

31. 『ワイドギャップ CIS 系太陽電池の高効率化技術の研究開発』

独立行政法人産業技術総合研究所、鹿児島大学、筑波大学

I. 目的

禁制帯幅 $E_g=1.4-2.0\text{eV}$ のワイドギャップ (WG) -CIGS 太陽電池は、25%以上の高効率が可能と理論予測されているが、期待されるほどの開放電圧の向上が見られず、高効率電池の実現に至っていない。

図1に示すようにバッファ層とWG-CIGSのバンド接続がtype I (spike) になると期待される新バッファ層ZnMgO、 Cu_2O 等の材料に着目し、製膜条件とセル作製条件の最適化を行い、開放電圧の向上を図る。界面電子構造の評価に関しては、バッファ層/ワイドギャップCIGS界面の評価に不可欠な清浄化・エッチング技術を開発し、正・逆光電子分光法によりヘテロ界面におけるバンド接続の評価を行う。また、ケルビンプローブ法等を導入し、多結晶試料の粒界領域の電子構造、伝導特性への寄与に関する評価技術を開発する。電気特性評価技術の開発については、バッファ層/CIGS界面における欠陥の準位と密度を精密に測定することにより、これら欠陥が開放電圧に与える影響を明らかにする。

II. 研究開発目標

設計指針に基づく新しいバッファ層材料の探索と作製技術の開発、さらにバッファ層・CIGS吸収層における界面・粒界の制御技術を確立することでWG (禁制帯幅 1.3eV 以上) -CIS系太陽電池の開放電圧を向上するための要素技術を開発し、これを用いて開放電圧 $V_{oc}=1\text{V}$ を越えるCIS系太陽電池の実現を目指す。

III. 研究開発の成果及び課題

(1) 高効率化セルプロセスの開発 (産業技術総合研究所)

水蒸気援用多元蒸着法により、変換効率 18.1%の高効率ワイドギャップCIGS太陽電池が得られた。水蒸気照射によってCIGS薄膜中の酸素及びナトリウム濃度がともに増加することが確認できた (ホール濃度が増加し、低抵抗率化)。ナトリウムの濃度は照射する水蒸気の量と相関があり、照射する水蒸気の量を制御することでCIGS中に取り込まれるNaの濃度が制御できることも示唆された。本手法によって作製したCGS (CuGaSe_2) 太陽電池で開放電圧を $V_{oc}=0.86\text{V}$ まで向上することに成功した (図2)。目標の1Vには到達できなかったが世界最高レベルである。水蒸気照射は、CIS ($E_g: 1.0\text{eV}$) からCGS ($E_g: 1.7\text{eV}$) までの全Ga組成に対して有効であるが、現状ではGaリッチな組成域ではInリッチな組成域で見られた大きなセル性能改善効果は得られていない。これはCISとCGS物性の問題や不純物としてのNaの効果の違いなどによると考えられる。今のところ水蒸気導入によるCGS太陽電池の開放電圧は、プロセスの最適化が十分でないためCIS、CIGSと比較して大きな改善が得られていないが、薄膜の物性自体は同様に制御できるものと考えられる。

(2) 新バッファ層の開発

新バッファ層材料としてZnMgOおよび Cu_2O を取り上げ、製膜条件の確立、物性制御、バッファ層のバンド接続がセル特性に与える影響を考察した。従来のCdS/ZnOバッファ層のZnOをZnMgOに置換したセルで、開放電圧、変換効率ともにZnOを用いた場合よりも高くなることを確認した。一方、CdSバッファ層を全く用いない場合、パルスレーザー (PLD) 法で製膜したZnMgOを用いるとZnOを用いるよりも高い開放電圧が得られることが示された。新バッファ層では製膜法によって効率が大きく異なり、ダメージの少ない製膜法の検討の必要性が示された。一方、 Cu_2O は多形であるため、単一相を得るための製膜条件の最適化を図った。 Cu_2O をバッファ層に用いたCIGS太陽電池においては、デバイス特性の再現性が悪く、 Cu_2O 挿入の効果が特定できなかった。原因として考えられることは、室温製膜に起因する結晶性の劣

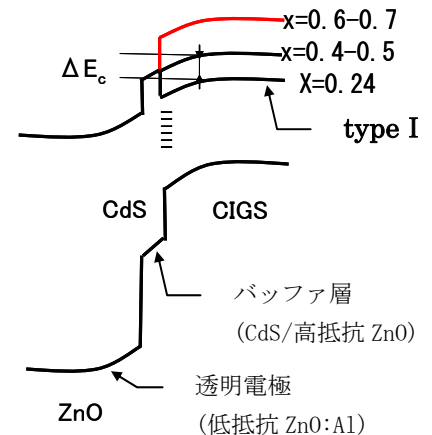


図1. CdS/CIGS の伝導帯オフセットのGa濃度(x)依存性

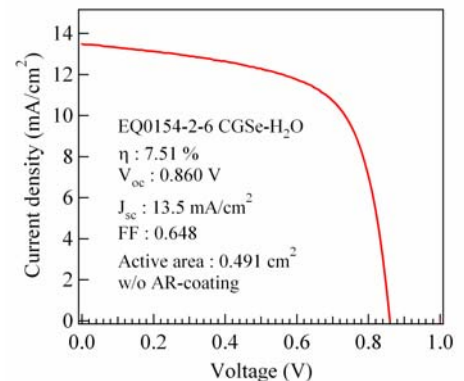


図2 水蒸気照射を行ったCGSセルのJ-V特性

化と膜質の再現性の悪さ、CGS表面の酸化、結晶面方位の乱れなどが考えられる。Cu₂Oに替えZnSを用いた場合、開放電圧の上昇傾向が見られた。

3) 界面・表面の評価・制御技術の開発 (鹿児島大学)

① 界面電子構造精密評価技術の開発

ダメージが無視できる50 eV以下の低イオンエネルギーで、かつ実用的なエッチング速度が得られるエッチングシステムを開発した。この技術と正・逆光電子分光を併用して、CBD-CdS/CIGS界面の伝導帯のバンド不連続のGa組成依存性を検討した。その結果、図3に示すように低Ga組成では $CdS_{伝導帯下端} > CIGS_{伝導帯下端}$ (伝導帯オフセット CBO > 0) の、所謂type I型であった伝導帯バンド接続が、Ga~40%でほぼフラットバンド(CBO~0)に、Ga>60%以上ではtype II型へと連続的に変化することが実験的に初めて確認できた。これらは電池特性のGa濃度依存性によく対応しており、WG-CIGSを用いた電池の特性向上には界面バンド接続の適正化が有効となる可能性を示唆している。

② 電子構造面内分布評価技術の開発

エッチング、正・逆光電子分光システムと同一の超高真空環境ヘケルビンプローブ顕微鏡の統合を行い、同一試料を用いて伝導帯・価電子帯構造とその面内分布の高空間分解能評価を可能にするシステムを構築した。CIGS層の粒界領域における仕事関数は、CdSとの界面に接するn型に反転したCIGSでは0.15~0.35 V程度の上昇が、p型のGaリッチCIGS、CGSでは0.15V程度の低下が観測され、光吸収層におけるキャリア分離等への粒界の関与が示唆された。

(4) 電気特性評価技術の開発 (筑波大学)

図4にGa組成の異なるCIGS薄膜ショットキー接合((a) x (Ga/(Ga+In))=0.38, (b)0.51, (c)1.0)ならびに(d) ZnO/CdS/CIGSヘテロ接合($x=0.51$)のアドミッタンススペクトルを示す。ピーク α , β , ζ はそれぞれ、CIGS薄膜のアクセプタ準位(活性化エネルギー約10 meV)、CdS薄膜もしくはCdS/CIGS界面に存在する欠陥準位(同、約100meV)、CIGS薄膜の欠陥準位(同、エネルギー約250 meV)に対応することを明らかにした。欠陥準位 ζ のピーク強度は、Ga組成と共に増大した。また、Ga組成増大と共に内蔵電位の温度変化が異常に大きくなることがわかった。これは、界面における電荷の蓄積、すなわち、界面欠陥の存在を示している。内蔵電位の顕著な変化は、ピーク ζ 強度の変化と対応しており、欠陥 ζ が界面での電荷の蓄積に関連していることを明らかにした。

太陽電池の高効率化に関しては、CIGS薄膜の水蒸気導入技術による電気特性の制御とそのメカニズムとして水由来の酸素取り込み、及びナトリウム効果の増進を示唆する結果がSIMS測定等より得られた。水蒸気照射によるCGS太陽電池効率の向上は、CIS、CIGSと比較してあまり大きな効果が見られなかったが、薄膜の物性自体は同様に制御できることは明らかになった。セル特性では、目標である開放電圧1Vには届かなかったものの世界最高レベルの0.86Vを実現できた。また、CBD-CdS/CIGS界面やCIGS表面の精密な評価によって、WG-CIGS太陽電池の性能向上のための設計指針が明確化できた。WG-CIGS太陽電池はバッファ層の製膜法(製膜ダメージ)に敏感であることも明らかになった。これらの成果を基に新バッファ層を含めたWG-CIGSに適したプロセスが確立できればCIGS太陽電池のさらなる高効率化は十分に可能である。

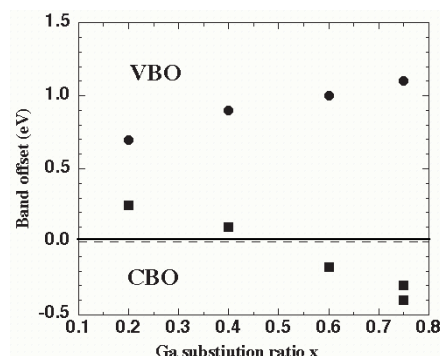


図3 CBD-CdS/CIGS 界面における伝導帯オフセット(CBO)、価電子帯オフセット(VBO)のGa置換率依存性、バンド接続

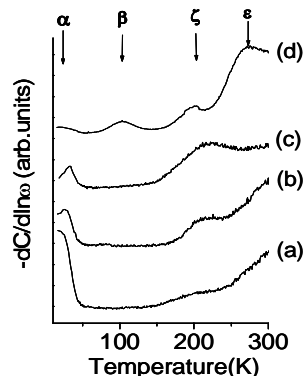


図4 Al/CIGS (a) $x=0.38$ (b) 0.51 (c) 1.0 及び d) ZnO/CdS/CIGS のアドミッタンススペクトル

3.2. 『大面積・集積型色素増感太陽電池の研究開発』

東京理科大学、シャープ(株)、住友大阪セメント(株)、(株)フジクラ、(独)産業技術総合研究所

I. 目的

今までの色素増感太陽電池の高性能化技術(5mm角セルで変換効率11%を達成)を踏まえ、高性能で軽量かつ経済性のある大面積・集積型色素増感太陽電池モジュールを生産するための要素技術について先導研究を行い、今後、本格的な技術開発が可能かどうかを見極めることを目的とする。東京理科大学は大面積化・集積化の基礎的検討を行うと共にプロジェクト全体をまとめる。シャープ(株)はガラス基板型集積モジュールの試作、住友大阪セメント(株)は非ガラス系薄膜基板型集積モジュールの試作、(株)フジクラは基板加工型集積モジュールの試作と実用化を目指した先導的モジュールの試作、そして(独)産総研は高効率化の検討を担当する。

II. 研究開発目標

1. ガラス基板型集積モジュールの試作(シャープ(株))
10cm角ガラス基板集積モジュール(変換効率6%)と20cm角以上の大面積モジュールの試作
2. 非ガラス系薄膜基板型集積モジュールの試作(住友大阪セメント(株))
5-10cm角のプラスチック薄膜基板集積モジュール(変換効率2%以上)の試作
3. プラスチック基板加工型集積モジュールの試作(株)フジクラ
A4サイズのプラスチック基板加工集積型色素増感太陽電池の試作と、その性能向上
4. 集積モジュールの試作と高効率化の基礎的検討(東京理科大学)
10cm角のガラス基板集積モジュールと角プラ基板加工型集積モジュールの試作と高効率化
5. 高効率化の検討((独)産業技術総合研究所)
変換効率15%に向けた挑戦的な課題の検討
6. 将来の実用化を目指した先導研究(株)フジクラ
大面積パネルやブラインド取り付け型モジュール等の試作と実用化の課題の把握

III. 研究開発の成果

1. ガラス基板型集積モジュールの試作(シャープ(株))

(1) 集積モジュールの高性能化技術の開発

単セルを同一TCOガラス基板上で直列接続した集積型色素増感太陽電池モジュールに関し、単セルの性能ばらつき等の低減等に取り組んだ結果、目標通り変換効率6.3%($I_{SC}=89.6\text{mA}$, $V_{OC}=11.78\text{V}$, $FF=0.607$, aperture area=100.95 cm^2 , 自社測定)を達成した。また、5cm角集積モジュールについて、独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)太陽光発電研究センター評価チームの評価を受け、公認変換効率6.3%を得た。IV特性を図1に示す。これは、公認された集積型色素増感太陽電池モジュールの世界最高値である。

(2) 集積構造形成技術の開発

目標通り25cm角モジュールの試作に成功し、動作を確認した。作製したモジュールの概観を図2に示す。また、セル面積の拡大による課題を抽出するため、短冊状の単セルの検討を行った。

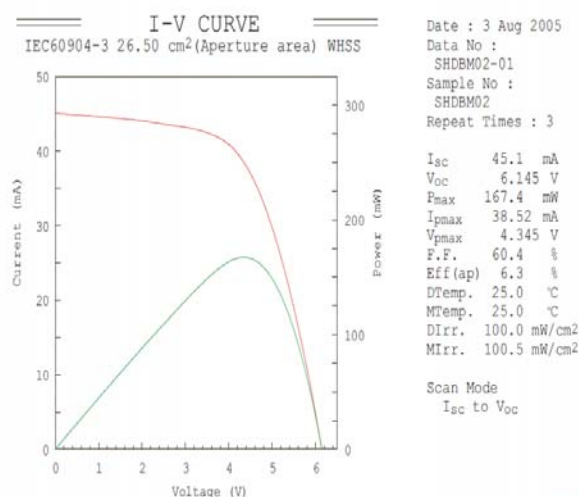


図1 5cm角集積モジュールのIV特性(AIST測定結果)

短冊の長辺を 25cm まで長くした際、 J_{sc} および V_{oc} は 5cm セルとほぼ同等な値が得られたが、FF が大きく低下し、その結果、変換効率が低下していることが判明した。今後、FF の低下要因の解明を行うと共に、電解液の種類や形態の検討や材料を考慮した製造プロセスが重要となることが分かった。

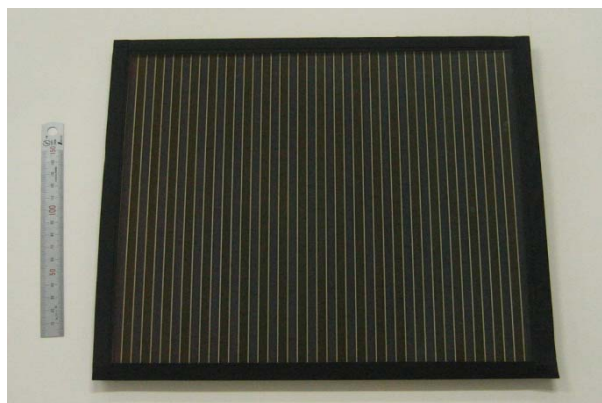


図2 25cm 角モジュール概観図

2. 非ガラス系薄膜基板型集積モジュールの試作 (住友大阪セメント株)

(1) 集積モジュール用材料の開発

半導体光電極用の TiO_2 インクならびに対極形成用の Pt や RuO_2 のナノ粒子と PEDOT/PSS を混合したインクを開発した。これらのインクは電極塗布成形に良好であった。これらの材料を用いて 8mm 角の小セルを作製し、変換効率 6.2% を得た ($AM1.5-100mW/cm^2$)。この値はフィルム基板を用いた色素増感太陽電池の変換効率としては良好な値である。

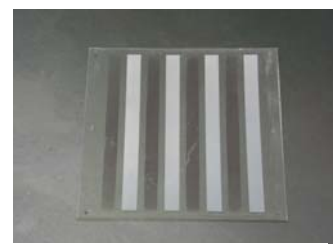


図3 TiO_2 /対極パターン

(2) モジュール形成技術の開発

表1 集積セル光電変換特性

レジストインクのスクリーン印刷とエッチング処理を用いたパターン加工により W 型モジュール (直列型)

構造	アパーチャエリア (cm ²)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (換算) (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	f.f.	η (%)
W型5直列	19.5	23.7	7.0	3.4	0.512	2.1
Z型4直列	23.5	36.9	7.8	2.8	0.451	2.0

の試作を行った。W 型モジュールは透明導電性基板上にストライプ状光電極と対極を交互に形成したものの 2 枚を重ね合わせた図 3 の構造である。また、ヨウ素電解液を電気の流れる導体として用いる事を特徴とする、“電解液導通型の Z 型モジュール” を発案試作した。50mm 角サイズセルでのアパーチャエリア光電変換効率を表 1 に示す。

3. プラスチック基板加工型集積モジュールの試作 (株フジクラ)

種々の透明プラスチック基板を用い、色素増感太陽電池に適した導電性、耐熱性、耐薬品性を持つ導電性基板を開発した。図 4 にモジュール作製工程に必要な熱、および薬品履歴に対するシート抵抗変化を示す。従来基板では試験後にシート抵抗が大きく上昇したが、本研究で選定した基板を用い、導電膜成膜方法等を改良することで、目標とする基板耐熱・耐薬品性をもつ基板を得ることが出来た。

開発した基板を用い、ほぼすべての作製工程がスケールアップ可能となるよう設計し、図 5 に示すモジュールを試作した。電極のパターニングにはスクリーン印刷法を、窓側/対極の貼合わせ・接続工程には、プリント回路等に使用される異方性導電接続法を適用した。モジュール、と 5mm 角単セルの I-V 特性を図 6 に示す。低温焼成チタニア電極に課題があり、変換効率は 1% と小さいが、量産可能な製法により単セルの効率を維持したまま、A4 サイズ・プラスチック集積モジュールへのスケールアップを実現した。

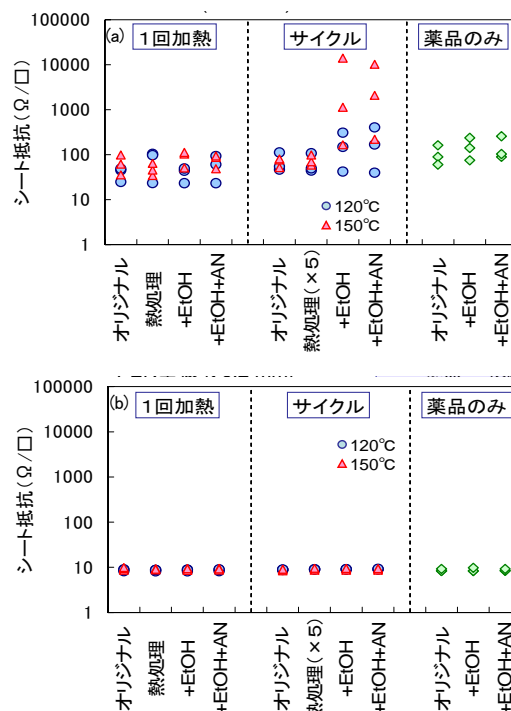


図4 導電性プラ基板の耐熱・耐薬品性
熱処理は 1hr/サイクル、薬品浸漬は常温 13hr の場合 (a) 改良前、(b) 改良後

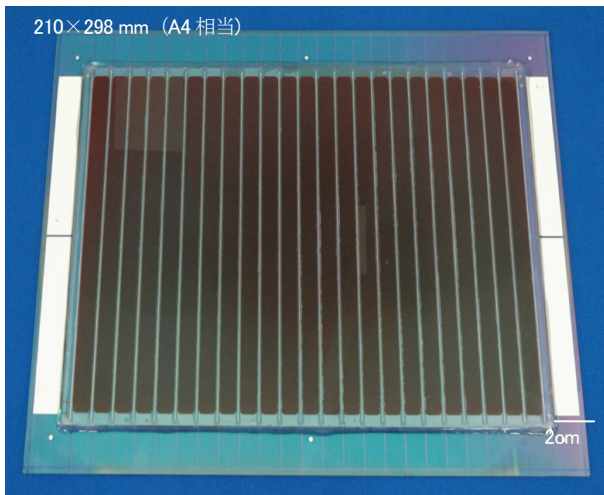


図5 23セル集積モジュール外観
Ti-nanoxide T, Solaronix($< 4 \mu\text{m}$)、N3 色素、揮発性電解液

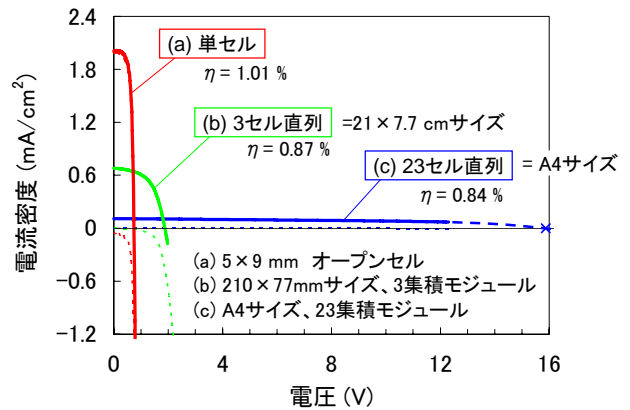


図6 集積数の異なるモジュールの I-V 性能比較

4. 集積モジュールの試作と高効率化の基礎的検討 (東京理科大学)

(1) 10cm 角ガラス基板集積モジュールの試作

まず $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の単セル ($\eta = 8.7\%$) のセル面積を 18 倍に増加させた $5\text{mm} \times 90\text{mm}$ のセル ($\eta = 8.6\%$) でも性能が低下しないセルの作製条件を確立した。次に、単セルを 6 直列した $10\text{cm} \times 5\text{cm}$ の集積型セル (実効面積 27cm^2) で $I_{sc} = 76.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $J_{sc} = 2.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $ff = 0.61$ 、 $V_{oc} = 4.0\text{V}$ 、 $\eta = 6.7\%$ を達成した。つぎに、電流収集型 10cm 角セル (実効面積 67.5cm^2) を作成し、 $I_{sc} = 1211\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $J_{sc} = 16.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.69$ 、 $ff = 0.68$ 、 $\eta = 8.4\%$ を得た。これは 10cm 角セルサイズで世界最高レベルである。アパーチャーエリア (9cm 角) で $I_{sc} = 1180\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $J_{sc} = 16.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc} = 0.69$ 、 $ff = 0.69$ 、 $\eta = 6.9\%$ であった。図 7 参照。

