

CZTS ターゲットマグネトロンスパッタリング成膜における Cu, Sn, および Zn 原子の付着確率の比較

Comparison among sticking probabilities of Cu, Sn, and Zn atoms in magnetron sputtering deposition employing a CZTS target

北大工¹, ○菊地 瞬也¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹ ○S. Kikuchi¹ and K. Sasaki¹

E-mail: shunya@athena.qe.eng.hokudai.ac.jp

[はじめに] 新しい化合物太陽電池材料として $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜に注目が集まっている。量産性に優れる RF マグネトロンスパッタリングによる CZTS 薄膜堆積を実現するためには、その成膜機構の解明が重要である。マグネトロンスパッタリングによる CZTS 薄膜堆積における困難のひとつは元素組成比の制御であり、蒸気圧の高い Zn および S の膜中組成比が低下する傾向のあることが指摘されている。そこで、本研究では CZTS を構成する元素の表面付着確率に注目した。CZTS ターゲツトスパッタリングプラズマのアフターグローにおいて Cu, Sn, および Zn 原子密度の時間変化を測定し、その結果から、これらの原子の表面付着確率を比較した。

[実験] CZTS ターゲツトを用いた RF マグネトロンスパッタリングプラズマを繰り返し 10 Hz でパルス変調駆動し、RF 電力を遮断した後のアフターグローにおいて、Cu, Sn, および Zn 原子密度の時間変化をレーザー誘起蛍光法を用いて測定した。Cu および Sn 原子密度測定には 2 次元レーザー誘起蛍光法を用い、密度分布の時間変化までを含めて調べた。Zn 原子密度測定には 2 光子レーザー誘起蛍光法を用いた。ターゲットと基板の間の距離は 50 mm であり、その中央 (放電対称軸上) の密度を測定した。RF 電力は 80 W とし、放電に用いたアルゴンガス圧力が 20–100 mTorr の範囲で実験を行った。

[実験結果および考察] 高周波電力が遮断された後の様々な時刻で測定された Cu および Sn 原子密度をプロットすると、いずれのガス圧力においても、指数関数でよくフィッティングできる密度の減衰曲線が得られた。Zn 原子密度に関しては、ガス圧が 25 mTorr のときの減衰曲線は指数関数でよくフィッティングできたが、ガス圧 50 mTorr および 100 mTorr において得られた減衰曲線はアフターグローの後期においてテール部を有していた。Fig. 1 は、指数関数的密度減衰の時定数として評価される各原子の寿命と放電ガス圧との関係を示している。Zn 原子に関してはアフターグロー初期の密度減衰を指数関数でフィッティングして時定数を求めた。密度減衰の過程が拡散損失であるとする、その時定数は以下の式で与えられる。

$$\tau = \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{2l_0(2-\alpha)}{\bar{v}\alpha} \quad (1)$$

ここで、 Λ は拡散長、 D は拡散係数、 l_0 は真空容器の体積と表面積の比、 $\bar{v}$ は平均速度、 α は表面付着確率である。 D がガス圧に逆比例することを考えると、Fig. 1 に示した実験結果は (1) を用いてうまく説明できることがわかる。したがって、Fig. 1 に破線で書き入れた直線近似の切片は (1) の右辺第 2 項を与える。実験的に評価した (1) の右辺第 2 項は、Cu について 0.35 ms, Sn について 0.46 ms, Zn 原子について 0.35 ms となった。これらの比は 1 : 1.3 : 1 であり、Cu, Sn, および Zn 原子に同じ温度を仮定したときの $1/\bar{v}$ の比 1.00 : 1.37 : 1.01 とよく一致している。したがって、本実験の結果からは、Cu, Sn, および Zn 原子の表面付着確率に違いはないものと考えられる。

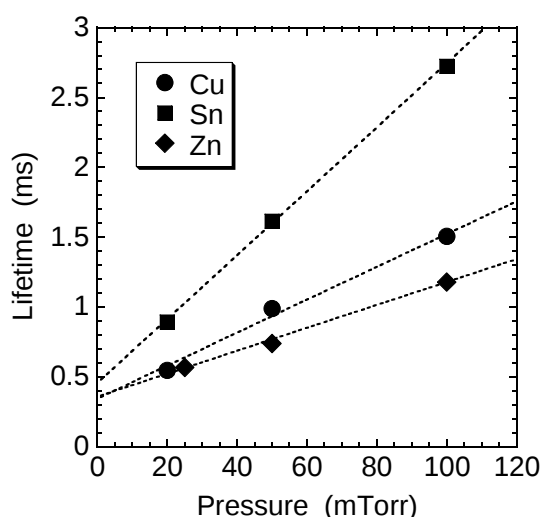


Fig. 1: Relationship between the discharge gas pressure and the lifetimes of Cu, Sn, and Zn atoms.