

シリコン太陽電池の反射防止膜に関する研究

Study on the Antireflective Coating of Silicon Solar Cells

柴 田 登*
Noboru SHIBATA

Abstract

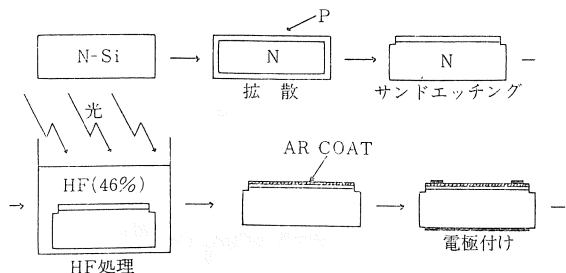
A p-n junction is formed by BN diffusion methods, and P/N type silicon solar cells are fabricated after the side etching. Next, the cells are immersed in hydrofluoric acid solution under illumination (tungsten light or sunlight) for about 10 minutes. Only this simple processing, the antireflective (AR) layers are formed at the top region of P/N silicon solar cells.

After HF processing, the conversion-efficiencies of the cells are improved by about 30%.

1. はじめに

太陽光が太陽電池表面に入射すると、その一部は反射され太陽電池にとって無効となる（反射損失）。この表面反射を防ぐため通常シリコン表面に透明で、しかも屈折率がシリコンと空気の屈折率の中間に位置する薄膜層が設けられる。一般に SiO_2 、 TiO_2 そして Al_2O_3 等が蒸着法・スパッタ法により形成される反射防止膜材料として用いられている。又他の方法として陽極酸化法、CVD法さらにスピニング法⁽¹⁾等も最近用いられている。今回全く新しい方法により反射防止膜が形成されたので報告する。実験方法は

BN拡散法によりPN接合を形成した後、サイドエッチングを施しP/N型太陽電池を試作する。その後、光照射（タングステン光、太陽光）下でフッ化水素酸溶液（びん濃度46%）中において約10分間前後処理するだけの実験工程である。この結果、拡散層である受光面にのみ適当な反射防止膜が形成され反射防止膜形成前の素子にくらべて変換効率においてほぼ30%の上昇がみられた。



→ I-V特性

図1 実験工程図

2. 実験方法および結果

接合深さ $0.4\mu\text{m}$ のP/N型Si太陽電池を試作し、拡散後Siウエハーを熱硝酸で処理し表面反応層を除去する。次にサイドエッチングを施した後、光照射下でフッ化水素酸溶液（以下HF）中において短時間処理する。この工程で拡散層である受光面にのみ適当な反射防止膜（以下AR COAT）が形成される。次に両面に電極付を行ないI-V特性を測定する。図1にその実験工程を示す。図2、3、4はHF処理によるAR COAT形成前後のI-V特性、受光面からの反射率のスペクトル応答及び短絡電流のスペクトル感度を示す。