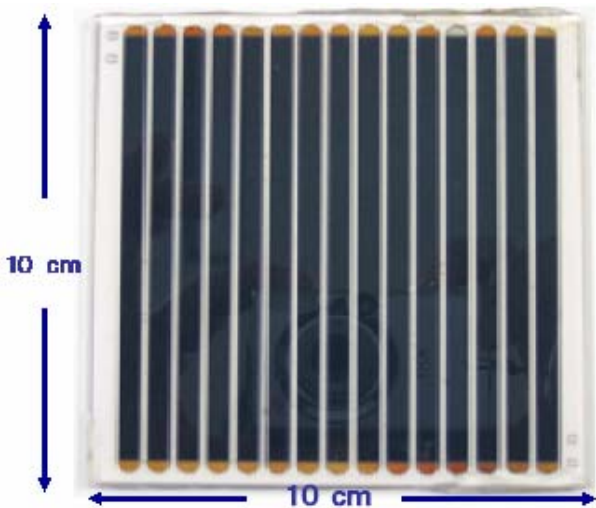


図7 10cm 角の並列集積型色素増感型太陽電池
変換効率: 8.4% ($\text{AM}1.5, 100\text{mw}/\text{cm}^2$)

以上の結果より、電圧収集型、電流収集型セルにおいて 10cm 角程度のセルの集積化の見通しがついた。色素増感太陽電池の高効率化については、高性能新 Ru 色素 (変換効率 10.2%) を開発し、また、赤外光の利用による高性能化を目指した赤外有機色素増感太陽電池の開発で $\eta = 2.1\%$ を達成した。可視光領域で高性能な有機色素太陽電池とくみあわせ、 12% 以上の高性能化達成の可能性が出てきた。

(2) 10cm 角プラ厚板基板加工集積モジュールの試作研究

高光透過率、高耐熱性プラスチック基板の探索を行い、さらにこれらの基板に導電性の付与を検討し、安定な高導電性基板の作製に成功した。次にプラスチック導電性基板に熱的負荷をかけない室温加圧成形法を開発し、世界最高性能クラスのプラ基板型色素増感太陽電池 (変換効率 6.6%) の開発に成功した。次に $5\text{mm} \times 90\text{mm}$ 単セルを 3 直列化した $10\text{cm} \times 3\text{cm}$ の集積型セル (実効面積 12.03cm^2) を作製した。その結果 $I_{sc} = 30.81\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $J_{sc} = 2.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc} = 2.25\text{V}$ 、 $ff = 0.57$ 、 $\eta = 3.3\%$ となった。単一セル間の直列接続抵抗の低減が課題である。図 8 参照。



図8 $3\text{cm} \times 10\text{cm}$ のプラスチック厚板基板色素増感太陽電池 (直列集積型)

5. 高効率化の検討（独）産業技術総合研究所

(1) 光電流向上技術の開発

高性能色素の開発を目的として長波長領域の光エネルギーを有効に利用するため図9に示す新規 Ru 増感色素を合成したが性能は、N719 色素の性能を超えなかった。また、ジピリドピラジン誘導体を配位子とする Ru 増感色素も合成した。

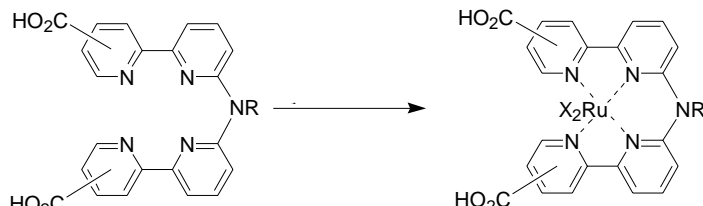


図9 新規錯体色素の模式図

近赤外光利用を目指した、SnO₂膜電極

を用いた色素増感太陽電池の検討も行った。SnO₂色素増感太陽電池の増感色素としてピリジルキノリン錯体が最適であることがわかった。

(2) 光起電力向上技術の開発

I⁻/I₃⁻系レドックスに代わってBr⁻/Br₃⁻系を用いた、エオシンY、クマリン 343、N719 及びNKX2677 を色素とした色素増感太陽電池を検討し、エオシンY色素増感太陽電池でV_{oc}=0.813Vを示すことを確認したが、色素増感太陽電池の変換効率として-I₃⁻レドックス系を凌駕しなかった。また、界面活性剤として使用される高分子P123 をテンプレートとして用いて、微粒子の集合体がテンプレートに相当する空孔をもつメソポーラス酸化チタンの合成を行った。このメソポーラス酸化チタンを用いた色素増感太陽電池で変換効率10%が得られた。

6. 実用化に向けた先導研究（株フジクラ）

基板上に集電グリッド配線を設けて低抵抗化を図り、大電流を取り出す構造による大型パネルの試作を行った。グリッド型セルでは、ヨウ素電解質による配線の腐食を避けるため、配線表面に緻密な保護層を形成する必要がある。そこで、Agグリッド表面に無機系の保護層を形成し、また保護層と基板の熱膨張率を近づけることで、亀裂を生じない緻密な保護層形成が可能になった。大きさが 1190×840 mm で、単セル 16 枚を直列接続した試作モジュールの外観を図 10 に示す。

また、プラスチック基板を用いた軽量素子という特徴を活かす商品展開例として、ブラインドのブラインド（羽）にDSCを用いるモジュールを設計・試作した。Ti箔を作用極として用いる裏面光入射構造により、図 11 のようなブラインド型モジュールを作製した。AM1.5、100 mW/cm²照射下での性能は、変換効率1%未満と不十分だが、光強度の比較的小さな屋内での利用では、変換効率は2%程度まで高くなった。



図10 DSC モジュールパネル外観



図11 ブラインド型モジュール外観

IV. 成果および課題のまとめ

1. ガラス基板型集積モジュールの試作（シャープ㈱）

集積モジュールの高性能化技術の開発により、全セルを直列接続した集積型色素増感太陽電池モジュールにおいて変換効率 6.3%を達成した。これは集積型色素増感太陽電池の公認世界最高効率である。また、集積構造形成技術の開発により、25cm角モジュールの試作に成功し、FF改善などの大面積化の課題を抽出し、開発目標を達成した。本検討を通じ、次期フェーズの開発研究（NEDO 未来技術PJ「高効率・集積型色素増感太陽電池モジュールの研究開発」）につながる成果が得られた。

2. 非ガラス系薄膜基板型集積モジュールの試作（住友大阪セメント㈱）

ITO/PEN フィルム基板上に 8mm 角セルで 6.2%の光電変換特性が得られた。また、低温成膜対応触媒インクにより白金スパッタ膜の 8割程度の特性が得られた。集積モジュール構造として、Z型とW型の内部直列接続型の太陽電池セルを検討し、50mm サイズの 5直列W型セルで 2.1%、4直列電解液導通型Z型セルで 2.0%が得られ、開発目標を達成した。

3. プラスチック基板加工型集積モジュールの試作（㈱フジクラ）

プラスチック基板色素増感太陽電池の大面積化・集積化を検討し、A4サイズのプラスチック基板集積モジュールを作製した。また、その性能はミニ単セルの性能をほぼ維持した。開発目標は達成した。

4. 集積モジュールの試作と高効率化の基礎的検討（東京理科大学）

大面積・集積型色素増感太陽電池の試作を行い、10cm角程度では世界最高水準の変換効率 8.4%を達成し、本格的な、高性能な大面積・集積型色素増感太陽電池の製作に見通しがついた。しかし、直列接続型集積太陽電池については、直列接続抵抗がまだ大きく、この点において改善の余地がある。また、予備的な検討ではあるが、耐久性に今後解決すべき課題があることも明らかとなった。また、プラ厚板基板集積型色素増感太陽電池についても 3cmx10cm モジュール（変換効率 3.3%）を作製し、大型化への問題点を把握した。開発目標は達成された。

5. 高効率化の検討（(独) 産業技術総合研究所）

新規色素開発による光電流の向上について、まったく新しい色素による吸収波長領域の拡大という点では一定の成果が得られたが、光電変換性能では、従来のものを凌駕するに至っていない。高性能な色素の開発とともに色素の性能を十分に発揮する電池構成法の検討が必要である。臭素を用いる系で $V_{oc}=0.813V$ という大きな値が得られたが、フィルファクター、光電流が十分ではなく、総合的な性能向上には至っていない。変換効率 15%に向けた挑戦的な試みを行ったが、この達成には長期的かつ幅広い検討が必要である。

6. 将来の実用化を目指した先導研究（㈱フジクラ）

実用化に向けての課題を把握するため、商品をイメージできるようなモジュールを試作した。まず、集電グリッド付き大面積セル作製技術を基に、1190mm×840mmサイズのモジュールパネルを試作した。電極作製には一貫してスクリーン印刷を適用し、低コストプロセスとしての可能性を示した。印刷精度改善による非発電面積の低減、屋外環境下での耐候性検証などが課題である。次に、チタン金属板を光作用極基板に、導電性プラスチックを窓対極に用いた裏面光入射型構造のフレキシブルセルを設計し、これを組み合わせたブラインド型モジュールを構築した。開発目標はほぼ達成した。

3.3. 『光充電型色素増感太陽電池の研究開発』

ペクセル・テクノロジーズ株式会社、東京大学大学院

I. 目的

太陽光エネルギーを直接に電力として貯蔵する「光蓄電能力のある色素増感太陽電池」は変動する太陽光の下でも安定な電力を出力できるシステムの実現につながる。光充電機能を付加したフィルム型色素増感太陽電池の実現に必要な要素技術の開発によって、次世代技術へ発展する可能性を見極めることを目的とする。ペクセル・テクノロジーズ社は、色素増感太陽電池のフィルム化とその高効率化を進めるとともに、光蓄電の可能なキャパシタ「光キャパシタ」の高性能化(充放電容量の向上)を行う。東京大学は、光蓄電の可能な二次電池「光二次電池」の製作と充放電特性の高性能化を行う。

II. 研究開発目標

フィルム型色素増感太陽電池の変換効率 7%以上(小型セル)を達成する。また光キャパシタの電圧、容量を現在の 0.4V から 0.7V 以上に高め、キャパシタンスを現在の 0.6 F/cm² から 1.5F/cm²以上まで上げる。さらに光二次電池においては蓄電層の改良による高充電電圧(0.7V 以上)と高容量化(0.5C/cm²)を進める。

III. 研究開発の成果

1. フィルム型色素増感太陽電池の高効率化

ITO-PENフィルム(シート抵抗 13Ωsq.⁻¹)を基板に用い、平均粒径 60nm で光散乱粒子を含む重層型TiO₂多孔膜(150℃乾燥)、Ru錯体色素N719によるDSSCで、高光量1sunにおいて変換効率5.2%、低光量 1/8sunにおいて目標効率 7%を達成した。(図1)さらに 10セル直列 30cm角フィルム型モジュール(1sun下で電流0.3A、電圧7.2V、出力0.8W)を愛知万博に野外設置して実証実験を行なった。屋外1ヶ月間の放置で電流は85%維持されることを確認した。変動する太陽光下の試験では、結晶シリコン太陽電池との比較で散乱光の吸収利用率が1.5~2倍高いという優位性も明らかになった。

2. 光キャパシタの高性能化

図2に示すように、蓄電層に活性炭を用いた色素増感光キャパシタの電極構成を、光電極+対極の2電極式から、内部対極を挿入した3電極式に変えることによって、内部抵抗に起因する充放電ロスが大幅に減少し、充電電圧は0.45Vから最大0.8V以上に向上した。さらに、活性炭層をプレスして粒子結合と密度を向上することで蓄電容量を3割増加できること、また、電解液を有機電解液から水系電解液に換えて最適化することによって蓄電容量を7割増加できることが判明した。この成果として充電容量は211mC/cm²から3675mC/cm²に増加し、キャパシタンスは0.69F/cm²から目標値を超える2.06F/cm²まで改善した。

3. 光二次電池の高性能化

蓄電層のポリピロール(PPy)膜と、イオン交換膜のナフィオンを積層した電荷蓄積電極を用いた3電極式の色素増感型光二次電池を作製した。(図3)さらに、電荷蓄積電極の基板としてITOからステンレスメッシュに変え、さらにメッシュ電極上の蓄電層にカチオン交換膜を直接被覆する手法により、内部抵抗を減じて光充放電特性を向上させることに成功した。PPyの重合担持量(厚さ)を増大させることでセル特性はさらに向上し、光充電時および暗放電時においても同じ向きに出力電圧が取り出せ、出力も安定することが確認された。(図4)その結果、充電電圧は0.39Vから0.62Vに向上し、充電容量は7.8mC/cm²から299mC/cm²まで増加した。一方、色素増感太陽電池の高効率化技術の開発については、市販の酸化チタンナノ粉末(P25)を窒素ドープ処理した可視光応答型窒素ドープ酸化チタンを用いることで、変換効率が約20%向上することも明らかにした。

IV. 成果および課題のまとめ

1. フィルム型色素増感太陽電池の目標の変換効率 7%を達成した。また 10セル直列のフィルムモジュール(30cm角、重量60g、電圧7.2V)を試作し愛知万博にて屋外実証試験を行なった。
2. 光キャパシタを、3電極型に改良し、充電電圧を0.8Vまで高め、充電容量3675mC/cm²、キ

- キャパシタンス 2.06 F/cm^2 を達成した (目標値は 1.5 F/cm^2)。
- 光二次電池を、セル構造と蓄電層容量増加によって高性能化し、充電電圧 0.62 V 、充電容量は 299 mC/cm^2 を得た (目標値は 0.5 C/cm^2)。
 - モジュールの大面積化、充放電容量の増大、光充電過程の高速化、充放電効率の向上、耐久性向上が課題である。

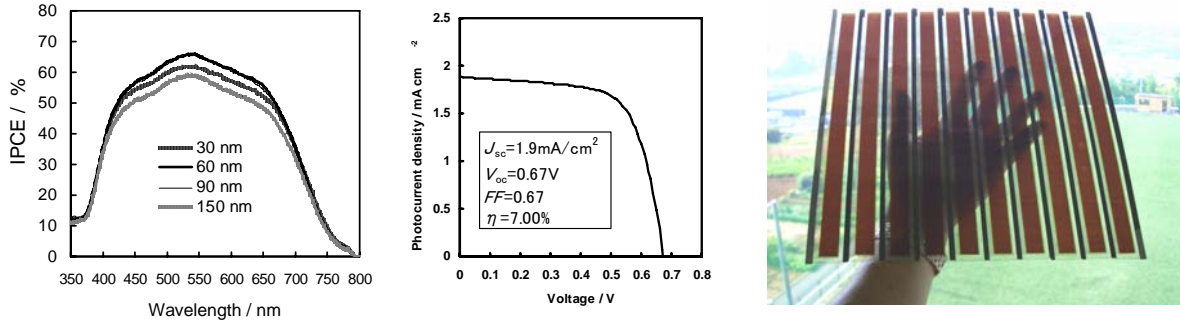


図 1. 色素増感 ITO-PEN フィルム電極の IPCE 作用スペクトルの粒子サイズ依存性 (左) と、7%変換効率の I-V 特性 (中央)、10 セル直列モジュール (厚さ $450 \mu\text{m}$ 、重さ 60 g) (右)

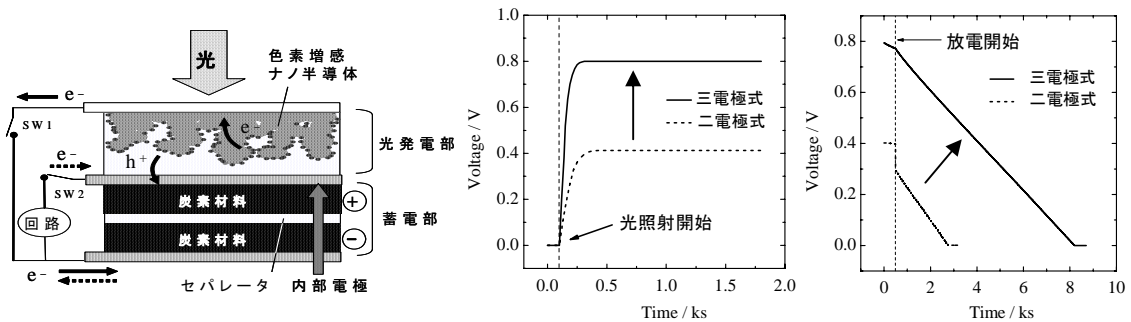


図 2. 3 電極式光キャパシタの構造 (左) と、充放電容量の向上を示す電圧特性の比較 (右)

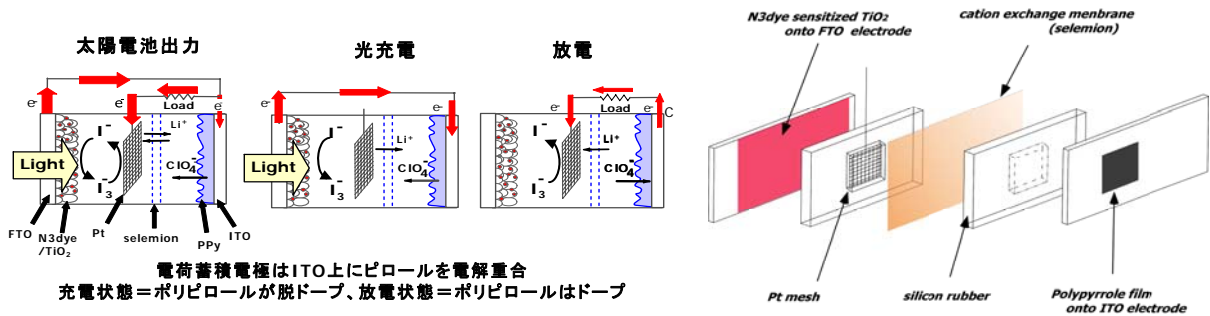


図 3. ポリピロール(PPY) 蓄電層を用いる光二次電池の充放電機構、右は素子化したセル構造

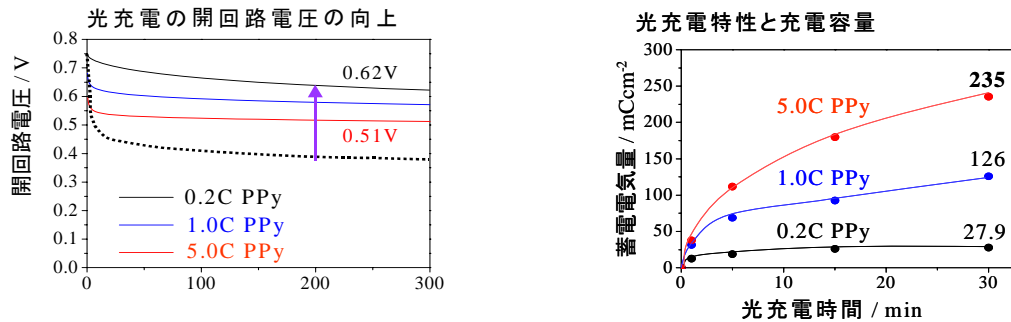


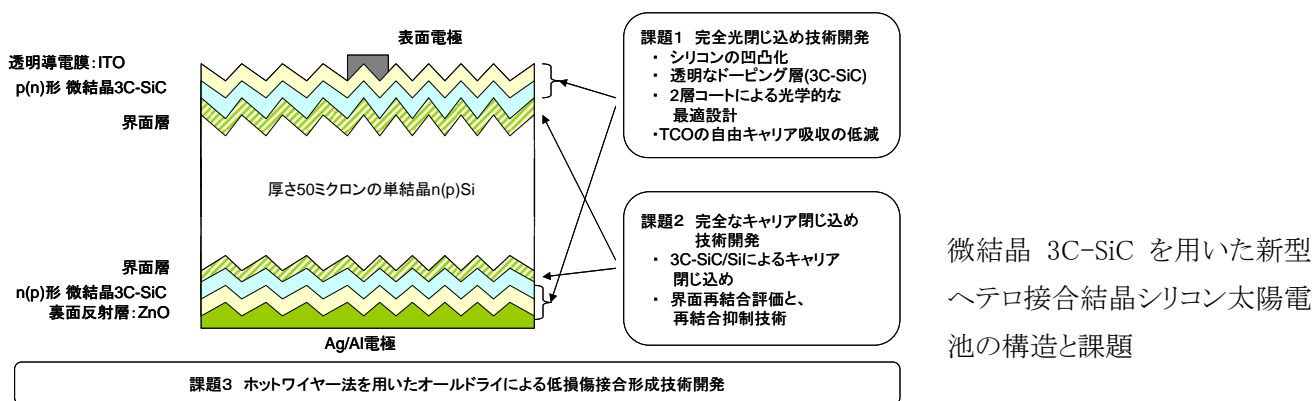
図 4. PPy 膜の電解重合量 (電極担持量) の増加による充電電圧 (左) と容量 (右) の向上

34. 『新型ヘテロ接合結晶シリコン太陽電池の研究開発』

国立大学法人東京工業大学

I. 目的

厚さ 50 ミクロンのn形（あるいはp形）単結晶Siの両面に、荷電粒子による界面損傷のないホットワイヤー法により、禁制帯幅 2.2eVのp形、n形微結晶 3C-SiCからなる透明ドープ層を成長させた両面ヘテロ接合構造を開発することにより、面積 1cm²のセルで変換効率 25%を達成する。



II. 研究開発目標

①完全な光閉じ込め技術開発

微結晶 3C-SiC を両面ドープ層に用いた新構造により、Si の感度波長域での極限的な光閉じ込め技術開発を目指す。

②完全なキャリア閉じ込め技術開発

界面層の開発を通して、微結晶 3C-SiC と Si のヘテロ接合により完全なキャリア閉じ込め技術を開発する。これにより、Si 太陽電池の開放電圧向上を目指す。具体的には、現在、単結晶 Si 太陽電池で得られている 0.70~0.71V を上回る開放電圧を実現する。

