

薄膜シリコン系太陽電池

外山 利彦・岡本 博明

Thin Film Silicon Solar Cells

Toshihiko TOYAMA and Hiroaki OKAMOTO

Since mid 90's, low-temperature-grown ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) thin-film solar cells have gathered much attention as highly efficient and highly stable solar cells. Outline of fabrication techniques centered upon very high frequency (60–100 MHz) plasma chemical vapor deposition as well as fundamental properties of $\mu\text{c-Si}$ related to anisotropic crystal growth is described. Also reviewed here is recent advance in pin junction solar cell, amorphous Si/ $\mu\text{c-Si}$ tandem solar cell and large-area module techniques. Besides, light-trapping, high-rate deposition, and up-size techniques are addressed as current research issues.

Key words: solar cell, thin film, silicon, microcrystal, amorphous

資源豊富で安全性の高い Si 材料を、安価な基板上に必要な量（膜厚）だけプラズマ化学気相堆積（CVD）等のエネルギー消費量の少ない低温非熱平衡プロセスで作製する薄膜シリコン（Si）太陽電池は、太陽電池の本命と目されてきた¹⁻³⁾。1976年の Carlson と Wronski による報告以来⁴⁾、アモルファスシリコン（a-Si）系材料による pin 構造太陽電池（シングルセル）およびシングルセルを 2～3 層積層したタンデム（スタック）型太陽電池モジュールを中心に研究開発が行われてきた。1997年にタンデム型太陽電池における光劣化後の安定化効率 13.0% が報告されたころには⁵⁾、材料特有の光劣化現象の問題を残しつつも、基本技術は、その大部分が完成し、生産レベルにまで到達した。一方、そのころ、新たな契機が訪れた。1994年にスイスの Neuchâtel 大学による、pin 構造薄膜微結晶 Si ($\mu\text{c-Si}$) 太陽電池ならびに a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池の報告である^{6,7)}。その後、変換効率が増進するとともに、高効率と高光安定性が両立可能な薄膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池へと研究の中心は大きく移行した。2002年までにはシングルセルの変換効率は、Neuchâtel 大学と同時期に研究を始めた鐘淵化学

工業による 10.1% を筆頭に、国内外数か所の研究機関が 9% を超える変換効率を 0.5 nm/s 未満の i 層の製膜速度で達成している⁷⁻¹⁰⁾。また、タンデム型太陽電池に関しても変換効率 14.8% が報告され、大面積モジュールの生産・販売の開始にまで至っており¹¹⁾、開発第 1 期はすでに終了した感がある。現在は、基礎研究分野では、90年代後半から本格化した物性評価^{7,10,12-14)}、さらなる高効率化を目指した光閉じ込め技術の開発^{9,14,15)}、低コスト化と密着した 2 nm/s 以上の高速製膜技術の開発が進められている^{15,16)}。他方、各企業を中心に、本格的な大量生産へ向けたタンデム型大型モジュールの作製技術の開発が着実に進められている^{11,15-17)}。

本稿では、a-Si 系太陽電池については他の解説文に譲り¹⁻³⁾、小面積シングルセルを中心に“第 1 世代”薄膜 $\mu\text{c-Si}$ の作製技術、基礎物性および太陽電池についての概要を述べる。また現在、研究開発が進行中である技術についても紹介を行う。

1. 太陽電池級微結晶 Si 薄膜

1.1 製膜方法

光活性層 (i 層) 用 $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の作製には、a-Si 同様の平行平板型容量結合型プラズマ CVD 装置が広く用いられており、基板温度 $140\sim 220^\circ\text{C}$ で製膜が行われている⁷⁻¹⁰⁾。触媒 CVD 法など、その他の非熱平衡系 CVD 法でも作製が試みられている¹⁸⁾。 200°C 程度での $\mu\text{c-Si}$ 製膜自体は、70 年代にすでに始まっており¹⁹⁾、 SiH_4 等の原料ガスの水素希釈、高エネルギーイオンによる衝撃の抑制、高結晶化率種層が結晶化促進に有効であることが早くから指摘され、成長機構モデルが構築されてきた²⁰⁾。90 年代半ばに始まった $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の製膜も、それらを踏まえたうえで、新たに a) $60\sim 100\text{ MHz}$ の VHF 帯域励起と、b) 不純物酸素低減技術を取り入れている⁷⁾。

