

【特集】電池

(3) 次世代太陽電池の研究開発のための分析評価技術

表面科学研究部 加連 明也
 表面科学研究部 藤田 高弥
 表面科学研究部 山田 敬一
 表面科学研究部 林 栄治
 表面科学研究部 宮田 洋明
 構造化学研究部 青木 靖仁

1. はじめに

太陽電池ならびに太陽光発電の技術開発は、国家プロジェクトの本格的な支援もあり、急速に進展してきた。今後の普及のためには、さらなる高性能化と大面積化・量産化等による低コスト化が求められている。現在では、エネルギー変換効率10数%のSi太陽電池が商品化されており、いわゆる先進太陽電池、革新的次世代太陽電池と呼ばれる数々の太陽電池の技術開発が、その実用化に向けて急ピッチで進められている。例えば、アモルファスSiや微結晶Si系薄膜太陽電池の高効率化と大面積化、CIGS[Cu(InGa)Se₂]薄膜系およびIII-V化合物系太陽電池のさらなる高性能化、また最近注目を集めている色素増感太陽電池の新しい設計と高性能化等の課題があり、これらの研究開発を支えるために必要な分析評価技術が重要であるのは言うまでもない。本稿では、弊社がこれらの分野に対して応用してきた手法の解析事例、および現在取り組みつつある最先端の評価技術の一端を紹介したい。

2. 薄膜Si太陽電池における不純物拡散・キャリア分布状態の評価

Si太陽電池においては、単結晶や多結晶を材料としたバルク結晶系太陽電池がその変換効率の高さ（15～20%）や、コスト面から依然として主流である。薄膜Si太陽電池における大きな課題は、バルク結晶系よりも低い変換効率を補償するための大面積化や低コスト化であり、そしてアモルファスSiの場合には光劣化の問題がある。Si製膜技術の一つであるCat-CVD法は、膜の堆積速度が速く大面積化に適応可能という利点があり、また膜中の水素密度が低いために光劣化を低減できるという点で有望視されている。さらにこの方法でSiの微結晶やワイドギャップSiC薄膜との複合化を図り、性能を高めることも期待されている。これらの技術開発の過程で、作製した太陽電池の電気的特性を評価することになるが、その特性の理解や、電池が設計通りに作製されたかどうかの検証のために様々な分析が求めら

れるのは当然である。具体的には、p型、n型それぞれのドーパントとして導入したホウ素やリンの深さ方向分布や、各活性層界面の急峻性、キャリア分布状態、他の不純物の混入（濃度および分布）等の評価であり、電池特性との対応を理解する上で非常に重要と言える。

2.1 走査型キャパシタンス顕微鏡 (SCM) と走査型拡がり抵抗顕微鏡 (SSRM) による評価例

薄膜Si太陽電池は、光を効率的にセル内に閉じこめるため、ガラス基板上にテクスチャー（凹凸）構造を有し、SnO₂を主成分とするTCO層（透明電極）が積層されている。従って、実デバイスの評価では、断面からの観察が有効であり、薄膜構造を見るための高い空間分解能が必要とされる。ここで紹介するSCMとSSRMは、原子間力顕微鏡（AFM）の応用技術であり、半導体デバイスの断面に探針（先端径：10nm～20nm）が接触し、高い空間分解能でキャリア分布状態を観察できる手法である^{1),2)}。

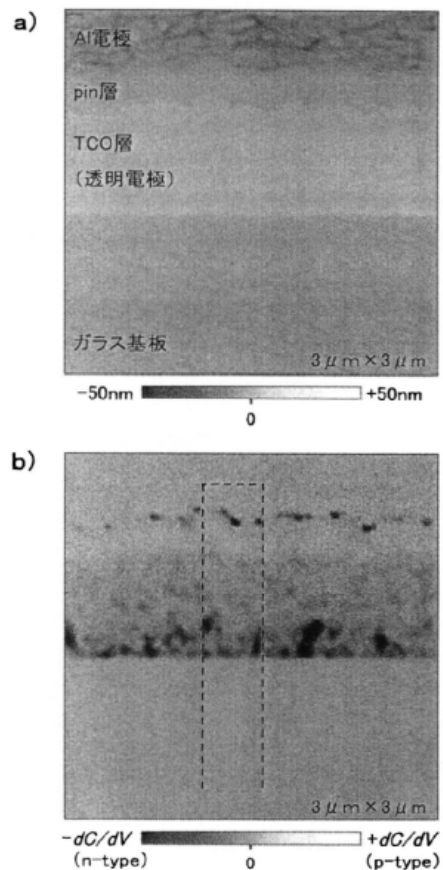


図1 SCMによる薄膜Si太陽電池断面の観察：a)高さ像、b)dC/dV像（枠内をSSRMで観察）pin層構造：TCO層側からp-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-μc-Si:H

まず、SCMの原理を簡単に説明する。導電性の探針が半導体試料に接触するとき、薄い酸化膜を介して局所的なMOS (metal-oxide-semiconductor) 構造が形成される。SCMは、試料に変調電圧を加え、局所的なMOSの空乏層の変化を dC/dV 信号強度として検出する。また、 dC/dV 信号の正負から、キャリアのp/n極性を判別することができる。

SCM観察により得られた薄膜Si太陽電池断面の凹凸像と dC/dV 像を図1に示す。凹凸像より、TCO層とエネルギー変換が行われるpin層のテクスチャーの形態が良く分かる。一方、 dC/dV 像の信号強度は、キャリア濃度やバンドギャップの大きさに依存する。それらの関係を図2に示す。また、図1b)の dC/dV 像を明瞭にするため、色調を変えた分布像を図3に示す。

