

多結晶シリコン太陽電池の高効率化技術

High Efficiency Multi-crystalline Silicon Solar Cells

高場 芳朗*
Yoshiro Takaba

岡本 諭*
Satoshi Okamoto

要 旨

多結晶シリコン基板を用いた太陽電池の高効率化技術の開発は、太陽電池事業の成長を支えるための重要な開発テーマである。多結晶シリコン基板特有の課題として基板品質の面内分布改善のためのバルクパッシベーション技術について検討した。基板品質の指標である拡散長とエッチピット密度で評価される結晶欠陥とに相関があり、結晶欠陥の不活性化のためのパッシベーション膜としてはSiN膜が有効であることがセルの電流出力分布の評価結果から明らかになった。更に、セル試作の結果、2cm角サイズでセル変換効率18.9%、5cm角サイズで18.4%と、各々のサイズで世界最高値達成を確認した。

Development of fabrication technologies for high efficiency multi-crystalline silicon solar cells is important in sustaining the growth of solar cell business. This paper describes a bulk passivation technology for improving a quality distribution in multi-crystalline silicon solar cell substrate. The correlation between the diffusion length that shows electrical quality and the etch pit density that indicates crystalline defects was confirmed. Also, it was shown, from the evaluation of the output current distribution, that a SiN film effectively passivated crystalline defects. As a result of cell fabrication, the conversion efficiencies of 18.9% for the cell of 2cm square substrate size and 18.4% for 5cm square one were obtained. These values are the best efficiencies in the world in each size.

まえがき

太陽電池の全世界の年間生産量はここ数年30%を超えるペースで増加を続けており、2004年には1,194MW（前年比60%増）に達した¹⁾。多結晶シリコン太陽電池が約50%、単結晶シリコン太陽電池が約30%を占めている。今後、数年間はこれらの結晶系シリコン太陽電池が生産の中心となると考えられているが、市場拡大のためには需要と供給をともに拡大しうる製造技術の開発が必要である。そのような観点から、太陽電池の高効率化技術の開発は、太陽電池の発電量を高めることでシステム単価を下げるとともに生産量を増大させることを目的としており、太陽電池事業の成長を支える重要な取り組みである。

多結晶シリコン太陽電池の高効率化技術の開発は、1980年代から通商産業省(当時)傘下の国家プロジェクトであるサンシャイン計画の下で開始した。図1に、サンシャイン計画の下で開発した当社の多結晶シリコ

ン太陽電池の変換効率の推移を示す。開発当初の変換効率は10%に満たないものであったが、1992年には10cm角サイズにて世界最高の変換効率17.2%を達成した²⁾。1999年度から2002年度までの4カ年間、太陽電池用原料技術研究組合の一員として経済産業省傘下の国家プロジェクトであるNEDO委託研究テーマ即効型高効率太陽電池技術開発（以下、即効型テーマという）に参画した。本章では、即効型テーマにおける高効率化技術の開発成果を報告する。

1. 多結晶シリコン太陽電池の高効率化

結晶シリコン基板を用いた太陽電池の高効率化技術は、大別して光の表面反射や透過損失を低減する光閉じ込め技術や、基板の表面でのキャリア再結合を低減する表面パッシベーション技術、基板内部の結晶欠陥におけるキャリア再結合を低減するバルクパッシベーション技術、光発生した電力を抵抗損失なく導出

* 技術本部 エコロジー技術開発センター 次世代太陽電池開発プロジェクトチーム

するための直列抵抗低減技術に分けることができる。これらのうち、多結晶シリコン基板特有の課題は、結晶粒毎に基板の品質や面方位が異なることに起因する特性低下を克服するバルクパッシベーション技術と光閉じ込め技術である。本章では、前者に関して、基板品質の面内分布を改善するバルクパッシベーション技術について考える。

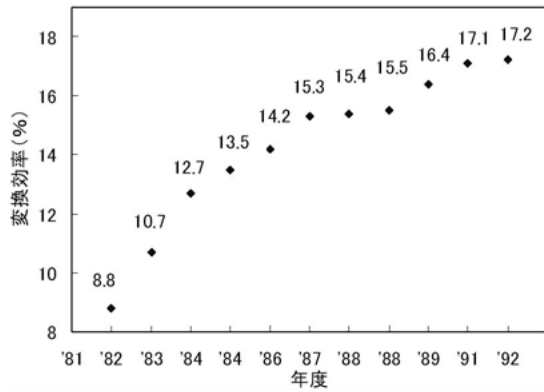


図1 多結晶シリコン太陽電池の高効率化の推移
Fig. 1 Transition of conversion efficiency of high efficiency multi-crystalline silicon solar cells.

