

研究成果報告書

研 究 題 目		沿面放電プラズマによる新しい高効率太陽電池製造技術に関する研究	実 施 年 度 30年度
代 表 研 究 者	所 属	宇部工業高等専門学校 電気工学科	
	氏 名	濱 田 俊 之 印	
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>結晶シリコン系太陽電池はコスト・効率面に優れ、現在最も普及している太陽電池であるが、更なる高効率化が望まれている。結晶シリコン系太陽電池は、太陽光の表面反射を低減させるため、窒化シリコン(SiN)等の反射防止膜を形成させ、約数%にまで光反射を抑えている。しかし、反射防止膜は絶縁体材料であり、<u>太陽電池の受光面電極を作製した場合、電力の取り出しに影響を与えるため、予め反射防止膜を除去した電極溝を作製することが望ましい。</u>そこで本研究では、沿面放電プラズマを高効率結晶シリコン太陽電池製造技術における電極溝形成手法として適用し、太陽電池の低コスト・高効率化を図る。従来のプラズマによる半導体微細加工技術はフォトリソグラフィによって実現されている。前述技術はマスク形成・露光及び低圧プラズマ処理により微細加工を実現しているため、高額な設備コストを要する。対して、<u>大気圧下で生成した低温プラズマプロセスは従来の低圧プラズマプロセスに比べ、真空機器が不要かつ高密度のプラズマを生成可能</u>など、多くの利点を有する。しかし、空間中の気体分子数の多い高気圧下では、プラズマが局在化してしまう。そこでHeを希釈ガスとした大気圧グロー放電（小駒, <i>J. Plasma Fusion Res.</i>, 79, 1009, 2003など多数）が注目されているが、前述プラズマは空間中全体にプラズマが生成されるため、微細加工にはマスク形成プロセスが必須である。申請者は、前述の<u>大気圧下においてプラズマが局在化する欠点を逆に利用し、プラズマ処理したい領域にのみプラズマ生成可能な沿面放電プラズマ型材料表面処理装置</u>を提案した。本提案手法は、気体温度の低い大気圧非平衡プラズマを簡易的に生成でき、非平衡プラズマ中で生成される活性種による化学反応を利用して高精度に材料表面加工が実施できる。本技術を太陽電池受光面電極用電極溝作製法として適用することで安価かつ高効率な太陽電池を市場に供給することを目指す。前述目的の達成には高速かつ微細に電極溝の作製可能な放電生成条件の最適化が必須である。</p> <p>本申請課題では、これまで明らかでなかった放電生成時に用いるキャリアガスが電極溝作製に与える影響ならびに、放電生成ガス流量が電極溝作製において重要となるシリコン材料のエッチング特性に与える影響を明らかにした。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

表 1 に申請当初の研究計画（灰色矢印）に対する実際の実施行程（黒色矢印）を示す。当初予定に対し、概ね予定とおり研究を実施できており、成果を得ることができた。各項目に対する研究成果を以下に示す。

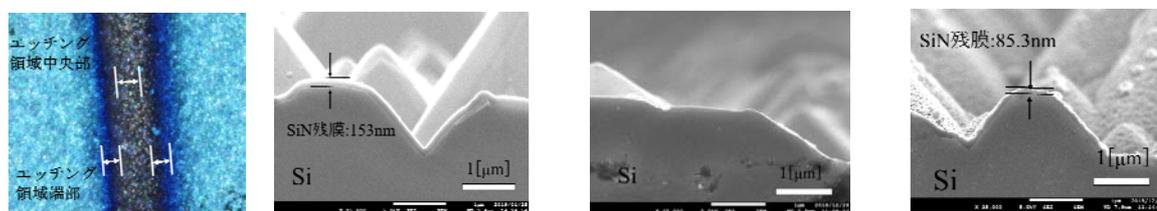
表 1 当初研究計画に対する実施行程

研究課題、目的	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
(1)シリコン材料のプラズマエッチングにおける放電生成条件の最適化				キャリアガスの影響調査								
(2)ガス流量によるプラズマ加工特性の把握	当初計画			実施行程			7月: 成果発表					
(3)ガス循環式プラズマ処理システムの製作	当初計画		実施行程									
(4)ガス循環方式におけるプラズマ加工特性の把握及び使用ガスの低減に向けた放電生成条件の最適化	当初計画			実施行程						10月: 成果発表		
	当初計画			実施行程								

