

化合物半導体多層太陽電池の開発 (第2報)

吉村千秋¹, 古屋雅章¹, 阿部治¹, 早川亮², 加藤孝正³

(¹山梨県富士工業技術センター, ²山梨県工業技術センター, ³山梨大学)

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を得られ, 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出来た。

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

Chiaki YOSHIMURA¹, Masaaki FURUYA¹, Osamu ABE¹, Ryo HAYAKAWA², Takamasa KATOU³ (¹Yamanashi Fuji Industrial Technology Center, ²Yamanashi Industrial Technology Center, ³University of Yamanashi).

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価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

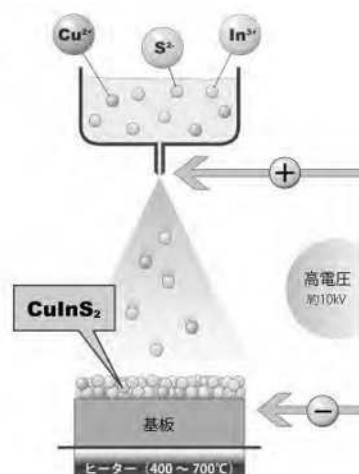


図1 ESD法の概要図

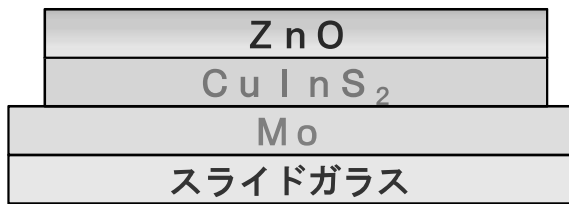


図2 サブストレート構造



図3 スーパーストレート構造

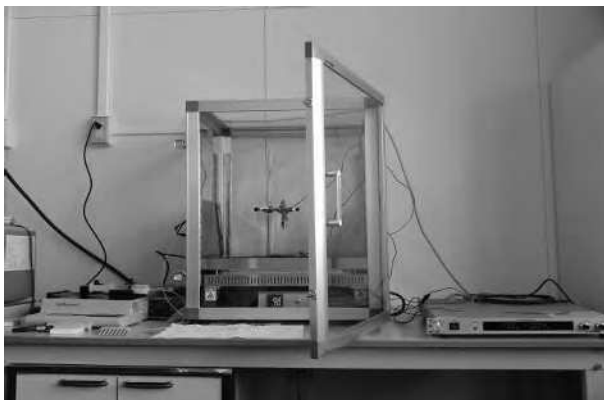


図4 CIS成膜装置

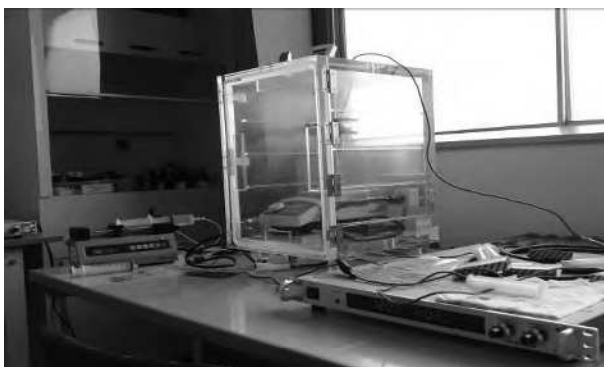


図5 ZnO成膜装置

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。

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）二水和物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 MICRODIALYSYS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 Hot-platesを、高電圧用電源は松定プレシジョン社製HAR-30P1を使用した。

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]

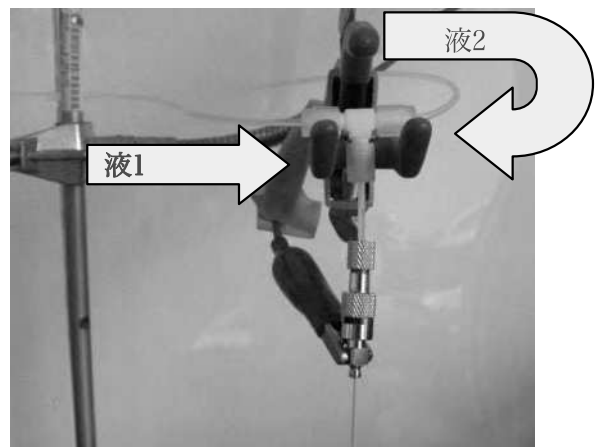


図6 検討したCIS成膜装置

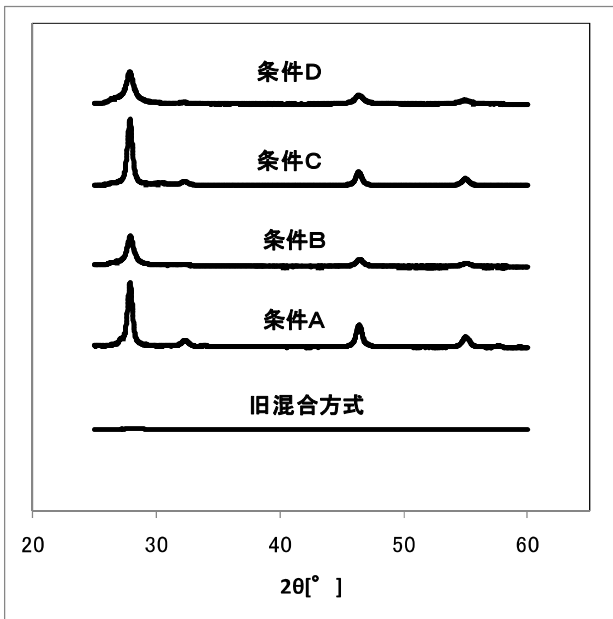
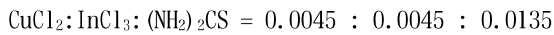


