

清水秀已* 伊貝 明1

*技術教育講座

Formation of Amorphous Carbon Films by RF Plasma CVD

Hideki Shimizu* and Akira Ikai1

*Department of Technology, Aichi University of Education, Kariya, Aichi 448-8542 Japan

1 はじめに

現在では、化学燃料の代替エネルギーとしてさまざ まな方法が研究されている。その一つとして宇宙開発 などにも応用が期待されている太陽光発電が存在す る。太陽光発電の技術は、ここ数年のうちに目覚まし い進歩を遂げてきている。太陽光発電の技術革新に よって、大幅に低コスト化も図られてきた。太陽光発 電の特徴としては以下の利点があげられる。

- (1) 可動部がなく静かでクリーン。
- (2) 維持が簡単で、自動化、無人化が容易。
- (3) 量産性に富みスケールメリットが大きい。
- (4) 規模の大小にかかわらず一定効率で発電。
- (5) 拡散光によっても発電する。
- (6) 光発電は放棄エネルギーの有効利用。

しかし、太陽光発電がとてもクリーンであり、上記 のような利点をもち注目されているにもかかわらず、 一般にそれほど普及していないのは発電コストが高い と言われているからである。さらに、資料によると年 間に100万kWの太陽電池を製造したとすると(発電効率 10%)これに必要となってくる太陽電池の面積は10km となる。Si太陽電池に換算すると、10億枚(Siの総重 量2万トン)が必要になってくる。現在の生産量が数 干トンであるから、太陽電池用 Siの量の需要は膨大で ある。現実として、この数字はかなり厳しい数字であ る。したがって、近いうちにも Si に代わる大量に使用 できるような太陽電池の開発が望まれている¹⁾。

さて、現在までの研究により多くの太陽電池材料が 開発されている。そこで、我々は多くの利点を持ち合 わせている炭素系材料に注目した。単結晶 Si の変換効 率は約24.4%を実現している。しかしながら、その材料 は高価である。アモルファスシリコンは安価であるが、

1 愛知教育大学学生 (Student, Aichi University of Education) 効率が悪く,劣化に問題を残している。一方,CdTeを 基板とした太陽電池は環境に悪影響を与えてしまう。 また CuInSe2の堆積では,とても高価になってしまう。

そこで、カーボンを太陽電池半導体材料として考え た場合、カーボンは自然界に多く存在し、利用しやす く、原子番号も小さく軽元素である。すなわち、究極 の半導体材料と考えることができる。現在のところ、 6.54%がカーボンを用いた太陽電池の最も優れた効率 である。Ion Beam Sputtering (IBS) 法では、2.07% という変換効率も報告されている²⁾。しかし、薄膜の大 面積化に有効である CVD 法による太陽電池材料とし てのカーボン薄膜の研究報告はない。そこで、高効率 アモルファスカーボン薄膜太陽電池の作製を究極の目 標として、我々は RF プラズマ CVD 法を用いてアモ ルファスカーボン薄膜の作製を試みた。今回は、作製 したアモルファスカーボン薄膜の光学定数を偏光解析 により精確に求めたことを中心に光学的諸特性にいつ いて報告する。

2 実 験 方 法

2-1 試料作成

Fig. 1 に RF プラズマ CVD 装置の概略を示す。シ ステム構成は、ガス供給系(ガスボンベ、減圧弁、バ ルブ、パージライン、ガス流量制御装置)、プラズマ発 生系(真空容器、プラズマ電極、高周波電源、整合装 置)、真空排気系(真空計、バリアブルリークバルブ、 ロータリーポンプ)から成り立っている。プラズマを 発生させるために、透明石英管上に帯状の銅リングを 巻いたものを図のように配置した。高周波電力とは容 量性結合になっている。図中には電気炉が示されてい るが、これは基板温度に関する研究を今後行うために 設けてあり、今回は室温での試料作製である。

正方形の Si 基板 (20mm×20mm)を, 超音波洗浄器を 使用しアセトンで15分間洗浄し, その後同様に純水で 15分間洗浄を行った。その後, HF 溶液 (12%)に 2 分

現在, 稲沢市立治郎丸中学校(Junior High School)



Fig. 1 Schematic diagram of RF -CVD system.



