

# 大面積VHFプラズマCVD装置の 多結晶Si太陽電池発電効率向上への応用

## ●業界のニーズ

- (a) 基板表面の水素プラズマ処理
- (b) パッシベーション膜の形成:  $\text{SiN}_x \cdot \text{SiO}_x$ 等
- (c) 反射防止膜の形成:  $\text{SiN}_x \cdot \text{SiO}_x$ 等

## プラズマCVD装置に求められる**プラズマ特性**

- ① シース電位 $V_{sh}$ ⇒低いこと  
( $V_{sh}$ =プラズマの電位 $V_p$ と基板表面の電位の差)  
= **イオンダメージ⇒小さい**
- ② 高密度プラズマ = **高速製膜が可能**

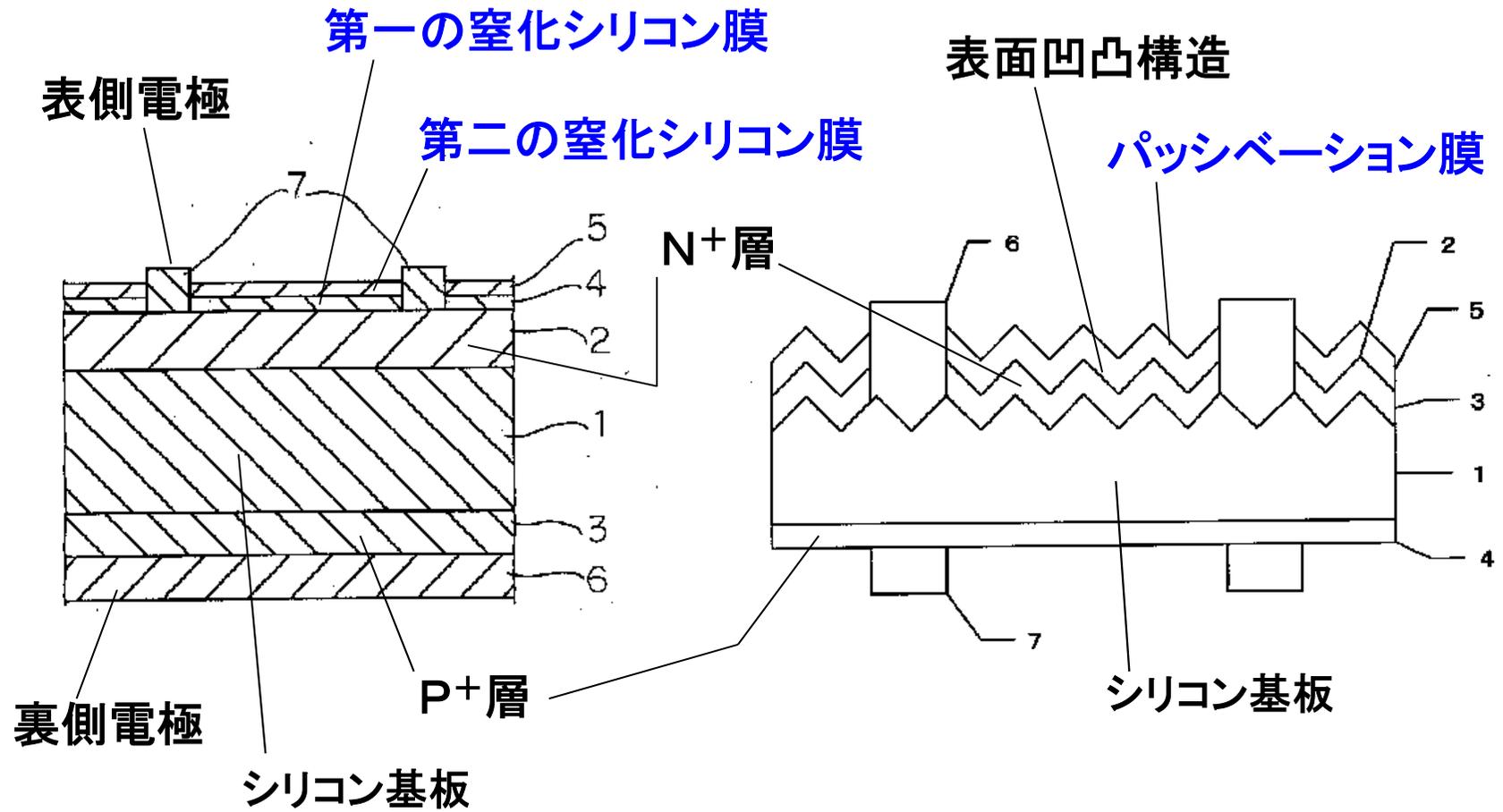
平成22年8月31日

APT代表  
村田正義

現状技術の動向分析(その1)  
……出典⇔太陽電池メーカーの特許事例

1. 多結晶シリコン太陽電池の構造(典型例)
2. 多結晶シリコン太陽電池の製造方法(典型例)
3. **太陽電池メーカーの代表的特許事例⇒ 詳細は付録1、参照**
  - (1) 京セラ・太陽電池素子:特許第2989923号(登録日1999. 10. 8)、  
特開平4-296063(特願平3-84807、出願日1991. 3. 25)
  - (2) 三洋電機・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)  
:特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)
  - (3) 三菱電機・半導体装置(拒絶査定、2010. 6. 9)  
:特開2002-270879(特願2001-72312、出願日2001. 3. 14)
  - (4) シャープ・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)
4. 多結晶シリコン太陽電池の発電効率向上に関する課題
5. 多結晶シリコン太陽電池の発電効率向上に関する対策
6. 太陽電池メーカーのSiNx膜特性の一例
7. 特許文献に示されている「プラズマCVD法のメリット」

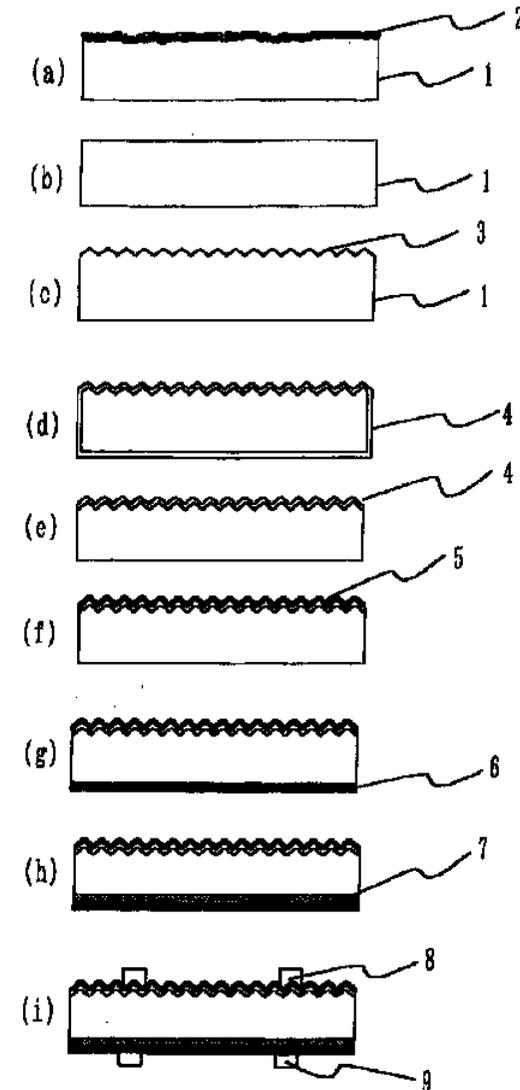
# 多結晶シリコン太陽電池の構造(典型例)



# 多結晶シリコン太陽電池の製造方法(典型例)

・反射防止膜 ⇔ 反射防止&パッシベーション効果により発電効率向上に貢献

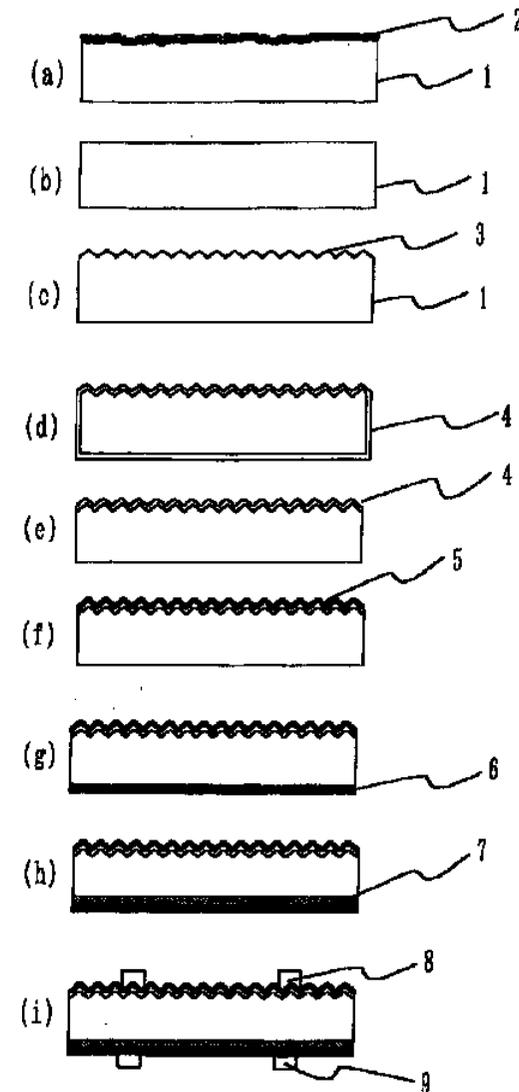
- (a) **スライス工程** (1 = インゴットからスライスされたp型Si基板、2 = 基板表面のダメージ及びウエハスライス工程の汚染) Si基板の厚み = 約250 $\mu\text{m}$  ⇒ 約180 $\mu\text{m}$
- (b) **汚染2を除去するエッチング工程** (水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液、あるいは、フッ酸と硝酸の混合液等で、10~20 $\mu\text{m}$ 程度を除去)
- (c) **基板表面テクスチャ工程** (凹凸構造3を形成 ⇒ 光閉じ込め効果で、変換効率向上)
- (d) **n型拡散層を形成する工程** (例えば、リンの拡散源としてオキシ塩化リン( $\text{POCl}_3$ )を使用、拡散層4の深さ = 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ 程度、シート抵抗 = 数10 $\Omega$ /□程度)
- (e) **n型拡散層のエッチング除去工程** (一主面だけをレジストで保護し、不要な面のn型拡散層4を除去)



(出典) 特開2002-277605  
: 三菱電機、唐木田昇市、高見明弘

## 多結晶シリコン太陽電池の製造方法(典型例): 続

- (f) **反射防止膜を形成する工程**(反射防止膜5として、屈折率が、基板と空気の間の中間の値を持つ薄膜を形成させる。例えば、屈折率=1.8~2.3、膜厚み=500~1000Å ⇒反射防止効果で、変換効率向上)
- (g) **アルミペースト電極6を塗布する工程**(例えば、スクリーン印刷法で、アルミペースト電極6を印刷する)
- (h) **P<sup>+</sup>層を形成する工程**(アルミペースト電極6を印刷後、温度700~900°Cの炉で焼成、アルミペーストから不純物Alがp型Si基板に拡散し、高濃度不純物(Al)を含んだP<sup>+</sup>層が形成。⇒BSF(Back Surface Field)層と呼ばれ、変換効率の向上に寄与する)
- (i) **銀ペースト電極を形成する工程**(表面と裏面に銀ペースト電極8, 9を印刷し、高温で焼成⇒太陽電池が完成)



(出典)特開2002-277605  
:三菱電機、唐木田昇市、高見明弘

パッシベーション膜&反射防止膜形成  
に関する

## 太陽電池メーカーの代表的特許事例 (詳細は付録1. 参照)

### (1)京セラ

・太陽電池素子:特許第2989923号(登録日1999. 10. 8)、  
特開平4-296063(特願平3-84807、出願日1991. 3. 25)

### (2)三洋電機

・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)  
:特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)

### (3)三菱電機

・半導体装置(拒絶査定、2010. 6. 9)  
:特開2002-270879(特願2001-72312、出願日2001. 3. 14)

### (4)シャープ

・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)

## 特許事例に示されている

# 「多結晶シリコン太陽電池の発電効率向上に関する課題」

### (1) シリコン基板内部(粒界)の

欠陥(未結合手) ⇒ 右図(a)(b)参照

・多結晶Si基板は、単結晶Siのように結晶の面方位が揃っていないので、結晶粒界や結晶欠陥が発生する。その結果、発電効率が低下する。

### (2) シリコン基板表面の

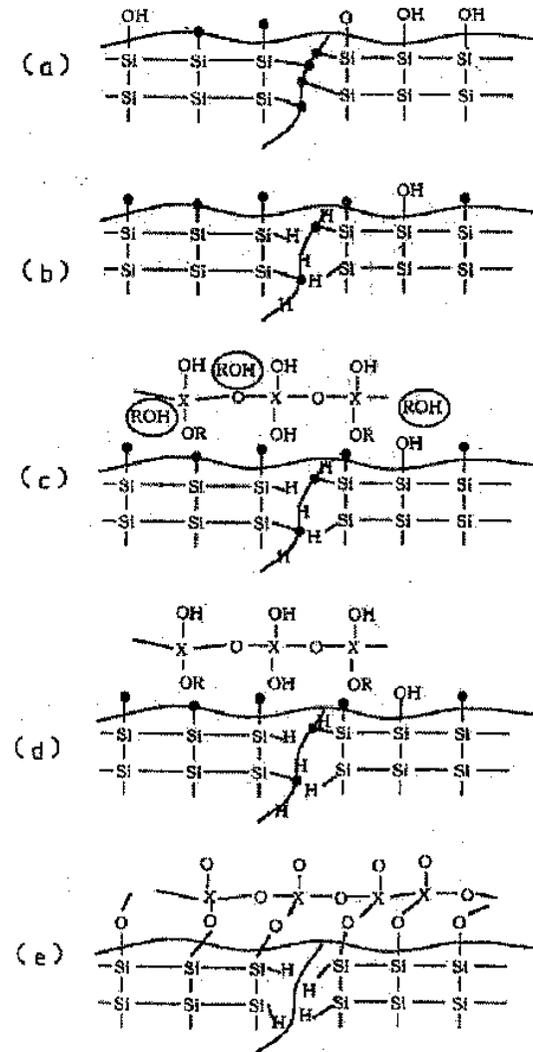
欠陥(未結合手) ⇒ 右図(a)(b)参照

・表面には、多結晶Si基板固有の結晶粒界や結晶欠陥が発生する。また、スライス加工時に汚染される。その結果、発電効率が低下する。

右図は、引用文献4. に掲載の説明図を引用した。

引用文献4. 北篠義之ほか(シャープ): 特開2003-303984

(特願2002-110691、出願日2002. 4. 12)



# 特許事例に示されている 「多結晶シリコン太陽電池の発電効率向上に関する対策」

## (1) 水素プラズマ処理法

(例えば、RFプラズマ、マイクロ波プラズマ等)

