

# 化合物半導体多層太陽電池の開発

山梨県富士工業技術センター<sup>1</sup>・山梨県工業技術センター<sup>2</sup>・山梨大学<sup>3</sup>

吉村千秋<sup>1</sup>・古屋雅章<sup>1</sup>・早川亮<sup>2</sup>・加藤孝正<sup>3</sup>

## Development of Compound Semiconductor multilayer solar battery

Fuji Industrial Technology Center<sup>1</sup>, Yamanashi Industrial Technology Center<sup>2</sup>, University of Yamanashi<sup>3</sup>

Chiaki YOSHIMURA<sup>1</sup>, Masaaki FURUYA<sup>1</sup>, Ryo HAYAKAWA<sup>2</sup> and Takamasa KATOU<sup>3</sup>

### 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を目指した。また、太陽電池セルの試作を行った。ESD法で試作した膜はスライドガラス全体に均一に成膜されており、また、SEM写真から粒径が細かく、結晶性も良好であることが分かった。次に、太陽電池のセルを試作し、IV特性を測定した結果、一般的なpn接合ダイオードに見られる整流性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. Moreover, making also had the solar battery cell. As for the film made by ESD method, is uniformly coated by the entire slide glass, Moreover, it has been understood that the grain diameter is detailed, and crystalline is also excellent from the SEM photograph. The rectification seen in a general pn junction diode as a result of making the cell of the solar battery for trial purposes, and measuring the IV characteristic was able to be confirmed.

### 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。そのシリコン太陽電池を分類すると、変換効率が高いものから単結晶、多結晶、アモルファスシリコンであり、価格もその順となっている。

その中の単結晶シリコンは、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、種々の代替技術が研究されている。

代替技術としては、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, CuInSe<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GaAs, CdTeなどの研究が進んでいる。また、汎用原料を用いたCu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>やCu<sub>2</sub>Oなども注目されている。しかし、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、チャンバーを高真空に保つ必要があるため大面積化が難しい。そこで、代替技術として注目されているCIS膜に着目し、新しい成膜技術を応用して低コストで高効率な化合物半導体太陽電池を開発する。CISは1974年にベル研究所で発明され、その特徴として

- 1) 比較的低温でCIS膜を作成できる。
- 2) 多結晶薄膜太陽電池の中では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、可視光のほとんどの波長領域を吸収でき、屋根材としての意匠性に優れている。

等がある。<sup>1)</sup>

そこで、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法を応用した薄膜形成技術、および太陽電池セルの作成技術を開発し、さらに積層した接合セルを作成することにより、変換効率の高い多層太陽電池製造プロセスの実用化を目指した。

## 2. 実験方法

### 2-1 ESD法

ESD法とは、微粉末材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、さらにここから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。これを繰り返して、最終的に結晶を生成する方法である。<sup>2)</sup> 図1にESD法の概念図を示す。

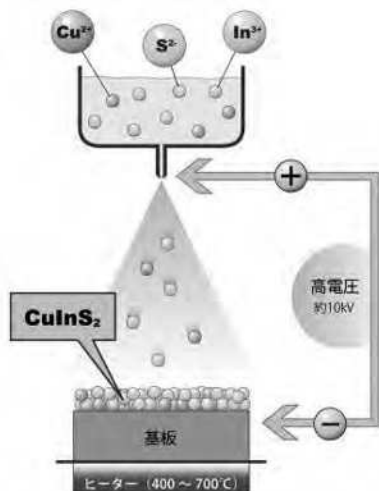


図1 ESD法の概念図

### 2-2 太陽電池の構造

本研究での太陽電池の構成は、基板としてコーニング社のガラス（コーニング#1737）を使用し、その表面にイオンプレATING法によりモリブデンをコーティングした。さらにその上に光吸収層としてCuInS<sub>2</sub>（以下CIS）を成膜、窓層にZnOを成膜させる。図2に太陽電池の構造を示す。

