

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006~2008

研究課題名 (和文) 大気圧プラズマを用いた太陽電池用シリコン基板の新しい表面処理技術の開発

研究課題名 (英文) Development of a novel etching technique using the atmospheric pressure Plasma for fabrication of solar cells

研究代表者

迫田 達也 (Tatsuya Sakoda)

宮崎大学工学部電気電子工学科・准教授

研究者番号：90310028

研究成果の概要：本研究は、大気圧プラズマを用いた新しい太陽電池の高校率化プロセスの開発として、太陽電池用単結晶シリコン基板表面の低反射率化、及び太陽電池回路内の接触抵抗の向上を目的とした電極溝の作製を実施した。その結果、大気圧下で生成した誘電体バリア放電源による表面処理で、125mm角サイズでほぼ均一な低反射率化処理を実現した。また、沿面放電プラズマを用いた太陽電池表面の電極溝の作製に関する研究では、処理時間3sで溝幅100 μ m以下の微細な電極溝をマスクレスで作製可能であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,100,000円	0円	2,100,000円
2007年度	700,000円	210,000円	910,000円
2008年度	600,000円	180,000円	780,000円
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：高効率太陽光発電材料・素子, 材料加工・処理, マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は、環境や安全性の面で優れた特性を持つ。しかし、未だ変換効率は低く、より一層の効率改善と低コスト化が強く望まれている。太陽電池の効率に影響を与える要素の中で、入射光の表面反射による損失の低減化は、太陽電池の高効率化に効果的で安易な方法の一つである。その代表的な手法は、シリコン基板の表面に凸凹面(表面粗さ約 10 μ m)を薬液処理によって形成(テクスチャ)するものである。単結晶基板の場合、処理前の平坦表面からの波長600nm近傍の反射率が約30%であるのに対し、

処理後の反射率は約10%に低減する。しかし、これでも不十分であり、更なる反射率の低減が望まれている。本研究では、これらの問題点を克服すべく、大気圧プラズマの一種である誘電体バリア放電を用いて反射率の低減化を目指す。ここでは、誘電体バリア放電を用いて、薬液処理により形成されたテクスチャ面に新たなサブミクロンオーダーの微細凸凹構造をマスクレスで形成する。誘電体バリア放電では、交流電圧を電極間に印加することで、発生と消滅を繰り返す多数のパルス放電が生成される。(気体温度が高くなる前に放電が停止する為、電子温度のみが数万度に達する非平衡プラズマ)この種の

気圧プラズマの大きな特徴は、低圧プラズマと比較して反応に寄与する活性種の密度が高いので、短時間での処理が可能となる点である。なお、原料ガスを He で希釈すると、パルス状放電を空間的に拡がったグロー放電(バリア方式大気圧グロー)に変換できる。これまでに、この大気圧プラズマを 45mm 角単結晶シリコン基板の反射率低減化処理に適用し、孔径及び深さ約 100nm の微細凸凹形状をテクスチャ面の形成に成功している。処理前の波長 600nm における反射率が約 10%であるのに対し、数分間の処理による基板上的反射率は約 5%に低減した。

本研究では、太陽電池表面における反射率の低減化処理ならびに電極(バスバー、フィンガー電極)形成の前処理となる電極形成面の反射防止膜除去処理に、大気圧下で非平衡プラズマの生成が可能な誘電体バリア放電や沿面放電を適用し、高効率の太陽電池を低コストで供給できる技術の確立を目指す。

2. 研究の目的

世界的な規模でのエネルギー問題に直面している中、太陽電池の低コスト化ならびに高効率化を図るためのプロセス技術の確立が強く求められている。本研究では、反射防止膜を必要としない低い反射率の表面を簡易に低コストで作製する技術の開発と、反射防止膜が形成された場合に問題となる電極形成溝の新しい形成技術の開発を目的とする。両技術に共通して要求される問題は、処理を高速且つ低コストで実施することである。本研究では、上述した太陽電池用シリコン基板の表面加工技術に大気圧プラズマを適用することを提案した。同プラズマは、その簡便さや有効性から新しい応用分野を広げる技術として世界規模で急速に広がっている。太陽電池製造プロセスへの大気圧プラズマの応用は、プロセスを行うシステムを単純で安価なものにできるうえ、プロセス速度を格段に上げることができる。更に、大量の基板を処理する際は、容器内を減圧状態にする必要がないので処理時間を大幅に短縮することが可能になる。ここでの太陽電池用シリコン基板の表面処理は、大気圧プラズマによるプロセスだからこそ実現できる新規プロセッシングの一つであるといえる。

