

平成25年度 修士論文

反射防止構造の導入による薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

指導教員 三浦 健太 准教授

群馬大学大学院工学研究科  
電気電子工学専攻

王 蒙懿

# 目次

<b>第一章 緒言</b> .....	<b>1</b>
1-1 はじめに.....	1
1-2 太陽電池の種類.....	3
1-2-1 結晶系 Si 太陽電池.....	3
1-2-2 薄膜系 Si 太陽電池.....	3
1-2-3 多結晶化合物薄膜太陽電池.....	4
1-2-4 高効率多結合太陽電池.....	4
1-2-5 集光型太陽電池.....	4
1-2-6 その他の太陽電池.....	5
1-3 pn 型太陽電池の原理.....	6
1-4 太陽電池の損失.....	7
1-5 シリコン太陽電池表面の反射率低減技術.....	9
1-5-1 アルカリエッチング.....	9
1-5-2 酸エッチング.....	10
1-5-3 ドライエッチング.....	10
1-5-4 マスクを利用したエッチング法.....	10
1-5-5 金属ナノ粒子を利用したエッチング法.....	11
1-5-6 電気化学の方法.....	11
1-5-7 VLS 機構によるシリコンナノワイヤの成長.....	12
1-5-8 物理的形成方法.....	12
1-5-9 表面構造転写法.....	12
1-6 研究目的.....	13
1-7 本論文の構成.....	14
<b>第二章 周期構造の作製及び光学特性の評価</b> .....	<b>15</b>
2-1 はじめに.....	15
2-2 リソグラフィ技術.....	16
2-3 周期構造の原理.....	17
2-3-1 回折波の発生条件.....	17
2-3-2 本実験における周期構造の原理.....	19

2-4	周期構造の作製.....	21
2-4-1	2 光束干渉露光法の原理.....	21
2-4-2	研究方法.....	22
2-4-3	スピコート回転数とフォトリソ膜厚の関係.....	24
2-4-4	周期構造の作製手順.....	25
2-5	レーザー顕微鏡を用いた周期構造の観察結果.....	26
2-5-1	周期 1400nm,高さ 500nm となる周期構造の観察結果.....	26
2-5-1	周期 1400nm,高さ 700nm となる周期構造の観察結果.....	27
2-5-1	周期 1400nm,高さ 900nm となる周期構造の観察結果.....	28
2-5-1	周期 1400nm,高さ 1100nm となる周期構造の観察結果.....	29
2-6	周期構造光学特性の評価.....	30
2-7	まとめ.....	34

### 第三章 周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入及び出力特性の評価.....35

3-1	はじめに.....	35
3-2	太陽電池の作製.....	37
3-3	太陽電池効率の測定方法.....	40
3-4	周期構造の導入による I-V 特性の評価.....	41
3-4-1	周期 1400nm,高さ 500nm となる周期構造の場合.....	41
3-4-2	周期 1400nm,高さ 700nm となる周期構造の場合.....	42
3-4-3	周期 1400nm,高さ 900nm となる周期構造の場合.....	43
3-4-4	周期 1400nm,高さ 1100nm となる周期構造の場合.....	44
3-5	まとめ .....	45

### 第四章 エッチング及びリフトオフを用いた周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入による出力特性について.....46

4-1	はじめに.....	46
4-2	エッチングによる周期構造の作製.....	47
4-2-1	ECR エッチング.....	47
4-2-2	ECR エッチングによる周期構造の作製手順.....	48
4-2-3	レーザー顕微鏡による観察結果.....	49
4-2-4	ECR エッチングを施した太陽電池の I-V 特性.....	50
4-3	リフトオフによる周期構造の作製.....	51
4-3-1	はじめに.....	51

4-3-2	リフトオフによる周期構造の作製手順.....	52
4-3-3	SEMの観察結果.....	54
4-3-3-1	片方向(縦方向)のみ露光の場合.....	54
	(a) フォトレジスト除去前.....	55
	(b) フォトレジスト除去後.....	56
4-3-3-2	両方向(縦と横)露光の場合.....	57
	(a) フォトレジスト除去前.....	58
	(b) フォトレジスト除去後.....	59
4-4	まとめ.....	61
<b>第五章 結言.....</b>		<b>63</b>
<b>謝辞.....</b>		<b>65</b>
<b>参考文献.....</b>		<b>66</b>

## 第一章 緒言

### 1-1 はじめに

人類社会発展の歴史からみると、化石燃料発電方法を頼りながら社会の発展を求めてきた。その結果、化石燃料の燃焼という化学反応は大気を汚染したり、酸性雨を降らせたり、大気中の二酸化炭素の濃度を増加させて、温室効果を引き起こす等、様々な公害の原因となった。生活が豊かになってきた現在、エコノミーのみ追及の時代を後にし、化石燃料の燃焼による環境破壊の問題や、化石燃料の枯渇が懸念されている近年、エコエネルギー発電の分野におおいに注目されている[1]。その中で、太陽光発電システムは、入力となる太陽光線は無尽蔵で、しかも、二酸化炭素の排出はゼロである。これは未来のエネルギー資源として最適な条件である。

世界のエネルギー供給可能量は現在の消費ペースを前題として石炭は 122 年分と見込まれる反面、石油は 42 年、天然ガスは 60 年と見積もられている。今後新たな油田や鉱山の発見の可能性もあるが、いずれにせよ限りある資源である[2]。

太陽から地球に注ぐエネルギーは、膨大である。人類が使用するエネルギーの総量は、太陽から地球に注がれるエネルギーの 1 時間分相当であると言われている。したがって、エネルギーの絶対量は十分であると言える。

もともと、太陽光発電の技術開発が始まったのが 1974 年の第一次石油危機の時である、最初は石油代替エネルギー開発が主目的であった。現在、太陽光発電の主目的は CO<sub>2</sub> 排出量削減である。ところが、2100 年になると、地球上に残っているエネルギー資源は、非常に少なくなり、結局、太陽エネルギーが人類の主たるエネルギー源になる。

以上のように、太陽光発電の研究開発とは、近未来から超長期にわたる壮大なエネルギー源開発であり、将来に亘る着実な、しかも挑戦的な研究開発が必要不可欠である[3]。

21 世紀における人類の持続可能な発展のために、地球環境に負荷を与えることなく経済的で高性能なクリーンエネルギーの生産技術の開発が求められている。太陽電池はその代表選手であり、日本ではすでに 30 万 kW の市場導入が達成され、その生産量は世界最高となっている。しかし、シリコン系太陽電池に代表される現行の太陽電池は、製造コストが依然として割高で、その価格低減に向けての研究開発が続けられている。エネルギー問題にインパクトを与えるほどの太陽電池の大量普及のためには、より安価で高性能な次世代型の太陽電池の開発が期待されている[4]。

現在、太陽電池の主流は、結晶シリコン(Si)太陽電池で、電力用太陽電池生産の 9 割を占めているが、光電変換効率の飛躍的向上は難しい[5]。薄膜太陽電池は省資源、大面積、軽量性、さらに量産化が可能となることで開発と研究が注目されている。一般に

薄膜太陽電池の変換効率は、バルク型に比べてかなり低い。一方、将来に向けて多結合化という観点で眺めてみると、薄膜系は材料選択の自由度や、積層技術に自由度を持たせることが可能であり、40%の変換効率達成も不可能な値ではない[6]。薄膜系太陽電池の普及には更なる効率向上の研究が求められている。

## 1-2 太陽電池の種類

現在実用太陽電池の主流は、単結晶 Si 及び多結晶 Si を用いたバルク結晶 Si 太陽電池である。第 2 番手の太陽電池として、低コスト化が期待されるアモルファス Si(a-Si)太陽電池、微結晶 Si 薄膜太陽電池、CdTe や CuInGaSe<sub>2</sub> の多結晶 II-IV 族化合物薄膜太陽電池も実用化され始めている。さらに、第 3 番手の太陽電池として、III-V 族化合物多接合太陽電池を用いた集光型太陽電池に大きな期待をかけている。もちろん、宇宙には、高効率で放射線耐性に優れた GaAs、InGaP 系多接合(タンデム)構造太陽電池が用いられている。

この他、湿式(色素増感型)太陽電池、有機太陽電池及びカーボン系太陽電池等新素材に関する研究開発も行われている。しかし、実用太陽電池の仲間入りをするには、低コスト化や長寿命化に加えて、光電変換効率 15%以上の達成が必要である。

### 1-2-1 結晶系 Si 太陽電池

研究開発レベルの高効率単結晶、多結晶 Si 太陽電池の最高変換効率は、各々 24.8%、20.3% である。太陽電池は、表面・界面及びバルク結晶の不完全性に敏感である。太陽電池の高効率化のためには、①バルク再結合損失の低減、②表面・裏面でのキャリア再結合損失の低減、③結晶粒界や粒界内欠陥のパッシベーション(不活性化)、④再結合中心として作用する重金属不純物のゲッターリング(吸出し)が必要であり、この他、⑤表面反射損失の低減、⑥直列・並列抵抗損失の低減、⑦光閉じ込め効率の向上、などが太陽電池の高効率化プロセスに関わっている。さらなる高効率化のためには、ヘテロ接合や多接合タンデム構造の検討が必要である。

### 1-2-2 薄膜 Si 系太陽電池

1975 年に a-Si の価電子制御の成功以来、薄膜太陽電池よしての a-Si 太陽電池の研究開発が進み、電卓や時計等の民生用太陽電池として実用化され、現在では、電力用太陽電池としても実用化されている。最近では、a-Si と微結晶 Si の組み合わせたハイブリッド型積層セルが開発されている。1cm 角の小面積セルで初期効率 15.3%、91cm×45.5cm サイズで初期効率 13.5%が得られている。薄膜 Si 太陽電池の広範な導入のためには、光劣化機構の解明と光劣化の改善、安定化効率 15%(初期劣化後の効率)モジュールの開発、低価格透明導電性基板の開発、高速成膜やパターニング技術などの低コスト化技術の開発、などが当面必要である。

### 1-2-3 多結晶化合物薄膜太陽電池

ガラスや金属などの安価な基板上に形成できる多結晶化合物薄膜太陽電池は、元素周期律表Ⅱ族及びⅥ族からなるⅡ-Ⅵ族化合物テルル化カドミウム(CdTe)の太陽電池やⅡ-Ⅵ族化合物の兄弟であるⅠ-Ⅲ-Ⅵ<sub>2</sub>族化合物であるセレン化銅・インジウム(CuInSe<sub>2</sub>)など化合物薄膜太陽電池である。CdTe太陽電池は、1cm<sup>2</sup>の小面積セルで効率16.5%、面積4874cm<sup>2</sup>モジュールで効率10.7%の現状である。銅インジウムガリウムセリンCIGS(CuInGaSe<sub>2</sub>)系は、大きな光吸収係数を持ち、薄膜で20%以上の高効率も狙えることから、研究開発が活発し、0.42cm<sup>2</sup>の小面積セルで効率20.0%、3600cm<sup>2</sup>モジュールで13.6%が達成されている。課題は、大面積モジュールでまだ効率が低いことである。

### 1-2-4 高効率多接合太陽電池

元素周期律表Ⅲ族及びⅤ族の元素からなる化合物、砒化ガリウム(GaAs)や燐化インジウム(InP)などのⅢ-Ⅴ族化合物半導体太陽電池は、宇宙用太陽電池として実用化されている。高効率と放射線耐性に優れている特徴を有し、宇宙用太陽電池には、大部分、Ⅲ-Ⅴ族セルが用いられている。研究段階では、GaAs基板上的GaAsセル(面積25cm<sup>2</sup>)で効率26.0%が得られている。

単結合セルでは、光電変換効率26~28%が限度である。さらに高効率化をはかるためには、太陽光スペクトルを有効に活用する必要がある。複数の材料からなる太陽電池層を積層した多結合太陽電池は、太陽光スペクトルの有効利用による高効率化が期待できる。非集光で35.8%、集光で41.6%の高効率を実現されている。多接合セルでは、理論的に、4接合セルで50%以上の高効率が期待できる。

### 1-2-5 集光型太陽電池

レンズや反射鏡を用いた太陽光の集光技術は、太陽電池の変換効率向上に加え、太陽電池材料使用量の飛躍的削減が可能で、省資源化、低コスト化が期待できる。太陽電池セル、レンズや反射鏡の光学系、追尾系で構成される。集光倍率にもよるが、太陽電池の集光動作により、非集光に比べて、絶対値で7~10%の効率向上がはかられ、集光式太陽光発電の魅力ある点の一つである。

日本のニューサンシャイン計画のプロジェクトでは、550倍集光下での平均効率35%のInGaP/GaAs/Ge<sub>3</sub>接合太陽電池を用いた、面積5500cm<sup>2</sup>の太陽電池モジュールが試作され、屋外での効率31.5%が実現している。現用の非集光平板型太陽電池モジュールに比べて、面積当たり2倍の出力が出ており、大規模太陽光発電所等新たな応用分野の創製が期待できる。



## 1-2-6 その他の太陽電池

色素増感型太陽電池は、酸化チタンのようなn型半導体と色素、それから電解質で構成される。色素の部分で光を吸収し電化を分離する構造が、非常に安くつくれる可能性や意匠性に優れている特徴があるため、最近研究開発が盛んである。ただ、変換効率が研究室レベルで 11%なので、性能の向上と同時に量産レベルでのモジュール効率の向上や高信頼度が必要である。この他、有機太陽電池やカーボン系太陽電池など新素材に関する研究開発も行われている。しかし、実用太陽電池の仲間入りをするには、低コスト化、高信頼化に加えて、光電変換効率 15%以上に達成が必要である[3]。

### 1-3 pn 接合太陽電池の原理

太陽電池は、光の作用によって生成した電子と正孔が場所的に分離されることによって起電力を発生する。

pn 接合ダイオードに、それに用いた半導体の禁制帯幅  $E_g$  より大きなエネルギーをもつ光量子を当てると、光量子は吸収されて電流に変換される。この際、 $E_g$  以上の余分なエネルギーは熱となって素子の温度を上昇させる。なお、 $E_g$  に満たない光は電流を生じない。

pn 接合部付近に光を照射すると、価電子帯の電子は励起され、電子・正孔の対生成が起こる。これらの電子及び正孔は接合部に形成されている拡散電位差に起因する電界のため、電子は n 領域へ、正孔は p 領域へ分離して送り出され、素子外部に負荷が接続されていれば、光電流となって負荷に電力を供給する[7]。

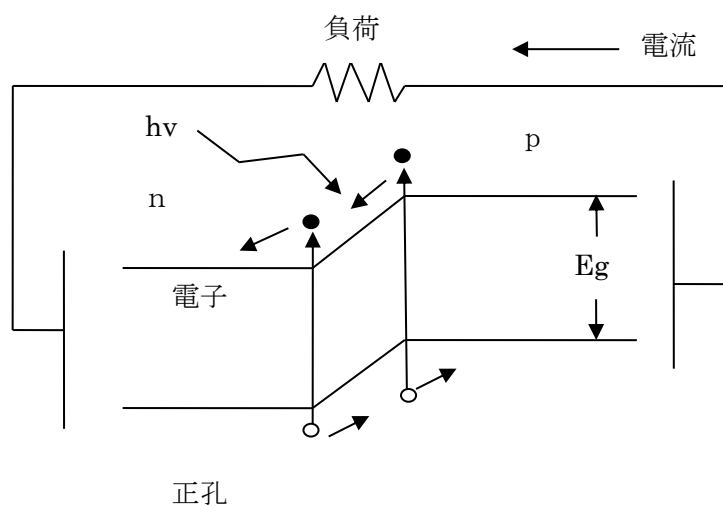


図 1-1 pn 接合太陽電池の原理

## 1-4 太陽電池の損失

地上用 GaAs 太陽電池では、理論限界が 28.5%であるのに対して、研究段階では 24.7%が出されており、量産規模で 20%のものが製造されている。

一方、結晶シリコンでは理論限界が 28%に対し、研究段階では 24.2%、そして量産規模では 18~20%の効率が発表されている。また、低コスト太陽電池のチャンピオンとされているアモルファスシリコン (a-Si) では、理論限界が 15.5%であるのに対し、pin シングル接合で 13%、 $10 \times 10 \text{cm}^2$ の研究開発段階のサブモジュールで 12%のものが発表されている。

太陽電池のエネルギー変換効率は、上述してきたように、せいぜいその理論限界を考えた場合、30%程度である。しかも、現実に製造されている太陽電池の実測効率は、その材料の技術的成熟度に依存し、理論限界の 5~7 割である。シリコン pn 接合太陽電池では、その理論限界 26%程度で、実際に市販されているシリコン太陽電池のセル変換効率は 18%程度である。こうした変換効率を損ねる要因にはどのようなものがあるかについて以下に考察してみる。

まず第 1 の要因は、太陽放射エネルギースペクトルと太陽電池用半導体材料の光吸収スペクトルとの整合がどの程度よく合うかという問題である。太陽電池のスペクトル感度は、その材料の光吸収スペクトルや禁止帯幅などの材料定数と接合深さなどの構造の二つによって決められる。変換効率の理論限界は、前者の材料定数によって定まる本質的なものである。つまりここで決まる回収不能な損失成分は材料の光電スペクトル感度と太陽光スペクトルとの不整合によるものである。すなわち、太陽電池用材料をそのまま透過して光キャリア生成を行わない成分と、表面で反射または散乱されて失われるエネルギーが最も大きな損失要因である。シリコン半導体を用いた場合、理論限界効率が 28%で、実際実験的に得られているセル効率が 18~24%である。

回収可能エネルギーに対して、損失成分に大きく分けて、①スペクトル感度から有効な光でありながら表面反射で失われる反射損失 (reflection loss)、②光吸収によって生成されたキャリアのうちで、太陽電池の表面あるいは背面電極との境界面で再結合によって失われる表面再結合損失 (surface recombination loss)、③光生成キャリアが半導体のバルクで再結合して失われるバルク再結合損失 (bulk recombination loss)、④太陽電池が負荷に電力を供給し、電流が流れる際に電極ならびに半導体バルク内の電気抵抗によってジュール熱となる直列抵抗損失 (series resistance loss)、そして、⑤光生成されたキャリアが半導体内の内蔵電界によってドリフトされ、それが分極電場を形成して出力電圧となり、その際 pn 接合の不純濃度で決まる拡散電位  $V_D$  を超える解放起電力を出すことができない。つまり、最低禁止帯幅  $\epsilon_g$  のフォトンエネルギーをもつフォトン  $h\omega - qV_{oc}(qV_{oc} \leq qV_D \leq \epsilon_g)$  だけの損失が出る。この損失を電圧因子損失(voltage factor loss)と呼んでいる。

さて、ここで分類した①～⑤までの損失をいかに少なく抑えるかが太陽電池の高効率化設計の技術的なポイントである[4]。

太陽電池の損失を生じる原因は前述のように色々ある中、本研究では表面反射で失われる反射損失に着目した。通常、平坦なシリコン表面での反射率は、入射光の波長や表面状態にもよるが、30%～50%[8]と高く、入射光となる光の反射率が抑えられれば、太陽電池効率の向上になると思われる。

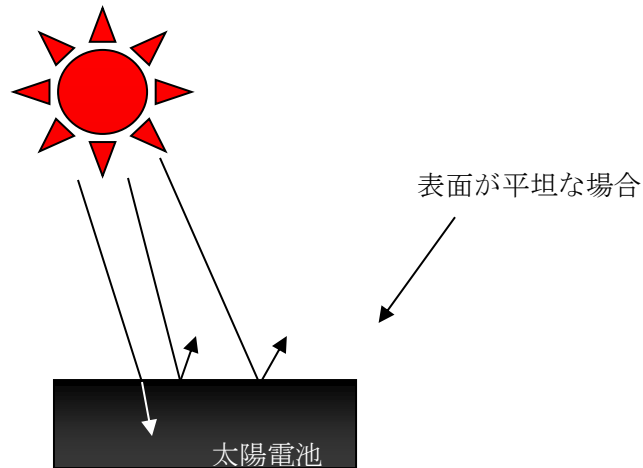


図 1-2 反射防止構造のない太陽電池

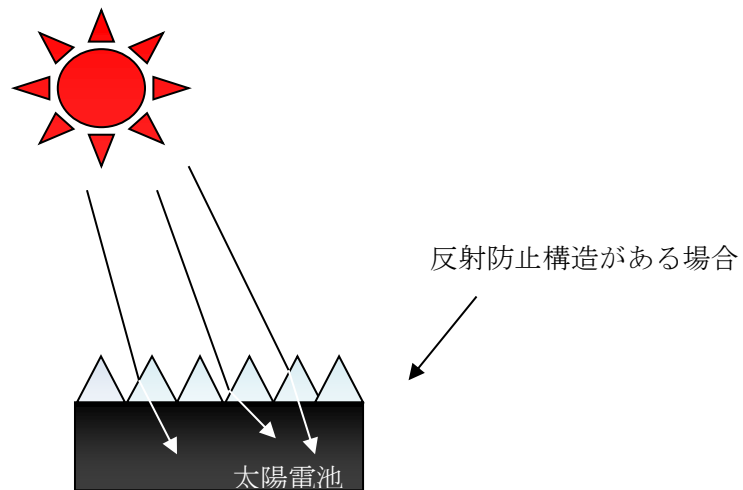


図 1-3 反射防止構造のある太陽電池

## 1-5 シリコン太陽電池表面の反射率低減技術

シリコン表面でのマツテクスチャー構造は大きく分けて二種類ある。一つは、数ミクロンの大きさの構造を有するもので、シリコン表面で複数回反射させたり、シリコン内部での光路長を長くする効果がある。例えば、単結晶シリコンには、形成プロセスの単純なピラミッド構造が主に利用されるが、より反射率の低い逆ピラミッド構造やハニカム構造等も利用されている。もう一つは、ナノ構造を利用したもので、光の波長より小さい幾何構造を形成し、シリコン基板と空気の屈折率の中間の屈折率を持たせるものである。ナノワイヤ構造、ナノホイル・ナノハニカム構造などがあり、ブラックシリコンの形成を目指す。また、複数回の光散乱が起こる数ミクロンの大きさのポアー構造と屈折率が変わるナノシリコン構造が混在するポーラスシリコン層もある。

