次世代太陽電池開発におけるシリコン太陽電池の 位置づけと技術課題

山口 真 史

豊田工業大学 ☎ 468-8511 愛知県名古屋市長久区久方 2-12-1

(1999 年 11 月 29 日受理)

Potential and Technical Problems of Silicon Solar Cells as One of the Most Promising Next Generation Solar Cells

Masafumi YAMAGUCHI

Toyota Technological Institute
2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya, Aichi 468-8511

(Received November 29, 1999)

Photovoltaics (electric power generation directly from sunlight using solar cells) have attracted worldwide attention as a new energy source because of its cleanness and potential contributing to energy supply. For widespread introduction of photovoltaic power generation, further improvements in the conversion efficiency and reducing the cost of the solar cells are necessary. This paper reviews potential and technical problems of silicon solar cells as one of the most promising next generation solar cells. As next generation solar cells, silicon thin films (amorphous, microcrystalline and poly-crystalline) and solar cells should be researched and developed actively for widespread applications of photovoltaics.

1. は じ め に

Table 1 に、各種太陽電池の研究室レベルでの変換効率を含む特徴と適用分野を示す¹⁾。現用の電力用太陽電池の 8 割以上は、第 I 世代の太陽電池とも言うべき単結晶 Si および多結晶 Si を用いたバルク結晶 Si 太陽電池である。第 II 世代の太陽電池として、低コスト化が期待される薄膜太陽電池としてアモルファス Si 太陽電池があり、さらに、低コスト・高効率を指向した多結晶 Si 薄膜太陽電池および多結晶 II-VI 族化合物薄膜太陽電池の次世代薄膜太陽電池がある。勿論、宇宙用には、高効率で放射線耐性に優れた GaAs, InP や多接合 (タンデム) 構造太陽電池が用いられている。この他、集光型太陽電池や湿式太陽電池などの技術開発も行われている。

1998 年のバルク結晶 Si 太陽電池の全世界生産量は約

130 MW で、1 W 当たりの Si 使用量を 20 g/W とすると、原料 Si として年間 2500 t 程度も消費されていることになる。この量は、多結晶 Si の年間生産量の 10% 以上に相当し、将来、太陽電池が原料 Si の市場をリードすることが予想されるばかりか、原料 Si の安定供給の懸念さえある。また、太陽電池を用いた太陽光発電の広範な普及のためには、太陽電池の低コスト化が必須である。このように、省資源、省エネルギー、低コスト化等の観点から、バルク結晶 Si 太陽電池に代わる薄膜 Si 太陽電池の実現が望まれている。

しかし、アモルファス Si に代表される Si 薄膜太陽電池は、現状では、変換効率、信頼性や低コスト化の面で課題がある。したがって、Fig. 1 に示すように、当面、薄型多結晶 Si 太陽電池がリードし、次いで 2005 年頃から、アモルファス Si 等の Si 薄膜太陽電池が本格的に出て、将来的には 2010 年頃には、微結晶や多結晶 Si 薄膜太陽電池等の次世代 Si 薄膜太陽電池が出て来ることが

E-mail: masafumi@toyota-ti.ac.jp

Table 1 Present status, characteristics and application area of various solar cells.

Generation	Solar Cell Materials	Conversion Efficiency (%)	Radiation-Resistance	Reliability	Cost	Application Area
I	Single-Crystal Si	24.7	△	◎	○	Terrestrial Space
	Poly-Crystal Si	19.8	△	◎	○	Terrestrial
II (Thin Film) NEXT (Advanced Thin Film)	Amorphous Si	14.5	△	△	◎	Consumer Terrestrial
	Poly-Si	16.0	△	○	◎	(Terrestrial)
	II-VI Comp. Thin-Film	18.8	◎	○	○	(Terrestrial)
	Concentrator Tandem	32.6	◎	○	○	(Terrestrial) (Space)
	GaAs	25.7	○	◎	△	Space
	InP	22.0	◎	◎	△	Space
Space	Tandem	33.3	○	◎	△	Space
	TiO ₂	11.0	?	△	◎	(Terrestrial)

Fig. 1 Cost trend of the solar cell modules developed under new sunshine program of MITI and NEDO and future targets.

