

SeO₂ を用いたセレン化プロセスによる CIS/CZTS 化合物半導体の作製Selenization using SeO₂ for CIS/CZTS compound semiconductor film fabrication東北大多元研¹, 物材機構² ○菅居 高明¹, 中安 祐太¹, 矢中 美紀¹, 角谷 正友², 本間 格¹Tohoku Univ. IMRAM¹, NIMS², ○Takaaki Tomai¹, Yuta Nakayasu¹, Miki Yanaka¹,Masatomo Sumiya², Itaru Honma²

E-mail: tomai@tagen.tohoku.ac.jp

セレン化プロセスは、現在市販されている CIS/CIGS(CuInSe₂/Cu(In,Ga)Se₂)太陽電池の光吸収層作製に不可欠であり、さらに近年注目されている CZTS(Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄)においても、S/Se 比制御によるバンドギャップ制御のために重要なプロセスである。我々は近年、気体の拡散性および液体の溶解性を併せ持つ、超臨界流体を反応媒体として用いた、新規セレン化法を提案しており、従来法では 490 °C の高温を必要としていたジエチルセレンをセレン源としたセレン化が 300 °C の低温条件で可能となることを報告してきた[1]。本発表では、超臨界アルコールを反応雰囲気に応用することで、セレン酸化物である SeO₂ をセレン源として利用し、セレン化プロセスを実現した研究を紹介する。

セレン化対象としては、ガラス基板上に蒸着した Mo 薄膜上にスピコート法にて成膜した Cu-In、及び、Cu-Zn-Sn 薄膜を用い、SeO₂ を溶解させた超臨界エタノール(臨界点: T_c=241 °C, ρ_c = 6.0 mol/l)を反応場として、セレン化による CuInSe₂、及び、Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜の作製を行った。超臨界エタノール密度は 12 mol/l, SeO₂ 濃度は 50 mmol/l とし、400 °C で 1 時間の超臨界流体処理を行った。

図 1 に超臨界流体セレン化処理後の Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜の SEM 像を、図 2 に前駆体である Cu-In、及び、Cu-Zn-Sn 薄膜と、超臨界流体セレン化処理後の CuInSe₂、及び、Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜の XRD パターンをそれぞれ示す。セレン化処理後のパターンから、CuInSe₂ の場合は chalcopyrite 構造、Cu₂ZnSnSe₄ の場合は, stannite 構造に起因するピーク群のみが観察されていることから、SeO₂ を原料として用いた場合においてもセレン化が進行したことが分かる。

EDX により測定した CuInSe₂、及び、Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜中の組成比は、(Cu+In)/Se=1.01、及び、(Cu+Zn+Sn)/Se=1.00 であった。また、興味深いことに、セレン源、前駆体膜両者が酸化物であるにも拘らず、セレン化後の薄膜中に含まれる酸素量は EDX の誤差範囲内にまで抑えられていた。SeO₂ は酸化力を有し、高温アルコールと反応させることで、アルコールをアルデヒド、又はケトンにまで酸化することが知られている。この反応は、セレン単体の脱離を伴うため、超臨界エタノール中で SeO₂ から脱離した Se が膜中に取り込まれたものと考えられる。さらに、超臨界エタノールの持つ還元力が前駆体膜中酸素の除去に作用していることも考えられ、これらの理由から、酸化物原料、酸化物前駆体膜を用いた本反応系においても、結晶性の高いセレン化合物半導体薄膜が形成できたものと考えている。

発表では、セレン化反応における超臨界エタノールの役割に関して詳しく議論するとともに、得られた膜の光吸収特性、光導電性などの測定結果についても述べる。

参考文献 [1] S. Ando, et. al., *Phys. Status Solidi C* **6**, 1038 (2009).

[2] T. Tomai, et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3268 (2011).

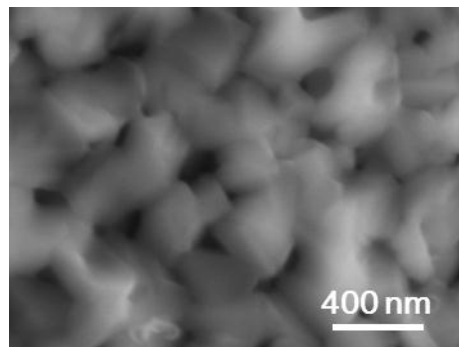


図 1 超臨界流体セレン化処理後の Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜の SEM 像

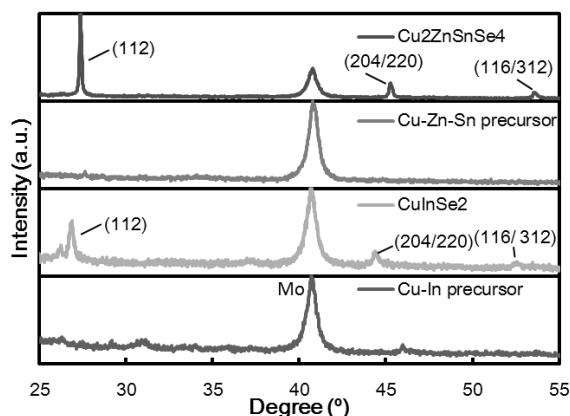


図 2 超臨界流体セレン化処理前後の CuInSe₂、及び、Cu₂ZnSnSe₄ 薄膜の XRD パターン