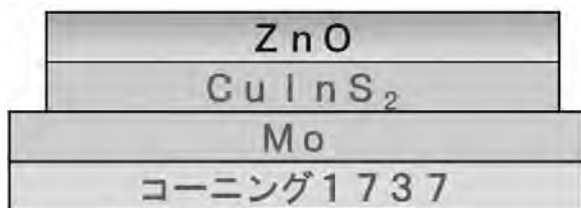


図2 太陽電池構造図

### 2-3 実験方法

基板ガラスは、52mm×76mm×1.1mm（コーニング#1737）を用い、CIS層について塩化インジウム（Ⅲ）InCl<sub>3</sub>と塩化銅CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、チオ尿素（NH<sub>2</sub>）<sub>2</sub>CSを、ZnO膜については塩化亜鉛ZnCl<sub>2</sub>を水とエタノールで溶解し、マグネチックスターラで攪拌して、溶液を作成した。溶液はシリンジポンプを用い、チューブを通し

て高電圧をかけた針先に供給する。この針先から溶液が噴射されて対向した電極のガラス基板に成膜される。図3にCIS用、図4にZnO用に試作した成膜装置を示す。シリンジポンプはCIS成膜装置ではHARVARD社インフュージョンポンプ model 11, ZnO成膜装置ではBAS MICRODIALYSYS社 KDSscientific IC3200を、CIS成膜装置用ホットプレートでは、アサヒ理化製作所社のAHS-500, ZnO成膜装置用ホットプレートでは、Fisher Scientific社 Isotemp Hotplatesを、高電圧用電源は松定プレジジョン社 HAR-30P1を使用した。

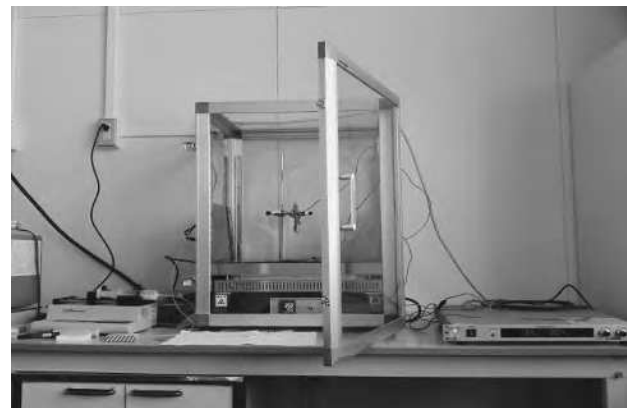


図3 CIS成膜装置

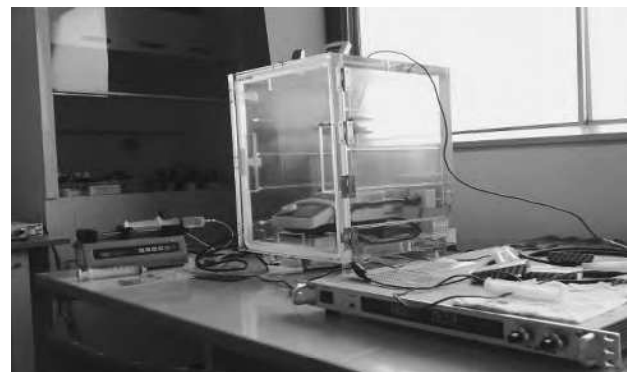


図4 ZnO成膜装置

## 3. 結果および考察

### 3-1 電極間距離とスプレー範囲、膜厚の評価

針先と基板間の電極間距離によるスプレー範囲を確認するためESD法によるCISの成膜実験を行った。CIS層となる溶液は、金属イオン総濃度0.0075mol/l（モル比CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O : InCl<sub>3</sub> : (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS=0.0015 mol/l : 0.0015 mol/l : 0.0045mol/l）を溶媒（エタノール3 : 純水7）に溶解し、マグネチックスターラで攪拌して調整した。印加電圧は12kV、ヒータ温度は350℃、溶液は30ml、電極間距離は50mm, 100mm, 150mmとした。

