

太陽電池用四元化合物半導体薄膜の堆積*

中澤達夫**

Deposition of quaternary semiconductor thin films for Solar cells

Tatsuo NAKAZAWA

Characteristics of quaternary stannite-type semiconductor thin films were investigated. These films were deposited on glass substrate by vacuum evaporation or by spray pyrolysis. A thermal treatment in H_2S flow was needed to obtain quaternary films. The optimum conditions for deposition and annealing were studied. Single phase stannite-type films with (112) orientation were obtained when the as-deposited films were annealed at $500^\circ C$ in H_2S atmosphere. The resistivity of the films were changed from $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ to $10^3 \Omega \text{ cm}$ with the change of the film composition.

1. はじめに

近年、太陽電池用の新しい薄膜半導体材料としてカルバイライト型三元化合物 $CuInSe_2$ が注目され、高い変換効率のヘロ接合太陽電池が報告されている¹⁾。しかし、この材料は禁制帯幅が約 1eV であり、太陽電池としての最適禁制帯幅 $1.4\sim 1.5\text{eV}$ ²⁾ に比べてかなり狭いので、その理論光電変換効率は比較的低い値に止まる。また、構成元素に希少元素であるインジウムを含むので、資源の制約が生じることも考えられる。

本研究で堆積を試みた薄膜半導体材料 Cu_2ZnSnS_4 はカルコバイライトに類似したスタナイト型³⁾の四元化合物であり、禁制帯幅がおよそ 1.45eV で最適禁制帯幅に非常に近く、また豊富に存在する元素だけで構成されているため資源上の制約もほとんどないと考えられる⁴⁾。多元化合物薄膜は、膜組成の化学量論組成からのずれや結晶性とその電氣的・光学的特性に大きく影響する。したがって、薄膜の堆積にあたっては組成をいかに制御するかが重要な課題であり、堆積法の最適化が要求される。ここでは、蒸着法およびスプレー法による Cu_2ZnSnS_4 薄膜の堆積を検討したので、その結果について報告する。

2. 蒸着法による薄膜堆積

2-1 実験法

蒸着法による四元化合物 Cu_2ZnSnS_4 (以下 CZTS と略称する) 薄膜堆積に用いた装置は、通常の油拡散ポンプおよび油回転ポンプを排気系に備えた真空蒸着装置である。真空槽内を $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下に排気した後、抵抗加熱法により、タングステンボートまたはアルミナ

* 平成2年9月 第51回応用物理学会学術講演会で一部発表

** 電子情報工学科助教授

るつぼ（ヒータはタングステン）からガラス基板の上に薄膜堆積を行なった。このとき、CZTSの構成元素のうち3つの金属元素だけを薄膜として堆積したのち硫化水素流中での熱処理によって四元化合物を得る方法と、四元化合物の粉末を直接堆積する方法の2種の方法について検討した。金属膜堆積時の蒸発源には、(1)3元素を1つのるつぼ中に混在させる、(2)銅(Cu)およびすず(Sn)を1つのるつぼに入れ、亜鉛(Zn)だけを別のポートから蒸発させるという2種類を用いた。こうして堆積した金属膜に5%の硫化水素(H₂S)を含むAr気流中で熱処理(硫化処理)を施すことにより、CZTS膜を作成した。CZTS粉末を堆積した膜の場合にも、あとで述べるように、膜中の組成はイオウ(S)が不足しがちであったためこれを化学量論組成に近づけ、かつ、結晶性を改善するために同様の硫化処理を試みた。

2-2 結 果

2-2-1 蒸発源が金属だけの場合

3元素を1つのるつぼに入れて同時に蒸着したのち硫化処理を行った膜では、X線反射回折測定の結果、目的とするCZTSの結晶粒による回折ピークはほとんど現れずむしろ金属相からの回折ピークが大きく現れた。これは、3元素の蒸気圧が異なるために金属膜が層状に堆積され、硫化処理を行っても表面付近だけが硫化されていたためと考えられる。

