

シリコン結晶薄膜太陽電池の高効率化技術

Efficiency Improvement in Microcrystalline Silicon Thin-film Solar Cells

西村 和 仁* 奈須野 善 之* 山 本 浩 史* 早 川 尚 志*
Kazuhiro Nishimura Yoshiyuki Nasuno Hiroshi Yamamoto Takashi Hayakawa

要 旨

現在、世界の太陽電池市場で主流である結晶シリコン太陽電池に対して、次世代の低コスト太陽電池の一つとして、薄膜シリコン太陽電池の研究開発が盛んに行われている。特に、アモルファスシリコン薄膜太陽電池と同様のプラズマCVD法で作製できるシリコン結晶薄膜太陽電池は、長波長域の光吸収係数がアモルファスシリコン薄膜太陽電池より高いという特徴を有することから、アモルファスシリコン/シリコン結晶薄膜のタンデム型太陽電池の下部セルとして利用することで、総合的に高い変換効率を得ることができる。本稿では、上記シリコン結晶薄膜太陽電池においてp型層の窒素合金化技術を用いて変換効率の向上を達成したので、その結果を報告する。

Silicon thin-film solar cells have been extensively studied and developed as one of promising low-cost solar cells for the next generation, though the current world photovoltaic market is dominated by crystalline silicon solar cells. Microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) thin-film solar cells can be fabricated using the same process of plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) as amorphous silicon (a-Si) thin-film solar cells. Since $\mu\text{c-Si}$ has higher optical absorption coefficients at long wavelengths than a-Si , it can be used as a bottom cell of an $\text{a-Si}/\mu\text{c-Si}$ tandem solar cell to achieve high conversion efficiency. This paper describes the improvement in conversion efficiency of a $\mu\text{c-Si}$ solar cell using a nitrogen added $\mu\text{c-Si}$ p-layer.

まえがき

薄膜シリコン太陽電池は、バルク型の結晶シリコン太陽電池に対して半導体層の厚さが1/10～1/100であるため、現在バルク型において問題となっているシリコン原料不足の問題を回避するとともに、大幅な低コスト化が期待できる次世代太陽電池として注目されている。現在、薄膜系太陽電池の中で最も生産量が多いアモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池は、光吸収係数が高く、数100nmの膜厚で作製できるが、光照射下で変換効率が10%程度劣化するという特徴を有する。それに対して、上記 a-Si 太陽電池と同様の製法で作製できるシリコン結晶薄膜太陽電池(以下、微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si}$) 太陽電池と記す)は、 a-Si 太陽電池と比較し、より長波長域において光を吸収し、光劣化を生じない

という特徴を有する。上記の2種類の太陽電池を積層することで、より高い変換効率の薄膜太陽電池を得ることができる。したがって、図1に示すような、 a-Si セルを上部セル、 $\mu\text{c-Si}$ セルを下部セルとして積層したタンデムセルが、高効率薄膜太陽電池構造として期待されている。上記タンデムセル構造においては、上部セルが入射光の短波長域を、下部セルが入射光の長波長域を効率よく吸収するため、太陽光のスペクトルをより広い波長域に亘って有効に利用することができるのである。

本稿では、上記 $\text{a-Si}/\mu\text{c-Si}$ タンデムセルにおける下部セルの高効率化のために $\mu\text{c-Si}$ シングルセルの開放電圧向上技術を開発したので、その結果を報告する。

* 技術本部 エコロジー技術開発センター 次世代太陽電池プロジェクトチーム

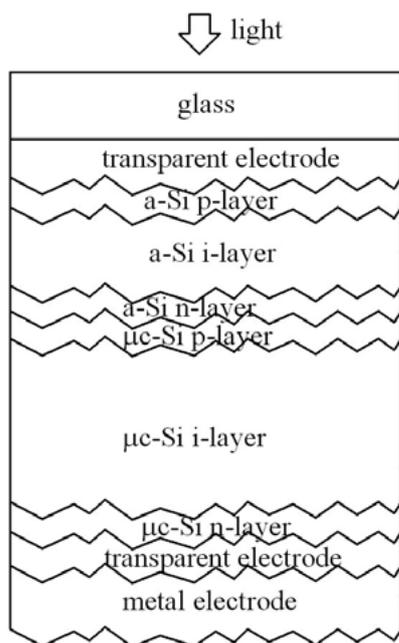


図1 a-Si/ μ c-Si タンデム太陽電池構造図
Fig. 1 Schematic view of a-Si/ μ c-Si solar cell structure.

