

# キサントゲン酸金属塩を用いた非真空プロセスによる CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製

持原 晶子<sup>a)</sup>・吉野 賢二<sup>b)</sup>・川野 美延<sup>c)</sup>・尾込 裕平<sup>d)</sup>・  
Shyam S. Pandey<sup>e)</sup>・沈 青<sup>f)</sup>・豊田 太郎<sup>g)</sup>・早瀬 修二<sup>h)</sup>

## Non-vacuum Process of CuInS<sub>2</sub> Thin Films From Metal Xanthate Precursors

Akiko MOCHIHARA, Kenji YOSHINO, Minobu KAWANO, Yuhei OGOMI,  
Shyam S. PANDEY, Qing SHEN, Taro TOYODA, Shuzi HAYASE

### Abstract

Cu-III-VI<sub>2</sub> compounds have attracted considerable interest because of their possible photovoltaic applications. The ternary semiconductor copper indium sulfide (CuInS<sub>2</sub>) is one of the promising materials for thin film solar cells because its bandgap energy of 1.5 eV and the absorption coefficient of 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. CuInS<sub>2</sub> thin film on glass substrate is grown by dipping-coat from Cu- and In-xanthate solution as precursor materials. X-ray diffraction pattern indicated that peaks of CuInS<sub>2</sub> (112) are observed at 150 °C. This temperature is lowest in non-vacuum process of CuInS<sub>2</sub> film. The all CuInS<sub>2</sub> films are p-type conductivity by thermo probe analysis because Cu atom in In site defects are dominant in the samples from EPMA results.

**Keywords:** CuInS<sub>2</sub>, Metal xanthate, Non-vacuum process

### 1. はじめに

カルコパイライト型化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池は、現在最も普及している Si 系太陽電池と比較して、光吸収係数が高く (~10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>)<sup>1)</sup>、薄膜化、高効率化、低コスト化などの面で優れているために、太陽電池への応用に期待されている。特に、CuInS<sub>2</sub> 半導体は、理論的な光電変換効率が太陽光スペクトルに対して最適な 1.5 eV のバンドギャップを有しており、Ga や Se 等の有害物質を含まないことから、精力的に研究が行われている高効率太陽電池 CuInSe<sub>2</sub> や Cu(InGa)Se<sub>2</sub> などと比較しても利点を有している。現在、CuInS<sub>2</sub> 半導体を用いた太陽電池の最高効率は、12%である<sup>2)</sup>。

従来、これらの化合物半導体の薄膜製造方法には、MBE 法、MOCVD 法、CVD 法が主に用いられてきた。しかし、これらの製造方法は一般的にコストが高く、また超真空

が必要であったり、有毒なガスを扱うといった安全面での問題点を持っている。

そこで、本研究では、低コスト・省エネルギーな非真空条件下で薄膜作製可能な溶液プロセスを採用した。さらに、より安全で簡易な薄膜作製条件として、低温での製造方法に挑戦することとした。低温での作製を達成するために、我々はキサントゲン酸金属塩に注目した。今回用いたキサントゲン酸金属塩は、図 1 に示すように、S エステル部位を持つ化合物である (R1 はアルキル基を表し、R2 は金属原子を表している)。この S エステル部位は、加熱によって分解し、主にアルケン、他に硫化カルボニル等の揮発性化合物を発生させることが知られている。分解後、発生した揮発性化合物は、反応系中から取り除かれるので、生成物を容易に取り出すことが可能である<sup>3)</sup>。

図 1 のようなキサントゲン酸金属塩の特徴を活かして、非真空プロセスによる低温での CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製を検討した。

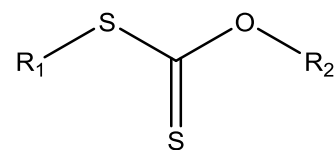


図 1 キサントゲン酸金属塩。

a)電子物理工学科技術補佐員

b)電子物理工学科准教授

c)九州工業大学大学院 生命体工学研究科大学院生

d)九州工業大学大学院 生命体工学研究科助教

e)九州工業大学大学院 生命体工学研究科准教授

f)電気通信大学電気通信学部准教授

g)電気通信大学電気通信学部特任教授

f)九州工業大学大学院 生命体工学研究科教授

## 2. 実験

### 2.1 キサントゲン酸金属塩の分解

原料となるキサントゲン酸金属塩の分解温度を示差走査熱量熱重量同時測定装置 (DSC/TG-DTA) を用いて調べた。図 2 は、キサントゲン酸銅、キサントゲン酸インジウムおよびそれらの混合物の測定結果を示す。

