

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630353

研究課題名(和文)超臨界流体埋め込み成膜による三次元接合型化合物半導体太陽電池の真の実現と高効率化

研究課題名(英文)Realization of high-efficiency 3-D structured solar cells with compound semiconductor via supercritical fluid conformal deposition

研究代表者

筈居 高明 (Tomai, Takaaki)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：80583351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、超臨界流体成膜法により、粒径25nmのTiO₂粒子で構成された多孔質膜中に、均一にCu, In膜を成膜することを可能とした。さらに高い溶解性と還元力を有する超臨界エタノールを反応場として用いることで、従来の毒性の高いカルコゲン原料を代替する安全・安価な固体原料を用いたカルコゲン化反応プロセスを構築した。これら超臨界流体プロセスを駆使することで、TiO₂多孔質膜へのCuInS₂埋め込み成膜を行い、高変換効率の実現が期待される3次元接合型CIS化合物半導体太陽電池構造を具現化できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：At first, we facilitated the conformal deposition of Cu, In in nanoporous film consisted of TiO₂ particles with the diameter of 25 nm via supercritical fluid deposition method. Secondary, we developed novel chalcogenization process using safe, low-cost and solid chalcogen sources instead of toxic gaseous chalcogen sources using supercritical ethanol as a reaction medium having high solubility and reduction power. By using these supercritical fluid processings, we succeeded in the conformal deposition of CuInS₂ in nanoporous TiO₂ film, and realized a promising 3D solar-cell structure with CuInS₂.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：超臨界流体 化合物半導体 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

3次元接合型(3D-)CIS化合物半導体太陽電池[1]は、3次元ナノポーラス構造 TiO₂層を n 型層に、CIS(CuInSe₂/CuInS₂)化合物半導体太陽電池を p 型層に採用し、光で励起されたキャリアの pn 接合界面までの距離を短くすることで、効率的なキャリアの捕集を可能とする構造をとる。この構造を採用することで、低コストな低温液相合成法(スプレー法)により作製された、結晶性に劣る CuInS₂膜でも、7%の高い変換効率が得られている[2]。しかし、スプレー法では、化合物半導体膜の埋め込み性が悪いことが指摘されており、TiO₂粒径(細孔径)の微小化に伴い、変換効率が悪化するという、理論予測との逆転現象が起こっていた。

本来のコンセプト通りの3次元 pn 接合構造が実現できたならば、色素増感太陽電池と同様、3次元接合構造の微小化(ナノ化)により変換効率は向上し、高コストな気相成膜法で作製された単純積層構造(CuInS₂の最高変換効率: 11.4%)を凌駕する変換効率が獲得できるはずである。

2. 研究の目的

我々は近年、埋め込み性に優れた超臨界流体成膜法を、化合物半導体成膜に拡張すべく研究を進めており、これまでに超臨界流体中における CdS の直接合成や金属前駆体薄膜のセレン化による CIS 薄膜作製[3]など、化合物半導体薄膜形成に成功している。

本研究では、埋め込み特性に優れた超臨界流体成膜法を 3D 太陽電池構造作製に適用することによる、真の 3D-CIS 太陽電池構造の実現と、それに伴う変換効率の向上を最終目的とした。埋め込みプロセスにおいて、従来法では 300nm が限界であった TiO₂ 粒径を 10nm オーダーまで微小化し、超臨界流体法の CIS 化合物半導体の微細構造中への埋め込み成膜への優位性を明らかとする。

3. 研究の方法

以下の 2 段階プロセスによる CuIn(S/Se)₂ 薄膜作製を行った。

- (1) 超臨界流体中における Cu,In の 2 元系合金薄膜堆積
- (2) 超臨界流体中カルコゲン化

各項目について説明する。

(1) Cu,In の 2 元系合金薄膜堆積

TiO₂ 粒径の異なる TiO₂ 多孔質膜(粒径 25 nm、100-300 nm)に対し、超臨界流体成膜法により Cu と In の成膜を行った。Cu、In 原料には Cu(II)tetramethyl-heptanedionate および In (III) tetramethyl-heptanedionate を使用し、超臨界溶媒としてエタノール : CO₂ = 15 : 85 (mol%)の混合流体を、還元剤として H₂を用いた。反応器内の温度は 205 °C、圧力は 14 MPa、成膜時間は 4 h とした。

