

06 ソフト溶液プロセスによる化合物半導体の作製

立命館大学理工学部 ○金 泰延、松岡政夫

キーワード〔電着法、CuInSe₂、錯化剤、中性、化学量論組成〕

1. 緒言

近年、カルコパイライト（I・III・VI族）系の化合物半導体薄膜は、ソフト溶液プロセスによって安価に得られ、環境負荷が小さく、量産性に富み、大面積の処理が可能であるため注目されている。その中でも、CuInSe₂（CIS）半導体を吸収層に用いた太陽電池では、16.1%の最大変換効率が達成されている。既に、CIS系薄膜太陽電池を用いた太陽光発電システムが実用化段階に達しているが、ドライプロセスによるため、高温や高真空などの環境が必要であり、製造コストが高くなる。これに対して、ソフト溶液プロセスでは室温付近、大気圧の環境負荷の小さな条件で化合物半導体を成膜することができる。実用的なエネルギー変換デバイスとしては、ヘテロ接合太陽電池が有望と考えられるので、相当する金属イオンを含む水溶液の電解のみで図1に示すようなpn接合を形成する新規プロセス（n-ZnO析出後、p-CuInSe₂を析出させて接合する）を開発することができる。

本研究では、低コストな電解析出法のみでpn接合の太陽電池を作製するために、n型半導体のZnO上にp型半導体のCuInSe₂を電解析出させる条件について検討を行った。

2. 実験方法

3電極式2室セルにおいて、対極（CE）には白金電極、参照極（RE）にはAg/AgCl電極、作用極（WE）にはFTOガラス（FドープSnO₂コーティング導電性ガラス）を用いた。

CIS膜の電析に使用した電解液の組成および析出条件を表1に示す。酸性浴1では-0.55 V vs. Ag/AgCl、中性浴2および3では-0.6 V vs. Ag/AgClの定電位電解によってFTOガラス上に成膜した。通電量はクーロンメーターにより4 C cm⁻²に制御した。結晶構造解析および表面形態観察にはXRD（X線回折）およびSEM（走査電子顕微鏡）、薄膜の原子組成分析にはEDS（エネルギー分散型X線分析）を用いた。

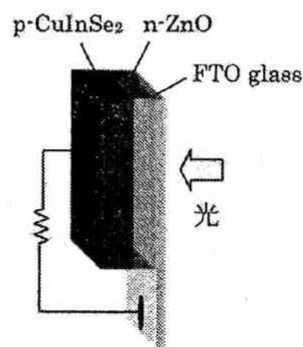


図1 光起電力セル概略図

○Taien KIN, Masao MATSUOKA

表 1 電解液の組成および析出条件

浴	浴組成		浴温	pH	撹拌
1	0.0125 M 硫酸銅 0.025 M 亜セレン酸	0.025 M 硫酸インジウム 0.1 M 硫酸カリウム	303 K	1.5	なし
2	0.001 M 硫酸銅 0.015 M 亜セレン酸 0.2 M リンゴ酸	0.01 M 硫酸インジウム 0.1 M 硫酸カリウム	323 K	5.2	400 rpm
3	浴組成 2 + 0.008 M チオ硫酸アンモニウム		323 K	5.2	400 rpm

3. 結果と考察

酸性浴 1 を用いて、 $-0.48 \sim -0.56$ V の電位範囲で作製した CIS 膜について組成分析を行った結果、 CuInSe_2 の化学量論組成に近い膜を得ることができた。次に、熱処理前後の膜について測定した XRD の結果を図 2 に示す。500℃で熱処理した CIS 薄膜は (112)、(220) 面の強いピークが見られ、結晶性が大きく向上した。また、 CuInSe_2 を熱処理する際には、Se が蒸発しないように Ar 雰囲気中で熱処理を行った。

錯化剤としてリンゴ酸を添加した中性浴 2 から CIS 膜を析出させると、得られた CIS 膜の組成は、Cu が過剰 ($\text{Cu}/\text{In} = 2.0 \sim$) となるだけでなく、薄膜の表面形態も粗くなった。そこで、この点を改善するために、チオ硫酸アンモニウムを電解液に添加した中性浴 3 から電析を行った結果、In 含有量が増大し、 CuInSe_2 の化学量論組成に近い合金が得られた。これは、チオ硫酸アンモニウムが Cu と選択的に錯形成して、Cu の析出を抑制するためであると考えられる。次に、析出した CIS 膜組成の電位依存性について検討した結果を図 3 に示す。 -0.58 V よりも卑な電位で、 CuInSe_2 の化学量論組成に近い膜が得られ、電位による組成制御が可能であることが明らかとなった。また、中性浴 3 から得られた CuInSe_2 膜の結晶構造および光学的特性については当日発表する予定である。

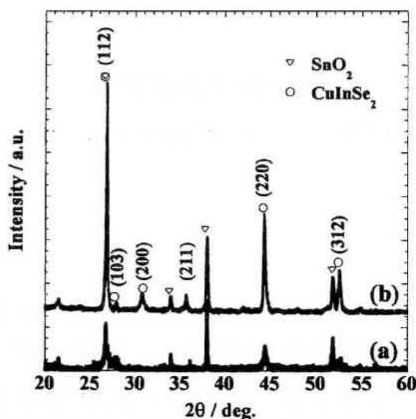


図 2 酸性浴 1 から析出した CIS 膜のを熱処理前後における XRD ; (a)熱処理前 ; (b)500℃熱処理後

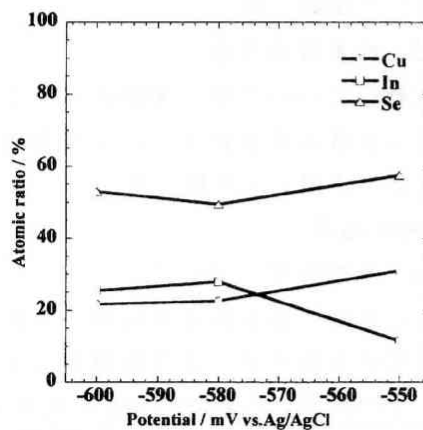


図 3 CIS 膜組成の電位依存性