



北海道大学

CuZnSnS薄膜のマグネトロンスパッタリング
成膜における硫黄原子の絶対密度及び付着確率

プラズマ応用工学研究室

高橋 裕太

実験背景・目的

- ◆ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜 (Copper Zinc Tin Sulfide, CZTS)
太陽電池の光吸収層として使用される材料
変換効率は12.6% (結晶シリコン太陽電池では20%程度)
- ◆ CZTSの長所
 - 光吸収係数が高い ($\text{Si}:10^2\text{cm}^{-1}$, $\text{CZTS}:10^4\text{cm}^{-1}$)
 - 光劣化がない
 - 原料が地中に豊富
 - 構成元素が無毒

研究用途において主流の成膜法・・・真空蒸着法、ゾルゲル法 など

- ◆ RFマグネトロンスパッタリング法
 - ワンステップでの成膜が可能
 - 大面積に緻密な薄膜を形成できる



量産性に優れる

実験背景・目的

◆ RFマグネトロンスパッタリング法の問題点

成膜したCZTS薄膜にS原子が不足してしまい、
化学量論比を有する薄膜が得られない
(一般にS原子の蒸気圧の高さが原因であるとされる)

CZTS構成元素の蒸気圧(400°C)	
S	$>10^2$ (Torr)
Zn	$>10^{-2}$ (Torr)
Cu	$>10^{-16}$ (Torr)
Sn	$>10^{-16}$ (Torr)