(2) 高い溶解性と還元力を有する超臨界エ

タノールを反応場として用いることで、従来の毒性の高いカルコゲン原料を代替する安全・安価な固体原料を用いたカルコゲン化プロセスを構築した。具体的には、モデル系として CIS 系と CZTS 系化合物半導体の平面薄膜を採用し、超臨界エタノールに溶解させた SeO₂ および S₈ を原料とした CIS 及び CZTS 薄膜の作製と S/Se 組成を制御によるバンドギャップのコントロールを行った。

最後に、上記 2 プロセスを組み合わせることで、CuInS₂の埋め込みプロセスを実現した。

4. 研究成果

(1) まず、成膜順序による Cu、In の成膜量の違いを評価するために、Cu、In 同時成膜、Cu 成膜後に In 成膜、In 成膜後に Cu 成膜の 3 条件を比較した。その結果、Cu を先に成膜し、その後 In を成膜する場合が最も効率的に成膜出来た為、この成膜順序を採用した。

次に超臨界流体成膜法の有効性を検討することを目的として、粒径 100-300 nm の TiO₂ で構成された多孔質膜に対して、気相条件と超臨界条件において Cu 成膜を行った。表 1 に実験条件を、図 1 に成膜後の断面 SEM の EDX マッピングを示す。

表 1 Cu 成膜条件

	気相条件	超臨界条件
CO ₂ : EtOH [mol%]	70 : 30	75 : 25
Cu(tmhd) ₂ [mmol/l]	10	10
成膜温度 [°C]	205	205
圧力 [MPa]	10	16
成膜時間 [h]	4	4

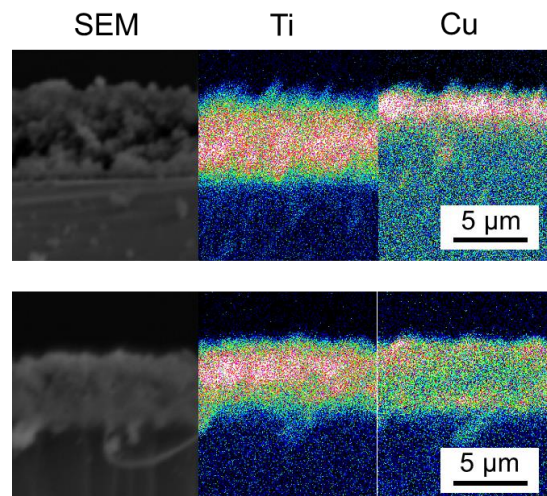


図 1 Cu 成膜後の EDX マッピング (上 : 気相条件、下 : 超臨界条件)

断面 SEM の EDX マッピングより、気相条件では多孔質膜の表面にのみ成膜されたのに対し、超臨界条件では多孔質膜内部にまで成膜されたことが分かった。気相条件では有機金属錯体の蒸気圧分しか原料が供給されないため、原料の濃度勾配による成膜速度の差が生じ、原料濃度の高い表面で優先的に成膜されて原料が消費されてしまい、多孔質膜深部への成膜が不十分となる。一方、超臨界条件では、超臨界流体の高い溶解力と高拡散性による高濃度な原料供給により、成膜が原料供給律速とならず、濃度勾配の影響を受けないため、成膜速度が多孔質膜内部で一様となったと考えられる。以上の結果より、複雑構造を持つ多孔質膜の内部へ成膜するためには、超臨界流体の高溶解力、高拡散性による、高濃度な原料供給が不可欠であることが確認された。

以上の検討結果を踏まえ、超臨界条件で Cu,In の成膜を段階的に行ったところ、粒径 100-300 nm と粒径 25 nm の TiO₂ で構成された多孔質膜のいずれの場合においても、深部まで Cu,In が均一に成膜できることが明らかとなった (図 2)。

