

# 対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による CuInS<sub>2</sub> 薄膜 及び太陽電池セルの作製と評価

## Preparation and characterization of CuInS<sub>2</sub> thin films and their solar cells by alternative reactive-sputtering method with facing targets sputtering system

○嶋海航太<sup>1)</sup>, 上田朝陽<sup>1)</sup>, 山田一樹<sup>2)</sup>, 野本隆宏<sup>2)</sup>, 石川亮佑<sup>2)</sup>, 坪井望<sup>2,3)</sup>

(1. 新潟大院自然科学研究科, 2. 新潟大工学部, 3. 新潟大超域研究機構)

°Kota Narumi, Asahi Ueda, Kazuki Yamada, Takahiro Nomoto, Ryousuke Ishikawa, Nozomu Tsuboi

(Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ.<sup>1)</sup>, Fac. of Eng., Niigata Univ.<sup>2)</sup>, Cen. for Trans. Research, Niigata Univ.<sup>3)</sup>

### 1.はじめに

Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 系( $x \approx 0.3$ ,  $E_G \approx 1.2\text{eV}$ )は既に実用化されており, 小面積セルでは 20% 超えの変換効率が報告されているものの, 理論的最適禁制帯幅( $E_G \approx 1.4 \sim 1.5\text{eV}$ )においては Ga 組成比増等に関連して変換効率向上が容易でない. 一方, CuInS<sub>2</sub> は Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 系と同じカルコパイライト型構造で, 禁制帯幅 1.5eV であることから, 高効率薄膜太陽電池材料として位置づけられ, 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> 薄膜を用いた小面積セルで 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適用可能な 1 段階プロセスとして注目される. 本研究では, 対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製評価に加え, Al/ZnO:Al/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass 構造太陽電池セルの作製を試みた.

### 2. 作製方法

CuInS<sub>2</sub> 薄膜は, Cu と In の 2 組の対向ターゲット対を有する直流スパッタ装置を用いて, 反応性ガス Ar 希釈 CS<sub>2</sub> ガス中で Cu と In の交互スパッタによりソーダライムガラス基板上に作製した. 基板温度 450°C, Ar ガス分圧 4mTorr, CS<sub>2</sub> ガス分圧 5mTorr とした. Cu 及び In ターゲット対前での基板停止時間( $t_{Cu}$  及び  $t_{In}$ )をそれぞれ 1~3 秒として基板停止時間比  $t_{Cu}/t_{In}$  を変化させ, [Cu]/[In] 組成比を制御した. また, Al/ZnO:Al/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass 構造の薄膜太陽電池セルは, ZnO:Al 透明導電膜および Mo 裏面電極はプレーナマグネトロン直流スパッタ法により, CdS バッファ層は CBD 法により, Al グリッド電極は真空蒸着法により積層して作製した.

### 3. 結果と考察

様々な  $t_{Cu}/t_{In}$  比で作製した薄膜の EPMA で測定した組成は, Cu<sub>x</sub>S-CuInS<sub>2</sub>-CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 擬混晶系に対応して変化し,  $t_{Cu}/t_{In} \approx 1.3$  で CuInS<sub>2</sub> の化学量論組成付近の薄膜が得られた. 図 1 の化学量論組成付近薄膜の典型的な XRD パターンは, 1112 配向が支配的な CuInS<sub>2</sub> 薄膜であることを示している. この薄膜のラマン散乱スペクトルを図 1 の挿入図に示す. ややブロードな 290cm<sup>-1</sup> 付近のピークは, カルコパイライト型構造 CuInS<sub>2</sub> の A<sub>1</sub> モードに対応しているようにみえる. また, 透過率スペクトルでは CuInS<sub>2</sub> の禁制帯幅に対応する基礎吸収端が観測された. 以上の事実は, ほぼ化学量論組成を有する CuInS<sub>2</sub> 薄膜が作製されていることを示している.

図 2 に CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass 構造試料の深さ方向の各元素の XPS 信号強度プロファイルを示す. 硫化法による CuInS<sub>2</sub> 層では深さ方向の組成不均一性が指摘されているものの, 図 2 からは本報告の CuInS<sub>2</sub> 層が深さ方向の均一性を有していることがわかる. また, ZnO:Al/CdS/CuInS<sub>2</sub>/Mo/glass 構造の断面 SEM 観察結果においては, 各層間の平坦な界面が観られた. これらの事実は, 反応性交互スパッタにより, 深さ方向に均一性の

良い平坦な CuInS<sub>2</sub> 薄膜の作製が可能であることを示している.

Al/ZnO:Al/CdS/CIS/Mo/glass 構造太陽電池セルにおいてソーラーシミュレータを用いて測定した電流電圧特性での変換効率は 1.5% で, まだ不十分である. この結果は, 各薄膜の高品質化およびセルの構造及び作製プロセス条件の最適化の必要性を示している. 現在, CuInS<sub>2</sub> 薄膜の高品質化を意図してポスト硫黄アニール処理による特性変化についても調べており, XRD ピークおよびラマン散乱ピークの幅の低下傾向が観測されている. 詳細は, 発表当日に報告する予定である.

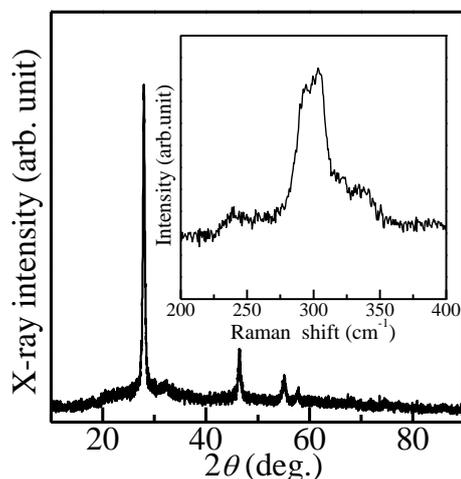


図 1. 化学量論組成付近の CuInS<sub>2</sub> 薄膜の典型的な XRD パターンとラマン散乱スペクトル

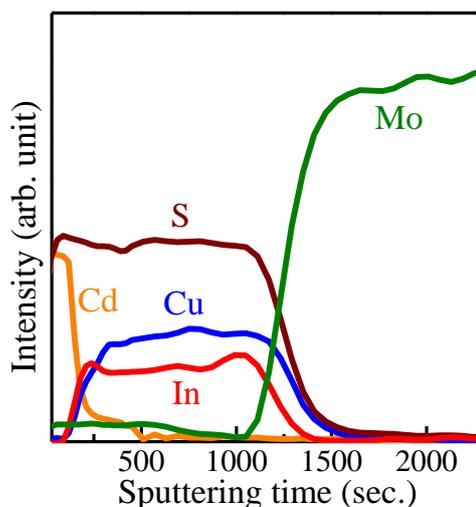


図 2. CdS/CIS/Mo/glass 構造試料の深さ方向の各元素の XPS 信号強度プロファイル

参考文献 1) D. Braunger *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **40**, 97 (1996). 2) K. Siemer, *et al.*: Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67**, 159 (2001). 3) S. Seeger *et al.*: Thin Solid Films **517**, 3143 (2009).