

# 化合物半導体多層太陽電池の開発

早川 亮・吉村 千秋<sup>\*1</sup>・古屋 雅章<sup>\*1</sup>・阿部 治<sup>\*1</sup>・加藤 孝正<sup>\*2</sup>

## Development of Compound Semiconductor Multilayer Solar Battery

Ryo HAYAKAWA, Chiaki YOSHIMURA<sup>\*1</sup>, Masaaki FURUYA<sup>\*1</sup>, Osamu ABE<sup>\*1</sup> and Takamasa KATOU<sup>\*2</sup>

### 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 (CuInS<sub>2</sub>) を成膜するとともに、サブストレート構造およびスーパーストレート構造の太陽電池セルを作製し、XRD および XPS を用いて結晶性評価および深さ方向分析を行った。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 の結果からサブストレート構造セルはスーパーストレート構造セルに比べて、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<sup>1)</sup>、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、CO<sub>2</sub>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)Se<sub>2</sub>、Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、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 CuInS<sub>2</sub> を採用した<sup>2)</sup>。

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<sup>3)</sup>。

\*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

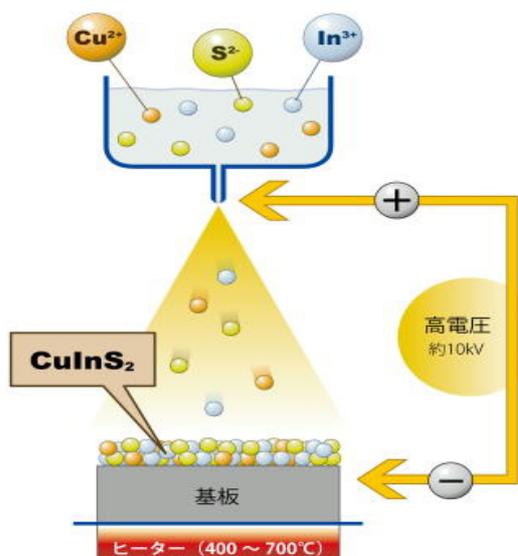


図1 ESD法の概略図

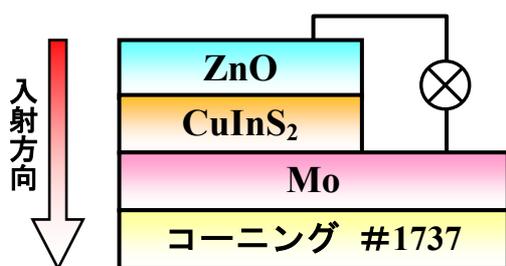


図2 サブストレート構造の概略図および太陽光の入射方向

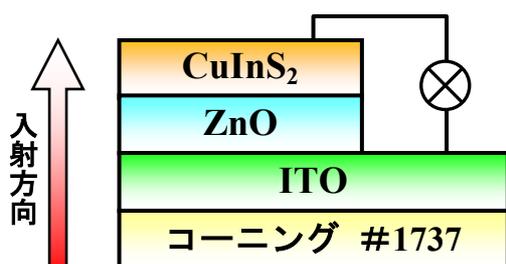


図3 スーパーストレート構造の概略図および太陽光の入射方向

## 2-2 化合物半導体多層太陽電池の構造

本研究では、化合物半導体多層太陽電池としてサブストレート構造およびスーパーストレート構造の2種類について、作製および特性の評価を行った。各構造の概略は以下に示すとおりである。

まず、図2にサブストレート構造を示す。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  $\text{CuInS}_2$  層（以下 CIS 層と呼ぶ）を成膜した。さらに、CIS 層の上に窓層として  $\text{ZnO}$  層を成膜し、これを陰極として用いた。

次に、スーパーストレート構造を図3に示す。基板にはサブストレート構造と同様にコーニング社製のガラス（コーニング#1737）を使用している。その表面にスパッタリング法により透明導電膜である酸化インジウムスズ（以下 ITO 層と呼ぶ）を成膜し、陽極として用いた。スーパーストレート構造では、太陽光の入射方向がサブストレート構造と反対方向であり、基板側からである。そのため、透明導電膜の上に窓層である  $\text{ZnO}$  層を成膜し、さらにその上に光吸収層である CIS 層を成膜した。また、CIS 層は陰極としても用いた。

