

# 23.5% の高変換効率単結晶 Si 太陽電池

## Single Crystalline Silicon Solar Cells with High Efficiency of 23.5%

小松 雄爾\*<sup>1</sup>  
Yuji Komatsu

岡本 諭\*<sup>1</sup>  
Satoshi Okamoto

西田 誠\*<sup>2</sup>  
Makoto Nishida

進藤 太介\*<sup>3</sup>  
Taisuke Shindoh

安江 信也\*<sup>1</sup>  
Shin-ya Yasue

兼岩 実\*<sup>3</sup>  
Minoru Kaneiwa

南森 孝幸\*<sup>3</sup>  
Takayuki Nanmori

### 要 旨

将来の高効率太陽光発電システムの開発に不可欠な要素である、高い変換効率を持つ単結晶 Si 太陽電池の開発を行った。高効率化要素技術として、部分的に開口部を設けた裏面の熱酸化膜上に水素化微結晶シリコン( $\mu\text{c-Si:H}$ )膜を堆積する裏面部分ヘテロ接合と、 $n^+p$ 接合作製の際のリン拡散温度の低下を採用し、それぞれ裏面側、及び受光面側での少数キャリア特性が改善されていることが明らかとなった。これらの要素技術を用いることで、 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の素子において変換効率 23.5%を達成した。

High-efficiency single crystalline silicon solar cells were technically developed as an indispensable element to develop a high-efficiency photovoltaic system in the future. Two technical elements to raise the efficiency of the cells were adopted: Backside partial heterojunction fabricated through the deposition of a  $\mu\text{c-Si:H}$  film on a thermal oxide with partially etched micro-windows; low-temperature diffusion of phosphorus in fabricating an  $n^+p$  junction. These elements were revealed to improve the collection of minority carriers at the back side and the front side, respectively. Through these developments, a high efficiency of 23.5% was obtained for a  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  cell.

### まえがき

一定の面積でより多くの電力を変換できる高効率太陽電池の開発は、都心などの限られた面積を有効に利用する太陽光発電システムの構築や、宇宙空間での効率的なエネルギー利用などの用途での、次世代の太陽光発電システム開発には不可欠な要素である。これらの需要は今後飛躍的に増加することが予想されるため、筆者らは、資源の豊富なシリコン(Si)を用いた太陽電池での変換効率の大幅な向上が必要と考え、単結晶 Si 太陽電池の高効率化要素技術の開発と、高品質基板を用いた高効率太陽電池の開発を行ってきた<sup>1)~5)</sup>。現在、単結晶 Si 太陽電池の変換効率は、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の素子で 24.0%が実現されているが<sup>6)7)</sup>、このサイズは実験室レベルのものであり、ただちに実用化に結び付けるのは難しい。筆者らは、実用化レベルのサイズである  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の素子において、効率 24%の実現を 1996 年度までの目標とし、その技術開発を行った。

太陽電池の効率向上への主な要因としては、素子内へより多くの光を閉じ込めて吸収電流を増加させること、少数キャリア再結合の減少による開放電圧の増大、及び素子内の内部抵抗の低減の三つが挙げられる。既に筆者らはこれらの高効率化要素技術として、受光面テクスチャ(texture)構造による吸収電流の増大や<sup>1)</sup>裏面側の微結晶 Si ( $\mu\text{c-Si}$ ) / 結晶 Si ( $\text{c-Si}$ ) ヘテロ接合による裏面電界(BSF)構造の採用による開放電圧の増大<sup>1)~3)</sup>に取り組み、1994年度には、このサイズでは当時世界最高値である 21.4%の変換効率を得た<sup>2)</sup>。また  $\mu\text{c-Si/c-Si}$  ヘテロ接合の熱処理特性を検討し、 $\mu\text{c-Si}$ の最適な形成・処理条件を明らかにした<sup>3)</sup>。

