

Application Note

島津アプリケーションノート No.22(電機・電子)



Electric and Electronic Industry

CIS/CIGS薄膜太陽電池の多角的評価

藤井岳直
T.FUJII

宮下文秀
F.MIYASHITA

小川理絵
R.OGAWA

西埜 誠
M.NISHINO

1. はじめに

太陽電池は、結晶シリコン、薄膜シリコン、化合物系(CIS/CIGS)、有機系(有機薄膜、色素増感)に分類されます。その中で、現在製造されている太陽電池の約8割が結晶シリコン型太陽電池と言われています。今後は原料シリコンの使用量が抑えられる薄膜シリコンやSiを使わない化合物系や有機系の普及が期待されています。

化合物系であるCIS/CIGSはSi以外の元素を用いた薄膜タイプです。CISはCu, In, Seの三種類、CIGSはCu, In, Ga, Seの四種類の元素からなる化合物半導体です。CIGSは正確には、 $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ と表され、I族

のCu, III族のIn, Ga, VI族のSeからなるI-III-VI₂系化合物半導体であり、結晶構造はカルコパイライト構造です。光吸収層材料の物性のなかで最も重要なパラメータのひとつであるバンドギャップ(禁制帯幅)は、Ga組成Xを0から1まで変えることで、1.0eV~1.7eVの間で制御することができます。

ここでは、CIGS薄膜太陽電池の高効率化のために必要なMo裏面電極の表面形状およびパターンニング形状観察、CIGS薄膜の組成および結晶構造の評価結果をご紹介します。

CIGS 太陽電池セルの構造を図 1 に示します。ガラス基板上に Mo 裏面電極膜を成膜し、レーザー照射によるパターニング(P1)を行います。その上に光吸収層である CIGS 薄膜を成膜します。その上に高抵抗バッファ層を成膜し、メカニカルなパターニング(P2)を行います。さらに上部電極膜を成膜し、メカニカルなパターニング(P3)を行います。

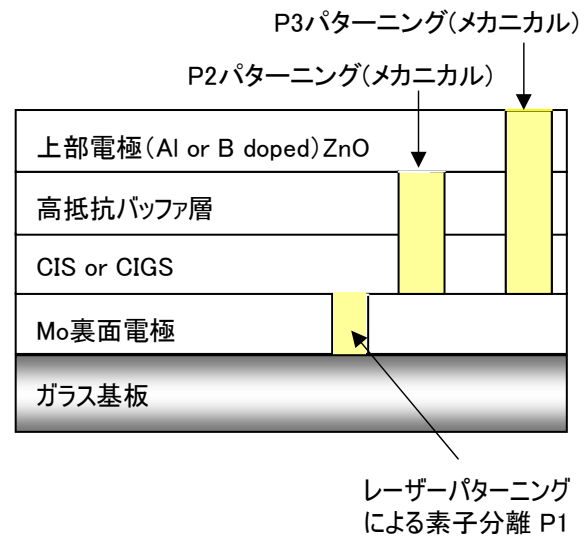


図1 CIGS太陽電池セルの構造

2. Mo裏面電極の観察

2-1 走査型プローブ顕微鏡による三次元表面形状観察

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は微小な探針を試料表面に近づけて試料-探針間の力を検出しながら走査し、表面を三次元的に観察する装置です。観察範囲が 100 nm~100 μm, 観察倍率では 1000 倍~百万倍以上で微細構造の観察が行えます。得られた試料表面の三次元凹凸像からは任意の断面形状解析や粗さ解析などが行えます。



図2 走査型プローブ顕微鏡 SPM-9700

CIGS 太陽電池では、光吸収層である CIGS 層にアルカリ金属を添加するために様々な工夫がなされています。光吸収層に Na を微量導入することにより変換効率が向上します。その一手法としてガラス基板 (ソーダライムガラス) からアルカリ金属である Na を Mo 裏面電極を通じて CIGS 層にドーピングするために、Mo 電極をポーラス化しています。SPM による Mo 裏面電極の観察結果を図 3 に示します。ポーラスな形状であることがわかります。



