

日本MRS ニュース

MRS-J
The Materials Research Society of Japan

発行 © 日本 MRS 事務局
〒231-0002 横浜市中区海岸通 3-9
横浜ビル 507D
<http://www.mrs-j.org/>

||||||| やあ こんにちは |||||||

太陽電池材料の開発を通して「固体の電子構造を学ぶ」

龍谷大学理工学部 教授 ^{わた} ^{たかひろ}
和田 隆博



和田隆博 (わたたかひろ)
龍谷大学理工学部 教授
応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会
幹事長
ニューセラミックス懇話会 会長

私は1991年から20年以上 CuInSe₂ (CIS) 系化合物半導体を用いた薄膜太陽電池の研究開発にたずさわってきました。CuInSe₂は禁制帯幅が約1 eVで光吸収係数がSiの約100倍も大きいことが特徴で、薄膜太陽電池の光吸収層に適した材料です。1998年までは企業の技術者として欧米の研究機関に追いつき追い越せとCIS太陽電池の変換効率の向上に取り組みました。1995年頃からオリジナルな研究成果も出始め、太陽電池の変換効率も約18%まで向上し、世界のトップレベルの研究成果を出せるようになりました。そのようなCIS太陽電池の開発を通して、化合物としてのCuInSe₂についていくつかの疑問が生じてきました。

CIS太陽電池を発明したのは米国のBell研究所で、第1次オイルショックの直後です。彼らは、半導体に関する幅広い研究の流れからCuInSe₂が太陽電池に適していることを見いだしたものと思います。CuInSe₂はI-III-VI₂族化合物半導体であり、II-VI族半導体のII族元素をI族元素とIII族元素で置き換えることによって導くことができます。そして、CuInSe₂の結晶構造は正方晶系のカルコパイライト(黄銅鉱)型構造で、等軸晶系のセン亜鉛鉱型構造の単位胞を縦に二つ積み重ねた構造を持っています。図-1に示すように、Ge(0.66 eV)→GaAs(1.43 eV)→ZnSe(2.58 eV)→CuGaSe₂(1.7 eV)の一連の化合物はオクテット則を満足する等電子構造を持つことがわかります。括弧の中に示したのがそれぞれの禁制帯幅です。Ge→GaAs→ZnSeと変化するにつれて禁制帯幅が広がるのはそれらの化合物の化学結合が共有結合性からイオン結合性に変化するという一方で、当時でも何となくわかったような気になりました。しかし、ZnSeからCuGaSe₂に変化すると禁制帯幅が約1 eVも狭くなるのは納得がいきません。そして、そもそもZnSeのZnを0.5 Cu+0.5 Gaで置き換えた時に、CuとGaが無秩序に分布したセン亜鉛鉱型構造の(Cu_{0.5}Ga_{0.5})Se固溶体にならずに、CuとGaが規則配列したカルコパイライト型構造のCuGaSe₂になる理由がわかりませんでした。

目次
01 やあ こんにちは 太陽電池材料の開発 を通して「固体の電 子構造を学ぶ」 和田 隆博
03 トピックス 汎用原料を用いた CZTS 薄膜太陽電池 の開発 片桐 裕則
05 研究所紹介 Atmospheric Envi- ronment Plasma Coating Technology Development in In- dustrial Technology Research Institute (ITRI), Taiwan Chia-Chiang CHANG
07 ご案内
08 To the Overseas Members of the MRS-J

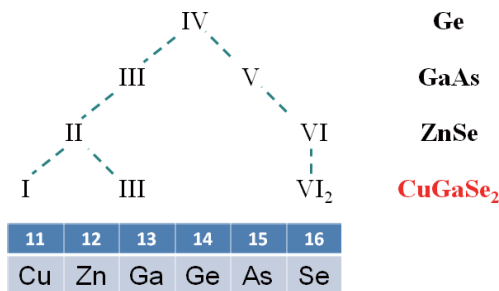


図-1 等電子構造を持つ Ge、GaAs、ZnSe、CuGaSe₂ の関係

1998年から大学に異動したのを機会に、何とかそのような基本的な疑問に答えられないかと考えてきました。2002年にパソコン好きの前田毅君が4年生の卒業研究のために研究室に配属されてきました。私はパソコンやソフトウェアに詳しくないので、彼と相談しながら第1原理計算を用いてCuInSe₂に関する研究を始めました。CuInSe₂および関連化合物に関する理論的研究については米国の再生可能エネルギー研究所(NREL)のZungerグループが1980年代から取り組み、この分野の世界の研究を牽引していました。私は理学部の化学科を卒業した材料屋ですので、彼らの論文のバンド図を中心とした計算結果を示されても、なかなかピンとくるものはありませんでした。それで、電子構造の方は後回しにして、第1原理計算で欠陥の形成エネルギーを求めて、その化学ポテンシャル依存性を模式的状態図に基づいて解析することで、Cu空孔が高品質CIGS膜の作製に用いられるCu/Inが1より小さい条件で生成しやすいことを実験屋に理解しやすいように示すなどで何とか研究を続けました。しかし、なぜCu空孔がIn空孔に比較して生成しやすいかについては納得のいく理由がわかりませんでした。そのようなときにたまたま読んだのが「ホフマン 固体と表面の理論化学(小林宏・海津洋行・榎敏明共訳)」でした。この本の著者ロアルド・ホフマンは、1981年度のノーベル化学賞を福井謙一先生とともに受賞した理論化学者です。ホフマン先生は、化学者の立場で固体のバンド構造、状態密度、局所状態密度等を説明され、それで私にも何となくですがこれらの概念が理解出来るようにな

りました。私が感激したのが固体中に分子を考えて、それをもとに固体の電子構造を理解することの有効性を強調している点でした。ルチル構造の TiO_2 の場合には、 Ti^{4+} イオンが6個の O^{2-} イオンの作る正八面体の中心に存在する TiO_6^{8-} クラスターの電子構造を基礎にして、 TiO_2 結晶の電子構造を考えるというものです。無機化学の標準的な教科書には正八面体型錯体の電子構造は詳しく説明されていますので、非常になじみのある考え方です。この際に用いる t_2 や e 等の群論の記号も化学者にはなじみのものでした。

