

特集

太陽電池実用化の取り組み

セル高効率化技術の開発動向

② 薄膜太陽電池の開発動向

Technical Status of Thin Film Solar Cells

小長井 誠*
Makoto Konagai

1. はじめに

薄膜太陽電池とは、半導体層が数 $10\mu\text{m}$ ～数 μm 以下の厚さの太陽電池である。半導体層が薄いため、ガラスや高分子フィルムなど何等かの基板が必要となる。半導体層が薄いのが故に低コストで製造可能と期待されている。薄膜太陽電池には、アモルファスSi系、化合物薄膜系、結晶Si薄膜系がある。

2. 薄膜太陽電池の開発目標

我が国における太陽光発電の最終目標は、太陽電池を住宅の屋根に設置し自家発電することである。結晶Si系であっても、薄膜系であっても、太陽電池を用いた場合の発電コストが、現在の商用電源と同じか、それ以下にならないと普及は困難である。薄膜太陽電池では、変換効率10～15%のモジュールを低コストで製造することが目標となる。実際に変換効率10%の太陽電池を100万kWp/年程度製造すると仮定すると、面積にして 10^7m^2 となる。簡単のために1m幅の太陽電池モジュールを想定すると、何と 10^4km もの長さに対応する。製造装置の稼働率を年間100%と仮定しても、毎分20mのモジュールを製造しなければならない。これだけの量を製造するには、単純なプロセスで、高速化が可能で、しかも再現性のよいプロセスを導入しなければならない。薄膜太陽電池は、これらの量産化の要求に適った材料系であると言える。

3. 薄膜太陽電池の変換効率の限界と現状

太陽電池の変換効率の理論限界は、半導体の禁制帯幅で決る。図-1は単結晶半導体を用いた場合の予想される変換効率を示している。単結晶Si太陽電池の理論限界は～28%である。一方、薄膜太陽電池では、多結

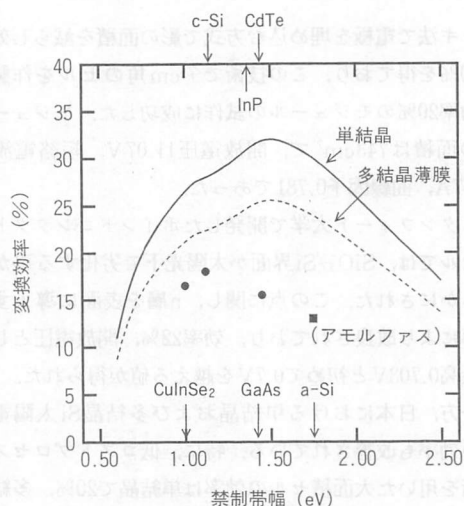


図-1 太陽電池の理論効率。薄膜太陽電池の理論効率は、単結晶太陽電池の80%と仮定した。
図中の●、■印は薄膜太陽電池の実測値。

晶で用いられることが多いので、単結晶の理論をそのまま用いることはできない。現状では、多結晶Si（キャスト）太陽電池の変換効率は、単結晶Siの8割程度となっている。そこで、図-1では、単結晶太陽電池の理論効率の80%の値も示してある。アモルファスSi系では、図-1に示す理論は適用できない。筆者らによる解析では、アモルファスSi太陽電池の変換効率の理論限界は～15%となる。

また図-1には、薄膜太陽電池の変換効率の現状（詳しくは後述）も示されている。CuInSe₂系、CdTe系では、変換効率15%以上が達成されているが、理論限界と比較すれば、まだまだ技術開発の余地を残していることがわかる。

4. アモルファスSi系薄膜太陽電池

4.1 生産量の現状

我が国で低コスト太陽電池として最も期待され、ま

*東京工業大学工学部電気電子工学科教授

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

た技術開発が進んでいるのがアモルファス太陽電池である。アモルファスSi太陽電池は、現在、電卓や腕時計などの民生用機器電源として多量に用いられている。表1に1992年の全世界の薄膜太陽電池の生産量を示す。現状の生産量は10MWレベルであり、これらの大部分が民生用途である。薄膜太陽電池を電力用として本格的に実用化していくには、この10倍程度の生産量が必要である。

