

化合物半導体太陽電池の開発

古屋雅章・吉村千秋・阿部 治・尾形正岐・加藤孝正*

Development of Compound Semiconductor solar battery

Masaaki FURUYA, Chiaki YOSHIMURA, Osamu ABE, Masaki OGATA and Takamasa KATO*

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エレクトロスプレーデポジション法（以下 ESD 法）を適用し、光吸収層として硫化インジウム銅 CuInS_2 （以下 CIS），窓層として酸化亜鉛 ZnO をターゲットに成膜条件の最適化、及び太陽電池セルの試作を行い、光起電力の向上を図った。これまでの研究で行ってきた太陽電池セル試作条件を活用して、新たに、 ZnO 層に不純物を添加し、太陽電池セルを試作した。その結果、これまで実施した研究^{1)・2)}の太陽電池セルの変換効率 $2.45 \times 10^{-7}\%$ から、 $1.23 \times 10^{-4}\%$ へと改善することが出来た。また、光吸収層と窓層の接合性向上のため、窓層の表面粗さの確認を行った。その後、窓層と光吸収層の間に中間層（バッファ層）を構成した太陽電池セルと、CIS による pn 接合を構成した太陽電池セルを試作したが、いずれも光起電力の向上につながらなかった。

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、太陽電池に適した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 、 In_2Se_3 、 GaAs 、 CdTe 、 CuInSe_2 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³⁾の特徴を有する CIS 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、平成 21 年度~22 年度総合理工学研究機構研究テーマ「化合物半導体多層太陽電池の開発」におい

て^{1)・2)}、微弱ではあるが光起電力を得たことを報告した。

本研究では、さらなる光起電力の向上を目指し、窓層である ZnO 層の電気的特性及び平坦性を改善するため、ESD 法での成膜条件について検討した。また、窓層と光吸収層の間に中間層（バッファ層）を設けた太陽電池セルと、光吸収層に n 型 CIS 層を用いた太陽電池セルを ESD 法により試作し、評価したので、その結果について報告する。

2. ESD 法による成膜方法

ESD 法⁴⁾とは、試料を溶媒に溶かして高電圧をかけたノズルに導入・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させ成膜する方法である。図 1 に ESD 法の概要図を示す。

本研究における成膜方法は一定量の溶液をシリンジポンプでノズルに供給し、ノズルと基板間に、高電圧をかけることにより噴射し吹きつけを行った。また、基板をホットプレートにより一定温度に保ちながら成膜した。図 2 に ZnO 用、図 3 に CIS 用の成膜装置を示す。シリンジポンプは ZnO 成膜装置では BAS MICRODIALYSYS 社製 KDSscientific(IC3200)、CIS 成膜装置では HARVARD 社製インフュージョンポンプ(model 11)を、ホットプレートは、 ZnO 成膜装置では FisherScientific 社製 Isotemp Hotplates、CIS 成膜装置ではコーニング社製 PC-400D を、高電圧電源は松定プレジジョン社製 HAR-30P1 を使用した。

*国立大学法人 山梨大学

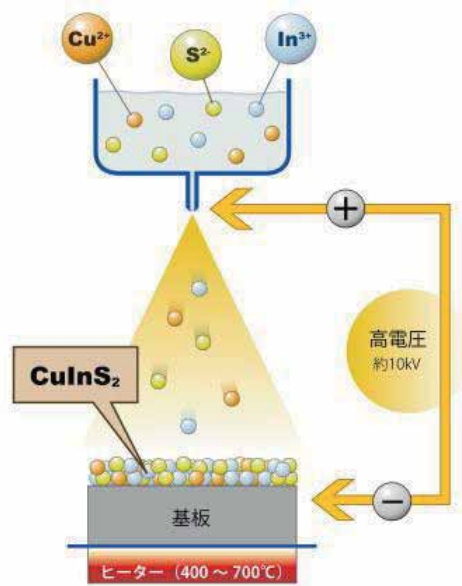


図1 ESD法の概要図

ZnO 膜については塩化亜鉛 $ZnCl_2$ を CIS 層については塩化インジウム $InCl_3$ と塩化銅二水合物 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、チオ尿素 $(NH_2)_2CS$ を溶媒（純水とエタノールの混合液）で溶解，マグネチックスターラーで攪拌し溶液を作成した。