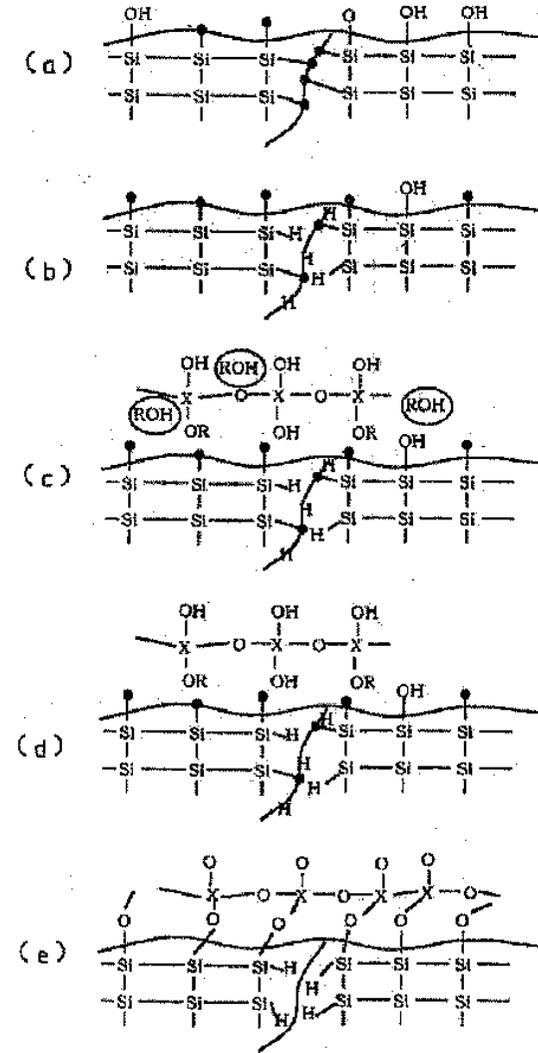
- ・ただし、RFプラズマ法は、シース電位(プラズマ電位と基板表面電位との差)が高いので、イオンダメージによる表面欠陥が発生するという欠点がある。
- ・また、マイクロ波プラズマ法は、表面波励起によるプラズマが生成され、その電子密度は高いが、製膜速度は0.3nm/sと遅く、かつ、均一な膜生成が容易でない。また、装置が高価であり、生産コスト上に問題がある。

## (2) パッシベーション膜の形成

- ・例えば、SiNxをプラズマCVD法で製膜
- ・内部及び表面の欠陥の不活性化(パッシベーション)が可能

## (3) 反射防止膜の形成

- ・例えば、SiNxをプラズマCVD法で製膜
- ・反射防止膜の屈折率の調整が可能であるとともに、内部及び表面の欠陥の不活性化(パッシベーション)が可能



右図は、引用文献4. に掲載の説明図を引用した。  
引用文献4. 北篠義之ほか(シャープ):特開2003-303984  
(特願2002-110691、出願日2002. 4. 12)

# 太陽電池メーカーのSiNx膜特性の一例 (特許事例に記載のパッシベーション膜、反射防止膜)

## シャープ／SiNx膜 (出典:特開2006-128258)

(構造⇔基板+パッシベーション膜+反射防止膜)

- ・パッシベーション膜:屈折率=2.6以上(膜厚=10nm以下)
- ・反射防止膜:屈折率=2.6以下

## 京セラ／SiNx膜 (出典:特許第2989923号、特開2003-273382)

- ①1層目の反射防止膜:屈折率=2.1以下及び2層目の反射防止膜:屈折率=2.1以上
- ②反射防止膜:屈折率=1.8~2.6(膜厚=50Å~1200Å)

## 三洋電機／SiNx膜 (出典:特開平10-107306)

- ・反射防止膜:屈折率=1.5~2.0
- ・SiNx、X=1.1~1.3

## 三菱電機／SiNx膜 (出典:特開2002-270879)

(構造⇔基板+第1の反射防止膜+第2の反射防止膜)

- ・屈折率=第2の反射防止膜の屈折率は、第1の反射防止膜のそれより小さい
- ・第1の反射防止膜の屈折率=2.1~2.3
- ・第2の反射防止膜の屈折率=1.9~2.1

## 特許事例に示されている「プラズマCVD法のメリット」

(1) パッシベーション膜 & 反射防止膜の種類: SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiN<sub>x</sub>(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を含む)

(2) 製膜方法

① 物理的方法: 蒸着法、スパッタ法等

② 化学的方法: 常圧CVD法、プラズマCVD法等

**(3) 最も優れている方法 ⇒ プラズマCVD法** (引用文献1、2、3)

① パッシベーション効果が得られること

・プラズマCVD法は、膜の形成のみならず、同時に水素パッシベーション効果が得られるプロセスである。

・なお、水素パッシベーション効果を得る方法に、水素でアニールする方法や水素イオンを注入する方法があるが、これらの方法では、一つ余分なプロセスが加わることになり、生産性の低下及び生産コストの増加を招く欠点がある。

② 屈折率の調整が容易に可能であること

・例えば、SiN<sub>x</sub>膜を形成する場合、製膜条件(NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>の流量比、RFパワー、温度等)により屈折率を1.6~2.3程度の範囲で調整可能である。

引用文献1. 唐木田 昇市(三菱電機):特開2002-277605(特願2001-78626、出願日2001. 3. 19)

引用文献2. 上野剛志(ファシリテイ):J. Plasma Fusion Res. Vol. 85, No. 12(2009), 825-828

引用文献3. 宮島晋介(東工大):J. Plasma Fusion Res. Vol. 85, No. 12(2009), 820-824

# プラズマCVDによるパッシベーションの要点

(出典)宮島晋介(東工大):

J. Plasma Fusion Res. Vol. 85, No. 12(2009), 820-824

## パッシベーション膜の品質を決めるは、何か

(1) Si基板とパッシベーション膜の界面付近の「界面欠陥密度」を小さくすること

:例えば、 $4 \times 10^9 \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 程度

及び「界面固定電荷密度」を大きくさせること

:例えば、 $+6 \times 10 \text{cm}^{-2}$ 程度

(2) 「界面欠陥密度」は、パッシベーション製膜時の基板表面へのイオン衝撃の影響が著しく大きい

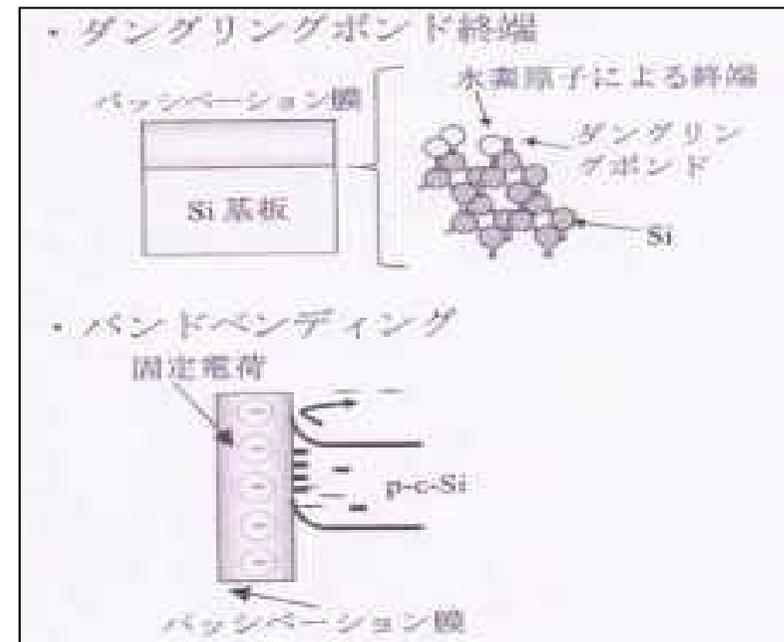
⇒ 低イオン衝撃のプラズマの採用不可欠

⇒ VHFプラズマの実用、期待される

(3) 「界面固定電荷密度」は、主として、材量で決まる

⇒ 膜の種類を選択

## パッシベーションの概念



## 現状技術の動向分析(その2) ……装置の動向 & 装置メーカーの特許事例

1. プラズマCVD装置に関する技術動向分析の一例
2. 装置メーカーの特許事例(詳細は付録2. 参照)

### 島津製作所

(1) 表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法

: 特開2007-150143(特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)

(2) ホローカソード放電によるプラズマ生成装置

: 特開2010-40978(特願2008-205364、出願日2008. 8. 8)

(3) 50KHz~450KHzのマイクロ波プラズマによる反射防止膜製膜方法

: 特開2010-56242(特願2008-218700、出願日2008. 8. 27)

### 東京エレクトロン

(1) 表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法

: 特開2008-130904(特願2006-315648、出願日2006. 11. 22)

# プラズマCVD装置に関する技術動向分析の一例

(出典)上野剛志(ファシリテイ):J. Plasma Fusion Res. Vol. 85, No. 12(2009), 825-828

装置メーカー	(a) 基板静止式	(b) 基板スキャン式	(c) 基板スキャン式	(d) 基板静止式
製膜室の数	1室	1室	1室	4室
周波数	250KHz	2, 450MHz	DC	40KHz
製膜速度	0. 52 nm/s	0. 67~1. 67 nm/s	4~20 nm/s	0. 1~0. 3 nm/s
SiNx膜含有 水素量	.....	12~16%	10~20%	10~20%
装置形式	インライン (枚葉)	インライン (枚葉)	インライン (枚葉)	バッチ (カセット)
ウェーハ枚数 /キャリア	88枚	45枚	9枚	216枚
実用スループット 156mmウェーハ	1147枚/h	3000枚/h	2160枚/h	1050枚/h
上野氏の コメント	・大面積化:容易 ・Depo. 遅い	・高速製膜可能 ・均一化:困難	・熱プラズ ・膜厚:不安定	・Depo. 遅い ・製造ラインの自動 化:複雑

# プラズマCVD技術に関する技術動向分析の一例

(出典)上野剛志(ファシリテイ):J. Plasma Fusion Res. Vol. 85, No. 12(2009), 825-828

- ・単結晶シリコン太陽電池の高効率化
- ・多結晶シリコン太陽電池の高効率化

(1) 表面反射光の低減

(2) 表裏面のパッシベーション化

(3) バルクのパッシベーション化

熱酸化法によるSiO<sub>2</sub>膜形成

- 下地のシリコン層とSiO<sub>2</sub>膜の界面に欠陥が発生
- 発電効率向上に、限界

プラズマCVD法によるSiN<sub>x</sub>膜、SiO<sub>x</sub>膜の形成が有効

- ・課題: ①プラズマ励起周波数の超高周波化(イオンダメージの抑制)、②大面積化、③膜厚均一化と高速製膜化

# 反射防止膜形成&パッシベーション対応 プラズマ装置メーカーの代表的特許事例

(詳細は付録2. 参照)

## 島津製作所

(1) 表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法

: 特開2007-150143 (特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)

(2) ホローカソード放電によるプラズマ生成装置

: 特開2010-40978 (特願2008-205364、出願日2008. 8. 8)

(3) 50KHz~450KHzのマイクロ波プラズマによる反射防止膜製膜方法

: 特開2010-56242 (特願2008-218700、出願日2008. 8. 27)

## 東京エレクトロン

(1) 表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法

: 特開2008-130904 (特願2006-315648、出願日2006. 11. 22)

# 装置メーカーの特許事例に示されている 「多結晶シリコン太陽電池の発電効率向上に関する 課題及び対策」

## 課題

(1)シリコン表面及び内部(バルク)を効果的に、パッシベーションする方法が無い  
従来の反射防止膜及びパッシベーション膜形成方法には、

- ①RFプラズマCVD法(13. 56MHz、平行平板型電極)
- ②真空蒸着法及びスパッタ蒸着法等の物理的気相成長法(PVD)
- ③スプレー法等

があるが、

いずれも、下地層(シリコン基板)との界面に存在する未結合手(ダングリングボン  
ド)の修復が困難⇒ Hで終端させることが困難

(2)高密度プラズマを利用する場合、高いH<sub>2</sub>パッシベーション効果を得ることが  
困難

## 対策

- ・表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法
- ・表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法

## 現状技術の動向分析(その3)

……VHFプラズマCVDによるSiN<sub>x</sub>膜の高速製膜例

……VHFプラズマの特徴

……大面積VHF装置の動向&特許事例

- (1) VHF(40MHz)プラズマによるSiN<sub>x</sub>膜の製膜例
- (2) 40MHz、60MHzプラズマによる微結晶Si膜の高速製膜例
- (3) 60MHz、100MHzプラズマによる微結晶Si膜の高速製膜例
- (4) VHFプラズマを用いると、高速製膜化・高品質製膜化ができるのは、何故か？
- (5) VHFプラズマの大面積化&一様化は何故、困難か？
- (6) 三菱重工の特許技術以外で対応可能か？村田特許方式を活用
- (7) 村田方式VHFプラズマの概念
- (8) タンデム型薄膜Si太陽電池用プラズマCVD装置の周波数のベスト値？

## VHF (40MHz) プラズマによるSiNx膜の製膜

(出典) T. Takagi et al. (ANELVA, NEC): High rate deposition of a-Si:H and a-Six:H by VHF PECVD, Vacuum, Vol. 51, No. 4 (1998), 751-755

### ・SiNx膜の製膜速度

: 5.6 nm/s (周波数40MHz、平行平板電極、電極間隔=30mm、圧力=150Pa)

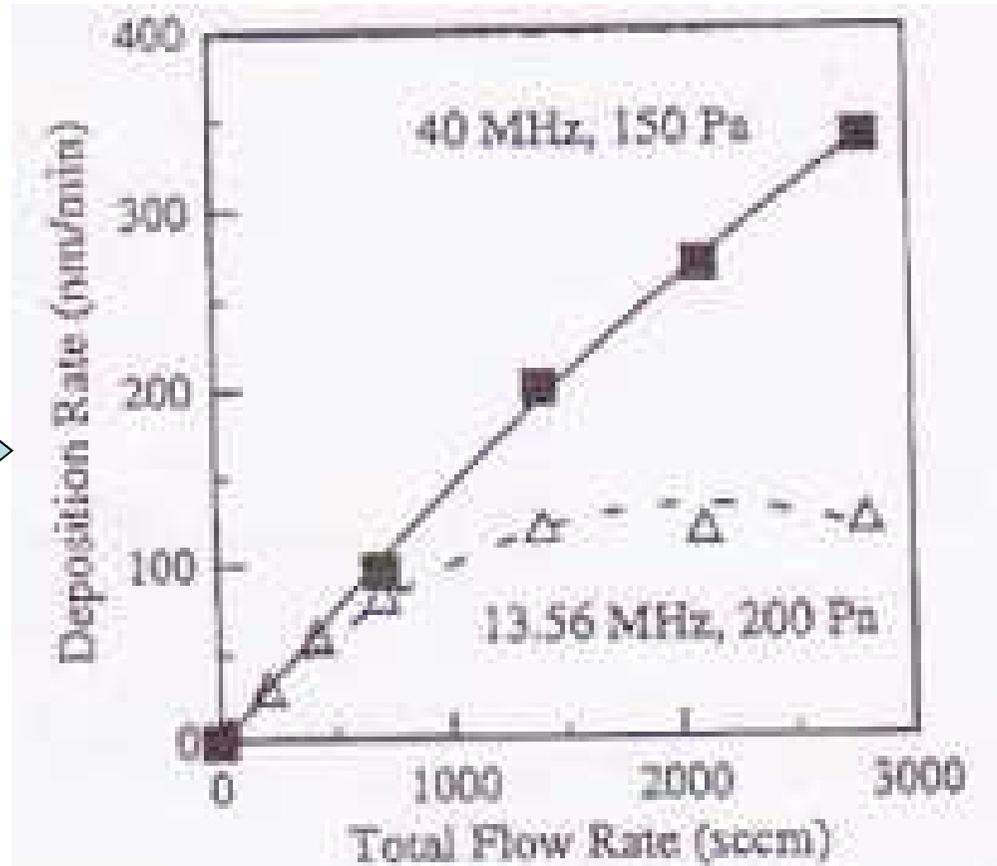
### SiNx膜製膜速度の



### ガス流量依存性

(パワー密度=0.48W/cm<sup>2</sup>、  
流量比: SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>  
=1/3/10)

基板温度=300°C



## High rate growth of microcrystalline silicon at low temperatures

M.Kondo et al. : Journal of Non-Crystalline Solids 266-269(2000),84-89

- Use of VHF at 60 MHz increases the growth rate up to 5 nm/s and good crystallinity is maintained up to 3.8 nm/s at 250°C.