Fig. 2 Substrate position in the quartz pipe.

間浸して基板表面の自然酸化膜をエッチングさせた。 洗浄終了次第,石英管内の所定の位置に設置した。Si 基板は,あらかじめ基板と同様に超音波洗浄器によっ て洗浄しておいたスライドガラス(38mm×26mm)の上 に配置する。Fig.2に石英管内に配置した基板の位置 の詳細を示す。

ロータリーポンプにより,石英管内を1mTorrま で排気し,水素希釈5%のプロパンガスをカーボン源 として1sccm~2sccmマスフローコントローラを 通して導入した。石英管内の圧力をバリアブルリーク バルブにより所定の圧力に調整した後,高周波電力を 投入しプラズマを発生させた。投入電力は高周波電源 とプラズマ電極との間に挿入された整合装置により調 整した。今回の投入電力は100Wとした。

プラズマ発生時間は66分間で、プラズマ発生中はレ ンズを備えたオプティカルファイバをプラズマ発光上 部に設置し、発光分光分析装置(大塚電子株式会社製, MCPD-110) により、プラズマ発光をモニターした。

2-2 偏光解析

試料に光を照射したとき、反射した際の光の偏光状態の変化を測定し、試料の光学定数や膜厚を求める方法を偏光解析法と呼ぶ。その偏光状態の変化を測定する装置がエリプソメータであり、自動エリプソメータ(日本分光社製, MEL-30)を使用した。偏光解析ならびにエリプソメータに関する詳細は過去の報告に示してある^{3,4}。

光源として,波長分光測定のためのキセノンランプ と He-Ne レーザが装備されている。光源には波長 632.8nm の He-Ne レーザを用い,照射ビーム径1 nm, 入射角を45°に設定した。試料を測定する際は、3mm× 3mmの範囲で9ポイントのマッピイング測定を行っ た。

偏光解析のための試料は,光学定数の詳細が明確に なっている基板材料上に作製することが一般的であ る。特に今回の試料のように,全く光学定数が推定で きない試料に対しては,偏光解析の未知数をできるだ け減らすために,既知の光学定数をもったシリコン基 板を用いた。

2-3 光吸収特性

発光分光分析装置(大塚電子株式会社製, MCPD-110)とスライドプロジェクタ用のタングステンランプ を光源として用いてアモルファスカーボン薄膜の光吸 収特性を測定した。試料が堆積していないスライドが ラスにタングステン光を照射し,その透過光をオプ ティカルファイバに通して発光分光分析装置に取込 む。次に,アモルファスカーボン薄膜を堆積したスラ イドガラスに同様にタングステン光を照射し,その透 過光を発光分光分析装置に取込み,その2つの透過光 の強度比から以下の式を用いて,光吸収係数を算出し た。

一般的に,入射光強度 I₁の光が吸収係数 α の媒質中 を距離 x 移動したときの光強度 I₁は以下の式で与え られる⁵⁾。

 $I_{\rm T} = I_{\rm I} e^{-\alpha x}$ (1) この式を用いるとスライドガラスの透過光強度は

 $I_g = I_i e^{-\alpha_g x_g}$ (2) アモルファスカーボン薄膜を堆積したスライドグラス

の透過光強度は

 $I_{1} = I_{1} e^{-(a_{s} x_{s} + a_{c} x_{c})}$ (3) (2)式と(3)式より,

 $\ln I_{\rm T} - \ln I_g = -\alpha_c x_c$

(4)

これより、アモルファスカーボン薄膜の吸収係数を 求めることができる。ここで、 I_g はスライドグラスを透 過した光の強度、 I_1 は測定物表面に入射する光の強度、 $I_{\rm T}$ はアモルファスカーボンを堆積したスライドガラス を透過した光の強度をそれぞれ示す。また α_g , α_c , は スライドガラスとアモルファスカーボンの吸収係数, x_g , x_c はスライドガラスとアモルファスカーボンの厚 さをそれぞれ表す。尚、試料の膜厚は、偏光解析より 求めた値を用いた。

