

レーザーアニールによる光吸収層の局所結晶化プロセスの確立と 薄膜太陽電池への応用に関する研究

長岡工業高等専門学校 電気電子システム工学科

教授 島宗 洋介

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020218-B3)

キーワード：レーザー，太陽電池，半導体

1. 研究の目的と背景

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 化合物薄膜半導体は、 10^4cm^{-1} という優れた吸収係数と直接遷移型のバンドギャップ $1.5\text{eV}^{1\sim 5)}$ であることから、太陽光を効率よく吸収すると考えられている。さらに、CZTS の構成元素はいずれも地球上に豊富に存在することから、環境調和型太陽電池の実現が期待されている^{6\sim 10)}。

Society 5.0 において膨大な数の IoT デバイスが社会実装される一方で、その給電方法は課題となっている。太陽電池は、地産地消が可能な発電デバイスであることから、IoT デバイスの有力な自己給電用電源である。しかし、IoT デバイスの中核をなす LSI に実装可能な太陽電池の形成技術に関する研究は十分でない。

現在までに、いくつかの種類の CZTS 形成プロセスが報告されている^{11\sim 18)}。CZTS 形成プロセスでは、一般的に前駆体の形成に続いて前駆体の結晶化を促進するために H_2S などの硫黄含有雰囲気中において $400\sim 600^\circ\text{C}$ の熱処理（硫化処理）を行う 2 段階製法が採用されている。CZTS 太陽電池の全製造プロセスの最高温度は、この硫化工程の温度がほぼ支配している。したがって、CZTS 太陽電池を LSI に実装するためには、LSI 製造における特に熱プロセス設計を考慮する必要がある。LSI の FEOL (Front End of Line) 工程においては、金属の混入を厳密に管理する必要がある。そのため、多様な金属を含有する化合物薄膜半導体太陽電池の実装は、FEOL 工程が終了した後、BEOL (Back End of Line) 工程で処理することが適当と考えられる。

一方、BEOL プロセスのプロセス温度は、FEOL で形成したトランジスタ内のドーパントの再分布や失活、トランジスタのゲートやメタル配線の信頼性低下を避けるため、約 400°C より低いことが望ましい。このような制約を踏まえ、LSI 上に CZTS 化合物薄膜半導体太陽電池を実装するために、本研究では LSI 内の限られた領域を短時間の熱処理を加えることができる XY 走査可能なレーザー照射を提案する。本報告では、レーザーアニールによる CZTS 多結晶形成と太陽電池への応用について報告する。

2. 実験方法

試料を作成する基板にはソーダライムガラス (SLG) 基板を採用し、サイズ $2.5\times 2.5\text{cm}^2$ を用意した。その後中に

性洗剤と超純水で洗浄を行った後、スピンドライヤーで純水リンスを行い、仕上げに UV 処理を行った。その後、下部電極金属として Mo を RF スパッタリング法 (200W、Ar 20sccm、0.4Pa、60 分) で厚さ $\sim 1\mu\text{m}$ を形成した。次に、Cu-poor、Zn-rich に制御された焼結ターゲット (原子成分比 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}=20:16:13:51^{19\sim 21)}$ を用いて、厚さ $800\sim 900\text{nm}$ の CZTS 前駆体を RF スパッタ法 (50 W、Ar 20 sccm、0.4 Pa 120 min) により形成した。一部の試料については、CZTS の光吸収係数を評価するために、SLG 上に前駆体を直接形成した。次に、波長 445nm 、出力 $99\sim 120\text{mW}$ 、スポットサイズ 0.2mm のレーザーを、XY 走査しながら 0.05mm ピッチのラインアンドスペースパターンで $50\sim 200\text{mm}/\text{min}$ の走査速度で前駆体表面へ照射した。従来の熱プロセスで形成された CZTS を比較用試料として作成するために、CZTS 前駆体/Mo/SLG を H_2S を N_2 で 5% に希釈した雰囲気 ($5\%\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$) 中で 560°C で 60 分間硫化し、前駆体を CZTS 多結晶化した。