それで、この考えを CuInSe_2 に適用して、図-2に示すように Cu^{1+} イオンが4個の Se^{2-} イオンに囲まれた CuSe_4^{7-} 四面体型クラスターや同じく In^{3+} イオンが4個の Se^{2-} イオンに囲まれた InSe_4^{5-} 四面体型クラスターのエネルギーダイアグラムを描いて、それらに基づいて第1原理計算で求めたバンド構造や状態密度を考察しました。そこでわかったことは、CIS中のCu-SeとIn-Seの化学結合は非常に性格が違っているということでした。そのため、 CuInSe_2 のCuとInが無秩序に分布したセン亜鉛鉱型 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}$) 固溶体にならずに、CuとInが規則配列したカルコパイライト型 CuInSe_2 になる事について納得がえられました。

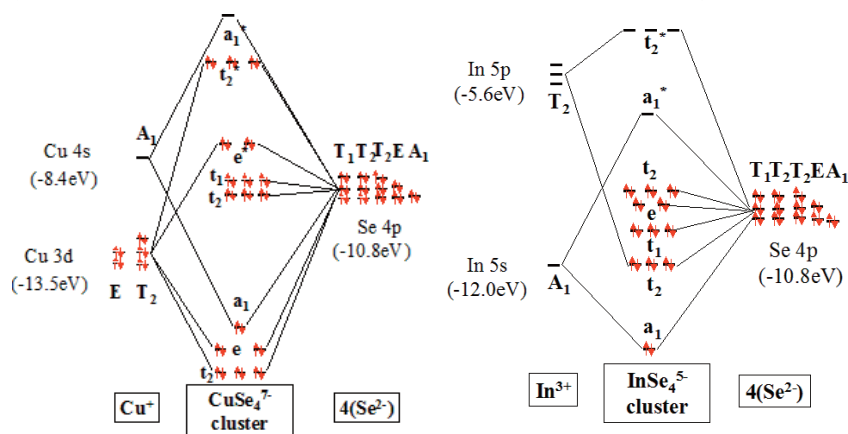


図-2 CuSe_4^{7-} 四面体型クラスターと InSe_4^{5-} 四面体型クラスターのエネルギーダイアグラム

通常、物理学者はバンド構造や状態密度を用いて固体の物性を議論します。しかし、バンド構造や状態密度では固体中の化学結合について詳細な知見が得られません。それは、自由電子論からスタートしたバンド理論には「反結合」軌道の概念が無いためだと思います。四面体型 CuSe_4^{7-} クラスターや InSe_4^{5-} クラスターを考察することによってCu-Se結合の結合次数は1/4で非常に弱く、それに対してIn-Se結合の結合次数は1で、比較的強いことがわかりました。Cu-Se結合が弱いことからCu空孔が生成しても、周囲に存在するSeに与える影響が小さく、そのためにCu空孔の生成エネルギーが小さいと考えられます。つまり、CISの結晶構造は主にInとSeの結合が造り上げているということです。このために $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 系の擬二元状態図で、カルコパイライト型 CuInSe_2 相の存在領域がCu不足側に広がっているのに対して、In不足側にはほとんど広がっていないことも理解できました。

それでは、なぜCu-Seの結合が弱いのでしょうか。それは、Cu原子には価電子として $4s^1$ と $3d^{10}$ と非常に多くの電子が存在し、四面体型 CuSe_4^{7-} クラスター分子軌道図の反結合の部分まで電子が占有するためと考えられます。ちなみに、現在のところ $\text{Ge}(0.66\text{ eV}) \rightarrow \text{GaAs}(1.43\text{ eV}) \rightarrow \text{ZnSe}(2.58\text{ eV})$ と禁制帯幅が広がるのは、価電子帯を形成する $\text{Ge} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Se}$ の4p軌道のエネルギーが $\text{Ge}(-7.54\text{ eV}) \rightarrow \text{As}(-9.18\text{ eV}) \rightarrow \text{Se}(-10.8\text{ eV})$ と深くなるのが主な原因であると考えています。また、 $\text{ZnSe}(2.58\text{ eV}) \rightarrow \text{CuGaSe}_2(1.7\text{ eV})$ と変化したときに禁制帯幅が狭くなるのは、Znの場合には3d軌道のエネルギーが -17.3 eV でSeの4p軌道 (-10.8 eV) とエネルギー差が大きく共有結構的な相互作用が小さいのに対して、Cuの場合には3d軌道のエネルギーが -13.5 eV でSeの4p軌道 (-10.8 eV) とエネルギーが近く共有結合的な相互作用して、その反結合軌道に電子が占有することで CuGaSe_2 の価電子帯のトップの位置が高くなるためと考えています。

前に記載しましたように、第一原理計算から求めたバンド構造や状態密度では、Cu-SeとIn-Seの化学結合が結合性か反結合性かを判断することは出来ません。しかし最近、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算で crystal orbital overlap population (COOP) 曲線を計算することができるようになり、結晶中に存在する化学結合の結合性を判断することが可能になりました。COOPの基本的な概念も「ホフマン 固体と表面の理論化学」には述べられています。それで、私たちは CuInSe_2 中のCu 3d-Se 4p結合とIn 5s-Se 4p結合のCOOP曲線を求めました。すると、Cu-Seの化学結合の価電子帯上端は反結合軌道であり、In-Se結合は価電子帯が結合軌道、伝導帯が反結合軌道であることがわかりました。この結果は模式的分子軌道図に基づいて推定した、CISのVBMが(Cu 3d+Se 4p)の反結合であり、CBMが(In 5s+Se 4p)の反結合であることと一致していました。このように、固体中のクラスターについて分子軌道図を描いて考察することの有効性が再確認できました。

私は CuInSe_2 系太陽電池材料の開発を通じて固体の電子構造について学んできました。特に、化学者の観点から固体中の化学結合を考察することで、一種類の化学結合しか存在しない二元系化合物と二種類の化学結合が存在する三元系化合物の特殊性が自分なりに理解出来るようになりました。これからも、材料開発を通して、多元系化合物の固体の電子構造について深く理解出来るようになり、出来るだけたくさんの方々へ材料屋の言葉で電子構造に基づいた材料開発の面白さをお伝えできればと思っています。