(1) シリコン材料のプラズマエッチングにおける放電生成条件の最適化

太陽電池用シリコン基板表面への電極溝作製技術において作製される電極溝は受光面を広く確保する目的からも微細なものが望まれる。電極溝の微細加工にはプラズマ生成条件の最適化が必要となり、本項においてはプラズマ生成におけるキャリアガスに Ar 及び He を用い、キャリアガスが電極溝作製に与える影響を明らかにした。

図 1 にエッチング処理後の太陽電池用 Si 基板表面写真及び断面 SEM の 1 例を示す。同図の Si 基板は  $V_{pp}=9.8$  [kV]、処理時間  $t_e=120$  [s]にてエッチングを行ったものである。SEM 観察は同図(a)における灰色状のエッチングされた領域（電極溝）中心付近及び濃紺黒色状のエッチング領域端部を観察したものを示す。同図(b)に示すとおり Si 基板表面には膜厚 150nm 程度で SiN 膜が形成されている。SiN 膜のエッチング状況は、エッチング領域中心部において SiN 膜が完全にエッチングされていることが確認できる（図 1(c)）。しかし、エッチング領域端部では SiN のエッチングは進展しているが残膜が確認された（図 1(d)）。したがって、エッチング領域中央部では SiN 膜が除去されて下地の Si が露出することで光学観測では Si の灰色状に確認される。



(a) 電極溝表面写真 (b) 未処理断面 (c) エッチング領域中央付近 (d) エッチング領域端部  
図 1. エッチング領域中央部及び端部の SEM 像

図 2 に各キャリアガスにおいて生成した沿面放電により作製した電極溝幅の処理時間依存性を示す。処理条件は  $V_{pp}=6.8 - 9.8$  [kV]、処理時間  $t_e=60 - 300$  [s]、放電生成ガスはキャリアガス流量

(Ar または He) : 700sccm 及び CF<sub>4</sub> : 300sccm 混合ガス下で沿面放電を生成した。なお、電極溝幅は SiN が完全に除去されている領域の幅 (SiN 膜除去幅) 及び、SiN の残膜が確認される領域を含めたエッチングが作用した幅 (残膜含む) を示した。同図より、キャリアガスに Ar を用いた場合、 $t_e = 120[s]$  で SiN 膜は完全にエッチングされるのに対して He では  $t_e = 300[s]$  要した。したがって、キャリアガスに Ar を用いた方が He よりも高い SiN のエッチング速度が得られることがわかった。また、いずれのキャリアガスにおいても  $t_e$  の経過に伴い幅方向へエッチングが進展した。これは、 $t_e$  の経過につれてエッチングに寄与する F<sub>2</sub> や CF<sub>3</sub> などの活性種の拡散によるものと考えられる。He を用いると Ar よりも幅方向へのエッチングが進展することが確認された。この理由として、沿面放電によるエッチング幅は誘電体側面において柱状に生成される沿面ストリーマの径に依存しており、He を用いた場合、Ar に比べて放電領域が広がったことが考えられる。He は Ar に比べ質量が小さく拡散性が高いため、空間均一性の高い大気圧グロー放電の生成にしばしば用いられる<sup>[1]</sup>。したがって、He を用いた場合、沿面ストリーマ領域が拡がり、SiN 膜のエッチング速度は低下し、幅方向へのエッチングが進展したと考えられる。加えて、Ar は He に比べて Ar イオン衝撃による高いエッチング効果が期待できるため、高いエッチング速度が得られたと考えられる。

本研究では、沿面放電による SiN 膜エッチングにおいてキャリアガスが与える影響を明らかにした。その結果、Ar をキャリアガスとして用いた場合、He を用いるよりも微細かつ高い SiN のエッチング速度が得られることが明らかとなった。今回作製された SiN 膜を除去した電極溝幅は約 0.18mm である。過去の我々の研究報告により約 0.1mm 幅の電極溝の作製に成功しているが、太陽電池の受光面積を考慮すると電極幅はさらに微細なものが望ましく 0.06mm 程度のフィンガー電極幅の太陽電池も出現していることから、実用化には更なる微細かつ高速エッチング可能な放電生成条件の最適化が望まれる。

