

ポスターセッション

# GaPN膜への炭素ドーピング Carbon doping to GaPN

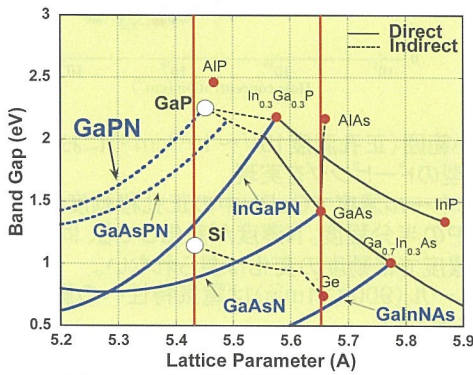
結晶シリコンチーム 坂田 功

Advanced Crystalline Silicon team, I. Sakata

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

太陽電池においてドーピングは不可欠

↓  
炭素導入によるp型ドーピングの実現

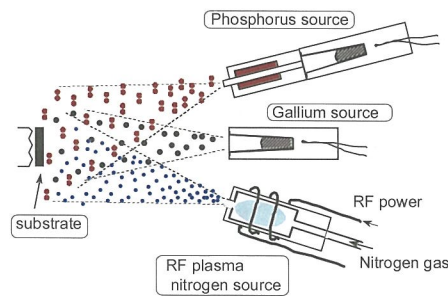
Carbon as a new p-type dopant in GaPN  
for solar cell applications

独立行政法人 産業技術総合研究所

## GaPNのMBE成長とドーピング MBE growth of GaPN and its doping

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
- ・N<sub>2</sub> flow rate: 0.1 sccm



### GaPNのドーピング Doping to GaPN

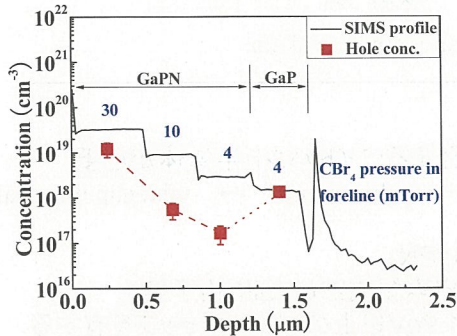
1. n型: Te, Sが報告されている。但し、表面にピンホールが発生。  
Siが試みられたが、ドーピング効果がなかった。
2. p型: Beが試みられたが、ドーピング効果がなかった。CはGaAs、GaPで実績あり。

⇒CBr<sub>4</sub>をMBEに導入して、Cによるp型ドーピングの実現  
Carbon from CBr<sub>4</sub> as a new p-type dopant

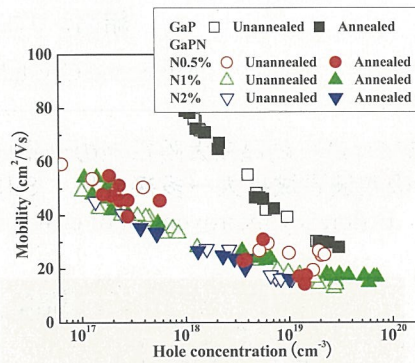
独立行政法人 産業技術総合研究所

### CBr<sub>4</sub>導入によるドーピング

C conc. vs CBr<sub>4</sub> pressure in foreline



Hall mobility vs hole conc.

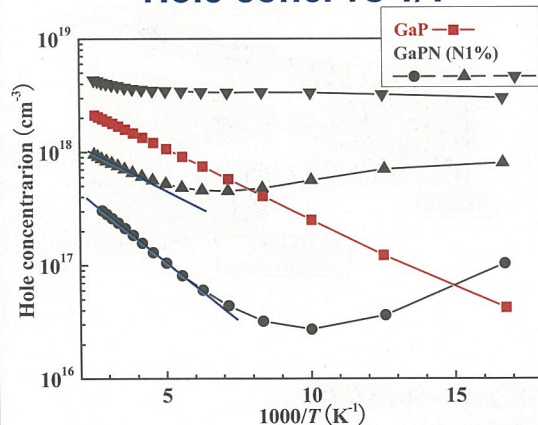


- ・ CBr<sub>4</sub>導入量によってC濃度は変化し、同じCBr<sub>4</sub>導入量では、GaPに比べGaPN中の炭素濃度は高い。
- ・ 炭素の活性化率: GaPではほぼ100%、GaPNでは炭素濃度によって変化。炭素濃度が10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>台では炭素の活性化率は約5%、炭素濃度が2×10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>では約40%。

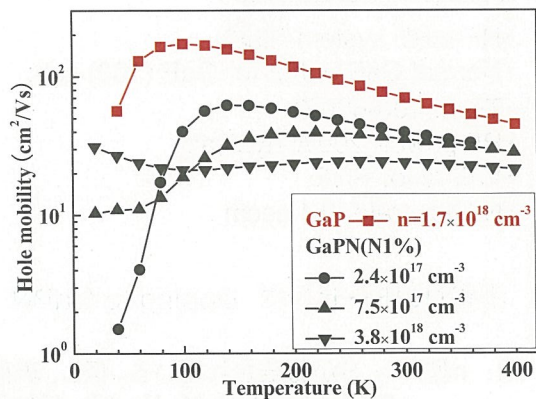
- ・ 広い範囲(正孔濃度10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>)においてp型のドーピングを実現。
- ・ 同じホール濃度でGaPN中の正孔移動度はGaPの半分程度。N濃度が変化しても、同じ正孔濃度で移動度の変化は見られない。
- ・ アニール(900°C/1min)は電気特性への影響が見られない。

### ホール濃度 & 移動度の温度特性

Hole conc. vs 1/T



Hole mobility vs T



- 室温近辺における活性化エネルギーE<sub>A</sub>:
- ・ 中程度のドーピングを行った試料: GaPと大きな差が見られない
  - ・ 低濃度のドーピングを行った試料: GaPよりやや大きい

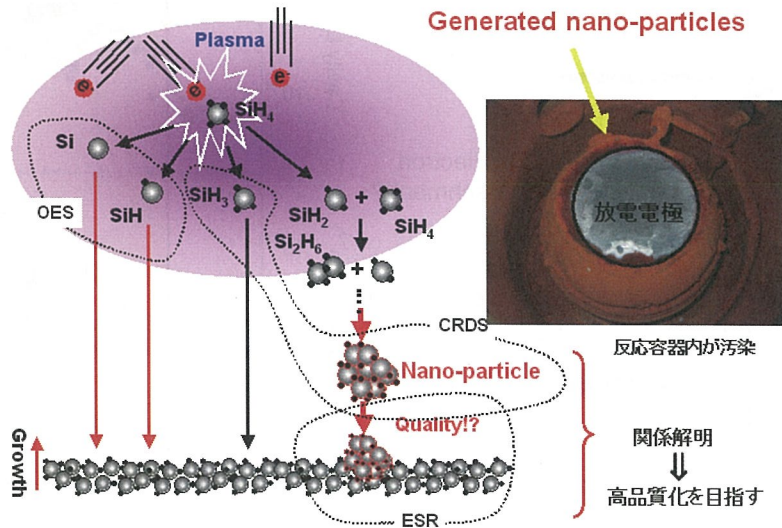
- 正孔移動度の温度依存性:
- ・ GaPと同じ傾向が見られるが、最大値の温度範囲が異なる。
  - ・ 散乱機構が切り替わる温度が異なる?

### 微結晶シリコン製膜プロセスにおけるナノパウダーの挙動

- Nanopowder dynamics in the microcrystalline Si thin film fabrication process -

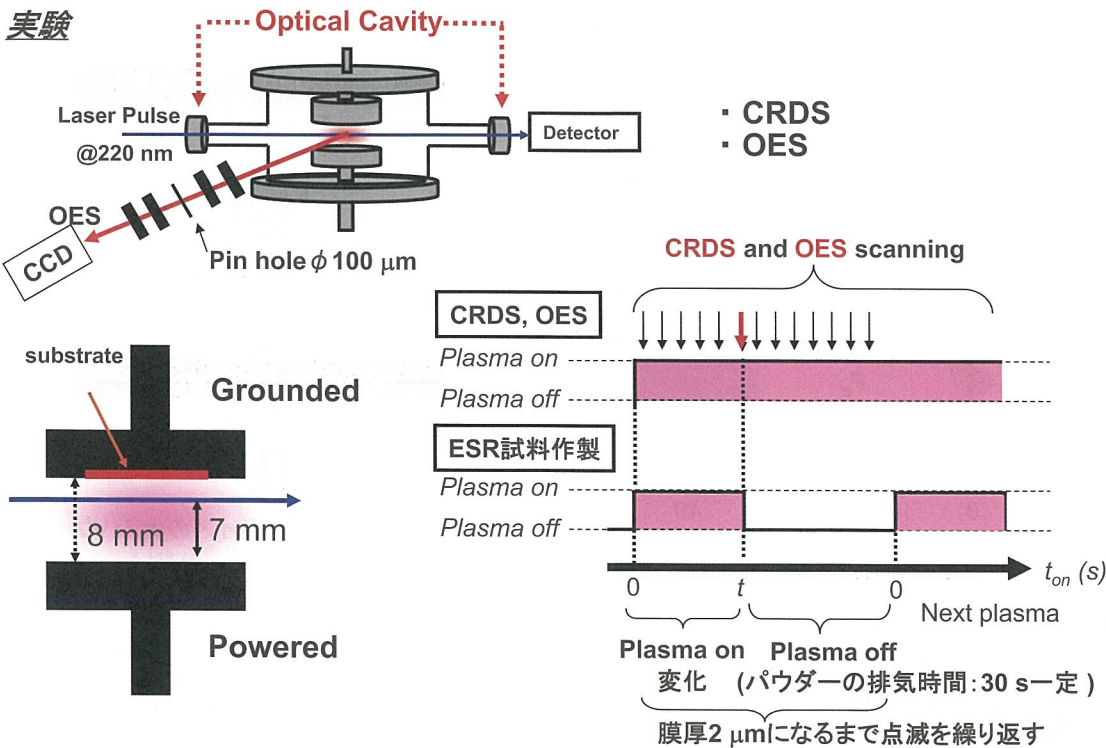
評価・システムチーム 永井 武彦 (Takehiko Nagai)

目的: 微結晶シリコン( $\mu\text{c-Si:H}$ )製膜プロセスにおけるナノメートルサイズの粉末(ナノパウダー)の成長過程・挙動・膜との相関等を明らかにし、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の高品質化を目指す。



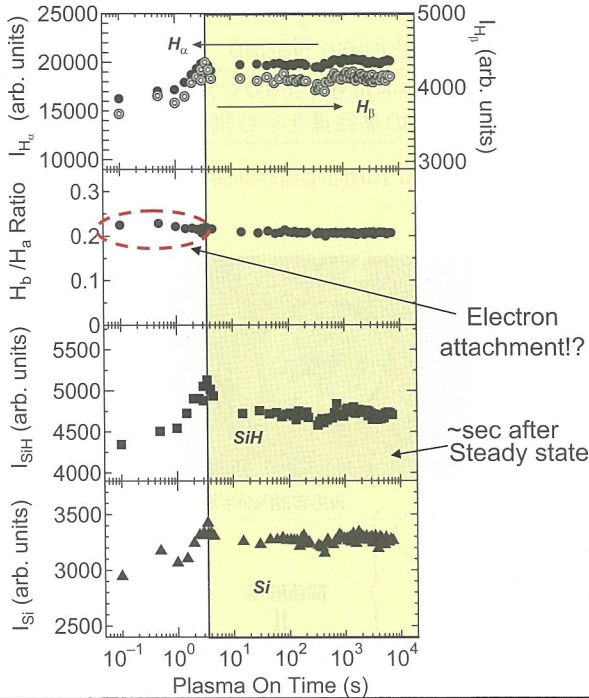
独立行政法人 産業技術総合研究所

### 実験

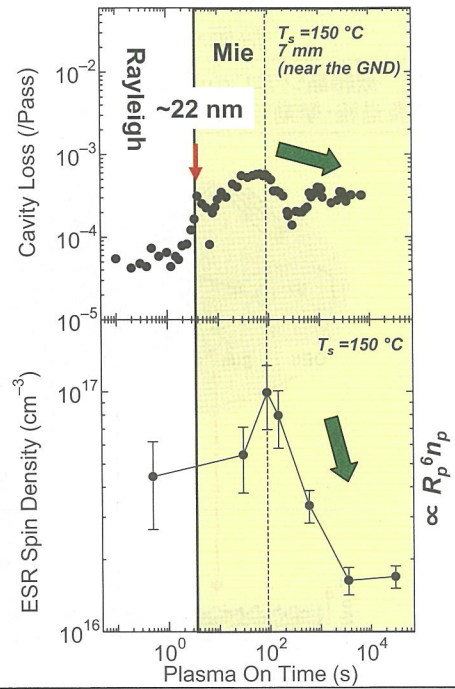


独立行政法人 産業技術総合研究所

Emission intensity as a function of  $t_{on}$

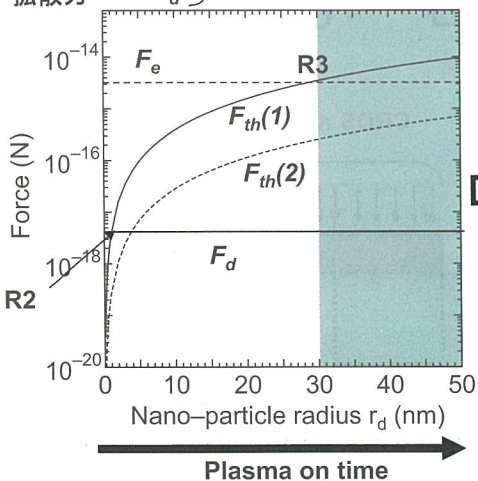


Time evolution of cavity loss due to nanoparticles

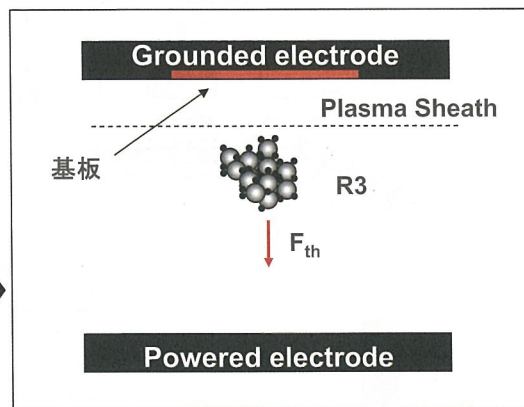


考察

熱泳動力  $F_{th}$   
 クーロン力  $F_e$   
 拡散力  $F_d$  } とナノパウダー径の関係



- Nano-particle radius
- R1 ~2 nm以下
  - R2 2~30 nm
  - R3 30 nm以上



~30 nmを超えるサイズのナノパウダーは基板に取り込まれない

まとめ

- ・パウダー 径~30 nm以上は製膜への寄与が小さい
- ・パウダーの電荷を調べる必要がある
- ・ガスのフローをさらに考慮する必要がある

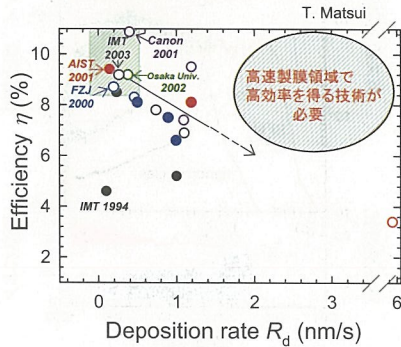
# 薄膜シリコンの高品質・高生産性化に向けたプラズマプロセス診断

Plasma process diagnostics for high-quality and high-throughput thin-film silicon deposition

