LG 層の有無における反射率スペクトルの比較

6.9 エキシマランプを用いた表面改質とエッチング

本研究で良好な特性を得たガラス薄膜の焼成条件は概ね 250[°C]以上であり、ラミネート処理前のカバーガラス等に薄膜形成を施す際には、十分にその効果を発揮すると考えられる。しかし現在すでに多くの太陽電池が実際に利用されており、それらに本研究で開発した反射防止膜を形成することは困難である。そこで、太陽電池の構成部材である EVA やバックシートに悪影響を与えない温度でガラス薄膜に反射防止効果を持たせる方法を検証した。検証に用いたのは、通常ガラス基板の有機物除去や溶液の濡れ性改善等に用いられるエキシマランプ照射装置 (SUS05, ウシオ電機株式会社) である。本研究に用いたのは波長 172 nm の紫外線を照射するタイプのものである。

エキシマ VUV 光は希ガスや希ガスハライド化合物のランプから生みだされる非常にエネルギーの高い光である。希ガスや希ガスハライド化合物のガスが封じられたランプに外部から高いエネルギー電子を与えると放電プラズマ (誘電体バリア放電) が多数発生する。このプラズマは高いエネルギー電子を包含しており、かつ瞬時に消滅するという特徴を持っている。このプラズマ放電により、放電ガス (希ガス) の原子が励起され、瞬間的にエキシマ状態 (Xe) となる (エネルギーの高い軌道原子に励起され、エキシマ励起分子になる)。このエキシマ状態から元の状態 (基底状態) に戻るとき、そのエキシマ特有のスペクトルを発光し、この光をエキシマ VUV 光と呼んでいる。本研究で用いた装置では波長 172nm のエキシマ光を発光するが、これは酸素分子に対する吸収係数が 185nm の約 20 倍であり、それによって高濃度の活性酸素種の生成が可能となる。また、酸素に直接作用して酸化力の強い励起状態酸素原子を生成するため効率が良いのも特徴である。これらの影響によって濡れ性が改善する、すなわち表面改質がなされている。

6.9.1 エキシマランプ処理による表面改質

本研究ではこのエキシマ光を常温で作製した反射低減効果の小さいガラス薄膜に照射することで、表面改質を試みた。これはガラス基板に対するエキシマランプ照射によって濡れ性が改善されること、すなわちガラス表面の終端原子を一時的に取り除いて活性にしていることから着想した。なお本試験は既設太陽電池モジュールへの適応を目的としているため、常温で作製した薄膜ガラスを試料に用いた。

図 6.36 にエキシマランプ処理 30 分の反射率スペクトルを未処理のものと比較した結果を示す。さらに表 6.14 にフィッティングから求めたそれぞれの膜の特性を示す。

