

第7章 太陽電池

半導体テクノロジーは、これまでの私たちの暮らしを豊かにしてきた高度情報化社会の基盤である。しかし、豊かな暮らしとは裏腹に、地球温暖化、異常気象、資源枯渇の問題が顕在化してきており、クリーンエネルギーへの期待は切羽詰まったものになっている。筆者もかつてはパワー半導体や LSI 技術の開発に従事してきたが、残りの研究者人生をローコスト太陽電池の開発にささげるつもりである。半導体の将来を考えると、豊かさだけではない、クリーンエネルギーとしての太陽電池の技術を抜きにしては語れない。

1. 太陽電池への期待

地球気温の上昇による氷河の消失、海面温度の変動による暖冬、冷夏、そして局地的な豪雨、台風、ハリケーンの凶暴化など、地球温暖化がもたらした異常気象のニュースは枚挙にいとまがないほど日常化している。筆者が在住している米沢市、この自然豊かな町においても決して無縁な話ではない。2007年8月に記録した猛暑や、ここ三年連続した暖冬は明らかに異常と言わねばならない。昨年はどうとう米沢市内の道路は根雪になることはなく、黒いアスファルトを冬の間じゅうみることができた。例年であれば米沢市は積雪 2m を越す豪雪地帯である。住民にとって厄介ものである雪も、これだけ降らないと返って地球の将来に不安を感じるものである。

このような地球温暖化は、地球規模での経済発展に伴う化石燃料の燃焼による CO₂ 排出量の増加が原因であることは疑いもないところである。温暖化を少しでも食い止めるべく、政府は昨年12月にデンマークのコペンハーゲンで開かれた第15回気候変動枠組条約締結国際会議(COP15)で、世界的な規模での協調した排出抑制策が議論される中、わが国では2020年までに1990年比で25%の削減目標を掲げ、世界

から高い評価を得ている。しかし、その達成のためには今以上の高い技術革新を必要としている。省エネルギーや燃料電池開発、水素エネルギーなどの研究開発は大変重要であるが、地表に燦燦と降りそそぐ太陽光をエネルギー源とした太陽光発電の進展にもっとも大きな期待が寄せられている。

そもそも太陽電池がこの世に登場したのは1954年のことであり、それはアメリカのベル研究所で発明されたシリコン太陽電池である。シリコン太陽電池はこれまでの60年近くの歴史のなかで、持続的な改良がなされ、現在発電効率は24.5%に達している。性能向上では熟成に入った感があるが、どこの家庭にでもあるというのではなく、普及という点ではいまひとつの状況である。太陽電池の普及を阻んでいるのは、パネルコストの高さである。現在でも家庭用太陽電池パネルはたたみ一畳で50万円近くの値段をしており、誰しもが手軽に家庭に取り付けられる状況ではない。いかに安く性能のよい太陽電池パネルを作るかが課題である。そのためにも低コスト材料を使って高性能な太陽電池を実現するための研究開発が進められている。本テキストでは一般でも理解していただけるよう太陽電池の仕組みをわかりやすく解説し、低コスト高

性能化のための要素技術を紹介する。地球環境浄化のために電気電子、化学、機械などのさまざまな分野から参加できることを多くの若い方に理解してもらえれば幸いである。

2. 太陽電池の基礎 ～Si 太陽電池～

図1にSi太陽電池の発電の仕組みを表してみた。Si太陽電池はもともとn型半導体とp型半導体が接合されたものである。n型半導体は負の電荷をもつ電子(自由電子)を多く含む半導体であり、逆にp型半導体は正の電荷をもつホールを多く含む半導体である。両者を互いに接合させると、接合面ができて、接合面から電子とホールがそれぞれ反対側の半導体ににじみ出る。これを拡散という。ホールがn型半導体に入ると電子と一緒に消失し、同様に電子はp型半導体に入るとホールと一緒に消失する。したがって、接合すると、**空乏層**と呼ばれる電子もホールもない領域が接合面付近にできる。この空乏層には、電子やホールがないために生じるドーピングイオン、すなわちドーピング原子がイオン化された状態でできた固定電荷の影響で電界が発生し、これを**内蔵電界**と呼ぶ。空乏層に太陽光が入ると、光が半導体に吸収されて電子とホールができ、それぞれが内蔵電界で押し出されて、外部回路へ電流として流される。光を受けて電流が流れるこの仕組みが発電と呼ばれている。

このような接合によるSi太陽電池では、1接合あたり太陽光の強度にもよるが、出力開放状態で、約0.6Vの電圧がでる。また短絡時の電流(とり出せる最大の電流)は、1cm²あたり30mA程度である。単3型電

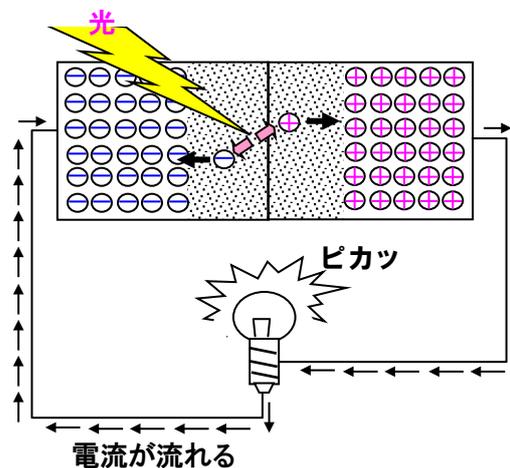
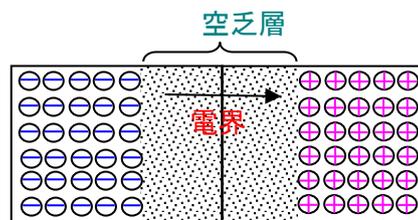
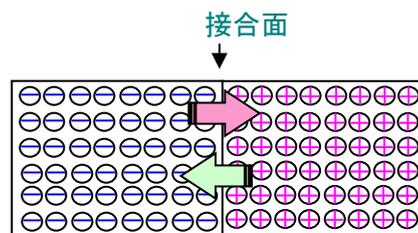
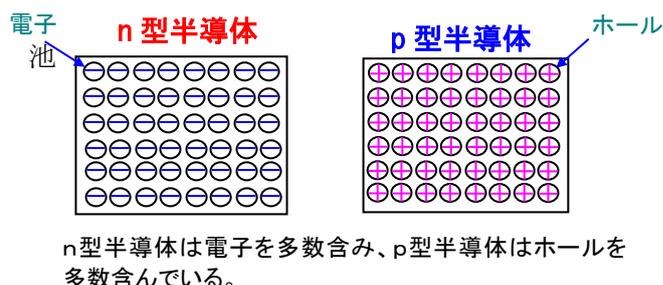


図1 Si太陽電池の発電の仕組み

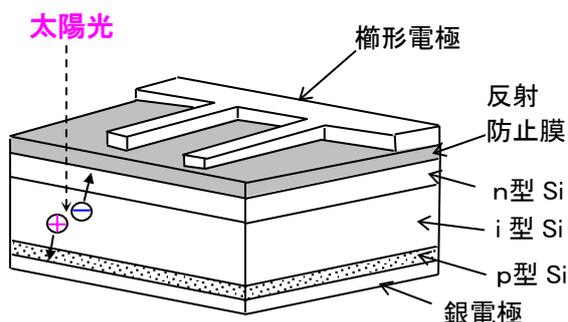


図2 Si 太陽電池の構成

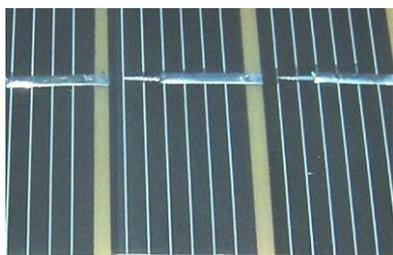


図3 Si 単結晶電池 (実物)

