

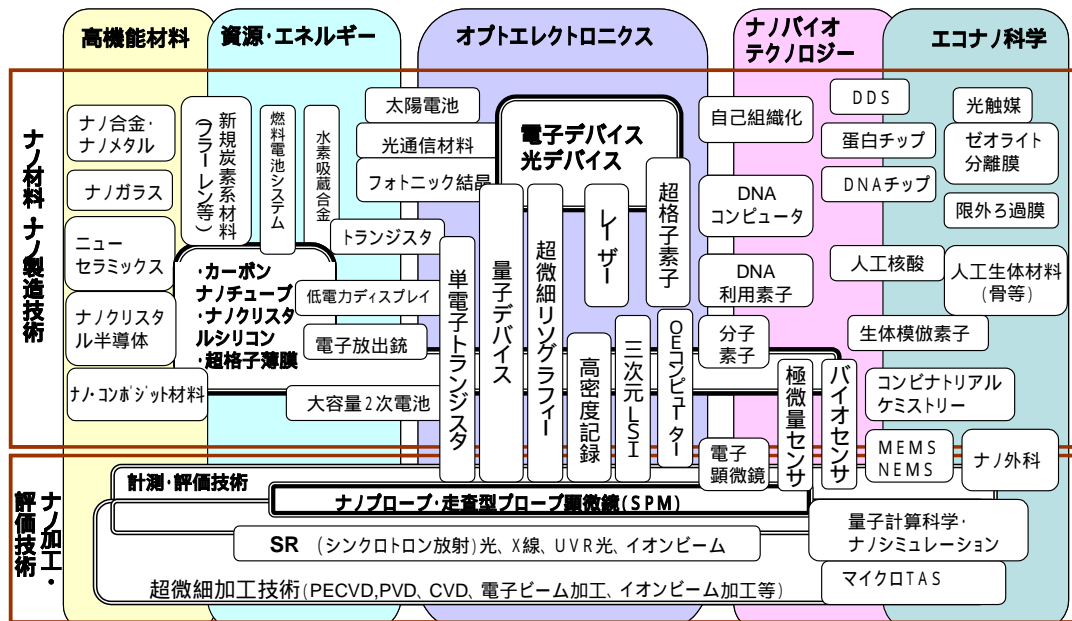
ナノクリスタルシリコン超薄膜高効率太陽電池の開発

立命館大学教授
 濱川 圭弘

1. 序論 広がるナノサイエンスとその応用

この10年、金属や半導体をはじめとする素材元素の超高純度精製技術の進歩と超高真空技術の進歩によって、STM、AFM、オージェ電子分光法など、材料の精密物性を原子レベルでみるキャラクタリゼーション手法が考案され、またこれを精密に計測表示する電子化計測装置が開発されるようになった。一方、こうした視野の広がりをものづくりの立場から眺めている研究者達はPECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 等非平衡プラズマ分解反応で代表される、ナノ結晶薄膜やアモルファス超薄膜などの新素材を開発し、それらの独特の機能を利用した新デバイスが開発され、さらに、微細加工技術を駆使して、いわゆるマイクロファブリケーション技術が確立されつつある。さらにこうした材料の製造や超微細加工の分野では波長の短いSR (軌道放射) 光やこれによる軟X線の発生など従来暗視領域とされてきた分野が明視化されるようになって、新しい展開が見られようとしている。

広がるナノサイエンスとその応用技術



出典: 川合知二監修「図解 ナノテク活用技術のすべて」(工業調査会)を参考に加筆変更 (Y.H)

図1. ナノクリスタルなどの新素材、ナノメータ加工からナノメータ評価技術を含むナノサイエンスの世界は次世代科学技術を生み出す基盤技術として多くの応用分野に新展開がみられようとしている。

こうしたナノメータ (10^{-9}m) 領域を“診る”、“観る”、“看る”ことを可能にした新技術の開発は、ナノサイエンスと呼ばれ、図1に示す各種の応用分野において大きな新展開が拓かれようとしている[1]。本講演では、これらの広い応用分野の中で、著者達が開発し、その素性を明らかにしてきたナノクリスタルシリコンを用いた超薄膜太陽電池の開発とその実用化をめざした最近の成果をご紹介します。