トピックス

汎用原料を用いた CZTS 薄膜太陽電池の開発

長岡工業高等専門学校電気電子システム工学科 教授 片桐 裕則 かたぎり ひろのり

1. はじめに

近年のカルコパイライト $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 系薄膜太陽電池の高効率化には、目を見張るものがある。研究室レベルの小面積セルでは、ドイツ ZSW より 20.3% が、アメリカ NREL より 20.0% が、またスイス EMPA からはポリイミド上に作製したフレキシブルセルで 20.4% が報告されている。さらに、我が国のソーラーフロンティアからは、30 cm 角サイズのサブモジュールで 17.8% を達成したとの報告がなされている。今後、来るべき低炭素社会の実現に向けて、更なる変換効率の改善を図りながら、世界的な規模での量産化が進むものと期待されている。しかし、CIGS 系太陽電池は希少金属インジウムを光吸収層の構成元素として用いており、原材料供給の面から生産量は数十 GW/年程度が限界であると危惧される。

一方、NEDO 太陽光発電ロードマップ (PV2030+) によれば、2050 年の国内の 1 次エネルギー需要の 5~10% を太陽光で賄うことを想定し、国内向けの生産レベルとして 25~35 GW/年の実現が想定されている。また、海外市場に向けた貢献として、世界の年間設置量の 1/3 程度を我が国の産業が供給できるようにするために、海外生産も含め 2050 年の生産量として 300 GW/年程度を想定している。このようなロードマップ下で、シリコン結晶系に次ぐ次世代太陽電池として期待されている CIGS 系太陽電池の生産量が、年産数十 GW 程度に留まってしまふことは強く認識される必要がある。さらに、結晶系シリコン太陽電池の供給限界も 90 GW/年という試算もなされており、太陽電池用原材料の確保は最重要課題の一つとなってきた。

2. 日本オリジナルの CZTS 系薄膜太陽電池

エネルギー消費大国・資源小国である我が国にとって、希少元素を含まず汎用原料だけで構成できる太陽電池、すなわち、将来における持続的な生産可能性を視野に入れた太陽電池の研究開発には大きな意義がある。ここでは、我が国で生まれた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 系薄膜太陽電池を紹介する。CZTS は $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ の 4 元化合物半導体で、カルコパイライト CIGS の Se を S で置換し、希少元素の III 族 (In, Ga) を II 族 Zn と IV 族 Sn で半分ずつ置換した材料である。CZTS の各構成元素は地殻中に豊富に存在し (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm)、毒性が低い特徴を持っている。一方、CIGS 中の In および Se の地殻中の含有量は 0.05 ppm 以下である。1988 年、信州大学の伊東らは原子ビームスパッタ法で CZTS 薄膜を作製し、その光学的特性が太陽電池光吸収層として最適であることを見いだした。さらに、Cd をドーピングした酸化スズ (CTO) 薄膜とのヘテロダイオードを構成し、CZTS 系で初めてとなる 165 mV の光起電力を報告している¹⁾。筆者らは、1995 年に CZTS の研究開発に着手し、翌年にソーラライム硝子 (SLG)/Mo/CZTS/CBD-CdS/AZO/Al 構造で 0.66% の変換効率を報告した。図-1 に、CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移を示す。1996 年に 0.66% でスタートした変換効率は、2008 年では 6.77% まで向上してい

る。本材料系のポテンシャルの高さに触発されて、2007 年以降、他研究機関での報告が急激に増加していることがわかる。2012 年には、IBM が小面積 CZTSSe セルで 11.1%、CZTS セルで 8.4% を、またソーラーフロンティアは 2013 年 6 月の 39th IEEE PVSC の口頭発表において、5 cm 角のミニモジュールで 9.19% (CZTS)、10.8% (CZTSSe) の変換効率を報告している。

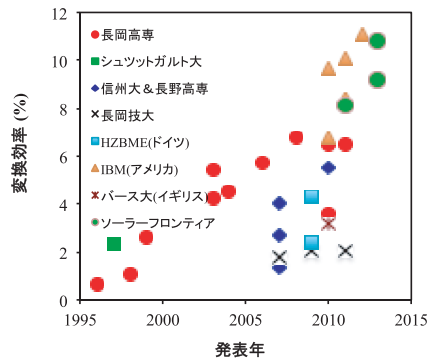


図-1 CZTS 系薄膜太陽電池の変換効率の推移

3. 金属組成比に対する変換効率

筆者らは、真空成膜したプリカーサを硫化水素雰囲気中で加熱硫化処理する 2 段階作製法により、オフ・ストイキオメトリである Cu-poor, Zn-rich 領域において高効率 CZTS 太陽電池が構成できることを報告して来た。図-2 に金属組成比上の変換効率マップを示す。これらのセルは、3 源同時スパッタ・固体硫黄硫化法で CZTS 光吸収層を作製し、SLG/Mo/CZTS/CBD-CdS/AZO/Al 構造としたものである。(a) は 100% スケール、(b) は 20% スケールとして拡大表示したものである。これより、従来の硫化水素を用いた作製法と同様、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.2$ の活性領域近傍において高効率セルが構成できていることが分かる。

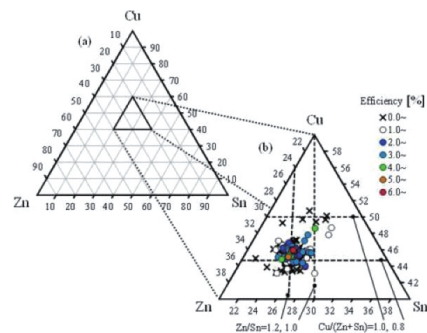


図-2 金属組成比上の変換効率マップ

図-3 は、図-2(b) を Zn/Metal 目盛り (Zn 軸) と Cu/Sn 組成比目盛り線による座標空間で書き直したものである。図-3 から、高効率な組成領域には偏りがあり、Cu/Sn 組成比と Zn/Metal 組成比では、分布の様子が異なることがわかる。変換効率 4% 以上のサンプルに注目すると、Cu/Sn 比が 1.8~1.9 と比較的狭い範囲であるのに対し、Zn/Metal 比は 0.25~0.31 と広い範囲に分布している。特に、Cu/Sn 組成比が 2.0 を超えた場合は変換