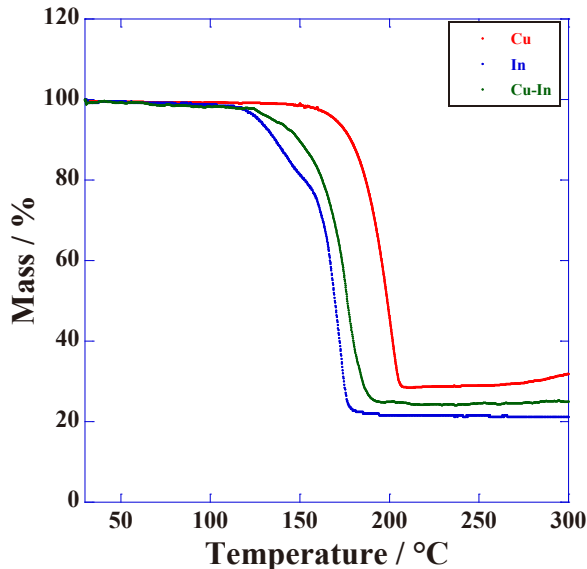


図 2 TG-DTA 測定結果。

キサントゲン酸インジウムは熱に対し不安定であり、約 120~170°C で分解が起こる。これに対し、キサントゲン酸銅はやや安定性が高く約 170~200°C で分解が起こる。また、それらの混合物の分解は、キサントゲン酸銅の分解温度より低いことから、段階的に進行するものではなく、連続して起こっていると考えられる。

以上の結果から、成膜時のアニール温度を 75~500°C に設定し  $\text{CuInS}_2$  薄膜の作製を行った。

### 2.2 実験方法

キサトゲン酸銅 (0.2 mol) およびキサントゲン酸インジウム (0.2 mol) の粉末をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。さらに窒素雰囲気下、製作した THF 溶液をガラス基板上に塗布し、その後、75~500°C で 20 分間アニール処理を行った。

作製した薄膜は、X 線回折法 (XRD) を用いて結晶構造の解析を行った。XRD 測定では、加速電圧 40 kV、管電流 40 mA で、Cu ターゲットに衝突させて得られる  $K\alpha$  線 ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ ) を用いた。強度の強い  $K\alpha$  線を光源とし、 $K\alpha_2$  線は後に解析処理にて除去を行った。カルコパイライト型半導体  $\text{CuInS}_2$  は正方晶系であるので、面間隔  $d$ 、面指数 ( $hkl$ )、格子定数  $a$ 、 $c$  は次式(1)を満たす<sup>4)</sup>。(1)式により、格子定数を求めた。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

また、粉末回折線の解析から粉末試料を構成する結晶粒界のサイズを測定することができる。結晶が理想的な格子を形成していると仮定して、粒径の大きさ  $t$  を以下のシェラーの実験式(2)を用いて求めた。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

ここで、 $B$  はピークの半値幅(rad)、 $\lambda$  は入射 X 線の波長 ( $\text{\AA}$ )、 $\theta_B$  は回折角(deg.)である<sup>4)</sup>。

また、走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面の観察も行った。SEM は、バルク試料を評価するのに最も重要な電子顕微鏡である。電子プローブを試料に照射すると、個々の電子は、持っている運動エネルギーを失うまで試料の構成原子と衝突および散乱を繰り返しながら試料内部へと侵入する。その結果、反射電子、一次電子、オージェ電子、連続 X 線、特性 X 線などの量子が放出される。SEM ではこのとき発生した二次電子および反射電子を利用して像の形成を行う。電子銃から発生した電子ビームを加速後、1-3 段階でビームを収束させ、最終的な電子プローブを得る。このプローブを試料表面で走査させる<sup>5)</sup>。

