

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289083

研究課題名(和文)水素化アモルファスカーボンの薄膜作成と物性制御

研究課題名(英文)Thin film growth and polarity control of hydrogenated amorphous carbon

研究代表者

秋本 克洋 (AKIMOTO, Katsuhiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：90251040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：原料が豊富で毒性がない炭素に着目し、水素化アモルファスカーボン薄膜の作製技術の確立と物性制御を行い半導体材料として使える可能性を明らかにすることを目的とした。フラーレンやBathocuproine等有機分子とAg, Ca等との間で大きな電荷移動があることを見出し、この結果より、水素化アモルファスカーボン薄膜へのF、Caドーピングの構想を立てた。Fを添加することでpタイプ化に、また、Ca添加によりnタイプ化に成功した。電気伝導度およびキャリア濃度はpタイプでそれぞれ $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、nタイプでそれぞれ $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を得た。

研究成果の概要(英文)：Film growth and control of carrier concentration of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) has been studied to develop a new semiconductor material characterized by abundance of its source material and no toxicity. The a-C:H was deposited by reactive plasma deposition method. The effect of F and Ca doping into a-C:H was examined referring to the results of Ag or Ca doping into fullerene, bathocuproine and so on where the electrical resistivity significantly changed by the doping. P and n type a-C:H were obtained by F and Ca doping, and the lowest resistivity obtained were  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  with the carrier concentration of  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , and  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  with  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , respectively.

研究分野：結晶工学

キーワード：アモルファスカーボン カarbon薄膜 アモルファス 反応性スパッタ成膜 ドーピング 極性制御

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の枯渇や環境問題の顕在化でクリーンエネルギーが大きな注目を浴びている。なかでも太陽光発電は無尽蔵のエネルギーが利用できるとして期待されている。現在実用化されている太陽電池材料は結晶シリコン、多結晶シリコンが主であるが、さらなる普及にはコストの低減と高効率化が必須である。しかしながら、シリコンの生産においてもっともエネルギーが必要な、酸化ケイ素からシリコンに還元するエネルギーは一意的に決まっており、さらなる低コスト化は難しい状況である。また、高効率化を目指す方向として、タンデム化が一つの開発方向であるが、SiGe 混晶やアモルファスシリコンとの組み合わせはマッチングが悪く、多くの課題が残された状態である。このような状況の中、シリコンを凌駕する可能性をもった材料を開発することは緊急の課題である。

### 2. 研究の目的

カーボンは地球上に豊富に存在し、毒性がなく、半導体として使うことができればポテンシャルの高い材料となることが期待されている。中でも、水素化アモルファスカーボン (a-C:H) は、半金属であるグラファイトから約 5.5eV のバンドギャップを持つダイヤモンドまでその中間の材料合成が可能とされている。さらに、その性質は有機分子とも共通する部分があるため、物性制御の際には有機分子で使われている手法が参考になる。a-C:H のバンドギャップ制御は、原料選択、N 添加などの手法により可能となってきているが、極性制御、キャリア濃度制御技術はまだ確立されていない。

本研究では、a-C:H に着目し、太陽電池材料への応用を念頭に、p 型、n 型ドーピングによる電気伝導性制御技術の確立を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

a-C:H の成膜は、反応性スパッタリング法と光照射成膜法の 2 種を用いた。反応性スパッタリング法は従来使われてきた方法であるため、バンドギャップ制御に関して着目した実験を行った。成膜条件は、反応性スパッタリング法では、基板温度 200 ~ 500°C、成膜中の真空度 0.7Pa、原料は変化させるが主に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を用いた。

光照射成膜においては、光源には Nd:YAG レーザ、波長 266nm、パルス幅 3nsec を用いた。原料にはアルカンであるペンタデカン (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>) と芳香族化合物であるベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) を用い化学結合性の違いを検討した。

a-C:H に対する不純物添加の効果を予備的に調べるため、Ag や Ca 電極とフラーレン、bathocuproine (BCP) 間の相互作用あるいは界面電子構造を光電子分光法で調べた。

