

Title	大気圧プラズマ化学輸送法による太陽電池用シリコン膜の作製
Author(s)	大参, 宏昌
Citation	大阪大学低温センターだより. 152 P.20-P.26
Issue Date	2010-10
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/6115">http://hdl.handle.net/11094/6115</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」

拠点リーダー：山内 和人（工学研究科）

## 事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
山内 和人	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授	拠点形成計画総括、新世代製造プロセスによる教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
安武 潔	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授	実践教育企画総括、機能表面創成プロセスの開発
森田 瑞穂	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	広報総括、次世代半導体電子デバイスの開発
桑原 裕司	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	グローバルコミュニケーション教育企画総括、自己組織化によるナノファブリケーション・ナノデバイスの開発
森川 良忠	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、第一原理計算による超精密加工プロセスの解明とナノデバイスデザイン
渡部 平司	工学研究科（生命先端工学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授/センター長	産学連携総括・センター運営総括、新機能薄膜・ナノ構造創成プロセスの開発
遠藤 勝義	工学研究科（附属超精密科学研究センター）・教授	運営企画総括・センター運営担当、超精密非球面形状測定法の開発
笠井 秀明	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	国際化支援総括、計算機シミュレーションによるプロセス機能の解明
菅原 康弘	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面評価
垣内 弘章	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	国際化支援担当、大気圧プラズマによる低温・高速成膜プロセスと薄膜デバイスの開発
有馬 健太	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面原子・電子構造の評価
中野 元博	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	自己点検・評価総括、実践教育企画担当、計算機シミュレーションによるプロセスデザイン、新機能光デバイス・システムの開発
齋藤 彰	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、放射光を利用した高機能表面計測・評価システムの開発
佐野 泰久	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	運営企画担当、大気圧プラズマ、触媒応用による次世代半導体デバイス用基板の開発
後藤 英和	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・准教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、超純水のみによる低環境負荷型加工・洗浄プロセスの開発
志村 孝功	工学研究科（生命先端工学専攻）・准教授	運営企画担当、放射光による表面・界面の結晶学的評価
山村 和也	工学研究科（附属超精密科学研究センター）・准教授	産学連携・センター運営担当、大気圧プラズマおよびウェットプロセスによる高機能材料の超精密加工法の開発
Yan jun LI	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	国際化支援担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面評価
大参 宏昌	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・助教	実践教育企画担当、大気圧プラズマによるSi系薄膜の高効率形成プロセスの開発
赤井 恵	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	運営企画担当、自己組織化による表面機能付与
三村 秀和	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	自己点検・評価担当、放射光・EUVL用光学素子の超精密加工と計測・評価
小野 倫也	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	国際化支援担当、第一原理計算による超精密加工プロセスの解明とナノデバイスデザイン

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者  
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

# 大気圧プラズマ化学輸送法による 太陽電池用シリコン膜の作製

工学研究科 大参 宏昌（内線7270）

E-mail: ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

エネルギー・環境問題への関心の高まりとともに、この10年間で太陽光発電市場は急拡大し、2009年世界の太陽電池生産能力は、9.6 GWに達している。太陽電池に用いられる材料・形態には様々なものが知られているが、普及の主流は、厚さ150  $\mu\text{m}$ 程度の板状のシリコン（Si）をもとに作製されるバルク型結晶Si太陽電池であり、2009年における太陽電池市場の約8割を占めている。この主役を担うバルク結晶Si太陽電池は、金属等の不純物が特定の濃度以下に精製されたSi原料（太陽電池グレードSi）を多量に必要とするため、2004年から2008年にかけて、その原料供給が逼迫し価格の暴騰を招いた。この原料不足の問題は、2009年以降現在まで、一段落の様相を呈しているが、世界的なエネルギー需要を考えると再燃の可能性は非常に大きい。これは、2009年の世界の電力需要を厚さ200  $\mu\text{m}$ のSi基材を用いたバルク太陽電池（変換効率10%、年間稼働率0.12）で供給する事を考えると、約105メガトンの太陽電池グレードSiが必要であり、この値は2009年における太陽電池グレードSiの年間生産量の1300倍に匹敵する量となるためである。このような背景から、「省シリコン」太陽電池として薄膜Si太陽電池が脚光を浴び、大幅な増産が図られようとしている。Siに付随する資源、物性、技術的な優位性から考えると、今後とも太陽電池材料の主流は、Siが担っていくと考えられるが、バルク型、薄膜型いずれの太陽電池を製造する際にも、Si資源を有効利用するプロセスの開発は、ますます重要な課題となっている。