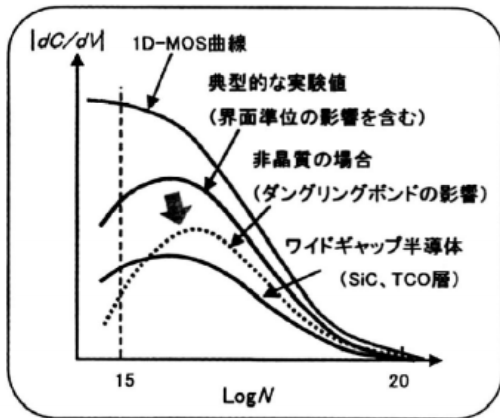


図2 キャリア濃度 N と dC/dV 信号強度の関係

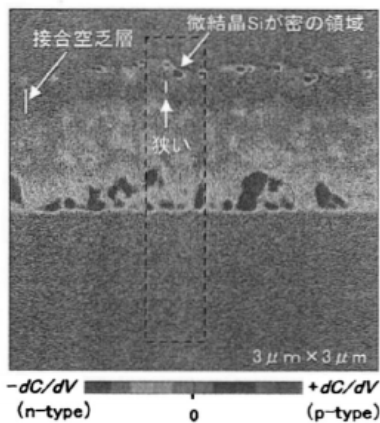


図3 色調を変えた dC/dV 像 (10色表示)

pin層内の dC/dV 信号が検出されない領域は、半絶縁層 (i-a-Si:H) の多数キャリアが消滅している接合空乏層を示す。この接合空乏層の厚さに注目すると、深さ方向にして、80nmから200nmのばらつきがあることが分かる。

興味深いことに、 $n-\mu c-Si:H$ 層について、予想される

キャリア濃度よりも dC/dV 信号が強い領域が確認された。これらは、Siの微結晶 (マイクロクリスタル) が集合している領域であると考えられる。その他の半導体領域では、アモルファス構造、または、多結晶構造となるため、ダングリングボンドの影響 (探針側に流れる電荷のリーク) によって、相対的に dC/dV 信号が弱くなっている。図2の非晶質の場合をもう一度見て頂きたい。さらに、後述のSSRMで紹介するように、 dC/dV 信号が強い領域は導電性が高いことが示唆されている。以上のことを考慮すれば、 $n-\mu c-Si:H$ 層のSiの微結晶が密になり、n層側のキャリアの分布が広がって接合空乏層が狭くなっていることを指摘できる。

次に、SSRMの評価例を紹介する。SCMは、広範囲のキャリア分布状態を観察する用途に適しているのに対して、SSRMは、キャリア濃度が高く膜厚が薄いp-a-SiC:H層を観察する用途に適している。

SSRMは、高荷重のAFMに2端子拡がり抵抗法を組み合わせた技術である。図4にSSRMの測定原理を示す。SSRMは導電性の探針 (電極A) と試料に作製した電極 (電極B) との間の抵抗を測定することを特徴とする。従来の2端子法に比べて空間分解能が2桁以上高く、半導体デバイスの垂直断面を観察することが可能である。

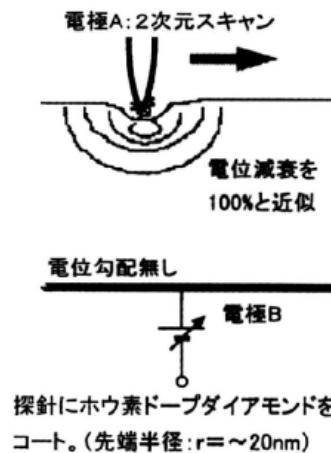


図4 SSRMの測定原理

SSRMが検出する量は、電極間の電位勾配による多数キャリアのドリフト電流である。このため、SSRMは、SCMのようにキャリアのp/n極性を判別することはできないが、構造が分かっている半導体デバイスについて、接合空乏層の位置精度やキャリア濃度の定量性に優れている²⁾。

SSRMの観察により得られた薄膜Si太陽電池断面の拡がり抵抗像を図5に示す。観察箇所は、図1b)と図3の dC/dV 像に記した枠内 (破線) の領域に相当する。図3で指摘した $n-\mu c-Si:H$ 層内の dC/dV 信号が強くなってい

た領域に注目して頂きたい。拡がり抵抗が低く、導電性が高いことが確認できる。さらに、p-a-SiC:H層に注目すると、ホウ素の拡散によるキャリア分布の様子が分かる。

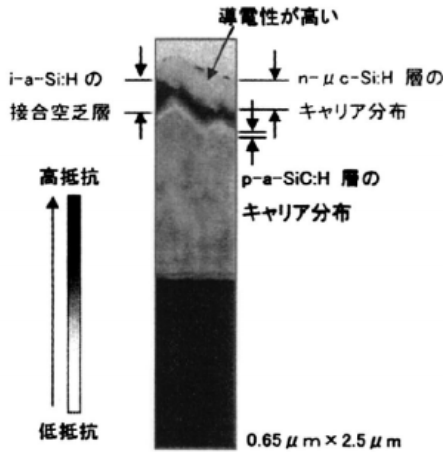


図5 SSRMによる薄膜Si太陽電池断面の観察

ところで、i-a-Si:H層の拡がり抵抗がフラットでないことに気が付く。これは、2次イオン質量分析法(SIMS)よりSSRMの検出下限が低く、接合空乏層の多数キャリアが最も少ない谷間の存在を示していることに他ならない。これらの関係を図6に示す。また、ドーパント濃度が低くなるほど、キャリアの自由度が増し、それらの分布に不一致が生じることもご留意頂きたい。