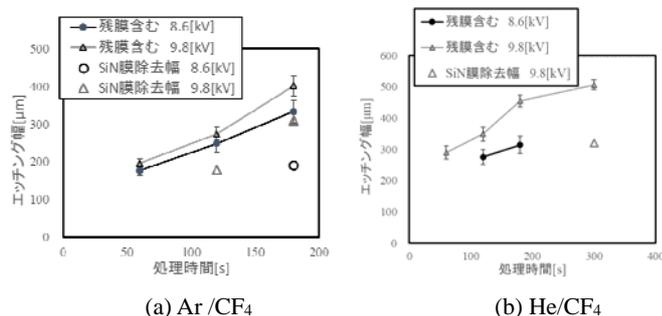


図 2. SiN 膜のエッチング幅の処理時間依存性

## (2) ガス流量によるプラズマ加工特性の把握

図 3 に、ガスの供給方法の概要を示す。矢印はガスの流れる方向を示しており、図 3(a)では、沿面放電プラズマが生成される誘電体側面にガス供給口を配置した。また、図 3(b)に示すように、誘電体側面にエッチングガスが垂直に吹き付けられるようガス供給口を配置した。以上の条件により、ガス供給法による影響を検証した。なお、図 3(b)ではガス供給口から誘電体までの距離は 26mm である。図 4 に直線状に生成される沿面放電領域に対して平行となるようエッチングガスを供給した場合のシリコンのエッチング特性を示す。同図より、ガス流量に比例してエッチングは進展することが確認された。また、図 5 に直線状に生成される沿面放電領域に対して垂直になるようガス供給口を配置した場合のシリコンのエッチング特性を示す。同図より、本条件においてもガス流量に比例してエッチングは進展することが確認できた。これはエッチングガスの流量が高い場合、エッチング処理の際に生じるエッチング生成物が再びエッチング領域に堆積するのを抑えることができるためと考えられる。また、図 4 及び図 5 より、ガス供給方法によるシリコンのエッチング特性を比較すると、ガスを平行に供給した場合に

比べて垂直に供給した方が高いエッチングレートが得られることが確認できた。これは垂直にガスを供給した場合の方が平行に供給するよりも放電領域に供給されるガス流動は活発となり、エッチング生成物の堆積を抑えることができたためと考えられる。

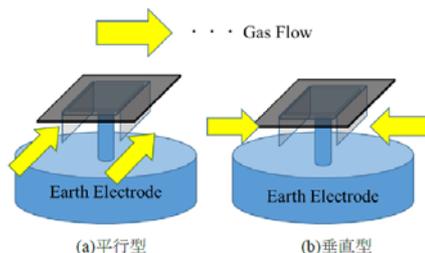


図3 ガス供給方法の概要

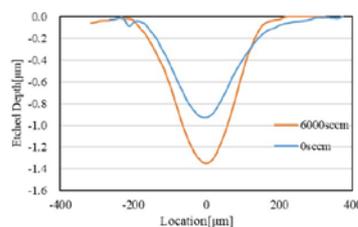


図4 流量によるエッチング速度(平行)

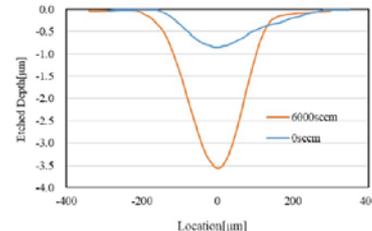


図5 流量によるエッチング速度(垂直)

### (3) ガス循環式プラズマ処理システムの開発とエッチング特性の検討

大気圧プラズマプロセスは、現在広く普及している低圧プラズマプロセスに比べて放電生成ガスの使用量が多くなるという欠点が存在する。そこで本節ではエッチングガスの使用量を減らすことを目的として、エッチングガスを放電容器内でエアポンプにより循環させた環境下で生成した沿面放電により、エッチング処理を行った。なお、ガス供給方法は高いエッチングレートが得られた垂直型とした。図6に直流ポンプ(CM-50-12)によりエッチングガスを放電容器内で循環させた状態で生成した沿面放電によるシリコンのエッチング特性を示す。図5及び図6を比較すると、エッチングガスを循環させることでエッチングレートが向上することが明らかとなった。しかし、循環によるエッチング生成物の影響により6000 sccmでガス供給する場合に比べると、エッチングレートは低くなることが確認された。また、幅方向のエッチングの進展は、流量による影響が見られないことが確認された。

