

平成 23 年度第 3 次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「カーボン薄膜太陽電池用プロセスの確立と  
そのプラズマ CVD 装置の作製」

研究開発成果等報告書

平成 25 年 2 月

委託者 経済産業省 近畿経済産業局

委託先 神港精機株式会社

## 目次

第1章 研究開発の概要 .....	1
1-1 研究開発の目的及び目標	
1-2 研究体制	
1-3 成果概要	
1-3-1 カーボン薄膜太陽電池のプロセス開発・評価	
1-3-2 カーボン薄膜太陽電池用プラズマ CVD 装置の設計・製作・最適化	
1-4 研究開発の連絡窓口	
第2章 カーボン薄膜太陽電池のプロセスの開発・評価 .....	8
2-1 平成 22 年度のプロセス開発・評価	
2-2 平成 23 年度のプロセス開発・評価	
2-3 平成 23 年度第 3 次補正のプロセス開発・評価	
2-4 プロセス開発の目標	
2-5 開発された新規プラズマ CVD 装置の最適プロセスの確立	
2-6 P 型, I 型, N 型カーボン薄膜の高性能化と積層方法の最適化	
2-7 PIN オールカーボン太陽電池の試作および評価	
2-8 2 層タンデム太陽電池の試作および分光感度特性・I-V 特性の測定	
2-9 3 層タンデム太陽電池の最適設計	
第3章 カーボン薄膜太陽電池用プラズマ CVD 装置の設計・製作・最適化 .....	21
第4章 全体総括 .....	23
4-1 カーボン薄膜太陽電池用のプロセスの開発・評価	
4-2 カーボン薄膜太陽電池用プラズマ CVD 装置の設計・製作・最適化	

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の目的及び目標

地球温暖化、資源の枯渇等の対策から、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーの開発として、太陽光発電技術の開発が進められているが、既存の太陽電池だけでは、原材料の供給体制、コストの観点から、普及を拡大するのは困難な状況にあり、より低コストで高性能な次世代太陽電池の開発が必要とされている。その中であって、カーボン薄膜を用いた太陽電池は、原材料の容易な供給体制、コスト低減の観点から大変注目されており、その開発が期待されている。

本研究では、無害であり、環境への負荷が少なく、シリコンより高い変換効率、低コスト、高い信頼性が達成できる太陽電池材料として、カーボン系材料を研究する。太陽光発電の大量普及のためには、太陽電池の基板及び素子の材料が極めて低価格で、作製プロセスが単純でなければならない。また、太陽電池を構成する主元素は As, Cd 等の有害元素や In, Ga 等の希少な元素を含まないことが好ましい。カーบอนは、シリコンと同じく IV 属元素であり、資源が豊富であると同時に、安価で化学的に安定な無害の材料であるので、極めて低コストな太陽電池が作製できる。カーボンには、絶縁体のダイヤモンド(SP3 結合)、半金属のグラファイト(SP2 結合)、フラーレン等の結晶構造が存在するが、アモルファス状のカーบอนは半導体であり、成膜条件により SP3/SP2 比を変化させて禁制帯幅を可変にでき、導電率、導電型、化学結合状態などの物性を大幅に制御することが可能である。こうして調整されたバンドギャップの異なるカーボン薄膜を積層することにより(タンデム型)より高効率の太陽電池を作製することが可能である。上記のプロセスに対応することにより、将来的に効率 30%以上の高効率太陽電池の作製を可能とするプラズマ CVD 装置を開発し、太陽電池製造会社等に供給する。

次世代太陽電池の中にあって、カーボン薄膜を用いた太陽電池は、原材料の容易な供給体制、コスト低減の観点から大変注目されており、その開発が期待されている。資源が豊富で、低コストが期待できる次世代太陽電池の固体薄膜太陽電池として注目されているカーボン薄膜太陽電池について、その薄膜作製の新しいプラズマ CVD 技術(マイクロ波励起表面波/パルス化直流プラズマ CVD)を高度化することにより、カーボン薄膜を作製し、安価で高効率なカーボン薄膜太陽電池を開発する。

また、高効率アモルファスカーボン系太陽電池を目指して、カーボン薄膜の物性を明らかにし、低欠陥密度でバンドギャップ(0.5~3.0eV)の制御を可能にし、高い光感度、不純物添加等の基礎技術を確立して、積層型 PIN カーボン薄膜で、将来、効率 30%以上の高効率太陽電池を研究開発できるように、その作製用プラズマ CVD 装置を開発・製品化する。

## 特長

1. 資源的に豊富な炭素材料を使用
2. カーボン你放心、安全で、CO<sub>2</sub>からも得られるので、地球環境を改善
3. カーボン薄膜のI型、N型、P型化と、導電率が制御可能
4. バンドギャップ制御を広範囲に行なうことが可能なので高効率化が可能
5. 透明フルキシブルプラスチック基板上へのカーボンの成膜が可能

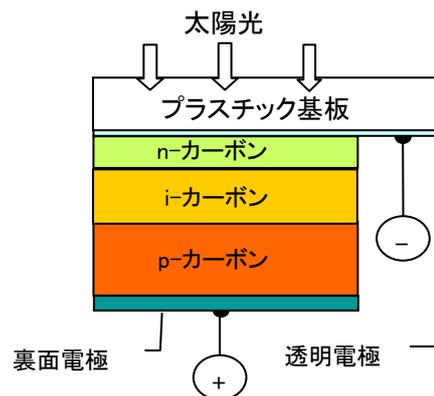


図 1-1 カarbon薄膜太陽電池の基本構造

ここで、現在の開発課題について述べておく。既存のプロトタイプのパラズマ CVD 装置を活用して、カarbon薄膜太陽電池のプロセス技術を確認することは勿論のこと、事業化を目指すために、製品版としての意識を持った新規パラズマ CVD 装置を開発することである。そうすることで、カarbon薄膜太陽電池のプロセス技術とそのパラズマ CVD 装置を太陽電池産業等の川下産業に供給していくことが可能となる。

新規パラズマ装置では、ロードロック方式を採用することにより、ナノメートルの精度でカarbon膜の作製から電極の作製まで同一チャンバー内ですべて行うことができる。そうすることで、図 1-2 に示すような変換効率 20%以上の高効率カarbon薄膜太陽電池構造が作製可能となる。また、このプロセスの制御を全て自動化するという開発も新規パラズマ装置の事業化という点では大きなポイントとなる。

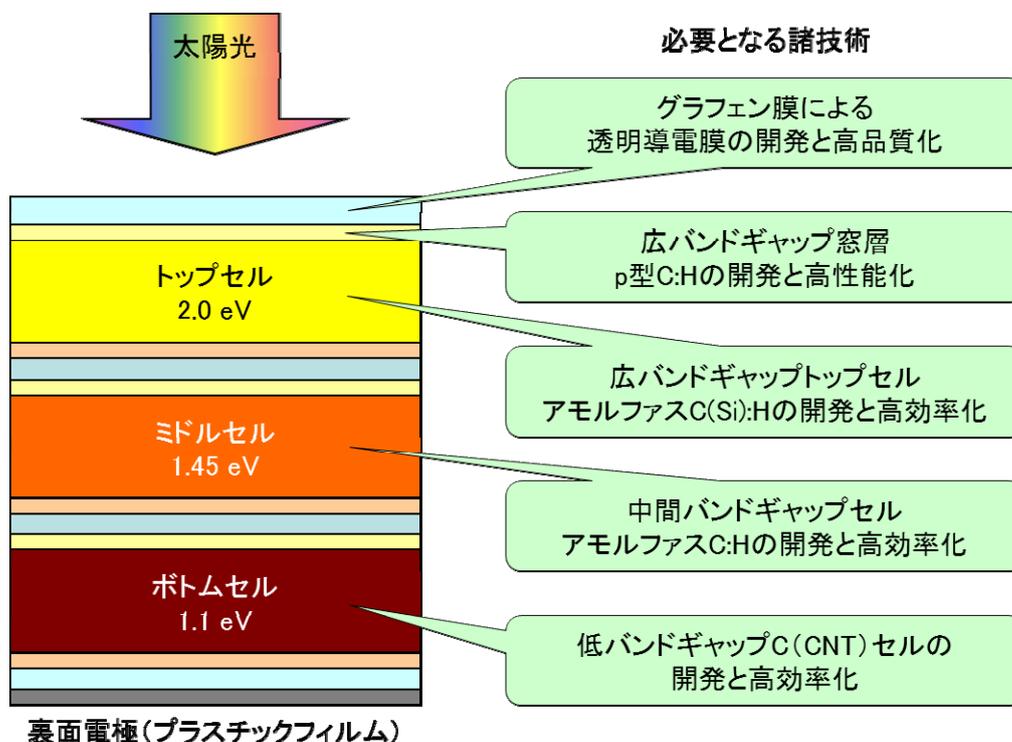
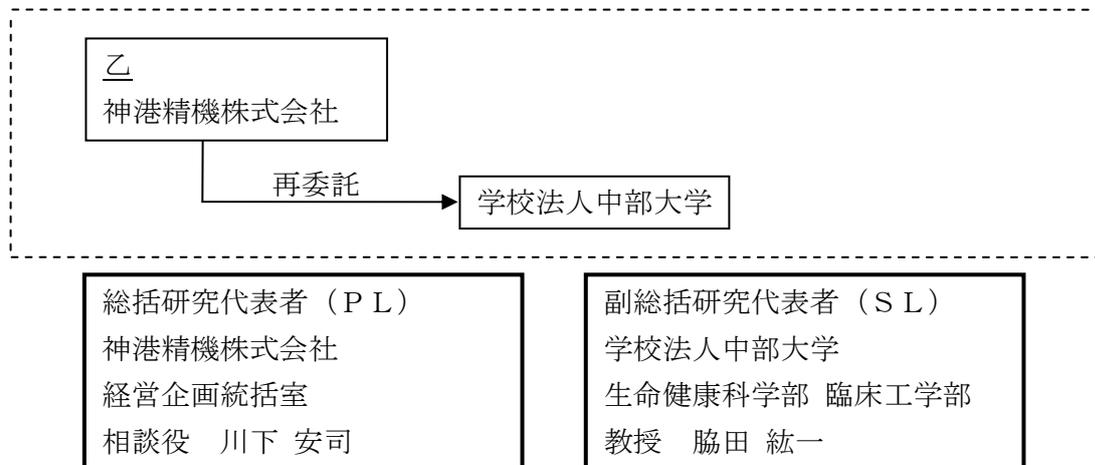