◆ レーザー誘起蛍光法(LIF)による表面付着確率の評価

Cu、Zn、Snについて表面付着確率はほぼ等しいという結果が得られたが、
SについてはLIF信号が得られなかった

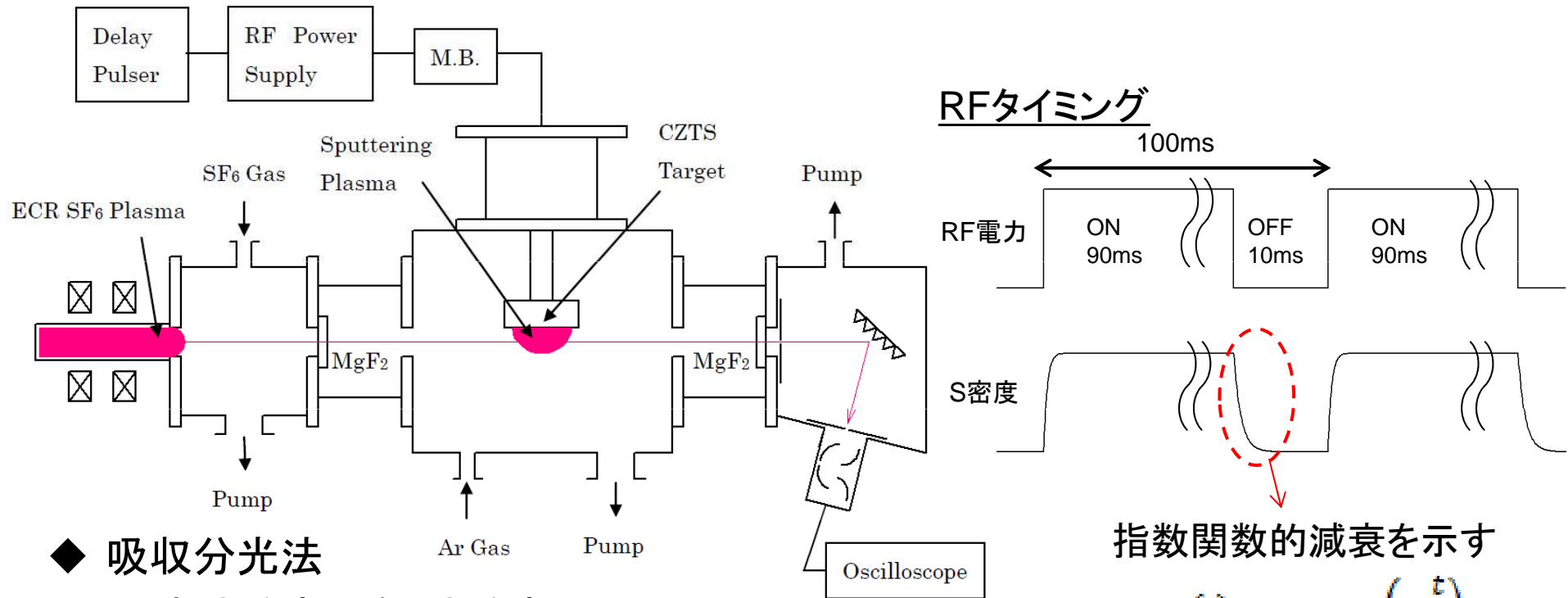


◆ 真空紫外吸収分光法によるS原子の表面付着確率の評価

S原子は真空紫外領域(110-180nm付近)に主要な吸収スペクトルを持つため、
光源にECR SF₆プラズマを用いた真空紫外吸収分光法により密度を測定

CZTS薄膜中においてS原子の組成比が低下する原因を解明するため、
スパッタリングプラズマ気相中のS原子の絶対密度、及び付着確率の評価を行った

実験体系及びS原子寿命の測定



◆ 吸収分光法

入射光強度と透過光強度との比から
気相中の粒子密度を求める方法

RF電源をパルス発振させ、
アフターグローにおける
S原子密度の時間変化を測定

密度の減衰時定数
(原子寿命)を算出

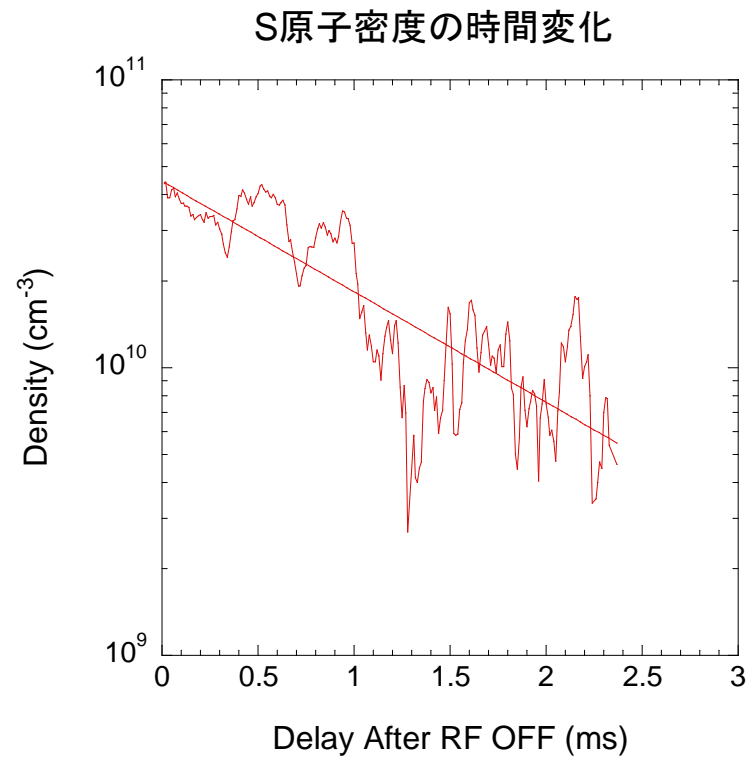
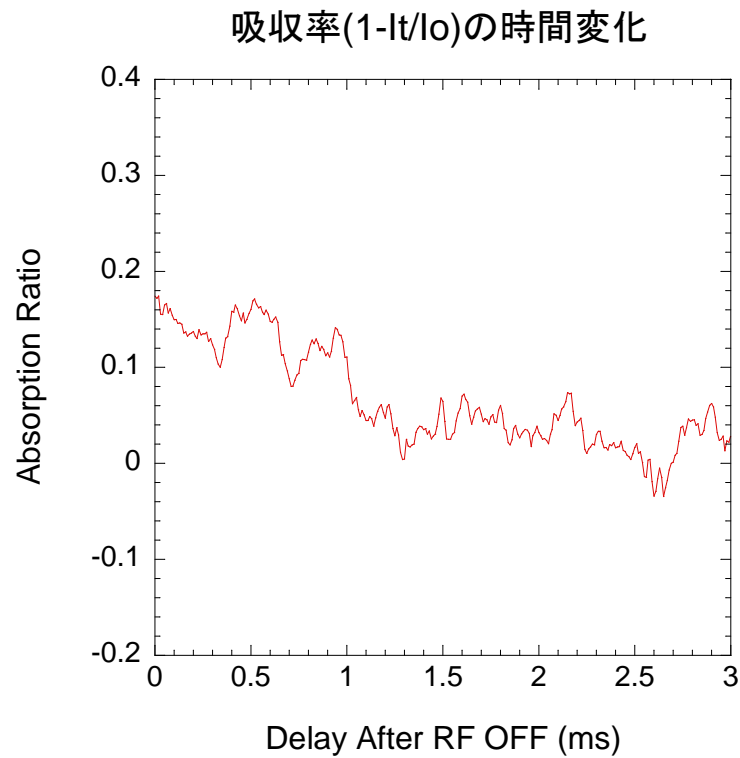
指数関数的減衰を示す

