

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870613

研究課題名(和文) 超音波噴霧法によるCu<sub>2</sub>ZnSn(O,S)<sub>4</sub>の作製と高効率薄膜太陽電池への応用研究課題名(英文) Cu<sub>2</sub>ZnSn(O,S)<sub>4</sub> thin film fabrication toward thin film solar cells by ultrasonic spray assisted mist deposition method

研究代表者

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00633538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電力の安定供給を安全・安価に担うことが出来る低コスト・高効率な太陽電池の実現を目指し、希少金属や毒性元素を利用しない次世代太陽電池材料を環境への影響の少ないプロセスで作製する研究を行った。結果として太陽電池出力を得るには至らなかったが、(i)安価に太陽電池を作製できるプロセス、(ii)毒性元素であるセレンを酸素に置き換えても同等の特性が期待できる、などの可能性を示し、今後の発展に大いに期待がもてる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We aimed at fabrication of rare metal free and non-toxic semiconductor-based solar cells, which may lead to higher efficiency and more inexpensive solar cell devices. The results is not directly linked to high efficiency solar cells, but the evolution is positively expected. This research project demonstrated a potential of (i) low-cost and environmental-friendly process for thin film solar cell fabrication and (ii) non-toxic oxygen-sulfur-based materials (selenium-free) for band-gap engineering.

研究分野：工学

キーワード：超音波噴霧法 酸化物半導体 硫化物半導体 薄膜太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 化石燃料の枯渇や原子力発電の安全性への懸念から、再生可能エネルギーへの期待は大きく、半永久的に太陽光をエネルギー源として用いることの出来る光電変換はその中心と目されている。既に、変換効率が 20% を超える太陽電池も実用化されているものの、真空プロセスを用いた製造コストの高さや In などの希少金属、Cd などの毒性元素の利用が課題として挙げられる。そこで、近年注目が集まっているのが、希少金属や毒性元素を利用しない化合物半導体や有機半導体を用いた太陽電池である。また、低コスト化と大面積化を併せて実現するために、真空装置を利用しない環境負荷の小さいデバイスプロセスが社会から強く要望されている。

(2) II-VI 族化合物半導体から派生した  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  は、それまで主流であった Si より高い吸収係数を活かして薄膜化が可能であることから、Si の代替として注目されてきた。さらに、希少金属である In や Ga を地殻埋蔵量の多い Zn および Sn に置換した  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は、近年の研究で 10% を超える変換効率を実現しており、金属資源の問題のない高効率太陽電池の最有力候補といえる。しかし、この  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  のバンドギャップは 1.5 eV と幅広い波長の太陽光を吸収して高い変換効率を実現するにはやや大きい。Se を加えて、バンドギャップを縮小する試みは幅広く行われているが、毒性の観点から望ましくない。そこで、O を加えた、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,O})_4$  という材料系でバンドギャップボーイングの効果によりバンドギャップを縮小することが可能であれば、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,O})_4$  が太陽電池材料として期待できると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、希少金属を用いず、次世代の太陽電池材料として期待される  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  を産業応用に有利な非真空プロセスでの高品質な成膜と有毒な Se を利用せず、O を用いたバンドギャップ制御を目指したものである。希少金属・毒性元素の不使用と生産性の高いプロセスでの高品質な薄膜作製の実現はいずれも太陽光による電力の安定供給に不可欠であり、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の可能性をさらに広げるものである。

本研究では成膜手法として超音波噴霧法に注目した。超音波噴霧法は酸化物半導体に広く利用されてきた成膜手法であり、酸素が不純物とならないことから大気圧下でも高品質な薄膜が得られることが特長である。この方法では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  に O を加えた  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,O})_4$  の作製に適すだけでなく、従来の  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の成膜手法と比較して、産業応用に非常に有利となるといえる。加えて、太陽電池を構成する n 型半導体層や透明電極層を同技術で作製できるなどのメリットも有している。

また、これまでの  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  を用いた太陽電池研究では、様々な成膜手法で作製した膜を前駆体として硫化処理を施すことが少ない。この硫化処理によって  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の結晶性の向上や粒径の増加が見られ、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  系太陽電池の特性向上に寄与している。しかしながらこれらの硫化処理は、減圧下において S 蒸気を用いるか、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを用いて行われており、非真空プロセスで得られた膜を利用してもプロセスへの課題が残る。そこで、ミスト化したチオ尿素溶液を硫化に用いるミスト硫化法の適用を検討することも本研究の目的の一つとして掲げた。