a-Si 製膜での標準である 13.56 MHz 励起による作製例もあるが²¹⁾、VHF 帯域の使用により、放電プラズマにおける電子温度が低下し、高エネルギーイオンによる衝撃の抑制が容易となる。また、製膜された $\mu\text{c-Si}$ 膜の構造も、単に結晶化率が向上するだけではなく、 (110) 配向性が高まる傾向にある。加えて、ガス分解が促進され、製膜速度の向上にも寄与するため、a-Si に比べ厚い膜厚を要する $\mu\text{c-Si}$ の製膜には、さらに有利となる。2~3 Torr 以上で原料ガス分解に十分な投入電力の条件、いわゆる高圧枯渇領域での製膜も高エネルギーイオンによる衝撃の抑制や製膜速度向上に効果が高い²¹⁾。一方、過剰な水素希釈や投入電力は高エネルギーイオンの増加を伴うため、結晶化率は増加するが、電気特性が低下する傾向にあり、 $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 混合ガス系では SiH_4 濃度 4~5% 程度の水素希釈がよく使われる。

一方、ガス精製器の使用や製膜室の出ガスの改善により、シリコン膜中の酸素濃度が 10^{20} cm^{-3} から 10^{18} cm^{-3} 台へ低減され、その結果、赤外域の分光感度が大幅に改善し変換効率が向上した⁷⁾。しかし、製膜後の酸化の影響の示唆等⁷⁾、酸素の混入に関する問題は未解明な点が多く残され、太陽電池性能と密接しているだけにさらなる究明を要する。

1.2 構造特性

図 1 に、典型的な太陽電池 i 層用の $\mu\text{c-Si}$ 薄膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。結晶成長初期 $100\sim 200\text{ nm}$ 程度の領域には、アモルファス相 (a 相) が存在し、その中を結晶相が下地 n 層直上から円錐状に広がりながら成長している。結晶成長初期領域以外では、a 相は明確には観測されず、柱状 (樹枝状) の結晶相の合間に転位による明瞭な粒界が点在する⁷⁾。下地層や製膜条件により構造は多様に変化し、特に結晶成長初期領域は、結晶相を含まない例も

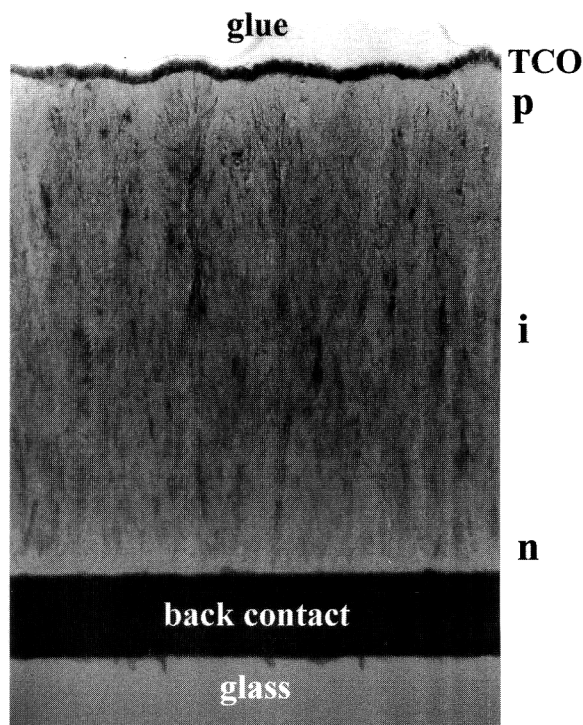


図 1 薄膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の断面透過電子顕微鏡像。

あるが⁷⁾、太陽電池として十分な光電流を得るためには、図 1 のように下地 n (または p) 層直上から成長が開始していること、成長方向にはボイドや a 相がなく、結晶粒が連続していることが肝要である。また、結晶粒界は、高性能な太陽電池における i 層 $\mu\text{c-Si}$ ほど不明確になる。

