



解説

シリコン系太陽電池の高効率化・量産化を担うプラズマ技術の最前線

近藤道雄, 藤原裕之¹⁾, 齊藤 忠²⁾
産業技術総合研究所, ¹⁾岐阜大学, ²⁾東京農工大学
(原稿受付: 2009年7月3日)

太陽電池は環境エネルギー問題だけでなく経済問題の解決の切り札としても注目を集めている。シリコン系太陽電池は資源の環境安全性, 豊富さ, コストなどの点から現在から将来にわたって最も有望な太陽電池と考えられているが, そのなかでプラズマ技術が重要なカギを握っている。一般的な結晶シリコンにおける水素パッシベーション技術, 表面エッチングによる反射低減, HIT 型と呼ばれる薄膜アモルファスシリコンの極薄層を利用した高効率化技術, 薄膜シリコンにおける製膜技術と, 多様な領域でプラズマは用いられている。本解説では, それぞれのデバイスの中で果たしているプラズマ技術について専門外の読者にもわかりやすく解説した。

Keywords:

silicon thin film solar cell, heterojunction with intrinsic thin-layer solar cell (HIT solar cell), crystalline silicon solar cell, hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H), micro crystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$), multicrystalline silicon

1. はじめに

太陽電池の生産量は, 図1に示されるように今もって年率30~40%で伸びている。2009年は2008年の需要を支えたスペインでの補助金の上限設定と景気後退の影響で落ち込みが予想されるが, 長期的には堅調に伸びていくと考えられる。

太陽光発電の最大の課題は発電コストであるが, それを決めているのは大部分が太陽電池の値段である。システムの60%を太陽電池モジュールが占めている。コスト低減のためには発電量1ワットあたりのコストを下げるが必要であり, そのためには効率の向上と生産コストの低減が必要である。

現状で市場の大半を占めるのはシリコン系太陽電池である。なかでも, 今市場の90%を占めているのはウエーハを

用いた結晶シリコン太陽電池(図2)であるが, この場合はシリコンのウエーハおよびシリコン原料コストがかなりの割合を占める。したがって, 効率の向上とシリコンの使用量を減らすことが最大の課題である。薄膜シリコン太陽電池は, アモルファスシリコン(図3)で6.5%程度, アモルファス/微結晶シリコンタンデムで8~9%程度の効率をさらに向上させることが課題である。また, 結晶シリコンと薄膜シリコンを組み合わせたHIT型太陽電池(図4)は, シリコン系太陽電池の中で最も変換効率が高いが, 製造コストが高いことが課題である。

最近注目を浴びているのは, 非シリコン系薄膜太陽電池である。同太陽電池はCdTe系とCuInSe₂系に分けられるが, 特に前者である。理由は, 効率は10%と“そこそこ”であるが, 製造コストがきわめて安いからである。また, 工場を簡単に増設することができるため生産拡大も容易である。その結果, 現在では表1に示されるように, 化合物

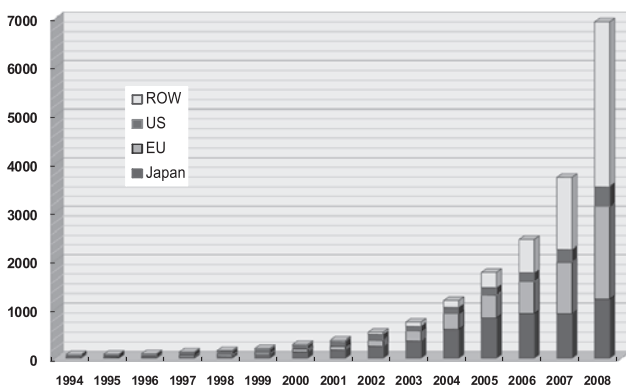


図1 日本, EU, アメリカ, その他地域 (ROW) における太陽電池生産量の年次推移。縦軸の単位はメガワット。

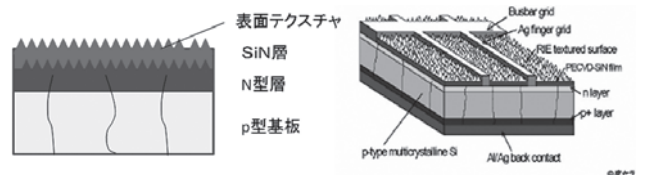


図2 多結晶シリコン太陽電池。多くの場合, p型基板表面に磷を拡散してpn接合を形成したのち表面に水素を含んだSiN層を形成し, 加熱焼成することで多結晶粒界を水素パッシベーションする。表面のテクスチャは反射を低減するが最近ではRIE (Reactive Ion Etching) によるエッチングが用いられることが多い。小面積では20%, 実用化サイズでも19%近い効率が得られている。

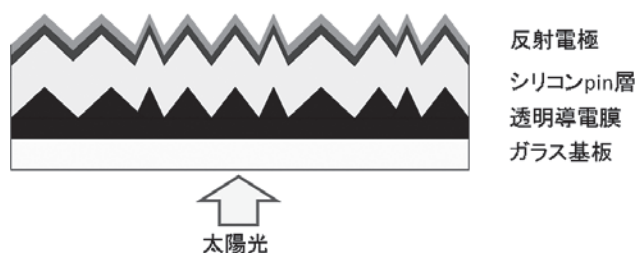


図3 薄膜シリコン太陽電池。ガラス基板上に形成された透明導電膜上に p, i, n の順に薄膜シリコン層を形成し、最後に金属電極を製膜する。光は基板側から入射されるためこのような構造をスーパーストレート構造と呼ぶことが多い。アモルファスシリコン単体の太陽電池では最高効率安定化後9%程度にとどまるため、微結晶シリコンとのタンデム化による高効率化が進められている。



図4 HIT型太陽電池の模式図。N型単結晶シリコンウエーハを10 nm 程度のアモルファスシリコン層でサンドイッチして作製される。効率が高く、現在実用化サイズで23%が達成されている。アモルファスシリコンの効果で、高温でも効率低下が少ないことが特徴である。

薄膜cdTe太陽電池を生産するFirstSolar社が世界第2位の生産量を誇るまでになっている。このコストと生産拡張性がこれからの太陽電池に求められる要件であると考えられる。逆に、化合物系太陽電池はいつも資源量が問題にされる。In しかり、Cd しかり、Te しかりである。たとえば将来世界の電力量の10%を太陽電池で賄うとすると1000 GW 程度の生産量が必要であり、年産にして20 GW 程度は必要であろう。そうなると様々な資源が律則するようになってくると予想される。

本解説記事では、現状では市場の大半を占めるシリコン系太陽電池について、特に製造プロセスにおいて重要な役割をはたしているプラズマプロセスという観点から、現状と将来展望について概観してみたい。

(近藤道雄)

2.1 薄膜太陽電池製造プロセス

2.1.1 はじめに

アモルファスシリコンや微結晶シリコンに代表される薄膜シリコン太陽電池は高品質な水素化アモルファスシリコンがプラズマ CVD で作成可能であることが発見された2年後の1976年ごろ米 RCA 社のグループによって報告された。アモルファスシリコン太陽電池[1]によってその歴史が始まった。しかし、アモルファス材料ゆえの効率の限界により、単接合太陽電池から異種バンドギャップ材料を組み合わせた多接合太陽電池へと移行されてきた。当初は水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) と水素化アモルファスシリコンゲルマニウム (a-Si_{1-x}Ge_x:H) のタンデム型が主流であったが、光劣化の問題とゲルマニウムのコストの問題でボトムセル材料の主流はアモルファスシリコンゲルマニウムから微結晶シリコンへと移っていった。本稿ではアモルファスシリコンと微結晶シリコン、およびそれらを組み合わせたタンデム型太陽電池について解説する。