2. 研究の目的 ナノクリスタルシリコンとは？そしてその基礎物性の解明

エレクトロニクスの花形材料とされてきた結晶半導体に次いで誕生したアモルファス半導体は、シリコンに次ぐ第2の半導体として注目され、ここ10年その基礎物性ならびに製造技術の進歩とともに、アモルファス太陽電池や液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタ (TFT/LCD) などへの応用を通して、新産業が誕生した。ところで、本プロジェクトで取組もうとしているナノクリスタル半導体は、いわば第3の半導体とも云える新電子材料である。

ナノクリスタル半導体は、図2に一例を示すように[2]アモルファス半導体マトリックス相にナノメータスケールの半導体微結晶粒を分散させた新種のナノコンポジット材料である。nc-Si (ナノクリスタルシリコン、 $\mu\text{c-Si}$ ともよぶ) を例にとると、その電子移動度は a-Si (アモルファスシリコン) のそれと桁違いに大きく、且つ、可視光に対する光吸収係数は図3に示すように c-Si (結晶シリコン) より桁違いに大きく、むしろ a-Si に近いと云う応用物性上両材料の長所を持ち合わせている[3]。また、結晶化率の低い nc-Si の原子組織は、自然の量子ドットを形成することから、量子サイズ・閉じこめ効果を通して、従来のバルク結晶とは顕著に異なる新しい電子物性が見られる。本研究は、ナノクリスタル半導体の構造制御技術を確立するとともに、その基礎物性を解明し、それらの知見に基づいて超高効率スタック型太陽電池とか画像変換デバイスなどの新規な機能デバイスの開発の基盤技術を構築することを目的としている。さらに、本研究は、こうした応用物性上の興味に加えて物性パラメータの制御が可能のため、基礎物性の分野で21世紀への重要課題とされている“複雑系の物理学”解明に打ってつけの研究試料を提供するとともに、これを用いた新機能デバイスは、エネルギーならびに環境問題、さらに多層化薄膜画像変換デバイスは情報工学などへの斬新的貢献をめざしたものである。

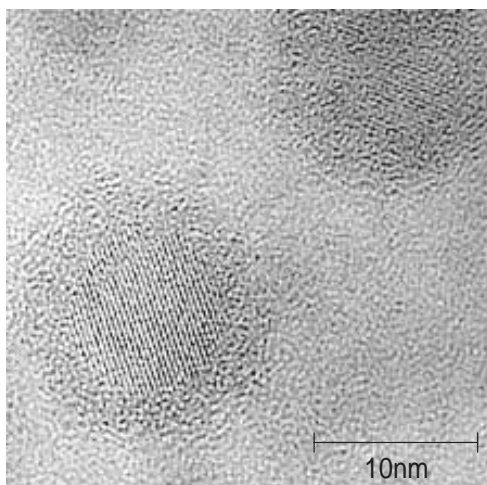


図2. ナノクリスタルの正体見たり
(アモルファス薄膜中に分散している nc-Si)
 SiH_4 ガスの減圧 CVD によって、温度 600 で
熱酸化 SiO_2 膜上に Si 量子ドットを自己組織化
形成した。[2~3]

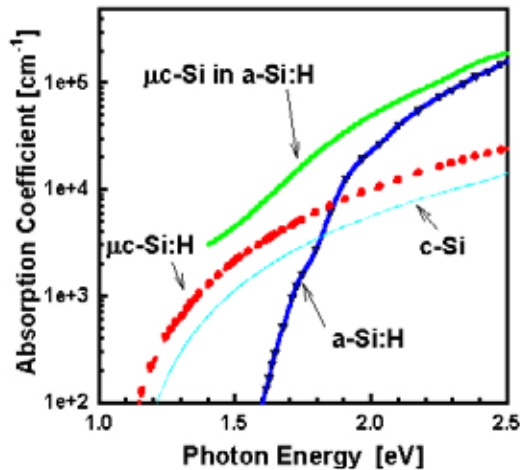


図3. *c-Si*, *a-Si* および *nc-Si* の光吸収スペクトルとの比較 (このデータを明らかにした1990年当時は現在の *nc-Si* を $\mu c-Si$ と表示されていた図中の $\mu c-Si$ のプロットはわざわざ結晶化率を1.0とした場合で *c-Si* に類似することを示したものである) [3]

