

ALD酸化チタンを用いた新型結晶シリコン太陽電池の 開発と界面評価

産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター

松井 卓矢

2025年08月06日

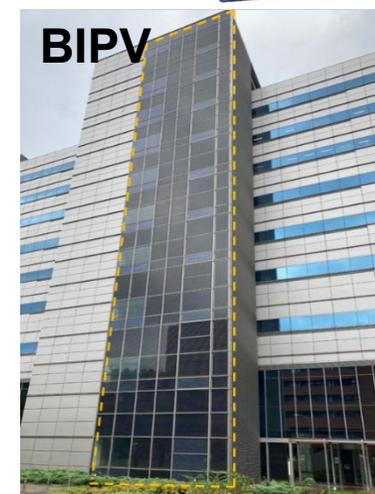
2025年度 第一回ARIM量子・電子マテリアル領域セミナー

1. 研究背景 (Si太陽電池の概要)
2. ALD-TiO_xを用いたSi太陽電池とSi/TiO_x界面評価
3. ペロブスカイト/Siタンデム太陽電池への応用
4. まとめ

- PV はカーボンニュートラルに向けて欠かせないアイテム
- 結晶シリコン は>95% の市場を独占 (~240 GW @ 2022)
- 世界で~1.2 TW (総発電量の6%) の太陽光発電が導入済み
- 2050年までに75 TWの導入期待も *N.M. Haegel, Science 380, 39 (2023).*

課題

- **高効率と低コスト**の両立
- 新市場開拓 (**BIPV**, **VIPV**, Agri-PV)
- 既存PV (住宅、メガソーラー) のリプレイス・リパワーリングに向けたSiの限界を超える**タンデム技術** (>30%) とその量産技術
- 材料のサステナビリティ (In, Ag削減など)
- **リサイクル**技術
- 製造時のCO₂排出削減 (Kerfless-Siなど)



Agri-PV [2]



VIPV [1]



utility scale

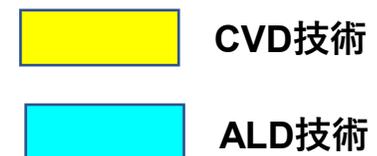
[1] <https://global.toyota/jp/newsroom/toyota/38869540.html>

[2] <https://www.pv-magazine.com/2022/04/26/japans-first-vertical-agrivoltaic-project/>

結晶シリコン太陽電池に用いられるALD/CVD技術

種類	AI-BSF	PERC	TOPCon	SHJ ヘテロ接合	SHJ ヘテロ接合 (裏面電極型)
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ■ 旧式 ■ 最も単純な製造プロセス ■ 裏面が金属で覆われており、再結合ロスが大きい 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 旧式に比べて裏面の再結合ロスを抑制 	<ul style="list-style-type: none"> ■ PERCセルの裏面電極とシリコンの接触を完全排除し、高いパッシベーション性能を実現 ■ PERCセルの製造ラインのアップグレードで生産可能 ■ 現在の主流 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 両面受光タイプあり ■ 高出力（特に高温時） ■ 低温焼成Agペーストを使用（高コスト） ■ 透明電極に希少金属（In）を使用 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 表面電極による遮光ロスなし ■ 高い短絡電流密度 ■ 裏面電極の配線が複雑 ■ 3端子タンデムに利用
効率 (例)	<20 %	24.0% [1]	26.0% [2]	26.8% [3]	27.1% [4]
基本素子構造					

Passivating Contacts



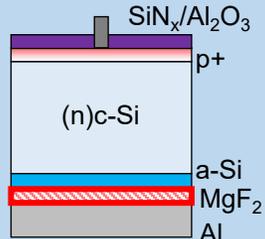
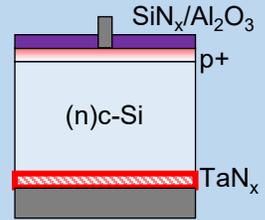
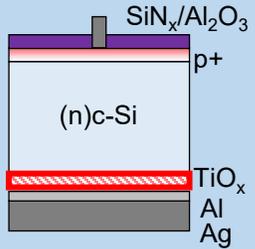
[1] <https://www.longi.com/en/news/6821/>

[2] A. Richter *et al.*, *Nat. Energy* **6**, 429 (2021).

[3] H. Lin *et al.*, *Nat. Energy* **8**, 789 (2023).

[4] <https://www.longi.com/jp/news/heterojunction-back-contact-battery/>

金属化合物を用いたパッシベーションコンタクト

Work function	low		?	high
Material	LiF ₂ , MgF ₂	TaN _x	TiO _x	MoO _x
Carrier selectivity	e ⁻	e ⁻	e ⁻	h ⁺
Buffer layers	a-Si:H	w/o	w/o	a-Si:H
efficiency	20.1~20.6%	20.1%	22.1%	21.1%
Structure				
Ref.	<i>Bullock et al. Adv. Energy Mater. (2016)</i>	<i>Yang et al. Adv. Energy Mater. (2018)</i>	<i>Yang et al. Prog. Photovolt. (2017)</i>	<i>Matsui et al. ACS Appl. Mater. Interfaces (2020)</i>

- 電子・正孔選択性は主に材料の仕事関数で決まる
- 産業応用の観点から、a-Si:Hバッファ層フリーが望ましい
- 受光面に用いる場合は光学的に透明である必要がある

- ALD-TiO_x (TiO₂) を結晶Si太陽電池の電子コンタクトに用いたセルで変換効率22.1% (ANU)

X. Yang et al. Prog. Photovolt: Res. Appl. 25, 896 (2017).

- 他のPVでも使用 (III-V, ペロブスカイト, OPV)

e.g. Yin et al., ACS Photonics 1, 1245 (2014).

