

二源系ファインチャネルミスト CVD 法による 環境調和 Cu_2SnS_3 薄膜太陽電池の作製

長岡技術科学大学 電気電子情報系 田中久仁彦

Fabrication of Environmentally Friendly Cu_2SnS_3 Thin-Film Solar Cells
using Dual-Source Fine Channel Mist CVD Method

Kunihiko Tanaka

Department of Electrical, Electronics and Information Engineering,
Nagaoka University of Technology

二源系ファインチャネルミスト CVD 法により大気圧下で Mo 堆積ソーダライムガラス (Mo-SLG) 基板上への単相単斜晶 Cu_2SnS_3 (CTS) 薄膜の堆積を試みた。これまでの堆積法ではミスト原料溶液が Mo を溶かすため、始めに薄い Cu-Sn-S 薄膜を堆積した後に乾燥させて Mo を Cu-Sn-S 薄膜で覆った後、再び成膜をする二段階堆積法により Mo-SLG 基板上への CTS 薄膜の堆積が可能となった。また、この CTS 薄膜に対し、薄膜堆積後その場でミストを流しながら基板加熱用ホットプレートを昇温して加熱処理する in-situ アニールならびに、その in-situ アニール後の試料の上に SLG を置き加熱処理するカバーアニールを行うことで単相単斜晶 CTS 薄膜の堆積に成功した。さらに、この薄膜を光吸収層とする CTS 薄膜太陽電池を作製した。その太陽電池に対しソーラーシミュレータ照射下で電流密度-電圧特性を観測した結果、整流特性が確認でき、さらに、わずかではあるが 0.0022% の発電を示した。

A method for fabricating single-phase monoclinic Cu_2SnS_3 thin films on Mo coated soda lime glass (Mo-SLG) substrate by dual-source fine-channel mist CVD was investigated. In conventional deposition methods, solutions of mist source dissolve Mo, so a two-step deposition method was tried in which a thin Cu-Sn-S film was first deposited, then dried to cover the Mo with the thin Cu-Sn-S film, and then another film was deposited, making it possible to deposit a thin CTS film on the Mo-SLG substrate. In addition, deposited a single-phase monoclinic CTS thin film was successfully by performing in-situ annealing, in which the CTS thin film was heated by flowing mist on a hot plate for heating the substrate, and cover annealing, in which a SLG was placed on top of the CTS after in-situ annealing and then heated. A CTS thin-film solar cell was prepared using this CTS thin film as an absorption layer. The current density-voltage characteristics of the solar cell were measured under solar simulator irradiation, and rectification characteristic was confirmed. Furthermore, the solar cell showed a small power conversion efficiency of 0.0022%.

1. はじめに

Cu_2SnS_3 (CTS) は構成元素が地殻に豊富に存在し安価で光吸収係数が大きいため、高効

率・低コスト・環境調和太陽電池の光吸収層材料として注目されている¹⁻³⁾。しかし、CTS 薄膜太陽電池の多くは CTS 光吸収層を高コストな真空プロセス作製でしている場合が多い¹⁻³⁾。そこで、本研究室では低コストで大面積薄膜の堆積が可能なファインチャンネルミスト chemical vapor deposition (CVD) 法に着目した⁴⁻⁵⁾。ファインチャンネルミスト CVD 法は原料が完全に溶解沈殿のない溶液を超音波振動子によりミスト化し、これをリフトガスで搬送部に持ち上げたのち基板を設置した非常に狭い空間＝ファインチャンネルにキャリアガスで運搬して加熱した基板に吹き付けることで薄膜を作製する方法である (Fig.1)。これまで、Cu、Sn を含むミストを加熱基板に吹き付け金属酸化物を生成した後に、S を含む雰囲気中で加熱して S を吸収させることで (= 硫化) CTS 薄膜を作製してきた⁶⁾。しかし、S を吸収する際に薄膜が膨らみ、やや剥げやすいたことが分かってきた。そのため、Fig.1 に示す様に Cu、Sn だけではなく S も同時に基板に吹き付ける二源系ミスト CVD 法による成膜を試みたところ、剥げにくい CTS 薄膜ができることがわかった。ところが、ミスト上流側と下流側で組成比に差が出ること、CTS 薄膜太陽電池は単斜晶構造のみ発電することが知られているものの、正方晶構造 CTS などの異相を含むこと、また、太陽電池を作製するには下部電極となる Mo 堆積基板上に堆積する必要があるものの Mo 堆積基板上への堆積ができないことがわかった^{7,8)}。