各元素が十分に混ざり合った金属蒸着膜を得るために、最も蒸気圧が高いZnを別のポートから蒸発させて蒸発速度を制御する方法を試みた。このとき、基板加熱を行わない堆積膜が基板からはがれ落ちてしまうため、100~150°Cに基板を加熱しながら堆積を行った。しかし、基板加熱を行ったばかりでも硫化処理を行うと膜のはがれ落ちが起こりやすく、この堆積法は膜と基板との密着性に問題があることがわかった。基板温度130°Cで金属膜を堆積し、これを硫化した後に基板上に一部残った膜についてX線回折測定を行ったところ、CZTSの結晶粒による回折ピークがはっきり現れていた。したがって、この方法でも条件によってはCZTS膜が得られる可能性がある。

つぎに、膜と基板との密着性を改善する目的で、はじめに基板上にわずかにZnの膜を堆積し、その後合金膜を堆積する方法を試みた。この方法では膜のはがれ落ちは起こらず、硫化によってCZTS膜が得られた。EPMA(Electron Probe Micro Analysis)分析の結果から膜中の元素の組成比を求めたところ、とくにZnの組成比は0.01から1.8程度の範囲(化学量論組成は1)でばらつくことがわかった。

以上の結果から、金属膜を蒸着して硫化する方法では条件によってCZTS膜が得られることがわかった。しかし、膜中の組成の制御はかなり困難である。蒸着した金属膜はおよそ1.5 μ mであるが、硫化後のCZTS膜の膜厚は4~6 μ mになっており、硫化によって3倍程度に増加している。

2-2-2 蒸発源が四元化合物粉末の場合

出発材料に用いた四元化合物の粉末は、予め以下のようにして構成元素から直接合成した。内部にカーボンコーティングを施した内径約10mmの石英管内に、ほぼ化学量論組成になるように秤量した総量約3gのCu, Zn, Sn, S(モル比=2:1:1:4+ α)を入れ、真空に封じた。これを電気炉内に入れ、始め750°Cで24時間、引き続き温度を1050°Cに上げて72時間加熱し、その後徐冷した。このようにして得られた多結晶バルクをすり潰した粉末のX線回

折測定の結果を図1に示す。図から、ほぼ単相のCZTS多結晶が得られていることがわかる。

るつぼと基板の間の距離を5~20 cmとして基板を加熱しないで堆積を行なうと、黒または青色のほぼ均一な膜が得られた。これらの膜のX線回折測定を行ったところ、得られた反射回折パターン中に現れるピークは、いずれもごく小さくかつブロードであるがCZTSの結晶粒からと考えられるものと金属の低級硫化物の結晶粒からと見られるものが同時に観察された。これは、堆積したままの膜が微結晶状の混合物からなっていることを示している。堆積時の基板温度を上昇させると金属低級硫化物のピークがやや鋭くなる傾向があるが、基板温度180°Cで堆積した場合にもCZTSのピークが大きくなる傾向はほとんど見られなかった。蒸発源のCZTS粉末にさらにSの粉末を混合して、加熱した基板上に堆積を行なった膜では、図2に示すようにCZTSの回折ピークが比較的はっきりと現れる傾向があり、蒸発源にSを混合すれば堆積膜の結晶性の改善に

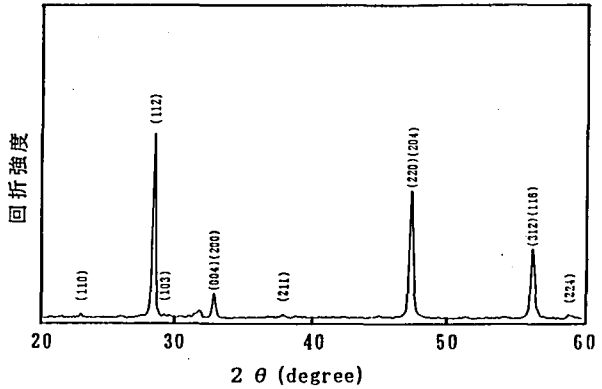


図1 直接合成法で製作した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 粉末のX線回折図形

効果があることを示唆している。しかし、この場合にも最も強く現れているのは異相からのピークであり、堆積したままの状態ではCZTSの単相膜を得ることは困難であると考えられる。

