

## 2. 「InGaPを用いたタンデム型 太陽電池に関する研究」



# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

2001年11月に、モロッコのマラケシュで開催された気候変動枠組条約第7回締約国会議(COP-7)で京都議定書の運用ルールについて合意に至った。1997年COP-3において京都議定書が採択されてから4年、世界は地球温暖化対策に向けて大きな一歩を踏み出した。京都議定書では日本を含む産業国(Annex I)の二酸化炭素排出量を定めており、わが国も2012年までに、温暖化ガスの排出量を対1990年比で6%削減する義務を負った。これを受け、地球温暖化対策推進大綱が成立し、省エネ法などの関連法の設備、研究、国際協力手段の模索など、実際の対策が始まっている。そこで先進国にとって最も期待されているのが、京都議定書12条に記してあるClean Development Mechanism(CDM)である。CDMとは、先進国の資金、技術を利用し、発展途上国にて温暖化ガス削減プロジェクトを実施し、その削減成果を先進国と途上国で分け合うというものである。これは排出量の削減義務の無い途上国において目標値を設定し、世界全体としての排出量を抑えるという考え方である。このシステムにより、これまでコストの問題で懸念されていたクリーンエネルギー技術は自国の排出量を抑えるだけでなく、世界中の国において二酸化炭素を削減できるという付加価値が付き、強い追い風を受けることが予想される。なかでも太陽光発電は環境問題だけでなく、21世紀のエネルギーの担い手としても注目されている。これまで人類は化石エネルギーを用い文明を発展させてきた。しかし近い将来訪れるであろう化石燃料の枯渇は、人類文明の維持発展を困難なものにすることは間違いない。すなわち人類が化石燃料から脱却し、持続可能な社会を作り上げるには、絶え間無く降り注ぐ太陽エネルギーを利用することが必要なのである。

## 1.2 太陽光発電の特徴<sup>[1]</sup>

人類が地表から採集できるエネルギーは、その99.98%までが太陽エネルギーによっている。太陽から1億5,000万km離れた地球に降り注がれている太陽光エネルギーを電力に換算すると $1.77 \times 10^{14}$ [kW]程度であり、この値は全世界で消費されるエネルギーと比べて数十万倍もの大きいものである。そのためこの大きなエネルギー源(すなわち太陽光)を利用できれば、人類が文明活動に使っている総エネルギーが、今の数倍になったとしても問題ないのである。

太陽電池による「太陽光発電システム」は、入力となる太陽光が「無尽蔵」で、しかも「タダ」であるという太陽エネルギー利用技術本来のメリットの他に、未来エネルギー資源としてほかのシステムでは考えられない、いくつかの特徴をもっている。まとめて列挙すると次のようなことである。

### 1. 可動部がなく静かでクリーンなエネルギーの発生

光から電気エネルギーへの半導体特有の量子効果による変換法のため、火力や原子力発電のように、タービンや発電機のような可動部分がない。したがって、雑音や放射能漏れや爆発の危険もなく、無論、有害ガスの発生も極端に少ない。表 1.2.1 に示す通り太陽光発電は、無公害なクリーン・エネルギー変換法である。

### 2. 維持が簡単で、自動化、無人化が容易

回転機や高温高圧の部分がないということは、いわば機械的に摩耗することもなく、潤滑油も不必要である。すなわち、人工衛星や無人灯台などの電源としてすでに実証されているように、運転維持が簡単で、システムの無人化や自動化が行いやすい。

### 3. 規模の大小にかかわらず一定効率で発電

太陽電池の変換効率は、その利用システムの規模の大小にかかわらず、ほぼ一定である。たとえば、世界最大のカリサプレーンの 7MW<sub>p</sub> の大規模太陽光発電所でも、電卓用の 20mW の小さなモジュール電池でも、並べる電池の数量が変わるだけで、同じ変換効率で発電が行える。この長所は、太陽電池が内部光電効果という量子効果によるエネルギー変換過程に基づく本質的なもので、原子力発電や光-熱発電システムのように、熱エネルギーを介した発電法ではとてもまねのできない特徴である。

### 4. モジュール構造のため量産性に富みスケールメリットが大きい

太陽電池はコンパクトなモジュール構造として製造されるため、量産性に富み、需要の拡大につれて連続自動化製造工程などによる低コスト化が図れる。つまり、トランジスタなど半導体素子と同様にスケールメリットがきわめて大きい工業製品なのである。

### 5. 拡散光によっても発電する

太陽電池はソーラー電卓が蛍光灯下でも動作するように、太陽光発電は直射日光でも曇りや雨の日でも、つまり拡散光でも、入射光のエネルギーに応じた発電ができる。これも量子効果に基づくこの発電法の長所といえる。

### 6. 光発電は放棄エネルギーの有効利用

表 1.2.1 各種発電による公害ガス発生原単位 (g/kWh)

発電法	CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>
石炭	322.8	1.8	3.400
石油	258.5	0.88	1.700
天然ガス	178.0	0.9	0.001
原子力	7.8	0.003	0.030
水力	5.9	TR	TR
太陽光発電	5.3	0.007	0.020
地熱	51.5	TR	TR
風力	6.7	TR	TR

(出典：米国太陽光発電工業会)

太陽光発電は変換効率が低いからだめだという人がいる。しかし、これはたとえば化石燃料を用いたときに蒸気タービンがよいか、ガスタービンがよいか、という変換効率に関する議論と混同してはならないのである。つまり、火力発電で総合変換効率が38%というのは、62%の重油を無駄に燃やし、しかも大気を汚染しているのである。これに比べて太陽電池の変換効率が15%という場合、その燃料はもともとただで、本来放棄していたエネルギーを15%電気エネルギーとして拾いこんで有効利用するという点に大きな違いがあるのである。

### 1.3 太陽電池の環境貢献度<sup>[3]</sup>

サンシャイン計画スタート時点で石油代替エネルギーのひとつとして開発に着手された太陽電光発電技術は、化石エネルギー使用に伴う二酸化炭素排出が気候変動の原因（温室効果）の一つとされているから、あらゆる経済活動、社会生活に不可欠なエネルギー確保と地球的環境問題への本質的解決に向けた数少ない人類の知恵のひとつであると考えられるにいたった。かつては太陽電池製造に要するエネルギーが、その使用期間全体で発生するエネルギー（電力）の総量に比べて大きいため、ライフサイクルコスト面で不利であるとの意見が多く出された。ところが今日までの技術開発成果は、太陽電池製造に要するエネルギー消費を大幅に低下させ、かつての懸念は紀憂に終わっている。最近の試算によれば、1kWの太陽光発電システムを20年間利用すると、その総エネルギー発生量は製造に要したエネルギーを差し引いても合計で原油相当5,000lに相当する。また当然、二酸化炭素などを排出しないため、1kWの太陽光発電による二酸化炭素排出削減効果は、330m<sup>2</sup>の森林の二酸化炭素吸収と同等の効果があることとなる。

そもそも、現在のエネルギー供給の多くを占める化石エネルギーのほとんどは、太陽エネルギーを固定化した生物由来のものであるとされている。ところで植物の光合成における太陽エネルギー固定化効率はわずかに1~2%といわれ、膨大に賦存するかのようと思われる化石エネルギー資源も、気の遠くなるほどの長い年月での太陽エネルギーの蓄積と理解すべきなのである。言ってみれば現代に生きる人類（特に先進諸国）の化石エネルギー資源の消費とは、いわば時間を消費しているようなものといえるのではなからうか。この長い長い時間の集積ともいえるべき貴重な化石エネルギー資源を、かりに平均40%の効率で電力に変換したとしても、太陽エネルギーベースで考えれば、その変換効率は0.4~0.8%にしかならず、かつ温室効果ガスや大気汚染物質、騒音・振動などの排出を伴うのである。

しかるに一方で現代に生きる人類は、太陽エネルギーを直接電力に変換する太陽電池技術をほぼ実用化レベルにまで到達させた。それも、変換効率は結晶系シリコンで約15%にも達しており、一切の環境破壊とは無縁なのである。光合成による植物由来の化石エネルギー資源を熱力学的制約によって、わずか0.8%程度で消費するのは桁違いの効率の良さなのである。加えて人類は、高度情報通信技術、制御技術など、太陽光発電の弱点を補完するに十分な先端技術を並行して開発してきた。これらの技術を組み合わせ最大限活用することで、太陽光発電技術は、経済性はもろんのこと、信頼性、安定性などの面でも、既存のシステムに遜色のないレベル

に到達するであろう。

20世紀が潤沢な石油、石炭等の化石エネルギー供給の上に築かれたとするならば、21世紀はこの貴重な化石エネルギーの保存、消費削減と、太陽エネルギーなど再生可能エネルギーの最大限の利用に立脚する新たな文明の世紀としなければならない。その目標に向けて、現代のわれわれは、目先の経済性に眼を奪われることなく、太陽光発電によるエネルギー（電力）供給システムの大規模な構築に努める必要があろう。そして、わが国は20世紀において海外からの豊富な化石エネルギーを利用することで今日の経済的繁栄と最先端の科学・産業技術を育ててきたのであり、それ故にこそ、太陽光発電技術の実用化、普及を他の国々に先駆けて推し進め、その成果を広く海外諸国に提供するという国際的責務を自覚すべきである。

そして、太陽エネルギーの利用技術を確立して世界に幅広く提供することが、未来の人類にとって貴重な財産を残すことにつながり、わが国が世界から尊敬され、確固たる存在感を示す21世紀に向けてのひとつの答えではなかろうか。

#### 1.4 研究目的

近年、タンデム型太陽電池のトップセル材料として注目されているのが InGaP である。InGaP は同程度のバンドギャップを持つ同じ III-V 族混晶半導体の AlGaAs とは違い、Al の酸化による劣化がなく、GaAs 系よりも再結合速度が小さくなる<sup>[4]</sup>。また表 1.4.1 で示すように In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P では GaAs と格子定数がほぼマッチングするなどといった利点がある。そのため InGaP を window 層に用いた GaAs 太陽電池では、25.7% (AM1.5) が記録され<sup>[5]</sup>、InGaP/GaAs タンデム型太陽電池においては 30% を超える高効率が達成されている<sup>[6]</sup>。しかし、このシステムで用いられている GaAs 基板は高コストで重たくもろいと言ったような欠点がある。そこで、これらの問題解決策として Si をボトムセルとしたタンデム型太陽電池が考えられる。これまで本研究室では GaAs/Si タンデム型太陽電池 (図 1.4.1) で 22.1% (AM0) を記録しており<sup>[7]</sup>、window 層を AlGaAs から InGaP に変えることによりさらなる高効率化が期待できる。また In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P を用いて InGaP/GaAs/Si の 3 接合タンデム型太陽電池を形成することにより安価で高効率な太陽電池を実現できる。

本研究では GaAs 基板上に良質な InGaP 薄膜の形成を目標とし、InGaP の結晶成長及び結晶評価について報告する。

表 1.4.1 半導体の物性値

半導体	格子定数	直接遷移領域 [eV]	間接遷移領域 [eV]
Si	5.431		1.11
GaAs	5.653	1.42	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$5.65325+0.00725x$	$1.420+1.087x+0.438x^2$ ( $0 < x < 0.43$ )	$1.905+0.10x+0.16x^2$ ( $0.43 < x < 1$ )
$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	$6.0583-0.3978x$	$0.36+2.35x+0.24x^2$ ( $0 < x < 0.68$ )	$1.8+0.4x$ ( $0.68 < x < 1$ )
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	$6.0583-0.40505x$	$0.324+0.7x+0.4x^2$	
$\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$	$5.86875+0.18955x$	$1.351-1.315x+0.32x^2$	
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	$5.86875-0.41758x$	$1.351+0.643x+0.786x^2$ ( $0 < x < 0.73$ )	$2.311-0.259x+0.207x^2$ ( $0.73 < x < 1$ )
$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	$5.86875-0.40525x$	$1.351+2.23x$ ( $0 < x < 0.44$ )	$2.25+0.18x$ ( $0.44 < x < 1$ )
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	$5.653-0.202x$	$1.424+1.150x+0.176x^2$	$1.972+0.144x+0.211x^2$