図 1-2 変換効率 20%以上が可能なカarbon太陽電池の構造

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

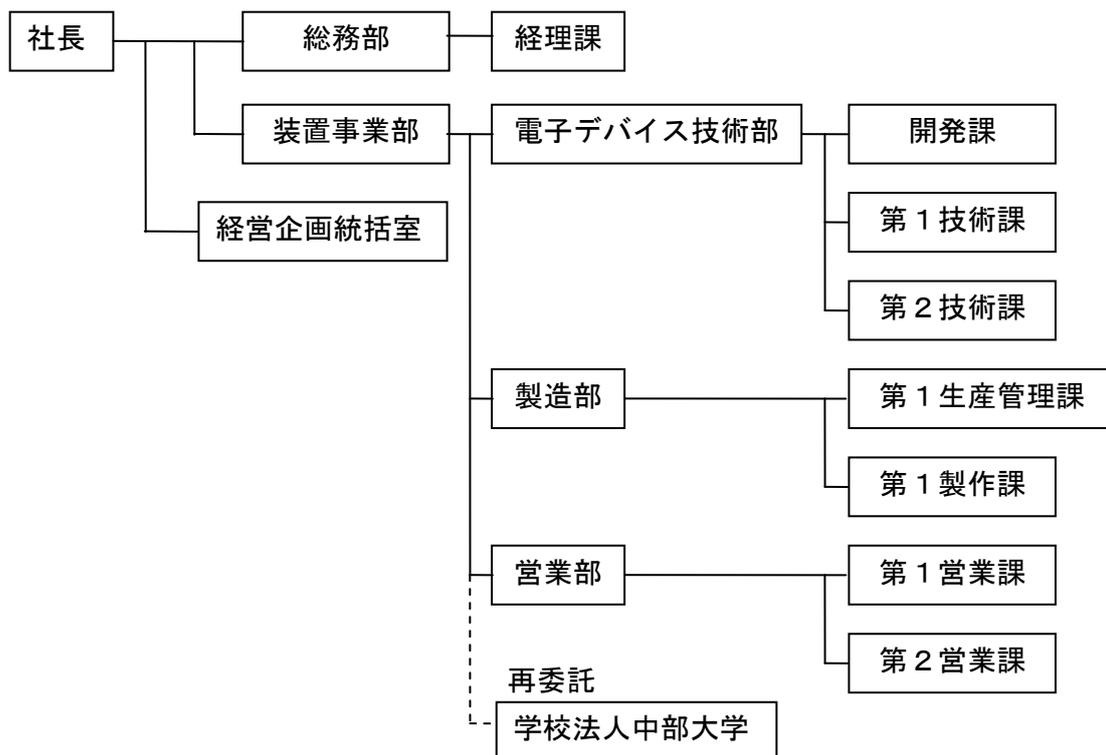
#### 1) 研究組織（全体）



#### 2) 管理体制

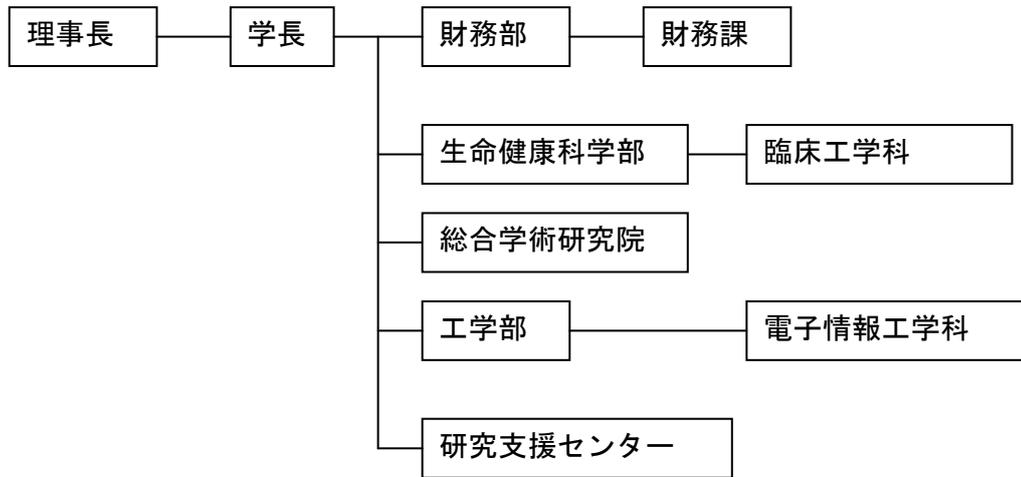
##### ① 事業管理者

[神港精機株式会社]



②再委託先

[学校法人中部大学]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 神港精機株式会社

①管理員

氏名	所属・役職
山本 茂春	総務部 次長
竹内 達也	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課 課長

②研究員

氏名	所属・役職
川下 安司	経営企画統括室 相談役
竹内 達也 (再)	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課 課長
村上 幸平	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課
中野 賀正	装置事業部 電子デバイス技術部 部長代理
永安 明	装置事業部 電子デバイス技術部 第1技術課
小西 康寛	装置事業部 電子デバイス技術部 第2技術課 課長
古本 幸喜	装置事業部 電子デバイス技術部 第1技術課

内崎 祐典	装置事業部 製造部 第1製作課
-------	-----------------

【再委託先】※研究員のみ

学校法人中部大学

氏名	所属・役職
脇田 紘一	生命健康科学部 臨床工学科 教授
梅野 正義	総合学術研究院 客員教授
内田 秀雄	工学部 電子情報工学科 准教授
野田 三喜男	工学部 電子情報工学科 客員教授
アディカリ スディーブ	工学部 電子情報工学科 研究員
デリプ チャンドラ ギミレ	工学部 電子情報工学科 研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

神港精機株式会社

(経理担当者) 総務部 次長

山本 茂春

(業務管理者) 装置事業部 事業部長 兼神戸工場長

的場 唯次

(再委託先)

学校法人中部大学

(経理担当者) 財務部 財務課 課長

岡畑 満孝

(業務管理者) 研究支援センター 課長

高島 昌明

(4) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望

(5) その他

(アドバイザー)

・シャープ株式会社

氏名	所属・役職	備考
宮西 晋太郎	ソーラーシステム開発部 次世代要素技術開発センター 第一開発室 主事	アドバイザー

### 1-3 成果概要

#### 1-3-1 カーボン薄膜太陽電池のプロセス開発・評価

カーボン薄膜が、プラズマ CVD のプロセス条件を変化することにより、広範囲にバンドギャップエネルギーを可変できる特性を活用して、バンドギャップエネルギーの異なるカーボン薄膜を 2 層、3 層に積層した、高効率なタンデム太陽電池を作製するためのプロセス技術を開発する目的で実施した。