③オールドライによる低損傷接合形成技術開発

ホットワイヤー法により、荷電粒子による損傷がなく、低温で接合形成が可能な製膜技術を開発する。

III. 研究開発の成果

1. 完全な光閉じ込め技術開発

アルカリ溶液による wet エッチングで Si ウェハ表面を凹凸化させ、ついで両面にドーパされた微結晶 3C-SiC ならびに ITO 透明導電膜を作製し、光閉じ込めの最適化を行った。図 1 は、厚さ 150μm のシリコンウェハの片面に Al ドープ (p 形) 微結晶 3C-SiC を、もう一方の面に N ドープ (n 形) 微結晶 3C-SiC を堆積させ、ついで透明導電膜 ITO を 50nm 堆積させた構造の反射率スペクトルを示したものである。p 形、n 形微結晶の厚さは、それぞれ厚さ 20nm~50nm

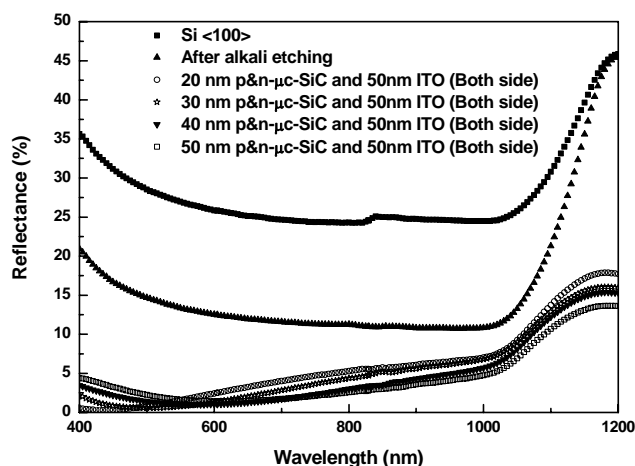


図 1 ITO/p 形微結晶 SiC/Si/n 形微結晶 SiC /ITO 構造の反射率スペクトル

の範囲で変化させた。これにより、広い波長領域で5%以下の反射率を得ることが可能となった。

2. 完全なキャリア閉じ込め技術開発

ヘテロ接合太陽電池のシミュレータ；AFORS-HET（Hahn-Meitner 研究所）を用いて SiC/Si ヘテロ接合太陽電池の一次元解析を行った。ヘテロ界面でのバンドオフセットがセル特性に与える影響を理論解析したところ、伝導帯のバンドオフセットが 0.5eV 以下であれば、高効率の得られることが分かった。

次に微結晶 3C-SiC を用いたヘテロ接合の優位性を明確にするため、アモルファス Si/Si ヘテロ接合との比較を行った。図2は、n形微結晶 SiC/p-Si と n形アモルファス Si/p-Si ヘテロ接合太陽電池のスペクトル感度を比較したものである。n形アモルファス Si/p-Si ヘテロ接合では、アモルファス層が厚くなるにつれて短波長感度が大きく低下するのに対して、微結晶 SiC を用いた場合は、厚さに関係なく高い短波長感度の得られることが明らかになった。

3. オールドライによる低損傷接合形成技術開発

まず平坦なp形Siウエハを用いてAl/ITO/n形微結晶 3C-SiC(2.2eV)/p-Siウエハ/微結晶p-Si/Al構造を試作した。微結晶 3C-SiCはホットワイヤー法により作製した。n形微結晶 3C-SiCの厚さは、7nmである。5mm角のセルで変換効率 14.03%(0.588 V、31.9 mA/cm²、0.750)が得られた(図3)。また、両面を凹凸化させたセルでは、14.2%(0.56V、35.0mA/cm²、0.724)が得られた。

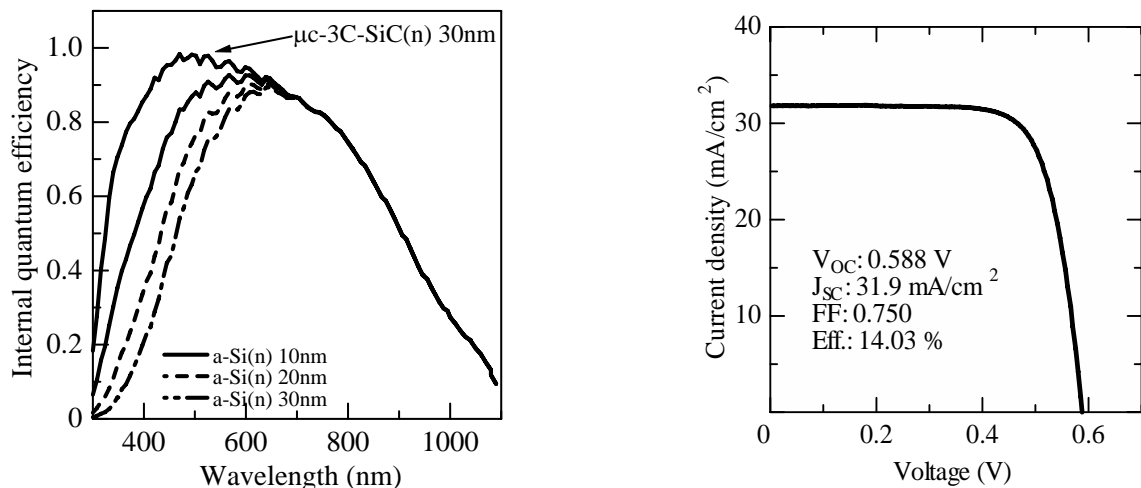


図3 新型ヘテロ接合太陽電池の I-V 特性

図2 n形微結晶 3C-SiC/p-Si ならびに n形 a-Si/p-Si 太陽電池のスペクトル感度特性解析 (n 層の厚さがパラメータ)

IV. 成果及び課題のまとめ

$\mu\text{c-3C-SiC:H}$ を用いた新型ヘテロ接合太陽電池の可能性を追求した。その結果、 $\mu\text{c-3C-SiC:H}$ の禁制帯幅が大きいという特徴を活かして、短波長領域で非常に感度のよいセルを実現することができた。また、厚さ 150 μm という薄型の CZ ウエハを用いたにもかかわらず、14.2%という初期的な変換効率を得たことは、大きな成果であった。一方、高効率化の大きな要因となる開放電圧に関しては、0.6V 以上の値を得るには至らなかった。これは、ライフタイム測定からも推測されるように、 $\mu\text{c-3C-SiC/Si}$ ヘテロ界面の再結合速度がまだ十分、低減されていない、セルの裏面パッシベーションが制御されていないなどのためである。

35. 『 極薄型結晶シリコン太陽電池のオールドライブプロセス開発 』

三菱電機株式会社 国立大学法人東京工業大学

I. 目的

2020年に発電コスト14円/kWhを達成するための太陽光発電システム製造技術開発の前段階として、極薄シリコン基板に対応した放電加工スライス、およびオールドライブプロセスの開発を行い、次世代技術への発展の可能性を見極める。厚さ50 μ mの多結晶シリコンを得るため、レーザ加工によるスライシング技術を開発するとともに、オールドライブプロセスによる高効率化技術の基礎検討を行う。

II. 研究開発目標

1. 放電加工法によるスライシング技術の開発 (三菱電機)

ワイヤ放電加工法によりカーフロス150 μ mにて基板厚100 μ m、基板サイズ1cm角の薄基板切り出し。

2. 極薄基板対応オールドライブセル化プロセスの開発 (三菱電機)

インクジェットマスクによるテクスチャー形成および低温CVDドーブ膜による拡散接合形成を適用し、100 μ m厚程度の極薄基板において、セル変換効率16%(5cm角)以上を実現する。

3. レーザ加工法によるスライシング技術の基礎検討 (東京工業大学)

レーザを用いたシリコンスライシング方式の検討、およびビームデリバリー方法の検討を行う。

4. オールドライブプロセスによる高効率化技術の基礎検討 (東京工業大学)

原子状水素による表面凹凸化技術開発(エッチング速度5nm/s以上)、及び新しいパッシベーション膜(ヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用いたa-SiNC膜)の開発を行う。

III. 研究開発の成果

1. 放電加工法によるスライシング技術の開発 (三菱電機)

太陽電池の低コスト化を目的とした極薄スライシング技術の開発として、極細ワイヤを用いた非接触加工法である、ワイヤ放電加工法によるスライシング技術の開発を行った。

(1) 高周波加工電源の開発と電源波形の最適化

太陽電池用シリコンは、通常のワイヤ放電加工装置では正常に加工できない。そこで、任意波形が発生可能な両極性の高周波加工電源を開発し、切り出しに成功した。加工速度は、板厚10mmのシリコンブロックに対して直径0.1mmの黄銅ワイヤを用いた場合に9平方mm/分であった。

(2) 油性加工液を用いた加工

市販のワイヤ放電加工機のほとんどは水性加工液を使用している。しかし、油性加工液を用いれば絶縁性セラミックスを加工可能との報告があり、太陽電池用シリコンなどの半導体材料の加工に対しても油性加工液の使用が有効となる可能性がある。そこで、油性加工液を用いるワイヤ放電加工装置を実現し、加工性能を水性加工液の場合と比較検討した。その結果、油性加工液を使用すれば、水性加工液を使用する場合よりも加工溝を20 μ m程度狭く形成できることが判明した。ただし、加工速度は7平方mm/分と低かった。

(3) 薄板加工実験

狭ピッチで加工可能な油性加工液を用いて、薄板ウエハの加工実験を実施した。直径0.1mmの黄銅ワイヤを用い、厚さ10mmのシリコンブロックに対して加工ピッチ230 μ mにて加工し、厚さが約88 μ mの加工サンプルを得ることができた。加工ピッチとウエハ厚さからカーフロスは142 μ mと目標を達成した。

2. 極薄基板対応オールドライセル化プロセスの開発（三菱電機）

極薄基板に適用可能なオールドライセル化プロセスに関する要素技術の開発として、ダメージ層除去プロセス、インクジェットマスクによるテクスチャー形成プロセス、低温 CVD ドープ膜による拡散接合形成プロセス、およびヘテロ接合用低温オゾン酸化プロセスの開発を行った。

(1) ダメージ層除去プロセスの開発

放電加工により切り出した多結晶シリコン基板のダメージ層除去技術として、マイクロサンドブラスト法の検討を行った。その結果、本手法により多結晶シリコン基板を破損することなく20～30 μm 程度の切削が可能であり、さらに、変質層の除去と同時に表面の平坦化も可能であることを確認した。

(2) テクスチャー形成技術の開発

変換効率向上のため、ナノサイズマスク材料とフッ素系ガスを用いた RIE による低反射テクスチャー形成の検討を行った。Cu 微粒子を含むナノマスクインクをインクジェット法により基板全面に塗布した後、フッ素系ガスを用いた RIE 処理を行うことで、サブミクロンの凹凸からなる低反射テクスチャー構造の形成が可能であることを確認した。100 μm 厚、5cm 角の極薄シリコン基板にこの低反射テクスチャーを適用し、同時に作製

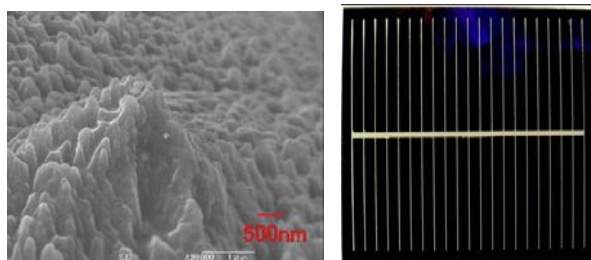


図1. ナノマスクテクスチャーを適用した極薄シリコン基板セル(50mm 角)

した従来処理品(アルカリテクスチャー)に対して+0.25%の向上となる、変換効率 14.92%を実現した。(図1)

(3) 拡散接合形成プロセスの開発

新規有機ソースと VHF プラズマ CVD により成膜したリンガラスドープ膜の高速アニールにより、シリコン基板上に n 型拡散層を形成する検討を行った。その結果、300 $^{\circ}\text{C}$ の低温成膜においてもリンの偏析や水分との反応が起こらず、ドープ量の制御が容易に行えることを確認した。また、形成したリンガラスドープ膜をランプアニール装置で熱処理することで、低抵抗拡散層が形成できることを確認した。

(4) 低温オゾン酸化プロセスの基礎検討

将来的なヘテロ接合への適用を想定して、高濃度オゾンによるシリコン酸化膜の低温形成の検討を行った。ランプアニール装置を用い、高濃度オゾン(～8wt%)中でシリコン基板を 400 $^{\circ}\text{C}$ で1hr 加熱保持し、10nm 程度のシリコン酸化膜の成長を確認した。

3. レーザ加工法によるスライシング技術の基礎検討（東京工業大学）

(1) スライシング方式の検討

シリコンのレーザアシストウェットエッチング法で使用される溶液としてKOHとフッ酸系エッチャントについて検討した。加工環境としてはKOH雰囲気の方が有望であるとの結論を得た。照射雰囲気として H_2O_2 を添加したKOH水溶液を採用すると照射点以外での溶出を抑制できた。

(2) ビームデリバリー方法の検討

光ファイバ端面から伝送光をシリコンに照射してエッチングを行う方法と、レーザ光をファイバの側面から漏出させてエッチングを行う方法を検討した。前者に対しては H_2O_2 を 0.5wt%添加した 20wt%KOHをエッチャントとし、光ファイバ端面からレーザ光を照射してシリコンの加工を試みた。厚さ約 0.3mmの単結晶シリコンに接触させた石英ファイバからアルゴンイオンレーザ光を出力 5Wで照射すると 12 分程度で貫通痕ができた。このときのエッチレートは25 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上であり、同様に多結晶シリコンに照射したところ25 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上のエッチレートが得られた。パルスグリーンレーザ光を使った場合は、単結晶シリコンで 300 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度のエッチレートが得られた。

4. オールドライブプロセスによる高効率化技術の基礎検討（東京工業大学）

(1) 原子状水素による表面凹凸化技術開発

ホットワイヤー法により発生させた原子状水素を用いて、Si 太陽電池の表面テクスチャー形成への応用を検討した。これまでに 2.5nm/s のエッチング速度を得た。また単結晶(100)及び(111)シリコン基板に対して、それぞれ 8%、5%程度の反射率低減効果のあることが分かった。つぎに、さらに反射率を低減させるため、酸化シリコンの粒子を基板の上に形成し、それをエッチングマスクとして深い凹凸を形成することを試みた。この方法により(100)、(111)基板ともにアルカリによるテクスチャーを上回る反射率低減効果を得ることができた。

(2) 新しいパッシベーション膜の開発

HMDSを用いたHW法により a-SiNC 膜を作製し、a-SiNC/Si MOS 構造による界面評価を行った。a-SiCN 膜を 50nm 程度、n-Si 基板の片面に堆積した場合、Effective lifetime 43・s が得られた。基板の両面に a-SiCN 膜を 50nm 程度堆積させた場合は、Effective lifetime 80・s が得られた。

つぎに a-SiCN をパッシベーション膜として用いたキャスト太陽電池を試作した(図2)。表面電極の fire-through 条件がまだ十分、最適化されていないが、面積 4cm² のセルで変換効率 13.7% (V_{oc}=0.599V, I_{sc}=31.75 mA/cm², FF=71.9%) を達成した。

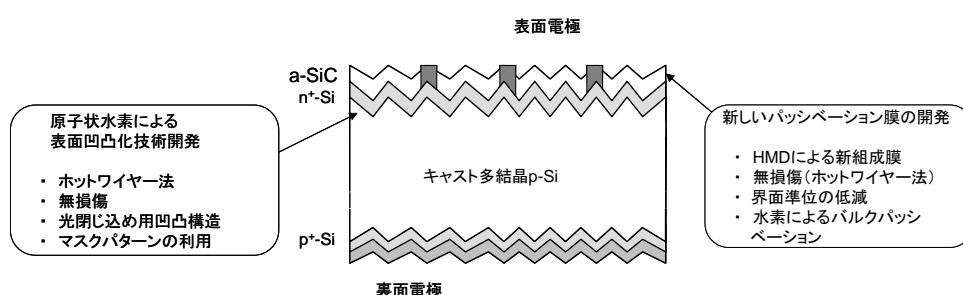


図2 キャスト Si 太陽電池構造と技術課題

IV. 成果及び課題のまとめ

1. 放電加工法によるスライシング技術の開発

- ・水性加工液は生産性に優れ、油性加工液は狭ピッチ加工性能に優れることを明らかにした。
- ・カーフロス 142 μm にて板厚 88 μm の極薄型ウエハ加工に成功した。

2. 超薄基板対応オールドライブセル化プロセスの開発

- ・放電加工後の基板ダメージ層除去法として、マイクロサンドブラスト法の有効性を確認した。
- ・100 μm 厚、5cm 角の極薄シリコン基板に、ナノマスク材料のインクジェット塗布、RIE 処理プロセスによる低反射サブミクロンテクスチャーを適用することで、アルカリテクスチャー比で+0.25%の向上となる、変換効率 14.92% を実現した。目標値の 16% に至らなかったのは高品質基板が入手できなかったため、効率向上は達成できた。
- ・新規 CVD ソースによる低温ドーブ膜形成とランプアニール処理による拡散層形成法の有効性確認、及び低温オゾン酸化プロセスとして、高濃度オゾン雰囲気での基板加熱により、10nm の酸化膜形成を確認した。

3. レーザ加工法によるスライシング技術の基礎検討

直径 200 μm の石英ファイバを使い、その先端から KOH+H₂O₂ の雰囲気中のシリコンにパルスグリーンレーザを照射することで 300・m/min 以上のエッチング速度を実現した。

4. オールドライブプロセスによる高効率化技術の基礎検討

原子状水素による凹凸化エッチングでは 2.5nm/s を達成した。a-SiCN パッシベーション膜については、面積 4cm² のキャストセルで 13.7% の変換効率が得られており、a-SiCN 膜のポテンシャルの高さが実証された。Fire-through 条件の最適化により 15% 以上の変換効率が期待できる。

3 6. 『極薄型擬単結晶シリコン太陽電池の研究開発』

豊田工業大学, 九州大学, 名古屋大学, 東京農工大学, 産業技術総合研究所, 東京工業大学

I. 目的

本研究開発では、現在の結晶シリコン太陽電池のコスト限界を打破し、次世代に安価かつ大量に結晶シリコン太陽電池を供給することを目指し、(a) 高品質・高速結晶成長技術の開発、(b) 基板薄型化技術の開発、及び(c) 極薄型セルの高効率プロセス技術、基板評価技術の開発を行う。

II. 研究開発目標

(a) 高品質・高速結晶成長技術の開発 (豊田工業大、九州大、名古屋大)

新規に開発した小型結晶成長炉を用い、従来の1.5~2倍の結晶成長速度で1mm程度の拡散長が得られる高品質な擬単結晶成長技術を開発する。また、これを支援する技術として、凝固後の結晶中における鉄等の不純物分布の予測が可能なダイナミックグローバルシミュレータ、及びSTEM-EBIC法によるナノレベル不純物・欠陥評価手法を開発する。

(b) 基板薄型化技術の開発 (東京工業大、名古屋大)

CVD法によりpoly-SiGe薄膜の堆積を行い、太陽電池用多結晶シリコン膜形成法としての有効性を検証する。具体的な目標として、膜厚数ミクロン程度、製膜速度 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 以上、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上、欠陥密度 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以下を目指す。また、ワイヤ放電によるインゴットスライス技術確立し、150mm角インゴットに対しスライス速度 $10\mu\text{m}/\text{sec}$ 、スライス幅 $50\mu\text{m}$ 、カーフロス $50\mu\text{m}$ を目標とする。

(c) 極薄型セルの高効率プロセス技術および基板評価技術の開発 (豊田工大、産総研、農工大)

表面再結合速度の改善のための新しいパッシベーション技術の探索、および反射防止サブ波長構造による表面反射率の改善を試み、次世代技術としての見極めを行う。また、基板評価技術として薄型シリコン基板の少数キャリア寿命の測定技術を開発する。さらに、デバイス作製と評価が可能な結晶シリコン太陽電池試作ラインを開発し、基板薄型化、高効率化のためのプロセス、材料上の問題点などを抽出する。

III. 研究開発の成果

(a) 高品質・高速結晶成長技術の開発

【高品質多結晶シリコン成長技術の開発 (豊田工業大学)】

従来の結晶成長技術を用いて多結晶シリコンインゴットを育成した結果、微小結晶粒の発生が結晶品質を劇的に低下させることが明らかになった。この微小結晶粒の発生は、シリコン融液中の炭素濃度が偏析により固液界面近傍で増加し、結果として組成的な過冷却度の増大や炭化珪素の析出を促す事に起因すると考えた。この問題を解決するために、結晶成長の途中で成長した多結晶シリコンの一部を再融解させることで固液界面近傍の融液内炭素濃度を低減させ、組成的過冷却や炭化珪素の析出を抑制させることを狙いとする凝固・融解サイクル成長法を考案した。図1に結晶成長に使用した小型結晶成長炉を、図2に凝固・融解サイクル成長法のヒーター位置制御の模式図を示す。凝固・融解サイクル成長法により、平均成長速度 $14\text{mm}/\text{hr}$ (従来技術の約1.4倍)で結晶成長を行った結果、平均ライフタイム $30\mu\text{sec}$ (実効拡散長約 0.25mm)の結晶が得られた。これは、従来法で成長した結晶の約5倍程度高い値である(図3)。本研究で作製したインゴットのサイズは直径 10cm と非常に小さいため、工業レベルよりも一桁程度鉄等の汚染が大きい。そこで不純物の影響を減少させるためにリングッタリングを行った結果、最高でライフタイム $400\mu\text{sec}$ (実効拡散長約 1mm)の結晶が得られた。この値はCZ法で成長したシリコン単結晶と同レベルである。

