



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	陽極酸化法によるMIS形Si太陽電池の試作
Author(s)	南條, 淳二; 山本, 秀和; 長谷川, 英機
Citation	北海道大學工學部研究報告, 105, 65-73
Issue Date	1981-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41692
Type	departmental bulletin paper
File Information	105_65-74.pdf



陽極酸化法による MIS 形 Si 太陽電池の試作

南 條 淳 二* 山 本 秀 和** 長谷川 英 機**

(昭和 56 年 3 月 31 日受理)

Si MIS Solar Cells by Anodization

Junji NANJO Hidekazu YAMAMOTO Hideki HASEGAWA

(Received March 31, 1981)

Abstract

The formation of thin insulating layers by anodic oxidation was investigated in the present paper as an alternative way of fabricating low-cost silicon MIS solar cells. Anodization was performed both in constant voltage mode and in constant current mode, using a ethylene glycol solution of KNO_3 . The film thickness was carefully determined by an ellipsometer at the wavelength of 6328 Å. Evaluation of MIS cell performance was made by comparing the open circuit cell voltage V_{oc} and the short-circuit current density I_{sc} under illumination with a tungsten lamp and those of the bare Schottky cells (without anodization).

It was found that anodization in either mode can increase V_{oc} without reduction of I_{sc} , but that anodization in the constant voltage mode is more controllable and more reproducible than that in the constant current mode. A maximum of V_{oc} of 0.52 V as compared with that of 0.37 V of the Schottky cell was achieved at the empirical optimum formation voltage of 0.5 V in the constant voltage mode. A brief discussion on the mechanism of V_{oc} increase is also made.

1. 結 言

石油資源の枯渇によりエネルギー危機が警告され、現在、世界的な規模で新エネルギーの開発が行なわれている。その中で太陽エネルギーは無公害、無尽蔵の代表的なエネルギー源であり、これを利用した光エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる太陽光発電は、クリーンエネルギー体系の一つとして大きな注目を集めている。この太陽光発電の唯一の実用化例は、単結晶シリコンを主とした太陽電池であるが、残念ながら発電コストが高い。したがって、現在の太陽電池研究の主力は多結晶シリコンやアモルファスシリコンなどの低価格材料を用い低プロセスコストで高効率電池を作製することによって抜本的に発電コストを低減することにある。最も基本的な $p-n$ 接合形太陽電池はその製造工程が複雑でコストも必然的に高くつく。このため、低コスト

* 室蘭工業大学電子工学科, 昭和 55 年 5 月 1 日より昭和 56 年 2 月 28 日まで文部省内地研究員として電気工学科電気物性工学講座に滞在

** 電気工学科 電気物性工学講座

表1 MIS構造の製作法

Semiconductor	Method	Time
Si	hot HNO ₃	~8min
"	boiling H ₂ O	
"	10-percent HF in H ₂ O	<1min
"	SiO ₂ in 40-percent HF	1.5-2min
"	anodization	
"	evaporation of SiO	
"	150°C in air	5-70h
"	400°C in air	5-60min
"	620°C in air	15-30min
"	420°C in dry oxygen	10min
"	420°C in wet oxygen	5-40min
"	514°C in oxygen	12min
"	450°C in wet nitrogen	15-30min
"	450°C in N ₂ /O ₂	~10min
"	480-500°C in N ₂ /O ₂	~30min
"	700-900°C in steam	<5min
GaAs	evaporation of Sb ₂ O ₃	
"	oxygen plasma	10-20s
"	anodization in buffered 3-percent H ₃ PO ₄	~10min
"	anodization in acetone/KMnO ₄	<1min
"	120°C in ozone	20min
"	25°C in H ₂ O/O ₂	50-100h
"	105°C in air	70h

化の具体的な方策の1つとして、ショットキー障壁形太陽電池の作製が試みられている。これは、半導体表面に金属を蒸着するだけの簡単な製造法であるが、障壁電位が $p-n$ 接合に比較して低いために開放電圧が小さく¹⁾効率が $p-n$ 接合形に比して低くなる。そこで、これを改善させるために、ショットキー障壁形太陽電池の金属と半導体との間に薄い絶縁層を挿入することにより短絡光電流を変えることなく開放電圧を増加させる MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 形構造の太陽電池が近年数多く研究されている²⁾。