そこで本研究では、大気圧下で生成したプラズマを高効率太陽電池の製造技術として適用することを目的とし、誘電体バリア放電を用いて低反射率の太陽電池表面作製技術の開発、及び沿面放電を用いて単結晶シリコン太陽電池表面の電極形成部のみ反射防止膜を除去した電極溝の作製を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、大気圧プラズマである誘電体バリア放電源を用いて太陽電池用単結晶シリコン

基板表面にサブミクロンオーダの凹凸形状を付与することで、低反射率な表面構造を作製する技術の開発、及び太陽電池表面に反射防止膜として形成された窒化シリコン(SiN)膜を電極形成部のみ除去した電極溝の作製に関する研究を実施した。表面反射率の低減化に関しては、過去に 40×40mm セルにおいて反射率を 4%(波長 600nm 近傍)程度まで低減させることに成功している。従って、ここでは 125×125mm(5") サイズセルをエッチング処理可能な装置の作製と実際にシリコン基板表面を一様にエッチングすることが可能であるか明らかにした。

次に、太陽電池表面の SiN 膜をエッチングした電極溝の作製に関しては、沿面放電源を用いた。同放電源では、直角形状を有する誘電体電極を用いることで、局所的なプラズマを生成することが可能である。本手法の実用化において求められる課題としては、微細な電極溝を高速で作製できるかである。ここでは、沿面放電プラズマを用いて、膜厚 150nm の SiN 膜を選択的に除去して電極溝を作製可能か試みた。次に、同作製手法の実用化を考慮して、電極形状や放電生成条件を変えることによって電極溝幅を制御可能であるか調べた。

4. 研究成果

(1)誘電体バリア放電による太陽電池用単結晶シリコン基板表面の低反射率化

図 1 に誘電体バリア放電生成装置の概要を示す。誘電体バリア放電生成用の原料ガスには He, O₂, CF₄ 混合ガスを用い、放電管内圧力は 1atm に保った。ガス流量は、マスフローコントローラで制御した。なお、電極は円柱状平行平板電極(SUS 製、直径 200mm)を 1 組用いた。上部電極から単結晶シリコン基板までの距離であるギャップ長は、厚み 1mm の石英製のギャップ形成用スペーサを石英板(直径 100mm、厚み 1mm)と単結晶シリコン基板間に挿入することによって 1mm 一定とし、単結晶シリコン基板は(株)日立製作所製の両面受光型太陽電池(サイズ 125×125mm)を用いた。

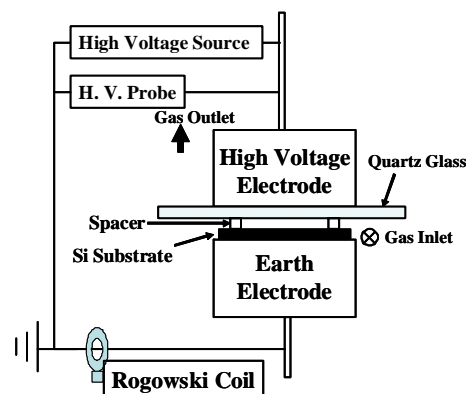
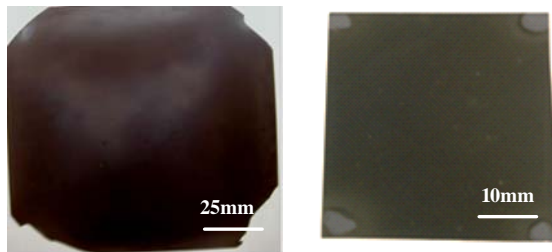


図 1 エッチング装置の概要

電圧供給源には、出力電圧と周波数の調節が可能なインバータ電源を用いた。誘電体バリア放電の放電電圧(V_d)は、高電圧プローブで測定し、放電電流はロゴスキーコイルで測定した。プラズマは、He, O₂, CF₄ 混合ガス中で生成し、基板上的テクスチャ処理を実施した。

