

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560361

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で硫化水素を用いた銅インジウム薄膜の作製

研究課題名(英文) Preparation of CuInS₂ films by sputtering Cu and In in Ar-diluted H₂S reactive gas with the facing target system

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、H₂S反応性ガス中でのCuとInの交互堆積によりCu-In-S系薄膜を作製した。組成は交互堆積時間比の変化に対応して(Cu_xS)-(CuInS₂)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。太陽電池セル応用を意図して、ZnO:Al/ZnO/ZnS/CuInS₂/Mo/glass積層構造等を作製した。

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 H₂S atmosphere. Composition of the films corresponded to the (Cu_xS)-(CuInS₂) system line. Stoichiometric CuInS₂ films exhibited the absorption-edge corresponding to the energy-gap of CuInS₂. Multilayer structures such as ZnO:Al/ZnO/ZnS/CuInS₂/Mo/glass were prepared for the solar-cell application.

研究分野：工学

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 銅インジウム硫化物

1. 研究開始当初の背景

地球環境やエネルギー問題を背景に、太陽光発電は電気エネルギーへ直接変換可能なことから注目され、シリコン系太陽電池の高性能化に加えて、新材料による高効率・低コスト次世代薄膜太陽電池の研究開発が期待されている。Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂系太陽電池(Ga組成値0.3付近で禁制帯幅1.2eV付近)は、既に量産化されている。このCu(In_{1-x}Ga_x)Se₂系の変換効率は、小面積セル及び大面積モジュールでそれぞれ20%程度及び14%程度で、さらなる向上が望まれている。CuInS₂は、前述のCu(In_{1-x}Ga_x)Se₂系と同じカルコパイライト型結晶構造半導体で、その禁制帯幅は太陽光スペクトルに適合する1.5eVであり、新型高効率薄膜太陽電池材料の一つとして位置づけられるものの、その研究報告はCu(In_{1-x}Ga_x)Se₂系に比べて少ない。近年、CuInS₂において、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13%程度、大面積モジュールで7%程度の変換効率が報告されている。また、一般に低コスト・大面積化に有利なスパッタ法においては、反応性ガスH₂S中でのCuとInの同時マグネトロンスパッタによるワンステップ・プロセスを用いて、マルチステップ・プロセスの硫化法に匹敵する小面積セル変換効率11%程度が報告されている。

研究代表者は、前述の反応性スパッタ法に注目し、プラズマダメージ抑制が期待される2組の対向ターゲット対を有するスパッタ装置を自作して、Ar希釈CS₂反応性ガス中でCuとInを原子層オーダー程度で交互堆積することによりCuInS₂の薄膜作製が可能である初期的数据を既に明らかにした。

2. 研究の目的

本研究では、対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、CS₂ガス供給下の場合の初期的数据を参考にしながら、H₂Sガス供給下においてCuとInを交互スパッタ堆積する反応性スパッタ法により[Cu]/[In]比を制御しながらCuInS₂薄膜を作製することを初めて試みることである。また、この薄膜の特性を、既に報告されている硫化法などの薄膜特性と比較検討することにより、高品質薄膜作製条件を明らかにし、さらに小面積太陽電池セルの試作を試みることを目的としている。

3. 研究の方法

最初に、既存のAr希釈CS₂ガス供給可能なCuとInの2組の対向ターゲット対を有する自作の反応性スパッタ装置を改造し、H₂Sガス使用可能な反応性スパッタ装置を図1のように構築した。なお、排気系にはH₂S除外筒等を組み入れた。基板ホルダに接続されているパルスモータの制御により基板がCuとInの対向ターゲット対間を回転往復可能とすることで、Ar希釈のH₂SガスまたはCS₂ガス雰囲気中でCuとInを原子層オーダー程度で交互堆積可能となるようにガス供給ライ

