

機関番号：13101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560292

研究課題名 (和文) 対向ターゲット式交互堆積反応性スパッタ法による
硫化銅インジウム薄膜の作製研究課題名 (英文) Preparation of CuInS₂ films by reactive-sputtering alternately
Cu- and In-facing-targets

研究代表者

坪井 望 (TSUBOI NOZOMU)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：70217371

研究成果の概要 (和文)：2 組の対向ターゲット対を有するスパッタ装置を構築し、CS₂ 反応性ガス中での Cu と In の交互堆積により薄膜作製を試みた。組成は交互堆積時間比で (Cu_xS)-(CuInS₂)-(CuIn₅S₈)-(In₂S₃)系で変化し、化学量論組成付近で CuInS₂ の基礎吸収端を有する多結晶 CuInS₂ 薄膜が得られた。多元蒸着法によるエピタキシャル薄膜では Cu/In 比に加えて格子歪みが薄膜成長過程に関連していた。

研究成果の概要 (英文)：CuInS₂ films with various [Cu]/[In] ratios were deposited by sputtering alternatively Cu- and In-facing-targets under Ar-diluted CS₂ atmosphere. Composition of the films corresponded to the (Cu_xS)-(CuInS₂)-(CuIn₅S₈)-(In₂S₃) system line. Stoichiometric CuInS₂ films exhibited the absorption-edge corresponding to the energy-gap of CuInS₂. In CuInS₂ epitaxial films by multisource evaporation method, lattice strain as well as the [Cu]/[In] ratio was considered to be related with growth mechanism.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：半導体工学，応用物性

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：薄膜太陽電池，カルコパイライト，スパッタ法

1. 研究開始当初の背景

太陽電池産業は急成長しており，新しい高効率・低コストな薄膜太陽電池が求められている。次世代薄膜太陽電池として期待される Cu(InGa)Se₂ 系では小面積セルで約 20% の変換効率が報告されており，2007 年には昭和シェルソーラ(株)とホンダソルテック(株)が量産化を開始した。量産ベースの Cu(InGa)Se₂ 系の Ga 混晶比は主に 0.3 付近で，その禁制帯幅は 1.2eV 程度となっている。単接合太陽電池の理論的な変換効率限界曲線は，光吸収層

の禁制帯幅が 1.4～1.5eV で最大となるため，Cu(InGa)Se₂ 系では Ga 混晶比を増加させて禁制帯幅を大きくする試みが行われている。しかしながら，逆にその変換効率は低下するという問題点がよく知られている。

本研究で取り上げる CuInS₂ は，Cu(InGa)Se₂ 系と同じカルコパイライト型構造半導体であることから類似特性を有し，その禁制帯幅 1.5eV は最大理論変換効率にほぼ対応していることから，高効率薄膜太陽電池の候補材料として位置づけられる。Cu(InGa)Se₂ 系と比較

して、構成元素が3種類で混晶比制御の必要がなく、プロセスが簡単で歩留まりが高くなることも期待される。有毒な Se を含まないことから安全性も高い。このような高いポテンシャルにもかかわらず、これまでの研究・開発の報告は Cu(InGa)Se₂系に比べて少ない。

欧州最大の太陽エネルギー研究機関の Hahn-Meitner-Institute(HMI)がマルチステップ・プロセスによる硫化法を用いて、小面積セルで約13%の変換効率を報告し、この成果を基に設立されたベンチャー企業 Sulfercell社が2006年からパイロットラインで大面積モジュールの生産(効率7%程度)を開始した。また、低コスト大面積化に有利であるが、少数キャリアアクティブデバイス作製には不向きであると言われているスパッタ法において、反応性ガス H₂S 中での Cu と In の同時スパッタによるワンステップ・プロセスを用いた小面積セルで、マルチステップ・プロセスの硫化法に匹敵する変換効率11%程度が報告されている。

そこで本研究では、反応性ガス原料として H₂S ガスより取り扱いが容易と考えられる室温で液体の有機硫黄ガス (CS₂ 及び Ditertiarybutylsulfide(DTBS))を用いて Cu と In を原子層オーダーで交互にスパッタ堆積するワンステップ・プロセスにより、[Cu]/[In]組成比を制御しながら CuInS₂ 薄膜を作製することを初めて試みた。

