

ポスターセッション

MBE成長GaPN膜の窒素組成制御 Control of nitrogen content in MBE growth of GaPN

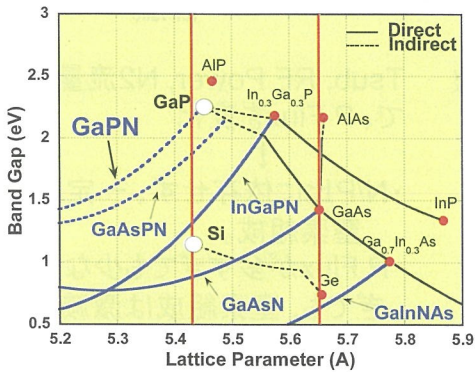
結晶シリコンチーム 坂田 功、川浪 仁志

Advanced Crystalline Silicon team, I. Sakata and H. Kawanami

研究の背景: 結晶Si太陽電池の効率向上

吸収波長域拡大→多接合化: Siに格子整合するワイドバンド半導体が必要

Efficiency improvement of c-Si solar cell → multijunction → widegap material



GaPN:

- ・窒素組成2%でSiに格子整合
 - ・1.9eV以上のバンドギャップを有する
- lattice matches to Si with [N] of 2%
wide band gap of more than 1.9 eV

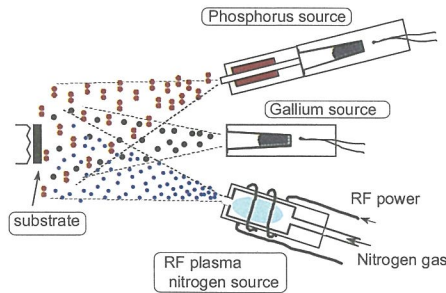
窒素組成の制御と高品質化

↓
窒素取り込み機構の解明が必要
Understanding of nitrogen incorporation mechanism for higher film quality

GaPN MBE成長 MBE growth of GaPN

GaPN薄膜試料作成:

- ・RF-MBE system (右図)
- ・Normal GaP buffer for GaP (100) sub.
- ・Tsub: 400-600°C
- ・RF power: 200W (typical)
- ・V/III ratio: ~12
- ・N₂ flow rate: 0.1 sccm



窒素組成評価:

{004}、{115}回折面XRDロッキングカーブマッピングから、無歪状態の格子定数を算出して評価。
nitrogen content [N] determined from XRD data

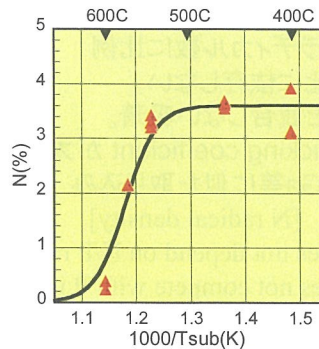
窒素組成の基板温度依存性(右図)

(RF:200W, N₂:0.1sccm)

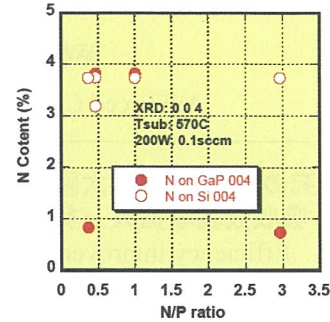
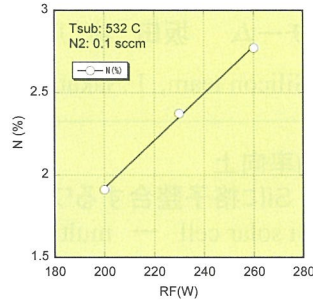
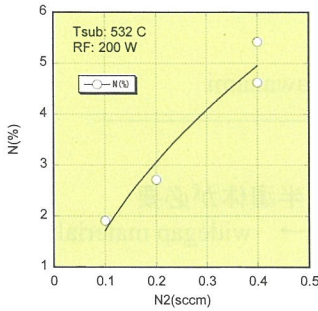
ラングミュア型吸着等圧線に良くフィット

Substrate T dependence of [N] ← fit well by

Langmuir's adsorption model



GaPN on GaPの窒素組成の窒素流量、RFパワー、N/P比依存性 Dependence of nitrogen content on nitrogen gas flow rate, RF power, and N/P ratio



流量に対し1/2乗、RF電力に線形の回帰曲線が良くフィットする。

窒素組成が窒素ラディカル数に比例することを示唆。

$[N] \propto [N_2 \text{ flow rate}]^{1/2}, [RF \text{ power}]$
then, $[N] \propto [N \text{ radical density}]$

Tsub, RF Power, N2流量一定で、P Fluxを変化

・N/P比に依存せず、一定の窒素組成。

・P Fluxが多すぎても少なすぎても、窒素組成は激減。
→成長条件(V/III比)の悪化？

GaPNのMBE成長における窒素取込機構 Nitrogen incorporation mechanism in the MBE growth of GaPN

N-Tsub: Langmuir型吸着

- ・単層単分子吸着である。
- 複層 and/or 解離吸着ではない。
- ・吸着と脱離が釣り合う定常状態。

Tsub dependence of [N]

Langmuir type, mono-layer adsorption

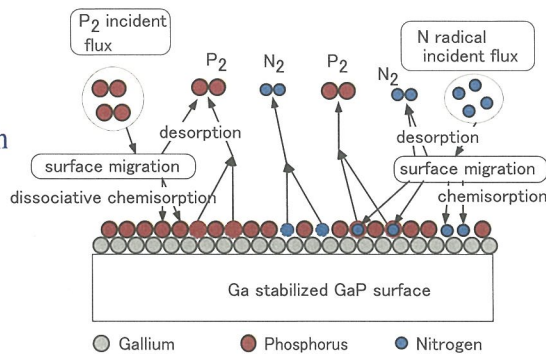
N-N2, RF & N-N/P ratio

- ・窒素ラディカル数に比例
- ・N/P比に依存しない。
- Pと競合しない吸着。
- Sticking coefficient が大きく、Ga等に似た取り込み

$[N] \propto [N \text{ radical density}]$

[N] does not depend on N/P ratio

- does not compete with P incorporation
- large sticking coefficient



GaPN/GaPの窒素取り込みの概念図
Schematic of the N incorporation mechanism in the MBE growth of GaPN on GaP

再溶融による球状シリコン品質の向上 Improving the quality of spherical Si by remelting

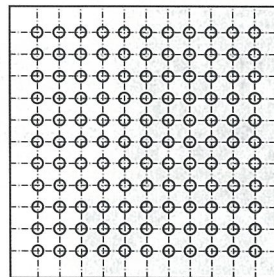
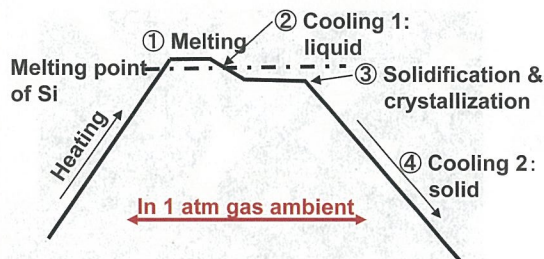
結晶シリコンチーム 劉 正新
Advanced Crystalline Si Team / Zhengxin Liu

再溶融の目的(Purpose)

- ◆再溶融において徐冷によって球状Siの結晶性を向上させる。
Improve the crystallinity of spherical Si by low cooling rate after remelting.
- ◆再溶融後において、表面張力によって涙の形を真球近い形に整形させ、太陽電池セルの作製プロセスを簡便化させる。
Change the shape into approximate sphere by surface tension in remelting, thus to simplify the solar cell process.

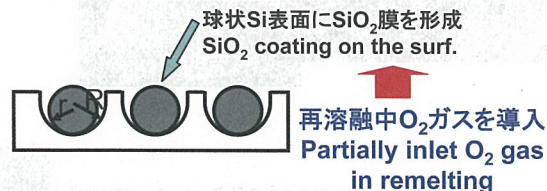
独立行政法人 産業技術総合研究所

再溶融のプロセス(Process) サンプルホルダー (Holder)



Key points:

- ◆ サンプルホルダー及び表面被服
Samp. holder & surf. coating
- ◆ 球状Si表面の被膜
Surf. coating of Si sphere
- ◆ 溶融温度及び時間
Melting temp. & time
- ◆ 凝固までの冷却
Cooling before solidification
- ◆ 凝固温度及び時間
Solidification temp. & time
- ◆ 凝固後の冷却
Cooling after solidification



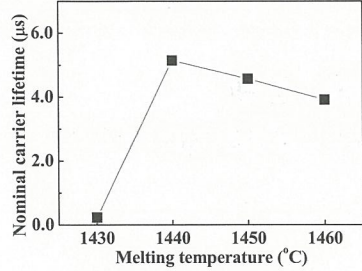
Preparation of samp. holder:

- ◆ 表面とSi融液の間滲液性
Hydrophobic surface to Si melt
- ◆ 球状Si同士を接触させない
Do not allow the contact of each sphere
- ◆ 球状Siとホルダーの接触を一点に
Allow one-point contact of sphere to holder

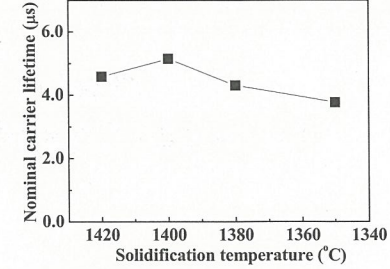
独立行政法人 産業技術総合研究所

キャリアライフタイムの再溶融条件依存性 Dependence of carrier lifetime on the remelting parameters

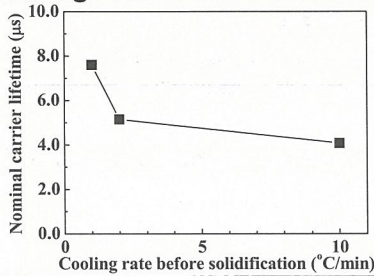
溶融温度 (remelting temp.)



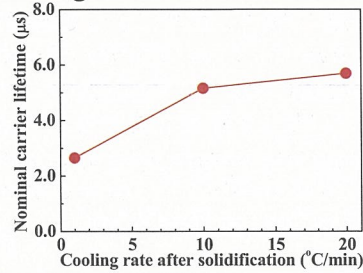
凝固温度 (solidification temp.)



凝固前の冷却速度
(Cooling rate bef. solidification)



凝固後の冷却速度
(Cooling rate aft. solidification)



独立行政法人 産業技術総合研究所

結晶性の向上 (Crystallinity improvement)

◆ エッチピット密度が明らかに低減。
◆ キャリアライフタイムが
~2.5μsから>8.0μs大幅に上昇。

独立行政法人 産業技術総合研究所

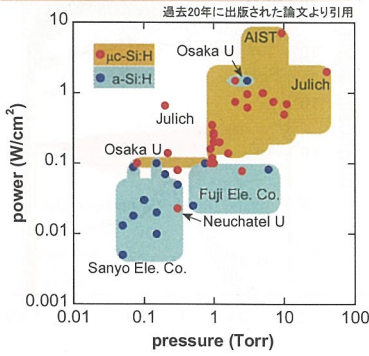
薄膜シリコン製膜用プラズマCVD診断システムの開発

Development of a plasma CVD diagnostic system for thin film silicon deposition

シリコン新材料チーム 布村正太

目的： 薄膜シリコン系太陽電池作製に広く用いられているプラズマCVDプロセスを診断・理解し、所望の電池作製に必要なプロセスを開発する。

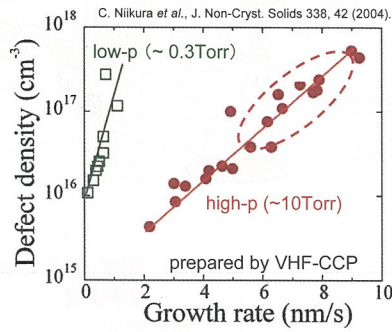
○ $\mu\text{c-Si:H}$ 、 a-Si:H の製膜条件



微結晶シリコン製膜に求められるプラズマ条件

- 1、高プラズマ密度 \rightarrow 高速製膜 \rightarrow 高生産性
 - 2、低電子温度 \rightarrow 製膜前駆体の効率的生成
 - 3、低いイオンエネルギー \rightarrow ダメージ抑制
- } 高品質化

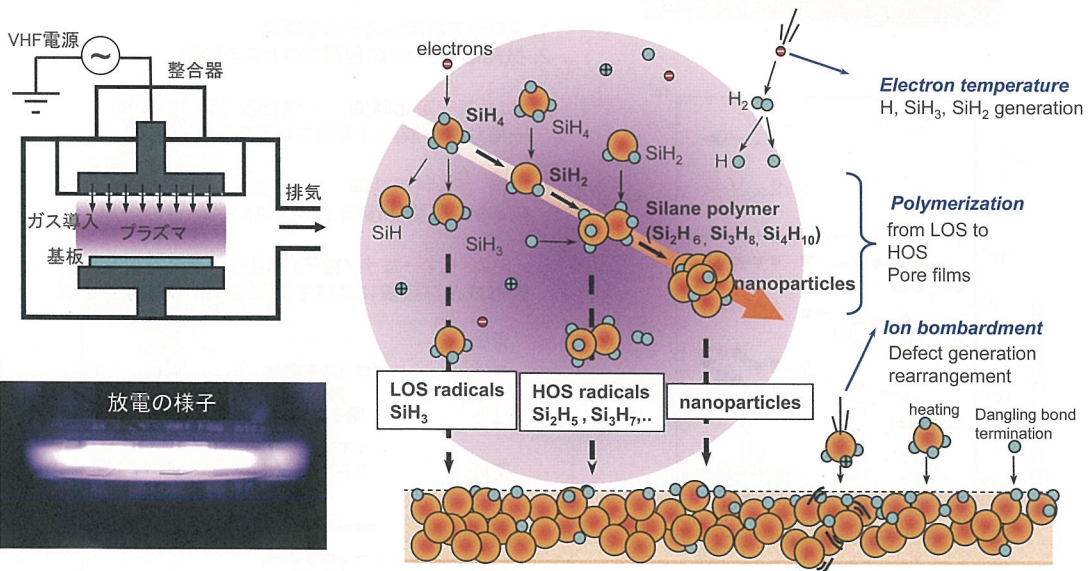
○ 欠陥密度と製膜速度の相関



高速製膜化に伴い欠陥密度が増加

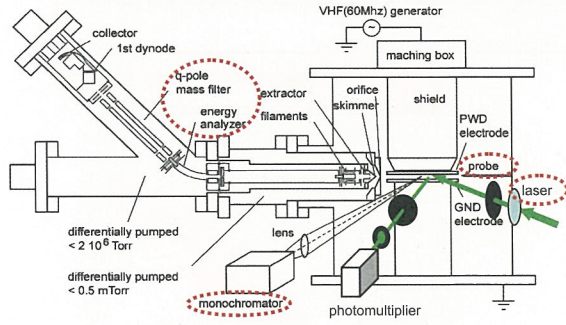
↓
プロセス診断とその制御

○ シリコン系プラズマCVDの製膜過程



・高品質な膜作製には、製膜の素過程を理解し制御することが必須！

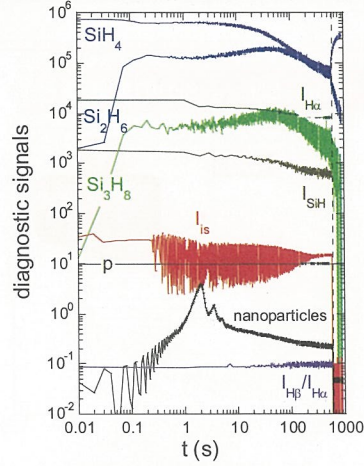
○プロセス診断装置



- プローブ法 : 電子温度、密度、空間電位
- 発光分光法 : $I_{H\beta}/I_{H\alpha} \Rightarrow$ 電子温度
: $I_{H\alpha} \Rightarrow$ 電子密度
- 質量分析法 : イオン種、シラン重合体
- レーザー散乱法 : ナノ粒子、パウダー

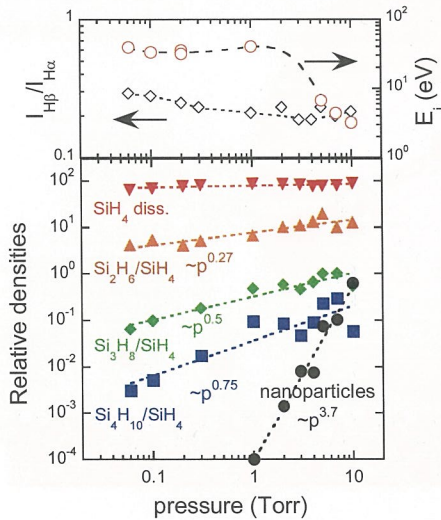
○プロセス状態の実時間観測

μC-Si高速製膜用高圧・高パワープロセス



- プロセス安定化時間~ 数百秒 (p = 10 Torr)
- SiH₄ ガス分解効率 >80% ⇒ 利用率大
- シランポリマー&ナノ粒子の大量発生

○プロセス状態の圧力依存性



○まとめ

1. プロセス診断システムを開発。
2. 微結晶シリコンの製膜プロセスを診断。

- プロセス安定化時間: ~ 数百秒 (p = 10 Torr)
一様な膜作成には終始プロセス制御が必要
- SiH₄ ガス利用率: 80%以上
効率的。製膜速度向上には材料供給量の増加
- シランポリマー&ナノ粒子: 高圧プロセスで大量発生
膜形成及び膜質に及ぼす効果を調べ制御する必要

低圧	ガス圧	高圧
短い	プロセス安定化時間	長い
高い	電子温度	低い
高い	イオン衝撃エネルギー	低い
低い	SiH ₄ 解離率	高い
低い	シランポリマー密度	高い
少量	ナノ粒子発生	大量

シランプラズマ中におけるナノダストの挙動 Dynamic behavior of nanoparticles in silane plasmas

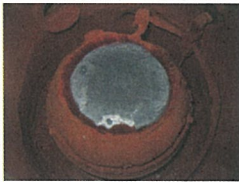
評価システムチーム(Characterization, Testing and System Team)
永井 武彦 (Takehiko Nagai)

シランプラズマ

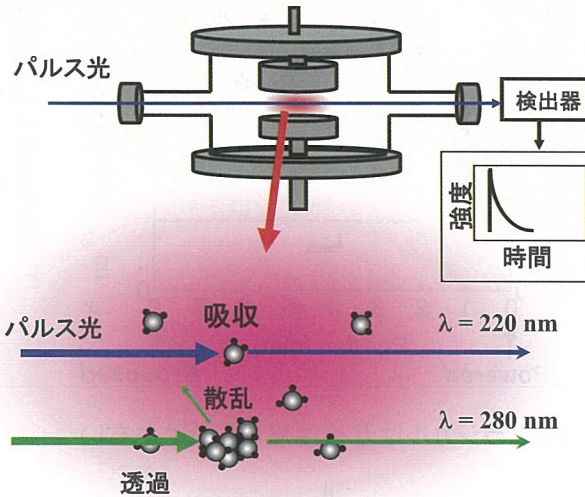
↓
気相中でパウダー生成

デバイスグレードの $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜
⇒ 高圧・高電力投入条件下作製

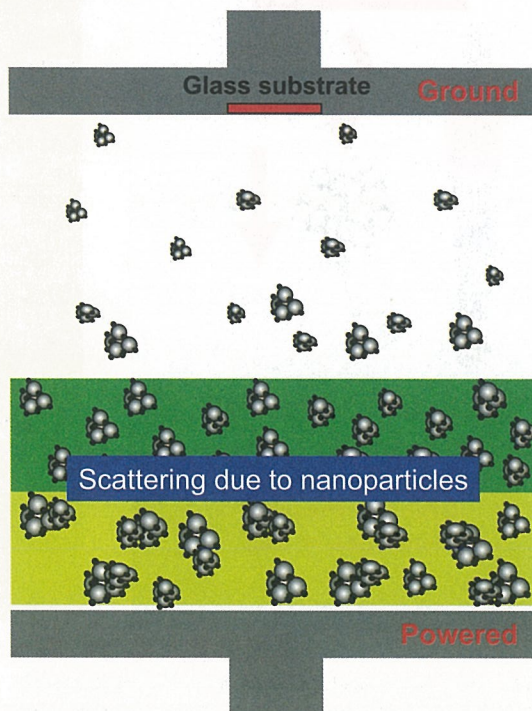
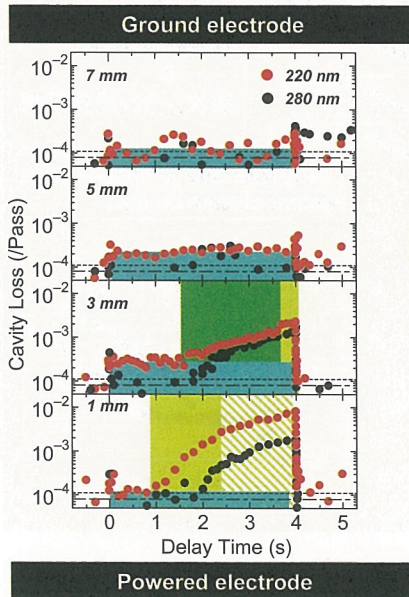
多量のダスト発生



