

化合物半導体多層太陽電池の開発

早川 亮・吉村 千秋^{*1}・古屋 雅章^{*1}・加藤 孝正^{*2}

Development of Compound Semiconductor Multilayer Solar Battery

Ryo HAYAKAWA, Chiaki YOSHIMURA^{*1}, Masaaki FURUYA^{*1} and Takamasa KATOU^{*2}

要 約

化合物半導体の製造法として従来用いられているCVD法などの真空技術とは異なり、エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法は、安価な装置で構成することができ、半導体の大面積化および積層化が期待できる技術である。そこで、この技術を用いて光吸収層 (CuInS₂) および窓層 (ZnO) を成膜し、作製した膜の表面観察、結晶性評価および深さ方向分析をSEM, XRDおよびXPSを用いて行い物性を評価した。SEMおよびXRDから目的としている化合物が成膜されていることが確認された。しかし、XPSの結果から化合物中にはCuInS₂およびZnO以外の組成が多く含まれており、成膜が不完全であることが分かった。

1. 緒 言

近年、地球温暖化などグローバルヒーティングの問題が顕在化しており¹⁾、このような危機的状況から脱するには、現在の化石燃料主体の社会を抜本的に改革する必要がある。そのため太陽エネルギーの利用技術は、CO₂削減の面において重要であり、脱化石燃料に向けた再生可能なエネルギー開発という点でも大きな役割が期待されている。現在、太陽エネルギーの利用技術の中で、最も普及しているのが太陽光発電である。その中でも光起電力シリコン太陽電池の技術は、ほぼ完成されており単結晶、多結晶およびアモルファスシリコンの電池が開発されている。変換効率は、順に24.7%、20.3%および15%となっている。

しかし、最も変換効率が高い単結晶シリコンは、結晶を成長させる際に高額な装置を必要とするばかりでなく、結晶育成の制御が難しい。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が必要となる。これらの技術的な制約および、昨今の原料シリコン価格の高騰によって製造コストは高くなっている。そのため、シリコン太陽電池に代わる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I-III-VI族、III-V族およびII-VI族の化合物半導体であるCu(InGa)Se₂、Cu(InGa)(SSe)₂、CuInSe₂、InP、GaAs、CdTeなどの研究が進んでいる。

しかし、これらの化合物半導体の薄膜製造方法には主にMBE法、MOCVD法、CVD法が用いられている。こ

れらの手法は、真空技術を利用しているため、高価で複雑な製造装置を必要としており、薄膜の大面積化が難しい。

そこで、本研究では従来の製造方法と比べて装置構成が安価であり、薄膜の大面積化および積層化が可能であると考えられるエレクトロスプレーデポジション (ESD) 法に注目した。この技術を適用した薄膜形成技術および積層技術による太陽電池の作製を目的とし、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。化合物半導体としては、化合物成分が少なく比較的低温においても成膜が可能とされているCuInS₂を採用した²⁾。

なお、本研究は山梨県富士工業技術センターと共同で行っており、ESD法による成膜と電気特性の評価を富士工業技術センターが担当し、当センターではX線回折分析 (XRD) による結晶性の評価およびX線光電子分光法 (XPS) による深さ方向分析を担当した。

2. 実験方法

2-1 エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法
図1にESD法の概略図を示す。ESD法とは、成膜する化合物の成分を含む試薬を溶媒に溶かした原料溶液を、基板との間に高電圧をかけたキャピラリーに導入・帯電液滴をスプレーする。スプレーされた液滴の表面電荷が表面張力に打ち勝ち液滴が分裂する。溶媒分子は短時間のうちに蒸発し、微細な粒子が基板上に堆積する。これを繰り返していき、最終的に結晶を生成する方法である³⁾。

*1 山梨県富士工業技術センター

*2 国立大学法人山梨大学

2-2 化合物半導体多層太陽電池の構造

図2に、本研究において作製を目的としている化合物半導体多層太陽電池の構造を示す。基板にはコーニング社製のガラス（コーニング#1737）を使用している。その表面にイオンプレーティング法によりモリブデンをコーティングし、陽極として用いた。その上に光吸収層としてCuInS₂（以下CISと呼ぶ）を成膜した。さらに窓層としてZnOを成膜し、これを陰極として用いた。

