

化合物半導体多層太陽電池の開発（第2報）

山梨県富士工業技術センター¹・山梨県工業技術センター²・山梨大学³

吉村千秋¹・古屋雅章¹・阿部治¹・早川亮²・加藤孝正³

Development of Compound Semiconductor multilayer solar battery (2nd report)

Fuji Industrial Technology Center¹, Yamanashi Industrial Technology Center², University of Yamanashi³

Chiaki YOSHIMURA¹, Masaaki FURUYA¹, Osamu ABE¹, Ryo HAYAKAWA², Takamasa KATOU³

要約

安価な装置構成、大面積化および積層化が期待できる質量分析法の1つであるエレクトロスプレーデポジション（以下ESD法）を適用し、光吸収層、窓層の成膜条件の最適化、及び太陽電池セルの試作を行った。光吸収層（CuInS₂）成膜装置を改良することにより、XRD評価から前年度よりも良好な結晶性が得られ、ホール測定を行った結果から光吸収層はp型であることを確認した。また、太陽電池のセルを試作し、IV特性を測定した結果、スーパーストレート構造において、微弱ではあるが光起電力を確認することができた。

Abstract

The electro static spray deposition (the following ESD method) that was one of the material analysis methods to be able to expect a low device configuration, making to a large area, and accumulating was applied, and it aimed at the optimization of the condition in the photoabsorption layer and the window layer. By attempting the optimization of photoabsorption layer (CuInS₂) device ESD method apparatus, excellent crystalline is obtained from the XRD profile in the previous year. And it was confirmed that the photoabsorption layer was p type from the result of doing Hall measurement. Moreover, the superstrate solar cells fabricated by ESD method presented photovoltaic characteristics, though the power was slight.

1. 緒言

従来の光起電力シリコン太陽電池は成熟しており、量産品では15～20%程度の変換効率が得られている。その中で単結晶シリコンは、結晶を成長させるための制御が難しく高額な結晶成長装置を必要とし、さらにスライスしたシリコン板にレーザなどによる微細加工を要する。それに伴い製造コストが高くなるため、太陽電池に要求されるバンドギャップを有するIII-V族、II-VI族やI-III-VI族の化合物半導体であるInP, In₂Se₃, GaAs, CdTe, CuInSe₂などの新しい材質による代替技術の研究が進められている。

しかしながらこれらの化合物半導体の薄膜製造方法はMBE法、MOCVD法、CVD法が主流であり製造装置の価格が高く、また、チャンバー内を高真空にする必要があるため大面積化が難しい。

そこで光吸収層の代替材料として

- 1) 比較的低温で薄膜を作成できる。
- 2) 多結晶薄膜太陽電池の中で変換効率が最も高い。
- 3) 長時間の使用に対して安定している。
- 4) 黒色で、可視光の殆どの波長領域で吸収でき、屋根材としての意匠性に優れている。

等¹⁾の特徴を有するCuInS₂に着目し、安価な装置構成、大面積化および積層化が期待できる質量分析法の1つであるESD法を適用した薄膜形成技術、および太陽電池セルを検討し、前報で²⁾、光吸収層、窓層共に均一で良好な成膜を得たことを報告した。

本研究では、光吸収層であるCuInS₂を中心に装置構成、成膜条件の最適化を図り、成膜プロセスの開発と、太陽電池セルの光起電力の実現を目指した。

2. 実験方法

2-1 ESD法

ESD法³⁾とは、試料を溶媒に溶かして高電圧をかけたキャピラリーに導入・噴霧し耐電液滴を形成させ、さらに溶媒分子を蒸発させることで液滴表面の電荷が表面張力に打ち勝ち液滴が分裂する。これを繰り返すことにより、最終的に結晶を生成する方法である。図1にESD法の概要図を示す。

2-2 太陽電池の構造

本研究では、図2に示すとおりコーニング社製スライ

ドガラス（コーニング#1737）表面にイオンプレーティング法によりモリブデン（Mo）をコーティングし，その上に光吸収層としてCuInS₂（以下 CIS）を成膜，窓層に ZnO を成膜させたサブストレート構造と，図 3 に示す透明導電膜（酸化インジウム錫以下 ITO）基板の上に ZnO 層，CIS 層を成膜させたスーパーストレート構造の 2 種類の太陽電池セルを検討した。