ギャップ長 1mm、放電維持電圧 4.5kV、周波数 8kHz、処理時間 3 分とし、125mm 角シリコン基板表面をエッチングした。原料ガスのガス混合比は He = 750sccm、CF₄ = 40sccm、O₂ = 150sccm とした。表面処理後のシリコン基板表面の写真を図 2 に示す。なお、40mm 角セルは波長 600nm 近傍において反射率約 4% が得られたサンプルである。40mm セルに比べて 125mm セルの場合は、中心部分の反射率が高い結果となった。エッチングする面積が広範囲になったことで、ガスの不均一性がエッチングに影響をもたらしたものと考えられる。しかし、1/4 セルでの仕上がり写真と反射率の関係から、中心部以外の反射率は 40mm セル処理と遜色ない結果が得られた。周波数やガス流を考慮し、基板全体の均一エッチングと、実用化へ向けての更なる処理時間の短縮が今後の課題である。



(a) 125 mm 角セル (b) 40mm 角セル
図 2 処理後のシリコン基板表面写真

(2) 沿面放電による太陽電池用電極溝の作製

次に、高気圧下で生成した沿面放電プラズマを用いて細い幅の電極溝の作製を行った。また、背後電極長を変化させた際のエッチング特性について明らかにした。図 3 にエッチング装置の概要を示す。誘電体には 30×30×30mm、厚み 1mm の立方体型構造の石英ガラスを用いた。沿面放電が発生するガラス誘電体側面の内側には、沿面放電を生成させるための背後電極として働く銅薄膜を貼り付けた。この銅薄膜は直径 10mm の支柱付きの SUS 製下部電極と接触させた。単結晶シリコン基板は、40×25mm の小片サイズに切り出して直径 70mm の SUS 製上部電極と石英ガラス電極の上面との間に挿入した。本研究で取り扱う単結晶シリコン基板は表面に膜厚約 150nm の SiN 膜が低気圧プラズマ化学気相成長法で形成されている。エッチングガスは Ar, CF₄ 混合ガスとし、それぞれ 700sccm、300sccm 供給した。電圧源には 30 kHz の擬似正弦波を出力可能なインバ

ータ電源を用いた。背後電極長(l)は 2mm、4mm とし、管内圧力(p)は 101kPa、132kPa、152kPa とした。作製した電極溝幅はマイクロSCOPE で計測した。エッチング形状は集束イオンビーム(FIB)加工装置により断面加工を行い、走査イオン顕微鏡(SIM)を用いて観測した。プラズマ内の発光種は、マルチチャンネル分光器で観測した。

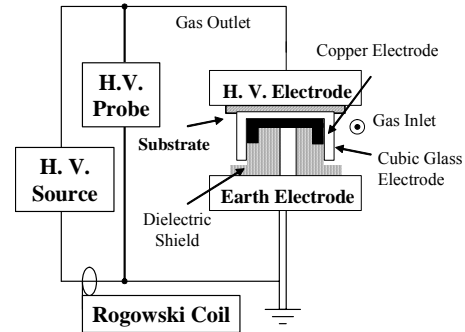
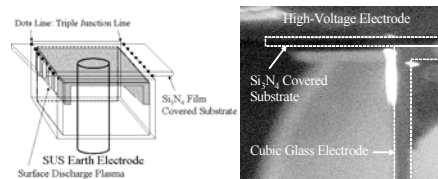
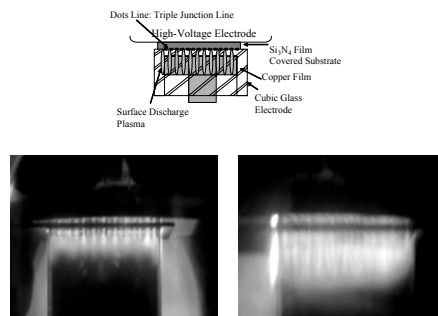


図 3 エッチングシステムの概要

圧力(p) = 152kPa、 V_d = 4.5kV、背後電極長(l) がそれぞれ 2mm、4mm における沿面放電の写真を図 4 に示す。沿面放電は図 4(a) 中の点線部のような上部電極(シリコン基板下面)、ガス空間、ガラス誘電体との 3 重点におけるパッシェンの極小点を満たす位置より開始される。また、 V_d の増加に伴い、沿面放電はガラス誘電体側面を伸展する。なお、沿面放電は沿面ストリーマと呼ばれる電離の盛んな先端の電子雪崩領域とその後方にあるプラズマ状態の幹から構成される。図 4 から、沿面ストリーマ長は背後電極である銅薄膜が存在する位置まで伸展することが明らかとなった。なお、ストリーマの平均直径は約 200 μ m 程度で、最も広い領域で約 250 μ m であった。