表1 1992年における世界の薄膜太陽電池出荷量 (P. Maycock氏の調査による) (単位 MWp)

太陽電池	日本	米国	欧州	その他	合計
a-Si	10.9	1.5	1.4	1.0	14.8
CdTe	1.0	0	0	0	1.0

(大部分民生用途であるが、この表では、製造面積で電力用に換算してある)

4.2 コスト試算とエネルギー回収年

アモルファス太陽電池のコストは、生産規模に大きく依存する。数MW程度の生産規模では、500円/Wp以上になってしまう。アモルファス太陽電池のメリットが発揮されるのは、生産規模が50MWp以上になったときである。試算によると100MWpの生産規模で100円/Wp程度となる。同じ生産量で比較すると、キャスト法による多結晶Si太陽電池より50円/Wp安くなる。アモルファスSi太陽電池では、ラインにガラス板を入れてから、モジュールが取りだされるまでの全ての工程を一貫して行うことができる。これが低コスト化への決め手となっている。量産する際、同じ装置を多数並べていたのでは低コスト化は不可能である。アモルファス太陽電池は、巨大な1台の装置で、連続した一貫生産ができるという特長がある。

またアモルファス太陽電池は、プラズマCVDという低温プロセスで形成されること、ならびに一貫生産できることから、エネルギー回収年(EPT)が短くなる。EPTとは、製造に要するエネルギーを太陽電池による発電で回収すると仮定すると、何年で元を取れるかを表すパラメータである。EPTは小さければ小さいほど、エネルギー源としての価値が高くなる。100MWpの生産量に対して、アモルファス太陽電池のEPTは1年程度となる¹⁾。言うまでもなく、この値は、Siを一度溶かすプロセスが必要な結晶系Si太陽電池よりも遥かに小さい。

4.3 高効率化の現状と課題

図-2は、代表的なアモルファス太陽電池の構造を示

している。基板には、ソーダライム・ガラスを用い、透明導電膜SnO₂ (あるいはZnO)、アモルファスSi(a-Si) pin/金属電極が積層された構造となっている。大面積モジュールでは、一枚のガラス板上に細長い太陽電池が多数個直列に集積化された構造となっている。太陽電池を1枚1枚、リード線で結線している結晶型Si太陽電池とはモジュール構造が本質的に異なる。1枚の大面積ガラス基板上に集積形太陽電池を形成できるのが低コスト化の一つの要因である。

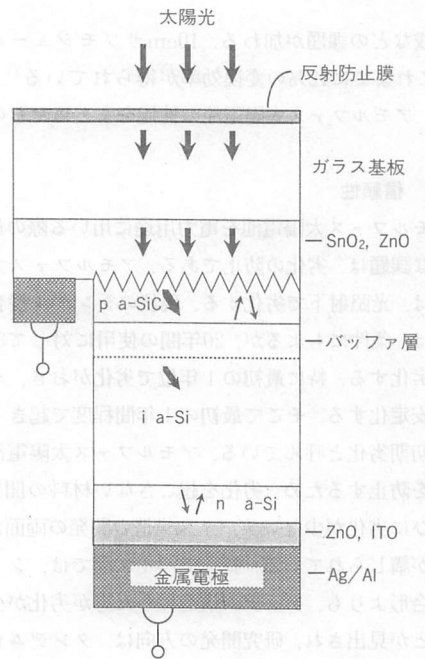


図-2 代表的なアモルファスSi太陽電池の構造 (シングル接合形)

アモルファス太陽電池はμm以下の薄い層が何層も積層された構造となっており、高効率化には、透明導電膜(TCO)、p、i、n各層の改善、ならびにTCO/p界面、p/i界面などの改善が必要である。まずp層に関しては、SiCやSiOによるワイドギャップ化や超格子構造による高品質化が進められている。i層に関しては、プラズマ内でのラジカル制御や、超高真空チャンバの導入が行われている。これらの高効率化技術の採用により、小面積(1cm²)では、13.2%が得られるに至っている²⁾。一方、10cm角以上の大面積集積形セルでは、小面積セルの高効率化技術に加えて、集積化のためのレーザー加工技術、大面積基板上への均一な

