

論文の内容の要旨

論文題目 Fabrication and Properties of Amorphous-carbon Thin Films Containing Hydrogen and Nitrogen as Anti-reflecting Coating for Solar Cells
(太陽電池反射防止膜用酸素窒素含有非晶質炭素薄膜の製造とその特性)

氏 名 プラヤット・ロバート・ビノド

将来、宇宙空間での大規模な太陽光発電が月や地球やその他の惑星に電力を送り、化石エネルギーに対する依存性を減少させることが期待される。研究者たちは次世代太陽光発電を研究しており、太陽光発電システムを地球周回軌道に乗せるための技術について研究を行い、また軽くて薄くて高効率の太陽電池の研究開発を行っている。この太陽電池は薄膜装置であり、量子ドットとして知られる半導体結晶やカーボンナノチューブをサンドイッチ構造にしたものである。

太陽電池の効率が著しく改良されてもなお、それらの光学的特性に影響を与える因子がある。多くの因子が太陽電池の効率を制限している。たとえば、シリコンは安価であるが、光を電気に変換する場合にはそのエネルギーの大部分を熱として消費してしまう。太陽電池の効率におけるもっとも本質的な制約はその表面における光の反射である。そのため、反射防止膜が重要となり、これが太陽電池の振舞いを決定することになる。いくつかの材料がこれまでに研究され、反射防止用として有望であると考えられてきたが、低密着性・低硬度・低化学安定性などの制約があった。

本研究では、高密着性・高機械強度・光化学的安定性を有する a-C:H:N 薄膜の反射防止膜への適用可能性について検討し、いくつかの興味ある結果を報告する。反射防止膜のゴールはできるだけ広い波長域においてできるだけ小さな反射率を持つ薄膜を作製することである。反射防止膜は2つの光学媒体の界面における反射を低下させる。屈折率 1.5 のガラス表面の反射率は 4% であり、その透光係数は 92.3% である。屈折率 4.1 を持つゲルマニウムの赤外領域で反射率は 36.9% であり、屈折率 3.88 のシリコンのそれは 30% である。太陽電池などへの応用を考える場合には、もし 30% 以上の入射光を反射によってロスすると量子効率が著しく低下することになる。従って、これまでに多くの反射防止膜の研究開発が行われてきた。今日では、インジウムスズ酸化物 (ITO) 膜や酸化亜鉛 (ZnO) 膜が太陽電池用反射防止膜として広く用いられている。本研究では、a-C:H:N 薄膜の反射防止膜への適用可能性について検討した。これらの薄膜は非常に硬く、機械的・化学的安定性において ITO 薄膜や ZnO 薄膜に比べて優れていると考えられる。

種々の化学組成を持つ非晶質 C:H:N 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法により n-Si 基板上やシリカ基板上に成膜した。その際にターゲットにグラファイト (99.999%) を用い、プラ

ズマガスとしてアルゴン・水素・窒素の混合ガスを用いた。調製された薄膜の構造特性および光学特性を分析した。XPS 分析より、適当なガウシアン分布を用いることにより C1s および N1s スペクトルを分離することができた。それらのピーク強度から計算した N/C 比はプラズマガス中の窒素ガスの増加にともなって増加することが見いだされた。また、窒素割合の増加とともに sp^2CN 結合が優勢になった。さらに、 sp^2CN 結合はピリジンのような芳香族環を形成することがわかった。基板温度の増加は同様の傾向を与えた。これらの結果は FT-IR やラマン分光法により確認された。IR スペクトルを $1000-4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した結果、 $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ に観測された幅の広い振動モードを 2 つのピーク ($1300-1400\text{ cm}^{-1}$ に存在する sp^3CN 結合と $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ に存在する $sp^2C=N$ 結合やピリジンのような芳香族構造) に分離することができた。また、 $spCN$ 伸縮振動バンド ($2100-2250\text{ cm}^{-1}$) を発見した。これは、これまで XPS において sp^2CN 結合から明確に分離できなかったものである。このバンドはイソニトリル基とニトリル基 (CN 三重結合) の存在を示唆するものである。DLC においてふつうに見いだされる C-H 伸縮振動モード ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$) は低窒素含有薄膜で観測され、これは sp^3 結合炭素の存在を示唆するものである。バンドの同定はいくつかの文献値を用いて行った。IR 測定は透過型の測定であるので、生成した薄膜のバルク特性を測定することができ、高成膜温度では薄膜の組成や構造は均質であった。熱処理により、 sp^3CH や $spCN$ 結合の低下が見いだされた。 sp^2CN や $spCN$ の割合も熱処理により低下した。一方、 sp^3CN 結合の割合には大きな変化は見られなかった。熱処理により sp^3/sp^2 割合の増加および N/C 割合の減少が見いだされたが、これは熱処理により主に sp^2 結合窒素が取り除かれたためと考えられる。熱処理により sp^2CN 結合が減少し、薄膜中に残存する窒素は炭素と正四面体的 (sp^3) に結合しているものと考えられる。熱処理において sp^3CH 結合が切れたところで局所的な黒鉛化が進行したといえる。上記の構造変化が薄膜の光学特性に影響を及ぼしていると考えられる。

AFM により、プラズマ中の窒素含有量が増加するに従って、薄膜の表面がよりラフになることを見いだされた。これは、窒素含有量の増加が結晶粒の粗粒化をもたらすことによる。この事実は薄膜の結晶粒サイズを測定することにより確認された。300 nm の範囲にわたり薄膜の輪郭を測定し、プラズマ中の窒素濃度が 10% の時に平均表面荒さが 0.16 nm であったものが、プラズマ中の窒素濃度が 50% の時には 2.0 nm に増加した。さらに、結晶粒サイズもプラズマ中の窒素濃度の増加に伴って増加した。表面荒さは基板温度には依存しなかった。薄膜表面は比較的平坦で反射防止膜の要件を満たすのに十分であった。

これらの薄膜の光学的特性を理解するためにエリプソメトリーを行い、反射角を 70° に固定し、反射率 (n) と減衰係数 (k) の 2 つの光学定数を測定した。N/C 比の増加はこれらの光学定数の増加をもたらすが、これは sp^2CN 結合によるものである。基板温度の増加も同様の結果をもたらした。熱処理は n と k を減少させた。これは sp^2CN 結合が取り除かれたことに起因すると考

えられる。また、a-C:H 薄膜中に存在した欠陥が熱処理によって取り除かれたこともその1つの理由であると考えられる。熱処理によって薄膜の厚さは減少した。これが、薄膜の光吸収低下の1つの原因である。熱処理に伴う薄膜の構造変化や厚さ変化が減衰係数の大幅な低下をもたらし、熱処理は薄膜の光学的特性の改善のためにきわめて有効であると認識される。それ故、熱処理に伴う黒鉛化は全く（あるいはほとんど）起こっていないと考えられる。薄膜が良好な反射防止特性を示すためには反射率がなるべく小さい必要があるが、これは薄膜の屈折率 (n_f) が基板の屈折率 (n_s) の平方根と等しいという条件を満足することにより達成される。Si 基板については $n_s = 3.88$ であるので、直角入射の際に $n_d = \lambda/4$ によって与えられる波長に関して $n_f = 1.97$ となる薄膜が反射防止膜として望ましい。光学特性測定の結果から、N/C = 0.3 の薄膜が 1073 K で熱処理したときに、 $n = 1.987$ 、 $k = 0.10$ という値を示した。

これらの薄膜の紫外および可視領域における光学的透明性を決定するために、熱処理前後における吸収を紫外可視分光計により測定した。その結果、これらの薄膜は反射防止膜として十分に透明であることを確認した。市販の ITO 薄膜や ZnO 薄膜を紫外線領域での反射防止膜に応用することは、これらの物質が紫外領域において大きな光吸収を持つため制限される。本研究で作製された N/C = 0 - 0.3 の薄膜は ITO 薄膜や ZnO の薄膜と比べて紫外領域においても良好な透明性を有する。薄膜中の窒素含有率が増加するに伴い透明性は大きく低下することが見いだされたが、これは極限的には CN_x 薄膜では紫外光に対して不透明になることにつながる。薄膜の光学特性に及ぼす熱処理の効果を理解するために熱処理前後の吸光度測定を行った。吸光度の現象はエリプソメトリーの結果と類似の結果を示した。かなり大きな吸光度の現象が紫外領域において観測された。この理由としては、薄膜内部の欠陥の減少と XPS や FT-IR 測定で観測された sp² 結合水素の除去の2つが考えられる。

薄膜生成時にその光学的特性を望みの値に制御するために薄膜の in-situ エリプソメトリーを実施し、2つのパラメータ ψ と Δ を測定した。これらのパラメータはフレネルの関係式を用いて光学定数 n および k と関係づけることができる。こうして望みの n および k の値が得られたときに成膜を停止させることができるようになった。

以上のことから、本研究で得られた成果は、a-C:N:H 薄膜の反射防止膜などへの応用を検討する際に有益な知見を与えるものであるといえる。