

平成 30 年 5 月 2 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06513

研究課題名(和文) フッ化・硫化物薄膜スパッタリング堆積におけるアニオン欠陥形成の機構解明とその抑制

研究課題名(英文) Mechanisms involved in anion defect formation in reactive sputte-deposition of fluoride and sulfide thin films and the surpression of the fformation

研究代表者

草野 英二 (Kusano, Eiji)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号：00278095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Cu₂ZnSnS₄薄膜のスパッタリング法による堆積に関する研究においては、熱反射壁スパッタリング法において放電ガスへの酸素導入により薄膜中の欠陥濃度を低くするとともに、結晶性の向上及びバンドギャップの適正化を達成した。

MgF₂薄膜のスパッタリング堆積に関する研究においては、負イオン基板入射阻止電極を用いて高速負イオンの基板への入射を抑制することにより、薄膜中のアニオン欠陥の形成及び光学吸収を抑制し、1.38という屈折率を持つ薄膜の堆積を達成した。

フッ化物あるいは硫化物薄膜のスパッタリング堆積においては、負イオンの基板入射を抑制することが工業的な応用に必須であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films sputter deposition, the combination of the use of hot reflector-wall and the H₂ addition to Ar discharge gas was investigated. The band gap range of the CZTS thin films deposited in Ar+10% H₂ was 1.4 to 1.5 eV, which was narrower than that of the films deposited using Ar. It was concluded that the combination of the use of hot reflector wall and the H₂ addition to Ar the H₂ addition to Ar was effective and appropriate to suppress the formation of anion defect and narrowing the band-gap. In MgF₂ thin films deposition by magnetron sputtering, the effectiveness of negative bias voltage applied to a double-grid electrode on increase in film deposition rate and suppression of optical adsorption has been examined. The optical absorption coefficient was reduced to <2×10E-4 nm⁻¹ in the visible range and the refractive index became <1.40. Film deposition rate was increased to >10 nm/min from <1nm/min by applying a retarding voltage of -30 to -500 V.

研究分野：薄膜工学

キーワード：薄膜 スパッタリング アニオン欠陥 フッ化マグネシウム薄膜 CZTS薄膜

1. 研究開始当初の背景

提案者は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)太陽電池光吸収層の堆積において陰極-基板間の空間を囲むホットウォール(反射壁)の設置が、高蒸気圧元素である Zn および S の不足を抑制し、X線回折法から算出される結晶粒径の増大や電氣的・光学的特性の改善をもたらすことを明らかとしてきた。ホットウォールが、堆積中の薄膜表面から再脱離した高蒸気圧原子の薄膜表面に再入射を増加させると考えられる。さらに、S の不足を補うために S 過剰ターゲットを作製し、薄膜堆積をおこなったが、逆に S の組成比を減らす結果となった。これは、過剰な S の基板への入射が、S の再脱離を促していることを示唆する。

一方、提案者らは、スパッタリング法による低吸収・低屈折率 MgF_2 薄膜堆積の実用化に向けた研究をも実施し、 MgF_2 薄膜における F 欠陥あるいは Mg クラスター形成の原因が、ターゲット上で生成され、陰極シースにおいて加速された F-あるいは F_2 イオンの基板入射に起因するとの仮説を立て、阻止電極を用いて高速負イオン入射の抑制が薄膜堆積速度および光学特性に与える影響について検討をおこなってきた。その結果阻止電極を用いた負イオン入射抑制が欠陥形成抑制に有効であることを見いだしてきた。

2. 研究の目的

スパッタリング法による金属フッ化物あるいは硫化物薄膜堆積において、ターゲットを構成するアニオン種から生成された負イオンが基板に高速で入射することが薄膜中のアニオン欠陥の形成を促進するという仮説を阻止電極を付帯した陰極を用いて検証し、高速負イオン入射によるアニオン欠陥形成機構に関する学術的知見を得るとともに、陰極-基板間の空間を囲む反射壁を設置することにより高い蒸気圧を持つ元素の堆積薄膜表面への再入射を促す方法を併用し、アニオン欠陥の少ない量論比金属フッ化物および硫化物薄膜堆積手法を開発することを目的とする。主なる応用として MgF_2 薄膜堆積を対象とし、物性として屈折率 1.38、減衰係数 5×10^{-3} 以下を目指す。

