

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246017

研究課題名(和文) 超薄型結晶Si太陽電池の製造を可能とする大気圧プラズマ高速成膜技術の開発

研究課題名(英文) Atmospheric-pressure plasma processes for high-rate film formation applicable for thin crystalline Si solar cells

研究代表者

安武 潔 (Kiyoshi, Yasutake)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80166503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,100,000円、(間接経費) 7,530,000円

研究成果の概要(和文)：超薄型結晶Si太陽電池の低コスト製造の要素技術となる大気圧プラズマプロセス(Siエピタキシャル成長および酸化)技術を開発した。大気圧プラズマCVDにおいて、プリカーサ濃度の安定したSi成長を実現するため、熱流体解析結果に基づいた水冷電極システムを開発した。これによりSiH<sub>4</sub>利用の効率化(従来の約2倍)、低電力条件下での高速成膜、および均一なin-situドーピングが可能となった。Siの大気圧Heプラズマ酸化により界面特性の優れたSiO<sub>2</sub>膜を形成し、低表面再結合速度を実現した。また、大気開放条件下でのArプラズマ酸化プロセスを開発し、He同様の優れた特性のSiO<sub>2</sub>形成条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric pressure (AP) plasma processes applicable for the formation of thin crystalline Si solar cells have been developed.

For the stable growth of Si epitaxial films at 600 C by AP plasma chemical vapor deposition, a new water cooled electrode system was developed. By using this system, 2 times higher utilization efficiency of SiH<sub>4</sub> than the previous one, the high-rate growth with the suppressed input power using a smaller plasma gap, and the precise control of in-situ doping epitaxy were achievable.

SiO<sub>2</sub> films with good electrical properties were grown at 400 C by AP He plasma oxidation of Si, and a good surface passivation quality was demonstrated. AP Ar plasma oxidation process under an open air condition has also been developed to form high quality SiO<sub>2</sub> films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：シリコン 大気圧プラズマCVD 大気圧プラズマ酸化 エピタキシャル成長 表面パッシベーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年の太陽電池生産量の急激な拡大に伴い、主流の結晶系太陽電池用 Si 材料の供給不足問題が生じている。そのため、Si 材料の使用量を低減する試みとして、太陽電池セルの薄型化が検討されている。その方向性の一つは、薄膜型（非晶質/微結晶）Si 太陽電池の開発であり、他は、バルク型結晶 Si 太陽電池のセル厚さの薄型化（200 → 50 μm 以下）である。しかし、薄膜型 Si 太陽電池については、変換効率が低いことや長期信頼性が確認されていないこと、バルク型 Si 太陽電池については、50 μm 厚さの薄型 Si 基板のスライス技術の開発目処が立たないことが課題となっている。

これに対し、バルク型の優位性を維持しながらより低コスト化するため、低純度多結晶 Si や極薄の結晶 Si シード層をもつガラス基板など、廉価な基板上に単結晶 Si に近い品質の結晶 Si 膜（厚さ約 20 μm）を堆積したエピタキシャル Si を用いる太陽電池が考えられる。これを実現するためには、廉価な基板上に、高品質の結晶 Si 膜を高速形成する技術の開発が必要となっている。

一方、薄型結晶 Si 太陽電池においては、セル厚さを薄くするとともに、表面でのキャリア再結合ロスが光電変換効率に多大な影響を与えるため、低コストで有効な表面パッシベーション技術の開発も重要な課題となっている。また、太陽光発電はクリーンで化石燃料の枯渇問題のない電力として期待されているが、その普及にはさらなる低コスト化が必要であり、太陽電池の製造には高能率で低コストなプロセスが要求されている。

## 2. 研究の目的

大気圧プラズマによる低温成膜プロセスは、高ラジカル密度による高速成膜が可能であるとともに、衝突周波数が高いため表面がイオンダメージを受けない高品質な成膜が可能である。また、大気圧プロセスであるため、真空排気を必要としないオープンエアプロセスが可能となるため、高スループットで低コストの成膜プロセスとして期待されている。

