

令和元年6月25日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06277

研究課題名(和文) 有機金属原料を用いた溶液塗布法および硫化/セレン化法による高効率太陽電池の作製

研究課題名(英文) Fabrication of high efficiency solar cell by solution coating and sulfurization/selenization methods using organic metal materials

研究代表者

田橋 正浩 (TAHASHI, Masahiro)

中部大学・工学部・准教授

研究者番号：60387636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機酸塩を原料に用いてスピンコート法でCu-Zn-Snプリカーサ膜を成膜し、これをジメチルセレンとジエチル硫黄といった有機硫黄原料および有機セレン原料そして硫化水素を用いてCu₂ZnSn(S_xSe_{4-x})₄光吸収層を作製した。本申請研究で提案する、比較的危険の少ない原料を用いてかつ低コストなプロセスにより、約3%の変換効率を有する太陽電池を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu₂ZnSn(S_xSe_{4-x})₄太陽電池は次世代太陽電池として期待されているが、その変換効率は実用化には遠く、また製造プロセスにおいて有毒かつ危険な原料が用いられているといった問題点がある。また製造装置についても高額な装置が必要で、製造プロセスにおける低コスト化が求められている。本申請研究では、従来用いられている原料と比べてより安全性が高い原料を用い、簡便な装置による低コストなプロセスでCu₂ZnSn(S_xSe_{4-x})₄太陽電池を製造することが可能であることを示した。本成果はCu₂ZnSn(S_xSe_{4-x})₄太陽電池の実用化において大きな一助となる。

研究成果の概要(英文)：We prepared a Cu-Zn-Sn precursor film formed by spin coating method using organic acid salts as a raw material, and we obtained Cu₂ZnSn(S_xSe_{4-x})₄ films by heat-treating using Cu-Zn-Sn precursor under the presence of organic sulfur (diethyl sulfur) and/or organic selenium (dimethyl selenium), and hydrogen sulfide. The conversion efficiency of the obtained solar cell achieved 3% by the relatively safe and low-cost process.

研究分野：材料工学

キーワード：太陽電池 熱電材料 薄膜 バルク

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高い光吸収係数を有し、In や Ga といった希少元素を含まない太陽電池材料として $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (以下、CZTSSe と略す) が注目されていた。その変換効率はわずかな期間で大幅に向上しており、2014 年には 12.6% に達している。しかしながら、その製造工程において危険でかつ有害な原料が用いられているため、より安全でかつ取り扱いが容易な原料が求められている。また製造方法についても、従来は真空蒸着やスパッタ法などが用いられているが、高品質な膜を大面積に対して得ることは難しくかつそのコストも大きく膨らむ。そのため、従来用いられている原料と比べてより安全性が高い原料の探索、低コストで大面積へ高品質な CZTSSe を製造することが可能なプロセスの構築が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、安全でかつ簡便、そして大面積へ高品質な太陽電池用光吸収層 CZTSSe 膜が成膜可能なプロセスを開発する。Cu, Zn, Sn を含む塗料や接着剤に用いられている有機金属溶液を原料に用いた溶液塗布法により Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を形成し、これを有機硫黄/セレン原料で硫化/セレン化を施すことで高品質な CZTSSe 膜の作製を行う。安全かつ低コストで大面積へ高品質な太陽電池用光吸収層 CZTSSe 膜を製造することが可能なプロセスを実現する。

3. 研究の方法

安全でかつ簡便、そして大面積へ高品質な太陽電池用光吸収層 p 型 CZTSSe 膜が成膜可能なプロセスを開発する。

Cu, Zn, Sn を含む塗料や接着剤に用いられている有機金属溶液を原料に用いた溶液塗布法により Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を形成し、これを有機硫黄/セレン原料で硫化/セレン化を施すことで高品質な CZTSSe 膜の作製を行う。

安全かつ低コストで高い変換効率を有する CZTSSe 太陽電池の製造プロセスを実現するため、「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製工程」と「硫化/セレン化工程」において、以下の項目について研究を行う。