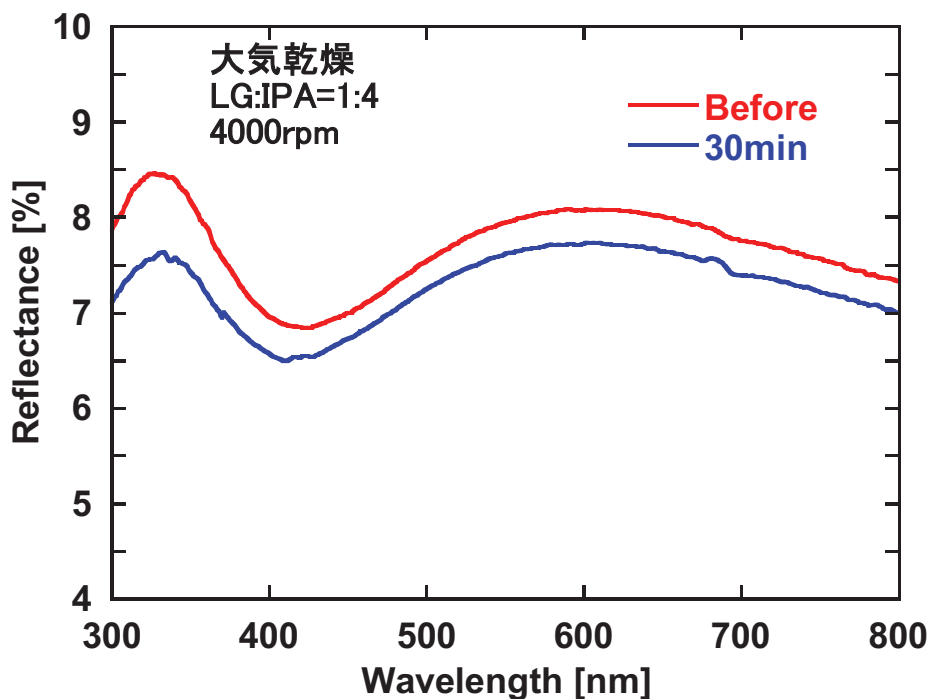


図 6.36 エキシマ光処理 5 分による反射率の変化

表 6.14 エキシマ光処理 5 分におけるガラス薄膜の特性変化

	SiO ₂	n	d[nm]	void
Before	0.15	1.447245	214	0.14
30min	0.15	1.429549	213	0.18

図より、波長 300nm から 800nm すべてにおいて反射率が低減していることがわかる。表 6.14 からは膜中のボイドが増加した結果が示唆されている。屈折率 1.42 は反射防止膜として十分な性能ではないが、全ての工程を常温で行うことができるこの方法は今後更なる研究を行うべきものであると考える。

6.9.2 エキシマランプを用いた表面エッチングによるガラス薄膜の内部構造解析

前項の結果より、エキシマランプの反射率への影響が確認されたことを受け、本研究で作製した標準的な試料に対して、長時間のエキシマ光処理 30 分を 1 処理として断続的に、合計 3 時間の処理を行い、各処理後に反射率の測定を行い膜の特性を評価した。その結果を図 6.37 と表 6.15 に示す。

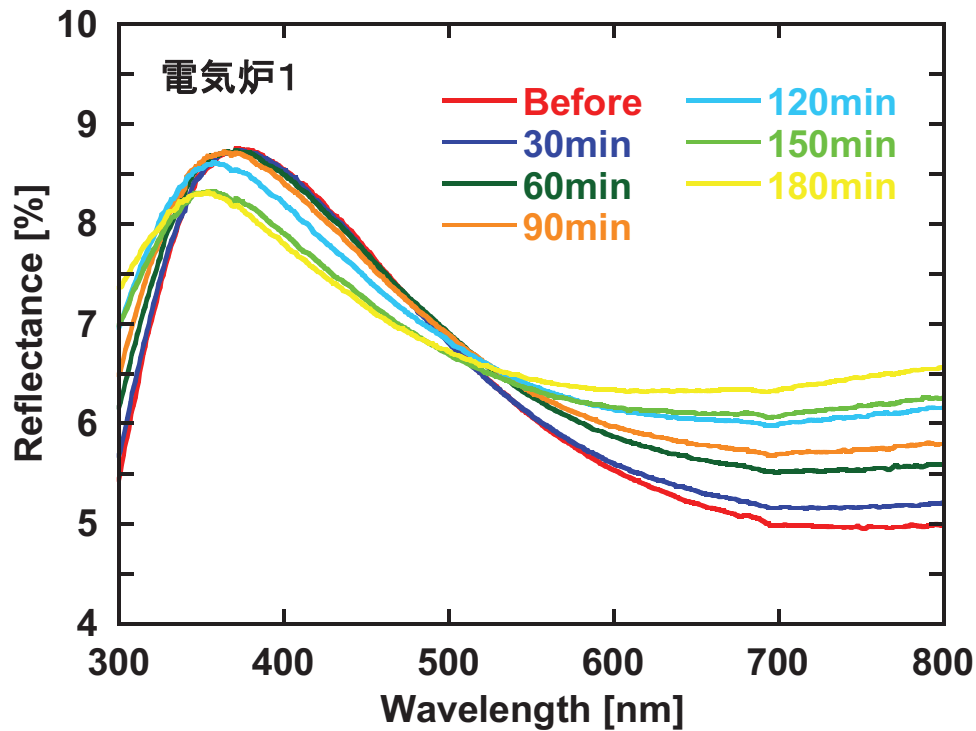


図 6.37 長時間エキシマ光処理によるガラス薄膜の反射率の変化

表 6.15 長時間エキシマ光処理によるガラス薄膜の特性変化

処理時間 [min]	SiO2 ratio	n	d[nm]	voids
0	0.15	1.358802	140	0.335
30	0.15	1.37046	136	0.31
60	0.15	1.393483	131	0.26
90	0.15	1.404853	127	0.235
120	0.15	1.420619	118	0.2
150	0.15	1.425091	115	0.19
180	0.15	1.436211	109	0.165