このような i 層 $\mu\text{c-Si}$ の構造を巨視的に評価する方法として、X 線回折とラマン散乱が広く用いられている²²⁾。X 線回折では (110) 優先配向を示し、 $(110)/(111)$ 回折積分強度比は約 3、 (110) 配向結晶粒の平均粒径は $10\sim 30\text{ nm}$ と見積もられている。結晶粒が異方性のある柱状構造をとる、粒径分布が大きい等の理由のため平均粒径の解釈は困難であり、回折強度比のほうがよい指数となるようである。また、ラマン散乱スペクトルから算出した結晶化率 X_c は 50% 程度となるが、この値は断面観測と一致しない場合がある。例えば、図 1 の試料における X_c は約 50% であるが、断面像からは膜上部に明確な a 相は観測できない。しかしながら、 X_c は、膜構造を評価するうえで半定量的の有用な指数であることは間違いない。

また、膜中欠陥密度は 10^{16} cm^{-3} 前半程度またはそれ以下であり、 (110) 結晶の粒界、すなわち $\langle 111 \rangle$ 方向に主軸をもつものと、全体として異方性を示さないランダムアモルファス様のものから構成されている²³⁾。ただし、 (110) 結晶粒界の欠陥は、電気的活性度が低いとの指摘がある²⁴⁾。赤外吸収等で算出した膜中水素濃度は約 5% で

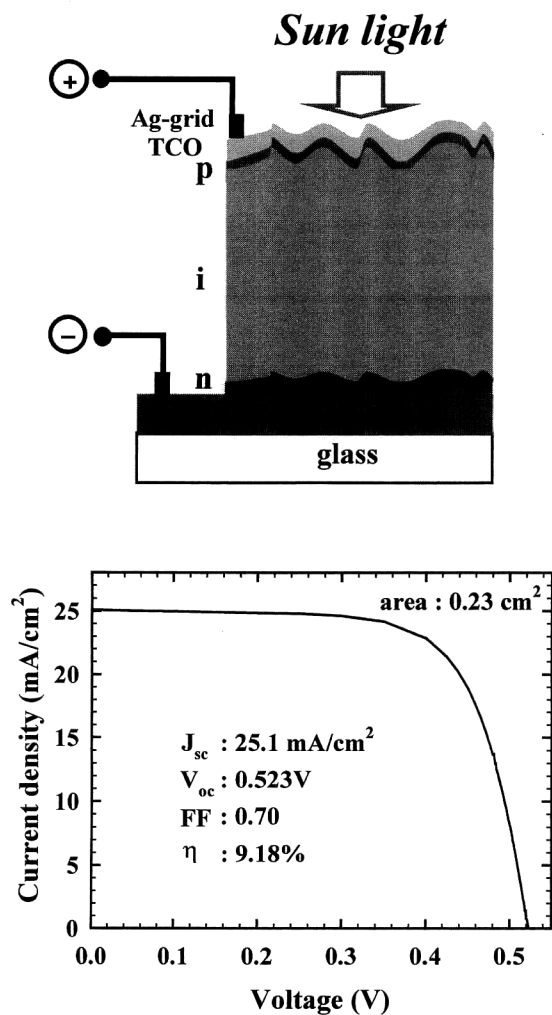


図2 太陽電池の構造と光照射時電流-電圧特性の例。

あり、a-Si に比して小さい⁷⁾。

1.3 光学特性

以下に示す光学・電気特性は、太陽電池級の(110)優先配向 $\mu\text{c-Si}$ 薄膜に限定するが、異なる膜厚の試料やガラス基板上に直接作製した試料では、同一条件で作製しても構造特性が変わるため、複数の評価結果を比較するときにはかなり注意が必要である。光吸収スペクトルは、光閉じ込め効果を考慮すると、1.8 eV 以上の高エネルギー領域においてわずかに差が生じること以外は、1.1 eV のバンド端近傍に至るまで、単結晶 Si における光吸収スペクトルとほぼ一致する^{7,12,13)}。また、結晶相のみに起因した 1.1~1.8 eV 領域での光吸収スペクトルは、膜構造にかかわらずほぼ一致するが、1.1 eV 以下のサブギャップ領域では、膜の配向性と 0.8 eV での光吸収係数との相関が示された^{7,12,13)}。

