

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820118

研究課題名(和文) 硫黄に腐食されない新しい電極構造を有した硫化物薄膜太陽電池

研究課題名(英文) Sulfide-based thin film solar cell with new electrode structure

## 研究代表者

百瀬 成空 (MOMOSE, Noritaka)

長野工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：00413774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、硫化物半導体薄膜太陽電池の裏面電極であるMo薄膜への、硫化中における硫黄の浸食を防止すべく、Mo層の表面にキャッピング層を堆積する新しい電極構造の開発に挑んだ。Mo薄膜の表面に20nm程度のMoSi<sub>2</sub>薄膜をスパッタ堆積し、800℃、6時間の加熱処理を施すことで、良好な導電性をもち、かつ硫黄の浸食を防ぐキャップ層となることがわかった。良好な伝導度と硫化防止効果を得るにはMoSi<sub>2</sub>膜を700℃より高い温度で熱処理する必要があることが確認された。MoSi<sub>2</sub>キャップ層を挿入したCZTS膜からSnS<sub>2</sub>結晶が生成されていることから、選択的な硫化の実現が可能であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this research, we challenged to develop a new back electrode structure for chalcogenide-semiconductor based thin-film solar cell utilizing a MoSi<sub>2</sub> capping layer, which is capable of protecting the sulfurization of Mo back electrode. About a 20-nm-thick MoSi<sub>2</sub> thin film, which exhibited a good electrical conductivity and prevented sulfur diffusion to the Mo layer, was deposited onto the Mo electrode layer by sputtering and then post annealing was carried out at 800°C for 6 hours. It was also observed that annealing of MoSi<sub>2</sub> layer under temperature higher than 700°C is necessary in order to achieve both good conductivity and efficient suppression of sulfurization of the Mo electrode. By using capping layer, formation of SnS<sub>2</sub> crystals was also observed from the CZTS thin film. This result indicated that selective sulfurization could be realized by using the MoSi<sub>2</sub> capping layer.

研究分野：電気電子材料

キーワード：薄膜太陽電池 化合物半導体 薄膜の作製と評価 硫化物 シリサイド

### 1. 研究開始当初の背景

低廉無毒な材料のみで構成される半導体  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) を薄膜太陽電池へ応用するための研究が、長岡高専・片桐教授らが発表した変換効率 6.7% (Appl. Phys. Express, 1, 041201 (2008)) を足がかりに、急速な伸びを見せている。現在の牽引役は米国 IBM を主としたグループへと移り、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) との混晶化による効率 11% 越えの報 (Todorov, *et. al.*, Adv. Energy Mater., 3, 34 (2013)) ももたらされた。そのような中、研究代表者らは安価・無毒な出発材料から迅速・簡易に CZTS を成膜する手法に取り組み、さらにこの手法を応用して、出力電流を大幅に向上させる  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  (CZTSSe) 混晶薄膜の作製にも成功した。この手法は混晶比 (CZTS と CZTSe の比) を自在に調整でき、混晶比が太陽電池の出力性能へ及ぼす影響についても体系的に調査・報告するに至った。

CZTS も含む硫化物薄膜には、原料金属と硫黄との反応処理 (硫化) 中に下地電極膜の一部も硫化・腐食してしまう問題が潜在する。下地電極膜に使われている Mo は硫化すると、もろく電気を通さない物質となり、「硫化物薄膜との界面が欠損し膜の付着力が弱化する」「硫化物薄膜との通電性が低下する」などの問題を引き起こす。研究代表者は過去、半導体鉄シリサイド ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) 薄膜を用いたデバイスの開発を進めていた際、Fe-Si 原料膜の加熱中に Fe 原子が下地電極層に侵入してしまう問題に直面した。この問題を解決すべく、(1); 化学的に安定、(2); 導電性が良好、(3);  $\beta\text{-FeSi}_2$  とほぼ同じ温度で作製できる、といった条件を満たす Mo シリサイド ( $\text{MoSi}_2$ ) を下地電極としたところ、Fe の侵入を防いだ高品質な積層構造を作製することに成功した。

以上の経緯より、上記の研究成果を発展させ、「硫黄に浸食されない化学的安定性と良好な導電性を兼ね備えた金属シリサイドを下地電極に利用できれば、硫化物薄膜太陽電池の性能向上につながる」と着想した。

### 2. 研究の目的

本課題では期間内の目標を「金属シリサイド薄膜を下地電極に用いることによる CZTS 系薄膜太陽電池の出力性能向上を確認する」と設定した。これに到達すべく明らかにしようとする内容は下記 2 点である、(1); CZTS 薄膜太陽電池の下地電極材料として、Mo の代替となる金属シリサイドを選定する、(2); 金属シリサイド膜と CZTS 膜とが良好な密着性・通電性を保ちながら積層される成長条件 (可能であれば両膜を同時に作製する) を明らかにする。