2. 研究の目的

本研究では、既存スパッタ装置の改造により、Cu と In の2対の対向ターゲットを有する直流スパッタ装置を構築し、その装置を用いて有機硫黄ガス供給下において原子層オーダーで Cu/In 組成を制御しながら CuInS₂ 薄膜を堆積することで、均一で高品質な薄膜の作製条件を確立することを目的とする。化学量論組成からの組成ずれに対する薄膜特性の依存性を明確化し、高品質 p 形薄膜の作製条件の確立を図るため、多元同時蒸着法による高品質エピタキシャル薄膜も作製し、これらの特性評価結果と比較検討する。これらの進捗状況を踏まえながら、Mo 裏面電極上での CuInS₂ 薄膜の堆積、バッファ層および透明導電層の作製条件の確立も進め、小面積の薄膜太陽電池セルの作製の試みにつなげる準備もすすめる。

3. 研究の方法

CuInS₂ 薄膜の作製に用いるために構築した対向ターゲット式直流反応性スパッタ装置の概略を図1に示す。プラズマが二つの対向しているターゲットの間に閉じ込められ、基板はプラズマの外に位置するため、堆積薄膜は荷電粒子の衝撃を避けることができる。ターゲット金属には Cu 単体(純度99.99%)と

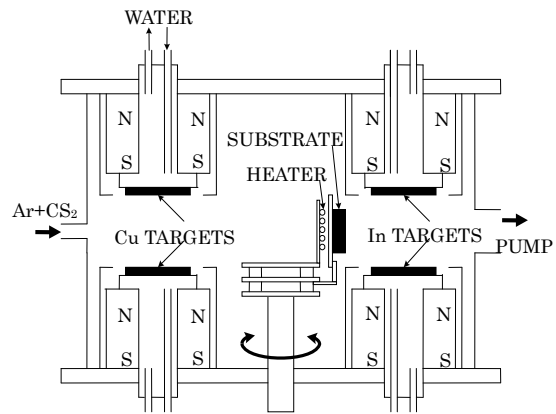


図1. 対向ターゲット式直流反応性スパッタ装置の概略。

In 単体(純度99.99%)を用いた。基板ホルダー軸にはステッピングモーターが取り付けられており、基板は2つのターゲット対間を回転往復できる。スパッタ時の Ar ガス分圧は 4×10^{-3} Torr で、CS₂ 原料液を 0°C で保持し、微量流量調節バルブにより CS₂ ガス分圧を 2×10^{-3} Torr 及び 5×10^{-3} Torr とした。CS₂ ガス供給は、Cu ターゲット側もしくは In ターゲット側から行った。Cu 及び In ターゲット(直径約3cm)の放電電流は10mA程度とし、Cu 及び In ターゲット対前での基板停止時間(t_{Cu} 及び t_{In})をそれぞれ1~4秒として基板停止時間比 t_{Cu}/t_{In} を0.25~4.0で変化させた。この基板停止のタイムシーケンシャルは、カルコバイライト構造 CuInS₂ の c 軸方向の単分子層ずつの堆積速度にほぼ対応していた。基板にはガラス基板 Mo 薄膜堆積ガラス基板を用い、基板温度を450°Cおよび500°Cとし、厚さは1~4µm程度の薄膜を作製した。なお、同様な条件下においてCS₂に代えてDTBSを用いた場合には、薄膜が得られなかった。

多元蒸着法による CuInS₂ エピタキシャル薄膜は、Cu 原料セル1080°C、In 原料セル690~750°C、S 原料セル150°C、基板温度570°Cの条件で、GaP(001)およびGaAs(001)基板上で厚さ0.07~0.4µm程度で作製した。

4. 研究成果

EPMAによる組成分析においては、Cu、In及びSに加えて、Cが検出された。Cを除いたCu:In:Sの組成比は、CS₂ガスをどちらのターゲット側から供給しても、 t_{Cu}/t_{In} 比に対応して、(Cu_xS(x=1.96,2))-(CuInS₂)-(CuIn₅S₈)-(In₂S₃)擬固溶体系の組成直線上付近で変化した。この結果は、 t_{Cu}/t_{In} 比によって[Cu]/[In]比が連続的に制御可能で、Cu:In:Sの組成比がCuInS₂の化学量論組成に対応した薄膜が作製可能であることを示している。なお、CS₂ガスをどちらのターゲット側から供給しても、C混在量が[Cu]/[In]比と共に増加する傾向が観られたことから、CがCu関連物質種と共に取り込まれる可能性が示唆された。