本論文においては、太陽電池の高効率化要素技術の開発として、 $\mu\text{c-Si/c-Si}$  ヘテロ接合の熱処理と  $\text{SiO}_2$ 膜を組み合わせた部分ヘテロ接合の採用<sup>4)</sup>、および  $pn$ 接合形成温度の低温化による開放電圧の向上効果の検討<sup>5)</sup>について述べる。また、23.5%の高変換効率を得た<sup>4)5)</sup>試作太陽電池の特性について述べる。

\*1 技術本部 エネルギー変換研究所

\*2 電子部品事業本部 ソーラーシステム事業部 生産技術部

\*3 電子部品事業本部 ソーラーシステム事業部 第1技術部

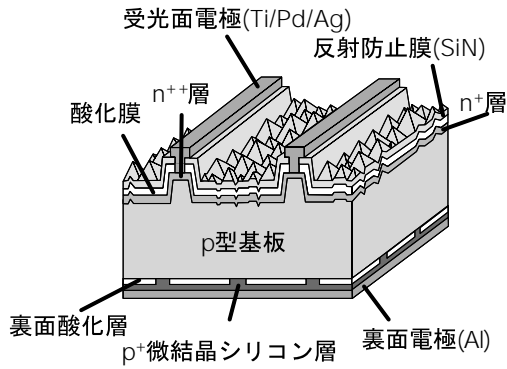


図1 μc-Si/c-Siヘテロ接合を裏面に持つ高効率太陽電池の構造  
Fig. 1 Schematic configuration of high-efficiency solar cell with μc-Si/c-Si heterojunction at the back side.

表1 p<sup>+</sup>-μc-Si:H膜の堆積条件  
Table 1 Depositing condition of p<sup>+</sup>-μc-Si:H films.

ガス比	H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> =150 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> =0.01
全ガス圧	20(Pa)
RF Power	250(mW/cm <sup>2</sup> )
基板温度	100( )

1. 素子構造と形成方法

図1は、本研究で検討を行った、裏面に部分ヘテロ接合を持つ高効率太陽電池の構造図である。部分ヘテロ接合は、裏面に形成したSiO<sub>2</sub>膜を部分的に開口し、その上にμc-Si膜を堆積することでμc-Si/c-Siヘテロ接合をSiO<sub>2</sub>膜の開口部に形成することで作製する。この素子の作製プロセスの概略は、以下のとおりである。(1)抵抗率0.5~2 cmのp型Si基板(100面)の表面にリンを高濃度で拡散、さらに熱酸化してマスク酸化膜を形成する。(2)マスク酸化膜を受光面電極下の平坦部を残して除去し、アルカリ溶液によりテクスチャ処理を行って受光面に微小ピラミッド構造を形成する。(3)リンの熱拡散によるn<sup>+</sup>-Si層の形成後、裏面のn<sup>+</sup>-Si層をエッチングにより除去する。(4)熱酸化によって受光面及び裏面に熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成する。(5)裏面のSiO<sub>2</sub>膜に部分的に微小開口部を設ける。(6)ホウ素を高濃度に添加した水素化微結晶シリコン膜(p<sup>+</sup>-μc-Si:H)を裏面側に堆積する。(7)裏面にはAl電極を、受光面にTi/Pd/Ag電極を形成する。(8)受光面に反射防止膜として酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)膜を堆積し、素子が完成する。

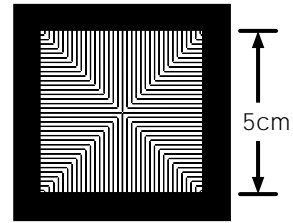


図2 周囲集電極形(SSPC)の受光面電極パターン  
Fig. 2 Front contact pattern of square short path collector (SSPC).

