

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360302

研究課題名（和文） アモルファス炭素膜からなる太陽光発電素子の開発

研究課題名（英文） Fabrication of photovoltaic cells using amorphous carbon films

研究代表者

大竹 尚登 (OHTAKE NAOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40213756

研究成果の概要（和文）：本研究では半導体材料として利用可能なアモルファス炭素の開発を目的として金属ドーピングした薄膜を合成するとともにアニーリング処理を施し、構造分析及び特性評価を行った。合成方法には主にマイクロパルス電源を用いたスパッタ法を用いた。フェルミレベルやバンドギャップを制御するためドーパントとして15族元素のアンチモンと窒素、13族元素のボロンを用いた。さらに合成した薄膜をアルゴン、窒素、水素等の雰囲気下でアニール処理することで、欠陥密度の低減と導電性の向上を試みた。その結果、900℃で水素プラズマ雰囲気下でアニールすることにより、ESRで $1.0 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$ 程度の低欠陥密度を示し、 $10^4 [\Omega \cdot \text{cm}]$ の抵抗率のアモルファス炭素膜を合成することが出来た。最後に、アモルファス炭素のみからなる発電素子を作製し、変換効率は極めて低いが、 $V_{oc}=20 \sim 49.0 \text{ mV}$ 、 $I_{sc}=0.01 \mu\text{A}$ の発電特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： This report describes fabrication of doped amorphous carbon films and its application to photovoltaic cells. Pulse magnetron sputtering method was used to deposit amorphous carbon films. Nitrogen, antimony and boron were used as the dopants, because nitrogen and antimony are 15-group elements, and boron is 13-group element. Annealing process was utilized to reduce defect density of amorphous carbon films. Deposited films were annealed under Ar and H₂ plasma atmosphere. Annealed amorphous carbon films with antimony of 1.0 [mol%] under H₂ plasma atmosphere at 900 [°C] showed band gap of 2.63 [eV] and dangling bond density of as low as $3.0 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$. This value is as same as amorphous silicon films. Finally, photovoltaic cell consisting of amorphous carbon was fabricated. It was found that the cell generates V_{oc} of 20~49.0 mV, and I_{sc} of 0.01μA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			0
年度			0
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ処理・レーザー加工 アモルファス炭素、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は 30 年後に現在の 150 倍以上の発電量を要求されている。その実現には Si 系をより進化させるとともに、資源と安全性に問題のない新たな材料開発を進めてゆくことが必須である。一方、炭素は IV 族の元素でワイドバンドギャップ半導体であることから、太陽電池として優れた特性を発揮することが期待されており、全世界で 9 グループ程度が研究開発を進めている。しかし、炭素の結合状態すなわち sp³/sp² 比とその周期構造と変換効率との関係はほとんど明らかにされていない。さらには欠陥量の制御と不純物準位の生成についてはほとんど学術的な知見が無く、アモルファス炭素系材料の基礎物性からの理解が、太陽光発電素子の実現に必要な不可欠となっている。従来の研究に見られるように、CNT において明確なグラフェン構造が見られるのに対して、アモルファス炭素では TEM でも構造が明確でなく、その制御が困難な為である。これに対して申請者は、CVD 法で原子状水素を欠陥の固定に積極的に用いることにより、開放電圧 49.0 mV を示す太陽光発電素子を作製することに成功している。この技術はまさに黎明期であり、将来の太陽光発電を支えるブレークスルーのひとつになると考えられる。しかし、変換効率は現状では 0.1% 以下であり、これを画期的に向上するにはアモルファス炭素の構造を太陽光発電に適した炭素結合状態に制御することが必須である。

