

フィルム基板太陽電池の高効率化技術

High Efficiency Techniques for Film Substrate Solar Cells

松山 秀昭 MATSUYAMA Hideaki

和田 雄人 WADA Takehito

澤柳 悟 SAWAYANAGI Satoshi

富士電機では、フィルム基板太陽電池の高効率化のために微結晶シリコン ($\mu\text{-Si}$) を利用した太陽電池を開発している。 $\mu\text{-Si}$ 太陽電池は高速で製膜する必要がある。高速製膜と変換効率との間にはトレードオフの関係があるが、製膜方法や条件の開発により、開発当初の4倍の製膜速度でも同等以上の高い変換効率を得られた。また、この技術を適用した多接合太陽電池において、現状のフィルム基板太陽電池を超える高い安定化効率 11.7% を得た。

To increase the efficiency of film substrate solar cells, Fuji Electric is developing microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si}$) solar cells. It is essential to increase the deposition rate of the $\mu\text{-Si}$ solar cells. Despite the trade-off relation between the deposition rate and the efficiency, we have succeeded to obtain high efficiency equal to or higher than in the initial stage of development while the deposition rate quadrupled by improving deposition methods and conditions. Applying these techniques to multi-junction solar cells, we have attained a high level stabilizing efficiency of 11.7%, being higher than that of the present solar cells on film substrates.

1 まえがき

薄膜 Si 系太陽電池の高効率化を目的として、微結晶シリコン ($\mu\text{-Si}$) の適用が進んでいる。 $\mu\text{-Si}$ 膜はアモルファスシリコン (a-Si) 膜に比べて長波長の光を吸収できるため、a-Si セルと組み合わせた多接合太陽電池において大きな出力が期待できる。

富士電機では、フィルム基板太陽電池の高効率化を目的に、 $\mu\text{-Si}$ の適用を検討した。 $\mu\text{-Si}$ 太陽電池を高速で形成するための技術を開発し、ガラス基板上と同等の高速かつ高効率な太陽電池を得ることができた。さらなる効率向上のために、 $\mu\text{-Si}$ セルと a-Si セルを積層した多接合太陽電池についても検討し、3 接合太陽電池において高い安定化効率を得ることができた。

本稿では、フィルム基板上に $\mu\text{-Si}$ 太陽電池を高速で製膜する技術、 $\mu\text{-Si}$ を用いた多接合太陽電池の特性、およびこのフィルム基板太陽電池モジュールの信頼性について述べる。

2 微結晶シリコン太陽電池

$\mu\text{-Si}$ は a-Si 中に結晶 Si の微粒子が混合された材料であり、結晶 Si と同等に、1,100 nm までの赤外光を吸収できる。一方、光の吸収係数が小さく、a-Si 膜の 0.2 μm と比較して 2 μm 以上の厚い $\mu\text{-Si}$ 膜が使用される。太陽電池は基板上に裏面金属電極、n 層、i 層、p 層と ITO 透明電極を順次積層した構造であり、光吸収層である i 層が厚くなる。このため、 $\mu\text{-Si}$ 薄膜を高速で製膜することが必要となる。

2.1 製膜速度とセルの変換効率

$\mu\text{-Si}$ の製膜速度と太陽電池特性の間にはトレードオフの関係があり、変換効率の向上には各種条件の検討が必要である。 $\mu\text{-Si}$ 膜はプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で形成するが、製膜速度を速くするとイオン衝撃による損傷のため変換効率が低下することが分かってきた。

本稿で述べる高効率化技術の適用によって得られた製膜速度と変換効率との関係を図 1 に示す。製膜速度 2.2 nm/s で変換効率 9.5% を得ている。これは、内部からガスが放出されるフィルム基板上に形成した太陽電池でありながら、ガラス基板上のセル特性 (製膜速度 2.3 nm/s で変換効率 9.13%) と同等である。^{(2),(3)} $\mu\text{-Si}$ 太陽電池の効率向上のため