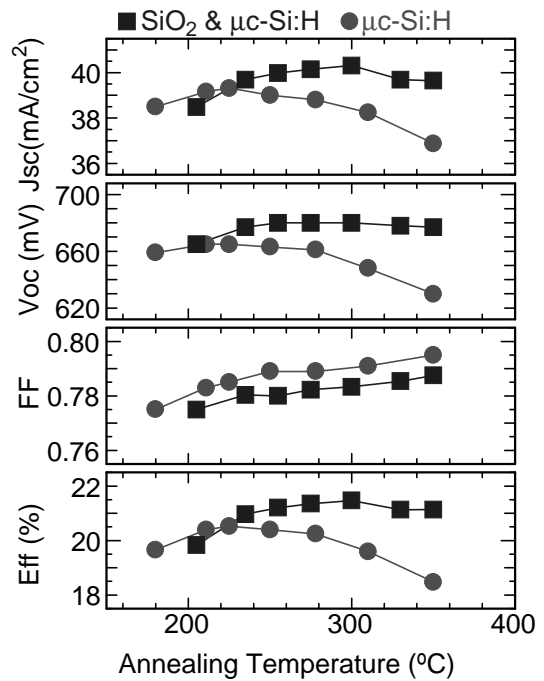


図3 部分ヘテロ接合素子(□:SiO<sub>2</sub> & μc-Si:H)と全面ヘテロ接合素子(○:μc-Si:H)の太陽電池特性の熱処理温度依存性  
Fig. 3 Influence of annealing temperature on the solar cell properties for the cell with local heterojunction (□: SiO<sub>2</sub> & μc-Si:H) and the cell with whole-area heterojunction(○: μc-Si:H).

表1に、本研究におけるp<sup>+</sup>-μc-Si:H膜の代表的な形成条件を示す。p<sup>+</sup>-μc-Si:Hは、13.56 MHzのグロー放電プラズマCVD法を用いて、シラン(SiH<sub>4</sub>)とジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を水素希釈した原料ガスによって形成される。

発生した電力を有効に取り出すためには、素子の内部抵抗が小さくなるよう受光面電極を設計する必要がある。図2に、本研究で新たに設計した、周囲集電極形(Square short path collector; SSPC)の受光面電極パターンを示す。このSSPC電極は、素子内で光生成した電流が最も短い経路で取り出せるよう設計されたもので、素子の内部抵抗の大幅な軽減が期待できる。

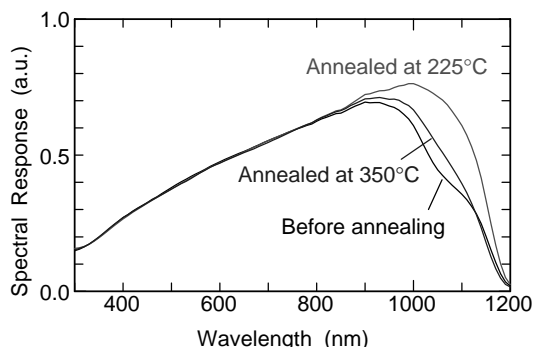
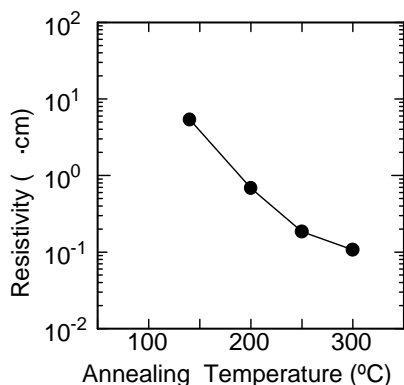


図4 熱処理による分光感度特性の変化

Fig. 4 Change of the spectral response through annealing.

図5 p<sup>+</sup>-μc-Si:H 膜の抵抗率の熱処理温度依存性Fig. 5 Influence of annealing temperature on the resistivity of the p<sup>+</sup>-μc-Si:H film.

## 2. 試作セル特性

### 2.1 裏面部分ヘテロ接合の効果

裏面に μc-Si:H を堆積したヘテロ接合太陽電池は、素子完成後の熱処理によって特性が変化する<sup>2)~4)</sup>。図3は、図1の部分ヘテロ接合素子と、部分ヘテロ接合素子の作製プロセスから裏面の SiO<sub>2</sub> 膜をすべて除去して作製した、裏面全面ヘテロ接合素子とを、作製後に窒素雰囲気下において熱処理を行ったときの太陽電池特性の処理温度依存性を表したものである<sup>4)</sup>。全面ヘテロ接合素子では、曲線因子 (FF) は熱処理温度に従って増加するが、短絡電流密度 (J<sub>sc</sub>)、開放電圧 (V<sub>oc</sub>)、変換効率 (Eff) は 225 をピークとして上昇・降下を示す。一方、部分ヘテロ接合素子では、FF は全面ヘテロ接合素子と同様に温度上昇に従って増加、J<sub>sc</sub>、V<sub>oc</sub>、効率も同様に上昇・効果を示すが、そのピークとなる温度は、280 近辺となり、その最大値は、特に V<sub>oc</sub> が 680 mV と非常に高い値を得るに至った。

