

第 2 章



太陽電池の要素技術 (中級編)

この章では、太陽電池の製造に使われる結晶成長、薄膜成長、pn接合形成、
反射防止、透明電極形成、モジュール化、評価技術など、
多くの要素技術を取り上げます。



太陽電池セルには多くの技術が使われている

太陽電池セルの作製には、図1に示すように、多数の要素技術が使われています。太陽電池は半導体デバイスですから、まず**半導体材料作製技術**が必要です。これには、単結晶の成長技術、多結晶の製造技術、薄膜の成膜技術などのバリエーションがあります。また、単結晶や多結晶をスライスする技術や、切断面のエッチング処理の技術も必要です。

単一の半導体だけでは、わずかな電気もつくりることができません。p型半導体とn型半導体のカップルをつくって、初めて光から発電できるようになります。この**pn接合の形成**には**不純物のドーピング技術**が必要です。結晶系では、p型基板結晶にn-ドーピングするという手法か、n型基板結晶にp-ドーピングするといった手法が使われます。

太陽光をできるだけ半導体に導くための**反射防止技術**や、**テクスチャー形成技術**などもあります。シリコン太陽電池が青く見えるのは、反射防止膜が表面にコートしてあるからです。一方、CIGS太陽電池が黒いのは、薄膜表面の凹凸(テクスチャー)によって光が戻らないように工夫しているからです。

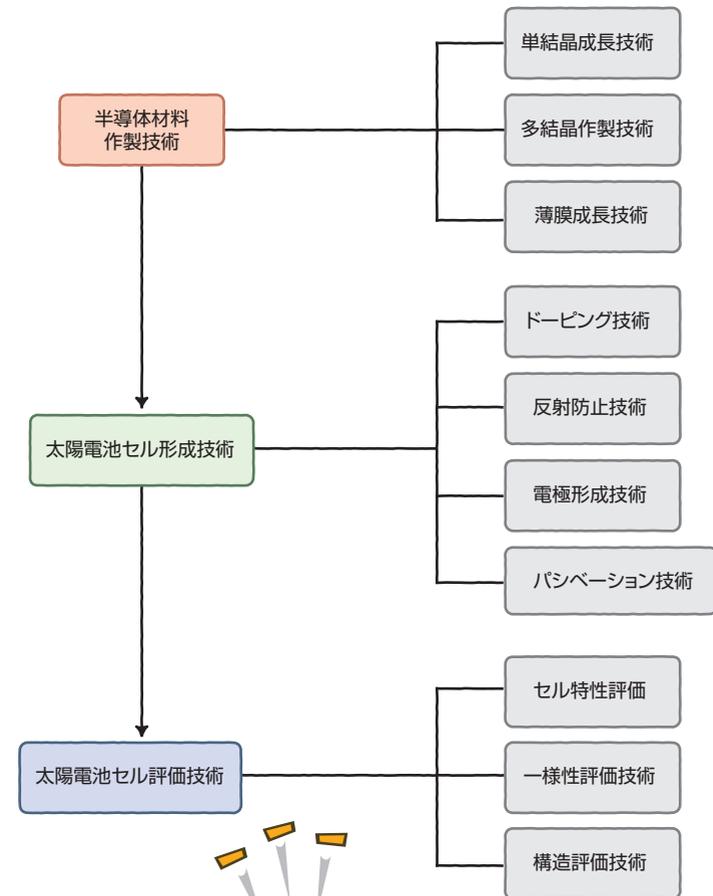
太陽電池から電流を取り出すためには、**電極形成技術**が必要です。受光面の電極には、短冊状の金属電極をつける場合と、透明導電膜を使う場合があります。一方、背面電極にも工夫が必要です。

光によって半導体の中で電子・ホール対が生成しても、少数キャリアが多数キャリアと再結合してしまうと発電しません。半導体の表面が再結合の中心になり、キャリアの寿命が短くなると発電効率が落ちてしまうため、半導体の表面を不活性にする必要があります。この技術を**パシベーション技術**といいます。そのほか、モジュール化に向けた技術も必要です。さらに、作製されたセルの評価技術もなければなりません。



●太陽電池セルの作製には、半導体作製、セル形成、セル評価などの技術があり、それらの総合技術によってセル形成が可能になる

図1 太陽電池セル作製プロセスに使われるさまざまな要素技術



太陽電池をつくるには、こんなに多くの技術が使われているのですね



用語解説

エッチング処理 → 化学薬品などの腐食作用を応用した半導体加工や表面処理の方法

高品質単結晶シリコンの成長法 FZ法とCZ法

単結晶シリコンは、高純度のシリコン原料を用い、浮遊帯域法(FZ: floating zone) またはチョクラルスキー法(CZ: Czochralski)を用いて成長させます。

浮遊帯域(FZ)法

浮遊帯域法というのは、**図1**に示すように、原料粉末を固めてつくった多結晶体のロッドの一部を、ヒーターまたは高周波コイルで部分的に加熱・融解します。このようにして部分的に融解した領域を「帯域」(ゾーン)といいます。ゾーンを端から動かしていくと、下端から結晶化します。ゾーンから固化するとき、偏析によって不純物がゾーン内に残されるため、結晶の純度が高くなります。ゾーンが上端まで達すると、結晶成長が終了します。この結晶成長法で得られた結晶は、融液がろつばに接していないため、もっとも高純度・高品位とされ、これを使った太陽電池セルおよびモジュールにおいて、もっとも高い変換効率が報告されています。しかしながら、大口径のものを得るのは難しいためコストが高く、研究用にしか使われていません。

チョクラルスキー(CZ)法

チョクラルスキー法というのは、**図2**に示すように、原料をろつばに入れてヒーターで加熱・融解し、融液に種結晶を浸して回転させながら引き上げることにより、結晶を成長させる方法です。半導体デバイスに使う単結晶ウェハーは、すべてこの方法で作られています。種結晶から成長を始めた部分には多数の転位が存在するので、これを伝搬させないために、「ネックング」というくびれをつけることが行われています。融液がろつばに接しているため、CZ法の結晶はFZ法に比べると品質が落ちますが、大面積のウェハーが可能になるので、普及型の単結晶シリコン太陽電池のシリコン結晶はCZ法で作製されています。



- シリコン単結晶は、FZ法かCZ法によって融液から固化して作製される
- FZ単結晶は高品質だが高コスト、CZ単結晶は品質は劣るが低コスト

図1 FZ法

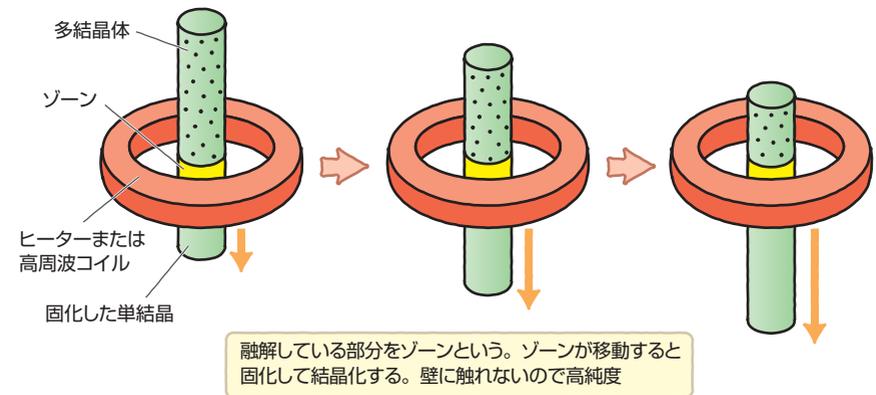
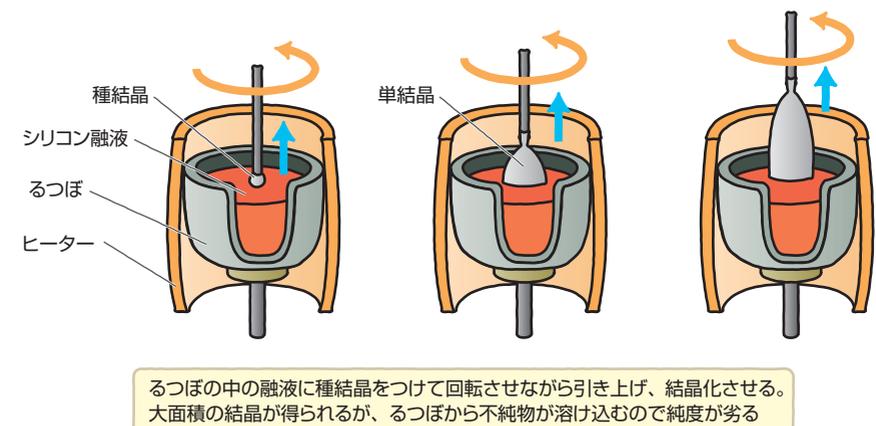


図2 CZ法



用語解説

偏析 → 半導体、金属やその合金において不純物または成分元素の分布が不均一になる現象。融液の固化の際に、ある温度において平衡状態で液相に含まれる不純物の濃度は、一般には固相に含まれる不純物の濃度より高い

多結晶シリコンインゴットはシリコンの鋳物

(043)で説明するように、太陽電池用多結晶シリコンは、**鋳造(キャスト)**法で作製されたシリコンの鋳物です。鋳造法というのは、鋳型(るつぼ)に融液を入れて固化させることでインゴットを作製する方法です。図1の(a)に示すように、るつぼに融液を入れて、上部は高温、下部は低温という温度勾配をつけます。すると(b)のように、底面から結晶核が発生し、成長して融合し、**結晶粒**が成長していきます。結晶粒と結晶粒の境目には**粒界**が形成されます。さらに成長すると、最後には全体が多結晶インゴットになります。インゴットをるつぼから取りだしやすくするために、るつぼの内面には離型剤として窒化ケイ素が塗布されています。この離型剤から不純物を取り込まれることがあるため、多結晶シリコンは単結晶に比べてどうしても純度が落ちます。

また単結晶では、(037)で述べたように、転位が入らないように工夫されていますが、鋳造多結晶シリコンには結晶粒界があるので、ここから転位が発生し、伝搬していく場合があります。この粒界には未結合手が存在し、深い準位をつくることがあるため、パシベーション(不活性化)のプロセスが重要になります。

多結晶太陽電池には低品質のSGSで十分

太陽電池に使うシリコンは、表1に示すように、LSIに使う半導体級シリコンほどの高純度は必要ではありません。太陽電池級シリコン(SGS:solar grade silicon)は半導体級シリコンの1000倍もの不純物を含んでいてもよいのです。図2に示すような装置を用い、種になる微粒子粉を流動化して気相化学堆積法(CVD)によって微粒子粉の表面にシリコンを堆積するプロセスで、大量のシリコン粒を得る方法が提案されています。しかし、低コストでSGSをつくる技術は今後の課題で、多結晶シリコンはいまも半導体級シリコンの切断くずを原料として鋳造しています。



- 多結晶シリコンのインゴットは鋳造法でつくられる
- 太陽電池には低品位のSGSで十分だが、低コスト化は今後の課題

図1 鋳造(キャスト)法でつくる多結晶の成長過程

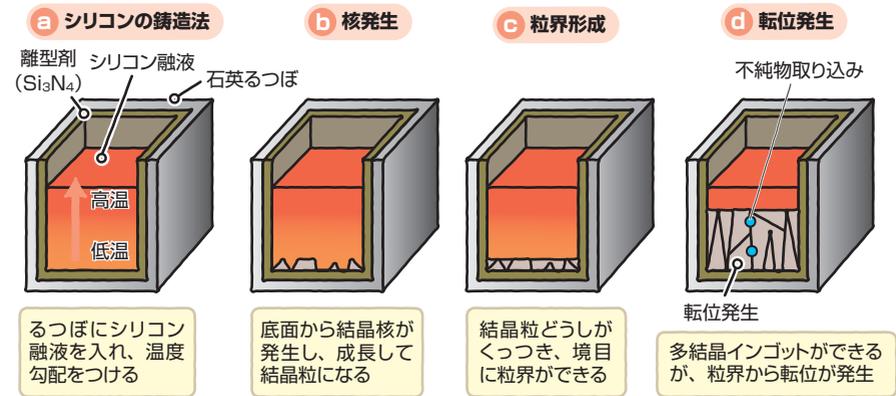
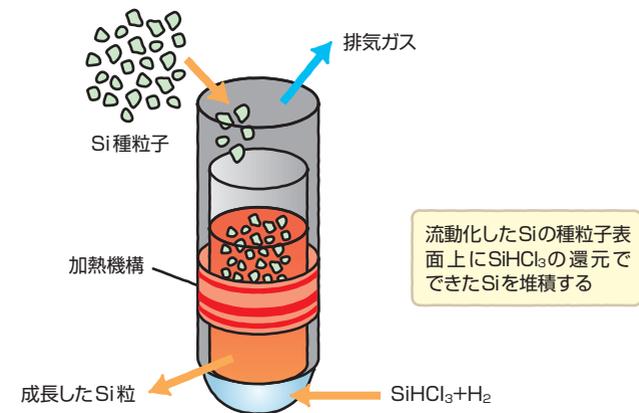


表1 各種シリコンに含まれる不純物

| 分類 | 不純物濃度 | 用途 |
|-----------|----------|-------------|
| 金属級シリコン | 100分の1 | (原料) |
| 太陽電池級シリコン | 100万分の1* | 太陽電池 |
| 半導体級シリコン | 10億分の1 | LSIチップ, CCD |

*チタン、バナジウムについては10億分の1以下にする必要がある

図2 太陽電池級シリコン作製法の一提案



同じシリコンでも結晶系と薄膜系の製造工程は根本的に違う

図1は結晶系シリコン太陽電池の製造プロセス、図2は薄膜系シリコン太陽電池の製造プロセスの概略を示したものです。

結晶系

単結晶系の場合、単結晶インゴットをワイヤソーカッターなどでスライスしてウェハーに加工し、セル形成のプロセス(不純物の拡散によってpn接合を形成し、電極を形成するなど)に送ります。ウェハーの厚みは0.2mm程度です。

多結晶系では、単結晶インゴットの両端部や切断くずを再融解して固化した多結晶インゴット(いわばシリコンの鋳物)をスライスしてウェハーに加工し、太陽電池セルに仕上げます。ウェハーの厚みは0.3mm程度です。

薄膜系

一方、薄膜系シリコン太陽電池は、図2のように、ガラスやプラスチック基板にコートした透明導電膜をレーザー加工によって切除してセルを分離し、その上に数 μm の薄い半導体の膜をp層、i層、n層の順にプラズマCVDやスパッタなどの方法で積み重ね、さらに裏面電極をつけて完成します。n層として微結晶シリコンを用いる場合もあります。太陽光は基板側から照射されます。このようなタイプの薄膜系太陽電池を、**スーパーストレート型**といいます。

ハイブリッド系

このほか、**HIT太陽電池**といって、単結晶基板の両面に薄膜シリコンを堆積させて接合を形成した、高効率の太陽電池があります。薄膜シリコンはパシベーションの役割をはたすとともに、タンデムセルのワイドギャップ層としての働きもしています。



- 結晶系では結晶ウェハーにpn形成プロセスを使ってセルを作製する
- 薄膜系では透明電極をつけた透明絶縁体の基板にpin接合を形成する

図1 単結晶系・多結晶系シリコン太陽電池セルの製造プロセス

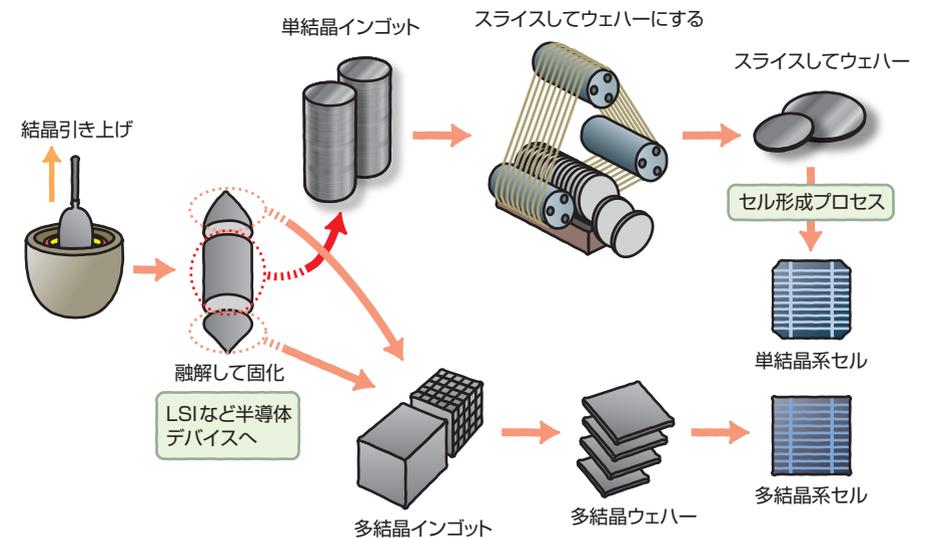
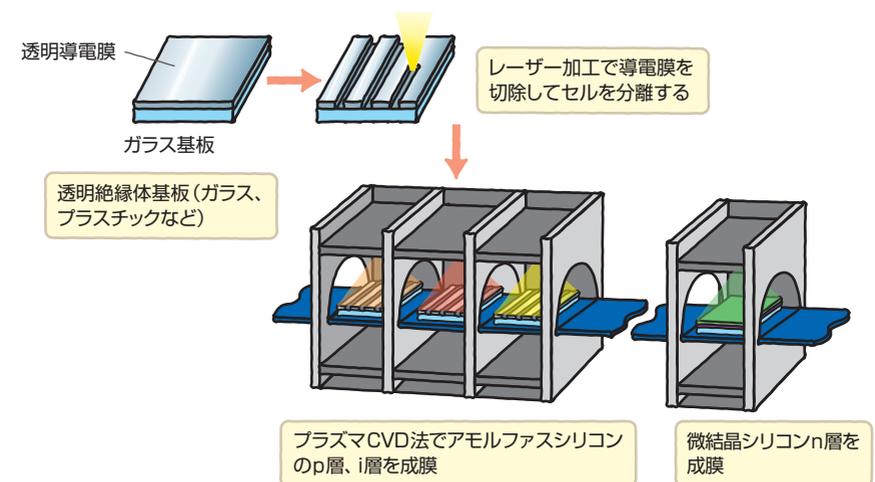


図2 薄膜系シリコン太陽電池セルの製造プロセス



用語解説

プラズマCVD → 放電によってSiH₄、Si₂H₆などのガスを分解してシリコンを基板に堆積
 スパッタ → 放電によって固体のターゲットにイオンをぶっつけ、はじきだされたSi原子を基板に堆積

ガリウムヒ素の単結晶は融液を固化してつくる

ガリウムヒ素(GaAs)を代表とするIII-V族系化合物半導体を用いた太陽電池は、変換効率が30%以上もあって、人工衛星やソーラーカーに採用されていますが、第4章に述べるように、良質の結晶成長が難しく高価になります。GaAsの結晶成長には、以下のように、困難を克服するために工夫されています。III-V族系化合物についてのくわしい説明は、第4章(047)~(049)を参照ください。

液体封止チョクラスキー(LEC)法

GaAsの単結晶成長には、おもに**液体封止チョクラスキー(LEC)法**が使われます。GaAs単結晶基板のほとんどは、この方法で作製されています。図1は、LEC炉の断面図を模式的に示したものです。これは基本的に通常の引き上げ法なのですが、Asの蒸発を抑えるために、三酸化ホウ素(B_2O_3 ; 高温では液体)でGaAs融液(融点 $1238^\circ C$)にふたをして、高压容器の中で1気圧以上に加圧された状態で引き上げが行われるのが特徴です。GaAs融液は窒化ホウ素(BN)または石英(SiO_2)のるつぼに入れられ、結晶は引き上げ棒につけられて、回転させながら上方に引き上げられます。LEC法は大口径の結晶成長に適しているのですが、転位が入りやすいので、引き上げ速度の調整などによって結晶の肩の部分の転位を防ぐように工夫しています。

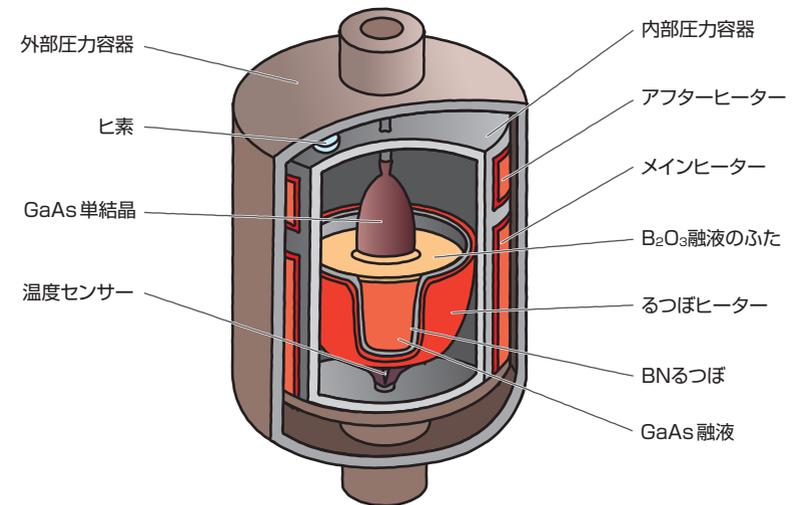
水平ブリッジマン(HB)法

GaAs単結晶は、**水平ブリッジマン(HB:horizontal Bridgman)法**でも作製されます。図2に示すように、GaAs原料を石英製のボートに置き、融点以上に加熱して融解させてから、温度勾配のある炉の中でヒ素と石英ボートを入れたアンブルを移動させると、種結晶のところから固化して成長します。HB法で作製した結晶の断面は、ボート形状を反映して半円になります。HB結晶は転位密度が低いのですが、大口径の結晶を得るのは難しいといわれています。



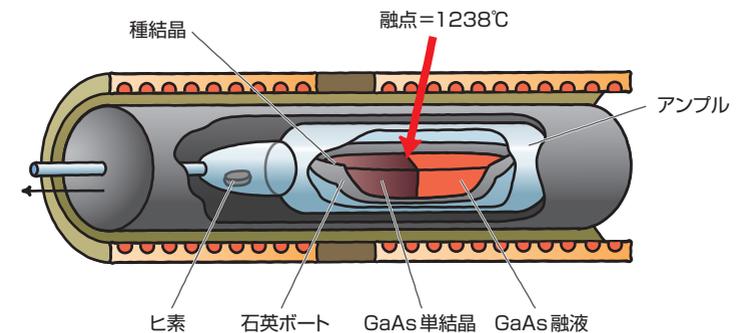
- GaAsの単結晶はおもに液体封止チョクラスキー法で作製される
- GaAsの単結晶は水平ブリッジマン法でも作製でき、低転位密度である

図1 液体封止チョクラスキー(LEC)法によるGaAs単結晶の引き上げ



LEC法では、三酸化ホウ素(B_2O_3)の融液でGaAs融液を覆うとともに、内部压力容器においてヒ素を蒸発させてヒ素圧を1気圧以上に保ってヒ素抜けを防ぎながら、融液に種結晶を漬浸して回転させながら単結晶を引き上げる。

図2 水平ブリッジマン(HB)法によるGaAs単結晶の成長



HB法では、原料を石英ボートに乗せ、ヒ素抜けを防ぐためヒ素とともに石英アンブルに封入し、温度勾配のある電気炉内に置いてアンブルを水平方向に引っ張り、温度が融点以下になった部分から融液を結晶化する。