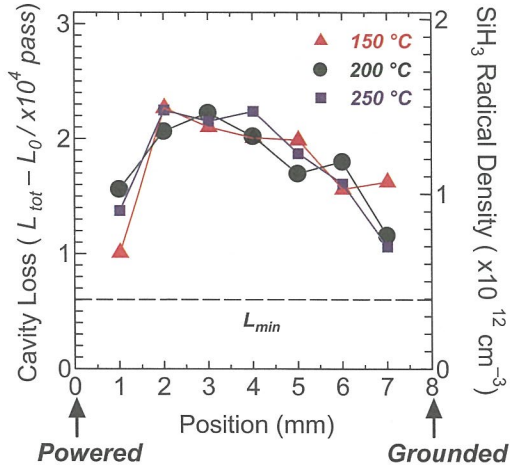
ダストの膜への影響とは？



Time-resolved cavity ringdown signals
against the plasma on time at each
position between the electrodes



Spatial distribution of SiH₃ radicals between electrodes

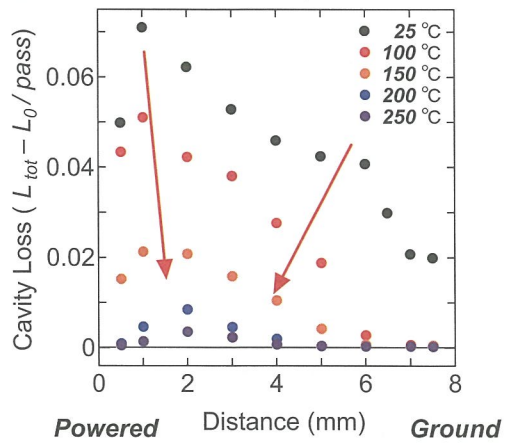


SiH₃ ラジカルは基板温度に影響されない



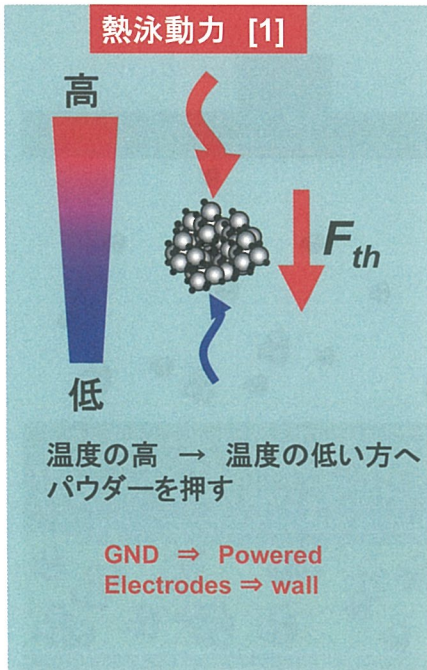
ラジカル生成に影響なし

Spatial distribution of nanoparticles between the electrodes at several ground electrode temperature



パウダーの成長は基板温度に敏感

熱泳動力 [1]



ダスト初期成長の抑制 [2]

$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow 2\text{SiH}_3$
 $\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^+$
 $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$
 $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$

基板温度上昇
 ↓
 ガス温度上昇
 ↓
 高次シラン成長阻害

ダストの成長

Cavity loss due to nanoparticles against plasma on time

基板温度上昇 ⇒ 膜へのパウダー影響 小

[1]. M. Shiratani, S. Maeda, K. Koga, and Y. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 287 (2000).

[2]. M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, and A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. 77, 2828 (2000).

Ultrafast Deposition of Crystalline Silicon Films Using A New Microwave Plasma Source

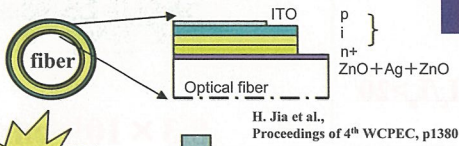
Haijun Jia

Motivation: High rate synthesis of crystalline Si thin film for fiber-type solar cell

Fiber-type solar cell:



- ❖ A thermal stable & flexible substrate
- ❖ Bendable & non-breakable
- ❖ Light weight & Low cost



H. Jia et al., Proceedings of 4th WCPEC, p1380



High rate synthesis technique for crystalline Si film

Deposition of Si films:

Until now: plasma based chemical vapor deposition

- ❖ Very high frequency (VHF) plasma
- ❖ Inductively coupled plasma (ICP)
- ❖ Multi-hole-cathode VHF plasma



Recently

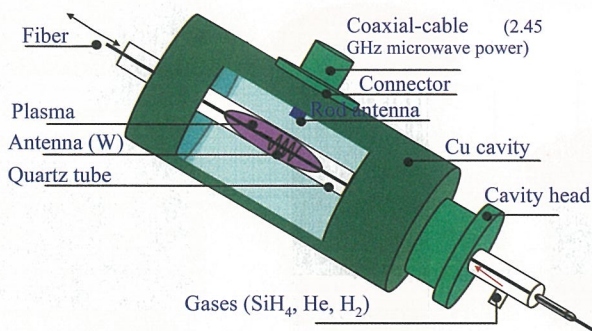
Non-equilibrium plasmas with enhanced plasma chemistry

This research:

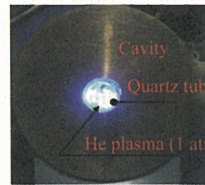
A new microwave plasma source is developed

Principle of the new microwave induced plasma source

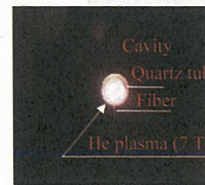
Microwave plasma source employing a hybrid-mode type resonator



Plasma images



Atmospheric pressure



Reduced pressure

Plasma diagnoses (@ AP) have shown:

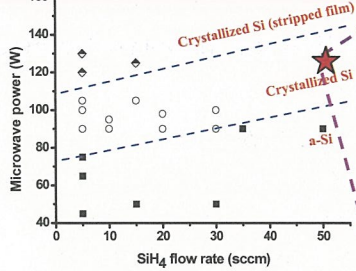
H. Jia et al., J. Appl. Phys. 103, 024904 (2008)

- A high electron density $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
- A low electron temperature $< 1 \text{ eV}$

Great potential for Si film deposition !

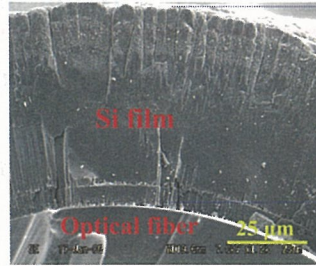
Ultrafast deposition of crystalline Si thin films --- Deposition at proper conditions

Optimization of deposition parameters



Proper Conditions

Fr(SiH₄) 50 sccm
Fr(H₂) 400 sccm
Fr(He) 400 sccm
Pressure 2 Torr
Power 110 W
Temp. Room Temp.



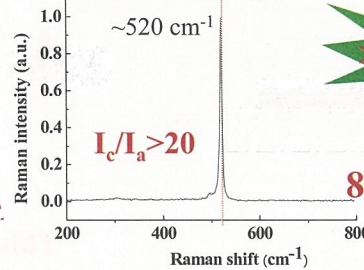
> 60 μm @ 60 s

Deposition rate

> 1000 nm/s

ESR density

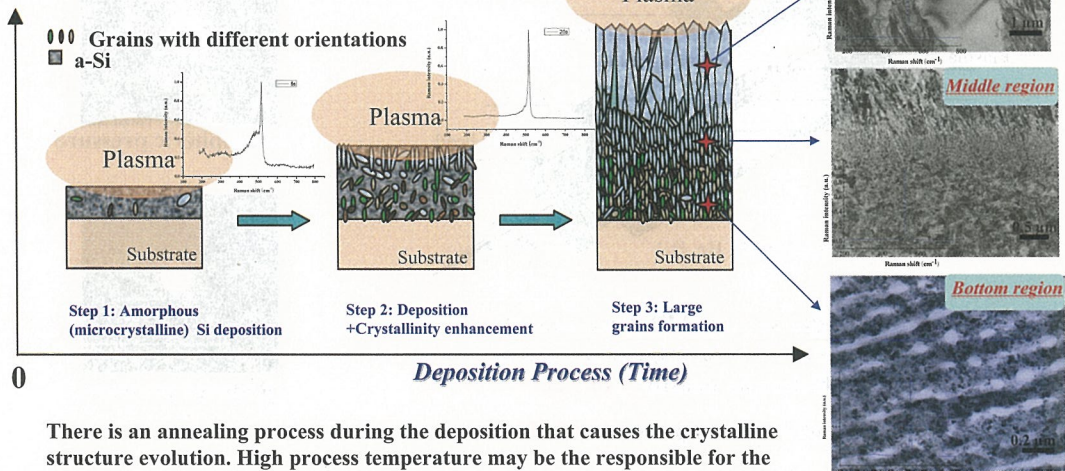
$8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



Under proper film deposition conditions, highly crystallized Si film can be deposited at very fast deposition rate with low defect density

Evolution of Film Crystalline Structure During the Ultrafast Deposition of Crystalline Si Films

Possible mechanism: Annealing assisted chemical vapor deposition



There is an annealing process during the deposition that causes the crystalline structure evolution. High process temperature may be the responsible for the annealing .

H.Jia et.al. submitted to J. Appl. Phys.

自己組織化構造を利用した薄膜シリコン太陽電池用光閉じ込め構造の開発 - Light trapping in thin-film silicon solar cells using self-ordered structures -

シリコン新材料チーム
Novel Silicon Material Team

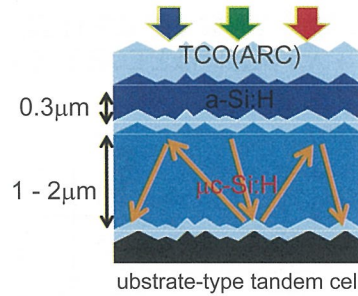
齋 均
Hitoshi Sai

膜シリコン太陽電池はタンデム型へ
a-Si:H(1.8eV)/ μ c-Si:H(1.1eV)

Small $\alpha_{\mu\text{c-Si:H}}$ \rightarrow Low J_{SC}

J_{SC} 化および高効率化のために...

- 高光吸収係数化、広帯域化(ex. Ge添加)
- 寄生吸収の抑制(ex. 低吸収TCO)
- **光閉じ込め Light trapping**



従来技術: ランダム

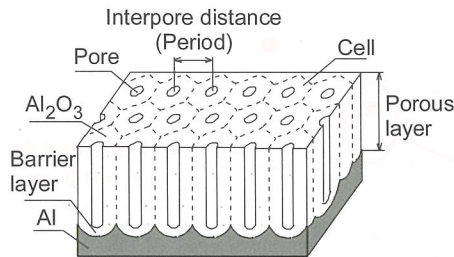
- CVD-SnO₂¹, CVD-ZnO²
- Sputtered-ZnO + etching³
- Electroplated ZnO⁴, Glass RIE⁵
- Reactive sputtered Ag/Al⁶



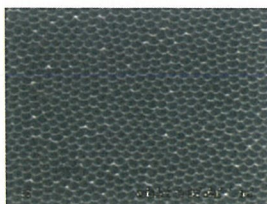
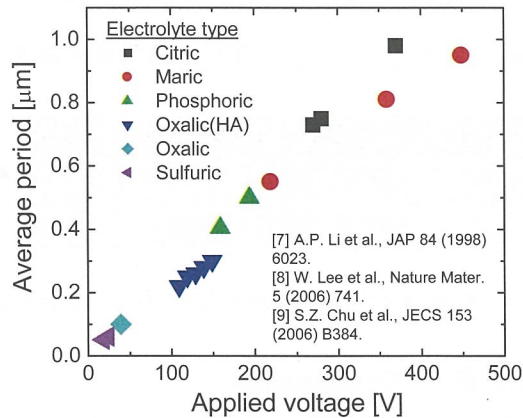
本研究では**自己組織化構造**を利用
Patterned back surface reflector
fabricated by **self-ordering process**

[1] K. Sato et al., Rep. Res. Lab. AGC., Ltd. 42 (1992) 129. [2] S. Fay et al., SOLMAT 86 (2005) 385. [3] O. Kluth et al., Thin Solid Films 351 (1999) 247. [4] N. Toyoma et al., Proc. WCPEC3 (2003) 1601. [5] K. Niira et al., SOLMAT 74 (2002) 247. [6] A. Takano et al., JJAP. 43 (2004) L277. 1

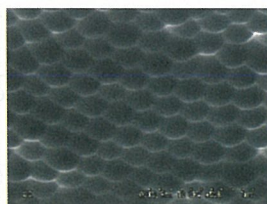
陽極酸化によるパターニング - Patterning by anodic oxidation of Al -



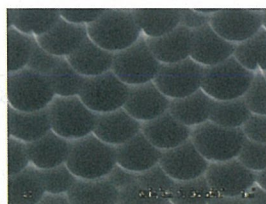
- 単純なウェットプロセス
- 規則性を持つAl₂O₃膜が形成
- Al上には規則的かつ滑らかな凹凸構造
- **Average period $\Lambda \propto$ Voltage**



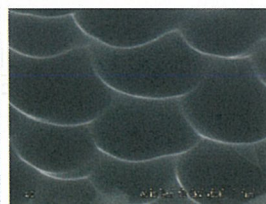
= 0.1 μm (40V)



0.3 μm (120V)



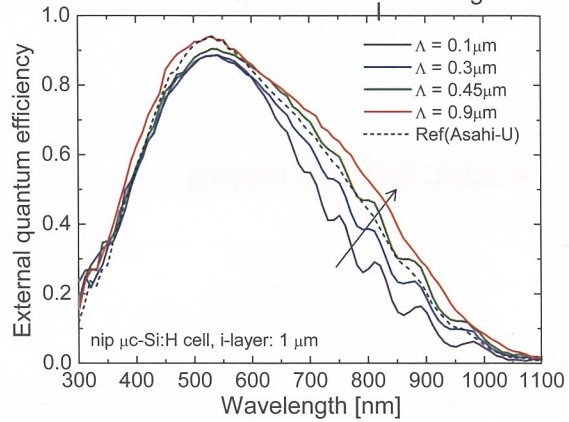
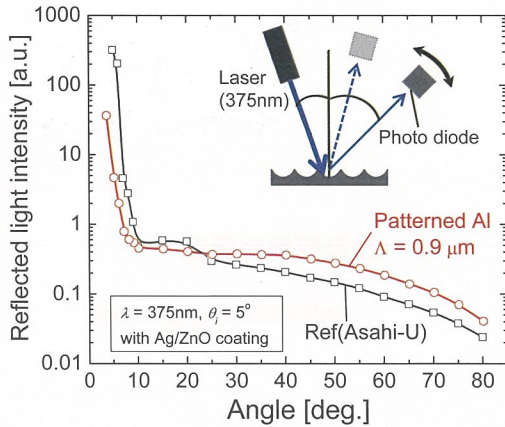
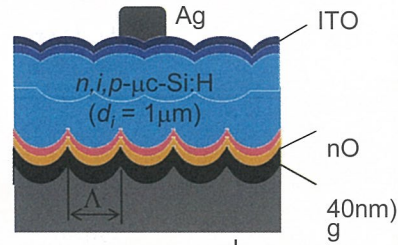
0.45 μm (195V)



0.9 μm (370V)

光学特性および太陽電池特性 - Optical and electrical properties -

- $\Lambda > 0.5 \mu\text{m}$ のAl基板
→ より大きな角度に光を反射
- パターン形成Al基板をnip型 $\mu\text{c-Si:H}$ セルへ適用
→ Λ が大きいほどEQEが増加

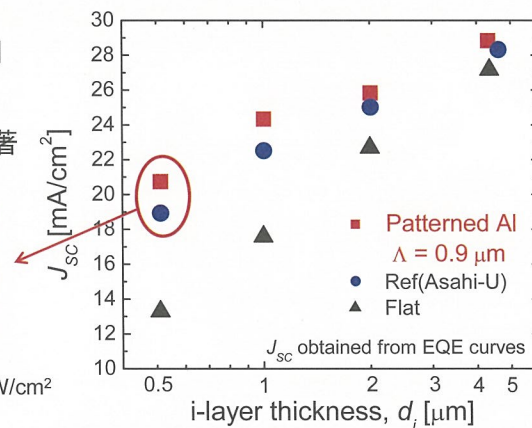


独立行政法人 産業技術総合研究所

- パターン形成Al基板 ($\Lambda = 0.9 \mu\text{m}$)の利用
→ i層厚 $d_i = 0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ において J_{SC} 向上
- i層厚が小さいほど光閉じ込め効果が顕著

	V_{OC}	J_{SC}	FF	Eff. [%]
Al	0.522	20.6	0.751	8.1
U	0.526	18.6	0.744	7.3

$d_i = 0.5 \mu\text{m}$, $A = 1 \text{ cm}^2$ (active area), AM1.5G 100mW/cm²



まとめ - Conclusions -

- Patterned Al substrates (PASs) can be fabricated by anodic oxidation and the following etching process.
- $\mu\text{c-Si:H}$ cells on PASs with $\Lambda > 0.5 \mu\text{m}$ show higher EQE in the IR region than those on random textured substrates.
- High $J_{\text{SC}} = 20.6$ and 24.3 mA/cm^2 (active area) are obtained for $d_i = 0.5$ and $1 \mu\text{m}$, respectively, by using PASs with $\Lambda = 0.9 \mu\text{m}$.

独立行政法人 産業技術総合研究所

Electronic properties of microcrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films

C.W. Chang^{1,2,3}, T.Matsui¹, M. Kondo^{1,3}

- 1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan
- 2. Industrial Technology Research Institute (ITRI), Taiwan
- 3. Tokyo Institute of Technology, Japan

INTRODUCTION

Conventional single/tandem junction solar cells

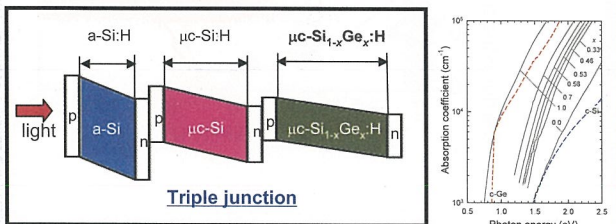
- a-Si:H or a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$
- Only absorb VIS-near IR light
- Light absorption in the IR is not enough

Why $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$?