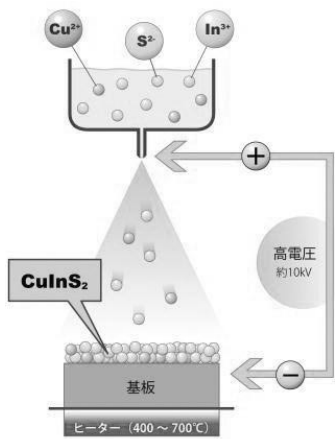


図1 ESD法の概略図



図2 化合物半導体多層太陽電池の構造

2-3 ESD法によるZnOおよびCIS膜の作製

基板には、ZnO膜およびCIS膜ともに52×76×1.1mmの大きさのガラス（コーニング#1737）を用いた。

ZnO膜の原料には塩化亜鉛ZnCl₂をエタノールと純水の混合溶媒（エタノール：純水=3：7）に溶解させた溶液（金属イオン濃度：0.01mol/l）を用いた。この溶液をマグネチックスターラーで十分に攪拌した後、シリンジポンプで押し出すことによって、基板との間に高電圧（12kV）をかけた針からスプレーを行い、ZnO膜を作製した。この時、基板を350℃および540℃で加熱し、電極間距離は150mmとした。シリンジポンプ（BAS MICRODIALYSIS社製、KDSscientific IC3200）、基板を加熱するためのホットプレート（Fisher Scientific社製、Isotemp Hotplates）および高電圧用電源（松定プレジジョン(株)製、HAR-30P1）を用いた。

CIS膜の原料には、塩化インジウム（Ⅲ）InCl₃（金属イオン濃度：0.0015mol/l）、塩化銅CuCl₂・2H₂O（金属

イオン濃度：0.0015mol/l）およびチオ尿素（NH₂）₂CS（金属イオン濃度：0.0045mol/l）をエタノールと純水の混合溶媒（エタノール：純水=3：7）に溶解させた溶液を用いた。この溶液をマグネチックスターラーで十分に攪拌した後、シリンジポンプで押し出すことによって、基板との間に高電圧（12kV）をかけた針からスプレーを行い、CIS膜を作製した。この際の基板温度は350℃とし、電極間距離は50～150mmとした。また、太陽電池として成膜する場合、CIS膜上にZnO膜を積層することを考慮し、CIS成膜後にZnO膜の成膜温度において、6時間の加熱を行った。シリンジポンプ（HARVARD社製、インフュージョンポンプ model 11）、基板を加熱するためのホットプレート（(株)アサヒ理化製作所製、AHS-500）および高電圧用電源（松定プレジジョン(株)製、HAR-30P1）を用いた。

2-4 SEMによるZnO膜およびCIS膜の表面観察

各種条件において作製したZnO膜およびCIS膜について成膜状態を評価するために、表面状態の観察を行った。観察にはSEM（(株)日立製作所製、S-2380N）を用いた。

2-5 XRDによるZnO膜およびCIS膜の結晶性評価

SEMによる成膜状態が良好であると評価されたZnO膜およびCIS膜について、結晶性の評価を行うためにX線回折分析を行った。分析にはXRD（(株)リガク製、Rint 2500）を用いており、X線源はCu K α 線（波長：1.54059Å）とした。また、得られたX線回折パターンの解析にはPDFカードを用いた。

2-6 XPSによるZnO膜およびCIS膜の深さ方向分析

SEMによる成膜状態が良好であると評価されたZnO膜およびCIS膜について薄膜内部における化合物形成状態を評価するために、X線光電子分光法による深さ方向分析を行った。分析にはXPS（日本電子(株)製、JPS-9010TR）を用いた。光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy⁴⁾に記載されている値を用いた。

まず、XPSによる表面分析を行う前に、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い、試料表面の清浄化を行った。エッチング条件は、Arの導入圧力を3×10⁻²Pa、加速電圧を500V、加速電流を8.6mA、エッチング時間を2secとした。

試料表面の清浄化を行った後にXPSによる表面分析を行った。X線源にはAl K α 線（1486.6eV）を用い、分析範囲はφ8.0mm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3V、加速電流を4mA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ZnO膜ではZn 2p_{3/2}電子、O 1s電子、C 1s電子およびSi 2p_{3/2}電子における光電子スペクトルを測定し、CIS膜ではCu 2p_{3/2}電子、In 3d_{5/2}電子、S 2p電子、Si 2p_{3/2}電子、O 1s電子、C 1s電子、N 1s電子およびCl 2p_{3/2}電子における光電子スペクトルを測定した。次に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3×10⁻²Pa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とした。