レーザー照射後、X 線回折 (XRD; Rigaku, Miniflex)、蛍光 X 線分光 (XRF; リガク、ZSX mini II)、レーザーラマン (JASCO、NRS-7200) (励起波長 532nm)、紫外可視近赤外分光法 (SHIMADZU、Solid SPEC3700)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM、Zeiss、Ultra-55) を用いて、結晶性、原子組成、結晶種、光学特性、断面形状をそれぞれ評価した。

一部のサンプルには次に示す工程により太陽電池を作成した。レーザー照射後、金属酸化物を除去するために試料を脱イオン水に 10 分間浸した²²⁾。なお、本プロセスでは、一般に利用される KCN エッチングは採用していない。次にバッファ層となる CdS を化学浴堆積 (CBD) 法を用いて 70nm の厚さを形成した。その後 RF スパッタリング (100W 、Ar 10sccm 、 0.5Pa 、60 分) 法を用いて、窓層として Al ドープ ZnO 膜を厚さ 300nm 形成し、続いて DC スパッタリング (150W 、Ar 20sccm 、 0.65Pa 、60 分) 法により、上部電極として Al を厚さ 300nm 形成した。最後に、メカニカルスクライブを行い、 $4\times 4\text{mm}^2$ のセルに素子分離を行った。電気特性は、ソーラーシミュレーター (JASCO、YQ-250BX) を用いて標準試験条件 (AM1.5G 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 25°C) において測定を実施した。

3. 実験成果

3.1 レーザー照射の薄膜特性への依存性

前駆体の原子組成のレーザー出力および走査時間依存性をそれぞれ図1(a)および(b)に示す。原子組成は、Cu、Zn、Sn、Sが膜の100%を構成すると仮定し、蛍光X線強度から見積もった。蛍光X線強度は試料中央の直径2cmの円から検出した。走査時間は、走査速度の逆数として単位長さあたりの照射時間として計算してある。出力99-120mW、走査時間0.005-0.02min/mmの範囲では、レーザー照射後の原子組成のレーザー出力や走査時間に対する明確な依存性は観察されなかった。これらの結果は、レーザーアニールによって誘起される特定元素の消失は、蛍光X線測定では検出されなかったことを示唆している。対照的に、従来の硫化によって形成されたCZTSは、高いSと低い金属組成を示した。これは、硫化中にSの取り込みが起こったことを示しており、レーザー照射時の雰囲気には硫化水素などのSを含有しておらず、前駆体形成時に膜中に含有するSのみであるため、硫化処理した場合と比較するとS比率が低下したものと考えられる。

XRD、ラマン、SEM像のレーザー出力依存性をそれぞれ図2(a)-(b)と図3(a)に示す。XRDパターンにおいて、レーザーを照射しなかった試料の回折パターンと比較すると、レーザーを照射した試料の28°付近と47°付近の回折ピークが強くなっていることが観察される。また、レーザーの出力が高くなるにつれて、回折ピークの強度は強くなり、半値全幅(FWHM)は狭くなる。この挙動は、レーザーによって結晶化が進行していることを示している。28°と47°の回折ピークは、ICDDに記載されているCZTSのピークと一致する^{2,3)}。40°付近の回折ピークはMoに対応する^{2,4)}。一方、従来プロセスのXRD回折パターンは非常に強くシャープで、小さな回折も含まれている。これは、レーザーが前駆体の結晶化を促進するが、その効果は従来プロセスよりも小さいことを意味する。また、XRD回折パターンでは、ZnSがCZTSと同じ回折パターンを示すため、その結晶種の同定にはラマン分析が必要である^{2,5)}。XRDパターンにはZnS以外に異相が疑われるピークは見られなかった。ラマンスペクトルでは、334.5-335.5 cm⁻¹付近に明確なピークが見られる。CZTSはA1/A1モードに起因するラマンシフトを336-338 cm⁻¹に示すことが知られている^{2,6-3,0)}。レーザー照射試料では、パワーの増加とともにラマンスペクトルが高波数側にシフトしており、これは従来のプロセスで観察されたCZTSのラマンシフトに近いことから、これらのメインピークはCZTS由来と考えられる。パワー110mWではパワー99、120mWと比べてピーク強度が若干弱くなるが、99、120mWで比較すると120mWの方が明らかにピーク強度が強くなっており、パワー増大とともに結晶化が進んでいると考えられる。110mW出力でピーク強度が弱くなる理由は不明である。