### 3. 研究の方法

先達で、本研究のリファレンスとなる従前の薄膜太陽電池の製法を概説する。

基板となるソーダライムガラスに裏面電

極となる Mo (1  $\mu\text{m}$ ) を RF スパッタにより堆積する。続けて CZTS 薄膜の前駆体である Cu-Zn-Sn 合金膜を、同じく RF スパッタにて堆積する。ここでスパッタターゲットには、Cu 円盤に Zn と Sn の両板を貼り合わせた複合ターゲットを用いている。前駆体を堆積後はただちに硬質ガラス管内へ硫黄粉末とともに真空封入し、加熱処理 (580°C, 10 min.) を施す。加熱中に同封の硫黄粉末が蒸発し、前駆体は硫黄と反応する (硫化)。以上により Mo コートガラス上に p 型半導体光吸収層となる CZTS 薄膜 (約 1  $\mu\text{m}$ ) が形成される。

この上にケミカルバス法により CdS バッファ層を成膜し、CZTS 層と pn 接合を形成させる。さらに表面透明電極層となる  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜をスパッタコートし、表裏電極層から Au ワイヤにて電極を引き出すことで、薄膜太陽電池の完成となる。

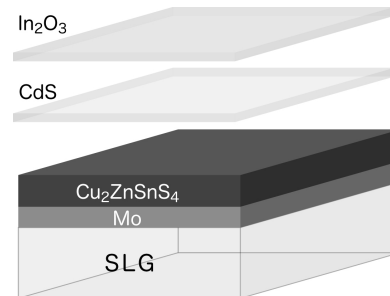


図 1: 本研究にて作製した CZTS 薄膜太陽電池の基本構造。

本研究では硫化処理中の Mo 裏面電極層への硫黄の浸食を防ぐべく、同電極層への各種の改良を試みた (その詳細は研究成果の章にて研究の展開に沿って記す)。裏面電極層への硫黄の浸食が無いかは主としてエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による断面方向の組成分析にて評価した。また浸食や、挿入した浸食防止層による異相形成が無いかは、EDS に加えて X 線回折 (XRD) により評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) Mo 電極層上への Si 薄層の堆積

手始めに、Mo 膜上に 20 nm の Si 薄層をスパッタ堆積し、硫化加熱中の  $\text{MoSi}_2$  化と、 $\text{MoSi}_2$  層による硫黄浸食防止の両方を得ることを狙った。しかしながら短い硫化時間中に Mo/Si 部が  $\text{MoSi}_2$  へと反応することはなく、硫黄の進入も防ぐに至らなかった。 $\text{MoSi}_2$  ではなく Si 層そのものの硫黄浸食防止効果も確かめるべく、Si キャップ層の膜厚を 100 nm 程度に増やしてもみたが、結果は同様であった。

Si 層のふるまいを確認すべく断面 EDS 分析を実施したところ、Si 元素は Mo 層表面に留まっておらず、その所在は不明となっていた。また、この電極層を備えた CZTS 薄膜太陽電池を作製したところ、光電変換性能は著

