



# 岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

ガラス入射エリプソメトリーによるテクスチャー薄膜シリコン太陽電池構造の非破壊測定手法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-07-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山口, 真二 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/51031">http://hdl.handle.net/20.500.12099/51031</a>

ガラス入射エリプソメトリーによるテクスチャー薄膜シリコン太陽電池構造の  
非破壊測定手法

A non-destructive measurement technique of textured silicon thin-film solar cell  
structures using glass-side illumination ellipsometry

平成 27 年 3 月

山口 真二



ガラス入射エリプソメトリーによるテクスチャー薄膜シリコン太陽電池構造の  
非破壊測定手法

A non-destructive measurement technique of textured silicon thin-film solar cell  
structures using glass-side illumination ellipsometry

平成 27 年 3 月

山口 真二



# 目次

<b>第1章 諸言</b> .....	<b>1</b>
1.1 太陽電池 .....	1
1.1.1 結晶シリコン太陽電池 .....	2
1.1.2 薄膜シリコン太陽電池 .....	3
1.1.2.1 基本構造 .....	3
1.1.2.2 a-Si:H と $\mu\text{c-Si:H}$ の特徴 .....	5
1.1.2.3 透明導電膜の特徴 .....	7
1.1.2.4 動作原理と特徴 .....	10
1.2 太陽電池モジュール .....	12
1.2.1 結晶シリコン太陽電池モジュール .....	12
1.2.2 薄膜シリコン太陽電池モジュール .....	13
1.3 研究背景 .....	14
1.4 研究目的 .....	16
1.4.1 分光エリプソメトリー .....	16
1.4.2 薄膜シリコン太陽電池の膜構造解析の課題 .....	17
1.5 研究概要 .....	20
参考文献	
<b>第2章 実験方法</b> .....	<b>23</b>
2.1 分光エリプソメトリー .....	23
2.1.1 分光エリプソメトリーの原理 .....	23
2.1.1.1 偏光と光の伝搬 .....	23
2.1.1.2 ジョーンズベクトル .....	29
2.1.1.3 ストークスパラメータ .....	30
2.1.1.4 分光エリプソメトリーの測定原理 .....	32
2.1.1.5 エリプソメータによる $(\Delta, \psi)$ の測定原理 .....	33
2.1.2 光学モデル .....	35
2.1.2.1 誘電率 .....	35
2.1.2.2 有効媒質理論 .....	37
2.1.2.3 誘電関数 .....	41
2.1.2.4 誘電関数モデル .....	42
2.1.2.5 Lorentz モデル .....	43
2.1.2.6 Cauchy モデル .....	44
2.1.2.7 Tauc-Lorentz モデル .....	45

2.1.2.8 Drude モデル	46
2.1.3 分光エリプソメトリー評価	47
2.1.3.1 分光エリプソメトリー評価手順	47
2.1.3.2 データ解析	48
2.1.3.3 分光エリプソメータの測定手順	50
2.2 プラズマ CVD	52
2.2.1 特徴と成膜原理	52
2.2.2 成膜手順	54
2.3 マグネトロンスパッタリング	56
2.3.1 特徴と成膜原理	56
2.3.2 成膜手順	57
2.4 走査型電子顕微鏡	59
2.4.1 特徴と測定原理	59
2.4.2 測定手順	60
2.5 透過型電子顕微鏡	62
2.6 原子間力電子顕微鏡	63
2.6.1 特徴と測定原理	63
2.6.2 測定手順	64
2.7 Hall 測定	67
参考文献	

<b>第3章 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の分光エリプソメトリー解析</b>	<b>70</b>
3.1 光学モデルと分光エリプソメトリー解析	70
3.1.1 試料構造	70
3.1.2 誘電関数モデル	71
3.1.3 多層膜モデルのキャリア特性解析	72
3.2 膜面入射エリプソメトリー評価	73
3.2.1 エリプソメトリー測定配置と解析方法	74
3.2.2 裏面反射なしにおける分光エリプソメトリー解析	76
3.2.3 裏面反射ありにおける分光エリプソメトリー解析	79
3.3 基板入射エリプソメトリー評価	80
3.3.1 a-Si:H/Glass による基板入射エリプソメトリーの基礎検証	80
3.3.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果	82
3.3.3 基板入射エリプソメトリーの光学モデル改良	86
3.4 物性評価	91
参考文献	

<b>第 4 章 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の分光エリプソメトリー解析</b> .....	<b>95</b>
4.1 膜面入射エリプソメトリー評価 .....	95
4.1.1 テクスチャーa-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F 構造の光学モデル .....	95
4.1.1.1 表面積モデル .....	96
4.1.1.2 EMA 多層モデル .....	97
4.1.2 膜面入射エリプソメトリーの解析結果と検証 .....	98
4.2 基板入射エリプソメトリー評価 .....	102
4.2.1 基板入射エリプソメトリーによる測定スペクトル .....	103
4.2.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果と検証 .....	104
4.3 基板入射エリプソメトリーの新規光学モデル .....	108
4.3.1 新規光学モデルの構築 .....	108
4.3.2 新規光学モデルによる基板入射エリプソメトリーの解析結果と検証 .....	110
参考文献	

<b>第 5 章 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の基板入射エリプソメトリー解析</b> .....	<b>114</b>
5.1 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の光学モデル .....	114
5.1.1 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域の光学モデル .....	114
5.1.2 ZnO:Al 層と Ag 層の誘電関数 .....	116
5.2 テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F 構造の基板入射エリプソメトリー評価 .....	118
5.2.1 基板入射エリプソメトリー解析 .....	118
5.2.2 基板入射エリプソメトリー解析結果の検証 .....	119
5.3 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F 構造の基板入射エリプソメトリー評価 .....	121
5.3.1 基板入射エリプソメトリーによる測定スペクトル .....	121
5.3.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果 .....	123
5.4 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の基板入射エリプソメトリー解析の検証 .....	125
参考文献	

<b>第 6 章 まとめ</b> .....	<b>129</b>
------------------------	------------

謝辞

論文・学会発表リスト

付録

## 第1章 諸言

地球温暖化はこの50年程度の間に急速に進んでおり、人類が解決に取り組まなければならない重要な課題である。図1-1は1880年以降の地球の平均気温と大気中における二酸化炭素の濃度の推移を示している<sup>1)</sup>。平均気温と二酸化炭素濃度の上昇傾向は非常に良く似ており、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出量と地球温暖化は深く関係すると考えられている。近年において二酸化炭素の排出量は増加の一途をたどっており、その原因は世界の人口増加や人類のエネルギー需要である。

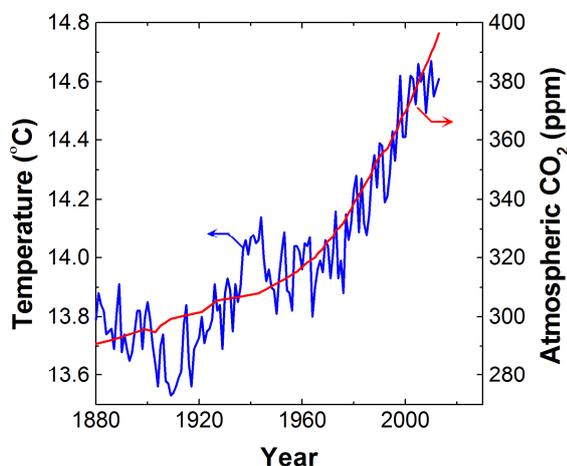


図1-1 1880年から2013年における地球の平均気温と大気中のCO<sub>2</sub>濃度<sup>1)</sup>

二酸化炭素の排出量を燃料別にみると、石油や天然ガスなどの化石燃料がその約半分を占めている。従って、化石燃料に代わる再生可能なクリーンエネルギーの利用拡大が地球温暖化の抑制に不可欠であり、太陽光発電も新たなエネルギー源として注目されている。しかし太陽光による発電コストは依然高く、太陽光発電の本格的な普及に向けて太陽電池の性能向上に関する研究や開発が進められている。本研究では、薄膜シリコン太陽電池の低コスト・高効率化を実現させるために必要なモジュール検査技術の開発に取り組んだ。

### 1.1 太陽電池

表1-1は各種太陽電池について、生産量シェア<sup>2)</sup>、製品モジュールの変換効率<sup>3,4)</sup>、小面積セルの最高変換効率と各種電池特性<sup>5,6)</sup>を示している。現時点で一般的に普及しているのは、結晶シリコン系、薄膜シリコン系CdTe系、CIGS系である。III-V族多接合系はセル変換効率が40%程度と非常に高い性能を有するが、高価なため宇宙用など用途が限定されている。有機太陽電池は低コストでの生産が期待できるが、普及には至っていない。結晶シリコン系は太陽電池の生産量の8割以上を占めている。単結晶シリコン系と多結晶シリコン系は製造技術が確立されており、製品レベルのモジュール変換効率は13から18%となっている。しかし温度係数が大きいため、気温の高い夏場では変換効率が下がるといった課題がある。それに対してa-Si:H/c-Si(水素化アモルファスシリコン/結晶シリコン)ヘテロ接合型は、結晶シリコン基板の両面にアモルファスシリコン膜を成膜した構造で、温度係数が低いことに加えて高いモジュール変換効率を有している。しかし膜構造が複雑なため、製造コストが課題になっている。これら結晶シリコン系は高価なシリコン基板が必要

不可欠かつ使用量が多い。特に単結晶シリコン系と多結晶シリコン系においては、シリコン基板が製造コストの約 6 割を占める。従って太陽電池の低コスト化を実現するため、シリコン基板が不要な薄膜シリコン系および化合物系の太陽電池の普及が期待されている。薄膜シリコン太陽電池は、プラズマ CVD(Chemical vapor deposition)法によって a-Si:H 層や  $\mu\text{c-Si:H}$ (水素化微結晶シリコン)層をそれぞれ 300 nm、2  $\mu\text{m}$  程度成膜するため、結晶シリコン系と比較してシリコンの消費量が約 1/1000 程度となっている。また大面積ガラス基板に一括成膜が可能のため、低コストでの生産が可能である。アモルファスシリコン膜を使用しているため温度係数は低いものの、モジュール変換効率が 10 %と低いことが課題である。また光照射により初期効率から 1%程度の変換効率が低下する光劣化(Staebler-Wronski 効果)<sup>7)</sup>も大きな課題である。化合物系では、CdTe 系と CIGS 系( $\text{CuInGaSe}_2$ )が実用化されており、共に低コスト化が実現されている。特に CIGS 系は近年シェアを伸ばしており、将来有望な太陽電池として期待されている。セルの最高変換効率では 20 %程度を記録しているものの、大面積モジュールでは 10%程度の変換効率に留まっており、大面積化技術が課題として残っている。本項では、まず太陽電池の基本となる結晶系シリコン太陽電池について説明した後、本研究の対象である薄膜シリコン太陽電池の特徴や課題、本研究の目的について述べる。

表 1-1 各種太陽電池のシェア、モジュール変換効率、セル性能<sup>2-6)</sup>

分類	種類	製品モジュール		小面積セル			
		シェア (%)	$\eta$ (%)	$\eta$ (%)	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Voc (V)	FF (%)
結晶 Si 系	単結晶 Si	81	13-18	25.0	42.7	0.71	82.8
	多結晶 Si		13-15	20.4	38.0	0.66	80.9
	a-Si:H/c-Si		18	24.7	39.5	0.75	83.2
薄膜 Si 系	a-Si:H	7	6-7	10.1	16.8	0.89	67.8
	$\mu\text{c-Si:H}$		-	10.8	28.2	0.52	73.2
	a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$		9-10	11.9	12.9	1.35	68.5
化合物系	CdTe	10	10-11	19.6	28.6	0.86	80.0
	CIGS	2	10-11	20.8	34.8	0.76	79.2
	III-V 族 多接合	-	-	38.8	9.6	4.77	85.2
有機系	色素増感	-	-	11.9	22.5	0.74	71.2
	有機薄膜			10.7	17.8	0.87	68.9

### 1.1.1 結晶シリコン太陽電池

生産量シェアで 8 割以上を誇る結晶シリコン太陽電池は、太陽電池の動作原理の基礎となる p-n 接合を有した構造になっている。単結晶シリコン太陽電池の基本構造とバンドダイヤグラムを図 1-2 に示す。構造は p 型単結晶 Si 基板(約 200~300  $\mu\text{m}$  厚)に、薄い n 型結晶 Si 層が接合されている。光入射側は、n 層上に反射防止とパッシベーションの役割を担う SiN 膜が形成され、楕型の Ag 電極でキャリアが収集される。裏面側は、Al 金属電極と p 型単結晶 Si 基板の間に p<sup>+</sup>層が存在し、裏面電極側におけるキャリアの再結合を抑制している。光が太陽電池に照射されると、p 型領域で電子、n 型領域では正孔が励起し、電子-正孔対が生成される。そして p-n 接合界面である空乏層の内部電界によって、電子は n 型領域側へ、正孔は p 型領域側へ移動する。そして光入射側の楕型電極と裏面金属電極が接続されると、太陽電池の外部回路へ電流を取り出すことができる。

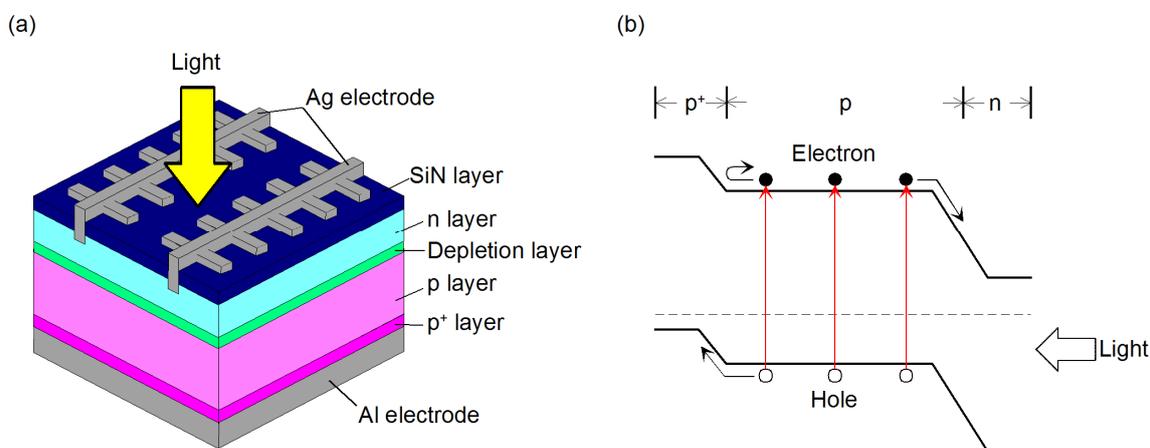


図 1-2 (a)結晶シリコン太陽電池の基本構造と(b)バンドダイヤグラム

## 1.1.2 薄膜シリコン太陽電池

### 1.1.2.1 基本構造

図 1-3 はそれぞれスーパーストレート型の a-Si:H 単接合型と a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  の 2 接合(タンデム)型の薄膜シリコン太陽電池の膜構造を示す。先に述べたように結晶シリコン太陽電池の基本構造は p-n 接合となっているが、薄膜シリコン系太陽電池は a-Si:H 層および  $\mu\text{c-Si:H}$  層において p-i-n 接合となっている。結晶シリコン太陽電池のように p-n 接合を欠陥密度の高いアモルファス膜で形成すると、接合界面における欠陥密度の増加に伴い、電子-正孔対の再結合すなわち光電流の損失が大きくなる。従って、p 層と n 層の間に欠陥密度が比較的低い i(ノンドープ)層を挟み込みこんだ構造となっている。この p-i-n 構造において、光を吸収し発電に寄与するのが i 層であり、p 層は窓層としての役割を果たす。

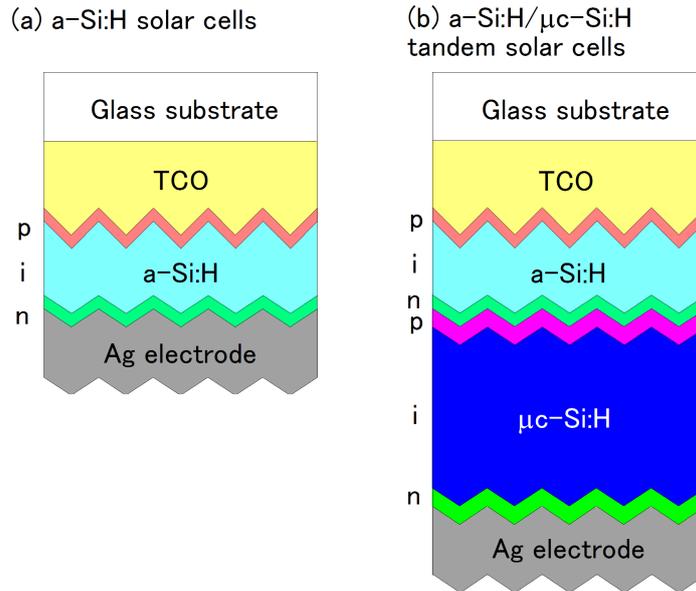


図 1-3 (a) a-Si:H 単接合型と(b)a-Si:H/μc-Si:H タンデム型の基本構造

図 1-4 は結晶シリコン、a-Si:H、μc-Si:H の光吸収係数<sup>8)</sup>を示している。結晶シリコンは間接遷移型の半導体でバンドギャップは 1.1 eV だが、a-Si:H は直接遷移型の光学特性を示しバンドギャップは約 1.7 eV である。図 1-4 に示すように a-Si:H は光吸収係数が結晶シリコンに比べて 1 桁大きいので、膜厚が 200 から 300 nm でも太陽光を効率よく吸収し発電することができる。一方、μc-Si:H はアモルファス相と微結晶粒で構成されており、結晶シリコンと同様にバンドギャップが 1.1 eV の間接遷移型半導体である。光吸収層が a-Si:H のみで構成された単接合型では可視光領域しか発電に寄与しないが、タンデム型では a-Si:H が吸収しない長波長側の領域を μc-Si:H 層が吸収することで、変換効率が向上される。しかし μc-Si:H 層は光吸収が小さいため、2 μm 程度の膜厚が必要となる。単接合セルにおいて、光入射側の p 層には a-Si:H よりも光吸収の少ないワイドギャップな水素化アモルファスシリコンカーバイド層が使われる<sup>9)</sup>。

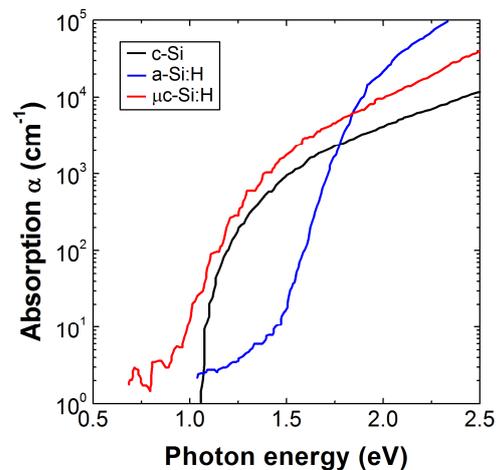


図 1-4 結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコンの光吸収係数<sup>8)</sup>

光入射側の透明電極には SnO<sub>2</sub> 層か ZnO 層の透明導電膜(Transparent Conductive Oxide: TCO)が用いられる。また透明電極は膜表面の凹凸がランダムで大きなテクスチャー構造となっている。これは図 1-5 に示す様にテクスチャー構造によって、①入射した太陽光のガラ

ス基板側への反射を低減、②散乱させることで光路長が増加、③多重反射による光の閉じ込め、光吸収で生じる光電流を増加させるためである。裏面電極側に形成される透明導電膜は、裏面電極の金属原子が n 層へ拡散するのを防ぐ役割を果たしている。以降では、薄膜シリコン太陽電池で用いられる材料の基本物性や、太陽電池の動作原理について示す。

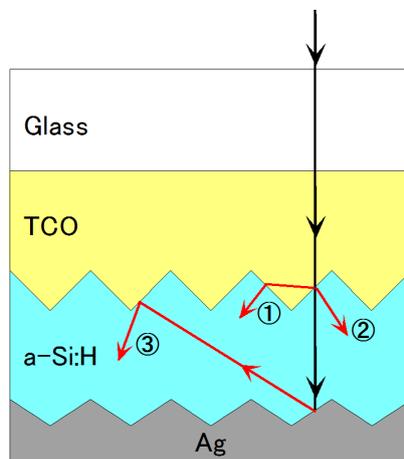


図 1-5 透明導電膜のテクスチャー構造による効果

### 1.1.2.2 a-Si:H と $\mu\text{c-Si:H}$ の特徴

a-Si:H と  $\mu\text{c-Si:H}$  はシラン( $\text{SiH}_4$ )と水素( $\text{H}_2$ )を原料ガスとしたプラズマ CVD 法によって成膜される。図 1-6 に a-Si:H と  $\mu\text{c-Si:H}$  の構造を示す。

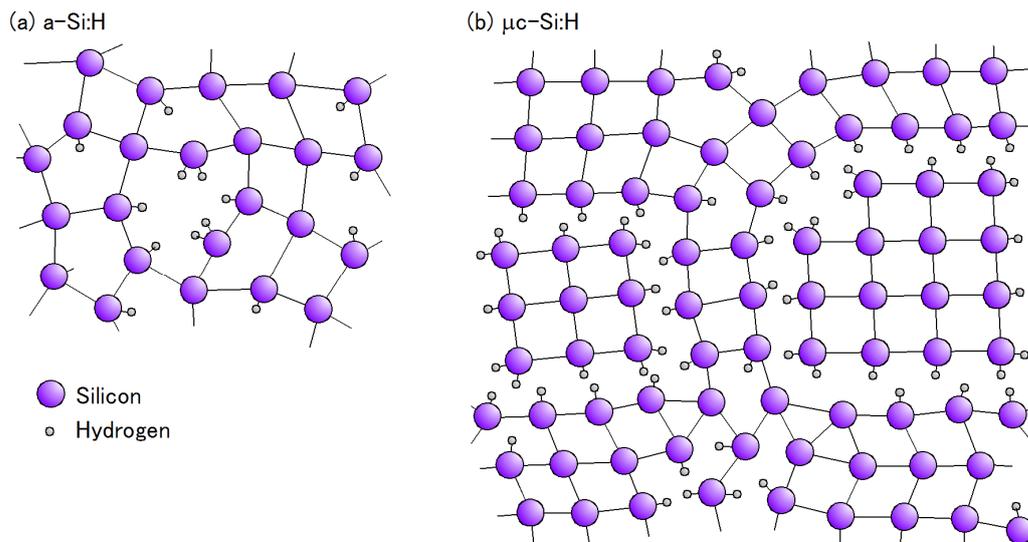


図 1-6 (a) a-Si:H と (b)  $\mu\text{c-Si:H}$  の構造

a-Si:H はシリコン原子がランダムに配列されたネットワーク構造を形成していると考えられる。a-Si:H に含まれる水素原子は、主に Si-H<sub>2</sub> 結合と Si-H 結合として存在している。プラズマ CVD の成膜条件によって Si-H<sub>2</sub> 結合と Si-H 結合の含有量は変化するが、一般的に Si-H<sub>2</sub> 結合量は成膜温度に大きく依存することが知られている。またシリコン原子には、他のシリコン原子や水素原子とも結合していない未結合手(ダングリングボンド)がある。Staebler と Wronski は、a-Si:H に光照射を続けると暗伝導度と光伝導度が減少する現象 (Staebler-Wronski 効果)を見出し、この原因は光照射により化学結合が切れてシリコン原子のダングリングボンド密度が増加するためだと考えられている。光照射による a-Si:H の暗伝導度と光伝導度の減少を図 1-7<sup>7)</sup>に示す。

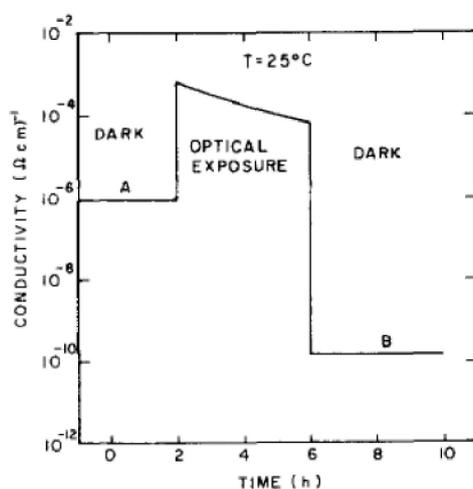


図 1-7 a-Si:H の暗伝導度と光伝導度<sup>7)</sup>

一方、 $\mu\text{c-Si:H}$  の構造は結晶相とアモルファス相が混合した状態になっている。結晶相は数十 nm 程度の微結晶粒であり、微結晶粒をアモルファス相が繋いだ構造となっている。プラズマ CVD による  $\mu\text{c-Si:H}$  の成膜工程において、原料ガスのシランと水素の割合を変えることによって、微結晶粒とアモルファス相の割合は連続的に変化することが知られている<sup>10-12)</sup>。図 1-8 は原料ガスにおける水素分率と  $\mu\text{c-Si:H}$  構造の関係を示している<sup>10)</sup>。この図では、左側ほど原料ガス中で水素分率が高くなっている。原料ガスにおいて水素の割合が増加するとアモルファス成分は減少するが、水素割合が高すぎると微結晶粒を繋ぐアモルファス相が喪失するため、微結晶シリコンの粒界が発生し性能低下を引き起こす。従って高効率の  $\mu\text{c-Si:H}$  単接合型と a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  の 2 接合型の薄膜シリコン太陽電池では、微結晶相とアモルファス相が適度に混合した状態になるよう管理されている。また、 $\mu\text{c-Si:H}$  は光劣化を起こさないことが知られている。

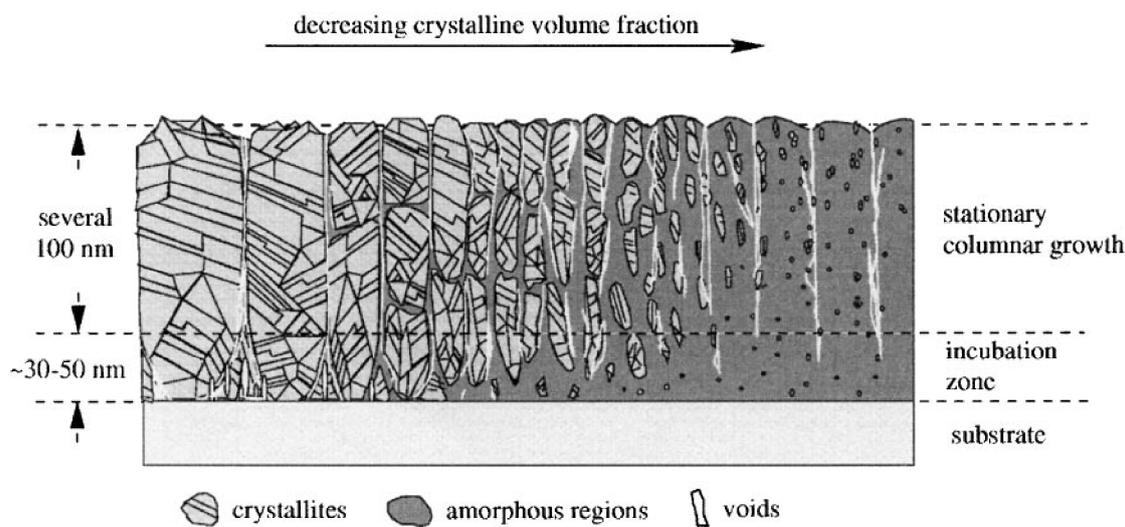


図 1-8  $\mu\text{c-Si:H}$  成膜条件の水素分率と膜構造の関係<sup>10)</sup>

### 1.1.2.3 透明導電膜の特徴

透明導電膜(TCO)は、透明性と導電性を併せ持った材料であり、太陽電池の光入射側やディスプレイの透明電極に利用されている。TCO はワイドギャップな金属酸化物半導体にドーピングを行うことで良好な導電性が付与されている。薄膜シリコン太陽電池の光入射側 TCO としては(1)発電に寄与する波長 300 nm から 1100 nm で透過率が高い、(2)膜表面にテクスチャー構造の形成が可能という条件を満たす必要がある。産業界で実用化されている TCO は  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}(\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{B})$ であり、バンドギャップはそれぞれ 3.75 eV、3.6 eV、3.3 eV である。ITO はディスプレイ分野で最も利用されているが、上記の 2 条件を満たさない。それに対して、 $\text{SnO}_2:\text{F}$  と  $\text{ZnO}$  は共に両条件を満足しており、薄膜シリコン太陽電池の TCO 用途として実用化されている。図 1-9 に  $\text{SnO}_2$  と  $\text{ZnO}$  の結晶構造を示す。

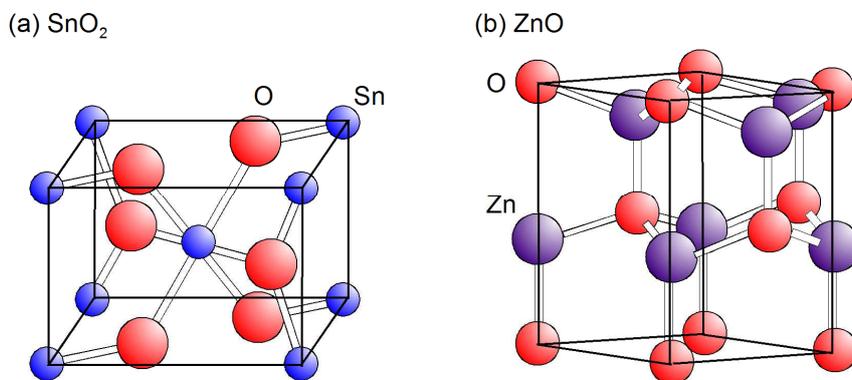


図 1-9 (a) $\text{SnO}_2$  と (b) $\text{ZnO}$  の結晶構造

まず条件(1)に関して、TCO の基本的な物性である電気伝導度 $\sigma$ は、キャリアー濃度  $N$  と移動度 $\mu$ を使って以下の式で与えられる。

$$\sigma = eN\mu \quad (1-1)$$

ここで  $e$  は電気素量である。式(1-1)から、良好な電気伝導度を得るためには、キャリアー濃度か移動度を高くする必要がある。しかしキャリアー濃度が高いと伝導帯の底部に存在する自由電子のプラズマ振動により長波長側で光吸収(フリーキャリアー吸収)が生じて光透過率が減少するため、薄膜シリコン太陽電池の TCO 用途としては不適切である。ITO はキャリアー濃度が $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$  と高いため電気伝導度は優れているが、長波長側における透過率が低い。それに対して  $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}$  のキャリアー濃度は  $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  程度となっており、発電に寄与する波長範囲において高い光透過率を有している。さらには、キャリアー濃度が高すぎると図 1-10<sup>13)</sup>に示すようにイオン不純物散乱によって移動度が低下する。従って、可能な限り低いキャリアー濃度で高い移動度を持つように TCO の成膜条件が決められる。

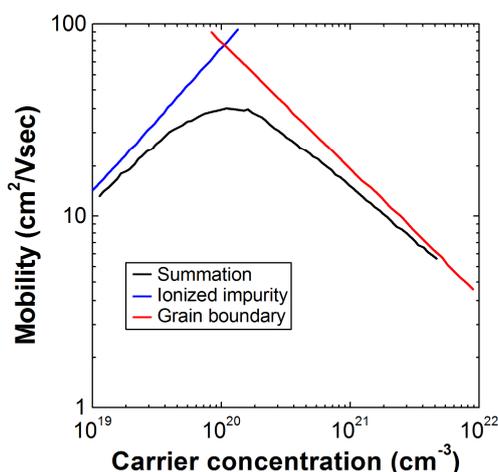


図 1-10 キャリヤー濃度と移動度の関係<sup>13)</sup>

(2)については図 1-5 で示したように、ガラス基板側から入射した太陽光をテクスチャー界面で散乱させることによって、発電層内に太陽光を閉じ込め、光吸収で生じる光電流を増加させる役割を TCO が担う。テクスチャーによる光散乱の度合いは、一般的にヘイズ率によって定義される。ヘイズ率とは、図 1-11 のように積分球を使った以下の透過率測定結果から算出される。

$$\text{Haze} = T_d / T_t \quad (1-2)$$

ここで  $T_d$  と  $T_t$  はそれぞれ試料の散乱透過光と全透過光の強度である。

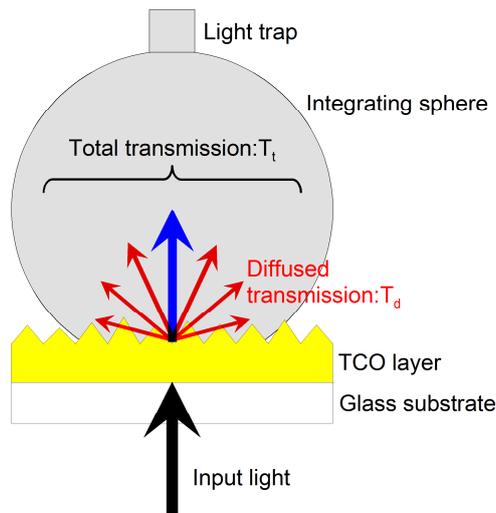


図 1-11 積分球を使ったヘイズ測定

$\text{SnO}_2\text{:F}$  は一般的に APCVD(Atmospheric Pressure CVD)法による四塩化スズの加水分解反応を利用して成膜される。インライン CVD 装置を図 1-12<sup>14)</sup>に示す。このインライン工程では、まずガラス基板上に約 50 nm の  $\text{SiO}_2$  層が形成される。これは、ガラス基板内のアルカリ成分が  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層へ拡散するのを防ぐバリア層である。そして、水と四塩化スズ以外にフッ素のドーピング源としてフッ酸(とメタノール)、さらに他の原料ガスが3つの各インジェクタから供給されることで、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層が積層して形成される。

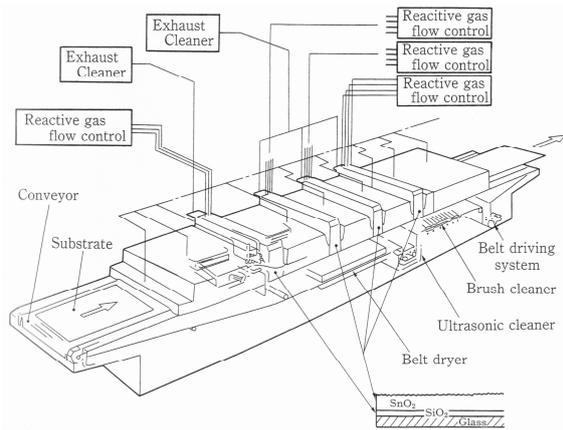


図 1-12  $\text{SnO}_2\text{:F}$  成膜用の APCVD 装置<sup>14)</sup>

APCVD 工程において  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層は 100 nm 以上の大粒径で結晶成長するため、膜表面はランダムなテクスチャー形状になる。

$\text{ZnO}$  の場合は、LPCVD(Low Pressure CVD)法やマグネトロンスパッタリング法で成膜される。LPCVD 法では、ジエチル亜鉛/水/ジボランを原料ガスとしてホウ素をドーパントとした  $\text{ZnO:B}$  層が成膜される。 $\text{ZnO:B}$  層は  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層と同様に大きな結晶粒径で膜成長するため、自発的に表面テクスチャー構造が形成される。それに対してスパッタリング法は、 $\text{ZnO}$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合したターゲット材を用いて、 $\text{Al}$  をドーパントとした  $\text{ZnO:Al}$  層が成膜される。LPCVD 法とは異なり、スパッタリング法で成膜された  $\text{ZnO:Al}$  層は表面粗さが小さいため、塩酸によるエッチング処理を施すことで膜表面にテクスチャー構造を形成し、入射光の散乱を制御している。エッチング処理で形成されるテクスチャー構造は  $\text{ZnO}$  膜の成膜条件に依存することが知られており<sup>15,16)</sup>、クレーター型の表面構造が最も良く太陽電池特性を向上

する。

図 1-13<sup>17)</sup>に SnO<sub>2</sub>:F コートガラス基板として一般的に販売されている Asahi-U と LPCVD による ZnO:B 層の分光ヘイズ率と全透過率を示す。全透過率については、SnO<sub>2</sub>:F 層は ZnO:B 層よりもバンドギャップが大きいいため、短波長側の透過率が高くなっている。一方、ZnO:B 層は結晶粒径が SnO<sub>2</sub>:F 層よりも大きく表面テクスチャー構造が発達しているため、透過波長領域で SnO<sub>2</sub>:F 層よりも高いヘイズ率を示している。

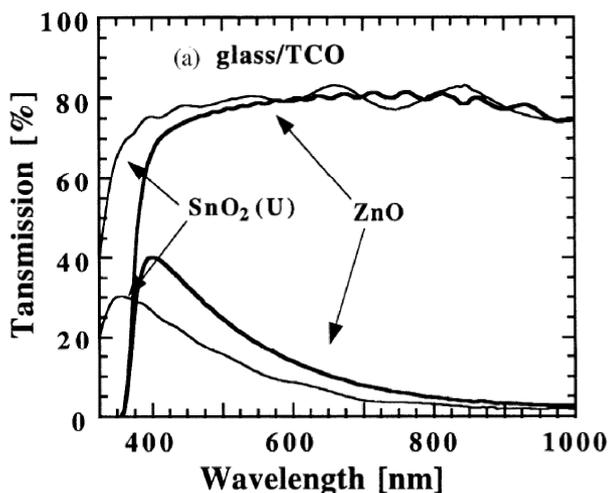


図 1-13 SnO<sub>2</sub> と ZnO の透過率とヘイズ率<sup>17)</sup>

化学的特性では、SnO<sub>2</sub>:F 層は化学的安定性に優れており、経年劣化は少ないと考えられる。一方、ZnO 層は高温・高湿度下での特性劣化が知られている。しかし SnO<sub>2</sub>:F 層はシリコン層成膜工程のプラズマ中で還元されやすいのに対して、ZnO 層はプラズマ中で安定性が高い。

#### 1.1.2.4 動作原理と特徴

短絡時における a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型のバンドダイヤグラムを図 1-14 に示す。アモルファスシリコン層で形成されるトップセルでは、照射された太陽光が a-Si:H i 層で吸収されて光励起により電子・正孔対が発生し、電子が伝導帯、正孔は価電子帯へ移動する。そして内蔵電界によってそれぞれ n 層側、p 層側にドリフトする。一方、微結晶シリコン層で形成されるボトムセルでは、トップセルで吸収されなかった長波長側の光が  $\mu$ c-Si:H i 層内にて吸収され、生じた電子と正孔はボトムセルの n 層側、p 層側に移動する。ここで、トップセルの n 層側に到達した電子とボトムセルの p 層側に到達した正孔は、p-n 結合界面で再結合する。ボトムセルの n 層側へ移動した電子は、裏面金属電極と太陽電池の回路を通じて光入射側の TCO へ移動しトップセル側で生じた正孔と再結合することによって、光電流が発生する。

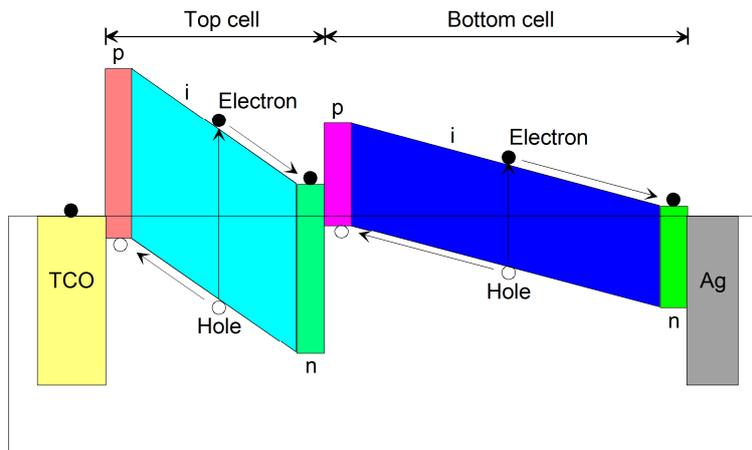


図 1-14 a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型のバンドダイヤグラム

アモルファスシリコン層または微結晶シリコン層のみで構成された単接合型と a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型の薄膜シリコン太陽電池について、セル最高変換効率を記録した各種電池特性を表 1-1 に示しているが、その電流密度-電圧特性を図 1-15<sup>6,18,19)</sup> に示す。解放電圧について、単接合型はそれぞれの発電層であるアモルファスシリコンと微結晶シリコンのバンドギャップの約半分となっている。それに対してタンデム型の開放電圧は、アモルファスシリコンおよび微結晶シリコンの単接合型の合計になっている。短絡電流密度について、単接合型では微結晶シリコンの方がアモルファスシリコンよりも大きい。これは、微結晶シリコン層のバンドギャップが約 1.1 eV と低く、広い波長範囲で光吸収が起こるためである。次にタンデム型の短絡電流密度は、解放電圧の場合とは異なりアモルファスシリコンと微結晶シリコンの合計にはなっていない。これは、トップセルとボトムセルの両方で i 層の光吸収により電子・正孔対が発生するものの、トップセルとボトムセルの p-n 結合界面で再結合するキャリアは光電流に寄与しないためである。この様にトップセルとボトムセルは直列接合のため、太陽電池動作時における両セルの光電流は一致している。これはカレントマッチングと呼ばれる。

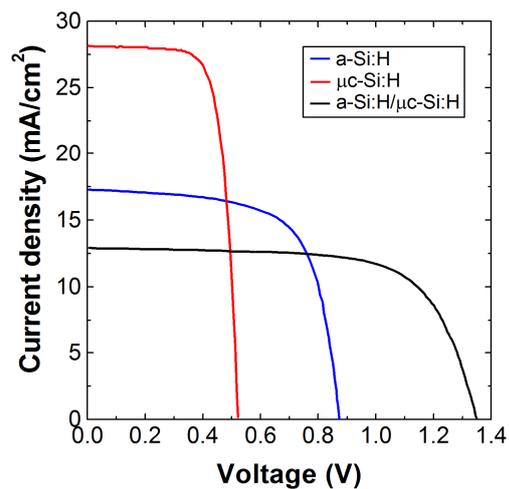


図 1-15 a-Si:H 単接合型、 $\mu$ c-Si:H 単接合型、a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型の I-V 特性<sup>6,18,19)</sup>

また、アモルファスシリコンで構成させるトップセルは光劣化が起こる。図 1-16 は光劣

化の有無におけるトップセルのバンドダイヤグラムの概念図である。光劣化が起こると a-Si:H i 層のバンド構造は傾斜の少ない平坦な状態<sup>21)</sup>になると考えられ、さらに i 層の欠陥は増加している。従ってキャリアがそれぞれ p、n 層へ移動する前に再結合が多く生じてしまう。光劣化の抑制には、a-Si:H i 層の膜厚を薄くして電界を増加することが効果的である。そこで a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型では、異なる中間反射層(n~2)<sup>19,20)</sup>をトップセルとボトムセルの間に挿入することで、a-Si:H n 層(n~3.4)/ 中間反射層(n~2)からの反射光がトップセルで吸収され、薄い a-Si:H i 層でも十分な光電流が得られる。また、単接合型 a-Si:H から多接合化することで光劣化の抑制による FF の改善と解放電圧の増加により、結果的には単接合型よりも高い変換効率が得られている。

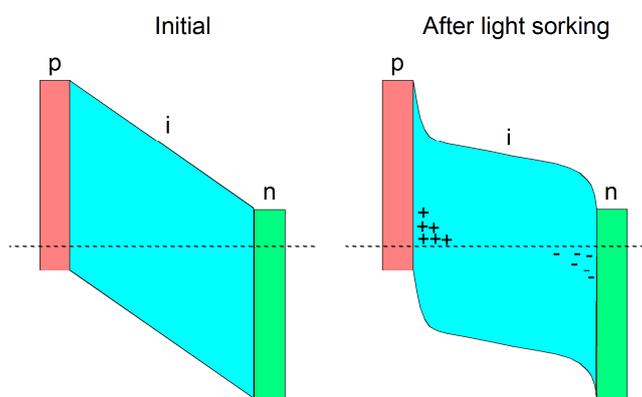


図 1-16 光劣化前後における a-Si:H トップセルのバンドダイヤグラム<sup>21)</sup>

## 1.2 太陽電池モジュール

実際の太陽光発電では、太陽電池はセル(単体の太陽電池)の状態ではなく、セルを直列接続することで出力電圧を高くしたモジュールが使用される。この章では結晶シリコン系と薄膜シリコン系のモジュールの違いについて説明する。

### 1.2.1 結晶シリコン太陽電池モジュール

結晶系シリコン太陽電池の製造では、セルとモジュールの工程が完全に分かれている。図 1-17 は単結晶シリコン太陽電池モジュールの構造を示している。まずセル工程にて、約 150 mm 角の単結晶シリコン基板上に太陽電池が作製される。次にモジュール工程にて、作製済みのセル基板が繋ぎ合わされる。そして白板強化ガラスの上に充填材 (EVA : Ethylene Vinyl Acetate) / 太陽電池 / 充填材 (EVA) / バックシートの順に積み重ねてラミネートし、周辺にアルミフレームが取り付けられる。

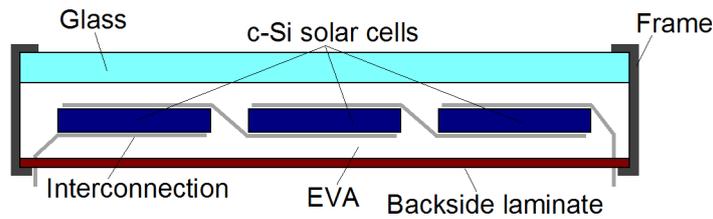


図 1-17 結晶シリコン太陽電池モジュールの構造

### 1.2.2 薄膜シリコン太陽電池モジュール

薄膜シリコン太陽電池はCVDやスパッタリングによる大面積ガラス基板への一括成膜を特徴としているが、モジュール作製において成膜工程と集積化工程の両方を組み込むことが可能である。図 1-18 は a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型のモジュール製造工程を示している。図 1-18 の様に光入射側 TCO、各種シリコン層、裏面金属電極の各成膜工程に加えて、P1 から P3 の 3 回のレーザースクライブによってセルの集積化も行われる。各スクライブ痕は幅がわずか約数十 $\mu$ m であり、約 10 mm 間隔でストライプ状の太陽電池セル（以下、要素セルと呼ぶ）が一枚の基板上で直列接続されたモジュール構造になっている。代表的なガラス基板のサイズは長さ 1.3 m 幅 1.1 m であり、幅方向に対して 100 個以上のストライプ状の要素セルが集積される。この様に、約 150 mm 角のセル基板をセル工程にて繋ぎ合わせる結晶シリコン系とは全くモジュール製造工程が異なっている。

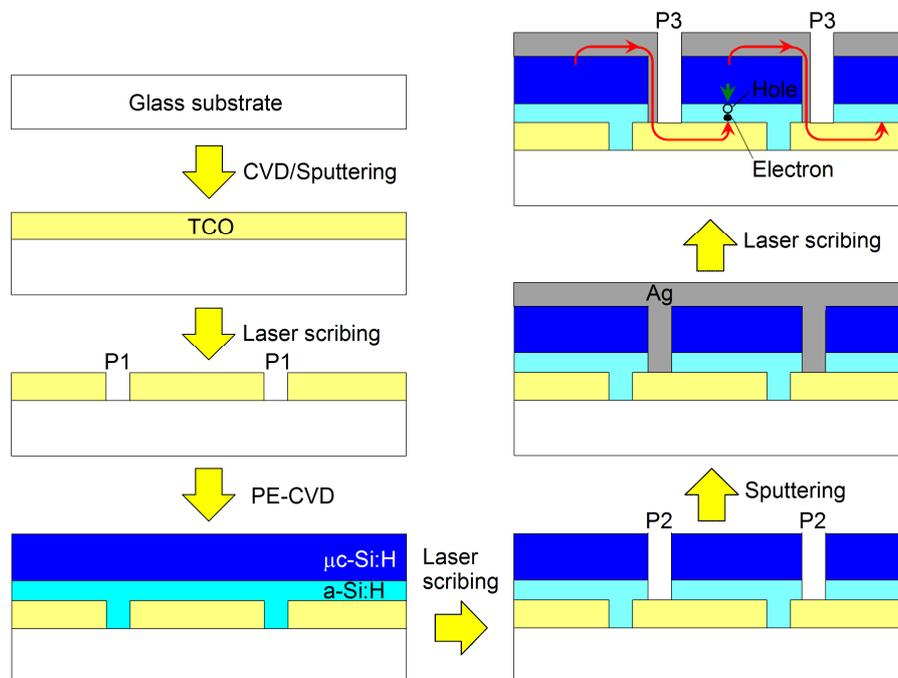


図 1-18 a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H 太陽電池モジュールの作製プロセスと構造

### 1.3 研究背景

上述の通り、a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型の薄膜シリコン太陽電池において、10 mm 角の小面積セルは変換効率が 12%程度に達している。しかし 1 m 角以上の大面積製品モジュールの変換効率は 9-10%に留まっており、小面積セル変換効率の 8 割程度しか得られていない。

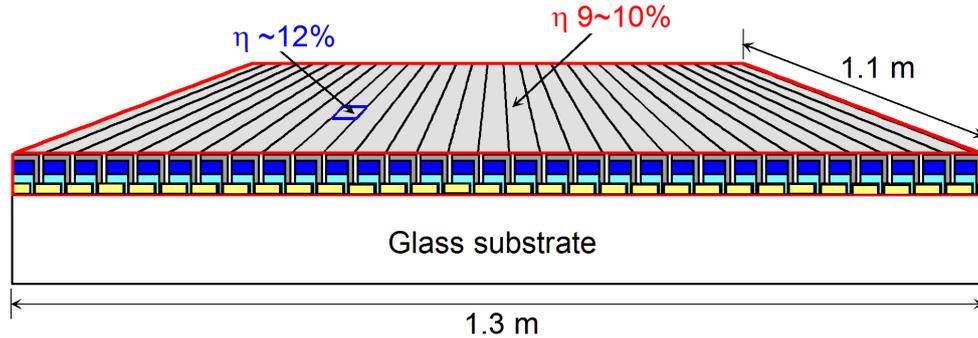


図 1-19 a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H タンデム型のモジュールと小面積における変換効率

ここで、モジュール化による変換効率の低下要因について考察する。下記はモジュールにおける入射光エネルギーの損失原因を示している。エネルギー損失はモジュール構造とセル単体の各々に起因しており、セル単体による原因を図 1-20 に示す。

#### ・モジュール構造の要因

- ①レーザースクライブによる発電に有効な面積の損失
- ②光入射側 TCO と裏面金属電極の接触抵抗
- ③シャント抵抗やレーザースクライブ加工面での漏れ電流

#### ・セル単体の要因

- ④発電に寄与する i 層の光吸収
- ⑤透過損失(i 層の  $E_g$  未満の入射光は吸収されない)
- ⑥量子損失(i 層で  $E_g$  以上の入射光が吸収されても、光子 1 つに対して電子 - 正孔対は 1 つしか生成されない)
- ⑦ガラス基板の表面や各層の界面における反射
- ⑧光入射側 TCO、トップセル p 層、裏面電極による正孔電子対の生成を伴わない光吸収(寄生損失)
- ⑨各界面と i 層内部における電子正孔対の再結合損失
- ⑩各層における直列抵抗

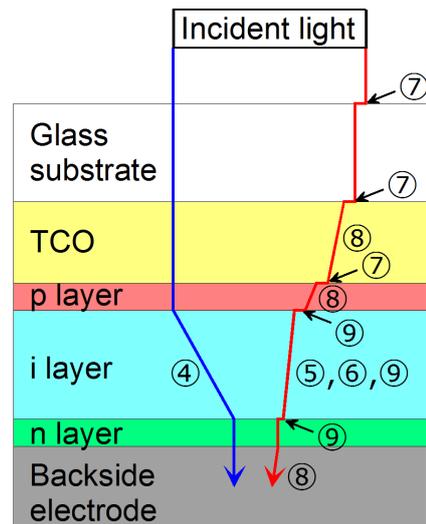


図 1-20 a-Si:H 単接合セルにおけるエネルギー損失の原因

まず①に関して、約 10 mm 幅の要素セルに対してインターコネクション部の幅は 400  $\mu\text{m}$  未満であるため、レーザースクライブによる有効面積の損失は 4%未満に過ぎない。また②に関して、1 m 角で要素セルの幅が 10 mm の場合、接触抵抗による損失は 1%未満と想定される。③に関する損失はそれほど大きくないと想定されるため、モジュール化による変換効率の低下は大面積における要素セル特性の不均一性が主な原因と考えられる。特に、電流はモジュール性能の最適化に対して極めて重要な太陽電池特性である。なぜなら上述のようにモジュールでは大面積ガラス基板上に一括成膜された各要素セルを直列接続しているため、モジュール全体の電流は最も電流の低い要素セルに律速されるからである。言い換えれば、大面積中の僅かな欠陥がモジュール全体の電流に影響を及ぼす。

セルに起因する原因について、⑤⑥⑦⑩は構造・原理上やむを得ない損失であり大面積におけるセルの不均一性とは関係が低い。それに対して、⑧の光入射側 TCO やトップセル p 層の光吸収は発電層である i 層に届く光量を減衰させるため、大面積の不均一性はモジュール電流に大きく影響する。この損失は、光入射側 TCO や p 層の膜厚/膜質から容易に把握することが可能である。

また④に関して、大面積における i 層の膜厚不均一性もモジュール電流に影響する。図 1-21<sup>22)</sup>は a-Si:H 単接合セルと a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  タンデム型セルにおいて、a-Si:H i 層の膜厚とトップセル部における電流の関係を示している。仮に上記④以外の損失原因に問題がない場合でも、i 層の膜厚不均一性によって各要素セルの光電流が異なるため、モジュール全体の電流が最も電流の低い要素セルに律速されてしまう。またタンデム型についてはトップセルとボトムセルにおける電流が一致する条件で太陽電池が動作する。従ってトップセルとボトムセルの両方で i 層の膜厚が設計通りかつ均一性良く成膜されなければ、ジュール全体の電流に悪影響を及ぼすことになる。

この様に、約 150 mm 角のセル基板を均一に作製すれば良い結晶シリコン系に対して、薄膜シリコン系モジュールは 1 m 角以上の大面積において成膜状態の均一性が非常に高いレベルで要求される。しかし薄膜シリコン系モジュールの生産ラインでは、大面積における各要素セルの均一性に対する検査方法は確立されておらず、製品完成後にモジュール全体の I-V 特性と変換効率を確認するだけの場合が大半である。モジュール特性を低下させる局所的な欠陥の原因を特定する技術、すなわち要素セルを構成する TCO 層やシリコン層が設計通りの膜

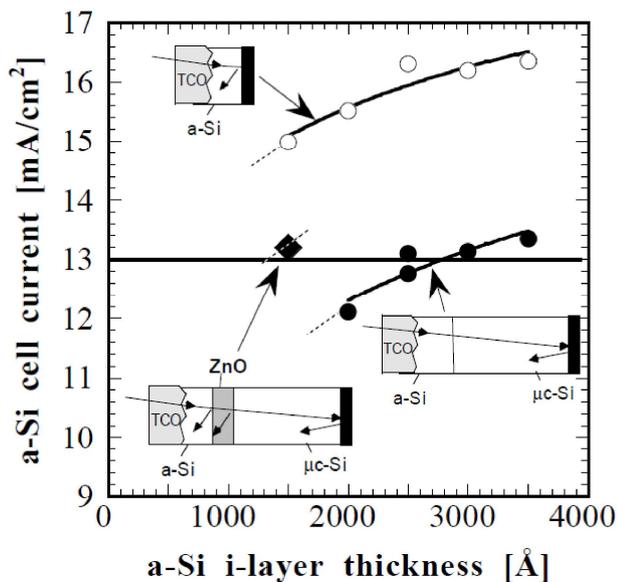


図 1-21 a-Si:H i 層の膜厚と a-Si:H トップセルにおける光電流の関係<sup>22)</sup>

厚／膜質に成膜されているかを非破壊で高速に検査する手法が確立し、各成膜工程にフィードバックできるような品質管理がモジュール性能の向上に不可欠である。

#### 1.4 研究目的

大面積の薄膜シリコン太陽電池モジュールにおける TCO 層やシリコン層の成膜状態を評価する手法として、分光エリプソメトリーに着目し、薄膜シリコン太陽電池の膜構造解析技術について研究を行った。まず分光エリプソメトリーの特徴について紹介し、次に分光エリプソメトリーによる薄膜シリコン太陽電池の膜構造解析の課題について述べる。

##### 1.4.1 分光エリプソメトリー

分光エリプソメトリーとは、所定の偏光状態にしたプローブ光を試料に照射し、反射による偏光状態の変化を検出する。そして、試料構造と光学的に等価な光学モデルを構築し、上述の偏光状態の変化から光学モデルにおける各層の膜厚と光学定数の解析を行う光学的な評価手法である。分光エリプソメトリーの測定原理を図 1-22<sup>23)</sup>に、そして長所と短所を以下に挙げる。