さらに、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による構成元素の解析を行った。サンプルを  $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$  以上の高真空な資料室にセットし、電子銃から 20kv で加速された電子ビームを電子レンズで絞ってサンプルに照射し、サンプルから X 線、反射電子、透過電子、2 次電子を発生させる。発生する 2 次電子は、サンプルの凹凸に依存し、この 2 次電子により像を形成する走査型電子顕微鏡により 35 倍に拡大した約  $1\text{mm}^2$  部分に焦点を合わせ、その部分に加速電子を当て、そのサンプルの部分から発生する X 線を、Cu と In は L 殻、S は K 殻で測定し、装置内部の標準試料で補正した。これより Cu、In、S の組成比を得た。

作製した薄膜の伝導型は、サーモプローブ分析によって決定した。作製した薄膜にテストを押し当て、そのテストの片方の電極を温め、その時の電圧を測定した。電圧が正の値を示した場合、伝導型は p 型、負の値を示した場合は n 型とした。

四探針法は、四短針を利用して、拡散層の平均抵抗率を求めるときに用いられる。この方法は、4 本の短針を半導体の表面に位置させる。次に外側の 2 本の短針電流を流し、そして内側の 2 本の短針間で、この電流の流れることによって起こる (IR 降下) を測定する。このように行うことによって、短針と半導体の接触抵抗に起因する問題も除かれる。各短針間の距離を  $S$  としたとき、電圧降下  $V$  と電流  $I$  の実測値および拡散層の平均抵抗率  $\bar{\rho}$  は(3)式で求められる<sup>6)</sup>。

$$\bar{\rho} = 2\pi S \frac{V}{I} \quad (3)$$

この式は、試料が探針の間隔に比べ半無限大に広がっている場合に成立する。短針は試料の端から 10S 離し、厚さも 2S 以上なくてはならない。本実験で用いた試料は、探針の間隔  $S$  より十分に大きい。

### 3. 実験結果および考察

図 3 に作製した薄膜の XRD パターンを示す。アニール温度が 75°C の結晶状態はアモルファスであるが、150°C 以上の温度では 28°、46° および 55° 付近にピークが確認できる。ICDD<sup>7)</sup>と比較して、それぞれ CuInS<sub>2</sub> の (112)、(220/204)、(312) 面のピーク位置に等しく、カルコパイライト型構造の多結晶 CuInS<sub>2</sub> が作製できていると思われる<sup>8)</sup>。

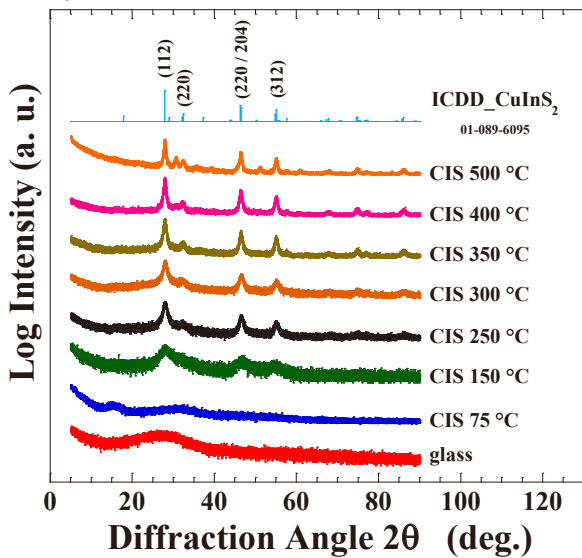


図 3 作製した CuInS<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターン。

得られた XRD パターンから、格子定数を計算した。その結果を図 4 に示す。 $a$  軸については、ICDD と一致しているが、 $c$  軸は、低温では小さく、アニール温度を高くするにしたがって増加し、アニール温度 500°C で ICDD と一致した。

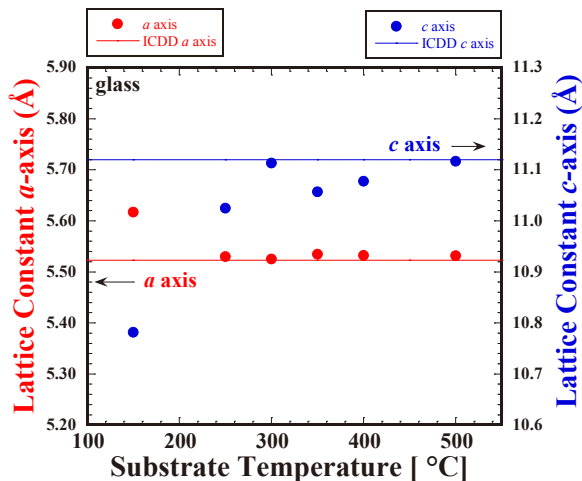


図 4 各アニール温度の格子定数変化。

また、シェラーの実験式を用いて、(112) 面の粒径を計算した。その結果を図 5 に示す。アニール温度を高くするにしたがって、15 から 35 nm まで増加する傾向を示した。

