環境調和型薄膜太陽電池の電気的特性に関する研究

片桐　裕則*

Electrical characterization of a new environmentally friendly thin film solar cell

KATAGIRI Hironori*

抄録

環境調和型薄膜太陽電池の開発を目指し，Cu_2ZnSnS_4（以下 CZTS）薄膜を光吸収層とする薄膜太陽電池を作製し各種評価を行った。作製した太陽電池は，Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/ガラス構造である。厚さ 1.2mm のソーダライムガラスを基板とし，RF スパッタ法により下部電極 Mo を製膜した。Mo 上に，光吸収層 CZTS 薄膜を E-B 蒸着・気相硫化法により積層した。バッファー層 CdS は，溶液成長法(CBD 法)で成長させた。上部窓層 ZnO:Al は，$ZnO+Al_2O_3$:2.0wt%ターゲットを用い，RF スパッタ法により積層した。最後に上部櫛形 Al 電極を真空蒸着法により作製し，太陽電池を構成した。本研究で得られた最高変換効率は 4.13%であった。この値は，これまでのトップデータ 2.62%を大きく上回る値である。

1　緒言

現在，太陽電池の主流は Si 結晶型であるが，製造コストの高さから，一般的普及には至っていない。製造コスト削減のためには，太陽電池の薄膜化が重要な課題となっている。商用電源との競合を目指す次世代薄膜太陽電池の開発は，$CuIn_xGa_{1-x}Se_2$(以下 CIGS)系薄膜を中心として，各国の研究機関で精力的に展開されている。既に，小面積セルにおいては 18%の変換効率が達成されている。しかし，CIGS 系薄膜は，稀少元素 In・Ga や有毒性元素 Se を構成元素としている。従って，将来の大量生産段階における資源上の制約，リサイクル時・廃棄時における地球環境に与える影響が懸念される。

本研究室で開発している Cu_2ZnSnS_4（以下 CZTS)は，$CuInSe_2$（以下 CIS)における稀少元素 In を Zn,Sn で，有毒性元素 Se を S で置換したケステライト構造を持つ化合物半導体である。本材料の禁制帯幅は 1.4～1.6eV と推定され，太陽電池光吸収層の最適値に極めて近い値である。さらに，光吸収係数は 10^4cm^{-1}台で，CIS に匹敵するほどの大きな値を示す [1-5]。これらの光学的特性は，本材料が薄膜太陽電池光吸収層として極めて有望であることを示している。CZTS のケステライト構造は，CIS のカルコパイライト構造に極めて近似した構造である。そのため，CZTS 系薄膜太陽電池を作製する際には，研究・開発が進んでいる CIS 系薄膜太陽電池の周辺技術がそのまま応用できる可能性が極めて高い。さらに，CZTS は稀少元素を含まないため，CIS に比べ原材料費が安価である。化学量論比的には，In：２モルを Zn,Sn：各１モル(計２モル)で置換することになり，この部分での原材料費は約 1/4 で済むという試算が成立する。これらの特徴は，CZTS 系薄膜太陽電池の実用化に向けての大きなメリットである。

信州大学・伊東教授らは，原子ビームスパッタ法による CZTS 薄膜の作製に成功し，CTO 導電膜とのヘテロ接合による光起電力効果を，世界で初めて報告している [1]。また，Stuttgart 大学 Friedlmeier らは同時蒸着法による作製に成功し，ZnO/CdS 窓層との積層構造で 2.3%の変換効率を報告している [3]。

