

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：33302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656450

研究課題名(和文) 硫化物太陽電池薄膜の低コスト・低温堆積に向けたホットウォールスパッタリング法

研究課題名(英文) Sputter deposition of sulfide solar-cell absorber thin films by using a hot-wall reflector toward low-temperature low-cost fabrication process

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタリング法によるCu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>薄膜の堆積においてホットウォール(高温の粒子反射壁)をターゲット-基板間に設置し、組成、構造、および物性の制御を試み、研究成果として以下を得た。

Zn比の減少、およびそれとともにS比の増加を抑え、同時に結晶子サイズを、ホットウォールを使用しない場合の数-10 nmに比べて16-26 nmへと向上した。この時にバンドギャップは1.6-1.7 eVとなり、ホットウォールの使用による改善が達成された。

総括として、粒子反射壁の役割についての考察をおこない、粒子反射壁による組成、薄膜構造の改善結果などとともに成果を論文としてまとめた。

研究成果の概要(英文)：The feasibility of composition and property controls by the use of the hot reflector wall, which is intended to enhance the probability that Zn and S atoms re-evaporated from the growing thin film surface re-impinge on the film surface, has been investigated in one-step rf-sputter deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. It is shown that the use of the reflector wall suppresses the composition deviation of Zn and S from the stoichiometry and improves the crystallinity evaluated by X-ray diffraction, showing a larger crystalline diameter of 16-26 nm, especially in thin films deposited at a high substrate temperature of 400 °C and by using the reflector wall with a temperature of 400 °C. In addition, optical band gap decreases to 1.6 -1.7 eV for all substrate temperatures. It is concluded that the use of the reflector wall suppresses the composition deviation from the stoichiometry in the quaternary compound thin films, resulting in the improvement of optical and electrical properties.

研究分野：薄膜堆積プロセス

キーワード：スパッタリング CZTS 熱反射壁

### 1. 研究開始当初の背景

硫化物、セレン化物、あるいはテルル化物などの化合物系薄膜太陽電池は、工業的に高速蒸気移送法あるいは後硫化・セレン化法(トウステップ法)で生産されている。後硫化法では薄膜の結晶性が低いなどの欠点も多く、さらなる高品質、低コスト、および低基板温度薄膜堆積技術の開発が今後の化合物薄膜太陽電池の展開・普及には必須である。スパッタリング法は大面積・低基板温度薄膜堆積法として多用途において実用化されている方法であるが、SeあるいはS蒸気圧制御の困難さ等により硫化物あるいはセレン化物薄膜の堆積法として実用化されていない。申請者は、基板前面におけるS蒸気圧の制御により、堆積される薄膜の不定比性および結晶性が改善されることを見だし、蒸気圧を制御可能な手法としてのホットウォールスパッタリング法の提案にいたった。

### 2. 研究の目的

本研究においては、稀少金属および有毒元素を含まない太陽電池光吸収層として着目されているCu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)を対象として、硫化物のワンステップスパッタリング成膜法を開発する。

研究期間内において、ホットウォールスパッタリング法によるワンステップ硫化物薄膜低温堆積法の学術的機構を明らかにするとともに、ホットウォールの使用が薄膜の結晶性および光学的・電気的特性に与える影響を明らかとし、CZTSの太陽電池吸収層としての高効率化の方向性を見いだす。

