

氏名	つ　　だ　　しん　　や 津　田　信　哉
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	論工博第2161号
学位授与の日付	昭和63年7月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	TOWARDS HIGH EFFICIENCY AMORPHOUS SILICON SOLAR CELLS (アモルファス・シリコン太陽電池の高効率化に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 松波弘之　教授 川端　昭　教授 藤田茂夫

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池は低価格太陽電池として注目を集め、電卓などへ応用されながら、電力用として実用化するための研究、開発が積極的に推進されている。本論文は、a-Si 太陽電池の実用化に際して要求される高効率化と信頼性の向上を目指した研究をまとめたもので、7章から成っている。

第1章は序論で、a-Si 太陽電池の研究、開発の歴史を展望するとともに、本研究の目的と位置づけを論じている。

第2章では高品質の半導体 a-Si 膜の製作結果を論じている。通常、a-Si 膜はモノシラン (SiH_4) を原料とし、グロー放電 (GD) を用いる気相化学堆積 (CVD) 法で製作される。本研究では、到達真空度が 10^{-9} Torr の薄膜分離製作用の反応装置を新しく開発し、これを用いて a-Si 膜を製作して膜内の不純物 (酸素、窒素、炭素) 量を従来から 1～2 桁低減させた。この結果、a-Si 膜の代表的特性である空間電荷密度が $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ から $5.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ へ、正孔拡散距離が $0.6 \mu\text{m}$ から $1.0 \mu\text{m}$ へ改善され、その他の物性値も大幅に改善されることを明らかにした。この高品質 a-Si 膜を用いた太陽電池を試作し、世界最高水準の 11.7% の変換効率を得ている。

第3章では、高品質の広禁制帯幅材料として有望の a-SiC/a-Si の超構造 (極薄膜多層構造) を製作し、a-Si 太陽電池の窓層に応用した結果を述べている。GD 法を用いて SiH_4 とメタン (CH_4) から製作した a-SiC アロイト、a-SiC/a-Si 超構造のフォトルミネセンス強度の比較から、超構造の方が物性面で優れていることを明らかにした。さらに、その超構造の製作に、ジシラン (Si_2H_6) とアセチレン (C_2H_2) を用いた光援用 CVD 法が適していることを見いだした。超構造膜が良好な光導電性をもつこと、太陽電池の窓層に応用して太陽光の短波長域での光電変換特性が向上することを実験で確認し、a-Si 太陽電池の高効率化に有用であることを指摘している。

第4章では、高品質の狭禁制帯幅材料としての a-SiGe:H:F 膜の製作とその物性について論じている。フッ化シラン (SiF_4)、フッ化ゲルマン (GeF_4) と水素 (H_2) を原料とし、GD 法による膜製作条件を広

範囲で変えた結果、 GeF_4 流量の微小変化によって禁制帯幅や導電率などの物性が大幅に変化することを見いだした。さらに、 GeF_4 流量が多いと微結晶 Ge が得られることや、基板温度の上昇によって a-SiGe 膜中に微結晶 Si が含有されることも見いだしている。最適条件で製作した a-SiGe:H:F 膜を用いたショットキダイオードは、F を含まない膜より良好な特性を示すこと、および p 型 a-SiC と組み合わせた pin 太陽電池が太陽光の長波側で30%以上の高い収集効率を示すことを明らかにした。

第5章では、異なった禁制帯幅をもつアモルファス半導体を積層した多層太陽電池構造について解析し、光電エネルギー変換効率を理論的に計算している。まず、a-Si 特有の禁制帯内の局在準位を考慮してポアソンの方程式を解いて内部電界を求め、ついで、これを基に少数キャリアの連続方程式を解いて電流-電圧特性を算出し、最後に変換効率を禁制帯幅の関数として計算している。a-Si 単層の太陽電池では理論変換効率が15%以下であるが、2層および3層の太陽電池では、それぞれ21%、24%となることを予測している。

第6章では、a-Si 太陽電池の光照射効果による特性経時変化の現象解析と原因究明、およびその対策について述べている。光照射後に a-Si 太陽電池の電流-電圧特性が著しく変化し、ダイオードの理想因子が大幅に増加、容量-電圧特性の周波数分散が大きくなるのは、a-Si の禁制帯内の深い準位の増加と、それを介した再結合の増大によるとしている。これを基に、光による性能劣化を低減するには、膜厚を薄くして再結合の総量を低減することが重要であることを実験的に明らかにしている。さらに、光照射による a-Si 膜の光導電率の低下は、膜内の酸素量が少なければあまり見られず、第2章で論じた不純物の含有量の少ない a-Si 膜が適していることを見いだしている。

第7章は本論文の結論である。

論文審査の結果の要旨

新しい電気エネルギー源として太陽光発電が注目され、低価格太陽電池として有望視されているアモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池を電力用として実用化することが強く期待されている。本論文は、これに応えるために、a-Si の膜質向上と、太陽光スペクトルの有効利用を考えた新材料の開発、およびそれらを組み合わせた多層構造太陽電池の理論解析を用いてエネルギー変換効率の向上をはかり、合わせて光照射による特性の経時変化の解析から信頼性を向上させた研究結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは次のとおりである。

1. 高真空に排気できる新しい反応装置を開発して、グロー放電 (GD) 法でモノシラン (SiH_4) を分解して a-Si 膜を堆積し、膜内の不純物 (酸素、窒素、炭素) を従来より 1~2 桁低減して、a-Si 膜の特性を改善した。この膜を用いて太陽電池の変換効率を世界最高水準の11.7%まで高めた。

2. 広禁制帯幅をもつ材料として a-SiC/a-Si の超構造 (極薄膜多層構造) に注目し、その製作法として光援用 CVD (気相化学堆積) 法が適していることを見いだした。この材料が優れた光電変換特性をもつこと、および、太陽電池の上部の窓層に用いて太陽光スペクトルの短波長域が活用できることを明らかにした。

3. 高品質の狭禁制帯幅材料として a-SiGe:H:F 膜を GD 法で製作し、その物性を測定、評価した。

製作条件によって、微結晶の Ge 膜が得られ、また、a-SiGe 膜内に微結晶 Si が含まれ、それぞれ特有の性質を示すことを見いだした。最適条件で製作した膜は良好な電気特性をもち、太陽光スペクトルの長波長域での光電変換特性が優れていることを明らかにした。

4. a-Si 太陽電池の変換効率を新しい考えの基に理論計算した。通常の構造である単層の太陽電池の変換効率が15%以下であるのに対して、異なった禁制帯幅をもつアモルファス半導体を積層した多層構造太陽電池では、太陽光のスペクトルを広い範囲にわたって利用して、21~24%の変換効率が期待できることを導きだした。

5. a-Si 太陽電池の光照射による特性の経時変化を解析し、a-Si の禁制帯内の深い準位の形成とそれを介したキャリアの再結合の増加が経時変化の原因であることを明らかにした。a-Si 膜の薄層化が深い準位の総量を減少させるので、経時変化の低減に有効であること、さらに、不純物（特に酸素）の低減が光による特性劣化を少なくすることを実験的に見いだした。

以上要するに、本論文は、a-Si 太陽電池の高効率化と信頼性の向上をはかった研究の成果をまとめたもので、材料の高純度化、新材料の開発、および、それらを基にして変換効率の理論予測を行い、今後の研究、開発への指針を打ち出しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、昭和63年4月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。