期待されている。現状の太陽電池モジュール価格は約 500 円/W であるが、100 MW 年産時における太陽電池モジュールのコスト目標として、薄膜太陽電池の場合 140 円/W 以下、次世代薄膜太陽電池の場合 100 円/W 以下となっている。

2. 薄型多結晶 Si 太陽電池等バルク結晶 Si 太陽電池の現状と技術課題

セルの低コスト化には、材料コストのうち大きな比重を占める基板材料のコスト低減が必要である。原料 Si

製造の低コスト化、キャスト Si の大口径化、製造の連続化、薄型スライス技術などが重要である。バルク結晶 Si 太陽電池については、基板の薄型化がはかれよう。現在 350 μm 厚の基板が一般に用いられているが、150 μm まで薄型化し、かつ光電変換効率 20% を目指す研究開発の動きがある。

Fig. 2 には、高効率 Si 太陽電池の構造例を示す。高効率化のためには、①表面反射損失の低減、②バルク再結合損失の低減、③表面・裏面でのキャリア再結合損失の低減、④直列・並列抵抗損失の低減、⑤光閉じ込め効率の向上、などが要求される。当面の薄型多結晶 Si 太陽電池の開発においては、バルクや表面におけるキャリア再結合の改善のために結晶粒界や表面のパッシベーション、不純物や欠陥のゲッタリングが重要であり、テクスチャー反射防止構造、光閉じ込めや高電圧接合形成、基板の反りの軽減に向けた構造やプロセス改良など、課題は多い。

Fig. 3 は、Si 太陽電池の光電変換効率のセル厚さ依存性に関する計算結果を示す²⁾。理想的には、80 μm 厚で効率 28.8%、1 μm 厚でも 24% が期待できるが、表面やバルクでの再結合の低減が効率を左右する。

ゲッタリングによる多結晶 Si における再結合の抑制効果の例³⁾を Fig. 4 に示す。多結晶 Si 太陽電池の裏面に Al を堆積後、熱処理により、裏面電界層が形成され、ゲッタリング効果と裏面電界効果により、裏面再結合速度が Al 膜厚の増加と共に低減している。高効率化のためには、表面やバルクの物性、パッシベーションやゲッタリングの物理に関する理解も必要である。

Fig. 2 A structure of a high-efficiency single-crystal Si solar cell.

Fig. 3 Calculated limiting efficiency of Si solar cells as a function of cell thickness.

表面パッシベーションについても、従来の酸化温度よりも高温度（1050℃）の熱酸化やSiN膜で、10 cm/s以下の低表面再結合速度が報告されている⁴⁾。

最近の話題の1つに、単結晶Si太陽電池の光劣化がある。相対的に5%以内のわずかな劣化ではあるが、Fig. 5, Fig. 6に示すように、Si結晶中のBやO濃度の増加と共に、光誘起欠陥濃度が増加し、光劣化が大きくなる⁴⁾。光劣化がBやO濃度に依存していること、光劣化の回復が放射線照射欠陥（BとOの格子間原子B-O_iからなる複合欠陥）のそれに類似していることから、B-O_iが光劣化に関与しているのではないかと推論されている。しかし、我々のSiの放射線照射欠陥に関する研究⁵⁾によれば、B-O_iは、再結合中心として働くという証拠

はない。勿論、単結晶Si太陽電池の光劣化の抑制には、Bに代わるGaなどの不純物ドーパ、O濃度の低減という策はあるが、単結晶Siにおいてすら、まだまだ解らないことが多いという例である。

3. アモルファスSi太陽電池の現状と課題

アモルファスSiは、プラズマ気相堆積（P-CVD）法で形成でき、以下の特徴を有し、低コストの薄膜太陽電池材料として期待されている。①ガラス、ステンレス等の金属やポリイミドフィルムのような耐熱性プラスチックなど、色々な安価な基板上に形成でき、②製造エネルギーが少なく（300℃以下）、③製造工程が簡単、④使用材料が少ない（1 μm以下の薄膜）、⑤大面積化が容易、

Fig. 4 Al-BSF (back-surface field) effectiveness as a function of substrate resistivity and deposited aluminum layer thickness.

Fig. 5 Normalized defect concentration N_t^* ($=1/\tau_d - 1/\tau_0$) vs. boron concentration for Czochralski-grown Si with an interstitial oxygen concentration between 5.6 and $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

などの可能性がある。

1975年にアモルファスSiの価電子制御の成功して以来、薄膜太陽電池としてのアモルファス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ている。電力用太陽電池としても一部実用されているが、広範な導入には至っていない。その理由と

Fig. 6 Normalized defect concentration N_t^* vs. oxygen concentration for boron-doped Czochralski-grown Si with base resistivity between 0.9 and 1.3 Ω cm.

