

ESD 法による太陽電池用薄膜の作成技術に関する研究

古屋 雅章・吉村 千秋・阿部 治・尾形 正岐・加藤 孝正*

Research on the ESD method for the thin film using solar cells

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を適用した太陽電池セルの試作、評価を行った。はじめに光吸収層として硫化インジウム銅 CuInS_2 、窓層として酸化亜鉛 ZnO と硫化インジウム In_2S_3 をターゲットとし、成膜条件の最適化を行い、その後、光吸収層と窓層の間にバッファ層として硫化カドミウム CdS を溶液成長法にて形成した太陽電池セルの試作を行い、評価を行った。その結果、これまで実施した研究^{1) 2) 3)}の太陽電池セルの変換効率 $1.23 \times 10^{-4}\%$ から、 $1.93\% \times 10^{-2}\%$ へと改善することが出来た。

1. 緒 言

結晶シリコン太陽電池は、15~20%程度の変換効率が得られており、現在の太陽電池市場の主流となっている。その中でも高効率である単結晶シリコンは、高額な結晶成長装置を必要とし、またスライス後にレーザ等による微細加工を要するため製造コストが高い。非シリコン系で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 (InP , In_2Se_3 , GaAs , CdTe , CuInSe_2 など) は量産にも適しており、シリコン系の代替技術として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⁴⁾の特徴を有する CuInS_2 (以下 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 つであるエレクトロスプレー法を応用した薄膜形成技術 (以下 ESD 法)、および太陽電池セルを検討し、平成 21 年度~22 年度山梨県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^{1) 2)}」、平成 23 年

度山梨県富士工業技術センター経常研究テーマ「化合物半導体太陽電池の開発³⁾」において、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すために窓層として CIS 層との接合性が良好な In_2S_3 層を検討し、結晶性と成分比の評価を行うことで ESD 法による成膜条件の最適化を図った。また、窓層と光吸収層の間に中間層 (バッファ層) を溶液成長法 (CBD 法) にて設けた太陽電池セルを試作し、評価を行ったので、その結果について報告する。

2. ESD 法による成膜方法

ESD 法⁵⁾とは、溶媒に溶かした成膜用組成物を、高電圧をかけたノズル先端に帯電液滴を形成させ、分裂、噴霧し、溶媒を蒸発させることで、基板に堆積、結晶生成し、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霧させる方法である。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 CIS, In_2S_3 用、図 3 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 MICRODIALYSIS 社製 KDSscientific(IC3200)を、ホットプレートは、CIS, In_2S_3 用成膜装置では Corning 社製 PC-400D、 ZnO 成膜装置では FisherScientific 社製 Isotemp Hotplates を、高電圧電源は松定プレジジョン(株)製 HAR-30P1 を使用した。

* 山梨大学

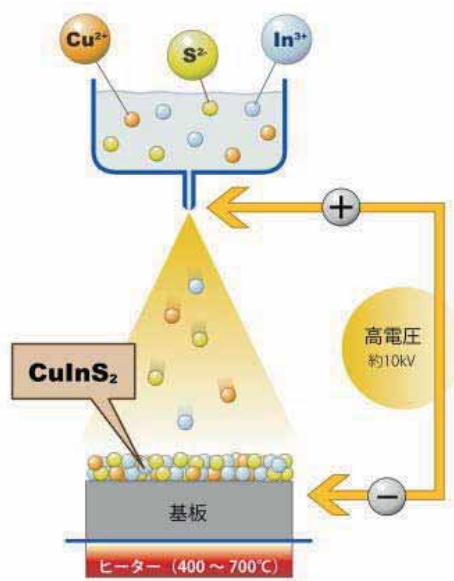


図1 ESD法の概要図

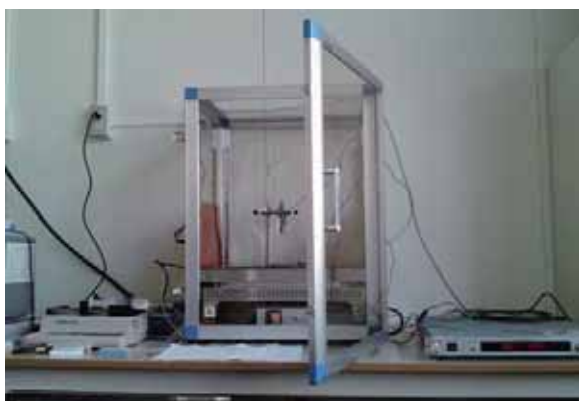


図2 CIS, In₂S₃成膜装置



図3 ZnO成膜装置

CIS層については塩化インジウム InCl_3 と塩化銅二水和物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、チオ尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ を、 In_2S_3 層については塩化インジウム InCl_3 とチオ尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ を、ZnO層については塩化亜鉛 ZnCl_2 を溶媒中（純水とエタノールの混合液）に溶解し、マグネチックスターラで攪拌し溶液を作成した。

