

### 3. 「RFプラズマCVD法による カーボン薄膜の作成および評価」



# 第1章 序論

## 1.1 はじめに <sup>(1)</sup>

著しい技術の進歩がもたらした社会生活の発展と豊かさを、我々は日常的に享受してきた。しかし、近年その発展と環境とのバランスが崩れはじめ、様々な問題が生まれてきている。エネルギー問題はその代表的な例のひとつである。19世紀半ばから、エネルギーの大量消費が始まり、そのなかで大量消費地域は先進国であり、世界の人口の1/4の先進国が、世界のエネルギーの3/4を消費している。一人当たりのエネルギー消費でいえば、日本は隣の国中国の5倍である。しかし、最近は発展途上国のエネルギー消費も急速に増大している。

現在、我々が大量消費しているエネルギーのほとんどが、石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料であり、その化石燃料の限界が、いま問題になっている。我々の消費エネルギーの85%を占める化石燃料は、何十億年という地球の歴史の中で育まれてきたものである。我々は、歴史的時間から見れば、ほんの一瞬にあたる200~300年で、それを使い果たそうとしている。化石燃料には、もうひとつの限界がある。NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、そして、地球温暖化の一因となるCO<sub>2</sub>などの有害物質排出による環境汚染である。CO<sub>2</sub>の排出は、炭素の燃焼によりエネルギーを生産する化石燃料の宿命であるが、必ず解決しなければならない問題である。

しかし、これら石油などの化石燃料の登場で表舞台から姿を消していた自然エネルギーが、現代の科学技術と結びついた新しい姿で再び登場している。さらに、これまで無駄に捨てられていたエネルギーやものをリサイクルするなど、エネルギーを徹底的に使い、またそれらを組み合わせる新しいエネルギーの利用が始まっている。

新エネルギーの種類としては、太陽光発電、太陽熱利用、風力発電、廃棄物発電、廃棄物熱利用、温度差エネルギー、また、広い意味での新エネルギーには、コージェネレーション、クリーンエネルギー自動車、燃料電池が含まれる。そして、これら新エネルギーの研究及び利用が進められているが、新エネルギーは、自然条件、経済性、需要の確保などそれぞれが課題を抱えており、その導入は決して楽なものではない。しかし1997年12月に地球温暖化防止京都会議が行われたように、地球環境に対する意識が高まってきており、政府や企業も積極的に新エネルギーを取り入れる動きがでてきている。そこで、今注目を浴びているクリーンかつ半永久的に使うことのできる太陽エネルギーについて述べていく。

地球の生命活動の源は太陽である。自然エネルギーの太陽光・太陽熱はもちろん、水力も風力も、太陽による水循環・風循環のおかげである。石油や石炭などの化石燃料も、もとはと言えば太陽エネルギーあってこそのものであり、薪などの生物体燃料も太陽光による光合成が生み出したものである。降り注ぐだけでエネルギーを生み出す太陽。そのエネルギーは、今すぐ使え、クリーンで無尽蔵、その上膨大である。一時間で地球に降り注ぐ太陽エネルギーは、全世界の年間のエネルギー量に匹敵するとまでいわれている。太陽エネルギー活用の基本は、熱の利用と光の利用である。熱としては、古くから、日向水、温水器、温室等。光の利用では、

ソーラー電卓のほか、一般家庭、灯台、山小屋、人工衛星などで、かなり大規模に実用化されている太陽光発電である。

## 1.2 太陽光発電の現状と問題点

わが国における太陽電池の生産量は、1981年に1,024kWであったが84年には6,918kW、86年には11,140kW、91年には16,883kWと全世界の24%に及んでいる。また今後2000年には40万kW、2010年には460万kWが目標とされている。

太陽光発電の特徴としては次のようなものがある。

- ①エネルギーの基である太陽光はただで半永久的に降り注いでいる。
- ②モーターなどの可動部を必要としないため騒音などがなく、また有害な廃棄物などがでないことなどから、静かでクリーンな発電システムである。
- ③小さな電卓の太陽電池であっても、数百(kW)もの大きな電力用太陽電池にしてもほぼ同じ効率で発電することができる。
- ④エネルギーの消費地で発電できたり、自動化、無人化ができることなどから、離島などの地域での利用が簡便かつ適している。
- ⑤蛍光灯など拡散光でも発電することができる。

など長所をもっている。しかし様々な問題点も存在する。

- ①光を照射したときだけしか発電しない。つまり天候などに左右され夜間などは発電できない。
- ②エネルギー変換効率が低いため、まとまった電力を発生させるには、広大な面積を必要とする。
- ③発電コストが火力発電の20倍から30倍もかかってしまう。

など様々な問題がある。このような問題を解決するため、変換効率の向上、発電のコストダウン、発電システムの改善など、様々な面から研究が行われている。

### 1.3 本研究の目的

これまでわが国での太陽電池の利用の特徴は、時計・電卓等の身近なエレクトロニクス機器の電源として採用された物が多く、アモルファス太陽電池が多くを占めていた。アモルファスは、薄膜にできコストダウンの可能性があり、またフレキシブルにできるため建材と一体としていろいろな場所に取り付けることができるなど、適用の多様性が期待されている。

本研究では、アモルファス太陽電池として利用されている a-Si 太陽電池と同様に、a-C(アモルファスカーボン)薄膜を用いて太陽電池を作製するために、研究を行った。太陽電池に a-C 薄膜を用いる利点として、

- ①作製プロセスが簡単なことから、安価で作製することができる。
- ②人体に有害な物質を使わない。
- ③資源が豊富である。
- ④薄膜化、大面積化が可能となる。

などが挙げられる。このような特徴を持ったカーボン薄膜太陽電池を作製するため、本研究では RF プラズマ CVD 法によって堆積したカーボン薄膜についての物性評価を行った。

## 第2章 カーボン

### 2.1 はじめに

この章では、カーボン原子の  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 、の三種類の結合とそれからなる同素体、およびアモルファスとアモルファスカーボンについて詳しく述べる。

### 2.2 カーボン原子と同素体 <sup>[2],[3]</sup>

炭素「C」の原子番号は6番。6番目に軽い原子であり、原子の中に6個の電子がある。6個の電子のうち、2個は原子核にしっかりと拘束されており、原子と原子の結合に役立つのは残り4個である。この4個の電子がどんな状態で配置されるかによって、3種類の炭素の構造をとる。図2.1に炭素原子のとりうる様々な電子構造を示す。

四方向性混成軌道( $sp^3$ 混成軌道)は、4個の電子が図2.2(a)のように、正四面体の4つの頂点に向かっている。このような4本の結合手を持った四方向性混成軌道炭素だけが整然と集まれば、ダイヤモンドができる。図2.1の様にダイヤモンドの  $sp^3$  結合は、 $2s$  と  $2p$  軌道が1:3の比で寄与した混成軌道であるので、電子雲分布は  $sp$  結合や  $sp^2$  結合と比較して細長く、結合軸方向の方向性の強い結合になる。また図2.3(a)に示したようにダイヤモンドの格子定数は  $3.567\text{\AA}$  と大きい、一つの格子中に炭素原子が8個占めており、炭素の原子間距離は  $1.54\text{\AA}$  と小さく、しかもそれぞれが共有結合で結びついているために、ダイヤモンドは空間を占める割合が大きく、硬い性質を持つことになる。

三方向性混成軌道( $sp^2$ 混成軌道)は図2.2(b)のように、同一平面上に、 $120^\circ$  ずつ離れた3本の結合手を持ち、残りの1個の  $\pi$  電子と呼ばれる電子が、平面の上下方向に遊んでいる。このような3本の結合手が最も無理なく結合すれば、広い平面内に六角形の模様ができる。各原子に残っていた  $\pi$  電子は、この六角網目模様の上を動き回ることができる。このような平面が、規則正しく積み重なった構造を持つものが黒鉛である。黒鉛は、図2.3(b)のようにその網目内の炭素原子間の距離が  $1.42\text{\AA}$  とダイヤモンドの原子間距離より短く共有結合で強く結ばれているが、層の間は  $3.35\text{\AA}$  と離れており、ファンデルワールス力で結ばれた弱い結合である。したがって、黒鉛は層間でへき開しやすく、また六面体の  $\sigma$  結合層の間を  $\pi$  電子が移動することが可能で、あるため表2.1を見てもわかる様にダイヤモンドと比べ抵抗が低く、導電性を示す。

二方向性混成軌道( $sp$ 混成軌道)は、図2.2(c)のように結合手が、前後方向に一つずつ合計2個あり、残り2個の電子が  $\pi$  電子となる。二方向性混成軌道だけが集まれば、直線状の配列をし、その結合の周囲に2個の  $\pi$  電子が動き回ることになる。このようにまっすぐな炭素の棒が、鉛筆を束ねるように集まったものがカルビン(carbin)と呼ばれる結晶である。カルビンには、炭素原子間が三重結合の  $-C\equiv C-$  を持つポリン型結合の場合と二重結合直鎖の  $=C=C=$  を持つキウムレン型結合の場合があり、それらによって性質が大きく異なる。直線鎖の長いキウムレ

ン型の物質は密度も大きく、硬い性質を持つといわれている。

どのような条件の時に、どんな構造をした炭素が最も安定になるかを示した状態図を、図 2.4 に示す。図に示された中で我々の住む普通の環境において最も安定なのは、黒鉛によって代表される黒い炭で、ダイヤモンドにとっては準安定な環境である。普通の環境ではダイヤモンドは、より安定な黒鉛になろうとしている。よって空気中では 600~700℃で酸素のない状態でも 1500℃以上にするとダイヤモンドは黒鉛になってしまう。おおよそ 4000℃以上になると、全部が蒸気となる。この高い温度で蒸気が逃げないように数千気圧以上という高圧をかけると、熔融状態の炭素が見られる。この熔融状態の炭素を急冷するとカルビンになると言われている。全部が蒸気になるほど温度は高くなく、圧力が一万気圧以上であるというような条件にすると、黒鉛よりも密度の高いダイヤモンドが安定となる。このような条件を天然の中に求めようとするれば、それは深い地下のマグマの中あたりとなる。しかし、最近になって低压合成によるダイヤモンド合成が可能になるなど、比較的身近な状況でダイヤモンドが作られるようになってきている。

## 2.3 アモルファス [4],[5]

アモルファス(amorphous)という言い方は、結晶学では原子に長距離秩序のない固体の組織を意味し、しばしば無定型あるいは非晶質(noncrystalline)とも訳されている。したがってアモルファスは微細な単結晶粒が不規則に集まってできた多結晶(polycrystal)や微結晶(microcrystalline)とも区別されるべき状態である。図 2.5 にアモルファス状態の構造モデルを示す。熱力学的に見ると、アモルファス状態は自由エネルギーの最小の平衡安定状態ではなく、自由エネルギーの極小値である非平衡準安定状態にある。図 2.6 にその様子を示す。図に見られるようにアモルファス状態では、様々な原子の空間配置に対応する自由エネルギー最小の状態が無数に存在する。したがって、その間のポテンシャル障壁が適当な大きさであって隣の極小値へ移り変わる時には、外から何らかの刺激、例えば電界をかけることや光を照射すること、温度を上げることなどによって、アモルファス状態のまま、様々な異なる原子配置をとる状態へ移り変わることが可能である。このようにアモルファス状態には無数の異なる自由エネルギーの極小の状態が存在するため、結晶に比べきわめて多様性の富んだ材料であるといえる。

### ・アモルファス半導体

アモルファス物質にも結晶と同様に、金属、半導体、絶縁体というような電気的性質による区別がある。その中でもアモルファス半導体は、大きく分けて、周期律表のVI族元素 S、Se、Te(カルコゲン元素)を主体とするカルコゲナイド系と C や Si、Ge のようなIV族元素を主体とする正四面体配位構造をとるテトラヘドラル系とに分類される。カルコゲナイド系のものは、2 配位で結合するカルコゲン元素を主体とするために構造の柔軟性が大きいのに対して、テトラヘドラル系のものは、4 配位で結合しているために構造の柔軟性が小さい。そのためにカルコゲナイド系の多くのものは、融液凍結法でバルク試料を作製することができるが、テトラヘドラル系のものは、このような方法ではアモルファスとはならず、蒸着法、スパッタ法、熱分解法、

グロー放電分解法(プラズマ CVD 法)などによって気相状態からアモルファス薄膜が作られる。結晶半導体はそれが結晶であるゆえに、素子への加工工程においても軸方位や雰囲気ガスによる厳重な表面管理が必要で、これが重要なデバイス技術とされている。一方、アモルファス材料はその原子配列の不規則性から、絡み合った原子結合を持つために、それを加工する際に表面や結晶方位などに対する特別な注意を払う必要がない。またガラスや金属の上にも成長させることができ、大面積の薄膜化が容易である。つまり加工性や量産性に富んでいることになる。しかしながらアモルファス半導体には、その構造上、ダングリングボンド(DB)によって代表される欠陥が生じやすい。DB とは乱れた構造のため結合手が結合すべき原子を見つけれない、すなわち、結合していない結合手を言う。この種の欠陥の存在はバンドギャップ内に新たに局在電子状態を誘起する。しかしアモルファスシリコン(a-Si)のような正四面体配位をもったアモルファス半導体では、水素やフッ素などの 1 価元素を付けることによって不活性化することができることがわかってきた。それにより、アモルファス半導体にも、半導体デバイス技術で重要な位置を占めるⅢ族またはⅤ族不純物を加えることによって電気伝導度と p 形、n 形などの伝導型を価電子制御が効く程度の構造感性を持たせることが可能となってきた。

#### ・アモルファスカーボン

アモルファスカーボン(a-C)薄膜は、ダイヤモンド状炭素(DLC:Diamond Like Carbon)、i-カーボン、硬質炭素膜などと呼ばれ、それぞれの呼び名は、作製プロセス、膜質、膜構造のどの面に重きを置くかで変わってくる。しかし一般的にアモルファスカーボンは、ダイヤモンド、グラファイト、ポリマー等の成分を含有しており、茶色で表面平滑な硬い膜となっている。またカーボンにおいて黒鉛材料などはその優れた特性により、化学、機械、生体医学、そして電気の分野で応用されている。しかし、黒鉛材料はマイクロエレクトロニクスデバイスの材料としては使われなかった。大きな理由はグラファイトを作るための処理温度が 2500℃以上と高いことにある。しかしアモルファスカーボンは CVD 法などで低い温度で作製することができる。そして現在、アモルファスカーボン膜はグラファイトのスパッタ、炭素のイオンビーム蒸着、メタンのプラズマ CVD などによって作製されている。中でも大面積薄膜が可能であり、工具などの複雑な形状をした表面への成膜も可能なメタンの RF プラズマ CVD による方法が一般的である。またその性質は非常に硬く、絶縁性があり、非常になめらかなモルフォロジーをもつ膜である。とくにその中でも水素(~50%)が含まれた柔らかい膜は、水素化アモルファスカーボン a-C:H と呼ばれている。アモルファスカーボンの応用は各種基材の硬質な保護薄膜として応用されることが多い。磁気ディスクでは、塗布磁気ディスクに代わって、高密度記録可能な薄膜磁気ディスクが使用されるようになってきている。しかし、記録媒体が薄いため磁気ヘッドとの摩耗が問題となり、保護膜が必要となる。記録性能を確保するためには、できるだけ薄い膜でなければならない。その表面保護膜に、自己潤滑性と耐摩耗性を備えたアモルファスカーボン膜が検討されている。また電子デバイスの応用として、金属/絶縁体/金属(MIM)素子の絶縁膜として利用されている。さらにこの素子は、高精細な大型 LCD のアクティブ駆動素子(スイッチング素子)として応用され、実用レベルに達している[6]。