実験結果および検討

3-1 Δ-Ψ 測定結果

Fig. 3 に 100mTorr から 1000mTorr の石英管内圧 力で作製された試料をエリプソメータによって測定さ れた $\Delta - \Psi$ 分布図を示す。尚,データが広範囲に分布 するのは,異なった基板の位置 (Fig. 2) P 1 から P 4 のデータを全て分布図に示したためである。

3-2 Δ-Ψシミュレーション

エリプソメータによって測定された $\Delta - \Psi \partial \pi \otimes Q$ をもとに $\Delta - \Psi \partial S = 2 \nu - \partial S =$

光学定数としては全く未知の試料であるためどこか らシミュレーションを行うかをよく吟味する必要があ る。そこで、先ず過去のアモルファスカーボンの光学 定数の報告を調べた結果,製作条件,測定条件等によっ て光学定数が広範囲に異なり、文献だけによる絞り込 みは不可能に思われた。しかし、試料がアモルファス であること、カーボンで構成されていること、水素化 されている可能性があることなどを考慮すると、高密 度でないことが想像され、ポリエチレン等の高分子 フィルム程度の屈折率を持つものと考えた。

そこで、先ず屈折率nを固定し (n=1.5)、消衰係 数kの変化による $\Delta - \Psi$ の変化をシミュレーション した結果を Fig. 4-1 に示す。図中に Fig. 3 で示された 測定値を全て挿入した。 $\Delta - \Psi$ 測定値がおおよそ Δ は 130、 Ψ は30以上の数値を示していることと比較する と、屈折率nを1.5とすると、消衰係数kは0 \leq k \leq 0. 205の範囲に存在することになる。

次に屈折率nを1.7に固定し,消衰係数kの変化による $\Delta - \Psi$ の変化をシミュレーションした結果を Fig. 4 -2 に示す。これより屈折率nを1.7とすると,消衰係数kは0 \leq k \leq 0.1.05の範囲に存在することになる。これらの結果より屈折率nが若干増加すると,消衰係数k が減少する傾向がみられた。

次に、消衰係数kを固定し(k=0.005),屈折率n の変化よる $\Delta - \Psi$ の変化をシミュレーションした結 果を Fig. 4-3 に示す。図中 $\Delta - \Psi$ 測定値の範囲を考慮 すると、消衰係数k=0.005に対して,屈折率nは1.5 \leq n \leq 2.0の範囲に存在することになる。

これらの大雑把なシミュレーションの結果におい て、かなり絞り込みが可能になったことより、各デー タのベストフィティングを行った。Fig. 4より、基板 のΔ-Ψ値(基板の光学定数)でもある膜厚が0近傍 (原点近傍)は、シミュレーション結果である理論曲 線が密集しており、この付近の測定値は結果的に誤差 をかなり含むことになる。換言すれば、エリプソメー



Fig. 3 $\Delta - \Psi$ mapping of measured value for the whole samples in this work.



Fig. 4-1 $\Delta - \Psi$ chart of the carbon film on the Silicon substrate with changing the thickness and the extinction coefficient k (0.005-0.455), and keeping the refractive index n constant (n = 1.5). Circular markers in the figure show the measured value of the whole sample

タの測定感度が悪い領域になる。よって、ベストフィ ティングする場合、この付近から充分外れた領域の測 定値を用いて、ベストフィティングを行う必要がある。 以上のことを充分考慮して石英管内圧力が100mTorr から1000mTorr で作製された膜の $\Delta - \Psi$ 測定値を用 いてベストフィティングを実行した結果を Fig. 5か ら Fig.9に示す。これらの図よりP1およびP2にお ける試料の測定値はほとんどが原点付近に分布してお り、如何なる光学定数であっても膜厚が薄いことが明 らかである。さらにこれを裏付けるように、これらの 試料を肉眼で観察した場合、シリコン基板上にあると きは、干渉色が見えないぐらいで、またスラ有ドガラ ス上にあるときは、ほとんど透明であり、膜厚分布に よって膜の存在が確認できる程度の薄い膜であった。 一方、P3およびP4における試料はシリコン基板上 にあるときは、干渉色が見え、スライドガラス上にあ るときは、ほとんど淡い茶色を示して膜の存在が確認 でき、ある程度の膜厚があることを意味している。よっ て、フィティングを解釈する場合、P1およびP2に おける試料の測定値は薄く、P3およびP4における 試料の測定値はたとえ原点付近に存在しても相当の厚 さがあると解釈すべきである。