そこで、全面ヘテロ接合素子に対し、熱処理前、225 での熱処理後、350 での熱処理後の3つの時点において分光感度特性を測定し、μc-Si:H 膜への熱処理の影響について考察した。

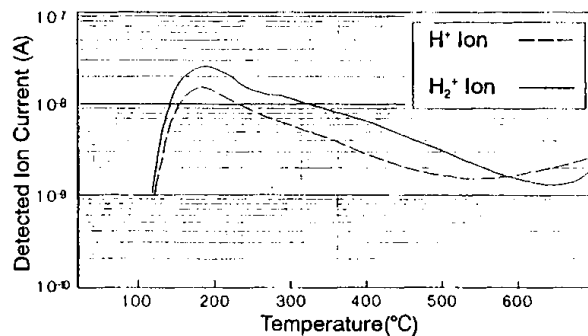


図6 昇温脱離法による μc-Si:H 膜からの脱離水素イオン電流の熱処理温度依存性

Fig. 6 Detected hydrogen ion current through thermal desorption from μc-Si:H film.

図4は、熱処理前、225 及び350 における熱処理後の素子の分光感度特性の変化を示したものである<sup>3)</sup>。Si は900-1200 nm 近辺の光の吸収が弱く、素子の裏面近辺まで吸収されずに到達するため、この波長範囲での特性には光生成したキャリアに及ぼす裏面の影響が現れ、裏面の状態を知ることができる。図では、この波長範囲での分光感度特性が225 での熱処理によって熱処理前に比べて大きく向上しているのがわかる。これは、裏面近辺で光生成されたキャリアがより有効に外部に取り出されたことを示しており、裏面での少数キャリアの再結合が大きく減少したことがわかる。一方で、熱処理温度を350 まで上げると、225 での900-1200 nm での分光感度が再び減少し、裏面近辺で少数キャリア再結合が増加したことがわかる。

ホウ素を添加した μc-Si:H 膜は、堆積した温度より高温で熱処理を行うと、ホウ素原子が活性化することで抵抗率が低下することが知られている<sup>8)</sup>。本研究における p<sup>+</sup>-μc-Si:H 膜も図5に示すように熱処理温度が高温化するに従って抵抗率が低下する<sup>3)</sup>。この現象から、内部抵抗の減少によるFFの増加と、ホウ素の活性化によるp-c-Si/p<sup>+</sup>-μc-Si:Hの内部電界の増加で素子特性が向上することが期待できる。図3におけるFFの増加と、全面ヘテロ接合の225 以下、部分ヘテロ接合の280 以下での特性向上が説明できる。一方、この熱処理温度の上昇だけでは、J<sub>sc</sub>、V<sub>oc</sub>、および図4における900-1200 nm での感度低下が説明できない。

μc-Si:H 膜の熱処理は、膜中のホウ素を活性化させる一方で、成膜時に SiH<sub>4</sub> や希釈した水素の分解によって取り込まれた膜中の水素を放出させることが予測される。図6は、昇温脱離法による μc-Si:H 膜からの脱離水素イオン電流の熱処理温度依存性を示したものである。200 付近から水素の放出が増大していることを示しており、水素放出によって μc-Si:H 膜中の組成変化していることが予測される。この温度は、全面ヘ

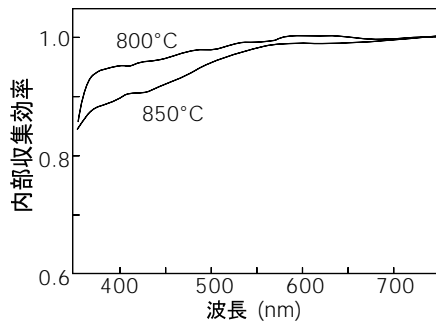


図7 拡散温度を変化させたときの短波長での内部収集効率  
Fig. 7 Internal quantum efficiency at short wavelength with 2 different diffusion temperature.