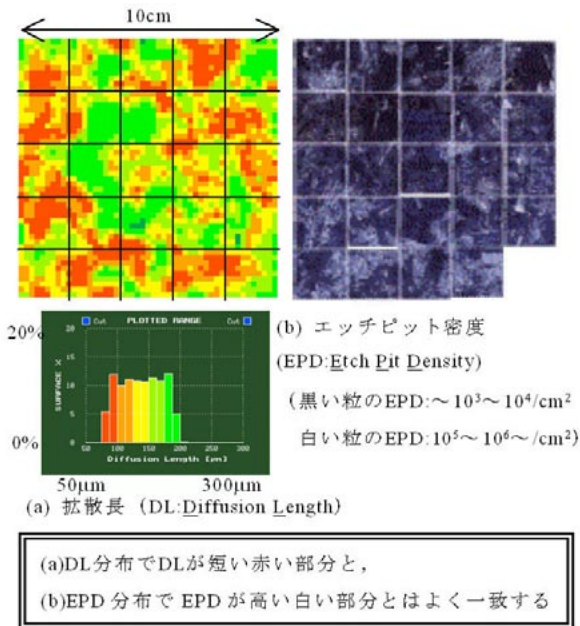


図2 多結晶シリコン基板面内における拡散長分布とエッチピット密度分布
Fig. 2 Distributions of diffusion length and etch pit density in multi-crystalline silicon substrate.

1・1 拡散長とエッチピットの比較

多結晶シリコン基板品質の低下要因を検討するために、電気的特性の指標である拡散長の面内分布と構造的指標であるエッチピット密度の面内分布との関係を調べた。図2に、SPV (Surface Photo-Voltage) 法を用いて多結晶シリコン基板の面内の拡散長を測定した結果と、ダッシュエッチ法を用いてエッチピット密度 (EPD: Etch Pit Density) を測定した結果とを比較して示す。図2 (a) で赤く着色された拡散長が短い領域と図2 (b) で白く着色されたEPDが高い領域とはよく一致している。一般にEPDは結晶欠陥の指標と考えられることから、結晶欠陥が多い所ほど拡散長が低くなっていると考えられる。

本検討で測定されたEPDの分布は、酸化やリン拡散などの高温の熱処理前後で変化が見られず、また、基板の表裏面の対応する位置にて同じ状態が観察された。従って、測定されたEPDの起源はインゴット作製時に導入された結晶欠陥である可能性が高い。

1・2 バルクパッシベーションによる欠陥の不活性化

1・1の結果から推察されるように、基板品質の面内分布を改善するための方策として、結晶欠陥を不活性化することが有効である。ここでは、結晶欠陥を不活性化して基板の電気的特性を改善する効果であるバルクパッシベーション効果について、セルの電流出力を指標として検討した結果を述べる。基板面内におけるセルの電流出力分布は、図2の拡散長分布と同様に、EPDが高い部分で電流出力が低くなる。

ここでは、シリコン基板の表面に形成するパッシベーション膜について、熱酸化法で形成したSiO₂膜とプラズマCVD法で形成したSiN膜とでパッシベーション効果を比較検討した。図3は、これらのパッシベーション膜を用いて作製したセルについて、LBIC (Laser Beam Induced Current) 法を用いて波長980nmのレーザー光を照射、挿引して得られる電流出力分布の測定結果を比較して示す。さらに、セル間での電流出力の絶対値を比較するために、基板面内の同じ位置での内部収集効率を測定した。図3中の四角で囲った①の電流出力の高い部分と②の電流出力の低い部分について、内部収集効率を測定した結果を図4に示す。尚、図示したセルは同じインゴットから切り出した隣り合わせの基板を用いており、セル化前の基板品質の面内分布はほぼ一致するものである。

