

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

Preparation of CuInS₂ thin films by sputtering alternatively Cu and In targets in Ar-diluted H₂S atmosphere

新潟大学自然科学研究科¹, 新潟大学工学部², 新潟大超域研究機構³

○小野 友也¹, 野本 隆宏², 坪井 望^{2,3}

構成元素 Cu, In 及び S の同時蒸着法¹⁾, Cu と In の金属積層膜の硫化法²⁾および H₂S ガス中での Cu と In の反応性同時スパッタ法³⁾により作製された CuInS₂ 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 CS₂ 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 CuInS₂ 薄膜が作製できたことを既に報告した⁴⁾。本研究では, 反応性ガスとして CS₂ の代わりに H₂S を用いて CuInS₂ 薄膜の作製を試みた。

これまでの CS₂ を用いて薄膜を作製した条件を参考にして, Ar 希釈 H₂S 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, CS₂ を用いた場合と同様に CuInS₂ 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 CS₂ を用いて作製した薄膜の典型的 XRD パターンを示す。CS₂ の場合と同様に, 大きな t_{Cu}/t_{In} 比の条件では Cu_xS 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_xS 異相が抑制されて CuInS₂ 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, CS₂ の場合のような CuIn₅S₈ 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, H₂S を用いた反応性交互スパッタ法により CuInS₂ 薄膜が作製可能なことを示しているものの, H₂S と CS₂ の反応性が異なる可能性も示唆している。今後, CS₂ 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.

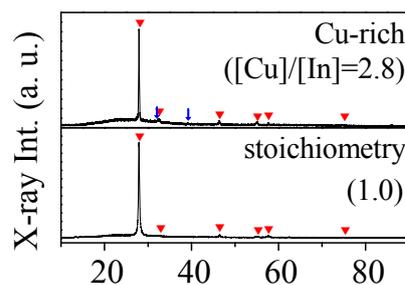


図 1. Ar+H₂S ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼)を表す。

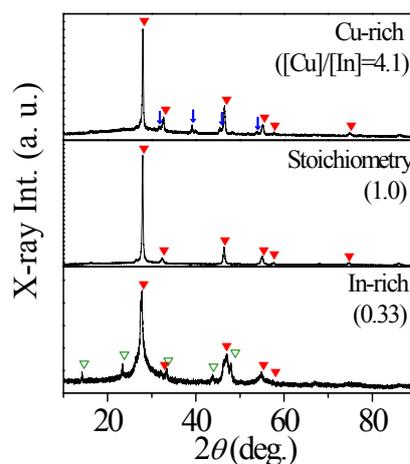


図 2. Ar+CS₂ ガス雰囲気中で作製した薄膜の XRD パターン。印はそれぞれ CuInS₂(▼), Cu_xS(▼), CuIn₅S₈(▼)を表す。