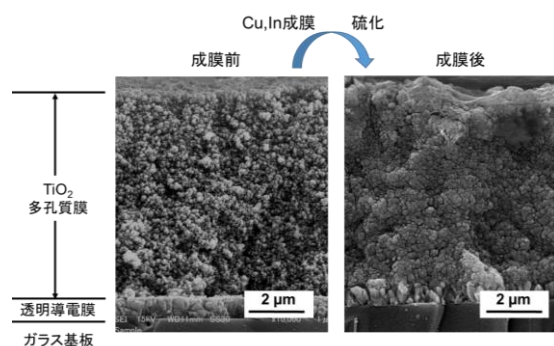


図 2 成膜前後の断面 SEM 像

(2) ここでは特に CZTS 系化合物半導体薄膜作製に関する結果を紹介する。SeO₂ および S₈ を任意に混合させたエタノールと Cu-Zn-Sn 酸化物薄膜 (図 3 (a)) をリアクターに封入し、400 °C、25 分の条件下で、セレン化・硫化反応を行い、S/Se 比の異なる CZTSSe 薄膜を作製した。図 3 の (b)-(d) にそれぞれ Cu₂ZnSnSe₄、Cu₂ZnSn(S_{0.69}Se_{0.31})₄、および Cu₂ZnSnS₄ 薄膜の表面 SEM 画像を示す。いずれも高緻密性の多結晶膜が形成されていることが確認された。図 4 に XRD 測定結果を示す。S/Se 組成比に伴って、ケステライト(112)面のピークシフトが確認され、単一ピークであることから、Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ 完全固溶体を作製されていることが確認された。

Cu₂ZnSnSe₄ および Cu₂ZnSnS₄ 薄膜のバンドギャップ値がそれぞれ 1.03 eV および 1.45 eV であり、既報値と概ね一致していることが確認された。さらに、膜中の S/Se 比の変化に伴って、バンドギャップ値が連続的にシフトしていることが確認された。以上の

ことから、本手法により作製された CZTSSe 薄膜は、膜中 S/Se 比と結晶構造および光学特性の間に良好な相関関係があることが確認され、我々の開発した超臨界流体カルコゲン化プロセスが、光学機能性を有する化合物半導体の作製に有効であることが示された。

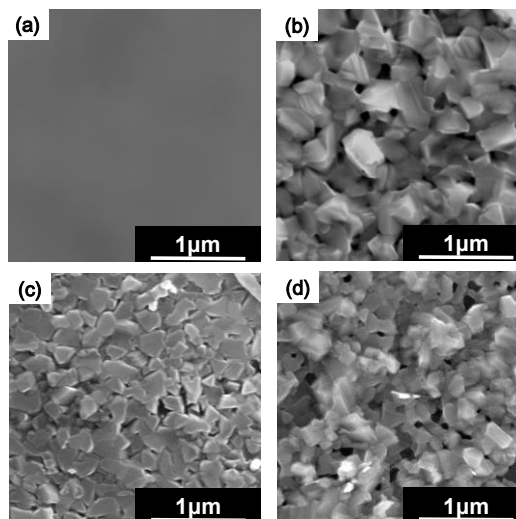


図 3 表面 SEM 画像

(a) Cu-Zn-Sn 酸化物 (b) Cu₂ZnSnSe₄
(c) Cu₂ZnSn(S_{0.69}Se_{0.31})₄ (d) Cu₂ZnSnS₄

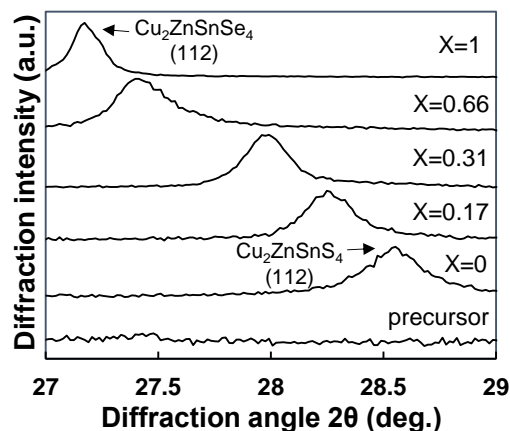


図 4 Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ 薄膜の XRD 測定結果 (ケステライト(112)面)

最後に、(1) 超臨界流体中における Cu,In 薄膜堆積、(2) 超臨界流体中硫化を行い、粒径の異なる TiO₂ 多孔質膜に対して CuInS₂ を成膜した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) による CIS 成膜前後の断面画像と各元素の EDX マッピング像を図 5 (粒径 100-300 nm)、図 6 (粒径 25 nm) に示す。SEM 画像と EDX の組成マッピングにより、どちらの粒径についても TiO₂ 多孔質膜内部にまで CIS が成膜されていることが確認された。