3. 結果および考察

3-1 SEMによるZnO膜およびCIS膜の表面観察

3-1-1 ZnO膜における表面観察

図3に基板温度350℃において成膜したZnO膜の表面状態を観察したSEM写真を示す。成膜されたZnO膜は結晶粒が大きく、ばらつきも大きいことから、均一な膜が出来ていないことが分かった。

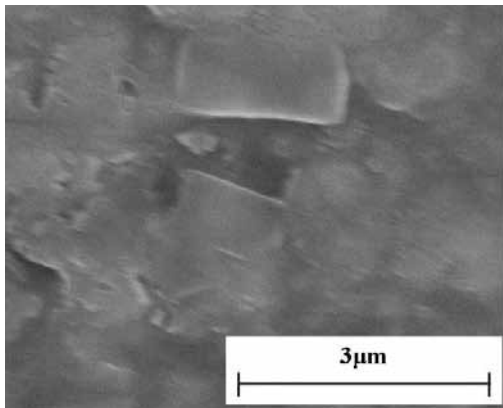


図3 基板温度350℃で成膜したZnO膜表面のSEM写真

図4に基板温度540℃において成膜したZnO膜の表面状態を観察したSEM写真を示す。成膜されたZnO膜の結晶粒は小さく、ばらつきも小さいことから、均一な膜が出来ていることが分かった。

350℃および540℃の基板温度において成膜したZnO膜の表面状態を比較すると、540℃で作製した膜の方が粒径の小さな結晶がほぼ均一に存在しており、良好な成膜性を得られることが分かった。

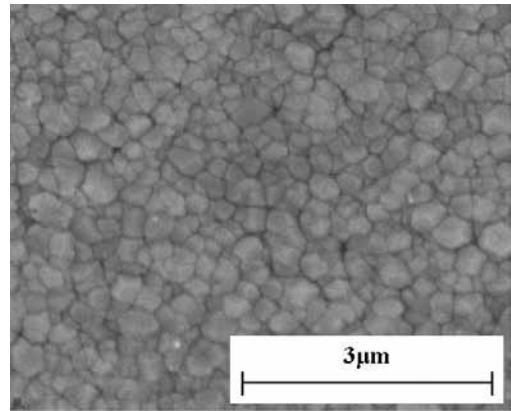


図4 基板温度540℃で成膜したZnO膜表面のSEM写真

3-1-2 CIS膜における表面観察

図5に電極間距離50mmで成膜を行ったCIS膜の表面状態を観察したSEM写真を示す。成膜されたCIS膜は粒状の結晶が多数存在していることから、均一な膜が出来ていないことが分かった。

図6に電極間距離150mmで成膜を行ったCIS膜の表面状態を観察したSEM写真を示す。成膜されたCIS膜では、図5に見られたような粒子の存在は確認されなかった。このことから、電極間距離を長くした方が膜の表面形状は均一となり、良好な成膜性が得られることが分かった。