3. 研究実施計画の概要

本プロジェクトは、第3の半導体と云われるナノクリスタル半導体の物性制御を含めた製造技術を確立し、その基礎物性を解明するとともにこれまで未知とされてきたその理論的背景への手がかりと新知見を探るとともに、この新素材の物性を利用した機能デバイスの最適化設計を行い、実用化をめざした基盤技術を確立するもので、以下に示す4テーマのサブプロジェクトに分かれて研究を推進している。

i) 高品位 $nc-Si_{1-x}C_x$ および $a-Si_{1-x}C_x$ 製膜技術の確立

近年開発されたさまざまなプラズマ CVD 技術を駆使して行ってきた a-Si (アモルファスシリコン) の製膜技術の経験を生かして $nc-Si_{1-x}C_x$ 合金膜の製膜を行い、膜の原子構造をはじめ電気的ならびに光学的性質をモニターし、高品位な製膜技術を確立する。

ii) $nc-Si_{1-x}C_x$ の価電子制御ならびにバンドギャップ制御の研究

原料ガスの SiH_4 と CH_4 などに BH_3 とか P_2H_6 などのドーパントガスを ppm オーダで精密に制御して混入させ、 $nc-Si_{1-x}C_x$ の価電子制御を行ない、出来た膜の p、i、n 染め分けをめぐる一連のデータベースを作製する。次いで原料ガスの組成比 r を変えた場合の合金膜の x の制御性に関する基礎データを求め、バンドギャップ制御技術に関するデータベースを揃え、機能デバイス設計についての基盤技術を確立する。

iii) $Si_{1-x}C_x$ 膜の基礎物性定数の評価とそのキャリアダイナミクス

上記の手法により試作した $nc-Si_{1-x}C_x$ 薄膜の電気的ならびに光学的物性パラメータとその温度特性を測定し、これらの材料の電気的ならびに光学的禁止帯幅を明らかにする。さらにこれら材料のキャリア注入現象とその応答特性からキャリアの動的物性パラメータを求め、ギャップステップならびにテイルステップのエネルギープロファイルを同定する。次いで、これらの実験的知見を基にこの材料の電子帯構造を明らかにし、その理論的説明を試みる。

iv) 超高効率スタック型太陽電池の最適化設計とその実験的検証

iii) で得られた物性パラメータを基に a-Si// $nc-Si$ ならび a-SiC/a-Si// $nc-Si$ にスタック型太陽電池の最適化設計理論を確立しそのコンピュータシミュレーションから得られる構造パラメータを参考に超高効率太陽電池の試作を行い、企業との連携共同研究を含めて次世代型低コスト高効率太陽電池として期待されているこの種の太陽電池の実用化・量産化技術を確立する。

4. これまでの研究成果 ナノクリスタルシリコンを用いたスタック型太陽電池

太陽光発電プロジェクトを成功に導く鍵技術は、まず発電コストの低減である。サンシャイン計画発足以来、最初の16年間は主として材料ならびにセル構造の低コスト化と大面積化に研究開発の力点が置かれ、その成果としてほぼ1/50と云う桁違いの低コスト化を達成することができた。一方、高効率化については、1997年以來のニューサンシャイン計画フェーズ2(NSS2)の成果により現在量産化され市販されている単結晶シリコン太陽電池でセル効率は18%、多結晶太陽電池では16%(いずれも12.5cm角)、モジュール効率にしてそれぞれ16%および14%の域に達している[4]。また、使用するSiの量が500分の1、活性層の厚さが0.6ミクロンで済む省資源・省エネ型として注目されているアモルファス(a-Si)太陽電池では、同じくモジュール効率にして10~12%のものが市販されるまでになった[4]。