A new material for triple junction solar cell

- a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$
- Light absorption in the IR region can be enhanced by alloying with Ge

Problems



MOTIVATION

Electrical and solar cell properties of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ depend strongly on alloy composition

Photoconductivity

- Reduced photoconductivity upon Ge incorporation

$n \rightarrow p$ -type transition

- Strong p -type conductivity for Ge-rich films

Cell performance

- Degradation in solar cell performance for $x > 0.2$

METHODS

Sample preparation

Preparation conditions for $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($\mu\text{c-Ge:H}$)

Deposition system	PECVD	
SiH_4 flow rate (sccm)	0-5.4	0
GeH_4 flow rate (sccm)	0-0.54	1-3
H_2 flow rate (sccm)	480	200-270
Working pressure (Torr)	1.5	1.5
Frequency (MHz)	100	100
Discharge power density (W/cm^2)	0.23	0.03
Substrate temperature	200 °C	200 °C

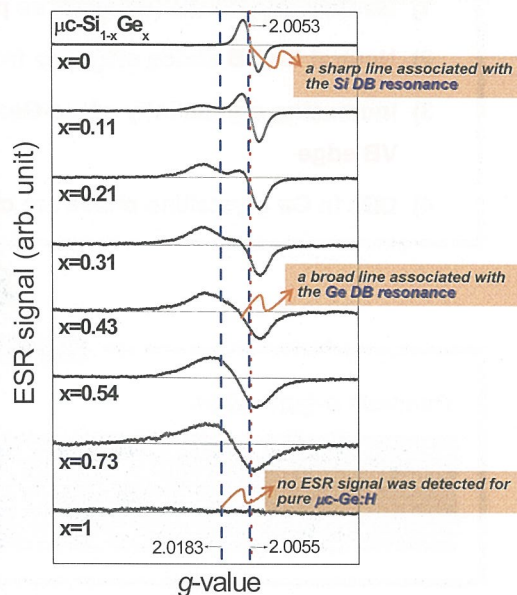
Approach

Experimental methods

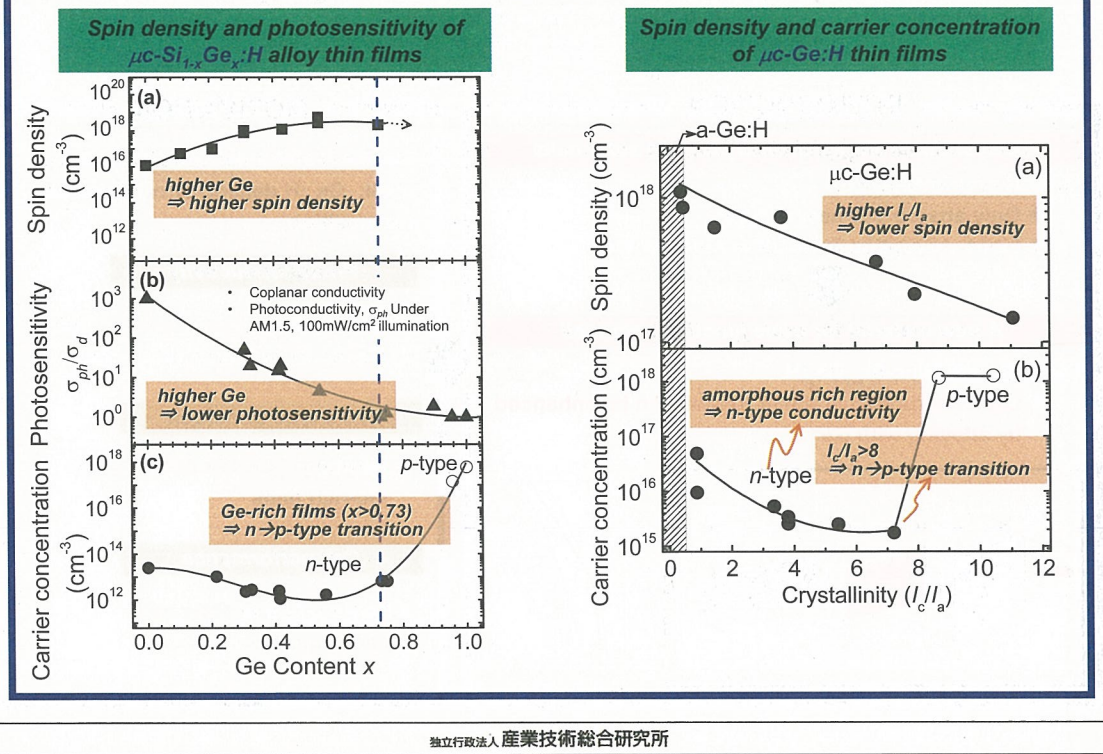
- 1) ESR measurement to characterize paramagnetic defects in $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$
- 2) Hall-effect measurement to investigate the origin of p -type conductivity in $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

RESULTS

ESR spectra of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloy thin films



RESULTS (cont.)



DISCUSSION

- 1) Ge dangling bonds (DBs) act as **predominant recombination centers**
- 2) **Neutral Ge DB** states originate from the **amorphous phase**
- 3) Increasing crystallinity of $\mu\text{-Ge:H}$ shifts the **Fermi level** toward the **VB edge**
- 4) DBs in Ge crystalline phase are **charged** in large densities



CONCLUSION

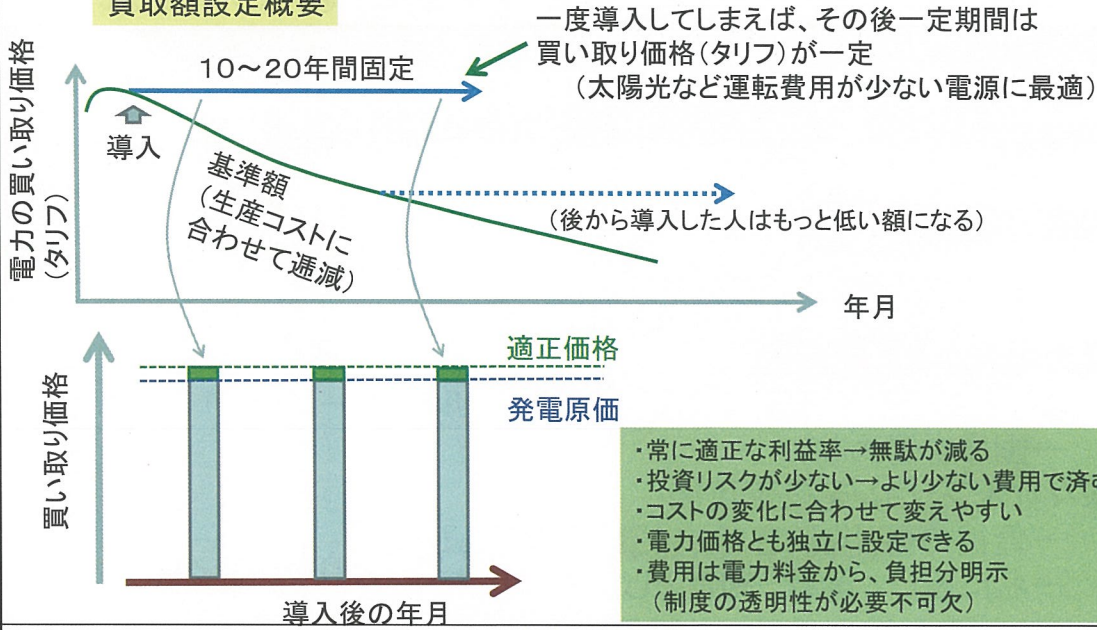
Possible p-type origin

The DBs in Ge crystalline phase or at grain boundaries are charged in negative and they behave as acceptorlike states in $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

フィードインタリフの特徴、および日本の現行制度との比較

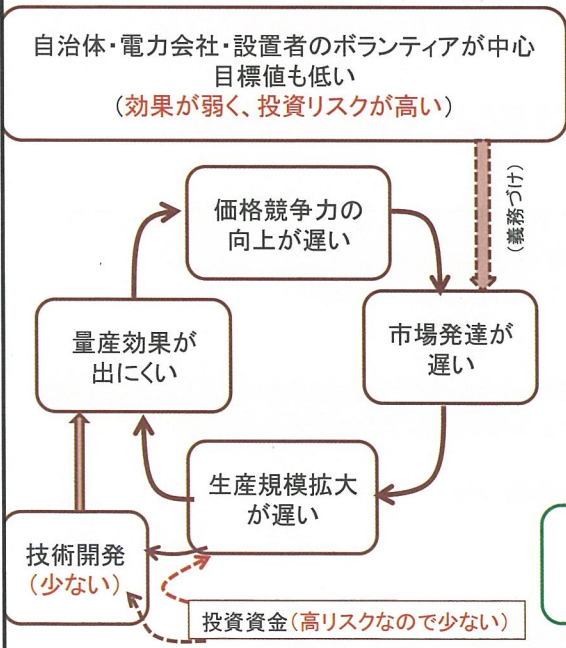
化合物薄膜チーム 櫻井啓一郎

買取額設定概要

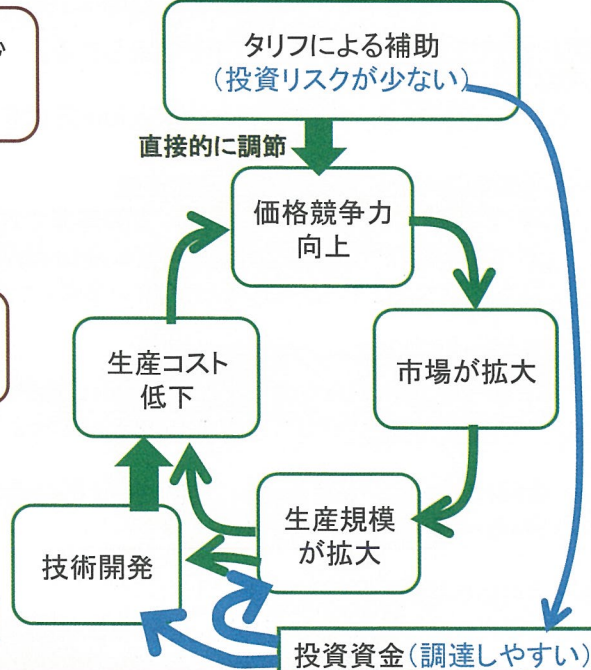


独立行政法人 産業技術総合研究所

現行のRPS制度の状態



FIT制が生産コストを下げるしくみ



FIT制は投資リスクが少ない分、普及拡大と価格低減がスムーズ

独立行政法人 産業技術総合研究所

固定価格買取(FIT)制度が優れる点

採算の見通しが立てやすい

→発電事業者、関連産業・企業、国全体の投資リスクが少ない
先に購入した人ほどお得(「値下がりを待つ」心理が働かない)

→普及量を調整する効果が強く、速い

stepped tariffで、利益率を常に適正水準に抑えられる

→費用対効果が高い

制度の透明性が高い

→電力会社自身も参加できる

→大口需要家への配慮もしやすい

電力料金から費用徴収

→懐具合に直結＝監視が厳しい(モラルハザード防止)

→国庫を傷めない

様々なオプションを設定可能

→負担の偏りを防ぎやすく、無駄も減らし易い

→名に反して柔軟、制度としての効率を高める

日本向けに改良できる点

例えば下記のようなカスタマイズが考えられる。

・時間帯によってタリフを変える

もしくは技術によってfixed方式とpremium方式を変える(一部の国で実例あり)

・発電事業者サイドでの負荷追従の促進:

蓄電やコジェネ・燃料電池などの一定限度までの併用を認め、これにより需給ギャップの緩和や平滑化(＝全体的な費用削減&排出量削減)に貢献する事業者に対して追加のインセンティブを与える(スペインなど、一部の国々で実例あり)

・系統側での需給ギャップ解消の支援:

原子力・太陽光・風力などは負荷追従性に難があるため、温暖化対策の進行(火力発電の減少)と共に、系統自体への投資が必要となる。この費用に対する配慮も必要。

・一定規模以上の事業者に対し、発電量予測の義務づけ

(これも一部の国で実例あり)

やや将来の検討課題としては

・マイクログリッドなど、他の分散型発電との連携の促進

・エアコン、蓄熱機器類、電気自動車など負荷側機器との連携の促進

などが挙げられる。

電子デバイスとしてのZnO

化合物薄膜チーム
反保衆志
「ZnMgO/ZnOヘテロ構造とHEMTデバイス」

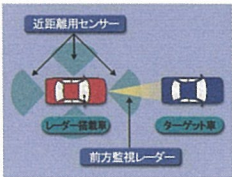
移動体通信



家電製品



電気・ハイブリッドカー



レーダシステム

種々の半導体の特性

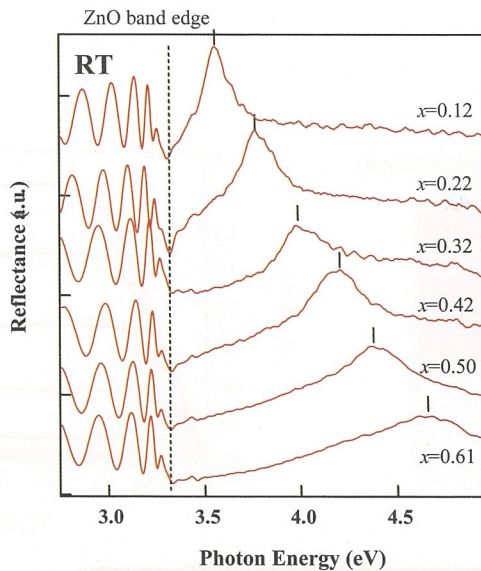
	Si	GaAs	SiC	GaN	ZnO
band gap (eV)	1.1	1.4	3.3	3.4	3.4
exciton binding energy (meV)	-	4	-	25	60
mobility (bulk) (cm ² /Vs)	1500	6500	1000	900	300
saturation velocity 10 ⁷ (cm/s)	1.0	1.3	2.0	2.7	3.0
bulk substrate	○	○	○	N/A	○
heterostructure	N/A	○	N/A	○	○

高周波特性 低消費電力 高出力特性

ワイドギャップ半導体
SiC、GaN、Diamond

高周波・高出力のHEMTデバイスが期待される

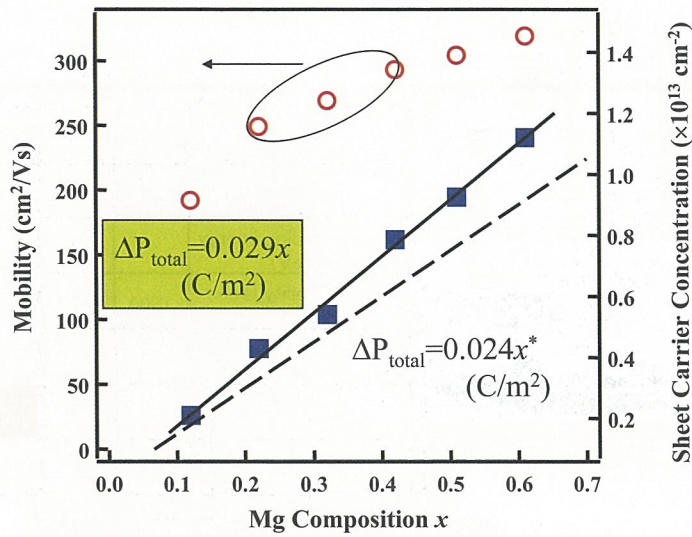
ZnMgOの励起子特性



薄膜 (~30nm) は $x > 0.6$ でも相分離せず励起子効果も示す

H. Tampo *et al.*, APL 91(2007) 261907

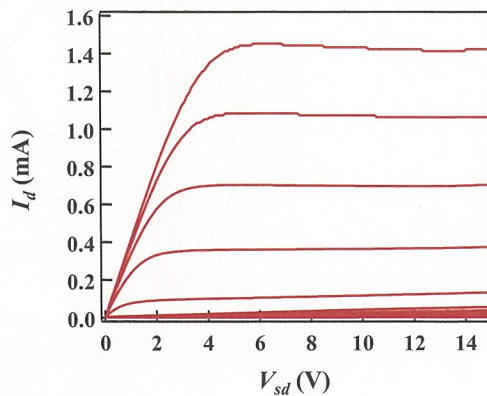
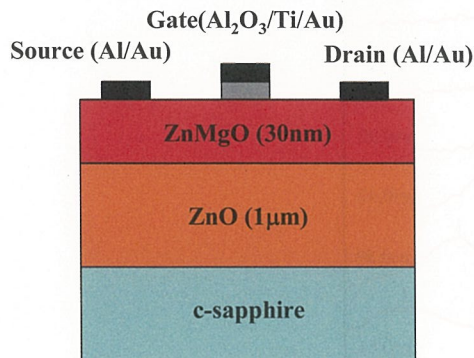
ZnMgO/ZnOヘテロ構造の電気特性



キャリア濃度が単調増加し、移動度も増加

*Phys. Rev. B 75 (2007) 45106.

HEMTデバイスの試作



良好なHEMT特性を示した

フレキシブルCIGS太陽電池の高効率化

- Development of high-efficiency flexible CIGS solar cells - 化合物薄膜チーム 石塚尚吾

◆概要◆

- ・フレキシブルCIGS太陽電池で最高効率17.7%を達成。
- ・CIGS光吸収層への新しいアルカリ添加制御技術(ASTL法)の開発により、様々なフレキシブル基板による太陽電池の飛躍的な高効率化に成功。



図：セラミックス(左)、およびチタン箔(右)を基板としたフレキシブルCIGS太陽電池。
(Photos of flexible CIGS solar cells using ceramics and Ti-foil substrates.)

独立行政法人 産業技術総合研究所

◆フレキシブルCIGS太陽電池の技術課題◆

①基板材料の選択 ②CIGS光吸収層へのアルカリ添加

③基板のハンドリング ④集積化

基板はCIGS製膜が可能な耐熱性があり、CIGSと近い線膨張係数をもつ材料の選択が好ましい。アルカリ添加技術はいわゆる「Na効果」による高性能化に必要である。フレキシブル基板では、ガラス基板とは異なるハンドリング技術や集積化技術が必要となるため、これに特化した新しい技術開発が求められる。

化合物薄膜チームでは、現在まで特に①～③の研究課題について重点的に取り組み、フレキシブルCIGS太陽電池の高効率化技術の開発を行ってきた。以下にこれまでの成果を報告する。

① 基板の選択

CIGSの線熱膨張係数

$8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (∥ c)、 $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (⊥ c)

右表より、一例としてチタンやステンレススチール(SUS410)などがフレキシブル金属基板として好適であることがわかる。

表：主な基板候補材料の線膨張係数。
(Coefficient of thermal expansion of materials.)

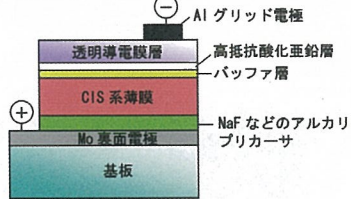
基板材料	線膨張係数 [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	基板材料	線膨張係数 [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]
タングステン	4.3	コバルト	12.4
モリブデン	4.9	金	14.3
炭化ケイ素(SiC)	6.6	銅	16.8
チタン	8.6	SUS304	17.3
ソーダ石灰ガラス	8.3-9	黄銅	19
プラチナ	9	アルミニウム	23
SUS410	10.4	シリコン	24

独立行政法人 産業技術総合研究所

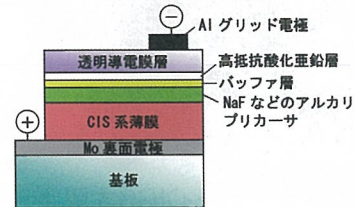
② CIGS光吸収層へのアルカリ添加技術の開発

★従来のアルカリ添加方法★

NaF、NaSe₂などのアルカリ化合物(潮解性を有するなど、不安定で取扱困難)をCIGS光吸収層製膜前、製膜中、または製膜後に蒸着し拡散させる。



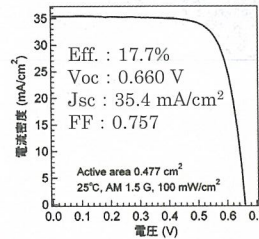
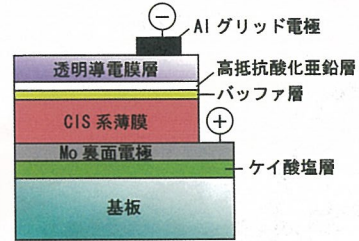
一般的な手法



スイス連邦工科大の手法

★新開発のアルカリ添加技術★

モリブデン裏面電極形成前に安定なアルカリ化合物のケイ酸塩層を形成し、この層の製膜条件の制御でCIGS光吸収層に取り込まれるアルカリ量を制御する(ASTL法)。



左図: ASTL法を用いてフレキシブルセラミックス基板上に形成したCIGS太陽電池のI-V特性。(A I-V curve from a CIGS solar cell on a flexible ceramics substrate.)

Eff: 17.7%
Voc: 0.660 V
Jsc: 35.4 mA/cm²
FF: 0.757
Active area 0.477 cm²
25°C, AM 1.5 G, 100 mW/cm²

③ 基板のハンドリング(ポリマー基板)

Photo: Flexible CIGS solar cells on a polymer sheet.

