

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：14401  
 研究種目：若手研究(A)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21686014  
 研究課題名（和文）  
 固体フッ素樹脂原料を用いた低環境負荷型バルクシリコン太陽電池表面処理技術の開発  
 研究課題名（英文）  
 Development of eco-friendly surface treatment technique for photovoltaic crystalline Si substrate by using fluorine resins  
 研究代表者  
 大参 宏昌 (OHMI HIROMASA)  
 大阪大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：00335382

研究成果の概要（和文）：大気圧近傍での動作が可能であり、エッチャント原料としてパーフルオロカーボンガス等の地球温暖化係数の高いガスを一切用いないドライ環境下での太陽電池用結晶シリコン表面処理技術を開発した。本手法により、太陽電池特性を悪化させるシリコンウエハ表面上の加工変質層の高効率除去、ならびにウエハ表面へのテクスチャ作製による表面反射率の低減を達成した。またエッチング挙動とプロセス条件の関係性を系統的に解明した。

研究成果の概要（英文）：We have successfully developed the surface treatment method for crystalline Si substrate. This developed method can operate near atmospheric pressure and needs no perfluoro carbon gases with high global warming potential as etchant source. By using this developed method, we have achieved a high efficient removal of Si surface damaged layer, which degrades an efficiency of the solar cell device, and a reflectivity suppression of Si surface textured by this method.

Moreover, we have systematically revealed a relationship between etching behavior and etching process condition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2010年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	17,100,000	5,130,000	22,230,000

研究分野：材料科学、プラズマ科学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：太陽電池、シリコン、プラズマ、表面処理、大気圧、エッチング、フッ素樹脂

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー枯渇、さらには地球環境問題への関心の高まりから、クリーンで持続的なエネルギー源として太陽光発電への関心が高まっており、その普及拡大が始まろうとしている。とりわけその主流を担っているのは、

結晶系シリコン太陽電池であり、その生産量は近年爆発的な増加を示している。これらシリコン系太陽電池の製造には、ウェットエッチングやドライエッチングなど多種多様な環境下でのエッチング・表面処理技術が混在して用いられており、これら技術のさらなる

低スループット化・低環境負荷化・低コスト化が求められている。とりわけ、太陽電池製造技術として、ドライー貫・廉価・高能率な表面処理技術の開発が望まれている。ところが、一般的なドライエッチング技術では、パーフルオロカーボンガス(PFC ガス)などの、地球温暖化係数(GWP 係数)の高いエッチャント原料ガスが必要で有るというデメリットが存在する。このため、太陽電池製造においても、その使用量削減が強く求められ、高価で不安定な PFC 代替ガス、もしくは高度な PFC ガス処理方法が必要となり低コスト化への道を阻んでいる。

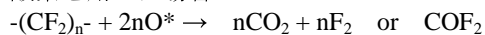
一方、シリコンに対し良好なエッチング特性を示すフッ素原子を多量に含むフッ素樹脂(PTFE 等)は、化学的安定性が高く、さらには電気的な絶縁性に優れた樹脂であるため、広く社会に普及している。しかしながら、PTFE 等を廃棄する際、大部分は埋め立て処理により最終処分されている。PTFE 等を構成するフッ素原子は、その原料たる高純度 CaF<sub>2</sub>(螢石)原料が地球上に偏在しているため、日本にとって極めて貴重な資源であり、埋め立て処分にかわる有効活用法が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、大気圧プラズマ援用化学輸送法の概念に基づき、安定なフッ素樹脂から、地球温暖化係数の低い反応性ガスを高効率に生成する技術を確認し、生成された反応性ガスを用いて、地球温暖化係数の高いエッチャント原料ガス(例えば CF<sub>4</sub>)を一切用いることなく、大気圧・ドライー貫の環境にてバルク太陽電池用 Si 基板を高効率に表面処理する技術を開発すること、さらには撥水性フルオロカーボン膜を形成する技術の開発を目的としている。