- 電子選択性は非対称バンドオフセットで説明

S. Avasthi et al. Appl. Phys. Lett. 102, 203901 (2013).

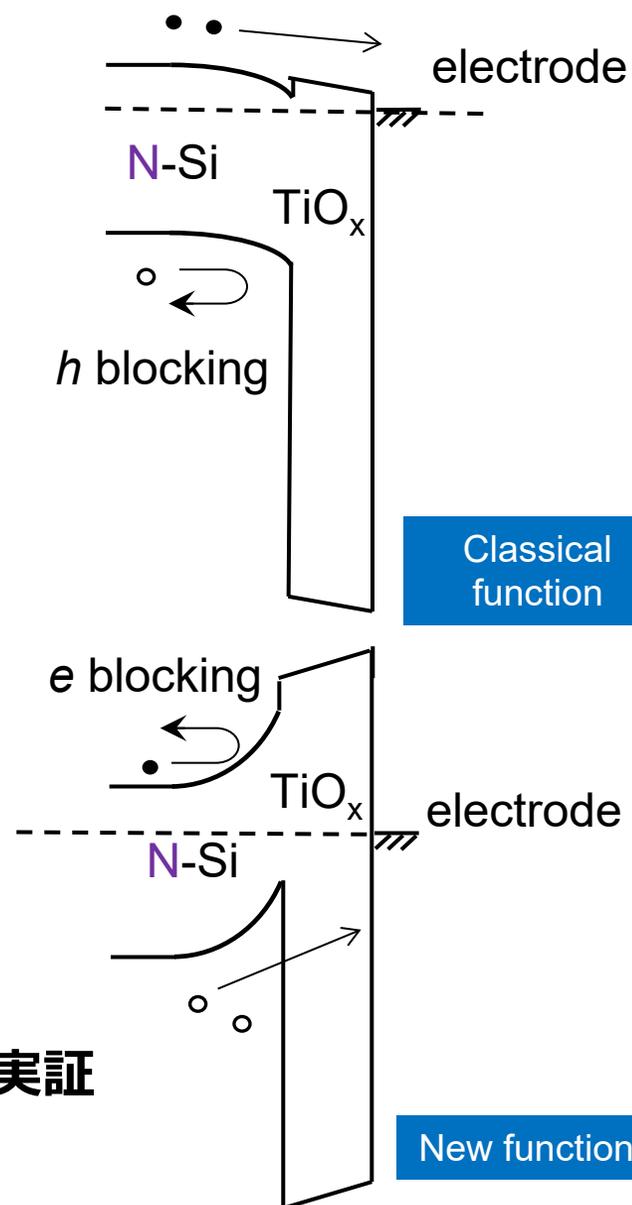
- TiO_x は正孔コンタクトとしても働く？

T. Matsui et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 209, 110461 (2020).

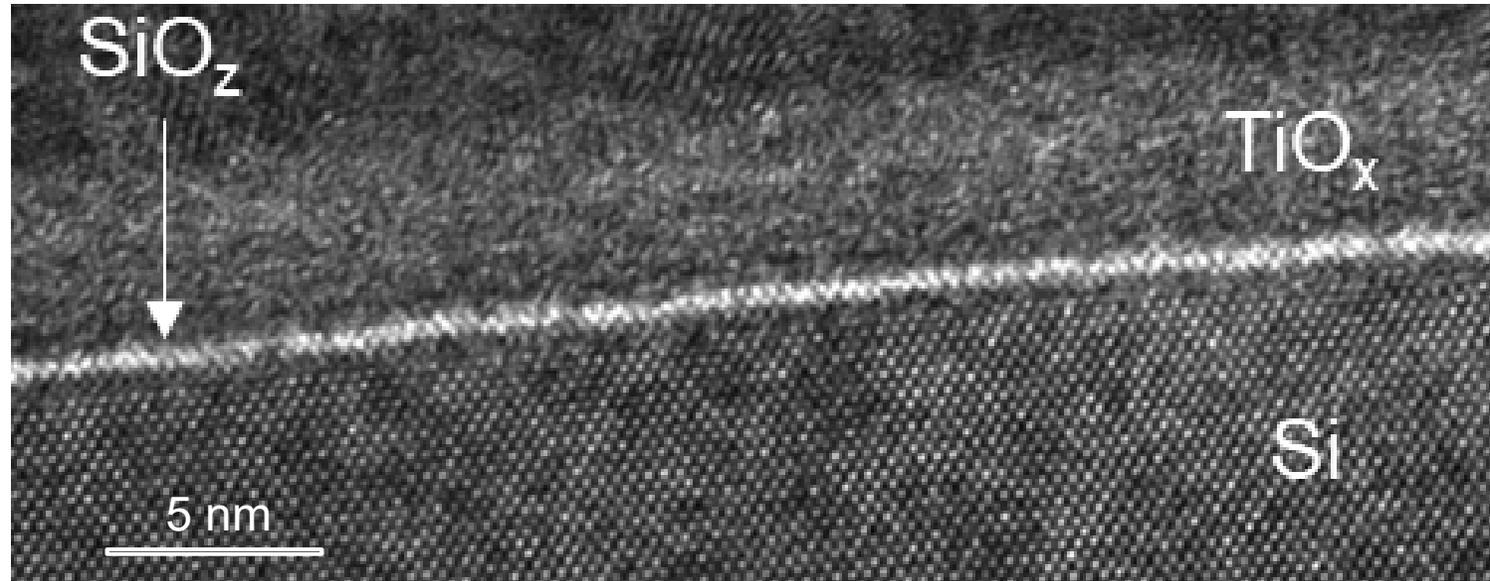
ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 49777 (2020).

ACS Appl. Energy Mater., 5, 12782 (2022).

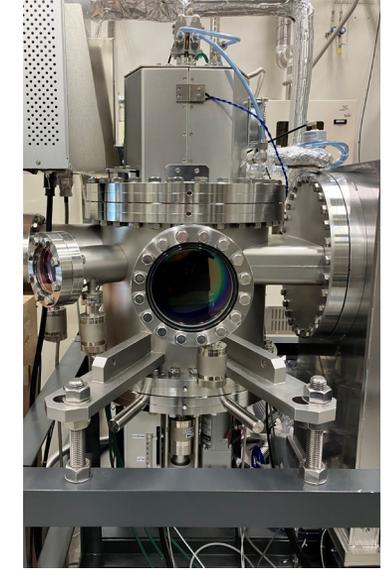
- TiO_x のみ (ドーピングなし) で駆動するSi太陽電池の実証
- ペロブスカイト太陽電池との接合



Atomic Layer Deposition (ALD)



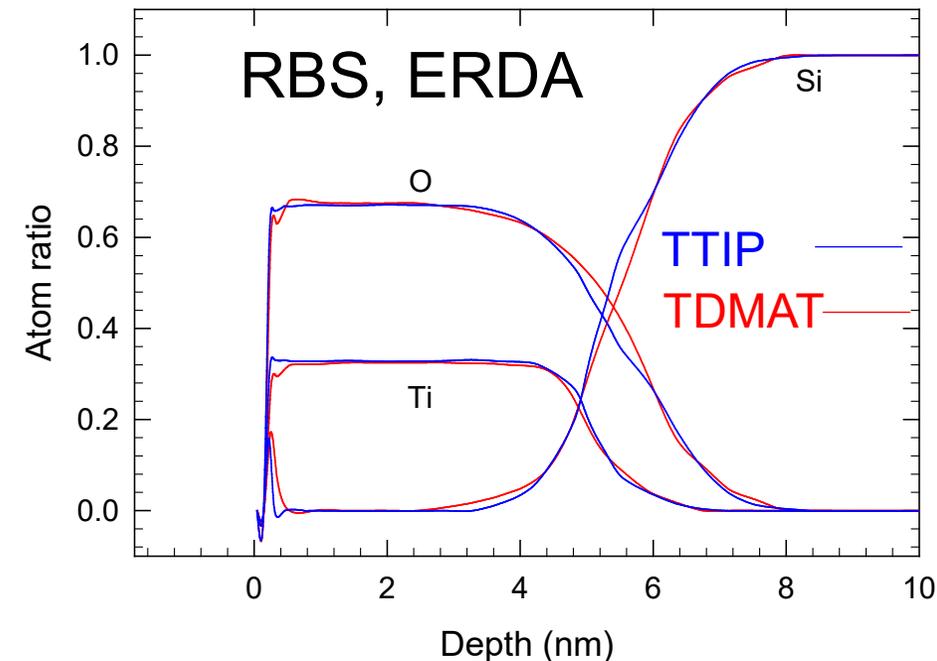
Oxford Instrument



Eiko (lab)

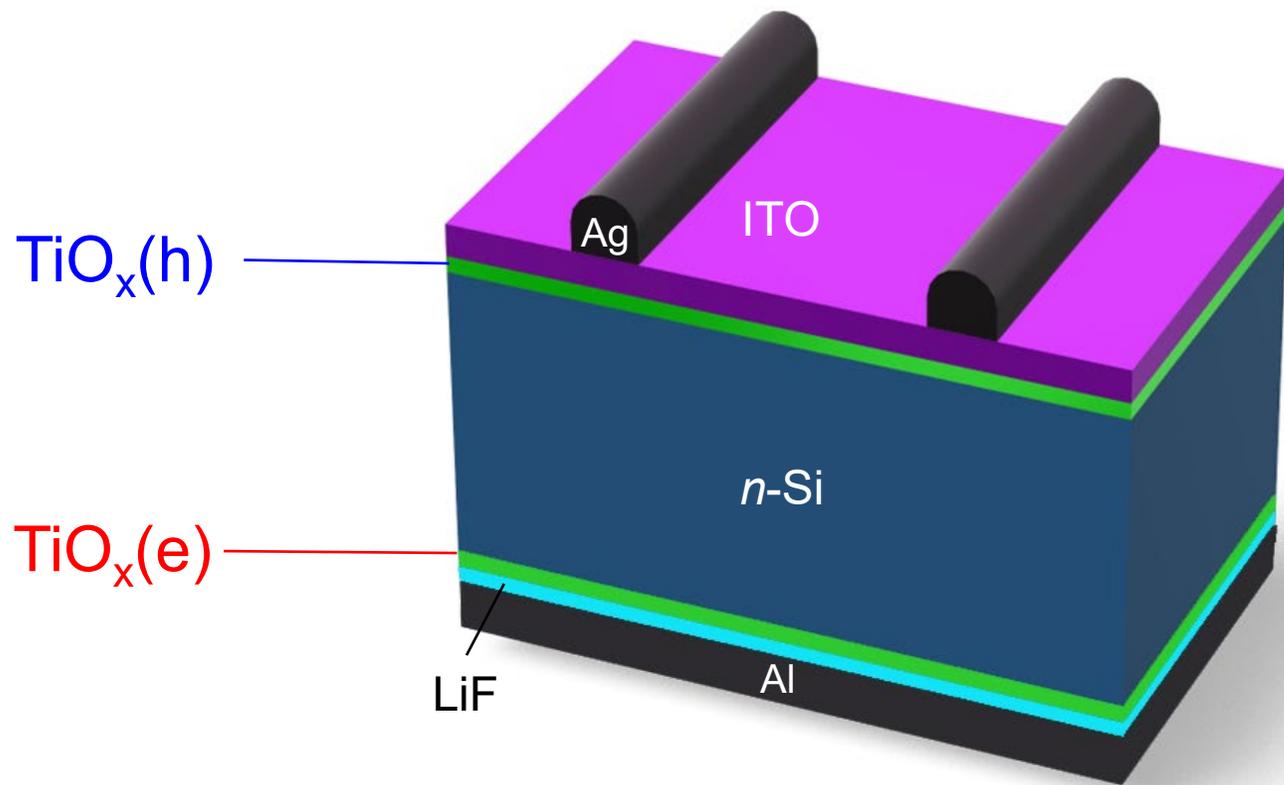
- 清浄な結晶Si表面にALDでアモルファスTiO_x(~5 nm) を直接製膜
- 自発的にできるSiO₂層(~1 nm)と含有水素によりSi表面欠陥をパッシベーション
- ドーパントフリーで電子輸送層と正孔輸送層に作り分けできる
- キャリア選択性は成長条件で制御可 (e.g. **Ti原料**、酸化剤、水素処理)
- 装置依存無し