図3 SPMによるMo裏面電極表面形状観察

2-2 3D測定レーザー顕微鏡によるパターニング形状観察

3D測定レーザー顕微鏡(図4)は、短波長のレーザーを用いて、試料表面の微細形状を三次元観察する装置です。SPMよりも広域のmm~ μ m台の視野を観察・計測することができます。

CIGS太陽電池では素子分離のために、図1で示したように3回パターニングを行います。それぞれ決められた幅で正確なパターニング処理ができていないか評価が必要です。パターニング幅・深さの数値評価やクラックの有無などの観察は、各工程の最適化のための重要な評価項目となります。

Mo裏面電極のレーザーパターニング形状を観察した結果を図5に示します。この図ではレーザーパターニング(P1)を行った直後に観察されたひげ状のウィスカが洗浄後に除去されていることが明瞭に観察されています。



図4 3D測定レーザー顕微鏡 OLS4000

またマイクロクラックも観測されています。また、レーザーパターニング直後に発生していたバリが洗浄後に除去されていますが、わずかにパターニング側壁が削り取られている状態が観察されています。

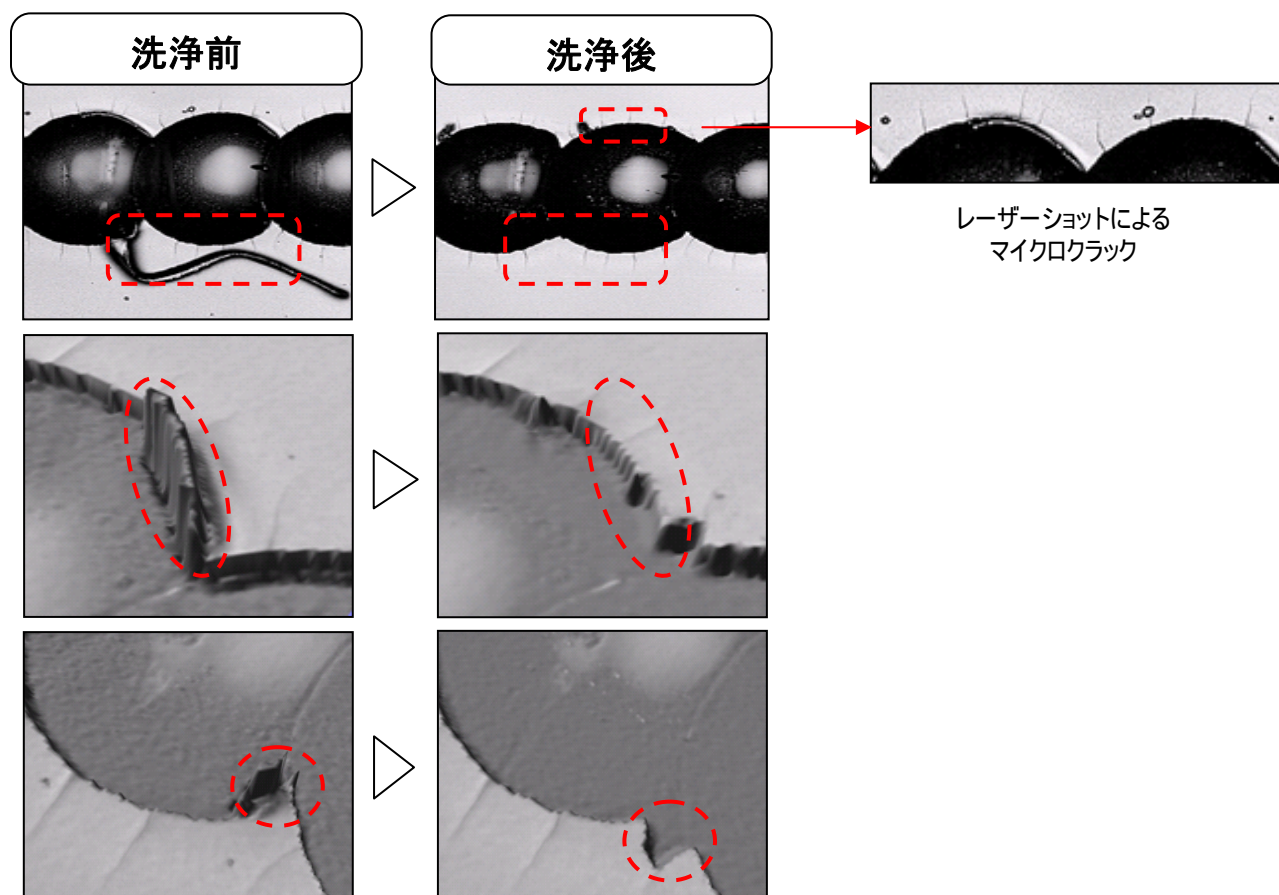


図5 Mo裏面電極レーザーパターニング形状の観察結果

3. CIGS薄膜の組成分析

CIGS 太陽電池の光吸収層である CIGS 層の組成比は、バンドギャップの制御や結晶構造形成における重要な要素です。CIGS 層の組成比を正確に求める場合は、薄膜を溶液化し、濃度が保証された標準液で検量線を作成し、ICP 発光分析装置や原子吸光度計を用いて定量分析することが必要です。また、製

3-1 CIGS薄膜試料

サンプルは 25mm × 40mm のガラス基板の上に Mo 裏面電極、その上に光吸収層である CIGS 薄膜が条件を変えて成膜されたものを4種類測定しました。このサンプルは、株式会社高純度化学研究所様製のス

3-2 ICP発光分析による組成分析