Table 2 Major methods for preventing photo-degradation of amorphous Si solar cells.

		Method for Preventing Photodegradation
Cell Structure		Thin i-layer
		Bandgap Profiling
		Window Layer
		Optical Confinement
Improvement of Film Quality	Deposition Method	Tandem (Stacked) Cell
		Reduction in Si-H ₂
		Replacing by Deuterium
		High Purity Film
	Post-Treatment Method	Chemical Annealing
		Hydrogen Plasma Treatment
		Pulsed Light Treatment

して、アモルファス Si 太陽電池モジュールの変換効率が 6~8% と、単結晶 Si 太陽電池モジュールの 15~17%、多結晶 Si 太陽電池モジュールの 13~15% に比べて低いこと、変換効率が低いことや透明導電性基板がまだ高いことで W 当たりのコストが高いこと、強い光を照射するとアモルファス Si 中の結合欠陥密度が増加して、初期に出力が低下する光劣化現象があること、などがあげられる。

アモルファス 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 10% (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、高速成膜やパターン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。Table 2 は、

アモルファス Si 太陽電池の主な光劣化抑制方法を示す。安定化効率は、太陽電池の構成や作製条件に依存するが、タンデム構造の採用、形成プロセスの改良によるアモルファス Si 層の高品質化、ワイドギャップ材料による窓層の特性改良、電極層の凹凸を利用した光閉じ込め構造、などが検討されている。

アモルファス Si 太陽電池は、薄い金属やプラスチックフィルムの基板上に形成でき、フレキシブルな太陽電池が実現しており、また膜厚が薄いということでシースルーな太陽電池も開発されている。低コスト化、変換効率の改善や光劣化の抑制がはかられ、アモルファス Si 太陽電池のフレキシブルやシースルーなどのユニークな特徴を生かして、結晶 Si 太陽電池との応用分野の住み

分けがなされることが期待される。

4. 多(微)結晶 Si 薄膜太陽電池の可能性

次世代 Si 薄膜太陽電池として今後期待されるものは、①勿論薄膜であること(膜厚 $5\mu\text{m}$ 以下)、②安価な基板上に、③低温度で、④高速に成膜でき、⑤光劣化等もなく信頼性が高く、⑥変換効率が高いこと(効率 15% 以上)である。

4.1 多(微)結晶 Si 薄膜太陽電池の可能性

1980 年の Ghosh らの Si 薄膜太陽電池特性に関する理論計算⁶⁾に基づくと、変換効率 15% 以上を達成するには、結晶粒径としてサブ mm オーダーが必要となり、高効率 Si 薄膜太陽電池の実現は難しいと言わざるを得なかった。事実、第一次オイルショック以降の 70 年代後半から 80 年代前半にかけ、多結晶 Si 薄膜太陽電池に関する多くの研究開発がなされたが、頓挫した経緯を持つ。筆者らは、最近の多結晶 Si の粒界パッシベーション技術が進展しており、Fig. 7 に示すように、少数キャリア拡散長として、20 年前に比べて、約 1 桁の改善がはかられていることに着目して、Si 薄膜太陽電池特性に関する数値解析⁷⁾を行った。

Fig. 7 のバルク Si 多結晶における少数キャリア拡散長 L の結晶粒径 d [cm] 依存性、および L の転位密度 N_d [cm^{-2}] 依存性を(1)式、(2)式で表すことができる。

$$1/L^2 = BN/D + 2S/Dd = 1.1 \times 10^3 + 4 \times 10^2/d \quad [\text{cm}^{-2}] \quad (1)$$

$$1/L^2 = BN/D + 1/L_d^2 = 1.1 \times 10^3 + 0.35 N_d \quad [\text{cm}^{-2}] \quad (2)$$

ここで、 B は放射再結合確率、 N は浅い不純物濃度、 D は少数キャリア拡散係数、 S は結晶粒界の界面再結合速

度である。

Fig. 8 は、多結晶 Si 薄膜太陽電池特性に関する数値計算結果である。変換効率 15~17% を実現するには、内部反射率 95% 以上の素子構造の実現と共に、膜厚が 2~3 μm において結晶粒径として 1 μm 以上、転位密度として 10^7cm^{-2} 以下であれば良いことが明らかになった。このことは、高効率多結晶 Si 薄膜太陽電池の実現の可能性を示唆している。