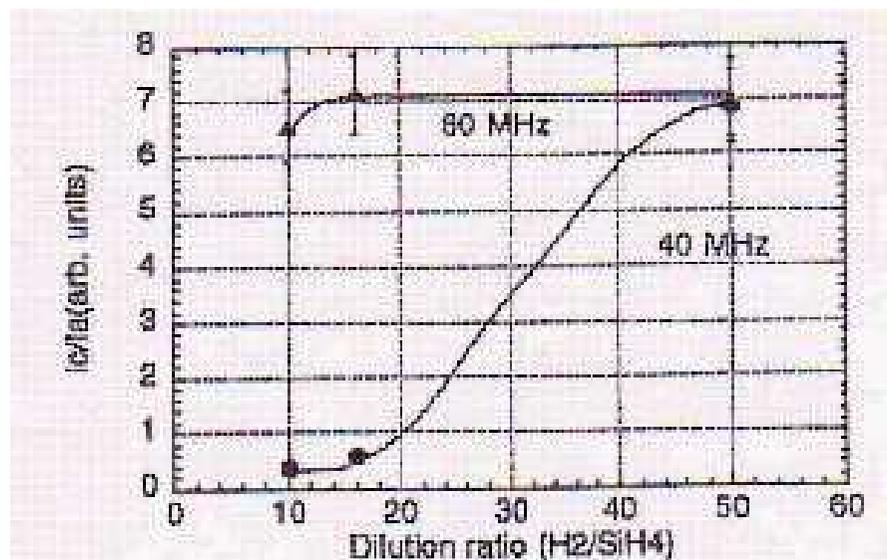


Fig. 4. Hydrogen dilution dependence of Raman crystallinity,  $I_c/I_a$ , for 40 and 60 MHz plasma. Deposition pressure was 50 mTorr, input power 120 W.

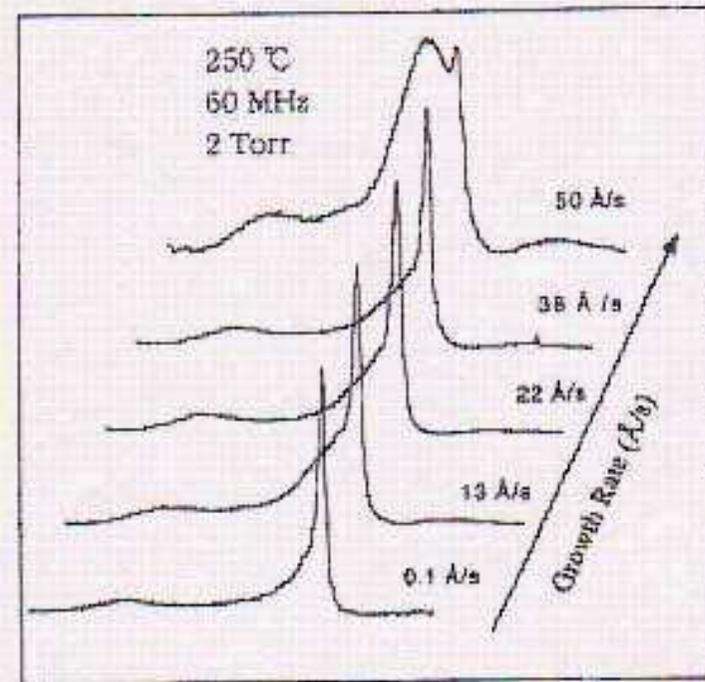


Fig. 7. Summary of the Raman spectra of c-Si for different growth rates under various conditions. Numbers at shoulders are the growth rate.

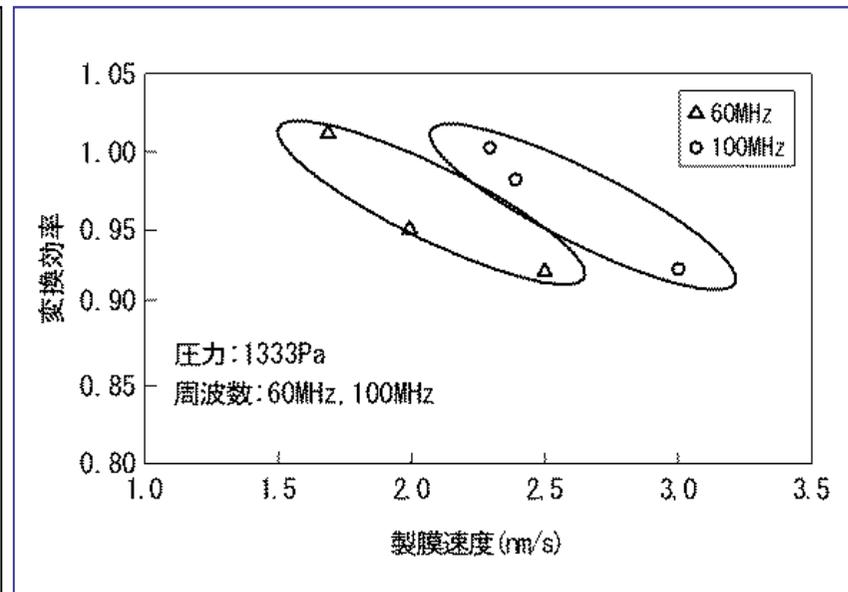
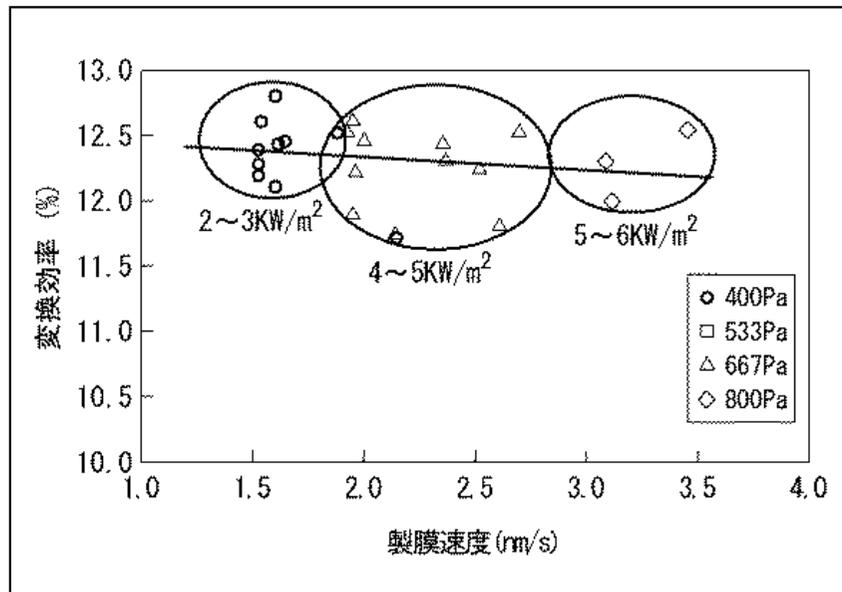
# MHI's Patent : Typical method of production for microcrystalline silicon films

三菱重工、特許第4183688号(登録日2008. 9. 12)

特開2006-216921(公開日2006. 8. 17:出願日2005. 2. 7)

タンデムセルの高発電効率・高速製膜化・・・棒電極と平板電極とを備える放電電極

- ナローギャップ電極:8mm以下 ●基板温度:180~220°C
- 高圧力:600~2000Pa(4.5~15Torr) ●超高周波数:40MHz~100MHz
- パワー密度:3.0KW/m<sup>2</sup>以上



VHFプラズマを用いると、  
高速製膜化・高品質製膜化ができるのは、  
何故か？

(1) プラズマ密度が高いこと⇒ 高速製膜化

(2) プラズマ電位 $V_p$ と基板表面電位 $V_s$ の差が小さいこと

⇒ イオン衝撃が弱い

⇒ エッチング作用が発生しない

⇒ 高品質膜の形成

# 大面積・高速・高品質の製膜が可能な プラズマCVD装置開発事例

(プラズマCVD装置に関する代表的特許事例)

……プラズマ制御方法及び電極形状の種類など

- ①VHFプラズマの世界初の論文、a-Si:H膜の高速製膜(30-150MHz)  
H.Curtins et al: Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.95(1987),249-253
- ②世界初、微結晶Siセルの論文、VHFプラズマによる微結晶Si太陽電池の試作  
J. Meier et al : Proc. of 1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vol.1(1994),409-412
- ③定在波の発生(プラズマ不均一化の要因): 電波の干渉
  - ・L. Sansonnens et al : Plasma Sources Sci. Technol. 6(1997) 170-178.
  - ・M.A.Lieberman et al : Plasma Sources Sci. Technol.11(2002),283-293
  - ・A. Perret et al : Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 2(2003), 243-245
- ④三菱重工の特許技術、VHFプラズマの大面積化: 特願2000-6904(出願日2000. 3. 13)
- ⑤村田方式(定在波重畳法)のアイデア検証実験
- ⑥村田方式(定在波重畳法)の特許群

# VHFプラズマの世界初の論文

## a-Si:H膜の高速製膜(30-150MHz)

・平行平板電極

H.Curtins et al: Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.95(1987),249-253

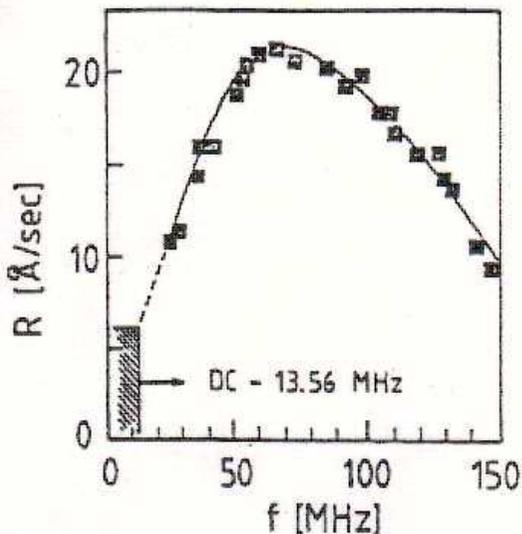
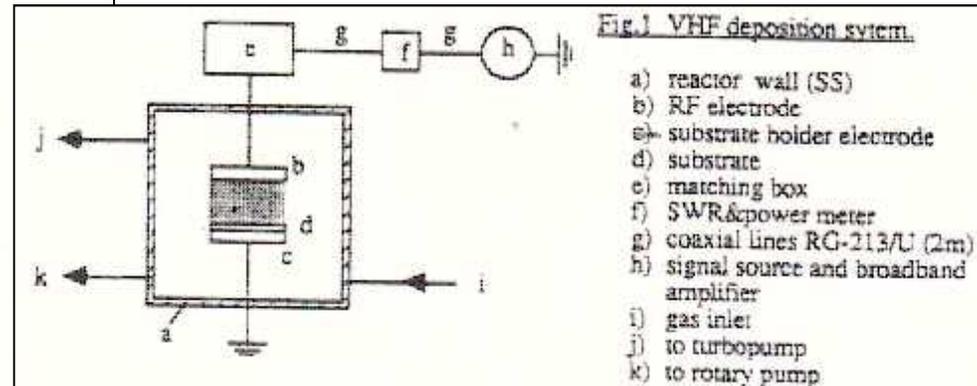


Fig.2 Deposition rate R as function of plasma excitation frequency f. The deposition parameters are:  $T_s=280$  °C,  $P=0.1$  W/cm<sup>2</sup>,  $p=0.28$  mbar and  $F_{SiH_4}=20$  sccm.



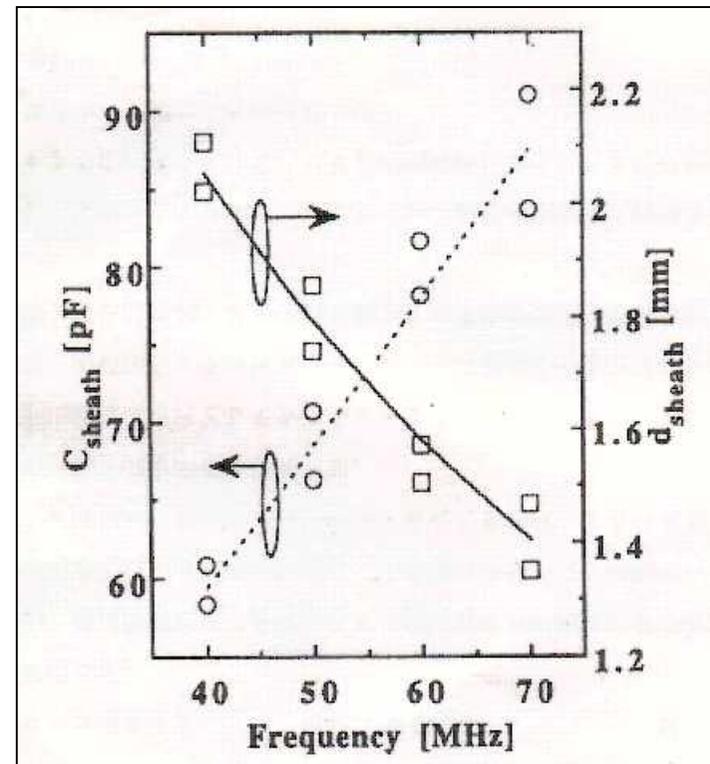
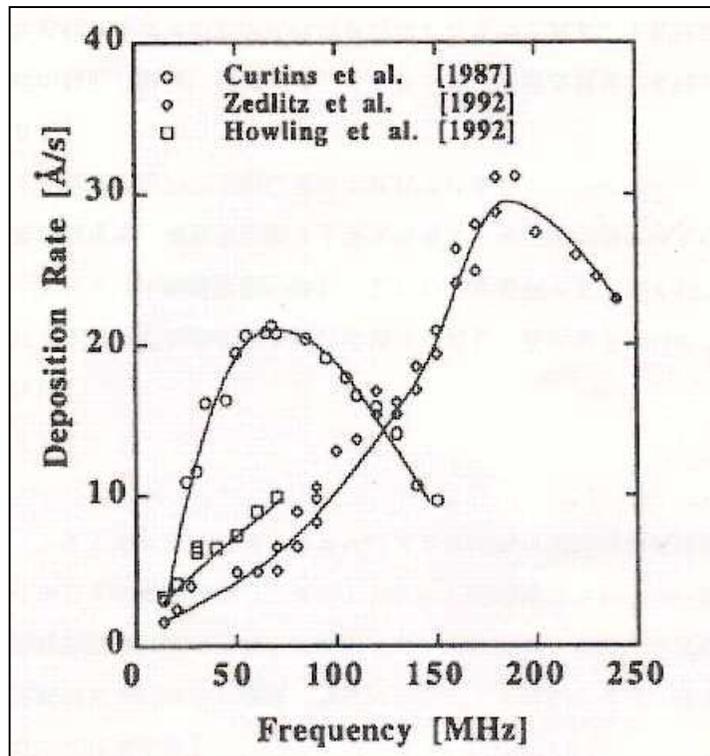
# a-Si:H膜の高速製膜(13.56~250MHz)