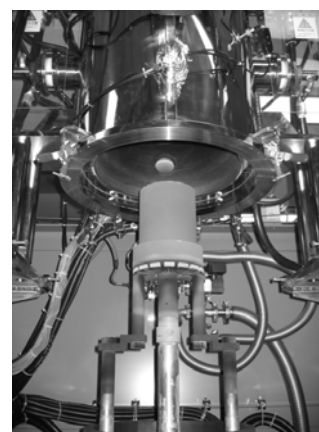


図1 一方向凝固炉

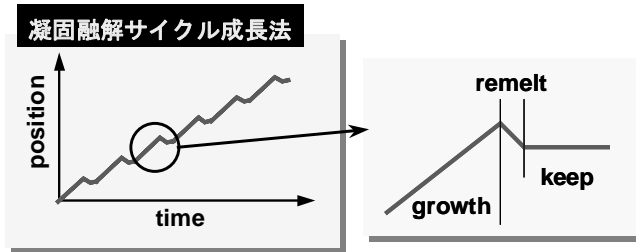


図2 凝固・融解サイクル成長法のヒーター位置制御の模式図

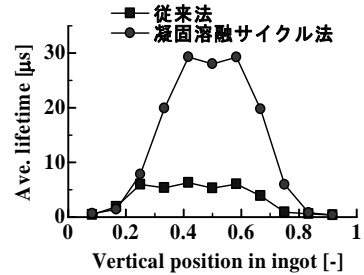


図3 凝固溶解サイクル法と従来法のライフタイム分布の比較

【数値シミュレーション技術の開発 (九州大学)】

凝固後の結晶中における炭素や鉄等の不純物分布の予測が可能なダイナミックグローバルシミュレータを開発した。図4は、シリコン中の重要な不純物である炭素の濃度分布を、凝固過程毎に表示した。固液界面が凝固とともに上方に移動するにしたがって、偏析現象により濃厚な炭素濃度を有する領域が結晶上部に形成されることがわかる。他の不純物であるボロン、鉄、ガリウム、リン等についても解析を行った。その結果、少数キャリアのライフタイムを短くする不純物は、鉄である可能性が大きく、シリコン結晶中における鉄の分布を制御することが、少数キャリアのライフタイムの分布を向上させる要因の一つである

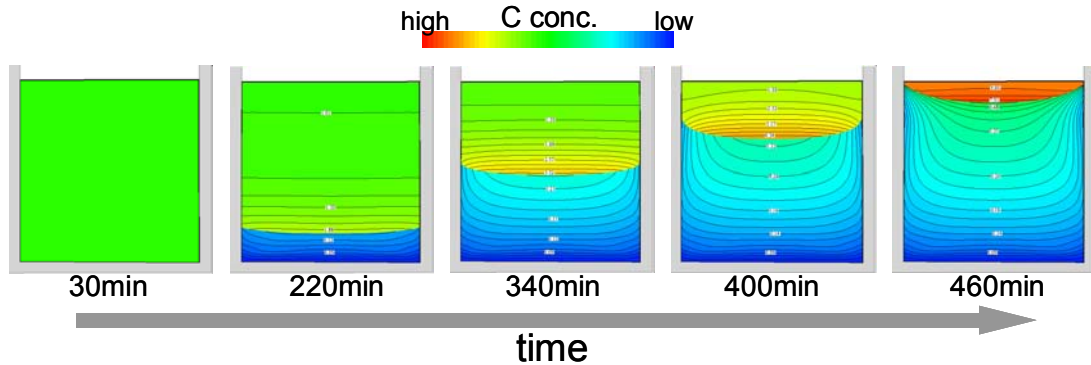


図4 凝固プロセスにおける結晶と融液中の炭素濃度の時間変化

【不純物・欠陥評価技術の開発 (名古屋大学)】

シリコンウエハの不純物・欠陥評価技術として、半導体内の電子ビーム誘起電流(EBIC)による少数キャリアの寿命分布測定と走査透過電子顕微鏡(STEM)による構造観察の手法とを組み合わせた STEM-EBIC 法を開発を行った。EBIC 像から、周囲と異なる再結合速度を示す線状の領域 (図中の矢印間) が存在していることが判る。これは TEM 観察の結果から小傾角粒界であることが判った。その他の測定結果も含めて検討を行った結果、試料において電気的な性質を決める第一の要因は構造的な欠陥ではなく、不純物であることが判った。また、欠陥への不純物の偏析については、STEM 像のコントラストから歪やダングリングボンドの関与が示唆された。

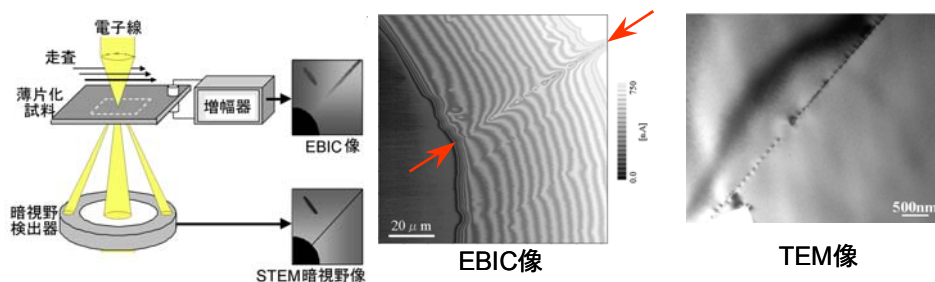


図5 STEM-EBIC法の測定例：(左) 原理、(中) EBIC像、(右) TEM像

(b) 基板薄型化技術の開発

【反応性熱 CVD 法による高品質薄膜多結晶シリコン低温形成技術の開発（東京工業大学）】

基板温度 800 °C における Si_2H_6 のみによる製膜では、堆積速度は 30 Å/s 程度を実現できたが、堆積速度の増加にともない結晶性の低下が観測された。これに対して、 GeF_4 を含む系ではその流量の増加によって、無添加の場合に比べて結晶性が改善し、堆積速度 17 Å/s においても高い結晶性が維持された。また、堆積速度、結晶性、構造欠陥の熱的緩和、電気特性の改善の点から、反応性熱 CVD 法における高温堆積は、多結晶シリコン膜の高品質化に有効であることが明らかになった。さらに、多結晶の成長に関わる結晶核の形成は、堆積条件の依存性が小さく、基板の性質によって決定されている可能性が高いこと、ならびに、堆積膜の結晶性は本質的に膜の堆積速度が律速しているわけではなく、高い結晶化度をもつ多結晶膜の作製には、気相中での前反応の抑制が重要であることが明らかになった。

【非接触大気圧プラズマエッチングによるインゴットスライス技術の開発（名古屋大学）】

非接触大気圧プラズマエッチングによりシリコンインゴットのスライスを行い、極薄シリコンウェハを作製した。電極の損傷を抑制するため、図 6 に示すように、電極側面に絶縁膜をコーティングした 3 重電極を考案した。3 重電極を使用することによって、100 μm のタングステン電極を用いた場合のカーフロスを約 120 μm まで低減させることに成功した。このときのスライス速度は 0.16 $\mu\text{m/s}$ 、ウェハ厚は 200 μm であった。また、電極材の損傷を著しく低減することにも成功した。

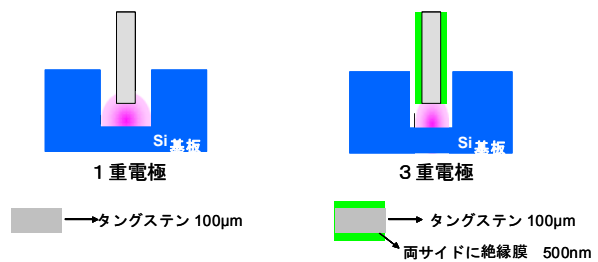


図 6 電極構造の模式図

(c) 極薄型セルの高効率プロセス技術および基板評価技術の開発

【新しい表面反射防止構造の開発（豊田工業大学）】

多結晶シリコンへの適用性が高い新しい表面反射防止構造として、サブ波長構造(sub-wavelength structure, SWS)に着目し、表面反射防止効果の検討を行った。初めに電磁解析による SWS の光学特性を評価した結果、周期 100nm、テーパー高さ 300nm 程度の構造で反射率を 1% 程度まで低減可能であることが判った。そこでアルミの陽極酸化時の自己組織化を利用し、周期 100nm 程度のポラスアルミナをシリコン基板表面に形成した。これを SWS 作製のマスクとして用い、高速原子線加工によりシリコン基板表面にテーパー状の SWS を形成した。図 7 に斜め方向から観察した SWS の SEM 像を示す。結晶シリコン太陽電池の感度領域(400nm~1000nm)において、単結晶・多結晶共に、反射防止膜無しで反射率 1% 以下を達成した。

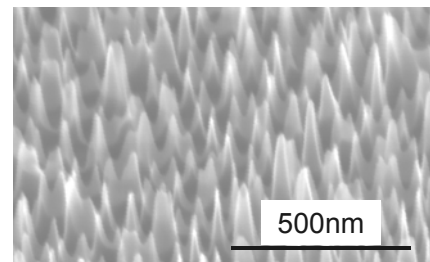


図 7 SWS を形成した Si ウェハの SEM 写真

【次世代結晶シリコン太陽電池用シリコン基板の安定評価法の開発（産総研）】

結晶シリコン太陽電池において、キャリアの再結合ライフタイム（以下、ライフタイム）や表面再結合速度は、その効率を決めるパラメータとして非常に重要である。しかし、測定されるライフタイムは、基板のバルク再結合と表面再結合の両方の影響を受けた実効的なライフタイムであり、基板の表面状態（表面パッシベーションの程度）や、注入されたキャリア数によって大きく変化する。このためバルクの情報を知るためには表面再結合の影響を極力抑える必要がある。特に、薄型基板の場合には、表面の影響が極めて大きくなるため、シリコン基板の表面パッシベーション技術はライフタイム測定において不可欠である。表面パッシベーションのための溶液としては、ヨウ素/エタノール溶液を用いた方法が標準的な方法として広く用いられてきたが、安定性に問題があることが課題となっていた。今回、キンヒドロソル (C₆H₄O₂・C₆H₄(OH)₂) を用いた溶液（キンヒドロソル/メタノール溶液）が優れたパッシベーション特性を示すことを見出し、この溶液を用いたパッシベーション方法（QMパッシベーション法）の検討を行った。従来から用いられているヨウ素溶液を用いたパッシベーション法とQMパッシベ

ーション法の比較を図8に示す。キンヒドロソル/メタノール、キンヒドロソル/エタノール、ヨウ素/メタノール、ヨウ素/エタノール溶液の4種類について、表面パッシベーション効果を調べた。図8より、0.01MのQM溶液を用いた表面処理では、処理後、一定時間経過後は安定したライフタイムが得られており、その値もヨウ素パッシベーションよりも大きい。このため、QMパッシベーション法はヨウ素パッシベーション法よりも有効な方法であることが明らかとなった。また、本研究開発で得られたライフタイムの最大値は8msであり、これに対応する表面再結合速度は2.3cm/sとなった。この値は5cm/s以下の目標値よりも優れた値であり、QMパッシベーション法では表面再結合速度を非常に低くすることが可能であることがわかった。このことより、QMパッシベーション法を薄型基板のバルクライフタイム評価に用いることが可能であることが明らかとなった。

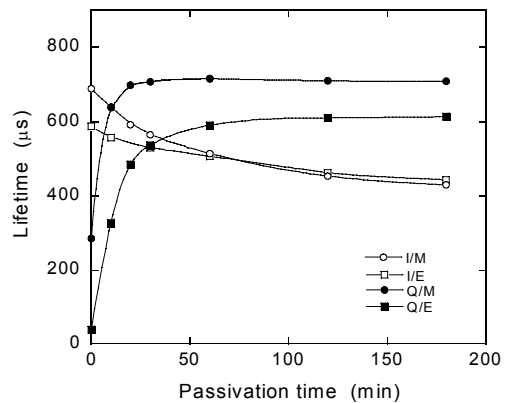


図8 各種パッシベーション法によるライフタイムのパッシベーション時間依存性

【パッシベーション膜の開発（東京農工大学）】

少数キャリアの表面再結合速度を低減し実効ライフタイムを向上させるため、単結晶シリコン基板に、パッシベーション膜として、マイクロ波リモートプラズマCVD法によるSiNx:H膜を形成し、パッシベーション効果について調べた。試料基板として、CZ p型基板にリン拡散したpn接合基板（シート抵抗120, 300Ω/□）を用いた。比較のため、ヨウ素-エタノール溶液を用いたケミカルパッシベーション、及び酸化膜によるパッシベーションを行った。実効ライフタイムは、マイクロ波光導電減衰(μ-PCD)法により評価した。その結果、図9に示すように、シート抵抗が異なる2種類の基板のいずれにおいても、実効ライフタイムが酸化膜およびケミカルパッシベーションの値を大きく超えており、SiNx:H膜による高いパッシベーション効果を実証できた。

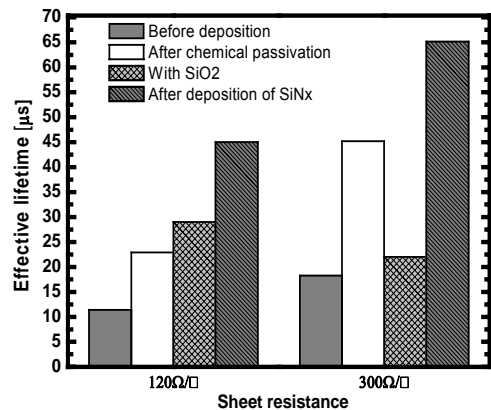


図9 セル用パッシベーション効果の比較 (pn接合単結晶Si基板)

【Si太陽電池の試作（豊田工業大学）】

小型の結晶Si太陽電池の試作(1cm×1cm)も行い、簡単な構造と簡易なプロセスで変換効率約17%を得ている(図10)。使用した基板はCZ(p型)で初期ライフタイムが100μsec以下で、プロセス中に10μsec程度まで低下していると考えられる。今後はプロセス汚染の改善、高品質な基板の使用等により20%程度の効率が期待出来る。

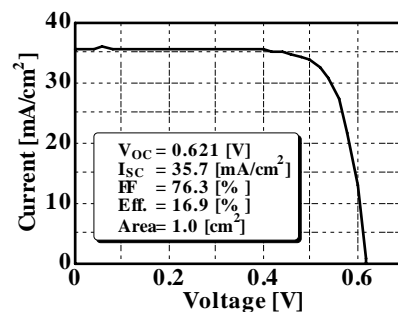


図10 豊田工大で試作した結晶Si太陽電池のI-V特性

【次世代結晶シリコン太陽電池用試作ラインの構築（産総研）】

極薄ウエハに対応可能な縦型リン拡散炉、横型ウエット酸化炉、電極形成用スクリーン印刷装置、電極焼成用ランプ炉等から構成される結晶シリコン太陽電池用試作ラインを構築した。この試作ラインは、15cm角までの大きさの単結晶もしくは多結晶シリコンウエハに対応している。この試作ラインを用いて、テクスチャを形成していないp型の単結晶シリコン基板に対しpn接合を形成した後に簡易的な電極を形成する単純な構造の太陽電池を作製した。その結果、開放電圧0.58V、短絡電流密度29.7mA/cm²、曲線因子0.79で変換効率13.6%を得た。

IV. 成果及び課題のまとめ

(a) 高品質・高速結晶成長技術の開発

新規開発した凝固溶融サイクル成長法により、従来のインゴットと同品質のインゴットを従来の約 1.5 倍の高速成長で実現した。小型結晶成長炉から大型炉へとスケールアップすることで、坩堝壁からの汚染を減少可能であるため、さらなるインゴット品質の向上が可能である。その結果、従来のセル効率 15~17%が 17~19%程度へ向上することが期待出来る。

シミュレーション技術の開発に関しては、これまで不可能であった不純物の偏析現象や結晶中の鉄の分布をシミュレーションにより定量的に予測可能とした。この技術を実際に結晶成長技術に援用することで、より高品質なインゴット作製が期待出来る。

結晶欠陥の構造と電気的性質の直接解析に関しては、半導体内の電子ビーム誘起電流による少数キャリアの寿命分布測定を走査透過電子顕微鏡に組み込んだ STEM - EBIC 法を開発した。その結果、欠陥の構造と電気的性質の評価の面から結晶の育成を支援することが可能となった。

(b) 基板薄型化技術の開発

太陽電池用多結晶シリコン膜の作製に反応性熱 CVD 法を適用するには、600 °Cを超える温度での製膜が有効で、堆積速度、結晶性、欠陥密度の低減を図れることが確認された。高温堆積により堆積速度は向上するが、結晶性向上には、結晶核の形成密度の制御が必要であることがわかった。

非接触大気圧プラズマエッチングによるインゴットのスライスを試み、従来のワイヤソーを用いる方法に比べて、カーフロスを低減可能なことを実証できた。

(c) 極薄型セルの高効率プロセス技術および基板評価技術の開発

光の波長よりも小さい構造であるサブ波長構造 (SWS) を太陽電池の反射防止構造として応用することを試みた。自己組織化構造であるポーラスアルミナ膜をマスクとしたドライエッチングにより、周期 100nm 程度の SWS を多結晶 Si 基板上に作製した。この結果、反射防止膜無しで反射率 1%以下を達成した。さらに太陽電池の試作も行い、反射防止による短絡電流の増加を確認した。

QM パッシベーション法により、従来法よりも一層正確なバルクライフタイム値が得られるため、シリコン基板の評価やプロセス管理の高度化を図ることが可能となった。

表面パッシベーション技術に関しては、SiNx:H 膜の有効性が確認された。熱アニールによるキャリアの実効ライフタイムの変化が膜中の水素結合の変化と対応していることが確かめられた。リモートプラズマ法とダイレクトプラズマ法の比較については、反応プロセスの違いの点から、更に検証していく予定である。

産学官連携体制でデバイス作製と評価が可能な結晶シリコン太陽電池試作ラインを構築し、低コスト化ならびに高効率化のための要素技術の産業界への移転を加速することを可能とした。

3 7. 『超薄型多結晶シリコン太陽電池の研究開発』

東北大学、岡山大学、(株) 日平トヤマ、シャープ (株)

I. 目的

2020年に結晶シリコン太陽電池でモジュール変換効率19%、製造コスト75円/Wを目指した基板厚さ50 μ m級超薄型高効率太陽電池の実現のため、高品質多結晶シリコンインゴット製造(東北大学)、超薄型スライス技術である放電加工スライス(岡山大学)、ワイヤースライス/レーザー応用スライス(日平トヤマ)及び超薄型基板セルの高性能化(シャープ)について要素技術研究を行い、次世代技術への発展の可能性を見極める。

II. 研究開発目標 (H17年度 最終年度)

1. 高品質多結晶シリコンインゴット (東北大学)

多結晶シリコンの結晶粒方位、粒サイズ、粒界など組織が制御された高品質Siバルク多結晶インゴットの成長技術を開発し、組織制御されたSi多結晶が、従来のSi多結晶に比べて相対的に優れた太陽電池特性を示すことを実証する。

2. 放電加工スライス (岡山大学)

50 μ m級の基板厚さ、100 μ m程度の切り代となる手法を開発するとともに、種々の方式で切断されたスライス面の分析評価を行って各方式の有用性を検討する。

3. ワイヤースライス/レーザー応用スライス (日平トヤマ)

基板厚さ50 μ m、切代100 μ mを目指したワイヤースライスの可能性検証、マルチ加工・量産プロセスの課題と方策の明確化、及び切断速度の限界の見極めを行い、経済性を評価する。またレーザー応用スライスとして、WJL (Water Jet-Guided Laser) 方式、LTE (Laser Assisted Thermo-chemical Etching) 方式の代替加工法としての可能性を調査する。

4. 極薄基板高性能セル化 (シャープ)

超薄型50 μ m級セルの高効率化要素技術であるパッシベーション、裏面反射、プロセス技術、基板品質について課題を明確にし、超薄型基板のセルプロセスの見通しを得る。

III. 研究開発の成果

1. 高品質多結晶シリコンインゴット (東北大学)

1-1 小型キャスト炉による高品質Siバルク多結晶の成長技術開発

Siの融液成長の直接観察実験による基礎研究の結果、「 dendroライト利用キャスト成長法」を提案した。本成長法では、一方向成長の初期に、ルツボ底面に沿って dendroライト結晶を成長させ、インゴット底部において結晶粒サイズが大きく、かつ、上面が{112}または{110}に制御された結晶組織を形成させる。この dendroライト結晶上面に、一方向成長させることにより、結晶粒方位および結晶粒サイズが制御されたインゴットが得られる。(図1-1)

このコンセプトに基づき、小型および中型キャスト炉を用いてSiバルク多結晶の成長を行った。 dendroライト利用キャスト法により成長したSiバルク多結晶は従来のSiバルク多結晶に比べて、結晶粒サイズが大きく、結晶粒方位が揃った組織を有し、太陽電池特性が優れていることが実証できた。また、図1-2に示すように本成長法により作製したSiバルク多結晶は、通常は品質が急激に悪くなるインゴット上部においても、特性の劣化が少ないという特徴を有していることがわかった。このことは、本成長技術がインゴットの高均質化にも有効であることを示している。インゴットサイズが大きくなると共に、太陽電池特性も向上し、15cm ϕ のインゴットでは、Siバルク単結晶に近い品質のSiバルク多結晶が得

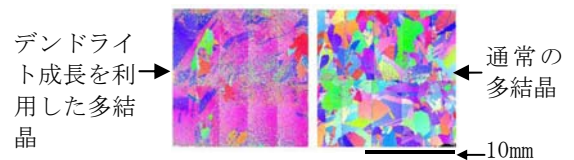


図1-1. インゴット底部の組織

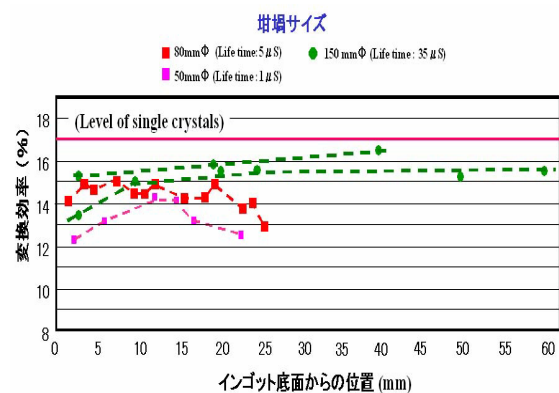


図 1-2 デンドライト利用キャスト法により作製したSiバルク多結晶インゴットの太陽電池変換効率。ルツボサイズ; 50mm ϕ 、80mm ϕ 、150mm ϕ 、セルサイズ; 1.5cm 2 角。

られた。本技術は大型キャスト炉への適用が可能で、将来的に大型実用技術への発展が期待できる。

1-2 結晶評価

抵抗率、少数キャリア寿命、拡散長の測定を行い、抵抗率と少数キャリア寿命の相関から高効率化に有効な抵抗率を選定した。成長初期過程のルツボの底面における核生成・粒成長過程の制御が極めて重要であり、デンドライト利用キャスト法は、粒界性格の制御も可能であることがわかった。

