ミスト CVD 法による塩素フリー原料からの Cu_2ZnSnS_4 薄膜の成長

Growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films from Cl-free source materials by mist CVD method

○池之上 卓己，渡辺 勇一郎，三宅 正男，平藤 哲司（京大院エネ科）

○Takumi Ikenoue, Yuichiro Watanabe, Masao Miyake, Tetsuji Hirato (Kyoto Univ.)

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

【はじめに】希少金属を含まず、無毒な元素のみで構成される Cu_2ZnSnS_4 は、その禁制帯幅や可視光領域の高い吸収係数から低環境負荷な太陽電池への応用が期待されている。さらに、非真空で高品質薄膜を作製可能な低環境負荷プロセスに対する社会からの期待も高く、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の研究は必須といえる。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、我々は、ミスト CVD 法による Cu_2ZnSnS_4 薄膜の作製につ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。これまでにも、ミスト CVD 法による Cu_2ZnSnS_4 薄膜の作製について報告してきたが、Cu_2S や ZnS などの異相や組成制御に課題を抱えていた。そこで、原料溶液中の塩化物イオンに着目し、塩化物を含まない原料を用いることで、異相の発生を低減できることが明らかとなったので報告する。

【実験方法】Cu_2ZnSnS_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、チオ尿素をそれぞれ Cu 源、Zn 源、S 源とし、Sn 源にはII価の Sn 前駆体(塩化物、塩素フリー化合物)を用い、これらの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 ºC の温度帯で成膜した。キャリアガスには窒素を用いた。作製した薄膜は、XRD、透過率測定、Hall 測定等によって電気的・光学的特性を評価した。

【実験結果】塩化物含有、塩素フリーそれぞれの溶液で 300 ºC および 400 ºC で作製した Cu_2ZnSnS_4 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。塩化物を原料に含む場合、低温では Cu_2S、高温では ZnS の成長が確認されるものの、塩素フリーの原料溶液では広範な温度範囲で Cu_2ZnSnS_4 薄膜のみのピークが確認された。このことは、塩化物イオンの存在が ZnS や Cu_2S の生成に何らかの寄与があるものと考えられる。詳細については当日に議論を行う。

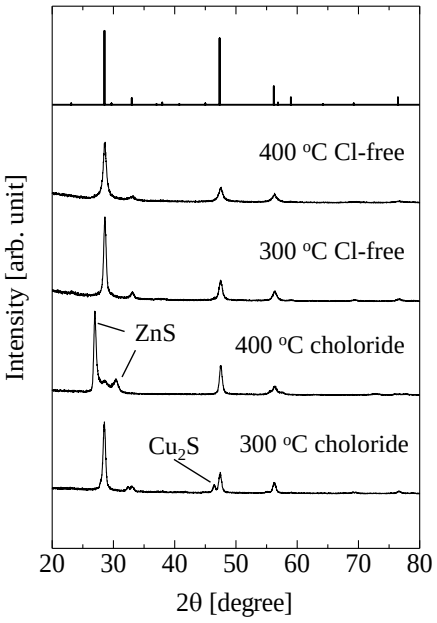

Fig. 1: XRD patterns of Cu_2ZnSnS_4 thin films by mist CVD and sulfurization

© 2015年 応用物理学会