MIS 形構造に於ける絶縁層の作製法には、表-1³⁾に示す様に、(1)酸素や窒素ガス、又はこれらの混合ガス気流中で行なわれる熱酸化法 (2)数百度で長時間、空気中で加熱する方法 (3)硝酸等を用いた化学的方法 (4)蒸着などのデポジッション法等があげられる。

本研究は、これまでほとんど試みられていない陽極酸化法で薄膜絶縁層を形成し、MIS 形太陽電池の作製を試みたものである。陽極酸化法は、非常に簡単な装置で電氣的に正確に膜厚を制御でき、しかも、低温で短時間に作製でき経済的であるところに大きな特徴がある。また、本研究は陽極酸化の効果を基礎的に調べるため単結晶材料を対象として行なわれたが、多結晶やアモルファス材料に陽極酸化を行なう場合には、厚い不働態膜で結晶粒界等の材料欠陥を不活性化することも行ない得る可能性がある。

硝酸カリウムのグリコール溶液を電解液とする陽極酸化法を用いて MIS 形太陽電池を試作した結果、ショットキー障壁形太陽電池に於ける短絡光電流を変えることなく開放電圧を増加させることが出来、効率の改善が行なわれ陽極酸化法が有効であることが判明したので、ここに報告する次第である。

2. 実験方法

用いた試料は p 形シリコン単結晶の(111)面で比抵抗は約 $14 \Omega\text{-cm}$ 、キャリア密度は約 10^{15}cm^{-3}

である。比抵抗は四探針法で測定し、キャリア密度は Irvin⁴⁾ のグラフより推定した。試料の裏面はカーボランダムで研磨した後アルミニウムを約 2000 Å 蒸着し、520°C、15 分間アニーリングを施してオーム性接触を得た。一方、酸化すべき材料表面は粒度 1 μm のアルミナで振動形研磨した後、硝酸、フッ酸、酢酸の混合溶液で化学研磨して鏡面仕上げした。

陽極酸化に先立ち、酸化する面に形成されている自然酸化物はフッ酸処理して除去した。陽極酸化は定電流法と初期電流を直列抵抗で制限する定電圧法で行なった。陽極酸化には、エチレングリコールに硝酸カリウム 0.04 mol/l 加えたものを電解液とした。図-1 に陽極酸化セル模式図を示す。シリコン試料はピセインでテフロン製のホルダに固定した後、試料の縁端部分をもピセインで注意深く蔽い縁端部が直接電解液にふれるのを防止した。電流はテフロンホルダの孔を通して裏面から供給した。陽極酸化膜の評価には、エリプソメータ(溝尻光学 DV-36)を用い、膜厚と屈折率を決定した。陽極酸化の後、障壁金属としてアルミニウムを真空蒸着した。これは光を透過させる都合上、薄ければ薄い程好ましいが、反面薄すぎると光を取り出すときの直列抵抗分となり、太陽電池の出力低下をもたらすため、ある程度の厚さが必要である。結果として Stirn²⁾ の報告に従って約 30 Ω/sq. の面抵抗を与える膜厚になるよう制御した。その後、引き続き、厚さ 2000 Å のアルミニウムを蒸着し集電極を形成した。

太陽電池の電気的特性を評価するため、開放電圧 V_{oc} 、短絡電流 I_{sc} 、負荷に取り出し得る最大電力と開放電圧と短絡光電流の積の比とし定義される曲線因子 $F.F.$ (fill factor), 理想ダイオードからのずれを示す理想因子 n および障壁の高さ ϕ_B を測定した。光照射下での特性の評価には、タングステンランプの平行光線を用い、その照度は 60,000 lx とした。