2. 研究の目的

本研究は、アモルファス炭素膜の生成過程を把握し 5% 程度の高変換効率の太陽光発電を実現することを目的とするものである。まず極短ナノパルススパッタ、表面波プラズマ CVD 及びイオンビーム照射からなる炭素系太陽電池試作装置を開発し、合成条件がアモルファス炭素膜の微細構造、欠陥密度と光起電力特性にどのような影響を及ぼすかを明らかにして、光発電素子に適した膜構造及び膜作製法を提案する。特に高電子温度の極短パルス放電プラズマと高電子密度の表面波プラズマ CVD の特徴を生かして電子温度と電子密度を変化させながら合成を行い、分光により予測される化学種と合成膜の諸特性とを比較することで「どのような生成過程でどのような構造の膜が得られるか」を明らかにする。その上で、極短ナノパルススパッタとイオンビーム照射による創出する低欠陥 i 層と、表面波プラズマ CVD により創出する B 及び P・N をドーピングした p 層及び n 層を積層した構造の炭素系 pin 太陽光発電素子を開発する。

3. 研究の方法

本研究は、アモルファス炭素膜の生成過程を理解して高効率の太陽光発電素子を開発するもので、①アモルファス炭素膜の構造、具体的には sp³/sp² クラスタ比と欠陥密度を制御するための極短ナノパルススパッタ、表面波マイクロ波プラズマ CVD 及びイオンビーム照射を統合した合成装置を開発すること、②パルス放電および表面波放電の特徴を生かして最大の電子密度・電子温度と平均の電子密度・電子温度を変化させて合成を行い、イオンビーム照射による欠陥効果を検証しつつ、低欠陥アモルファス炭素膜生成の基礎過程を理解すること、③光発電素子に適した膜構造を明らかにして約 5% の高変換効率の炭素系 pin 構造太陽光発電素子を作製することからなる 3 ステップから成り立っている。これを 3 年間で達成するために、以下のような研究計画・方法を採用する。

(1) 炭素系太陽電池試作装置の開発

前項で試作する極短ナノパルススパッタ、表面波プラズマ CVD 及びイオンビーム照射を統合して、炭素系太陽電池の試作装置を開発する。本装置によりアモルファス炭素膜の構造を自由に変化させることが可能とし、十分に理解されていないアモルファス炭素膜生成過程を、以下の装置コンセプトに基づいて基礎的・系統的に理解する。

(2) プラズマの診断

生成した極短ナノパルスプラズマ及び表面波励起プラズマの電子温度及び電子密度を、ラングミュアプローブを挿入して測定する。パルス電源を用いてプラズマを発生させると、電子温度及び電子密度は周期的に変化する。両者の減衰を含めて測定する。合わせて時間平均の電子温度・電子密度も測定する。

(3) アモルファス炭素膜の合成及びその微細構造評価

単結晶 Si 基板上に以下のアモルファス炭素膜の合成を行う。

①極短ナノパルススパッタユニットにより、グラファイトまたはダイヤモンドターゲットを原料として、真性半導体層 (i 層) に相当するアモルファス炭素膜を作製する。ナノパルスのパラメータ (パルス幅及び単パルス電力) を変化させると共に水素を導入する場合と量を変化させて微量導入する場合について合成実験を行う。

②表面波励起マイクロ波プラズマにより、アセチレン、メタンを原料とし最大の電子温度と電子密度、平均の電子温度と電子密度をパラメータとしてドーピングした p 層及び n

層に相当するアモルファス炭素膜を合成する。Bドーピングには $B(CH_3)_3$ を用い、Nには窒素またはアンモニア、リンには安全な H_3PO_4 をドーパントに用いる。

そして、生成膜①、②について主に吸収端近傍 X 線微細構造分析：NEXAFS による sp^3/sp^2 クラスタ比の測定と電子スピン共鳴：ESR による欠陥（未結合手）密度の測定を行う。 sp^3/sp^2 クラスタ比については 10～50%の範囲で変化させるものとし、欠陥密度は通常のアモルファス炭素膜では $10^{18} \sim 10^{19}/cm^3$ であるのを $10^{16}/cm^3$ まで低減することを目標とする。

