

シリコン分野で開発された界面不活性化手法のカドミウム テルル太陽電池のバッファ層/光電層界面への適用による カドミウムテルル太陽電池の効率改善

木更津工業高等専門学校電気電子工学科

栗本 祐司

1. はじめに

CdTe を光電層に用いた太陽電池においては、光が入射する窓層に CdS など光電層とは異なる物質が使用されてきた。光電層の CdTe と窓層物質の接合部には異種物質間の格子不整合に起因する欠陥が存在するため、本欠陥によるキャリア再結合が太陽電池の効率向上の妨げとなっていた。

シリコン(Si)薄膜および結晶太陽電池においても同様に異種物質の接する界面が存在する。本界面で欠陥を減らしキャリア再結合を抑制することは、Si 太陽電池において第一義的な効率向上の手段¹⁾であり、全世界における Si 太陽電池開発の半分以上の努力が上記技術の開発に費やされてきたと言っても過言ではない。しかしながら、Si で為されてきた手法は CdTe 太陽電池の分野に精力的に適用されてきたとは言い難い。

本研究では、CdTe 太陽電池試作プロセス（図 1）においてバッファ層堆積→光電層堆積の間で形成される両層の界面に注目する。この界面形成に、Si 太陽電池作製で試みられてきた界面不活性化手法を適用し、CdTe 太陽電池の効率向上を目指す。例えば、①下地面のケミカル洗浄²⁾、②原子レベルでの平坦化²⁾、③下地面を作製してからその上に膜堆積を行うまでの時間と輸送雰囲気との厳密な制御、④界面への水素および水蒸気雰囲気でのアニール、⑤水素プラズマの照射による界面欠陥の終端、⑥下地層にバッファ領域を作製することによる格子不整合の抑制などである。上記すべての実施が好ましいが、第一段階として①、③、⑤を試みる。

本研究では、CdTe 太陽電池試作プロセス（図 1）においてバッファ層堆積→光電層堆積の間で形成される両層の界面に注目する。この界面形成に、Si 太陽電池作製で試みられてきた界面不活性化手法を導入する。

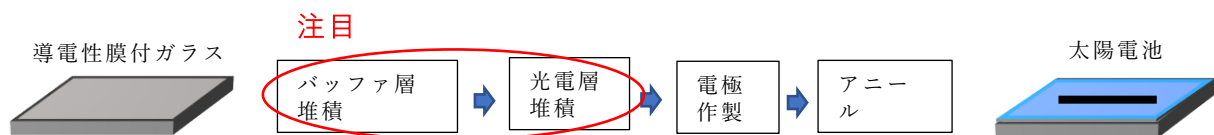


図 1. CdTe 太陽電池試作プロセス

2. 実験方法および結果【界面への水素ラジカル照射(触媒化学気相堆積装置)】

Si 半導体デバイスにおける界面特性を改善するために用いられる代表的な手法は界面に生じる欠陥を水素ラジカルで終端することである。CdTe 太陽電池のバッファ層/光電層界面には欠陥が存在しこれが太陽電池の効率を減少させる原因となっている。この欠陥修復に水素ラジカル終端が利用できないかを調べる。北陸先端大大平研究室の触媒化学気相堆積(Cat-CVD)装置³⁾を用いた CdTe 太陽電池への水素ラジカル照射を試みた。

2-1 実験方法

Cat-CVD 装置は大平研究室が独自に開発を進めてきた装置である。水素ガスにより低真空に維持されたチャンバー内でタングステンワイヤーを 1800～1900℃に加熱しワイヤーに水素ガスを接触させることで水素ラジカルを生成する。ワイヤーに対向して設置された基板に水素ラジカルが照射される。

実験サンプルの模式図を図 2 に示す。ITO 付ガラス基板上に大気開放型 CVD 法を用いて CdS バッファ層(～300nm)を堆積した。その上に光電層である CdTe の膜厚を①2.5μm、②5μm、③0.5μm の厚みで堆積した 3 種類のサンプルを作製した。これらに水素ラジカルを照射した。

Si を対象とした場合、水素ラジカルはその表面において欠陥を修復する作用を有するが、同時に最表面の原子を引き抜きガスとして脱離させることから表面にダメージを与える効果も同時に有する。後者の効果を抑制し前者の効果を残すために、一定の厚みの CdTe 層を後者の効果を抑制する緩衝帯として残すことが必要ではないかと考えた。CdTe 膜の膜厚を変化させたのは、緩衝帯の厚みを実験的に模索するためである。