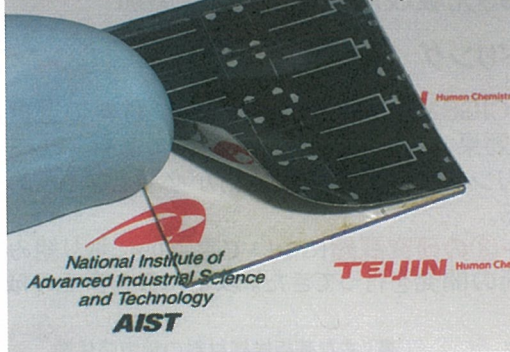


図: 帝人株式会社が開発したスピコート形成ポリマー基板を用いたフレキシブルCIGS太陽電池。デバイス作製工程は従来のガラス基板と共通化でき、完成後はシールのように剥がして使うことができる。

耐熱温度に制限のあるポリマー基板では高効率を得にくい低温製膜CIGS光吸収層を用いる必要があるが、ASTL法により、現在までに変換効率**14.7%**を達成している(ポリマー基板を用いたCIGS太陽電池の世界最高効率)。

◆今後の展開◆

- ・今回開発したASTL法を、セルサイズからサブモジュールサイズまで拡大した実用デバイスレベルへの応用。
- ・スケールアップに伴う集積化プロセスや歩留りの向上など諸問題の解決に向け取り組んでいく。

ZnMgO/ZnOヘテロ構造の光学的性質

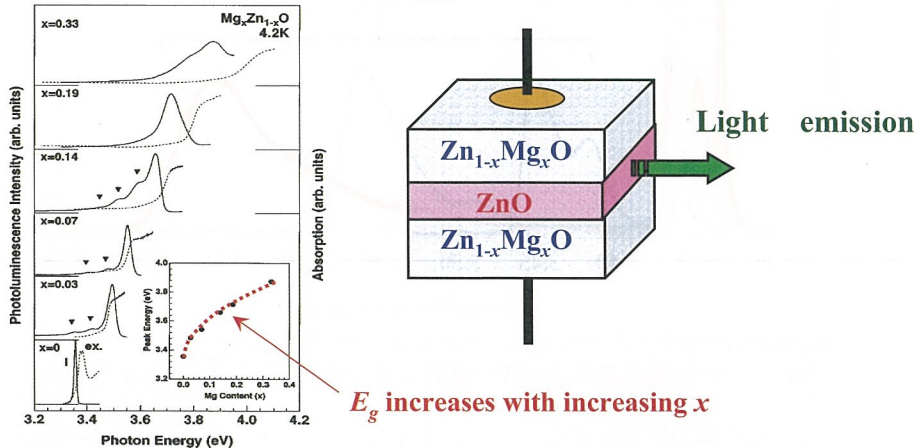
- ・エレクトロニクス研究部門: 柴田肇
- ・太陽光発電研究センター: 反保衆志, 前島圭剛, 櫻井啓一郎, 石塚尚吾, 山田昭政, 松原浩司, 仁木栄

はじめに

禁制帯幅 ; $Zn_{1-x}Mg_xO > ZnO$ Ohtomo *et al.*, APL72, 2466 (1998)

=> $Zn_{1-x}Mg_xO$ はZnOベースの様々な素子の作成に重要な物質

発光素子の例: ダブル・ヘテロ構造のバリア層 (活性層はZnO)



独立行政法人 産業技術総合研究所

試料の構造

RS-MBE

Substrate : c-plane sapphire

Sources : Zn (7N): 310 °C

Mg (6N): 400~500 °C

O₂ (6N): 1.5 SCCM

RF Power : 300W

T_{sub} : 550 °C (ZnMgO),

650 °C (ZnO)

極性の制御 : H. Kato *et al.* APL 84(2004)4562

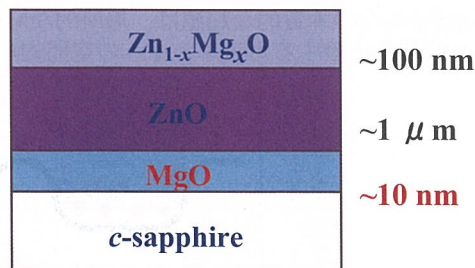
極性の判定 : H. Tampo *et al.* APL 87(2005)141904

Mg濃度 : x=0.05, x=0.11, x=0.15

Zn_{1-x}Mg_xO層の電気特性 (2DEGが存在するため、詳細な測定が困難)

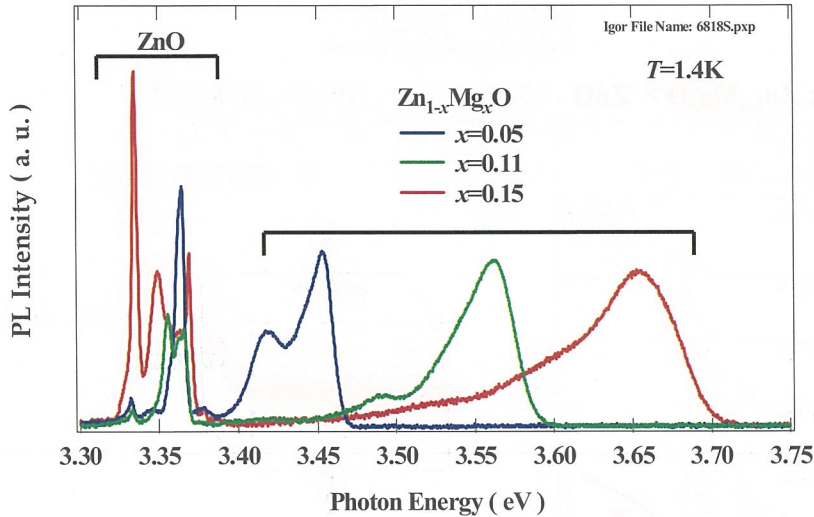
- ・残留電子濃度 : ~10¹⁷ cm⁻³
- ・電子移動度 : 100~150 cm²/Vs

サンプル構造



独立行政法人 産業技術総合研究所

T = 1.4 K における PL測定結果

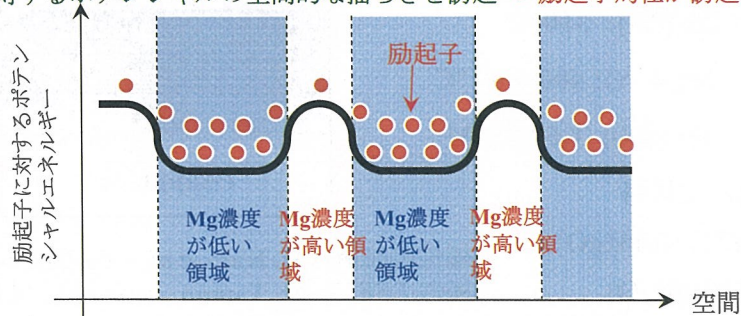


- Mg濃度xが増加するに従って、T=1.4KにおけるZn_{1-x}Mg_xOからの発光バンドは、
- (1) ピーク位置が高エネルギー側にシフトする ← Bandgap の増大
 - (2) バンド幅が大きくなる ← Mg濃度の空間的な不均一?
 - (3) 積分強度が増大する ← 振動子強度の増大

独立行政法人 産業技術総合研究所

結論

- (1) 高品質な ZnMgO は高輝度な発光材料である。特に高温領域においては ZnO よりも高輝度である。→ バリア層よりも活性層
- (2) InGaN において見られるような励起子の局在が ZnMgO でも起こっているらしい
励起子局在の本質的な起源は、局所的なMg濃度の空間的な揺らぎと考えられる。
=> 励起子に対するポテンシャルの空間的な揺らぎを誘起 => 励起子局在が誘起される



ほとんど同一の現象が In_xGa_{1-x}N 系に見られる事は、良く知られている
 1) Chichibu *et al.*, APL69, 4188 (1996), 2) Narukawa *et al.*, APL70, 981 (1997)
 高 Mg 濃度領域のポテンシャルエネルギー > 低 Mg 濃度領域 <= ZnMgO
 cf. 高 In 濃度領域 < 低 In 領域 <= InGaN
 => ZnMgO における励起子局在は InGaN におけるそれよりも弱いと考えられる。

独立行政法人 産業技術総合研究所

CIGS太陽電池裏面電極材料Moの薄膜化

CIGS solar cell with thin Mo back contact

○上川由紀子¹, 嶋田修平², 山田昭政¹, 櫻井啓一郎¹, 石塚尚吾¹ 小牧弘典¹,
松原浩司¹, 柴田肇¹, 反保衆志¹, 前島圭剛¹, 仁木栄¹

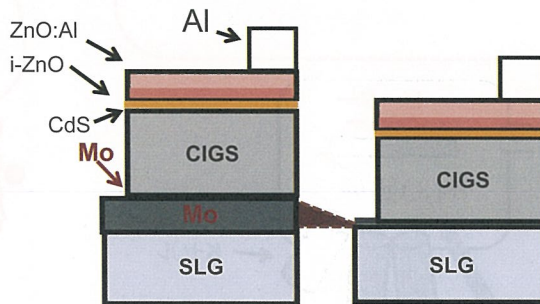
【研究目的】

本研究では、CIGS太陽電池の低コスト化&省資源化を目的とし、
原料価格の高騰が問題となっているモリブデン(裏面電極材料)の薄膜化を検討した。

近年、裏面電極材料Moの
価格高騰が問題



本研究の目的: **Moの薄膜化**



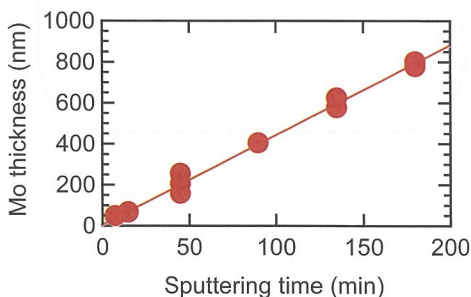
本研究で作製したCIGS太陽電池の構造概略図

実験方法

Mo製膜方法

RFマグネトロンスパッタ法

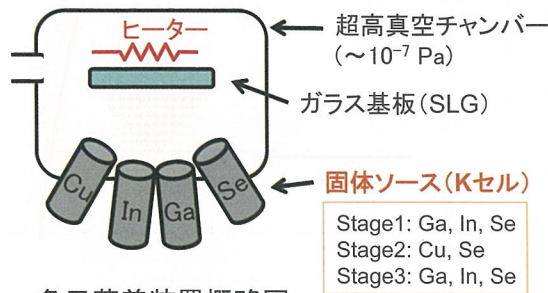
- Ar圧 : 1.5 Pa
- Arガス流量 : 10 sccm
- 基板回転速度 : 10 rpm
- RFパワー : 100 W
- スパッタ時間 : 0~180 min
(30 ~ 800 nm)



CIGS製膜方法

多元蒸着法 (3段階法)

- Se背圧 : 1×10^{-4} Pa
- 製膜温度 : 420~520 °C
- 膜厚 : ~2 μm
- Ga/(In+Ga)比: ~0.41
- Cu/(In+Ga)比: ~0.93
- ※一部試料には製膜中に水蒸気を照射



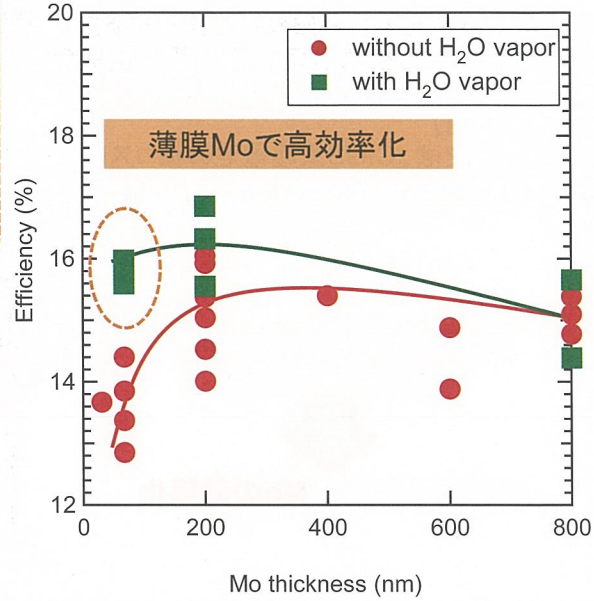
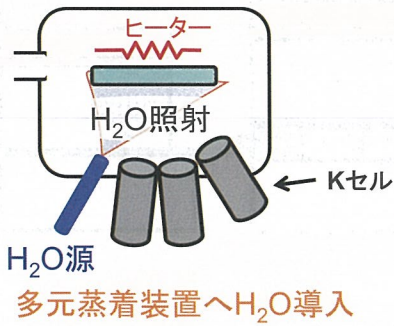
多元蒸着装置概略図

水蒸気照射の検討

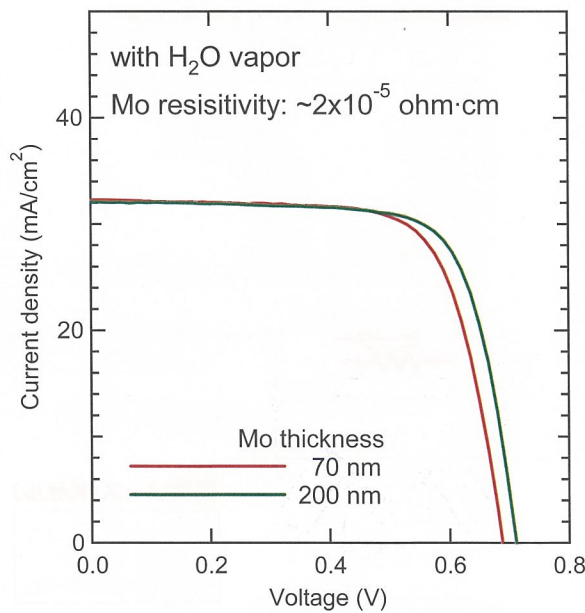
水蒸気照射の効果

- Na拡散量の増加
- 伝導率、ホール濃度の増加
- CIGS結晶品質の向上

S. Ishizuka et. al.



結果(ベストデータ)



従来の1/4

Mo thickness : 200 nm

E_{ff} : 16.9 %
 J_{SC} : 32.05 mA/cm²
 V_{OC} : 0.71 V
 FF : 0.74

従来の1/10

Mo thickness : 70 nm

E_{ff} : 16.0 %
 J_{SC} : 32.26 mA/cm²
 V_{OC} : 0.69 V
 FF : 0.72

他研究機関からの報告例
 16.8 % (Mo thickness = 250 nm)

T. Morimoto et. al
 Proc. of PVSEC-17 (2007)

新型太陽電池セル・モジュールの性能評価技術 New PV devices Performance Characterization Technologies.

評価・システムチーム 菱川善博

Yoshihiro HISHIKAWA, Characterization, Testing and System Team

①モジュール分光感度評価技術

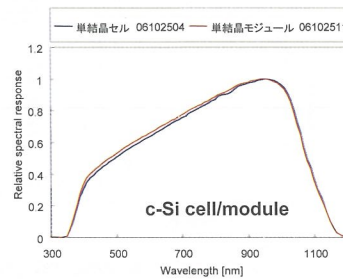
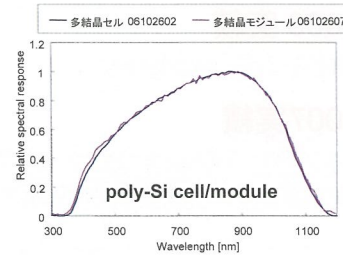
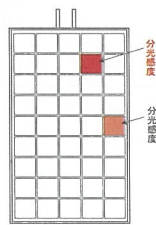
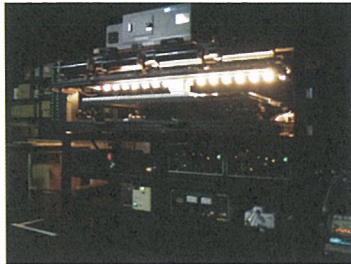
Module spectral response (SR) measurements.

モジュール内各セルの分光感度の分離測定
SR measurements of each cell in a module

- ・必要性高まる
- ・測定手法開発, 精度が課題であった
技術的目処を得, 装置導入(1.8×1.2m対応)。

・基本的精度を確認・検証

Confirmed the good measurement accuracy.



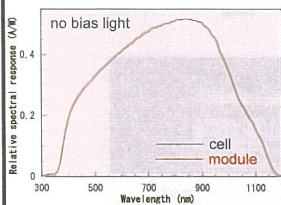
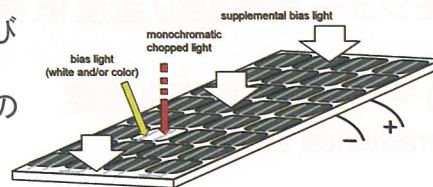
①モジュール分光感度評価技術(続き)

Module SR measurements (continued)

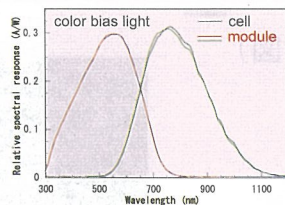
評価精度の検証 Confirmation of accuracy

- ・バイアス光強度(白色, カラー, 補助)およびバイアス電圧の適切な選定・制御が重要
- ・モジュール状態で高精度な相対分光感度の測定が可能であることを確認した(単接合)。
- ・多接合モジュールも測定可能。

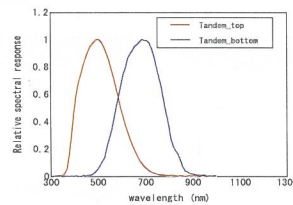
Appropriate bias lights, bias voltage
Applicable to multi-junction modules



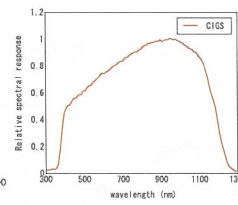
c-Si Cell, module comparison



a-Si/poly-Si Cell, module comparison



a-Si/a-SiGe tandem Cell, module comparison (relative)



CIGS Cell, module comparison

② NEDO開発品等性能評価

Measurement of various kinds of cells/modules (NEDO samples etc.)

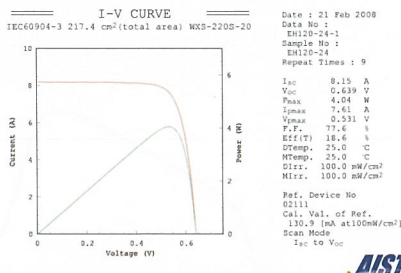
新型太陽電池, 高性能太陽電池
 その他(国際比較, 世界最高効率, 論文発表, etc.)

・2006実績

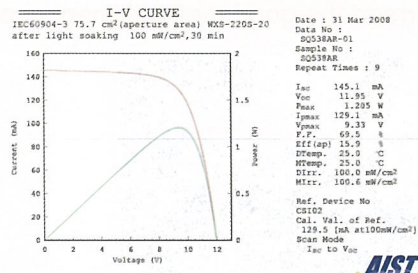
30件, 60 samples

・2007実績

約40件, 70samples + α (Ⅲ-V太陽電池国際比較等含む)
 測定依頼・打診が急増(特に新型, 高効率セル)



measurement example (p-Si)



measurement example (CIGS)



独立行政法人 産業技術総合研究所

④ 可変条件性能評価技術

Performance measurements under various conditions

モジュール性能の温度依存性 Temperature variation

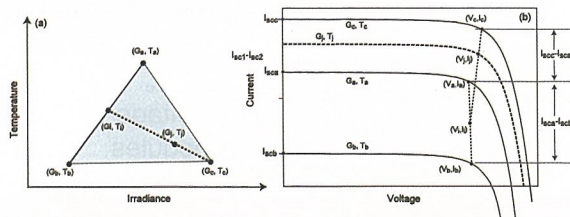
・IV特性の温度・照度補正式を開発→国際規格(IEC)に提案・審議中

0~2sunの線形性測定

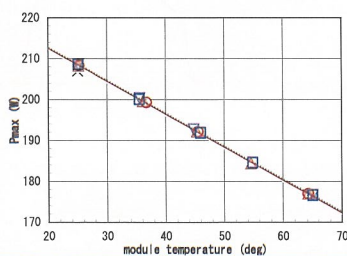
Irradiance variation

$$V_3 = V_1 + a \cdot (V_2 - V_1)$$

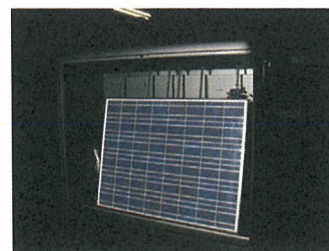
$$I_3 = I_1 + a \cdot (I_2 - I_1)$$



・モジュール加熱: 温度均一性等検証(図)



Example of the P_{max} of a p-Si module at various temperatures.



Module heating/cooling chamber

独立行政法人 産業技術総合研究所

結晶シリコンモジュールの信頼性評価技術

—複合加速劣化試験—

Long term reliability test of c-Si PV modules --- combined stresses acceleration test ---

評価・システムチーム 土井 卓也

Takuya DOI

背景と目的

Background & Target

課題 一般的な家電製品と比べ、モジュールの寿命は長く、試料としての寸法が大きいため、特別な寿命評価手法を開発する必要がある。

For the specificity of the PV module, we have to develop the special lifetime evaluation technique.

手法 (a)等価ミニモジュールにより試験体数量した上での複合加速試験と精密測定技術。
(b)既知の因子(光、熱)以外の加速条件の探索。

目標 30年超のモジュール寿命を評価する試験方法を開発する

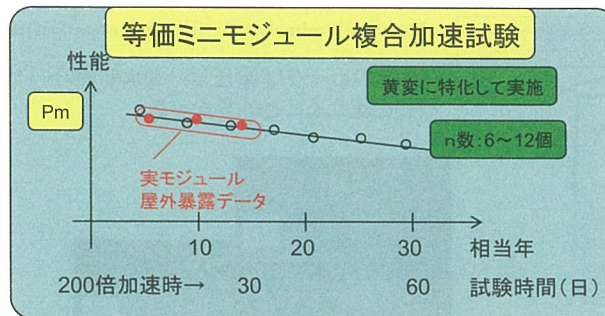
New test method which evaluates PV module life in 30yrs over should be developed.