## 2-3 ESD法による CIS 単層膜の作製

CIS 膜の原料には、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  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。これまで、これらの溶液をマグネチックスターラーで十分に攪拌した後、基板との間に高電圧（12 kV）をかけた針にシリンジポンプで押し出すことによってスプレーを行い、CIS 膜を作製した成膜を行っていた。しかし、この方法では、CIS 成膜用溶液の濃度を高くした場合に、沈殿物が生成される問題が生じた。この問題を解決するために、成膜用溶液を塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  を主成分とする溶液と、チオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  を主成分とする溶液の2系統に分け、スプレーノズルの直前で混合する方式を適用した。その結果、沈殿物の生成が抑制され、高モル濃度の溶液の利用が可能となった。そこで CIS 膜の原料濃度をそれぞれ、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （金属イオン濃度：0.0045 mol/l および 0.0054 mol/l）、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$ （金属イオン濃度：0.0045 mol/l）およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ （金属イオン濃度：0.0135 mol/l）として成膜を行った。なお、これまで成膜時の基板温度は 350 °Cとしていたが、より結晶性に優れた CIS 膜を得るために、基板温度を以前よりも高温の 450 °Cとした。電極間距離は 70 mm とした<sup>4)</sup>。また、シリンジポンプ、基板加熱用ホットプレートおよび高電圧用電源にはそれぞれ、HARVARD 社製 インフュージョンポンプ model 11、アサヒ理化製作所社製 AHS-500 および松定プレジジョン社製 HAR-30P1 を用いた。

## 2-4 XRDによるCIS単層膜の結晶性評価

CIS膜の原料濃度をそれぞれ、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (金属イオン濃度: 0.0045 mol/l)、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  (金属イオン濃度: 0.0045 mol/l) およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (金属イオン濃度: 0.0135 mol/l) として成膜した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(株)リガク製のXRD: UltimaIVを用いており、X線源はCu K $\alpha$ 線(波長: 1.54059 Å)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。

## 2-5 XPSによるCIS単層膜の深さ方向分析

CIS膜の原料濃度をそれぞれ、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (金属イオン濃度: 0.0054 mol/l)、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  (金属イオン濃度: 0.0045 mol/l) およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (金属イオン濃度: 0.0135 mol/l) として成膜した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。分析には日本電子(株)製のXPS: JPS-9010TRを用いた。光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy<sup>5)</sup>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 $3 \times 10^{-2}$  Pa、加速電圧を500 V、加速電流を8.6 mA、エッチング時間を2 sec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 $\alpha$ 線(1486.6 eV)を用い、分析範囲は $\phi$  8.0 mm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3 V、加速電流を4 mAとした。

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲0~1300 eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてCu 2p<sub>3/2</sub>電子、In 3d<sub>5/2</sub>電子、S 2p電子、Si 2p<sub>3/2</sub>電子、O 1s電子、C 1s電子、N 1s電子およびCl 2p<sub>3/2</sub>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 $3 \times 10^{-2}$  Pa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き、加速電圧を500 V、加速電流を8.6 mA、エッチング時間を30~90 secとした。

## 2-6 太陽電池セルの作製

## 2-6-1 サブストレート構造セル

基板には、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た52×76×1.1 mmの大きさのガラス(コーニング #1737)を用い、図2に示した構造に従って最初にCIS層を、次にZnO層を成膜した。

CIS膜の原料には、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (金属イオン濃度: 0.0054 mol/l)、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  (金属イオン濃度: 0.0045 mol/l) およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (金属イオン濃度: 0.0135 mol/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(12 kV)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450 °Cとし、電極間距離は70 mmとした。

ZnO膜の原料には塩化亜鉛  $\text{ZnCl}_2$  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: 0.01 mol/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(12 kV)をかけた針からスプレーを行い、ZnO膜を作製した。この時の成膜条件は、これまでに得られた結果から、基板温度を540 °C、電極間距離を70 mmとした<sup>4)</sup>。