そこで、本研究では单相単斜晶 CTS 薄膜を Mo 堆積基板上へ堆積させる方法を開発し、CTS 太陽電池を構築することを目的とした。

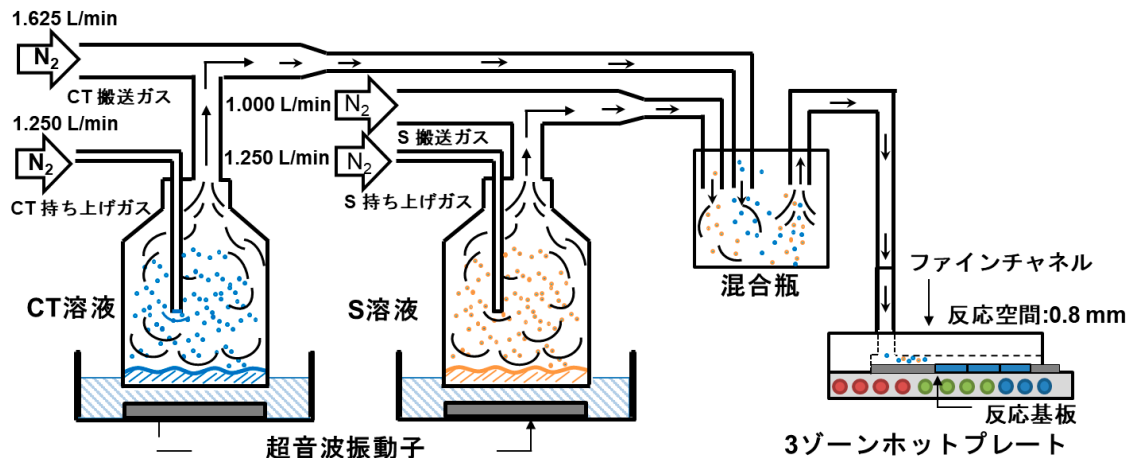


Fig.1 二源系ファインチャンネルミスト CVD 装置

2. 実験方法

二源系ファインチャンネルミスト CVD 装置の概略図を Fig.1 に示す。ミスト吹き出し口 (上流側) ではファインチャンネル内の基板温度が下がるため、ホットプレートを 3 区画に分け、上流側を高温に、下流側を低温にするように制御した。

原料溶液の溶媒には純水を用い、Cu、Sn、S 源にはそれぞれ塩化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化スズ ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、チオ尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) を用いた。Cu、Sn、S 源原料溶液を全て同時に混ぜると沈殿が起こるため、Cu・Sn 源溶液 (CT 溶液)、S 源溶液 (S 溶液) に分けて作製した。CT 溶液、S 溶液共に濃度を 0.28 M とし、Cu/Sn モル比は 1.8 とした。

それぞれの原料溶液は発振周波数 1.7 MHz の超音波振動子でミスト化し、 N_2 持ち上げガスで持ち上げた後、 N_2 搬送ガスで混合容器に搬送して混合後、ファインチャンネルにミ

ストを搬送した。S ミストの持ち上げガスと搬送ガスの流量はそれぞれ 1.250 L/min、1.000 L/min、CT ミストの持ち上げガスと搬送ガスの流量はそれぞれ 1.250 L/min、1.625 L/min とした。基板には大きさ 76×26 mm のソーダライムガラス (SLG) または太陽電池下部電極となる Mo を堆積させた SLG (Mo-SLG) を用いた。ファインチャネル内で、基板表面とファインチャネルの天井との間は 0.8 mm である。