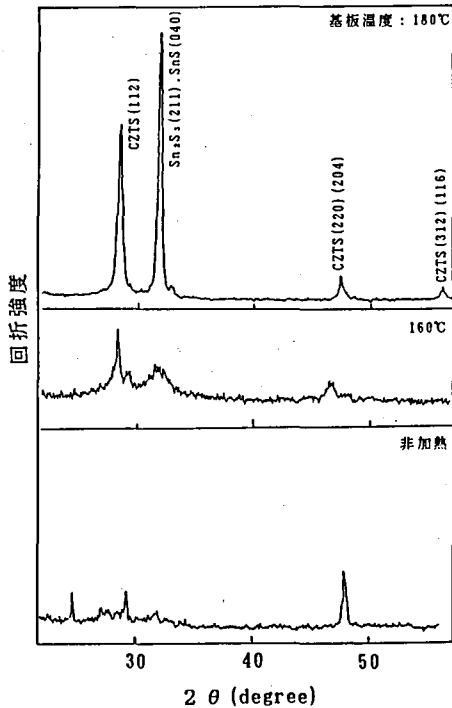


図2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 粉末にSを添加した蒸発源から堆積した膜のX線回折図形

つぎに、堆積膜をさらに H_2S 気流中で熱処理(硫化処理)してCZTS膜を得ることを試みた。図3に種々の温度で硫化処理を行ったのちの膜のX線回折パターンを示す。いずれの場合もCZTS(112)のピークが鋭く現れており、硫化によって四元化合物の多結晶薄膜が得られることがわかる。しかし、450°C 2時間の硫化処理によって得られた膜ではSnS相からの反射回折と考えられる小さなピークが見られる。これは、この温度の処理ではまだ完全な単相CZTS膜が得られていないことを示している。500°Cで2時間あるいは550°Cで15分間硫化した膜では異相からのピークは観察されず、ほぼ単相のCZTS膜が得られることがわかった。550°Cでの硫化後には500°Cでの処理時に比べて膜厚がかなり減少する傾向があった。これは、高温での硫化処理時に堆積膜からの再蒸発が起

効果があることを示唆している。しかし、この場合にも最も強く現れているのは異相からのピークであり、堆積したままの状態ではCZTSの単相膜を得ることは困難であると考えられる。

表1 堆積膜の組成

No.	基板温度 (°C)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	S (%)
11	(RT)	24.8	12.0	12.0	51.3
15	(RT)	25.3	14.6	12.6	47.4
18	(RT)	16.4	13.1	19.4	51.0
12	60	15.1	18.4	17.3	49.4
13	130	32.3	12.4	10.9	44.4
16	160	31.3	11.9	10.9	46.1
14	180	29.0	9.0	13.6	48.5
17	180	35.9	7.6	10.6	45.8
19	220	26.3	11.1	14.1	48.5

(RT): 非加熱

こっているためと考えられる。

表1に、EPMAによる分析の結果から算出した、硫化処理後の膜の組成を示す。かなりばらつきがあるが、比較的化学量論組成(Cu:Zn:Sn:S=2:1:1:4)に近い組成の膜が得られることがわかる。低基板温度で堆積した膜ではCuが不足しやすく、基板温度160°C以上で堆積した膜ではZnが不足しやすい傾向があった。

図4に堆積時の基板温度と硫化処理後の膜の抵抗率との関係を示す。非加熱基板上に堆積した膜の抵抗率はおよそ $10^2 \Omega \text{cm}$ 、200°Cに加熱した基板上に堆積した膜のそれは $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \text{cm}$ で、明らかに低温基板上に堆積した膜の方が抵抗率が高くなっている。また、膜中の金属組成と抵抗率との関係を示した図5から、Cu過剰の膜では抵抗が低くなる傾向があることがわかる。これは、基板温度が低い時にCuが不足しやすい傾向(表1参照)と対応する結果である。CZTS膜を太陽電池に応用することを考えると、その抵抗率は10~100 Ωcm 程度が望ましい。この値は基板温度100°C以下のとき、あるいは、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \leq 1$ のときに得られている。低基板温度で堆積した膜は結晶性が悪いために高抵抗になっているおそれがあり、あまり望ましい状態とはいえない。良好な特性の素子を作成するための材料を得るためには、加熱基板上に組成制御を確実に行って膜を堆積する必要がある。