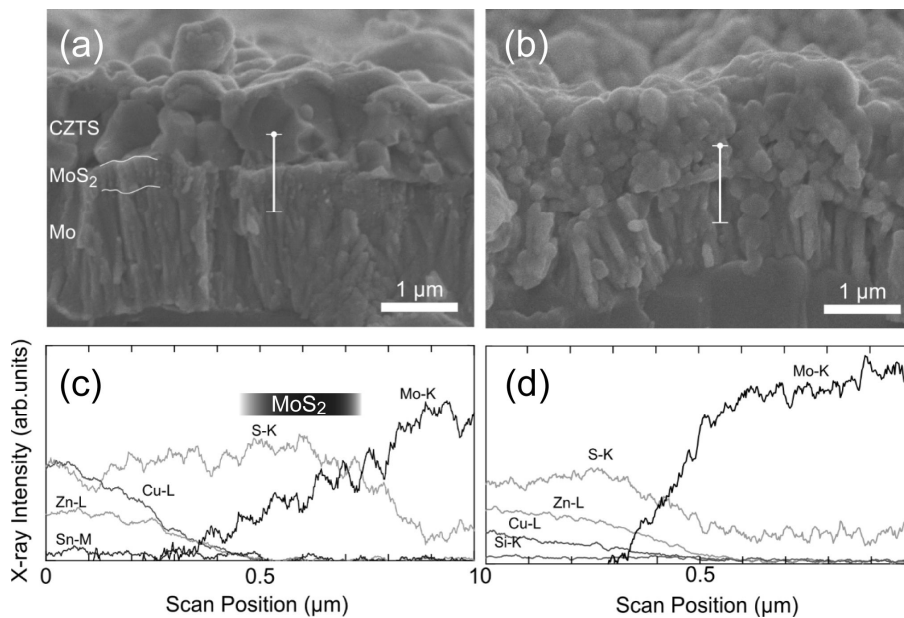


図 2 : Mo 層 (a)(c) と 20 nm の MoSi<sub>2</sub> キャップ層を堆積した Mo 層 (b)(d) にそれぞれ成膜した CZTS 薄膜の断面 SEM 像 (a)(b) と EDS ラインスキャン (c)(d)。

しく悪化した。以上のことより、Si 層は Mo 層表面をコーティングしないどころか CZTS 層へ入り込み、キャリアの移動を妨げる欠陥などとしてふるまっていると推察される。したがって、あらかじめ Mo 層上に MoSi<sub>2</sub> 層を成膜させてから、CZTS 層の作製にとりかからなければならないと判断するに至った。

## (2) Mo 電極層上への MoSi<sub>2</sub> 薄層の堆積

前項の結果をふまえ、Mo 層上へ MoSi<sub>2</sub> 層を形成する方法に切り替えた。MoSi<sub>2</sub> キャップ層の堆積には RF マグネトロンスパッタ法を用いた。膜厚は Si 薄層と同様 20 nm 程度とした。しかしながらこの構造においても硫化中の Mo 層への硫黄の浸食は防げず、スパッタしたままの MoSi<sub>2</sub> 膜では硫化防止層として機能しないことがわかった。そこでスパッタ膜を再結晶化させるべく、MoSi<sub>2</sub> 膜のスパッタ後に窒素雰囲気下にて 550°C、6 時間の加熱処理を施した。

図 2 に示すのは、MoSi<sub>2</sub> キャッピング層を積層した / しなかった Mo 電極上に CZTS 薄膜を成膜した試料断面の、走査電子顕微鏡 (SEM) 写真と EDS 組成分析 (ラインスキャン) の結果である。キャッピング層なしの Mo 膜には硫黄が深くまで進入している様子が明瞭に確認でき、Mo 層の上部が MoS<sub>2</sub> 層に変質している様子も見て取れる。一方、MoSi<sub>2</sub> をキャップした試料では Mo 層への硫黄の進入はほとんどなくなり、MoSi<sub>2</sub> 層と見られる膜の変質も確認されなかった。MoSi<sub>2</sub> が硫黄の拡散を妨げる防止層として機能することがこの実験により確かめられた。

しかし、この電極構造をベースに薄膜太陽電池を作製したところ、その出力性能は低下し、とりわけ出力電流の低下が顕著であった。スパッタ堆積した MoSi<sub>2</sub> の体積抵抗率を測定したところ、Mo 薄膜の 100 倍以上となる約 6

mΩ·cm であり、MoSi<sub>2</sub> 層が光電流の取り出しの障壁となっている可能性が疑われる。これに対し、MoSi<sub>2</sub> 膜の出発材料である MoSi<sub>2</sub> スパッタターゲットの抵抗率は約 0.6 mΩ·cm であり、膜との抵抗率に約 10 倍の開きがあった。そのためこの両者を XRD にて結晶同定したところ、ターゲットは正方晶 MoSi<sub>2</sub>、スパッタ膜は六方晶 MoSi<sub>2</sub> であることがわかった。前者は金属的な性質を持つのに対し、後者は狭バンドギャップ半導体であると言われており、後者は電気伝導に不利である。研究代表者は過去の研究にて、正方晶 MoSi<sub>2</sub> は 800°C 以上の高温焼結により成長し、低温下では六方晶になることを確認しており、スパッタにより分解された分子は膜として再結晶化する際に六方晶に相転移してしまったと推察される。

そこで MoSi<sub>2</sub> のスパッタ成膜後に試料を窒素雰囲気下にて 800°C、6 時間のアニール処理を施した。すると図 3 に示すように MoSi<sub>2</sub> 結晶は正方晶が支配的となり、導電性を確保しながら Mo 層への硫黄の侵入を防止できるキャップ層として機能させるに至った。