図5にスプレー範囲の様子を示す。ほぼ円形に成膜されていることが分かる。

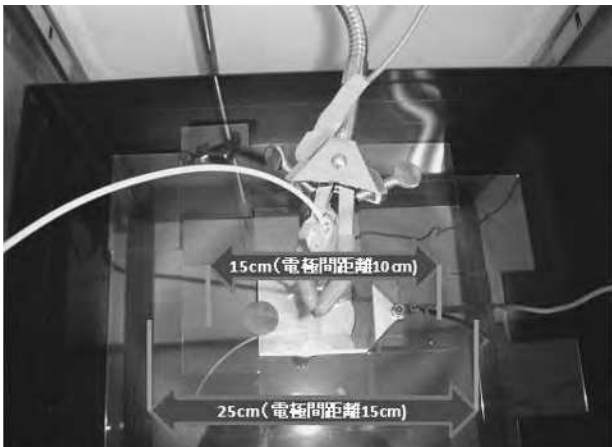


図5 スプレー範囲の様子

図6にESD法で成膜したCIS層を示す。図からスライドガラス全体に成膜されていることがわかる。なお両サイドは表面粗さ計で膜厚を測定するためにマスクした跡である。

図7に各電極間距離におけるスプレー範囲を示す。図から電極間距離とスプレー範囲は、ほぼ線形的に変化していることが分かった。



図6 成膜したCIS層の外観図

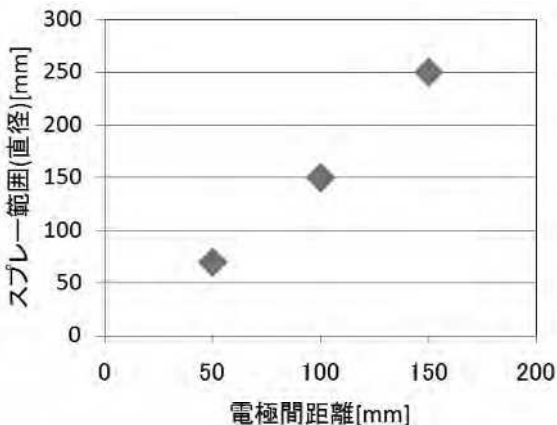


図7 各電極間距離におけるスプレー範囲

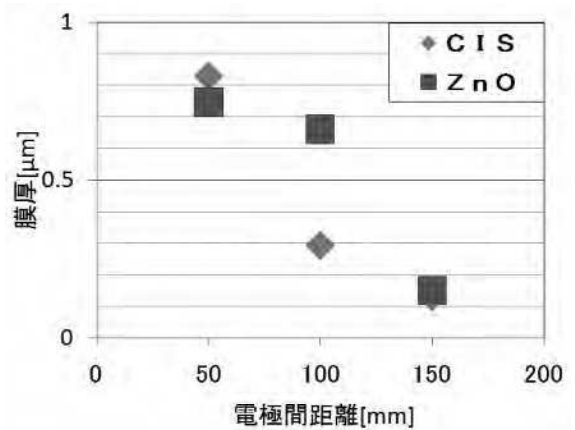


図8 各電極間距離における膜厚

次に、ZnO溶液（金属イオン濃度0.01mol/l）を溶媒（エタノール3：純水7）で溶解し、同様の実験を行い、電極間距離と膜厚の関係を確認した。なお膜厚はミットヨ製CS-H5000CNで測定を行い、図8にその結果を示す。図から電極間距離が短いほど、膜厚は厚くなっている。

以上の点から、電極間距離が長くなるほど、スプレー範囲は広く、膜厚は薄くなっており、今回実験を行った電極間距離の範囲では、針先端から円錐状にスプレーされていることが推定できる。

なお、以後の実験については、サンプルサイズを考慮して、全面に成膜できるように電極間距離70mmを基準に実験を行った。

### 3-2 CIS層評価

下記に示す各条件でCIS層を成膜した。これを日立製作所製の電子顕微鏡（SEM）S-2380Nを用いて観察した。電極間距離150mmとして成膜したCIS層のSEM写真を図9に、電極間距離を50mmとしたものを図10に示す。図から電極間距離が長い方が粒径は細かく、良好であることが分かった。