本研究では、これまで開発してきた独自の大気圧プラズマプロセスを発展させ、エピタキシャル Si の成長速度、および原料ガスである SiH<sub>4</sub> の利用効率の向上を図るとともに、多結晶 Si 等の廉価な基板上の Si 成長特性、および大気圧プラズマ酸化により形成した表面パッシベーション膜の特性を明らかにし、超薄型結晶 Si 太陽電池の製造に適用可能な大気圧プラズマ高速成膜技術を開発することを目的とする。

また、これまで主として He をベースガスとした大気圧プラズマプロセスを研究しているが、より低コスト化が可能な Ar ベースの大気圧プラズマプロセスの開発も実施する。

## 3. 研究の方法

### (1) Si エピタキシャル成長の高能率化

プラズマ条件と Si 成長速度の関係を調べるとともに、成膜プラズマの発光分光分析により、高能率な Si 成長条件を実験的に明らかにする。また、プラズマ電極周りの熱流体シミュレーションを実施し、成長条件と電極各部の温度およびガス流速分布の関係を明らかにする。これらの結果に基づき、高能率 Si 成長に有効な新電極システムを開発する。

### (2) Si エピタキシャル成長の面方位依存性

最もエピタキシャル成長が困難な基板表面方位である (111) 面、および成長が容易な (100) 面について、Si 成長特性の違いを調べ、多結晶 Si 基板上でのエピタキシャル成長を可能とする条件を把握する。

### (3) Si 表面パッシベーション技術

種々の条件下で Si の大気圧プラズマ酸化を行い、プラズマ条件と酸化特性の関係、形成される SiO<sub>2</sub> 膜の構造および特性評価を行う。SiO<sub>2</sub>/Si 構造の電気特性を容量-電圧 (C-V) 測定により評価する。電気特性の評価結果に基づくキャリアの表面再結合速度の理論解析とともに、キャリアの実効ライフタイムの測定から表面再結合速度を求め、大気圧プラズマ酸化による SiO<sub>2</sub> 膜の表面パッシベーション膜としての有効性を検討する。また、p 型 Si 表面のパッシベーションに有効な AlO<sub>x</sub> 膜の形成技術を開発するため、Al 薄膜の大気圧プラズマ酸化を行い、Al の酸化特性、電気特性の評価を行う。

### (4) Ar ベースおよびオープンエア大気圧プラズマ酸化プロセスの開発

Ar をベースガスとして種々の条件下で Si の大気圧プラズマ酸化を行い、形成される SiO<sub>2</sub> 膜の構造および電気的特性を評価する。He ベース大気圧プラズマ酸化の結果と比較することにより、Ar ベース大気圧プラズマを用いて高品質な酸化膜を形成するための条件を明らかにする。また、真空排気なしのオープンエア条件での Si の大気圧プラズマ酸化実験を行い、大気成分の混入と酸化膜特性の関係から、高品質な酸化膜を形成するための条件を明らかにする。

### (5) 大型基板対応成膜装置の要素技術

電磁場解析により、電極長さを 1 m 程度に大型化した際の定在波の影響を明らかにする。また、電極を走査して Si の連続成膜を行うことを想定し、電極周辺でのパーティクル吸引実験を行い、パーティクル発生とその吸引除去の効果を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) Si エピタキシャル成長の高能率化

図 1 に、本研究で用いた多孔質カーボン電極の断面模式図を示す。これを用いてプラズ

マ条件と、形成される Si の結晶性、成長速度、SiH<sub>4</sub> 利用率の関係を調べた。図 2 は、Si の成膜速度とプラズマギャップの関係を示している。これより、同じ投入電力で Si 成長速度を高速化するには、成膜温度の上昇だけでなく、プラズマギャップの縮小が有効であることが分かる。これは、ギャップ縮小により単位体積あたりの供給電力が増加するためである。しかし、小ギャップの場合、プラズマ内のガス流速が増加し、均一な成長が困難となるため、ガス流量を低下させる必要がある。

