

長岡市、新潟県との産学共同研究事業の一例

片桐 裕則（長岡高専 電気工学科）

キーワード：CZTS、薄膜、太陽電池、省資源、無毒性

1. はじめに

本研究室では、銅・亜鉛・錫・硫黄を構成元素とする $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜を光吸収層として用いた、新型薄膜太陽電池の研究開発を行っている。CZTS は、禁制帯幅が 1.4-1.5eV であること、および、光吸収係数が 10^4cm^{-1} 台であることから、太陽電池光吸収層として極めて有望な材料である。さらに、In などの希少元素及び Se などの有毒性元素を含有しないことから、省資源・無毒性太陽電池への応用が期待されている。

本研究テーマに関連して、平成 11 年度長岡市産学共同研究事業として、3 社との共同研究を実施した。また、平成 13 年度には、新潟県提案公募型研究開発事業に採択され、研究を実施している。本報告においては、これら事業の採択までの流れと、研究成果について報告する。

2. 長岡市産学共同研究事業について

2-1. 事業の概略

○目的：長岡市では、地域企業グループと地元大学等が持つ技術シーズを円滑に結びつけ、地域産業の高度化、高付加価値化の推進、研究開発・試作型企业への移行を推進するため、産学共同研究に対して支援を行っている。

○共同研究実施体制：長岡市内の大学等学術研究機関が、長岡市内に事業所を有する中小企業グループとの連携で、研究開発、または実用化試験等の事業とする。

○経費負担：長岡市は、共同研究に必要な経費のうち、2 分の 1 を超えない範囲の額を補助することとし、1 研究テーマ当たり 500 万円を限度とする。

2-2. 共同研究推進体制

共同研究先として、(株)成田屋電設、(株)長岡熱錬、トッキ(株)長岡工場の 3 社に協力を依頼し、太陽電池素材研究会を発足させた。これらの企業は、配電盤の設計施工、金属材料の表面改質、薄膜作製装置の設計製作を主な業務内容としており、太陽電池作製に関する開発実績は皆無であった。そこで、本研究会で製膜装置の設計・製作・改良等を担当し、薄膜太陽電池の作製・評価は全て長岡高専で担当することとした。研究テーマは、「環境に優しい省資源・無毒性新型薄膜太陽電池の開発」である。上記三社より 500 万円の研究資金を提供いただき、長岡市からも同額の援

助を受けた。

3. 新潟県提案公募型研究開発事業について

3-1. 事業の概略

○目的：本事業は、新潟県工業構造の高度化を推進する新潟テクノタンク構想に基づき、地域企業のニーズに適合する高度で先端的な研究開発を大学研究者等を対象として公募するものである。

○提案資格：原則として新潟県内の大学等に在籍する常勤の教授、助教授、講師及び助手等であって、提案する研究内容を適切に遂行する能力を有する者とする。

○研究委託費：7,300 千円以内

3-2. 事業応募に際して

本事業は、研究者の個人研究、共同研究及び研究者と民間企業との共同研究体のどの形態でも応募が可能であった。先に共同研究を実施した三社に再び依頼したが同意が得られず、今回は個人研究としての応募となった。ヒアリングにおいて、地域企業のニーズに適合するかとの質問があり、返答に窮したのが実情である。研究テーマは「環境調和型薄膜太陽電池の電気的特性に関する研究」である。本研究では、電気的特性測定システムの構築を行うと同時に、CZTS 薄膜作製条件の最適化を図り、薄膜太陽電池の変換効率向上を目的とした。

4. 研究成果

本研究では、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （以下 CZTS）薄膜を気相硫化法で作製している。これは、真空製膜装置によって作製した ZnS/Sn/Cu 積層膜を $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 反応ガス中において熱処理する二段階作製法である。従来の研究では、ロータリーポンプによる排気系を備えた石英管反応炉を使用していた。そのため、高真空排気が不可能であった。本研究では、ターボ分子ポンプを主ポンプとする高真空排気系と、ステンレスチャンバーで新型の硫化炉を設計製作した。さらに、基板加熱方式を、従来の抵抗線加熱から急速熱処理（RTP）が可能な赤外線ランプ加熱に変更した。

図 1 に、本研究の新型硫化炉で作製した CZTS 薄膜の表面 SEM 像を示す。従来の結晶粒径が $1\text{-}2\mu\text{m}$ 程度であったことから、新型硫化装置では結晶粒径が著しく大きくなっていることがわかる。

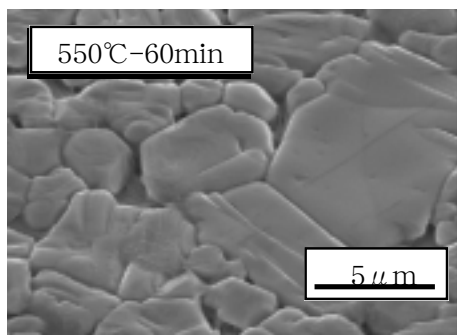


図1 新型硫化炉により作製した CZTS薄膜の表面SEM写真 45°

太陽電池作製のために、Mo をスパッタコートしたソーダライムガラス基板上に、ZnS を240, 270, 300, 330nm 蒸着した後、それぞれに Sn:150nm, Cu:90nm を積層し、4 種類のプリカーサを作製した。新型硫化炉でプリカーサを硫化し CZTS 薄膜を作製した後、溶液成長法でバッファー層 CdS を堆積した。さらに、上部窓層 ZnO:Al を RF スパッタ法で積層した後、上部楕円形 Al 電極を真空蒸着法で作製し太陽電池を構成した。図2に、作製した Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG 構造の CZTS 系薄膜太陽電池の模式図を示す。