#### ○CIS層成膜条件

金属イオン総濃度：0.0075mol/l

印加電圧：12kV

ヒータ温度：350℃

図11に電極間距離を70mmとした条件で成膜したCIS層のX線回折（XRD）プロファイルを示す。XRD評価にはリガク製UltimaIVを使用した。図から試料はCISのICSDパターンカードのXRDプロファイルと一致しており、試料はCIS層であることが分かった。

また、薄膜内部における化合物形成状態を把握するために、X線光電子分光法による深さ方向の分析を行った。分析には日本電子(株)製のXPS：JPS-9010TRを用いた。光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy<sup>4)</sup>に記載されている値を用

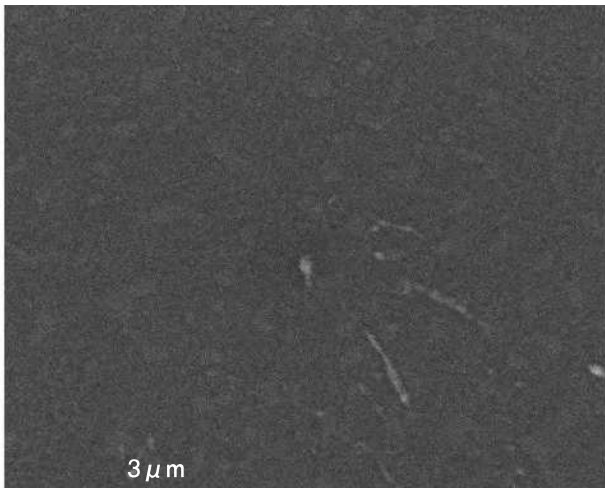


図9 成膜したCIS層の表面SEM写真  
電極間距離150mm

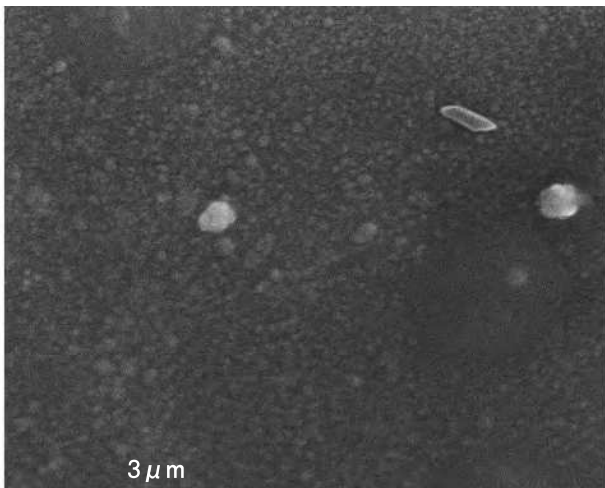


図10 成膜したCIS層の表面SEM写真  
電極間距離50mm

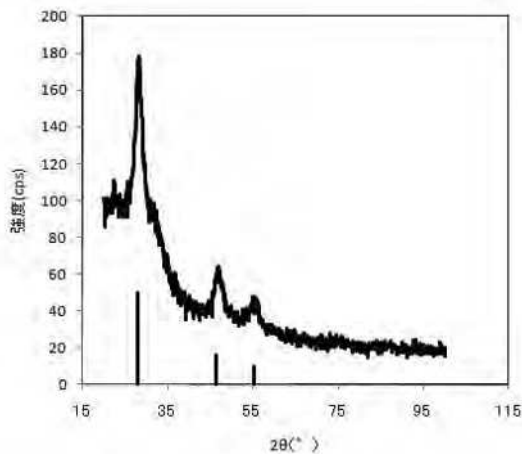


図11 CIS層のX線回折プロファイル<sup>3)</sup>

いた。

XPSによる表面分析を行う前に、試料表面の清浄化を目的として、熱陰極電子衝撃型（カウフマン型）イオン銃を用いてArイオンによるエッチングを行った。その際の条件は、Arの導入圧力を $3 \times 10^{-2}$ Pa、加速電圧を500V、加速電流を8.6mA、エッチング時間を2 secとした。

試料表面の清浄化後にXPSによる表面分析を行った。

X線源にはAl K $\alpha$ 線 (1486.6eV) を用い、分析範囲は $\phi$ 8.0mmとした。また、試料のチャージアップを防止するために中和銃を用いた。その際、加速電圧を3 V、加速電流を4 mAとした。