図 6.37 からわかるように、通常の方法で作製したガラス薄膜に対しては、反射率低減の効果はなかった。エキシマ光処理によって、波長 500nm より長波長側では反射率が増加し、短波長側では反射率が低下している。これは表からわかるように、屈折率と膜厚が変化して

いることを反映した結果だと思われる。ここで、表 6.15 から各処理前後における膜厚の違いを算出することで、エキシマ光処理 30 分における膜厚の変化を推定し、さらに光学モデルのフィッティングから導出した屈折率や空隙の割合がその膜厚中で一定だと仮定した場合のガラス薄膜の深さ方向の空隙体積プロファイルを図 6.38 に示す。

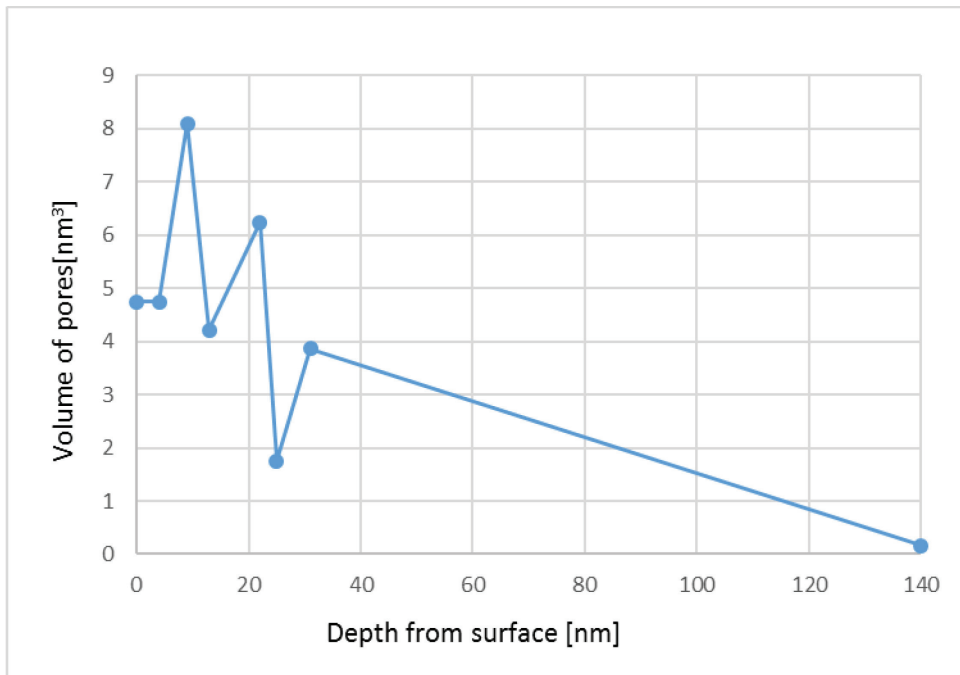


図 6.38 深さ方向の空隙体積変化

ここで基板ガラスにおける空隙体積は 0 と仮定している。表 6.15 からわかるように、空隙を多数内包するガラス薄膜はエキシマ光照射によって膜厚が減少し、エッチングが起きている。ここで、そのエッチングの影響が残された膜の空隙の割合に影響がないと仮定すると、図 6.38 よりガラス薄膜に内包される空隙は膜表面には一定に存在し、その下 5 nm 程では倍程になる、その後ゆるやかに減少していくと考えられる。膜表面の空隙の割合は表面の凹凸にも影響するため、図 6.36 に示したような内包空隙の少ないガラス薄膜において、エキシマ光処理が反射率を下げる効果を持ち得たことと、この予測は矛盾しない。