(1) Cu-Zn-Sn プリカーサ膜作製工程

Cu-Zn-Sn プリカーサ膜の作製には図 1 に示すようなスピコート法により成膜する。以下の内容について実験を行い、高品質なプリカーサ膜を得るための知見を得る。

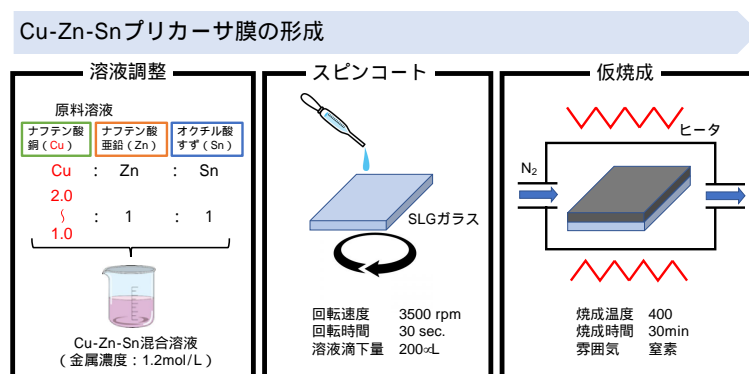


図 1 スピコート法による Cu-Zn-Sn プリカーサ膜作製プロセスの概略

Cu, Zn, Sn の原料溶液にはそれぞれ、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸すずを用い、これらに含まれる Cu, Zn, Sn のモル比を CZTSSe のストイキオメトリーな組成である Cu:Zn:Sn = 2:1:1 を基準に、様々な組成を有する Cu-Zn-Sn 原料溶液を作製した。この溶液を用いて、スピコーターにより成膜した。回転速度、回転時間などのパラメータを変化させて最適な膜厚、表面の平滑さを有する条件を探索した。得られた膜は窒素雰囲気のもと、400-500 で焼成を行うことで Cu-Zn-Sn プリカーサ膜とした。

(2) 硫化/セレン化工程

上述のプリカーサ膜を有機硫黄/セレン原料あるいは硫化水素を用いて硫化/セレン化を行うことで CZTSSe 膜を作製する。以下の内容について実験を行い、高品質な CZTSSe 膜を得るための知見を得る。

プリカーサ膜は窒素あるいは水素およびその混合雰囲気のもと、室温から処理温度まで昇温し、処理温度に達した後ただちに硫黄およびセレン原料を供給した。処理温度は 450-600 とし、処理時間は 30-90 分とした。また硫黄の原料にはジエチル硫黄と硫化水素を、セレン原料には

ジメチルセレンを用いた。硫化水素の供給濃度は 10%とし、ジエチル硫黄およびジメチルセレンの供給量は 10 μ mol/min で一定とした。供給時間に達したところで原料供給を停止し室温まで炉冷した。このプロセスを経て、p-CZTSSe 膜を得た。(図 2 参照)

得られた試料の構造解析には X 線回折 (XRD)、ラマン分光を用い、試料の表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いた。また透過率測定を用いて光吸収係数を求めるとともにバンドギャップを算出した。

得られた p-CZTSSe をもとに、CdS バッファ層や透明導電膜層、金属電極を形成することでセル化しその変換効率を測定した。このセル化から変換効率の測定までは長岡工業高等専門学校の片桐裕則教授に依頼した。