図7 CIS層のX線回折プロファイル⁴⁾

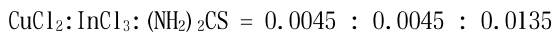


・総モル濃度 0.0225mol/l

・ヒータ温度 450°C

■条件B

・モル濃度比 [mol/l]

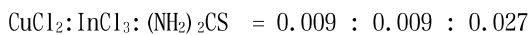


・総モル濃度 0.0225mol/l

・ヒータ温度 350°C

■条件C

・モル濃度比 [mol/l]

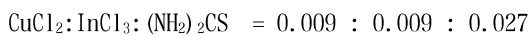


・総モル濃度 0.045mol/l

・ヒータ温度 450°C

■条件D

・モル濃度比 [mol/l]



・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が確認できた(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

表1(a) EPMAによる定量分析(条件C)

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

表1(b) EPMAによる定量分析(条件D)

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

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	350°C	7.4	
温度	450°C	1.7	8.0

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気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。

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型を得ることが出来た。

膜厚を厚くするために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で測定した結果、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、 $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 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．

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．

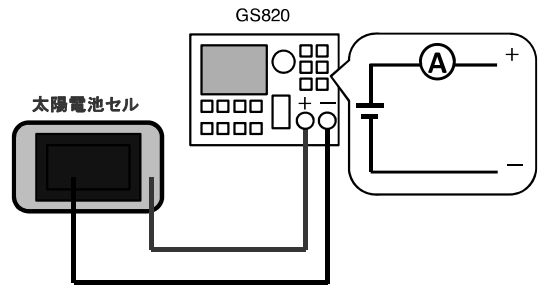


図8 測定システム概要図

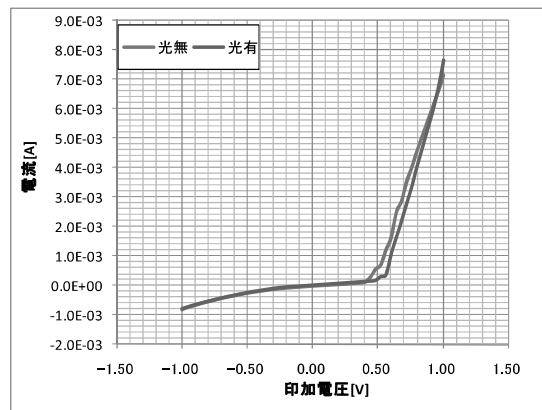


図9 (a) 試作セルの電圧掃引特性 (-1 ≤ V [V] ≤ 1)

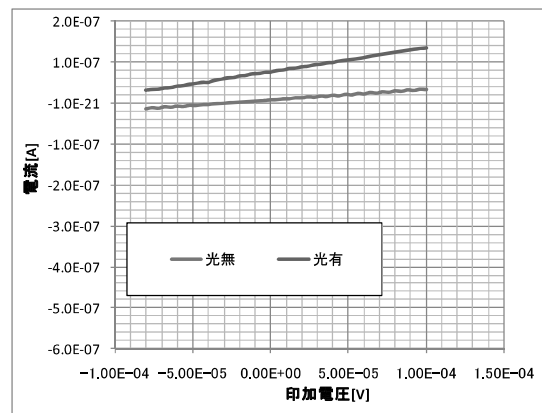
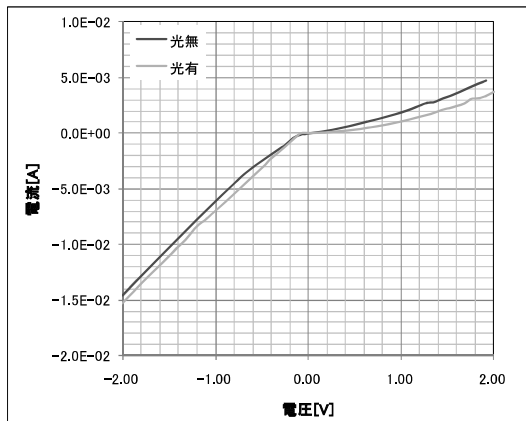
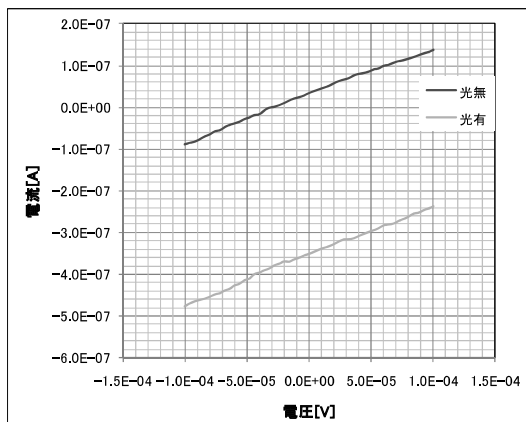


図9 (b) 試作セルの電圧掃引特性 (-100 ≤ V [μV] ≤ 100)

図からサブストレート構造に対して，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，サブストレート構造のように，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ト構造ではなく，スーパーストレート構造が有効であると考えられる．

しかし，一般的にスーパーストレート構造は，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

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 ($-100 \leq V [\mu V] \leq 100$)

ブストレート構造より悪くなる。サブストレート構造において、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出来た。

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出来た。

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

ITO基板を用いたスーパーストレート構造では効率 $2.45 \times 10^{-7}\%$ 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、スーパーストレート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するために、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、サブストレート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)