・平行平板電極

U.Kroll et al :

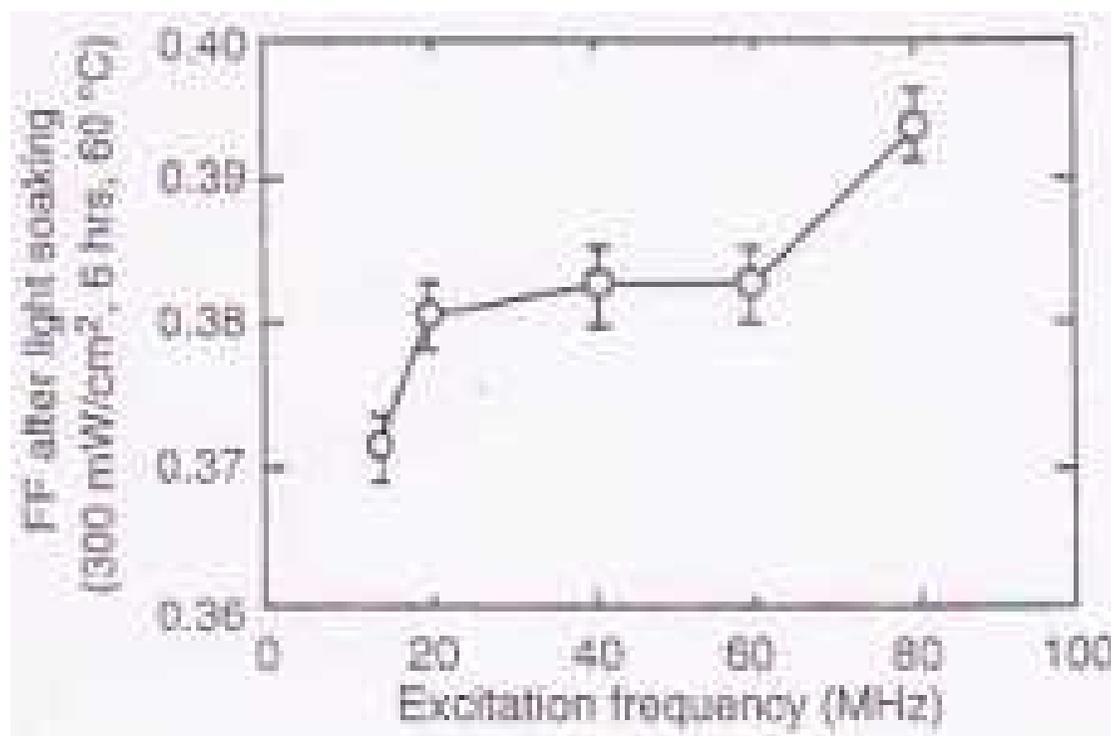
Solar Energy Material and Solar Cells, Vol.48(1997),343-350

- a-Si:H製膜速度／放電周波数の関係
- プラズマシース厚さ／放電周波数の関係



## a-Si製膜時におけるプラズマ励起周波数の効果

光劣化後の膜質を表すショットキー接合特性の曲線因子(FF)と、  
プラズマ励起周波数(13.56MHz~80MHz)の関係

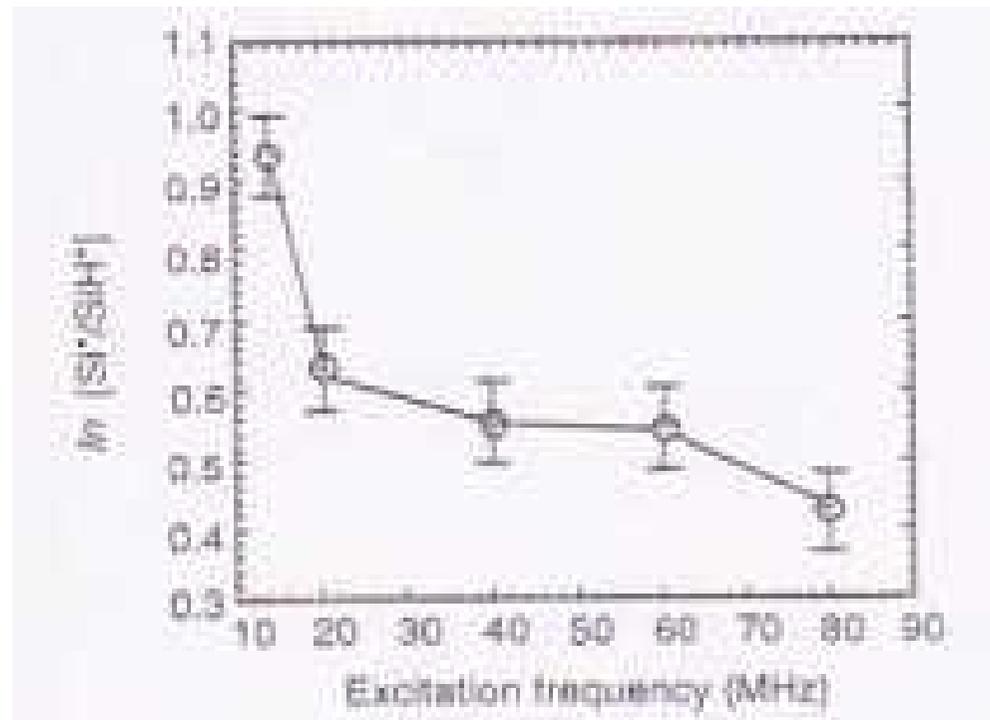


(出典)高井まどか、西元智紀、近藤道雄、松田彰久

:第17回プラズマプロセッシング研究会(2000年1月26~28日、於長崎)

# シランプラズマ診断と高品質 $\alpha$ -Si高速製膜 (励起周波数13.56MHzとVHFでは、プラズマの質が異なる)

## Si\* 発光強度とSiH\* 発光強度の比と、プラズマ励起周波数 (13.56MHz~80MHz)の関係

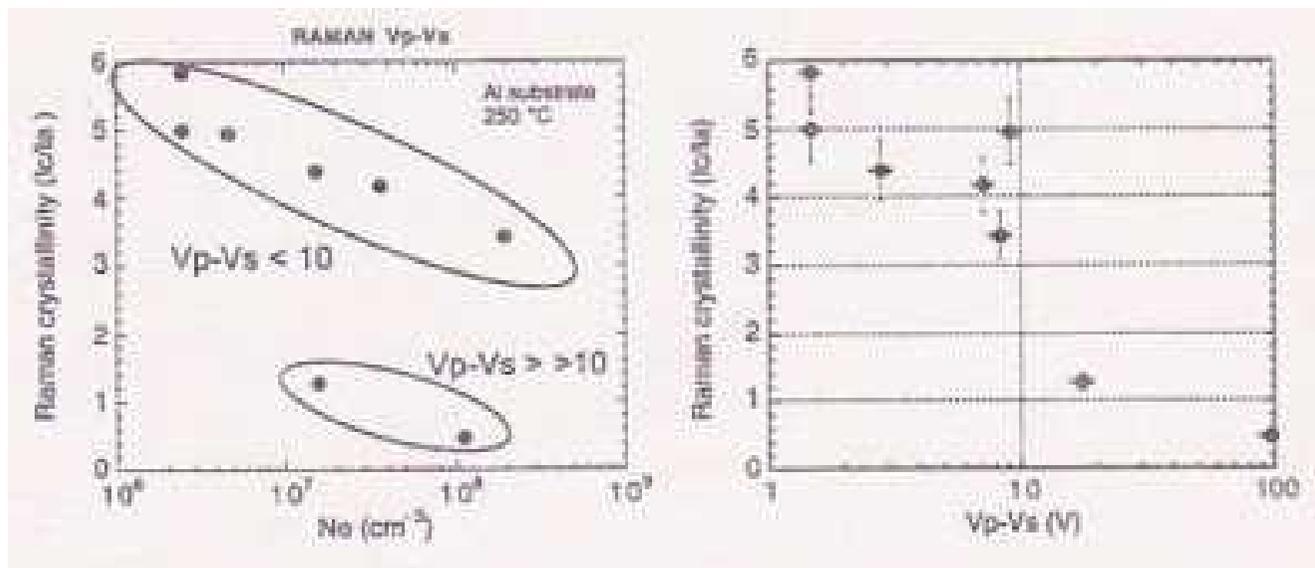


(出典) 高井まどか、西元智紀、近藤道雄、松田彰久

: 第17回プラズマプロセッシング研究会(2000年1月26~28日、於長崎)

# シース電位(プラズマ電位 $V_p$ —基板表面電位 $V_s$ )と結晶化率

- シース電位が10eV以下であれば、結晶化率が良い



電子密度 $N_e$ 及びシース電位  
(プラズマ電位—基板の電位)と、  
薄膜(厚=500 Å)の結晶化度の関係

シース電位  
(プラズマ電位—基板の電位)と、  
薄膜(厚=500 Å)の結晶化度の関係

(出典)近藤美智雄、松田彰久:日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会、  
第49回研究会資料(2001.2. 9), P16—23

## Special feature of SiH<sub>4</sub>-VHF-plasma

**Plasma potential**

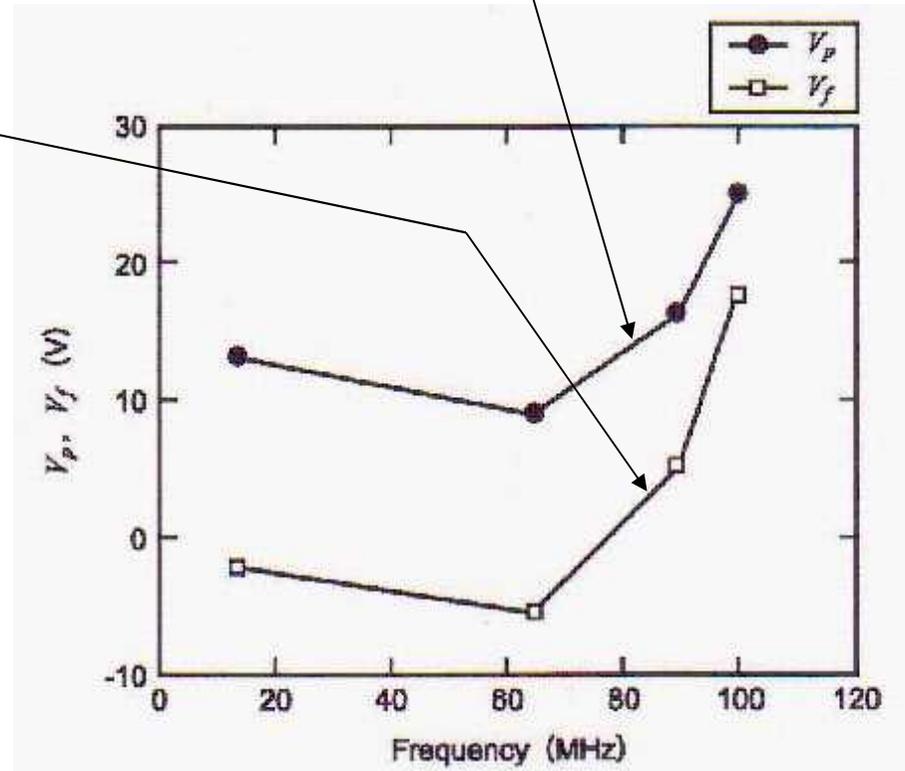
**Floating potential**

**Wall potential  $V_w$**  is defined as the difference between the plasma potential and the floating potential.

**Wall potential  $V_w$**  decreases with increases in discharge frequency.

**$V_w$  is a key value in plasma CVD**

**because** when the wall potential is low, the ion bombardment decreases, as a result, the obtained film quality becomes good.



Y. Takeuchi et al : Surface and Coatings Technology, 142-144(2001), 52-55.

## VHFプラズマの大面積 & 一様化は 何故、困難か？

(1) A. Perret et al : Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 2(2003),  
243-245

- ・定在波の発生(プラズマ不均一化の要因):電波の干渉

(2) 菅井秀郎:応用物理、Vol. 70, No. 4(2001), 398-404

- ・電極面上の電位分布が一様にならない
- ・電力配線の浮遊容量・インダクタンスの影響が大

# 定在波の発生(プラズマ不均一化の要因):電波の干渉

- M.A.Lieberman et al : Plasma Sources Sci. Technol.11(2002),283-293
- A. Perret et al : Applied Physics Letters, Vol. 83, No. 2(2003), 243-245

## ● Liebermanモデルによるシミュレーション結果 & 実験結果

- ・電極: 平行平板型
- ・給電点: 電極裏側中央・1点

$$I = \cos^2(2\pi x / \lambda)$$

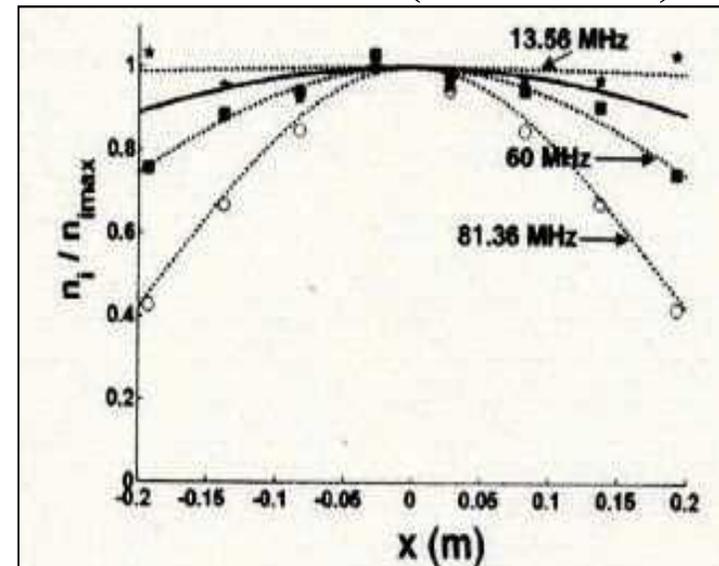
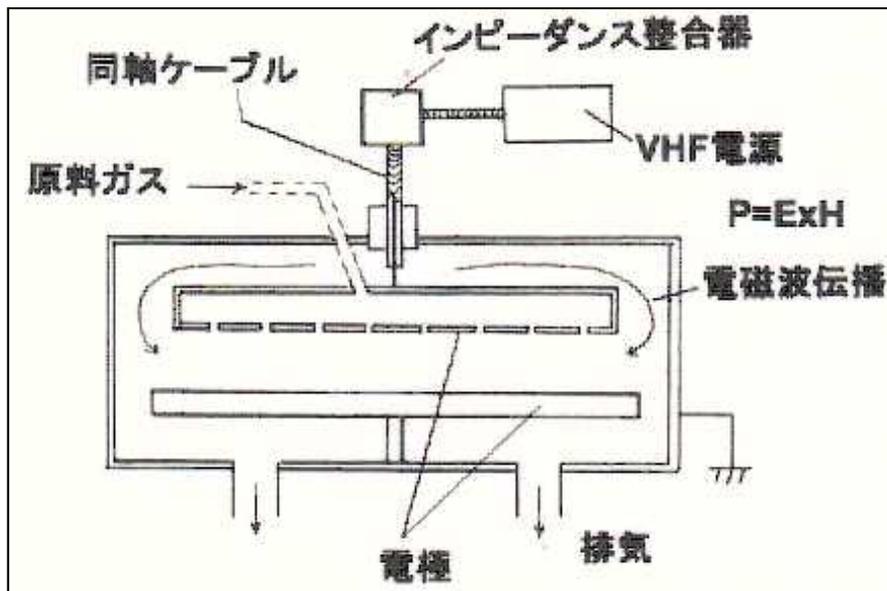


FIG. 2. Ion flux profile at  $(x,y=0)$ , for 150 mTorr/50 W, at 13.56 MHz (stars), 60 MHz (full squares), and 81.36 MHz (empty circles). Superimposed are the calculated profiles (dotted lines), i.e.,  $\cos^2(2\pi x/\lambda)$  with  $\lambda$  [given by Eq. (1)]. We chose  $\epsilon=5$  mm at 13.56 MHz and 60 MHz and  $\epsilon=3.5$  mm at 81.36 MHz. The solid line is the vacuum solution,  $\cos^2(2\pi x/\lambda_0)$ , at 81.36 MHz.