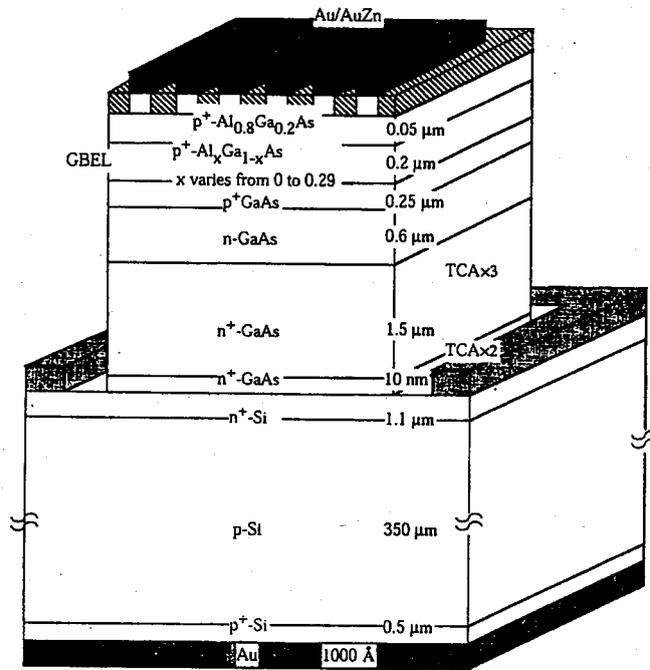


図 1.4.1 GaAs/Si タンデム型太陽電池

## 1.5 本論文の構成

本論文は 6 章構成である。第 2 章では太陽電池の現状と基礎理論について述べ、第 3 章ではエピタキシャル成長技術について説明した。第 4 章では GaAs 基板上での InGaP 結晶の評価について述べ、第 5 章で最適化した InGaP を用いて太陽電池を作製し、その諸特性について述べた。最後に第 6 章で総括として得られた結果のまとめを行った。

## 参考文献

- [1] 浜川圭弘、桑野幸徳 共編：太陽エネルギー工学,倍風館 (1997)
- [2] Directory of the US Photovoltaic Industry, IEIA (1996) p.4
- [3] 浜川圭弘 (編)：太陽光発電－最新技術とシステム,シーエムシー (2000)
- [4] A. van Geelen, R.A.J. Thomeer, and L.J. Giling, Appl. Phys. Lett. 66 (4), 23 January (1995)
- [5] S.R.Kurtz, J.M.Olson and A.E.Kibbler, Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 138 (1990).
- [6] Tatsuya Takamoto, Eiji Ikeda, and Hiroshi Kurita Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 3, 20 January (1997).
- [7] T.Shiraishi, T.Soga, T.Jimbo and M.Umeno, Dig. 9th Int.PVSEC, (Miyazaki, Japan, 1996), 407

## 第2章 太陽電池の現状と基礎理論

### 2.1 太陽電池の現状

現在の日本国内での現状において、太陽電池の生産量は100MWを超え(図2.1.1)、また発電規模は約90MWである。通産省は2010年度までに5,000MWまでに拡大するために太陽電池技術開発の後押しをしている。5,000MWというのは最新型原発4基分程度であるが、夏期のピーク需要を補うことなどで二酸化炭素排出抑制への効果が期待されている。しかしながら、期待とは裏腹に、太陽電池はコストが高いことが指摘され続けている。太陽電池は、半導体チップなどと基本的には同じ結晶シリコン(Si)の固まりを0.3~0.5mmにスライスされたものに施されて作られるが、このタイプは製造上、スライスして作った太陽電池セル(cell)を1枚1枚ガラス基板の上に配置して配線を施す工程に手間が掛かり、コスト高の要因ともなる。低コスト化に関しては、量産化によるスケールメリットの利点、また応用分野の拡大と、太陽光発電システムの普及促進などがあげられるが、事実上、価格低下は飽和しつつあり、建材一体型を含めた低コスト化技術開発が要望されている。

また意外にも太陽電池の原材料のSi不足といった問題も懸念され始めている。今までは、製造コストを抑えるため、大規模集積回路(LSI)向け高純度Siの生産工程で生じた純度の落ちる規格外品を活用しているが、普及が進むと共に現状の供給量では足りなくなると予測されている。とはいえ、太陽電池向け専用のSi製造工場を設けるとなると今の太陽電池の生産量ではコスト高は避けられなくなる。

現在では宇宙用など特殊用途を除き、民生用に製品化されている太陽電池の材料はSiがほとんどである。ここで、様々な太陽電池におけるデバイス物性上の高効率への方策を分類し、現在実用化されている各種半導体材料別に各種太陽電池の高効率化、低コスト化技術について説明し、具体的な技術の現状について紹介する。

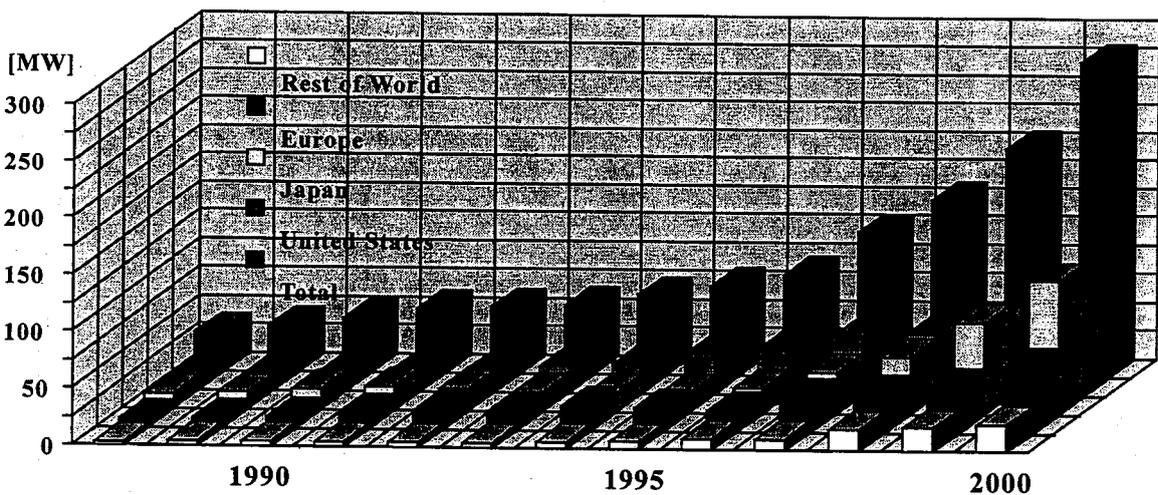


図 2.1.1 太陽電池の生産量

### 2.1.1 単結晶 Si 太陽電池

単結晶シリコンを用いた太陽電池は、太陽電池の発明以来最も長い開発の歴史を持っており、信頼性が高くまた高効率な太陽電池として、応用分野でも多結晶シリコン太陽電池について多くの量が生産されている。その特徴をあげると次のようである。

- ①材料となる Si は、地殻を構成する元素として酸素の次に多い元素であり、埋蔵量も地球上に存在する固体元素の中で最も多い。また、太陽電池を廃棄した場合に環境への負荷も小さい。
- ②製造技術は、半導体産業の発展とともに著しく進歩しており、ほぼ成熟技術の域にある。
- ③光電変換用半導体中では密度が小さく軽量な太陽電池を実現できる。また、機械的強度にも優れ 50 $\mu\text{m}$  の厚さでもプロセスに耐えられる。
- ④結晶中の欠陥が多結晶やアモルファス材料と比較して格段に少ないので、効率が低い。
- ⑤信頼性に対する検証も十分データが出揃っており、20 年以上の耐久性が保証されている。
- ⑥太陽光エネルギー密度の最も高い可視光領域での吸収係数が  $10^3\text{cm}^{-1}$  のオーダーと低いため、比較的厚いシリコン基板を使用する必要がある。
- ⑦融点が 1412 $^{\circ}\text{C}$  と高いことから単結晶製造にかかるエネルギーコストが高く、したがって太陽電池の値段が比較的高い。

このうち、⑥⑦は単結晶シリコン太陽電池の欠点となっており、その克服を目指した研究が進められている。光吸収係数の低さを克服するためには、少なくとも 0.1mm 以上の厚さのシリコンを用いる必要がある。コスト低減のために、効率を限界まで上げる努力が払われており、同時により安価に製造できるプロセスの開発に多くのメーカーがしのぎを削っている。単結晶シリコン太陽電池で培われた高効率化技術は、他の多結晶やアモルファスシリコン太陽電池、さらには化合物太陽電池の高効率化にも有効な指針を与えるものであり、研究成果に期待される。以下、単結晶シリコン太陽電池の高効率化技術の基本的な指針と、最近の技術について述べる。

太陽電池の変換効率を上げることは、言い換えればいかに損失を減らすかということである。図 2.1.2 に太陽電池におけるエネルギー変換過程と損失成分を概念的に示す。太陽電池は、半導体における光子と電子の相互作用による、いわゆる量子効果により光エネルギーを電気エネルギーに直接変換するデバイスであるため、光熱変換素子のエネルギー変換過程とはかなり異なる損失が存在する。同図で、まず「透過長波長光子による」と示した損失は、半導体の禁止帯幅よりも小さいエネルギーを持つ光子が吸収されずに透過してしまうためである。また、「過剰光子エネルギーによる」と示したものは、禁止帯幅以上のエネルギーを持つ光子が吸収され、そのエネルギーを受け取った電子が、過剰なエネルギーを熱として放出しながら伝導帯底まで降りてくるための損失である。これら 2 つの損失過程は、いわば、感度スペクトルと太陽光スペクトルとのミスマッチともいえるもので、太陽電池が量子効果によりエネルギーを変換するため、2 つ以上の太陽電池を組み合わせて 1 つの太陽電池とするスタック型太陽電池構造を採用しない限り、基本的に生ずる損失であって、回収不可能である。この損失成分はシリコンでは約 56% である。

つぎに重要な損失成分として電圧因子がある。これは、太陽電池の出力電圧の限界である開放電圧（無負荷電圧）と、半導体の禁止帯幅の比であり、シリコン太陽電池では禁止帯幅の 1.1eV に対して、開放電圧の限界は約 0.7V であり、入射光エネルギーに対する損失割合は 16% である。この電圧因子は、太陽電池の暗電流のさらなる低減または入射光強度を高めることにより改善できるが、集光しない条件では 16% が限界である。これらの損失を除いた 28% がシリコンを光電変換材料とする太陽電池のいわば理論限界効率である。