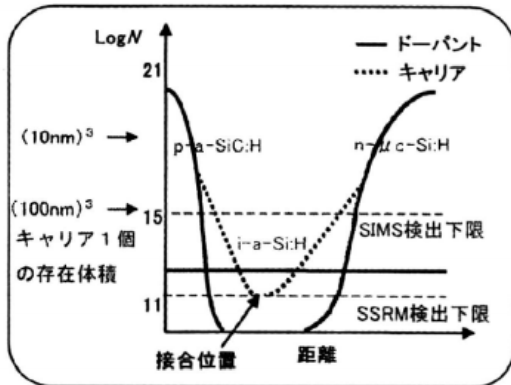


図6 ドーパント分布とキャリア分布の相違

以上の理由により、実デバイスの薄膜Si太陽電池の電気特性とpin層の接合空乏層の相関を調査するためには、位置精度の高いSSRMの測定が必要であると言える。

ここで紹介したように、SCMとSSRMによるキャリア分布状態の観察は、太陽電池の設計に対する試作品の評価から、製品の劣化に対する故障解析に至るまで、様々なニーズに対してソリューションを提供している。

2.2 2次イオン質量分析法 (SIMS) による評価例

SIMSは非常に高感度であり、半導体材料の分析においては不純物の深さ方向プロファイルの測定を始め、日常的に使用されている手法である。薄膜Si太陽電池においても、各種不純物の濃度や分布をより直接的に、かつ定量的に調べたいという要求は強く、ホウ素やリン等のドーパントの深さ方向への拡散や、他の微量不純物の分析には、SIMSが有効であると考えられる。その場合には、以下に述べる困難を解決するために、TCO層の存在しないモデル試料を実際の太陽電池と同じ製造プロセスで作製し、そのモデル試料に対してSIMS分析を適用する方法が最適である。

実際の薄膜Si太陽電池では前項(2.1)で見たように、光を効率的にセル内に閉じこめるためにガラス基板には比較的凹凸の大きいSnO₂透明電極(TCO層)が積層されており、そのために良好な深さ分解能が得られないという問題点を含んでいる。保護膜や各Si層も下地のTCO膜の凹凸を保存しながら積層されていると思われるが、試料表面から内部へとイオンスパッタによって掘り込みながら分析するSIMSでは、凹凸面に対するイオンビームの局所的な入射角の違いやその他の原因により、スパッタは不均一に進行することが予想される。分析領域は通常、数10μm×数10μmの大きさであるため、一度にいろいろな深さの情報を取得することになり深さ方向分解能の劣化を招くことになる。TCO層の凹凸はその山と谷で100nmを超える段差があり、僅か数nmのp層や数10nmのn層からの元素の拡散をSIMSで調べるのは現実的ではない。積層構造が深さ方向に平坦であるモデル試料を用いると、これらのSIMSにおける測定上の困難は全て回避することができる。

図7はそのモデル試料の一例であり、ガラス基板の上に直接p、i、nの各層を積層している。実際の太陽電池構造ではp層のa-SiC:H製膜時に発生する原子状Hにより直下のTCO層が還元されることが懸念されており、こ

n-μc-Si:H (50nm)
i-a-Si:H (300nm)
i-a-SiC:H (5nm)
p-a-SiC:H (5nm)
TiO ₂ (10nm)
ガラス基板

図7 SIMS分布に用いたモデル試料の構造

れを防ぐためにTCO上に保護層としてNb添加のTiO₂を形成することが試みられている³⁾。実際の太陽電池ではこの保護層由来のTiの拡散状態も着眼点となるため、モデル試料においても保護層を付与し、SIMSでTiの分布を求めることも目的の一つに加えた。

図8にモデル試料中のn型ドーパントであるリン(P)のデプスプロファイル測定結果を示す。a-Si:H膜中では水素濃度が高いためP(質量数は31)を低濃度まで検出するには、妨害イオンとなる³⁰Si⁺Hを完全に分離する必要がある。そのため図8ではセクター磁場型の装置を用い質量分解能を高く設定している。Pを高感度で分析するには負の2次イオンを検出する条件が有利であるが、装置の構造上、どうしても1次イオン加速電圧が高くなり、深さ分解能が低下するという問題があった。しかしながら加速電圧を5kVまで下げることで感度は犠牲になるがn層におけるPの分布をより正確に求めることができる。従来の測定条件(加速電圧:14.5kV)では、ノックオンの影響により深部に大きくテールを引くほか、試料表面近傍で2次イオン収率が安定しない領域が存在することが分かる。

図9はp型ドーパントであるホウ素(B)およびTiの測定結果であり、Tiに関しては、やはり軽元素からなる妨害分子イオンの干渉が考えられるため、質量分解能を高く設定した。ただし、この場合は正2次イオンを検出するため1次イオン加速電圧を2kVと低くことができ、高い深さ分解能での測定が可能である。本測定結果から、p層からi層へのBの拡散は明瞭には認められない。またTiO₂保護層から上層へのTi拡散も同様に認められない。従ってTiO₂層の形成によってTCO膜の還元抑

制に効果があると同時に、特に活性層へは悪影響を及ぼさないものと推測される。なおBやTiの定量値については、p-a-SiC:H層とTiO₂層の界面からガラス基板にかけては感度変化が生じている可能性があり、注意が必要である。一般に正イオンにて検出する測定条件下では、酸化物では2次イオン収率が増加し、実際よりも濃度が高く算出される傾向にある。