特に、薄膜シリコン系太陽電池はほとんどの場合プラズマ CVD を用いて製造されているので、プラズマプロセスが太陽電池の性能やコストとどのように関連しているのかについて述べてみたい。

2.1.2 アモルファスシリコン太陽電池

アモルファスシリコン、微結晶シリコンは太陽電池においては結晶シリコンのように pn 接合で構成されるのではなく図5に示されるように pin 構造が採用される。これはドーパされたアモルファスシリコンは本質的に欠陥密度が高く発電層としては適さないからである。この pin 構造を形成するのにガラス基板に透明導電膜を製膜したものを基板として p, i, n の順に製膜する pin タイプ（スーパーストレート型ともいう）と、金属反射基板の上に n, i, p の順に製膜する nip タイプ（サブストレート型ともいう）に分けられる。前者はガラスが自動的に上面側に来るので耐候性という点で有利であり、後者は上面に何らかの透明なバリア膜あるいはカバーガラスが必要であるが、フレキシブル型に適用しやすいという利点もある。この製膜の順序は実はプロセス温度の制約と関係しており、一般的には前者は

表1 メーカー別太陽電池年間生産量ランキングの年次推移。カッコ内は年間生産量 (MW)、太字の数字は前年度比増加率。下3段分は薄膜関係のメーカーだけを取り上げている。

2005	2006	2007	2008
Sharp(428)	Sharp(434)+1.5%	Q-Cells(389.2)+53.8%	Q-cells(570.4)+46%
Q-Cells(166)	Q-Cells(253)+52%	Sharp (363) -16.4%	First Solar (504)+143%
Kyocera(142)	Kyocera (180)+27%	Suntech(327)+107.6%	Suntech(497.5)+51%
Sanyo(125)	Suntech(158)+93%	Kyocera (207)+15%	Sharp (473)+30%
Mitsubishi(100)	Sanyo (150)+20%	FirstSolar(207)+245%	Motech (384) +95%
Schoff Solar(82)	Mitsubishi(111)+11%	MOTECH(196)+78%	Kyocera (290)+40%
Suntech(82)	MOTECH (110)+83%	Sanyo (165)+6.5%	Baoding Yingli(282)+98%
Thin Film	Thin Film	Thin Film	Thin Film
Unisolar (22)	First Solar (60) +200%	Unisolar(48) +71.4%	UniSolar(113) +135%
Kaneka(21)	Unisolar(28)+27%	Kaneka (40) +33%	Kaneka(52) +30%
FirstSolar(20)	Kaneka(30)+42%	MHI (16) +33%	MHI (40) +150%

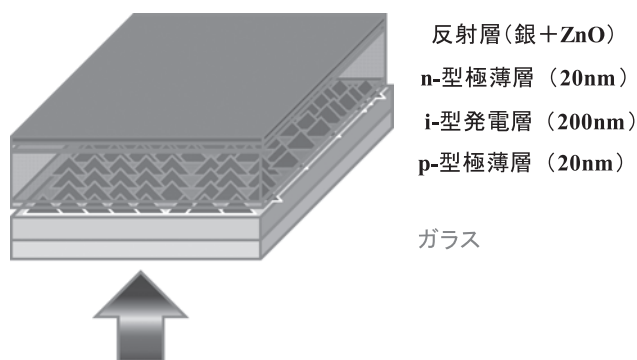


図5 アモルファスシリコン太陽電池の構造図。

i-層製膜温度があまり上げられないという欠点がある。

アモルファスシリコンも微結晶シリコンも最もよく用いられる製膜方法はシラン (SiH_4) ガスを水素で希釈してプラズマ放電で分解するプラズマ CVD 法である。ここで重要なことは微結晶シリコンとアモルファスシリコンというまったく構造の異なる材料を製膜条件を少し変えることで作り分けることができる点である[2]。これは同じ装置を共用できる点と、プロセス温度が近いのでタンデムのように積層して製膜することが容易であるという点で有利になる。

アモルファスシリコン太陽電池の作製過程をより普遍的な pin 構造についてみると、ガラス基板に酸化錫や酸化亜鉛に適当な不純物を添加した透明導電膜を製膜したものを基板として用い、ボロンドープ a-SiC:H を窓層として数十ナノメートルの厚さで製膜し、次に発電層であるアンドープ a-Si:H 層を数百ナノメートル、最後に燐ドープの n-層を再び数十ナノメートル製膜して、最後に裏面反射層を形成する。この裏面反射層は金属だけでも良いはずであるが、経験的に酸化亜鉛の薄い層 (50 nm 程度) を介して銀の金属層を形成したものが光学反射と電気伝導の観点から裏面層として用いられている。薄膜太陽電池では大型基板に製膜する際に 1 cm から数 mm ピッチでレーザで短冊状にセルを分離し、それらを直列接続する集積型構造が採用されることが多い。太陽電池の直流出力を交流に変換するインバータにおいては二次側電圧 (100~200 V) に一次側の電圧を近づけるとインバータのロスが小さくなるので一次側をできるだけ高い電圧にしておいた方がシステム上都合がよく、この集積構造はそのような目的に合致している。

アモルファスシリコンは、光学吸収が結晶シリコンより高いので薄くでき、バンドギャップも大きいので、屋外での発電性能という点では結晶シリコンより優れた材料である。しかし、アモルファスシリコンでは太陽光程度の光を連続照射し続けると膜内でダングリングボンドを発生し、再結合中心となって太陽電池の変換効率を典型的には 15~20% (相対比) 減少させる光劣化 (Staebler-Wronski 効果ともいう)[3]という欠点を背負っている。アモルファスシリコンの膜内の水素結合の状態がこの光劣化に関係していると考えられているが、その起源については十分理解されているとは言えない。水素は膜内で図6に示されるように Si-H, Si-H₂ やそれぞれがクラスタ化した構造など様々な

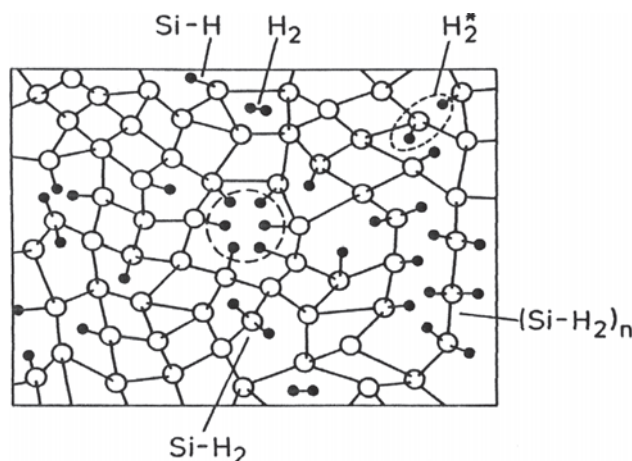


図6 アモルファスシリコン中の水素結合をあらわす模式図。

構造をとるが、経験的にはこの水素の中で Si-H₂ 結合濃度が少ないほど光劣化に対して安定であるということがわかっており、さらにその原因がプラズマ中で生成される高次シランラジカルではないかと考えられている[4]。