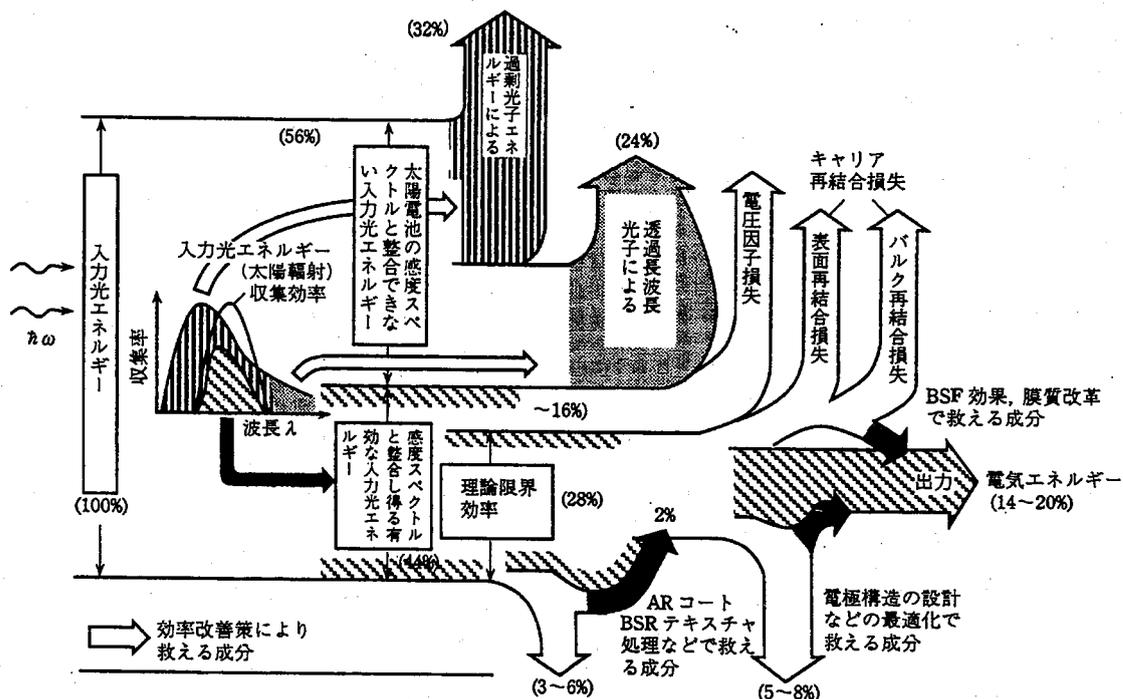


図 2.1.2 結晶 Si 太陽電池のエネルギー変換過程と損失成分<sup>[16]</sup>

実際の太陽電池では、さらにいくつかの損失成分が加わって、現在得られている最高効率は 24.7%となっている。その損失過程は、①キャリア再結合損失、②反射損失、③電極の影と直列抵抗によるジュール熱損失に大別できる。これらの損失をいかに押さえるかが高効率化の課題である。①のキャリア再結合損失は、さらに半導体結晶表面での再結合と半導体内部（バルク）での再結合に分けられる。前者は、表面を酸化膜や窒化膜などで覆い表面に発生する電子状態を極力減少させることで低減できる。この効果はヘテロ接合によるキャリア閉じ込め効果と解釈することができる。一方、後者の損失を減少させるためには、不純物や空孔などの点欠陥、結晶粒界などの面欠陥を減らす必要があり、より高品質の単結晶シリコンを成長させることが必要で、実験的にもフローティングゾーン（FZ）法で作製された単結晶シリコンで最高の効率が得られているが、必然的にコスト高になる。バルクの再結合を抑えるもうひとつの方法は、体積を小さくすることである。実際にはその厚さを薄くすれば減少することは明白であり、実験的にも証明されている。しかしながら、光吸収係数の小さいシリコンを用いて太陽光を十分吸収するためには少なくとも 0.1mm 程度の厚さが必要である。この矛盾を解決するためには、薄いシリコン膜中に入射した太陽光を閉じ込め、等価的に 0.1mm 以上の厚さとなるようにすることが有効で、表面あるいは裏面に凹凸構造を持たせ、いったん内部に入射した光が内部で全反射を繰り返す構造を採用している。これを光閉じ込め効果と呼ぶ。このとき、裏面での光の反射率ができる限り高いことが望まれ、裏面に反射率の高い金属膜を堆積させるなどの方法を用いて、裏面に到達した光をほぼ完全に反射させシリコン内に戻すようにする。このような構造を BSR（Back Surface Reflector）と呼ぶ。裏面まで届く光は禁止帯幅程度のエネルギーを持つ赤外線であり、特にこの波長帯の反射率を高く設計する。反射を高める効果に加えて、裏面電極に到達した赤外線を電極材料で吸収することなく表面側に返すことで、セルの温度上昇を抑える効果も期待できる。

図 2.1.3 は、Green らが報告した、単結晶シリコン太陽電池の変換効率のシリコン膜厚依存性を示したものである<sup>[1]</sup>。No-limit と記した曲線は、キャリアの再結合がオージェ過程のみで起こ

るとし、入射光はその表面に達したとき完全にランダムに反射して光閉じ込めが起こると仮定したときであり、厚さ  $80\mu\text{m}$  のセルで 28.8% の理論効率となるとしている。また、他の 4 つの曲線は、バルクでの再結合はオージェ過程以外は無視できるが、表面再結合により図中に示した開放電圧が得られるとしたときに期待される理論変換効率である。バルクでの再結合が小さいため厚いセルほど高い効率が期待できる結果となっている。

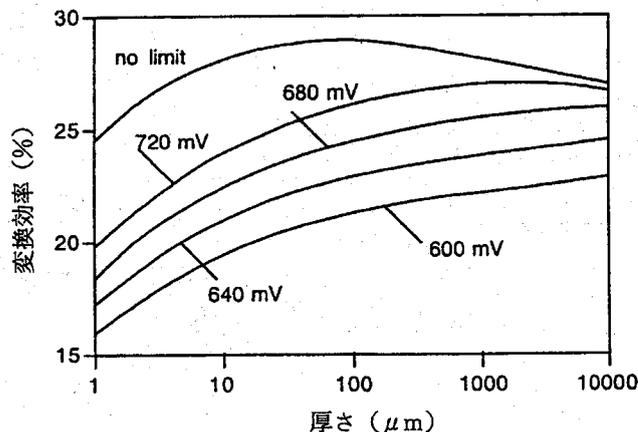


図 2.1.3 開放電圧をパラメータとした単結晶太陽シリコン電池の到達可能変換効率と厚さの関係<sup>[16]</sup>

②の反射損失は、受光面での光学的反射による損失で、これを抑えるために古くから採用されている方法は、単層または複数枚の無反射膜を堆積させることである。最近では、これらの技法に加え、表面をアルカリなどで異方性エッチングして凹凸化し、表面で反射した光が再度シリコン中に入射するようになりたいいわゆるテクスチャ表面が採用される。(001) 面に対して異方性エッチングを行うと (111) 面で囲まれたピラミッド状の表面が得られる。この面に無反射コーティングすることにより、反射損は 1% 以下に抑えることが可能である。残された反射損は表面電極部分である。表面に電極がない構造が採用できれば、反射損をほぼ 0 にすることも不可能ではない。③の電極の問題は、どのような接合構造および電極を採用するかによって大きく異なる。通常単結晶シリコン太陽電池の構造は、受光面側にごく浅い接合を形成して作製される。これは、太陽電池では受光表面直下での光吸収による電子正孔対の生成が最も多く、この部分に、接合の形成による電界を作りこんで電子と正孔を分離するのが最も効率がよいからである。一方、先に述べたバルク中の再結合損失を抑えるため受光面側の半導体膜（以下、表面層と記す）の不純物濃度をあまり高くしない。このため、表面層の面抵抗率は  $100\Omega/\square$  程度である。ところで、太陽電池の直列抵抗は、 $1\text{cm}^2$  のセルあたり  $1\Omega$  以下にする必要がある。これは、20% の変換効率を持つ太陽電池からの出力電力は  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  であり、出力電流は最大  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  で、 $1\Omega$  の直列抵抗で消費されるジュール熱損は  $1.6\text{mW}$  となり、その割合は約 8% となるためである。表面電極の間隔は、これを実現できるよう、表面層の面抵抗率を考慮しながら設計される。一方、電極の幅は、細くなると直列抵抗を高めることになり、太くすると電極部での光の反射損失が大きくなる。すなわち、反射損と直列抵抗ジュール熱損とはトレードオフの関係である。それぞれ 5% 以下に抑えないと高い効率が実現できない。他方、太陽電池の面積に対する電極の面積の比を一定に保ち電極幅を小さくすると、反射損は一定で直列抵抗は小さくなることから、採用する電極作製技術のレベルにより、かなり小さな値にまでジュール熱損失を抑えることは可能である。

高効率化技術としては、上で述べた課題のほかに、いくつかの技術が開発されている。太陽電池の直列抵抗成分としては、上で述べた表面層での広がり抵抗のほかに、オーミックコンタクト部での抵抗成分がある。太陽電池でのオーミックコンタクト抵抗を抑える技術としては高濃度に不純物をドーピングすることが一般的である。このような構造は一般的にはハイロー接合 (High-low junction) と呼ばれるが、オーミック抵抗を下げると同時に開放電圧を高くする効果が生まれる。これは、この接合部に電界が発生し少数キャリアを電極から遠ざける方向に働き、電極との界面に到達する少数キャリアが極端に減少し表面再結合損失が大きく低減されるからである。この効果を BSF 効果 (Back Surface Effect) と呼んでいる。しかしながら、この BSF 効果で表面再結合損失を等価的に 0 にすることはできないので、上で述べた酸化膜によるパシベーションによる表面再結合の低減のほうが、表面再結合を抑える効果としては大きいことに注意する必要がある。

図 2.1.4 に、これまで最も高い変換効率を記録した太陽電池の構造の模式図を示す<sup>[1]</sup>。シリコン基板としてフローティングゾーン (FZ) 法で作製した抵抗率  $1\Omega\text{cm}$  の p 型を用いている。変換効率は 24.7% であり、各出力パラメータは、開放電圧 706mV、短絡光電流密度  $42.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線率 82.8% である。この太陽電池の高効率化技術を上げると次のようになる。

- ①最高品質の FZ シリコンを用いることで、バルク中の少数キャリア再結合損失を極力抑えた。
- ②表面を逆ピラミッド形状にし、テクスチャ表面処理による反射損の低減を図った。
- ③さらに  $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$  の 2 重無反射コーティングを真空蒸着法により作製した。これにより更なる反射損の低減が実現できた。
- ④無反射コーティングとシリコンとの界面に 20nm の厚さのシリコン酸化膜を挟んだ。これにより表面再結合速度を低減させた。
- ⑤表面の電極部直下以外の n 層は低温での P の拡散で作製し、面抵抗を  $100\Omega/\square$  程度とドーピング量を抑え、バンドギャップナロイングにより再結合損が増加するのを抑えた。
- ⑥裏面のオーミックコンタクト部のみに高濃度層を配置し、ごく一部のみオーミックコンタクトとすることで、電極との界面での少数キャリア再結合を極力抑えた。
- ⑦裏面のオーミックコンタクト以外の部分を酸化膜で覆うことにより、少数キャリア再結合損失を極力減らした。
- ⑧裏面の酸化膜の上をすべて金属で覆い、BSR 効果を持たせた。

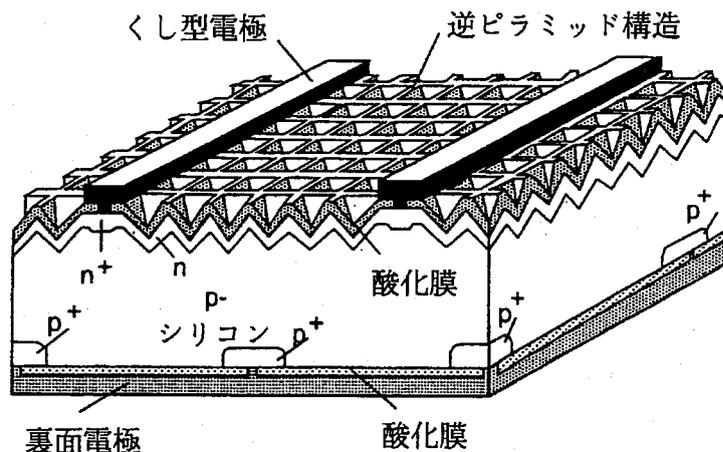


図 2.1.4 PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused)

太陽電池の構造の概念図<sup>[16]</sup>

得られた性能を見ると、短絡光電流密度は表面電極での反射損を考慮すれば、ほぼ理論限界に近く、これ以上の改善は不可能と思われる。開放電圧は 700mV を超えており、少数キャリア再結合がかなり抑えられている。曲線率は、ほぼキャリア再結合で決まっていると思われ、開放電圧の改善とともにさらに大きな値となると思われる。