3. ZnO 層の成膜実験

3-1 電気的特性改善の検討

3-1-1 実験方法

印加電圧 13kV，ノズル先端と基板との距離（電極間距離）70mm，シリンジポンプの液供給速度 8ml/h，溶液の液量 50ml，ヒータ温度 540°C を共通条件として，下記に示す条件で成膜を行った。

■条件 A（不純物添加無し）

・モル濃度[mol/l]

$$ZnCl_2 = 0.0060$$

■条件 B（In5% 添加）

・モル濃度[mol/l]

$$ZnCl_2:InCl_3 = 0.0057 : 0.0003$$

■条件 C（Al5% 添加）

・モル濃度[mol/l]

$$ZnCl_2:AlCl_3 = 0.0057 : 0.0003$$

3-1-2 結果及び考察

各条件により成膜した薄膜の結晶構造を調べるため，X線回折装置（リガク製UltimaIV）により測定した結果を図4に示す。条件 A, B, C で成膜したサンプルの半値幅はそれぞれ 0.3935, 0.2917, 0.3673 であった。また，図から不純物により配向が変わっていることが確認できた。



図2 ZnO 成膜装置

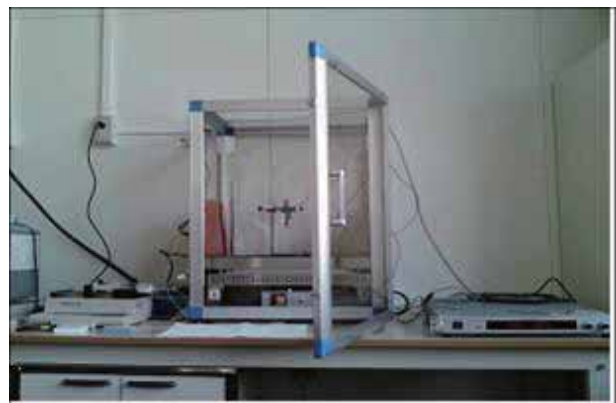


図3 CIS 成膜装置

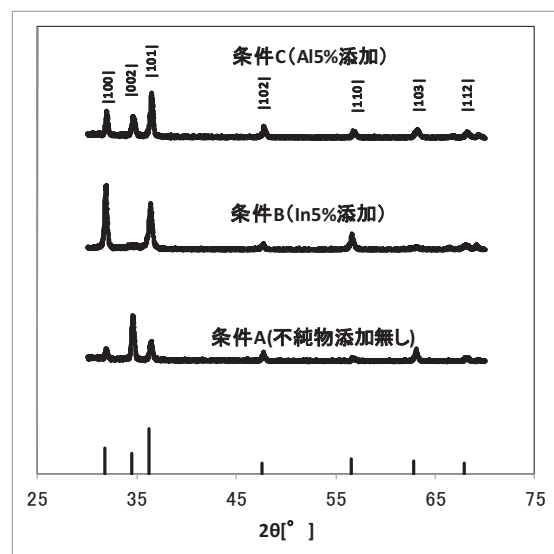


図4 ZnO 層の X 線回折プロファイル⁵⁾

半値幅の結果から不純物を添加しても，結晶性が失われないことも分かった。

電気的特性については，Van der pauw 法によりホール測定を行い，抵抗率を求めた結果，それぞれ $476 \Omega \cdot cm$ ， $12.7 \Omega \cdot cm$ ， $21.8 \Omega \cdot cm$ であった。

以上のことから，ZnO に不純物として In や Al を添加し，ESD 法で成膜した場合，結晶性を損なうことなく，電気的特性の改善が確認できた。

3-2 表面粗さ改善の検討

3-2-1 実験方法

ESD 法によるスプレー現象時に形成されるテイラーコーンが不安定な状態で成膜すると、表面粗さが低下することが考えられる。テイラーコーンを安定して発生させるための条件としては、供給液の表面張力と針先への液供給量の適切な範囲でなければならない。