効率が低く、ほぼ1%以下であることから、Cu/Sn 組成比の重要性が理解できる。以上より、変換効率を左右する金属組成は Cu/Sn 組成比が支配的であることが明らかとなった²⁾。

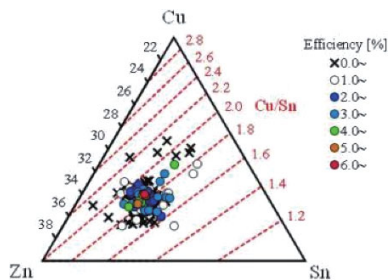


図-3 Cu/Sn 組成比に着目した変換効率

4. CZTS 化合物ターゲットによるセル作製

現在、筆者らは CZTS セル作製のベース技術を確認するため、化合物 CZTS ターゲットによるシングルスパッタ・硫化法による光吸収層の作製を行っている。前節で述べたように、発電し易い組成比を把握する事ができたため、予め組成比を設計した化合物ターゲットを用いて、簡便なシングルスパッタでプリカーサを作製することが可能となってきたのである。そこで、化合物ターゲットを用いたプリカーサ作製専用の RF スパッタ装置を導入し、セル作製のベース技術の確認を新たな目標としている。

100 mm 角基板を用いた製膜予備実験より、基板回転中心からの距離に応じて、25 mm 角プリカーサ 16 枚が 3 種類の組成を持つグループ (A : 4 枚、B : 8 枚、C : 4 枚、計 16 枚) に分類されることが明らかとなった。組成のそろった各シリーズの 4 枚を常に一組として、硫化処理を施すことによって組成及びモロロジーの均質な CZTS 薄膜を作製できるようになった。硫化には、従来の Cold Wall タイプではなく、抵抗線加熱とゴールドミラーを併用した均温熱処理装置を用いた。本装置では、500±2℃の温度範囲で 25 mm 角プリカーサを 8 枚まで同時に硫化処理することが可能である。硫化後の CZTS 光吸収層には、硫化炉から搬出した直後に CBD (溶液成長法) で CdS を堆積する。200℃、30 分の大気アニール処理を施し、室温まで自然冷却後、次のプロセスまでの間、真空デシケータ内で保存することとした。硫化条件は、反応ガス雰囲気：硫化水素 5% 窒素バランス、ガス流量：10 sccm、硫化設定温度：540℃、昇温速度：40℃/分、硫化保持時間：1 時間、降温速度：自然冷却 (100℃まで約 1 時間) で一定とした。図-4 に、CBD-CdS の堆積時間をパラメータとして作製した SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO 構造のセルの J-V 特性を示す。パラメータの CdS 堆積時間は 10、15、20、25 分である。本実験では、CdS 堆積時間 15 分のサンプルで最高変換効率 6.23% が得られている。

本研究室のプロセスでは、25 mm 角試料中で 20 個前後のセルを構成することができる。各試料中、変換効率上位 3 セルの直列抵抗平均値はそれぞれ 6.4、7.3、10、9.5 Ωcm²であった。CdS 堆積時間の増加とともに直列抵抗が上昇し飽和する傾向が確認できる。さらに図-4 において、短絡電流密度は CdS 堆積時間の増加とともに減少している。これは、図-5 の外部量子効率スペクトル測定 (EQE) より、CdS 膜厚の増加とともに 500 nm 付近の吸収分が増加したためであった。一方、短絡電流密度が最大であった試料では、開放電圧が最小であった。これらより、太陽電池出力特性を最大とするためには、光吸収層 CZTS の最適化はもちろんのこと、CdS/i-ZnO で構成するダブルバッファ層に関しても、電気的特性、光学的特性を考慮したデバイスとしての最適

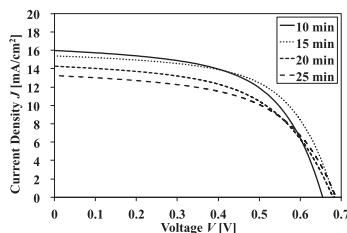


図-4 CBD-CdS 堆積時間をパラメータとしたセルの J-V 特性

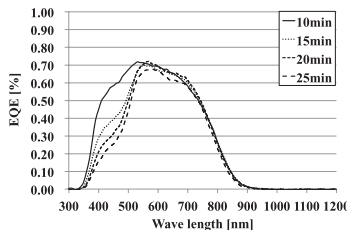


図-5 CBD-CdS 堆積時間をパラメータとしたセルの EQE 特性

化が必須である。

5. 今後の展開

筆者らは、各種作製条件の最適化を通じた変換効率の向上を目標として開発を行ってきた。しかし、硫化条件の最適化は極めて困難で、試行錯誤の繰り返しであった。これは当初、硫化条件の変化に伴う CZTS 薄膜の物性変化、すなわち、結晶粒径や光吸収係数の大小、さらにはキャリア密度の増減等の変化と変換効率の変化に全く相関が見られなかったためである。その要因の一つとして、研究開始当初、化学量論組成に近い CZTS 薄膜を作製していたことがあげられる。前述のように、化学量論組成からずれた Cu-poor、Zn-rich 組成以外では、なかなか発電しないのが現状である。この組成を抑えた上で、硫化条件の最適化を検討する必要がある。現在、耐食型差動示差熱天秤システム (電気炉内に H₂S を流入することが出来る TG/DTA) を用いた熱分析を開始したところである。試料は、市販の厚さ 5 μm の Mo フォイル単体および同様に同時スパッタ法で作製した CZTS 混合プリカーサ (Cu-ZnS-Sn) 薄膜 (以下 Mo/CZTS-Pre)、さらに、CZTS の構成元素である Cu、Zn、Sn、CTS (Cu₂SnS₃)、ZnS の粉末等である。各試料に対し、N₂ および H₂S+N₂ の両者の雰囲気下で測定し、硫化昇温過程に特有な情報を抽出することを試みている。Mo/CZTS-Pre を用いた熱分析前後の XRD 測定結果の比較より、H₂S+N₂ 雰囲気での熱分析後には CZTS の 3 強線が観察されており、本システムで Mo/CZTS-Pre が硫化され CZTS 薄膜が作製できることを確認している。今後、本システムで得られる分析結果を、硫化条件の最適化に反映させて行く予定である。