と同じ出力を出すには、単純計算で 5cm^2 程度の太陽電池を 3 つ直列にすればよいことになる。

実際の太陽電池は、図2に示すようにいくつかの層からなっている。表面には太陽光をよく透過して効果的に発電させるために、楕形電極が設けられている。その下に、反射防止膜と呼ばれる太陽光の反射を抑えて効率的に太陽電池内に光を取り込むための膜が形成されている。さらにその下に n 型 Si、i 型 Si、p 型 Si の層があり、一番下に銀の電極層が形成されている。i 層とは太陽電池の世界だけでよばれるロードープの半導体層のことであり、 $10^{15}/\text{cm}^3$ 以下の低濃度層のことをいう。n 型 Si と p 型 Si の間に i 型 Si を設けるのは、これによって空乏層の領域が拡大し、出力電流の増強に効果があるからである。

3. バンド図での太陽電池動作の理解

Si 太陽電池を例にとってそのバンドを示す。要はこれは pin ダイオードであり、バンド図を示すと、図4のようになる。

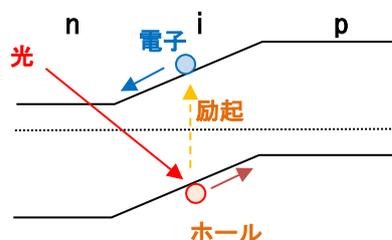


図4 pin 型太陽電池のバンドの説明図

光が pin 層の i 層のところで吸収されると、光励起により電子とホールが発生する。これらキャリアは i 層内の内蔵電界により、電荷分離され、外部回路へ電流として流し出される。この図からわかるように、空乏層となっている i 層で、再結合が起こると発電電流にならない。i 層での再結合をできるだけ低く抑える、すなわち少数キャリアのライフタイムを抑えることが、発電電流の増強につながる。また i 層でのキャリアの移動をスムーズにすることも発電電流の増強につながる。つまりキャリア移動度を高めることが重要である。発電層として働く i 層のライフタイムを長くして、キャリア移動度を高めることが発電効率を高めるために重要である。

4. Si 太陽電池の設計例

前節で Si 太陽電池の具体的な構造を示したが、各層構造の具体的な設計例をここで紹介したい。ここでの数値は著者研究室で試作されている太陽電池の代表的な構造例である。ここでの構造では反射防止膜なしで 10% 程度の発電効率を記録している。表

層の n 層はできるだけ薄くすることで、太陽光を i 層にできる限り高い強度で送り届ける。但し n 型層のドーパント量がすくな

表 1 結晶 Si 太陽電池の構造例

表面電極	Ti 0.01 μm / Al 0.2 μm 不活性ガス中焼結 400°C-1h
n 層	膜厚 0.02~0.1 μm ドーパント P ドーピング濃度 5×10 ¹⁹ /cm ³ 抵抗率 0.01 Ω cm
i 層	膜厚 50~400 μm ドーパント B ドーピング濃度 1~5×10 ¹⁴ /cm ³ 抵抗率 10 Ω cm
p 層	膜厚 1 μm ドーパント B ドーピング濃度 1×10 ¹⁸ /cm ³ 抵抗率 0.1 Ω cm
裏面電極	Al 0.2 μm / 銀ペーストプリント膜 不活性ガス中焼結 200°C-1h

いと内蔵電位が低下するので、薄くてもできる限りの高濃度のドーピングを施す。i 層はできるだけ厚い方が望ましいが、50 μm あれば十分である。裏面にはオーミック電極と光反射機能をかねて、Al 層を裏面に形成する。Al は極めて光反射特性に優れる電極であり、裏面にあることで、光反射鏡として働き、i 層から漏れてくる光を折り返して、短絡電流を増強する働きがある。さらに最下面に銀電極を置くのは、銀ペーストで基材の配線パターンに電気接触をとるためである。

5. さまざまな太陽電池

表 1 に主要な太陽電池とその特徴を列挙してみた。現在最も普及が進んでいるのが、Si 太陽電池である。Si 太陽電池には、基板の種類に応じて様々なものがある。もっとも発電効率のよいものは、LSI や IC を形成

表 2 太陽電池の種類と特徴

分類	発電部の構成	特徴	典型的な発電効率
Si 結晶電池	n 型 Si/i 型 Si/p 型 Si の積層構造	IC の主材料である Si ウェハを使って製造される。コストは高いが、効率も高い。	15-25%
多結晶電池	n 型 Si/i 型 Si/p 型 Si の積層構造	原料コストを抑えるために、Si ウェハの製造途中で出てくるキャスト Si を用いて製造される。屋根用太陽電池としてもっとも普及している。現在原料不足により製造コストが高いのが難点	13-18%
アモルファス電池	n 型 Si/i 型 Si/p 型 Si の積層構造	Si 系ガスを材料にプラズマ技術を用いてガラス基板に Si アモルファス膜を形成したものを電池として利用。上記電池に比べコストは低いが、劣化の問題がある。電卓や時計に用いられる。	5-8%
タンデム太陽電池	n 型 Si/i 型 Si/p 型 Si の 2 層積層構造	2 種類の波長特性の異なる電池を直列に接続して、発電電圧を高めた電池。	11%
化合物太陽電池	n 型半導体 / i 型半導体 / p 型半導体の積層構造	GaAs などの化合物半導体を用いた電池で、発電効率は高くなるが、原材料コストが非常に高額。人工衛星など価格が問題にならない用途に使用。	30%
色素増感太陽電池	色素を沈着させた酸化チタン電極とプラチナ電極を用いた湿式電池	プラチナ以外は非常に低コストな素材で構成。クリーンルームを使わず比較的簡単な設備で、高い効率の電池が製作できる。安定性が難点。	5-10%
有機太陽電池	p 型有機半導体とフラーレン混在膜に、仕事関数の異なる金属を接合させた構造	製造コストが安く、比較的低温で形成できるため、フレキシブルなプラスチック素材上に形成できる。インクジェットプリンター活用による低コスト形成の面で大いに期待される。	2-6%

するのにつかわれる単結晶ウェハを用いて形成した単結晶電池である。これは発電効率として 20%を超えるが、非常に値段が高く、屋根上のパネルとしてはほとんど使われておらず、特殊用途、実験用、小面積でよい模型玩具に使われている。一方、民生用に使われる電力電池のほとんどは多結晶 Si 太陽電池である。多結晶 Si は Si の結晶粒が固まった材料であり、図 5 にみられるように、外見ではヒビが入ったモザイクのような光沢をした材料であるが、単結晶を作るのに必要な引き上げ法を省けるために、単結晶を材料とするよりは材料コストを抑えることができる。

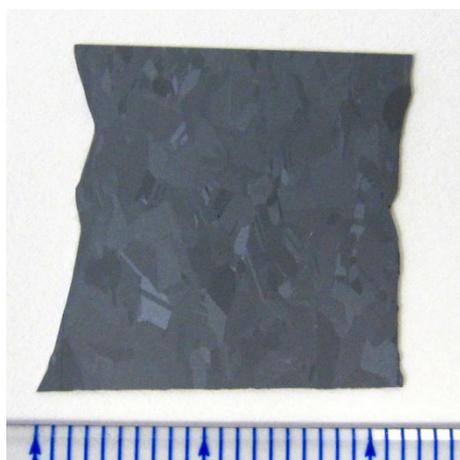


図 5 多結晶 Si 基板

さらに、ガラス基板上にアモルファス Si 膜を薄膜として形成した太陽電池も製造されている。これは、発電効率は単結晶、多結晶に比べ劣るが、パネルコストを抑えられ、ヨーロッパなどで普及が進んでいる。このほか、GaAs などの化合物半導体を用いた太陽電池や、CIS 電池と呼ばれる化合物電池も発表され、20%ちかく、またそれ以