プラズマ中ではシラン分子が電子衝突によって分解され、さまざまなラジカルが生成される。製膜に寄与するのはもっとも気相中での寿命が長い SiH₃ と考えられているが、高次シランラジカルは SiH₂ の Si-H 結合への挿入反応が繰り返されることで生成されると考えられている。また、気相で生成されるナノパウダーが光劣化に関係するという報告もある[5]。SiH₄ から SiH₃ や SiH₂ が生成される割合は電子のエネルギー即ち電子温度に依存しており、これらはプラズマ励起周波数や、ガス圧力、ガス種、投入電力によっても変わりうるので、プロセスの理解と制御が非常に困難である。理想的にはプラズマ中で SiH₃ だけを発生させ、高次シランやナノパウダーの発生を可能な限り抑制して、ゆっくり製膜するというのが理想的であるが、実際そのような指導原理に従って作製されたアモルファスシリコンは非常に光安定であることが実証されている[6]。今後の課題は、光劣化を完全に抑制できるかということと、そのような薄膜を如何に高速に製膜できるかという点であろう。

2.1.3 微結晶シリコン

微結晶シリコンとアモルファスシリコンは、製膜条件において水素とシランの流量比を変更するだけで作り分けることが可能である。一般的な製膜条件では水素とシランの流量比が 10~30 対 1 程度を境にして低水素濃度側でアモルファスが、高濃度側で微結晶が製膜される。この境界は非常に明確で、再現性よく起こる。また特徴的なのは図7に示されるように微結晶成長条件においても製膜初期段階ではアモルファス相を示すことが多く、ある膜厚で突然結晶核が発生する。この核が発生する臨界膜厚は膜内いたるところでほぼ同じであり、水素流量比が高いほど臨界膜厚は減少することが報告されている[7]。

微結晶シリコンは 10~100 nm 程度の微細な結晶粒の集合体であるが、もう一つの特徴はアモルファス成分を数%から数十%まで含むことで、結晶成分がほぼ 100% である

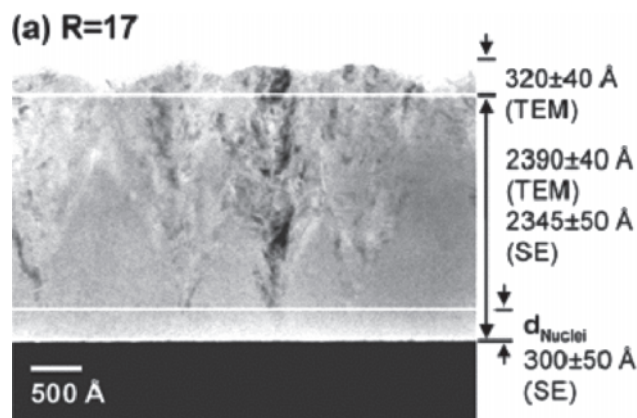


図7 微結晶シリコン薄膜の断面 TEM 写真。

多結晶と区別されている。このアモルファス成分の存在は従来、負の因子と考えられてきたが、最近ではむしろ逆に利点ととらえられている。実際、微結晶シリコン太陽電池で最も効率が高いのは結晶化度が100%近いものではなく、アモルファス相を相当量含む、むしろアモルファスとの境界領域ぎりぎりの条件で作製された微結晶膜であることが知られている[8]。

微結晶シリコンはこのように簡単に作製されるのだが、その成長機構は意外にもまだ完全には解明されていない。図8に模式的に示されるように現在までの共通認識は、アモルファスシリコンが SiH_3 ラジカルを主たる製膜前駆体として形成される[9]のに対し、微結晶シリコンではそれに加えて水素原子が成長表面にある閾値以上の量、到達することが必要である[10]ということである。またイオン衝撃は負の効果を持ち結晶性や電気的特性を低下させる。

表面にやってくる主な製膜前駆体は SiH_3 であり、200～300℃程度の低温では水素原子密度が低いとアモルファス相しか成長しないのであるから、水素原子がアモルファス構造から結晶構造への構造転移を助ける役割を果たしていることは明らかである。 SiH_3 ラジカルはほぼ完全に水素終端された成長表面に吸着したのち、表面拡散などを経て膜中のシリコンネットワークに取り込まれるが、ここでシリコンと結合していた水素は $2(\text{Si-H}) \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$ の反応を経て放出される。このとき成長表面でなく表面から2～3原子層内部のいわゆるサブサーフェスと呼ばれる領域での構造緩和が結晶形成に重要な役割をしていると考えられており、そこで水素原子が Si-H-Si で表わされる三中心結合的な構造が結晶形成に重要という報告がされている[11]。そのほかにも水素原子の役割は表面被覆、ボンド切断、水素原子再結合による化学的加熱などが指摘されているが完全には決着はついていない[12]。

微結晶シリコンは結晶シリコンと同様、光吸収が間接型遷移のために小さいという欠点があり、数ミクロンの膜厚が光吸収に必要である。したがって、産業的には高速堆積技術の開発が本質的である。高速化の手法は、マイクロ波(ECRを含む)、ICP(Inductively Coupled Plasma)などの高密度プラズマを用いる方法が古くから検討されてきたが、デバイス効率という点では良い結果が得られなかつ

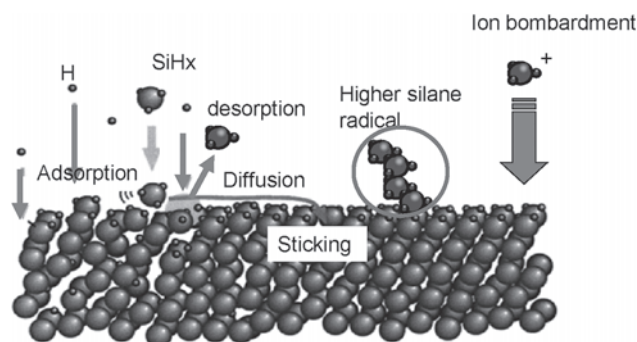


図8 微結晶シリコンの成長モデルをあらわす模式図。

た。最低でも製膜速度として2 nm/sが産業的にはほしいところである。

筆者らのグループではガス圧力を高めるということを基本として、さらに高電力を投入して原料ガスであるシランの枯渇領域で製膜するという新しい方法を開発した[13]。この方法を60 MHz程度の超高周波と非常に狭い電極間隔(数ミリメートル)を組み合わせることでデバイス性能にほとんど影響与えないで2 nm/s以上の製膜速度を達成した[14]。図9に示されるように従来は製膜速度とともに太陽電池の変換効率は低下することが多かった。これは高製膜速度領域におけるイオン衝撃による欠陥生成と説明されてきたが、この方法ではその効率低下がほとんど見られないことがわかった。欠陥密度も 10^{16} cm^{-3} 程度の低い値であった。様々なプラズマ診断を駆使してこのプラズマを調べてみると、電子密度は高く、したがって製膜速度は速く、イオン衝撃の平均エネルギーが非常に低いのでイオンによる欠陥生成や結晶性の低下がないという微結晶シリコンの高速製膜に理想的な条件を備えていることがわかった[15]。産業としてはさらに数倍製膜速度を高めることが装置コストを低減するために必要である。さらに圧力を高めることによってさらなる高速化が可能という報告もなされている[16]。