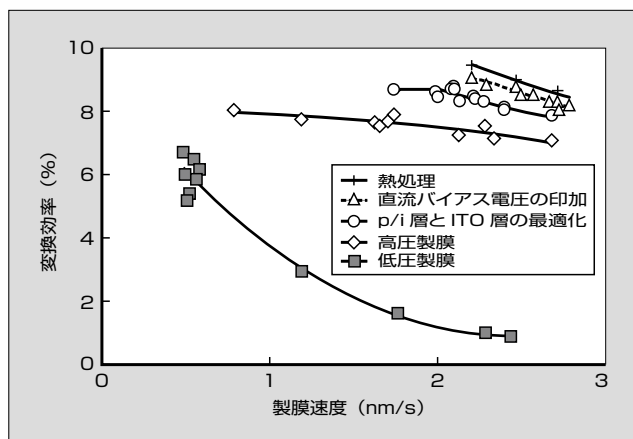


図 1 $\mu\text{-Si}$ の製膜速度とセルの変換効率の関係

〈注 1〉イオン衝撃：プラズマ中のイオンが電界によって加速され、膜の成長面を打撃して薄膜の構造に影響を及ぼす効果をいう。

に行った主な検討を次に示す。

- (a) $\mu\text{c-Si}$ 膜は、プラズマ CVD 法で形成するが、発電層の製膜圧力を 0.5 ~ 0.8 kPa の低圧力（電極間距離 10 mm）から 2.1 kPa 高圧力（電極間距離 5 mm）にすることで 2 nm/s 程度の高速な製膜速度において高い効率が得られた。
- (b) 発電層以外にも、励起電子の p 層への拡散防止や界面での再結合抑制のための p/i バッファ層の挿入、および ITO 透明電極のスパッタ条件最適化が変換効率の向上に寄与していた。
- (c) 直流バイアス法によりイオン衝撃を制御することが高速化・高効率化に効果があった。
- (d) 太陽電池の熱処理で効率は向上した。

これらの中から高速製膜技術とイオン衝撃の制御技術について述べる。

2.2 高速製膜技術

シリコン薄膜を高速度で製膜するためには、原料ガスと放電電力を増やす必要がある。放電電力が高いとイオン衝撃が増加するため、太陽電池特性が低下する。これは製膜中に Si 膜がイオン衝撃により損傷を受けるためと考えられ、放電周波数の高周波化や製膜圧力の高圧力化が行われている。

製膜圧力の高圧力化は平均自由行程^(注2)を短くし、イオンのエネルギーを下げる効果がある。これをフィルム基板太陽電池に対して適用し、 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池を 2 nm/s 程度の高速で製膜できる条件を得た^{(1),(4)}。フィルム基板太陽電池の作製にはステッピングロール方式の製膜装置を用いた⁽⁵⁾。

フィルム基板としてポリイミドフィルム上に Ag/ZnO 裏面電極をスパッタ法で製膜し、この上に各製膜室で n 層、i 層、p 層の $\mu\text{c-Si}$ を積層した。その製膜方式は平行平板型の高周波プラズマ CVD 法であり、i 層は 27 MHz と 41 MHz の高周波を用いた。原料ガスはシランと水素であり、n 層と p 層についてはそれぞれホスフィンとジボランを微量に添加した。発電層である i 層の厚さは 2 μm とし、各種の放電電力と製膜圧力に対してシラン流量を変えて製膜した。圧力が 0.5 ~ 0.8 kPa のときは電極間距離を 10 mm、圧力が 1.6 kPa 以上のときはパッシェンの法則^(注3)を考慮して電極間距離を 5 mm とした。基板温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ と

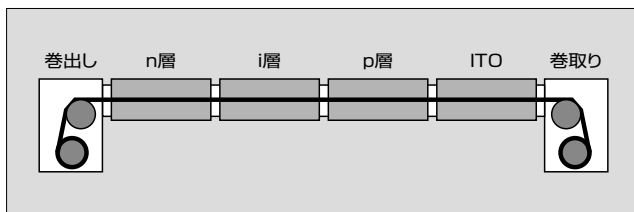


図2 ステッピングロール方式の製膜装置

〈注2〉 平均自由行程：気相中の粒子が他の粒子との衝突から衝突までの間に動く距離の平均をいう。

し、透明電極として ITO 膜をスパッタ法で積層して、太陽電池（面積 1 cm^2 ）とした。

$\mu\text{c-Si}$ 膜の特性は、膜中の結晶成分の割合を示す結晶化率をラマン分光スペクトルにおける結晶 Si ピーク（520 cm^{-1} ）と a-Si ピーク（480 cm^{-1} ）の高さの比 (I_c/I_a) で評価した。 $\mu\text{c-Si}$ 膜の結晶性を X 線回折法で測定し、Si の (2, 2, 0) 面の回折ピーク幅からその結晶子径を算出した。太陽電池の特性は、開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、曲線因子 FF 、変換効率 η を求めた。

