

小特集 次世代シリコン太陽電池製造のためのプラズマ技術

6. プラズマ CVD 法による薄膜シリコン太陽電池の工業化に向けて

寺川 朗

三洋電機㈱先進太陽光発電開発センター

(原稿受付日：2009年9月25日)

次世代薄膜太陽電池として期待されているアモルファスシリコン (a-Si) / 微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si}$) タンデム型太陽電池の工業化には、 $\mu\text{c-Si}$ の高効率製膜技術が不可欠である。高压プラズマは高速製膜に有効であるが、メートル超への適用には課題が多い。我々は、独自の局在プラズマ CVD 技術を開発し、高压条件下 (>1000 Pa) での大面積均一プラズマ生成と $\mu\text{c-Si}$ の超高速製膜 (>2.0 nm/s) を実現している。

Keywords:

plasma CVD, solar cell, amorphous silicon, microcrystalline silicon, deposition rate, high pressure, VHF, large area, Localized Plasma Confinement CVD

6.1 はじめに

薄膜シリコン太陽電池は結晶シリコン太陽電池と比較して原材料使用量が圧倒的に少ないことから、将来の大規模発電用低コスト太陽電池の本命として期待されている。現在、電力用に実用化されている薄膜シリコン太陽電池の多くはアモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池である。しかし、より長波長感度の高い微結晶シリコン ($\mu\text{c-Si}$) を組み合わせることでエネルギー変換効率を高めた a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池が開発されている (図1)。a-Si や $\mu\text{c-Si}$ などの薄膜シリコン層の形成にはプラズマ CVD 法が一般に用いられる。薄膜シリコン層は太陽電池の出力特性を左右する心臓部であると同時に、薄膜シリコン層を形成するプラズマ CVD 装置は太陽電池製造設備投資の中でも最大割合を占める重要なコスト決定因子である。既存の商用電力の代替と成り得る高性能低コスト太陽電池の実現のためには、高品質薄膜シリコンを高効率で形成する製膜技術の開発が重要な課題である。本章では、薄膜シリコン太陽電池の高速製膜の一般的な指針と我々が開発している局在プラズマ CVD 技術について解説する。

6.2 プラズマ CVD と薄膜シリコン太陽電池

a-Si と $\mu\text{c-Si}$ の研究開発の歴史はいずれも1960年代にまでさかのぼる。初期の a-Si は結晶シリコンを原料として加熱蒸着法やスパッタリング法を用いて形成されていた[1-3]。また、最初の $\mu\text{c-Si}$ は結晶シリコンを原子状水素で化学エッチングして別の基板上に堆積させる化学輸送法によって形成された[4-7]。1969年に Chittik らがグロー放電で原料ガスのシラン (SiH_4) を分解して水素化 a-Si を形成できることを報告した[8]。1975年にはこの技術をさらに発展させた Spear と LeComber が荷電子制御に成功すると[9]、a-Si は新たな半導体材料として一躍注目を集めるよ

うになった。1980年にはプラズマ CVD 法で形成された a-Si 太陽電池の工業化が始まっている[10]。また、この頃には a-Si 形成用プラズマ CVD 装置で $\mu\text{c-Si}$ が形成できることが確認されている[11, 12]。

原料 SiH_4 の供給量と投入高周波電力を増すと Si 系ラジカル密度が増大して製膜速度が向上する。しかし、一般的には製膜速度の上昇に伴って膜中の欠陥 (dangling bond, Si の未結合手) 密度が増大し、材料の電気的特性は低下してしまう。これは直感的には Si 系ラジカルが降り積もる速度が増すと製膜表面における構造緩和に許容される時間が短くなり、より多くの欠陥が残留するエネルギー的に不安定な非平衡状態で Si ネットワークが固定化されてしまう、と考えることで理解できる。大電力条件では膜堆積表面へのイオンダメージの増大や気相中重合反応による粉発生などの悪影響もある。基板温度を上げると熱エネルギーによ