さて当研究室では、高効率低コスト薄膜太陽電池開発の一環として、1981年にタンデム型太陽電池を提案し[5]、その実用化を目指した一連の組織的研究を推進してきた[6]。この太陽電池は、太陽輻射のスペクトルをこれまでは太陽電池として使用される半導体の吸収係数で定まる一定の感度領域に限られるのに対して、タンデム型では図4に示すように2種類あるいは3種類の半導体を用いてその感度領域を広く取ることによって変換効率を高めるものである[7]。つまり、これ

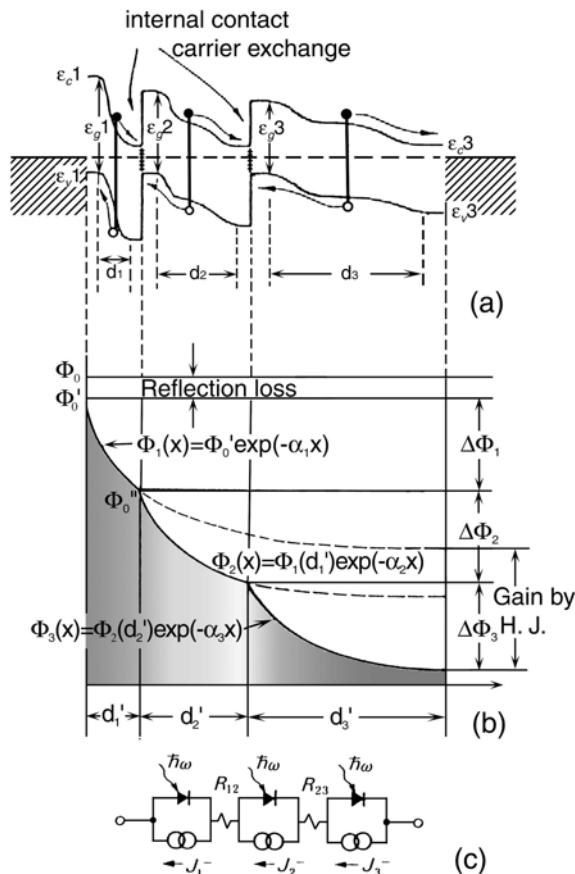


図4 スタック型太陽電池の接合構成と入射光子束密度の吸収プロファイル一段と広がることを説明した図。

太陽輻射光スペクトルを一種類の半導体の吸収スペクトルで決まる感度領域から、異なる3種類の半導体の

感度領域へと光電変換領域を広めて変換効率が高まる。つまり太陽スペクトルを一口でなく三口で食べていることになる。

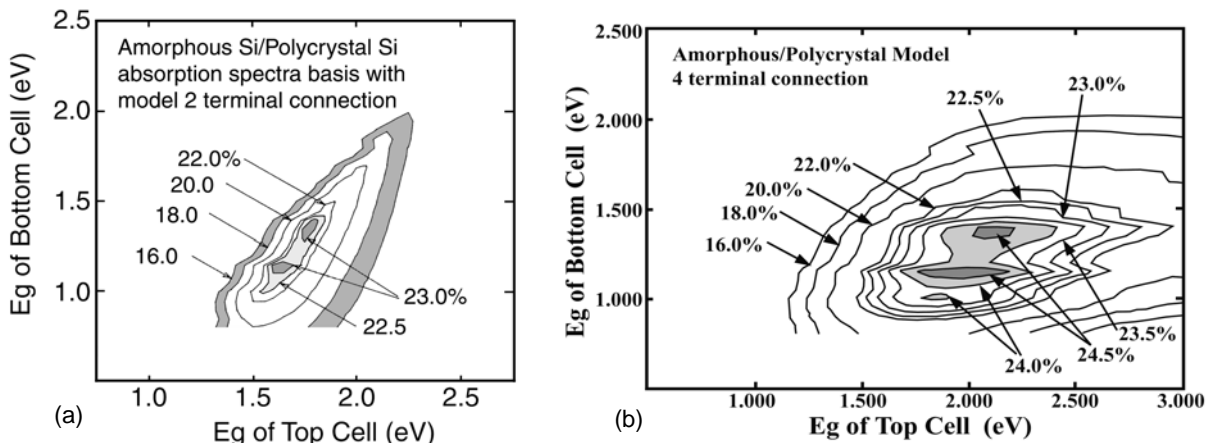


図5. 実例データに基づく太陽光スペクトル (AM-1) を入射光としたトップおよびボト
ルセルの禁止帯幅エネルギーを変化した場合の2端子(a)および4端子スタック型太陽電
池の変換効率等高線マッピング