本研究では、Mo-SLG への堆積では二段階堆積法を採用した。二段階堆積法では初めに非常に薄い Cu-Sn-S 薄膜を短時間堆積後に乾燥させ、その後、引き続き通常の堆積を行った。“通常の堆積＝一段階堆積法”は上記で最初の短時間堆積ならびに乾燥工程がないものを指す。堆積時の基板温度は上流から下流までミスト流入時で 370℃ になるようにした。二段階堆積法では初めに 5 分間堆積後、5 分間乾燥させ、その後 60 分間の堆積を行った。薄膜堆積後、堆積薄膜の品質を改善するため、堆積後そのままホットプレートの温度を 500℃ に上昇させてファインチャネル内で in-situ アニールを行った。なお、in-situ アニールは CT ならびに S ミストを流しながら行った。成膜ならびに in-situ アニール時の温度シーケンスを Fig.2 に示す。

先述の in-situ アニールだけでは単相単斜晶 CTS を得ることができなかったため、in-situ アニールに引き続きカバーアニールを行った。in-situ アニールをした薄膜の上に別の SLG 基板でふたをし、これを N₂ 雰囲気中で 550℃ 5 分間アニールを行った。

作製した薄膜は X 線回折 (XRD)、ラマン散乱の観測ならびに電子線マイクロプローブアナライザー (EPMA) による組成比評価、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観測で評価した。

さらに、カバーアニールを行った CTS を光吸収層として Al/CTS/CdS/Mo/SLG 薄膜太陽電池を作製し、発電の確認を行った⁹⁾。

3. 結果と考察

3.1 Mo-SLG への二段階堆積法による CTS 薄膜の堆積

Fig.3 (a)、(b) に一段階堆積法、ならびに二段階堆積法で成膜したものの光学写真をそれぞれ示す。なお、堆積した試料はミスト吹き出し口側から Up、Middle、Down と名付けた。Up と Down の両隣にあるスペーサーと書かれた部分はミストを流す部分の高さを一定にするために設置された SLG である。Fig.3 に示す様に一段階成膜法では CTS 薄膜は Up と Middle が濃い茶色となっており、薄膜が堆積

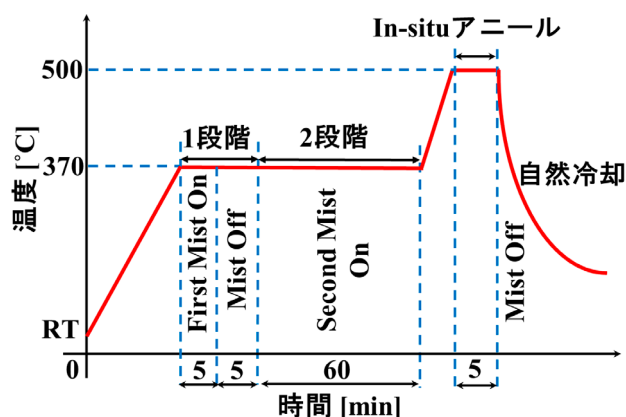


Fig.2 in-situ アニール時の温度シーケンス

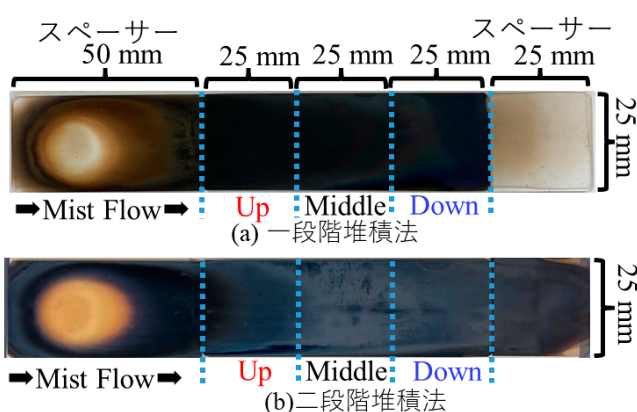


Fig.3 (a) 一段階 / (b) 二段階堆積法で堆積させた CTS 薄膜の光学写真

されたことがわかる。光学写真だと見にくいですが、Down ではやや青みがかった Mo が露出しており、薄膜が堆積されていないことがわかる。それに対し、二段階堆積法では Up、Middle、Down のすべての領域がやや灰色がかった濃い茶色であり Mo-SLG 全体に薄膜が堆積されていることがわかる。

