

焼結ターゲットを用いた 2 源同時スパッタ法による CZTS 薄膜への軽金属制御技術の開発

長岡工業高等専門学校 教育研究技術支援センター 神保和夫

Development of a Control Technique of a Light Metal Introduction into CZTS Thin Films by
Two Source Co-sputtering Method with Sintered Targets.

Kazuo Jimbo

National Institute of Technology, Nagaoka College

本研究では CZTS 焼結ターゲットを用いた 2 源同時スパッタによる、CZTS 薄膜への Na 制御を行なった。NaF 含有と非含有の活性金属組成比率とした 2 つの焼結ターゲットを用意した。前駆体と CZTS の Na 濃度 “ $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn})$ ” は、スパッタ時の電力比率の調整により制御できる事を確認した。また、金属組成比率は電力比率に対して常に一定の値を示した。Na 濃度を調整した CZTS で $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{AZO}/\text{Al}$ 構造の太陽電池を作製し、 J - V 測定を行なった。Na を含まない CZTS では、 $\eta = 1.46\%$, $V_{oc} = 499$ mV, $J_{sc} = 5.46$ mA/cm², $FF = 0.536$ を得た。一方で、Na 濃度を 8.0% に調整した試料は $\eta = 4.89\%$, $V_{oc} = 647$ mV, $J_{sc} = 13.17$ mA/cm², $FF = 0.574$ に特性が改善された。Na 濃度 $8.0 \pm 0.5\%$ の非常に狭い領域で電池特性が向上する事が明らかになった。

In this study, Na introduction into the CZTS films was controlled by using a co-sputtering with sintered CZTS targets. Two targets formed at the active metal composition with NaF and without NaF were prepared respectively. It was found that Na ratios “ $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn})$ ” of precursor and CZTS were able to be adjusted by the power ratio at the sputtering. In addition, the metal composition ratio always showed constant values to the power ratio. The solar cells of $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{AZO}/\text{Al}$ structure were fabricated with the CZTS which contains the tuned Na ratio and the J - V properties of those cells were measured. CZTS solar cell without Na showed $\eta = 1.46\%$, $V_{oc} = 499$ mV, $J_{sc} = 5.46$ mA/cm² and $FF = 0.536$. On the other hand, the sample with adjusted Na ratio of 8.0% showed much improved properties to $\eta = 4.89\%$, $V_{oc} = 647$ mV, $J_{sc} = 13.17$ mA/cm² and $FF = 0.574$. It was found that the J - V properties can be improved in the extremely narrow Na ratio window of $8.0 \pm 0.5\%$.

1. 研究目的

CZTS は汎用材料である、銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), 錫 (Sn), 硫黄 (S) を主成分としたレアメタルを含まない化合物半導体である。これを薄膜の光吸収層として利用したものが、CZTS 薄膜太陽電池である。特に資源の限られている日本においては、自然を利用したエネルギー自給が強く求められており、太陽電池はその中核を担う。更なる普及を進めるには、材料コスト削減が大きな課題であり、他の太陽電池材料よりも安全・安価な CZTS は次世代材料に有望視されている¹⁻⁴⁾。CZTS 薄膜に対して Na を主とする軽金属の添加は変換効

率向上のために重要な要素であり、様々な取り組みがなされている^{5,6)}。また、現在も発展途上のためその制御技術の開発は急務である。そこで、本研究では CZTS 焼結ターゲット (Cu, Zn, Sn, S から成る焼結体) を用いた 2 源同時スパッタによる、CZTS 薄膜への Na 制御技術の開発に取り組んだ。良好な特性を安定して得られる CZTS 薄膜は太陽電池の性能を向上させるための研究開発に不可欠であり、その薄膜中に含まれる Na 濃度の制御技術は極めて重要である⁷⁾。安定したリファレンス試料の供給が叶えば、研究の加速に繋がりと、CZTS が次世代を担う太陽電池材料として普及する可能性が高まると確信している。

