

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560057

研究課題名(和文) ナノ結晶ゲルマニウム薄膜を用いた熱光発電素子に関する研究

研究課題名(英文) Nano-crystalline germanium films for thermo-photovoltaic devices

研究代表者

磯村 雅夫 (ISOMURA, MASAO)

東海大学・工学部・教授

研究者番号：70365998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽熱または排熱からの赤外光光電変換により電力を得るための素子材料としてナノ結晶ゲルマニウムを検討した。ナノ結晶ゲルマニウムの作製方法として低コスト化が可能な高周波スパッター法を用いたが、プラズマ電位で加速された正イオンの衝突損傷による材料特性の劣化が課題であった。本研究では高周波スパッターのカソード電極に負の直流バイアスを印加することでプラズマ電位の低下を試みた結果、高周波プラズマの自己バイアスより大きな値の負の直流バイアスを印加することで、プラズマ電位の低下にはじめて成功した。また、同条件で作製したナノ結晶ゲルマニウムの結晶性に改善が見られ、正イオン衝突損傷が抑えられてことが確認できた。

研究成果の概要(英文)：We have researched nano-crystalline germanium (nc-Ge) as a material of a photovoltaic device for infrared light from solar thermal and thermal waste. The nc-Ge was fabricated by a radio-frequency (RF) sputtering method, which is expected as a low-cost production method. However, positive ions are accelerated by the plasma potential and cause ion-damage to the fabricated nc-Ge in the sputtering process. We successfully reduced the plasma potential by applying negative DC bias voltage to the cathode of the RF sputtering for the first time. When the negative DC cathode bias voltage was lower than the self-bias voltage, the plasma potential was effectively reduced. The improvement of crystallinity in the nc-Ge samples was also observed with decreasing the negative DC cathode bias to lower values than the self-bias voltage, so we could attain the reduction of the plasma damage in the RF sputtering process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般

キーワード：熱光発電 ゲルマニウム スパッター プラズマ電位 カソードバイアス

1. 研究開始当初の背景

人類の豊かな生活を21世紀以降も継続していくために、クリーン且つ豊富なエネルギーを確保していく必要がある。この問題に対する最も有力な対策は再生可能エネルギーによる循環型エネルギー社会の構築である。環境負荷を生じない新たな再生可能エネルギー源として、熱光発電 (TPV: Thermophotovoltaic) に注目している。工業排熱や太陽熱を赤外線源とし光電変換素子によって電力に変換する技術であり、太陽光などのエネルギーを一旦蓄熱することで自然エネルギーの欠点である不安定なエネルギー供給を解決することができる。

2. 研究の目的

本研究では、赤外光を半導体の光電変換によって電気エネルギーに変換するTPVに用いる光電変換素子の研究開発を目的としている。これらを比較的環境負荷が少なく資源量が多いゲルマニウム系半導体により実現すること、また大面積TPV半導体素子が作製可能なスパッタ法で作製したナノ結晶材料を用いることで、資源量確保、コスト低減、生産性向上を同時に解決することを目指している。

3. 研究の方法

ゲルマニウム半導体薄膜はRFマグネトロンスパッタ装置により結晶シリコン基板及びガラス基板上に作製した。スパッタ法では正イオンの衝突による試料へのダメージが懸念されており、プラズマ電位の低減によるダメージの抑制が課題である。本研究では、ターゲットカソード電極に負のDCバイアスをRF電源と並列に印加することによるプラズマ電位の低減を試みた。図1は本研究で用いたスパッタ装置の概略である。カソード電極に高純度Geターゲットを設置し、アース側に流れる高周波電流を阻止する高周波カットフィルターを介してDCバイアス印加用のDC電源を接続している。プラズマ電位は浮遊型エミッシブプローブ法により測定した。Ar及びH₂ガス流量を夫々5 ccm及び50 ccmとした混合ガスに