シリコン新材料チーム 布村正太

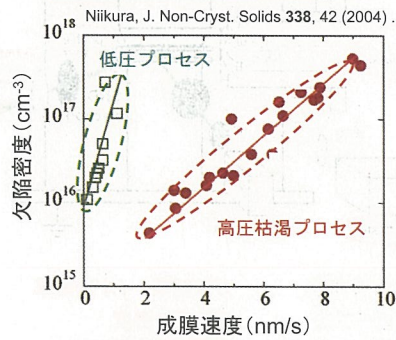
目的: プラズマプロセスの診断・理解を通し、太陽電池用薄膜シリコンの高品質化・高生産化に関する指針を得る。

## ○太陽電池効率と生産性



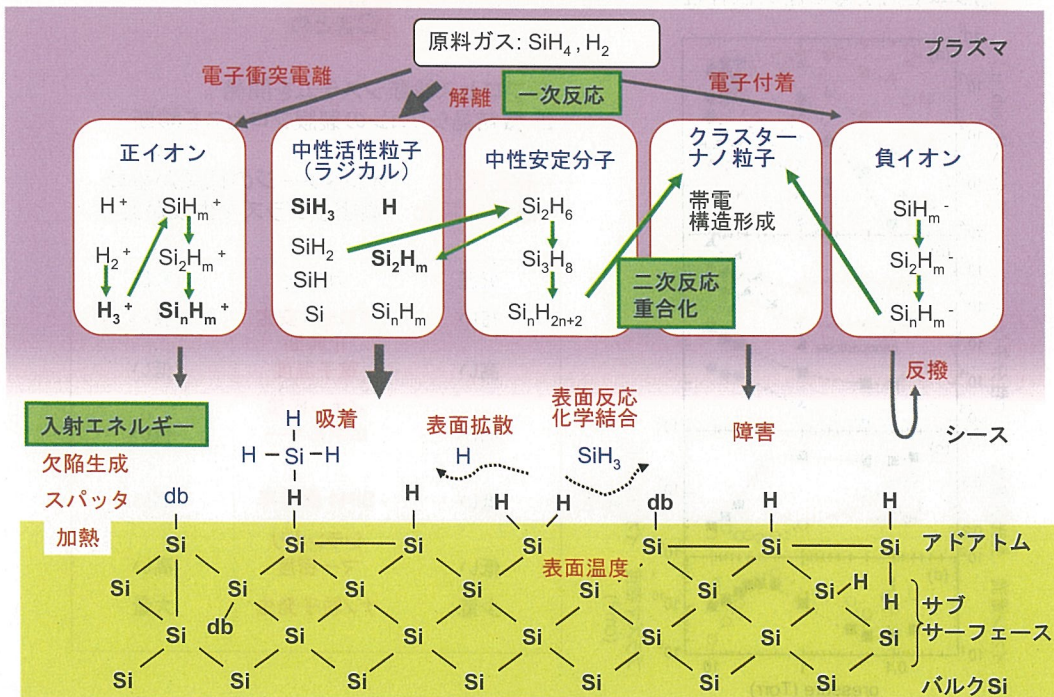
生産性向上には、  
⇒高品質膜の高速成膜技術が必要

## ○高速成膜(高圧枯渇)プロセス

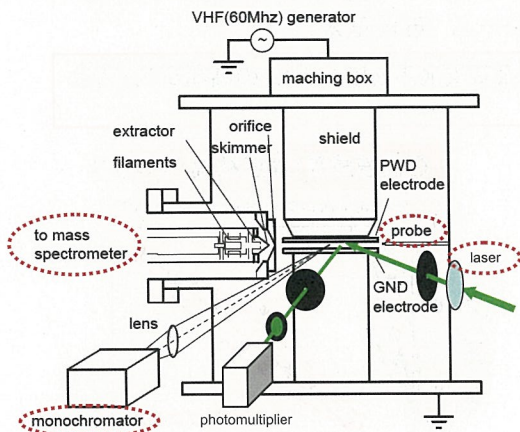


高速成膜プロセスにて  
⇒低欠陥化が必要  
⇒プロセス診断を通して、欠陥生成要因の特定と抑制が必要

## ○シリコン系プラズマプロセスの素過程



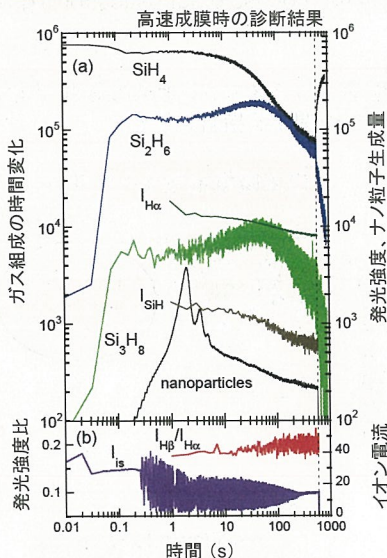
○成膜プロセス診断システム



- ・質量分析法 : ガス組成、イオン衝撃
- ・プローブ法 : プラズマ密度
- ・発光分光法 : 成膜前駆体
- ・レーザー散乱法 : ナノ粒子、パウダー

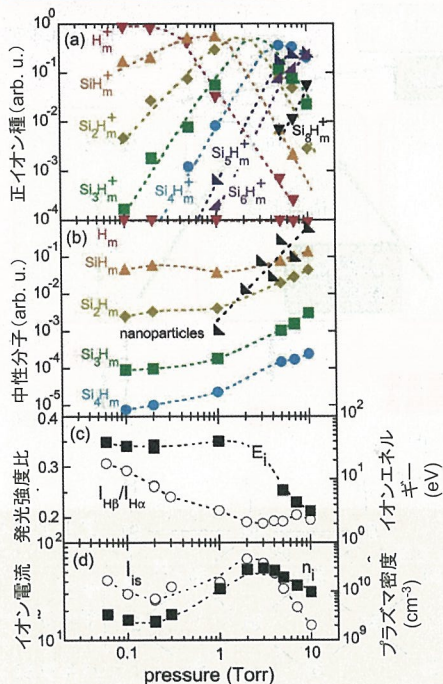
↓  
総合的なプロセス診断が可能

○プロセス状態の実時間観測



- ・材料ガス利用効率 : 高い(80%程度)
- ・ガス組成の時間変化 : 界面・初期成長制御が必要

○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。

- ・高品質化: イオンダメージの低減が重要
- ・高速成膜化: 高密度プラズマ生成が必要

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	SiH4 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

# Formation of Highly Transparent Textured Ga Doped ZnO Films Through Rapid Thermal Annealing for Thin Film Solar Cells

Novel Silicon Material Team Haijun Jia

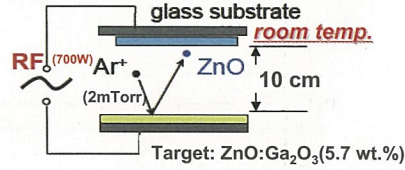
## Requirements for TCO in thin film solar cell:

- High electrical conductivity
- High optical transmission
- Light trapping capability (proper surface texture)

So far:

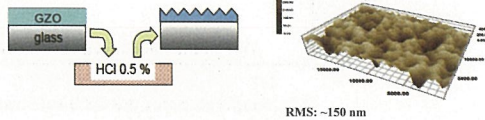
SnO<sub>2</sub>:F (Asahi-U), LPCVD-ZnO:B, HCl-ZnO:Al

## Magnetron sputtering at room temperature



In this work  
Ga doped ZnO (GZO)

## Wet chemical etching



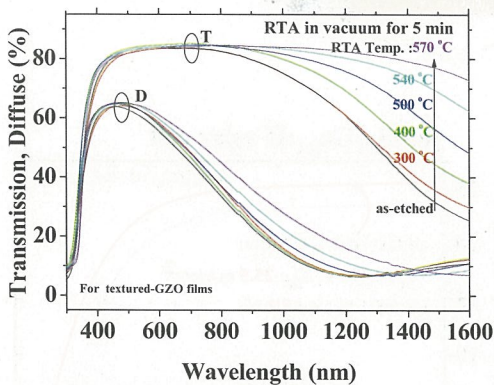
High Haze >45 % even at 800 nm

## Rapid thermal annealing (RTA)

# Effect of RTA on optical and electrical properties of GZO films

RTA: in vacuum, for 5 minutes, at different temperatures

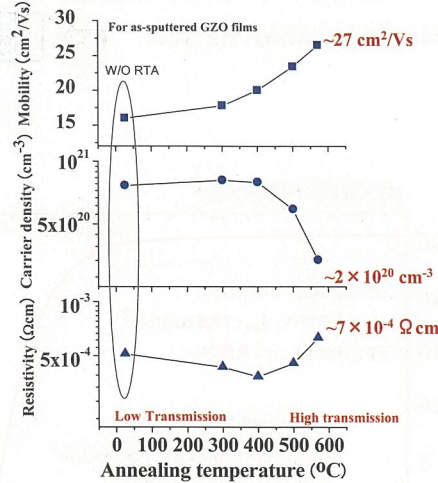
## Total and diffuse transmission



After RTA at elevated temperatures

- Transmission is significantly enhanced
- No change on surface texture

## Hall-effect measurement



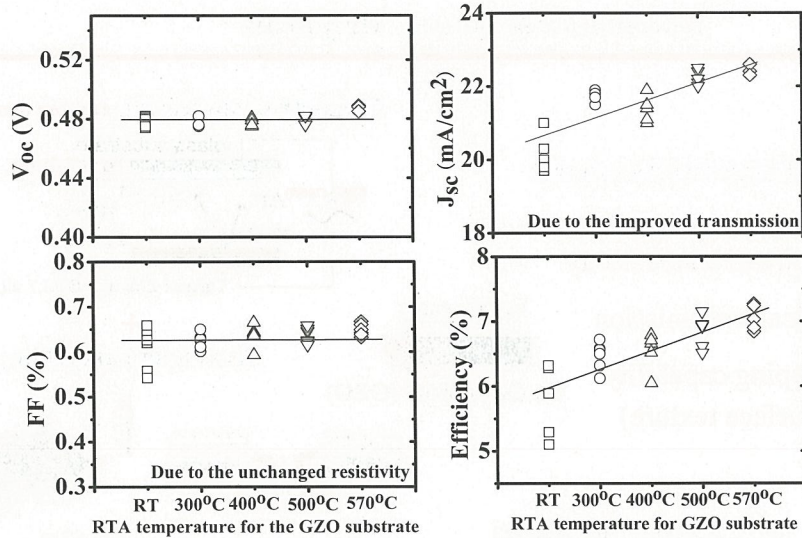
- Low film resistivity is maintained

**Highly transparent and conductive GZO film with proper surface texture can be fabricated by simple process with good reproducibility.**



### Performance of $\mu\text{c-Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ solar cells fabricated on textured-GZO treated by RTA

Textured-GZO films are applied into  $\mu\text{c-Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  thin film solar cell fabrications

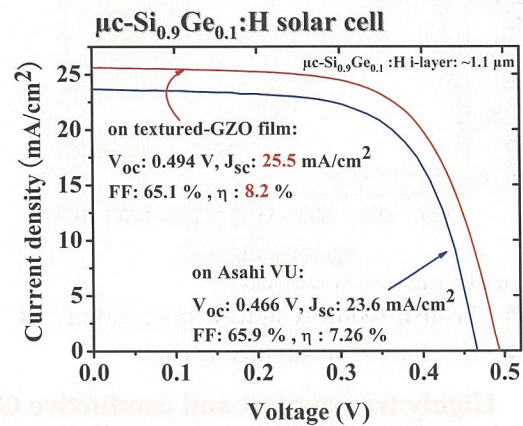
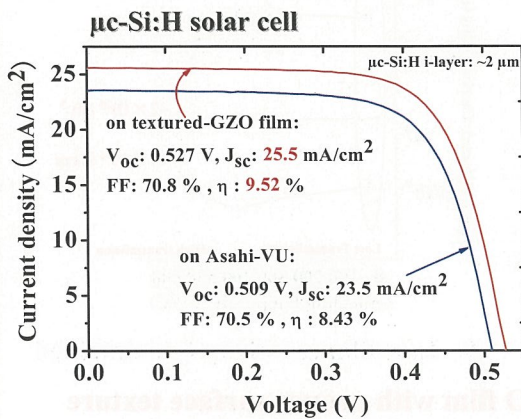
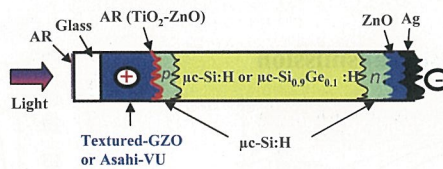


With increasing the RTA temperature for the textured-GZO films

**No changes in  $V_{oc}$  and FF + Strong increase in  $J_{sc}$   $\Rightarrow$  Promoted cell efficiency**

### Best performance of Si-based thin film solar cells on optimized GZO films

Single junction device:



# Silicon nanocrystals and P3HT polymer bulk-heterojunction for hybrid solar cells.

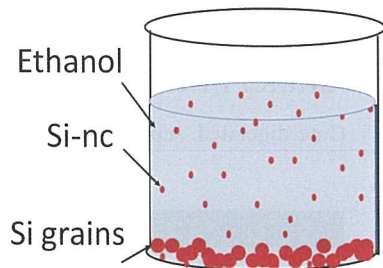
Novel Si Material Team

Vladimir Švrček,

## Silicon Nanocrystals (Si-ncs) synthesis

### ◆ Electrochemical etching

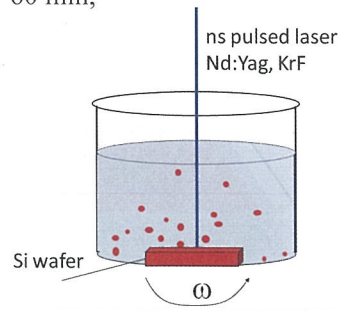
Si wafers, (p, n-type)  
HF/ethanol (1:4), 60 min  
scratched porous silicon films