具体的には、次の研究項目を実施した。

a) 開発されたカーボン太陽電池用プラズマCVD装置の最適プロセスの確立

真空ロードロック式の新規マイクロ波表面波プラズマ装置を用いて、原料ガス、キャリアガス等の各種ガスの流量、圧力及び基板温度を制御してカーボン薄膜の作成の最適プロセスを確立した。

b) P型, I型, N型カーボン薄膜の高性能化と積層方法の最適化

トリメチルボロン、トリメチルシラン、ビスマイクロベタジエンマグネシウム及びトリメチルゲルマニウム等のドーピング原料を用いて、P型, N型カーボン薄膜を作成し、真性のI型を含めてそれら高性能化と積層方法の最適化を行った。

c) PIN太陽電池の試作および評価

n-Si基板を用いたPNカーボン薄膜太陽電池で4.3%、全て炭素でできたオールカーボンPIN薄膜太陽電池で3.3%（不安定値で5%）の変換効率が得られた。

d) 2層タンデム太陽電池の試作および分光感度特性・I-V特性の測定

バンドギャップエネルギー 1 eVのカーボン薄膜太陽電池とバンドギャップエネルギー 1.5eVのカーボン薄膜太陽電池を2層積層したタンデム型太陽電池を試作した。その分光感度特性・IV特性と光電変換効率を評価した。

e) 3層タンデム太陽電池の最適設計

高効率化を図るため、3層タンデム太陽電池の設計をし、バンドギャップエネルギー 1.4eV, 1.7eVおよび2.0eVを持つ3層タンデム太陽電池が最高効率24%（理論値）が得られることが分かった。

また、P型・I型・N型および透明電極を用いて、研究途上で発見したグラフェンの大面積成膜を活用した、全てカーボン製であるオールカーボン太陽電池を製作することが可能になり、太陽電池の低コスト化に道を開くことができた。

以上の結果の一部を、PVJapan2012でポスター展示（幕張、平成24年12月5日～7日）したところ、非常に多くの方から新規プラズマCVD装置を含めてオールカーボン薄膜太陽電池に関心が寄せられた。

### 1-3-2 カーボン薄膜太陽電池用プラズマCVD装置の設計・製作・最適化

プロトタイププラズマCVD装置からの情報を基に、新規プラズマCVD装置の設計・製作を行った。また、それらを使用した研究開発成果をフィードバックして、装置の最適化を行った。

本体に接続されるユニットとしてロードロック室ユニットおよびスパッタリングユニットを有する。これらのユニットは、分離してそれぞれを製品として供給することも可能なように設計した。

それぞれのユニットの接続口には、半導体製造装置などで一般的に使用される規格のゲートバルブを使用した。これにより、本体を含めて各ユニットを接続するロボット室を製造ラインの仕様に合わせて設計することで、クラスター型装置へ展開することも可能となる。

別置きユニットとして、バブリングユニット、排ガス処理ユニット、ドライポンプ、チラーユニット、電装盤、ガスボックス等を有す。それぞれを別体にする事で拡張性を持たせ、今後の改造にも簡便に対応することが可能である。

種々の改造を行った結果、製品版装置として使用し得る状態へ装置の最適化を進めることが出来た。

## 1-4 研究開発の連絡窓口

### ①事業管理者

神港精機株式会社 本社・神戸工場（最寄り駅：神戸市営地下鉄 西神中央駅）  
〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号

### ②研究実施場所

神港精機株式会社 本社・神戸工場（最寄り駅：神戸市営地下鉄 西神中央駅）  
<再掲> 〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台3丁目1番35号

学校法人中部大学（最寄り駅：JR 中央本線高蔵寺駅）  
〒487-8501 愛知県春日井市松本町1200番地

## 第2章 カーボン薄膜太陽電池のプロセスの開発・評価

これまで3年間にわたり、下記の項目で、プロセス開発と評価を行ってきた。

### 2-1 平成22年度のプロセス開発・評価

#### 2-1-1 マイクロ波表面波プラズマ CVD 法によるカーボン太陽電池

##### 2-1-1-1 熱処理によりカーボン膜の高性能化

##### 2-1-1-2 高温でカーボン成膜と H<sub>2</sub> パッシベーションの効果

##### 2-1-1-3 I-V 測定：カーボン系薄膜ヘテロ接合太陽電池

##### 2-1-1-4 フラットな石英板を用いるマイクロ波放電の問題点とその解決

##### 2-1-1-5 カーボン薄膜の実験結果—ホロー石英板を使用

##### 2-1-1-6 Fe ドープカーボン薄膜

##### 2-1-1-7 ショットキー型太陽電池

#### 2-1-2 パルス化直流プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験

##### 2-1-2-1 実験方法（Ⅰ）（二極放電方式）

##### 2-1-2-2 実験方法（Ⅱ）（リモートプラズマ方式）

##### 2-1-2-3 研究成果

##### 2-1-2-4 既存装置に対する改良点についての検討

#### 2-1-3 多接合による高効率カーボン薄膜太陽電池の検討

### 2-2 平成23年度のプロセス開発・評価

#### 2-2-1 カーボン系太陽電池の基礎技術と課題

##### 2-2-1-1 カーボン系太陽電池の基礎特性

##### 2-2-1-2 炭素を光電変換層に使った太陽電池

##### 2-2-1-3 炭素を電極に使った太陽電池

#### 2-2-2 マイクロ波 CVD 法によるプロトタイプの太陽電池用カーボン薄膜の作製とその物性および光起電力特性

##### 2-2-2-1 アモルファスカーボン薄膜の作製と評価

##### 2-2-2-2 膜の構造と状態

##### 2-2-2-3 カーボン膜のホール効果測定

##### 2-2-2-4 Si とのヘテロ接合太陽電池

##### 2-2-2-5 ヘテロ接合太陽電池の変換効率の向上

#### 2-2-3 カーボン太陽電池用グラフェン透明電極

##### 2-2-3-1 グラフェンの特徴

##### 2-2-3-2 グラフェンの作製法

##### 2-2-3-3 マイクロ波表面波プラズマ CVD 法によるグラフェンの成膜

##### 2-2-3-4 グラフェン透明導電膜としての比較

#### 2-2-4 高効率化のための多接合太陽電池

### 2-3 平成23年度第3次補正のプロセス開発・評価

#### 2-3-1 新規プラズマ CVD 装置の最適プロセスの確立

- 2-3-2 P型, I型, N型カーボン薄膜の高性能化と積層方法の最適化
- 2-3-3 PIN オールカーボン太陽電池の試作および評価
- 2-3-4 2層タンデム太陽電池の試作および分光感度特性・I-V特性の測定
- 2-3-5 3層タンデム太陽電池の最適設計

以上の中で、プロセス開発の目標と結果は、下記に示す通りです。

## 2-4 プロセス開発の目標

平成23年度は、プロトタイプのマイクロ波表面波プラズマCVDとパルス化直流プラズマCVDを一体化した新しいプラズマCVD装置を用いて、カーボンの成膜方法を工夫することにより、P型, I型及びN型のカーボン薄膜の最適成長条件を明らかにした。また、膜中にグラフェン層を導入した真性半導体カーボン(I型)での光導電性を向上させ、照明時/暗時導電比が200のカーボン膜を作製することができた。

3層タンデム太陽電池を試作する前段階として、

- a) 低バンドギャップカーボンセルの最適構造の決定
- b) 中間バンドギャップセルの最適構造の決定
- c) 広バンドギャップ窓属P型C:Hの開発と高性能化
- d) グラフェン膜による透明導電膜の開発と最適化
- e) 高光導電性のグラフェン導入アモルファスカーボン膜の開発を実施してきた。

今年度は、平成24年12月までに、バンドギャップエネルギーの異なったカーボン薄膜を積層した、高効率な太陽電池を作製するためのプロセス技術を開発することを目的としている。具体的には、

- a) 新規プラズマCVD装置の最適プロセスの確立
- b) P, I, N型カーボン薄膜の最適化と積層方法の最適化
- c) PIN太陽電池の試作および評価
- d) 2層タンデム太陽電池の試作および分光感度特性・I-V特性の測定・試作
- e) 3層積層(タンデム)太陽電池の最適設計および試作

を実施し、光電変換効率20%の太陽電池の開発を目標とした。

## 2-5 開発された新規プラズマCVD装置の最適プロセスの確立

真空ロードロック式の新規マイクロ波表面波プラズマ装置を用いて、原料ガス、キャリアガス等の各種ガスの流量、圧力及び基板温度を制御してカーボン薄膜の作成の最適プロセスを確立した。



図 2-1 新規プラズマ CVD 装置（製品版装置）

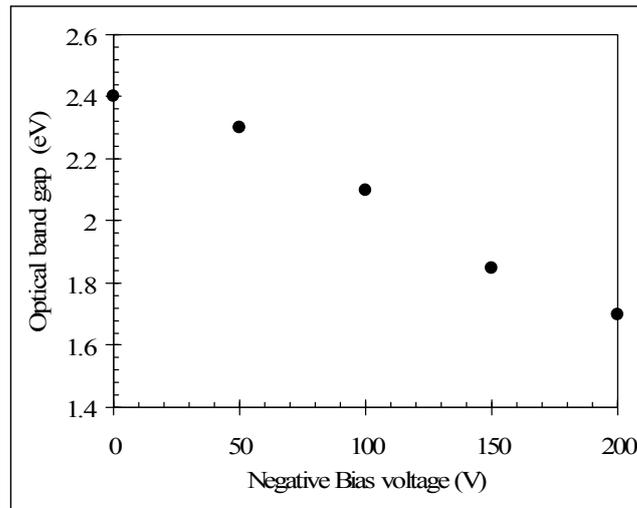
## 2-6 P型, I型, N型カーボン薄膜の高性能化と積層方法の最適化

トリメチルボロン, トリメチルシラン, ビスマイクロベタジエンマグネシウム及びトリメチルゲルマニウム等のドーピング原料を用いて, P型, N型カーボン薄膜を作成し, 真性のI型を含めてそれら高性能化と積層方法の最適化を行った。