CZTS は、開発初期から我が国が関わってきた数少ない材料の一つである。産業としての持続可能性を視野に入れた新型太陽電池の材料探索を含め、CZTS 系薄膜太陽電池の実用化に向けた今後の更なる研究開発が大いに期待される。

参考文献

- 1) K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp. 2094-2097 (1988).
- 2) H. Katagiri, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 55, No. 12, pp. 548-555 (2012).

■連絡先

〒 940-8532 新潟県長岡市西片貝町 888
 長岡工業高等専門学校電気電子システム工学科 教授
 片桐 裕則
 Fax : 0258-34-9240
http://www.nagaoka-ct.ac.jp/ee/lab/lab_katagiri.html


 ■研究所紹介

Atmospheric environment plasma coating technology development in Industrial Technology Research Institute (ITRI), Taiwan

Industrial Technology Research Institute (ITRI) Mechanical and Systems Research Laboratories Advanced Manufacturing Core Technology Division Dr. Chia-Chiang CHANG

2012 R & D 100 Winner

Indium tin oxide (ITO) is one of the most popular materials used in transparent conductor applications, such as the electrically conductive patterned layers used in touchscreen displays. Plasma-enhanced chemical vapor deposition is often the process used in semiconductor device fabrication using ITO and other metal oxides, but for many form factors like large glass plates, no suitable industrial-scale process exists for efficient coating.

The aePlasma-Atmospheric environment plasma coating technology from the Industrial Technology Research Institute, Chutung, Taiwan, brings a new deposition approach to semiconductor fabrication. Central to aePlasma is a plasma jet generator, which draws a precursor-containing gas that is mixed with a nitric acid solution carried by a carrier gas. This is passed between a pair of high-voltage, high-frequency cylindrical electrodes, one wrapping around the other. Electrical discharge breaks down the gas to generate a plasma. This process is done at atmospheric pressure, in much the same fashion that thunder occurs in Earth's atmosphere.

Compared to plasma created in a vacuum, aePlasma's charged product has sufficient energy to break the molecules of most precursors. As such, it does not require the use of corrosive or toxic chemical precursors. Pressed through the generator nozzle, the plasma jet coats the precursor-containing target material. aePlasma essentially "prints" a coating onto large target plates at a rate much faster than conventional deposition methods.

aePlasma Technology in ITRI

What are the building blocks of aePlasma technology

Core to the aePLASMA technology is the atmospheric environment plasma jet generator, essentially the engine of this useful industrial coating technology, as shown in Fig. 4. Centered around this core component, a highly-automated and versatile coating machine is built that facilitates various industrial usefulness of this aePLASMA technology in the manufacturing



Figure 1 Demonstrator aePLASMA coating machine, left, capable of handling fifth-generation, 1,100 × 1,400 mm, large-size glass plate.

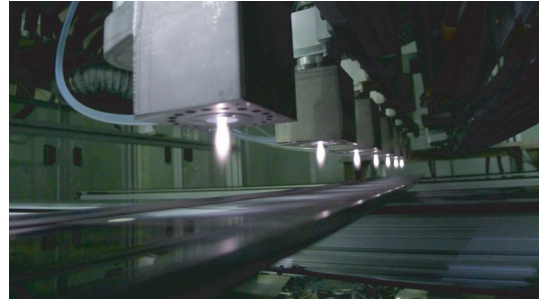


Figure 2 Multiple plasma jets in the demonstrator machine of Fig. 1 activated for coating operation, very similar to the inkjet nozzles in an inkjet printer ready to print.



Figure 3 ITRI aePLASMA is low-temperature plasma technology. Temperature of the plasma jet lowers to room temperature about a few millimeters (8 mm) from the exit of the nozzle.

of key components for the consumer electronics and beyond.

As the core apparatus to generate the atmospheric environment plasma jet, the generator has an inner electrode with a cone-shaped end. A hollow, generally cylindrical outer electrode surrounds, or encloses, the inner electrode completely. The cross section of the cylindrical member as illustrated in Fig. 6 shows the gradually reduced diameter at the lower, the plasma exiting, and end of the apparatus that has a cross-sectional contour generally corresponding to the cone-shaped end of the inner electrode member. The reduced-diameter exit at the bottom of the apparatus constitutes the jet nozzle opening where the plasma generated by the apparatus exits as a high-speed jet.

Both the outer cylinder and the inner cone-head insert that serve as the two electrodes are made of stainless steel. A thin layer of insulating material lines the inner spherical surface of the cylindrical electrode member and helps to maintain insulation between the two electrodes.

A gas flow guidance member located at the top, the entry, end of the plasma jet generator apparatus is shaped to generate a vortex in the gas flow that passes along the inner electrode and exit the generator at the nozzle opening as a plasma jet. The inbound gas flow mixed with an air flow of about 30–50 SLM is "energized" across the cylindrical gap formed between the two electrodes by a pulsating energy discharge rated at 350–1,000 W with a 15–25 kHz frequency.