等価性担保の考え方

Approach for retaining the equivalency

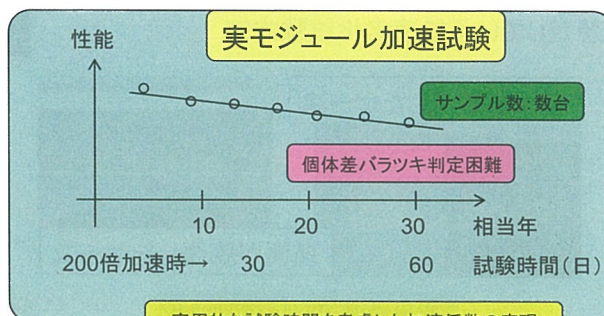
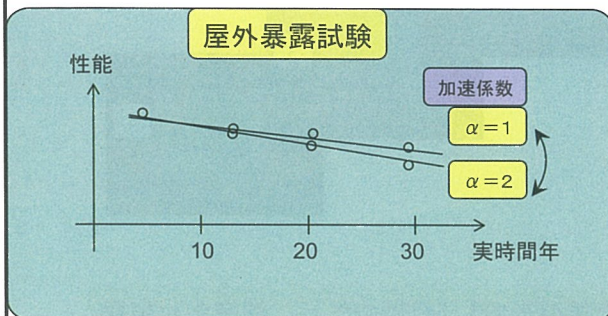
スケール効果に伴う非等価性は別途押さえておく必要有

加速係数の確認



- 要素技術開発
- 故障・劣化モードの把握
- 加速条件の把握
- 光、温度、湿度、電極

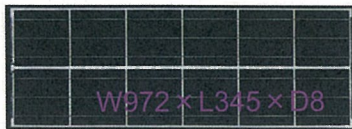
等価性の確認



加速係数の確認

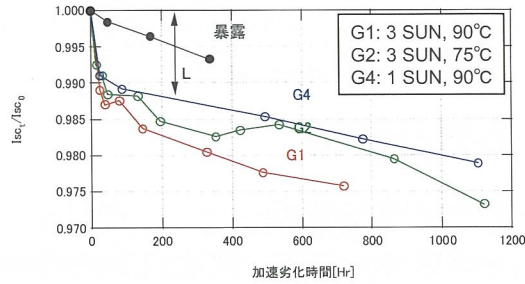
複合加速試験

Combined stresses acceleration test



複合加速劣化試験装置と試験に用いたモジュール

Test equipment and test samples.



加速試験時間と規格化したIscの変化



温度および照度に関する加速係数を計算

The acceleration factor on temperature and illuminance is calculated.



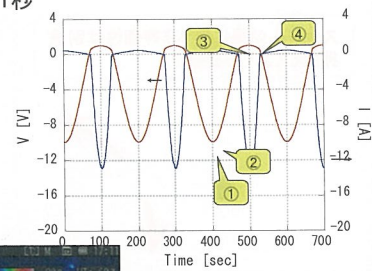
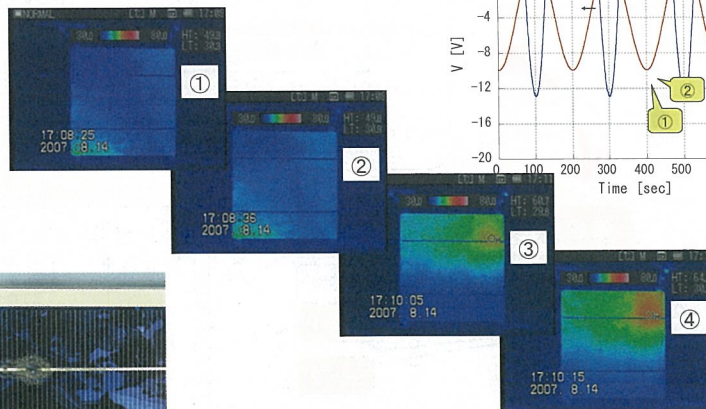
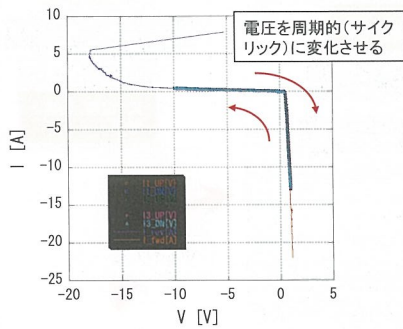
東京における平均積算日射量で計算:
3SUN, 90°C加速試験で
160倍の加速係数に相当

【今後の予定】モジュールA → モジュールB

要素技術開発

Elemental technology for finding further factors for the stresses acceleration test

温度のピークは電圧ピークより7秒~11秒程度遅れることが多かった。



想定している加速劣化試験方法

裏面が燃焼したケース



裏面が膨張したケース

不具合事例との類似性

【今後の予定】破壊試験 → 加速劣化試験

PVシステムの故障診断技術

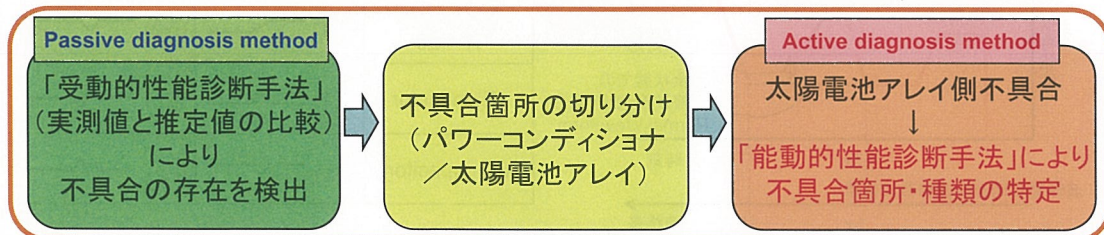
Fault Location in PV Array

評価・システムチーム 高島 工(Takumi TAKASHIMA)

背景と目的

- ・PVシステムの生涯発電量を最大化するため、システムの不具合を早期に検出し、出力低下を最低限に抑える必要あり。
- ・太陽電池アレイの不具合箇所特定技術を開発し、性能診断システムに統合、パワーコンディショナへの搭載や検査機器の開発への展開も視野に入れる。

性能診断システム(故障診断システム)



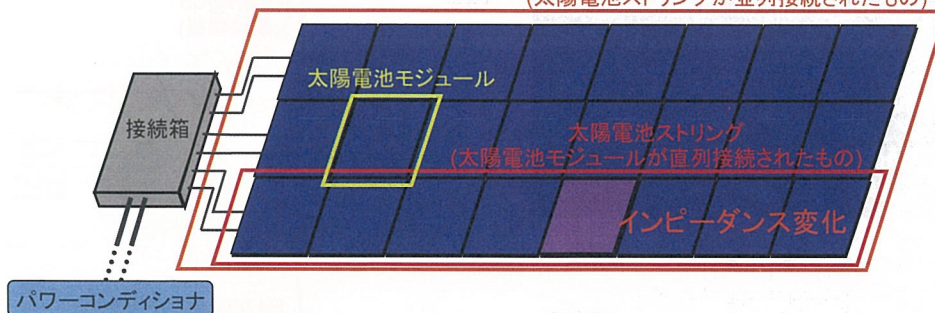
独立行政法人 産業技術総合研究所

能動的性能診断手法

Active Diagnosis Method

対象: PVモジュールストリング

太陽電池アレイ
(太陽電池ストリングが並列接続されたもの)



ストリング中のインピーダンス変化位置の検出

- 信号印加による応答波形解析<特願2007-182172>
- 断線・劣化等によるインピーダンス変化箇所からの信号反射を観測
- 定期点検(劣化診断)への利用

独立行政法人 産業技術総合研究所

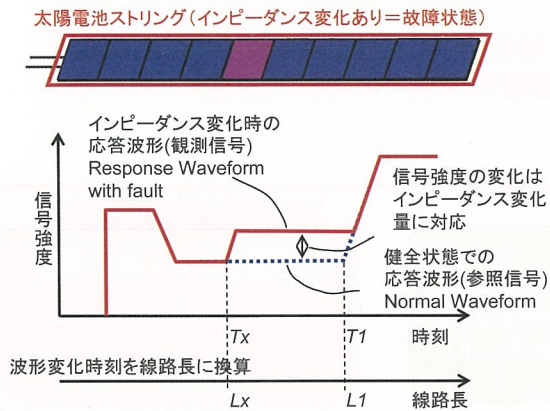
信号応答による不具合箇所検出原理

Fundamentals on Fault Location by TDR

インピーダンス変化位置の検出

TDR計測における
不整合のタイプと応答波形例

ストリングに信号を印加し、応答波形からインピーダンス変化位置(劣化等)を検出
(TDR: Time Domain Reflectometry)

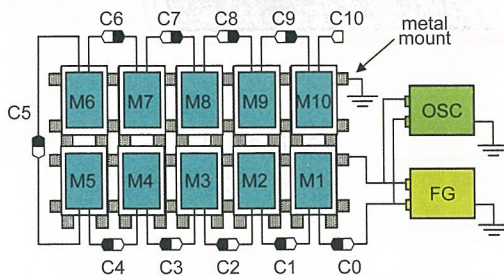
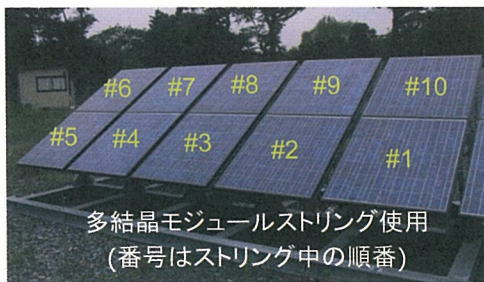


Impedance Mismatch	Step input	Impulse input
(A) Open circuit	(A1)	(A2)
(B) Short circuit	(B1)	(B2)
(C) Resistor R > Z0	(C1)	(C2)
(D) Resistor R < Z0	(D1)	(D2)
(E) inductor	(E1)	(E2)
(F) capacitor	(F1)	(F2)

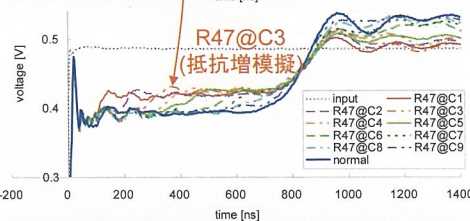
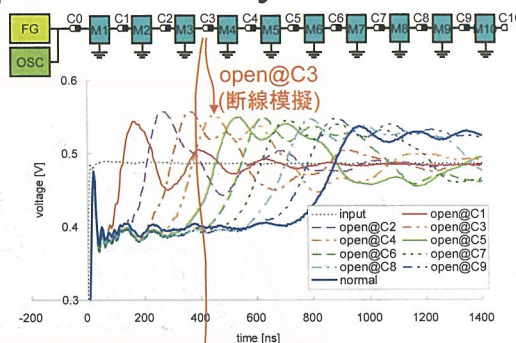
独立行政法人 産業技術総合研究所

信号応答観測実験(屋外)

Fault Location Experiments by TDR



FG: Function Generator
OSC: Oscilloscope



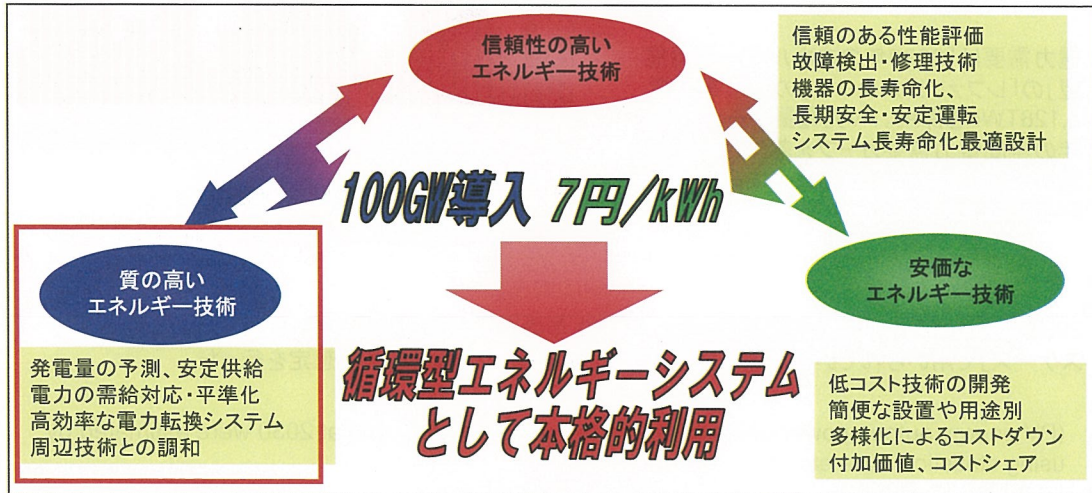
応答波形測定により、ストリング中の断線位置
および直列抵抗増が検出可能。

独立行政法人 産業技術総合研究所

太陽光発電システムの導入可能量に関する研究

Estimating potential for the introduction of PV systems into the energy system

評価・システムチーム
大関 崇 (Takashi OOZEKI)



独立行政法人 産業技術総合研究所

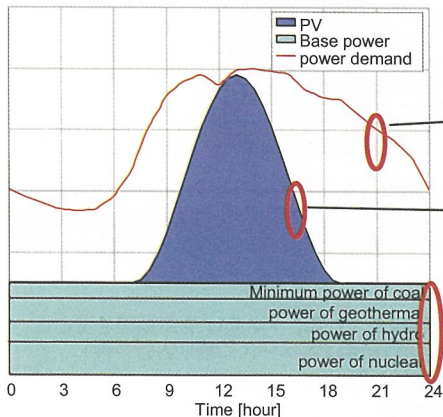
目的および概要

将来の大規模なPVシステムの導入にあたり、電力系統の中で最大限利用した場合のPVシステムの利用可能性(導入可能量)を見積もることを目的とする。

- 詳細な数値よりも相場観をもつことが主目的。
 - 何かが課題になり、どのパラメータが主要因になるか等の議論のベース解析。
 - ・需給バランスの観点から導入可能量の分析・評価を行った。
 - ・蓄電設備の有無における導入可能量の分析・評価を行った。
- (Possible capacity of PV system is estimated by analysis of power demand supply balance.)

停止できないベース電源+PVの発電量が1時間でも需要データに割り込む点を抽出し、その場合の導入量を限界量と仮定。

Base power + PV < Power Demand



2030年断面を想定

- 電力需要データの想定 (Estimated power demand)
- PV発電量の想定 (Estimated PV energy output)
- ベース電源の発電量の想定 (Estimated base power of utility grid)

図 PV導入可能量の算出のイメージ

Fig. Schematic diagram of Possible capacity of PV system

独立行政法人 産業技術総合研究所

PVの発電量は、PVの導入可能量の地域特性として現在の導入量分布をベースとし、地域に割り振った。また、実際の設置傾斜や方法の情報および気象庁データ(全国約140箇所)を利用し、JIS方式で地域別に推定を行った。

電力需要は「2030年のエネルギー需給展望」の「レファレンスケース」の発電電力量1,128TWhを採用。PV発電量データと同じ年の年間電力需要カーブを基に、年間電力量が上記の値と一致するように補正した毎時の需要を使用した。

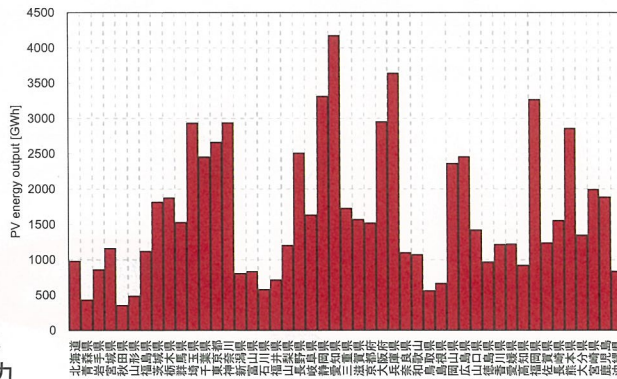


図 都道府県別発電量

Fig. PV system output energy every area in Japan

2030年におけるベース電源発電電力は、「2030年のエネルギー需給展望」の「レファレンスケース」で用いられている電源構成を採用し、現状の稼働率等を基に想定を行った。

(PV energy output, power demand, and base power of utility grid at 2030 were estimated by using statistical data etc...)

表 PV導入可能量
Table. Possible capacity of PV system

PV system [GW]		Power of storage equipment [kW]						
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	100%
Energy capacity of storage equipment [kWh]	0%	88	-	-	-	-	-	-
	10%	-	102	111	111	111	111	111
	20%	-	102	116	123	123	123	123
	30%	-	102	116	130	130	130	130
	40%	-	102	116	130	133	133	133
	50%	-	102	116	130	133	133	133
	100%	-	102	116	130	133	133	133

貯蔵容量: PV設備容量88.2(GW)が1日6時間定格発電する場合の電力量 529.2(GWh)を表内100%
入出力容量: 蓄電設備無しの場合PV導入可能量88.2(GW)を表内100%

今回の前提のもとでは、PVの導入可能量は、蓄電池無しで約88GW程度、蓄電設備をPV設備容量88.2(GW)が1日6時間定格発電する場合の電力量 529.2(GWh)の20%、50%、100%の設置でそれぞれ123GW、133GW、133GW程度となった。

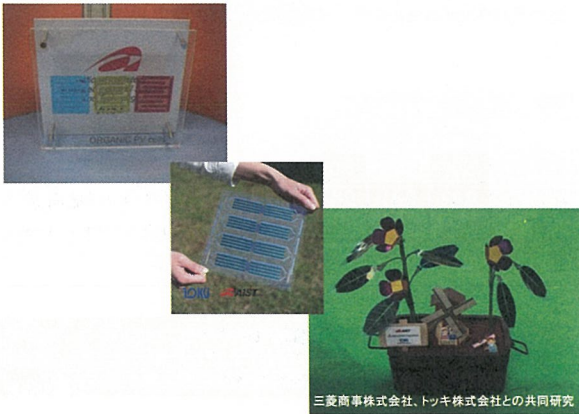
ただし、需給解析の前提として、PV発電量および需要電力量は全て既知の条件としている。→本来は予測誤差を含む評価条件設定によっては、導入可能量が変化することがある(今回は1時間でもベースに割り込む条件)全体の需要電力構造(形)の変化により導入可能量が変化することがある。地域導入量等の分布を変化させると導入可能量が変化することがある。更なる詳細な検討が必要である。

(Possible capacity of PV system was estimated as approximately 88GW without energy storage equipment.)

低分子系有機薄膜太陽電池の開発

Development of organic photovoltaic cells based on small molecular weight semiconductors

有機薄膜チーム 當摩哲也



有機薄膜太陽電池はカラフル、フレキシブルかつ低コスト太陽電池として研究が行われている。有機薄膜太陽電池は100nm程度の極薄膜でできており、原料使用量が少ない軽量の太陽電池である。現在、実験室レベルで5%ほどの性能が報告されており、ナノレベルの制御により高性能化が達成されている。このように“太陽電池もナノの時代”であり、高性能化のための新規ナノ技術やメカニズムの解明がさらなる高性能化をもたらすと期待されている。

独立行政法人 産業技術総合研究所

設計指針

単接合・ J_{sc} : ナローバンドギャップによる光吸収領域の拡大
 V_{oc} : HOMO(p型)-LUMO(n型)ギャップの拡大

ITO, p分子, n分子, electrode, V_{oc} , $h\nu$

Fig. 太陽光スペクトルの強度と光子数と吸収の拡大のイメージ

J_{sc} の向上により性能がUP

多接合・ J_{sc} : 各層の吸収波長を変えることにより電流をマッチングする
 V_{oc} : 積層すればするほど大きくなる

A, B, C, V_{oc} , V_{oc}' , V_{oc}''

$V_{oc} = V_{oc} + V_{oc}' + V_{oc}''$ Fig. 太陽光スペクトルの強度と光子数

V_{oc} の向上が性能向上の鍵になる

どこまで V_{oc} を大きくできるのか?

太陽電池の高性能化には、単セルの場合光吸収領域を拡大し、得られる電流を大きくする手法がある。もうひとつの高性能化の手法として、その単セルを積層、つまり直列接続することにより大きな電圧を得て高性能化するタンデム化の技術がある。本研究では、吸収領域の異なる低分子・高分子ヘテロタンデム化による高性能化技術の開発と、有機薄膜太陽電池では何層タンデム化できるのか検討を行った。

独立行政法人 産業技術総合研究所

★ 結果(低分子・高分子のヘテロタンデム): 松下電工株式会社との共同研究

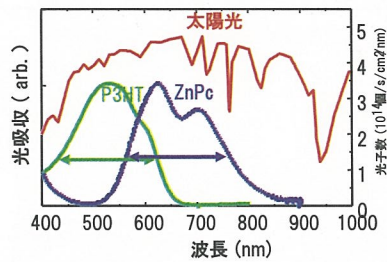


Fig. 太陽光スペクトルとp型有機半導体の吸収スペクトル

低分子p型半導体ZnPcは吸収領域が長波長側に存在し、ポリマーp型半導体P3HTは可視光領域に吸収がある。本研究では、ウエットプロセスとドライプロセスを組み合わせ、ヘテロタンデムデバイスを作製した。

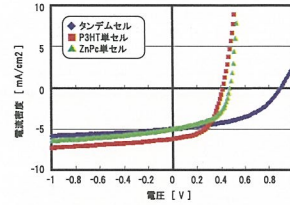
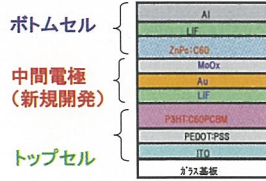


Fig.ヘテロタンデムセルのデバイス構造と光照射時のJ-V特性

Table. 太陽電池パラメーター

	タンデム	P3HT	ZnPc
Jsc[mA/cm ²]	5.02	6.25	5.04
Voc [V]	0.89	0.41	0.47
FF	0.48	0.54	0.53
PCE [%]	2.15	1.37	1.25

タンデムのVocは、単セルの和と同等

Jscは単セルと比較して低下が少ない

ヘテロタンデムデバイスは、吸収領域を分けたことにより、フィルター効果による電流低下が少なく、Vocもそれぞれの和の値であり、高性能化している。今回開発した中間電極は高性能と言える。

★ どこまで積層することができるのか?

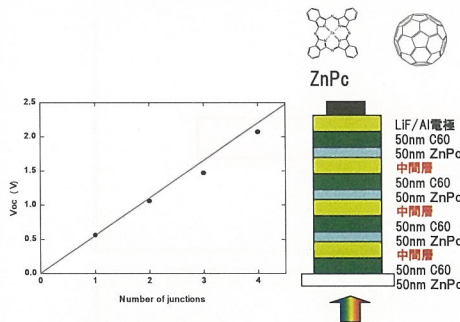


Fig. Vocと接合数の相関

4層までVocは単セルの倍数の値となっており、規定通りにVocが発現していることが分かる。

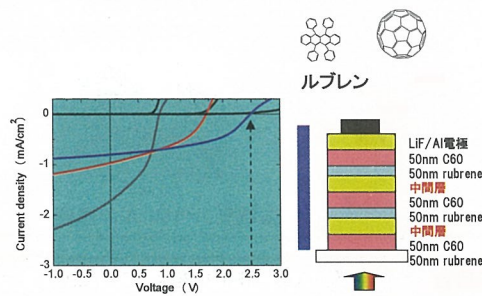


Fig. 光照射時のI-V特性

Fig. デバイス構造

低分子p型半導体ルブレンは単セルでも0.91VのVocを発現する。今回このルブレンをタンデム化に導入したところ、3層に積層して2.5Vもの高い値のVocを得ることができた。

★ まとめ

新規に開発した中間電極を用いることで、低分子・高分子のヘテロタンデム化に成功し、高性能化が可能になった。また、この中間電極を用いると、4層まで積層することができ、2.5Vという圧倒的なVocを発現することも可能である。

謝辞 本研究は、経済産業省のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)から委託され実施したもので、関係各位に感謝する。

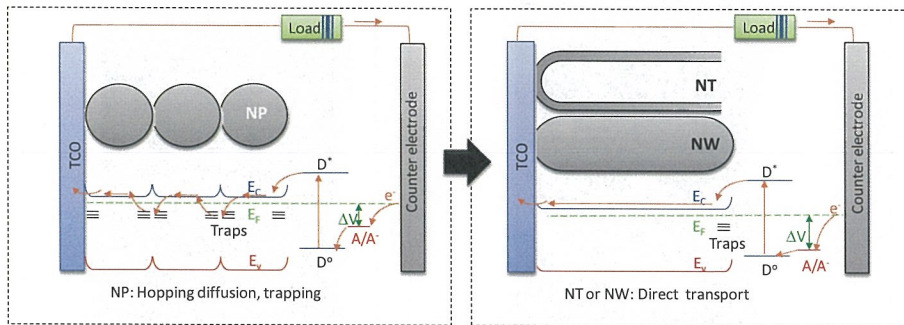
Anodic Oxidation of Titanium Nanorods for Application in Dye-sensitized Solar Cells

Ivan TURKEYVYCH, Koujirou HARA, Zhong-Sheng WANG and Michio KONDO

Odaiba, July 29th 2008

Introduction

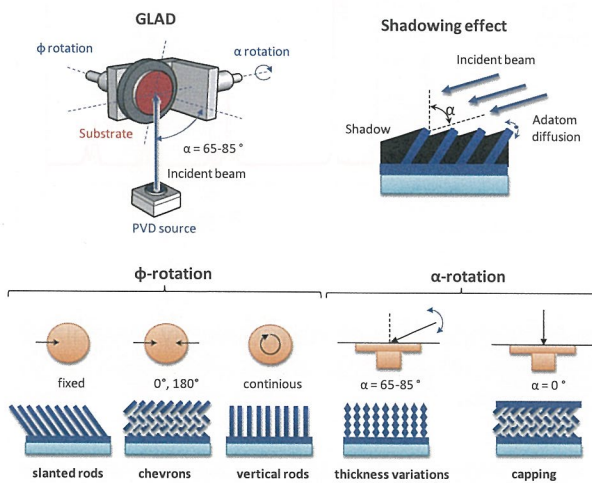
Nano-particle working electrode in DSSC suffer from trap-mediated transport of the electrons, which results in enhanced scattering of free electrons, reduced electron mobility and increased rate of charge recombination. Changing the structure of the working electrode from nanoparticulate to the one, which provide direct path for carriers, will increase their mobility and slow down recombination.



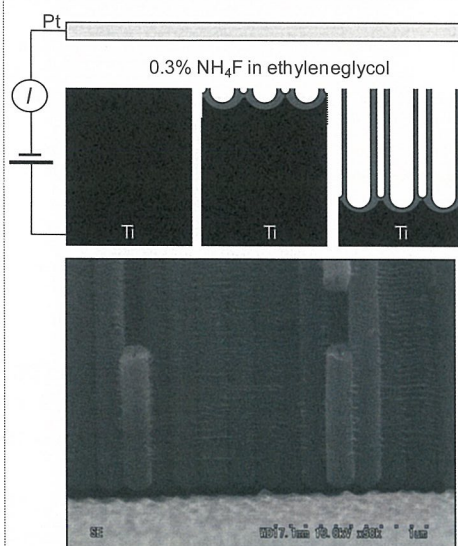
独立行政法人 産業技術総合研究所

Glancing Angle Deposition (GLAD)

Anodic oxidation of Ti



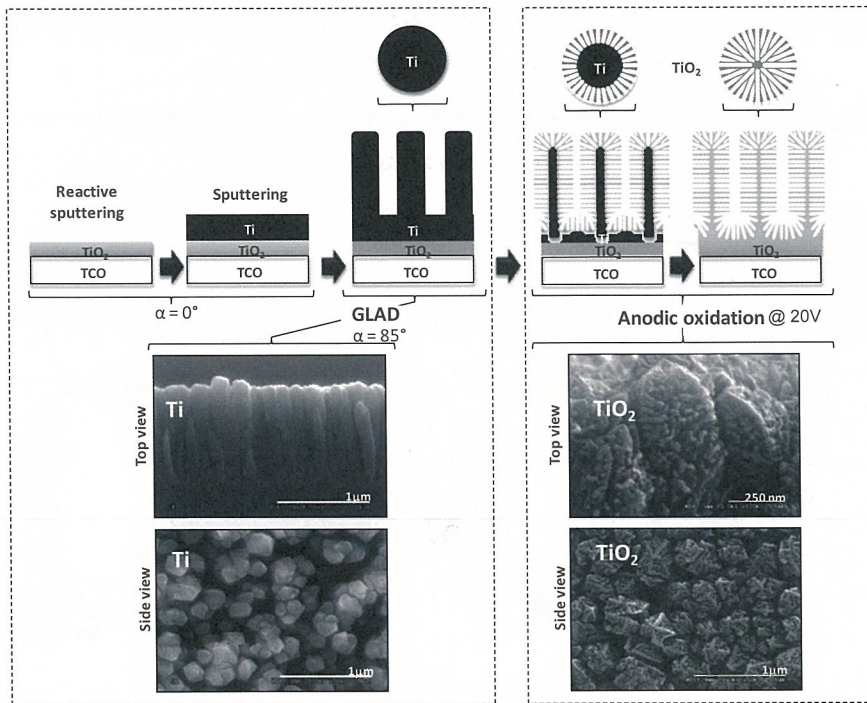
Glancing angle deposition differs from traditional thin film deposition techniques by utilizing highly oblique (glancing) deposition angles. GLAD produces columnar structures through the effect of shadowing during film growth and have a potential to tailor the shape of the columns by substrate rotation with respect to the incident atomic beam.



Anodic oxidation of Ti in electrolytes containing small amount of fluoride converts Ti into TiO₂ nanotubes.

独立行政法人 産業技術総合研究所

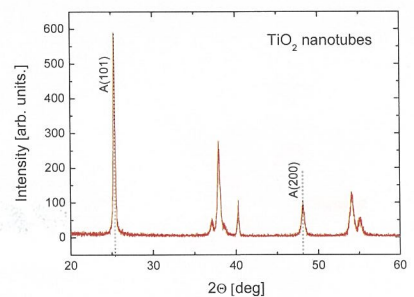
Anodic Oxidation of Titanium Nanorods prepared by GLAD



独立行政法人 産業技術総合研究所

Annealing of as grown TiO₂ nanostructures

XRD reveal complete transformation of TiO₂ nanotubes from amorphous to crystalline single phase anatase after annealing at 450 °C.



Conclusions

We have developed a technique for the fabrication of hierarchically organized nano-structures of TiO₂ by the combination of glancing angle deposition of Ti nanorods and their subsequent anodic oxidation.

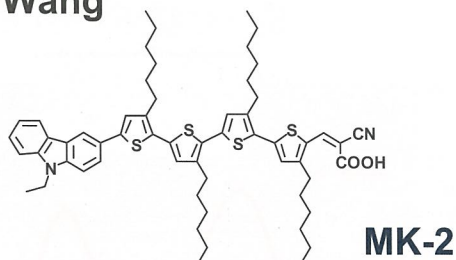
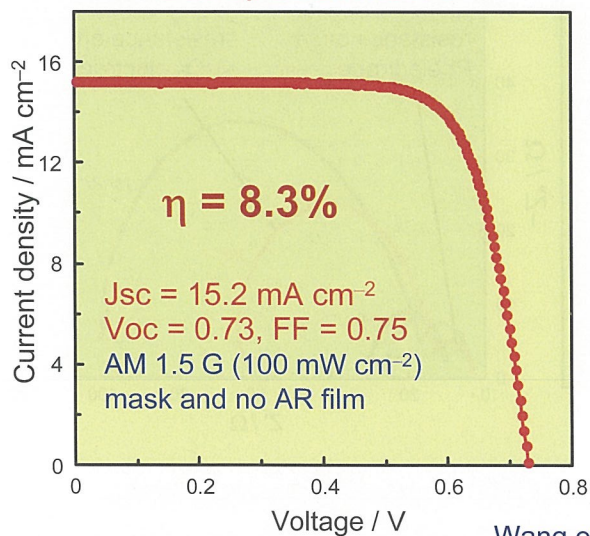
During the anodization process, TiO₂ nanotubes grow on the walls of Ti nanorods until all Ti is converted to the oxide. As a result we obtained nanostructures that consists of small TiO₂ nanotubes arranged in shells around central oxide cores, which replaced former Ti nanorods.

独立行政法人 産業技術総合研究所

Dye-Sensitized Solar Cells based on Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes

Zhong-Sheng Wang

Best performance



Irradiated light
 AM 1.5G (100 mW cm⁻²)
 with mask, without AR film

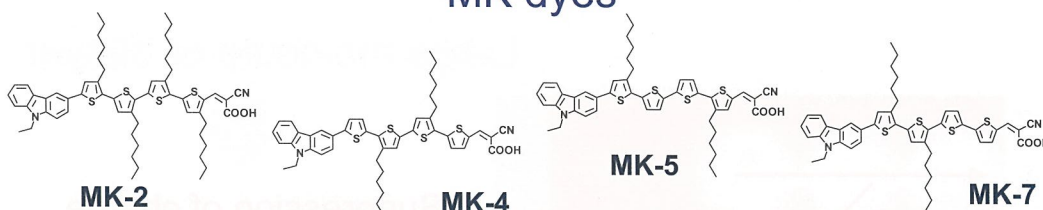
TiO₂ electrode: 16 μm

Electrolyte
 0.6 M DMPImI + 0.1 M Lil +
 0.2 M I₂ + 0.5 M TBP in AN

Wang et al., *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3993

独立行政法人 産業技術総合研究所

Photovoltaic performance of DSSCs based on new MK dyes



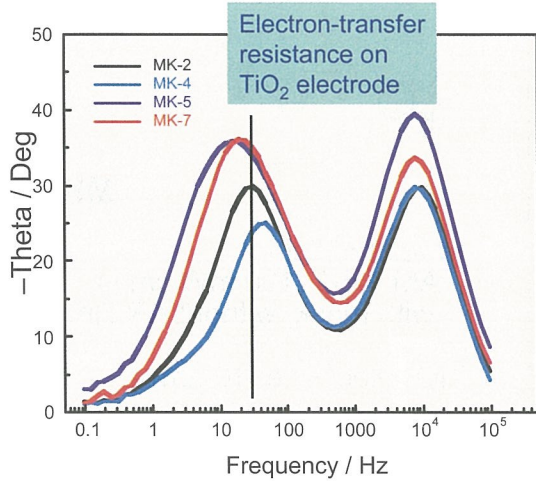
Dye	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	Fill factor	$\eta / \%$
MK-2	12.4	0.71	0.71	6.3
MK-4	12.1	0.70	0.66	5.6
MK-5	10.5	0.72	0.51	3.9
MK-7	12.6	0.71	0.62	5.5

AM1.5G (100 mW cm⁻²), TiO₂ electrode: 6 μm and ca. 0.25 cm²
 0.6 M DMPImI + 0.1 M Lil + 0.05 M I₂ + 0.5 M TBP / AN

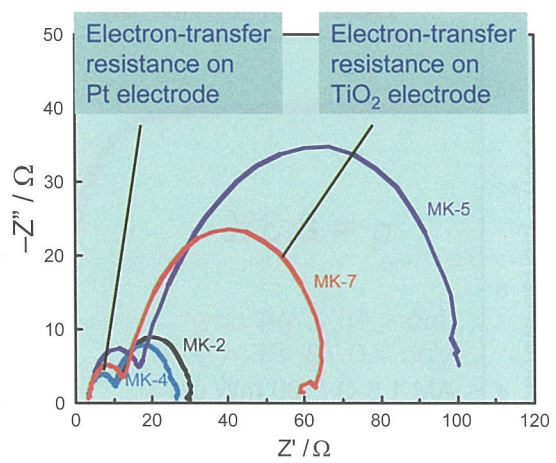
独立行政法人 産業技術総合研究所

Impedance measurement (MK dyes)

Bode plot



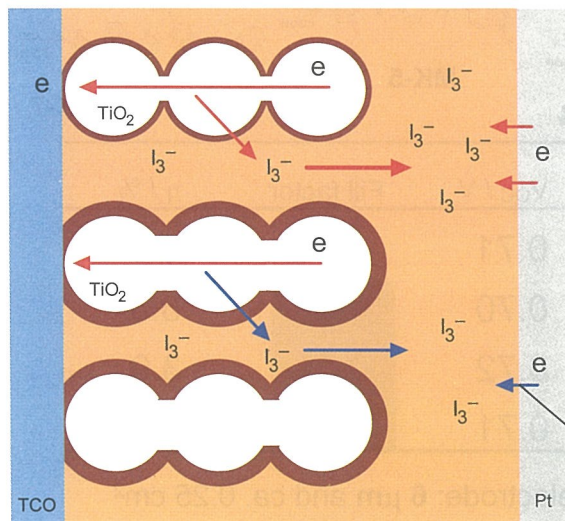
Nyquist plot



Electron-transfer resistance depends strongly on molecular structure of dye

Suppression of ionic diffusion by dye layer

Large molecule or bilayer



Suppression of charge recombination improving electron lifetime and V_{oc}

Suppression of ionic diffusion decreasing J_{sc} and FF

Rate-determining step

フッ素プラズマを用いた薄膜シリコン 太陽電池用チャンバークリーニング

Study on in-situ chamber cleaning by F₂ plasma for thin-film Si solar-cell fabrication

産業化戦略チーム

柄澤稔

Strategic industrialization team Minoru Karasawa

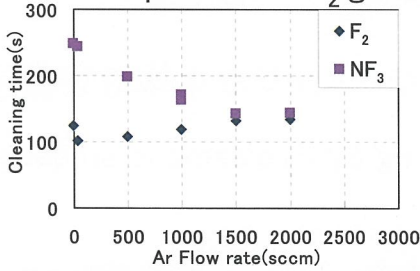
Background

- 一般的なクリーニングガス → NF₃, SF₆, CF₄, C₂F₆。
- 地球温暖化係数(GWP)が大。例 NF₃のGWPは10800。
- ex. GWP of NF₃ gas is 10800.
- 環境負荷大。Environmentally-unfriendly
- 代替クリーニングガスとしてF₂ガスに着目。
- ・F₂のGWPは0。GWP of F₂ gas is 0。→環境負荷小。Environmentally-friendly
- ・F以外のコンタミがない。No contamination except F atoms
- ・低コスト。Low cost

独立行政法人 産業技術総合研究所

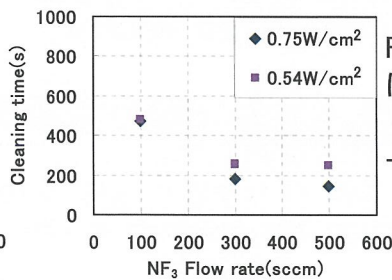
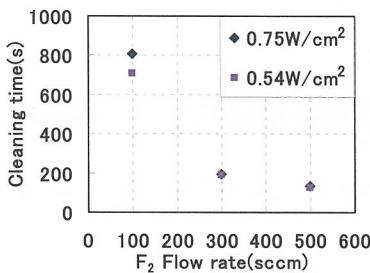
F₂クリーニングの諸特性—NF₃クリーニングとの比較

Properties of F₂ gas cleaning – Comparison with NF₃ gas



→全Ar希釈領域でクリーニング時間
F₂ < NF₃

F₂ or NF₃ クリーニング時間のAr希釈率依存性.



F₂ とNF₃の解離エネルギー
はそれぞれ1.6eV, 2.5eV。

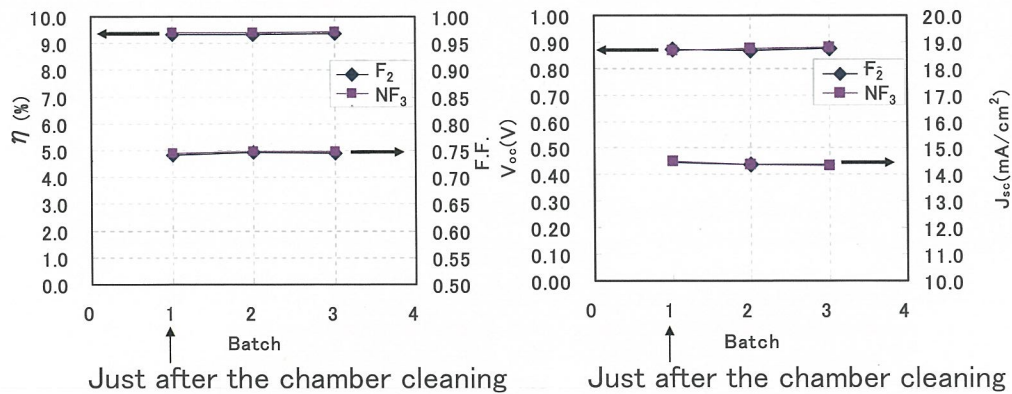
→F₂の方が解離しやすい。

クリーニング時間のF₂ or NF₃流量依存性.

独立行政法人 産業技術総合研究所

クリーニング後のアモルファスSi太陽電池特性

Properties of a-Si:H solar-cells after the chamber cleaning



クリーニング直後からのアモルファスSi太陽電池特性のバッチ数依存性。
→ F_2 クリーニングによる悪影響なし。

Summary

- ・ フッ素プラズマを用いたチャンバークリーニングは太陽電池製造工程に適することを見出した。
It was found that the chamber cleaning by F_2 plasma is suitable for thin-film Si solar-cell fabrication.
- ・ フッ素の場合、Ar希釈なしで NF_3 よりクリーニング時間が短いことを見出した。
Cleaning time in case of using F_2 gas is shorter than that of using NF_3 gas without Ar gas dilution.
- ・ フッ素の場合、 NF_3 より低いrf電力でも同等以上のクリーニング速度が得られることを見出した。
Cleaning rate in case of using F_2 gas is faster than that of using NF_3 gas even though the rf power is low.

産学連携対応薄膜シリコン太陽電池 試作ラインの構築

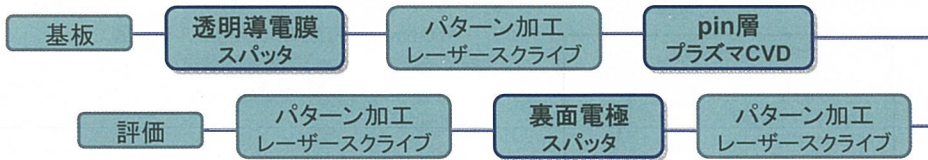
Construction of test line to produce thin-film silicon solar cells
for industry-academia collaboration case

産業化戦略チーム: 武山洋子、山本千津子、柄澤稔、増田淳、近藤道雄
Strategic Industrialization Team: Y. Takeyama, C. Yamamoto, M. Karasawa, A. Masuda, M. Kondo

【背景】

小面積実験用装置での条件検討では、実際の工業ラインとの相違が大きい

第1世代ガラス相当(310mm×410mm)の薄膜シリコン太陽電池試作ラインを構築



【報告内容】

1. 大面積スパッタ装置による透明導電膜形成
2. クラスター型プラズマCVD装置による薄膜シリコン層形成
3. 今後の展開

1. 大面積スパッタ装置による透明導電膜形成 TCO formation by large-area sputtering

【装置】

スパッタリング装置 (ULVAC製)
方式: マグネトロンスパッタ
基板サイズ: 310mm×410mm
加熱: ~400°C
ターゲット種: GZO, Ag...
用途: 透明導電膜・裏面電極形成



Fig. 1. Appearance of sputtering apparatus.

【透明導電膜特性】

ex) GZO層(5.7%Ga₂O₃ doped ZnO)
基板加熱: 300°C
厚み: 450nm

対ガラス: 透過率減少割合
10%以内 (400nm~900nm)

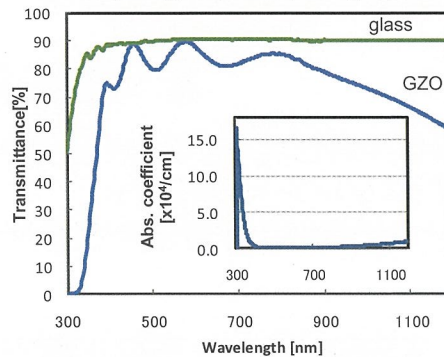


Fig. 2. Transmittance spectra of GZO layer (450nm) and glass. Inset: Absorption coefficient spectrum of GZO layer.

2. クラスター型プラズマCVD装置による薄膜シリコン層形成

Thin-film silicon formation by cluster-type plasma CVD

【装置】

クラスター型プラズマCVD装置
 CME-400 (ULVAC製)
 方式: 平行平板型
 基板サイズ: 310mm × 410mm
 成膜室: 5室 (内1室にNF₃またはF₂
 クリーニング導入)



Fig. 3. Appearance of plasma CVD apparatus.

【太陽電池特性 1】

アモルファスシリコン太陽電池

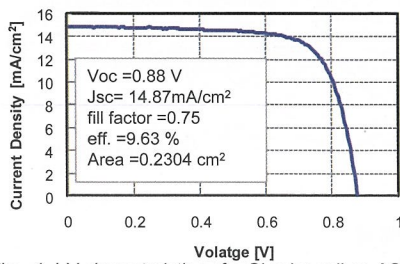


Fig. 4. I-V characteristics of a-Si solar cell on ASAHI U.

特性分布 (250mm × 250mm)

*50mm□基板内の5mm□セルを評価

	eff. [%]	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	F.F.
Maximum eff.	9.67	14.74	0.88	0.75
Minimum eff.	9.48	14.77	0.87	0.73

Area =0.2304 cm²

特性バラツキ 2%程度

【太陽電池特性 2】

太陽電池種類別 特性一覧

type	Si	substrate	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	F.F.	eff. [%]	Area [cm ²]
pin	a-Si	ASAHI U	14.87	0.88	0.74	9.63	0.2304
pin	μc-Si	GZO/ASAHI U	18.32	0.51	0.68	6.36	0.2304
nip	a-Si	GZO/Ag/ASAHI U	15.42	0.87	0.63	8.43	1.0
nip	μc-Si	GZO/Ag/ASAHI U	19.06	0.50	0.71	6.71	0.204

*pin type is 'superstrate', nip type is 'substrate'

3. 今後の展開

- 薄膜シリコン太陽電池試作ラインを構築した。
- レーザースクライブ・・・立ち上げ中
- モジュール特性評価 ...評価・システムチームとの連携

工業的な試作ラインでのセル試作によって問題点の抽出が可能
 ⇒ 製品化への流れを促進

並列導波管方式915MHz表面波プラズマによる 大面積 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜の高速堆積技術の開発

Development of High-Rate and Large-Area $\mu\text{c-Si:H}$ Deposition Technology
by Surface Wave Plasma with Parallel Waveguides at 915 MHz

高西雄大、遠藤広考、林 孝信、中尾禎子、石島達夫、豊田浩孝 (名大)、菅井秀郎 (中部大)、増田 淳、近藤道雄 (産総研)
Y. Takanishi, H. Endo, T. Hayashi, S. Nakao, T. Ishijima, H. Toyoda (Nagoya Univ.), H. Sugai (Chubu Univ.), A. Masuda, M. Kondo (AIST)

$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜太陽電池

利点

- 光劣化しにくい
- 広波長域での光吸収

欠点

光吸収係数が小さい⇒厚膜化

高生産性

高速製膜 (~1 nm/s)
大面積化 (~m²)

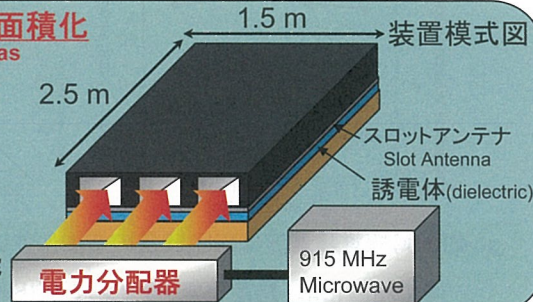
$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜堆積用表面波プラズマの大面積化 Development of Large-area Surface Wave Plasmas

• 915 MHz マイクロ波の採用
915 MHz Microwave

⇒ スロットサイズ, アンテナ間隔の長尺化
Larger slot antenna size, Longer antenna spacing

• 電力分配器の設計・製作
Power divider is designed and installed.

⇒ 単一マイクロ波電源からの電力供給が可能
Parallel waveguides with one microwave source



独立行政法人 産業技術総合研究所

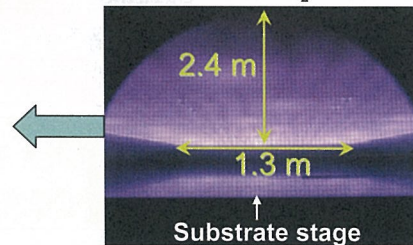
Ar/H₂ プラズマの空間分布

■ Ar/H₂ プラズマの発光分布 ■

$P = 16 \text{ kW}$, $p = 15 \text{ Pa}$, $\text{Ar}/\text{H}_2 = 800/800 \text{ sccm}$

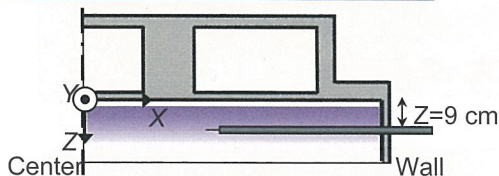
大面積 (~2 m x 1 m) にわたって
均一な発光分布を観測

Picture of Ar/H₂ Plasma



■ プラズマ密度空間分布 -x方向分布- ■

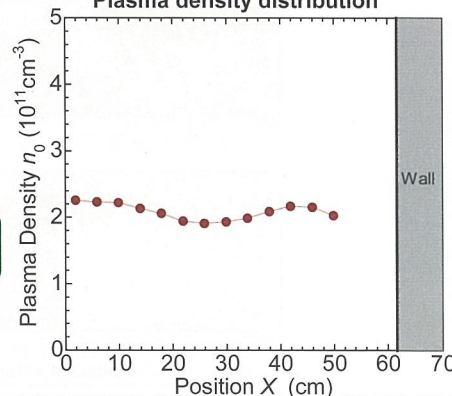
$P = 16 \text{ kW}$, $p = 13 \text{ Pa}$, $\text{Ar}/\text{H}_2 = 400/100 \text{ sccm}$



$n_0 = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \pm 10\%$ At $X = 2 \sim 52 \text{ cm}$

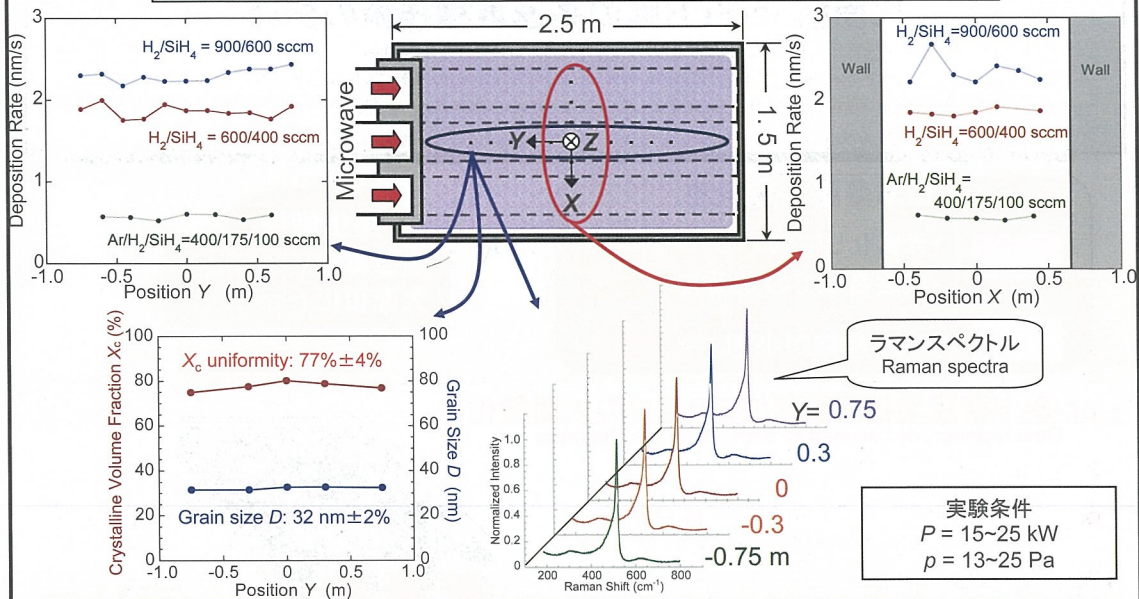
⇒ 高プラズマ密度かつ
均一なプラズマを生成

Plasma density distribution



独立行政法人 産業技術総合研究所

μc-Si:Hシリコン薄膜の空間分布



μc-Si:H薄膜堆積速度はSiH₄流量の増加に伴い上昇するが、空間的にほぼ一定 (最大~2.4 nm/s)

体積結晶化率、結晶粒径、ラマンスペクトル形状が、ほぼ均一なμc-Si:H薄膜堆積を達成

独立行政法人 産業技術総合研究所

Summary

大面積 (~2 m × 1 m) μc-Si:H薄膜堆積用
高密度表面波励起プラズマ源の開発
Development of High-Density Surface Wave Plasmas Source
for Large-area μc-Si:H Thin Film Deposition

大面積, 高電子密度 ($2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)
プラズマを均一生成 ($\pm 10\%$)

Large-area (~2 m × 1 m) high-density plasma ($2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \pm 10\%$) was produced.

μc-Si:H薄膜の大面積かつ
高速堆積 (最大 ~2.4 nm/s) を実現

Uniform μc-Si:H film was deposited at high rate (~2.4 nm/s) in ~2 m × 1 m area.

均一なμc-Si:H薄膜を大面積成膜
・結晶粒径 ($32 \text{ nm} \pm 2\%$)
・体積結晶化率 ($77\% \pm 4\%$)

Uniform μc-Si:H film quality was obtained with grain size of $32 \text{ nm} \pm 2\%$ and crystalline volume fraction of $77\% \pm 4\%$ in ~2 m × 1 m area.

独立行政法人 産業技術総合研究所

プラズマエッチングを用いた 省資源シリコンスライス技術の開発

Development of advanced slicing technology for silicon ingot by using plasma etching

産総研¹, トーヨーエイトック² 根本 茂幸^{1,2}, 増田 淳¹, 近藤 道雄¹, 阿部 義紀², 新田 祐樹²

プラズマスライスの概要 (outline of plasma-slice)

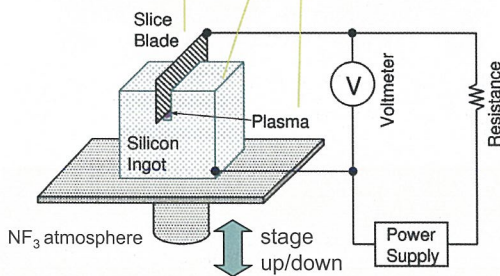
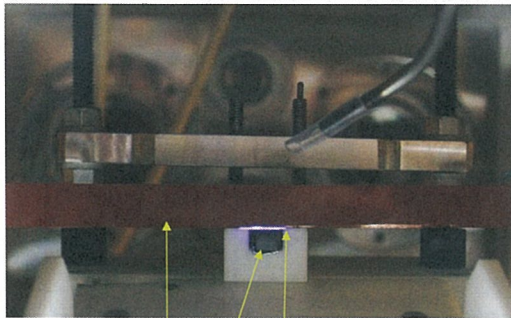
	plasma-slice	wire-saw
principle of slice	dry-etching (no damage layer)	cutting by micro grain (砥粒による切削) (damage layer: ~20 μm)
blade	copper sheet with insulator layer thickness: 80 μm	piano wire 140~160 μm dia.
kerf loss	about 110 μm	about 180 μm
slice speed	about 1.3 μm/s	about 3.5 μm/s

プラズマスライスの特徴 (feature)

- ・ non contact ⇒ no saw damage
- ・ 極薄スライス電極 (ultra-thin slice sheet) ⇒ low kerf loss

↓
Si材料の高効率利用 (省資源化)
highly effective use of silicon (saving materials)

Plasma-slice system



スライス電極 (Slice blade)

width: 15 mm thickness: 80 μm

銅シートの両面に絶縁物を圧着 (a copper sheet having insulator layers along the sides)

電源 (Power supply)

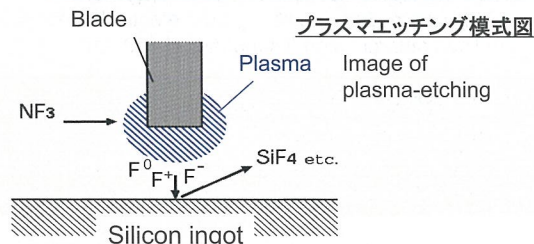
シリコンインゴットとスライス電極間に高電圧を印加 (supplying high voltage between silicon ingot and slice blade)

保護抵抗 (Protection resistance)

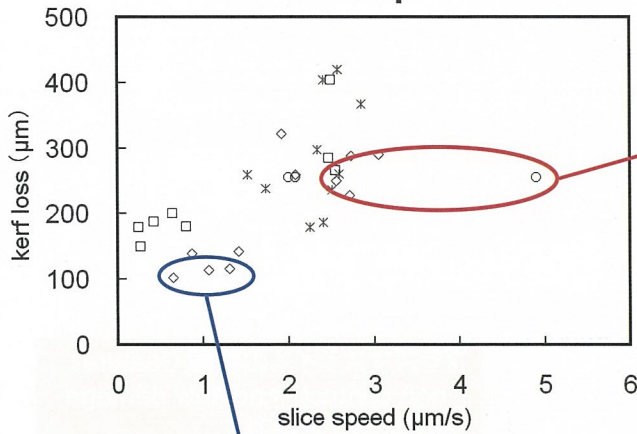
回路の電流値を制限 (as current limiter)

昇降機構 (stage elevation system)

シリコンインゴットとスライス電極との距離を調整 (adjusting the distance between silicon ingot and slice blade)



slice speed and kerf loss



印加電圧、ガス圧など、諸条件の最適化によりカーロス200~300 μmにおいてスライス速度2.5~4.9 μm/sを達成

We achieved slice speed of 2.5-4.9 μm/s by optimizing various conditions in kerf loss of 200-300 μm. (at ingot width:5 mm)

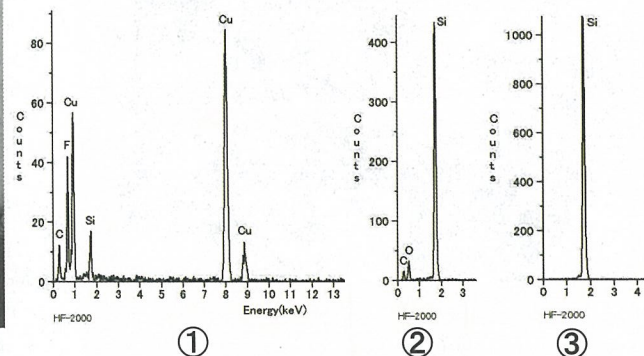
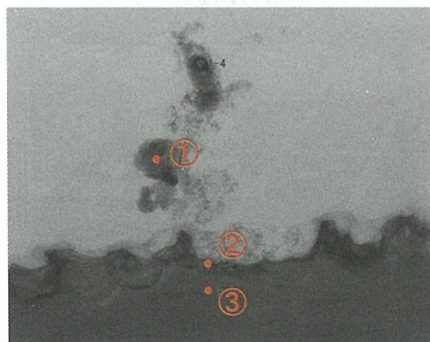
速度は低下するがカーロス 100 μm程度のスライスも可能。

Though the slice speed decreases, the kerf loss of 100 μm level is also possible. (at ingot width:5 mm)



TEM/EDXによる表面汚染評価

Evaluation of surface contamination by TEM/EDX



表面に電極由来物質の付着(①) 表面から100 nm程度内部で目立った汚染は見られなくなる(③)
 (①) Contamination originating from electrode deposited on the surface of silicon ingot.
 (③) The contamination disappears at 100 nm depth from the surface.

今後の課題 (Future plans)

- ・ マルチスライス (Multi-slice)
- ・ カーロス、ウエハ厚さの均一化 (Reduction in the fluctuation of kerf loss and wafer thickness)
- ・ スライス速度の向上 (Improvement of slice speed)

アクリル樹脂テクスチャを用いた フレキシブル薄膜シリコン太陽電池

Fabrication of flexible thin film silicon solar cells
using acrylic resin with texture

きもと
帝人デュポンフィルム
日本合成化学工業
三菱ガス化学
産業技術総合研究所

○野辺文司
西尾玲
勝間勝彦
徳丸照高
山本千津子、武山洋子、増田淳、近藤道雄

【研究の背景】

太陽電池のガラス基板をプラスチックに変えると、

- ・軽い ・割れにくい ・ロール化 ・曲がる ・輸送/保管コストの低減 という特徴がある。

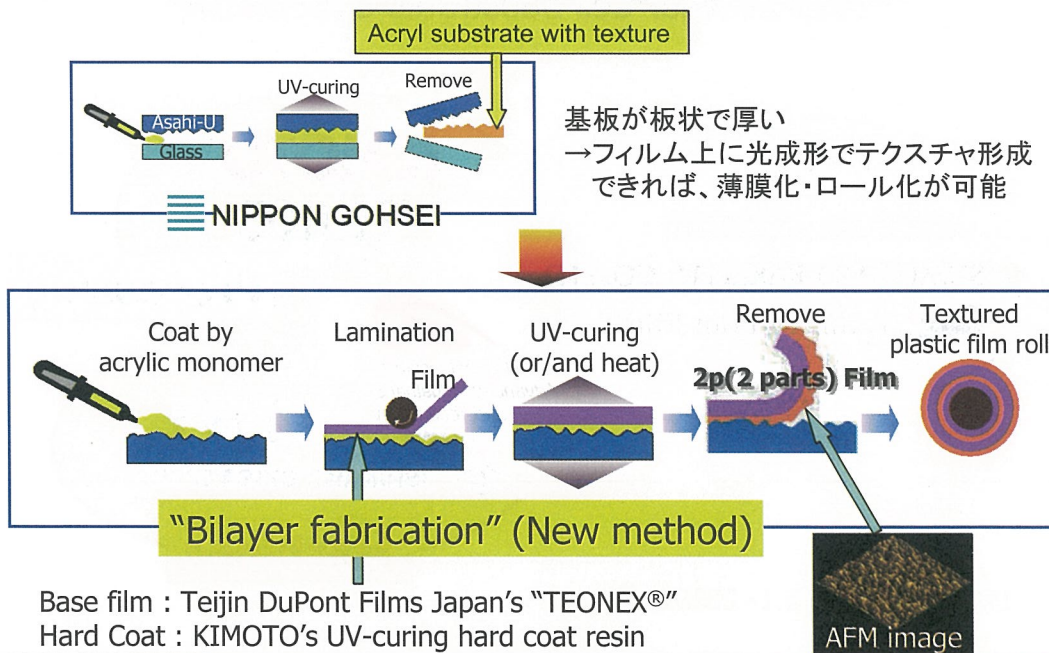
光電変換効率向上のため、表面テクスチャは必須だが、プラスチック上に精度よくテクスチャを形成することは難しく、また耐熱性も求められる。



ハードコート付きPENフィルム上に光硬化性アクリル樹脂を用いてテクスチャ形成し、これを基材に用いて薄膜シリコン太陽電池セル形成を行った。
Thin film silicon solar cells were fabricated on PEN film with texture.

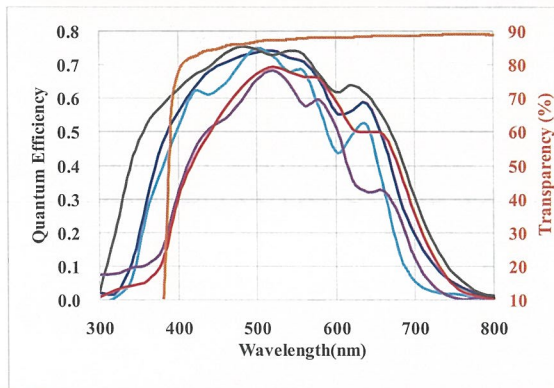
2p成型によるフィルム基材薄膜Si太陽電池

Thin film silicon solar cells by using bilayer fabrication



結果 Results

Substrate	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	F.F.	Eff. (%)
Asahi-U	14.7	0.85	0.71	8.9
Glass with texture	13.3	0.84	0.71	7.9
Glass without texture	11.4	0.84	0.66	6.3
PEN film with texture	11.5	0.86	0.60	5.9
PEN film without texture	9.8	0.83	0.61	4.9

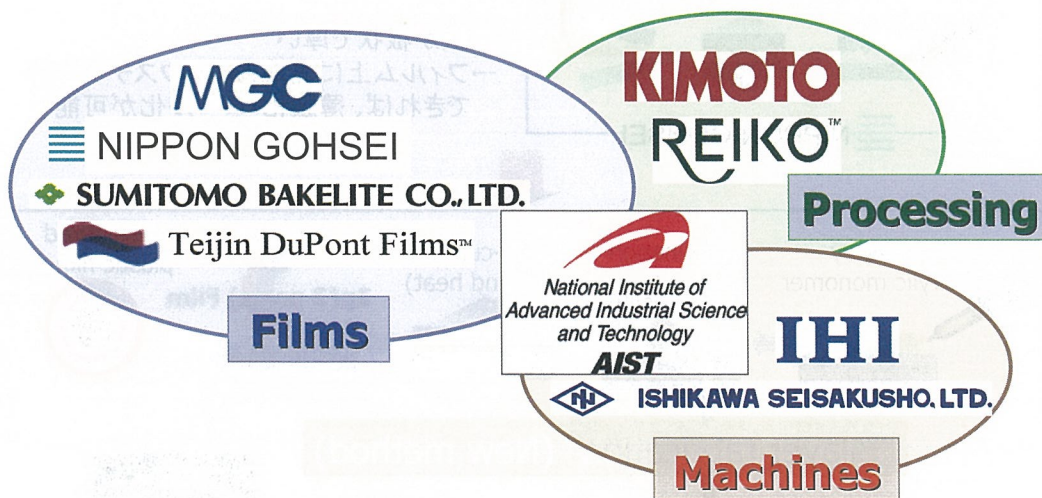


- Asahi-U
- Glass with texture**
- Glass without texture
- PEN film with texture**
- PEN film without texture
- PEN film only**

テクスチャ形成によって、
電流値が上昇し、効率が上がった。
Jsc increases with texture formation.

独立行政法人 産業技術総合研究所

「フレキシブル太陽電池基材コンソーシアム」 "Flexible Solar Cell Substrates Consortium"



1st period : 2006.6.1~2008.3.31

独立行政法人 産業技術総合研究所

非シラン原料ガスを用いたフレキシブル太陽電池 基板用バリアフィルムの作製

Preparation of barrier films without silane for flexible solar cell substrate

フレキシブル太陽電池基材コンソーシアム

株式会社石川製作所 仁木 敏一

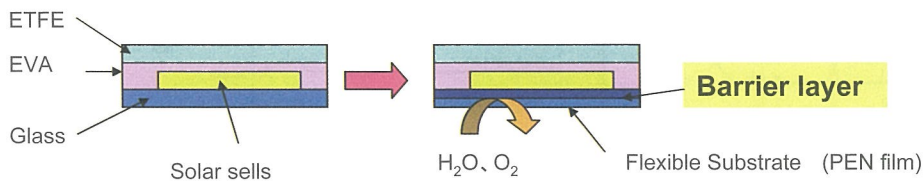
目的

フレキシブル太陽電池用基板への応用を目的に安全な原料ガスを用いて、水蒸気・酸素のバリア膜を作製する。

目標値は、単層膜にて水蒸気透過率(WVTR)で $10^{-2}g/m^2/day$ 台前半とする。

Purpose of this study is preparation of barrier films using no silane for flexible solar cell substrate.

Target of WVTR is the first half of the order of $10^{-2}g/m^2/day$ at the single barrier layer.



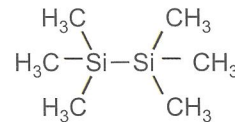
独立行政法人 産業技術総合研究所

実験

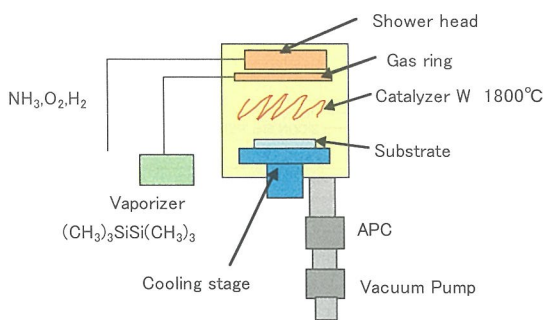
Si含有ガス: $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (ヘキサメチルジシラン)

その他の材料ガス: NH_3 、 O_2 、 H_2

成膜装置: Cat-CVD装置



Hexamethyldisilane B.P.112°C



Cat-CVD装置概略図

評価方法

FT-IR	元素結合状態
XPS	膜組成分析
エリプソメトリ	膜厚・屈折率
AFM	表面平滑性
水蒸気透過率計	バリア性能

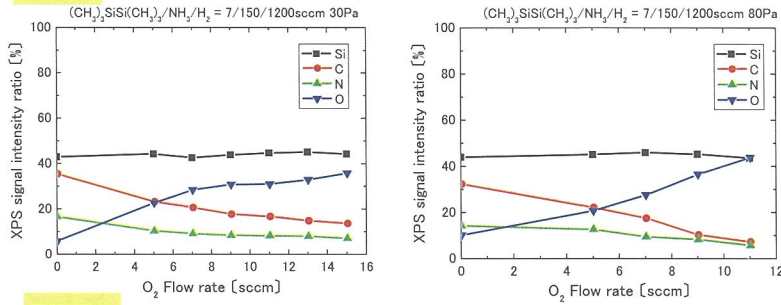
作製条件

成膜圧力: 20~80Pa
 ガス流量: NH_3 50~600sccm、 H_2 600~1800sccm
 O_2 0~15sccm、 $(CH_3)_6Si_2$ 3~13sccm
 膜種: SiCN膜及びSiCON膜。

独立行政法人 産業技術総合研究所

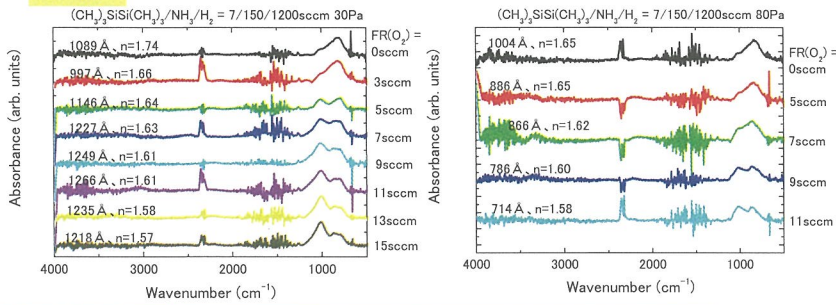
結果

XPS



酸素流量を変えると組成は大きく変化した。

FT-IR



Si-C結合のピーク強度は弱いですが、対応するピークが確認できる。

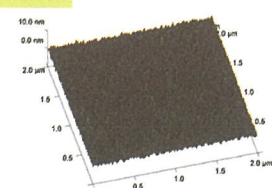
結果

WVTR (PEN film without barrier layer 1.6g/m²/day)

SiCN膜 0.5~1.2g/m²/day

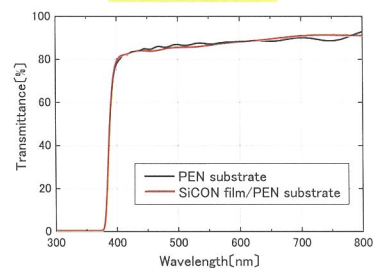
SiCON膜 0.02~1.6g/m²/day のフィルムが得られた。

AFM



SiCON膜: Ra=0.485nm (on Si)

光線透過率



まとめ

表面平滑で透明なバリアフィルムを得た。
 膜中炭素を減らし、Si-N、Si-Oの結合を増やすことで、バリア性能は向上した。
 バリア性能 WVTR=0.02g/m²/dayのバリアフィルム膜をシランガスを用いない方法で、堆積速度40nm/minで得た。

Flat and transparent barrier films were obtained.
 Barrier properties were increased with a decrease in C content and with an increase in Si-N and Si-O bonds.
 Barrier films of WVTR=0.02g/m²/day were obtained using no silane at deposition rate of 40nm/min.

微結晶シリコンの高速製膜法に関する研究開発

Investigation of high speed deposition method of μc -Si:H solar cells by the Multi-Hollow-Cathode VHF-PECVD

富士電機アドバンステクノロジー株式会社¹、産業技術総合研究所²

竹中 研介¹、アルノ・スメッツ²、近藤 道雄²

微結晶Si (μc -Si:H)

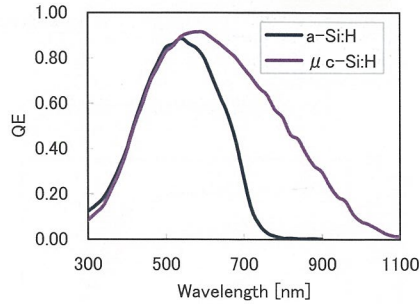
利点: アモルファスSi系の材料より
長波長光(赤外光)の感度が良い

欠点: 赤外領域での光吸収係数が小さく
発電層の厚膜化が必要

Advantage: Higher quantum efficiency at IR region.

Disadvantage: Lower absorption coefficient.

Thicker films are needed.



Quantum efficiency spectra

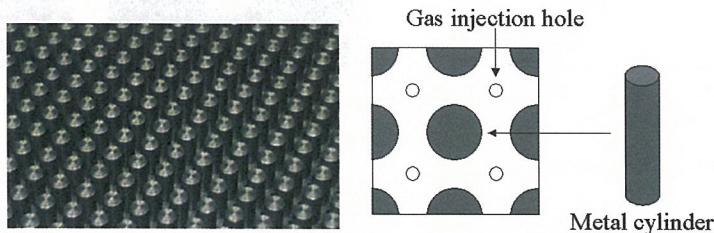
■ 量産上の課題 ⇒ 高品質な微結晶Siの高速製膜法が必要

High-rate deposition method of μc -Si:H films is required.

微結晶Siの高速製膜法 (High-rate deposition method of μc -Si:H films)

① マルチホローカソードCVD法(シリンダー型マルチホローカソード)

Multi-Hollow-Cathode VHF-PECVD (MHC-CVD)



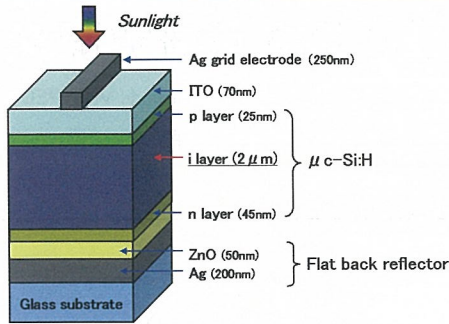
Multi-Hollow-Cathode (Cylinder-type)

② VHF高圧枯渴法(平行平板電極による比較)

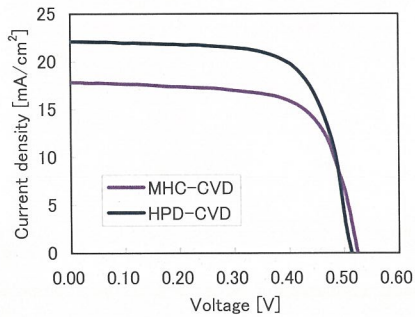
High-pressure depletion VHF-PECVD by flat cathode (HPD-CVD): Reference

■ 目標: 微結晶Si(i層)の製膜速度2.5nm/s以上で変換効率8%以上

Target: Deposition rate > 2.5nm/s and Efficiency > 8%



Experimental cell structure

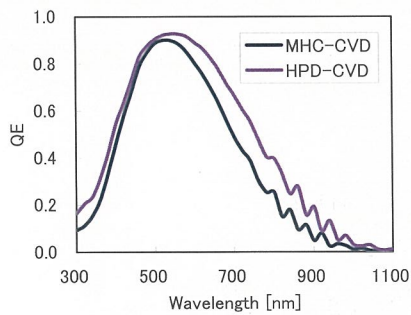


Current-voltage characteristics

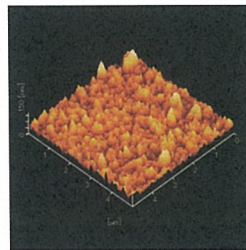
- 平行平板電極を用いたVHF高圧枯湯法によりi層の製膜速度2.6nm/sで変換効率8.0%を得た
- マルチホローカソードCVD法は主に短絡電流密度が低い傾向にあり、変換効率6.4%であった
- Efficiency of 8.0% was obtained at deposition rate of 2.6nm/s by HPD-CVD.
- Efficiency of 6.4% was obtained by MHC-CVD. Jsc is lower than that by HPD-CVD.

CVD method	MHC-CVD	HPD-CVD
i layer deposition rate [nm/s]	2.3 (2.1)*	2.6 (2.3)*
Voc [V]	0.52	0.51
Jsc [mA/cm ²]	17.8	22.1
FF	0.69	0.70
Eff [%]	6.4	8.0

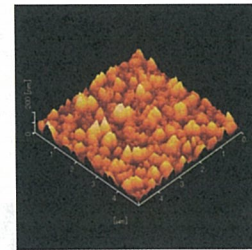
(*: Deposition rate calculated by the cross-sectional view of TEM image)



Quantum efficiency spectra



MHC-CVD



HPD-CVD

AFM image of μ c-Si:H solar cells

CVD method	MHC-CVD	HPD-CVD
Surface roughness (Ra) of solar cell [nm]	12.3	19.7
Scherrer crystallite size of Si(220) [nm]	13.6	15.8

■ マルチホローカソードCVD法で作製した微結晶Si太陽電池の傾向

(Comparison of μ c-Si solar cells prepared by MHC-CVD with HPD-CVD)

- 主に長波長感度が低い (Quantum efficiency in the long wavelength region is lower.)
- セル表面のRaが小さい (Surface roughness of solar cell is smaller.)
- Si(220)結晶子径が小さい (Scherrer crystallite size of Si(220) is smaller.)

4m²基板における 大面積高速製膜技術の開発

The development of large-area deposition
technology on a 4 m² substrate

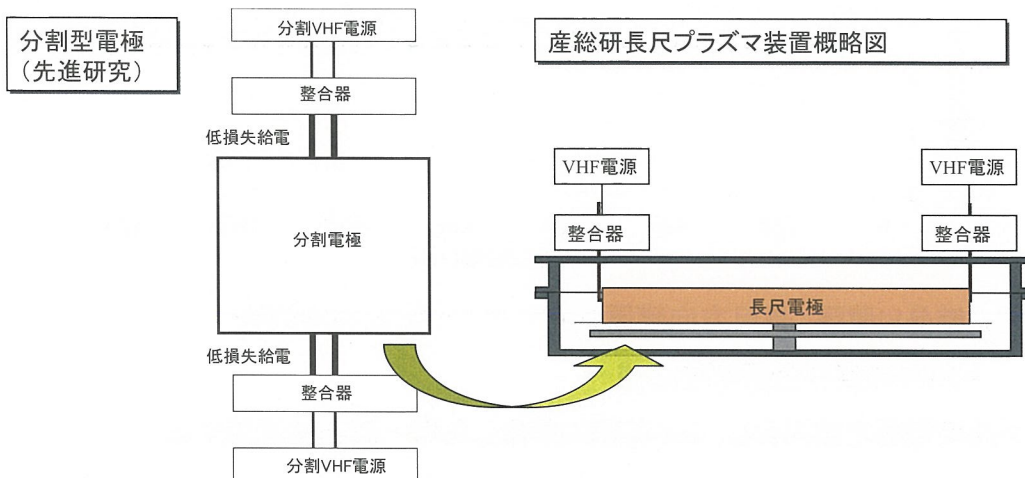
2008年7月29日

三菱重工業(株)

独立行政法人 産業技術総合研究所

概要

- ・NEDO先進技術, NEDO先導研究の成果をベースに実生産に適した構造の選定・開発
- H18-19: プラズマ源の選定, 長尺方向均一化の原理実証、装置設計
- 目標 微結晶Si薄膜長尺方向膜厚分布±10%@2.5nm/s

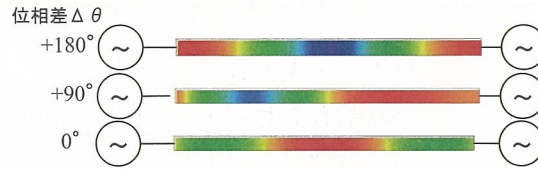


独立行政法人 産業技術総合研究所

電極上電圧分布シミュレーション

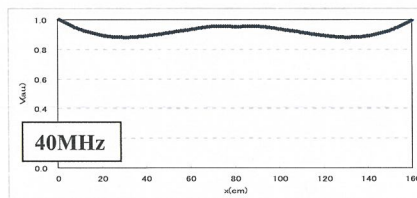


電極上電圧分布シミュレーション



位相変調シミュレーション

- ・位相差を時間的に変調
- ・整合条件適正化

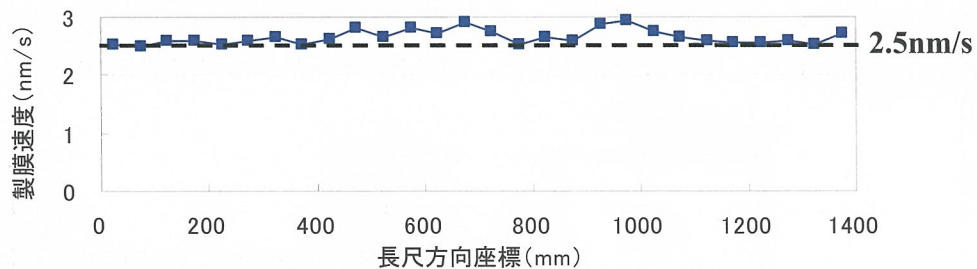


条件の適正化で分布10%以下。
均一化の為の条件調整の指針を得た

長尺プラズマ装置による均一製膜実証



条件調整指針を実験でのパラメータ感度で補償して
選定した均一条件にて製膜



- 微結晶Si薄膜 長尺方向膜厚分布 $\pm 9\%$ @ 2.6nm/s を得た
⇒ H19年度中間目標を達成
- 長尺電極を並列化し、 4m^2 基板に対応した均一製膜に適用する