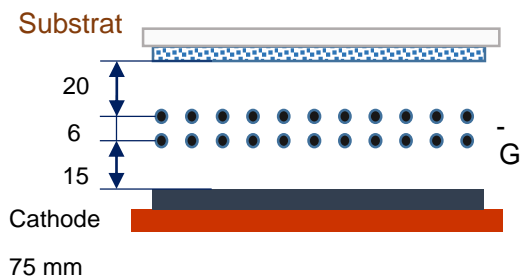


Fig.1 Schematic of a double-grid type retarding electrode.

3. 研究の方法

マグネトロンスパッタリング法においてターゲット前面に反射板を設置し、脱離粒子の基板への再入射を促すとともに、基板とターゲット間に阻止電極(Fig.1)を設置し、ターゲット上で生成した高速負イオンが基板に入射することを阻止する。接地電極とターゲット間距離は約 30 mm、接地電極と阻止電極間は約 4 mm とする。電極メッシュ間隔は 3 mm である。阻止電極に ~ 250 V 程度の電位を加えることにより、負イオンの基板への入射を阻止する。陰極の放電は、周波数 13.56 MHz の高周波電力を加えることにより発生する。

MgF_2 薄膜堆積における負イオン入射阻によるアニオン欠陥形成抑制においては、ターゲットは MgF_2 焼結体および Mg 金属とし、放電ガスは Ar あるいは Ar+50% CF_4 とした。

4. 研究成果

4.1 MgF_2 薄膜堆積における負イオン入射阻によるアニオン欠陥形成抑制

Fig.2 にターゲットとして MgF_2 焼結体を用いて高周波スパッタリング法により堆積された MgF_2 薄膜の基板面内の膜厚分布を示す。阻止電位が低くなる(絶対値が大きくなる)とともに膜堆積速度が高くなり、エロ

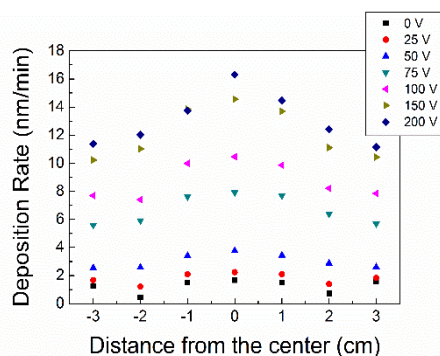


Fig.2 Deposition rate for MgF_2 thin films measured at substrate positions of the center to the position with a distance of 3 cm from the substrate center for various retarding voltages.

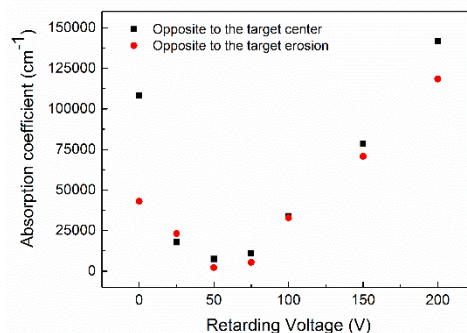


Fig.3 Absorption coefficient of for MgF_2 thin films at 550 nm as a function of retarding voltage.

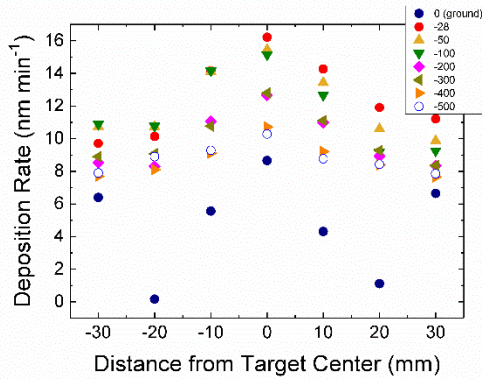


Fig.4 Deposition rate for MgF₂ thin films measured at substrate positions of the center to the position with a distance of 3 cm from the substrate center for various retarding voltages. The MgF₂ thin films were deposited by Mg-CF₄ reactive sputtering.