(a) Diagonal direction with $l = 2$ mm



(b) $l = 2$ mm

(c) $l = 4$ mm

図 4 沿面放電写真

圧力(p) = 101、152kPa、 $V_d = 4.8$ kV、 $t_e = 10$ sでエッチング処理を行った際の基板表面写真を図5に示す。なお、図5において、ガラス誘電体の上面が接触した領域には、基板表面に何ら変化は確認されない。すなわち、エッチングの役割を果たす放電は発生せず、誘電体ガラスの上面は物理的なマスク材料としての役割を果たす。一方、エッチングはガラス誘電体が密着している領域から外側へ約200 μ m程度まで進行する。これは、誘電体ガラス側面で生成される沿面ストリーマの平均直径とほぼ一致しており、放電は誘電体を離れた領域においては全く発生していないことを示している。従って、エッチング幅は生成される沿面ストリーマの直径に大きく依存する。

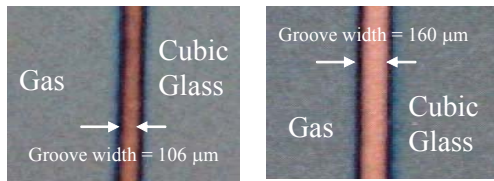


図5 エッチング後のシリコン基板表面写真

図6に、背後電極長(l)が2mm、4mmにおける電極溝幅の圧力(p)依存性を示す。 V_d は5.0 kV、 t_e は5sである。 p の上昇に伴い、幅の細い電極溝が作製できることがわかる。また、 l が短いと電極溝幅は狭い。従って、細い電極溝の作製には、高い p で l を短くすることが有効である。次に、各圧力下における電極溝幅の V_d 依存性を図7に示す。 $t_e = 10$ s、 $p = 152$ kPa、101kPaとし、 l は2、4mmとした。溝幅は V_d の上昇に伴い広がる。また、図6の結果と同様に p が高く、 l が短い方が細い電極溝を作製可能である。得られた最も細い電極溝は p が152kPaで $l = 4$ mmの場合、 $V_d = 4.0$ kV時において68 μ mであった。 $l = 2$ mmの場合は、 $V_d = 4.6$ kV印加時において73 μ mであった。

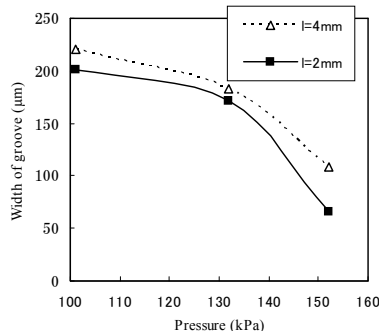


図6 背後電極長 $l = 2$ mm、4 mm における電極溝幅の管内圧力(p)依存性

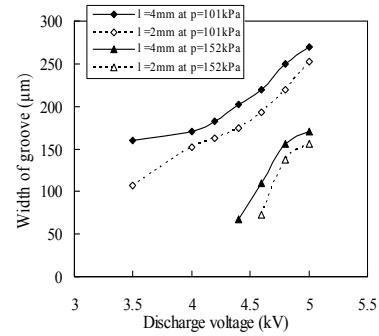


図7 電極溝幅の放電維持電圧(V_d)依存性

図8にエッチング処理後のシリコン基板表面SIM像を示す。同図より、沿面放電によりエッチングされた領域では、 SiN 膜が完全にエッチングされていることがわかる。しかし、電極溝領域の幅方向において、エッジから約20 μ mにわたる領域では、 SiN の残膜が確認され、この残膜は電極溝のエッジに向かうにつれて増加している。これは、太陽電池用シリコン基板表面に作製されたピラミッド状テクスチャ上にLP-CVDにより SiN 膜を蒸着するため、テクスチャの頂上よりも底部において、膜厚が厚くなり易いことが挙げられる。

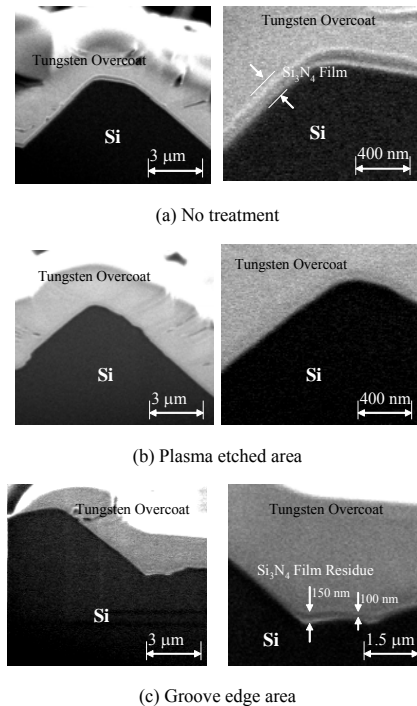


図8 電極溝断面 SIM 像

次に、マルチチャンネル分光器でプラズマ発光を計測した。図9に各 V_d における発光スペクトルを示す。沿面放電プラズマの生成には、 $\text{Ar} = 700$ sccm、 $\text{CF}_4 = 300$ sccmの混合ガス中で30kHzの擬似正弦波を4.0 - 5.5kV印加した。なお、発