またこれまで、反射率が極めて低いガラス薄膜（約 1.1% @500nm）が作製されたことが何度かあったが、これらは光学モデルによってフィッティングすることができず、さらに難度試行しても全く再現しなかった。本研究で用いた光学モデルが内包空隙の量を 1 層で仮定していたことと、今回の深さ方向による空隙割合の違いに着目すれば、その形成過程は不明なものの、高い反射低減効果には一応の説明がつく。今後ガラス薄膜を用いた反射防止膜の更なる高品質化を考えると、単純な空隙割合の増加の他に、空隙の深さプロファイルに着目する方法も有効であると考えられる。

6.10 まとめ

本章では常圧下で作製可能であることから低コストかつガラス基板を表面に持つほとんど全ての太陽電池への応用が可能であると考え、液体ガラスを用いたガラス基板上の反射防止膜形成に関する研究を行った。ガラス基板上への反射防止膜形成は 2-プロパノールによって希釈した液体ガラスに超純水やエチレングリコールを添加した溶液を用い、スピニング法によりガラス基板上へと塗布し、大気中において 200-400 [°C]の温度で焼成処理を施すことにより行った。光学モデルの構築を行い、反射率測定より得た反射率スペクトルの実測値および光学モデルから算出した計算値のフィッティングを行うことによって、形成した LG 層の屈折率および膜厚を同定した。作製したガラス薄膜の評価には、紫外分光測定装置による反射率スペクトルを用いた。

ガラス基板上に形成したガラス薄膜において、反射率の低減を確認した。測定した反射率と光学モデルとのフィッティングを行ったところ、測定値とシミュレーション値が良い一致を示した。また、フィッティングにより得られたガラス薄膜は溶媒の体積比が液体ガラス:IPA:超純水= 1:4.75:0.25、焼成温度が 300 [°C]の時最適で屈折率 1.33、膜厚 110[nm]という結果であった。この反射防止膜が太陽電池に有効であることを確認するため太陽電池の作製を行った。太陽電池の支持基板である Asahi-VU 基板上へ上記のガラス薄膜を形成し、薄膜 a-Si:H 太陽電池の作製を行った。作製した太陽電池はガラス薄膜の形成により、短絡電流密度はガラス薄膜形成により約 1.87[mA/cm²]増加した。結果として、発電効率は約 1.0[%]向上した。

界面活性剤であるエチレングリコールの添加比および焼成温度を変え、LG 層を形成した。結果、エチレングリコールの添加比が 1.5 [%]、焼成温度 300[°C] において最も低い屈折率を示し、その屈折率は 1.32 であった。この結果より、界面活性剤を用いることで LG 層のさらなる低屈折率化が可能であると示した。さらにその反射防止膜を結晶 Si 太陽電池モジュールへ応用した。結果、短絡電流密度で約 2.08 [mA/cm²]、変換効率で 1.11 [%]の向上を確認した。またモジュールの反射率も測定し、300－800 [nm]のすべての波長域において反射率の低減を確認した。

再現性を低下させる原因の分析を行った。混合した液体ガラスを塗布後から焼成開始までの時間が、焼成後のガラス薄膜の特性に影響することを見出した。さらに、塗布後 15 分間隔を置くことで再現性が大幅に向上することを見出した。

エキシマ光処理を用いて常温処理におけるガラス薄膜の反射率低減を行った。室温で作製したガラス薄膜に対しエキシマ光照射を 30 分行うことで反射率の低減を確認した。また、エキシマ光照射を 300 [°C]で作製したガラス薄膜に長時間行うことで、エッチングを行い、ガラス薄膜内部の空隙の分布を解析した。

X 線小角散乱法を用いてガラス薄膜内の空隙分布の測定を行った。水添加液体ガラスを用いてガラス薄膜を作製することにより、空隙サイズの分布が広がり、平均の空隙サイズが大きくなった。

以上の結果より、本研究で作製した反射防止膜が各種の太陽電池の変換効率の向上に対して、有効であることを示した。さらに、作製したガラス薄膜の構造の解析から今後さらなる反射率低減の可能性を見出した。