ここで、酸素を混合した大気圧プラズマとフッ素樹脂(PTFE)による反応性ガスの生成過程は、大まかに次の反応に支配されていると予想される。

酸素を用いた場合：



上記反応式において、生成されるガスは、すべて GWP 係数が CO<sub>2</sub> 以下であり、さらには反応性に富むガスであるため、水スクラバーのみでフッ素回収が可能になる。そこで本研究では、『太陽電池用多結晶 Si 基板の高能率加工およびフルオロカーボン膜の作製』を目標に定め、この達成のため下記の項目について検討を加えた。

- (1) 大気圧プラズマと各種フッ素樹脂の反応過程の解明
- (2) プラズマパラメータと生成ガス成分・濃度の相関
- (3) 提案手法による Si の加工特性

- (4) 加工処理された太陽電池用 Si 表面の特性評価

## 3. 研究の方法

### (1) 大気圧プラズマ処理装置の設計・製作

本研究を開始するにあたり、フッ素樹脂固体原料型大気圧プラズマ表面処理装置の設計・製作を行った。具体的には PTFE の熱的な蒸発を抑制する電極冷却機能を具備した処理装置を製作した。本装置では実基板サイズとして 125mm 角のバルク太陽電池への対応を考慮し、長さ 170mm 以上の均一プラズマの生成を可能とする電極を設置可能にすると同時に、基板ステージには、ストローク 150mm の走査機能を設けている。

### (2) フッ素樹脂表面反応と生成物の解明

所望のフッ素系ガス種を効率良く生成するためには、その根本となる大気圧プラズマと固体原料表面(PTFE)で生じる物理・化学過程を理解する必要がある。そこでプラズマ生成条件を変化させ、PTFE 表面にて生じる反応過程、および生成ガス種とその濃度を評価した。PTFE 表面での反応素過程の解明には、X 線光電子分光:XPS を用いて行った。またプラズマによる PTFE の消費速度は、電子天秤による重量変化から算出した。生成ガス種の同定には、ガス分析用赤外吸収分光:FT-IR(現有)を用い、ガス種を同定すると同時にガス濃度を算出する。

### (3) Si 表面エッチング特性の評価

提案する手法により Si 表面を加工し、エッチングレート、表面粗さ、表面形態に対して、プロセス条件依存性を詳細に調べる。表面粗さは原子間力顕微鏡:AFM、表面形態は SEM により評価し、エッチングレートは触針式粗さ計と Si 重量の測定により行う。ここでは基礎的なエッチング挙動を調べるため、単結晶 Si 基板を用いる。この際 Si のエッチングによる反応生成物は、項目(2)で用いた手法を用いて同定する。また、多結晶 Si 太陽電池基板への適用を見越して、面方位依存性についても調べた。

### (4)バルク Si 太陽電池の表面処理技術の確立

バルク Si 太陽電池製造技術に向けた応用検討を行うため、ワイヤソーによる切り出し後のアズスライス結晶 Si 基板を加工対象として入手し、表面の加工変質層の除去前後の Si を用いてショットキーダイオードを作製し、それぞれの電気特性を評価することで、ドライ・大気圧一貫にて高能率に加工変質層の処理が可能であることを実証する。

また表面テクスチャの創成は、以下に述べるアプローチにて行った。本手法では、シリコン基板のエッチング反応とシリコン基板上へのフルオロカーボン膜の付着反応が同時進行している。そこでフルオロカーボン膜を、1μm 以下の間隔で島状成長させた後、こ

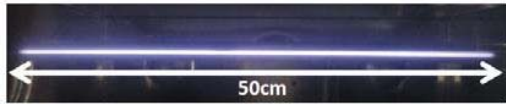


図1. RF 電力の投入により長尺電極を用いて生成したプラズマの写真.