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲0～1300eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとして、CIS膜ではCu 2p<sub>3/2</sub>電子、In 3d<sub>5/2</sub>電子、S 2p電子、Si 2p<sub>3/2</sub>電子、O 1s電子、C 1s電子、N 1s電子およびCl 2p<sub>3/2</sub>電子における光電子スペクトルを測定し、得られたピークの面積から測定元素の深さ方向に伴う濃度変化を求めた。なお、深さ方向分析の際のエッチングは、Arを $3 \times 10^{-2}$ Paの圧力で導入しながら熱陰極電子衝撃型（カウフマン型）イオン銃を用いて行い、加速電圧を500V、加速電流を8.6mA、エッチング時間を30～180secとし、次の条件で成膜した試料を用いて深さ方向の分析を行った。その結果を図12に示す。

○CIS層成膜条件

金属イオン総濃度：0.0075mol/l

印加電圧：12kV

電極間距離：150mm

ヒータ温度：350℃

後処理：540℃で6時間加熱

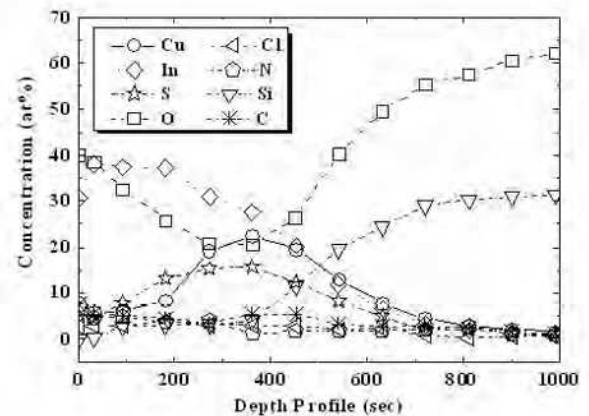


図12 CIS膜の深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化  
(基板温度350℃、電極間距離150mm、成膜後540℃で6時間加熱)

濃度変化を求めた結果、銅、インジウム、硫黄および酸素の濃度は深さ方向において大きく変化しており、硫

黄に対する銅およびインジウムの比率がCuInS<sub>2</sub>の化学量論比よりも高い値を示す部分が多く存在していた。その値は、最大で銅が約1.4倍、インジウムは約8.6倍であった。酸素も20~40%の高濃度で存在していることが分かった。これらのことから、CIS膜はCuInS<sub>2</sub>結晶以外に多くの酸化物から形成されていることが分かる。

また、今回作製したCIS膜は大気中で成膜しており、深さ方向分析の結果において高濃度の酸素が存在することが明らかになったことから、完全なCIS膜を作製するためには成膜時の雰囲気アルゴンなどの不活性ガスに調整する必要があると考えられる。

### 3-3 ZnO層評価

ZnO成膜を以下の条件で行った。

- 金属イオン濃度：0.01mol/l
- 印加電圧：12kV
- 電極間距離：150mm
- ヒータ温度：350℃, 540℃

ヒータ温度350℃, 540℃で成膜したときのSEM写真をそれぞれ図13, 図14に示す。図14から温度が高い540℃で成膜した試料は、粒径がほぼ均一の0.5μm以下と細かく、良好であることが分かった。一方、ヒータ温度が350℃での成膜条件では、粒径は不均一でありZnO成膜には、ヒータ温度は高い方が良好であることが分かった。

次に、添加物としてInCl<sub>3</sub>を添加し、ヒータ温度を変化させながら実験を行い、その表面抵抗率の変化を調べた。成膜条件を以下に示す。

- 金属イオン濃度：0.01mol/l
- インジウム濃度：0 at.%, 5 at.%, 10 at.%
- 印加電圧：12kV
- 電極間距離：150mm
- ヒータ温度：350℃, 450℃, 540℃

図15に成膜したZnO層の表面抵抗率を示す。図からIn添加物は混入せず、さらにヒータ温度が高い方が低抵抗率を得られることが分かった。

図16に下記の条件で成膜したZnO層のXRDプロファイルを示す。図から試料はZnOのICSDパターンカードのXRDプロファイルと一致しており、試料はZnO層であることが分かった。