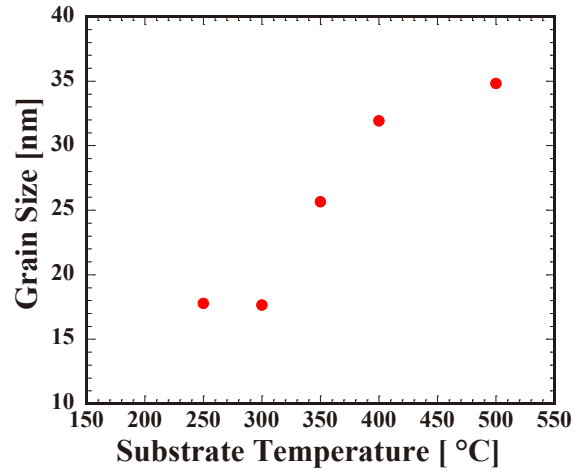


図 5 各アニール温度の粒径サイズ変化。

次に、薄膜の表面形態を調べるために、SEMで薄膜表面の観察を行った。SEM 画像中の白線の長さは500 nm である。各アニール温度に対応するCu-In-S薄膜の表面写真を図6に示す。アニール温度が75°C (図6 a) ではアモルファス状態であるが、高温になるにしたがって、粒径が大きくなっていることが観察される。

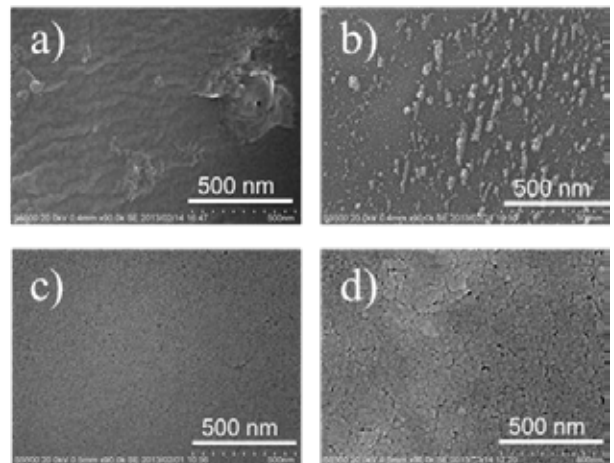


図 6 各アニール温度の SEM 表面写真。  
a) 75°C, b) 150°C, c) 250°C, d) 350°C。

さらに、Cu-In-S 薄膜表面の元素組成比を調べるために EPMA 測定を行った。その結果を図 7 に示す。図中の実線は理論的な Cu、In、S の組成比である。Cu と In については、アニール温度 350°C でほぼ化学量論的組成が得られた。

一方、S については、基板温度の増加に伴って欠損していることが示唆された。これは、大きい蒸気圧のため、

Sが抜けたと思われる、結晶中には、S空孔が多く存在していると推測される。しかしながら、サーモプローブ測定により、すべてのサンプルがp型伝導を示したため、このドナー性欠陥のS空孔は、伝導型には寄与していないと考えられる。