本研究室では，気相硫化法による CZTS 薄膜の作製を提案している [2,4-8]。これまでに，高基板温度蒸着・気相硫化法による CZTS 薄膜を用いた Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/ソーダライムガラス(以下 SLG)構造の太陽電池で，変換効率 2.62%,開放電圧 522mV を得ている。しかし，曲線因子(以下 FF)の値が 35.54%と低く，更なる高効率化のためには直列抵抗成分の低減化が重要な課題となっていた。そこで，上部窓層材料 ZnO:Al 薄膜の低抵抗率化・高透過率化に関する研究を実施し，$10^{-4}\Omega cm$ 台と充分に低い抵抗率と 90%以上の高い透過率を同時に達成することに成功した。しかし，このように最適化された ZnO:Al 薄膜を従来の CZTS 薄膜(膜厚：約 2μm)に積層しても，太陽電池特性に大きな改善

*長岡工業高等専門学校　電気工学科

は確認できなかった。これは，光吸収層 CZTS 薄膜作製条件の最適化が不十分で，光吸収層自体の直列抵抗成分が高すぎたことに原因があると考えられる。また，CZTS 薄膜の作製報告例が非常に少ないことから，作製手法・作製条件と基本的物性，特に電気的特性との関連を明らかにする必要がある。

そこで本研究では,

① CZTS 薄膜作製条件の最適化
② C-V 測定システムの構築および拡散電位の測定
③ 磁場可変型 AC ホール効果測定システムの構築

の三項目について調査・研究を行ったので報告する。

2 CZTS 薄膜作製条件の最適化

CZTS 薄膜の作製には，本研究室独自の E-B 蒸着・気相硫化法を用いた。これは，E-B 蒸着装置により Mo コート SLG 基板上に Cu/Sn/ZnS の積層膜（以下プリカーサ）を製膜した後，別の硫化炉内で N_2+H_2S(5%)の反応ガスを用いて硫化を行う二段階作製法である。従来の研究では，基板洗浄に界面活性剤を用いた超音波洗浄を採用し，硫化時には石英管反応炉を使用していた。本研究では，基板前処理に UV 洗浄器を導入した。本洗浄法は，近年の液晶ディスプレイ製造でも採用されている最先端の有機洗浄法である。さらに，気相硫化には，ターボ分子ポンプを主排気系とした，SUS チャンバーによる新型気相硫化装置を用いている。

2.1 Cu/Sn/ZnS/Mo-SLG プリカーサの作製

図１に，プリカーサ作製に使用した E-B 蒸着装置の模式図を示す。本装置の排気系は，油拡散ポンプを主ポンプとしており，ポリコールドチラートラップとの併用で背圧は 10^{-5}Pa 台である。E-gun は４元ターレット式であり，４層までの積層膜が真空を破ることなく高品質で作製可能である。プラネタリー型の基板保持部は，最大３インチのウェファーが 18 枚まで同時にセットする事が可能であり，同一バッチで多くのプリカーサの作製が行える。また，水晶振動子をセンサーとした膜厚モニター（Inficon 社製 XTM）により，各積層膜厚を制御している。蒸着時の真空度は約 3×10^{-4} Pa 以下とし，ハロゲンランプ加熱により蒸着中の基板温度は 150℃一定とした。このような E-B 蒸着装置で Cu/Sn/ZnS/Mo-SLG の積層プリカーサを作製した。

SLG 基板の前処理には，UV 洗浄法を採用した。Mo-SLG は，同洗浄を行った SLG 上に約 1μm の Mo をスパッタ法で製膜したものである。なお，Mo-SLG 基板を E-B 蒸着装置にセットする直前にも UV 洗浄を施している。

基板前処理を従来の湿式洗浄からドライ洗浄へと変更しているため，プリカーサ第１層(ZnS)の付着状態に変化が生じる可能性がある。そこで，プリカーサ最適化のために，第１層の ZnS を 240，270，300，330nm とし，それぞれに Sn:150nm，Cu:90nm を積層した４種類のプリカーサを作製した。