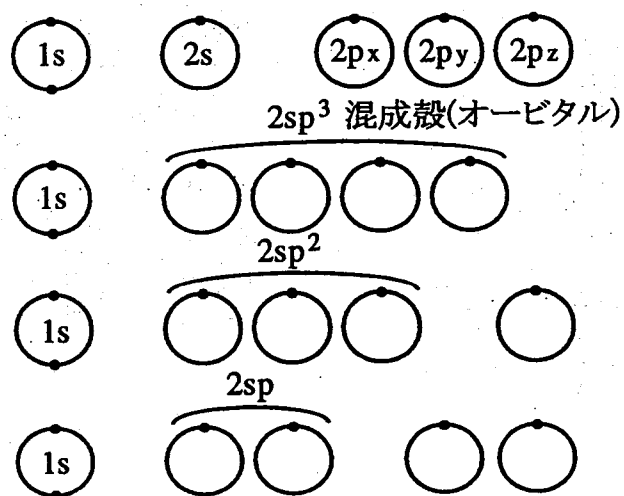
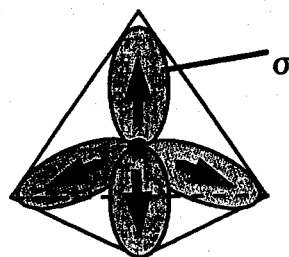
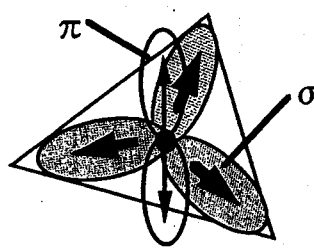


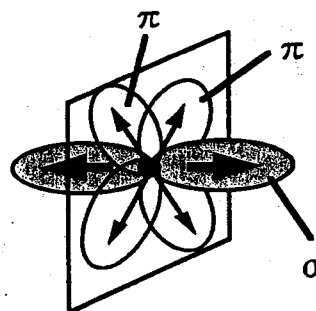
図2.1 炭素原子の様々な電子構造



(a) 四方向性混成軌道 (sp<sup>3</sup>)



(b) 三方向性混成軌道 (sp<sup>2</sup>)



(c) 二方向性混成軌道 (sp)

図2.2 炭素原子の電子状態

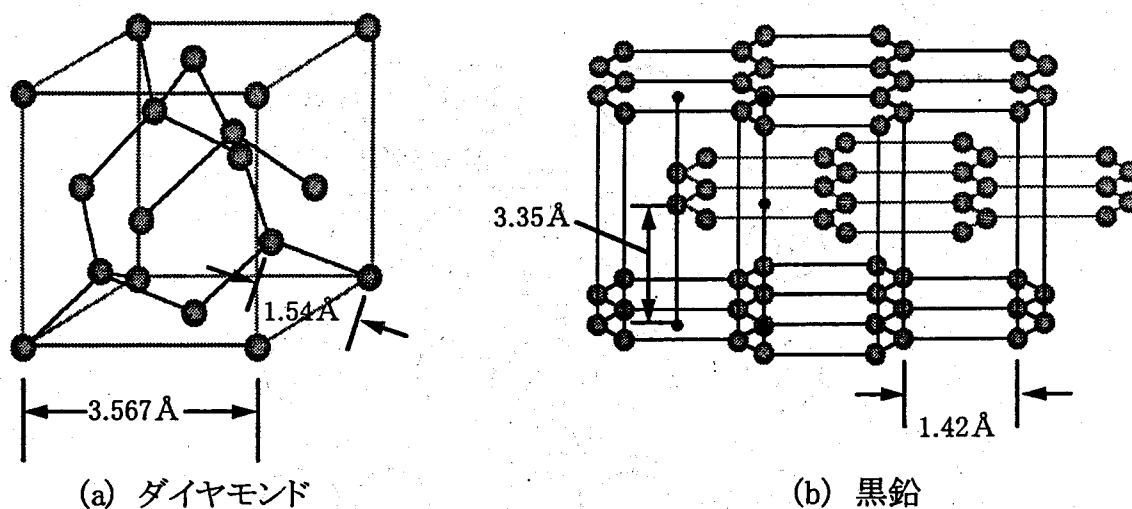


図2.3 ダイヤモンドと黒鉛の原子構造

表2.1 ダイヤモンドと黒鉛の性質の比較

|                               | ダイヤモンド                 | 黒鉛     |      |
|-------------------------------|------------------------|--------|------|
|                               |                        | a軸方向   | c軸方向 |
| 結晶系                           | 立方晶                    | 六法晶    |      |
| 結合様式                          | $sp^3$                 | $sp^2$ |      |
| 密度( $g/cm^3$ )                | 3.52                   | 2.26   |      |
| 熱伝導率( $W/cmK$ )               | 20                     | 30     | 0.06 |
| 硬度( $kg/mm^2$ )               | 10000以上                | 327    |      |
| キャリア密度( $10^{18}/cm^3$ at 4K) | 5                      | 0      |      |
| 移動度( $cm^2/V \cdot s$ )       | 電子<br>ホール              | 20000  | 100  |
|                               |                        | 15000  | 90   |
| 比抵抗( $\Omega \cdot cm$ )      | $10^{13} \sim 10^{16}$ | 3.0    | 5.0  |
| 比誘電率                          | 5.6                    |        |      |
| バンドギャップ(eV)                   | 5.47                   |        |      |

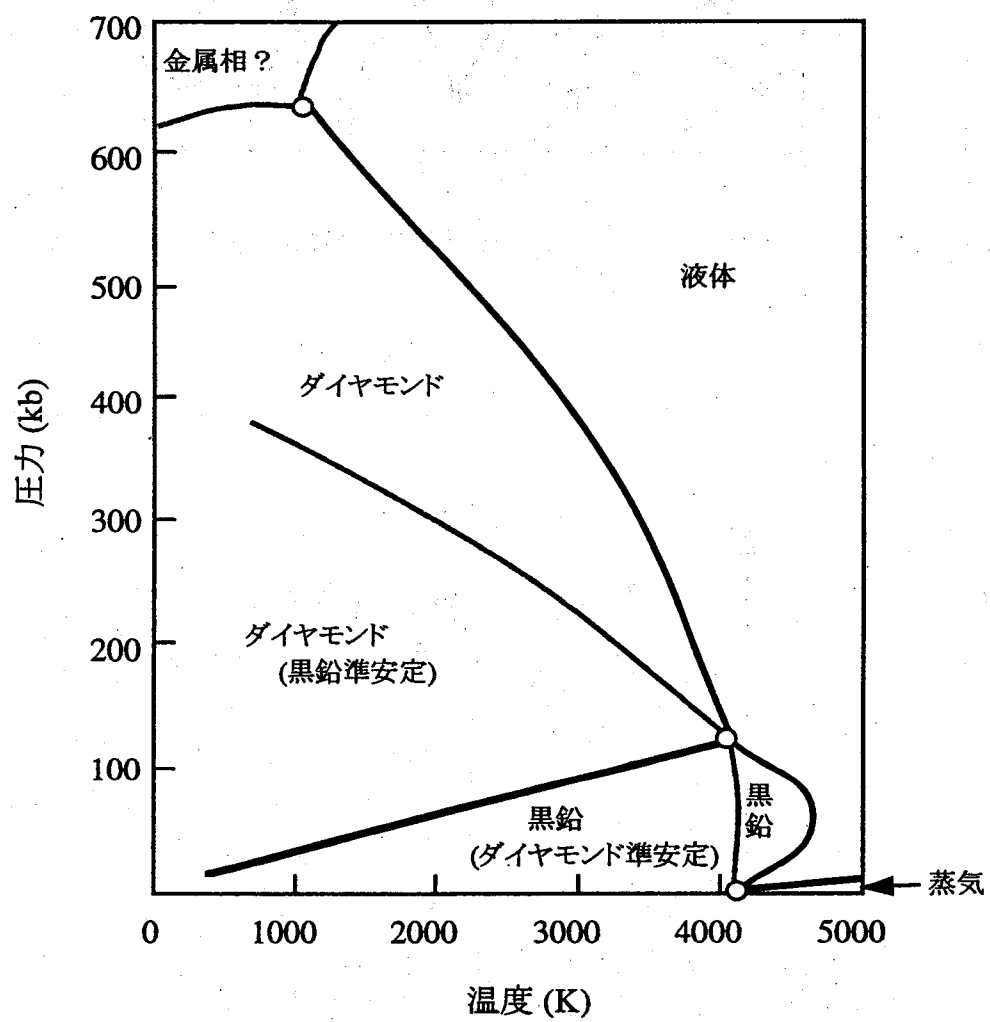


図2.4 炭素の状態図

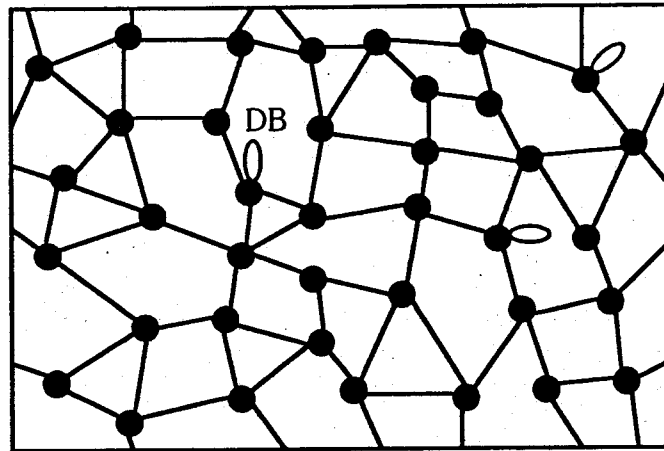


図2.5 アモルファス状態の構造モデル

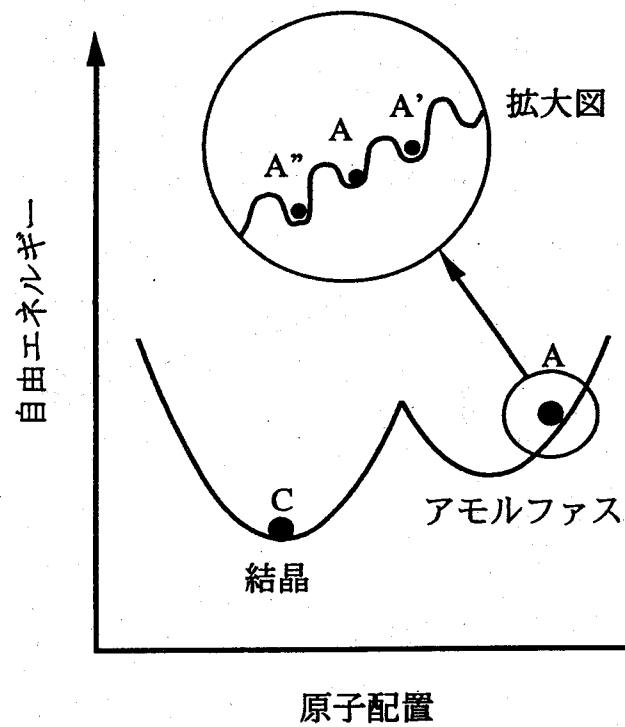


図2.6 結晶とアモルファスの自由エネルギー

## 第3章 カーボン薄膜の作製

### 3.1 はじめに

この章では主に、我々の研究室において他に使われる装置を含め炭素の成膜法について述べる。また、実験で使われる RF プラズマ CVD 装置の特徴としくみ、発光分光法によるプラズマの診断と成膜プロセスについて詳しく述べる。

### 3.2 炭素の成膜法

#### ・スパッタリング法

スパッタとは、加速された粒子が固体表面に衝突したとき、運動量の交換によってその固体を構成する原子が空間に放出する現象である。このことを利用して膜を堆積するのがスパッタリング法である。真空中の容器の中に、質量の大きい元素、例えばアルゴン(Ar)など中性ガスを導入して電場をかけ、プラズマ放電を起こし、その気体を高エネルギー化させ、その気体でターゲット材料を衝撃して、ターゲット材料を原始的レベルの状態とばし、基板に薄膜を堆積させるものである。このスパッタリング法には使用する電場の種類、イオンガスの発生方法、電極の構造等、他の不活性ガスの添加などにより、直流スパッタリング、高周波スパッタリング、リアクティブ・スパッタリング等に分けられる。これらスパッタリング法は、基板を照射する高エネルギー粒子の量とエネルギーを適当に制御すると、緻密な高密度薄膜を形成することや、真空蒸着法と異なり、エネルギー源としてプラズマ気体イオンを用いてターゲットを気化させるため、ターゲットを高温に加熱する必要がないので、高い融点の材料でも膜を作ることができる。またそのターゲット寿命は比較的長く、長時間運転にも適している。本研究室においても樟脳(Camphor)を燃焼させてできた煤をターゲットに用いて、イオンビームスパッタリングによりカーボン薄膜を作製している。[7]

#### ・熱 CVD 法

石英などの耐熱・耐食材料で作られた反応管内に、目的生成物の原料となる揮発性化合物を導入し、外部から電気炉等で加熱して分解し、もう一つの加熱炉の管内においた基板上等に堆積させる方法である。光ファイバー用の超高純度石英ガラスの一般的製法として実用化されているほか、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の製法としても研究されている。a-Si:H を  $\text{SiH}_4$  の熱 CVD で作製すると、後述するプラズマ CVD 法によって作製した膜に比べて半導体特性は劣る。しかし、熱 CVD は一般に反応速度が高く、高真空系を必要としないので装置が簡単であり、工業生産に適している。我々の研究室においても Camphor を原料とし、それを気化させ、薄膜を堆積する方法で研究を行っている。[8]

#### ・レーザアブレーション法

高出力のパルスレーザー光をターゲットとなる物質に照射すると、ターゲット物質は瞬間的に高温高圧状態となり、発光を伴って放出する。この現象をレーザアブレーション、プラズマ上の発光粒子雲をプルームと呼ぶ。レーザアブレーション現象の応用として、ターゲットに対向して基板を設置し放出粒子を堆積させて薄膜を作成する PLD 法 (Pulsed Laser Deposition) が近年注目を集めており、超伝導体薄膜、金属酸化物等、様々な物質が作成されている。カーボンにおいてはダイヤモンド薄膜および DLC 薄膜の作成が挙げられる。実際の作成においては、Graphite や炭化物 (PMMA 等) にレーザーを照射することで生成が可能であり、比較的簡単、安価である。しかし、生成条件に未知な部分が多く、研究課題となっている。我々の研究室でもこの方法によってカーボン薄膜を堆積した報告がある。[9]