までの太陽電池がその材料で決まる感度領域で太陽エネルギーを一口で食べるのに対し、異な
った感度領域を持った半導体で二口または三口で食べようとするもので当然ながら変換効率が上昇
するのである。例えば、2種類の半導体を想定し、光入射に対してトップセルおよびボト
ルセルの禁止帯幅をそれぞれ E_{g1} および E_{g2} とし直接遷移型吸収を持つと仮定して、太陽スペクトルを
入力とした場合その到達変換効率を計算しマッピングすると図5のようになる[8]。図5(a)は二
端子タンデム(b)は四端子タンデム太陽電池について求められた到達変換効率の等高線マッピ
ングを示したものである。この結果を見ても明らかのように、二端子および四端子タンデムの両方
で最高効率を得る組み合わせ材料は、トップセルとしてアモルファスシリコン、ボト
ルセルとして単結晶あるいは多結晶シリコンを用いることによって、二端子型では最高23%、また四端子型
では24.5%の変換効率を得られることがわかった。

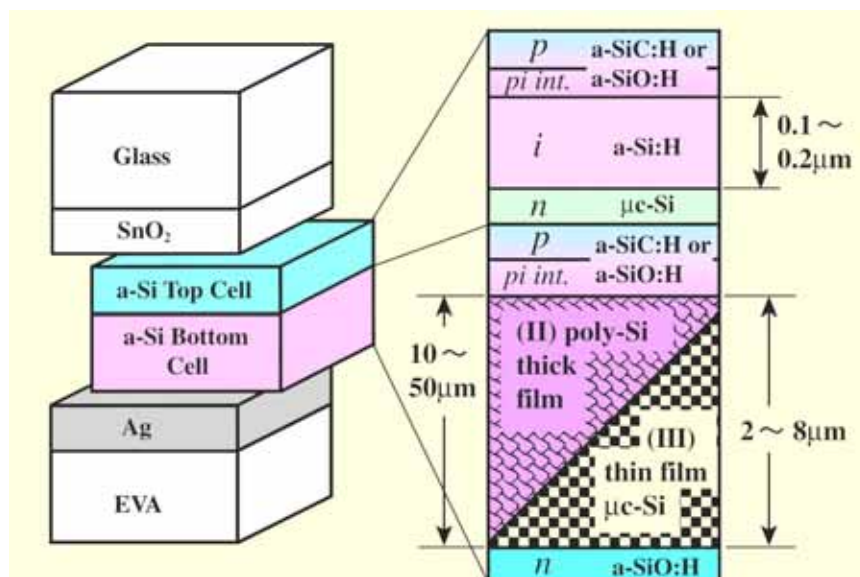


図6. 2端子型2タンデム太陽電池の接合構成
a) phase I: a-Si/cost-poly-Si, b) phase II: a-Si/thin poly-Si, c) phase III: a-Si/nc-Si