そこで ZnO 層の表面粗さを改善するために、印加電圧 12kV、電極間距離 70mm、ヒータ温度 540°C を共通条件、溶媒のエタノール比、溶液の供給速度、モル濃度をパラメータとして、表 1 に示す 5 条件により成膜を行い、表面粗さを調べた。

3-2-2 結果及び考察

各条件により成膜したサンプルを表面形状・あらさ測定機（ミットヨ社製 フォームトレーサエクストリーム CS-H300A3）を使用し、JIS2001 年規格に基づいて表面粗さを評価した。結果を表 2 に、各パラメータによる比較を図 5,6,7 に示す。表 2 から、エタノール比が低い条件、液供給速度が遅い条件では、平坦性が悪いことが分かった。

以上の点から、基本条件である条件①が表面粗さは良好に得られることが分かった。

表 1 各条件

		モル濃度 [mol/l]	エタノール比 [%]	液供給速度 [ml/h]	液量[ml]
条件①	基本条件	0.006	30	8	40
条件②	エタノール比大	0.006	40	8	40
条件③	エタノール比小	0.006	20	8	40
条件④	モル濃度小	0.004	30	8	60
条件⑤	供給速度小	0.006	30	5	40

表 2 各条件における ZnO 層の表面粗さ

条件	Ra [μ m]	Rz [μ m]
①	0.0164	0.418
②	0.0168	0.444
③	0.0302	0.503
④	0.0172	0.491
⑤	0.0200	0.671

4. 太陽電池セルの試作

本章では、スライドガラス（コーニング社製コーニング#1737）に透明導電膜（酸化インジウム錫以下 ITO）を蒸着させた基板の上に、ZnO 層、CIS 層を ESD 法で成膜したスーパーストレート構造の太陽電池セル（図 8）、ZnO 層と CIS 層の間にバッファ層を設けた太陽電池セル（図 9）、pnCIS の光吸収層（ESD 法により成膜）を用いた太陽電池セル（図 10）の 3 種類を試作し、各セルの電気的特性を評価した結果について述べる。