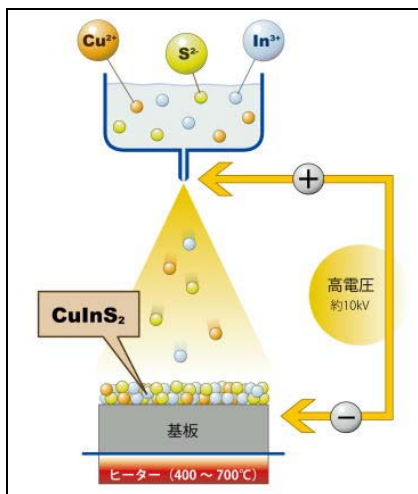


図 1 ESD 法の概要図

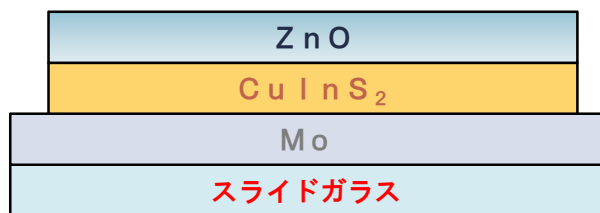


図 2 サブストレート構造

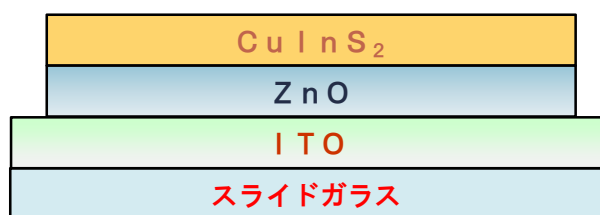


図 3 スーパーストレート構造

2-3 実験方法

CIS 層については塩化インジウム（Ⅲ）InCl₃と塩化銅（Ⅱ）二水合物 CuCl₂・2H₂O，チオ尿素（NH₂）₂CS を，ZnO 膜については塩化亜鉛 ZnCl₂を溶媒（純水 8：エタノール 2）で溶解し，マグネチックスターラで攪拌し溶液を作成した．成膜は一定量の溶液をシリンジポンプでノズルに供給し，高電圧をかけることにより噴射しスプレーを行った．また，基板をホットプレートにより一定温度に保ち薄膜を形成した．図 4 に CIS 用，図 5 に ZnO 用の成膜装置を示す．シリンジポンプは CIS 成膜装置では HARVARD 社製 イン

フュージョンポンプ(model 11)，ZnO 成膜装置では BAS MI CRODIALYSYS 社製 KDSscientific(IC3200)を，ホットプレートは，CIS 成膜装置ではコーニング社製 PC-400D，ZnO 成膜装置では Fisher Scientific 社製 Isotemp Hotplates を，高電圧用電源は松定プレジジョン社製 HAR-30P1 を使用した．

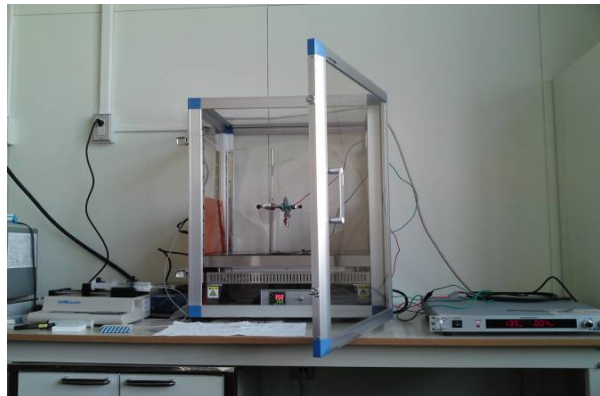


図 4 CIS 成膜装置



図 5 ZnO 成膜装置

3. 結果および考察

3-1 CIS 層の最適化

成膜速度の向上のために CIS 成膜用溶液の濃度を高くすると，沈殿物が生成する問題があったため，この問題を解決するため図 6 に示すように溶液を Cu，In と S₂に分け，スプレーノズルの直前で混合する方式とした．

