

# スピコート法による $\text{CuInS}_2$ 薄膜の作製

中村重之

## Preparation of $\text{CuInS}_2$ Thin Films by Spin-coat Method

Shigeyuki Nakamura

This paper describes preparation of  $\text{CuInS}_2$  thin films as an absorption layer material for thin film solar cells. The film has been prepared by sulfurization of spin-coated  $\text{Cu/In}$  metal precursors.  $\text{Cu/In}$  ratios in the films were controlled by changing  $\text{Cu/In}$  ratios in the solution. The stoichiometric films were obtained at solution ratio of  $\text{Cu/In}=1.7$ , reputation of 8, sulfurizing temperature and time of  $475^\circ\text{C}$  and 45 min.

**Keywords:**  $\text{CuInS}_2$ , solar cell, spin coat, sulfurization

### 1. 緒 言

カルコパイライト半導体の一つである  $\text{CuInS}_2$  は、 $10^4 \text{ cm}^{-1}$  程度の大きな光吸収係数と  $1.5\text{eV}$  の禁制帯幅を持つことから太陽電池の光吸収層として期待されている。これまで金属を蒸着したプレカーサーを硫化する方法で 12% 程度の変換効率が得られている。スピコート法は、常温・常圧で製膜できるので、極めて低コストな製膜法である。これまで金属のナフテン酸塩を用いて製膜してきた[1,2]が、これらの材料は比較的高価なので、さらなる低コスト化を目指して原料に酢酸塩を用いることにした。

### 2. 実 験

酢酸銅 ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と酢酸インジウム ( $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ) (いずれも純度 99.8%) を溶液のモル  $\text{Cu/In}$  比が 1.0 から 2.0 になるように計量し、濃度が  $1.75\text{mM/l}$  となるようにモノエタノールアミン

( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ) とメトキシエタノール( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) (いずれも純度 90% 以上) に溶かした後、基板の上に塗布し、スピコートした。スピコートには、共和理研のスピナー K-3S9 S-1 を用いた。回転数は 4000rpm、時間は 30 秒である。基板には安価なガラス基板(武藤化学(1102 水縁磨))を使用した。スピコートした基板は、酸素雰囲気中で  $450^\circ\text{C}$ 、10 分の熱処理を行い、有機溶媒を除去した。膜厚を調整するため、スピコートと酸素熱処理を 4 から 8 回繰り返した。最後に  $\text{Cu-In}$  プレカーサーを硫化水素雰囲気 ( $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$  (10%)) で 15-60 分、熱処理して薄膜を作製した。作製した薄膜の元素組成比、表面形状、結晶構造を E PMA, SEM, XRD で評価した。光透過率と光反射率のスペクトルも測定した。測定には日本分光の jasco V-570 を用い、波長 400nm から 1500nm まで測定した。

### 3. 結果と考察

E PMA の結果から、熱処理過程で薄膜の  $\text{Cu/In}$  比が減少することがわかった。それを見越して原料の組成比は銅リッチにしておかなければならない。

図1に示すように薄膜の組成比は、原料の組成比を変化させることで制御することができる。化学量論組成の薄膜は、原料 Cu/In 比=1.7の溶液から得られる。その際の熱処理条件は、475℃・60分である。溶液 Cu/In=1.7, 繰り返し8回, 硫化温度 475℃と一定にし、硫化時間を変化させたときの膜組成を図2に示す。これより30分程度の硫化で所望の組成比が得られることが分かる。

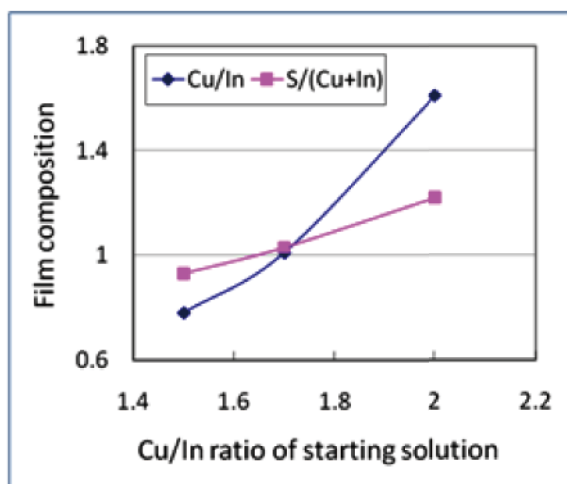


Fig. 1 Film compositions as a function of Cu/In ratio of the solution.  
(475℃ 60 min)