石英管内圧力 100mTorr で作製された試料におけ る測定値のベストフィティングの様子を Fig. 5 に示 す。消衰係数 k=0.005として(a)は理論曲線の全体 を示した図で,(b)は試料の測定値付近を拡大した図 である。先に述べたように P1 および P2 における試 料の測定値は屈折率 n=1.5, n=1.7の両方の理論曲 線にフィットし,これだけではどちらとも判定できな い。一方, P3,および P4 における試料の測定値は 明らかに n=1.69, n=1.70にフィットしており,理 論曲線の感度を考慮すればこの膜の屈折率は n=1.69 であると決定することができる。

石英管内圧力 200mTorr で作製された試料におけ る測定値のベストフィティングの様子を Fig. 6 に示 す。消衰係数 k = 0.005として(a) は理論曲線の全体 を示した図で、(b) は測定値付近を拡大した図である。 この場合全ての測定値が原点付近に分布しており決定 がきわめて困難であるが、P3およびP4における試 料の測定値が、n = 1.70にフィットしているため、こ の膜の屈折率は n = 1.70であると、敢えて決定した。

石英管内圧力 300mTorr で作製された試料におけ る測定値のベストフィティングの様子を Fig. 7 に示 す。消衰係数 k = 0.005として(a)は理論曲線の全体 を示した図で,(b)は測定値付近を拡大した図である。 200mTorr で作製された試料と同様,全ての測定値が 原点付近に分布しており決定が困難であるが,P3お よびP4における試料の測定値が原点に分布し,P1 およびP2における試料の測定値が n = 1.50にフィッ トしているため,この膜の屈折率は n = 1.50であると 敢えて決定した。

石英管内圧力 400mTorr で作製された試料におけ る測定値のベストフィティングの様子を Fig. 8 に示 す。消衰係数 k = 0.005として(a) は理論曲線の全体 を示した図で、(b) は測定点付近を拡大した図である。 300mTorr で作製された試料と同様、全ての測定値が 原点付近に分布しているが、P1、P2およびP3に おける試料の測定値が n = 1.50にフィットしているた め、この膜の屈折率は n = 1.50であると決定した。

石英管内圧力 1000mTorr で作製された試料におけ る測定値のベストフィティングの様子を Fig. 9 に示 す。消衰係数 k = 0.005として(a)は理論曲線の全体 を示した図で, (b), (c)は測定値付近を拡大した図







Fig. 4-3 $\Delta - \Psi$ chart of the carbon film on the Silicon substrate with changing the thickness and the refractive index n (1.50-2.5), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005). Circular markers in the figure show the measured value of the whole sample.

である。100mTorr で作製された試料と同様,測定値が 広く分布しているため、高精度が期待できる。特に図 (c)において明らかなように、P4における試料の 測定値がかなりの範囲でn = 1.54とn = 1.55の理論曲 線にフィットしているため、この膜の屈折率はn = 1. 54であると決定した。

以上の偏光解析による理論曲線と測定値のベスト フィティングより導出した結果を Table 1 に示す。表 中の精度より、100mTorr と 1000mTorr でのフィ ティングの精度が高く、これらの中間の石英管内圧力



Fig. 5 $\Delta - \Psi$ chart of the film deposited at 100 mTorr, with changing the thickness and the refractive index n (1.50-1.7), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005). (b) is the expanded figure around the measured value in the figure (a).



Fig. 6 $\Delta - \Psi$ chart of the film deposited at 200 mTorr, with changing the thickness and the refractive index n (1.50-1.7), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005). (b) is the expanded figure around the measured value in the figure (a).



Fig. 7 $\Delta - \Psi$ chart of the film deposited at 300 mTorr, with changing the thickness and the refractive index n (1.50-1.7), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005). (b) is the expanded figure around the measured value in the figure (a).