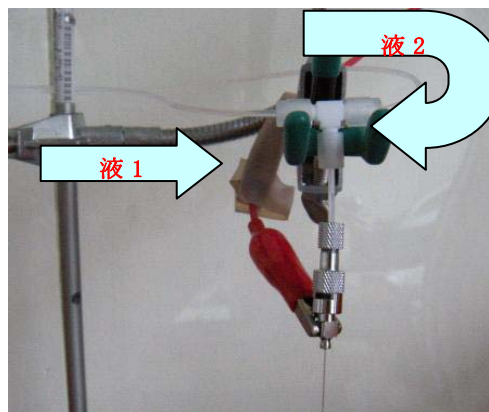


図 6 検討した CIS 成膜装置

図 6 の方式にすることにより、沈殿物の抑制が可能となり高モル濃度の溶液にも対応できることを確認した。また、この構成においてヒータ温度と溶液のモル濃度の関係を確認するため、下記の条件 A~D において成膜を行った。

■各条件共通

- ・印加電圧 13kV
- ・電極間距離 70mm
- ・液供給速度 12ml/h
- ・液量 50ml

■条件 A

- ・モル濃度比[mol/l]
 $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.0045 : 0.0045 : 0.0135$
- ・総モル濃度 0.0225mol/l
- ・ヒータ温度 450°C

■条件 B

- ・モル濃度比[mol/l]
 $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.0045 : 0.0045 : 0.0135$
- ・総モル濃度 0.0225mol/l
- ・ヒータ温度 350°C

■条件 C

- ・モル濃度比[mol/l]
 $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.009 : 0.009 : 0.027$
- ・総モル濃度 0.045mol/l
- ・ヒータ温度 450°C

■条件 D

- ・モル濃度比[mol/l]
 $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.009 : 0.009 : 0.027$
- ・総モル濃度 0.045mol/l
- ・ヒータ温度 350°C

各条件により成膜した薄膜を XRD により評価した結果を図 7 に示す。XRD 評価にはリガク製 UltimaIV を使用した。図から、ヒータ温度が高くなると 3 強線は強くなることを確認できた (条件 A, C)。このことから、結晶性向上を目指すために、ヒータ温度を 450°C でセル化を行った。

また、図 7 から新しい構成による薄膜は、前報と比較して XRD の波形がシャープになっており良好な結晶性を示すことが確認できた。これは新しい構成により、溶液の混合による沈殿物が抑制され、各イオンが均一に溶解された溶液が供給され、濃度が安定した状態で成膜されるため、良好な結晶性を得ることができたと推察される。

また、条件 C, D における EPMA による定量分析結果を表 1 に示す。分析は堀場製作所製 Emax Energy により行った。この結果より、Cu:In:S の比率は 1:1:2 であることが確認できた。また、高温で成膜した場合、酸化が進行して

薄膜中の酸素濃度が高いこと、逆に低温で成膜した場合には塩素が酸化せずに成膜されることが確認できた。今後、大気中ではなく窒素雰囲気中等で成膜することにより、酸化を抑制した CIS 膜の生成を検討する必要がある。

