

化合物半導体多層太陽電池の開発

吉村 千秋・古屋 雅章・早川 亮*¹・加藤 孝正*²

Development of Compound Semiconductor Multilayer Solar Battery

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

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。

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 族や II-IV 族の化合物半導体である InP, CuInSe₂, In₂Se₃, GaAs, CdTe などの研究が進んでいる。また、汎用原料を用いた Cu₂ZnSnS₄ や Cu₂O 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する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で吸収でき、屋根材としての意匠性に優れている。

等がある¹⁾。

*1 山梨県工業技術センター

*2 山梨大学

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 法を適用した薄膜形成技術、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、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。これを繰り返していき、最終的に結晶を生成する方法である³⁾。図1に ESD 法の概要図を示す。

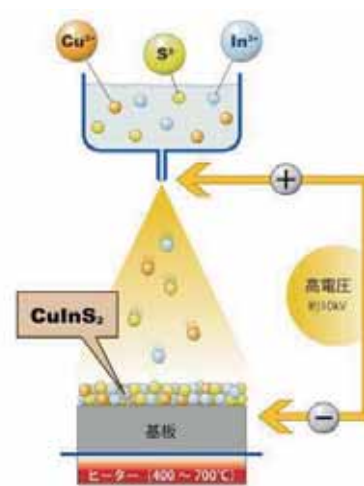


図1 ESD 法の概要図

2-2 太陽電池の構造

本研究で考えている太陽電池は、基板としてコーニング社

コーニング#1737 を使用し、その上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、その上に光吸収層として CuInS_2 (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。

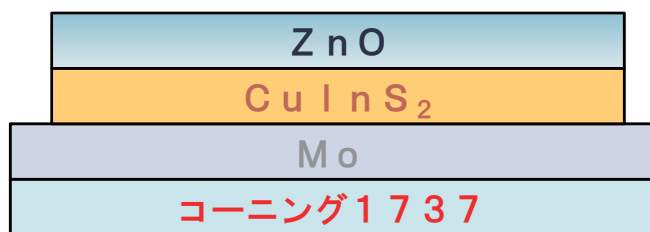


図 2 太陽電池構造図

2-3 実験方法

基板ガラスは、 $52\text{mm} \times 76\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ を用い、CIS 層について塩化インジウム (III) InCl_3 と塩化銅 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、チオ尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ を、 ZnO 膜については塩化亜鉛 ZnCl_2 を水、エタノールで溶解し、マグネチックスターラで攪拌し、溶液を作成した。成膜は溶液をシリンジポンプで押し出し、チューブを通して、高電圧をかけた針から噴射しスプレーを行う。図 3 に CIS 用、図 4 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 インフュージョンポンプ model 11, ZnO 成膜装置では BAS MICRODIALYSIS 社 kdScientific IC3200 を、ホットプレートは CIS 成膜装置については、(株)アサヒ理化製作所の AHS-500, ZnO 成膜装置については、Fisher Scientific 社 Isotemp Hotplates を、高電圧用電源は松定プレジジョン(株)HAR-30P1 を使用した。

