

超音波噴霧ミスト法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の成膜[†]

柴山 健次* 金子 健太郎** 藤田 静雄***

Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Ultrasonic-Atomized Mist Methods

by

Kenji SHIBAYAMA*, Kentaro KANEKO** and Shizuo FUJITA***

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, which are promising for thin-film solar cells with abundant elements, have been fabricated by a simple and cost-effective technique of ultrasonic-atomized mist deposition method. The residual oxygen impurity was removed by successive mist sulfurization technique. The films hence obtained exhibited almost stoichiometric composition of CZTS together with optical bandgap energy of 1.44 eV.

Key words:

Soar cells, CZTS, Ultrasonic atomization, Non-vacuum process, Linear source nozzle, Thiourea, Residual impurities, Sulfurization, Stoichiometry

1 緒言

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS) 薄膜太陽電池は、太陽光エネルギーを効率的に利用できる約 1.5 eV の禁制帯幅と直接遷移による高い吸収係数に支えられ、軽量で高効率の太陽電池用材料として期待されている。一方、レアメタルである Ga, In と毒性を持つ Se を含むため、同等の禁制帯幅を持ち地球上に豊富な元素から構成される $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜太陽電池が注目されている。一方その成膜技術を見ると、多元蒸着法という真空プロセスが用いられ、 H_2S など危険なガスによる硫化処理が行われている。太陽電池の製造プロセスで求められているプロセスの低コスト化、省エネルギー化を考えると、CZTS 薄膜の非真空プロセスでの成膜、より安全な原料を用いる硫化処理は大きな意義があると言える。

われわれは、非真空プロセスである大気圧開放系のミスト堆積法(mist deposition method)^aによる酸化物薄膜の成膜に関する研究を進めてきた。その結果、酸化亜鉛(ZnO)透明導電膜^{1)~3)}をはじめ、各種多結晶・単結晶薄膜の成膜^{4)~6)}を実証してきた。さらに有機薄膜の成膜も試み、低コスト・大面積デバイスへの優位性を提唱してきた⁷⁾。この技術がさらに硫化物薄膜に応用できれば、CIGS や CZTS 薄膜太陽電池への貢献が期待される。また、ミスト堆積法は多様な薄膜を同様の装置で成膜可能なため、連続プロセスによる多層薄膜の成膜に応用できる。例えばすでに実証されている低温成膜 ZnO 薄膜⁸⁾と硫化物薄膜とを同じ技術で連続成膜できるようになり、効率的なデバイ

スプロセスの構築につながる。

ここで問題は、酸素(O)の混入である。ミスト堆積法では溶媒に水やアルコールを用い、大気開放下で成膜することから、原料となる金属元素が酸化物を形成することは大いに予想できる。しかしスプレー熱分解法で硫化物薄膜の成膜が報告されている^{9)~14)}ことから、溶液噴霧技術の点で共通するミスト堆積法でも原料選択によって硫化物薄膜の成膜が可能ではないかと考えた。本稿では、CZTS 薄膜の成膜に関する実験結果を報告する。

2 成膜方法

ミスト堆積法の装置や特徴についてはすでに多くの論文で報告^{1)~7)}してきたので、そちらを参考いただきたい。今回の成膜に用いたのは、Fig. 1 に示す linear source (LS) システムである。大気開放下で原料がノズルから基板に噴き出され成膜するという原理で、ノズルの大型化により大面積基板に対応可能である。

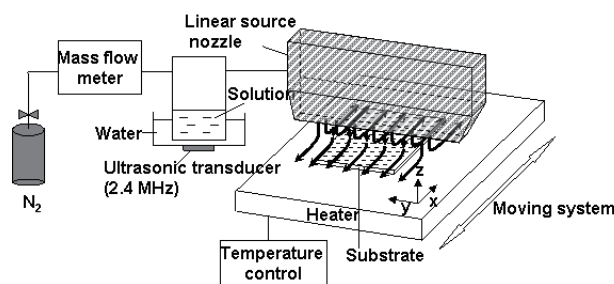


Fig. 1 Schematic illustration of linear source mist deposition system.

