

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	高い曲線因子を有するシリコンヘテロ接合太陽電池に関する研究
氏 名	小林 英治

表面パッシベーション処理が施された単結晶シリコン基板は、高効率な太陽電池を実現するために広く利用されている。光電変換層である単結晶シリコンの電気的な損失は、主にシリコンと金属の接合界面における表面欠陥密度に由来する。高い表面欠陥密度は光生成キャリアの再結合を増大させ、変換効率の低下を招く。シリコンと金属の接合界面にドーピング層を導入することにより、変換効率の低下は軽減される。水素化非晶質シリコン薄膜は、わずか数ナノメートルで優れたパッシベーション性能を有し、且つドーピング制御も容易であることから、太陽電池に好適な材料である。結果として、結晶シリコンと水素化非晶質シリコンのヘテロ接合からなる太陽電池 (silicon heterojunction, SHJ) はシリコン系太陽電池で最も高い光電変換効率である 26.6%をラボレベルで達成しており、理論限界効率である 33.3%に近づきつつある。最高効率を達成しているセルは裏面電極構造であり、電流特性はほぼ限界に達している。一方、太陽電池の電気的な損失を表す曲線因子 (FF) を向上させる余地は残っている。 FF の最大値 (電気的な損失がゼロの状態) は 1 であり、一般的なシリコン系太陽電池の FF は 0.78 から 0.8 の範囲に留まっている。 FF を増大させるには、ヘテロ接合界面のパッシベーション性能の改善に加え、透明電極の低抵抗化が鍵をにぎる。しかしながら、水素化非晶質シリコンの薄膜プロセスおよびポストアニール処理は既に最適化されているため、更なるパッシベーション性能の改善を目指すためには革新的な手法が必要である。また、固体プラズマ振動由来の寄生的な光吸収損失により透明電極の透明性と導電性とはトレードオフの関係にあるので、光吸収損失の低減と FF の向上を両立させるためには高い移動度を有する透明電極の開発が必要である。

そこで本研究では、 FF の向上による SHJ 太陽電池の高効率化を目標に定め、光照射によりパッシベーション性能を高める手法と高移動度を有する透明電極とをそれぞれ開発し、これらの手法で作製された太陽電池の出力特性を評価した。

第一に、SHJ 太陽電池に光を照射すると、 FF および電圧特性が向上し、変換効率が約 0.3% の幅で改善する現象を発見した。この反直観的な振る舞いは、シリコン系太陽電池で通常観測される光劣化と著しく対照的である。この現象はヘテロ接合界面のパッシベーション性能の向上に起因し、光照射あるいは順方向バイアスの印加によるキャリア注入により引き起こされることがわかった。以下の実験事実を確立し、光誘起改善の動的モデルを示した。(1) 性能改善は太陽電池セル構造と同様にモジュール構造においても観測される。(2) この現象は n あるいは p 型水素化非晶質シリコンが必要であるが、何れの面から光を入射しても同一の改善が観測される。(3) 水素化非晶質シリコンの吸収波長帯である紫外および青色光だけではなく、近赤外光を照射したときでも光改善は発現する。(4) 光改善効果を支配する物理的メカニズムはポストアニールによるパッシベーション性能向上のメカニズムとは異なる。(5) 性能改善は 20 W/m^2 (0.02-sun) の光強度においても観測され、その光照射時間に対する振る舞いは 1 kW/m^2 (1-sun) の光を照射したときとほぼ同一である。

第二に、Ce および H を同時ドーピングした水素化酸化インジウム (ICO:H) 膜を 200°C でポストアニールすることで固相結晶化させ、輸送特性において解決すべき課題となる粒界散乱の影響を回避し、室温で $145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-2} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度の実現に成功した。(1) Ce が In サイトに置換するドーパントとして働くこと、(2) 残留歪を抑えること、(3) 結晶粒界散乱のキャリア輸送への影響を抑えること、これらが高い移動度を有する ICO:H 膜実現の設計原理であることを示した。

高移動度な ICO:H 薄膜を適用し、且つ光照射による欠陥密度の低減を図ることで高効率な SHJ 太陽電池の作製を試み、その出力特性を評価した。従来の水素化酸化インジウムの代わりに ICO:H を導入することで、*FF* および電流特性が向上することを実証した。産業で広く利用されているチョクラルスキー法により製造された単結晶シリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セルに ICO:H を適用し、光照射後に 243.4 cm^2 の実用化サイズとしてはこれまでの報告で最も高い 24.1%の変換効率を達成した。また、エピタキシャル成長法によるカーフレスシリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セル (243.4 cm^2) において、この手法としてはこれまでの報告で最も高い 23.0%の変換効率を達成した。