(4) アモルファス炭素膜からなる太陽光発電素子の試作

以上より太陽光発電素子として適切な組成・構造のアモルファス炭素膜及びその生成過程と電気的特性を明らかにした上で、p 層、i 層及び n 層のアモルファス炭素膜を堆積させ、スパッタリングによる Ti 電極をアモルファス炭素膜表面に作製し、アモルファス炭素膜側から光を入射させる構造の pin 型太陽電池を試作する。そして実際に AM1.5 の太陽光発電実験を行い、変換効率を詳細に調べる。

4. 研究成果

(1) アモルファス炭素膜の欠陥低減の試み
イオン照射量と照射イオン種によって、アモルファス炭素中の欠陥密度がどのように低減するかを ESR により分析して検討した。さらに水素イオン雰囲気下でのアニーリングが欠陥密度の低減に有効であることを示し、1 立方センチあたり 10^{18} 乗程度の欠陥を、図 1 に示すように 10^{16} 乗オーダーまで低減することのできることを明らかにした。

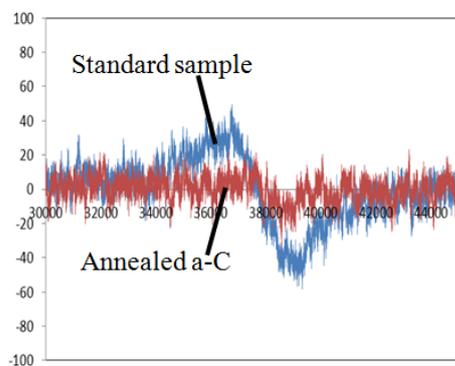


図 1 熱処理前後の ESR スペクトル

(2) アモルファス炭素膜の電気的特性・光発電特性の評価

n 型及び p 型の単結晶 Si 基板上に $R_a=0.1nm$ 以下の平滑なアモルファス炭素膜の合成を

行い、膜の微細構造が光起電力特性にどのような影響を及ぼすかを検討し、太陽光発電特性を太陽光発電シミュレータにより測定することにより sp^3/sp^2 クラスタの構造と電気的特性との関係を検討した。

(3) アモルファス炭素膜生成の基礎過程の検討

高分解能発光分光分析システムをさらに改良し、プラズマ中の化学種の濃度がどのように変化するかを詳細に分析した。その結果、C1 から C6 までの発光がみられ、アセチレンを原料とした場合には C2 系の発光強度が高いことがわかった。また、アセチレンに水素を 1：1 で導入しても発光種はあまり変化しないことがわかった。この知見を基に、1. に示したように合成中ではなくアニーリングを試み、欠陥低減に成功した。

(4) アンチモン (Sb) ドープアモルファス炭素膜の電気的特性評価

Sb ドープしたアモルファス炭素膜を作製して光学バンドギャップ等を調べ、さらに $300^\circ C$ から $900^\circ C$ のアニーリングによる欠陥密度低減を試みた。その結果、 $900^\circ C$ 程度でアニーリングすることにより導電性を向上させ、欠陥密度を 1 立方センチ当たり 10^{16} 乗程度に低減できることを示した。

(5) ボロン (B) ドープアモルファス炭素膜の作製と電気的特性の評価：p 型のアモルファス炭素膜を合成するために、トリメチルボロン (TMB) をドーピングガス、メタンを原料としたプラズマ CVD 法により、B ドープアモルファス炭素膜を作製することを試みた。TMB とメタンとの比は、0,0.17,0.29,1.0%に変化させた。V-I 特性評価の結果より、B をドープしたアモルファス炭素膜は p 型を示すことが示唆された。また、UV-VIS 測定結果より、B がドープされていないアモルファス炭素膜の吸収端は $290nm$ であったのに対して、B ドープにより吸収端の波長が長波長側にシフトし、1.0%においては $360nm$ まで上昇することを明らかにした。

(6) PVD 法による Si-C 膜の合成と特性評価：次に、n 型のアモルファス炭素系薄膜を合成するために、マグネトロンスパッタ装置による合成を行った。合成された膜の C1s および Si2p の XPS (X 線光電子分光分析) スペクトルを分析することにより、出力 $300W$ においては C-Si, C=C, C-C がそれぞれ 40.1%, 13.9%, 45.9%であることを明らかにした。そして、印加電力を上昇させるにつれて C=C 結合比が上昇し、 $400W$ では 23.3%に達することがわかった。