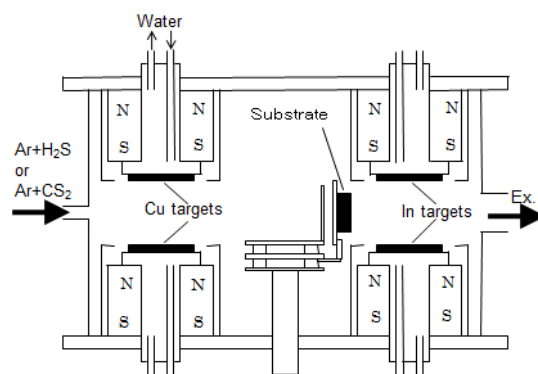


図1. 対向ターゲット式直流反応性スパッタ装置の概略

ンを構築した。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})はそれぞれ1~5秒程度として基板停止時間比 t_{Cu}/t_{In} を0.2~5.0程度で変化させた。Arガス分圧4mTorr、反応性ガス分圧はCS₂で2~5mTorr、H₂Sで5mTorr程度、基板温度450°C、膜厚1~3µm程度でソーダライムガラス基板上に薄膜作製を行った。また、直流マグネトロンスパッタ法によるMo裏面電極膜、Al添加ZnO窓層膜、及び無添加ZnOバッファ層の作製も行った。バッファ層としては、ケミカルバス法を用いてZn-S系薄膜、In-S系薄膜及びCd-S系薄膜の作製や、蒸着法によるAl上部楕形電極の作製も行った。これら薄膜を組合せて、ソーダライムガラス(SLG)基板を用いてAl/ZnO:Al/Zn(S,O,OH)/CuInS₂/Mo/SLG積層構造等の小面積太陽電池セルを試作した。

4. 研究成果

最初に、H₂S使用可能なスパッタ装置への改造作業と並行して、CS₂ガスを用いた場合のCuInS₂薄膜特性の明確化に取り組んだ。図2にCS₂を用いて作製した薄膜の電子線マイクロアナライザによる組成を示す。CS₂ガス分圧2mTorrで作製した薄膜の組成は、Cu-rich及び化学量論組成付近の領域では(Cu_xS)-(CuInS₂)擬固溶体系に、In-richの領域

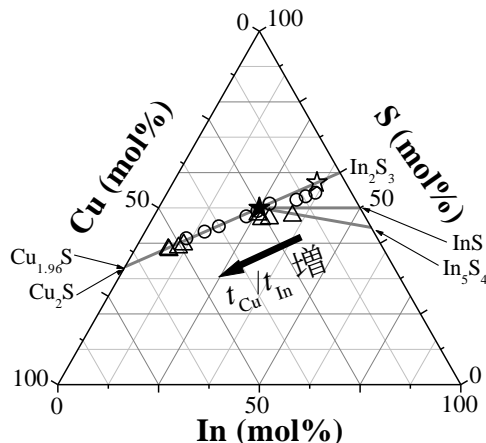


図2. CS₂(2mTorr:△, 5mTorr:○)で作製した薄膜の組成。なお、★および☆はCuInS₂およびCuIn₅S₈の化学量論組成を示す。

では (CuInS₂)-(InS,In₅S₄)擬固溶体系に対応して変化しているように見える。一方, CS₂ ガス分圧 5mTorr で作製した薄膜の組成は t_{Cu}/t_{In} 比の変化に対応して, (Cu_xS)-(CuInS₂)-(CuIn₅S₈)-(In₂S₃)擬固溶体系の組成直線上で変化していつように見える。なお, t_{Cu}/t_{In} が 0.8 付近で CuInS₂ の化学量論組成にほぼ対応していた。これらの事実は, t_{Cu}/t_{In} 比によって [Cu]/[In]比が連続的に制御可能で, 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。また, In-rich 領域組成が CS₂ ガス分圧により異なっていた事実は, S 供給量の低下により CuIn₅S₈ よりも S モル比が小さい InS や In₅S₄ が形成されやすくなったためと解釈可能である。炭素は 10~20(mol%)程度が検出されたが, 表面汚染等による炭素も含まれている可能性がある。薄膜の典型的 X 線回折パターンを図 3 に示す。Cu-rich の薄膜では CS₂ ガス分圧に依らず, Cu_{1.96}S のピークが僅かに混在しているものの, CuInS₂ のピークが支配的である。化学量論組成の薄膜では, CS₂ ガス分圧に依らず, CuInS₂ のピークのみが現れている。これらの X 線回折結果は, Cu-rich 及び化学量論組成の薄膜での組成が CS₂ ガス分圧に依存せ系に対