2.1.4 タンデム型太陽電池

アモルファスシリコンや微結晶シリコン単体では十分な

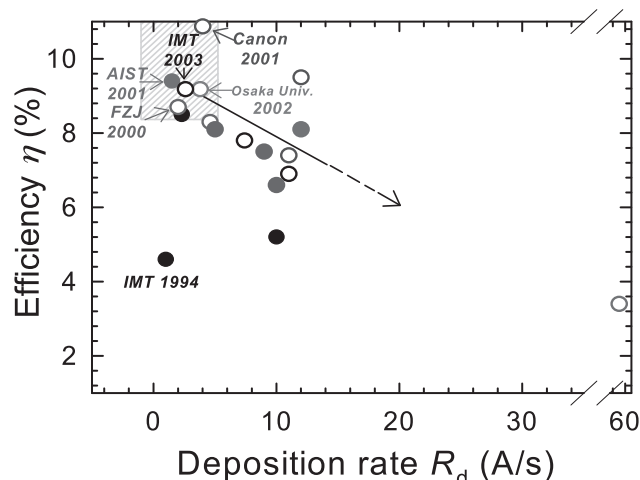


図9 微結晶シリコン太陽電池の変換効率の製膜速度依存性。

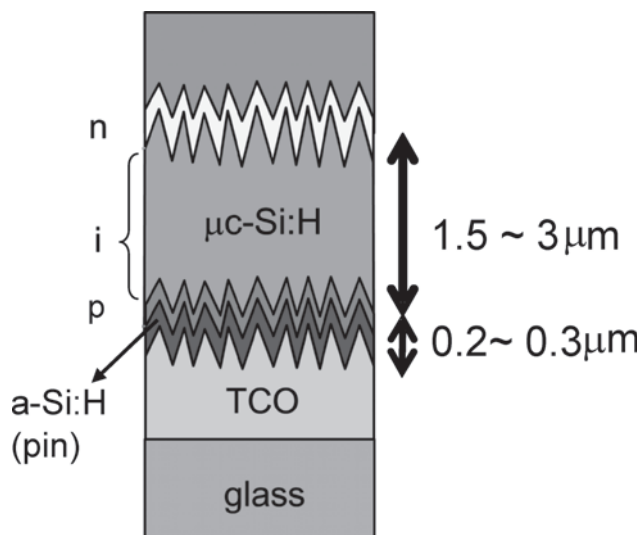


図10 薄膜シリコンタンデム構造を示す模式図。

効率が得られないため、図10に示されるようにバンドギャップの大きいアモルファスシリコンを入射側に置き、狭バンドギャップの微結晶シリコンを裏面側に置いた薄膜シリコンタンデム型太陽電池は高効率化のための必要条件となっている。タンデム型においてはスーパーストレート型では最初にアモルファスシリコンセルが形成されたのちに微結晶シリコンセルが形成されるので微結晶層の堆積温度に制約が生じる。また、二種類のセルの接合部分には通常pnトンネル接合が形成されるが、上部セルへの部分的光学反射のための透明中間層が形成されることもある。

タンデム型の変換効率は現在までのところ初期効率が15%程度が上限だが、光劣化は12%前後まで低下する。したがって、アモルファスシリコンの光劣化が完全に解決されることの産業的な意味は極めて大きく、他の薄膜太陽電池や結晶シリコン太陽電池に対しても強い競争力を持つものと期待される。そのためには反応性プラズマという込み入ったパズルを解き明かす必要があるのである。

2.1.5 最後に

プラズマプロセスは大面積化が容易で、薄膜を均一に製膜するには非常に優れた方法である。また、非平衡プロセスであるので低温で高温相の材料を形成することも可能になる。薄膜タンデム型太陽電池はこのプラズマの利点を最大限に生かした太陽電池ということがいえる。惜しむらくは、まだその制御が完全ではないことで、アモルファスシリコンの光劣化、微結晶シリコンの高速高品質化が解決できれば薄膜シリコン太陽電池にとって飛躍的な進歩を遂げることができる。反応性プラズマにはその複雑性ゆえ、まだまだ未知の領域が隠されていると期待される。その宝物を探り当てるには地道な素過程の理解の積み重ねと、従来の方法にとらわれない大胆な発想の転換が必要であると考え。

(近藤道雄)

2.2 HIT 型太陽電池製造プロセス

近年、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) を単結晶シ

リコン (c-Si) と組み合わせたヘテロ接合型太陽電池の変換効率は20%を超え [17]、大きな注目を集めている。a-Si:H/c-Si ヘテロ接合型太陽電池は1990年代初めに三洋電機により開発され、HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) 型太陽電池とも呼ばれている [18]。図11に示すように、この太陽電池では、n型c-Si基板の入射光側に極めて厚さの薄いa-Si:H p-i層が形成されており、c-Si基板と合わせてp-i-n型となっている。また、a-Si:H層は電気伝導度が低いため、a-Si:H p層上に透明導電膜 (ITO) を作製して光生成キャリアを収集している。さらに裏面側にはa-Si:H i-n層が設けられ、c-Si裏面側でのキャリア再結合を抑制できる構造となっている。

このように HIT 型太陽電池は、a-Si:H 層によるヘテロ構造を積極的に活かした構造となっており、通常の p-n 接合を基本とした c-Si 太陽電池に比べ以下の長所がある：

- 1) a-Si:H/c-Si のヘテロ構造による高効率化 [17]
- 2) 太陽電池作製プロセスの低温化
- 3) 太陽電池特性における低い温度係数 [17]

上記の1)は、a-Si:Hとc-Siを組み合わせることにより、c-Si界面においてキャリア再結合が抑制されることに由来している。また、上記の2)は、a-Si:H p-i-n各層およびITO・金属電極層が、いずれも200℃程度の低温で形成可能なため、太陽電池の作製プロセスを低温化できることを示している。特に低コスト化を意図して基板厚を100 μm程度にする場合には、この低温プロセスが大きなメリットとなる。さらに、HIT型太陽電池は、高温でも変換効率が低下しにくいいため、特に高温地域に設置した場合、年間発電量が通常のc-Si太陽電池よりも高くなる長所がある。

上記の利点のためHIT型太陽電池は特に最近大きな注目を集めているが、HIT型太陽電池の高効率化には、a-Si:H層の製膜に高い技術が必要となる。一般にHIT型太陽電池のa-Si:H層形成にはプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) が使用されるが [17, 18]、ホットワイヤーCVDを使用したHIT型太陽電池の作製も報告されている [19]。プラズマプロセスにより太陽電池を作製する場合には、高効率化の実現に特に以下が重要となる。

- 1) c-Si基板上でのSiエピタキシャル成長の抑制 [20]
- 2) a-Si:H層製膜時のプラズマダメージの抑制 [20]

上記1)は、c-Si基板上にa-Si:H層を形成する際に、成長条件に依存して基板上にa-Si:H層ではなくSiのエピタキシャル層 (epi-Si層) が形成される現象を示しており、プラズマ

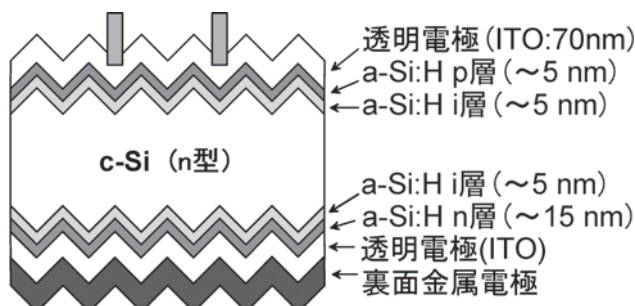


図11 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合型 (HIT 型) 太陽電池の構造。

プロセスで形成される epi-Si 層は欠陥を多く含むため、epi-Si 成長により太陽電池変換効率は大きく減少する。一方、上記 2) は、a-Si:H 成長層または下地の c-Si 基板にプラズマダメージが生じると変換効率が低下することを意味している。

