

# Ar 希釈 H<sub>2</sub>S 中での Cu と In の交互スパッタ法による CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製

## Preparation of CuInS<sub>2</sub> thin films by sputtering alternatively Cu and In targets in Ar-diluted H<sub>2</sub>S atmosphere

新潟大学自然科学研究科<sup>1</sup>, 新潟大学工学部<sup>2</sup>, 新潟大超域研究機構<sup>3</sup>

○小野 友也<sup>1</sup>, 野本 隆宏<sup>2</sup>, 坪井 望<sup>2,3</sup>

構成元素 Cu, In 及び S の同時蒸着法<sup>1)</sup>, Cu と In の金属積層膜の硫化法<sup>2)</sup>および H<sub>2</sub>S ガス中での Cu と In の反応性同時スパッタ法<sup>3)</sup>により作製された CuInS<sub>2</sub> 薄膜を用いた薄膜太陽電池では, いずれの方法においても 11%程度の変換効率が報告されている。反応性スパッタ法は大面積で均一な薄膜の1段階プロセス作製に対応できるものの, 負イオンなどの高エネルギー荷電粒子の薄膜表面衝突によりダメージを与えることが懸念される。我々は, 高エネルギー荷電粒子の薄膜表面衝突を抑制できる対向ターゲット式スパッタ装置を用いて, Ar 希釈 CS<sub>2</sub> ガス中で Cu と In の交互スパッタ時間比( $t_{Cu}/t_{In}$ )を制御することにより CuInS<sub>2</sub> 薄膜が作製できたことを既に報告した<sup>4)</sup>。本研究では, 反応性ガスとして CS<sub>2</sub> の代わりに H<sub>2</sub>S を用いて CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製を試みた。

これまでの CS<sub>2</sub> を用いて薄膜を作製した条件を参考にして, Ar 希釈 H<sub>2</sub>S 雰囲気中においてソーダライムガラス基板(450°C)上で, Cu と In の交互スパッタ時間比( $t_{Cu}/t_{In}$ )は 0.4~3 の範囲で変化させて薄膜を作製した。交互スパッタの1周期での堆積膜厚は, CS<sub>2</sub> を用いた場合と同様に CuInS<sub>2</sub> の1分子オーダー程度に対応していたものの堆積速度はやや遅い傾向がみられた。作製した薄膜の典型的な XRD パターンを図1に示す。比較のため, 図2には CS<sub>2</sub> を用いて作製した薄膜の典型的 XRD パターンを示す。CS<sub>2</sub> の場合と同様に, 大きな  $t_{Cu}/t_{In}$  比の条件では Cu<sub>x</sub>S 異相が現れる Cu-rich 組成な薄膜が得られた。 $t_{Cu}/t_{In}$  比の減少に伴って Cu<sub>x</sub>S 異相が抑制されて CuInS<sub>2</sub> の XRD ピークのみが観測される化学量論組成付近の薄膜が得られた。しかしながら, さらに  $t_{Cu}/t_{In}$  比を減少させた際には, CS<sub>2</sub> の場合のような CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> 異相が現れる In-rich 組成な薄膜は得られず, 化学量論組成付近の薄膜が得られた。これらの結果は, H<sub>2</sub>S を用いた反応性交互スパッタ法により CuInS<sub>2</sub> 薄膜が作製可能なことを示しているものの, H<sub>2</sub>S と CS<sub>2</sub> の反応性が異なる可能性も示唆している。今後, CS<sub>2</sub> を用いた薄膜の特性との比較検討を深めるとともに, デバイス試作に向けて薄膜作製条件のさらなる最適化をすすめる予定である。

### [参考文献]

- 1) D. Braunger *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **40** (1996) 97.
- 2) K. Siermer *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67** (2001) 159.
- 3) S. Seeger and K. Ellmer: Thin Solid Films **517** (2009) 3143.
- 4) 川田孝平ら:2011 年春応物講演会 26p-BT-5.

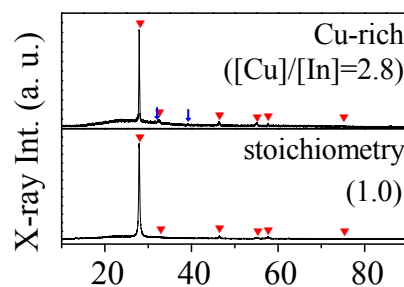


図1. Ar+H<sub>2</sub>S ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS<sub>2</sub>(▼), Cu<sub>x</sub>S(↓)を表す。

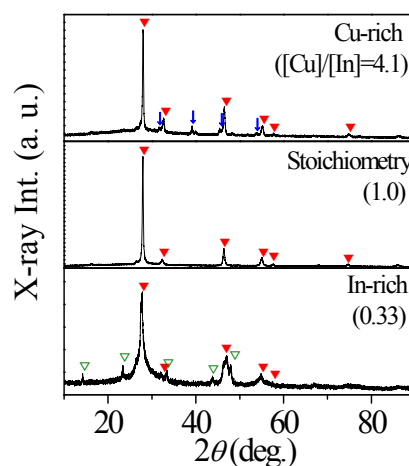


図2. Ar+CS<sub>2</sub> ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS<sub>2</sub>(▼), Cu<sub>x</sub>S(↓), CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>(▽)を表す。