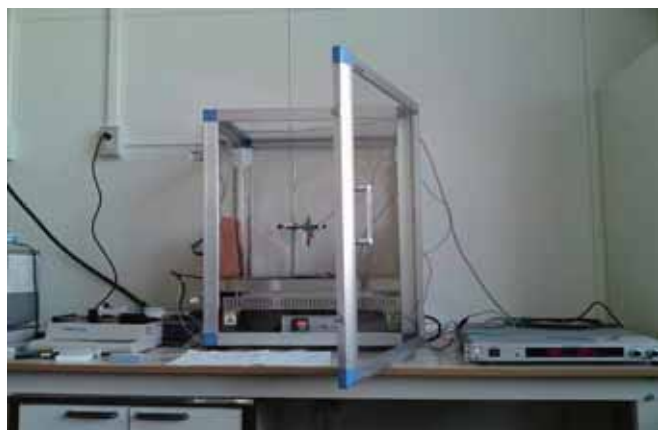


図 3 CIS 成膜装置

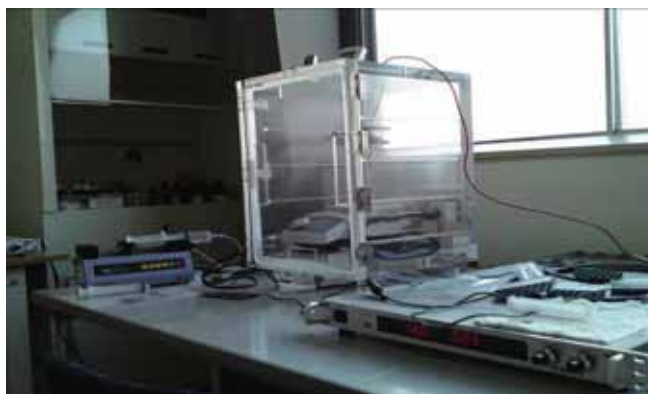


図 4 ZnO 成膜装置

3. 結果と考察

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」とスプレー範囲を確認するため ESD 法による CIS の成膜装置実験で行った。CIS 溶液を金属イオン総濃度 0.0075mol/l (モル比 $\text{InCl}_3 : \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_2)_2\text{CS} = 0.0015\text{mol/l} : 0.0015\text{mol/l} : 0.0045\text{mol/l}$) 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°C 、溶液は 30ml 、電極間距離は 5cm , 10cm , 15cm 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。

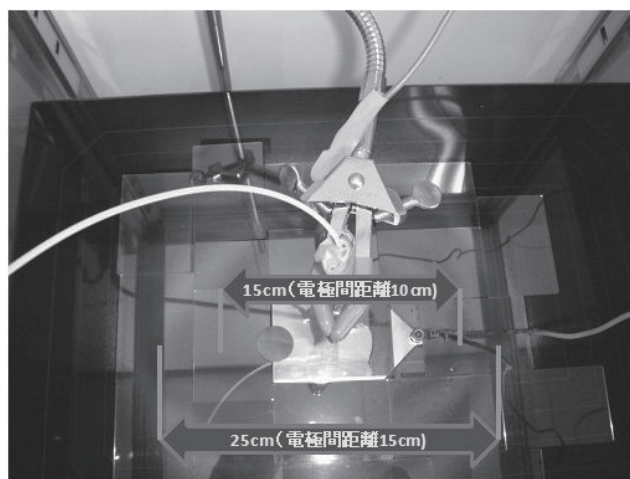


図 5 スプレー範囲の様子

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分に成膜されていることが分かる。なお両サイドは膜厚を表面粗さ計で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

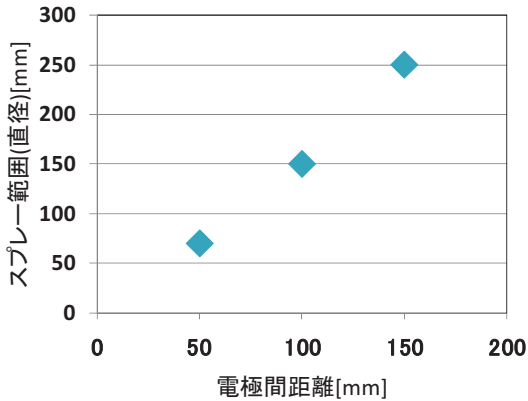


図7 各電極間距離におけるスプレー範囲（直径）

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。膜厚は（株）ミツトヨ製 CS-H5000CN で測定を行った。図 8 にその関係を示す。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。

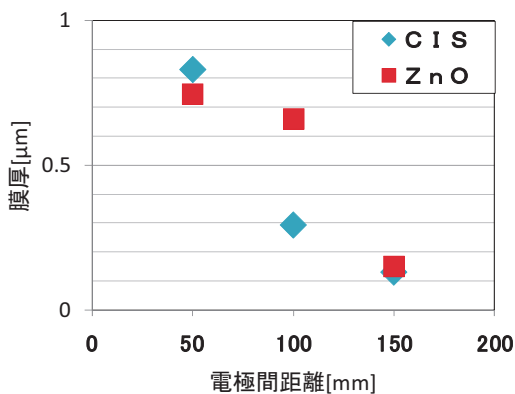


図8 各電極間距離における膜厚

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（株）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（20000 倍）を図 9 に、電極間距離 50mm としたものを図 10 にそれぞれ示す。図から電極間距離が長い方が粒径は細かく、SEM 写真は良好であることが分かった。