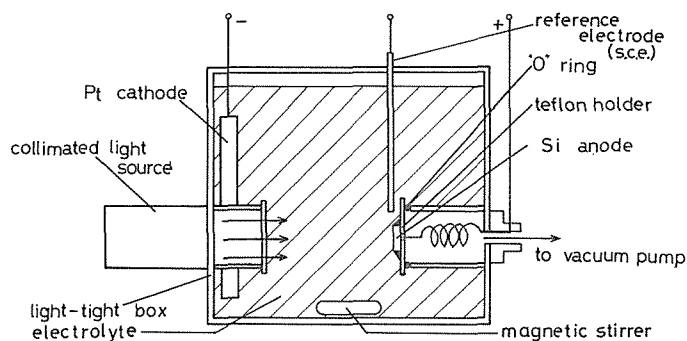


図-1 陽極酸化セルの模式図

3. 実験結果および考察

3. 1 定電流酸化法による MIS 形太陽電池

図-2 に定電流酸化を行なった場合のセル電圧の時間変化を電流密度の種々の値について示した。セル電圧は最初の立上りの後、短かい間の平坦部を経て、次に時間に対して直線的に変化する部分に移行していき、かつ、直線部分の傾きは、電流密度が大きいほど急峻になっている。このセル電圧の増加率を電流密度に対してプロットすると、図-3 のようになった。これからわかるように電圧増加率は電流密度に比例している。次に、エリプソメータにより電流密度 0.5 mA/cm² で定電流酸化する場合の酸化膜厚と最終セル電圧(便宜上、以下では化成電圧 V_f とよぶ)との関係を調べた結果、図-4 のようになった。これらの結果は、酸化の過程が、ほぼ次式に従うことを示し

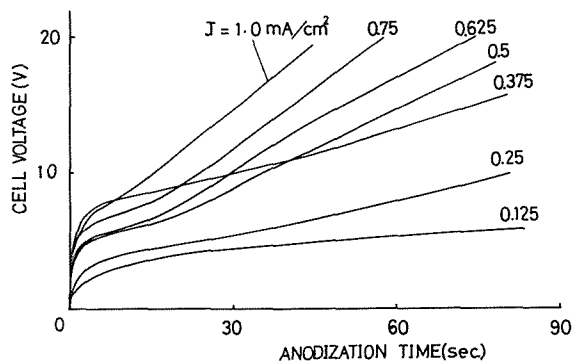


図-2 定電流酸化におけるセル電圧の時間変化

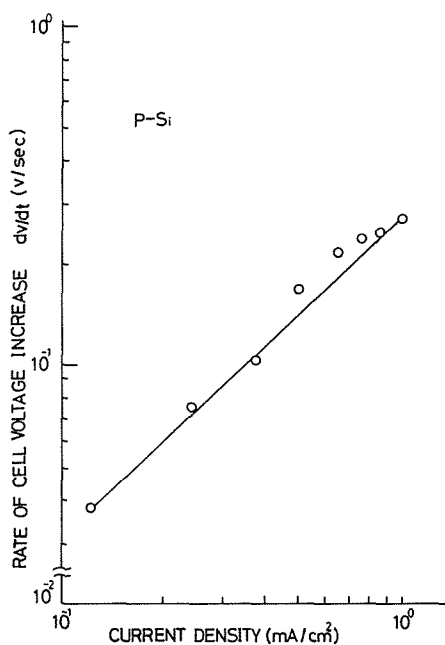


図-3 定電流酸化におけるセル電圧上昇率と電流密度の関係

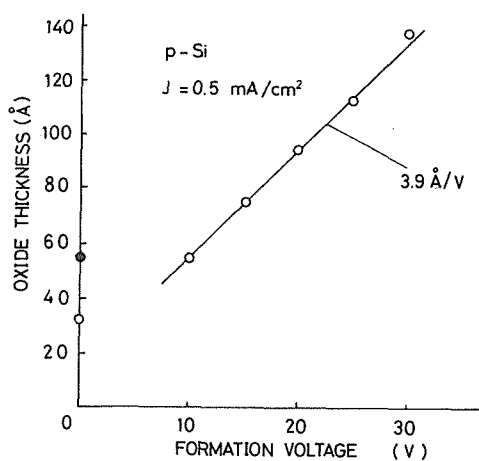


図-4 酸化膜厚と化成電圧の関係(定電流法)