照射条件は①に対しては基板温度 400℃、フィラメント電流 13.9A、65Pa、C/S 距離 9cm、照射時間 10 分(以後 H 処理 A)であり、②③に対しては基板温度 250℃、フィラメント 13.9A、65Pa、C/S 距離 9cm、照射時間 30 分(以後 H 処理 B)であった。H 処理 A は最もラジカルが強力に作用する条件であり最初の実験でこれを選択したところ、膜のエッチングが生じ一部の CdTe が失われたので、緩和された H 処理 B を用いて②、③を処理した。

全てのサンプルは、その後既定の厚み(5μm)まで CdTe を堆積したのちカーボン電極および銀電極を印刷し太陽電池セル化した。①～③のセル作製方法と同じ方法で作製されたが水素ラジカル照射プロセスのみを除外したサンプルを 3 種類用意しレファレンスセル(REF セル)とした。各条件に対し基板(100mm 角)は 1 枚で、1 枚の基板に 3×8mm 角のセルを 18 個作製した。これらのセルの IV 特性と量子効率を評価した。

2-2 実験結果と議論

水素ラジカル処理を行った場合と行わなかった場合の太陽電池セルの IV 特性比較を図 3 に示す。条件①,②で作製した場合、水素ラジカル処理によって短絡電流 JSC が低下するが、条件③で作製した場合、バラつきはみられるものの JSC が増加するセルが存在した。開放電圧 Voc に関しては水素ラジカル処理の有無で大きな違いがなかった。FF が 0.3 近傍と低いためセル自体の効率は両者とも 3～4%と低かった。

基板中心部の比較的良好で且つ安定した特性を有する同一位置のセルの量子効率を比較した。条件③のセルは、水素ラジカル処理によって量子効率の改善がみられ(図 4 左)、且つその

短波長側の量子効率、水素ラジカル処理を行わなかった全ての REF セル群の中で最高の JSC を示したセルのそれと比べても有為に高かった(図 4 右)。

上記のように CdTe 太陽電池のバッファ層/光電層界面への水素ラジカル照射はサンプル③の一部においては効果がある。しかし実験データが示すように③の一部および①、②に対してはむしろ特性を劣化させる。この事実は前述のように水素ラジカル処理は諸刃の剣であることを傍証している。どのような条件が特性の改善に寄与しどのような作用が劣化を導くのかを明らかにすることが今後の課題である。今回の実験で CdTe の膜厚の変化が特性の改善と劣化を決めたことから、緩衝帯の厚みが一つのヒントになり得ると考えている。