ICP 発光分析装置として、図 6 に示す島津マルチタイプ ICP 発光分光分析装置 ICPE-9000 を用いました。この装置は CCD 検出器を装備し、多元素を同時に測定することができます。

3-2-1 前処理および測定条件

ガラス基板に成膜された試料を 200mL の各トールビーカーに一つずつ入れ、塩酸(1+1)5mL を添加し、180°Cにセットしたホットプレート上で加熱しました。さらに、濃硝酸 1mL を添加し、ガラス基板からはがれた薄膜部分がすべて溶解するまで加熱を続けました(約1時間)。冷却後、溶液部分のみを 50mL の全量フラスコに移しました。少量の純

3-2-2 ICP発光分析による定量分析

各元素の検量線を図 7~10 に示します。測定の結果得られた各元素の測定溶液中濃度を、絶対量に換算した上、各元素の原子量で割ったモル数を出し、その比率を求めることにより、設計の比率と比較しました。各サンプルの測定結果は、Cuを1とした元素のモル比で示したものを表 1 に示します。いずれも、設計された値と良く一致しています。

造工程の管理分析には、試料を非破壊で迅速に測定することができる蛍光X線分析が有効です。ここではマルチタイプ発光分析装置 ICPE-9000 およびエネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-720 によるガラス基板の上に Mo 裏面電極層および CIGS 層が成膜された試料の CIGS 層の組成分析例を紹介します。

パタリングターゲットにて成膜されたものであり、その目標組成は、 $\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{Se}_2$ です。



図6 マルチタイプICP発光分析装置 ICPE-9000

水で、ビーカー内部を 3 回程度に分けて洗浄し、この洗浄液も同じフラスコに移しました。最後に純水で 50mL にメスアップし、測定用原液とし、実際の測定には、原液を純水で 10 倍希釈したものを使用しました。