製膜速度は、シラン流量に比例して増加した後飽和し、放電電力を大きくすると、この飽和速度が大きくなった。結晶化率はシラン流量の増加とともに減少し、 $\mu\text{c-Si}$ から a-Si に変化した。高周波電力を大きくすると結晶化率は増加する傾向にあった。 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の変換効率は I_c/I_a が 2 ~ 8 で高く、シラン流量に対しても極大を持った。この近傍における製膜速度と変換効率の関係を図 3 に示す。放電の電力密度を大きくすると製膜速度は速くなるが、変換効率は低くなっている。

分光感度測定から放電電力密度を大きくすると 600 nm 以上の波長領域で量子効率が低下することが分かった。こ

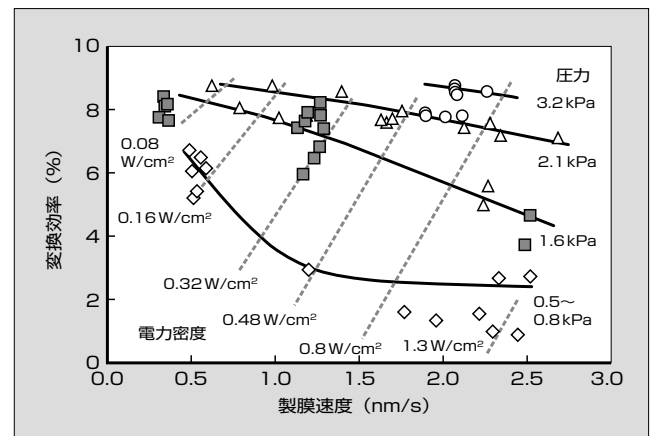


図3 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の製膜速度と変換効率

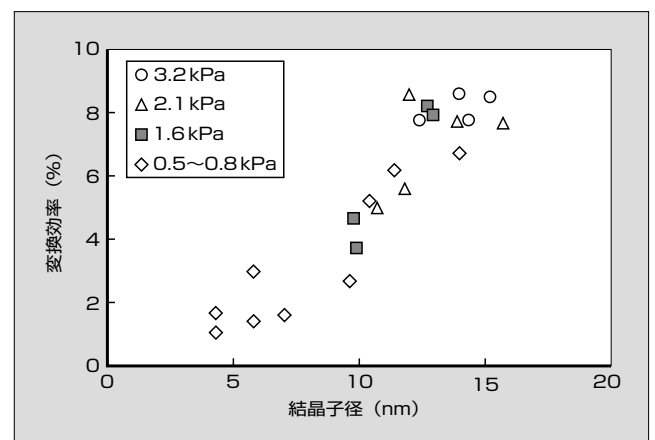


図4 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の Si 結晶子径と変換効率

〈注3〉 パッシェンの法則：放電開始電圧が圧力と電極間距離の積の関数で表され、約 1 (Pam) で極小となる。

これは発電層の深い領域で発生したキャリアが収集できないためであり、 $\mu\text{c-Si}$ 内の Si 粒子の結晶性が低下したと考えられる。この量子効率の低下は製膜圧力の高圧化によって回復し、製膜速度 2.0 nm/s で変換効率 8.9% を得た。

図 4 に、 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の Si 結晶子径と変換効率の関係を示す。これらの間には正の相関があり、Si 結晶粒が大きくなることでキャリアの収集が容易になったものと考えられる。製膜時の放電電力を大きくすると結晶子径は小さくなり、製膜圧力を大きくすると結晶子径は大きくなる傾向がある。透過顕微鏡による断面観察からも、変換効率と結晶粒の関係が確認された。この結晶粒の変化は、イオン衝撃が膜成長に影響しているものと考えられる。

2.3 イオン衝撃の制御技術

薄膜 Si の製膜において、プラズマからのイオン衝撃が太陽電池特性に影響を及ぼすことが見いだされている。例えば、a-Si 太陽電池において光照射 300 時間を行った後の効率（安定化効率）がイオン衝撃の強さとともに低下することが報告されている。イオン衝撃の強さは直流バイアス電圧の印加により制御でき、電極間距離が比較的広い状態でも効率の高い $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池が得られた。^{(8),(9)} 直流バイアス電圧の印加はフィルム基板上への製膜にとって有用な技術であることが分かった。

