

ナフテン酸銅, ナフテン酸亜鉛およびオクチル酸スズを 出発原料に用いた CZTS 光吸収層の作製

Preparation of CZTS light absorption layer using copper naphthenate, zinc naphthenate and tin octoate as starting material

中部大学¹, 津山工業高等専門学校², 宮崎大学³

○山田諒太¹, 田橋正浩¹, 中村重之², 高橋誠¹, 吉野賢二³, 後藤英雄¹

Chubu Univ.¹, Tsuyama National College of Technology², Univ. of Miyazaki³

○Ryota Yamada¹, Masahiro Tahashi¹, Shigeyuki Nakamura², Makoto Takahashi¹, Kenji Yoshino³, & Hideo Goto¹

e-mail: te14017-9792@sti.chubu.ac.jp

1. 研究背景

高効率な発電特性を有する太陽電池の光吸収層に $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (以下 CIGS と略す) がある。しかし、これには In や Ga といったレアメタルが用いられているため、高コストであり資源の枯渇が心配される。そこで我々は、低コストかつ資源が豊富な Zn, Sn を用いた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (以下 CZTS と略す) 光吸収層に注目した。さらに製造プロセスの低コスト化を実現するために、溶液塗布法を用いて CZTS 光吸収層のプリカーサを作製した。出発原料には、ナフテン酸銅, ナフテン酸亜鉛およびオクチル酸スズを用い、得られたプリカーサを硫化水素雰囲気中で熱処理することで CZTS 薄膜を作製した。本報では得られた試料の結晶相におよぼす硫化処理温度の影響について調べたので報告する。

2. 実験方法および評価方法

出発原料にはナフテン酸銅 (Cu 濃度 5%, キンダ化学株式会社), ナフテン酸亜鉛 (Zn 濃度 8%, 和光純薬株式会社), およびオクチル酸スズ (Sn 濃度 26%, 和光純薬株式会社) を用いた。これらの溶液を $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}=2:1:1$ となるように混合した。基板には青板ガラスと Tempaxfloat を用いた。混合溶液を基板上に回転速度 3000rpm でスピンコートした。その後、処理温度 450°C, 処理時間 15 分, 窒素雰囲気中で熱処理した。この工程を 10 回繰り返すことで、膜厚 1 μm のプリカーサ膜を得た。これを $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ (10%) 雰囲気中で熱処理することで CZTS 膜を得た。その際、処理時間は 90 分一定とし、処理温度を 400°C から 600°C までの温度範囲で変化させた。試料の結晶構造の解析には XRD を、組成分析には EDX を用いた。

3. 実験結果

Fig. 1 に試料の X 線回折パターンを示す。全ての処理温度において CZTS のピークを確認することができた。CZTS と ZnS のピークは近い位置に存在するため、Fig. 1 だけでは

CZTS と判断することは難しい。しかし、500°C 以上の処理温度において、CZTS の X 線回折パターンにしか見られない 18° 付近のピークが見られたため、CZTS であると考えられる。Table 1 に試料の組成分析結果を示す。全ての処理温度において CZTS の化学量論的組成に近い値を得た。各金属の組成比を見ると、理想では $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$, Zn/Sn は 1.0 であるが、本試料では処理温度にかかわらず $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ は 1.1 と多く、 Zn/Sn は 0.9 と少なかった。原因としては、硫化中に Zn が損失したことが考えられる。また、表面形態および断面形態などについては当日発表する。

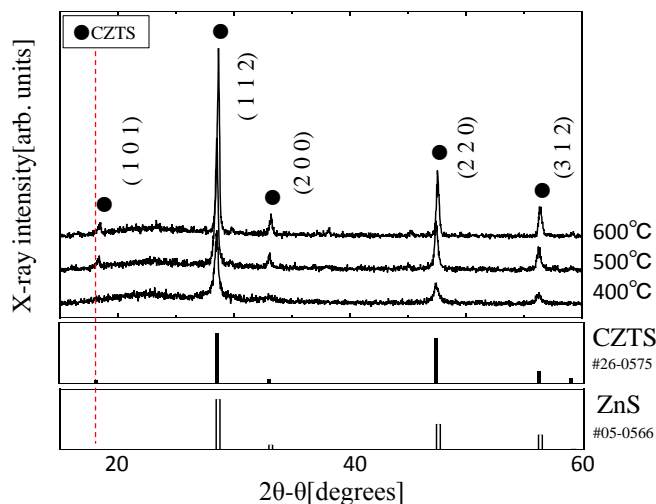


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples treated at different temperatures.

Table 1 Chemical compositions of samples.

	Chemical compositions(at.%)					Ratio of compositions			
	Zn	Sn	S	C	O	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$	Zn/Sn	S/Metal	
Precursor	21.8	11.9	11.8	—	37.5	17.0	0.9	1.0	—
400°C	16.0	7.2	8.0	32.2	33.7	2.9	1.1	0.9	1.0
500°C	19.0	8.4	9.0	34.4	27.8	1.4	1.1	0.9	0.9
600°C	20.3	8.5	9.3	34.4	26.3	1.1	1.1	0.9	0.9