# VHFプラズマの特徴

菅井秀郎: 応用物理、Vol. 70, No. 4 (2001), 398-404

## 長所

- (1) 電極間に流れる高周波電流の密度  $J_{rf}$  が増大  $\propto \omega^2 V_{rf}$ 、 $V_{rf}$  = 振幅
- (2) 中心部の電子密度  $N_e$  が増大  $\propto \omega^2 V_{rf}^{3/2} p$ 、 $p$  = ガス圧
- (3) シースの厚さが減少  $\propto \omega^{-1} V_{rf}^{-1/2}$
- (4) 電極間に流れる直流イオン電流の密度が増大  $\propto V_{rf}^{3/2} p^{1/2}$
- (5) インピーダンスが小さくなる  $Z \propto \omega^{-1} C_s^{-1/2}$   
(シースのキャパシタンス  $C_s$  が  $\omega$  に依存しないとして)
- (6) パワー効率(パワー当たりの電子密度)が増大、  
即ち、投入電力の使用効率が増大

## 短所

- (1) 大面積化が困難(電極面上の電位分布が一様にならない)
- (2) 電力配線の浮遊容量・インダクタンスの影響が大 → 整合が困難
- (3) 整合回路の抵抗(表皮効果)が大となり、整合回路でのパワー損失が大となる
- (4) VHF電源は高価である(13.56MHz、2.45GHz電源に比べて、少量生産)

【村田コメント】13.56MHzの場合(0.5nm/s)に比べ、

VHFの場合は高品質・高速製膜(2nm/s以上)が容易に可能

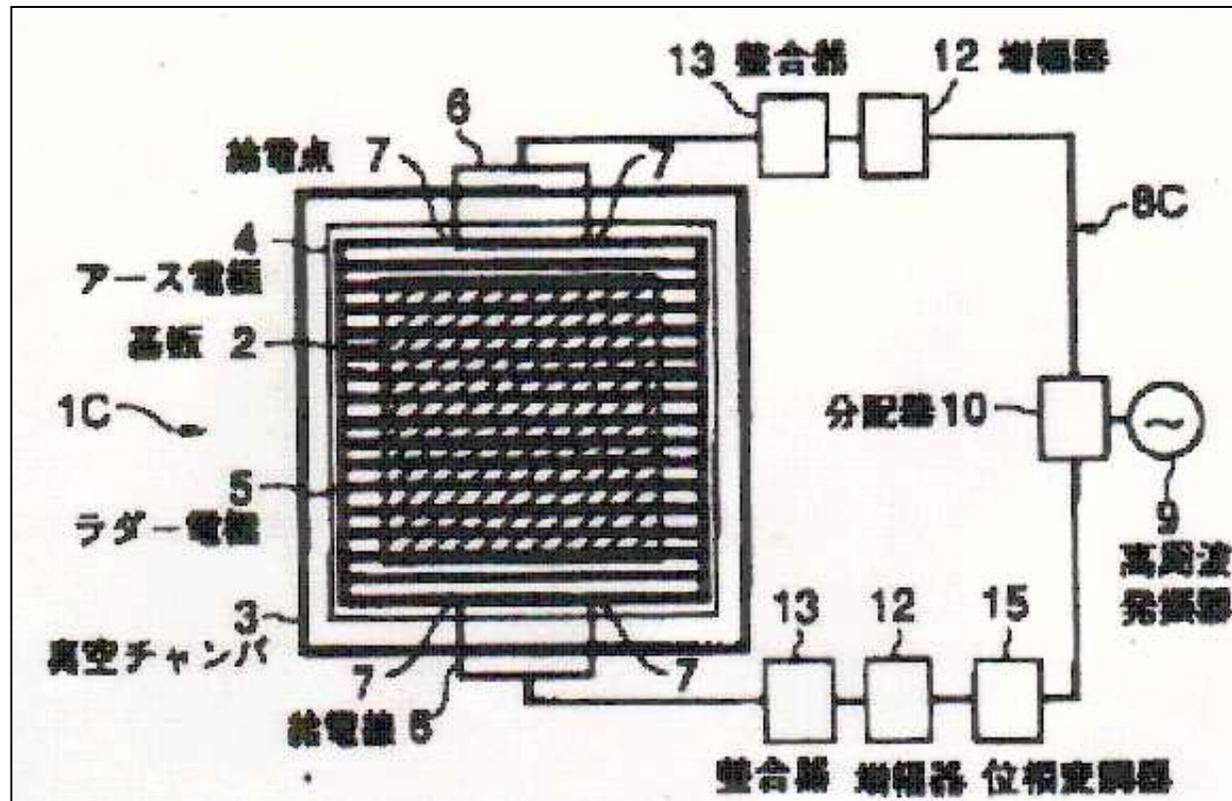
- ⇒ 製膜室の個数が約1/4となり、装置全体のコストは低減化
- ⇒ 生産性向上、コストパフォーマンス向上

# 三菱重工の特許技術VHFプラズマの大面積化

特願2000-6904(出願日2000. 3. 13)

(出典)山越英男ほか(三菱重工)、放電電極への給電方法、高周波プラズマ生成方法及び半導体製造方法、特許第3316490号(平成14年6月7日)

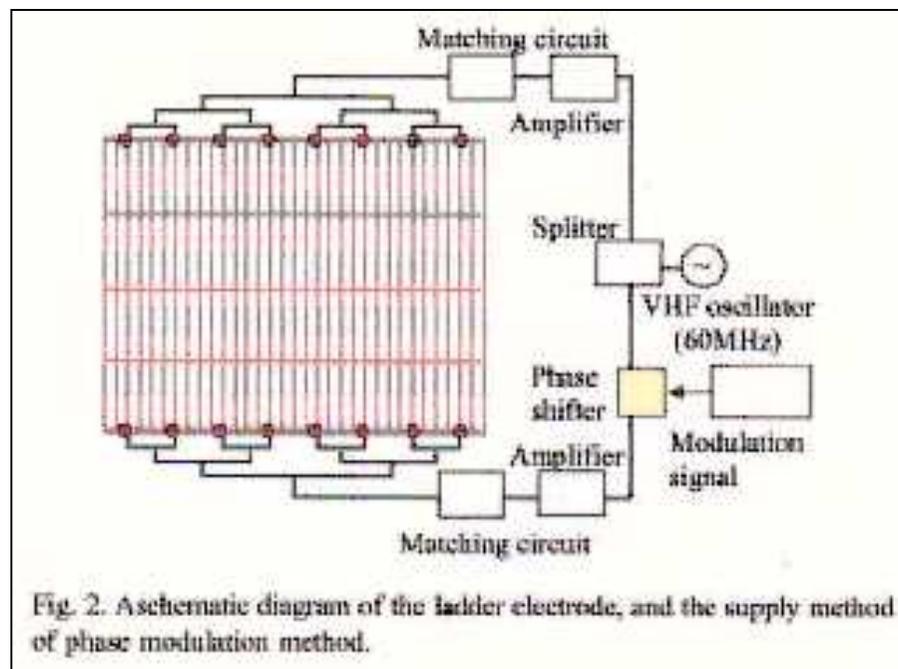
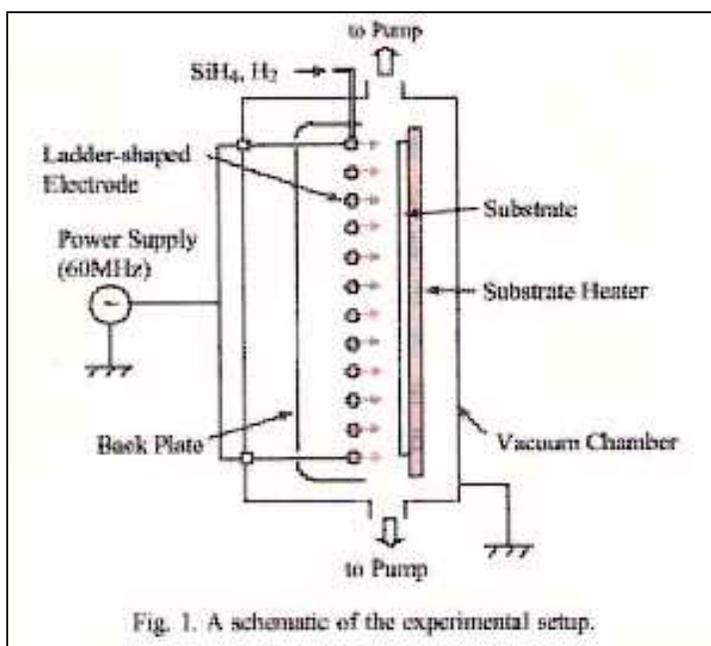
構成:発振器、分配器、位相変調器、増幅器、整合器、同軸ケーブル



# ラダー型電極を用いたVHFプラズマCVD装置

H.Takatsuka et al : Thin Solid Films, 506-507(2006)13-16

- **装置の特徴**
- ①電極:ラダー型、②均一化:位相変調法、③基板同時処理枚数:1枚/1電極(1製膜室:2枚/2電極)

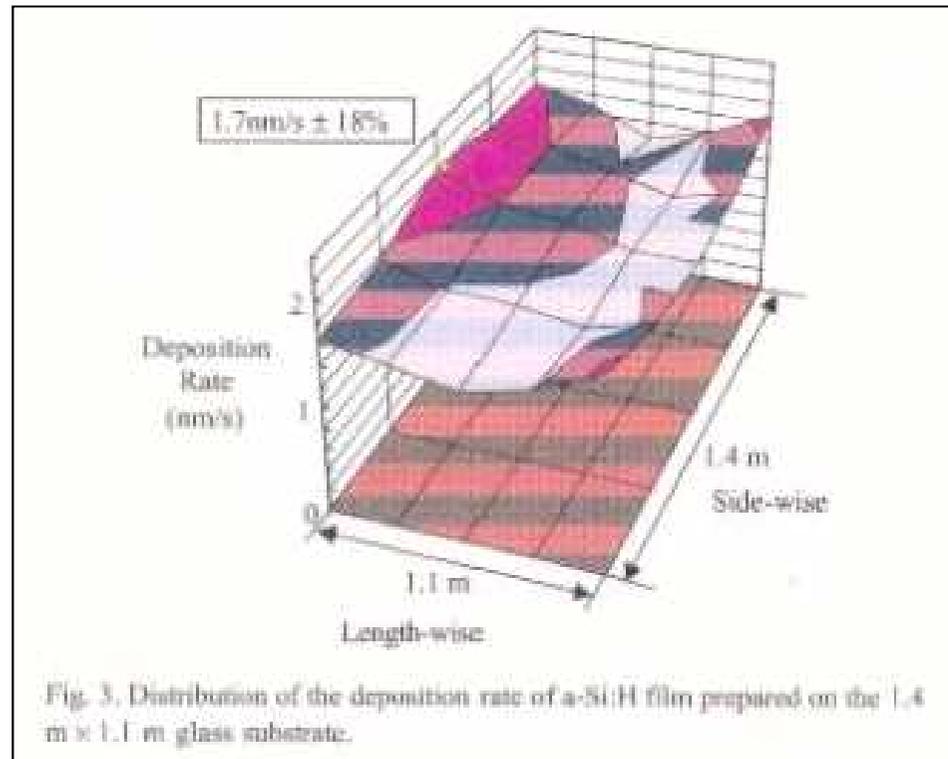


# ラダー型電極を用いたVHFプラズマCVD装置

H. Takatsuka et al : Thin Solid Films, 506-507(2006)13-16

## ●データ

- ・周波数60MHz、
- ・基板面積1.4m×1.1m、
- ・a-Si製膜速度1.7nm/s、
- ・膜厚分布バラツキ±18%



# 太陽電池製造用VHFプラズマCVD装置 三菱重工の特許技術以外で対応可能か？

## ●現状、VHFプラズマCVD装置の実用化例は、 三菱重工以外は無い

(ラダー電極、位相変調法 ⇔ 特許技術)

- ・周波数60MHz、・基板面積1.4m×1.1m、
- ・a-Si製膜速度：1.7nm/s、
- ・膜厚分布バラツキ：±18%

## ●NEDOの目標(2010年)

:メートル級大面積で、微結晶Si製膜速度 5nm/s 級、  
膜厚分布±15%

三菱重工の特許技術を凌駕可能な技術を  
創出することが重要課題

# 太陽電池製造用VHFプラズマCVD装置

## 三菱重工以外のメーカーの対応は？

- 現状、VHFプラズマCVD装置の実用化例は、三菱重工以外は無い  
(ラダー電極、位相変調法 ⇔ 特許技術)

- ・周波数60MHz、基板面積1.4m×1.1m、
- ・a-Si製膜速度:1.7nm/s、
- ・膜厚分布バラツキ:±18%

- NEDOの目標(2010年)