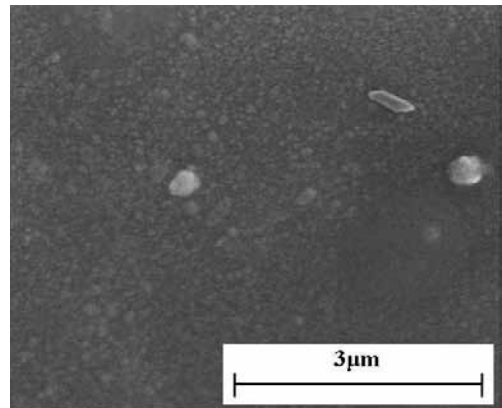


図5 電極間距離50mmで成膜したCIS膜表面のSEM写真

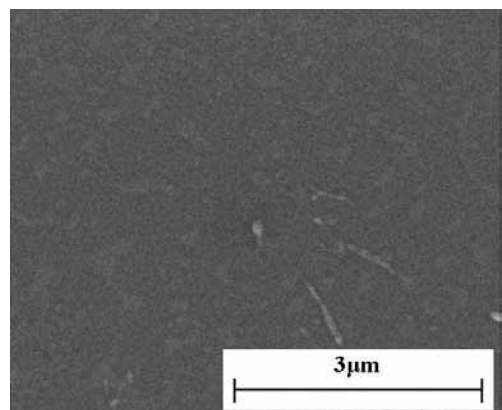


図6 電極間距離150mmで成膜したCIS膜表面のSEM写真

3-2 XRDによるZnO膜およびCIS膜の結晶性評価

3-2-1 ZnO膜における結晶性評価

SEMを用いて表面状態を観察した結果、基板温度を540℃に加熱して成膜した方が、350℃で加熱した場合よりも良好な成膜性を得られることが分かった。このことから、基板温度540℃において成膜したZnO膜の結晶性をXRDにより評価した。図7に得られたX線回折パターンを示す。

この回折パターンにおけるピークは、 2θ が31.4°、34.3°、36.1°、47.3°、62.6°、67.2°、72.3°および81.1°の位置に現れている。これらのピークはPDFカード(#00-036-1451)に示されているZnOの回折パターンとほぼ一致し、面指数はそれぞれ(100)、(002)、(101)、(102)、(103)、(112)、(004)および(104)である。また、ピーク形状がシャープであることから、結晶性は良好であると考えられる。これらのことから、ESD法によって良好な結晶性を持つZnO膜の成膜が可能であることが分かった。

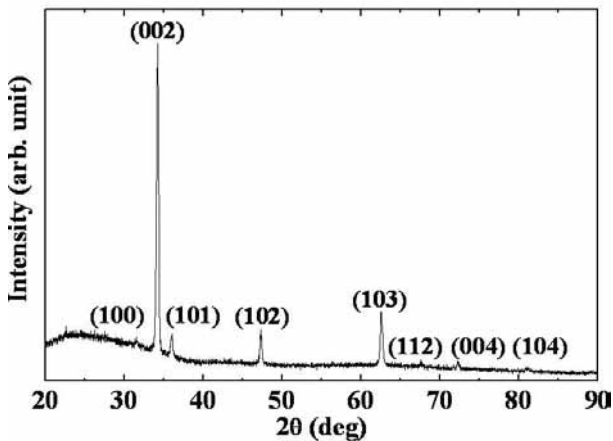


図7 基板温度540℃で成膜したZnO膜のX線回折パターン

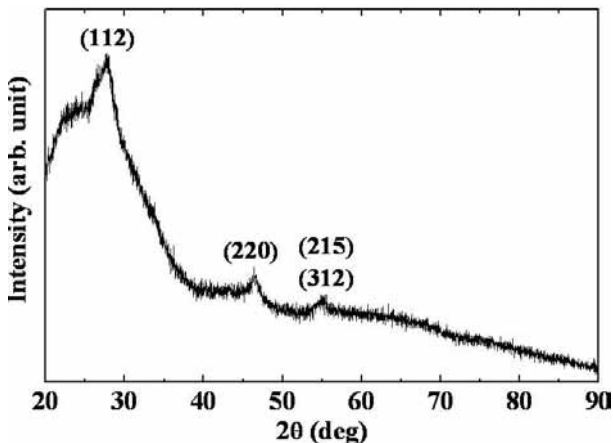


図8 電極間距離150mmで成膜したCIS膜のX線回折パターン

3-2-2 CIS膜における結晶性評価

SEMを用いて表面状態を観察した結果、成膜時の電

極間距離を長くする事によって、良好な成膜性を得られることが分かった。このことから、電極間距離150mmで成膜したCIS膜の結晶性をXRDにより評価した。図8に得られたX線回折パターンを示す。

この回折パターンにおけるピークは、 2θ が27.8°、46.5°および55.2°の位置に現れている。これらのピークは、PDFカード(#00-038-0777)に示されているCuInS₂の回折パターンとほぼ一致し、面指数はそれぞれ(112)、(220)および(215)と(312)である。

しかし、ピーク形状がブロードであることから、結晶性は悪いと考えられる。これらのことから、ESD法によってCISの結晶を形成させることは可能であるが、良好な結晶性は得られていないことが分かった。

そこで、電極間距離を短くして成膜したCIS膜の結晶性についてもXRDにより評価した。その結果を図9に示す。試料には、電極間距離を70mmとして成膜したCIS膜を用いた。