2. 実験方法

実験には、次の 2 個の CZTS 焼結ターゲット (豊島製作所製) を準備した。1 つ目のターゲットは、Na を含まない活性組成 (Target 1: Cu = 21.7 at. %, Zn = 17.1 at. %, Sn = 11.6 at. %, S = 50.3 at. %) とした。もう 1 つは同じ金属組成比率とするが、Na 源として NaF を 5% 混合させたターゲット (Target 2: Na = 5.0 at. %, Cu = 19.2 at. %, Zn = 15.2 at. %, Sn = 10.3 at. %, S = 45.4 at. %, F = 5.0 at. %) を用いた。ターゲットの組成については JSPS 17H00405 の実験結果より、前駆体の活性金属組成比率 Cu = 46%, Zn = 29%, Sn = 25% 付近が得られる

ように製膜時のシフト量を考慮した。シフト量については、成膜後に Cu = +3%, Zn = -5%, Sn = +2% の変化を見込んだ値とした。薄膜の作製には、Fig. 1 に示すタイプの 2 源同時スパッタ装置を用いた。2 基の 3 inch カソードに対して独立した RF 電源をそれぞれに備えており、同時スパッタが可能である。前駆体の製膜条件については、雰囲気 3.5×10^{-1} Pa 及び Ar 20 sccm, 基板回転 30 rpm, ターゲット - 基板間距離 85 mm とした。基板には Na の影響が少ないガラス (NSGTM TECH Sodium Block 及び SiO₂) を用いて、その上に下部電極 Mo をスパッタで製膜したものを使用した。Na を含まない Target1 の投入電力と、Na を含む Target2 の投入電力を増減させる事で、Na 濃度の調整を試みた。投入電力については、ターゲットの損傷を懸念し、最大を 80 W とした。また、下限については放電の安定と薄膜の面内分布を考慮して 27 W とした。膜厚については、各電力比率に応じて製膜時間で調整し、約 0.8 μ m にした。作製した前駆体を硫化水素 5% 雰囲気中にて、540 $^{\circ}$ C, 60 min の熱処理 (硫化) を施し CZTS を作製した。その後、Substrate/Mo/CZTS/CdS/AZO/Al の構造を持つ太陽電池を作製し、*J-V* 測定を行った。金属組成比率や Na 濃度については、ICP による組成分析を用いて評価した。本報告で述べる実験を通して、CZTS 薄膜に対する Na 濃度を制御する手法の確立を目指した。

3-1 実験結果 1

前述した条件で NSGTM TECH Sodium Block/Mo 上に前駆体を作製した。Table.1 に試料の各種数値を示す。表中の Rf ratio (以下、電力比率) については、Target1 と Target2 の合計電力に対する Target2 の電力の割合とした。この実験では、電力比率を 0-100% に