又、表1に図2の素子についての太陽電池特性を示す。

以上の実験結果よりHF処理により形成されたAR

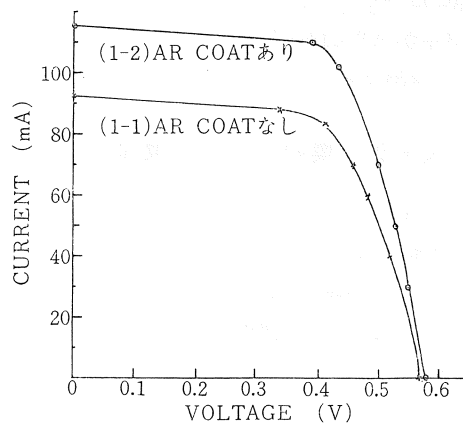


図2 I-V特性

* 大阪電気通信大学工学部 講師
Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University

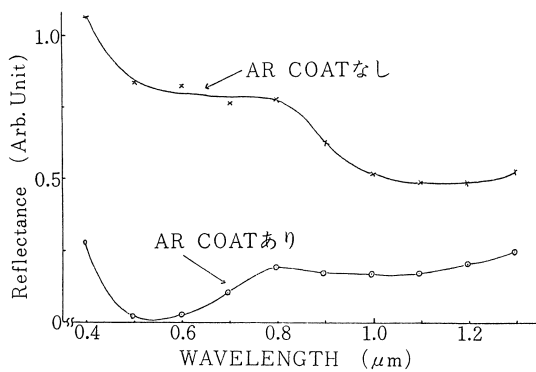


図3 反射率のスペクトル応答

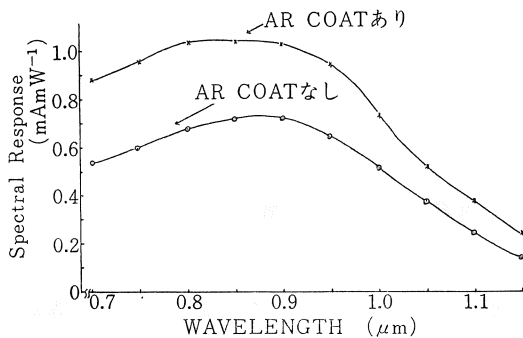


図4 短絡電流のスペクトル感度

表1 太陽電池特性

素子	1-1	1-2
V_{oc} (V)	0.57	0.58
I_{sc} (mA)	91	115
V_m (V)	0.41	0.43
I_m (A)	84	102
出力 (mW)	34.4	43.9
エネルギー密度	80 mW/cm ²	
受光面積	4.34 cm ²	
素子温度	25°C	
F.F	0.72	0.66
真性変換効率	9.8%	12.7%

COAT が有効に作用していることが、測定した全波長領域においてスペクトル応答が改善され、真性変換効率9.8%がAR COAT形成後12.7%に上昇している点より理解出来る。

3. 反射防止膜の屈折率と膜厚の測定

CZ-N鏡面仕上げSiウエハを用いBN拡散法により接合深さ0.4 μmのP/N型太陽電池を試作する。そしてHF処理後形成されたAR COATの屈折率と膜厚を求める。まず実験的に求めるため、エリプソメーター・繰返し反射干渉計を用いて行なったが屈折率・膜厚とも測定できなかった(理由は後で述べる)。

そこで理論的な方法により求めた。方法はAR COAT形成前後の反射率(R)を求める。一般に良く知られているようにSi, AR COAT, 空気の屈折率をそれぞれ n_2 , n_1 , n_0 とし、AR COATの厚さを d_1 と

すると

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad \theta = \frac{2\pi d_1 n_1}{\lambda}$$

である。 λ は波長でありAR COATの厚さ d_1 がある波長 λ' に対して $d_1 = \lambda'/4n_1$ のとき反射率は最小になる。すなわち

$$R_{min} = \left[\frac{n_1^2 - n_0n_2}{n_1^2 + n_0n_2} \right]^2, \quad [\lambda = \lambda'] \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる⁽²⁾⁽³⁾。図5に測定した反射率のスペクトル応答を示すがこれより1.05 μmの時 R_{min} となり(2)式の n_2 にこの時の波長の屈折率($\lambda_1 = 1.05 \mu\text{m}$ の時Siの屈折率 $n_2 = 3.565$)を、又 $n_0 = 1.0$ を代入して n_1 を計算より求めると $n_1 = 1.98$ と求まる。一方(1)式にこの n_1 の値を代入して、各波長に対する反射率を求めると図5の破線の様になり測定値(実験値)と計算値が良く一致していることがわかる。この結果より $n_1 = 1.98$ が正しいことが確認できる(当然 n_1 は波長の関数であるが0.6 μmから1.2 μm間の波長に対して n_1 はほぼ一定であると考えて良い)。又これより表1の(1-2)素子の場合の膜厚を計算すると約700 Åとなる。