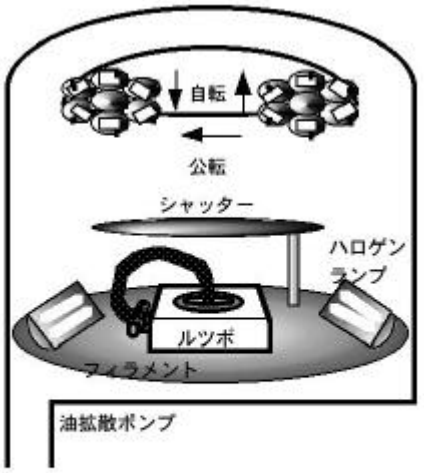

図１　プリカーサ作製用 EB 蒸着装置模式図

2.2 気相硫化による CZTS 薄膜の作製

前述の方法で作製したプリカーサを，新型気相硫化炉で N_2+H_2S (5%)雰囲気中で硫化した。図２に，気相硫化に使用した装置の模式図を示す。SUS チャンバーには，ターボ分子ポンプを主ポンプとする排気系と，２系統のガス導入口が接続されている。図中の Reflector には Ti 板を採用している。プリカーサをグラファイトブロック上に乗せた後，ロータリーポンプと N_2

ガスにより反応管内の活性元素である O_2 をパージした。その後，チャンバー内をターボ分子ポンプにより 7×10^{-4}Pa 以下まで高真空排気する。メインバルブを閉めたことを確認した後，チャンバー内を１気圧の反応ガスで満たし加熱を開始する。加熱中の反応ガス流量は，フロート式流量計で $10cm^3/min$ 一定とした。なお，加熱中は Gas-outlet(パスバルブ)を開放し，未反応ガスを脱硫カートリッジを通した後大気に放出している。試料加熱には，試料ホルダー背面にセットしたハロゲンランプを用いている。

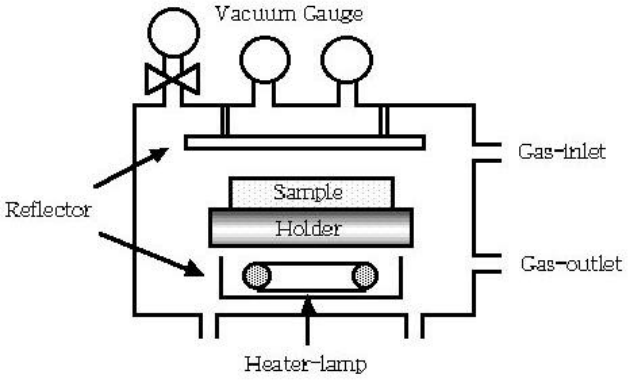

図２　新型気相硫化装置
模式図

硫化昇温パターンは，従来の石英管反応炉で採用していたパターンと同一である。室温より 10℃/min で 200℃まで加熱し，さらに 550℃まで 2℃/min で昇温する。そして３時間保持し，300℃まで 2℃/min で下降させ，その後自然冷却を行う。また，550℃から下降する際に，反応ガスを N_2 ガスに切り換えている。

表１に，プリカーサ作製時の ZnS 膜厚に対する，硫化後の CZTS 薄膜の組成比を示す。

2.3　太陽電池の構成と出力特性

前項の手法で作製した CZTS/Mo-SLG 上に，溶液成長法でバッファー層 CdS を堆積した。さらに，上部窓層 ZnO:Al を RF スパッタ法で積層した後，上部櫛形 Al 電極を真空蒸着法で作製し太陽電池を構成した。図３に，作製した Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG 構造の CZTS 系薄膜太陽電池の模式図を示す。

