

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「プラズマ CVD による太陽電池カーボン膜の作成」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者 経済産業省 近畿経済産業局

委託先 神港精機株式会社

## 目次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	
1-2 研究体制	
1-3 成果概要	
1-3-1 CVD装置の開発	
1-3-2 成膜実験・評価	
1-4 研究開発の連絡窓口	
第2章 マイクロ波励起表面波／パルス化直流プラズマ CVD 装置の開発	6
2-1 開発の目的および目標	
2-2 既存装置に対する改良点についての検討	
2-2-1 はじめに	
2-2-2 成膜ガスのパルス導入	
2-2-3 パルス化直流プラズマ CVD 用電源の開発	
2-2-4 より高温で使用できるヒーターステージ(常用 700°C以上)	
2-3 装置作製	
2-4 設置工事	
第3章 プラズマ CVD による薄膜の成膜実験	12
3-1 目的	
3-2 マイクロ波プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験	
3-3 パルス化直流プラズマ CVD による薄膜の成膜実験	
3-3-1 実験方法 (リモートプラズマ方式)	
3-3-2 研究成果	
第4章 太陽電池用カーボン薄膜の電氣的・光学的物性の測定・評価	17
4-1 目的および目標	
4-2 光吸収分光測定	
4-3 バンドギャップ測定	
4-4 抵抗率測定	
4-5 光電導度測定	
4-6 XPS 測定	
4-7 ラマン分光測定	
4-8 ホール効果測定	
4-9 目標達成に対するまとめ	

第 5 章	カーボン薄膜太陽電池の開発と，その高効率化の研究.....	22
5-1	研究目的及び目標	
5-2	カーボン単接合太陽電池	
5-2-1	ボロンドープアモルファスカーボン薄膜/n+Si 太陽電池の I-V 特性 (p-C/n+Si 構造)	
5-3	カーボン系アモルファス太陽電池の動作解析	
5-3-1	太陽電池とアモルファス太陽電池	
5-3-2	カーボン系アモルファス太陽電池の動作解析	
5-4	高効率多接合型カーボン太陽電池	
第 6 章	カーボン系太陽電池用プラズマ CVD 装置の改良・製作開発.....	25
6-1	テスト時間短縮の為の試料冷却，取り出し機構	
6-2	パルス化直流プラズマ用水冷電極	
第 7 章	全体総括 .....	26

# 第1章 研究開発の概要

## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

高機能化学合成に係る技術において達成すべき高度化目標の中で、太陽電池に関する川下製造業者等の抱える課題及びニーズとしては、地球温暖化、資源の枯渇等の対策から化石燃料に代わるクリーンなエネルギーの開発として太陽光発電技術の開発が進められている。既存の太陽電池だけでは原材料の供給体制、コストの観点から普及を拡大するのは困難な状況にあり、より低コストで高性能な次世代太陽電池の開発が必要とされている。その次世代太陽電池の中であって、カーボン薄膜を用いた太陽電池は、原材料の供給体制、コストの観点から大変注目されており、その開発が待たれている。

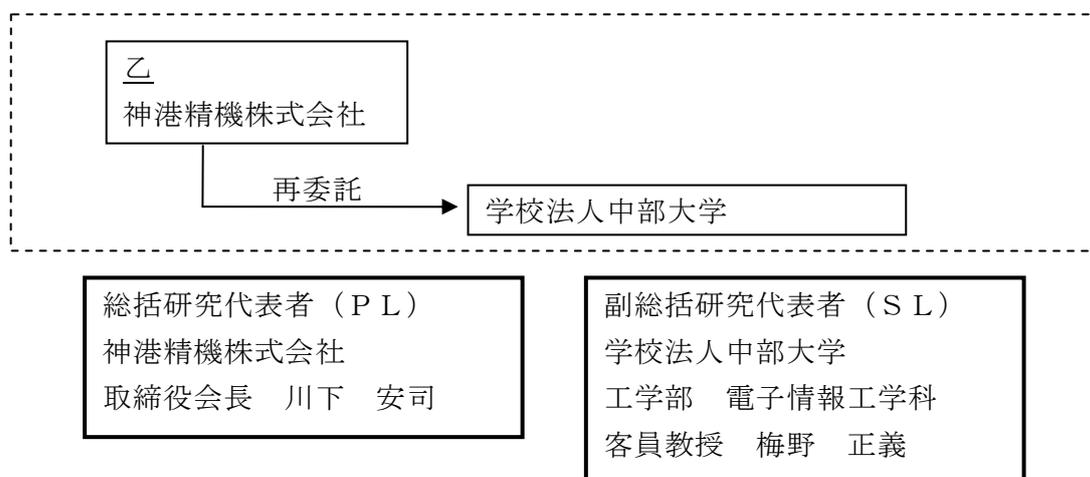
本研究では、無害であり、環境への負荷が少なく、シリコンより高い変換効率、低コスト、高い信頼性が達成できる太陽電池材料として、カーボン系材料を対象とする。太陽光発電の大量普及のためには太陽電池の基板及び素子の材料が極めて低価格で、作製プロセスが単純でなければならない。カーボンはシリコンと同じくIV属元素であり、資源が豊富であると同時に無害・安価で化学的に安定な材料であるので、極めて低コストな太陽電池が作製できる。カーボン成膜条件によりSP3/SP2比を変化させて禁制帯幅を可変にでき、導電率、導電型、化学結合状態などの物性を大幅に制御することが可能であり、バンドギャップの異なったカーボン薄膜を積層することにより、カーボンだけで積層したタンデム型で、将来効率30%以上の高効率太陽電池が作製できることが可能である。

資源が豊富で、低コストが期待できる次世代太陽電池として注目されているカーボン薄膜太陽電池について、その薄膜作製の新しいプラズマCVD装置（マイクロ波励起表面波/パルス化直流プラズマCVD）を研究開発することを目的とする。そして、高品質なカーボン膜を作製し、安価で高効率なカーボン薄膜太陽電池を実証し、そのカーボン薄膜を作製する本プラズマCVD装置を太陽電池製造会社等の川下製造事業者に供給する目標とする。

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

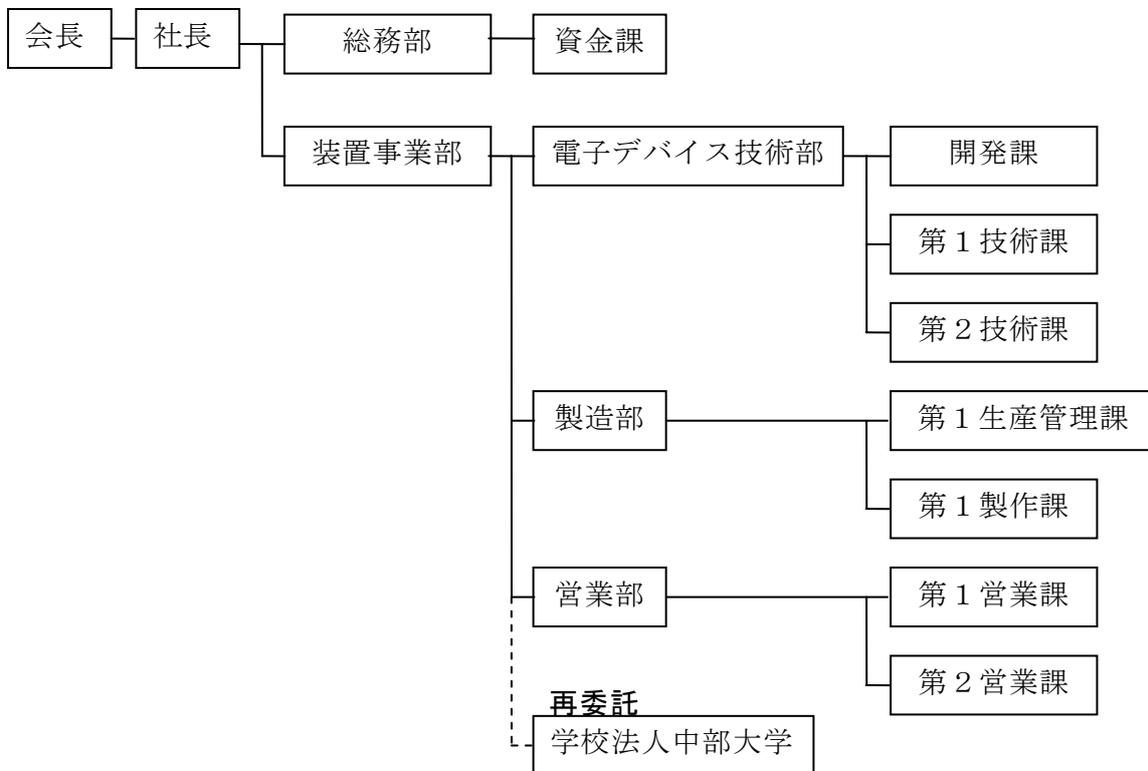
#### 1) 研究組織（全体）



## 2) 管理体制

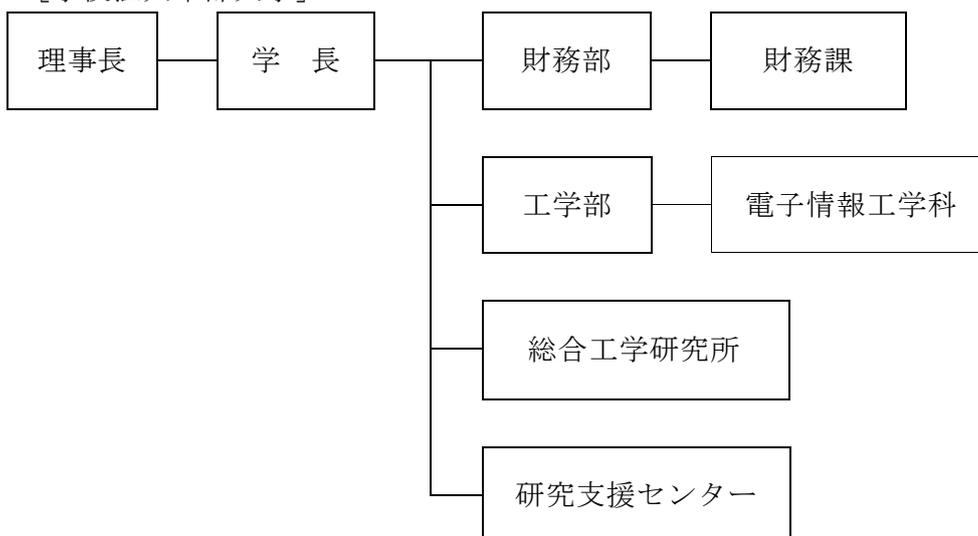
### ①事業管理者

[神港精機株式会社]