$$n_s(t) = n_{s0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

時定数 τ

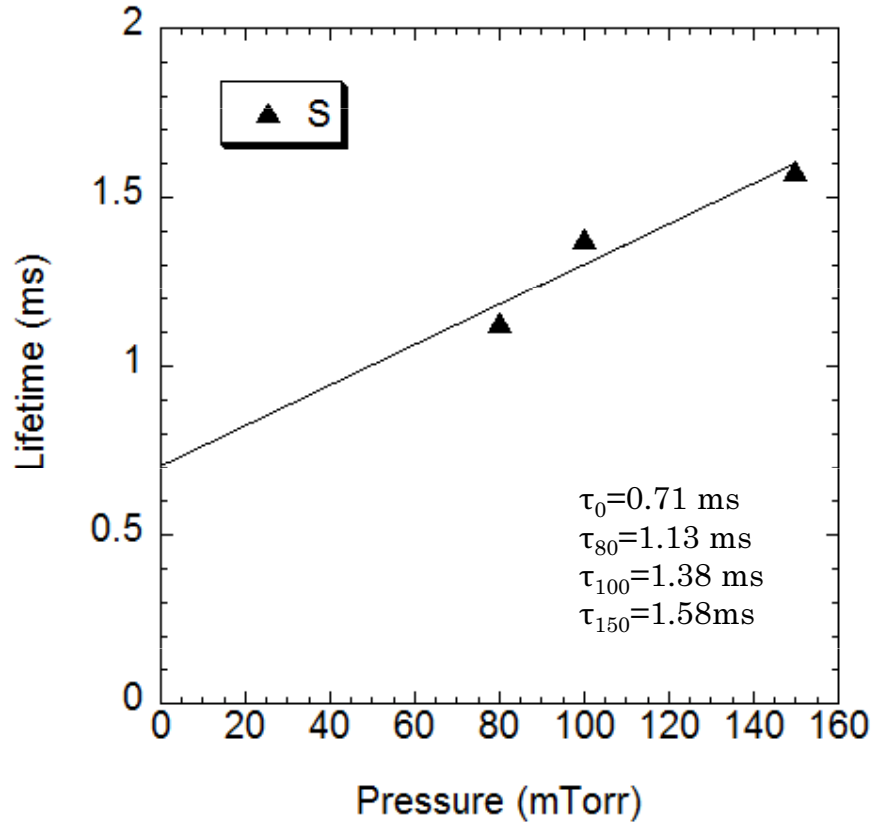
S原子寿命の測定

80mTorr



原子寿命 $\tau_{80}=1.13\text{ms}$

付着確率の評価



◆時定数の式

$$\tau = \frac{\Lambda^2}{Dp} p + \frac{2l_0(2-\alpha)}{\bar{v}\alpha}$$

(Dpは定数)