Svrcek et al. JAP 95 3158 (2004)

### ◆ Laser ablation

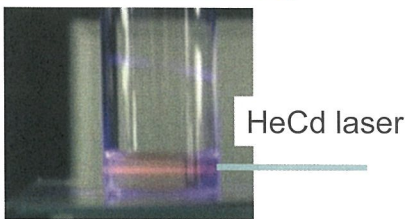
KrF, 248 nm 20 Hz, 20 ns,  
60 min,



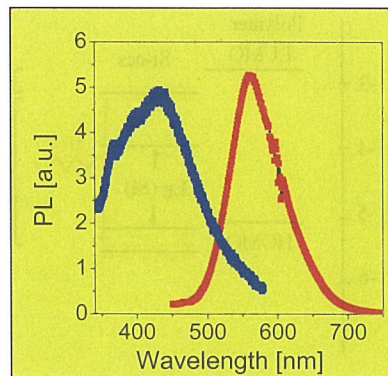
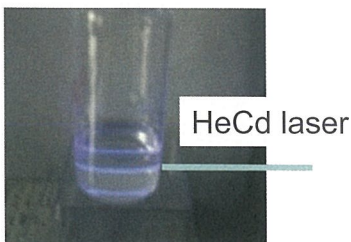
Svrcek et al. Optics Express 17 520 (2009)

## Si-ncs photoluminescence (PL)

### ◆ Electrochemical etching



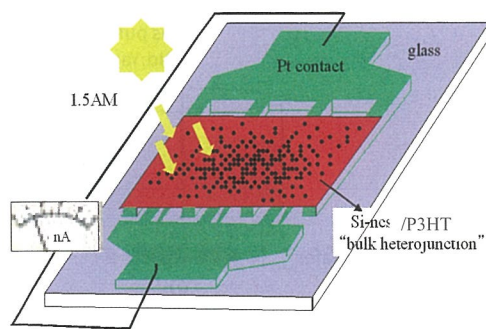
### ◆ Laser ablation



- ◆ Strong room temperature PL from quantum confinement effect
- ◆ Surfactant free Si-ncs

## Si-ncs/polymer blends

- ◆ Placing both negative and positive contact on the backside of the active layer (short circuit current)
- ◆ Shunting of Si-ncs/polymer bulk-heterojunction

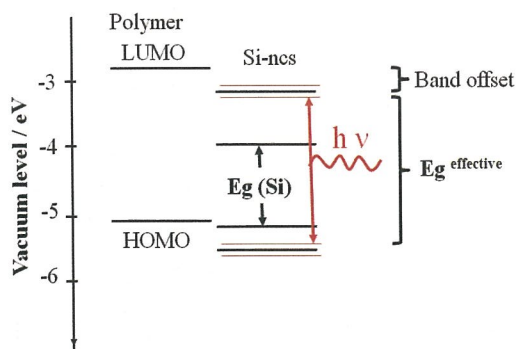


- ◆ Tandem solar cells fabrication
- ◆ Parallel Pt electrode

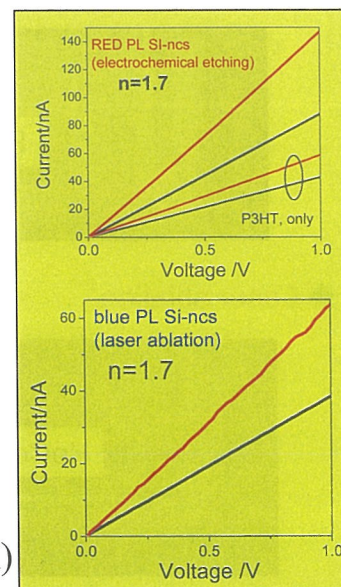
(Interdigitated, separation 200  $\mu$ m)

Svreek et al. APL, 92, 143301 (2008)

## Bulk-heterojunction



- ◆ Exciton dissociates @ Si-ncs/polymer interface ( $e^-$  in Si-ncs,  $h^+$  in polymer)
- ◆ The same photo/dark conductivity ratio ( $n$ )



# Dye sensitized solar cells based on hierarchical TiO<sub>2</sub> nanostructures

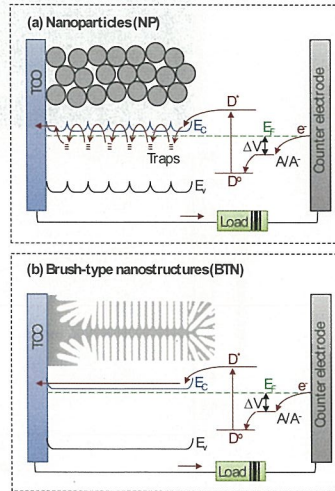
Ivan TURKEYVCH, Koujiro HARA and Michio KONDO

Odaiba, June 23<sup>th</sup> 2009

## 1. Introduction

The working electrode in DSSC [1] is usually made of sponge-like layer of sintered titanium dioxide nanoparticles (NP) to provide high surface area for chemisorption of dye molecules. However, the electron transport in the NP electrode suffers from scattering and trapping of free electrons at structural disorders between the sintered nanoparticles. This issue stimulated development of DSSC photoelectrodes constructed of oriented one-dimensional nanostructures [2], such as nanotube (NT) and nanorod (NR) arrays, which can provide faster direct transport for electrons.

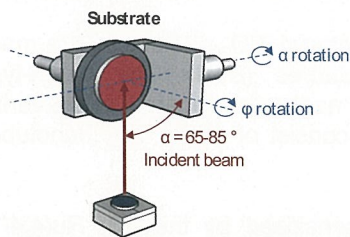
However better electron transport in the photoelectrode based on one-dimensional nanostructures, usually comes at expense of lower surface area available for dye absorption. Therefore it is important to develop titanium dioxide nanostructures that provide both the high surface area for dye absorption as well as direct path for generated carriers. In this work, we explored a new type of nanostructured photoelectrode for DSSC made of hierarchically organized brush-type nanostructures (BTN) of TiO<sub>2</sub>.



独立行政法人 産業技術総合研究所

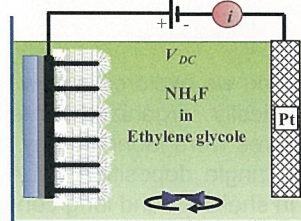
## 2. Experimental

### Glancing angle deposition of Ti nanorods

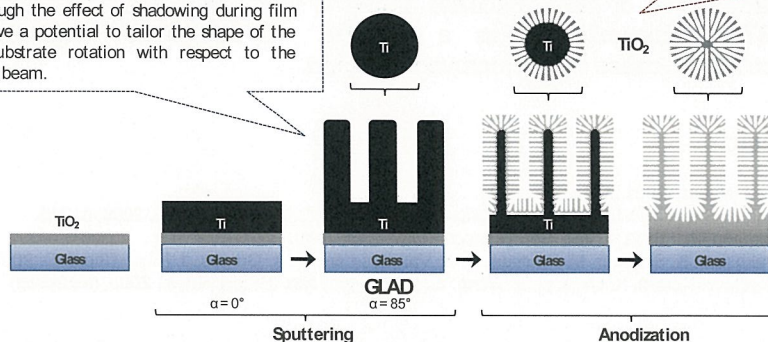


Glancing angle deposition [3] differs from traditional thin film deposition techniques by utilizing highly oblique (glancing) deposition angles. GLAD produces columnar structures through the effect of shadowing during film growth and have a potential to tailor the shape of the columns by substrate rotation with respect to the incident atomic beam.

### Anodization of Ti nanorods

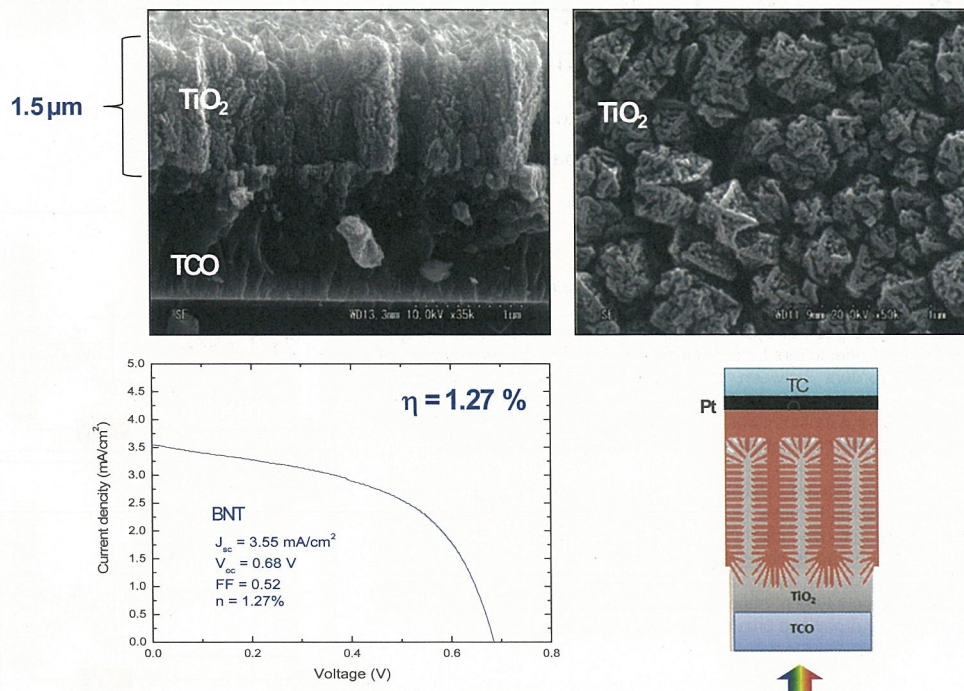


Anodization converts Ti into TiO<sub>2</sub> nanotubes that grows perpendicularly to the Ti surface exposed to electrolyte [4]. As a result, the brush type nanostructures are formed during anodization of Ti nanorods, in which TiO<sub>2</sub> nanotubes arranged in shells around central oxide cores [5].



独立行政法人 産業技術総合研究所

## 2. Results



独立行政法人 産業技術総合研究所

## 4. Conclusions

1. In this work, we explored a new type of nanostructured  $\text{TiO}_2$  photoelectrode made of hierarchically organized brush-type nanostructures (BTN). The brush-type nanostructures were fabricated by anodization of Ti nanorods prepared by sputtering in glancing angle deposition (GLAD) regime and consist of small  $\text{TiO}_2$  nanotubes arranged in shells around long central oxide cores.

2. The brush-type nanostructures of  $\text{TiO}_2$  were sensitized by the N3:  $\text{Ru}(4,4' - \text{dicarboxy}-2,2' - \text{bipyridine})_2(\text{NCS})_2$  dye and used as a working electrode in DSSC. The 1.5  $\mu\text{m}$  BTN photoelectrode showed efficiency of 1.27%, which is comparable to the performance of nanoparticulate DSSC of the same thickness. However, a thicker BTN photoelectrode has a potential to outperform nanoparticulate photoelectrode, because of the improved transport.

## References

- 1) M. Grätzel, Nature, 2001, 414, 338.
- 2) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, Nano Lett., 2006, 6, 215.
- 3) K. Robbie and M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol., 1997, A15, 1460.
- 4) H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 7235.
- 5) I. Turkevych, Y. Pihosh, K. Hara, Z.-S. Wang, and M. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys., 2009, (accepted)

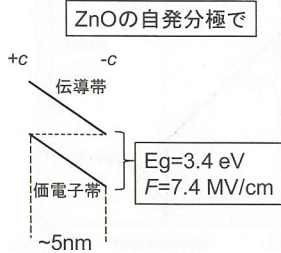
独立行政法人 産業技術総合研究所

# 酸化亜鉛系材料の電気分極効果と電気特性

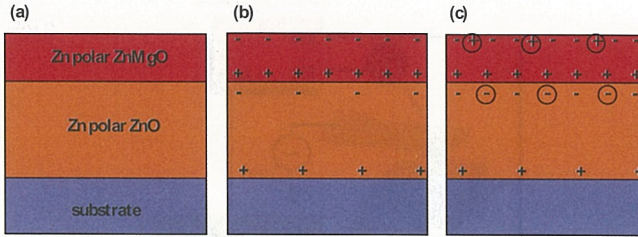
Electric polarization effects and electrical properties for ZnO-based materials

化合物薄膜チーム: 反保衆志

	ZnO	GaN	6H-SiC
自発分極 (C/m <sup>2</sup> )	0.057	0.029	0.0095



5nm程度の膜厚でバンドギャップがつぶれる!