## 2-6-2 スーパーストレート構造セル

基板には、スパッタリング法によりITO層を成膜した52×76×1.1 mmの大きさのガラス(コーニング #1737)を用い、図3に示した構造に従って最初にZnO層を、次にCIS層を成膜した。

このセル構造の場合、光の透過率を保持するために、ZnO膜の膜厚を薄くする必要がある。そのため、ZnO膜の原料には金属イオン濃度を0.006 mol/lまで低下させた塩化亜鉛  $\text{ZnCl}_2$  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、ESD法によりZnO層を成膜した。この時の成膜条件は、これまでに得られた結果から、基板温度を540 °C、電極間距離を70 mmとした<sup>4)</sup>。

CIS膜の原料には、塩化銅  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (金属イオン濃度: 0.0054 mol/l)、塩化インジウム(III)  $\text{InCl}_3$  (金属イオン濃度: 0.0045 mol/l) およびチオ尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (金属イオン濃度: 0.0135 mol/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、ESD法によりCIS層を成膜し

た. この時, 基板温度および電極間距離はそれぞれ 450 °C および 70 mm とした.

#### 2-7 XPS による太陽電池セルの深さ方向分析

サブストレート構造セル, スーパーストレート構造セル共に, X 線光電子分光法による深さ方向分析を行った. なお, その際の測定条件は同一である.

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  $3 \times 10^{-2}$  Pa, 加速電圧を 500 V, 加速電流を 8.6 mA, エッチング時間を 2 sec 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 $\alpha$  線 (1486.6 eV) を用い, 分析範囲は  $\phi$  8.0 mm 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 3 V, 加速電流を 4 mA とした.

光電子スペクトルの測定は, エネルギー範囲 0 ~ 1300 eV のワイドレンジを測定した後, ナローレンジとして Cu 2p<sub>3/2</sub> 電子, In 3d<sub>5/2</sub> 電子, S 2p 電子, Zn 2p<sub>3/2</sub> 電子, Si 2p<sub>3/2</sub> 電子, O 1s 電子, C 1s 電子, N 1s 電子および Cl 2p<sub>3/2</sub> 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  $3 \times 10^{-2}$  Pa 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 500 V, 加速電流を 8.6 mA, エッチング時間を 30 ~ 90 sec とした.

### 3. 結果および考察

#### 3-1 XRD による CIS 単層膜の結晶性評価

図 4 に, CIS 膜の原料である塩化銅 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 塩化インジウム (III) InCl<sub>3</sub> およびチオ尿素 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS の金属イオン濃度をそれぞれ, 0.0045 mol/l, 0.0045 mol/l および 0.0135 mol/l とし, 基板温度 450 °C において成膜した CIS 単層膜の 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, 2 $\theta$  が 27.9°, 32.3°, 46.4° および 55.0° 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 CuInS<sub>2</sub> の回折パターンとほぼ一致し, 面指数はそれぞれ (112), (200), (220) および (215) と (312) である. また, ピーク形状がシャープであり, ピーク強度も大きいことから, 結晶性は良好

であると考えられる. これらのことから, 基板を 450 °C に加熱すると共に, 高濃度の原料溶液を用いることによって, ESD 法により良好な結晶性を持つ CIS 膜の作製が可能であることが分かった.

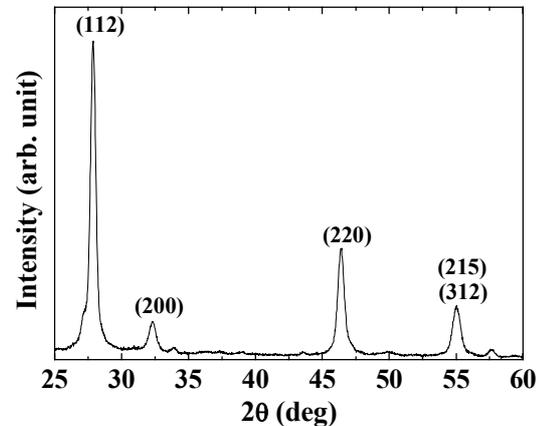


図 4 基板温度 450 °C で成膜した CIS 単層膜の X 線回折パターン

#### 3-2 XPS による CIS 膜の深さ方向分析

CIS 膜の原料である塩化銅 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 塩化インジウム (III) InCl<sub>3</sub> およびチオ尿素 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS の金属イオン濃度をそれぞれ, 0.0054 mol/l, 0.0045 mol/l および 0.0135 mol/l とし, 基板温度 450 °C において成膜した CIS 単層膜の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, 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 5 に示す.