	TTIP Titaniumtetraisopropoxide $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$	TDMAT Tetrakis(dimethylamino)titanium $Ti[N(CH_3)_2]_4$
Dose time	50-100 ms	50-100 ms
H ₂ O does time	3600 ms	50 ms
T _s (heater)	300 °C	150 °C
Growth rate	0.04 nm/cycles	0.06 nm/cycles
iV _{OC} after PDA	700-720 mV (w. HPT)	680-700 mV



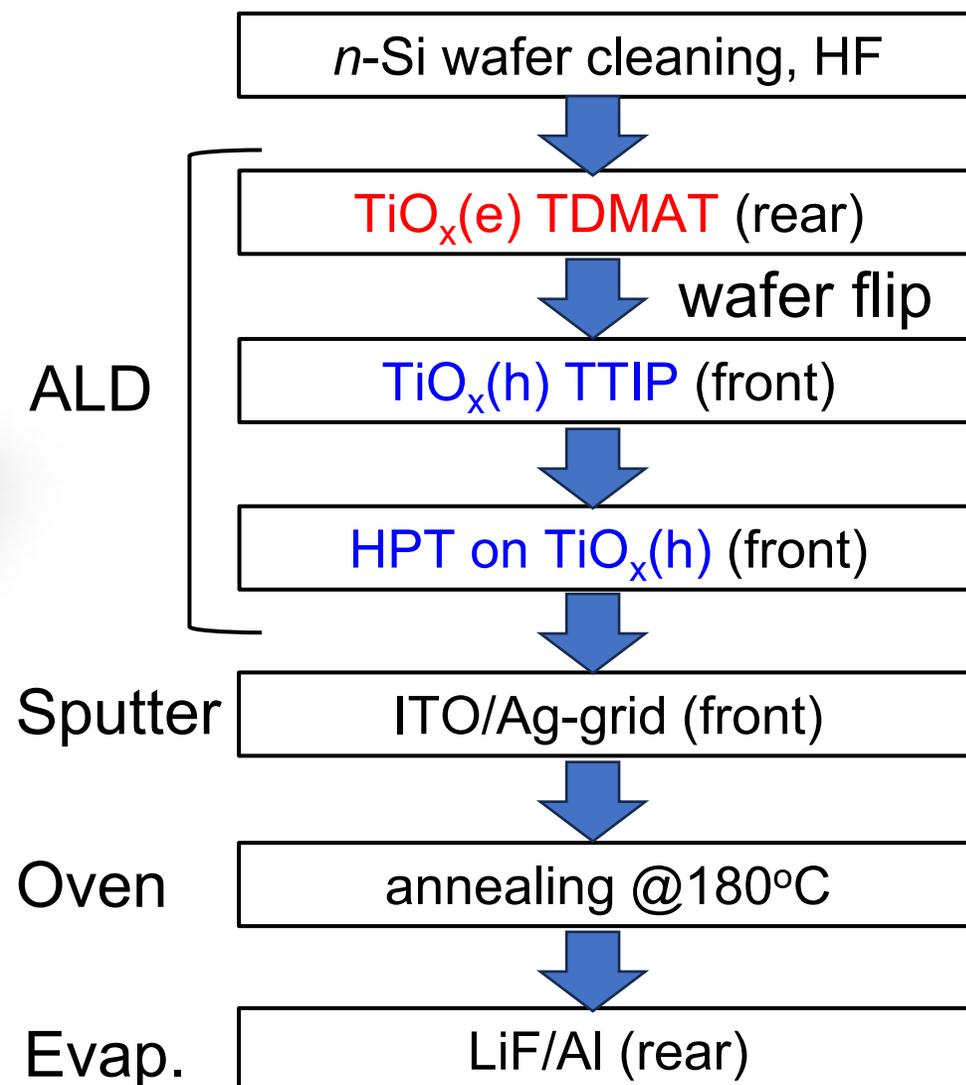
sample	atom density (g/cm ⁻³)	Ti (at.%)	O (at.%)	H (at.%)	O/Ti
TiO _x (TTIP)	3.0	32.4	66.2	1.4	2.04
TiO _x (TDMAT)	2.4	29.2	60.8	9.9	2.08

- 異なるTi原料を用いてALD製膜 (サーマルALD)
- H₂O との反応性 **TDMAT** >> **TTIP**
- RBS評価からほぼ同じTiO_x組成を確認 (水素含有量は異なる)
- 製膜後のアニールにより、ほぼ同等の表面パッシベーションを実現