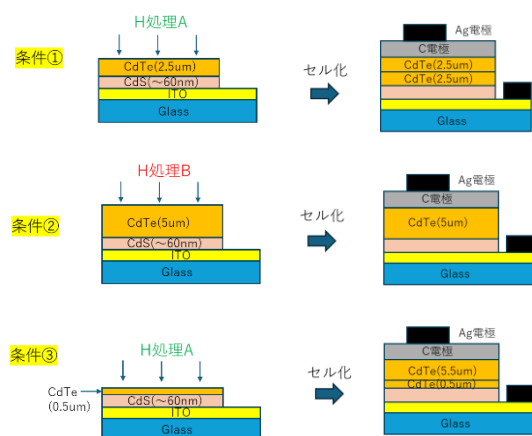


図 2. CdTe 太陽電池試作プロセス

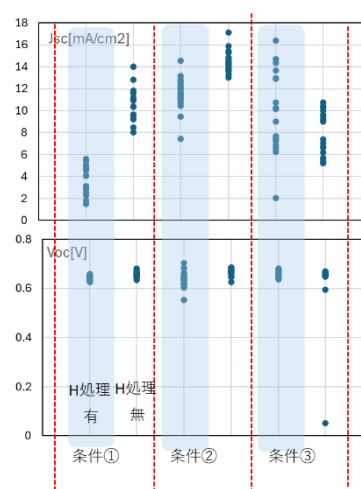


図 3. 太陽電池セルの IV 特性比較

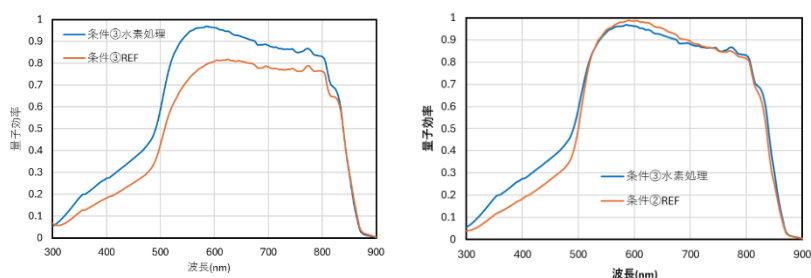


図 4. 太陽電池セルの量子効率比較

3. 実験方法および結果【界面への水素ラジカル照射(プラズマ CVD 装置)】

前節で、水素ラジカル処理で好ましい結果を出すためには条件の選定が重要であることがわかった。好ましい条件を模索するためには多くの実験の数が必要である。Cat-CVD 装置は北陸先端大にあるため多くの実験を行うことができない。木更津工業高等専門学校で水素ラジカル処理ができる体制を整える必要がある。本校で同実験が行えるよう、プラズマ CVD 装置の導入、立ち上げを行い同装置による水素ラジカル照射実験を行った。

3-1 実験方法

プラズマ CVD 装置のチャンバーに導入した水素ガスの圧力とプラズマ励起パワーを変化させて放電試験を行ったところ、図 5 に示すようなオペレーション領域が観測された。圧力を高くすると低い RF パワーでは放電が起きない。挿入図 A は圧力が低圧力(5Pa)、B は高圧力(100Pa)のときのプラズマ写真である。低圧力の方がプラズマの発光強度が大きい。圧力低下により電子の平均自由行程が増大しより大きな電子加速が得られたためと考えられる。加速された電子により衝突を受けた水素分子の一部は水素ラジカルに分解されるのでこれをサンプルに照射できる。

2-1 で述べた 3 種類のサンプル形態のうち③形態のサンプルを下記条件で生成したプラズマ内に室温にて留置し水素ラジカルを照射した。プラズマ励起電力 100W、プラズマ励起周波数 13.56MHz、プラズマ圧力 20Pa、水素流量 6SCCM、プラズマ生成室と基板間距離 100mm。サンプルは、その後既定の厚み(5 μ m)まで CdTe を堆積したのちカーボン電極および銀電極を印刷し太陽電池セル化した。これらのセルの IV 特性と量子効率を評価した。

3-2 実験結果と議論

図 6 に示すように水素ラジカルを照射したセルの J_{sc} 、 V_{oc} は水素ラジカルを照射しなかったセルのそれに比べて低下した。このようにプラズマ CVD 装置で処理した結果は良くないのであった。しかし、セルの特性に差が出たということは水素ラジカル照射により何らかの作用がセルに対して存在するということである。Cat-CVD での水素ラジカル照射のみならず、水素プラズマによる照射を用いても CdTe セルに作用を与えることができることがわかった。

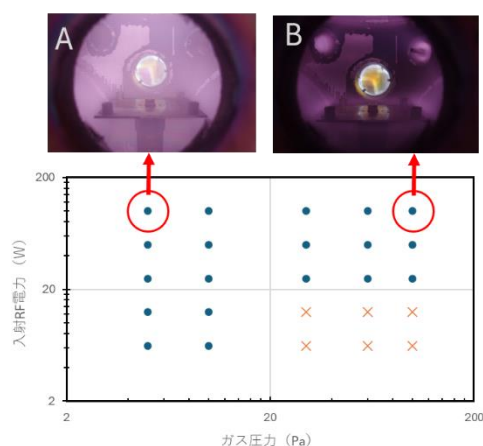


図 5. プラズマ CVD オペレーション領域

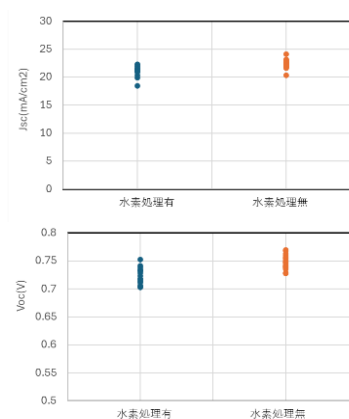


図 6. 太陽電池 IV 特性の比較

4. 実験方法および結果【下地面作製後その上に膜堆積を行うまでの雰囲気制御】

Si 半導体において界面を作製する際に下地の状態を制御しておくことは必須である。通常 Si 表面は酸化膜で覆われているので、これを除去し露出した未結合手を水素で終端した状態でその後のプロセス例えば膜堆積などが行われる。このような念入りの処理を行うのは堆積前の表面状態が界面の特性に大きな影響を及ぼすからである。