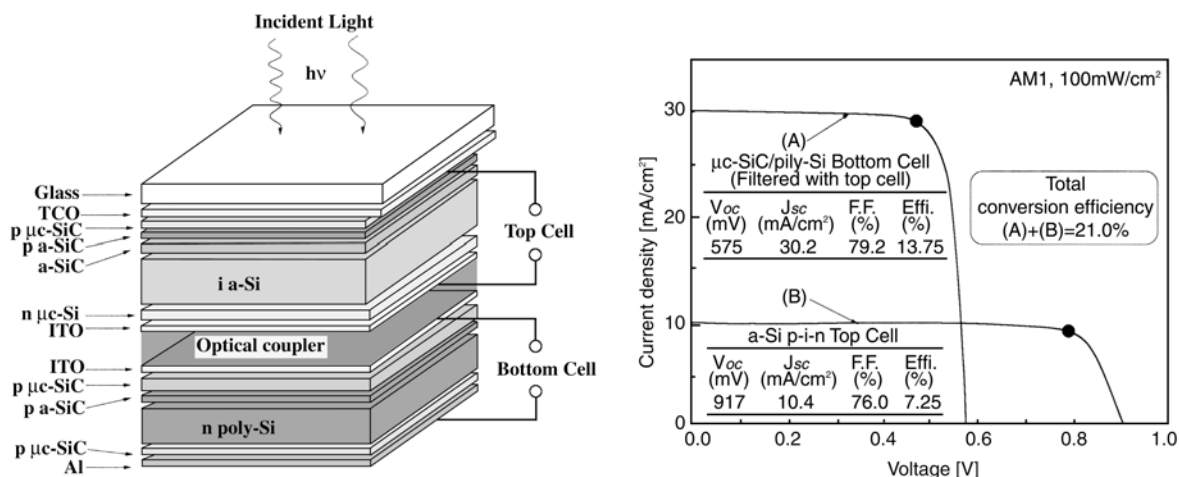


図7. phase I a-Si/cost-poly-Si4 端子型プロトタイプ太陽電池の接合構成とその出力特性。21%の変換効率を出してタンデム型太陽電池の効用を実証した。[9]

以上の理論変換効率の実現をめざした太陽電池の実験的接合構成を図6に示す。当研究室ではこの研究プロジェクトを以下に示す3つの段階に分けて、研究を進めてきた。

- phase-I: キャスト多結晶シリコンをボトムセルに、トップセルにアモルファスシリコンを用いた場合、二端子タンデム型太陽電池で15.04%、また四端子タンデム型太陽電池では図7に示すように21%を実証した [9]。
- phase-II: ラテラルグラフォエピタクシー法を駆使して厚さ15~30 μmの多結晶シリコンを成長させこれをボトムセルとするタンデム型太陽電池を研究中である。
- phase-III: プラズマCVD法によって2~5 μm程度のナノクリスタルシリコン(nc-Si)薄膜を成長させnc-Si p-i-nボトムセルを形成し、これにa-Siのトップセルを組み合わせて、プラズマCVD一貫システムにより低コスト超薄膜高効率太陽電池の製造を目指している。これまでにnc-Si 3 μmを光電活性層とボトムセル単独で9.2%の実験結果を得ている。一方、この型のタンデム型太陽電池について、これまで実験で得た物性定数を用いた実現可能な二次元最適設計理論を確立する。これに基づく計算機シミュレーションの結果、超薄膜2層タンデム型太陽電池の実現可能変換効率は図8に示すように18.4%まで延びることを明らかにしている[10]。

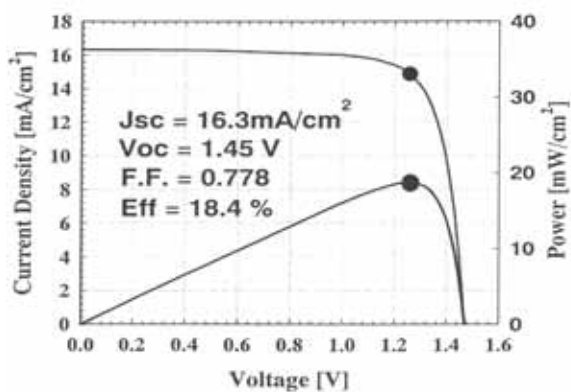


図8. nc-Siをボトムセルとした2層タンデム太陽電池の実現可能な理論出力特性とその変換効率[10]