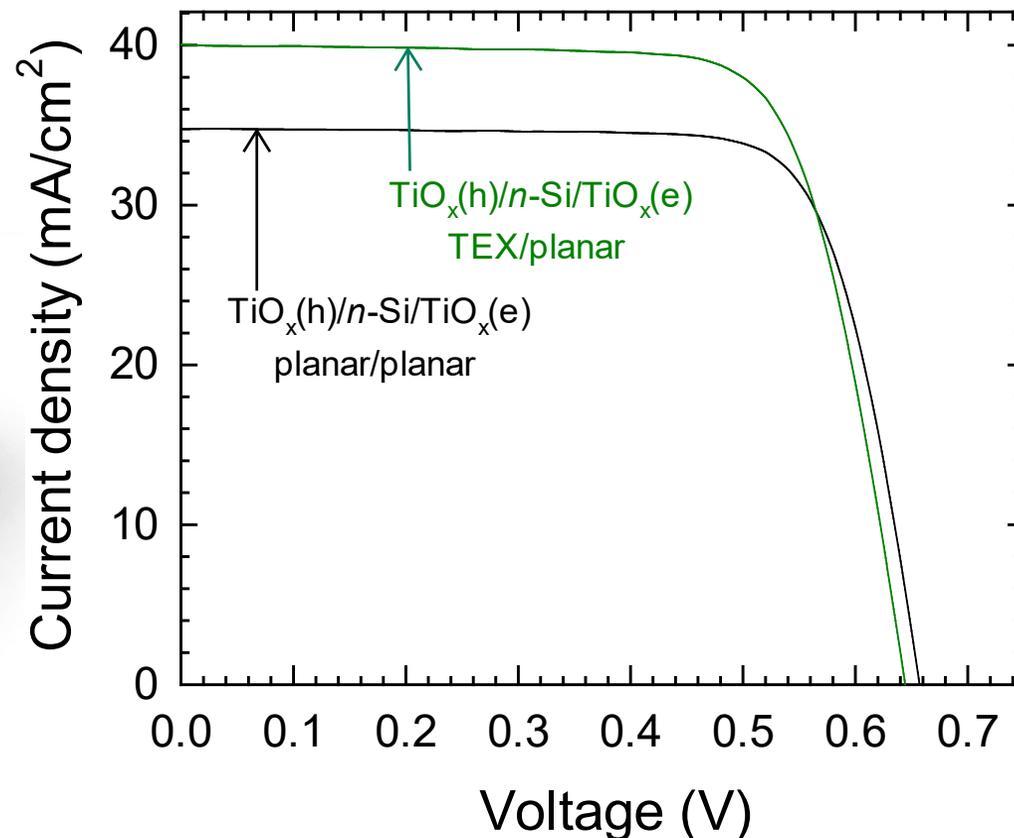
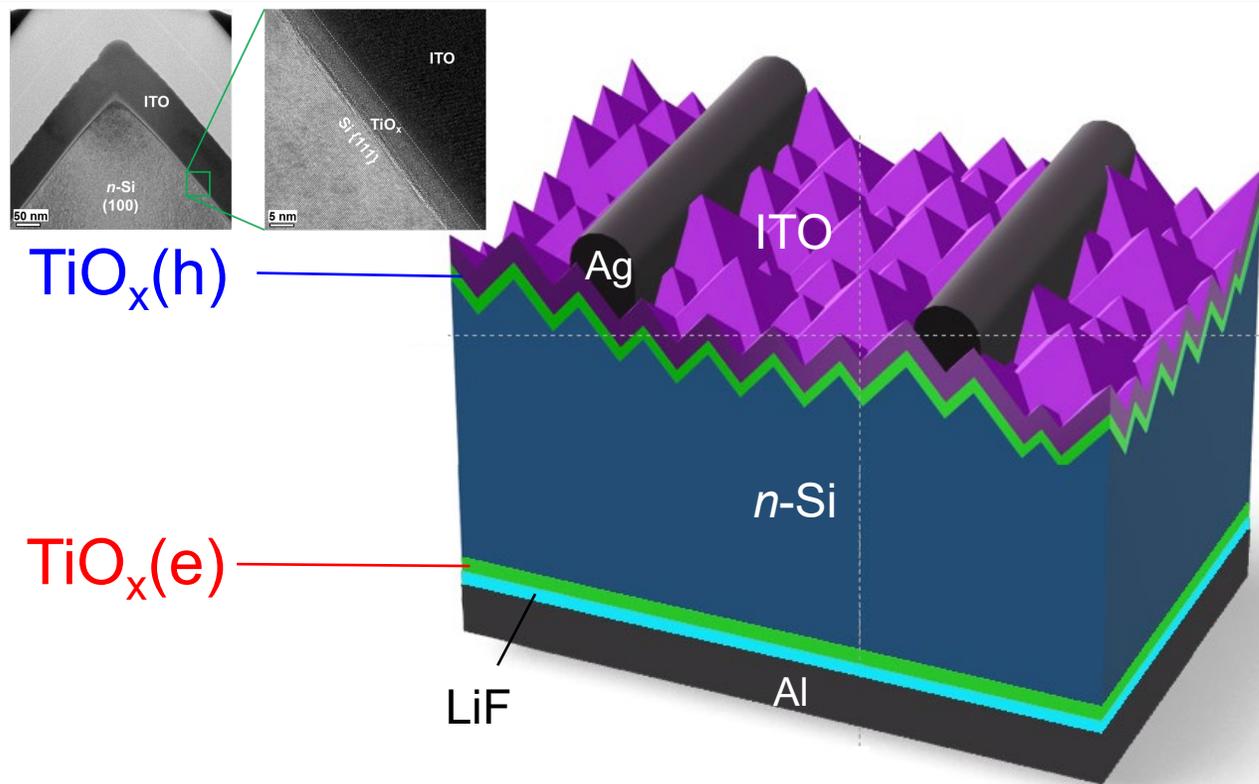


- TiO_x(h)_TTIP と TiO_x(e)_TDMAT を一つのALD装置で製膜
- パッシベーションと正孔選択性向上のため、水素プラズマ処理(HPT)をTiO_x(h)に適用^[1]

An example of cell process



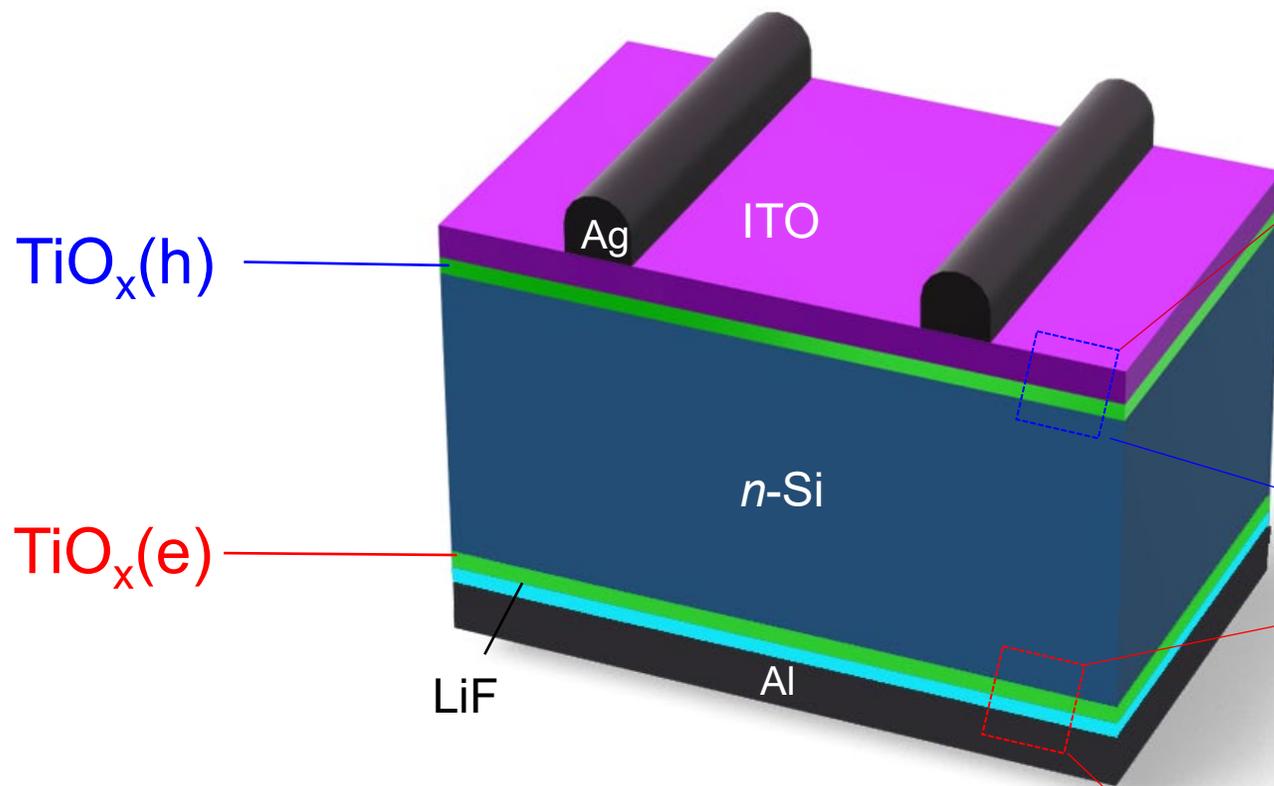
TiO_xを正・負極のコンタクトに用いた結晶シリコン太陽電池



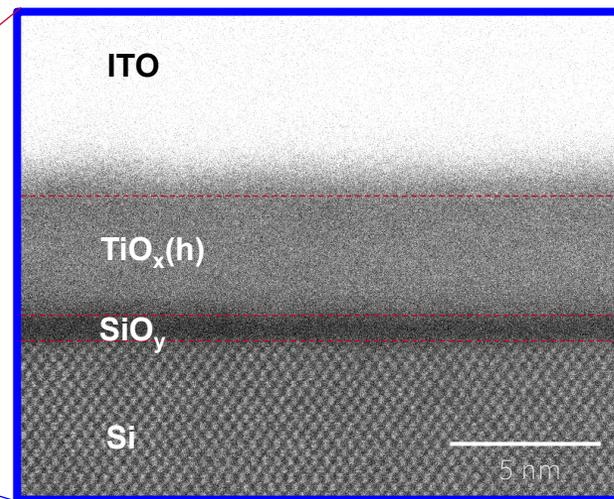
- “両極性” TiO_x のデバイス実証 (世界初)
- 効率：17.8% (両面平坦構造)、効率：19.2% (表面テクスチャ、裏面平坦構造)
- V_{OC} (~650 mV) は裏面のTiO_x(e)で律則 (金属電極形成によるパッシベーション低下が要因) [1,2]

[1] W. Liang et al., *Phys. Status Solidi RRL* **17**, 2200304 (2022).
[2] S. Fukaya et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, SK1019 (2023).