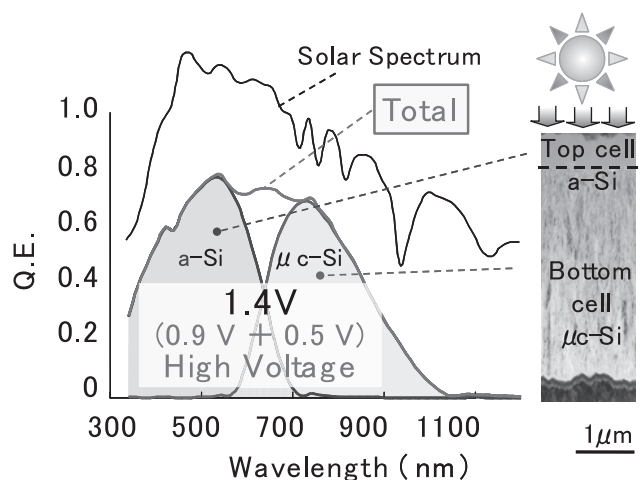


図1 a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池の断面構造と収集効率スペクトル。

て堆積表面の構造緩和が促進されるが、250°C 以上の高温領域では下地層への熱ダメージによって太陽電池の特性は低下してしまう。原料ガスとして100%SiH₄を用いる場合には、実用的な200°C程度の基板温度で十分品質の高いa-Si膜を形成するために製膜速度を0.1 nm/s程度以下にする必要がある[13]。

100%SiH₄製膜の限界を打破できる有効な技術の一つが水素希釈法である[13]。原料ガスを水素で希釈して導入すると、プラズマ中で高濃度の原子状水素が発生する。原子状水素は製膜表面に化学エネルギーを付与して構造緩和を促進するとともに、膜質低下や粉発生の原因となる反応性の高い過分解ラジカルと気相中で衝突して不活性化する作用がある。水素希釈法を用いて製膜条件を最適化すると0.5 nm/s以上の高速でも高品質のa-Si膜を形成できる。

水素希釈率を高めていくとSiネットワークの構造緩和がさらに進行し、結晶Si成分を含有する $\mu\text{c-Si}$ を形成することができる[13]。結晶Si成分の影響で、 $\mu\text{c-Si}$ はa-Siよりも光吸収係数が小さく不純物の活性化率が高いという特徴がある。これは太陽電池のドープ層材料としては利点であるが、入射光を効率よく吸収する必要のある発電層としては弱点である。一般的にa-Si太陽電池の発電層膜厚は300 nm程度であるのに対して、 $\mu\text{c-Si}$ 太陽電池では2 μm 程度以上の膜厚が必要である。a-Siの製膜速度は工業レベルで0.3–0.5 nm/sであるが、 $\mu\text{c-Si}$ の製膜コストをa-Siと同レベルに抑制するためには2.0 nm/s以上の製膜速度が望まれる。

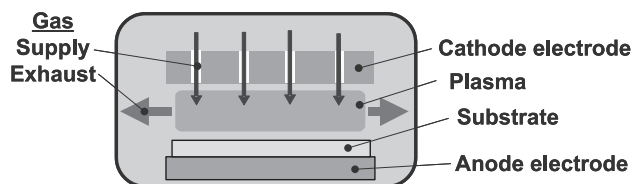
製膜時の総圧力一定で水素希釈率を高めるとSiH₄分圧の減少により製膜速度は低下する。このため当初は $\mu\text{c-Si}$ の製膜速度は必然的にa-Siよりも低くなるものと考えられていた。しかし、1990年代に200 Pa以上の高圧とSiH₄を十分分解できる高パワーを組み合わせた製膜条件を使用する「高圧枯渇法」が提案され、 $\mu\text{c-Si}$ の高速製膜の可能性に道が開けた[14, 15]。もうひとつの高速製膜の手段としては、高周波電源として通常のRF (13.56 MHz)よりも周波数の高いVHF (30–300 MHz)を使用する方法も有効である[16–18]。VHFプラズマは電子密度が高くイオンエネルギーが小さいため、①SiH₄を効率的に分解し製膜速度が向上する、②高速製膜時のパーティクル発生が少ない、③高速でも高品質製膜が可能、という利点がある。高圧枯渇法とVHFプラズマを組み合わせることで、小型のR&D装置では5 nm/sを超える超高速製膜も報告されている[19, 20]。

高圧枯渇法は有用な技術ではあるが大面積装置への適用は必ずしも容易ではない。高圧条件下で安定なSiH₄プラズマ放電を維持するためには、CVD装置の対向電極間距離を数mm以内に近接する必要があるが、メートル級以上の大面積装置では加熱による変形などの影響があるため電極間距離を精度よく維持することが困難であり、平板電極の平行度の僅かな歪みがプラズマの偏在や堆積膜の面内不均一性を引き起こしてしまう。また、SiH₄ガス枯渇領域を使用するためシャワー電極中央部とガスが排気される周辺部では実質的なラジカル濃度が変化してしまうことも膜質の面