上の効率も報告されている。上述した太陽電池の殆どが、より効率を高める方向で開発がすすめられたものであるが、一方でよりローコストの面で注目されている電池もある。その一つが色素増感太陽電池である。これは作り方が非常に簡便であり、理科教室の題材にもなったりする。クリーンルームなどの特殊設備も必要とせず、簡単に 3~9%程度の効率を実現することができる。ただし、この電池は電解液を必要とし、液体の劣化などで、性能が数ヶ月もたないのが難点である。安定性を確保するのが今後の課題である。さらに最近、熱を帯びているのが有機太陽電池である。これは導電性高分子とフラーレン分子の有機混合膜を種類の異なる金属で挟んだ構造をしており、ローコストな上に、製造温度が低く、耐熱性がさほどないプラスチックフィルム上にも形成可能で、ビニルシートのようなフレキシブルな太陽電池とすることができる。砂漠や離島など難送電地域での電力確保に太陽電池シートをさっと広げて給電するなど、Si や化合物などの無機電池には実現し得ない用途が期待されている。有機太陽電池の効率競争は大変過熱しており、最近では 8%を超えるものも報告されている。当面、実用化されているアモルファス Si の 8%の効率が目標であるが、性能の伸び率は特筆すべきものがあり、今後の開発の進展が期待される。

6. 太陽光のスペクトル

太陽光は空気を通して、地表に届くが、地表に対して、垂直に光が届いたとき、すなわち雲ひとつない快晴で、赤道付近で太陽が真上にあるときの、地表での太陽光のスペ

クトルを**エアマス 1.0 (AM1.0)**と呼ぶ。実際には日本や欧米などの多くの国が存在する中緯度地帯での実用を想定して、AM1.0の光に対して、空気層を1.5倍通過して届く光のスペクトルを**エアマス 1.5 (AM1.5)**と呼び、太陽電池の性能評価に広く使われている。

図6にAM1.5の太陽光のスペクトルをグラフとして示す。スペクトルをみると500nm付近(緑)で光強度が最大になる。そもそも太陽の表面温度は6000Kであるが、6000Kの黒体放射のスペクトルと概形が一致する。スペクトルにおいて、ところどころ落ち込みが見えるが、これは空気中の酸素、水分、CO₂などの吸収のためである。太陽光の光をプリズムで7色の光の帯として映し出すと、空気成分による吸収の部分は暗線として映し出されるが、その暗線のことを発見者にちなんで、**フラウンホーファー線**と呼ぶ。

全スペクトル領域を積分すると、1kW/m²、100mW/cm²になる。つまり、1m²当たり1kW、1cm²当たり0.1Wのエネルギーが太陽光として地上に降り注いでいることになる。

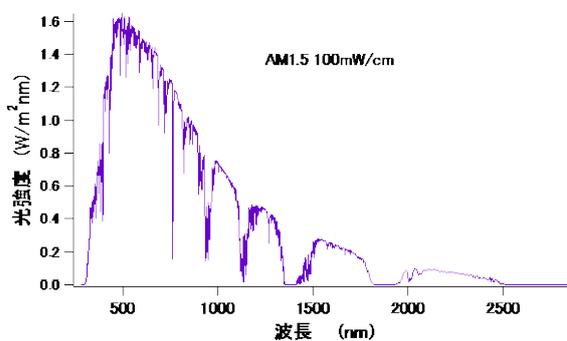


図6 AM1.5太陽光のスペクトル

6. 太陽電池の効率

太陽電池の性能指数としてもっとも重要なのが発電効率である。発電効率 η は

$$\eta = \frac{\text{太陽電池からの出力}}{\text{太陽電池に入った太陽エネルギー}} \times 100\%$$

であらわされる。わが国が位置する緯度35~40°付近では真夏の快晴時に1cm²あたり100mWのエネルギーが地表に降りそそぐ。このとき1cm²の大きさの太陽電池を設置したとして、発電する電力が10mWだとすると、発電効率は10%ということになる。通常結晶型のSi太陽電池の発電効率は10から20%程度である。この数字だけをとらえると、見かけ上大部分のエネルギーは回収できないことになるが、たとえばディーゼル発電機などは燃料のエネルギーに対して回収できるエネルギーはたかだか5%程度である。植物の光合成は太陽光エネルギーをでんぷんなどの化学エネルギーに変える一種のエネルギー変換装置であるが、この効率は1%よりはるかに小さい。これらとの単純比較は無謀かもしれないが、我々の身の回りのエネルギー変換機構と比較しても、遜色がない非常に高い効率を太陽電池は有しているといえる。

7. 太陽電池の出力特性の見方

図7に太陽電池の出力特性測定の様式図を示す。太陽電池に模擬太陽光を照射し、太陽電池の正極と負極に可変抵抗器(負荷)を接続し、可変抵抗器に流れる電流が出力電流として電流計で評価される。また可変抵抗器の両端の電圧が出力電圧であり、電圧計で測定する。可変抵抗器を非常に大きい値から0Ωまで変化させて、出力電圧と電

流の関係を図示する。これが出力特性となる。抵抗が非常に大きいときの電圧が**開放電圧**といい、しばしば **Voc** と標記される。抵抗器が 0Ω のときの電流が**短絡電流**といい、**Isc** と標記される。開放電圧は太陽電池が出せる最大の電圧であり、短絡電流は太陽電池がだせる最大の電流である。

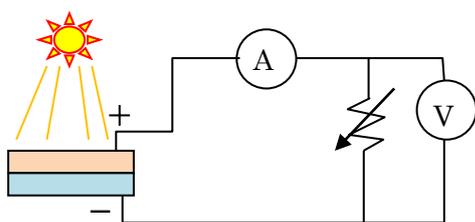


図 7 発電特性の測定法の説明図

図 8 に出力特性の例を示す。縦軸は出力電流を太陽電池の発電部分の表面積で割り算した**電流密度**で表示してある。電圧がゼロのとき、すなわち Y 軸と特性線の交点が**短絡電流密度 (Jsc)**となる。また、電流密度がゼロとなる X 軸と特性線の交点が**開放電圧**になる。

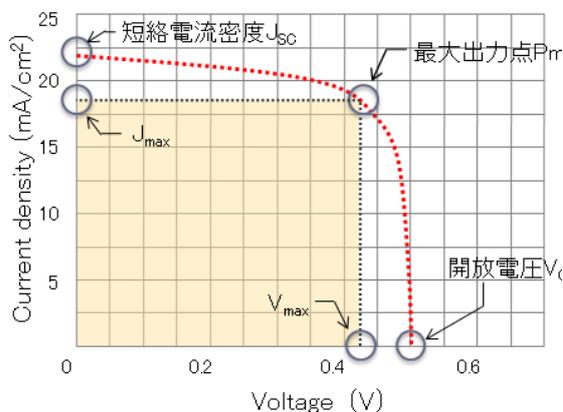


図 8 太陽電池の出力特性例

太陽電池の最大取れる電流は短絡電流

(短絡電流密度)、最大出せる電圧が開放電圧となるが、最大とりだせる電力は短絡電流 (短絡電流密度) × 開放電圧にはならない。太陽電池には**直列抵抗**や**並列抵抗 (シャント抵抗)**の影響で、出力特性の曲線は、0 – 短絡電流と 0 – 開放電圧の作る長方形の内部を通る、すなわちその長方形の角を丸くしたような形となる。図 8 に示されるように、最大の発電電力は、最大発電点を頂点とする特性線に内接する長方形の面積となる。