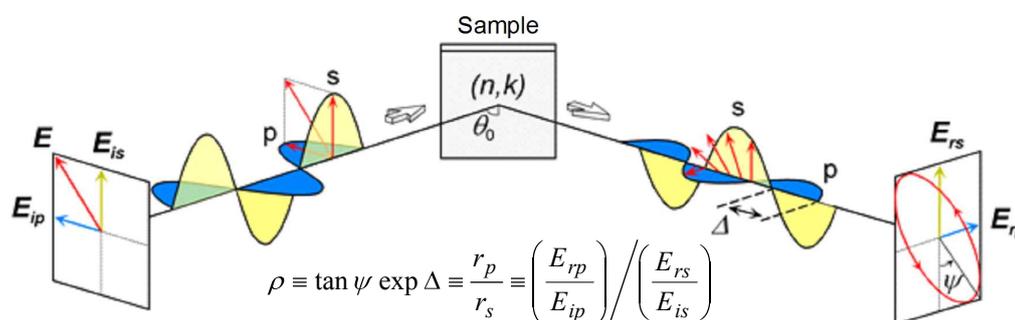


図 1-22 分光エリプソメトリーの測定原理<sup>23)</sup>

・長所

- (i)非破壊・非接触
- (ii)高速
- (iii)精度が高い
- (iv)膜構造や物性など様々な評価が可能
- (v)大面積試料の評価が容易

・短所

- (vi)光学モデルの構築
- (vii)間接的手法のため、直接的手法による解析結果の確認が必要

長所として、(i)の様に光をプローブとして用いるため、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などとは異なり、非破壊・非接触で測定を行うことができる。また(ii)では、エリプソメータの種類によっては、数秒で測定を行うことができる。(iii)については、膜厚に対して  $0.1 \text{ \AA}$  程度という感度があり、薄膜構造を高精度で評価できる。(iv)で挙げたように分光エリプソメトリーでは、膜厚だけではなく表面や界面の構造を解析することが可能である。さらに、分光エリプソメトリー解析から得られる薄膜の誘電関数から、バンドギャップエネルギーやフリーキャリアー吸収といった物性の他に、化合物の組成や結晶性についても評価が可能である。(v)に関して分光エリプソメータは、光源／光照射側ユニット／受光側ユニット／検出器という構成になっており、大気中で測定可能であることに加えて、計測器が小型化で振動などの外乱影響を比較的受けにくい。従って大型ステージに測定器を搭載することで大面積基板の測定が可能である。大面積評価用の分光エリプソメータの一例として、株式会社 SCREEN セミコンダクターソリューションズの RE-8000 を図 1-23<sup>24)</sup>に示す。

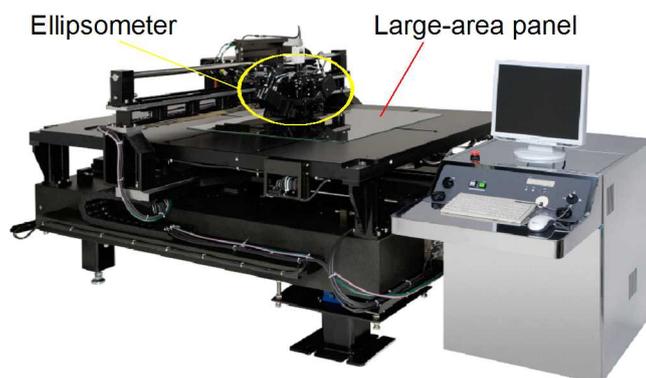


図 1-23 大面積評価用の分光エリプソメータ<sup>24)</sup>

短所については、(vi)に示す様に光学モデルの構築が必要となるため、試料構造が複雑な場合は本研究の様に解析技術やモデル化の開発が必要になる。また(vii)のように光学モデルを用いた間接的手法のため、解析結果が光学モデルに依存してしまう。そこで本研究では、分光エリプソメトリー解析結果を Hall 測定や電子顕微鏡といった直接的手法により確認を行い、分光エリプソメトリー解析の妥当性を判断する。

#### 1.4.2 薄膜シリコン太陽電池の膜構造解析の課題

上記で述べたように分光エリプソメトリーによる解析技術が確立すれば、分光エリプソメトリーは薄膜シリコン太陽電池モジュールの評価に最適な手法だといえる。既に LSI の MOS-FET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)構造やフラットパネルディスプレイの TFT(thin-film transistor)構造などの膜厚／膜質管理に分光エリプソメトリーが導入され

ており、各成膜工程の検査手法として主要な役割を担っている。それにも関わらず、薄膜シリコン太陽電池モジュールの製造工程で分光エリプソメトリーが適用されていない理由は、以下の2つが挙げられる。1)一般的に分光エリプソメトリーは平坦な膜構造の試料にしか適用されておらず、テクスチャー構造の評価はあまり行われていない。2)薄膜シリコン太陽電池モジュールはコストを重視するため生産スループットが非常に早い。従って各成膜工程後ではなくモジュール完成後に、分光エリプソメトリーによる品質管理が望まれる。一般的に分光エリプソメトリーでは薄膜側からプローブ光を照射するが、薄膜シリコン太陽電池は裏面金属電極が形成されるため、ガラス基板側からプローブ光を照射する必要がある。上記2つの課題について、以下に詳細を解説する。

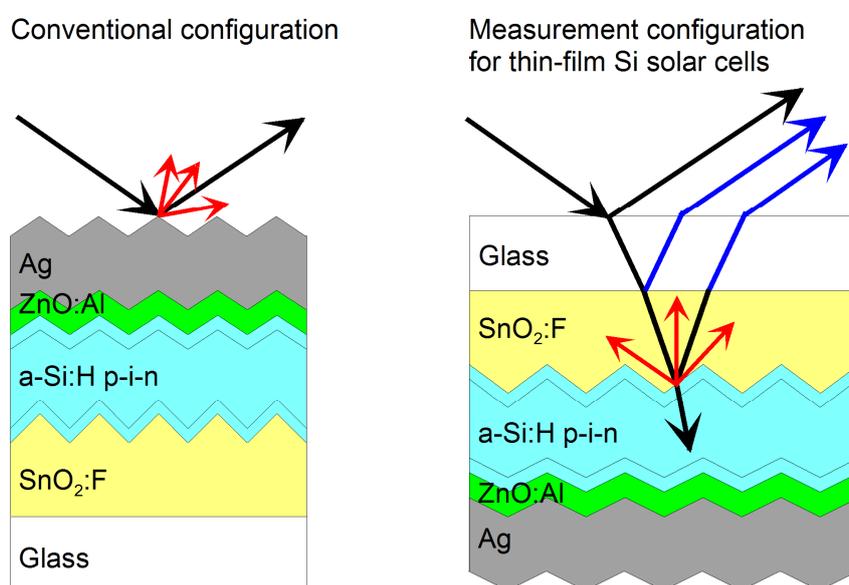


図 1-24 薄膜シリコン太陽電池に対するエリプソメトリー測定配置

1) 分光エリプソメトリー解析では一般的に、平坦な膜構造を持つ試料に対して光学モデルを構築し、スネルの法則で得られる透過光と正反射光から試料による偏光状態の変化が計算される。一方、薄膜シリコン太陽電池の様なランダムなテクスチャー界面では、散乱を含めた光の透過と反射を計算するのが困難である。しかしながら、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F膜<sup>25-28)</sup>に対する分光エリプソメトリーの適用が報告されている。さらには、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F構造<sup>29,30)</sup>やμc-Si:H/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F構造<sup>31)</sup>への分光エリプソメトリー解析も行われている。通常分光エリプソメトリー測定がテクスチャー構造に適用可能な理由を図1-25で説明する。分光エリプソメトリーは試料と検出器の距離が100 mm以上と長いので、テクスチャー形状の表面や界面で生じる散乱光成分は測定光学系のアパーチャで遮られ、正反射光のみが検出される。従って散乱光は無視して正反射光のみに着目すれば良く、テクスチャー構造を有する試料に対しても平坦な膜構造の試料と同様にフレネル方程式を適用し

でエリプソメトリー解析を行うことが可能である。また、テクスチャー構造のエリプソメトリー解析において、テクスチャー形状の表面や界面は有効媒質近似<sup>32)</sup>を適用した混合層として光学特性を表現し、光学モデル化が行われている。

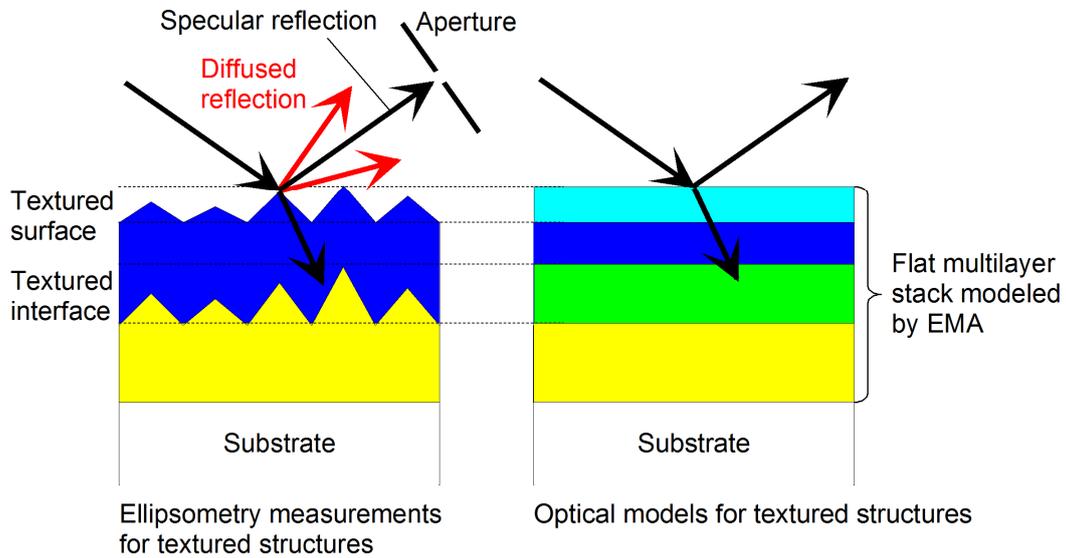


図 1-25 テクスチャー構造に対するエリプソメトリー測定配置と光学モデル

2)一般的なエリプソメトリー測定では、図 1-26 に示すように、プローブ光を薄膜側から照射して反射光を検出器で受光する。この際、膜表面と膜/基板界面からの反射光を受光するように測定配置を設定する。透明基板からの裏面反射光が生じる場合は、裏面反射光をアパーチャで遮るか、基板裏面を荒らしてプローブ光を散乱させることで、基板内を伝搬するプローブ光は測定されない。薄膜の光路長はプローブ光の波長と同程度で光学干渉が生じるコヒーレント条件であり、一般的な分光エリプソメトリー解析はコヒーレント条件を対象としている。それに対して、基板の厚みはプローブ光の波長と比較して非常に長いため、基板を伝搬する間にプローブ光の位相情報が失われてしまう。このように基板中の光伝搬は光学干渉が生じないインコヒーレント条件であり<sup>23,33-36)</sup>、基板を伝搬した光が受光ビームに含まれると測定光は偏光特性を部分的に失った部分偏光になる。従って、透明基板側からプローブ光を照射する分光エリプソメトリーでは、通常とは異なりインコヒーレント条件を考慮した光学計算を行う必要がある。Collins らは平坦な膜構造であ

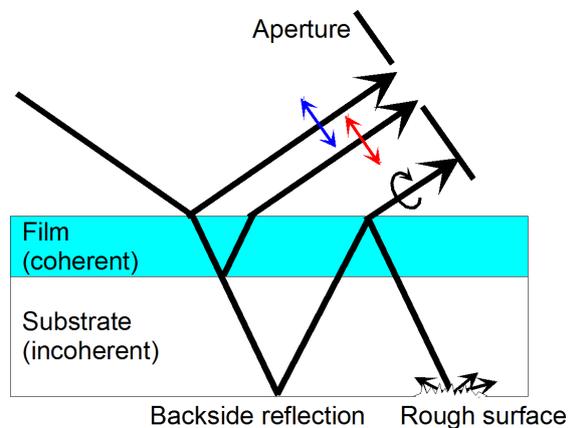


図 1-26 透明基板試料に対する従来のエリプソメトリー測定配置

る CdTe 太陽電池やテクスチャー構造を有しない薄膜アモルファスシリコン太陽電池に対して、分光エリプソメトリー測定をガラス基板越しに行っているが<sup>37-39</sup>、この技術はテクスチャー界面を持つ試料には適用されていない。

そこで本研究ではテクスチャー構造を有する薄膜アモルファスシリコン太陽電池に対して、ガラス基板側からプローブ光を照射する分光エリプソメトリー解析技術の確立を目的とした。この技術により薄膜シリコン太陽電池モジュールが完成した状態で各層の成膜状態を大面積で把握することができるため、モジュール性能のボトルネックになっている箇所の原因追究と成膜工程へのフィードバックを行い、モジュール性能の最適化を行うことが可能になる。

### 1.5 研究概要

本研究で行ったエリプソメトリー評価手順を図 1-27 に示す。

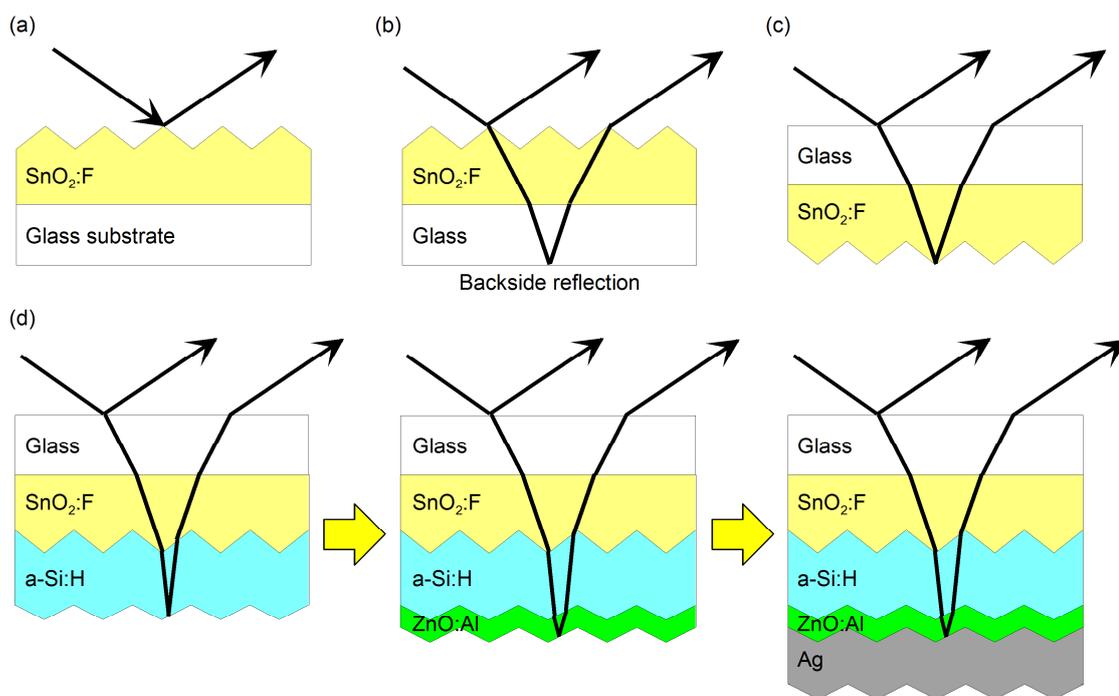


図 1-27 本研究で用いた試料とエリプソメトリー評価手順

まず第 3 章にて、プローブ光をガラス基板側から照射する分光エリプソメトリー解析の基礎検証として、テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板を使って分光エリプソメトリー解析を行った。テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板は、薄膜シリコン太陽電池の光入射側 TCO として一般的に使用されている Asahi-U 基板の小片を使用した。この Asahi-U 基板は厚さ 1 mm のガラス基板上にテクスチャー型 SnO<sub>2</sub>:F 透明導電膜が成膜されている。図 1-27 において、(a)は従来の分光エリプソメトリーで、薄膜側からプローブ光を照射し、薄膜表面および薄膜/基板界面から

コヒーレント反射を測定した。ここではテクスチャー $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の光学モデルの構築を目的としている。次にインコヒーレント条件におけるエリプソメトリー解析を検証するため、(b)では(a)と同様に薄膜側からプローブ光を照射しているが、ガラス基板の裏面反射光も含めて測定した。そして(c)においてガラス基板入射エリプソメトリー解析の検証を行った。

次に第 4 章では、テクスチャー薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造に対するガラス基板入射エリプソメトリー解析の導入として、テクスチャー $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板にプラズマ CVD により a-Si:H i 層を成膜した試料(図 1-27(d))を用いて、光学モデルの検証を行った。本研究室では既にテクスチャーa-Si:H/ $\text{SnO}_2\text{:F}$  構造の膜面入射エリプソメトリー解析<sup>30)</sup>を実現しているが、本研究ではガラス基板入射エリプソメトリー解析により適した光学モデルの検討を行った。

そして第 5 章において、テクスチャーa-Si:H/ $\text{SnO}_2\text{:F}$  構造の試料にマグネトロンスパッタリング法による ZnO:Al 層、Ag 裏面電極の成膜と分光エリプソメトリー測定を順次行った。この試料では ZnO:Al 層が薄いため、テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 界面構造の光学モデル化がより一層複雑になる。そこで第 4 章で検討した光学モデルを拡張して ZnO:Al 層を含んだテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/ $\text{SnO}_2\text{:F}$  構造のモデル化を行い、エリプソメトリー解析結果について検証した。

実際の薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造は p-i-n 接合だが、本研究ではアモルファスシリコン層を i 層のみで構成した構造でガラス入射エリプソメトリー解析技術の検証を行った。p 層すなわち水素化アモルファスシリコンカーバイド層はアモルファスシリコン i 層と誘電関数が異なっているため<sup>40,41)</sup>、p-i-n 構造においても p 層に対する測定感度はあると予想される。一方、n 層は i 層と誘電関数が良く似ているため<sup>40,41)</sup>、n 層を i 層に含めてエリプソメトリー解析を行う可能性がある。しかし大面積モジュールが完成状態でアモルファスシリコン i 層や TCO 層の均一性を評価することが可能になれば、欠陥箇所の特定制成膜工程へのフィードバックが行えるため、本研究内容は製品モジュールの高品質化に多大な貢献をもたらすことが出来る。

#### 参考文献

- 1) [http://www.earth-policy.org/?/data\\_center/C23/](http://www.earth-policy.org/?/data_center/C23/).
- 2) T.M. Razykov et al., Solar Energy 85 (2011) 1580.
- 3) M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 030001.
- 4) <http://www.panasonic.co.jp/>.
- 5) M.A. Green et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 19 (2011) 84.
- 6) M.A. Green et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 22 (2014) 1.
- 7) D.L. Staebler et al., Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292.
- 8) J. Meier et al., Proc. of 1st IEEE WCPEC , Hawaii (1994) 409.
- 9) Y. Tawada et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 6 (1982) 299.

- 10) O. Vetterl et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 97.
- 11) R.W. Collins et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 78 (2003) 143.
- 12) T. Yuguchi et al., J. Appl. Phys. 111 (2012) 083509.
- 13) K. Iwata et al., Thin Solid Films 480-481 (2005) 199.
- 14) K. Sato et al., Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 42 [2] (1992) 129.
- 15) O. Kluth et al., Thin Solid Films 442 (2003) 80.
- 16) M. Berginski et al., J. Appl. Phys. 101 (2007) 074903.
- 17) J. Meier et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 457.
- 18) S. Benagli et al., Proc. of 24th EU PVSEC, Hamburg (2009), 3BO9.3.
- 19) J. Bailat et al., Proc. of 25th EU PVSEC, Valencia (2010), 2720.
- 20) K. Yamamoto et al., Solar Energy 77 (2004) 939.
- 21) A.V. Shah et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995) 501.
- 22) H. Keppner et al., Appl. Phys. A 69 (1999) 169.
- 23) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley, West Sussex, 2007).
- 24) <http://www.screen.co.jp/>.
- 25) P.I. Rovira et al., J. Appl. Phys. 85 (1999) 2015.
- 26) P.D. Paulson et al., J. Appl. Phys. 96 (2004) 5469.
- 27) M. Akagawa et al., J. Appl. Phys. 112 (2012) 083507.
- 28) Y. Sago, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10NB01.
- 29) P.I. Rovira et al., J. NonCryst. Solids 266-269 (2000) 279.
- 30) M. Akagawa et al., J. Appl. Phys. 110 (2011) 073518.
- 31) D. Murata et al., Thin Solid Films inpress.
- 32) Niklasson et al., Appl. Opt. 20 (1981) 26.
- 33) Y.H. Yang et al., J. Vac. Sci. Technol. A13(3) (1995) 1145.
- 34) R. Joerger et al., Appl. Opt. 36 (1997) 319.
- 35) K. Forcht et al., Thin Solid Films 302 (1997) 43.
- 36) M. Kildemo et al., Thin Solid Films 313-314 (1998) 108.
- 37) J. Chen et al., 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 7-12, 2009, Philadelphia, PA, (IEEE, Piscataway NJ, 2009), p. 1748.
- 38) J. Chen et al., 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 19-24, 2011, Seattle, WA, (IEEE, Piscataway NJ, 2011), p. 3486.
- 39) J. Chen et al., 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 3-8, 2012, Austin, TX, (IEEE, Piscataway NJ, 2012), p. 377.
- 40) M. Zeman et al., J. Appl. Phys. 88 (2000) 6436.
- 41) K. Ding et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95 (2011) 3318.

## 第2章 実験方法

まず本研究の中核である分光エリプソメトリーについて、原理や評価手順を説明する。その後、薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の試料作製方法や、分光エリプソメトリー解析結果の妥当性を判断するための他の計測手法について記載する。

### 2.1 分光エリプソメトリー

分光エリプソメトリーは試料と光学的に等価な光学モデルを使って、試料の膜構造や光学特性を解析する間接的な評価手法である。従って、光学モデルの構築や解析結果の判断について専門的な知識を要する。以下に分光エリプソメトリーの原理や解析手順について説明する。

#### 2.1.1 分光エリプソメトリーの原理

ここでは分光エリプソメトリーに必要な偏光や薄膜による光学干渉といった光学の基礎についての記述を行う。それらの知識を基にして、分光エリプソメトリーの原理について説明する。

##### 2.1.1.1 偏光と光の伝搬

光は電磁波であり、その電界ベクトルは光の進行方向に対し垂直に振動している。光はその電界ベクトルの振動が規則的な状態である全偏光、一部が規則的である部分偏光、ランダムな状態である無偏光に区別される。まずは全偏光について説明する。

図2-1は全偏光における3つの偏光状態を示している。いずれも、 $z$ 軸方向に進行し、 $xy$ 平面を電界ベクトルが振動する2次元波である。また、これらの2次元波を $x$ 軸成分と $y$ 軸成分にそれぞれベクトル分解した1次元波も図示している。なお、この図において $x$ 軸成分と $y$ 軸成分の振幅は等しい。図2-1(a)に示す直線偏光では、 $xy$ 平面内における電界ベクトルの軌跡は直線になっている。それに対して、図2-1(b)に示す円偏光や、図2-1(c)の楕円偏光では、 $xy$ 平面内における電界ベクトルの軌跡はそれぞれ円と楕円である。このような電界ベクトルの軌跡の違いは、 $x$ 軸成分と $y$ 軸成分における1次元波の位相差に起因している。 $x$ 軸成分と $y$ 軸成分の位相差 $\delta_x - \delta_y$ はそれぞれ、直線偏光が0または $\pi$ 、円偏光では $\pi/2$ または $3\pi/2$ 、そして楕円偏光はそれらの間となる。図2-2は、 $x$ 軸成分と $y$ 軸成分の位相差 $\delta_x - \delta_y$ と $xy$ 平面の電界ベクトルの軌跡をまとめたものである。

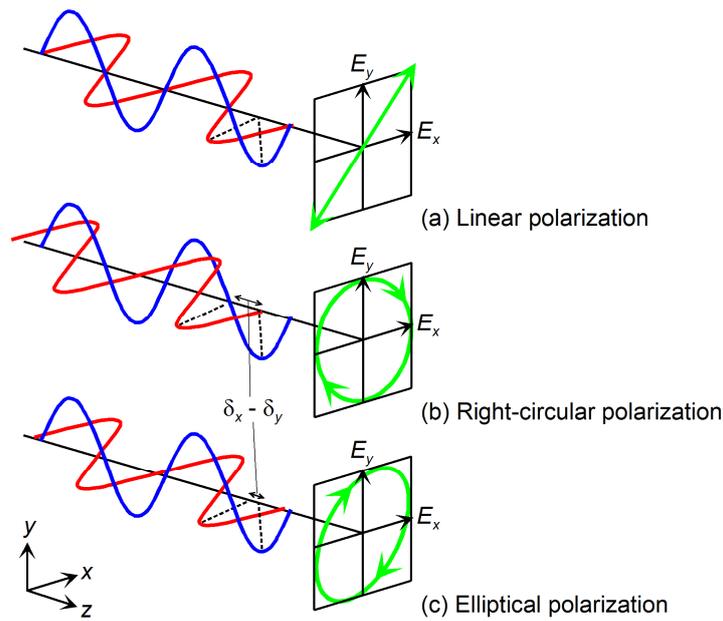


図 2-1 (a)直線偏光、(b)円偏光、(c)楕円偏光

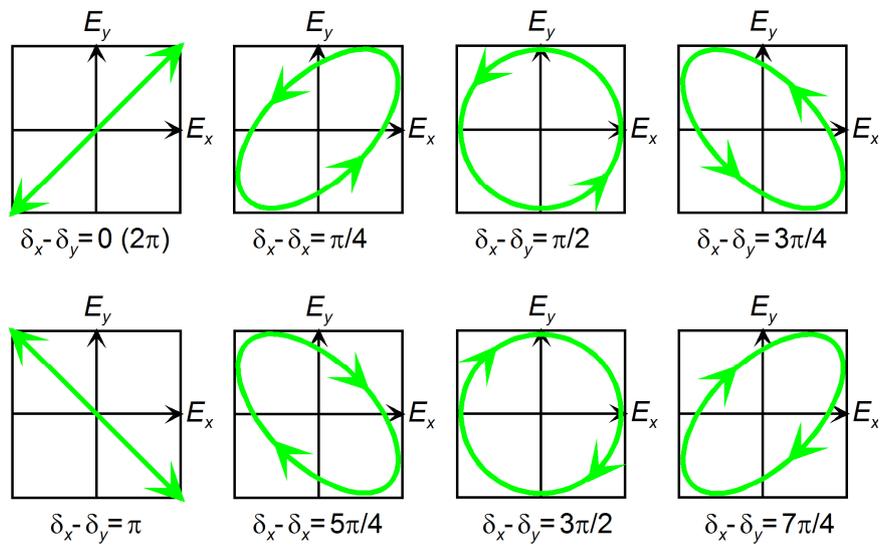


図 2-2 位相差と偏光状態

次に偏光されたプローブ光がある角度で試料に照射される場合について考える。図 2-3 において、直線偏光が複素屈折率  $N_i$  の媒質から  $N_t$  の物質へ角度  $\theta_i$  で入射し、反射と透過(屈折)が生じる場合を示している。入射光線と反射光線を含む面を入射面と呼び、電界の振動方向が入射面と平行および垂直な偏光成分をそれぞれ p 偏光、s 偏光と言う。

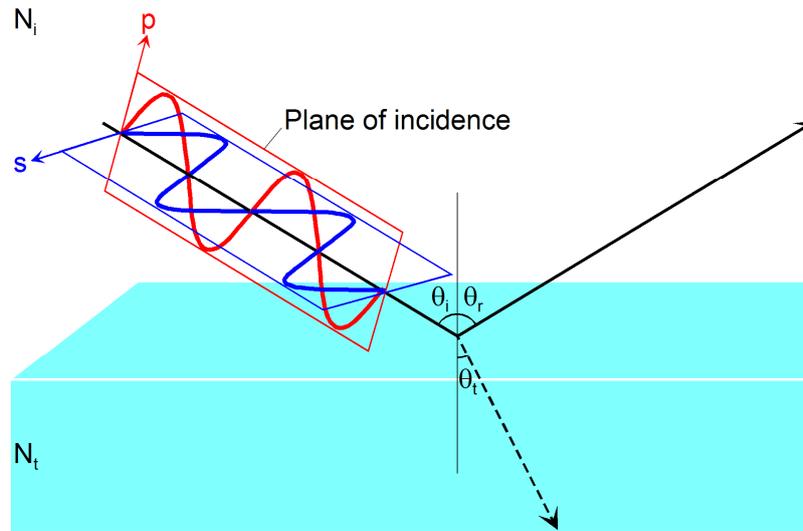


図 2-3 p 偏光と s 偏光の入射、反射、透過

偏光成分を p、s 偏光に分けて考えると、p、s 偏光の振幅反射係数はそれぞれ異なる。図 2-3 において透過角  $\theta_t$  とすると、p、s 偏光における振幅反射・透過係数は以下で与えられる。これをフレネル方程式と呼ぶ。

$$r_p \equiv \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (2-1)$$

$$t_p \equiv \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} \quad (2-2)$$

$$r_s \equiv \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2-3)$$

$$t_s \equiv \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (2-4)$$

次に、入射角に対する p、s 偏光の反射強度について確認する。図 2-4 は空気/SiO<sub>2</sub> 界面と空気/Si 界面において入射角に対する p、s 偏光の反射強度を示している。なお SiO<sub>2</sub> と Si の複素屈折率 N はそれぞれ 4.1 eV における文献値  $N = 1.49 - 0i$ <sup>1)</sup> および  $N = 5.02 - 3.98i$ <sup>2)</sup> を用いた。p 偏光は、空気/SiO<sub>2</sub> 界面において反射強度が 0 となる入射角が存在する。これはブリュースター角( $\theta_B$ )と呼ばれる。空気/Si 界面の場合は、p 偏光の反射強度が極小になる入射角が存在し、これを擬ブリュースター角( $\theta_{B'}$ )という。2.1.1.4 項にて後述するが、エリプソメトリーでは p、s 偏光の振幅反射係数の比で定義される( $\Delta$ ,  $\psi$ )という物理量が測定される。従って、p、s 偏光の振幅比が最大になるブリュースター角でエリプソメトリー測定を行う場合が多い。一方 s 偏光では、空気/SiO<sub>2</sub> 界面と空気/Si 界面の両方において、入射角が大きくなると反射強度は増加する。

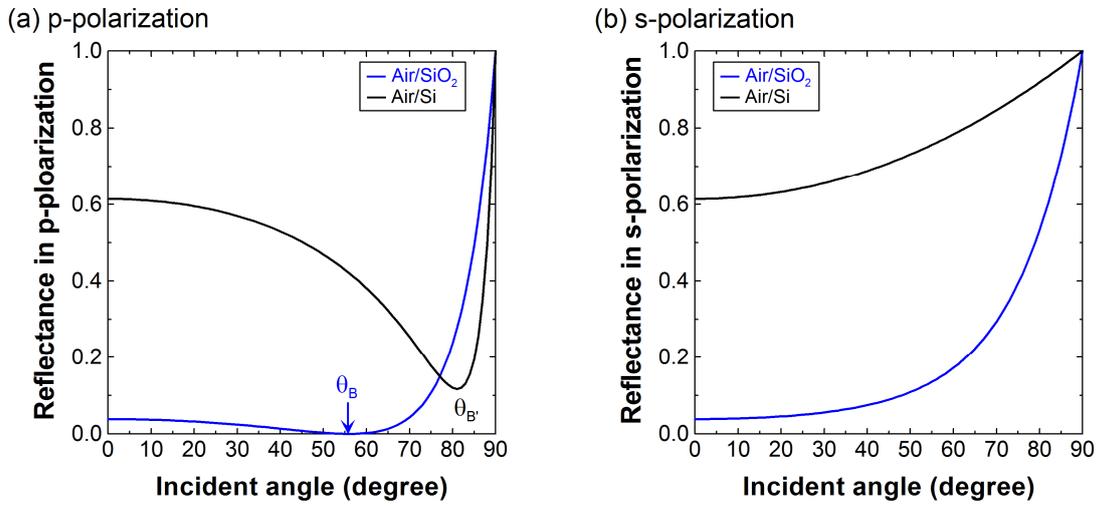


図 2-4 (a) p 偏光 s 偏光における入射角と反射強度の関係

続いて薄膜における振幅反射・透過係数について説明する。薄膜では多重反射・透過による光学干渉が生じるため、その挙動は複雑になる。まずは薄膜に光を照射し、膜表面と膜内部で 1 回反射した光の位相差について考える。図 2-5 では、屈折率  $N_0$  の基板上に屈折率  $N_1$  で膜厚  $d_1$  の薄膜が形成されており、屈折率  $N_2$  の媒質を入射角  $\theta_2$  で波長  $\lambda$  のプローブ光  $L_{in}$  が伝搬している。まず膜表面 P にて、反射光  $L_A$  と透過光  $L_B$  が生じる。入射媒質と膜の光学定数が異なるため  $L_B$  は屈折し、その透過角を  $\theta_1$  とする。さらに  $L_B$  は基板界面 Q に達し、反射と透過を起こす。 $L_B$  の反射成分は膜表面 R に到達し、屈折して媒質を進む。このプローブ光が光路長  $x$  だけ進むと位相は  $2\pi x/\lambda$  変化し、光路長は屈折率と距離の積で表現されるため、S および R における  $L_A$  と  $L_B$  の位相差  $\alpha$  は以下の式で与えられる。

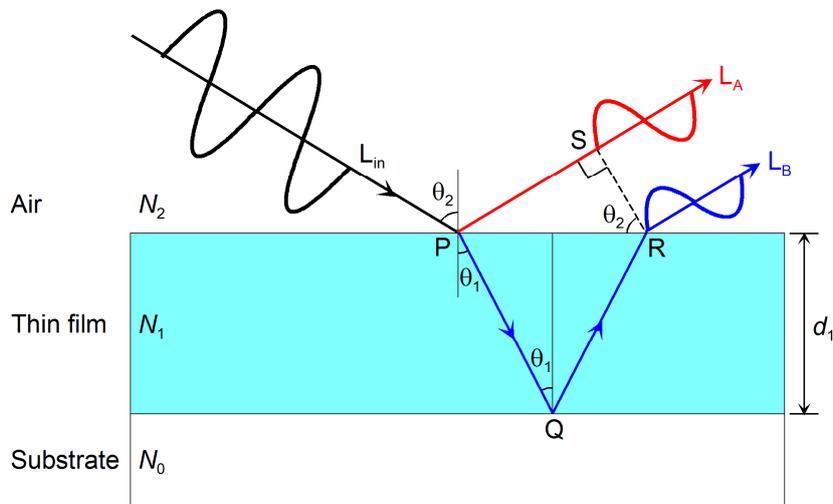


図 2-5 薄膜/基板構造における反射光の位相差

$$\alpha = \frac{2\pi N_1}{\lambda} (\overline{PQ} + \overline{QR}) - \frac{2\pi N_2}{\lambda} \overline{PS} \quad (2-5)$$

PS = PRsinθ<sub>2</sub>、PR = 2d<sub>1</sub>tanθ<sub>1</sub> なので、α は以下のようなになる。

$$\alpha = \frac{4\pi d_1 N_1}{\lambda} \left( \frac{1 - \sin^2 \theta_1}{\cos \theta_1} \right) = \frac{4\pi d_1 N_1}{\lambda} \cos \theta_1 \quad (2-6)$$

一般的に、薄膜干渉による位相差はβを使ってα = 2βと記載され、βは位相膜厚と呼ばれる。

次に薄膜における多重干渉を図2-6に示す。この図において、rとtはそれぞれ振幅反射・透過係数を示し、数字の添え字は各界面を意味する。この場合における振幅反射・透過係数は以下の手順から計算される。

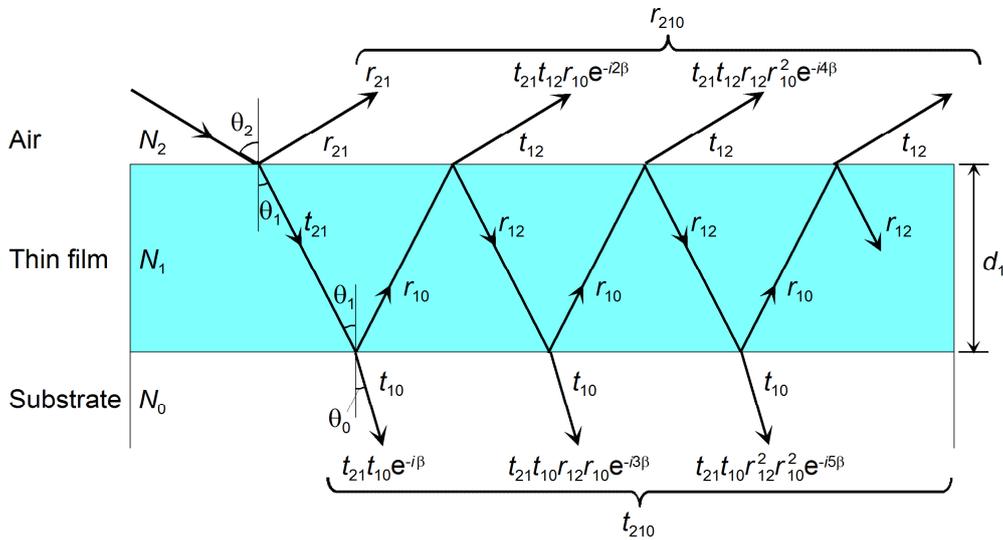


図 2-6 薄膜/基板構造の光学干渉における光学モデル

図 2-6 より、薄膜/基板構造からの多重反射光の振幅反射係数は、位相膜厚を考慮して以下で示される。

$$r_{210} = r_{21} + t_{21}t_{12}r_{10}e^{-i2\beta} + t_{21}t_{12}r_{12}r_{10}^2e^{-i4\beta} + t_{21}t_{12}r_{12}^2r_{10}^3e^{-i6\beta} + \dots \quad (2-7)$$

ここで  $r_{12} = -r_{21}$ 、 $t_{21}t_{12} = 1 - r_{21}^2$  であるから、次式のように変形できる。

$$r_{210} = \frac{r_{21} + r_{10} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{21}r_{10} \exp(-i2\beta)} \quad (2-8)$$

同様に、薄膜/基板構造からの全透過光の振幅係数は、以下のようなになる。

$$t_{210} = t_{21}t_{10}e^{-i\beta} + t_{21}t_{10}r_{12}r_{10}e^{-i3\beta} + t_{21}t_{10}r_{12}^2r_{10}^2e^{-i5\beta} + \dots \quad (2-9)$$

したがって次式が得られる。

$$t_{210} = \frac{t_{21}t_{10} \exp(-i\beta)}{1 + r_{21}r_{10} \exp(-i2\beta)} \quad (2-10)$$

次に多層膜構造における光学干渉の計算方法について説明する。まず 2 層膜構造までの計算手順を、図 2-7 に示す。

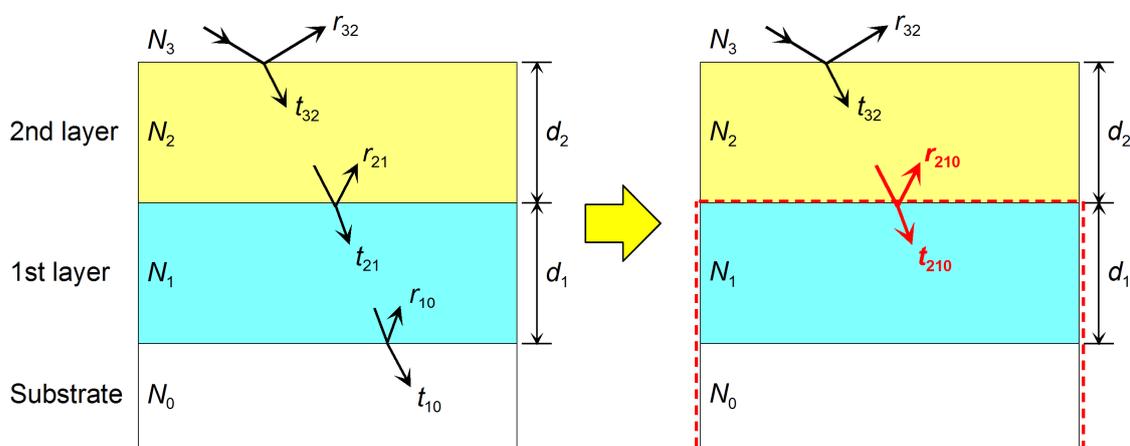


図 2-7 2 層膜/基板構造における光学干渉の計算手順

図 2-7 において、1 層膜構造までの振幅反射・透過係数  $r_{210}$  と  $t_{210}$  は式(2-8)と式(2-10)で示される。従って 2 層膜構造までの振幅反射・透過係数は、3 層目/2 層目の界面における振幅反射係数  $r_{32}$  と透過係数  $t_{32}$ 、2 層目の位相膜厚  $\beta_2$  および  $r_{210}$  と  $t_{210}$  を用いて、次式で示される。

$$r_{3210} = \frac{r_{32} + r_{210} \exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{32}r_{210} \exp(-i2\beta_2)} \quad (2-11)$$

$$t_{3210} = \frac{t_{32}t_{210} \exp(-i\beta_2)}{1 + r_{32}r_{210} \exp(-i2\beta_2)} \quad (2-12)$$

ここで  $\beta_2 = 2\pi d_2 N_2 \cos\theta_2 / \lambda$  であり、 $d_2$  および  $\theta_2$  は 2 層目における膜厚および入射角である。

そして、図 2-8 に  $j$  層の薄膜で構成された多層膜構造を示す。この場合、媒質(空気)を示す添え字は  $j+1$  となる。 $j$  層の多膜構造では上述の 3 層膜と同様の手順に従って、1 層目から  $j$  層目まで膜表面の方向へ順番に計算が行われる。 $j$  層/ $j-1$  層界面までの光学干渉による振幅反射・透過係数の添え字を  $j_0$ 、 $j$  層目の位相膜厚を  $\beta_j$  とすると、多層膜構造の光学干渉による振幅反射・透過係数は次式にまとめることができる。

$$r_{j+1_0} = \frac{r_{j+1,j} + r_{j_0} \exp(-i2\beta_j)}{1 + r_{j+1,j}r_{j_0} \exp(-i2\beta_j)} \quad (2-13)$$

$$t_{j+1_0} = \frac{t_{j+1,j}t_{j_0} \exp(-i\beta_j)}{1 + r_{j+1,j}r_{j_0} \exp(-i2\beta_j)} \quad (2-14)$$

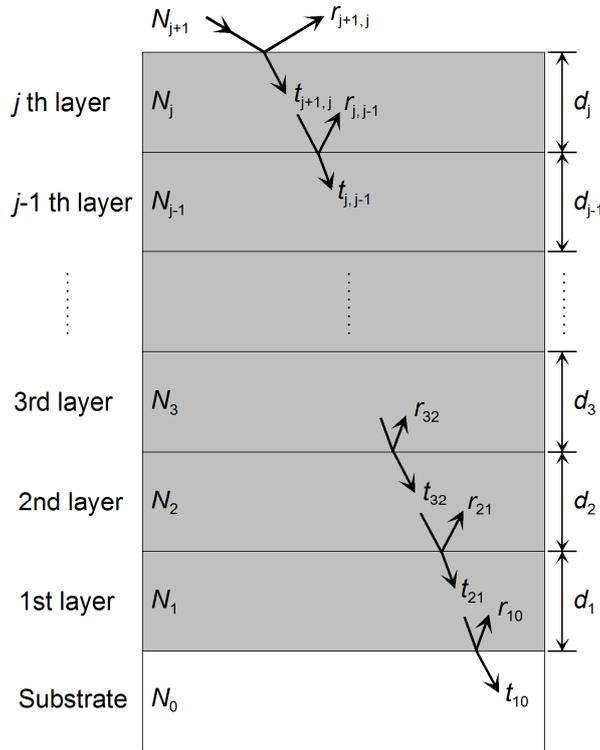


図 2-8 多層膜構造における光学干渉の計算方法

### 2.1.1.2 ジョーンズベクトル

図 2-1 に示すような 2 次元波において、電界ベクトルが  $x$  軸および  $y$  軸方向に振動する 1 次元波のベクトルそれぞれ次式で示される。

$$E_x(z,t) = E_{x0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_x)\} \quad (2-15a)$$

$$E_y(z,t) = E_{y0} \exp\{i(\omega t - Kz + \delta_y)\} \quad (2-15b)$$

ここで  $E_{x0}$ 、 $E_{y0}$ 、 $\omega$ 、 $K$  はそれぞれ  $x$  軸方向の振幅、 $y$  軸方向の振幅、角振動数、波数である。従って、 $xy$  平面を振動する 2 次元波は次式で表現される。

$$E(z,t) = \begin{bmatrix} E_{x0}(z,t) \\ E_{y0}(z,t) \end{bmatrix} \quad (2-16)$$

$$= \exp\{i(\omega t - Kz)\} \begin{bmatrix} E_{x0} \exp(i\delta_x) \\ E_{y0} \exp(i\delta_y) \end{bmatrix}$$

式(2-16)の 2 行目の右辺において、 $\exp\{i(\omega t - Kz)\}$  の項を除いたベクトルをジョーンズベクトルと呼ぶ。また図 2-1 で示したように、 $x$  軸および  $y$  軸方向の 1 次元波における相対的な位相差  $\delta_x - \delta_y$  を考慮すれば良いから、式(2-16)は次式のようにまとめることができる。

$$E(z,t) = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp\{i(\delta_x - \delta_y)\} \\ E_{y0} \end{bmatrix} \quad (2-17)$$

エリプソメトリーでは、ジョーンズベクトルを光強度で規格化して偏光状態を表現する。 $x$ 、 $y$  軸方向に平行な直線偏光は以下で示される。

$$E_{l,x} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad E_{l,y} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2-18)$$

次に+45度方向と-45度方向の直線偏光は以下で与えられる。

$$E_{+45^\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad E_{-45^\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (2-19)$$

そして右回り、左回り円偏光は次式で与えられる。

$$E_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, \quad E_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \quad (2-20)$$

続いて、エリプソメータで使用される光学素子や光学配置のジョーンズベクトルを示す。偏光子  $P$ (検光子)および補償子  $C$  のジョーンズベクトルは以下の通りである。

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\delta) \end{bmatrix} \quad (2-21)$$

$x$ 、 $y$  平面を反時計回りおよび時計回りに $\alpha$ だけ座標回転させる場合は、ジョーンズベクトルを用いて次式で表現される。

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}, \quad R(-\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix} \quad (2-22)$$

最後に、試料のジョーンズベクトルは以下で示される。

$$S = \begin{bmatrix} \sin\psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos\psi \end{bmatrix} \quad (2-23)$$

### 2.1.1.3 ストークスパラメータ

ジョーンズベクトルは全偏光を記述するのに優れた方法だが、部分偏光および非偏光を表現することはできない。第1章で記載したように、本研究ではガラス基板中のインコヒーレントな光伝播をエリプソメトリーで扱う必要がある。測定光にインコヒーレント光が含まれると、全偏光ではなく部分偏光になる。従って、部分偏光および非偏光を扱うにはストークスパラメータが必要となる。ストークスパラメータは以下の4つである。

$$S_0 = I_x + I_y = E_x E_x^* + E_y E_y^* \quad (2-24a)$$

$$S_1 = I_x - I_y = E_x E_x^* - E_y E_y^* \quad (2-24b)$$

$$S_2 = I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ} = 2 \operatorname{Re}(E_x^* E_y) \quad (2-24c)$$

$$S_3 = I_R - I_L = 2\text{Im}(E_x^* E_y) \quad (2-24d)$$

ここで  $I$  は光強度を意味しており、 $S_0$  は全偏光だけではなく非偏光成分も含めた全ての光強度、 $S_1$  は  $x$  軸成分と  $y$  軸成分の直線偏光の光強度の差、 $S_2$  は  $+45$  度成分と  $-45$  度成分の直線偏光の光強度の差、 $S_3$  は右回り成分と左回り成分の円偏光の光強度の差である。また、上式のようにストークスパラメータは電場ベクトルを使って表現することも可能で、\*は共役複素数を表す。

次に示す図 2-9 は、ストークスパラメータ  $S_1$  から  $S_3$  を 3 次元で視覚的に表示したもので、ポアンカレ球と呼ばれる。ポアンカレ球の半径は  $S_0$  で示される。 $S_3 = 0$  すなわち図 2-9 の赤で示した線上は偏光状態が全て直線偏光である。また、 $(S_1, S_2, S_3) = (0, 0, 1)$  では右回り円偏光、 $(S_1, S_2, S_3) = (0, 0, -1)$  では左回り円偏光である。そして、偏光状態が円偏光となる上記 2 点と赤線で示した箇所以外は、楕円偏光である。

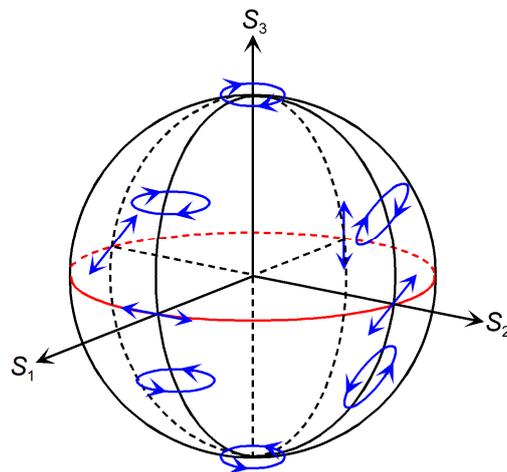


図 2-9 ポアンカレ球を使った偏光状態の表示

ポアンカレ球は全偏光だけではなく、部分偏光や非偏光の状態も視覚的に表現することができる<sup>3,4)</sup>。それらをポアンカレ球で表現したのが図 2-10 である。

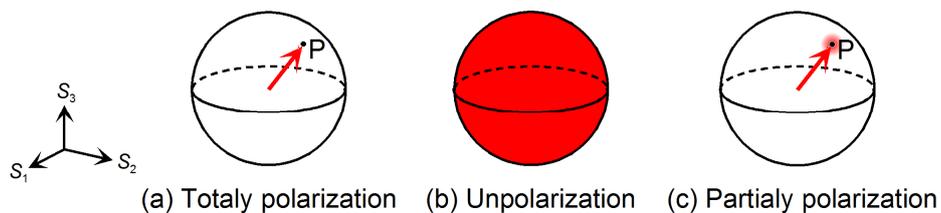


図 2-10 ポアンカレ球を使った(a)全偏光、(b)非偏光、(c)部分偏光の表示<sup>3,4)</sup>

図 2-10(a)において、全偏光はポアンカレ球の面上で 1 つの点 P として表示されている。すなわち、ポアンカレ球の半径が  $S_0$  であるから、次式が成立する。

$$S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = S_0^2 \quad (2-25)$$

それに対して図 2-10 (b)に示す非偏光は、ポアンカレ球の面上で完全に散乱した状態である。式(2-25)のように数式で表現すると、次のようになる。

$$S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = 0 \quad (2-26)$$

また部全偏光は図 2-10 (c)に示すように、点 P を中心としてその周りに分散した状態であり、次式で示される。

$$S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 < S_0^2 \quad (2-27)$$

以上より、3 つの偏光状態は光の偏光度  $p$  を用いて次式にまとめることができる。

$$p = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (2-28)$$

すなわち  $p = 1$  ならば全偏光、非偏光では  $p = 0$ 、 $p < 1$  の場合は部分偏光である。

#### 2.1.1.4 分光エリプソメトリーの測定原理

図 1-22<sup>4)</sup>はエリプソメトリー測定の原理を示したものである。p、s 偏光の座標を用いて偏光状態を表現しており、この図は p、s 偏光の振幅が等しい+45 度の直線偏光が試料に照射され、反射光が楕円偏光に変化した場合である。エリプソメトリーでは、試料からの反射光における p、s 偏光の位相差と、p、s 偏光の振幅比で決められる角度をそれぞれ( $\Delta$ ,  $\psi$ )という値で表現し、( $\Delta$ ,  $\psi$ )は p、s 偏光の振幅反射係数の比として以下の様に定義される。

$$\rho \equiv \tan \psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \quad (2-29)$$

また、式(2.29)から $\psi$ と $\Delta$ はそれぞれ次の関係になっていることが理解できる。

$$\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|, \quad \Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (2-30)$$

ここで、図 1-22 で使われている( $E_p$ ,  $E_s$ )座標は図 2-1 の( $E_x$ ,  $E_y$ )座標へ変換が可能である。すなわち図 2-11 に示すように、p 偏光を x 軸、s 偏光を y 軸に置き換える。すると、図 2-11 から次式の関係が得られる。

$$E_{x0} = \sin \psi, \quad E_{y0} = \cos \psi \quad (2-31)$$

また、式(2-17)から  $E_x^* = E_{x0} \exp[-i(\delta_x - \delta_y)]$  および  $E_y = E_{y0}$  が得られるため、式(2-24c)に代入すると  $S_2$  を次式のように表現できる。

$$S_2 = 2E_{x0} \operatorname{Re} \left\{ \exp[-i(\delta_x - \delta_y)] \right\} E_{y0} = 2E_{x0} E_{y0} \cos \Delta \quad (2-32)$$

$S_2$  と同様にして、 $S_3$  を次のように変形できる。

$$S_3 = 2E_{x0} E_{y0} \operatorname{Im} \left\{ \exp[-i(\delta_x - \delta_y)] \right\} = -2E_{x0} E_{y0} \sin \Delta \quad (2-33)$$

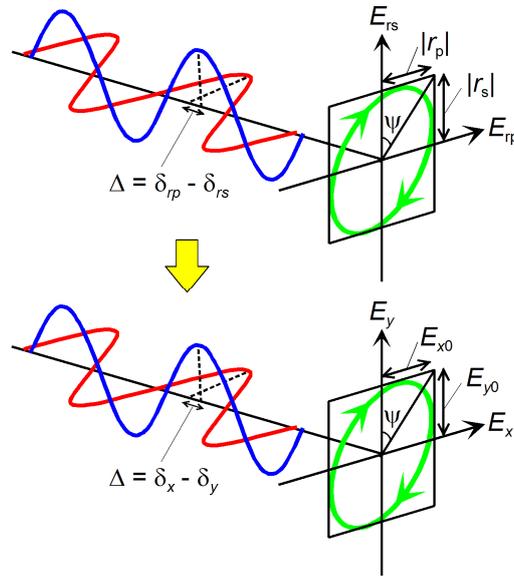


図 2-11 ( $E_x, E_y$ )座標系から( $E_{rp}, E_{rs}$ )座標系への変換

さらに式(2-24b)、(2-32)、(2-33)に式(2-31)を代入すると、ストークスパラメータ  $S_1$  から  $S_3$  は次のように示すことができる。

$$S_1 = \sin^2 \psi - \cos^2 \psi = -\cos 2\psi \quad (2-34a)$$

$$S_2 = 2 \sin \psi \cos \psi \cos \Delta = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (2-34b)$$

$$S_3 = -2 \sin \psi \cos \psi \sin \Delta = -\sin 2\psi \sin \Delta \quad (2-34c)$$

式(2.34)より、( $\Delta, \psi$ )を p、s 偏光の振幅反射係数ではなく、ストークスパラメータを使って示すことも可能である<sup>4)</sup>。

$$\psi = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left( \frac{-S_1}{S_0} \right) \quad (2-35a)$$

$$\Delta = \begin{cases} \tan^{-1}(-S_3/S_2) & \cos \Delta > 0, \\ \tan^{-1}(-S_3/S_2) + 180^\circ & \cos \Delta < 0, \sin \Delta \geq 0, \\ \tan^{-1}(-S_3/S_2) - 180^\circ & \cos \Delta < 0, \sin \Delta < 0 \end{cases} \quad (2-35b)$$

式(2-29)は p、s 偏光の振幅反射係数を使って( $\Delta, \psi$ )を表現しているため、反射光が全偏光の場合に制限される。それに対して式(2-35)ではストークスパラメータを使用しているため、反射光が部分偏光の場合でも( $\Delta, \psi$ )値を定義することが可能である。

#### 2.1.1.5 エリプソメータによる( $\Delta, \psi$ )の測定原理

ここでは、エリプソメータの基本となる回転検光子型を例にして( $\Delta, \psi$ )の測定原理を説明する。図 2-12 は回転検光子型エリプソメータの配置を示している。

