

『光化学溶液堆積法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜作製時のデキストリン添加による影響』

鶴岡工業高等専門学校

電気電子工学科 森谷克彦

I. 目的

非真空プロセスであり、安価に薄膜作製が可能な光化学堆積法（以下 PCD 法）を用い、CZTS 薄膜を作製する。また、薄膜作製時にデキストリンを添加することによって膜質にどのような影響をもたらすかを調査する。

II. 実験方法

作製手法には非真空プロセスで、装置が簡便で設備費がかからない光化学溶液堆積法（Photo chemical deposition = PCD）を採用した。PCD 法は名古屋工業大学の市村正也教授らのグループが提唱した方法であり、化学溶液堆積法（以下 CBD 法）に改良を加えたものである。

CBD 法とは以下のような方法である。硫黄源、金属源を溶かした溶液を混ぜ合わせ加熱すると、熱エネルギーにより放出された硫黄イオンと金属イオンが結合し、硫化物半導体ができる。その溶液中に基板を沈め、不均一反応により基板上に半導体を堆積させる方法である。この方法では真空系のような高価な装置を必要とせず、原材料も硫酸化合物など非常に安価である。また、堆積方法は非常に簡単であり、大量生産、工業化を視野に入れた際には非常に優れた方法といえる。しかし、CBD 法では基板上だけではなく溶液全体で反応が進むため、原料が無駄になる、任意の場所に堆積できないという欠点がある。これを解決したのが PCD 法である。

PCD 法は溶液の液面下数 mm に基板を置き、その基板に紫外光を照射することにより、光エネルギーで反応を促進させ半導体を堆積させる方法である。この方法では光照射した部分にしか半導体が堆積しないため、CBD 法の欠点である原料の浪費、任意の場所に成長できないという問題が解決される。したがって、大量生産、工業化の観点からいえば、CBD 法よりも優れた堆積法であるといえる。さらに、光吸収層のみではなく、ZnS, ZnO バッファ層、ZnS, ZnO 窓層も PCD 法で作製できる可能性がある。つまり、CZTS 系薄膜太陽電池の半導体部の作製をすべて非真空下で容易にかつ、安価にできる可能性があるといえる。PCD 法における実験システムを Fig.1 に示す。

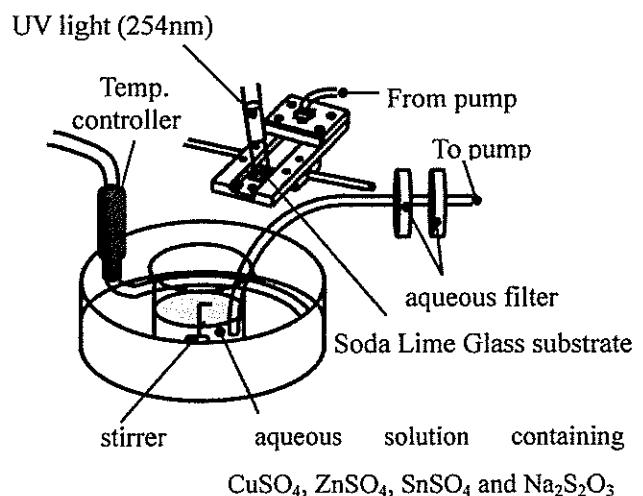


Fig.1 PCD 実験システム

具体的な CZTS 薄膜の作製方法を以下に示す。Cu, Zn, Sn を含んだ硫化物をソーダライムガラス基板に堆積させる。この積層膜をアニールすることにより CZTS 薄膜を作製する。この方法ではプリカーサがすでに硫黄を含んでいるため、硫化する必要が無くアニールプロセスも非常に簡便である。金属イオン源にはそれぞれの硫酸化物 (CuSO_4 , ZnSO_4 , SnSO_4) を、硫黄源にはチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) を用いる。チオ硫酸ナトリウムは約 250nm よりも短波長の紫外光を吸収し、硫黄イオンを放出する。

そこで、基板に紫外光を増強した水銀キセノンランプからの光を照射し、反応を促進させる。本研究では上記プロセスのプリカーサ作製時にデキストリンを添加し、CZTS 薄膜を作製、その影響を調査することを目的とした。

III. 成果

(1) 膜質の向上

作製した CZTS 薄膜の表面 SEM 像を Fig.2(a),(b)に示す。デキストリンを添加した試料の方が、粒径が均一になり、平坦化されていることがわかる。このことよりデキストリンは表面調整剤としての役割を担っていることがわかった。

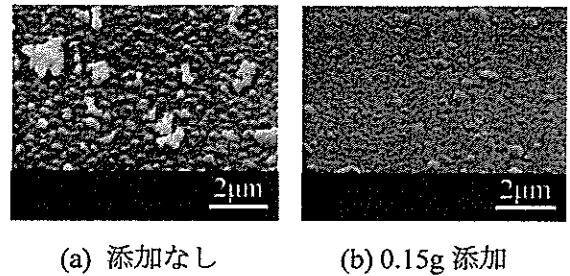


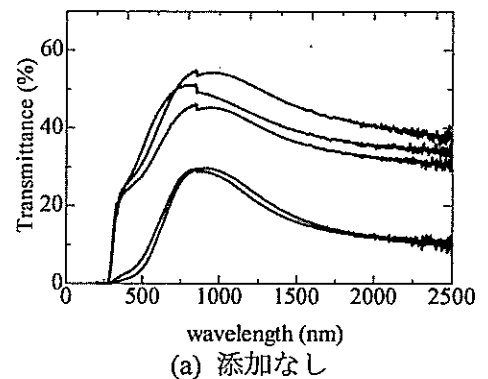
Fig.2 表面 SEM 像

(2) 再現性の向上

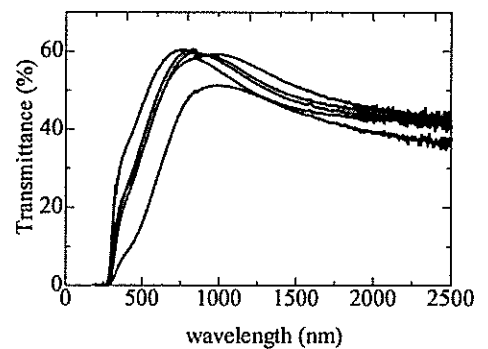
本研究では、CZTS 薄膜の作製には PCD 法を用いて研究を進めてきた。

PCD 法は非真空プロセスであるため低コスト、容易に薄膜堆積が可能、大面積での成膜が可能のため工業化に向いているなど様々な利点がある。しかし、本手法はウェットプロセスであるため、再現性が乏しいことが欠点として挙げられる。

特に本研究のような他元素系硫化物薄膜の成膜ではその欠点が顕著に現れ、同じ条件下で成膜を行ったとしても同じ特性、評価の膜が得られるとは限らない。従って、実験的傾向はわかっても、確実なデータを得ることはできなかった。しかし、表面調整剤としてデキストリンを添加することにより、成膜する際の粒の大きさが均一になり、再現性の向上につながった。その結果を Fig.3(a),(b)に示す。デキストリン添加なしのサンプルでは 2 パターンの光学特性が現れたが、デキストリン添加後は比較的にな大きなバラつきもなく安定した結果を得られたと考えられる。



(a) 添加なし



(b) 0.15g 添加

Fig.3 透過スペクトル

IV. 今後の展望

今後はデキストリン添加時の更なる成膜条件の最適化を行い、本手法により成膜した CZTS 薄膜を光吸収層とした CZTS 薄膜太陽電池の構築および発電を目指す。