(1) イオン衝撃の制御方法

直流バイアス電圧を印加したプラズマ CVD 装置の構成を図 5 に示す。アノード上に置かれるフィルム基板は、搬送のためアース電位となっている。このため、カソード平均電圧を制御した。

カソードには高周波電力がかかっているため、高周波カットフィルタを介して直流電源を接続した。カソードには負で大きさ V_{bias} の直流バイアス電圧を印加した。

原料ガスをシランと水素とし、製膜圧力を 0.5 ~ 2.1 kPa とした。電極間距離を 10 mm とし 27 MHz の高周波で放電させた。セルの作製はステッピングロール方式の平行平板型プラズマ CVD 装置を用い、i 層のみ直流バイアス電圧を印加した。

イオン衝撃の強さはアノードに対するプラズマの電位

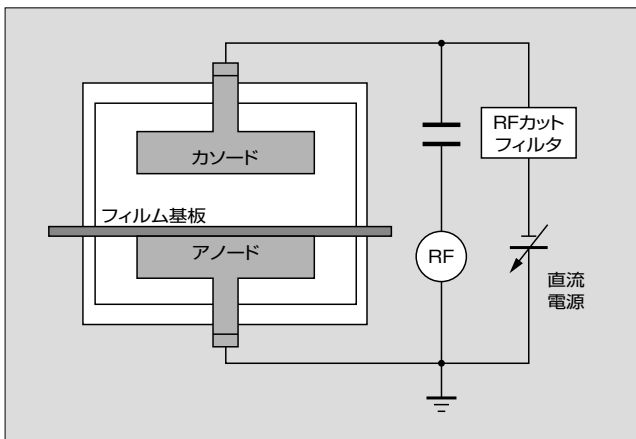


図 5 直流バイアス電圧を印加したプラズマ CVD 装置の構成

V_{plasma} に比例する。この電位をカソードの平均電圧 V_{dc} と電圧振幅 V_{rf} から、式(1)で表すことができる。

$$V_{\text{plasma}} = (V_{\text{dc}} + V_{\text{rf}}) / 2 \dots\dots\dots(1)$$

V_{plasma} : アノードに対するプラズマの電位

V_{dc} : カソードの平均電圧

V_{rf} : カソードの電圧振幅

両電極の面積は等しいので、圧力が高いときはカソード平均電位がアノードとほぼ等しくなり、プラズマ電位はカソード電位振幅の半分となる。

図 6 に、圧力が 1.1 kPa 時のカソード電圧振幅 V_{rf} とプラズマ電位 V_{plasma} の変化を示す。直流バイアス電圧 V_{bias} を大きくするとカソード電圧振幅は増加するが、プラズマ電位は単調に減少する。また、カソード側のシースが厚くなることも観察でき、直流バイアス電圧の印加によりプラズマ電位が制御できることが分かった。

(2) イオン衝撃制御と $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池特性

図 7 に、直流バイアス電圧と $\mu\text{c-Si}$ 膜の結晶化率 (I_c/I_a) の関係を示す。直流バイアス電圧が増加するとともに I_c/I_a も増加する。これは、イオン衝撃の減少によって Si