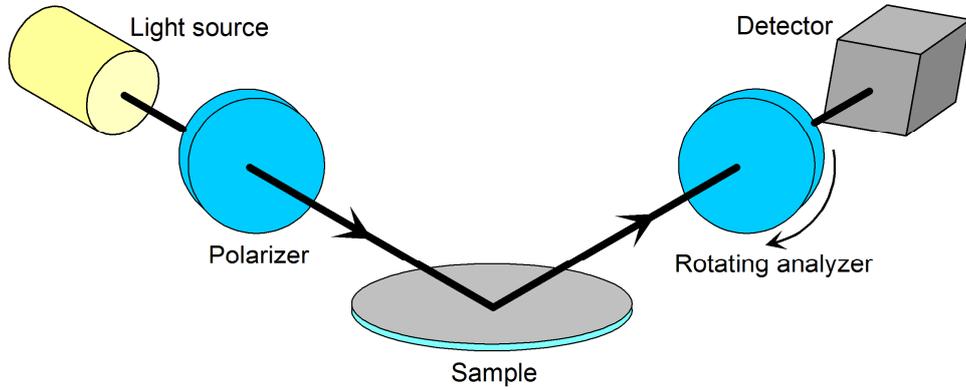


図 2-12 回転検光子型エリプソメータの光学配置

( $\Delta, \psi$ )の測定原理を導出するにあたって、この配置をジョーンズベクトルで表現する。図 2-12 の配置から、検出器で得られる光強度  $I_D$  は次のように示される。

$$I_D = AR(A)SR(-P)PI_{in} \quad (2-36)$$

ここで  $A, S, P, I_{in}$  はそれぞれ検光子、試料、偏光子、入射光である。また  $R(A)$  と  $R(-P)$  はそれぞれ検光子と偏光子の透過軸に対する座標回転を意味する。これをジョーンズベクトルで以下のように表現する。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_D \\ 0 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \psi \exp(i\Delta) & 0 \\ 0 & \cos \psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos P \cos A \sin \psi \exp(i\Delta) + \sin P \sin A \cos \psi \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2-37)$$

$E_D$  は検出光  $I_D$  の電界ベクトルであり、 $I_D$  は  $E_D$  に比例するため、次式が得られる。

$$\begin{aligned} I_D &\propto |E_D|^2 \\ &= [(1 - \cos 2P \cos 2\psi) + (\cos 2P - \cos 2\psi) \cos 2A + (\sin 2P \sin 2\psi \cos \Delta) \sin 2A] \end{aligned} \quad (2-38)$$

上式は以下に書き換えられる。

$$\begin{aligned} I_D &\propto 1 + \frac{\cos 2P - \cos 2\psi}{1 - \cos 2P \cos 2\psi} \cos 2A + \frac{\sin 2\psi \cos \Delta \sin 2P}{1 - \cos 2P \cos 2\psi} \sin 2A \\ &= 1 + \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 P}{\tan^2 \psi + \tan^2 P} \cos 2A + \frac{2 \tan \psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \psi + \tan^2 P} \sin 2A \end{aligned} \quad (2-39)$$

ここで

$$\alpha = \frac{\tan^2 \psi - \tan^2 P}{\tan^2 \psi + \tan^2 P} \quad (2-40a)$$

$$\beta = \frac{2 \tan \psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \psi + \tan^2 P} \quad (2-40b)$$

とおくと

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A \quad (2-41)$$

という関係式が得られる。上式から、 $I_D$ について検光子の回転角度  $A$  について $\alpha$ と $\beta$ をフーリエ係数とすると、次のように $(\Delta, \psi)$ 値を得ることができる。

$$\tan \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\tan P| \quad (2-42a)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (2-42b)$$

## 2.1.2 光学モデル

光学モデルには試料構造と膜や基板の誘電関数を設定する。誘電関数が未知の場合は、誘電関数モデルを使って解析を行う必要がある。ここでは誘電率、表面ラフネスや界面のモデル化に使われる有効媒質理論、各種の誘電関数モデルについて説明する。

### 2.1.2.1 誘電率

2.1.1 項では、複素屈折率を用いて光の反射・透過・屈折を表現した。複素屈折率は、物質内で生じる分極によって決まる物理量である。ここで分極とは、物質に外部電場が加えられると物質内で正負の電荷に偏りが生じることである。分極を起こす物質は一般的に誘電体と呼ばれる。誘電体における正負の電荷すなわち原子核と電子は束縛されているため、外部電場が印加されても自由に動くことはできない。しかし正負の電荷に微小な変位が生じるため、分極が生じる。分極の種類には電子分極、イオン分極、配向分極がある。

分極によって変位した正負の電荷対を、電子双極子と呼ぶ。ここでは電子分極を例にして説明する。誘電体に外部電場が加えられた場合における原子核(正電荷)とその周りの価電子(負電荷)を図 2-13 に示す。この電子双極子において、電荷と電荷対の距離をそれぞれ  $q$ 、 $l$  とすると、双極子モーメント  $M$  は以下で与えられる。

$$M = ql \quad (2-43)$$

そして分極  $P$  は単位体積中の双極子モーメント  $M$  の和として次式で定義される。

$$P = \sum_i M_i \quad (2-44)$$

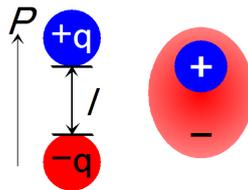


図 2-13 電子分極と双極子モーメント

誘電体内で生じる分極の大きさは、誘電率で与えられる。誘電体に電場が加えられた場合について、ここでは平行平板コンデンサの電場を考える。図 2-14 は平行平板コンデンサに電場  $E_0$  を印加し、コンデンサに誘電体を挿入した場合である。図 2-14 において、コンデンサの表面電荷密度と真空の誘電率はそれぞれ  $D$ 、 $\epsilon_0$  である。まず、印加電場  $E_0$  はコンデンサに誘電体が挿入されていない場合から、以下の式で示される。

$$E_0 = D/\epsilon_0 \quad (2-45)$$

誘電体が挿入されると、誘電体内で分極が均一に生じるため、誘電体表面で生じる分極のみを考慮すれば良い。分極  $P$  により、コンデンサ内の電場  $E$  は印加電場  $E_0$  から低下し、次式で与えられる。

$$E = (D - P)/\epsilon_0 \quad (2-46)$$

ここで誘電体の誘電率  $\epsilon_p$  とすると、コンデンサ内の電場  $E$  を次式で表すことができる。

$$E = D/\epsilon_p \quad (2-47)$$

一般的に、誘電体の誘電率は  $\epsilon_p$  を  $\epsilon_0$  式で割って以下のように示される。

$$\epsilon = \epsilon_p/\epsilon_0 \quad (2-48)$$

以上から、誘電率  $\epsilon$  は次式で示される。

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (2-49)$$

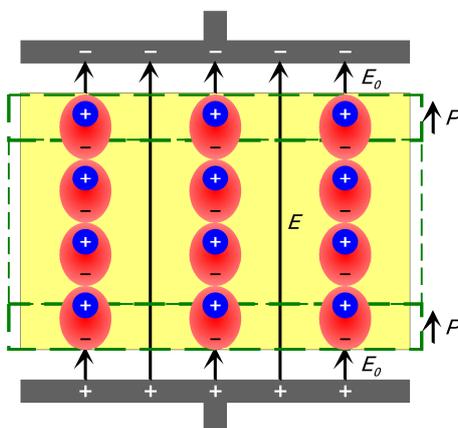


図 2-14 平行平板コンデンサへの誘電体の挿入

続いて、平行平板コンデンサに交流電場が印加された場合を考える。交流電場によりコンデンサの表面電荷が時間と共に変動するため、誘電体内で生じる電気双極子は外部交流電場と同じ振動数で振動し、電磁波が放出される。これを電気双極子放射と呼び、図 2-15 にその様子を示す。

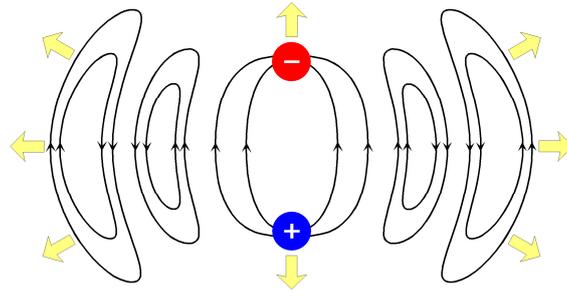


図 2-15 誘電体による電子双極子放射

### 2.1.2.2 有効媒質理論

2.1.2.1 項は、複数の誘電体で構成される物質に外部電場を印加した場合である。しかし単独の誘電体の場合、分極の影響は異なる。ここでは、球体の誘電体を単独で平行平板コンデンサに挿入し、外部電場を印加する場合について考える。この時、図 2-16 に示すように球体表面には均一分極電荷が形成される。その結果、誘電体内部は外部電場  $E$  だけでなく、分極電荷による電場  $E'$  も作用する。この電場  $E + E'$  は、Lorentz の局所電場と呼ばれる。

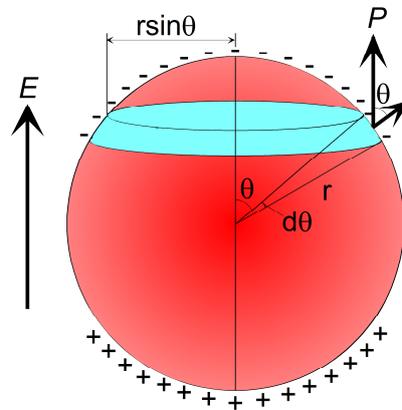


図 2-16 Lorentz の局所電場

ここで、 $E'$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 E' &= \int_0^\pi \frac{2\pi r \sin \theta \cdot P \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \cdot r^2} \cos \theta \cdot r d\theta \\
 &= \frac{P}{3\epsilon_0}
 \end{aligned}
 \tag{2-50}$$

この結果、誘電体の局所電場  $E_{local} = E + E'$  は次式で示される。

$$E_{local} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2-51)$$

ここで電子分極を仮定する。誘電体中の電子数を  $N_e$ 、分極を起こす割合を  $\gamma$  とすると、分極は  $P = N_e \gamma E_{local}$  となる。これを式(2-51)に代入して、次式が得られる。

$$P = N_e \gamma E \left/ \left( 1 - \frac{N_e \gamma E}{3\epsilon_0} \right) \right. \quad (2-52)$$

上式と式(2-49)から、次に示す Clausius-Mossotti の式が導出される。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_e \gamma}{3\epsilon_0} \quad (2-53)$$

誘電体が  $A$  と  $B$  の 2 相で形成されている場合、次式が得られる。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_A \gamma_A + N_B \gamma_B) \quad (2-54)$$

ここで誘電体  $A$  と  $B$  の体積分率をそれぞれ  $f_A$ 、 $1 - f_A$  とすると、式(2-53)と式(2-54)から Lorentz-Lorenz の式が得られる。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_A \frac{\epsilon_A - 1}{\epsilon_A + 2} + (1 - f_A) \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \quad (2-55)$$

上式において、 $\epsilon_A$  と  $\epsilon_B$  はそれぞれ誘電体  $A$  と  $B$  の誘電率である。式(2-55)で示される Lorentz-Lorenz の有効媒質理論において、誘電体は誘電率が 1 の媒質すなわち真空または空気で囲まれている。

次に、Maxwell Garnett モデルと Bruggeman モデルの導出について説明する。Lorentz-Lorenz の有効媒質理論において誘電体が誘電率  $\epsilon_h$  の媒質(ホスト媒質)に囲まれている場合、その関係は式(2-55)から次式で表現される。

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_h}{\epsilon_A + 2\epsilon_h} + (1 - f_A) \frac{\epsilon_B - \epsilon_h}{\epsilon_B + 2\epsilon_h} \quad (2-56)$$

Maxwell Garnett の有効媒質理論は、式(2-56)において  $\epsilon_A = \epsilon_h$  と仮定した場合である。

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = (1 - f_A) \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{\epsilon_B + 2\epsilon_A} \quad (2-57)$$

一方、Bruggeman の有効媒質近似(EMA)では、 $\epsilon = \epsilon_h$  と仮定している。

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} + (1 - f_A) \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2\epsilon} = 0 \quad (2-58)$$

Maxwell Garnett モデルと Bruggeman モデルの違いについて、図 2-17<sup>5)</sup>を用いて説明する。Maxwell Garnett の有効媒質理論では、体積分率の小さい誘電体  $B$  がホスト媒質である誘電体  $A$  の中で分散している。しかし、誘電体  $A$  と  $B$  で体積分率の大小関係が入れ替わると Maxwell Garnett の有効媒質理論では  $\epsilon$  が変化してしまう。それに対して Bruggeman の EMA では、誘電体  $A$  と  $B$  による集合体が形成されており、ホスト媒質はこの集合体すなわち有効媒質と見なすことができる。なお、式(2-58)における  $f_A$  と  $1 - f_A$  の係数はそれぞれ、 $\epsilon_A$  と

$\epsilon_B$  の存在確率を意味している。以上より、Bruggeman の EMA では誘電体  $A$  と  $B$  の体積分率が大きく変化しても  $\epsilon$  の計算に支障が出ない。

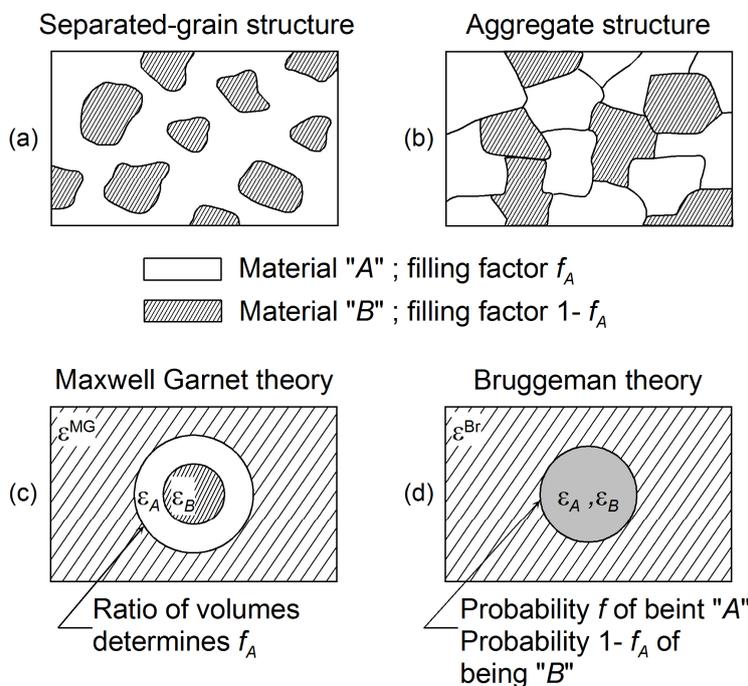


図 2-172 相媒体による(a)分散構造と(b)集合体構造、(c)Maxwell Garnett モデルと (d)Bruggeman モデルの概念図<sup>5)</sup>

さらに、Bruggeman モデルは混合相の数が増え変化しても、次式に示すように容易に適用することが出来る。

$$\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} = 0 \quad (2-59)$$

次に有効媒質理論において、誘電体の配置による相互作用について考える。図 2-18<sup>6)</sup>に示すように、外部電場  $E$  に対して 2 つの誘電体  $A$  と  $B$  が並列および直列に配置された場合を仮定する。並列の場合、誘電体  $A$  と  $B$  の相互作用がないため遮断因子 ( $0 < q < 1$ ) は  $q = 0$  である。 $\epsilon_A$  と  $\epsilon_B$  の存在確率それぞれ  $f_A$ 、 $f_B$  とすると、 $\epsilon$  は次式で与えられる。

$$\epsilon = f_A \epsilon_A + f_B \epsilon_B \quad (2-60)$$

それに対して、2 つの誘電体が直列に配置された場合は  $q = 1$  であり、 $\epsilon$  は以下で示される。

$$\epsilon^{-1} = f_A \epsilon_A^{-1} + f_B \epsilon_B^{-1} \quad (2-61)$$

また、Maxwell Garnett や Bruggeman のモデルのように誘電体同士が等方的に相互作用すると仮定した場合は  $q = 1/3$  となる。

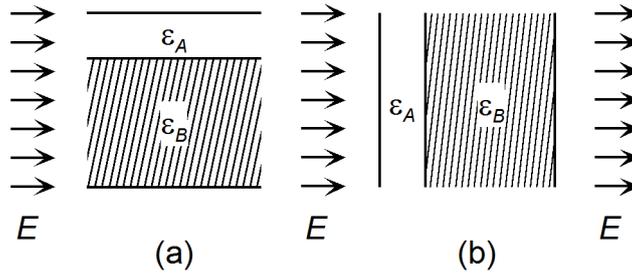


図 2-18 2 相の誘電体が(a)外部電場に並列および(b)垂直な場合の有効媒質理論モデル<sup>6)</sup>

上記に挙げた 2 相媒質における Maxwell Garnett モデル、Bruggeman モデル、および図 2-18 のモデルは、遮断因子を使用したパラメータ  $\kappa = (1 - q)/q$  により、次式で統一することができる<sup>7)</sup>。

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_A \varepsilon_B - \kappa \varepsilon_h (f_A \varepsilon_A + f_B \varepsilon_B)}{\kappa \varepsilon_h + (f_A \varepsilon_B + f_B \varepsilon_A)} \quad (2-62)$$

有効媒質理論を適用するにあたって、誘電体の大きさに注意を払う必要がある。混合相中の誘電体のサイズは原子レベルと比較して十分に大きく、またプローブ光の波長の 1/10 以下であることが望まれる。2 相以上の金属同士や半導体同士が原子レベルで混合すると、量子効果により混合相の誘電率が有効媒質理論から得られる結果と異なる。

エリプソメトリー解析において、有効媒質理論は表面ラフネス層や界面層のモデル化に適用される。図 2-19 に表面ラフネスおよび界面を持つ試料と、その光学モデルを示す。

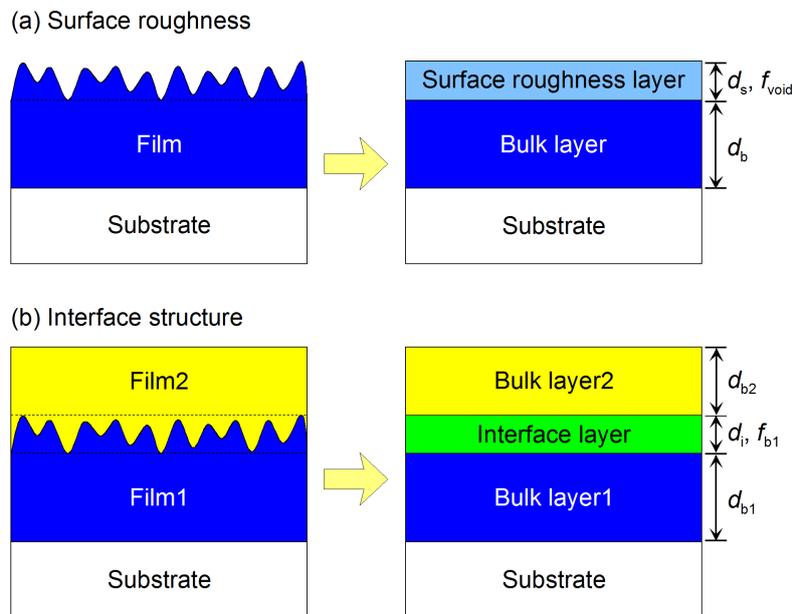


図 2-19 (a)表面ラフネス構造と(b)界面構造の光学モデル

図 2-19(a)では、表面ラフネス領域をバルク材料と空隙(void)の混合層と仮定し、有効媒質理論を適用した表面ラフネス層を設定している。図 2-19(b)は同様に、界面領域をバルク材料 1 と 2 による混合層とし、有効媒質理論から界面層の誘電率が得られる。表面ラフネス層および界面層のパラメータは、それぞれの膜厚  $d_s$  と  $d_i$  および各成分の体積分率である。体積分率を解析パラメータとしてエリプソメトリ解析を行う場合もあるが、一般的には各成分の体積分率を 50%ずつに固定することで解析パラメータ数が削減される。また表面ラフネスの評価に関して、バルクが屈折率の低い透明膜の場合はエリプソメトリ解析で感度が得られない。例えば  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.457$ ) の表面ラフネスに対して EMA を適用すると、表面ラフネス層の屈折率は  $n = 1.222$  と非常に小さくなる。さらには、バルク層と表面ラフネス層の屈折率差が小さく、表面ラフネス層の信頼区間は非常に大きくなる。有効媒質理論の中でも Bruggeman モデルは最も適用されているが、他の有効媒質理論でも解析結果は大きく変わらない。以上のように有効媒質理論を適用することで、表面ラフネスや界面領域における誘電率や膜厚を少ない解析パラメータ数で容易にエリプソメトリ評価を行うことが可能になる。

### 2.1.2.3 誘電関数

光も電磁波の一種で、電場が正弦波と同じく振動する。つまり物質に光が入射した場合、入射光と同じ波長の光が物質内での電子双極子放射による放出される。従って、誘電率と屈折率は深い関係がある。

誘電率と屈折率の関係は、次式で定義される。

$$N^2 \equiv \varepsilon \quad (2-63)$$

ここで  $N$  は屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  を使って複素屈折率として次式で定義される。

$$N \equiv n - ik \quad (2-64)$$

また  $\varepsilon$  は複素数であり、複素誘電率として次式で定義される。

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (2-65)$$

従って、誘電率の実部と虚部はそれぞれ以下の関係になっている。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2-66a)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2-66b)$$

また屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  は複素誘電率を使って以下のように表現できる。

$$n = \left\{ \left[ \varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (2-67a)$$

$$k = \left\{ \left[ -\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (2-67b)$$

物質の誘電率はある値で固定ではなく、光の周波数によって誘電率は異なる。光の周波数に対する誘電率の変化を誘電関数という。図 2-20<sup>8)</sup>は光の角振動数に対する複素誘電率の

実部と虚部を示している。角振動数が非常に低いマイクロ波領域では、配向分極が起こる。そして角振動数が大きくなり赤外領域になると、イオン分極による誘電関数の挙動が現れる。さらに紫外／可視領域になると、光の角振動数に応答できるのは電子分極による振動のみとなり、 $\epsilon_1$ の値は高周波数誘電率 $\epsilon_\infty$ となる。さらに光の角振動数が高くなると、電子分極による振動も光の周波数に応答できなくなり、 $\epsilon_1$ の値は真空中と同じく1になる。また $\epsilon_2$ は特定の固有角振動数でピークを示している。 $\epsilon_2 = 2nk$ なので $\epsilon_2$ の挙動は固有の角振動数で光吸収が最大になることを意味している。このように種々の分極の周波数応答により誘電関数が増加する。なお実際には、各々の分極においても複数の周波数で振動が起こるため、誘電関数はより複雑な挙動を示す。

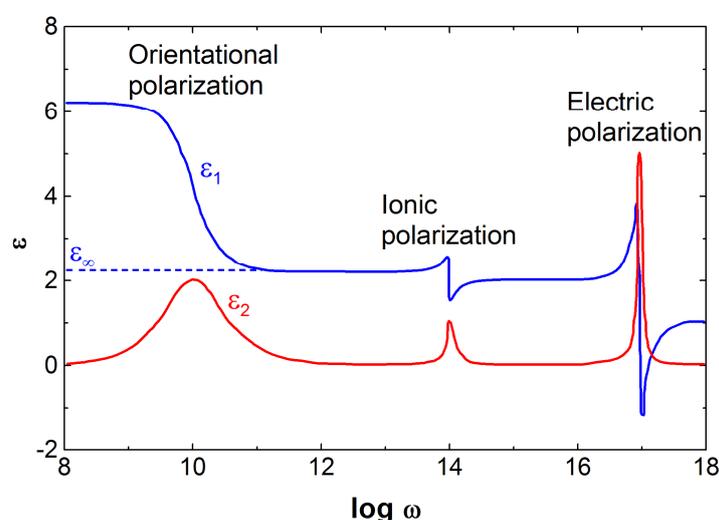


図 2-20 誘電体による光の角振動数 $\omega$ に対する複素誘電率の実部と虚部<sup>8)</sup>

さらに、 $\epsilon_1$ と $\epsilon_2$ は互いに独立しているのではなく、クラマース・クローニヒの関係式で結びつけられている。クラマース・クローニヒの関係式を以下に示す。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2-68a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2-68b)$$

ここでPはコーシーの主値積分であり、次式で定義される。

$$P \int_0^{\infty} d\omega' \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left( \int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^{\infty} d\omega' \right) \quad (2-69)$$

#### 2.1.2.4 誘電関数モデル

分光エリプソメトリーにおいて、基板や薄膜の誘電関数を解析する必要がある場合、誘電関数のモデル化が行われる。誘電関数モデルは様々な種類が存在しているが、解析したい材料や波長の光学特性に応じて適切にモデルを選択する必要がある。誘電関数モデルは、誘電体の束縛電子をモデル化した Lorentz モデルと、金属中の自由電子をモデル化した Drude モデルの 2 種類に大別される。本研究では Drude モデルの他に、Lorentz モデルから派生した Cauchy モデルと Tauc-Lorentz モデルを分光エリプソメトリー解析に用いた。Lorentz モデル、Drude モデル、Tauc-Lorentz モデルはクラマース・クローニヒの関係式を満たすが、Cauchy モデルはクラマース・クローニヒの関係式が成立しない。以下にこれら誘電関数モデルを解説する。

### 2.1.2.5 Lorentz モデル

Lorentz モデルは量子効果を考慮しない古典力学的な誘電関数モデルで、原子核とそれに束縛されている電子による電子分極をモデル化している。この物理モデルを図 2-21 に示す。この図において、粘性流体と見なせる媒質中に、一対の正電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子が置かれている。この原子核と電子は互いにバネで束縛されており、古典力学的な振動子と見なす。この物質に光が入射、すなわちバネと平行な  $x$

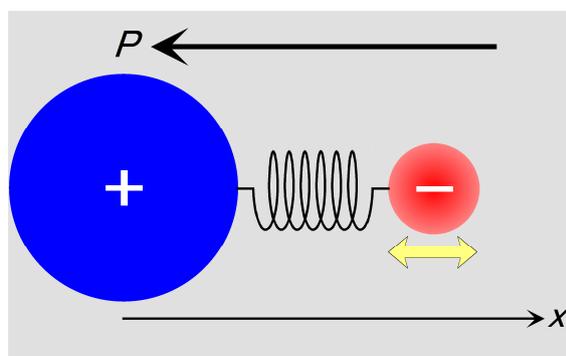


図 2-21 Lorentz モデルの物理モデル

軸方向に外部交流電場が印加された場合について考える。この時、原子核は質量が大きい  
ため動かないが、電子は粘性流体中で  $x$  軸方向に時間  $t$  で強制振動され、変位により分極が  
生じると仮定する。まず単純に、媒質に粘性がなく、外部交流電場が印加されていない状  
態を仮定する。この場合、電子によるバネ振動のみが次式の運動方程式で表現される。

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \omega_0^2 x = 0 \quad (2-70)$$

ここで  $m_e$  と  $\omega_0$  はそれぞれ電子の質量およびバネの固有振動数である。

次に、媒質の粘性と外部交流電場による強制振動を考慮する。外部交流電場  $E = E_0 \exp(i\omega t)$  とすると、次式の運動方程式が成立する。

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{dx}{dt} + m_e \omega_0^2 x = -eE_0 \exp(i\omega t) \quad (2-71)$$

ここで  $e$  と  $\Gamma$  はそれぞれ電子の電荷および粘性抵抗の比例係数である。電子は外部交流電場と同じ振動数で強制振動するため、式(2-71)の一般解として次式を仮定する。

$$x(t) = x_0 \exp(i\omega t) \quad (2-72)$$

式(2-72)の1次微分と2次微分を式(2-71)に代入すると次式が得られる。

$$x_0 = -\frac{eE_0}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (2-73)$$

ここで単位体積中の電子数を  $N_e$  とすると、分極は単位体積中の双極子モーメントの和であるから、式(2-72)より  $P = -eN_e x(t) = -eN_e x_0 \exp(i\omega t)$  となる。この分極  $P$  と外部交流電場  $E = E_0 \exp(i\omega t)$  を式(2-49)に代入すると、複素誘電率  $\varepsilon$  が次のように表現される。

$$\varepsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (2-74)$$

式(2-74)を実部  $\varepsilon_1$  と虚部  $\varepsilon_2$  に分けて記述すると次式のようなになる。

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (2-75a)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (2-75b)$$

実際の分光エリプソメトリ解析では、角振動数  $\omega$  を光子エネルギー  $En$  に置き換え、 $\omega_0$  と  $\Gamma$  をそれぞれ  $E_0$ 、 $C$  と表記し、さらに  $j$  個の異なる Lorentz 振動子を組み合わせる場合を考慮して、次式が使われる。

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\infty) + \sum_j \frac{A_j}{En_0^2 - En^2 + iC_j En} \quad (2-76)$$

ここで式(2-68)の  $A$  と  $\varepsilon_1(\infty)$  は、それぞれは振動子強度、 $\varepsilon_1$  スペクトルの高エネルギー領域における値である。このように、Lorentz モデルは4つのパラメータ  $\{A, C, E_0, \varepsilon_1(\infty)\}$  で与えられる。Lorentz モデルに量子論的な解釈を加えた場合、Lorentz モデルは次式で示される。

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\infty) + \sum_j \frac{A_j En_0^2}{En_0^2 - En^2 + iC_j En} \quad (2-77)$$

#### 2.1.2.6 Cauchy モデル

Cauchy モデルは Sellmeier モデルの近似式である。Sellmeier モデルとは、Lorentz モデルにて光吸収すなわち  $\varepsilon_2 = 0$  の領域で  $\Gamma = 0$  の仮定から得られる。Sellmeier モデルを次式に示す<sup>9)</sup>。

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \sum_j \frac{A_j \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2-78)$$

ここで  $A_j$  はエリプソメトリ解析時に使用される変数である。また、 $\lambda_0$  について級数展開を行うと以下の関係が得られる。

$$\sum_j \sqrt{\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j}^2}} = 1 + \frac{1}{2\lambda^2} \lambda_0^2 + \frac{3}{8\lambda^2} \lambda_0^4 + \dots \quad (2-79)$$

上式を整理すると Cauchy モデルが得られる。

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad k=0 \quad (2-80)$$

通常は第3項までを使用し、3つのパラメータ  $\{A, B, C\}$  がエリプソメトリ解析で設定される。Cauchy モデルはクラマース・クローニヒの関係式を満足しない誘電関数モデルだが、 $k \sim 0$  の領域においてガラスや透明膜のモデル化に簡便なため、エリプソメトリ解析で頻繁に用いられる。

### 2.1.2.7 Tauc-Lorentz モデル

Tauc-Lorentz モデルは  $\varepsilon_2$  のモデル化に Tauc ギャップを考慮したもので、Tauc ギャップを Lorentz モデルに掛け合わせた誘電関数モデルであり、Tauc ギャップを有する材料のエリプソメトリ解析で広く使われている。まず、Tauc ギャップ  $E_g$  は以下で示される。

$$\varepsilon_2 = A_{Tauc} (E - E_g)^2 / E^2 \quad (2-81)$$

Tauc-Lorentz モデルの  $\varepsilon_2$  は式(2-76)に上式を掛け合わせて次式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{AE_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E} \quad (E > E_g) \\ &= 0 \quad (E < E_g) \end{aligned} \quad (2-82)$$

一方、Tauc-Lorentz モデルの  $\varepsilon_1$  は式(2-75)からクラマース・クローニヒの関係式を用いて以下のように導出される<sup>10)</sup>。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_1(\infty) + \frac{AC}{\pi \xi^4} \frac{a_{\ln}}{2\alpha E_0} \ln \left( \frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right) \\ &\quad - \frac{A}{\pi \xi^4} \frac{a_{\tan}}{E_0} \left[ \pi - \tan^{-1} \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \tan^{-1} \left( \frac{-2E_g + \alpha}{C} \right) \right] \\ &\quad + 2 \frac{AE_0}{\pi \xi^4 \alpha} E_g (E^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2 \tan^{-1} \left( 2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C} \right) \right] \\ &\quad - \frac{AE_0 C}{\pi \xi^4} \frac{E^2 + E_g^2}{E} \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) \\ &\quad + \frac{2AE_0 C}{\pi \xi^4} E_g \ln \left( \frac{|E - E_g| (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right) \end{aligned} \quad (2-83)$$

ここで

$$a_{\text{in}} = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_g^2) \quad (2-84a)$$

$$a_{\text{tan}} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \quad (2-84b)$$

$$\xi^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2 / 4 \quad (2-84c)$$

$$a = \sqrt{4E_0^2 - C^2} \quad (2-84d)$$

$$\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2 / 2} \quad (2-84e)$$

Tauc-Lorentz モデルは 5 つのパラメータ  $\{A, C, E_g, E_0, \varepsilon_1(\infty)\}$  で Tauc ギャップを含んだ光学特性を解析することが可能である。なお本研究では、Tauc-Lorentz モデルを使って a-Si:H と TCO の誘電関数をモデル化している。

#### 2.1.2.8 Drude モデル

Lorentz モデルが誘電体における束縛電子の電子分極をモデル化しているのに対して、Drude モデルは金属中の自由電子による光学応答の誘電関数モデルである。自由電子は Lorentz モデルのように原子核による束縛がないため、分極で変位しても復元力は働かない。従って式(2-71)において  $\omega_0 \rightarrow 0$  と見なし、式(2-76)の振動子が 1 個の場合から Drude モデルが得られる<sup>11)</sup>。

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{A_D}{En^2 - i\Gamma_D En} \quad (2-85)$$

ここで、

$$A_D = \varepsilon_\infty E_p^2 \quad (2-86)$$

$$E_p = \hbar \omega_p = \left( \frac{\hbar^2 e^2 N_{opt}}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*} \right)^{1/2} \quad (2-87)$$

$$\Gamma_D = \hbar \gamma = \frac{\hbar e}{m^* \mu_{opt}} \quad (2-88)$$

である。上式の  $E_p$ 、 $\omega_p$  はそれぞれプラズマエネルギー、プラズマ角振動数である。また  $A_D$  と  $\Gamma_D$  は Drude モデルのパラメータである。 $N_{opt}$ 、 $m^*$ 、 $\gamma$ 、 $\mu_{opt}$  はそれぞれ光学的キャリア濃度、半導体の有効質量、減衰定数、キャリア移動度である。このように、Drude モデルのパラメータ  $\{A_D, \Gamma_D\}$  から次式に示すように  $N_{opt}$  と  $\mu_{opt}$  を評価することができる。

$$N_{opt} = \frac{m^* \varepsilon_0 A_D}{\hbar^2 e^2} \quad (2-89a)$$

$$\mu_{opt} = \frac{\hbar e}{m^* \Gamma_D} \quad (2-89b)$$

### 2.1.3 分光エリプソメトリー評価

#### 2.1.3.1 分光エリプソメトリー評価手順

分光エリプソメトリーの評価手順は図 2-22 に示すように、大きく 4 つに分かれている。各手順について、以下に説明する。

##### ①測定スペクトルの取得

試料のエリプソメトリー測定において、試料の評価に最適な入射角やプローブ光のビームサイズ、測光時間を決定する必要がある。エリプソメータの光源がモノクロメータの場合は、測定波長点数や波長分解能を設定する。

##### ②光学モデルの構築

光学モデルの構築には、試料と光学的に等価と近似できる試料構造と誘電関数、それらの解析パラメータを決定する必要がある。試料構造については、表面ラフネスや界面の他に、深さ方向へ膜質の異なる場合がある。その際は誘電率の異なる層に分割する必要がある。既知の膜や基板については、予め数値や誘電関数モデルを使って光学モデルに誘電関数を設定する。誘電関数が未知の場合、材料に応じて適切に誘電関数モデルを選択しなければならない。そして上記の試料構造と誘電関数モデルにおいて、解析パラメータを設定する。

##### ③データ解析

光学モデルから得られる計算スペクトルと測定スペクトルのフィッティング誤差を算出し、フィッティング誤差を最小化するように解析パラメータ値を変化させる。フィッティング誤差と解析パラメータ値の関係は、一般的に非線形となり、非線形最小二乗法によってデータ解析が行われる。

##### ④結果の検討

エリプソメトリー評価結果は上記のデータ解析という間接的な手法から得られるため、解析結果が正しいかどうかを検討する必要がある。最も明確な検証方法は、直接評価手法による結果との比較である。膜構造については、電子顕微鏡や触針式膜厚計、原子間力顕微鏡による結果との比較が行われる。エリプソメトリーで得られた誘電関数を検証する場合には、透過率測定から得られる光学特性結果が用いられる。また膜の物性評価では、各種の直接的評価法と結果が比較される。

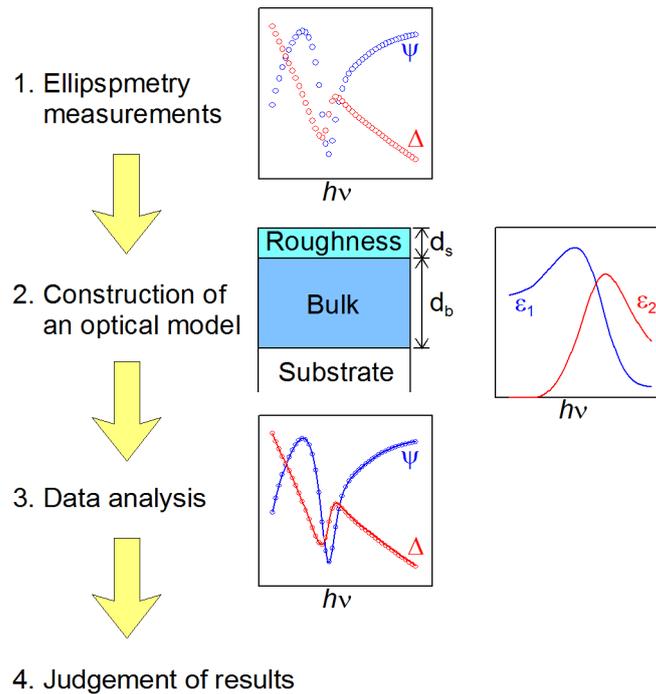


図 2-22 分光エリプソメトリーの評価手順

### 2.1.3.2 データ解析

一般的に、エリプソメトリーにおけるデータ解析のような非線形最適化問題に対して Levenberg-Marquardt 法が用いられるが<sup>11)</sup>、本研究では信頼領域 Reflective 法<sup>12)</sup>を使用した。まずフィッティング誤差の算出には、次式に示す MSE(Mean Squared-root Error)が使われる。

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left\{ \left[ \psi_{ex}(\lambda_j) - \psi_{cal}(\lambda_j) \right]^2 + \left[ \Delta_{ex}(\lambda_j) - \Delta_{cal}(\lambda_j) \right]^2 \right\}} \quad (2-90)$$

ここで N は測定点数であり、エリプソメトリーでは( $\psi$ ,  $\Delta$ )の 2 つのスペクトルが得られるため、N に 2 が掛けられている。一方、M は解析パラメータの個数である。また、添え字の ex と cal はそれぞれ測定と計算による値を示している。なお本研究では、測定誤差( $\delta\psi$ ,  $\delta\Delta$ )によって重み付けを行った次式から MSE を算出している。

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left\{ \left[ \frac{\psi_{ex}(\lambda_j) - \psi_{cal}(\lambda_j)}{\delta\psi_{ex}(\lambda_j)} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta_{ex}(\lambda_j) - \Delta_{cal}(\lambda_j)}{\delta\Delta_{ex}(\lambda_j)} \right]^2 \right\}} \quad (2-91)$$

次に、得られたパラメータ値の信頼区間について検討する。図 2-23 はフィッティング誤差と解析パラメータ値の関係の一例を示している。フィッティング誤差関数は一般的に多峰性となる。すなわち図 2-23 のように、フィッティング誤差には最小点の他に極小点が存在する。これらの極小点と最小点について、信頼区間は最小点の方が小さいと想定される。

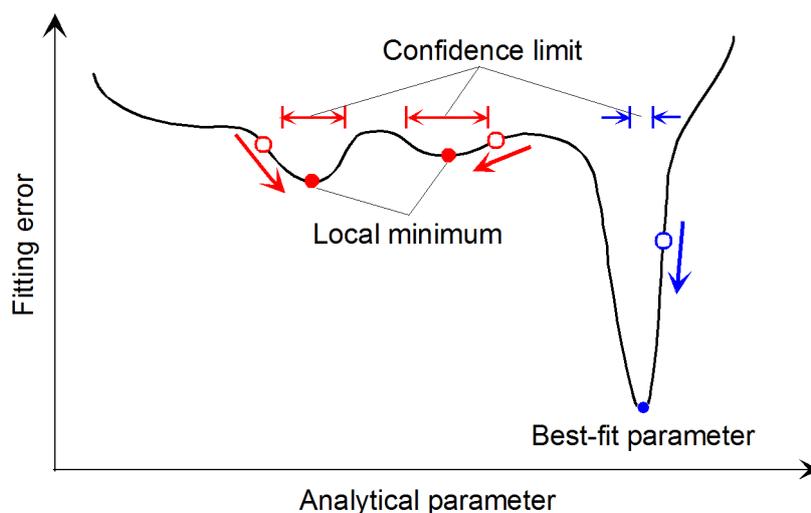


図 2-23 異なる解析パラメータ値によるフィッティングエラー

解析パラメータの個数を  $k$  とすると、フィッティング誤差は次式で与えられる。

$$\sigma_k = J_{k1} x_l \quad (2-92)$$

ここで  $J$  はヤコビアン行列である。解析パラメータ数が 2 の場合、フィッティング誤差  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  はそれぞれ次式で示される。

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (2-93)$$

ヤコビアンは図 2-23 に示すようなフィッティング関数の傾きを意味しており、この傾きから信頼区間を求めることができる。ヤコビアン行列にその転置行列を掛けると次式のようになる。

$$J \times J' = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_1^2}{\partial x_2^2} & \frac{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2}{\partial x_2^2} \\ \frac{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_1 \partial \sigma_2}{\partial x_2^2} & \frac{\partial \sigma_2^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_2^2}{\partial x_2^2} \end{pmatrix} \quad (2-94)$$

上式より、囲った 2 つのパラメータでフィッティング誤差  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  の増加分を表現できる。ここでは赤枠の逆数を取ることで、この指標が大きいと信頼区間が小さくなるように設定する。従って誤差区間は次のように示される。

$$A_l = \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial \sigma_1^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_1^2}{\partial x_2^2} \right)^{-1} \\ \left( \frac{\partial \sigma_2^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial \sigma_2^2}{\partial x_2^2} \right)^{-1} \end{pmatrix} \quad (2-95)$$

以上より、本研究では信頼区間を次式により算出した。

$$Conf = 1.65 \times \sqrt{A_t} \times MSE \quad (2-96)$$

式(2-96)の係数 1.65 は 90%の信頼区間を得るために設定されている。

### 2.1.3.3 分光エリプソメータの測定手順

本研究では、J.A. Woollam 社製の 2 種類の分光エリプソメータを用いた。主に使用していた VASE は、光源にモノクロメータを用いた補償子付回転検光子型である。回転検光子型では全てのストークスパラメータを測定できないが、補償子付回転検光子型では補償子の角度を変更して複数回測定を行うことにより、ストークスパラメータを全て測定することが可能である。光源にモノクロメータを使用しているため測定データ点数に応じて測定時間を要するが、測定条件を細かく設定できるため、偏光度の測定を高精度に行える。従って、VASE を用いてテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板や薄膜シリコン太陽電池構造の測定を行った。一方、M-2000 は回転補償子型で、さらにフォトダイオードアレイを用いた分光器で測定を行うため、広いエネルギー領域においても数秒という高速測定が可能である。M-2000 はガラス基板上に成膜した ZnO:Al 単層および Ag 単層の成膜状態の確認に使用した。以下、2 種類の分光エリプソメータについて測定手順を述べる。

#### ・ VASE の測定手順

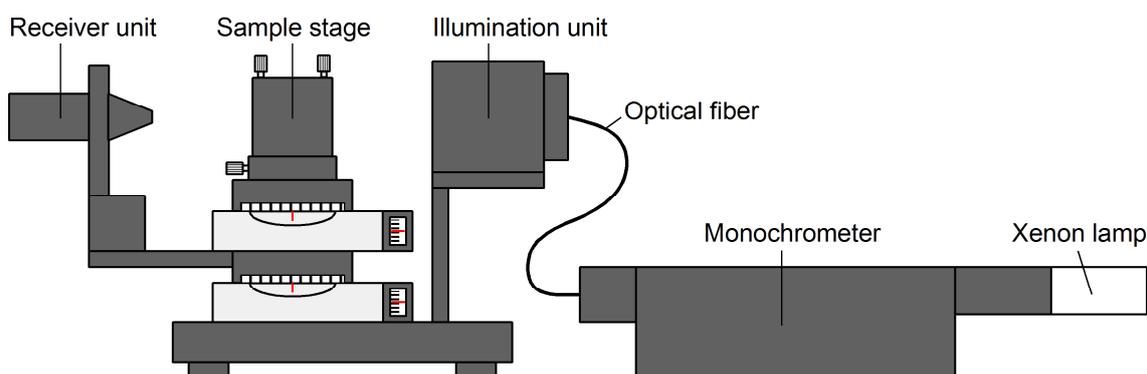


図 2-24 分光エリプソメータ VASE の外観

#### (a)装置の起動

- ①メイン電源を入れ、パソコンと測定器を起動させる。
- ②モノクロメータの電源を入れる。
- ③エリプソメータ制御ソフトウェア WVASE32 を起動させる。

④測定器とモノクロメータを光ファイバーで接続する。

(b)測定準備

- ①Hardware の Initialize を選択して、測定器を初期化する。
- ②Setup の Current Motor Setting で測定器の角度を調整する。
- ③試料台にキャリブレーション用の SiO<sub>2</sub> 膜付き Si 基板を設置する。
- ④Move の Monochrometer で白色光を出す。
- ⑤Acquire Data の Align Sample を選択する。
- ⑥入射ユニットにアライメントディテクターを取り付ける。
- ⑦試料台のつまみを回して、ビーム位置をアライメント画面の中央に合わせる。
- ⑧アライメントディテクターを取り外す。
- ⑨Hardware の Move から入射角を 75 度に設定する。
- ⑩受光ユニットのアイリスを絞り、プローブ光が絞りの中心へ入射するように試料台の位置を調整する。
- ⑪Acquire Data の Calibrate System を選択し、キャリブレーションを行う。

(c)試料測定

- ①キャリブレーション試料を取り外す。
- ②測定試料を設置し、Hardware の Move から入射角を 55 度に設定する。
- ③プローブ光が絞りの中心へ入射するように試料台の位置を調整する。
- ④Acquire Data の Spectroscopic Scan を選択し、以下の測定条件を設定する。
  - ・ 入射角 : 55 度、測定領域 : 0.7–3.3 eV、ピッチ : 0.02 eV、積算回数 : 200
  - ・ More Settings : Track Polarizer、Zone Average Polarizer、Auto Retarder (High Accuracy)、Sample Type (Isotropic + Depolarization)
- ⑤測定ファイル名を保存する。

・ M-2000 の測定手順

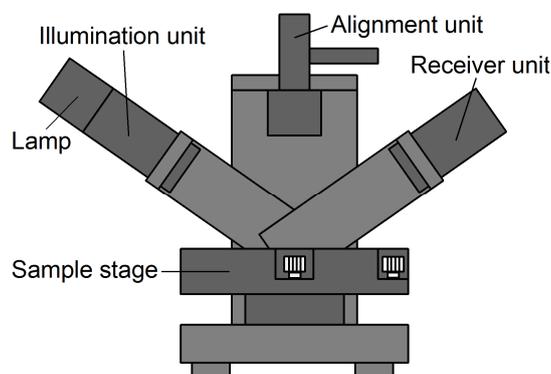


図 2-25 分光エリプソメータ M-2000 の外観

#### (a)装置の起動

- ①メイン電源を入れ、パソコン、測定器、光源を起動させる。
- ②エリプソメータ制御ソフトウェア WVASE32 を起動させる。

#### (b)測定準備

- ①Hardware の Initialize を選択して、測定器を初期化する。
- ②試料台にキャリブレーション用の SiO<sub>2</sub> 膜付き Si 基板を設置する。
- ③Acquire Data の Align Sample を選択する。
- ④試料台のつまみを回して、ビーム位置をアライメント画面の中央に合わせる。
- ⑤キーボードの Esc を押し、測定器の高さを調整する。
- ⑥Acquire Data の Calibrate System を選択し、キャリブレーションを行う。

#### (c)試料測定

- ①キャリブレーション試料を取り外す。
- ②試料台に測定試料を設置する。
- ③Acquire Data の Align Sample を選択する。
- ④試料台のつまみを回して、ビーム位置をアライメント画面の中央に合わせる。
- ⑤キーボードの Esc を押し、測定器の高さを調整する。
- ⑥Acquire Data の Spectroscopic Scan を選択し、以下の測定条件を設定する。
  - ・入射角：55 度、Standard Measure：Depolarization

## 2.2 プラズマ CVD

本研究では、プラズマ CVD によって a-Si:H 層を成膜した。低圧下の反応容器内に薄膜の構成元素を含むガス(原料ガス)を導入し、高周波を印加することで原料ガスをプラズマ状態にし、試料表面に薄膜を堆積させる手法である。常圧 CVD や減圧 CVD といった熱 CVD では薄膜形成に数百度の高温が必要だが、プラズマ CVD は原料ガスをプラズマ化させて反応を活性化するため、低温(<300°C)での成膜が可能である。以下に本研究で用いたプラズマ CVD の装置構成と成膜原理、そして成膜手順を説明する。

### 2.2.1 特徴と成膜原理

図 2-26 は本研究で用いたプラズマ CVD 装置の基本構造を示している。反応容器内に平行平板電極を持った容量結合プラズマ方式の装置である。試料基板は、ヒーターを備えた設置電極であるアノードに保持される。一方、カソードは高周波電源に接続されている。高

周波を用いるプラズマ CVD 装置では、ラジオ波の周波数(RF、Radio frequency)が適用され、本研究では 13.56 MHz である。またカソードは上記 RF 電源の他に、マッチング回路も接続されている。本研究では 50 × 20 mm の小片基板を用いているが、平行平板電極を有する容量結合プラズマ方式の装置は大面積でも均一なプラズマを得ることができるため、大面積モジュールの製造にも適用されている。

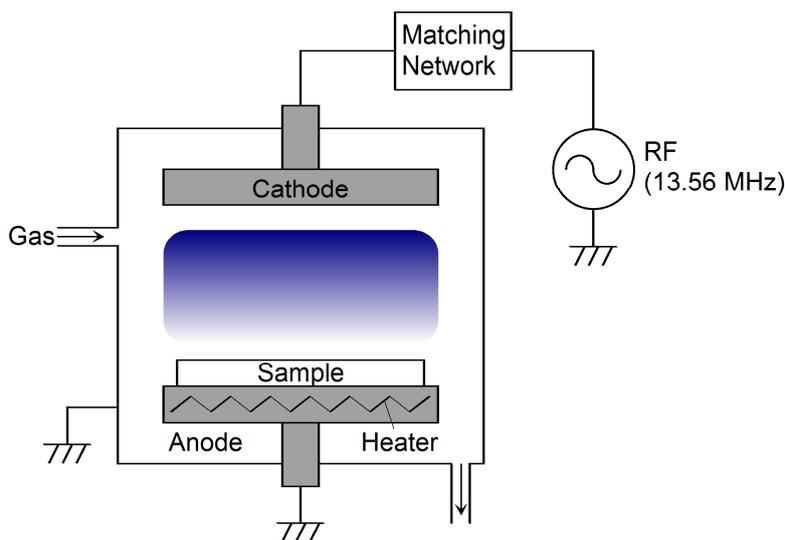


図 2-26 プラズマ CVD 装置

本研究では、プラズマ CVD 法の原料ガスにモノシラン( $\text{SiH}_4$ )のみを使用し、a-Si:H 層を試料上に成膜した。この場合の成膜原理<sup>13)</sup>を以下に説明する。図 2-26 に示すようなプラズマ CVD 装置において、基板温度を 150 度から 300 度に加熱し、数百 mTorr で  $\text{SiH}_4$  を導入して高周波を印加すると、プラズマが発生する。プラズマ内での高エネルギー電子と  $\text{SiH}_4$  の非弾性衝突により、電子のエネルギー分布に依存して解離や電離が起こり、各種の反応種が生成される。反応種は、ラジカル種( $\text{SiH}_3$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$ )と  $\text{H}_2$  や  $\text{H}$  の他に、それらのイオン種( $\text{SiH}_x^+$ 、 $\text{H}_x^+$ )、さらには発光種( $\text{SiH}^*$ 、 $\text{H}^*$ )も発生する。反応種の中でも、 $\text{SiH}_3$  は他と比較して高密度である。次に、上記の反応種と原料ガスによる二次反応が起こる。この二次反応においては、ジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )などの高次シランも生成される。上記の過程において、プラズマ中における定常状態での各反応種の密度は、 $\text{SiH}_3$  が  $10^{12}\text{cm}^{-3}$  程度と非常に高く、他は  $10^8$  から  $10^9\text{cm}^{-3}$  程度( $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiH}_x^+$ 、 $\text{H}_x^+$ )となっている。したがって、a-Si:H 層の形成には  $\text{SiH}_3$  が主な反応前駆体だと考えられる。 $\text{SiH}_3$  による表面反応過程を図 2-27 に示す。プラズマから  $\text{SiH}_3$  が試料基板へ入射すると、①のように幾らかは試料表面に留まらず反射して気相へ戻る。②の試料表面の拡散過程において、③のように  $\text{SiH}_3$  同士が結合して  $\text{Si}_2\text{H}_6$  になり気相へ戻る場合もある。また④では、拡散の間に表面の Si-H 結合から H 原子を引き抜き  $\text{SiH}_4$  となって気相へ戻る。そして④の反応で生じたダングリングボンドへ新たに  $\text{SiH}_3$

が拡散してくると、⑤のように付着する。このような表面反応過程を繰り返すことで、a-Si:H層が試料表面に成膜されると考えられる。またこの反応過程から、第1章で説明したようにアモルファスシリコン層は水素原子やダングリングボンドを含むことも理解できる。

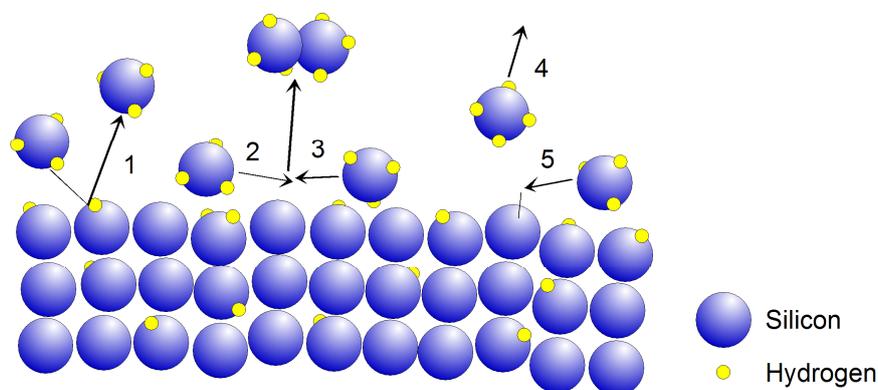


図 2-27 SiH<sub>3</sub> による a-Si:H 層の膜成長機構<sup>13)</sup>

### 2.2.2 成膜手順

本研究では、基板温度 180 度、SiH<sub>4</sub> ガス流量 5 SCCM、rf 出力 13 mW/cm<sup>2</sup>、圧力 50 mTorr の条件でテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板またはガラス基板上に a-Si:H 層の成膜を行った。この設定による成膜速度は約 2.5nm/min である。以下に成膜手順を示す。

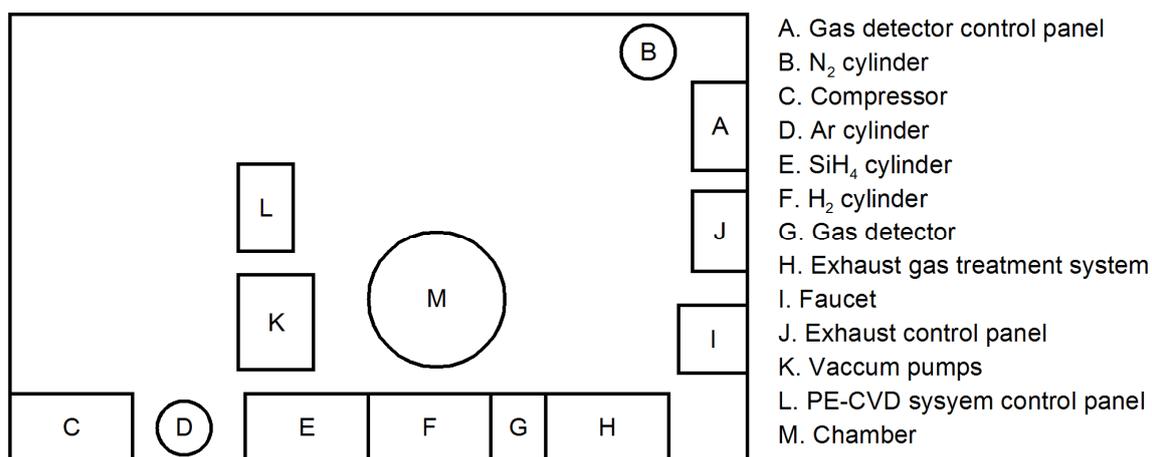


図 2-28 プラズマ CVD 装置の全体図

#### ・操作前の安全点検

- ① ガス検知警報制御盤で、ランプが全消灯でメーターがレベル低であることを確認する。
- ② コンプレッサーの動作を確認し、圧縮空気の圧力をチェックシートに記入する。