ここで開発された *FF* の向上技術は太陽電池の製造に適用できる。その例として、本研究の知見に基づいて開発された 19.5%の変換効率を有する高性能 SHJ 太陽電池モジュール (CS-320G31、長州産業株式会社) が 2016 年 8 月に国内で発売された。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 744 号	氏名	小林英治
最終試験担当者		主 査	山 田 陽 一
		審 査 委 員	只 友 一 行
		審 査 委 員	山 本 節 夫
		審 査 委 員	浅 田 裕 法
		審 査 委 員	倉 井 聡
【論文題目】			
高い曲線因子を有するシリコンヘテロ接合太陽電池に関する研究 (Silicon heterojunction solar cells with high fill factors)			
【論文審査の結果及び最終試験の結果】			
<p>現代社会が抱えるエネルギー問題や地球環境問題を解決していく上で、再生可能エネルギーの重要性が世界中でクローズアップされている。化石燃料の枯渇や地球温暖化などの諸問題を解決していくためには、太陽光や太陽熱、水力、風力、バイオマス、地熱など、再生可能エネルギーの利用を積極的に進めていくことが必要である。太陽からの光エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換する太陽光発電は、太陽光という無尽蔵の光エネルギーを活用し、光電変換時に温室効果ガスを排出しないという特長を有する。現在、半導体の pn 接合を利用した太陽電池は光吸収層の材料や素子の形態などにより、多くの種類に分類される。その中でも、表面パッシベーション処理が施された単結晶シリコン基板は、高効率な太陽電池を実現するために広く利用されている。光電変換層である単結晶シリコンの電氣的な損失は、主にシリコンと金属の接合界面における欠陥に由来する。高い欠陥密度は光生成キャリアの再結合を増大させ、変換効率の低下を招く。シリコンと金属の接合界面にドーピング層を導入することにより、変換効率の低下は軽減される。水素化非晶質シリコン薄膜は、わずか数ナノメートルで優れたパッシベーション性能を有し、かつ、ドーピング制御も容易であることから、太陽電池に好適な材料である。結果として、結晶シリコンと水素化非晶質シリコンのヘテロ接合 (silicon heterojunction, SHJ) からなる太陽電池はシリコン系太陽電池の中で最も高い光電変換効率である 26.6%を実験室レベルで達成しており、その値は理論限界効率である 33.3%に近づきつつある。最高効率を達成している太陽電池セルは裏面電極構造であり、電流特性はほぼ限界に達している。一方、太陽電池の電氣的な損失を表す曲線因子 (fill factor, FF) を向上させる余地は残っている。FF の最大値 (電氣的な損失がゼロの状態) は 1 であり、一般的なシリコン系太陽電池の FF は 0.78 から 0.8 の範囲に留まっている。FF を増大させるには、ヘテロ接合界面のパッシベーション性能の改善に加え、透明電極の低抵抗化が鍵をにぎる。しかしながら、水素化非晶質シリコンの薄膜プロセスおよびポストアニール処理は既に最適化されているため、更なるパッシベーション性能の改善を目指すためには革新的な手法が必要である。また、固体プラズマ振動由来の光吸収損失により、透明電極における近赤外域の透明性と導電性はトレードオフの関係にあるので、光吸収損失の低減と FF の向上を両立させるためには、高い移動度を有する透明電極の開発が必要である。</p> <p>上記の研究背景を踏まえ、本研究では FF の向上による SHJ 太陽電池の高効率化を目的とし、光照射によりパッシベーション性能を高める手法と高移動度を有する透明電極膜の作製技術を開発し、これらの手法を活用して作製した太陽電池の出力特性を評価した。</p> <p>まず、SHJ 太陽電池に光を照射すると、FF および電圧特性が向上し、変換効率が 0.3%上昇する現象を発見した。この振る舞いは、シリコン系太陽電池で通常観測される光劣化と著しく対照的である。この現象はヘテロ接合界面のパッシベーション性能の向上に起因し、光照射あるいは順方向バイアスの印加によ</p>			

るキャリア注入により引き起こされることを明らかにした。以下に列挙する実験事実を確認し、光誘起による光電変換効率改善の動的モデルを構築した。(1) 性能改善は太陽電池セル構造と同様にモジュール構造においても観測される。(2) この現象は n 型あるいは p 型水素化非晶質シリコンが必要であるが、何れの面から光を入射しても同一の改善が観測される。(3) 水素化非晶質シリコンの吸収波長帯である紫外および青色光だけではなく、近赤外光を照射したときでも光改善は発現する。(4) 光改善効果を支配する物理的メカニズムはポストアニールによるパッシベーション性能向上のメカニズムとは異なる。(5) 性能改善は 20 W/m^2 (0.02-sun) の光強度においても観測され、その光照射時間に対する振る舞いは 1 kW/m^2 (1-sun) の光を照射したときとほぼ同一である。

次に、セリウム (Ce) と水素 (H) を同時に添加した水素化酸化インジウム (ICO:H) 膜を 200°C でアニール処理することで固相結晶化させ、輸送特性において解決すべき課題となる粒界散乱の影響を回避し、室温で $145 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という高い移動度を有する透明導電膜の実現に成功した。(1) Ce が In サイトを置換するドープメントとして働くこと、(2) 残留歪を抑えること、(3) 結晶粒界散乱のキャリア輸送への影響を抑えること、これら 3 点が高い移動度を有する ICO:H 膜実現の設計原理であることを明らかにした。

上述した光照射による効率改善技術と高移動度な透明導電膜の作製技術を適用することにより、高効率な SHJ 太陽電池の作製を試み、その出力特性を評価した。従来の水素化酸化インジウムの代わりに本研究で開発した ICO:H を導入することで、窓電極の横方向抵抗に起因したオーミック損失および固体プラズマ振動に起因した近赤外域の自由キャリア吸収を同時に低減することができ、結果として FF および電流特性の改善に成功した。産業で広く利用されているチョクラスキー法により製造された単結晶シリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セルに ICO:H を適用し、完成したセルに光照射を実施することで、83.2% の高い FF が得られた。その結果、6 インチフルスクエアの実効面積 (243.4 cm^2) を有する太陽電池としてはこれまでの報告の中で最も高い 24.1% の変換効率を達成した。また、チョクラスキー法に比べて製造コストを低減可能なエピタキシャル成長法によるカープレスシリコンを光電変換層に用いた SHJ 太陽電池セル (243.4 cm^2) においても、この手法としてはこれまでの報告で最も高い 23.0% の変換効率を達成した。

公聴会における主な質問内容は、ヘテロ接合界面におけるダングリングボンドが水素で終端されることによる効率向上のメカニズム、透明導電膜の環境試験における ITO 薄膜との比較、エピタキシャルシリコンにおける積層欠陥の発生メカニズムとその挙動、熱と光で欠陥を埋めるメカニズムが異なる理由、光改善効果の照射光波長依存性、太陽電池における内部量子効率の測定法、ドーピング量 (バンド内におけるフェルミレベルの位置) と光改善効果との相関関係、タンデム型太陽電池の実現性などに関するものであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである (査読付き原著論文 6 編)

1. E. Kobayashi, Y. Watabe, and T. Yamamoto, "High-mobility transparent conductive thin films of cerium-doped hydrogenated indium oxide", *Applied Physics Express*, Vol. 8, pp. 015505/1-3 (2015).
2. E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, and T. S. Ravi, "High efficiency heterojunction solar cells on n-type kerfless mono crystalline silicon wafers by epitaxial growth", *Applied Physics Letters*, Vol. 106, pp. 223504/1-4 (2015).
3. E. Kobayashi, Y. Watabe, T. Yamamoto, and Y. Yamada, "Cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide films for high-efficiency silicon heterojunction solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 149, pp. 75-80 (2016).
4. E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, and T. S. Ravi, "Heterojunction solar cells with 23% efficiency on n-type epitaxial kerfless silicon wafers", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 24, pp. 1295-1303 (2016).
5. E. Kobayashi, S. D. Wolf, J. Levrat, G. Christmann, A. Descoedres, S. Nicolay, M. Despeisse, Y. Watabe, and C. Ballif, "Light-induced performance increase of silicon heterojunction solar cells", *Applied Physics Letters*, Vol. 109, pp. 153503/1-5 (2016).
6. E. Kobayashi, S. D. Wolf, J. Levrat, A. Descoedres, M. Despeisse, F.-J. Haug, and C. Ballif, "Increasing the efficiency of silicon heterojunction solar cells and modules by light soaking", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 173, pp. 43-49 (2017).