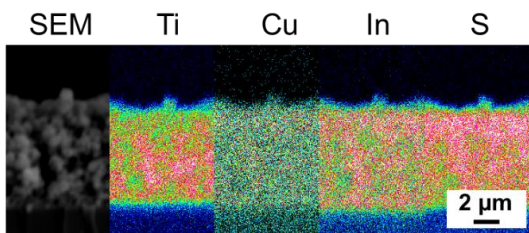


図5 TiO₂多孔質膜 (粒径 100-300 nm) に対して成膜された CuInS₂の断面 SEM 像と各元素の EDX マッピング

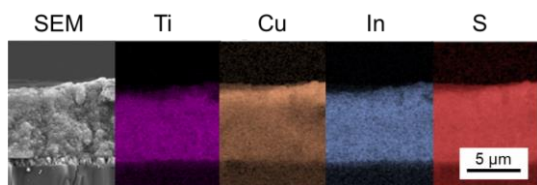


図6 TiO₂多孔質膜 (粒径 25 nm) に対して成膜された CuInS₂の断面 SEM 像と各元素の EDX マッピング

成膜基板となる TiO₂ 多孔質膜 (粒径 25 nm)、Cu, In 成膜後、さらに硫化反応後の試料の XRD 測定結果を図7に示す。最終的な硫化により Cu のピークが消失し、カルコパイライト構造を有する CuInS₂ のピークが現れていることから、CuInS₂ の形成が、XRD から確認された。

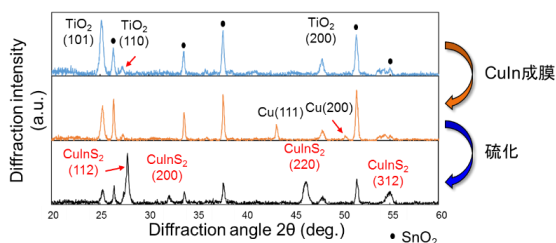


図7 TiO₂多孔質膜基板 (上)、Cu, In 成膜後基板 (中)、硫化後基板 (下) の XRD パターン

表2 各粒径の TiO₂ 多孔質膜に成膜した CuInS₂ の EDX 分析結果

粒径 [nm]	比表面積 [m ² /g]	Cu/Ti [-]	In/Ti [-]	S/Ti [-]
25	50.3	0.88	0.93	2.09
100-300	16.8	0.71	0.63	1.33

各粒径の TiO₂ 多孔質膜に成膜した CuInS₂ の元素比を表2に示す。いずれの場合においても Cu+In≒S となっており、量論比での CuInS₂ 成膜がなされたことが見て取れる。

粒径 100-300 nm に比べ、粒径 25 nm の TiO₂ 多孔質膜の方が成膜量が多くなった事

に関しては、以下のように説明できる。今回の超臨界流体成膜プロセスにおける反応機構は、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型反応機構であると考えられ、表面に吸着した水素原子による原料分子の還元反応により金属薄膜が形成される。表面反応による成膜であるため、比表面積のより大きい粒径 25 nm の TiO₂ 多孔質膜の場合において、成膜量が多くなったと考えられる。

以上、超臨界流体成膜法による Cu, In の2段階成膜、超臨界流体硫化という一連のプロセスにより、多孔質膜内部へ組成制御の取れた CuInS₂ の埋め込み成膜が可能であることが示された。

<引用文献>

- [1]M. Nanu, et al., *Adv. Mater.* 2004, **16**, 453.
 [2]A. Goossens, et al., *Nanotechnology* 2008, **19**, 424018.
 [3]T. Tomai, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 3268.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Takaaki Tomai, Yuta Nakayasu, Miki Yanaka, Itaru Honma, Fabrication of CuInSe₂ and Cu₂ZnSnSe₄ films from metal-oxide precursors and SeO₂ using supercritical ethanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, 101 巻、2015、48-53、査読有
DOI: 10.1016/j.supflu.2015.03.003
- ② Yuta Nakayasu, Takaaki Tomai, Nobuto Oka, Itaru Honma, Controllable bandgap of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin films via simultaneous supercritical fluid chalcogenization, *Applied Physics Express*, 8 巻、2015、021201 査読有
DOI: 10.7567/APEX.8.021201
- ③ Takaaki Tomai, Miki Yanaka, Itaru Honma, Analysis of selenization in supercritical ethanol for the production of compound semiconductor films, *The Journal of Supercritical Fluids*, 83 巻、2013、41-46、査読有
DOI:10.1016/j.supflu.2013.08.013