断面SEM像では、前駆体の断面表面は平滑に見える一

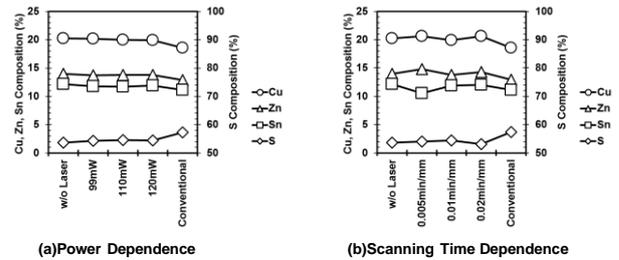


図1. 原子組成比のレーザー出力および走査速度依存性

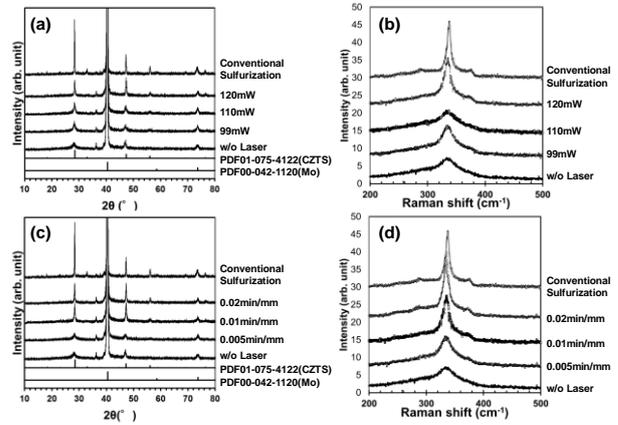


図2 X線回折パターンおよびラマンスペクトルのレーザー出力および走査速度依存性

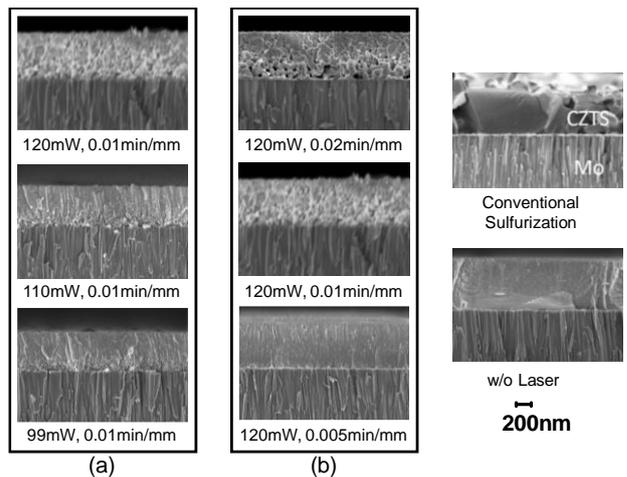


図3. レーザー出力および走査速度によるSEM断面観察像の違い

方、レーザー照射した前駆体のSEM像では、多くの小さな結晶粒が観察された。特に、Mo表面に近い界面では、小さな結晶粒が比較的明瞭に観察され、レーザー出力増大とともに結晶粒が拡大している。従来のCZTSの断面SEM像では、厚さ1μm程度の非常に大きな結晶粒が観察された。レーザー照射により結晶粒成長が促進されるものの、本条件範囲内では硫化処理と比較して結晶成長促進効果は小さいと考えられる。

XRD、ラマン、SEM像の走査時間依存性をそれぞれ図2(c)(d)と図3(b)に示す。XRDパターンとラマンスペクトル

ルから、走査時間の増加とともに結晶化が進行することがわかる。照射試料の SEM 像は、特に前駆体の下部領域で鋭いファセットを持つ結晶粒を示しており、特に 0.02 min/mm の試料で顕著であることがわかる。結晶化が表面から深い位置、Mo との界面側で特に進行しているように見えることから、Mo 表面でのレーザー反射による可能性が考えられる。つまり、Mo/前駆体界面は、入射光子と反射光子の両方によって効果的に加熱される。もう一つの可能性は、レーザーの焦点が表面より深い領域にあることである。