図に示されているスペクトルは, 下から上方向に従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. Cu 2p<sub>3/2</sub> 電子のピーク位置は深さ方向に対して 933.1 eV から 933.4 eV のエネルギー範囲において現われており, これまでに作製した CIS 膜に比べ結合状態に大きな変化は確認されなかった<sup>4)</sup>. なお, このエネルギー値に相当する結合状態としては, Cu<sub>2</sub>S (932.5 eV), CuS (932.6 eV), Cu<sub>2</sub>O (932.6 eV), 金属に近い状態の Cu (932.8 eV), CuO (933.8 eV) が当てはまる. また, ピーク強度においても大きな変化は確認されなかった. これらのことから, 深さ方向に対する銅の結合状態は, ほぼ均一であると考えられる. In 3d<sub>5/2</sub> 電子のピーク位置は深さ方向に対して 445.3 eV から 445.6 eV のエネルギー範囲において現われており, 444.1 eV 周辺にショルダーが見られるものの, これまでに作製した CIS 膜に比べ結合状態に大きな変化は確認されなかった<sup>4)</sup>. なお, このエネルギー値に相当する結合状態としては, 金属に近い状態の In (443.8 eV), In<sub>2</sub>O (444.3 eV), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (444.3 eV), InS (444.5 eV) および In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (444.7 eV)

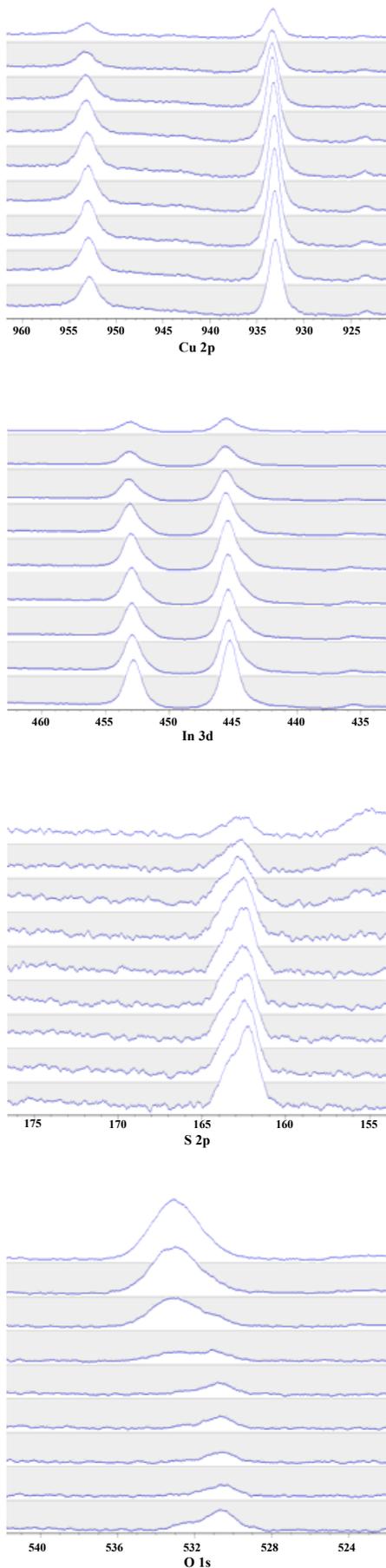


図5 CIS膜の深さ方向分析に伴う Cu 2p, In 3d, S 2p および O 1s 光電子スペクトル

が当てはまる。また、ピーク強度においても大きな変化は確認されなかった。これらのことから、深さ方向に対するインジウムの結合状態は、ほぼ均一であると考えられる。S 2p 電子においても、ピーク位置とピーク強度に大きな変化は確認されず、深さ方向に対する硫黄の結合状態は、ほぼ均一であると考えられる。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 SiO<sub>2</sub> 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銅、インジウム、硫黄、酸素および珪素など原料に含まれる元素の深さ方向に伴う濃度変化を求めた。その結果を図6に示す。