1.4 電気特性

太陽電池級の非熱平衡系 $\mu\text{c-Si}$ 薄膜のキャリアー輸送に

は、バルクを含めた熱平衡系 $\mu\text{c-Si}$ で広く用いられているモデルは、粒径、欠陥密度の違いから適応不十分である¹²⁾。加えて、例外はあるが、基本的に柱状結晶構造を示すため、キャリアー輸送も成長(縦)方向と面内(横)方向で異方性を示す¹³⁾。

一方、太陽電池と同じ成長(縦)方向のキャリアー輸送特性は、電極/i層 $\mu\text{c-Si}$ 間のオーミック接触が困難であることから、交流導電率測定が有効である^{10,13)}。室温での縦方向の交流導電率は、 $10^{-6}\sim 10^{-9}\text{ S cm}^{-1}$ 程度で熱活性型の温度特性を示す。活性化エネルギーからフェルミ準位が推定され、バンドギャップほぼ中央に位置する真性半導体であることが確認された¹⁰⁾。一方、結晶構造や不純物酸素混入等により、 $\mu\text{c-Si}$ 膜は容易に n 型化し、n 型化した i 層には不均一電界が発生するため、太陽電池性能、特に開放電圧 (V_{oc}) の低下に直結する^{10,14)}。

2. 太陽電池

2.1 小面積シングルセル

薄膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池は、その多くを a-Si 太陽電池の基盤技術上に立脚しており、基板材料(ガラス、ステンレスほか)、透明電極(TCO)材料($\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$)、p, n 層の製膜方法・条件等は、a-Si 太陽電池と基本的な部分では共通である¹⁾。太陽電池構造も pin 構造(図2)をとり、製膜の順番により、基板/pin(スーパーストレート型)、基板/nip(サブストレート型)の2種類の構造があるが、光入射はいずれも p 層からである。小面積セルでは、性能を左右する p/i 界面近傍に結晶性の劣る成長初期領域が位置する基板/pin 構造のほうが、基板/nip 構造より 1% 程度変換効率が劣る傾向にある。大面積モジュールにおいては、集積化容易な基板/pin 構造に利があるため、用途・コスト面を含めた判断を要する。i 層の膜厚は 1.5~3 μm 程度であり、後述する光閉じ込め技術が不可欠となる。また、薄膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の分光感度の光バイアス(無変調光照射強度)依存性や温度特性等のデバイス特性は、バルク結晶 Si 太陽電池の特性と同等である⁹⁾。

ところで、結晶半導体を用いた太陽電池で素子構造に pn 接合ではなく pin 接合を使用しているのは、おそらく低温非熱平衡系 $\mu\text{c-Si}$ 薄膜だけであろう。その結果、理想的には i 層全域に均一な電界が生じ、光生成キャリアー輸送に拡散だけでなくドリフト輸送も寄与する利点を得ることになり、小粒径にもかかわらず、大きな開放電圧を得る一因となっている。どちらの輸送機構が支配的であるかは、膜の結晶性、キャリアーの場所(粒内か粒界か)、膜厚、動作時の電圧等により変化する¹²⁾。したがって、太陽電池性

能も膜の結晶性、膜厚により大きく変化する。一例として図3に、i層の結晶性が異なる太陽電池における短絡光電流 (J_{sc})と V_{oc} を示す²²⁾。ここに使用したi層は、ラマン結晶化率の増加にともない、(110)優先配向性および(110)結晶粒径も増加する傾向にある。一般的には、結晶粒径の増加にともない V_{oc} は増加するはずであるが²⁴⁾、逆の傾向を示す結果となった。これは高結晶化率 μc -Si膜におけるn型化によるi層内の不均一電界が主要因と解釈され¹⁰⁾、i層内のキャリア輸送は、おそらく結晶粒界におけるキャリアの再結合速度に律速されていることが示唆される。平均粒径100 nm以下の非熱平衡系 μc -Si太陽電池の開放電圧が、平均粒径1 mm程度の熱平衡系多結晶Si太陽電池に匹敵する大きな値を示すことは²⁴⁾、低温製膜により、製膜時におけるBおよびPの拡散が抑制されるためpin接合が形成可能であること⁸⁾、および混入した酸素等不純物の不活性化により⁹⁾結晶粒界におけるキャリアの再結合速度が低減すること、が大きな要因であると理解できる。