レーザーパワー、走査時間、XRD パターンの相関を図 4 に示す。パワー×走査時間は、単位長さあたりの前駆体の入射光子量と線形の相関がある。また、XRD における 28°近傍の CZTS のピーク強度を 40°付近の Mo のピーク強度で規格化した値と 28°近傍の CZTS ピークの FWHM の傾向は、異なるレーザー条件下でも、パワー×走査時間の増大に伴い、同様の傾向で減少していることがわかる。これらの結果は、前駆体の結晶化が前駆体中の入射する光子数に強く依存していることを示唆している。また、レーザー照射した試料の規格化強度は、従来の硫化試料よりも低いことがわかる。このことは、レーザー照射によって結晶化した CZTS の体積が、従来硫化処理よりも小さいことを示唆している。

紫外可視分光法で得られた光吸収係数を図 5 (a) に示す。レーザーを照射していない試料では 1.4eV にキックのような曲線が観察される。一方、照射した試料ではキックは小さい。これは、レーザー照射によって、光を吸収し得る不均一な結晶種が減少したことを意味する。入射光子エネルギー 1.7eV 以上では、従来プロセスの方がレーザー照射試料に比べて高い吸収係数であることがわかる。直接遷移型半導体の T_{auc} プロットを図 5 (b) に示す³¹⁻³⁴。レーザー照射した試料では、光学的バンドギャップエネルギーは 1.49eV、従来プロセスでは、1.54eV と見積もることができる。これらの値は、報告されている CZTS の値(1.5eV) に近く、これらの結果から、CZTS 前駆体をレーザー照射することで、従来プロセスと比較して結晶化量は少なく、光吸収係数は小さいものの、CZTS 多結晶層を形成できると結論した。

3・2 太陽電池構造の電気的特性

レーザー照射による CZTS 薄膜を実装した太陽電池の試作を行い、光照射下で測定した電流-電圧(JV)特性を図 6 に示す。電圧に対して指数関数的に電流が増加する整流特性が観察されることから、レーザーアニールによって pn 接合が形成されたと考えられる。しかし、従来の硫化処理によって形成された試料と比較すると、レーザーによる試料は非常に小さな開放電圧と短絡電流を示す。ゼロ電圧における傾きの逆数はシャント抵抗を反映し、ゼロ電流における傾きの逆数は直列抵抗を反映する。レーザーを用いた試料のゼロ電圧での傾きは、従来のプロセスよりもは