図12は、裏面側に a-Si:H i-n 層を導入していない Ag (グリッド電極)/ITO (70 nm)/a-Si:H (p-i)/c-Si (n)/Al の簡易構造に対する太陽電池作製プロセスをまとめている [21]。ここでは、単結晶 Si 基板として Si(111) を用い、またフッ化アンモニウム (NH_4F) 水溶液により表面を水素終端した基板を成長基板として使用している [21]。図13は、プロセス温度 150°C でプラズマ CVD により Si 層を形成した時に観察される太陽電池の断面 TEM 像を示している [20]。特に図13では、a-Si:H p-i 層がそれぞれ 4 nm (i 層) および 3 nm (p 層) になる成長条件で製膜を行っているが、c-Si 基板上の i 層は結晶相 (epi-Si 層) が支配的になっているのがわかる。逆に p 層では a-Si:H 相が支配的で、p 層内には結晶相はほとんど存在していない。一方、図14は、p-i 層のプラズマ製膜を異なる成長温度および rf 出力密度を用いて行った時に得られる太陽電池変換効率を円の大きさで表している [20]。図の網領域は、i 層が c-Si 基板上でエピタキシャル成

長を起こす領域を示しており、エピタキシャル成長は分光エリプソメトリーを用いた実時間観測から確認している。図14に示すように、epi-Si 層の形成は高プロセス温度および低 rf 出力で起こり、epi-Si 層が形成されると変換効率は急激に低下する。図13および図14からわかるように、プラズマ CVD では 150°C の低プロセス温度においても epi-Si 層が比較的容易に形成され、太陽電池特性に大きな影響を与える。また、epi-Si 成長が高プロセス温度で起こりやすくなる事は、一般に結晶成長が熱活性型の反応プロセスであることと一致している。

一方、図14では rf 出力が小さいほど、epi-Si が生成しやすくなっているが、これは成膜時のイオン衝撃に起因している。図15はプラズマ CVD の模式図を示しているが、よく知られているようにアノード-カソード間に高周波を印加してプラズマを形成すると、プラズマ中には電子とイオンが生成する。一方、Si 基板にはプラズマで生成した電子が衝突し、基板には負の電位が生じる。その結果、プラズマ中のイオンは基板の負電位により引き寄せられ、基板にイオ

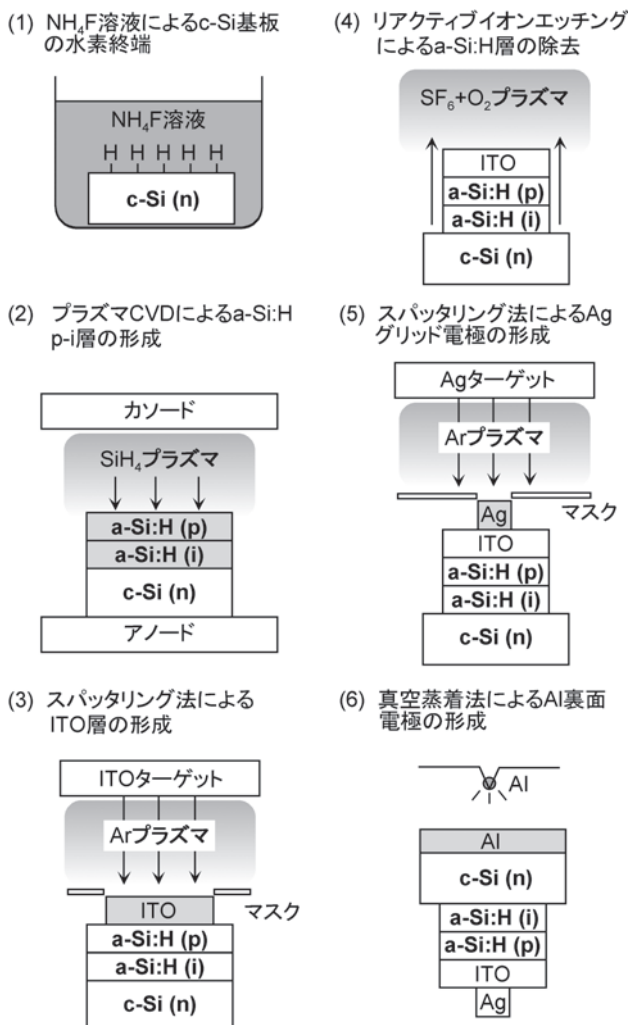


図12 a-Si:H/c-Si ヘテロ接合型太陽電池の作製プロセス [21]。

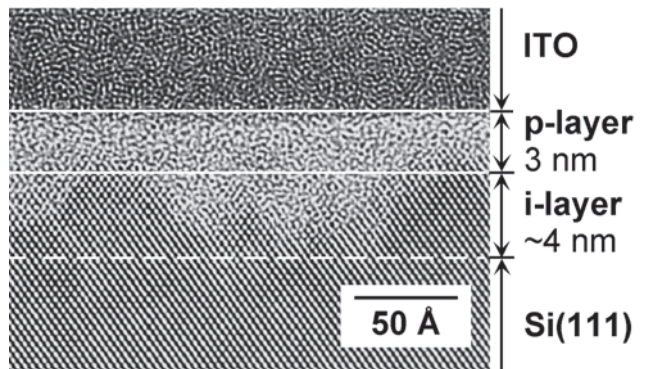


図13 成長温度 150°C で作製した太陽電池の断面 TEM 像 [20]。

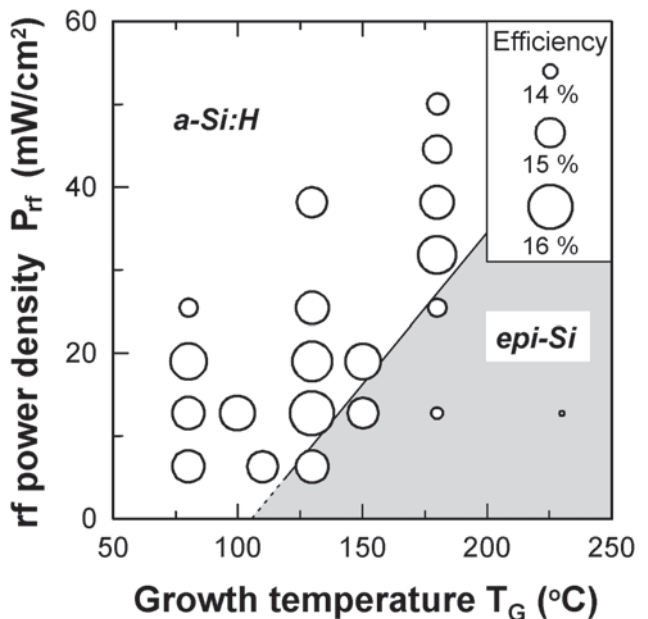


図14 各成長温度および rf 出力密度において作製したヘテロ接合型太陽電池の変換効率 [20]。図中の灰色領域は、c-Si 基板上で Si 層がエピタキシャル成長を起こす領域を表している。