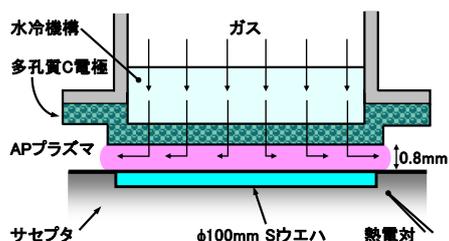


図 1 多孔質カーボン電極の断面模式図

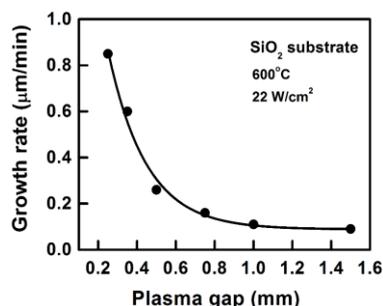


図 2 Si 成長速度のプラズマギャップ依存性

図 3 は、熱流体シミュレーションにより求めた電極内相対温度分布 (中心から外周方向) の He 流量依存性である。He 流量が 5 L/min の場合、50 L/min に比べて電極温度が 200°C 程度上昇することが分かる。図 4 は、600°C で図 3 と同様の条件で成長した Si エピタキシャル膜の膜厚分布を示す。低流量で電極温度が高くなる場合には Si 膜厚が薄くなり、電極温度と Si 膜厚の分布は互いに逆の相関関係が見られる。これは、高温では SiH<sub>4</sub> ガスが電極内で熱分解するため、成膜に有効に使われないことが原因である。He 流量 50 L/min の場合、電極の温度上昇が抑えられ、ほぼ均一な膜厚分布 (厚さ約 2 μm) が得られている。以上の結果から、Si 成長の高速化にはプラズマギャップの縮小や成膜温度の上昇が有効である反面、多孔質カーボン電極内での熱分解により SiH<sub>4</sub> 利用率が低下することが明らかとなった。

そこで、多孔質カーボン電極中の SiH<sub>4</sub> 消費を防止するための水冷型電極システムを開発した。多孔質カーボン電極を均一に冷却し、かつ均一にガスをプラズマ内に供給するため、熱流体シミュレーションに基づいてガスおよび冷却水の流路形状を最適化した。最適

設計した水冷機構に、さらにガス圧を制御して流れを均一化するためのマルチメッシュ構造を付加した水冷型電極システムを開発した。これにより成膜プラズマにおける Si ラジカルの発光強度 (波長 288 nm) の時間変動がほぼなくなり、安定した Si 成長が可能になった。また、600°C 成長における SiH<sub>4</sub> 利用率は、以前と比べて 2 倍以上の値 (約 20%) が得られた。水冷型電極システムを用いることにより、700°C 程度の高温あるいは低 He 流量の小ギャップ条件下での高速成膜が可能になる。さらに、太陽電池セル構造を作製するために必要な *in-situ* ドーピングエピタキシャル成長において、これまではドーピングガスである B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> や PH<sub>3</sub> の電極内での熱分解により、ドーピング濃度の均一性の確保が困難であったが、水冷型電極システムを用いることにより均一な *in-situ* ドーピングエピタキシャル成長が可能である。

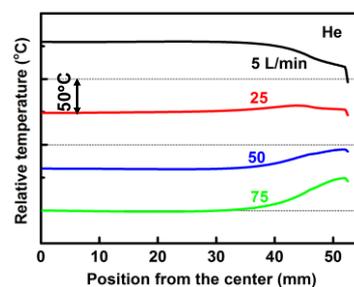


図 3 電極内温度分布の He 流量依存性

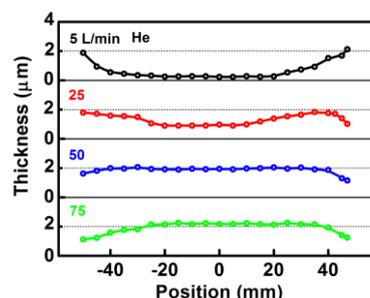


図 4 Si 膜厚分布の He 流量依存性

## (2) Si エピタキシャル成長の面方位依存性

多結晶 Si 基板上的のエピタキシャル成長を可能にする条件を把握する目的で、最もエピタキシャル成長が困難な (111) 面、および容易な (100) 面について、成長特性の違いを調べた。その結果、(111) ジャスト基板上で良好なエピタキシャル成長を行うためには、(100) 面に比べて成長温度を 75°C 程度高くする必要があったことが分かった。これは、(111) 面上の吸着原子の表面拡散が遅い (活性化エネルギーが高い) ことによると考えられる。しかし、面方位が (111) ジャストからずれるにしたがって、双晶発生確率が低下すること、およびステップ密度が増加することから、成長条件は緩和される。現実の多結晶 Si ウエハにおいて各結晶粒の面方位が (111) ジャ