表2 素子特性のリン拡散温度依存性

Table 2 Temperature dependence of phosphorus diffusion on cell properties.

拡散温度 ( )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	Eff (%)
800	40.3	695	0.779	21.8
850	40.2	679	0.784	21.4

テロ接合素子の Jsc, Voc が低下し始める温度とほぼ一致し, 水素放出による組成の変化によって未末端状態の Si の結合手が増加し, 少数キャリアの再結合が増加, Jsc などの特性変化につながったものと考えられる。

一方, 部分ヘテロ接合素子では, 裏面の大部分が Si/SiO<sub>2</sub> 界面によって終端されているため, μc-Si:H 膜の熱処理による未末端の結合手の増加の素子特性への影響が全面ヘテロ接合素子に比べより小さく, より高い温度までホウ素の活性化による効果が支配的になり, 特性の改善につながったものと考えられる。

2・2 受光面リン層の拡散温度の低下

従来の全面ヘテロ接合素子においては, 受光面側の n<sup>+</sup>p 接合作製時のリンの拡散温度は, 850 を最適として検討を行ってきた<sup>1)</sup>。受光面側での少数キャリア特性改善を目的に拡散温度の再検討を行い, 従来より低温の, 800 において検討を行った<sup>5)</sup>。表2は, 素子特性のリン拡散温度依存性である。拡散温度を 800 に低下させることによって, 従来の素子特性に比べ, 特に開放電圧を約 15 mV と大きく改善することができた。

図7は拡散温度が800, 850 のときの, 短波長側における内部収集効率である<sup>5)</sup>。拡散温度を 850 から 800 に低下することによって, 350-550 nm 近辺での短波長光での内部収集効率が改善されていることがわかる。短波長の光はほとんどが受光面近くで吸収さ

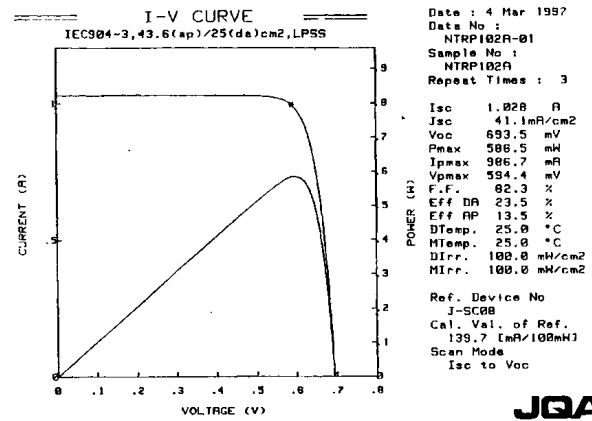


図8 部分ヘテロ接合を用いて作製した高効率セルの電流電圧特性  
Fig. 8 I-V characteristics of high-efficiency using local heterojunction at back side.

れるため, この波長領域での内部収集効率が高ければ, 受光面の表面近傍, 即ち n<sup>+</sup>層内で光生成した少数キャリアの再結合が抑制され, より有効に外部回路に取り出されていることを意味している。図7からわかるように, 拡散温度800 では n<sup>+</sup>層において少数キャリアが再結合がより抑制されており, このことが Voc の大幅な改善に寄与したものと考えられる。