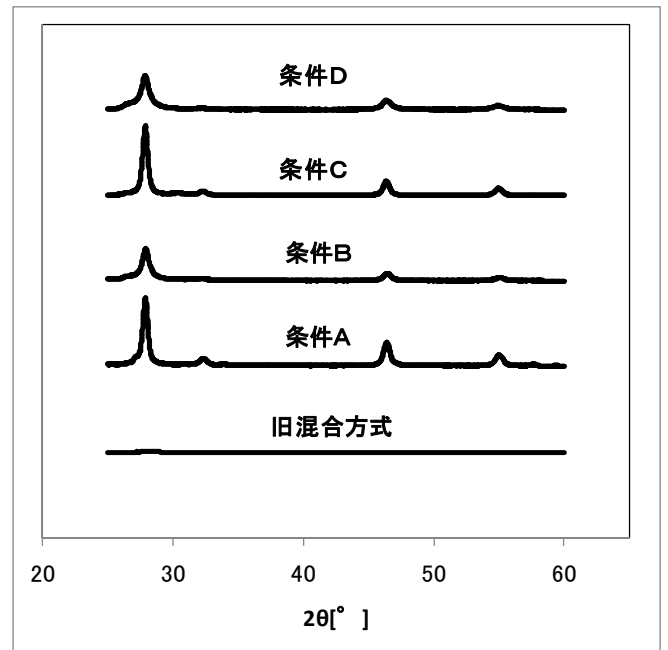


図 7 CIS 層の X 線回折プロファイル⁴⁾

表 1(a) EPMA による定量分析 (条件 C)

元素	N	O	S	Cu	In
原子数 濃度 [%]	8.02	18.78	32.83	17.96	16.49

表 1(b) EPMA による定量分析 (条件 D)

元素	N	S	Cl	Cu	In
原子数 濃度 [%]	11.83	41.41	3.64	21.24	18.8

表 2 ホール測定結果 (ホール電圧)

mV <0でp型		総モル濃度[mol/l]	
		0.0225	0.045
ヒーター 温度	350°C	7.4	
	450°C	1.7	8.0

次に、CIS 層の半導体特性を確認するために条件 A~C において成膜したサンプルのホール測定を行った結果を表 2 に示す。測定は磁力発生装置を利用して 100 回行い、安定してデータが得られた 91 回~100 回の平均値を示した。

表 2 から、上記の条件で成膜したサンプルは p 型を得られ

ていなかったため、安定した p 型を得るため⁵⁾、条件 C に塩化銅のモル濃度を 1.2 倍として成膜し、ホール測定を行った結果、安定した p 型を得ることができた。

膜厚を厚くするためにより高濃度である総モル濃度を 0.0675mol/l にして成膜したサンプルを同様にホール測定した結果、半導体ではなく金属の特性が得られた。これは溶液の送り出される速度が CIS 結晶として成膜速度より速く、それよりも先に Cu が抽出しているのではないかと考えられる。従って、溶液の総モル濃度は 0.045mol/l を超えて成膜すると、光吸収層として適していないことがわかった。

ホール測定の結果から、安定した p 型を得るために、CuCl₂:InCl₃:(NH₂)₂CS のモル濃度比率をそれぞれ 1.2 : 1 : 3 で成膜したときの CIS 層を太陽電池セルの光吸収層とした。

3-2 サブストレート構造太陽電池セルの試作評価

基板としてガラス（コーニング#1737）を使用し、その表面にイオンプレーティングにより、モリブデンを成膜し下部電極とした。これを用いて下記に示す条件で太陽電池セルを試作した。

■太陽電池セル作成用 成膜条件*

CIS 層

モル濃度 [mol/l]

Cu:In:S= 0.0054 : 0.0045 : 0.0135

液量 [ml]=100

液供給速度 [ml/h]=12

電圧 [kV]=12

電極間距離 [mm]=70

基板温度 [°C]=450

ZnO 層

モル濃度 [mol/l]

Zn= 0.015

液量 [ml]=50

液供給速度 [ml/h]=8

電圧 [V]= 12

電極間距離 [mm]=70

基板温度 [°C]=540

試作した太陽電池セルについてカーブトレーサ（横河電機製 GS820 マルチチャンネルソースメジャーユニット）を用いて電圧掃引特性を測定した。測定システムの概要を図 8 に示す。

この測定システムにより、試作した太陽電池セルの電圧掃引特性を測定した結果を図 9 に示す。試作したセルは一般的な pn 接合ダイオードに見られる整流性を示しているが、光起電力を確認することはできなかった。サブスト

レート構造では CIS 層を成膜した後、ZnO 層を成膜する構造であるため、CIS 層で最適なヒータ温度 (450°C) で成膜しても、その後の ZnO 成膜のための加熱 (540°C) により CIS 層が酸化、劣化している可能性が考えられる。この点から、下部電極に ITO 基板を用いて、その上に ZnO 層、CIS 層の順で構成されるスーパーストレート構造を検討した。