◆近似直線の切片

$$\tau_0 = \frac{2l_0(2-\alpha)}{\bar{v}\alpha}$$

◆粒子の平均速度

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

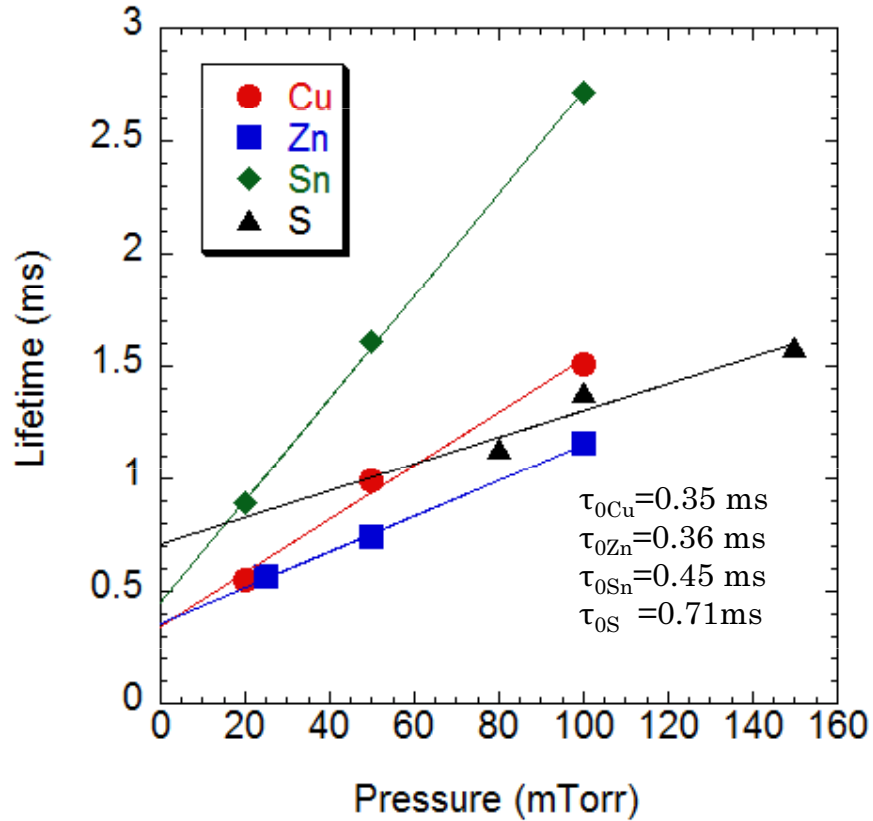
Tが等しいとすると
 $\dots \sqrt{M}$ のみに依存

τ : 原子寿命
 Λ : 拡散長
 D : 拡散係数
 p : 圧力
 l_0 : 体積/表面積
 α : 付着確率
 \bar{v} : 平均速度
 k : ボルツマン定数
 T : 原子温度
 M : 原子質量

真空容器の体積/表面積 l_0 は一定値であるから、切片 τ_0 の比及び \sqrt{M} の比から付着確率 α の比が算出できる

$$\frac{\tau_{0S}}{\tau_{0Cu}} = \frac{\sqrt{M_S} \alpha_{Cu} (2-\alpha_S)}{\sqrt{M_{Cu}} \alpha_S (2-\alpha_{Cu})}$$

付着確率の評価



◆時定数の式

$$\tau = \frac{\Lambda^2}{Dp} p + \frac{2l_0(2-\alpha)}{\bar{v}\alpha}$$

(Dpは定数)

切片の比

$$\tau_{0Cu} : \tau_{0Sn} : \tau_{0Zn} : \tau_{0S}$$

$$1 : 1 : 1.3 : 2.1$$

\sqrt{M} の比

$$Cu : Zn : Sn : S$$

$$1 : 1.02 : 1.37 : 0.71$$

α の比

$$Cu : Zn : Sn : S$$

$$1 : 1.01 : 1.02 : 0.505$$

τ : 原子寿命

Λ : 拡散長

D: 拡散係数

p: 圧力

l_0 : 体積/表面積

α : 付着確率

\bar{v} : 平均速度

k: ボルツマン定数

T: 原子温度

M: 原子質量

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

Cu, Sn, Znの付着確率に対するSの付着確率は約0.5倍であると評価される

結論

CZTSターゲットRFマグネトロンスパッタリングプラズマの診断により
S原子の絶対密度及び付着確率の評価を行った



- 実験から得られたS原子の絶対密度は、過去の実験で得られたCZTS薄膜の堆積速度を説明できるだけの大きさがある
- S原子の表面付着確率が他の3原子の表面付着確率の約0.5倍である