SEM による表面観察では、Cu-rich 及び In-rich の薄膜の表面は、化学量論組成の薄膜と比較して、平坦性が劣っている傾向が観られ、後述の異相の出現が関連している可能性が考えられる。また基板温度の上昇により結晶粒が大きくなる傾向が観られた。

図2に薄膜の典型的X線回折パターンを示す。Cu-richの薄膜では基板温度及びCS₂ガス供給方法に依らず、CuInS₂ (▼) が支配的であるものの Cu_{1.96}S (↓) が僅かに混在している。なお、基板温度 500°C の場合の方が CuInS₂ (▼) がより支配的である傾向が観られる。化学量論組成付近の薄膜では基板温度及びCS₂ガス供給方法に依らず、CuInS₂ (▼) のみで異相は観られない。In-richの薄膜では、基板温度 500°C におけるCuターゲット側からのCS₂ガス供給ではCuInS₂ (▼) のみが現れているものの、Inターゲット側からのCS₂ガス供給ではIn₂S₃ (×) がわずかに混在している。基板温度 450°C におけるCuターゲット側からのCS₂ガス供給ではCuが含まれているIn-richな異相CuIn₅S₈ (▽) が混在し、Inターゲット側からのCS₂ガス供給ではCuが含まれていないIn-richな異相In₂S₃ (×) が混在している。また、CS₂ガス分圧 2mTorr 供給下でのIn-rich薄膜においてはInSまたはIn₅S₄のピークが特徴的であった。これらの結果は、金属と硫黄の原料種の供給方法がCuInS₂薄膜生成過程に関連している可能性を示している。また、基板温度を上げることは薄膜の組成制御にはほとんど影響しないものの、異相の抑制に効果的である可能性を示唆して

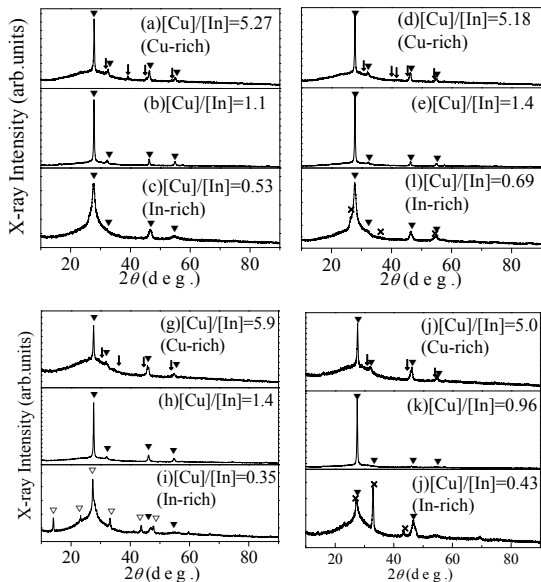


図2. Cuターゲット側(左側 a,b,c,g,h,i)及びInターゲット側(右側 d,e,f,j,k,l)からのCS₂ガス供給において基板温度 450°C(下側 g,h,i,j,k,l)及び500°C(上側 a,b,c,d,e,f)で作製した薄膜の典型的X線回折パターン。なお、▼, ▽, ↓, ×はそれぞれCuInS₂, CuIn₅S₈, Cu_{1.96}S, In₂S₃のピークを示す。

おり、高品質薄膜作製条件の明確化の観点から興味深い。

作製条件の違いに依らず、透過率の立ち上がりはおおよそ800nm付近であった。これは、X線回折結果において、Cu-rich及び化学量論組成の薄膜ではCuInS₂(E_g=1.5eV(810nm))が支配的だったことに矛盾しない。また、CS₂ガス分圧 2mTorrでのIn-rich薄膜では、CuIn₅S₈(E_g=1.51eV(820nm))が支配的であったことにも矛盾しない。一方、CS₂ガス分圧 2mTorrでのIn-richではCuInS₂及びCuIn₅S₈が支配的でなかった場合もあったが、組成分析結果ではCuInS₂及びCuIn₅S₈の組成から大きくずれていないことを踏まえると、基礎吸収端が800nm付近に対応している事実はアモルファス構造的なCuInS₂及びCuIn₅S₈の存在を示唆しているかもしれない。