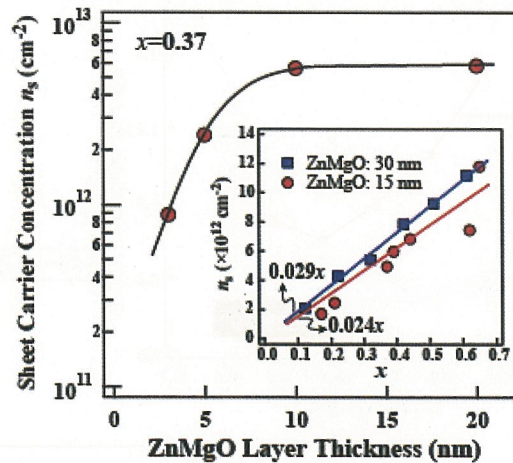
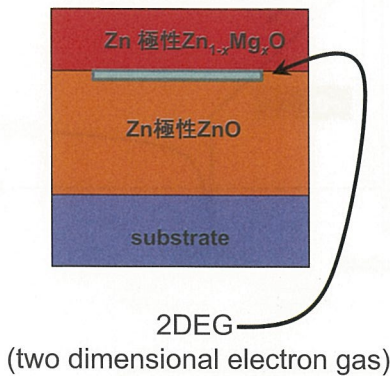


- +,-: ZnMgOおよびZnO層の分極電荷
- ⊖: ヘテロ界面の2次元電子ガス(可動)
- ⊕: 表面イオン化ドナー(固定)
- (a) ヘテロ構造模式図
- (b) スクリーニング効果がない場合の電荷配置
- (c) 表面ドナーによるより完全にスクリーニングを起こした電荷配置

ZnO系ヘテロ構造では分極効果により界面に電子蓄積する  
⇒分極の制御はデバイス設計に必須

ZnO系材料の電気分極効果は異常に大きい  
⇒利用にはその同定および制御が重要

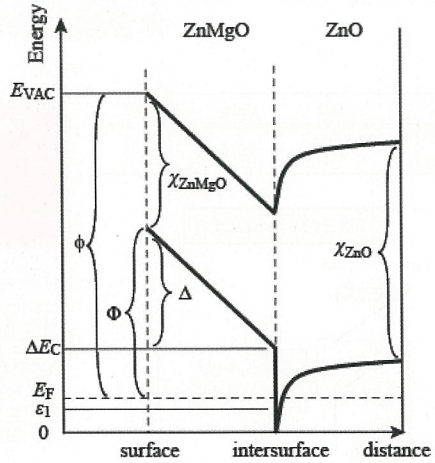
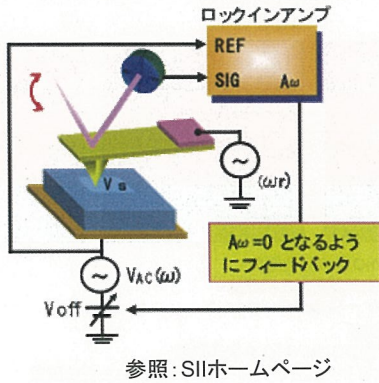
## ヘテロ構造における2DEGの起源



キャリア濃度のMg組成x依存⇒2DEGは分極誘起  
キャリア濃度の厚さ依存性⇒2DEGの供給源は表面

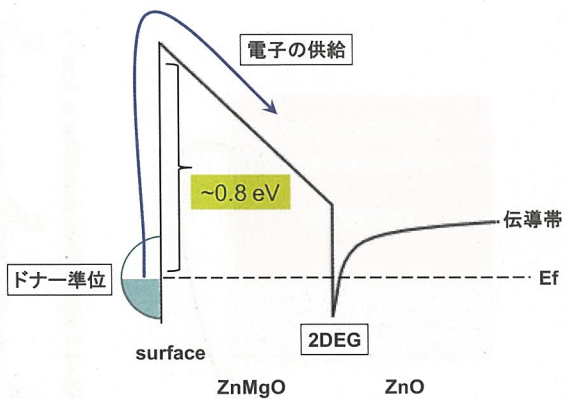
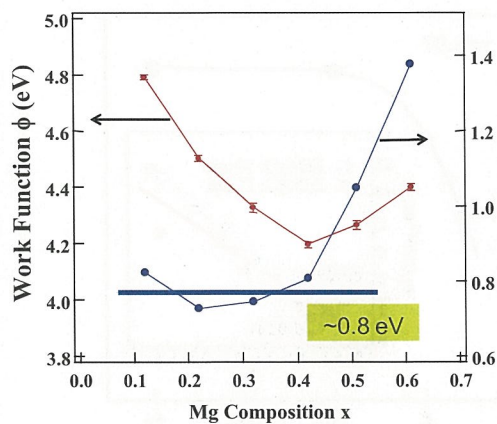
# KFMによる表面電位測定およびバンドプロファイル評価

KFM (Kelvin probe force microscopy)



KFMにより仕事関数φの評価⇒バンドパラメータの評価

# 大きな表面準位および結論



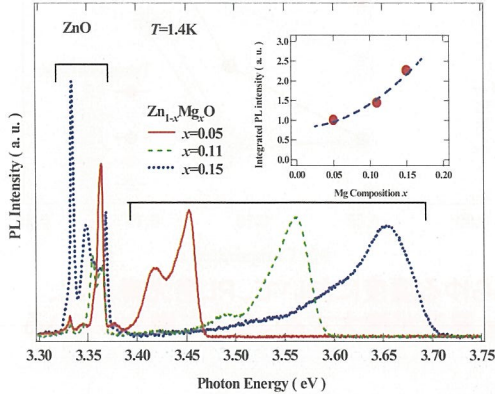
**【結論】**

- 2DEG電荷の供給源は表面であることを解明
- ヘテロ構造のバンドプロファイルを同定
- 伝導帯の下0.8eVの大きなドナー準位を同定

# ZnMgO混晶半導体における励起子局在現象

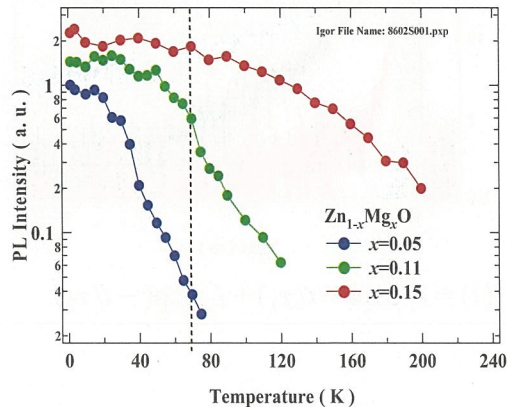
・エレクトロニクス研究部門: 柴田肇  
 ・太陽光発電研究センター: 反保衆志, 前島圭剛, 石塚尚吾, 山田昭政, 松原浩司, 仁木栄

## ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Oヘテロ構造のPLスペクトル



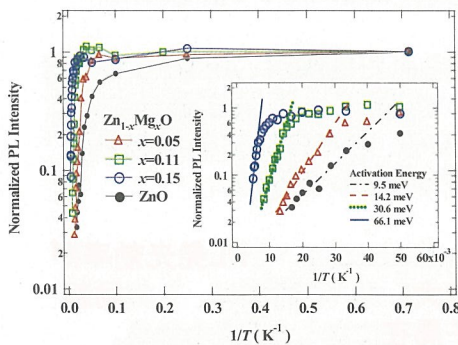
波長積分されたPL強度はMg濃度が増大するに従って顕著に増大する

## 波長積分されたPL強度の温度依存性



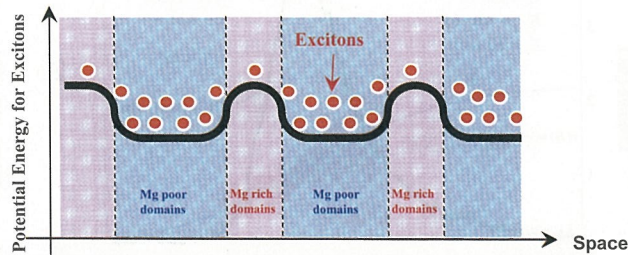
ZnMgOにおいては温度消光が顕著に抑制されている

## 温度依存性のデータに対する定量的な解析



Mg濃度が増大するに従って非輻射性再結合の活性化エネルギーが増大している

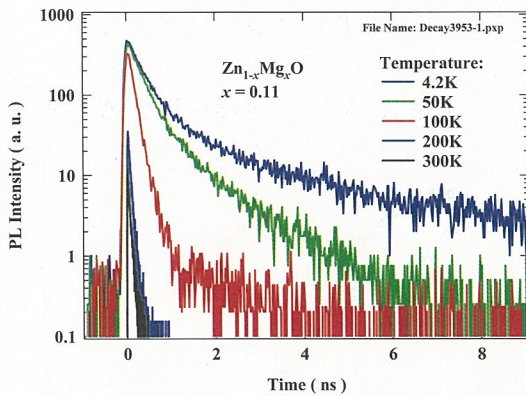
## どのようにして励起子の局在が起こるか



- (1) 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にある。
- (2) その組成揺らぎによって、励起子が感じるポテンシャルの空間的な揺らぎが引き起こされる。
- (3) その結果として、励起子の局在が発生する。

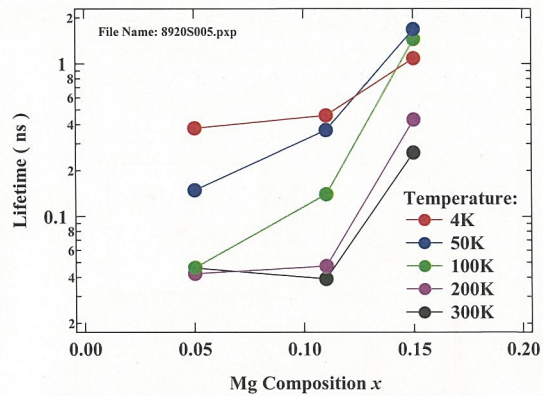


PL発光寿命の試料温度依存性



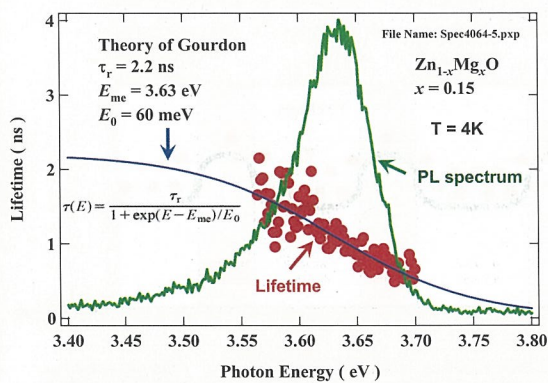
$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2)$$

PL発光寿命のMg濃度依存性



あらゆる温度において、PL発光寿命は、Mg濃度が増大するに従って増大している  
 (1)ZnMgOの中では励起子の局在が発生している  
 (2)局在の程度はMg濃度が増大するに従って増大している

PL発光寿命の光子エネルギー長存性



光子エネルギーが減少するに従って発光寿命が増大している

結論

1. ZnMgOのPL発光特性を、時間分解PL法によって評価した。
2. 得られた結果は、ZnMgO系において励起子の局在が起きているという、我々の従来の主張を裏付けるものであった。
3. ZnMgOにおいてPL発光効率が増大している原因は、その励起子局在にあると考えられる。

# 多源RFマグネトロンスパッタ法による $Zn_{1-x}Mg_xO$ 系透明導電膜の作製と評価

Characterization of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  transparent conducting thin films fabricated by multi-cathode RF-magnetron sputtering

前島圭剛<sup>1</sup>、柴田肇<sup>2</sup>、反保衆志<sup>1</sup>、松原浩司<sup>1</sup>、仁木栄<sup>1</sup>

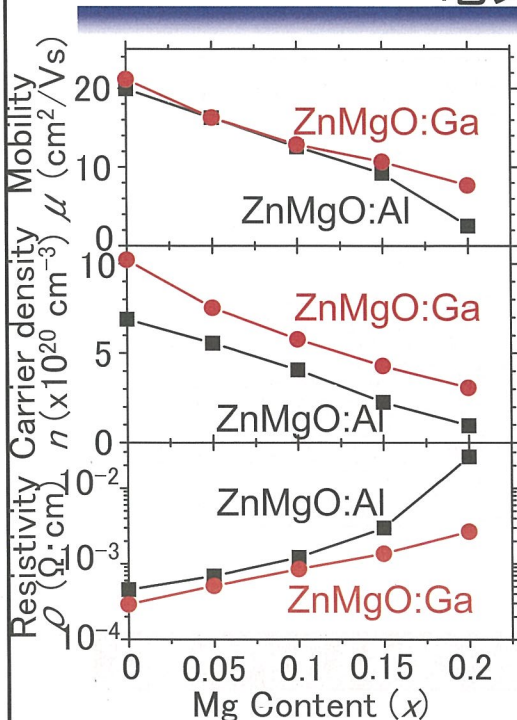
<sup>1</sup>化合物薄膜チーム

<sup>2</sup>エレクトロニクス研究部門

2つのスパッタガン(doped-ZnOとMgO)のコスパッタによる $Zn_{1-x}Mg_xO$ 導電膜の成膜

任意のMg組成の $Zn_{1-x}Mg_xO$ 透明導電膜を作製  
得られた $Zn_{1-x}Mg_xO$ 透明導電膜の評価

## 電気的特性



Mg組成が増加するほど

移動度  $\mu$  が低下  
キャリア密度  $n$  が減少

↓  
抵抗率  $\rho$  が増加

$n$  が減少する理由

MgOターゲットは無添加  
Mg組成の増加で ↓  
ドーパント濃度の低下

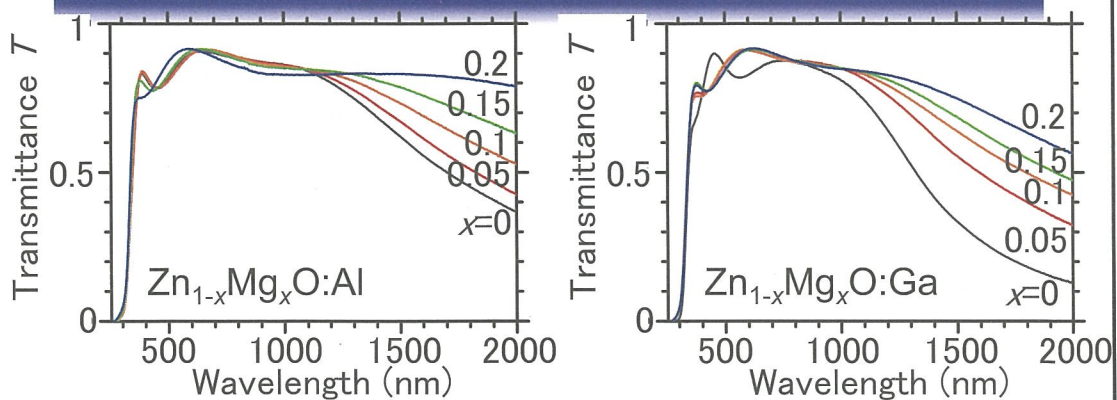
AlドーパとGaドーパの比較

$x < 0.15$ では  $\mu$  はほぼ同じ

$$n_{ZnMgO:Al} < n_{ZnMgO:Ga}$$

$$\rho_{ZnMgO:Al} > \rho_{ZnMgO:Ga}$$

## 光学的特性



Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Alの透過スペクトル    Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Gaの透過スペクトル  
可視光域での平均透過率が85%以上

赤外域で自由電子による透過率の低下  
Mg組成が少ない方が透過率の低下が大きい  
Gaドープの方がAlドープよりも透過率の低下が大きい  
↓  
電気的特性(キャリア密度 $n$ )の結果と一致

独立行政法人 産業技術総合研究所

## まとめ

$x < 0.2$ の範囲でZn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:X (X=Al or Ga)を作製

可視光域で高い透過率を示した  
X線回折の結果よりMgOの析出は確認されなかった  
無添加MgOターゲットのためMg組成増加で $n$ が減少

Gaドープの方がAlドープよりも  
キャリア密度 $n$ が大きい

↓  
抵抗率 $\rho$ が小さい

特にGaドープでは

$x \leq 0.1$ で抵抗率 $\rho$ が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台と低抵抗な膜が得られた

独立行政法人 産業技術総合研究所

# CIGS太陽電池における光吸収層の薄膜化

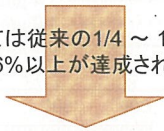
Fabrication of CIGS Solar Cells With Thinner Absorber Layers

古江 重紀, 上川 由紀子, 崔 誠佑, 石塚 尚吾, 小牧 弘典,  
山田 昭政, 柴田 肇, 松原 浩司, 仁木 栄

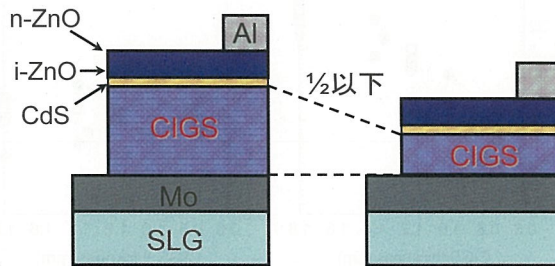
## 背景と目的

CIGS太陽電池の量産化に伴い、希少金属であるIn および Moの使用量を低減する必要がある。

Moについては従来の1/4 ~ 1/10の使用量で  
変換効率16%以上が達成されている [1]。



本研究では、CIGS太陽電池の省資源化および低コスト化を目的として、CIGS光吸収層のさらなる薄膜化を検討する。

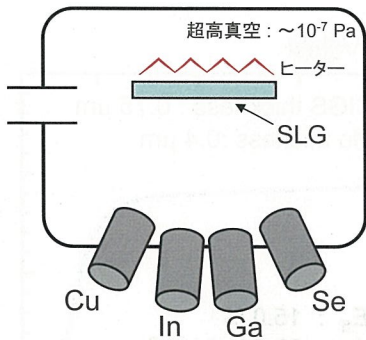


本研究で作製したCIGS太陽電池の構造外略図

[1] Y. Kamikawa-Shimizu et al., Phys. Stat. Solidi (a) 206 (2009) 1063.