### 1-5-1 アルカリエッチング

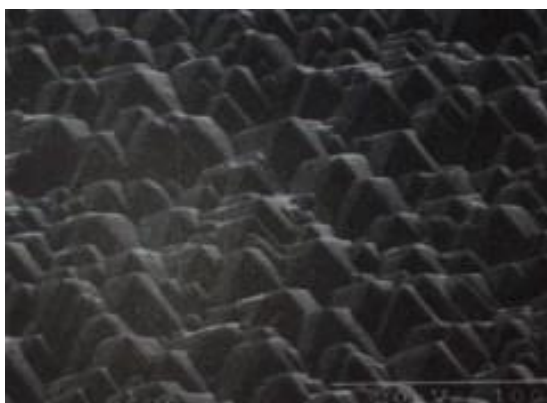


図 1-4 テクスチャーの SEM 写真  
(出典：‘太陽電池’ P55)

単結晶型シリコン太陽電池では、一般的にシリコン表面をアルカリ水溶液でエッチングし、ピラミッド構造を形成する。これにより、一度反射した光が再びシリコンに入射することによって、シリコン表面での実効的な反射率を低減できる。通常、平坦なシリコン表面での反射率は、入射光の波長や表面状態にもよるが 30%~50%と高く、この表面にピラミッド構造を形成すると 10~20%まで低減でき、反射防止膜と組み合わせると更に低減することができる。しかし、表面積が増加すると共に、 $\text{SiO}_2$ との界面準位

密度が高い Si(111)表面が主になり、表面再結合速度が増加するため、光電流と逆方向に流れる暗電流が高くなり、光起電力が低下するという問題点がある。

### 1-5-2 酸エッチング

多結晶型シリコン太陽電池の場合、基板が結晶方位の異なる結晶粒からなるため、シリコン表面の方位もドメインにより異なる。そのため、アルカリエッチングでは、部分的にしかマツテクスチャー面を形成することができない。そこで、多結晶シリコン太陽電池のテクスチャー面形成技術として、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液を用いる方法が一般的に用いられている。これは、硝酸がシリコン表面を酸化し、フッ化水素酸が酸化膜をエッチングする反応機構によるものである。希釈剤として酢酸を添加した溶液を用いる場合もある。この酸エッチングは、スライス時に形成された欠陥が優先的に起こるため、多結晶シリコン表面でも均一にテクスチャー面を形成できる。室温で処理でき、有機物を添加しないので廃液処理が低コストでもある。多結晶シリコン表面の反射率は、酸テクスチャー面ではアルカリテクスチャー面よりも低く、10~30%である。

### 1-5-3 ドライエッチング

反応性イオンエッチング法より、シリコン表面にピラミッド構造、ピラー構造やナノワイヤ構造などを形成する方法が報告されている。片面のみエッチングされるので、極薄の結晶型太陽電池では強度が保たれ、歩留まりを改善できる。一般的には、 $\text{SF}_6$ と $\text{O}_2$ の混合ガスを用いる。 $\text{SF}_6$ は Si や $\text{SiO}_2$ をエッチングする F ラジカル、 $\text{O}_2$ は側壁を保護する $\text{SiO}_2$ や $\text{SiOF}$ を形成する O ラジカルの原料となる。 $\text{Cl}_2$ を添加すると保護膜の成長が促進され、プラズマダメージが減るとの報告もある。比較的高コストであり、 $\text{SF}_6$ が温室効果ガスであるという問題があるが、高付加価値太陽電池への利用が期待される。 $\text{H}_2$ ガスを用いたリモート水素プラズマエッチングによっても、ピラミッド構造を形成したり、単に $\text{ClF}_3$ ガスに曝露するのみでハニカム構造を形成できるとの報告もある。

### 1-5-4 マスクを利用したエッチング法

シリコン表面にマスクを形成したのち、エッチングを行うことにより、逆ピラミッド構造やハニカム構造などのより反射率の低い表面構造を形成できる。マスクによりエッ

チングの反応サイトや反応種の拡散を制御することで、より複雑な構造を作製できる。マスクには、 $\text{SiO}_2$  薄膜をフォトリソグラフィでパターン形成したものや  $\text{SiN}_x$  薄膜をレーザーパターンニングしたものなどが報告されている。この後、アルカリエッチング、酸エッチングやドライエッチングによりシリコン基板の選択的エッチングを行う。単結晶太陽電池では逆ピラミッド構造と、多結晶太陽電池ではハニカム構造と他の要素技術を組み合わせることにより、AM1.5, 1sun 照射下で世界最高のエネルギー変換効率(単結晶：25%、多結晶：20.4%)を記録している。マスク工程の低コスト化をねらい、自己組織化した安価なポリスチレンや $\text{SiO}_2$ の微粒子をマスクとして利用する研究も行われている。

#### 1-5-5 金属ナノ粒子を利用したエッチング法

金属塩とフッ化水素の混合水溶液に 40~60°C でシリコン基板を浸漬し、析出した金属ナノ粒子でシリコン基板をエッチングし、シリコンナノワイヤを形成することができる。金属ナノ粒子の原料には、一般的に $\text{AgNO}_3$ が用いられ、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{KAuCl}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ などのも利用可能である。

#### 1-5-6 電気化学の方法

フッ化水素酸水溶液中で、シリコン表面を陽極酸化することによりポーラスシリコン層を形成し、太陽電池に応用する研究も多く行われてきた。この方法により反射率を10%以下に低減できる。しかし、シリコン基板に電圧を印加する機構は複雑で、大量生産には用いられていない。

また、シリコン表面を陽極酸化する際に、金属ナノ粒子を触媒としたり、ポリスチレンナノ粒子をマスクとしたりすることにより、ナノハニカム構造を形成できる。シリコン基板の裏面から侵入長の短い短波長の光を照射しながら陽極酸化を行うと、光照射によって生成したホールがシリコンの酸化反応に寄与し、これがナノホールの先端に集中するため、そこでエッチングが早く進む。これにより、表面に垂直で径が均一なナノホールを形成することもできる。

### 1-5-7 VLS 機構によるシリコンナノワイヤの成長

金属微粒子触媒を用いて、Vapor-Liquide-Solid(VLS)機構により、シリコンナノワイヤを形成する方法が開発されている。これは、①プラズマ気相成長(PECVD)法などにより $\text{SiH}_4$ を分解するなどして生成する気相のシリコン化合物が金などの金属微粒子に吸着する、②シリコンと金属の共晶混合物が生成する、③過飽和になったシリコン原子が微粒子表面に析出する、④金属微粒子表面を鋳型として結晶成長が始まる。⑤余剰シリコンがワイヤ状で析出するという反応機構によると考えられている。反射率は、20%以下低減できる。しかし、触媒金属がSi内に溶解して欠陥準位を生成する可能性がある、pn接合や電極形成が困難であるなどの問題を解決する技術の開発が重要である。

### 1-5-8 物理的形成方法

極薄のブレードを用いて、多結晶シリコン表面を機械的に研磨し、平行なV字の溝を均一に形成したマツテクスチャー構造も形成できる。単純な構造ではあるが、反射防止膜と組み合わせれば、反射率を10%以下に抑えることができる。窒素、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ などの気相中でパルスレーザーを用いてレーザーアブレーションを行い、シリコン表面にマツテクスチャー構造を形成する方法も報告されている。ナノピラミッド構造、トレンチ構造、ハニカム構造などが形成されており、反射率は10%以下にできる。

### 1-5-9 表面構造転写法

極低反射率を実現する最適な構造を形成するために、モールドを作製しこれをシリコン表面に転写する方法である。モールドは高価なものを利用しても繰り返し使えるので、結果的にはコストは問題にならない。例えば、シリコンマツテクスチャー面に白金膜を堆積したものをモールドとして用いて、これをフッ化水素酸と過酸化水素の混合水溶液中でシリコン基板に接触させるだけで、逆ピラミッド構造をシリコン表面の面方位に関係なく容易に作製することができる。多結晶シリコン表面にも、逆ピラミッド構造を形成することによってモールドシリコンマツテクスチャー面よりも低い反射率が得られる[8]。



## 1-6 研究目的

本研究では、薄膜太陽電池表面マスクを形成したのち、エッチングを行うことにより周期的な凹凸構造を作製し、入射光の反射を抑えて、太陽電池効率の向上を目指している。

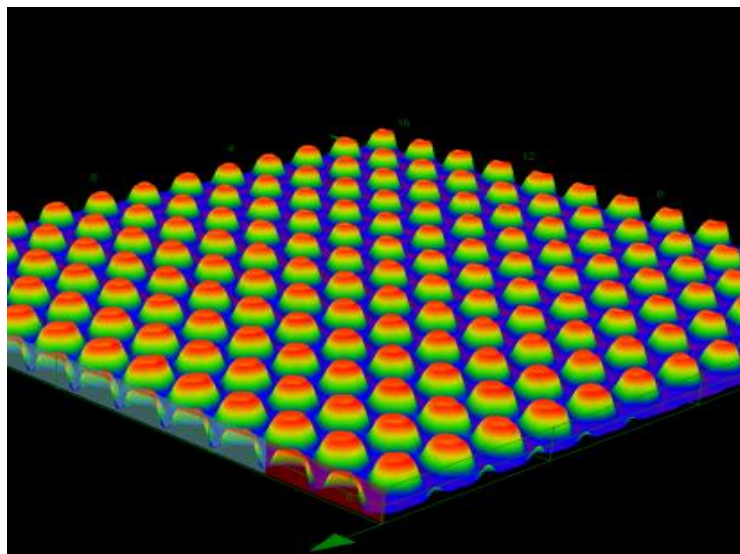


図 1-5 レーザー顕微鏡で観測した周期構造の 3D 図

## 1-7 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第一章は緒言である。

第二章では、周期構造の作製及び光学特性の評価について述べる。

第三章では、周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入及び出力特性の評価について述べる。

第四章では、エッチング及びリフトオフを用いた周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入による出力特性について述べる。

第五章は結言である。

## 第二章 周期構造の作製及び光学特性の評価

### 2-1 はじめに

前章で述べたように、薄膜太陽電池は結晶系の太陽電池と比べて、変換効率が低いという問題点がある。変換効率を向上するためにはウエットエッチングによりテクスチャ構造など、太陽電池の表面にランダムな凹凸構造を導入することによって、入射光の反射を抑え、効率の向上をさせている。しかし、テクスチャ構造の制御が難しく、再現性が低いという問題がある。我々の研究では、太陽電池表面にマスクを形成したのち、エッチングにより周期的な凹凸構造の作製を行っている。この作製方法は制御が容易で、再現性が高いことが魅力的だと思われる。

マスクを作るのに写真現像技術を応用した微細パターンの作製技術であるフォトリソグラフィ技術を用いた。感光材料であるフォトレジストを塗布した試料を2光束干渉露光法の実験系により露光され、一回目の露光が終わった後試料を90°回転させ、もう一度露光させることによって、2次元周期的な凹凸構造の作製ができる。2光束干渉露光法を使うことで、露光の際に光の入射角度を調節することで、任意周期の周期構造の作製ができる。また、露光時間を調節することで周期構造の厚さのコントロールができる。エッチングすることによって、周期構造を太陽電池のZnO層に移し、太陽電池表面に周期構造作製ができる。本研究では、周期構造を導入することで、太陽電池効率の向上を目指した。

## 2-2 リソグラフィ技術

リソグラフィ (lithography) は、もともと石版画を意味するフランス語からきた言葉である。半導体では、その素子の形成にサブミクロン程度の加工精度が必要になるので、写真技術で原版を作り、これをマスクとして有機感光剤を露光させ、感光剤による微細なパターンを形成する。これをリソグラフィ技術と呼んでいる。このリソグラフィ技術は、現在の LSI 作製に際しては 10 数回繰り返し使用する主要技術であり、これらの技術の精度、位置合わせ精度及び不純物導入精度が LSI の集積度をきめているといえる[7]。そのリソグラフィ技術の原理的手法を図 2-1 に示す。

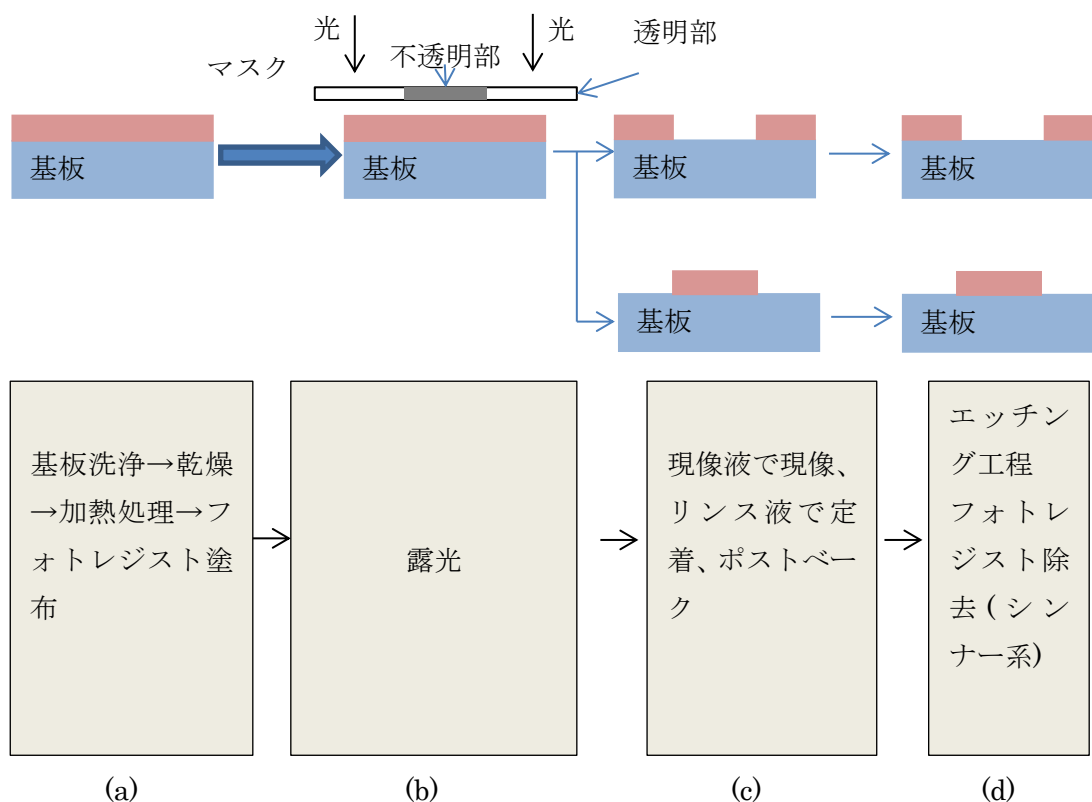


図 2-1 リソグラフィの原理

## 2-3 周期構造の原理

### 2-3-1 回折波の発生条件

周期構造をもつ基板に光を入射すると、基板表面での反射光と透過光には散乱波または回折波が発生する。特に、表面周期構造に周期性がある場合、回折格子と同様に0次光、1次光のような次数が与えられる回折波が発生する。反射低減のための表面構造では回折波が発生しない程度に周期構造を細かくする必要がある。このような周期構造の周期は、以下のように決められる。

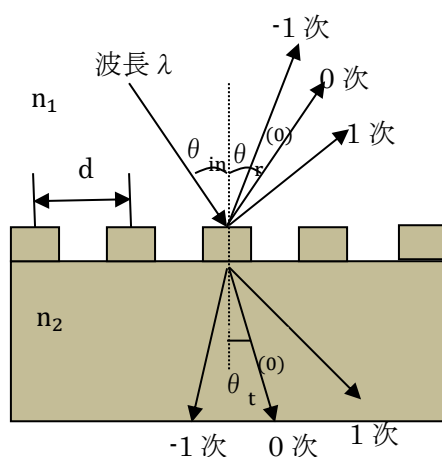


図 2-2 周期構造で発生する回折波

図 2-1 に示すように、媒質の屈折率が $n_1$ から $n_2$ に代わる境界面に周期  $d$  の表面周期構造がある場合、波長  $\lambda$  の光を  $\theta_{in}$  の角度で入射すると、回折光の角度  $\theta^{(m)}$  は

$$n_1 \sin \theta_{in} + m \frac{\lambda}{d} = n_i \sin \theta_{r,t}^{(m)} \quad (n_i = n_1 \text{ or } n_2) \quad (1)$$

で表される。 $m$  は回折光の次数を表す整数であり、 $n_i$  は反射の場合は $n_1$ 、透過の場合は $n_2$ を意味する。 $\theta$  の添え字  $r$ 、 $t$  はそれぞれ反射と透過を表している。0 次回折光の反射角度  $\theta_r^{(0)}$  は鏡面反射の方向であり、0 次透過光の角度  $\theta_t^{(0)}$  は通常のスネルの法則に従う。(1)式を波数を用いて表すと、

$$k_{in} \sin \theta_{in} + mG = k_{r,t} \sin \theta_{r,t}^{(m)} \quad (2)$$

と書ける。 $k_r, k_t$ は、それぞれ屈性率が $n_1$ と $n_2$ の媒質中の波数 $2\pi n_1/\lambda$ と $2\pi n_2/\lambda$ である。また、 $G$ は $2\pi/d$ で定義される格子定数である。(2)式は、入射光の波数ベクトル $k_{in}$ の境界面の平行な成分に、格子ベクトル $G$ の整数倍を足したものが、回折波の波数ベクトルの境界面成分になることを意味している。

式(1)において周期 $d$ が小さくなると、第2項( $m\lambda/d$ )が $n_1$ や $n_2$ より大きくなる。このような条件では、式を満たすのは次数 $m$ が0の場合だけになり、高次の回折光が発生せず、通常の反射・屈折率の法則に従う0次光だけになり、0次の回折光しか発生しない格子は0次格子と呼ばれている。レンズ表面の反射を低減させるモスアイ構造では、0次以外の回折光は迷光になるので、周期構造はこれらの式に従って短く設定される。回折波を発生させない構造周期 $d$ の条件は、垂直入射において $d < \lambda/(2n_i)$ ( $n_i$ は $n_1$ と $n_2$ の大きい方)になる。

一方、LEDの光外部取り出し効率の向上では、構造周期は長く設定される。LEDチップの屈折率が高く、外部(空気層)の屈折率が低いため、臨界角度を超えた光は境界面で全反射されて外部に取り出せない。(2)式では、 $n_1$ が大きく $n_2$ が小さいために、 $m=0$ の条件では入射角度 $\theta_{in}$ が $\arcsin(n_2/n_1)$ より大きいと両辺の等号が成り立たないことを意味する。しかし、 $m$ が負のとき左辺の値は小さくなるので、等式が成り立つ回折角度 $\theta_t^{(m)}$ の条件が存在する。この負の次数をもつ回折光を使って、全反射のために取り出せなかった光を外部に引き出すことができる[8]。

### 2-3-2 本実験における周期構造の原理

LED 内部で発生した光が外部へ伝搬する挙動を、波数空間で捉えると、下の図のようになる。半円は等光子エネルギー面である。その半径は、ある光子エネルギーの光が LED 内部および LED 外部において満たすべき波数ベクトルの大きさ(波数  $k=2\pi n/\lambda$   $n$  は屈折率、 $\lambda$  は真空中の波長)を示す。

下の図は LED 発生した光を臨界角より大きい入射角度で入射した場合の光を取り出すために、周期格子構造を利用し、回折ベクトルの働きにより透過波が生じる。水平方向波数保存則を満たす波数  $k_{2\parallel}$  が LED 外部の等光子エネルギー面に存在する場合透過波が生じる。入射波の水平方向の波数  $k_{1\parallel}$ 、透過波の水平方向の波数  $k_{2\parallel}$ 、回折ベクトル  $G=2\pi/\Lambda$  により、水平方向波数保存則を式で表すと、

$$k_{2\parallel} = k_{1\parallel} \pm mG \quad (m \text{ は回折次数を表す整数である})$$

になる[9]。境界面での入射光の水平成分と回折ベクトルの和は透過ベクトルの水平成分に等しいという式が成り立つ。

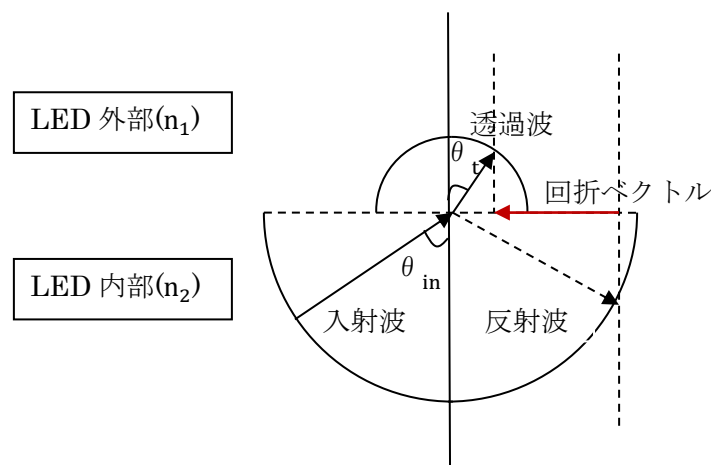


図 2-3 LED 表面周期構造がある場合による光の取り出し[9]