裏面の表面パシベーション技術としては、上で述べた熱酸化で形成した酸化膜で覆う方法が一般的であるが、プラズマ CVD 法によるシリコン窒化膜で覆う方法も開発されている。堆積中にプラズマ中の活性は水素がシリコンのバルクに対するアニール効果を引き起こし、バルク中の再結合損失を抑えるという 2 次的な効果が見られるという。

ここまでは、単結晶シリコンの究極的な構造と高効率化技術について述べたが、実用に供する太陽電池としては高効率とともにセルコストの低減が重要な課題である。さらに、太陽電池の大幅な普及のためには大量に生産する必要があるため、自動化に耐えられる製造プロセスの開発が一方では必要である。本項では、実用化されている単結晶シリコン太陽電池の製造方法の概略について述べる。

基板としてはチョクラルスキー (CZ) 法で作製した大面積ウエハが使用される。セルの低コスト化にはまず基板材料の使用量削減が必要であり、現状の厚さ 250 $\mu$ m 基板から 200 $\mu$ m 基板へ移行している。この際、全面に BSF 処理を施すと太陽電池が反るため、局所的な BSF 処理を行う、Al 合金から B 拡散に切り替えるなどの変更が必要である。また、CZ シリコンは FZ シリコンに比べて品質は劣るが、高濃度に P を拡散して、Al を蒸着した後アニールを行うと、いわゆる欠陥のゲッタリングが起こり基板品質向上に役立つことが確認されている。

表面のテクスチャ処理は、アルカリ性の溶液による処理が一般的であるが、回転砥石によるメカニカルグループによる方法や、反応性イオンエッチングによる微細テクスチャ形成も検討されている。前者では 10cm 角の基板 1 枚を、約 30 秒で処理できるまでになっている。この手法は、結晶方位が定まらない多結晶シリコン太陽電池のテクスチャプロセスとして開発されたが、単結晶シリコンにも利用可能である。

接合形成技術としては、P を含む Ti 化合物を反射防止膜として形成し、これを P 拡散源として熱処理することにより、無反射膜と接合を 1 回のプロセスで行う方法がすでに実用化されている。表面電極は印刷法により形成されるが、このとき反射防止膜を溶かすペースト材料に混ぜ込んでおくことでプロセスの簡略化を行っている (ファイアスルー技術)。

電極の形成は、金属粒子を含むペーストをスクリーン印刷し、焼成プロセスを経て行うのが標準である。この方法を使うと、蒸着法で必要となるマスクが不必要になり、かなり精度の高いパターンニングも可能である。また、抵抗を低くするために厚膜の金属電極を形成する必要があるが、その意味でも印刷法が適しているといえる。表面電極形成には直列抵抗を下げるため Ag を主体とするペーストが、裏面電極形成には p 型不純物でもある Al ペーストが用いられる。

接合や酸化膜の形成のためには、比較的高温の熱処理過程が必要であるが、これをフラッシュランプなどを用いた Rapid Thermal Process (RTP) で短時間に行うことも試みられている。処理時間の短縮に加えて、熱処理中に発生する結晶欠陥が熱処理時間を短縮することでかなり抑制される効果も見出されている。

単結晶シリコン太陽電池の高効率化技術は、集積回路技術の成熟もあって、あらゆる損失過程を見直し、特に短絡光電流については理論限界までできているといえる。少数キャリア再結合の更なる抑制による開放電圧ならびに曲線率の改善が残されており、単結晶基板の製造方法や、プロ

セスの見直しなどについての研究を推進していく必要がある。単結晶シリコン太陽電池で培われた技術や材料基礎物性に関する知見は、他の太陽電池製造プロセスに大きなインパクトを与えることから、重要な研究課題である。

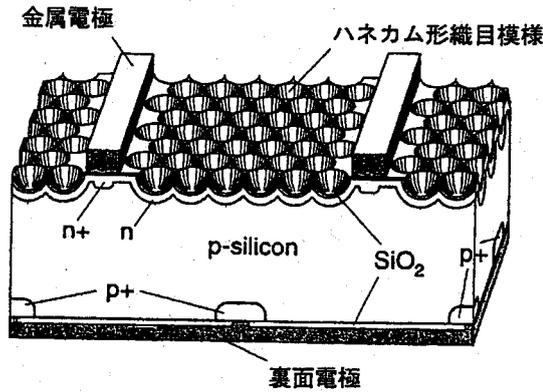
単結晶シリコン太陽電池に課されたもうひとつの重要課題は低コスト化である。その動きのひとつとして、数 10 $\mu\text{m}$  程度の厚さの単結晶シリコン太陽電池の開発が挙げられる。酸化膜で覆ったシリコン基板上にシリコン膜を堆積し、これを熔融再結晶化して単結晶膜を形成し、さらに CVD 法により必要な膜厚のシリコンを形成して太陽電池とする VEST (Via-hole-Etching for the Separation of Thin films) 法や、ポーラスシリコン形成技術を利用して数 10 $\mu\text{m}$  程度の単結晶薄膜を剥離し太陽電池を形成する方法などが研究されている。

また、ここでは触れなかったが、①原料 Si 量産製造技術開発、②CZ-Si ウェハの高品質化と量産化技術、③効率 20%以上のモジュール量産化技術開発、も今後の重要な研究課題である。

### 2.1.2 多結晶 Si 太陽電池

結晶系シリコン (Si) 太陽電池は安定して高効率を実現できる実用的素子として、現在最も有望視されている。中でも単結晶 Si を用いた素子の変換効率は、理論的最高効率に近い 25%程度の高い値が研究室レベルではあるが実現されており、結晶系 Si 太陽電池の優位性を示している。持続的発展を支えるクリーンエネルギーの創製が焦眉の急務である今、とくに注目されるのが実用的大規模電力用システムをにらんだ大量生産に適した多結晶 Si を用いた素子の開発である。多結晶 Si 基板は連続キャスト法<sup>[2]</sup>や電磁鋳造法<sup>[3]</sup>などマスプロダクションに対応した安価なプロセスにより供給可能であり、現在の太陽電池生産量の過半数を占めると同時に今後の生産量の急速な進展が予想されている。変換効率に関しても大幅な改善が進んでおり、研究室レベルでは、1 $\text{cm}^2$  で 18.6%~19.8%<sup>[4][5]</sup>、225 $\text{cm}^2$  の大面積においても 17.1%の高効率<sup>[6]</sup>が達成されている。これは、表面テクスチャ処理による光閉じ込め構造の最適化や、高品位表面パッシベーションや局所的接合形成による逆方向飽和電流値の減少とそれによる開放端電圧の増加、などによる最新技術の集大成の結果得られたものであり、素子を集積した実用的モジュールレベルでの効率も増加している。

ここでは次世代電力用太陽光発電システムの要素素子となる多結晶 Si 素子の高効率化の鍵となる技術について現状と課題を述べ、さらに、量産プロセスの開発状況についても言及する。多結晶 Si 太陽電池の高効率化の鍵は、単結晶を用いた場合と同じく、短絡電流の増加と開放端電圧の上昇にある。光閉じ込め効果は単結晶と同一であると考えられるので、バルクならびに表面における再結合の低減が重要な課題となる。多結晶 Si の場合には、単結晶と異なり、バルクでの再結合過程として、結晶粒界面での再結合過程を考慮しなければならない。これらの再結合過程の低減は、収集キャリアの増加に直接つながるのみならず、暗時逆方向飽和電流を低下させ、開放端電圧の上昇に寄与する。現在、最も高い効率を達成している多結晶 Si 素子の素子構造の模式図ならびに素子特性値を図 2.1.5 に示す。SiO<sub>2</sub> をマスクとした湿式エッチング法により表面に直径 14 $\mu\text{m}$  程度の蜂巢状の円形窪みを形成し表面の反射率を押さえている。また、高品位基板を用いることにより短絡電流密度を 38.1 $\text{mA}/\text{cm}^2$  まで上昇させた。量子効率の長波長側の分光感度が改善されていることから、光閉じ込めと基板品質の改善が 19.8%もの高効率を生み出した要因であることを裏付けている。



Cell ID	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$E_{ff}$ (%)
WD4-2-4D	654	38.1	79.5	19.8

図 2.1.5 19.8%を達成した多結晶 Si 素子の断面構造と光電変換特性<sup>[16]</sup>

少数キャリアライフタイムの増加や裏面再結合速度の低下にはゲッタリング技術の進展が注目される。ゲッタリングの効果を確認するために、種々の条件で裏面にアルミニウム (Al) 膜を堆積、熱処理した素子の近赤外の応答特性と表面再結合速度を図 2.1.6、図 2.1.7 に示す。やや厚い (10 $\mu$ m) Al 膜を用いることにより 100 $\mu$ s 程度と長い少数キャリア寿命と 2000cm/s の低い再結合速度が得られていることが理論値と実験値との比較から推測された。図 2.1.7 に示すように、裏面再結合速度は Al 厚が増加するほど、低下しており、1000cm/s 以下が実現可能である。Al の膜の形成方法や熱処理条件の最適化が必要とされるが、今後の多結晶 Si 素子のさらなる高効率化の指標を示す結果として注目に値する。

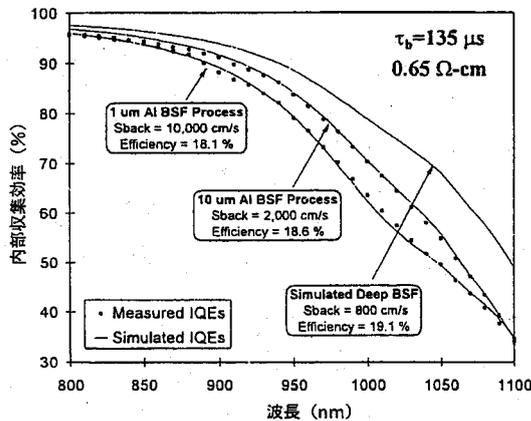


図 2.1.6 Al ゲッタリングを行った素子の近赤外域分光感度特性<sup>[16]</sup>

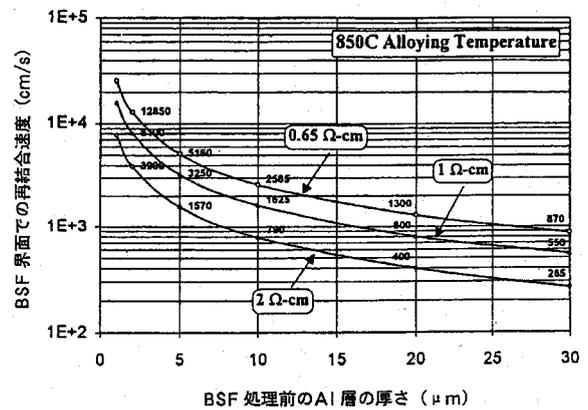


図 2.1.7 裏面再結合速度の Al 膜厚依存性 (熱処理温度 850°C) <sup>[16]</sup>

表面ならびに界面のパッシベーションによる再結合低減は最も重要な課題である。高温 (800~1000°C) での熱酸化による高品位 SiO<sub>2</sub>/Si 界面が、従来用いられているが、高温プロセス