TiO_xを正・負極のコンタクトに用いた結晶シリコン太陽電池

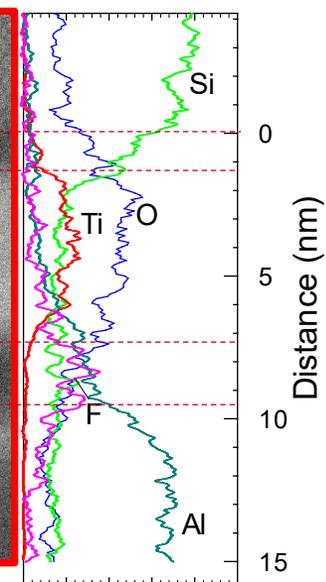
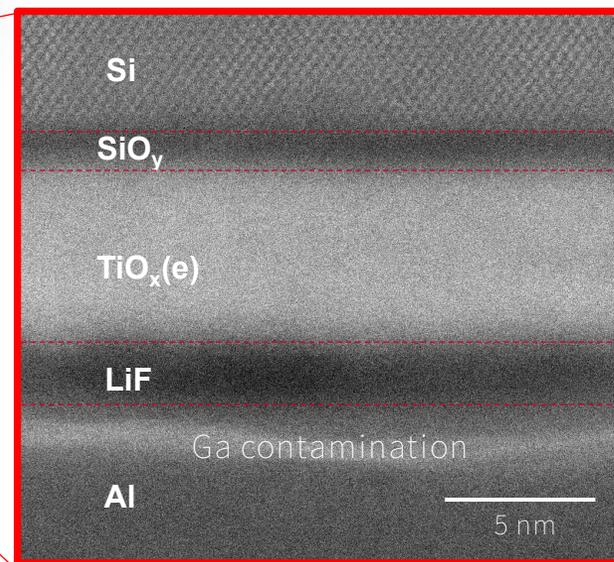
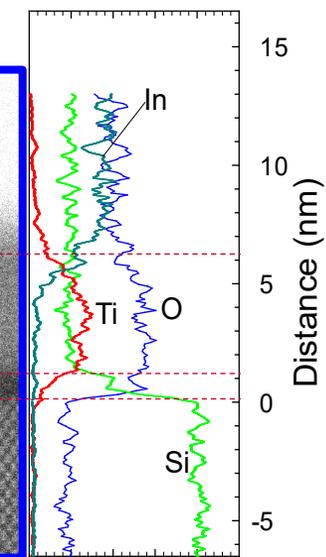


- TiO_x(h) と TiO_x(e) の組成や構造に大きな違いは認められない



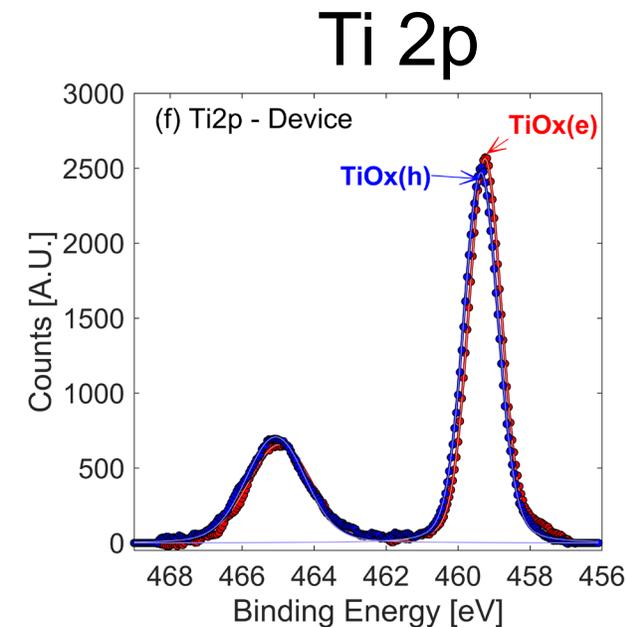
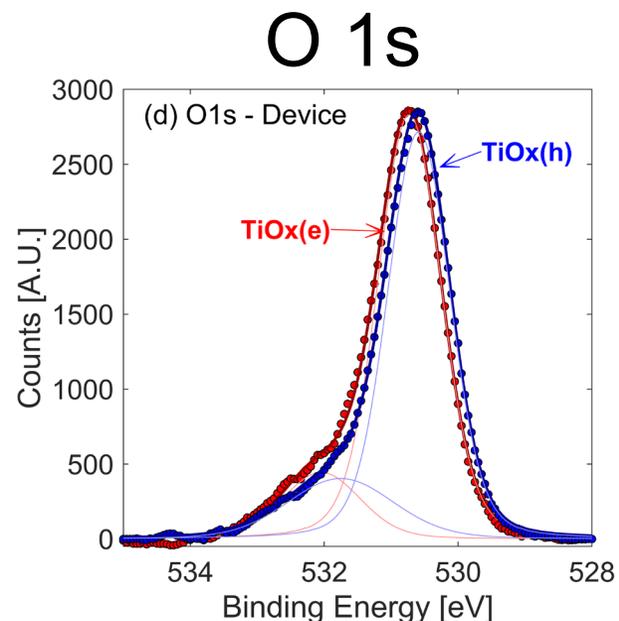
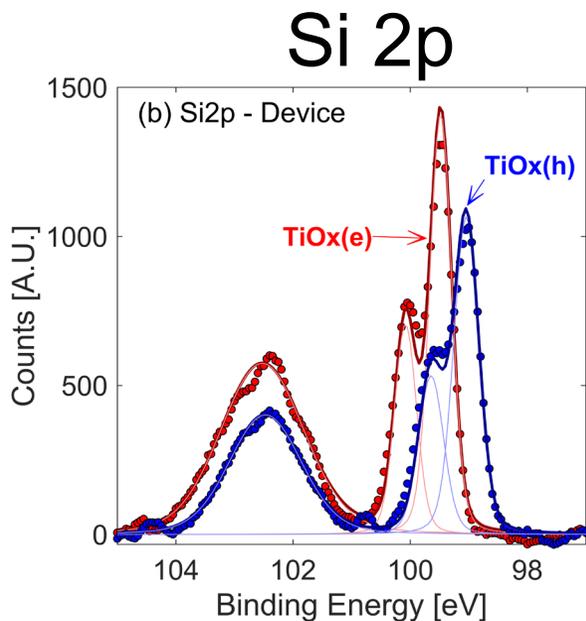
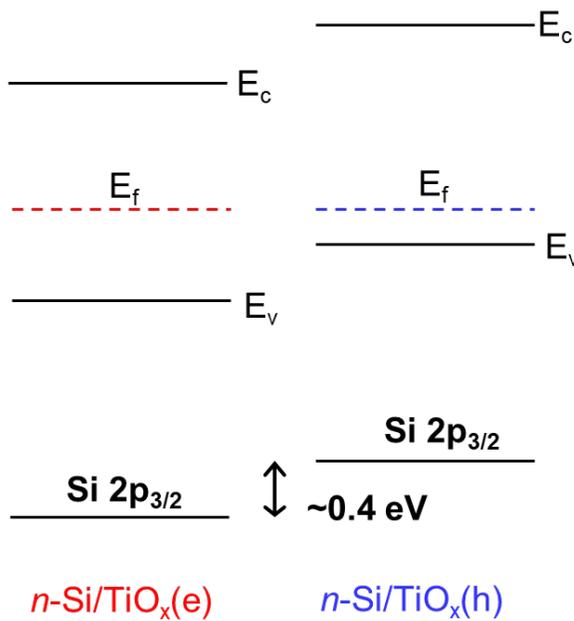
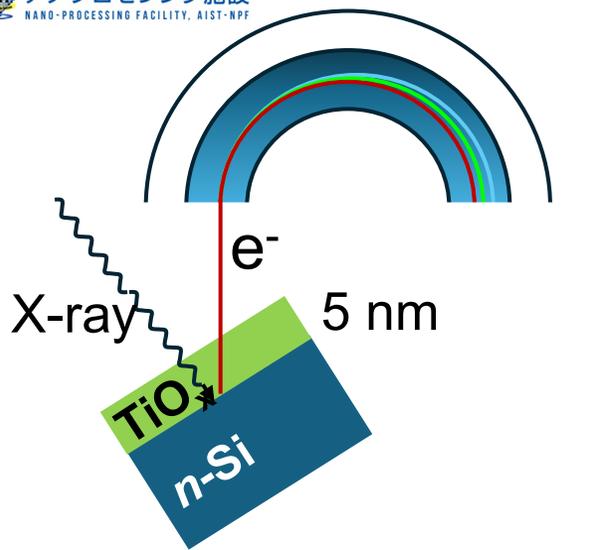
atom concentration (%)