ている。

$$V = AE_{ox}J_a(t - t_d) + V_r + r_bJ_a \quad (1)$$

$$x = AJ_a(t - t_d) + x_0 \quad (2)$$

$$dV/dx = E_{ox} \quad (3)$$

ここに V : セル電圧

x : 膜厚

J_a : 電流密度

E_{ox} : 酸化膜中の電界強度

A : 化成率 (単位陽極面積に単位電荷を通すとき形成される膜厚)

t : 時間

- t_d : 遅れ時間
 V_r : 平衡電位
 r_b : 単位陽極面積あたりの電解液の抵抗
 x_o : 初期膜厚

式(3)より E_{ox} の逆数は単位電圧あたりの膜厚増加率を与えるが、これは図-4 に示したように $J_a = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ で $3.9 \text{ \AA/V}$ となった。この値は、Schmidt ら⁵⁾ が N メチルアセトアミドを電解液として Si を酸化したときの値とほぼ等しい。

定電流法で製作した MIS 形太陽電池の光照射下での特性の代表的例の 3 例を図-5 に示した。図中に Schottky として示したのは、化学研摩の後、フッ酸で表面処理したのち陽極酸化を行わずに作成した太陽電池の特性である。陽極酸化はすべて電流密度 0.5 mA/cm^2 で行なった。実験結果によると、図の $V_f = 3.3 \text{ V}$ の場合のように短絡電流密度 J_{sc} を減らすことなく Schottky 形より開放電圧 V_{oc} の増加する良好な場合もあったが、 $V_f = 2.8 \text{ V}$ の例のように $F. F.$ の劣下するものや、 $V_f = 3.9 \text{ V}$ のように異常な特性を示す場合もあり、全体に再現性にとぼしいことが判明した。この原因としては、酸化膜形成に有効に使われる電圧 ($V_f - V_r - r_b J_a$) を制御することが、種々パラメータの変動のため困難であるので、同じ条件でも、最終膜厚がばらつくことが考えられる。有効電圧を正確に知るためには、 J_a をかなり大きくとる必要があり、するとすい膜を形成しようとする膜は数秒で化成されるため、電圧は制御しにくく、また、膜自体も緻密でなくなることも予想される。そこで、次に定電圧法を検討した。

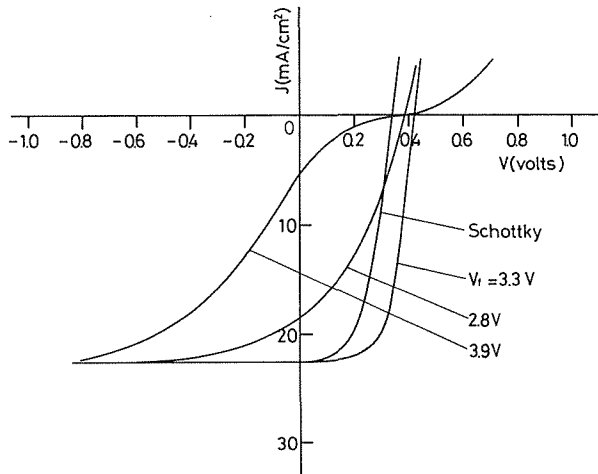


図-5 定電流法による MIS 形の太陽電池の特性

3. 2 定電圧酸化法による MIS 形太陽電池

図-6 は定電圧法に於ける陽極酸化時間対電流密度の関係を示したものである。回路は直流可変電圧源に初期電流密度 J_i を制限する直列抵抗 R_s を入れた簡単な回路である。電流密度は急激に減少し、以後徐々に酸化が進行している。この場合の電流密度 J および酸化膜厚 x の時間変化はほぼ次式に従うと期待される。