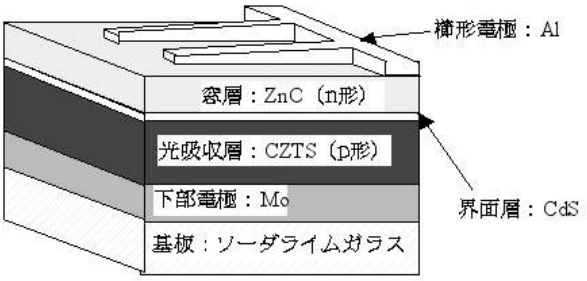

図３　CZTS 系薄膜太陽電池
模式図

入射強度 $100mWcm^{-2}$，AM1.5 のソーラーシミュレーターを用いて，四端子法による太陽電池出力特性の測定を行った。図４に，CZTS 系薄膜太陽電池の出力特性を示す。また，表２に各太陽電池のセル面積と，図４の出力特性より得られた各種特性値を示す。さらに，定エネルギー分光照射装置を用いて，波長範囲 400nm 1000nm の光電流を測定し，量子効率を求めた。図５に，各太陽電池の量子効率スペクトルを示す。

図４及び表２より，ZnS 膜厚の増加とともに変換効率が上昇することが確認できる。ZnS 膜厚 330nm のプリカーサを用いた太陽電池で，4.13%の変換効率が得られている。CZTS 系薄膜太陽電池におけるこれまでの最高変換効率は 2.62%であった。従って，今回の大幅な変換効率の改善は，環境調和型薄膜太陽電池の実現に向けての極めて大きな成果である。

表１　ZnS 膜厚に対する CZTS 薄膜の組成比

ZnS(nm)	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/M
240	22.9	13.3	12.3	51.4	0.895	1.08	1.06
270	22.5	13.0	12.5	52.0	0.882	1.04	1.08
300	22.9	13.4	12.4	51.3	0.888	1.08	1.05
330	22.5	14.3	11.9	51.2	0.859	1.20	1.05

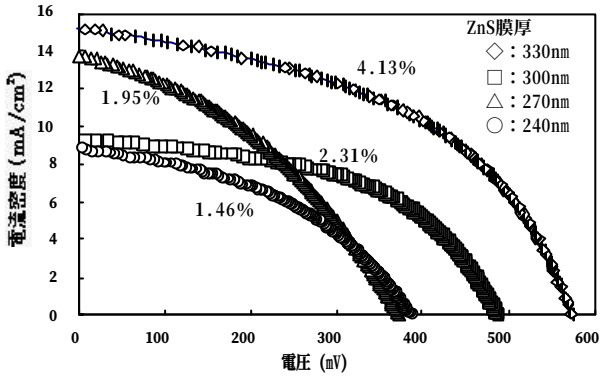

図４　ZnS 膜厚をパラメータとした CZTS 系薄膜太陽電池の出力特性

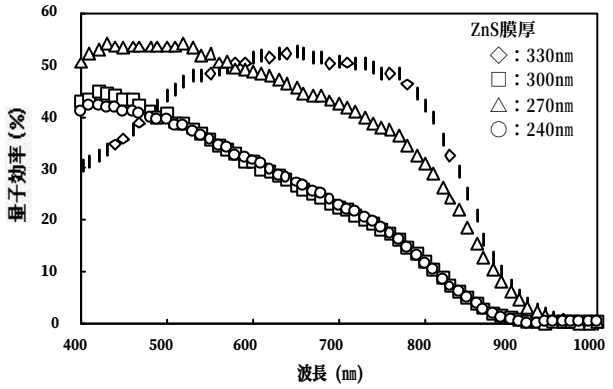

図５　ZnS 膜厚をパラメータとした CZTS 系薄膜太陽電池の量子効率

開放電圧に関しては，ZnS 膜厚の増加とともに上昇する傾向が見られる。一方，短絡電流密度に関しては，ZnS 膜厚に対する明瞭な傾向が見られない。図６の量子効率スペクトルによると，ZnS 膜厚 300nm 以下の太陽電池では，400～500nm の間にピークを持ち，500nm 以上の長波長側で単調減少の傾向を示している。これらの特性は，従来の石英管反応炉により硫化した CZTS 光吸収層による太陽電池の特性とよく似ている。一方，最高変換効率 4.13%を示した ZnS 膜厚 330nm の太陽電池では，550～800nm 付近までほぼ一定の量子効率を示している。550nm 以下の短波長領域における量子効率の低下は，バッファー層に用いた CdS 薄膜の吸収によるものである。これらの量子効率スペクトルを比較することにより，ZnS 膜厚 330nm の光吸収層が他のサンプルより深さ方向に均質な高品質な薄膜であったことが理解できる。