2.2 タンデム型太陽電池

上記したように、シングルセルの変換効率は現状9~10%程度であるが、実用太陽電池として十分なさらなる高効率を得るため、光入射側にa-Si太陽電池(トップセル)、その後方に μc -Si太陽電池(ミドル/ボトムセル)を配して、電氣的に自己直列接続したa-Si/ μc -Siまたはa-Si/ μc -Si/ μc -Siタンデム構造を採用し、太陽光スペクトルのより広範囲を活用することによって、高変換効率化がはかられている^{7,8)}。このようなタンデム化によって、トップセルであるa-Si太陽電池を薄層化することができるため、デバイス全体としての光劣化率を軽減することが可能となる。電流マッチングを行うためトップセルへの光閉じ込め等を改良した結果、タンデム型太陽電池における初期効率13~14%が、複数の機関から相次いで報告された^{8,15-17)}。大面積モジュール化も急速に進められており、面積4141 cm²のモジュールで安定化効率12.3%が報告されている¹¹⁾。

3. 最近の話題

3.1 光閉じ込め技術

i層膜厚の低減は、光生成キャリアの再結合損失を抑制し、開放電圧を向上させることが期待される。一方、間接遷移であるSiにおいては、薄膜では特に赤外域において十分な光吸収が果たせないため、光の散乱および多重反射による光閉じ込め効果が必須の技術となる。薄膜 μc -Si太陽電池では、(110)優先配向膜の自然形成テクスチャー

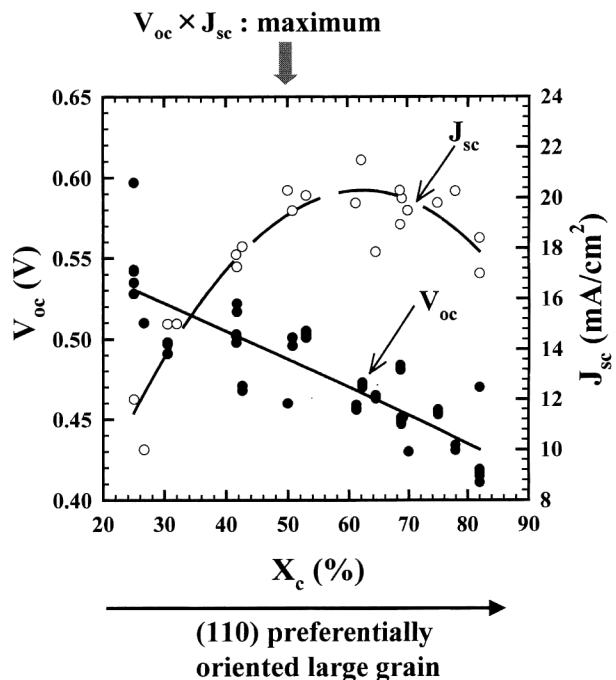


図3 i層の結晶化率が異なる太陽電池における J_{sc} と V_{oc} 。

を利用した方法がまず示された⁸⁾。一方、a-Siで標準的なSnO₂膜のテクスチャーを利用する方法は(図4)、極端なテクスチャー上では μc -Si膜の結晶性を損なうことが指摘され、比較的なだらかなテクスチャー構造がより有効であることが報告された^{9,14)}。一方、極端なテクスチャー上においても、ドリフト輸送を大きく利用できる条件ならば大きな光電流を得る可能性があり¹⁴⁾、タンデム構造等に適用できる¹⁵⁾。また、a-Si/ μc -Siタンデム構造では、a-Si/ μc -Si間に低屈折率中間層を挿入し、屈折率差を利用してa-Si側に光閉じ込めをはかる技術が提案されている¹¹⁾。

3.2 超高速製膜

単に製膜するだけならば、最近、製膜速度6 nm/sの報告がなされたが²¹⁾、太陽電池性能をともなった結果はまだ少ない。最近、放電電極配置に工夫を加え、3~7 Torrのさらなる高圧枯渇領域でのグロー放電を可能とし、製膜速度2~3 nm/sと変換効率約8%を同時に達成したとの報告がなされた¹⁶⁾。また、面積801.6 cm²のタンデムモジュールでも、製膜速度2 nm/sで初期効率13.1%が報告された¹⁵⁾。今後、1 m角基板を取り扱う生産装置への展開に関する技術的な興味とともに、このような超高速結晶成長への従来の結晶成長機構の適応の可否に関する物理的興味もたれる。