表2 アモルファス太陽電池の変換効率

構造	面積 (cm ²)	変換効率 (%)	研究機関	技術のポイント
a-Si シングル接合	1	13.2	三井東圧	p層を多層化/グレイディッド構造スーパーチャンバ, p, p/i界面の水素処理
	100	12.0	三洋電機	
a-Si/a-Si	1	12.0	富士電機	a-SiO ₂ p層
2層タンデム接合	1,200	10.5	富士電機	大面積, 高信頼化
a-Si/a-Si/a-SiGe	0.25	13.7	ECD	ステンレス基板
a-Si/a-Si/a-SiGe	1	12.1	三洋電機	スーパーチャンバ, 水素希釈
3層タンデム接合	789	11.3	SOLAREX	水素希釈, 微結晶n

膜形成などの課題が加わる。10cmサブモジュールでは、これまでに12%の変換効率を得られている³⁾。表2は、アモルファス太陽電池の性能をまとめたものである。

4.4 信頼性

アモルファス太陽電池を電力用途に用いる際の最も重要な課題は、劣化の防止である。アモルファス太陽電池は、光照射下で劣化する。現状のシングル接合セルでは、条件にもよるが、20年間の使用に対して30%以上劣化する。特に最初の1年位で劣化がおき、その後は安定化する。そこで最初の1年間程度で起きる劣化を初期劣化と呼んでいる。アモルファス太陽電池の劣化を防止するため、劣化を起こさない材料の開発、ならびに劣化が少ないデバイス構造の開発の両面から対策が講じられている。特にデバイス面では、シングル接合形よりも、タンデム構造にした方が劣化が少ないことが見出され、研究開発の方向は、タンデム化に向かいつつある。最近では、アモルファス太陽電池開発の課題が、初期効率を向上させることから、初期劣化後の変換効率を高くする方向に変化しつつある。例えば、単純にi層を厚くして初期効率を高めたセルは、初期劣化も激しいのに対し、i層を薄くしたセルは、初期効率は少し劣るものの、安定化後の変換効率は、i層が厚いものよりも高くなる。

図-3は代表的なa-Si/a-Siタンデム太陽電池の光劣化特性を示したものである⁴⁾。この構造では、30cm×40cmの大面積モジュールで10.5%の変換効率を得られている。また初期劣化(1年間の屋外暴露相当)は約15%となっており、その後は安定する。今後の開発が進めば、タンデム化により光劣化を10%以内に抑えるとともに、安定化後の変換効率が10%以上のモジュールが形成可能であると期待されている。また、今後の一層の高効率化という点では、a-Si(a-SiC)/a-Si

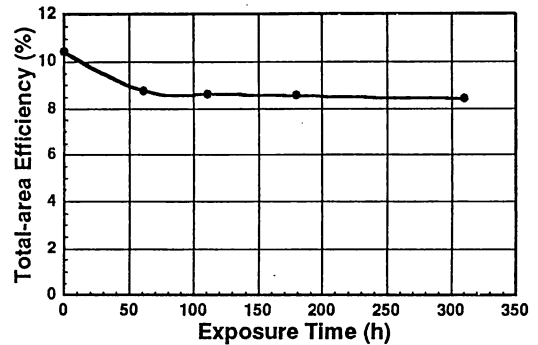


図-3 a-Si/a-Si 2層タンデム太陽電池モジュール (30cm×40cm) の劣化特性。

/a-SiGe 3層タンデムに期待が寄せられている。これまでに小面積で13.7%の変換効率を得られているが、理論通りの高い効率を得るには、a-SiGe, a-SiCの高品質化が重要な課題である。