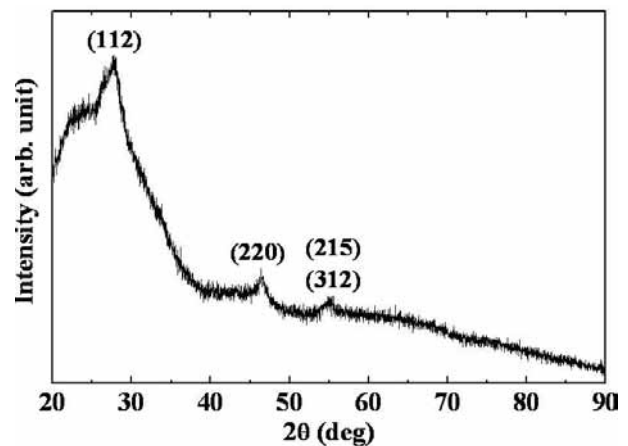


図9 電極間距離70mmで成膜したCIS膜のX線回折パターン

この回折パターンにおけるピークは、 2θ が28.2°、46.9°および55.2°の位置に現れている。これらのピークは、PDFカード(#00-038-0777)に示されているCuInS₂の回折パターンとほぼ一致し、面指数はそれぞれ(112)、(220)および(215)と(312)である。これらのピークは、強度が小さいもののシャープな形状をしているため、電極間距離150mmで成膜したCIS膜よりも良好な結晶性が得られていると考えられる。

成膜時における電極間距離の違いによる、このような結晶性の変化が生じた原因の1つとして、膜の密度変化が考えられる。原料溶液は針先から円錐状にスプレーされ、その範囲は、電極間距離が100mmの場合、直径が約150mmの円形状になり、電極間距離が150mmの場合では約250mmとなる。これらの範囲は、電極間距離に対して相似であり、電極間距離が70mmの場合、スプレー範囲は約90mmと求められる。これらの値および単位時間

におけるスプレー量が一定であることから、電極間距離70mmで形成された膜の密度は、電極間距離が150mmの場合に比べて、約2.8倍大きな値となる。このことから、形成された膜の密度が結晶性の違いに大きく影響しており、より完全なCIS膜を作製するためには、膜の形状と結晶性の両者が良好な状態となる条件を求めると考えられる。

3-3 XPSによるZnO膜およびCIS膜の深さ方向分析

3-3-1 ZnO膜における深さ方向分析

基板温度540℃において、成膜したZnO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電子の場合を例として図10に示す。図に示されているスペクトルは、下から上方向に渡って膜表面から深い位置における結合状態を表している。Zn 2p_{3/2}電子のピークは、金属状態に近いZnおよび酸化物であるZnOを示す1021.9eV付近に現れている。また、O 1s電子のピークも存在していることから、亜鉛は酸化物であるZnOを形成していることが分かった。