マグネトロンスパッタリングにより成膜されたCZTS薄膜においてS原子の組成比が低下する原因は、S原子の表面付着確率が小さいことであると考えられる

補足

実験原理

◆ スパッタリング法

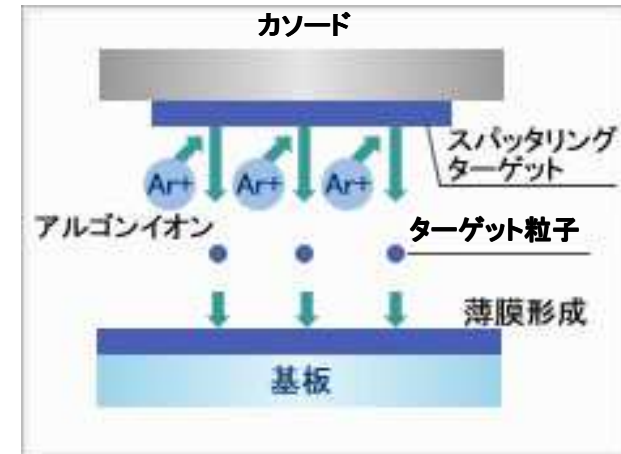
ターゲット側を陰極として高周波(RF)電圧を印加



プラズマ中の Ar^+ イオンが電極により
加速されターゲットに衝突



ターゲット原子が叩き出され、基板上で凝縮



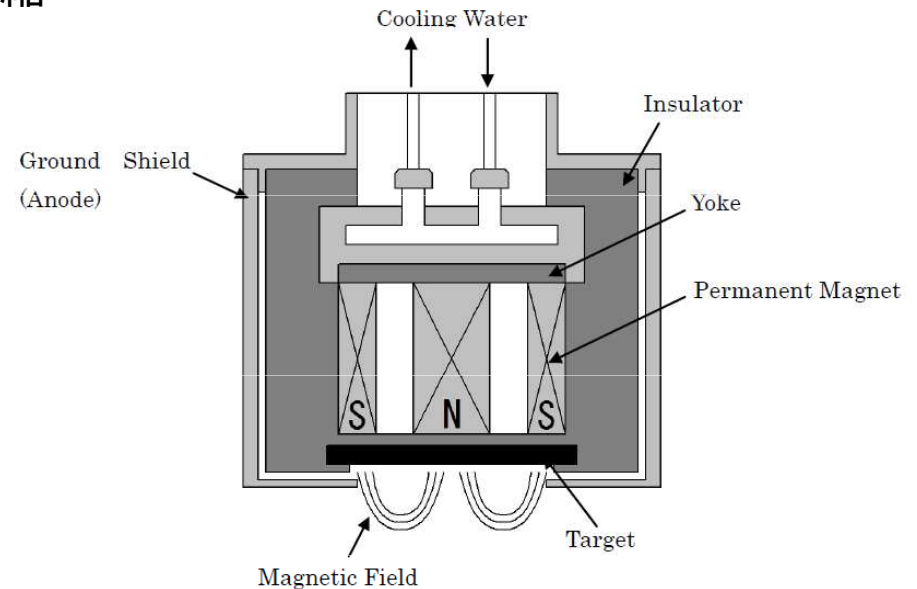
◆ RFマグネトロンスパッタリング法

ターゲット近傍に磁場を発生させる

高密度なプラズマを生成できる

膜堆積速度の向上

低ガス圧(数mTorr)での成膜



実験原理

◆ 吸収分光法

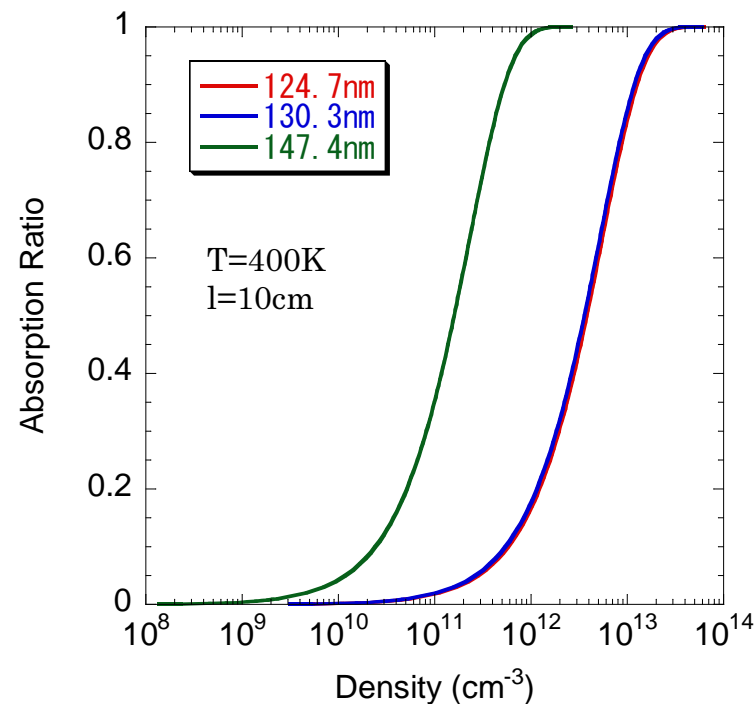
プラズマに光を入射し、入射光と透過光との相対強度からある粒子の密度を求める方法

S原子は真空紫外領域(10-200nm付近)に吸収スペクトルを持つため真空紫外吸収分光法を用いる

プラズマ気相中の粒子密度

$$n = \frac{8\pi}{\lambda^3 A g_u} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{M}} \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$$

