

# スパッタ法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の単元、三源ターゲットによる違いの検討

中村竜太<sup>(1)</sup>、田中久仁彦<sup>(1)</sup>、打木久雄<sup>(1)</sup>、神保和夫<sup>(2)</sup>、鷺尾司<sup>(2,3)</sup>、片桐裕則<sup>(2,3)</sup>

(1)長岡技術科学大学、(2)長岡工業高等専門学校、(3)独立行政法人科学技術振興機構、CREST

## 1. はじめに

現在研究、実用化されている化合物系太陽電池の光吸収層として、 $\text{CuInGaSe}_2$ (CIGS)、 $\text{CdTe}$  や  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)などの化合物が挙げられる。しかし、CIGS や  $\text{CdTe}$  には希少元素や有毒元素が使用されているため、大量生産において資源上の制約や廃棄時に地球環境、人体への影響が懸念されている。

そこで本研究室では、CIGS の構成元素に含まれている希少元素や有毒元素を汎用材料で置き換えた環境調和型半導体 CZTS を光吸収層とする CZTS 太陽電池の研究を行っている。CZTS は、汎用材料のみで作製しているため、安価で毒性の低いものとなっている。CZTS は、禁制帯幅が 1.4~1.5 eV、光吸収係数が  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  以上であり、単接合の薄膜太陽電池の光吸収層として最適な光学特性となっている。現在、IBM から蒸着法により作製した CZTS 太陽電池で 8.4% の変換効率が報告されている[1]。しかし、蒸着法は小面積の成膜に適しているものの、製品化の際の大面積、大量生産には適していない。大面積の成膜、大量生産に適した成膜法としてスパッタ法がある。三源同時スパッタ法では、6.77% の変換効率が報告されている[2]。三源同時スパッタ法の場合、電源が 3 つ必要あるいは、電源が 1 つの場合、膜厚で組成比を制御する必要があるなどの欠点がある。そこで、これらを解決するために、本研究室では CZTS 化合物をターゲットとして用いた単元スパッタでの成膜を試みた。本研究では、単元スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討したので報告する。

## 2. 実験方法

発電が確認されている Cu-poor, Zn-rich の組成に調整された CZTS 化合物ターゲットを用いて、RF マグネトロン単元スパッタによりプリカーサを作製した。また、比較対象である三源同時スパッタは Cu/ZnS/SnS をターゲットに使用してプリカーサを作製した。作製したプリカーサは窒素で調節された 5% 濃度の硫化水素雰囲気中でアニールした。アニール条件は、目標温度まで  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温し目標温度で 2 時間保持した後、 $100^\circ\text{C}$  までは  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却を行い、 $100^\circ\text{C}$  から自然冷却した。目標温度を 200、300、400、 $500^\circ\text{C}$  と変化させて、単元スパッタと三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜のアニール温度依存性を調べた。

## 3. 実験結果

図 1 にそれぞれのプリカーサとアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターンを示す。 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 $47.2^\circ$  と  $56.1^\circ$  のピークは、CZTS の (112)、(220) と (312) に起因している。単元スパッタのサンプルはプリカーサの段階で XRD のピークを確認できるが、同時スパッタのサンプルは  $300^\circ\text{C}$  以上にならないとピークを確認することができない。 $500^\circ\text{C}$  でアニールを行うと単元スパッタ、同時スパッタのサンプルともに、ほぼ同じ XRD パターンを示している。

図 2 に  $500^\circ\text{C}$  でアニールを行ったサンプルの SEM 表面像を示す。図 2 の(a)は単元スパッタの

サンプルを、(b)は同時スパッタのサンプルを示している。図2より同時スパッタのサンプルは、単元スパッタのサンプルより粒径が大きくなっている。しかし、同時スパッタのサンプルでは空隙が発生している。この空隙は、デバイス化の際に上部電極と下部電極の短絡や変換効率の低下の原因となる。また、単元スパッタのサンプルは粒径が小さいものの空隙のない密な膜となっている。

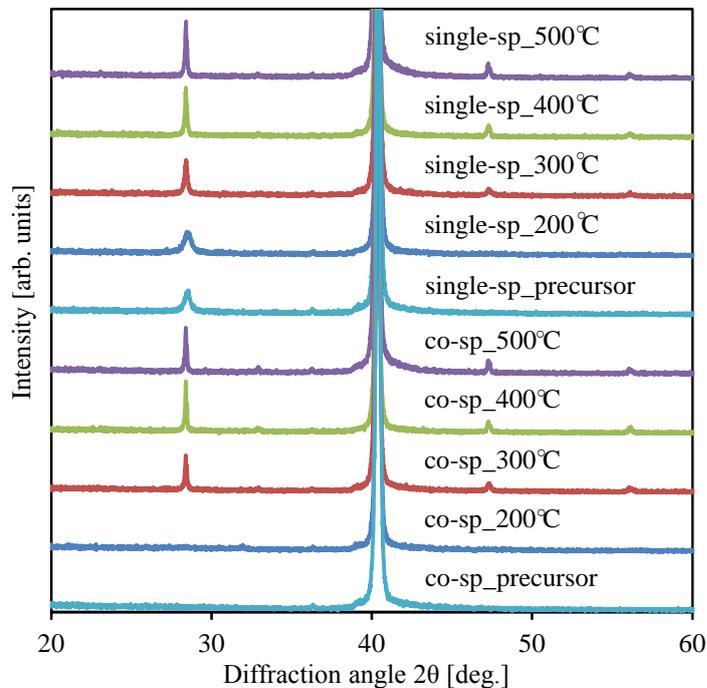


図1 プリカーサとアニール温度を変化させた CZTS 薄膜の XRD パターン

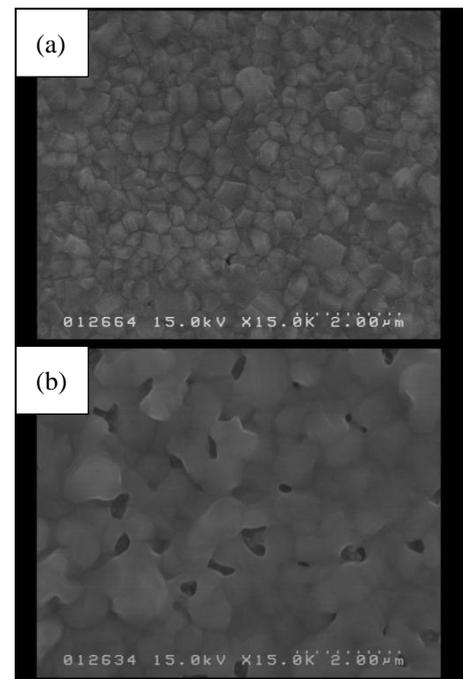


図2 500°Cでアニールした CZTS 薄膜の SEM 表面像((a)単元スパッタ、(b)三源同時スパッタ)

#### 4. まとめ

CZTS 化合物ターゲットを用いた単元スパッタと従来の三源同時スパッタで作製した CZTS 薄膜の違いを検討した。XRD パターンでは、アニール温度依存性に違いがみられたが、500°Cでアニールを行うと大きな違いはなかった。500°Cでアニールを行ったサンプルは、XRD パターンに大きな違いはなかったが、SEM 表面像より粒径や空隙の有無の違いを確認できた。

#### 参考文献

1. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber, Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011).
2. Enhanced Conversion Efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Appl. Phys. Express 1 (2008) 041201.