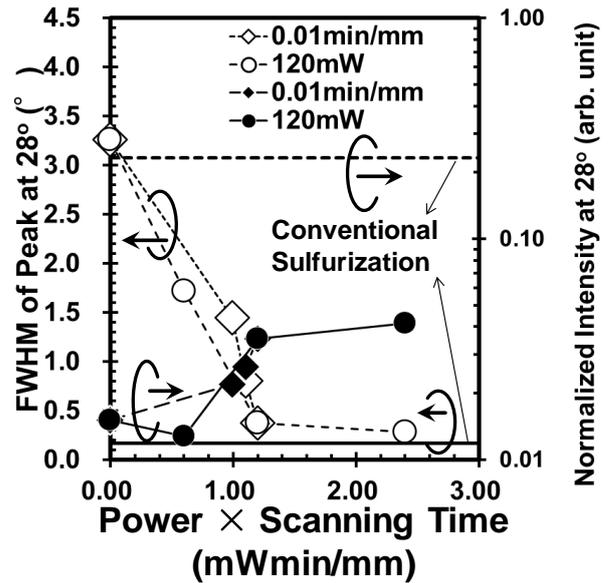


図 4. レーザー出力と走査速度の積と XRD パターンのピーク強度の関係

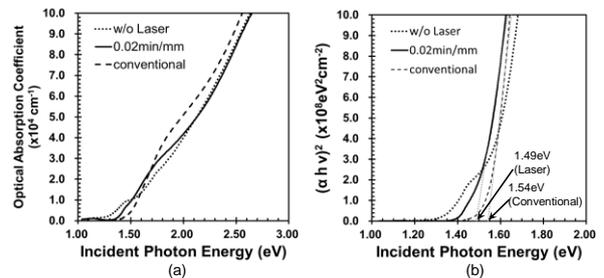


図 5. レーザー照射による光吸収係数(a)ならびに Tauc plot(b)の変化

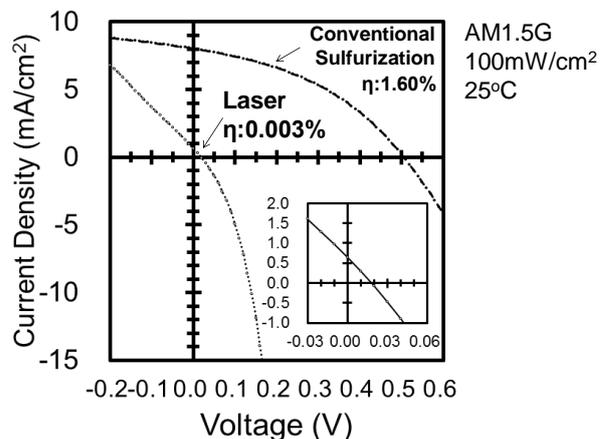


図 6. レーザー照射によって形成した CZTS 太陽電池の電流-電圧特性。比較のため従来硫化による太陽電池を示す。またレーザー照射試料の拡大グラフも併せて示す。

るかに急であるのに対し、ゼロ電流での傾きは同程度である。シャント抵抗は $28\Omega\text{cm}^2$ 、直列抵抗は $27\Omega\text{cm}^2$ であった。従来プロセスの試料では、シャント抵抗は $201\Omega\text{cm}^2$ 、直列抵抗は $27\Omega\text{cm}^2$ であった。レーザー照射試料の低性能の主な理由は、シャント抵抗の劣化であると考えられる。これは、SEM 画像に示されているように、前駆体表面の不十分な結晶化によって誘発される可能性がある。CZTS 太陽電池の pn 接合は、p 型 CZTS 膜上に n 型 CdS バッファを形成することで形成される。レーザー照射を行ったサンプルでは、浅い領域の結晶化が不十分で、前駆体の一部が金属的に残っている可能性があり、これがシャント抵抗の低下に寄与していると推察される。

レーザー出力 120mW、走査時間 0.005min/mm で形成した太陽電池では、電力変換効率 0.003%、開放電圧 18.1mV、短絡電流 $0.65\text{mA}/\text{cm}^2$ を達成した。様々な走査時間で形成した太陽電池では、レーザーの走査時間が長くなるにつれて、ダイオード曲線が劣化する傾向にあったが、XRD とラマン分析により、走査時間が長くなるにつれて CZTS 多結晶化が進行していた。レーザー照射後の表面写真を図 7 に示す。走査時間 0.01-0.02min/mm の試料では、印の部分にスクライブラインと剥離孔が見られる。これらのスクライブラインや穴は、局所的な薄膜が薄くなったか、レーザー走査が予期せず重なったために、局所的に薄い前駆体によって形成された可能性がある。その結果、特に走査時間が長く熱負荷が高い場合に、前駆体の消失が発生し、これがシャント抵抗が低いもう一つの理由であると推察される。

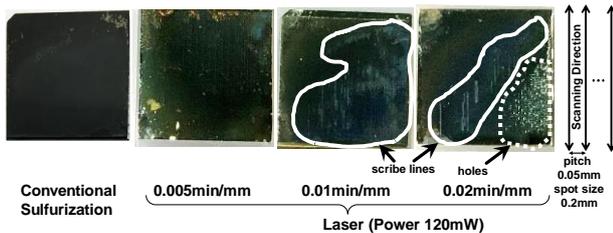


図 7. レーザー照射した CZTS 前駆体表面の観察写真

これらの結果は、レーザーアニールによる CZTS 太陽電池形成には、前駆体の浅い領域での結晶化を促進するだけでなく、前駆体の厚さの均一性と正確なレーザー走査ピッチをよりよく制御することが重要であることを示唆している。