以上は、ドーパントや金属膜成分の拡散状態についての知見であるが、SIMSはH、C、O、Nなど大気成分

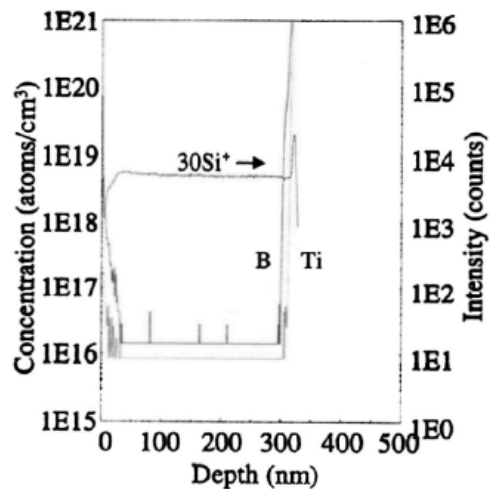


図9 モデル試料におけるB、Tiの深さ方向濃度分布(³⁰Si⁺は強度プロファイルである。) 1次イオン: O₂⁺、加速電圧: 2kV、2次イオン極性: 正

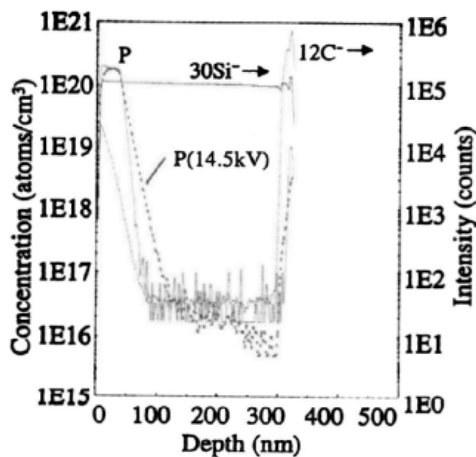


図8 モデル試料におけるPの深さ方向濃度分布 1次イオン: Cs⁺、加速電圧: 5kV 2次イオン極性: 負 (³⁰Si⁻、¹²C⁻は強度プロファイルである。また加速電圧14.5kVでのP分析結果を合わせて示す。)

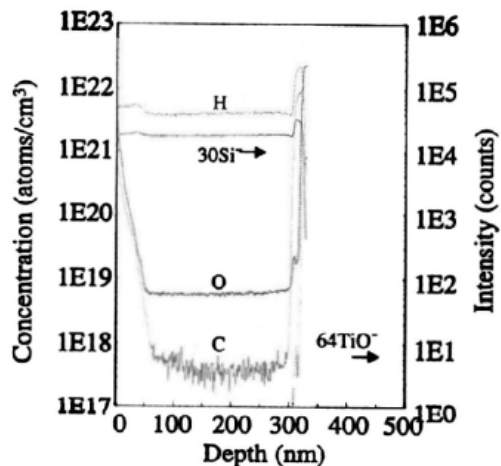


図10 モデル試料におけるH、C、Oの深さ方向濃度分布(³⁰Si⁻、⁶⁴TiO⁻は強度プロファイルである。) 1次イオン: Cs⁺、加速電圧: 3kV 2次イオン極性: 負

元素の高感度検出にも優れた手法である。Si中におけるこれらの元素の検出には、特に高い質量分解能は必要とせず、むしろ良好な深さ分解能を得るために、低加速エネルギー1次イオンを用いた四重極型装置による分析が有効である。図10より、H、C、Oはpinいずれの層中にも含まれるほか、n層近傍におけるC、O濃度の増大やi層/p層界面におけるOの偏析などが確認できる。Hについても各層における濃度の違いを反映したプロファイルが得られているが、膜中の濃度が高すぎるために、SIMSによる定量値の誤差は大きくなっていると考えられる。RBS/HFS（ラザフォード後方散乱分光法/水素前方散乱分光法）を併用することで、正確度を高めることが可能である。またSIMSでNの分析を行うには、イオン化率の問題からSiN⁻を検出するのが一般的であるが、Cが高濃度で存在する表面汚染層やSiC:H膜では同じ質量数であるSiCの同位体が干渉するため、高い質量分解能での測定が必要となる場合がある。

太陽電池の高効率化には、ドーパントを含め不純物濃度を制御し、各層の膜厚を最適なものに設計する必要がある。特にi層においては、不純物や欠陥に起因した局在準位に応じた膜厚制御が求められる。薄膜Si太陽電池はテクスチャー構造を有するため、従来のSIMS分析では含有不純物の確認程度しか要求を満たすことはできなかった。しかしながら、今回のようにモデル試料を用いることで、SIMS本来の高い深さ分解能を活かし、かつ各測定条件の最適化を図ることで正確な深さ情報がフィードバックできるものと思われる。

3. CIGS系薄膜太陽電池の評価

Cu(InGa)Se₂(以下CIGS)系薄膜太陽電池は、その変換効率の高さから、次世代太陽電池の有力候補として位置づけられている。バッファ層/CIGS界面は太陽電池の動作機構に直接関与するため、その物性の理解は重要である。本節では、青山学院大学の中田助教授との共同研究において、CBD(chemical bath deposition)-ZnSをバッファ層に用いた太陽電池(図11)を評価した例を紹介する。本試料では変換効率18%を越えることが報告されており、その理由を探るため、CBD-ZnS/CIGS界面のバンドオフセットをイオンスパッタを併用したESCA深さ方向分析で調べた⁵⁻⁷⁾。