5. 化合物薄膜太陽電池

5.1 CuInSe₂薄膜太陽電池

CuInSe₂薄膜太陽電池は、最近急に注目を集めるようになった。これは、14~15%とアモルファス太陽電池をはるかに凌ぐ高効率を得られたことと、CuInSe₂は、長期の屋外暴露試験でも劣化が認められないこと、などによる。また、将来的には、CuInSe₂にGaやSを添加すれば、20%以上の高効率をも狙えることも見逃せない特長である。

CuInSe₂薄膜は、真空蒸着法やセレン化法などで形成される。これらの手法には、それぞれ特徴があるが、膜の基礎物性を知るには真空蒸着法が最も理解しやすい手法である。一方、将来の量産化を考えた場合は、セレン化法の方が有利である。セレン化とは、基板上にCu, Inを積層した後、H₂SeやSe蒸気中で熱処理

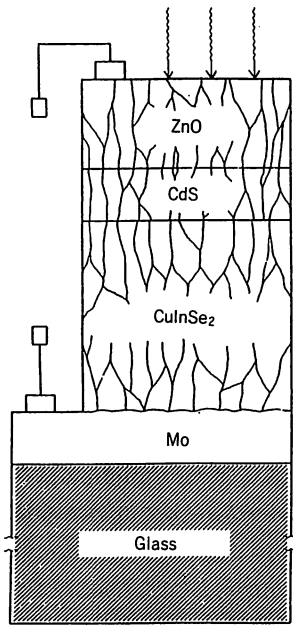


図-4 CuInSe₂薄膜太陽電池の構造

してCuInSe₂を合成する手法である。

図-4は代表的なCuInSe₂薄膜太陽電池の構造を、また表3は変換効率の現状をまとめたものである。まずHedstrom (スウェーデン)らは、ドイツのSchockらのグループと共同でCuInSe₂太陽電池開発を進めている。製膜には三源蒸着を用いている。このグループの製膜法の最も特徴的な点は、膜厚方向に基板温度や組成を細かく制御している点である。具体的には、最初Cuリッチの膜を堆積させて粒径を大きくし、次第にInリッチとすることで高効率化に必要なCu/In比を得ている。基板温度が500℃前後と高いことも特徴である。同様の手法でCu (GaIn) Se₂太陽電池も作製している。この手法で作製したCuInSe₂ならびに

CuInGaSe₂太陽電池の効率は表3に示されている。面積0.4cm²で、それぞれ15.4%、16.9%が得られている⁵⁾。16.9%という値は、これまでに知られた、すべての薄膜太陽電池の中で最も高い。

またSiemens SolarのTarrantらは、CuInSe₂にGaやSを添加した混晶系太陽電池で大きな成果を得ている。CuInSe₂の禁制帯幅は1.0eVであるが、太陽電池としての最適な禁制帯幅(1.4~1.5eV)よりも小さい。一方、CuInSe₂にGaやSを添加すると禁制帯幅を最適値に近づけることが可能であり、より一層の高効率化が見込まれる。Tarrantは、禁制帯幅を一定にしたCu (In, Ga) (Se, S)₂太陽電池、活性層の禁制帯幅をグレイディッドに変化させたCu (In, Ga) (Se, S)₂太陽電池、さらにCu (In, Ga) Se₂太陽電池を研究している。製膜法は公表されていないが、H₂Seを用いたセレン化法と思われる。グレイディッドの構造の採用により15.1%の変換効率を得られている。面積は3 cm²である⁶⁾。

5.2 CdTe薄膜太陽電池

最近、CdTe薄膜太陽電池の開発も急速に進んでいる。すでに表1に示されているように、CdTe太陽電池の生産量は1 MWp (1992年)となっている。これらの太陽電池は我が国でスクリーン印刷法により製造されたものである。CdTeは2元化合物であるため、CuInSe₂系と異なり組成制御性は問題とならない。CuInSe₂系とCdTe系は効率面で常に競合してきた。現状では、小面積セルの効率では、CuInSe₂系の方が上であるが、生産技術としてはCdTe系の方が進んでいる。