Thus, this generator of the aePLASMA technology establishes a high energy electrical discharge between its two cylindrically electrodes one wrapping around the other to turn the gas flowing

Detail structure of aePLASMA source

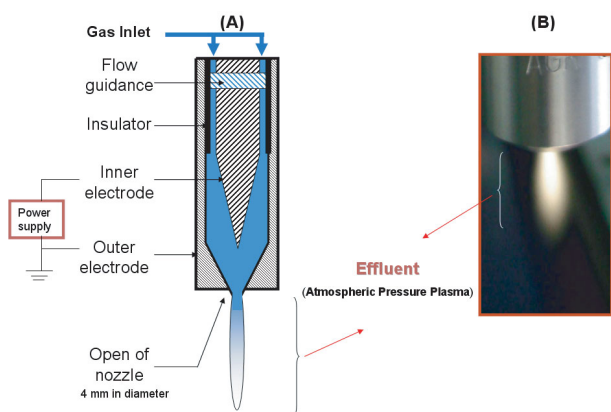


Figure 4 Construction of an aePLASMA plasma jet generator, left at (A), and a photograph of the plasma jet spitted out by the plasma generator nozzle (B).

in between the electrodes into plasma. And this is done not in vacuum but within the atmospheric environment-atmospheric pressure and room temperature. This electrical discharge-induced plasma is similar to the phenomenon of thunder occurring in our atmosphere.

Compared to artificial plasma in vacuum, aePLASMA's atmospheric environment plasma has sufficient energy at about 6×10^8 joules to break up the molecules of most of precursors. This is why aePLASMA does not rely on corrosive or toxic chemical precursors for thin film coating. With aePLASMA coating technology relatively safe and stable chemical precursors are perfectly applicable.

In Fig. 5 are close-up photographs showing the atmospheric environment plasma jet of an aePLASMA machine at work. At left, a jet of plasma is ready for the approaching work piece, a glass plate in this case. At right, the plasma beam is shown to have reached down the surface of the work piece. This coating machine is similar to the one shown in Fig. 1 above, in which a glass plate is shown carried by a feeder in its horizontal position to be feed into the machine for coating by the plasma jets. Also see Fig. 2.

One important issue for coating of large work pieces concerns how contamination to the work piece by fine particles agitated by the flow of the plasma jet can be minimized. An effective solution to this problem is a ring of exhaust ports opened on the end surface of the jet nozzle that surround the plasma jet, as is shown in Fig. 5. These exhaust ports function more than funneling out

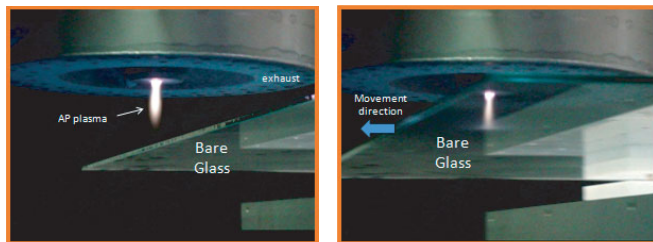


Figure 5 Atmospheric environment plasma jet of an aePLASMA machine at work : a beam of plasma readies for approaching work piece, a glass plate, left ; the plasma beam reaches down the surface of the work piece, right. The bottom side of the plasma jet generating component are shown to have a ring of exhaust holes used to discharge residuals gases to the plasma jet coating process.



Figure 6 Measuring the temperature in an aePLASMA atmospheric environment plasma jet stream using a digital camera. Laser-induced fluorescence (LIF) technique is used in this measurement. The top ICCD camera image at right shows the LIF image of a plasma jet of NO at 5 mm down stream the nozzle exit, and left image at right shows the LIF of the jet at about 11 mm down stream.

the residual of the plasma jet. The exhaust gas flow they create also stabilize the air-plasma distribution around the jet, which is very important when very thin target layer is coated. Figure 6 explains the temperature distribution inside a plasma jet of aePLASMA coating machine.

Figure 7 below shows the radial temperature distribution in the plasma jet shown as a function of distance from the nozzle exit. Normally the coating site on the surface of the work piece is about 15 mm from the jet nozzle exit. At this distance the temperature of the plasma jet is about 300 K, the normal room temperature.

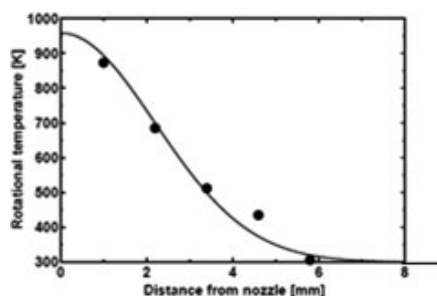


Figure 7 Radial distribution of temperature in the plasma jet shown as a function of distance from the nozzle exit.

How will aePlasma technology benefit the market that it serves?

Principal application of ITRI aePLASMA technology is for the deployment of a layer of material to coat the surface of a target object using a plasma jet that conveys the coating material. Translated into the language of the industrial community, this means the technology can be used for the coating of industrial work pieces with much material undesirable before aePLASMA.

Alone, the atmospheric environment plasma jet generator that constitutes the core of an aePLASMA industrial coating machine is useful by itself. It can be used as a research tool. But when an array of aePLASMA jets is armed with a work piece feeder system, it becomes an industrial coating machine of a fully new breed, with its distinguished usefulness compared to what the industry is using now.

Coating applications that the consumer electronics manufacturers in Taiwan are interested include the making of transparent conductor oxide layers for touch screen displays, as well as the coating of electrically conductive layer for window glasses. Other related industrial applications are numerous to list in full.

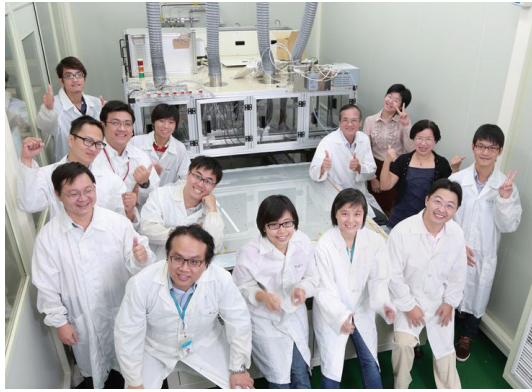


Figure 8 (A) aePlasma technical team members are in front of G5 Size aePlasma equipment

As a new tool for industrial coating, aePLASMA not only finds its usefulness in many industrial coating processes now taken up by equipment that are less efficient and more costly compared, this new technology of ITRI's is opening up many new product possibilities, some of which were difficult, impractical commercially without tools like aePLASMA.