ドパントは、通常用いられる B およびそれ以外の新しい不純物を検討した。成膜法は

反応性スパッタリング法によった。

成膜した a-C:H の評価は、X 線回折、赤外吸収スペクトル、ラマン分光法、電子分光法、吸収スペクトル、電気伝導度、ホール効果等により行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 光照射成膜

光照射法による a-C:H 作製については、原料、光強度、パルス数の効果を調べた。用いた光原は Nd:YAG レーザで波長 266nm、パルス幅 3nsec である。原料にはアルカンであるペンタデカン (C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>) と芳香族化合物であるベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) を用い、原料に含む二重結合性の膜への影響に注目した。ペンタデカンに光照射すると二重結合性が増加、ラマン分光で a-C:H 様のスペクトルとなり、膜形成されたことが示された。ベンゼンも同様に光照射により a-C:H 膜が形成されていることが示された。二重結合を有する原料を用いた場合、バンドギャップが ~1eV 程度、一重結合の原料では ~2eV 程度の膜が得られ、スパッタ法の結果と傾向は一致した。また、光強度変化による sp<sup>2</sup> と sp<sup>3</sup> の制御性は一重結合の原料のほうが勝っていることがわかった。ペンタデカンおよびベンゼンのレーザ照射によるラマンスペクトルの変化を図 1、2、に示した。また、XPS の C (1s) ピーク位置から導出した膜中の sp<sup>2</sup> 成分の割合を図 3 に示した。

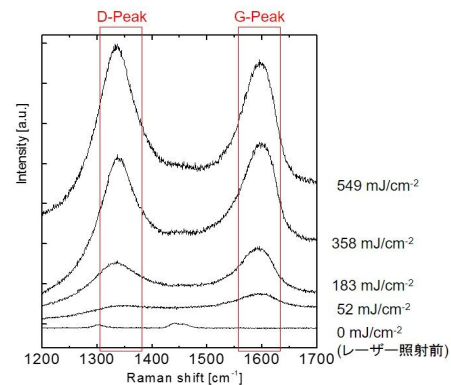


図1. ペンタデカンに対するレーザ照射強度を変化させたラマンスペクトル。Gピークはsp<sup>2</sup>に起因。

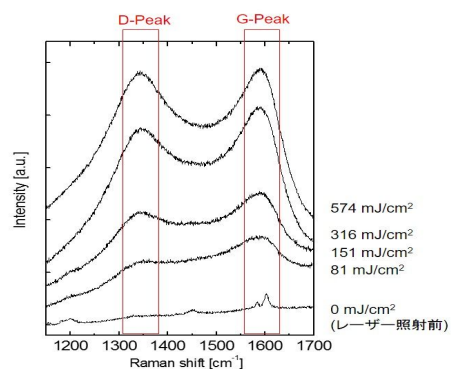


図2. ベンゼンに対するレーザ照射強度を変化させたラマンスペクトル。

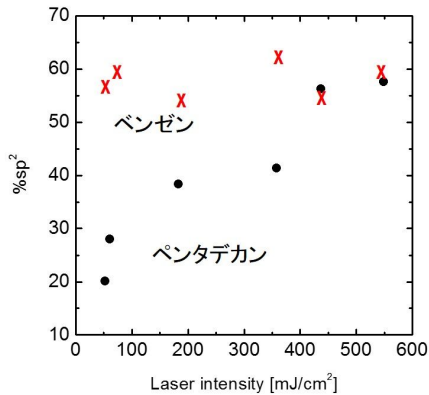


図3. 原料にペンタデカン、ベンゼンを用いた時の a-C:H中のsp2の割合。XPSのC(1s)ピーク位置から導出した。

(2) 炭素膜・有機分子と金属との相互作用 a-C:Hへのドーピングは、pタイプにはBが、nタイプにはNが試みられてきているが十分なドーピング効果が得られていない。そこで、炭素膜、あるいは有機分子と金属との相互作用を詳細に調べ、その性質から新たなドパントを見出そうと試みた。