:メートル級大面積で、微結晶Si製膜速度 5nm/s 級、  
膜厚分布±15%

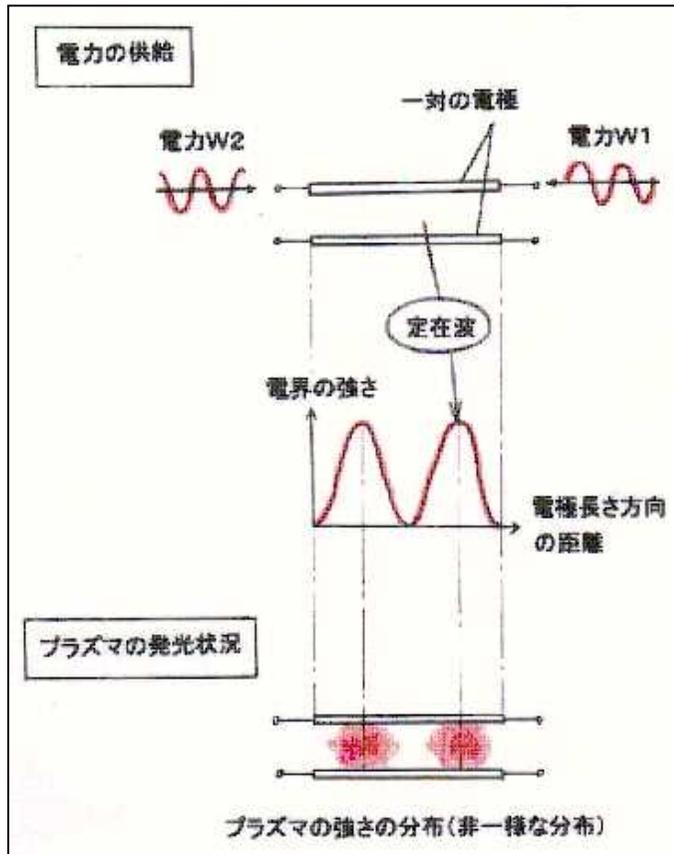
**三菱重工の特許技術を凌駕可能な技術を  
創出することが重要課題**

## 村田特許方式を活用

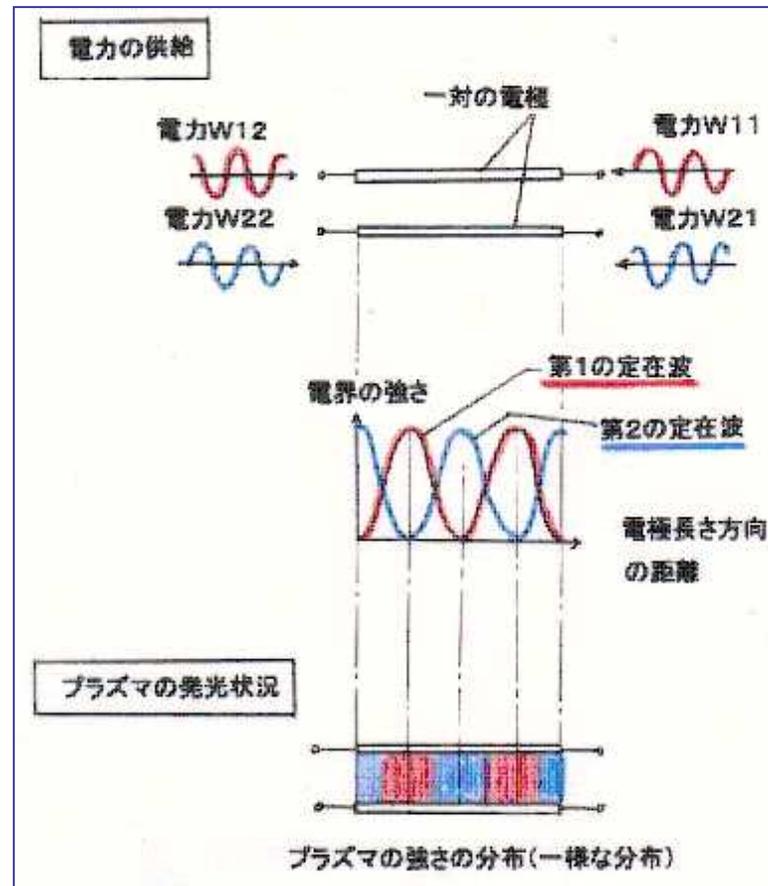
- ①特許第4264962号、②特許第4207131号、
- ③特許第4120831号など

# 村田方式VHFプラズマ源の概念

## 従来のプラズマ源



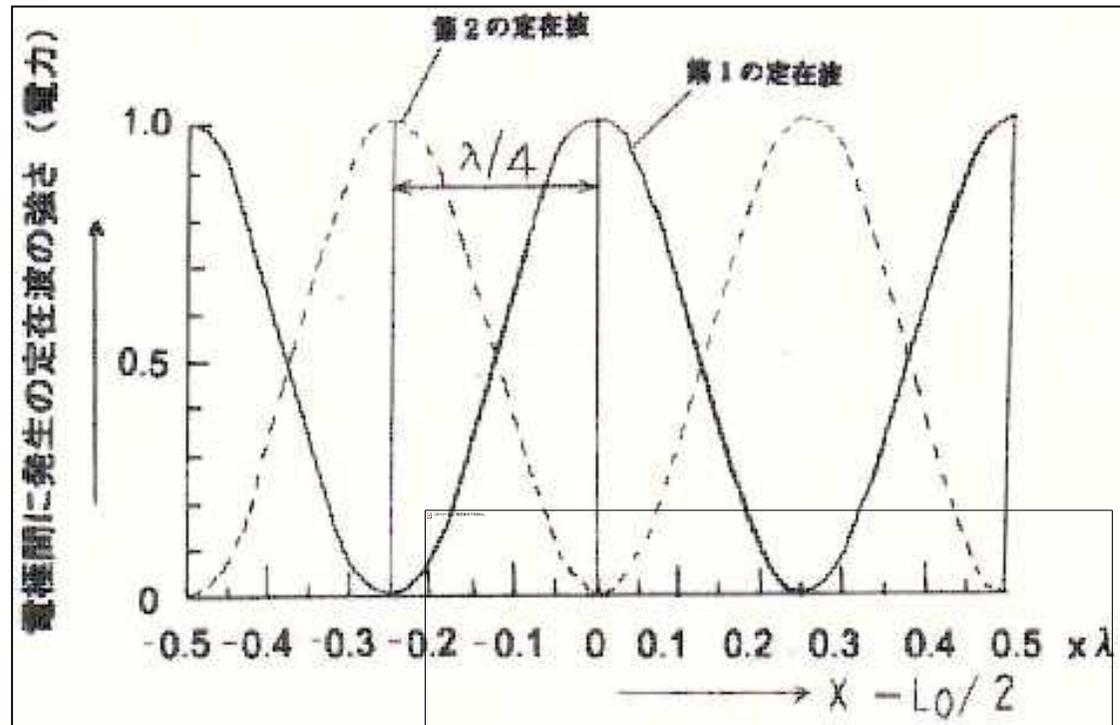
## 村田方式



【出典】特許第4264962号、特許第4207131号、特許第4120831号など

# 村田方式／アイデア説明に係わる補足

## ●定在波 $I(x)$ の腹の位置の調整



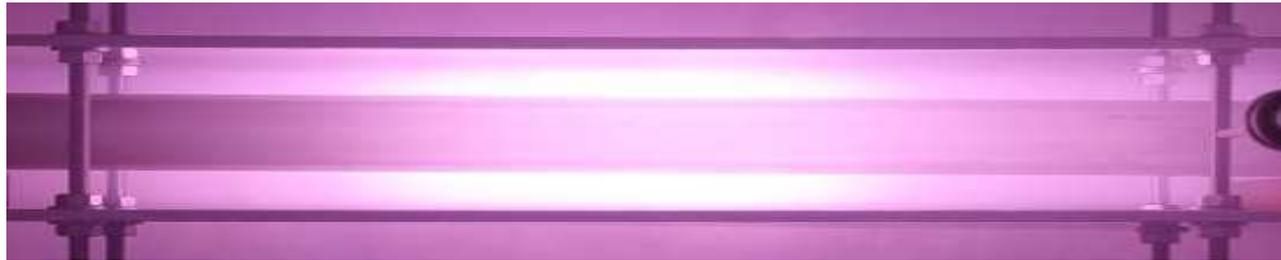
$$I(x) = \langle I(x, t) \rangle$$

$$= \cos^2 \{2\pi(x - L0/2) / \lambda\} + \sin^2 \{2\pi(x - L0/2) / \lambda\}$$

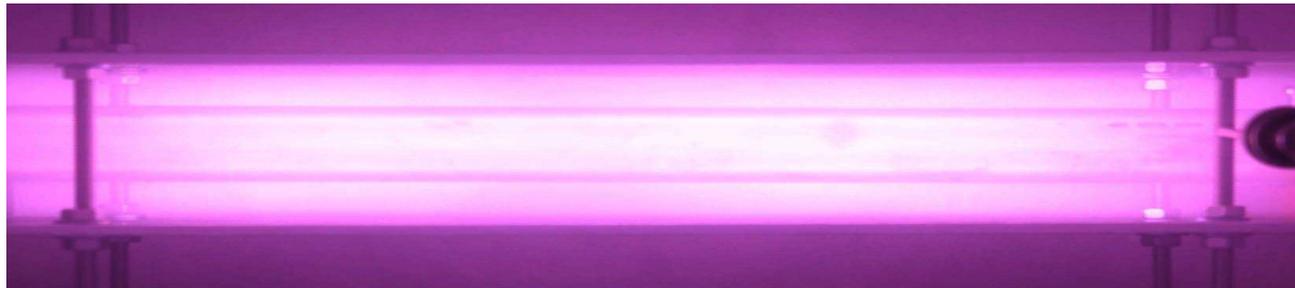
$$= 1$$

## 村田方式／プラズマ生成実験の結果（世界初）

(1) 従来法（極大値、中央） $\Leftrightarrow I(x) = \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta)$



(2) 定在波重畳法  $\Leftrightarrow I(x) = 1$   $\Leftrightarrow$  波長依存性なし



● 一様なプラズマの生成が可能

実験（周波数200MHz）で確認

# 村田方式／プラズマ生成実験結果（世界初）

H18年3月23日、応物理学会にて発表

- 互いに独立に発生された「2つの定在波」の腹の位置の間隔を $\lambda/4$ にして重畳すると、次式に従うプラズマが生成

⇒ 水素プラズマ生成実験で、検証

- プラズマの強さ  $I(x)$  が一様に成ることを実験で確認

$$\begin{aligned} I(x) &= \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) + \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta + \pi / 2) \\ &= \sin^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) + \cos^2(2\pi x / \lambda + \Delta\theta) \\ &= 1 \end{aligned}$$

- 定在波重畳法の特徴

- ①定在波の影響を抑制可能
- ②プラズマの強さの分布が一定値(波長依存性無)
- ③VHFプラズマ装置での大面積・均一化への応用可能

(参考)タンデム型薄膜Si太陽電池製造用  
プラズマCVD装置の実用化展開に見られる  
3つの方式・・・電源周波数のベスト値？

(a)プラズマ電源周波数  
13.56MHz  
&27MHz方式  
(ULVAC、AMAT)

微結晶Si膜の  
製膜速度遅い  
(1nm/s以下)  
:生産性低い

・製膜速度が遅いので、  
基板の超大型化で対応  
(G8:2.2mx2.6m)

(b)プラズマ電源周波数  
・VHF方式:MHI/60~70MHz  
・Oerlikon:40MHz  
・三洋:27MHz-40MHz

微結晶Si膜の  
製膜速度速い  
(2~5nm/s)  
:生産性高い

・製膜速度速いけれど、  
基板サイズは、  
1.4mx1.1m程度

(c)プラズマ  
電源周波数  
・マイクロ波  
方式  
(名古屋大学、  
産総研)

膜質が悪い(H18~19年度  
NEDO研究結果)  
・セル発電効率=1.6%  
=Voc0.44VxJsc5.5  
mA/cm<sup>2</sup>xFF0.67  
・膜厚:μc-Si/p=50nm,  
μc-Si/i=1.9μm、  
μc-Si/n=30nm

# パッシベーション製膜用VHFプラズマCVD装置 村田(APT代表)からの提案

(1)  
DC  
~数100kHz級  
プラズマCVD  
装置

(2)  
RF  
(13.56MHz)  
プラズマCVD  
装置

(3)  
マイクロ波  
(2.45GHz)  
プラズマCVD  
装置

(4)  
VHF  
(30MHz  
~300MHz)  
プラズマCVD  
装置

・製膜速度:遅い(程度)  
・膜質及びパッシベーション効果:小  
・生産性:低い

・製膜速度:早いが  
0.67~1.67nm/s  
程度  
・パッシベーション  
効果:小  
・生産性:低い

・製膜速度の向上  
が容易  
(5nm/s級)  
・パッシベーション効果  
の大きいSiNx膜形成が  
容易

プラズマ励起周波数の  
VHF化(30MHz~300MHz)  
が必要

製膜速度の更なる高速化、  
原料ガスの吐出孔構造の改善  
が必要

実用化普及  
が期待される

# パッシベーション製膜用VHFプラズマCVD装置 村田(APT代表)からの提案

## VHFプラズマCVD装置による高品質SiNx膜形成を実現

●装置の方式: 村田方式によるVHFプラズマ生成

●特徴

①プラズマ励起周波数の超高周波化

⇒イオンダメージの抑制により、パッシベーション効果と表面反射防止効果を実現

②5nm/s以上の高速製膜化、±5%均一化により、  
生産性向上 & 低コスト化の実現

③基板処理面積の大面積化(1.4m×1.1m)により、  
生産性向上 & 低コスト化の実現



付録1.  
太陽電池メーカーの代表的特許事例

(1)京セラ

・太陽電池素子:特許第2989923号(登録日1999. 10. 8)、  
特開平4-296063(特願平3-84807、出願日1991. 3. 25)

(2)三洋電機

・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)  
:特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)

(3)三菱電機

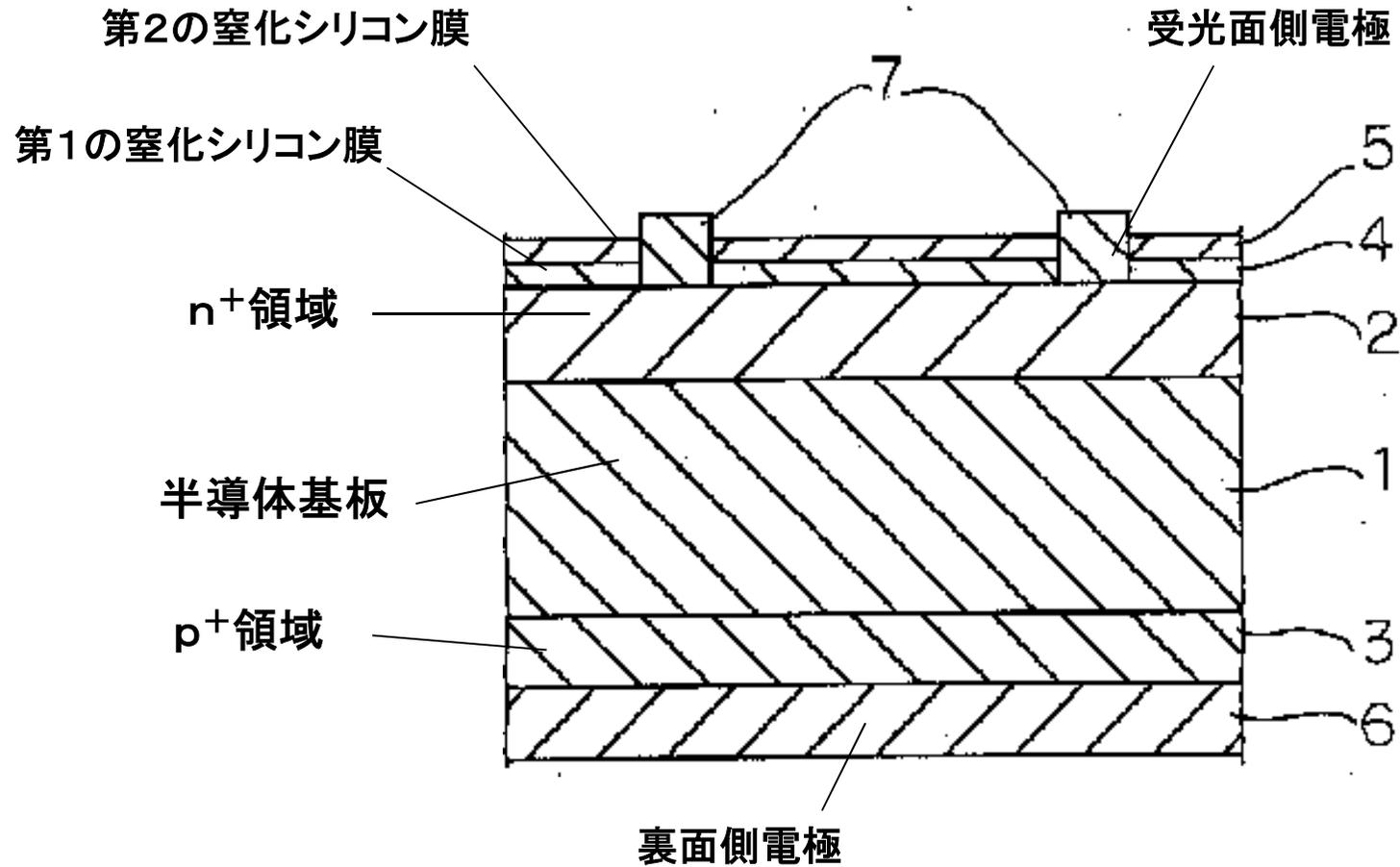
・半導体装置(拒絶査定、2010. 6. 9)  
:特開2002-270879(特願2001-72312、出願日2001. 3. 14)