上式より気相中のS原子密度を算出



I_0 :入射光強度

λ :吸収線の波長

I_t :透過光強度

A:遷移確立

l:吸収長

k_B :ボルツマン定数

n:粒子密度

T:気相温度

g_u :吸収線上準位の統計重率

M:粒子質量

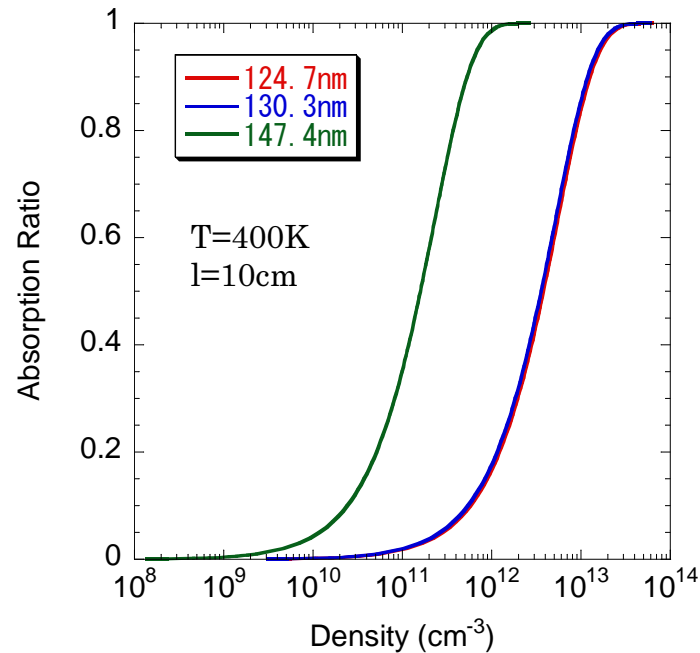
g_l :吸収線下準位の統計重率

Wavelength (nm)	Terms	Einstein A coefficients (s ⁻¹)	$g_l - g_u$
124.7	$3P-3D^\circ$	1.36×10^7	5 - 7
130.3	$3P-3S^\circ$	2.95×10^7	5 - 3
147.4	$3P-3D^\circ$	1.96×10^8	5 - 7

S原子密度の評価

◆ プラズマ気相中の粒子密度

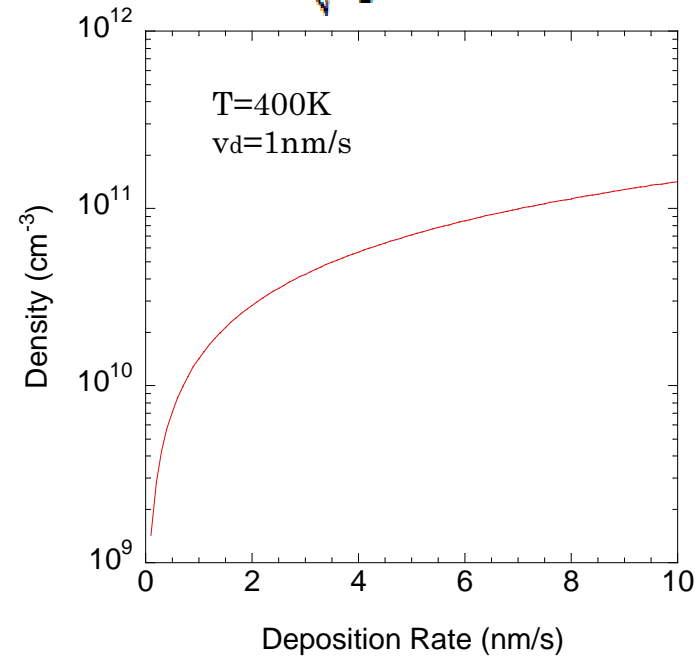
$$n = \frac{8\pi}{\lambda^3 A} \frac{g_l}{g_u} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{M}} \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$$