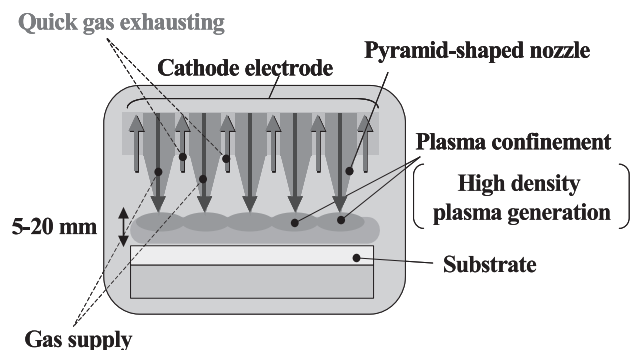
内不均一性を引き起こす原因となる。さらに、高速製膜のためにはSiH₄流量と投入高周波電力をいずれも大きくする必要があるが、気相中のラジカル重合反応により発生したSi微粉が膜中に取り込まれ、 $\mu\text{c-Si}$ の膜質が大きく低下することが懸念される。

6.3 局在プラズマ CVD 法

1000 Pa以上の高圧領域で安定かつ均一なSiH₄プラズマを生成し $\mu\text{c-Si}$ の大面积高速製膜を実現することを目的として、我々は独自の「局在プラズマCVD法」の開発を進めてきた[21–23]。一般的なプラズマCVD装置と局在プラズマCVD装置の比較を図2に示す。局在プラズマCVD法の特徴のひとつは、カソード電極表面に設置されたピラミッド状の突起である。突起先端に高周波電界が集中してプラズマ発生の起点となり、比較的電極間距離が広くても高圧条件下での安定なプラズマ放電が可能である。また、プラズマが定常状態に移行した後も、各突起先端によりピン止めされたように大面积高圧SiH₄プラズマを安定かつ均一に維持することができる。局在プラズマCVD法のもうひとつの特徴は、カソード表面のピラミッド状突起の先端から材料ガスを供給し突起の谷部から排気する点である。突起先端の供給孔から導入された材料ガスは高電界により効率的に分解され、高い製膜速度と高いガス利用効率を実現できる。原料ガスはプラズマ中に一定時間滞在した後には供給孔近傍の排気孔から速やかに排気されるため、原料ガスの過分解や重合反応の進行を抑制できる。SiH₄ガスのプラズマ滞在時間および枯渇度合いを面内で比較的均一に維持できるために堆積膜の均一性も向上する。開発当初はピラミッド状突起のパターンが基板側へ転写されないか



(a) 一般的なプラズマ CVD 装置



(b) 局在プラズマ CVD 装置

図2 (a)一般的なプラズマCVD装置と(b)局在プラズマCVD装置。

が懸念されたが、製膜パラメータ（投入電力、圧力、電極間距離など）のバランスを制御することで回避できることが確認できている。大面積で巨視的に均一なプラズマを生成して均一な Si 薄膜を得るために、カソード電極の突起先端に局在した微視的には不均一なプラズマをあえて利用する、というのが本技術の要諦である。

カソード電極の凹凸形状でプラズマを強調する手法としては、ホローカソード法が知られている [24]。しかし、ホローカソード法が電極凹部の中に閉じ込められた電子によって高密度プラズマを生成するのに対して、局在プラズマ CVD 法はカソード電極凸部の先端の電界集中効果を利用するものであり、高密度プラズマの発生機構が異なる。太陽電池用 $\mu\text{c-Si}$ の高速製膜にどちらの手法が適しているか？という問いに対してはまだ明確な答えは出ていない。しかし、高い製膜速度と高いガス利用効率を実現するためには、プラズマ中で生成した Si 系ラジカルを効率よく基板表面へ輸送する必要があることを考えると、高密度プラズマが原理的に電極凹部の中に引きこもってしまうホローカソード法よりも、電極凸部先端から基板に向かって高電界を放射する局在プラズマ CVD 法の方が適していると考えている。

局在プラズマ CVD 法による製膜パラメータの一例を表 1 に示す。高周波電源としては通常の RF (13.56 MHz) の 2 倍の周波数の VHF (27.12 MHz) を採用した。2000 Pa 程度の高圧領域でも均一かつ安定なプラズマ放電が得られている。同法で形成した $\mu\text{c-Si}$ は高い結晶性と太陽電池に適した結晶配向性を両立できることが確認できている [21]。また、550 mm × 650 mm サイズ基板 (FPD 産業の第 3.5 世代に相当) に対して製膜速度 2.7 nm/s、膜厚分布 $\pm 2.4\%$ と良好な面内均一性が得られている [22]。さらに、局在プラズマ CVD 法で形成した $\mu\text{c-Si}$ をボトムセルに適用した a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池についても並行して開発を進めており、これまでに製膜速度 2.0 nm/s 超の高速製膜で 10% を超える変換効率を実現している (図 3) [23, 24]。現在使用している局在プラズマ CVD 装置の基板サイズは 550 mm × 650 mm であるが、電力用薄膜シリコン太陽電池の商品サイズである 1100 mm × 1400 mm (FPD 産業の第 5.5 世代に相当) へのスケールアップを進めている (図 4)。