太陽電池で利用する周期構造の原理は LED 光の取り出し原理とは逆の状況になる。太陽電池の場合、光が屈折率の小さい層から屈折率の大きい層に入射する。全反射が起こることはないが、光の回折現象が見られたため、回折ベクトルが生じたと思われる。

$$k_{2\parallel} = k_{1\parallel} \pm mG \quad (m \text{ は回折次数を表す整数である})$$

式が成り立つ[9]。屈折率の低い層から屈折率の高い層に入射するとスネルの法則

$$n_1 \sin \theta_{\text{in}} = n_2 \sin \theta_{\text{t}}$$

より、 $n_2$  は  $n_1$  より大きいため、入射角  $\theta_{\text{in}}$  は透過波の角度  $\theta_{\text{t}}$  より大きく、下の図のような関係になる。回折ベクトルは下の図に示した方向になる。反射波の水平方向波数ベクトルと逆方向になるので、反射波を抑えられる。太陽電池の入射光の反射を抑えることができると思われる。

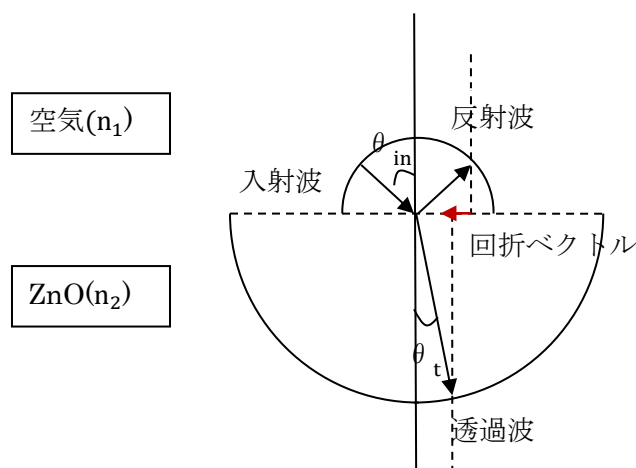


図 2-4 周期構造の導入による反射が抑えられる原理[9]



## 2-4 周期構造の作製

### 2-4-1 2 光束干渉露光法の原理

同じ周波数で偏光方向も等しい2つの空間ビームが重なると、干渉が起こる。周期構造の実験で用いた2光束干渉露光法は2つのビームが角度 $\theta$ だけ傾いて基板に入射した。

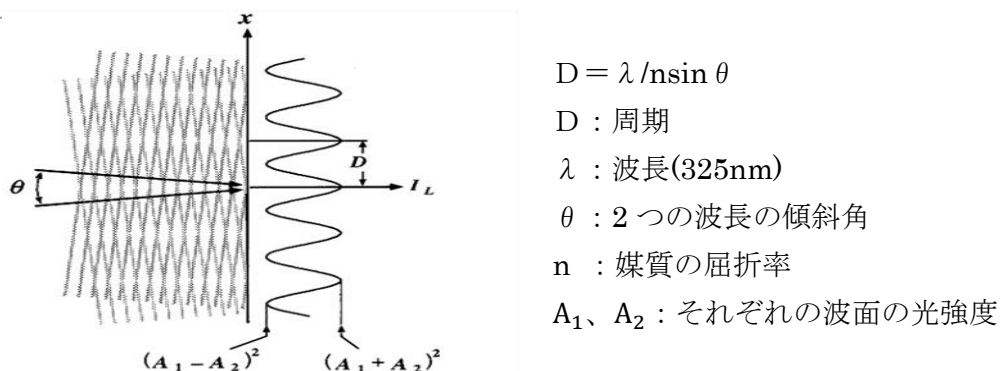


図 2-5 2 光束干渉露光の原理

ビーム1の伝搬方向を $z$ 軸としてビーム2の伝搬方向軸 $z'$ が $y$ 軸を中心に図のように角度 $\theta$ だけ傾いているとすると、それぞれの電界は

$$E_y^{(1)} = A_1 \exp [j(\omega_0 t - k_0 n z + \phi_1)]$$

$$E_y^{(2)} = A_2 \exp [j \{ (\omega_0 t - k_0 n (z \cos \theta + x \sin \theta) + \phi_2 ) \}]$$

と表せる。基板のところの光強度 $I_L(x)$ を求めると

$$I_L(x) = \frac{k_0 n}{2 \omega \mu_0} [A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 \cos \{ \phi_1 - \phi_2 + k_0 n (z - z \cos \theta - x \sin \theta) \}]$$

$$\propto ((A_1 - A_2)^2 + [(A_1 + A_2)^2 - (A_1 - A_2)^2] \cos^2 \left( \frac{\delta \phi - k_0 n x \sin \theta}{2} \right))$$

ここで、試料は $z$ 軸に垂直に固定されているので、 $\delta \phi = \phi_1 - \phi_2 + k_0 n (z - z \cos \theta)$ は定数であり、 $I_L(x)$ は座標 $x$ に依存して濃淡を変える。その干渉縞の間隔 $D$ は

$$D = \frac{\lambda}{n \sin \theta}$$

で与えられる。干渉縞は2つのビームの振幅 $A_1$ と $A_2$ が同じ場合には明暗の差が明瞭になるが、振幅に差があると干渉縞の明瞭度が薄められる。入射角度 $\theta$ が大きくなると、周期 $d$ は小さくなる[10]。

## 2-4-2 研究方法

写真現像技術を応用した微細パターンの作製技術であるフォトリソグラフィ技術を用いて、2光束干渉露光法の実験系で、周期的な凹凸構造を作っている。

フォトリソグラフィとは、前述したように、感光性物質の表面をパターン状に露光することで、露光された部分と露光されない部分からパターンを生成する技術である。本実験では、感光物質として、フォトレジスト(THMR-iP3500HP)を用いている。

感光材料であるフォトレジストは、光の当たった部分が不溶性となるネガタイプと光の当たった部分が可溶性となるポジタイプとがある。ポジタイプは、ネガタイプに比べて、基板への密着力、化学耐性に劣る欠点がある。しかし、現像時の膨潤作用がなく改造度に優れているという長所により、ホログラフィック・グレーティングの製作には、通常ポジタイプのフォトレジストが使われている[11]。感光剤は露光前には溶解阻止剤としての機能を果たして、露光後は溶解促進剤としての役割を果たす[12]。本実験ではポジタイプのフォトレジストを使用した。

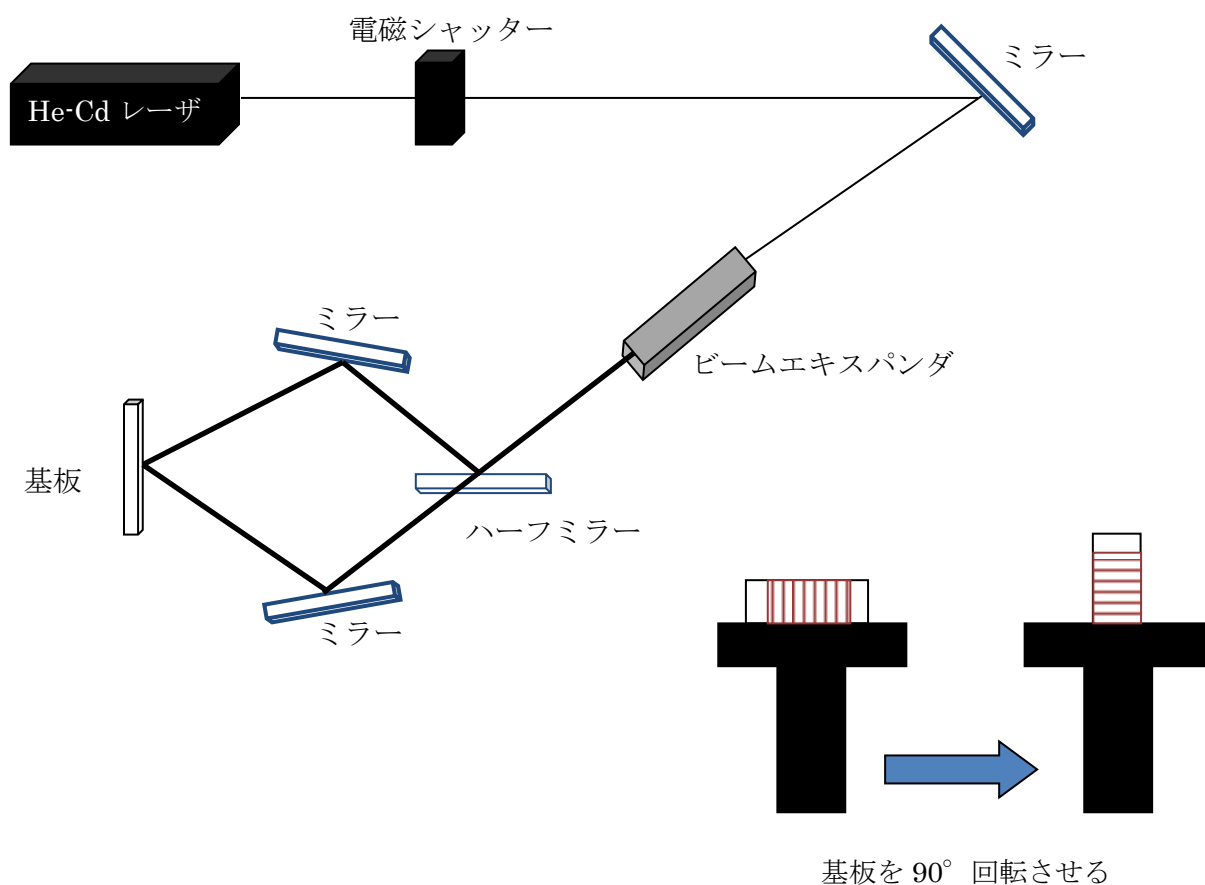


図 2-6 2光束干渉露光の実験系

露光用レーザー光源に要求される項目は以下の通りである。可干渉距離が長いこと、低ノイズであること、出力及び波長が安定していること、発振波長がフォトレジストの感度曲線と一致していること、高出力であること、などが必要条件となる。一般的には、発振波長 457.9nm の Ar イオンレーザー、325nm 或いは 441.6nm の He-Cd レーザーが用いられる[11]。

本実験では、He-Cd(波長 325nm)レーザー光を光源として用いている。この実験系によると、He-Cd レーザー光をミラーにより反射させ、ビームエキスパンダにビーム径幅を拡大して、ハーフミラーに照射する。ハーフミラーは入射した光の半分を透過して、半分を反射した光をそれぞれミラーによって反射され、基板のところで干渉するように調節することができる。He-Cd レーザーのビーム径幅は 1.2mm で、ビームエキスパンダより約 40 倍拡大[13]することによって、干渉しやすくなり、基板上の広い範囲で周期構造を作ることができる。露光する時間は電磁シャッターの開閉でコントロールをした。一回目の露光が終わると、基板を 90° 回転させて、もう一度露光することにより 2 次元正方格子の周期構造が作製できる。

### 2-4-3 スピンコータ回転数とフォトレジスト膜厚の関係

周期構造を作製する時、感光材料であるフォトレジストを基板にスピンコートし、縞模様干渉光の照射により周期構造を作製している。フォトレジストの膜厚はスピンコータの条件に関係し、その関係を調べるために、回転数を 1500rpm~7000rpm まで、500rpm ごとに回転数を徐々に増やし、フォトレジストを基板の上に塗布し、段差計 (DEKTAK3ST) で膜厚を調べた。その結果は下のグラフになる。

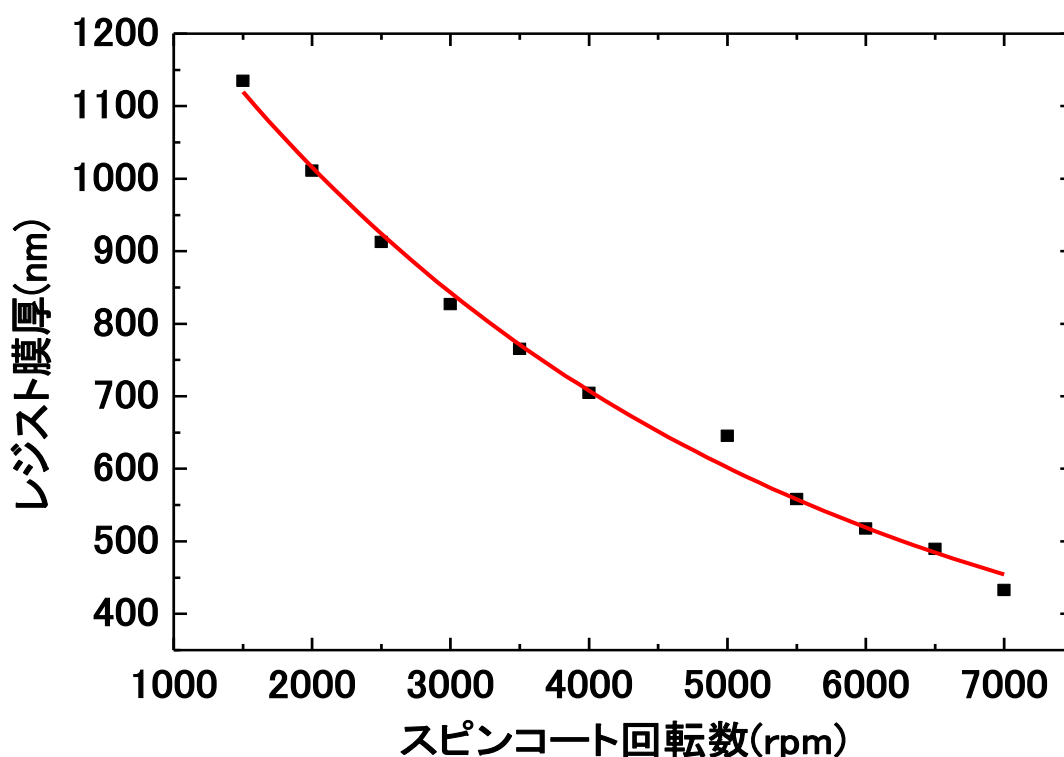


図 2-7 スピンコータ回転数-レジスト膜厚

本研究室の過去の実験結果では周期構造の高さが一定にし、周期長の異なる凹凸構造を作り、周期 1400nm となった時、薄膜太陽電池の効率が最も向上したという結果になっている。

本研究では、周期構造の高さに着目し、周期 1400nm を一定にし、周期構造の高さ (500nm、700nm、900nm、1100nm) の異なる試料を作製、評価を行った。

#### 2-4-4 周期構造の作製手順

- 1、基板洗浄：SiO<sub>2</sub>基板を超音波洗浄器で基板洗浄を行って、乾燥させる
- 2、スピンドットを用いて、基板にフォトリソグを塗布する。スピンドット条件は 300rpm で 3sec 後、目標の膜厚となる回転数で 20sec スピンドットした。
- 3、ドライオープン 90℃、90sec プリベーク
- 4、2 光束干渉露光法の実験系で、基板を設定して、露光させる。一回目の露光が終わったら、基板を 90° 回転させてもう一度露光する。
- 5、ドライオープンで 110℃、90sec ポストベーク。
- 6、現像液 NMD3 で 65sec につけて、現像させる。
- 7、レーザー顕微鏡で周期構造を観察する。