(4)シャープ

・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)

# 京セラ

太陽電池素子:特許第2989923号(登録日1999. 10. 8)、  
特開平4-296063(特願平3-84807、出願日1991. 3. 25)



## 京セラ

太陽電池素子：特許第2989923号（登録日1999. 10. 8）、  
特開平4－296063（特願平3－84807、出願日1991. 3. 25）

### 課題

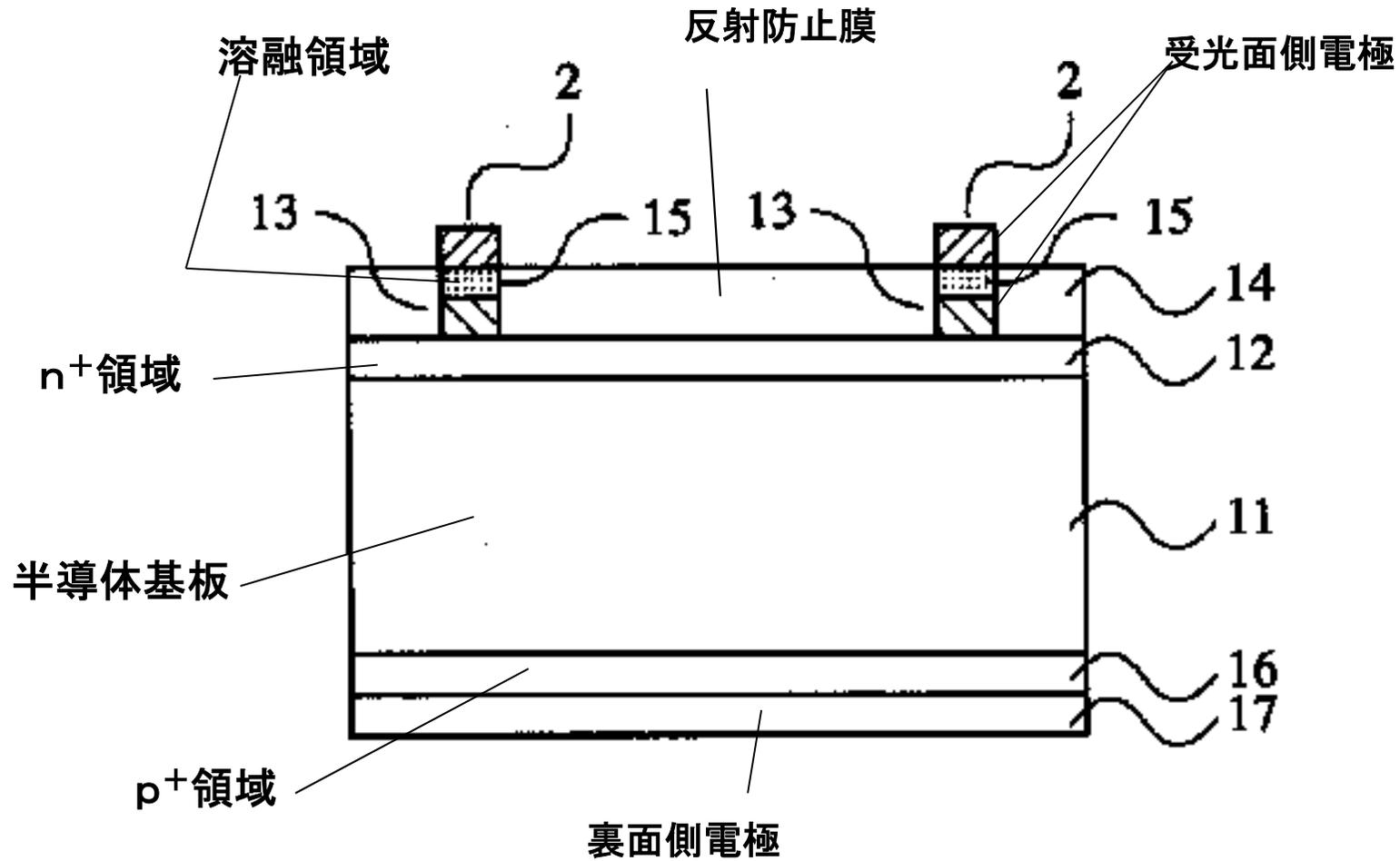
- (1) 反射防止膜として、酸化シリコン膜、酸化チタン膜、酸化タンタル膜、あるいは、フッ化マグネシウム膜等を、単層、あるいは2層を形成
- (2) 製膜に、真空蒸着法、スパッタリング法、あるいは回転塗布法を用いると、複数の装置が必要で、製造工程が複雑
- (3) 反射防止膜として窒化シリコン膜を用いる場合、1層目の屈折率 $=2.1$ 以上、2層目の屈折率 $=2.1$ 以下となる2層構造にすると、反射防止はできるが、発電効率が低下するという問題がある
- (4) 上記(3)の理由は、屈折率が大きくて密度の高い窒化シリコン膜には、パッシベーション効果が無い、と思われる

### 特許請求項の要旨

- (1) 受光面に反射防止膜を有する太陽電池において、前記反射防止膜を屈折率 $=2.1$ 以下の第1の窒化シリコン膜と、この第1の窒化シリコン膜よりも屈折率の大きい第2の窒化シリコン膜とを順次積層して形成したことを特徴とする。

## 三洋電機

- ・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)
- :特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)



## 三洋電機

- ・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)
- :特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)

### 課題

- (1) 反射防止膜、例えばTiO<sub>x</sub>(屈折率2.25)、の膜厚を制御することで、**太陽電池の色彩**を調整可能である
- (2) しかしながら、従来の太陽電池では、受光面側の透光性封止剤(EVA等)、ガラス等の材料の影響を考慮していないので、所望の色彩が得られないという課題があった

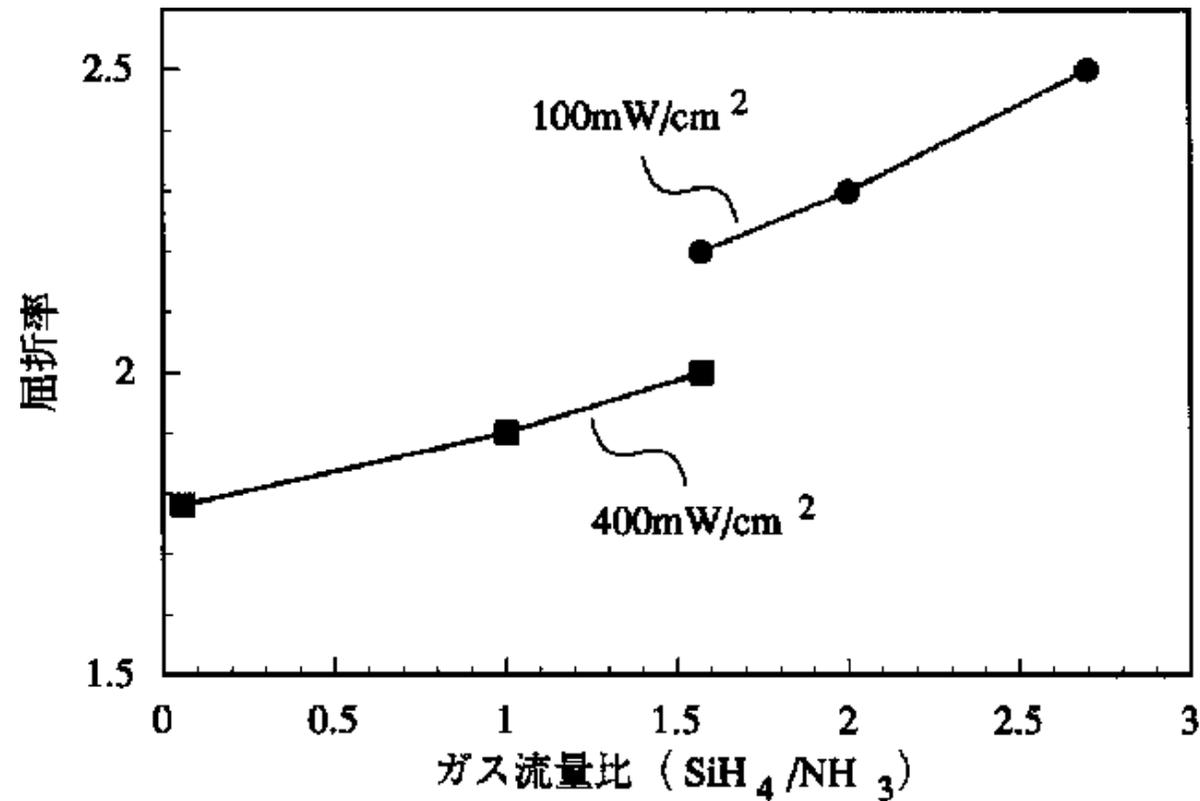
### 特許請求項の要旨

- (1) 受光面に配置される透光性部材の受光面における、可視光領域の波長の光に対する反射率の最小値が、その最大値にたいして0.25~0.85の範囲にあることを特徴とする
- (2) 受光面側に屈折率が1.5~2.0の範囲にある反射防止膜を備えたことを特徴とする
- (3) 反射防止膜がSiN<sub>x</sub>(X=1.1~1.3)からなることを特徴とする
- (4) 前記SiN<sub>x</sub>がプラズマCVD法により形成されたことを特徴とする
- (5) ~ (13) その他

## 三洋電機

- ・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)
- ：特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)

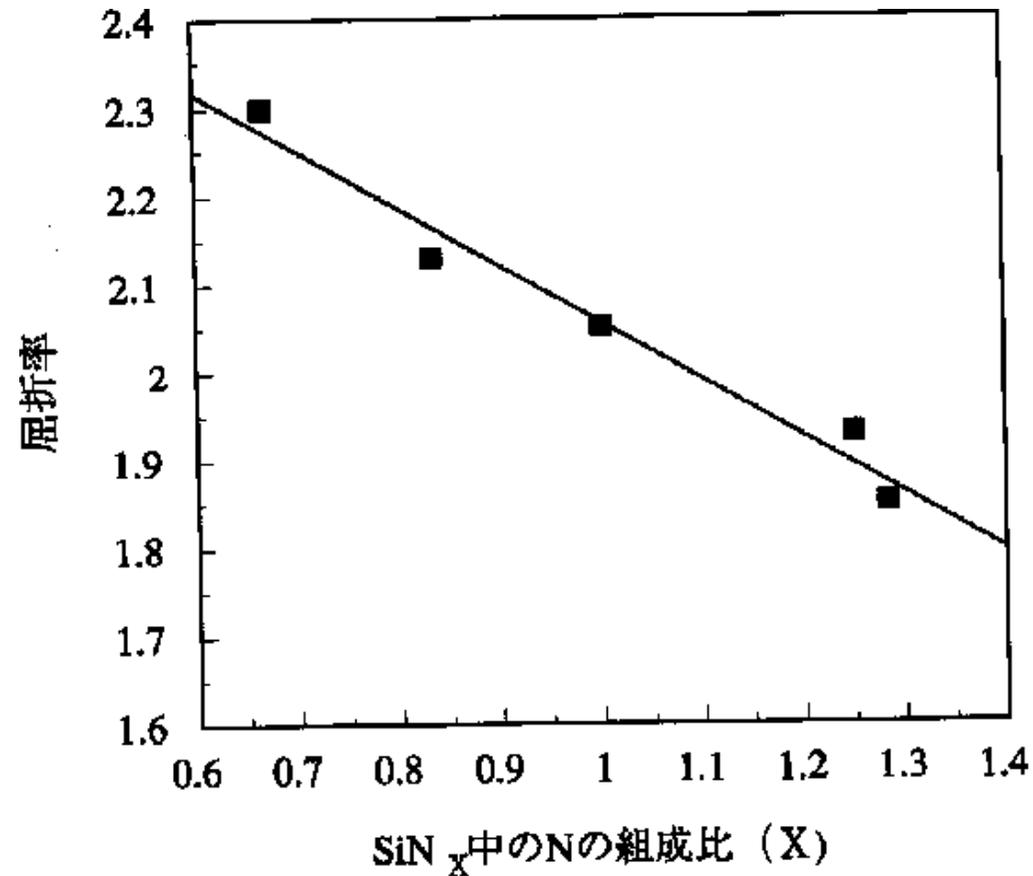
### ガス流量比及びRFパワーと、屈折率の関係



## 三洋電機

- ・太陽電池モジュール及びその製造方法(拒絶査定、1998. 6. 20)
- :特開平10-107306(特願平8-262929、出願日1996. 10. 3)