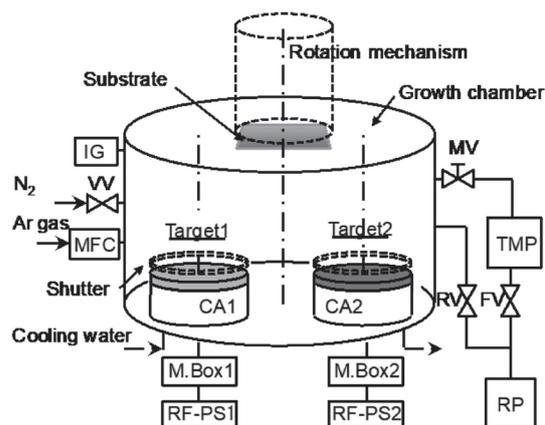


Fig. 1. RF 2 源同時スパッタ装置の構成

Table 1. NSGTECH/Mo 上に作製した試料の各種数値

Film	Rf 1 [W]	Rf 2 [W]	Rf ratio [%]	Na/(Na+Cu+Zn+Sn) [%]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	R_s [Ω cm ²]	R_{sh} [Ω cm ²]
(A)	80	0	0	4.7	1.80	543	6.48	0.510	14.6	368
(B)	80	27	25	4.9	2.21	582	7.29	0.521	14.4	393
(C)	80	43	35	7.1	0.62	349	3.97	0.446	21.7	217
(D)	80	66	45	7.7	1.35	531	4.88	0.519	16.6	384
(E)	65	80	55	-	-	-	-	-	-	-
(F)	43	80	65	8.3	3.89	588	11.64	0.569	8.9	408
(G)	27	80	75	8.2	4.33	608	11.87	0.600	7.7	400
(H)	0	80	100	9.7	1.43	565	4.35	0.583	19.9	758

変化させた (A)–(H) の試料 8 つを用意した。電力比率が 0% の試料 (A), 100% の試料 (H) については、Target1 及び Target2 の単源スパッタで製膜を行った。Fig. 2 に電力比率に対する ICP 組成分析の結果を示す。左軸は金属組成比率 (Cu + Zn + Sn に対する Cu, Zn, Sn それぞれの比率)、右軸は Na 濃度 (Na + Cu + Zn + Sn に対する Na の比率) である。Target1 のみで製膜された試料 (A) の前駆体については、Na 濃度は 0.0% となった。また、Target2 のみで得られる試料 (H) 前駆体の Na 濃度は 9.5% を示した。両ターゲットの金属組成比率についてはほぼ等しい値となった。試料 (B)–(G) においては、電力比率の変化に対して $Cu/(Cu + Zn + Sn) = 46.8 \pm 1.0\%$, $Zn/(Cu + Zn + Sn) = 28.3 \pm 0.9\%$, $Sn/(Cu + Zn + Sn) = 24.9 \pm 0.3\%$ で、金属組成比率は常に一定の値を示し、Na 濃度だけが線形に変化した。グラフの傾きより、単位電力比率あたり 0.1% の Na 濃度が増加する。硫化後の金属組成比率は $Cu/(Cu + Zn + Sn) = 47.1 \pm 0.9\%$, $Zn/(Cu + Zn + Sn) = 28.2 \pm 1.1\%$, $Sn/(Cu + Zn + Sn) = 24.7 \pm 0.3\%$ と、硫化前前後の差異は僅かであり、前駆体の金属組成比率がそのまま CZTS に反映される。Na 濃度に関して相関は見られるが、硫化時の熱処理により基板由来と見られる Na の影響があり、試料 (A)–(F) で前駆体よりも大きい値を示した。前駆体に Na を含まない試料 (A) では、硫化後の Na 濃度が 4.7% まで増加している。その差は (A)–(G) と電力比率が大きくなるにつれて小さくなり、試料 (G), (H) においては、前駆体と CZTS の値がほぼ等しくなった。試料 (E) に関しては、硫化後に Mo 上から CZTS が著しく剥離した。得られた CZTS に対して、NSG™ TECH Sodium Block/Mo/CZTS/CdS/AZO/Al 構造の太陽電池を作製し、 J - V 測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。前駆体に Na を含まない試料 (A) では、 $\eta = 1.80\%$, $V_{oc} = 543$ mV, $J_{sc} = 6.48$ mA/cm², $FF = 0.510$ を

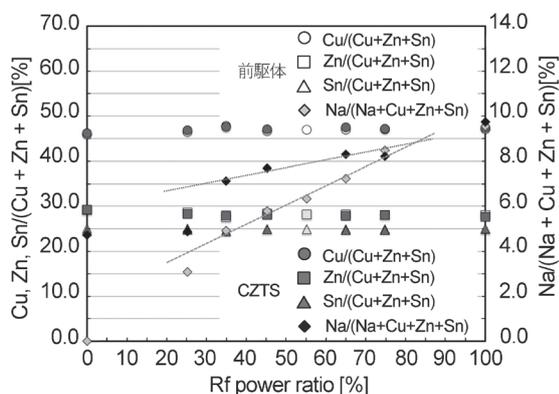
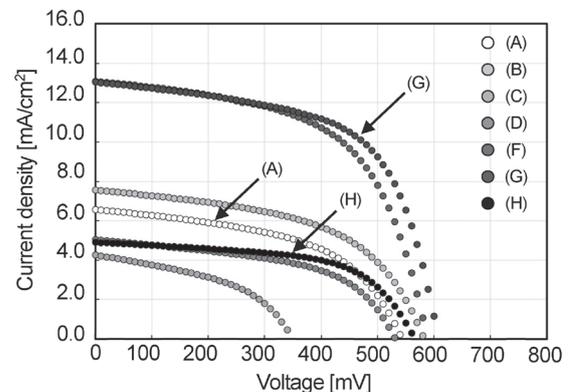


Fig. 2. 電力比率に対する ICP 組成分析結果 (NSG TECH/Mo 上)

Fig. 3. J - V 測定結果 (NSGTECH/Mo 上)

得た。一方で、Na 濃度 9.7% の試料 (H) も、 $\eta = 1.43\%$, $V_{oc} = 565 \text{ mV}$, $J_{sc} = 4.35 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.583$ と数値に大きな違いは見られなかった。また、CZTS の Na 濃度が 4.9–7.7% の試料 (B)–(D) では $\eta = 0.62\text{--}2.21\%$, $V_{oc} = 349\text{--}582 \text{ mV}$, $J_{sc} = 3.97\text{--}7.29 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.446\text{--}0.521$, $R_s = 21.7\text{--}14.4 \text{ } \Omega /\text{cm}^2$, $R_{sh} = 217\text{--}393 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ の範囲に留まった。ところが、Na 濃度が 8.2–8.3% に調整された試料 (F)–(G) においては、 $\eta = 3.89\text{--}4.33\%$, $V_{oc} = 588\text{--}608 \text{ mV}$, $J_{sc} = 11.64\text{--}11.87 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.569\text{--}0.600$, $R_s = 8.9\text{--}7.7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, $R_{sh} = 400\text{--}408 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ と特性が飛躍的に改善された。特に、 R_s の減少による J_{sc} の増加が顕著に現れ、変換効率が向上した。基板由来の Na を含むものの、Na 濃度と太陽電池特性は非常に密接であり、繊細な制御が必要である事を示唆している。

3-2 実験結果2

実験結果 1 では、前駆体から CZTS を得るための硫化時に、基板から Na が供給される事が確認された。前駆体中の Na 濃度を調整した事による効果を検証するため、Na が含有されていない SiO_2 基板に下部電極 Mo を準備し、同種の実験を行った。Table. 2 に試料の各種数値を示す。

Table 2. SiO_2/Mo 上に作製した試料の各種数値

Film	Rf 1 [W]	Rf 2 [W]	Rf ratio [%]	Na/(Na+Cu+Zn+Sn) [%]	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	R_s [Ωcm^2]	R_{sh} [Ωcm^2]
(I)	80	0	0	0.0	1.46	499	5.46	0.536	15.5	368
(J)	80	43	35	4.2	2.70	560	9.36	0.515	11.9	247
(K)	80	66	45	6.3	3.31	566	10.46	0.558	9.0	297
(L)	65	80	55	6.6	1.17	425	7.63	0.362	30.1	167
(M)	43	80	65	-	-	-	-	-	-	-
(N)	35	80	70	8.0	4.89	647	13.17	0.574	9.4	415
(O)	27	80	75	8.6	4.39	630	12.36	0.564	10.4	363
(P)	0	80	100	10.1	2.36	555	8.27	0.513	15.0	336