なお、O 1s電子において表面から最も深い位置にあるスペクトルのピークシフトは、ガラス基板のSiO₂から検出された光電子によるものである。

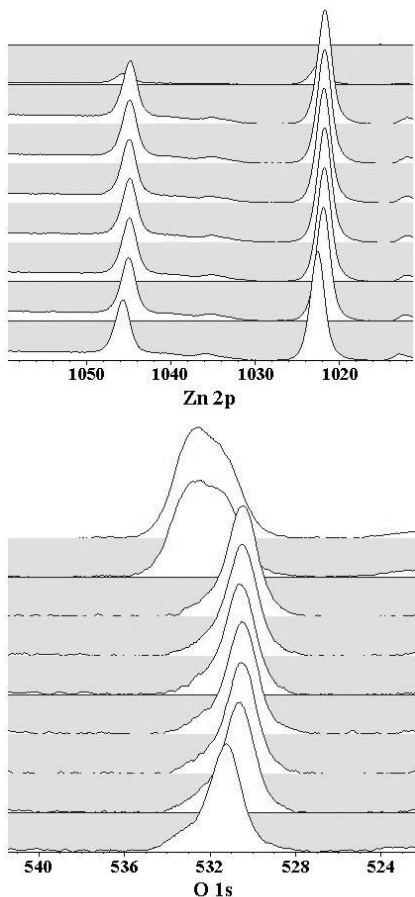


図10 ZnO膜の深さ方向分析に伴うZn 2pおよびO 1s光電子スペクトルの変化

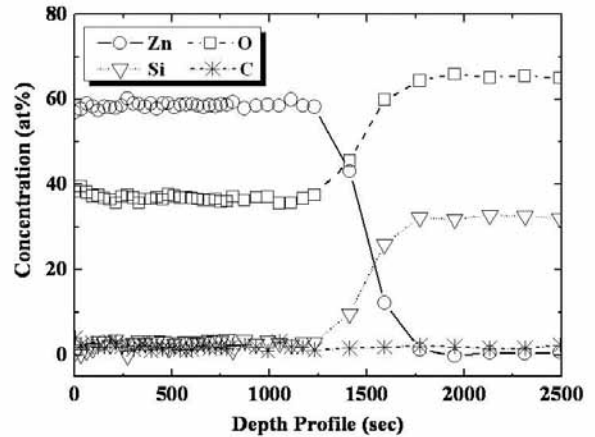


図11 ZnO膜の深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化 (基板温度：540℃)

これらの光電子スペクトルのピーク面積から亜鉛、酸素および珪素の深さ方向に伴う濃度変化を求めた。その結果を図11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。なお、亜鉛と酸素の濃度が一定であり、図10においてZn 2p_{3/2}ピークの結合エネルギーに大きな変化が無かったことから、これらの組成の深さ方向における分布は、均一であると考えられる。

また、今回作製したZnO膜は大気中で成膜しているにも関わらず、深さ方向分析の結果において酸素の濃度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。

3-3-2 CIS膜における深さ方向分析

実際に太陽電池セルを作製する場合、CIS膜を成膜後、その膜上にZnO膜を形成させる。このことを考慮して、深さ方向分析には、基板温度を350℃、電極間距離を150mmとして成膜させた後に、ZnO膜の成膜温度である540℃で6時間加熱したCIS膜を用いた。深さ方向分析により得られた光電子スペクトルの変化について、Cu 2p電子、In 3d電子、S 2p電子およびO 1s電子の場合を例として図12に示す。Cu 2p_{3/2}電子のピーク位置は

深さ方向に対して932.3eVから933.2eVへシフトすると共に、ピーク強度が増加しており、銅の結合状態は深さ方向に対して複雑に変化していることが分かる。なお、このエネルギー値に相当する結合状態としては、Cu₂S (932.5eV)、CuS (932.6eV)、Cu₂O (932.6eV)、金属に近い状態のCu (932.8eV)、CuO (933.8eV) が当てはまる。

In 3d_{5/2}電子のピーク位置は深さ方向に対して444.4eVから445.4eVへシフトすると共に、ピーク強度は減少しており、インジウムの結合状態も深さ方向に対して複雑

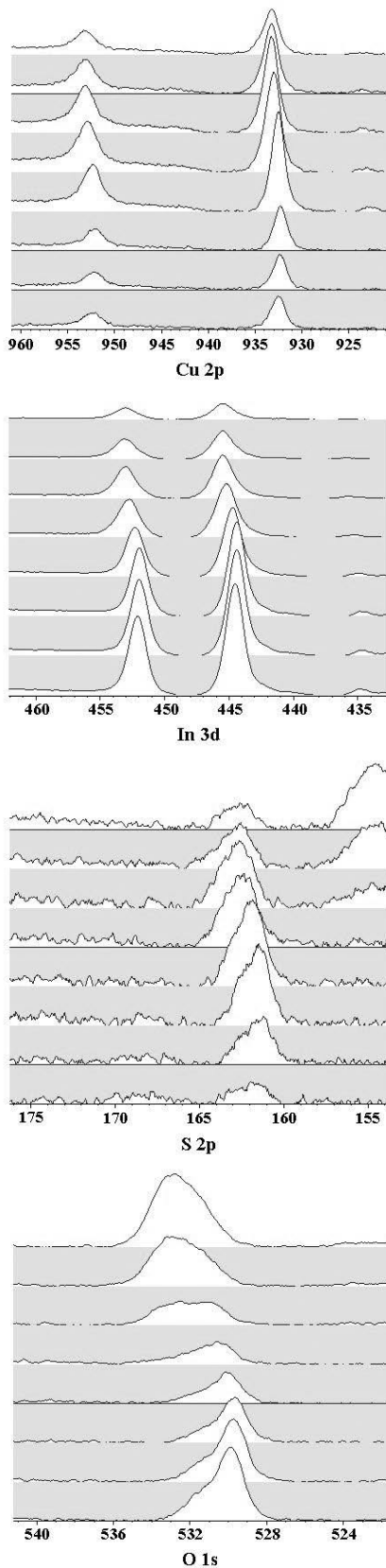


図12 CIS膜の深さ方向分析に伴うCu 2p, In 3d, S 2pおよびO 1s光電子スペクトルの変化 (基板温度350℃, 電極間距離150mm, 成膜後540℃で6時間加熱)

