様　式　Ｃ－４１

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　 ６ 月 ２４ 日現在

機関番号：５３１０１
研究種目：奨励研究
研究期間：2020～2020
課題番号：２０Ｈ００９５５

研究課題名　　ICP発光分光分析装置を利用した硫化物薄膜の組成分析とNaの定量

研究代表者
細川　陽子（Hosokawa, Yoko）

長岡工業高等専門学校・教育研究技術支援センター・技術専門職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　480,000円

研究成果の概要：Cu2SnS3(CTS)系薄膜太陽電池はNaを微量含むことで特性向上が見出されており、Na量の定量評価が求められている。本研究では誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を利用したCTS薄膜中のNa含有量の定量分析技術開発を行った。酸添加量や加熱温度/時間等の条件、検量線溶液濃度を検討し、Naを含む構成元素の定量を実現した。作製時の硫化温度を変化させた試料に適用し、硫化温度に対するCu/Sn組成及びNa/(Na+Cu)組成比から、硫化後のMo/CTS薄膜中へのNa取り込み量は硫化温度に依存せず、硫化温度上昇に伴う光電変換効率の向上は結晶粒径等の影響が大きいことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義
蛍光Ｘ線によって行われてきた硫化物薄膜の組成分析を、ICP-AESを用いることで微量に含有する軽元素を高感度に定量すると共に、硫化物薄膜の組成の定量が可能となった。特に、蛍光Ｘ線では定量が難しいNaについて、ICP-AESでは含有量が微量でも検出が比較的容易で、Naの含有量が太陽電池の性能に与える影響について新たな知見を得られることが期待される。本研究による評価技術の確立によって太陽電池開発が加速し、環境･エネルギー問題の解決へ貢献できる。

研究分野：薄膜の組成分析

キーワード：硫化物薄膜　ICP発光分光分析　薄膜太陽電池

※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、研究者個人に帰属します。

１．研究の目的

地球温暖化対策として、CO2 排出削減に向けて、再生可能エネルギーである太陽光発電の大規模普及が求められている。本研究では Cu_2SnS_3(CTS)系薄膜太陽電池に着目した。これは毒性元素や希少元素を含まない Cu,Sn,S をベースとした硫化物を使用しており、資源戦略的に優れ大規模量産が期待されるが、光電変換効率の低さが課題である。近年、Na 等の軽元素を微量に含むことで特性が著しく向上することが見出され、Na 含有量の最適化が変換効率向上の重要な要素であると考えられている。しかし従来の組成分析法である蛍光 X 線分析では X 線の特性上 Na 等の軽元素の組成定量は困難で、開発を妨げる要因の 1 つとなってきた。本研究では微量元素の定量が可能な ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)を利用して、硫化物薄膜の組成定量測定の前処理を含むプロトコル開発と、実際に太陽電池光吸収層薄膜の組成分析に適用して Na 量と太陽電池特性との関係を明らかにし、有効性を検証することを目的とした。

２．研究成果

Na を微量に含有する Cu_2SnS_3:Na 硫化物薄膜を主な試料とし、以下の課題に取り組んだ。

(1)硫化物薄膜の酸溶解と加熱処理の温度・時間設定等の検討による前処理条件の最適化

(2)標準溶液による検量線作成と微小試料から Na を定量分析できる試料溶液濃度条件の検討

(3)ICP-AES による薄膜の組成評価と、太陽電池の光電変換効率に対する考察

上記(1),(2)について、CTS 薄膜が作成された SiO_2 ガラス基板を 5×10 mm サイズにカットし前処理用容器に入れ、硝酸 0.1 mL、塩酸 0.5 mL の順に添加し、蓋をした状態で 10 分程度加熱することによって、薄膜の剥離・溶解を目視により確認することができた。その後常温になるまで自然放冷して SiO_2 基板を取り出し、超純水で 25 mL にメスアップして測定用試料とした。

検量線溶液の検討は、市販の濃度保証付標準品を希釈し、STD 0～4 の 5 段階の各標準溶液を調製して行った。ただし Na については設定濃度が他より小さいため、最初に 50 mg/L 溶液を調製し、それを希釈することで調製した。検量線溶液の設定濃度を表 1 に示す。

本研究での Na の定量のように、溶液中に含まれる元素の濃度が非常に希薄な場合、検出された測定値が妥当であるかどうかを判別するためには、装置の検出限界(Detection limit；DL)と定量下限(Quantitation Limit；QL)を算出しておく必要がある。DL および QL を求める手段として、ブランク溶液の繰り返し測定を行い、測定値の標準偏差(σ)から DL=3σ、QL=10σとする方法がある[1]。本研究ではこの方法に則り、各元素の DL および QL を求めた。値を表 2 に示す。各元素の定量下限(QL)の値は、検量線の STD1 の値よりも十分低い濃度となっており、本研究における検量線の濃度設定は適切であるものと判断した。