Fig.4 に一段階堆積法ならび二段階堆積法で堆積させた CTS 薄膜の XRD 観測結果を示す。一段階堆積では単斜晶 CTS に対応するピークが Up~Down 全てでわずかに観測されるのに対し、二段階成膜法で堆積した薄膜は Up~Down 全てで明確に観測されている。また、Mo に対応するピークが一段階堆積で非常に弱くなっていることがわかる。XRD ピークの半値全幅 (FWHM) については 3.3 節で改めて議論する。

一段階成膜で膜が堆積しない原因を明らかにするため、原料溶液に Mo-SLG を浸してみたところ、数時間で Mo が完全に溶けて SLG のみになることがわかった。したがって、一段階堆積法で成膜した場合、CT ミストを常に吹き付け続けるため、Mo 表面を CT 溶液が溶かし、その Mo が溶け込んだ溶液が吹き付けたミストで移動し、再び新鮮な Mo 表面に原料溶液が吹き付けられることになるため Mo が溶け続け Mo が薄くなると同時に CTS が堆積しないと推測できる。このことは Fig.4 (a) で一段階堆積法では CTS のピークが非常に弱く Mo のピークも減少していることと対応している。

3.2 in-situ アニールによる単相単斜晶 CTS 薄膜作製の試み

3.1 節では二段階堆積法を用いることにより Mo 上への CTS 薄膜堆積が可能となることがわかった。CTS 薄膜太陽電池の高効率化には単相単斜晶 CTS 薄膜の堆積が必要であり³⁾、通常、単相単斜晶 CTS 薄膜を堆積させるには 500℃ 以上の温度が必要であることがわかっている^{2, 10)}。今回 CTS 薄膜の堆積は 370℃で行っており、単斜晶以外の構造が含まれている可能性が非常に高い。しかし、370℃よりも高い温度で成膜すると薄膜が堆積されにくいことがわかっている。そこで、二段階堆積法で堆積させた CTS 薄膜に対し、薄膜堆積後に薄膜の蒸発を抑えるために CT ならびに S ミストを流しながら基板ヒーターの温度を 500℃に上げてその場で加熱処理をする in-situ アニールを試みた。

CTS には単斜晶、正方晶、立方晶の構造があるものの、XRD ではこれらの区別は非常につきにくい。そこで、堆積した薄膜の結晶構造を明らかにするため in-situ アニールをした CTS 薄膜のラマン散乱の観測を行った。その結果を Fig.5 に示す。Fig.5 に示す様に Up、Middle、Down のいずれも単斜晶、正方晶、立方晶が混合した状態であることが、また Sn_2S_3 も含まれていることがわかった¹¹⁻¹⁶⁾。