#### ・プラズマ CVD 法

CVD 法のうち、励起エネルギー源にプラズマを用いるものをプラズマ CVD 法と呼ぶ。プラズマは、電離によって、正と負の荷電粒子及び中性粒子が共存する電氣的に中性な空間を示す。CVD 法で主に使われる低温プラズマは、電子温度は数万℃となるが、ガス温度は数百℃と低く、熱 CVD 法などと比べ低温での薄膜形成が可能となる。プラズマはチャンバーに導入したガスに電場をかけて、ガス分子を高速電子と衝突させて電離することにより発生する。この印加する電場によって、直流(DC)プラズマ、高周波(RF)プラズマ、マイクロ波プラズマに分類される。

### 3.3 RF(高周波)プラズマ CVD 法 <sup>[10]</sup>

RF プラズマ CVD 法で使われる装置は誘導(L)結合型と容量(C)結合型(平行平板型)に分かれる。L 結合型タイプはプラズマ領域外に基板を設置できることからプラズマによる膜の損傷を低減できるが、生産性に難点がある。一方 C 結合タイプは工業的なものを含め一般に広く使われている。本研究における装置は後者の C 結合型であり、その概略図を図 3.1 に示す。

#### 3.3.1 RF プラズマ CVD 装置のしくみ

図 3.1 に示すように、この装置はチャンバー内に 13.56MHz の高周波を RF 電源からカソードに印加させることによって RF 電界を発生させ、その RF 電界により電子が加速し、電子に運動エネルギーを与え、その電子が分子と非弾性衝突する事により分子が分解し、各種ラジカル ( $\text{CH}_x=1\sim3$ ) が発生する。図 3.2 に  $\text{CH}_4$  の電子衝突による一次分解過程とラジカルの生成経路を示す。電子衝撃で種々のラジカルに解離した後、二次過程と、三次過程として、それらラジカル種の間、ラジカル種とイオン種、あるいはラジカル種と  $\text{CH}_4$  自体の多様な反応がプラズマ中で起こると考えられる。そしてその気相中で発生したラジカルが、基板表面上を表面拡散、反応する事によって、薄膜の最表面層が形成される。

### 3.3.2 RF プラズマ CVD 装置の特徴

- ① ドライプロセスである。
- ② 多種類の膜が主として低温でできる。このため結晶化を防止しアモルファス膜ができる。また基板との反応が防げ、基板の種類に多様性がある。
- ③ 大面積化が容易で、均一な膜形成が行える。また条件により膜の形成速度を制御することができる。
- ④ 膜の物性制御が比較的容易である。
- ⑤ 多層膜の形成が容易である。

## 3.4 RF プラズマ CVD 装置による成膜 [10],[11]

### 3.4.1 成膜条件の影響およびプラズマ診断

プラズマの性質に影響を与えるパラメータは多い。このことは再現性の良い実験を行う上で都合が悪い。しかし、プラズマの性質はこれらのパラメータを調節する事によってうまく制御できる。プラズマ CVD における反応パラメータとして、RF パワー、周波数、圧力、ガス種、基板温度などがある。これらのパラメータを変化させると、膜の水素含有量、密度、硬さ、熱伝導度、電気伝導度、光学ギャップ、屈折率などの膜物性および成膜速度が変化する。これらの操作パラメータと膜物性とは相互に関連しあっており、対応づけは容易ではない。しかし、プラズマの性質と放電条件との相関関係が把握できれば、放電条件をうまく設定でき、目的の物性の膜を作ることができる。実際は、プラズマを診断しながら最適条件を設定する。

プラズマ診断における分光法として広く用いられているのは発光分光分析法(optical emission spectroscopy)である。これはプラズマの紫外から可視にかけて発光を適当なウインドー(レンズ)あるいは光ファイバーを通して発光分析装置に導き観測するもので、プラズマ中の発光活性種を同定する方法である。この方法は非接触であるのでプラズマを乱すことはなく、測定及び同定も比較的簡単に行える。しかし、観測できる化学種に限られること、発光の効率が化学種により異なり、濃度の絶対値の議論はできないことなど欠点がある。CH<sub>4</sub>の発光分光においても表 3.1 に示すように本研究においても CH、H からの発光が観測された。プラズマ発光スペクトルの測定には大塚電子株式会社瞬間マルチ測光システム MCPD-3000 を使用した。パラメータの変化による発光強度の変化と、成膜速度の変化を調べ、プラズマパラメータが成膜に及ぼす影響を調べた。

グロー放電を特徴づける重要な物理量である電子温度  $T_e$  は、Maxwell 分布を仮定すると一般に、

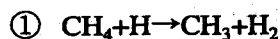
$$T_e = \frac{C}{\sqrt{K}} \cdot \frac{E}{P} \quad (3.1)$$

が成り立つ。ここで、 $C$  は定数、 $E$  は電界、 $P$  は圧力、 $K$  は電子が衝突によって失うエネルギーの損失係数で  $E/P$  の関数である。非弾性衝突により  $K$  は増大する。したがって、原料ガス分子の励起や解離に重要な  $T_e$  は放電圧力や投入パワーに依存すると考えられている。

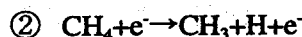
圧力が高い状態(100[torr]以上)では電子が他の粒子に衝突しないで進む距離(平均自由行程)が小さく、電子が十分に加速されない。同時に電子の運動エネルギーは熱エネルギーとしてガスに吸収されてしまい、電子温度  $T_e$  とガス温度  $T_g$  は等しく ( $T_e \approx T_g$ )、熱的な平衡状態にある。逆に圧力を低い状態(100torr 以下)にすると電子の平均自由行程は大きくなり、それに伴って電子の運動エネルギーは増加する。図 3.3 に圧力によるプラズマ発光スペクトルの変化を示す。圧力を低くすることによってプラズマ発光強度が上がっていることがわかる。一般に圧力と平均自由行程は逆比例の関係にあり、圧力が低くなることによって、平均自由行程が大きくなり原料ガスの解離が多くなったものと考えられる。また実際に過去の研究においても圧力の低下と共に膜厚が増加する傾向が認められている。

プラズマのパワーを高めれば高めるほど、プラズマのバルクでは原料ガスの解離が進み、C 原子などが高濃度で生成する。実際パワーを上げることににより、図 3.4 を見てもわかるようにプラズマの発光強度が増加し、プラズマの分解された化学種の濃度が上がっていると思われる。したがって、プラズマのパワーを上げ、ガスの解離が多くなることによって、図 3.6 のように、成膜速度が速くなることもわかる。

プラズマ中の H ラジカルの役割として図 3.2 を見てもわかるように、H 引き抜きによるラジカル生成、



などがあげられることがあるが、ラジカル生成のパスは他にもあり、



など、また、生じたラジカル種は、引き続きの反応で消費される



などがある。図 3.5 を見ると、ガス流量における  $\text{H}_2$  の割合を増加すると、H ラジカルが増加し H の発光強度が増えている。しかし逆に CH による発光強度はやや減少し、図 3.7 を見てもわかるように成膜速度が減少している。よって H ラジカルや  $\text{H}_2$  が  $\text{CH}_4$  の解離によるラジカル生成に寄与するだけでなく、他の要因、③のような反応や、例えばエッチングの方向に働いているのではないと思われる。



### 3.4.2 成膜プロセス

本研究では、変更可能な成膜パラメータのうち RF 電力と、原料ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させ、その他のパラメータ、圧力 10[Pa]、基板温度室温(RT)と一定にした、また装置の仕様により周波数は 13.56[MHz]で一定である。成膜基板には石英基板、Si 基板を使用して、以下の手順により膜の成長を行った。

- ・石英基板及び Si 基板の処理

- (1) アセトン中に基板を入れ超音波洗浄(5min)
- (2) アセトン中に基板を入れ温浴洗浄(55℃、5min)
- (3) メタノール中に基板を入れ温浴洗浄(55℃、5min)
- (4) HF(濃度 50%): $\text{H}_2\text{O}$ =1:10 溶液中でエッチング(1min)
- (5) 純水(脱イオン流水)で洗浄

- ・カーボン薄膜の堆積

- (6) サンプルホルダーに基板を固定
- (7) 段差測定計による膜厚測定用なために、各サンプルの隅に Mo カーバーを被せる
- (8) RP(ロータリーポンプ)および MB(メカニカルブースターポンプ)で荒引き( $5 \times 10^{-2}$ Pa)
- (9) DP(油拡散ポンプ)で超高真空引き( $5 \times 10^{-4}$ Pa 以下)
- (10) 原料ガスを流し成膜
- (11) サンプル取り出し