上記(1),(2)の検討から前処理方法や検量線条件等の妥当性が確認されたため、(3)に関する次のステップとして、薄膜作製時の硫化温度を変化させた一連の試料に対して前処理を行い、ICP-AES による定量分析から各構成元素の組成を求め、硫化温度との関係性を検討した。

図 1 に硫化温度に対する Mo/CTS 薄膜中の Cu,Sn,S,Na 組成、図 2 に硫化温度に対する Cu/Sn 組成及び Na/(Na+Cu)組成比、図 3 に各硫化温度における断面 SEM 画像を示す。図 1 より、硫化温度の上昇に伴い S の組成は増加したが他の元素は減少し、特に Na は約 2.6 から 1.2%に減少した。また図 3 より、硫化温度上昇に伴い Mo 層が硫化され、膜厚が増加していることが確認された。これらの結果より、硫化温度上昇に伴う Mo 層の硫化によって MoSx が形成・増大したことから Mo/CTS 薄膜中の S 組成が増加し、その結果、相対的に Cu,Sn,Na 組成が低下して見えたと考察した。さらに 560℃以上では CTS 薄膜の結晶粒径の増大も確認された。また図 2 では、Cu/Sn 比は硫化温度上昇に伴い僅かに増加傾向にあるが、全ての試料で CTS の化学量論組成(Cu/Sn=2)より小さい Cu-Poor な組成であることが確認された。また Na/(Na+Cu)組成比は硫化温度に依らず約 7～9%程度でほぼ一定であった。以上の結果から、硫化後の Mo/CTS 薄膜中への Na 取り込み量は硫化温度に依存しないと考えられる。

図 4 に CTS セルの光電変換効率の硫化温度依存性を示す。硫化温度 500-540℃まではあまり変化が見られないが、560℃以上で変換効率の向上が観察され、600℃のセルで変換効率 η =2.50％ と、最も良好な特性が得られた。これより、硫化温度上昇に伴う太陽電池特性向上は、Na 含有量の変化よりも結晶粒径や結晶構造の変化等の影響が大きいと考察した。

以上より、本研究によって、ICP-AES による硫化物薄膜の組成分析に関する前処理から測定、データ解析および組成評価までの一連のプロトコルを確立することが可能となった。また Na 含有 CTS 薄膜の組成評価および太陽電池の光電変換効率の検討より、硫化温度依存性における太陽電池特性の向上は、Na 含有量の変化よりも、硫化温度上昇による結晶粒径や構造の変化等が大きく影響していることが推察された。

表 1　検量線溶液の濃度（mg/L）

	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4
Cu, Sn, S	0	2	5	10	20
Na	0	0.1	0.25	0.5	1.0

表 2　各元素の検出限界(DL)および定量下限(QL) [2]

	Na	Cu	S	Sn
DL（mg/L）	0.024	0.004	0.011	0.0022
QL（mg/L）	0.079	0.015	0.035	0.0074

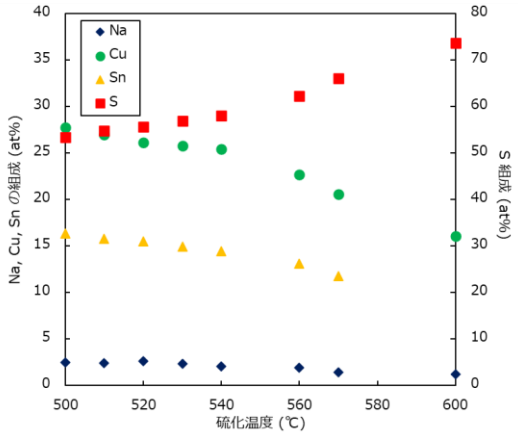

図 1 硫化温度に対する Mo/CTS 薄膜中の Cu, Sn, S, Na 組成[3]

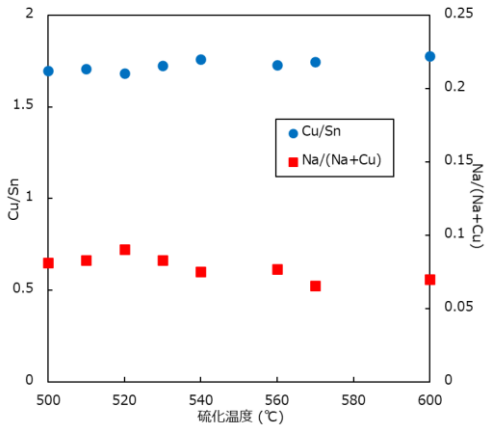

図 2 硫化温度に対する Cu/Sn 組成および Na/(Na+Cu)組成比[3]