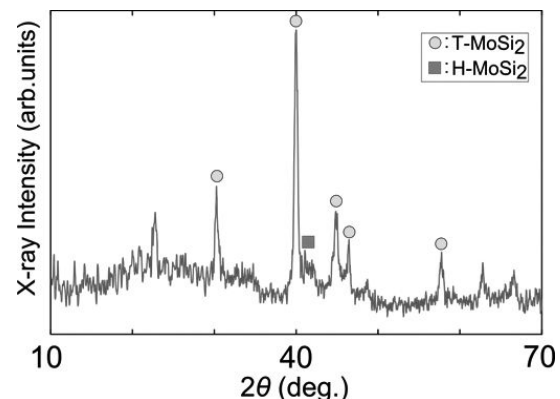


図 3 : 800°C、6 時間のアニール処理を施した MoSi<sub>2</sub> スパッタ膜の XRD 回折像。

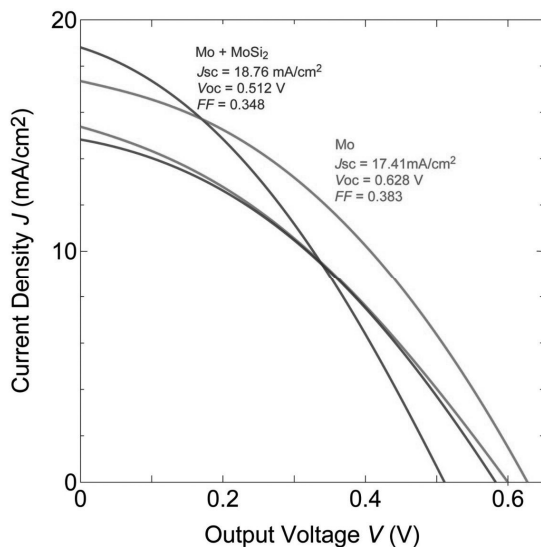


図 4 : MoSi<sub>2</sub> キャッピング層を積層した / しなかった Mo 電極上に作製した CZTS 薄膜太陽電池の光電変換特性 .

### (3) 薄膜太陽電池への応用の可能性

かようにして作製した MoSi<sub>2</sub> (20 nm) / Mo (1 μm) 電極構造をベースに薄膜太陽電池を作製し, MoSi<sub>2</sub> キャッピング無しの太陽電池と比較したが, 現状では優劣つけがたい状況である (図 4).

気になる現象のひとつに, MoSi<sub>2</sub> キャップを施した電極上に CZTS 膜を製膜すると, その表面に多くの SnS<sub>2</sub> 結晶が発生する現象がある. 同結晶の粒径は 10 μm オーダーと大きく, その上に積層する各層への影響 (貫通, 破損, 等) が懸念される.

発生の理由として, これまで深さ方向へ侵入できていた硫黄がキャップ層によってその進行を阻まれることとなったため, CZTS 膜内での反応が活発になり, 副産物である SnS<sub>2</sub> も多量に生成されてしまったのではと推察する. この現象は, 研究代表者らがこれまで実施してきた封管内での硫化においても, 管内の硫黄蒸気の圧力が 1.5 気圧など高い場合に散見され, 今回の現象の裏付けとなっている. 封管内硫化法は, 十分な硫化反応を得ること (硫黄ガス圧, 温度, 時間を増加させる) と, 膜を破壊せずに成長させること (硫黄ガス圧, 温度, 時間の減少させる) のジレンマと向き合うことが要求される. 本研究で開発したキャップ層はこのジレンマを解決できる可能性を秘めており, すなわち弱い硫黄ガス圧や短時間の加熱でも十分に CZTS 結晶が成長できる可能性を示唆している. 併せて SnS<sub>2</sub> を発生させない組成の制御, あるいは発生した SnS<sub>2</sub> 結晶の除去処理を検討する必要もあるが, これらを解決できる条件の整備が完遂できれば, 薄膜太陽電池の変換性能向上に寄与するものと期待できる.

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 2 件)

K. Matsubasyashi, N. Momose, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito: Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cells Utilizing MoSi<sub>2</sub>/Mo Back Electrode, Technical Digest of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (2015. 6) 241.

N. Momose, K. Matsubasyashi, M. T. Htay, Y. Hashimoto, K. Ito: MoSi<sub>2</sub>/Mo Back Electrode Structures for CZTS-based Thin-film Solar Cells, The 3<sup>rd</sup> International Conference of Global Network for Innovative Technology (2016. 1) PMS03.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nagano-nct.ac.jp/teacher/momose/happyou.html>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

百瀬 成空 (MOMOSE, Noritaka)

長野工業高等専門学校・電気電子工学科・講師

研究者番号 : 0 0 4 1 3 7 7 4