Fig. 8 $\Delta - \Psi$ chart of the film deposited at 400 mTorr, with changing the thickness and the refractive index n (1.50-1.7), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005). (b) is the expanded figure around the measured value in the figure (a).





Fig. 9 Δ-Ψ chart of the film deposited at 100 mTorr, with changing the thickness and the refractive index n (1.50-1.7), and keeping the extinction coefficient k constant (k = 0.005).
(b) and (c) are the expanded figure around the measured value in the figure (a).



Table 1Optical constants of the film deposited in
this work.

Fig. 10 The Film thickness evaluated by the ellipsometry as a function of the pressure.

では精度が落ちる。しかし,光学定数が100mTorrと 1000mTorrでの試料の範囲内にあり,ほぼ満足できる 結果と考えることができる。さらに精度をあげるため には,同一石英管内圧力で,試料の作製時間を広範囲 にとり,各種の膜厚をもつ試料を作製し,理論曲線を 一周するほどの測定値を準備する必要がある。

各試料に対する光学定数ならびに、Δ-Ψ 理論曲線 も決定されたことにより、各試料の測定値における膜 厚を理論曲線上より読取れる。ここでは、各試料の9 ポイントの平均値を石英管内圧力に対してプロットし たものを Fig. 10 に示す。

3-3 光吸収特性

試料の膜厚に関して,基板の設置位置によって著し く膜厚が異なることが Fig. 10 より示される。特に,プ ラズマ電極から遠く離れた位置 P 1, P 2における試 料の膜厚は,P3,P4位置の試料の膜厚の5分の1 程度と薄い。よって,算出した吸収係数に相当の誤差 が含まれていることが予想される。よって吸収係数に 関しては,P3,P4における試料について検討する。

ー般的に光吸収係数の高い領域 $(10^{3} ~ 10^{5} \text{cm}^{-1})$ にお いては $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ を満足する^{6,7)}。よっ て光学的エネルギーギャップを求めるために波長に対 する光吸収係数の関係を光のエネルギー $h\nu$ と (ahv)^{1/2}の関係で表現したものを Fig. 11(a),(b) に示す。(a)はP3における試料に対する結果を,(b) はP4における試料に対する結果をそれぞれ示す。両 者とも光エネルギーの増加とともに 1.5eV から3.5eV の可視光領域で単調に増加していることが示されてい る。尚,基板にスライドガラスを用いているため,可 視光領域以外での測定データは不確かさを多く含んで いるため今回の検討から除いた。P3における試料の 光エネルギーに対する吸収係数の変化は,石英管内圧 力による差異はあまり見られない。一方,P4におけ る試料の光エネルギーに対する吸収係数の変化は,石 英管内圧力による差異が見られる。しかし,以下に示 すような定量的な評価をするとP3とP4における試 料の光学的な特性は,石英管内圧力に対して同様な傾 向を示すことが明らかになった。

Fig. 11 の各試料の測定値の回帰直線を求め、その直 線を延長しα=0すなわち図の横軸との交点より求 めた光学的エネルギーギャップ(a)と光学的エネル ギーギャップ中の局在状態密度と extended state の 状態密度に関係する直線の傾きであるB値(b)を石 英管内圧力に対してプロットしたものを Fig. 12 に示 す。光学的エネルギーギャップに関しては, 1000mTorr, P4における試料の値0.4eVを除けば, 1.0eVから1.7eVの範囲にあり、200mTorrから 300mTorr で最大を示す。また, B値に関しては, やは り 1000mTorr, P 4 における試料の値 20eV^{-1/2}cm^{-1/2} を除けば、50eV^{-1/2}cm^{-1/2}から170eV^{-1/2}cm^{-1/2}の範囲に あり、やはり 200mTorr から 300mTorr で最大を示 す。しかし、アモルファス太陽電池として実用化され ている a - Si: H 薄膜は、この B 値が 900eV^{-1/2} cm^{-1/2} 程度あると言われており、今回作製したカーボン薄膜 は5分の1から10分の1程度の値であり、アモルファ ス太陽電池材料としてはまだまだの領域である。