金属のように透明電極に電気が流れるの結果を示す

導体(電気を流す物質)といえば不透明な金属を思い浮かべますが、透明な導体もあります。液晶ディスプレイでは、液晶に電界を与えて液晶分子の配向を制御するために、透明導電膜が使われますが、薄膜シリコン太陽電池にも使われます。

図1に示すように、薄膜シリコンセルではガラスやプラスチックなどの透明基板に透明電極膜がつけられ、その上(図では下)に薄膜アモルファスシリコンのpin接合がつくられています。太陽光は、透明基板を通してアモルファスシリコン部分を照射します。

一般に、ガラス、水晶、酸化亜鉛、ダイヤモンドなどの無色透明な物質は、電気を流さない絶縁体と考えられています。第5章でくわしくお話しますが、半導体の光学的性質を決めているのはバンドギャップです。一般に無色透明な物質は、3eVより大きなバンドギャップをもちます。こうした物質では、電気を運ぶキャリアが少ないので、電気はほとんど流れません。

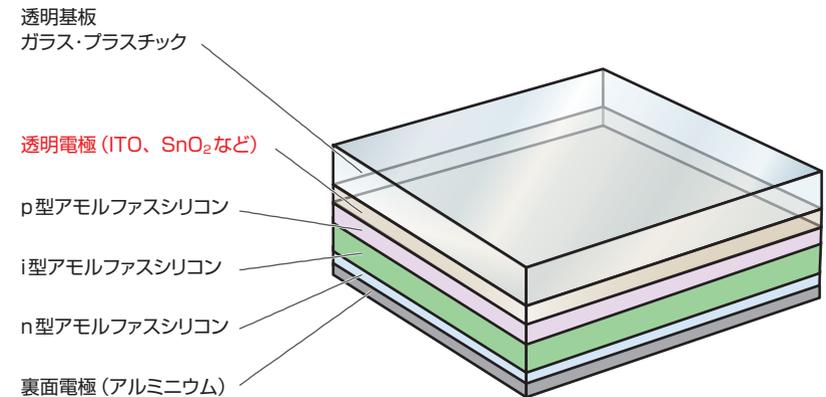
それでは、なぜ透明導電膜ITO(酸化インジウム In_2O_3 と酸化スズ SnO_2 の混晶)では、透明なのに電気が流れるのでしょうか? それは、ITOではたくさんの電気の運び手(キャリア)があるからです。これらのキャリアは、酸素の欠陥によってもたらされていると考えられています。図2に示すように、酸素イオン(マイナス2価)があるはずの結晶格子位置に酸素がないと、結合が切れて余った電子がキャリアになるのです。この余った電子は、低温では酸素欠陥の付近にある見かけの正電荷に束縛されていますが、室温になると熱的に解放されて伝導電子が物質全体に供給されます。つまり、酸素欠損がITOのキャリアのもとです。

ITOに含まれるインジウム(In)は希少金属なので、これに代わる透明導電膜の研究が盛んに進められています。



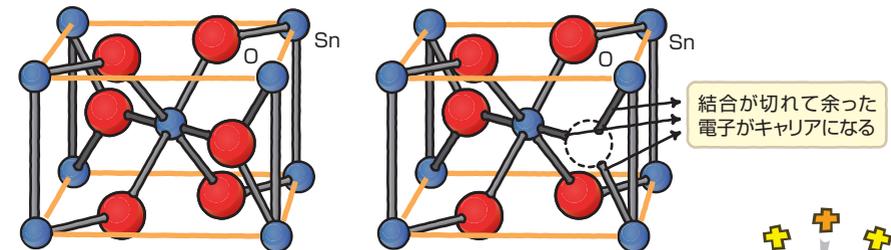
- ITOはバンドギャップが大きいため透明になり、可視光線を通す
- 酸素欠損がドナーとなって高密度のキャリアを供給する

図1 薄膜シリコン太陽電池に使われる透明電極



薄膜シリコン太陽電池では、透明導電膜でカバーしたガラスやプラスチックの基板の上に、p型、i型、n型の薄膜シリコンを堆積した構造をつくり、その上を裏面電極となる金属をつけている

図2 酸化スズの酸素があるべき格子位置にない状態



酸化スズの酸素があるべき格子位置にないと、切れた結合がキャリアをだす

透明な物質は電気を流さないと思っていたけれど、電気をよく流すものもあるんですね



できるだけ多くの光を半導体中へ導く① 反射防止膜の役割

シリコンは灰色の半導体ですが、研磨したものは金属光沢を示します。ところが、屋根に設置された太陽電池は青色をしています。なぜ青いのでしょうか？ それは、シリコンの反射による光のロスを防ぐために反射防止膜でおおっているからです。

シリコンは屈折率が高く、反射率も高い

シリコンは、3.5を超える高い屈折率のため、35%を超える高い反射率を示します。これがシリコンの金属光沢の原因です。どうして屈折率が高いのかを第5章の(072)でくわしく説明しますが、ここでは、シリコンのバンドギャップが小さいことが原因であるとだけ述べておきます。

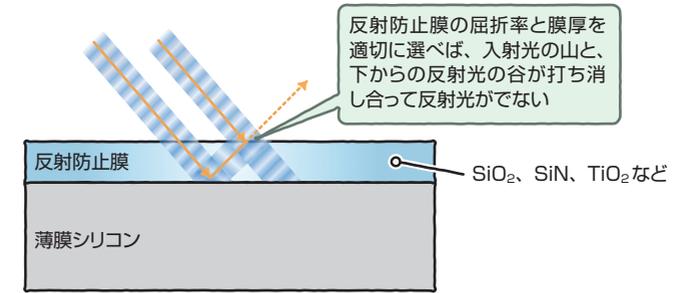
メガネの反射防止コーティングと同じ原理で反射を減らす

反射率が高いと、結晶に入る光が失われます。そこで反射を減らすために誘電体の膜をつけます。メガネのレンズにも反射防止コーティングが施されていますが、それと同じ原理です。図1に示したように、薄膜の前面(空気側)と背面(シリコン側)の間の多重反射を利用して、反射光の波の位相が打ち消し合うようにすると、反射が抑えられ、光を有効に結晶中に導くことができます。