0 20 40 60 80 100



atom concentration (%)

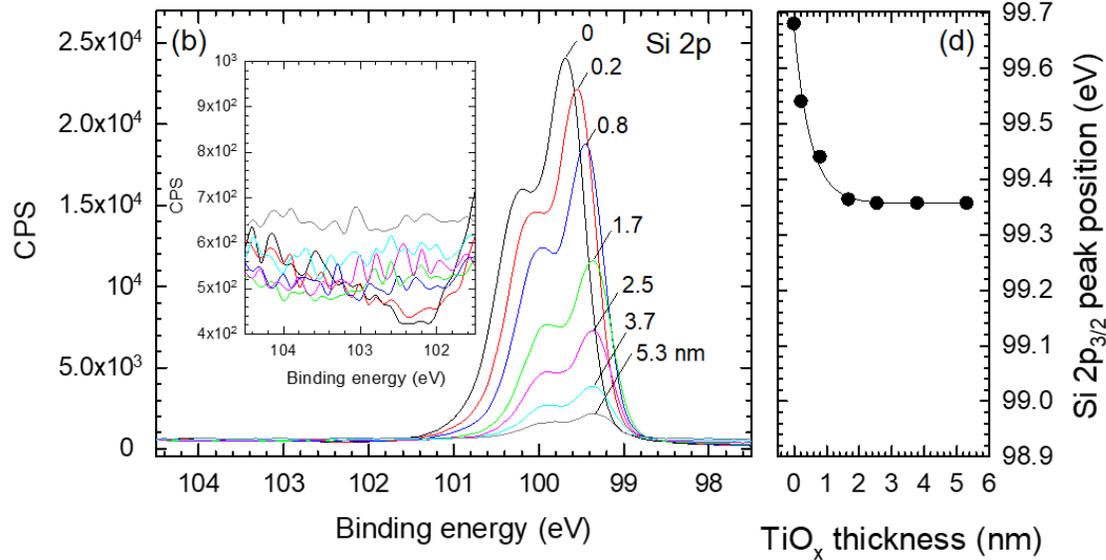
0 20 40 60 80 100



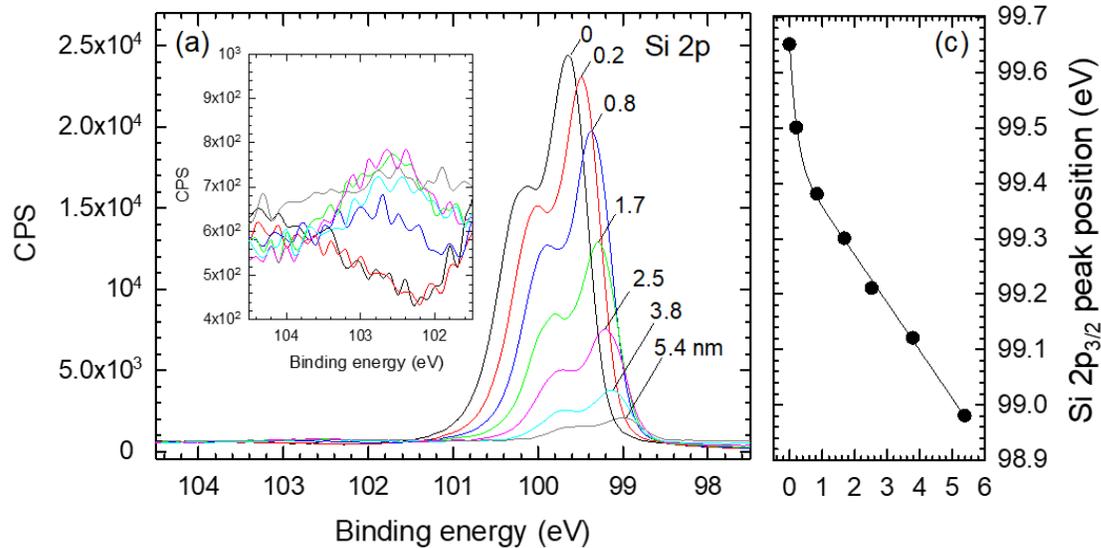
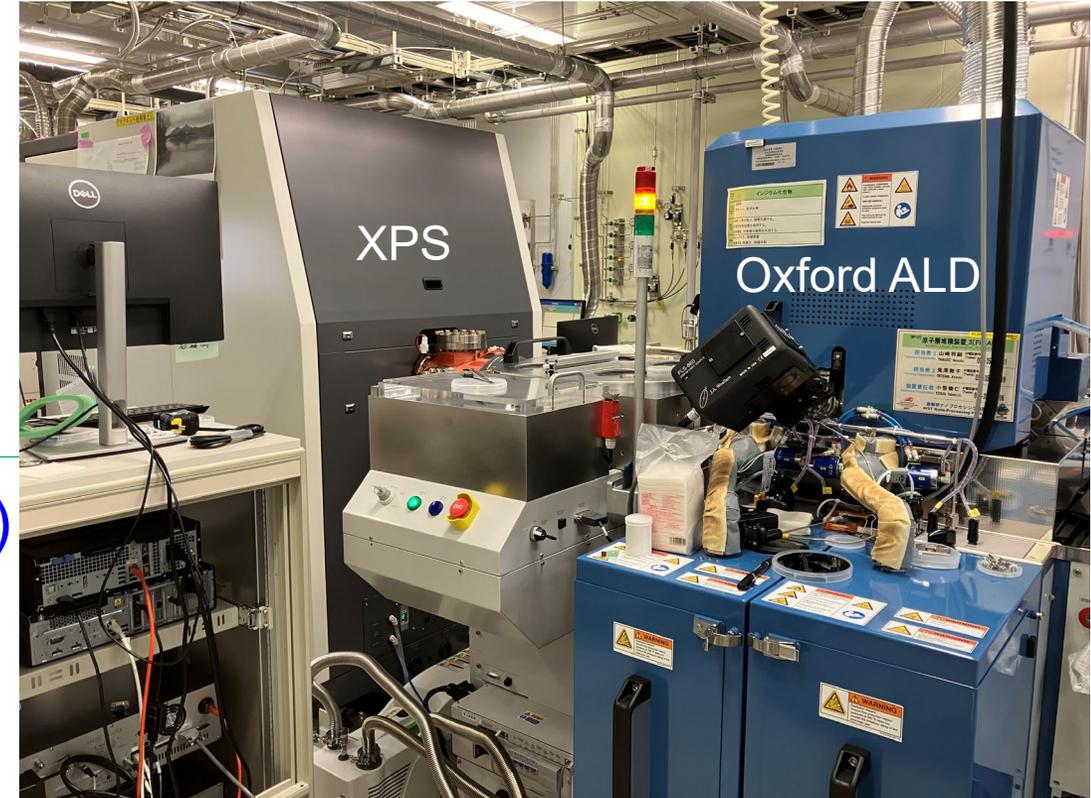
- Si 2p結合エネルギー: $n-Si/TiO_x(h)$ は $n-Si/TiO_x(e)$ に比べて $\sim 0.4\ eV$ 低い
 $\Rightarrow TiO_x(h)$ を製膜した $n-Si$ のフェルミレベルが価電子帯にシフトしていることを示唆^[1,2]
- O 1s と Ti 2pには明瞭な差は認められない
 $\Rightarrow TiO_x(h)$ と $TiO_x(e)$ のバルクの組成は同じ (RBSやTEM-EDXと整合)

[1] K. Yamamoto and H. Itoh, *Surf. Sci.* **600**, 3753 (2006).

[2] M. Çopuroğlu *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 5875–5881 (2013).