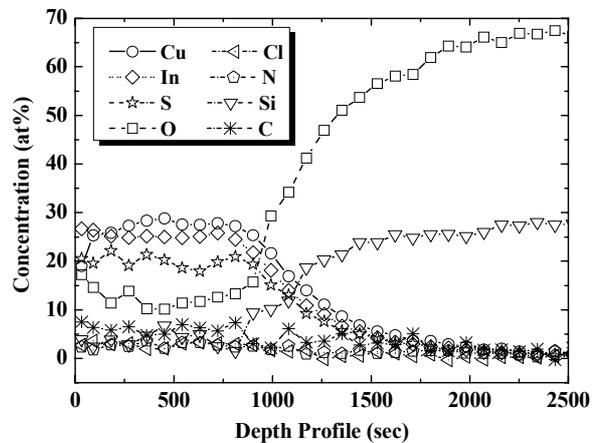


図6 CIS膜の深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化

XRD を用いた結晶性の評価において、CIS 膜は図4に示した様に良好な結晶性を示しており、CuInS<sub>2</sub> を形成していることが確認された。しかし、深さ方向における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に大きな変化は確認されなかったが、硫黄に対する銅およびインジウムの比率が CuInS<sub>2</sub> 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 1.5 倍、インジウムは約 1.4 倍であった。酸素も 10~15 at% の濃度で存在していることが分かった。これらのことから、CuInS<sub>2</sub> 結晶以外の CIS 膜成分は、金属に近い状態の銅およびインジウムを主成分とすると共に、わずかな酸化物から形成されていることが分かる。

### 3-3 XPS による太陽電池セルの深さ方向分析

#### 3-3-1 サブストレート構造セル

図2に示した構造に従って最初に CIS 層（基板温度：450℃）、次に ZnO 層（基板温度：540℃）を成膜した太陽電池セルの深さ方向分析を行った。その際に得られた光電子スペクトルのピーク面積から求めた、銅、

インジウム、硫黄、亜鉛、酸素、モリブデンおよび珪素の深さ方向に伴う濃度変化を図7に示す。

Zn 2p<sub>3/2</sub> 電子のピークは、これまでに得られた結果と同様に、金属状態に近い Zn および酸化物である ZnO を示す 1021.9 eV 付近に現れていた<sup>4)</sup>。また、O 1s 電子のピークも存在していたことから、亜鉛は酸化物である ZnO を形成していることが確認されている。しかし、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、Zn 2p<sub>3/2</sub> ピークの結合エネルギーに大きな変化は確認されなかったことから、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。

銅、インジウム、硫黄および酸素の深さ方向における濃度変化を求めた結果、深さ方向に対して大きな変化は確認されなかったが、硫黄に対する銅およびインジウムの比率が CuInS<sub>2</sub> 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 1.5 倍、インジウムは約 1.2 倍であった。酸素も 15~20 at% の濃度で存在していることが分かった。これらのことから、CuInS<sub>2</sub> 結晶以外の CIS 膜成分は、金属に近い状態の銅およびインジウムと共に、酸化物から形成されていることが分かる。

なお、酸素が CIS 層に高い濃度で存在する原因として、CIS 層と ZnO 層を成膜する際の基板温度の違いが考えられる。すなわち、CIS 層を成膜した後に ZnO 層をより高い基板温度で成膜したことによって、ZnO から CIS へ酸素の拡散が生じたと思われ、その結果、図6に見られた CIS 単層膜よりも高濃度の酸素が存在したと考えられる。