筆者が参画するグローバル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」では、教育研究の基本コンセプトとして環境調和型製造プロセスの確立を一つの柱としており、筆者は、これまでにシリコンに代表される機能材料の省資源・有効利用を実現するクリーンな薄膜形成プロセスの開発に取り組んできた。その一例として、大気圧プラズマ化学輸送法（Atmospheric pressure plasma enhanced chemical transport : APECT）の開発が挙げられる<sup>[1]</sup>。APECT法は、以下に述べる特徴を有している。（1）一般的なCVD法で用いられる毒性・自燃性のある高価な原料ガス（ $\text{SiH}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 等）を一切用いる必要がない。（2）安定な固体原料と毒性のない水素ガスを用いて薄膜の形成が可能である。（3）狭ギャップ高圧プラズマである。（4）固体原料の使用効率が極めて高い。（5）高価な排ガス処理システムが不要。（6）チャンバークリーニングが不要等、が挙げられる。

本稿では、最近得られた実験結果を交え、APECT法の応用例を紹介する。

## 2. 大気圧プラズマ化学輸送法

APECT法における薄膜形成プロセスの概念図を図1(a)に示す。本プロセスでは、まず大気圧プラズマ中で発生した反応性に富む原子状水素と固体原料との化学反応により揮発性の反応生成物が生成され、固体原料のエッチングが進行する。次に、この固体原料でのエッチング反応により生成された揮発性生成物が原料ガスとして基板側へ移動するとともにプラズマ中で分解活性化される。この分解活性化された分子が任意基板上へ堆積することで薄膜が形成される。この様子から、固体原料と高圧プラズマが、オンサイトでのCVD用原料ガス生成器の役割を果たしているといえる。ここでAPECT法における原料輸送の方向(固体原料→基板)は、固体原料の水素プラズマによるエッチング特性により支配されている。例として、原子状水素によるSiのエッチング速度は、ある温度以上でSiの温度に対して指数関数的に減少する。図1(b)には、Siを100 Torrの水素プラズマに曝すことで得られた各温度でのSiのエッチングレートを示しているが、図の様に温度に対して指数関数的にエッチング速度が低下するSiの場合には、Si固体原料の温度を基板温度に比べて低温に保持することにより、固体原料側ではエッチングを、基板側では膜の堆積を優先的に生じさせることができる。ここで固体原料Si中にB、P、Asなどのドーパント元素が含有されている場合、これらの元素も、Siと同時に水素化揮発するため、ドーパントガスを用いることなくドーピングを行うことも可能である。