通常バンドオフセットの測定では、CIGS層とZnS層それぞれの単独の試料、および、ESCAの検出深さ程度の薄膜ZnS層をCIGS層の上に作製した試料の3種類を用意し、それぞれの試料について価電子帯を含む光電子ピークを測定し、バンドオフセット(ΔE_V 、 ΔE_C)を求める必要がある(図12)。一方、バンドオフセットの深さ方向の変化、および、組成の深さ方向の変化を同時に調べるためには、イオンスパッタを用いたESCA深さ方向分析が適している。

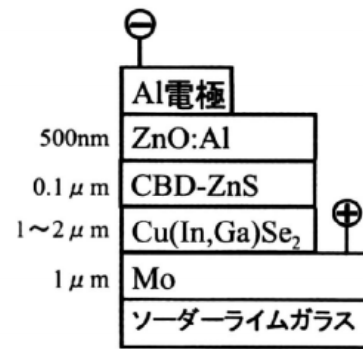
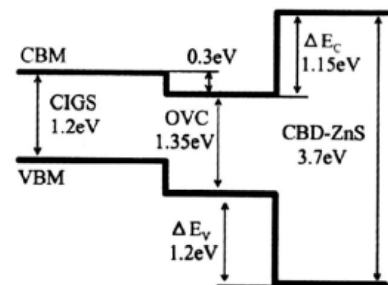


図11 CBD-ZnSバッファ層を用いた太陽電池の構造



$$\Delta E_V = \Delta E_{V-\text{In4d}} - \Delta E_{\text{In4d-Zn3d}} - \Delta E_{V-\text{Zn3d}}$$

$$\Delta E_C = E_{g\text{CBD-ZnS}} - E_{g\text{CIGS}} - \Delta E_V$$

$$E_{g\text{CBD-ZnS}} = 3.7\text{eV}, E_{g\text{CIGS}} = 1.2\text{eV}$$

図12 CBD-ZnS/CIGS界面のバンド図

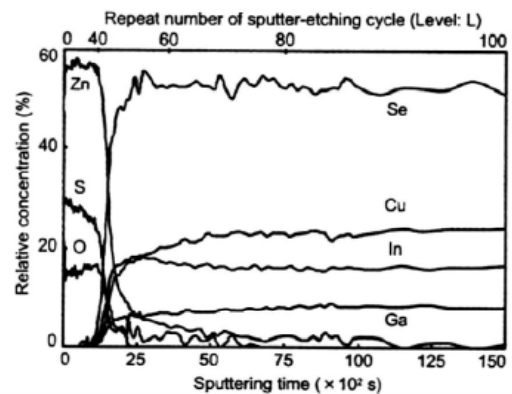


図13 CBD-ZnS/CIGSのESCAデプスプロファイル

価電子帯の光電子収率という観点では、汎用装置のX線[Alk α X線(1486.6eV)源]のESCAより、価電子帯を測定するUPS(紫外線分光法)の方が、確かに有利である。しかしながら、磁場収束レンズ⁸⁾を用いたESCA装置では、光電子の検出立体角を大きくできるような設計がなされており、光電子収率を向上させ、S/Nを改善することができる。このため価電子帯測定においても、X線励起によ

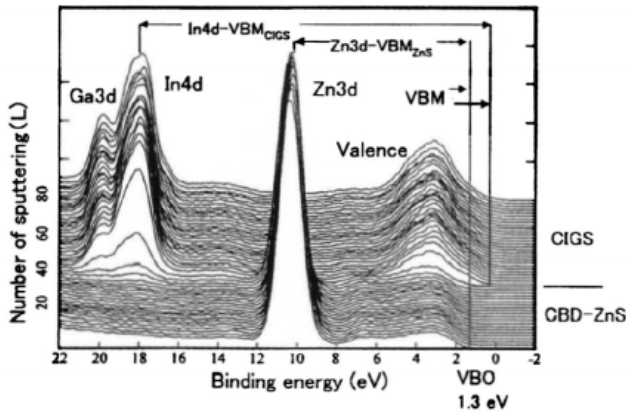


図14 価電子帯マルチプロット (CBS-ZnS/CIGS界面)

表1 ピークエネルギー差

$E_{VBM} - E_{core}$	This work (XPS)	UPS
$E_{VBM} - \text{In } 4d_{5/2}$ (CIGS: eV)	17.38	17.19
$E_{VBM} - \text{In } 4d_{3/2}$ (CIGS: eV)	18.27	-
$E_{VBM} - \text{Zn } 3d$ (CBD-ZnS: eV)	8.83	8.94