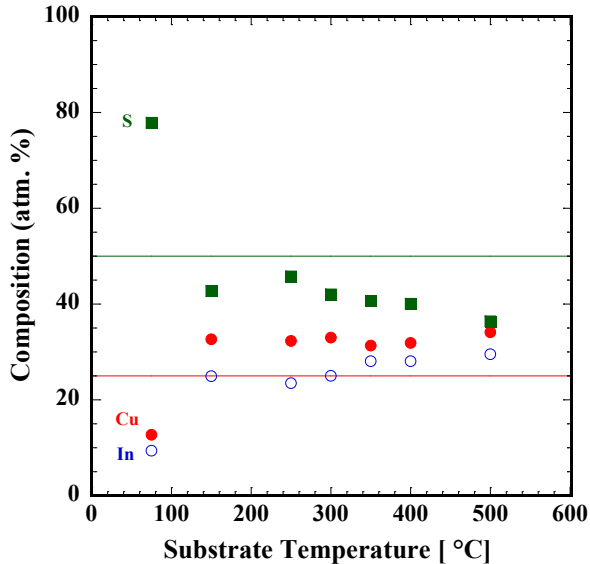


図7 各アニール温度の元素組成比。

図8に、四探針法で測定した各アニール温度における薄膜表面の抵抗値を示す。アニール温度300°Cおよび500°Cで最も抵抗値が低く、約 $3 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ であった。粒径からは、アニール温度の上昇とともに抵抗値が減少すると思われたが、350°Cおよび400°Cでは、格子定数の計算結果より結晶のひずみが存在すると考えられる。これが抵抗値の増加につながったものと推測される。

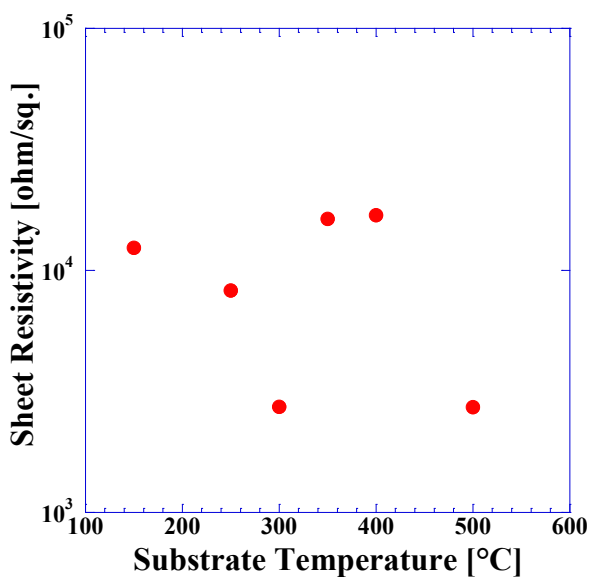


図8 各アニール温度の表面抵抗値。

#### 4. 結論

本研究では、非真空条件下でのキサントゲン酸金属塩を用いたCuInS<sub>2</sub>薄膜の作製を検討した。その結果、150°Cでカルコパイライト型構造を示す多結晶CuInS<sub>2</sub>薄膜を作製することに成功した。得られたXRDパターンから、格子定数を計算すると、a軸については、ICDDと一致し、c軸は、高温になるほどICDDと一致する傾向を示した。また、(112)面の粒径を計算したところ、アニール温度を高くするにしたがって、15 nmから35 nmまで増加する傾向を示した。粒径については、SEMでも同様の傾向が観察された。作製したCuInS<sub>2</sub>薄膜の組成比をEPMAを用いて分析した結果、アニール温度の増加に伴ってS欠損の増加傾向がみられたが、サーモプローブ分析ではp型伝導を示したため、S空孔が伝導型に寄与していないと考えられる。薄膜表面の抵抗値について最も低抵抗であったのは、アニール温度が300°Cおよび500°Cのときであった。これは格子定数が一致し、結晶のひずみがないことが要因である。

#### 謝辞

本研究は、CREST-JSTの支援の下に行われたものである。

#### 参考文献

- 1) M. Kanzari and B. Rezig, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol.15, pp.35, 2000.
- 2) D. Braunger, D. Hariskos, T. Walter, and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.40, pp.97, 1996.
- 3) T. Route, M. Edler, W. Haas, A. Fischereder, S. Moscher, A. Schenk, R. Trattnig, M. Sezen, G. Mauthner, A. Pein, D. Meischler, K. Bartl, R. Saf, N. Bansal, S. A. Haque, F. Hofer, E. J. W. List, G. Trimmel, *Adv. Energy Mater.*, vol.1, pp.1046, 2011.
- 4) B. D. カリティ, 松村恢太郎訳, 新版 X 回折要論, アグ承風社, 1999.
- 5) 日本電子顕微鏡学会関東支部, 走査電子顕微鏡の基礎と応用, 共立出版, 1983.
- 6) 大塚洋一, 小林俊一, 輸送現象測定, 丸善株式会社, 1999.
- 7) ICDD: 01-089-6095.
- 8) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki, and T. Ikari, *J. Cryst. Growth*, vol.236, pp.253, 2002.