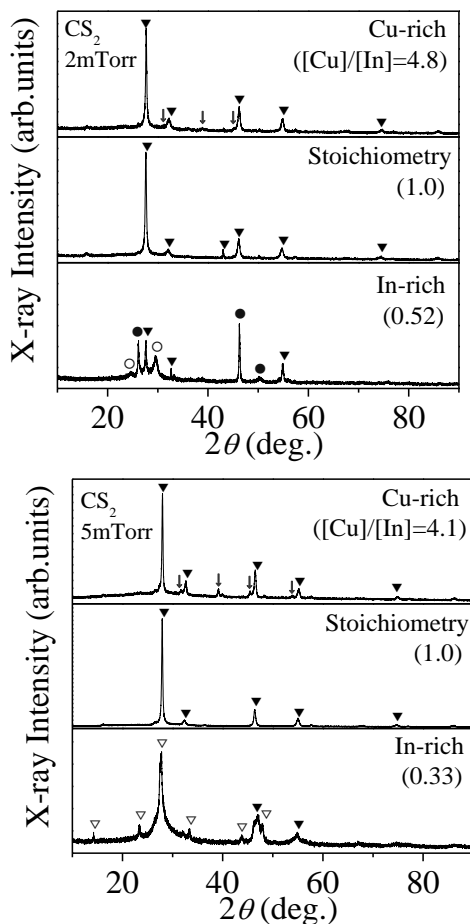


図 3. CS₂(上段:2mTorr, 下段:5mTorr)で作製した薄膜の X 線回折パターン。▼, ▽, ●, ○及び↓のピークはそれぞれ CuInS₂, CuIn₅S₈, InS, In₅S₄ 及び Cu_{1.96}S, に対応する。

応していた事実に矛盾しない。In-rich の薄膜では, CS₂ ガス分圧 2mTorr では InS 及び In₅S₄ のピークが特徴的で, CS₂ ガス分圧 5mTorr では CuIn₅S₈ のピークが支配的である。この違いは, In-rich の領域において薄膜の組成が, CS₂ ガス分圧 2mTorr 及び 5mTorr でそれぞれ (CuInS₂)-(InS,In₅S₄) 擬固溶体系及び (CuInS₂)-(CuIn₅S₈)擬固溶体系に対応して変化していた事実に矛盾しない。

電気的特性においては, CS₂ ガス分圧に依らず, In-rich 薄膜は低抵抗 n 形, 化学量論組成薄膜は 10~10³Ω⁻¹cm⁻¹ 程度の p 形, Cu-rich 薄膜は低抵抗 p 形であった。この結果は, In-rich の薄膜においては, 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, Cu_xS は低抵抗 p 形を示すと報告されていることに関連しているのかもしれない。

図 4 に CS₂ を用いて作製した CuInS₂ 化学量論組成の薄膜の典型的な透過率スペクトル

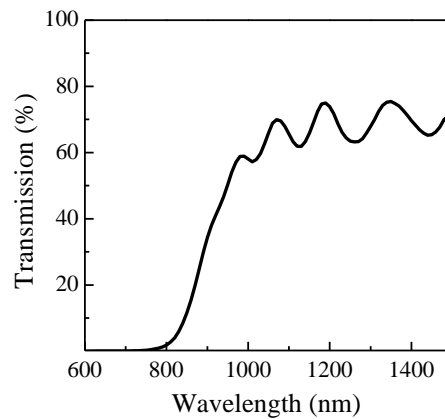


図 4. CS₂ を用いて作製した CuInS₂ 化学量論組成の薄膜の典型的な透過率スペクトル

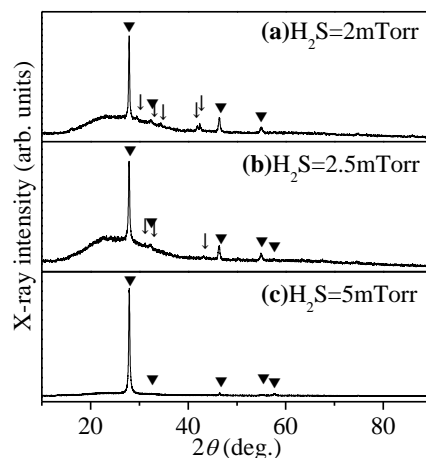


図 5. $t_{Cu}/t_{In} \approx 0.8$ において H₂S(2~5mTorr)で作製した薄膜の X 線回折パターン。▼及び↓のピークはそれぞれ CuInS₂ 及び Cu₁₁In₉ に対応する。