図3および図4において、①の電流出力が高い部分では、SiO₂膜、SiN膜のいずれを用いた場合でも出力に違いは見られない。一方、②の電流出力が低い部分では、SiN膜を用いたセルの電流出力、特に、長波長光

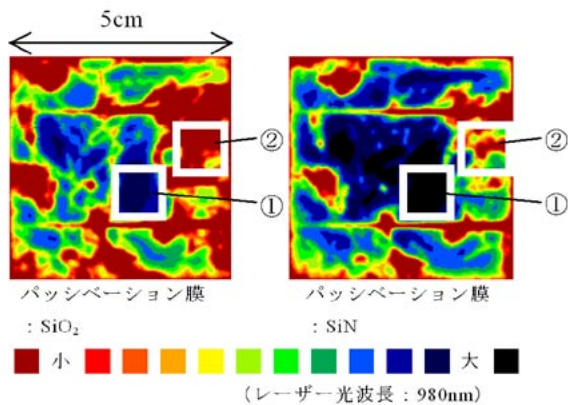


図3 異種のパッシベーション膜を形成したセルの電流出力分布

Fig. 3 Current distributions of the cells with different passivation layers.

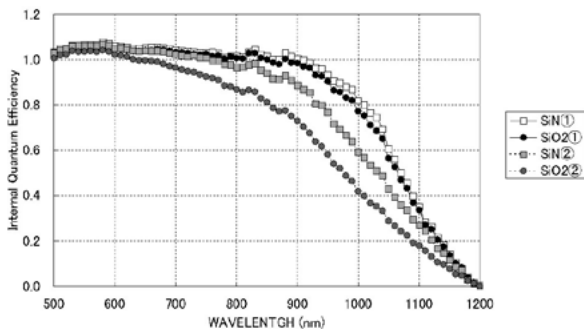


図4 パッシベーション膜による内部収集効率の違い

Fig. 4 Difference of internal collection efficiency by passivation layers.

に対する内部収集効率が高い。このことから、SiN膜を用いたセルの方が、基板内部の結晶欠陥を不活性化する効果が高いことを示している。不活性化のメカニズムについては、SiN膜中に存在する水素が基板内部に拡散して、基板中のダングリングボンドを終端させるためであると言われている³⁾。他方、SiO₂膜を用いたセルは、基板内部に存在する結晶欠陥に対しては不活性化の効果が小さい。単結晶シリコン基板では有効なSiO₂膜は多結晶シリコン基板では不十分で、特にEPDが高い領域では長波長感度が低い。多結晶シリコン基板は大面積になると基板品質の低い領域の改善が必須となることから、現状では、パッシベーション膜にはSiN膜が適していると考えられる。

2. 高効率太陽電池の試作結果

2.1 セル構造

図5に即効型テーマにて開発したセルの構造を示

す。基板には、JFEスチール株式会社（旧川崎製鉄株式会社）にてMUST法(Multi-Stage solidification controlling method)⁴⁾で作製されたp型0.5～1.0Ω-cmの多結晶シリコン基板を用いて、リン拡散による不純物除去、水素処理を施して品質の改善を図った。セル表面では、表面接合層の表面ドーパントの低濃度化とパッシベーション膜の被覆によるキャリア再結合の低減や、フォトリソ技術を用いた受光面電極の微細化による遮光ロスの低減、受光面電極直下への高濃度層の挿入による表面接合層と受光面電極との接触抵抗の低減などを図った。また、光閉じ込め構造として、従来法のアルカリエッチング法で形成した表面凹凸の上に、パッシベーション膜を兼ねたSiN膜の上にフッ化マグネシウム(MgF₂)膜を積層した二層反射防止膜を用いた。また、セル裏面には、アルミニウム(Al)の印刷焼成電極を形成した。本構造は、受光面電極と反射防止膜以外は基本的に一般に普及している生産品と同じ構造である。

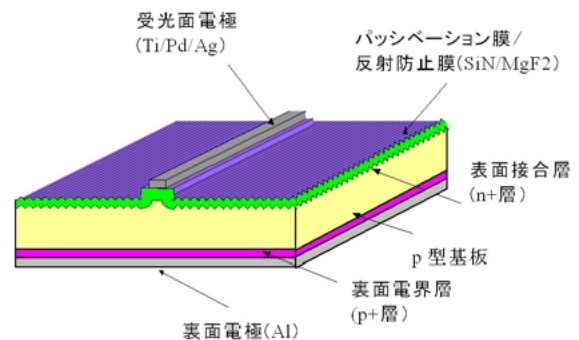


図5 高効率多結晶シリコン太陽電池のセル構造

Fig. 5 Structure of high efficiency multi-crystalline silicon solar cell.

2.2 セル特性

表1に、即効型テーマで試作したセルの特性を示す⁵⁾。基板No.#15-3-194を用いて作製した2cm角セルをJIS8103パッケージに封入して独立行政法人産業技術総合研究所において特性を測定した結果、変換効率18.4%を得た。これを基準セルとしてパッケージなしのセルの特性を自社で測定した。2cm角セル(#13-6-215)では、18.4%を上回る18.9%の変換効率が、5cm角セル(#15-6-212)においても、2cm角セルと同レベルの変換効率18.4%を得た。これらの変換効率は、各々のセルサイズにおいて世界最高値を達成している。

表1 即効型テーマで試作した高効率セルの特性

Table 1 Characteristics of high efficiency multi-crystalline silicon solar cells.

MUST法基板		セル構造	特性				セルサイズ	JIS8103パッケージ(測定機関)
No.	L [mm]	ARC	短絡電流密度 [mA/cm ²]	開放電圧 [mV]	曲線因子	変換効率 [%]		
#15-6-212	190	SiN/MgF ₂	35.9	641	0.798	18.4	5cm角	なし(自社)
#13-6-215	190	SiN/MgF ₂	37.0	641	0.796	18.9	2cm角	なし(自社)
#15-3-194	190	SiN/MgF ₂	36.3	639	0.791	18.4	2cm角	封入(産総研*)

*産総研：独立行政法人産業技術総合研究所

3. 高効率大面積化への課題

各研究機関で作製された高効率多結晶シリコン太陽電池の特性および特徴を表2に示す⁶⁾。ドイツのブラウンホファー研究所から、1cm角の小面積セルにて世界最高の変換効率20.3%が報告されている¹⁰⁾。先に述べた多結晶シリコン基板の特有課題に関連して、結晶粒の面方位分布による特性低下を抑制するための光閉じ込め技術に関しては、表面凹凸の形成方法を見ると、各研究機関が個別の方式を採用している。他方、基板品質を改善するためのパッシベーション膜に関しては、SiO₂膜とSiN膜のいずれかを採用している。特に、セル面積が1cm角と小さい場合にはSiO₂膜を採用しているが、2cm角以上はSiN膜を採用している。また、セル面積の拡大とともにセルの開放電圧が低くなっており、実用サイズの面積セルでは17%台の値しか得られていない。

小面積セルでの高効率化においては基板品質の良い部分を選ぶことが可能であるが、大面積になれば結晶欠陥が多い部分を避けることは難しくなる。結晶欠陥の不活性化のためのバルクパッシベーション技術としてはプラズマCVD法を用いたSiN膜の形成が有効である。大面積セルの高効率化のためには、結晶欠陥の不活性化技術が重要であり、より効果的なバルクパッシベーション技術の開発により、更なる特性改善が期待される。

むすび

多結晶シリコン基板を用いた太陽電池の高効率化技術開発において、当社は2cm角サイズでセル変換効率18.9% (2cm角サイズで世界最高値)を、5cm角サイズで18.4% (5cm角サイズで世界最高値)を達成し

表2 高効率多結晶シリコン太陽電池の特性と特徴

Table 2 Characteristics and features of high efficiency multi-crystalline silicon solar cells.

機関	UNSW 7)	F-ISE 8, 9)	シャープ 5)	UKN/BP 10)	京セラ 11)
発表年	1998	2004	2003	2003	2004
効率(%)	19.8	20.3	18.9	18.4	17.7
Jsc(mA/cm ²)	38.1	37.7	36.9	35.9	37.0
Voc(mV)	654	664	641	641	620
FF(%)	79.5	80.9	79.6	79.8	77.7
面積(cm ²)	1.0	1.0	4.0	25	144
基板	Eurosolare 1.5Ω cm	JFE スチール 0.6Ω cm, 99μ m厚	JFE スチール 0.5Ω cm	Polix 0.5Ω cm	京セラ 0.5 ~ 2.0Ω cm
表面凹凸	マスク エッチング	プラズマ エッチング	アルカリ エッチング	V グループ	反応性 イオン エッチング
パッシベーション膜	SiO ₂	SiO ₂	SiN	SiN	SiN
反射防止膜	ZnS/MgF ₂	TiO ₂ /MgF ₂	MgF ₂		
裏面電界層	局所 B-p ⁺ 層(+SiO ₂ 膜)	局所 Al-p ⁺ 層(+SiO ₂ 膜)	全面 Al p ⁺ 層	全面 Al p ⁺ 層	全面 Al p ⁺ 層
表面電極	Ti/Pd/Ag 蒸着 フォトリソ	Ti/Pd/Ag 蒸着 フォトリソ	Ti/Pd/Ag 蒸着 フォトリソ	レーザー グループ Ni/Cu メッキ	Ag パーセント

た。しかしながら、多結晶基板を用いて小面積セルに並ぶ高効率を大面積セルで得るには、基板の高品質成長技術の確立に加えて、バルクパッシベーション技術の更なる深耕化が必要である。

謝辞

多結晶シリコン太陽電池の高効率化技術の研究開発において、JFEスチール(旧川崎製鉄)株式会社より研究用多結晶シリコン基板の提供を受けた。多結晶シリコン太陽電池の高効率化技術の研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されたものである。

参考文献

- 1) シリコン情報2005年3月分, 資源総合システム(2005).
- 2) H. Nakaya et al., "Polycrystalline Silicon Solar Cells with Vgrooved Surface" PVSEC-7, pp. 91-92 (1993).
- 3) V. Yelundur, A. Rohatgi, J-W. Jeong, A. M. Gabor, J. I. Hanoka, R. L. Wallace, "PECVD SiNx Induced Hydrogen Passivation in String Ribbon Silicon" 28th IEEE PVSC, pp. 91-94 (2000).
- 4) S. Nara, Y. Sakaguchi, "Newly developed multicrystalline silicon wafer with diffusion length over 250μ m" 3rd WCPEC (Osaka), 4LN-D-01 (2003).
- 5) Y. Komatsu, Y. Takaba, I. Yamasaki, M. Yang, S. Okamoto, Y. Okamoto, T. Nunoi and M. Shimizu, "Application of fine electrode for high efficiency mc-Si solar cells over 18%" 3rd WCPEC (Osaka), 4P-C4-36 (2003).
- 6) 小松雄爾, 第11回「高効率太陽電池および太陽光発電システム」ワークショップ, 1 (2003).

- 7) J. Zhao, A. Wang, M. Green and F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* 73, pp. 1991-1993 (1998).
- 8) O. Schultz, G. Emanuel, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, "Texturing of multicrystalline silicon with acidic wet chemical etching and plasma etching" 3rd WCPEC (Osaka), 4P-C4-10 (2003).
- 9) O. Schultz et al., "Thermal Oxidation Processes for High-efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells" Proc of 19th EU-PVSEC (Paris), pp. 604-607 (2004).
- 10) W. Jooss, M. McCann, P. Fath, S. Roberts and T. Bruton, "Buried contact solar cells on multicrystalline silicon with optimised bulk and surface passivation" 3rd WCPEC (Osaka), 4O-D10-02 (2003).
- 11) K. Shirasawa et al., "Over 17% High Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cell Process for Large Scale Production" Proc of 19th EU-PVSEC (Paris), pp. 616-619 (2004).

(2005年9月27日受理)