発電電力は、出力電圧 × 電流密度で表されるが、最大発電電力と短絡電流 (短絡電流密度) × 開放電圧の比を**形状因子 (Fill Factor: FF)**という。

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

形状因子は、漏れ電流や直列抵抗の影響が直接現れる因子であり、製造工程の管理に使われるほど重要な数値である。

8. 太陽電池の等価回路と出力特性

太陽電池はその種類にもよるが概して、図 9 に示されるような、定電流源、並列ダイオード、直列抵抗 (**Rs**)、並列抵抗 (**Rsh**) の組み合わせで表記される。この回路において、出力電流は単位面積当たりの電流、すなわち電流密度で表され、単位は A/cm^2 が用いられる。また、直列抵抗 **Rs**、並列抵抗 **Rsh** の単位は $A \cdot cm^2$ となる。電圧は **V** であるが、出力電力は、電流密度 × 電圧で表され、単位面積当たりの発電電力となるので、単位 W/cm^2 であらわされる。



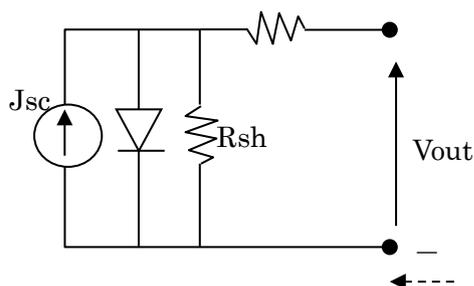


図9 太陽電池の等価回路

この等価回路で出力電圧特性はダイオードに流れる電流 J_d とすると、次の式を解くことによって得られる。

$$J_d = A \left\{ \exp\left(\frac{qV_d}{nkT}\right) - 1 \right\} \quad (2)$$

$$J = J_{sc} - V_d/R_{sh} - J_d \quad (3)$$

$$V = V_d - R_s J \quad (4)$$

(2)式はいわゆるダイオードの整流方程式で、 n は理想係数、 A は定数である。これから、 J - V の関係式を数式解として解くことは不可能であるが、2分法などを用いて、数値的に解くことは容易である。図10に実際に数値的に求めた出力特性例と実際の太陽電池の出力特性にフィッティングさせた結果を示す。

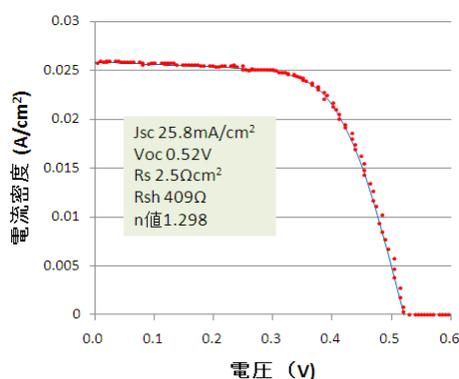


図10 数値的に求めた J - V 特性による太陽電池の発電特性のフィッティング例 点が実際の測定結果、線がコンピュータをつかって計算した例。

数値解と実際に測定した V - I 特性を R_s 、 R_{sh} 、 A 、 n を変数としてフィッティングさせることで、 n 、 R_s 、 R_{sh} を解析解として得ることができる。これら数値は太陽電池の製造品質を直接指し示すものであり、製造開発段階では常にモニターされるべき指標である。Si 太陽電池であれば、 R_s は $1 \Omega \text{ cm}^2$ 以下、 R_{sh} は $1 \text{ k} \Omega \text{ cm}^2$ 以上、 n はできるだけ 1 に近いことが望まれる。 本来ならこれら数値はフィッティングによって求められるべきであるが、簡易的には V_{oc} 付近、 J_{sc} 付近の出力特性の傾きの逆数から求められる。ただ、著者の経験では、この簡易法とフィッティングによる精密解を比較すると、簡易法では倍・半分の誤差が生じることをたびたび経験しており、近年ではパソコンの計算力も上がったことから、極力フィッティングによる解析を行うこととしている。(もし読者から問い合わせがあれば、著者研究室で使用しているフィッティングツールを提供しますので、お問い合わせください。)

8. 短絡電流

筆者の経験であるが、短絡電流は何で決まるのかと学生に問うたところ、(1)式の FF の定義式を持ち出してきて、これで決まりますと答える学生がいた。実は、多くの半導体の教科書で短絡電流を決める因子について答えたものが少ない。学生の理解不足の原因に教材不足も一因にあるであろうが、初学者においては、太陽電池はなぜ光を吸収して電流ができるのか、根本に戻った理解を心掛けてほしいと思う。



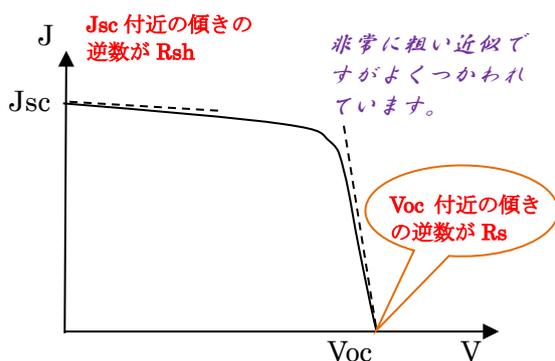


図 11 Rs、Rsh の簡易的な見積もり方

太陽電池においては、発電層で光が吸収され、電子とホールが発生して取り出される。1 光子の吸収において、電子とホールがひとつずつ生成される。それが失われずに外にでていくことで、短絡電流となる。つまり、短絡電流は、太陽電池での発電層 (Si 太陽電池では空乏層部分) で吸収された単位時間当たりの光子数に電子の電荷を乗じ、再結合などの要因で失われるため 1 より低くなった捕集確率 P_c を掛けて短絡電流となる。

$$J_{sc} = q \int_{250nm}^{3000nm} \frac{Pc(\lambda)S(\lambda)Abs(\lambda)}{(hc/\lambda)} d\lambda \quad (5)$$

この式において、 q は電子の電荷、 $S(\lambda)$ は太陽光の波長 λ における電力、 $Abs(\lambda)$ は太陽電池の発電領域での光吸収率となる。この式を見渡してみると、光吸収率を高めること、発電キャリアを失活させないことが、短絡電流増強の鍵となる。Si 太陽電池などの p n 接合による電池においては、キャリアの再結合が失活要因となる。空乏層領域での不純物の混入や欠陥の発生を抑えて、少数キャリアのライフタイムを増大させることが重要である。

9. 開放電圧

開放電圧の決まる要因は電池の種類によって異なるが、Si 太陽電池などの p n 接合電池では内蔵電位 (拡散電位) によってきまると考えてよい。開放電圧は、正バイアスを受けたときに、キャリアを押し出す力となる内蔵電界が消失して、全く電流がとりだせなくなる時のバイアス値が開放電圧に相当する。