のフルオロカーボン膜の成長島をエッチマスクとしてエッチングを行い、表面テクスチャの創成を行った。表面テクスチャを Si 表面へ作製後、反射率を分光光度計、その表面形態を AFM により評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 長尺大気圧プラズマの生成

今回用いたプラズマ処理装置を用いて、実用サイズのシリコン基板を効率よく処理するための長尺大気圧プラズマの生成を試みた。図1は、長尺電極を用いて生成したプラズマの典型的な観察像であるが、50cm の長さ均一なプラズマを生成することが可能であることが分かる。

##### (2) フッ素樹脂表面反応と生成物の解明

RF、および VHF の各周波数で励起されたプラズマと PTFE の反応により生成されるガス成分に対し知見を得るため、プラズマ中ガスを吸引採集し FTIR により分析した。また Si エッチング過程における生成ガス成分に関して知見を得るため、シリコンを加工中の雰囲気を採取し、生成ガス成分を分析した。図2は、PTFE 原料からの生成ガス成分で得られた FTIR 吸収スペクトルであり、図2(a)が VHF、図2(b)が RF プラズマからのものを示している。図より両プラズマの FTIR スペクトルには、酸素プラズマと PTFE の反応に

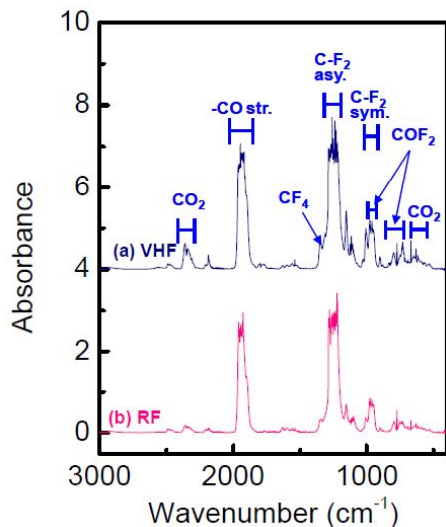


図2. VHF および RF プラズマと PTFE 樹脂の反応により生成されるガスの典型的な FTIR 吸収スペクトル.

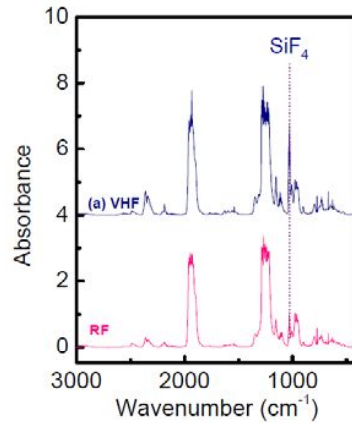


図3. 開発した表面処理プロセスによりシリコン表面を処理した際に発生するガスの FTIR 吸収スペクトル.

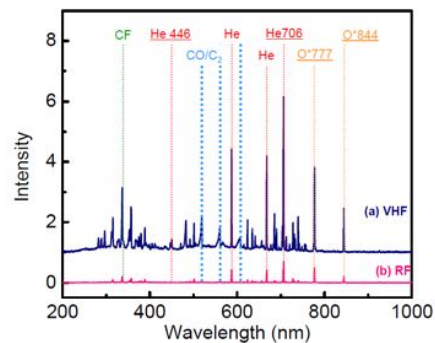


図4. 本プロセスで用いた VHF および RF プラズマの典型的な発光分光スペクトル (周波数以外は生成条件同一).

より生成したと考えられる CO、CF<sub>2</sub> や COF<sub>2</sub> 振動由来のピークが存在していることがわかる。これらの振動ピークが同時に観察されることから、何れの周波数においても PTFE から生成される主たるエッチャントは COF<sub>2</sub> であることが明らかとなった。

次に Si をエッチング中に生成されるガス成分を分析した。その結果を図3に示す。図より、Si 加工中の FTIR スペクトルには、1032cm<sup>-1</sup> に新たな吸収ピークが見られる。この新たなピークは、SiF<sub>4</sub> に起因した物であり、本手法による Si エッチングは、主に SiF<sub>4</sub> を形成することにより進行していることが明らかとなった。

次に各周波数で発生したプラズマ中の反応性ラジカルに関して知見を得るため、発光分光を行った。図4は典型的な発光分光スペクトルを示しており、図4(a)が VHF によるもの、図4(b)が RF によるものを示している。図より、発光強度を比べると、VHF プラズマの方が RF プラズマに比べてプラズマの輝度が、5 倍から 10 倍程度高いこと、さらには反応過程で生じる CF<sub>x</sub>、CO、C<sub>2</sub> などの分子から

