

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026 年 4 月 16 日

氏名 田中久仁彦

所属 長岡技術科学大学

職位 教授

1. 申請研究の題目

環境調和薄膜太陽電池作製に向けた三元系ファインチャンネルミスト CVD 法による多元系銅硫化物薄膜堆積法の開発

2. 研究の目的

Cu_2SnS_3 (CTS)は構成元素が豊富に存在し無毒であるため、低環境負荷で安価な太陽電池材料として期待されている。一般に CTS は高コストな真空下での成膜となるため、本研究室では、金属塩を溶かした溶液を超音波でミストにし、このミストを狭い空間に配置した基板上に送り込んで基板上で反応させて大気圧下で薄膜を作製するファインチャンネルミスト CVD 法による CTS 薄膜の作製を試みてきた。しかし、CTS はバンドギャップが狭いことから発電のさらなる高効率化を目指すのであればバンドギャップを広げるために Sn の一部を Ge で置き換えた $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ (CTGS)の作製が不可欠である。そこで、これまでミスト CVD 法による CTGS 薄膜の堆積を試みてきたが、Ge がほとんど膜に含まれないことが問題となっていた。そこで、本研究では十分に Ge を含む CTGS 薄膜をミスト CVD 法で堆積する方法を確立し、ミスト CVD 法で作製した CTGS 薄膜を用いて太陽電池を作製し発電を試みることを目的とした。

3. 研究の内容

CTGS 薄膜の作製は Fig. 1 に示す自作の三元系ファインチャンネルミスト CVD 成膜装置により行った。ミスト発生源には Cu+Sn 溶液、Ge 溶液、S 溶液の三種類を用いた。溶媒はいずれも純水で、金属源には $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 GeO_2 を、硫黄源には $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を用いた。S 溶液には S を放出させるために HCl を添加している。各溶液をミスト化し、ミスト混合瓶で混合したのち、ファインチャンネルに設置した 400°C に加熱した基板上に搬送して 60 min 間成膜を行った。成膜後は基板温度を 500°C または 550°C に昇温させ 5 min 間、in-situ アニールを行っている。本研究ではミスト発生源溶液の金属源モル比ならびに Ge 溶液の HCl 添加量検討を行った。なお、CTS 系太陽電池では Cu-poor の方が発電効率が低いこと、Ge が多すぎると膜質が悪化することが知られているため $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Ge}) = 1.80$ でバンドギャップが 1.2 eV 程度となる $x = 0.5$ 程度を目標と定めた。作製した薄膜は X 線回折(X-ray diffraction : XRD)にて結晶構造同定を、電子プローブマイクロアナライザ(electron probe micro

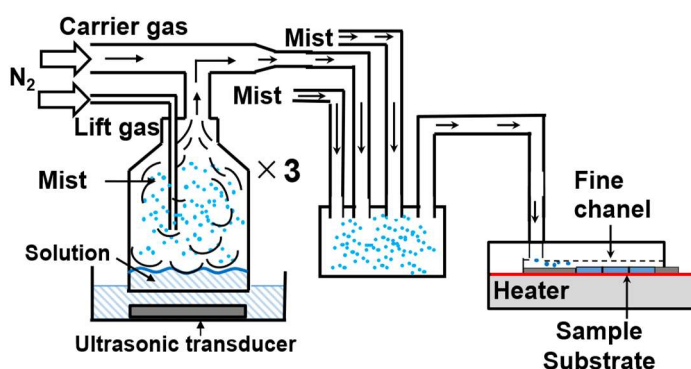


Fig. 1 三元系ファインチャンネルミスト CVD
成膜装置の概略図

analyzer : EPMA)にて組成比分析を行った。また、最後に作製した CTGS 薄膜を光吸収層とする太陽電池の作製を行った。

●ミスト発生源溶液の金属モル比の検討

ミスト源となる原料溶液中の金属モル比と堆積後の薄膜の金属モル比は一致せず、薄膜の堆積範囲も変化するため、ミスト発生源溶液の原料モル比 Cu/Sn、Cu/Ge、Sn/Ge を変化させて 40 以上の薄膜を作製した。Fig. 2 に堆積状況を示す。堆積箇所をミスト吹き出し口側から Up、Middle、Down と定義したとき●は Up～Down 全て堆積、▲は Up～Middle が堆積、×は Up のみ堆積または全体で未堆積である。以上の結果をまとめると、Cu/Sn < 3.1、Cu/Ge = 3.2～5.5、Sn/Ge > 1.5 において基板全体に薄膜が堆積し、膜中に Ge が含まれていることがわかった。しかし、XRD を観測したところ、ピークが単斜晶 CTS (200)または($\bar{1}$ 31)と一致しており、CTS 中の Sn が Ge と置換していないことがわかった。これは成膜後のアニール温度が低いためと推測している。