有機太陽電池の一つの基本的構造である C<sub>60</sub>/Bathocuproine(BCP)/Ag の系を取り上げ、BCP の膜厚を変化させながら BCP と Ag、BCP と C<sub>60</sub>、Ag と C<sub>60</sub> の界面電子構造を調べた。Ag と BCP との界面ではギャップ状態が形成されるが BCP 層が薄い場合、ギャップ状態の影響が C<sub>60</sub> まで及び、Ag と C<sub>60</sub> の界面にも新たな状態であるギャップ状態が形成されることが分かった。このギャップ状態に電荷移動が起こり電気伝導度が極めて大きくなることを見出した。

BCP に Ag, Ca, Au を添加した際の電導度変化を図 4 に示した。仕事関数が小さい金属ほどドーピング効果が大きい。これは電荷移動させる移動力と関係していると考えている。これらの結果より、仕事関数の大きな原子あるいは小さい原子を使えば炭素膜との間で電荷移動を引き起こせ得ることを示している。すなわち、Ca や F がドパントとして働き得ると考えられこれを試みた。

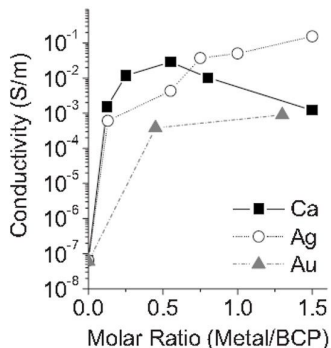


図4. Ca, Ag, Auを添加したbathocuproine膜の添加濃度と電気伝導度の関係。

図 5 には Ca と有機分子との相互作用でギャップ状態が形成され電荷移動が生じているモデル図を示した。

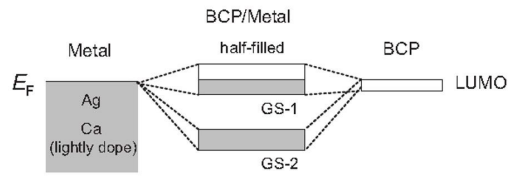


図5. AgやCaとBathocuproineとの相互作用で形成された新しいエネルギー準位とそこに電子移動した様子。

### (3) a-C:H 膜への F ドーピングと Ca ドーピング

フラーレンや BCP と仕事関数の差が大きい原子との界面では新たな電子構造が形成され電荷移動が生じることを見出したことより、a-C:H 膜への新たなドーピングについて、F および Ca を試みた。成膜手法は反応性プラズマ法である。

F 添加の原料は CF<sub>4</sub> を使い、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> および Ar と共に反応容器に同時供給した。図 6 に電気伝導度と F 供給量の関係を示した。F の供給と共に電導度が急激に増大した。ホール効果測定ができた 3 つの試料についてキャリア濃度と移動度を挿入図に示した。10<sup>18</sup> 台から 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 台のキャリア濃度が得られ F 添加の効果が確認された。

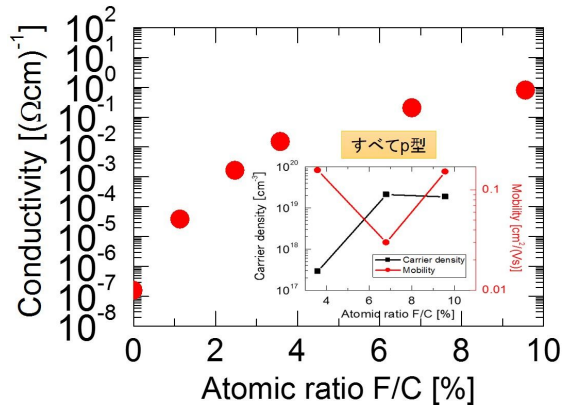


図6. a-C:H膜へのF添加濃度と電気伝導度。挿入図に、キャリア濃度と移動度の関係を示した。

図 7 に Tauc plot を示す。F 添加なしで約 1eV のバンドギャップを示し、F 添加と共にバンドギャップが低下した。F 添加が最も大きい a-C:H ではバンドギャップエネルギーが約 0.5eV となり、不純物添加により構造が変化していることがわかる。

