

溶液成長法を用いた SnS 膜形成法に関する基礎検討

野毛 悟

Study of SnS film formation by chemical bath deposition

Satoru Noge

Abstract, Tin sulfide (SnS) is attention substitute silicon (Si) as one of the solar cell absorber layer. We are testing preparation thin film by using Chemical bath deposition (CBD) method. In this study, we were considering SnS thin films preparation structure as setting effect of surface processing. As a result, it is found that the good conditions are deposition time: 3h, agitation speed: 720rpm and immersed position: the edge of beaker. It is confirmed that the substrate surface influence deposition of SnS by cleaning. Therefore, it is showed to prepare good flat films in reproducibility as first layer.

Key Words: SnS, Chemical bath deposition

1. はじめに

シリコンにかわる太陽光発電材料の一つとしてIV-VI族半導体の一つである硫化スズ(SnS)が知られている。SnSはバンドギャップが 1.3 eV [1]であり、光吸収係数も 10^4 cm^{-1} 以上とシリコンよりも高いことから、次世代太陽電池材料として期待されている。また原料となるスズ(Sn)と硫黄(S)は、地中殻に豊富に存在することから安価入手でき、毒性もないので環境への影響も少ないという利点も持つ。このSnSの薄膜化技術あるいはプリント厚膜形成技術の開発は、この材料の実用化に向けて不可欠な課題と考えられる。SnS 薄膜は真空蒸着法[2]、スプレー分解法[3]、電着塗装法[4]、原子層堆積[5]などの方法を用いることで得られている。本研究室では溶液成長 (Chemical bath deposition : CBD) 法[6]を用いた SnS 薄膜作成を試みている。CBD 法は装置が単純であり、非真空プロセスであるため製造の低コスト化が見込める。しかし、薄膜の成長に長時間かかること、また堆積した膜の密度が不十分であり、良好な電気的特性を得られないという問題があった。先の報告では、基板と SnS 粒子との第一層での結合が重要であると考え、ベースとなる基板に下地処理を施し、表面を改質した基板上に SnS を堆積させることで結晶粒子の付着力と充填密度の向上についてその

有効性を実験的に検討し報告した[7]。本報告では、CBD 法の実施における再現性の確保に対するトレランスなど基礎的な事象について出発材料の生成や基板の洗浄、配置、

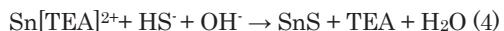
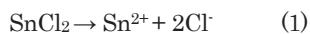
溶液の攪拌などプロセス段階での種々のパラメータに

*電気電子工学科

対して課題を明確にすることを狙いとして試行実験を行ったのでその結果について報告する。

2. CBD 法による SnS の作製

CBD 法とは、液相法の一つで結晶成分を溶媒に溶かして溶液とし、そこから結晶を析出させる方法である。CBD 法を用いた SnS 膜は下記に示す反応により生成される。溶液中に基板を浸し、SnS を堆積させ薄膜を作製する。Sn 源と S 源の溶液を用意し、2 液を混合することで SnS を得る。2 液混合直後から反応が始まり、時間とともに結晶粒径が増大する。反応過程を以下に示す。



まず、100ml ビーカーで 2.26g の塩化スズ(II)を 7.5ml のアセトンで溶解する。さらにトリエタノールアミン 24.5ml を加え攪拌した。続いてもう一つのビーカーで 0.75g のチオアセトアミドを純水約 30ml で溶解した後、25%アンモニア水を 6.2ml 加え攪拌した。それぞれの溶液を混合し、純水で 100ml に調整し SnS 溶液とした。この溶液に基板を浸し、溶液の入ったビーカーをウォーターバススターで 60°C に加熱し攪拌させた。基板は、任意の時間溶液に浸し、取り出したあと純水で洗い流し観察した。図 1 に CBD 法の装置概略図、図 2 に Sn 源、S 源、2 液混合直後の溶液の様子を示す。