電気的特性評価より、In-richの薄膜はn形で、化学量論組成及びCu-richの薄膜はp形であった。この結果は、CuInS₂がCu-poorの状態では極端にS欠陥(ドナー)が多くなり、n形を示すと報告されていること、また、In-richのCuIn₅S₈はn形を示すと報告されていることに関係しているのかもしれない。今後、異相の混在状態及びC濃度の違いに対するキャリア濃度及び移動度の対応について調べる必要がある。

比較のために作製した多元蒸着法によるGaAs基板上(格子不整合率: +2.4%)でのCuInS₂エピタキシャル薄膜(厚さ0.1μm程度以下)は、c軸方向に成長した格子不整合歪みがやや緩和したカルコパイライト構造のみの高品質薄膜(図3のRHEEDデータを参照)であった。膜厚の増加に伴って、格子不整合のさらなる緩和が生じると共にa軸方向及びc軸方向に成長したCuAu構造などが混在してくることがわかった。一方、格子不整合率(-1.3%)がより小さいGaP基板上においては、やや厚い膜(~0.3μm)においてさえ、ややCu-richな組成領域ならばc軸方向に成長したカルコパイライト構造のみの高品質薄膜が得られた。これらの事実は、結晶構造の乱れにおける[Cu]/[In]比制御の重要性を示していると共に、格子歪みの大きさや緩和過程が結晶構造の乱れに関連していることを



図3. GaAs基板上のCuInS₂薄膜(厚さ0.14μm)で、基板の<100>(左図)及び<110>(右図)の方向へ電子線入射したときのRHEEDパターン。c軸方向に成長したカルコパイライト構造の薄膜のパターンとして解釈可能。

示唆している。

太陽電池セル構造の作製の準備のため、直流マグネトロンスパッタ法によりを用いてソーダライムガラス基板上に膜厚 0.5 μ m 程度の Mo 薄膜を作製した後に、前述の Cu 及び In の金属ターゲットと反応性 CS₂ ガスを用いた反応性交互スパッタ法を用いて CuInS₂ 薄膜の作製を行った。ガラス基板上の薄膜と比較して、Mo 薄膜上に堆積された薄膜は成長速度、配向性、及び結晶性がやや向上する傾向が示唆されたものの、ほぼ同等な特性を有する CuInS₂ 薄膜が作製できることが分かった。また、硫酸亜鉛、チオ尿素およびアンモニアを主成分とした反応溶液による ZnSOOH バッファ層の作製や Al 添加 ZnO ターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタ法による ZnO:Al 薄膜の作製にも取り組んでいる。

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 2 件)

- ① N. Tsuboi, T. Tamogami, S. Kobayashi, Epitaxial Growth of Chalcopyrite-type CuInS₂ Films on GaAs(001) Substrates by Evaporation Method with Elemental Sources, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.50, 2011, in press.
- ② R. M. Vequizo, N. Tsuboi, S. Kobayashi, K. Oishi, F. Kaneko, Epitaxial growth of chalcopyrite CuInS₂ films on GaP(001) by controlling [Cu]/[In] ratio, phys. status solidi (c), 査読有, Vol.6, 2009, pp.1019-1022.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 川田孝平, 坪井望, 反応性スパッタ法による CuInS₂ 薄膜における基板温度および反応性ガス供給方法に対する特性変化, 第 58 回春季応用物理学会学術講演会, 2011 年 3 月 26 日予定が東北関東大震災で中止だが, 予稿集発行で発表成立, 神奈川工科大予定が東北関東大震災で中止だが, 予稿集発行で発表成立。
- ② 須田朗弘, 坪井望, 金子双男, 反応性交互スパッタ法による Mo 薄膜上への CuInS₂ 薄膜作製の試み, 第 20 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2010 年 11 月 28 日, 長岡技術科学大学(長岡市)。
- ③ 川田孝平, 山口拓也, 坪井望, 金子双男, 小林敏志, Cu と In の反応性交互スパッタによる CuInS₂ 薄膜特性の基板温度依存性, 第 20 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2010 年 11 月 28 日, 長岡技術科学