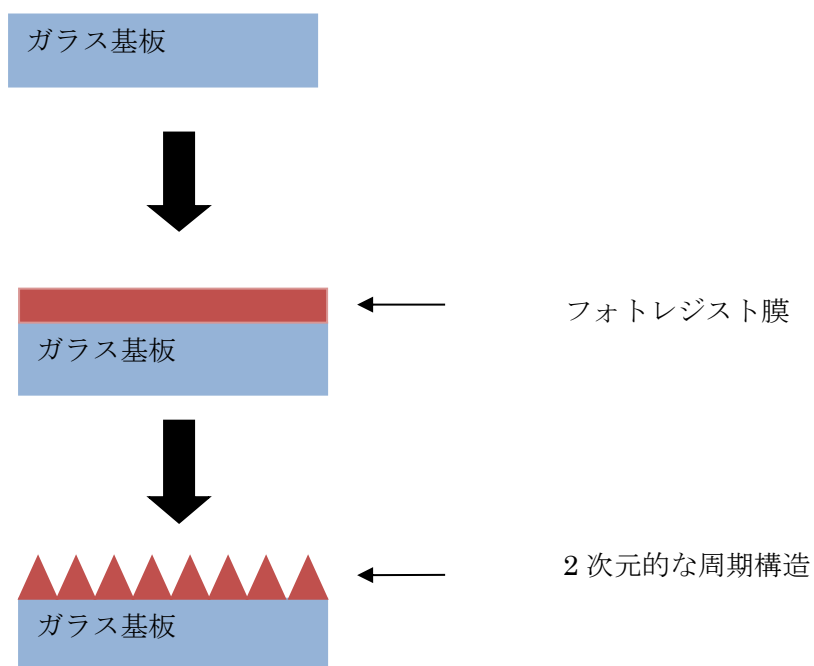


図 2-8 周期構造の作製手順

## 2-5 レーザ顕微鏡を用いた周期構造の観察結果

### 2-5-1 周期 1400nm,高さ 500nm となる周期構造の観察結果

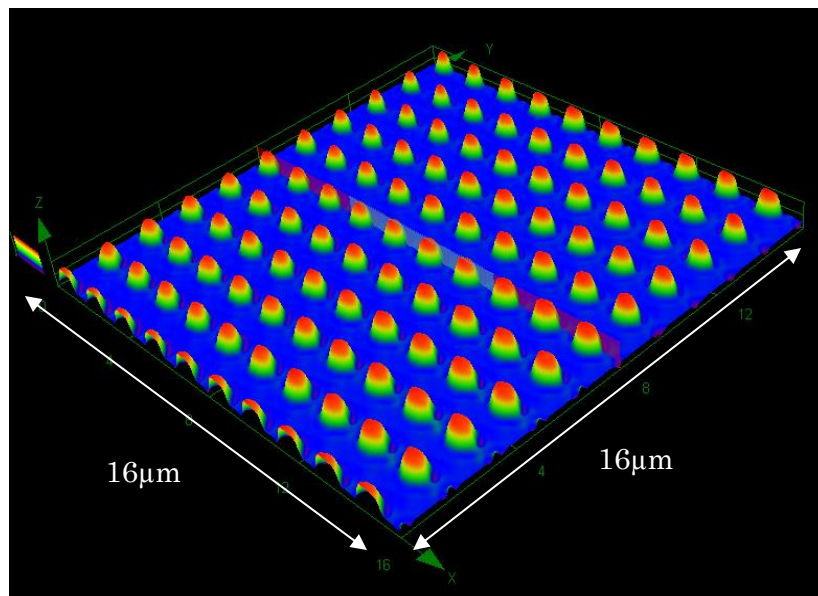


図 2-9 周期構造(周期 1400nm,高さ 500nm)の鳥瞰図

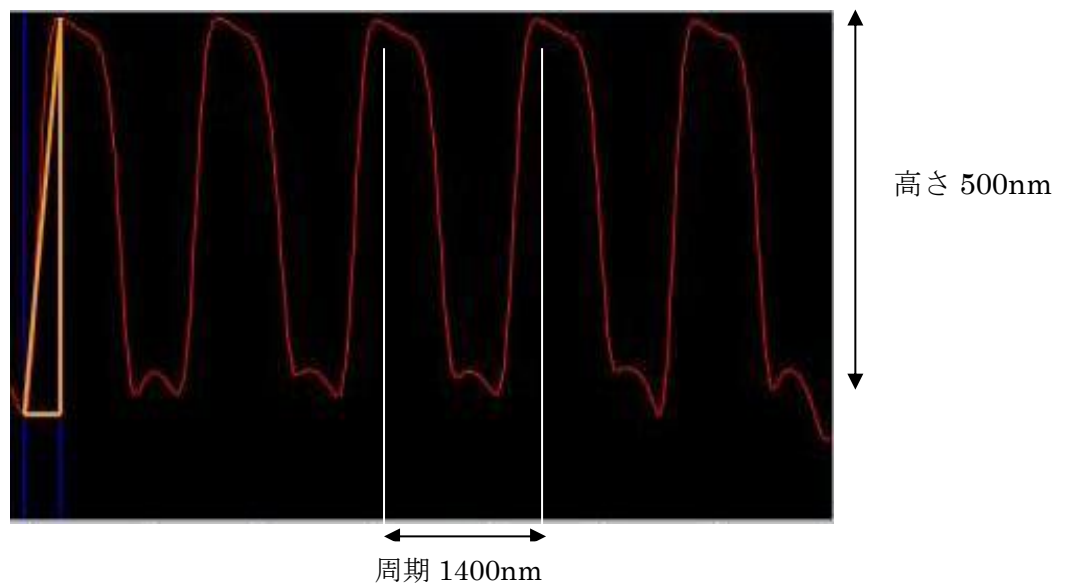


図 2-10 周期構造((周期 1400nm,高さ 500nm))の断面図

2-5-2 周期 1400nm,高さ 700nm となる周期構造の観察結果

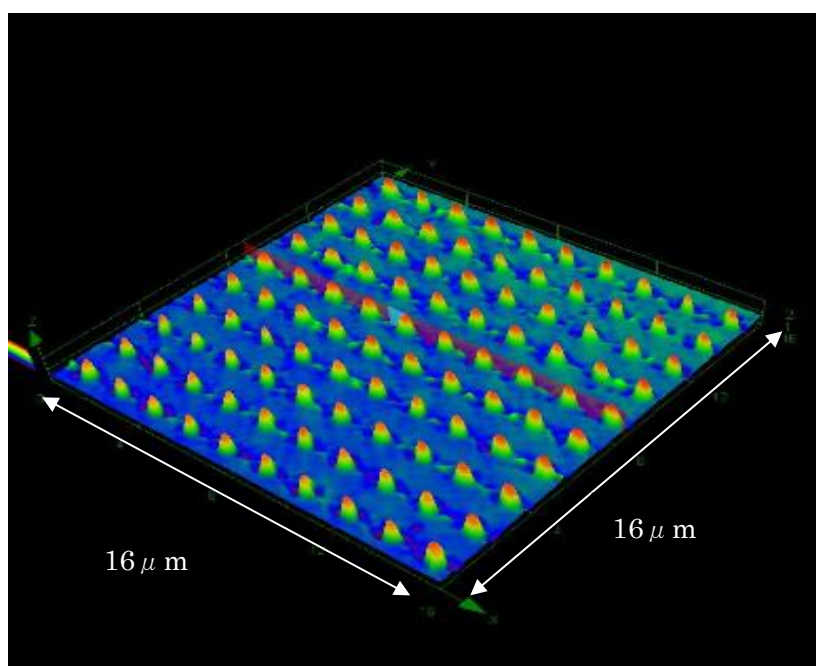


図 2-11 周期構造(周期 1400nm,高さ 700nm)の鳥瞰図

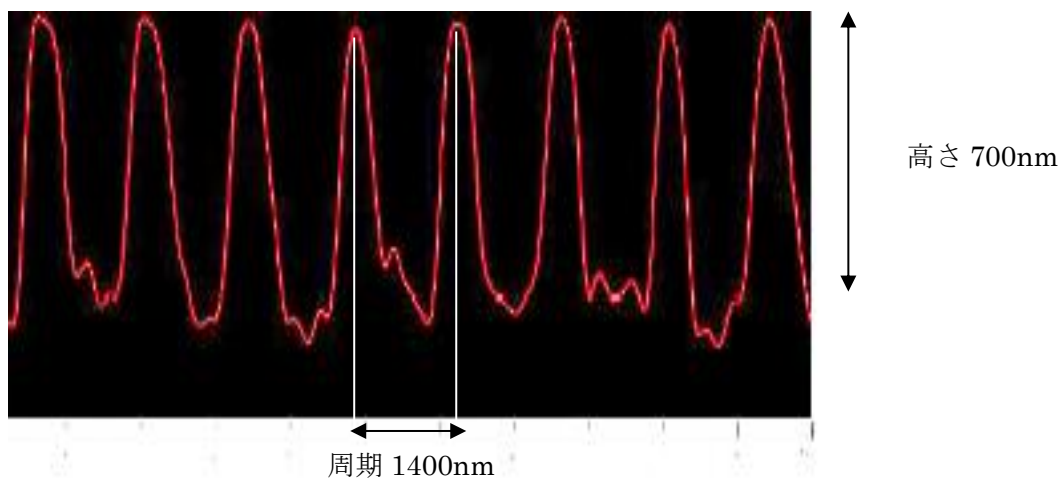


図 2-12 周期構造(周期 1400nm,高さ 700nm)の断面図

2-5-3 周期 1400nm,高さ 900nm となる周期構造の観察結果

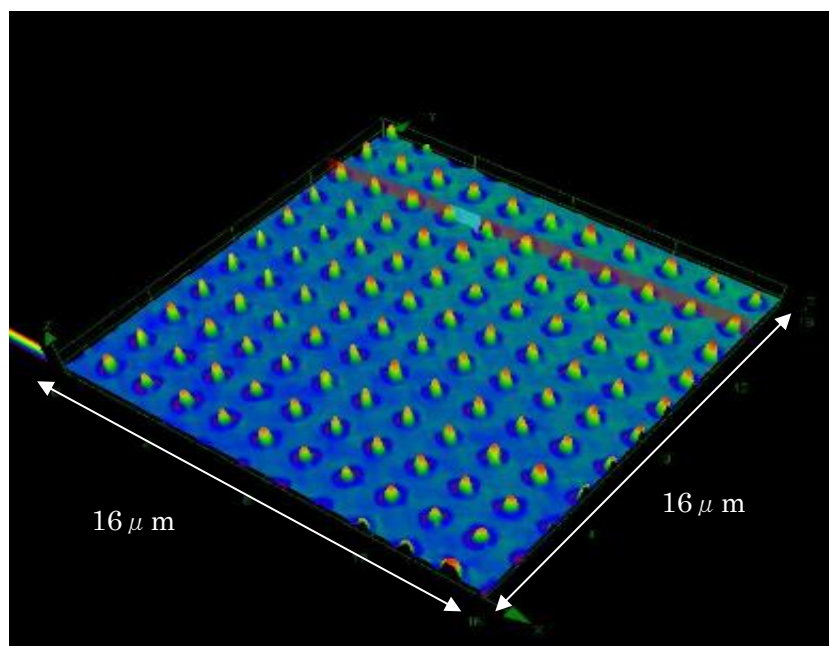


図 2-13 周期構造(周期 1400nm,高さ 900nm)の鳥瞰図

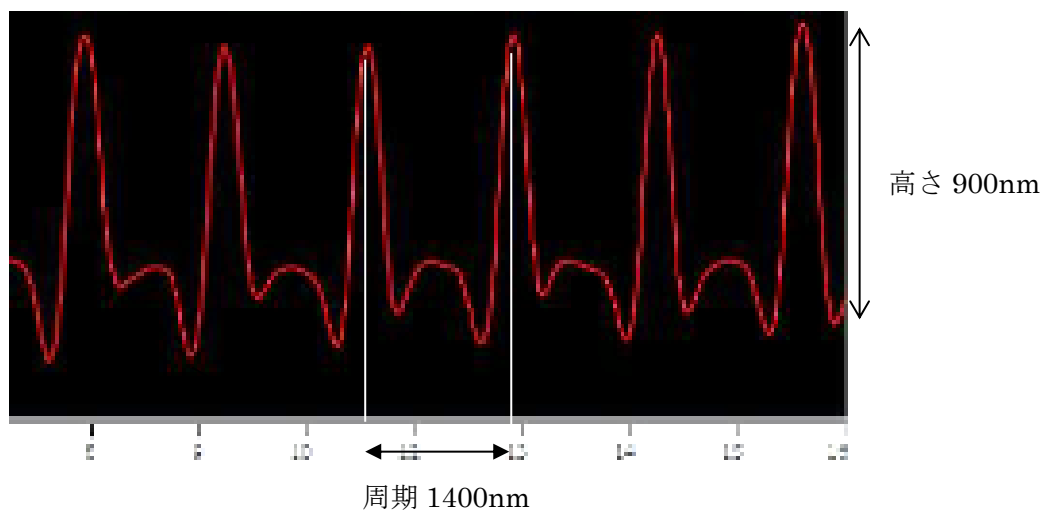


図 2-14 周期構造(周期 1400nm,高さ 900nm)の断面図



2-5-4 周期 1400nm,高さ 1100nm となる周期構造の観察結果

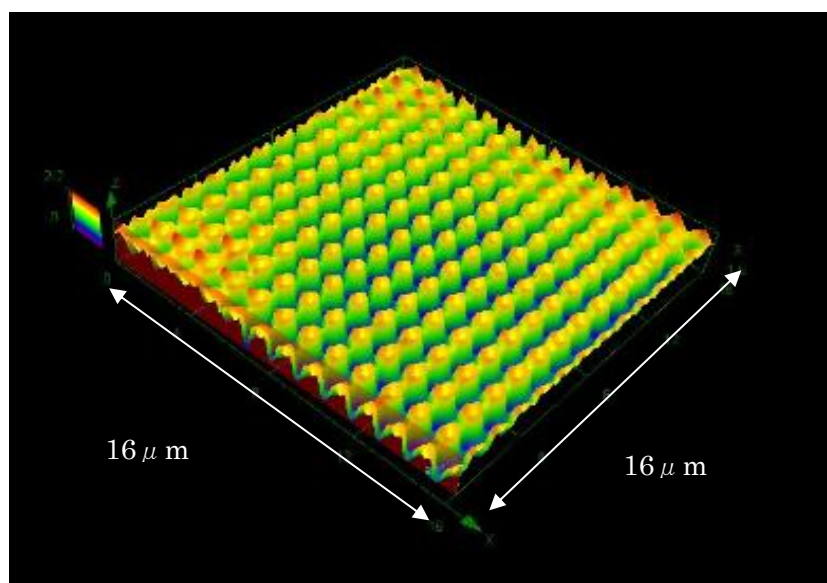


図 2-15 周期構造(周期 1400nm,高さ 1100nm)の鳥瞰図

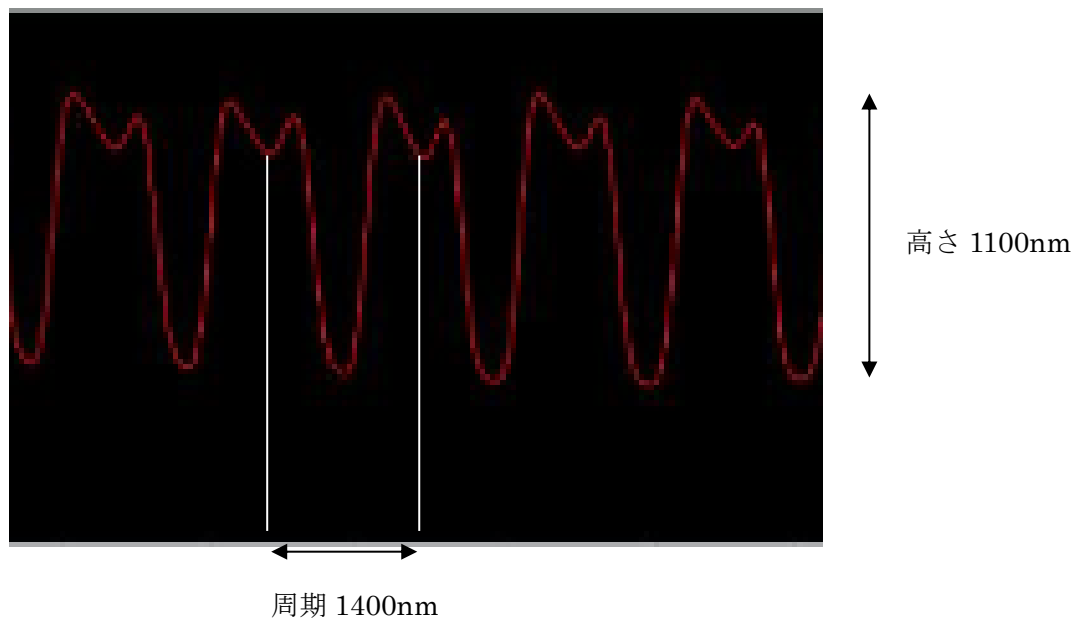


図 2-16 周期構造(周期 1400nm,高さ 1100nm)の断面図

## 2-6 周期構造の光学特性の評価

周期を 1400nm 一定にして、表面にフォトレジストのみ(周期構造無し)と周期構造の厚さを 500nm、700nm、900nm、1100nm とする周期構造を

① ガラス基板上

② ZnO を成膜したガラス基板上

に作製し、反射率と透過率を分光光度計で測定した。

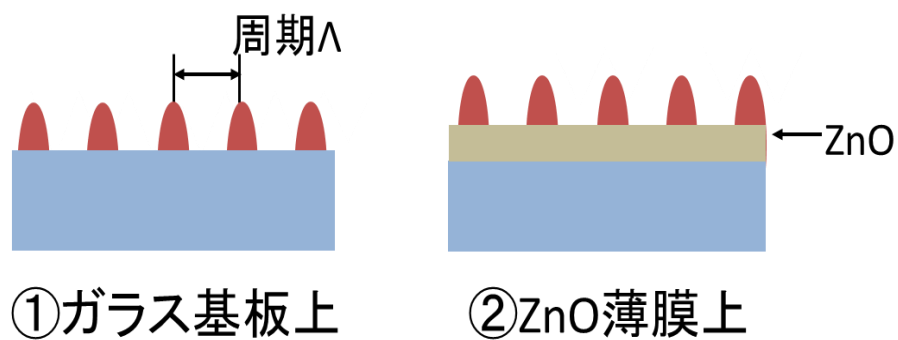


図 2-17 光学特性を測定する周期構造の試料

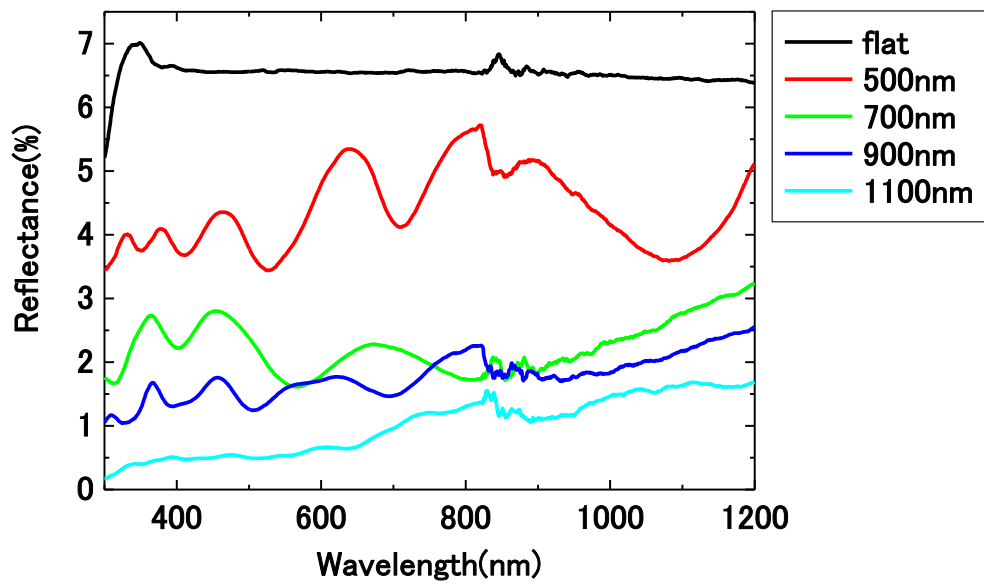


図 2-18 周期構造の厚さ別の反射率(ガラス基板上)

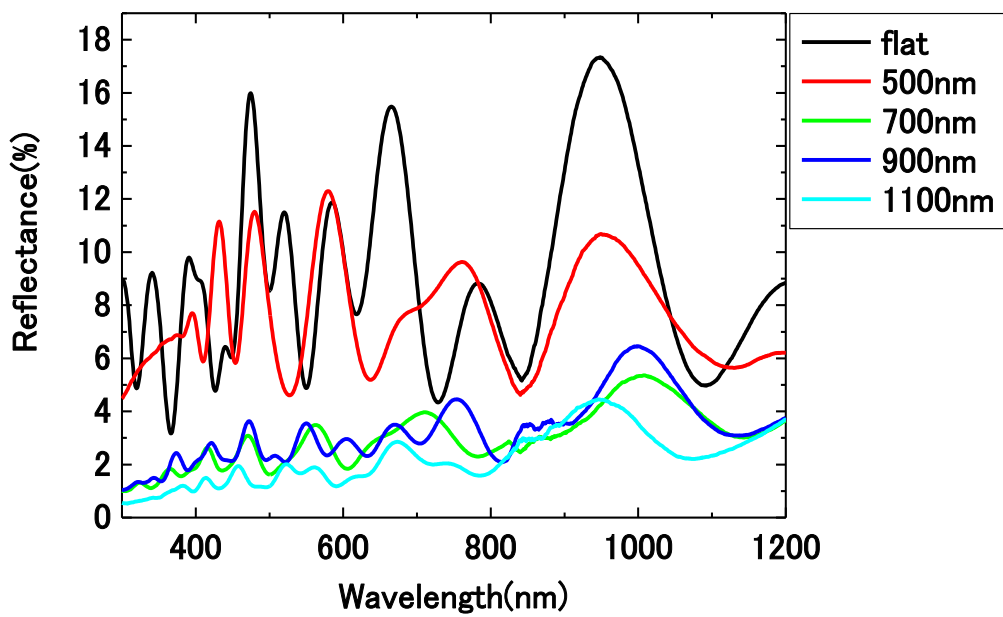


図 2-19 周期構造の厚さ別の反射率(ZnO 薄膜上)

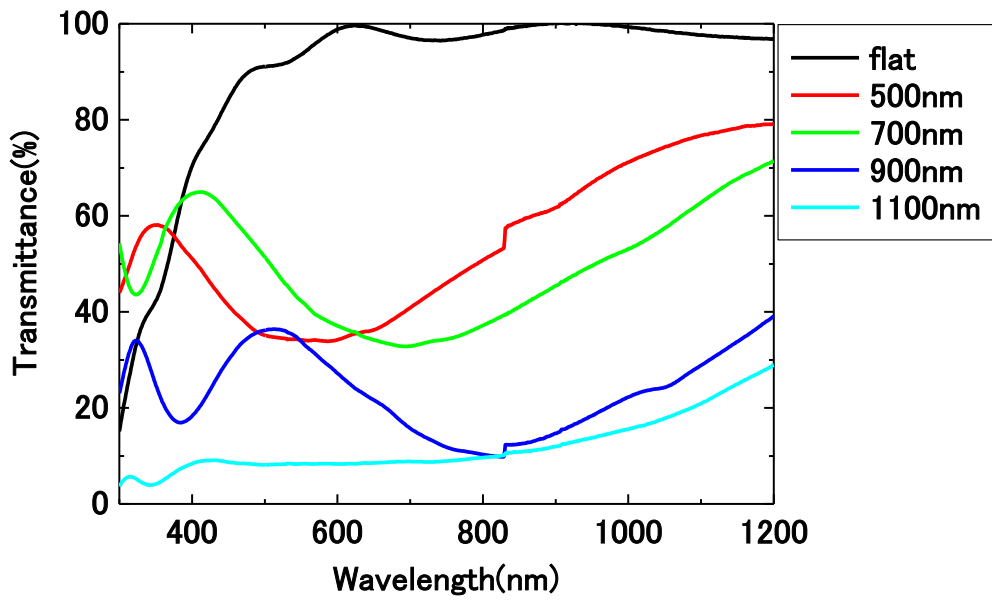


図 2-20 周期構造の厚さ別の透過率(ガラス基板上)

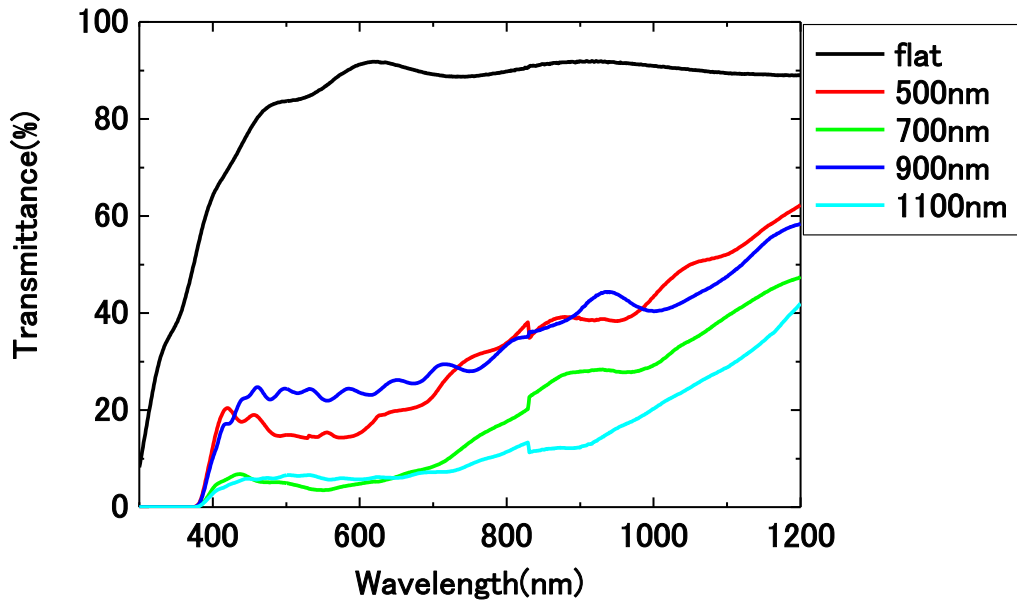


図 2-21 周期構造の厚さ別の透過率(ZnO 薄膜上)

分光光度計(UV-3101PC)を $5^\circ$  のつまみで偏光子なしの測定状態にし、入射波長の範囲を 300~1200nm とした。

反射率について、ガラス基板上と ZnO 薄膜上の両方とも、レジストのみの試料は周期構造のある試料より反射率が高くなっている。周期構造の高さを 500、700、900、1100nm、高くなるにつれて、反射率が抑えられる傾向になり、ガラス基板上の場合、周期構造の高さを 1100nm の試料は太陽光ピーク波長 500 nm 付近の反射率は約 0.5% になった。また、ZnO 薄膜上の場合、周期構造の高さ 1100nm の試料は太陽光ピーク波長 500nm 付近の反射率は約 1% になった。反射率が大幅に抑えられたことを確認できた。