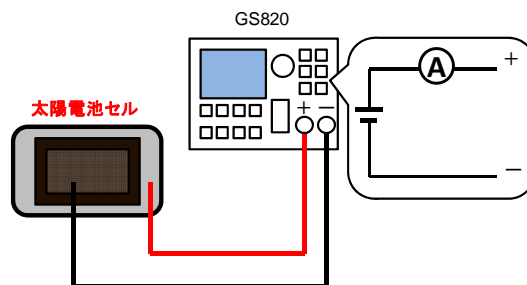


図 8 測定システム概要図

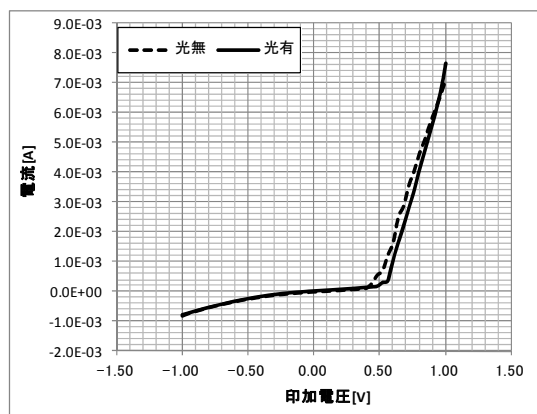


図 9(a) 試作セルの電圧掃引特性 (-1 ≤ V [V] ≤ 1)

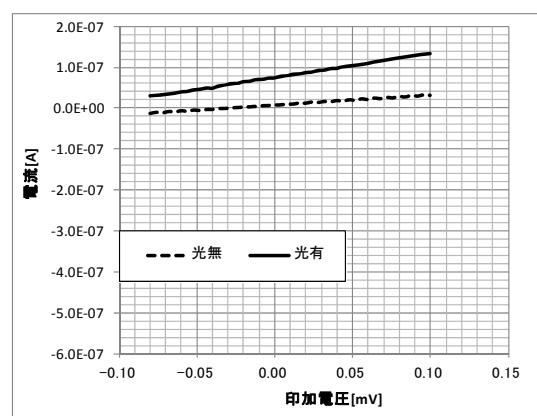


図 9(b) 試作セルの電圧掃引特性 (-100 ≤ V [μV] ≤ 100)

3-3 スーパーストレート構造太陽電池セルの試作評価

前項で述べたとおり、サブストレート構造では CIS 層の劣化の可能性があるので、下部電極に ITO 基板を用いたスーパーストレート構造において、前項の「太陽電池セル作成用成膜条件*」から、光の透過率を優先するために ZnO 層を薄くする必要があり、Zn のみモル濃度を 0.015mol/l から 0.006mol/l に変えた条件で太陽電池セルを試作し

た。

図 10 に試作した太陽電池セルの電圧掃引特性を示す。図からサブストレータ構造に対して、整流特性は劣るが、微弱ながら光起電力を確認することができた。標準光源を使い、効率を求めた結果、効率は $2.45 \times 10^{-7}\%$ であった。以上の点から、CIS 層、ZnO 層ともに太陽電池セルとして機能はしているが、サブストレータ構造のように、CIS 層を成膜した後、さらに高温で ZnO 層を成膜させると、CIS 層が酸化して劣化することが考えられる。従って、現状の ESD 法による成膜ではサブストレータ構造ではなく、スーパーストレータ構造が有効であると考えられる。

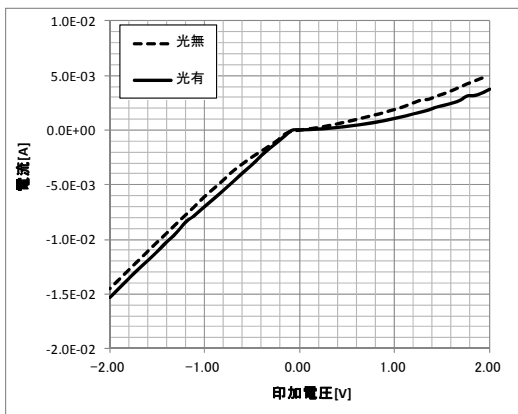


図 10(a) 試作セルの電圧掃引特性 ($-1 \leq V[V] \leq 1$)