金属イオン総濃度：0.0075mol/l

印加電圧：12kV

ヒータ温度：350℃

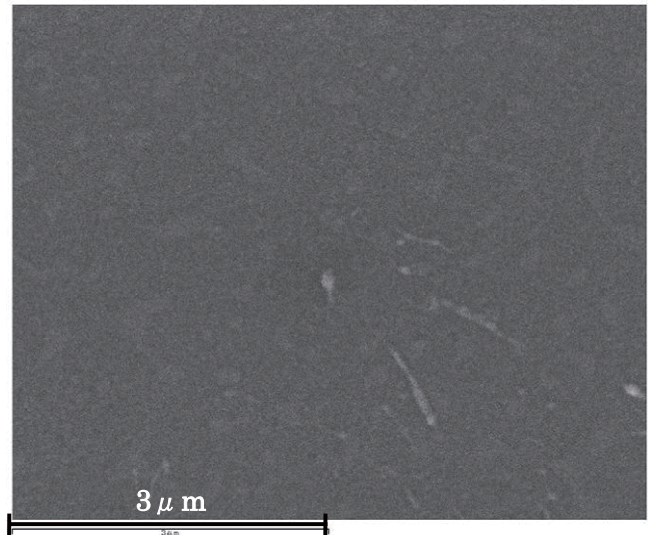


図9 成膜した CIS 層の表面 SEM 写真
電極間距離 150mm

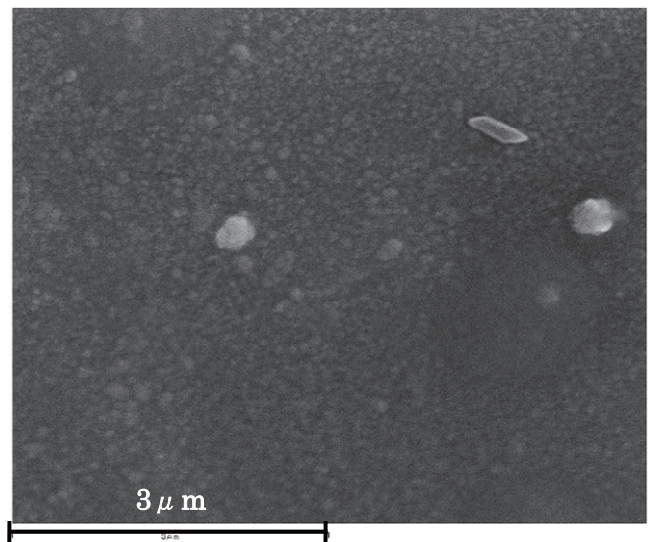


図10 成膜した CIS 層の表面 SEM 写真
電極間距離 50mm

図 11 に下記の条件で成膜した CIS 層の XRD プロファイルを示す。XRD 評価には（株）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 X 線回折線の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つ

た.

○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：70mm
 ヒータ温度：350℃

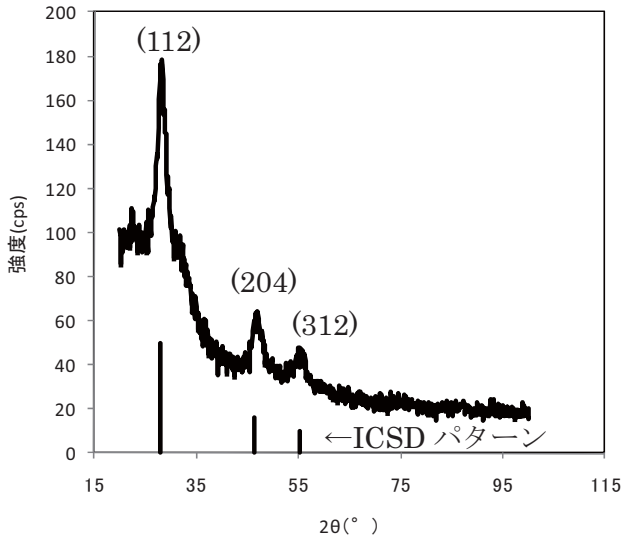


図 11 CIS 層の X 線回折プロファイル³⁾

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 12, 13 に示す. 図 13 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 InCl₃ 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：0at.%, 5at.%, 10at%
 印加電圧：12kV
 電極間距離：150mm
 ヒータ温度：350℃, 450℃, 540℃

図 14 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.