参考文献

1. 大津元一、田所利康（著）：光学入門 1、pp.140-150、朝倉書店（2013）
2. H.H. Yang, G. C. Park, Trans. Electr. Electron. Mater. 11 (2010) 33–36.
3. S. Korkmaz, S. Elmas, N. Ekem, S. Pat, M.Z. Balbag, Opt. Commun. 285 (2012) 2373–2376.
4. 小長井誠（編著）：薄膜太陽電池の基礎と応用、pp.63-109、オーム社（2001）.
5. Filmetrics Inc. Refractive index data base:
<http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/MgF2/Magnesium-Fluoride>
<https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/SiO2/Fused-Silica-Silicon-Dioxide-Thermal-Oxide-ThermalOxide>
6. Raquel Prado, Garikoitz Beobide, Arrate Marcaide, Josu Goikoetxea, AnaAranzabe, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1081–1088
7. M. Dodge et al. Applied Optics **23** (1984).
8. 文献 2: <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/BK7/Float-Glass>

第7章 総括

本研究では、ヘテロ接合型シリコン太陽電池におけるパッシベーション膜の改質と、基板あるいはカバーガラス上へ光学構造を形成することによって、太陽電池の発電損失を低減し発電特性の向上を試みた。以下に、本研究で行われた研究の結果を簡潔にまとめる。

第4章では単結晶シリコンと真性水素化アモルファスシリコンのヘテロ接合界面を持つヘテロ接合型シリコン太陽電池におけるパッシベーション膜の改質技術の開発を目的として行った研究について記述した。単結晶シリコン上に適切な条件で形成された真性水素化アモルファスシリコン薄膜は優れたパッシベーション能力を有するが、結晶シリコンにテクスチャ構造が形成されている場合、その形状に応じてアモルファスシリコン膜上に形状に依存した電気特性の分布が存在し、それによって漏れ電流が発生し太陽電池における開放電圧が低下している可能性が報告した。さらにその問題点について2つの方法で解決を試みた結果についてまとめた。まず形状に依存した電流の漏れが発生している箇所をエチレングリコールとポテンシostatを用いた定電圧陽極酸化法を用いて一様に処理し選択的に酸化することで、パッシベーション膜の均質化を測り太陽電池の発電特性向上を試みた。その結果、単結晶シリコン上に面積 $640\text{ [mm}^2\text{]}$ に膜厚 10 [nm] の真性水素化アモルファスシリコンを表裏両面に成膜した試料においては、 1.0 [V] 酸化が選択的酸化を発生させる最適な電圧であることを見出し、従来のSPMを用いた選択的陽極酸化では $[\mu\text{m}]$ サイズに制限されていた処理サイズを、 $[\text{cm}]$ サイズまで可能にした。この方法は $[\text{m}]$ サイズでの処理にも容易に拡張できるものであると考える。また溶液を用いた陽極酸化処理がパッシベーション膜の重要な特性の1つである少数キャリアライフタイムの寿命には影響を与えないことを確認した。この技術を用いて作製した太陽電池において、酸化処理を行うことで開放電圧が平均して 220 [mV] 向上したことを確認した。作製した全ての太陽電池の変換効率の絶対値は高くなかったものの、発電特性に対する酸化処理の効果を確認することができ、結晶シリコンと真性水素化アモルファスシリコンのヘテロ接合を持つ太陽電池における変換効率の向上に向けた可能性を示した。

もう一つの方法として水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH)を用いてテクスチャ構造のエッチングを行い、ピラミッド稜線部における急峻な角度を持つ形状を変更することで、後に製膜される真性の水素化アモルファスシリコンの電気的特性の改善を試みた。TMAH 用いたエッチングでは濃度によってエッチングの状態が変化することが見出された。濃度 2.5 [\%] 以上ではピラミッド型のテクスチャ同士の谷に相当する部分で、本研究では地底部と表現した (100) 面が出現し、 (100) 面は本来テクスチャ構造に期待される光閉じ込めを悪化させるため、 (100) 面が現れる条件でのエッチングは避けるべきであることが確認された。またこれらの条件では (311) 面のエッチング速度が非常に大きいため、 (111)