定量は検量線法で行いました。混合標準液は原子吸光用標準液を混合して調製しました。

表1 各サンプルの元素構成モル比および設計値

	Cu	In	Ga	Se
サンプルNo.1	1.000	0.805	0.197	2.065
サンプルNo.2	1.000	0.791	0.196	2.064
サンプルNo.3	1.000	0.791	0.199	2.063
サンプルNo.4	1.000	0.797	0.198	2.065
設計値	1.000	0.800	0.200	2.000

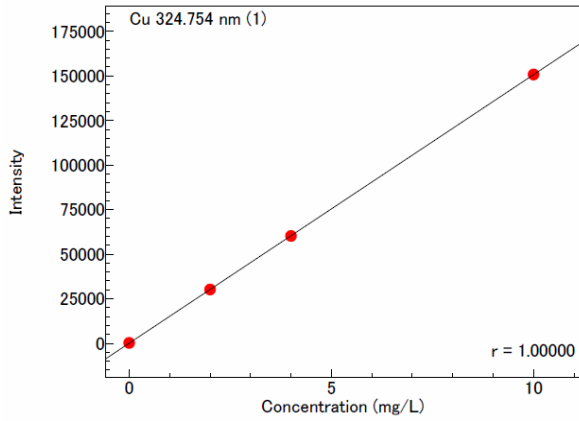


図7 Cuの検量線

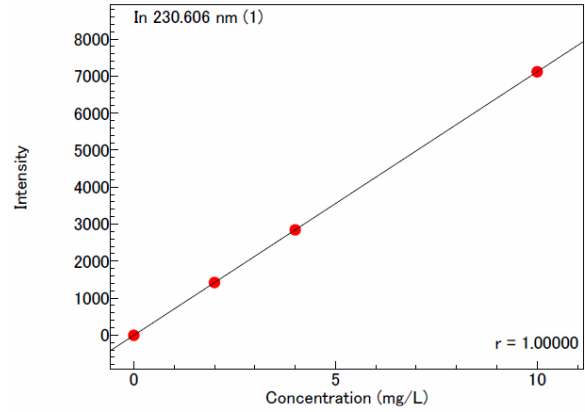


図8 Inの検量線

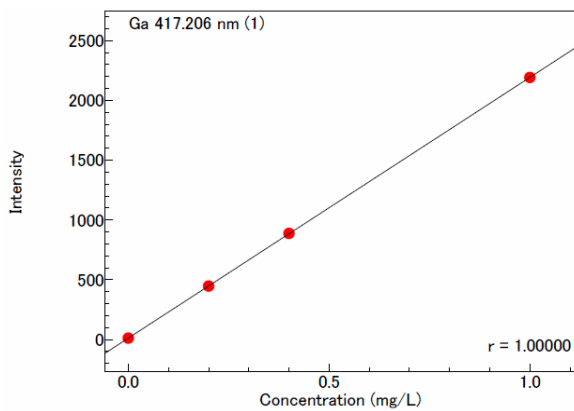


図9 Gaの検量線

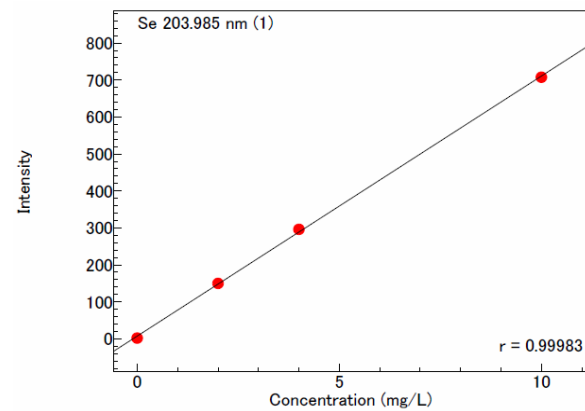


図10 Seの検量線

3-3 エネルギー分散型蛍光X線分析装置による分析

3-3-1 EDXによる定性分析

蛍光X線分析装置では、試料を非破壊でそのまま測定し、元素の定性分析および定量分析ができます。今回、測定には卓上型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置 EDX-720(図 11)を用いました。