CdTe太陽電池の変換効率は、この1年間で小面積セル、大面積モジュールともに進展が見られた(表4)。最近のトピックスは、近接法によるCdTe太陽電池である。まず、南フロリダ大のグループは、小面積

表3 代表的なCuInSe₂系薄膜太陽電池の性能

構 造	面 積 (cm ²)	変換効率 (%)	研究機関	技術のポイント
ZnO/CdS/Cu(InGa)Se ₂	0.4	16.9	SIM, RIT, シュツットガルト大	4源蒸着, 高温形成
ZnO/CdS/CuInSe ₂	0.4	15.4	同 上	同 上
ZnO/CdS/Cu(InGa)(SeS) ₂	3	15.1	Siemens Solar	セレン化, 傾斜組成
ZnO/CdS/Cu(InGa)Se ₂	3	14.1	同 上	セレン化
ZnO/ZnCdS/Cu(InGa)Se ₂	1	13.7	Boeing	4源蒸着
ZnO/CdS/CuInSe ₂	938	11.1	Siemens Solar	セレン化
ZnO/CdS/CuInSe ₂	3916	9.7	同 上	セレン化

表4 代表的なCdTe薄膜太陽電池の性能

構 造	面積 (cm ²)	変換効率 (%)	研究機関	技術のポイント
ガラス/SnO ₂ /CdS/CdTe	1.05	15.5	South Florida大学	近接法
ガラス/SnO ₂ /CdS/CdTe	7,200	7.47	Solar Cells	近接法, 集積化モジュール
ガラス/CdS/CdTe	1,200	8.72	松下電池工業	印刷・焼結
ガラス/SnO ₂ /CdS/CdTe	706	10.1	BP Solar	電着法

ながら15.8%の効率を得ている⁷⁾。一方, Solar Cell社では, 近接法により60cm×120cmという大面積モジュールを近接法により作製し, 初期の段階ながら7.7%の変換効率を得ている⁸⁾。

6. 結晶Si薄膜太陽電池

Siは, もともと吸収係数が小さいため, 薄膜構造は不利であると考えられてきた。最近, Siでも反射効果を利用し, 光路長を長くすれば, 10μm程度の厚さでも十分高い変換効率を得られるとの認識に変わりつつある。これまでに, 気相法で堆積した膜を固相結晶化や溶融結晶化などを用いて高品質化する手法が報告されている。ここでは, 紙面の関係で表5に開発状況を示すにとどめる。なお, 表5に示した構造以外に, 単結晶SiやキャストSi上へアモルファスSiを堆積し, 接合を形成したものなどがあるが, これらは薄膜ではなく, いわゆるバルク形に属するのでここでは省略した。

7. 超高効率化を目指して

我が国では, 平成2年度から超高効率化の研究・開発が国家プロジェクトとして取上げられたこともあり, 薄膜系でも超高効率化技術が注目を集めている。ここでは, 超高効率化のためのタンデム形太陽電池の現状を紹介する。タンデム形は2種類の材料から成る太陽電池を重ねて動作させるものである。高エネルギーの光子は, トップセルと呼ばれる禁制帯幅の大きな材料でエネルギー変換し, トップセルを透過してきたエネルギーの低い光子は, 禁制帯幅の低い材料

(ボトムセル)でエネルギー変換しようとするものである。理論的には, 薄膜でも25%前後の変換効率が期待される。

これまでにアモルファスSiとCuInSe₂の4端子薄膜タンデム太陽電池が報告されており, 4cm²で15.6%が得られている⁹⁾。また, 大面積化の試みもなされており, 0.4m²のモジュールで10.5%の変換効率を得られている。

この他, CuInSe₂とCdTe, a-SiとCdTe, a-Siと多結晶Siなどの組合せが報告されている。将来的には, 薄膜系同志の組合せで20%を超す変換効率の実現が期待されている。