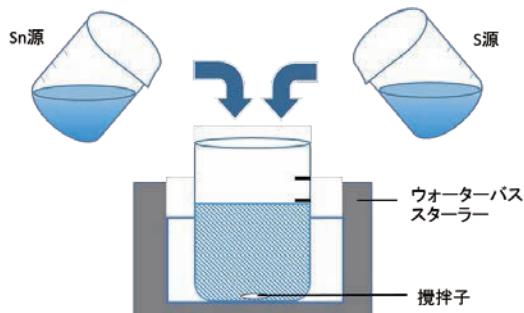


図1 CBD法の装置概略図

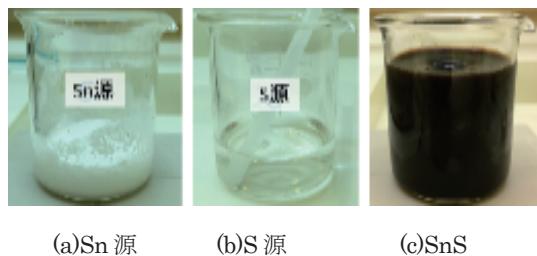


図2 CBD法によるSnS溶液の様子

3. SnS薄膜の形成に対する下地の効果

SnS膜を基板に密着させ、高密度な膜を得るために下地処理を検討する前段階とし、SnS膜の堆積法や薄膜作製条件の検討を行った。基板はスライドガラス(厚さ： $1.0 \pm 0.05\text{mm}$ 、サイズ： $76 \times 26\text{mm}$ 、アズワン)を用いた。図3にCBD法によるSnS堆積の概略図を示す。

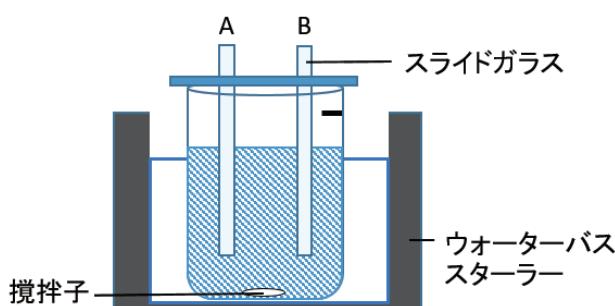


図3 CBD法の装置概略図

3. 1 前処理の影響

通常、半導体を作製する際は基板の前処理として様々な洗浄を行う。本研究では前処理として基板をアセトンに20分間浸し、自然乾燥させた。A前処理を行った基板とB前処理を行わなかった基板を3時間溶液に浸漬し比較した。

A前処理を行った基板とB前処理を行わなかった基板の3時間堆積した膜表面の様子を図4に示す。A前処理を行った基板は、わずかに色が付いたがほぼ粒子は堆積していない。B前処理を行わなかった基板は、一様に黒く粒子が堆積した。前処理を行ったにもかかわらず、粒子が基板に堆積しなかったのは、アセトンに浸漬したことでスライド

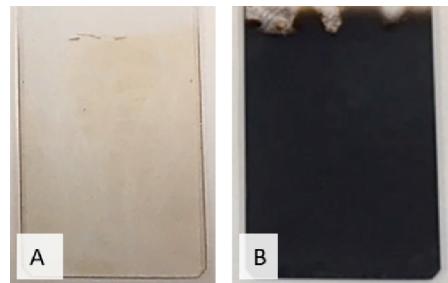


図4. 前処理の影響

ガラス表面とアセトンが結合し、SnSが基板に付着しづらくなったと考えられる。したがって、基板の表面状態がSnSの堆積に影響することが確認された。その後の実験では、前処理を行わずにSnS粒子の堆積を行った。

3. 2 堆積時間の影響

基板の堆積時間を1時間、3時間、5時間と変化させて実験を行なった。3枚の基板を溶液に同時に浸し、比較を行なった。基板を1時間、3時間、5時間浸漬した場合の膜表面の観察結果を図5、これらの基板表面をマイクロスコープにて5000倍で観察した結果を図6に示す。