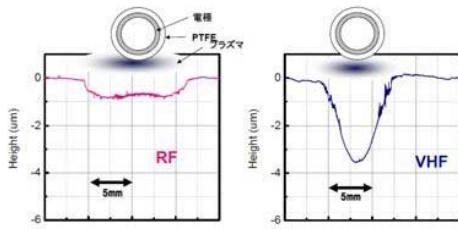


図5. 各周波数のプラズマで処理した後のシリコン表面の1次元形状プロファイル。周波数以外は全て同一条件。

の発光もより顕著に観察されている。以上の発光分光の結果から、VHFプラズマはRFプラズマに比べてプラズマ密度が格段に高く、これにより反応性が非常に高い事が示唆される。

またSiのエッチングに使用したPTFEターゲットに対し、実験後にXPS測定を行ったところ、酸素起因のピークは一切観測されず、使用前後において大きなXPSスペクトルの変化は見られなかった。

### (3) Si表面エッチング特性

図5はRF、およびVHFプラズマにより、エッチング処理した後のSiの典型的な1次元方向の表面形状を示している。ここでは、周波数以外のプラズマパラメータである、投入電力、ギャップ、酸素濃度、さらには処理時間などを同一に設定している。得られた表面形状を比較すると、電源周波数に依存して、エッチング形状が大幅に異なる事が分かり、VHFに比べてRFでは、エッチング領域が拡大する一方で、エッチング深さは低下する事が分かる。

次に各周波数でのエッチングレートに対する投入電力依存性を調べた。その結果を図6に示す。ギャップ3mmと固定した場合のVHFプラズマ処理では、今回の投入電力の範囲において単調にエッチングレートが減少する

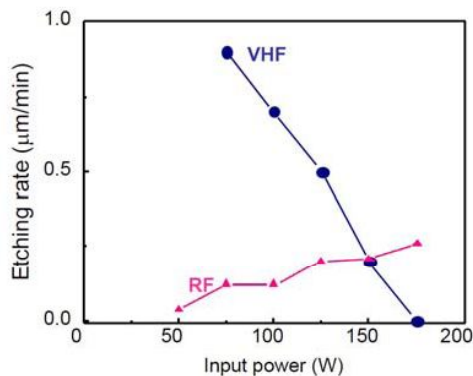


図6. 各周波数で励起したプラズマを利用した際の本手法のエッチングレートと投入電力の関係。

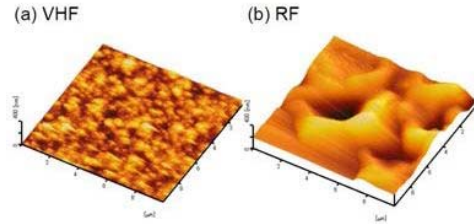


図7. 各周波数のプラズマにより処理した際のシリコン表面のAFM観察像。

傾向が見られる一方、同一ギャップでのRFプラズマ処理では、VHFとは逆に単調増加の傾向が観察された。このようなエッチング挙動を示した理由は、本手法におけるプラズマ中での反応プロセスが、Fラジカルに起因するエッチングとフルオロカーボン種によるデポジションの2つのフェーズが並行して生じていることに関連している。図6において電力上昇にともなってRFプラズマでエッチングレートの増大が見られたのは、電力の増大に伴ってプラズマ中のOラジカルが増加し、PTFEの化学的エッチングが顕著になり、COF<sub>2</sub>やそれに伴うFラジカルなどのプラズマ中のエッチャントが増大したためと考えられる。一方VHFプラズマでは同一の電力範囲において電力上昇によりエッチングレートが減少するのは、投入電力の増大によりPTFEが過度に加熱されたため、PTFEの熱蒸発が顕著となりCF<sub>x</sub>がプラズマ中へ大量に供給される事で、Si基板上にエッチャントマスクとなるパーフルオロカーボン膜が形成されたためと考えることができる。このことは、先のエッチング後の表面プロファイルの結果からRFからVHFへの高周波化にともなってプラズマ領域が減少した結果とも結びつけて考えることができる。つまりVHFプラズマではRFプラズマに比べてプラズマ体積が縮小するため、2倍以上エネルギー密度が高くなっている。これにより、両周波数にて同一の電力を投入した場合、局所的な温度はVHFプラズマの方が上昇しやすく、比較的低電力においてPTFEの表面温度が上昇し、過剰なCF<sub>x</sub>を供給してしまうためと考えられる。このことは、VHFの採用により、RFに比べて、より低電力にて大きなエッチングレートが得られることを示唆している。