1-3 太陽電池特性評価

図 1-2 に示したように当研究室の太陽電池作製プロセスを用いて 1.5cm²角セルの作製・評価を行った。後述するように、シャープ(株)殿によるセル評価 (150mm φ インゴットから切出した 47mm 角セル) でも本成長法による Si 多結晶の有効性が確認された。

2. 放電加工スライス (岡山大学)

ワイヤ放電加工方式スライス技術は工具となる砥粒の管理が不要、洗浄工程や廃液処理の簡便化が可能、砥粒スラリー等の副資材の削減、廃液から切り屑となった材料の回収が可能などの特徴を有し、コストの低減、作業環境の改善および環境負荷の低減が期待できる。また、加工反力が小さく容易に加工条件を制御できることから、細線化と切り代の低減が期待できる。そこで本ワイヤ放電加工方式を用いたシリコンインゴットのスライシング技術の確立を目指すとともに、スライス面の分析評価も行うことを目的としている。

安定した加工状態が得られようとしてテーブル駆動用モータの高出力化、サーボシステムの改良、ワイヤガイドの改良、ワイヤ走行制御ソフトの改良、並びにワイヤテンション調整範囲などの検討、改良を行い、図 2-1 に示すようにワイヤ電極 3 本においてもワイヤ電極 1 本と同等の工作物送り速度が維持できる加工システムを構築できた。

次に、高抵抗材料でも安定した放電現象を発生させることを目的として特殊放電電源装置を開発し、図 2-2 に示すような改良型マルチワイヤスライシング装置を開発した。その結果、図 2-3 に示すように低抵抗シリコン材料 (比抵抗 0.01 Ω-cm) の場合、従来の加工システムと比較して加工面粗さを維持しつつ加工速度を毎分約 60~80mm² (工作物幅 180mm) と大きく向上させることができ、現行のワイヤソーと同程度の加工速度を実現できた。また、改良後の装置を用いることにより、従来は困難であった高抵抗材料の安定加工も可能となった。

さらに開発した加工システムを用いて、切り代と基板厚さに関して検討したところ、低抵抗材料に関しては直径 80μm のワイヤ電極を用いてカーフ幅 100μm 程度を実現できる可能性を示すことができた。また、低抵抗および高抵抗材料 (比抵抗数 Ω-cm) とともに 100μm 程度の基板厚さでスライスが可能であった。しかし高抵抗材料は、低抵抗材料と比較して加工面粗さはほぼ同定であるものの、切り代が大きく、面積加工速度も毎分約 15mm² (工作物幅 80mm) と劣っていることから、今後は切り代の低減と加工速度の向上が必要である。

スライス面の分析評価法として、特殊研磨紙+ケミカルポリッシュと反応性イオンエッチングを組み合わせた手法にて良好な観察面が得られ、ウェットエッチングを用いない評価手法が確立できた。本手法により低抵抗材料の観察面を検討したところ、改良前のマルチワイヤ放電スライシング装置に比べて、改良後の加工システムではクラック深さを低減でき、ワイヤソースライスの 19μm と比べても同等以下であった。しかし、高抵抗材料ではクラック深さが 24μm と大きく、今後更なる放電電源の改良が必要であることも明らかとなった。

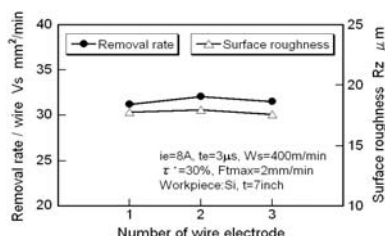


図 2-1 マルチ加工における加工速度と加工面粗さ



図 2-2 改良後のマルチワイヤ放電スライシング装置

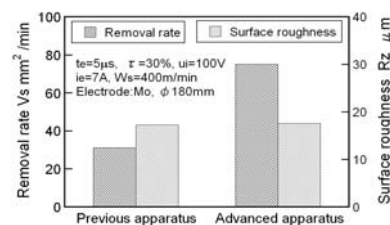


図 2-3 装置改造前後での加工速度と加工面粗さ

3. ワイヤソー/レーザー応用スライス (日平トヤマ)

モジュール効率 19%、製造コスト 75 円/W を実現するためには、シリコン基板の超薄型化が必要である。本研究では、マルチワイヤソー方式とレーザー方式について、基板厚さ 50 μm 級の生産方式として使用可能か否かを明らかにすることを目的に検討を行った。

3-1 マルチワイヤーソー方式

この方式では、セルでの厚さ $50\mu\text{m}$ 級とするために、加工後の表面ダメージが表裏合わせて $20\mu\text{m}$ と想定して、スライス後のウェハー厚さとしては $70\mu\text{m}$ を目指して検討を進めた。本研究のためにスライス評価機を設計製作し、図 3-1 に示すように実際の 150mm の角インゴットに対し、スライスにおける各パラメータを最適化し、ウェハー厚さ $70\mu\text{m}$ を目指したテストを繰り返し実施した。その結果、表 3-1 に示すように 150mm の角多結晶ブロックから初めて厚さ $70\mu\text{m}$ のウェハーの加工が出来、 150mm 角の面内厚さバラツキは $13\mu\text{m}$ と比較的良好な値が得られた。



図3-1 150mmインゴットの加工直後の状況(ウェハー厚さ $70\mu\text{m}$)

表 3-1 ウェハー内 9 点の厚さ実測(a~I)と面内厚さバラツキ(TV9)

No.	a	b	c	d	e	f	g	h	i	平均	Max	Min	TV9
平均	87	89	72	70	70	71	88	87	72	89	75	62	13

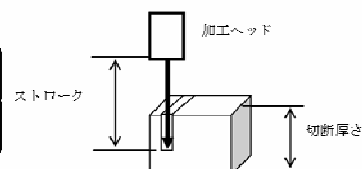


図3-2 加工ヘッドとインゴットの関係図

3-2 W J Lスライス方式(Water Jet-guided Laser 方式)

150mm 以上の厚さのインゴットを切るためには、図 3-2 に示すように最低 150mm 以上レーザー光を伝送する必要があるがレーザーが安定的に伝送されなかった。また、加工深さは一定深さ以上ではレーザー光が散乱し加工が進まない。更に、同一ヶ所にレーザー光を何回スキャンさせても加工深さは一定以上深くならない。このことから、この加工方法では深溝加工、即ち厚いブロックを加工する方法としては不向きであることが判明した。

3-3 L T Eスライス方式 (Laser Assisted Thermo-chemical Etching 方式)

L T E方式は、W J L方式のウォータージェットをエッチング液にして、W J L方式の利点とエッチング液を加工媒体とする事によりダメージゼロのウェハー加工を目指す方式である。しかし、本研究では、上述したW J L方式が採用できるまでの評価にならなかったため、L T E方式のテストを実施するに至らなかった。

4. 極薄基板高性能セル化 (シャープ)

超薄型セルにおいては、セル裏面の高度なパッシベーション技術と、高い裏面反射技術などが必要となる。更には、これを実現するプロセス技術や、基板の高品質化技術などの開発も必要となる。本研究開発は、超薄型セルの高効率化技術の確立を目指して、以下の基礎的研究を行った。

4-1 パッシベーション技術の検討

厚さ $50\mu\text{m}$ 級セルの高効率化には、セル裏面 p 型層のパッシベーション効果を高めることが重要である。厚さ $100\mu\text{m}$ 以下のシリコン基板を用いて、裏面にプラズマ法 SiN パッシベーション膜を形成したセルを試作、分光感度特性等について検討した。試作セル特性のシミュレーション解析から、裏面再結合速度は 1000cm/s 付近 (裏面電極を含む) と評価できた (全面電極セルでは 70000cm/s)。課題は、低コストな方法で 100cm/s レベルを実現することである。

4-2 裏面反射技術の検討

$50\mu\text{m}$ 級にシリコンを薄くすると長波長光が透過して損失となる。この光をセル裏面で効率よく反射させることを目指しその基礎研究を行った。セル裏面に SiN 膜形成、コンタクトホール形成、電極形成などの手順でセルを試作、その分光反射率データを解析した結果、試作 SiN/Al 反射構造では 92% (裏面電極含む) の高い反射率に達していることを確認できた。

前項パッシベーション技術と、裏面反射技術の成果を反映させ厚さ $80\mu\text{m}$ の多結晶シリコンセルを試作した結果、図 4-1 に示すように、厚さ $80\mu\text{m}$ のポイントコンタクトセルは、従来基板厚さ $210\mu\text{m}$ での BSF 構造セルと同レベルの開放電圧、短絡電流の得られることが確認できた。

4-3 プロセス技術の検討

基板厚さ $50\mu\text{m}$ 級での太陽電池作製プロセスを構築するための基礎検討を行った。薄型シリコン基板の機械的強度、セル化プロセス影響など基礎データを収集、解析して、セル厚さ $50\mu\text{m}$ 級プロセス技術開発のための方向付けを行った。薄型シリコン基板の強度は、図 4-2 に示すように、厚さ $50\mu\text{m}$ の多結晶シリコン基板で、破断時の曲げ応力値は最大 500MPa と厚い基板と同レベルの高い値を確認できた。この検討より、多結晶シリコンは単結晶と同様、薄型化での急激な強度低下はな

いことを明らかにできた。更にセル化のプロセスについても検討を行った。上記シリコン基板強度等の検討から、厚さ $50\mu\text{m}$ 級基板のセル化が基本的に可能であるとの見通しが得られた。

4-4 薄型シリコン基板品質の検討

超薄型セルの高効率化のため、東北大学で製造される多結晶シリコン基板品質について検討を行った。基板品質については、スライスウェハの拡散長が $188\mu\text{m}$ と高い品質レベルを有することを確認した。印刷電極セル試作で変換効率 15.6% (47mm 角セル) の値を得た。インゴット内で基板位置が高いほど、拡散長、開放電圧が向上する傾向が確認できた。

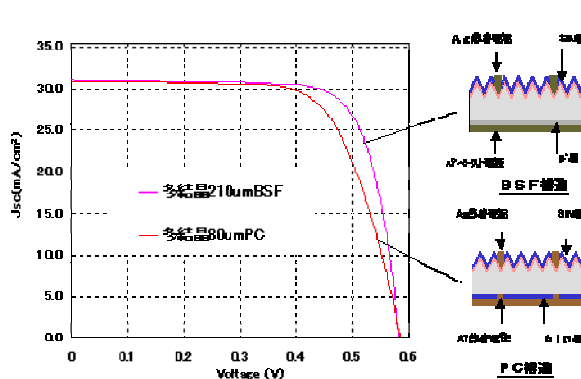


図 4-1 薄型表面反射セルと従来厚さ BSF セルの IV 特性

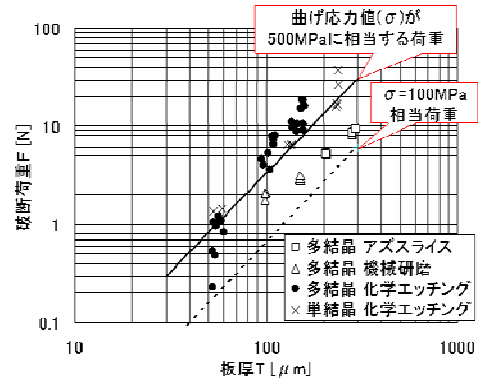


図 4-2 シリコン基板の強度試験結果

IV. 成果及び課題のまとめ

1. 高品質多結晶シリコンインゴット (東北大学)

本研究により、結晶粒方位、結晶粒サイズなどの多結晶組織が制御された高品質 Si バルク多結晶インゴットの成長技術として、デンドライト結晶を利用することの有効性を見出し、「デンドライト利用キャスト成長法」を考案した。本方法により、 15cm 径の小型インゴットにもかかわらず、結晶粒方位および結晶粒サイズが制御された高品質 Si バルク多結晶が得られた。組織制御した Si バルク多結晶を用いると、組織制御していないバルク多結晶に比べ変換効率が向上し、インゴット上部での劣化が少なく高均質化にも有効であることが実証できた。今後の課題は、このような高品質化・高効率化のメカニズム解明と大型成長装置への適用による一層の高品質化・高効率化の達成である。

2. 放電加工スライス (岡山大学)

本研究開発では基板厚さ $50\mu\text{m}$ 級、切り代 $100\mu\text{m}$ 程度を目標としてきた。それに対して本ワイヤ放電スライシング法では、特殊放電電源装置の開発、およびワイヤ走行系と工作物駆動軸の改良により基板厚さ $100\mu\text{m}$ 程度でスライス可能なこと、及び直径 $80\mu\text{m}$ の細線ワイヤにて切り代 $100\mu\text{m}$ 程度を実現できる可能性を示すことができた。切り代においては目標値を達成できたが、基板厚さに関しては目標値である $50\mu\text{m}$ を達成するためには切断後の取り扱い等を総合的に考慮して検討する必要があることが明らかとなった。また、高抵抗材料に関しては加工速度およびクラック深さなどの点において改善すべき点も多く、今後更なる検討を行う予定である。

3. ワイヤソースライス/レーザー応用スライス (日平トヤマ)

マルチワイヤソー方式にて $70\mu\text{m}$ ウェハを加工できることが初めて確認できた。しかしながら、そのまま産業上適用できる程度の歩留まりを得ることは出来ず、生産効率面での課題が残った。切り代については細線を使う技術が確立できず、 $200\mu\text{m}$ の従来レベルであり、経済性の向上には至っていない。レーザー方式 (WJL方式) は、深溝加工、即ち厚いブロックを加工する方法としては不向きであると結論できる。しかし、LTE方式については装置面から技術検討が困難であったが、ダメージを残さない加工可能性があることから、今後、その技術動向を更に調査する必要がある。

4. 極薄基板高性能セル化 (シャープ)

成果として①基板厚さ $80\mu\text{m}$ の裏面のパッシベーションと反射構造を導入したセルは、従来基板厚さ $210\mu\text{m}$ セル (BSF 構造) と同レベルの開放電圧、短絡電流を確認、基板を薄くしても将来高効率化が可能との見通しを得た。②多結晶シリコンで厚さ $50\mu\text{m}$ 級の低コストセル化が基本的に可能との見通しを得た。課題は、低コストパッシベーション法などセル高性能化技術の確立と、低コスト高速セル化プロセス技術の確立である。

38. 『自律度向上型太陽光発電システム先導研究開発』

太陽光発電技術研究組合（東京農工大学、株式会社ジーエス・ユアサパワーサプライ、新日本石油株式会社）、独立行政法人産業技術総合研究所

I. 目的

「PV2030」のケース2（技術開発で加速したケース）において、2030年時点のシステム導入形態では総導入量100GWのうち、40%以上が個人住宅の屋根上発電を想定している。これは国内個人住宅の総量の半分近くに相当するレベルである。全国平均でこのような普及を目指すということは、太陽光発電普及率が100%に達するコミュニティが多数出現すると考えるのが自然である。そこで、高度集中した太陽光発電集合を主体にした新しいコミュニティシステム概念を「自律度向上型太陽光発電システム」と名付ける。本システムは、住宅地域への100%レベルの導入を可能とするシステムであり、また外部系統への逆潮流は基本的には行わない（既存系統への負担をかけない）。

II. 研究開発目標

自律した太陽光発電システムとしてのPVコミュニティシステムの可能性検討、及び基本構成機器の高機能化・低コスト化に向けた可能性検討を行うとともに、本システムを構築するための課題を明らかにする。

III. 研究開発の成果

1. 自律度向上型PVコミュニティシステムの基本構想構築

シミュレーションを主体とした検討により、自律度向上型PVコミュニティシステム（AE-PVC: Autonomy-Enhanced PV Clusters）の構想を構築した（図1）。多数のPV付き住宅、自営配電線、開閉器、蓄電ステーション（BSS）などで構成される一定規模のグループ（以下、基本ユニットと呼ぶ）ごとに制御されており、多数のPV住宅からなる基本ユニットを多数連結することにより1000軒程度規模のPVコミュニティを形成する。

供給信頼度が確保可能な自律度向上型コミュニティ太陽光発電ネットワーク（AE-PVC）の基本ユニットの受電方式として、ループ型受電方式とバックアップ型受電方式を提案し、AE-PVCの健全時ならびに事故時において、供給信頼度を満たす範囲内での最大供給規模を計算機シミュレーションにより算出した。また、ループ型受電方式及びバックアップ型受電方式の基本ユニットをそれぞれ複数連結して1000軒程度規模のAE-PVCに拡張し、二つの受電方式の電力損失、開閉器総数、蓄電ステーション設置台数等について比較した。計算機シミュレーションの結果、ループ型AE-PVC基本ユニット（5kW/軒）の最大供給規模は32軒、バックアップ型AE-PVC基本ユニット（5kW/軒）の最大供給規模は128軒、ループ型AE-PVC基本ユニット（7kW/軒）の最大供給規模は24軒、バックアップ型AE-PVC基本ユニット（7kW/軒）の最大供給規模は96軒となった。また、1000軒程度規模に拡張したループ型受電方式とバックアップ型受電方式の比較を行い、将来の実証研究に向けての基盤情報を提示した。

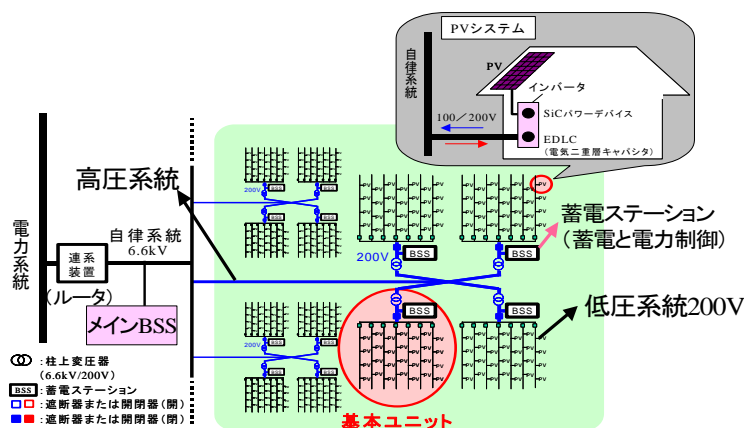


図1 自律度向上型PVコミュニティシステムの概要

2. 蓄電ステーションの検討

蓄電ステーションの構成要素としては、蓄電池とインバータが主要機器である。以下に主な検討結果を示す。

(1) PV容量・蓄電池容量と自律日数

蓄電池容量を低減した場合、満充電（SOC100%）の状態では充電ができず、完全放電（SOC0%）の状態では放電ができないので、この間で蓄電をおこなうことになる。すなわち、蓄電状態がこの間にある状態を自律している状態（自律日）と考え、SOC100%の状態を余剰電力状態、SOC0%の状態を不足電力状態と考えることができる。ただし、余剰電力状態の場合は、PVの発電電力を絞るか、エネルギーをコミュニティ内の負荷で消費させるなどにより自律状態を維持できる（系統の負担とならない）ので、準自律状態（準自律日）と考えることにする。1需要家におけるPV容量・蓄電池容量と自律日数の関係を調べた。METPV（東京）データから計算したPVによる発電量とオール電化住宅（西日本）のデータからの需要電力量を用いて、蓄電池容量を現実的な容量に低減した場合の年間蓄電量の変化と自律可能日数について計算した。その結果、一軒あたり7kW程度になった場合を想定すると、蓄電池容量20kWh時の合計日が217日（年間の60%）、50kWh時の合計日が259日（年間の71%）であることから、現実的な蓄電池容量を考えた場合の自律度の目安になるといえる。

(2) 蓄電ステーションの試作

蓄電ステーションとEDLC（電気二重層キャパシタ）付きパワーコンディショナについて、小型のものを実際に試作し、基本的な動作と性能の検証を行った。本蓄電ステーションはインバータと蓄電池（リチウムイオン電池）、受電電力検出ユニットから構成している。インバータは住宅用の太陽光発電用パワーコンディショナをベースに開発し、需給調整機能（リチウムイオン電池の充放電機能）や逆流防止機能、高調波・無効電力を補償するアクティブフィルタ機能、自立運転時の電力（周波数）制御機能などを新たに付与した。

4.5kW・10.64kWhの蓄電ステーションを設計・試作し、別途試作した需要家側EDLC付きパワーコンディショナと組み合わせて需給調整機能、アクティブフィルタ機能、自立運転機能について評価を行った。その結果、これらの機能は性能面で大きな問題がなく、実現可能であることがわかった。

3. 基本構成機器の高性能化

(1) 汎用素子利用

太陽電池用パワーコンディショナの小型軽量化、効率向上、さらに低価格化を目指して、既存の量産ベースのオーディオやモータードライバなどの汎用パワーICを太陽光発電用インバータに転用する可能性について、原理的な検討から始めて、実際にオーディオ用PWMアンプを用いた系統連系インバータを試作した。その結果、系統連系状態における定常特性、過度特性において安定した動作を確認できた。これにより、パワーICを用いたインバータの実用化への有効性を確認できた。

大規模な構成で高コストであったPVインバータ試験装置を電子回路で構成することにより、試験装置を小型化し、かつコストを抑え、また従来は困難であった試験回路の拡張も容易となる試験装置を開発した。この試験装置により、系統連系インバータの単独運転検出機能や電圧上昇抑制機能などの試験やACモジュールインバータの連系試験、高密度連系時の配電系統の挙動を検証できる。試験装置は、図2に示すようにPVインバータと電子回路で構成された模擬配電系統の間に、電力レベルを変換するインターフェース(API: Active Power Interface)を挿入した構成である。実際にPVインバータを接続して単独運転実験を行った結果、本試験装置によって単独運転を起こさせることが可能であることを確認した。

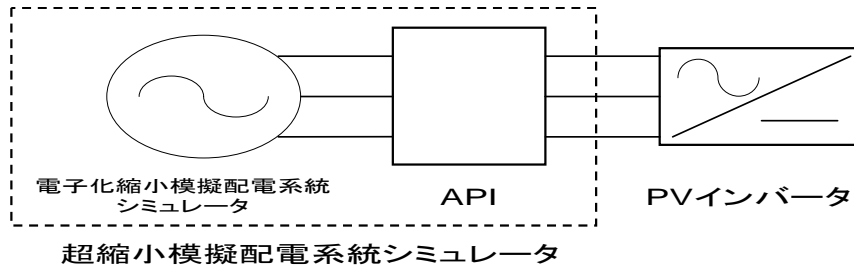


図2 新しいPV インバータ試験装置(超縮小模擬配電システムシミュレータ)の構成

(2) 電気二重層キャパシタ (EDLC)