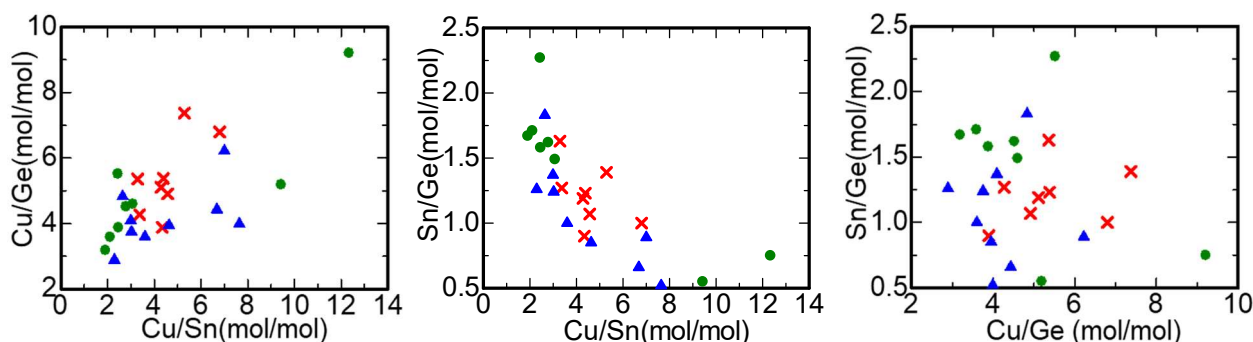


Fig. 2 各組成比に対する薄膜の堆積状況

●Ge 溶液への HCl 添加量の検討

金属モル比を検討した結果、Cu/Sn = 2.44、Cu/Ge = 5.52、Sn/Ge = 2.27 において Cu-poor で Ge が含まれる薄膜の堆積に成功した。そこで、この原料組成比で Ge 溶液への HCl 添加量の調整を行った。なお、CH₄N₂S 水溶液は酸性下において加熱すると H₂S を放出し、また、GeO₂ 水溶液に HCl を加えたものに H₂S が存在すると GeS が生成することが知られている。Fig. 3 に HCl 添加量を変えて堆積した CTGS 薄膜のいくつかの例を示す。なお、Fig. 3 の膜は堆積後に in-situ アニールを行っていない。Fig. 3 に示す様に HCl 添加量 0.0～0.5 ml および 2.0 ml 以上は一部膜が堆積されていないことがわかる。これは、2.0 ml 以上では過剰な酸が膜の一部を溶解し、HCl 添加量が少ないと十分な H₂S を放出しないため堆積領域が狭くなっていると推測している。1.0～1.5 ml では全体的に堆積したのに加え Ge も膜中に含まれていることがわかった。

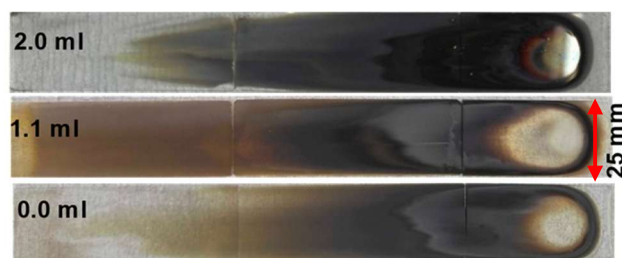


Fig. 3 堆積した CTGS 薄膜の光学写真 : HCl 添加量依存性

前述のように堆積後の in-situ アニール温度が低いと Ge が CTS 薄膜に取り込まれないと推測したため、堆積範囲が広く Ge が含まれている HCl 1.1 ml に対して高温でのアニールを行った。なお、これまでは装置の仕様で in-situ アニール最高温度が 500℃であったが、本研究助成により最高温度をさらに上げることが可能となった。いくつかの温度で in-situ アニールを行ったが、

Table. 1 HCl = 1.1 ml で堆積時の組成比

1.1 ml			
position	Cu/IV	S/Metal	Ge/IV
①	1.98	0.78	0.13
②	1.52	0.69	0.24
③	1.52	0.73	0.36
④	2.86	0.46	0.70

膜が剥げたり薄くならなかった 550℃について報告をする。in-situ アニール後の薄膜の組成比を Table 1 に、XRD を Fig. 4 に示す。Table 1 より試料位置①～③において Cu-poor かつ Ge が含まれた膜が堆積されたことがわかる。Fig. 4 に示す様に、ピークが単斜晶 CTS (200)または($\bar{1}31$)より高角度側にシフトしており CTS と CGS が固溶体を形成していることがわかる。なお、③のピークシフト量から $\text{Ge}/\text{IV} = 0.21$ と推測された。これは EPMA で観測された組成比よりも小さく、まだCTGSに取り込まれていない Ge があることが予測できる。

●CTGS 薄膜太陽電池の作製

三元系ファインチャンネルミスト CVD 法で堆積した CTGS 薄膜を用い Fig. 5 に示す薄膜太陽電池を作製した。Mo はスパッタ法で、CdS 界面層は化学溶液堆積法で、ZnO:Al 窓層はスパッタ法で、Al 電極は蒸着法で堆積した。しかし、太陽電池を作製したものの、疑似太陽光照射下での発電は確認されなかった。