^a われわれが当初ミストを原料として ZnO の成膜実験を開始したころは化学気相反応(chemical vapor deposition; CVD)による成膜であったため”ミスト CVD 法”と記していたが、その後の研究で有機薄膜等 CVD 反応以外での成膜にミストを利用できることが判明した。今回の CZTS の反応機構は CVD かどうか不明なため、本稿ではより広い意味を持つ”ミスト堆積法”と表記する。

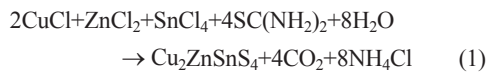
[†] 原稿受理 平成26年3月6日 Received Mar. 6, 2014 ©2015 The Society of Materials Science, Japan

* 京都大学 工学研究科 電子工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
Dept. Electronic Science and Engineering, Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510.

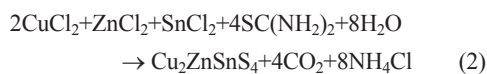
** 京都大学 工学研究科 光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂
Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520.

*** 正 会 員 京都大学 工学研究科 光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂

スプレー熱分解法による CZTS の成膜では、それぞれの金属カチオン前駆体に塩化銅(I) (CuCl)、塩化亜鉛(II) (ZnCl_2)、塩化錫(IV) (SnCl_4)を、S 前駆体にチオ尿素 ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)を用い、溶媒を水(H_2O)として、以下のような化学反応式で熱分解反応が生じると報告されている¹³⁾。



ここでは、溶質として H_2O が存在するにもかかわらず、酸化反応よりも硫化反応が生じやすいものとして、CZTS の成膜が説明されている。しかしこの反応で用いられている SnCl_4 は反応性が高く扱いが困難なため、これに代わり塩化錫(II) (SnCl_2)を用いることにした。また(1)と同様の反応を生じさせるためには Cu 前駆体として酸化数 II の塩化銅(II) (CuCl_2)を用いる必要があると考えられ、このときの化学反応式は



となるものと考えられる。

成膜実験では、基板としてソーダライムガラスを用いた。原料濃度は得られる CZTS のストイキオメトリに影響するため、まず H_2O 溶質中の CuCl_2 、 ZnCl_2 、 SnCl_2 の濃度を CZTS 薄膜のストイキオメトリの組成比 2:1:1 に対応させ、それぞれ 0.02, 0.01, 0.01 mol/L を目安とした。ただし原料中の組成比の影響を調べるため、 CuCl_2 の濃度を 0.016~0.02 mol/L の範囲で変化させた。他方、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 濃度は、十分な S 雰囲気下での成膜を行うことで O の混入や S の脱離を少なくすることを考え、0.15 mol/L とした。また LS システムの基板スキャン速度を 10 mm/min、基板上を 8 回反復してスキャンするという条件で成膜した。基板温度は 340~400°C とした。これは基板温度 320°C 以下では表面が荒れる傾向が強くなったためである。以上の条件で得られた薄膜の膜厚は 1.7~2.5 μm で、基板温度が高い方が薄くなる、すなわち成膜速度が遅い傾向がある。

3 CZTS 薄膜の特性

3・1 基板温度依存性

まず CuCl_2 濃度を 0.02 mol/L として、基板温度依存性について検討した。先に述べたように、得られた薄膜中への O の混入を議論することが重要であるため、まず組成分析の結果を述べる。薄膜の組成は走査型電子顕微鏡に設置されたエネルギー分散型 X 線分光法(energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)により求めた。電子線の加速電圧は 15 keV とした。基板にソーダライムガラスを用いているが、薄膜の膜厚が 1 μm 以上と厚く、EDS により Si は検出限界以下であったため、得られた EDS の結果は薄膜の組成を反映していると考えた。

EDS の結果、薄膜中に O が見られたが、その薄膜中組成は 10%以下であった。他方 S 組成は 40%以上であり、酸化反応よりも硫化反応が優先して生じていることが示唆される。しかし、O の混入は無視できないため、この問題を解決する必要がある。したがって、成膜後の硫化

処理を検討することにして、まず CZTS の構成元素の組成比について結果を述べる。Fig. 2 に薄膜中の Cu, Zn, Sn, S の組成比を示す。ここで点線はストイキオメトリの値である。ただし O の混入があるため、この図からストイキオメトリの議論を行うことには限界があることに注意する必要がある。S の組成比が 50%より少ないのはアニオンとなる O の混入による影響と推察される。他方カチオンである Cu, Zn, Sn については、ほぼストイキオメトリの組成を示している。また高温での成膜において S の脱離と Cu の組成が増す傾向がある。

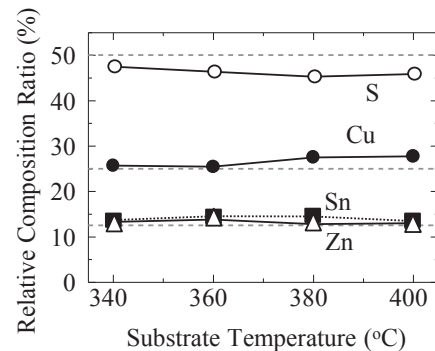


Fig. 2 Relative composition ratios among Cu, Zn, Sn, and S in the film in terms of the substrate temperature during the deposition.