#### ○ZnO層成膜条件

- 金属イオン濃度：0.01mol/l
- 印加電圧：12kV
- 電極間距離：70mm
- ヒータ温度：350℃

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲0~1300eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてZn 2p<sub>3/2</sub>電子, O 1s電子, C 1s電子およびSi 2p<sub>3/2</sub>電子における光電子スペクトルを測定した。

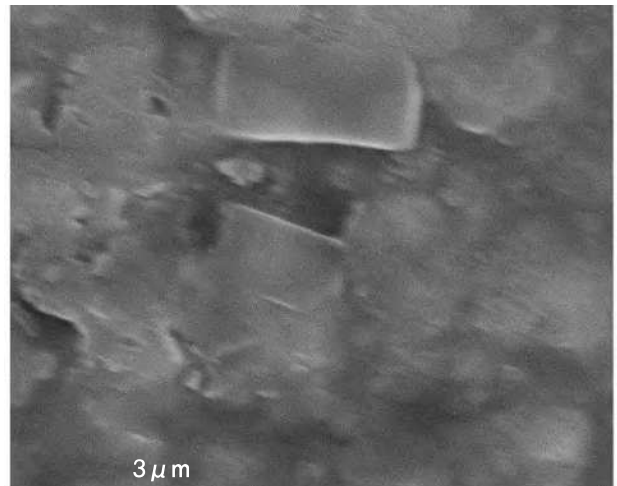


図13 成膜したZnO層の表面SEM写真  
ヒータ温度350℃

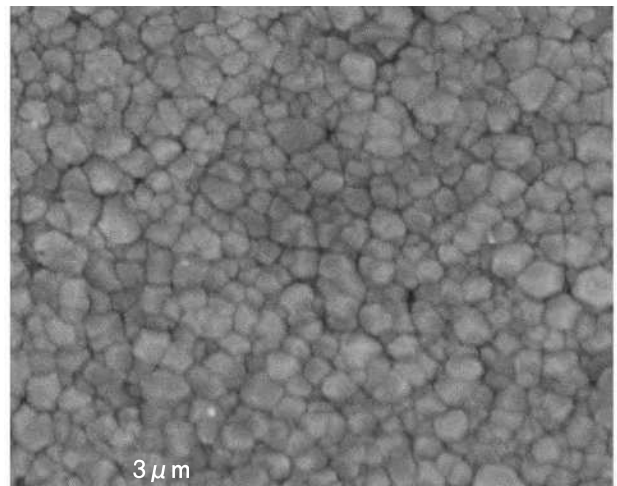


図14 成膜したZnO層の表面SEM写真  
ヒータ温度540℃

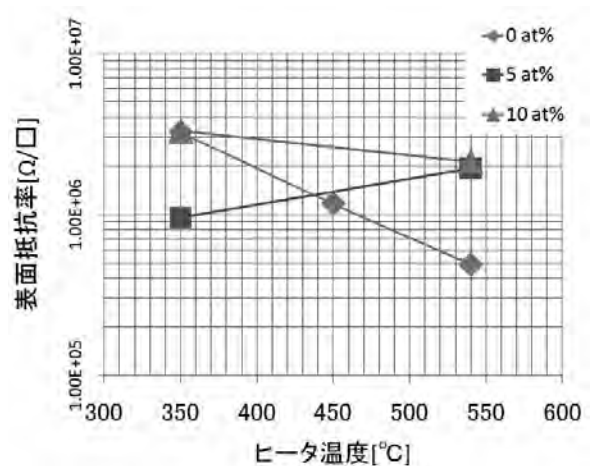


図15 表面抵抗率

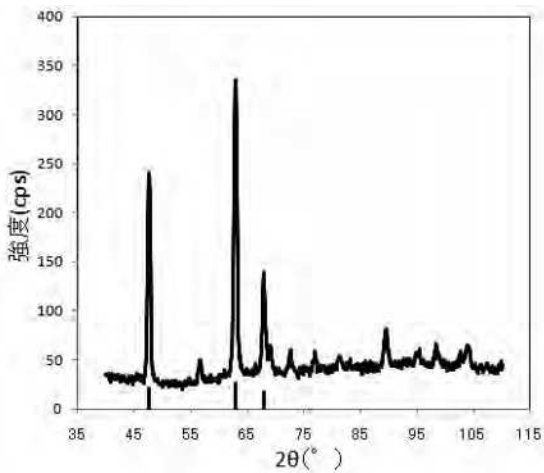


図16 ZnO層のX線回析プロファイル<sup>5)</sup>