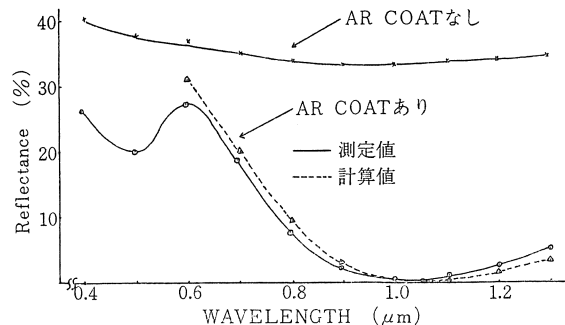


図5 反射率のスペクトル応答

4. 反射防止膜の形成過程及び組成

AR COATの形成過程をしらべるため次の様な実験を行なった。まず図6の(A)に示す様にPN接合形成後、光照射下においてHF処理を行なう。又(B), (C)はPN接合形成後サイドエッチングを行ない(B)は暗中で(C)は光照射下でHF処理を行なった。実験結果を次に示す。

(A) AR COATは形成されない。ただし長時間(60分以上)HF処理を行なうと一部反応を示すが均一性は全くない。

(B) AR COATは全く形成されない(長時間処理しても同様である)。

(C) 上述している様に10分間前後HF処理するこ

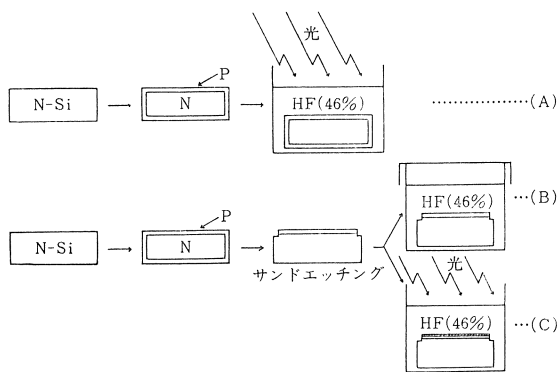


図6 反射防止膜の形成過程を調べる実験図

とによりAR COATが形成される。均一性もかなり良い。

これらの実験よりサイドエッチング後、光照射下でHF処理することによりAR COATが形成されることがわかった。次に組成を赤外分光光度計及びESCA(X線光電子分光)により測定した。まず赤外分光光度計を用い $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域を測定したが SiO_2 、 Si-OH 、 B_2O_3 の存在が、素子の受光面、裏面ともに検出された。この結果からでは受光面にのみAR COATが形成されるという実験事実は説明出来ない。次に数 $\sim$ 数 $\times 10^3\text{ \AA}$ の深さの表面分析として特に有効であるESCAを用いて測定した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Ar⁺イオンによりスパ

ッタ(約 $100\text{ \AA}$)した後、結合エネルギー(B. E) $760\text{ eV}\sim 0\text{ eV}$ 間のAR COAT形成された受光面について測定したが、F. B. N. C. O. Siの各元素が検出された(図7)。又、裏面についても同様に測定したが、N. O. C. Siの各元素が検出された。