3. スプレー法による堆積

3-1 実験

本研究でスプレー法による薄膜堆積に用いた装置では、フラスコ内のイオン溶液を窒素ガスによってスプレーして上方に置いたガラス基板上に薄膜を堆積する方式を採用し、ノズルから原料液がポタ落ちて堆積膜に悪影響を与えることを避けた。窒素ガスの流量を約3l/minとしたとき、ノズルから吐出されるイオン溶液量は2.5~3ml/minであった。基板には

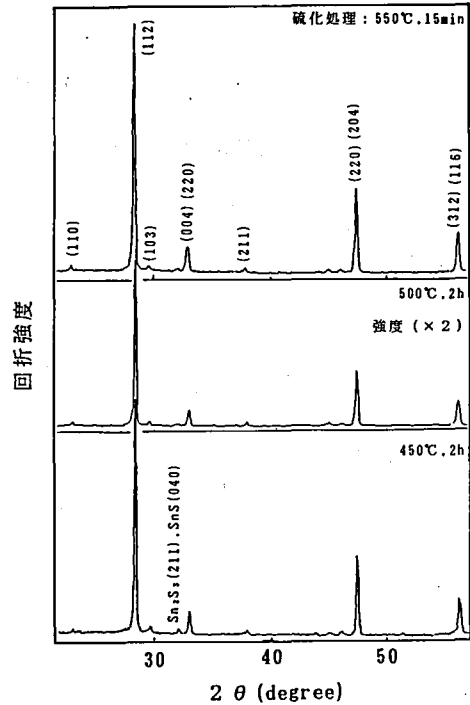


図3 硫化処理後の膜のX線回折図形。Cu₂ZnSnS₄粉末にSを添加した蒸発源から、160°Cに加熱した基板上に堆積

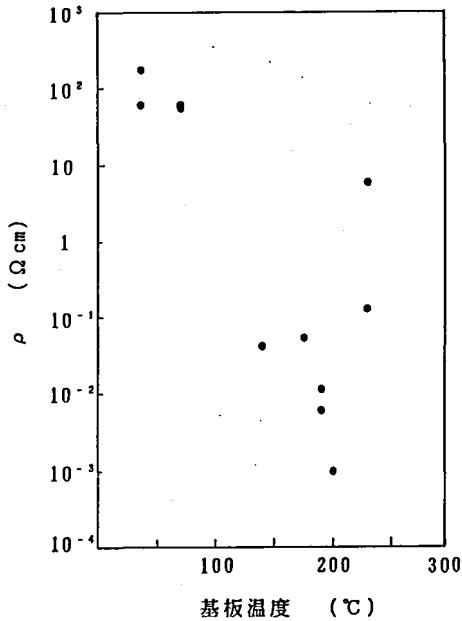


図4 堆積時の基板温度と硫化後の膜の抵抗率 ρ との関係。

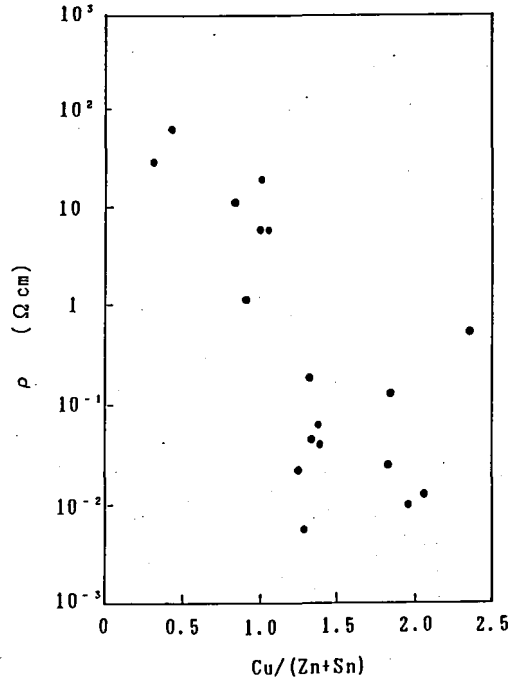


図5 硫化処理後の堆積膜中の金属組成の比 (Cu と Zn+Sn の比) と抵抗率 ρ との関係。

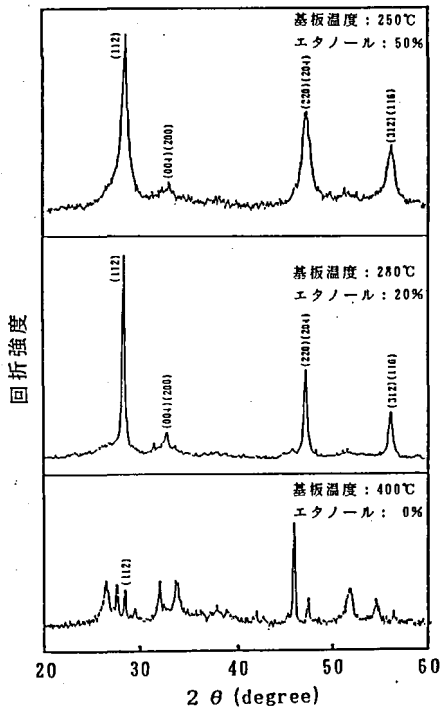


図6 スプレー法で堆積した膜のX線回折図形。エタノール濃度とは溶媒中の濃度のことである。

ソーダガラスを用いた。基板上にアルミブロックをのせ、このブロックをセラミックヒータで加熱することにより基板加熱を行い、基板面内に温度むらが生じることを極力避けるようにした。基板温度は、250°Cから400°Cの範囲とした。イオン溶液は、塩化第一銅 (CuCl), 塩化亜鉛 (ZnCl₂), 塩化すず (SnCl₄), ジメチルチオ尿素 (CH₃NH)₂CS) をそれぞれモル濃度で2:1:1:8の割合になるように秤量し、イオン交換水とエタノールの混合溶媒に溶かし込んだものを用いた。

