

# ミスト CVD 法による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の作製とミスト硫化法の効果

## Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by mist CVD method

### and effects of mist sulfurization method

京大院エネ科 ◯池之上 卓己, 渡辺 勇一郎, 三宅 正男, 平藤 哲司

Kyoto Univ., ◯Takumi Ikenoue, Yuichiro Watanabe, Masao Miyake, Tetsuji Hirato

E-mail: ikenoue.takumi.4m@kyoto-u.ac.jp

【はじめに】地殻中に豊富に含まれる元素のみで構成される  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  は、バンドギャップが約 1.5 eV であり、可視光領域において高い吸収係数を有するために低環境負荷な太陽電池への応用が期待されている。加えて、非真空で高品質薄膜を作製可能な低環境負荷プロセスへの期待も高まっており、材料・プロセスの両面で環境への影響を考慮した太陽電池デバイスが望まれている。我々は、 $\text{ZnO}$  などの太陽電池の構成に不可欠な酸化物薄膜の作製に実績のあるミスト CVD 法を用いて研究を行っている。ミスト CVD 法は、大気圧下・真空装置不要で高品質な薄膜を作製できるだけでなく、大面積化などのデバイス応用へのポテンシャルも高い。低環境負荷で安価かつ大面積に対応可能な薄膜太陽電池の作製を実現するため、このミスト CVD 法を硫化物薄膜へ応用し、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製を行った。また、このミストを用いた硫化処理を行って薄膜の特性改善を試みたので併せて報告する。

【実験方法】 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜の作製には、銅(II)アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、塩化スズ(II)二水和物、チオ尿素を原料とするメタノール溶液を使用した。洗浄したガラス基板上に、溶液の供給量や成長温度を制御しながら 300~500 °C の温度帯で成膜した。キャリアガスには窒素を用いた。また、これらの薄膜に対して、チオ尿素の溶液をミスト化したものを流しながら加熱することで硫化処理を行った。作製した薄膜は、XRD、透過率測定、Hall 測定等によって電氣的・光学的特性を評価した。

【実験結果】ミスト CVD 法によって 300 °C で作製した  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜およびその薄膜をミスト硫化法によって 500 °C で硫化したものの X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。ミスト CVD 法により成長した  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜はミスト硫化によってさらに結晶性が向上することが確認できる。また、EDX により膜中の S 濃度がミスト硫化によって約 37 % から約 55 % まで増加していた。その他の特性については当日詳細に報告する。

【謝辞】本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金(研究活動スタート支援 24860053 および若手研究(B) 25870613) の支援により実施された。

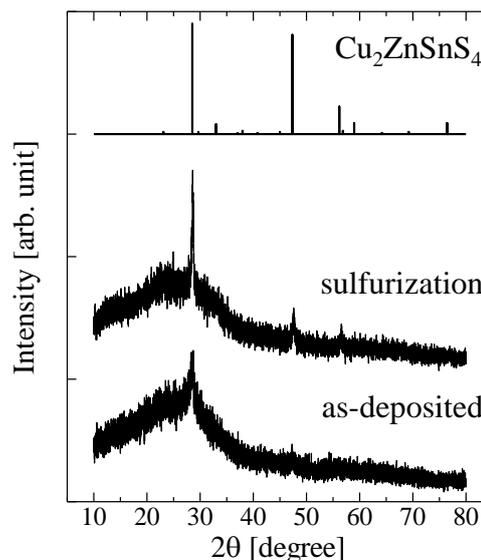


Fig. 1: XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by mist CVD and sulfurization