図8はホウ素とフッ素両元素の感度を高めた時の受光面(図8の上段)及び裏面(図8の下段)に対する測定結果であるが受光面のみに鮮明に両元素の存在が確認出来る。

この結果よりF. B両元素がAR COAT形成過程に関係していることがわかる。図9はHF処理した受光

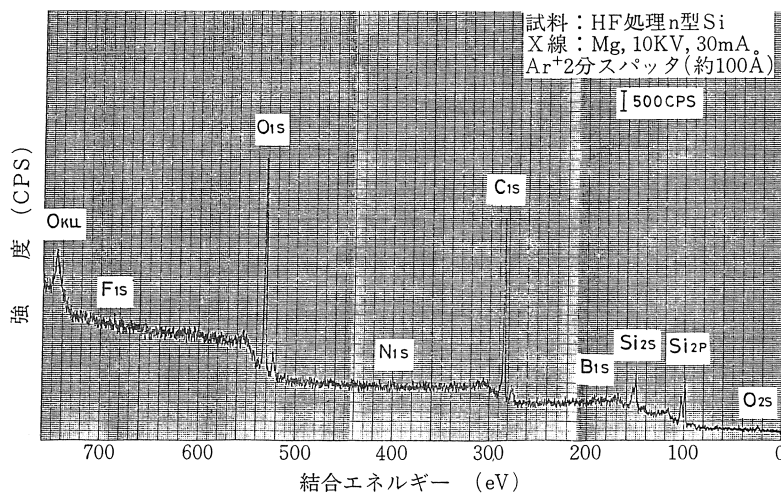


図7 HF処理した受光面のESCAスペクトル

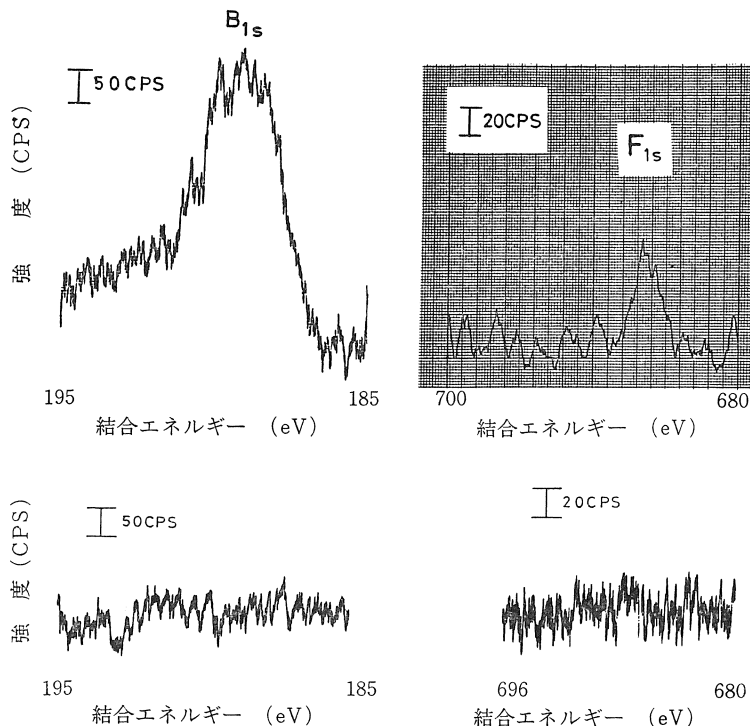


図8 HF処理した受光面及び裏面のF. B原子のESCAスペクトル

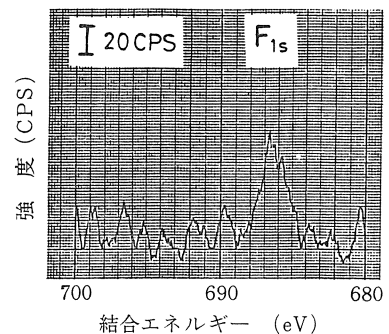
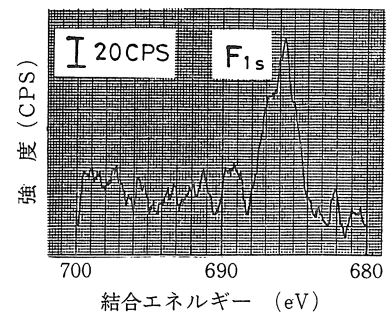


図9 HF処理した受光面のスパッタ前後のESCAスペクトル

面のスパッタ (約 100 Å) 前 (図 9 の上段) 後 (図 9 の下段) の F_{1s} についての ESCA スペクトルの測定結果であるが、スパッタ後にも F_{1s} が検出されていることは F 元素が Si 結晶内部へ侵入していると理解出来る。この ESCA 測定結果と AR COAT 形成過程を考えると次の様に理解出来る。図 10 に示す様に受光面を光照射すると、受光面は $\oplus$ に帯電し、電離した F^- イオン [HF 溶液の電離定数 $= \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 2.4 \times 10^{-4}$] が電界の作用により高濃度不純物層 (所謂, Dead Layer) に存在する格子間原子の B と結合し、この反応層 (B-F) が AR COAT として作用していると考えられる⁽⁹⁾。なお AR COAT 形成に電界が作用して