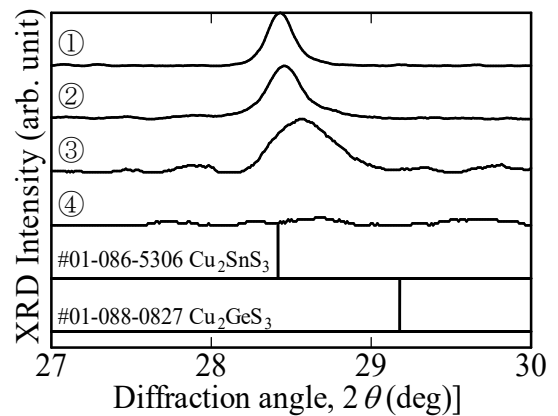


Fig. 4 堆積した CTGS 薄膜の XRD
:HCl 添加量 1.1 ml

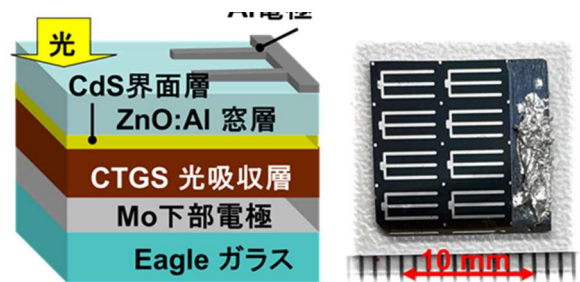


Fig. 5 作製した薄膜太陽電池

4. 研究の成果と結論、今後の課題

●成果と結論：

これまで、ミスト CVD 法で CTGS 薄膜の堆積を試みてきたが、Ge が膜中にほとんど含まれず、CTGS が堆積できないという問題があった。堆積後の組成比は原料溶液の金属モル比と一致しないこと、Ge 溶液への HCl 添加が不可欠であったため、原料溶液の金属モル比と Ge 溶液への HCl 添加量の調査を行った。その結果、Ge が含まれる薄膜の堆積可能なモル濃度比の範囲が $\text{Cu}/\text{Sn} < 3.1$ 、 $\text{Cu}/\text{Ge} = 3.2 \sim 5.5$ 、 $\text{Sn}/\text{Ge} > 1.5$ であることが、発電に理想的な組成比である Cu poor で Ge が含まれる堆積条件として、 $\text{Cu}/\text{Sn} = 2.44$ 、 $\text{Cu}/\text{Ge} = 5.52$ 、 $\text{Sn}/\text{Ge} = 2.27$ 、HCl 添加量 1.1 ml であること、550℃以上の高温でアニールすることで CTS 中の Sn と Ge の置換が起こり CTGS が堆積できることを明らかにした。

●今後の課題：

堆積した CTGS 薄膜を用いて太陽電池を構築したが、残念ながら発電には至らなかった。その原因として、下部電極となる Mo 上に堆積すると Cu+Sn 溶液中の Cu と Mo が反応して溶けだすこと、CTS 系太陽電池ではアルカリ金属を添加すると効率が向上することが知られているがまだ添加していないこと、やや過剰に Cu-poor であること、S が不足していることが挙げられる。今後の対策としては成膜時に溶液に NaCl を添加する、あるいはソーダライムガラスを用いる、Mo 上に CTGS を短時間した後一度乾燥させることで極薄 CTGS 薄膜の土台を堆積してから CTGS を堆積させる、in-situ アニール時に S ミストの流量を上げるなどを検討していく予定である。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

これまでミスト CVD 法により Ge がない CTS 薄膜については比較的容易に高品質のものが堆積可能であったのに対し、Sn の一部を Ge で置換した CTGS 薄膜については堆積ができなかったが、本研究により CTGS の堆積条件を明らかにすることができた。また、CTGS 堆積には HCl 添加が不可欠であること、その役割を明らかにすることができた。ミスト CVD 法以外にも溶液塗

布を基本とする CTGS 薄膜の堆積の研究は各所で行われており、本研究で得られた知見はそれら研究でも有益な情報となる。

5-2. 社会的価値

近年、市販されている太陽電池の発電効率は理論限界に近付いているため、低環境負荷など付加価値を持った太陽電池の開発が進められている。CTGS は低環境負荷半導体で付加価値があり、また、本研究の CTGS 薄膜堆積法は非真空での堆積であるため低コスト・簡易プロセスとなる。残念ながら発電にまでは至らなかったが発電・高効率化に至る指針を得ることはできたため本手法により作製した CTGS 薄膜により実用的なレベルで発電する太陽電池を構築できれば脱炭素社会に貢献できると考えている。

6. 研究成果

研究論文：三源系ファインチャンネルミスト CVD 法による $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ 薄膜の作製における塩酸の影響、中島和輝、金井綾香、田中久仁彦、Journal of Ternary and Multinary Compounds 2025, 5-8, (2025). https://doi.org/10.57386/tmc.2025.0_5.