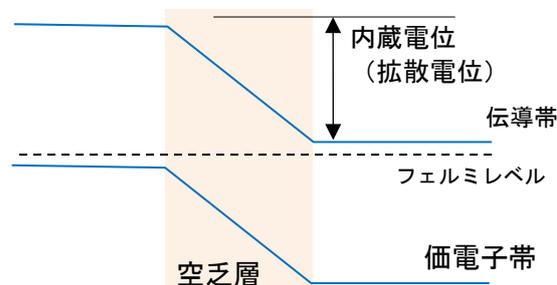


図 12 p n 接合のバンド図による表現

Si の p n 接合の太陽電池では内蔵電位 ϕ_{bi} は

$$\phi_{bi} = \frac{KT}{q} \log\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (6)$$

で与えられる。通常 0.7V 程度になるが、実際の電池は 0.5~0.6 程度となる。内蔵電位より低い値になるのは、太陽電池の内部に存在するダイオードが正バイアスで ON 状態になり、そちらを経由して流れることで、外に電流が取り出せなくなるためである。

10. 直列抵抗

太陽光が太陽電池に入射して、発電層で吸収されると、電荷分離されて最終的には電極にたどりつき、発電電流となる。キャリア輸送の途中経路において、電気抵抗となる要素の足し合わせが、直列抵抗となると考えてよい。図 13 に Si 太陽電池における

電流経路と途中の抵抗要因について図解してみた。様々な要素が直列抵抗になると考えてよい。電子は、途中の半導体層の抵抗、そしてn型層を横に走る部分の抵抗、楕形電極と半導体層との接触抵抗（コンタクト抵抗）などがあり、これら要因は全て直列抵抗に寄与する。ホールの場合も、p型半導体層の抵抗、裏面電極との接触抵抗が直列抵抗として寄与する。また、配線自体の抵抗も直列抵抗要因である。そのため、Si太陽電池では抵抗率の低い銀を電極とすることが多い。また太陽電池の光入射面には、透明導電膜を積層することがあるが、直列抵抗をさげようとして、透明導電膜の抵抗率をさげると、透明性が劣化する。すなわち直列抵抗と発電電流はトレードオフとなっており、透明導電膜の世界では大きな技術課題となっている。Si太陽電池では製造技術の進歩のおかげで直列抵抗はあまり問題にはならないが、有機太陽電池ではまだまだ有機層の抵抗率が高く、直列抵抗の抑制がおおきな課題となっている。

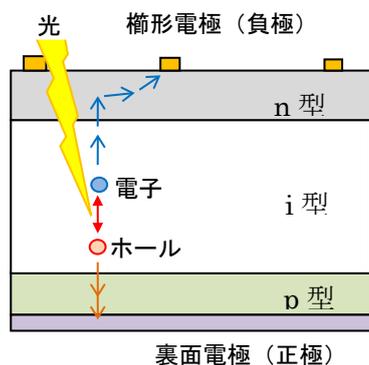


図13 発電層で発生したキャリアの電極に収集されるまでの経路の図解

1.1. 並列抵抗

並列抵抗は、太陽電池の漏れ電流による抵抗成分である。太陽電池の正極と負極の配線の絶縁性にかかわる部分で、電極の絶縁性が悪いと、並列抵抗は低下し、発電性能としての形状因子や発電効率の劣化をもたらす。このほか、太陽電池の発電層での漏れ電流が多いと並列抵抗の低下につながる。Si太陽電池の場合、p-i-n層に不純物や欠陥が入ると並列抵抗の低下につながる。また、特に問題になりやすい要因として p/i 接合界面、i/n 接合界面の空気への露出部分は電界集中部分であり、この部分が化学変化を起こし、金属汚染を受けることで、絶縁性が劣化し並列抵抗の劣化につながる。太陽電池では、この接合界面の空気への露出部分は、レーザースクライブ法で形成されるが、形成後劣化を受けないように、SiO₂やポリイミドなどで被覆するなどの対策がとられる。

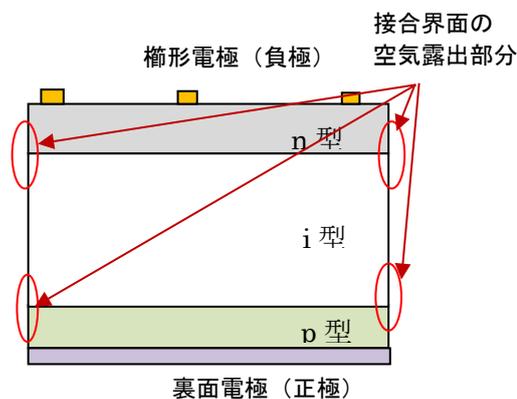


図14 Si太陽電池の接合界面の空気露出部分

1.2. 理想係数 (n 値)

太陽電池の V-I 特性で得られる n 値は、太陽電池を pin ダイオードとみなしたときの暗時の V-I 特性から得られる理想係数とほぼ一致する。理想係数は、Si太陽電池で

は通常 1 から 2 の間である。理想係数は pn 接合界面の結晶性などの品質で影響を受ける数値であり、理想では 1、結晶性が悪く間接再結合が支配的になると 2 に近い数値をとる。この数値を抽出することによって、太陽電池の品質の良しあし、特にドーピングでの品質の指標にすることができる。

理想係数は 1 に近いほど理想的な pn 接合となっていることを示すが、太陽電池性能としては必ずしも 1 に近い方がよいとも限らない。アモルファス Si 太陽電池のような薄膜型電池においては、しばしば非常に高い n 値を記録することがあるが、むしろそちらの方が性能が高い場合もある。Si 太陽電池のような pin 接合電池以外、色素増感や有機太陽電池などでも理想係数が抽出されるが、その場合 2 を超える数字も抽出される。著者もこの現象には大変興味を持っており、ショットキー接触で界面絶縁層があると理想係数は高い数字をとることが知られており、同様のメカニズムで説明できるのではないかと考えているが、結論を得るにはさらなる研究が必要である。

1 3. 光閉じ込め技術とテクスチャー

Si 太陽電池のように pin 接合の太陽電池においては、 i 層をできるだけ厚く形成し、空乏層領域を広げることで、短絡電流を増やしたいところではあるが、近年原材料の高騰もあり、できるだけ薄い膜で太陽電池を作ることが望まれている。また Si 薄膜電池においては、ガラス基板に半導体 Si をプラズマ CVD など堆積するが、薄膜堆積においては、できるだけ薄い方が製膜にかかわる時間を抑えられて、量産性をたかめることにつながる。このように薄膜において

も、短絡電流を劣化させないために、太陽電池裏面に反射鏡となる金属膜を形成し、太陽電池を通過してきた光を折り返して、発電層に戻して、発電電流を高める方法がとられる。また太陽電池の光入射面を、光の波長よりやや大きいサイズで凹凸つけた透明導電膜で被覆すると、光が曲がって発電層（おもに i 型半導体層）に入り、光路長が長くなり、これも短絡電流の増強につながる。この凹凸構造を**テクスチャー**と呼んでいる。以上のような、光の反射や散乱によって発電層を通る光の量を増やす技術を**光閉じ込め**と呼ぶ。

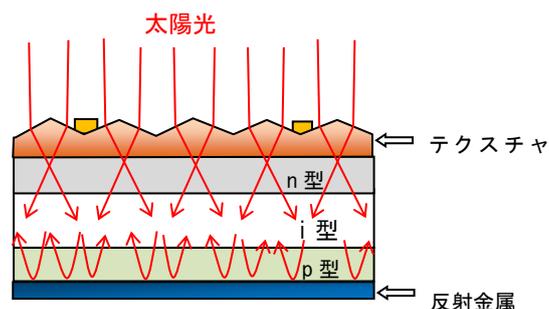


図 15 Si 太陽電池の光閉じ込め効果

1 4. 低コスト Si 太陽電池をめぐる激しい競争

クリーンエネルギーとしての太陽電池への期待がますます高まる中、主導する Si 太陽電池においても激しい開発競争が繰り広げられている。Si 太陽電池における低コスト化競争は 1990 年代から始まるが、競争当初はソーラーグレード Si と呼ばれる太陽電池に供する Si 材料が高コストであることから、アモルファス Si や微結晶 Si といったプラズマ CVD など形成される Si 膜を利用した電池の開発がすすめられた。この