3.3 実用化へ向けて

60~100 MHzのVHF帯域の使用は、低電子温度・低イオンエネルギー化に有利である反面、1 m角の生産装置へ

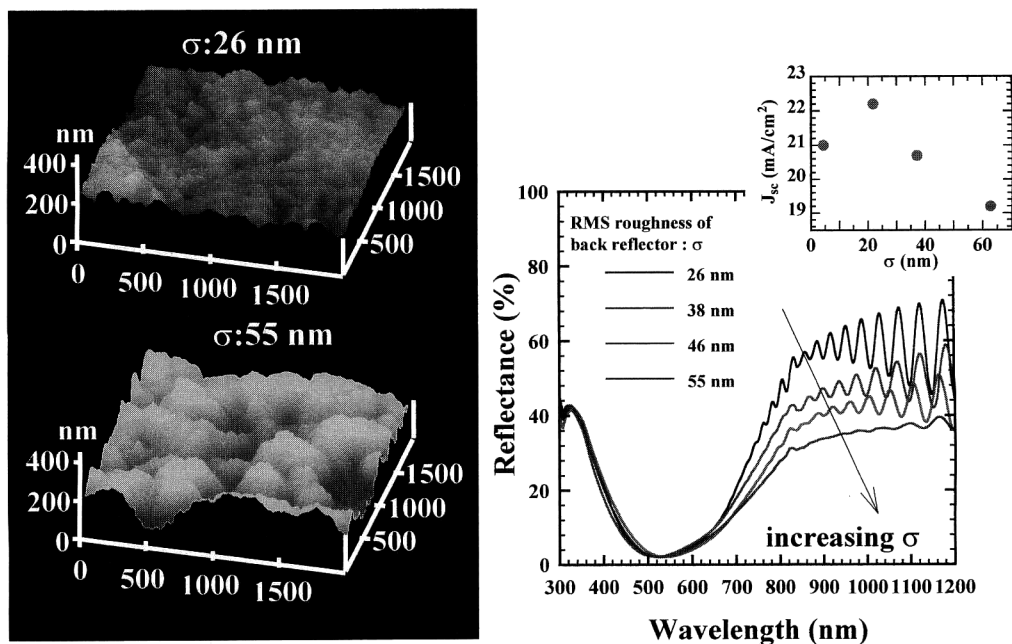


図4 テクスチャー構造を有する基板の原子間力顕微鏡表面像および太陽電池表面における光学反射スペクトル。テクスチャー構造により赤外領域の散乱・反射が抑えられるため、十分な光閉じ込め効果が期待される。しかし、挿入図に示すように極端なテクスチャー上では、反対に J_{sc} は低下する。(カラー口絵参照)

応用するには、半波長が1.5~2.5 μm となり短すぎる。そこで、ラダー型電極による VHF 電力の分割供給が提案された¹⁷⁾。また、屋内・屋外実証テストの結果、タンデム型モジュールではその安定化後（屋外で2~3 か月暴露後）、年間を通して a-Si トップセルで生じる光電流で律速されるように $\mu\text{c-Si}$ ボトムセルを設計すると年間発電量が最大になることが報告されている¹¹⁾。

低温製膜薄膜 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池は、1994 年の実質的な立ち上げから、わずか 10 年足らずで大型モジュールの生産・販売が開始された。これは、その前の約 20 年に及ぶ a-Si 太陽電池の基盤技術に、人的リソースを含めて立脚しているところが大きい。現在は、過去の遺産を残しつつ、3 章で取り上げた a-Si とは異なる課題の克服のため、製膜を中心に独自技術への変異を遂げようとしている段階に入っている。

文 献

- 1) 岡本博明：“アモルファス系太陽電池”，小長井誠編，太陽光発電技術研究組合監修，薄膜太陽電池の基礎と応用（オーム社，2001）pp. 64-74.
- 2) 岡本博明：“アモルファス太陽電池”，濱川圭弘，桑野幸徳共編，アモルファスシリコン太陽電池 太陽エネルギー工学—太陽電池—（培風館，1994）pp. 125-169.
- 3) 岡本博明：“光・電気物性”，田中一宣編，アモルファスシリコン（オーム社，1993）pp. 100-188.
- 4) C. E. Carlson and C. R. Wronski: “Amorphous silicon solar

cell,” *Appl. Phys. Lett.*, **28** (1976) 671-673.