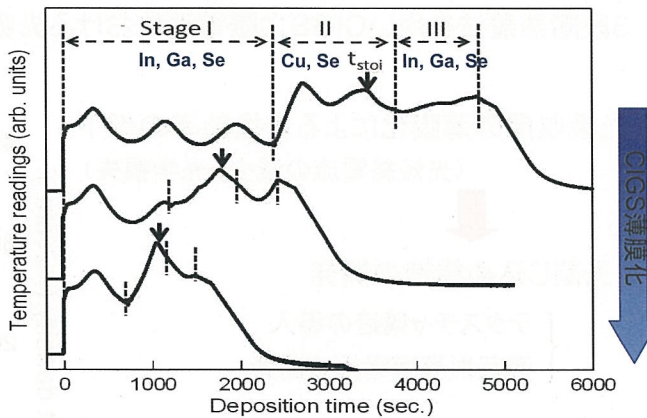
## CIGS製膜方法

### 3段階蒸着法

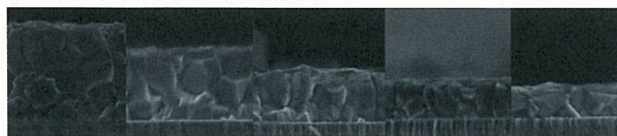


- Se背圧 :  $1 \times 10^{-4}$  Pa
- 製膜温度 : 420 ~ 520 °C
- 膜厚 : ~ 2 μm
- Ga/(In + Ga) 比 : ~ 0.41
- Cu/(In + Ga) 比 : ~ 0.93

CIGS製膜中の温度プロファイル

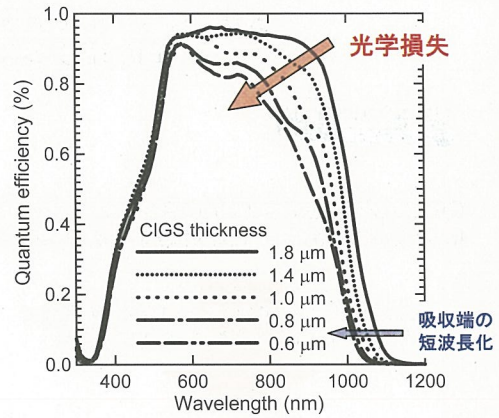
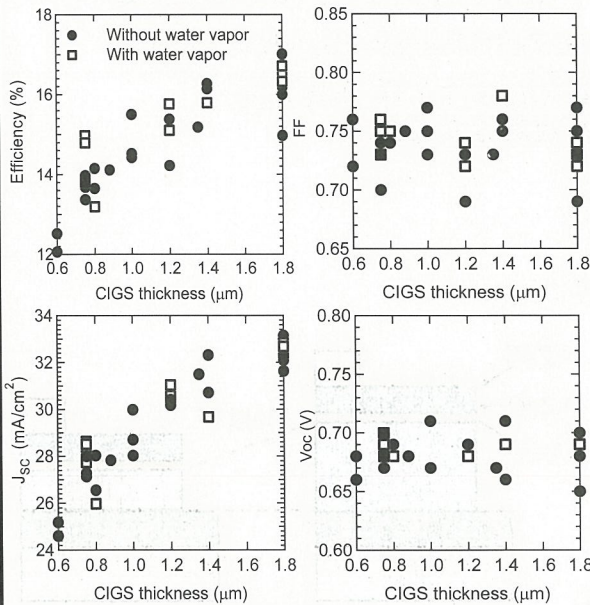


CIGS吸収層の断面SEM像



CIGS膜厚 1.8 μm 1.4 μm 1.0 μm 0.8 μm 0.6 μm

### 太陽電池特性



長波長領域において量子効率が減少

→ 光閉じ込め構造の開発

Eff.,  $J_{sc}$ はCIGS膜厚の減少に伴い低下  
FF,  $V_{oc}$ には顕著なCIGS膜厚依存性はない。

### まとめと今後

3段階蒸着法を用いCIGS太陽電池における光吸収層の薄膜化を検討した。

光吸収層の薄膜化による変換効率の低下  
(光短絡電流の減少、光学損失)

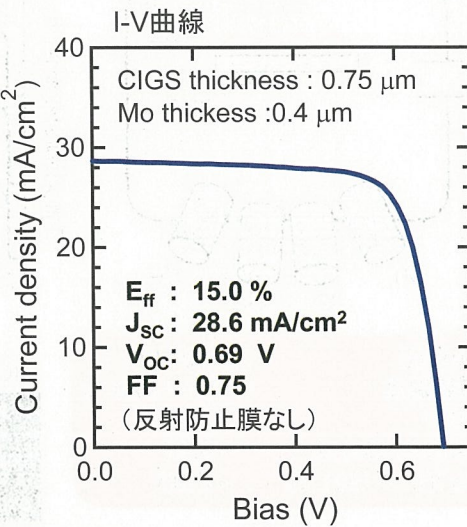


光閉じ込め構造の開発

- ┌ テクスチャ構造の導入
- └ 高反射裏面電極の開発

CIGS膜厚0.75 μmの太陽電池において  
変換効率15.0%を達成。

→さらなる薄膜化(Inの使用量減)および  
Inの代替材料探索を行う。



# 住宅用PVシステムの保守の実態

—PVは「メンテナンス・フリー」なのか?—

A Survey of Residential PV System Maintenance

評価・システムチーム 加藤和彦  
Kazuhiko Kato

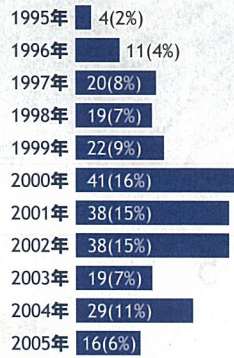
PV-Net(非営利法人太陽光発電所ネットワーク)の協力により、257件の住宅用PVシステムの長期発電性能・保守履歴の調査・分析を実施した。

## ※ 対象PVシステムの主な属性

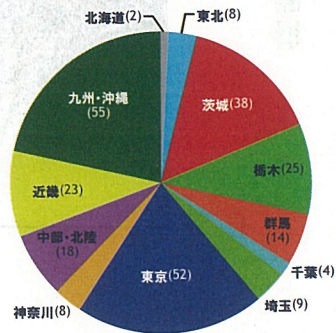
<メーカー・種類>

	単結晶 Si	多結晶 Si	薄膜 Si	ヘテロ 接合Si	不明	計
A社	29	99			2	130 (51%)
B社		43				43 (17%)
F社	3			21	2	26 (10%)
D社	3	16				19 (7%)
E社	9					9 (3%)
C社	2	6				8 (3%)
H社			7			7 (3%)
その他	3	8	4			15 (6%)
計	49 (19%)	172 (67%)	11 (4%)	21 (8%)	4 (2%)	257 (100%)

<設置年>

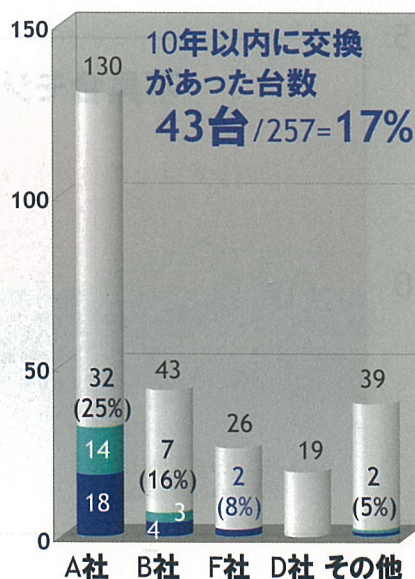
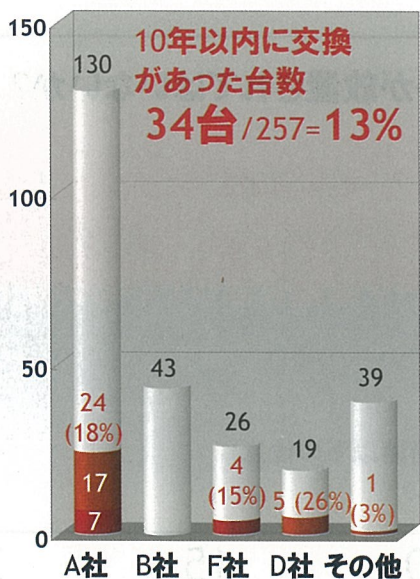


<設置地域>



独立行政法人 産業技術総合研究所

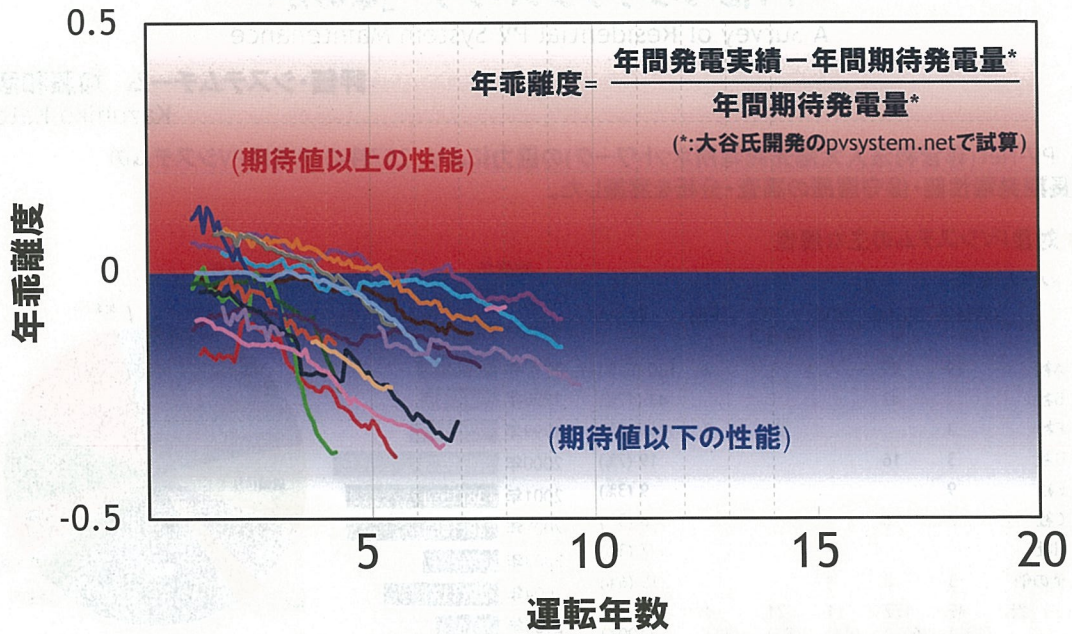
## ※ モジュール交換(一部あるいは全部)の履歴



システム(=ユーザ)単位でみた場合、モジュール交換はパワコン交換と同程度に発生している

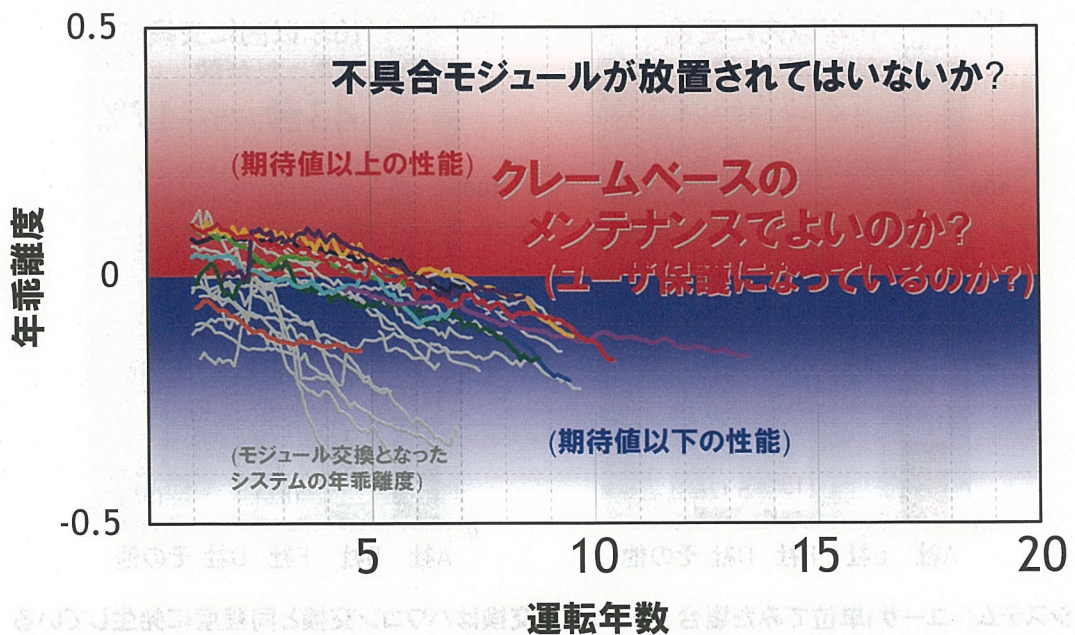
独立行政法人 産業技術総合研究所

※ モジュール交換までの年乖離度の推移(16台)



独立行政法人 産業技術総合研究所

※ モジュール交換の履歴はないが、年乖離度が徐々に低下しているPVシステムの例(10台)



独立行政法人 産業技術総合研究所

# 太陽電池モジュールの長期信頼性評価技術

Long term reliability evaluation of PV modules

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を確保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.