図11 エネルギー分散型蛍光X線分析装置EDX-720

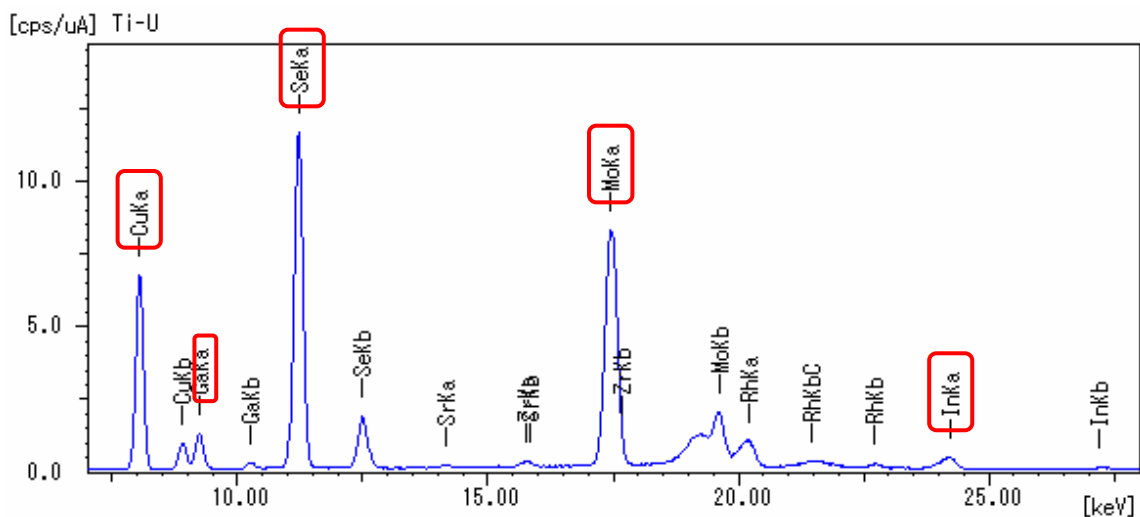


図12 EDXによるCIGSサンプルNo.1の定性分析結果

まず、サンプル No.1 の EDX-720 による定性分析結果を図 12 に示します。X線を CIGS 層側から照射しており、CIGS 層の成分である Cu, In, Ga, Se およびそ

の下地の裏面電極由来の Mo が検出されていることがわかります。

3-3-2 EDXによる CIGS薄膜の組成分析

基板上に成膜させたような薄膜試料の場合、薄膜 FP 法による定量分析が有効です。薄膜試料の分析では、X線の強度が含有量だけではなく、膜の厚さ（膜重量）の影響を受けます。したがって蛍光X線の定量値は元素の膜重量（付着量）で定量されます。膜厚で表示する場合は、密度で割ることにより膜厚などの長さの単位に変換できます。

サンプル 4 種類の定量分析条件を表 2 に示します。今回、標準試料の標準値として、それぞれのサンプルと同じ条件で作られた別のサンプルを ICP により測定した定量結果を使用しました。この感度係数を用いて定量分析した結果をそれぞれ表 3 に示します。

薄膜 FP 法では、多層膜試料における異層間の元素による吸収励起を考慮しますが、下地のガラス基板には、上層の元素を励起するような元素はほとん

ど含まれていないため、下地のガラスは考慮せずに定量計算しました。また、サンプル No.1 の 10 回繰り返し再現性を表 4 に示します。この結果から、EDX は非破壊で前処理の必要がなく簡便に測定でき、優れた再現性を持つことがわかります。