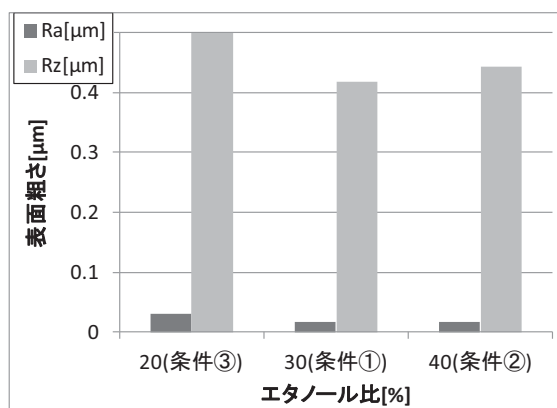


図 5 エタノール比による ZnO 層の表面粗さ比較

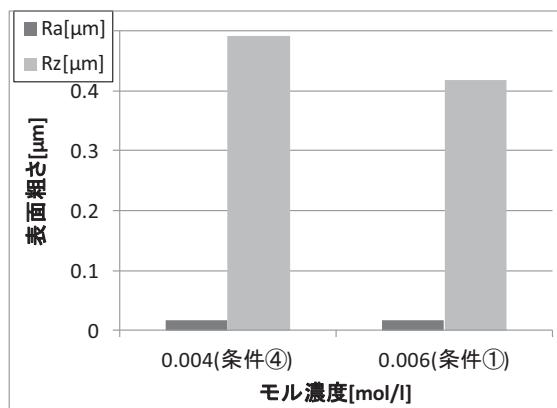


図 6 モル濃度による ZnO 層の表面粗さ比較

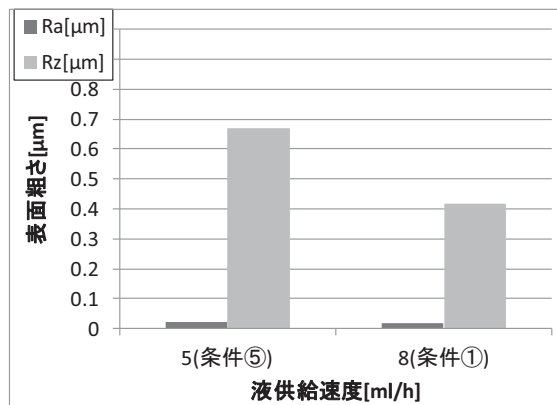


図 7 液供給速度による ZnO 層の表面粗さ比較

4-1 スーパーストレート構造の太陽電池セル

4-1-1 実験方法

前章で述べたように、ZnO 層に In を添加することにより、電気的特性が改善された。この ZnO 層を窓層に用いたスーパーストレート構造の太陽電池セル試作を以下に示す条件で行い、その電気的特性を評価した。

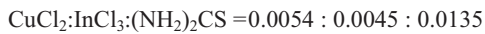
■太陽電池セル作成用 成膜条件

ZnO 層

- ・前章の条件 B と同じ

CIS 層

- ・モル濃度[mol/l]



- ・液量 100ml
- ・液供給速度 12ml/h
- ・電圧 14kV
- ・電極間距 70mm
- ・基板温度 450°C

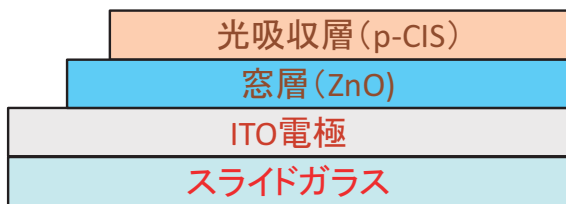


図8 スーパーストレート構造

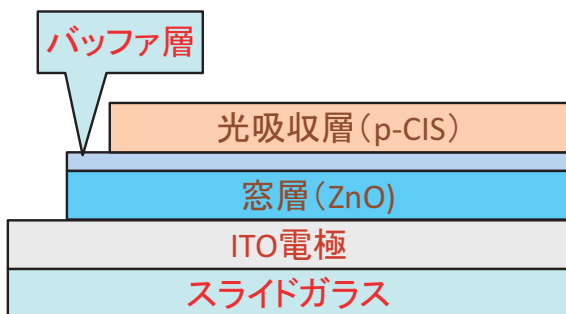


図9 バッファ層を適用した構造



図10 pn 接合 CIS 構造

4-1-2 結果及び考察

電気的特性は、試作した太陽電池セルに標準光を照射したときの電圧掃引特性を測定し、その結果から計算により変換効率を求めた。標準光源はウシオ電機製 Optical Modulex, 電気掃引特性の測定には TFF ケース レインズツルメンツ製 2400 を用いた。今回の試作セルは、図 11 の電圧掃引特性から $1.23 \times 10^{-4}\%$ の変換効率と成り、これまでの研究で得られた $2.45 \times 10^{-7}\%$ を大幅に上回る結果となった。これは ZnO 層の電気的特性改善によるものであると考えられる。

4-2 バッファ層の検討

4-2-1 実験方法

電気的特性を改善する要素の一つとして pn 層接合の密着性があり、ESD 法での成膜においても層表面の平坦性が重要であると考えられる。このことから、窓層と光吸収層との接合性改善を図るために、図 9 に示すとおり、窓層と光吸収層との間に以下の条件でバッファ層を成膜し、特性の改善を試みた。バッファ層は硫酸カドミウム、チオ尿素を用い化学浴槽堆積法（以下 CBD 法）で成膜を行った⁶⁾。

■太陽電池セル作成用 成膜条件

ZnO 層

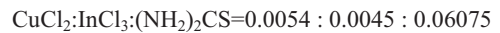
- ・前章の条件 A と同じ

バッファ層

- ・モル濃度[mol/l]
- ・ $\text{CdSO}_4:(\text{NH}_2)_2\text{CS}:\text{NH}_4\text{OH}=0.0015:0.0075:1.5$