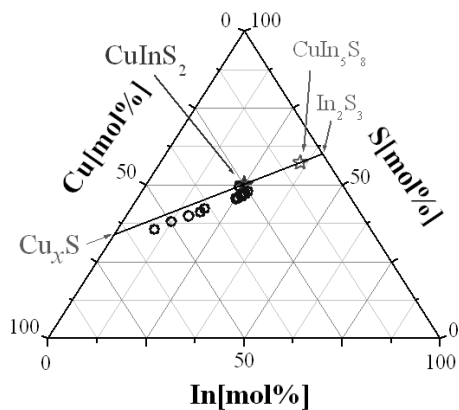


図 6. H₂S で作製した薄膜の組成。なお、★は CuInS₂ の化学量論組成を示す。

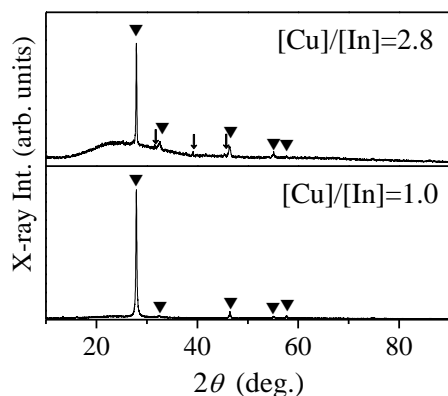


図 7. H₂S で作製した薄膜の X 線回折パターン。▼及び▲のピークはそれぞれ CuInS₂ 及び CuxS に対応する。

ペクトルを示す。透過率の立ち上がりは CuInS₂ の禁制帯幅 ($E_g=1.5\text{eV}(810\text{nm})$) におおよそ対応していることがわかる。これは、X 線回折結果において CuInS₂ ピークのみが現れていた事実と矛盾しない。

CS₂ ガスを用いて化学量論組成 CuInS₂ 薄膜を作製できた $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}} \approx 0.8$ で、ことを踏まえて、CS₂ ガスの代わりに H₂S ガスを用いて薄膜作製を行った。図 5 に、H₂S ガス分圧を 2~5mTorr で変化させて作製した薄膜の XRD パターンを示す。H₂S ガス分圧の増加により Cu₁₁In₉ 合金に対応するピークが消失し、CuInS₂ に対応するピークのみが現れていることがわかる。図 6 は H₂S ガス分圧 5mTorr で $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}}$ を 0.4~4 で変化させて作製した薄膜の組成を示す。 $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}} \geq 0.8$ の範囲では $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}}$ の減少に伴って Cu-rich から化学両論組成付近までの範囲で (Cu_xS)-(CuInS₂) 擬固溶体系の組成直線上に対応する薄膜が得られたものの、 $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}} < 0.8$ の範囲では化学両論組成付近の組成となって、In-rich 組成の薄膜は得られなかった。炭素は 3~10(mol%)程度が検出され、表面汚染等の可能性が考えられる。

図 7 に H₂S ガス分圧 5mTorr での薄膜の典型的な XRD 結果を示す。大きな $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}}$ での Cu-rich 組成薄膜では CuxS 異相ピークが現れ