8. むすびと今後の展開

薄膜太陽電池の変換効率は年々向上しているが, 開発のレベルは各材料系で大きく異なる。まずアモルファス系では, 小面積での議論から次第に大面積での性能向上, ならびに初期劣化後の変換効率向上へと移行しつつある。初期効率向上という点では, シングル接合セルですでに13.2%が得られており, 今後の開発が進んでも, 最終的には14~15%が限界と考えられる。当面は, 初期劣化後のモジュール効率10%以上が開発目標となろう。この目標が達成できれば, アモルファスの実用化は一気に進むものと期待される。アモルファス系で変換効率を飛躍的に向上させるには, タンデムの開発が急務であり, これには高品質a-SiC, a-SiGeの開発が必要不可欠である。これらの合金系材料の高品質化を図るには, 奇抜なアイデアによる新製膜法

表5 多結晶Si太陽電池の現状

構 造	面積 (cm ²)	変換効率 (%)	研究機関	技術のポイント
薄膜多結晶Si/ガラス	1	6.3	三洋電機	固相成長
薄膜多結晶Si	100	14.2	三菱電機	溶融再結晶化(ZMR)
薄膜多結晶Si/セラミック	100	10.9	AstroPower	液相成長
同上	675	(試作中)		集積形

の開発が望まれる。

一方、CuInSe₂系に関しては、16.9%という高い効率率は得られているが、この系では多数の元素の比を精密に制御する必要がある、量産化という面でややマイナス面は残る。しかし、信頼性は高くしかも将来の超高効率太陽電池材料としても有望であることから、製造技術面でのブレイクスルーがあれば電力用としての実用化は早い。また、CdTeに関しては、二元化合物であることから、組成制御の問題はなく、量産化に適した材料と言える。また、今回は詳しく議論しなかったが、あるコスト試算では、CdTe太陽電池の製造コストはアモルファス以上に低くなる可能性がある。従って、この系では、Cdを扱う安全面での対策が充分施されれば、早期の実用化が可能である。

最後に多結晶Si薄膜太陽電池に関しては、まだまだ初期段階なので明確な判断は難しいが、資源的に豊富な元素を使っていること、公害など心配せずに安心して用いられる材料系であることなどの利点があるので、高効率化、低コストが実現できれば将来性は高い。しかし、もともと間接遷移形材料で吸収係数の小さい材

料であるから、裏面反射、斜め入射などにより極力、光路長を伸ばす努力をしても、高効率化が最後まで付きまとう難しい技術課題となろう。

文 献

- 1) T. Matsuoka, N. Okuda and Y. Kuwano, Opto-electronics-Devices and Tech., 5, 171(1990)
- 2) H. Tanaka, N. Ishiguro, T. Miyashita, N. Yanagawa, M. Sadamoto, M. Koyama, K. Miyachi, Y. Ashida and N. Fukuda, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., May 9-14, Louisville, Kentucky (1993)
- 3) E. Maruyama, A. Terakawa, K. Sayama, K. Ninomiya, Y. Hishikawa, H. Tarui, S. Tsuda, S. Nakano, and Y. Kuwano, ibid
- 4) Y. Ichikawa, S. Fujikake, T. Takayama, S. Saito, H. Ota, T. Yoshida, T. Ihara and H. Sakai, ibid
- 5) J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh and H. Schock, ibid
- 6) D. Tarrant and J. Ermer, ibid
- 7) C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, and L. Killian, ibid
- 8) J. F. Nolan, ibid
- 9) K. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer, K. Pauls, D. Pier and D. Tanner, Proc. PVSEC-4 (1989) 889

共催行事ごあんない

“次世代技術におけるエネルギー最前線” について

<主 催> 化学工学会東海支部

<共 催> エネルギー・資源学会 他

<日 時> 平成5年10月14日(木) 9:00~17:00

<会 場> 愛知県水産会館(名古屋市中区丸の内3-4-31, TEL 052-971-3501)

<プログラム>

1. 新しいエネルギーシステム 4件

2. エネルギー利用最前線 4件

■ 連絡先 名古屋市中区栄2-17-22 中部科学技術センター内

化学工学会東海支部 TEL 052-231-3070, FAX 052-204-1469