透過率について、ガラス基板上と ZnO 薄膜上の両方とも、レジストのみの試料は周期構造のある試料より透過率が高いことが分かった。透過率は周期構造の高さが高くなるにつれて低減する傾向になっている。周期構造の高さ 1100nm の試料の透過率が最も低く、ガラス基板上と ZnO 薄膜上の試料とも約 10%の透過率を示した。

## 2-7 まとめ

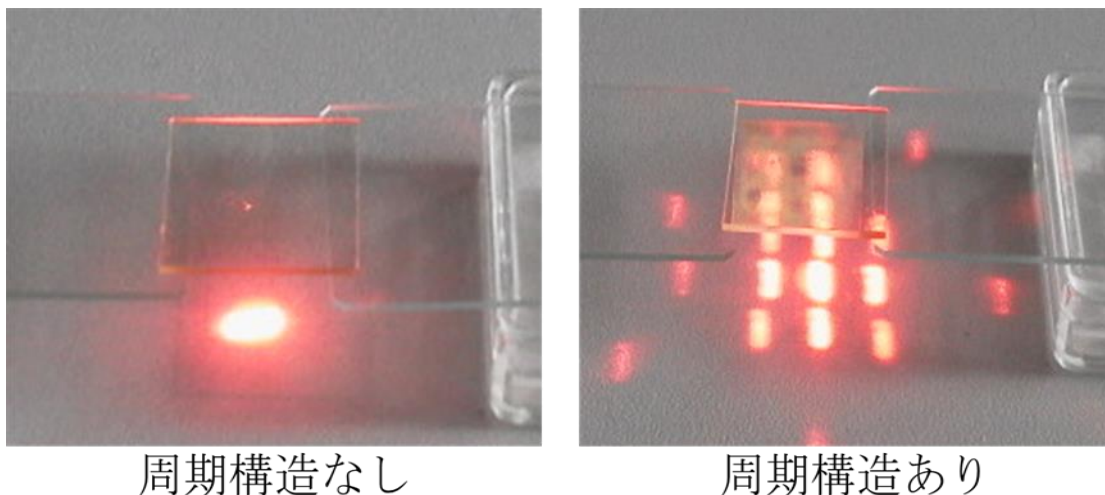


図 2-22 周期構造なしと周期構造ありの試料に光を照射した時の透過光の様子[13]

周期 1400nm 一定にし、高さを 500,700,900,1100nm と変化させた 2 次元正方格子の周期構造をガラス基板とガラス基板上に成膜した ZnO 薄膜上に導入した試料を作製し、光学特性を評価した。

周期構造の導入により反射率を大幅に抑えることができた。ZnO 薄膜上の試料は高さ 1100nm の周期構造の場合、太陽光ピーク波長付近の反射率は約 1% になった。入射光の波長を 300nm~1200nm に設定した分光光度計に対しての反射率と透過率を測った。周期構造がある場合の光の反射率は周期構造のない試料の反射率よりはるかに抑えられていた。透過率も周期構造の高さが高くなるにつれて減ってしまった。

フォトリジストの膜厚は厚くなると共に、光の吸収が多くなった。これは透過率が低くなった原因だと考えられる。また、分光光度計で透過率の測定について、試料を透過した光の垂直成分を透過光として検出する。図 2-22 のように周期構造より入射光を回折してしまって、検出できる光は透過光の垂直成分しかないため、透過率が低下した原因になると考えられる。

### 第三章 周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入及び I-V 特性の評価

#### 3-1 はじめに

太陽電池のエネルギー変換効率 (energy conversion efficiency) は、入力となる太陽放射光エネルギーの照射によって、太陽電池の端子から出てくる電気出力エネルギーの比をパーセントで表したものである。即ち、変換効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{\text{太陽電池からの電気出力}}{\text{太陽電池に入った太陽エネルギー}} \times 100\%$$

と定義される。しかし、これを太陽電池の性能を表す“良さの指数”と定義づけるには、やや厄介な手続きが必要なのである。つまり、同じ太陽電池で入力光のスペクトルが変わっても、また、同じ入力光を受光していても、太陽電池の負荷が変われば、取り出さる電気出力が変化し、違った値の効率となる。そこで、国際電気規格標準化委員会 IEC TC-82(International Electrical Committee, Technical Committee-82)では地上用太陽電池については、太陽放射の空気質量通過条件が AM(air mass, 通過空気質量) -1.5 で、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$  という入力光パワーに対して、負荷条件を変えた場合の最大電気出力との比を百分率で表したものを公称効率(nominal efficiency)と定義している。

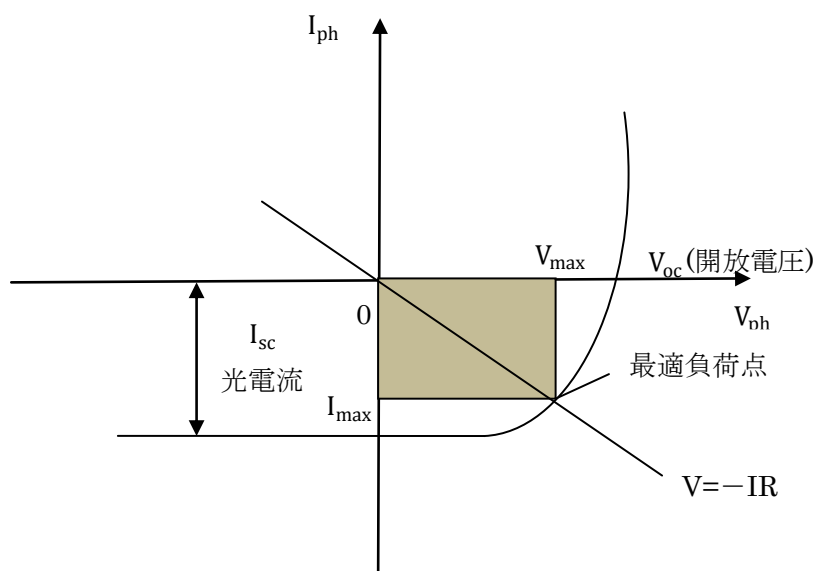


図 3-1 太陽電池の電圧—電流特性

図 3-1 で示したように、太陽電池に最適負荷抵抗  $R$  を接続したときの最大出力点  $P$

は、同図の出力特性で示した $V_{\max}$ と $I_{\max}$ の交点として表示され、図中のグレーの部分で示した面積が出力パワーに相当する。これを一般化して書くと、太陽電池の端子電圧 $V$ 、負荷に流れる電流 $I$ とした場合の出力エネルギー $P_{\text{out}}$ は

$$P_{\text{out}}=V \cdot I$$

$$=V \cdot \{I_{\text{sc}} - I_0 [\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1]\}$$

ここで、 $I_0$ はpn接合の逆飽和電流である。最適負荷点 $P_{\max}$ では、

$$\frac{dP_{\max}}{dV}=0$$

したがって、最適動作電圧 $V_{\max}$ は、

$$\exp(\frac{qV_{\max}}{nkT})(1 + \frac{qV_{\max}}{nkT}) = \frac{I_{\text{sc}}}{I_0} + 1$$

の関係を満たす。また、この時の最適動作電流 $I_{\max}$ は、

$$I_{\max} = \frac{(I_{\text{sc}} + I_0) \cdot qV_{\max}/nkT}{1 + (\frac{qV_{\max}}{nkT})}$$

として表示することができる。

実際の太陽電池の公称効率の測定には、あらかじめ自然太陽放射光スペクトルを模擬したソーラーシミュレータを用いて、その出力パワーが地上用太陽電池では AM-15, 100mW/cm<sup>2</sup> また宇宙用太陽電池では AM-0, 100mW/cm<sup>2</sup> にあらかじめ入射光条件を設定して測定を行う。例えば、地上用太陽電池の入射光条件のもとで測定された最大出力点 $P(V_{\max}, I_{\max})$ ならびに開放電圧 $V_{\text{oc}}$ 、短絡電流 $I_{\text{sc}}$ が求まると、公称変換効率 $\eta$ は有効受光面積を $S$  (cm<sup>2</sup>)とすると

$$\eta = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{P_m S} * 100\%$$

$$= \frac{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}} \cdot \text{FF}}{100[\text{mW}/\text{cm}^2]} * 100\%$$

$$= V_{\text{oc}}[\text{V}] \cdot I_{\text{sc}}[\text{mA}/\text{cm}^2] \text{FF}[\%] \quad (1)$$

ただし

$$\text{FF} = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{\text{oc}} \cdot I_{\text{sc}}}$$

となる。ここで $\text{FF}$ は曲線因子(curve fill factor)と呼ばれる。太陽電池の性能の良さを示す重要な指数である。式(1)を見ても分かるように、入力パワーを100mW/cm<sup>2</sup>に規格化した測定では、実験で求められる $V_{\text{oc}}$ ならびに $I_{\text{sc}}$ と $\text{FF}$ が分かれば、すべての積が公称効率を与えることになる[4]。



## 3-2 太陽電池の作製

本研究室の研究結果により、変換効率が一番向上した太陽電池の作製条件で太陽電池の作製を行った。

p型シリコン基板の裏面電極に真空蒸着装置(ULVAC、YH-500A)によって Al の蒸着を行った。表面に ZnO をマグネトロンスパッタリング法で成膜した。作製した後、ドライオーブンで 110°C、20 分で太陽電池に端子を付けたことと太陽電池の完成となる。

rf スパッタリング装置 (エイコーエンジニアリング、Es-350) を用いて行った。rf スパッタリング法とは、まずチャンバ内の圧力を真空に近づけ、Ar ガスを注入し高周波電場を加えることにより、ガス中に存在する電子がイオン化しターゲットに衝突する。するとターゲットから原子が飛び出し、基板に付着することによって薄膜が形成される。これはガス分子中に存在する電子が高周波電場からエネルギーを吸収し加速することによって電子が分離し、さらに加速されてイオン化する。この電子の移動速度がイオンに比べて大きいいためターゲット表面がこの電子によって負に帯電し、この表面の負の電位に向かって正イオンが衝突するためにスパッタリングが起こるのである[14]。

スパッタリング法の特徴として、①金属・合金・絶縁物など、様々な材料な薄膜を作製できる。②適切な条件により、複雑な組成のターゲットでもほぼ同一組成の薄膜を作製できる。③放電雰囲気中に酸素などの活性ガスを添加することにより、ターゲット物質とガス分子の混合物や化合物の薄膜を作製できる。④ターゲット投入電力とスパッタ時間の設定により、容易かつ精度よく膜厚の制御ができる。⑤大面積の基板上に均一な厚さの膜厚を作製するのに適している。⑥スパッタ粒子の運動に対する重力の影響は無視できるので、ターゲットと基板の位置関係に制限がない。⑦通常用いられる圧力では、基板への膜の吸着力が強く、真空蒸着法の 10 倍以上である。またターゲット粒子は、その高いエネルギーにより膜成長面で表面拡張を起こし、固く緻密な膜となる。更にそのエネルギーにより膜は比較的低い温度の基板上でも結晶膜となりやすい、などが挙げられる[15]。

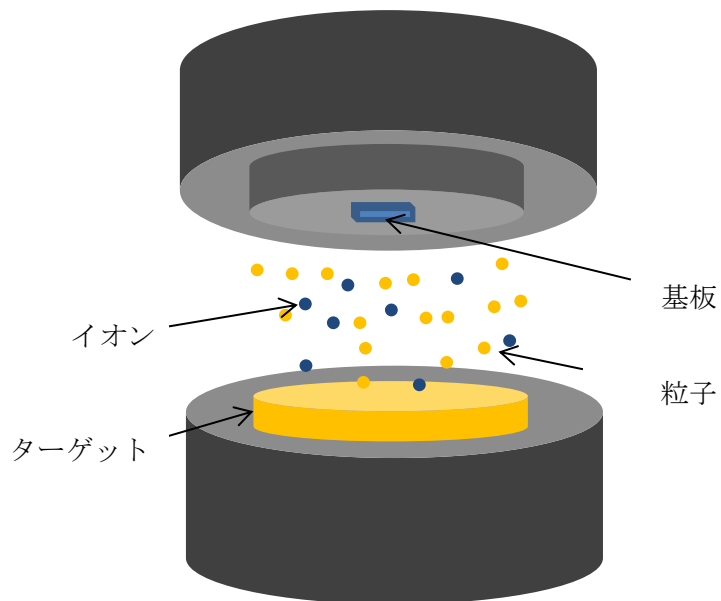


図 3-2 スパッタリングイメージ図

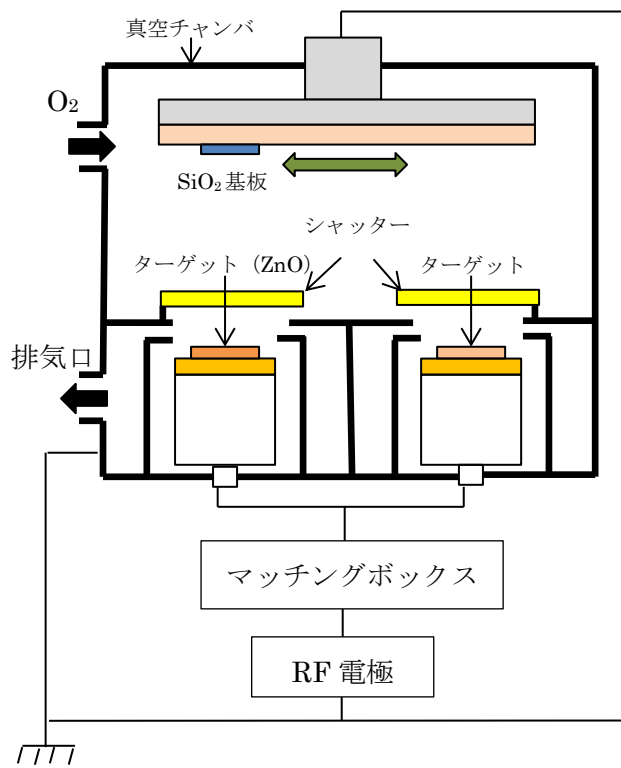


図 3-3 スパッタ装置概略図

表 3-1 スパッタリング法による ZnO 膜を成膜条件

ターゲット	ZnO
成膜時間[min]	120
基板加熱状況	非加熱
RF 電力[W]	75
ガス総流量[sccm]	15
H <sub>2</sub> 混合率[%]	13.3

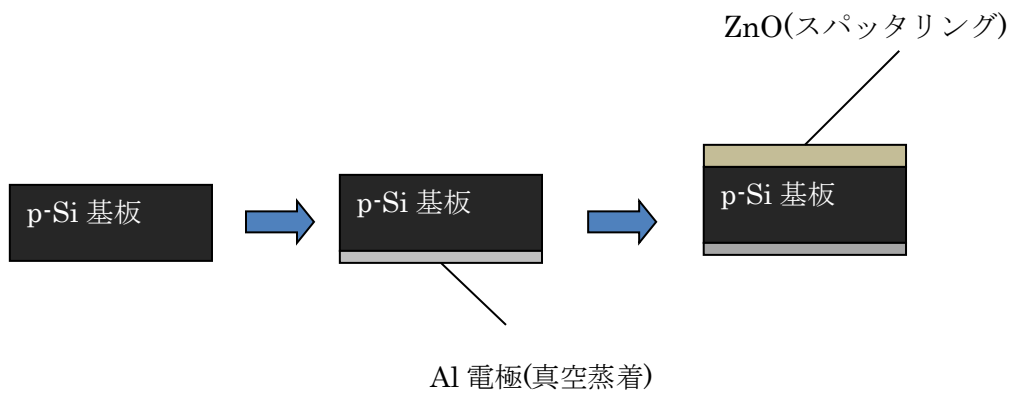


図 3-4 太陽電池の作製過程

### 3-3 太陽電池効率の測定方法

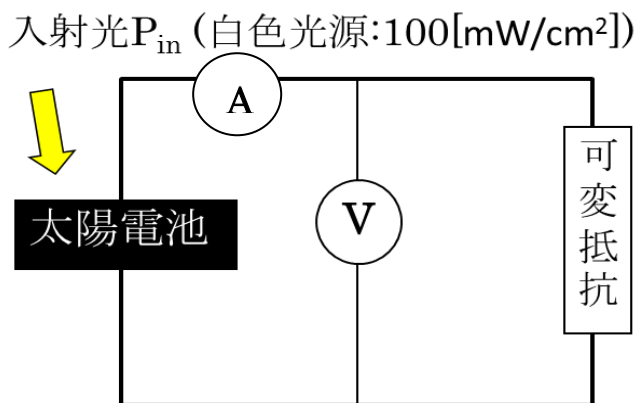


図 3-5 太陽電池 I-V 特性測定系

表面に反射防止構造のない太陽電池と周期 1400nm, 高さそれぞれ 500,700,900,1100nm の周期構造を導入した太陽電池を作製し、I-V 特性と効率を測定した。

太陽電池効率を測定する時、入射光を $P_{in}=100\text{mW/cm}^2$ となる白色光源を用いた。抵抗を接続していない時で電圧値を開放電圧とし、抵抗を 0 にする時の電流値を短絡電流とした。可変抵抗を変化させながら電圧と電流の値を読み取った。

### 3-4 周期構造の導入による I-V 特性の評価

#### 3-4-1 周期 1400nm,高さ 500nm となる周期構造の場合

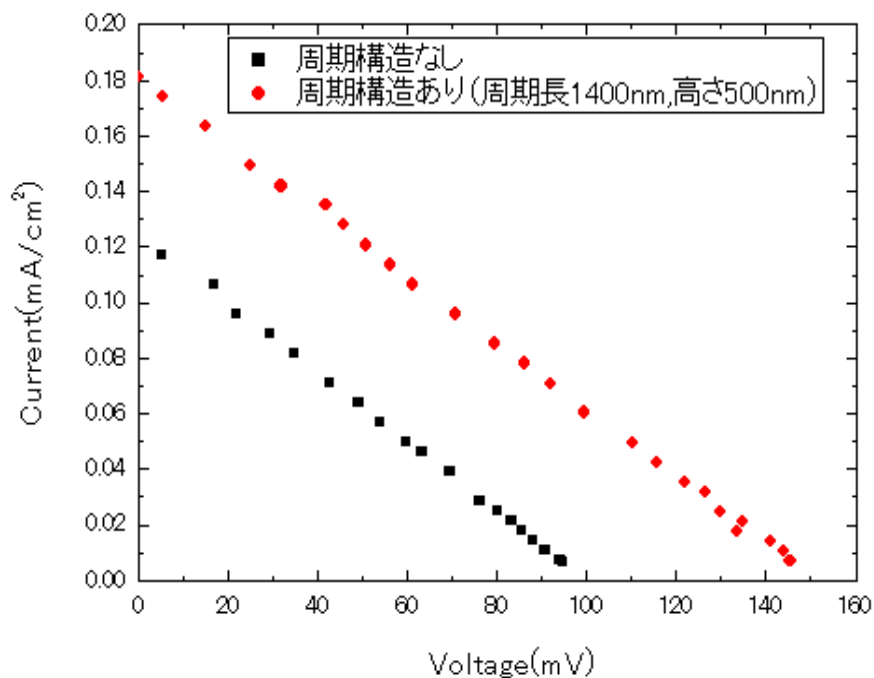


図 3-6 周期 1400nm,高さ 500nm の周期構造を導入した太陽電池の I-V 特性

I-V 特性評価について、グラフの横軸は電圧の値で、縦軸は電流密度を表している。図の黒点線は、周期構造無しの太陽電池の I-V 特性曲線を示している。赤点線は周期構造を導入した太陽電池の I-V 特性曲線になる。

それぞれの試料の各パラメータ(短絡電流密度： $J_{sc}$ 、開放電圧： $V_{oc}$ 、FF、変換効率： $\eta$ )を表に表す。

表 3-2 周期構造の有無により各パラメータ

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-2}\%$ )
周期無し	0.12	99.2	0.27	0.31
周期あり(周期 1400 nm,高さ 500nm)	0.18	152.8	0.24	0.68

周期 1400nm,高さ 500nm の周期構造を導入した太陽電池は周期構造のない太陽電池より変換効率は 2.19 倍になった。

### 3-4-2 周期 1400nm,高さ 700nm となる周期構造の場合

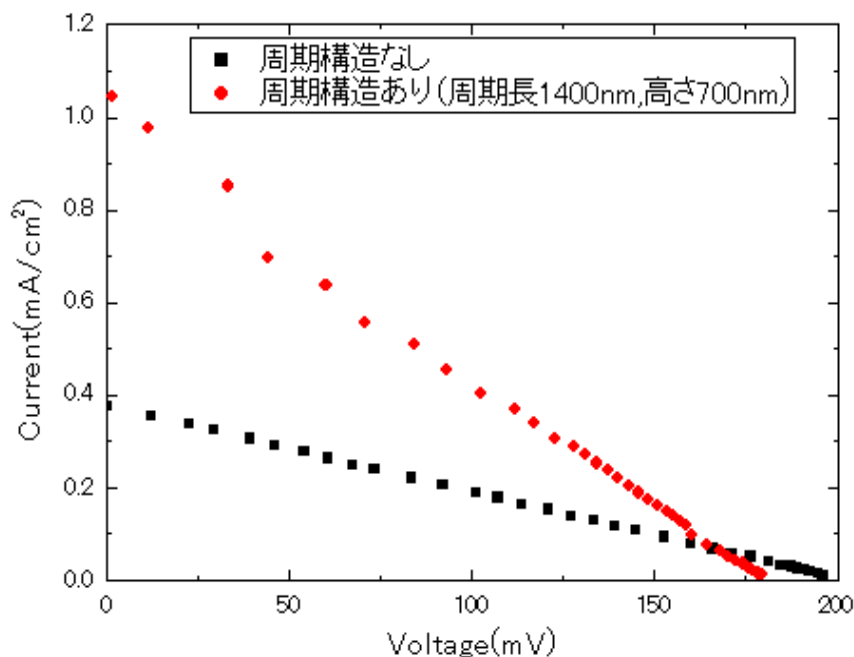


図 3-7 周期 1400nm,高さ 700nm の周期構造を導入した太陽電池の I-V 特性

表 3-3 周期構造の有無により各パラメータ

	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF	$\eta (\times 10^{-2}\%)$
周期無し	0.38	203.4	0.25	1.90
周期あり(周期 1400 nm,高さ 700nm)	1.04	181.4	0.23	4.30