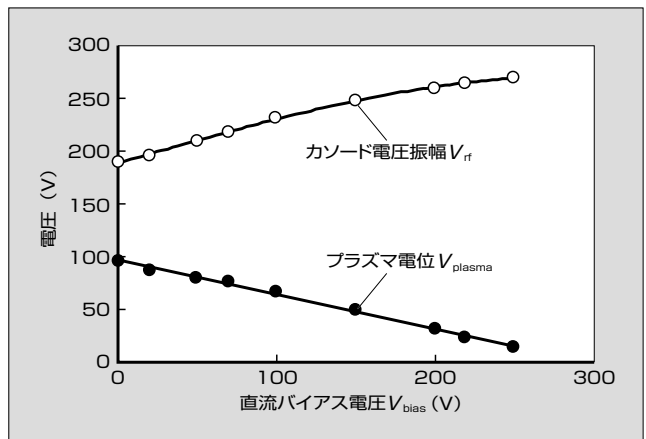


図 6 直流バイアス電圧に対するカソード電圧振幅とプラズマ電位の関係

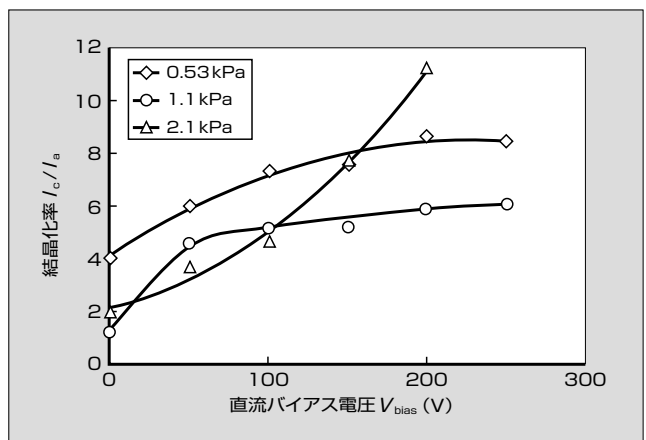


図 7 直流バイアス電圧と $\mu\text{c-Si}$ 膜の結晶化率の関係

〈注 4〉シース：プラズマにおける電荷の遮蔽効果により、これに接する物体の表面に現れる電荷層をいう。

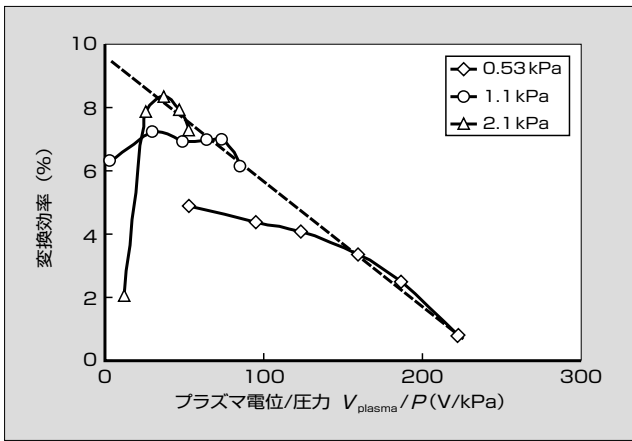


図8 プラズマ電位/圧力と $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の変換効率の関係

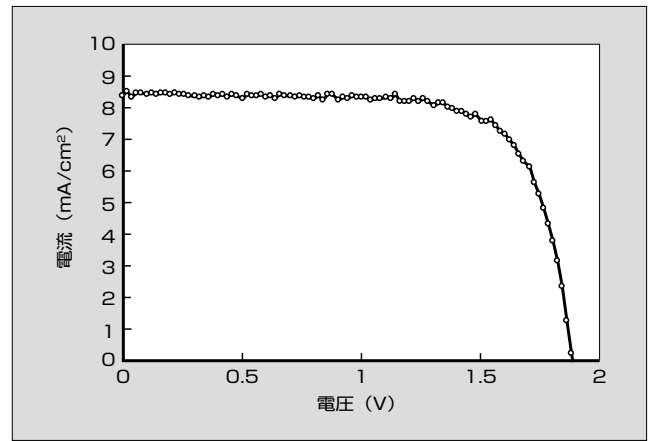


図10 $\mu\text{c-Si}$ セルを用いた3接合太陽電池のVI特性

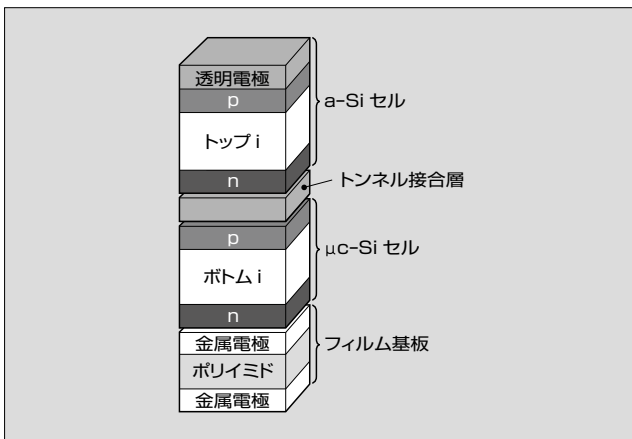


図9 $\mu\text{c-Si}$ セルを用いた2接合太陽電池の構造

の結晶成長が促進されたものと考えられる。直流バイアス電圧の印加により、シラン流量を増やしても印加しない場合と同程度の結晶化率を得ることができ、高速化に役立つ。

a-Si 太陽電池の特性改善については高圧化や低プラズマ電位が有効であり、安定化効率がプラズマ電位/圧力 V_{plasma}/P をパラメータとして整理できることが報告されている。 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池の変換効率について同様に整理した結果を図8に示す。製膜圧力を高くすることで変換効率が高くなるのが改めて確認できる。直流バイアス電圧を大きくしてプラズマ電位を下げることによって、変換効率は高くなった。その後、変換効率は低くなるが、適当な直流バイアス電圧の印加は効率向上に有効であることが分かった。

以上のように変換効率と結晶化率が同時に変化するので、各直流バイアス電圧に対してシラン流量によって結晶化率を変える実験を行った。結晶化率が変わったことによる効率への影響を考慮しても直流バイアス電圧の印加により、変換効率が向上していた。この実験から圧力 1.1 kPa およびバイアス電圧 150 V のときに、製膜速度 1.5 nm/s で変換効率 9.1% が得られた。また、 $\mu\text{c-Si}$ セルの Si 結晶子径と変換効率の関係も図4と同様であった。プラズマ電位の低下によってイオン衝撃が小さくなり、Si 結晶粒の成長が促進されたと考えられる。