以上のような成長でサンプルを作製し、以後の章で膜の評価を行った。

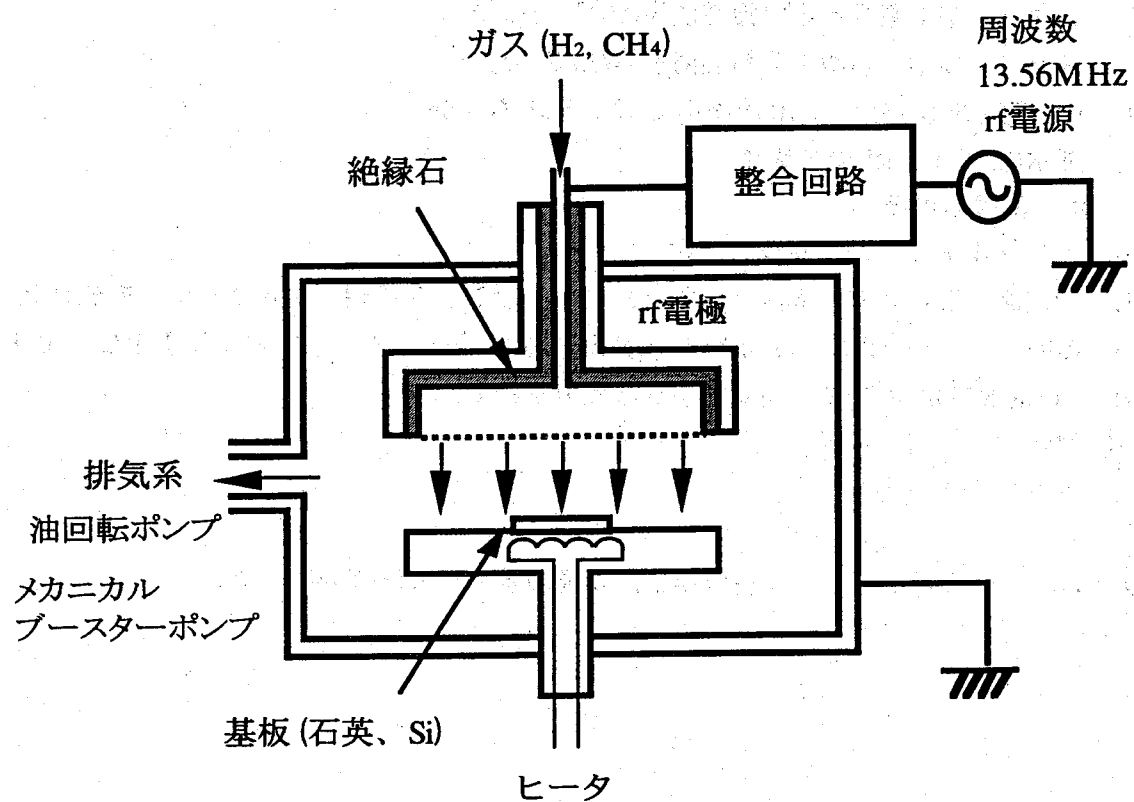


図3.1 RFプラズマCVD装置の概略図

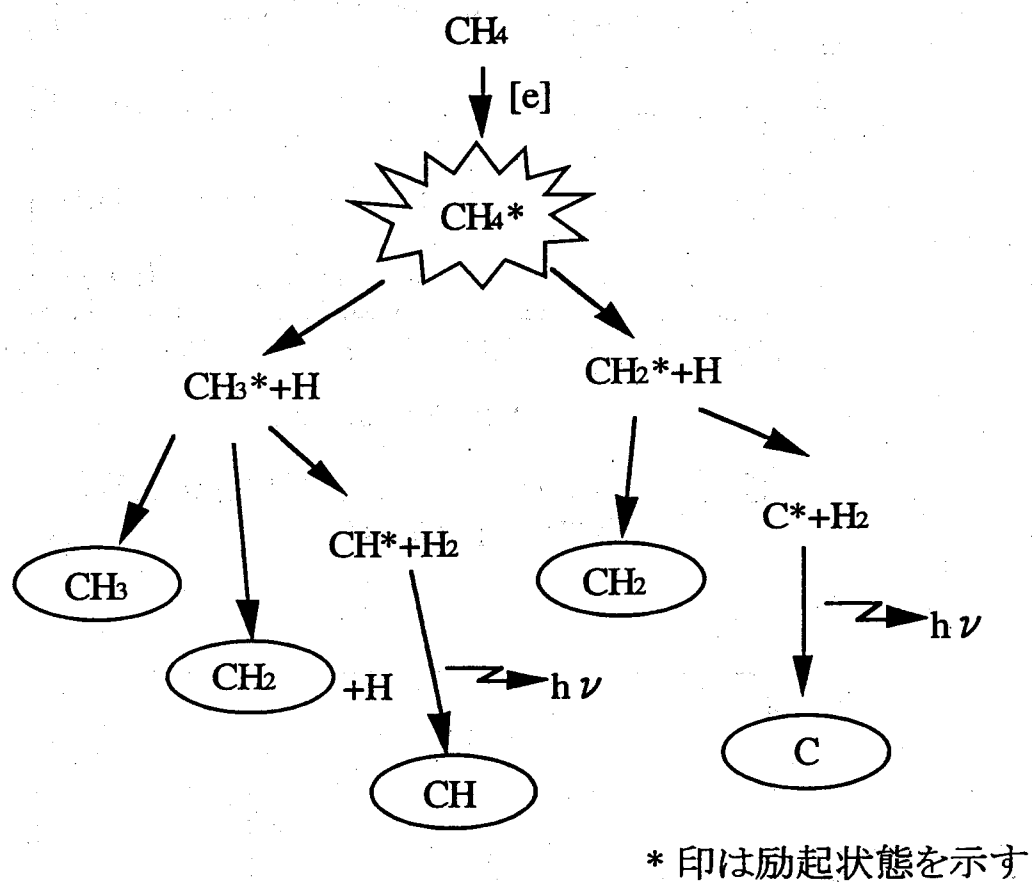


図3.2  $\text{CH}_4$ の電子衝突による1次分解過程と中性ラジカルの生成経路

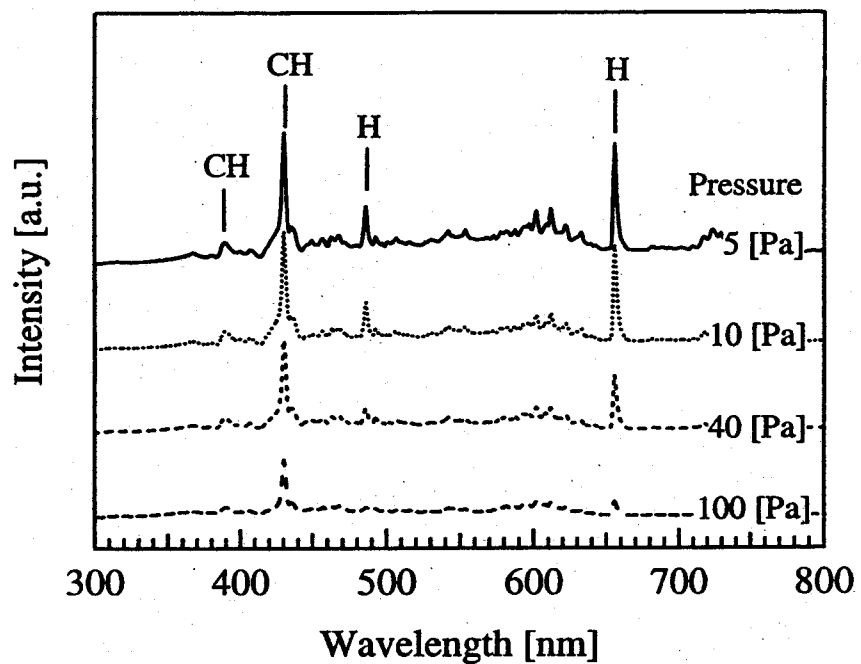


図3.3 チャンバー内圧力を変化させた時のプラズマ発光スペクトル

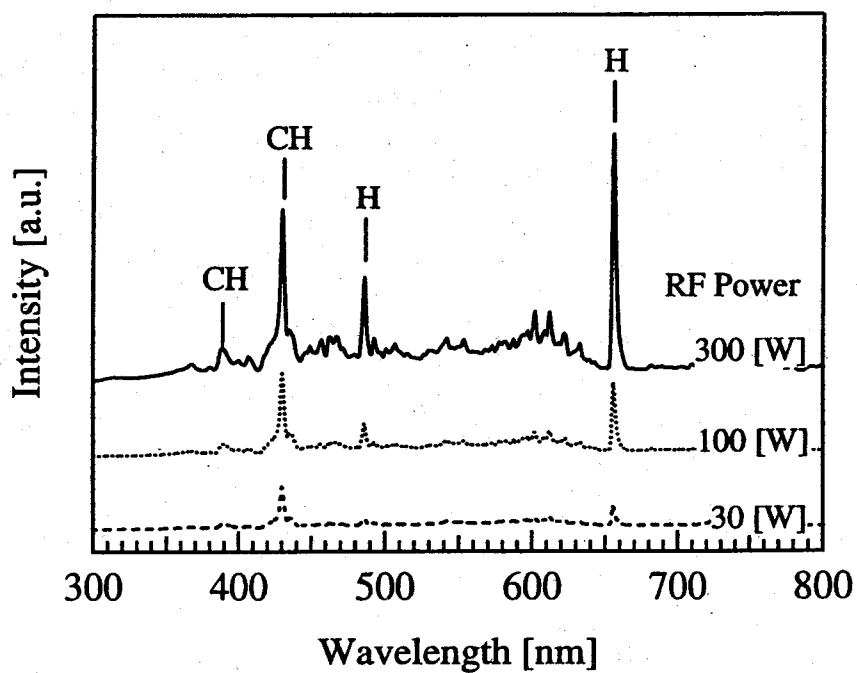


図3.4 RF電力を変化させた時のプラズマ発光スペクトル

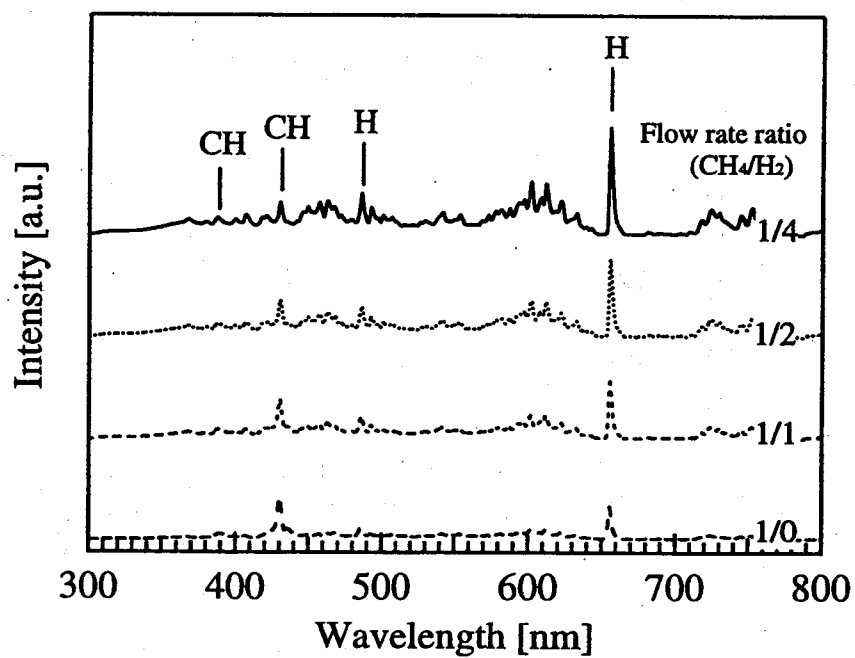


図3.5 ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させた時のプラズマ発光スペクトル

表3.1 プラズマ発光分析で観測された化学種

| 化学種          | 波長 (nm) |
|--------------|---------|
| H            | 486.1   |
|              | 656.3   |
| CH           | 389.1   |
|              | 430.7   |
| $\text{H}_2$ | 602.1   |

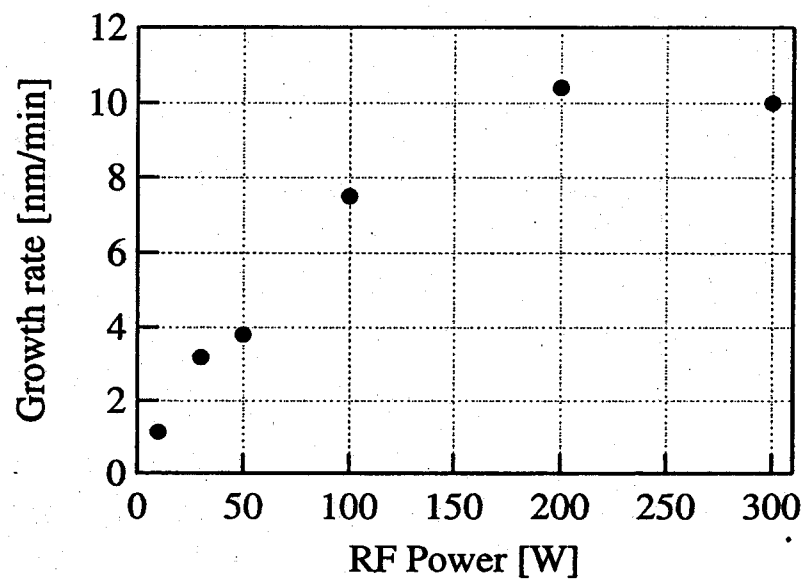


図3.6 RF電力を変化させた時の成膜速度の変化

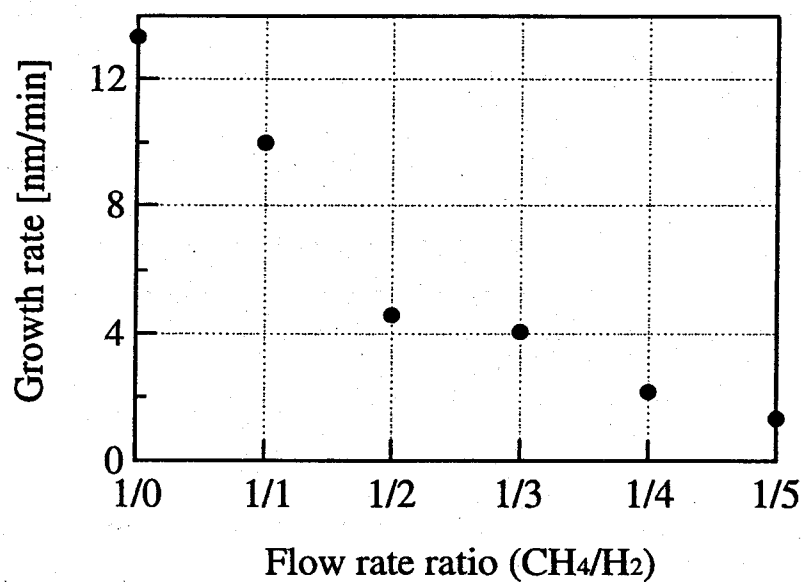


図3.7 ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させた時の成膜速度の変化

## 第4章 光学的特性の評価

### 4.1 はじめに

光学的特性の評価は、太陽電池として利用するため、作製したカーボン膜の物性を調べる上で重要である。この章では、RF プラズマ CVD 法によって作製したカーボン薄膜の光学的特性を測定し、その結果から薄膜の構造や組成などについて調べた。

### 4.2 光学バンドギャップ

アモルファス状態でも、方向性の強い共有結合で原子が互いに結合している場合、結晶の時とはほぼ同じ配位数、結合角、結合距離で結合している。そのため、結晶に似たバンド構造を持っている。ここでは、物質の光吸収の指標となる吸収係数や、太陽電池として重要な要因となる光学バンドギャップについて調べた。

#### 4.2.1 半導体の光吸収 <sup>[12]</sup>

入射されるある波長の光に対して、半導体がどの程度の吸収できるかは、光を吸収して発電する太陽電池にとって重要なことである。その光吸収の大きさは吸収係数(absorption coefficient)で表される。物質の中を光が進行するとき、光は物質との相互作用により吸収され、次第に減衰してゆく。この減衰の度合を表す係数を吸収係数と定義している。図 4.1 の様に、いま強さ  $I_0$  の光が物質の内部に入射したとする。表面から深さ  $x$  のところの光の強さを  $I(x)$  とすると  $x \sim x+dx$  の間を通過する際に、光の強度が弱くなる割合は、光の強さ  $I(x)$  と、通過する距離  $dx$  に比例して、

$$dI(x) = -\alpha I(x) dx \quad (4.1)$$

となる。この比例定数  $\alpha$  が吸収係数である。今、結晶が一様であれば  $\alpha$  は  $x$  によらない一定の値である。(4.1)式を積分することにより、

$$\ln I(x) = -\alpha x + a \quad (4.2)$$

となり、 $x=0$  で  $I(x)=I_0$  であることから積分定数  $a$  は  $\ln I_0$  に等しい。したがって、

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (4.3)$$

となり、光の強度は  $\exp(-\alpha x)$  の割合で減少する。

#### 4.2.2 アモルファス半導体における光学ギャップの定義 <sup>[5],[13]</sup>

アモルファス半導体においては図 4.2 に示したような基礎吸収端スペクトルが観測される。図中の領域 A では吸収係数  $\alpha$  は一般に

$$\alpha E \propto (E - E_{opt})^2 \quad (4.4)$$

によって与えられる。ここで  $E_{opt}$  は光学バンドギャップと呼ばれ、アモルファス半導体のバンドギャップの目安を与える重要な量である。また、この領域 A は Tauc 領域と呼ばれており、縦軸に  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 、横軸に光子エネルギー  $E(=h\nu)$  をとった場合、吸収スペクトルはこの領域では直線で与えられる。この直線の延長と  $h\nu$  軸の切片が光学バンドギャップである。ただし、吸収係数が例えば  $10^3$  や  $10^4$  となるときの光子エネルギーをこれに代用したり、式(4.4)の右辺の 2 乗を 3 乗とすることもある。

次に図 4.2 に示された領域 B では、吸収係数は指数関数

$$\alpha \propto \exp(E/E_u) \quad (4.5)$$

によって与えられる。 $E_u$  は傾きを表す定数であり、Urbach 裾エネルギーと呼ばれる。この領域はバンド裾状態と広がったバンド間の遷移にもとづくものと考えられる。この裾は単結晶においても観測され、結晶の Urbach 裾は格子振動によって生じた構造のみだれによる。アモルファス半導体の場合も結晶と同様に構造の乱れによるが、この場合、ほかにトポロジカルな乱れに代表される静的な乱れの効果も考慮しなくてはならない。

また、この図 4.2 の C の領域は、構造欠陥の関与した光学的電子遷移によるもの、不純物の濃度に依存するものとされる。アモルファス半導体内に欠陥、あるいは不純物があるとき、バンドギャップ内に新たな電子状態が現れる。この低吸収領域 C は、このようなバンドギャップ内状態と非局在状態間の光遷移によるものと考えられる。

#### 4.2.3 測定及び結果と考察<sup>[14]</sup>

吸収係数を測定するのには、多くの手法がある。半導体薄膜の吸収係数を求める際、最も一般的な手法は、薄膜を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数  $\alpha$ 、厚さ  $d$  をもつ平行平板の薄膜に光が垂直入射した場合の多重反射を考慮した透過率  $T$  は、

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (4.6)$$

で与えられる。通常  $R^2 e^{-2\alpha d} \ll 1$  であり、測定値で確認しても無視できる値であったので、

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (4.7)$$

とした。よってカーボン薄膜の吸収係数  $\alpha$  は透過光、及び反射光から求められる。透過光及び反射光は室温で波長 300[nm]～2000[nm]まで測定した。測定には日本分光株式会社 JASCO V-570 紫外可視分光光時計を使用した。

##### ・RF 電力による変化

まず RF 電力を変化させた試料について、その吸収係数の測定結果を図 4.3、そして計算結果から求めた光学バンドギャップをまとめたものを図 4.4 に示す。ここで RF 電力以外のパラメータは圧力 10[Pa]、ガス流量  $\text{CH}_4$ :30[sccm]、 $\text{H}_2$ :30[sccm]、基板温度を室温(約 25℃～30℃)で一定と



した試料である。RF 電力の増加と共に光学バンドギャップがほぼ直線的に減少していることがわかる。これは RF 電力の増加がグラファイト成分の増加を促しているものと考えられる。また試料の外見的な色が、電力の 10[W]~300[W]の変化に伴って無色透明~薄茶色へと変化するところから、膜の変化が起こっていることがわかる。吸収係数は RF 電力の増加と共に増え、吸収係数の傾向から、作製したカーボン薄膜は短波長側での吸収に適しているものと思われる。

・ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )による変化

次に、 $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  のガス流量比を変化させた試料における吸収係数の変化を図 4.5 に、光学バンドギャップの変化を図 4.6 に示す。図を見るとわかるように  $\text{H}_2$  の流量が増えるに伴い光学バンドギャップは減少している。試料は、RF 電力を変化させたサンプルと同様な条件で、RF 電力を 300[W]に固定し  $\text{CH}_4$  と  $\text{H}_2$  のガス流量比を変化させたものである。ここで RF 電力 300[W]を選んだのは、300[W]の試料が最もバンドギャップが低く、過去のデータから見ても水素流量の割合を増やすと光学バンドギャップが減少するという結果がでており、さらなる光学バンドギャップの低下を期待したからである。これにより、カーボン薄膜のバンドギャップを太陽電池として利用するにあたって適したバンドギャップ 1~2[eV]の範囲の中で選択できるようになった。また吸収係数が短波長側 500[nm]以下(2.5[eV]以上)において  $10^4[\text{cm}^{-1}]$ ~ $10^5[\text{cm}^{-1}]$ であることから、太陽電池として用いた場合、短波長側での吸収に向いているものと思われる。

次に実際に、カーボン薄膜の状態がどのように変化しているか、カーボン同士の結合や、カーボンと水素の結合がどうなっているかを調べるために赤外分光法、ラマン分光法による測定と評価を行った。

### 4.3 フーリエ変換赤外分光(FT-IR:Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

本研究において作製したアモルファスカーボン薄膜は、原料ガスに水素が含まれることにより、膜に多くの C-H 結合が含まれる水素化アモルファスカーボン膜 a-C:H であると思われる。FT-IR では C-H 結合に関する吸収スペクトルが見られ、さらにその状態変化もわかることから、カーボン薄膜の結合状態を調べることができる。

#### 4.3.1 FT-IR の原理<sup>[15]</sup>

量子力学によると、分子には電子の動き、分子振動、分子全体の回転運動に基づくエネルギー準位がある。X 線からマイクロ波に至る様々な振動数の電磁波が分子に照射されると、ある条件下で分子はこれらの電磁波を吸収する。吸収される電磁波のフォトンのエネルギーは、分子のあるエネルギー準位と、別のエネルギー準位とのエネルギー差に等しい。そして分子は電磁波のエネルギーを吸収することによって高いエネルギー状態へ遷移することとなる。

赤外吸収は、主に分子振動及び結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて起こる。従って、赤外吸収スペクトルは振動スペクトルの一種である。気体では分子振動エネルギー準位に付随する回転エネルギー準位が遷移に関係してくるので、振動回転スペクトルが得られる。液体と固体では分子全体の回転運動が自由に起こり得ないため、純粋な振動スペクトルが観測される。

赤外吸収を起こす原因となる分子と電磁波との相互作用は電氣的なもので、ある分子振動によって分子全体の電気双極子モーメントが変化する場合、その分子振動の振動数と等しい振動数の赤外光が吸収される。エネルギー準位で言えば、試料の温度が特に高くない限り振動の基底状態(振動量子数  $n=0$ )から第 1 励起状態( $n=1$ )への遷移が起こる。(図 4.7(a))

#### 4.3.2 測定及び結果と考察

厚さ  $x$  の試料に赤外光(強度  $I_0$ )が直角に入射すると、試料による吸収がない場合には光はそのまま試料を透過する。試料が光を吸収する場合は、光の強度は光が試料中を通過するに従って減少する。これは前述で示したように式(4.3)より

$$\ln\left(\frac{I_0}{I(x)}\right) = \alpha x = A \quad (4.8)$$

の関係が得られる。ここで、赤外吸収スペクトルの縦軸には、透過率  $I/I_0$  か、または  $\ln(I_0/I)$  が用いられ、この値に等しい  $A$  は吸光度とよばれる。ここで今回実験において標準試料の透過光強度をを薄膜への入射強度  $I_0$  とし、測定試料の透過光強度を  $I(x)=I$  として吸光度  $A$  を求めた。標準試料には石英基板、測定試料は石英基板上に堆積したカーボン薄膜を使用した。また測定には Perkin-Elmer 社製 Spectrum2000 システムを使用した。

カーボンと水素による結合 C-H 結合は、 $2800[\text{cm}^{-1}] \sim 3100[\text{cm}^{-1}]$  範囲の中の吸収に見られる。図 4.8 に RF 電力を変化させたときの、図 4.9 にはガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変えたときの FT-IR 吸収スペクトルを示す。縦軸は吸光度であり、各スペクトルは正規化している。また、この吸収帯

における様々な吸収ピークの位置とその結合モードを表 4.1 に示す。

・RF 電力による変化

図 4.8 見るとわかるように、RF 電力が低いときには、 $sp^3$ -CH<sub>x</sub> 結合に起因する各ピークが鋭いが、RF 電力が増加するに伴ってそのピークのうち、特に  $sp^3$ -CH<sub>3</sub> に関するピークが減少しており、また、わずかではあるが 300[W]の試料においては  $sp^2$ -CH<sub>x</sub> 結合も現れてきている。したがって、RF 電力を増加することにより、膜中のカーボン原子と水素原子三つの結合の中の水素原子が一つ失われる方向に進むものと思われる。そこで余ったカーボン原子の結合手は、カーボン同士の結合や、もっと強い  $sp^2$  結合になる、または欠陥として残るものと思われる。

・ガス流量比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)による変化

水素ガス流量の割合が増えると、図 4.9 に示されるように特に  $sp^3$ -CH<sub>2</sub> 結合による吸収の減少が見られる。またそれに伴い膜の  $sp^2$  成分は増える傾向にある。ガス流量比の変化ではその  $sp^2$  成分のピークがはっきりしていたため、その割合を調べた。本来  $sp^3$  と  $sp^2$  成分比を出すときは、吸収スペクトルをピーク分離し、そのピークの面積強度からを出すのが好ましいが、表 4.1 にある様にそのピークは多く、ピーク分離が困難であることから、単純に吸収スペクトルの  $sp^3$  部分と  $sp^2$  部分の積分強度を求め、それにより  $sp^2$  成分( $sp^2/sp^3+sp^2$ )の割合を調べた。その結果及び光学バンドギャップの変化を共に図 4.10 に示す。膜中の  $sp^2$  成分は 4~14% であり、水素流量の割合が増えることにより  $sp^2$  成分が増えていることがわかった。またそれに伴い光学バンドギャップは減少していることがわかった。

## 4.4 ラマン分光法(Raman Scattering)

ラマン分光法は炭素材料の構造を敏感に反応することから、グラファイトやカーボンブラック、ダイヤモンド、ダイヤモンド状薄膜、フラーレンやカーボンナノチューブなど様々な炭素材料の構造を調べるのに用いられている。

### 4.4.1 ラマン分光法の原理<sup>[19]</sup>

分子に外部から紫外線または可視光線を与えると分極が生じ、分子はいったん励起状態になる。そして分子がもとの基底状態に戻ろうとすると、二種類の発光が生じる。図 4.7(b)にラマン散乱の原理図を示す。一つは完全にもとの基底状態に戻ることであり、このとき発光する光はもとの励起光と同じ波長である。これがレーリー散乱(Rayleigh Scattering)である。もう一つは、電子状態は基底状態であるが、振動状態としては励起状態であるようなエネルギー準位への遷移によるものである。今、振動の量子エネルギー準位を  $h\nu_i$  とすれば第二の発光スペクトルは  $\nu_0 \pm \nu_i$  で与えられる。これがラマン散乱である。この  $\nu_i$  は赤外吸収で得られる振動数  $\nu_i$  に対応するが、ラマン光の場合には、この  $\nu_i$  を直接観測するのではなく、レーリー散乱光  $\nu_0$  の両側に弱く見えるスペクトルを観測するのが特徴である。すなわち、ラマン分光では、レーリー散乱光  $\nu_0$  からのシフト値  $\pm \nu_i$  を測定する。このように、赤外吸収もラマン分光法も、いずれも分子の振動状態、回転状態等に対する情報を与えるものであるが、その観測法は異なる。

### 4.4.2 カーボンにおけるラマン分光法<sup>[20]</sup>

完全な構造を持つグラファイトは一般に  $1580[\text{cm}^{-1}]$  に比較的シャープなラマンバンドを示すが、グラファイト構造が乱れると、 $1580[\text{cm}^{-1}]$  のラマンバンドの他に  $1380[\text{cm}^{-1}]$  及び  $1620[\text{cm}^{-1}]$  付近にラマンバンドが見られるようになる。そして構造の乱れが大きくなるとともに、これらのバンドの  $1580[\text{cm}^{-1}]$  バンドに対する相対強度が増し、全体的にブロードなバンド形状となっていく。つまりアモルファスカーボン薄膜ではブロードなピークのスペクトルが得られる。そして  $1380[\text{cm}^{-1}]$  及び  $1620[\text{cm}^{-1}]$  のバンドは構造の乱れ(Disorder)によるものとして、グラファイト(Graphite)本来の G バンド( $1580[\text{cm}^{-1}]$ )に対して D バンド( $1380[\text{cm}^{-1}]$ )や D' バンド( $1620[\text{cm}^{-1}]$ )と略称されている。D バンド及び G バンドの二つのバンドの相対強度比( $I_D/I_G$ )は R 値と呼ばれ、グラファイト化度の評価などで用いられる。

一般に C=C 結合、S-S 結合といった対称性の高い振動は、ラマン散乱に強く現れ、逆対称な振動は、赤外吸収に現れる。ラマンスペクトルは、大体において、伸縮振動の方が変角振動よりも強く、同じ伸縮振動のなかでは、共有結合の方がイオン結合よりも強く、また同じ共有結合でも単結合、二重結合、三重結合の順に強くなる。そして炭素材料においても  $\text{sp}^2$  及び  $\text{sp}^3$  構造を持つグラファイトとダイヤモンドの散乱効率を比較すると、グラファイトの方がダイヤモンドよりも遙かに強度が大きいこと、アモルファス状態ではラマン強度が低くなることから、アモルファスカーボンのスペクトルは主に  $\text{sp}^2$  結合に由来するものであると考えられる。

#### 4.4.3 測定及び結果と考察

測定は室温で行い、アルゴンイオンレーザの 514.5[nm]の発振線を使用した。また、測定系には、日本分光株式会社 NR-1800 レーザラマン分光光時計を使用し、1000[cm<sup>-1</sup>]~1800[cm<sup>-1</sup>]の範囲で測定を行った。

まず、図 4.11 に測定したラマンスペクトルの例を示す。このスペクトルには 1580[cm<sup>-1</sup>]付近の G-peak、1380[cm<sup>-1</sup>] 付近の D-peak が見られる。ここで、G-peak と D-peak はガウス曲線によりピーク分離した。膜がアモルファス状態であることを示すように、シャープなスペクトルではなく、ブロードなスペクトルとなっている。

また、図 4.12 にガス流量比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)を変化させたときのラマンスペクトルの変化を示す。これらのスペクトルは蛍光ノイズスペクトル成分を除き、正規化したものである。水素流量の増加と共に G-peak が鋭くなっていくことがわかる。これは FT-IR の結果からも推測できるように、アモルファスカーボン膜が水素基(2800[cm<sup>-1</sup>]~3100[cm<sup>-1</sup>])を脱離しはじめ、それと共に、C=C(1580[cm<sup>-1</sup>])結合(sp<sup>2</sup>)を形成していくことがわかる。また水素流量が少ない試料は蛍光ノイズが比較的大きかったことから、水素流量が少ない試料にはポリマー的な成分が含まれているものと考えられる。

## 4.5 X線電子分光法(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy)<sup>[21]</sup>

X線電子分光法は、真空中で物質に一定のエネルギー $h\nu$ を持つX線を照射し、光イオン化によって放出される電子の運動エネルギー $E_k$ のスペクトルを測定することにより、物質を構成する元素とその化学状態及びそれらの存在割合に関する情報を得る分析法である。

### 4.5.1 XPSの原理

XPSでは、エネルギーの定まったX線で励起された光電子を運動エネルギーに従って選別し、あるエネルギーを持った光電子が何個あるかを計測する。測定系は、試料の他に、光源であるX線源、光電子のエネルギーを選別する分析器、エネルギー分析器を通過した電子を捕え、その一個一個を電気的パルスに変える検出器、検出器からのパルスを数えて記録する計数系からなる。図4.13に装置の構成を模式的に示す。

光(軟X線)を物質に照射すると、物質中の電子が光のエネルギーをもらい励起されて放出される。この放出される電子の運動エネルギーを $E_k$ 、光の量子エネルギーを $h\nu$ とすると、電子の放出に際し電子の結合エネルギーと装置に依存する仕事関数 $\phi_s$ が失われるので、

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad (4.9)$$

となる。したがって、放出される電子のスペクトルを分析すると、電子の結合エネルギー $E_b$ が求まる。図4.14にこれらのエネルギー関係を示す。

### 4.5.1 測定及び結果と考察

水素流量を変化させた試料において、SSI社製 X-probe SSX-100 を用いて測定を行った。また Ar によってスパッタを3分行い膜の内部での測定を行った。図4.15から図4.17に試料の0[eV]~1000[eV]の範囲のスペクトル(a)とC1sピーク部分276[eV]~292[eV]の範囲のスペクトル(b)を示す。それぞれの図(a)におけるO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>は堆積時もしくは試料を取り出した後に付いた不純物と思われる。これらの不純物は半導体にとってふさわしくない局在準位などを作るため、今後これらの対策が必要となる。またC1sピークでは、ピーク分離によりsp<sup>2</sup>に起因すると思われる285[eV]付近のピークと、sp<sup>3</sup>に起因すると思われる286[eV]付近のピークがみられた。そのピーク面積強度比から、おおまかなsp<sup>2</sup>成分の割合を計算した[22]。図4.18にXPSから求めたsp<sup>2</sup>成分の割合と、比較のためのFT-IRから求めたsp<sup>2</sup>成分の割合を示す。FT-IRの測定結果から求めた膜中のsp<sup>2</sup>の割合と比較すると値は違うが、その傾向は類似し、水素流量増加によってカーボン膜のsp<sup>2</sup>成分が増加すること、本研究の試料において、その割合が5~15%ほどであることが判明した。

