ナノホールアレイを用いた反射防止によるシリコン太陽電池の高効率化

山川 加能^a, 榎本 将人^a, 阪本 進^{a,b}, 八重 真治^{a,*}

^a 兵庫県立大学 大学院工学研究科 (〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)

^b 日本オイコス(株) (〒 807-0805 福岡県北九州市八幡西区光貞台 3-6-16)

Antireflection Using Nanohole Array for Efficient Silicon Solar Cells

Kano YAMAKAWA^a, Masato ENOMOTO^a, Susumu SAKAMOTO^{a,b} and Shinji YAE^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)

^b Nippon Oikos Co., Ltd.(3-6-16, Mitsusadadai, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807-0805)

Antireflection of a silicon surface is an important means of increasing the photocurrent density and thereby improving solar cell conversion efficiency. We have produced thin nanohole arrays on silicon solar cells using metal-assisted-etching with electrolessly deposited silver nanoparticles. The nanohole array acts as an optical film, decreasing silicon surface reflectance, increasing photocurrent, and causing no damage to the pn-junction.

Keywords : Metal Assisted Etching, Porous Silicon, Antireflection Coatings, Electroless Displacement Deposition, Silver Nanoparticles

1. 目 的

太陽電池による発電は、再生可能エネルギーの主要な利用技術の一つである。太陽電池は、規模の大小を問わず一定効率で太陽光を電力に変換できることから、メガソーラーから腕時計まで幅広く利用されている。その中で、古くからの無線設備や灯台などの独立電源に加えて、最近では、変換効率向上とコスト低下により自動車への搭載や発展途上国の電力網のない地域でのソーラーランタン利用など、用途が急速に広がっている。現在実用されている太陽電池の主流は結晶系シリコンを用いる pn 接合型のものであり、その高効率化のために様々な工夫がなされてきた。光反射率が高いシリコン表面の反射防止は特に重要であり、表面にマイクロメートルサイズのピラミッド状凹凸を形成するテクスチャー化処理(光多重吸収の利用)とシリコンと空気の間での屈折率を持つ光学薄膜である反射防止膜の形成の両方が行われている¹⁾。テクスチャー化処理によるピラミッド構造は、不均一なドーピングや先端の破壊による短絡の原因になる。反射防止膜として用いられるシリコン窒化膜は、波長依存性やプラズマ CVD 法によるコストや安定性の問題が指摘されている。

最近、我々は、金属援用エッチングによりシリコン表面に形成した深さ数 100 nm のナノホールアレイが光学薄膜として機能し、光反射率を効果的に低減できることを報告した^{2)~4)}。図 1 に示したように、均一な pn 接合を形成したシリコンに浅いナノホールアレイを形成すれば、コストの低いウェットプロセスで pn 接合に影響しない光反射防止が可能となる。本研究では、市販の太陽電池を用いて、シリコンナノホール

アレイの効果を検証した。

2. 方 法

市販の単結晶シリコン太陽電池(PVG Solutions 社製)を用いた。これは、テクスチャー化した n 型単結晶シリコンウェーハ(CZ, (100) 面, 156 mm 角, 厚さ 200 μm , 2 ~ 12 Ωcm)に、ホウ素ドーピングによる pn 接合形成、CVD 法によるシリコン窒化膜形成、印刷焼成法による銀電極形成を行ったものである。太陽電池を $3.1 \times 3.1\text{ cm}^2$ に切断した後に、フォトリソグラフィによりドーピング面の銀電極をレジストで保護し、7.3 M (mol dm^{-3}) のフッ化水素酸(HF)に浸漬して窒化膜を除去した。この試料を 0.15 M HF を含む 1 mM の硝酸銀水溶液(278 K)に浸漬して銀ナノ粒子を無電解置換析出させた後に、0.02 M 過酸化水素を含む 6.6 M HF 水溶液(298 K)に浸漬して金属援用エッチングによりナノホールアレイを作製した。シリコン微細孔の底に残留する銀ナノ粒子を除去するために 13 M 硝酸に浸漬した後に、シリコン酸化膜を 7.3 M HF に浸漬して除去した。太陽電池特性の測定には、ソーラーシミュレーター(三永電機, XES-502S, AM 1.5G, 100 mWcm^{-2})と電気化学測定システム(Bio-Logic, VSP)を用いた。光照射面

Fig. 1 Schematic illustration of silicon solar cell anti-reflected with thin nanohole array.

* E-mail : yae@eng.u-hyogo.ac.jp

Fig. 2 SEM images of nanohole array formed on textured silicon substrate. (a) plane-view and (b) cross-section.

積は2ないし3 cm²とした。光反射率の測定には積分球(入射角 10°)を備えた瞬間マルチ測光システム(大塚電子, MCPD-7000KA)を用い, 試料の観察には走査電子顕微鏡(SEM, 日本電子, JSM-7001FA)を用いた。

3. 結果および考察

銀析出 240 秒, エッチング 30 秒の条件で作製した試料の SEM 像を図 2 に示す。テクスチャー化により(111)面が露出してピラミッド状となったシリコンの表面が多孔質化しており, ほぼ[100]方向に同じ長さのナノ孔が形成されている。銀ナノ粒子が見当たらないことから, 硝酸処理により除去されていることが分かる。平坦面のシリコンウェーハを用いた場合^{3,4)}よりも孔の形が不揃いだが, 厚さ約 70 nm の均一なナノホールアレイが得られた。厚さはエッチング時間とともに増大し, 105 秒で 250 nm, 460 秒で 620 nm であった。

図 3 に, 試料の光反射スペクトル(a)と太陽電池特性(b)を示す。厚さ 70 nm のナノホールアレイを形成した試料の光反射率(図 3 a-i)は, エッチング前の試料すなわち反射防止膜を除去したピラミッド状表面(図 3 a-iii)よりも約 10% 低く, 反射防止膜除去前の市販太陽電池(図 3 a-iv)より数%高い値を示している。ナノホールアレイがシリコン窒化膜と同様の反射防止膜として機能していることが分かる。厚さ 620 nm の試料では, 短波長側と長波長側の反射率が低下して, 400 から 1000 nm において波長にかかわらず 1.2 から 2.8% の低い反射率を示した。

市販太陽電池の特性(図 3 b-iv)は, 開回路光電圧と曲線因子が定格よりも低下したが, 短絡光電流密度(j_{sc})は 37.9 mAcm⁻²と定格値とほぼ同じ値となった。特性の低下は, 小片試料への切断と受光面積の制限によって, 電荷の再結合速度が増大したためと考えられる。反射防止膜を除去した試料(図 3 b-iii)の j_{sc} は 34.3 mAcm⁻²で, これに 70 nm 厚のナノホールアレイを形成すると 36.3 mAcm⁻²に増大した。これは, 光反射スペクトル通りの反射防止効果が得られていることを示している。一方で, 開回路光電圧と曲線因子は, 図 3 b-i, iii, iv でそれぞれ 0.535, 0.525, 0.555 V および 0.701, 0.710, 0.712 と 3 者でほとんど同じであった。これは, ナノホールアレイが市販太陽電池に形成されている pn 接合に影響することなく, 良好な光電荷分離が行われていることを示している。一方で, 620 nm 厚のナノホールアレイを形成した試料の太陽電池特性は著しく低いものとなった。これは, ナノホールが一般的なドープ層の厚さ 500 nm を超えているために pn 接

Fig. 3 Reflectance spectra (a) and photocurrent density versus voltage curves (b) of pyramidal textured silicon solar cells covered with (i solid line) 70 nm-thick nanohole-array, (ii dashed line) 620 nm-thick nanohole-array, (iii thin dotted line) none, or (iv thick dotted line) silicon nitride.

合を貫通して形成されて, 電荷再結合が大幅に増大していることを示している。この試料に逆方向バイアスを印加して飽和光電流密度を求めたところ, 38.0 mAcm⁻²となり, 市販太陽電池の j_{sc} とほぼ同じ値となり, 光反射スペクトル通り, シリコン窒化膜と同程度の反射防止効果を示すことが分かった。以上の結果から, シリコンナノホールアレイよりも深い pn 接合を形成すれば, 電荷再結合を増大させることなく, 充分な光反射防止効果が得られることが分かった。これまでに, 平坦面のシリコンウェーハにナノホールアレイを形成することで, 全波長域に渡って光反射率を 5% 以下にできることを報告している²⁻⁴⁾。あらかじめ適当な深さの pn 接合を形成したシリコンウェーハにナノホールアレイを形成することで, テクスチャー処理もシリコン窒化膜形成も不要で高効率低コストなシリコン太陽電池が得られると期待できる。

謝 辞

太陽電池の供給では PVG Solutions 株式会社, フォトリソグラフィ加工では公益財団法人北九州産業学術推進機構共同開発センターの竹内修三氏および株式会社アイテムリンクの木村利彦氏の協力を得た。本研究の一部は, JSPS 科研費 JP26289276 の助成を受けた。

(Received September 6, 2016 ; Accepted September 15, 2016)

文 献

- 1) Y. Nishimoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 13 (2005).
- 2) S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 12 (2014).
- 3) K. Yamakawa, S. Sakamoto, N. Fukumuro, S. Yae ; *ECS Trans.*, **69**, (2), 185 (2015).
- 4) S. Yae ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**, 533 (2016).