### 3. 研究の方法

CZTS薄膜の堆積にはバッチタイプのマグネトロンスパッタリング装置を用いた。図1に示したようにターゲット前面に、内径75 mm、高さ45 mm

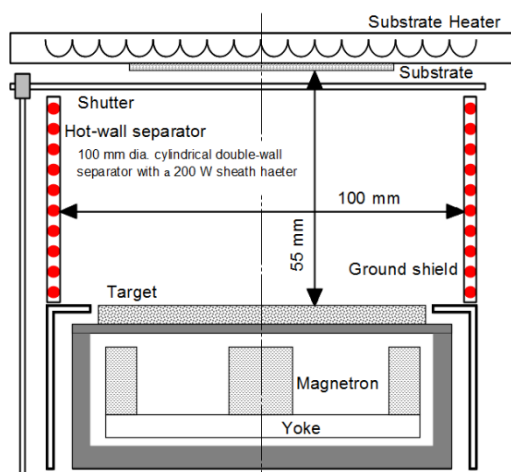


図1 前面に熱反射壁(ホットウォール:HW)を設置した陰極の概要図。熱壁はステンレスの二重壁となっており、二枚の壁の間にヒーターが設置されている。

の加熱可能なステンレス製二重円筒(ホットウォール:HW)を設置した。ターゲットとして組成比(atm%) Cu:Zn:Sn:S = 23.6:12.7:13.4:50.3の焼結体(三井金属製)を用いた。到達圧力は $3.0 \times 10^{-3}$  Paとし、放電ガスをAr、ガス流量を5 sccm、投入高周波電力(周波数:13.56 MHz)を50 Wとして成膜をおこなった。基板にはソーダライムガラスを用い、試料の膜厚はおおよそ500 nmとした。HW温度は室温あるいは400 °Cとして、基板温度を室温から400 °Cまで変化させた。

試料薄膜の膜厚を表面形状測定装置、組成を電子線微小分析装置(XMA)、結晶構造をX線回折装置、抵抗率を四探針式抵抗率計により評価した。バンドギャップは紫外可視分光光度計を用いて測定した透過・反射スペクトルおよび試料膜厚から算出した。

### 4. 研究成果

#### (1) 薄膜組成へのHWの影響

図2にHWを設置せずに種々の基板温度において堆積した薄膜およびHWを設置し、その温度を400 °Cとして種々の基板温度において堆積した薄膜の組成分析結果を示す。HWの設置により、特に高い基板温度においてHWの設置によりSおよびZnの組成ずれが抑制されていることがわかる。

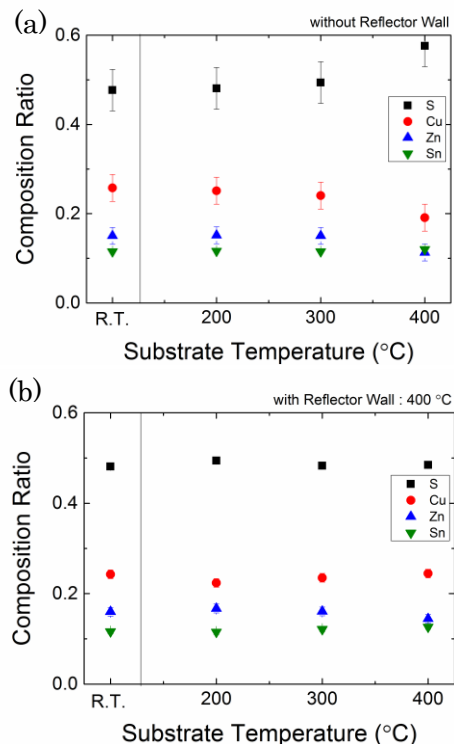


図2 HWを設置せずに種々の基板温度で堆積した薄膜(a)およびHW温度を400 °Cとして種々の基板温度で堆積された薄膜(b)に対するXMAによる組成解析結果

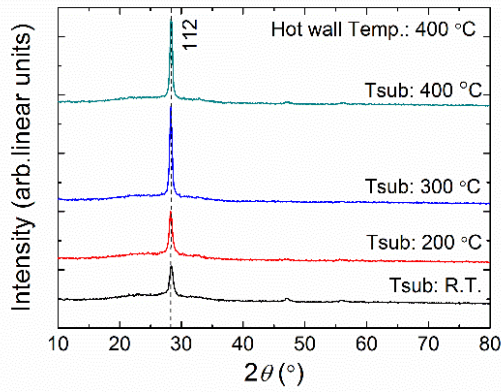


図3 HW 温度を 400 °C として、種々の基板温度で堆積された薄膜の X 線回折測定結果

### (2) 薄膜結晶性への HW の影響

図 3 に HW を設置し、その温度を 400 °C として種々の基板温度において堆積した薄膜の X 線回折パターンを示す。得られた回折ピークは、いずれもケステライト相 CZTS に帰属された。HW 温度を 400 °C とすることにより、結晶性が向上するとともに、強い<112>配向が現れた。HW を設置しなかった場合には、回折ピークを示さない薄膜が得られており、HW を設置・加熱することにより、基板への S あるいは Zn の再入射確率が高まり、結晶性に影響したと考えられる。

