

省エネルギー関連ターゲット材

D

当社は、配線用、反射膜用、薄膜太陽電池用スパッタリングターゲット材（以下ターゲット材）の製造・販売を行っている。スパッタリング法は、真空蒸着法、気相成長法と並び、工業用に確立された薄膜形成法の一つである。真空中で正に電離した不活性ガスが、負に帯電したターゲット材に衝突する衝撃によりターゲット材の構成原子を叩き出し、ターゲット材に対向する基板に連続的に堆積して成膜される。大面積に均一に成膜できること、膜厚制御が比較的容易であることが特徴である。薄膜は、バルク材と比較し、薄く少量で使用されることから、省資源であり、消費するエネルギー自体が少ない。薄膜太陽電池は、結晶シリコンのように大量の材料を使用することがないが、さらに、CIGS系薄膜太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池に匹敵する高い変換効率が得られることで注目を集めている。当社は、CIGS系薄膜太陽電池用銅・ガリウム（以下Cu-Ga）ターゲット材を昨年開発し、ユーザへの紹介を開始した。また、当社は、光ディスク用反射膜として開発した銀・ビスマス（以下Ag-Bi）合金反射膜用ターゲット材を、反射性能向上による省エネを目的として、太陽電池パネル部材や証明器具の反射板のコーティングへの展開を提案している。

本稿では、CIGS薄膜太陽電池とその製造プロセス、開発したターゲット材および薄膜の解析例とAg-Bi反射膜の性能について紹介する。



ターゲット事業本部
技術部 技術室
松村 仁実

D-1 CIGS薄膜太陽電池

1-1 CIGS薄膜太陽電池の特徴とその製造プロセス

太陽電池の分類を第1表に、CIGS薄膜太陽電池の断面模式図を第1図に示す。シリコンを使用しない薄膜太陽電池の一つであるCIGS系薄膜太陽電池は、カルコパイライト型の多結晶化合物半導体が光吸収層に用いられており、銅、インジウム、ガリウムおよびセレン（またはイオウ）を構成元素とするのが主流である。カルコパイライトとは、黄銅鉱のことであり、カルコパイライト型は、黄銅鉱と同じ結晶構造を持つ材料である。また、CIGSは、四つの元素の英語名の頭文字を表している。

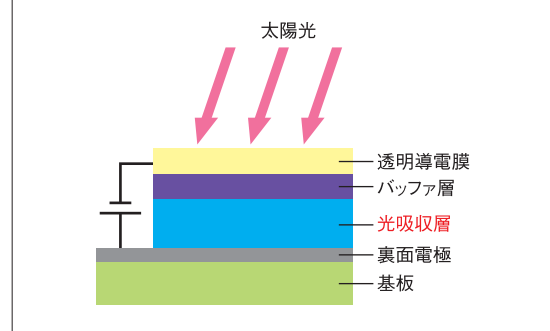
製造プロセス例を第2表に示す。裏面電極と構成4元素のうち、銅、インジウム、ガリウムの3元素は、スパッタリング法を用いる方法ですでに実用化されている*1)。現在は、銅、ガリウム2元合金ターゲット材と純インジウムターゲット材のスパッタ膜を積層したものをプリカーサ膜（前駆体膜）とし、その後セレン化ないし硫化処理が施されている。当社は、銅・インジウム2元合金ターゲット材を開発し、すでにユーザへの紹介を始めている。また、ユーザの要望により、銅・インジウム・ガリウム3元合金ターゲット材や銅・インジウム・ガリウム・セレン4元合金ターゲット材の開発を手がけている。3元合金*2)では、膜厚制御の難しい純インジウムの単独スパッタを回避できること、4元合金*3)ではさらに、セレン化プロセスを回避できることがメリットであるが（第3表）、安定したスパッタリングが行えるターゲットの製造プロセスが確立されていない状況にある。当社は、3元系および4元系ターゲット材の製造

技術にも目処をつけており、現在は大型化技術確立に取り組んでいる。

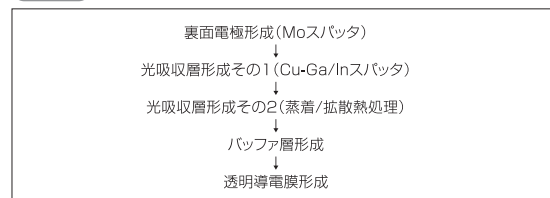
第1表 太陽電池の分類

バルク型太陽電池	結晶シリコン
薄膜型太陽電池	薄膜シリコン
	CIGS(カルコパイライト型)
	CdTe
	色素増感
	有機半導体

第1図 CIGS薄膜太陽電池の断面模式図



第2表 CIGS薄膜太陽電池セルの製造プロセス例



第3表 3元・4元合金スパッタ成膜による工程簡素化

工程	フロー	従来工程との違い
従来	Cu-Ga成膜→In成膜→Se化	—
簡素化1	Cu-In-Ga成膜→Se化	・低融点金属Inの単独スパッタ回避
簡素化2	Cu-In-Ga-Se成膜	・低融点金属Inの単独スパッタ回避 ・セレン化工程回避

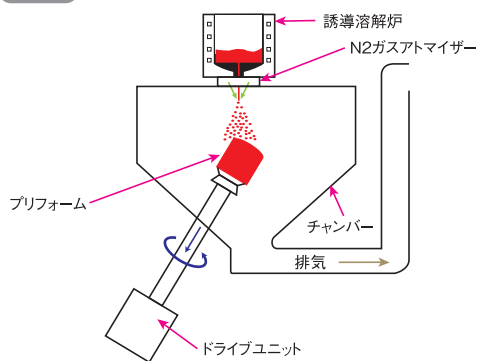
参考文献

- *1) 榎屋勝己：
エネルギー・資源誌
p22-27 Vol.29 No.3
(2006)
- *2) M. Schlott et al：
Sputtering Targets and
Thin Film Properties for
Thin Film Photovoltaic
Cells, 24th European
Photovoltaic Solar
Energy Conference,
2009, Hamburg.
- *3) Sangcheol Park et al：
The study of CIGS thin
film fabricated by
sputtering method with
CIGS target
PVSEC19,2009,Jeju

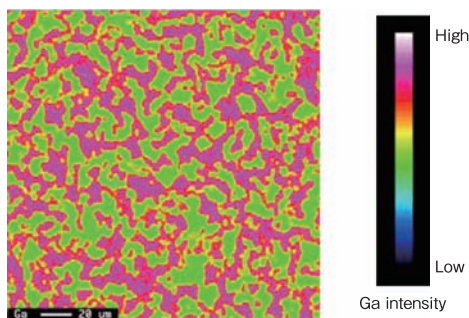
1-2 Cu-Ga合金ターゲット材

Cu-Ga合金ターゲット材は、スプレイフォーミング法により製造した。スプレイフォーミング法は、金属を溶滴化したものを凝固する前に集積して素材（プリフォーム）とする方法である（第2図）。当社はアルミニウム合金ターゲット材の製造にスプレイフォーミング法を用いることで、組織微細化とドーパ元素の均一分散化に成功しているが、同じ手法を銅・ガリウム合金製造に適用した。得られた素材は、緻密化のためHIP（高温高圧プレス）処理され最終的に99.9%の相対密度を得た。ターゲット材の外観を写真1に示す。このターゲット材は、マイクロ組織観察（写真2）およびEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）によるGa面分析（第3図）から、2相組織であり、複雑に絡み合った組織形態であることがわかった。また、X線回折の結果（第4図）から、Cu₃GaとCu₉Ga₄の金属間化合物相で構成されていることを確認した。

第2図 スプレイフォーミング装置の概略図



第3図 Cu-25at%Gaターゲット材Ga濃度マップ



第4図 Cu-25at%Ga合金ターゲット材のX線回折による同定結果

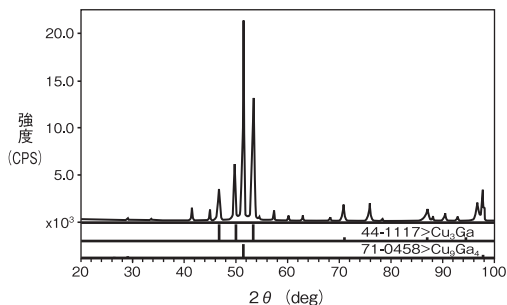
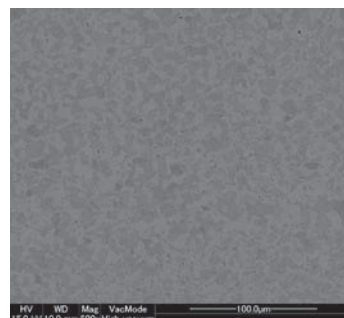


写真1 Cu-Gaターゲットの外観(230×230×10mm)



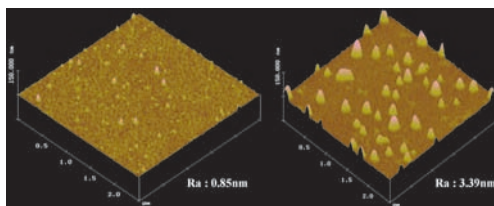
写真2 Cu-25at%Gaターゲット材のマイクロ組織



1-3 Cu-Ga合金膜の解析例

スプレイフォーミング法と溶解・鋳造法で作成したターゲット材を用いて形成した各スパッタリング薄膜のAFM（原子間力顕微鏡）像を第5図に示す。表面粗さRaは、いずれもナノメートルオーダーで十分小さいが、溶解・鋳造法で作成したターゲット材を用いて形成した膜の表面には、数十ナノメートル高さの突起が散見された。GD-OES（グロー放電発光分光分析）によるGaの深さ方向の分析（第6図）から、両膜の表面にGaの濃化が観測され、突起はGaの濃化したものと推定できる。溶解・鋳造法により製造したターゲット材の結晶組織を写真3に示す。スプレイフォーミング法と溶解・鋳造法のターゲット材の結晶組織は、構成元素の分散性が異なっており、その違いが膜表面の形態に影響したと推察する。光吸収層は、Cu-Ga膜上にインジウム層を形成し、その後セレン化などの工程が加えられて製造されるが、このようなGaの表面への濃化や突起は、発電特性に影響を及ぼす可能性が考えられ、その解析は今後の課題である。

第5図 Cu-Ga膜のAFM像(2.5×2.5μm)



左図：スプレイフォーミングターゲット材使用
右図：溶解・鋳造法のターゲット材使用

第6図 Cu-Ga膜のGa深さ方向分析

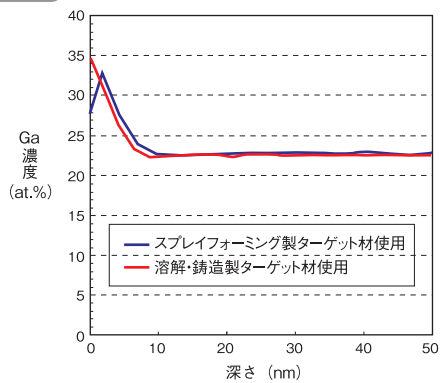
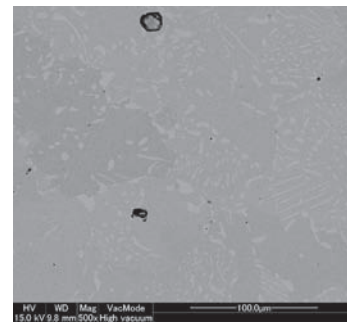


写真3 溶解・鑄造製ターゲット材のマイクロ組織



D-2 Ag-Bi反射膜

参考文献

*4)
高木ほか:
神戸製鋼技報/p17-20
Vol.55 No.1 (Apr. 2005)

当社は、光ディスク用反射膜として、Ag-Bi（銀・ピスマス）系合金ターゲット材を開発した*4）。現在、同じ合金を太陽電池パネル部材や、照明器具反射板のコーティングへの展開を提案している。Ag-Bi系合金の性能とメリットを第4表に示す。Ag反射膜は、Al反射膜と比較して、可視光派長領域での反射率が高いことが特徴である（第7図）。また、Ag-Bi-Nd合金薄膜は、純Ag薄膜と比較して、環境試験後でも反射率の低下が少なく、高反射率が維持され（第8図）、表面平滑性に優れる（第9図）。Ag-Bi合金薄膜のXPS（X線光電子分光）による膜の深さ方向の分析結果（第10図）から、

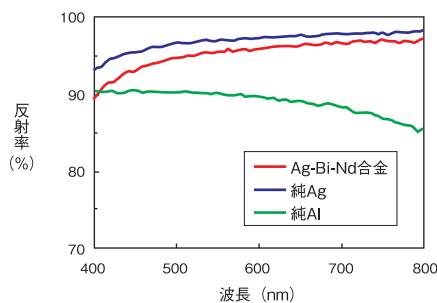
表面にBi酸化膜層が形成されていることがわかる。また、膜の内部にはBiがほとんど観測されないことから、スパッタ成膜中に膜表面にBiが濃化し、大気中に取り出したときに表面が酸化したものと推定される。この表面のBi酸化膜が、環境試験後の反射率の低下を抑制しているものと推定される。

Ag-Bi系合金反射膜のこの分野での実用化は、始まったばかりであり、今後の展開が期待される。

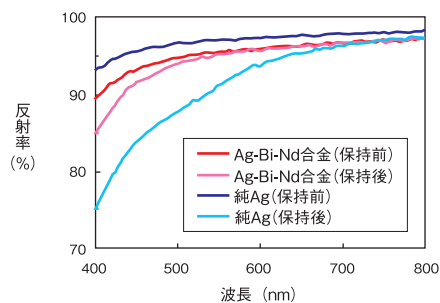
第4表 当社Ag-Bi系合金の性能とメリット

性能	メリット
高反射率	低消費電力、小型、軽量、高効率
高耐久性	性能の長期間維持

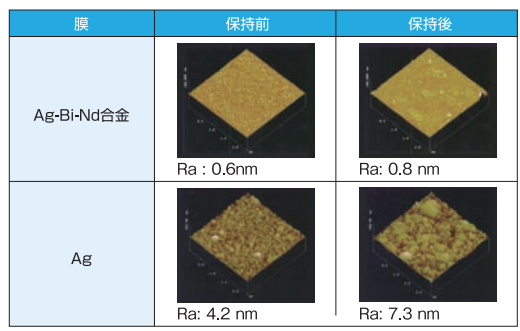
第7図 Ag-Bi-Nd合金膜、純Ag膜、純Al膜の分光反射率



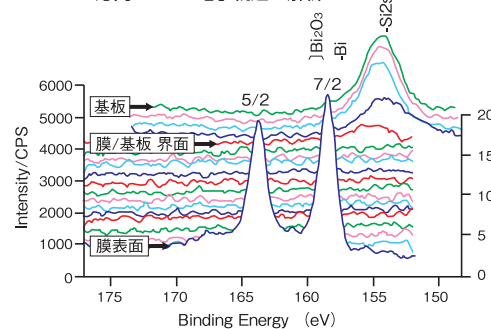
第8図 80℃-90%RH雰囲気中に96h保持前後のAg-Bi-Nd合金膜および純Ag膜の分光反射率



第9図 80℃-90%RH雰囲気中に96h保持前後のAg-Bi-Nd合金膜および純Ag膜のAFM像



第10図 Ag-Bi合金のXPS(X線光電子分光)による膜の深さ方向のBi 4f電子軌道の解析



本稿では、CIGS薄膜太陽電池用ターゲット材とAg-Bi合金反射膜を省エネ関連の材料として紹介した。薄膜材料は、冒頭でも述べたように、バルク

材と比較して薄く少量で使用されることから、省資源・省エネルギーを実現する技術として今後もニーズが増していくと思われる。