[学会発表] (計14件)

- ① 中安祐太, 菅居高明, 岡 伸人, 角谷正友, 本間格, 超臨界エタノールを用いた Cu-Zn-Sn 酸化物薄膜の硫化プロセス分析、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 19-21 日、芝浦工業大学
- ② 中安祐太, 菅居高明, 岡 伸人, 角谷正友, 本間格, 超臨界流体セレン化・硫化法による CZTS 系太陽電池用化合物半導体薄膜の作製、化学工学会第 46 回秋季大

- 会、2014年9月17-19日、九州大学
- ③ Yoji Yasui, Shinji Watanabe, Takaaki Tomai, Takeshi Momose, Itaru Honma, CuInS₂ DEPOSITION INTO TiO₂ NANOPOROUS THIN FILM USING SUPERCRITICAL FLUID、International Symposium on Chemical- Environmental-Biomedical Technology、2014年9月10-14日、Chang Gung (Taiwan)
- ④ Yuta Nakayasu, Takaaki Tomai, Itaru Honma、Fabrication of compound semiconductor films for solar cells via supercritical fluid selenization and sulfurization、14th European Meeting on Supercritical Fluids、2014年5月18-21日、マルセイユ (フランス)
- ⑤ 中安祐太、菅居高明、本間格、超臨界エタノールセレン化・硫化反応を用いた太陽電池用化合物半導体薄膜の作製、日本化学会第94春季年会、2014年3月27-30日、名古屋
- ⑥ 菅居高明、渡辺伸司、中安祐太、百瀬健、本間格、超臨界流体を用いた CuInS₂ の TiO₂ 多孔質膜中への埋め込み成膜による 3-D CIS 太陽電池構造の作製、化学工学会第79年会、2014年3月18-20日、岐阜
- ⑦ 渡辺伸司、菅居高明、中安祐太、百瀬健、本間格、超臨界流体を用いた TiO₂ 多孔質薄膜中への CuInS₂ 埋め込み成膜プロセスの評価、化学工学会第79年会、2014年3月18-20日、岐阜
- ⑧ 中安祐太、菅居高明、本間格、太陽電池用化合物半導体薄膜作製における超臨界 EtOH 中での硫化・セレン化反応挙動の解析、化学工学会第79年会、2014年3月18-20日、岐阜
- ⑨ 中安祐太、菅居高明、岡伸人、正直花奈子、片山竜二、小林大造、中田時夫、本間格、超臨界流体セレン化・硫化プロセスにより作製した Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 薄膜の構造特性評価、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月17-20日、相模原
- ⑩ Yuta Nakayasu, Takaaki Tomai, Itaru Honma, Fabrication of Compound Semiconductor Film for Solar Cells via Supercritical Fluid Selenization Using SeO₂, 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2013.10.28-11.1, Taipei (Taiwan)
- ⑪ Shinji Watanabe, Yuta Nakayasu, Takaaki Tomai, Itaru Honma, CuInSe₂ deposition into TiO₂ porous thin film using supercritical fluid, 23rd Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2013.10.28-11.1, Taipei (Taiwan)
- ⑫ 渡辺伸司、矢中美紀、菅居高明、本間格、

超臨界流体を用いたチタニア多孔質膜内への化合物半導体成膜、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月16~20日、京都

- ⑬ 菅居高明、中安祐太、角谷正友、本間格、SeO₂ を用いたセレン化により作製した CZTS 薄膜の構造・特性評価、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月16~20日、京都
- ⑭ 菅居高明、本間格、超臨界流体を利用した化合物半導体太陽電池製造の低コスト化、化学工学会 第45回秋季大会、2013年9月16~18日、岡山 (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅居 高明 (TOMAI, Takaaki)
東北大学・多元物質科学研究所・講師
研究者番号：80583351

(2) 連携研究者

百瀬 健 (MOMOSE, Takeshi)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：10611163

(3) 研究協力者

中安 祐太 (NAKAYASU, Yuta)
渡辺 伸司 (WATANABE, Shinji)
安井 容二 (YASUI, Yoji)