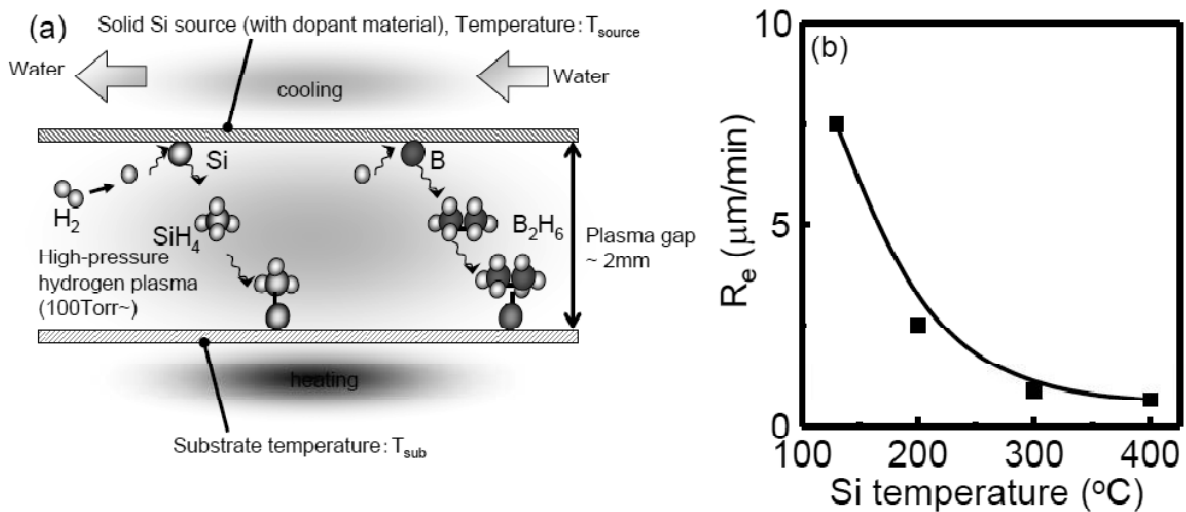


図1：大気圧プラズマ輸送法（APECT法）の概念（a）と水素プラズマによるシリコンエッチングレート（ $R_e$ ）の温度依存性（b）。

ここで、APECT法においては、水素を含むプロセス雰囲気圧力を100 Torr以上に設定するため、安定なグロー放電を生成するためには、原料と基板との間隔を数mm以下に設定する必要がある。この狭ギャップ化は、固体Si原料表面から基板表面に至る原料ガスの濃度勾配を急峻にする効果があるため、生成した成膜前駆体（主に $SiH_4$ ）を基板側へ高効率に拡散輸送すること、すなわち成膜速度の高速化が可能となる。また、電極形状等を工夫することにより、プラズマが生成される領域

を必要な箇所のみ局在化させることが可能となり、基板汚染の原因となる不必要な容器内壁へのSi付着を防止できる。これにより、定期的な容器内壁のクリーニング工程が不必要となる。薄膜生産プロセスにおけるクリーニング工程からの開放は、生産性の向上（スループットの上昇）につながるため非常に大きな意味がある。さらにプロセス圧力の高圧力化は、原子状水素の大量生成を可能にするのみならず、衝突周波数の著しい増大により過剰なエネルギーを持つイオンの生成を抑制できる。このことは、固体原料表面での物理的なスパッタ現象を抑制し、さらには形成される薄膜に対するイオンダメージの著しい低減につながる。

### 3 . 大気圧プラズマ化学輸送法の応用例

#### 3.1 Si薄膜の高速形成と形成されたSi膜の特性

太陽電池用薄膜製造のための成膜技術に求められる必要条件として、十分なスループットを担保するための高速成膜性と廉価基板の使用を可能とする基板温度の低温化が挙げられる。具体的には、400 以下の基板温度で2.5 nm/s以上の成膜速度を達成することが、最低限求められる。本手法によるSi膜の高速成膜の可能性を検討するため、基板にガラス基板を用いて成膜速度の基板温度依存性を調べた。図2は、その結果である。図より、基板温度が200 から400 へ上昇するのに伴って、成膜速度は10.5 nm/sから15.3 nm/sまで増加している。ここで、これらのAPECT法で高速形成されたSi膜のラマン散乱測定から、成膜速度を増大させても結晶化率の低下を引

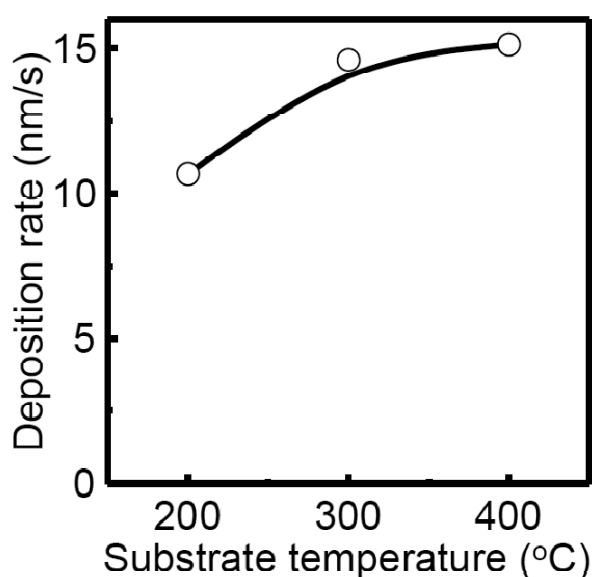


図2：APECT法で達成可能な各基板温度におけるSi膜の形成速度（ガラス基板使用時）。

き起こすことなく多結晶Si膜の形成が可能であることが確認されている<sup>[2]</sup>。また、実験後の固体Si原料の質量の減少分と、基板の質量増加分の比率を比べることで求められる原料Siの利用効率率は、90%以上の値が得られており、条件により100%にすることも可能である。このことは、原料に用いるSiを全く無駄にすることなく、任意の基材上にSiの薄板を作製できることを意味しており、実用上意味のある結果である。