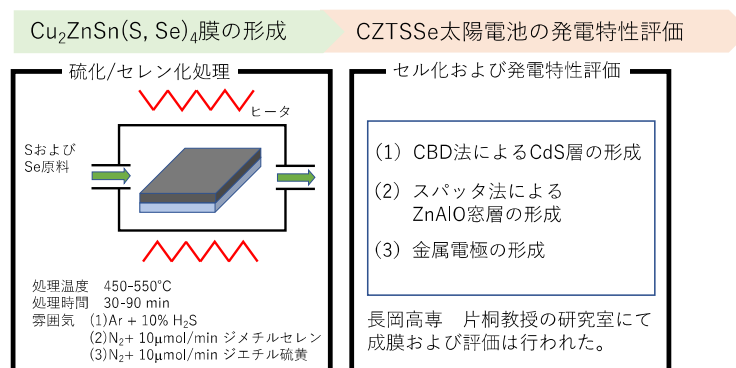


図 2 CZTSSe 膜の作製プロセスとセル化および変換効率の測定

4. 研究成果

平成 28 年度では、安全かつ低コストで高い変換効率を有する Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 太陽電池の製造プロセスを実現するため、「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜作製工程」と「硫化/セレン化工程」において以下の研究成果を上げることができた。

「Cu-Zn-Sn プリカーサ膜作製工程」では、原料溶液に含まれる Cu と Zn と Sn のモル比が 2:1:1 と 2:1.5:1.1 の 2 種類を用意し、それぞれに対して組成におよぼす焼成温度 (400°C-500°C) の影響について詳細に調べた。予想では融点が 419°C と低くかつ蒸気圧の高い亜鉛 (Zn) だけが減少すると思われたが、銅 (Cu) が予想以上に減少することがわかった。銅単体では蒸発しにくい有機酸塩の状態では有機物と結びついた形で銅が蒸発したものと考えられる。後の「硫化/セレン化工程」とあわせて膜中に含まれる Cu, Zn, Sn の組成 ずれ抑制のための知見を得ることができた。次に「硫化/セレン化工程」では、ジエチル硫黄とジメチルセレンを用いて Cu₂ZnSnS₄ 膜 (以下、CZTS 膜と略す) と Cu₂ZnSnSe₄ 膜 (以下、CZTSe 膜と略す) の作製を試みた。どちらも 400°C で熱処理したプリカーサ膜を 500°C-550°C で硫化/セレン化処理を施すことで高品質な光吸収層が得られることがわかった。またこれら硫黄とセレンの原料を同時に供給することで Cu₂ZnSn(S,Se)₄ 混晶膜を作製したところ、硫黄にくらべてセレンの方が膜中に取り込まれやすいことが分かった。膜中に含まれる硫黄とセレンの組成を制御するうえで大変重要な知見を得ることができた。

平成 29 年度においては、平成 28 年度に引き続いて「有機酸塩溶液を用いた Cu-Zn-Sn スピンコート膜」と新たな試みである「溶融凝固法による Cu-Zn-Sn 単一スパッタ・ターゲットを用いた Cu-Zn-Sn スパッタ膜」による 2 種類の Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を準備した。また、「セレン化・硫化」工程においては、平成 28 年度に引き続き有機硫黄および有機セレン原料を、そして新たにセレンめっき膜を用いたセレン化・硫化を試みた。これら各工程において異なるプリカーサ膜とセレン化・硫化原料を組み合わせることで高品質な CZTSSe 膜の作製を行った。Cu-Zn-Sn プリカーサ膜に有機酸塩溶液によるスピンコート膜を用いた場合には、セレン化・硫化原料の違いにかかわらず CZTS の断面は平滑な下地層とその上には凹凸の激しい層とに二層化した。一方の Cu-Zn-Sn 単一スパッタ・ターゲットを用いた場合には上述の二層化は抑えられ良好な結晶性を有する膜が得られた。さらにセレンめっき膜をプリカーサ膜の上に形成しこれを熱処理することで CZTSSe 膜の作製を行ったところ、膜表面の凹凸が大きく組成が著しくずれた膜が得られた。これは膜中に含まれる SnSe が蒸発したことが原因であった。そこでまずバルク SnSe の蒸発を抑制する手法を開発し、これを成膜プロセスへ応用したところ、組成ズレが抑えられただけでなく膜表面も平滑な CZTSSe 膜が得られた。