エロージョン対向部である±2 cm の位置における凹みなくなることが示されている。

Fig.3 にターゲットとして MgF₂ 焼結体を用いて高周波スパッタリング法により堆積された MgF₂ 薄膜の吸収係数の変化を阻止電位に対して示す。阻止電位-50 V において吸収が最も少なくなり、さらに阻止電位を低くすると吸収が大きくなるが示されている。高周波電力を 100 W としたときにターゲットに発生する自己バイアスは、-55 V であり、阻止電位により負イオンの薄膜への入射が抑制され、薄膜中の光学吸収の原因となる欠陥の形成が抑制されたと考えられる。

Fig.4 にターゲットとして Mg 金属を用いて反応性直流スパッタリング法により堆積された MgF₂ 薄膜の基板面内の膜厚分布を示す。阻止電位が低くなる（絶対値が大きくなる）とともに膜堆積速度が2倍程度と高くなり、エロージョン対向部である±20 mm の位置における凹みなくなることが示されている。Fig.5 にターゲットとして Mg 金属を用いて反応性直流スパッタリング法により堆積された MgF₂ 薄膜の吸収係数の変化を

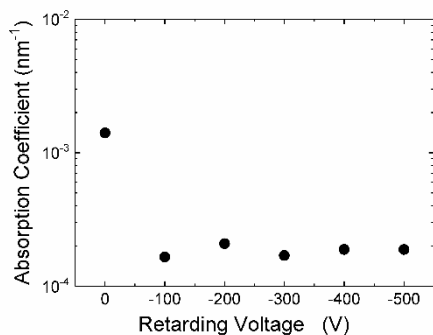


Fig.5 Absorption coefficient of for MgF₂ thin films at 550 nm as a function of retarding voltage. The MgF₂ thin films were deposited by Mg-CF₄ reactive sputtering.

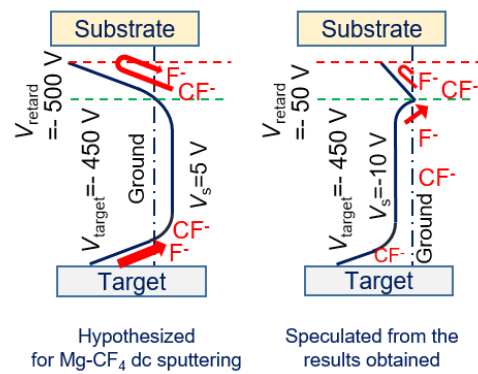


Fig.6 Mechanisms of negative-ion retarding in Mg-CF₄ electro-negative gas dc magnetron sputtering discharge.

阻止電位に対して示す。阻止電位-100 V において吸収が少なくなることが示されている。

Mg-CF₄ 反応性スパッタリングにおいてターゲット電位は-380 V 程度であり、阻止電位-50 V において吸収が抑制されるという結果は、Fig.6 に示したように負イオンがプラズマバルク中で形成され、かつプラズマ電位が接地電位に対して負となっていることを示唆する。プラズマ電位が接地電位に対して負となることは、電子親和力の大きいガスである CF₄ を放電ガスとして用いたことの結果であると考えられる。本研究の期間内においてはプラズマ電位を測定するに至らなかったが、今後電氣的に陰性なガスを放電ガスとするプラズマにおける負イオンの発生およびプラズマ電位の変化については、さらに検討を加えて行きたい。

4.2 CZTS 薄膜堆積におけるアニオン欠陥形成抑制

Fig.7 に CZTS 焼結体をターゲットとした Ar あるいは Ar-10%H₂ を放電ガスとして用い

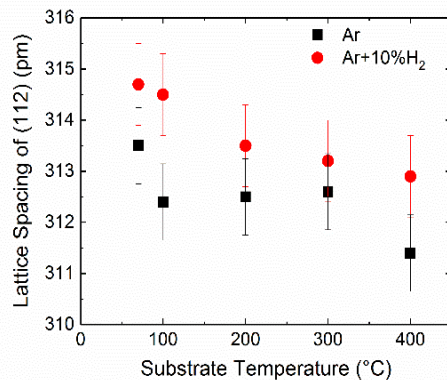


Fig.7 Lattice spacing of the (112) plane of CZTS thin films deposited by rf sputtering in Ar and in Ar-10%H₂ mixture using a sintered CZTS target.