2.2節での検討は電極間距離を 5 mm と狭くすることが必須であったが、直流バイアス電圧の印加によって電極間距離が広い 10 mm においても高い変換効率を得られる。フィルム基板はうねりが発生しやすくなるため、この手法はフィルム基板での製膜において有用な方法であることが分かった。

③ 微結晶シリコンを用いた多接合太陽電池

太陽電池を多接合構造とすることで、さらなる変換効率の向上が期待できる。現行製品はアモルファスシリコン (a-Si) とアモルファスシリコンゲルマニウム (a-SiGe) のセルを重ねた2接合太陽電池であり、波長が 800 nm 以下の太陽光を利用している。ボトムセルを a-SiGe から $\mu\text{c-Si}$ セルに変更することで、吸収できる波長領域が 1,100 nm の赤外光まで広げることができる。ここでは、 $\mu\text{c-Si}$ セルと a-Si セルを積層した2接合と3接合の太陽電池について述べる。

(1) 2接合太陽電池

図9に、 $\mu\text{c-Si}$ セルを用いた2接合太陽電池の構造を示す。フィルム基板に $\mu\text{c-Si}$ セル、トンネル接合層、a-Si セル、ITO 透明電極が順次積層されている。その作製は図2に示す製膜装置で行い、トンネル接合層は n 型の $\mu\text{c-Si}$ とした。 $\mu\text{c-Si}$ セルと a-Si セルは i 層の製膜速度をそれぞれ 2.0 nm/s と 0.37 nm/s とした。

$\mu\text{c-Si}$ と a-Si セルの i 層厚をそれぞれ 2.4 μm と 0.7 μm としたとき、初期の変換効率は 12.3% であったが、照射を 300 時間行った後の安定化効率は、10.4% と劣化が大きかった。

(2) 3接合太陽電池

3接合太陽電池として $\mu\text{c-Si}/\mu\text{c-Si}/\text{a-Si}$ の積層構造について検討した。各セルの i 層厚をそれぞれ 1.8 $\mu\text{m}/1.3 \mu\text{m}/0.3 \mu\text{m}$ としたとき、初期の変換効率は 12.4% であった。図10に、照射 300 時間後の電流電圧特性を示す。安定化効率は 11.7% と高い効率が得られた。