CdTe 太陽電池は、n 層となる CdS バッファ層が堆積され、その上に p 型となる CdTe 層が堆積される。本校でのプロセスでは、下地層となる CdS は大気開放型 CVD 法により作製される。CdS は大気中で堆積され、その後アフターベークと呼ばれるプロセスを経る。このアフターベークでは、膜は、成長が停止した後しばらく高温のまま大気中に保持される。

大気開放型 CVD 法では膜を大気中で製膜するので、膜中に不純物が混入していることが予測されている。不純物の混入は膜のプリカーサが降り積もりつつある成長途中よりは、成長が終了したあとにプリカーサの供給が止まり且つ表面が未だ活性であるとき、即ちアフターベーク時により顕著になると考えられる。アフターベーク時の不純物の混入が、次に堆積する CdTe 層との界面作製に不純物の混入を促し CdS/CdTe 界面に多数の欠陥を形成しセル特性に影響を及ぼしている可能性がある。上記アフターベーク時における雰囲気制御することでセルの特性が改善できないかと考えた。

4-1 実験方法

大気開放型 CVD 法⁴⁾は以下のプロセスから成る。CdS の原料となるジエチルジチオカルバミド酸カドミウム ($C_{10}H_{20}CdN_2S_4$) をガラス基板に塗布しソース基板とする。図 7 に示すようにソース基板を 450~500°C に加熱した被堆積基板と 0.7 mm のスペースを介して対向させる。ソース基板も同様に加熱されるので、ソース基板からプリカーサが昇華し被堆積基板に照射される。堆積が終了するとソース基板が取り除かれるが、5 分の間被堆積基板はヒーターの上に残置される。この 5 分間の工程はアフターベークである。

アフターベーク雰囲気制御を試みた(図 8)。(1)窒素ガスを吹きかけながらアフターベークを行った、(2)アフターベークなし、(3)大気中アフターベーク、(4)乾燥空気を吹きかけながらアフターベークを行ったの 4 種の方法で CdS 膜を作製しその上に CdTe 膜堆積および電極作製を行いセル化した。(4)を加えたのは下記の理由による。N₂ ガスを吹き付けると CdS 表面の温度の低下が確認された。このサンプルと比較されるのはアフターベーク時の温度低下をそれと同じ条件にし、且つ酸素が存在するサンプルでなければならない。(4)は必要である。

4-2 実験結果と議論

結果を図 9 に示す。バラつきは存在するが、窒素ガスを吹きかけながらアフターベークを行った条件(1)の J_{sc} は、乾燥空気を吹きかけながらアフターベークを行った条件(4)のそれに比べて 5% 程度改善した。バラつきは存在するが条件(1)の V_{oc} の平均値も 20mV 程度高かった。ただし FF が 0.4 近傍と低いためセル自体の効率は両者とも 4~8% と低かった。このようにアフターベーク時のガス雰囲気の違いはセル特性に変化を生み出すことがわかった。

しかしながら、条件(1)のセル特性は空気中であるが空気を吹き付けずにアフターベークを行った条件(3)(従来プロセス)のそれに比べると大きな変化はない。気体を吹き付ける行為によりアフターベーク時の温度が低下することから、アフターベークを支配する要素は温度と雰囲気の少なくとも 2 つがあり、前者が低下するとネガティブな影響をセル特性に与え、後者は空気を使用するとネガティブな効果があると考えたと上記の実験結果は説明ができる。もし上記仮説が正しいとすれば、窒素ガスの雰囲気と同ガスを吹き付けずにアフターベークを行えば(3)(従来プロセス)に比べて特性が改善されるということになる。これは今後の課題である。