ドーピングによる構造変化の様子を調べるため赤外吸収スペクトルの測定を行った。結果を図 8 に示す。

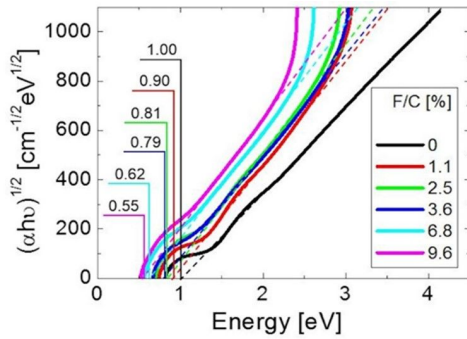


図7. F添加a-C:HのTauc plot.

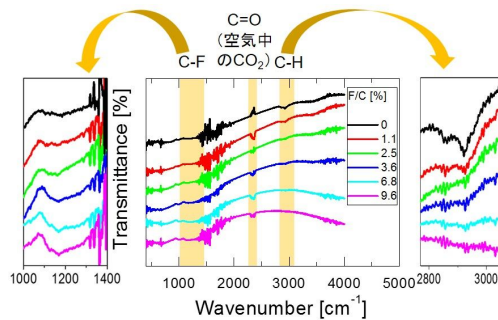


図8. F添加a-C:Hの赤外吸収スペクトル.

図8からわかるように、F添加によりC-H信号が減少し、C-F信号が増大した。このことより、F添加によりHサイトにFが結合したと考えられる。F添加によるバンドギャップ変化に関する情報は残念ながら得られなかった。ダングリングボンド終端化の効果を狙ったがその証拠は現段階では得られていない。今後検討する。

Ca添加についても同様な実験を行った。成膜の際にはターゲット上にCaチップを置くことで添加と濃度制御を行った。

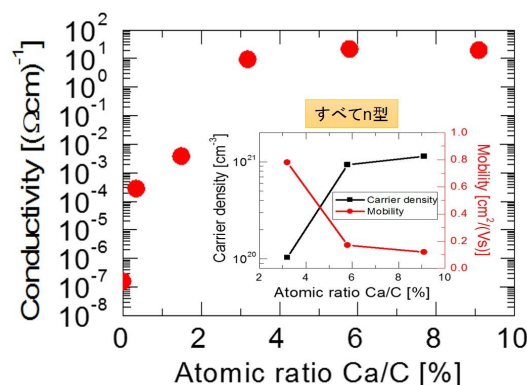


図9. a-C:H膜へのCa添加濃度と電気伝導度の関係。挿入図に、キャリア濃度と移動度の関係を示した。

Caの添加量を大きくするとともに電導度が増大した。ホール効果測定ができた3つの試料についてキャリア濃度と移動度を挿入図に示した。

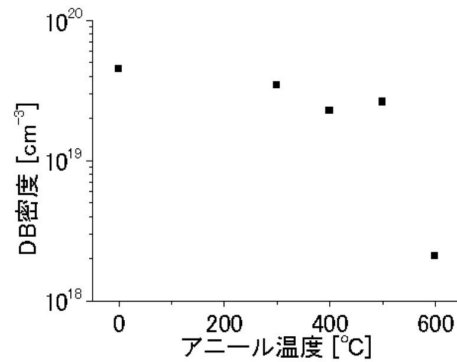


図10. ESRで測定したアンドープa-C:H膜中のダングリングボンド密度とアニール温度の関係。

以上のように、a-C:Hのpおよびnタイプの制御を達成したので、pn接合の作製を試みた。しかしながら、整流性は現段階では得られていない。図10に示すように、ダングリング密度が $10^{19} \text{cm}^{-3}$ 台以上とESR測定から見積もられ、これらが界面において再結合センターとして働くため整流性が得られていないと考えている。今後、ダングリングボンド密度の減少化が重要な課題となろう。