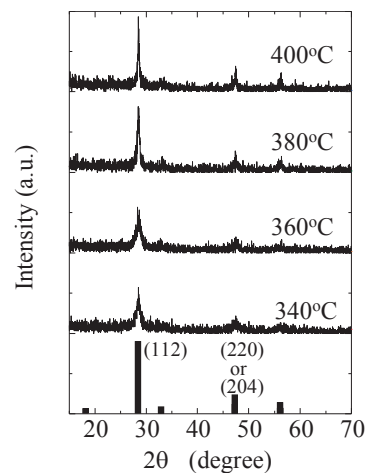


Fig. 3 X-ray diffraction 2θ/θ curves of CZTS thin films in terms of the substrate temperature during the deposition.

Fig. 3 は X 線回折 2θ/θ 測定の結果である。すべての基板温度において(112)面に配向していること、また基板温度の上昇とともに結晶性が向上していることがわかる。また CZTS は kesterite 構造か stannite 構造をとる¹⁵⁾が、太陽電池として高効率が期待されるのはより安定性の高い kesterite 構造であると言われている。したがってこれらの識別は重要であるが、格子定数の差がほとんどないために今回の X 線回折測定から判別することは不可能である。

光学バンドギャップの評価を行うために光透過率 T を測定し、 $T = T_0 \exp(-\alpha d)$ の関係を用いて吸収係数 α を求めた。ここに d は CZTS 層の膜厚、 T_0 は最大透過率である。直接遷移型のパンド構造を仮定して、 $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2}$ の関係が成立するものとして $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ の Tauc プロットを

行った. 結果を Fig. 4 に示す. ここで, h はプランク定数, ν は光の振動数である. 光学バンドギャップの基板温度依存性を見ると, 基板温度 340~380°C の範囲で光学バンドギャップはいずれも 1.42~1.43 eV と求められた. なお, 基板温度 400°C で成膜した試料は表面での乱反射が大きかったために透過率測定の結果に誤差が多く, ここでは結果を割愛した. CZTS のバンドギャップは kesterite 構造のとき 1.5 eV, stannite 構造のとき 1.4 eV という報告^{16),17)}があり, Fig. 4 の結果はこの間の CZTS として妥当な値であると言えるが, Tauc プロットの直線部分が多くなく, band tailing も大きく, さらに異相の混入も可能性があるために, この結果から結晶構造について結論することは困難であると思われる.

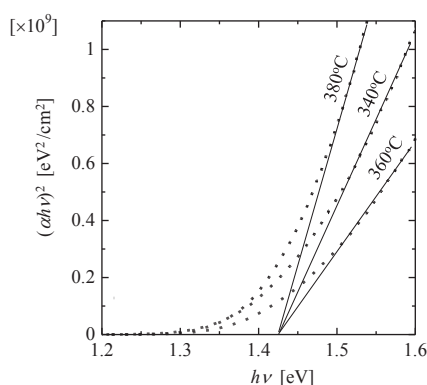


Fig. 4 Tauc plots for optical transmission of CZTS thin films in terms of the substrate temperature during the deposition.

電気特性評価については, Van der Pauw 法によるホール測定を試みた. その結果, ホール起電力の方向から p 型伝導であることを確認したが, ノイズが多く, キャリア密度と移動度を精度よく算出することはできなかった. 膜の不均一性や電極の問題があると思われる, 今後の検討課題としたい.

3・2 原料中の Cu 濃度依存性

前項の結果, 基板温度が高いほど結晶性に優れているものの S の脱離の傾向があることがわかった. したがって, 基板温度を実験範囲の中間にあたる 360°C とし, 次に原料濃度の影響について検討する. ここでは, ZnCl₂, SnCl₂ の濃度を 0.01 mol/L としたままで, CuCl₂ の濃度を 0.016~0.02 mol/L の範囲で変化させた. これは固相組成のストイキオメトリに対応して, 80~100% の変化に対応する. 成膜速度は CuCl₂ の濃度増加に対応して増す傾向にあり, 基本的に原料供給律速の成膜反応が生じていると考えられる.