周期 1400nm,高さ 700nm の周期構造を導入した太陽電池は周期構造のない太陽電池より変換効率は 2.27 倍になった。

### 3-4-3 周期 1400nm,高さ 900nm となる周期構造の場合

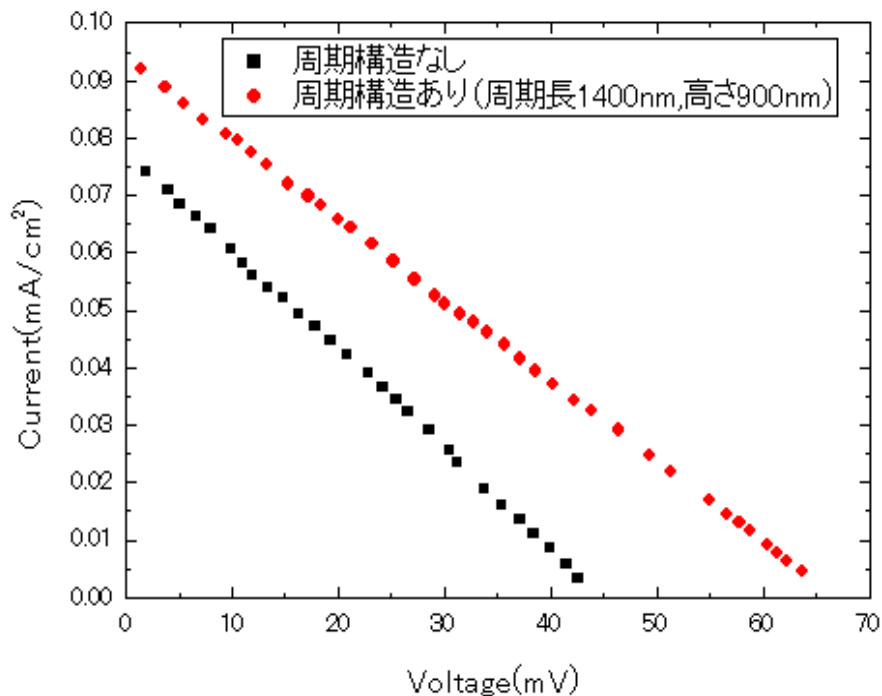


図 3-8 周期 1400nm,高さ 900nm の周期構造を導入した太陽電池の I-V 特性

表 3-4 周期構造の有無により各パラメータ

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-2}\%$ )
周期無し	0.22	65.7	0.17	0.08
周期あり(周期 1400 nm,高さ 900nm)	0.27	66.7	0.25	0.15

周期 1400nm,高さ 900nm の周期構造を導入した太陽電池は周期構造のない太陽電池より変換効率は 1.88 倍になった。

### 3-4-4 周期 1400nm,高さ 1100nm となる周期構造の場合

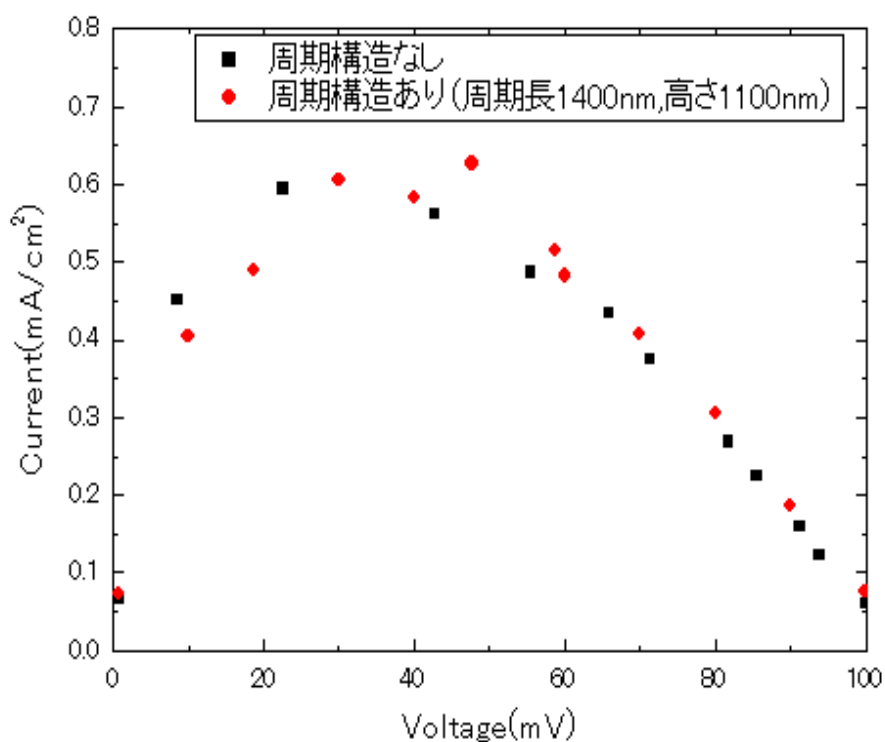


図 3-9 周期 1400nm,高さ 1100nm の周期構造を導入した太陽電池の I-V 特性

表 3-5 周期構造の有無により各パラメータ

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-2}\%$ )
周期無し	0.59	105.7	0.46	2.86
周期あり(周期 1400 nm,高さ 1100nm)	0.63	107.2	0.45	3.03

周期 1400nm,高さ 1100nm の周期構造を導入した太陽電池は周期構造のない太陽電池より変換効率は 1.06 倍になった。



### 3-5 まとめ

本章では周期構造の作製及び周期構造を太陽電池への導入と変換効率の評価について述べた。周期構造は従来の結果より、更に太陽電池の効率がよくするために周期構造の高さの影響について調べた。

周期構造の光学特性の結果について、周期構造の高さが高くなるにつれて反射率が抑えられる傾向になっている一方、高さが高くなるにつれて透過率が低減する傾向になっている。透過率が低減する原因についてはレジストの膜厚が高くなるにつれて、入射光の吸収が多くなったと考えられる。また、透過率を測定する装置分光光度計は試料を透過した光の垂直成分しか検出できないため、周期構造により回折してしまった光の垂直透過成分の検出ができないとも考えられる。

周期 1400nm, 高さ 500、700、900、1100nm の周期構造を太陽電池へ導入し、太陽電池の I-V 特性、変換効率の変化を調べた。4 パターンとも周期構造を導入した太陽電池は周期構造無しの太陽電池の変換効率より向上したという結果になった。周期構造の導入による太陽電池の変換効率を向上させる効果があることが確認できた。4 つの周期パターンの組み合わせの中で、周期 1400nm, 高さ 700nm の周期構造を導入した太陽電池の変換効率が一番向上し、約 2.27 倍になった。周期 1400nm, 高さ 1100nm の周期構造を導入した太陽電池の変換効率の向上率が一番低く、約 1.06 倍になった。周期構造の効果は周期の長さだけに関係するのではなく、周期構造の高さにも関係することが確認できた。周期 1400nm, 高さ 700nm の周期構造は効率の向上に一番効果的だという結果になった。

太陽電池の変換効率の大幅向上を阻止する原因について、周期構造の作製手順や太陽電池の端子付けをする時加熱したことにより、ZnO 薄膜が酸化促進され、性能が低下していると考えられる。また、エッチングを行っていないことにより、レジストはそのまま太陽電池の表面に残っていて、光の吸収率が高かったとも考えられる。エッチングを行って、レジストの影響を除去することにより、更なる太陽電池効率の向上が期待できると思われる。

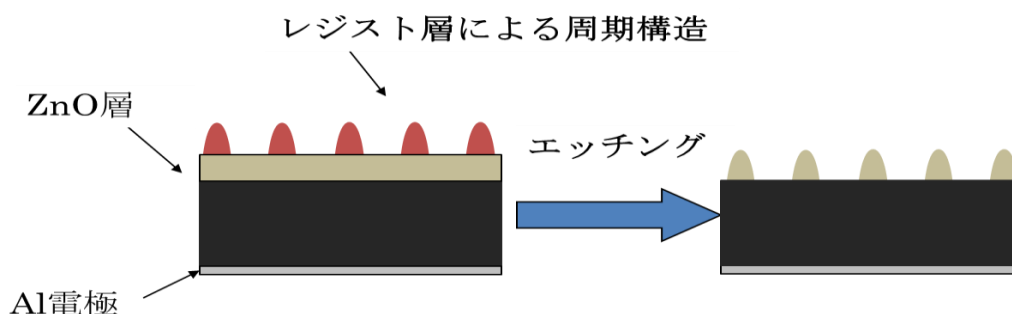


図 3-10 エッチングによる周期構造の ZnO 層への転写

## 第四章 エッチング及びリフトオフを用いた周期構造の Si 系薄膜太陽電池への導入による出力特性について

### 4-1 はじめに

前節では、周期 1400nm, 高さ 500, 700, 900, 1100nm となる周期構造のフォトレジストパターンを太陽電池表面に作製し、I-V 特性を測定した。周期構造の導入による太陽電池の変換効率の向上を確認したところ、本節では、周期構造の太陽電池への実用化に向けて周期構造パターンをフォトレジスト層から太陽電池の表面層となる ZnO 層への転写を行った。周期構造のパターン転写にはエッチングという方法を用いた。エッチングで周期構造を施し、太陽電池の I-V 特性を測定することで周期構造の反射防止特性を評価した。

第一章で述べたように、反射率低減技術の中でパターン転写技術が色々ある。本研究では、加工精度よくエッチングできると考えられるドライエッチング法を用いて周期構造のパターン転写に使用した。その後、エッチング工程を経ず、更にプロセスを簡単化できるリフトオフの方法で周期構造パターンの転写に試みた。

## 4-2 エッチングによる周期構造の作製

### 4-2-1 ECR エッチング

パターンの転写は ECR エッチング装置 (ANELVA、RIB-300) によるドライエッチングを用いた。ECR 装置は、ECR イオン源により CHF<sub>3</sub> ガスをプラズマ化し、エッチング室で加速させ、イオンシャワーを利用してエッチングを行う[16]。

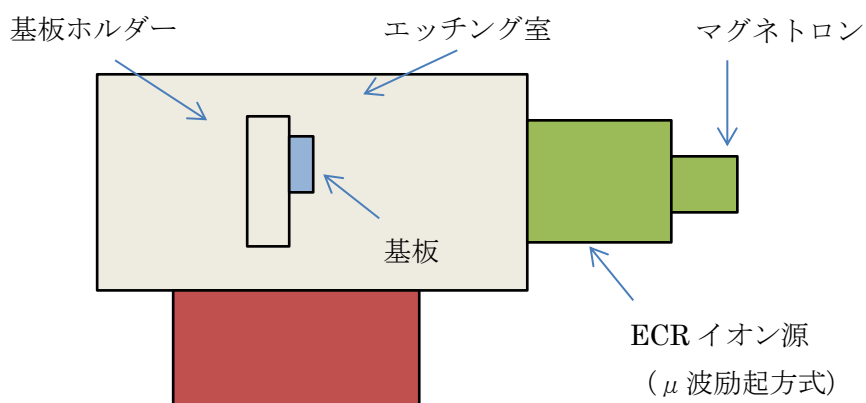


図 4-1 ECR 装置概略図

表 4-1 ECR エッチング条件

使用ガス	CHF <sub>3</sub>
ガス流量	5.0SCCM
μ波電力	200W
加速電圧	150V
エッチング時間	2.0h

#### 4-2-2 ECR エッチングによる周期構造の作製手順

- 1、前節で述べた条件で太陽電池を作製し、太陽電池の表面にフォトリソで周期構造パターン(周期 1400nm, 高さ 500nm)を作製する。
- 2、表 4-1 に示す条件で ECR エッチングを行う。
- 3、フォトリソを除去する(アセトンに 5 分間つけて、その後、超音波洗浄機で 5 分間洗浄する)。
- 4、レーザー顕微鏡で観察を行う。

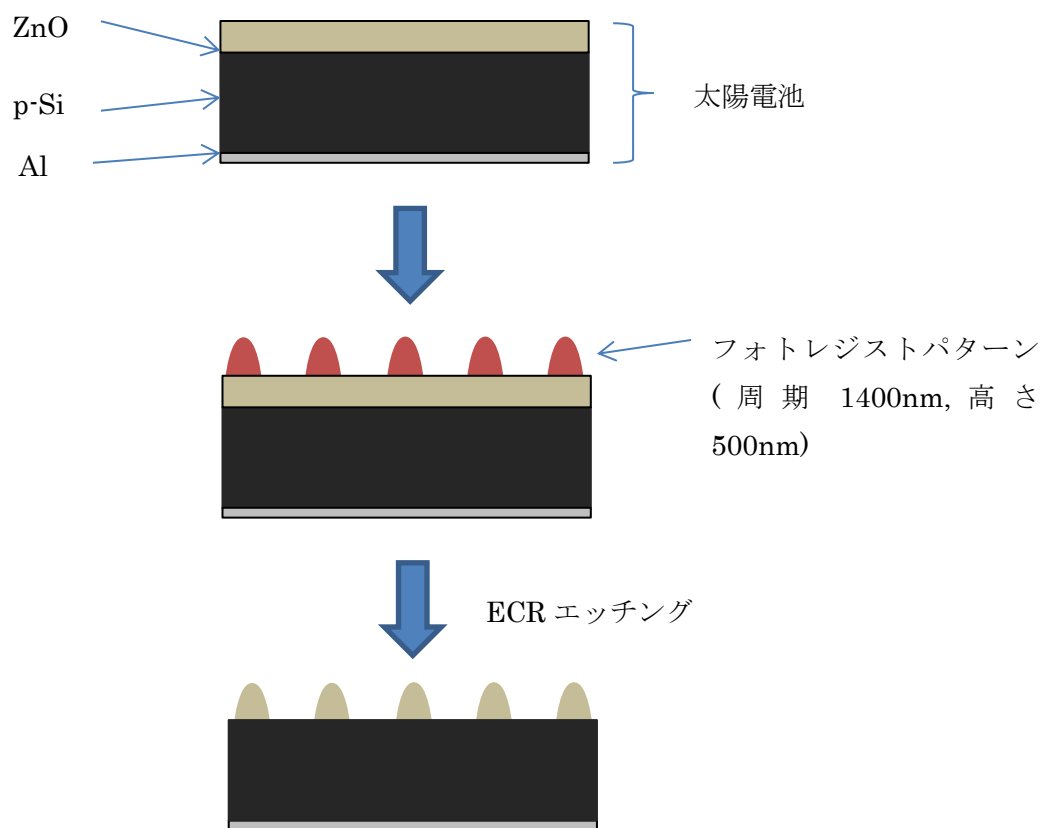


図 4-2 ECR エッチングによる周期構造の作製手順

### 4-2-3 レーザ顕微鏡による観察結果

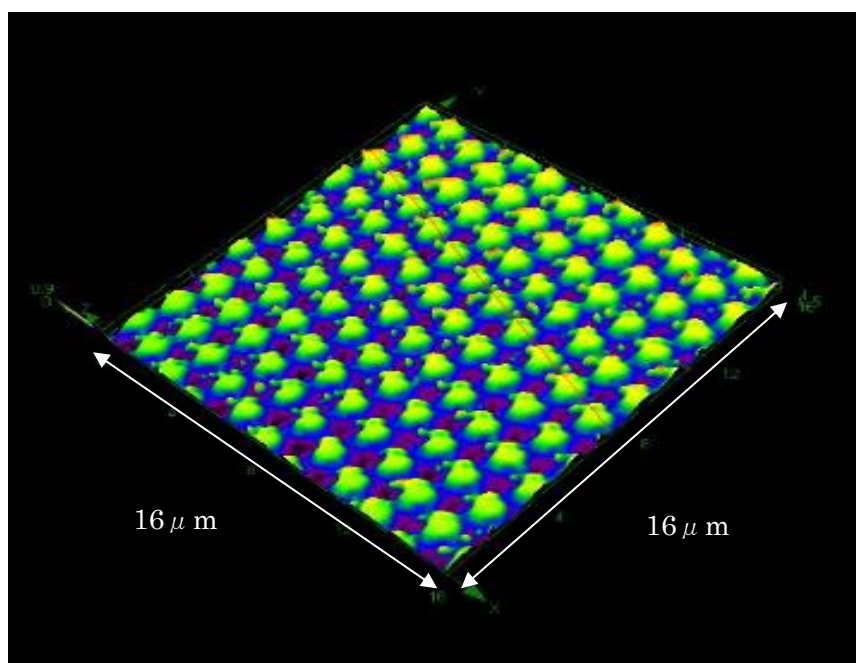


図 4-3 レーザ顕微鏡の鳥瞰図

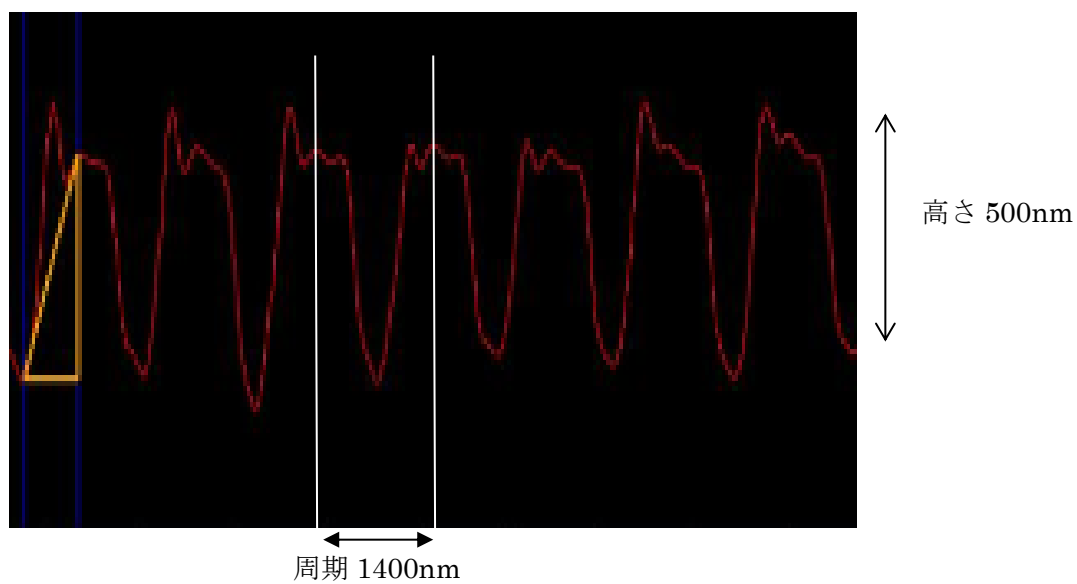


図 4-4 レーザ顕微鏡の断面図

#### 4-2-4 ECR エッチングを施した太陽電池の I-V 特性

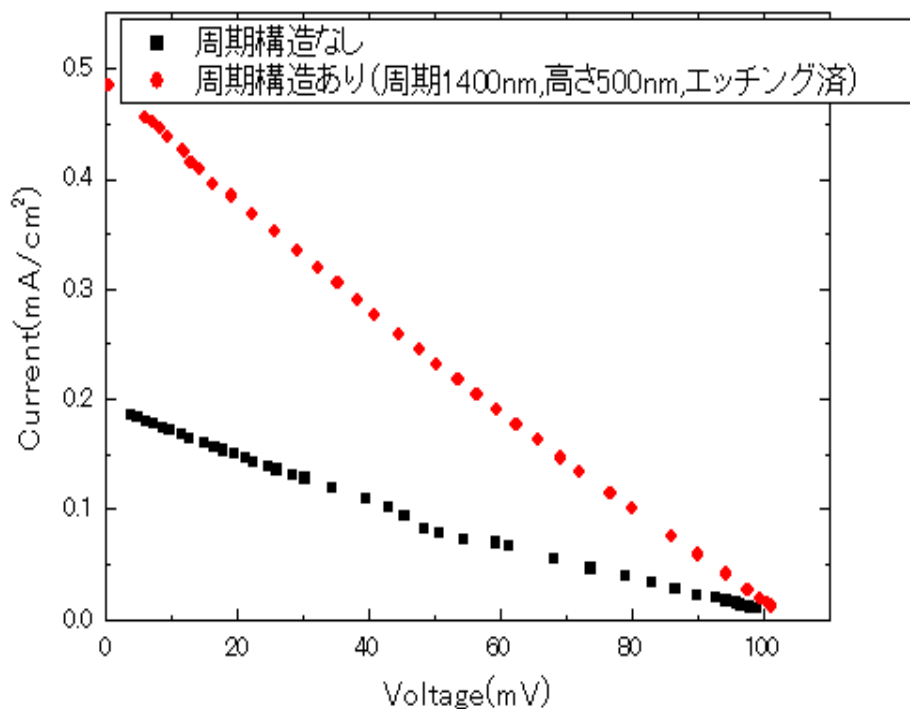


図 4-5 ECR エッチングを施した太陽電池の I-V 特性

表 4-2 周期構造の有無により各パラメータ

	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF	$\eta$ ( $\times 10^{-2}\%$ )
周期無し	0.185	106.1	0.212	0.42
周期有り	0.484	103.8	0.225	1.13