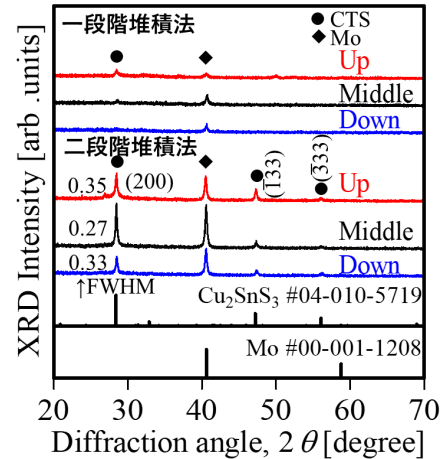


Fig.4 (a) 一段階 / (b) 二段階堆積法で堆積させた CTS 薄膜の XRD

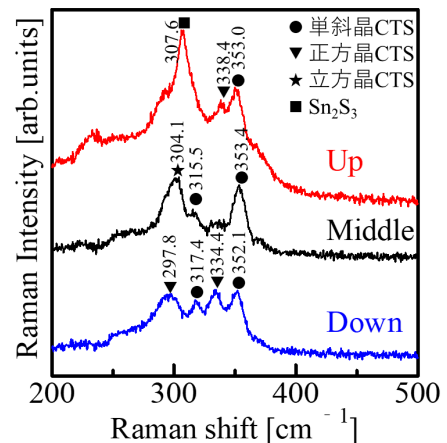


Fig.5 in-situ アニールをした CTS 薄膜のラマン散乱スペクトル

単相単斜晶 CTS が得られなかった原因の一つとして in-situ アニール温度が低いことが挙げられる。しかし、装置温度の上限の関係で 500℃ 以上での in-situ アニールができない。そこで、二段階堆積法で堆積し、in-situ アニールをした CTS 薄膜を SLG で覆い、N₂ 雰囲気下で環状炉にて 550℃ に加熱するカバーアニール法の検討を行った⁹⁾。

3.3 in-situならびにカバーアニールによる単相単斜晶CTS薄膜の作製

前節で述べたように in-situ アニールだけでは単相単斜晶 CTS 薄膜を得ることができなかった。ここでは、単相単斜晶 CTS 薄膜を得るために N₂ 雰囲気中において高温にてカバーアニールを行った。カバーアニールは CT ミストと S ミストを流しながら 500℃ で in-situ アニールしたサンプルに対して行った。

Fig.6 と 7 に in-situ ならびにカバーアニールを行った CTS 薄膜の光学写真ならびに XRD 観測結果を示す。Fig.6 を見ると Up から Down まで全体にわたり、灰色がかった濃い茶色になっていることがわかる。Fig.7 をみると全ての領域で単斜晶 CTS のピークが観測されていることがわかる。Fig.4 と Fig.7 に示された XRD ピークの FWHM を比較すると in-situ ならびにカバーアニールをすることで FWHM が狭くなっており、結晶品質が向上したことがわかる。

Fig.8 に in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜のラマン散乱を示す。全てのピークが単斜晶 CTS に帰属し、in-situ ならびにカバーアニールをすることで単相単斜晶 CTS 薄膜が Up から Down まで全領域で堆積できたことがわかる。

Table 1 に in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の組成比を示す。CTS 薄膜太陽電池では Cu-poor (Cu/Sn < 1.8) で発電効率が良くなることが知られており^{1,3,17)}、Up、Middle がこの条件を満たしていることがわかる。

Fig.9 に in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の表面並びに断面 SEM 像を示す。いずれの薄膜も数 100nm の粒子から膜が形成されていることがわかる。また膜厚はいずれも太陽電池光吸収として必要な 1μm 以上あることがわかる。

以上の様に in-situ ならびにカバーアニールを用いることにより薄膜太陽電池光吸収層として使用可能な単相単斜晶 CTS 薄膜を二源系ファインチャネルミスト CVD 法による堆積することができた。