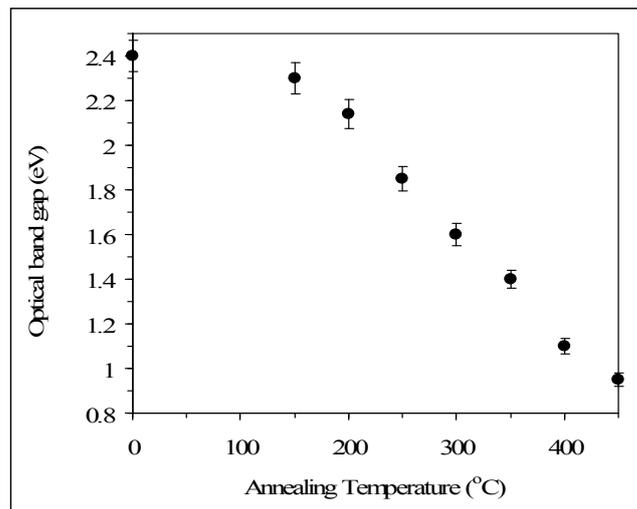
表 2-1 ホール効果測定

Eg	Carrier Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	Type	photoconductivity
2.0	$3.23 \times 10^{19}$	4.32	p <sup>-</sup> (B doped)	yes
1.7	$8.93 \times 10^{18}$	2.59	p <sup>-</sup> (B doped)	yes
1.8	$9.2 \times 10^{18}$	10.4	p <sup>-</sup> (Si+B doped)	yes
1.1	$3.8 \times 10^{17}$	3.8	n (N doped)	yes
1.7	$3.31 \times 10^{17}$	4.01	n (N doped)	yes

## 2-6-1 バンドギャップ制御



(1)



(2)

図 2-2 (1) バイアス電圧による  
(2) 熱処理によるバンドギャップ制御

## 2-6-2 膜の構造と状態

膜の構造に関する情報を調べるため透過型電子顕微鏡 Transmission Electron Microscopy (TEM) (図 2-2) とラマン (図 2-4) の測定結果を示す。

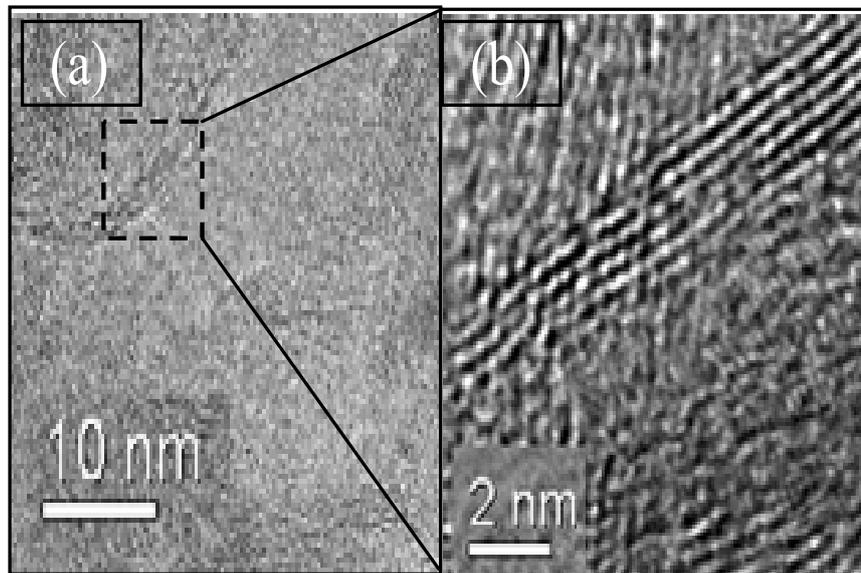


図 2-3 TEM 画像； グラフェン様成分をアモファスカーボン膜に分散している状態  
(a) 低い倍率の写真 (b) 高い倍率の写真

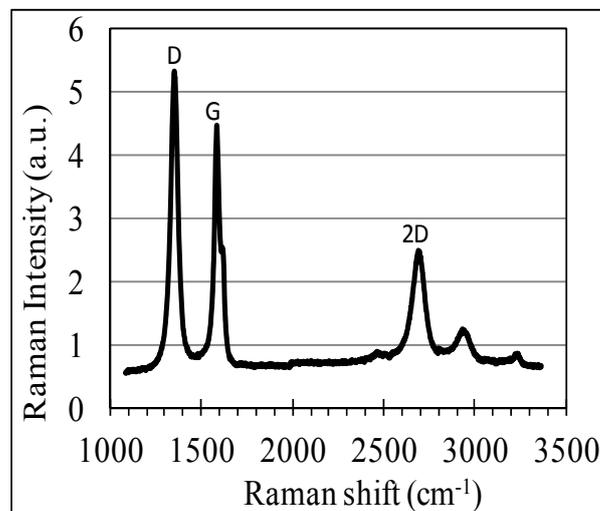


図 2-4 カーボン薄膜のラマンスペクトル

TEM の画像により、アモファスカーボン薄膜中にグラフェン成分を分散していることが分かった。また、ラマン分光の結果より、D ピーク、G ピーク、2D ピークが得られ、膜質の中にグラフェン成分が分散していることが確認できた。

### 2-6-3 カーボン膜のホール効果測定

表 2-2 p 型 GLC カーボン薄膜のホール効果測定

Carrier Density ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	Type
$1.15 \times 10^{17}$	2.5	p

ホール効果測定により、p 型不純物（ボロン）ドーピングによるカーボン膜の p 型半導体特性を確認し、その正孔の移動度は  $2.5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  である。

### 2-6-4 GLC カーボン薄膜のフォトコン測定

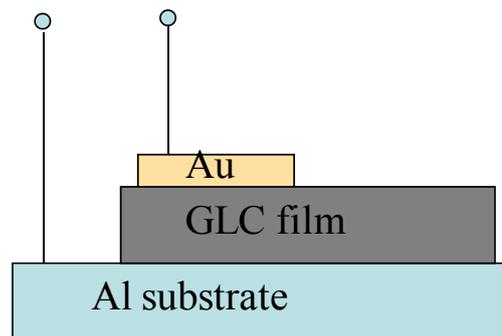


図 2-5 Au/GLC/Al 構造；GLC 薄膜を Al 基板上に成膜し膜のフォトコン測定を行った。

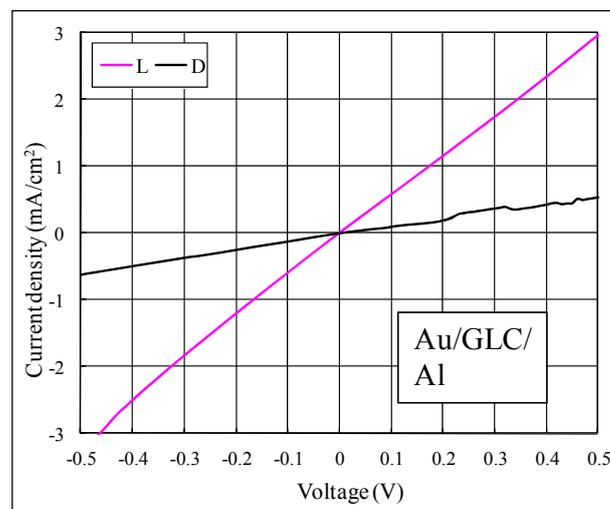


図 2-6 Al 基板上に成膜した GLC カーボン薄膜のフォトコン（約 7 倍）測定

### 2-6-5 電圧電流 (I-V) 測定 : Si との ヘテロ接合カーボン系太陽電池

アモルファスカーボン薄膜を n-Si 上に成膜して I-V 測定を行った。結果として半導体特性が得られた ; 暗い時は整流性が確認され, 明るい時は発電してヘテロ接合太陽電池になっていた。実験結果以下に示す。