6.4 今後の課題

VHF プラズマには多くの利点があるものの、工業的にはまだあまり普及していない。VHF 帯では電磁波の波長が長くなり大面積装置のカソード電極サイズに接近するため、電極内に定在波が生じて面内不均一性を引き起こすことが課題のひとつとされている。現在は、VHF 帯の中でも比較的低周波数の 27 MHz や 40 MHz を中心に実用化の検討が進められている。1100 mm × 1400 mm あるいはそれ以上のサイズでさらに周波数の高い VHF プラズマによる均一製膜が可能になれば、局在プラズマ CVD 法の効果がさらに高められると期待している。

CVD 装置内のクリーニング技術にも課題がある。一般に工業用プラズマ CVD 装置では、一定の製膜サイクルごと

表 1 局在プラズマ CVD 法の製膜パラメータ。

Deposition parameters	LPC-CVD	Conventional Plasma CVD
Frequency of power	27 - 40 MHz	13.56 MHz
Power density	1.0 - 3.0 W/cm ²	<1.0 W/cm ²
Gas pressure	600 - 2,000 Pa	100 - 500 Pa
Substrate Temperature	180 - 230 °C	180 - 230 °C
Deposition rate	<3.0 nm/s	<0.3 nm/s

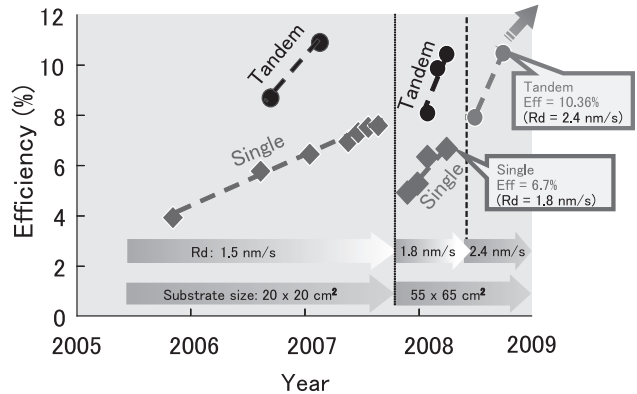


図 3 局在プラズマ CVD 法で形成した太陽電池の変換効率の進展。

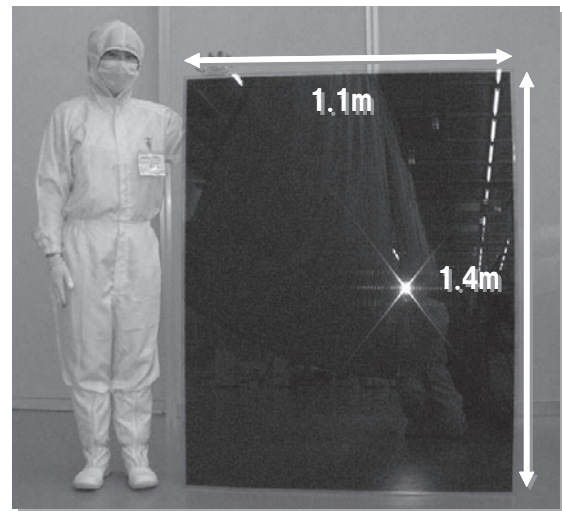


図 4 商品サイズ (1100×1400) の a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ タンデム型太陽電池。

に NF_3 ガスによるプラズマクリーニングを実行して CVD 室内を初期化する必要がある。製膜速度の高速化に伴ってクリーニング時間の割合が増大してしまう。十分なスループット向上効果を得るためには、製膜速度と同時にクリーニング速度も向上させる必要がある。 F_2 など NF_3 代替材料の利用研究も進んでいる [25, 26]。

我々が開発している局在プラズマ CVD 装置は工業的に広く普及している容量結合型プラズマ CVD 装置技術を基礎にしており、プラズマ源としては高周波電源を採用した。しかし、その他の高密度プラズマ源として、アンテナ電極を用いた誘導結合型プラズマ [27] や導波路から石英窓を通してマイクロ波を導入するマイクロ波プラズマ [28] も