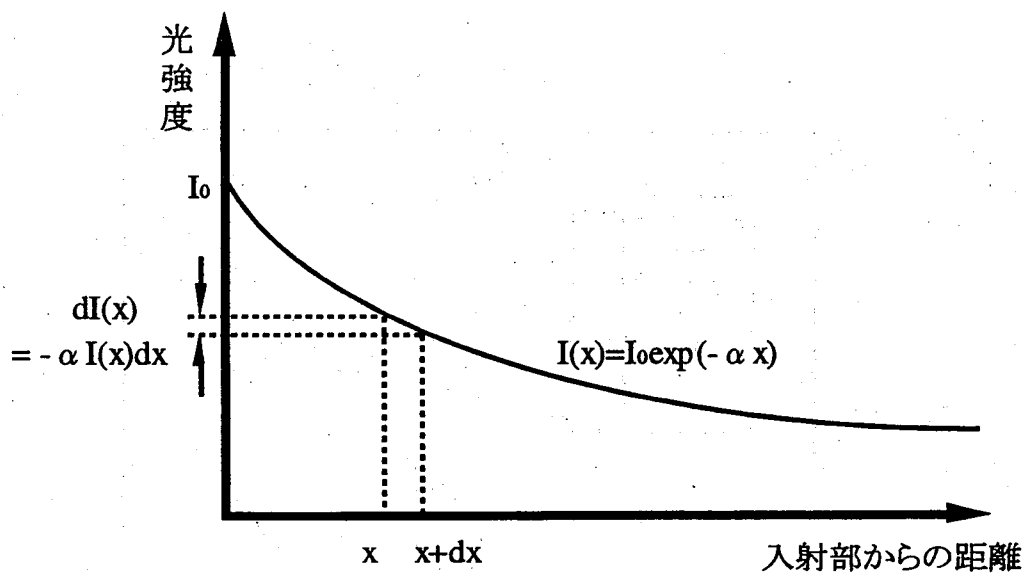


図4.1 物質中での光の減衰

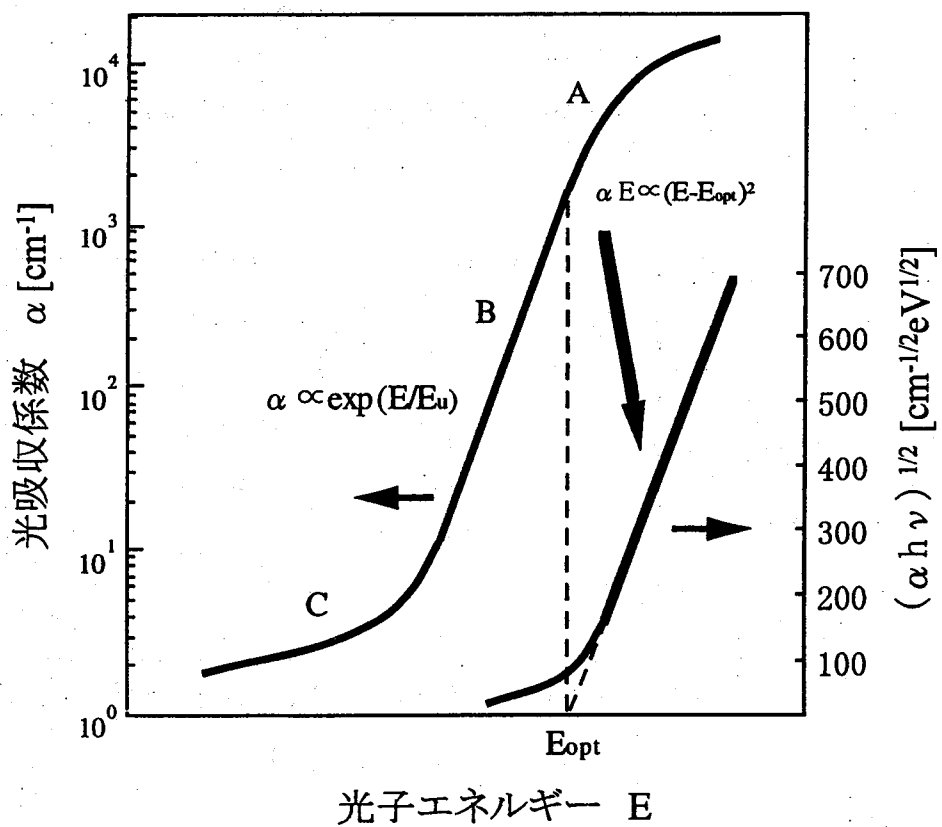


図4.2 アモルファス半導体の基礎吸収端スペクトル

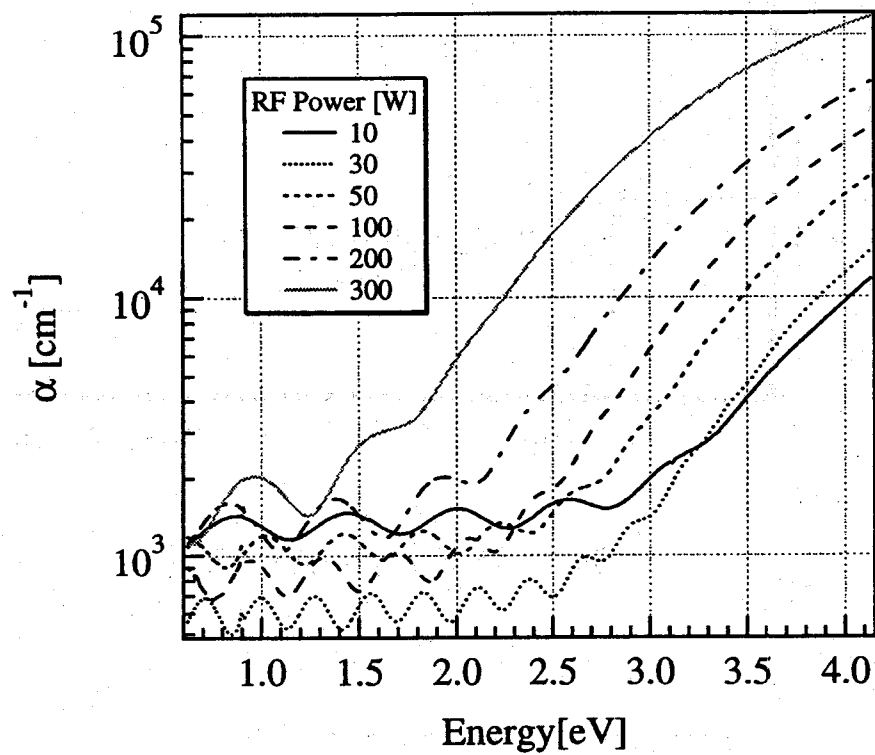


図4.3 RF電力を変化した時の吸収係数の変化

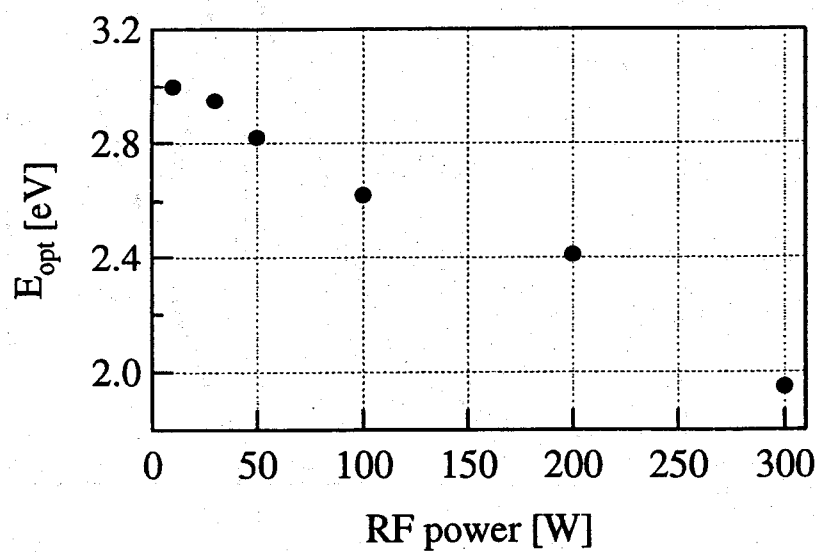


図4.4 RF電力を変化した時の光学バンドギャップの変化



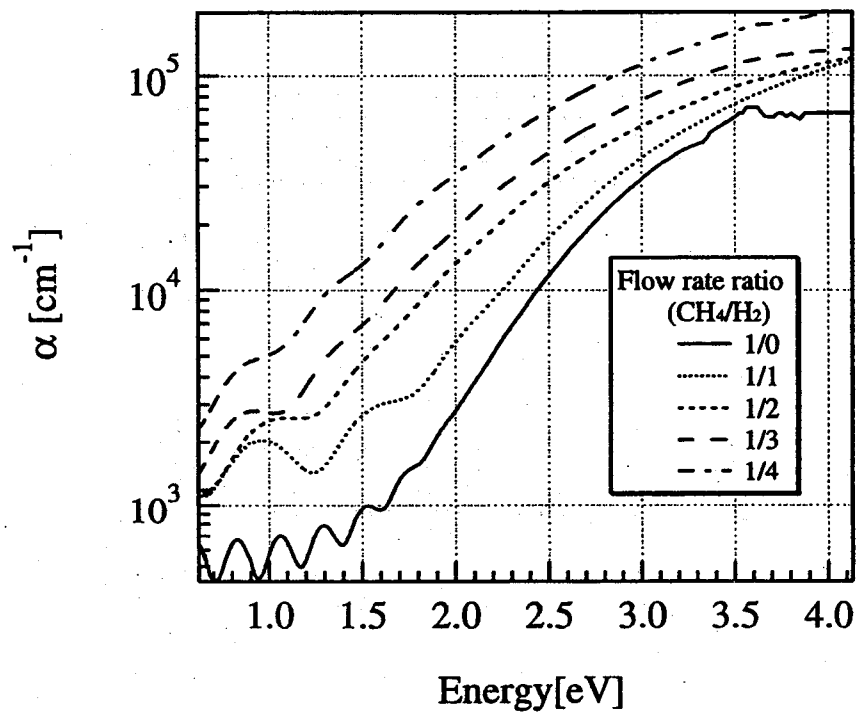


図4.5 ガス流量比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)を変化させた時の吸収係数の変化

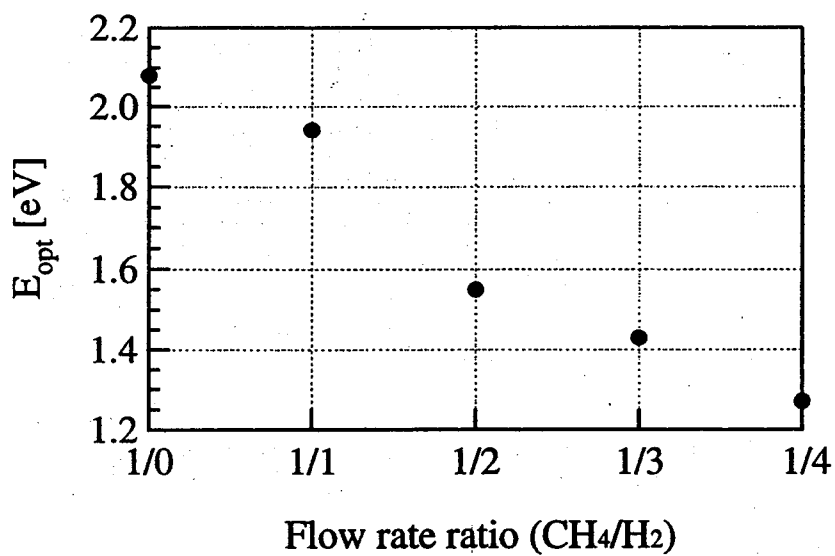


図4.6 ガス流量比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)を変化させた時の光学バンドギャップの変化