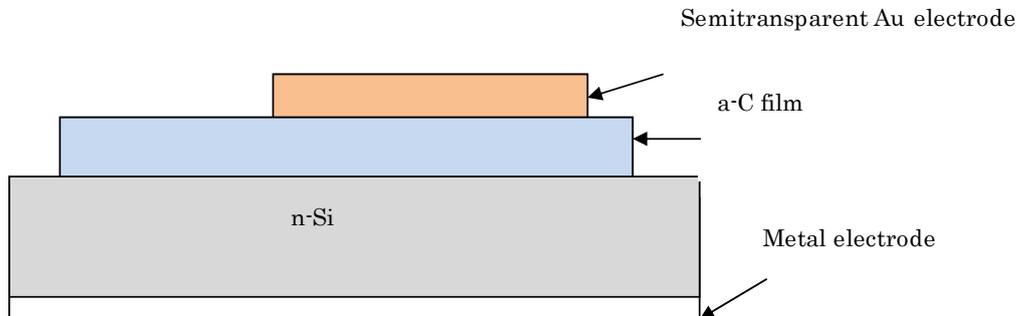


図 2-7 p-C/n-Si 構造 ; Si とのヘテロ接合カーボン系太陽電池

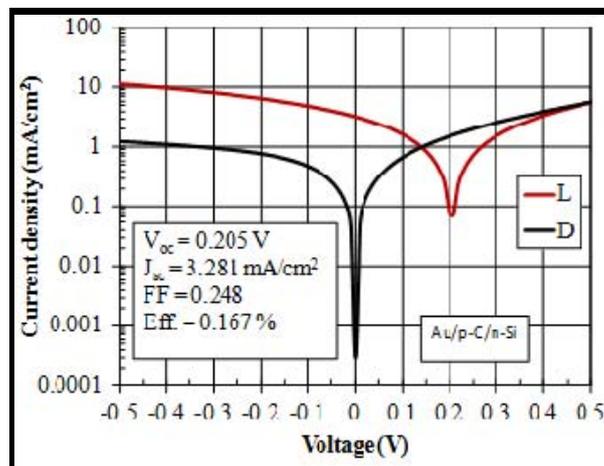


図 2-8 電圧電流特性 ; Au/p-C/n-Si 構造太陽電池 ;  $V_{oc}=0.205V$ ,  $J_{sc}=3.28mA/cm^2$ ,  $FF=0.248$ , 変換効率=0.16 %

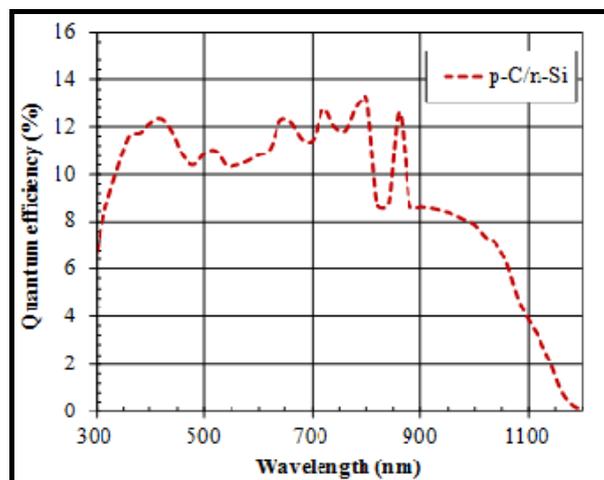


図2-9 Au/p-C/n-Si構造太陽電池の量子効率

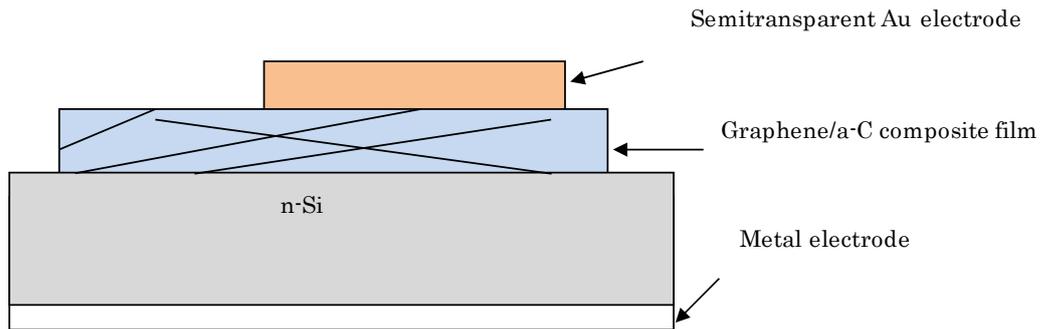


図 2-10 p<sup>+</sup>C/GLC/n-Si 構造 ; Si とカーボンヘテロ接合太陽電池

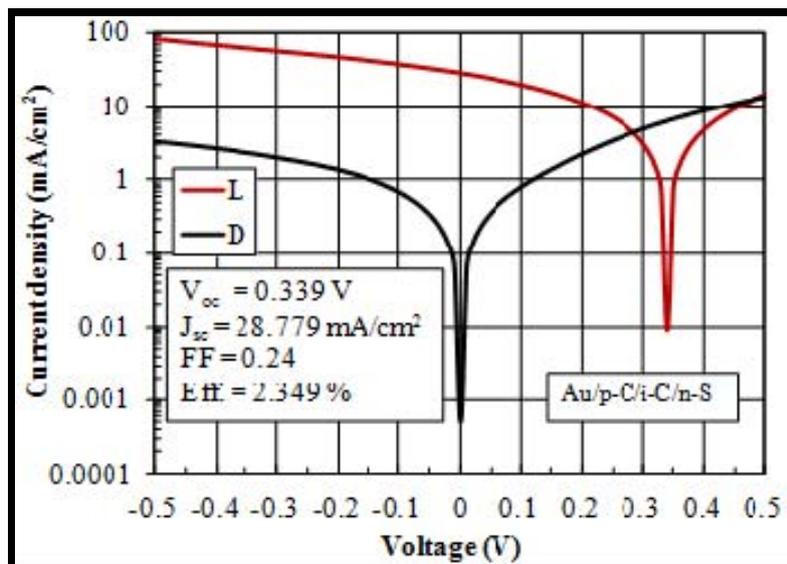


図 2-11 電圧電流特性; Au/p-C/GLC/n-Si 構造太陽電池;  $V_{oc} = 0.339V$ ,  $J_{sc} = 28.779\text{mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.24$ , 変換効率 = 2.349%

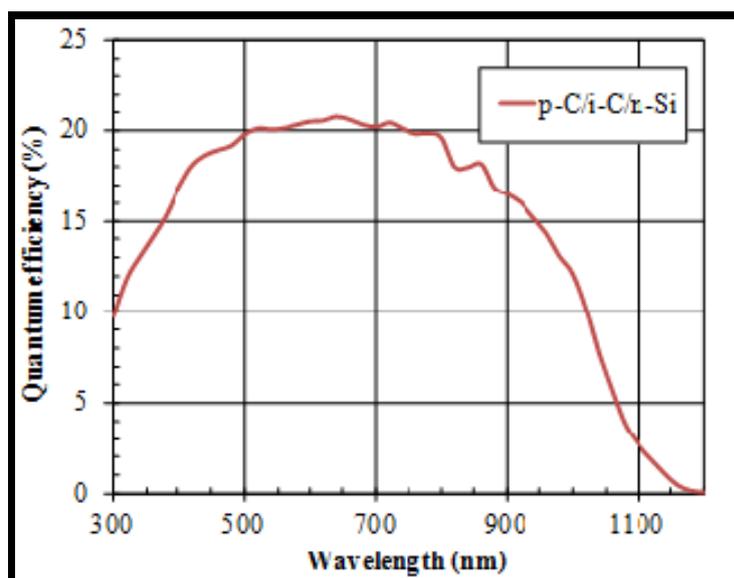


図 2-12 Au/p-C/GLC/n-Si 構造太陽電池の量子効率

Si上に成膜したそれぞれアモファスカーボン薄膜とアモファスカーボン薄膜中にグラフェン成分を分散したカーボン膜のヘテロ接合太陽電池の電圧電流測定を行った。I-V結果によるとアモファスカーボン薄膜中にグラフェン成分を分散したカーボン膜のヘテロ接合太陽電池の電流密度が3.281~28.779mA/cm<sup>2</sup>まで増加した。それは、光吸収層であるGLC層膜で生成された光励起キャリアが再結合する前に、高い移動度を有するグラフェン結晶層を通して電極へ伝導することによる。

### 2-6-6 グラフェンライクカーボン (GLC) 薄膜の変化

GLCカーボン薄膜の厚さによりSiとカーボンヘテロ接合太陽電池の電流密度が増加した。

前に説明したとおり、光吸収層であるGLC層膜の厚さにより多く生成された光励起キャリアが再結合する前に、高い移動度を有するグラフェン結晶層を通して電極へ伝導することによる。GLC層膜の厚さによる電流密度増加した実験結果を下に示す。

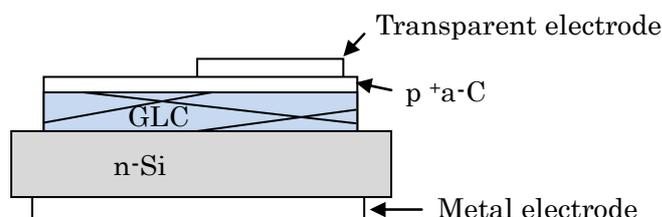


図 2-13 Si とカーボンヘテロ接合太陽電池

表 2-3 p<sup>+</sup>C/GLC/n-Si 構造

Structure	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
p <sup>+</sup> C/GLC(35nm)/n-Si	6.83	0.28	0.27	0.52
p <sup>+</sup> C/GLC(80nm)/n-Si	19.47	0.28	0.26	1.46
p <sup>+</sup> C/GLC(110nm)/n-Si	28.77	0.34	0.24	2.35