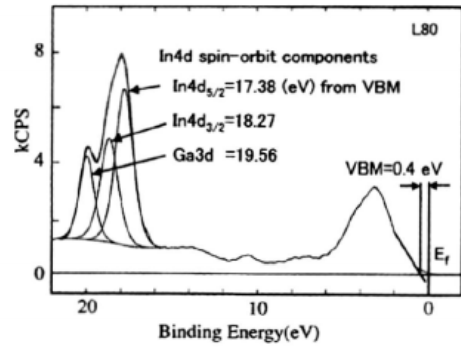


図15 CIGS領域 (L80) から得たスペクトル

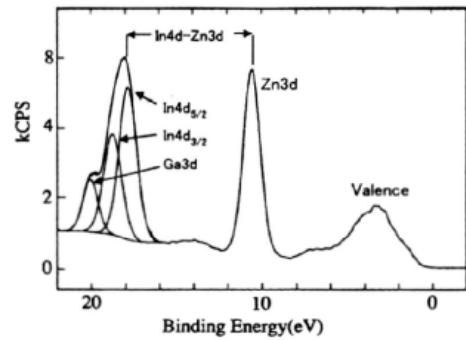


図16 界面領域 (L20) から得たスペクトル

るESCAで有意な情報を得ることが可能である。

ESCAデプスプロファイルを図13に示す。ZnS層中では表面から界面に到達するまで硫黄 (S) 濃度が減少傾向にあり、酸素 (O) 濃度は増加傾向にあった。つまりこのZnS膜は、OとSが濃度勾配を持つことが分かった。深さ方向の価電子帯のスペクトルを重ね合わせたマルチプロットを示す(図14)。マルチプロットからCIGS領域(図15)、CBD-ZnS/CIGS界面領域(図16)を抽出しピークエネルギー差を求めた結果を表1に示す。これらの結果は蒸着したZnSをUPSで測定した結果⁹⁾とほぼ一致した。また、深さ方向に連続的に価電子帯を得ているため、ピークエネルギー差、すなわちバンドオフセットの連続的な変化をとらえることが可能である。またCBD-ZnSバッファ層のZn3dピーク(図17(a))と、ZnO層(CBD-ZnS層の上に続けて製膜したもの)のZn3dピーク(図17(b))を比較すると、CBD-ZnSの最表面部分と界面部分においてピークが高エネルギー側にシフトしていることが分かった。これはCBD-ZnSがZnOやZn(OH)₂などを含むためであると考えられる。以上から、化学状態の変化がバンドオフセットに影響を及ぼしていることが明らかになった。

CIGS系薄膜太陽電池は、長期耐久性があり、さらに放射線にも強い。高効率を達成するために今後最適な材料選択がなされれば、宇宙利用等も含め本格的な実用化も近いと思われる。

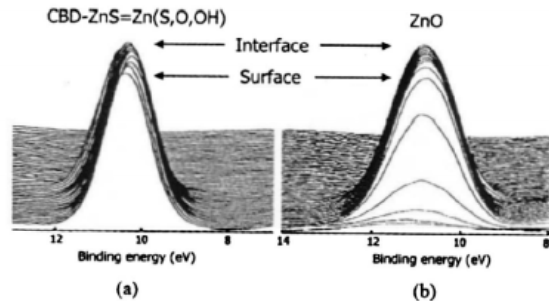


図17 (a)CBD-ZnSと(b)ZnOのZn3dマルチプロット拡大図

4. 色素増感太陽電池の構成材料とその分析

色素増感太陽電池は、低コストで製造工程が簡便なこと、低環境負荷、アモルファスSiに匹敵する高い変換効率が見られるなどの理由により、近年、研究開発が盛んに行われている。本節では、色素増感太陽電池の構造と動作原理について述べた後、各種構成材の分析例や分析メニューについて紹介する。

色素増感太陽電池の一般的な構造を図に示す¹⁰⁾。導電性ガラス上に、酸化チタンのナノ粒子を焼結した多孔

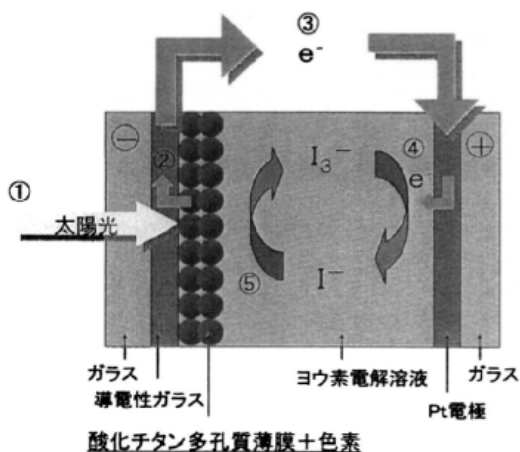


図18 色素増感太陽電池の構造

質膜を製作し、これに増感色素を担持させて電極を作製する。ナノ粒子を用いることで酸化チタン多孔質膜の表面積は大きくなり、より多くの増感色素を担持することができるので、太陽光の利用効率が高くなる。さらに、Ptコートした基板を対極として配置し、電解質としてヨウ素の酸化還元反応を利用するという構成となる。

色素増感太陽電池が発電する仕組みは次の通りである。①光照射することで、増感色素が励起される。②励起電子がTiO₂の導電帯に注入され、③外部回路を通して対極へと運ばれる。④この時、酸化状態にあるヨウ化物イオンが対極に運ばれた電子により還元される。⑤酸化状態にある色素が電解質であるヨウ素により還元されることで回路に電流が流れることになる(3I⁻ ⇌ I₃⁻ + 2e⁻)。

このように色素増感太陽電池は、透明電極、酸化チタン多孔質膜、増感色素、電解質・液など多くの部材で構成されており、電池の高機能化・高効率化のためには各構成材の最適化、機能発現の原因分析が必要となる。以下は、電極に用いられる酸化チタンと色素についての分析事例である。

[熱処理に伴う酸化チタンの結晶性変化]

製膜した酸化チタン多孔質膜を焼結することで、色素増感太陽電池の電流密度が上昇する。これは、焼結することで酸化チタンナノ粒子の粒界が減少し、電子の平均自由行程が長くなることに起因している。以下に、市販の酸化チタン微粒子(アナターゼ型)を熱処理し、X線回折とラマン分光法を用いて結晶性評価を行った例を示す。酸化チタン微粒子は150℃、450℃、600℃で、空気流通雰囲気下で45分熱処理した。

X線回折のプロファイル(図19)にはアナターゼ型に由来する回折ピークのみが観測されており、熱処理に伴う結晶型の変化は認められない。回折ピークの半値幅から算出した結晶子サイズの比較を表2に示す。熱処理温度が高いほど結晶子サイズが大きくなり、粒子