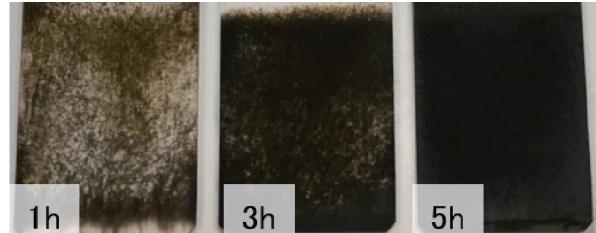


図5 堆積時間 1h, 3h, 5h の堆積の様子

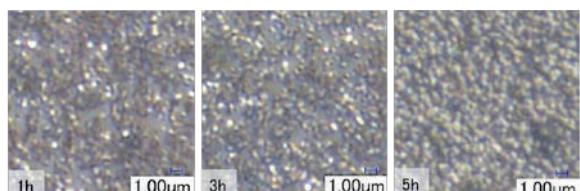


図6 堆積時間 1h, 3h, 5h の膜表面の様子

堆積時間が長いほど基板は黒く、粒子が多く堆積している。この結果をもとに、触針式表面形状装置(Dektak XT)を用いて表面粗さRaの測定を行った。結果を表1に示す。堆積時間が長いほどRaが大きくなっている。長時間の浸漬で結晶の成長による粒径のばらつきが大きくなっていると考えられる。例えば、図7に示すような縦型積層構造の太陽電池を構成する場合にはSnS層の平坦性も重要と考えられる。このことから、SnS膜の上にZnO膜を作製することを考慮すると、Raをより小さくできるような体積

法を検討する必要がある。必要な膜厚に対して、表面粗さの影響が無視できる程度となるように最適化を図らなければならない。

表 1. 表面粗さ Ra の測定結果

| 堆積時間 | Ra (nm) |
|------|---------|
| 1 時間 | 116.4 |
| 3 時間 | 214.6 |
| 5 時間 | 338.4 |

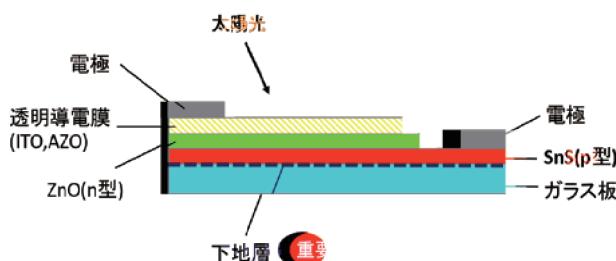


図 7 縦構造の太陽電池の模式図

4. 攪拌速度の影響

溶液をウォーターバススターラーで加熱し攪拌する際の攪拌速度の検討を行なった。攪拌速度を 120rpm と 720rpm として比較した。攪拌速度を変化させた場合の膜堆積の様子を図 8 に示す。

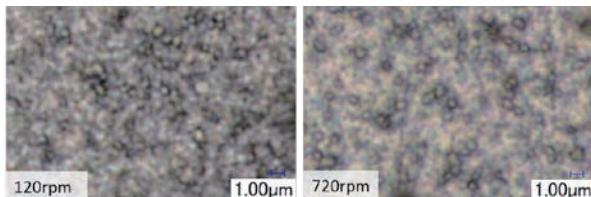


図 8 表面の観察結果 (3 時間堆積の場合)

っていないことが良くわかる。また攪拌速度が速い場合は堆積時間に関係なく、ほぼ一様に基板上で堆積が起こっている見られる結果が得られた。120rpm では速度が遅く、析出した SnS 粒子がビーカー内でうまく浮遊せず、基板に一様に付着しなかったことが原因の一つでと考えられる。

基板を溶液に浸漬する位置の検討を行った。今回は 100ml ビーカーの A 中央の場合と B 端の場合を検討した。図 9 に基板を浸漬したビーカーの真上からの模式図を示す。基板の配置については、ビーカーの大きさ (chemical bath) と攪拌子の回転速度にも関係があると考えられるが、今回は反応容器のサイズに対して基板の配置が薄膜の成長に影響するかどうかを実験的に検討した。