こうした研究室の成果は、産学協力により幾つかの企業においても実用化を目指した研究が進みつつある。例えば、最近国際会議で公表された。カネカソーラー株式会社、ならびにキャノン株式会社の R&D レベルでの小面積セルでそれぞれ 14.7% および 14.49% が発表された[11][12]。また両社ともすでに連続自動化製造のラインが稼動中で大面積モジュールの変換効率はカネカソーラーが 11.6% (91 × 45.5 cm²)、キャノンが 13.37% (801.6 cm²) が公表されている。図 9 ならびに図 10 は、それらのモジュールの写真と出力特性を示したものである[11][12]。

Photograph of 910 x 910 mm Hybrid Submodule, and Typical V-I Performance of Hybrid module Manufactured by KST

Hybrid module
910 x 910 mm substrate

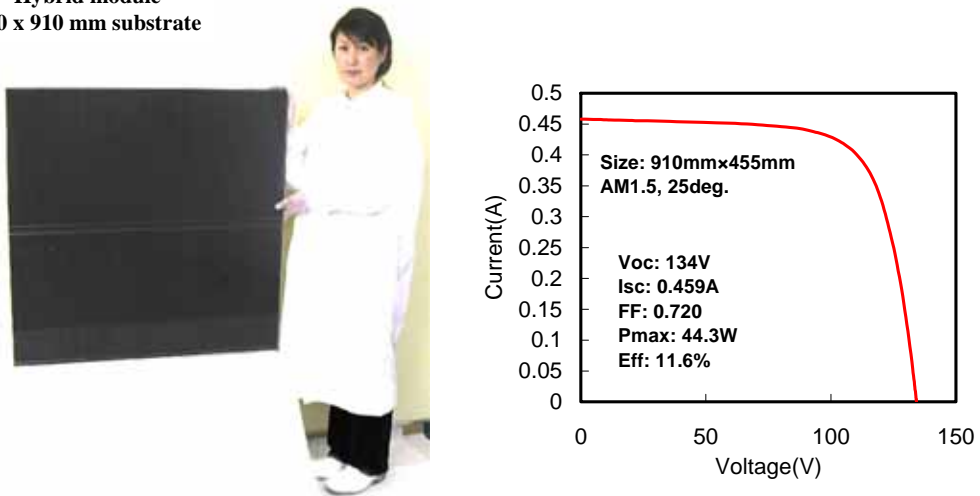
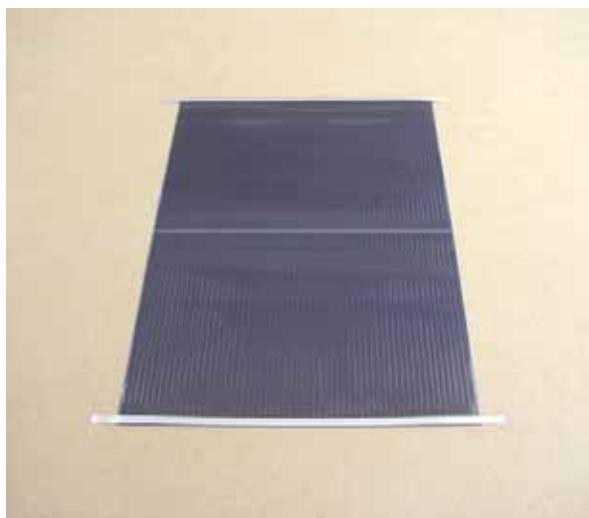


図 9. カネカソーラーテック社製 1 m × 1 m 大面積 a-Si//nc-Si スタック型太陽電池モジュールとその出力特性[11]

Large area thin film solar cell of Canon Inc.