表2 定量分析条件

Instrument	: EDX-720
X-ray Tube	: Rh target
Filter	: Not used (for CuK α , GaK α , SeK α , MoK α), Filter #4 (for InK α)
Voltage - Current	: 50kV-(Auto) μ A
Atmosphere	: Air
Measurement Diameter	: 10mm ϕ
Measurement Time	: 100sec
Dead Time	: 40%

表3 EDX-720によるCIGS薄膜の定量分析結果

層	CIGS薄膜					Mo薄膜
	付着量 (μ g/cm ²)	Cu (mol%)	In (mol%)	Ga (mol%)	Se (mol%)	付着量 (μ g/cm ²)
サンプルNo.1	798	24.60	19.74	4.85	50.81	400
サンプルNo.2	808	24.62	19.61	5.00	50.77	391
サンプルNo.3	814	24.77	19.44	4.86	50.93	389
サンプルNo.4	889	24.65	19.55	4.83	50.93	395

表4 サンプル1の単純10回繰り返し再現精度

層	CIGS薄膜					Mo薄膜
	付着量 (μ g/cm ²)	Cu (mol%)	In (mol%)	Ga (mol%)	Se (mol%)	付着量 (μ g/cm ²)
平均値	799	24.67	19.66	4.85	50.83	401
標準偏差	1.54	0.057	0.125	0.024	0.098	0.62
変動係数 CV(%)	0.19	0.23	0.64	0.50	0.19	0.15

4. X線回折によるCIGS薄膜の結晶構造解析

4-1 X線回折

光吸収層である CIGS 層は、発電するためにカルコパイライト構造と呼ばれる結晶構造であることが必要です。ここでは、X線回折装置を用いて、成膜された CIGS 層のカルコパイライト構造の確認および結晶性の評価結果を示します。試料は、前節の組成分析で用いたものから、3 種類を測定しました。これらの成膜条件は、No.1: 室温、No.2: 室温成膜後、300°C 加熱、No.3: 基板加熱 300°C です。

4-2 測定条件

装置はX線回折装置 XRD-6100 を用い、平行ビームによる薄膜法により測定しました。(図 13) 薄膜法は低角でX線を入射することにより、回折されるX線の進入深さを浅くして、下地の回折線を消しつつ薄膜



図13 X線回折装置 XRD-6100

部分で回折粒子を多くして面感度の向上をはかる方法です。今回の試料は、CIGS 層の下に Mo 層があるので、Mo 層の影響をなくすために入射角1度を用いて測定しました。測定条件を表 5 に示します。

4-3 定性分析

サンプル No.1(室温成膜)の X 線入射角を 0.5 度～2 度に変化させた場合の回折パターンの重ね合わせを図 14 に示します。この測定結果より、入射角 1 度の場合が下地の Mo 裏面電極層の影響もなく効率的に CIGS 膜の測定ができるとわかりました。サンプル No.1～No.3 での X 線入射角 1 度の場合の回折パターンの重ね合わせおよびその定性分析結果を図 15 に示します。また、ICDD のカード検索結果より、この試料はカルコパイライト構造 (tetragonal) を持つ $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ であることがわかりました。実試料の In:Ga のモル比は 0.8:0.2 であり少し異なりますが、結晶構造はほぼ同じと考えられます。

表5 平行ビームを用いた薄膜法による測定条件

Instrument	: XRD - 6100
X-ray Tube	: Cu target
Voltage - Current	: 40 kV - 40 mA
Slits	: divergence slit; 0.15mm receiving slit; 0.2° (parallel soler slit)
monochromater	: graphite
Scan range	: 15 - 90 deg
Scan mode	: Continuous scan
Scan speed	: 2.0 deg/min
Preset time	: 0.3 sec