浸漬位置を A 中央と B 端の場合の膜表面の様子を図 10

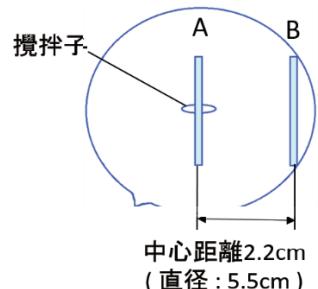
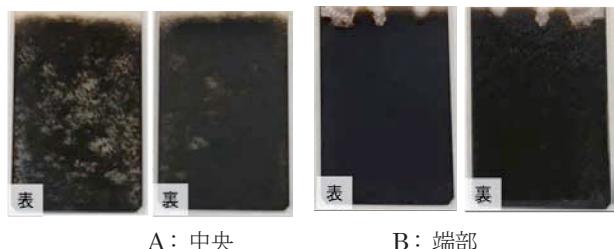


図 9 ビーカーと基板位置の関係

に示す。図 11 は表面の観察画像である。図 11 の結果より A 中央の場合、基板表面がまだらで透けているが、B 端の場合、一様に黒く粒子が堆積している。ビーカーの中央に基板を浸漬すると、流速の影響を受けやすく、基板に粒子が付着しても剥がれ落



A: 中央 B: 端部

図 10 浸漬位置の膜表面の様子

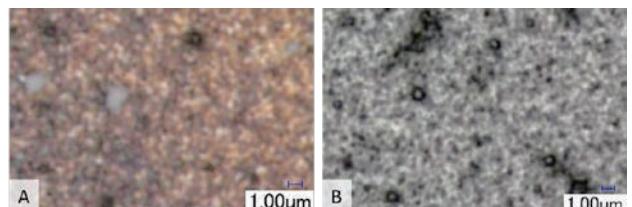


図 11 膜表面の観察結果

ちやすくなっていたと考えられる。よって、基板はビーカーの端に位置させることで、浸漬の際の流速の影響を受けないような配置とすること、反応溶液が適宜リフレッシュされていくような条件が良いと考えられる。流速では評価できていないため、堆積に与える効果とダメージについて今後改めて検討する必要がある。

また、反応の進行と体積の途中経過から、SnS 溶液の pH 値をモニタリングすることにより反応生成過程での状態変化を把握することが重要と考えられる。液温と流速に加えて pH の制御についても検討を行う必要があると考えられる。

5. まとめ

下地処理の効果を検討する準備として、SnS 薄膜作製条件の検討を行った。現時点では堆積時間を 3 時間、攪拌速度を約 720rpm、基板をビーカーの端に浸漬して作製することが望ましいと考えられる。特に浸漬位置については、今後より細かく検討を行う必要がある。加えて、特に反応過程における pH の変化については重要なパラメータの一つと考えられるが、これまでの実験ではこの点についての詳細な検討が行われていないため、今後の優先課題として取り組む必要がある。

基板の表面状態が結晶粒子の堆積結果に影響することが示唆される結果となり、前処理の影響を受けない堆積技術の確立には、以前より我々が提案、検討しているナノポーラス構造を下地層として用いる技法を検討する重要性も確認できた。今後は、再現性の確保のため原因を詳細に調査し、下地処理法として陽極酸化によるナノポーラス構造やスピンドルコート法を利用する方法を検討することにより、SnS 膜の膜質のさらなる向上を図る必要がある。

謝辞

実験の遂行にあたり、濱家千尋さん（沼津高専平成 29 年 3 月卒）の尽力によるところが大きく感謝する。

文 献

- [1] A. Tanusevski, D. Poelman, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 80 (2003)
- [2] Yu Kawano, Jakapan Chantana, Takashi Minemoto, Current Applied Physics 15 (2015) 897-901.
- [3] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, T. Mahalingamb, Optik 125 (2014) 3996-4000.
- [4] A. Supee, Y. Tanaka, M. Ichimura, Materials Science in Semiconductor Processing 38 (2015) 290-297.
- [5] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 1116-1125.
- [6] 山中雄貴, 高野泰, 溶液成長法による SnS 薄膜堆積, 信学技報, 114. (2014). 125-128.
- [7] 野毛 悟, 溶液成長法による硫化スズ膜形成における下地基板の検討, 信学技報 116(2016), 1-4