

CZTS プリカーサにおける硫化過程の TG/DTA

TG/DTA of Sulfurization Process in CZTS Precursors

長岡高専¹, JST-CREST² ^{○(PC)}鷲尾 司^{1,2}, 神保 和夫¹, 片桐 裕則^{1,2}Nagaoka National College of Technology¹, JST-CREST²,^{○(PC)}Tsukasa Washio^{1,2}, Kazuo Jimbo¹, Hironori Katagiri^{1,2}

E-mail: tsukasa_w@nagaoka-ct.ac.jp



[背景]

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)において、活性組成である Cu-poor でかつ Zn-rich 組成を保持しつつ、膜形態および結晶構造などを精密に制御するためには、CZTS プリカーサの硫化反応を詳細に解析した上で制御することが極めて重要である。CZTS プリカーサの硫化反応の解析において、硫化処理後の評価だけでなく、硫化処理中の挙動の評価を行うためには、実プロセスで用いる H_2S ガス耐性のある評価装置が必要となる。

我々はこれまでに、実プロセスと同様の H_2S ガス雰囲気にて測定が可能な耐腐食型示差熱・熱重量同時測定(TG/DTA)および(Cu-Zn-Sn)混合プリカーサを用いて、プリカーサの硫化過程を評価できることを確認している。本研究では、プリカーサの TG/DTA を通じて硫化における重要な温度帯を決定し、バンプ抑制を行うことを目的とした。

[実験方法]

評価試料は CZTS プリカーサとなる(Cu-Zn-Sn-S)混合膜を成膜した Mo 箔(Mo/(Cu-Zn-Sn-S))とした。Mo/(Cu-Zn-Sn-S)は CZTS をターゲットとした RF スパッタ法により Mo 箔上に直接成膜して得た。試料の硫化過程の評価は、耐腐食型 TG/DTA (BRUKER AXS TG/DTA 2010SA) 装置内を H_2S 雰囲気に置換した上で行った。 H_2S 雰囲気はサンプルホルダーの下方より N_2 ガスを 300 sccm 流し、同時に上方より H_2S (5vol%)+ N_2 ガスを 10 sccm 流すことにより調整した。雰囲気および試料は抵抗加熱電気炉により加熱した。加熱温度は 540°C とし、昇温速度を $35^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間を 1 時間、試料重量は 25 mg とした。天秤形式は上皿式差動型示差熱天秤であり、測温熱電対はプラチネルである。

[結果]

Fig. 1 に H_2S 雰囲気中における Mo/(Cu-Zn-Sn-S)の昇温・保持時の TG の推移を示す。図中の赤色の破線は、TG の信頼性が高い範囲を示すためのものであり、測定開始直後から赤色の破線まではドリフトの影響を考慮しなくてよいことを確認している。Mo/(Cu-Zn-Sn-S)を 3 回測定した結果、 $210\text{--}248^\circ\text{C}$ より TG が減量し、 $399\text{--}432^\circ\text{C}$ から $529\text{--}531^\circ\text{C}$ にかけて TG が増量する傾向が再現よく得られた。これらの温度の幅は、試料を複数枚

重ねて測定したことによる反応時間などのバラツキを意味している。図中の表は Mo/(Cu-Zn-Sn-S)の硫化前後の XRF 組成を示す。硫化前の組成に対する 380 , 520 , 540°C での硫化後の組成を比較した結果、昇温時の TG の推移傾向のうち、 210°C 付近から 432°C 付近までの TG 減量は S の増加以上の Cu, Zn, Sn の減少があることがわかった。また、 432°C 付近から 531°C 付近までの TG 増量は Sn の減少以上の S の増加があることがわかった。

Fig. 2 は $210\text{--}432^\circ\text{C}$ 付近において、異なる昇温速度で硫化した後の CZTS 薄膜の表面 SEM 像を示す。 $210\text{--}432^\circ\text{C}$ 付近における昇温速度はそれぞれ、(a)が $500^\circ\text{C}/\text{min}$ であり、(b)が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ である。Cu, Zn, Sn が減少する温度帯である $210\text{--}432^\circ\text{C}$ 付近における昇温速度に留意することによって、バンプを抑制できることがわかった。

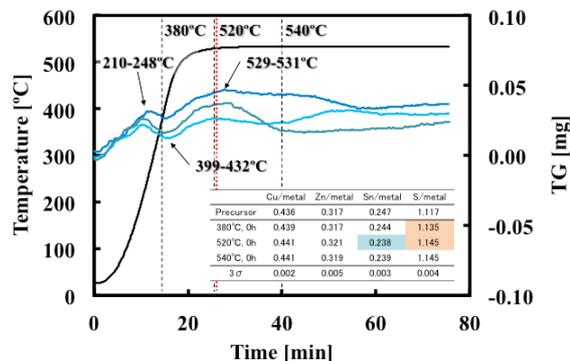


Fig. 1. The TG curves of the Mo/CZTS-precursors in H_2S atmosphere.

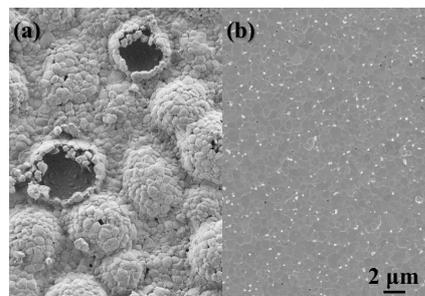


Fig. 2. The SEM images of the surface morphology of CZTS precursors sulfurized by different ramp-up rate in $210\text{--}432^\circ\text{C}$: (a) $500^\circ\text{C}/\text{min}$ and (b) $5^\circ\text{C}/\text{min}$.