図3(a)は、本手法により種々の条件で作製されたSi膜中の欠陥密度を電子スピン共鳴法により測定した結果を示している。図に示すように、薄膜作製条件を変化させることでSi膜中の欠陥密度を低減することが可能であり、現状では $10^{16}$ spins/cc前半から $10^{15}$ spins/ccオーダーの多結晶Si膜が得られている。この様に膜中欠陥密度が改善されたSi膜の光応答性を、電流 電圧特性により調べた結果を図3(b)に示すが、図よりAM1.5の疑似太陽光（100 mW/cm<sup>2</sup>）を照射することで導電率が上昇していることが分かる。図3(b)から暗導電率と光導電率の比は、約90倍であった。ここで

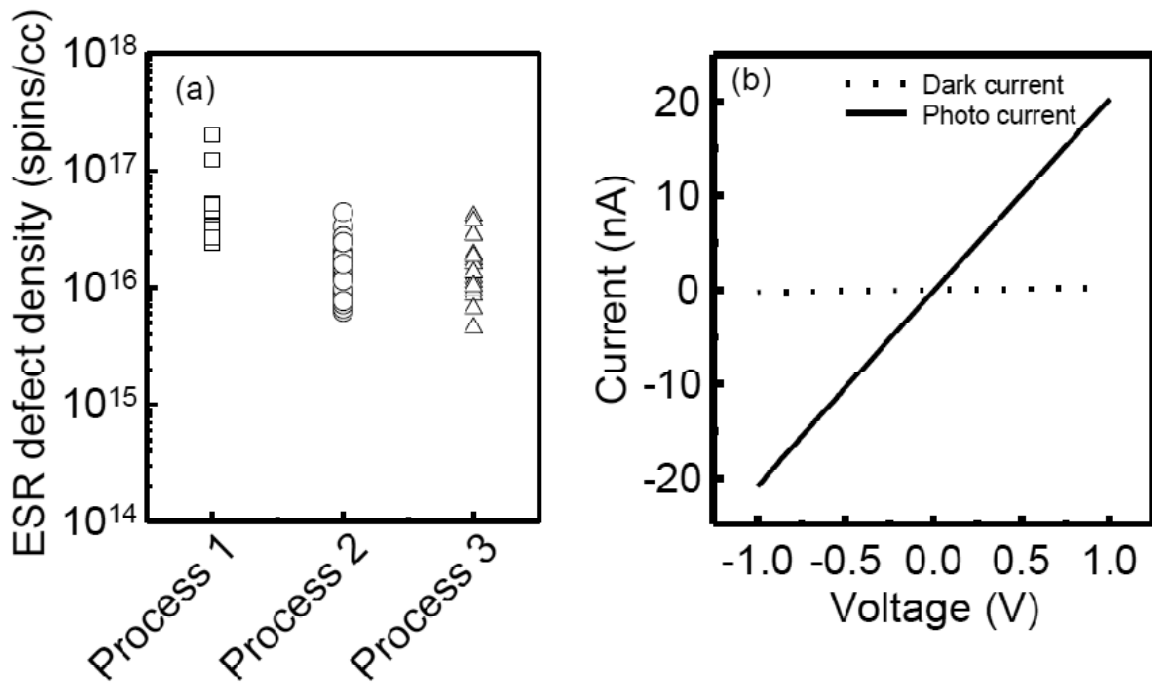


図3：APECT法により各種プロセス条件下で作製されたSi膜中の欠陥密度（a）と作製されたSi膜の電流電圧特性（b）。Si膜の光導電特性は、AM 1.5（100 mW/cm<sup>2</sup>）の疑似太陽光照射下で測定。