大学(長岡市)。

- ④ Nozomu TSUBOI, Lattice Strain in CuInS₂ Epitaxial films, Seminar on CIS solar cells in Ryukoku 2010, 2010 年 10 月 9 日, Ryukoku Univ.(Otsu, Japan).
- ⑤ Nozomu TSUBOI, Takashi TAMOGAMI, Satoshi KOBAYASHI, Epitaxial Growth of Chalcopyrite-type CuInS₂ Films on GaAs(001) Substrates by Evaporation Method with Elemental Sources, 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 2010 年 9 月 28 日, Crescent Beach Hotel (Baku, Azerbaijan).
- ⑥ 田母神崇, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志, GaAs 基板上の CuInS₂ エピタキシャル薄膜の格子歪み, 第 57 回春季応用物理学会学術講演会, 2010 年 3 月 18 日, 東海大学湘南キャンパス(平塚市)。
- ⑦ 田母神崇, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志, CuInS₂ エピタキシャル薄膜の結晶構造と格子歪みの評価, 応用物理学会 209 年多元系機能材料研究会年末講演会, 2009 年 12 月 11 日, 鷺羽ハイランドホテル(倉敷市)。
- ⑧ 山口拓也, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志, 異なる反応性ガス供給条件下での Cu と In の交互スパッタによる CuInS₂ 薄膜の作製, 第 19 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2009 年 11 月 7 日, 朱鷺メッセ(新潟市)。
- ⑨ Nozomu TSUBOI, Epitaxial growth of CuInS₂ films on GaAs(001) and GaP(001) substrates by multisource evaporation method, Seminar on CIS solar cells in Ryukoku 2009, 2009 年 10 月 22 日, Ryukoku Univ.(Otsu, Japan).
- ⑩ 山口拓也, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志, 反応性スパッタ法による CuInS₂ 薄膜での反応性ガス供給方法の違いによる影響, 第 70 回秋季応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日, 富山大学(富山市)。
- ⑪ 田母神崇, 坪井望, 大石耕一郎, 金子双男, 小林敏志, 多元蒸着法による GaP 及び GaAs 基板上への CuInS₂ エピタキシャル薄膜の作製と評価, 日本学術振興会産学協力研究委員会第 175 委員会 第 6 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2009 年 7 月 2 日, 朱鷺メッセ(新潟市)。
- ⑫ 山口拓也, 坪井望, 大石耕一郎, 小林敏志, 金子双男, Cu 及び In ターゲットを用いた反応性交互スパッタによる CuInS₂ 薄膜の作製, 応用物理学会多元系機能材料研究会 2008 年年末講演会, 2008 年 11 月 14 日, 長岡市, 長岡技術科学大学。

- ⑬ 田母神崇,坪井望,大石耕一郎,小林敏志,金子双男, 多元蒸着法によるGaAs(001)基板上へのCuInS₂のエピタキシャル成長, 応用物理学会多元系機能材料研究会 2008年年末講演会, 2008年11月14日, 長岡市, 長岡技術科学大学。
- ⑭ 田母神崇,小林敏志,坪井望,金子双男,大石耕一郎, 多元蒸着法によるGaAs(001)基板上へのCuInS₂のエピタキシャル成長の試み, 第18回電気学会東京支所研究発表会, 2008年11月8日, 新潟市, 新潟大学。
- ⑮ 山口拓也,坪井望,大石耕一郎,小林敏志,金子双男, 反応性スパッタ法によるCuInS₂薄膜の作製と評価, 電子情報通信学会, 電子部品・材料研究会, 2008年10月30日, 新潟市, 新潟大学。
- ⑯ R. M. Vequizo, N. Tsuboi, S. Kobayashi, K. Oishi, and F. Kaneko, Epitaxial Growth of Chalcopyrite CuInS₂ Films on GaP(001), 16th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, 2008年9月16日, Berlin Technical Univ. of Berlin.
- ⑰ 山口拓也, 森谷友博, 藤田秀穂, 坪井望, 大石耕一郎, 小林敏志, 金子双男, 反応性ガスCS₂雰囲気中でのCuとInの交互スパッタによるCuInS₂薄膜の作製, 2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2日, 春日井市, 中部大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪井 望 (TSUBOI NOZOMU)
 新潟大学・自然科学系・教授
 研究者番号：70217371

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

大石 耕一郎 (OISHI KOICHIROU)
 長岡工業高等専門学校・機械工学科・准教授
 研究者番号：90300558

田中 久仁彦 (TANAKA KUIHIKO)
 長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教
 研究者番号：30334692