基板温度540℃において成膜したZnO膜の深さ方向分析を行った。その際の光電子スペクトルの変化について、Zn 2p電子およびO 1s電子それぞれのピーク面積から亜鉛、酸素およびケイ素の深さ方向に伴う濃度変化を求めた。その結果を図17に示す。亜鉛は酸化物であるZnOを形成していることは確認されたが、濃度変化を求めた結果から亜鉛と酸素の濃度比は約3:2であり、膜中における約1/3の亜鉛が酸化物を形成せずに金属に近い状態で存在していることが分かった。

また、今回作製したZnO膜は大気中で成膜しており、深さ方向分析の結果において酸素の濃度不足が明らかになったことから、完全なZnO膜を作製するためには成膜時の雰囲気アルゴンなどの不活性ガスと酸素の混合ガスを用いることによって、より高濃度な酸素を含む雰囲気に調整する必要があると考えられる。

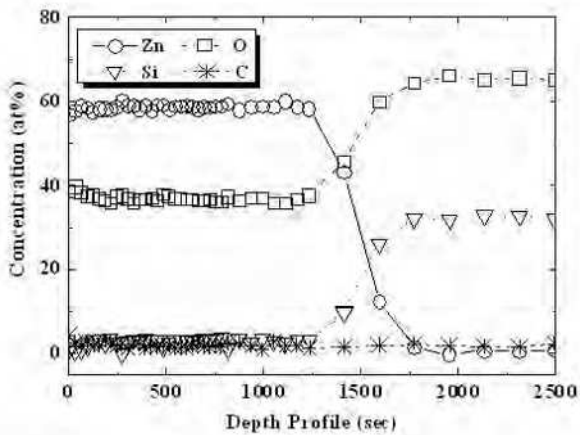


図17 ZnO膜の深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化 (基板温度：540℃)

### 3-4 太陽電池セル評価

基板としてコーニング製ガラスを使用し、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。

- CIS層
- 金属イオン総濃度：0.0075mol/l
- 印加電圧：12kV
- 電極間距離：70mm
- ヒータ温度：350℃
- 液量：50ml
- ZnO層
- 金属イオン総濃度：0.01mol/l
- 印加電圧：12kV
- 電極間距離：70mm
- ヒータ温度：540℃
- 液量：50ml