図 4 に X 線回折により得られた(112) 回折ピークの半値幅から求められた結晶子サイズを示す。結晶子サイズは、HW を設置した場合に、著しく大きくなり、HW を設置しない場合あるいは HW 温度が室温の場合には小さいことがわかる。

図 5 に X 線回折結果から求められた(112) 面間隔を示す。面間隔は、基板温度 200 あるいは 300 °C において極大を示し、基板温度 400 °C においては狭くなった。量論比を持つ

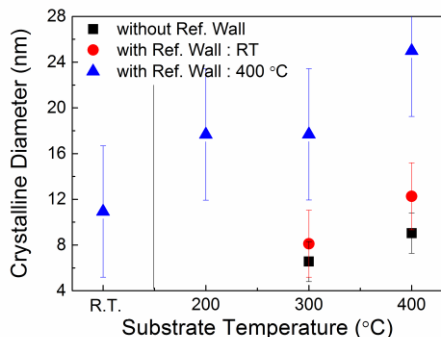


図 4 HW を設置せずに堆積した薄膜、HW 温度を室温として堆積した薄膜、および HW 温度を 400 °C として堆積した薄膜の X 線回折において観察された(112)ピークの半値幅から算出された結晶子サイズ

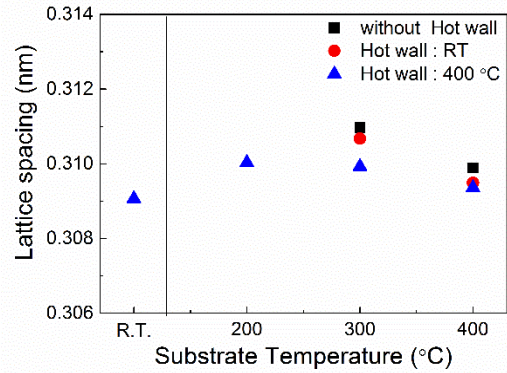


図 5 HW を設置せずに堆積した薄膜、HW 温度を室温として堆積した薄膜、および HW 温度を 400 °C として堆積した薄膜の X 線回折ピーク位置から算出された CZTS (112) の面間隔。

CZTS 薄膜においては、(112)の面間隔は 313.5 pm 程度であると報告されており、本研究において得られた面間隔は、これと比べて狭い。組成分析では、基板温度が高い場合に S あるいは Zn が減少することが示されている。S あるいは Zn の基板上での再蒸発により、面間隔が狭くなったと考えられる。

### (3) 薄膜の光学および電気的物性への HW の影響

図 6 に HW を設置しない条件および HW を設置し、その温度を室温あるいは 400 °C とした条件において、種々の基板温度において堆積された CZTS 薄膜のバンドギャップを示す。バンドギャップは、基板温度が高くなるとともに狭くなり、また、加熱された HW を用いた場合に、HW を用いない場合あるいは HW を室温とした場合に比べて狭くなっている。量論比の CZTS 薄膜のバンドギャップは 1.4~1.5 eV 程度とされており、

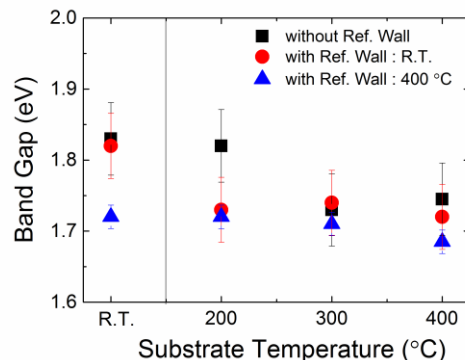


図 6 HW を設置せずに堆積した薄膜、HW 温度を室温として堆積した薄膜、および HW 温度を 400 °C として堆積した薄膜のバンドギャップ幅。バンドギャップ幅は、光学測定により得られた Tauc プロットより算出された。