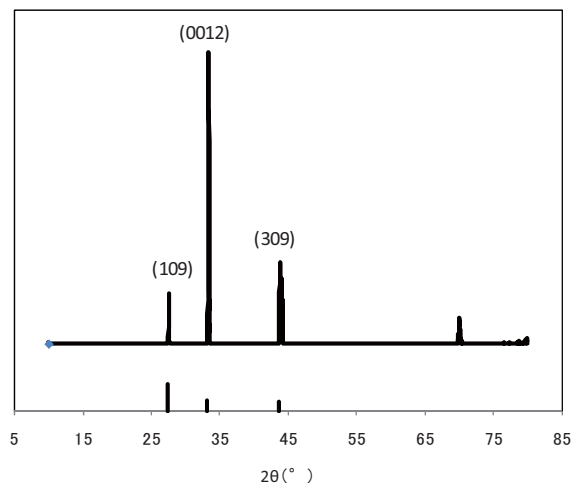


図4 In_2S_3 層のX線回折プロファイル⁶⁾

3. In_2S_3 層の成膜実験

3-1 実験条件

共同研究先である山梨大学加藤研究室で得られた条件を基に、印可電圧 12 kV、ノズルと基板との距離（以下電極間距離）70mm、シリンジポンプの液供給速度 8ml/h、液量 50ml、ヒータ温度 450°C、 InCl_3 のモル濃度 0.003mol/l、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ のモル濃度 0.006mol/l にて成膜を行った。

3-2 結果および考察

成膜した薄膜の結晶構造を調べるため、X線回折装置（株）リガク製UltimaIV）により測定した結果を図4に示す。成膜したサンプルの半値幅はそれぞれ 0.1308 と良好な結晶性が得られた。

また、エネルギー分散型X線解析装置（株）堀場製作所製EMAX Energy）を使用して、成分比を比較した結果、硫黄SとインジウムInのモル比がそれぞれ3:2であった。

以上の結果から、前項の実験条件で良好な結晶性をもち、理想的なモル比を持つ In_2S_3 膜を持つことがわかった。

4. 太陽電池セルの試作

スライドガラス（Corning社製 Corning#1737）に透明導電膜（酸化インジウム錫以下ITO）をスパッタリングした基板の上に、 In_2S_3 層および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5）、ZnO層とCIS層の間にバッファ層を設けた太陽電池セル（図6）、 In_2S_3 層とCIS層の間にバッファ層を設けた太陽電池セル（図7）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。

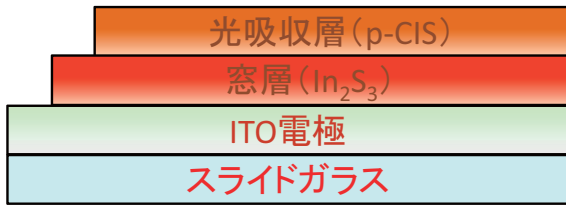


図5 スーパーストレート構造

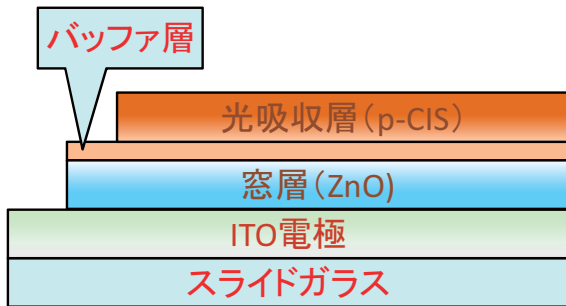


図6 バッファ層を適用した構造 (ZnO層)