試作品の断面SEM写真を図19に示す。セル化した膜はそれぞれの膜毎に均一に成膜されており、この断面写真から各々の厚みはMo：約1.2μm、CIS約0.8μm、

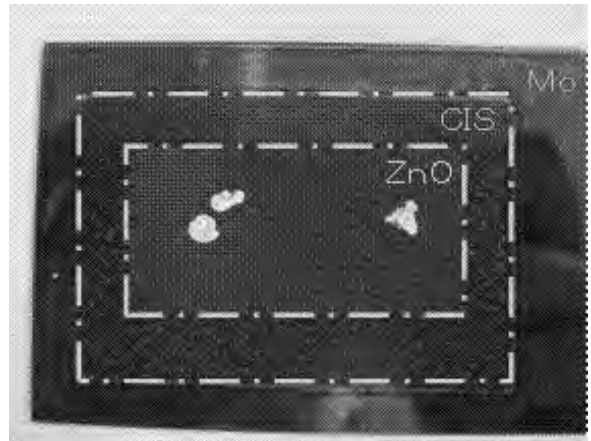


図18 試作したセルの外観図

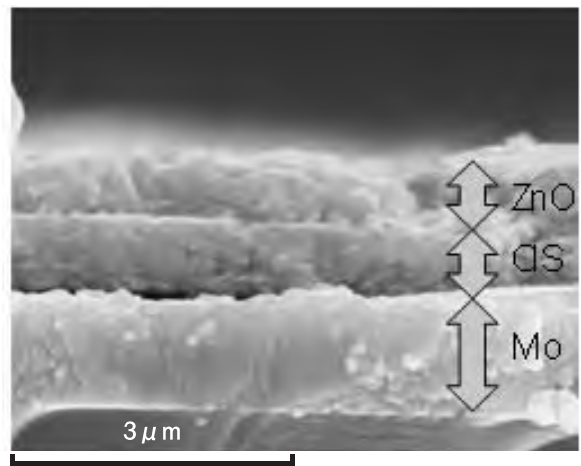


図19 試作セルの断面SEM

ZnO約 $0.6\mu\text{m}$ であった。また、CIS層とZnO層は、均一に密着しているが、モリブデン層とCIS層の間には密着性の不均一な部分も確認できた。

また、CIS層の金属イオン総濃度を $0.0225\text{mol/l}$ とし、試作した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20に示す。試作品は一般的なpn接合ダイオードに見られる整流性を示しており、半導体としての機能を有することが確認できた。図21にその特性を示す。

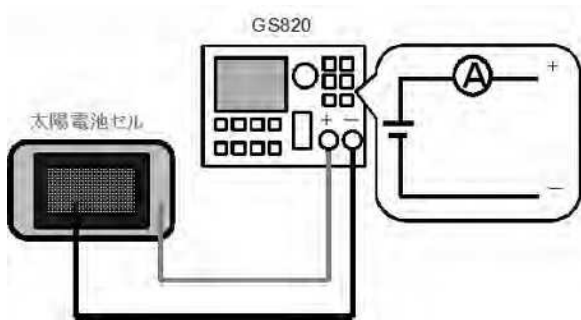


図20 測定システム概要図

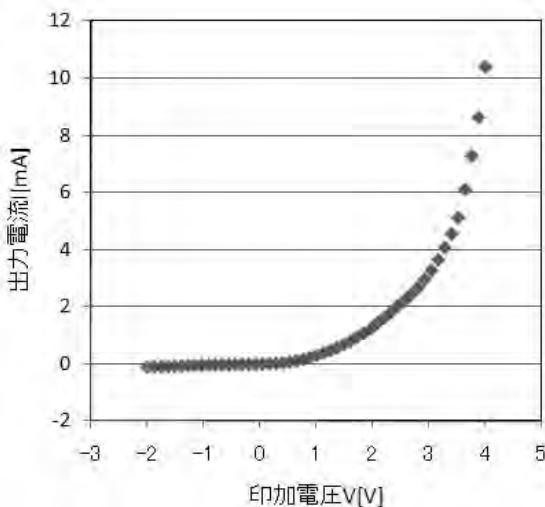


図21 試作セルの電圧掃引特性

#### 4. 結 言

ESD法による成膜では、針先と基板間の電極間距離とスプレー範囲はほぼ線形的な関係にあり、電極間距離70mm程度で大型スライドガラス一枚分ができ、成膜の大面积化に対応できることが分かった。また、SEM写真、XRD評価でも結晶性が良好であることが分かった。セルを試作し、IV特性を測定した結果、一般的なpn接合ダイオードに見られる整流性を確認することができた。

今回成膜実験を行ったCIS層、ZnO層ともに均一に成

膜され、かつSEM写真、XRD評価からも結晶性も良好であることが分かった。

今後、光起電力効果の測定には、CIS層とZnO層の密着性を高めるため、両膜のバッファー層としてCdS、ZnS、Zn(O,S,OH)、InS系等の形成を検討し、太陽電池セルとしての実現に向け取り組む予定である。

#### 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) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y.: Electro spray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. Anal. Chem..71 (1999) 1415.
- 3) Abrahams, S.C., Bernstein: J.L. J. Chem. Phys.59 (1973) 5415.
- 4) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)
- 5) MCMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard,: C. Powder Diffraction 1 (1986) 76.
- 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）