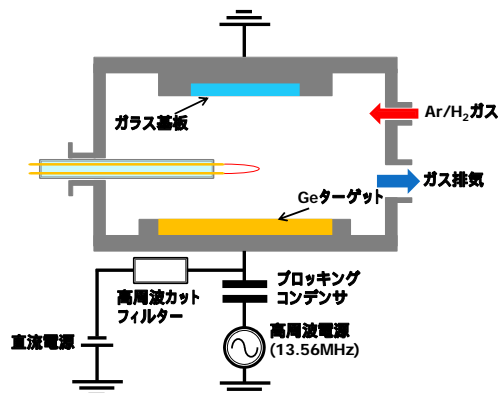


図1 本研究で用いたDCバイアス印加型RFスパッター装置

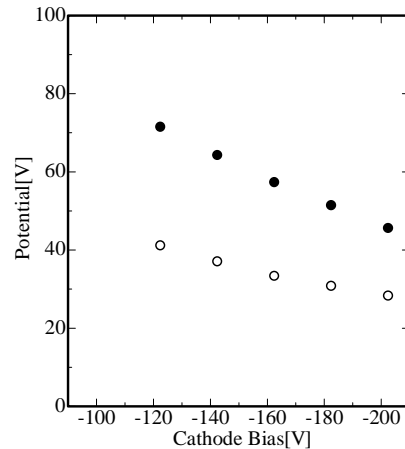


図2 負のカソードDCバイアス値に対するプラズマ電位および浮遊電位の変化

よる反応性スパッタであり、スパッタ時の圧力は7 Pa、RF電力は100 W、基板温度は100~200 °Cとした。

4. 研究成果

図2は負のDCカソードバイアス値に対するプラズマポテンシャル及び浮遊ポテンシャルの測定値である。プラズマポテンシャルはアース電位に対するプラズマ電位を、浮遊電位はプラズマ中にあるアースされていない物体(絶縁物)のアース電位に対する電位を表す。両値とも負のDCカソードバイアス電圧の印加により顕著に低下しており、我々の目論み通り本手法はプラズマ電位の低減に効果的であることが確かめられた。この結果はDCカソードバイアス電圧がプラズマ電位を低減する事を実験的に示す初めての報告であり、プラズマ物理を理解する上でも意味のある知見である。

図3は低抵抗シリコン基板上に200 °Cで作製したゲルマニウム試料のラマン分光スペクトルである。負のDCカソードバイアスを自己バイアスである-125 から-215 °Vまで増加していくと、結晶化を示すピークが顕著に表れ、良好な結晶性の試料が得られることが分かる。導電性基板上の試料はプラズマ電位によって加速された正イオンによってダメージを受ける。図2で測定したプラズマ電位は上記要件では70 Vから45 Vに低下しており、正イオンのダメージ低減により結晶性が向上したことが確認できる。

絶縁性基板上の試料では、プラズマ電位と浮遊電位の電位差で加速された正イオンが衝突すると考えられる。これは絶縁性基板上の試料の方がイオン衝突によるダメージを受けにくいことを示唆している。図4は負のDCカソードバイアスを変化させ、ガラス基板上(青線)と低抵抗シリコン基板上(赤線)に100 °Cで作製したゲルマニウム試料のラマン分光スペクトルである。浮遊電位を持つガラ

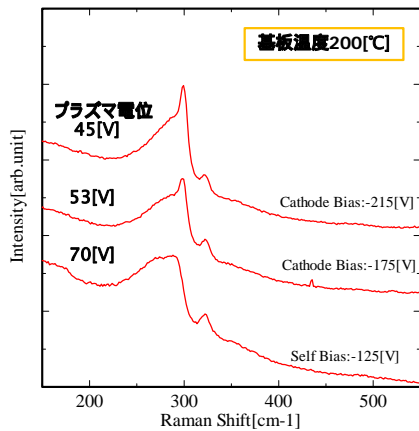


図3 負のカソードDCを変化させて導電性シリコン基板上に作製したゲルマニウム薄膜のラマン分光スペクトル

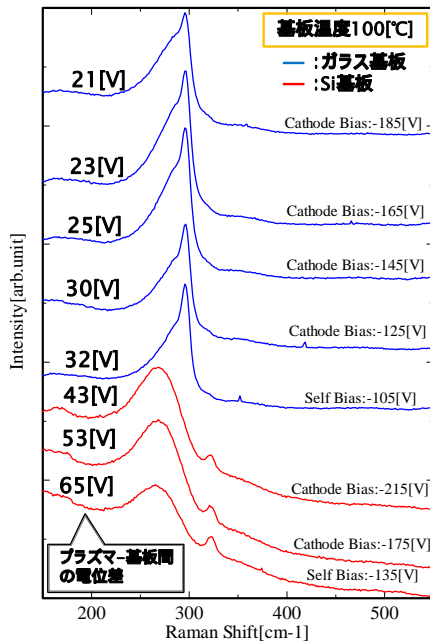


図4 負のカソードDCを変化させて導電性シリコン及び絶縁性ガラス基板上に作製したゲルマニウム薄膜のラマン分光スペクトル。左に数値はプラズマと基板間の電位差を示す。

ス基板上ではゲルマニウム試料は結晶化し、アース電位を持つ低抵抗シリコン基板上では非晶質であった。ガラス基板上のイオンダメージは浮遊電位とプラズマ電位の差によって生じており、負のDCカソードバイアスの増加に対し、32 から21 に低下している。一方、低抵抗シリコン基板上のイオンダメージはプラズマ電位とアース電位の差によって生じており、同増加に対し65 から43 に低下しているが、最も小さい値でもガラス基板に比べ10 以上大きい電位差となる。従って、低抵抗シリコン基板上では運動エネルギーの大きい正イオンの衝突により、結晶成長が阻害されていると考えられる。