ような薄膜 Si 電池は Si の使用量が少なく低コスト電池に類するものであるが、近年多結晶 Si の製造コストが下がり、コストメリットが薄らいでいるのも事実である。

表 1 にソーラーグレード Si の要求純度表を示す。ここで示される数値は著者の研究室で経験したさまざまな不純物を含有する Si 基板での電池試作からこの程度の純度に抑えられれば、効率 10% を超えることができるであろうとする推定基準である。

表 3 著者が考えるソーラーグレード Si の要求純度

不純物		金属 Si (PPM)	ソーラーグレード Si 目標 (PPM)
ドーパント	Al	1500~4000	<0.01
	B	40~80	<0.01
	P	20~50	<0.01
ライフタイムキラー	Ti	160~250	0.001
	Fe	2000~3000	0.001
	Cr	50~200	0.1
	Ni	30~90	<0.0001
	Cu	統計無し	<0.0001

ソーラーグレード Si を製造するには、まず原料となる珪石（おもに SiO₂）を炭素などのコークスと一緒に高温燃焼させて、酸素を還元して金属 Si を生産する。金属 Si には出発となる材料にもよるが、様々な不純物が含まれ、これを除去するためにシーメンス法が用いられる。これは、Si を一旦 SiCl₄ などの塩化物にして、繰り返し蒸留を行い、これを電気熱分解により、Si として再析出させるものである。この方法は広く用いられているが、使用電力が大変大きく、最終的な Si のコストの殆どが電気代で占められる。したがって、低コスト Si のコスト

競争は、脱シーメンス法でいかにソーラーグレードを達成するかにある。表 3 の不純物表なかで、もっともとりにくいのがドーパントである P と B である。このほかの金属は一方向性凝固法を用いれば容易に除去可能である。一方向性凝固は図に示されるように、スライドヒーターを使って Si インゴットを融解させ、Si 融液と固体 Si とで不純物濃度に格差ができることで、界面に不純物を集めるもので、スライドヒーターで Si インゴット全部を走査することで、インゴットの端面に不純物を集めることができる。表 4 に示されるように、固液間での不純物濃度差を比率で表した偏析係数ができるだけ 1 より高いか、0 に近いとが効率よく不純物を集めることができる。この方法では、P と B の偏析係数が 1 に近く、すなわち偏析しにくく除去も難しい。一方向性凝固以外でも、脱シーメンス法をめぐる競争は大変激烈であり、亜鉛還元法、プラズマ溶射法、流動床法などが考案されている。著者研究室でも、P と B の還元技術を開発中である。

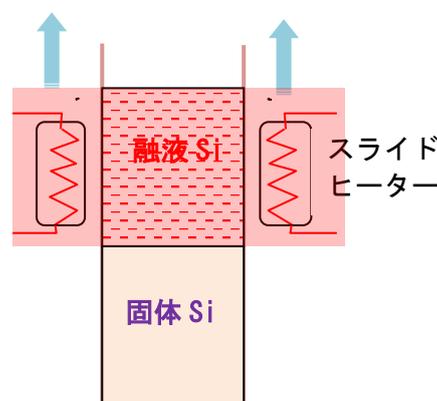


図 16 一方向性凝固による不純物除去

表4 Si 融液／固体での偏析係数

不純物	偏析係数 C _s /C _L (固体濃度/液体濃度)
P	0.35
B	0.9
Al	0.004
Ga	0.1
Cu	4 × 10 ⁻⁴
Ta	10 ⁻⁷
Sb	0.04
Sn	0.02
In	5 × 10 ⁻⁴

Si をめぐる競争として最近話題なのがボール Si 太陽電池である。これは Si の融液をポタポタと滴(しずく)として垂らすと、空气中で凝固し、直径 1-2mm の粒状の Si 粒ができあがるのだが、これを太陽電池として使用したものである。表層に偏析した金属不純物を化学エッチングで除去し、この表面を n 型でドーピングして、皮状に p-n 接合を形成する。ボール Si 太陽電池は、図 17 のように凹面鏡の上におかれ、光を集めてボールの中で発電する。一つの電池は数ミリサイズと大変小さいが、これをびっしりと基材の上に敷き詰めて使用する。Si の使用量がすくなく、かつ液滴を固めるときに、一方向性凝固を自動的に行うこととなり、材料コストを大幅に抑えることができる。実際には、電池製造に Si 粒を選別してロボット実装させるための専用機械が必要である。現状、効率は数%と聞いている。このような奇抜な構造の太陽電池が現れる背景は、なんとかして低コストを実現したいという市場の要求が強いことの流れである。見てのとおりこの分野は、電子工学のみならず、多種多様な分野からのアイデアが

求められている。

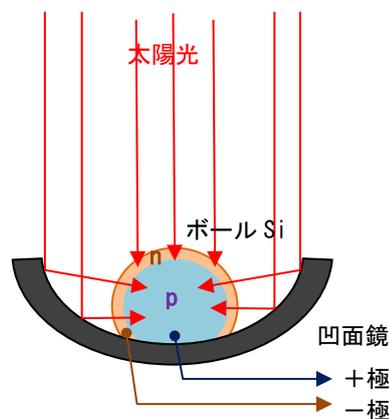


図 17 ボール Si 太陽電池の概念図

15. 表面パッシベーション

太陽電池の高効率化のためには、光をできるだけロスすることなく発電層に送り届ける必要がある。Si 太陽電池などの pin 構造をもつ電池においては、表層の n 層あるいは p 層をできるだけ薄くして、そこでの光のロスを少なくする工夫がとられる。表層のドーピング層が薄くなると、光吸収で生じたエキシトン(電子ホール対)が表面で再結合を起こしやすくなり、それが短絡電流を抑えることになる。元来表面では、ダンダリングボンドや結晶欠陥、バンドの不連続性から高密度の再結合準位があり、これが再結合の原因となっている。表層だけ特別にライフタイムが短くなっていると考えた方がよい。

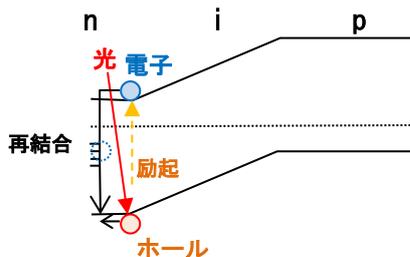


図 18 表層の薄い pin 型太陽電池

Si 太陽電池では、表層に ITO などの透明導電膜が置かれているが、表層での再結合を抑えるために、 SiO_2 などで電極部分以外を被覆して再結合を抑える工夫がされている。これをパッシベーションと呼ぶ。 SiO_2 はゲート酸化膜にも使われるように表面再結合準位密度を低く抑えることが可能である。

16. ワイドギャップ層の利用

pin 型太陽電池の多くが、表面のドーピング層をワイドギャップ化する工夫がされている。これは、表層のドーピング層をワイドギャップ化することで、ドーピング層での光吸収を抑え、効率よく i 層へ光を導くことが可能となる。