ストである確率は小さいため、面方位よりもプラズマ条件の方が成長特性への影響が大きいと考えられる。

### (3) Si 表面パッシベーション技術

He/(1-5)% O<sub>2</sub> ガスを用いた Si の大気圧プラズマ酸化により SiO<sub>2</sub> 膜を形成した。図 5 に 400°C, 9 min 酸化後の酸化膜厚分布を示す。この場合、オープンエアプロセスに対応するため、中心部にガス供給穴を設けた直径 50 mm のアルミナコーティングの SUS 電極を使用した。中心部のガス供給穴の部分ではプラズマが発生しないため酸化膜は形成されない。また He 流量が 50 L/min の場合、中心から外周部に向かって膜厚が増加する不均一な分布となっている。中心から外周に向かってガス流速が減少するため、O<sub>2</sub> 分子の分解と O ラジカルによる十分な酸化の進行には、ある一定のプラズマ滞在時間が必要であることが示唆される。He 流量を 10 L/min に減少させることにより、均一な膜厚分布の SiO<sub>2</sub> 膜が形成できることが分かった。

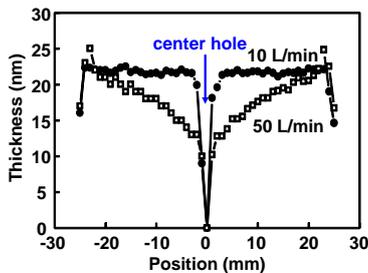


図 5 SiO<sub>2</sub> 膜厚分布

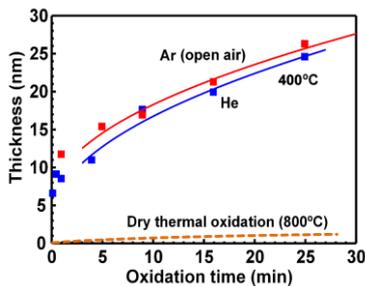


図 6 大気圧プラズマによる Si の酸化曲線

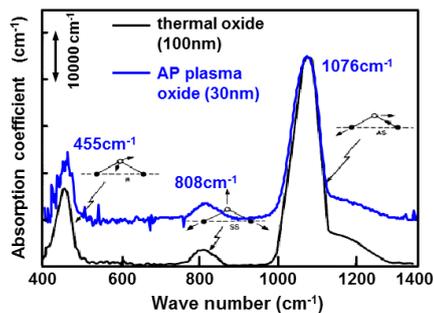


図 7 酸化膜の FT-IR スペクトル

図 6 に大気圧プラズマによる Si の酸化曲線、図 7 に熱酸化および大気圧プラズマ酸化による SiO<sub>2</sub> 膜のフーリエ変換型赤外線吸収 (FT-IR) スペクトルを示す。これらの結果から、400°C の大気圧プラズマ酸化により、800°C のドライ熱酸化に比べて桁違いに速い酸化速度が得られること、熱酸化膜と同様に緻密性の高い酸化膜が形成可能であることが分かった。

大気圧プラズマ酸化により形成した SiO<sub>2</sub>/Si 構造の高周波 (HF) および準静的 (QS) CV 特性を図 8 に示す。また、QS-CV 特性の解析から求められた SiO<sub>2</sub>/Si 界面準位密度分布を図 9 に示す。HF および QS の CV カーブの比較から、ミッドギャップ付近の界面準位密度は  $D_{it} = 1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、フラットバンド電圧シフトから求めた固定電荷密度は  $Q_f = 5.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  であった。