$$J_a = (J_i - J_d) \exp(-t/\tau_f) + J_d \quad (4)$$

$$x = x_o [1 - \exp(-t/\tau_f)] \quad (5)$$

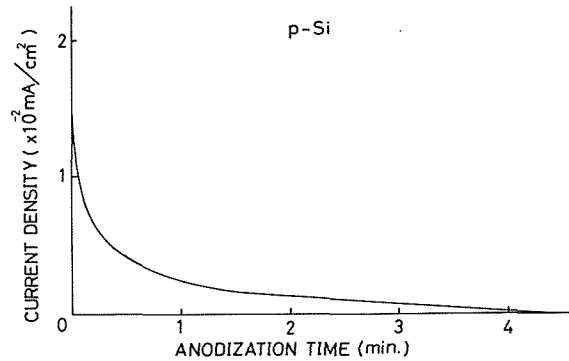


図-6 定電圧法による電流密度の時間変化

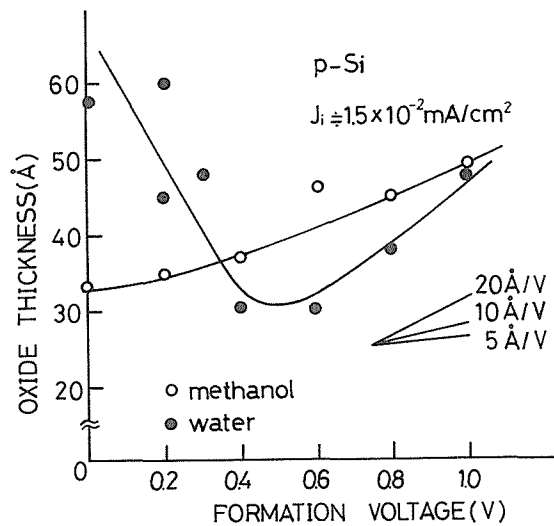


図-7 酸化膜厚と化成電圧の関係(定電圧法)

$$x_{\infty} = \frac{1}{E_{ox}} (V_a - V_r) \left(1 - \frac{J_a}{J_o}\right) \quad (6)$$

ここに

J_o : 初期電流密度

J_a : 膜の溶解に対応する最終電流密度

x_{∞} : 最終膜厚

$\tau_f = (r_s + r_b) / E_{ox} A$

$r_s = R_s S$ (S : 陽極面積)

次にエリプソメータで酸化膜厚を調べたところ、図-7の結果を得た。図-7では、化学研摩してからフッ酸で自然酸化膜を除去した後、脱イオン水で洗浄した場合(●)とメタノールで洗浄した場合(○)とを比較してある。これからわかるように、メタノール処理の場合の方が、化成電圧と膜厚の直線性が良好であることがわかる。これに対して、脱イオン水処理では、酸化前からかなりの厚さの膜が存在し、化成とともにそれが減少したのち、再び増加していくことがわかる。これは、脱イオン水処理により、水酸化物または、脆弱な酸化物が形成されており、それが化成

により陽極溶解または変質し、正常な膜の成長に移行していくことを示唆している。いずれの場合も、 E_{ox}^{-1} は、 $10\text{--}20\text{ \AA/V}$ となっており、これは、定電流化成の場合よりもかなり大きい値となっている。この理由として最終電流密度が 10^{-4}mA/cm^2 程度またはそれ以下の値となっており、定電流化成の場合に比較して、非常に小さいため、 E_{ox} が低下していることが考えられる。エリブソメータによる酸化膜の屈折率は約 1.5 で F. F. Duffek ら⁹⁾ の約 1.47 よりも大きい。以上の結果から著者らの得た定電圧酸化膜は、酸化がゆっくりと進行し緻密な膜が形成されていると考えられ、また膜厚の再現性、制御性も定電流法の場合に比較して非常に良好である。

に、定電圧法による MIS 形太陽電池の特性を図-8 に示した。図には単結晶の場合の他、多シリコンに関する予備的実験例も示してある。いずれの場合も Schottky 形と比較して、短絡密度 J_{sc} を同程度に保ちながら、開放電圧 V_{oc} の増加が得られている。ことに、単結晶太陽電池場合、それがいちじるしく、陽極酸化法が効率改善に非常に有用であることがわかる。図-9 に兎イオン水処理の場合の化成電圧 V_f と開放電圧 V_{oc} の関係を示した。 $V_f=0.5\text{ V}$ 近傍に最適