平成 30 年度では、これまでに得られた知見をもとに、我々の提案するプロセスで作製した p-CZTSSe 膜を用いてセル化を行い、その変換効率について調べた。原料溶液中の Cu 仕込み組成を Cu:Zn:Sn= 2.0-1.0: 1.0: 1.0 と変化させて得られた Cu-Zn-Sn プリカーサ膜を硫化水素のもとで処理時間 30 分、処理温度 550°C で熱処理を施すことで CZTS 膜を成膜した。得られた CZTS 膜をセル化して変換効率を測定したところ、図 3 に示すように、Cu の仕込みモル比

が 1.4 のときに最高変換効率 2.84% が得られた。本申請研究で提案する、比較的危険の少ない原料を用いてかつ低コストなプロセスにより、約 3% の変換効率を有する CZTS 太陽電池を作製することができた。

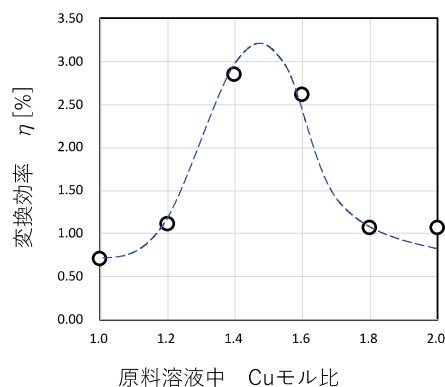


図 3 CZTS 太陽電池の変換効率におよぼす原料溶液中 Cu モル比の影響
(原料溶液中の金属モル比 Cu: Zn: Sn: = x: 1.0: 1.0 とした。x = 1.0-2.0)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

辻岡 祐介, 田橋 正浩, 一野 祐亮, 土屋 雄司, 後藤 英雄, 吉田 隆, 二重管封入式温度勾配法を用いて作製した SnSe 結晶の評価, 電気学会論文誌 A, 査読有り, 138 巻, 2018, pp.99-103.
<https://doi.org/10.1541/ieejfms.138.99>

〔学会発表〕(計 60 件)

田橋 正浩, 高橋 誠, 後藤 英雄, 原田 隆史, 池田 茂, 吉野 賢二, スピンコート Cu-Zn-Sn プリカーサ膜とジメチルセレンを用いた Cu₂ZnSnSe₄ 膜の作製, 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2019 年.

田橋 正浩, 高橋 誠, 後藤 英雄, 原田 隆史, 池田 茂, 吉野 賢二, スピンコート Cu-Zn-Sn プリカーサ膜とジメチルセレンを用いた Cu₂ZnSnSe₄ 膜の作製, 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2019 年.

宇野 直暉, 田橋 正浩, 高橋 誠, 中村 重之, 原田 隆史, 池田 茂, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜と硫化水素を用いて作製した Cu₂ZnSnS₄ 膜の特性におよぼす硫化開始温度の影響, 第 79 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2018 年.

田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 熔融凝固法による単一 Cu-Zn-Sn スパッタターゲットの作製とジメチルセレンを用いたセレン化法による Cu₂ZnSnSe₄ 膜の作製, 第 15 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2018 年.

田橋 正浩, 東 利樹, 高橋 誠, 後藤 英雄, 表面密閉法による Cu₂ZnSnS₄ 膜の作製, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

田橋 正浩, 松本 嶺, 高橋 誠, 後藤 英雄, Cu-Zn-Sn スパッタ膜とジメチルセレンを用いた Cu₂ZnSnSe₄ 膜の作製, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

梶間 雄太, 廣瀬 将人, 田橋 正浩, 中村 重之, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜と硫化水素を用いた Cu₂ZnSnS₄ 膜の作製, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

梶間 雄太, 廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 塗布熱処理法によって成膜したプリカーサ膜とジメチルセレンを用いた Cu₂ZnSnSe₄ 膜の作製, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

廣瀬 将人, 宮地 亮太, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 表面密閉方法で作製した Cu₂ZnSnSe₄ 膜の結晶成長と組成におよぼす締め付けトルクの影響, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, Cu₂ZnSnSe₄ 膜の結晶成長におよぼすセレン化開始温度の影響, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2018 年.