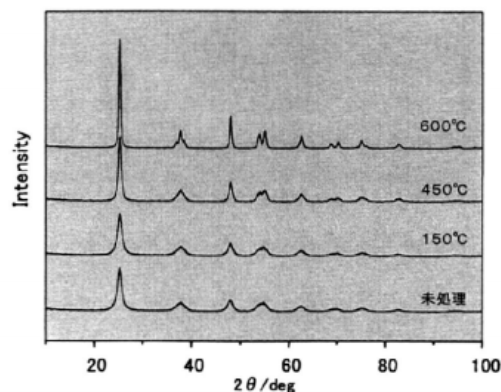


図19 熱処理した酸化チタン微粒子のX線回折プロファイル

表2 酸化チタンの結晶子サイズ変化

	未処理	150℃	450℃	600℃
2θ / deg.	25.24	25.27	25.26	25.19
半値幅 / deg.	1.18	1.19	0.82	0.50
結晶子サイズ / nm	6.9	6.9	10.0	16.7

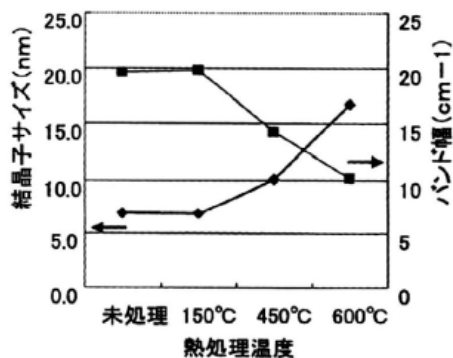
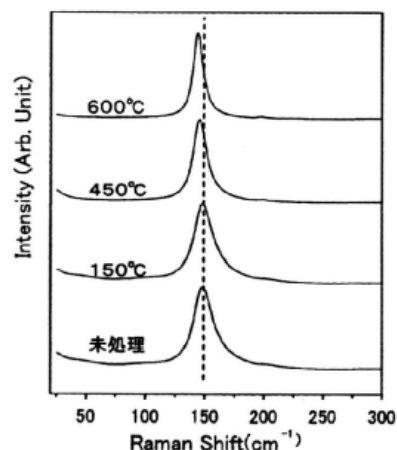


図20 熱処理した酸化チタン微粒子のラマンスペクトルの変化

成長していることが分かる。

同試料のラマンスペクトルの測定結果を図20に示す。ラマンスペクトルには、熱処理にともなうバンド幅の減少やバンド位置の低波数シフトが認められる。バンド幅と結晶子サイズの変化には相関が認められ、ラマン分光法を用いた結晶性の評価が可能である。バンド幅やバンド位置をパラメータに取ることで、X線回折での評価が難しい低結晶性の試料についても結晶性評価ができる可能性がある。

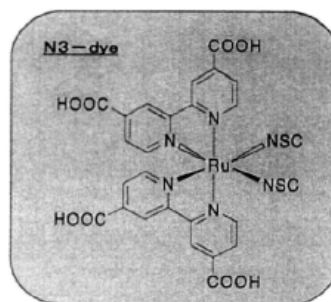


図21 N3色素の化学構造

[色素の吸収スペクトル測定]

現在、増感色素にはRu錯体がいわれている。Ru錯体を用いた色素は高価であるため、安価な有機系増感色素の開発が検討されている¹³⁾。研究用に用いられる一般的なRu錯体色素 (N3: Ru(dcbpy)₂(SCN)₂, dcbpy:2,2bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) と Coumarin6 および Rhodamin B の可視光吸収スペクトルの測定例を以下に示す。Ru錯体色素は図21のような構造を持つ色素である。可視光吸収スペクトルから、Coumarin6 および Rhodamin B に比べて、Ru錯体色素はブロードな吸収を示すことが分かる。可視光を広い波長領域で吸収することが可能であり、太陽光を有効に利用できる色素であることが分かる。

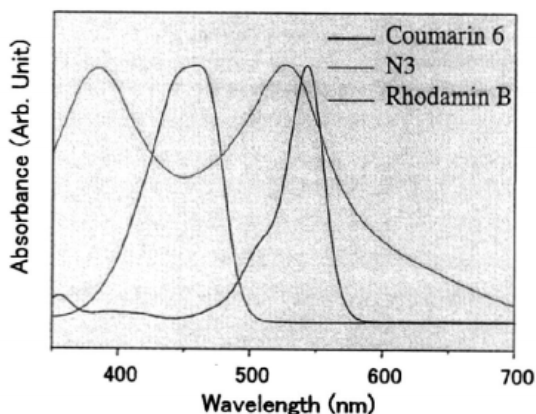


図22 色素の吸収スペクトル

色素増感太陽電池は、独自の用途や応用分野の開拓が期待されており、使用される部材もますます多様化することが考えられる。また、電解液の揮発や液漏れ、安価な色素の開発、高温処理にともなう透明電極の導電性や光透過性の低下など、解決すべき問題点も多いのも事実である。これらの点から、分析のニーズやそのためのアプローチは非常に広範と言える。一方、部材によっては、例えばLCDや有機ELに代表されるディ

スプレイ材料などとも共通するものもあり、これらに対して実績のある評価手法¹⁴⁾がそのまま適用できると考えられる。表3には色素増感太陽電池の各種構成部材ごとに、弊社保有の適用可能な分析手法と得られる情報についてまとめた。