Fig. 5 は EDS により求めた薄膜中の Cu, Zn, Sn, S の組成比である. いずれの条件においても O の混入が 10% 程度見られたため, 薄膜の絶対的な組成比ではないことに注意いただきたい. S の組成比が 50% より少ないのは O が混入して S と同じ VI 族サイトを置換した影響であると推察される. CuCl₂ の濃度が増すにつれて Cu 組成比が増

し, Zn と Sn の組成比が減少する傾向にある. Zn と Sn の組成比がストイキオメトリの 12.5% より大きい傾向にあるのは, O と結合している元素が存在するためと予想される. CuCl₂ の濃度が増しても大きな組成変化が見られないのは, 各元素それぞれが CZTS 格子内で占めるべき位置に従い, ストイキオメトリに近い組成を持って配列することが, 最も安定な構造になるためであると考えられる.

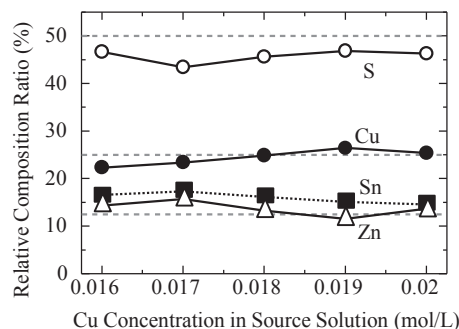


Fig. 5 Relative composition ratios among Cu, Zn, Sn, and S in the film in terms of the Cu source concentration in the precursor solution.

Fig. 5 の結果からは, 最適な原料濃度を判断することはできない. 一方 X 線回折の結果は, CuCl₂ の濃度が増すほどピークが強くなる傾向がある. 他方 CuCl₂ の濃度が減少するにつれて表面モフォロジーが良好になる. このことから, CuCl₂ の濃度は 0.018 mol/L 程度が望ましいと考え, 次のミスト硫化処理の実験を行うことにした.

4 ミスト硫化処理

4・1 硫化処理の方法

すでに明らかになったように, 今回ミスト堆積法で得られた CZTS 薄膜には 10% 程度の O の混入がある. また S は蒸気圧が高いため, 成膜中に脱離して S の空孔を形成している可能性がある. さらに結晶構造として stennite 構造よりも kestenite 構造をとることが望ましい. このような問題はスプレー法によって成膜された CZTS でも指摘されており, その解決方法として成膜温度以上での硫化処理が行われている¹⁸⁾. そこで本研究においても, 硫化処理を検討した.

従来の硫化処理では, S 蒸気や H₂S ガスを用いる場合が多いが, 前者は S の昇華を避けるための高温雰囲気が必要で, 後者はガスの毒性への対策が必要である. そこで本研究では超音波噴霧ミスト法を硫化処理に用いることを検討した. 以後これをミスト硫化処理と呼ぶことにする.

ミスト硫化処理の S 原料には, 成膜に用いたのと同じ SC(NH₂)₂ を用いた. SC(NH₂)₂ は以下の式によって S を生成すると考えられる^{19),20)}.



このように SC(NH₂)₂ を原料に S を発生させることが可能であると考えられ, これを硫化に用いるのである. また,

H₂O を溶媒にすると膜中の O が増加することがわかったので、溶媒としてメタノール(CH₃OH; MeOH)を用いることにした。硫化処理は 500°C で行った。

4・2 硫化処理の効果

硫化処理の結果、O 組成は EDS のほぼ検出限界である 1%以下となった。また、Cu, Zn, Sn, S の組成比は、Table 1 に示したように Sn 組成がやや大きいものの、EDS の精度範囲でストイキオメトリックに近いものとなった。また X 線強度が増加し、光学バンドギャップは 1.44 eV と大きくなった。以上の結果から、硫化処理により CZTS 薄膜として特性の向上が見られたと言える。薄膜の構造評価が未だ不十分なところがあるため、硫化処理の効果については今後改めて報告することとする。なお、硫化処理の前には、原料からのものとみられる 3%程度の Cl の混入が見られたが、これも硫化処理後には 1%以下になった。

Table 1 Variation of relative composition ratios among Cu, Zn, Sn, and S before and after sulfuration.