前述の表１より，ZnS 膜厚 330nm の CZTS 薄膜の組成比は Cu/(Zn+Sn)=0.859, Zn/Sn= 1.20 であった。これらの値は，今回作製した CZTS 薄膜の中で，最も Cu-poor, Zn-rich な組成であることを示している。今後，本研究成果をもとに，さらに組成の最適化を図り各種特性の改善を目指す予定である。

3　C-V 測定システムの構築および拡散電位の測定

プレシジョン LCR メータ（Agilent Technolog-ies:4284A）とパソコンを GP-IB で接続し，Lab VIEW を用いて自動計測システムを構築した。太陽電池の pn 接合部に一定のステップで直流バイアス電圧を加え，順次接合容量を測定する。図６に，面積補正を加えた $1/C^2$-DC バイアス電圧特性の測定例を示す。

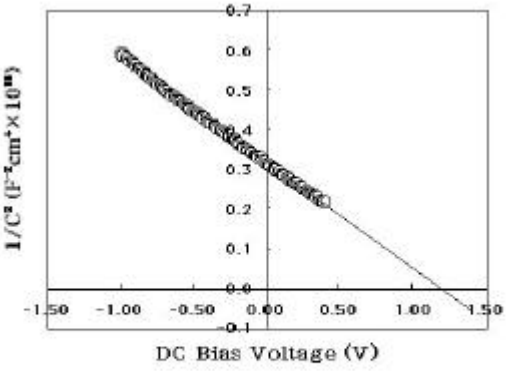

図６　CZTS 系薄膜太陽電池の C-V 測定例

表２　CZTS 系薄膜太陽電池の特性値

ZnS 膜厚(nm)	セル面積(cm^2)	短絡電流密度(mA/cm^2)	開放電圧(mV)	曲線因子(%)	変換効率(%)
240	0.172	8.78	394	42.2	1.46
270	0.139	13.7	380	37.4	1.95
300	0.164	9.33	490	50.6	2.31
330	0.154	15.2	575	49.4	4.13

測定試料は，最高変換効率 4.13％を示した ZnS 膜厚 330nm の太陽電池である。測定点が $1/C^2$ にフィッティングすることから，pn 接合が階段接合であることが確認できる。また，測定点を外挿して得られる交点から，拡散電位は約 1.2V と推定できる。従って，デバイスとしての最適化が進めば，現状の 575mV を大きく超える開放電圧を得る可能性が極めて高いことが明らかとなった。

4　磁場可変型 AC ホール効果測定システムの構築

図７に，これまで本研究室で行ってきた DC ホール効果測定例を示す。図中の段差 V_H が，磁場の ON/OFF に対応したホール起電力を表している。大きな DC ドリフトと微弱な高周波ノイズ成分が確認できる。一般に，高抵抗サンプルに対しては，これらの誤差要因が大きくなり，測定不可能となることが多い。

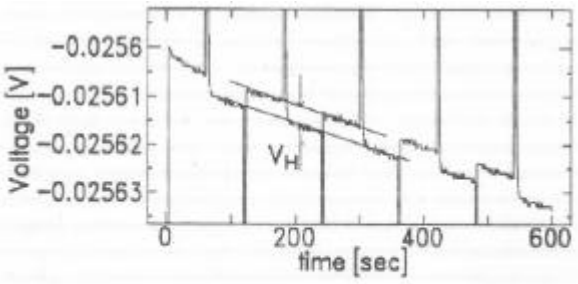

図７　DC ホール効果測定例

本研究で開発中の CZTS 薄膜は，移動度が小さくホール起電力が微少なため，これまで殆どホール効果の測定が不可能であった。しかし，太陽電池デバイスとして CZTS 薄膜を応用するためには，ホール効果測定による電気的特性の把握が必要不可欠である。そこで，極低周波で磁場を可変する AC ホール効果測定システムを構築することとした。