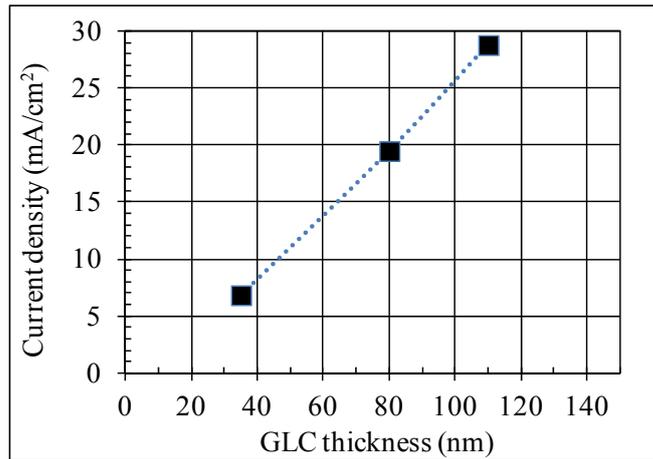


図 2-14 GLC カーボン薄膜の厚さによる Si とカーボンヘテロ接合太陽電池の電流密度

## 2-7 PINオールカーボン太陽電池の試作および評価

n-Si 基板を用いた PN カーボン薄膜太陽電池で 4.3%, 全て炭素でできたオールカーボン PIN 薄膜太陽電池で 3.3% (不安定値で 5%) の変換効率が得られた。

表 2-4 PIN オールカーボン太陽電池の実験条件

カーボン膜	Ar (sccm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (sccm)	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (sccm)	基板温度 (°C)
p <sup>+</sup> C	100	10	3	0	400
GLC	100	10	0	0	400
n <sup>+</sup> C	100	10	0	3	400

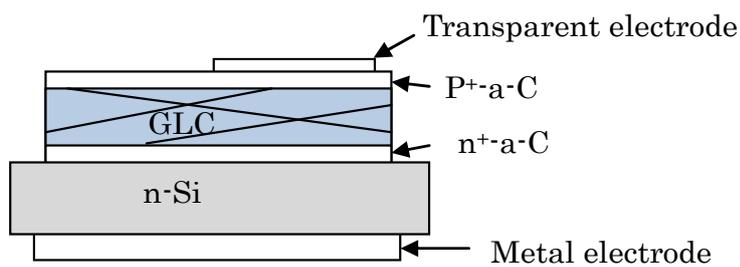


図 2-15 p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/n-Si 構造 ; オールカーボン太陽電池

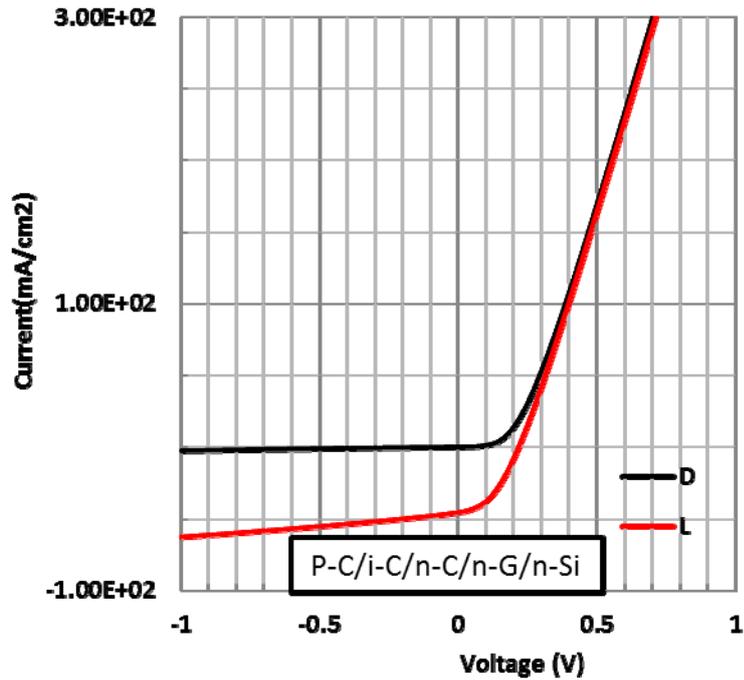


図 2-16  $p^+C/GLC/n^+C/n-Si$  構造 ; オールカーボン太陽電池 ;  $V_{oc} = 0.21$  V,  $J_{sc} = 45.59$   $mA/cm^2$ ,  $FF=0.397$ , 変換効率 = 3.92 %

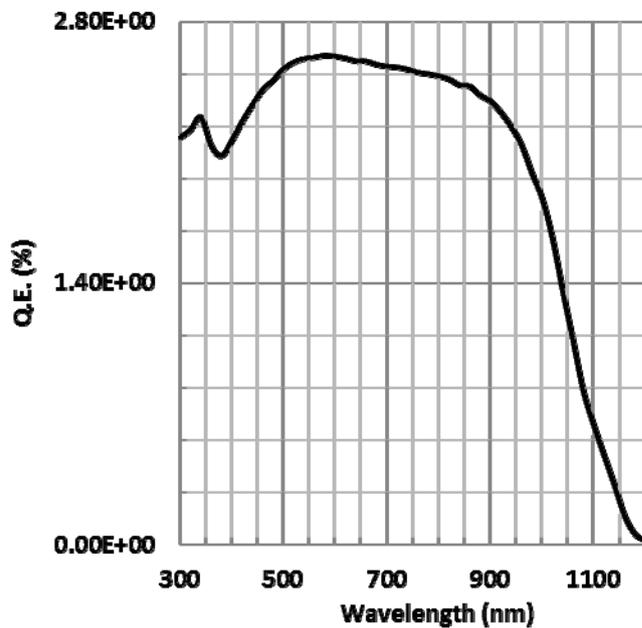


図 2-17  $p^+C/GLC/n^+C/n-Si$  構造 ; オールカーボン太陽電池の量子効率

## 2-8 2層タンデム太陽電池の試作および分光感度特性・I-V特性の測定

バンドギャップエネルギー1eVのカーボン薄膜太陽電池とバンドギャップエネルギー1.5eVのカーボン薄膜太陽電池を2層積層したタンデム型太陽電池を試作し

た。その分光感度特性・IV特性と光電変換効率を評価した。

図 2-22 に示すように、タンデム化の効果が光起電力スペクトルの広がりに表示されている。

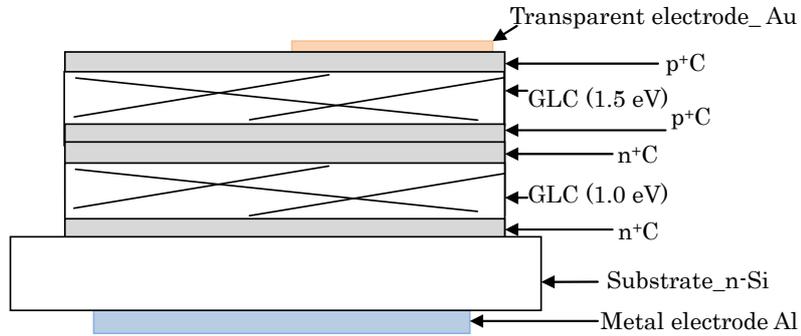


図 2-18 p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/n-Si 構造 ; 2 層タンデムカーボン太陽電池

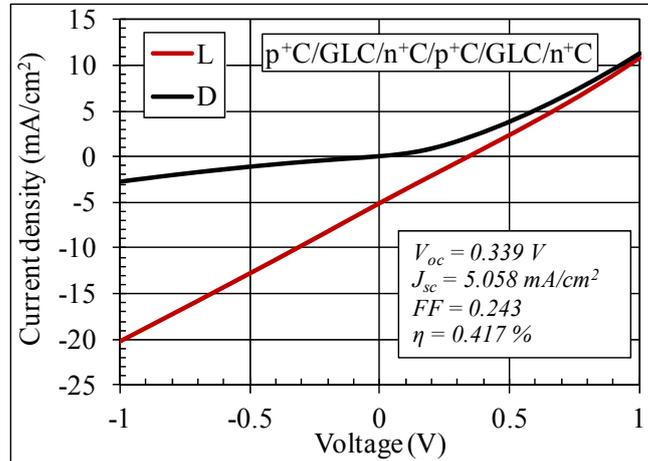


図 2-19 電圧電流特性 ; p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/n-Si 構造オールカーボン(2層タンデム太陽電池 ; Voc = 0.339 V, Jsc = 5.058 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.243, 変換効率 = 0.417 %。