により界面でのパッシベーション効果がなくなるため、多結晶 Si 素子の作製プロセスにはそのままでは使用できない。プラズマ援用化学的気相堆積法により形成した窒化シリコン (SiN) 膜の適用が検討され効果をあげた。SiN 膜の堆積により、14%程度の変換効率の素子で 1.5~1.6 ポイント程度の改善が得られた。これは、表面ならびに界面におけるパッシベーション効果であることが、Electron Spin Resonance (ESR) を用いた測定により明らかになった。Si の未結合手 (ダングリングボンド) の数が半減し、 $2 \times 10^{14}$  spins/cm<sup>3</sup> 程度の値が得られている。SiO<sub>2</sub> 膜でパッシベーションを施し、かつ、SiN 膜をさらに堆積すると、600°C の高温での水素パッシベーションが有効に働くことが実験的に確かめられ、開放端電圧が 608mV から 622mV に増加した。これらの複数のプロセスを最適に組み合わせることが今後の素子作製プロセスに必要である。光閉じ込めのための表面テクスチャ構造の形成に反応性イオンエッチング法を用いた最新のプロセス<sup>[7]</sup>で、 $15 \times 15$ cm<sup>2</sup> の大面積素子で 17.1% の変換効率を実現され実用的素子への見通しが得られている。

### 2.1.3 III-V 族太陽電池

GaAs などの III-V 族化合物半導体材料で構成される太陽電池は、以下の特徴を有し、宇宙用として実用化されている。

- ① 光電変換に最適な禁止帯幅に近く、変換効率が高い。単一接合セルで 26~28%、禁止帯幅の異なる太陽電池をスタックした多接合 (タンデム) 構造により、2 接合、3 接合で、それぞれ 35%、42% の超高効率化が期待できる。
- ② 多くの場合直接遷移型バンド構造を有する材料のため、光吸収係数が桁違いに大きい。
- ③ そのため薄膜化ができ、また耐放射線性に優れている。
- ④ 禁止帯幅が広いため温度特性に優れ、集光動作に適している。

最近では、2 接合、3 接合をスタックした超高効率化が競われ、米国では、Ge 基板上的 InGaP/GaAs/Ge 2、3 接合セルの量産技術開発がなされている。図 2.1.8 には、各種 III-V 族太陽電池の変換効率の年次推移を示す。本節では、III-V 族太陽電池の最近の研究開発動向について述べる。

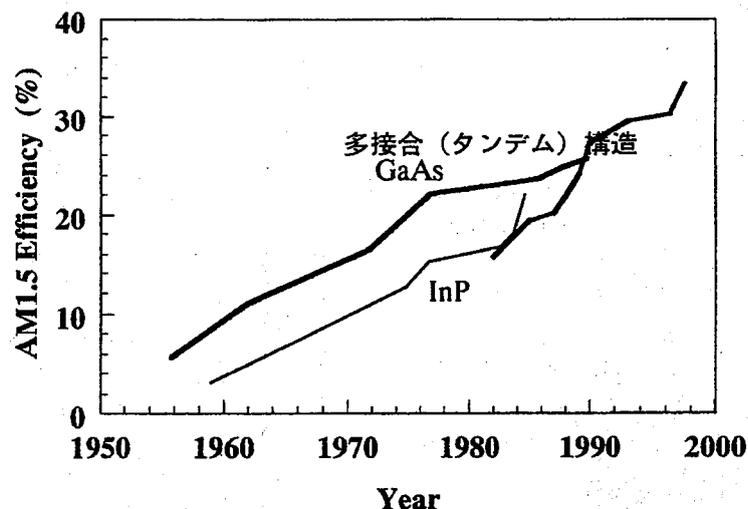


図 2.1.8 各種 III-V 族化合物半導体太陽電池の変換効率の年次推移<sup>[16]</sup>

### 単一接合セル

研究段階では、NREL の GaAs 基板上 InGaP/GaAs のダブルヘテロ接合 (DH) 構造セルの AM1.5 効率 25.7% がトップデータであるが、軽量で安価な Ge 基板上的 GaAs セルが宇宙用として実用化されている。InP セルは、優れた耐放射線特性が見い出されて以来、研究開発が活発化しているが、高バンドギャップの窓層材料の開発が遅れており、GaAs セルに比べて効率が低く、GaAs セルを脅かすまでに至っていない。NTT が AM1.5 効率 22%、Spire が AM0 効率 19.1% を達成している。

Imperial College のグループは、p-i-n 構造の i 層内に多重量子井戸 (MQW) を挿入する低次元構造セルを提案している。MQW 構造を採用することにより 1-sun でも効率 40% が期待できるとしている。実験的には、InGaAs/GaAs の QW セルにおいて、Imperial College と豊田工大により、AM1.5 効率 18%、集光で 22% が得られている。

### スタック型 (多接合) セル

単一接合セルでは、効率 26~28% が限度である。さらに高効率化をはかるためには、波長感度帯域を拡大する必要があり、太陽電池自身がフィルターとして動作する多層の接合 (禁止帯幅の異なる複数の太陽電池層) を積層した多接合形が検討されている。本構造を構成できるのも化合物半導体の特長の一つである。モノリシック型は、複数のセルを接続するトンネル接合において、低抵抗接合ができないなどの問題があり、複数のセルを接着剤で機械的に貼り合せ、電気出力を別々に取り出すメカニカル・スタック型が主に検討されてきた。メカニカル・スタック型セルにおいては、Sandia 国立研が GaAs/Si 2 接合セルの集光動作で効率 31%、ボーイングが GaAs/GaSb 2 接合セルの集光動作で効率 32.6% を得ている。

複数のセルを多層に積層し、セル間をトンネル接合で接続するモノリシック型タンデムセルの実現は、NREL による AlGaAs に代わる高品質 InGaP トップセル材料の提案<sup>[8]</sup>と、NTT による不純物拡散抑制に優れた DH 構造トンネル接合の提案<sup>[9]</sup>の成果による所が大である。ジャパンエナジーが、InGaP/GaAs 2 接合セル (4cm<sup>2</sup>) の AM1.5 の 1-sun での効率 30.3% の最高効率を達成し<sup>[10]</sup>、非集光で初めて、効率 30% を超えた。また、ジャパンエナジー、住友電工、豊田工大との共同実験による成果として、InGaP/GaAs//InGaAs のメカニカル・スタック 3 接合セルで、AM1.5 効率 33.3% が得られている<sup>[11]</sup>。

図 2.1.9 は、世界最高効率 3 接合セルの構造と特性を示す。このように、日本グループでの最近の高効率化の進展は著しい。

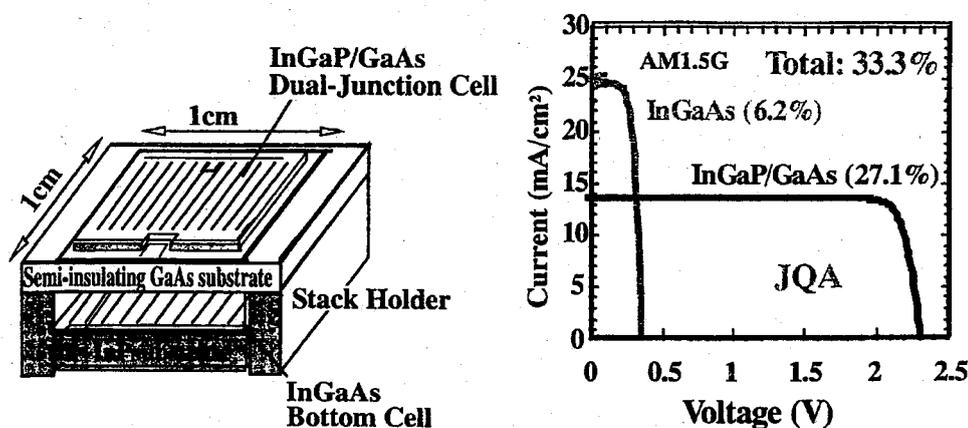


図 2.1.9 高効率 InGaP/GaAs//InGaAs メカニカル・スタック 3 接合セルの構造と特性<sup>[16]</sup>

### 集光形セル

III-V族化合物太陽電池の場合、高効率化・低コスト化には集光動作が有効であるため、集光形太陽電池の検討も進められている。RTI<sup>[12]</sup>は、図 2.1.10 に示すように、GaAs 系太陽電池を用いた集光型発電システムのコスト試算を行い、Si セルを用いた場合との比較を行っている。50MW システムで 500 倍集光した場合には、Ge 基板上的 2 接合セル（効率 35%）の場合のエネルギーコストは \$0.118/kWh で、Si セル（効率 27.4%）の \$0.140/kWh、GaAs 基板上的 2 接合セルの \$0.167/kWh より有利であるとしており集光システムも魅力ある太陽光発電システムであると考えられる。

化合物セルは、高効率であるとともに、集光動作時の温度上昇による効率低下が Si セルより少なく、約 1000 倍の高集光動作も期待できる。これまでに Varian 社は GaAs セルの AM1.5 の 205 倍集光で効率 29.2%を報告、一方、豊田工大/ジャパンエナジーは、1-sun 用 InGaP/GaAs 2 接合セルを用いて AM1.5 の 20 倍集光動作させた場合で 31.5%という世界最高効率を報告している。

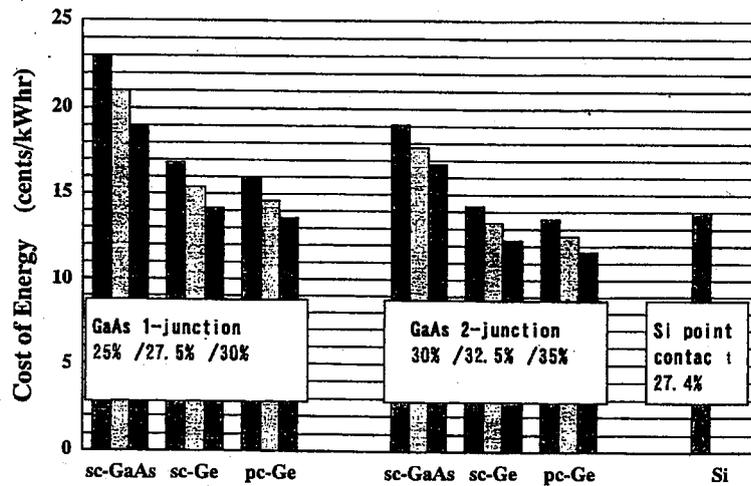


図 2.1.10 各種太陽電池を用いた 50MW 集光型発電システムを想定した発電コストの試算結果<sup>[16]</sup>

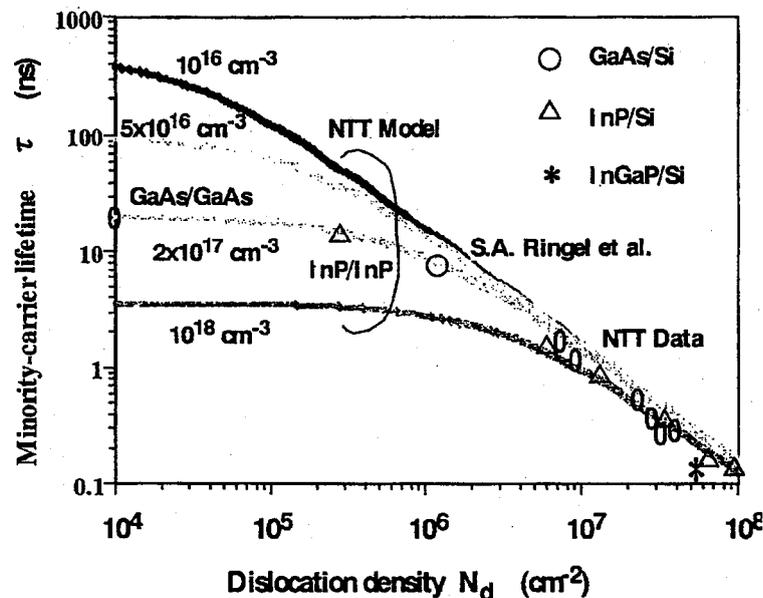


図 2.1.11 GaAs の少数キャリア寿命の転位密度依存性に関する実験結果と計算値<sup>[16]</sup>

## 薄膜形セル

多結晶 Ge 基板の使用による III-V 族化合物太陽電池の生産性向上が期待でき、RTI では、多結晶 Ge 基板上的 GaAs 太陽電池が検討されている。サブ mm サイズのグレインの  $n^+$ Ge 多結晶基板上に GaAs セルが作製され、 $0.25\text{cm}^2$  セルで効率 21.2% が達成されている。アンドープのスペーサー層 ( $0.1\mu\text{m}$ ) の挿入、ドーパント Se によるグレインパッシベーション効果による高効率化が示唆されている。将来的には、価格も単結晶 Ge の 1/10 に、24 インチ径のキャスト Ge も育成できるとのことで、低コスト化技術として、注目に値する。理想的には、ガラスや金属等のより安価な基板上への III-V 族化合物薄膜太陽電池の開発が重要である。