スプレー堆積した膜についても、前章で述べた H₂S 気流中における硫化処理を行った。硫化処理の条件は550°Cで2時間とした。

3-2 結果

図6に種々の基板温度でスプレー堆積した膜のX線回折の測定結果を示す。250°Cおよび280°Cで堆積した膜ではCZTSからの反射回折ピークが現れているが、280°Cの膜の方が鋭く

高いピークであり、基板温度が高いと結晶粒が成長しやすいことを示している。しかし、最も高温の400°Cで堆積した膜では目的としたCZTSの結晶粒からの回折ピークは小さく、多数の同定できない回折ピークが現れている。これは、基板温度が高すぎると堆積中の膜から揮発しやすい成分の再蒸発が起こって膜の組成が変化することを示していると考えられる。基板温度が280°Cから360°Cのとき、ほぼ単相のCZTSが得られた。

溶媒のイオン交換水に混合するエタノールの濃度も膜堆積に影響を与えることがわかった。エタノールを混合しない純粋なイオン交換水溶媒を用いた場合には、基板温度を280°C以上に上昇させないと膜が堆積できなかったが、溶媒中のエタノール濃度を増加するとより低い基板温度での膜堆積が可能になった。しかし、エタノールを50%混合した場合でも膜堆積に必要な基板温度の下限は250°Cであった。堆積膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、エタノールを含む溶媒を用いた原料液から堆積した膜はイオン交換水だけの溶媒を用いた場合に比べて密度が高いが膜厚は薄くなる傾向があることがわかった。