に変化していることが分かる. なお, このエネルギー値に相当する結合状態としては, In₂O (444.3eV), In₂O₃ (444.3eV), InS (444.5eV) およびIn₂S₃ (444.7eV) が当てはまる. S 2p電子においてもピーク強度は深さ方向に対して増加すると共に, ピーク位置も僅かにシフトしていることから, 硫黄の結合状態も深さ方向に対して変化していることが分かる. なお, O 1s電子において表面から最も深い位置にあるスペクトルのピークシフトは, ガラス基板のSiO₂から検出された光電子によるものである. これらの光電子スペクトルのピーク面積から亜鉛, 酸素および珪素の深さ方向に伴う濃度変化を求めた. その結果を図13に示す.

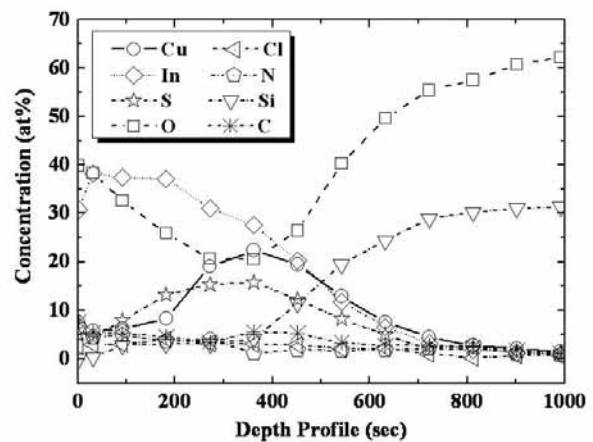


図13 CIS膜の深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化 (基板温度350℃, 電極間距離150mm, 成膜後540℃で6時間加熱)

XRDを用いた結晶性の評価において, CIS膜は結晶性に問題はあるもののCuInS₂を形成していることが確認された. しかし, 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CuInS₂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20~40at%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CuInS₂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, 銅およびインジウムの深さ方向に対する結合状態の変化は, ピーク位置の変化とその結合エネルギーから, それぞれ硫化物から酸化物および酸化物から硫化物に変化したと考えられる.

この様なCuInS₂以外の組成がCIS膜中に存在していることが, XRDによる評価において良好な結晶性を得られなかった原因であると考えられる.

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。

4. 結 言

エレクトロスプレーデポジション (ESD) 法による太陽電池の作製を目的として、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。そこで、ESD法により、光吸収層としてCuInS₂膜を、窓層としてZnO膜を作製すると共に、走査電子顕微鏡 (SEM) による表面観察、X線回折分析 (XRD) による結晶性の評価およびX線光電子分光法 (XPS) による深さ方向分析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) ZnO膜は、基板温度540℃で成膜する事によって、均一な表面状態を持った薄膜を作製することができることが分かった。
- (2) ZnO膜は、亜鉛酸化物ZnOを形成してはいるが膜中の亜鉛の約1/3が金属状態のままであり、より高濃度な酸素を含有した雰囲気成膜する必要があることが分かった。
- (3) CIS膜は、電極間距離を50mmとするよりも150mmと長くして成膜することによって、より均一な表面状態が得られることが分かった。
- (4) CIS膜は、電極間距離を150mmとするよりも70mmと短くして成膜することによって、より良好な結晶性を得られることが分かった。
- (5) CIS膜は、CuInS₂を形成してはいるが、それ以外に銅およびインジウムの酸化物も高濃度で存在しており、これが良好な結晶性を得られない原因であることが分かった。
- (6) CIS膜中に高濃度の酸素が存在していることから、成膜時の雰囲気には純アルゴンなどの不活性ガスを用いる必要があることが分かった。

参考文献

- 1) 齊藤 武雄：ヒートアイランド，講談社，p.417 (1997)
- 2) 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)
- 3) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y. : Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. Anal. Chem.71 (1999) 1415.
- 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)