- ③Ar ガスを開けて、1 次圧力と 2 次圧力を記入する。
- ④N<sub>2</sub> ガスを開けて、1 次圧力と 2 次圧力を記入する。
- ⑤SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガスの、1 次圧力と 2 次圧力を記入する。
- ⑥ガス検出器が正常に動作しているかを確認する。
- ⑦除外装置のダクト排気、バルブの方向、除外剤の色を確認する。
- ⑧冷却水を流し、Anode のレバーを全開にする。
- ⑨真空計の電源が切れていることを確認する。

・ 試料の設置

- ①チャンバーの緑のバルブを閉めて、真空計をチャンバーから離す。
- ②チャンバーに Ar ガスを供給するラインが閉まっていることを確認する。
- ③チャンバーを大気開放する前に、チャンバーと繋がっている箇所を全て閉める。
- ④チャンバーのカバーを上げる。
- ⑤試料ホルダーを取り出し、試料を設置する。
- ⑥チャンバー内と周囲をエタノールで洗浄し、チャンバーのカバーを下げる。
- ⑦チャンバーの赤のバルブを回して、チャンバー内を真空にする。

・ 成膜準備

- ①チャンバーの緑のバルブを開けて、真空計を接続する。
- ②高周波電源のケーブルを接続する。
- ③チャンバー内に Ar ガスを導入してパージを行う。
- ④真空計の電源を入れて、真空度をチェックシートに記入する。
- ⑤成膜温度を設定し、電流を 5 A 程度流す。
- ⑥設定温度になり温度が安定するまで 2 時間程度待つ。
- ⑦真空ポンプのバルブを開いて、N<sub>2</sub> ガスを流しパージを行う。
- ⑧N<sub>2</sub> ガスの流量を 3 L/min に設定する。
- ⑨除外装置のレバーを開き、30 分間待つ。

・ 成膜

- ①SiH<sub>4</sub> ガスを指導教員に流して頂く。
- ②SiH<sub>4</sub> ガスの流量を 5 SCCM にし、装置を Pressure Mode にして圧力を 50 mTorr にする。
- ③チャンバー内のシャッターを閉めて試料を覆う。
- ④高周波電力装置の電源を入れ、以下の設定を行う。
  - ・ MATCH を 1.8、TUNE を 0 にする。
  - ・ RF 電源を入れる。
  - ・ チャンバー内を確認しながら、プラズマが発生するまで OUTPUT LEVEL を回す。

- ・ MATCH を 4.7 にする。
  - ・ 2 つの rf 出力計の差が 1 になるように、OUTPUT LEVEL を調整する。
- ⑤ チャンバー内のシャッターを開き、成膜を開始する。
  - ⑥ 所望の膜厚まで a-Si:H 層を成長させたら、高周波電源を切り、プラズマ発生を停止する。

・ 終了作業

- ① 試料ヒーターの電源を切り、設定温度を 0 度にする。
- ② 指導教員に SiH<sub>4</sub> ガスを止めて頂く。
- ③ チャンバー内を Ar ガスでパージする。
- ④ 2 時間後に N<sub>2</sub> ガスを閉める。
- ⑤ ヒーター温度が 100 度以下になったら、冷却水を止める。
- ⑥ 試料の取り出しを行う。

### 2.3 マグネトロンスパッタリング

本研究では、マグネトロンスパッタリングによって ZnO:Al 層と Ag 電極を試料に形成した。成膜装置と作業手順を以下に説明する。

#### 2.3.1 特徴と成膜原理

マグネトロンスパッタリング装置とカソードの基本構造を図 2-29 に示す。図 2-26 に示すプラズマ CVD 装置と全体的な構成は似ているが、カソード側にスパッタリングターゲットが取り付けられ、また永久磁石が設置されていることが特徴である。

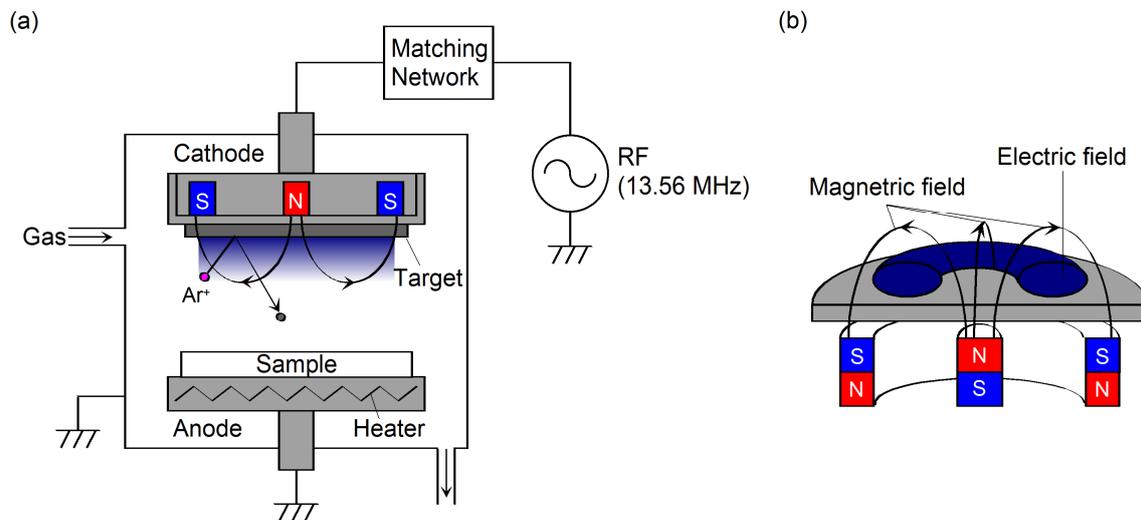


図 2-29 (a)マグネトロンスパッタリング装置の全体図と(b)カソードの詳細構造

次に成膜原理について説明する。真空下の反応容器内に Ar などの希ガスを導入し、高電圧を印加してイオン化させる。するとカソードに設置したターゲットへイオンが衝突し、ターゲット表面からはじき出された元素がアノード側に設置した試料表面に堆積し、所望の薄膜が形成される。なお本研究では、ZnO:Al 層のスパッタリングターゲットに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2 wt.% 含んだ ZnO を用いた。この様に導電性の低いターゲットに対しては、高周波電源が必要である。スパッタリング工程ではカソードに負の電圧が印加され、プラズマが発生する。しかし直流電源を用いると、正の電荷を持つ Ar イオンがターゲットに衝突することで、絶縁性ターゲットの表面が正電荷で覆われてしまうため、スパッタが停止する。従って高周波を用いることにより、ターゲットが絶縁材料の場合でもスパッタリングを行うことが可能になる。さらに本研究では、カソード側に永久磁石を備えたマグネトロンスパッタ装置を採用している。図 2-29(b)に示すように、永久磁石によって磁力線はターゲット背面から出て再びターゲット側へ戻る。これによりイオンを磁力線の内部に閉じ込めることで、高密度プラズマをカソード近傍に効率良く形成することが出来る。

### 2.3.2 成膜手順

本研究では、Ar ガス流量 10 SCCM、rf 出力 20 W、圧力 0.25 Pa、室温の条件で ZnO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt.%) と Ag をターゲットとし、ZnO:Al 層と Ag 層の成膜を行った。以下に成膜手順を示す。

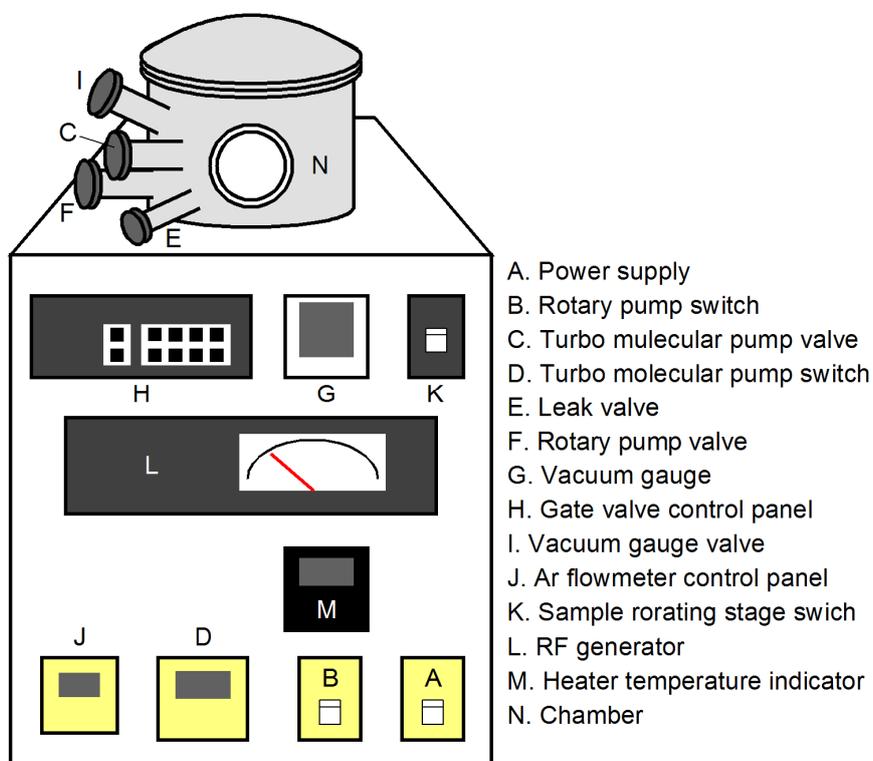


図 2-30 マグネトロンスパッタリング装置の概観図

・装置の起動

- ①装置の主電源を入れる。
- ②ロータリーポンプの電源を入れる。
- ③ターボ分子ポンプのバルブを開ける。
- ④ターボ分子ポンプを起動させる。回転数が 48000 rpm になり、Acceleration が Normal になるまで待つ。
- ⑤リークバルブを少しずつ開けてチャンバーのリークを行う。真空計が  $1.0 \times 10^5$  Pa になっていることを確認し、リークバルブを閉める。

・試料の設置

- ①トップフランジ上部のねじをゆるめ、トップフランジを開ける。
- ②チャンバー内の試料シャッターを開ける。
- ③試料を設置し、試料シャッターを閉じてねじを固定する。
- ④ターゲットを取り付ける。
- ⑤O リングとトップフランジをエタノールで洗浄する。
- ⑥トップフランジを閉じてねじを固定する。

・成膜

- ①ターボ分子ポンプのバルブを閉める。真空計の数値を確認しながら、ロータリーポンプのバルブを少しずつ開ける。圧力が 5 Pa 以下になればロータリーポンプのバルブを閉める。
- ②ターボ分子ポンプのバルブを開け、ゲートバルブ制御盤の OPEN を押す。
- ③真空計のバルブを開け、所定の真空度になるまで待つ。
- ④Ar ガスボンベとガス配管を開ける。
- ⑤Ar ガス制御盤で流量を設定する。
- ⑥ゲートバルブ制御盤の Pressure mode を押し、所望の圧力に調整する。
- ⑦試料台を回転させる。
- ⑧装置裏側にある冷却水のレバーを全て開ける。
- ⑨高周波電源を入れて、Power level が 0 であることを確認し、RF key を押す。
- ⑩Power level を上げて rf 出力を調整する。プラズマが発生しない場合は、一旦 Power level を下げ、圧力を 0.5 Pa 以上と高くしてからプラズマを発生させ、rf 出力と圧力を調整する。
- ⑪ターゲットのクリーニングのため 5 分待つてから、試料シャッターを開けて成膜を行う。

・終了作業

- ①高周波電源の RF key を押しプラズマを停止させ、Power level を下げ、高周波電源を切る。
- ②試料台の回転を止める。

- ③ゲートバルブ制御盤の Open を押す。
- ④Ar ガス制御盤の Close を押し、Ar ガス配管と Ar ガスポンペを閉じる。
- ⑤真空計のバルブを閉じる。
- ⑥rf 停止後 10 分間、冷却水を流す。
- ⑦ゲートバルブ制御盤の Close を押す。
- ⑧リークバルブを少しずつ開けてチャンバーのリークを行う。真空計が  $1.0 \times 10^5$  Pa になっていることを確認し、リークバルブを閉める。
- ⑨トップフランジを開けて試料を取り出す。
- ⑩O リングとトップフランジをエタノールで洗浄し、トップフランジを閉じる。
- ⑪ターボ分子ポンプのバルブを閉める。
- ⑫ロータリーポンプのバルブを開け、5 Pa 以下になったら閉める。
- ⑬ターボ分子ポンプのバルブを開け、ポンプを停止させて約 4 分間待つ。
- ⑭ターボ分子ポンプのバルブを閉め、ロータリーポンプと装置主電源を切る

## 2.4 走査型電子顕微鏡

本研究では走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)を用いて、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  の膜厚評価と表面テクスチャーや結晶構造の観察を行った。

### 2.4.1 特徴と測定原理

SEM の基本構造を図 2-31 に示す。試料は高真空下の鏡筒内に置かれる。鏡筒の上側に位置する電子銃は、光学顕微鏡の光源に相当する。電子銃から放出される電子線は電磁レンズ(収束レンズと対物レンズ)によって非常に細く絞られる。そして試料に電子ビームが照射されると、試料から 2 次電子、反射電子、特性 X 線などの様々な信号が放出されるが、SEM では試料の最表面近傍から放出される 2 次電子を主に検出する。そして試料表面で電子ビームを走査し、走査させた位置情報と 2 次電子の検出強度に基づいて、試料の表面像を形成する。

SEM の特徴として、非常に高い分解能が挙げられる。光学顕微鏡の分解能は光源の波長と同じ数百 nm 程度である。それに対して、SEM は電子線を使用しているため、分解能が 0.5 nm 程度と非常に高い。従って、SEM では数万倍という高倍率での観察が可能である。膜厚値の直接評価として優れた手法だが、試料の断面観察を行うには破壊試験となる。また試料断面ではなく表面観察のみを行う場合でも、電子線による試料ダメージや、鏡筒の大きさに制限があるため試料を小さく切り出す必要がある。従って、太陽電池パネルの製造工程で SEM を使用することは困難であり、研究や故障解析に用途が限られる。

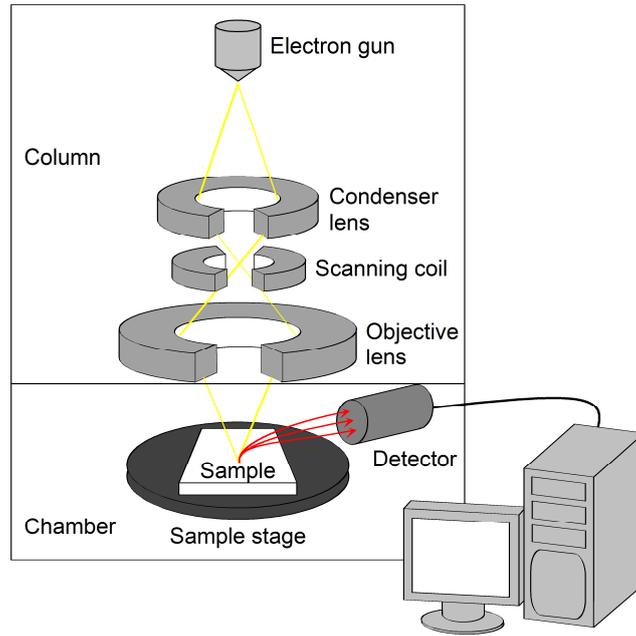


図 2-31 SEM の基本構造

#### 2.4.2 測定手順

本研究では、SEM 装置として S-4800 (日立ハイテクノロジーズ) を使用し、加速電圧 1 kV の条件でテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板を評価した。以下に測定手順を示す。

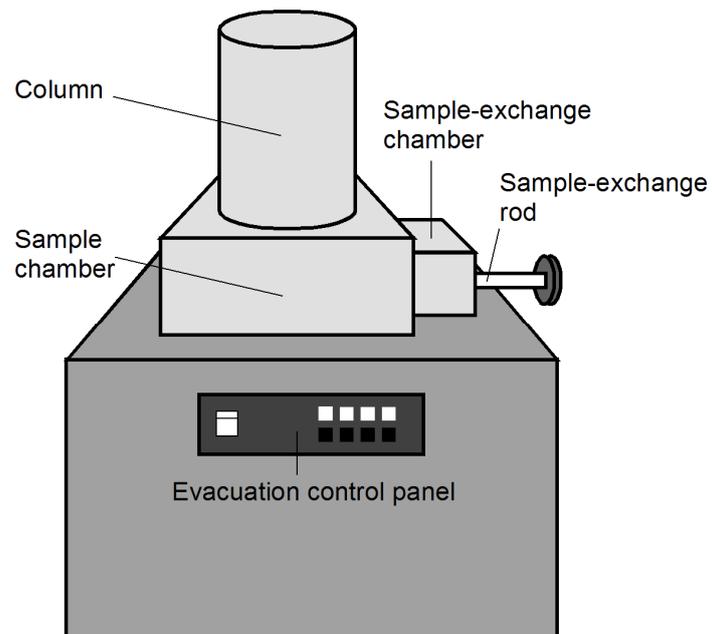


図 2-32 S-4800 の概観図

・観察準備

- ①装置の主電源を入れる。
- ②装置に接続しているイオンポンプの圧力値を確認する。  
IP-1:  $2 \times 10^{-7}$  Pa、IP-2:  $2 \times 10^{-6}$  Pa、IP-3:  $5 \times 10^{-5}$  Pa 以下なら正常。
- ③装置ソフトウェア S-4800 を起動する。
- ④画面左上の HV 表示部をクリックし、電子銃のフラッシングを行う。

・試料ホルダーの組立

- ①図 2-33 のように試料ホルダーを組み立てる。
- ②切断した試料を試料台に固定する。この時、切断面から少し離れた箇所で試料表面をカーボンテープで覆うように試料台へ固定し、電子線によるチャージアップの軽減を図る。試料と試料台の間に両面カーボンテープを貼ると、観察中にカーボンテープが電子線のダメージを受けて試料が移動してしまうため、試料表面のみテープを貼りつける。
- ③高さゲージで試料面の高さを確認する。

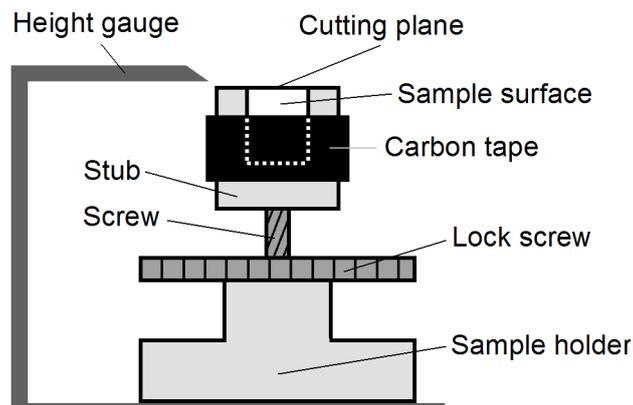


図 2-33 SEM の試料ホルダー

・試料の設置

- ①試料室と試料交換室の間の弁が閉じていることを確認する。
- ②試料交換室を真空破壊して開ける。
- ③試料を固定したホルダーを試料交換棒に取り付ける。
- ④試料交換室を閉じ、高真空になるまで待つ。
- ⑤試料交換室と試料室の間の弁を開け、試料交換棒を内部へ押し込み、試料ホルダーを試料ステージに載せる。
- ⑥試料交換棒を引き出し、試料室と試料交換室の間の弁を閉じる。

・試料観察

- ①画面左上の HV 表示部で加速電圧とエミッション電流を設定し、電子線を放出する。
- ②引き出し電圧を記録する。
- ③低倍率モードで試料にピントを合わせる。
- ④高倍率モードに切り替え、ピントと試料の角度を調整する。
- ⑤以下の操作を繰り返し、所望の観察倍率で鮮明な画像が得られるようにする。
  - ・倍率を上げる。
  - ・光軸調整、対物レンズ調整、非点収差補正を行う。
  - ・ピント合わせ、画像のコントラストと明るさの調整を行う。
- ⑥走査速度を下げた状態で、走査画像の保存を行う。

・終了作業

- ①低倍率モードに切り替える。
- ②試料ステージの位置と角度を初期状態に戻す。
- ③電子線を止める。
- ③試料設置時と逆の手順で試料室から試料交換室へ試料ホルダーを移し、試料交換棒から取り外す。
- ④試料交換室を閉じ、高真空になるまで待つ。
- ⑤パソコンと装置の電源を切る。

## 2.5 透過型電子顕微鏡

本研究では SEM の他に、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)を用いて、薄膜シリコン太陽電池構造の試料の膜厚確認を行った。

TEM は SEM と同様にプローブが電子線であり、SEM よりも高分解能／高倍率での試料観察が可能である。TEM の基本構造を図 2-34 に示す。SEM と異なる点は、試料から透過した電子線を結像させて観察像を得ることである。さらには、電子線回折パターンを得ることも可能である。TEM は SEM とは異なり透過する電子線を観察に利用するため、試料を切り出すだけでなく、100 nm 程度の厚みに薄片化する必要がある。薄片化は手作業で行えないため、FIB(Focused ion beam)法やイオンビーム法の装置が用いられる。本研究で作製した薄膜シリコン太陽電池構造の試料は、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F や Ag/ZnO:Al/a-Si:H のテクスチャー界面を有する。SEM では試料の劈開した表面しか観察できないため、劈開の仕方によっては適切なテクスチャー界面の観察が困難な場合もある。一方 TEM では、薄片化した試料の厚みに含まれる界面構造を透過像から得ることができるため、劈開の仕方依存せずテクスチャー構造を精度良く評価することが可能となる。なお、本研究では FEI 社製の FIB 装置 Nova 600 で薄片化を行い、加速電圧 200 kV にて FEI 社製の Tecnai F-20 を用いて TEM

観察を行った。

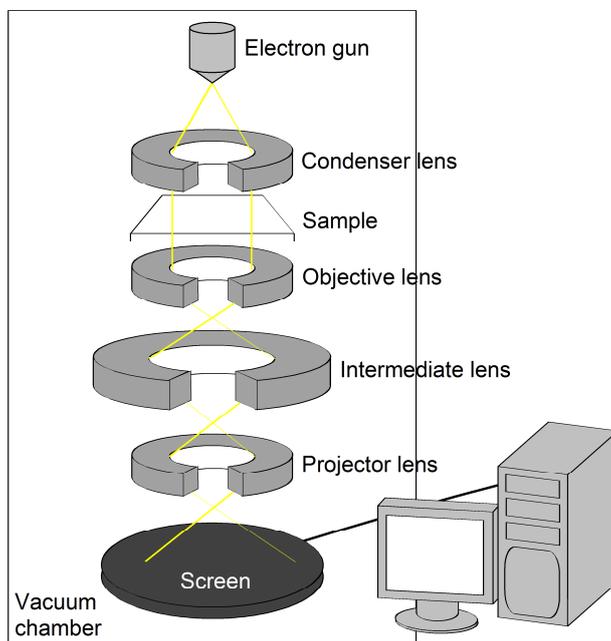


図 2-34 TEM の基本構造

## 2.6 原子間力電子顕微鏡

SnO<sub>2</sub>:F 基板の表面テクスチャー構造を詳細に評価するため、本研究では原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) を用いた。

### 2.6.1 特徴と測定原理

AFM とは、微細な探針で試料表面を走査する際に試料と探針に作用する原子間力を利用して、試料の表面構造を原子レベルという非常に高い分解能で評価することが可能な手法である。SEM や TEM とは異なり、大気雰囲気において非破壊で測定できるという特徴を持つ。また AFM は走査型顕微鏡の一種であるため、カンチレバーの種類や検出方法を変更することで、表面構造だけでなく摩擦力/粘弾性/導電性などの物性評価も可能である。AFM の基本構成を図 2-35 に示す。

探針は、カンチレバーと呼ばれる片持ち梁の先端に取り付けられている。またこの図では、3 軸方向の走査が可能な円筒型スキャナー上に試料が置かれており、このスキャナーは圧電素子で構成されている。スキャナーの XY 軸によって試料表面の走査が行われ、表面の凹凸に応じてカンチレバーが Z 軸方向に変位する。この変位量は、半導体レーザーとフォ

トダイオードを用いた光てこ方式で検出される。すなわち、表面構造に追従したカンチレバーの変位により、カンチレバーのたわみ量が増えるため、半導体レーザーの反射角度が変化して分割フォトダイオード上の異なる位置で検出される原理である。AFM では基本的に、表面構造によるカンチレバーのたわみ量を一定に保つように、圧電素子の Z 軸変位量がフィードバック制御される。

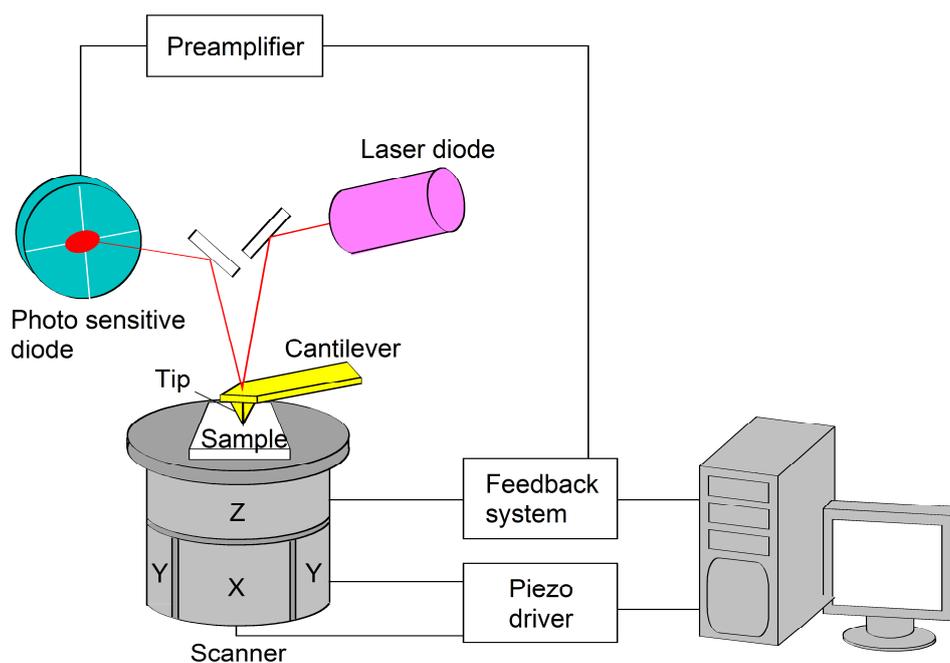


図 2-35 AFM の基本構造

AFM ではコンタクトモード、ノンコンタクトモード、タッピングモードという 3 種類の測定モードが存在する。本研究では、タッピングモードによって評価を行った。タッピングモードとは、カンチレバーを共振周波数付近で振動させて試料表面を走査する方式である。振動するカンチレバーの振幅が一定になるように Z 軸変位量がフィードバック制御され、この Z 軸変位量が表面形状の高さ情報となる。タッピングモードは他の測定モードと比較して、試料へのダメージが非常に少ないにも係わらず高分解能／高スループットによる測定が可能である。

## 2.6.2 測定手順

本研究では用いた AFM は SPA400(セイコーインスツルメンツ)である。また、チップ先端半径が  $10\ \mu\text{m}$  のカンチレバーを使用した。以下に測定手順を示す。

・試料の準備

①測定前日、約 10 mm 角に切り出した試料の裏側に修正液を塗り、試料台に固定させる。

・装置の起動

①装置の主電源を入れ、パソコンを立ち上げる。

②AFM 装置のソフトウェア Spise32 を起動し、DFM モードを選択する。

・試料とカンチレバーの設置

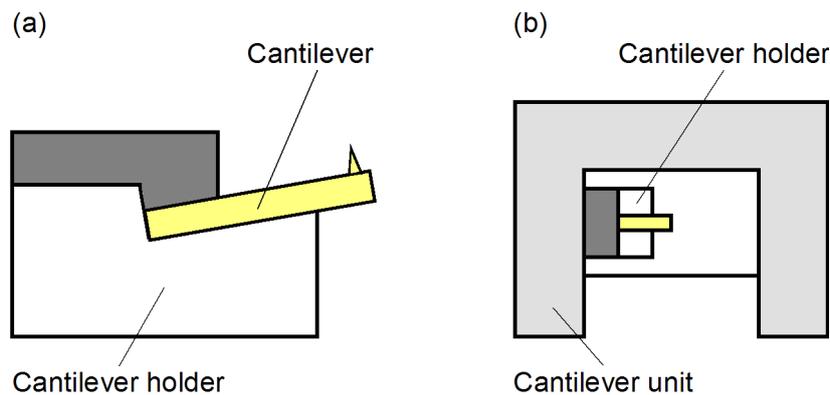


図 2-36 (a)カンチレバーの設置と(b)カンチレバーユニット

①試料を固定した試料台をスキャナー上に設置する。

②図 2-36 のようにカンチレバーをホルダーに設置し、カンチレバーユニットに取り付ける。

③カンチレバーと試料が接触しないように、カンチレバーユニットを SPA400 に取り付ける。

④使用するスキャナーとカンチレバーを Spise32 に設定する。スキャナーは 20  $\mu\text{m}$  を選択する。

・レーザー光軸調整

①ステージを上げてカンチレバーと試料の間隔を約 1 mm に近づける。

②SPA400 に光ヘッド部を取り付ける。

③光ヘッド部に光学顕微鏡を設置し、照明光を点灯させる。

④レーザー位置モニターを起動させる。

⑤SPA400 の表示信号を ADD にする。

⑥光学顕微鏡の CCD 像のピントを合わせる。

⑦ADD 値が最大になるように、光ヘッド部のレーザー調整つまみを回して、レーザー光をカンチレバー先端付近に合わせる。

⑧光学顕微鏡の照明光を消す。

⑨SPA400 の表示信号を FFM および DFM にする。

- ⑩FFM と DFM の調整つまみを回して、それぞれの値を $\pm 1$  以内にする。
- ⑪レーザー位置モニターの中心にレーザー光のスポットが位置していることを確認する。
- ⑫ADD、FFM、DFM の値を確認する。
- ⑬光学顕微鏡を外し、SPA400 のカバーを閉める。

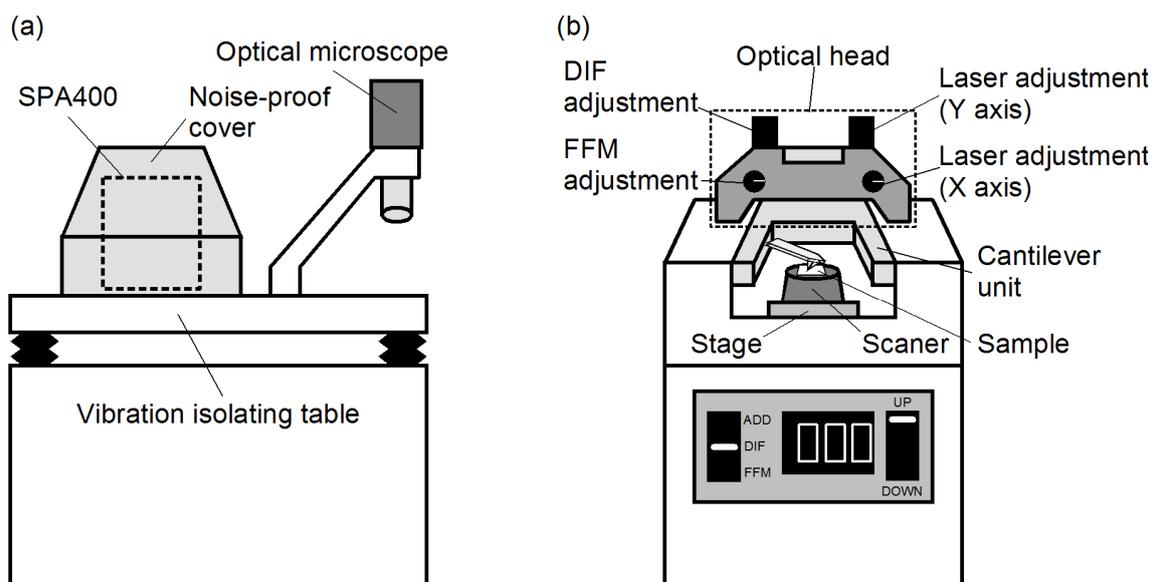


図 2-37 (a)AFM 装置と(b)SPA400 の概観図

・ Q カーブ(共振周波数)測定

- ①Q カーブ測定メニューを開き、カンチレバーに合わせて各種パラメータを設定する。
- ②自動設定にチェックを入れ、Q カーブ測定を行う。
- ③Q カーブが単峰性のピークになっていることを確認する。
- ④Q カーブ測定後のスキャナー電圧が-20 V 付近になっていることを確認する。

・ 測定

- ①測定条件パネル 1 を開き、振幅減衰率、I ゲイン、P ゲインなどを設定する。
- ②自動でカンチレバーを測定領域まで試料に接近させる。
- ③測定条件パネル 1 で形状像と位相像を選択する。
- ④形状像と位相像でスキャンの追従性が良く発振が起これないように、各種パラメータを調整する。
- ⑤測定条件パネル 1 で形状像と電位像を選択する。
- ⑥測定を開始する。

・データ解析

- ①得られた AFM 像の傾き補正を行う。
- ②表面粗さ解析メニューを開き、二乗平均面粗さ(rms)を算出する。なお、rms は次式で定義される。

$$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [Z(x_i)]^2} \quad (2-97)$$

ここで N は測定データ点数、Z(x)は図 2-38 に示すように面粗さの平均からの高さである。

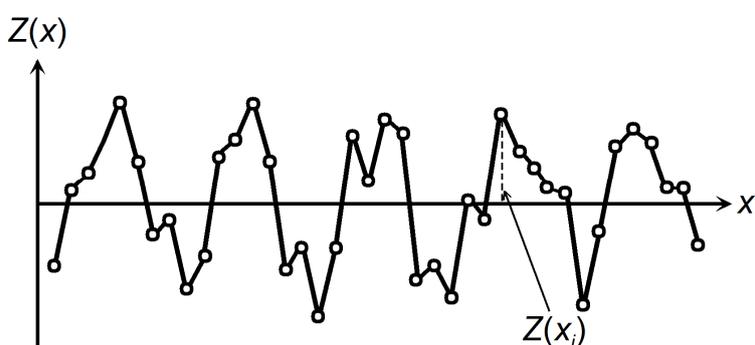


図 2-38 二乗平均面粗さ(rms)の定義

・終了作業

- ①ステージを下げ、カンチレバーと試料を離す。
- ②光ヘッド部、カンチレバーユニット、試料台を取り外す。
- ③ソフトウェアを終了し、パソコンと装置の電源を切る。

## 2.7 Hall 測定

本研究では、分光エリプソメトリー解析によって SnO<sub>2</sub>:F 層のキャリア濃度と移動度の評価を行った。そこで分光エリプソメトリーによる解析結果を検証するため、Hall 測定を実施した。Hall 測定とは、Hall 効果を利用して半導体材料のキャリア濃度や移動度の測定に加えて、伝導型の判定が可能な評価手法である。Hall 効果について、図 2-39(a)を用いて説明する。Hall 効果とは、電流が流れている物質に磁場を印加すると、キャリアがローレンツ力を受けることで電場が生じる現象である。この図では、直方体の N 型半導体材料において電流が x 軸の正方向に流れている。そして z 軸の正方向に磁場を印加すると、キャリアにローレンツ力が作用し①面の方向に移動する。その結果、①面は正電荷による帯電が起るため、①面から②面の方向に電場が生じる。この y 方向に発生した電圧は Hall 電圧と呼ばれ、Hall 電圧から伝導型が判定できる。

次に、キャリア濃度と移動度の測定原理について説明する。本研究では、Hall 測定方法の 1 種である van der Pauw 法を使った。図 2-39(b)は van der Pauw 法における測定試料を示している。

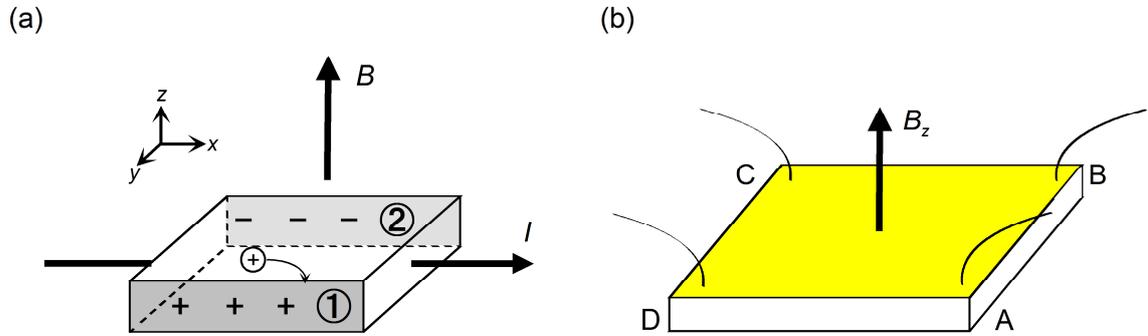


図 2-39 (a)Hall 測定の原理と(b)van der Pauw 測定配置

$\text{SnO}_2:\text{F}$  基板を 10 mm 角に切り出し、A から D の位置に電極を取り付けた。まず AB 間に電流  $I_{AB}$  を流し、CD 間の  $V_{CD}$  電圧を測定する。この場合の抵抗  $R_{AB,CD}$  は次式で示される。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2-98)$$

次に、BC 間に電流  $I_{BC}$  を流し、DA 間の電圧  $V_{DA}$  を測定する。この時の抵抗  $R_{BC,DA}$  は以下のようなになる。

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (2-99)$$

そして最後に、AC 間に電流  $I_{AC}$  を流し、試料平面の垂直方向に磁束密度  $B$  の磁場を印加して BC 間の電圧  $V_{BC}$  を測定する。この時の抵抗を

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (2-100)$$

とすると、抵抗率  $\rho$ 、キャリア濃度  $N$ 、キャリア移動度  $\mu$  は以下のように示される。

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \quad (2-101a)$$

$$N = \frac{B}{ed\Delta R_{AC,BD}} \quad (2-101b)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (2-101c)$$

ここで  $e, d, f$  はそれぞれ電子の電荷、膜厚、試料形状や電極位置に起因する不均一性の補正係数である。補正係数  $f$  は次式から得ることができる。

$$\frac{f}{\ln 2} \operatorname{arc} \cosh \left\{ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right\} = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,AD}}{R_{AB,CD} + R_{BC,AD}} \quad (2-102)$$

参考文献

- 1) H.R. Philipp, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E.D. Palik (Academic Press, New York, 1985)
- 2) D.F. Edwards, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E.D. Palik (Academic Press, New York, 1985)
- 3) R.M.A. Azzam et al., *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- 4) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley, West Sussex, 2007).
- 5) G.A. Niklasson et al., *Appl. Opt.* 20 (1981) 26.
- 6) D.E. Aspnes, *Am. J. Phys.* 50 (1982) 704.
- 7) D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89 (1982) 249.
- 8) C.J.F. Böttcher et al., *Theory of electric polarization*, vol. 2, (Elsevier, Amsterdam, 1978).
- 9) G.E. Jellison, Jr, in *Handbook of Ellipsometry*, edited by H.G. Tompkins et al. (William Andrew, New York, 2005).
- 10) G.E. Jellison, Jr. et al., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371; Erratum, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2137.
- 11) H. Fujiwara et al., *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075109.
- 12) [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com)
- 13) A. Matsuda, *J. NonCryst. Solids* 338-340 (2004) 1

### 第3章 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の分光エリプソメトリー解析

薄膜シリコン太陽電池構造の分光エリプソメトリー解析を行う手順として、この章ではテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の分光エリプソメトリー解析を行った。まず膜面からプローブ光を入射してエリプソメトリー解析を行い、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の光学モデルを構築した。次に膜面入射においてガラス基板の裏面反射がある状態で、インコヒーレント条件のエリプソメトリー計算方法を検証した。そして基板入射解析では、試料表面が平坦な a-Si:H/Glass 試料にて基礎検証を実施した後に、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板について基板入射解析を行った。そして最後に、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の物性についてエリプソメトリー解析結果と直接的手法の比較を行い、エリプソメトリー解析の妥当性を検証した。

#### 3.1 光学モデルと分光エリプソメトリー解析

テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の光学モデルを構築するにあたって、本研究で用いた誘電関数モデルについて説明する。また光学モデルが多層膜の場合において、膜全体の平均的なキャリア特性を算出する方法について示す。

##### 3.1.1 試料構造モデル

本研究では薄膜シリコン太陽電池の光入射側 TCO として一般的に使用されている Asahi-U 基板を分光エリプソメトリー解析に使用した。この Asahi-U 基板は厚さ 1 mm のガラス基板上に成膜されたテクスチャー型 SnO<sub>2</sub>:F 透明導電膜(以下、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板)である。テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の断面 SEM 像を図 3-1 に示す。

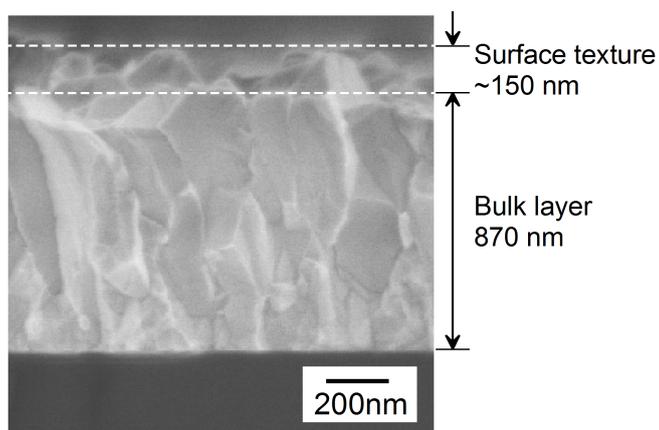


図 3-1 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の断面 SEM 像

図 3-1 から、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層は表面に大きさがランダムなテクスチャー構造を有した多結晶構造であり、テクスチャー領域とバルク領域の膜厚はそれぞれ約 150 nm、870 nm となっている。また、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の粒径はガラス基板との界面付近では最小で約 50 nm であるのに対して、約 500 nm にも達する結晶粒が表面テクスチャー構造を形成している。このガラス界面付近の小さな結晶粒は、表面テクスチャー構造を形成に不可欠な大粒径  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層を成長させるためのシード層だと考えられる。 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の詳細な成膜条件は不明だが、既出の図 1-12 より、多層膜プロセスだと予想される。

本研究では、ガラス基板/ $\text{SnO}_2\text{:F}$  バルク層/表面ラフネス層という構造でテクスチャー  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の光学モデルを構築した。なおバルク層に関しては、後述するように単層と積層のモデルを構築し、光学モデルにおける膜構造の検証を行った。またテクスチャー構造をモデル化した表面ラフネス層の誘電関数は、バルク最上層と void の体積分率を 0.5 : 0.5 とした EMA で定義した。

### 3.1.2 誘電関数モデル

テクスチャー  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の光学モデル構築において、ガラス基板と  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の誘電関数が必要となる。しかし Asahi-U 基板に使われているソーダライムガラス基板を入手することが出来なかったため、本研究では Cauchy モデルを用いてガラス基板の誘電関数を仮定した。式(2-80)において、Cauchy モデルは第 2 項まで使用し、その値を  $A = 1.45$ 、 $B = 0.01 \mu\text{m}^2$  とした。分光エリプソメトリー測定は 0.7 eV から 3.3 eV の範囲で行ったが、一般的にソーダライムガラス基板はこのエネルギー領域で光吸収を示さない<sup>1)</sup>。従って、 $k = 0$  と仮定した。

次に、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層はキャリア濃度が  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  台と高いため、その誘電関数は Tauc-Lorentz モデルと Drude モデルを組み合わせて表現した。図 3-2 は  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の  $\epsilon_2$  スペクトルを模式化したものである。

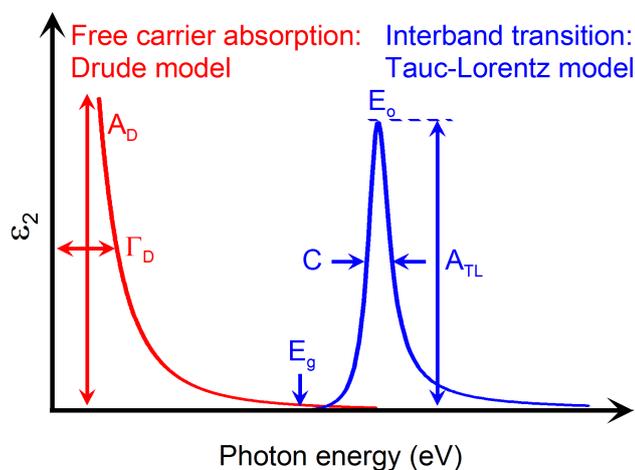


図 3-2  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の誘電関数モデル

SnO<sub>2</sub>:F 層など TCO 材料の誘電関数は一般的に、紫外から可視のエネルギー領域でバンド間遷移を示し、近赤外領域から低エネルギー側でフリーキャリア吸収を示す。従ってバンド間遷移を Tauc-Lorentz モデル、フリーキャリア吸収を Drude モデルで表現した。分光エリプソメトリー解析におけるこのような誘電関数のモデリングは、SnO<sub>2</sub>:F 層だけでなく、ITO 層や ZnO 層においても多数の報告例がある<sup>2)</sup>。

Drude モデルに関して、式(2-89a)と式(2-89b)に示したように、パラメータ  $A_D$  と  $\Gamma_D$  から光学的にキャリア濃度と移動度を評価することが可能である。しかしこの解析において、半導体材料の有効質量  $m^*$  が必要となる。また TCO 材料において、 $m^*$  はキャリア濃度と共に増加する。本研究で用いた Asahi-U 基板を Hall 測定で評価したところ、キャリア濃度は  $2.06 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  という結果が得られた。SnO<sub>2</sub>:F 層と同じ TCO 材料である ZnO と ITO の Drude 解析において、キャリア濃度が約  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の場合に  $m^* \sim 0.3 m_0$  という報告例<sup>2)</sup>があるため、本研究では  $m^* = 0.3 m_0$  として Drude モデルによる解析から光学的キャリア濃度と移動度を評価した。

### 3.1.3 多層膜モデルのキャリア特性解析

本研究では、Hall 測定によるキャリア濃度と移動度を使って、エリプソメトリー解析で得られたキャリア特性の妥当性を評価した。光学モデルにおいて TCO 層が多層膜構造の場合、Hall 測定と分光エリプソメトリー解析結果を比較するには、光学モデルの膜構造について平均的なキャリア濃度と移動度を算出する必要がある。平均的キャリア特性の算出について、2層膜を例に説明する。図 3-3 はドーピング層が 2 層構造の場合における等価回路モデルであり、 $\rho$ 、 $R$ 、 $d$ 、 $S$  はそれぞれ層の抵抗率、抵抗、膜厚、面積である。

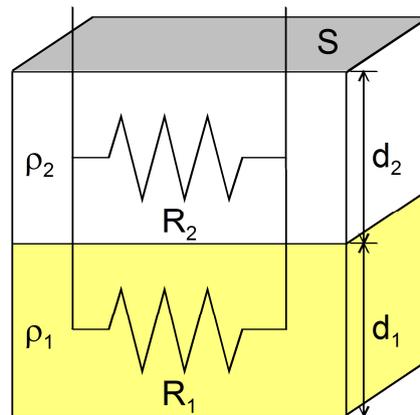


図 3-3 2 層膜構造の透過回路モデル

まず、図 3-3 において膜の平均抵抗  $R_{ave}$  は次式で示される。

$$R_{ave} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3-1)$$

ここで膜の平均抵抗率を  $\rho_{ave}$  とすると、 $R_{ave}$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ次のように書き表せる。

$$R_{ave} = \rho_{ave} \frac{S}{d_1 + d_2} \quad (3-2)$$

$$R_1 = \rho_1 \frac{S}{d_1} \quad (3-3)$$

$$R_2 = \rho_2 \frac{S}{d_2} \quad (3-4)$$

式(3-1)に式(3-2)、(3-3)、(3-4)を代入すると

$$\frac{d_1 + d_2}{\rho_{ave} S} = \frac{d_1}{\rho_1 S} + \frac{d_2}{\rho_2 S} \quad (3-5)$$

より、 $\rho_{ave}$  は層数が  $i$  の場合に次式で表現できる。

$$\rho_{ave} = \frac{d_1 + d_2}{\frac{d_1}{\rho_1} + \frac{d_2}{\rho_2}} = \frac{\sum_i d_i}{\sum_i \frac{d_i}{\rho_i}} \quad (3-6)$$

次に、キャリア濃度は単位体積当たりのキャリア数であるから、膜の平均キャリア濃度  $N_{ave}$  は以下のように算出できる。

$$N_{ave} = \frac{\sum_i N_i d_i}{\sum_i d_i} \quad (3-7)$$

そして平均キャリア移動度は次式で表される。

$$\mu_{ave} = \frac{1}{e N_{ave} \sum_i d_i} \quad (3-8)$$

### 3.2 膜面入射エリプソメトリー評価

プローブ光を薄膜側から照射しガラス基板の裏面反射がある場合について、測定配置モデルから  $(\psi, \Delta)$  スペクトルの計算方法の検討を最初に行った。次に、膜面入射で裏面反射がない場合のエリプソメトリー解析から、テクスチャー  $\text{SnO}_2:\text{F}$  基板の光学モデルを構築した。その光学モデルを用いて基板の裏面反射がある場合の評価を行い、インコヒーレント条件のエリプソメトリー解析を検証した。

### 3.2.1 エリプソメトリー測定配置と解析方法

膜面入射の分光エリプソメトリー測定配置において、基板の裏面反射がない場合とある場合をそれぞれ図 3-4 に示す。プローブ光の入射角は 55 度で、2 つの測定配置は基本的に同じである。しかし基板の裏面反射がない図 3-4(a)の場合ではガラス基板の裏面にメンディングテープを貼っている。メンディングテープの屈折率はガラス基板に近く、またテープ表面の凹凸によって光が散乱するため、裏面反射光を抑える効果が期待できる<sup>1)</sup>。

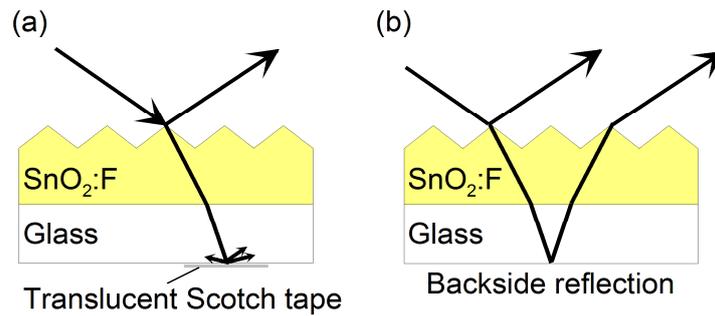


図 3-4 (a)裏面反射がない場合と(b)ある場合の膜面入射エリプソメトリー測定配置

次に、基板の裏面反射がない場合( $IL_{\text{film}}$ )とある場合( $IL_{\text{film-br}}$ )の偏光度と( $\psi, \Delta$ )の測定スペクトルをそれぞれ図 3-5 に示す。

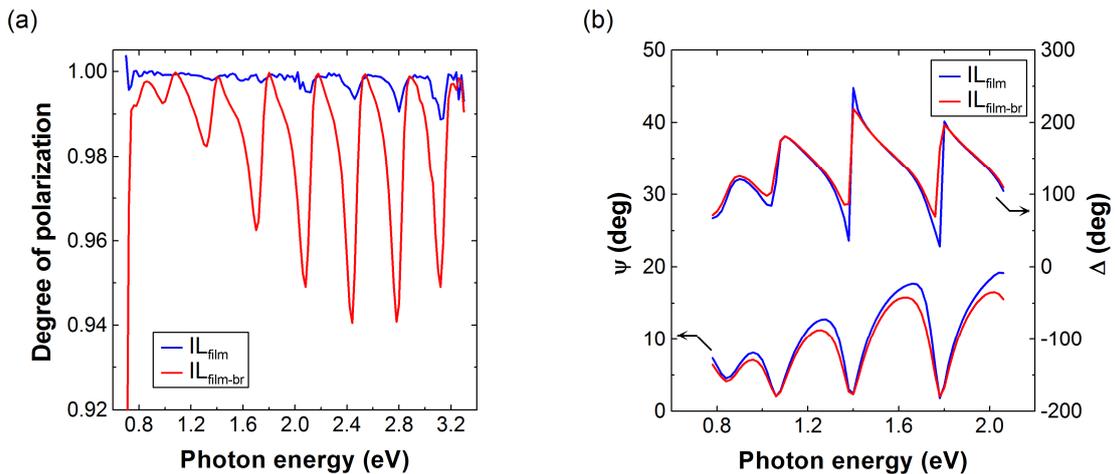


図 3-5 膜面入射エリプソメトリーにおいて基板裏面反射がない場合とある場合の(a)偏光度と(b)( $\psi, \Delta$ )の測定スペクトル

図 3-5(a)に示す偏光度について、ガラス基板の裏面にメンディングテープを貼った  $IL_{film}$  では 0.7 eV 付近と 2.1 eV 付近から 3.3 eV のエネルギー領域で偏光度が 1 より小さくなっており、約 0.8 eV から 2.1 eV の領域では偏光度がほぼ 1 である。それに対して、テープを貼っていない  $IL_{film-br}$  では全波長領域で偏光度が変化しているが、0.8 eV 付近は異常な変化を示している。以上の結果から  $IL_{film}$  で偏光度がほぼ 1 のエネルギー領域は、メンディングテープによってインコヒーレントである基板の裏面反射光が除去されていると考えられる。一方、エリプソメータによる偏光度の測定エラーも報告されており<sup>3)</sup>、低エネルギー側はエリプソメータの光量不足で偏光度が 1 より低下したと予想される。また、高エネルギー領域になるほど光散乱が生じやすくなるため、高エネルギー側はテクスチャーの散乱による影響だと思われる。従って分光エリプソメトリ評価では、測定スペクトルの信頼性が高い約 0.8 eV から 2.0 eV のエネルギー領域に限定して解析を実施することにした。

また図 3-5(b)は、 $(\psi, \Delta)$ 測定スペクトルを示している。この図から、基板の裏面反射によって $(\psi, \Delta)$ スペクトルの振幅は影響を受けるが、薄膜内の光学干渉に起因する干渉波形のエネルギー位置は変化していない。

次に、エリプソメトリ解析に必要な  $(\psi, \Delta)$ スペクトルの計算方法を図 3-6 で説明する。

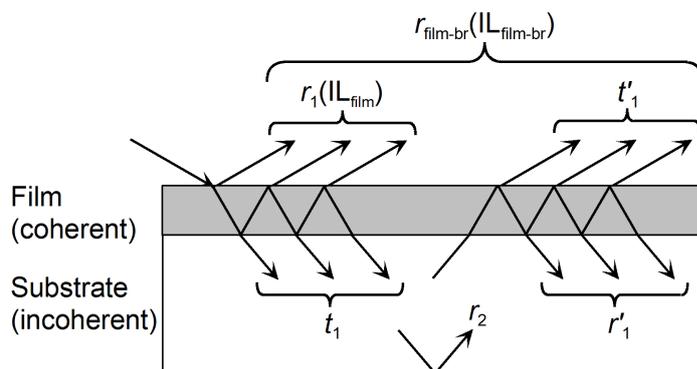


図 3-6 膜面入射エリプソメトリ測定配置における光学モデル

まず基板の裏面反射がない  $IL_{film}$  は、2.1.1.1 で示した通常の手順で振幅反射係数を計算し、 $(\psi, \Delta)$ スペクトルを得ることが出来る。

次に基板の裏面反射がある  $IL_{film-br}$  について $(\psi, \Delta)$ スペクトルの計算手順を示す。図 3-6 は試料内部で生じるプローブ光の透過と反射を記載しており、 $r$  と  $t$  はそれぞれ反射と透過の振幅係数、添え字の 1 と 2 はそれぞれ薄膜と基板に起因することを意味する。ガラス基板から裏面反射がある場合、まずは式(3-9)を使って試料全体からの振幅反射係数を計算する。

$$r_{film-br} = r_1 + t_1 t_1' r_2 \exp(-i2\beta_s) + t_1 t_1' r_2 (r_1' r_2) \exp(-i4\beta_s) + t_1 t_1' r_2 (r_1'^2 r_2^2) \exp(-i6\beta_s) \quad (3-9)$$