市販のノンドーパ単結晶Fz-Siウェハで得られた参照値が200倍であることを考慮すると、本手法で作製した多結晶Si膜の光応答性は、十分良好なものが得られている。

### 3.2 精製Si膜の形成

APECT法では、原子状水素が誘起する様々な化学反応を積極的に利用している。とりわけ先にも述べたとおり、原料ガスの生成のため原子状水素によるSiの化学的なエッチング反応を利用しているが、この原子状水素によるエッチング反応は元素選択性をもつ。例えば代表的な金属元素は、低温で水素化されにくく、また水素化されても揮発性の物質にならない。この特徴を積極的に利用すると、金属級Si(MG-Si)を原料として太陽電池用Si薄膜を作製することが可能となる。ここでMG-Siとは、珪砂(SiO<sub>2</sub>)を還元することで得られるSi材料であり、特別な精製操作が行われていないため、材料中に～2%程度の金属等の不純物を含んでいる。このような低純度Siに対して、大規模な化学プラント等で精製処理を施し、太陽電池用、半導体用のSiが生産されている。還元処理のみで得られるMG-Siは、太陽電池用、半導体用Siに比べ格段に低価格であり、その量も豊富である。因みに2008年におけるMG-Si、太陽電池グレードSiの世界生産量は、それぞれ1.1メガトン、0.05メガトンであり、前者の方が20倍以上豊富である。このため、本手法により、この廉価で豊富なMG-Siから太陽電池用のSi薄膜を図4に示すように直接作製できれば、そのメリットは非常に大きい。

MG-Siを原料としてAPECT法により作製したSi膜中の金属不純物濃度を誘導結合プラズマ質量分析法により測定した<sup>[3]</sup>。その結果を図5に示す。図5中には、原料に用いたMG-Si中の金属不純物濃度と形成されたSi膜中の金属不純物濃度を、それぞれ白抜き、色塗りの棒グラフで示した。ま