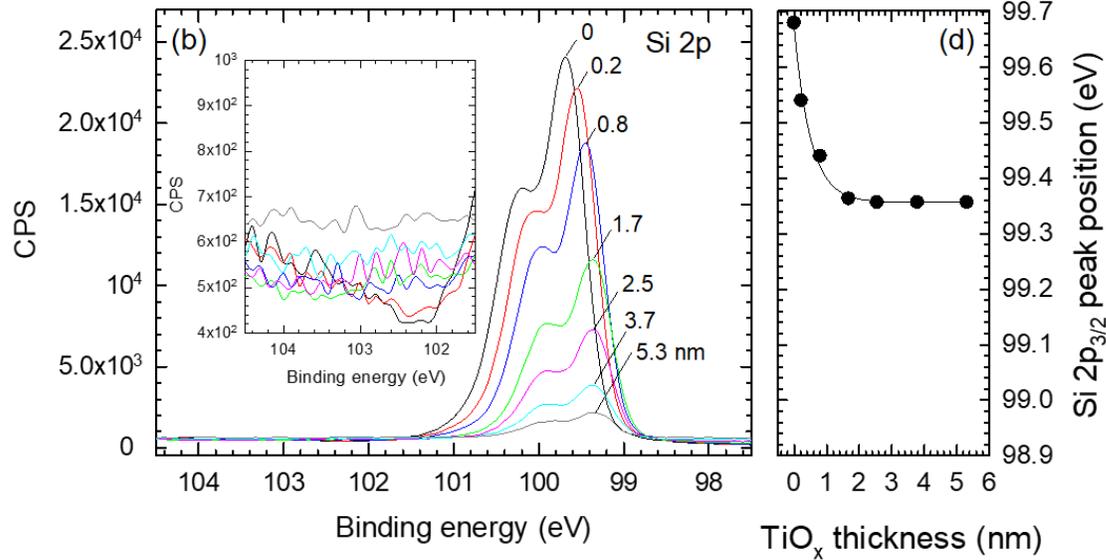


TiO_x(e)

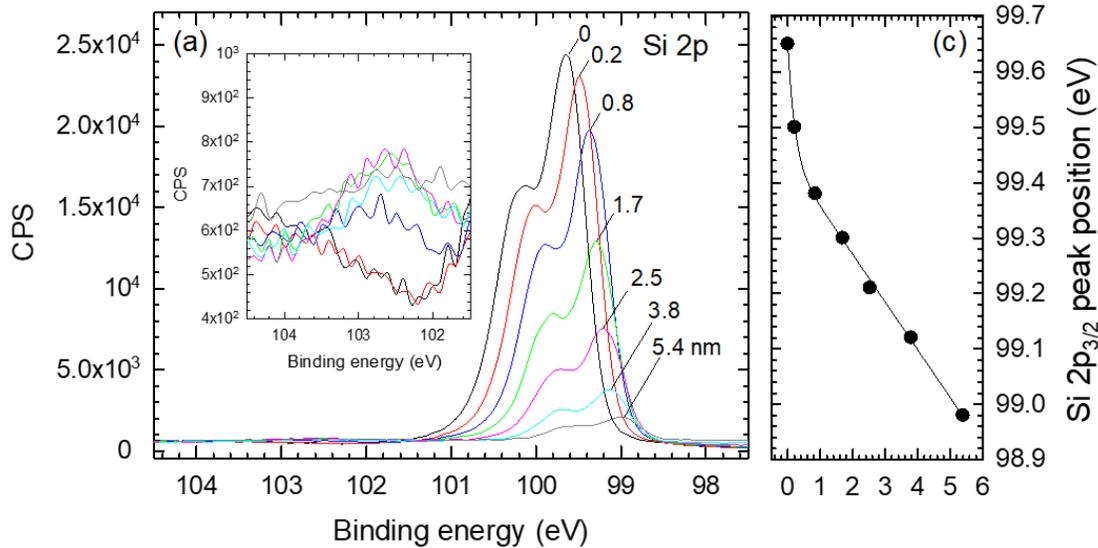
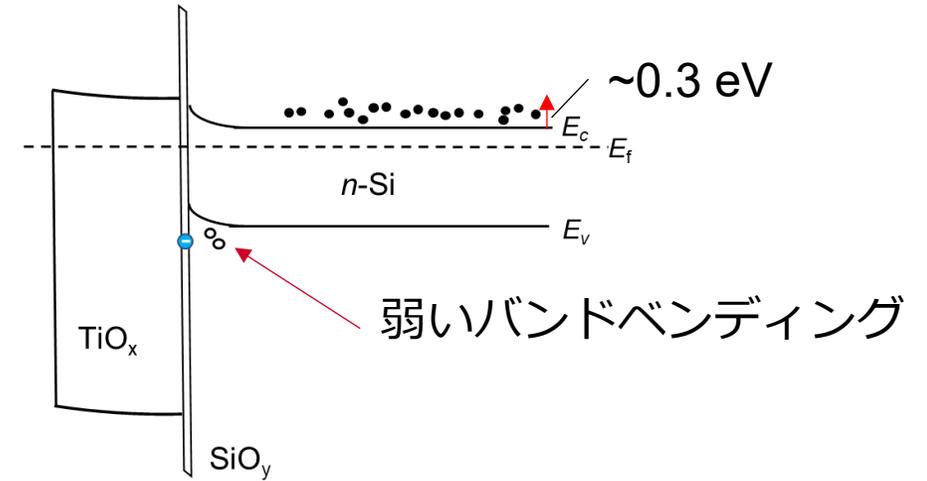


TiO_x(h)

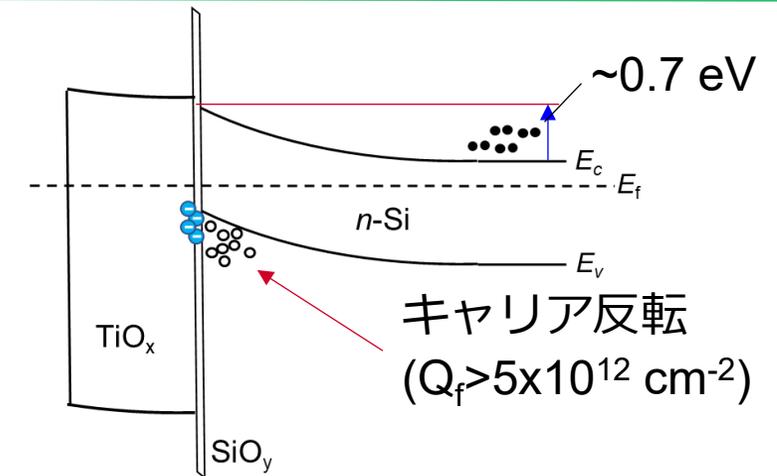
- *n*-Siにおけるフェルミレベルシフト：
TiO_x(h) > TiO_x(e)
- フェルミレベルシフトはTiO_x製膜中に生じる
(特に0-1.5 nmの成長初期段階で変化大)