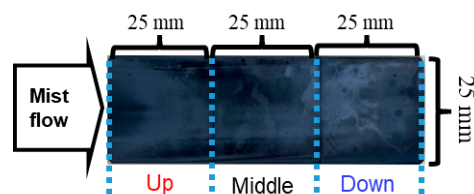


Fig.6 in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の光学写真

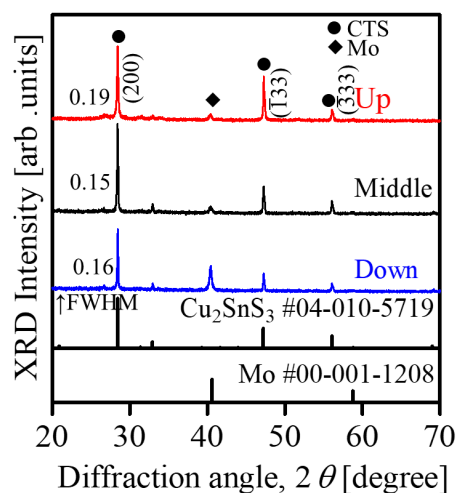


Fig.7 in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の XRD

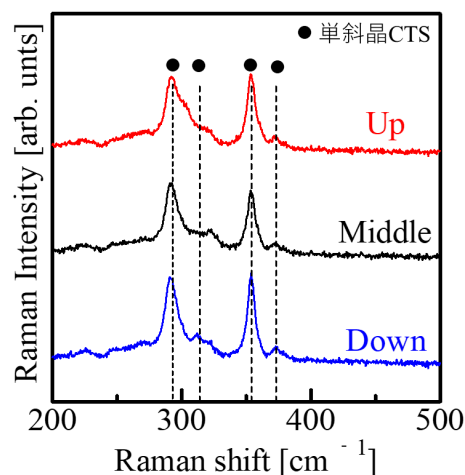


Fig.8 in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜のラマン散乱スペクトル

Table 1 in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の組成比

Region	Cu/Sn	S/metal
Up	1.59	0.89
Middle	1.65	0.79
Down	2.19	0.87

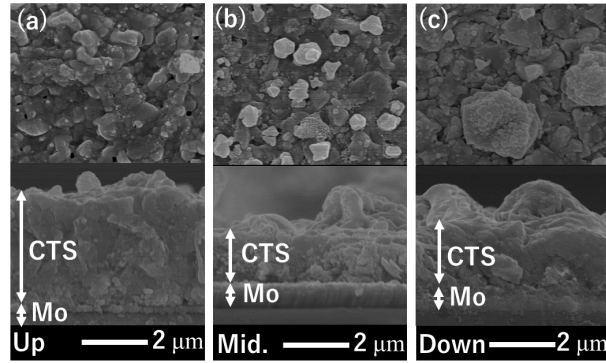
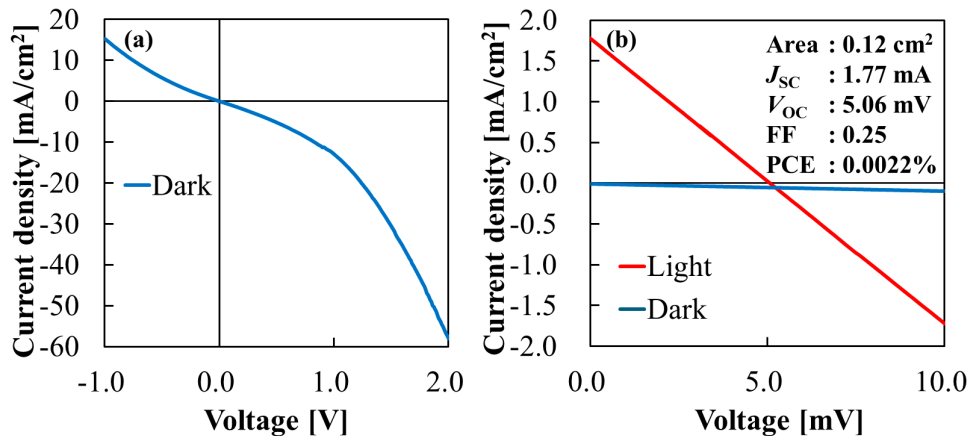


Fig.9 in-situ ならびにカバーアニールした CTS 薄膜の表面ならびに断面 SEM 像

3.4 CTS薄膜太陽電池の作製

in-situ ならびにカバーアニールをすることで単相単斜晶 CTS 薄膜を堆積できることがわかった。そこで、この CTS 薄膜を光吸収層とし、Al/ZnO:Al/CTS/CdS/Mo/SLG 薄膜太陽電池を作製し、ソーラーシミュレータ AM 1.5 100mW/cm² 照射下で電流密度-電圧 (J - V) 特性の観測を行った。Fig.10 に示す様に、 J - V 特性は整流特性を示し pn 接合を形成していることがわかる。さらに、ミスト CVD 法で堆積した CTS 薄膜を用いて作製した太陽電池において、わずかではあるが、初めて発電が観測された。しかし、この太陽電池の発電効率は 0.0022% と非常に低い。その理由として、Fig.9 に示す様に凹凸が激しこと、Na を添加していないことがあげられる。CTS の表面が荒いと CTS が CdS を貫通して ZnO:Al と直接触れ効率が低下する。また、Na を添加することにより CTS 薄膜太陽電池の発電効率が著しく向上することが知られている。したがって、さらに効率を向上させるにはこれから問題点を解決する必要がある。