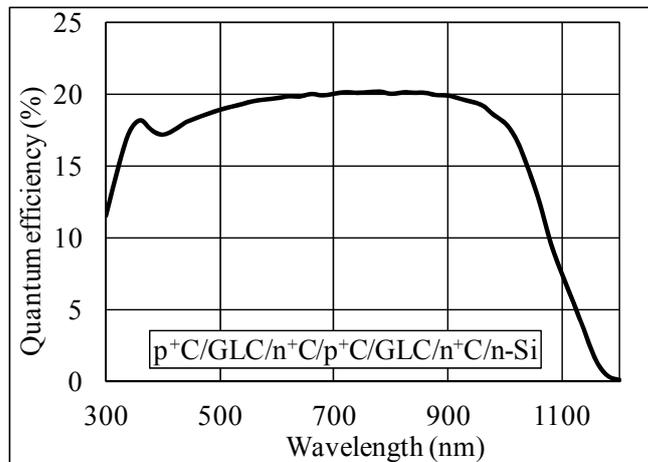


図 2-20 p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C/n-Si 構造オールカーボン2層タンデム太陽電池の量子効率

## 2-9 3層タンデム太陽電池の最適設計

タンデム太陽電池は、太陽光スペクトルを複数個に分割して受光するように、それぞれの波長帯域に適した材料による太陽電池を作製し、組み合わせたものである。このため、短波長光から長波長光まで有効にエネルギー利用ができ、高効率化を期待することができる。

特に、カーボンのアモルファス半導体をタンデム太陽電池に応用する場合、以下の利点があることを明らかにした。

- (1) アモルファス材料の構造柔軟性によって、禁制帯幅の異なるカーボン薄膜材料間の接合が比較的容易に形成できる。格子整合の必要性が少ない。
- (2) 成膜条件により制御されたバンドギャップの異なる種のアモルファスカーボン材料を用いることにより、禁制帯幅の制御が1~2eVの範囲で比較的容易にできる。
- (3) pn接合が、後述する漏れ電流の大きいセル間接続層として利用できる。

図2-21に示すタンデム太陽電池の変換効率は、理論的には24%になる。

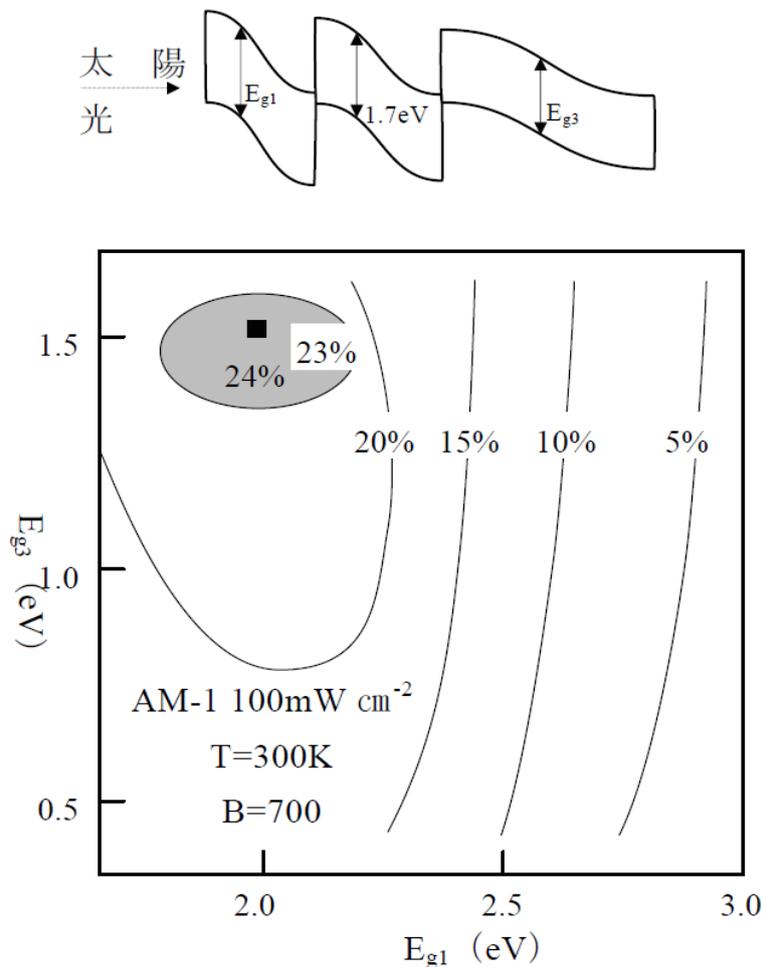


図 2-21 3層構造のタンデムセル変換効率の計算結果

### 第3章 カーボン薄膜太陽電池用プラズマ CVD 装置の設計・製作・最適化

プロトタイプのパラズマ CVD 装置からの情報を基に、新規パラズマ CVD 装置の設計・製作を行った。また、それらを使用した研究開発成果をフィードバックして、装置の最適化を行った。

図 3-1 に製品版パラズマ CVD 装置の配置図、図 3-2 に装置全体正面写真を示す。本体に接続されるユニットとしてロードロック室ユニットおよびスパッタリングユニットを有する。これらのユニットは、分離してそれぞれを製品として供給することも可能なように設計した。

それぞれのユニットの接続口には、半導体製造装置などで一般的に使用される規格のゲートバルブを使用した。これにより、本体を含めて各ユニットを接続するロボット室を製造ラインの仕様に合わせて設計することで、クラスター型装置へ展開することも可能となる。

別置きユニットとして、バブリングユニット、排ガス処理ユニット、ドライポンプ、チラーユニット、電装盤、ガスボックス等を有す。それぞれを別体にする事で拡張性を持たせ、今後の改造にも簡便に対応することが可能である。

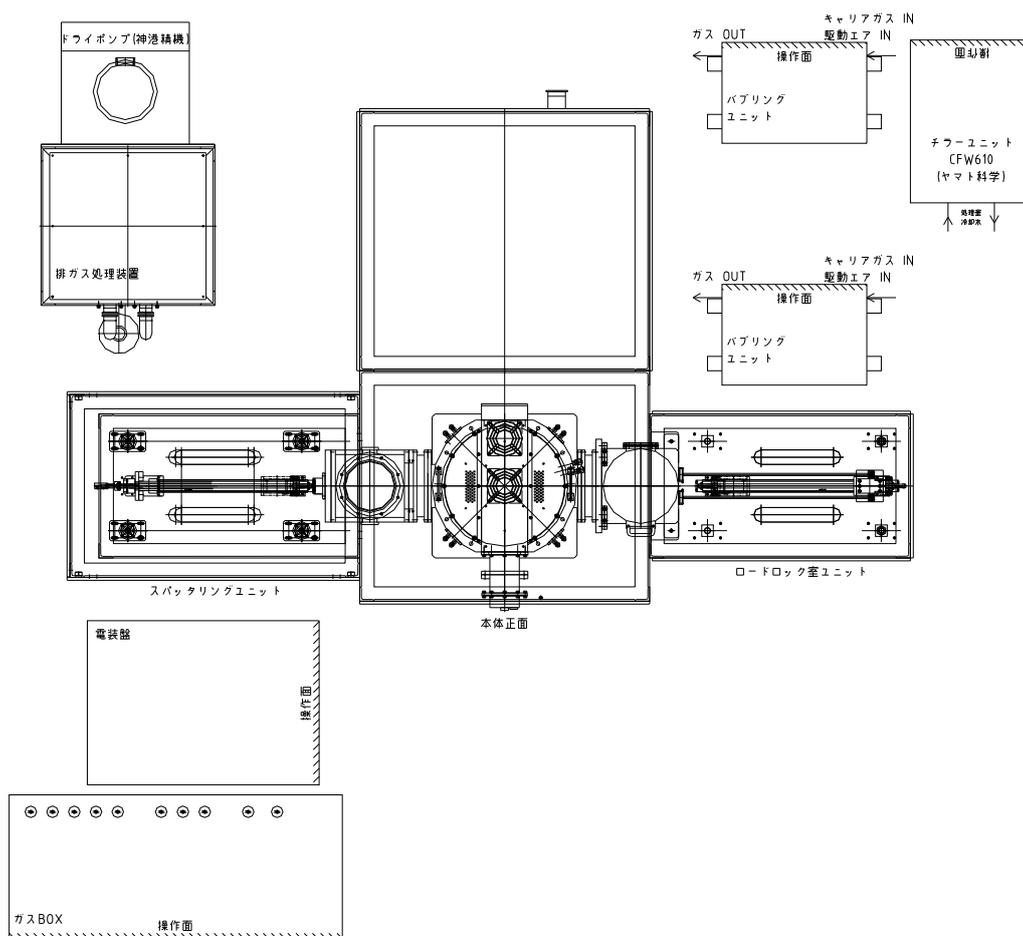


図 3-1 製品版パラズマ CVD 装置配置図



図 3-2 装置全体正面写真

種々の改造を行った結果、製品版装置として使用し得る状態へ装置の最適化を進めることが出来た。

## 第4章 全体総括

### 4-1 カーボン薄膜太陽電池のプロセスの開発・評価

本研究開発で製作されたマイクロ波励起表面波プラズマ CVD 装置（神港精機製）を活用してプロセス開発を行い、カーボン薄膜太陽電池の研究開発を行ってきて、オールカーボン薄膜太陽電池を開発でき、バンドギャップエネルギーの異なったカーボン薄膜を積層したタンデム型太陽電池の試作もすることができた。