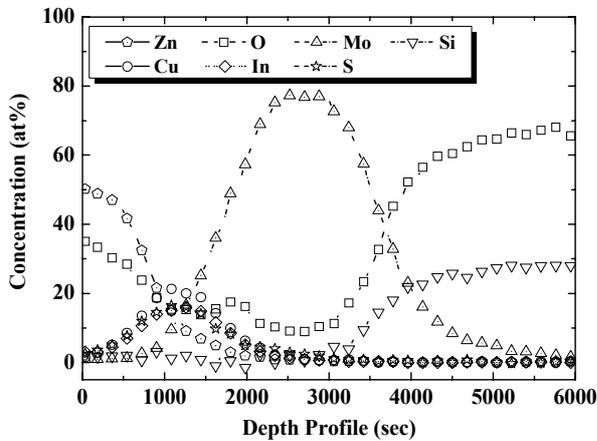


図7 サブストレートセルの深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化

### 3-3-2 スーパーストレート構造セル

図3に示した構造に従って最初に ZnO 層 (基板温度 : 540 °C) , 次に CIS 層 (基板温度 : 450 °C) を成膜した太陽電池セルの深さ方向分析を行った。その際に得られた光電子スペクトルのピーク面積から求めた、銅、インジウム、硫黄、亜鉛、酸素、モリブデンおよび珪素の深さ方向に伴う濃度変化を図8に示す。

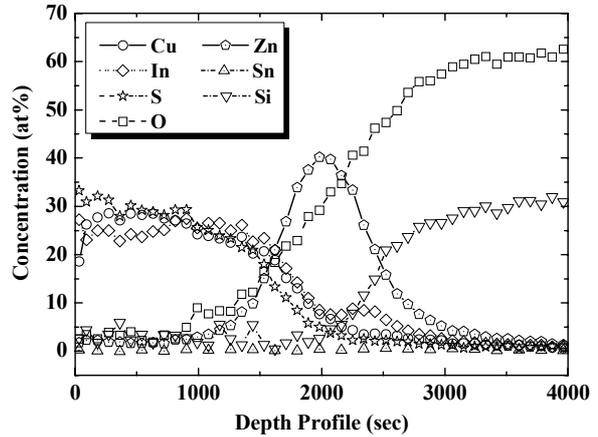


図8 スーパーストレートセルの深さ方向分析に伴う各成分の濃度変化

銅、インジウム、硫黄および酸素の濃度における深さ方向における濃度変化を求めた結果、深さ方向に対して大きな変化は確認されなかったが、硫黄に対する銅およびインジウムの比率が CuInS<sub>2</sub> 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 1.2 倍、インジウムは約 1.3 倍であった。酸素は 5 ~ 10 at% の濃度で存在していることが分かった。これらのことから、CuInS<sub>2</sub> 結晶以外の CIS 膜成分は、金属に近い状態の銅およびインジウムと共に、わずかな酸化物から形成されていることが分かる。

なお、図7に示したサブストレート構造セルと比べ、CIS 層における酸素濃度が低かったことから、成膜時における基板温度の差が、CIS 層と ZnO 層間で酸素の拡散を引き起こし、成膜状態の不良を発生させる原因となることが分かった。そのため、ESD 法により、多層膜を形成させる際には、基板温度と各層の成膜順序を熟慮する必要があることが分かった。

亜鉛と酸素においても深さ方向に伴う濃度変化を求めた結果、酸素に対する亜鉛の比率は酸化物である 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 1~1.4 倍であり、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部分もみられるが、ほぼ ZnO の状態に成膜されていると考えられる。

#### 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、 $\text{CuInS}_2$  単層膜、サブストレート構造およびスーパーストレート構造の太陽電池セル 2 種類を作製すると共に、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) CIS 層の原料をスプレーノズルの直前で混合することによって溶液中での沈殿物発生を抑制し、良好な結晶性を持つ CIS 層を成膜することが可能となることが分かった。
- (2) ESD 法により、サブストレート構造の太陽電池セルを作成する場合、CIS 層と ZnO 層の成膜温度の違いから、ZnO から CIS へ酸素が拡散し、成膜状態の不良が発生することが分かった。
- (3) ESD 法によって作製されたスーパーストレート構造の太陽電池セルは、サブストレート構造の場合に比べ、良好な成膜状態が得られることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 斉藤 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. : Electro spray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. Anal. Chem.71 (1999) 1415.
- 4) 早川 亮，他：山梨県工業技術センター研究報告，No.24, p.153 (2010)
- 5) 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)