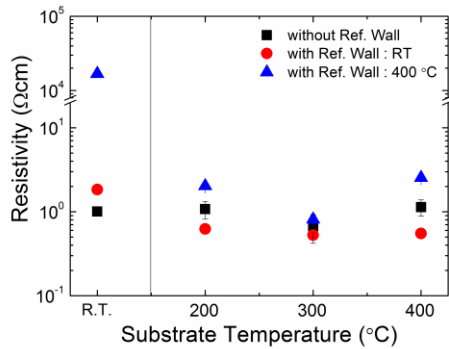


図7 HWを設置せずに堆積した薄膜, HW温度を室温として堆積した薄膜, および HW温度を400 °Cとして堆積した薄膜の抵抗率

本研究においては, HWを400 °Cに加熱した場合においても, CZTS 試料薄膜はこれに比べて広いバンドギャップを持つ結果となった。

図7にはHWを設置しない条件およびHWを設置し, その温度を室温あるいは400 °Cとした条件において, 種々の基板温度において堆積されたCZTS薄膜の抵抗率を示す。抵抗率測定においては, HWを400 °Cとして堆積された薄膜が基板温度室温においては10<sup>4</sup> Ωcmという高い抵抗率を示したが, その他の条件において堆積された薄膜は1 Ωcmのオーダーにおいて安定した抵抗率を示した。

X線回折結果からは, 400 °Cに加熱されたHWを用いて堆積された薄膜において結晶子が大きくなることが示されており, また, バンドギャップおよび抵抗率変化の挙動にも改善が見られた。組成分析においては, HWを用いて堆積された薄膜が量論比に近い組成を持つことが示されており, これが結晶性を良くしたと考えられる。しかしながら, バンドギャップは報告されている値より広く, 薄膜物性を最適化していくためには, さらなる組成および構造制御の検討が必要である。

#### (4) 成果のまとめ

- ① ホットウォールの使用により, 蒸気圧が高く, 再蒸発が起こりやすいと考えられるZnおよびS組成の調整ができることを見いだした。
- ② ホットウォールの使用により, 結晶性を向上することができ, かつ格子面間隔をも制御することができた。
- ③ ホットウォールの使用により, バンドギャップ幅を改善することができた。
- ④ ホットウォールの使用により, 一段階硫化物多元化合物堆積が可能であることを見いだした。
- ⑤ ホットウォールの役割が, 粒子反射壁として再蒸発確率の高い高蒸気圧組成の元

素の再反射および基板への再入射を促すことであることを示した。

#### 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4件)

- (1) M.Sakamoto, E.Kusano, H.Matsuda, “Structure modification of titanium oxide thin films by rf-plasma assistance in Ti-O<sub>2</sub> reactive dc and pulsed dc sputtering,” *Thin Solid Films* 531, 49-55, 2013, doi:10.1016/j.tsf.2012.12.034. (学術論文: 査読あり)
- (2) E. Kusano, “Model calculation of dynamic mass-balance changes in reactive sputtering,” *Proceedings of the 12th Intl. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, pp.10-13, 2013, <http://issparcive.org/2013/>. (学術論文/学会プロシーディングス: 簡単な査読あり)
- (3) M.Sakamoto, E.Kusano, “One-step deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hot-wall sputtering,” *Proceedings of the 12th Intl. Symp. Sputtering and Plasma Processes*, pp.388-391, 2013, <http://issparcive.org/2013/>. (学術論文/学会プロシーディングス: 簡単な査読あり)
- (4) Eiji Kusano, Mune-aki Sakamoto, “Control of composition and properties by the use of reflector wall in RF sputter deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films,” *Thin Solid Films* 589, pp.433-440, 2015, doi.10.1016/j.tsf.2015.06.015 (学術論文: 査読あり)

[学会発表] (計9件)

- (1) Eiji Kusano, Model calculation of time-dependent changes in getter-pump pumping speed in reactive sputtering, 13th Intl. Symp. Sputtering and Plasma Processes, The Vacuum Society of Japan, July 9, 2015, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan.
- (2) 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, The Vacuum Society of Japan, July 9, 2015,