I ₀ :入射光強度	A:遷移確立
I _t :透過光強度	k _B :ボルツマン定数
l:吸収長	T:気相温度
g _u :吸収線上準位の統計重率	M:粒子質量
g _l :吸収線下準位の統計重率	v _d :堆積速度
λ:吸収線の波長	ρ _S :硫黄密度

◆ 気相中のS原子密度

$$n = v_d \rho_S \sqrt{\frac{2\pi M}{k_B T}}$$



堆積速度を1nm/sと仮定したとき
S原子密度は $1.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$

S原子密度の評価

Arガス圧 (mTorr)	吸収率 (%)
5	3.3
10	8.6
50	12.3
80	33.3
100	33.2
150	32.0
200	31.9

Arガス圧力80-200mTorrにおいて
吸収率は33%程度

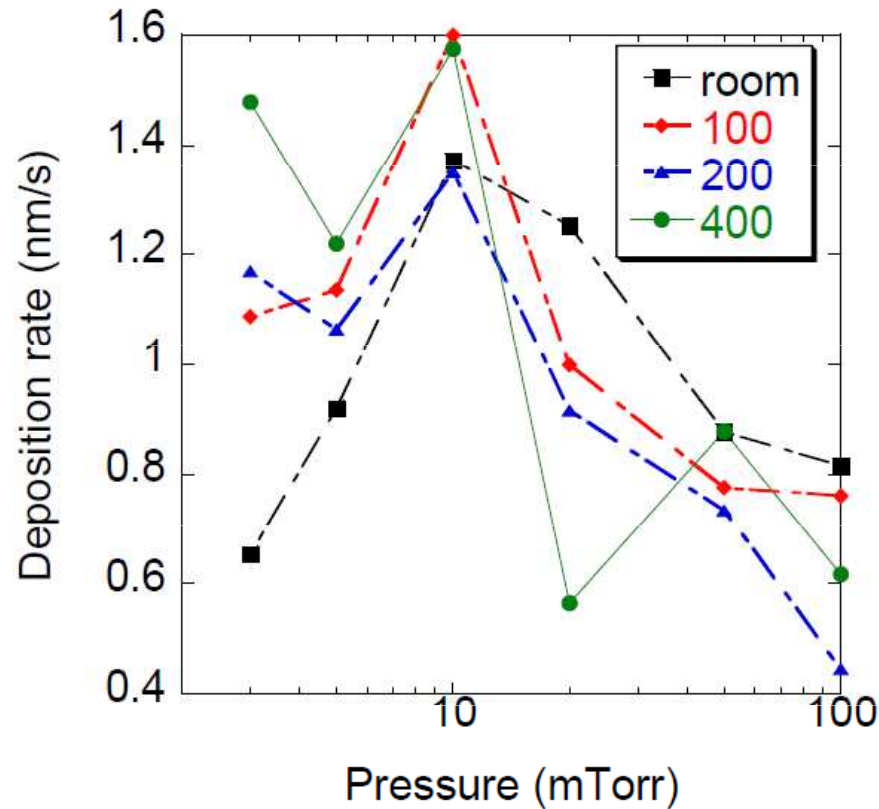


S原子密度は $9.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$

CZTS薄膜の堆積速度から予想される密度($1.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$)より大きい密度が見られた

CZTS薄膜堆積速度(参考)

RF電力80Wにおける
膜の堆積速度圧力依存性



RF電力80Wにおける
膜の堆積速度温度依存性