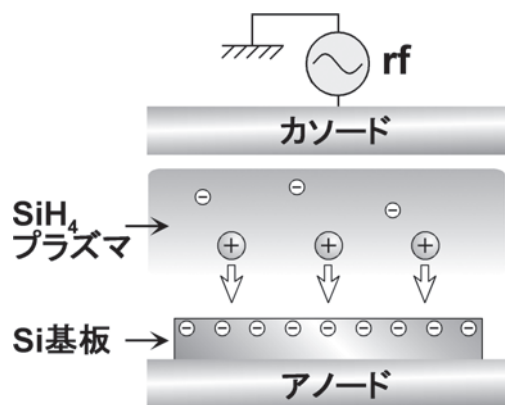


図15 プラズマCVDにおけるSi基板に対するイオン衝撃の模式図。

ン衝撃を与える。図14では rf 出力が高い領域において a-Si:H 相が形成されているが、これはイオン衝撃が大きくなると基板上のエピタキシャル成長が阻害されることを示している。そのため、epi-Si 層成長は結晶化が起こりやすい高温および低 rf 出力でイオン衝撃が弱い領域で起こると理解される。また、図14から示されるように、a-Si:H 成長が起こる領域においても、rf 出力を高くして太陽電池を作製すると、変換効率は低下する。この結果は、イオン衝撃が高いと a-Si:H 層または c-Si 基板にプラズマダメージが生じ、欠陥が生成することを示唆している。そのため、高い変換効率は a-Si:H/epi-Si 相の境界領域で得られることが図14から理解される。

残念ながら通常の測定手法により epi-Si 層を確認するのは難しく、高効率の太陽電池を作製するためには、成長条件を変化させて適宜最適化を行う必要がある。これを避けるため、最近ではエピタキシャル成長の起こらない a-SiO:H 層を利用したヘテロ接合型太陽電池の作製も報告されている[22]。

(藤原裕之)

2.3 結晶シリコン太陽電池製造プロセス

2.3.1 結晶シリコン太陽電池の構造と原理

現在量産されている最も一般的な結晶シリコン太陽電池の構造を図16に示す。基板には、通常厚さ200~250 μm 程度の p 型多結晶または単結晶シリコンが使用される。光入射面には数 μm の凹凸構造と反射防止膜があり入射光を閉じ込める。反射防止膜はシリコン表面に存在する欠陥を不活性化し光励起キャリアの再結合損失を低減させる役割も

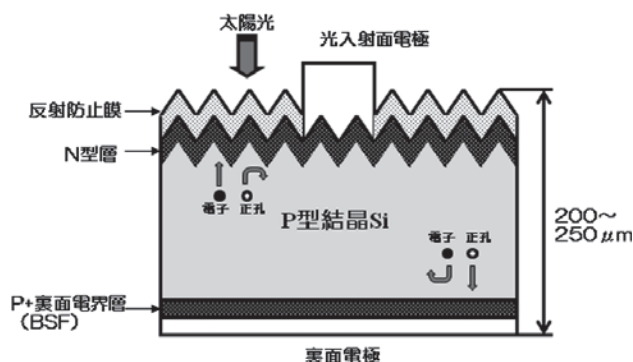


図16 一般的な結晶シリコン太陽電池の構造。

併せ持っている。

反射防止膜の下には厚さ1 μm 以下の n 型シリコン層と、200 μm 程度の p 型シリコン層がある。結晶シリコンは薄膜系シリコンに比べて光吸収率が小さいので、光電変換層である p 型シリコン層の厚みは薄膜シリコン太陽電池のそれに比べて大きい。p 型層で光は徐々に減衰し、同数の正孔と電子が励起される。これらの一部は拡散により光入射面に達するが、pn 接合がつくるポテンシャルによって、正孔は跳ね返され電子は n 型層に侵入する。一方、正孔と電子の一部は太陽電池裏面にも同様に拡散する。裏面には p⁺ 層が存在し、それが生み出すポテンシャルにより、電子は跳ね返され正孔は p⁺ 層に侵入する。以上のように結晶型太陽電池では、光励起キャリアは拡散により光入射面と裏面に輸送される。そして両面に作製された2種類のポテンシャル障壁により正孔と電子に分離され、電流として外部に取り出される。

バルク材料として p 型多結晶シリコンを用いた、量産型太陽電池の変換効率は14~16%であるが、裏面を p⁺ 層ではなくパッシベーション構造としたものでは効率20.3% (小面積)[23]、さらにバルク材料に多結晶 Si ではなく高品質な FZ 単結晶シリコンを用いたものでは24.7% (小面積)[23]に達しており、これは現在シリコン系太陽電池における最高効率である。

量産型多結晶シリコン太陽電池は、化学的処理、印刷、焼成といった一括大量処理を用いて作製されるため量産に適している。全太陽電池生産量の中で最大のシェアを占めている。

2.3.2 最新の結晶シリコン太陽電池製造の工程

最近の太陽電池製造工場では、図17に示すように、ベルトコンベア上を Si ウェーハが移動する方式が一般的となっ

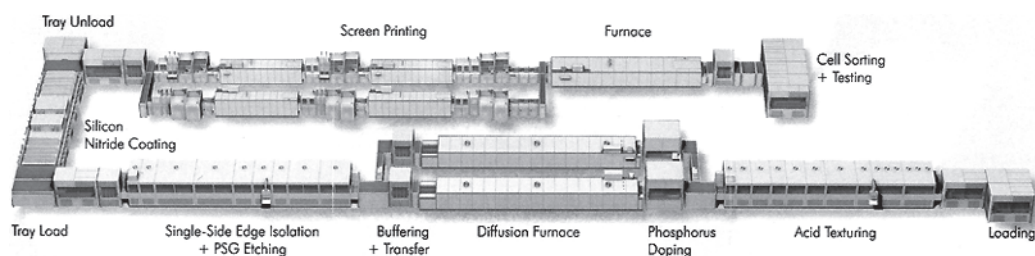


図17 ドイツ Schmid 社で販売中の全自動化太陽電池セル製造ライン。
(製造能力：年産 35 MW/70 MW, Si ウェーハ処理速度：1500/3000 wafers/h)

ている。この例は、ドイツ Schmid 社のターンキーセルラインと言われる全自動化製造ラインで 156 mm 角のウエーハが約 1 ～ 2 秒の高速で処理される。この製造ラインで、年間 35 ～ 70 MW の太陽電池セルの製造が可能である [24]。

各工程について、簡単に説明する。セル製造は、スタックしたスライス Si ウエーハから 1 枚ずつ取り出す loading から始まり、最後はセル効率の測定と選別の Cell Testing + Sorting で終了する。

* 表面凹凸の形成：loading 後、酸またはアルカリ水溶液で Si 表面に光反射を低減させるテクスチャー構造を形成する。単結晶 Si ウエーハではアルカリ溶液、多結晶 Si ウエーハでは酸溶液が使用されている。

* pn 接合の形成：POCl₃ ガスをを用い約 850 °C で P 拡散を行い、pn 接合層を形成する。POCl₃ の代わりに、リンガラス (PSG) を持っている場合もある。この工程は遅いので 2 並列処理となっている。

* 接合分離：P 拡散は、表裏で起こるので端部および裏面の P 拡散層を除去する必要がある。さらに、表面のリン珪酸ガラス (PSG) 層も除去する。図 17 は、裏面のみ HNO₃/HF 溶液に浸す片面エッチングする場合であるが、CF₄ による端面プラズマエッチングも使用されている。他に、ウエーハ端部を研磨する方法も使用されている。

* 反射防止膜の形成：反射防止膜としては、現在プラズマ CVD 法による SiN_x 膜の堆積が使用されている。プラズマ CVD 装置を用いるため、この工程が太陽電池製造では最もコストが高いプロセスである。しかし、テクスチャー表面に均一に SiN_x 膜を形成する方法として、他に手段がない。また、プラズマ CVD 工程で使用する SiH₄ や NH₃ ガスの水素が結晶中に拡散し、特に多結晶 Si 中の欠陥を不活性化する利点もある。この工程は、島津製作所の協力で京セラで初めて開発され、現在多結晶 Si 太陽電池セル製造では不可欠な技術となっている。