- Kyoto Research Park, Kyoto, Japan.
- (3) 草野英二, 坂本宗明, ホットウォールスパッタリング法により堆積した CZTS 薄膜太陽電池光吸収層の組成および物性制御, 表面技術協会第 129 回講演大会 14D-22, 平成 26 年 3 月 14 日, 東京理科大学野田キャンパス, 千葉県野田市(講演要旨集, Vol. 129, 227-228, 2014).
  - (4) E.Kusano, M.Sakamoto, Evaluation of time-dependent compound layer formation and removal at target surface by model calculation of mass balance change in reactive sputtering, Intl. Vacuum Congress, IUVSTA, September, 13, 2013, Le Palais des Congrès de Paris(Congress Hall), Paris, France.
  - (5) 坂上拓哉, 中村一貴, 稲葉駿介, 坂本宗明, 草野英二, 高周波スパッタリング法による  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  薄膜堆積におけるホットウォール温度および放電圧力の薄膜組成, 構造および物性への影響, 日本化学会第 93 春季年会, 3PC- 029, 平成 25 年 3 月 24 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市(講演予稿集, Vol. 93, 1049, 2013).
  - (6) 草野英二, 坂本宗明, 菊地直人, ポリテトラフルオロエチレン/金属ナノ多層薄膜における界面エネルギーの異常機械物性への寄与, 表面技術協会第 127 公演大会, 18D-05, 平成 25 年 3 月 18 日, 日本工業大学宮代キャンパス, 埼玉県南埼玉郡宮代町(講演要旨集, Vol. 127, 204-205, 2013).
  - (7) E.Kusano, “Refractive index enhancement by rf-plasma assistance in reactive dc and pulsed dc sputter-deposition of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$  films,” Eleventh International Conference on Reactive Sputter Deposition, December 13, 2012, Cultural centre Het Pand, University of Ghent, Ghent, Belgium. (招待講演)
  - (8) 田村洋一, 坂本宗明, 三好佳太, 山下正光, 草野英二, 大谷寿幸, 高周波支援パルススパッタリング法による  $\text{TiO}_2$  薄膜堆積における高周波支援電力および放電圧力の薄膜構造および物性への影響, 第 53 回真空に関する連合講演会, 15Ba-8, 平成 24 年 11 月 15 日, 甲南大学ポートアイランドキャンパス, 兵庫県神戸市(講演予稿集, Vol. 53, 73, 2012).
  - (9) 高橋知大, 坂本宗明, 卜部暁, 平田直希, 草野英二, 宮崎英治, 木本雄吾, 森一之, 紫外線遮蔽  $\text{CeO}_2$  コーティングにおける応力低減と紫外線遮蔽能の最適化, 第 53 回真空に関する連合講演会講演, 15P-7, 平成 24 年 11 月 15 日, 甲南大学ポートアイランドキャンパス, 兵庫県神戸市(講演予稿集, Vol. 53, 83,

2012).

[図書] (計 4 件)

- (1) 草野 英二, スパッタリング法により堆積した薄膜におけるボイドあるいはピンホール発生要因とその対策, 「気泡・ボイドの発生メカニズムと未然防止・除去技術」, 6 章 6 節[5], pp.304-307, 技術情報協会, 2014.(著書/共著)
- (2) 草野 英二, スパッタリング薄膜の応力発生メカニズムと密着力向上, 「光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御」, 5 章 1 節, pp.479-485, 技術情報協会, 2013.(著書/共著)
- (3) 草野 英二, スパッタリング法, 「ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎」, 3 章 3 節, pp.19-35, コロナ社, 2013. (著書/共著)
- (4) 草野 英二(単著), 「はじめての薄膜作製技術」, 第2版, 森北出版株式会社, 2012, 全 160 ページ.(著書/単著)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: スパッタリングターゲットおよびその製法

発明者: K.Okamoto, T.Arahoru, A.Sato,

S.Miyashita,E.Kusano, M.Sakamoto

権利者: 株式会社フェローテックセラミックス

種類: 特許公開

番号: W0/2013/065564

出願年月日: 平成 24 年 10 月 25 日

国内外の別: 国外

○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