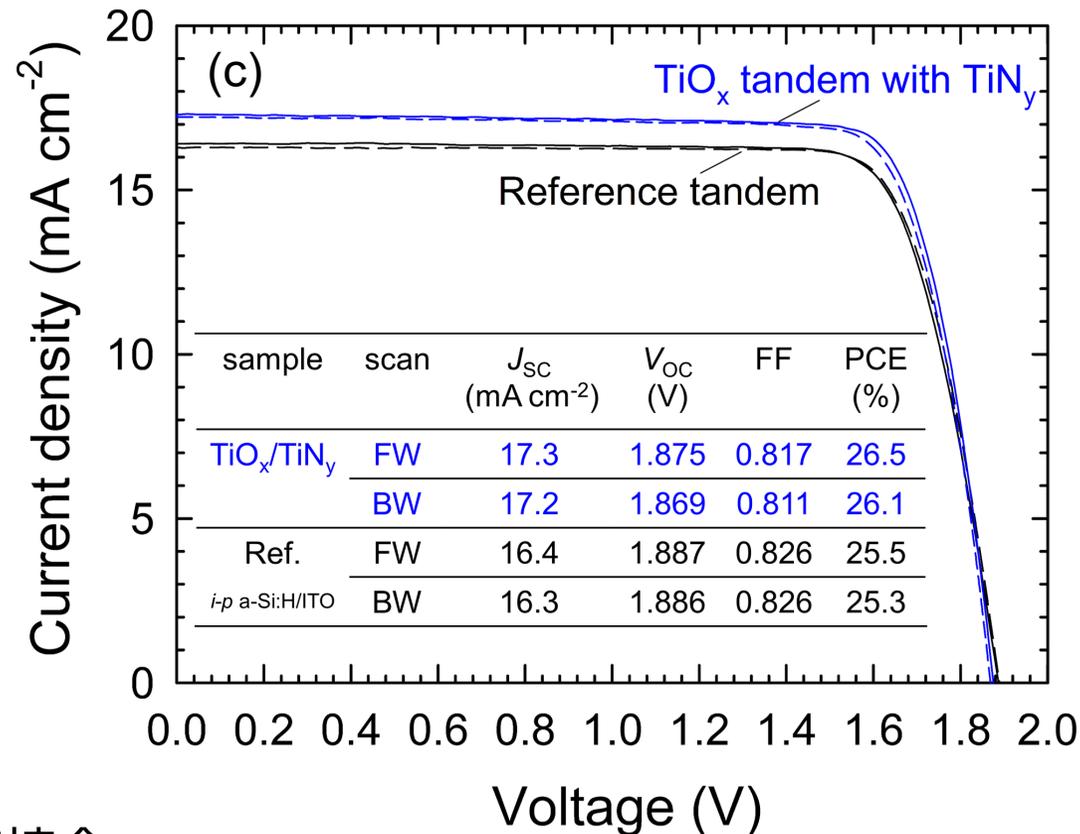
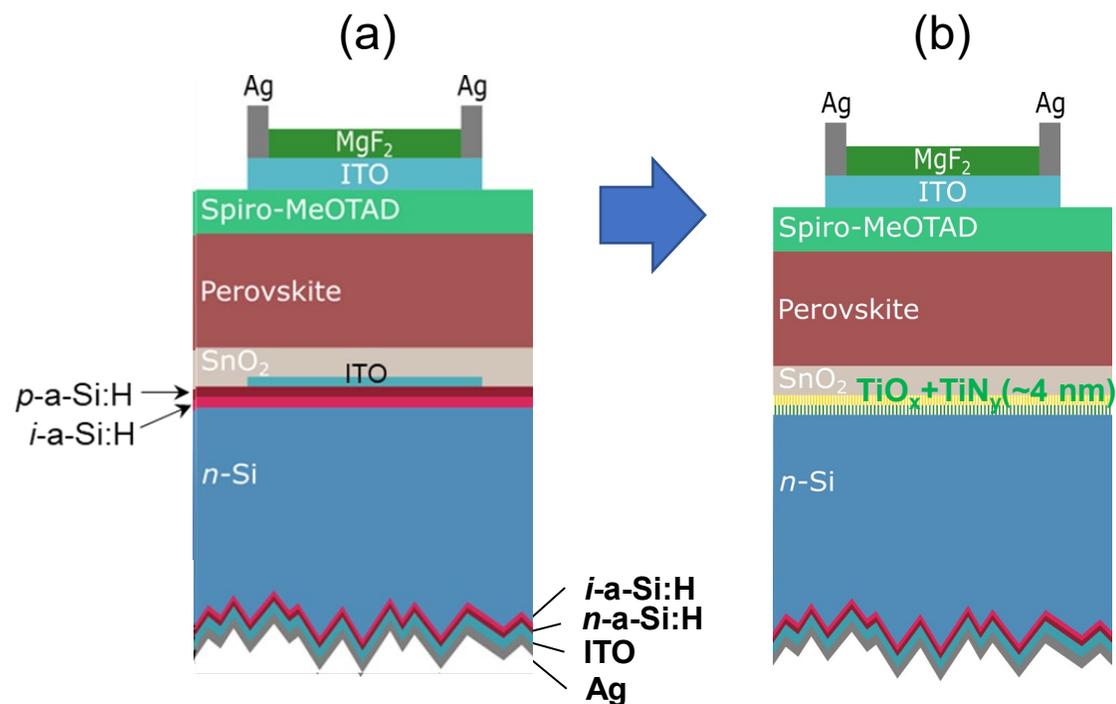
TiO_x(e)



TiO_x(h)



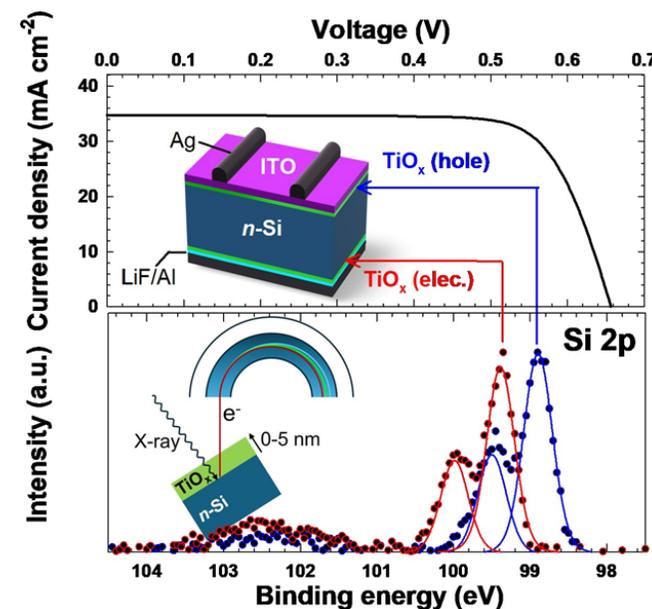
■ 両極性の性質は、Si/TiO_x界面に存在する負の固定電荷密度が成長条件に依存して変化することに起因することが示唆された



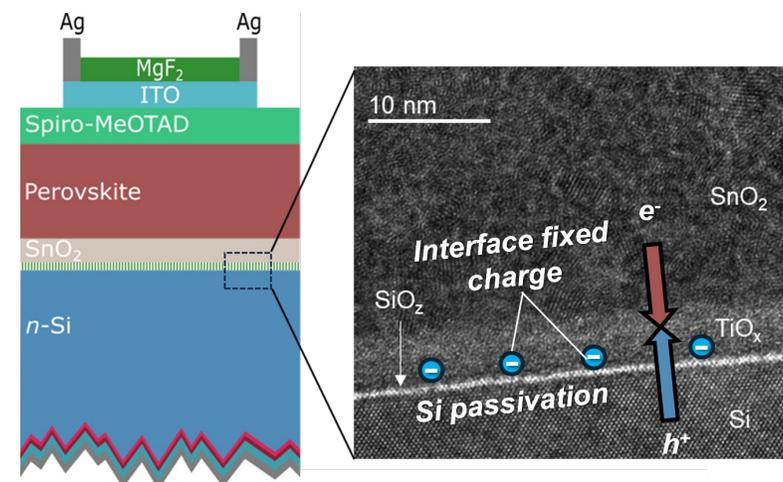
- TiO_x(h)を介してペロブスカイト トップセルと直接接合
- 厚さ5 nmのTiO_x層が **3機能 (パッシベーション層、ホールコンタクト (ボトムセルのエミッタ層)、再結合層) を同時に担う**ことを実証
- **ALD-TiN_yキャップ層**により更なる性能向上に成功 (リファレンスを上回る性能)

⇒従来より少ない層数でInフリーのタンデム太陽電池につながることを期待

- ALD-TiO_xが正極・負極双方のパッシベーションコンタクトとして働く機能を見出し、デバイス実証した（世界初）
- 両極性の性質は、Si/TiO_x界面に存在する負の固定電荷密度が成長条件に依存して変化することに起因することが示唆された
- In-situ XPSから、負の固定電荷は製膜初期段階（0-1.5 nm）で多く生成することが明らかになった
- TiO_xがペロブスカイト／結晶Si接合界面において3つの機能を同時実現（結晶Siのパッシベーション、結晶Siの正孔コンタクト、トップ・ボトム界面の再結合層）する*all-in-one*機能を有することを示した（世界初）
- ALD-TiO_x/TiN_yインターコネクタ構造の導入により、従来のa-Si:HやITOを用いたものより高い性能（PCE=26.5%）を実証した ⇒低コストタンデム製造技術につながることに期待



T. Matsui et al., *Adv. Sci.* **12**, 2410179 (2025).



T. Matsui et al., *Small*, **21**, 2500969 (2025).

謝辞

AIST-NPF 山崎将嗣 様 (ALD)、大塚照久 様 (XPS)
 AIST-再エネRC タンデム太陽電池研究チームメンバー