光観測における光強度の積算時間は4sとした。図9より、 CF_4 の遷移スペクトル、 CF_2 の遷移によるもの、Ar及びArイオン線が観測されていることがわかる。これらのスペクトル強度は放電維持電圧の上昇に伴い、増大した。従って、 V_d の上昇に伴うエッチングの幅方向・深さ方向への進展は、印加電圧の上昇に伴うエッチングに寄与する C_xF_y ラジカルやArイオン、 CF_x ラジカルの生成量が増加することで、エッチングが進展することが明らかとなった。

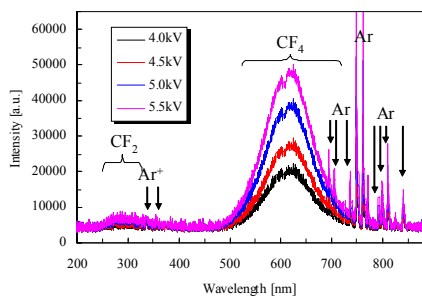


図9 各 V_d における沿面放電プラズマの発光スペクトル

ところで、放電電流波形には、微小な放電ギャップと誘電体材料の静電容量による変位電流成分に加え、沿面ストリーマ発生時に観測されるnsオーダのパルス電流が重畳している。高周波帯域デジタルフィルタ処理により、変位電流成分を除去し、沿面ストリーマ生成時に発生するパルス電流を評価した。 $l = 2\text{mm}$ 、 4mm を比較した場合、背後電極長が長い $l = 4\text{mm}$ の場合において大きなパルス電流が観測された。即ち、 l が長い場合、沿面ストリーマ長が伸展し、パルス電流の値は高くなるため、電流密度も増加する。これにより、SiN膜のエッチングに寄与する CF_3 や F_2 等のラジカル活性種の生成量が増加するため、幅方向へのラジカルエッチングが活発となる。また、等しい放電維持電圧下において p が上昇した場合、観測されたパルス電流の値は僅かにではあるが小さかった。これは、 p が上昇すると、放電開始電圧(V_s)が上昇するためである。観測されるパルス電流の大きさは V_d に依存し、 p が高くなるとパルス電流は小さくなるため、ラジカルの生成量は少なくなる。加えて、放電は収縮・局在化するため、細かい電極溝の作製が可能となる。また、電極溝は V_d の上昇、及び t_e の経過に伴い、幅方向へ広がっていくことが明らかとなった。これは、 V_d が上昇すると、放電領域内で生成されたSiNのエッチングに重要な役割を果たす CF_3 や F 等の活性種の生成も活発となり、幅方向へのラジカルエッチングが進行するためである。また、 t_e の経過に伴い、活性種による幅方向へのエッチングが進行

するためである。

以上のことから、より細かい電極溝を作製するためには、比較的高圧力下にて沿面放電プラズマ領域を局在化させたうえで、高い V_d を印加し、短時間でエッチングを行うことが有効であり、さらに、背後電極長(l)を短く設定することが有効であることが明らかとなった。また、本研究では、3sで幅 $100\mu\text{m}$ 以下の電極溝を得ることができた。

(3) まとめ

単結晶シリコン太陽電池表面の低反射率化に関しては、 125mm 角サイズでほぼ均一な処理が実現できた。次に、沿面放電プラズマを用いた太陽電池表面の電極溝の作製に関する研究では、処理時間3sで溝幅 $100\mu\text{m}$ 以下の微細な電極溝をマスクレスで作製可能であることを明らかにした。