そこで、電源周波数を変えてそれ以外の条件を同一としてエッチングしたSi基板表面の形状をAFMにて観察した、その結果を図7に示す。VHFプラズマ処理では、RMS表面粗さが7.305nmであるのに対し、VHFプラズマ処理では表面は白濁し、RMSが54.32nmまで表面粗さが増加している。このエッチング特性は、表面へのテクスチャ処理をする際には好適であると考えられる。

(4) バルク Si 太陽電池の表面処理技術の確立  
 ここでは Si 基板表面の加工変質層除去に本手法を適用し、その有効性を検討した。図 8 は、アズスライスされた加工変質層を含んだ Si 基板表面の断面 TEM 像である。基板表面に多数の欠陥が存在するとともに結晶に大きな歪みが残存していることがわかる。一方、プラズマ処理後の断面 TEM 像を図 8(b) に示す。処理前に見られた多数の欠陥、歪みを持つ層が除去されていることがわかる。また今回用いたアズスライス試料が n 型 Si 基板であるため、処理前後の Si 表面に金電極を真空蒸着し、ショットキーダイオードによる電流電圧特性を評価した。図 9 にその結果を示す。プラズマ処理前では、基板表面の欠陥に起因したリーク電流が大きく、良好な整流性が得られていないことが分かる。一方、プラズマ処理後の基板では、良好な整流性が現れており、ショットキーダイオードが形成されていることが分かる。以上の結果から、本手法によるプラズマ処理が Si 基板表面の加工変質層の除去に有効であることがわかった。次に、RF プラズマにより電力を変化させて得られた Si 基板表面での反射率スペクトルを評価した。その結果を図 10 に示す。図中には、リファレンスとして測定した処理前の Si 基板からのスペクトルも示している。図のように、電力の増大に伴って表面反射率は低

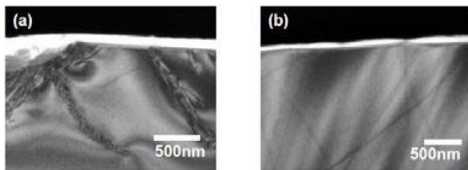


図 8. 加工変質層除去への適用. アズスライスシリコンウエハの断面TEM像(a)プラズマ処理前, (b)処理後.

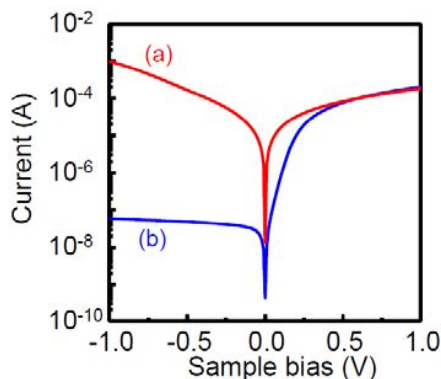


図 9. アズスライスシリコンウエハを用いて作製したショットキーダイオードの電流電圧特性(a)プラズマ処理前, (b)処理後.