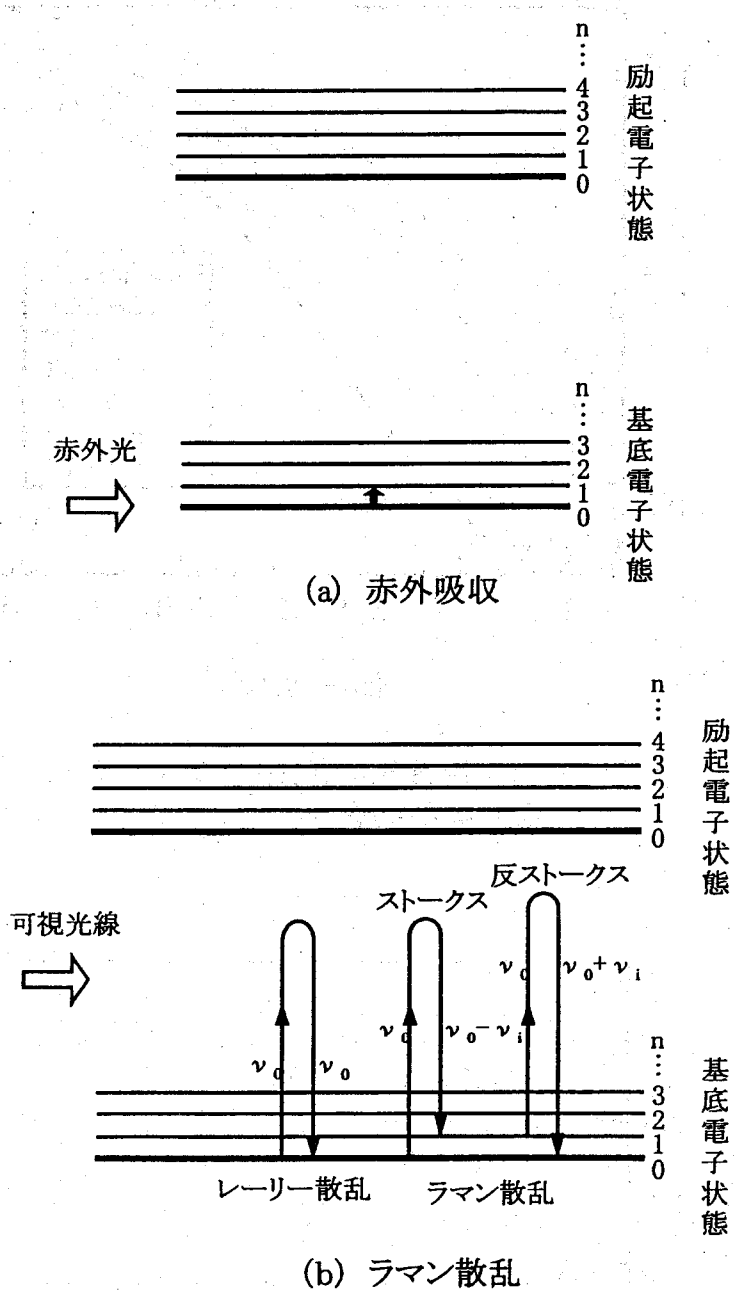


図4.7 赤外吸収とラマン散乱の原理

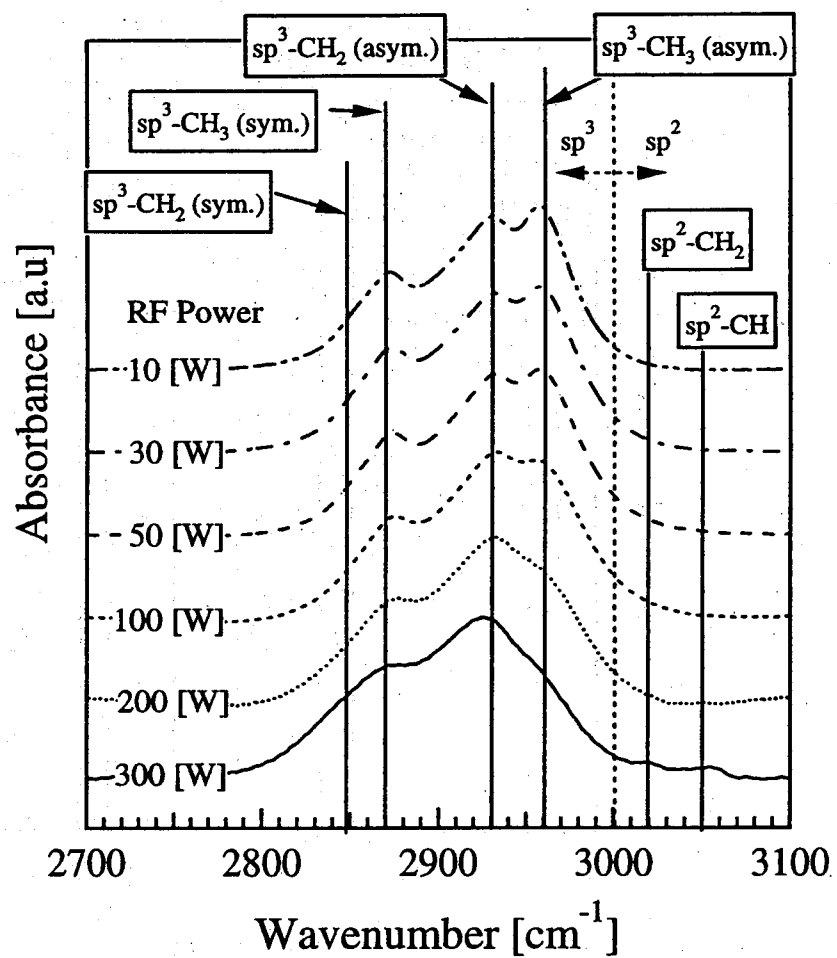


図4.8 RF電力を変化させた時のFT-IRスペクトルの変化

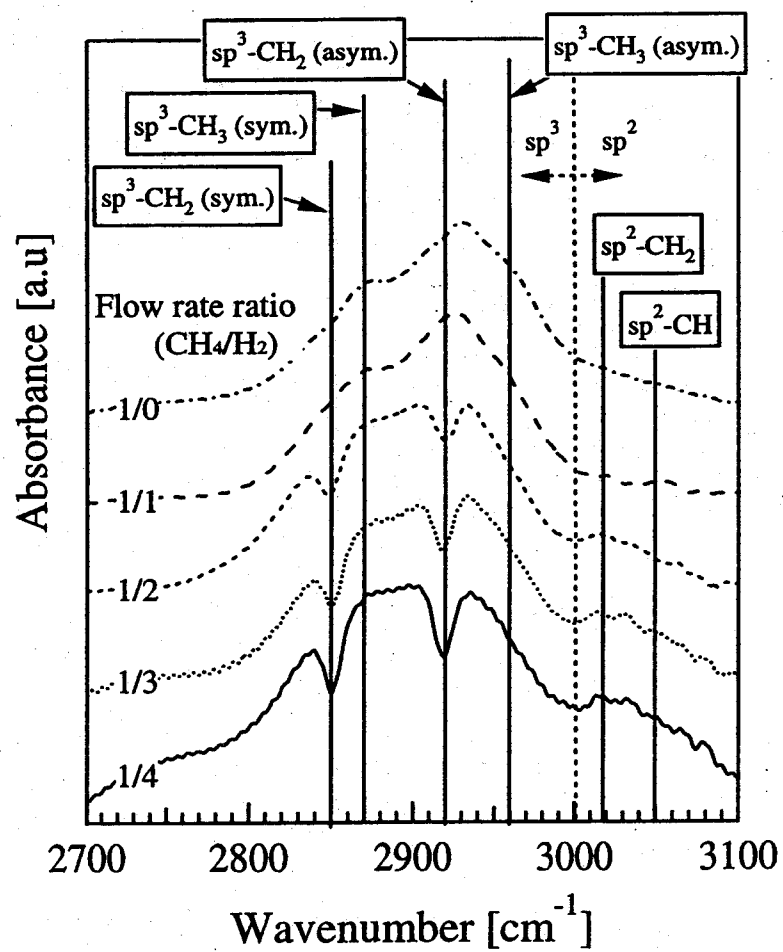


図4.9 ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させた時のFT-IRスペクトルの変化

表4.1 a-C:HのCH吸収帯のピーク位置

| 結合モード                                    | 波数[cm <sup>-1</sup> ] | 観測ピーク               |                                   |                                   |                     |
|--|-----------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
|  |                       | 原料ガス                |                                   |                                   | CH <sub>4</sub> [d] |
|  |                       | CH <sub>4</sub> [a] | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [b] | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [c] |                     |
| sp-CH                                    | —                     | —                   | 3300                              | 3300                              | —                   |
| sp <sup>2</sup> -CH(arom.)               | 3050                  | 3050                | 3060                              | 3045                              | 3040                |
| sp <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub> (olef)  | 3020                  | 3020                | —                                 | —                                 | 3020                |
| sp <sup>2</sup> -CH(olef)                | 3000                  | —                   | 3000                              | 3000                              | 3000                |
| sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> (asym.) | 2960                  | 2960                | —                                 | —                                 | 2960                |
| sp <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub> (olef)  | 2950                  | —                   | —                                 | —                                 | —                   |
| sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> (asym.) | 2925                  | 2925                | 2920                              | 2920                              | 2920                |
| sp <sup>3</sup> -CH                      | 2915                  | —                   | 2920                              | 2920                              | 2920                |
| sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> (sym.)  | 2870                  | 2870                | —                                 | —                                 | —                   |
| sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> (sym.)  | 2855                  | 2850                | 2850                              | 2850                              | 2850                |

[a]:本研究の測定結果    [b],[c],[d]:参考文献[16],[17],[18]

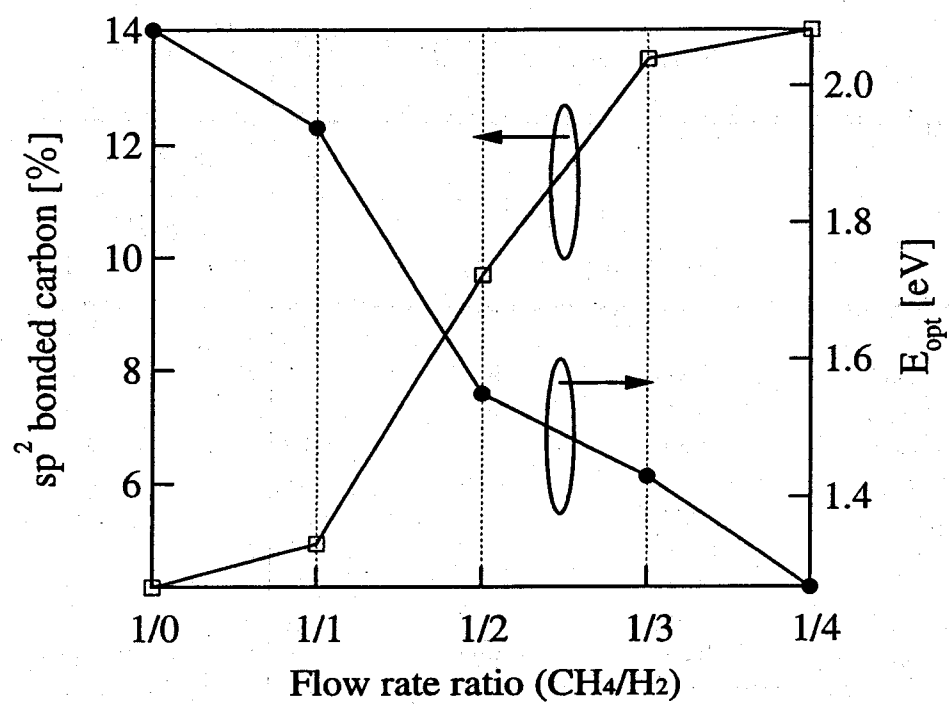


図4.10 ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させた時の  
FT-IRから求めた $\text{sp}^2$ 面積の割合と  
光学バンドギャップの変化

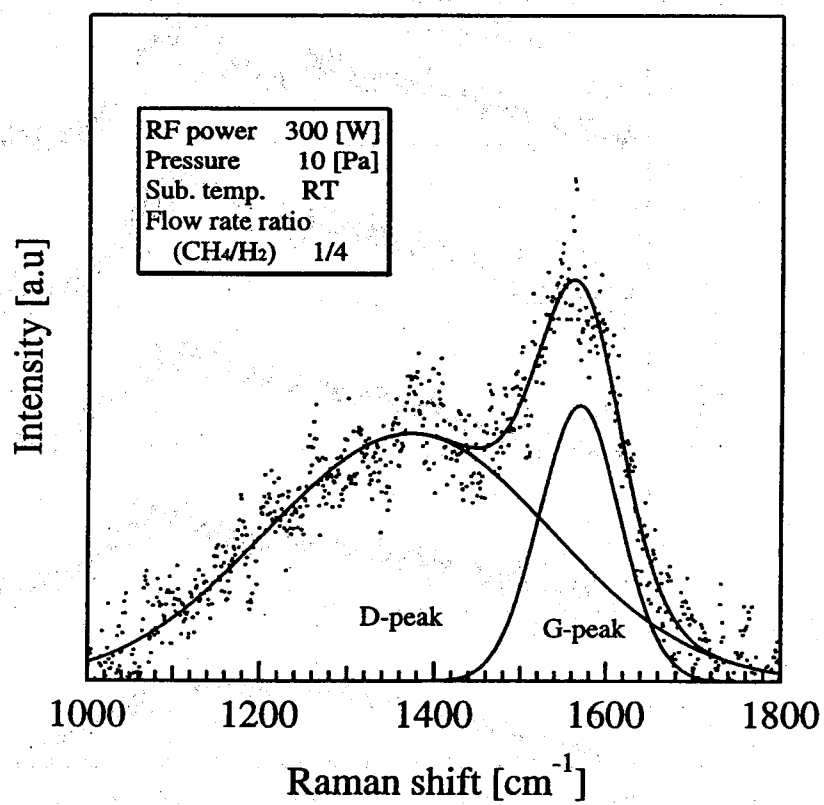


図4.11 ラマンスペクトルとそのD-peak及びG-peak

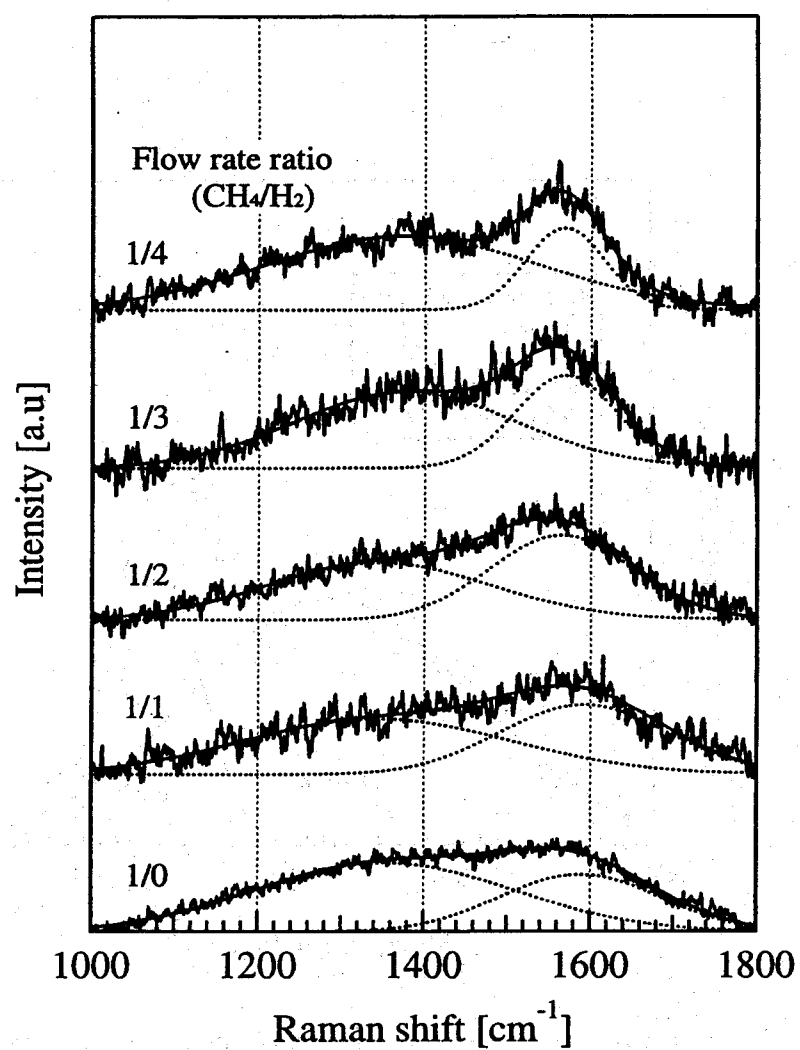


図4.12 ガス流量比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )を変化させたときの  
ラマンスペクトルの変化