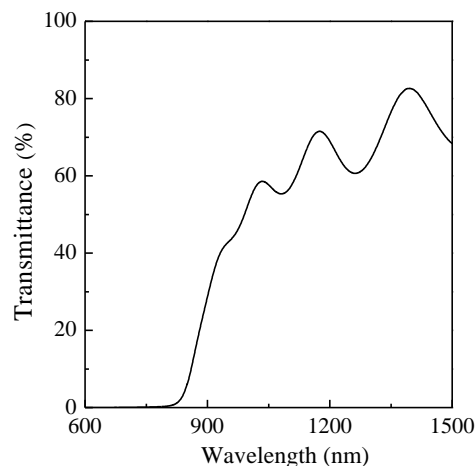


図 8. H₂S を用いて作製した CuInS₂ 化学量論組成の薄膜の透過率スペクトル

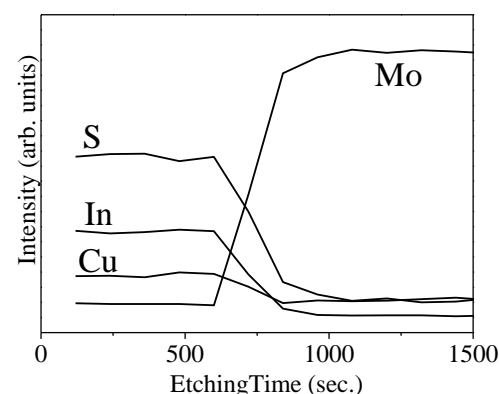


図 9. H₂S で作製した CuInS₂ 化学量論組成の薄膜における X 線光電子分光の深さ方向の信号強度変化

ている。 $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}}$ 比の減少に伴って CuxS 異相ピークが抑制され、CuInS₂ 化学量論組成の薄膜では CuInS₂ ピークのみが現れている。さらに $t_{\text{Cu}}/t_{\text{In}}$ を減少させた際には、CS₂ の場合のような CuIn₅S₈ や In₂S₃ などの In-rich 異相が現れる In-rich 組成の薄膜は得られず、CuInS₂ ピークのみが現れている化学量論組成付近の薄膜が得られた。このことは組成分析結果に矛盾しない。これらの結果は、H₂S は CS₂ と同様に CuInS₂ 薄膜が作製可能なことを示しているものの、H₂S の場合では S 過剰な In-rich 異相が生成されなかったことから H₂S は CS₂ に比較して反応性が劣っている可能性を示唆している。

電気的特性においては、化学量論組成薄膜は $1\sim 10\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の p 形、Cu-rich 薄膜は低抵抗 p 形で、CS₂ を用いた場合と類似しており、反応性ガス種による違いは観られなかった。

図 8 に H₂S を用いて作製した CuInS₂ 化学量論組成の薄膜の典型的な透過率スペクトルを示す。透過率の立ち上がりは CS₂ ガスの場合と同様に CuInS₂ の禁制帯幅 ($E_g=1.5\text{eV}(810\text{nm})$) におおよそ対応しており、X 線回折結果において CuInS₂ ピークのみが現れていた事実と矛盾しない。

図9にH₂Sを用いた場合のMo薄膜上での化学量論組成のCuInS₂薄膜におけるX線光電子分光による深さ方向のCu, In, SおよびMoの信号強度変化を示す。なお、CS₂を用いた薄膜でも、ほぼ同様な測定結果が得られている。図9においてCuInS₂薄膜の深さ方向の各元素信号強度が一定であることから、薄膜の組成が深さ方向で均一であることがわかる。なお、硫化法において作製されたCuInS₂薄膜では、表面にCu_xS異相が析出し、デバイス化の前にはKCNエッチングによるCu_xS異相除去の必要性が報告されている。すなわち、反応性スパッタ法は、硫化法に比較して、深さ方向の均一性に優れていることが明らかとなった。

窓層用の透明導電膜として、マグネトロンスパッタ法によりZnO:Al薄膜の作製した。バッファ層として、反応性直流マグネトロンスパッタ法による無添加ZnO薄膜に加えて、ケミカルバス法によるZnS系層、InS系層、CdS系層の作製評価にも取り組んだ。これらの結果を踏まえて、Mo裏面電極をマグネトロンスパッタ法によりソーダライムガラス基板上に堆積した後に、ZnO:Al/ZnO/ZnS/CuInS₂/Mo/glass積層構造等の小面積セルを作製した。現段階において、その電気的特性においてはまだ十分な整流性が得られておらず、発電効率を検討するには至っていない。今後において、バッファ層や窓層の堆積温度等を含む積層構造作製プロセス一連の条件の最適化を進めることで、セル性能向上につなげることが必要と考えられる。そしてセル特性を比較検討することで、反応性ガス種の違いによる効果のさらなる解明にもつながるものと期待される。

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, 05FB03, 1-4.
- ② Tsuboi Nozomu, Tamogami Takashi, Kobayashi Satoshi, LATTICE STRAIN AND CRYSTAL STRUCTURES IN CuInS₂ EPITAXIAL FILMS ON GaAs SUBSTRATES, Technical Digest of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 査読無, Vol.21, 2011, 3D-3p-09, 1-2.