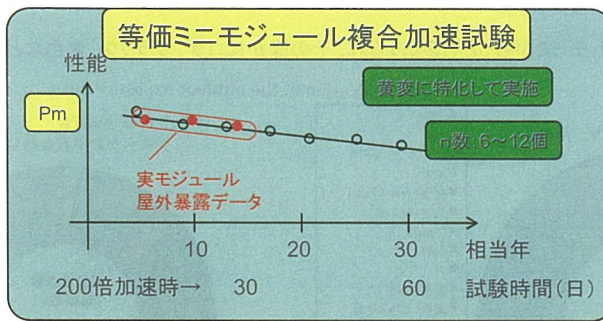
独立行政法人 産業技術総合研究所

# 等価性担保の考え方

Approach for retaining the equivalency

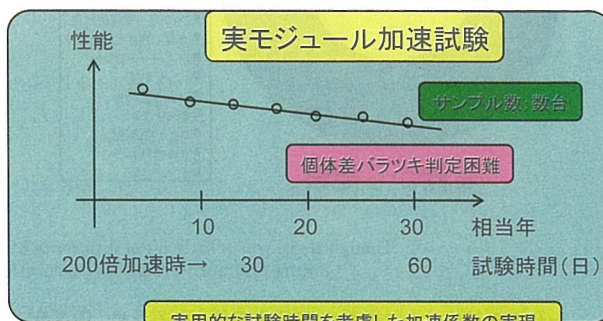
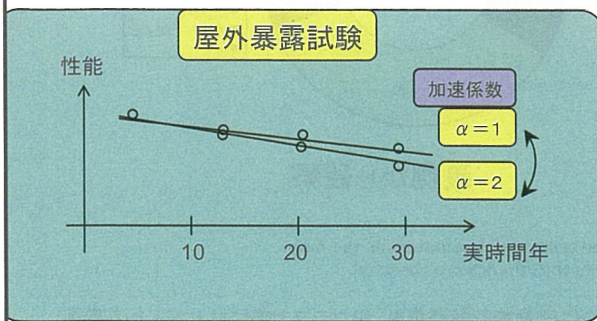
スケール効果に伴う非等価性は別途押さえておく必要有

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



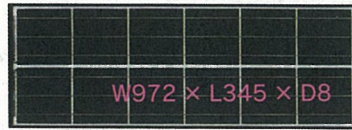
実用的な試験時間を考慮した加速係数の実現

独立行政 加速係数の確認 研究所



# 複合加速試験

Combined stresses acceleration test



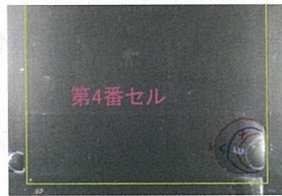
複合加速試験に用いたモジュール

Test sample

	0 hrs (initial)	50 hrs	150 hrs	250 hrs
Cell No.1				
Cell No.12				

高温時光照射・温度サイクル試験を実施し、モジュールA(国内A社製、多結晶150mm角セル12枚)でのデラミネーション発生と成長を確認した。

De-lamination occurred and its growth was observed.



試験名	全累計時間	ライン番号
3SUN90°C	230時間	1
3SUN75°C、 -20°Cサイクル 試験	280時間	2
	330時間	3
3SUN75°C、 -40°Cサイクル 試験	380時間	4
	480時間	5
	580時間	6

裏面ふくらみ成長の様子：図中のラインと付した番号は表のライン番号と試験の累計時間に対応。サイクル試験の累計時間とともにふくらみの面積が増大していくことが分かる。

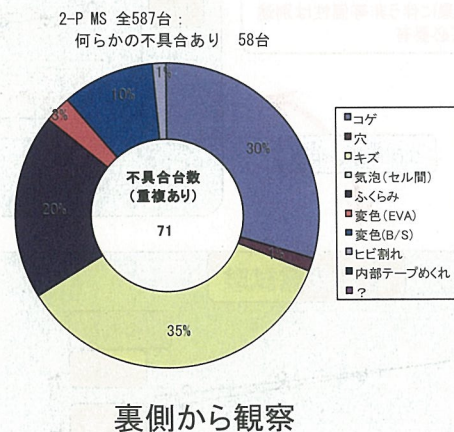
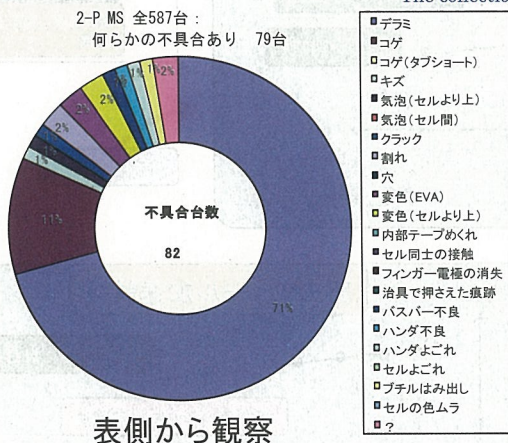
The growth of inflated back sheet.

# 要素技術開発

Elemental technology for finding further factors for the stresses acceleration test

AIST-MSTの不具合事例：デラミがもっとも多くみられ、そのほかにもコゲ、クラック、変色などが観察された。

The collection of the outdoor exposure data



Though there was a little bit of difference by the system, delamination as the main failure and burnt, cracks, discoloration as the others were observed.

一台のモジュールに複数の不具合事例もあるため、円グラフ中心には重複計数結果を、円グラフ上部には1つ以上の不具合を有するモジュール台数をそれぞれ示した。不具合の比率は重複計数結果を母数としている。

# 広域分散設置による太陽光発電システムの変動特性に関する研究

An evaluation the output Fluctuation of Photovoltaic systems dispersed in a Large Area

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)の研究を行っている。

- ・これまでに、長周期特性として、1時間値による需給バランスについて検討した。
- ・長周期に加え太陽光大量導入により短周期変動による周波数変動が懸念される(バックアップ電源の不足)。

変動特性を把握してから何が有効であるかを検討する必要がある。

本研究は、広い範囲での短周期変動に関して把握するために、変動特性の評価をおこない、短周期変動による現状の系統連系限界量の評価を目的としている。

Possible capacity of PV system is estimated by analysis of power demand supply balance in short time.  
The fluctuation of PV system output with smoothing effect is evaluated in the large area.

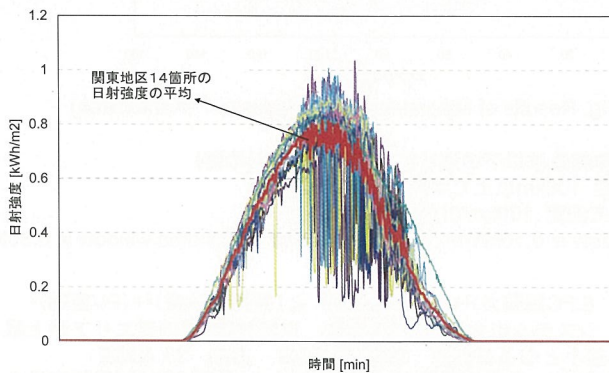


Fig. 変動ならし効果の例 (An example of Smoothing effect.)

独立行政法人 産業技術総合研究所

ならし効果を加味した変動分の評価のため、関東エリアの13箇所のデータを用いた。  
 ある特定の計測ポイントを利用して対象とするエリアの合計出力について評価。  
 計測箇所の分布は等間隔では無いため、単純な足し合わせでは偏りが出るため、ボロノイ分割を利用して加重平均を行った。

Evaluation of the short time fluctuation with smoothing effect by using irradiance of 13 measuring points.  
 The data is calculated by weighted average with voronoi diagram.

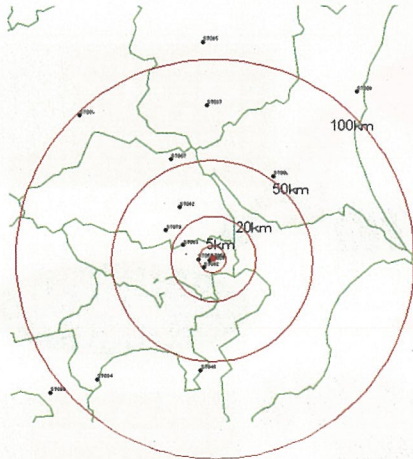


Fig. Measured data points in Kanto Area

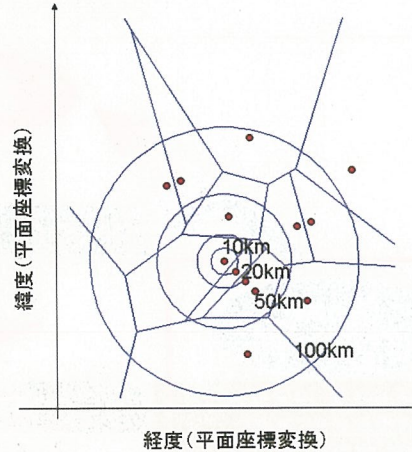


Fig. Voronoi Diagram of measured data points.

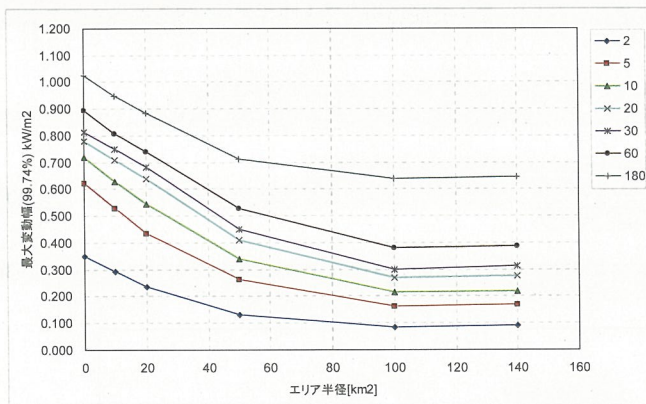


Fig. Results of Maximum output fluctuation (Kanto Area)

日射強度の最大出力変動幅の結果は以下の通り(累積確率99.74%の値)

2分窓では、数十kmにて安定:100km以上では約0.10kW/m2

20分窓では、100km以上にて安定:100kmでは0.30kW/m2

Fluctuation of 2minutes window is 0.10kW/m2 @ 100km2 ,and 20minutes window is 0.30kW/m2 @ 100km2.

例えば、代数的試算では、 $(LFC調整力)^2 + (許容調整残)^2 \geq (需要変動量)^2 + (PV変動)^2$

PV変動を20分窓:0.3kW/m<sup>2</sup>, システム出力係数0.8の場合、定格約3GW@関東エリアが上限となる。

条件: 日間最大需要のうち最小となる日の例: 2007年5月3日, 東京, 33,434MW

LFC調整力(系統容量の2%), 許容調整残(系統容量の1%), 需要変動量(系統容量の1.13%)

ただし、詳細検討はシミュレーションなどを利用する必要がある。

## ポリマーブレンド有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明 Degradation Mechanism of Polymer-Based Organic Photovoltaic Cell

有機新材料チーム 山成敏広、當摩哲也、吉田郵司

これまでの研究のまとめ (応用物理学会2007秋5p-ZS-13、2008春29a-N-3)

	暗所	光照射 (AM1.5G, 1sun, 連続50時間)
不活性ガス (窒素)中	劣化しない。	①特性( $J_{SC}$ , $V_{OC}$ , FF)が低下するが、熱アニール処理により回復する。
大気中	② $J_{SC}$ のみ低下する。熱処理では回復しない。	①と②が独立して両方起こっている。

● 大気中の酸素・水分でAl電極が酸化されている？

● 光照射による活性分子(P3HT, PCBM)の分解は無い。

独立行政法人 産業技術総合研究所

## 大気中・暗所でのセルの安定性に対するバッファ層の影響

- Al電極は酸化されているのか？外側から？内側から？
- PEDOT:PSSはAl電極の酸化を促進しているか？

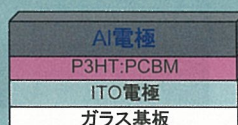
➢ 本研究では、バッファ層としてPEDOT:PSSあるいは酸化モリブデン(MoOx)を用いたセル、バッファ層を挿入しないセルの3種類のセルの大気中・暗所での劣化挙動を比較検討した。また、Arイオンエッチングによる深さ方向のXPS分析により、Al電極の酸化状態の観測を行った。



PEDOT:PSS



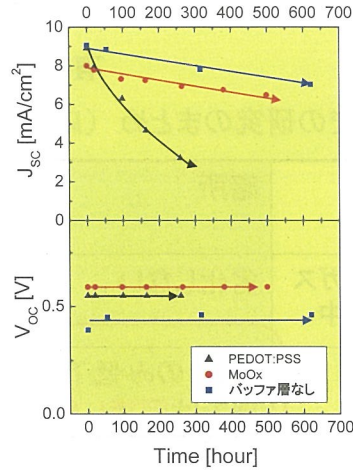
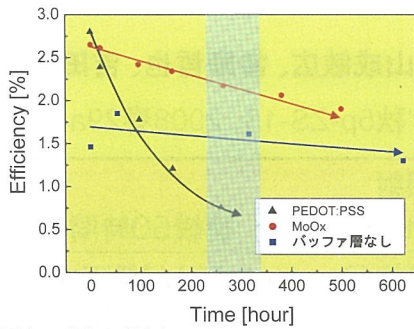
酸化モリブデン(MoOx)



バッファ層なし

独立行政法人 産業技術総合研究所

# 大気中・暗所でのセル特性の低下



特性の低下傾向:

バッファ層なし < MoOx << PEDOT:PSS

- PEDOT:PSSを用いたセルは初期特性は高いが劣化が早い。

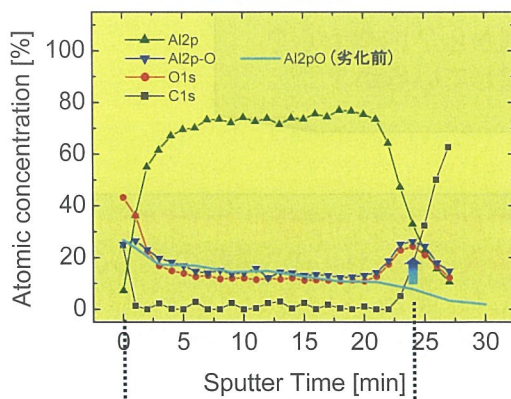
大気中暗所で保存(約300時間)したセルの光起電流分布の比較を行った。

- どのセルでも劣化するパラメータは同じ

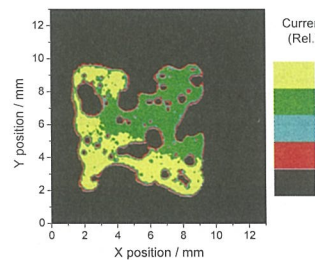
  1. V<sub>OC</sub>は一定。
  2. 変換効率の低下はJ<sub>SC</sub>の低下による。

# Al電極の酸化状態 - 劣化セル

元素組成の深さ方向のプロファイル (Al・酸化Al・酸素・炭素)



劣化したセル Al/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ITO



- Al電極と有機層(P3HT:PCBM)との界面で酸化されたAlのシグナルが増加した。
- Al電極は内側から酸化されている。



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)から委託され実施したもので、関係各位に感謝いたします。

# 引き上げ法およびブラシ法を用いた ポリマーブレンド有機薄膜太陽電池の作製

Polymer-based Organic Solar Cells Fabricated by Dip-coat and Brush-coat Method

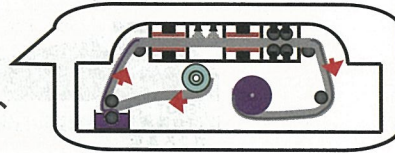
有機新材料チーム

小江宏幸, 山成敏広, 當摩哲也, 吉田郵司

## 【目的】

有機薄膜太陽電池には、Dry processとWet processの2種類の作製方法がある。

量産化を考えた場合、大面積化・低コスト化・高スループット化が可能なRoll to Roll技術が期待できるが、現在用いられているスピコート法などの作製方法ではRoll to Roll技術への応用は難しい。



そこで本研究では、Roll to Roll技術への応用が期待できる新たな製膜方法の検討を行った。

独立行政法人 産業技術総合研究所

## 【薄膜作製方法】



**スピコート法**  
→ 膜厚は回転数・溶液濃度で調整可能



**引き上げ法**  
→ 膜厚は引き上げ速度・溶液濃度で調整可能



**ブラシ法**  
→ 膜厚は塗る回数・溶液濃度で調整可能



## 【結果】 ~ 異なる薄膜作製法でのJ-V特性および変換効率の比較 ~

デバイス構造 : Glass/ ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT: PCBM/ Al

**スピコート法**

Jsc	9.26	[mA·cm <sup>-2</sup> ]
Voc	0.60	[V]
FF	0.64	
PCE	3.58	[%]

**引き上げ法**

Jsc	9.24	[mA·cm <sup>-2</sup> ]
Voc	0.61	[V]
FF	0.58	
PCE	3.27	[%]

**ブラシ法**

Jsc	9.88	[mA·cm <sup>-2</sup> ]
Voc	0.60	[V]
FF	0.56	
PCE	3.32	[%]

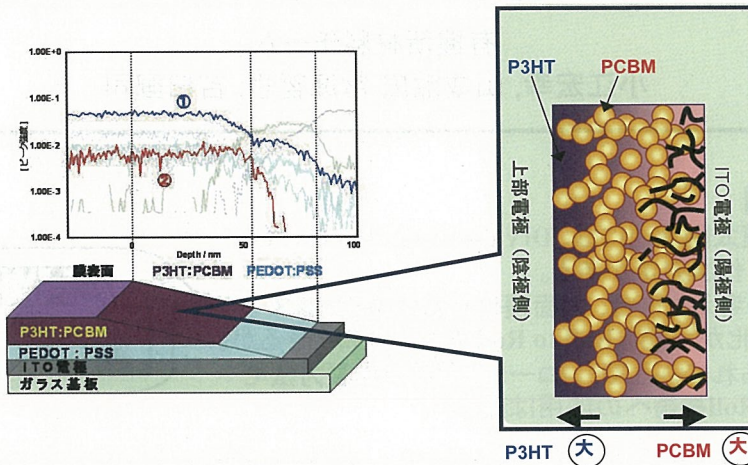
[70]PCBMを使用

○ どの作製方法でもJ-V特性に大きな違いはなく、3%を超えるデバイスを作製することができた。

独立行政法人 産業技術総合研究所

～ 有機薄膜太陽電池の組成分布解析 ～

有機薄膜の組成分布解析には、斜め切削法によって切削された面をTOF-SIMSを用いて測定し、組成分布の解析を行った。



- スピンコート法で製膜した薄膜と同様な組成分布であった。
- 最適化されたデバイスでは、作製方法が異なっても同様な組成分布であった。

独立行政法人 産業技術総合研究所

## まとめ

- 引き上げ法およびブラシ法で有機薄膜太陽電池を作製したところ、3%を超える高い変換効率を得られた。
- 薄膜の組成分布解析の結果、異なった製膜法でも、薄膜の組成分布は同じであった。
- **Roll to Roll**につながる製膜法である引き上げ法の利用価値を示せた。

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)から委託され実施したもので、関係各位に感謝いたします。

独立行政法人 産業技術総合研究所

# 低環境負荷ガス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

## Chamber cleaning for thin-film silicon solar cells using environmentally-friendly gas

産業化戦略チーム

柄澤稔

Strategic industrialization team Minoru Karasawa

### 背景

NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのクリーニングガスは地球温暖化係数(GWP)が大。

例 NF<sub>3</sub>のGWP>10000

→環境負荷大。

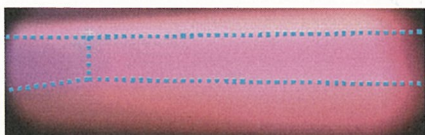
代替クリーニングガスとして低環境負荷なガスであるF<sub>2</sub>に着目。

・F<sub>2</sub>のGWPは0。→環境負荷小。

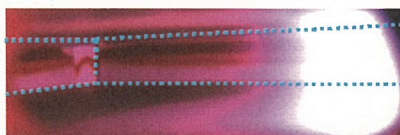
・F以外のコンタミがない。

・低コスト。

## F<sub>2</sub>クリーニングとNF<sub>3</sub>とクリーニングとの特性比較



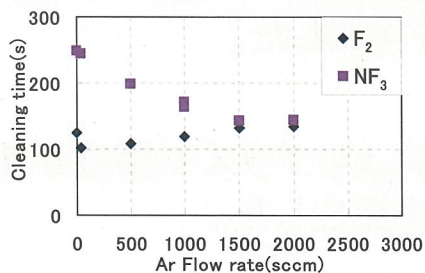
F<sub>2</sub>クリーニング



NF<sub>3</sub>クリーニング

F<sub>2</sub> または NF<sub>3</sub> のみでのクリーニング中チャンバークリーニング内部写真.

→F<sub>2</sub>の場合、チャンバークリーニング内部にプラズマが広がり、クリーニング時間短縮に寄与。

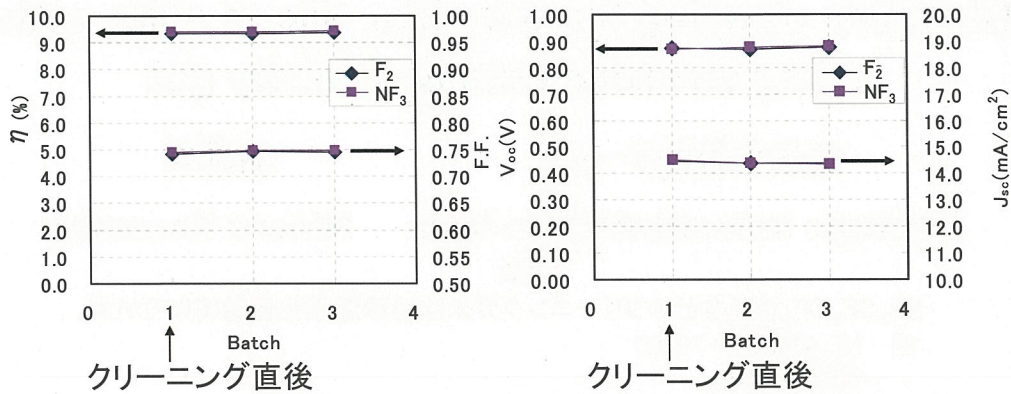


→全Ar希釈領域でクリーニング時間  
F<sub>2</sub><NF<sub>3</sub>

F<sub>2</sub> または NF<sub>3</sub> クリーニング時間のAr希釈率依存性.



## クリーニング後のアモルファスSi太陽電池特性



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<sub>2</sub>クリーニングによる悪影響なし。

## まとめ

- 低環境負荷ガスであるF<sub>2</sub>ガスをクリーニングガスとして適用した。
- 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。
- フッ素の場合、Ar希釈なしでNF<sub>3</sub>よりプラズマ領域が広く、クリーニング時間が短いことを見出した。

## 微結晶シリコン成長方位決定機構の解明 Mechanism for crystalline orientation of microcrystalline silicon films

産業化戦略チーム 齊藤公彦

### ■ 背景

・ 微結晶シリコンを用いた太陽電池の高品質化には、活性層の微結晶シリコン膜を<110>方向に成長させることが重要であるとされている。

    <110>方向成長 ⇒ 大粒径化(低欠陥化)による電池特性の向上、酸化劣化の抑制

・ これより、微結晶シリコン太陽電池の更なる高品質化、量産プロセスの最適化に向けては、結晶成長の観点からの製膜制御法の開発も必要。

・ しかしながら、微結晶シリコン膜の結晶成長方位を決定する因子は、未だ良くわかっていない。

### ■ これまでに提唱されている成長方位を決める因子

・ 極めて高い水素希釈条件ではエッチング作用により<111>方向成長になると考えられている。

・ <110>方向成長のドライビングフォースは不明。

・ 成膜圧力と成長方位の関係(低圧でランダム配向, 高圧で<110>方向優先成長)から、**イオン衝撃による成長方位のランダム化**が考えられている。

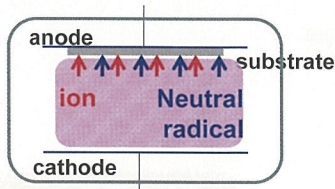
### ■ 目的

微結晶シリコン膜の結晶成長方位決定機構を解明する。

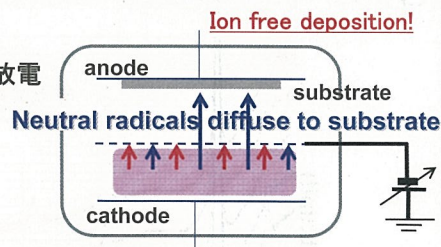
今回、**トライオード製膜法**により調査した、**結晶成長方位に対するイオンの影響**について報告する。

### ■ トライオード法とは

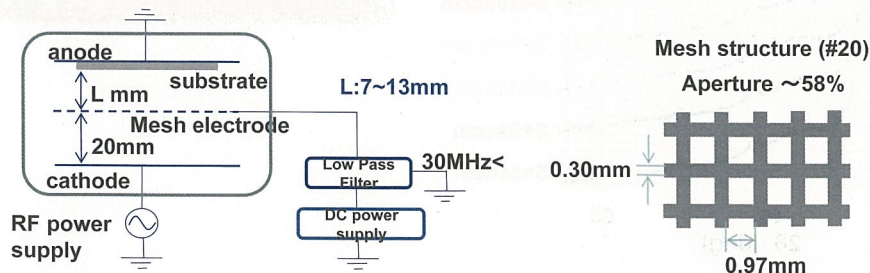
ダイオード放電



トライオード放電



### ■ 製膜条件

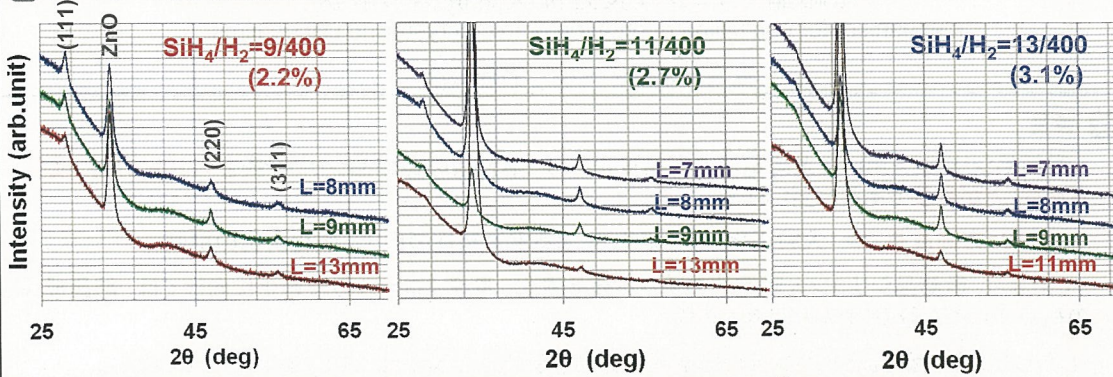


- ・ substrate temperature = 190 °C
- ・ Radio Frequency = 61 MHz
- ・ RF Power = 0.24 W/cm<sup>2</sup>
- ・ mesh bias = -60V
- ・ substrate: ZnO(20nm) coated glass

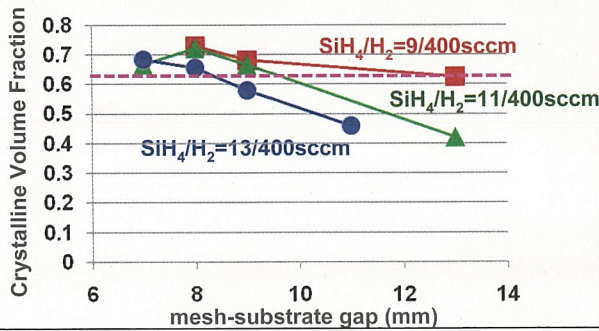
### ■ 評価

- ・ 結晶性: ラマン分光測定
- ・ 配向性: XRD  $\theta - 2\theta$  スキャン測定

■ トライオード法製膜微結晶シリコン膜の配向性 (製膜圧力: 0.55Torr, 膜厚: ~200nm)