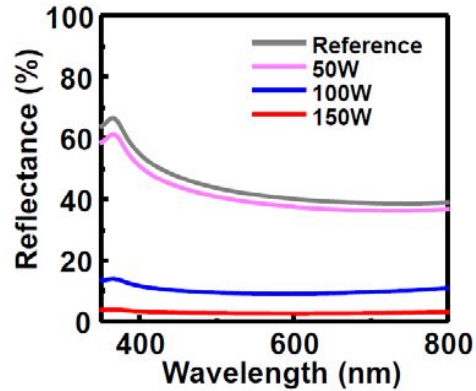


図 10. シリコンの反射率スペクトルの投入電力依存性. Ref.は鏡面シリコンのものを示す.

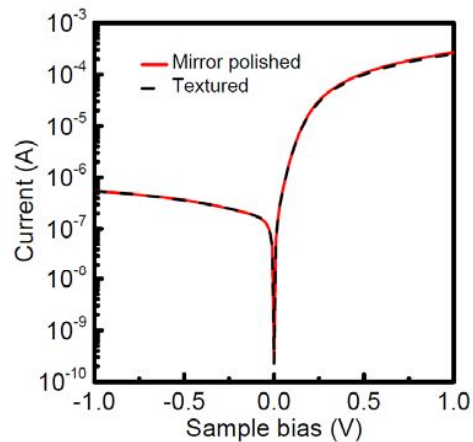


図 11. テクスチャ処理後シリコンウエハおよび鏡面ウエハを用いて形成したショットキーダイオードの電流電圧特性.

下し、150W の平均反射率は 2.8% となり、処理前の Si ウエハの 47% から大幅に低減させることに成功した。図 11 は、表面テクスチャ処理前後の Si 基板を用いて作製したショットキーダイオードの電流電圧特性を示している。処理前後でリーク電流に大きな変化は見られず良好な整流性が得られていることが分かる。このことは、表面にダメージ層を与えることなく、テクスチャ構造を形成することが達成できたことを示している。以上の結果から、本手法によりマスクレス、かつダメージレスに Si 表面にテクスチャ構造を形成することが可能である事を実証した。

#### 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 1 件)

- [1] Hiromasa Ohmi, Kazuya Kishimoto, Hiroaki Kakiuchi, and Kiyoshi Yasutake, "PFC-Free Dry Etching Method for Si Using

Narrow-Gap VHF Plasma at Subatmospheric Pressure”, Journal of The Electrochemical Society 157, 2010, D85-D89 (査読有)

[学会発表] (計6件)

- [1] 大参宏昌、梅原弘毅、垣内弘章、安武潔、「高圧プラズマ固体ソースエッチング法におけるプラズマ励起周波数の影響」、2012年度精密工学会春季大会学術講演会、2012年3月14日-16日、首都大学東京
- [2] 梅原弘毅、垣内弘章、安武潔、大参宏昌、「エッチャント原料ガスフリーなプラズマエッチング法による太陽電池用シリコン基板の表面改質特性」、2011年度精密工学会秋季大会学術講演会、2011年9月20日-22日、金沢大学
- [3] H. Ohmi, K. Umehara, H. Kakiuchi, K. Yasutake, “Surface treatment for crystalline Si solar cell using a solid source high-pressure plasma etching method: texturing and affected layer removal”, 18th International Colloquium on Plasma Processes (CIP2011), July 4-8, 2011, Nantes, France
- [4] 大参宏昌、「大気圧近傍でのプラズマ化学輸送を利用したシリコン材料プロセス」、2011年春季応用物理学関係連合講演会(招待講演)、平成23年3月25日、神奈川工科大学(厚木)
- [5] 梅原弘毅、垣内弘章、安武潔、大参宏昌、「シリコン太陽電池製造に向けたPFCガスフリーな大気圧ドライエッチング技術の開発」2011年度精密工学会春季大会、平成23年3月16日、東洋大学(東京)
- [6] 大参宏昌、垣内弘章、安武潔、「大気圧プラズマ化学輸送法を用いたドライエッチング技術の開発」、2009年度精密工学会秋季大会、2009年9月12日、神戸大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

PV JAPAN 2010 出展

2010年7月(横浜)

イノベーションジャパン 2010 出展

2010年9月(東京)

PV JAPAN 2011 出展

2011年12月(幕張)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大参 宏昌 (OHMI HIROMASA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00335382