CIS 層

- ・モル濃度[mol/l]



- ・液量 100ml
- ・液供給速度 12ml/h
- ・電圧 14kV
- ・電極間距 70mm
- ・基板温度 450°C

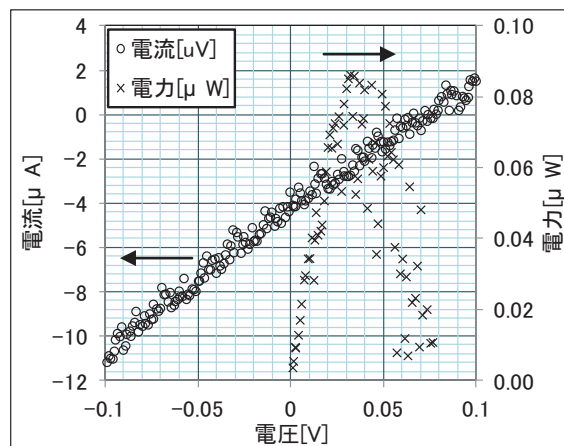


図11 光照射時の電圧掃引特性(In 添加)

4-2-2 結果及び考察

前述と同様に電気的特性を評価するために、試作した太陽電池セルの光照射の有無による電圧掃引特性を測定した。その結果を図 12 に示す。測定には横河電機製 GS820 マルチソースメジャーユニット、光源として Photoron 社製 HVC-SL を用いた。図からある程度の整流性は見られるが、変換効率を参考値として計算した結果、 $1.17 \times 10^{-8}\%$ と微弱であった。これは、CBD 法で CdS を成膜する際に、素子分離が出来ていないことなどが考えられる。

4-3 CIS による pn 接合の検討

4-3-1 実験方法

同種の化合物半導体で pn 接合による太陽電池が実現できれば、変換効率向上が期待できる。また、CIS の 3 元素の比率を変化させることで、pn 制御が出来ることが知られている^{7), 8)}。そこで、図 10 に示すとおり、CIS による pn 接合を検討し、以下の条件で成膜し、特性の改善を試みた。n 型 CIS を成膜するために、 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In})=0.6$ とし、p 型 CIS を成膜するために $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In})=1.2$ とし成膜を行った。

■太陽電池セル作成用 成膜条件

ZnO 層

- ・前章の条件 A と同じ

n 型 CIS 層 ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In})=0.6$)

- ・モル濃度[mol/l]
- ・ $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.0027 : 0.0045 : 0.06075$
- ・液量 20ml
- ・液供給速度 12ml/h
- ・電圧 14kV
- ・電極間距離 70mm
- ・基板温度 450°C

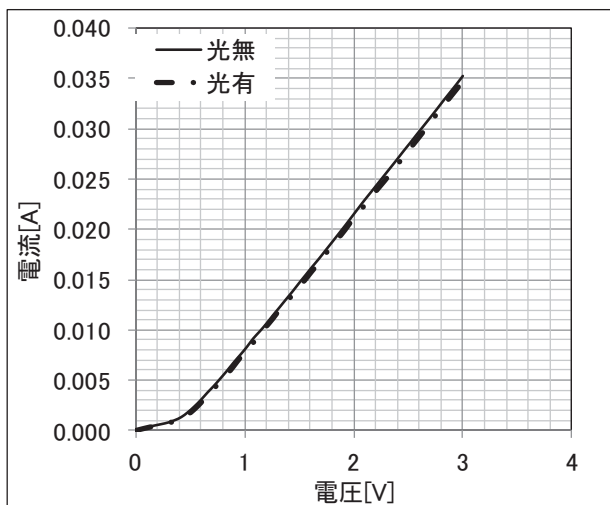


図 12 光照射有無による電圧掃引特性の比較 (バッファ層)

p 型 CIS 層 ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{In})=1.2$)

- ・モル濃度[mol/l]
- ・ $\text{CuCl}_2:\text{InCl}_3:(\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.0054 : 0.0045 : 0.06075$
- ・液量 80ml
- ・液供給速度 12ml/h
- ・電圧 14kV
- ・電極間距離 70mm
- ・基板温度 450°C