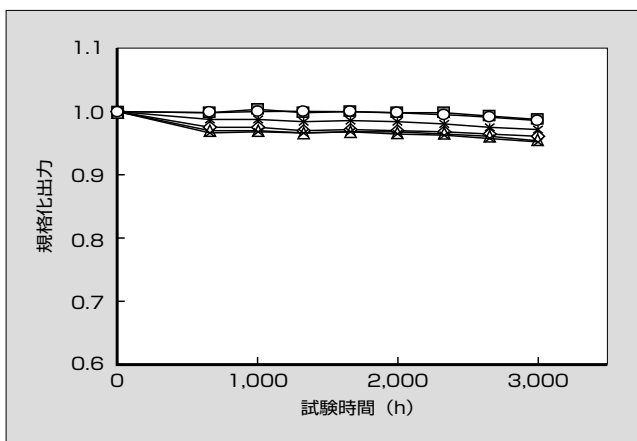


図 11 2 接合太陽電池 (6 試料) の高温高湿通電試験

4 太陽電池のモジュール化と信頼性

$\mu\text{c-Si}$ フィルム基板太陽電池に対して信頼性試験を行った。

(1) 試料と試験内容

試験試料として、フィルム基板上に 2 接合太陽電池 ($\mu\text{c-Si/a-Si}$) を製膜した大面積のモジュールを作製した。 $\mu\text{c-Si}$ セルの i 層厚は $1\mu\text{m}$ として、これに富士電機独自の直列接続構造である SCAF (Series-Connection through Apertures formed on Film Substrate) 構造を形成し、さらに封止材とフッ素系樹脂でラミネートした。信頼性試験として通電状態において高温高湿環境 (85°C , $95\%RH$) で 3,000 時間保持し、太陽電池の出力変化を計測した。

(2) 試験結果

この 2 接合太陽電池は Si の膜応力のため反りが大きかったが、直列接続構造を形成することが可能であり、モジュール化工程で平坦 (へいたん) 化することができた。信頼性評価として 33 直列の太陽電池を試験し、その結果を図 11 に示す。3,000 時間の試験後に出力低下は 5% 以内であり、このモジュールが現行製品と同様に高い長期信頼性を持つことが確認できた。

5 あとがき

微結晶シリコンを用いた太陽電池を高速で製膜する技術や、微結晶シリコンの多接合太陽電池への適用について述べた。フィルム基板上の 3 接合太陽電池で 12% 近い安定化効率が得られた。今後も、フィルム基板太陽電池の高効率化に向けて、さらなる技術開発を進め、地球温暖化など環境問題に貢献する所存である。

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の共同研究および助成研究として実施したものである。

参考文献

- (1) Tsuji, T. et. al. Large-area, light-weight flexible solar cells using plastic film substrates, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, 2010, p.2740.
- (2) Matsui, T. et. al.: High rate microcrystalline silicon deposition for p-i-n junction solar cells, Solar Energy Mat. Solar Cells, 90, 2006, p.3199.
- (3) Nakano, Y. et. al.: High-deposition-rate of microcrystalline silicon solar cell by using VHF PECVD, Thin Solid Film, 506-507, 2006, 33.
- (4) 大瀬直之ほか. フィルム基板上への微結晶シリコン太陽電池の高速製膜技術. 応用物理学会学. 長崎大学. 2010秋, 14p-ZB-11.
- (5) 市川幸美, 原嶋孝一. アモルファス太陽電池の開発. 富士時報. 2000, vol.73, no.4, p.249-252.
- (6) Takano, A. et al. Excitation frequency effects on stabilized efficiency of large-area amorphous silicon solar cells using flexible plastic film substrate, Jpn. J. Appl. Phys., 42, 2003, Pt.2, L1312.
- (7) 藤掛伸二ほか. プラズマCVDによるa-Si系薄膜製膜時のイオン衝撃の影響. 電気学会誌論文誌A. 2004, 124, 837.
- (8) 松山秀昭ほか. 直流電圧を印加した高周波プラズマCVD法. 応用物理学会学. 富山大学. 2009秋, 10a-N-1.
- (9) 松山秀昭ほか. 直流電圧を印加した高周波プラズマCVDによる薄膜Si太陽電池の形成. 応用物理学会学. 長崎大学. 2010秋, 14p-ZB-12.
- (10) 大瀬直之ほか. プラスチックフィルム基板上の大面積微結晶シリコン太陽電池. 応用物理学会学. 長崎大学. 2010秋, 14p-ZB-10.



松山 秀昭

薄膜太陽電池の開発に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部電子デバイス研究所次世代デバイス開発センターマネージャー。応用物理学会会員。



和田 雄人

薄膜太陽電池の開発に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部先端技術研究所基礎技術研究センター材料基盤技術研究部。応用物理学会会員、高分子学会会員。



澤柳 悟

薄膜太陽電池の開発に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部電子デバイス研究所次世代デバイス開発センター。



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。