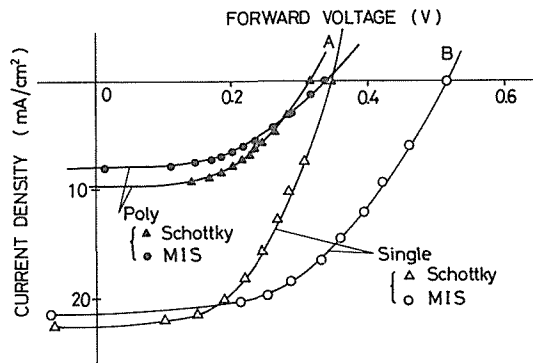


図-8 定電圧法による MIS 形太陽電池の特性

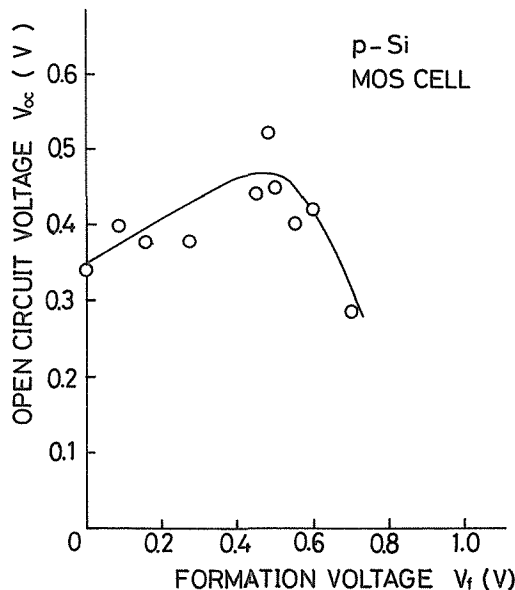


図-9 化成電圧と開放電圧の関係

値があるが、これは図-7 に於ける膜厚最小点付近に対応するのは興味深い。

また、図-8 において、単結晶 MIS 形太陽電池の曲線因子 $F. F.$ を求めると 0.513 となり、ショットキー障壁形の値 0.537 に対して 0.024 小さい。これは MIS 形太陽電池の直列抵抗または理想因子 n の増大に起因していると考えられる。W. A. Anderson⁷⁾ によれば、 $5\ \Omega$ の直列抵抗は、ショットキー太陽電池では理論曲線因子を 0.67 から 0.42 に減少させると報告している。また、MIS 形にすることによって n 値が増大する機構としては、Yamamoto ら⁸⁾ が提唱している表面フェルミ準位のピンニングの酸化による緩和が考えられる。

図-10 はショットキー障壁形太陽電池と MIS 形太陽電池の暗中に於ける順方向 $\ln I - V$ 特性を示したものである。この図に於いて理想因子 n は

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial \ln I} \quad (7)$$

また、障壁の高さ ϕ_B は

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{A^* T^2}{J_s} \right) \quad (8)$$

で表わされる。ここで、 q ：電子電荷、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度、 A^* ：リチャードソン定数、 J_s ：飽和電流密度である。同図に於いて、ショットキー障壁形太陽電池では $n=1.17$ 、 $\phi_B=$