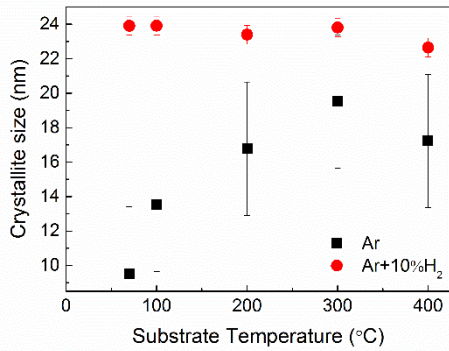


Fig.8 Crystallite size calculated based on full width at half-maximum of (112) diffraction peaks of CZTS thin films deposited by rf sputtering in Ar and Ar-10% H₂ as a function of substrate temperature using a sintered CZTS target.

た熱反射壁高周波スパッタリング法により堆積されたCZTS薄膜における(112)面の面間隔の変化を基板温度の関数として示す。放電ガス中への水素添加により、O混入あるいはアニオン欠陥の形成が抑制され面間隔が大きくなっている。

Fig.8にCZTS焼結体をターゲットとしたArおよびAr-10%H₂を放電ガスとして用いた熱反射壁高周波スパッタリング法により堆積されたCZTS薄膜(112)面からのX線回折ピーク半値幅より計算された結晶子サイズを示す。放電ガスへの10%H₂導入により、基板温度室温から400 °Cの範囲において結晶子サイズが20 nm程度となり、Ar放電時の~16 nmに比べて大きくなっている。10%H₂導入により、アニオン欠陥の形成が抑制されることにより結晶化への活性化エネルギーが低くなり結晶粒成長が促進されたと考えられる。

Fig.9にCZTS焼結体をターゲットとしたArおよびAr-10%H₂を放電ガスとして用いた熱反射壁高周波スパッタリング法により堆積されたCZTS薄膜のバンドギャップを基板温度に対して示す。放電ガスへの10%H₂

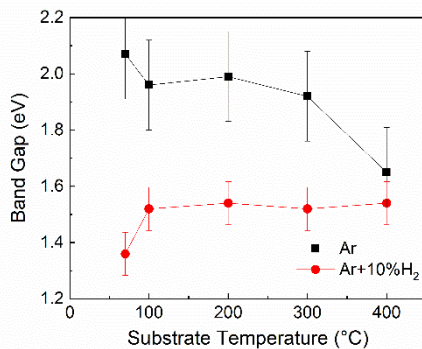


Fig.9 Optical band gap evaluated from the Tauc plots for CZTS thin films deposited by rf sputtering in Ar and in Ar-10%H₂ mixture using a sintered CZTS target.

導入により、バンドギャップを1.5 eV程度まで狭くすることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) E. Kusano, Y. Kondo, "Radio frequency sputter deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films with a temperature-controlled reflector wall: Effects of H₂ addition to the sputtering gas," Thin Solid Films 646, 75-82, 2018. (学術論文: 査読あり)
- (2) 草野 英二, 「誤解してしまう水の三態と状態変化-開放系と閉鎖系-」, 化学と教育 66, 184-185, 2018. (解説文: 査読あり)
- (3) Eiji Kusano, Naoto Kikuchi, "Mechanisms of the structural modification of Ti films by pulsed direct current and inductively coupled plasma-assisted pulsed direct current sputtering," Thin Solid Films 634, 73-84, 2017. (学術論文: 査読あり)
- (4) 草野 英二, 「加賀友禪とガラス技術の融合」, 表面科学 38, 425-426, 2017. (解説文: 査読あり)
- (5) Eiji Kusano, Mune-aki Sakamoto, "Control of composition and properties by the use of reflector wall in RF sputter deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films," Thin Solid Films 589, 433-440, 2015. (学術論文: 査読あり)
- (6) Eiji Kusano, "Model calculation of time-dependent changes in getter-pump pumping speed in reactive sputtering," 13th Intl. Symp. Sputtering and Plasma Processes, Vacuum Society of Japan, July 8-10, 2015, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, pp.174-177, 2015. (学術論文/学会プロシーディングス: 査読あり)
- (7) Yuta Bohya, Keisuke Akinaga, Eiji Kusano, "Revisit to zone structure model by observing the relationship between normalized deposition temperature and film structure and properties in sputter deposition of the group 4 metals," 13th Intl. Symp.