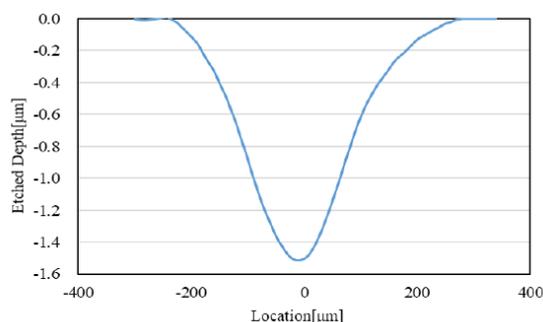


図6 ガス強制循環によるエッチングの進展

### (4) まとめ

沿面放電プラズマによる太陽電池用単結晶シリコン基板への電極溝作製において放電生成条件の最適化ならびにガス流量やガス供給方法がエッチングに与える影響を確認した。その結果、キャリアガスはArを用いるとHeに比べ、微細かつ高いSiN膜のエッチング速度が得られることが明らかとなった。また、エッチングガス流量は高いほど、シリコンのエッチングは進展することが確認された。エッチングガスの供給方法を検討した結果、エッチングガスの供給を放電領域に対して垂直に供給した方が平行に供給するよりもエッチングは進展することが分かった。加えて、放電容器内で循環させることでガス流動がない場合に比べてシリコンのエッチングは進展したことから今後ガスの使用量を減らす手段として期待できる。

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

当初予定と比較すると電圧測定装置が他テーマでの使用により使用できない状況がでてきたので、高電圧プローブを購入させて頂いた。放電生成用電源も経年劣化により故障したため、新規に購入することとなった。消耗品では沿面放電プラズマ生成用の電極などの装置関連部材や装置維持に関する部材購入に充てた。また、借料損料では当初収束イオンビーム加工機の装置利用料を計上していたが、エッチング状況の確認には SEM/EDX にて対応したため、前述装置の使用料を計上している。

旅費については当初計上していた旅費については別予算にて支出したため、研究発表を行った電気・情報関係学会中国支部連合大会（広島市立大）のみ計上した。また、夏季において沿面放電プラズマ生成装置のガス供給・排気システムの改良を行うにあたり、装置の調整など代表研究者のみで実施するには難しかったため、研究補助員の補助のもとで実施させて頂いたことから謝金が生じ、これを計上させて頂いた。本研究の遂行により新たな知見を得ることができたため、英文論文誌への投稿のための英文翻訳を行った。投稿は次年度の予定である。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究で取り扱う沿面放電プラズマは、エッチング源として用いていた報告は過去に例がなく、我々が 2006 年に世界で初めて提案したエッチング方式である。加えて、沿面放電の生成に用いる電極の構造も「放電ハンドブック 上巻」等に示されている沿面放電発生装置図とは異なり、エッチング用に非常に特徴的な構造をしている。本技術は同じプラズマを用いた微細加工技術であるフォトリソグラフィを併用した場合に比べ、マスク形成・露光・マスク剥離プロセスが不要なため非常に簡便であり、低コストかつ簡便な新規のプラズマ処理技術であるといえる。

本研究成果により、沿面放電によるエッチングにおいてキャリアガスやガス流動がエッチングに与える影響を検証することができた。これにより太陽電池用電極溝作製時に重要となる微細かつ高速エッチングを実現可能な放電生成条件の最適化を図ることができた。今後は太陽電池の電極パターンにて電極溝の作製可能なプラズマ生成システムの構築を行うことで実用化が可能と考える。

また、大気圧プラズマプロセスは低気圧下でのプラズマプロセスに比べて使用ガス量が比較にならないほど多く必要とするため、高価な放電生成ガスを必要とするようなプロセスには適用が難しい。しかし、本研究成果により放電生成ガスを循環させることで使用ガス量を低減させる可能性を見出した。前述問題は本研究のみならず、大気圧プラズマプロセスにおける共通課題であり、本研究の実施により大気圧プラズマプロセスのコスト低減に向けた新たな解決策として提案できたと考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

(1) T. Hamada, K. Nishida, Effect of gas flow rate for silicon etching using surface discharge plasma, The International Conference on Electrical Engineering 2018 (ICEE2018), Proc. of ICEE2018, No. G4-2010, Seoul, Korea (June 2018), pp. 1783-1786

(2) 西田和貴, 濱田俊之、ガス流量及びガス供給方法が沿面放電プラズマによるエッチングに与える影響、平成30年度（第69回）電気・情報関連学会中国支部連合大会、電気・情報関連学会中国支部連合大会講演論文集、R18-01-04、広島市立大学、広島県、（2018年10月）※電気学会論文優秀発表B賞受賞

(3) 濱田俊之, 仮題：キャリアガスが沿面放電によるエッチングに与える影響, 2019年秋頃論文誌へ投稿予定