図 7. 大気開放型 CVD 法とアフターベーク

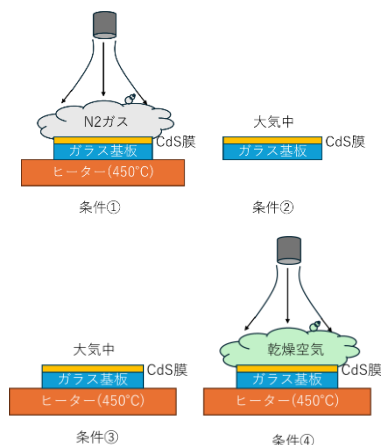


図 8. アフターベーク雰囲気制御

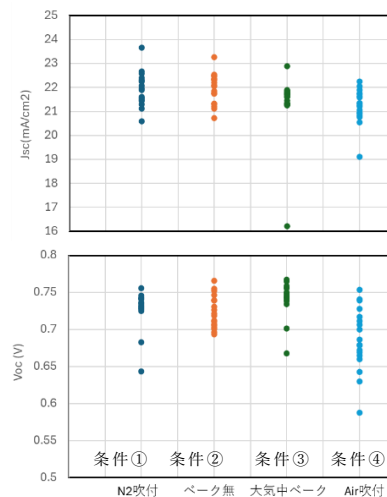


図 9. 太陽電池 IV 特性の比較

5. 実験方法および結果【下地面のケミカル洗浄】

前節で述べたように、CdS の表面近傍に好ましくない不純物の混入が、次に堆積する CdTe 層との界面に多数の欠陥を形成しセル特性に影響を及ぼすとすれば、CdS の表面をエッチングし表面近傍の層を除去してできた CdS の新しい面に対して CdTe を堆積することにより、CdS/CdTe 界面の欠陥を減らすことができ、セル特性を改善することができるかもしれない。

5-1 実験方法

まず CdS 表面のエッチングについて検討を行った。セルにおける CdS 膜の下には透明導電膜である ITO が堆積されているので、ITO に対してダメージを与えずに CdS を溶解できるエッチャントが必要である。CdS は酸に溶解することがわかっているので、硝酸、塩酸、シュウ酸をエッチャントの候補として溶解実験を行った。ガラス基板上に ITO を堆積しさらに CdS を堆積したサンプルを作製し上記酸に浸漬した。

表 1 に示すように、エッチャントとして塩酸と臭化水素酸を用いた場合、濃度 15~20%、0.5%~5%の範囲で膜剥がれが起きた。硝酸を用いた場合、濃度 5%~40%の範囲で膜剥がれが生じず良好なエッチングが可能であることがわかった。

図 10 にエッチング無基板と 40%の硝酸で 5 分間エッチングした基板の可視像を示す。エッチング前と比べエッチング後において色が一様に薄くなっている。均一な溶解が為されている。図 11 に膜表面の SEM 画像を示す。エッチング前には丸い結晶粒と隣の結晶粒を繋ぐ領域が埋まっており組織が存在するように見られるが、エッチング後では結晶粒間の組織が消失し結晶粒のみが目立つようになっている。エッチング前には存在した結晶粒間のアモルファス状の組織がエッチングによって優先的に除去された可能性がある。

CdS 堆積後にこれを 70nm 程度エッチングして既定の膜厚 (400nm)に調節した CdS を用いたセルの特性と、はじめから既定の膜厚になるように堆積を行いエッチングを行わなかった CdS 膜を用いたセルの特性を比較することで上記の効果を確かめる。

5-2 実験結果と議論

CdS をエッチングした場合としなかった場合のセル特性の結果を図 12 に示す。予測に反してエッチングを行った場合の方が、明らかに J_{sc} が 5%程度低下した値となった。 V_{oc} は CdS をエッチングしたセルでバラつきが大きい、平均するとエッチングの有無で大きな違いは無かった。分光感度の比較を図 13 に示す。明らかにエッチングを行ったセルで短波長側の分光感度が低いことがわかる。これはエッチングによってバッファ層/光電層界面の品質が低下したことを意味する。

この原因については未だ推測の域を出ていないが、もし結晶粒間にあるアモルファス状の組織が良質な界面の形成に作用しているとすれば、エッチングによってこのアモルファス状の組織が失われたことで却ってバッファ層/光電層界面の欠陥が増えてしまった可能性はある。今後長岡技科大田中研究室と協力をして界面の解析を行う予定である。

表 1：膜剥がれが生じる濃度範囲
(エッチング時間は 5 分に固定)