Sputtering and Plasma Processes, Vacuum Society of Japan, July 8-10, 2015, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, pp.186-190, 2015. (学術論文/学会プロシーディングス：査読あり)

- (8) 草野 英二, 「パルス放電の基礎とパルススパッタリング法の工業展開-日本真空学会スパッタリング及びプラズマプロセス技術部会勉強会の内容から-」, 真空ジャーナル, 153, 10-16, 2016. (解説文：査読あり)

[学会発表] (計 10 件)

- (1) E. Kusano, “Model calculation and visualization of time-dependent reactive gas mass balance change in Ti-O₂ reactive sputtering,” 16th International Conference on Reactive Sputtering, Plzen, Czech Republic, December 4-6, 2017. (招待講演)
- (2) Eiji Kusano, Daiki Matsunaga, “Reactive sputter deposition of transparent and low refractive-index MgF₂ thin films using a double-grid negative-ion retarding electrode,” 16th International Conference on Reactive Sputtering, Dec. 16, 2017, Plzen, Czech Republic.
- (3) Eiji Kusano, Yu Kondo, “Band gap and film structure control by H₂ addition to Ar discharge gas in Cu₂ZnSnS₄ thin film deposition by reflector-wall sputtering,” Iberian Vacuum Conf. RIVA-X 8th, and European Topical Conference on Hard Coatings, Oct.1, 2017, Bilbao, Spain.
- (4) 草野 英二, 反応性スパッタリングにおける反応性ガス消費の時間変化, 一般社団法人日本真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会平成28年度技術交流会, 2017年12月, 東京.
- (5) 草野 英二, 松永 大輝, 反応性スパッタリング法によるMgF₂薄膜堆積における負イオン入射阻止の薄膜堆積速度および光学物性への影響, 一般社団法人日本真空学会第58回真空に関する連合講演会, 2017年8月, 横浜.
- (6) 草野 英二, 中部から世界へ発信する表

面技術, 一般社団法人表面技術協会第136回講演大会, 2017年9月, 野々市.

- (7) 松永大輝, 草野英二, 負イオン阻止電極をもちいた高周波スパッタリング法によるフッ化マグネシウム薄膜の堆積, 第57回真空に関する連合講演会2016年11月30日, 名古屋.
- (8) Eiji Kusano, Satoshi Jinbo, “Suppression of F⁻ ion incidence to growing film surface by using a double-grid retarding electrode in sputter deposition of MgF₂ thin films,” 15th International Conference on Plasma Surface Engineering, Sept. 13, 2016, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- (9) Eiji KUSANO, Yu KONDO, “Deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar absorber by reflector-wall sputtering from a quaternary target: effects of H₂ addition to discharge gas,” MP/AE-03-8-O-W, 20th International Vacuum Congress, Aug.24, 2016, Busan, P.R.Korea.
- (10) E. Kusano, “Mechanisms involved in modification of film structure and properties in ICP assisted dc and pulsed dc sputtering,” The 49th Summer Annual Conference of the Korean Vacuum Society, Aug. 25, 2015. (招待講演), Changwon Convention Center, Changwon, P.R.Korea.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：試料保持台

発明者：草野 英二

権利者：草野 英二

種類：特許出願

番号：PT2017-014

出願年月日：平成29年10月3日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草野 英二 (KUSANO, Eiji)

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号：00278095