先に得られた特性を考慮して、電力比率を 0–100% に変化させた 8 つの試料 (I)–(P) を用意した。試料 (I) の電力比率は 0%, 試料 (P) が 100% で、Target1 及び Target2 の単源スパッタである。その他の試料 (J)–(O) は、2 源同時スパッタにより Na 濃度を調整した。Fig. 4 に電力比率に対する ICP 組成分析の結果を示す。Target1 の単源スパッタにて作製した試料 (I) については、硫化前後で共に Na 濃度が 0% を示し、基板由来の Na による影響が無い事を確認した。

(I)–(P) の電力比率の変化に対する金属組成比率については、硫化前後の試料を含め $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 46.6 \pm 1.0\%$, $\text{Zn}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 28.2 \pm 1.3\%$, $\text{Sn}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 25.2 \pm 1.0\%$ の範囲に収まり、ほぼ一定の値となった。Na 濃度については電力比率に対して線形に増加し、硫化前後いずれも単位電力比率あたり 0.1% 増加する。電力比率が 55–65% の合計電力が比較的大きい試料 (L),

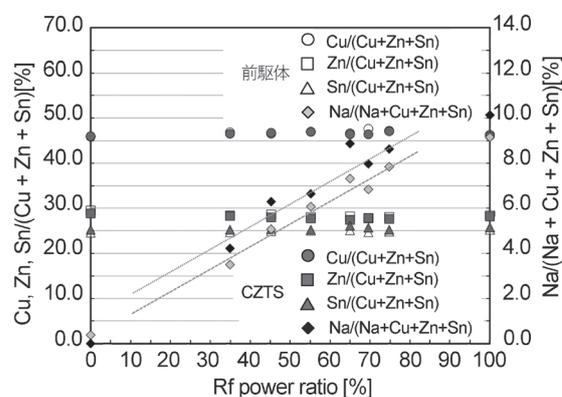


Fig. 4. 電力比率に対する ICP 組成分析結果 (SiO_2/Mo 上)

(M) に関しては、硫化後に Mo 上から CZTS が一部、もしくは全体が剥離した。実験結果 1 の試料 (E) でも同様の現象が確認されていることから、前駆体作製時のスパッタダメージによる影響があると推測する。作製した CZTS に対して、 $\text{SiO}_2/\text{Mo}/\text{CZTS}/\text{CdS}/\text{AZO}/\text{Al}$ 構造の太陽電池を作製した。

Fig. 5 に試料 (N) のセル断面を 30,000 倍で撮影した SEM 像を示す。CZTS の粒径は主に $0.3\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ から成り、膜厚は $0.8\ \mu\text{m}$ 程に調整されている。また、溶液成長法により成膜された CdS が界面に沿って約 $70\ \text{nm}$ の厚さで堆積している。その他、下部電極 Mo: $0.9\ \mu\text{m}$ 窓層 AZO: $0.3\ \mu\text{m}$ がスパッタ法でカラム状の薄膜に形成されている。各試料における $J\text{-}V$ 測定の結果を Fig. 6 に示す。前駆体に Na を含まない試料 (I) では、 $\eta = 1.46\%$, $V_{oc} = 499\ \text{mV}$, $J_{sc} = 5.46\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.536$ を得た。一方で、Na 濃度 10.1% の試料 (P) は、 $\eta = 2.36\%$, $V_{oc} = 555\ \text{mV}$, $J_{sc} = 8.27\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.513$ となった。また、CZTS の Na 濃度が $4.2\text{--}6.6\%$ の試料 (J)–(L) では $\eta = 1.17\text{--}3.31\%$, $V_{oc} = 425\text{--}566\ \text{mV}$, $J_{sc} = 7.63\text{--}10.46\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.362\text{--}0.558$, $R_s = 9.0\text{--}30.1\ \Omega\ \text{cm}^2$, $R_{sh} = 167\text{--}297\ \Omega\ \text{cm}^2$ の範囲で推移した。ところが、Na 濃度が $8.0\text{--}8.6\%$ に調整された試料 (N) – (O) においては η が 4% を超える比較的高い値となった。試料 (N) では $\eta = 4.89\%$, $V_{oc} = 647\ \text{mV}$, $J_{sc} = 13.17\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.574$, $R_s = 9.4\ \Omega\ \text{cm}^2$, $R_{sh} = 415\ \Omega\ \text{cm}^2$ を得る事ができた。Fig. 7 に Na 濃度に対する η 及び V_{oc} の変化をグラフ