表3 色素増感太陽電池の分析メニュー

構成部分	材料	評価方法	得られる情報
電極部分	半導体薄膜 (酸化チタン、酸化亜鉛)	XPS	表面組成・化学状態分析、価数評価
		SEM、TEM	多孔質膜の形態観察
		比表面積、細孔径分布 XRD、ラマン	多孔質膜の構造解析 結晶性評価
	ガラス基板	XPS、TOF-SIMS、TDS	表面汚染:密着性、はじき等の汚染状態
	プラスチック基板 ITO膜	ガス透過率 AFM XPS、TOF-SIMS、イメージングIR	ガスバリア性 表面形状観察 表面汚染
増感色素	色素成分	UV~遠赤外領域の吸収スペクトル IR、NMR、ラマン	光吸収帯:増感色素の吸収帯 色素構造の解析、劣化構造の解析
電解液	溶媒 ポリマーゲル	GC/MS	組成分析
		TEM、EDX NMR、IR	電解液/半導体成分界面評価 架橋構造解析
	電子伝導配位成分	LC、GPC、IR、NMR NMR	純度(不純物) 半導体との配位

5. おわりに

エレクトロニクス分野では、デバイスの高集積化や次世代材料の開発が進展するにつれ、極薄膜や微小部に対する高感度で信頼性の高い評価技術がますます強く求められるようになり、弊社としてもその要求に応えるための技術開発に力を注いでいる。Siや化合物半導体をベースとした太陽電池についても、これらの解析技術や手法の多くが適用可能と考えられる。例えば本稿で紹介した表面分析手法以外にも、電子顕微鏡 (TEM, SEM) やその周辺技術を用いた微小領域の観察ならびに組成分析、アモルファスSi膜については分光学的手法 (FT-IR, ラマン分光法, ESRなど) による構造解析、バルクSi中のICP-MSによる極微量金属不純物の分析などは極めて一般的である。これに対して色素増感太陽電池を含む有機系太陽電池は、様々な材料や要素技術の複合体ともいえるべきものであり、分析のアプローチとして手法のより適切な選択と複合化が重要になると考えられる。その意味で、他の電池や触媒、ディスプレイ材料のために弊社で開発された解析技術やノウハウの蓄積がここでも活かされるものと確信している。

冒頭にも述べたように、太陽電池の技術開発は急ピッチで進行している。我々は、さらなる進展に貢献できるよう、評価技術の開発と研鑽に努力したい。読者諸氏のご指導、ご助言を賜ることができれば幸いである。

6. 謝辞

本稿2節で用いた薄膜Si太陽電池試料は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発「Cat-CVD法による太陽電池製造技術の研究開発」に基づき作製されたものであり、岐阜大学の野々村修一教授、吉田憲充助教授、北陸先端科学技術大学院大学の松村英樹教授、増田淳助手からご提供頂いた。

また、4節で用いたRu錯体色素 (N3) は、大阪大学の柳田祥三教授からご提供頂いた。ここに謹んで感謝の意を表す。

7. 参考文献

- 1) P.De Wolf, W.Vandervorst, H.Smith, N.Khalil: J.Vac.Sci.Technol.B, 18(1), 540 (Jan/Feb 2000).
- 2) 藤田高弥: 「半導体デバイスの断面キャリア分布観察の現状について」、The TRC News No.84 (Jul.2003).
- 3) H.Natsuhara, T.Ohashi, S.Ogawa, N.Yoshida, T.Itoh, S.Nonomura, M.Fukawa and K.Sato: Thin Solid Films, 430, 253 (2003).
- 4) T.Nakada and M.Mizutani: Jpn. J. Appl. Phys.,

41(No.2B), L165-167 (2002).

- 5) T.Nakada, M.Hongo, and E.Hayashi: E-MRS Spring Meeting 2002, Symposium B, Strasbourg (18 June, 2002).
- 6) 本郷将司, 林栄治, 中田時夫: 第63回応用物理学会講演会 (9月27日, 2002).
- 7) T.Nakada, M.Hongo, and E.Hayashi: Thin Solid Films, 431-432, 242 (2003).
- 8) N.M. Forsyth and P. Coxon: Surf. Interface Anal., 21, 430 (1994).
- 9) D. Schmid, M.Ruckh, F.Grunwald, H.W.Schock: J. Appl. Phys., 73(6(15)), 2902(1993).
- 10) 柳田祥三: 「次世代色素増感型太陽電池とその技術動向」、平成10年度新素材技術部会調査報告書、新化学発展協会.
- 11) K.Hara, H.Arakawa: J.Phys.Chem.B, 597, 107 (2003).
- 12) 中川善嗣: 「ディスプレイ分野における分析の現状と課題」、The TRC News No.86 (Jan.2004).

加連 明也



表面科学研究部部長
1984年: 大阪大学大学院基礎工学 研究科
修士課程修了
専門: 表面分析全般、SIMS

藤田 高弥



表面科学研究部表面解析研究室 研究員
東京大学大学院理学系研究科修士課程修了、
同大学院工学系研究科博士課程中退
専門: 半導体材料の評価、SPM

山田 敬一



表面科学研究部イオンビーム解析 研究室
室長代行
1991年: 広島大学大学院工学研究科
修士課程修了
専門: 半導体材料の評価、SIMS
趣味: テニス

林 栄治



表面科学研究部表面解析研究室 研究員
1992年: 早稲田大学大学院理工学
研究科修士課程修了
専門: 電池関連の分析評価、ESCA
趣味: スキー

宮田 洋明



表面科学研究部表面解析研究室
2002年: 奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科物質創成
科学専攻 修士課程修了
専門: 光電子分光 (放射光利用含む)
趣味: 音楽鑑賞

青木 靖仁



構造化学研究部第2研究室
2002年: 京都大学大学院理学研究科
化学専攻 修士課程修了
専門: 工業材料の評価、ラマン分光
趣味: スキー