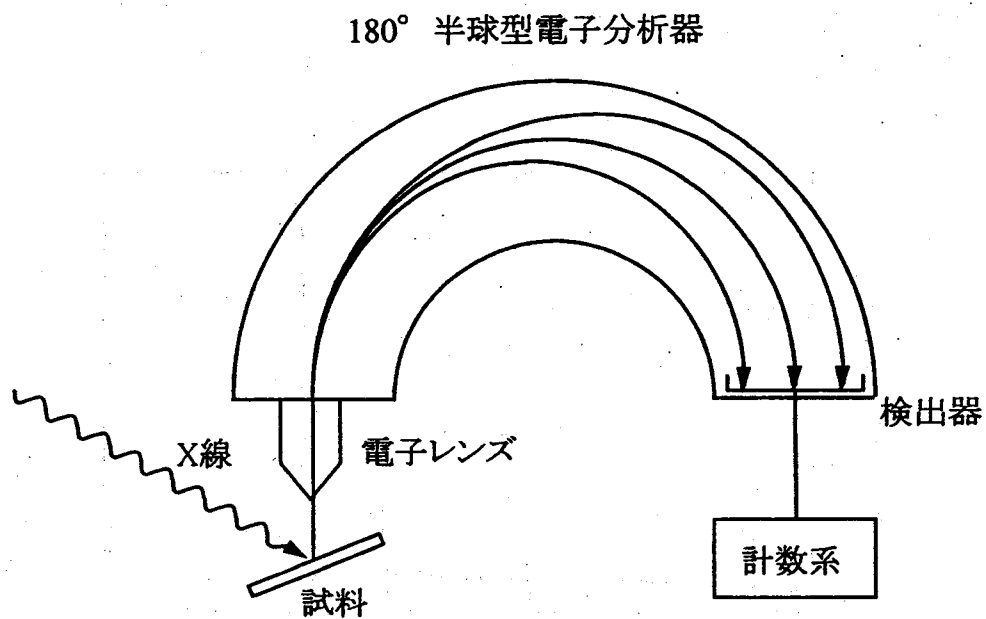


図 4.13 光電子分光装置の構成図

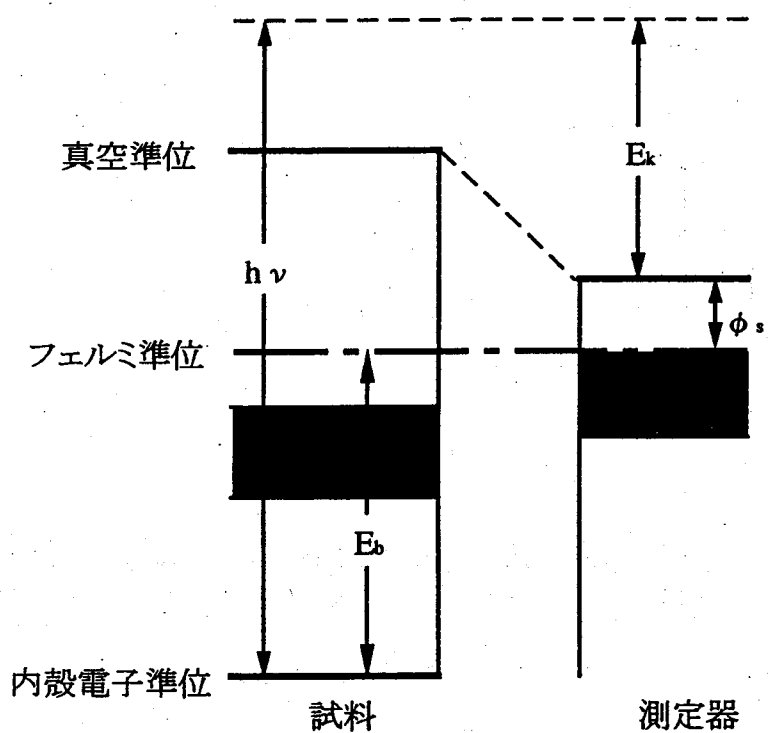
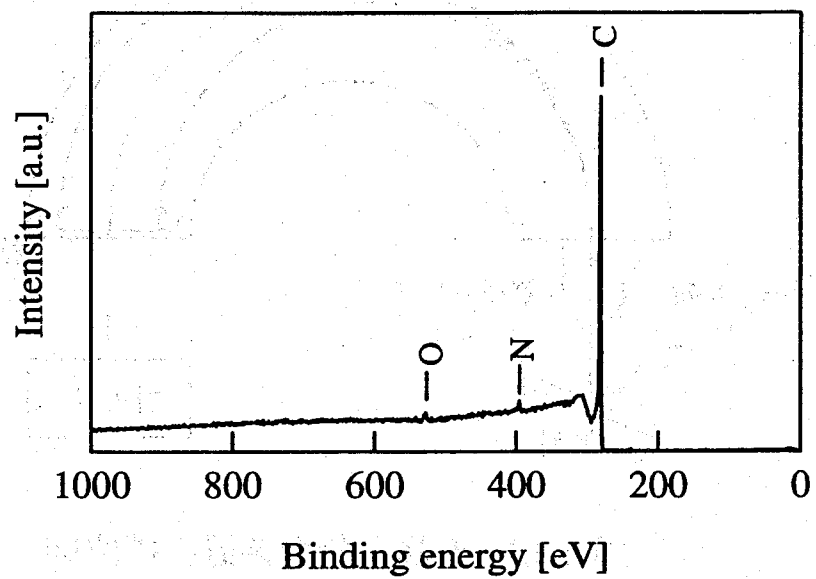
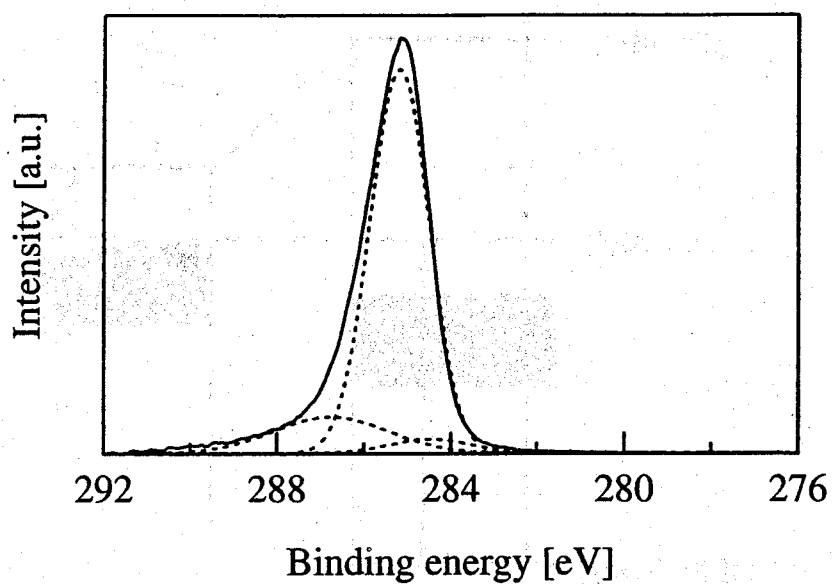


図4.14 X線電子分光法における光電子の放出とエネルギーの測定

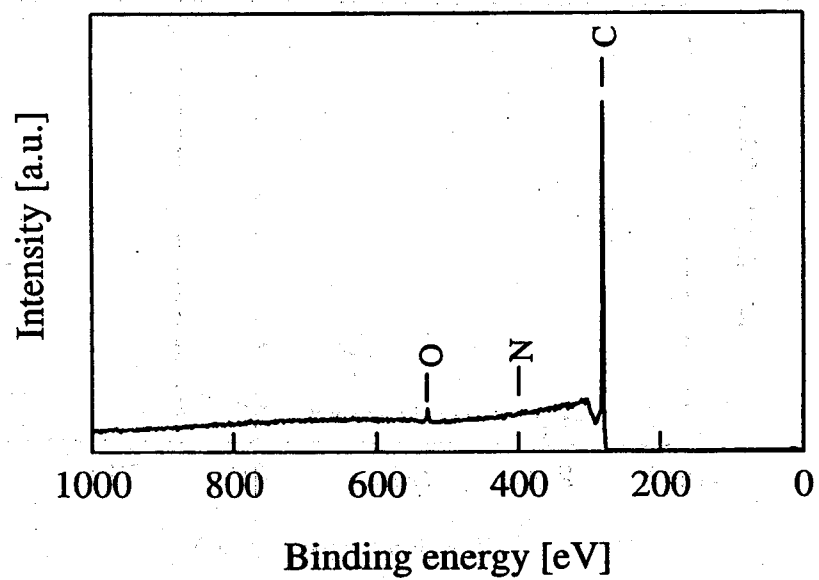


(a) 試料のXPSスペクトル

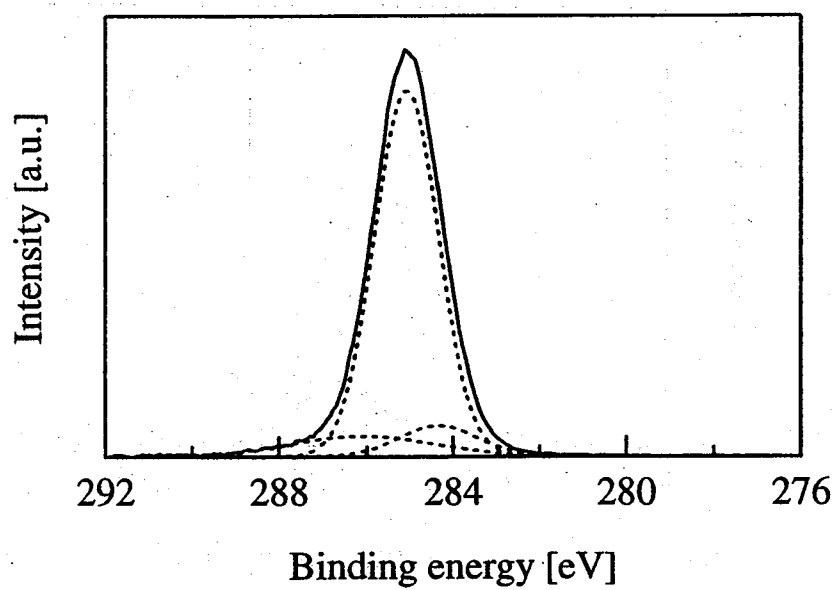


(b) C1sスペクトル

図4.15 ガス流量比1/0( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )の時の光電子スペクトル

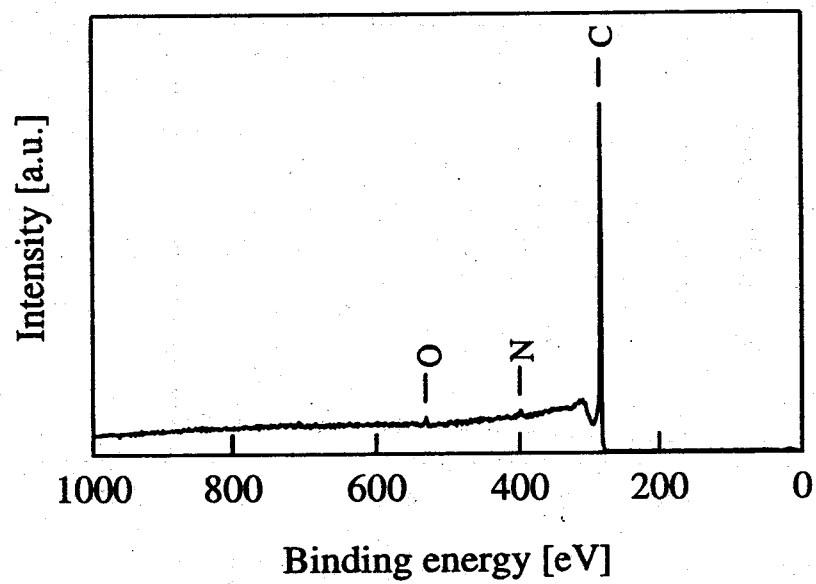


(a) 試料のXPSスペクトル

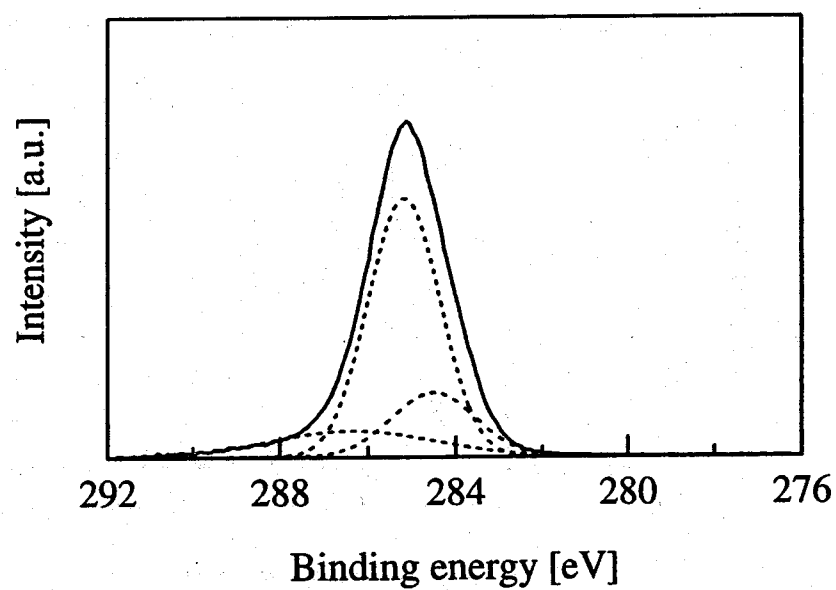


(b) C1sスペクトル

図4.16 ガス流量比1/2( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )の時の光電子スペクトル



(a) 試料のXPSスペクトル



(b) C1sスペクトル

図4.17 ガス流量比1/4( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )の時の光電子スペクトル

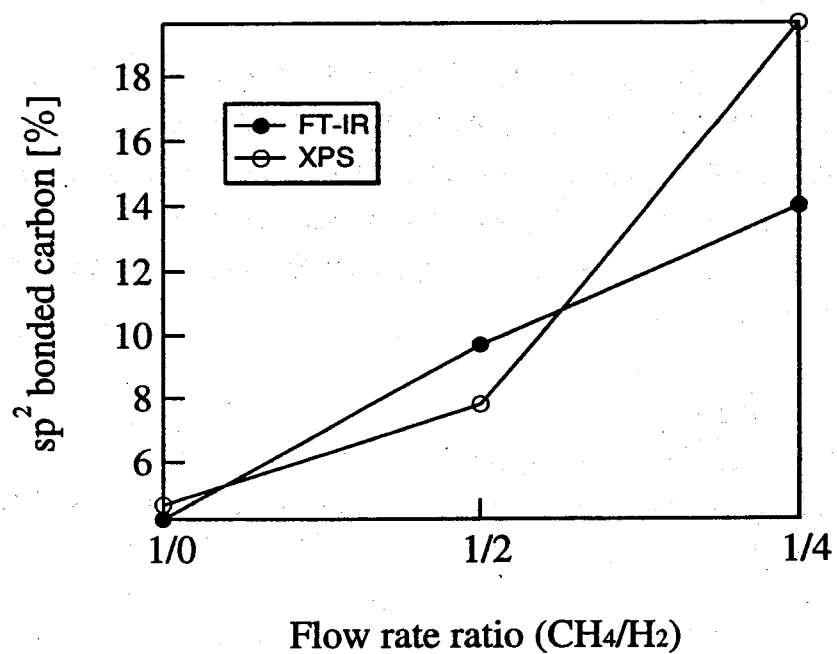


図4.18 ガス流量比( $CH_4/H_2$ )を変化させた時の  
FT-IRから求めた $sp^2$ の割合と  
XPSから求めた $sp^2$ の割合の比較

## 4.6 まとめ

本章では、試料の光学バンドギャップの測定、カーボン膜の原子の結合状態を調べるため FT-IR、ラマン分光法、XPS の測定による結果をまとめる。

### ・光学バンドギャップの測定

RF 電力の増加に伴い光学バンドギャップは減少し RF 電力を変化させることによってその変化がほぼ直線的に得られた。

ガス流量比の変化では、水素流量の割合が増えると、光学バンドギャップは減少し、その値は 1~2[eV]と太陽電池に適した値が得られた。

### ・FT-IR による測定

RF 電力の変化では、その増加と共に特に  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  結合の減少が顕著であり、膜中の水素量は減少している。また、それにより膜  $\text{sp}^2$  成分が増えていると考えられる。

水素流量の増加による変化では  $\text{sp}^2$  成分の変化が顕著に現れており、水素流量の増加と共に  $\text{sp}^2$  成分が増えていくことがわかった。しかし一般に水素流量が増えると、グラファイト成分を除去する方向に進むという説[23]が多いことから、水素流量の増加が  $\text{sp}^2$  成分の増加に直接結びついているかどうかはわからない。

### ・ラマン分光法による測定

1580[ $\text{cm}^{-1}$ ]の G-peak と 1380[ $\text{cm}^{-1}$ ]の D-peak を中心にブロードなスペクトルが得られ、膜がアモルファス状態であることがわかった。また水素流量の増加と共に G-peak が鋭くなり、膜のグラファイト化が進んでいるものと考えられる。

### ・XPS による測定

FT-IR の結果同様、XPS でも水素流量増加に伴う  $\text{sp}^2$  成分の増加が見られ、またそのおおよその値が 5[%]~15[%]であることがわかった。