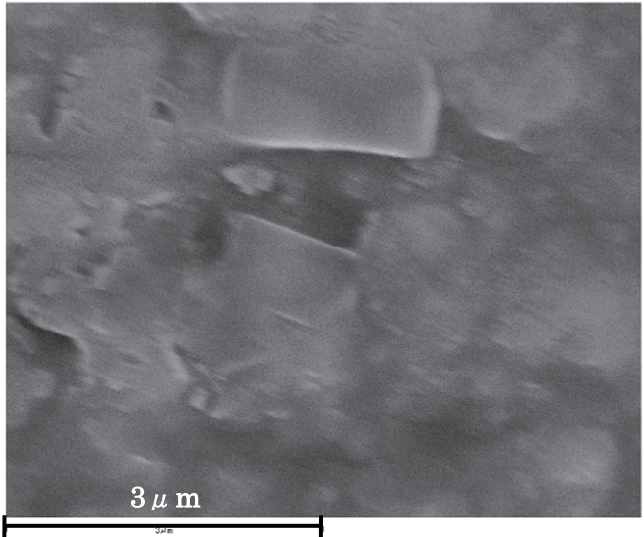


図 12 成膜した ZnO 層の表面 SEM 写真
ヒータ温度 350℃

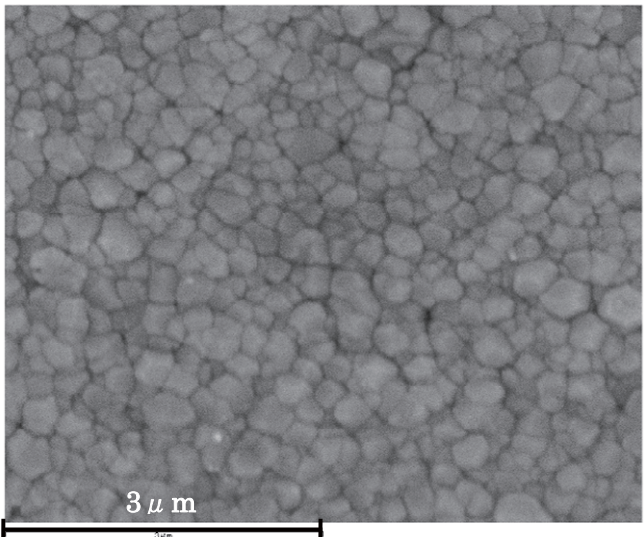


図 13 成膜した ZnO 層の表面 SEM 写真
ヒータ温度 540℃

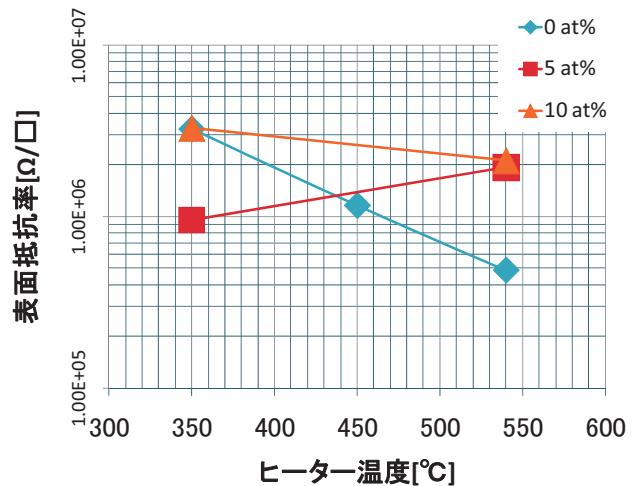


図 14 表面抵抗率

図 15 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 パターンカードの回折線の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℃