ガラス基板からの裏面反射光はインコヒーレントな伝搬であるため、ストークスパラメータを用いて $(\psi, \Delta)$ を算出する。ストークスパラメータは2.1.1.3で説明した各成分の光強度であるから、 $|r_{\text{film-br,p}}|^2$ 、 $|r_{\text{film-br,s}}|^2$ 、 $r_{\text{film-br,p}}^* r_{\text{film-br,s}}$ の光強度が必要となる。光強度は $|r|^2=r^*r$ から計算でき、図2-11に示したように電場ベクトル $E_x$ と $E_y$ をp偏光とs偏光の振幅反射係数 $r_p$ と $r_s$ で置き換えると、 $S_0=r_p r_p^*+r_s r_s^*$ 、 $S_1=r_p r_p^*-r_s r_s^*$ 、 $S_2=2\text{Re}(r_p^* r_s)$ 、 $S_3=2\text{Im}(r_p^* r_s)$ が得られる。p偏光成分 $r_{\text{film-br,p}}$ の光強度の場合は、次式から計算される。

$$\begin{aligned}
 |r_{\text{film-br,p}}|^2 &= (r_{1,p} r_{1,p}^*) \\
 &+ (t_{1,p} t_{1,p}^*) \left( t_{1,p}' t_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \exp[-4|\text{Im}(\beta_s)|] \\
 &+ (t_{1,p} t_{1,p}^*) \left( t_{1,p}' t_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \left( r_{1,p}' r_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \exp[-8|\text{Im}(\beta_s)|] \\
 &+ (t_{1,p} t_{1,p}^*) \left( t_{1,p}' t_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \left( r_{1,p}' r_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \\
 &\cdot \left( r_{1,p}' r_{1,p}'^* \right) (r_{2,p} r_{2,p}^*) \exp[-12|\text{Im}(\beta_s)|]
 \end{aligned} \tag{3-10}$$

上式の $\exp[|\text{Im}(\beta_s)|]$ は基板の光吸収を意味している。 $|r_{\text{film-br,s}}|^2$ と $r_{\text{film-br,p}}^* r_{\text{film-br,s}}$ も同様の計算を行うことで、ストークスパラメータから $(\psi, \Delta)$ スペクトルを算出することが出来る。

### 3.2.2 裏面反射なしにおける分光エリプソメトリー解析

まず基板裏面にテープを貼付し基板の裏面反射を除去した場合において、テクスチャー $\text{SnO}_2:\text{F}$ 基板の光学モデルを検証する。図3-7は本研究で検証したテクスチャー $\text{SnO}_2:\text{F}$ 基板の光学モデルを示している。各モデルの薄膜構造に関して、Aは $\text{SnO}_2:\text{F}$ 層と表面ラフネス層、Bはキャリア濃度が低い $\text{SnO}_2$ 層の上に $\text{SnO}_2:\text{F}$ 層と表面ラフネス層、Cは $\text{SnO}_2$ 層の上にキャリア特性の異なる2つ $\text{SnO}_2:\text{F}$ 層と表面ラフネス層、そしてDは3つの $\text{SnO}_2:\text{F}$ 層と表面ラフネス層で構成した。

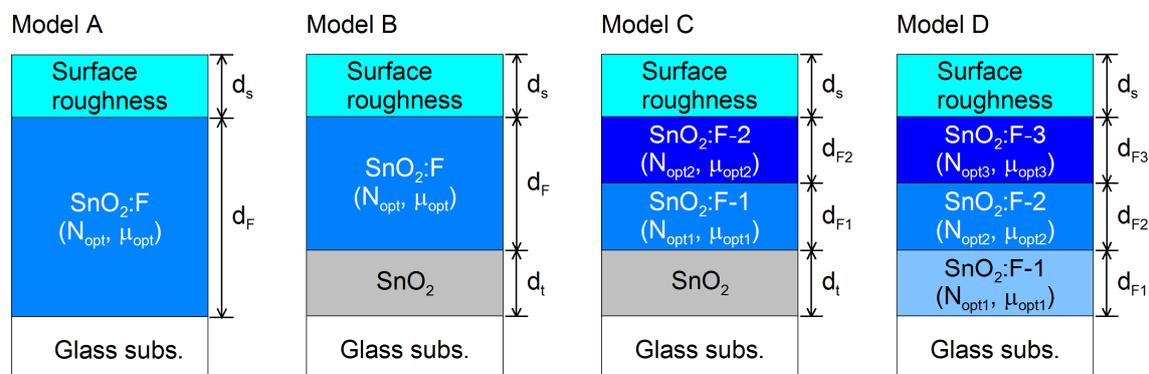


図3-7 テクスチャー $\text{SnO}_2:\text{F}$ 基板の光学モデル

次に、図 3-7 の光学モデルで適用した誘電関数モデルについて説明する。分光エリプソメトリーではキャリア濃度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上でないとはフリーキャリア吸収を評価することが困難であるため<sup>4)</sup>、キャリア濃度が低いと仮定した  $\text{SnO}_2$  層の誘電関数は Tauc-Lorentz モデルのみを使用し、キャリア特性の解析は行っていない。また Tauc-Lorentz モデルは 5 つのパラメータ  $\{A_{\text{TL}}, C, E_g, E_0, \epsilon_1(\infty)\}$  を有するため、多層膜の光学モデルでは解析パラメータの数が非常に多くなる。そこで解析パラメータを  $A_{\text{TL}}$  のみとし、 $\text{SnO}_2$  層では、 $C = 12 \text{ eV}$ 、 $E_g = 3.0 \text{ eV}$ 、 $E_0 = 9.0 \text{ eV}$ 、 $\epsilon_1(\infty) = 1$  で固定した。また  $\text{SnO}_2:\text{F}$  層では、 $C = 12 \text{ eV}$ 、 $E_g = 3.0 \text{ eV}$ 、 $E_0 = 7.0 \text{ eV}$ 、 $\epsilon_1(\infty) = 1$  である。解析パラメータ数の削減のため、分光エリプソメトリー評価では  $\epsilon_1(\infty) = 1$  で固定される場合が多い。また  $\{C, E_g, E_0\}$  を固定した理由は図 3-8 で説明する。

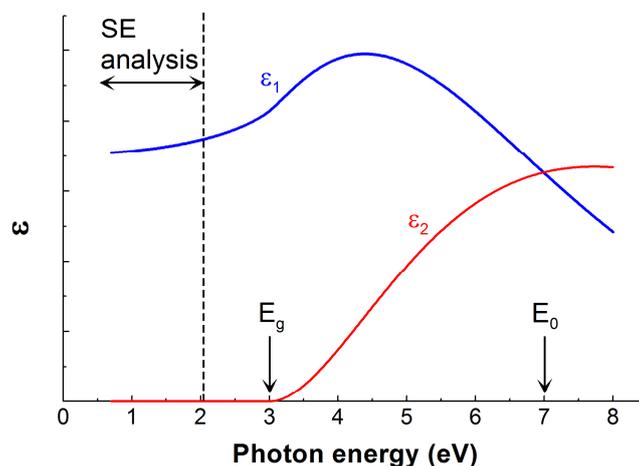


図 3-8 Tauc-Lorentz モデルによる誘電関数化

図 3-8 は Tauc-Lorentz モデルのパラメータを  $C = 12 \text{ eV}$ 、 $E_g = 3.0 \text{ eV}$ 、 $E_0 = 7.0 \text{ eV}$  とした場合の誘電率を示している。本研究では解析エネルギー領域を約  $0.8 \text{ eV}$  から  $2.0 \text{ eV}$  としており、このエネルギー領域における  $\text{SnO}_2$  層の誘電関数は図 3-8 に示すように  $\epsilon_1$  が低エネルギー側へ単調に減少し、光吸収を示す  $\epsilon_2$  は  $0$  となる。以上より  $\text{SnO}_2$  層のバンドギャップは解析エネルギー領域から大きく離れているため、 $E_g = 3.0 \text{ eV}$  と固定してもエリプソメトリー解析への影響は少ない。また  $\text{SnO}_2$  層の誘電関数の  $E_0$  も紫外領域に存在すると考えられ、 $C$  も  $\epsilon_2$  スペクトルの半値幅であるから、上記の値で固定しても解析に影響しない。従って  $\{C, E_g, E_0\}$  を固定し、 $A_{\text{TL}}$  で誘電率の大きさをフィッティングするようにした。なお  $\text{SnO}_2:\text{F}$  層の誘電関数は、 $A_{\text{TL}}$  のみを解析パラメータとした Tauc-Lorentz モデルに、Drude モデルの  $\{A_D, \Gamma_D\}$  を解析パラメータとすることで表現できると考えられる。

次に、上記4つのモデルによる解析と測定の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルを図3-9に示す。

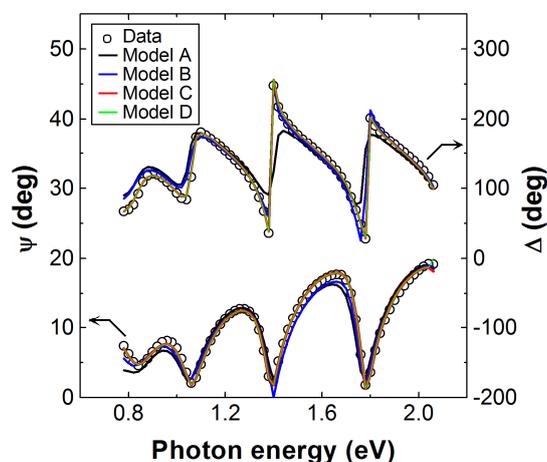


図3-9 膜面入射によるテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F基板のエリプソメトリー解析

MSEはモデルA、B、C、Dでそれぞれ20.1、12.1、3.9、3.9となり、モデルCとDは同等の結果になった。その理由として、モデルDはバルク領域を3つのSnO<sub>2</sub>:F層で構成しているが、エリプソメトリー解析結果ではバルク最下層のSnO<sub>2</sub>:F-1層がフリーキャリア吸収を示さなかったためである。すなわち、3つのバルク層のうち最下層がSnO<sub>2</sub>層であるモデルCと実質的に同じ膜構造となっている。

先述のとおりAsahi-U基板の成膜プロセスは不明だが、バルクが1層のモデルAではMSEが高いことから、実際にSnO<sub>2</sub>:F膜は多層構造になっていると考えられる。エリプソメトリー解析では一般的に、光学モデルの層構造を複雑にすることでMSEが改善される。一方エリプソメトリー解析結果では、モデルBからモデルCへドープ層を1層追加することでフィッティングが大きく改善し、モデルCとDでMSEが変わらないことから、モデルCの膜構造で試料の光学特性を十分に表現できていると判断できる。モデルCによるSnO<sub>2</sub>層と2つのSnO<sub>2</sub>:F層の誘電関数を図3-10に、解析パラメータ値と信頼区間を表3-1に示す。

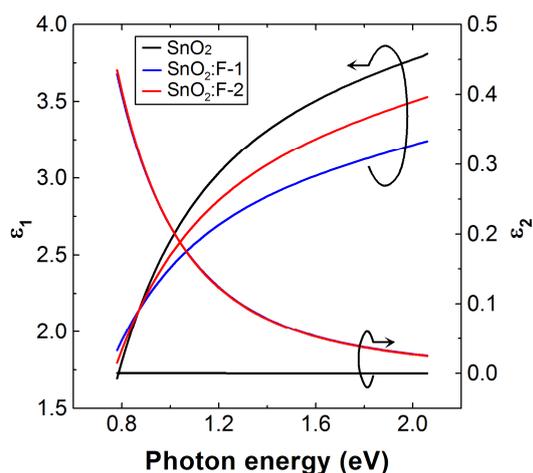


図3-10 モデルCによる膜面入射エリプソメトリー解析結果から得られたSnO<sub>2</sub>層とSnO<sub>2</sub>:F層の誘電関数

表 3-1 モデル C によるテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板のエリプソメトリー解析結果

層構造	パラメータ	解析結果
表面ラフネス層	$d_s$ (nm)	$44.1 \pm 1.7$
	$d_{F2}$ (nm)	$354.8 \pm 11.6$
SnO <sub>2</sub> :F-2 層	$A_{TL2}$ (eV)	$122.4 \pm 1.7$
	$A_{D2}$ (eV)	$1.165 \pm 0.058$
	$\Gamma_{D2}$ (eV)	$0.1874 \pm 0.0295$
	$d_{F1}$ (nm)	$389.8 \pm 9.8$
SnO <sub>2</sub> :F-1 層	$A_{TL1}$ (eV)	$107.5 \pm 2.2$
	$A_{D1}$ (eV)	$0.9370 \pm 0.0557$
	$\Gamma_{D1}$ (eV)	$0.2377 \pm 0.1270$
SnO <sub>2</sub> 層	$d_t$ (nm)	$127.0 \pm 8.8$
	$A_{TL}$ (eV)	$111.3 \pm 2.8$

### 3.2.3 裏面反射ありにおけるエリプソメトリー解析

次に、プローブ光を薄膜側から照射しガラス基板の裏面反射がある場合の解析を行った。膜構造は図 3-7 のモデル C を適用し、エリプソメトリー解析では( $\psi$ ,  $\Delta$ )のみフィッティングを行い、解析で得られるストークスパラメータから偏光度を算出した。図 3-11 は $\psi$ ,  $\Delta$ )と偏光度において、測定と解析のスペクトルを示している。

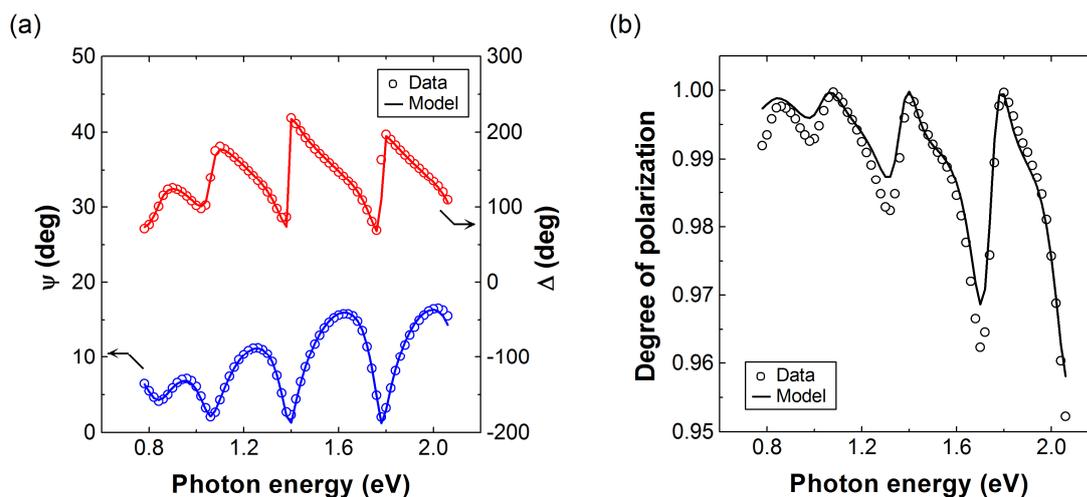


図 3-11 基板裏面反射がある場合の(a)( $\psi$ ,  $\Delta$ )と(b)偏光度における測定と解析のスペクトル

図 3-11 から分かるように、 $(\psi, \Delta)$ と偏光度ともに良くフィッティングしている。また基板の裏面反射がある場合の解析パラメータ値と信頼区間を、裏面反射がない場合と比較して表 3.3.2 にまとめている。裏面反射ありとなしにおいて各解析パラメータ値に差異はほとんどなく、また両解析パラメータ値は信頼区間に入っている。従って基板の裏面反射が存在する場合でも、インコヒーレント伝搬を考慮した計算方法によってエリプソメトリー解析を行えることが実証された。

表 3-2 基板裏面反射ありとなしにおける SnO<sub>2</sub>:F 基板のエリプソメトリー解析結果

層構造	パラメータ	解析結果	
		裏面反射あり	裏面反射なし
表面ラフネス層	$d_s$ (nm)	$42.2 \pm 1.7$	$44.1 \pm 1.7$
	$d_{F2}$ (nm)	$350.6 \pm 7.4$	$354.8 \pm 11.6$
SnO <sub>2</sub> :F-2 層	$A_{TL2}$ (eV)	$122.4 \pm 1.4$	$122.4 \pm 1.7$
	$A_{D2}$ (eV)	$1.119 \pm 0.029$	$1.165 \pm 0.058$
	$\Gamma_{D2}$ (eV)	$0.1885 \pm 0.0160$	$0.1874 \pm 0.0295$
	$d_{F1}$ (nm)	$391.0 \pm 7.1$	$389.8 \pm 9.8$
SnO <sub>2</sub> :F-1 層	$A_{TL1}$ (eV)	$109.2 \pm 1.5$	$107.5 \pm 2.2$
	$A_{D1}$ (eV)	$0.9102 \pm 0.0321$	$0.9370 \pm 0.0557$
	$\Gamma_{D1}$ (eV)	$0.2214 \pm 0.0321$	$0.2377 \pm 0.1270$
SnO <sub>2</sub> 層	$d_t$ (nm)	$124.9 \pm 5.3$	$127.0 \pm 8.8$
	$A_{TL}$ (eV)	$109.7 \pm 0.8$	$111.3 \pm 2.8$

### 3.3 基板入射エリプソメトリー評価

3.2.3 項でインコヒーレント条件におけるエリプソメトリー計算方法を確立することが出来たため、次に基板入射解析に取り組んだ。まずは試料表面が平坦な a-Si:H/Glass 試料を使って測定配置モデルから $(\psi, \Delta)$ スペクトルの計算方法を検討し、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板について基板入射解析を行った。

#### 3.3.1 a-Si:H/Glass による基板入射エリプソメトリーの基礎検証

本研究で用いた Asahi-U 基板は SnO<sub>2</sub>:F 層が複雑な多層構造でありテクスチャー構造を有するため、まずは表面ラフネスが少なくバルク領域を単層として光学モデルが構築可能な a-Si:H/Glass 基板を用いて基板入射エリプソメトリーの基礎検証を行った。試料は厚さ 0.5

mm の Eagle XG 基板の上にプラズマ CVD によって a-Si:H 層を約 200 nm 堆積させたものである。また、a-Si:H 層の成長条件は章 2.2 に示すとおりである。

a-Si:H/Glass 基板に対する基板入射の測定配置モデルを図 3-12 に示しており、基板表面と薄膜からの両方の反射光を測定している。図 3-12 において、試料全体からの振幅反射係数は 3.2.3 と同様に式(3-9)で与えられるが、ここで振幅反射係数  $r_2$  は a-Si:H/void 構造からの反射成分を表現している。また  $(\psi, \Delta)$  スペクトルも同様に、式(3-10)のように各偏光成分の光強度を計算し、ストークスパラメータから算出すれば良い。なお光学モデルについては、a-Si:H 層の誘電関数を Tauc-Lorentz モデルで表現し、表面ラフネス層は EMA を適用した。

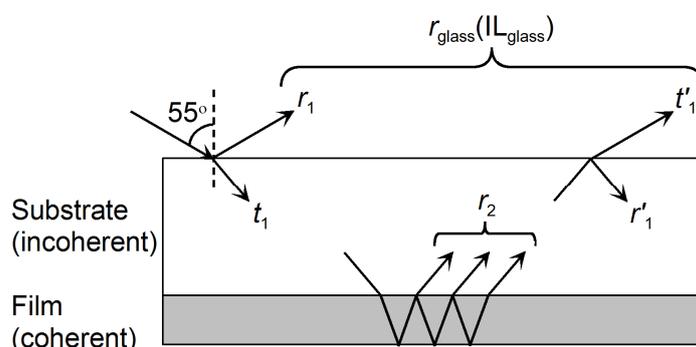


図 3-12 基板入射エリプソメトリー測定配置における光学モデル

本研究では基板入射と共に膜面入射のエリプソメトリー測定を行い、その結果を比較した。膜面入射測定は、3.2.3 項と同様に基板の裏面反射を含んだ状態で行った。a-Si:H/Glass 基板において、膜面入射と基板入射の  $(\psi, \Delta)$  測定スペクトルを図 3-13 に示す。

この図において膜面入射は青色、基板入射は赤色で示されており、測定スペクトルはプロット、解析スペクトルは実線である。a-Si:H 層の強い光吸収の影響で、2.5 eV より高エネルギー側では薄膜による干渉波形が認められない。a-Si:H 層が透明な 1.9 eV より低エネルギー側では、 $\psi$  スペクトルにおいて膜面入射と基板入射で完全に一致しており、2.15 eV 付近に見られるボトムのエネルギー位置も一致している。エリプソメトリー解析結果については、膜面入射と基板入射の両方で測定と解析のスペクトルが非常に良く一致

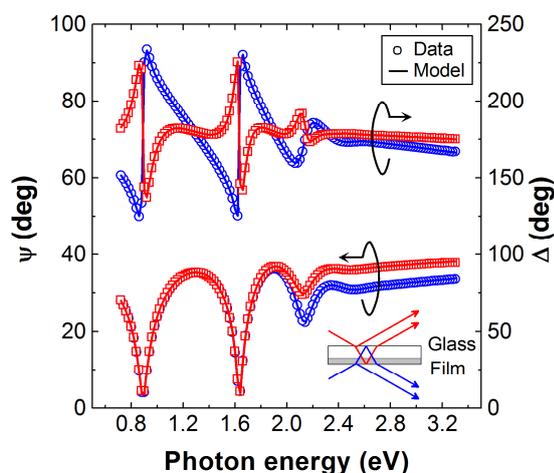


図 3-13 a-Si:H/Glass に対する基板入射と膜面入射のエリプソメトリー解析結果

している。膜面入射と基板入射におけるエリプソメトリー解析パラメータ値を表 3-3 に示す。この表から、両解析値はほぼ一致していることが確認できる。以上から、図 3-12 に示すモデルによって基板入射エリプソメトリー解析は可能であることが示された。

表 3-3 基板入射と膜面入射における a-Si:H/Glass のエリプソメトリー解析結果

層構造	パラメータ	解析結果	
		基板入射	膜面入射
表面ラフネス層	$d_s$ (nm)	$1.3 \pm 0.8$	$1.3 \pm 0.1$
	$d_b$ (nm)	$204.1 \pm 0.3$	$204.5 \pm 0.2$
	$A_{TL}$ (eV)	$206.8 \pm 3.9$	$204.0 \pm 2.1$
a-Si:H バルク層	$C$ (eV)	$2.252 \pm 0.0428$	$2.201 \pm 0.0265$
	$E_g$ (eV)	$1.723 \pm 0.0084$	$1.720 \pm 0.0048$
	$E_0$ (eV)	$3.551 \pm 0.0155$	$3.549 \pm 0.008$
	$\epsilon_1(\infty)$	1 (固定)	1 (固定)

### 3.3.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果

テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板に対する基板入射エリプソメトリーの測定配置モデルを図 3-14 に示す。テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板による基板入射エリプソメトリーの検証では、厚さ 4 mm のガラス基板を屈折率マッチング剤(アニソール)で貼り合わせた。ガラス基板の厚さを実質的に 5 mm と厚くすることで、薄膜シリコン太陽電池モジュール(ガラス基板の厚みは約 4 mm)の測定条件がシミュレーションできる。この様にガラス基板が厚い場合、ガラス基板の表面反射光と薄膜からの反射光が重なることなく空間的に分離される。そして基板表面からの反射光をエリプソメータのアーチャーで遮ることで、薄膜からの反射光のみを測定できる。基板表面からの反射光が測定に含まれない場合、インコヒーレント条件であるガラス基板中をプローブ光が伝搬するにも関わらず、測定光は完全偏光となる。なお基板入射測定配置においても、プローブ光の入射角はガラス基板のブリュースター角に相当する 55 度とした。図 2-4(a)よりガラス基板のみを測定する場合は、p 偏光の反射強度が得られないことになる。しかし図 3-14 の測定配置では、ガラス表面の反射光を遮り薄膜からの反射光を測定しているため、入射角がガラス基板のブリュースター角に相当しても p 偏光の反射強度が完全には失われない。従って、ガラス基板入射のエリプソメトリー解析に大きく影響しないと考えている。仮に入射角を大きくすると、試料表面における照射面積が大きくなるため、ガラス基板表面と膜面からの反射光が部分的に重なる。この場合、2つの光線の重なり具合を定量化するのは困難であり、測定および解析において不安定な要因となる。

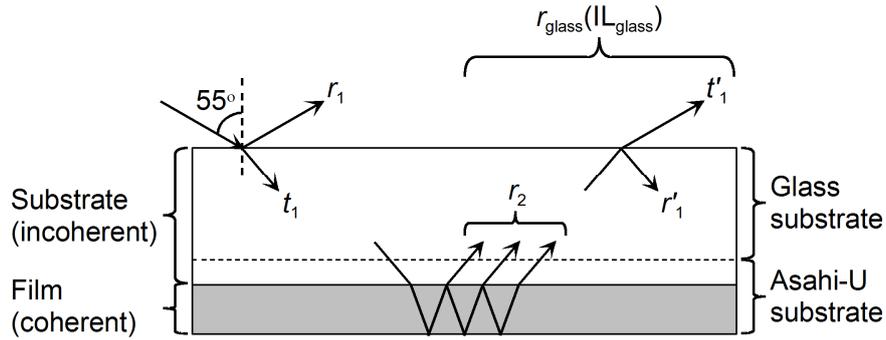


図 3-14 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板に対する基板入射測定配置モデル

図 3-14 から、基板入射の測定配置で得られる振幅反射係数  $r_{\text{glass}}$  は次式で表現できる。

$$r_{\text{glass}} = t_1 t'_1 r_2 \exp(-i2\beta_s) \quad (3-11)$$

ここで式(3-11)の右辺は、ガラス基板中で 1 回のみ反射した光線を意味している。これは、ガラス基板が実質的に 5 mm と非常に厚いため、ガラス基板中を 2 回以上反射した光線は空間的に 1 回反射した光線と分離され、エリプソメータで検出されないからである。次にストークスパラメータを算出に必要な各成分の光強度は以下で示される。

$$|r_{\text{glass},p}^*|^2 = (t_{1,p}^* t_{1,p}^*) (t'_{1,p} t'_{1,p}) (r_{2,p}^* r_{2,p}^*) \exp[-4|\text{Im}(\beta_s)|] \quad (3-12)$$

$$|r_{\text{glass},s}^*|^2 = (t_{1,s}^* t_{1,s}^*) (t'_{1,s} t'_{1,s}) (r_{2,s}^* r_{2,s}^*) \exp[-4|\text{Im}(\beta_s)|] \quad (3-13)$$

$$r_{\text{glass},p}^* r_{\text{glass},s} = (t_{1,p}^* t_{1,s}) (t'_{1,p} t'_{1,s}) (r_{2,p}^* r_{2,s}) \exp[-4|\text{Im}(\beta_s)|] \quad (3-14)$$

上式を式(3-11)に代入すると、ガラス基板入射において( $\psi, \Delta$ )が算出される。

テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板について、膜面入射(基板裏面反射なし)と基板入射における( $\psi, \Delta$ )測定スペクトルを図 3-15 に比較した。(  $\psi, \Delta$  )スペクトルに関して a-Si:H/Glass 基板では膜面入射と基板入射における干渉波形のエネルギー位置が一致しているのに対して、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板ではエネルギー位置が一致していない。2.1.1.1 項で説明したように、干渉波形は薄膜内部におけるプローブ光の伝搬光路長に起因するため、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板では 2 つの測定配置によって膜厚が異なって検出されていると解釈できる。また、SnO<sub>2</sub>:F 層は a-Si:H 層のように強い光吸収を示さないにもかかわらず、図 3-13 のように 2 つの測定配置による  $\psi$  スペクトルが一致していない。これらの原因として、基板入射測定配置ではプローブ光の屈折によりテクスチャー領域への入射角が膜面入射時と異なるため、テクスチャーによる光散乱の度合いが異なり、2 つの測定配置においてテクスチャー構造が異なって検出されている可能性がある。

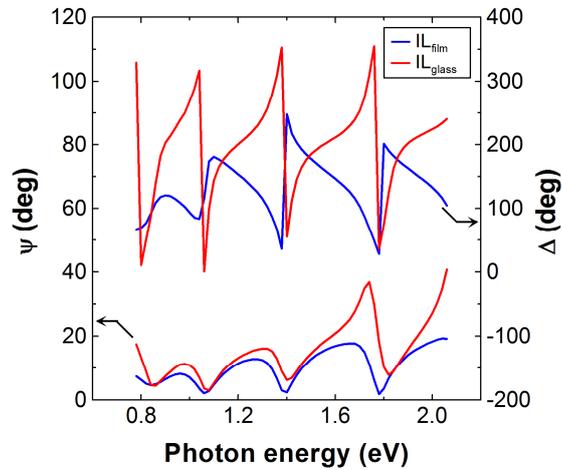


図 3-15 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の膜面入射と基板入射における( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル

この推測に基づき、本研究では膜面入射と基板入射の同時データ解析を行うことで、基板入射エリプソメトリー評価に対する解析精度の向上を試みた。この同時データ解析において、モデルCの各層の誘電関数、SnO<sub>2</sub>層とSnO<sub>2</sub>:F-1層の膜厚は膜面入射と基板入射で等しいが、表面テクスチャーに近いSnO<sub>2</sub>:F-2層と表面ラフネス層の膜厚が2つの測定配置で異なって検出されると仮定した。また解析エネルギー範囲については偏光度スペクトルを参考に決定した。図3-16に膜面入射と基板入射における偏光度の測定スペクトルを示す。

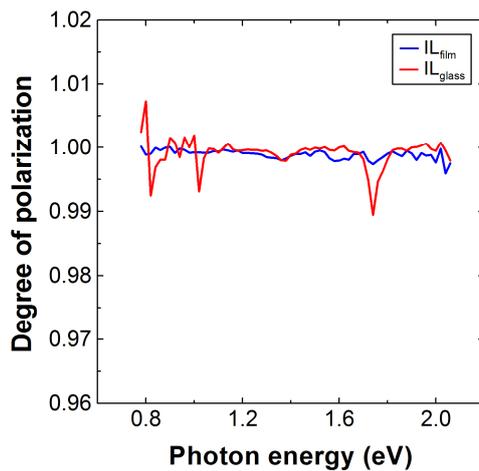


図 3-16 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の膜面入射と基板入射における偏光度

膜面入射は3.2.1項で示したように、0.8 eV から 2.0 eV のエネルギー領域で偏光度がほぼ 1 のため、裏面反射が抑えられコヒーレント条件が満たされている。一方、基板入射は図 3-14 に示すように膜面反射光のみを測定したが、主に 1.0 eV 以下の低エネルギー領域で偏光度が 1 から外れた値となっている。以上の結果から測定スペクトルの信頼性を考慮して、基板入射スペクトルは 1.0 eV 以上のエネルギー領域で、そして膜面入射については 0.8 eV から 2.0 eV のエネルギー領域において、同時エリプソメトリー解析を行った。基板入射と膜面入射の同時解析スペクトルを図 3-17 に、解析パラメータ値を表 3-4 に示す。

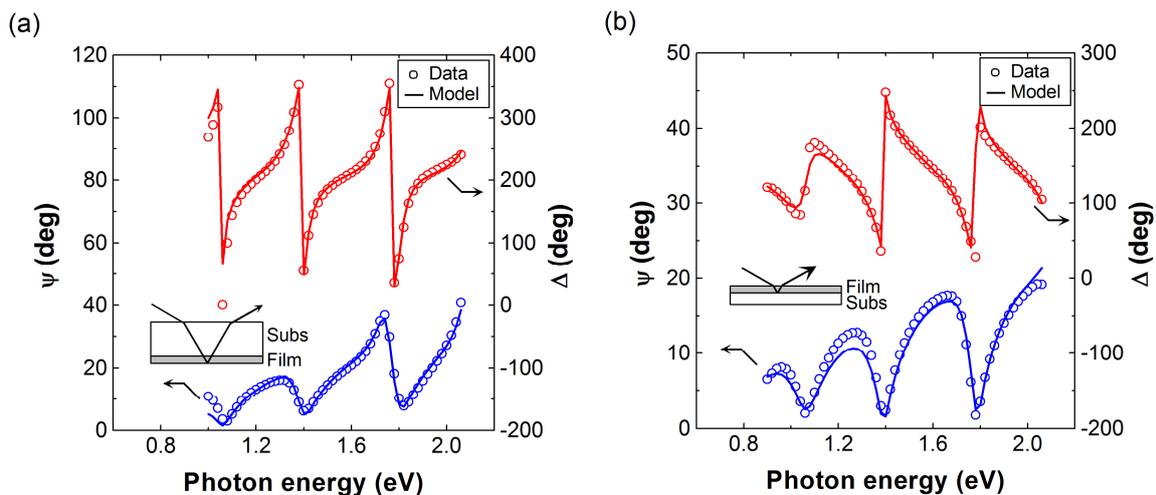


図 3-17 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の(a)基板入射と(b)膜面入射スペクトル

表 3-4 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の基板入射と膜面入射の同時解析結果

層構造	パラメータ	解析結果	
		基板入射	膜面入射
表面ラフネス層	$d_s$ (nm)	$72.2 \pm 2.7$	$46.5 \pm 10.8$
	$d_{F2}$ (nm)	$358.8 \pm 14.5$	$371.0 \pm 14.7$
SnO <sub>2</sub> :F-2 層	$A_{TL2}$ (eV)	$112.3 \pm 14.7$	
	$A_{D2}$ (eV)	$0.9878 \pm 0.1129$	
	$\Gamma_{D2}$ (eV)	$0.0935 \pm 0.1190$	
	$d_{F1}$ (nm)	$456.7 \pm 14.5$	
SnO <sub>2</sub> :F-1 層	$A_{TL1}$ (eV)	$104.8 \pm 2.9$	
	$A_{D1}$ (eV)	$1.104 \pm 0.1139$	
	$\Gamma_{D1}$ (eV)	$0.2486 \pm 0.0817$	
SnO <sub>2</sub> 層	$d_t$ (nm)	50 (固定)	
	$A_{TL}$ (eV)	$116.3 \pm 2.6$	

図 3-17 から基板入射と膜面入射ともに、解析スペクトルは測定スペクトルに良く一致した。なお  $\text{SnO}_2$  層の膜厚はエリプソメトリー解析の感度が低かったため、表 3-4 に示すように 50 nm で固定している。表面ラフネス層の膜厚値については、基板入射が  $d_s = 72.2$  nm であるのに対して、膜面入射における同時解析結果は  $d_s = 46.5$  nm であり、膜面入射の方がテクスチャー構造は小さく見積もられた。これは上記の推測が正しいことを裏付ける結果となった。この結果について以下に考察する。図 3-18 はテクスチャー  $\text{SnO}_2:\text{F}$  基板に対して 55 度でガラス基板側から入射するプローブ光の伝搬を示している。ここで、プローブ光の波長は解析エネルギー領域の中間程度である 1.4 eV とし、 $\text{SnO}_2:\text{F}$  層の屈折率は光学モデルで設定した  $\text{SnO}_2$  層と  $\text{SnO}_2:\text{F}$  層の平均値を用いた。基板入射エリプソメトリーでは、空気/ガラス基板の界面とガラス基板/ $\text{SnO}_2:\text{F}$  層の界面における屈折により、55 度で照射されるプローブ光は  $\text{SnO}_2:\text{F}$  バルク層中を約 28 度で伝搬すると見積もられる。それに対して膜面入射では表面テクスチャー領域に 55 度でプローブ光が照射される。従って、膜面入射の方がテクスチャー構造への入射角は大きいため、プローブ光の散乱が大きく、表面ラフネス層が基板入射よりも薄く見積もられたと考えられる。

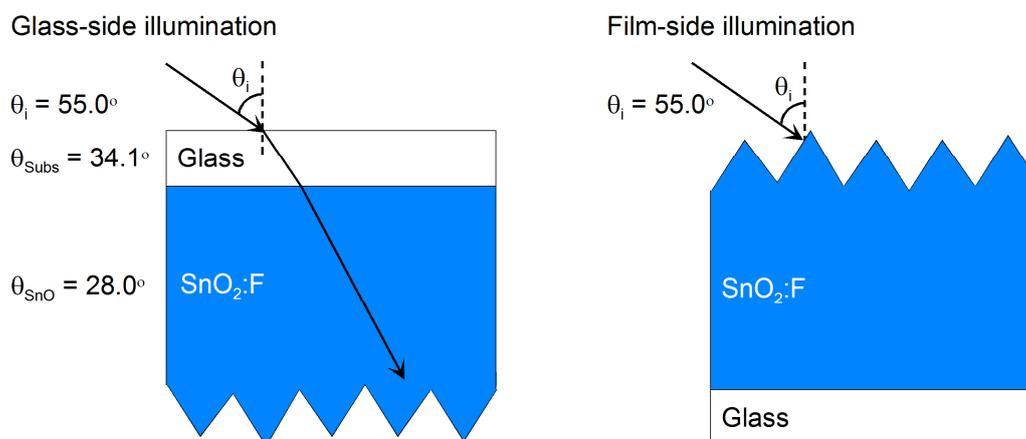


図 3-18 テクスチャー  $\text{SnO}_2:\text{F}$  基板のエリプソメトリー測定配置におけるプローブ光の伝搬

### 3.3.3 基板入射エリプソメトリーの光学モデル改良

3.3.2 項では基板入射測定データの信頼性を考慮して、偏光度スペクトルの結果を基に 1.0 eV 以上においてエリプソメトリー解析を行った。この解析値による計算スペクトルを 0.7 eV から示したのが図 3-19 である。1.0 eV 以上では測定スペクトルと解析スペクトルが良く一致しているにも関わらず、1.0 eV より低エネルギー側ではフィッティングが非常に悪い。本研究の目的は薄膜シリコン太陽電池構造をエリプソメトリー解析することであり、裏面金属電極が形成された状態では膜面入射と基板入射の同時解析を行うことはできない。従

って、基板入射のみで低エネルギー側でも良いフィッティングが得られるように、光学モデルの更なる検討を行った。

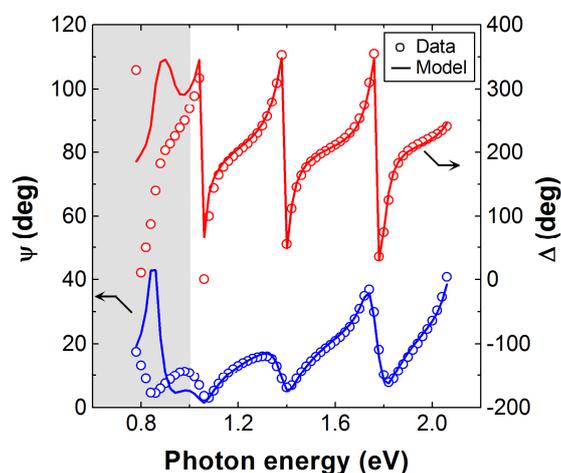


図 3-19 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の基板入射における解析と測定(ψ, Δ)スペクトル

3.2.2 項の結果から、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板は多層膜構造であることが予想され、また図 3-2 で示したように TCO 層の誘電関数は高エネルギー側でバンド間遷移、低エネルギー側でフリーキャリア吸収が現れる。従って 1.0 eV 以下の低エネルギー側においてフィッティングが悪い原因として、深さ方向に対するフリーキャリア吸収の変化を適切にモデル化できていない可能性が挙げられる。膜面入射エリプソメトリー解析結果では図 3-7 のモデル C、すなわち表面ラフネス層/SnO<sub>2</sub>:F-2 層/SnO<sub>2</sub>:F-1 層/SnO<sub>2</sub>層/ガラス基板の膜構造で十分に良好なフィッティングが得られたが、ここではフリーキャリア吸収の深さ変化に自由度を与えるため、バルク領域が 3 つの SnO<sub>2</sub>:F 層で構成されるモデル D を再検証した。また Asahi-U 基板のオフライン工程では、図 1-12 に示すように、ガラス基板中のアルカリ拡散防止のため SiO<sub>2</sub>層が成膜される。本研究で用いた Asahi-U 基板の詳細な膜構造は不明だが、ここではガラス基板上に膜厚 50 nm の SiO<sub>2</sub>層を仮定して光学モデルを再構築した。さらに、ガラス基板の誘電関数も変更を施した。3.2.2 項において膜面入射時にガラス基板の裏面反射がある状態でもエリプソメトリー解析は精度良く行うことが出来ているため、ガラス基板の光学特性は表現できていると考えられる。しかし基板入射ではプローブ光の入射側であるガラス基板がより一層エリプソメトリー解析に敏感である。そこで基板入射測定時に貼り合わせたガラス基板のエリプソメトリー評価を行い、ガラス基板の誘電関数を解析して光学モデルに適用した。なお、ガラス基板の誘電関数は Cauchy モデルにて  $A = 1.505$ 、 $B = 0.00565 \mu\text{m}^2$ 、 $k = 0$  である。検証で用いた光学モデルを図 3-20 に示す。また、図 3-7 と図 3-20 の光学モデルにおけるガラス基板および SiO<sub>2</sub>層の誘電関数を図 3-21 に示す。

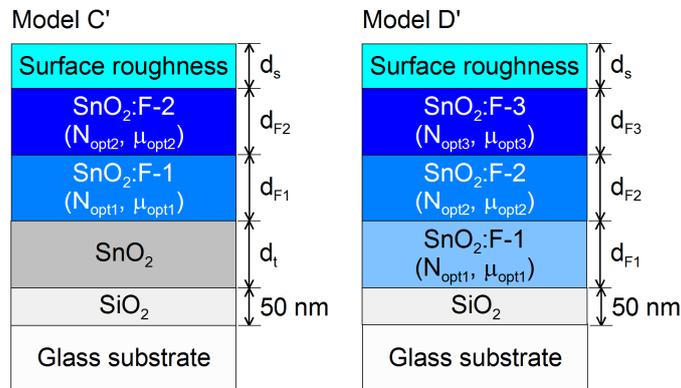


図 3-20 テクスチャー-SnO<sub>2</sub>:F 基板の光学モデル

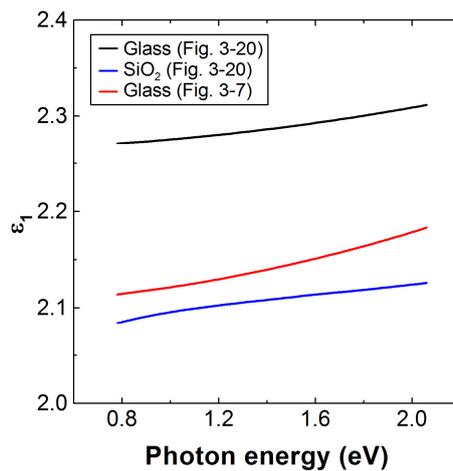


図 3-21 ガラス基板と SiO<sub>2</sub> 層の誘電関数

次に基板入射のエリプソメトリー測定配置を図 3-22 のように変更した。図 3-22 は図 3-12 と同じ測定配置となっており、この測定では 4 mm 厚のガラス基板の貼り合わせを行わなかった。その理由として、テクスチャー-SnO<sub>2</sub>:F 基板の上に a-Si:H 層などを成膜するプロセスにおいて、ガラス基板を貼り合わせる際に使用する屈折率マッチング剤の洗浄作業を避けるためである。また本研究で用いた Asahi-U 基板のガラス厚さは 1 mm のため、プローブ光の照射側と裏面側の反射光を空間的に分離することができず、重なってしまう。従って 3.3.1 項で行った a-Si:H/Glass の基板入射と同様に、ガラス表面と薄膜からの両方の反射光を測定した。この場合は 3.3.2 項と異なり測定光は部分偏光であるが、3.3.1 項のエリプソメトリー解析結果からガラス基板入射の計算方法は部分偏光でも問題がないことを確認している。

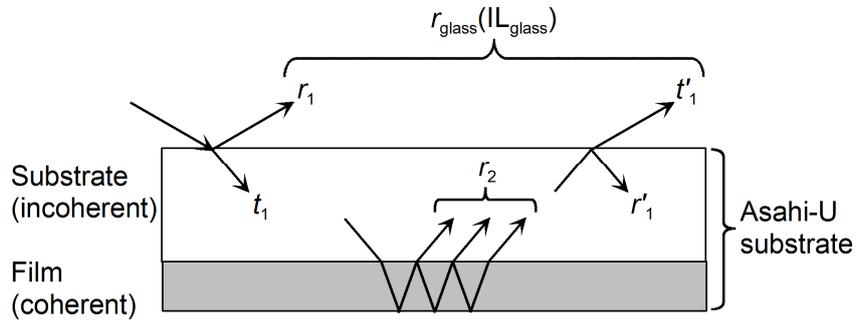


図 3-22 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板に対する基板入射測定配置モデル

図 3-20 の光学モデル C' と D' による基板入射エリプソメトリー解析の結果を図 3-23 に示す。この図から、モデル D' では  $(\psi, \Delta)$  の両スペクトルにおいて全エネルギー領域に渡って、測定と解析のスペクトルを非常に良く一致させることができた。それに対してモデル C' では、 $\Psi$  スペクトルにおいてモデル D' と同様に非常に良いフィッティングが得られているが、1.1 eV より低エネルギー領域において  $\Delta$  スペクトルの振幅がフィッティングできていない。なお、モデル C' と D' による MSE はそれぞれ 5.577 と 2.972 である。モデル D' による解析パラメータ値を表 3-5 に、解析によって得られた 3 つの SnO<sub>2</sub>:F バルク層の誘電関数を図 3-24 に示す。

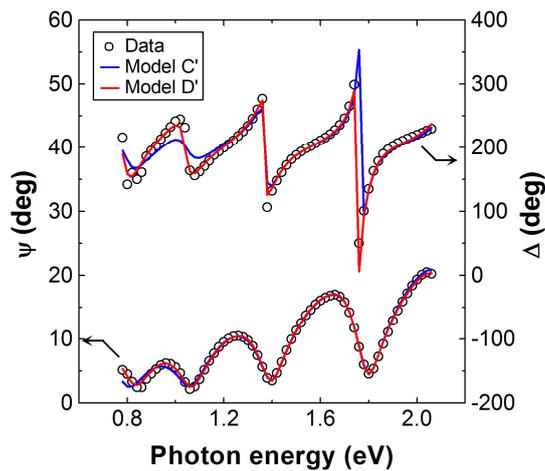


図 3-23 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板のモデル D' による基板入射エリプソメトリー解析

表 3-5 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板のモデル D'による基板入射解析結果

層構造	パラメータ	解析結果
表面ラフネス層	$d_s$ (nm)	$69.4 \pm 2.4$
	$d_{F3}$ (nm)	$368.0 \pm 10.9$
SnO <sub>2</sub> :F-3 層	$A_{TL3}$ (eV)	$136.92 \pm 3.3$
	$A_{D3}$ (eV)	$0.8254 \pm 0.1234$
	$\Gamma_{D3}$ (eV)	$0.07890 \pm 0.0654$
SnO <sub>2</sub> :F-2 層	$d_{F2}$ (nm)	$446.7 \pm 15.3$
	$A_{TL2}$ (eV)	$124.4 \pm 4.5$
	$A_{D2}$ (eV)	$0.7723 \pm 0.1110$
	$\Gamma_{D2}$ (eV)	$0.1219 \pm 0.0892$
SnO <sub>2</sub> :F-1 層	$d_{F1}$ (nm)	$86.4 \pm 20.4$
	$A_{TL1}$ (eV)	$166.8 \pm 5.1$
	$A_{D1}$ (eV)	$1.309 \pm 0.0826$
	$\Gamma_{D1}$ (eV)	$0.2577 \pm 0.0683$

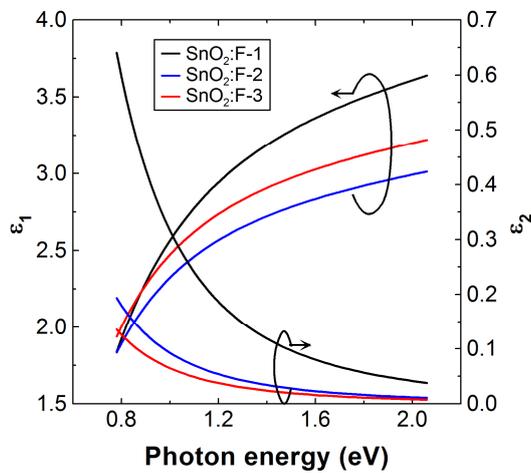


図 3-24 モデル D'で得られたテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の誘電関数

図 3-24 において、バルク SnO<sub>2</sub>:F 最下層である SnO<sub>2</sub>:F-1 層は 3 つのバルク層で最も大きなフリーキャリア吸収を示している。それに対してモデル C'では TCO バルク層がノンドープの SnO<sub>2</sub> 層であるため、モデル D'ではバルク最下層を SnO<sub>2</sub>:F 層へ変更したことより、基板入射エリプソメトリーにおいて低エネルギー領域のフィッティングが大きく改善されたと考えられる。

また、モデル D' から  $\text{SiO}_2$  層を除いた場合とガラスの光学定数を変更しなかった場合における MSE はそれぞれ 3.156 と 3.947 である。この 2 つの要素は、TCO 最下層を  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層と設定したことに比較するとフィッティング改善への貢献度は高くないものの、図 3-21 に示す様な僅かな誘電関数の変化でも MSE が低下しており、エリプソメトリー解析の感度が高いことを証明している。

さらにモデル D' におけるガラス基板の誘電関数と  $\text{SiO}_2$  層が膜面入射エリプソメトリー解析に及ぼす影響を確認するため、膜面入射測定配置で基板の裏面反射がある場合の再解析を行った。そのエリプソメトリー解析で得られた 3 つの  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の誘電関数を図 3-25 に示す。図 3-24 とは異なり、バルク最下層である  $\text{SnO}_2\text{:F-1}$  層はほとんどフリーキャリア吸収を示さず、3.2.2 項とモデル D と同等の解析結果となった。以上より、本研究で用いた Asahi-U 基板の膜面入射と基板入射によるエリプソメトリー解析において、バルク最下層のキャリア特性が異なって検出されている。エリプソメトリーではプローブ光の入射側ほど解析感度が高いと予想されるため、測定配置によってバルク最下層の解析結果に差が生じたと考えられる。

しかしプローブの入射方向によってバルク最下層のキャリア解析結果がこれほど大きな影響を受けた原因の一つに、入射方向でテクスチャーによる光散乱が異なる点も考慮する必要があると考えられる。

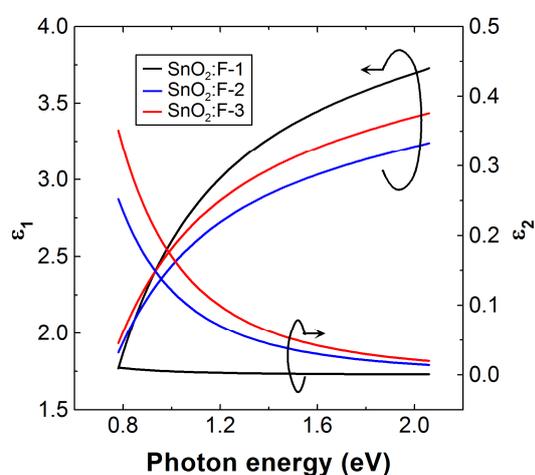


図 3-25 モデル D' を使った膜面入射解析によるテクスチャー  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の誘電関数

### 3.4 物性評価

テクスチャー  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板に対する基板入射と膜面入射のエリプソメトリー評価結果を検証するため、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  バルク膜厚、表面ラフネス、キャリア濃度、キャリア移動度について、直接的評価法による結果との比較を行った。エリプソメトリーと直接的評価法の結果を表 3-6 に、またテクスチャー  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の表面 AFM 像を図 3-26 に示した。表 3-6 に示すエリプソメトリー解析結果について、基板入射は 3.3.3 項のモデル D'、膜面入射は 3.3.2 項の裏面反射なしによる評価結果である。また直接的評価法に関しては、 $\text{SnO}_2\text{:F}$  バルク膜厚が図 3-1 に示す断面 SEM 像、表面ラフネスは表面 AFM 像から得られた rms、キャリア濃度とキャリア移動度は Hall 測定による結果である。

表 3-6 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板に対するエリプソメトリーと直接的評価法の比較

	エリプソメトリー解析結果		直接的評価法
	基板入射	膜面入射	
バルク膜厚 (nm)	901.1	871.6	870
表面ラフネス (nm)	69.4	44.1	40.1
キャリアー濃度 (cm <sup>-3</sup> )	1.84 × 10 <sup>20</sup>	2.28 × 10 <sup>20</sup>	2.06 × 10 <sup>20</sup>
キャリアー移動度 cm <sup>2</sup> /(V s)	36.5	18.6	42.2

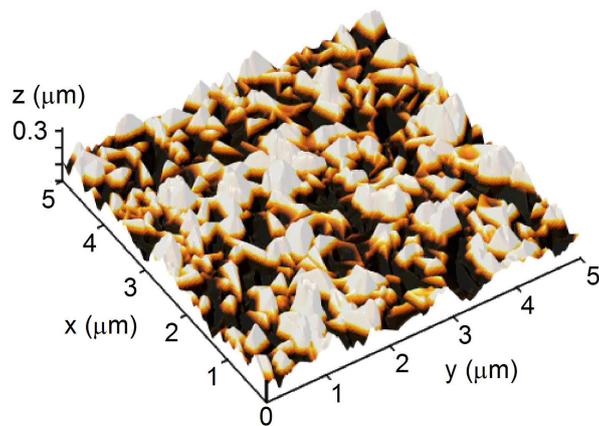


図 3-26 テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の表面 AFM 像

エリプソメトリー解析から得られたバルク膜厚は基板入射と膜面入射で 3.4%の差は存在するものの、SEM で得られた結果と良く一致している。従って、テクスチャー構造を有する試料に対しても、基板入射エリプソメトリー解析によって膜構造を精度良く評価することが出来ている。またテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の表面ラフネスについて、AFM から得られた rms と膜面入射の結果は非常に良く一致している。我々の研究グループは、rms が 35 – 65 nm と膜成長条件の異なるテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 層について、従来のエリプソメトリー膜面入射測定配置で得られた表面ラフネス層の膜厚  $d_s$  が rms ~  $d_s$  の関係にあることを確認している<sup>5)</sup>。しかし本研究で行った基板入射測定配置では、 $d_s$  が rms より 73%も大きな値を示した。その原因は図 3-18 で説明したように、基板入射測定配置ではテクスチャーによる光散乱が膜面入射に比べて少ないと考えられる。また図 3-1 より表面テクスチャーの最大高さは約 150 nm であるため、基板入射測定配置はテクスチャー構造を感度良く評価できる。

次にキャリアー特性に関して、キャリアー濃度はエリプソメトリー解析値と Hall 測定結果が 11%以内の差で一致している。しかしキャリアー移動度については、エリプソメトリー解析は Hall 測定より 21%も小さな値を示した。この結果について以下に考察する。2.7 項

で示したように、Hall 測定値は実際に試料に流した電流と作用した電圧に基づいている。従って、本研究で用いたような多結晶材料においては、粒界が Hall 測定結果に影響を与える。それに対してエリプソメトリー解析値はフリーキャリア吸収に基づいている。すなわちエリプソメトリー評価ではプローブ光が照射された領域に存在する結晶粒の平均的なキャリア特性を Drude モデルから見積もっているため、粒界はエリプソメトリー解析値に影響しないと考えられる。それにも拘わらず、キャリア移動度について Hall 測定結果がエリプソメトリー解析値よりも大きな値を示した原因の一つに、大粒径 SnO<sub>2</sub>:F 層のパーコレーションによるキャリア輸送の促進が考えられる<sup>2)</sup>。図 3-27 は Hall 測定におけるテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 層の電気伝導の概念図である。

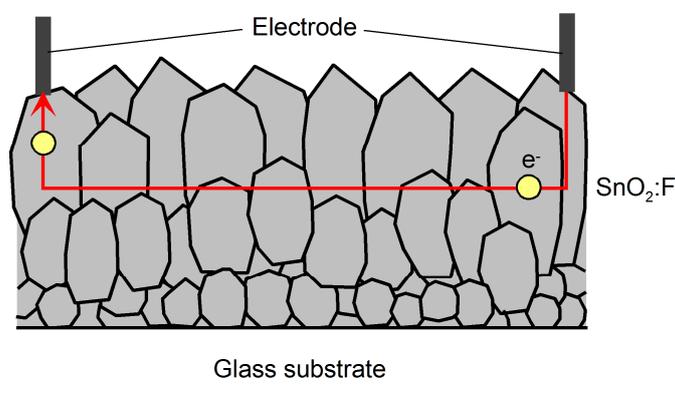


図 3-27 テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板の電気伝導の概念図

図 3-1 に示す SEM 像から、ガラス基板の界面付近では結晶粒が最小で約 50 nm であるのに対して、表面付近では粒径が約 500 nm にも達する SnO<sub>2</sub>:F 結晶粒も確認できる。従ってキャリアが大きな結晶粒を優先的に伝導し、キャリア輸送が促進された可能性も挙げられる。ここで基板入射エリプソメトリー解析から見積もられた光学モデルにおける各 SnO<sub>2</sub>:F 層の光学的キャリア濃度  $N_{\text{opt}}$  および移動度  $\mu_{\text{opt}}$  はそれぞれ、SnO<sub>2</sub>:F-1 層で  $N_{\text{opt}} = 2.85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{\text{opt}} = 15.0 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、SnO<sub>2</sub>:F-2 層で  $N_{\text{opt}} = 1.68 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{\text{opt}} = 31.7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 、SnO<sub>2</sub>:F-3 層で  $N_{\text{opt}} = 1.80 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_{\text{opt}} = 48.9 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  である。このように基板入射エリプソメトリー解析では SnO<sub>2</sub>:F 層の膜成長に伴って  $\mu_{\text{opt}}$  が高くなっており、最表面付近の大粒径に相当する領域では  $\mu_{\text{opt}}$  がホール測定値よりも大きくなっている。従って高いキャリア移動度を有する大粒径 SnO<sub>2</sub>:F 層のパーコレーションによって、Hall 移動度が高く測定された可能性が挙げられる。一方でエリプソメトリー解析は、SnO<sub>2</sub>:F 多層膜構造の光学モデルにおいて深さ方向に平均的なキャリア特性を算出しているため、 $\mu_{\text{opt}}$  が Hall 測定よりも低くなったと思われる。

参考文献

- 1) R.A. Synowicki, Phys. Status Solidi (c) 5 (5) (2008) 1085.
- 2) H. Fujiwara et al., Phys. Rev. B 71 (2005) 075109.
- 3) M. Kildemo et al., Thin Solid Films 313–314 (1998) 108.
- 4) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley, West Sussex, 2007).
- 5) M. Akagawa et al., J. Appl. Phys. 112 (2012) 083507.