以上、本研究において波長 445nm レーザーを用いて CZTS 前駆体の CZTS 多結晶化を実現し、変換効率 0.003%の太陽電池を実現した。さらなる性能改善のためには、前駆体の深さ方向での結晶化メカニズムの解明と前駆体の厚さの均一性制御ならびに正確なレーザー走査制御が重要であることを見出した。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成 AF-2020218-B3 及び日本学術振興会科研費番号 JP21K04142 の助成を受けて実施されました。ここに心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 2094 (1988).
- 2) F. Jiang, H. Shen and W. Wang, J. Electron. Mater. 41 2204 (2012).
- 3) M. Ravindiran and C. Praveenkumar, Renew. Sustain. Energ. Rev. 94 317 (2018).
- 4) M.F. Islam, N.M. Yatim and M.A. Hashim, J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci. 81 73 (2021).
- 5) K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri and K.B. Thapa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 196 138 (2019).
- 6) A.D. Adewoyin, M.A. Olopade and M. Chendo, Optik 133 122 (2017).
- 7) A.E. Benzetta, M. Abderrezek and M.E. Djeghlal, Optik 242 167320 (2021).
- 8) S. Rühle, Sol. Energy 130 139 (2016).
- 9) S. Yasin, Z.A. Waar and T.A. Zoubi, Mater. Today Proc. 33 1825 (2020).
- 10) H. Ahmoum, M. Boughrara, M.S. Su'ait, G. Li, S. Chopra, Q. Wang and M. Kerouad, Mater. Chem. Phys. 251 123065 (2020).
- 11) H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki and A. Takeuchi, Thin Solid Films 517 2455 (2009).
- 12) T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi and H. Katagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 55 012303 (2016).
- 13) Y. Shimamune, K. Jimbo, G. Nishida, M. Murayama, A. Takeuchi and H. Katagiri, Thin Solid Films 638 312 (2017).
- 14) N. Khemiri, S. Chamekh and M. Kanzari, Sol. Energy 207 496 (2020).
- 15) K.V. Gurav, S.M. Pawar, S.W. Shin, M.P. suryawanshi, G.L. Agawane, P.S. Patil, J. Moon, J.H. Yun and J.H. Kim, Appl. Surf. Sci. 283 74 (2013).
- 16) K. Jasmitha, P.M. Rao and P.S. Avadhani, Opt. Laser Technol. 131 106413(2020).
- 17) H. Ahmoum, P. Chelvanathan, M.S. Su'ait, M. Boughara, G.Li, R. Gebauer, K. Sopian, M. Kerouad, N. Amin and Q. Wang, Mater. Sci. Semicond. Process. 132 105874 (2021).
- 18) C. Steinhagen, M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo and B.A. Korgel, J. Am. Chem. Soc. 131 12554 (2009).

- 19) H. Katagiri, *Thin Solid Films* 480–481 426 (2005).
- 20) C.J. Bosson, M.T. Birch, D.P. Halliday, C.C. Tang, A.K. Kleppe and P.D. Hatton, *Chem. Mater.* 29 9829 (2017).
- 21) M.A. Oglu, A. Seyhan, A.O. Sarp and R. Zan, *Superlattices Microstruct.* 146 106669 (2020).
- 22) H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express* 1 041201 (2008).
- 23) Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, 2020 (PDF 01-075-4122).
- 24) Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, 2020 (PDF 00-042-1120).
- 25) Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, 2020 (PDF 01-071-5976).
- 26) S. Kahraman, S. Çetinkaya, H.A. Çetinkara and H.S. Güder, *Mater. Res. Bull.* 50 165 (2014).
- 27) J. Lehner, M. Ganchev, M. Loooris, N. Revathi, T. Raadik, J. Raudoja, M. Grossberg, E. Mellikov and O. Volobujeva, *J. Cryst. Growth* 380 236 (2013).
- 28) A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron, B.P. Tran, K. Pangan-Okimoto and S.F. Bent, *Thin Solid Films* 519 2488 (2011).
- 29) M. Singh and T.R. Rana and J. Kim, *J. Alloys Compd.* 675 370 (2016).
- 30) M. Singh, J. Jiu, K. Suganuma and J. Kim, *J. Alloys Compd.* 646 497 (2015).
- 31) K.S. Gour, A.K. Yadav, O.P. Singh and V.N. Singh, *Vacuum* 154 148 (2018).
- 32) S.Y. Gezgin and H.Ş. Kılıç, *Optik* 182 356 (2019).
- 33) E. Indubala, N. Sneha, V. Sudha and S. Harinipriya, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 101 37 (2019).
- 34) T.P. Dhakal, C.Y. Peng, R.R. Tobias, R. Dasharathy and C.R. Westgate, *Sol. Energy* 100 23 (2014).