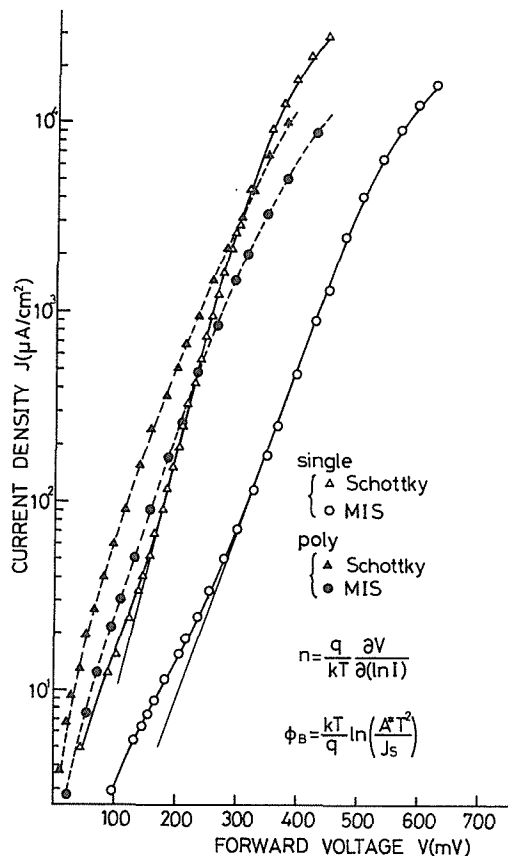


図-10 MIS および Schottky 形太陽電池の暗中の電流電圧特性

0.735 eV, 一方, MIS 形太陽電池では $n=1.95$, $\phi_B=0.85$ eV が得られ, MIS 形太陽電池の方が両者とも大きな値を得た。また MIS 形太陽電池では低い順バイアスのところで電流値が直線性からずれて過剰な値を示しているが, これに対して, H. Matsunami ら⁹⁾ はシリコン表面に生じた反転層により, 伝導帯から金属へ向って流れる電子電流が関与していると報告している。

次に, 開放電圧 V_{oc} は

$$V_{oc}=n\left[\frac{kT}{q}\ln\left(\frac{J_{sc}}{A^*T^2}\right)+\frac{\phi_B}{q}\right] \quad (9)$$

で表わされる。これから, MIS 形太陽電池の開放電圧が増大したのは, ショットキー障壁形太陽電池よりも理想因子と障壁の高さが増加したことに起因している。表-2 に, 今回得られた太陽電池の諸パラメータをまとめて示した。

4. 結 論

シリコン MIS 形太陽電池の絶縁層をエチレングリコールを電解液として定電流法と定電圧法で陽極酸化して得た。酸化膜の評価をエリプソメトリー法と MIS 形太陽電池の性能比較とにより行なった結果, 次のことが明らかとなった。(1)定電圧酸化法により屈折率約 1.5 の緻密な膜が制御性, 再現性よく形成できる。(2)この酸化膜を用いた MIS 形太陽電池の障壁の高さおよび理想因子は, ショットキー障壁形太陽電池のものより大きく, その結果短絡光電流を変えることなく開放電圧を増大させることができ効率改善に非常に有用である。

なお, 本研究では単結晶を主として対象としたが, 今後は多結晶, アモルファス材料の検討をも行なう予定である。

本研究の一部は, 文部省科学研究費「エネルギー特別研究」の補助のもとに行なわれた。

表 2 太陽電池パラメータのまとめ

		V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	$F.F.$	n	ϕ_B (eV)
c-Si	Schottky	0.35	22.5	0.54	1.17	0.74
	MIS	0.52	21.5	0.51	1.95	0.85
poly-Si	Schottky	0.32	10.1	0.50	1.5-2.0	0.72
	MIS	0.34	8.2	0.48	1.6-2.0	0.74

light source : collimated W-lamp 6.0×10^4 lx

参 考 文 献

- 1) 高橋清他, 「太陽光発電」, 森北出版
- 2) 例えば, R. J. Stirn et al, Appl. Phys. Lett., **27**, 2, 15, (1975)
- 3) David L. Pulfrey, IEEE Trans., **ED-25**, 11, (1978)
- 4) S. M. Sze, 「Physics of Semiconductor devices」, p. 43
- 5) P. F. Schmidt et al, J. Electrochem. Soc., **104**, 4, (1957)
- 6) E. F. Duffek et al Electrochemical Technology **3**, 3-4, (1965)
- 7) Wayne A. Anderson et al, Proc. of the IEEE, January, (1975)
- 8) H. Yamamoto et al, J. J. A. P., **20**, Suppl. 20-2, 87, (1981)
- 9) H. Matsunami et al, J. J. A. P., **19**, Suppl. 19-2, 27, (1980)