## 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 5 件)

1. X. Hao, S. Wang, T. Sakurai, S. Masuda and K. Akimoto, Improvement of stability for small molecule organic solar cells by suppressing the trap mediated recombination, ACS Appl. Materials & Interfaces, 7, 18379-18386 (2015). 査読あり  
<http://10.0.3.253/acsami.5b04334>
2. X Hao, S Wang, T Sakurai, K Akimoto, The effect of bathocuproine (BCP) buffer layer in small molecule organic solar cells with inverted structure, Jpn. J. Appl. Phys., 54, p04DK06 (5-pages) (2015). 査読あり  
[doi:10.7567/JJAP.54.04DK06](https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DK06)
3. X Hao, S Wang, W Fu, T Sakurai, S Masuda, K Akimoto, Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure, Org. Electron., 15, 1773-1779 (2014). 査読あり  
[doi:10.1016/j.orgel.2014.04.030](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.030)
4. S.Wang, T.Sakurai, K.Komatsu, K.Akimoto, Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene, J. Cryst. Growth, 378, 415-417 (2013). 査読あり

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.126>

5. S.Wang, T.Sakurai, X.Hao, W.Fu, S.Masuda, and K.Akimoto, Favorable electronic structure for organic solar cells induced by strong interaction at interface, *J. Appl. Phys.*, 114, 183707 (5-pages) (2013). 査読あり  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4829905>

〔学会発表〕(計 8 件)

国際会議発表

1. T. Sakurai, T. Miyazawa, K. Cnops, D. Cheyns and K. Akimoto, Energy level alignment at cathode interfaces in subphthalocyanine acceptor based organic solar cells, MRS Fall Meeting & Exhibit, Nov. 29<sup>th</sup>~Dec. 4<sup>th</sup>, 2015, Boston, USA. (Poster presentation).
2. X. Hao, S. Wang, T. Sakurai and K. Akimoto, Morphological influences on the open circuit voltage in small molecule bulk solar cells, The 8th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE15), July 6<sup>th</sup>-9<sup>th</sup>, 2015, Thessaloniki, Greece. (Poster presentation).
3. X. Hao, S. Wang, T. Sakurai and K. Akimoto, Morphology of Active Layer: Effect on the Open Circuit Voltage of Small Molecule Bulk Solar Cells, The 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum (5thAASEF), May 10<sup>th</sup>-13<sup>rd</sup>, 2015, University of Tsukuba, Ibaraki, Japan. (Poster presentation).
4. X Hao, S Wang, T Sakurai, K Akimoto, Performance Improvement of Small Molecular Organic Solar Cells with Inverted Structure by Using an ITO Cathode Coated by Ultrathin Calcium Layer, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 2014/11/26, Kyoto, Japan.
5. X Hao, S Wang, T Sakurai, K Akimoto, The Effect of Bathocuproine (BCP) buffer layer in boron subphthalocyanine chloride (SubPc)/fullerene (C60) Organic Solar Cells with inverted structure, International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), 2014/9/10, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

国内会議発表

1. 寺田優介, 秋本克洋, Caドーピングによる a-C:H の伝導型制御. 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会. 2015 年 9 月 13 日 ~ 16 日. 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市).
2. X Hao, S Wang, T Sakurai, K Akimoto, Efficiency Enhancement of Organic Solar Cells by Suppressing Recombination at

Cathode Interface, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11-14 日, 東海大学 (神奈川県平塚市).  
3. 寺田優介, 秋本克洋, Fドーピングによる a-C:H の伝導型制御, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17-20 日, 北海道大学 (北海道札幌市).

〔図書〕(計 1 件)

1. “化合物薄膜太陽電池の最新技術 II 第 5 章 2 節化合物薄膜太陽電池の欠陥準位評価”, 櫻井岳暁, MM Islam, 秋本克洋 (分担執筆), CMC 出版, 2014 年 10 月, 299 (161 - 171).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)  
なし

取得状況 (計 0 件)  
なし

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon/akimoto\\_sakurai\\_lab/welcome.html](http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon/akimoto_sakurai_lab/welcome.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋本 克洋 (AKIMOTO Katsuhiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 90251040