## 第4章 テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$ 構造の分光エリプソメトリー解析

テクスチャー $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板の上にプラズマ CVD で  $\text{a-Si:H}$  層を成膜した試料の分光エリプソメトリー解析を行った。前章において  $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板のテクスチャー領域は EMA を適用した 1 つの表面ラフネス層を設定してエリプソメトリー解析を行ったが、テクスチャー  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  構造では異なった光学モデルをエリプソメトリー解析に適用する必要がある。まず膜面入射について、本研究室で既に開発した光学モデルを用いて解析を行い、そして基板入射のエリプソメトリー解析を検証した。次に基板入射解析において新規の光学モデルを構築し、光学モデルの最適化を行った。

### 4.1 テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$ 構造の光学モデルと膜面入射エリプソメトリー解析

テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  構造の解析において、テクスチャーによる構造不均一性と光学応答を考慮した光学モデルを本研究室では既に開発している。ここでは光学モデルを説明し、その光学モデルを用いて膜面入射エリプソメトリー解析を行った。

#### 4.1.1 テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$ 構造の光学モデル

図 4-1 は Asahi-U 基板と、Asahi-U 基板の上にプラズマ CVD で  $\text{a-Si:H}$  層を成膜した試料(テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  構造)の表面 SEM 像<sup>1)</sup>である。 $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の表面テクスチャーは形状がランダムで大きさが不均一であることが分かる。そして Asahi-U 基板の上に  $\text{a-Si:H}$  層を成膜すると、テクスチャー構造に沿って膜が堆積されていくため  $\text{a-Si:H}$  層の表面もランダムで不均一なテクスチャー構造になっている。また  $\text{SnO}_2\text{:F}$  層の表面はピラミッドの様なやや鋭い形状をしているのに比べて、 $\text{a-Si:H}$  層の表面形状は丸みを帯びている。

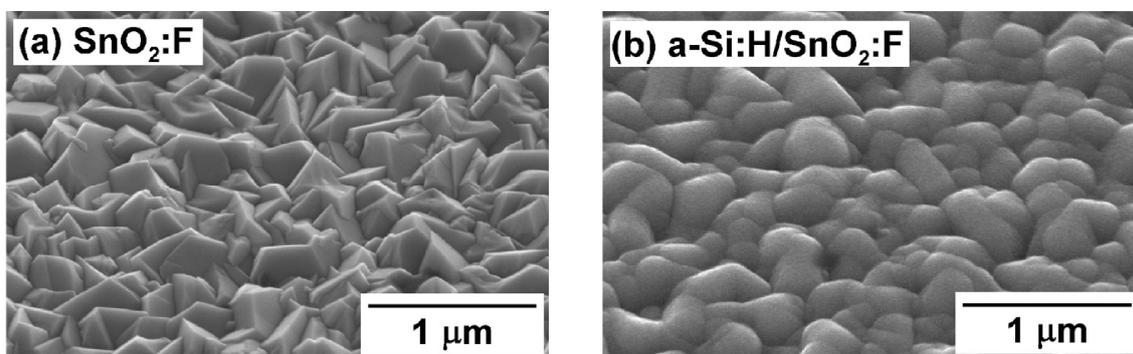


図 4-1 (a)テクスチャー $\text{SnO}_2\text{:F}$  基板と(b)テクスチャー $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  構造の表面 SEM 像<sup>1)</sup>

前章において、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の光学モデルはテクスチャー領域に EMA を適用した表面ラフネス層を設定しただけで、基本的には平坦な膜構造の試料と光学モデルは変わらない。しかし図 4-1(b)のような膜構造に対しては、平坦試料とは異なったアプローチの光学モデルが必要なことを本研究で明らかにしている<sup>1)</sup>。テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリ解析モデルを図 4-2 に示す。このモデルでは表面積モデルと EMA 多層モデルを適用しており、その説明を以下に記述する。

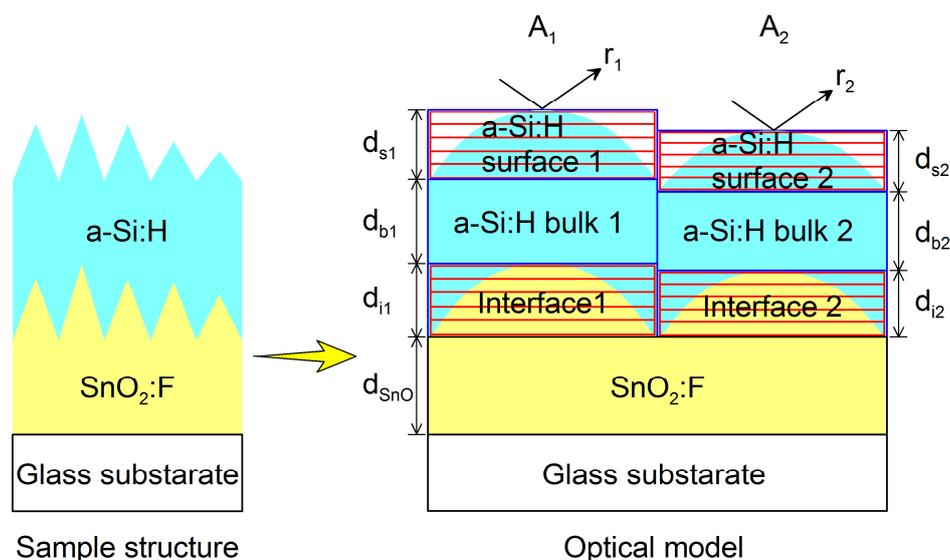


図 4-2 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデル

#### 4.1.1.1 表面積モデル

図 4-2 において不均一な SnO<sub>2</sub>:F 層と a-Si:H 層のテクスチャー構造に対し、光学モデルでは SnO<sub>2</sub>:F 層テクスチャーから試料表面までの構造を 2 つの領域に分割して異なる膜厚値を設定している。このようなモデル化で、テクスチャーによる膜構造の不均一性を表現している。2 領域から 3 領域以上に分割するとエリプソメトリ解析における MSE がより低下するが、2 領域でも十分に良いフィッティングが得られることを既に確認している<sup>1)</sup>。そこで本研究では、解析パラメータ数を必要最小限に抑えるため 2 領域の割合を 0.5 ずつに固定してエリプソメトリ解析を行った。この光学モデルにおいて、試料全体からの振幅反射係数は次式で与えられる。

$$r_{total} = A_1 r_1 + A_2 r_2 \quad (4-1)$$

ここで A<sub>1</sub> と A<sub>2</sub> はそれぞれ領域 1 と 2 の面積割合、r<sub>1</sub> と r<sub>2</sub> はそれぞれ領域 1 と 2 の振幅反射係数である。また A<sub>1</sub> = A<sub>2</sub> = 0.5 である。

#### 4.1.1.2 EMA 多層モデル

テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板のエリプソメトリー解析では、SnO<sub>2</sub>:F 層のテクスチャー構造に対して EMA による表面ラフネス層を適用し、良好なフィッティングを得ることが出来た。図 3-1 に示すようにテクスチャー構造は最大で 150 nm に達するにも関わらず EMA 単層が適用できた理由は、SnO<sub>2</sub>:F 層の屈折率が約 1.9 と比較的 low、その EMA 層の屈折率は 1.5 未満となるからである。しかし a-Si:H 層がテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板上に成膜されると、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面領域および a-Si:H 表面領域の屈折率は大きくなるため、光学モデルにおいて界面領域および表面領域を EMA 単層で表現することは困難になる。そのような場合でも、図 4-2 に示すように界面層および表面ラフネス層を多層に分割し、EMA における体積分率を深さ方向に変化させることで、屈折率と膜厚が共に大きな界面および表面の光学特性を表現することが出来る<sup>1)</sup>。本研究室で開発された EMA 多層モデルを図 4-3 に示す。

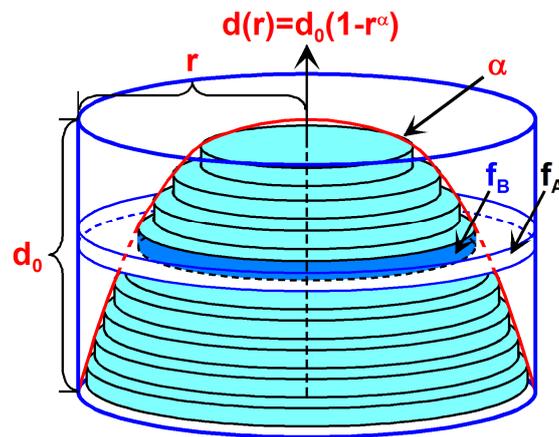


図 4-3 EMA 多層モデル<sup>1)</sup>

この図ではテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造における表面 a-Si:H テクスチャー領域をモデル化した場合で、テクスチャー領域全体を半径  $r = 1$  の円柱として多層に分割している。ここで塗りつぶした円盤(相 B)は a-Si:H 成分、その周りの輪帯(相 A)は void 成分に相当する。そして円柱の各分割層において、相 A および相 B の体積分率が EMA に適用される。この EMA 多層モデルでは、以下の式で相 A の半径が深さ方向に変化する。

$$d(r) = d_0(1 - r^\alpha) \quad (4-2)$$

ここで  $d_0$ 、 $r$ 、 $\alpha$  はそれぞれ円柱の総膜厚、相 A の半径、曲率パラメータである。式(4-2)から、下から  $j$  番目の分割層における相 A の体積は幾何的に次式から得られる。

$$V(d_j) = \pi r (d_j)^2 (d_0/m) \quad (4-3)$$

ここで  $m$  は分割数である。以上の関係より、相 A および相 B の体積分率  $f_A$  と  $f_B$  はそれぞれ以下で与えられる。

$$f_A(d_j) = \frac{V(0) - V(d_j)}{V(0)} \beta \quad (4-4)$$

$$f_B(d_j) = 1 - f_A(d_j) \quad (4-5)$$

ここで  $V(0)$ 、 $\beta$  はそれぞれ円柱全体を  $m$  個に分割した体積、最上層における相 A の体積分率である。本研究では、a-Si:H 表面テクスチャー構造を 10 分割してパラメータ  $\beta$  を適用している。一方、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面構造においては  $\beta = 0$  と固定することで、光学モデル中の解析パラメータ数を削減した。ここで  $\beta = 0$  の場合、最上層は相 A の体積分率が 0 であるから実質的に相 B のみになってしまう。従って、10 分割で得られる 9 層目までの EMA 多層構造を a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面構造に適用した。

この EMA 多層モデルによる深さ方向の体積分率を図 4-4 に示す。図 4-4 は  $\beta = 1$ 、 $m = 10$  において曲率  $\alpha$  が 0.5、1、5 の場合における相 B の体積分率プロファイルである。 $\alpha$  が小さい場合は上層部 ( $d/d_0$  が大きい) における相 B の体積分率が低く、テクスチャーは先端が細い形状になる。一方  $\alpha$  が大きい場合、上層部で相 B の体積分率が高く、テクスチャーは丸みを帯びた形状になる。また曲率  $\alpha$  が 0.5 の様に小さいか 5 の様に大きい場合、EMA 多層構造の下層部では体積分率の変化が大きい。それに対して上層部では体積分率の変化が小さくなる特徴がある。

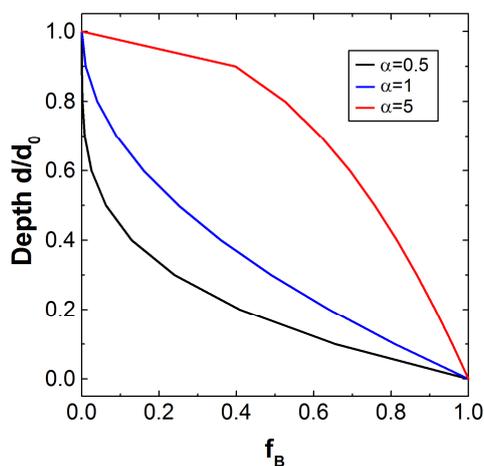


図 4-4 EMA 多層モデルにおける深さ方向の体積分率変化

#### 4.1.2 膜面入射エリプソメトリーの解析結果と検証

図 4-5 にテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルを示す。テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板

の膜構造と各層の誘電関数は、図 3-19 に示したモデル D' を適用している。SnO<sub>2</sub>:F バルク層までは従来の光学モデルと同じだが、SnO<sub>2</sub>:F テクスチャーから表面側で表面積モデルと EMA 多層モデルが適用されている。さらに、解析パラメータ数を減らすため a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面層の  $\alpha_i$  と、a-Si:H 表面ラフネス構造の膜厚、 $\alpha_s$ 、 $\beta$  は、表面積モデルの領域 1 と 2 で同じ値を使用した。

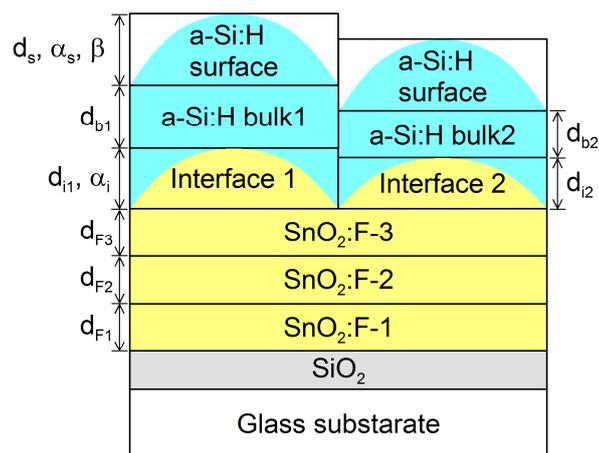


図 4-5 テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデル

また a-Si:H 層の成膜条件は 2.2.2 項に示した通りであり、誘電関数は Tauc-Lorentz モデルで表現した。Tauc-Lorentz モデルパラメータはそれぞれ  $A_{TL} = 211.90$  eV、 $C = 2.33$  eV、 $E_g = 1.688$  eV、 $E_0 = 3.656$  eV、 $\epsilon_1(\infty) = 0.440$  である<sup>2)</sup>。図 4-6 に a-Si:H 層の誘電関数を示す。

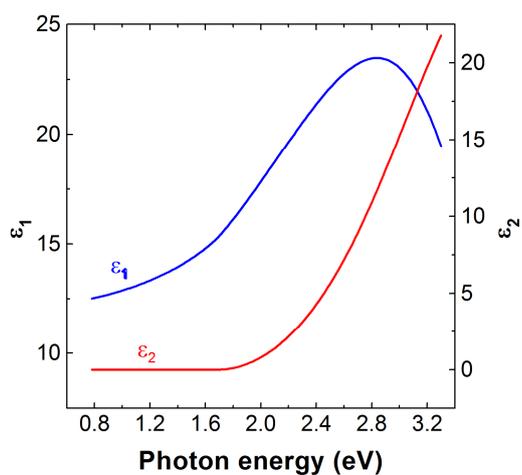


図 4-6 a-Si:H 層の誘電関数<sup>2)</sup>

次に、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の(ψ, Δ)測定スペクトルを、3.3.1 項のa-Si:H/Glass 基板と比較した。両試料における膜面入射測定スペクトルを図 4-7 に示す。図 4-7 において高エネルギー領域でスペクトルが平坦になっているのは、プローブ光の入射側である a-Si:H 層の強い光吸収が原因で、薄膜による光学干渉スペクトルが得られないためである。この平坦なスペクトル領域でテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の方が(ψ, Δ)値が小さくなっているのは、テクスチャーによる影響である。a-Si:H/Glass 基板の光学モデルにおいて表面ラフネス層の膜厚を大きくすると、計算スペクトルは高エネルギー領域で(ψ, Δ)値が減少する傾向が得られる。そして a-Si:H 層による光吸収が起こらない低エネルギー領域において、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造や a-Si:H 層による光学干渉が現れている。なおテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造については、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面や SnO<sub>2</sub>:F 層の影響により、低エネルギー領域の(ψ, Δ)スペクトルは複雑な挙動を示している。

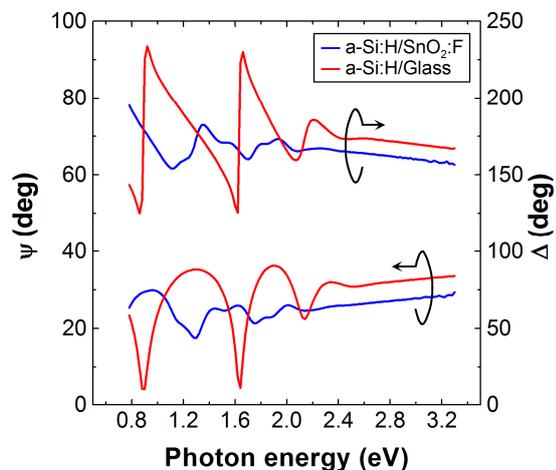


図 4-7 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造と a-Si:H/Glass 基板の膜面入射測定スペクトル

次にテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射解析結果について、図 4-8 に測定と解析の(ψ, Δ)スペクトルを示す。

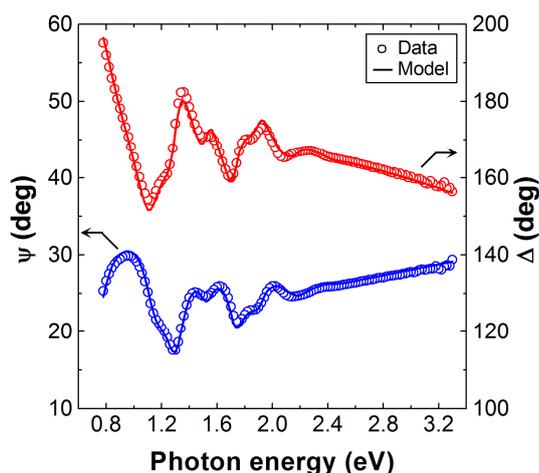


図 4-8 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射エリプソメトリ解析

図 4-8 から分かるように、解析スペクトルは全エネルギー領域において測定スペクトルと非常に良く一致している。従って、表面積モデルと EMA 多層モデルを適用することで、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射時における光学応答が表現できている。

次に、図 4-9 は解析パラメータ値とその信頼区間を光学モデル中に記載している。図 4-9 に示す解析パラメータ値について、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面層の膜厚  $d_{i1}$  と  $d_{i2}$  はそれぞれ  $188 \pm 10$  nm と  $119 \pm 3$  nm で非常に大きな値になっている。それに対して第 3 章では、テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板における表面ラフネス膜厚の解析結果は AFM による rms とほぼ等しい。これは SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー構造が a-Si:H 層で完全に覆われているため、AFM による rms ではなく、テクスチャー界面構造の最大高さに近い状態で解析されている。

そして a-Si:H 表面ラフネス構造の膜厚  $d_s$  も  $88 \pm 5$  nm と大きくなっている。本研究室では、テクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板上に a-Si:H 層を同じ成膜条件で 100 nm から 450 nm 堆積させた試料における a-Si:H 表面ラフネス構造を AFM で評価し、rms が約 41 nm から 33 nm であることを確認している<sup>1)</sup>。表 3-6 に示すように本研究によるテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板の rms も約 40 nm であり、さらに図 3-1 から a-Si:H 表面は SnO<sub>2</sub>:F 表面と比較して丸みを帯びるため、a-Si:H 表面ラフネス構造の rms はテクスチャー SnO<sub>2</sub>:F 基板以下になる。しかし a-Si:H 表面ラフネス層の膜厚  $d_s$  が AFM による rms の 2 倍以上になっている理由として、以下の 2 点が考えられる。1 つ目は、a-Si:H 表面テクスチャー形状が急峻ではなく丸みを帯びているため、テクスチャー先端付近の体積分率が高いことである。エリプソメトリーは正反射光のみが測定されて散乱光は検出されていない条件下だが、図 4-9 より  $\beta_s$  は  $0.5 \pm 0.02$  となっており、EMA 多層構造の最上層でも a-Si:H 相は体積分率の半分を占めると解析されている。2 つ目は、丸みを帯びたテクスチャー形状は急峻な場合に比べて、光散乱が少ないと予想されることである。

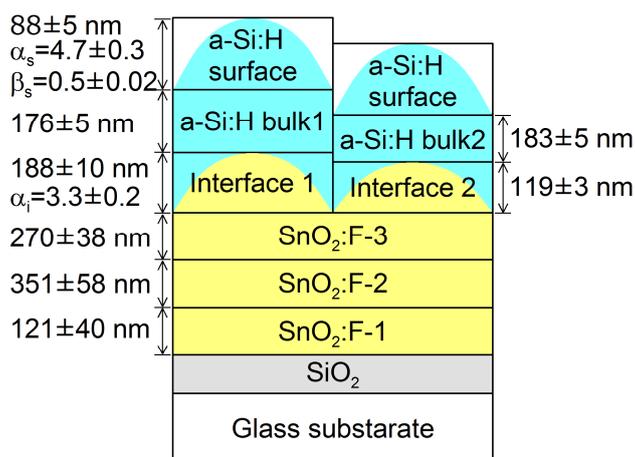


図 4-9 テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射エリプソメトリー解析結果

さらにエリプソメトリ解析パラメータの信頼区間に関して、a-Si:H 層は表面ラフネス層およびバルク層で $\pm 5$  nm と小さいが、SnO<sub>2</sub>:F 層は3つのバルク層で約 $\pm 40$  nm 以上と大きくなっている。これはテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の場合とは異なり、屈折率の大きな a-Si:H 層が上層であるプローブ光入射側に存在するため、誘電関数が似ている3つの SnO<sub>2</sub>:F 層に対する解析感度が低下していると考えられる。

ここで、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリ解析における SnO<sub>2</sub>:F 層の感度を調べるため、SnO<sub>2</sub>:F-1 層を 121 nm で固定した場合と、さらに SnO<sub>2</sub>:F-2 層を 351 nm で固定して解析を行った。図 4-9 の結果と、上記2つの場合における解析パラメータ値と信頼区間、そして MSE を表 4-1 にまとめる。

表 4-1 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射解析結果の比較

パラメータ	SnO <sub>2</sub> :F 層 : 3 層解析	SnO <sub>2</sub> :F 層 : 2 層解析	SnO <sub>2</sub> :F 層 : 1 層解析
$d_s$ (nm)	$88 \pm 5$	$89 \pm 5$	$88 \pm 5$
$\alpha_s$	$4.7 \pm 0.3$	$4.7 \pm 0.2$	$4.7 \pm 0.2$
$\beta$	$0.50 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.01$	$0.49 \pm 0.01$
$d_{b1}$ (nm)	$176 \pm 5$	$174 \pm 5$	$174 \pm 4$
$d_{b2}$ (nm)	$183 \pm 5$	$184 \pm 5$	$184 \pm 4$
$d_{i1}$ (nm)	$188 \pm 10$	$194 \pm 10$	$193 \pm 7$
$d_{i2}$ (nm)	$119 \pm 3$	$120 \pm 3$	$119 \pm 3$
$\alpha_i$	$3.3 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.1$
$d_{F3}$ (nm)	$270 \pm 38$	$257 \pm 38$	$267 \pm 7$
$d_{F2}$ (nm)	$351 \pm 58$	$361 \pm 37$	351 で固定
$d_{F1}$ (nm)	$121 \pm 40$	121 で固定	121 で固定
MSE	7.8	7.6	7.6

表 4-1 より、各 SnO<sub>2</sub>:F 層膜厚の解析の有無は、他のパラメータやフィッティングには影響がほとんどない。また SnO<sub>2</sub>:F-1 層や SnO<sub>2</sub>:F-2 層の膜厚値を固定しても、SnO<sub>2</sub>:F-3 層の解析膜厚値は大きく変動しない。従って上述の予測通り、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリ解析では誘電関数が似ている SnO<sub>2</sub>:F 各層に対する感度が低いことが示唆された。しかし SnO<sub>2</sub>:F 各層は膜厚値を奪い合っている結果となっているため、SnO<sub>2</sub>:F 層の全体膜厚はエリプソメトリ解析による評価が可能だと言える。

#### 4.2 基板入射エリプソメトリ評価

#### 4.2.1 基板入射エリプソメトリーによる測定スペクトル

テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射と基板入射の測定 $\psi$ スペクトルを図 4-10 に比較している。基板入射の測定配置は図 3-18 と同じで、ガラス基板表面からと膜面からの両方の反射光を測定している。図 4-10 から、膜面入射では 2.0 eV 以上で薄膜による光学干渉スペクトルが現れないのに対して、基板入射ではプローブ光入射側が SnO<sub>2</sub>:F 層であるため、全エネルギー領域で光学干渉スペクトルが確認できる。なお、基板入射では高エネルギー側で SnO<sub>2</sub>:F 層内の光学干渉スペクトルが現れ、低エネルギー側は a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造が測定スペクトルに寄与している。ここで、光学干渉スペクトルが現れる 2.0 eV 以下のエネルギー領域においても、膜面入射と基板入射の測定スペクトルが一致していない。

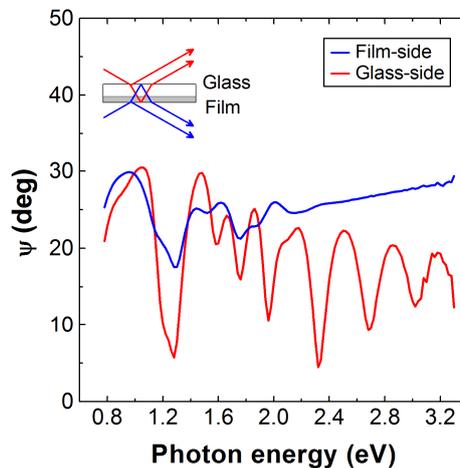


図 4-10 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の膜面入射と基板入射の $\psi$ スペクトル

さらに図 4-11 はテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射における測定( $\psi, \Delta$ )スペクトルと、図 4-9 に示した膜面入射エリプソメトリーの解析パラメータ値による基板入射の計算スペクトルを示している。図 4-11 から分かるように、基板入射の測定スペクトルは膜面入射時の解析パラメータによる計算スペクトルと一致せず、干渉波形のエネルギー位置と振幅が共に全く合っていない。本研究のエリプソメトリー測定配置ではテクスチャーによる散乱光は検出器で受光されず、正反射成分のみが測定される。従って図 4-10 と図 4-11 の結果より、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造ではプローブ光の入射方向によって正反射成分が異なると解釈できる。これはテクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板と同様に、テクスチャー構造による光散乱が測定スペクトルに影響していると考えられる。特にテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造は以下の点で、テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F 基板の場合よりもテクスチャー構造がエリプソメトリ

一測定スペクトルに与える影響は大きいと考えられる。①テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造では、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面構造と a-Si:H 表面構造の両方で光散乱が生じる。②膜面入射では、屈折率の高い a-Si:H 層による表面テクスチャー構造からプローブ光が入射し、各界面で屈折や散乱を起こしながら試料内で多重反射を起こす。それに対して基板入射では、平坦なガラス基板からプローブ光が入射する。③入射方向によって各界面におけるプローブ光の屈折角が異なるため、テクスチャー構造への入射角も入射方向によって異なる。④図 4-1 で示した a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面と a-Si:H 表面における凹凸形状の違いにより、光散乱も異なる。上記の理由により、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー測定スペクトル、すなわち検出される正反射成分はプローブ光の入射方向に大きく依存すると予想される。

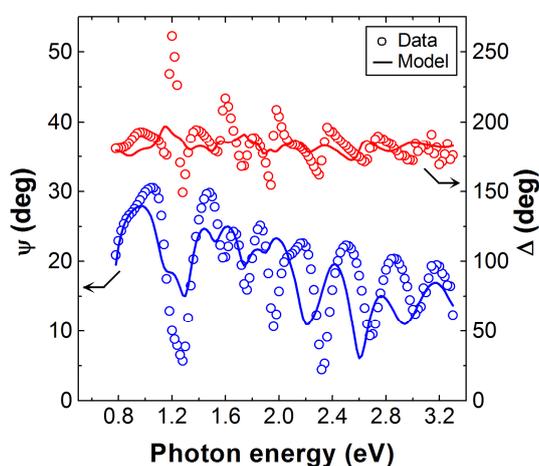


図 4-11 膜面入射解析結果から算出した基板入射スペクトル

#### 4.2.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果と検証

膜面入射時と同じ膜構造の光学モデルを用いて、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析を行った。図 4-12 は測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル、図 4-13 は解析パラメータ値と信頼区間を光学モデル中に示している。図 4-12 から、 $\psi$ スペクトルは全エネルギー領域に渡って測定と解析のスペクトルが一致している。一方、 $\Delta$ スペクトルは 2.0 eV 以上で良好なフィッティングを示したが、低エネルギー側で測定と解析のスペクトルで振幅やピークのエネルギー位置が一致していない。また解析パラメータ値について、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面層の膜厚は表面積モデルの領域 1 と 2 でほぼ等しく、界面層の膜厚が領域 1 と 2 で差が認められた膜面入射解析結果と傾向が異なっている。さらに、a-Si:H バルク層と表面 a-Si:H テクスチャー構造の膜厚について、パラメータ信頼区間が膜面入射の場合

と比較して非常に大きくなっている。

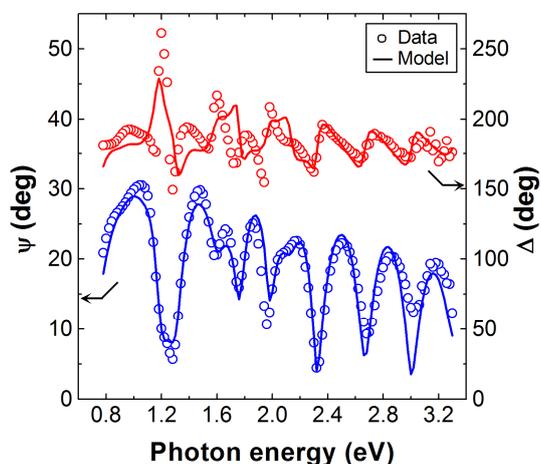


図 4-12 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析

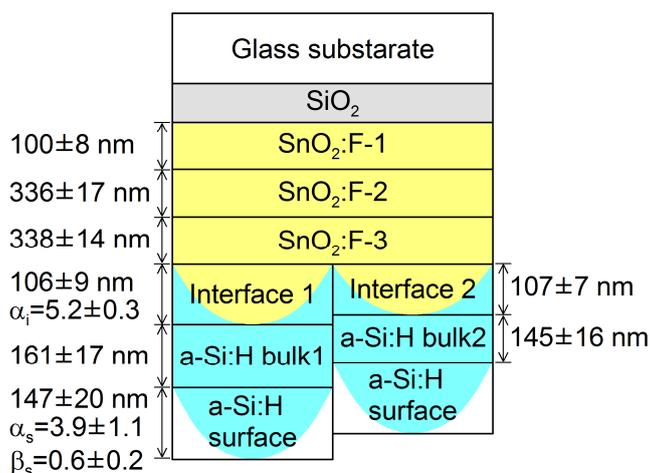


図 4-13 テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析結果

以上の解析結果から、光学モデルの変更を行った。まず、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面層は表面積モデルを設定せず 1 領域のみとした。a-Si:H 表面構造に対しては、図 4-13 のモデル化では不十分な可能性があるため、表面積モデルによって領域 1 と 2 で膜厚が異なるように設定した。テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析について、光学モデル変更後の解析( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルを図 4-14 に、その解析パラメータ値と信頼区間を図 4-15 に示す。図 4-14 から、光学モデルを変更しても高エネルギー側では図 4-12 と同様に良好なフィッティングが得られているのに対して、低エネルギー側では $\Delta$ スペクトルのフィッティ

ングが改善されていない。しかし図 4-13 と図 4-15 を比較すると、a-Si:H バルク層の膜厚および a-Si:H 表面テクスチャー領域の $\alpha_s$ と $\beta$ について、光学モデル変更により解析パラメータ値の信頼区間が減少している。以上の結果から、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面層における表面積モデル適用の有無は高エネルギー側のフィッティングに影響していないため、基板入射エリプソメトリーは a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面構造に対する測定感度が低いと考えられる。一方、a-Si:H 表面テクスチャー領域への表面積モデル適用により解析パラメータ値の信頼区間が減少したことから、基板入射エリプソメトリーは a-Si:H 表面テクスチャー構造に敏感であるという傾向が得られた。

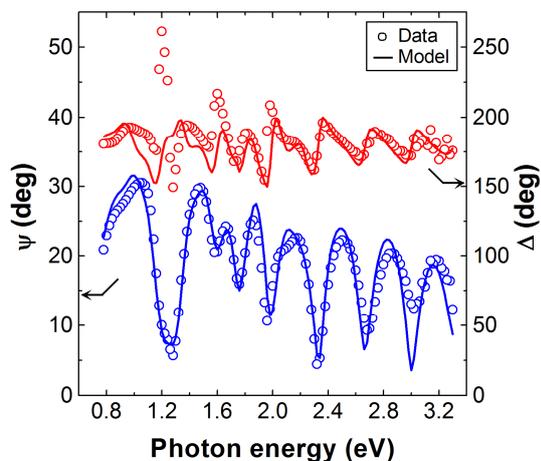


図 4-14 基板入射エリプソメトリー解析における光学モデル変更前後のスペクトル比較

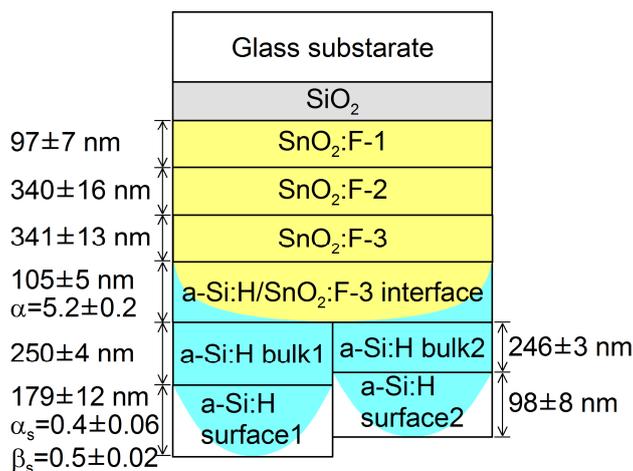


図 4-15 光学モデル変更後の基板入射エリプソメトリー解析結果

次に図 4-15 のエリプソメトリー解析結果に関して、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面層から a-Si:H 表面層における a-Si:H 相の体積分率を図 4-16 に示す。図 4-16 において、a-Si:H バルク層から a-Si:H 表面領域に向かって体積分率は滑らかに変化しているが、SnO<sub>2</sub>:F/SiO<sub>2</sub> 界面から 1200 nm の位置付近から急激に体積分率が変化し、1250 nm から試料表面にかけては  $f_{a-Si}$  が 0.46 で一定になっている。図 4-1 に示すテクスチャー構造の観察結果から、a-Si:H 表面領域では試料表面に向かって体積分率が徐々に変化するのが妥当だと思われるため、低エネルギー領域におけるフィッティングは a-Si:H 表面層の  $f_{a-Si}$  プロファイルが原因だと考えられる。

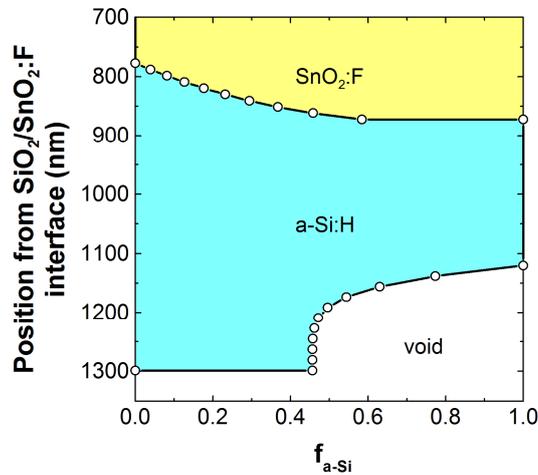


図 4-16 基板入射エリプソメトリーによるテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の体積分率

さらに、図 4-15 より基板入射エリプソメトリーでは各 SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚における信頼区間が膜面入射時の 1/3 から 1/4 程度に減少している。その理由として、膜面入射測定配置では a-Si:H 層の光吸収により高エネルギー側では SnO<sub>2</sub>:F 層へプローブ光が到達しないのに対して、SnO<sub>2</sub>:F 層が光入射側に位置する基板入射測定配置では全エネルギー領域で SnO<sub>2</sub>:F 層が ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) スペクトルに寄与するためだと考えられる。次に、低エネルギー領域において SnO<sub>2</sub>:F 層がエリプソメトリー解析に与える影響について調べた。図 4-13 および図 4-15 における各 SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚を 10 nm 増加させて各入射測定配置の  $\psi$  スペクトルを計算し、図 4-12 および図 4-14 に対する計算  $\psi$  スペクトルの変化量を求めた。ただし膜面入射と基板入射は  $\psi$  スペクトルの強度幅が異なるため、計算  $\psi$  スペクトルの変化量を図 4-12 および図 4-14 の計算  $\psi$  スペクトル値で割ることで、各 SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚が 10 nm 増加した場合の計算  $\psi$  スペクトルの変化率で評価した。2.0 eV 以下における膜面入射と基板入射の計算  $\psi$  スペクトル変化率を図 4-17 に示す。

図 4-17 から、a-Si:H 層のバンドギャップである約 1.7 eV 以下の領域においても基板入射測定配置は膜面入射よりも SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚が  $\psi$  スペクトルに大きな影響を与えている。

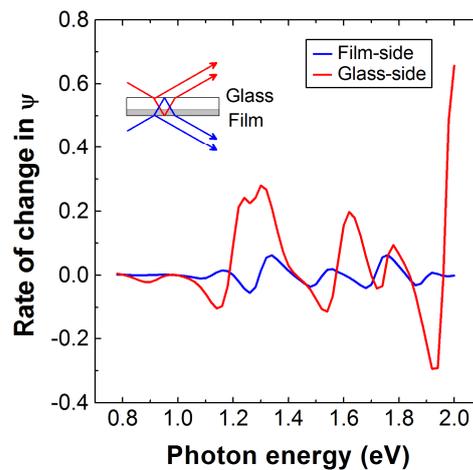


図 4-17 各 SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚を 10 nm 増加させた場合の膜面入射と基板入射の  $\psi$  変化率

しかしフリーキャリア吸収が大きい 1.0 eV 以下では、SnO<sub>2</sub>:F 層の膜厚が変化しても両入射測定配置においてψスペクトルに与える影響はあまり認められなかった。

### 4.3 基板入射エリプソメトリーの新規光学モデル

#### 4.3.1 新規光学モデルの構築

基板入射において測定と解析のスペクトル一致度を改善するため、新規光学モデルの構築を検討した。4.2.2 項において、基板入射は a-Si:H 表面構造に測定感度が高いという結果が得られた。そして図 4-4 や図 4-16 を確認すると、EMA 多層モデルでは表面付近の体積分率変化が少ないため、テクスチャー表面付近の光学特性を十分に表現できていない可能性がある。図 4-3 に示す EMA 多層モデル(以降、モデル 1)では、単一の凹凸構造を多層の円柱でモデル化し、円盤の大きさで表現した EMA の体積分率を式(4-2)のように幾何的にパラメータ化した。確かに図 4-3 のようなモデル化は、図 4-1 に示すような丸みを帯びた単一の a-Si:H 表面形状を良く表現できる。ところが、様々な大きさや形状のテクスチャー構造に対して表面積モデルを適用しているとはいえ、テクスチャーの平均的な構造が測定器で検出される。従って、単一のテクスチャー形状に対して幾何的な解釈に基づかないモデルでも、テクスチャーの平均的な構造やその光学特性を十分に表現できると考えられる。

本研究で新たに開発した EMA 多層モデル(以降、モデル 2)を図 4-18 に示す。この図では膜表面を上側としてグラフ化しており、a-Si:H 表面テクスチャー領域のモデリングの場合、相 A が void で相 B が a-Si:H に相当する。モデル 2 ではモデル 1 の様な幾何的に体積分率を算出するのではなく、2 相の体積分率が深さ方向に対して指数関数的に変化すると仮定した。

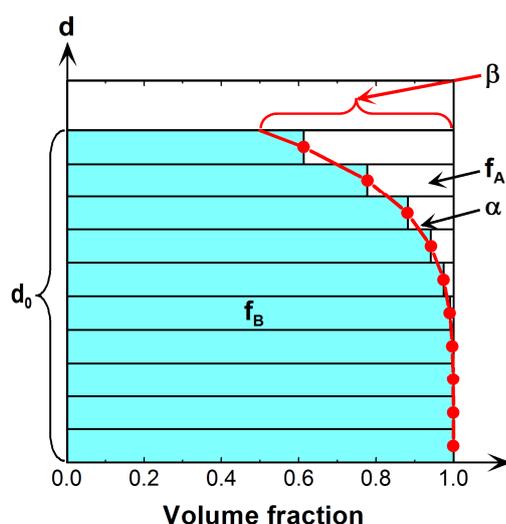


図 4-18 新規に開発した EMA 多層モデル(モデル 2)

モデル 2 において、A 相の体積分率  $f_A$  は以下の式で表現される。

$$f_A(d_j) = \beta(d_j/d_0)^\alpha \quad (4-6)$$

ここで  $d_j$  と  $d_0$  はそれぞれ、 $j$  番目の分割層の中間膜厚位置とモデル 2 で表される領域の総膜厚である。また  $\beta$  と  $\alpha$  はそれぞれ、 $d_0$  における  $f_A$  と曲率パラメータである。そして、相 B の体積分率  $f_B$  は以下で与えられる。

$$f_B(d_j) = 1 - f_A(d_j) \quad (4-7)$$

このように、モデル 2 はモデル 1 と同様に 3 つのパラメータで表現される。

次に、モデル 1 とモデル 2 の比較を行う。 $\beta = 1$  で  $\alpha$  が 0.5 と 5 の場合について、両モデルで表現される相 B の体積分率プロファイルを図 4-19 に示す。両モデルとも、 $\alpha$  が小さいと上層の体積分率が小さく先端の尖った形状であるのに対して、 $\alpha$  が大きくなるとテクスチャーは丸みを帯びる。またモデル 1 では、最表面付近すなわち  $d/d_0 > 0.8$  の領域において体積分率の変化が急に小さくなる。一方、モデル 2 は最表面付近でも体積分率は滑らかに変化する。この様に、EMA 多層構造の表層部で 2 つモデルによる違いが顕著になっている。

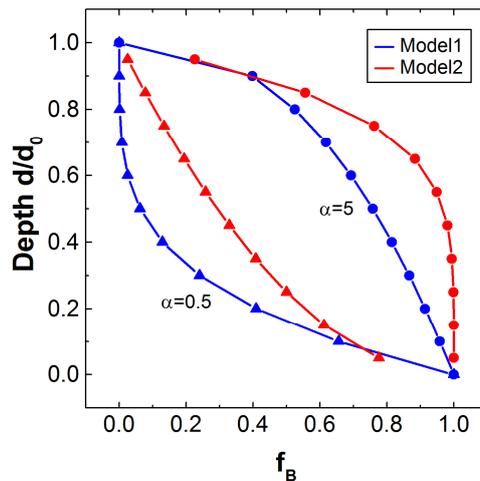


図 4-19 モデル 1 と 2 における体積分率プロファイルの比較

テクスチャー  $a\text{-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  構造の  $a\text{-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  界面領域にモデル 2 を適用する場合、モデル 1 と同様に  $\beta = 1$  とした。モデル 2 は  $\beta = 1$  でも最表面が  $\text{SnO}_2\text{:F}$  相と  $a\text{-Si:H}$  相の混合層となるため、10 層分割中の 9 層目までを適用したモデル 1 とは異なり、10 層の多層構造とした。また  $a\text{-Si:H}$  表面テクスチャー領域は、モデル 1 と同様に  $\beta$  を適用したモデル 2 の 10 層構造である。従ってモデル 2 によるエリプソメトリー解析パラメータ数は、図 4-15 に示したモデル 1 と同じである。

#### 4.3.2 新規光学モデルによる基板入射エリプソメトリーの解析結果と検証

モデル 2 を適用して、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射解析を行った。図 4-20 は( $\psi$ ,  $\Delta$ )測定スペクトルと、モデル 1 とモデル 2 による解析スペクトルを比較している。図 4-20 から分かるように、モデル 2 で得られた解析スペクトルは全エネルギー領域において測定スペクトルと良く一致している。MSE はモデル 1 と 2 でそれぞれ 20.8 と 17.1 であり、モデル 2 は MSE が 18% も改善した。以上より、モデル 2 の方がテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学応答を適切に表現できると考えられる。また図 4-21 には、モデル 2 による解析パラメータ値と信頼区間を光学モデル中に示した。

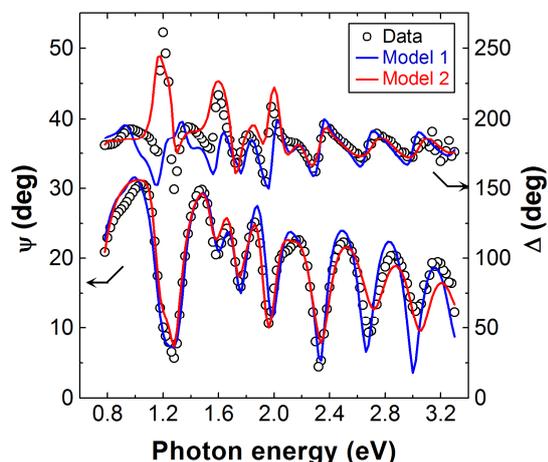


図 4-20 テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射解析におけるモデル 1 と 2 の比較

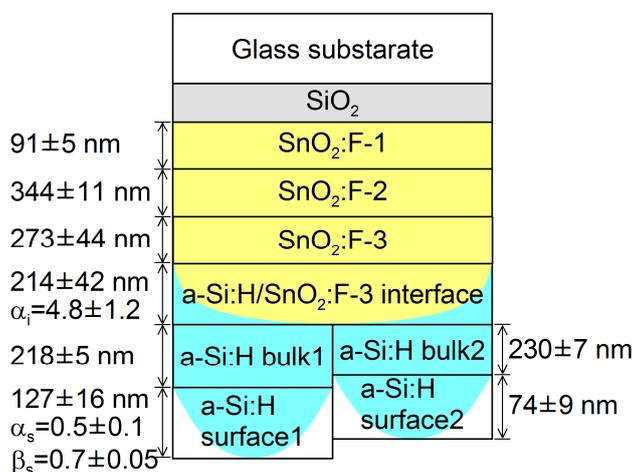


図 4-21 モデル 2 による基板入射エリプソメトリー解析結果

図 4-21 に示した解析パラメータ値について、 $\alpha_s$  は図 4-15 と同様に  $0.5\pm0.1$  と  $\alpha_i$  に比べて小さな値になった。実際の試料では a-Si:H テクスチャー表面の方が a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面よりも丸みを帯びた形状にもかかわらず、EMA 多層モデルの曲率パラメータ値は逆の結果になっている。この理由として、エリプソメトリー測定配置は正反射光のみを検

出し散乱光は測定されないことから、あくまで正反射成分の光学特性しか考慮されていないためだと考えられる。

また信頼区間について、 $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層と  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面層の膜厚が約 40 nm、 $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面層の $\alpha_1$ が 1.2 と非常に大きくなっている。ここで、モデル 2 の解析結果について  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  界面層における  $\text{a-Si:H}$  相の体積分率を図 4-22 に示す。 $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面領域は EMA 多層モデルによって 10 層に分割されているが、 $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層の界面から分割 4 層目でも  $\text{a-Si:H}$  相の体積分率はわずか 1%にも満たず、5 層目以降から  $\text{a-Si:H}$  相の体積分率が変化している。これは図 4-19 に示したモデル 2 の特徴に起因している。モデル 2 の解析結果から  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面層の曲率パラメータ $\alpha_1=4.8$  であり、図 4-19 において $\alpha=5$  では  $d/d_0$  が小さい領域、すなわちで  $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層側で体積分率変化が少なくなっている。この様に  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面の多層 EMA 構造において、 $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層側は  $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  相の体積分率が 1 に近く  $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層との光学特性に差がないため、バルク層と界面層について膜厚の信頼区間が非常に大きくなったと考えられる。

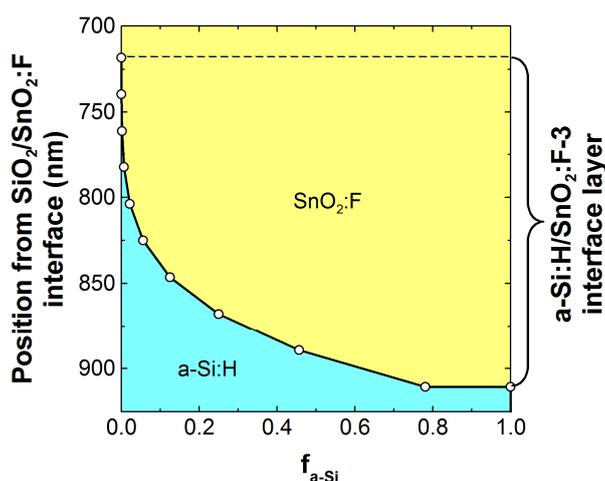


図 4-22 モデル 2 の基板入射解析から得られた  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  界面構造

そこで  $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層と  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  界面層をまとめて 1 層にし、信頼区間を抑えることを検討した。この場合、バルク層と界面層の合計膜厚が 500 nm 近くに達するため、EMA1 層あたりの膜厚が約 50 nm と大きくなる。さらに、この EMA 多層構造のガラス基板側は  $\text{SnO}_2\text{:F-3}$  バルク領域に相当するため体積分率変化がほぼない。従って、EMA 多層構造において  $\text{a-Si:H}$  バルク層側の数層のみで  $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  界面領域の光学特性を表現しなければならないため、EMA 多層モデルによる分割点数が少なく、 $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F}$  界面領域を適切にモデル化することが困難になると予想される。以上のことから、 $\text{a-Si:H/SnO}_2\text{:F-3}$  バルク層を 10 分割ではなく 20 分割を増やして EMA 多層構造を構築することにした。

a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面領域の層構造を変更した場合における解析結果を図 4-23 に、解析パラメータ値と信頼区間を図 4-24 に示す。基本的に SnO<sub>2</sub>:F-3 バルク層と a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層を 1 層にまとめただけなので、解析スペクトルと測定スペクトルの一致度は図 4-20 と変わらない。しかし a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 バルク層の信頼区間を 11 nm に抑えることができた。以上の様に光学モデルを構築することによって、全エネルギー領域で基板入射の測定スペクトルと解析スペクトルが良く一致し、さらに解析パラメータ値の信頼区間も小さい結果が得られた。従って、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析について最適な光学モデルを構築することが出来た。

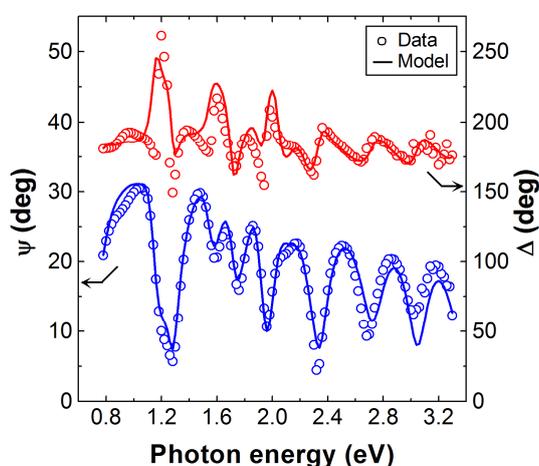


図 4-23 a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面のモデル変更によるテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射解析

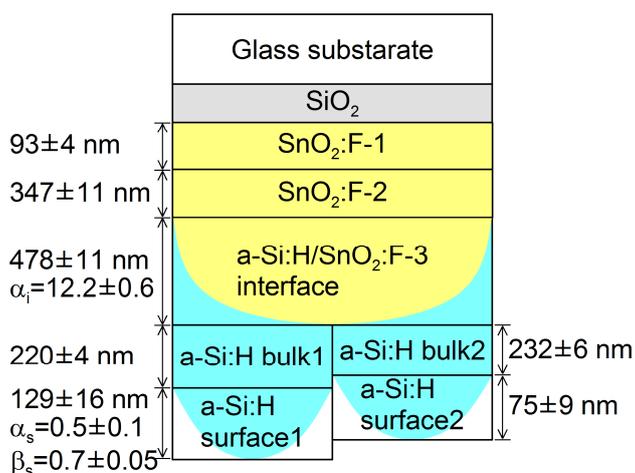


図 4-24 a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面のモデル変更による基板入射エリプソメトリー解析結果

モデル1と2による解析結果の違いについて、さらに調査を行った。図4-25は、両モデルのエリプソメトリー解析結果において a-Si:H 相成分の体積分率  $f_{a-Si}$  を SnO<sub>2</sub>:F/SiO<sub>2</sub> 界面から試料表面までプロットしたものである。a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー界面領域ではモデル1とモデル2で 50 nm 程度のオフセットはあるものの、 $f_{a-Si}$  プロファイルは傾向が非常に良く似ている。また a-Si:H 表面テクスチャー領域においても SnO<sub>2</sub>:F/SiO<sub>2</sub> 界面から 1175 nm 付近までは  $f_{a-Si}$  プロファイルがほぼ一致しているが、最表面付近では両モデルによるプロファイルが完全に異なっている。モデル1では、SnO<sub>2</sub>:F/SiO<sub>2</sub> 界面から 1200 nm の位置で急激に  $f_{a-Si}$  が変化し、最表面付近の 1250 nm 以降は  $f_{a-Si}$  が 0.46 で一定になっている。それに対してモデル2は、a-Si:H 表面テクスチャーの全領域に渡って  $f_{a-Si}$  が徐々に変化する傾向を示した。両モデルの解析結果における最表面付近の  $f_{a-Si}$  プロファイルの違いは、図4-19に示すEMA多層モデルの特徴をそのまま反映した結果となっている。すなわち最表面付近の体積分率について、モデル1はプロファイルがほぼ一定になってしまうのに対して、モデル2ではプロファイルを滑らかに変化させることができる。従って表層部における表現可能なプロファイルの違いが、図4-20に示すフィッティングの差に影響していると考えられる。以上より、モデル2は最表面付近においてもEMAプロファイルを適切に表現できることから、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射評価で良好なエリプソメトリー解析結果を与えることができる。

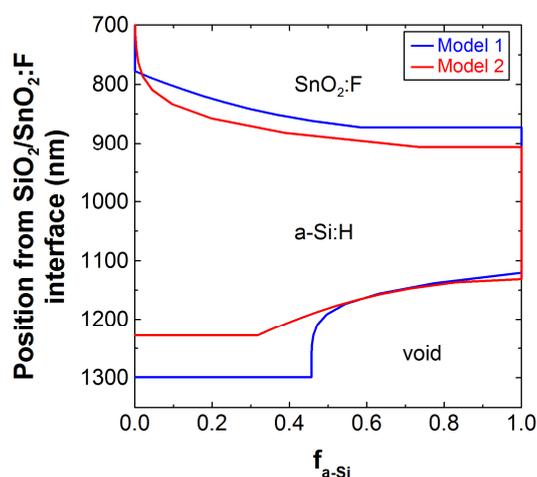


図 4-25 モデル1と2から得られたテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の比較

#### 参考文献

- 1) M. Akagawa et al., J. Appl. Phys. 110 (2011) 073518.
- 2) S. Kageyama et al., Phys. Rev. B 83 (2011) 195205.