周期 1400nm, 高さ 500nm の周期構造をパターン転写した太陽電池は周期構造のない太陽電池より変換効率は 2.69 倍になった。

## 4-3 リフトオフによる周期構造の作製

### 4-3-1 はじめに

レジストにパターンを露光してエッチングするという工程を経ずに、マスクの上から蒸着するだけで直接パターンを形成する方法もある。

普通、蒸着やスパッタリングで作った膜は、後でエッチングによってパターンニングする。しかし、マスク蒸着やリフトオフという手法を使えば、エッチング・プロセスなしで直接、パターンを形成することができる。

リフトオフは、レジストで作ったパターンに金属を蒸着して、後でレジストを取り去ると、レジストがなかった部分にだけ金属のパターンが残るという手法である。ただし、レジストの側壁がすべて金属膜で覆われてしまうと、レジスト剥離液が浸透できないので、レジストが取れなくなる。これを防ぐため、レジストの上部に庇（ひさし）状の突起を付けたり、レジストを逆テーパ型に作ったりするなどの工夫をしている。

マスク蒸着やリフトオフは、多層金属のパターンを形成するときに便利である。多層の金属膜はエッチング液に入れたときに局所電池が形成され、電触で下の層だけがエッチングされる等の不都合が起きる。多層金属膜でパターンを作るときは、エッチングするよりも、マスク蒸着やリフトオフを使った方がうまくいくことが多い[17]。

#### 4-3-2 リフトオフによる周期構造の作製手順

- 1、前節で述べた条件で太陽電池を作製する。
- 2、太陽電池表面にフォトリソで周期構造 (周期 1400nm, 高さ 700nm) を作製する。
- 3、rf スパッタリング装置(表 4-3 に示す条件)でスパッタを行う。
- 4、SEM (NeoScope JCM-5000)を用いて観察を行う。
- 5、レジストを除去する(アセトンに 5 分つけてから 5 分間超音波洗浄を行う)。
- 6、SEM を用いて観察を行う。

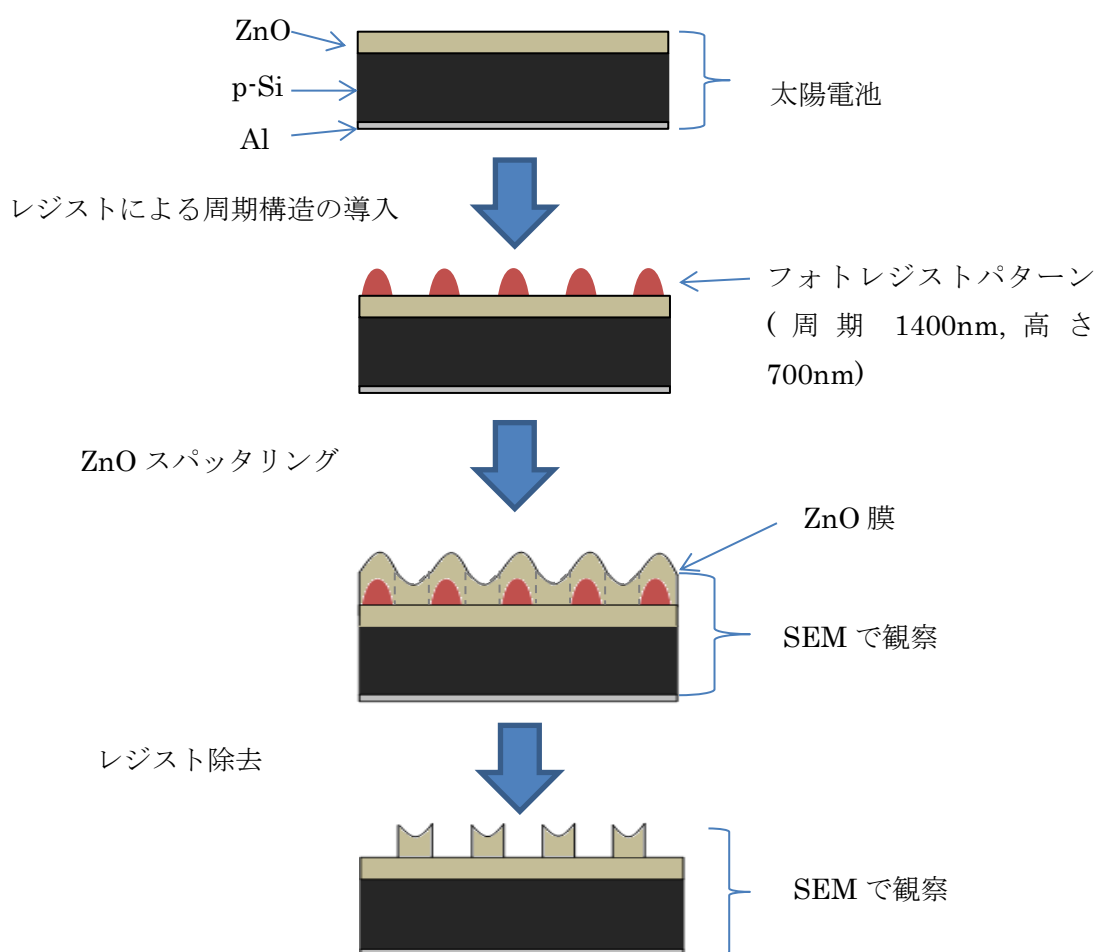


図 4-6 リフトオフによる周期構造の作製手順



表 4-3 rf スパッタリング法による ZnO 膜を成膜する条件

ターゲット	ZnO
成膜時間[min]	90
基板加熱状況	非加熱
RF 電力[W]	75
ガス総流量[sccm]	15
H <sub>2</sub> 混合率[%]	13.3

### 4-3-3 SEMの観察結果

リフトオフによる周期構造の出来具合の確認とレジスト除去前後の違いを確認するために、最初に、片方向のみ露光で周期構造を作製し、その後両方向露光による周期 1400nm、高さ 700nm の周期構造の試料を作製し、レジスト除去前と除去後を SEM で観察を行った。

#### 4-3-3-1 片方向(縦方向)のみ露光の場合

太陽電池表面に片方向(縦方向)のみレジストパターンを作製し、SEM(走査型電子顕微鏡 Scanning Electron Microscope NeoScope JCM-5000)を用いて観察を行った。