大面積化技術の開発が進んでおり、太陽電池への応用が期待されている。

6.5 まとめ

電力用低コスト薄膜シリコン太陽電池の本格的な普及の鍵を握っているのはプラズマ技術である。太陽電池の低コスト化にはプラズマCVD法による高品質 a-Si 層および $\mu\text{c-Si}$ 層の高効率製膜技術の開発が不可欠である。特に $\mu\text{c-Si}$ 層の形成には 2.0 nm/s 以上の非常に高い製膜速度が求められており、革新的製膜技術の登場が待たれている。水素希釈法や高圧枯涸法などのプラズマCVD製膜パラメータの改良によって R&D レベルでは高速製膜に有効な技術が実証されてきているが、工業化に必要なメートル超級の面積装置での実用化にはまだ課題が残されている。高密度プラズマを面積で均一に生成・維持するプラズマCVD装置技術と高品質薄膜シリコンを形成する製膜プロセス技術がより密接に結びつくことで、薄膜シリコン高速製膜技術の進展と太陽電池の普及促進がさらに加速することを期待している。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託され実施したものであり、関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979) 2nd ed. p.345.
- [2] R.A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1991) p.1.
- [3] 田中一宜, 嶋田寿一, 丸山瑛一, 岡本博明: アモルファスシリコン (応用物理学シリーズ) (オーム社, 1993) .
- [4] S. Veprek and V. Maracek, *Solid State Electron.* **11**, 683 (1968).
- [5] 小長井誠 編: 薄膜太陽電池の基礎と応用 (オーム社雑誌局, 2001) p.145.
- [6] 近藤道雄: 第23回アモルファス物質の物性と応用セミナー (1996) p.25.
- [7] 近藤道雄: 第35回アモルファスセミナー (2008) p.2.

- [8] R.C. Chittick, J.H. Alexander and H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc. SOLID STATE SCIENCE* **116**, 77 (1969) .
- [9] W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, 1193 (1975) .
- [10] Y. Kuwano, T. Imai, M. Ohnishi and S. Nakano, *Proc. 14th IEEE PVSC* (San Diego, 1980) p. 1402.
- [11] A. Madan, S.R. Ovshinsky and E. Benn, *Phil. Mag.* **B40**, 259 (1979).
- [12] A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7909 (2004).
- [13] Y. Hishikawa, M. Sasaki, S. Tsuge, S. Okamoto and S. Tsuda, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **297**, 779 (1993).
- [14] L. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **037**, L1116 (1998).
- [15] M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 84 (2000).
- [16] A. Shah, J. Dutta, N. Wyrsh, K. Prasad, H. Curtins, F. Finger, A. Howling and Ch. Hollenstein, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 15 (1992).
- [17] H. Keppner, U. Kroll, J. Meier and A. Shah, *Solid State Phenomena*, **44-46**, 97 (1995).
- [18] X. Deng, S.J. Jones, T. Liu, M. Izu and S.R. Ovshinsky, *Proc. 20th IEEE PVSC* (1997) 591.
- [19] C. Niikura, M. Kondo and A. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **338-340**, 42 (2004).
- [20] Y. Sobajima, S. Nakano, M. Nishio, Y. Tanaka, T. Toyama and H. Okamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 2407 (2008).
- [21] M. Matsumoto, K. Kawamoto, T. Mishima, H. Haku, M. Shima, A. Terakawa and M. Tanaka, *Proc. 4th WCPEC* (2006, Hawaii) 1580.
- [22] T. Kunii, K. Murata, M. Matsumoto, K. Kawamoto, Y. Kobayashi, Y. Aya, M. Nakagawa, A. Terakawa and M. Tanaka, *Proc. 33rd IEEE PVSC* (2008, San Diego) 259.
- [23] Y. Aya, K. Murata, H. Katayama, W. Shinohara, M. Nakagawa, A. Terakawa and M. Tanaka, *to be published in Proc. 24th EUPVSEC* (2009, Hamburg).
- [24] C. Niikura, N. Itagaki, M. Kondo, Y. Kawai and A. Matsuda *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3052 (2007) .
- [25] P. Lai, P. Stockman and N.J.G. Shuttleworth, *Semiconductor International*, January (2008) 32.
- [26] A. Sato, Y. Hoshino, T. Ozaki, M. Kondo and S. Samukawa *Proc. 17th PVSEC* (2007, Fukuoka) 6P-P6-83.
- [27] 節原裕一: プラズマ・核融合学会誌 **81**, 85 (2005).
- [28] H. Sugai, T. Ishijima, H. Toyoda, A. Masuda, M. Kondo, *Proc. 17th PVSEC* (2007, Fukuoka), p.22.