面で構成されるピラミッド形状を維持できず、(3 1 1)面で構成される八角錐がすぐにあらわれるが、(3 1 1)面は入射光の入射角が(1 1 1)面に比べて大きく反射が増大するため、過度な(3 1 1)面の増加は避けるべきであることがわかった。一方で TMAH の濃度が 0.25 [%]以下の条件では(3 1 1)面が出現せず、(1 1 1)面で構成されるピラミッドからさらに小さい(1 1 1)面で構成されるピラミッドが現れることが確認された。この変化ではテクスチャのサイズのみが変化し、稜線部の角度は変更できない。またエッチング前後における反射率の変化は、現れた(3 1 1)面、(1 0 0)面の割合に比例することが確認された。反射率の増加を最低限に抑え、テクスチャ構造を変化させることができる条件として、TMAH 濃度 1 [%]、浸漬時間 20 秒、浸漬温度 80[°C]を見出した。最適化されたエッチング条件を用いてテクスチャ構造を変更した結晶シリコンに 10 nm の i-a-Si:H を製膜し導電性 AFM を用いて電気的特性の評価を行った結果、稜線部に特徴的な電流はなくなり、平均漏洩電流量が-0.59 [pA]から-0.21 [pA]に 64 [%]減少させることに成功した。度数化したグラフによる検証からも、漏電と思われる大電流のみが抑制されたことが確認された。これらの結果はテクスチャ構造の形状変更によって、i-a-Si:H の一部結晶化、製膜時の電界集中等による欠陥の発生が抑制されたことによると考えられる。よって TMAH を用いたテクスチャ構造の形状変更による漏洩電流の抑制に成功したと考える。これらの成果はヘテロ接合型太陽電池のヘテロ接合部の漏洩電流を軽減させ開放電圧を向上し、発電効率の向上につながると考える。

第5章では薄膜 Si 太陽電池における近赤外領域における光吸収損失の低減を目的として、ガラス基板表面に液体ガラスと球状シリカ粒子を用いて光散乱凹凸構造を形成し、スパッタリングによって TCO を形成することで、高い光散乱性と高い電気伝導性を有する透明導電基板の作製を試みた結果についてまとめた。光散乱を発生させる凹凸構造の密度を最大化すべく球状シリカ塗布条件を見直した。それによって約 44 [%] であった充填率を約 80 [%]にまで向上させ、さらにシリカ粒子を固定するガラス層の形成条件をそれに合わせて最適化することで、400 から 1100 [nm]の波長域にて 80 [%]以上と高いヘイズ率スペクトルを有する凹凸構造を実現可能であることを示した。さらに凹凸構造上にスパッタリング法を用いて成膜される TCO が多数の粒界を有し、それが TCO の電気特性を悪化させることが明らかになったため、透明導電基板の構造を見直し新しい構造の透明導電基板の開発に取り組んだ。新規構造では光入射面側に光散乱用の凹凸構造を持ち、平坦な裏面側に TCO を形成することで、高い光散乱性と高い電気伝導性を有する透明導電基板の作製を試みた。さらに表面凹凸上に積層するガラス薄膜や、シリカ粒子下半球部分の固定を担うガラス層の屈折率を調整することによって、透過率の向上とともに散乱性を向上させ、400 から 1000 [nm]の波長域において、85 [%]以上の高いヘイズ率スペクトルを有しながら、透明導電膜におけるホール移動度を約 2 倍となる約 15 [cm²/Vs]向上させることに成功した。作製した高光散乱性高電気伝導基板を用いて発電層を 320nm に薄膜化したアモルファスシリコン太陽電池を作製することで発電特性に対する影響を検証した。その結果短絡電流密度を約 0.5 [%] 向上させることを確認した。本研究で作製した新規透明導電基