コミュニティ内の各需要家には太陽電池が設置されており、昼間には余剰電力が発生する。自律度向上型コミュニティでは、余剰電力の貯蔵は蓄電ステーションが行うが、PVの急激な電力変動については、各需要家に対応する方が配電電圧の急変や蓄電ステーションにおける蓄電池の頻繁な充放電防止の点で効果的であると考えられる。このような急激な電力変動の平準化には蓄電池よりEDLCが適していると考えられる。本先導研究では、各需要家にEDLCを配することの効果について種々の可能性を検討するとともに、EDLCの要求スペックを決める方法を明らかにした。

まず、市販品として入手できるEDLCを用いて予備的な検討を行った。すなわち、EDLCの基本的特性である容量、内部抵抗の測定を行うとともに、その自己放電、EDLC直列接続時のモジュール間バランス崩れ等の問題が発生しないかを確認した。また日射データに基づくPVの短期的な変動を模擬したDC電源を用いたEDLCへの充放電実験(1分の移動平均処理で実施)を行うことで、EDLCによるPV発電電力の平滑化を検証した。いずれもこれら予備検討では問題が発生しないことを確認した。

さらにEDLC充放電機能を実装した試作パワーコンディショナに、試作したEDLCを接続し、発電電力の平滑化試験を行った。日射変動の激しかった横浜における平成17年4月27日11:30~12:30の日射データを用いて、1kW定格のPV模擬電源を使用して測定を行った。測定装置の概要を図3に示す。EDLCによる平滑化は、1分移動平均または2分移動平均とした。その結果、正常に動作することを確認できた。また本試験でのエネルギー損失と、DC電源で測定した内部抵抗値を比較検討することにより、PV変動吸収にEDLCを用いる場合の内部抵抗について、適切な測定方法を明らかにした。これよりEDLCの要求スペックを明確にした。

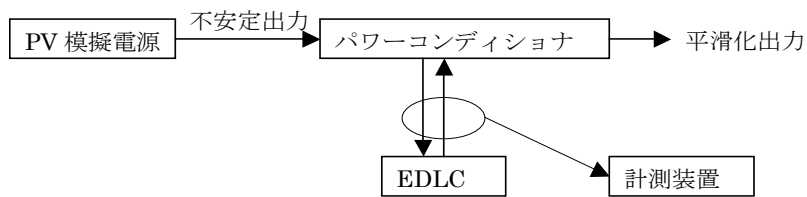


図3 PV 模擬電源出力の平滑化特性の測定

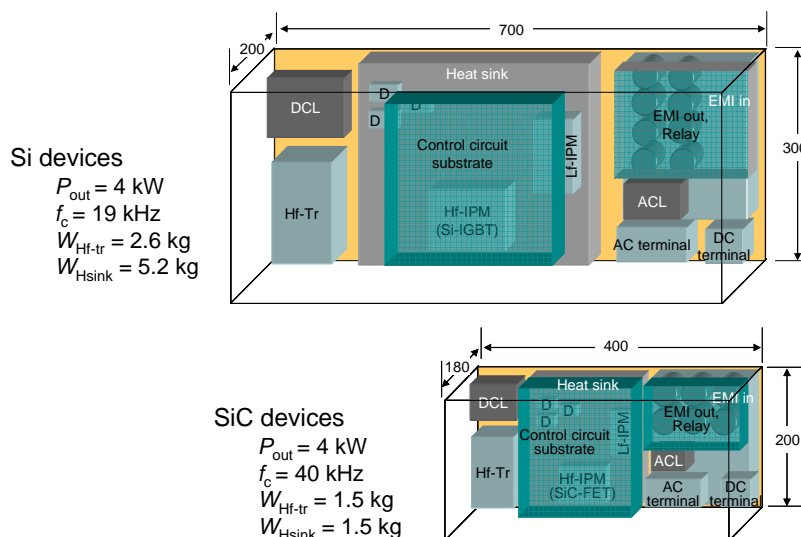
(3) SiC パワーデバイス適用効果の検討

キャリア周波数はインバータにとって重要な設計パラメータであり、損失を最小化する値が存在する。これは、主に高周波IPMのスイッチング損失がキャリア周波数の上昇とともに増加するのに対し、高周波トランスの損失はキャリア周波数の上昇とともに減少することによる。そこで、小容量SiCパワーデバイスの試作とその特性評価を行うとともに、試作素子の評価結果を利用したSiCパワーデバイスの太陽光発電システムへの適用効果の見積りを行い、SiCパワーデバイスの適用効果を明確にした。小容量素子の試作およびその特性評価の面では、DIMOS (Double Implanted MOS) と JFET (接合型 FET) に着目して検討を実施した。DIMOSでは、16年度に950V耐圧の素子(400 μ m角)が得られていたが、17年度に1A級素子(1mm角)の試作に成功した。

一方、回路設計およびインバータ評価の面では、上記の素子特性評価の結果から、実用化時の素子のスイッチング損失、オン損失、チップ面積(コスト)などを分析し、パワーコンディショナに必要な

素子の仕様等を明確にした。そして、キャリア周波数がインバータにとって重要な設計パラメータであることを示すとともに、キャリア周波数に最適値が存在することを示した。これらの結果から、インバータの損失や体積を評価する手法を提案し、SiC デバイスの適用によって、第4図に示すとおりパワーコンディショナの損失が約60%、体積が約35%に低減されることを示した。

この結果を実験的に検証するための作業として、素子特性としては必ずしも良いとは言えないものの、市販品として入手可能なSiC-JFETとSi-MOSのカスコード接続素子とSiC-SBDを利用して、インバータへのSiC素子適用効果やキャリア周波数の影響などを検証し、提案する評価手法の妥当性を確認した。



第4図 SiC化によるパワーコンディショナの小型・軽量化の効果

IV. 成果及び課題のまとめ

自律度向上型太陽光発電システムの本格的実用化を目指して中・長期的な枠組みを念頭にしつつ約1.5年にわたるFSを行い、自律度向上に向けて可能な方策を模索・検討し、自律度向上という新しい概念を構築すべく多面的な予備調査・研究を行った。今後(2006年以降)の技術研究開発の課題としてアクティブネットワークおよび要素機器に関する技術研究開発の必要性が明確になった。

SiCパワーデバイスの適用効果については、1A級のデバイスの試作と特性評価を行うとともに、インバータモデルの試作による特性評価などを通じて、SiCデバイスの適用効果を定量的に明らかにした。

自律度向上型太陽光発電システムの実用化に向けてはコミュニティの電力供給に支障を来さぬよう、また電力コスト面でも遜色ないシステムを構築しなければならない。従って、太陽光発電の発電特性(季節的偏り、昼間の発電など)を前提に、オール電化住宅が中心になると想定されるコミュニティの電力需要に対応したバランスの取れたシステム構築が望まれる。PVコミュニティシステムには総合的エネルギー管理方策の構築が必要であり、それに即した技術研究開発課題が明確になった。即ち、(1)電力制御(集中制御)、(2)蓄エネルギー、(3)通信制御、(4)予測(発電・負荷)、(5)地中配線コストに関する課題である。

39. 『太陽電池次世代技術開発加速支援体制の構築(薄膜太陽電池製造試作ライン構築)』

独立行政法人産業技術総合研究所

I. 目的

本研究開発では、薄膜シリコン系多接合太陽電池共通試作ラインの構築ならびにフレキシブル基板等の開発を目的とした。前者では、産学官連携体制で運用可能な薄膜シリコン系太陽電池に関する試作ラインを構築することにより、当該太陽電池に関わる要素技術の産業界への移転を加速することを目的としている。後者では、軽量・フレキシブル薄膜太陽電池の一層の普及を目的としたフレキシブル基材の開発を目的としている。

II. 研究開発目標

企業の生産ラインとは独立した形で、材料とプロセスの設計に対する次世代技術開発のバックアップ体制として、30 cm 角の基板に対応した薄膜系太陽電池共通試作研究ラインを産学が共同利用できる形で構築し、薄膜系太陽電池に関する次世代技術開発全体の加速を図る。当面の課題としてシリコン系薄膜太陽電池の高性能多接合セル形成技術の検討ならびに透明フレキシブル基板等の開発を行う。前者では、薄膜シリコン系多接合太陽電池共通試作ラインを構築し、薄膜シリコン系多接合太陽電池を 30 cm 角基板に対応する多室分離型プラズマ化学気相成長 (CVD) 装置で作製する。プラズマ CVD 装置の基本的構成は、p 層 2 室、i 層 2 室、n 層 1 室、ロードロック室 1 室からなり、プラズマクリーニングシステムを有する。後者では、太陽電池の多用途化を図ることを目的に、ガラスに代わる軽量低コスト基板として金属絶縁膜基板、ポリマー基板を開発する。金属基板では集積化に伴う高電圧によるリークあるいは絶縁破壊の問題を解決する柔軟で絶縁性の高い基板と絶縁膜の組み合わせを開発する。また、ポリマー基板に対しては低温で低抵抗、高透過、高ヘイズの透明導電膜を開発し、サブストレート、スーパーストレート双方に適用する。

III. 研究開発の成果

3.1 薄膜シリコン系多接合太陽電池共通試作ラインの構築

薄膜シリコン系多接合太陽電池共通試作ラインに用いる中核装置として、5 室の製膜室から構成されるプラズマ CVD 装置を導入した。装置の外観写真を図 1 に示す。図 2 には、この装置を用いてガラス基板上に作製した厚さ約 190 nm の水素化アモルファスシリコン膜の外観写真を示す。

3.2 フレキシブル基板等の開発

本研究開発で導入した薄膜形成装置により作製したフレキシブル基板の一例を図 3 に示す。この基板は 20 μm 厚のチタン箔に約 2 μm のインジウム系化合物薄膜を形成したものである。フレキシブル基板上への薄膜形成では、製膜条件、特に温度や圧力等によって、得られる薄膜と基板との熱膨張係数の違いなどから製膜後の降温時に張力や応力がかかり巻物状に変形したり、場合によっては剥離することがある。今回作製したフレキシブル基板ではそのような変形や剥離はほとんど見られなかった。本装置は仕様として面内膜厚の均一性が $\pm 5\%$ 以内と極めて高い精度を有するので基板の種類によらず大面積な均一薄膜形成が可能であり、今後、金属箔だけでなくポリマー等のフレキシブル基板作製にも順次応用していく。

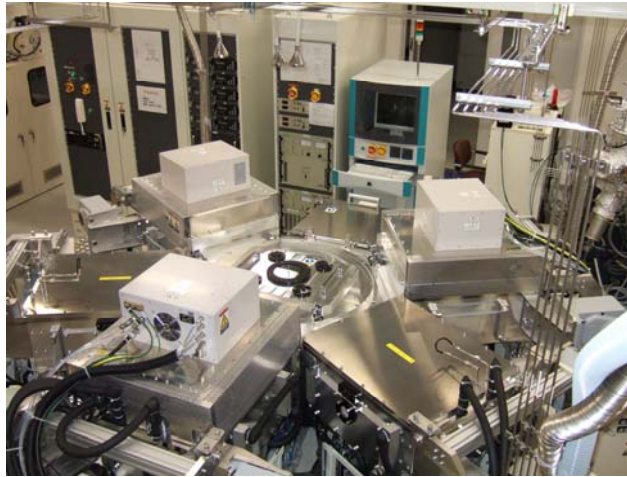


図1 薄膜シリコン系多接合太陽電池用プラズマ CVD 装置の外観写真



図2 ガラス基板上に作製した水素化アモルファスシリコン膜の外観写真。

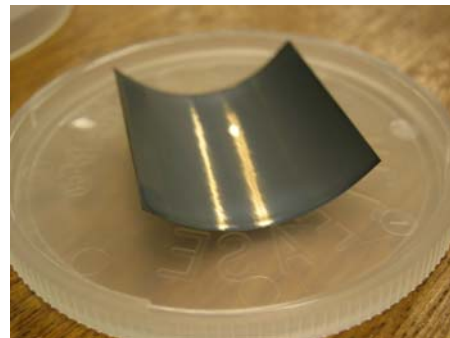
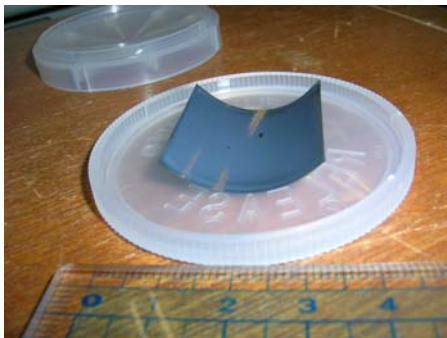


図3 チタン箔をベースとし、インジウム系化合物薄膜を形成したフレキシブル基板の試作品

IV. 成果及び課題のまとめ

産学官連携体制で使用可能な、薄膜系太陽電池に関する試作ラインを構築することができた。この試作ラインを用いて要素技術を検証することにより、各々の機関が個別に研究を実施する場合に比べて、低コスト化ならびに高効率化のための要素技術の産業界への移転を加速することが可能になり、本研究の目的を達成できた。

40-1. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(含ケイ素増感色素)』

国立大学法人群馬大学

I. 目的

含ケイ素色素は、金属酸化物との高い結合形成能、および、高い吸光係数を発現する、増感色素として高い可能性を有する物質系である。そこで本調査研究では、アゾ系化合物、ポルフィリン系化合物にケイ素置換基を導入した新規色素を合成し、これまでに検討例のない含ケイ素色素について、増感色素としての適用性の調査を行う。

II. 研究開発目標

従来の有機系色素にケイ素置換基を導入することにより、光電変換効率を30%以上改善する。

III. 研究開発の成果及び課題

1. 含ケイ素アゾ系色素の設計・合成

含ケイ素アゾ系色素として、**dye 1** および **dye 2** の合成に成功した。

2. 含ケイ素ポルフィリン系色素の設計・合成

アルキルケイ素置換基を導入した含ケイ素ポルフィリン系色素として、**dye 5** の合成に成功した。

3. 含ケイ素色素を用いた色素増感太陽電池の試作と効率評価

含ケイ素アゾ系色素 **dye 1**、**dye 2** では、いずれの場合にも、従来用いられてきたカルボキシル基を有する色素 (**dye 3**) に比べて効率よくTiO₂電極への固定化が進行し、得られた色素吸着電極によって可視光領域での光発電が可能であることが明らかとなった。特に**dye 2** については、**dye 3** を用いた場合に比べ、より大きい短絡電流が得られた。含ケイ素ポルフィリン系色素 **dye 5** を吸着したTiO₂電極を用いたセルにおいては、**dye 4** を用いた場合と比較して、短絡電流および光電変換量子収率に2倍以上の大幅な増大が観測された。

以上の研究成果は、含ケイ素色素の増感色素としての有効性を明確に示すものである。今後、シラノール部位を有する含ケイ素色素について分子設計を進め、可視光領域の吸光係数を増大させることにより、高い光電変換効率を与える増感色素が実現するものと期待される。

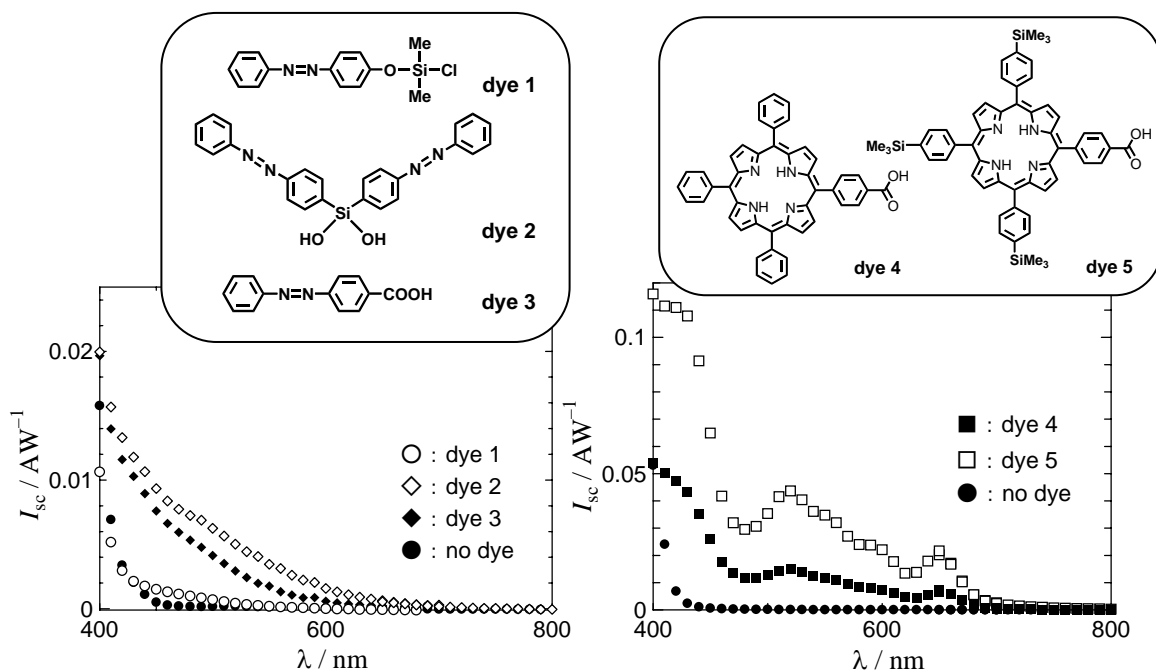


図. 用いた色素、および、これら色素を増感色素として用いたセルにおける短絡電流の照射光波長依存性.

40-2. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(電極微細構造化)』

群馬工業高等専門学校

I. 目的

電極を従来の平面对向電極に替えて、変換効率の大幅な増加を期待できる微細くし形電極を開発する。チタニアと白金をインターデジテッドに配した電極構造を実現するための作製プロセスを確立し、光電変換特性を検証すると共に、低コスト化への可能性を見極める。また、この方式はチタニア膜の基板として必ずしも透明な導電性金属酸化物を用いる必要がないことから、仕事関数が小さく、耐久性と量産性に優れた基板材料を並行して探索する。

II. 研究開発目標

1. 微細くし形電極の作製——電極サイズ、形状を制御するためのプロセス技術を確立する。
2. 新規基板材料の探索——導電性金属酸化物基板に替わる金属基板を発掘する。

III. 研究開発の成果及び課題

1. 還元剤の拡散効果

光照射によりイオン化した色素は電解液中の還元剤により元の状態に戻る。従来の平面对向電極を用いて、 J_{sc} が電極間隙の減少と共に増加することを検証し、電極間隙の狭小化により変換効率が大きく向上し得ることを示した。

2. 電極構造

電極間隙を従来の50~100ミクロンから10ミクロン程度に小さくするために、色素電極(チタニア)と対向電極(白金)を基板にくし形に配した微細くし形電極を考案した(図1)。くしの中に電解液を満たす。このような電極構造にした場合、電極間隙が平面对向電極の電極間距離よりも狭くなるにつれて、また、くし形電極の高さが電極間隙よりも大きくなるにつれて、変換効率が平面对向電極の値よりも大きくなることを理論的に示した。

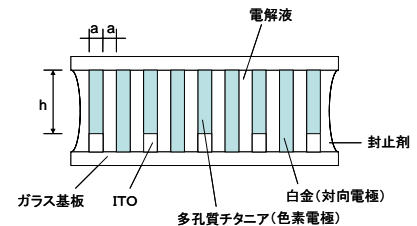


図1 微細くし形電極の断面図

3. 微細くし形電極の作製

チタニアと白金が10ミクロン程度に近接したくし形電極を作製する方法として、リソグラフィ技術に着目した。考案したプロセスの一例を図2に示す。出来上がった微細くし形電極の品質を一定に保つには、白金膜のニッケルマスクを金コーティングするのがよい。

4. 新規基板材料の探索

チタニア膜の導電性支持基板として、ITO、FTO、ハイドロ-pn型シリコン、チタン、金、銀、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛を検討した。チタンを用いた場合、従来良いとされてきたFTO基板に比べて1.5倍近い変換効率が得られ、さらに、膜面積が6倍に増加しても変換効率は3割程度の低下にとどまった。このような実験結果は、基板が焼成劣化しないことから内部抵抗があまり増加しないためと理解でき、チタンが金属酸化物に替わる大面積化に適した基板材料になり得ることを示すものである。

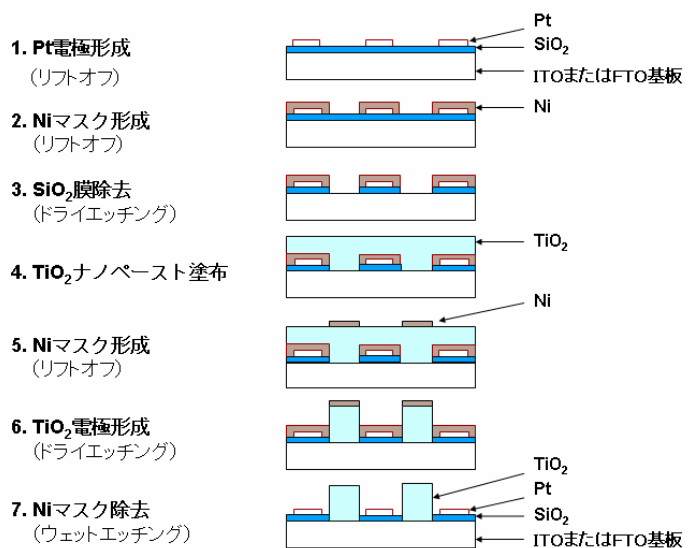


図2 微細くし形電極の作製プロセスの一例

40-3. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(酸化亜鉛光電極)』

国立大学法人 岐阜大学

I. 目的

色素増感太陽電池の飛躍的な高効率化を目指して、水溶液からのカソード電析によって低温形成されるポーラス結晶構造の酸化亜鉛光電極と有機増感色素を組合せた太陽電池の高効率化に向けた調査を実施し、可能性の検証と課題の抽出を行う。