Si 基板上的 GaAs ヘテロエピタキシャル成長も低コスト化技術として期待されているが、課題は転位密度の低減である。Ohio State 大は、GeSi バッファ層を挿入することにより、GaAs ヘテロエピ膜で、少数キャリア寿命  $\tau_p=10.5\text{ns}$  を得ている<sup>[13]</sup>ことは、注目に値する。図 2.1.11 は、NTT のモデル計算結果<sup>[14]</sup>と彼らの位置づけを示す。

タンデム型 (多接合構造) 太陽電池の高効率化技術は着実に進展している。例えば、Ge 基板上的 InGaP/GaAs/Ge 2、3 接合セルは、宇宙用太陽電池としての量産化が進展しており、事実、すでに 2 接合セルを搭載した最初の衛星が打ち上げられている。今後も、III-V 族太陽電池は、宇宙用太陽電池として実用されていこう。

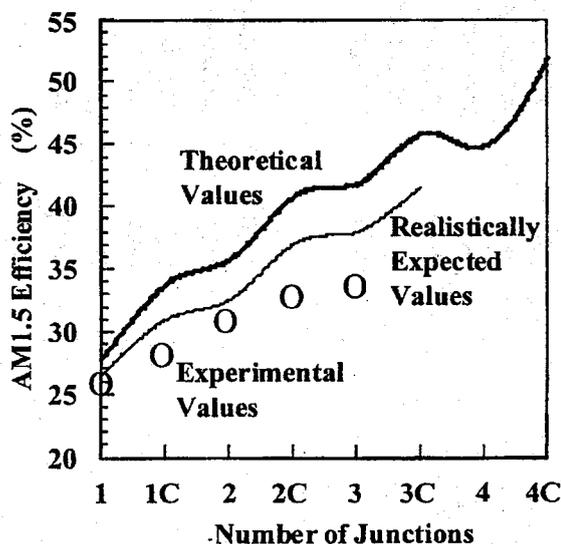


図 2.1.12 多接合セル及び集光動作による高効率化の見通し<sup>[16]</sup>

(計算値、実現可能予測値及び実現効率。C は集光動作を示す。)

図 2.1.12<sup>[15]</sup>は、多接合セルおよび集光動作による高効率化の見通し (計算値、実現可能予測値および実現効率) を示す。さらなる高効率化も進められよう。将来的には、4 接合セルで効率 40%以上がターゲットとされている。

III-V 族太陽電池を地上用に適用するには、集光技術の適用が必須であり、今後、集光技術への挑戦がなされるべきであろう。また、熱光起電力技術もアイデア商品が生まれそうな興味ある技術である。

## 2.2 太陽電池の原理

半導体はその電気伝導を担うキャリアが正か負かすなわち正孔か電子かによって分類される。前者を p 型半導体、後者を n 型半導体と呼び、この二つを結晶的に連続に接合したものを pn 接合と呼ぶ。ほとんどの半導体デバイスにおいては、pn 接合をその基本的構成要素としている。太陽電池も例外ではなく、ここではエネルギー変換機構を説明するために最も一般的な pn 接合太陽電池を例に用いる。図 2.2.1 に pn 接合太陽電池のエネルギー変換機構を示す。

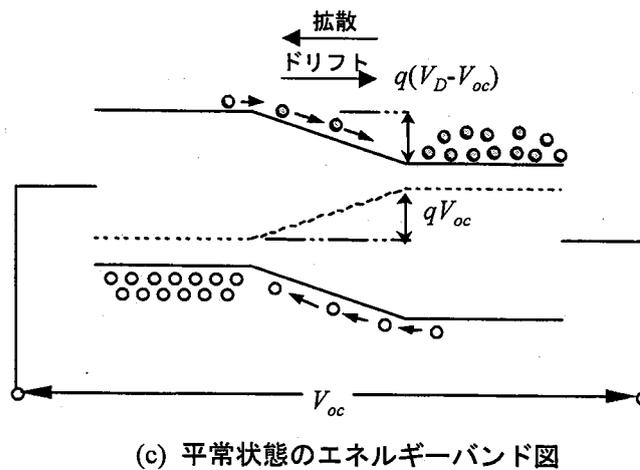
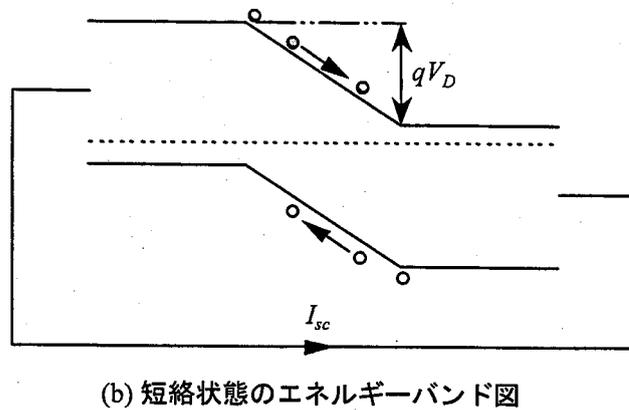
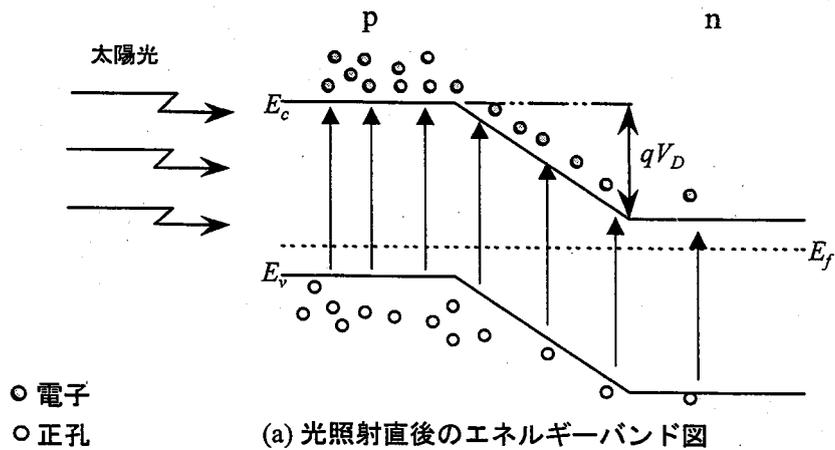


図 2.2.1 太陽電池のエネルギー変換機構

図 2.2.1(a)のように太陽電池に光を照射すると半導体の禁制帯幅  $E_g$  よりも大きいエネルギー  $h\nu$  を持った光が電子-正孔対を発生させる。すなわち価電子帯の電子は光のエネルギーを得て伝導帯に遷移する。伝導帯の準位はほとんど空になっているので、電子は伝導帯の底に落ちる。この際、電子及び正孔は、合計  $h\nu - E_g$  (eV) のエネルギーを、結晶格子にフォノンやオージェ電子という形で与える。図 2.2.1(b)のように p 型領域の伝導帯に落ちた電子はその後表面あるいは接合部に向かって拡散し、接合へ達した電子は接合部での拡散電位によって生じている内部電界によって n 型領域へ移動する。同様に n 型領域の正孔も p 型領域に移動していく。すなわち内部電界内はキャリアが枯渇する。これを空乏層と呼び、この空乏層内および空乏層の端から少数キャリアの拡散長内に発生したキャリアが内部電界により分離される。その結果 p 層と n 層の間に生じるフェルミ準位の間の差を開放電圧  $V_{oc}$  という。これを光起電力効果という。従って、太陽電池の開放電圧  $V_{oc}$  は拡散電圧  $V_d$  以上にはならない。その結果、図 2.2.1(c) のようにキャリアの拡散現象とドリフト現象がつりあい、定常状態になる。この状態は、pn 接合ダイオードに順バイアスとして電圧  $V_{oc}$  を印加したことに相当している。つまり、p 型側が正、n 型側が負になるような起電力  $V_{oc}$  を発生することになる。また、外部に負荷抵抗を接続すれば、光電流が流れる。

### 2.3 太陽電池の諸特性と等価回路

太陽電池の動作特性について説明する。太陽電池は整流ダイオードと基本的には同じ構造といえる。従って、光が照射されていないときの電流-電圧特性は、通常のダイオードの整流特性と同様であり、次式で表すことができる。

$$I_d = I_o \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2.3.1)$$

$I_o$ : 逆方向飽和電流

$n$ : n 値       $k$ : ボルツマン定数       $q$ : 電荷素量

光照射時にはダイオードの順方向とは逆方向に光電流  $I_{ph}$  が流れる。よって太陽電池の動作状態における  $I$ - $V$  特性は、次式のように表される。

$$I = -I_{ph} + I_d = -I_{ph} + I_o \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2.3.2)$$

これを図 2.3.1 中に暗状態の電流特性として示す。同図から分かるように、光照射時の特性は暗電流特性を  $I_{ph}$  だけシフトさせた形となっている。太陽電池に負荷  $R_L$  を接続した場合、この負荷における  $I$ - $V$  特性

$$I = -\frac{1}{R_L} V \quad (2.3.3)$$

と光照射時の特性との交点を動作点という。負荷抵抗を調節することにより、出力電圧  $P_{out}$  が最大となる最適動作点が得られる。最適動作点における電流を  $I_m$ 、電圧を  $V_m$  とすると最大出力電力  $P_{max} = V_m I_m$  で与えられる。

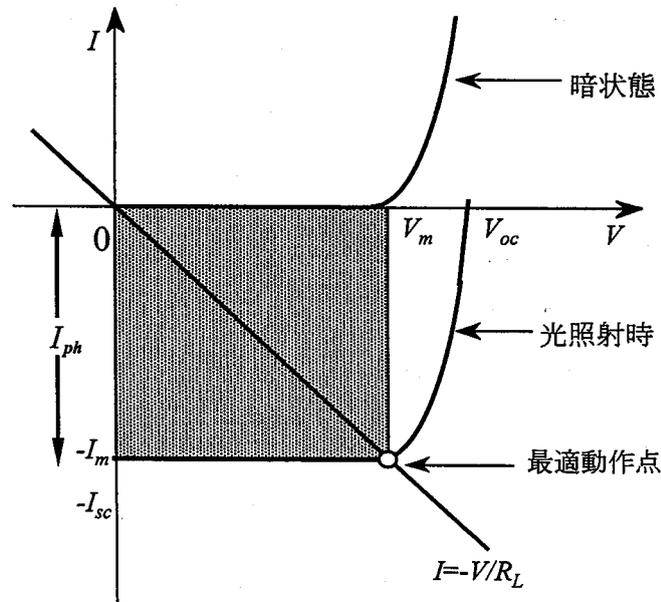


図 2.3.1 太陽電池の電流－電圧特性

次に太陽電池の諸特性の計算式を示す。

$I_{sc}$  は太陽電池の受光面積を  $A$  とすると

$$I_{sc} = qA \int_{\lambda_0}^{\infty} F(\lambda) \eta_{ext}(\lambda) d\lambda \quad (2.3.4)$$