	膜剥がれ	膜剥がれ無
硝酸	20～50%	5～40%
塩酸	15～20%	5～10%
臭化水素酸	0.5～5%	不明



図 10 エッチング前後の写真

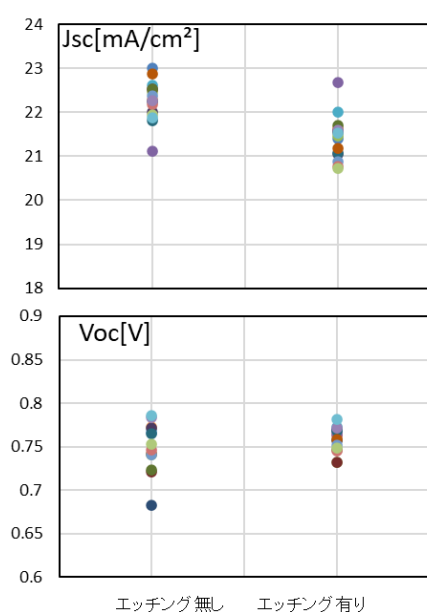


図 12 IV 特性の比較

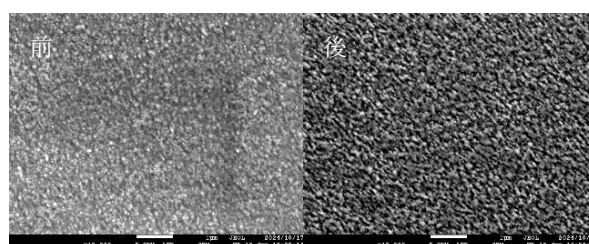


図 11 エッチング前後の SEM 画像

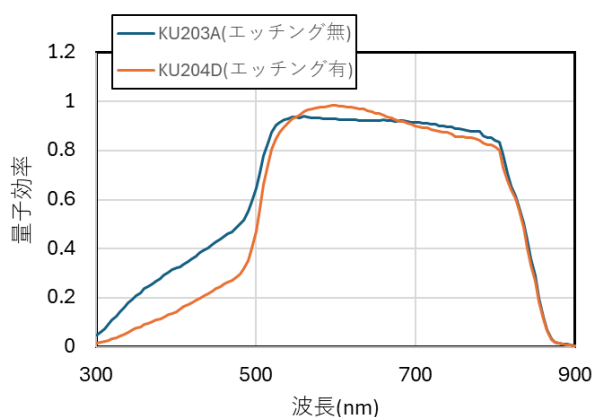


図 13 分光感度特性の比較

6. まとめ

- ◆CdS をバッファ層(n 層)、CdTe を光電層(p 層)とした太陽電池のバッファ層/光電層界面に対し水素ラジカル照射を行い太陽電池特性に対する効果を調べた。水素ラジカルを Cat-CVD を用いて照射した場合、一部の条件では太陽電池の J_{sc} の増加が観測された。 V_{oc} に大きな変化はなかった。量子効率の比較からバッファ層/光電層界面の特性が改善されていると推測された。
- ◆水素ラジカル処理を本校で行うようにするためプラズマ CVD 装置の導入を行った。水素プラズマの点灯を確認した。CdTe 太陽電池のバッファ層/光電層界面への水素ラジカル照射を試みたが特性の改善は見られなかった。
- ◆大気開放型プラズマ CVD 法にて CdS を堆積した後のアフターベークの雰囲気の変化が太陽電池特性に与える影響を調べた。窒素を吹き付けながらアフターベークを行ったとき J_{sc} の改善が見られた。ただし気体を吹き付ける行為は温度が低下する効果を伴うので、雰囲気の影響を厳密に評価するために、アフターベーク時の温度制御の検討が必要である。
- ◆CdS を堆積したのち表面をエッチングし表面状態を変化させることが太陽電池特性に与える影響を調べた。硝酸浸潤により 70nm 程度エッチングを行い規定膜厚とした CdS 層を用いたセルと、初めから規定膜厚を堆積しエッチングを行わなかった CdS を用いたセルの特性を比較した。エッチングによりセル特性の改善は見られず、量子効率の測定からもエッチングによるバッファ層/光電層界面特性の改善は見られなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、北陸先端大学の太田教授には多大なるご支援をいただきました。プラズマ CVD の立ち上げにあたり、東北大学の末光名誉教授および同通信研究所の吹留准教授には多大なるご支援をいただきました。セル特性の解釈について長岡技術科学大の田中教授、金井助教には有益な議論をいただきました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) A. G. Aberle, *Crystalline silicon solar cell* : Center for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney NSW 2052, Australia, 1999.
- 2) 大見忠弘, 『ウルトラクリーン ULSI 技術』培風館, 1995.
- 3) 大平 圭介, Trinh Cham Thi、及川貴史、瀬戸純一、小山晃一、松村英樹, 『触媒化学気相堆積 (Cat-CVD) 法による太陽電池用高品質パッシベーション膜の形成』, 表面科学 38 234, (2017).
- 4) Y. Kurimoto, Daiki Kobayashi, Naoki Asou and Tamotsu Okamoto, "Formation and characterization of ZnS and CdZnS films using open-air chemical vapor deposition for buffer layers of compound semiconductor solar cells", Jpn. J. Appl. Phys. 62 SK1048, (2023).