

急速加熱法を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の薄膜改善

◎中野裕也、田中久仁彦、打木久雄

長岡技術科学大学 電気系

1. はじめに

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)は約 1.5 eV のバンドギャップ、 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を持つ。これらの特性は CZTS が薄膜太陽電池の光吸収層に適していることを意味する。また、近年商用化された $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ と比較して、希少元素、有毒元素を含まないため、環境負荷が小さいという特長を有する。CZTS 薄膜太陽電池の更なる低コスト化、製造プロセスの簡略化を目指し、我々はゾルゲル・硫化法を用いた非真空下での CZTS 薄膜太陽電池の作製に関する研究を行っている。前回は前田らが、ソーダ石灰ガラス(Soda lime glass: SLG)基板上への急速加熱法(Rapid thermal process: RTP)を用いた CZTS 薄膜の作製と、Mo/SLG 基板上への RTP を用いた CZTS 薄膜の温度依存性について報告を行った[1,2]。しかし Mo/SLG 上に CZTS 薄膜を作製する最良温度において基板歪曲、CZTS 薄膜の 2 層構造化が発生した。光吸収層を作製する際、Mo の腐食を抑制するために低濃度の吸収層を劣化防止層として塗布していることが 2 層構造の原因と考えている。この 2 層部分からの剥離が確認されたので、今回は、劣化防止層を塗布せずに、Mo 上への直接 CZTS 薄膜の堆積を試みた。

2. 実験方法

Mo/SLG 基板上にゾルゲル溶液を塗布、乾燥し、プリカーサを作製した。これらのプリカーサを $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ 雰囲気中で RTP を用いて硫化し、CZTS 薄膜を形成した。

ゾルゲル溶液は 2-メトキシエタノール中に、酢酸亜鉛、塩化錫、酢酸銅をモル比 $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.87$ 、 $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ となるように溶解させて作製した。金属濃度 0.35~1.05 M は酢酸アンモニウムと純水を、金属濃度 1.75 M はモノエタノールアミンをそれぞれ安定剤として用いた。Mo/SLG 基板上にスピコートを用いて塗布し、 300°C で 5 分間乾燥を行った。膜厚 700 nm を目標とし、塗布回数は金属濃度 0.35 M で 15 回、0.70 M で 8 回、1.05 M で 6 回、1.75 M で 3 回とした。プリカーサを $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}(5\%)$ 雰囲気中で硫化し、CZTS 薄膜を作製した。薄膜の剥離を防ぐため、 250°C で 1 h プレアニールし、その後 540°C で 1 h 硫化した。昇温速度は $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定とした。

作製した薄膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価し、素子化を行った。

3. 結果

SEM によって、薄膜の様相を評価した。従来通りの構造で作製した試料と金属濃度 0.35 M、1.75 M の断面を Fig.1 に示す。Fig.1 より全ての試料で膜厚 700 nm~1 μm を確認した。また 1 種類の溶液のみで作製することで 2 層構造の改善を確認した。しかし、金属濃度 0.35 M 及び 1.75 M で作製した試料は素子化段階で膜の剥離が確認された。金属濃度 0.70 M、1.05 M については素子化に成功した。金属濃度 0.35 M では熱処理回数の増加による劣化、1.75 M では多量の Cu による Mo の劣化が原因と考えている。

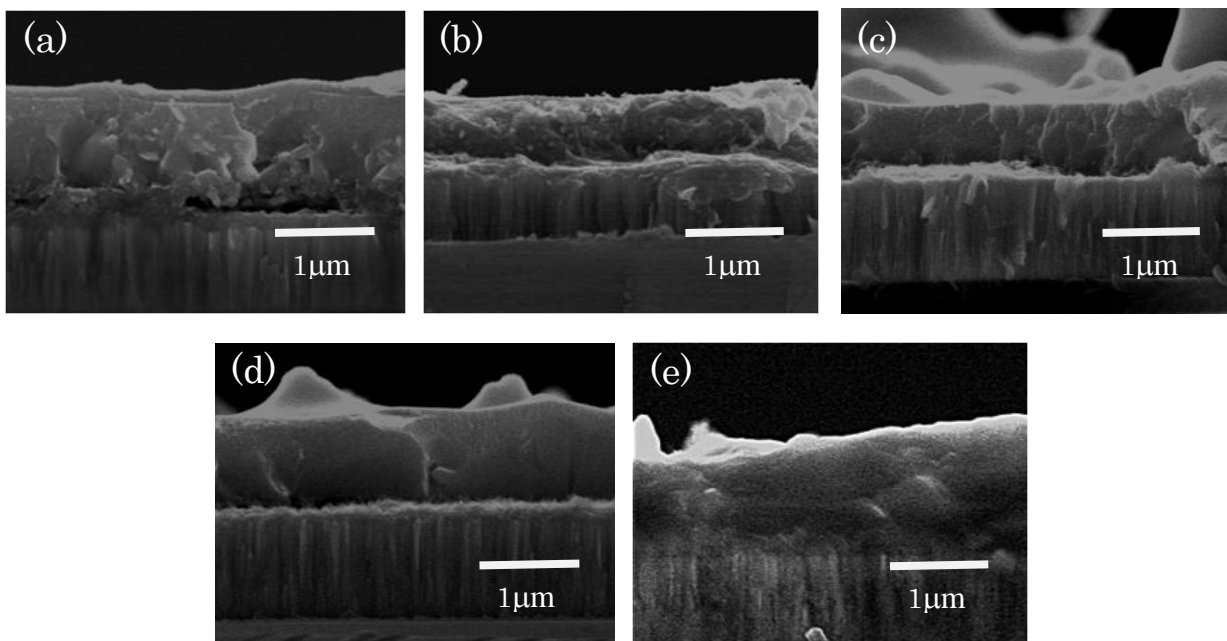


Fig. 1 Cross section SEM images of molar ratio
1.75M/0.35 M (a), 0.35 M(b), 0.70 M(c), 1.05 M(d), 1.75 M(e),

4. まとめ

RTP法を用いた CZTS 薄膜の金属濃度変化による薄膜構造について検討した。プリカーサ作製時の溶液を 1 種類にすることで作製プロセスの簡略化と 2 層構造を改善できることが確認できた。金属濃度 0.35 M および 1.75 M では膜が剥離するが、0.70 M および 1.05 M では剥離せず素子化することができた。

参考文献

- [1]応用物理学会多元機能性材料研究会 平成 21 年度成果報告集 pp. 23 – 26.
- [2]応用物理学会多元機能性材料研究会 平成 22 年度成果報告集 pp. 50 – 53.