と表される。 $F(\lambda)$  は入射光の単位面積・単位時間当たりの光子数であり、 $\eta_{ext}(\lambda)$  は入射光の表面反射があるとしたときの収集効率で外部収集効率と呼ばれるものである。 $\lambda_0$  は吸収短波長である。短絡状態 ( $R=0$ ) においては  $I_{sc} = I_{ph}$  の関係が成り立つ。

開放電圧  $V_{oc}$  は式(2.3.2)において  $I_0 = 0$  とおくことによって

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.3.5)$$

と表される。

ここで図 2.3.1 の  $I$ - $V$  曲線において、 $V_{oc} \times I_{sc}$ 、 $V_m \times I_m$  の面積比を示す曲線因子(Fill Factor)を定義する。

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

$$= \frac{V_m}{V_{oc}} \left\{ 1 - \frac{\exp\left(\frac{qV_m}{nkT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{qV_{oc}}{nkT}\right) - 1} \right\} \quad (2.3.6)$$

これらのことから変換効率は

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

$$= \frac{FF \times \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \times q \int_0^{\infty} F(\lambda) \eta_{ext}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} F(\lambda) \left(\frac{hc}{\lambda}\right) d\lambda} \quad (2.3.7)$$

$h$ :プランク定数     $c$ :光速

となる。上式までは、太陽電池は理想的に形成されていると考えてきたが、実際には直列抵抗  $R_s$  (基板の抵抗、受光層の抵抗、電極部分の抵抗の和)、及び並列抵抗  $R_{sh}$  (もれ電流に起因する抵抗成分) を考慮しなくてはならない。それらを考慮した等価回路を図 2.3.2 に示す。同図に示されるように、太陽電池の両端子で観測される  $I$  と電圧  $V$  の関係は次式のように表される。

$$I = -I_{ph} + I_0 \left\{ \exp\left(q \frac{V + R_s I}{nkT}\right) - 1 \right\} + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (2.3.8)$$

図 2.3.2 から明らかなように、同一の太陽電池においても照射強度が弱く  $I_{ph}$  が小さい範囲では、ダイオード電流  $I_d$  と漏れ電流  $V_d/R_{sh}$  が同程度の大きさになるため、 $R_s$  よりも  $R_{sh}$  の影響を受けやすく

$$I = -I_{ph} + I_d = -I_{ph} + I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2.3.9)$$

と表される。一方照射強度が強く  $I_d \gg V_d/R_{sh}$  になると、 $R_{sh}$  の影響は現れず、逆に  $R_s$  が問題となり、

$$I = -I_{ph} + I_0 \left\{ \exp\left(q \frac{V + R_s I}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2.3.10)$$

と表される。

$R_s$  は  $V_{oc}$  には影響を与えないが、 $I_{sc}$  を著しく低下させる。一方  $R_{sh}$  は  $I_{sc}$  には影響を与えず、 $V_{oc}$  を低下させる。

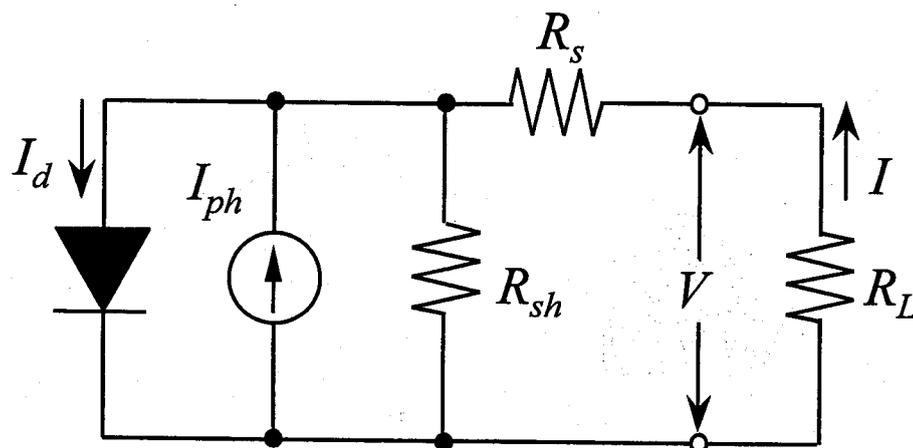


図 2.3.2 太陽電池の等価回路

## 2.4 タンデム型太陽電池の概要

太陽電池が吸収できる光の波長は、それを構成している半導体のバンドギャップで決まる。バンドギャップ以下のエネルギーを持つ光が入射されても吸収されずに透過してしまう。これを透過損という。吸収端波長を $\lambda_0$ とすると

$$E_g = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (2.4.1)$$

ここで  $h$ :プランク定数、 $\nu_0$ :振動数、 $c$ :光速度である。よって

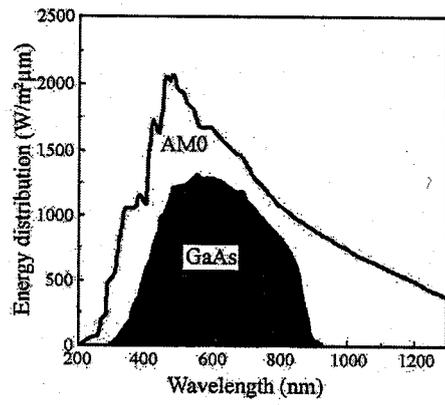
$$\lambda_0 = \frac{1239.8}{E_g} \quad (\text{nm}) \quad (2.4.2)$$

となる。

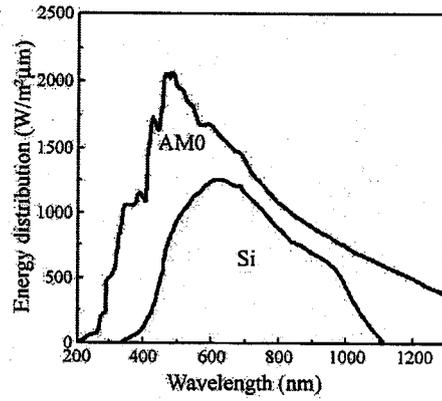
一方、禁制帯幅よりも大きいエネルギーを持った光は吸収されるものの、そのエネルギー差は  $h\nu - E_g$  は損失となる。これを過剰励起損という。

例えば、Si と GaAs において、吸収端波長をそれぞれのバンドギャップ 1.11、1.43eV から計算すると  $\lambda_0(\text{Si})=1117\text{nm}$ 、 $\lambda_0(\text{GaAs})=867\text{nm}$  となる。つまり、Si は透過損は少ないが過剰励起損はおおきく、GaAs は過剰励起損は少ないが透過損は大きいということになる。そこで双方を補うように、単一接合型太陽電池を何枚か組み合わせたもの構造のタンデム型太陽電池が有効である。これはバンドギャップの異なる材料をバンドギャップが大きい順に上層から積層し、上層部で短波長域を下層部で長波長域を吸収させ、広範囲の波長を効率よく吸収しようとするものである。Si と GaAs のタンデム構造における波長分割の様子を図 2.4.1 に示す。図よりタンデム型太陽電池が太陽光スペクトルを多く吸収していることが分かる。

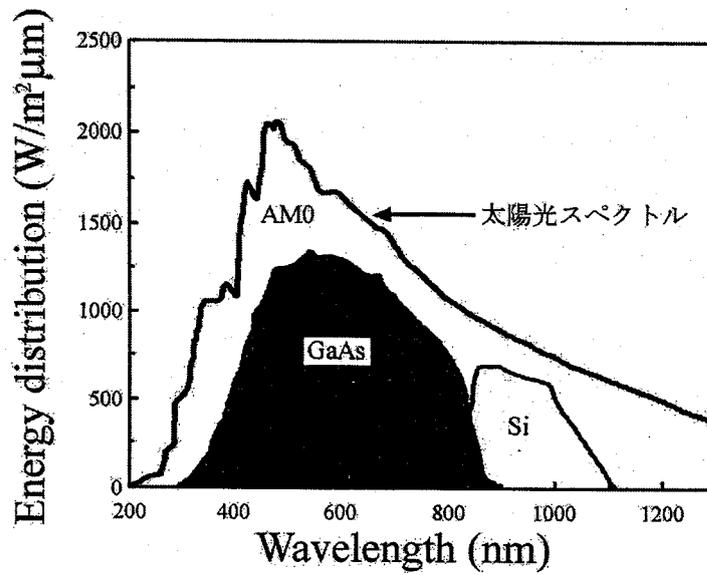
よって理論的には、バンドギャップの差がわずかな材料を数多く積層すればより高い効率が得られることになる。しかし、実際には結晶性の悪化や外部出力の複雑化などの問題が生じるため、2~3層が最適とされている。



(a) GaAs 単一接合型太陽電池



(b) Si 単一接合型太陽電池



(c) GaAs/Si タンデム型太陽電池

図 2.4.1 タンデム型太陽電池の吸収スペクトル

## 参考文献

- [1] M.A.Green, J.Zhao, A.Wang and S.R.Wenham: "Progress and Outlook for High Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells", Tech. Digest of 11<sup>th</sup> Intern. Photovol. Sci. & Eng. Conf., (Sapporo, 1999) pp.21-24.
- [2] S.Inoue, S.Ishikawa, T.Saitoh and I.Hide ; Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, pp.1607-1610.
- [3] K.Kaneko, K.Sasatani, M.Ohnishi and N.Kimura ; Technical Digest of the International PVSEC-11, Sapporo, Japan, 1999, pp.119-122.
- [4] A.Rohatgi and S.Narasimha ; Technical Digest of the International PVSEC-9, 1996, pp.85-88.
- [5] J.Zhao, A.Wang M.Green and F.Ferrazza ; Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, pp.1681-1684.
- [6] K.Fukui, K.Okada, Y.Inomata, H.Takahashi, S.Fujii, Y.Fukawa and K.Shirasawa ; Technical Digest of the International PVSEC-9, 1996, pp.93-96.
- [7] Y.Inomata, K.Fukui and K.Shirasawa ; Technical Digest of the International PVSEC-9, 1996, pp.109-110.
- [8] J.M.Olson et al., Appl. Phys. Lett., 56, 623 (1990)
- [9] C.Amano et al., Appl. Phys. Lett., 51, 1998 (1987)
- [10] T.Takamoto et al., Jpn. J. Appl Phys., 36, 6215 (1997)
- [11] T.Takamoto et al., Proc. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (IEEE, New York, 1997) p.1031.
- [12] R.A.Whisnant et al., Proc. 1<sup>st</sup> World Conf. On Photovoltaic Energy Conversion, (IEEE, New York, 1994) p.1103.
- [13] S.A.Ringle et al., Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovoltaic Energy Conversion, (WIP, 1998) P.3594.
- [14] M.Yamaguchi et al., J.Appl.Phys., 57, 537 (1985)
- [15] M.Yamaguchi et al., Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovoltaic Energy Conversion (WIP, 1998) p.3524.
- [16] 浜川圭弘 (編) : 太陽光発電 —最新技術とシステム—,シーエムシー (2000)

## 第3章 エピタキシャル成長技術

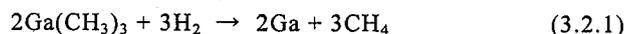
### 3.1 はじめに

前章で述べた高効率タンデム型太陽電池の作成において、Si 基板上へのⅢ-V族化合物半導体の薄膜成長は必要不可欠である。Ⅲ-V族化合物半導体によるヘテロ構造デバイスは、一般に薄膜単結晶の多構造からなる。この結晶層は、高性能、高機能化のためにますます複雑になり、厚さや組成に精密な制御が要求される。この多層構造の混晶比や電気的特性を正確に制御しながら成長させる手法としてエピタキシャル成長法があげられる。これは基板の特定結晶面に対して、その結晶構造と配向性を保つ薄膜を成長させる方法であり、多様な材料の結晶が可能である。エピタキシャル成長法は、成長機構や供給原料によって、液相エピタキシャル成長法(LPE)、気相エピタキシャル成長法(VPE)、分子線エピタキシャル成長法(MBE)、有機金属気相成長法(MOCVD)などに分類される<sup>[1]</sup>。本研究では、MOCVD法により結晶成長を行った。