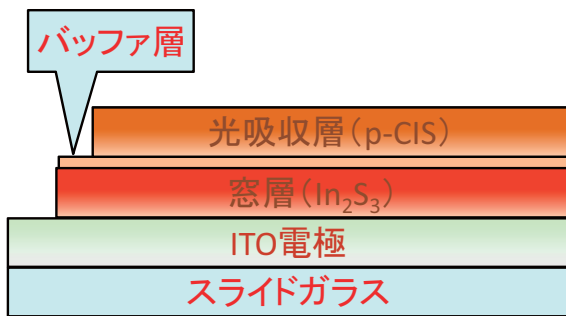


図7 バッファ層を適用した構造 (In₂S₃層)

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

In₂S₃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を以下に示す条件で試作し、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

In₂S₃層

- ・前章と同じ

CIS層

- ・モル濃度[mol/l]
CuCl₂:InCl₃:(NH₂)₂CS = 0.0045 : 0.0045 : 0.06075
- ・液量 15ml
- ・液供給速度 8ml/h
- ・電圧 12kV
- ・電極間距 70mm
- ・基板温度 450°C

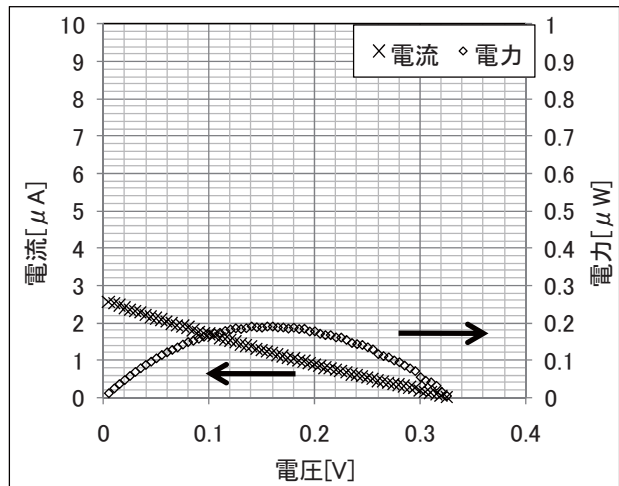


図8 光照射時の電圧掃引特性(In₂S₃)

4-1-2 結果および考察

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、その結果から求めた変換効率により評価した。標準光源はウシオ電機(株)製 Optical Modulex、電気掃引特性の測定には(株)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8の電圧掃引特性から $6.11 \times 10^{-3}\%$ の変換効率となり、これまでの研究で得られた $1.23 \times 10^{-4}\%$ を上回る結果となった。これは CIS のバンドギャップが 1.5eV に対して、これまでの ZnO は 3.3eV かつ伝導体不連続となりやすいのに対して、In₂S₃ は 2.55eV と小さく、電気的な接合性の改善によるものと考えられる。

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6および図7に示すとおり、窓層 (ZnO, In₂S₃) 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 CBD 法で成膜を行った⁷⁾。

■太陽電池セル作成用 成膜条件

ZnO層

- ・モル濃度[mol/l]
ZnCl₂ = 0.0060
- ・液量 15ml
- ・液供給速度 8ml/h
- ・電圧 12kV
- ・電極間距 70mm
- ・基板温度 50°C

In₂S₃層

・第三章の条件と同じ

バッファ層

・モル濃度[mol/l]

CdSO₄:(NH₂)₂CS:NH₄OH=0.0015:0.0075:1.5

CIS層

・モル濃度[mol/l]

CuCl₂:InCl₃:(NH₂)₂CS=0.0045 : 0.0045 : 0.06075

・液量 15ml

・液供給速度 8ml/h

・電圧 12kV

・電極間距 70mm

・基板温度 450℃

4-2-2 結果および考察

前述と同様に電気的特性を評価するために、標準光を照射したときの電圧掃引特性を測定した。その結果を図9および図10に示す。図から変換効率を計算した結果、窓層をZnO層としたセルについては $3.18 \times 10^{-5}\%$ と改善の効果は得られなかったが、In₂S₃層では $1.93 \times 10^{-2}\%$ となり、前項の $6.11 \times 10^{-3}\%$ よりもさらに特性を改善することが出来た。

以上の点から、バッファ層を施すことで光吸収層と窓層の接合性の向上を確認することが出来た。しかしながら、実用化の段階には及ばず、特に短絡電流が低い結果となった。これは、各層の膜の抵抗率が高く、効率よく電流を引き出していないのではないかと考えられる。特に、ZnO層については、バッファ層の接合性改善の寄与よりも、高抵抗率による損失の方が大きいと考えられる。今後は、抵抗率を下げるために、不純物の添加や成膜温度をさらに高くして太陽電池セルを試作する必要があると考えられる。