板が薄膜シリコン太陽電池の発電効率向上に有効である可能性を示した。

第 6 章では、太陽電池のカバーガラス表面における反射損失を低減し入射光を増大させることで発電効率を向上させるべく、液体ガラスを用いた反射防止膜の開発とその特性の評価を行った。報告されていたイソプロピルアルコールを用いた希釈インクにさらに反応速度の増加を狙って超純水を添加し焼成することによって形成される薄膜ガラスに含まれる空隙の体積を増加させ、屈折率の低減を図った。その結果、液体ガラス、イソプロピルアルコール、超純水を 1:4.75:0.25 の割合で混合したインクを用いて 300[°C] で焼成することで屈折率 1.33 を達成した。またさらに反応促進剤として添加したエチレングリコールの添加比が 1.5 [%]、焼成温度 300[°C] において最も屈折率は 1.32 を得た。この値は太陽電池の反射防止膜として一般的に用いられる MgF_2 の 1.38 よりも低く、より反射防止膜に適している。さらにこの反射防止膜を結晶 Si 太陽電池モジュールへ応用した結果、短絡電流密度で約 2.08 [mA/cm²]、変換効率で 1.11 [%]の向上を確認した。またモジュール構造における反射率を測定し、300 から 800 [nm]の波長域において反射率の低減を確認した。また研究期間中散見された反射防止膜形成の再現性悪化の原因と対策を特定し、液体ガラスに吸収される水分量の制御と、希釈溶媒塗布後に 15 以上の待ち時間を設けることで、再現性を改善した。エキシマ光処理を用いて常温処理におけるガラス薄膜の反射率低減を行った。室温で作製したガラス薄膜に対しエキシマ光照射を 30 分行うことで反射率の低減を確認した。これら得られた結果より、本研究で作製した反射防止膜が各種の太陽電池の変換効率の向上に対して、有効であることを示した。

以上の結果より、本研究において提案した太陽電池の高効率化に向けた技術が有効であり、この技術を応用することで発電効率の向上に貢献しその結果太陽光発電の発電コストを低減することに貢献可能であることを示した。

謝辞

本研究は、岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻所属 野々村修一教授のご指導のもとで行われたものであり、研究を行う上で様々な援助を頂きました。心より感謝申し上げます。

また 2015 年に退官された岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻所属 栗林志頭眞 元教授には学部4年から博士1年までの4年間様々な援助を頂きました。心より感謝申し上げます。

研究を行う上で様々なご助言を頂きました岐阜大学工学研究科 環境エネルギーシステム専攻、吉田憲充准教授に深く感謝致します。

論文の執筆や博士課程での生活等様々なご助言とご協力を頂きました岐阜大学工学研究科 環境エネルギーシステム専攻、大橋史隆助教授に深く感謝致します。

論文の執筆から実験の補助まで様々なご助言とご協力を頂きました岐阜大学工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 西田哲准教授に深く感謝致します。

初めての海外での学会発表に随伴して頂くなど、様々なご協力とご助言を頂きました岐阜大学電気電子情報工学科 機能材料工学専攻 久米徹二教授に深く感謝致します。

測定装置や実験設備をお貸し下さいました岐阜大学大学院 環境エネルギーシステム専攻 杉浦隆教授に深く感謝致します。

測定装置や論文投稿に関するご指導ご助言を頂きました岐阜大学大学院工学研究科 電子情報システム専攻 伊藤貴司教授に深く感謝申し上げます。

本研究の先行研究の多くを行い、また博士後期課程の学生としての振る舞い方を教えて頂きました三浦修平氏に深く感謝致します。

野々村研究室での3年間と栗林研究室での3年間に共に研究を行い、ともに過ごした学生、元学生の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、学生生活を送る上で経済面から心身共に私を支え温かい援助を頂きました両親に心から感謝を持って、謝辞とさせていただきます。

業績リスト

発表論文

1. Hiroyuki Miwa, Satoshi Nishida, Masato Kanematsu, Shizuma Kuribayashi, Htay Win, Norimitsu Yoshida, and Shuichi Nonomura
“Conductive Atomic Force Microscopy Measurements of Localized over Dark Current along Pyramidal Ridge Lines of Intrinsic Hydrogenated Amorphous Silicon Layer on Textured Crystalline”
Materials Transactions, 58 (2017) No.3 p.453-456
2. Hiroyuki Miwa, Atsuki Kodama, Htay Win, Koichi Murakami, Taku Takahashi, Fumitaka Ohashi, Shuichi Nonomura
“Formation of Antireflection Thin Film Glasses Using Organopolysiloxane with Low temperature Process and Surface Modifications
Materials Transactions, 59, (2018) No.2 p.251-254

国際学会

1. Hiroyuki Miwa, Satoshi Nishida, Hiroshi Muta, Shizuma Kuribayashi
“Excitation frequency dependency on non-deposited area in narrow gap by a supersonic jet in a conventional non-equilibrium PECVD process”
The 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology (Kyoto, Japan, October 2 – 5, 2012) Poster
2. Hiroyuki Miwa, Satoshi Nishida, Hiroshi Muta, Shuichi Nonomura, Shizuma Kuribayashi.
“Selective oxidation at local leakage site of heterojunction solar cells using anodization technique”
E-MRS 2015 Spring Meeting, (Lille Grand Paris May 11-15,2015) Poster