## 3. 研究の方法

### (1) 薄膜の成長

成膜には超音波噴霧法を用いた。産業応用を見据えて基板はソーダライムガラスとした。前駆体の種類や組成、成膜温度を制御することで最適条件の探索を行った。

### (2) 硫化処理

ミストを用いた硫化処理も同様の装置構成で行った。原料溶液を S を含む溶液へと変更し、供給量や処理温度を制御した。成膜時よりも高温が必要となるものの、超音波噴霧法のメリットを損なうものではなく、産業応用に優位である点は変わっていない。

### (3) 基礎物性評価

得られた薄膜については、X 線回折による構造分析、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察およびエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)による組成分析、光透過率測定、ホール効果測定、ラマン分光測定等を用いて評価した。

### (4) デバイスへの応用

本研究では、目標として超音波噴霧法のみによる高効率な  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{O,S})_4$  薄膜太陽電池を掲げるが、各層の評価のために適宜従来手法との組合せによるデバイス作製も行った。具体的には、SLG/Mo 基板上に超音波噴霧法で  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{O,S})_4$  薄膜を形成し、その上に化学浴析出法(Chemical Bath Deposition)による CdS、スパッタリング法による透明導電性の ZnO を順次成長させてセル化を行うなどである。

## 4. 研究成果

### (1) 薄膜の成長

超音波噴霧法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{O,S})_4$  薄膜の作製には、Cu 源として塩化銅(II) ( $\text{CuCl}_2$ )、銅(II)アセチルアセトナート( $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ )、Zn 源として塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )、亜鉛アセチルアセトナート( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ )、Sn 源として塩化スズ(II)・二水和物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、S 源としてチオ尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )を用いた。水およびメタノールの混合溶液を溶媒とし、前駆体の熱分解が十分に行われると考えられる 300 °C 以上での成

膜とした。キャリアガス・希釈ガス流量は得られる膜に合わせて適宜調節した。

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  では Cu は I 価, Sn は IV 価で存在するため, 原料としても I 価の Cu と IV 価の Sn を用いるのが合理的であると考えられる。しかし, 例えば, それぞれの塩化物である塩化銅(I) ( $\text{CuCl}$ ) および塩化スズ(IV) ( $\text{SnCl}_4$ ) はそれぞれ不安定で, 水との相性が非常に悪く, 水溶液や大気開放の水蒸気存在下での扱いが難しいため超音波噴霧法の原料としては適さない。ところが, Cu, Sn の価数を II 価とすれば, 全体としての価数に変化はなく Cu, Sn 間で電子のやり取りが行われれば解決できるとの発想から, それぞれ II 価の原料を用いることとした。実際に, II 価の Cu 原料である銅(II)アセチルアセトナート ( $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) のみを用いて酸化物・硫化物の作製を行ったところ, I 価の Cu 化合物である  $\text{Cu}_2\text{O}$  や  $\text{Cu}_2\text{S}$  が作製可能であることが明らかとなり, 超音波噴霧法において II 価の原料を用いても I 価の化合物を得られることが実証された。

これらのことから, II 価の Cu, Zn, Sn 原料およびチオ尿素を原料として  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  の成膜を試みた。O の含有量については, (2) 硫化処理で詳細に述べるが, 条件によって EDS の検出限界未満 ~ 十数% の範囲で膜中に含まれることが確認された。ここでは, 主として含まれる VI 族元素が S であることから, 詳細な基礎物性の明らかになっていない  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  ではなく,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  との比較を行う。XRD による構造解析の結果, 主な回折ピークは  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の (112), (220), (132), (224) に由来するものであった。EDS による組成分析の結果からは Sn と S は成膜温度に依存せずにはほぼ一定割合で含まれているが, Cu の含有量は成膜温度上昇とともに減少し, 一方で Zn の含有量は成膜温度上昇とともに増加することが分かった。また, その結果を支持するように XRD から低温では  $\text{Cu}_2\text{S}$  の回折ピークが, 高温では ZnS の回折ピークがそれぞれ観察され, 成膜温度によって  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の他に異相として  $\text{Cu}_2\text{S}$  や ZnS が混入することが示された。異相の成長については, 原料溶液中の組成を制御することで抑制することが可能であるが, 塩化物イオンの存在が ZnS の形成を促すとの報告もあり, さらなる高品質化を目指すには, 塩化物フリーの原料についての検討が必要であるといえる。

## (2) 硫化処理

超音波噴霧法で得られた  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  薄膜のうち, 金属組成がストイキオメトリに近く, XRD において異相がほとんど見られなかった 350 °C で成膜した試料についてミス硫化処理を行った。硫化温度は 500 °C とした。XRD による構造解析の結果,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の (112), (220), (132), (224) に由来するピーク強度が増加し, 半値全幅が減少したことから, 結晶性が向上したことが示唆された。一方で,