図2の(a)に、多結晶シリコン太陽電池に反射防止膜をつけた構造を示します。太陽光を最大限シリコンに導くように設計した反射防止多層膜は、反射率を数%にまで減少できます。この反射防止膜は赤から緑の波長を吸収するので、セルは(b)のように青色に見えます。

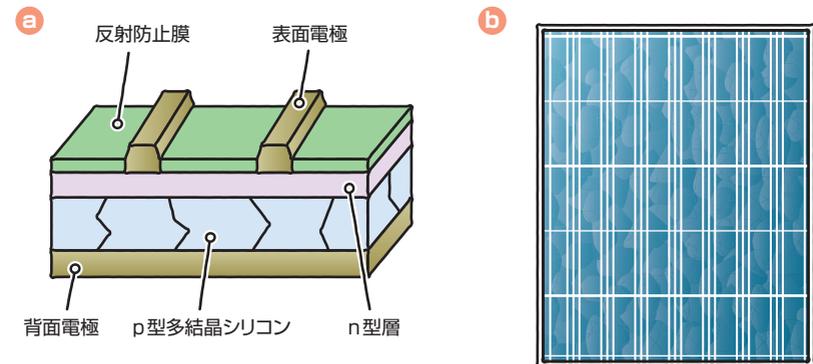
反射防止の方法には、(043)に述べるように、表面に凹凸をつけて光を結晶中に導く方法もあります。

図1 反射防止膜の働き



薄膜の前面(空気側)と背面(シリコン側)の間の多重反射を利用して、反射光の波の位相が打ち消し合うようにすると、反射が抑えられ、光を有効に結晶中に導くことができる。同様の技術はメガネのレンズにも使われている。シリコンの反射を最小にする干渉条件を満たす膜は、青色に見える

図2 反射防止膜をつけた多結晶シリコン太陽電池セルの模式図



反射防止膜における多重反射・干渉によって、青く見えている



- シリコンは反射率が高く、そのままでは入射光の40%が利用できない
- 誘電体膜の多重反射を使って、光を有効に結晶に導く

できるだけ多くの光を半導体中へ導く② 反射防止膜の工夫

多層膜を用いて広い波長範囲で反射防止を図る

(042)では、単層の誘電体膜による反射防止を説明しましたが、単層では屈折率と膜厚で決まる特定の波長の光に対してしか反射率を下げるできません。実際の反射防止膜では、広い波長範囲にわたって反射防止を図らなければならないので、図1の(a)のように、屈折率および膜厚の異なる薄膜を多層に重ねたり、(b)のように、屈折率変化のグラデーションのある膜を使ったりしています。

結晶表面に微細な凹凸をつけて反射防止(テクスチャー)

さらに、図2の(a)のように、シリコン結晶の表面層にテクスチャーという微細な凹凸をつけると、(b)のように、光が凹凸によって閉じ込められて効率よく半導体内に導かれていき、戻らなくなるので、太陽光の利用効率を高くすることができます。

反射防止膜と半導体テクスチャーを併用

反射防止膜とテクスチャーを併用すると、多重反射と凹凸の効果の合わせ技で、反射がますます低下して、効率が上がります。このようなテクスチャーをもつセルは、(c)のような暗青色を示すので「ダークブルーセル」と呼ばれています。

誘電体膜でカラフルな太陽電池も、建材の一部として見た場合、もっとカラフルな太陽電池があるといいですね。誘電体膜を工夫することによって、ダークブルーに比べると変換効率は落ちますが、さまざまな色の太陽電池をつくることができます。また色素増感太陽電池では、色素を選ぶことでカラフルな太陽電池ができます。



- 広い波長の光を半導体に導入するには誘電体多層膜を用いる
- 半導体表面をテクスチャー加工することによって、光を有効利用できる

図1 広い波長範囲にわたって反射防止を図るための工夫

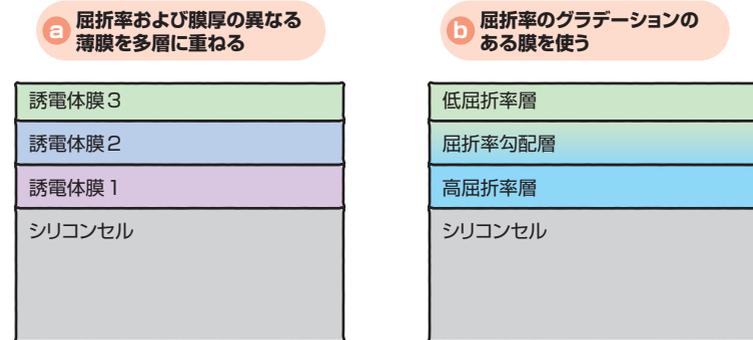
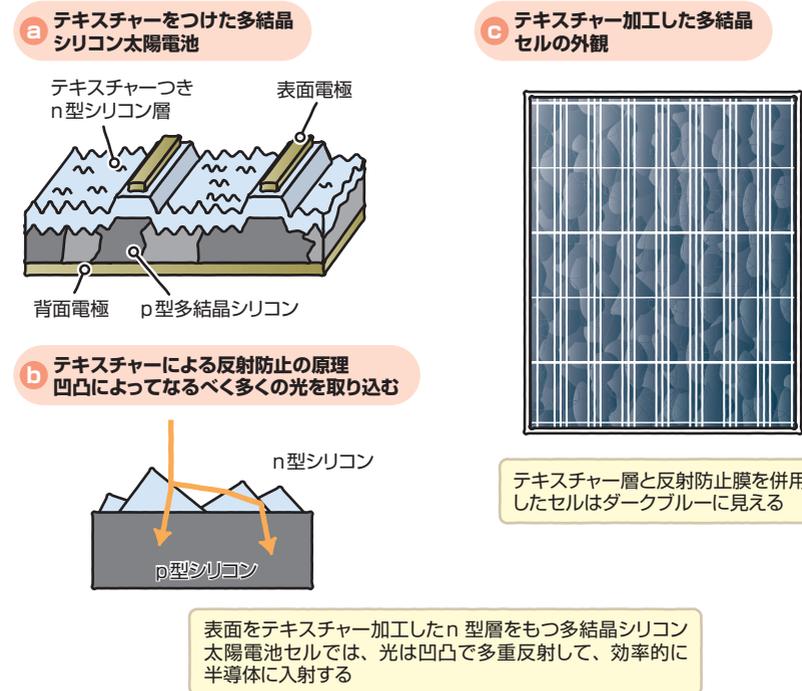


図2 表面をテクスチャー加工した多結晶シリコン太陽電池セル



表面をテクスチャー加工したn型層をもつ多結晶シリコン太陽電池セルでは、光は凹凸で多重反射して、効率的に半導体に入射する

テクスチャー層と反射防止膜を併用したセルはダークブルーに見える

波長域を分けて役割分担 多接合タンデムセル

(005)で述べたように、太陽光は赤外線から可視光線、さらに紫外線までの幅広い波長の光を含んでいます。しかし、太陽電池は半導体を使っているため、半導体のバンドギャップよりもエネルギーの高い光(すなわち**光学吸収端**より波長の短い光)のみを吸収し、電気に変換できるものなので、波長の長い光は透過してしまいます。それでは、バンドギャップの小さい半導体だけでつくればよいのかというと、そうではありません。図1に示す太陽電池の理論限界効率を見ると、バンドギャップの小さな半導体では高い効率を得られないことがわかります。このため、太陽電池として得意な波長ごとに分担して太陽光を有効利用しようというのが、**タンデム太陽電池**の考え方です。

図2は、3接合型タンデム太陽電池の概念図です。トップセルで青から緑を吸収し、ミドルセルで黄から赤を吸収し、残りの深紅から赤外光をボトムセルで吸収することで、太陽光のスペクトルを有効利用します。しかし、3つのセルを積層しても、3つの太陽電池それぞれの最大出力を合わせた出力を得ることはできません。なぜなら、2番目、3番目のセルには、上のセルで吸収された光が届かないことや、直列につながるので電圧は足し算になりますが、電流はもっとも電流密度(I_{sc})の小さなセルで抑えられてしまうということがあるからです。このほか、プロセス上、上に載せたセルの結晶性が悪くなり、性能が発揮できないということもあります。

宇宙用に開発されたInGaP/InGaAs/Geの3接合太陽電池では、InGaPトップセルは660nm以下、InGaAsミドルセルは660~890nm、Geボトムセルは890~2000nmの波長領域の光を変換します。これによって非集光で32%という高い変換効率が報告されています。



- タンデムセルはバンドギャップの異なるセルの積層で太陽光を有効利用
- タンデムセルの電圧は加算になるが、電流は I_{sc} が最小のセルで決まる

図1 各種太陽電池の室温における理論限界効率

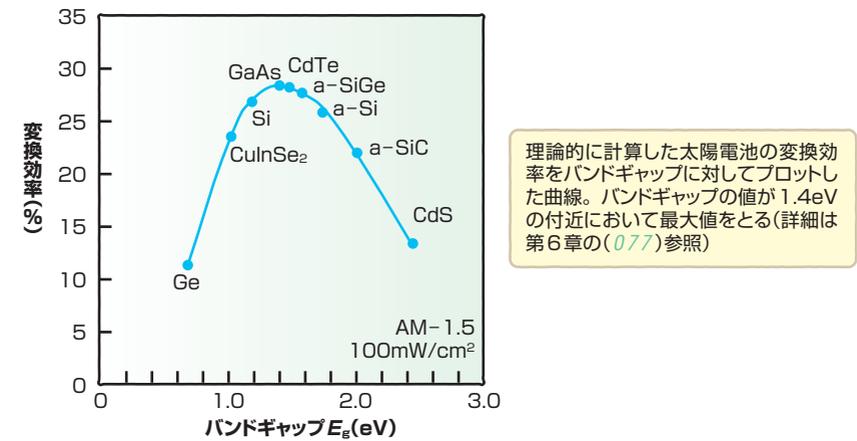
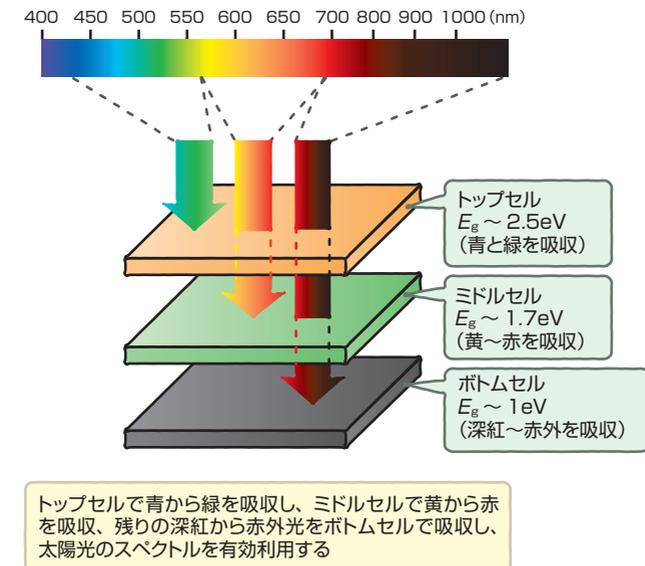


図2 3接合型タンデム太陽電池の概念図



用語解説

光学吸収端 → 半導体の光吸収は、バンドギャップの光子エネルギーから急に立ち上がり、光子エネルギーの増加とともに大きくなる。光吸収の立ち上がる光子エネルギーを光学吸収端という

レンズや鏡を使って光を集めればお得 集光型太陽電池

(025)で紹介したような宇宙用に開発された複雑な構造のセルは、効率が高くても高コストなので、大面積の太陽電池モジュールとしては用いられません。しかし、安価なレンズや鏡で集光すれば小面積のセルでも十分な電力をつくれるので、宇宙用のセルを地上用に転用することができます。図1の(a)は、フレネルレンズ集光型太陽電池を模式的に示したものです。

集光した場合、短絡電流密度は**集光比**に比例して増大し、開放電圧は集光比の対数に比例して増加します。また、集光すると開放電圧が増大するために曲線因子が改善され、変換効率が多少よくなるという効果もあります。ただし、直列抵抗が高いと改善の効果は下がります。

集光により開放電圧と曲線因子が改善され、変換効率が向上

図2に示すように、集光時の変換効率は、開放電圧の増大と曲線因子の改善によって、非集光よりかなり高くなります。100倍の集光によって、低抵抗のシリコンセルでは18%の変換効率が集光時23%に、GaAsセルでは24%の変換効率が29%に改善されます。(025)で述べたInGaP/InGaAs/Ge 3接合型セルでは、500倍の集光で32%だった変換効率が40%に改善されます。

レンズによる集光は、レンズに垂直に届く平行光線しか有効ではありませんが、大規模発電所では、太陽電池アレイを自動太陽追尾装置に載せて発電量を確保します。実際には、図1の(b)のように、1次レンズと2次レンズを組み合わせる太陽電池セルに有効に集光できるよう工夫されています。1次レンズとしては、平板ガラスにフレネルリングを加工したフレネルレンズが使われます。2次レンズはロッドレンズです。

図1 フレネルレンズ集光型太陽電池の構成図

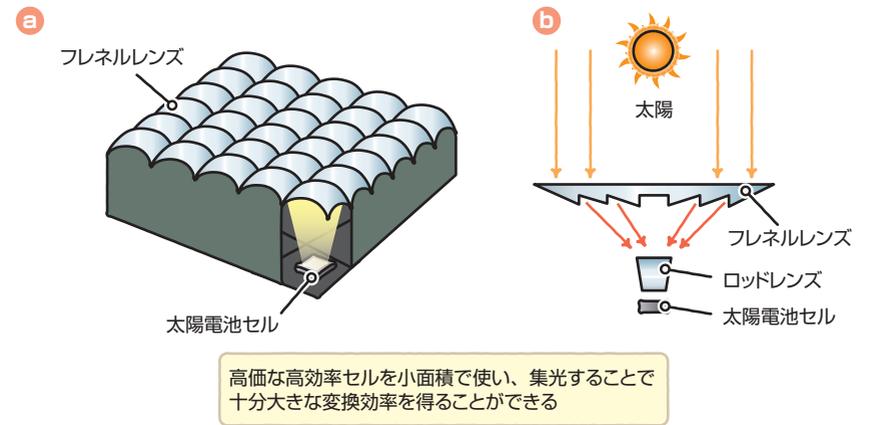
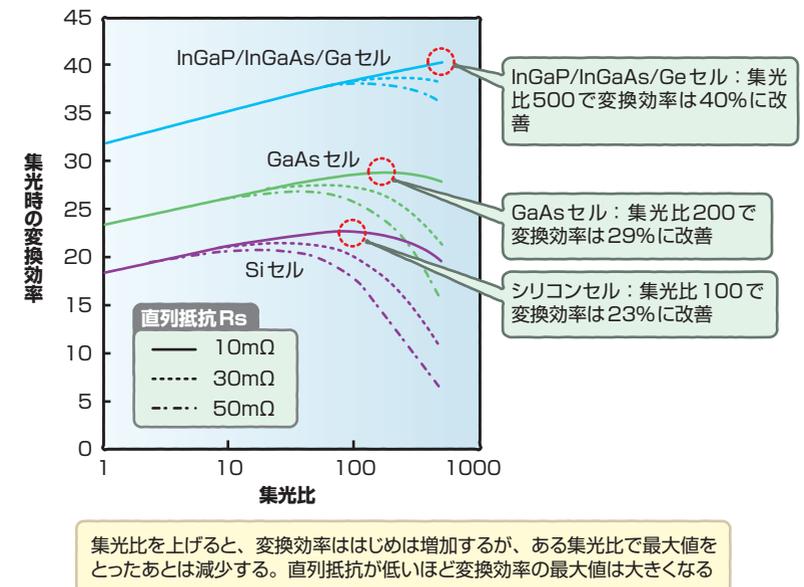


図2 集光比を上げると変換効率は非集光の場合より向上する



出典：シャープ技報93(2005)49-53



- 集光することによって高効率だが高価格の太陽電池を使うことができる
- 集光することで変換効率が改善される

用語解説

集光比 → レンズなどによって集光したときの放射強度を集光しないときの放射強度で割った値

COLUMN

データは語る太陽光発電の真実① 1日の発電量の変化

筆者の家の太陽電池アレイの出力は、時間とともにどのように変化しているでしょうか？ 図1は快晴の日、図2は晴れたり曇ったりの日の発電電力(太陽電池アレイ出力)の時間変化です。ピークは11時20分ごろで、2.14kWあります。

図2を見ると、雲が通過するたびに出力が急激に落ち込むことがわかります。しかしゼロになることはなく、0.5kWくらい発電しています。また、曇ったあとに日が照ると、晴れた日のピークより高い2.5kWくらいにまで増加していることがわかります。

図1 1997.5.28
快晴

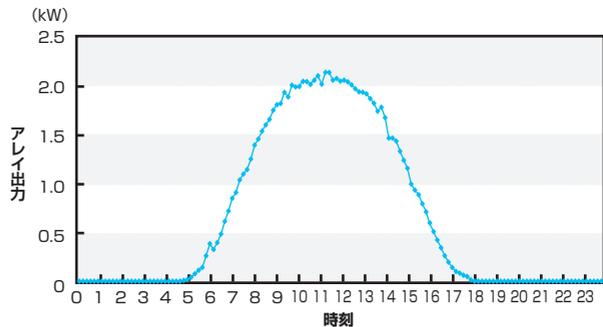


図2 1997.5.21
晴れたり曇ったり