[学会発表] (計16件)

- ① 小野友也, 野本隆宏, 坪井望, Ar希釈H₂S中でのCuとInの交互スパッタ法によるCuInS₂薄膜の作製, 平成24年度多

元系機能材料研究会年末講演会, 2013/11/30-12/1, 新潟大学。

- ② 竹内悠一郎, 上田朝陽, 野本隆宏, 清水英彦, 坪井望, CuInS₂太陽電池セルへの応用を目的とした直流マグネトロンスパッタ法によるAl添加ZnO薄膜の作製, 平成25年度(第23回)電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2013/11/9, 新潟大学。
- ③ 小野友也, 万徳遼太郎, 野本隆宏, 坪井望, Ar希釈H₂S中でのCuとInの反応性交互スパッタによるCuInS₂薄膜の作製と評価, 平成25年度(第23回)電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2013/11/9, 新潟大学。
- ④ Nozomu Tsuboi, Tomoya Ono and Tkahiro Nomoto, CuInS₂ films by reactive-sputtering alternately Cu and In targets in Ar-diluted H₂S, the 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium T: Ternary and Multinary Cu-chalcogenide Photovoltaic Materials -CIS, CZTS and Other Compounds-, 2013/9/18-20, Doshisha University, Kyoto, Japan.
- ⑤ 西川翔悟, 石井琢馬, 野本隆宏, 坪井望, 多元同時蒸着によるGaP基板上的CuInS₂薄膜の作製と構造評価, 第22回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2012/11/10, 長岡技術科学大学。
- ⑥ 谷口裕香, 野本隆宏, 坪井望, ケミカルバス法によるZn(S,O,OH)薄膜の作製と評価, 第22回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2012/11/10, 長岡技術科学大学。
- ⑦ 宮田和弥, 野本隆宏, 清水英彦, 坪井望, 直流マグネトロンスパッタ法による無添加およびAl添加ZnO薄膜の作製, 第22回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2012/11/10, 長岡技術科学大学。
- ⑧ 小野友也, 野本隆宏, 坪井望, Ar希釈H₂S中でのCuとInの交互スパッタ法によるCuInS₂薄膜の作製・評価, 第22回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2012/11/10, 長岡技術科学大学。
- ⑨ 小野友也, 野本隆宏, 坪井望, Ar希釈H₂S中でのCuとInの反応性交互スパッタによるCuInS₂薄膜の作製, 2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会・シンポジウム「多元系化合物太陽電池開発の現状とこれからの展開」, 2012/9/11, 愛媛大学。
- ⑩ Tsuboi Nozomu, Tamogami Takashi, Kobayashi Satoshi, LATTICE STRAIN AND CRYSTAL STRUCTURES IN CuInS₂ EPITAXIAL FILMS ON GaAs SUBSTRATES, the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, November 30, 2011, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan.
- ⑪ 川田孝平, 小野友也, 野本隆宏, 坪井望, CuとInの反応性交互スパッタによる異な

- る堆積基板上への CuInS_2 薄膜の作製と温度依存性, 第 21 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011/11/23, 長岡技術科学大学。
- ⑫ 須田朗弘, 川田孝平, 小野友也, 野本隆宏, 坪井望, 反応性交互スパッタ法による Mo 薄膜上への CuInS_2 薄膜の作製と評価, 第 21 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011/11/23, 長岡技術科学大学。
- ⑬ 西川翔悟, 長谷川一, 坪井望, 多元同時蒸着装置による CuInS_2 薄膜の作製と評価, 第 21 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011/11/23, 長岡技術科学大学。
- ⑭ 長谷川一, 多母神崇, 坪井望, CuInS_2 エピタキシャル薄膜の格子歪み, 第 21 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011/11/23, 長岡技術科学大学。
- ⑮ 宮田和弥, 竹端優介, 野本隆宏, 清水英彦, 坪井望, 薄膜太陽電池への応用を目的とした直流マグネトロンスパッタ法による ZnO:Al 薄膜の作製, 第 21 回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011/11/23, 長岡技術科学大学。
- ⑯ 坪井望, クロージング-CIGS 系および CZTS 系の薄膜太陽電池の作製プロセスの進展と残された課題-, 第 72 回応用物理学学術講演会, シンポジウム:CIGS 系および CZTS 系の薄膜太陽電池の作製プロセスの進展と残された課題 (招待講演), 2011/8/29, 山形大学。

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

なし