* 裏面 p⁺ 層および Ag 電極の形成：真空プロセスは高価なので、電極形成はすべて印刷法を使用する。裏面 p⁺ 層の形成は、裏面に Al 層をスクリーン印刷で形成後、約 700 °C の短時間熱処理を行い、Al-Si 合金層からの液層成長で Al をドーピングした p⁺ 層を形成する。その Al 印刷層上に Ag 電極の部分印刷を行い裏面電極とする。表電極は、SiN_x 層上にフィンガー状に Ag 電極を印刷し、熱処理を行い、Ag を SiN_x 中を貫通させる処理で n⁺ 層 Si 表面に Ag を接触させる。この工程は、ファイヤースルー (焼成貫通) と呼ばれ、シャープで開発され、現在世界中で使用されている。この印刷工程も 2 並列となっている。

* 電極メッキ：必要に応じ、Ag 電極の厚メッキが使用される。

* 検査および選別：ソーラーシミュレータを用い、変換効率の測定と選別が行われる。

以上の工程は、単一ウエーハを用いるセル製造工程と呼ばれている。これらのセルを直列に接続しモジュールが形成され、太陽光エネルギーを直流電気に変換する製品となる。図 18 はその一例で、125 mm 角の単結晶 Si セルを 36 枚

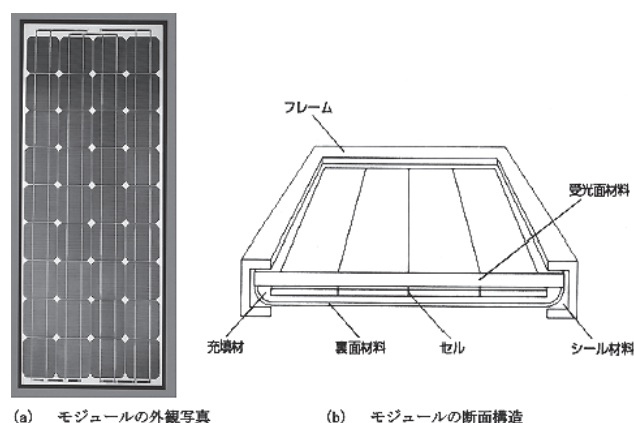


図 18 結晶 Si 太陽電池モジュールの構造。

直列に接続した構造になっている。このモジュールは、表面ガラス板と裏面テドラー膜に透明弾性膜である EVA (Ethylene Vinyl Acetate) 充填剤でセルを挟み外部衝撃からセルの破断を防ぐ構造となっている。信頼性に関する多くの技術開発により、寿命は 30 年間保障されている。

2.3.3 真空プラズマ処理適用の可能性

先に述べたように、現在のセル製造工程では、SiN_x 反射防止膜被着工程およびセル端部のエッチング処理工程でプラズマプロセスが使用されている。現在の太陽電池は厚さ約 0.2 mm (156 mm 角) の Si ウエーハが使用されている。今後、低コスト化のため更に薄いウエーハの使用が研究されている。しかし、薄型になると通常の製造工程ではウエーハの反りや割れを生じる。そのため、プラズマを用いる低温プロセスの採用が検討されている。また、セルの変換効率をさらに向上させることも期待されている。例えば、下記のプラズマ関連の研究開発が行われている。

・プラズマエッチングによる Si 表面での光反射率の低減

RIE (Reactive ion etching) により Si 表面の光反射率を大幅に低減する方法が京セラから提案されセル効率

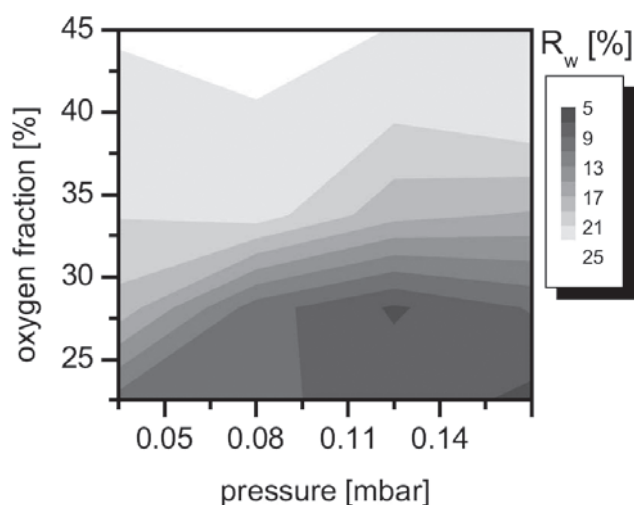


図 19 SF₆-O₂ 系ガスを用いたプラズマ CVD により作製した Si ウエーハ表面の光反射率に対する酸素濃度とガス圧力の関係。

18%以上の多結晶 Si 太陽電池が得られた。その後、欧州においても研究されている。図19は、ドイツ・フラウンホッフ研究所で発表されたデータで、SF₆-O₂ 系ガスを用いたプラズマ CVD により作製した Si ウエーハ表面の光反射率に対する酸素濃度とガス圧力の関係を示している[25]。プラズマガス中の O₂ ガス濃度が 30% 以下かつガス圧力が 0.1 mbar 以上で Si 表面の光反射率が低下する傾向があり、光波長域 100~400 nm で反射率は 10% 以下に低減できた。課題は、Si 表面のプラズマダメージの低減であるが、これは熱処理で低下する実験結果を得ている。

この RIE 法に対抗し、レーザーパターンニングによる表面テクスチャーエッチングが研究されている。三菱電機では、レーザーパターンニング法で Si 表面の反射率を大幅に低減し、効率 18.9% の多結晶 Si 太陽電池を試作している[26]。東京農工大学では、リモートプラズマ法を用い Si 表面にダメージが少ない SiN_x 反射防止膜の研究を行っている[27]。他に、Si ナノワイヤーを用いた反射防止膜に関する基礎研究も実施中である[28]。

- ・プラズマ CVD 法による表面パッシベーション膜の形成
先に指摘したように、今後更なるコスト低減のため、厚さ 0.2 mm 以下の Si ウエーハの適用が研究されている。とくに、薄型化では太陽光照射で結晶内部に発生したキャリアの寿命が結晶 Si ウエーハ表面で消滅することが問題となる。この問題を低温処理で解決する方法として、東京工業大学で Si 表面に Al_{1-x}O_x:H 非晶質膜を被着する方法が研究されている。この膜は、Al(CH₃)₃-CO₂-H₂ 系ガスをを用いた容量結合型プラズマ CVD により作製される。実験結果の一例として、図20に Al_{1-x}O_x:H 非晶質膜の表面電気的特性に対する CO₂/TMA 濃度比の影響を示す[29]。CO₂/TMA 濃度比が 30 以上で良好な界面特性が得られることや 200℃ 以上の熱処理で負の電荷が増加し、p 型 Si ウエーハ表面でのキャリア消滅が防止できると発表されている。