図8は, 部分ヘテロ接合の採用, および拡散温度の低下を適用した作製した高効率素子の電流電圧特性を, 日本品質保証機構 (JQA) にて測定したものを示す。Jsc が 41.1 mA/cm<sup>2</sup>, Voc が 694 mV, FF が 0.823, 効率 23.5% と, それぞれの特性要素において非常に高いレベルの値を得ることができた。特に 5 × 5 cm<sup>2</sup> サイズの素子における変換効率 23.5% は, 単結晶シリコン太陽電池の世界最高値である 24.0% (2 × 2 cm<sup>2</sup>) とほぼ同レベルの, 非常に高い値であり, 実験値としてのサイズでの達成値が, 実用化レベルのサイズでも達成可能であることが示された。

むすび

以上, 23.5% の高効率を持つ単結晶 Si 太陽電池の高効率化要素技術の開発と, その特性について述べてきた。

その中で, 裏面への μc-Si 膜の堆積と最適な熱処理条件, 及び裏面に微小な開口部を設けた SiO<sub>2</sub> 膜との組み合わせることが, 裏面における少数キャリア特性を改善し, 長波長における分光感度特性の改善, および開放電圧の向上に寄与したことを明らかにした。

また, n<sup>+</sup>p 接合形成時のリンの拡散温度を低下することによって, 受光面近くでの少数キャリア特性を改善し, 開放電圧の大幅な向上に寄与したことを確認した。

これらの要素技術を採用して試作した単結晶 Si 太陽電池は、 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ のサイズにおいて、23.5%の高効率を達成し、実用化レベルのサイズにおいても24%近い高効率が実現可能であることを明らかにした。

今後、これらの高効率化要素技術開発によって得られた知見は、将来の高効率太陽光発電システムの構築に大きく貢献できるものと考えられる。

#### 謝辞

本研究は、通商産業省工業技術院ニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託され実施したもので、関係各位に感謝する。

#### 参考文献

- 1) M. Kaneiwa ,S. Okamoto ,I. Yamasaki ,M. Nishida ,and T. Nanmori :“ Cell structures with low-high heterojunction of c-Si and  $\mu$  c-Si:H under rear contact for improvement of efficiencies ” ,Solar Energy Mater. & Solar Cells ,vol. 34 ,pp. 183-191 (1994).
- 2) S. Okamoto ,M. Nishida ,I. Yamasaki ,Y. Komatsu ,M. Kaneiwa ,and T. Nanmori :“ Low-high heterojunction of c-Si substrate and  $\mu$  c-Si:H film under rear contact for improvement of efficiency ” Proc. 1st IEEE World Conf. Photovoltaic Energy Conversion (Hawaii) pp. 1295-1298 (Dec. 1994).
- 3) M. Nishida ,T. Shindo ,Y. Komatsu ,S. Okamoto ,M. Kaneiwa , and T. Nanmori :“ Single-crystalline silicon solar cell with pp<sup>+</sup> heterojunction of c-Si substrate and  $\mu$  c-Si:H film ” ,Solar Energy Mater. & Solar Cells vol. 48 ,pp. 131-136 (1997).
- 4) S. Okamoto ,T. Shindo ,M. Nishida ,Y. Komatsu ,S. Yasue , M. Kaneiwa ,and T. Nanmori :“ 23.5% efficient silicon solar cell with rear micro contacts of c-Si/ $\mu$  c-Si:H heterostructure ” ,Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (Anaheim ,Oct. 1997) (unpublished).
- 5) 小松 ,岡本 ,進藤 ,西田 ,安江 ,兼岩 ,南森 :“ 高効率単結晶シリコン太陽電池 ” ,第6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(草津市) pp. 112-115(1997年7月)
- 6) A. Wang ,J. Zhao ,and M. A. Green :“ 24% efficient silicon solar cells ” Appl. Phys. Lett. ,vol. 57 ,pp. 602-604 (1990).
- 7) J. Zhao ,A. Wang ,P. P. Altermatt ,S. R. Wenham ,and M. A. Green :“ 24% Efficiency Silicon Solar Cells ” ,Proc. 1st IEEE World Conf. Photovoltaic Energy Conversion (Hawaii) pp. 1477-1480 (1994).
- 8) R. A. Street :“ Sweep-out measurements of band-tail carriers in a-Si:H ” Philos. Mag. B ,vol. 60 ,pp. 213-236 (1989).

(1998年1月23日受理)