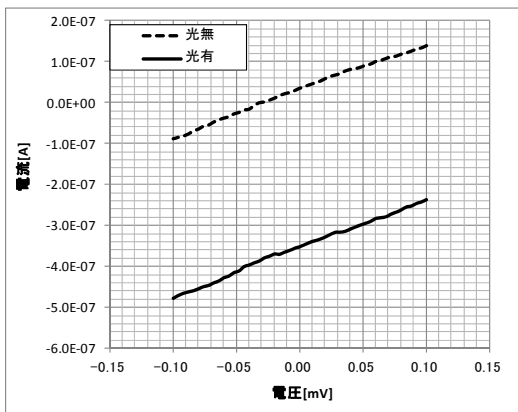


図 10(b) 試作セルの電圧掃引特性 ($-100 \leq V[\mu V] \leq 100$)

しかし、一般的にスーパーストレータ構造は、光照射はスライドガラス、ITO 膜をとおして ZnO 窓層、CIS 光吸収層へと当たるため、光の吸収により光起電力の効率はサブストレータ構造より悪くなる。サブストレータ構造において、光起電力を発生できるように、各層および接合部の最適化を図る事が今後の課題である。

また、効率は $2.45 \times 10^{-7}\%$ と低く、図 10(a) から逆方向特性において、低い印加電圧でも降伏が起きていること、順方向特性においては、印加電圧に対して出力電流が小さい(抵抗値が大きい)等、整流特性が良好ではない。この

要因として光吸収層、窓層の各層に内部欠陥が存在し、層間の接合状態が光電効果により得られたキャリアがトラップにより再結合が起きていることが考えられる。

光吸収層、窓層において、成膜条件の最適化を図り、層自体の平坦性を向上させて内部欠陥を減らすこと、また、各層の接合状態の改善を図るために、層間にあるバッファ層⁶⁾の検討を行い、効率を向上させていくことが今後の課題である。

4. 結 言

本報では光吸収層である CIS 層に主眼を置き、その最適化を図り、光起電力の実現を図った。前報では、CIS 層成膜のための溶液の濃度を高くすると、沈殿物が発生する問題があり、これを解決するため、溶液を 2 つに分け、スプレーノズルの直前で混合する方式にすることにより、溶液のモル濃度を高めた場合でも、沈殿物の発生を抑制できることを確認した。この方法により成膜した光吸収層は、XRD 評価により良好な結晶性が得られ、また、EPMA 評価により理想的な原子数比を得ることができた。

しかし、ホール測定結果から、p 型特性が安定して得られなかったため、Cu 濃度を 1.2 倍とし、成膜を行った結果、良好な結晶を示し、ホール測定により、安定して p 型特性を得ることができた。

太陽電池のセル化については、サブストレータ構造では、整流特性は得られたが光起電力を確認することはできなかった。

ITO 基板を用いたスーパーストレータ構造では効率 $2.45 \times 10^{-7}\%$ と微弱ではあるが光起電力を確認することができた。

今後は、スーパーストレータ構造セルでは光吸収層、窓層において、成膜条件の最適化を図り層自体の平坦性を向上させて内部欠陥の減少、また、各層の接合状態の改善を図るために、層間のバッファ層の検討を行い、効率の向上を図る必要がある。また、サブストレータ構造についても光起電力を実現する必要がある。

参考文献

- 1) 和田隆博：化合物薄膜太陽電池の最新技術，シーエムシー出版，P.9 (2007)
- 2) 吉村千秋・古屋雅章・早川亮・加藤孝正：化合物半導体多層太陽電池の開発．山梨県総合理工学研究機構研究報告書第 5 号 P.77-83 (2010)

- 3) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y. : Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. Anal. Chem. 71(1999)1415.
- 4) Abrahams, S.C., Bernstein: J.L. J. Chem. Phys. 59 (1973)5415.
- 5) 和田隆博：化合物薄膜太陽電池の最新技術，シーエムシー出版， P.23-24 (2007)
- 6) 中田時夫：太陽エネルギー有効利用最前線，エヌ・ティー・エス， P.143-144 (2008)