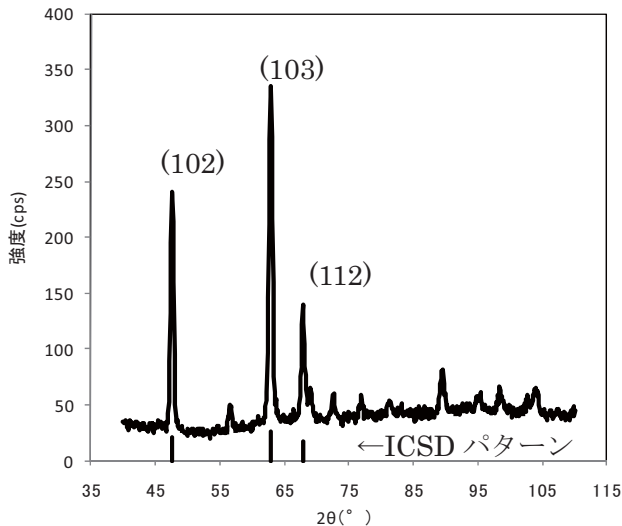


図 15 ZnO 層の X 線回折プロファイル⁴⁾

3-4 太陽電池セル評価

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（図 16）。

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

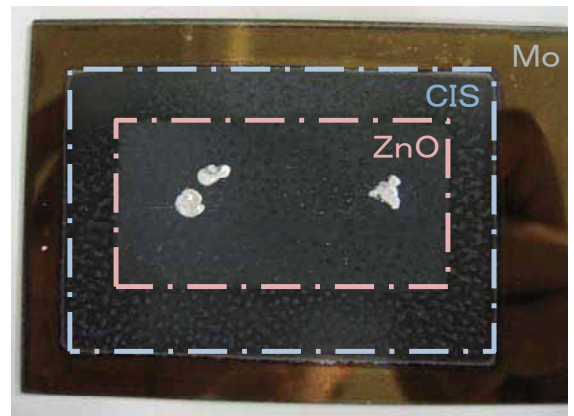


図 16 試作したセルの外観図

試作品の断面 SEM 写真を図 17 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, ZnO 約 0.6μm であった。

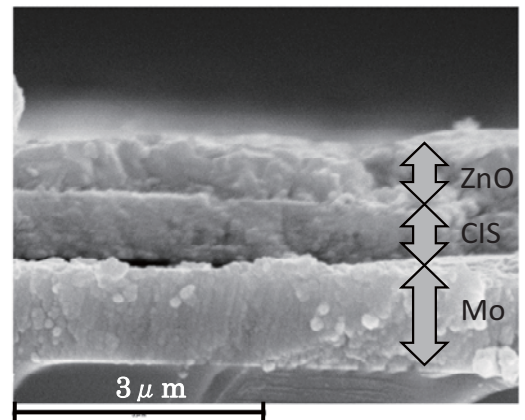


図 17 試作セルの断面 SEM

また、CIS 層の金属イオン総濃度を 0.0225mol/l とし、試作したセルについてカーブトレーサ（横河電機(株)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 18 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 19 にその特性を示す。

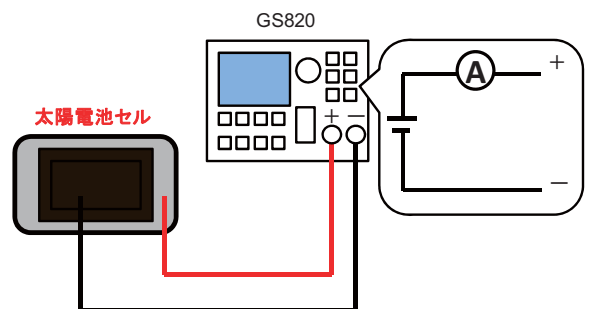


図 18 測定システム概要図

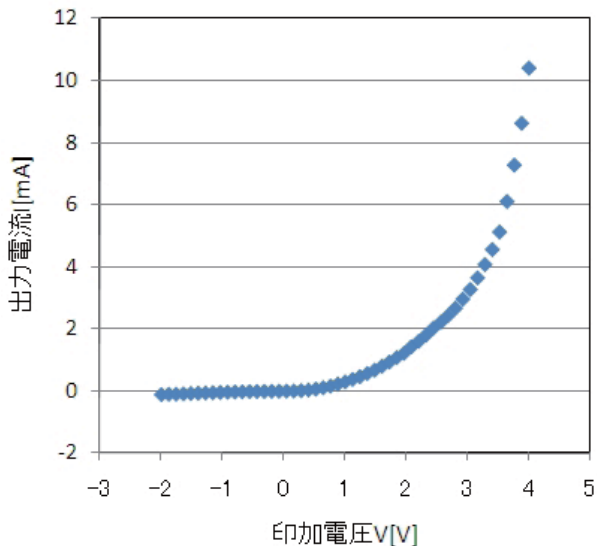


図 19 試作セルの電圧掃引特性

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。

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。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，(株)シーエムシー出版，P.9 (2007)
- 2) Morozov, V. N. & Morozova, T. Y. : Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films, Anal.Chem., **Vol.71**, P.1415 (1999)
- 3) Abrahams, S.C., Bernstein : J.L. J. Chem. Phys., **Vol.59**, P.5415 (1973)
- 4) MCMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, : C. Powder Diffraction, **Vol.1**, P.76 (1986)
- 5) 中田時夫：太陽エネルギー有効利用最前線，(株)エヌ・ティー・エス，P.143-144 (2008)