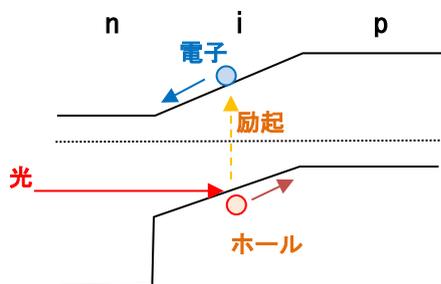


図 19 ワイドギャップ n 層を用いた pin 型太陽電池のバンド図

表層をワイドギャップ化することは内蔵電位を高めることにもつながり、開放電圧を向上させることができる。p 型 Si 結晶基板にワイドギャップである n 型アモルファス Si 層をつけた H I T 型太陽電池もワイドギャップ層を用いた電池の一つである。アモルファス Si 太陽電池では、i 層にアモルファス Si、表層の p 層に炭素を混入させて

バンドギャップを拡大させたアモルファス SiC 層をいれるが、これもワイドギャップ層の利用例の一つである。ワイドギャップ化はヘテロ接合の応用例であるが、過度なワイドギャップ化は、ドーピングの活性化を妨げ、返って開放電圧を損なうことにもつながる。実用にはバンドギャップの最適化が必要である。

17. 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は数十 nm 程度の微粒子酸化チタン (図 20) を焼結して膜とした酸化チタン膜にルテニウム色素を沈着させて、電界液を浸透させ、白金などの触媒電極を接着させた構造をしている。図 21 に最も実績のある色素である、N3 および N719 色素の分子構造を示す。この分子において、Ru 原子で光吸収が起き、酸化チタンが負極、白金が正極として作用する。

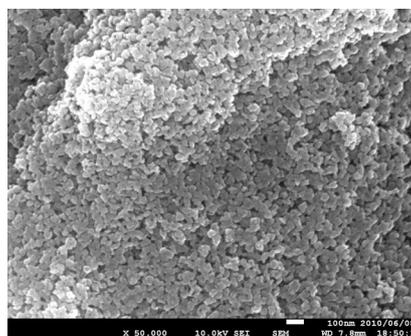


図 20 微粒子酸化チタンの電子顕微鏡写真

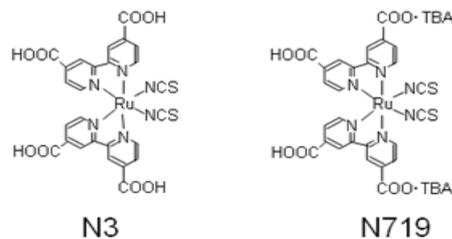


図 21 代表的な増感色素

図 22 に色素増感太陽電池の模式図とバンド図を示す。ルテニウム色素で光を吸収すると電子とホールができ、電子は LUMO(最低空軌道)を通して、酸化チタン電極に渡され、ホールは HOMO (最高被占軌道)を通して、電界液であるヨウ素イオンを酸化して、三ヨウ素イオンを生成する。三ヨウ素イオンは白金で還元され、ヨウ素イオンに戻る。色素増感太陽電池の開放電圧は、酸化チタンのフェルミレベルと、ヨウ素電界液の酸化還元電位の差になると言われており、0.8V 程度の電圧が期待できる。色素増感太陽電池の効率は、発明者であるグレッツェルによる N719 を使った 11.2%が実証効率として最高例の一つである。

図 24 に色素増感太陽電池の実験用サンプルの製作工程を図解してある。製造方法はいたってシンプルで特別な装置を必要としないが、10%を出そうとすると様々な工夫調整が必要である。色素増感太陽電池の製作工程はインターネットでも簡単に見る

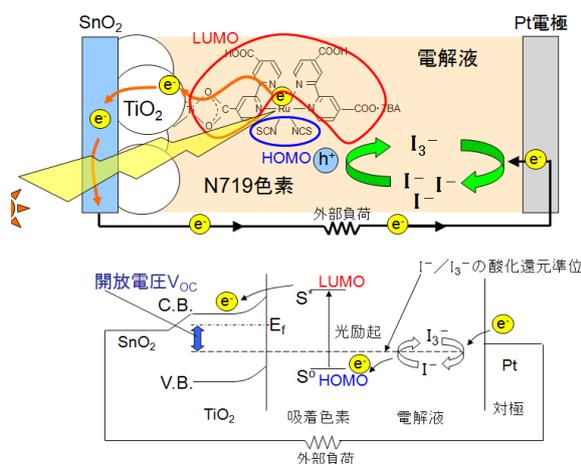


図 23 色素増感太陽電池の説明図

ことができるが、細かな調整については適当な表現に留められている。とくにペーストの調剤法、焼結方法、色素溶媒の作り方はかなりあいまいなので注意が必要である。そのまま作っても 3%も出ないであろう。著者も色素増感太陽電池の研究を始めて 6 年近くになるが、開始当初は 1%程度であったが、10%近い効率を出せるようになるまで 5 年かかった。競争の厳しい世界であ

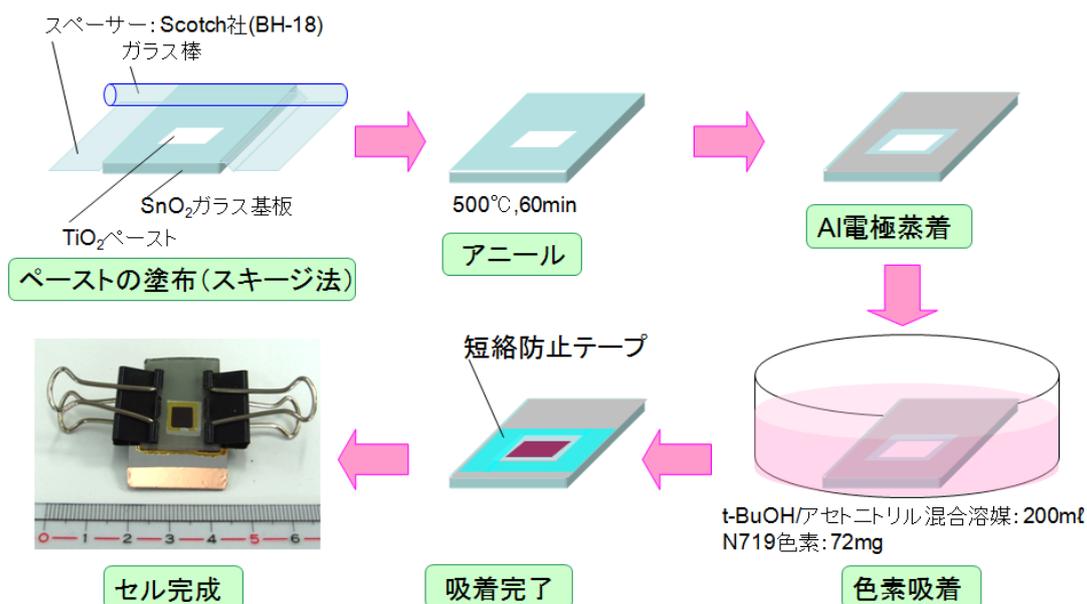


図 24 色素増感太陽電池の製作工程

るので、各研究機関からもノウハウの公開はほとんどされていないようである。

注) 著者は、できるだけ多くの方が太陽電池の開発に参加していただきたいという信念から、著者研究室のプロセスは論文等でできる限り開示するよう努めている。ノウハウに類する部分も可能な限り論文に記述している。読者の方も必要であれば相談いただきたい。