II. 研究開発目標

①構造制御による酸化亜鉛光電極機能向上の調査

酸化亜鉛光電極の電解条件とナノ構造の相関を調べ、精密な構造制御と光電極機能の向上を検討する。

②表面改質による酸化亜鉛光電極機能向上の調査

光電極への広バンドギャップ半導体超薄膜による表面修飾や共吸着物質の添加によって逆電子移動反応を動力学的に抑制し、開回路電圧が従来の10%以上向上することを目指す。

③酸化亜鉛用有機増感色素開発の調査

酸化亜鉛用増感色素として、高性能化に特に重要な青色吸収色素(IPCE>50%)及び近赤外光吸収色素(IPCE>10%)を新規に設計・合成する。

III. 研究開発の成果

①酸化亜鉛/色素(エオシンY)ハイブリッド薄膜の電気化学析出において、酸素還元に対するエオシンYの電極触媒作用に基づく薄膜成長モデルを明らかにし、実測データとの比較からその妥当性を確認した。膜構造の三次元TEM観察により、本方法による薄膜ナノ構造の精密制御が可能であること、構造が微細化するほどフィルファクターが向上すること、及び厚さ方向に構造的傾斜を持たせることで電池性能が向上し、ナノ構造制御が高効率化に有効な手段であることを確認した。酸化亜鉛電極とD149色素の組み合わせでは、電子拡散長が20 μm 以上であり、また開回路電圧と光電流の照射光強度との関係が、それぞれ64 mV / decadeの理想的ダイオード挙動と30 mA cm^{-2} 程度までのリニアリティを示した。このように、電析法によって得られるポーラス結晶構造の酸化亜鉛薄膜が、高温の熱処理を要することなく高性能な光電極になり得ることを示した。

②広バンドギャップ材料による表面修飾で11.6%の V_{oc} 向上を達成し、有効性を確認したが、色素吸着量の減少による電流の低下とフィルファクターの悪化により、変換効率は向上しなかった。共吸着物質の電解液への添加により、D149色素を用いた場合に11.8%アップの $V_{oc} = 0.76\text{ V}$ を達成し、有機色素を用いた系でもRu錯体系に劣らない開回路電圧が得られた。電圧向上の理由は酸化亜鉛表面から電解質への逆電子移動の抑制によることが確認された。

③非対称発色団構造によってPush-Pull性を高め、インドレニン環部位に嵩高い置換基を導入してH会合体形成を抑制した新規なスクアリウム青色色素を合成し、IPCE値を従来の36%から、目標を上回る59%(@630 nm)に向上し、青色単独での変換効率1.5% (AM1.5)を達成した。

近赤外光のみを吸収する新規ヘプタメチンシアニン色素を合成し、吸収極大付近でのIPCE値を従来の4%から目標を大きく上回る27%(@800 nm)にまで向上し、近赤外色素のみで変換効率0.7% (AM 1.5)を達成した。現状で酸化亜鉛光電極に最も好適なD149色素を用いるセルについて使用条件を検討し、調査以前の最高値の27%増にあたる変換効率5.6% (AM 1.5)を達成した。

このように酸化亜鉛に適する色素の開発は殆ど未開拓の分野であるが、適切な分子設計を施すことにより、より長波長領域までを効率的利用する高性能色素が得られる見通しが得られた。

単一色素の吸収波長域のブロード化には限界があるので、近赤外色素と可視域色素の組合せによって高効率化を目指すのが最も有効な手段と思われる。

40-4. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(光・電子マニピュレーション)』

国立大学法人大阪大学、国立大学法人信州大学、財団法人産業創造研究所

I. 目的

次世代太陽電池の有望な候補である色素増感太陽電池に関し、今後の高性能化、低コスト化等のブレークスルーとなる新技术について、実験的検証を含めた調査研究を行う。

II. 研究開発目標

「電子パッシベーション」により開放電圧 0.85V、「ハイブリッド構造増感色素」の利用により短絡電流密度 18mA/cm²、これらを総合して光電変換効率 12%を達成する。

III. 研究開発の成果

(1) 「ハイブリッド構造増感色素」の調査・検討

①ハイブリッド構造増感色素の設計・合成 現在、色素増感型太陽電池の増感色素として最も広く使用されている「N719」色素よりも長波長領域での光吸収に優れた、かつまた耐久性を付与する疎水性基を有する色素 HRS-3 を開発した。この色素を用いたセルのIPCE測定から長波長領域での発電効率がN719 色素よりも高いことを確認した。また、IV曲線の測定結果から、N719 色素よりも高い短絡電流密度 (13.6 mA/cm² (AM1.5、100 mW/cm²)、同一条件下でのN719 色素の短絡電流密度:12.6 mA/cm²)を示すことが明らかとなり、長波長領域での発電効率の向上がセル内に発生する光電流の増加に寄与することを明らかにした。さらに、同一条件下での比較において、変換効率がN719 色素よりも高い値(6.44% (AM1.5、100 mW/cm²)、N719 色素の変換効率:6.37%)を示しており、長波長領域での光吸収を増加させることによって変換効率の向上が可能であることを示した。

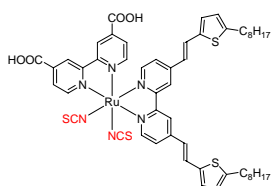


図1. ハイブリッド色素 (HRS-3)

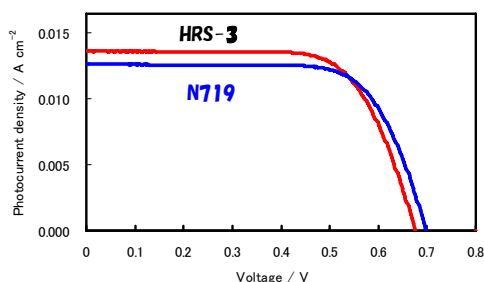


図2. ハイブリッド色素を用いたセルでのIV-曲線

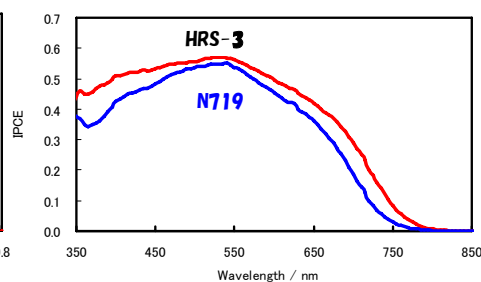


図3 IPCE-曲線

②ハイブリッド構造増感色素の吸着構造の最適化 新規に開発したハイブリッド構造増感色素に対する共吸着剤の添加効果を比較した。添加された共吸着剤が、色素分子間の会合を抑制すると同時に、その小さい分子サイズから色素分子が覆いきれない酸化チタン表面に吸着し、酸化チタンから電解質への逆電子移動を抑制することにより、開放起電圧及び形状因子の向上が見られた。特にケノデオキシコール酸を用いた場合のみ、色素の効率的な吸着による電子注入の促進によって短絡電流密度の向上が同時に得られ、短絡電流密度は 15mA/cm²にまで向上できた。

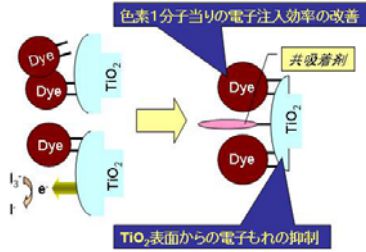


図4. 共吸着剤の添加による光電変換特性向上のメカニズム

(2) 「電子パッシベーション」の調査・検討

①「電子パッシベーション」手法の検討 界面における逆電子移動を抑制するための界面でのエネルギー障壁構築を意味する「電子パッシベーション」として、数種の金属および金属酸化物の薄膜(膜厚<100nm)をマグネトロンスパッタによりFTO基板の上に形成し、セル性能の向上に好適な製膜条件を検討した。Ti, Nb, TiO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃, MgOを概ねスパッタ時間5分以下の極薄い膜としてFTO/TiO₂界面に導入することで開放起電圧が30~

50mV向上するだけでなく、短絡電流密度も最大1.5mA/cm²、同時に向上した。XPS分析より、金属をターゲットとして用いた場合でも、製膜後に自然酸化により表面は安定な酸化物へと変化しており、各酸化物の伝導帯準位が十分低いためFTOから電解質への逆電子移動をエネルギー障壁的に妨ぐことで高い開放起電圧を示すと共に、より均一な薄膜形成が電子伝導を低下しない条件を達成できたため、短絡電流も向上したものとする。

②「電子パッシベーション」効果の電子寿命・電子輸送特性からの検証 作製したTiとNbのスパッタ膜を用いて色素太陽電池を作製したところ、開放電圧に20-30mVの向上を確認した。その太陽電池中の多孔質酸化チタン膜の電子拡散係数と電子寿命を測定したところ、スパッタ緻密膜はそれらに影響を与えないことが分かった。またスパッタ緻密膜は透明導電膜から電解液への電子リークを大幅に低減することを確認した。スパッタ緻密膜とテトラヘキシルアンモニウム(THA)塩を含む電解液を用いたところ、最大0.89Vの開放電圧が得られた。

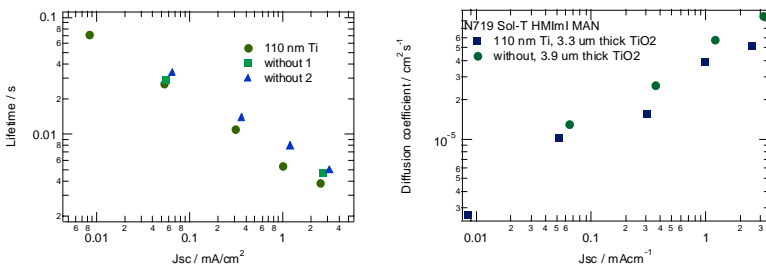


図5. 電子拡散係数と電子寿命

表1. HRS-3 色素溶液への共吸着剤の添加による太陽電池

共吸着剤	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (-)	η (%)
なし	0.64	13	0.59	4.9
1-Decylphosphonic acid	0.66	8.3	0.65	3.6
Deoxycholic acid	0.65	15	0.63	6.0
4-Guanidinobutylic acid	0.67	11	0.64	4.7

表2. 各種バッファ層の形成と光電変換特性への効果

バッファ層材料 (ターゲット材)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (-)	η (%)
バッファ層なし	0.66	7.9	0.66	3.5
TiO ₂ (Ti)	0.71	8.4	0.72	4.3
TiO ₂ (TiO ₂)	0.72	9.4	0.65	4.4
Nb ₂ O ₅ (Nb)	0.70	9.2	0.69	4.4
Nb ₂ O ₅ (Nb ₂ O ₅)	0.71	9.2	0.68	4.5
V ₂ O ₅ (V)	0.65	5.9	0.64	2.5
Ta ₂ O ₅ (Ta)	0.65	2.1	0.32	0.43
WO ₃ (W)	0.62	7.1	0.64	2.8
Al ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃)	0.70	8.0	0.68	3.8
ZnO(ZnO)	0.62	6.0	0.65	2.4
MgO(MgO)	0.69	8.1	0.68	3.8

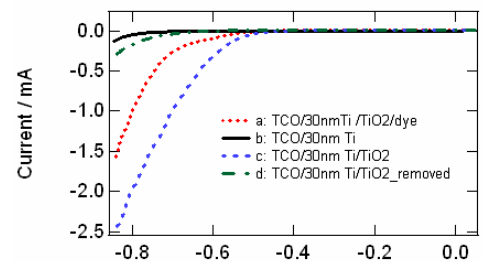


図6. 各セルでの暗電流特性の比較

IV. 成果及び課題のまとめ

ハイブリッド構造増感色素に共吸着剤としてケノデオキシコール酸を用いることにより短絡電流密度15mA/cm²を達成した。また、FTO基板の上にスパッタ緻密膜を導入し(THA)塩を含む電解液を用いたところ、最大0.89Vの開放電圧が得られた。より長波長領域での光吸収に優れた色素の開発により短絡電流密度の更に増加させることが課題である。

40-5. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(新規ルテニウム色素)』

名古屋工業大学

I. 目的

次世代太陽電池の一候補である色素増感太陽電池の要素技術開発として、ルテニウム色素の高性能化を図る。本プロジェクトでは、赤色ルテニウム色素の光吸収帯に注目し、その吸収帯を長波長領域に拡大した新規色素の開発を行う。加えて、光特性に優れた黒色色素の応用を目指し、新規な黒色ルテニウム色素の開発を行う。

II. 研究開発目標

1. H17 年度(最終年度)の目標

三種類の新規赤色ルテニウム色素と一種類の新規黒色ルテニウム色素を開発して、その構造を明らかにするとともに、光電変換効率および IPCE スペクトルの評価を行う。

III. 研究開発の成果及び課題

飛躍的な光電変換効率の向上を図るためには、革新的な光吸収特性を示す色素およびTiO₂上で構造制御を行う色素の開発が必要不可欠である。そこで本プロジェクトでは、新規ルテニウム色素の開発を検討し、三種類の新規色素の合成に成功した。この中、優れた光吸収特性を示す赤色色素が合成できた。

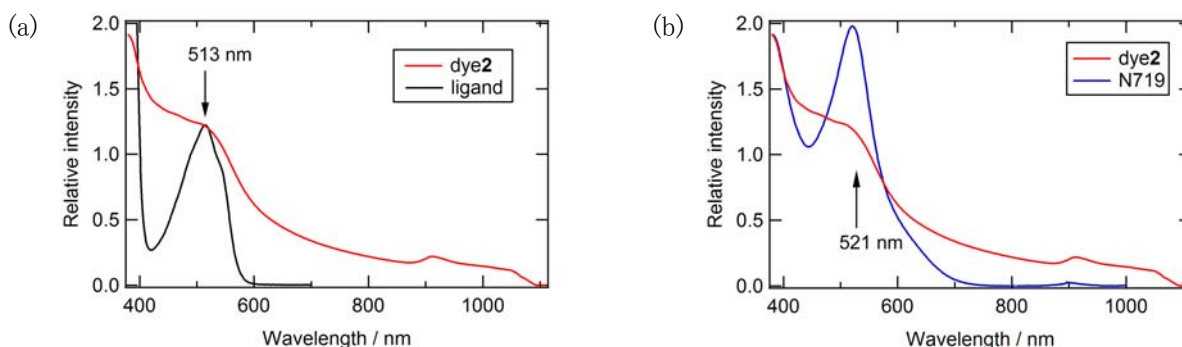


図 1. 色素 2 の UV-vis スペクトル

新規色素 2 の UV-vis スペクトルを図 1 に示した。図 1a に色素 2 と配位子のスペクトルを示したが、配位子 $\pi - \pi^*$ 遷移に基づく吸収帯が 513 nm に観測され、金属-配位子間電荷移動 (MLCT) 吸収帯が 600 nm から 1100 nm 手前まで広がっていた。図 1b には色素 2 と N719 色素のスペクトルを示したが、N719 色素の吸収末端が約 700 nm に対して、色素 2 の MLCT 吸収帯が大きく伸びていることが明らかになった。これによって、長波長領域の光を有効利用することが可能になり、高い光電変換効率が期待される。

本プロジェクトの目標は、赤色ルテニウム色素および黒色ルテニウム色素を新規に開発してその構造決定を行うとともに、太陽電池セルにおける IPCE スペクトル測定と光電変換効率の評価を行うものであった。この計画目標からすると、現時点での達成度は目的色素のキャラクタリゼーションに止まっており、十分な結果とは言えない。現在の課題である色素の精製法を解決して、太陽電池セルの特性評価を早急に行う予定である。しかし、研究開発の視点から見ると、約半年間の研究で三種類の新規色素の開発に成功し、予想以上の光学特性を示す物質が得られたという意味で、今後につながる予備調査の成果があったと考えている。今後の継続的な研究によって光電変換効率が飛躍的に向上すると期待している。

40-6. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(半導体ナノ粒子増感剤)』

名古屋大学、大阪大学

I. 目的

色素増感太陽電池は、これまでに数多くの有機色素を用いて研究がなされているものの、Grätzel らが開発したルテニウム色素を用いた系を上回るものはほとんど報告されていない。これは有機色素の耐久性に加えて、可視光の吸収範囲が限定されていること、および色素中の LUMO と酸化チタンの伝導帯電位のマッチングならびに色素の HOMO と電解質のレドックス電位のマッチングが良くないことに由来すると考えられる。そこで本研究では、有機色素に変わる増感剤として半導体ナノ粒子を用いて増感型太陽電池の作製を試み、その光エネルギー変換効率に及ぼす諸因子を解明するとともに太陽電池の高効率化を目指した。すなわち、粒子サイズを精密に制御することにより、太陽光吸収特性を向上させるとともに、金属酸化物粒子からなる多孔質半導体電極への電子移動を効率よく行わせることによってエネルギー変換効率の向上を目指した。さらに、半導体ナノ粒子増感太陽電池に最適な電解質の探索を行い、実際に太陽電池を作製するとともにそのエネルギー変換効率の向上を試みた。

II. 研究開発目標

太陽電池の増感剤として用いる半導体ナノ粒子の光電気化学特性ならびに金属酸化物粒子への光誘起電子移動に関する知見を得る。さらに半導体ナノ粒子増感太陽電池に最適な電解質の探索を行い、太陽電池のエネルギー変換効率の向上を図る。各研究項目は以下の通り。

- (1)半導体ナノ粒子から金属酸化物粒子への光誘起電子移動に及ぼすナノ粒子サイズの影響
- (2)サンドイッチ型半導体ナノ粒子増感太陽電池の電解質の探索
- (3)半導体ナノ粒子増感太陽電池の作製と高効率化

III. 研究開発の成果

(1)半導体ナノ粒子と金属酸化物粒子との間の光誘起電子移動

水熱処理法によって多孔質金属酸化物電極上に CdS あるいは CdSe を担持し、さらにその粒子サイズを 3-メルクプトプロピオン酸(MPA)を添加することにより制御した。光電極の吸収の立ち上がり波長は、CdS 担持電極では 500~600nm、CdSe 担持電極では 650~850nm の間で自在に制御できた。3極式セルを用いて、得られた電極の光電気化学特性を測定したところ、いずれのナノ粒子担持電極においても光照射によってアノード光電流が観察され、80%を超える高い IPCE を示した。

(2)サンドイッチ型半導体ナノ粒子増感太陽電池の電解質の探索

ヨウ素電解質を用いたときには、CdSは光照射下で溶解することが分かり、TiO₂の光吸収(<400nm)による感度のみを示した。一方、電解質にNaSCNを含むとCdSの安定性が向上し、CdSの光吸収による分光感度を示すことが分かった。さらに、多硫化物のレドックス電解質を用いるとIPCEがさらに著しく向上することが分かった。

(3)サンドイッチ型半導体ナノ粒子増感太陽電池の作製と高効率化

多硫化物(Na₂S_x/Na₂S)を含むレドックス電解質の組成などの電池作製条件の最適化を行った。CdSナノ粒子でIPCE値が最高 68%、PbSで最高 42%を達成することができた。一方、同一の酸化チタン膜を用いてN719/ヨウ素電解質を用いて作製した電池のIPCE値(61%)を大きく上回った。一方、PbSを用いたときには、1000nm以上の長波長側まで感度を示すことが分かり、J_{sc}=5.23mA/cm²、V_{oc}=0.235V、ff=0.383 となり、0.47%の変換効率が得られた。

本研究において、化学組成および粒子サイズの異なる半導体ナノ粒子をルテニウム色素の代わりに増感剤として用いることにより、任意の光吸収特性を有する太陽電池が作製できることを明らかにした。さらに、サンドイッチ型半導体ナノ粒子増感太陽電池において、電解質として多硫化物を用いた場合にナノ粒子が最も安定であり、かつ光-電気エネルギー変換が最も高効率に行うことができた。半導体ナノ粒子を増感剤とすることにより、従来のルテニウム色素を用いる増感太陽電池では使うことのできなかつた材料でも利用可能になると期待される。今後、サンドイッチ型セルにおけるレドックス種および電解液組成を最適化することにより、シリコン太陽電池と同程度の変換効率を示すような半導体ナノ粒子増感太陽電池が作製できるようになるであろう。

40-7. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(高效率タンデム型太陽電池)』

信州大学

I. 目的

太陽光の広い波長範囲を有効利用して変換効率を向上させることを目的に、二種類の色素半導体電極を対にして組み込んだタンデム型色素増感太陽電池の調査研究を行う。

II. 研究開発目標

実現性の高いタンデムセルとして、nn 直列型(色素増感 n 型半導体電極を二つ直列につないだもの)、nn 並列型(増感 n 型電極をふたつ並列につないだもの)および np 直列型(従来の色素増感太陽電池の白金対極を色素増感 p 型半導体電極に置き換えたもの)タンデムセルの設計指針を提示する。具体的にはタンデムセルで変換効率 10%を達成する。またセル変換効率 15%を目指した設計指針を得る。

III. 研究開発の成果及び課題

色素増感太陽電池のセル構造を考慮して、光電変換効率の予測を行った。電極ひとつのシングルセルでは800nm以上で電圧の低下により変換効率は低下するが、タンデムセルでは 950nm以上の波長まで利用することにより15%以上達成できることが分かった。またタンデム用長波長吸収色素候補を複数選定した。n/pタンデム用のp型半導体として、NiO、Co₃O₄、CuOのナノ多孔質電極を作製し、色素増感電流をNiOとCuOで確認した。p型半導体の電荷移動度に関する問題点を明確にした。タンデムセルの試作においてはnn並列型タンデムセルを新しいシンプルな構造(メッシュ状Pt対極)を用いて試作し、タンデム化による変換効率の向上を確認した。メッシュの開口率と変換効率の関係を調べ、向上の余地が確認できた。nn直列型での効率は二つの電極それぞれで発電した場合の変換効率の和となることを確認した。

上記 15%を実現するためには、np タンデム型セルはセル構成が単純なことから光吸収損失が少ない点で有利である。しかし現実的には適当な電位を持つ p 型半導体が得られる可能性はまだ不明である。必要条件は、価電子帯準位が 0.7V(vsNHE)以上の多孔質p型半導体電極の開発、600 -1100nm の近赤外光を吸収する HOMO が 1.0V 以上の色素の開発、電荷再結合抑制のための半導体ナノ多孔質電極表面制御であることを明らかにした。

nn 直列型では、中間電極等による光吸収損失で np 型より不利であるが、第2極用としての適正条件を満たす n 型半導体電極開発の可能性が高い点で有利である。エネルギー利用効率の点からも両極で吸収されるエネルギーを無駄なく変換できることを確認している。よって中間電極による光吸収反射損失を低減する構造の開発が鍵となる。nn 並列型では両極での電圧の不一致により他の構造より最大変換効率は劣るが、作製工程の視点では nn 直列型よりシンプルであり、早期の実用化が期待できる。並列型でも中間電極の開発が鍵となることが明らかとなった。