図7に、硫化処理前後の膜のX線回折の測定結果を示す。堆積したままの膜では、エタノールを含まない溶媒を用いたときCZTSからの回折ピークの他に金属合金相からの回折と考えられる異相ピークが現れている。これらの膜の硫化処理を行なうと、CZTSのピークは鋭く高くなって異相ピークはほぼ消滅する。これは、硫化処理を行うことにより膜中にSを補うと同時に結晶粒の成長を促進する効果もあることを示している。エタノールを含む溶媒を用いて堆積した膜では、硫化処理後に極く小さい金属酸化物相からの回折と考えられる異相ピークが現れた。これは、堆積したままの膜に非晶質の状態に含まれていた金属酸化物が、硫化処理時に結晶化したものと思われる。

図8にEPMA分析の結果から算出した堆積膜中のSの組成(含有率)と溶媒中のエタノール濃度との関係を示す。堆積したままの膜では、全体にイオウが不足気味であるが、とく

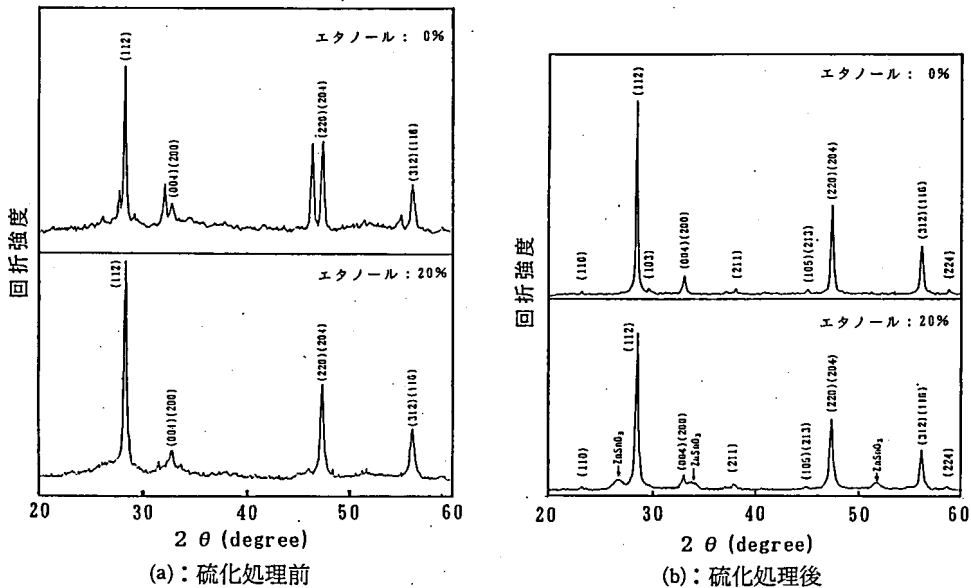


図7 スプレー法で堆積膜の硫化処理前(a), および、硫化処理後(b)のX線回折図形。

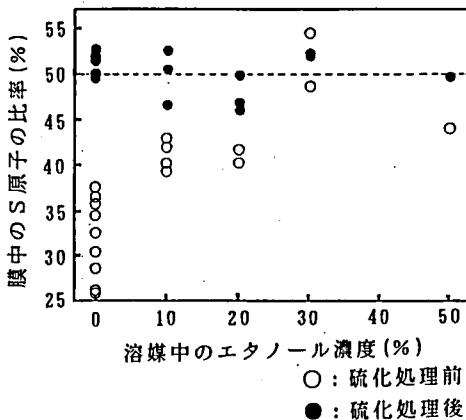


図8 原料イオン溶液中のエタノール濃度と堆積膜中のSの組成との関係。

にエタノールを含まない溶媒を用いた原料液から堆積した膜ではSの含有率は25~40%程度であり、化学量論組成である50%に比べて著しく低い値であった。硫化処理後には、溶媒のエタノール濃度に関わらず、Sの組成比はほぼ50%程度になっており、硫化処理の効果が明らかになっている。

基板温度250~400°Cで堆積した膜は、いずれも熱起電力法でP形の電導性を示した。図9は、硫化後の堆積膜中のCuもしくはZnの組成と膜の抵抗率との関係を示す。横軸はEPMA測定の結果から算出した膜中におけるそれぞれの元素の含有率でプロットしている。いずれの場合もほぼ化学量論組成 (Cu: 25%,