16. 有機太陽電池

近年もっとも有機エレクトロニクス研究者を駆り立てているテーマが有機太陽電池である。有機太陽電池は発電層そのものが有機物であるため低コストであり、柔軟性に富むので、フィルム上に形成することができ、フレキシブル化が可能である。太陽電池にとって、このフレキシブル化の意義は大変大きい。太陽電池パネルは通常屋外に設置されるが、台風でも飛ばされない頑強なフレームが必要である。このフレーム代はバカにならない。Si 太陽電池では1kWモジュールで現在数十万円から百万円近くするが、セル自体(太陽電池基板)の値段はその1/4である。残りはフレーム代であり、設置工事費用、さらにエレクトロニクス代である。有機太陽電池はフレキシブルという低コスト化での大きなメリットを有している。

有機太陽電池の模式図を図26に示す。これは電子を供与するドナー性分子であるp型有機半導体と電子を受容するn型有機半導体を接触させて異なる仕事関数の金属同士で挟んだ構造となっている。p型有機半導

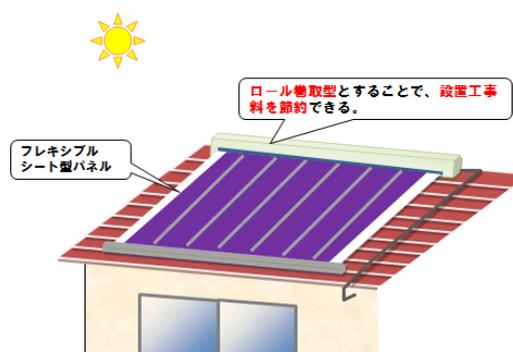


図25 フレキシブル巻取り型電池

体として一般的に Poly-3hexylthiophene (P3HT) が用いられ、n型有機半導体としてPCBMなどのフラーレン誘導体がいられる。(図27)

発電機構を図26を用いて説明する。太陽光はP3HTで吸収されるとすると、その場で電子とホール(励起子)が形成される。この励起子は拡散により、P3HTとPCBM界面に到達すると、わずかにできた界面での電界により電荷分離される。P3HT層でホールが、PCBM層で電子が輸送される。負荷をつなぐと、正極のITOから負荷をとって負極のAlに電流が流れる。以上が有機太陽電池の発電である。

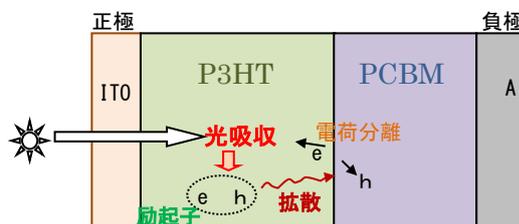


図26 有機太陽電池の模式図

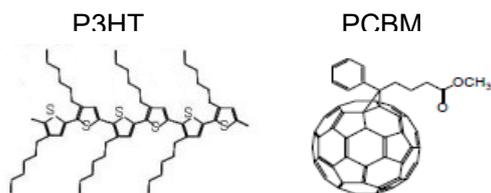


図 27 P3HT と PCBM の分子構造

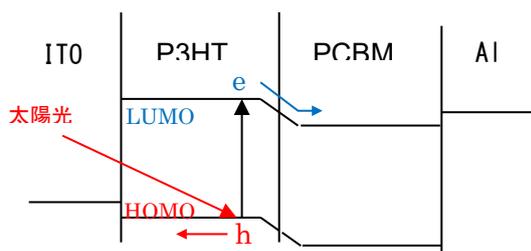


図 28 バンド図としての有機太陽電池の理解

図 28 にバンド図としての有機太陽電池の説明図を示す。P3HT で光が吸収されると、電子とホールが発生し、P3HT と PCBM 界面で電荷分離が起こり、ホールは P3HT の HOMO 準位を通り、電子は PCBM の LUMO 準位を通り、移動する。P3HT の HOMO 準位に近い仕事関数をもつ ITO でホールが回収され、PCBM の LUMO 準位に近いアルミニウムで電子が回収される。有機太陽電池の開放電圧は、一見すると P3HT の HOMO レベルと PCBM の LUMO レベルの差になるはずである。P3HT の HOMO レベルは -5.2eV であり、PCBM の LUMO レベルは -4.2eV であり、 1.0V の開放電圧を期待したいところであるが、実際にはそれよりずっと低い 0.6V 程度である。開放電圧の起源は未解明であるが、経験的にドナー性分子の HOMO とアクセプタ分子の LUMO と相関することが知られている。

実際の有機太陽電池では、ドナー性分子とアクセプタ分子の接触面積を高めるため、バルクヘテロ型とよばれる両分子を混ぜて、適度に加熱処理をして微結晶の混在状態とした発電層とする。このバルクヘテロ構造は、この分野ではブレイクスルーであり、従来の層状電池に比べ、いっきに性能向上をもたらした。発電効率は日進月歩であるが、2010 年現在 8% 近い効率が報告されている。高効率を出すためには、この微結晶相をどう作るかが重要であり、有機層のアニールや乾燥などにおいて、細やかな条件探索が必要である。図 30 に著者研究室の実験で使用している試作工程を図解した。

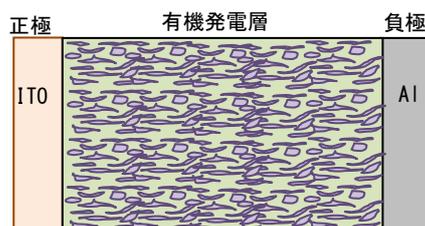


図 29 バルクヘテロ型太陽電池

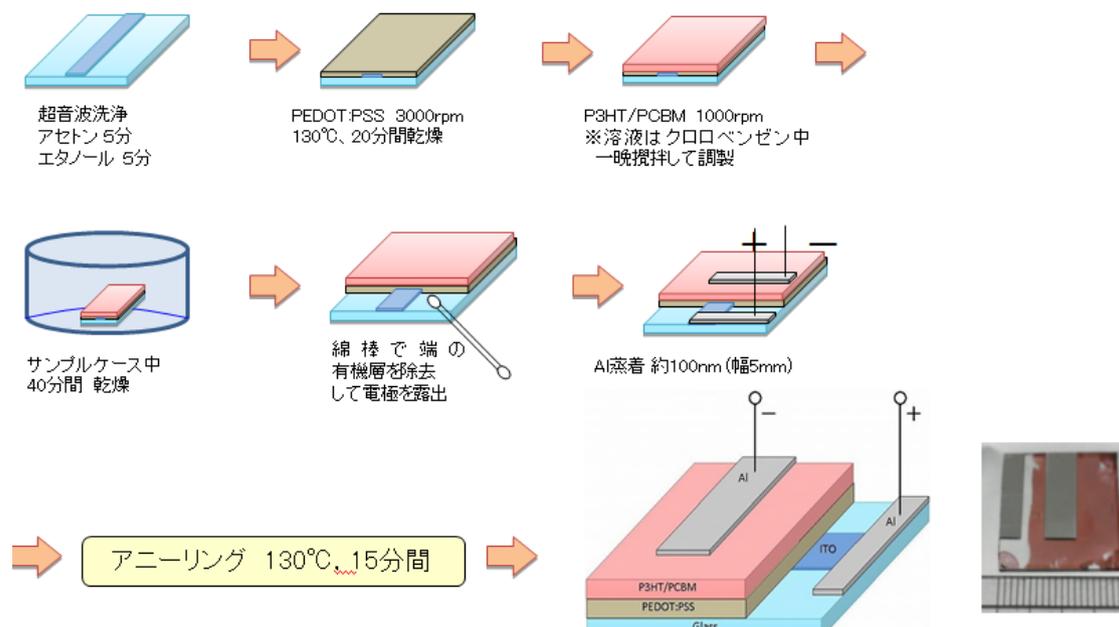


図 30 バルクヘテロ型有機太陽電池の試作工程