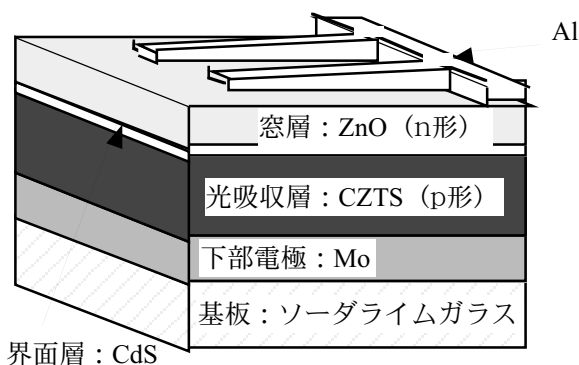


図2 CZTS系薄膜太陽電池模式図

入射強度 100mWcm^{-2} 、AM1.5 のソーラーシミュレーターを用いて、四端子法による太陽電池出力特性の測定を行った。図3に、CZTS 系薄膜太陽電池の出力特性を示す。また、定エネルギー分光照射装置を用いて、波長範囲 $400\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ の光電流を測定し、量子効率を求めた。図4に各太陽電池の量子効率スペクトルを示す。

図3より、ZnS 膜厚の増加とともに変換効率が上昇することが確認できる。ZnS 膜厚 330nm のプリカーサを用いた太陽電池で、4.13%の変換効率が得られている。CZTS 系薄膜太陽電池におけるこれまでの最高変換効率は 2.62%であった。従って、今回の大幅な変換効率の改善は、環境調和型薄膜太陽電池の実現に向けての極めて大きな成果である。開放電圧に関しては、

ZnS 膜厚の増加とともに上昇する傾向が見られる。一方、短絡電流密度に関しては、ZnS 膜厚に対する明瞭な傾向が見られない。

図4の量子効率スペクトルによると、ZnS 膜厚 300nm 以下の太陽電池では、波長 $400\sim 500\text{nm}$ の間にピークを持ち、500nm 以上の長波長側で単調減少の傾向を示している。これらの特性は、従来の石英管反応炉により硫化した CZTS 光吸収層による太陽電池の特性とよく似ている。一方、最高変換効率 4.13%を示した ZnS 膜厚 330nm の太陽電池では、波長 $550\sim 800\text{nm}$ 付近までほぼ一定の量子効率を示している。550nm 以下の短波長領域における量子効率の低下は、バッファー層に用いた CdS 薄膜の吸収によるものである。これらの量子効率スペクトルを比較することにより、ZnS 膜厚 330nm の光吸収層が他のサンプルより深さ方向に均質な高品質な薄膜であったことが理解できる。

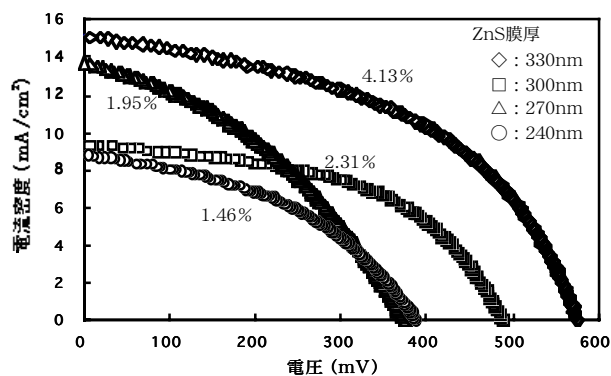


図3 ZnS膜厚をパラメータとしたCZTS系薄膜太陽電池の出力特性

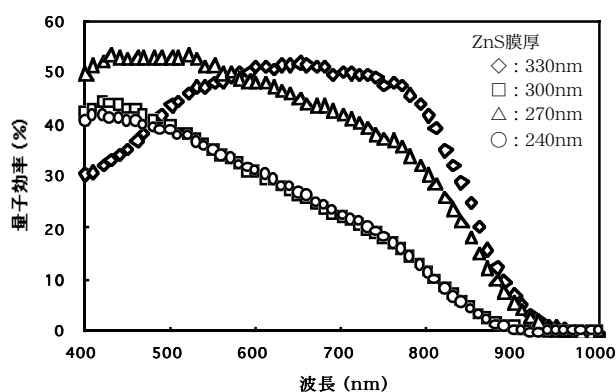


図4 ZnS膜厚をパラメータとしたCZTS系薄膜太陽電池の量子効率

謝辞

本研究に関連してお世話になった関係者各位に感謝いたします。