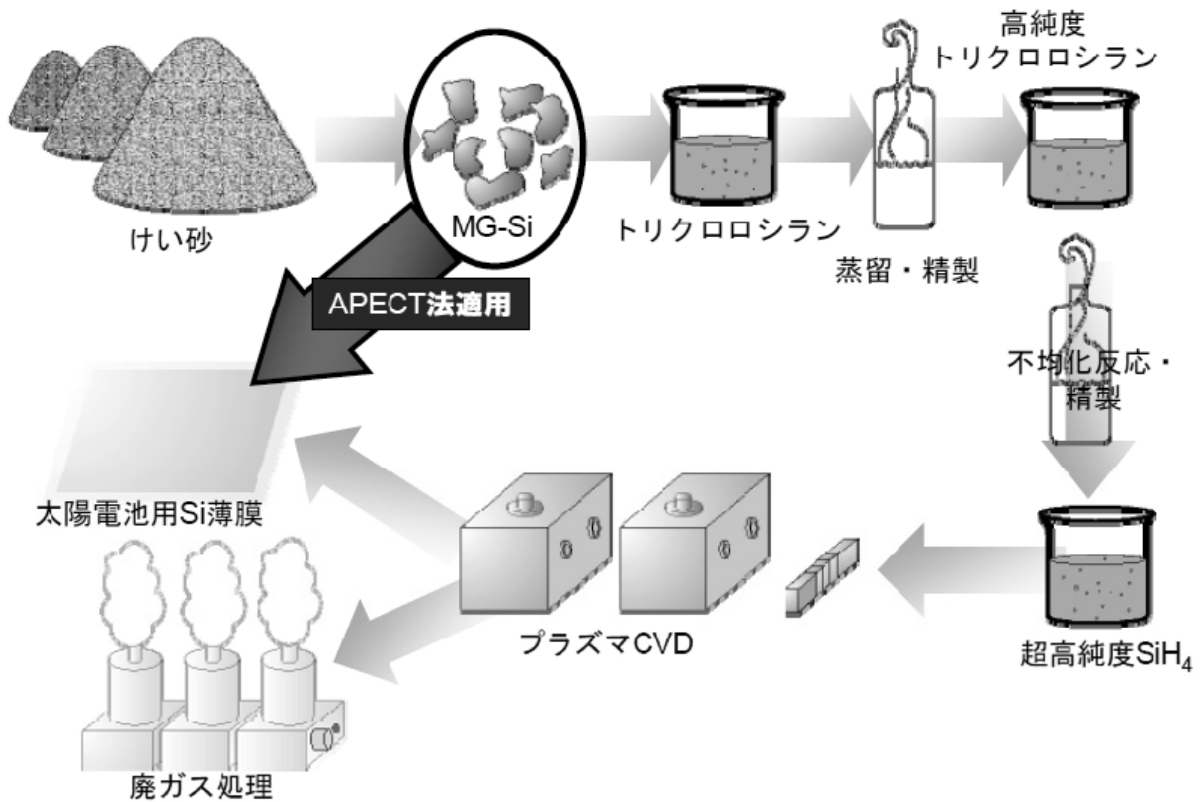


図4：SiのバリューチェーンにおけるAPECT法の位置づけ。

た図中には、測定装置のバックグラウンドレベルから決定される各元素の定量下限を、白抜き丸印で示す。なお図中のTiについてはGDMSにより測定した結果を示している。図より着目した全ての元素に対し、作製されたSi膜中の不純物濃度が原料としたMG-Siに比べて低下している事が分かる。とりわけ、Si膜中のFe濃度は、初期濃度に比べて約5桁低減されており、定量下限を下回るレベルまで除去されている事が明らかとなった。またMn、Tiに着目すると、Feと同様に定量下限以下にまで除去されている。またNi、Cr、Coに関しては、もともとMG-Si中の含有量が少ないものの、形成されたSi膜中のそれぞれの濃度は何れも定量下限と同等レベルかそれ以下にまで減少している。以上、原子状水素による水素化反応が、元素選択性を有する事を利用してMG-Siからの精製Si膜の形成が可能なる事が明らかとなっている。

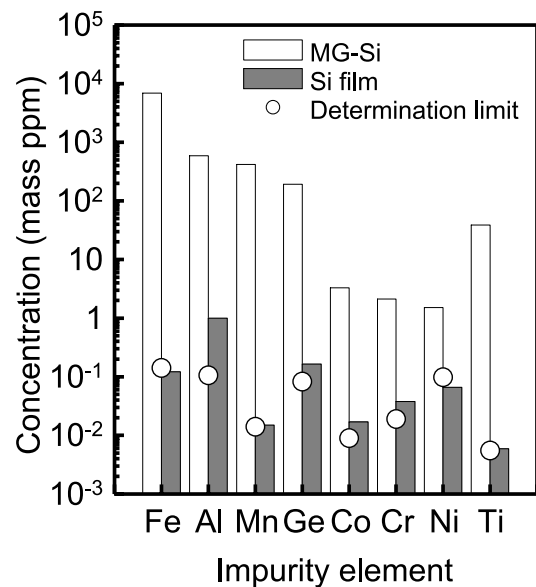


図5：APECT法による金属級Si原料からの精製Si膜の形成。

図には原料に用いた金属級Si中（白抜き）およびMG-Si原料から作製されたSi膜中（色塗り）の代表的な金属不純物濃度、さらに各定量下限（○）を示す。Tiに関してはGD-MSにて測定、それ以外はICP-MS法による測定。

## 4 . まとめ

大気圧プラズマ化学輸送法 (APECT) の概念、および応用例の一部を紹介した。本報で紹介した応用例の外にも、Siの選択成長、エピタキシャル成長<sup>[4]</sup>、さらには太陽電池用エミッタ層としてのSiC薄膜形成<sup>[5]</sup>などの他、地球温暖化ガスを用いないSi表面処理法へも応用展開されている<sup>[6]</sup>。また本稿では紙面の都合上省いたが、極低温のSiと水素プラズマ間で生じる反応において、非常に興味深い現象が観察されている。この様に、環境配慮型・省資源型の物づくり技術として本手法は大きな可能性を秘めており、グローバルCOE等のプロジェクトを通して、より一層の発展を図る予定である。

## 謝辞

本研究の一部は、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」、NEDO産業技術研究助成事業補助金 (06A31013d)、科学研究費補助金 (若手研究(B)) の援助のもと行われた。ここに謝意を表す。

## 参考文献

- [ 1 ] H. Ohmi, et al., *J. Appl. Phys.* 102, 023302 ( 2007 )
- [ 2 ] D. Kamada et al., *Surf. Interface Annal.* 40, 979 ( 2008 )
- [ 3 ] H. Ohmi, et al., *Appl. Phys. Lett.* 95, 181506 ( 2009 )
- [ 4 ] H. Ohmi, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 195208 ( 2008 )
- [ 5 ] H. Ohmi, et al., *Thin Solid Films* ( 2010 ), doi:10.1016/j.tsf.2010.06.066.
- [ 6 ] H. Ohmi, et al., *J. Electrochem. Soc.* 157, D85 ( 2010 )