## 第5章 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の分光エリプソメトリー解析

テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造にマグネトロンスパッタリングで ZnO:Al 層と Ag 層を順次成膜する毎に、基板入射エリプソメトリー解析を行い、薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造のエリプソメトリー解析方法を開発した。この評価において、EMA 多層モデルを2相混合構造から3相混合構造に改良して光学モデルを構築し、得られた解析結果について検証を行った。

### 5.1 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の光学モデル

4.3.1 項で示したモデル2を2相混合構造から Ag/ZnO:Al/a-Si:H の3相混合構造に改良して、テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルを構築した。またテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルをエリプソメトリー解析に適用するために、ZnO:Al層/ガラス基板とAg層/ガラス基板の試料を使ってZnO:Al層とAg層の誘電関数を決定した。

#### 5.1.1 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域の光学モデル

本研究では薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造として、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造上に ZnO:Al 層(約 30 nm)と Ag 層(約 200 nm)を成膜したテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の試料を作製し、基板入射エリプソメトリー解析を行った。作製した試料のテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域を図5-1に示す。このテクスチャー領域の光学モデルを構築する場合、ZnO:Al 層の膜厚が a-Si:H テクスチャー構造に対して薄いため、Ag/ZnO:Al/a-Si:H の3相による混合層を設定する必要がある。そこで、モデル2を基にした3相による多層 EMA モデルを構築した。

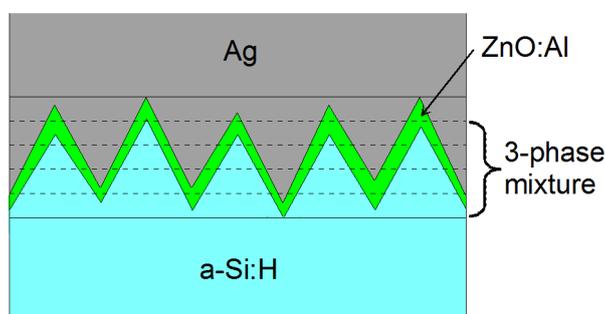


図5-1 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 構造

図 5-2 は本研究で開発したテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域の光学モデルである。このモデルの最上層には Ag と ZnO:Al の 2 相による EMA 単層を設定し、その膜厚と Ag 相の体積分率はそれぞれ  $d_{ZnO}$  と  $\beta_i$  である。この  $d_{ZnO}$  は、テクスチャー構造において実質的に ZnO:Al 層の膜厚と見なせる。このような多層 EMA 構造において、Ag 相の体積分率変化が図 4-16 の A 相に等しいと仮定し、以下の式で表現した。

$$f_{Ag}(d_j) = \beta_i (d_j / d_i)^{\alpha_i} \quad (5-1)$$

ここで  $d_j$ 、 $d_i$ 、 $\alpha_i$  はそれぞれ Ag/ZnO:Al/a-Si:H の各 3 相混合層における中間膜厚位置、Ag/ZnO:Al/a-Si:H の 3 相混合領域の総膜厚、およびテクスチャーの曲率パラメータである。

次に ZnO:Al 相の体積分率について説明する。最上層における Ag 相の体積分率が  $\beta_i$  であるから、ZnO:Al 相の体積分率は  $1 - \beta_i$  となる。最上層より下層の Ag/ZnO:Al/a-Si:H の 3 相混合領域については、以下の仮定を行った。薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造では、大きな a-Si:H テクスチャー構造が薄い ZnO:Al 層で均一に覆われた構造になっている。従って本研究では、図 5-2 の各 Ag/ZnO:Al/a-Si:H 混合層において ZnO:Al 相の体積分率は一定とし、ZnO:Al 相の体積分率は ZnO:Al 層の実質的な膜厚  $d_{ZnO}$  と 3 相混合領域の総膜厚  $d_i$  の比によって簡潔に表現できると仮定した。

$$f_{ZnO} = d_{ZnO} / d_i \quad (5-2)$$

そして、a-Si:H 相の体積分率は次式で表される。

$$f_{a-Si} = 1 - f_{Ag} - f_{ZnO} \quad (5-3)$$

この様にテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域に対して、モデル 2 の改良により 3 相の体積分率と膜構造を僅か 4 つのパラメータ ( $d_{ZnO}$ ,  $d_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ) で表現した。

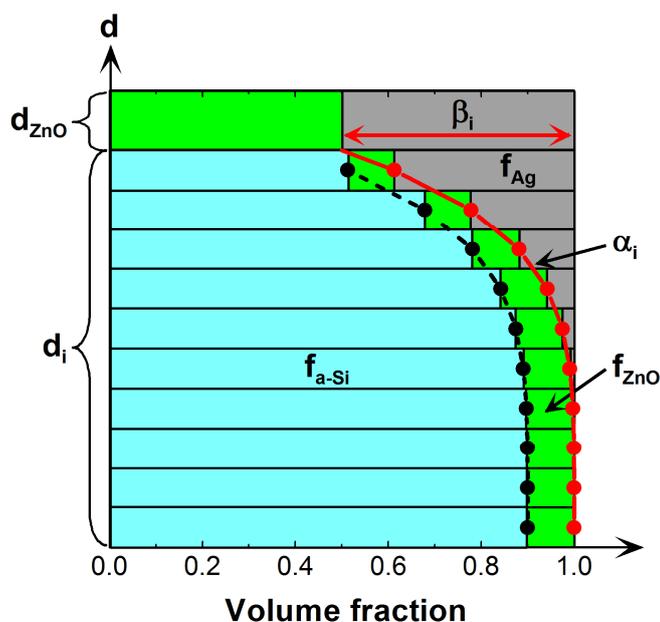


図 5-2 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H 領域の EMA 多層モデル

テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルを図 5-3 に示す。a-Si:H バルク層まではテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルと同じであり、テクスチャー Ag/ZnO:Al/a-Si:H 領域に図 5-2 を適用したものである。解析パラメータ数は、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造から  $d_{\text{ZnO}}$  が追加され、合計で 11 個となっている。

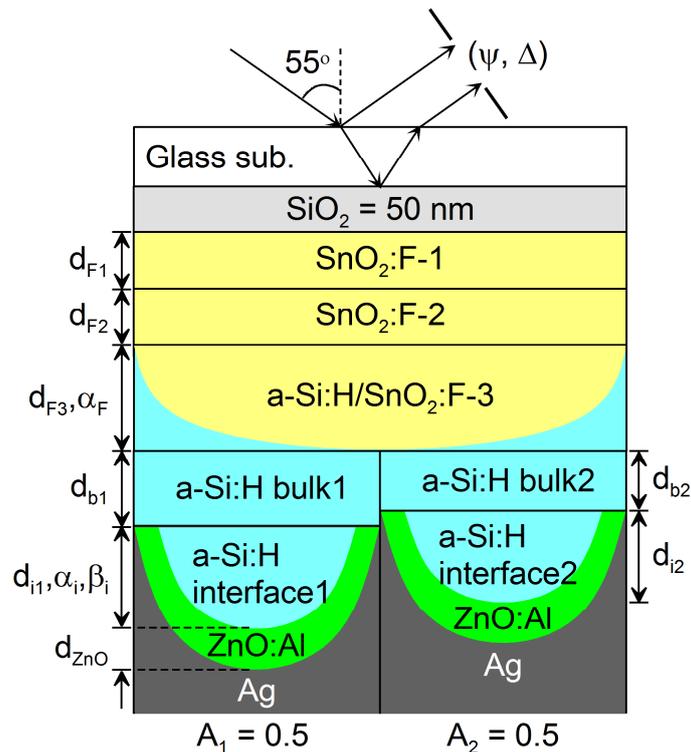


図 5-3 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデル

### 5.1.2 ZnO:Al 層と Ag 層の誘電関数

テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルをエリプソメトリー解析に適用するには、ZnO:Al 層と Ag 層の誘電関数が必要である。そこでマグネトロンスパッタリングによってガラス基板上に ZnO:Al 層と Ag 層をそれぞれ堆積させて単層の試料を作製した。

ZnO:Al 層は誘電関数を正確に評価するため、薄膜シリコン太陽電池構造の場合より厚い約 60 nm の膜厚をガラス基板上に成膜した。ZnO:Al/ガラス基板の測定と解析の  $(\psi, \Delta)$  スペクトルを図 5-4(a)に、ZnO:Al 層の誘電関数を図 5-4(b)に示す。このエリプソメトリー評価では、ガラス基板の裏面にメンディングテープ貼り裏面反射を抑えた状態で膜面入射測定を行った。なお本研究では ZnO:Al 層を室温で成膜したため、低エネルギー側でフリーキャリア吸収を示さなかった。エリプソメトリー評価においてキャリア濃度が  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  未満の場合、Drude モデルを用いたキャリア特性の解析は困難になる<sup>1)</sup>。従って、ZnO:Al 層の誘電関数

には Tauc-Lorentz モデルのみを適用した。また光学モデルでは、膜構造に EMA による表面ラフネス層と ZnO:Al バルク単層を設定した。エリプソメトリー解析結果において、バルク層と表面ラフネス層の膜厚はそれぞれ、 $51.8 \pm 0.2$  nm と  $2.6 \pm 0.1$  nm だった。また ZnO:Al 層の誘電関数について、Tauc-Lorentz モデルの解析パラメータは  $A_{TL}=61.79 \pm 3.83$  eV、 $C=1.42 \pm 0.12$  eV、 $E_g=2.981 \pm 0.012$  eV、 $E_0=3.887 \pm 0.019$  eV、 $\epsilon_1(\infty)=2.676 \pm 0.038$  だった。

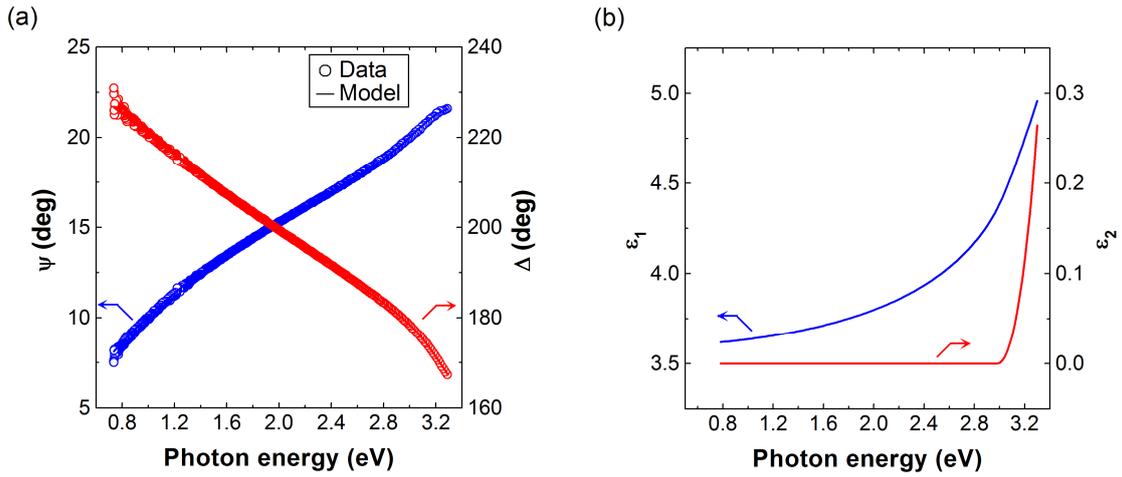


図 5-4 (a)ZnO:Al/ガラス基板の測定と解析のスペクトル、(b)ZnO:Al 層の誘電関数

次に Ag 層/Glass 基板について、測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルと Ag 層の誘電関数を図 5-5 に示す。Ag 層は 200 nm 程度成膜しているため、プローブ光は膜中を透過しない。従って Ag 層を基板として扱い、誘電関数は複数の Lorentz モデルを組み合わせて解析した。

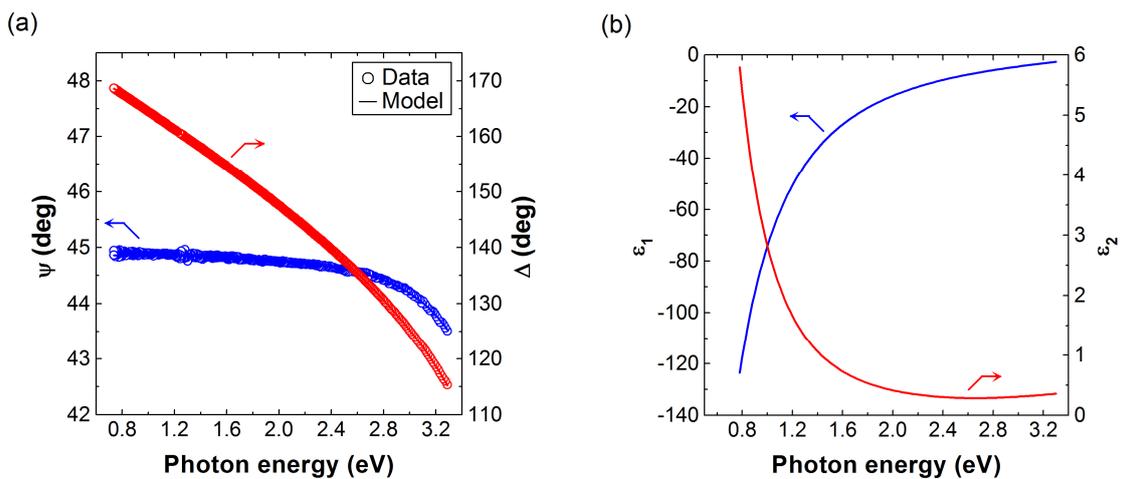


図 5-5 (a)Ag/ガラス基板の測定と解析のスペクトル、(b)Ag 層の誘電関数

## 5.2 テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー評価

テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析と、その解析結果について検証を行った。

### 5.2.1 基板入射エリプソメトリー解析

テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造上に ZnO:Al 層を約 30 nm 堆積させ、基板入射エリプソメトリー測定を行った。図 5-6 は ZnO:Al 層の堆積前後における( $\psi$ ,  $\Delta$ )と偏光度の測定スペクトルを示している。ZnO:Al 層の堆積前後においてスペクトルが変化しているのは、プローブ光が a-Si:H 層を透過して ZnO:Al 層まで到達する主に 2 eV 以下のエネルギー領域である。作製した試料の ZnO:Al 層の膜厚が薄いため、( $\psi$ ,  $\Delta$ )と偏光度ともスペクトルのエネルギー方向に対する変化は少なく、振幅の変化が認められる。

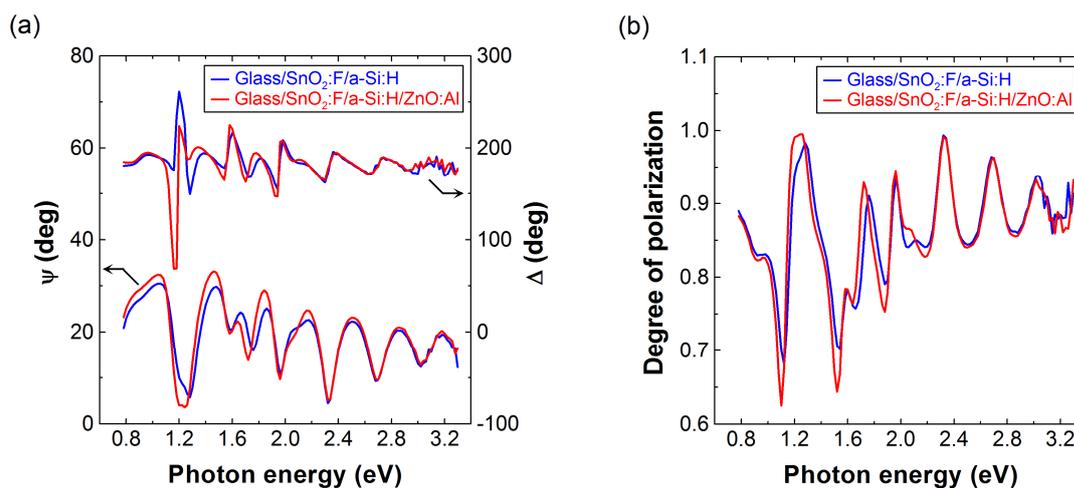


図 5-6 ZnO:Al 成膜前後における(a)測定( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル、(b)偏光度

次に、テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の基板入射エリプソメトリー解析を行った。テクスチャーZnO:Al/a-Si:H 構造は、図 5-2 のモデルにおいて Ag 相を void に置き換えた void/ZnO:Al の 2 相混合層と/void/ZnO:Al/a-Si:H の 3 相混合層からなる EMA 多層構造を設定することで光学モデルを構築した。図 5-7 は測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル、図 5-8 は解析パラメータ値と信頼区間を光学モデル中に示している。図 5-7 から、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の場合と同様に、解析スペクトルは測定スペクトルに対して良く一致している。また解析パラメータ値と信頼区間も、テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の場合と非常に似た結果を示している。しかし  $d_{\text{ZnO}}$  は  $22 \pm 11$  nm と信頼区間が大きくなっている。

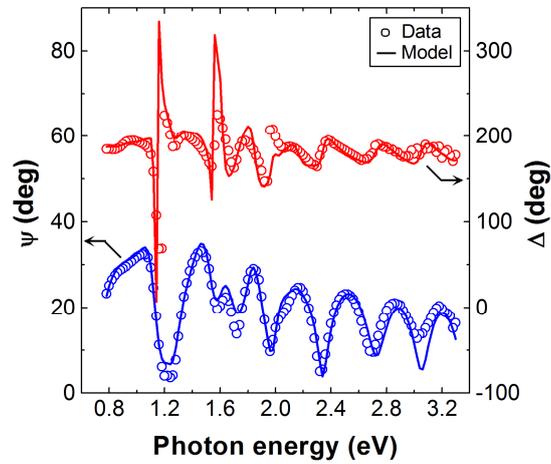


図 5-7 テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル

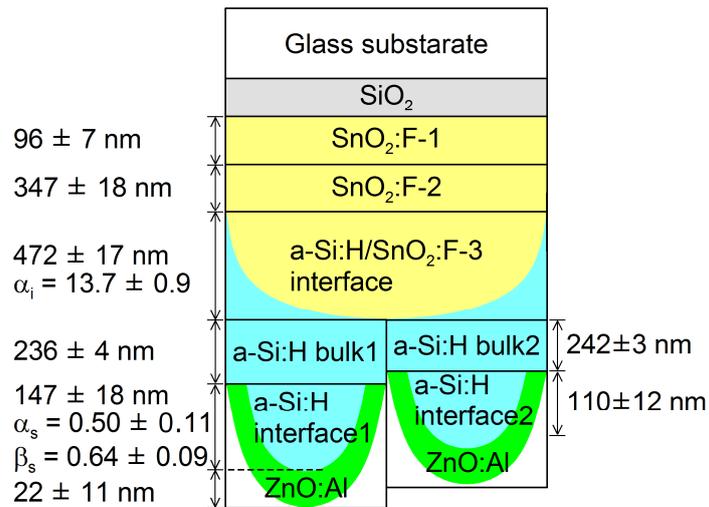


図 5-8 テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果

### 5.2.2 基板入射エリプソメトリー解析結果の検証

テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果について、 $d_{\text{ZnO}}$  を除く解析パラメータはテクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造と同等の結果だったが、 $d_{\text{ZnO}}$  の信頼区間が大きい点について検証する。

図 5-6 から、( $\psi$ ,  $\Delta$ )と偏光度のスペクトルは共に ZnO:Al 層の成膜による影響が少ない。こ

ここで、ZnO:Al 層による光学応答の影響を簡単に見積もるため、a-Si:H 層内を伝搬するプローブ光が a-Si:H/void 界面と a-Si:H/ZnO:Al/void 構造へ垂直に入射する場合の反射率をシミュレーションした。ZnO:Al 層が存在する場合は、a-Si:H 層が光入射側の媒質で空気を基板ととする ZnO:Al 層による反射率を計算した。図 5-9 は a-Si:H/void 界面の光反射と、ZnO:Al 層の膜厚を解析結果の 22 nm とした a-Si:H/ZnO:Al/void 構造による光学干渉を示している。a-Si:H 層のバンドギャップが約 1.7 eV であるため、実際の基板入射エリプソメトリー測定では主に 1.7 eV より低エネルギー側で a-Si:H 層を透過し a-Si:H/ZnO:Al 界面へ到達すると考えられる。

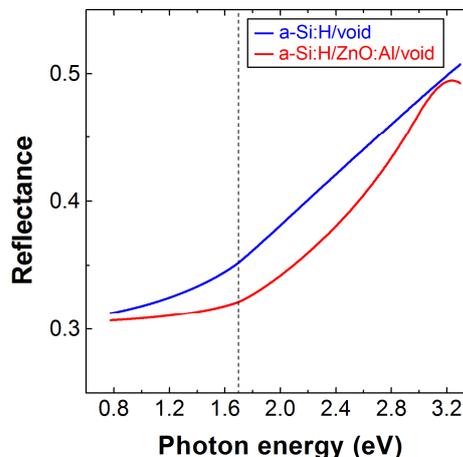


図 5-9 a-Si:H/void 界面と a-Si:H/ZnO:Al 22 nm/void 構造の垂直反射率シミュレーション

図 5-9 から、1.7 eV より低エネルギー側では ZnO 層による反射率変化が 0.03 以下と影響は小さい。従って、実際の基板入射エリプソメトリー測定においても、a-Si:H/void 界面と a-Si:H/ZnO:Al/void 構造の反射特性に大きな差はないと考えられる。

次にエリプソメトリー解析結果における ZnO:Al 層の感度について検証する。テクスチャー ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果について void/ZnO:Al/a-Si:H 多層 EMA 構造における各層の膜厚と体積分率を図 5-10 に示す。なお本研究では表面積モデルを適用しているため、各相の体積分率は領域 1 と 2 の平均値を図 5-10 に示している。エリプソメトリー評価から、void/ZnO:Al 層と void/ZnO:Al/a-Si:H 層における ZnO:Al 相の体積分率はそれぞれ 0.36、0.17 という解析結果が得られている。それに対して void/ZnO:Al/a-Si:H 層における a-Si:H 相の平均体積分率は 0.40 となっており、void/ZnO:Al/a-Si:H 多層 EMA 構造における ZnO:Al 相の体積分率が a-Si:H 相と比較して極端に小さい訳ではない。ここで、多層 EMA 構造における各相のエリプソメトリー解析感度は体積分率だけでなく、屈折率も影響する。そこで、各相の屈折率に体積分率を掛け合わせた数値を有効屈折率と表現し、EMA 層における各相のエリプ

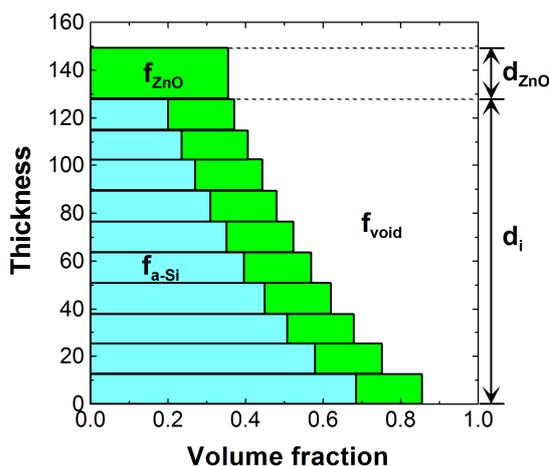


図 5-10 void/ZnO:Al/a-Si:H 多層 EMA 領域における膜厚と体積分率のエリプソメトリー解析結果



結果より、ガラス基板の裏面側に位置する薄膜からのインコヒーレントな反射成分が Ag 層によって増大していることを確認できる。

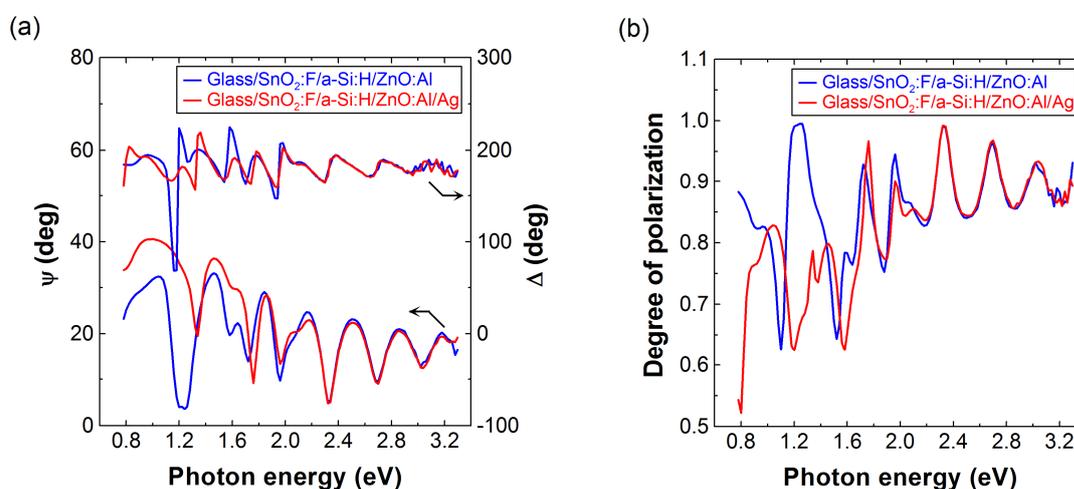


図 5-12 Ag 成膜前後における(a)測定( $\psi, \Delta$ )スペクトル、(b)偏光度

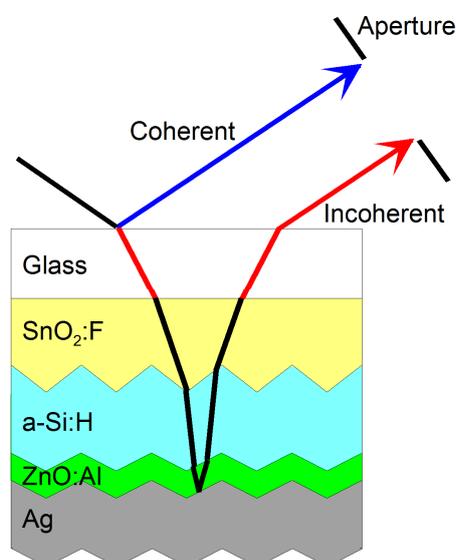


図 5-13 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造に対する基板入射エリプソメトリー測定配置

次に、テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の解析パラメータ値を使って Ag 成膜後の理論( $\psi, \Delta$ )スペクトルを計算した。図 5-8 に示す光学モデルと解析結果において void を Ag 相の誘電関数に変更することで算出される理論( $\psi, \Delta$ )スペクトルと、テクスチャー Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の測定スペクトルを図 5-14 に比較している。図 5-14 において、

Ag 層の反射が生じる低エネルギー側で $\psi$ スペクトルの振幅やエネルギー位置が一致していない。この結果より、テクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の解析結果から予想される正反射成分のエリプソメトリー光学特性が Ag 層の成膜後と一致していないことから、エリプソメトリー計測器で検出される光学特性の正反射成分は Ag 層の成膜によって変化したと解釈できる。

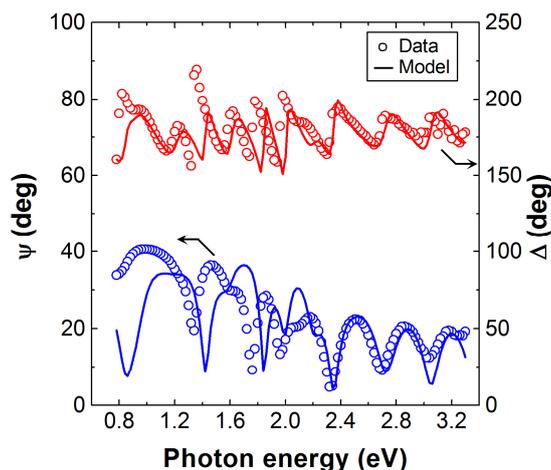


図 5-14 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の測定と計算の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル

### 5.3.2 基板入射エリプソメトリーの解析結果

図 5-14 に示すようにテクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果に基づいて算出される Ag 成膜後の理論( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルは実際の測定結果と一致しないため、図 5-3 を用いてエリプソメトリー解析を実施した。解析と測定の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルを図 5-15 に、解析パラメータ値と信頼区間を図 5-16 示す。図 5-15 から、低エネルギー側における $\psi$ スペクトルは解析と測定のスペクトル一致度が大きく改善し、全エネルギー領域において良好なフッティングを示している。図 5-16 に示す解析パラメータ値は、Ag 成膜前であるとテクスチャーZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造や a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造と大きく異なっている。例えば a-Si:H テクスチャー構造の曲率を表す $\alpha_i$ は、Ag 成膜前において ZnO:Al 層の有無に依存せず約 0.5 だったのに対し、Ag 層の成膜後では $\alpha_i$ の解析結果が 5.8 と非常に大きくなっている。また最上層の体積分率 $\beta_i$ 、3 相混合領域の総膜厚  $d_i$ 、a-Si:H バルク層の膜厚も Ag 層の成膜前後において解析パラメータ値が大きく変化している。

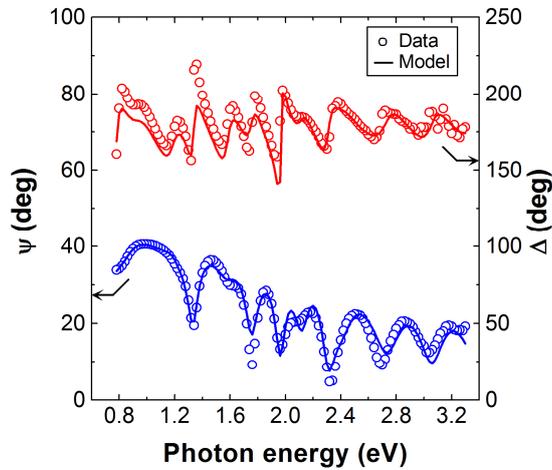


図 5-15 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトル

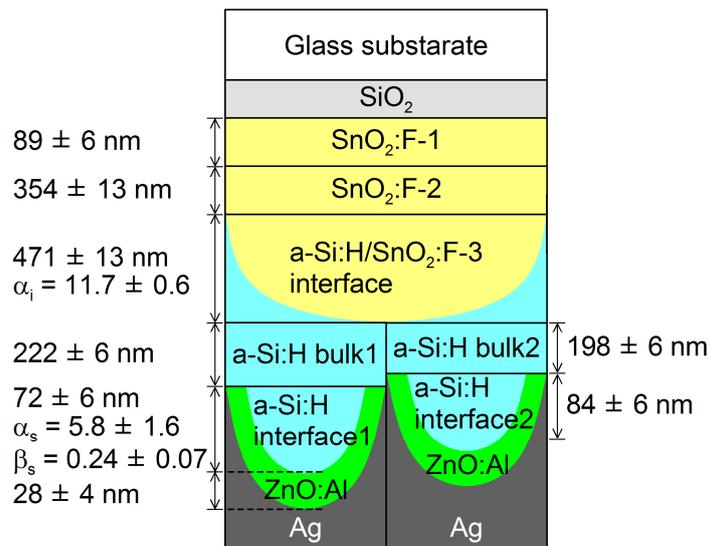


図 5-16 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果

テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造のエリプソメトリー解析結果を検証するため、試料のTEM観察を行った。図5-17にテクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の断面TEM像を示す。図中の白線は、エリプソメトリー解析結果から得られた膜構造を示している。光学モデルではa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面領域とSnO<sub>2</sub>:F-3 バルク領域をまとめて1層に設定しているが、TEM像においてはa-Si:H相の体積分率が0.01となるa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3のEMA層をa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面領域とSnO<sub>2</sub>:F-3 バルク領域の境界とすることで、SnO<sub>2</sub>:F全体のバルク

膜厚を見積った。また a-Si:H バルク層から Ag 層の界面までは表面積モデルを適用しているが、TEM 像では領域 1 と 2 の平均膜厚値を白線で示している。図 5-17 から分かるように、エリプソメトリー解析結果は実際の試料構造と良く一致している。また、TEM 像から a-Si:H テクスチャー構造中における ZnO:Al 層の膜厚が 27 nm と確認できる。それに対して  $d_{\text{ZnO}}$  のエリプソメトリー解析結果では、作製した試料が大きな a-Si:H テクスチャー構造を有するにも関わらず  $28 \pm 4$  nm という値が得られた。信頼区間については Ag 成膜前の 11 nm と比較して非常に感度が良くなっており、これは Ag 層による光反射の増大が理由であると考えられる。以上より、テクスチャーを有する薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造に対して、本研究で開発された光学モデルを適用したエリプソメトリー解析は非常に精度の高い膜構造評価が実現できている。

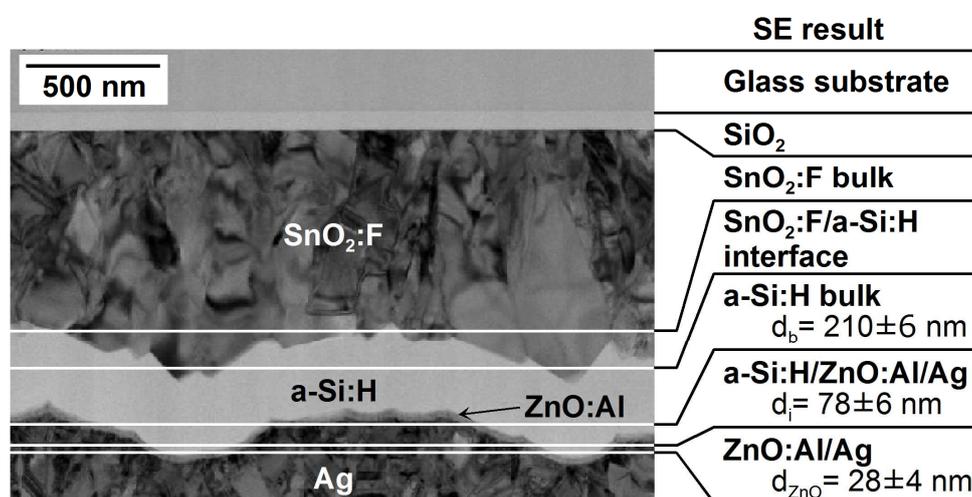


図 5-17 テクスチャーAg/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の断面 TEM 像とエリプソメトリー解析結果の比較

### 5.3.3 薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造の基板入射エリプソメトリー解析の検証

薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造のエリプソメトリー解析結果について、さらなる検証を行った。表 5-1 は a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造、ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造、Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の 3 つの成膜段階における基板入射エリプソメトリーの解析パラメータ値と信頼区間をまとめている。Ag 成膜前後において、試料表面から a-Si:H バルク層の膜構造に対するパラメータ  $\{d_{\text{ZnO}}, \beta_i, \alpha_i, \beta_i, d_{i1}, d_{i2}, d_{b1}, d_{b2}\}$  のエリプソメトリー解析値が異なっているのに対し、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F テクスチャー構造から SnO<sub>2</sub>:F バルク層のパラメータ  $\{\alpha_F, d_{F3}, d_{F2}, d_{F1}\}$  は 3 つの成膜段階の試料で解析値が非常に良く似ている。

表 5-1 テクスチャー構造試料に対するエリプソメトリー解析結果

パラメータ	a-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F	ZnO:Al/a-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F	Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO <sub>2</sub> :F
d <sub>ZnO</sub> (nm)	—	22 ± 11	28 ± 4
β <sub>i</sub>	0.70 ± 0.05	0.64 ± 0.09	0.24 ± 0.07
α <sub>i</sub>	0.47 ± 0.11	0.50 ± 0.11	5.8 ± 1.6
d <sub>i</sub> (nm)	129 ± 16 (d <sub>i1</sub> ) 75 ± 9 (d <sub>i2</sub> )	147 ± 18 (d <sub>i1</sub> ) 110 ± 12 (d <sub>i2</sub> )	72 ± 6 (d <sub>i1</sub> ) 84 ± 6 (d <sub>i2</sub> )
d <sub>b</sub> (nm)	220 ± 4 (d <sub>b1</sub> ) 232 ± 6 (d <sub>b2</sub> )	236 ± 4 (d <sub>b1</sub> ) 242 ± 3 (d <sub>b2</sub> )	222 ± 6 (d <sub>b1</sub> ) 198 ± 6 (d <sub>b2</sub> )
α <sub>F</sub>	12.1 ± 0.6	13.7 ± 0.9	11.7 ± 0.6
d <sub>F3</sub> (nm)	478 ± 11	472 ± 17	471 ± 13
d <sub>F2</sub> (nm)	347 ± 11	347 ± 18	354 ± 13
d <sub>F1</sub> (nm)	93 ± 4	96 ± 7	89 ± 6

次に、3つの成膜段階の試料におけるエリプソメトリー解析結果を比較として、各試料について a-Si:H 相の体積分率プロファイルを図 5-18 に示す。なお図 5-18 において、ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造と Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造はそれぞれの最上層である void/ZnO:Al 層および Ag/ZnO:Al 層を省き、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の光学モデルと同じ層数にしている。

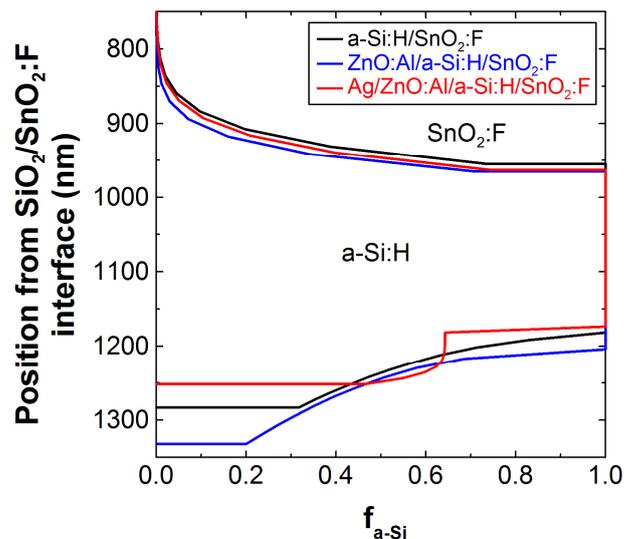


図 5-18 テクスチャー構造試料のエリプソメトリー解析結果における a-Si:H 相体積分率

エリプソメトリー解析結果においてパラメータ  $\{\alpha_F, d_{F3}, d_{F2}, d_{F1}\}$  は 3 つの成膜段階の試料で解析値が良く似ているため、テクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 界面までの膜構造はほぼ同じである。しかし、Ag 成膜前後において表面 a-Si:H テクスチャー構造の a-Si:H 体積分率プロファイルが異なるだけでなく、a-Si:H バルク膜厚と表面 a-Si:H テクスチャー構造は Ag 成膜後が最も小さな結果を示している。

テクスチャー Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造は Ag 成膜前の状態よりも a-Si:H 膜厚が薄く解析されたことについて考察する。図 5-18 より、SnO<sub>2</sub>:F バルク層とテクスチャー a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造までのエリプソメトリー解析結果は Ag 層の有無に関係しないため、表面 a-Si:H テクスチャー構造によるプローブ光の反射と透過の影響について検討する。まず簡易的に、膜構造がテクスチャーではなく平坦な試料についてプローブ光の伝搬を考える。図 5-19(a) は平坦な ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造に対して 55 度でガラス基板側から入射するプローブ光の伝搬を示している。ここで、プローブ光の波長を 1.2 eV とし、SnO<sub>2</sub>:F 層は光学モデルで設定した 3 層の平均値を用いた。この図において、55 度で試料に入射したプローブ光は屈折により a-Si:H 層内を入射角 13 度で伝搬し、入射角と同じ 55 度で膜表面側から試料の外側へ透過する。また図 5-19(b) は、Ag 層が成膜された場合において ZnO:Al/Ag 界面へ到達したプローブ光が試料の外側へ透過できずに、太陽電池構造の内部へ戻される光線を示している。

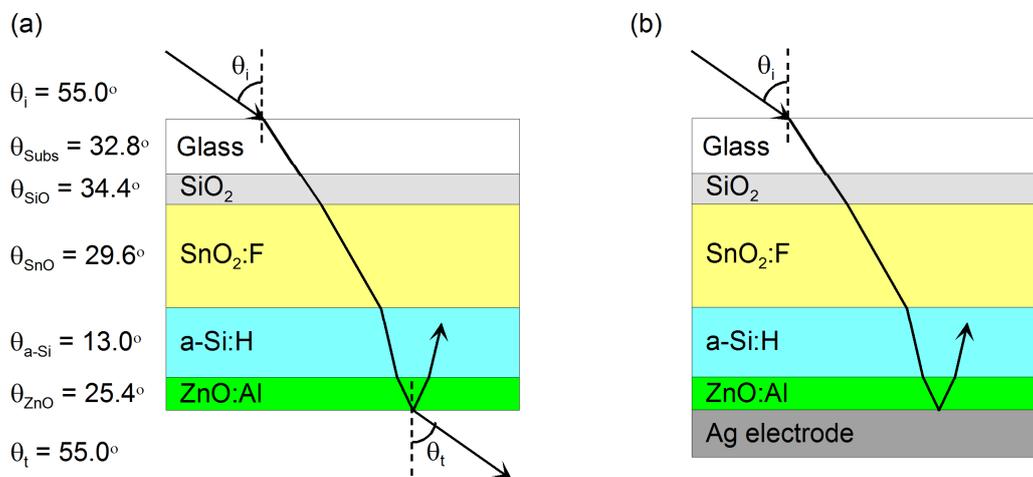


図 5-19 (a) ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造と (b) Ag 成膜後におけるプローブ光の伝搬

次に図 5-20 は、テクスチャー ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の表面 a-Si:H テクスチャー界面におけるプローブ光の反射と透過を示した模式図である。小さなテクスチャー構造の ZnO:Al/void 界面まで伝搬した入射プローブ光について、界面における反射光 A が生じるだけでなく、ZnO:Al/void 界面から試料の外側へ透過して近傍の大きなテクスチャー構造へ入射し、そしてテクスチャー界面の反射によって太陽電池構造の内部へ戻る成分 A' も存在す

ると考えられる。しかし Ag 層が成膜された状態では、ZnO:Al/Ag 界面へ到達したプローブ光は Ag 層を透過せずに全て反射されるため、図 5-20 に示した A' のような伝搬は生じない。従って Ag 層のない状態では、Ag 層が成膜された場合と比較して、表面 a-Si:H テクスチャ構造が見かけ上、大きく検出されたと考えられる。

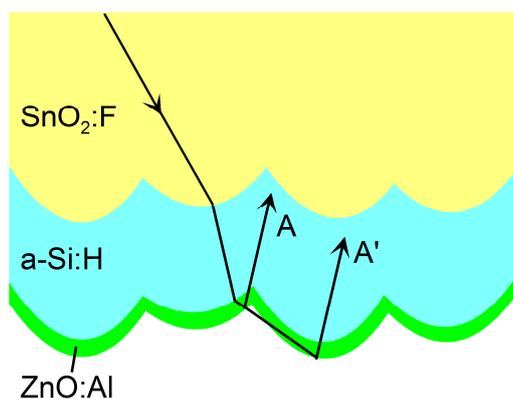


図 5-20 テクスチャ ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の試料表面におけるプローブ光の伝搬

#### 参考文献

- 1) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (Wiley, West Sussex, 2007).

## 第6章 まとめ

テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F基板(Asahi-U)上に、プラズマCVDでa-Si:H層、rfマグネトロンスパッタリングでZnO:Al層とAg電極を形成し、薄膜アモルファスシリコン太陽電池構造を作製した。順次成膜を行う間に分光エリプソメトリー評価を行い、テクスチャー構造に適切な光学モデルを構築した。通常は膜側からプローブ光を照射するが、Ag電極は光を透過しないため、ガラス基板側からプローブ光を照射するエリプソメトリー評価の確立に取り組んだ。本研究の遂行によって、以下の結果が得られた。

1. ガラス基板中の光伝搬に対してインコヒーレント条件の計算を適用することで、ガラス基板入射エリプソメトリーの計算方法を確立した。
2. テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F基板の光学モデルを3つのSnO<sub>2</sub>:Fバルク層とEMAによる表面ラフネス層で表現した。そして膜面入射とガラス基板入射のエリプソメトリー評価を行い、両入射配置で測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルが良い一致を示した。また、エリプソメトリー解析結果を直接的評価法と比較した。バルク膜厚とキャリアー濃度は両手法がそれぞれ3.6%と11%の差で一致した。一方、キャリアー移動度は粒界の影響を受けるHall測定の方がエリプソメトリーより21%も大きな値を示した。これは、大粒径のパーコレーションによってキャリアー輸送が促進されるためだと考えられる。また膜面入射解析による表面ラフネス層の膜厚とAFMのrmsラフネスは非常に良く一致したが、ガラス基板入射解析は表面ラフネス層が73%も大きく評価された。両入射配置による違いは、テクスチャー構造に対するプローブ光の入射角の違いにより光散乱が異なるためだと考えられる。
3. テクスチャーSnO<sub>2</sub>:F基板上にa-Si:H層を成膜した試料(テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F構造)について分光エリプソメトリー解析を行った。光学モデルは、テクスチャー構造による膜構造の不均一性を表現するため、膜構造の異なる2領域に分割した。またviod/a-Si:H表面ラフネス領域とa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F界面領域には、テクスチャー構造による光学応答を考慮して、深さ方向に2相成分の混合割合が異なるEMA多層モデルを適用した。本研究室で既に開発済みのEMA多層モデルは膜面入射エリプソメトリーに対して全エネルギー領域で非常に良いフィッティングを与えたが、基板入射配置では低エネルギー領域におけるフィッティングが悪かった。これは2つの入射配置でa-Si:H表面テクスチャー構造の正反射特性が異なるためだと予想され、本研究では、深さ方向の混合割合変化を指数関数で表現した新規のEMA多層モデルを開発した。新規EMA多層モデルの採用により、基板入射エリプソメトリーの方がMSEで18%も改善し、良好なフィッティングが得られた。

4. テクスチャーa-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造にマグネトロンスパッタリングで ZnO:Al 層と Ag 層を成膜した薄膜シリコン太陽電池構造の試料について、ZnO:Al 層がテクスチャー構造に対して薄いため、新規 EMA 多層モデルを Ag/ZnO:Al/a-Si:H の 3 相混合構造に改良して光学モデルを構築した。複雑な膜構造にもかかわらず、測定と解析の( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルが良い一致を示した。この試料を透過型電子顕微鏡で断面観察を行った結果、エリプソメトリー解析結果は実際の膜構造と良く一致した。特に、膜厚が 27 nm の ZnO:Al 層に対して  $28 \pm 4$  nm という精度の高い膜構造解析結果が得られた。

以上の結果から、基板入射エリプソメトリーを適用することによって、テクスチャー構造を有する薄膜シリコン太陽電池構造に対して非破壊で高精度な評価手法を確立することができた。

## 謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に当たり、懇切丁寧な御指導を賜りました藤原裕之教授、松木伸行助教に深甚なる感謝の意を表します。特に論文執筆や学会発表において、終始適切な御指導をして頂いた藤原裕之教授には感謝の念が絶えません。

また、博士後期課程への入学および研究活動に多くの御支援を頂きました株式会社 SCREEN ファインテックソリューションズの杉本克雄氏と河野元宏氏、株式会社 SCREEN セミコンダクターソリューションズの山下浩氏に心より感謝致します。

さらに、貴重な御助言や実験装置の使用に当たって多大な御協力を頂きました多和田裕子氏、赤川真隆氏、蔭山翔太氏、左合溪佑氏、佐合佑一朗氏、湯口哲也氏、村田大輔氏に心から深く感謝致します。

最後に、藤原・松木研究室の皆様には大変お世話になったことに厚く感謝すると同時に、御迷惑をかけたことに謹んでお詫び申し上げます。

本論文を構成する査読付き論文

Shinji Yamaguchi, Yoshio Sugimoto, Hiroyuki Fujiwara, "Characterization of textured SnO<sub>2</sub>:F layers by ellipsometry using glass-side illumination", *Thin Solid Films* 534, 149–154 (2013).

Shinji Yamaguchi, Yoshio Sugimoto, Hiroyuki Fujiwara, "Ellipsometry analysis of a-Si:H solar cell structures with submicron-size textures using glass-side illumination", *Thin Solid Films* 565, 222–227 (2014).

口頭発表

山口 真二、杉本 克雄、藤原 裕之：「SnO<sub>2</sub>:F 透明導電膜のエリプソメトリー評価：裏面反射解析」、2010 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学 (2010)

Shinji Yamaguchi, Yoshio Sugimoto, Hiroyuki Fujiwara, "CHARACTERIZATION OF TEXTURED SnO<sub>2</sub>:F LAYERS BY ELLIPSOMETRY USING GLASS-SIDE ILLUMINATION", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japan (2011)

Shinji Yamaguchi, Yoshio Sugimoto, Hiroyuki Fujiwara, "Ellipsometry analysis of Si thin-film solar cells with textured structures using glass-side illumination", The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-VI), Kyoto, Japan (2013)

## 付録 分光エリプソメトリー解析プログラム

本研究では、MathWorks 社の数値解析ソフトウェアである MATLAB を用いて、分光エリプソメトリー解析のプログラムを作成した。ここで記載するのは、ガラス基板入射によるテクスチャー Ag/ZnO:Al/a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F 構造の解析プログラムである。解析プログラムは以下の関数で構成されている。

- Main 関数：メインプログラム
  - Fitting 関数：測定( $\psi, \Delta$ )スペクトルと解析( $\psi, \Delta$ )スペクトルの誤差を最適化
  - TL 関数：Tauc-Lorentz モデルによる誘電関数を計算
  - TLD<sub>r</sub> 関数：Tauc-Lorentz モデルに Drude モデルを組み合わせ、誘電関数を計算
  - EMA3 関数：3 相による EMA から誘電関数を計算
  - EMA2 関数：2 相による EMA から誘電関数を計算
  - ConvNK 関数：複素誘電率から複素屈折率へ変換
  - PsiDel\_S 関数：ガラス基板入射による複素振幅反射係数の計算
- 
- Main 関数

測定データとガラス基板などの誘電関数の読込、解析パラメータの初期値と最小値／最大値の設定、最適化関数の設定、フィッティング処理、解析パラメータの信頼区間の計算、解析パラメータと( $\psi, \Delta$ )スペクトルの出力、( $\psi, \Delta$ )スペクトルのグラフ表示といった分光エリプソメトリー解析の一連の流れを処理する関数である。メイン関数のフローチャートを図 A-1 に示す。

本プログラムでは本編 2.1.3.2 項で説明したように、MATLAB の基本機能として提供されている制約付き非線形最適化関数の信頼領域 Reflective 法を使用した。なお、フィッティング過程における解析パラメータはグラフ表示されるようにした。またフィッティング処理を行う Fitting 関数や解析( $\psi, \Delta$ )スペクトルの出力過程において、光学モデル(膜構造、誘電関数、膜厚)の設定と( $\psi, \Delta$ )スペクトルの計算が行われる。膜構造には表面積モデルと EMA 多層モデル(モデル 2)が適用される。また光学モデルの各層の誘電関数を計算する際に、TL 関数、TLD<sub>r</sub> 関数、EMA3 関数、EMA2 関数、ConvNK 関数が用いられる。なお、光学モデル設定の詳細については、Fitting 関数で説明する。PsiDel\_S 関数は本編の第 3 章で説明したように、インコヒーレント条件を含んだガラス基板入射における光学モデルの振幅反射係数を計算する。フィッティング処理が終了すると、解析パラメータや( $\psi, \Delta$ )スペクトルの出力と、本編 2.1.3.2 項で示した信頼区間が計算される。そして最後に、測定と解析の( $\psi, \Delta$ )スペクトルがグラフ表示される。

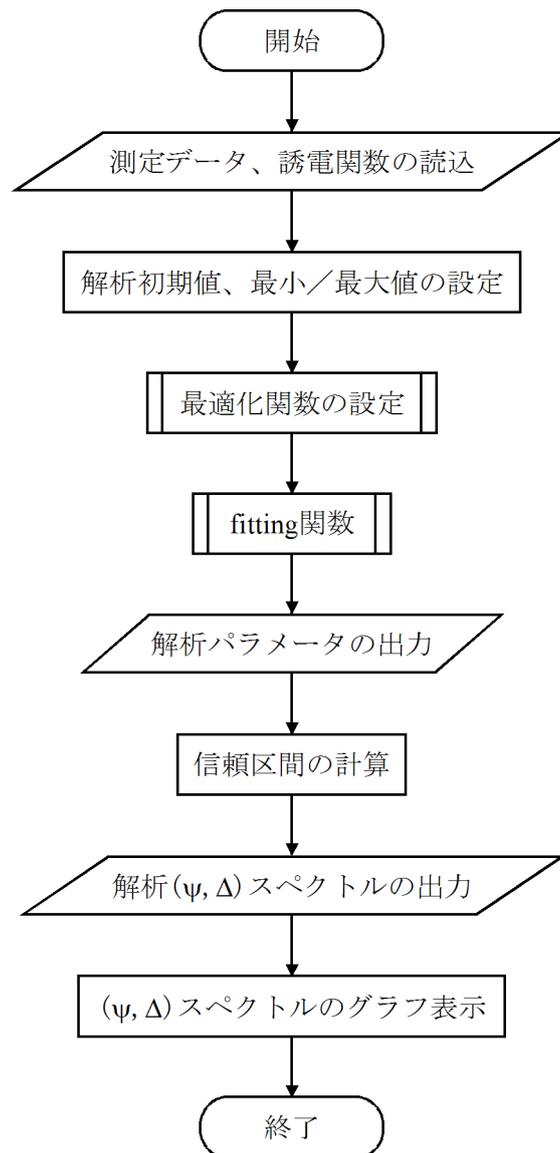


図 A-1 Main 関数のフローチャート

以下に Main 関数のソースプログラムを記載する。なおプログラム中で文頭が%で赤字の箇所は、コメント文となっている。

```

global PsiData DelData SigmaPsi SigmaDel;
global EData LData Num Num_ Para Film N N1 q1;
global L2_e1 L2_e2 L1_e1 L1_e2 Ag_e1 Ag_e2;
global f_aSi_A10 f_aSi_A09 f_aSi_A08 f_aSi_A07 f_aSi_A06 f_aSi_A05 f_aSi_A04 f_aSi_A03
f_aSi_A02 f_aSi_A01
  
```

```

global f_aSi_B10 f_aSi_B09 f_aSi_B08 f_aSi_B07 f_aSi_B06 f_aSi_B05 f_aSi_B04 f_aSi_B03
f_aSi_B02 f_aSi_B01
global f_Ag_A10 f_Ag_A09 f_Ag_A08 f_Ag_A07 f_Ag_A06 f_Ag_A05 f_Ag_A04 f_Ag_A03
f_Ag_A02 f_Ag_A01
global f_Ag_B10 f_Ag_B09 f_Ag_B08 f_Ag_B07 f_Ag_B06 f_Ag_B05 f_Ag_B04 f_Ag_B03
f_Ag_B02 f_Ag_B01
global f_ZnO_A f_ZnO_B
global fi20 fi19 fi18 fi17 fi16 fi15 fi14 fi13 fi12 fi11 fi10 fi09 fi08 fi07 fi06 fi05 fi04 fi03 fi02 fi01
% グローバル変数(他の関数と変数を共有する)

clear N; % メモリから変数を削除

S1=load('Ag-ZnOAl-aSiH-SnO2F_Glass-side-illumination(PsiDelta).txt');
% Psi と Delta(度) vs. 光子エネルギー(eV)の読み
S2=load('Ag-ZnOAl-aSiH-SnO2F_Glass-side-illumination(sigma).txt');
% Psi と Delta の測定誤差(度) vs. 光子エネルギー(eV)の読み
S3=load('SiO2.txt'); % SiO2 層の誘電関数( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) vs. 光子エネルギー(eV)の読み
S4=load('Subs.txt'); % Glass 基板の誘電関数( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) vs. 光子エネルギー(eV)の読み
S5=load('Ag.txt'); % Ag 層の誘電関数( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) vs. 光子エネルギー(eV)の読み

L2_e1=S3(:,2); % SiO2 層の $\epsilon_1$  の入力
L2_e2=S3(:,3); % SiO2 層の $\epsilon_2$  の入力
L1_e1=S4(:,2); % Glass 基板の $\epsilon_1$  の入力
L1_e2=S4(:,3); % Glass 基板の $\epsilon_2$  の入力
Ag_e1=S5(:,2); % Ag 層の $\epsilon_1$  の入力
Ag_e2=S5(:,3); % Ag 層の $\epsilon_2$  の入力

EData=S1(:,1); % X 軸(光子エネルギー)の入力
LData=(1239.8)/EData; % eV から nm への変換
PsiData=S1(:,2); % Psi の入力
DelData=S1(:,3); % Delta の入力
SigmaPsi=S2(:,2); % Psi 測定誤差の入力
SigmaDel=S2(:,3); % Delta 測定誤差の入力

Num=size(EData); % 測定データ数のカウント
Num_=Num(1,1); % 測定データ数のカウント