国内学会

1. 三和寛之、西田哲、牟田浩司、栗林志頭眞
高速噴流を用いた低温PECVDプロセスによる高圧狭ギャップ成膜の特異現象の解明
2012年 第73回応用物理学会秋季学術講演会（愛媛・松山大学、松山市、愛媛 2012年 9月 11日-14日）ポスター発表 12a-E1-3

2. 三和寛之、西田哲、牟田浩司、野々村修一、栗林志頭眞
選択的 Si 酸化を用いた c-Si/a-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の検討
2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会（同志社大学、京田辺キャンパス、京田
辺市、2013 年 9 月 16 日-20 日）
19a-A4-5 口頭発表
3. 三和寛之、西田哲、牟田浩司、野々村修一、栗林志頭眞
選択的 Si 酸化を用いた c-Si/a-Si ヘテロ接合界面における漏れ電流抑制技術の開発
2014 年 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会（北海道大学、札幌キャンパス、9 月
17 日-20 日）17a-PB4-12 ポスター発表
4. 太田昂貴、三和寛之、西田哲、牟田浩司、野々村修一、栗林志頭眞
選択的 Si 酸化を用いた c-Si/a-Si ヘテロ接合界面(1 in)における漏れ電流抑制技術の
開発
2015 年 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会（東海大学、湘南キャンパス 3 月 11
日-14 日）11p-P6-9 ポスター発表
5. 山本翔太、岡田祐希、三和寛之、西田哲、松木伸行、牟田浩司、栗林志頭眞
a-Si : H パッシベーション膜の高品質化プロセスの検討
2015 年 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会（東海大学、湘南キャンパス 3 月 11
日-14 日）11p-P6-11 ポスター発表
6. 村上功一、三和寛之、野田真一、児玉篤紀、川口雄大、野々村 修一
水添加液体ガラスを用いた反射防止ガラス薄膜の低屈折率化
2016 年 第 63 回応用物理学会春季学術講演会（東工大、大岡山キャンパス 3 月 19
日-22 日）21a-P8-20 ポスター発表
7. 井上将成、三和寛之、野田真一、村上功一、川口雄大、児玉篤紀、野々村修一
球状シリカ粒子および液体ガラスを用いた高光散乱性透明導電基板
2016 年 第 63 回応用物理学会春季学術講演会（東工大、大岡山キャンパス 3 月 19
日-22 日）21a-p8-21 ポスター発表

略歴

氏名：三和 寛之（みわ ひろゆき）

生年月日： 1987 年 9 月 1 日生まれ



学歴・職歴

平成 20 年 4 月 岐阜大学工学部機械システム工学科入学

平成 24 年 3 月 岐阜大学工学部機械システム工学科卒業

平成 24 年 4 月 岐阜大学大学院工学研究科博士前期課程環境エネルギーシステム専攻入学

平成 26 年 3 月 岐阜大学大学院工学研究科博士前期課程環境エネルギーシステム専攻修了

平成 26 年 4 月 岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム専攻入学

平成 29 年 3 月 岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム専攻単位取得退学

平成 29 年 4 月 株式会社ソーラーフロンティア 技術開発部

平成 30 年 3 月 岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程環境エネルギーシステム工学博士学位取得

現在にいたる

学会

2012 – 2018 応用物理学会 学生会員

研究歴

平成 23 年 4 月 - 平成 24 年 3 月 超音速不足膨張噴流を用いた並行電極 PECVD による Si 成膜の解析

平成 24 年 4 月 - 平成 28 年 4 月 選択的 Si 酸化を用いた α -Si/c-Si ヘテロ接合面における漏れ電流抑制法の開発

平成 27 年 4 月 - 平成 29 年 4 月 液体ガラスとシリカ粒子を用いた光散乱構造の構築
液体ガラスを用いた光反射防止膜の開発

入社後

平成 29 年 7 月 - 現在 CIGS 太陽電池における低コスト低温硫化技術の開発

その他

平成 26 年 4 月 – 平成 29 年 3 月 岐阜大学工学部リサーチアシスタント