表面パッシベーション膜としては、 $D_{it}$  が低いことが必要であるが、大気圧プラズマ酸化は、高品質の熱酸化膜と同等の低い  $D_{it}$  を実現できることが明らかとなった。 $Q_f$  については、n 型 Si 表面ではプラス、p 型 Si 表面ではマイナスの固定電荷密度が高い方が電界効果パッシベーションに有効である。大気圧プラズマ酸化による SiO<sub>2</sub> 膜は、高品質熱酸化膜に比べてプラスの  $Q_f$  が比較的高いため、n 型 Si 表面のパッシベーションに有効である。酸化した Si ウエハの光伝導度減衰法によるライフタイム測定から、表面再結合速度として非常に良好な値 (4 cm/s) が得られ、大気圧プラズマ酸化により形成した SiO<sub>2</sub> 膜が Si 太陽電池用の表面パッシベーション膜として有効であることが実証された。

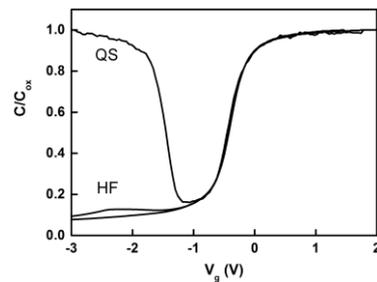


図 8 400°C の大気圧プラズマ酸化により形成した SiO<sub>2</sub>/Si 構造の HF-QS C-V 特性

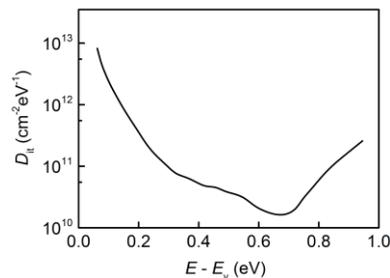


図 9 大気圧プラズマ酸化による SiO<sub>2</sub>/Si 構造の界面準位密度分布

Al 薄膜の大気圧プラズマ酸化を行い、Al の酸化特性、電気特性の評価を行った結果、400°C, 9 分で約 8 nm の 0 リッチの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜 (x ~2) が形成できること、界面準位密度は 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> 台であるが、マイナスの固定電荷が 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> 以上の高密度であり、p 型 Si 表面のパッシベーション膜として期待できることが分かった。

#### (4) Ar ベースおよびオープンエア大気圧プラズマ酸化プロセスの開発

Ar をベースガスとする大気圧プラズマ酸化、および真空排気なしのオープンエアプロセスによる Si の酸化特性を調べた。図 5 の酸化曲線で示したように、酸化速度は He に比べて Ar 大気圧プラズマ酸化の方がやや大きい。これは、Ar の拡散係数が He の約 13% 程度と小さいため、プラズマガス温度が上昇し易いことによると考えられる。FT-IR および屈折率の評価から、Ar 大気圧プラズマ酸化による SiO<sub>2</sub> 膜は、高温熱酸化膜と同様の緻密な構造であることが分かった。また、SiO<sub>2</sub>/Si 界面の電気特性についても、界面準位密度が (1 - 3) x 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>、固定電荷密度が (3 - 6) x 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> であり、He 大気圧プラズマ酸化と同様、パッシベーション膜として優れた特性であることが明らかとなった。

Ar と He プラズマの主たる違いは、Ar の拡散係数が小さいため、ガス流速を大きくした場合にプラズマが不均一となり易いことである。しかし、ガス流速の違いによる SiO<sub>2</sub>/Si 界面の電気特性の変化について調べた結果、膜厚分布以外の特性の流速依存性は非常に小さいことが分かった。また、オープンエアプロセスでは、大気中の N<sub>2</sub> のプラズマ中への混入を抑制することにより、密閉チャンバプロセスと同等の良好な界面電気特性が得られることが分かった。したがって、今後の低コスト酸化プロセスの開発にはオープンエア Ar 大気圧プラズマが極めて有効であると言える。