本研究で取り扱った沿面放電・誘電体バリア放電は大気圧ないし、大気圧以上の高気圧下で非熱平衡プラズマを生成可能な放電生成システムであり、半導体製造工程として一般的に用いられている低気圧プラズマシステムに比べ、基板表面へ到達する粒子のエネルギーは非常に小さい。そのため、半導体基板表面へのダメージも低気圧プラズマに比べて非常に小さく、低ダメージの手法である。加えて、沿面放電の生成に最も重要な役割を果たすガラス誘電体は、実験上の取り扱いに注意を要するが、沿面放電自体による誘電体ガラスへのダメージは小さいことから、新規の高効率太陽電池の作製プロセスとして応用可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Hamada, T. Sakoda, M. Otsubo, M. Matsui and K. Nagasawa, Evaluation of Electrode Grooves Formed Using Surface Discharge Plasma, Proc. of 18th Int. Symp. on Plasma Chemistry, No. 28-P74, Proc. CD-ROM (2007) 査読有
- ② S. Arakawa, T. Hamada, T. Sakoda, M. Otsubo, Effects of Back Electrode for Etching of Silicon Nitride Film on Solar Cells Using Surface Discharge, Proc. of Japan-Korea Joint Symp. on Electrical Discharge and High Voltage Eng. 2007, No. 16B-p5, pp.91-94, (2007) 査読有
- ③ T. Hamada, S. Arakawa, T. Sakoda, M. Otsubo, K. Matsui, K. Nagasawa, Optimization of Convex Electrode Geometry for Surface Discharge Used for Fabrication

- of the Electrode Groove on Solar Cells, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, No. 22-23, pp. 5405-5409, (2008) 査読有
- ④ 濱田俊之、荒川純一、大坪昌久、迫田達也、“高気圧沿面放電による太陽電池用電極溝の作製、電気学会論文誌材料・基礎・共通部門誌、Vol. 128, No. 12, pp. 733-709、(2008) 査読有
- ⑤ T. Hamada, M. Otsubo and T. Sakoda, Plasma Grooving System Using Surface Discharge Plasma, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 29, Issues 3, pp. 197-204 (2009) 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 荒川純一、濱田俊之、六田朋美、近藤龍二、迫田達也、高気圧沿面放電による窒化シリコン膜のエッチング、第60回電気関係学会九州支部連合大会講演論文集、No. 06-2P-09, pp. 437、(2007年)、査読無
- ② 六田朋美、近藤龍二、荒川純一、濱田俊之、迫田達也、高気圧沿面放電プラズマの太陽電池製造プロセスへの適用、応用物理学九州支部シンポジウム講演資料集、No. P11, pp.81-82、(2007年) 査読無
- ③ 迫田達也、濱田俊之、荒川純一、大気圧・高気圧沿面放電プラズマを用いた太陽電池用電極溝の作製技術、応用物理学第23回九州・山口プラズマ研究会資料集、pp. 5-6、(2007年) 査読無
- ④ T. Hamada, S. Arakawa, T. Sakoda, M. Otsubo, Fabrication of Electrode Grooves on Solar Cells Using Surface Discharge, 17th Int. Photovoltaic Science and Eng. Conf., Technical Digest of the Int. PVSEC-17, No. 4P-P2-17, pp. 708-709, (2007) 査読有
- ⑤ 六田朋美、近藤龍二、荒川純一、濱田俊之、迫田達也、沿面放電により作製した太陽電池電極溝表面の成分分析、プラズマ・核融合学会九州・沖縄・山口支部支部大会研究発表論文集、No. E3, pp. 81-82、(2007年) 査読無
- ⑥ 濱田俊之、荒川純一、近藤龍治、六田朋美、迫田達也、沿面放電プラズマによるエッチングにおいて背後電極長がエッチングに与える影響、2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No.1、No.27 p-S-17, pp.223、(2008年) 査読無
- ⑦ T. Hamada, T. Rokuta, R. Kondo, M. Otsubo and T. Sakoda, Plasma Grooving System Using Surface Discharge Plasma, 4th Vacuum and Surf. Sciences Conf. of Asia and Australia, Abstract book of VASSCAA-4, No. 28P024, pp.188, (2008) 査読有
- ⑧ 六田朋美、那須郁美、濱田俊之、迫田達

- 也、沿面放電によるエッチングと発光観測、2008年放電学会年次大会 CD-ROM、No. P-4-2, pp.118-119、(2008年) 査読無
- ⑨ 六田朋美、那須郁美、濱田俊之、迫田達也、沿面放電発光スペクトルの計測による Ar:CF₄ 最適混合比の検討、平成20年度応用物理学九州支部学術講演会講演予稿集、Vol. 34, No. 29Dp-7, pp.68、(2008年) 査読無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

迫田 達也 (Tatsuya Sakoda)

宮崎大学・工学部電気電子工学科・准教授
研究者番号：90310028