### ②再委託先

[学校法人中部大学]



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 神港精機株式会社

①管理員

氏名	所属・役職
山本 茂春	総務部 資金課 課長
竹内 達也	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課 課長

②研究員

氏名	所属・役職
川下 安司	取締役会長
竹内 達也 (再)	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課 課長
村上 幸平	装置事業部 電子デバイス技術部 開発課
宇谷 光貴	装置事業部 電子デバイス技術部 第1技術課

【再委託先】 ※研究員のみ

学校法人中部大学

氏名	所属・役職
梅野 正義	工学部 電子情報工学科 客員教授
内田 秀雄	工学部 電子情報工学科 准教授
野田 三喜男	工学部 電子情報工学科 客員教授
中野 由崇	総合工学研究所 准教授
ハレラム アリヤル	工学部 電子情報工学科 研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属，氏名

(事業管理者)

神港精機株式会社

(経理担当者)	総務部 資金課 課長	山本 茂春
(業務管理者)	装置事業部 副事業部長 兼神戸工場長	的場 唯次

(再委託先)

学校法人中部大学

(経理担当者)	財務部 財務課 課長	岡畑 満孝
(業務管理者)	研究支援センター 課長	高島 昌明

(4) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望

### 1-3 成果概要

#### 1-3-1 CVD 装置の開発

既存装置が有している機能は維持したまま，膜質向上の為に新たな機能を追加することが出来た。また，既存装置でのテストを進める中で必要となった機能を，新規装置に追加することが出来た。それぞれの機能は下記の通りである。

(1) 既存装置が有する機能

- ・SWP 源 (パルス導入可能)
- ・各プロセスガスの導入経路
- ・最高 700°C(常用 650°C)まで昇温出来るヒーターステージ
- ・ステージ-SWP 源間の距離を調整できる機構
- ・処理前に高真空まで排気するための排気系

(2) 新規装置に求められた機能

- ・成膜ガスのパルス導入
- ・パルス化直流プラズマ CVD 用電源
- ・より高温で使用できるヒーターステージ(常用 700°C以上)

(3) 新たに改良された機能

- ・テスト時間短縮及び高品位薄膜を作成する為の，試料冷却を兼ねたロードロック室
- ・パルス化直流プラズマ用水冷電極

新規装置での成膜実験で得た情報を元に装置の改良を行い，製品化を目指す予定であったが，新規装置での実験および装置改良を充分行うまでには至らなかった。

### 1-3-2 成膜実験・評価

カーボン系太陽電池用のプラズマ CVD 装置の開発を目的として、まず、学校法人中部大学で所有している、マイクロ波プラズマ CVD 装置とパルス化直流プラズマ CVD 装置を使用して、両方の特長をもつ新しいプラズマ CVD 装置の開発のための、カーボン薄膜の成膜用基礎データの取得を行った。

具体的な実施として、

#### a) マイクロ波プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験

原料ガス：アセチレンガスおよびメタンガス、P型ドーピングガスとしてトリメチルボロン（アルゴンガス中）等を使用して各種の成膜実験を実施した。

#### b) パルス化直流プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験

原料ガス：アセチレンガスおよびメタンガス、基板温度を 750°Cまで温度制御して各種の成膜実験を実施した。

そして、成膜した太陽電池用カーボン薄膜の電気的・光学的物性の測定・評価を行った。

具体的実施として、

①光吸収分光測定、②バンドギャップ測定、③抵抗率測定、④光電導度測定、⑤XPS {元素組成分布} 測定、⑥ラマン分光測定、⑦ホール効果測定をして、カーボン薄膜の物性評価を行った。

現在、実験結果として、a カーボン膜厚：最大 5000nm、b 膜厚制御精度：±50nm 以内→±50nm の精度、c 成膜速度：最大 2000nm/h、d 膜厚面内分布：±20%、e 光導電性（明／暗比）：最大 6000 倍を達成した。

現在、本プラズマ CVD によるカーボン薄膜太陽電池の一例は、 $V_{OC}=0.147V$ 、 $J_{SC}=2.22mA/cm^2$ 、 $FF=0.24$ 、 $E_{ff}=0.079\%$ であるが、その高効率化を図るために、バンドギャップエネルギーの最適化および n 型、i 型、p 型のカーボン層の膜厚、導電率の最適化を検討した。そして、最終的には、3 層に積層（タンデム）の多接合太陽電池で 24%の変換効率が得られることを示し、今後の研究方針を明らかにした。

### 1-4 研究開発の連絡窓口

#### ①事業管理者

神港精機株式会社 本社・神戸工場（最寄り駅：神戸市営地下鉄 西神中央駅）  
〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 3 丁目 1 番 35 号

#### ②研究実施場所

神港精機株式会社 本社・神戸工場（最寄り駅：神戸市営地下鉄 西神中央駅）  
<再掲>

〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 3 丁目 1 番 35 号

学校法人中部大学（最寄り駅：JR 中央本線高蔵寺駅）

〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200 番地

## 第2章 マイクロ波励起表面波／パルス化直流プラズマ CVD 装置の開発

### 2-1 開発の目的および目標

低欠陥の成膜が可能なマイクロ波表面波プラズマ CVD 技術と、分解が困難なガスを容易に分解できるパルス化直流プラズマ CVD によるカーボン膜作成技術等を活用して、カーボン薄膜太陽電池用の高性能なマイクロ波表面波／パルス化直流プラズマ CVD 装置を開発する。

また、マイクロ波表面波／パルス化直流プラズマ CVD 装置の製作から製品化までの流れは次のようになる。

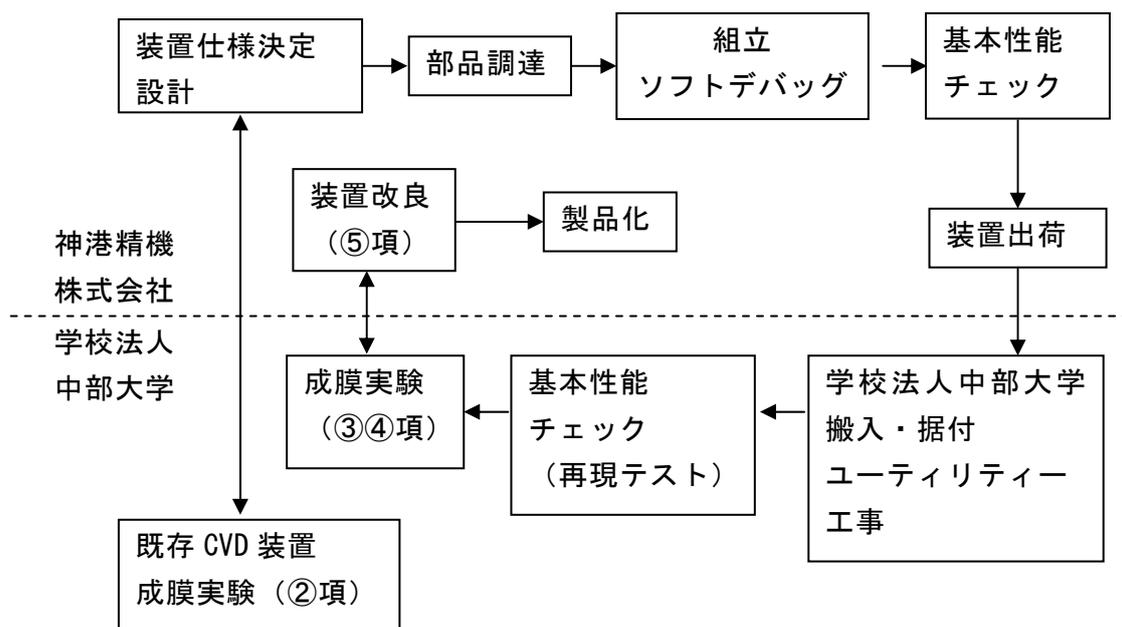


図 2-1 装置製作から製品化までの流れ

### 2-2 既存装置に対する改良点についての検討

#### 2-2-1 はじめに

既存装置は、下記の項目の機能は既に有している。

- ・ SWP 源 (パルス導入可能)
- ・ 各プロセスガスの導入経路
- ・ 最高 700°C(常用 650°C)まで昇温出来るヒーターステージ
- ・ ステージ-SWP 源間の距離を調整できる機構
- ・ 処理前に高真空まで排気するための排気系

本事業にて開発する装置に新たに求められる仕様として下記の項目があげられる。

- ・ 成膜ガスのパルス導入
- ・ パルス化直流プラズマ CVD 用電源
- ・ より高温で使用できるヒーターステージ(常用 700°C以上)