#### (6) 大型基板対応成膜装置の要素技術

13.56 および 150 MHz における容量結合性大気圧 He プラズマのインピーダンス測定結果に基づき、電磁場解析により 1 m x 0.2 m の大型電極上の電圧分布をシミュレーションした。その結果、定在波に基づく電圧分布が、特に給電点付近で生じ、150 MHz での変動幅は 13.56 MHz の約 4.3 倍に達すること、給電点を複数設けることにより、変動幅を改善できることが分かった。また、電極を走査して Si 連続成膜を行うことを想定して、小電極周辺でのパーティクル吸引実験を行った結果、吸引流量を最適化することによりパーティクルフリーの成膜が可能になることを実証した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① H. Kakiuchi, H. Ohmi and K. Yasutake, Atmospheric-pressure low-temperature plasma processes for thin film deposition, J. Vac. Sci. Technol. A vol. 32, 2014, 030801 pp.1-16. (published online 31 October 2013) <http://dx.doi.org/10.1116/1.4828369>
- ② M. Shuto, F. Tomino, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, Voltage distribution over capacitively coupled plasma electrode for atmospheric-pressure plasma generation, Nanoscale Research Letters 査読有, 2013, 8:202. DOI:10.1186/1556-276X-8-202
- ③ Z. Zhuo, Y. Sannomiya, Y. Kanetani, T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, Interface properties of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> layer on Si prepared by atmospheric-pressure plasma oxidation-nitridation, Nanoscale Research Letters 査読有, 2013, 8:201. DOI:10.1186/1556-276X-8-201
- ④ Z. Zhuo, Y. Sannomiya, K. Goto, T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, Formation of SiO<sub>2</sub>/Si structure with low interface state density by atmospheric-pressure VHF plasma oxidation, Current Appl. Phys. 査読有, vol. 12, 2012, pp. S57-62. DOI:10.1016/j.cap.2012.04.015
- ⑤ K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Inagaki, Y. Oshikane and M. Nakano, An atomically controlled Si film formation process at low temperatures using atmospheric-pressure VHF plasma, J. Phys.: Condens. Matter 査読有, vol. 23, 2011, pp. 1-22. DOI:10.1088/0953-8984/23/39/394205

[学会発表] (計 24 件)

- ① 安武 潔, 第 67 回マテリアルズ・テラリング研究会, 大気圧プラズマを用いた Si 薄膜形成プロセスの開発 (招待講演), 2014 年 4 月 12 日, 早稲田大学
- ② K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi, Atmospheric Pressure Plasma Processes for Preparation of Si-Based Thin Films (招待講演), 59th AVS International Symposium, Oct. 28 - Nov. 2, 2012, Tampa (USA)
- ③ K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada and H. Kakiuchi, Atmospheric Pressure Plasma Processing for Si Photovoltaics (招待講演), 2012 Kyrgyz-Japan Solar Energy Workshop, July 10 - 12, 2012, Bishkek (Kyrgyz)
- ④ 金谷優樹, 後藤一磨, 三宮佑太, 卓澤騰,

山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔, エピタキシャル Si 太陽電池形成のための大気圧プラズマ CVD 技術の開発, 2012 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2012 年 3 月 14 日, 首都大学東京

- ⑤ 安武潔, 大参宏昌, 山田高寛, 垣内弘章, 大気圧プラズマを用いた Si 薄膜形成 (招待講演) 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会第 98 回研究会「高速・高品質化を実現する先端プラズマ技術 (シリコン薄膜形成)」2010 年 9 月 10 日 弘済会館 (東京)

[図書] (計 3 件)

- ① 安武潔, 大阪大学出版会, 超精密加工と表面科学 - 原子レベルの生産技術 - (大阪大学グローバル COE プログラム高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点/精密工学会超精密加工専門委員会編), 半導体表面パッシベーション, 2014, pp. 83-92.
- ② 安武潔, 垣内弘章, 大参宏昌, サイエンス & テクノロジー, 改訂版 大気圧プラズマの生成制御と応用技術 (監修 小駒益弘), 大気圧プラズマ CVD によるシリコン薄膜の形成, 2012, pp. 197-219.
- ③ K. Yasutake, H. Kakiuchi and H. Ohmi, Nova Science Publishers, in Generation and Applications of Atmospheric Pressure Plasmas (eds. M. Kogoma et al.), Preparation of Si-based thin films using atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition, 2011, pp. 141-162.

[その他]

ホームページ等

<http://www-ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安武 潔 (YASUTAKE, Kiyoshi)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：8 0 1 6 6 5 0 3

### (2) 研究分担者

垣内 弘章 (KAKIUCHI, Hiroaki)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：1 0 2 3 3 6 6 0

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：0 0 3 3 5 3 8 2