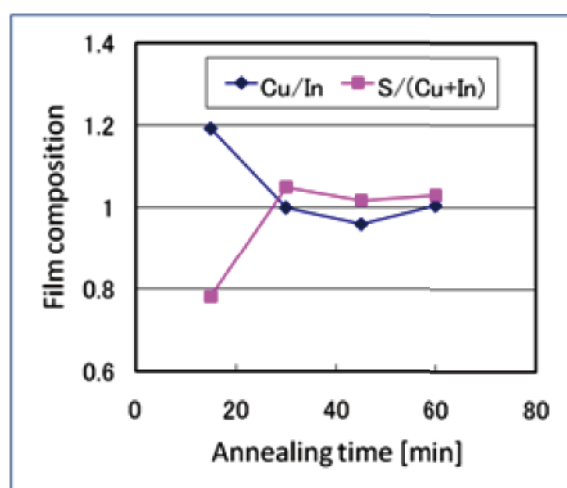


Fig. 2 Film compositions as a function of annealing time.  
(Sol. Cu/In=1.7, Rep. 8, 475℃)

図3に、硫化時間に対するXRDパターンの変化

を示す。これより、いずれも(112)に配向した単相の CuInS<sub>2</sub> が得られていることが分かる。また、硫化時間が長くなるにつれて(112)配向が強くなってきている。組成比的には30分の硫化で十分であるが、結晶性の観点からは、すくなくとも45分から60分程度の硫化時間が必要である。図4に、膜組成に対するXRDパターンの変化を示す。これより、化学量論組成の膜が最も結晶性が良いことが分かる。銅リッチな膜には、異相を示すと思われるピークも観測された。

図5に、膜中 Cu/In 比=1.19, 膜中 S/(Cu+In)比=0.78, 475℃, 15分で硫化した堆積回数8回の表面SEM写真を示す。1~2μmのグレインの結晶が見えるが、膜全体を覆っていない。したがって大きな結晶が均一に成長するような条件を見出すことが必要となる。蒸着法で作成した膜と同様に、薄膜の組成比がInリッチになるほどグレインサイズが小さくなっていく[3]。

図6に、反射率補正を行った後の光吸収係数スペクトルを示す。(αhv)<sup>2</sup>とhvが比例するので直接遷移型半導体と考えられるが、光学吸収端が約1.41eVとCuInS<sub>2</sub>の禁制帯幅に比べてかなり小さい。このことは、禁制帯中に多くの欠陥準位があり、そのためバンドギャップ以下の吸収が大きいことを示唆している。したがって、より一層、結晶品質を上げ、欠陥密度の低減を図らなければならない。

#### 4. 結 言

低コストが期待できる酢酸化合物を用いたスピコート法を用いて CuInS<sub>2</sub> 薄膜を作製した。化学量論組成の薄膜は、溶液 Cu/In 比=1.7, 繰り返し回数8回, 硫化温度 475℃, 硫化時間 45分で得られた。XRDの測定では、(112)配向した半値幅の狭いピークが得られ、結晶学的には高品質な膜が得られたが、表面形状、光学特性には改善しなければならない点も見つかった。今後は、これらの点を改善していくと共に電気的特性の測定も行い、より一層、膜質の向上と太陽電池応用に向けての製膜条件の最適