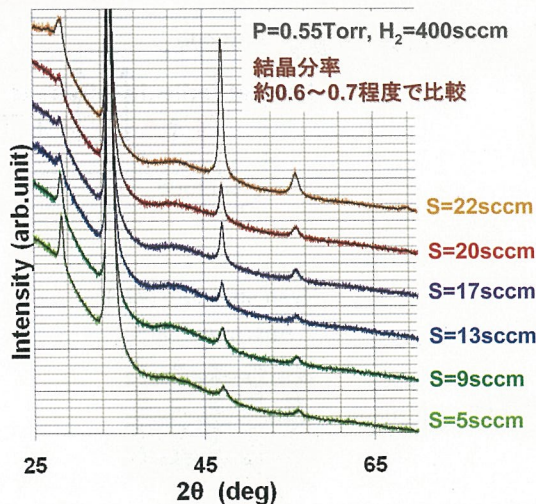


■ トライオード法製膜微結晶シリコン膜の結晶性 (製膜圧力: 0.55Torr, 膜厚: ~200nm)



- ・イオンフリー成膜法であるトライオード法でもランダム成長を観測。
- ・成長方位はメッシュ-基板間距離と関係なく、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 増加で $\langle 110 \rangle$ 成長。
- ・同じ結晶性でも、配向性が異なる。
- ⇒配向性は、成長表面での $[\text{H}]/[\text{SiH}_3]$ と関係なく、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 増加で増加する成膜ラジカル種が $\langle 110 \rangle$ 成長に関与の可能性。

■ ダイオード法製膜微結晶シリコン膜との比較 (トライオードのメッシュ-カソード電極間条件と同等)



- ・低圧力下ダイオード成膜でも、トライオード法同様に、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 増加で $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ 成長へ変化。

■ まとめ

- ・ トライオード法の成膜検討から、イオン以外にも結晶成長方位を支配する因子が存在することが示された。⇒  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 増加で増加する成膜ラジカル種が $\langle 110 \rangle$ 成長に関与している可能性が考察された。
- ・ 低圧力条件下のダイオード成膜でも、トライオード法同様に、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 増加で成長方位が $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ 成長へ変化した。即ち、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 比の変化で成長方位を制御できることが分かった。

# アクリル樹脂テクスチャを用いた サブストレート型フレキシブル薄膜シリコン太陽電池

Substrate-type flexible thin-film silicon solar cells  
with texture using acrylic polymer

日本合成化学工業	○勝間勝彦
きもと	野辺丈司
帝人デュボンフィルム	西尾玲
東芝機械	萩原明彦
三菱ガス化学	徳丸照高
産業技術総合研究所	山本千津子、柄澤稔、武山洋子*、増田淳、近藤道雄

【研究の背景】

\*現所属：東京工業大学

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。

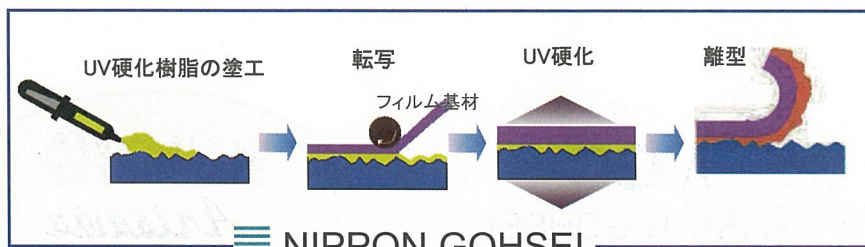


フィルム上に光硬化性アクリル樹脂を用いてテクスチャ形成し、これを基材に用いて薄膜シリコン太陽電池セル形成を行った。

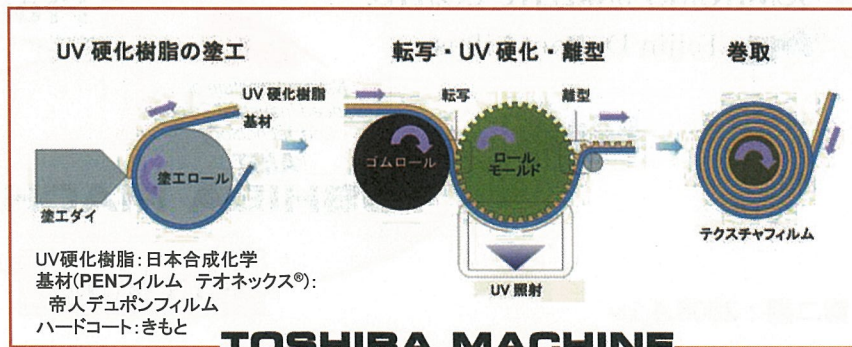
独立行政法人 産業技術総合研究所

# 2p成型によるフィルム基材薄膜Si太陽電池

枚様方式



Roll-to-roll 方式

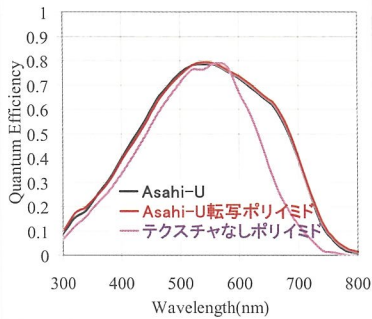


独立行政法人 産業技術総合研究所

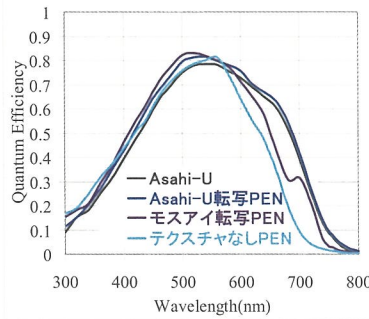
# 結果

	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F.F.	Eff. (%)
Asahi-U	15.7	0.88	0.59	8.2
Asahi-U転写ポリイミド	15.0	0.84	0.65	8.3
テクスチャなしポリイミド	11.7	0.83	0.68	6.5
Asahi-U転写PEN	15.6	0.87	0.60	8.1
モスアイ転写PEN	14.1	0.87	0.62	7.7

ポリイミド基材

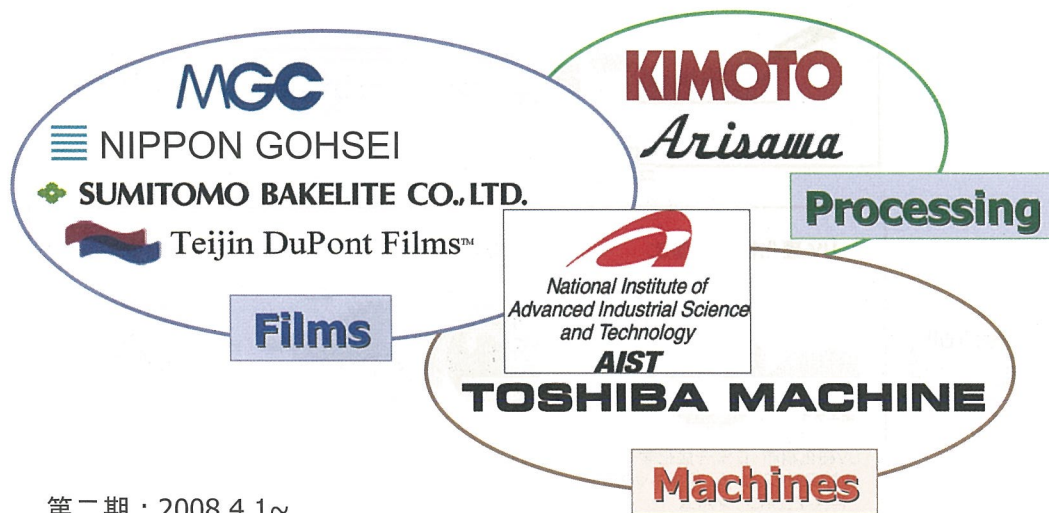


PEN基材



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。

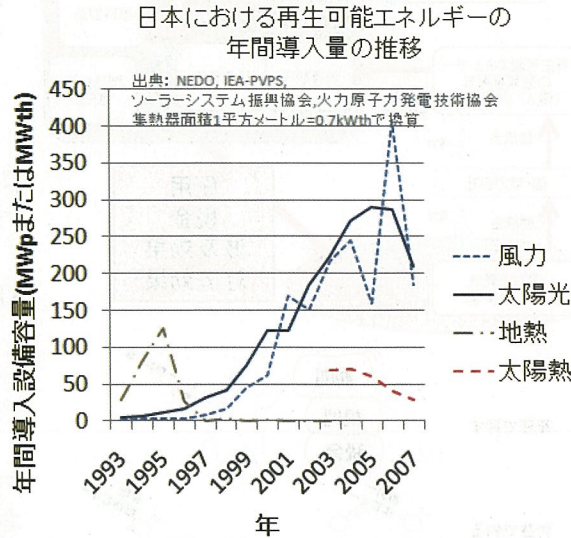
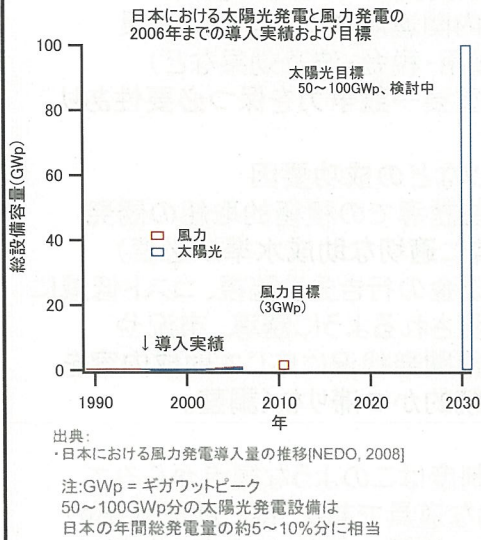
## 「フレキシブル太陽電池基材コンソーシアム」



第二期：2008.4.1～

# 普及政策のインパクトと要点の分析(1/4)

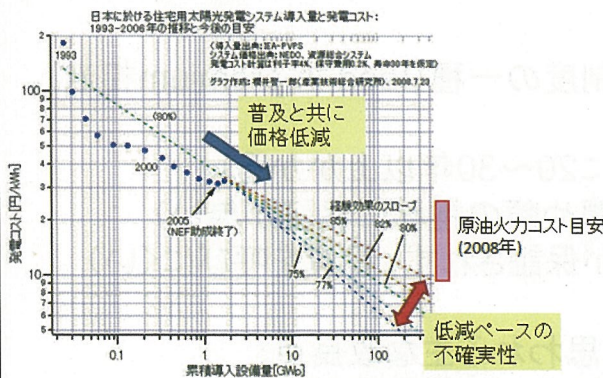
櫻井 啓一郎



ボランティア的な取り組みだけでは、必要な量が導入できない

独立行政法人 産業技術総合研究所

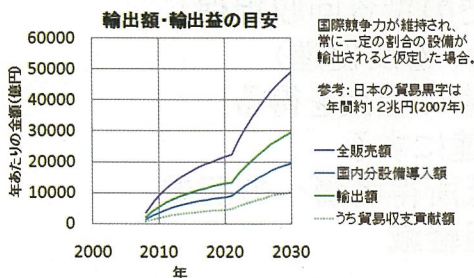
# 普及政策のインパクトと要点の分析(2/4)



- ・太陽光発電は普及拡大と共に価格低減  
日本でも現状の数十倍の普及量で  
10円/kWh前後に達するペース

- ・競争力を保つかどうかで
  - ・貿易収支・波及効果・地域経済などに  
年間数兆円単位での違いが予想される
  - ・応用産業(自動車、建築)にも影響
  - ・エネルギー・環境・国際政治等でも差

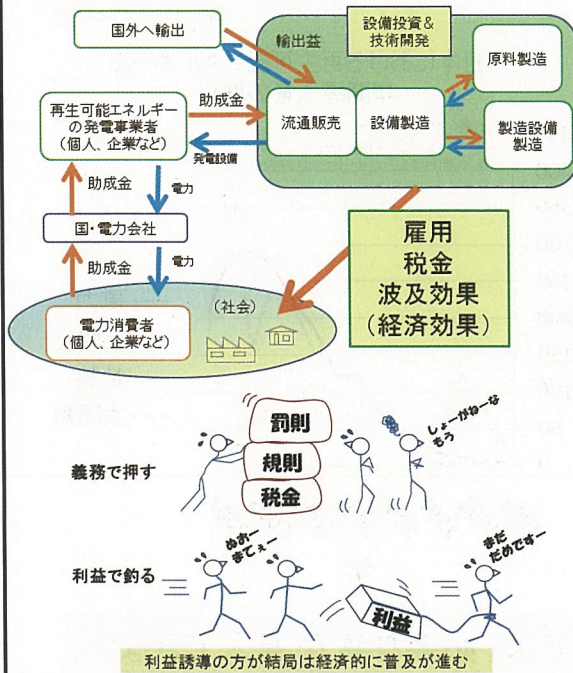
- ・現段階では助成制度が競争力を左右する  
(エネルギーインフラの一部であり、  
設備生産企業だけでは資本が不足)



助成制度の設計・運用次第で、太陽光  
発電から助成費用を上回る便益が  
期待できる  
(ドイツなどの実績とも合致)

独立行政法人 産業技術総合研究所

## 普及政策のインパクトと要点の分析(3/4)



・助成費用の「元を取る」には国内関連産業による経済効果（雇用・税金・波及効果など）が重要→競争力を保つ必要性あり

ドイツなどの成功要因：

- ・利益誘導での積極的取組の誘発（常に適切な助成水準が必要）
- ・助成金の行き先を監視、コスト低減に投資されるように誘導。市況や技術開発状況に応じて助成内容を継続的かつ滞りなく調整。

FIT制度はこのような観点からみて有効な道具であり、特に助成水準の細かい調整に有効。（大まかな所は税金ベースの助成を併用可能。）

## 普及政策のインパクトと要点の分析(4/4)

日本の現行制度：

- ・余剰電力買取制度：実はFIT制度の一種（feed-in premium相当）。ただし、
  - ・助成水準が低い（投資回収に20～30年以上かかる）
  - ・ボランティアベース（継続期間や額の推移に保証が無い）
  - ・計画性の不足（普及ペースが保証されず、投資を呼びにくい）

便益確保のために必要（有効）と思われる主な改良点：

- ・助成水準の引き上げ（10年程度での投資回収担保）
- ・計画的な逡減（→開発資金の供給、普及促進）
- ・普及ペース・目標量の保証（投資家の信用を得る）
- ・技術や市況の対応への変化を迅速にする
- ・系統安定化費用や大口需要家・低所得者層への配慮
- ・税金ベースの助成併用による負担軽減