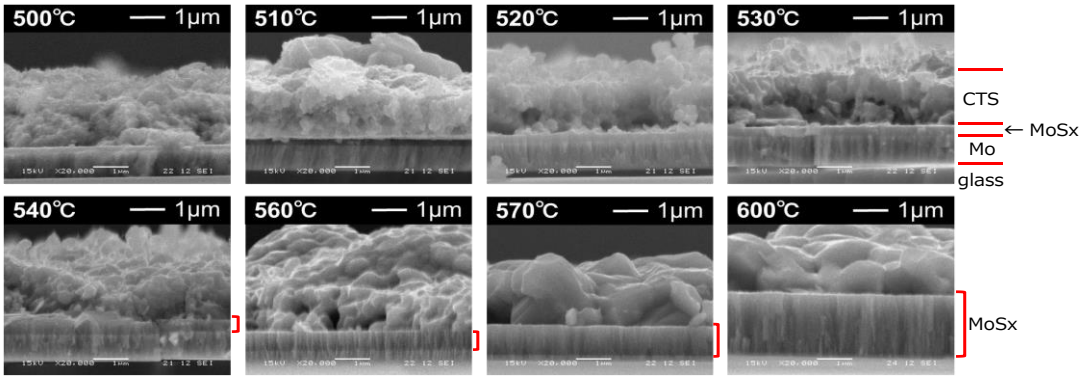

図 3　各硫化温度における断面 SEM 画像 [3]

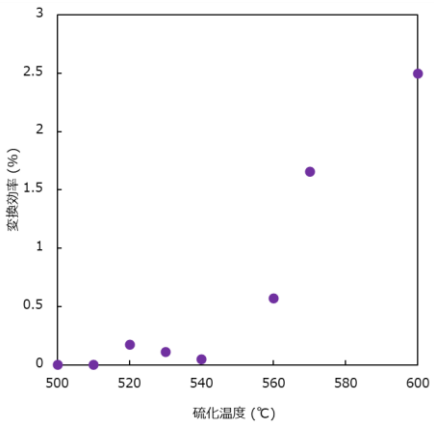

図 4 光電変換効率の硫化温度依存性[3]

参考文献

[1] 上本道久，「検出限界と定量下限の考え方」，ぶんせき，2010 5 ，pp. 216-221（2010）

[2]細川陽子，他，「ICP 発光分光分析装置を用いた硫化物薄膜中に含まれる Na の定量と組成評価」，総合技術研究会 2021 東北大学，報告誌 pp. 176-177（2021）

[3] 茂田井大輝，細川陽子，他，「アルカリフリー基板上に作製した Na 添加 Cu_2SnS_3 薄膜の硫化温度依存性」，令和２年応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会論文集，pp. 44-47（2021）

主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

1．著者名 茂田井 大輝，小林芽衣，大橋 亮太，渡邉 奏汰，細川 陽子，神保 和夫，赤木 洋二，荒木 秀明	4．巻 -
2．論文標題 「アルカリフリー基板上に作製したNa添加Cu2SnS3薄膜の硫化温度依存性	5．発行年 2021年
3．雑誌名 令和２年応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会論文集	6．最初と最後の頁 44-47
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計4件（うち招待講演　0件／うち国際学会　0件）

1．発表者名 茂田井 大輝，小林 芽衣，大橋 亮太，渡邉 奏汰，細川 陽子，神保和夫，赤木 洋二，荒木 秀明
2．発表標題 Na添加Cu2SnS3薄膜の結晶構造の硫化温度依存性
3．学会等名 第17回「次世代の太陽光発電シンポジウム」
4．発表年 2020年

1．発表者名 茂田井 大輝，小林芽衣，大橋 亮太，渡邉 奏汰，細川 陽子，神保 和夫，赤木 洋二，荒木 秀明
2．発表標題 アルカリフリー基板上に作製したNa添加Cu2SnS3薄膜の硫化温度依存性
3．学会等名 令和２年応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会年末講演会
4．発表年 2020年

1．発表者名 茂田井大輝，大橋亮太，細川陽子，荒木秀明
2．発表標題 同時蒸着法を用いたCu2SnS3薄膜太陽電池のアニール保持時間の検討
3．学会等名 第10回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム & 半導体材料・デバイス研究ネットワークセミナー
4．発表年 2020年

１．発表者名 細川 陽子，神保 和夫，荒木 秀明
２．発表標題 ICP発光分光分析装置を用いた硫化物薄膜中に含まれるNaの定量と組成評価
３．学会等名 総合技術研究会2021東北大学
４．発表年 2021年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

―

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
荒木　秀明	(Araki Hideaki)