	Cu	Zn	Sn	S
	[%]	[%]	[%]	[%]
As-deposited	27.4	12.8	14.5	45.2
Sulfurized	23.9	12.7	14.5	48.9

5 結 言

超音波噴霧ミスト堆積法とミスト硫化処理を用いることで、ほぼストイキオメトリの組成を持つ CZTS 薄膜を得ることができた。大気開放系の非真空プロセスで CZTS の成膜を行うに際し、最も懸念された問題が O の混入であるが、ミスト硫化処理の結果 O の混入が EDS のほぼ検出限界(およそ 1%以下)と確認されたことは重要である。今後、詳細な構造評価と電気的特性の制御を通じて、太陽電池への応用に向けた展開が期待されると考えている。

参 考 文 献

- 1) T. Kawaharamura, H. Nishinaka and S. Fujita, "The effect of fine channel & collisional mixing on mist CVD method", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.57, No.5, pp.481-487 (2008).
- 2) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, Y. Masuda, J.-G. Lu and S. Fujita, "Mist CVD growth of ZnO-based thin films and nanostructures", *Journal of Korean Physical Society*, Vol.53, No.5, pp.2976-2980 (2008).
- 3) J.-G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He and B. H. Zhao, "Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films", *Journal of Applied Physics*, Vol.101, Iss.8, 083705(1-7) (2007).
- 4) H. Nishinaka and S. Fujita, "Step-flow homoepitaxial growth of zinc oxide semiconductor thin films with a vapor-growth method", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.9, pp.675-680 (2010).
- 5) K. Kaneko, T. Nomura, Y. Fukui and S. Fujita, "Fabrication and evaluation of corundum structured oxide semiconductor thin films by mist CVD method", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.9, pp.686-689 (2010).
- 6) T. Igawa, K. Kaneko and S. Fujita, "Fabrication of lithium-based oxide thin films by ultrasonic-assisted mist CVD technique", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.60, No.11, pp.994-997 (2011).
- 7) T. Ikenoue and S. Fujita, "Solution-based ultrasonic mist deposition method for the formation of transparent conductive thin oxide films and organic polymer solar cells", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.61, No.9, pp.777-782 (2012).
- 8) Toshiba Mitsubishi Electric Industrial Co. (TMEIC), exhibited at Semicon Japan 2013 etc.
- 9) S. Shirakata, Y. Kannaka, H. Hasegawa, T. Kariya and S. Isomura, "Properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.38, No.9A, pp.4997-5002 (1999).
- 10) M. Kaelin, D. Rudmann and A. N. Tiwari, "Low cost processing of CIGS thin film solar cells", *Solar Energy*, Vol.77, Iss.6, pp.749-756 (2004).
- 11) S. Shirakata, T. Terasako and T. Kariya, "Properties of CuIn(S_xSe_{1-x})₂ polycrystalline thin films prepared by chemical spray pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.66, Iss.11, pp.1970-1973 (2005).
- 12) N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄", *Applied Surface Science*, Vol.92, pp.171-175 (1996).
- 13) N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Thin Solid Films*, Vol.515, Iss.15, pp.5949-5952 (2007).
- 14) Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, G. S. Babu and V. S. Raja, "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by spray pyrolysis", *Physica Status Solidi A*, Vol.207, No.1, pp.149-156 (2010).
- 15) J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya and G. Kresse, "Cu₂ZnSnS₄ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", *Physical Review B*, Vol.79, Iss.11, 115126(1-8) (2009).
- 16) M. Ichimura and Y. Nakashima, "Analysis of atomic and electronic structures of Cu₂ZnSnS₄ based on first-principle calculation", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.48, No.9, 090202(1-3) (2009).
- 17) H. Katagiri, K. Saito, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.65, Iss.1-4, pp.141-148 (2001).
- 18) M. Valdés, G. Santoro and M. Vázquez, "Spray deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol.585, pp. 776-782 (2014).
- 19) P. W. Preisler and L. Berger, "Oxidation-reduction potentials of thiol-dithio systems: thiourea-formamidine disulfide", *Journal of American Chemical Society*, Vol.69, No.2, pp.322-325 (1947).
- 20) G. Rábai, R. T. Wang and K. Kustin, "Kinetics and mechanism of the oxidation of thiourea by chlorine dioxide", *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol.25, Iss.1, pp.53-62 (1993).