$\text{Cu}_2\text{S}$  に由来するわずかなピークも強度が増加していた。しかしながら, ラマン分光の結果,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  に由来する 335  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークには大きな変化はなかったものの 473  $\text{cm}^{-1}$  付近の  $\text{Cu}_2\text{S}$  のピークは減少していたことから, 硫化処理時における膜表面と膜内部での反応に違いがあり, 表面付近では  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  の結晶性が改善し, 膜内部では異相の結晶化まで促進されたと考えられる。詳細は, 膜厚方向の組成分析等を通して検討する必要がある。今後の課題であるが, ミス硫化法の有用性が示されたといえる。

また, 硫化に用いる溶媒によって, 硫化処理後の薄膜中の O 組成が変化することが明らかとなった。これは主として溶媒の  $\text{H}_2\text{O}$  が酸化剤となり, 高温で脱離しやすい S との置換が促進されたことが原因であると考えられる。膜中の O 濃度の増加に伴って, 薄膜の光透過率から推定したバンドギャップはわずかに減少していることが確認された。このことは,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  への O の添加により  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  とすることでバンドギャップの減少を狙った本研究の目的を支持する結果ではあるが, 硫化処理が膜全体に均一に起こっていないことが示唆されているため, 今後詳細に検討する必要がある。今後の検討によっては, O 添加による  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{O})_4$  のバンドギャップが縮小しており, Se を用いずに太陽電池応用に適したバンドギャップ制御の可能性を示したといえる。

## (3) デバイスへの応用

デバイスへの応用として  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜太陽電池を試作した。n 型半導体として超音波噴霧法での実績のある ZnO を選定し, Mo 基板上および ITO 基板上にサブストレート構造, スーパーストレート構造の双方を作製したが, 良好な太陽電池特性を得るには至らなかった。そこで, Mo 基板上の  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜について, 化学浴析出法による CdS, スパッタリング法による ZnO:Al を堆積する従来手法を導入することで  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜のデバイス応用可能性を探った。結果として光起電力を得ることは出来なかったが, 硫化処理を施していない  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜についても, 良好な整流特性が得られることが確認された。このことは, 超音波噴霧法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製によって硫化を必要としない高効率太陽電池の作製が期待されるといえさらに研究を加速させていく必要があると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

(1) Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 05FF06-1-3

doi:10.7567/JJAP.53.05FF06

(2) Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, Physica Status Solidi C, 査読有, Vol. 11, 2014, pp. 1237-1239  
doi:10.1002/pssc.201300638

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) 上野仁希, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミスト CVD 法による光透過性銅薄膜の作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演回, Mar. 12, 2015, 東海大学

(2) 渡辺勇一郎, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミストCVD法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製と評価, 第 62 回応用物理学会春季学術講演回, Mar. 12, 2015, 東海大学

(3) 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミスト法による p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の作製における溶媒の検討, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 26 年度第 1 回講演会・見学会, Jan. 24, 2015, 広島大学

(4) 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, 超音波噴霧法による  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の作製に及ぼす溶媒の影響, 表面技術協会 第 16 回関西表面技術フォーラム, Nov. 27, 2014, 甲南大学

(5) 池之上卓己, 渡辺勇一郎, 三宅正男, 平藤哲司, 超音波噴霧法による  $\text{Cu}_2\text{O}$  および  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の成長, 表面技術協会 第 130 回講演大会, Sep. 23, 2014, 京都大学

(6) 池之上卓己, 渡辺勇一郎, 三宅正男, 平藤哲司, ミストCVD法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製とミスト硫化法の効果, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, Sep. 18, 2014, 北海道大学

(7) Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films by Mist Chemical Vapor Deposition for Photovoltaic Applications, 33rd Electronic Materials Symposium, Jul. 10, 2014, Shizuoka, Japan

(8) 池之上卓己, 坂本眞一, 乾義尚, 太陽電池応用に向けた超音波噴霧ミスト CVD 法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製と評価, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, Mar. 18, 2014, 青山学院大学相模原キャンパス

(9) Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, Fabrication and Characteristics of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films toward Solar Cells by Ultrasonic Spray Assisted Mist CVD Method, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Sep. 19, 2013, Kyotanabe, Japan

(10) Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, Characterization of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films fabricated by Mist CVD Method, II-VI 2013, Sep. 10, 2013, Nagahama, Japan

(11) Takumi Ikenoue, Shin-ichi Sakamoto, and Yoshitaka Inui, Ultrasonic Spray Assisted Mist Chemical Vapor Deposition and Characterization of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  Thin Films, 21st Annual International Conference on Composite/Nano Engineering, Jul. 25, 2013, Tenerife, Spain

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・  
助教

研究者番号：00633538