図８にシステム全景を，図９にシステムのブロック図を示す。

磁場の向きと大きさを極低周波で変化させ，それと同期してサンプルに現れる純粋なホール起電圧のみを，ロックインアンプで検出し，DC 不平衡電圧，高周波ノイズの影響を除いて測定する。既にシステムの構築は終了し，現在テスト・ランの状態である。これまでに，ｲﾝﾀｰﾅｼｮﾅﾙ・ｻｰﾎﾞ・ﾃﾞｰﾀ社提供の MMR ホール効果測定装置用標準 Si サンプルで，同社の測定結果とほぼ一致する測定結果を得ている。キャリア濃度に関して，サンプル仕様書では $2\times10^{16}cm^{-3}$ であるのに対し，本システムでは 50，100，200mHz の測定周波数で 2.01，2.06，$2.15\times10^{16}cm^{-3}$ の値が得られている。一方，本研究対象である CZTS 多結晶薄膜では移動度が極めて小さく，現段階では測定の再現性に問題がある。今後，他研究機関との相互比較を行い測定手法の完成を目指す予定である。さらに，サンプル温度を室温から 12K の極低温まで冷却可能なクライオスタットも導入しており，CZTS 薄膜の詳細な電気的特性を明らかにする予定である。

図８　AC ホール効果測定システム全景

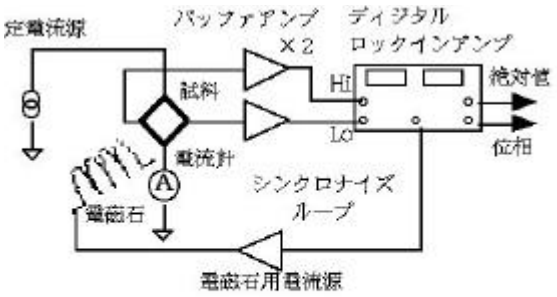

図９　AC ホール効果測定ブロック図

5　まとめ

環境調和型薄膜太陽電池の開発を目指し，Cu_2ZnSnS_4 薄膜を光吸収層とする薄膜太陽電池を構成した。基板洗浄法，気相硫化装置の変更を行うとともに，作製条件の最適化を図った。

さらに，電気的測定系の充実を図った。

その結果，

① 従来のトップデータ 2.62%を大きく超える 4.13%の変換効率を達成した。

② C-V 測定より 1.2V の拡散電位を確認した。

③ 磁場可変型 AC ホール効果測定システムを構築した。

今後，本研究で得た知見をもとに，新たに構築した電気的特性測定システムを活用し CZTS 光吸収層の電気的特性を明らかにすることで，環境調和型薄膜太陽電池の更なる変換効率の向上を目指す。

6 謝辞

本研究は，平成 13 年度新潟県提案公募型技術開発研究事業として実施された。また，本研究の一部は平成 13 年度文部科学省科学研究費補助金で実施された。関係者各位に感謝申し上げる。

7 参考文献

[1] K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 2094.

[2] H. Katagiri, et al., Technical Digest of the International PVSEC-9 (1996) 745.

[3] Th. M. Friedlmeier, et al., 14th European PVSEC and Exhibition, P4B.10 (1997)

[4] H.Katagiri, et al., IEEE Proceedings of PCC-Nagaoka, vol.**II** (1997) 1003.

[5] H. Katagiri, et al., Sol. Energy Mater. & Sol. Cells **49** (1997), PART **III**, 407.

[6] H. Katagiri, et al., Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (1998) Vol. **I** 640.

[7] H. Katagiri, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 500.

[8] H. Katagiri, et al., Sol. Energy Mater. & Sol. Cells **65** (2001) 141.