カーボン薄膜太陽電池の一層の向上のためには、

- (1) カーボン薄膜の欠陥密度の低減
- (2) 光導電度の向上
- (3) P, N 型のドーピングの高性能化
- (4) P, I, N 型カーボンの各接合界面での励起キャリアの再結合速度の低減
- (5) PIN 接合太陽電池の最適構成方法
- (6) PIN 太陽電池の効率向上
- (7) 2層タンデム太陽電池の効率向上
- (8) 3層タンデム太陽電池の効率向上
- (9) カーボン薄膜太陽電池の大量生産方式
- (10) カーボン薄膜太陽電池の低コスト評価

等、多くの材料物性、プロセス上の研究課題があるが、変換効率 20%以上の可能性をもっているカーボン薄膜太陽電池を成膜するマイクロ波表面波プラズマ CVD 装置（神港精機製）の有用性が判明した。

これらの成果を、平成 24 年 12 月 5 日～7 日 千葉幕張メッセでポスター展示（図 4-1）したところ、カーボン薄膜成膜用のマイクロ波表面波プラズマ CVD 装置（神港精機）と共に、将来低コストで高効率なグラフェン透明電極を用いたオールカーボン太陽電池が開発可能であることに、多数の参加者の関心を集め、多くの問い合わせを受けている。

今後は、カーボン薄膜太陽電池のプロセス開発に一層の努力をして、多くの研究者の注目を集めて、川下産業である多くの太陽電池の製造会社、進出企業および研究開発機関にカーボン太陽電池の成膜装置と太陽電池特性を案内（PR）しながら、図 4-2 に示すように、電極もグラフェン透明導電膜を活用したオールカーボンの低コストで高効率でしかもフレキシブルなカーボン薄膜太陽電池を世に送り出していきたい。



# オールカーボン太陽電池

神港精機株式会社、中部大学工学部 梅野・脇田・内田研究室

連絡先：Phone: +81-568-51-9244 Fax: +81-568-51-9056 \*E-mail: umeno@isc.chubu.ac.jp

### Microwave Surface Wave Plasma CVD System

**Diamond (sp<sup>3</sup>)**  
 $E_g = 5.5 \text{ eV}$

**Carbon thin film (sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>)**  
 $E_g = \text{Tunable}$

**Graphite (sp<sup>2</sup>)**  
 $E_g = 0$

Band gap control

Solar Cell (Multi band gap solar cell)

Photograph and Schematic diagram of MW SWP-CVD

(神港精機製マイクロ波プラズマCVD装置)

### Deposition Parameters

Gas composition flow rate (sccm)  
 Carrier Source Dopant  
 Ar (280) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (50) B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3)  
 P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3)  
 Base Pressure 7.0 × 10<sup>-3</sup> Pa  
 Launched MW Power 1300 W  
 Gas Composition Pressure 60 Pa  
 Substrate Temperature 550°C

### Characterization

The XPS was measured by **SSX-100 XPS** system of Surface Science Instrument utilizing an AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) radiation as an X-ray source, under high vacuum conditions of about 10<sup>-7</sup> Torr.  
 > The optical properties of the films was investigated by **JASCO V-570 UV/VIS/NIR** spectroscopy.  
 > The structural properties of the films was measured by **Raman Spectroscopy**.  
 > Microstructure of the film was measured by **Transmission electron microscopy (TEM)**.  
 > The current voltage (I-V) characteristic was measured by **JASCO SS-200 W solar simulator**.

### Results: Heterojunction carbon-based solar cells

Carrier Density (cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /V.s)	Type
1.15 × 10 <sup>17</sup>	2.5	p

Thickness various of GLC film

Structure	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	$\eta$ (%)
P <sup>+</sup> C/GLC (35 nm)/n-Si	6.83	0.28	0.27	0.52
P <sup>+</sup> C/GLC (80 nm)/n-Si	19.47	0.28	0.26	1.46
P <sup>+</sup> C/GLC (110 nm)/n-Si	28.77	0.34	0.24	2.35

$J_{sc} = 0.014 \text{ mA/cm}^2$   
 $V_{oc} = 0.27 \text{ V}$   
 $FF = 0.24$   
 $Eff. = 0.00096\%$

$J_{sc} = 16.01 \text{ mA/cm}^2$   
 $V_{oc} = 0.35 \text{ V}$   
 $FF = 0.29$   
 $Eff. = 1.63\%$

### Results: ALL CARBON SOLAR CELL

$J_{sc} = 33.18 \text{ mA/cm}^2$   
 $V_{oc} = 0.40 \text{ V}$   
 $FF = 0.24$   
 $\eta = 3.25\%$

Current-voltage characteristics of p<sup>+</sup>C/GLC/n<sup>+</sup>C device under dark and light illumination (AM 1.5 100 mW/cm<sup>2</sup>).

### 研究予定

**ALL CARBON SOLAR CELL**

図 4-1 PVJapan2012 (平成 24 年 12 月 5 日~7 日) 幕張メッセにて発表

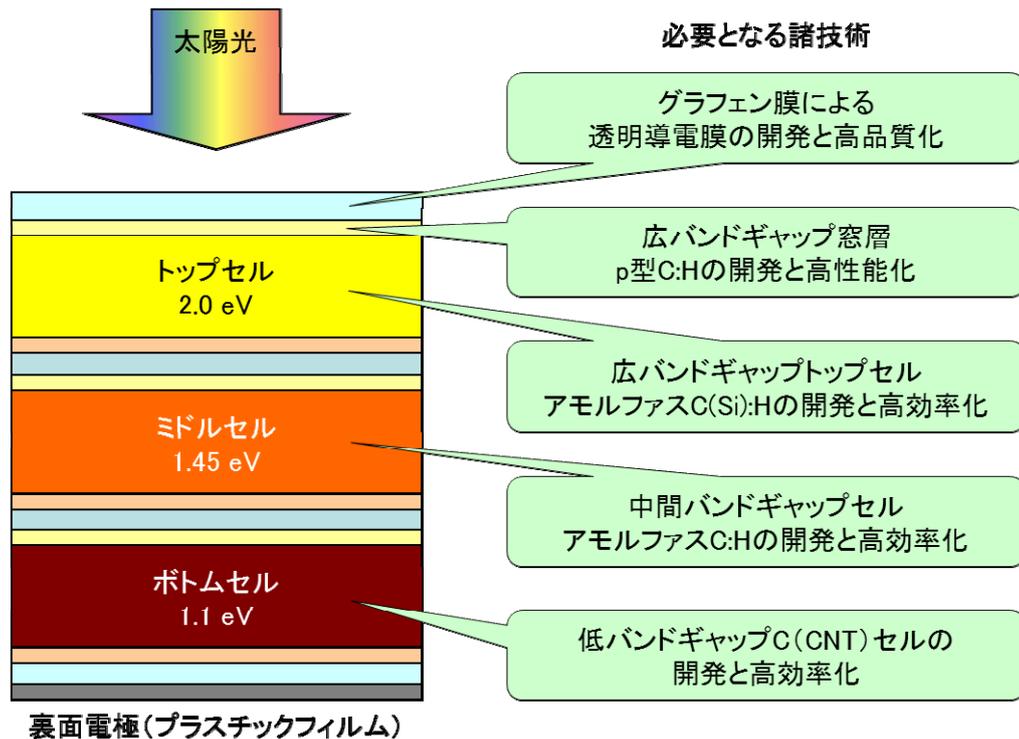


図 4-2 グラフェン透明電極活用の高効率接合太陽電池の構造

#### 4-2 カーボン薄膜太陽電池用プラズマ CVD 装置の設計・製作・最適化

プロトタイプのパラズマ CVD 装置からの情報を元に、新規パラズマ CVD 装置の設計・製作を行った。また、それらを使用した研究開発成果をフィードバックして、装置の最適化を行った。

種々の改造を行った結果、製品版装置として使用し得る状態へ装置の最適化を進めることが出来た。

本装置は、高効率太陽電池が安定に製作可能な製品版パラズマ CVD 装置を太陽電池製造会社の川下産業へ提供することを目的として開発した。より最適化を進めると同時に、太陽電池製造会社への PR を行っていきたい。将来的には、太陽電池分野のみならず、新たな成膜技術を必要とする各分野へ積極的に PR を行っていく。

また、各機能を別ユニットとして設計している点を活かして、ユニットごとの販売や、客先仕様への最適化なども行っていく。