4.2 多(微)結晶 Si 薄膜太陽電池の研究開発の現状と課題

Fig. 9 は、これまで報告されている多結晶薄膜 Si 太陽電池の変換効率と Si 層の結晶粒径との関係⁸⁾を示す。明らかに、2つの研究開発の流れがある。1つは、単結晶側からのアプローチで、高効率化狙いであり、高温に耐えられる基板を用い、1000°C を超える高温プロセスを用いて結晶粒径の大きい(粒径 100 μm 以上)多結晶 Si 薄膜を形成することで、変換効率は 10% を超えている。高温プロセスによる Si 薄膜の形成技術としては、①基板上に CVD 法で Si 膜を形成した後、帯域溶融再結晶化法で結晶粒径の大きい多結晶 Si 膜を形成する方法、②単結晶 Si 基板上に多孔質 Si を形成し、この上にエピタキシャル成長法で単結晶に近い Si 薄膜太陽電池を作製した後、別の安価基板に転写し、Si 基板の多数回使用を狙ったもの、③液相エピタキシャル成長法、などが検討されている。

もう 1 つは、アモルファス側からのアプローチで、低コスト化狙いであり、ガラスなどの安価な基板を用い、550°C 以下の成膜が可能な P-CVD 法を用いて、結晶粒径 1 μm 以下の微結晶 Si 薄膜を形成している。pin 構造の太陽電池で変換効率 10% を超えるものも出てきてい

Fig. 7 Minority-carrier diffusion length vs. grain size for the polycrystalline Si crystals.

Fig. 8 Calculated properties for poly-Si thin film solar cells vs. cell thickness as a function of grain size d .

Fig. 9 Conversion efficiency of crystalline Si thin film solar cells as a function of grain size. Open circles: pin-junction cells, closed circles: pn-junction cells, open squares: tandem or triple cells combining crystalline and amorphous Si-films.

る。結晶粒徑をさらに粗大化するために、レーザーアニール法や金属援用成長法なども提案されている。

高温プロセスによる多結晶 Si 薄膜太陽電池は、基板の低コスト化、基板の再利用や安価基板への転写技術が課題である。一方、低温プロセスによる微結晶 Si 薄膜太陽電池は、低コスト化の特徴はあるが、変換効率の向上が課題であり、結晶粒徑の拡大に向けたレーザーアニール法や金属援用成長法なども適用されて行こう。結晶性の良い Si 薄膜の高速成膜も重要であり、原料ガスを

効率良く分解できれば大量の膜成長前駆体と原子状水素を生成することができる。このため、従来の高周波 P-CVD の他、超高周波 P-CVD、電子サクロトン共鳴 P-CVD、誘導結合 P-CVD、ヘリコン波 P-CVD、電子線励起 P-CVD 法や触媒 - CVD 法などが検討されている。また、微結晶膜の成長に原子状水素が関与しているが、その機構は良くわかっていない。微結晶 Si 薄膜の成長機構や物性を明らかにすることも、次世代 Si 薄膜太陽電池の実用化に必要なことである。

5. お わ り に

当面, 薄型多結晶 Si 太陽電池がリードし, 次いでアモルファス Si 等の Si 薄膜太陽電池, 将来的には微結晶や多結晶 Si 薄膜太陽電池等の次世代 Si 薄膜太陽電池が出て来ることが期待される。特に, 次世代 Si 薄膜太陽電池については, 高温プロセスと低温プロセス研究が切磋琢磨して, 実用変換効率 15% 以上と低コスト化を実現することが期待される。

文 献

- 1) 山口真史: 電気製綱 **69**, 249 (1998).
- 2) M.A. Green, J. Zhao, A. Wang and S.R. Wenham.: Tech. Digest of the 11th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Sapporo (1999) p. 21.
- 3) A. Rohatgi and S. Narasimha: Solar Energy Materials and Solar Cells **48**, 187 (1997).
- 4) S.W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch and W. Wettling: Tech. Digest of the 11th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Sapporo (1999) p. 549.
- 5) M. Yamaguchi, A. Khan, S.J. Taylor, K. Ando, T. Yamaguchi, S. Matsuda and T. Aburaya: J. Appl. Phys. **86**, 217 (1999).
- 6) A.K. Ghosh, C. Fishman and T. Feng: J. Appl. Phys. **51**, 446 (1980).
- 7) M. Imaizumi, T. Ito, M. Yamaguchi and K. Kaneko: J. Appl. Phys. **81**, 7635 (1997).
- 8) J.H. Werner and R.B. Bergmann: Tech. Digest of the 11th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Sapporo (1999) p. 923.