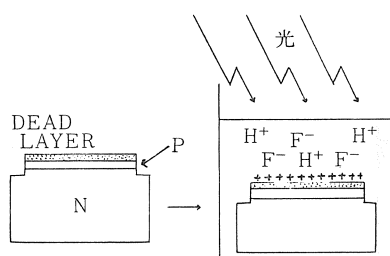


図 10 反射防止膜の形成過程

いることが、図 11 に示すように素子に順方向、逆方向バイアスをかけ暗中で HF 処理した結果、順方向バイアスした場合の受光面にのみ AR COAT が形成されるという実験においても確認出来た (逆方向バイアスした場合、 $\oplus$ である裏面に全く AR COAT が形成されなかったが、この事実は ESCA 測定においても F 原子の存在が検出されず、上述している反応層 (B-F) が AR COAT として働いていることが確められた)。

要約すると AR COAT が新たに P 層の上部に均一層として形成されるのではなく P 層のごく表面あるいは Si 結晶内部へ F 原子が侵入し B 原子と化学結合をおこし AR COAT が形成されると理解出来る (この様に考えると上述した様にエリプソメーター、繰返し反射干渉計により屈折率及び膜厚が測定出来なかったことも判る)。これを 2 次元による結晶学的方法により図示すると図 12 のようになる。

つぎに a-Si : H 中の水素は 350°C 以上に加熱する

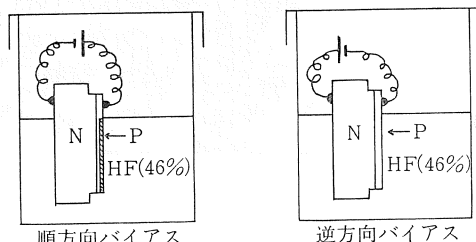


図 11 反射防止膜形成に対する外部電界の影響

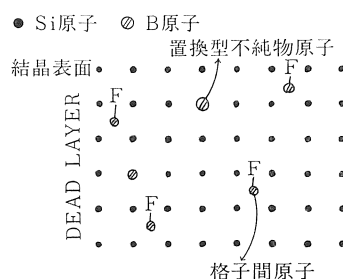


図 12 反射防止膜の形成過程

と膜中から放出され始めることが報告されている⁽⁷⁾が今回の実験において AR COAT の組成の F 原子が温度に対してどのように反応するかを反射率の変化より調べた。方法は各熱処理温度で 7 分間アルゴンガス中に放置し、その後反射率を測定した。その結果 450°C 付近で熱処理を行なうことにより反射率の上昇が始まるがその測定結果を図 13 に示す (なお図 3 と図 13 のスペクトル応答が一致していないのは、図 13 の実験に用いた素子は反射率の測定のため鏡面仕上げ Si ウェーラーを用いた新たに試作した素子の実験結果であり、図 3 の測定に用いた素子と HF 処理時間も同一でなく形成された AR COAT の膜厚もちがう理由による)。この結果より間接的に F が放出されている事がわかる。一方受光面に形成された AR COAT の色も熱処理することにより青または青紫色より HF 処理前の Si 表面色へ変化して行く様子が観測において確認できた。この点からも F が放出された結果であると理解して良い。

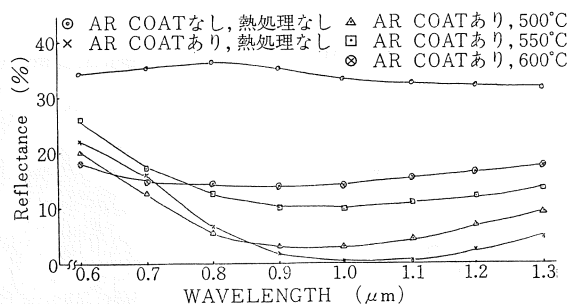


図 13 熱処理による反射率のスペクトル応答

5. 反射防止膜の電気特性

形成された AR COAT が導電性か絶縁性かを、間接的に太陽電池の直列抵抗成分 (R_s) として作用するかどうかという観点より実験的に求めた。実験方法を図 14 に示す。まず図 14 の (A) は受光面の電極部分をマスクし、光照射下で HF 処理を行なう。その結果マスクした場所以外の受光面に AR COAT が形成される。そして AR COAT が形成されていない所に電極付けを行なう。(B) はマスクせず全受光面に AR COAT