本節ではこれらについて報告する。

上記を含む設計を進め、既存装置でのテストを進める中、新たな改良点として下記の項目があげられた。

- ・テスト時間短縮の為の、試料冷却を兼ねたロードロック室
- ・パルス化直流プラズマ用水冷電極

## 2-2-2 成膜ガスのパルス導入

プロセスガスとして8ラインを有し、内成膜ガスは $\text{CH}_4$ もしくは $\text{C}_2\text{H}_2$ を導入する1ラインである。その他は、ドーピングガスとしてB, P, Si等を含むガスを導入する3ライン、その他の添加ガスとして $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ もしくは $\text{CO}_2$ , ArもしくはHeを導入する4ラインである。

## 2-2-3 パルス化直流プラズマ CVD 用電源の開発

### (1) 研究目的及び目標

図 2-3 に示すように、直流出力を IPM (Intelligent Power Module) で断続し昇圧トランスで放電に必要な高圧を得る形式で高電圧パルス電源を作製する。大きなパルスのピークパワーが得られるようにし、分解が困難なガスでも容易に分解でき、成膜速度の速い CVD によるカーボン膜が得られるようにする。また、電極と基板間に加わる高い電場を利用して、触媒を用いた成膜時に、基板の垂直方向に配向したファイバー状のカーボン膜が得られるようにする。

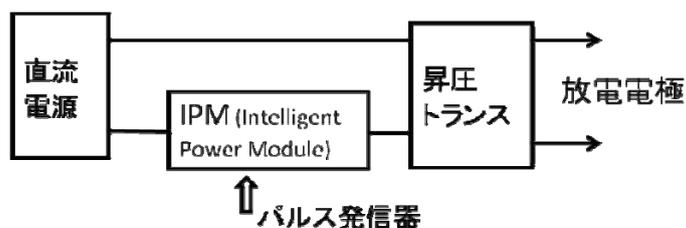


図 2-2 大容量高圧パルス電源の基本構成

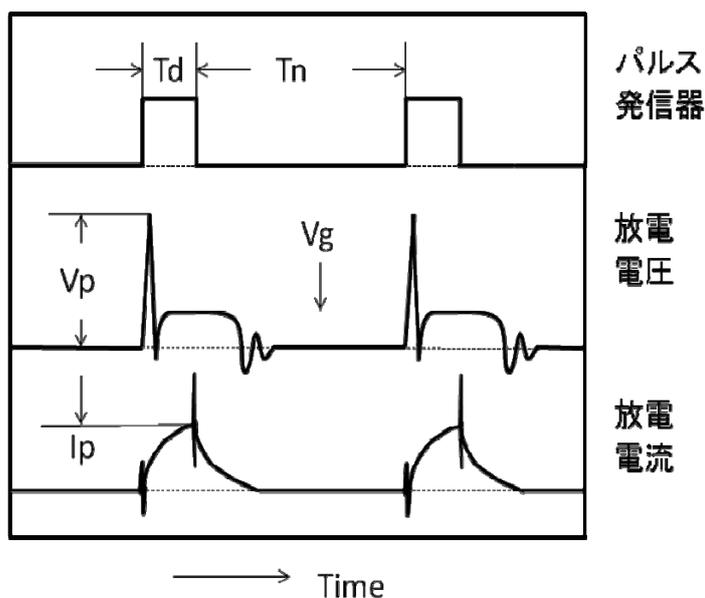


図 2-3 大容量高圧パルス電源により放電しているときの放電電圧および電流と制御用パルス発信器の波形

この方式での放電電圧と電流の波形は、図 2-3 のようになり、この方法のパルスプラズマ CVD は、本研究に対して、次のような特徴がある。

- 1) パルスの大きなピーク電圧により、基板に対して垂直に配向したカーボン膜を得ることができる。
- 2) 放電時のピークパワーを大きくして、成膜速度を大きくできる。
- 3) 平均の電力は小さいため、プラズマによる温度上昇を少なくできる。
- 4) パルスの周期とデューティー比を変えることにより、一様で安定な放電状態にすることができる。また、絶縁性のカーボン膜が部材表面に堆積した場合、カーボン膜が誘電体となる誘電体バリア放電が同時に生じることになり、膜が厚くなった場合でも安定した放電が持続できる。
- 5) 基板表面に形成される陰極グローを利用するため、つきまわりがよく、複雑な形状の表面への成膜が容易にできる。

これらの特徴を生かした太陽電池用カーボン膜を作製するための高電圧大容量のパルス電源を下記の仕様で設計し製作する。

- ・放電開始電圧：最大 3kV（ガス圧力により変動）
- ・放電時ピーク電圧：500V 程度（ガス圧力により変動）
- ・放電時ピーク電流：最大 5A（放電電力可変ボリュームにて連続可変）
- ・パルス繰り返し周波数：100Hz～3kHz（発振器により連続可変）
- ・デューティー比：5～30%（発振器により連続可変）

## (2) 設計と製作

三相交流の入力を APR（AC Power Regulator：交流電力調整器）により適当な電圧に変換した後に、三相全波整流用のダイオードモジュールで整流し、電解コンデンサーで平滑化して、連続的に可変出来る直流出力が得られるようにした。直流出力を IPM（Intelligent Power Module）により断続することによりパルス化し、高圧トランスにより昇圧する方式で放電に必要な高電圧が得られるようにした。

パルスの繰り返し周波数とデューティー比を連続的に変えるためのパルス信号は発信器（ファンクションジェネレータ）から入力するようにし、高圧部分からはフォトカプラにより電氣的に絶縁するようにした。

### (3) 製作結果

図 2-4 に、製作した高電圧パルス電源の前面の図と写真を示す。

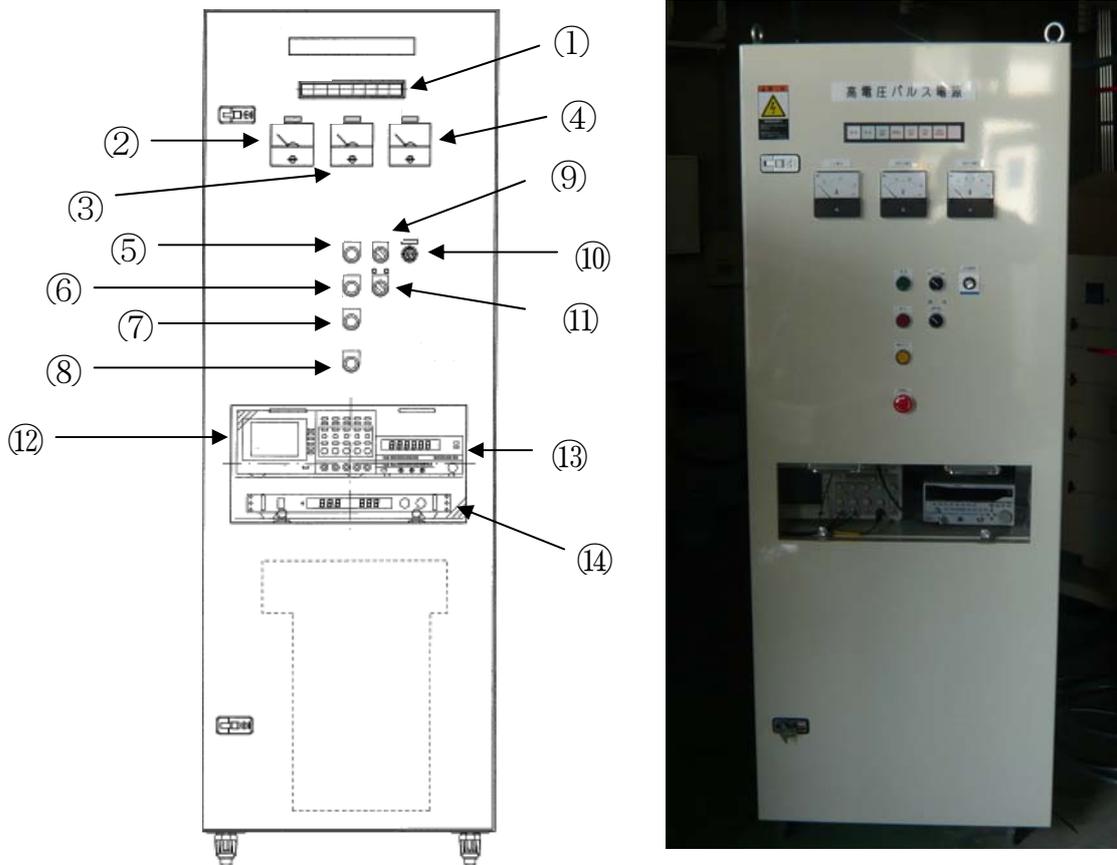


図 2-4 製作した高電圧パルス電源の図と写真

#### 2-2-4 より高温で使用できるヒーターステージ(常用 700°C以上)

前述の通り既存の装置には常用 650°Cのヒーターステージが設置されている。今回、より高温での成膜が出来るように新たなヒーターステージを選定した。

### 2-3 装置作製

#### (1) 装置本体

図 2-6 に装置系統図を示す。処理室上部にマイクロ波励起表面波プラズマ源を有している。表面波プラズマ室へ処理ガスを導入し、プラズマ化する。場合によっては表面波プラズマ室と CVD 処理室を仕切っているパンチング板を取り外して除去することもある。排気系は、ターボ分子ポンプで排気する本引きラインと、ドライポンプのみで排気する粗引きラインを有しており、粗引きラインにはさらにスロー排気ラインを有している。どのラインで真空引きする際も圧力制御が可能であるように、各ラインが分岐するより処理室側にコンダクタンスバルブを設置している。これらは既存の装置と同様の機能である。

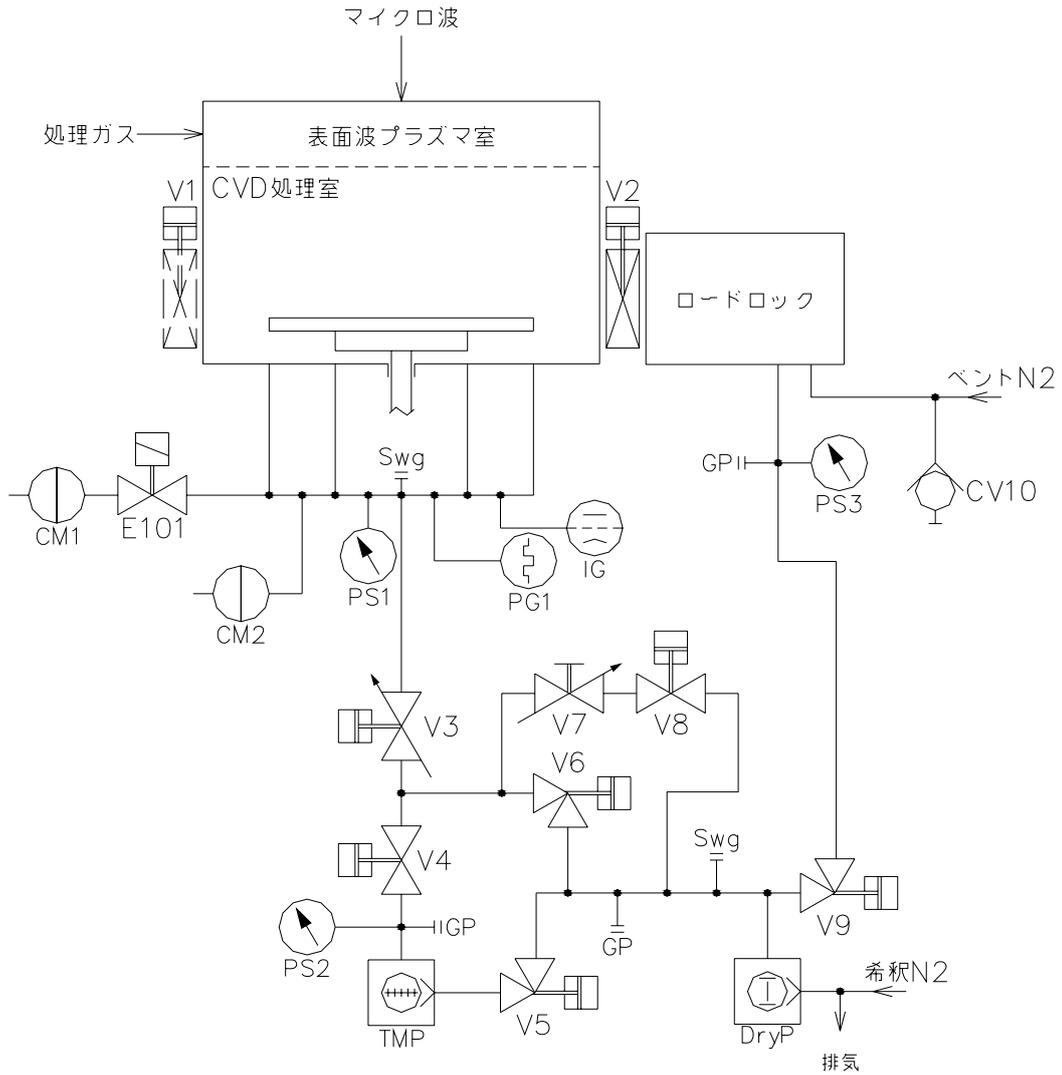


図 2-5 装置系統図

ヒーターステージ昇降やベースプレート昇降は既存の装置も有する機能である。新規装置の新しい機能として、まずロードロック室を有することと、パルス化直流プラズマ電極を有することがあげられる。導入するポートは、左右に設置されたゲートバルブ用のポートである。

当初、パルス化直流プラズマ電極は使用するときのみ処理室内に設置する予定であった。また、ステージに別途電極を設置し直流バイアスを印加することも検討している。これらの理由から、処理室背面2カ所に直流導入端子を設置している。

## 2-4 設置工事

### (1) ガス配管工事

ポンペ(1次側)ー装置間のガス配管の施工を行った。図2-15に施工状況を示す。図2-6(a)に示す既存の装置への配管を一度切断し、図2-6(b)の様に新規装置のガスBOXへ接続した。

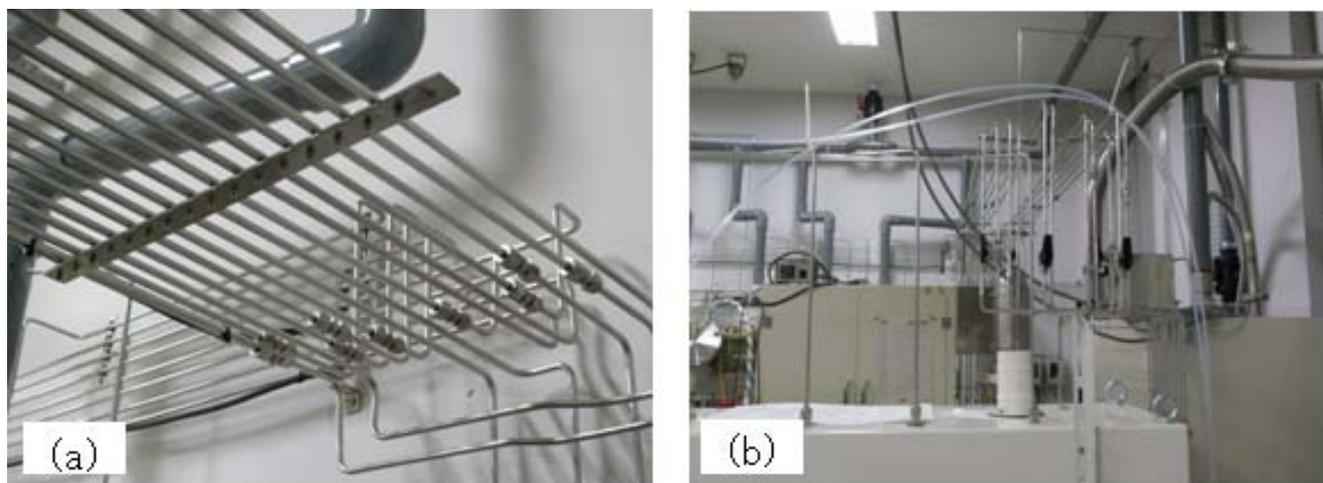


図 2-6 1次側ガス配管 (a) 分岐前, (b) ガスBOX への接続

### (4) 装置設置状況

最終的な設置状況を図2-7に示す。予定していた配置とは多少異なるが、設置後、動作確認をすることが出来た。



図 2-7 設置状況

### 第3章 マイクロ波プラズマ CVD による薄膜の成膜実験

#### 3-1 目的

太陽電池にカーボン薄膜を利用するには

1. 適当なバンドギャップにするために、カーボン膜中の  $sp^2$  と  $sp^3$  結合の制御
2. 太陽光により有効なキャリアを発生するために、光導電性の大きなカーボン膜の成膜
3. 電極として使用するために、表面積が大きなポーラス状のカーボン膜の成膜

が必要となる。

ここでは、マイクロ波プラズマ CVD およびパルス化直流プラズマ CVD の特徴を生かし、これらのことを可能にする成膜法の開発を目的とする。

#### 3-2 マイクロ波プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験

マイクロ波表面波プラズマ CVD は大面積で均一なプラズマ生成が可能であり、太陽電池の様に均質で大面積な堆積が必要なアプリケーションには最適である。ここでは、キャリアガスとしてアルゴンを、カーボンソースとしてメタンガス、アセチレンガスを用いた。また不純物として、窒素、ホウ素、フッ素、シリコンを用いて導電性制御を行った。図 3-1 に装置の概要を示す。

このマイクロ波表面波プラズマ CVD 法により基板温度  $400^{\circ}\text{C}$  で堆積したカーボン膜の TEM 像を図 3-2 に示す。アモルファス構造と結晶構造が混在していることが見られ、条件次第で多様な特性を示すカーボン膜の生成が可能であることが解った。

次に、図 3-3 にマイクロ波 CVD 装置での堆積の様子を示す。直径 20cm のサンプルステージ上に石英基板を置き、堆積を行う。図 3-4(a)に同一成膜時に堆積したカーボン膜の様子を示す。どのサンプルも同様に堆積が行われた。拡大図を図 3-4(b)に示す。これらの堆積は  $50\text{nm}/\text{min}=3000\text{nm}/\text{h}$  の条件で行い、全てのサンプルを光吸収分光測定で評価したところ、膜厚・バンドギャップとも同一であった。

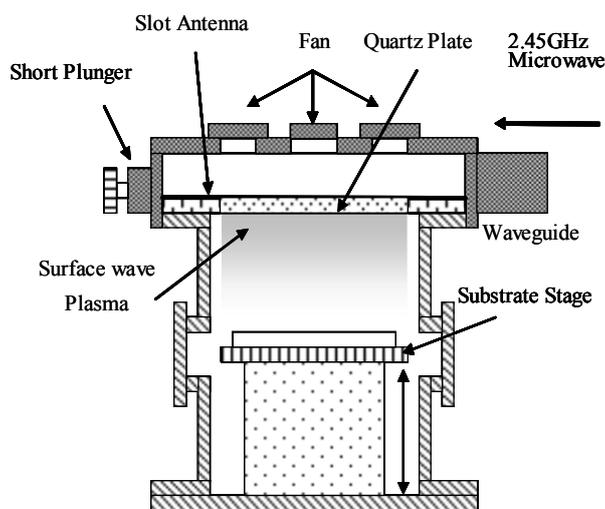


図 3-1 マイクロ波表面波プラズマ CVD 装置の概要

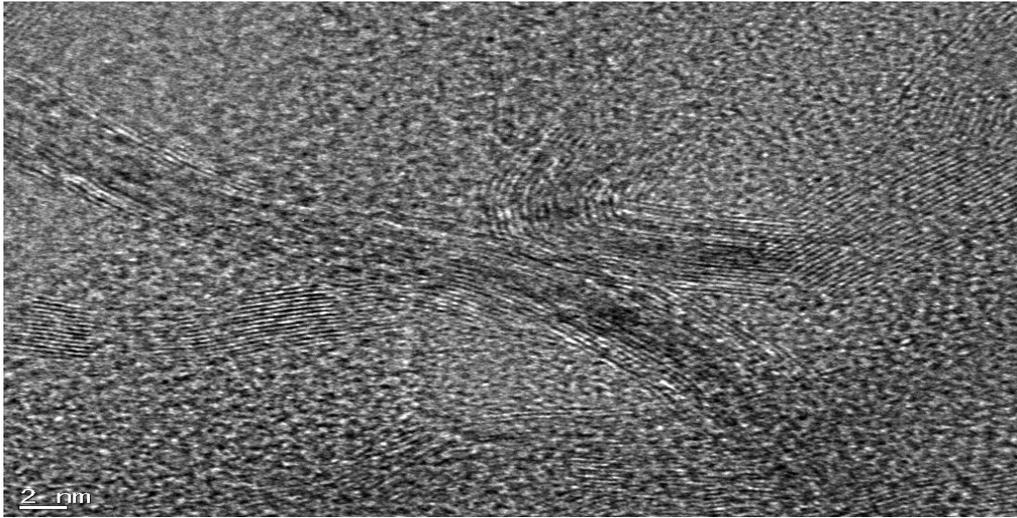


図 3-2 400°Cで堆積したアモルファスカーボン膜の TEM 像



図 3-3 MW SWP CVD 装置によるカーボン堆積の様子

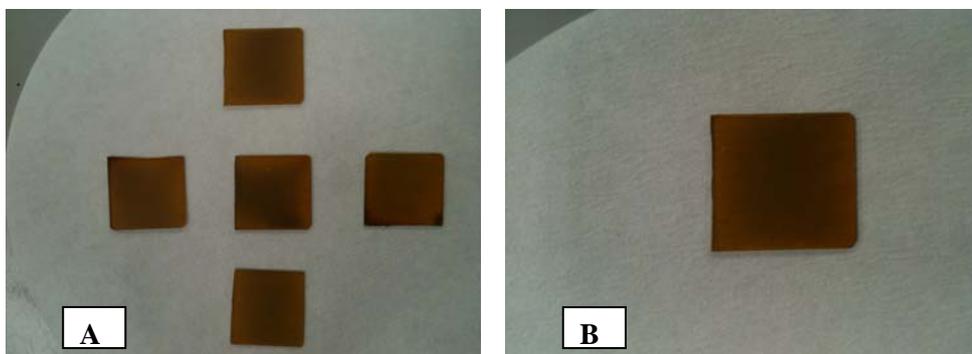


図 3-4 カーボン薄膜の同一の成膜時における位置依存性を示す。

### 3-3 パルス化直流プラズマ CVD によるカーボン薄膜の成膜実験

#### 3-3-1 実験方法（リモートプラズマ方式）

本装置のパルス化直流プラズマ CVD 用電極の配置を、図 3-5 に示すようにして成膜した（リモートプラズマ方式）。チャンバーをロータリーポンプで真空にした後、 $H_2$  と  $CH_4$  の混合ガスを導入し、Anode と cathode 間で、高電圧パルス電源により放電し、プラズマを生成させた。基板は、これらの電極より図に示す D だけ離れた位置に置き、この基板の上に成膜するようにした。

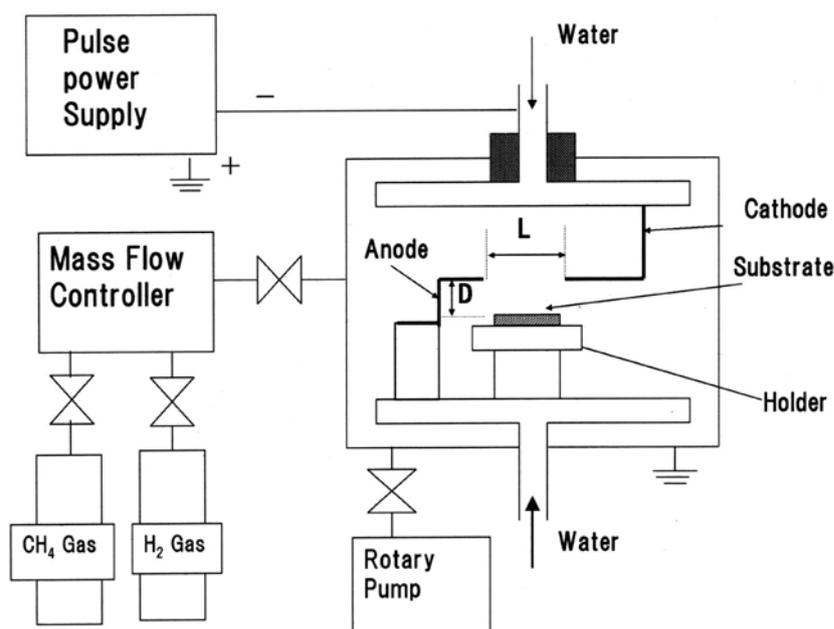


図 3-5 実験方法の成膜法の概略（リモートプラズマ方式）

このパルス化直流プラズマ CVD では、高いガス圧力での放電が可能であるので、ガス圧力は 90 Torr とし、メタン濃度で  $sp^2$  と  $sp^3$  結合の制御をするようにした。パルスの繰り返し周波数とデューティー比は、放電が安定するように調整し、800 Hz と 20% にした。プラズマによる温度上昇は、110-130°C の程度であり、パルスの放電開始ピーク電圧とグロー放電に移行したときの電圧は、それぞれ 1,300 と 800V 程度であり、ピーク電流は 4 A 程度であった。

### 3-3-2 研究成果

図 3-5 の放電で成膜した場合について、メタン濃度 ( $C_m$ ) に対する成膜されたカーボン膜の膜厚 ( $t$ ) を示す。 $C_m$  の増大につれて  $t$  が大きくなっている。これは、 $C_m$  の増大につれて  $SP^2$  成分 (グラファイト成分) が多くなっているためであり、FT-IR による測定結果からも裏付けられている。

この結果を反映して、 $C_m$  が多くなり 30 % になると、図 3-7 の高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像に示すように、膜中に層状構造がみられるようになる。この層の間隔は、0.35 nm であり、グラファイトやグラフフェン構造が膜中に混在していることが分かる。このような構造は、図 3-8 に示した  $C_m$  が 10 % の膜では観察されなかった。従って、 $C_m$  を多くすることにより、膜中に  $SP^2$  成分やグラファイト構造を混在させることができることが明らかとなった。

なお、このことに対応して、 $C_m$  を大きくした膜で光導電性や光起電力がみられるようになった。

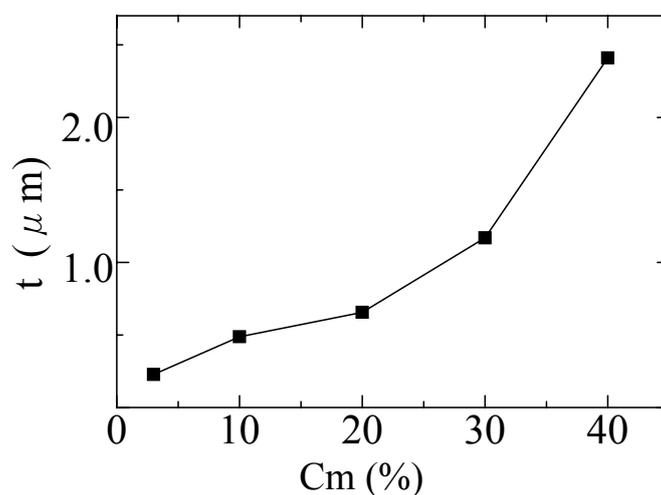


図 3-6 実験方法(リモートプラズマ方式)における、膜厚のメタン濃度 ( $C_m$ ) 依存性

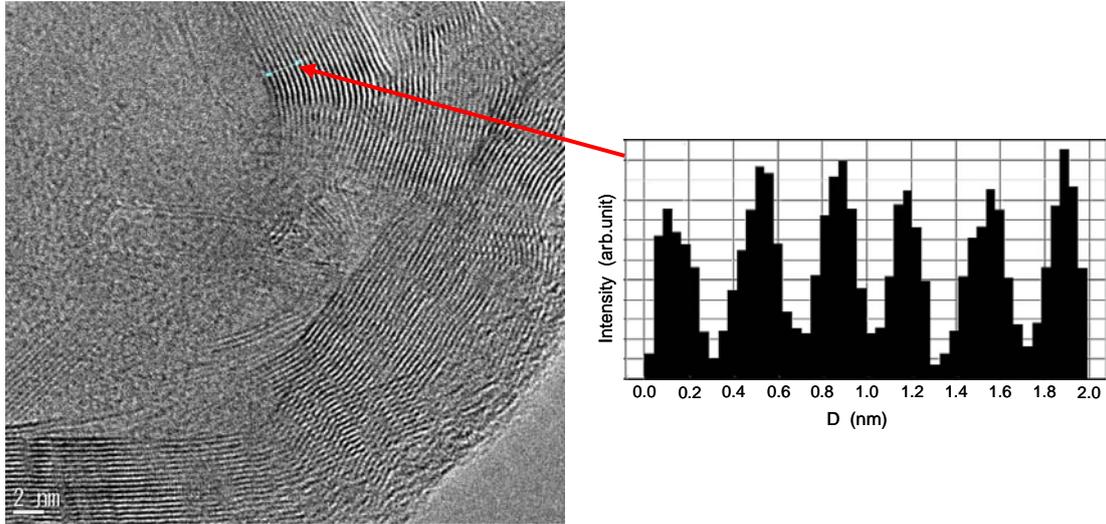


図 3-7 実験方法(リモートプラズマ方式)で成膜した, Cmが 30 %の膜の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像と層間隔のプロファイル

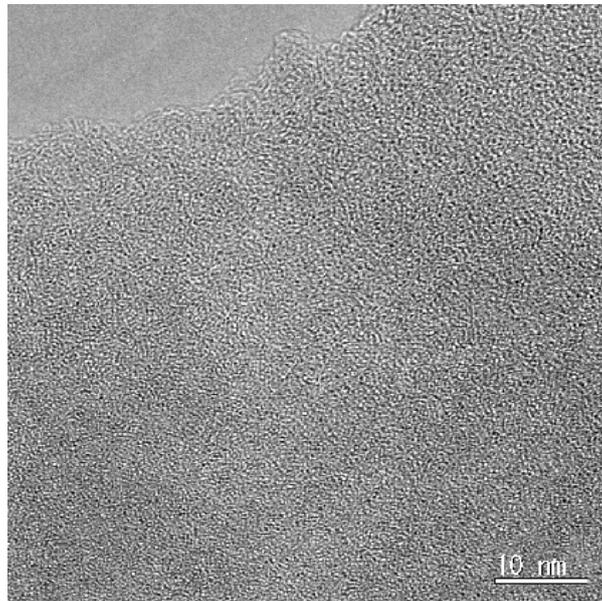


図 3-8 実験方法(リモートプラズマ方式)で成膜した, Cmが 10 %の膜の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像

## 第4章 太陽電池用カーボン薄膜の電氣的・光学的物性の測定・評価

### 4-1 目的および目標

プラズマ CVD 装置により作成するカーボン薄膜が太陽電池への応用に適応できるかどうか電氣的・光学的物性の測定を行い、評価することが目的である。

具体的には、光吸収分光測定・バンドギャップ測定・抵抗率測定・光電導度測定・XPS 測定・ラマン分光測定・ホール効果測定を行う。それらにより、カーボン膜厚 5000nm 以上、膜厚制御精度 $\pm 50$ nm 以内、成膜速度 2000nm/h 以上、膜厚面内分布 $\pm 20\%$ 以内、光導電性（明暗比）500 倍以上を目標とする。

### 4-2 光吸収分光測定

光吸収分光特性は JASCO V-570 UV/VIS/NIR spectrophotometer を用いて、測定した。200nm から 2000nm の波長域で透過および反射率の条件で測定を行った。マイクロ波表面波 CVD 法により作成したカーボン薄膜における透過の波長依存性の例を図 4-1 に示す。

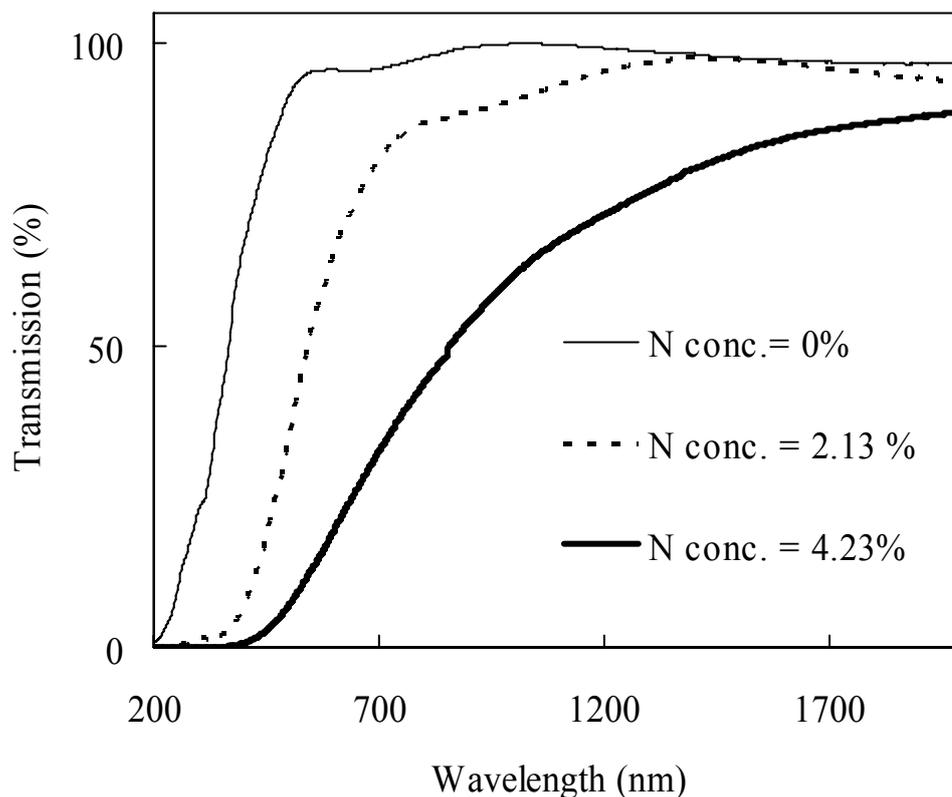


図 4-1 N 濃度を変えた場合の a-C 薄膜の光透過特性

### 4-3 バンドギャップ測定

マイクロ波表面波プラズマ CVD により作成したサンプルのエネルギーバンドギャップの算出し、成膜条件を太陽電池に適した条件に最適化することによりバンドギャップをボロンドープなしので 0.6eV, ボロンドープありで 1.3eV とすることが出来た。

図 4-2 に、パルス化直流プラズマ CVD 実験方法 (リモートプラズマ方式) により成膜したカーボン膜のメタン濃度 (Cm) に対するバンドギャップ (Eg) を示す。Cm により sp<sup>2</sup> と sp<sup>3</sup> の結合の割合を制御でき、Eg を 0.5 から 3 eV 程度まで広範囲に変えることができた。この結果、太陽電池に適した 1.6 eV 程度の Eg を得る Cm は約 30 %であった。

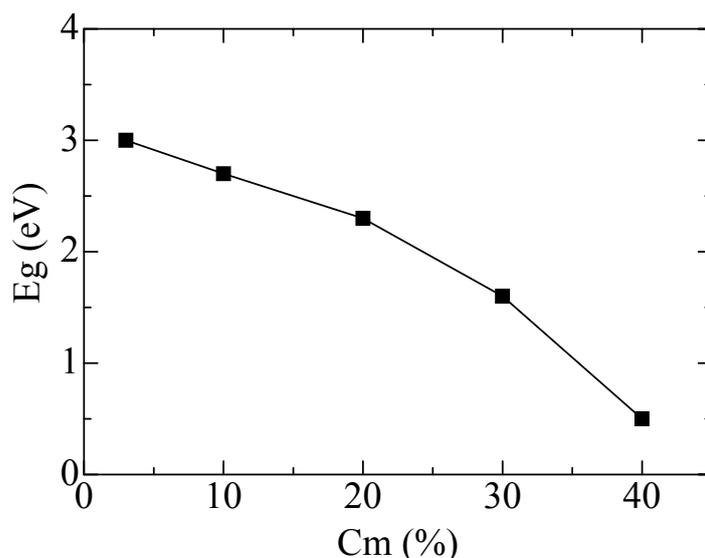


図 4-2 パルス化直流プラズマ CVD 実験方法 (I) (リモートプラズマ方式) により成膜した試料のメタン濃度 (Cm) に対するバンドギャップ (Eg) の変化

### 4-4 抵抗率測定

室温においてソーラーシミュレータの電気的特性測定機能を利用し、4 端子法により抵抗率を測定した。抵抗率  $\rho$  はシート抵抗  $R_s$  と膜厚  $t$  を用いて 4-1 式により算出した。

$$\rho = R_s \times t \times \frac{\pi}{Ln2} \quad (4-1)$$

電極間隔は 1mm とした。本実験でのカーボン薄膜の膜厚  $t$  は  $t \ll 1\text{mm}$  であるので、抵抗率計算に 4-1 式を用いることが可能である。太陽電池に応用するためには抵抗率は 0.1  $\Omega\text{-cm}$  程度まで制御する必要があり、不純物ドーピングとアニーリングなどの手法により低減を行った。

#### 4-5 光電導度測定

マイクロ波表面波プラズマ CVD により ITO 基板に作成したカーボン薄膜に Au 電極をつけて光電導度特性を評価した。AM1.5 の光を照射し、I-V 特性を測定した。図 4-3 にその測定例を示す。光を照射しない場合に比べて約 6000 倍の光電導度を得ることが出来た。

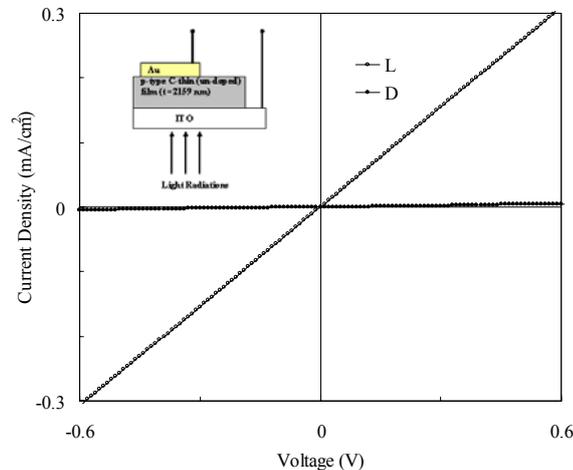
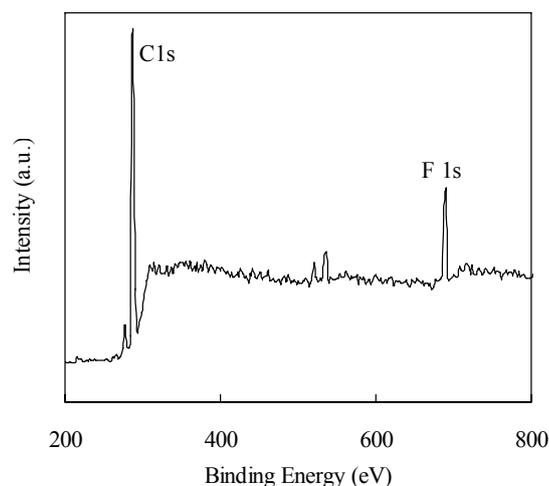


図 4-3 p型カーボン薄膜（アンドープ）の I-V 特性  
挿入図は構造，膜厚 2159nm，バンドギャップ 1.4eV

#### 4-6 XPS 測定

XPS(元素組成分布)測定は ESCA 3300 KM 電子分光計を用いて行った。単一波長の X 線照射により試料表面(1~10nm)から放出する電子の運動エネルギーを測定することにより、試料の元素組成を測定する。電子エネルギー200~800eV で測定を行い、ドーピン



グ原子の量を評価する。フッ素ドーピングしたカーボン薄膜の測定例を図 4-4 に示す。

図 4-4 ワイドエリア XPS スペクトラム  
(CF<sub>4</sub>:7.5sccm) F 原子濃度 4.82%

#### 4-7 ラマン分光測定

ラマン分光測手は JASCO NRS-300 レーザラマンスペクトルメータを用いて測定した。ラマン分光測定は非破壊でカーボン薄膜の構造を評価することの出来る手法である。カーボン薄膜の測定では、 $1580\text{cm}^{-1}$  付近に G ピークと呼ばれるピークが、 $1350\text{cm}^{-1}$  付近に D ピークと呼ばれるピークが現れる。これらのピークの強度により膜の性質を知ることが出来る。図 4-5 の  $\text{N}_2$  ドープカーボン薄膜のラマンスペクトルを示した。 $\text{N}_2$  の濃度を 0, 2.13, 4.23% と変化させると濃度の増加に伴いピークがシャープに現れることが解る。

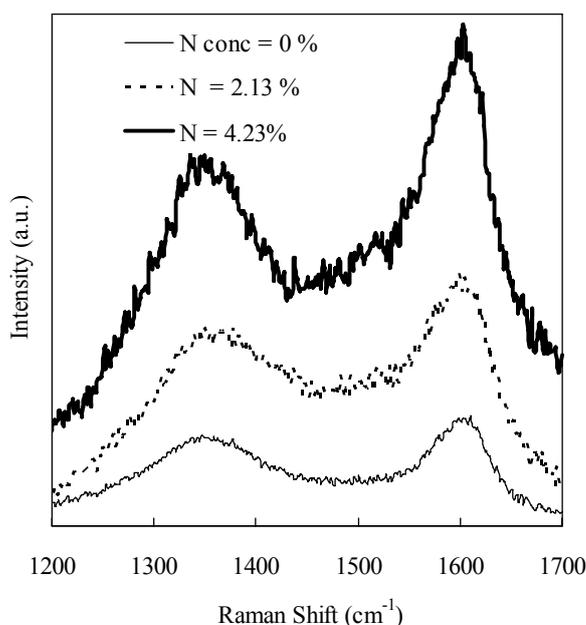


図 4-5 窒素ドープカーボン薄膜のラマンスペクトル  
(窒素濃度依存性)

#### 4-8 ホール効果測定

カーボン薄膜に不純物として窒素，フッ素，ボロンのドーピングを行ったものが得られた。これらのカーボン薄膜の伝導型，移動度，キャリア濃度を得るためにホール測定を行った。それにより，不純物ドープによる伝導型と移動度の制御が可能となった。

表 4-1 カーボン薄膜の移動度と光学的バンドギャップ

Incorporating material	Band gap (eV)	Carrier Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Type
Nitrogen	1.7	$3.31 \times 10^{17}$	4.01	n
Boron	1.8	$5.15 \times 10^{19}$	4.42	p
Silicon and Boron	1.8	$9.2 \times 10^{18}$	10.40	p

#### 4-9 目標達成に対するまとめ

プラズマ CVD 装置により作成したカーボン薄膜は光電導性が示され、また、バンドギャップ測定により太陽電池への応用へ適応可能な特性を示すことが示された。

具体的に目標項目に対する結果は、以下のようなになる。

カーボン膜厚は2時間の堆積にて5000nm以上を達成した。

膜厚制御は堆積条件に時間を加味することで、精度 $\pm 50\text{nm}$ 以内を達成することが出来た。

成膜速度はドーピングなしの条件で $2160\text{nm}/30\text{min}=4320\text{nm}/\text{h}$ 、ボロンドープの条件で $2760\text{nm}/30\text{min}=5520\text{nm}/\text{h}$ を得ることが出来た。

膜厚面内分布は、20cmのステージ上に配置した基板に堆積した膜厚が一致し、 $\pm 20\%$ 以内の目標をクリアしている。

光導電性（明暗比）は最大で、6000倍を達成し、目標としていた500倍の12倍のものを得ることが出来た。

## 第5章 カーボン薄膜太陽電池の開発と、その高効率化の研究

### 5-1 研究目的及び目標

カーボン薄膜は、前章でも述べたように、バンドギャップエネルギーを広範囲に可変制御することができるので、将来は、広いスペクトルを持つ太陽光を有効に吸収して、光電変換することにより、高効率化をはかることができる。このバンドギャップエネルギーの異なった薄膜太陽電池を積層した高効率な多層接合カーボン系太陽電池の設計指針を得ることを目標とした。

本章では、まず本研究開発で得られた単接合のカーボン薄膜太陽電池の特性を記述し、次に今後の多接合カーボン太陽電池の理論効率について記述する。

### 5-2 カーボン単接合太陽電池

#### 5-2-1 ボロンドープアモルファスカーボン薄膜/n+Si 太陽電池の I-V 特性 (p-C/n+Si 構造)

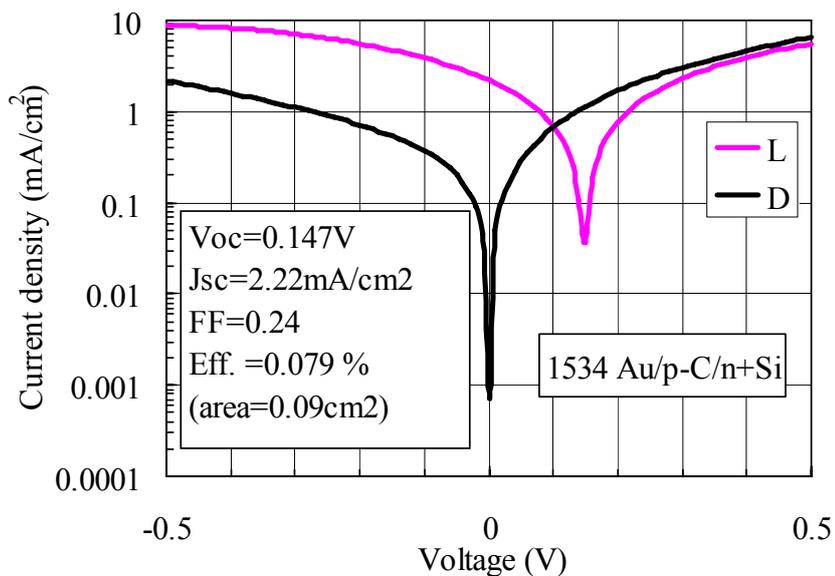


図 5-1 Device performance with the structure Au/p-C/n+Si (device area 0.09cm<sup>2</sup>), Voc = 0.147V, Jsc = 2.22mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.24, Conversion efficiency = 0.079%

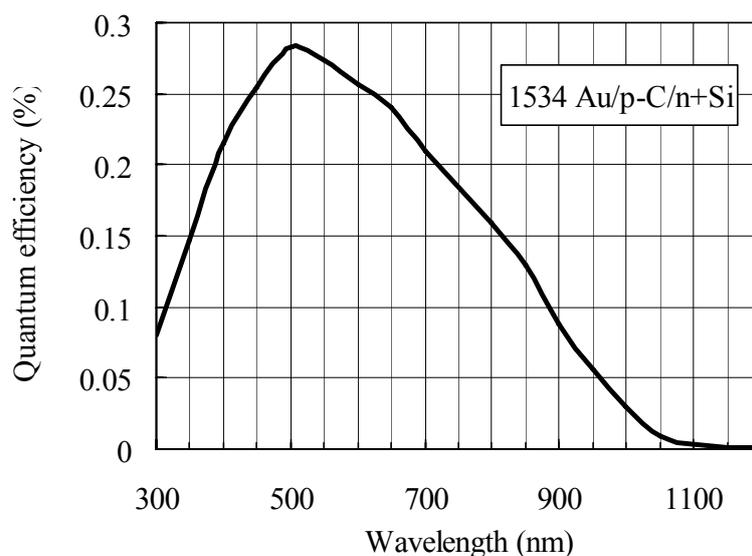


図 5-2 p-C/n+Si 構造太陽電池の量子効率

### 5-3 カーボン系アモルファス太陽電池の動作解析

#### 5-3-1 太陽電池とアモルファス太陽電池

カーボン系アモルファス太陽電池も、pn 構造が基本となっているため、その動作は、シリコン太陽電池と大きく変わらない。しかし、直接遷移形半導体に見られるような、吸収係数の鋭い立ち上がりを示し、その値も大きい。このため、太陽電池として必要な膜厚も、 $0.3\sim 0.6\mu\text{m}$  であり、薄膜化が可能となることを明らかにした。