### 3.2 有機金属気相成長 (MOCVD) 法

基板上に新しい結晶性材料を成長するために本研究で用いている MOCVD 法は、Al、Ga、In などのⅢ族元素を基板へ供給するのに蒸気圧の高いアルキル化合物を用いることを特徴としている。これらの有機化合物は水素を含む雰囲気の中で熱分解して金属を析出し、残されたメチル基、エチル基などはメタン、エタンなどの気体になる。V族元素は AsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub> などの水素化合物の形で用いられ、質量流量制御器により制御され、水素キャリアガスとともにリアクタに導入される。リアクタ内では基板がサセプタ上で 500~800℃ の温度に加熱され、リアクタ内に導入された原料は基板付近で熱分解され、結晶成長される。反応系は通常 1 気圧であるが、気体輸送の途中で錯体などの中間生成物を作る可能性のある InP 系の成長などでは、輸送速度を高め、錯体の生成率を減らす目的で減圧成長法を用いることがある。

本研究室では GaAs の成長に Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (トリメチルガリウム) と AsH<sub>3</sub> (アルシン) を用いており、その反応過程を以下に示す。



の熱分解反応で生成した Ga 原子が



の反応によって生成した As 分子で被覆された GaAs 結晶表面に達すると直ちに



の反応によって GaAs の析出が起こる。

図 3.2.1 に結晶表面での反応図を示す。

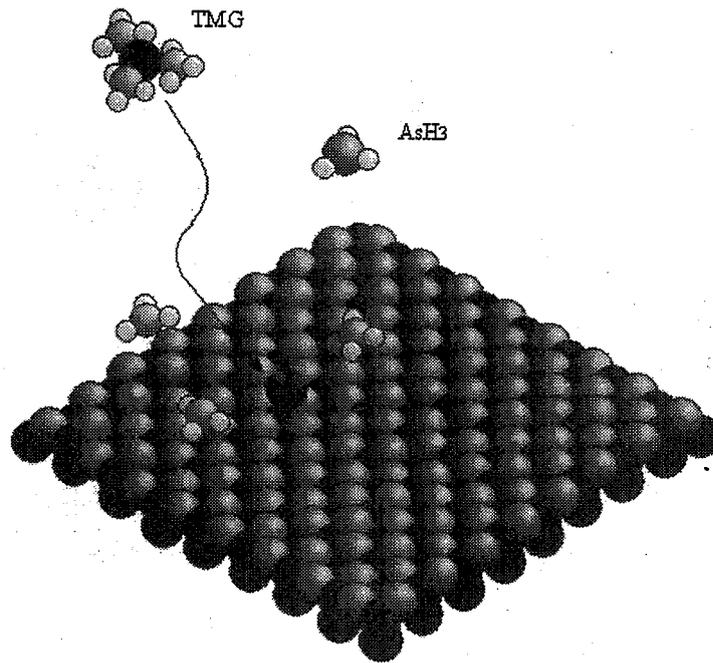


図 3.2.1 結晶表面での反応図

### 3.3 MOCVD 法の利点

MOCVD 法の利点は、

1. 広い面積にわたって均一な結晶が得られるため、量産性に優れている。
2. 原料をすべてガス、蒸気の形で反応間に導入できるため、導入量の制御を容易にかつ正確に行うことができる。
3. 成長の組成、膜圧、電気的特性を再現性よく制御できる。
4. オートドーピングが少なく、急峻なドーピングプロファイルが得られる。

などがあげられる。しかしその反面、毒性の強い  $\text{AsH}_3$  や  $\text{PH}_3$  などのガスを大量に使用し、発火性のある有機金属化合物を用いるため、安全性には十分注意する必要がある。また原料や成長温度、圧力、流量などといった成長条件は装置による依存性が強く、最適設計には独自の工夫が必要となる。本研究では、常圧横型の MOCVD 装置を用いた。その概略図を図 3.3.1 に、またリアクタの概略図を図 3.3.2 に示す。

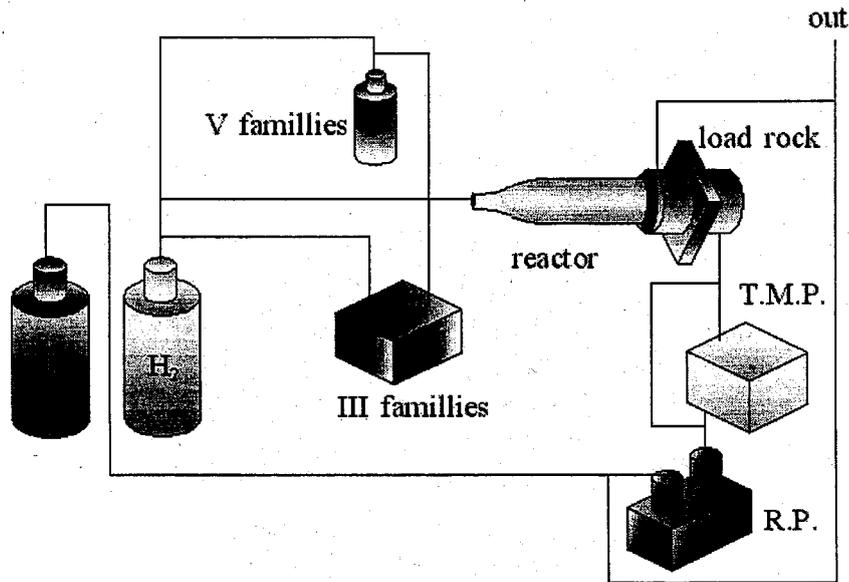


図 3.3.1 MOCVD 装置概略図

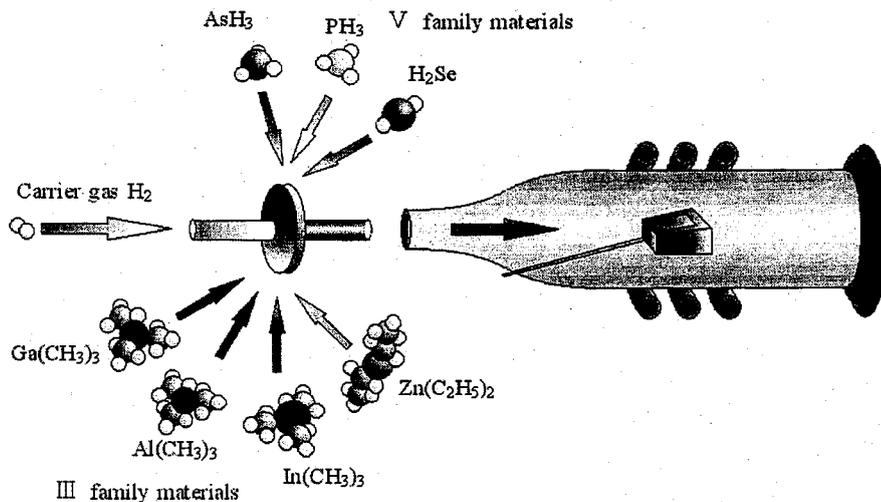


図 3.3.2 リアクタの概略図

### 3.4 InGaP の成長

本研究に用いた常圧型 MOCVD はこれまで InGaP の成長を行う際、原料として用いる  $\text{PH}_3$  のラインが無く、InGaP を成長させることはできなかった。そこで本研究を進めるため、新しく V 族原料に  $\text{PH}_3$  を導入し、InGaP の成長を試みた。 $\text{PH}_3$  の導入は InGaP の作製を可能にするだけでなく、III 族原料 TMG、TMA、TMI または V 族原料  $\text{AsH}_3$  と組み合わせることにより、これまで作製できなかった様々な III-V 族化合物半導体の成長を可能にした。図 3.4.1 に示すように Si と格子定数の近い GaP を成長することも可能であり、Si 基板上のデバイスを作製する上で GaP の応用が期待される。本研究室では以前より、減圧型 MOCVD を用いて InGaP の成長を行っており、そこで得られた結果は本研究において多く参考にしてている<sup>[2][3]</sup>。一般的に InGaP の成長は減圧型 MOCVD が用いられる。減圧型 MOCVD は、常圧型に比べ原料の流速が速く、TMI の分解時に起こる中間反応が抑制されるという利点がある。TMI は中間反応で熱的に非常に安定な錯体を形成し<sup>[4][5]</sup>、これが良質な InGaP の結晶成長の妨げになっているという報告もある。また常圧

成長の場合、流速の遅さから中間反応生成物が排気系に付着しやすく、配管を詰まらすこともあり、本研究においてもこれらの事は、注意深く観察する必要がある。

InGaP は三元化合物半導体であり、GaAs などの二元化合物半導体に比べ、Ⅲ族原料の流量及び恒温槽の温度を正確に制御する必要がある。特に、InGaP は同じ三元化合物半導体の AlGaAs に比べて、Ⅲ族の固相比によって大きく格子定数が変化するため、その制御は良質な結晶を成長する上でポイントとなる。

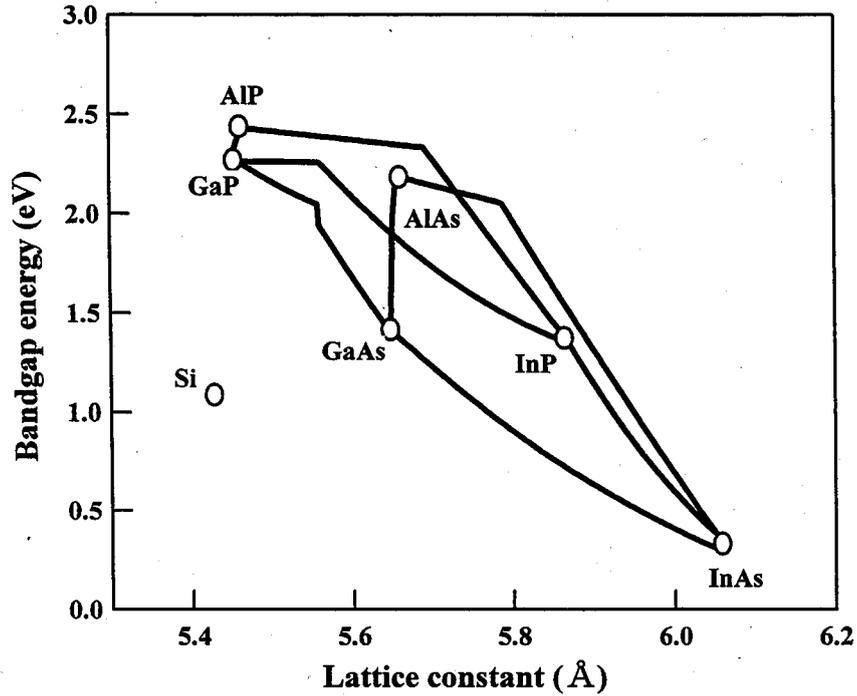


図 3.4.1 格子定数とバンドギャップの関係

## 参考文献

- [1] 管野卓雄、神谷武志、西永頌、原島博：結晶成長の基礎、培風館
- [2] 奥村健一：太陽電池用 InGaP 結晶の MOCVD 成長に関する研究、名古屋工業大学修士論文 (1999)
- [3] 赤堀仁哉：InGaP/Si タンデム型太陽電池に関する研究、名古屋工業大学修士論文 (2001)
- [4] Manasevit, H.M., Simpson, W.I. : The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials, J.Electrochem. Soc., 120 : 135-137, (1973).
- [5] Duchemin, J.P., Bonnet, M., Beuchet, G., Koelsch, F. : Organometallic growth of device-quality InP by cracking of  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  and  $\text{PH}_3$  at low pressure, GaAs and Related Compounds, St Louis, 1978, Inst. Phys. Conf. Ser., No.63 : 10-18, 1979.