を形成した後電極付けを行なう。要するに電極の下部に AR COAT が形成されていない (図14のA) か形成されている (図14のB) の状態の両者について I-V特性を測定した。その実験結果を図15に示す。

図15より両者について全く変化が見られず、 R_s として作用していないことがわかる (R_s として作用すれば I-V特性においてフィラクターが変化する)。要約すると反応層 (B-F) は AR COAT として作用する。一方電気特性においては絶縁性に変化することがなく、 R_s として作用しないということである。

6. 結 言

一般に AR COAT を設けることにより、短絡電流 (I_{sc}) は約30%ほど増加することが知られているが、AR COAT は通常 SiO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 などの物質を蒸着やスパッタリング等の方法により形成するので比較的費用のかかるものである。それに比較して今回開発した方法によると I_{sc} において 26%, 真性変換効率において30%とそれぞれ上昇が見られ、従来の方法による改善の程度と何らそん色のないものである。形成方法も非常に簡単で、拡散時に置換型不純物原子、Bの表面濃度を一定にさえすれば AR COAT も均一に形成される。それに形成された AR COAT が R_s として作用しない点も大きな特長で電極付けにおいても従来の方法に比較して工程が簡略化出来るものである。

謝 辞

本研究の推進に御協力頂いた島津製作所表面分析グループ田中康信、シャープ株式会社ソーラー事業本部鈴木皓夫、南森孝幸の各氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- (1) M. MUROZONO, S. KITAMURA, T. OHMURA, M. KUSAO and Y. UMEUO: Proc. 3rd Photovoltaic Science and Engineering Conf. in Japan, 1982: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982)

図 14 反射防止膜の電気特性を調べる実験図

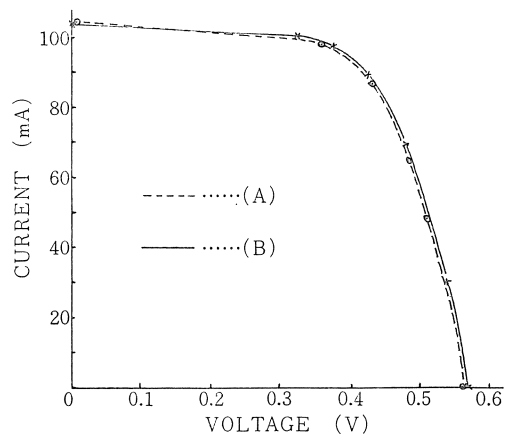
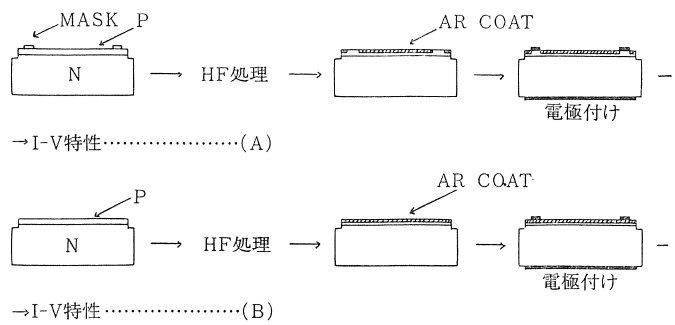


図 15 I-V 特性

Supplement 21-2 pp 137-141

- (2) Harold J. Hovel "Solar Cells", ACADEMIC PRESS (1975) pp 203-207
- (3) 高橋 清・浜川圭弘・後川昭雄: 「太陽光発電」 森北出版 (1980) pp 68-70
- (4) 染野 檀・安盛岩雄: 「表面分析」 講談社 (1981) pp 224-266
- (5) 黒崎和夫: 「表面・局所分析の実際」, 講談社 (1980) pp 91-102
- (6) 石川延男・小林義郎: 「フツ素の化合物」, 講談社 (1980) pp 35-42
- (7) 菊地 誠・田中一宜他「アモルファス半導体の基礎」 オーム社 (1982) pp 196-199

(昭和58年2月23日 原稿受理)