(7) アモルファス炭素太陽電池の試作：以上の成果を総合し、アモルファス炭素のみからなる太陽光発電素子を試作し(図2)、太陽光発電特性をAM1.5の太陽光発電シミュレータにより測定することにより特性を調べた、その結果、**変換効率は極めて低い**が、**Voc=20~49.0 mV, Isc=0.01uAの発電特性を示す**ことを明らかに出来た。

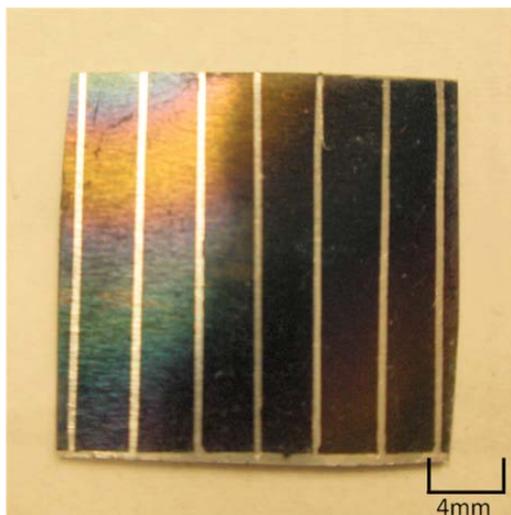


図2 試作した太陽光発電素子

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Hiroaki Okuyama, Mai Takashima, Hiroki Akasaka and Naoto Ohtake: Synthesis of Antimony Doped Amorphous Carbon Films, Journal of Physics: Conference Series(掲載決定: Manuscript No. 2-P106)

[学会発表] (計 7 件)

(1) 齋藤 啓,奥山紘章,赤坂大樹,大竹尚登. アダマント薄膜の合成と太陽光発電素子としての評価, 第20回機械材料・材料加工技術講演会, M&P2012, 大阪工業大学(大阪), CD-ROM, Nov. 2012.

(2) Hiroaki Okuyama, Mai Takashima, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake. Synthesis of Antimony Doped Amorphous Carbon Films, 11th APCPST (Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology) and 25th SPSM (Symposium on Plasma Science for Materials), Abstracts of 11th APCPST & 25th SPSM, The 11th Committee on APCPST, The 153rd Committee on Plasma Materials Science, Japan Society for the Promotion of Science, Kyoto University (Kyoto), pp. 339, Oct. 2012.

(3) 奥山紘章,大竹尚登. 金属含有アモルファ

スカーボン薄膜の合成と電気的特性評価, 第25回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, ニューダイヤモンドフォーラム, 産業技術総合研究所(茨城), pp. 182-183, Dec. 2011.

(4) Hiroaki Okuyama, Naoto Ohtake. Deposition and Electronic Characteristics of Antimony Doped Amorphous Carbon Films, The 15th International Conference on Thin Films, The 15th International Conference on Thin Films, The Vacuum Society of Japan, Kyoto Tera (Kyoto), CD-ROM, Nov. 2011.

(5)奥山紘章,大竹尚登. Sbドーパアモルファス炭素膜の合成と電気的特性評価, 日本機械学会2011年度年次大会, 東京工業大学(東京), CD-ROM, Sep. 2011.

(6)奥山紘章,齋藤 啓,大竹尚登. Sb含有アモルファス炭素膜の合成と電気的特性評価, 第58回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 応用物理学会, 神奈川工科大学(神奈川)不開催, 06-094, Mar. 2011.

(7)奥山紘章,井関日出男,大竹尚登. 金属ドーパアモルファス炭素膜の合成と電気的特性評価, 第24回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, ニューダイヤモンドフォーラム, 東京工業大学(東京) pp. 80-81, Nov. 2010.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.titech.ac.jp/~seikei/ohtakenaoto/ohtakenaoto/reseach.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大竹 尚登 (OHTAKE NAOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 40213756

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし