

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
弘前大学 大学院理工学研究科	准教授	中澤 日出樹

研究テーマ

高効率太陽電池のためのケイ素及び窒素を添加した新規DLCの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は sp^3 結合と sp^2 結合からなる非晶質炭素であり、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高化学的安定性などの特徴を有することから、保護膜、固体潤滑膜などとして応用が進められている。一方、DLCは sp^3 結合と sp^2 結合の割合によってバンドギャップが連続的に変化することから、バンドギャップが異なるDLCを用いた高効率タンデム型太陽電池の実現が期待されている。バンドギャップの異なるDLC薄膜を用いた多接合型太陽電池では、表面電極側から入射した太陽光のうち、エネルギーの高い光は sp^3 結合が多くバンドギャップの大きなDLC層、エネルギーの低い光は sp^3 結合が少なくバンドギャップの小さなDLC層で吸収されることで、太陽光を無駄なく吸収し電気エネルギーに効率よく変換できると考えられる。光吸収により生成された電子と正孔を分離する役割を担うpn接合を形成するために、DLCのp型化にはホウ素(B)、n型化にはNのドーピングが一般的に行われてきた。しかしながら、現状ではドーピング効率が低く、特にバンドギャップの大きなDLCへのNドーピングによるn型化が困難であった。

研究代表者らは、Si源にモノメチルシラン(CH_3SiH_3 ; MMS)、N源に窒素ガス(N_2)、メタン(CH_4)および水素(H_2)を用いたプラズマ化学気相成長(CVD)法によりSiおよびNを添加したDLCとp型Siとのヘテロ接合(Si-N-DLC/p-Si)を作製しポストアニールを施した。アニール前のSi-N-DLC/p型Siヘテロ接合は整流特性を示さなかったが、アニール後は優れた整流特性を示した(K. Nakamura *et al.*, The 8th Int. Sym. Surf. Sci., Oct. 22-26, 2017, Tsukuba.)。このときN添加量の増加に伴い順方向電流が増加したことから、N含有量の増加と共にDLC層の電気抵抗率が減少していることが示された。

更に高いドーピング効率のn型DLCが実現されれば、pn接合を用いた高効率太陽電池等への応用が可能となるため、ポストアニールによってSi-N-DLCの電気的特性が向上するメカニズムを解明することが重要である。本研究では、従来のDLCに比べて電気的特性が優れたSi-N-DLCの研究開発を行う。電気・光学的特性と組成・化学結合状態・構造との相関関係を詳細に調べることで、Si-N-DLCのもつ特性を最大限に向上させるための知見を得る。

2. 研究成果および考察

DLCは大きな内部圧縮応力をもつため、基板の変形や膜剥離によって太陽電池の製造スループットを低下させる。そのため、DLCの内部応力の低減が必要である。N-DLCおよびSi-N-DLCの内部応力のアニール温度依存性を調べることで、Si添加の効果について調べた。成膜後のSi-N-DLCの内部応力は、N-DLCと比較して小さくなった。Si添加により、膜中の sp^3 C-C結合がこれよりも結合エネルギーの低いSi-C結合に置換することで応力が低減したと考えられる。N-DLCおよびSi-N-DLCのいずれについてもアニール温度235~270°Cにおいて、内部応力はほとんど変化しなかった。一方、アニール温度420~490°Cでは、内部応力は減少した。FTIRおよびC1s内殻準位スペクトル解析の結果から、N-DLCの内部応力は sp^2 C=Cの増加とそのクラスター化、Si-N-DLCの内部応力は sp^2 C=Cの増加に起因していると考えられる。ポストアニールによるSi-N-DLCの内部応力の減少量はN-DLCと比べて小さかったが、成膜後のSi-N-DLCの内部応力が十分低かったため、490°CでアニールしたときのN-DLCの内部応力とほぼ同等であった。

薄膜用スクラッチ試験機を用いて臨界荷重を求めた。スクラッチ試験とは、ダイヤモンド圧子を薄膜に接触させ、一定速度でスクラッチを行うと同時に薄膜への垂直荷重を一定速度で増加させることで、薄膜が剥離したときの垂直荷重を臨界荷重として求める方法である。臨界荷重のアニール温度依存性を調べた。成膜後のSi-N-DLCの臨界荷重は、N-DLCと比較して大きかった。これはSi添加によりSi-N-DLCの方が内部応力が小さかったことに起因する。N-DLCおよびSi-N-DLCのいずれについて

もアニール温度 420~490°C で臨界荷重は増加した。これはアニールにより密着性が向上したことを示す。ポストアニールによる Si-N-DLC の臨界荷重の増加量は N-DLC と比べて小さかったが、成膜後の Si-N-DLC の臨界荷重が十分高かったため、490°C でアニールしたときの N-DLC の臨界荷重とほぼ同等であった。内部応力は基板を湾曲させ、弾性エネルギーを増加させる。膜剥離が生じることで、基板の湾曲が解消され弾性エネルギーが減少する。すなわち、内部応力が大きいほど剥がれやすく、小さいほど剥がれ難い。これは、内部応力が大きいと臨界荷重は小さく、内部応力が小さいと臨界荷重は大きくなることを意味する。今回の結果はこの予想と矛盾しないため、臨界荷重の増加は内部応力の減少と関連付けることができる。

ポストアニールによる DLC のグラファイト構造への変化を抑制しながら DLC の電気的特性を向上させることが必要である。N-DLC の光学的特性のアニール温度依存性を Si-N-DLC と比較することで、Si 添加の効果を議論した。235°C でアニール後の N-DLC の吸収係数は、アニール前と比べて 1~2 eV 付近でわずかに減少した。またアニール温度 347°C において、吸収係数は 3~4 eV 付近で増加する傾向がみられた。420~490°C では、吸収係数は 1~4 eV 付近で増加した。アニール温度 235°C では光学バンドギャップがわずかに増加した。 π および π^* バンドは σ および σ^* バンドの内側に存在する。したがって、光学バンドギャップの増加は、 π および π^* バンド準位の状態密度の減少によるものであると考えられる。アニールによって H 原子の拡散が促進されることで、小さなバンドギャップをもつ大きなサイズの sp^2 C クラスタが減少した可能性が考えられる。アニール温度 420~490°C においては、光学バンドギャップは減少した。これは、FTIR および XPS 解析の結果から、結合水素量の減少および sp^2 C=C の増加とそのクラスタ化が起きていると考えられる。その結果、 π および π^* バンド準位の状態密度が増加したと考えられる。アニール前後の Si-N-DLC と比較すると、N-DLC の光学特性の変化は大きかった。Si-N-DLC の光学バンドギャップもわずかに減少したが、これは sp^2 C=C のわずかな増加に起因している。Si-N-DLC の場合、Si 添加により膜構造の耐熱性が向上したことが示唆される。FTIR 解析の結果、N-DLC では 420°C 以上において結合水素量が減少したが、対照的に Si-N-DLC では 370~490°C おいて結合水素量が増加した。この結果は、Si 添加によって水素脱離温度が増加すること、およびアニールによってダングリングボンドの水素終端が促進されていることを示唆している。

これまで ex-situ で FTIR 測定を行ってきたが、今回初めて In-situ で C-H_n 伸縮振動領域における FTIR スペクトルを得た。ポストアニールを行い大気暴露後に FTIR 測定を行った場合、表面汚染の影響を受ける可能性がある。表面汚染の影響をなくすために、アニール後真空チャンバー内で FTIR 測定を行った。アニール温度 261~299°C においては、吸収強度はほとんど変化しなかった。アニール温度 320°C では、 sp^3 -CH、 sp^3 -CH₂ および sp^3 -CH₃ 伸縮振動に起因すると考えられる 2900~2970 cm⁻¹ 付近での吸収強度が増加した。これは、C 原子のダングリングボンドが水素終端されたことを示唆する。吸収強度はアニール温度 320°C と比べると 335°C で減少したが、成膜後と比較すると大きかった。アニール温度 368°C 以上において、2855~3000 cm⁻¹ 付近で吸収強度が減少したことから、この温度近傍において水素脱離が始まると考えられる。アニール温度 382~475°C においては、温度の増加に伴い吸収強度の減少量が大きくなった。475°C アニールでは、2855~3000 cm⁻¹ 付近の sp^3 -CH_n 結合は減少するが、3035 cm⁻¹ 付近で六員環中の sp^2 -CH 結合が残存することがわかった。これは、 sp^2 C のクラスタ化を示唆する。