- 5) J. Yang, A. Banerjee and S. Guha: “Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies,” *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2975-2977.
- 6) J. Meier, F. L. Flückiger, H. Keppner and A. Shah: “Complete microcrystalline p-i-n solar cell—Crystalline or amorphous cell behavior?” *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 860-862.
- 7) A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz and U. Graf: “Material and solar cell research in microcrystalline silicon,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **78** (2003) 469-491.
- 8) K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto and A. Nakajima: “Thin film Si solar cell fabricated at low temperature,” *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269** (2000) 1082-1087.
- 9) S. Nasuno, M. Kondo and A. Matsuda: “Microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared at low temperature using PECVD,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **74** (2002) 497-503.
- 10) T. Matsui, R. Muhida, T. Kawamura, T. Toyama, H. Okamoto, T. Yamazaki, S. Honda, H. Takakura and Y. Hamakawa: “Microstructural dependence of electron and hole transport in low-temperature-grown polycrystalline-silicon thin-film solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4751-4753.
- 11) Y. Tawada: “Mass-productions of amorphous Si and a-Si/thin film microcrystalline Si hybrid modules,” *Proc. WCPEC3* (Osaka, 2003) (to be published).
- 12) N. Wyrsh, P. Torres, M. Goerlitzer, E. Vallat, U. Kroll, A. Shah and M. Vanecek: “Hydrogenated microcrystalline silicon for photovoltaic applications,” *Polycrystalline Semiconductors V—Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, eds. J. H. Werner, H. P. Strunk and H.W. Schock, in Series *Solid State Phenomena* (Scitech Publ., Uetikon am See, Switzerland, 1999) pp. 89-100.

- 13) J. Kocka, A. Fejfar, H. Stuchlíková, J. Stuchlík, P. Fojtík, T. Mates, B. Rezek, K. Luterová, V. Svrcek and I. Pelant: "Basic features of transport in microcrystalline silicon," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **78** (2003) 493-512.
- 14) R. Muhida, T. Kawamura, T. Harano, M. Okajima, T. Matsui, T. Toyama, H. Okamoto, S. Honda, H. Takakura and Y. Hamakawa: "Carrier transport in polycrystalline silicon photovoltaic layer on highly textured substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 6753-6758.
- 15) K. Saito, M. Sano, H. Otsoshi, A. Sakai, S. Okabe and K. Ogawa: "High efficiency large area solar cells using microcrystalline silicon," *Proc. WCPEC3* (Osaka, 2003) (to be published).
- 16) T. Matsui, M. Kondo and A. Matsuda: "Microcrystalline silicon solar cells grown at 20-30 Å/s by high-pressure silane-depletion plasma," *Proc. WCPEC3* (Osaka, 2003) (to be published).
- 17) S. Goya, Y. Nakano, N. Yamashita, S. Morita and Y. Yonekura: "Development of amorphous silicon/microcrystalline silicon tandem solar cells," *Proc. WCPEC3* (Osaka, 2003) (to be published).
- 18) B. Schröder: "Status report: Solar cell related research and development using amorphous and microcrystalline silicon deposited by HW (Cat) CVD," *Thin Solid Films*, **430** (2003) 1-6.
- 19) S. Veprek and M. Marecek: "The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport," *Solid State Electron*, **11** (1968) 683-684.
- 20) A. Matsuda: "Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas," *Thin Solid Films*, **337** (1999) 1-6.
- 21) M. Kondo: "Microcrystalline materials and cells deposited by RF glow discharge," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **78** (2003) 543-566.
- 22) T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama and H. Okamoto: "Correlation between microstructure and photovoltaic performances of polycrystalline silicon thin film solar cells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 20-27.
- 23) M. Kondo, S. Yamasaki and A. Matsuda: "Microscopic structure of defects in microcrystalline silicon," *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269** (2000) 544-547.
- 24) J. H. Werner, R. Dassow, T. J. Rinke, J. R. Köhler and R. B. Bergmann: "From polycrystalline to single crystalline silicon on glass," *Thin Solid Films*, **383** (2001) 95-100.

(2003年7月30日受理)