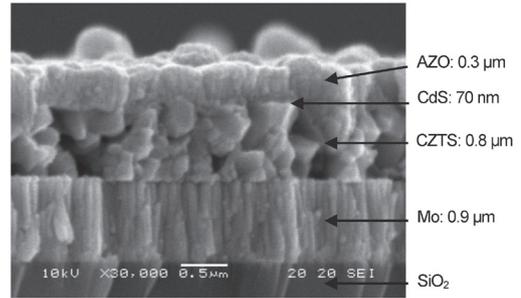


Fig. 5. 構成した太陽電池 (N) の SEM 断面像

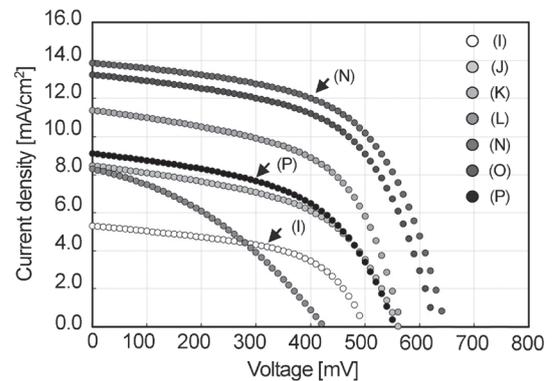


Fig. 6. $J\text{-}V$ 測定結果 (SiO_2/Mo 上)

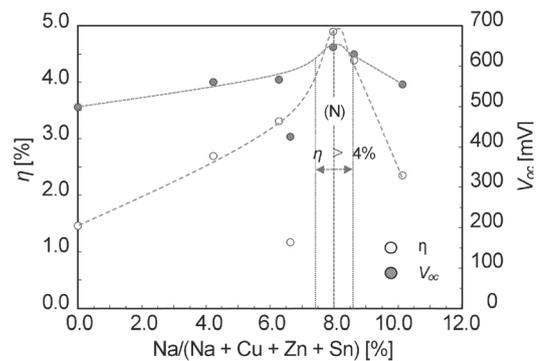


Fig. 7. Na 比率に対する η 及び V_{oc} の変化 (SiO_2/Mo 上)

に示す。Na 濃度が $0.0\text{--}6.6\%$ に増加するに従い、 η と V_{oc} は徐々に増加する。さらに、 $6.6\text{--}8.0\%$ にかけて急激に増加し、その後は徐々に減少した。良好な電池特性が得られる Na 濃度は $8.0 \pm 0.5\%$ 付近である事を結果は示している。実験結果 1 で良好な特性を得た試料 (G) と、実験結果 2 の試料 (N), (O) に対して量子効率測定を行なった。比較として Na を含まない試料 (I) と Na 濃度 10.1% の試料 (P) についても同条件下で計測した。その結果を Fig. 8 に示す。 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ のホワイトバイアス光を加えて、単色光エネルギーは $50\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 一定とし、測定波長範囲については $300\text{--}1000\ \text{nm}$ とした。いずれの試料においても $550\ \text{nm}$ 付近で最大となり、 $950\ \text{nm}$ 程でほぼ 0 に収束する。Na 濃度の調整により $400\text{--}800\ \text{nm}$ の量子効率が増加し、試料 (N) については $550\ \text{nm}$ で 65.2% の量子効率を得た。