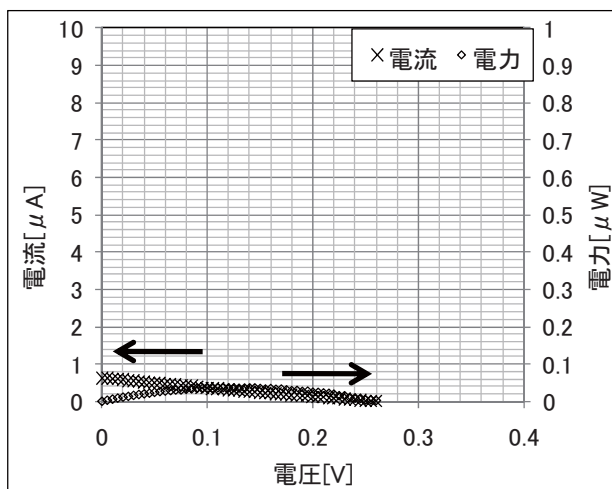


図9 光照射時の電圧掃引特性(バッファ層-ZnO)

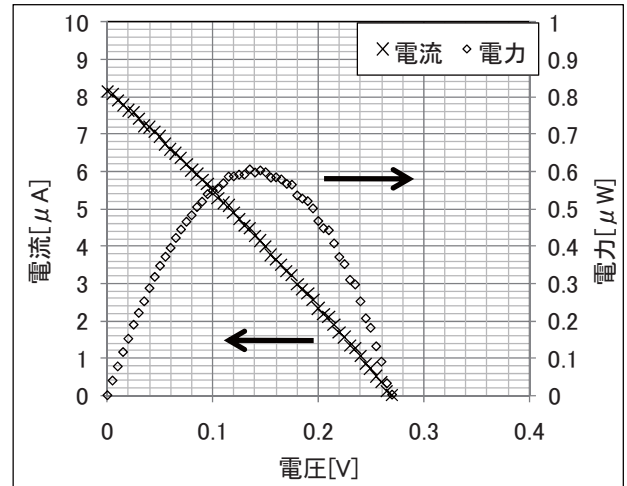


図10 光照射時の電圧掃引特性(バッファ層-In₂S₃)

5. 結 言

本報では、In₂S₃を窓層とした太陽電池セルの最適化について検討し、光起電力の効率改善を図った。その結果、X線回折評価から半値幅が0.1308と良好な結晶性を得られ、理想的な成分比を得ることが出来た。

太陽電池セルの試作においては、前述で求めたIn₂S₃を窓層、CISを光吸収層に用いて、太陽電池セルを試作し、変換効率を求めた結果、 $6.11 \times 10^{-3}\%$ とこれまでの $1.23 \times 10^{-4}\%$ から大幅に改善することが出来た。これは、これまでのZnOよりもIn₂S₃の方が、CIS層との電気的な接合性が良好であり、変換効率が改善したと考えられる。

また、光吸収層と窓層との接合性を改善するために、CdSをバッファ層として検討し、窓層をZnO層、In₂S₃層を用いて太陽電池セルを試作し、変換効率を求めた結果、ZnO層については、 $3.18 \times 10^{-5}\%$ と改善の効果は得られなかったが、In₂S₃層については、 $1.93 \times 10^{-2}\%$ とさらに特性を改善することが出来た。しかし、まだ実用化の段階までは至っていない。特に、短絡電流が約 $8 \mu A$ と低い結果となった。これは、各層の膜の抵抗率が高く、効率よく電流を引き出せていないと考えられる。今後は、抵抗率を下げるために、不純物の追加や成膜温度をさらに高くする事などを検討していく。

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，No.6，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，No.5，P.77-83 (2010)
- 3) 古屋雅章・吉村千秋・阿部治・尾形正岐：化合物半導

- 体太陽電池の開発，山梨県富士工業技術センター平成
23年度業務・研究報告，P.36-41(2012)
- 4) 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)
- 5) Morozov, V. N. and Morozova, T. Y. : Anal. Chem.,
Vol.71, No.7, P.1415-1420(1999)
- 6) Rampersadh, N.S., Venter, A.M. and Billing, D.G. : Physica
B, Vol.350, P. e383-e385(2004)
- 7) 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)