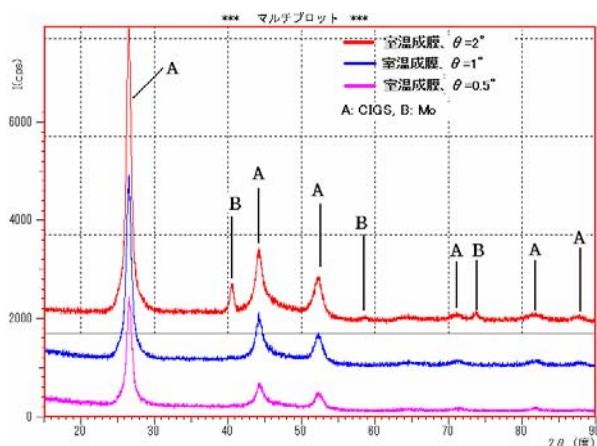


図14 室温成膜試料の入射角0.5度～2度の回折パターンの重ね合わせ

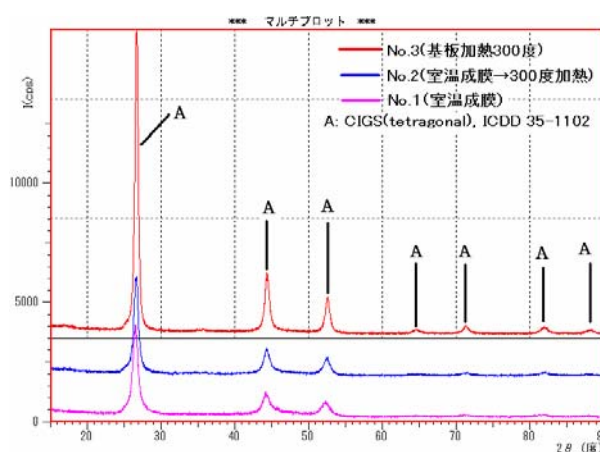


図15 成膜条件を変えた試料の回折パターンの重ね合わせ

4-4. 結晶性および配向性の確認

結晶が成長し、結晶子サイズが大きくなった試料の場合、回折線のピークの半価幅が狭くなります。そのため、結晶性を調べるには回折線の半価幅を比較することが有効です。また、ある面方向に配向しやすい場合は、測定回折強度が ICDD の強度比と異なるという現象が起こります。表 6 に、サンプル No.1～No.3 の測定結果から求めた CIGS の 3 強線における半価幅及び測定強度ピーク強度比を示します。半価幅は、

No.3 (基板加熱 300℃) < No.2 (室温成膜→300℃加熱) < No.1(室温成膜)の順に大きくなっていたことから加熱によって試料の結晶性が良くなっていることがわかります。また、強度比は試料間でほぼ同等であるため、試料ごとの配向性の違いがないことがわかりました。

表6 CIGSの3強線における半価幅及び測定強度比

サンプル	ピーク	2θ	半価幅	強度	強度比	ICDD強度比
	番号	度	度	Counts	—	—
No.1 (室温成膜)	第1強線	26.6	0.87	1391	100	100
	第2強線	44.3	1.16	316	23	40
	第3強線	52.3	1.30	208	15	25
No.2 (室温成膜→ 300℃加熱)	第1強線	26.6	0.74	1559	100	100
	第2強線	44.4	0.97	391	25	40
	第3強線	52.5	1.02	262	17	25
No.3 (基板加熱300℃)	第1強線	26.7	0.55	4900	100	100
	第2強線	44.4	0.69	961	20	40
	第3強線	52.6	0.72	575	12	25

5. まとめ

CIGS 太陽電池の評価例として、走査型プローブ顕微鏡による Mo 裏面電極の表面形状観察、3D 測定レーザー顕微鏡による Mo 裏面電極のレーザーパターニングの形状観察、光吸収層である CIGS 薄膜の ICP 発光分析装置およびエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による組成分析、X 線回折による結晶構造

解析について報告しました。

太陽電池の各製造工程における部材を様々な手法で評価することは、工程の最適化と電池性能向上のために大変に重要です。今回ご紹介した分析評価手法が有用であることを期待します。

* 本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行 2011年4月