Cell size(cm ²)	801.6
Eff.(%)	13.37
Voc(V)	1.92
Jsc(mA/cm ²)	9.87
FF	0.705

図 10. キャノン株式会社製 a-Si/nc-Si/nc-Si 3 層スタック型モジュールとその性能指数[12]

5. 終わりに

21世紀に向かって益々進歩する情報通信、交通、産業、そして照明など、日々の文明生活に必需の電気エネルギーを、自然環境を汚さずに発電できる新技術“太陽光発電”が、ここ数年いろいろな分野で実用化が進み、身近な技術となってきた。この技術は電力需要の多い昼間の時間帯に発電できるため、いわゆるピークセービング用電力としての期待も大きく、燃料となる一次エネルギーが太陽であることから、無昼蔵で、化石エネルギーのように枯渇することもない。しかし、何と言っても環境負荷ゼロという、地球温暖化防止への貢献度の最も高いクリーンエネルギーとして、その導入と普及促進に大きな期待がかけられている。

クリーンエネルギー開発を目指して進められてきた幾つかの国家プロジェクトの中でも太陽光発電は、典型的な産官学の連携によって世界のトップを走っている。ちなみに R&D と産業化の *total sum* として評価される量産化レベルで、セル効率が単結晶シリコン系で 18%、多結晶で 16%、アモルファスのスタック型セルで 11~13% が商品化されるまでになった。一方、わが国の太陽電池モジュール生産量は 1998 年には米国を抜いて世界のトップの座を占めるまでになった。例えば、2001 年の統計によると国産モジュールの年産量が 188.6MWp で、この値は全世界の生産量の 48% に相当する。

石油輸入依存度 99% という無資源経済大国であるわが国が、21 世紀を生き延びるには、まずエネルギーセキュリティの確保が肝要である。このことは、先頃の中東問題をめぐる全世界の情勢を見ても明らかである。また、21 世紀半ばにはこの石油も枯渇するといわれている。こうした状況から、現在世界のトップの座にあるクリーンエネルギー新技術の産業化にわが国の将来をかけるのも一方策である。果たして、これまで、世界一のエネルギー輸入国だった日本が、21 世紀の中頃には、クリーンエネルギー技術の輸出国になり得るとするならば・・・今の苦境を乗り越える夢としてその実現を目指したいものである。

[文献]

- [1] 図 1 は川合知二監修「図解ナノテク活用技術のすべて」(工業調査会)を参考に著者濱川が加筆変更したものである。
- [2] K. Nakagawa, M. Fukuda, S. Miyazaki and M. Hirose: *Mat. Res. Soc. Symp. Pros.* 452, (1977) p.234.
- [3] 濱川圭弘: “ナノクリスタル半導体の基礎物性と新機能デバイスの研究開発” 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業成果報告書、JSPS-RFTF96R14701 (2001) pp.1-209.
- [4] “光エネルギー産業の動向調査報告書” OITDA ; 光産業振興会 (2005.3) 印刷中.
- [5] Y. Hamakawa, H. Okamoto and Y. Nitta: *Appl. Phys. Lett.* **35**, 15 (1979) and Japanese Patent Sho-54-32993 and U.S. Patent 4,271,328, March 20, 1979.
- [6] Y. Hamakawa, K. Fujimoto, S. Nonomura and H. Okamoto: “New types of high efficiency solar cell based on a-Si” *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) pp.644-646.
- [7] Y. Hamakawa and H. Takakura: “Key issues for the efficiency improvement of silicon basis stacked solar cells, Conference Record of the 28th IEE Photovoltaic Specialists Conference (Anchorage, Sept. 2000) pp.766-771.
- [8] H. Takakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 2394.
- [9] W. Ma, T. Horiuchi, C.C. Lim, M. Yoshimi, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, 1993, p.338.
- [10] T. Matsui, T. Yamazaki, H. Takakura and Y. Hamakawa: *Solar Energy Mat. Solar Cells*, 65 (2001) pp.87-93.
- [11] K. Yamamoto and Y. Tawada, *Tech. Dig. WCPEC-III to be reported (2003) S20-B9-03 and 5PL-D1-03.*
- [12] K. Saito and K. Ogawa: to be reported in *WCPEC-III (2003) 5O-D14-04.*