#### 5-3-2 カーボン系アモルファス太陽電池の動作解析

アモルファス太陽電池の動作解析モデルの基本方程式として、キャリア連続の式、ポアソン方程式、そして電流の式を用いて、太陽電池の動作解析を行った。

## 5-4 高効率多接合型カーボン太陽電池

タンデム太陽電池は、太陽光スペクトルを複数個に分割して受光するように、それぞれの波長帯域に適した材料による太陽電池を作製し、組み合わせたものである。このため、短波長光から長波長光まで有効にエネルギー利用ができ、高効率化を期待することができる。

特に、アモルファス半導体をタンデム太陽電池に応用する場合、以下の利点があることを明らかにした。

- (1) アモルファス材料の構造柔軟性によって、禁制帯幅の異なるカーボン薄膜材料間の接合が比較的容易に形成できる。格子整合の必要性が少ない。
- (2) 成膜条件により制御されたバンドギャップの異なる種のアモルファスカーボン材料を用いることにより、禁制帯幅の制御が  $1\sim 2\text{eV}$  の範囲で比較的容易にできる。
- (3) pn 接合が、後述する漏れ電流の大きいセル間接続層として利用できる。

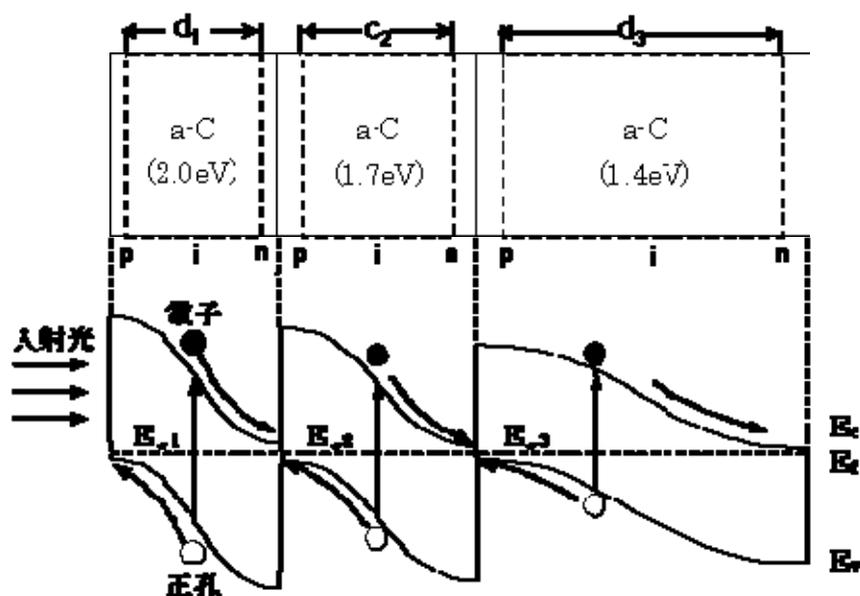


図 5-3 タンデム太陽電池構造とバンドプロファイル

積層型の多接合太陽電池として同一の材料を用いた pin 太陽電池を直列接続していくつかのセルを接続すれば、長波長光に対する光電変換への有効利用が可能となり、高効率化が期待できる。このとき各セルの厚さ ( $d_1, d_2, d_3, \dots$ ) は、図 5-3 で示したように、各層で吸収される光量がほぼ等しくなるように設計することである。最適膜厚としては、シングル接合で  $d_1=700\text{nm}$ 、2 層セルで  $d_1=50\text{nm}$ 、 $d_2=500\text{nm}$ 、3 層セルでは、 $d_1=35\text{nm}$ 、 $d_2=90\text{nm}$ 、 $d_3=500\text{nm}$ 、24%の効率が得られると求められる。図 5-4 にカーボン太陽電池の基本構造のモデル図を示し、図 5-5 に多接合カーボン太陽電池の最適化モデル図を示す。

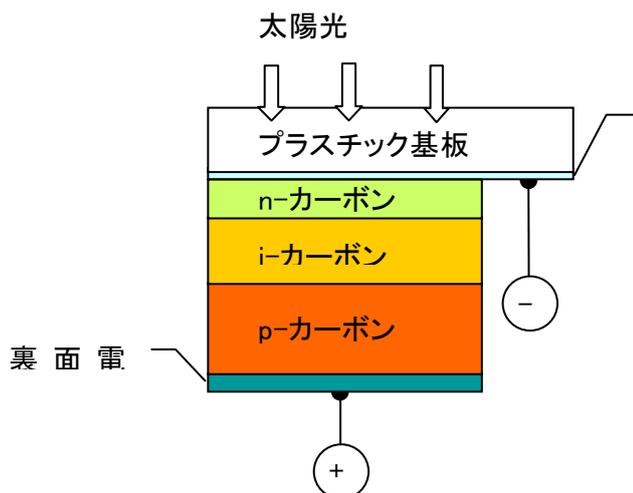


図 5-4 カーボン太陽電池の基本構造

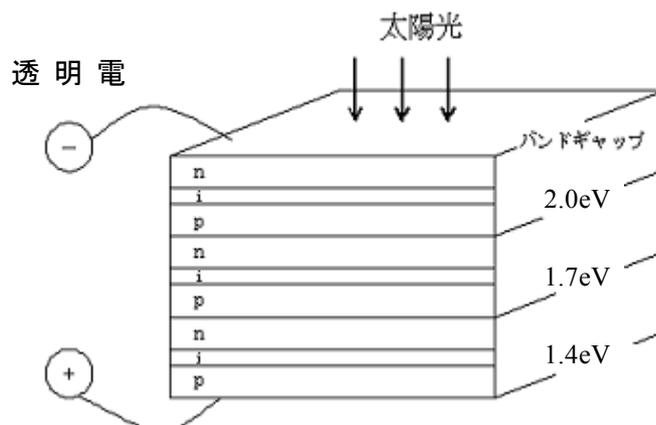


図 5-5 多接合カーボン太陽電池

## 第 6 章 カーボン系太陽電池用プラズマ CVD 装置の改良・製作開発

### 6-1 テスト時間短縮の為に試料冷却、取り出し機構

既存の装置では、サンプルを 700℃ 近くまで昇温すると、サンプルを取り出せる温度 (100℃ 程度) まで降温するのに非常に時間がかかり、テスト効率が悪かった。更に、真空・大気を繰り返すことにより壁面へ付着した水分の放出と膜の剥離による微粒子の発生が膜質を低下させていた。そこでサンプルを冷却することが出来且つヒーターを高温で大気に曝さずにすむロードロック室の設置を検討した。

### 6-2 パルス化直流プラズマ用水冷電極

既存装置でテストを進める内に、真空中でサンプル近傍への導入および待避が可能な電極を設置できないか、という要望があがった。そこで新規装置では、ロードロック室と同じゲートバルブに対応したポートを設置し、水冷電極を取り付けてテストできるような構造を検討した。この電極を使用して放電が出来ることを確認した。

## 第7章 全体総括

地球温暖化，資源の枯渇等の対策から，化石燃料に代わるクリーンなエネルギーの開発として，太陽光発電技術の開発が進められているが，既存の太陽電池だけでは原材料の供給体制，コストの観点から，普及を拡大するのは困難な状況にあり，より低コストで高性能な次世代太陽電池の開発が急務とされている中，カーボン薄膜を用いた太陽電池は，原材料の容易な供給体制，コストの観点から大変注目されており，その開発が待たれている。

本研究開発では，資源が豊富で，低コストが期待できる，次世代太陽電池の固体薄膜太陽電池として注目されているカーボン薄膜太陽電池について，その薄膜作製の新しいプラズマ CVD 装置として，マイクロ波励起表面波プラズマ CVD 技術およびパルス化直流プラズマ CVD 技術の両方の長所を併せ持つ新しいプラズマ CVD 装置を開発することができた。

カーボン（炭素）薄膜のバンドギャップエネルギー（ $E_g$ ）を広範囲に可変制御し， $E_g$ の異なるカーボン薄膜 PIN 接合を積層することにより，太陽光スペクトルを有効に光吸収し，高効率なカーボン系太陽電池を開発することが可能であることを明らかにした。

本研究開発における研究項目として，次の事項を実施し，初期の目標を達成できた。

- 1 マイクロ波励起表面波／パルス化直流プラズマ CVD 装置の開発
- 2 プラズマ CVD による薄膜の成膜実験（基礎データの収集）
- 3 太陽電池用カーボン薄膜の電気的・光学的物性の測定・評価
- 4 カーボン薄膜太陽電池の開発とその高効率化の研究
- 5 カーボン系太陽電池用プラズマ CVD の製造の改良・製作

特に，本プラズマ CVD 装置の改良・製作として，テスト時間短縮の試料冷却，取り出し機構を設置した。既存の装置では，サンプルを  $700^{\circ}\text{C}$  近くまで上昇すると，サンプルを取り出せる温度（ $100^{\circ}\text{C}$ ）まで降温するのに非常に時間がかかり，テスト効率が悪い事を改良するため，サンプルを冷却することが出来，且つヒーターを高温で大気に曝さずにすむロードロック室を検討し，設置した。それにより，カーボン薄膜の成膜実験ばかりでなく，電極もロードロック室内で付けることができ，デバイスとしての太陽電池の製作に，極めて有効であることを示した。

今後，低コスト，高効率なカーボン薄膜太陽電池の実用化に向け，更に高効率カーボン太陽電池用プラズマ CVD 装置を改良して川下産業である太陽電池製造業の要望を受けながらテストを行い，改善を重ねていく。そして，太陽電池産業の競争力向上に寄与しながら，太陽電池用プラズマ CVD 装置およびカーボン薄膜太陽電池の事業化を図っていく予定である。