田橋 正浩, 廣瀬 将人, 中村 重之, 吉野 賢二, 高橋 誠, 後藤 英雄, 有機酸塩と硫化水素を用いた Cu₂ZnSnS₄ 膜の作製, 平成 29 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2017 年.

田橋 正浩, 廣瀬 将人, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, Cu₂ZnSnSe₄ 膜の結晶成長におよぼすプリカーサ熱処理およびセレン化処理におけるキャリアガス中水素分圧の影響, 第

- 161 回 日本金属学会秋期講演大会, 2017 年.
梶間 雄太, 廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, プリカーサ処理過程と硫化処理過程における熱処理条件が $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の結晶成長と組成におよぼす影響, 第 78 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2017 年.
廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶構造および組成におよぼす Cu-Zn-Sn プリカーサの成膜工程およびセレン化工程におけるキャリアガス中水素分圧の効果, 第 78 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2017 年.
廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜の結晶成長および組成におよぼす水素処理の影響, 第 14 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2017 年.
廣瀬 将人, 田橋 正浩, 瀧澤 隆太, 中村 重之, 吉野 賢二, 高橋 誠, 後藤 英雄, 有機酸塩および硫化水素を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 膜の作製と評価, 第 64 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2017 年.
廣瀬 将人, 田橋 正浩, 片岡 裕貴, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, 有機酸塩およびジメチルセレンで作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の膜質の評価, 第 64 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2017 年.
加藤 諒, 川村 昌平, 廣瀬 将人, 田橋 正浩, 後藤 英雄, 高橋 誠, 電着法で成膜した Se 膜を用いてセレン化した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の特性評価, 第 47 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の成長におよぼす水素分圧の影響, 2016 年 電子情報通信ソサイエティ大会, 2016 年.
田橋 正浩, 辻岡 祐介, 寺社下 文也, 後藤 英雄, 高橋 誠, 一野 祐亮, 吉田 隆, 融液成長法で成膜した SnSe 厚膜の評価, 第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2016 年.
⑲ 田橋 正浩, 片岡 裕貴, 廣瀬 将人, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ 膜の形成におよぼす硫化原料, ジメチルサルファとジエチルサルファの影響, 第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2016 年.
⑳ 廣瀬 将人, 加藤 諒, 川村 昌平, 田橋 正浩, 高橋 誠, 後藤 英雄, Cu-Zn-Sn プリカーサ上に電着したセレンでセレン化した $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の特性評価, 第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2016 年.
㉑ 廣瀬 将人, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 膜の結晶相および組成におよぼす水素分圧の影響, 第 77 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 2016 年.
㉒ 田橋 正浩, 高橋 誠, 後藤 英雄, 塗布熱分解法による $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 膜の作製と物性評価, 第 13 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2016 年.
㉓ 廣瀬 将人, 山田 諒太, 田橋 正浩, 高橋 誠, 吉野 賢二, 後藤 英雄, ジエチルサルファおよびジメチルセレンを用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$ 薄膜の作製と物性評価, 第 13 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2016 年.

他 35 件の学会発表を行った。

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：後藤 英雄

ローマ字氏名：(GOTO, hideo)

所属研究機関名：中部大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：00195942

(2)研究協力者

研究協力者氏名：吉野 賢二

ローマ字氏名：(YOSHINO, kenji)

研究協力者氏名：中村 重之

ローマ字氏名：(NAKAMURA, shigeyuki)

研究協力者氏名：片桐 裕則

ローマ字氏名：(KATAGIRI, hironori)

研究協力者氏名：池田 茂
ローマ字氏名：(IKEDA, shigeru)

研究協力者氏名：原田 隆史
ローマ字氏名：(HARADA, takashi)

研究協力者氏名：吉田 隆
ローマ字氏名：(YOSHIDA, yutaka)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。