Though, all these are, by definition, categorized as the general, principal application of coating best implemented by aePLASMA. In this sense, the project team is unable to conceive any application beyond the coating deployment of material layers on target surfaces.

Limitations of aePlasma technology

Coating machine based on aePLASMA technology as a tool for industrial applications is new even to ITRI's own project team in terms of its usefulness. Experiences accumulated so far suggest more possibilities than limitations in its practical use.

Though, there is one practical limitation due to the issue of the

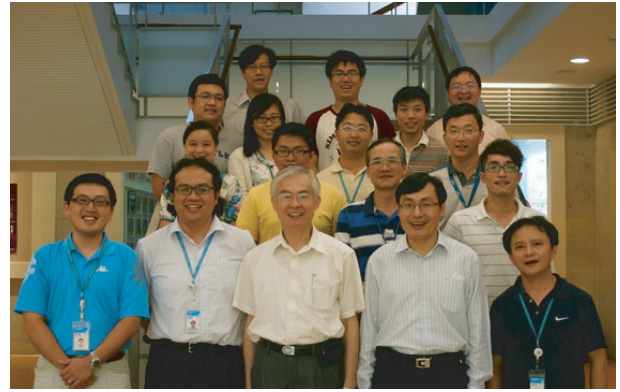


Figure 8 (B) (Back row, l-r): Chih-Hung Liu, Chun-Hsien Su, Chin-Jyi Wu (Third row): Je-Wei Lin, Ying-Fang Chang, Chih-Wei Liu, Chih-Shiang Chan, Wen-Chin Cheng (Second row): Jui-Mei Hsu, Shen-Bin Wu, Chen-Der Tsai, Juan-Ren Jei (Front row): Ta-Hsin Chou, Chia-Chiang Chang, Tung-Chuan Wu, Jen-Hui Tsai, Chih-Ming Chen

generation of ionized oxygen in open-air plasma. aePLASMA coating technology is not suitable for coating on work pieces made of organic material. Ionized oxygen becomes etchant to organic work pieces.

Acknowledgement

aePlasma technology has been developed over 7 years. Thanks for all supports from ITRI and team members.

連絡先

195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu, Taiwan 31040, R. O. C.
Advanced Manufacturing Core Technology Division, Mechanical and Systems Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute (ITRI)
Dr. Chia-Chiang Chang

ご 案 内

■第 23 回日本 MRS 年次大会「エコ・エネルギーを切り拓く先進材料研究」

日 時：2013 年 12 月 9 日(月)～11 日(水)

場 所：横浜市開港記念会館、横浜情報文化センター、波止場会館、万国橋会議センター

*：国際セッション

○：代表チェア、☆：連絡チェア、◎：代表・連絡兼任チェア

A 燃料電池用材料、デバイス、及びシステム開発の新展開 ○森利行(物材機構)、Manuel E. Brito(山梨大)/☆森利行(物材機構)

B 暮らしを豊かにする材料—環境・エネルギー・医療— ◎田中輝光(九州大)

C バイオマス利用の最近の進歩 ○岡部敏弘(青森産技センター)/☆柿下和彦(職能大)

D 人工光合成実現に向けた光水分解用半導体および分子機能材料開発の新展開 ◎阿部 竜(京大)

E* 酸化物および酸化物ナノ複合材料の合成・評価と応用 ○遠藤民生(三重大)、遠藤和弘(金沢工大)/☆内山哲治(宮教大)

F ドメイン構造に由来する物性発現と新機能材料 ○王 瑞平(産総研)/☆武真正樹(北大)

G スマート・インテリジェント材料・デバイス ○古屋泰文(弘前大)/☆吉田優子(弘前大)

H ネイチャーテック ◎垣澤英樹(東大)

I 環境調和を志向した機能性微粒子関連技術の新展開 ◎上川直文(千葉大)

J ノベルナノカーボンの新展開 ◎宮澤薫一(物材機構)

K 自己組織化材料とその機能Ⅻ ○長田 実(物材機構)/☆下嶋 敦(早稲田大)、吉尾正史(東大)

L 分子性薄膜の作製・評価・応用—高度な配向制御、配向解析、および機能発現を目指して— ○藤森厚裕(埼玉大)/☆神島謙二(埼玉大)

M ソフトマテリアル—ゲルの構造・物性が生み出す場・機能とそのデザイン ◎清田佳美(東洋大)

N 先導的バイオインターフェイスの確立 ○齋藤永宏(名大)/☆芹沢 武(東工大)、木口崇彦(名大)

O* 界面におけるナノバイオテクノロジー ◎松田直樹(産総研)

P* 先端プラズマ技術が拓くナノマテリアルズフロンティア ○荻野明久(静大)/☆白谷正治(九大)、石川健治(名大)

Q* イオンビームを利用した革新的材料創製 ○雨倉 宏(物材機構)/☆青木学聡(京大)

R 計算機シミュレーションによる格子欠陥やナノ構造の解明：新規材料創製を目指して ○吉矢真人(大阪大)/☆吉矢真人(大阪大)、Craig A.J. Fisher(JFCC)

S 新しい分析・評価技術—材料と環境への適用 ○西本右子(神奈川大)、☆津越敬寿(産総研)、小掉理子(湘北短大)

T マテリアルズ・フロンティア ○長瀬 裕(東海大)/☆長瀬裕(東海大)、伊熊泰郎(神奈川工大)

■日本 MRS 共催・協賛案内

▽2013 年度日本金属学会関東支部講習会「相変態と材料技術—材料エンジニアリングの基礎—

日時：場所：2013 年 9 月 4 日(水)、東京工業大学西 8 号館 情報大会議室 1001 号室

連絡先：日本金属学会関東支部事務局 多賀三千代 e-mail: jim-kanto@mtl.titech.ac.jp, Tel.: 080-4833-3136, Tel.: 03-4833-3136

▽第23回無機リン化学討論会

日時・場所：2013年9月19日(木)～20日(金)、松江テルサ議室(島根県松江市)

詳細：第23回無機リン化学討論会事務局 島根大学大学院総合理工学研究科物質化学領域 田中秀和、e-mail: hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp

▽第49回学際領域セミナー—基礎から考える電気化学インピーダンス法—

日時・場所：2013年9月20日(金)、明電舎大崎会館(東京都品川区)

詳細：電気化学会関東支部 e-mail: ikezuki@electrochem.jp

▽第3回日本学術会議材料工学委員会シンポジウム「材料の創製と高機能化を極める」

日時・場所：2013年11月1日(金)13:30～17:30、日本学術会議講堂(東京都港区六本木7-22-34)

詳細：日本学術会議材料工学委員会材料工学将来展開分科会

▽第5回マイクロ・ナノ工学シンポジウム

日時・場所：2013年11月5日(火)～7日(木)、仙台国際センター(仙台市)

詳細：日本機械学会 大竹英雄、e-mail: otake@jsme.or.jp

▽第11回エコマテリアル国際会議—the 11th International Conference on Ecomaterials (ICEM 11)

日時・場所：2013年11月11日(月)～14日(木)、ハノイ大学

問合せ先：第11回エコマテリアル国際会議事務局 未踏科学技術協会エコマテリアル・フォーラム

e-mail: ecomat2013@sntt.or.jp

■新刊紹介

Transactions of the MRS-J, Vol. 38, No.2, 2013 が出版されました。2012 A-03 Rechargeable Batteries 1/2012 A-05 Materials for Living-Environment, Energy, Medicine-- 1/2012 A-07 Environmentally Friendly Technologies for Thin Film Growth 1/2012 A-09 Materials Frontier 3/2012 B-01 Si-LSI-Related Materials, Processes and Characterization Technology 3/2012 B-03 Photocatalysis, Nanostructural Materials 2/2012 B-04 Processing and Properties of Advanced Superconducting Materials 1/2012 B-08 Diamond and Related Materials and its Applications 1/2012 B-10 Nano Carbon Materials 1/2012 B-9 Photonic and Plasmonic Materials 2/2012 C-01 Organic Nano-materials with Flexible Structure and Devices 1/2012 C-02 Self-organized Materials and their Functions 1/2012 C-03 Advanced Ferroic Materials: Processing, Characterization and Device Application 2/2012 C-06 Next-generation Conjugated Materials with Super Hierarchical Structures 2/2012 C-09 Novel Thermoelectronic Materials-Beyond Conventional Design Rules-- 1/2012 C-10 Frontier Surface Technology for Electronic Materials and New Advancements 1/2012 D-04 Fluctuation-induced Plasma Processing of Materials 3/2012- D-5 Advanced Computational Science and Engineering 3/2012 D-09 Materials Modification and Processing by Quantum Beam Excitations 1/2011 Session M Recent Progress in Nano-structured Materials-Structure, Function and Applications 1/2011 Session N Advances in the Applications of Biomass 8/2011 Session V Materials Frontier 1/一般論文 1/



To the Overseas Members of MRS-J

■Study and Understanding of Electronic Structure of Solid Through Development of Compound Semiconductors for Solar Cell

Professor Dr. Takahiro WADA, Ryukoku University p. 1

I have studied electronic structures of ternary and multinary compounds such as CuInSe₂ and the related compounds through research and development of Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells. CuInSe₂ is one of I-III-VI₂ compound semiconductors with a chalcopyrite-type crystal structure. The electronic structure and chemical bonds in CIS have been studied by first principles calculations with energy diagrams of tetrahedral CuSe₄⁷⁻ and InSe₄⁵⁻ clusters. It was found that the characteristics of chemical bonds in CIS differ from those of conventional III-V and II-VI compound semiconductors. We also understand difference of characteristic of Cu-Se bond in CIS and that of In-Se bond.

■Development of Abundant and Non-Toxic Type CZTS Thin Film Solar Cells

Professor Dr. Hironori KATAGIRI, Nagaoka National College of Technology p. 3

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) is one of the promising materials for low cost thin film solar cells, because it has suitable optical properties. All constituents of this film are abundant on the crust of the earth, and they are non-toxic. In 1996, we formed a new type of thin film solar cells having the structure of SLG/Mo/CZTS/CBD-CdS/AZO/Al and achieved the conversion efficiency of 0.66% for the first time. Recently, using CZTS compound target with Cu-poor and Zn-rich composition, we achieved over 6 % efficiency.

■Atmospheric Environment Plasma Coating Technology Development in Industrial Technology Research Institute (ITRI), Taiwan

Dr. Chia-Chiang CHANG, Industrial Technology Research Institute (ITRI), Taiwan p. 5

編後記 執筆者の皆様と編集に関わる方々のご助力により、本号をお送りすることができます。東日本震災は、本学会との関連が強い自然エネルギー関連材料・システムへの関心を高めることとなりました。その代表の一つである太陽電池産業は一部で国内生産縮小・海外流出等が目につくようになってきました。一方、多元系半導体を用いた太陽電池は、世界最大級のプラントが国内で建設されるなど、陳腐化することなく同分野の活性化に貢献しています。本号の編集に係らせていただいたことにより、材料科学を中心とする材料科学が、このようなアカデミック・産業イニシアチブの維持・発展の礎となっているとの感を深めた次第です。MRS-Jの活動が、そのための中核となり続けることを願う次第です。(寺田記)

©日本MRS 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科 中川研究室内

http://www.mrs-j.org/ E-mail: nakagawa@pe.titech.ac.jp

2013年日本MRSニュース編集委員会 第25巻 第3号 2013年8月10日発行

委員長：中川茂樹(東京工業大学大学院理工学研究科)

委員：寺田教男(鹿児島大学大学院理工学研究科)、小椋理子(湘北短期大学情報メディア学科)、川又由雄(芝浦メカトロニクス(株))、岩田展幸(日本大学理工学部)、Manuel E. Brito((独)産業技術総合研究所)、松下伸広(東京工業大学応用セラミックス研究所)、小林知洋((独)理化学研究所)、伊藤 浩(東京工業高等専門学校)

顧問：山本 寛(日本大学理工学部)、大山昌憲((株)共立)、岸本直樹((独)物質・材料研究機構)

編集：清水正秀(東京CTB) 出版：株式会社内田老鶴圃 印刷：三美印刷株式会社