Fig.10 CTS 薄膜太陽電池の (a) 光非照射下での J - V 特性、(b) 光照射・非照射時の J - V 特性の拡大図。

4. まとめ

本研究では二源系ファインチャンネルミスト CVD 法により Mo-SLG 基板上への単相単斜晶 CTS 薄膜の堆積ならびに、これを用いた CTS 薄膜太陽電池の作製を行った。これまで Mo-SLG 上への CTS 薄膜の堆積はできていなかった。しかし、初めに Mo-SLG 基板上に非常に薄い Cu-Sn-S 薄膜を短時間堆積後に乾燥させ、その後、再び堆積を行う二段階堆積法により初めて Mo-CTS 基板上への CTS 薄膜の堆積が可能となった。しかし、成膜温度が 370℃ と低いため、単相単斜晶 CTS 薄膜を得るために CT ならびに S ミストを流しながら

ら基板ヒーターの温度を装置使用温度限界である 500℃で上昇させ、その場で加熱処理をする in-situ アニールを試みた。in-situ アニールをした CTS 薄膜は単斜晶だけではなく、正方晶、立方晶 CTS も含んでおり薄膜太陽電池光吸収層としては適しておらず、これは in-situ アニール温度が低いと推測した。そこで、in-situ アニールをした CTS 薄膜を SLG で覆い、N₂ 雰囲気下で環状炉にて 550℃に加熱するカバーアニール法の検討を行った。その結果、単相単斜晶 CTS 薄膜を得ることができた。さらに、この CTS 薄膜を用い Al/ZnO:Al/CTS/CdS/Mo 薄膜太陽電池を作製しソーラーシミュレータ照射下で *J-V* 特性の観測を行った。その結果、わずかではあるが発電を確認することができた。

以上の様に二源系ファインチャンネルミスト CVD 法と in-situ ならびにカバーアニール過程を融合することで Mo-SLG 基板上に単相単斜 CTS 薄膜の堆積に成功した。

謝辞

本研究は令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, and H. Katagiri, *Phys. Status Solid C* **10**, 1086 (2013).
- 2) K. Suzuki, J. Chantana, and T. Minemoto, *Appl. Surf. Sci.* **414**, 140 (2017).
- 3) A. Kanai and M. Sugiyama, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **231**, 111315 (2021).
- 4) T. Kawaharamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FF08 (2014).
- 5) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 4669 (2008).
- 6) K. Tanaka, M. Kowata, F. Yoshihisa, S. Imai, and W. Yamazaki, *Thin Solid Films* **697**, 137820 (2020).
- 7) K. Okamura, R. Saito, A. Kanai, and K. Tanaka, *Appl. Phys. A* **128**, 980 (2022).
- 8) K. Tanaka, K. Okamura, R. Saito, H. Maeta, and A. Kanai, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **34**, 1742 (2023).
- 9) H. Maeta, K. Nakashima, A. Kanai and K. Tanaka *Jpn. J. Appl. Phys.* **64**, 015502 (2025).
- 10) M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, and M. Izaki, *Appl. Phys. Exp.* **8**, 042303 (2015).
- 11) N. Aihara, H. Araki, and K. Tanaka, *Status Solidi B* **255**, 1700304 (2018).
- 12) Y. Matsumoto, N. Aihara, A. Munemura, and K. Tanaka, *Mater. Lett.* **170**, 213 (2016).
- 13) D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P. J. Dale, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 192103 (2012).
- 14) S. Dias and S. B. Krupanidhi, *AIP Adv.* **6**, 025217 (2016).
- 15) R. E. Agbenyeke, S. Song, H. Choi, B. K. Park, J. H. Yun, T-M. Chung, Y. K. Lee, C. G. Kim, and J. H. Han, *Chem. Mater.* **33**, 8112 (2021).
- 16) L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, and K. C. Molloy, *Chem. Mater.* **11**, 1792 (1999).
- 17) N. Akcay, V. F. Gremenok, Y. Ozen, K. P. Buskis, E. P. Zaretskaya, and S. Ozcelik, *J. Appl. Phys.* **949**, 169874 (2023).