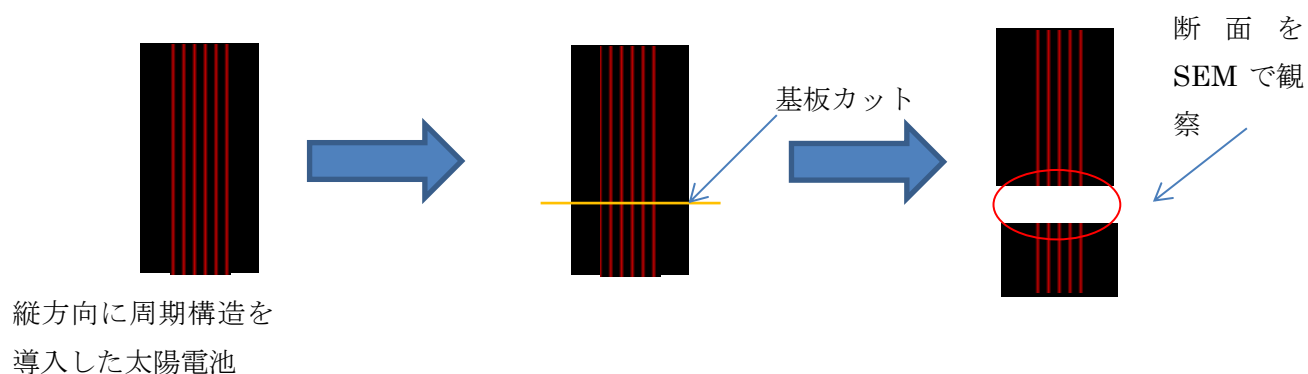


図 4-7 片方向(縦方向)のみ露光した試料

(a) レジスト除去前

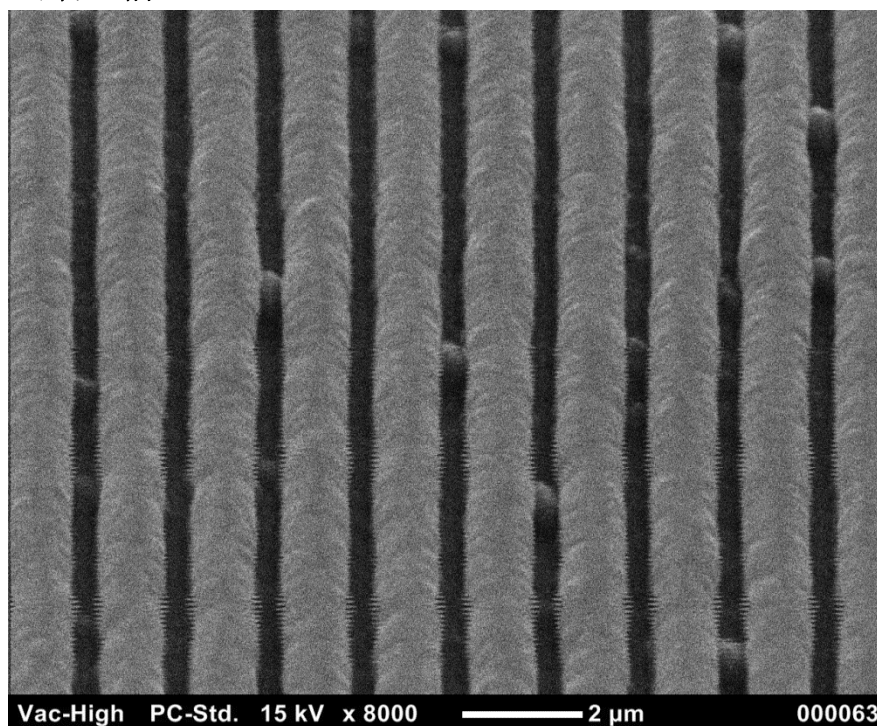


図 4-8 SEM で観察した全体図

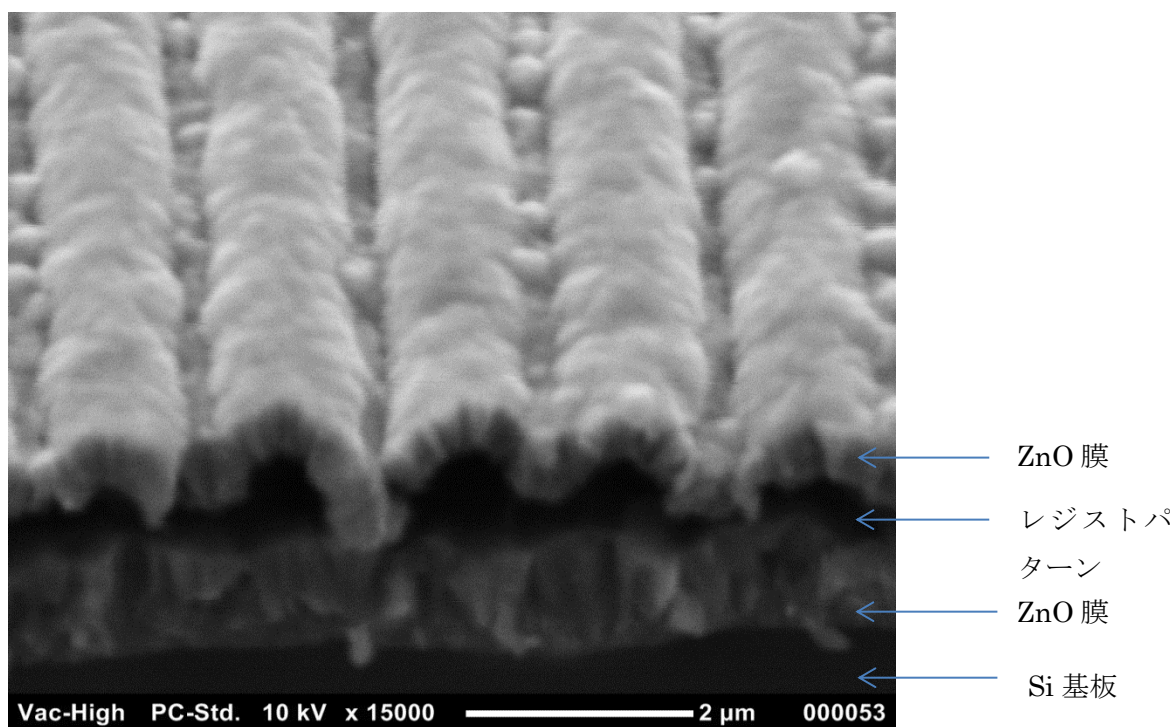


図 4-9 SEM で観察した断面図

(b) レジスト除去後

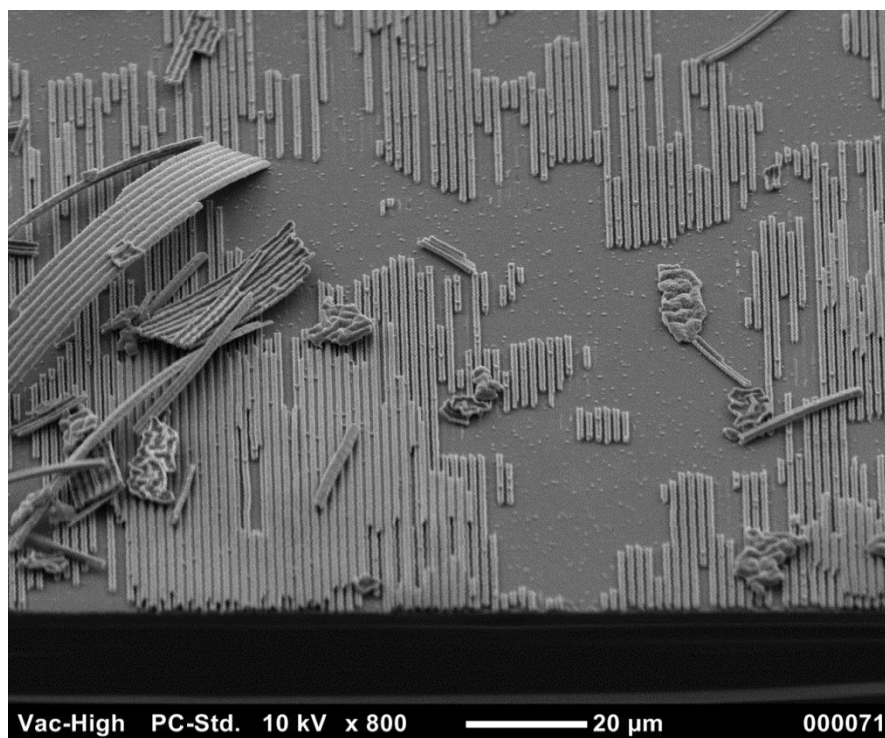


図 4-10 SEM で観察した全体図

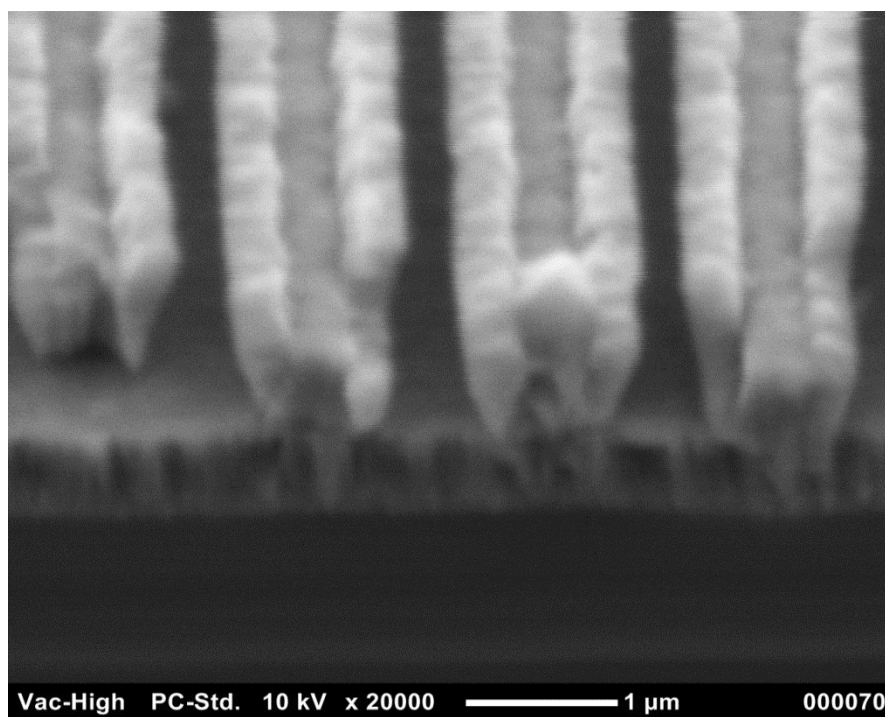


図 4-11 SEM で観察した断面図

#### 4-3-3-2 両方向(縦と横)露光の場合

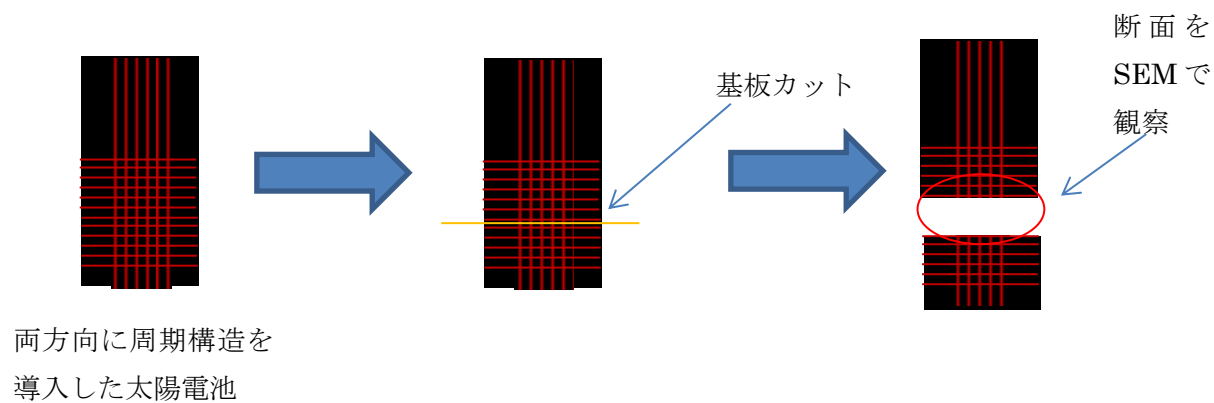


図 4-12 両方向(縦と横)露光した試料

#### (a) レジスト除去する前

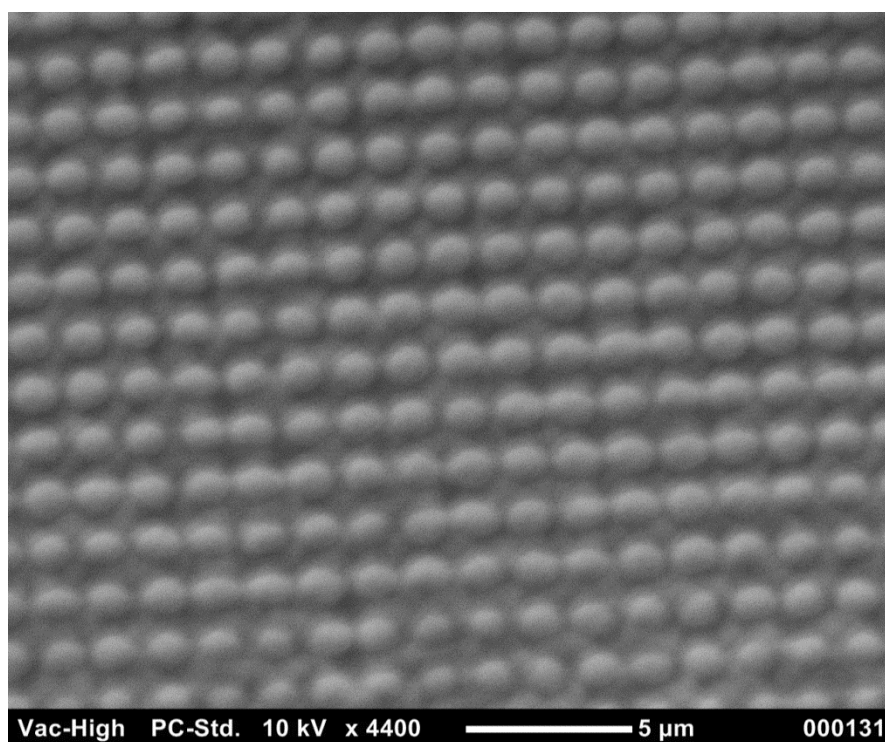


図 4-13 SEMで観察した全体図

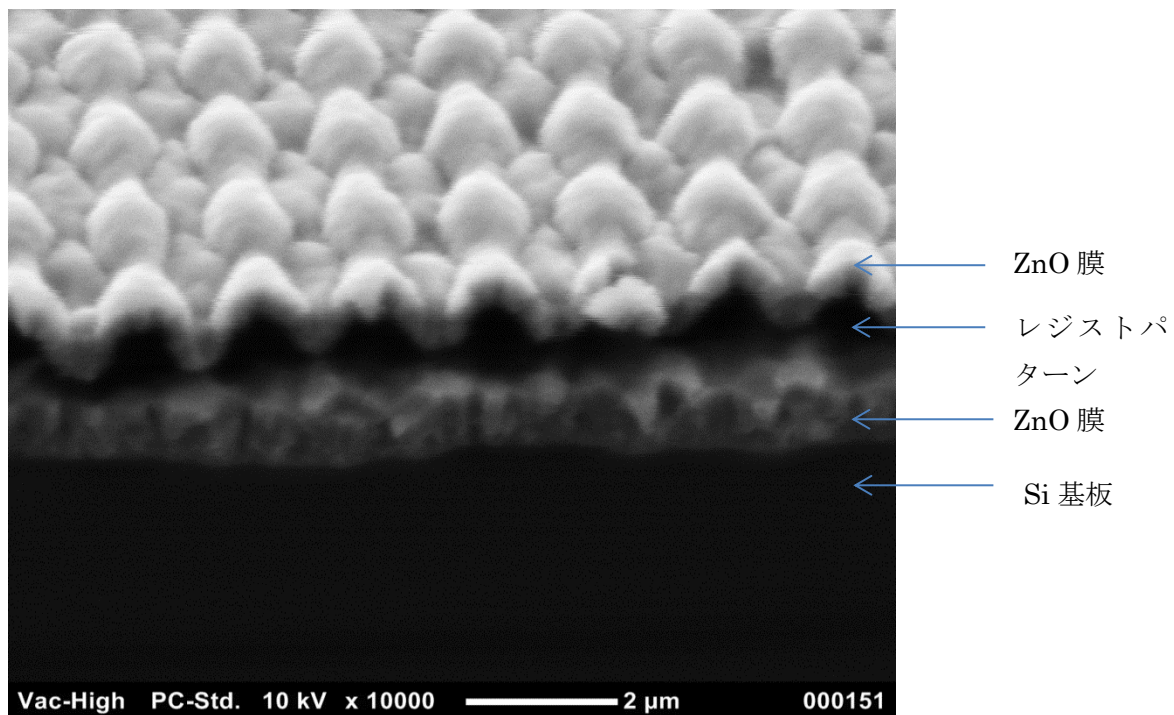


図 4-14 SEM で観察した断面図

(b)レジスト除去後

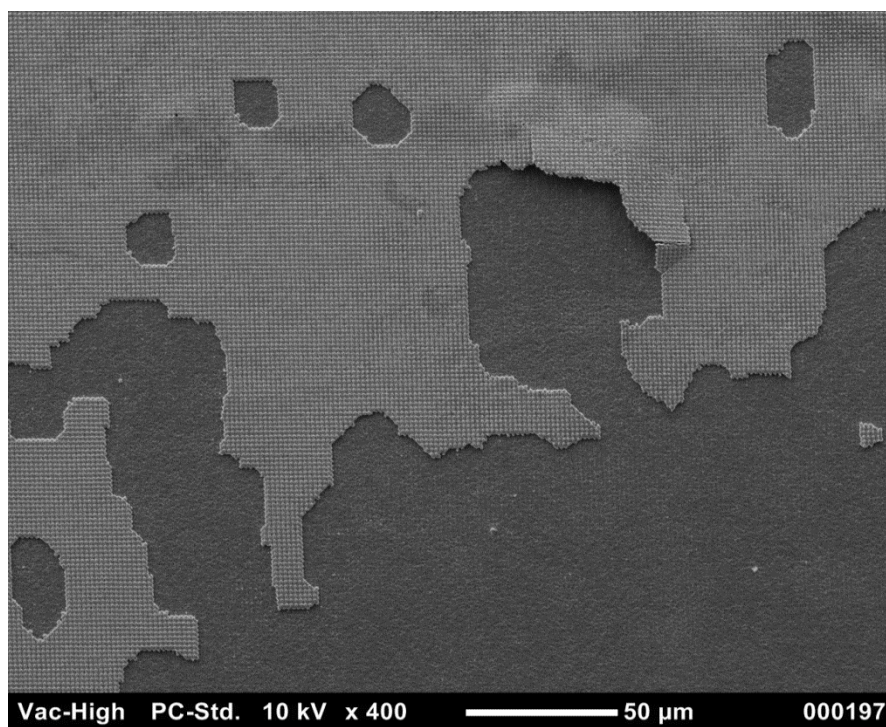


図 4-15 SEM で観察した全体図

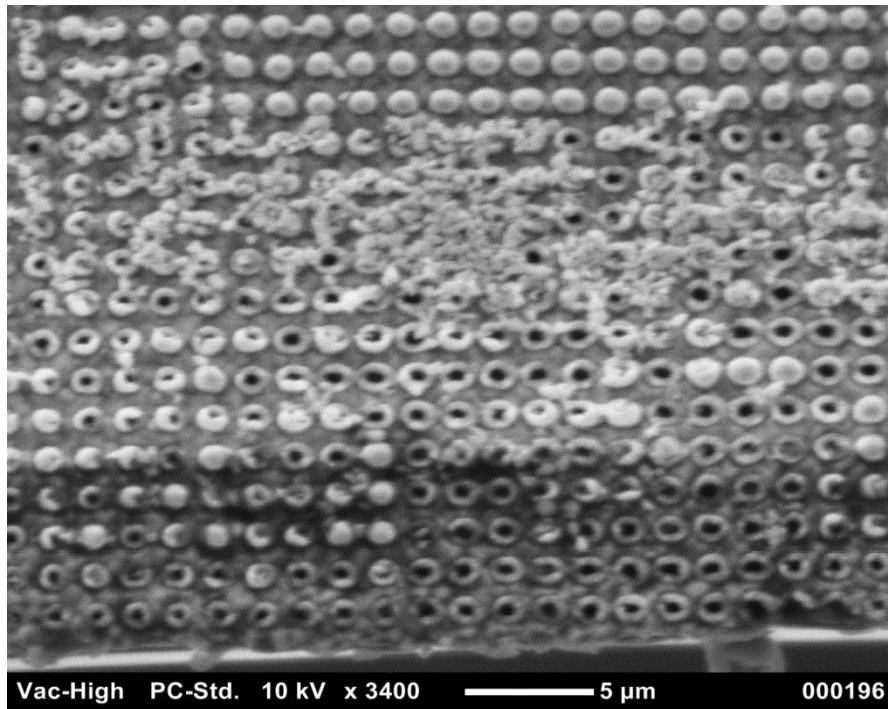


図 4-16 SEM で観察した全体図

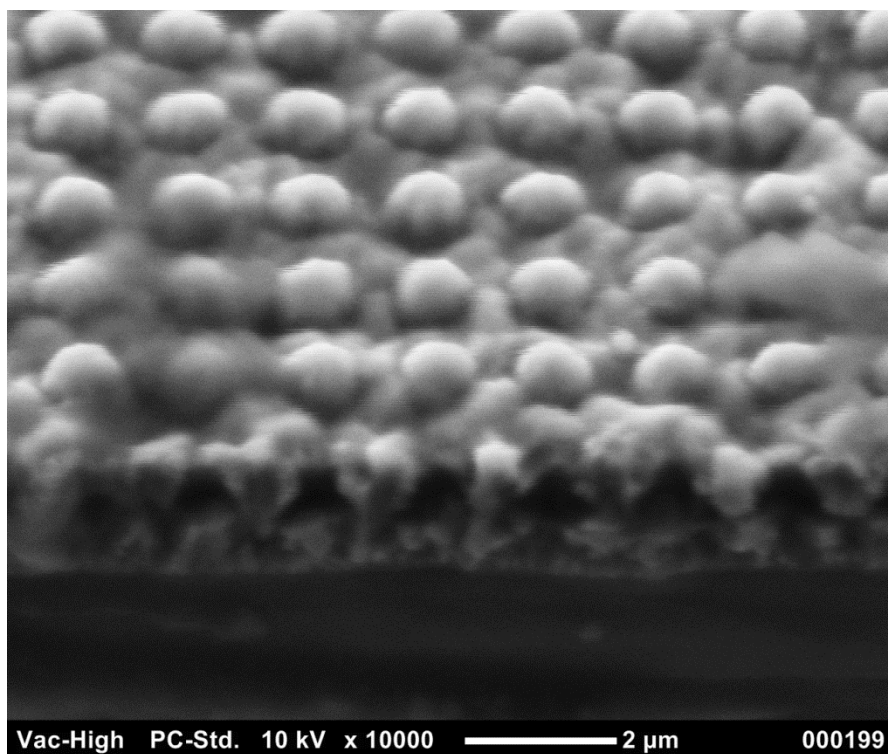


図 4-17 SEM で観察した断面図

## 4-4 まとめ

本節では、作製した反射防止構造の実用化に向けて、周期構造パターンを太陽電池表面の ZnO 層に転写した。転写方法として、ECR エッチング装置を用いて、ドライエッチングより周期構造の転写を行った。その後、新たなチャレンジとしてエッチングの過程を経ずに済むリフトオフの方法で周期構造の作製を行った。

周期 1400nm 高さ 500nm の周期構造をフォトレジストで太陽電池表面に作製し、ECR エッチング装置でパターン転写を行った。パターン転写を行った太陽電池の変換効率は約 2.69 倍に向上したという結果になった。前節ではフォトレジストが残したままの太陽電池の変換効率は約 2.27 倍に向上したという結果になったので、二つの結果を比べてみると、エッチングでパターン転写を行い、フォトレジストを除去した太陽電池の変換効率が更に向上し、約 1.19 倍になったことが分かった。エッチングを行い、フォトレジストを除去したことで、フォトレジストの吸収による入射光の損失が抑えられ、より多くの光が利用できたと考えられる。

その後、リフトオフで周期 1400nm、高さ 700nm の周期構造を太陽電池に導入してみた。全体図から見ると、片方向露光と両方向露光の試料ともレジスト除去前は ZnO 膜が全体に覆っていて、周期構造ができていることが確認できた。断面図から見ると、上から下まで、ZnO 層、レジストパターン層、ZnO 層、Si 基板になっていることがわかる。これは、フォトレジストで周期構造の作製ができている、その上の ZnO 層もしっかりと作製できていることだと考えられる。

しかし、レジストを除去すると一番上の ZnO 膜が大量に剥がれ落ちってしまう、またはそのまま残ってしまうという結果になった。リフトオフの方法で理論通りの周期構造を作製することができなかった。

周期構造が大量に剥がれてしまった原因については、レジストで周期構造を作製する段階、十分露光することができなかった、または十分に現像することができなかつただと考えられる。レジストが太陽電池表面に残っていて、除去する時、上に覆っている ZnO 膜も一緒に落してしまうということが原因の一つだと考えられる。また、レジストの側壁がすべて ZnO 膜に覆われてしまって、アセトンが届かなくて取れなかったのも原因の一つだと考えられる。

解決策として、今の実験で使っているポジ型のレジストをネガ型のレジストに変えるという方法が考えられる。フォトレジストを露光する時、表面から奥まで同じ強さで光が当たるわけではない。光を受けてから何らかの変化を起こすということは、光のエネルギーを吸収するという事ですから、当然、奥に進むほど光が弱くなる。ポジ型の場合、光が当たった部分が解けるわけですから、奥に行くほど溶けにくくなり、下に向かって広がった台形のレジストが残ることになる。これを使ってリフトオフを行うと、望みのところで



スパット切れたパターンになりにくい。これに対してネガ型の場合は、奥に行くほど固まり方が悪くなるので、上部がせりだした崖のような形のレジストが残ります。これに上から金属蒸着すると、崖のましたには付着しませんから、不要な部分の金属だけきれいにのぞかれる[18]。

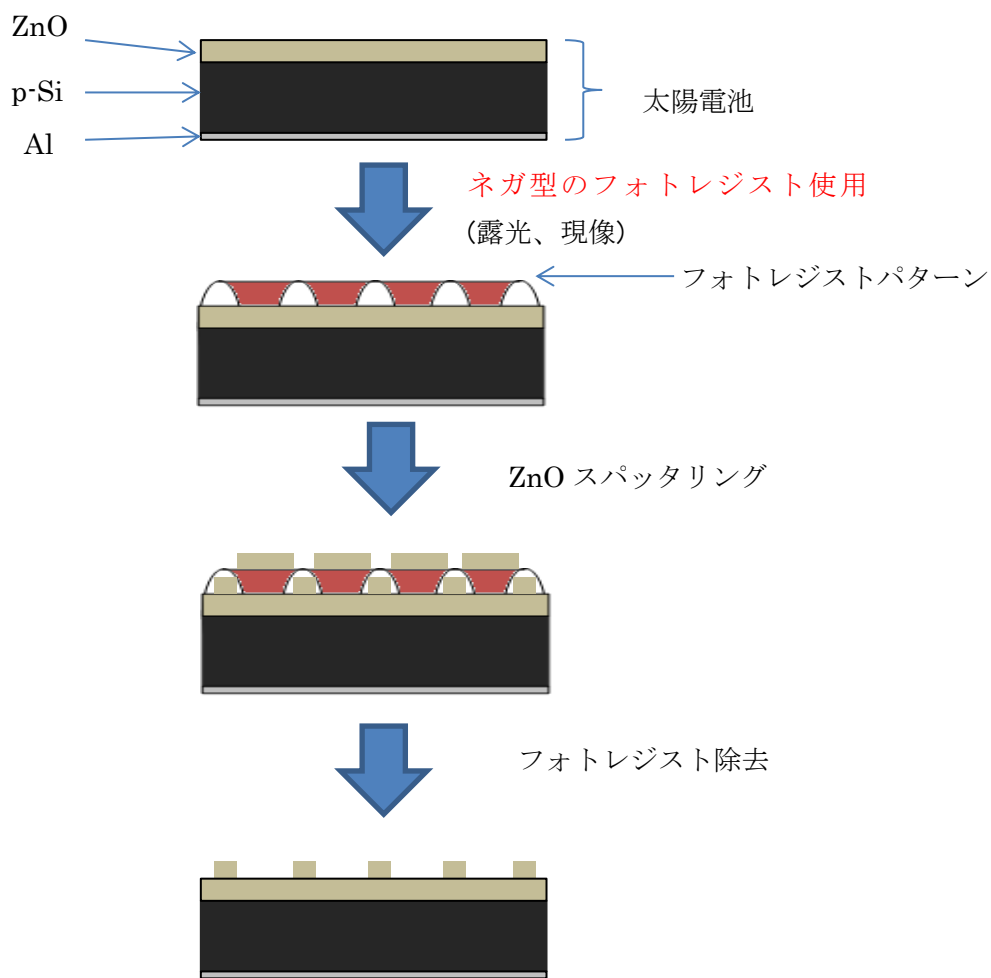


図 4-18 ネガ型のフォトレジストを用いた周期構造の作製手順

## 第五章 結言

太陽電池の表面反射低減技術には色々な方法がある中、本実験では、フォトリソグラフィ技術を用いた 2 次元正方格子の周期構造を作製することで太陽電池の入射光に対しての反射を抑えて、変換効率の向上を目的とした研究を行った。

本研究室の過去の結果より更なる効率を向上させるため、従来のデータで太陽電池の効率が最も高かった周期長 1400nm の周期を一定にし、周期構造の高さと変換効率の関係を調べた。周期構造の光学特性に関しては、周期構造の高さが高くなるにつれて、反射率が抑えられた。設定値 500nm,700nm,900nm,1100nm の高さの中で、高さ 1100nm の試料の反射率が最も低かった。この結果を用いて、周期 1400nm、高さを設定値の 500nm,700nm,900nm,1100nm の周期構造をそれぞれ太陽電池に導入し、I-V 特性と変換効率を測定した。結果としては、4 パターンとも周期構造を導入した太陽電池は周期構造無しの太陽電池より変換効率が向上したという結果になった。周期構造の導入により太陽電池の変換効率を向上したことが確認できた。実験結果の中で周期 1400nm,高さ 700nm の周期構造を表面に導入した太陽電池の変換効率は周期構造無しの太陽電池の 2.27 倍になった。周期構造の導入により太陽電池の変換効率は向上したということが確認できた。

フォトリソで作製した周期構造の導入による太陽電池の変換効率の向上が確認できたところ、この反射防止構造の実用化のために、エッチングを用いて周期構造パターンを太陽電池表面 ZnO 膜層に転写し、不要なレジスト膜を除去した。その後、エッチングを施した太陽電池の I-V 特性を測定した。

周期 1400nm,高さ 500 nm の周期構造の場合、ECR エッチング装置を用いて周期構造の作製を行った。エッチングを行った太陽電池の変換効率が 2.69 倍向上したという結果になった。エッチングを行い、レジストを除去した太陽電池の変換効率はレジストパターンが残したままの太陽電池の 1.19 倍になった。エッチングを行い、レジストが除去することで、太陽電池の変換効率が更に向上したということが確認できた。

その後、新たな挑戦として、周期 1400 nm,高さ 700nm の周期構造はエッチング工程を行わずに、リフトオフという方法で作製してみた。作製した試料は SEM による観察した。片方向露光と両方向露光の試料ともレジスト除去する前は ZnO 膜が全体に覆っていて、レジストパターンができていることが確認できた。しかし、レジストを除去すると一番上に成膜した ZnO 膜が大面積に剥がれ落ちてしまう、または、周期パターンにならずにそのまま残ってしまうという結果になった。リフトオフの方法で理論通りの周期構造パターンを作製することができなかった。

今後の実験では引き続きリフトオフの方法で周期構造パターンの転写を行いたいと思う。リフトオフの改善策として、今の実験ではポジ型のレジストを使っていますが、これをネ

ガ型のレジストに変えるという方法が考えられる。ネガ型のレジストを使うことでレジスト表面すべてが ZnO 膜で覆うことを防ぐことができると考えられ、レジストをスムーズに除去することができると思われる。また、引き続き周期構造に関する研究を行い、太陽電池の更なる効率の向上を目指す。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、素晴らしい実験環境を頂き、終始的確で丁寧なご指導、ご助言をしてくださった三浦健太准教授、花泉修教授に心より御礼申し上げます。また、研究に対する考え方や姿勢、発表に関してのご指導を頂き、数多くのことを学ぶことができました。

本研究を行うにあたり、多くの専門知識、様々な面での貴重なアドバイス、発表時の丁寧かつ的確なご助言を頂いた加田渉助教、技術職員の野口克也氏に心より感謝致します。

本論文を作成するにあたり、ご多忙のところ審査して下さった、電子デバイスシステム第二研究室の伊藤和男准教授に、心より御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、共に研究を行い、実験をサポートして頂いた修士1年横田拓也氏、学部4年桜井悠太氏、松本央士氏に心より感謝を致します。

本研究を行うにあたり、共に励ましあい、研生活や日常生活を有意義なものにして頂いた同期院生をはじめとする三浦研究室と花泉研究室皆様に心より感謝致します。

最後に、有意義な留学生生活を送れるよう陰で支えてくれた両親に心より感謝致します。

本研究は、大変多くの方々のご指導・ご助言の下に行われたものであり、様々な面でサポートして頂いた関係諸氏に改めて感謝し、御礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] 浜川 圭弘 桑野 幸徳 共編、‘太陽エネルギー工学 太陽電池’ 培風館 P20-24
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁  
<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/energy-in-japan/energy2010html/world/index.htm>
- [3] 小長井 誠・山口真史・近藤道雄 ‘太陽電池の基礎と応用’ 培風館 P7~8、P9~12
- [4] 濱川 圭弘、‘太陽電池’ コロナ社 フォトにクスシリーズ3 P31-32、P35~38
- [5] ‘高効率太陽電池(化合物・集光型・量子ドット型・Si 有機系・その他の新材料)’ NTS P3
- [6] ‘薄膜シリコン系太陽電池の最新技術’ 監修：太和田善久、岡本博明 シーエムシー出版 P125
- [7] ‘半導体工学’ (東京電機大学 編) 東京電機大学出版局 理工学講座 P216-217 P332-333
- [8] ‘ナノ構造光学素子開発の最前線(Frontiers of Nano Structured Photonic Devices)’ エレクトロニクスシリーズ シーエムシー出版 P152-161
- [9] ‘フォトニック結晶技術の新展開 - 産業化への動向 (Photonic Crystal Technology-Scenario of Industrialization)’ エレクトロニクス材料・技術シリーズ シーエムシー出版 P55
- [10] 国分 泰雄、‘光波工学’、共立出版株式会社 P92-94
- [11] ‘光・薄膜技術マニュアル’ オプトロニクス社 P307-310
- [12] ‘超微細加工技術’ 応用物理学シリーズ<専門コース> P182

[13] 横田 潤一、‘周期構造の薄膜太陽電池への応用に関する研究’ 群馬大学平成 22 年度卒業論文 P8

[14] 平沢 尚紀 ‘薄膜シリコン系太陽電池の作製及び高効率化に関する研究’ 群馬大学平成 19 年度卒業論文 P6

[15] 金本 直弘 ‘スパッタリング法による ZnO 薄膜の作製及び太陽電池への応用に関する研究’ 群馬大学平成 23 年度卒業論文 P5

[16] 平沢 尚紀 ‘ZnO/Si 系材料を用いた光機能性デバイスの作製に関する研究’ 群馬大学平成 21 年度修士論文 P29

[17] マスク蒸着とリフトオフとは  
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/WORD/20090421/169081/>

[18] 微細加工の話  
<http://hr-inoue.net/zscience/topics/nanotech/nanotech.html>