化を目指していく。

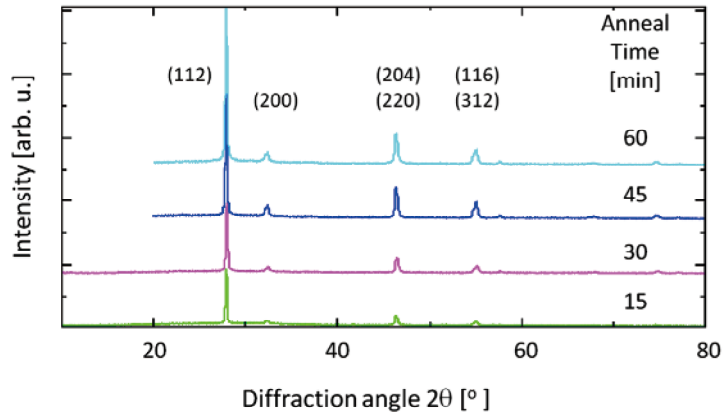


Fig.3 XRD patterns for various annealing time.

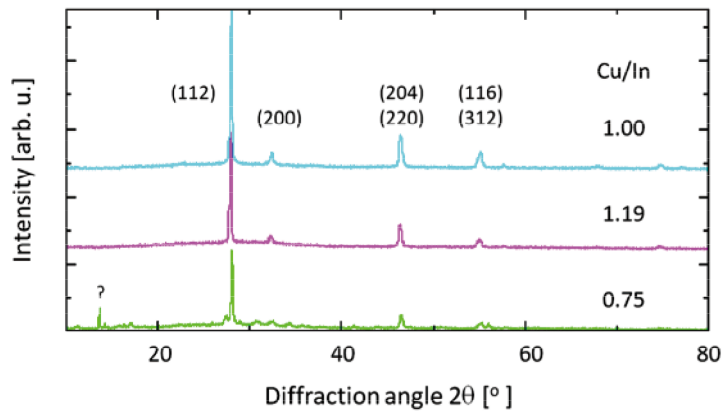


Fig4 XRD patterns for various Cu/In ratio of films.

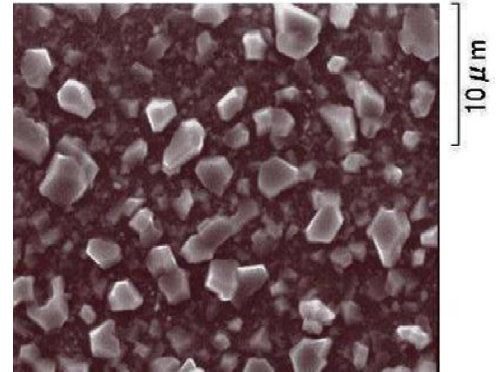


Fig.5 SEM micrograph of the film. (Sol. Cu/In=1.7, 475 °C, 15

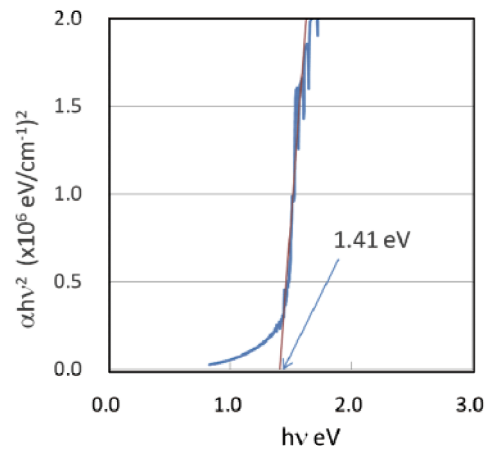


Fig.6 Absorption coefficient spectra  
(475 °C 45 min, Cu/In=0.85,  
S/(Cu+In)=1.09, reputation 8)

### 参考文献

- [1] S. Nakamura and S. Ando: 14th ICTMC, Sep.  
27-Oct. 1 (2004) Denver, USA
- [2] S. Nakamura and S. Ando: J. Phys. and Chem. of  
Solids 66 (2005) 1944.
- [3] Y. Ogawa, S. Uenishi and K. Ito: Tech. Rep.  
IEICE CPM93-9 (1993) 51.