4. まとめ

Na を含まない活性組成と、Na 源として NaF を混合させた活性組成の CZTS 焼結ターゲットを用いて、2 源同時スパッタ法により前駆体を作製した。焼結ターゲットの金属組成比率は、製膜時のシフト量 Cu = + 3%, Zn = - 5%, Sn = + 2% を考慮する事で、活性金属組成比率を持つ前駆体が得られた。NSG™ Sodium Block/Mo 及び SiO₂/Mo 上に作製した前駆体において、電力比率の調整により、金属組成比率を変える事なく、Na 濃度

だけを制御する事ができた。SiO₂/Mo 上の試料では、硫化前後における組成比率の差異は僅かで、CZTS の Na 濃度も調整可能である事を示した。太陽電池を作製し *J-V* 測定を行なった際には、Na 濃度の変化に伴い $\eta = 1.17\text{--}4.89\%$ で特性が推移する事を確認した。また、Na 濃度 $8.0 \pm 0.5\%$ の非常に狭い領域で、太陽電池特性が向上する事を見出した。CZTS 焼結ターゲットを用いた前駆体は硫化後の組成変化も少なく、Na 以外の軽金属においても同手法による制御が有効である可能性が高い。この結果を踏まえた上で、Na 濃度 8.5% に調整した CZTS において、 $\eta = 5.28\%$, $V_{oc} = 672\text{ mV}$, $J_{sc} = 12.8\text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.615$ を得ている⁸⁾。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて実施されました。同助成会に心より感謝申し上げます。また、実施に伴い施設及び ICP, SEM 分析は、長岡工業高等専門学校オープンソリューションセンター、太陽電池の作製及び評価装置等については、本校の片桐裕則氏、島宗洋介氏に支援いただきました。各位に感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Takeshi Kobayashi, Kazuo Jimbo, Kazuyuki Tsuchida, Shunsuke Shinoda, Taisuke Oyanagi and Hironori Katagiri, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, pp.783-787, No.1B (2005).
- 2) Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Applied Physics Express 1, 041201 (2008).
- 3) Shin Tajima, Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Noriaki Sugimoto, Tatsuo Fukano, Applied Physics Express vol. 5, 082302 (2012).
- 4) Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, and Tsukasa Washio, MRS Proc. 1670. Opl.2014.851 (2014).
- 5) Takahiro Mise, Shin Tajima, Tatsuo Fukano, Kazuo Higuchi, Tsukasa Washio, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2016).
- 6) Hironori Katagiri and Kazuo Jimbo, 23rd International Workshop on ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAY AND DEVICES (AM-FPD' 16), Kyoto (Japan) (2016).

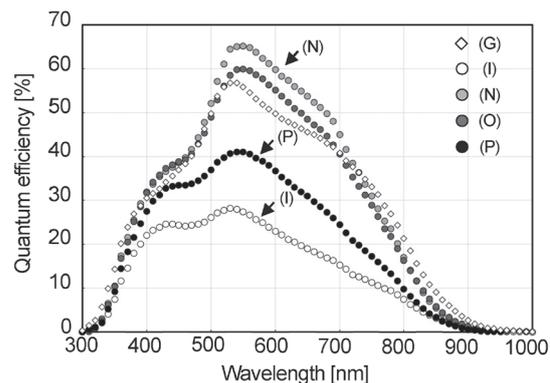


Fig.8. 量子効率測定結果(SiO₂/Mo 上)

- 7) Ehira Hiroshi, Kazuo Jimbo and Hironori Katagiri: "Impact of Na-addition effect into CZTS thin film solar cells", AIP Proc. 1865, 050004 (2017).
- 8) 学振第 175 委員会第 16 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム :「CZTS 焼結体ターゲットを用いた 2 源同時スパッタによる前駆体の軽金属組成制御」, 神保和夫, 島宗洋介, 片桐裕則, 予稿集 p.101, (2019).