In-situ で行った FTIR 測定の結果を踏まえて、DLC の電気特性について議論した。N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の電流電圧特性は、347°C で最も高い整流比が得られ、このとき順方向電流と逆方向電流は最も低くなった。整流比が最も大きくなったのは、主に逆方向電流の減少に起因していることがわかった。In-situ での FTIR 測定の結果から、逆方向電流が減少した原因は、ダングリングボンドの水素終端によってバンドギャップ中の欠陥準位が減少したことで、空乏層における電子正孔対の生成が抑制されたためだと考えられる。また、順方向電流が減少した原因として、キャリア伝導に関与する局在準位が減少し、局在準位間の平均距離が増加した結果、ホッピング確率および移動度が減少した可能性が考えられる。一方、420~490°C では整流比が減少し、順方向電流と逆方向電流は共に増加した。In-situ での FTIR 測定の結果から、逆方向電流に関しては、水素脱離に伴ってバンドギャップ中の欠陥準位が増加し、空乏層における電子正孔対の生成が増加した可能性が考えられる。更には、光学バンドギャップが 420~490°C アニールによって減少したことから、このことが順方向電流および逆方向電流の両者を増加させている可能性が考えられる。一方、Si-N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の電流電圧特性は、アニール温度の増加と共に整流比および順方向電流が増加し、270°C で最も高い値が得られた。一方、アニール温度の増加と共に逆方向電流は減少し、347°C で最も低い値となった。整流比および順方向電流が増加した理由として、N ドナーが活性化しキャリア密度が増加した可能性が考えられるが、今後の更なる詳細な研究が必要である。

ソーラーシミュレータを用いて Si-N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の太陽電池特性を調べた。p 型 Si 基板上に Si-N-DLC 成膜後、347°C でポストアニールを行った。Si-N-DLC 層側に楕型電極を持つ太陽電池

サンプルを作製し、サンプルに対する光照射の有無による電流電圧特性の違いを調べた。光照射無しの場合、短絡電流(光電流)は検出されなかったが、光照射によって短絡電流および開放電圧が発生し、太陽電池としての機能を果たしていることが確かめられた。しかしながら、短絡電流、開放電圧およびフィルファクターは共に小さく、直並列抵抗成分の存在や不十分なダイオード特性が原因として考えられるため、今後はこれらの問題点を解決していく必要がある。

3. 将来展望

バンドギャップの異なるDLC薄膜を用いた多接合型太陽電池では、表面電極側から入射した太陽光のうち、エネルギーの高い光は sp^3 結合が多くバンドギャップの大きなDLC層、エネルギーの低い光は s p^3 結合が少なくバンドギャップの小さなDLC層で吸収されることで、太陽光を無駄なく吸収し電気エネルギーに効率よく変換できると考えられる。今後、Si-N-DLCの組成・化学結合状態・構造と諸特性との相関関係を更に詳しく調べることで、Si-N-DLCのもつ電氣的・光学的特性を最大限に向上させるための知見を得る。次に、Si-N-DLC/p型Siヘテロ接合の電流電圧特性が向上する作製条件およびアニール条件を探索すると共に、Si-N-DLCの電気伝導メカニズムや整流特性が発現するメカニズムを明らかにする。次に、n型DLCとp型DLCを用いた単接合DLC太陽電池の作製および太陽電池特性の評価を行い、多接合DLC太陽電池を実現するための基盤技術を確立する。

4. 研究発表

1. 長内公哉、中村和樹、郡山春人、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、中澤日出樹、窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性へのポストアニール効果、日本表面真空学会学術講演、2020年11月19日～21日、オンライン開催。
2. 長内公哉、室野優太、佐藤聖能、小林康之、遠田義晴、鈴木裕史、中澤日出樹、ポストアニールが窒素添加水素化DLC膜の機械的・光学的・電氣的特性に及ぼす影響、第34回ダイヤモンドシンポジウム、2021年01月12日～14日、オンライン開催。