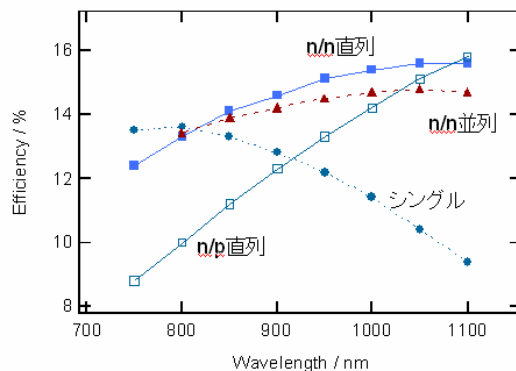


図1. 色素の最大吸収波長と太陽電池の構造別の変換効率の関係。

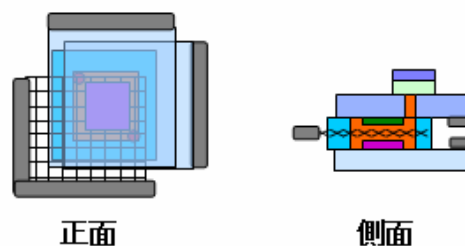


図2. メッシュ状白金対極を用いた n/n 並列型太陽電池の構造。

40-8. 『色素増感太陽電池の新技術先導調査研究(ナノ界面構造高度制御)』 独立行政法人産業技術総合研究所

I. 目的

NEDOの太陽光発電ロードマップにおける色素増感太陽電池の2030年での目標変換効率18%の達成に向けて、現状で高効率化を妨げる問題点として、電子移動プロセスにおけるエネルギーギャップロスを挙げる。その問題点を打開し、高効率化の可能性を有する新技術・新概念を提案し、今後の重要な高効率化技術となりうるかどうか可能性を調査する。

II. 研究開発目標

色素増感太陽電池には、色素から酸化チタン、ヨウ素レドックスイオンから色素カチオンなどの電子移動プロセスが素反応として存在する。これらの電子移動反応におけるエネルギーギャップロスを低減するナノ界面構造高度制御技術による高効率化の可能性を示し、それを将来の高効率化への重要要素技術の候補として提言することを目標とする。

III. 研究開発の成果および課題

色素増感太陽電池におけるヨウ素イオンから色素カチオンへの電子移動プロセスにおけるエネルギーギャップロスを低減するために、ナノポーラス酸化チタン電極上の色素(N3色素あるいはクマリン色素 NKX-2697)にAuコロイドを直接接合させるナノ界面構造高度制御技術によるデバイスの作製について検討した。

色素吸着ナノポーラス酸化チタン電極を塩化金酸で処理し、ナノポーラス電極内部で色素によりAuイオンを還元、Auコロイドを生成させ、さらに、生成する色素カチオンをヨウ素イオン、臭素イオンなどにより再還元することにより、酸化チタン・色素・Au接合のナノ界面構造高度制御デバイスを作製した(塩化金酸処理・再還元法)。FT-IR吸収スペクトル、XPSの結果から、色素にAuが接合していることが示唆された。ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウムにより再還元したデバイスにより、AM 1.5 G (100 mW cm^{-2}) 条件下、 0.84% ($J_{sc} = 2.49 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.57 \text{ V}$, $FF = 0.59$) の変換効率が得られた。しかしながら、ブランク実験および過渡吸収測定の結果から、固体デバイスではあるが、残留ヨウ素イオンから色素カチオンへの電子移動による光電変換であると結論した。現時点では、酸化チタン・色素・Au系デバイスの高効率化の可能性を示すことができなかった。

次に、ナノ秒あるいはフェムト秒の高速レーザーを用いた過渡吸収分光法により、電子移動プロセスにおける電子移動効率、電子移動速度、生成した電子や色素カチオンなどの活性種の寿命を評価し、ナノ界面構造高度制御デバイスによる高効率化技術が可能かどうかを電子移動メカニズムの観点から評価した。その結果、NKX-2697から酸化チタンへの電子移動反応は、測定限界の100フェムト秒以下の高速で、100%の収率でおこることがわかった。また、Auコロイドから色素カチオンへの電子移動は、10~100ピコ秒(収率は約40%)でおこることを明らかにした(図1)。この結果から、酸化チタン・色素・Au接合の電子移動反応系が原理的に可能であることがわかった。

現時点では、酸化チタン・色素・Auのナノ界面構造高度制御デバイスの作製が技術的に不十分であり、当該

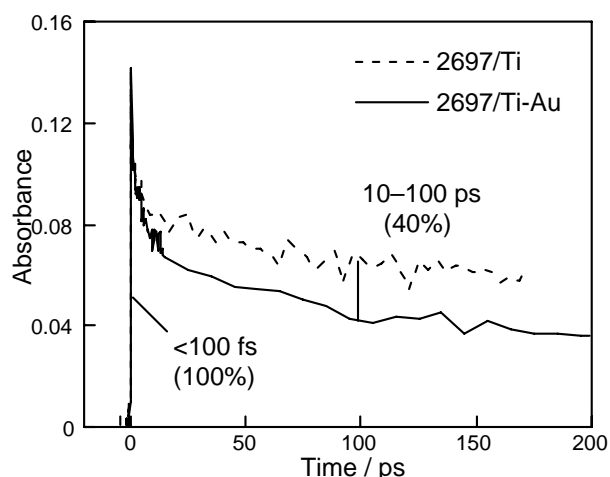


図1 酸化チタン・色素・Au系の過渡吸収の経時変化

デバイスの光電変換特性が評価できず、高効率化の可能性を示すことができなかった。そのため、現時点では本概念が直ちに高効率化につながる重要要素技術になるとは結論できない。いかにナノポーラス構造のナノレベルで界面構造が高度に制御されたデバイスを作製するかが今後の課題である。しかしながら、過渡吸収分光法による電子移動メカニズムの評価から、Auから色素カチオンへの電子移動がおこることを示すことができた。この結果から、上記デバイスの作製技術が確立できれば、今後の高効率化の可能性はあると考えられる。

40-9. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(高耐候性色素)』

名古屋工業大学

I. 目的

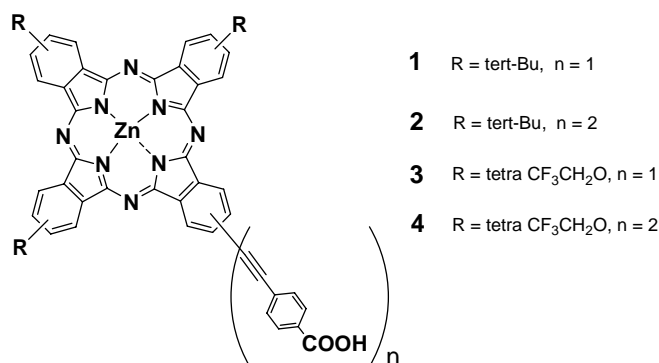
1991年にグレッツェルが高変換効率の酸化チタンを用いる色素増感太陽電池の開発を発表してから、世界各地で研究開発が行われている。このグレッツェルセルの特徴は10%を越す高い変換効率が達成されていることと、シリコン系太陽電池に比べて用いられる酸化チタンや酸化亜鉛などの半導体、増感色素、電解質溶液が安価に供給できる点にある。しかし、真の実用化にこぎつけるまでにはまだ超えなければならないハードルがある。そのうち増感色素は、各種検討されてきているが、グレッツェルが開発したRu色素を超える色素はまだ開発されていない。最近、フレキシブルな色素増感太陽電池の研究も行われ、その装飾用あるいは室内用などの用途にも種々の吸収波長を有する色素の開発も重要となってきた。フタロシアニン誘導体は堅牢な塗料として知られる極めて耐候性の良い色素である。本調査研究では、フタロシアニン誘導体を新たに合成し、その色素増感性能を検討し、色素増感太陽電池としての可能性を探ることを目的として行った。

II. 研究開発目標

本調査研究では、高効率かつ高耐候性太陽電池用の新しい色素としてフタロシアニン系色素の開発研究を行なう。フタロシアニン誘導体をデザイン合成し、グレッツェルセルによる変換効率の改善(3%)を目指す。

III. 研究開発の成果および課題

周辺部の置換基として、電子供与性であり且つその立体効果によりフタロシアニン同士の凝集を防ぐ効果があると思われた t -Bu基とフッ素の反発効果により凝集性を阻害すると期待され、且つ、オキシ基を入れることによりトリフルオロエチル基の電子吸引力を減弱した2,2,2-トリフルオロエトキシ基を選んだ。中心金属は亜鉛とした。図に示したように、カルボン酸部位は三重結合をリンカーとする安息香酸として導入し、モノ置換体**1**および**3**及びジ置換体**2**および**4**を合成した。光電変換効率は、 TiO_2 に対して**1**が0.84%、**2**が0.22%、**3**が0.16%示したが、**4**では観測できなかった。**1**は ZnO に対しても0.58%の変換効率を示した。



以上、本調査研究で目標にした3%の変換効率は達成できなかったが、 TiO_2 を用いた場合、基準として用いたN719の値が7.1%であることを考えると最適条件では**1**の変換効率は1%を超える可能性もある。また、 TiO_2 および ZnO を用いた測定における光電変換効率からも、少なくともフタロシアニンモノカルボン酸**1**は、明らかに、増感色素として機能しており、増感色素太陽電池用色素としてフタロシアニンの可能性が期待できることを示した。

40-10. 『太色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(光起電圧の向上)』

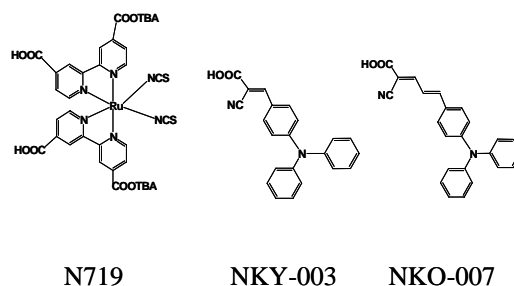
京都大学

I. 目的

色素増感太陽電池(DSSC)は、製造プロセスが簡単で、原材料費も安いいため、低コスト型の次世代太陽電池として大きな関心を集めている。DSSCの発電特性向上のためには、電圧、電流、フィルファクターそれぞれ向上させることが求められているが、このうち電圧は、0.7V程度でほぼ頭打ちの状態になっている。これは、電極材料に酸化チタン、電解質にヨウ素溶液を用いる電池構成が広く用いられ、他の適当な材料がないためと思われる。本研究では、有機溶媒中での加熱処理(ソルボサーマル法)という新規な合成方法でヘテロ元素含有チタニアナノ結晶を調製し、これを電極として用いることでDSSC光起電圧を向上させることを試みた。

II. 研究開発目標

1. ソルボサーマル法によるヘテロ元素含有チタニアナノ結晶の合成と物性測定
 2. ソルボサーマル法で合成した新規な電極材料と種々の有機色素とを用いて作成した色素増感太陽電池の性能評価
- 平成17年度目標:ヘテロ元素含有チタニアナノ結晶を電極材料とし、1V級の高い起電圧を持つ色素増感太陽電池開発を目指す。



III. 研究開発の成果及び課題

図1にMg源を添加し、ソルボサーマル合成で得た生成物を450°Cで空气中焼成した試料(Mg(x)-TiO₂と表記。xはMg/Ti仕込み原子比)のUV-Vis吸収スペクトルを示す。Mg添加した試料では、吸収端が短波長側にシフトし、バンド構造が変化していることが示唆された。

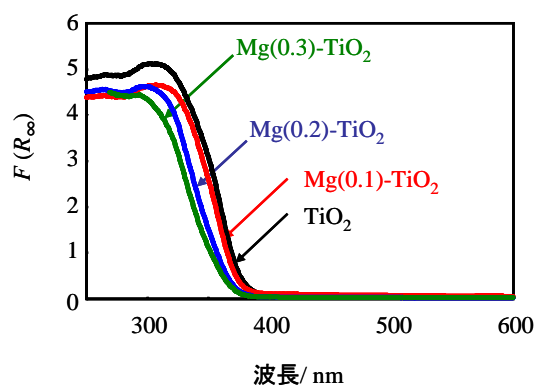


図1 Mg修飾チタニアのUV-vis吸収スペクトル

表1にはMg(x)-TiO₂を用いたDSSCの光電変換特性を示す。Mg(x)-TiO₂を用いた場合により高い電圧が得られたが、これは、Mg修飾により半導体の伝導帯準位が高くなったためと考えられる。色素に関しては、アクリル酸系有機色素NKO-003 およびNKO-007を用いた場合に高い電圧が得られた。これは、これらの色素がN719よりも高いLUMO準位を持つためと考えられる[1]。Mg(0.2)-TiO₂とNKO-007を組み合わせることで作製したセルでは0.85Vという非常に高い値が得られた。今後、さらに半導体材料の組成や調製法、物性測定などの基礎的な検討を行い、色素との組み合わせについて幅広く検討することでさらに高電圧DSSCが得られるものと期待される。

表1 Mg修飾チタニアを用いたDSSCの光電変換特性

Electrode	Dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff (%)	η (%)
TiO ₂	N719	4.34	0.67	0.68	2.0
	NKO-003	2.45	0.72	0.62	1.1
	NKO-007	5.07	0.81	0.70	2.9
Mg(0.1)-TiO ₂	N719	2.55	0.70	0.78	1.4
	NKO-003	2.88	0.80	0.73	1.7
	NKO-007	3.05	0.80	0.82	2.0
Mg(0.2)-TiO ₂	N719	7.21	0.73	0.76	4.0
	NKO-003	4.13	0.84	0.76	2.7
	NKO-007	4.23	0.85	0.75	2.7

[1] T. Kitamura et al., Chem. Mater., 16, 1806 (2004).

40-11. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(垂直型チタニアナノチューブ)』

新日本石油株式会社

I. 目的

色素増感太陽電池の性能低下の一因であるチタニアナノ粒子粒界での逆電子移動を改善すべく、粒界の少ないチタニアナノチューブ(TNT)を光電極に適用する検討が行われている。本研究の目的は、チタンの陽極酸化で得られる高アスペクト比の TNT (図1)を透明電極基板に対して垂直に配向させる技術の開発を行い、色素増感太陽電池の高効率化の可能性について検証を行うことである。

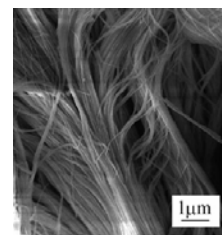


図1 陽極酸化法で合成した

チタニアナノチューブ

II. 研究開発目標

1. チタニアナノチューブの透明電極基板への垂直配向制御技術の開発
2. 垂直配向チタニアナノチューブのチタニアナノ粒子に対する優位性検証

III. 研究開発の成果及び課題

1. チタニアナノチューブの透明電極基板への垂直配向制御技術の開発

0.1mol/L 過塩素中でチタン板を陽極酸化して得たチタニアナノチューブ(TNT)粉末を、塩酸溶液(0.1mol/L)でプロトン化した。その後、塩酸溶液を様々な有機溶媒に置き換え、TNT 分散液を調製した。これを用いて電気泳動法により透明電極基板上に TNT を成膜した。検討を行った有機溶媒では t-BuOH が最も良好な分散溶媒であった。

図2に TNT の t-BuOH 分散液を、透明電極基板上に塗布し乾燥させることで得られた膜と、電気泳動により得られた膜の電子顕微鏡写真を示す。同一の分散液を用いているにも関わらず、塗布乾燥させた場合は TNT がバンドルし、基板に対して水平配向しているが、電気泳動法では、TNT は分散状態を保持した状態で膜化し、基板とある程度の角度をなして析出していることが確認された。

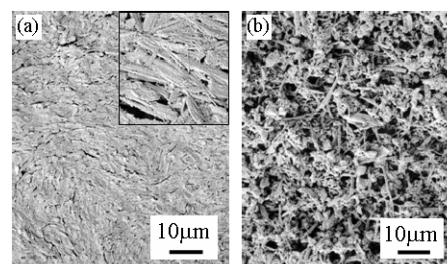


図2 ナノチューブ電極の電子顕微鏡写真

(a) 塗布乾燥膜 (b) 電気泳動膜

2. 電気泳動法により作製したチタニアナノチューブ電極を用いたセルの光電変換特性評価

TNT電極およびチタニアナノ粒子電極を用いて色素増感太陽電池を作製し、光電変換特性をソーラーシミュレーター (AM1.5、100mW/cm²)を用いて評価した。表1より、電気泳動法で作製した TNT 電極では開放電圧も改善していることから、TNT 電極に電子伝導性の点で優位性があるといえる。ただ、TNT 電極の膜厚あたりの色素吸着量はナノ粒子の 8 割程度であったため、変換効率としてはナノ粒子電極と同等にとどまっている。これは電子顕微鏡写真(図 2(b))からも明らかのように、電極中の TNT 密度が低いことが主な理由である。今後の課題は、TNT の垂直配向性を改善し密度を向上させることであり、光電変換の高効率化が可能と考える。

表1 太陽電池性能比較

チタニア	膜厚 μm	色素量 10 ⁻⁸ mol/cm ²	単位色素量 10 ⁻⁸ mol/cm ² ・μm	V _{oc} V	J _{sc} mA/cm ²	FF	η %
ナノ粒子	10.4	12.5	1.20	0.729	11.0	0.731	5.88
ナノチューブ	11.5	9.4	0.82	0.744	10.3	0.736	5.64

40-12. 『色素増感太陽電池の新技术先導調査研究(酸化物半導体電極及び素子構造の高度化)』 京都大学

I. 目的

本調査研究では、色素増感太陽電池の今後の高性能化、低コスト化等のブレークスルーの可能性を秘めた有望な新技术について、実験的検証を行うことを目的とした。酸化物半導体電極の高度化のために「1次元ナノ構造体」の導入および「複合系電極」構築を、また、素子構造の高度化のために、アンテナ色素を用いる「新素子構造」の作製およびポルフィリン等の「光合成系色素」の適用を試みた。

II. 研究開発目標

1. H17年度目標

個々の技術開発要素によりどの程度の高度化が期待できるのかを明確にする。試作セルでは変換効率9%達成を目指す。各項目の具体的な目標は以下のとおりである。

1) 酸化物半導体電極の高度化

- 1次元(1D)ナノ構造体: チタニア電極の内部に1Dナノ材料による高密度なネットワーク構造を導入し、キャリア伝導性の高い高効率な素子の作製を行う。さらに、1Dナノ材料を電極表面に垂直に配向した2Dナノレイとすることにより、効率的な電荷収集機能を付与した半導体電極の構築を行う。
- 複合系電極: 界面活性剤を鋳型とするゾル・ゲル法により微細構造・組成をもつ複合系電極を作製し、バンドギャップをチューニングすることで高効率化を図る。

2) 素子構造の高度化

- 新素子構造: 励起子発生・移動効率の高いアンテナ色素高次構造と、それを電極の外側に被覆した新しい素子構造をもったセルを作製し高効率化を行う。
- 光合成系色素: 天然の光合成系色素バクテリオクロフィルおよびその類縁化合物ポルフィリンを利用し、電極表面への高効率固定化(分子集積化)ならびに精密分子配向制御技術による高効率化を目標とする。

III. 研究開発の成果及び課題

1) 酸化物半導体電極の高度化

- 酸化チタンナノ粒子中にナノワイヤーを分散させた部分ナノワイヤー化電極を開発することにより、1次元構造による高効率電子移動と高比表面積化による電流密度の増加を図った。ナノワイヤーの合成条件の最適化や混合比率の最適化を進めた結果、Ru系色素を用いて再現性あるデータで変換効率7%以上が確認され、最高値では約7.5%のものが得られた。
- さらに粗大粒子添加による光マネジメントの結果、変換効率 9.15%(AM1.5、N719、電極厚み 12 μm 、2層構造)が得られた。
- TiO₂-ZrO₂二元系において、ZrO₂の微量添加が、メソポーラス材料の高表面積化および半導体バンドギャップの広幅化に寄与していることを明らかにした。種々の元素との固溶体化についてX線光電子分光法を用いて詳細に検討した結果、表面欠陥構造と開放電圧に相関関係があることを見出し、構造中のTi³⁺が増加するに伴い、開放電圧が低下することを明らかにした。一方、ZrO₂の場合は、欠陥量の増加にかかわらず開放電圧が上昇し広バンドギャップ化の効果が大きいことを示した。
- レーザー励起電流法により、色素増感太陽電池デバイス中の欠陥構造を非接触・非破壊で高精度に検出することに成功し、寿命試験の加速化に応用できることを見出した。

2) 素子構造の高度化

- 非Ru系色素として、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンに着目し、種々の置換基を系統的に導入することで、TiO₂上での分子配列と光電変換特性の相関を色素増感系で評価した結果、変換効率で最高 4.0%を達成した。一方、ポルフィリンとフラレンをSnO₂電極上に逐次組織化した色素増感・バルクヘテロ接合系では、ポルフィリン上の置換基を適切に選択することで、ポルフィリンとフラレンがそれぞれホール輸送ナノ経路、電子輸送ナノ経路を形成し、高い外部量子収率を示すことを見いだした。
- 多孔質酸化チタンと市販のP25粉末をブレンドしてドクターブレード法でFTO基板に塗布した電極に上記ポルフィリンを吸着、固定化した色素増感太陽電池を作製し、セル特性を調べた結果、ポルフィリンの中心金属に亜鉛を挿入した場合に最も効果的な光電変換効率 3.4%が得られた。
- 第二成分としてコール酸あるいはその誘導体を添加した場合の電極界面でのポルフィリンの配向の高度化を試みた結果、短絡電流の効果的な増大が実現でき、光電変換効率を約3倍の 4.1%に向上できた。
- 鏡面研磨Ti層 \Rightarrow TiO₂層 \Rightarrow Au薄膜層 \Rightarrow Merbromin色素層という素子構造では、TiO₂層の膜厚制御が重要であることを見出した。

今後の課題としては、(1)本研究開発における個々の要素技術の組み合わせによる相乗効果の検証、(2)大面積化対応など、試作セルレベルから、モジュールレベルへの要素技術の進展、(3)セル・モジュール評価方法の標準化などが挙げられる。