4 まとめに

高効率アモルファスカーボン薄膜太陽電池の作製を 究極の目標として,我々は RF プラズマ CVD 法を用 いてアモルファスカーボン薄膜の作製を試みた。今回 は,作製したアモルファスカーボン薄膜の光学定数を 偏光解析により精確に求め,かつ太陽電池の性能に重 要である光学的特性の一つである光吸収特性を求め, 検討した結果,以下の知見を得た。

水素希釈5%のプロパンガスをカーボン源として lsccm~2sccmの流量で,石英管内圧力を100mTorr から1000mTorrに保った状態で,高周波電力100Wの 投入電力でプロパンガスをプラズマ分解し,温度が室 温であるガラス基板とシリコン基板上に約1時間堆積 したカーボン薄膜の光学定数を偏光解析により求めた 結果,

(1) 今回の条件で作製したカーボン膜の光学定数



Fig. 11 Optical absorption characteristics of the films at different pressure. (a) and (b) shows optical absorption characteristics of the film deposited at the substrate position of P3 and P4 respectively.



Fig. 12 Optical band gap (a) and B value (b) of the films derived from figure 11as a function of the pressure.

は、屈折率nは1.50から1.70の範囲にあり、精度 の高い値としては、石英管内圧力 100mTorr で作 製されたカーボン膜は、n = 1.69、石英管内圧力 1000mTorr で作製されたカーボン膜は、n = 1.54の値を示した。これらの膜の消衰係数kは、0.005 であった。

- (2) 偏光解析より求めたカーボン薄膜の膜厚は、プ ラズマ電極からの距離に著しく依存した。このこ とより、均一化ならびに大面積化を考えるとき、 基板の設置場所ならびにガスフローに対する基板 の向き等を充分考慮する必要がある。
- (3) 光吸収特性より、可視光領域において光エネル ギーに対して単調に光吸収係数が増加する。また、 光学的エネルギーギャップは1.0eVから1.7eV の範囲にあり、石英管内圧力200mTorrから 300mTorrの付近で最大値を示す。光学的エネル ギーギャップとしては、太陽電池用材料として適 当な値である。しかし、光学的エネルギーギャッ

プ中の局在状態密度と extended state の状態密 度に関係する直線の傾きであるB値は,最大値で も 170eV^{-1/2}cm^{-1/2}程度で実用されているアモル ファスシリコン太陽電池薄膜の5分の1程度であ る。

以上のような結果を得たが、高周波数プラズマ CVD によるカーボン薄膜の作製は、今回途に就いたばかり であり、太陽電池用カーボン薄膜としてはまだまだの 域であるが、今回偏光解析により、かなり高精度でカー ボン薄膜の光学定数が決定できたことは、カーボン薄 膜が作製条件に対する依存性が著しく強いことならび に多様な構造を持つことを考慮すると今後の研究に大 いに役立つと考える。

参考文献

- 1) 浜川圭弘:「太陽光発電とその意義」, 電気学会誌, 115巻, 4号, pp. 214-219, (1995)
- 2) 神保孝志:「太陽電池用カーボン薄膜の研究」,名古屋工業

大学極微構造デバイスセンター報告, pp. 93-108, (2000) 3) 清水秀己, 村瀬圭二:「HF洗浄後の Si 基板表面の偏光解

- 析」, 愛知教育大学研究報告, 第45輯, pp. 31-37, (1996)
- 4) 清水秀已:「偏光解析によるシリコン基板表面粗さの評価」,愛知教育大学研究報告,第41輯,pp. 45-52,(2002)
- 5) 針生尚:光エレクトロニクス, 培風館 (1190)
- 6) 清水秀己,野田三喜男:「高周波マグネトロンスパッタリングにより作成した a-Si:H薄膜の微細構造と電気的・

光学的特性」,愛知教育大学研究報告,第36輯,pp. 107-113, (1987)

7) 清水秀己,野田三喜男:「高周波スパッタリングにより作成した a -Si:H薄膜の微細構造と電気的・光学的特性」,愛知教育大学研究報告,第37輯,pp.113-118,(1988)
 (平成14年9月11日受理)