

## 過酸化水素水による CZTS 薄膜の表面エッチング

### Surface etching of CZTS thin films using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

○宮崎 尚<sup>1</sup>、岸村 浩明<sup>1</sup>、青野 祐美<sup>1</sup>、片桐 裕則<sup>2</sup> (1. 防衛大材料、2. 長岡高専)

○Hisashi Miyazaki<sup>1</sup>, Hiroaki Kishimura<sup>1</sup>, Masami Aono<sup>1</sup>, Hironori Katagiri<sup>2</sup>

(1. Natl. Def. Aca., 2. NITNC)

E-mail: miyazaki@nda.ac.jp

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 材料は、構成元素にレアメタルを用いていないことや直接遷移型であること、禁制帯幅が約 1.4 eV であり太陽光スペクトルとの整合性も良いことなどから、CuInSe<sub>2</sub> 系材料に代わる薄膜太陽電池用光吸収層材料として期待されている。しかし、変換効率が約 10% 程度であり、理論変換効率とは大きな隔たりがある。我々の研究グループは、変換効率を上げる一つの方法として、様々な溶液を用いて CZTS 薄膜の表面を処理し、CZTS 表面やバッファ層とのヘテロ界面の改善を目的に実験を行ってきた。溶液に酸化剤を用いると、表面の金属元素が酸化され、その酸化物が表面から溶媒に溶け出し、溶け出した金属酸化物が溶媒内に拡散することで、ウェットエッチングが行われる。CZTS は純水でもエッチングされることが報告されているが、<sup>1)</sup>本発表では CZTS 薄膜を過酸化水素水に浸漬させた実験について報告する。

CZTS 薄膜は、シングルターゲットの CZTS をモリブデン電極上にスパッタリングし、その後硫化処理を施すことで作製した。硫化後の膜厚は約 600 nm であり、通常の太陽電池用光吸収層として用いるものと比較して、約 3 分の 1 程度である。濃度 35% の過酸化水素水に浸漬させ、その後試料を XRD、ラマン散乱分光法、SEM、EDX、XPS で評価した。

図 1 に、処理する前と過酸化水素水に 250 秒間浸漬させた CZTS 薄膜試料の表面 SEM 像を示す。浸漬させる前の表面 SEM 像 (図 1 (a)) から、CZTS 薄膜が数百 nm 程度の粒径から成り立っていることがわかる。また、ところどころ図中の丸で示すような場所にピンホールのようなものが確認された。過酸化水素水に 250 秒間浸漬させた CZTS 薄膜の表面 SEM 像では、粒界がはっきりとしなくなり、表面がなだらかになったものと考えられる。また、無数のクラックが入っていることがわかった。このクラックの開始地点はピンホールの部分である可能性が高いことも分かった。さらに EDX の結果から過酸化水素水によるエッチングで溶出するのは亜鉛であることが確認された。この結果は、超純水やアンモニア水、臭素水とは異なっている。

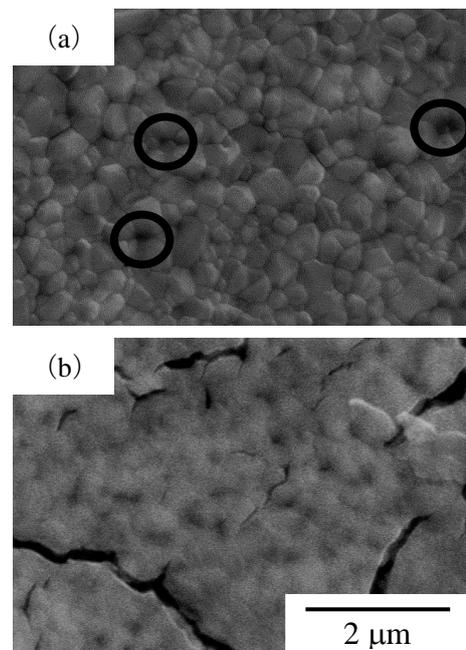


図 1. (a) 処理前と (b) 過酸化水素水で 250 秒間処理した後の CZTS 薄膜試料の表面 SEM 像