Zn: 12.5%) のときに膜の抵抗率はおよそ $10^2 \Omega\text{cm}$ になっており、Cuが過剰になるかあるいはZnが不足すると抵抗率は急激に低下している。

4. まとめ

蒸着法およびスプレー法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の堆積を試みた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・金属膜を蒸着して硫化する方法では、一応四元化合物薄膜が得られたが、堆積膜中の金属組成が大きくばらつくこと、および、膜と基板との密着性に問題があることがわかった。
- ・四元化合物の粉末を出発材料とした蒸着膜は、硫化処理を行うことによりほぼ単相の

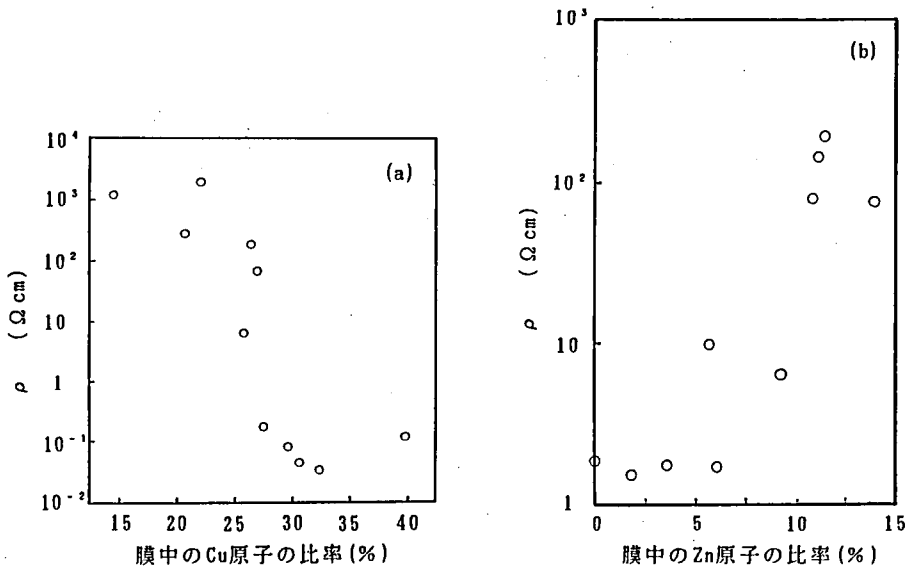


図9 堆積膜中の、(a)Cuの組成、(b)Znの組成、と抵抗率 ρ との関係。

CZTS 膜が堆積できた。しかし、抵抗率制御を行うための精密な組成制御はかなり困難であると考えられる。

- ・スプレー法で堆積し硫化処理を施した膜は、ほぼ単相の CZTS 膜であった。これらの膜には若干の酸化物の成分が含まれるものと考えられる。

スプレー法堆積膜では、原料液の組成を変化させて堆積膜の膜中の組成を制御できることを示す初期的なデータが得られている。また、基板温度 290°C で原料溶液をやや Cu 不足に調整して堆積した膜に、窓層として CdS 膜を堆積したダイオードに光を照射したところ、約 120mV の開放電圧が観察された。これらの点から、今後の詳細な研究によって良好な特性が得られる可能性があると考えられる。

本研究は、主として筆者の前任地である信州大学工学部で行われたものである。御指導頂いた信州大学工学部伊東謙太郎教授に深謝する。また、実験に御協力頂いた信州大学大学院学生仲山納生、遠山健二郎両氏に感謝する。本研究の一部は矢崎科学技術振興記念財団の助成を受けて実施された。

参 考 文 献

- 1) K. Mitchell, C. Eberspacher, J. Ermer, and D. Pier: Proc. 20th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (1988).
- 2) J. J. Loferski: J. Appl. Phys. 27, (1956) 777.
- 3) W. Schäfar and R. Nitsche: Mater. Res. Bull. 9, (1974) 645.
- 4) K. Ito and T. Nakazawa.: Jpn. J. Appl. Phys. 27. (1988) 2094.