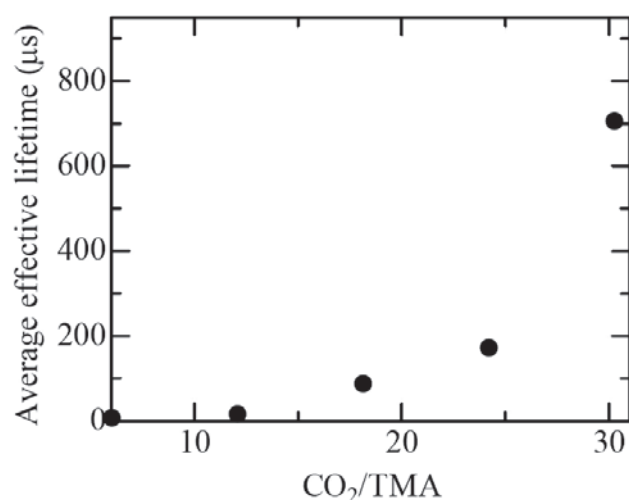


図20 Al(CH₃)₃-CO₂-H₂ 系ガスをを用いた容量結合型プラズマ CVD により作製した Al_{1-x}O_x:H 非晶質膜の表面電気的特性に対する CO₂/TMA 濃度比の影響。

(齊藤 忠)

3. まとめ

太陽電池産業は急成長を遂げている。これまでその成長を支えてきたのは結晶シリコンである。結晶シリコンが低コスト化できたのは量産効果もあるが、プロセス面での革新がいくつかあったからだと思われる。マルチワイアソーによる多数枚同時処理、窒化シリコンによる多結晶シリコンの粒界欠陥パッシベーション、表裏面の電極印刷技術などがそれらの代表であろう。なかでも窒化シリコンはプラズマ CVD で形成されることが最も多く、これなしに多結晶シリコン太陽電池の実用化はあり得なかったであろう。本稿でも紹介があったヘテロ接合太陽電池ではわずかに数ナノメートルの膜厚制御が太陽電池の高効率化の本質を担っている。そして次世代の目玉と目されている薄膜シリコンや CuInGaSe₂ 系太陽電池ではプラズマ CVD やスパッタリングがそのコアプロセスとなっている。このようにプラズマ技術は過去から現在にかけて太陽電池の発展と実用化を支えてきた立役者といえるであろう。

次世代を眺めてみると、量子ドット構造やナノ構造制御など、より微細な秩序を制御しながらメートルサイズの基板上に低コストに薄膜を形成することが求められており、ある意味技術的要請はますます高くなっていくと考えられる。メートル角基板上での均一なナノ構造制御、この究極の目標に向かってプラズマ技術に期待される役割もまたますます高まると考えられる。

考えてみれば太陽光の大本は巨大なプラズマの塊であり、太陽光発電はプラズマに始まりプラズマに終わるといえるのではないだろうか。

(近藤道雄)

参考文献

- [1] D.E. Carlson and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).
- [2] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **338**, 1 (2004).
- [3] D.L. Staebler and C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [4] M. Takai, T. Nishimoto, M. Takai and A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **77**, 2828 (2000).
- [5] K. Koga, T. Inoue, K. Bando, S. Iwashita, M. Shiratni and Y. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **44**, L1430 (2005).
- [6] S. Shimizu, A. Matsuda and M. Kondo, Solar Energy Mat. Solar Cells **92**, 1241 (2008).
- [7] H. Fujiwara, M. Kondo and A. Matsuda, Phys. Rev. B **63**, 115306 (2001).
- [8] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier and A. Shah, Solar Energy Mat. Solar Cells **81**, 61 (2004).
- [9] N. Itabashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L505 (1990).
- [10] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **59 & 60**, 767 (1983).
- [11] H. Fujiwara, M. Kondo and A. Matsuda, Surf. Sci. **497**, 333 (2002).
- [12] A. Matsuda, Thin Solid Films **337**, 1 (1999).
- [13] M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo and A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 84 (2000).

- [14] T. Matsui, M. Kondo and A. Matsuda, Solar Energy Mat. Solar Cells **90**, 3199 (2006).
- [15] S. Nunomura, I. Yoshida and M. Kondo, Appl. Phys. Lett. **94**, 71502 (2009).
- [16] Y. Sobajima, S. Nakano, M. Nishino, Y. Tanaka, T. Toyama and H. Okamoto, J. Non-Cryst Solids **354**, 2407 (2008).
- [17] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama and M. Tanaka, Prog. Photovoltaics **13**, 481 (2005).
- [18] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa and Y. Kuwano, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3518 (1992).
- [19] T.H. Wang, E. Iwaniczko, M.R. Page, D.H. Levi, Y. Yan, H.M. Branz and Q. Wang, Thin Solid Films **501**, 284 (2006).
- [20] H. Fujiwara and M. Kondo, Appl. Phys. Lett. **90**, 013503 (2007).
- [21] H. Fujiwara and M. Kondo, J. Appl. Phys. **101**, 054516 (2007).
- [22] H. Fujiwara, T. Kaneko and M. Kondo, Appl. Phys. Lett. **91**, 133508 (2007).
- [23] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, Prog. Photovolt: Res. Appl. **16**, 435 (2008).
- [24] 2007年度 Schmid 社の製品カタログ.
- [25] T. Rentsch *et al.*, *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2005) p.1316.
- [26] D. Niinobe *et al.*, *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Valencia, Spain, 2008) p.1824.
- [27] T. Inoshita *et al.*, *Proc. 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Florida, USA, Jan. 2005) pp.1092.
- [28] M. Jeon and K. Kamisato, Mater. Let. **63**, 777 (2009).
- [29] S. Miyajima *et al.*, *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2008) p.1029.

用語解説

エピタキシャル成長：

主に、基板の結晶格子に合わせて、成長層の結晶成長が起こることをエピタキシャル成長と呼ぶ。成長層が基板と同じ材料である場合はホモエピタキシャル成長、違う場合はヘテロエピタキシャル成長となる。ヘテロエピタキシャル成長では一般に成長層には格子歪が伴う。

ヘテロ接合：

太陽電池を含む多くの電子デバイスは p-n 接合を基本とするが、この p-n 接合を異種材料で形成する場合は、ヘテロ接合とも呼ばれる。これに対し、同じ材料で p-n 接合を形成する場合には、ホモ接合と呼ばれる。

ITO：

Indium-Tin-Oxide ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$) の略で、ITO は透明電極材料として広く利用されている。ITO 膜は、優れた電気特性（低抵抗）を示し、また光の透過率が高いため、液晶ディスプレイなどにも使用されている。



こん どう みち お
近 藤 道 雄

1980年京都大学理学部卒。1987年大阪大学基礎工学研究科博士課程修了。工学博士。1987年東京大学物性研究所助手。1993年電子技術総合研究所主任研究官。2004年産業技術総合研究所太陽光発電研究センターセンター長。現在に至る。東工大総理工物質科学創造専攻連携教授併任。研究分野は半導体物理、半導体工学。2001年薄膜シリコン太陽電池の研究により PVSEC AWARD 受賞。2008年日本経済団体連合会会長賞（連名）。



ふじ わら ひろ ゆき
藤 原 裕 之

1996年東京工業大学大学院博士課程修了。ペンシルバニア州立大学研究員、産業技術総合研究所太陽光発電研究センターチーム長を経て、現在、岐阜大学工学部電気電子工学科教授。



さい とう ただし
齊 藤 忠

1974年以来、約35年間太陽電池の研究開発に従事。とくに、結晶 Si 材料、スライス加工および太陽電池セル製造に関する基本技術を研究し現在に至る。平成14年1月米国 IEEE（電気電子技術者協会）からフェロー号授与、平成15年5月太陽光発電国際会議で学会賞（PVSEC Award）受賞。平成16年3月退官後、農工大名誉教授および PV コンサルタントとして関連企業の相談に応じている。