4-3-2 結果及び考察

試作セルの光照射有無による太陽電池セルの電圧掃引特性を図 13 に示す。図から効率を参考値として計算した結果 $1.44 \times 10^{-6}\%$ と微弱であり、整流特性を得ることは出来なかった。これは、今回検討した構造は n 型 CIS, p 型 CIS の順に成膜を行っているが、p 型 CIS を成膜するときに、n 型 CIS 層に、Cu が拡散してしまい、良好な pn 接合とならなかったことが要因と考えられる。

5. 結 言

本報では窓層である ZnO 層に主眼を置き、その最適化を行い、光起電力の効率改善を図った。はじめに、不純物 (In, Al) の添加を検討し、電気的特性の改善を行った。その結果、In を 5% 添加することにより、結晶性は良好なままに、電気抵抗率は、 $476 \Omega \cdot \text{cm}$ から $12.7 \Omega \cdot \text{cm}$ へと大幅な改善を行うことが出来た。また、その条件を用いて太陽電池セルを検討した結果、効率もこれまでの $2.45 \times 10^{-7}\%$ から $1.23 \times 10^{-4}\%$ へと大幅な改善を行うことが出来た。

また、光吸収層と窓層との接合性改善のために、溶媒のエタノール比、溶液の供給速度、モル濃度をパラメータとして表面粗さの評価を行った結果、良好な条件を得ることが出来た。

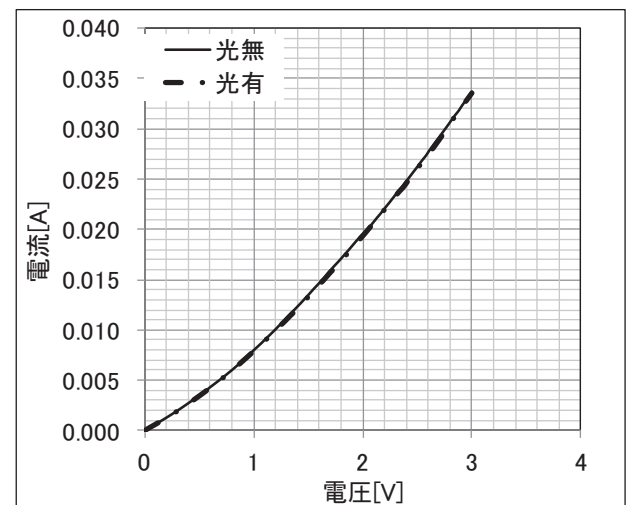


図 13 光照射有無による電圧掃引特性の比較 (CIS pn 接合)

太陽電池セルの試作においては、バッファ層及び CIS の pn 接合を検討し、電圧掃引特性を評価したが、光起電力向上にはつながらなかった。これはバッファ層に関しては、CBD 法で成膜する際に、CIS 層を成膜したサンプルを溶液にそのままつけるなどしているため、素子分離が出来ていないことから、CdS 膜がバッファ層として不十分である等が考えられ、今後はバッファ層膜の最適化、ESD 法による成膜、CBD 法で成膜する場合のマスクなどについて検討が必要である。また、CIS の pn 接合に関しては、n 型 CIS、p 型 CIS の順に成膜を行っているが、p 型 CIS を成膜するときに n 型 CIS 層に Cu が拡散し、良好な pn 接合とならなかったことが考えられる。この対策として現在、p 型 CIS 層と n 型 CIS 層は同じヒータ温度で成膜しているが、後成膜 (n 型) は、ヒータ温度を先成膜 (p 型) よりも低めに設定するなどの条件について検討していく。

参考文献

- 1) 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 6 号 P.21-32 (2011)
- 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) 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)
- 4) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y. : Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. Anal. Chem..71(1999)1415.
- 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：CIGS 薄膜太陽電池の最新技術，シーエムシー出版， P.174 (2010)
- 7) 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)
- 8) 中田時夫：CIGS 薄膜太陽電池の最新技術，シーエムシー出版， P.7-8 (2010)