```

```

DelData=(DelData<0).*(DelData+360)+(DelData>=0).*DelData;
% Delta が負の場合は 360 度を足して、0~360 度の範囲に変更

Film=36;    % Glass 基板と空気層を除いた層数
N1=1;      % 媒質(空気層)の屈折率=1
q1=55/180*pi;    % 入射角 55 度(単位をラジアンに変換)

x0=[90, 350, 470, 220, 195, 75, 90, 20, 12, 5, 0.2];    % 解析パラメータの初期値
lb=[50, 100, 100, 100, 100, 50, 50, 10, 2, 1, 0.1];    % 解の最小値を設定
ub=[150, 400, 700, 500, 500, 200, 200, 100, 20, 20, 0.9];    % 解の最大値を設定

Para=size(x0,2);    % 解析パラメータ数のカウント

options=optimset('Display','iter','Algorithm','trust-region-reflective','MaxFunEvals',1000,'MaxIter',10
00, 'TolX',1e-18,'TolFun',1e-18,'PlotFcns',@optimplotx);
[x,resnorm,residual,flag,output,lambda,jacobian]=lsqnonlin(@Fitting,x0,lb,ub,options);
% フィッティング関数、フィッティング過程における解析パラメータ値をグラフ表示

[Q,R]=qr(jacobian,0);
Rinv=inv(R);
Confi=sqrt(sum(Rinv.*Rinv,2)).*1.65.*sqrt(resnorm./(2*size(LData,1)-size(x,2)));
% 信頼区間の算出

Ai=x(9); % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の曲率パラメータ

% a-Si:H/SnO2:F-3 各界面層(全 20 層)、SnO2:F-3 相の体積分率
fi20=1-(0.975^Ai);
fi19=1-(0.925^Ai);
fi18=1-(0.875^Ai);
fi17=1-(0.825^Ai);
fi16=1-(0.775^Ai);
fi15=1-(0.725^Ai);
fi14=1-(0.675^Ai);
fi13=1-(0.625^Ai);
fi12=1-(0.575^Ai);

```

```
fi11=1-(0.525^Ai);
fi10=1-(0.475^Ai);
fi09=1-(0.425^Ai);
fi08=1-(0.375^Ai);
fi07=1-(0.325^Ai);
fi06=1-(0.275^Ai);
fi05=1-(0.225^Ai);
fi04=1-(0.175^Ai);
fi03=1-(0.125^Ai);
fi02=1-(0.075^Ai);
fi01=1-(0.025^Ai);
```

```
As=x(10);      % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の曲率パラメータ
Bs=x(11);      % Ag/ZnO 界面層の Ag 相の体積分率
```

```
% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : Ag 相の体積分率
```

```
f_Ag_A10=Bs*0.95^As;
f_Ag_A09=Bs*0.85^As;
f_Ag_A08=Bs*0.75^As;
f_Ag_A07=Bs*0.65^As;
f_Ag_A06=Bs*0.55^As;
f_Ag_A05=Bs*0.45^As;
f_Ag_A04=Bs*0.35^As;
f_Ag_A03=Bs*0.25^As;
f_Ag_A02=Bs*0.15^As;
f_Ag_A01=Bs*0.05^As;
```

```
% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層 : ZnO:Al 相の体積分率
```

```
f_ZnO_A=x(8)/x(6);
```

```
% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : a-Si:H 相の体積分率
```

```
f_aSi_A10=1-f_ZnO_A-f_Ag_A10;
f_aSi_A09=1-f_ZnO_A-f_Ag_A09;
f_aSi_A08=1-f_ZnO_A-f_Ag_A08;
f_aSi_A07=1-f_ZnO_A-f_Ag_A07;
f_aSi_A06=1-f_ZnO_A-f_Ag_A06;
```

```
f_aSi_A05=1-f_ZnO_A-f_Ag_A05;
f_aSi_A04=1-f_ZnO_A-f_Ag_A04;
f_aSi_A03=1-f_ZnO_A-f_Ag_A03;
f_aSi_A02=1-f_ZnO_A-f_Ag_A02;
f_aSi_A01=1-f_ZnO_A-f_Ag_A01;
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : Ag 相の体積分率

```
f_Ag_B10=Bs*0.95^As;
f_Ag_B09=Bs*0.85^As;
f_Ag_B08=Bs*0.75^As;
f_Ag_B07=Bs*0.65^As;
f_Ag_B06=Bs*0.55^As;
f_Ag_B05=Bs*0.45^As;
f_Ag_B04=Bs*0.35^As;
f_Ag_B03=Bs*0.25^As;
f_Ag_B02=Bs*0.15^As;
f_Ag_B01=Bs*0.05^As;
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層 : ZnO:Al 相の体積分率

```
f_ZnO_B=x(8)/x(7);
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : a-Si:H 相の体積分率

```
f_aSi_B10=1-f_ZnO_B-f_Ag_B10;
f_aSi_B09=1-f_ZnO_B-f_Ag_B09;
f_aSi_B08=1-f_ZnO_B-f_Ag_B08;
f_aSi_B07=1-f_ZnO_B-f_Ag_B07;
f_aSi_B06=1-f_ZnO_B-f_Ag_B06;
f_aSi_B05=1-f_ZnO_B-f_Ag_B05;
f_aSi_B04=1-f_ZnO_B-f_Ag_B04;
f_aSi_B03=1-f_ZnO_B-f_Ag_B03;
f_aSi_B02=1-f_ZnO_B-f_Ag_B02;
f_aSi_B01=1-f_ZnO_B-f_Ag_B01;
```

```
E_Ag=Ag_e1+1i.*Ag_e2; % Ag の誘電関数
```

```
E_ZnO=TL(EData, 2.676, 61.7902, 3.887, 1.415, 2.981);
```

% ZnO の誘電関数、Tauc-Lorentz モデル  $\{\epsilon_1(\infty), A_{TL}, E_0, C, E_g\}$

```

E_aSi=TL(EData, 0.44, 211.9, 3.656, 2.33, 1.688);
% a-Si:H の誘電関数、Tauc-Lorentz モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ }
E_tco3=TLD(EDData, 1, 136.9202, 7, 12, 3.5, 0.8254, 0.07895);
% SnO2:F-3 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }
E_tco2=TLD(EDData, 1, 124.4295, 7, 12, 3.5, 0.7723, 0.12187);
% SnO2:F-2 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }
E_tco1=TLD(EDData, 1, 166.7938, 7, 12, 3.5, 1.3090, 0.25769);
% SnO2:F-1 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }

% 領域 A の誘電関数設定
N(1:Num,39)=ones(Num);
N(1:Num,38)=ConvNK(Ag_e1,Ag_e2); % Ag 層の誘電関数
N(1:Num,37)=ConvNK(real(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)),imag(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)));
% Ag/ZnO 界面層の誘電関数
N(1:Num,36)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A10,f_aSi_A10)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A10,f_aSi_A10))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(10/10)
N(1:Num,35)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A09,f_aSi_A09)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A09,f_aSi_A09))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(9/10)
N(1:Num,34)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A08,f_aSi_A08)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A08,f_aSi_A08))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(8/10)
N(1:Num,33)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A07,f_aSi_A07)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A07,f_aSi_A07))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(7/10)
N(1:Num,32)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A06,f_aSi_A06)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A06,f_aSi_A06))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(6/10)
N(1:Num,31)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A05,f_aSi_A05)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A05,f_aSi_A05))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(5/10)
N(1:Num,30)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A04,f_aSi_A04)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A04,f_aSi_A04))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(4/10)
N(1:Num,29)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A03,f_aSi_A03)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A03,f_aSi_A03))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(3/10)
N(1:Num,28)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A02,f_aSi_A02)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A02,f_aSi_A02))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(2/10)
N(1:Num,27)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A01,f_aSi_A01)),imag(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A01,f_aSi_A01))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(1/10)
N(1:Num,26)=ConvNK(real(E_aSi),imag(E_aSi)); % a-Si:H バルク層の誘電関数
N(1:Num,25)=ConvNK(real(EMA2(fi20,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi20,E_tco3,E_aSi)));

```

% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(20/20)  
N(1:Num,24)=ConvNK(real(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(19/20)  
N(1:Num,23)=ConvNK(real(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(18/20)  
N(1:Num,22)=ConvNK(real(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(17/20)  
N(1:Num,21)=ConvNK(real(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(16/20)  
N(1:Num,20)=ConvNK(real(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(15/20)  
N(1:Num,19)=ConvNK(real(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(14/20)  
N(1:Num,18)=ConvNK(real(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(13/20)  
N(1:Num,17)=ConvNK(real(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(12/20)  
N(1:Num,16)=ConvNK(real(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(11/20)  
N(1:Num,15)=ConvNK(real(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(10/20)  
N(1:Num,14)=ConvNK(real(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(9/20)  
N(1:Num,13)=ConvNK(real(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(8/20)  
N(1:Num,12)=ConvNK(real(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(7/20)  
N(1:Num,11)=ConvNK(real(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(6/20)  
N(1:Num,10)=ConvNK(real(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(5/20)  
N(1:Num,9)=ConvNK(real(EMA2(fi04,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi04,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(4/20)  
N(1:Num,8)=ConvNK(real(EMA2(fi03,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi03,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(3/20)  
N(1:Num,7)=ConvNK(real(EMA2(fi02,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi02,E\_tco3,E\_aSi)));

```

% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(2/20)
N(1:Num,6)=ConvNK(real(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(1/20)
N(1:Num,5)=ConvNK(real(E_tco2),imag(E_tco2)); % SnO2:F-2 層の誘電関数
N(1:Num,4)=ConvNK(real(E_tco1),imag(E_tco1)); % SnO2:F-1 層の誘電関数
N(1:Num,3)=ConvNK(L2_e1,L2_e2); % SiO2 層の誘電関数
N(1:Num,2)=ConvNK(L1_e1,L1_e2); % Glass 基板の誘電関数
N(1:Num,1)=ones(Num);

```

```

% 領域 A の膜厚設定

```

```

d(39)=0;
d(38)=200; % Ag 層の膜厚(透過しない)
d(37)=x(8); % Ag/ZnO:Al 界面層の膜厚
d(36)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(10/10)
d(35)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(9/10)
d(34)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(8/10)
d(33)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(7/10)
d(32)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(6/10)
d(31)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(5/10)
d(30)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(4/10)
d(29)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(3/10)
d(28)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(2/10)
d(27)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(1/10)
d(26)=x(4); % a-Si:H バルク層の膜厚
d(25)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(20/20)
d(24)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(19/20)
d(23)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(18/20)
d(22)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(17/20)
d(21)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(16/20)
d(20)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(15/20)
d(19)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(14/20)
d(18)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(13/20)
d(17)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(12/20)
d(16)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(11/20)
d(15)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(10/20)
d(14)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(9/20)

```

```

d(13)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(8/20)
d(12)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(7/20)
d(11)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(6/20)
d(10)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(5/20)
d(9)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(4/20)
d(8)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(3/20)
d(7)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(2/20)
d(6)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(1/20)
d(5)= x(2); % SnO2:F-2 層の膜厚
d(4)= x(1); % SnO2:F-1 層の膜厚
d(3)= 50; % SiO2 層の膜厚
d(2)=0; % Glass 基板
d(1)=0;

```

```

[S0a,S1a,S2a,S3a]=PsiDel_S(LData,N,d); % 領域 A の StokesParameter

```

```

% 領域 B の誘電関数設定

```

```

NN(1:Num,39)=ones(Num);

```

```

NN(1:Num,38)=ConvNK(Ag_e1,Ag_e2); % Ag 層の誘電関数

```

```

NN(1:Num,37)=ConvNK(real(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)),imag(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)));

```

```

% Ag/ZnO 界面層の誘電関数

```

```

NN(1:Num,36)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B10,f_aSi_B10)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B10,f_aSi_B10))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(10/10)

```

```

NN(1:Num,35)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B09,f_aSi_B09)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B09,f_aSi_B09))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(9/10)

```

```

NN(1:Num,34)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B08,f_aSi_B08)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B08,f_aSi_B08))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(8/10)

```

```

NN(1:Num,33)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B07,f_aSi_B07)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B07,f_aSi_B07))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(7/10)

```

```

NN(1:Num,32)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B06,f_aSi_B06)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B06,f_aSi_B06))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(6/10)

```

```

NN(1:Num,31)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B05,f_aSi_B05)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B05,f_aSi_B05))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(5/10)

```

```

NN(1:Num,30)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B04,f_aSi_B04)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B04,f_aSi_B04))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(4/10)

```

```

NN(1:Num,29)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B03,f_aSi_B03)),imag(EMA3(E_

```

ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B03,f\_aSi\_B03)); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(3/10)  
NN(1:Num,28)=ConvNK(real(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B02,f\_aSi\_B02)),imag(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B02,f\_aSi\_B02))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(2/10)  
NN(1:Num,27)=ConvNK(real(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B01,f\_aSi\_B01)),imag(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B01,f\_aSi\_B01))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(1/10)  
NN(1:Num,26)=ConvNK(real(E\_aSi),imag(E\_aSi)); % a-Si:H バルク層の誘電関数  
NN(1:Num,25)=ConvNK(real(EMA2(fi20,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi20,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(20/20)  
NN(1:Num,24)=ConvNK(real(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(19/20)  
NN(1:Num,23)=ConvNK(real(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(18/20)  
NN(1:Num,22)=ConvNK(real(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(17/20)  
NN(1:Num,21)=ConvNK(real(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(16/20)  
NN(1:Num,20)=ConvNK(real(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(15/20)  
NN(1:Num,19)=ConvNK(real(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(14/20)  
NN(1:Num,18)=ConvNK(real(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(13/20)  
NN(1:Num,17)=ConvNK(real(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(12/20)  
NN(1:Num,16)=ConvNK(real(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(11/20)  
NN(1:Num,15)=ConvNK(real(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(10/20)  
NN(1:Num,14)=ConvNK(real(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(9/20)  
NN(1:Num,13)=ConvNK(real(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(8/20)  
NN(1:Num,12)=ConvNK(real(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(7/20)  
NN(1:Num,11)=ConvNK(real(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(6/20)

```

NN(1:Num,10)=ConvNK(real(EMA2(fi05,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi05,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(5/20)
NN(1:Num,9)=ConvNK(real(EMA2(fi04,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi04,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(4/20)
NN(1:Num,8)=ConvNK(real(EMA2(fi03,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi03,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(3/20)
NN(1:Num,7)=ConvNK(real(EMA2(fi02,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi02,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(2/20)
NN(1:Num,6)=ConvNK(real(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(1/20)
NN(1:Num,5)=ConvNK(real(E_tco2),imag(E_tco2)); % SnO2:F-2 層の誘電関数
NN(1:Num,4)=ConvNK(real(E_tco1),imag(E_tco1)); % SnO2:F-1 層の誘電関数
NN(1:Num,3)=ConvNK(L2_e1,L2_e2); % SiO2 層の誘電関数
NN(1:Num,2)=ConvNK(L1_e1,L1_e2); % Glass 基板の誘電関数
NN(1:Num,1)=ones(Num);

```

% 領域 B の膜厚設定

```

dd(39)=0;
dd(38)=200; % Ag 層の膜厚(透過しない)
dd(37)=x(8); % Ag/ZnO:Al 界面層の膜厚
dd(36)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(10/10)
dd(35)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(9/10)
dd(34)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(8/10)
dd(33)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(7/10)
dd(32)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(6/10)
dd(31)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(5/10)
dd(30)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(4/10)
dd(29)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(3/10)
dd(28)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(2/10)
dd(27)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(1/10)
dd(26)=x(5); % a-Si:H バルク層の膜厚
dd(25)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(20/20)
dd(24)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(19/20)
dd(23)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(18/20)
dd(22)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(17/20)
dd(21)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(16/20)

```

```

dd(20)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(15/20)
dd(19)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(14/20)
dd(18)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(13/20)
dd(17)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(12/20)
dd(16)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(11/20)
dd(15)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(10/20)
dd(14)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(9/20)
dd(13)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(8/20)
dd(12)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(7/20)
dd(11)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(6/20)
dd(10)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(5/20)
dd(9)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(4/20)
dd(8)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(3/20)
dd(7)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(2/20)
dd(6)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(1/20)
dd(5)= x(2); % SnO2:F-2 層の膜厚
dd(4)= x(1); % SnO2:F-1 層の膜厚
dd(3)= 50; % SiO2 層の膜厚
dd(2)=0; % Glass 基板
dd(1)=0;

```

```

[S0b,S1b,S2b,S3b]=PsiDel_S(LData,NN,dd); % 領域 B の StokesParameter

```

```

S0=(S0a+S0b)./2;
S1=(S1a+S1b)./2;
S2=(S2a+S2b)./2;
S3=(S3a+S3b)./2;
calPsi=1/2.*(acos(-S1./S0)).*180/pi;
calDel=atan2(-S3,S2).*180/pi;

```

% 表面積モデルにおける Psi と Delta の算出

```

calDel=(calDel<0).*(calDel+360)+(calDel>=0).*calDel;

```

% Delta が負の場合は 360 度を足して、0~360 度の範囲に変更

```

delDiff=zeros(Num);
for k=1:Num_;

```

```

delDiff(k)=DelData(k)-calDel(k);
if delDiff(k)>180;
    delDiff(k)=delDiff(k)-360;
elseif delDiff(k)<-180;
    delDiff(k)=delDiff(k)+360;
else
    delDiff(k)=delDiff(k);
end
end
end

```

% 測定 Delta と計算 Delta の差分を取る処理、Delta の差分は最大で 180 度

```
MSE=sqrt(1./(2*Num_-Para). *sum(((PsiData-calPsi)./SigmaPsi).^2+(delDiff./SigmaDel).^2));
```

% MSE の計算(測定誤差考慮)

```
figure(2)
```

```
plot(EData,PsiData,EData,calPsi);
```

% 測定 Psi と計算 Psi のグラフ表示、figure(1)はフィッティング過程の解析パラメータ値

```
title('Ψpsi : Glass-side illumination');
```

```
xlabel('Photon energy (eV)');
```

```
ylabel('Ψpsi (deg)');
```

```
legend('exp', 'gen');
```

```
figure(3)
```

```
plot(EData,DelData,EData,calDel);
```

% 測定 Delta と計算 Delta のグラフ表示

```
title('ΔDelta : Glass-side illumination');
```

```
xlabel('Photon energy (eV)');
```

```
ylabel('ΔDelta (deg)');
```

```
legend('exp', 'gen');
```

#### • Fitting 関数

光学モデル(膜構造、膜厚、誘電関数)の設定と( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルを計算し、測定( $\psi$ ,  $\Delta$ )スペクトルとの誤差を最小化する関数である。図 A-2 に Fitting 関数のフローチャートを示す。

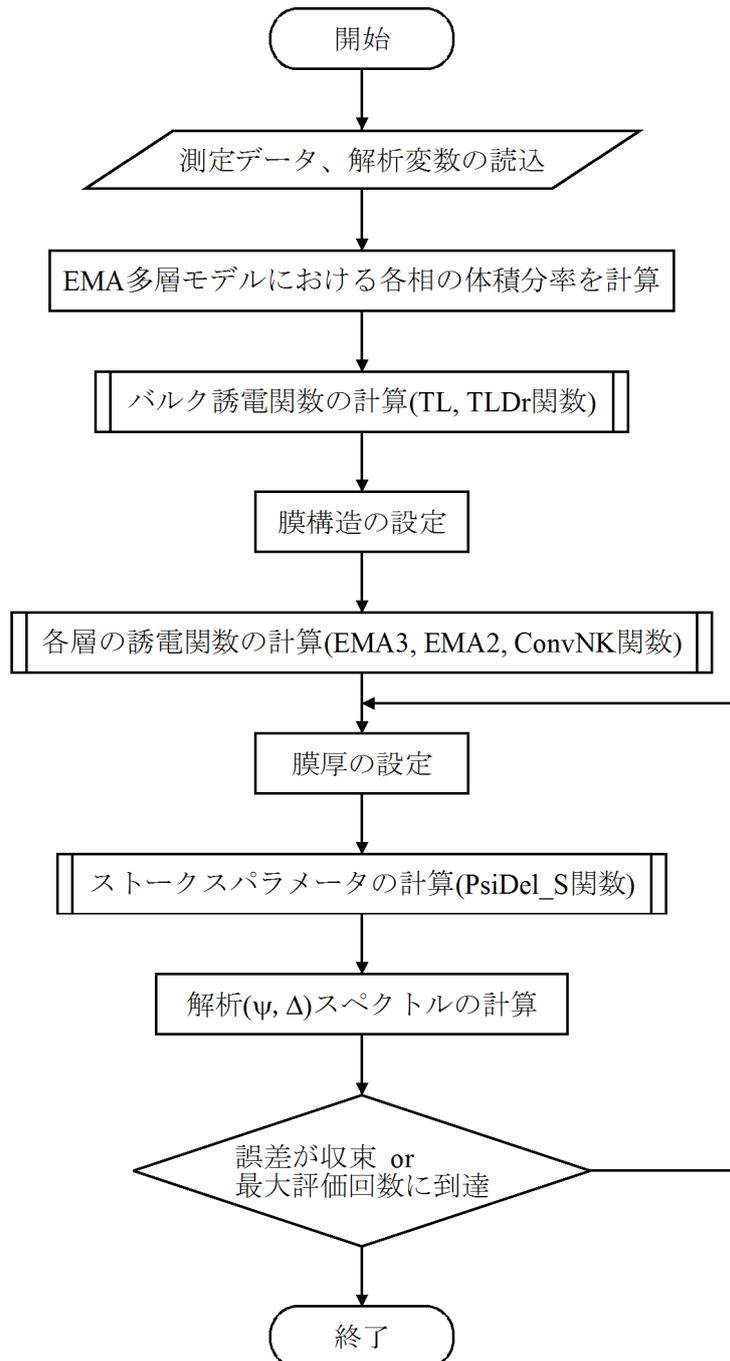


図 A-2 Fitting 関数のフローチャート

この関数では EMA 多層モデル、すなわち Ag/ZnO:Al/a-Si:H/界面各層(表面積モデルの領域 1 と 2)と a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面各層とにおける各相の体積分率を計算する。次に、TL 関数を用いて ZnO:Al と a-Si:H の誘電関数、TLDr 関数から SnO<sub>2</sub>:F の誘電関数を計算する。そして、光

学モデルの膜構造を設定し、各層の誘電関数を計算する。ここで Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面各層は EMA3 関数、a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面各層には EMA2 関数が用いられる。また複素振幅反射係数を計算するために、ConvNK 関数によって複素誘電率から複素屈折率への変換が行われる。さらに各層の膜厚値を設定し、PsiDel\_S 関数で得られたストークスパラメータから、表面積モデルにおける(ψ, Δ)スペクトルが計算される。解析と測定の(ψ, Δ)スペクトルの誤差を評価し、その誤差が最小値まで収束または最大評価回数に達すると、フィッティング処理が終了する。以下に Fitting 関数のソースプログラムを記載する。

```
global PsiData DelData SigmaPsi SigmaDel;
global EData LData Num Num_Para N;
global L2_e1 L2_e2 L1_e1 L1_e2 Ag_e1 Ag_e2;
global f_aSi_A10 f_aSi_A09 f_aSi_A08 f_aSi_A07 f_aSi_A06 f_aSi_A05 f_aSi_A04 f_aSi_A03
f_aSi_A02 f_aSi_A01
global f_aSi_B10 f_aSi_B09 f_aSi_B08 f_aSi_B07 f_aSi_B06 f_aSi_B05 f_aSi_B04 f_aSi_B03
f_aSi_B02 f_aSi_B01
global f_Ag_A10 f_Ag_A09 f_Ag_A08 f_Ag_A07 f_Ag_A06 f_Ag_A05 f_Ag_A04 f_Ag_A03
f_Ag_A02 f_Ag_A01
global f_Ag_B10 f_Ag_B09 f_Ag_B08 f_Ag_B07 f_Ag_B06 f_Ag_B05 f_Ag_B04 f_Ag_B03
f_Ag_B02 f_Ag_B01
global f_ZnO_A f_ZnO_B
global fi20 fi19 fi18 fi17 fi16 fi15 fi14 fi13 fi12 fi11 fi10 fi09 fi08 fi07 fi06 fi05 fi04 fi03 fi02 fi01
% グローバル変数(他の関数と変数を共有する)
```

Ai=x(9); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の曲率パラメータ

% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 各界面層(全 20 層)、SnO<sub>2</sub>:F-3 相の体積分率

```
fi20=1-(0.975^Ai);
fi19=1-(0.925^Ai);
fi18=1-(0.875^Ai);
fi17=1-(0.825^Ai);
fi16=1-(0.775^Ai);
fi15=1-(0.725^Ai);
fi14=1-(0.675^Ai);
fi13=1-(0.625^Ai);
fi12=1-(0.575^Ai);
fi11=1-(0.525^Ai);
```

fi10=1-(0.475^Ai);  
fi09=1-(0.425^Ai);  
fi08=1-(0.375^Ai);  
fi07=1-(0.325^Ai);  
fi06=1-(0.275^Ai);  
fi05=1-(0.225^Ai);  
fi04=1-(0.175^Ai);  
fi03=1-(0.125^Ai);  
fi02=1-(0.075^Ai);  
fi01=1-(0.025^Ai);

As=x(10);           % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の曲率パラメータ  
Bs=x(11);           % Ag/ZnO 界面層の Ag 相の体積分率

% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : Ag 相の体積分率

f\_Ag\_A10=Bs\*0.95^As;  
f\_Ag\_A09=Bs\*0.85^As;  
f\_Ag\_A08=Bs\*0.75^As;  
f\_Ag\_A07=Bs\*0.65^As;  
f\_Ag\_A06=Bs\*0.55^As;  
f\_Ag\_A05=Bs\*0.45^As;  
f\_Ag\_A04=Bs\*0.35^As;  
f\_Ag\_A03=Bs\*0.25^As;  
f\_Ag\_A02=Bs\*0.15^As;  
f\_Ag\_A01=Bs\*0.05^As;

% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層 : ZnO:Al 相の体積分率

f\_ZnO\_A=x(8)/x(6);

% 領域 A Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : a-Si:H 相の体積分率

f\_aSi\_A10=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A10;  
f\_aSi\_A09=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A09;  
f\_aSi\_A08=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A08;  
f\_aSi\_A07=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A07;  
f\_aSi\_A06=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A06;  
f\_aSi\_A05=1-f\_ZnO\_A-f\_Ag\_A05;

```
f_aSi_A04=1-f_ZnO_A-f_Ag_A04;
f_aSi_A03=1-f_ZnO_A-f_Ag_A03;
f_aSi_A02=1-f_ZnO_A-f_Ag_A02;
f_aSi_A01=1-f_ZnO_A-f_Ag_A01;
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : Ag 相の体積分率

```
f_Ag_B10=Bs*0.95^As;
f_Ag_B09=Bs*0.85^As;
f_Ag_B08=Bs*0.75^As;
f_Ag_B07=Bs*0.65^As;
f_Ag_B06=Bs*0.55^As;
f_Ag_B05=Bs*0.45^As;
f_Ag_B04=Bs*0.35^As;
f_Ag_B03=Bs*0.25^As;
f_Ag_B02=Bs*0.15^As;
f_Ag_B01=Bs*0.05^As;
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層 : ZnO:Al 相の体積分率

```
f_ZnO_B=x(8)/x(7);
```

% 領域 B Ag/ZnO:Al/a-Si:H 各界面層 : a-Si:H 相の体積分率

```
f_aSi_B10=1-f_ZnO_B-f_Ag_B10;
f_aSi_B09=1-f_ZnO_B-f_Ag_B09;
f_aSi_B08=1-f_ZnO_B-f_Ag_B08;
f_aSi_B07=1-f_ZnO_B-f_Ag_B07;
f_aSi_B06=1-f_ZnO_B-f_Ag_B06;
f_aSi_B05=1-f_ZnO_B-f_Ag_B05;
f_aSi_B04=1-f_ZnO_B-f_Ag_B04;
f_aSi_B03=1-f_ZnO_B-f_Ag_B03;
f_aSi_B02=1-f_ZnO_B-f_Ag_B02;
f_aSi_B01=1-f_ZnO_B-f_Ag_B01;
```

E\_Ag=Ag\_e1+1i.\*Ag\_e2; % Ag の誘電関数

E\_ZnO=TL(EData, 2.676, 61.7902, 3.887, 1.415, 2.981);

% ZnO の誘電関数、Tauc-Lorentz モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ }

E\_aSi=TL(EData, 0.44, 211.9, 3.656, 2.33, 1.688);

```

% a-Si:H の誘電関数、Tauc-Lorentz モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ }
E_tco3=TLDr(EData, 1, 136.9202, 7, 12, 3.5, 0.8254, 0.07895);
% SnO2:F-3 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }
E_tco2=TLDr(EData, 1, 124.4295, 7, 12, 3.5, 0.7723, 0.12187);
% SnO2:F-2 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }
E_tco1=TLDr(EData, 1, 166.7938, 7, 12, 3.5, 1.3090, 0.25769);
% SnO2:F-1 の誘電関数、Tauc-Lorentz+Drude モデル{ $\epsilon_1(\infty)$ ,  $A_{TL}$ ,  $E_0$ ,  $C$ ,  $E_g$ ,  $A_D$ ,  $\Gamma_D$ }

% 領域 A の誘電関数設定
N(1:Num,39)=ones(Num);
N(1:Num,38)=ConvNK(Ag_e1,Ag_e2); % Ag 層の誘電関数
N(1:Num,37)=ConvNK(real(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)),imag(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO))); %
Ag/ZnO 界面層の誘電関数
N(1:Num,36)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A10,f_aSi_A10)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A10,f_aSi_A10))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(10/10)
N(1:Num,35)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A09,f_aSi_A09)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A09,f_aSi_A09))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(9/10)
N(1:Num,34)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A08,f_aSi_A08)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A08,f_aSi_A08))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(8/10)
N(1:Num,33)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A07,f_aSi_A07)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A07,f_aSi_A07))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(7/10)
N(1:Num,32)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A06,f_aSi_A06)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A06,f_aSi_A06))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(6/10)
N(1:Num,31)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A05,f_aSi_A05)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A05,f_aSi_A05))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(5/10)
N(1:Num,30)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A04,f_aSi_A04)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A04,f_aSi_A04))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(4/10)
N(1:Num,29)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A03,f_aSi_A03)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A03,f_aSi_A03))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(3/10)
N(1:Num,28)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A02,f_aSi_A02)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A02,f_aSi_A02))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(2/10)
N(1:Num,27)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A01,f_aSi_A01)),imag(EMA3(E_Z
nO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_A01,f_aSi_A01))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(1/10)
N(1:Num,26)=ConvNK(real(E_aSi),imag(E_aSi)); % a-Si:H バルク層の誘電関数
N(1:Num,25)=ConvNK(real(EMA2(fi20,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi20,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(20/20)

```

N(1:Num,24)=ConvNK(real(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(19/20)

N(1:Num,23)=ConvNK(real(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(18/20)

N(1:Num,22)=ConvNK(real(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(17/20)

N(1:Num,21)=ConvNK(real(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(16/20)

N(1:Num,20)=ConvNK(real(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(15/20)

N(1:Num,19)=ConvNK(real(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(14/20)

N(1:Num,18)=ConvNK(real(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(13/20)

N(1:Num,17)=ConvNK(real(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(12/20)

N(1:Num,16)=ConvNK(real(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(11/20)

N(1:Num,15)=ConvNK(real(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(10/20)

N(1:Num,14)=ConvNK(real(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(9/20)

N(1:Num,13)=ConvNK(real(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(8/20)

N(1:Num,12)=ConvNK(real(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(7/20)

N(1:Num,11)=ConvNK(real(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(6/20)

N(1:Num,10)=ConvNK(real(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(5/20)

N(1:Num,9)=ConvNK(real(EMA2(fi04,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi04,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(4/20)

N(1:Num,8)=ConvNK(real(EMA2(fi03,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi03,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(3/20)

N(1:Num,7)=ConvNK(real(EMA2(fi02,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi02,E\_tco3,E\_aSi)));  
% a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(2/20)

```
N(1:Num,6)=ConvNK(real(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)));
```

```
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(1/20)
```

```
N(1:Num,5)=ConvNK(real(E_tco2),imag(E_tco2)); % SnO2:F-2 層の誘電関数
```

```
N(1:Num,4)=ConvNK(real(E_tco1),imag(E_tco1)); % SnO2:F-1 層の誘電関数
```

```
N(1:Num,3)=ConvNK(L2_e1,L2_e2); % SiO2 層の誘電関数
```

```
N(1:Num,2)=ConvNK(L1_e1,L1_e2); % Glass 基板の誘電関数
```

```
N(1:Num,1)=ones(Num);
```

```
% 領域 A の膜厚設定
```

```
d(39)=0;
```

```
d(38)=200; % Ag 層の膜厚(透過しない)
```

```
d(37)=x(8); % Ag/ZnO:Al 界面層の膜厚
```

```
d(36)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(10/10)
```

```
d(35)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(9/10)
```

```
d(34)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(8/10)
```

```
d(33)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(7/10)
```

```
d(32)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(6/10)
```

```
d(31)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(5/10)
```

```
d(30)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(4/10)
```

```
d(29)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(3/10)
```

```
d(28)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(2/10)
```

```
d(27)=x(6)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(1/10)
```

```
d(26)=x(4); % a-Si:H バルク層の膜厚
```

```
d(25)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(20/20)
```

```
d(24)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(19/20)
```

```
d(23)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(18/20)
```

```
d(22)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(17/20)
```

```
d(21)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(16/20)
```

```
d(20)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(15/20)
```

```
d(19)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(14/20)
```

```
d(18)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(13/20)
```

```
d(17)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(12/20)
```

```
d(16)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(11/20)
```

```
d(15)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(10/20)
```

```
d(14)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(9/20)
```

```
d(13)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(8/20)
```

```

d(12)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(7/20)
d(11)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(6/20)
d(10)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(5/20)
d(9)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(4/20)
d(8)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(3/20)
d(7)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(2/20)
d(6)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(1/20)
d(5)= x(2); % SnO2:F-2 層の膜厚
d(4)= x(1); % SnO2:F-1 層の膜厚
d(3)= 50; % SiO2 層の膜厚
d(2)=0; % Glass 基板
d(1)=0;

```

```

[S0a,S1a,S2a,S3a]=PsiDel_S(LData,N,d); % 領域 A の StokesParameter

```

```

% 領域 B の誘電関数設定

```

```

NN(1:Num,39)=ones(Num);

```

```

NN(1:Num,38)=ConvNK(Ag_e1,Ag_e2); % Ag 層の誘電関数

```

```

NN(1:Num,37)=ConvNK(real(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)),imag(EMA2(Bs,E_Ag,E_ZnO)));

```

```

% Ag/ZnO 界面層の誘電関数

```

```

NN(1:Num,36)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B10,f_aSi_B10)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B10,f_aSi_B10))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(10/10)

```

```

NN(1:Num,35)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B09,f_aSi_B09)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B09,f_aSi_B09))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(9/10)

```

```

NN(1:Num,34)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B08,f_aSi_B08)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B08,f_aSi_B08))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(8/10)

```

```

NN(1:Num,33)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B07,f_aSi_B07)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B07,f_aSi_B07))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(7/10)

```

```

NN(1:Num,32)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B06,f_aSi_B06)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B06,f_aSi_B06))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(6/10)

```

```

NN(1:Num,31)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B05,f_aSi_B05)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B05,f_aSi_B05))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(5/10)

```

```

NN(1:Num,30)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B04,f_aSi_B04)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B04,f_aSi_B04))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(4/10)

```

```

NN(1:Num,29)=ConvNK(real(EMA3(E_ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B03,f_aSi_B03)),imag(EMA3(E_
ZnO,E_Ag,E_aSi,f_Ag_B03,f_aSi_B03))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(3/10)

```

NN(1:Num,28)=ConvNK(real(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B02,f\_aSi\_B02)),imag(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B02,f\_aSi\_B02))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(2/10)

NN(1:Num,27)=ConvNK(real(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B01,f\_aSi\_B01)),imag(EMA3(E\_ZnO,E\_Ag,E\_aSi,f\_Ag\_B01,f\_aSi\_B01))); % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の誘電関数(1/10)

NN(1:Num,26)=ConvNK(real(E\_aSi),imag(E\_aSi)); % a-Si:H バルク層の誘電関数

NN(1:Num,25)=ConvNK(real(EMA2(fi20,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi20,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(20/20)

NN(1:Num,24)=ConvNK(real(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi19,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(19/20)

NN(1:Num,23)=ConvNK(real(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi18,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(18/20)

NN(1:Num,22)=ConvNK(real(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi17,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(17/20)

NN(1:Num,21)=ConvNK(real(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi16,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(16/20)

NN(1:Num,20)=ConvNK(real(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi15,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(15/20)

NN(1:Num,19)=ConvNK(real(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi14,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(14/20)

NN(1:Num,18)=ConvNK(real(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi13,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(13/20)

NN(1:Num,17)=ConvNK(real(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi12,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(12/20)

NN(1:Num,16)=ConvNK(real(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi11,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(11/20)

NN(1:Num,15)=ConvNK(real(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi10,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(10/20)

NN(1:Num,14)=ConvNK(real(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi09,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(9/20)

NN(1:Num,13)=ConvNK(real(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi08,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(8/20)

NN(1:Num,12)=ConvNK(real(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi07,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(7/20)

NN(1:Num,11)=ConvNK(real(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi06,E\_tco3,E\_aSi))); % a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面層の誘電関数(6/20)

NN(1:Num,10)=ConvNK(real(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)),imag(EMA2(fi05,E\_tco3,E\_aSi)));

```

% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(5/20)
NN(1:Num,9)=ConvNK(real(EMA2(fi04,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi04,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(4/20)
NN(1:Num,8)=ConvNK(real(EMA2(fi03,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi03,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(3/20)
NN(1:Num,7)=ConvNK(real(EMA2(fi02,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi02,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(2/20)
NN(1:Num,6)=ConvNK(real(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)),imag(EMA2(fi01,E_tco3,E_aSi)));
% a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の誘電関数(1/20)
NN(1:Num,5)=ConvNK(real(E_tco2),imag(E_tco2)); % SnO2:F-2 層の誘電関数
NN(1:Num,4)=ConvNK(real(E_tco1),imag(E_tco1)); % SnO2:F-1 層の誘電関数
NN(1:Num,3)=ConvNK(L2_e1,L2_e2); % SiO2 層の誘電関数
NN(1:Num,2)=ConvNK(L1_e1,L1_e2); % Glass 基板の誘電関数
NN(1:Num,1)=ones(Num);

```

```

% 領域 B の膜厚設定

```

```

dd(39)=0;
dd(38)=200; % Ag 層の膜厚(透過しない)
dd(37)=x(8); % Ag/ZnO:Al 界面層の膜厚
dd(36)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(10/10)
dd(35)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(9/10)
dd(34)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(8/10)
dd(33)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(7/10)
dd(32)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(6/10)
dd(31)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(5/10)
dd(30)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(4/10)
dd(29)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(3/10)
dd(28)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(2/10)
dd(27)=x(7)/10; % Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面層の膜厚(1/10)
dd(26)=x(5); % a-Si:H バルク層の膜厚
dd(25)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(20/20)
dd(24)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(19/20)
dd(23)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(18/20)
dd(22)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(17/20)
dd(21)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(16/20)
dd(20)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(15/20)

```

```

dd(19)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(14/20)
dd(18)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(13/20)
dd(17)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(12/20)
dd(16)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(11/20)
dd(15)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(10/20)
dd(14)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(9/20)
dd(13)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(8/20)
dd(12)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(7/20)
dd(11)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(6/20)
dd(10)=x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(5/20)
dd(9)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(4/20)
dd(8)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(3/20)
dd(7)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(2/20)
dd(6)= x(3)/20; % a-Si:H/SnO2:F-3 界面層の膜厚(1/20)
dd(5)= x(2); % SnO2:F-2 層の膜厚
dd(4)= x(1); % SnO2:F-1 層の膜厚
dd(3)= 50; % SiO2 層の膜厚
dd(2)=0; % Glass 基板
dd(1)=0;

```

```

[S0b,S1b,S2b,S3b]=PsiDel_S(LData,NN,dd); % 領域 B の StokesParameter

```

```

S0=(S0a+S0b)./2;
S1=(S1a+S1b)./2;
S2=(S2a+S2b)./2;
S3=(S3a+S3b)./2;
calPsi=1/2.*(acos(-S1./S0)).*180/pi;
calDel=atan2(-S3,S2).*180/pi;

```

```

% 表面積モデルにおける Psi と Delta の算出

```

```

del=(del<0).*(del+360)+(del>=0).*del;

```

```

% Delta が負の場合は 360 度を足して、0~360 度の範囲に変更

```

```

DelErr=zeros(Num);

```

```

Error=zeros(Num);

```

```

for k=1:Num_;
    DelErr(k)= DelData(k)-del(k);
    if DelErr(k)>180;
        DelErr(k)=DelErr(k)-360;
    elseif DelErr(k)<-180;
        DelErr(k)=DelErr(k)+360;
    else
        DelErr(k)=DelErr(k);
    end
    % 測定 Delta と計算 Delta の差分を取る処理、Delta の差分は最大で 180 度

    Error(k)=sqrt(1./(2*Num_-Para).*((PsiData(k)-psi(k))./SigmaPsi(k)).^2+(DelErr(k)./SigmaDel
    (k)).^2)); % MATLAB でのフィッティング関数(MSE に相当)
end

```

#### ・ TL 関数

本編 2.1.2.7 項の数式をプログラムしたもので、Tauc-Lorentz モデルによる誘電関数を計算する。以下にソースプログラムを示す。

```

function e=TL(EData,e1off,ATL,En,C,Eg) % Tauc-Lorentz モデル {ε1(∞), ATL, E0, C, Eg}

a=sqrt(abs(4*(En^2)-C^2)); % 式(2-84d)
b=sqrt((En^2)-((C^2)/2)); % 式(2-84e)
c=((EData.^2)-b^2).^2+((a^2)*(C^2))/4; % 式(2-84c)
aln=((Eg^2)-En^2).*(EData.^2)+(Eg^2)*(C^2)-(En^2)*(En^2+3*(Eg^2)); % 式(2-84a)
ata=((EData.^2)-(En^2)).*(En^2+Eg^2)+(Eg^2)*C^2; % 式(2-84b)
Arg1=atan2((2*Eg)+a,C);
Arg2=atan2((-2*Eg)+a,C);
Arg3=atan2(2*((b^2)-Eg^2),a*C);
T1=e1off+((ATL*C)/(c.*pi)).*(aln./(2*a*En)).*(log(abs((En^2+Eg^2+a*Eg)/(En^2+Eg^2-a*Eg))))-
    (ATL/(c.*pi)).*(ata./En).*(pi-Arg1+Arg2);
T2=((2*ATL*En)/(pi.*a.*c)).*Eg.*(EData.^2-b^2).*(pi+2*Arg3)-((ATL*En*C)/(pi*c)).*
    ((EData.^2+Eg^2)/EData).*log((abs(EData-Eg))/(EData+Eg));
T3=((2*ATL*En*C)/(pi.*c)).*Eg.*log((abs(EData-Eg).*(EData+Eg))./
    (sqrt((En^2-Eg^2)^2+Eg^2*C^2)));

```

e1TL=T1+T2+T3; % 式(2-83)に相当

e2TL=(EData>Eg).\*(1./EData).\*((ATL\*En\*C.\*(EData-Eg).^2)/((EData.^2-En^2).^2+C^2.\*EData.^2)); % 式(2-82)

e=e1TL+1i.\*e2TL;

• TLD<sub>r</sub> 関数

Tauc-Lorentz モデルに本編 2.1.2.8 項の Drude モデルを足し合わせて複素誘電関数を計算する。以下にソースプログラムを示す。

```
function e=TLDr(EData,e1off,ATL,En,C,Eg,ADr,Br)
% Tauc-Lorentz +Drude モデル {ε1(∞), ATL, E0, C, Eg, AD, ΓD}

% Tauc-Lorentz モデル
a=sqrt(abs(4*(En^2)-C^2)); % 式(2-84d)
b=sqrt((En^2)-((C^2)/2)); % 式(2-84e)
c=((EData.^2)-b^2).^2+((a^2)*(C^2))/4; % 式(2-84c)
aln=((Eg^2)-En^2).*(EData.^2)+(Eg^2)*(C^2)-(En^2)*(En^2+3*(Eg^2)); % 式(2-84a)
ata=((EData.^2)-(En^2)).*(En^2+Eg^2)+(Eg^2)*C^2; % 式(2-84b)
Arg1=atan2((2*Eg)+a,C);
Arg2=atan2((-2*Eg)+a,C);
Arg3=atan2(2*((b^2)-Eg^2),a*C);
T1=e1off+((ATL*C)/(c.*pi)).*(aln./(2*a*En)).*(log(abs((En^2+Eg^2+a*Eg)/(En^2+Eg^2-a*Eg))))
-(ATL/(c.*pi)).*(ata./En).*(pi-Arg1+Arg2);
T2=((2*ATL*En)/(pi.*a.*c)).*Eg.*(EData.^2-b^2).*(pi+2*Arg3)-((ATL*En*C)/(pi*c)).*
((EData.^2+Eg^2)/EData).*log((abs(EData-Eg))/(EData+Eg));
T3=((2*ATL*En*C)/(pi.*c)).*Eg.*log((abs(EData-Eg).*(EData+Eg))/
(sqrt((En^2-Eg^2)^2+Eg^2*C^2)));

e1TL=T1+T2+T3; % 式(2-83)に相当

e2TL=(EData>Eg).*(1./EData).*((ATL*En*C.*(EData-Eg).^2)/((EData.^2-En^2).^2+C^2.*EData.^2)); % 式(2-82)
```

```
% Drude モデル
```

```
eDr=-ADr./(EData.^2-1i.*Br.*EData); % 式(2-85)
```

```
e1Dr=real(eDr);
```

```
e2Dr=abs(imag(eDr));
```

```
e1TLDr=e1TL+e1Dr; % Tauc-Lorentz と Drude モデルの $\epsilon_1$  を足し合わせる
```

```
e2TLDr=e2TL+e2Dr; % Tauc-Lorentz と Drude モデルの $\epsilon_2$  を足し合わせる
```

```
e=e1TLDr+1i.*e2TLDr;
```

・ EMA3 関数 : 3 相による EMA から誘電関数を計算

Ag/ZnO:Al/a-Si:H 界面各層の誘電率を 3 相の EMA によって計算する関数である。このソースプログラムを以下に示す。3 相の EMA を計算する過程では解が 3 つ現れるため、3 つの解うち適切な解を選択するようにプログラムされている。

```
function e=EMA3(e_a, e_b, e_c, fb, fc)
```

```
global Num_; % グローバル変数(他の関数と変数を共有する)
```

```
for k=1:Num_
```

```
    fv(1)=fb;
```

```
    fv(2)=fc;
```

```
    ea=e_a(k);
```

```
    eb=e_b(k);
```

```
    ec=e_c(k);
```

```
    w=-0.5+1i.*0.866025404;
```

```
    w2=-0.5-1i.*0.866025404;
```

```
    screen=2;
```

```
    fvh=1-fv(1)-fv(2);
```

```
    rho=fvh.*ea+fv(1).*eb+fv(2).*ec;
```

```
    p=- (screen.*rho-fvh.*(eb+ec)-fv(1).(ea+ec)-fv(2).(ea+eb))./screen;
```

```
q=(screen.*(fvh.*ea.*(eb+ec)+fv(1).*eb.*(ea+ec)+fv(2).*ec.*(ea+eb))-fvh.*eb.*ec-fv(1).*ea.*ec-fv(2).*ea.*eb)./(-screen.*screen);
```

```

r=ea.*eb.*ec./(-screen.*screen);

a=(3.*q-p)./3;
b=(2.*(p.^3)-9.*p.*q+27.*r)./27;
r=(-b./2)+sqrt((b./2).^2+(a./3).^3);
T=exp(log(r)./3);
q=(-b./2)-sqrt((b./2).^2+(a./3).^3);
Resimin=10.^38;
for n=1:3
    r=exp((log(q)+1i.*2.*real(n-1).*pi)./3);
    x=T+r;
    Resi=abs(x.^3+a.*x+b);
    if Resi<Resimin
        Resimin=Resi;
        S=r;
    end
end
x=(T+S)-p./3;
q=(w.*T+w2.*S)-p./3;
r=(w2.*T+w.*S)-p./3;
Resimin=10^38;
d(1)=x;
d(2)=q;
d(3)=r;
for n=1:3
    if imag(d(n))>=0&&sqrt(real(d(n))+sqrt(real(d(n))^2+imag(d(n))^2))/2>0
        Resi=abs(rho-d(n));
        if Resi<Resimin
            Resimin=Resi;
            e(k)=d(n);
        end
    end
end
end
end

```

% 3つの解うち適切な解を選択する処理

・ EMA2 関数

a-Si:H/SnO<sub>2</sub>:F-3 界面各層と Ag/ZnO:Al 層の誘電率を 2 相の EMA によって計算する関数である。このソースプログラムを以下に示す。

```
function ema=EMA2(fa,ea,eb)

ec=eb.*(2-3*fa)+ea.*(-1+3*fa);
ed=sqrt(8.*ea.*eb+(ea-2*eb-3.*ea.*fa+3*eb*fa).^2);
ema=(ec+ed)./4;
if imag(ema)<0
    ema=(ec-ed)./4;
end
```

・ ConvNK 関数

誘電関数モデルは基本的に複素誘電率で計算される。しかしフレネル方程式や光学干渉の計算には複素屈折率が用いられるため、この関数を用いて複素誘電率から複素屈折率への変換を行う。以下にソースプログラムを示す。

```
function N=ConvNK(e1,e2)

n=sqrt((e1+sqrt(e1.^2+e2.^2))./2); % 式(2-67a)
k=sqrt((-e1+sqrt(e1.^2+e2.^2))./2); % 式(2-67b)

N=n-1i.*k;
```

・ PsiDel\_S 関数

ガラス基板入射による複素振幅反射係数の計算を行う関数である。計算手順として、まず空気/ガラス基板界面における複素振幅反射、透過係数と、薄膜からの複素反射係数を計算する。次に、インコヒーレント条件を考慮して、試料の $|r_p|^2$ 、 $|r_s|^2$ 、 $r_p^* r_s$  すなわち光強度を計算する。そして各光強度からストークスパラメータを計算する。この関数で計算されたストークスパラメータから、Main 関数や Fitting 関数において表面積モデルの $(\psi, \Delta)$ スペクトルが得られる。

```

function [S0,S1,S2,S3]=PsiDel_S(L,N,d)
global LData Film; % グローバル変数(他の関数と変数を共有する)

rp1=rp_(N(:,1),N(:,2));
% 空気/ガラス基板界面における p 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r1 に相当
rs1=rs_(N(:,1),N(:,2));
% 空気/ガラス基板界面における s 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r1 に相当

tp2=tp_(N(:,1),N(:,2));
%空気/ガラス基板界面における p 偏光の振幅透過係数、図 3-21 の t1 に相当
ts2=ts_(N(:,1),N(:,2));
% 空気/ガラス基板界面における s 偏光の振幅透過係数、図 3-21 の t1 に相当

rpr3=rp_(N(:,2),N(:,1));
% 空気/ガラス基板界面における p 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r1'に相当
rsr3=rs_(N(:,2),N(:,1));
% 空気/ガラス基板界面における s 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r1'に相当

tpr4=tp_(N(:,2),N(:,1));
% 空気/ガラス基板界面における p 偏光の振幅透過係数、図 3-21 の t1'に相当
tsr4=ts_(N(:,2),N(:,1));
% 空気/ガラス基板界面における s 偏光の振幅透過係数、図 3-21 の t1'に相当

rpb=rp_(N(:,Film+2),N(:,Film+3));
% 薄膜における p 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r2 に相当
rsb=rs_(N(:,Film+2),N(:,Film+3));
% 薄膜における s 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r2 に相当

for k=1:Film % 薄膜全体の複素振幅反射係数を計算
    rpbu=rp_(N(:, -k+Film+2),N(:, -k+Film+3))+rpb.*exp(-2i.*Beta(L,N(:, -k+Film+3),d(-k+Film+3)));
    rpbd=1+rp_(N(:, -k+Film+2),N(:, -k+Film+3)).*rpb.*exp(-2i.*Beta(L,N(:, -k+Film+3),d(-k+Film+3)
    ));
    rpb=rpbu./rpbd; % 薄膜における p 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r2 に相当
    rsbu=rs_(N(:, -k+Film+2),N(:, -k+Film+3))+rsb.*exp(-2i.*Beta(L,N(:, -k+Film+3),d(-k+Film+3)));
    rsbd=1+rs_(N(:, -k+Film+2),N(:, -k+Film+3)).*rsb.*exp(-2i.*Beta(L,N(:, -k+Film+3),d(-k+Film+3)
    ));

```

```

    rsb=rsbu./rsbd; % 薄膜における s 偏光の振幅反射係数、図 3-21 の r2 に相当
end

BB=2.*pi.*1000000./LData.*sqrt(N(:,2).^2-(sin(q(N(:,1))))).^2);
% 基板の位相膜厚、ガラス基板の厚みは 1000000 nm = 1 mm

% |rp|2 の計算
rpp0=rp1.*conj(rp1);
rpp1=(tp2.*conj(tp2)).*(tpr4.*conj(tpr4)).*(rpb.*conj(rpb)).*exp(-4.*abs(imag(BB)));
rpp2=(tp2.*conj(tp2)).*(tpr4.*conj(tpr4)).*(rpb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rpb.*conj(rpb)).*exp(-8.*abs(imag(BB)));
rpp3=(tp2.*conj(tp2)).*(tpr4.*conj(tpr4)).*(rpb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rpb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rpb.*conj(rpb)).*exp(-12.*abs(imag(BB)));
rpp=rpp0+rpp1+rpp2+rpp3; % 式(3-10)に相当
% 0 : 裏面反射なし、1 : 裏面反射 1 回目、2 : 裏面反射 2 回目、3 : 裏面反射 3 回目を足し合わせる

% |rs|2 の計算
rss0=rs1.*conj(rs1);
rss1=(ts2.*conj(ts2)).*(tsr4.*conj(ts4)).*(rsb.*conj(rsb)).*exp(-4.*abs(imag(BB)));
rss2=(ts2.*conj(ts2)).*(tsr4.*conj(ts4)).*(rsb.*conj(rsb)).*(rsr3.*conj(rs3)).*(rsb.*conj(rsb)).*exp(-8.*abs(imag(BB)));
rss3=(ts2.*conj(ts2)).*(tsr4.*conj(ts4)).*(rsb.*conj(rsb)).*(rsr3.*conj(rs3)).*(rsb.*conj(rsb)).*(rsr3.*conj(rs3)).*(rsb.*conj(rsb)).*exp(-12.*abs(imag(BB)));
rss=rss0+rss1+rss2+rss3;
% 0 : 裏面反射なし、1 : 裏面反射 1 回目、2 : 裏面反射 2 回目、3 : 裏面反射 3 回目を足し合わせる

% rp*rs の計算
rsp0=rs1.*conj(rp1);
rsp1=(ts2.*conj(tp2)).*(tsr4.*conj(tpr4)).*(rsb.*conj(rpb)).*exp(-4.*abs(imag(BB)));
rsp2=(ts2.*conj(tp2)).*(tsr4.*conj(tpr4)).*(rsb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rsb.*conj(rpb)).*exp(-8.*abs(imag(BB)));
rsp3=(ts2.*conj(tp2)).*(tsr4.*conj(tpr4)).*(rsb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rsb.*conj(rpb)).*(rpr3.*conj(rpr3)).*(rsb.*conj(rpb)).*exp(-12.*abs(imag(BB)));
rsp=rsp0+rsp1+rsp2+rsp3;

```

% 0 : 裏面反射なし、1 : 裏面反射 1 回目、2 : 裏面反射 2 回目、3 : 裏面反射 3 回目を足し合わせる

% ストークスパラメータの計算

```
S0=abs(rpp)+abs(rss);
```

```
S1=rpp-rss;
```

```
S2=2.*real(rsp);
```

```
S3=2.*imag(rsp);
```

% 以下は PsiDel\_S 関数のサブルーチン

```
function a=q(N) % 屈折角の計算
```

```
global q1;
```

```
a=asin(1./N.*sin(q1));
```

```
function r=rp_(Ni,Nt) % p 偏光の振幅反射係数の計算、式(2-1)
```

```
ru=Nt.*cos(q(Ni))-Ni.*cos(q(Nt));
```

```
rd=Nt.*cos(q(Ni))+Ni.*cos(q(Nt));
```

```
r=ru./rd;
```

```
function r=rs_(Ni,Nt) % s 偏光の振幅反射係数の計算、式(2-3)
```

```
ru=Ni.*cos(q(Ni))-Nt.*cos(q(Nt));
```

```
rd=Ni.*cos(q(Ni))+Nt.*cos(q(Nt));
```

```
r=ru./rd;
```

```
function t=tp_(Ni,Nt) % p 偏光の振幅透過係数の計算、式(2-2)
```

```
tu=2.*Ni.*cos(q(Ni));
```

```
td=Nt.*cos(q(Ni))+Ni.*cos(q(Nt));
```

```
t=tu./td;
```

```
function t=ts_(Ni,Nt) % s 偏光の振幅透過係数の計算、式(2-4)
```

```
tu=2.*Ni.*cos(q(Ni));
```

```
td=Ni.*cos(q(Ni))+Nt.*cos(q(Nt));
```

```
t=tu./td;
```

```
function a=Beta(L,N,d) % 位相膜厚の計算
```

```
a=(2*pi*d*cos(q(N))).*N./L;
```