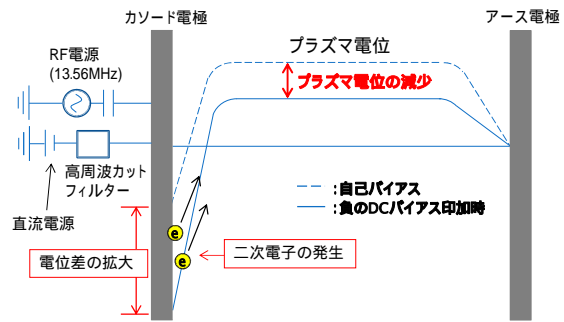


図5 負のDCカソードバイアス電圧印加時のプラズマ電位分布の変化

図3及び図4の両データより、基板温度100 でゲルマニウム薄膜を結晶化させるにはプラズマと基板間の電位差を30 以下に、基板温度200 では45 以下に低減する必要があることが示唆される。高基板温度の方が製膜表面での製膜種の運動が活性であり、結晶化が促進しやすいことを考えるとこの差が説明できる。

負のDCカソードバイアスによってプラズマ電位が低減する理由として以下の二つの理由が考えられる(図5)。一つはカソードの負電位が大きくなることで、プラズマからの電子の離脱が抑えられること。もう一つは大きな負電位により加速される正イオンがカソードに衝突する際に発生する二次電子が増加することである。双方ともプラズマの電子密度を高める効果があり、その結果プラズマの電位が低下するものと考えられる。

今回の研究で得られた負のDCカソードバイアス印加によるプラズマ電位の低減及びその直接的な計測、またRFスパッター法への適応によるプラズマダメージ低減の確認は初めての報告であり、今後のプラズマ応用技術の進展と薄膜材料の高機能化に貢献するものとする。

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2件)

1. Yasuyuki Taniuch, Toshinori Yamada, Takanori Tokieda, Michiaki Utsumi, Masao Isomura and Haruo Shindo, A new Floating-Probe for Measurement of Insulated Plasma Produced by Radio-Frequency Power, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 査読有, 116101-1 - 7 (2012).
2. 山田利宜、片岡拓朗、畑野雄太、磯村雅夫、反応性スパッタ法による微結晶ゲルマニウム薄膜における不純物添加効果、東海大学紀要 工学部, Vol. 51, No. 1, 査読有, pp.77-82 (2011).

〔学会発表〕(計 11 件)

1. K. Osuga, T. Yamada, H. Shindo, M. Isomura, Effect of Applying Negative DC Cathode Bias in RF Magnetron Sputtering, 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing (Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, Feb. 4-7).
2. K. Osuga, T. Yamada, H. Shindo, M. Isomura, Effect of applying negative DC cathode bias in RF magnetron sputtering, Proc. the MJIT-JUC joint international symposium 2013 (Tokai Univ., Hiratsuka, Japan, Oct. 6-7, 2013) pp.737-740.
3. M. Nozawa and M. Isomura, Amorphous silicon-nitride films prepared by reactive sputtering, 25rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (Toronto, Canada, Aug. 19-23, 2013).
4. 大須賀 康平、山田 利宜、進藤 春雄、磯村 雅夫、RF マグネトロンスパッタにおける負の DC カソードバイアス印加の効果、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学 2013 年 3 月 27 日 ~ 30 日)。
5. T. Yamada, Y. Taniuti, H. Sindo, M. Isomura, Effect of negative cathode bias voltage in reactive sputtering of microcrystalline silicon, 2th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Hangzhou, China, Nov. 5-9, 2012).
6. 大須賀康平, 山田利宜, 進藤春雄, 磯村 雅夫、反応性 RF スパッタ法におけるターゲット電極への負の直流バイアス印加によるイオンダメージ低減の検討、第 4 回薄膜太陽電池セミナー (龍谷大学アバンティ響都ホール 2012 年 10 月 18 日 ~ 19 日)。
7. 野澤 慎、鈴木 亮祐、磯村 雅夫、反応性スパッタ法を用いたアモルファスシリコン系ワイドバンドギャップ薄膜作製に関する検討、第 7 3 回応用物理学会学術講演会 (愛媛大学・松山大学 2012 年 9 月 11 日 ~ 9 月 14 日)。
8. 山田利宜 谷内康行 内海倫明、磯村 雅夫、進藤春雄、新エミッシブプローブ法による高周波プラズマの診断、第 59 回応用物理学関係連合演会 (早稲田大学 2012 年 3 月 15 日 ~ 18 日)。
9. 鈴木亮祐、磯村 雅夫、反応性スパッタ法を用いた SiO₂ 薄膜作製に関する検討、第 3 回薄膜太陽電池セミナー (ラフレさいたま 2011 年 10 月 24 日 ~ 25 日)。
10. 齋藤浩央、磯村 雅夫、反応性スパッタ法による微結晶 Si_{1-x}Ge_x における CH₄ ガス添加効果、第 3 回薄膜太陽電池セミナー (ラフレさいたま 2011 年 10 月 24 日 ~ 25 日)。

11. 山田 利宜, 谷内 康行, 磯村 雅夫, 進藤 春雄、容量結合型プラズマにおける負の直流カソードバイアス印加の効果、第 7 2 回応用物理学会学術講演会 (山形大学 2011 年 8 月 29 日 ~ 9 月 3 日)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ei.u-tokai.ac.jp/Isomura-lab/>

6 . 研究組織
(1) 研究代表者
磯村 雅夫 (ISOMURA MASAO)
東海大学・工学部・教授
研究者番号 : 7 0 3 6 5 9 9 8