1. 低温形成微結晶シリコン太陽電池における開放電圧向上技術

μ c-Si 太陽電池は、a-Si 太陽電池と同様のプラズマCVD法を用いて作製することができる。プラズマCVD法における作製プロセス温度としては、100℃以下の低温においても結晶相の形成は可能であるが、通常100℃～500℃程度の温度範囲が使用される場合が多い。また、上記のようにして作製されるシリコン薄膜は、結晶相とアモルファス相の混合相になる場合が多く、このようなものを総称して微結晶シリコンと呼んでいる。

本検討に用いたp-i-n接合を有するスーパーストレート型 μ c-Si 太陽電池における高効率化の方法として、短絡電流密度の向上、および開放電圧の向上の2つが主に挙げられる。前者の短絡電流密度向上の方法としては、光吸収層の高品質化による光吸収係数の向上や、透明電極に形成したテクスチャー構造を用いてセルに入射した光を有効利用する光閉じ込め技術¹⁾等が挙げられる。後者の開放電圧向上の方法としては、結晶シリコン相の大粒径化により多結晶シリコンの特性に漸近させる方法、広バンドギャップ化などバンドエンジニアリングを用いる方法等が挙げられる。

上記の結晶シリコン相の大粒径化による開放電圧の向上には、以下のような課題がある。一般的に、微結晶または多結晶シリコン太陽電池の開放電圧は結晶粒

径の減少とともに低下することが知られており²⁾、プラズマCVD法を用いた μ c-Si 薄膜の製膜プロセスにおいて、微結晶の大粒径化を行いやすい高温プロセスの方が、高い開放電圧を得るためには有利であると考えられる。しかしながら、プロセス温度が高温になるほど酸素不純物のセル特性に与える影響は大きくなるため、200℃を超える高温プロセスを用いて μ c-Si 太陽電池の高効率化を行う場合は、より酸素不純物濃度を低減するように不純物混入が少ない高真空装置を使用する必要があった。一方、酸素不純物が比較的混入しやすい真空装置を用いる場合は、プロセス温度を200℃以下に下げることにより、i層中における酸素不純物のドナー化が抑制され、高い変換効率が得られることが報告されている³⁾。量産用の安価な真空装置は酸素不純物の混入の可能性が高いため、高効率な μ c-Si 太陽電池の量産のためには、200℃以下の低温プロセスを用いた開放電圧向上技術が必要不可欠であるといえる。

微結晶の大粒径化を伴わずに開放電圧を向上させるための技術として、広バンドギャップ層を含むヘテロ接合を利用するバンドエンジニアリング技術がある。a-Si 太陽電池や μ c-Si 太陽電池では、上述したようにp-i-n構造が用いられているが、全ての層に同一バンドギャップの材料を用いるホモ接合に対して、各層のバンドプロファイルを変更したヘテロ接合とすることにより開放電圧の向上が可能である。例えば、a-Si よりも広バンドギャップであるa-SiCを光入射側であるp層として用いることで、アモルファスシリコン太陽電池において変換効率の向上が報告されている⁴⁾。上記のように、光活性層であるi層よりも広バンドギャップのp層を適用する場合、p層のフェルミ準位が価電子帯準位近傍に充分シフトしていれば、p/i界面の導電帯側においてi層からp層方向に電子の拡散障壁が形成される。この障壁により、i層にて光生成された電子がp層側に拡散して、多数キャリアである正孔と再結合消滅する割合が低減されるため、開放電圧が向上すると考えられる。

本稿では、上記のような開放電圧向上効果を狙い、様々な作製条件で窒素合金化微結晶シリコンp層(p- μ c-Si:N)を作製し、セル特性に与える影響を調べたので、以下詳細に説明する。

2. 微結晶シリコンセルの作製および評価方法

本検討における μ c-Si 太陽電池は、透明導電膜を有するガラス基板上に、 μ c-Si層をp層、i層、n層裏面電極の順に堆積して作製した。 μ c-Si層は、13.56MHzの励起周波数のプラズマCVDを用いて、200℃以下の

基板温度で形成した。i層の作製には、 H_2 で希釈された SiH_4 を原料ガスとして使用し、堆積速度は約 3 \AA/s とした。これらの原料ガス以外に、p層およびn層の作製時にはドーピングガスとして、それぞれ、 H_2 で希釈された B_2H_6 、および PH_3 を使用した。p- μc -Si:Nの作製には、窒素源として N_2 を使用した。p層中の窒素濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)により測定した。また、p- μc -Si:N層の結晶体積分率は、ラマン分光測定スペクトルから求めた、アモルファスシリコン相のピーク強度に対する結晶シリコン相のピーク強度の比(I_c/I_a)を用いて評価した。 μc -Siセルの照射時の特性は、AM1.5, 照度 100 W/cm^2 , 温度 25°C , セル面積 1 cm^2 の条件で測定した。

3. 窒素合金化p層およびセル特性

p層単膜のSIMS測定から得られた、p層堆積時の N_2/SiH_4 流量比と、膜中に含有される窒素濃度の関係を図2に示す。p層製膜時の圧力は 3.5 Torr で一定とし、 N_2/SiH_4 流量比のみを変化させた結果、p層膜中の窒素濃度は、ほぼ N_2/SiH_4 流量比に比例することが明らかとなった。したがって、 N_2/SiH_4 流量比の制御により、任意の窒素濃度の μc -Si:N膜を得ることができる。

上記のような、窒素が含有された μc -Si層において、窒素濃度の増加とともに光学バンドギャップが増加することが知られている⁵⁾。したがって、上述したバンドエンジニアリングの観点から、p- μc -Si:Nは μc -Si太陽電池の開放電圧向上のために有効であると考えられる。

しかしながら、p層の窒素濃度を増加させたときに、以下のような問題点が生じることが、実験的に明らかとなった。第一に、窒素濃度の増加とともにp層の導電

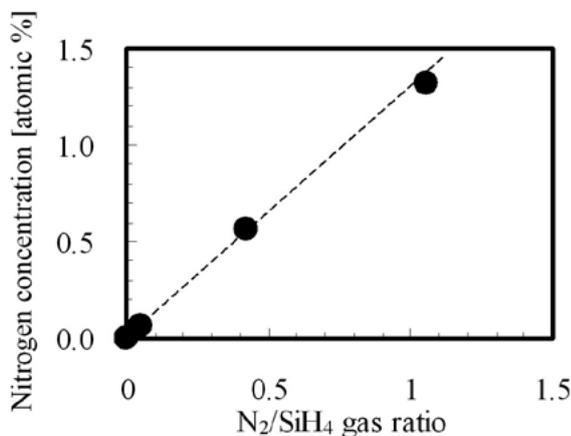


図2 膜中窒素濃度の N_2/SiH_4 ガス流量比依存性
Fig. 2 N_2/SiH_4 gas ratio dependence of nitrogen concentration in p-layers.

率が低下するため、セルの直列抵抗成分が増加する。これは、p型ドーパントであるホウ素の活性化率が低下するためもたらされると考えられる。上記活性化率の低下により、p層のフェルミ準位が価電子帯準位から離れるため、セルのp-n間内蔵電位が低下して開放電圧が低下するおそれがある。第二に、窒素濃度の増加とともに結晶相の成長よりアモルファス相の成長の方が促進されるため、p層の結晶体積分率が低下する。具体的には、窒素濃度がゼロのときのp層の結晶体積分率 I_c/I_a が6であるのに対し、窒素濃度が 0.53 atomic\% のときは2以下に低下した。したがって、その後に堆積するi層の結晶体積分率が下地層であるp層の影響を受けて低下する。このようにi層の結晶体積分率が低下することは、長波長域の光吸収特性の低下をもたらすため好ましくない。

上記の第一の問題点を解決するために、窒素濃度の増加に応じて B_2H_6/SiH_4 流量比を増加させた。具体的には、窒素濃度がゼロのときの B_2H_6/SiH_4 流量比に対し、窒素濃度 0.53 atomic\% のときの B_2H_6/SiH_4 流量比を2.2倍とした。図3に、 B_2H_6/SiH_4 流量比を一定としたときのp層導電率の窒素濃度依存性(a)と、窒素濃度の増加とともに B_2H_6/SiH_4 流量比を増加させたときのp層導電率の窒素濃度依存性(b)を示す。これによれば、(a)の場合、 0.2 atomic\% より高い窒素濃度領域では、窒素濃度がゼロのときに対して1/10以下の導電率に低下していたが、(b)の場合、最も高い窒素濃度においても、窒素濃度がゼロのときの約1/2の導電率を示しており、高窒素濃度領域における導電率を向上させることができた。

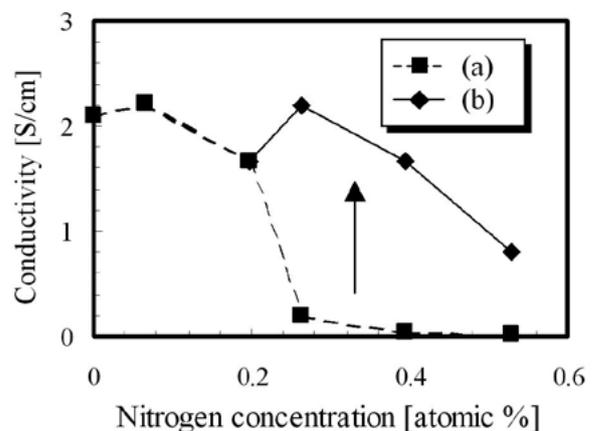


図3 p層導電率の窒素濃度依存性 (a) B_2H_6/SiH_4 流量比一定, (b) N濃度とともに B_2H_6/SiH_4 流量比増加
Fig. 3 Nitrogen concentration dependence of conductivity of p-layers; (a) constant B_2H_6/SiH_4 gas ratio, (b) increasing B_2H_6/SiH_4 gas ratio with increasing nitrogen concentration.

さらに、上記第二の問題点を解決するために、p層中の窒素濃度の増加に応じて H_2/SiH_4 流量比を増加させた。これにより、窒素濃度の増加に伴う結晶体積分率の低下分を補償することができた。結果として、**図3**の窒素濃度範囲全体に亘って、結晶体積分率 I_c/I_a を4~6の範囲とすることができた。

図3 (b)の各窒素濃度のp層を、i層膜厚が $1\mu m$ の μc -Siセルに適用した。p層の窒素濃度の増加とともにセルの開放電圧は向上し、窒素濃度0.53atomic%において560mVの最大値を示した。窒素を添加しないp層を有する μc -Siセルの開放電圧値は520mVであるため、40mVの開放電圧向上効果が得られている。さらに、上記の窒素濃度が0.53atomic%であるp層を用いて、変

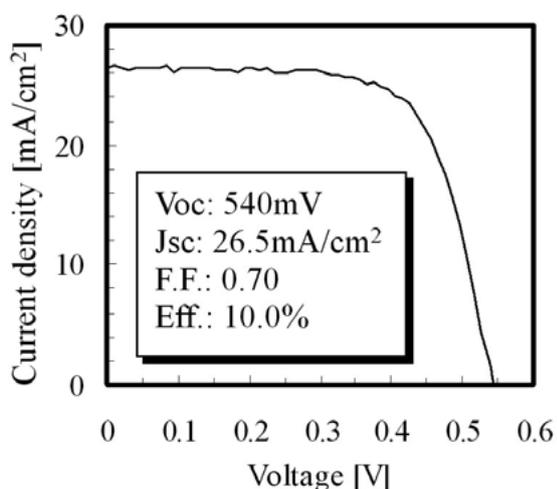


図4 窒素合金化p層適用セルのI-V特性

Fig. 4 I-V characteristic of the cell with p- μc -Si:N.

換効率が最大となるようにi層膜厚の最適化を行った。その際、ガラス上にZnO透明導電膜をスパッタリングしたのち、ウェットエッチングによりテクスチャー構造を形成した基板を使用した。光照射時のセルの電流-電圧特性を**図4**に示す。開放電圧540mV、短絡電流密度 $26.5mA/cm^2$ 、形状因子0.70、変換効率10.0%を達成した。

むすび

窒素合金化p層の適用により、 $200^\circ C$ 未満のプロセス温度を用いて作製した低温形成微結晶シリコン太陽電池における開放電圧および変換効率の向上を実証し、 $1cm^2$ セルにおいて10.0%を達成した。

参考文献

- 1) Y. Nasuno, M. Kondo, and A. Matsuda, "Effects of substrate surface morphology on microcrystalline silicon solar cells", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, pp.L303-305 (2001).
- 2) R. B. Bergmann, "Crystalline Si thin-film solar cells: a review", *Appl. Phys. A* 69, pp.187-194 (1999).
- 3) Y. Nasuno, M. Kondo, and A. Matsuda, "Passivation of oxygen-related donors in microcrystalline silicon by low temperature deposition", *Appl. Phys. Lett.* 78, 16, pp.2330-2332 (2001).
- 4) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, "Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell", *J. Appl. Phys.* 53, pp.5273-5281 (1982).
- 5) T. Ehara, "The crystalline properties of nitrogen doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films", *Thin Solid Films* 310, pp.322-326 (1997).

(2005年9月27日受領)