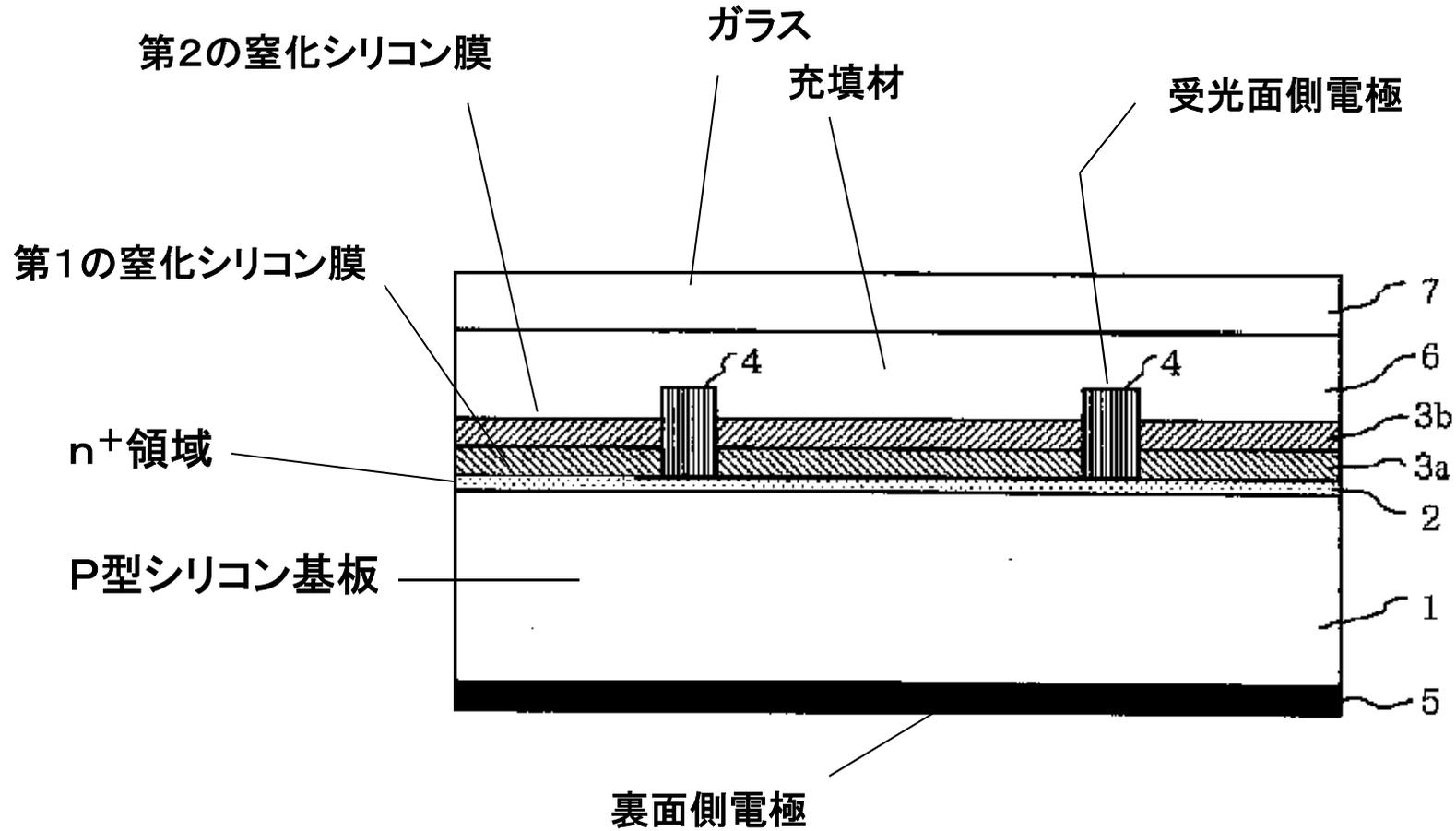
### SiN<sub>x</sub>の組成比と、屈折率の関係



# 三菱電機

・半導体装置(拒絶査定、2010. 6. 9)

:特開2002-270879(特願2001-72312、出願日2001. 3. 14)



## 三菱電機

・半導体装置(拒絶査定、2010. 6. 9)

:特開2002-270879(特願2001-72312、出願日2001. 3. 14)

### 課題

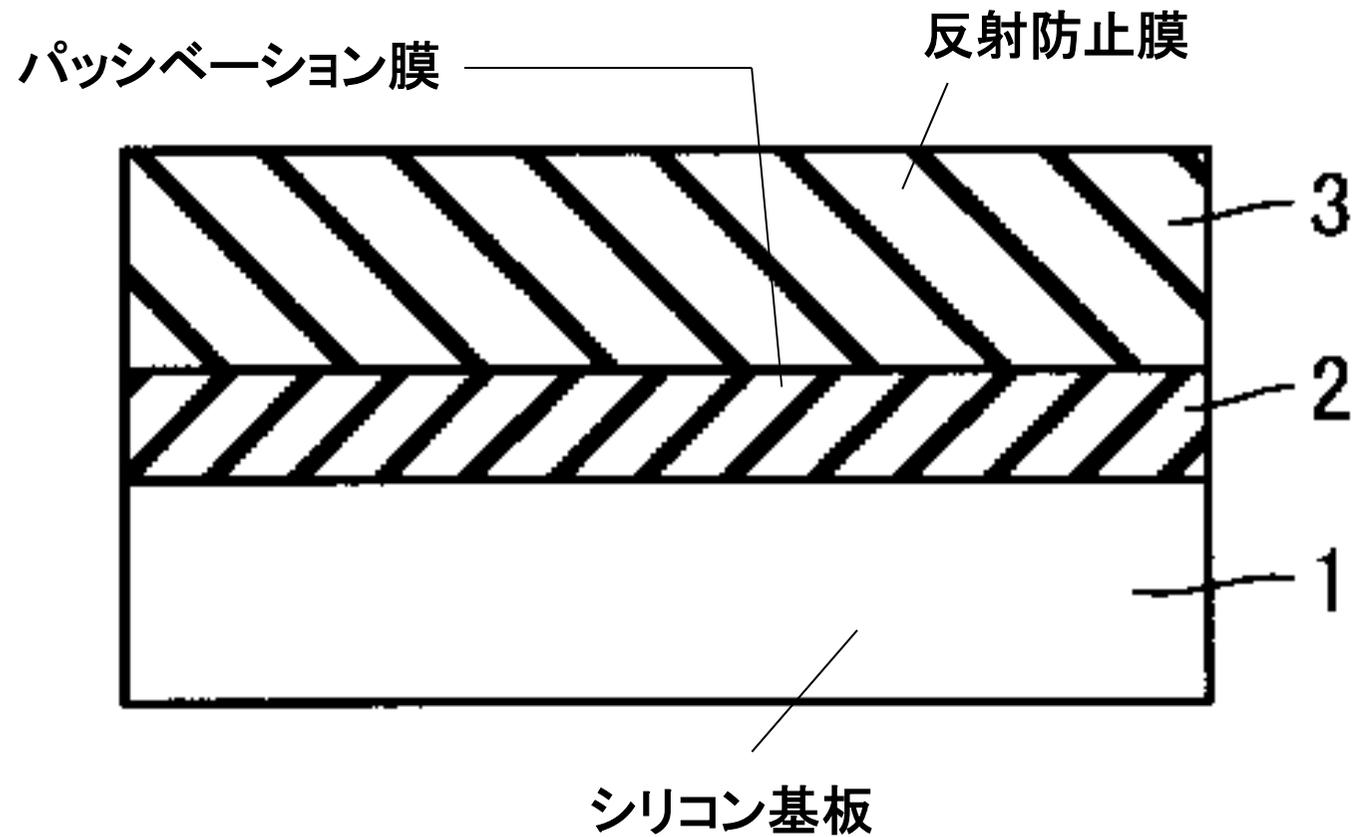
(1) 太陽電池デバイスの反射防止膜としては、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化チタン膜等が用いられているが、反射防止膜の最適化を行う点で問題を残していた

### 特許請求項の要旨

- (1) 反射防止膜は、第1の窒化シリコン膜と、前記第1の窒化シリコン膜上に形成された前記第1の窒化シリコン膜の第1の窒化シリコン膜より小さい第2の窒化シリコン膜とからなることを特徴とする
- (2) 前記第1の窒化シリコン膜の屈折率は、2.1以上2.3以下の範囲であることを特徴とする
- (3) 前記第2の窒化シリコン膜の屈折率は、1.9以上2.1以下の範囲であることを特徴とする
- (4)～(6)その他

## シャープ

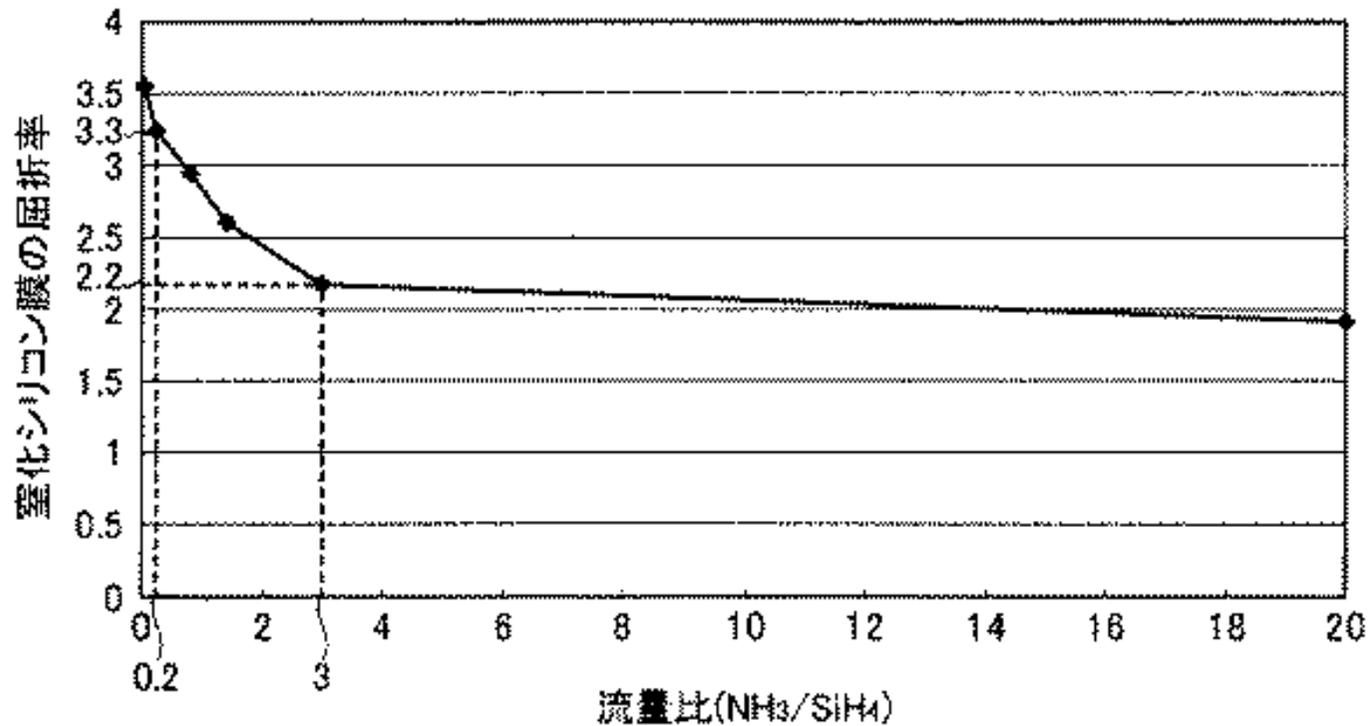
- ・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)



## シャープ

- ・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)

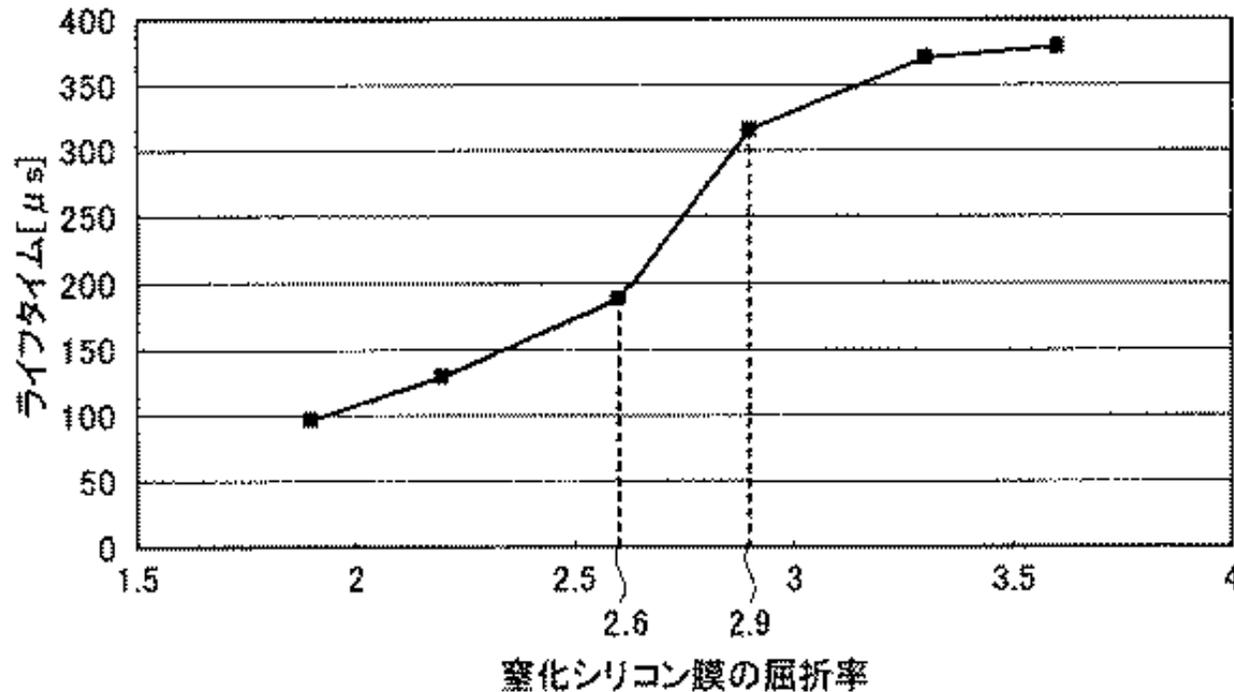
流量比( $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ )と窒化シリコン膜の屈折率  
との関係



## シャープ

- 太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)

窒化シリコン膜の屈折率と、少数キャリアのライフタイムとの関係



## シャープ

- ・太陽電池及び太陽電池の製造方法(特許査定、2010. 6. 15)  
:特開2006-128258(特願2004-312140、  
出願日2004. 10. 27)

### 課題

- (1)太陽電池デバイスのパッシベーション膜として、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜等が用いられている
- (2)酸化シリコン膜は反射防止の効果が小さく、発電効率向上に寄与しない
- (3)窒化シリコン膜は、パッシベーションの効果が大きい、屈折率の大きい窒化シリコン膜は太陽光の吸収損失が大きいので、発電効率向上に寄与しない

### 特許請求項の要旨

- (1)シリコン基板の受光面上に形成されたパッシベーション膜と、前記パッシベーション膜上に形成された反射防止膜と、を含み、前記パッシベーションの屈折率が前記反射防止膜の屈折率よりも高いことを特徴とする
- (2)前記パッシベーション膜及び前記反射防止膜が共に窒化シリコン膜から成ることを特徴とする
- (3)前記パッシベーション膜の膜厚が10nm以下であることを特徴とする
- (4)前記パッシベーション膜の屈折率が2.6以上であることを特徴とする
- (5)～(6)その他

## 付録2. プラズマ装置メーカーの代表的特許事例

### 島津製作所

(1) 表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法

: 特開2007-150143 (特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)

(2) ホローカソード放電によるプラズマ生成装置

: 特開2010-40978 (特願2008-205364、出願日2008. 8. 8)

(3) 50KHz～450KHzのマイクロ波プラズマによる反射防止膜製膜方法

: 特開2010-56242 (特願2008-218700、出願日2008. 8. 27)

### 東京エレクトロン

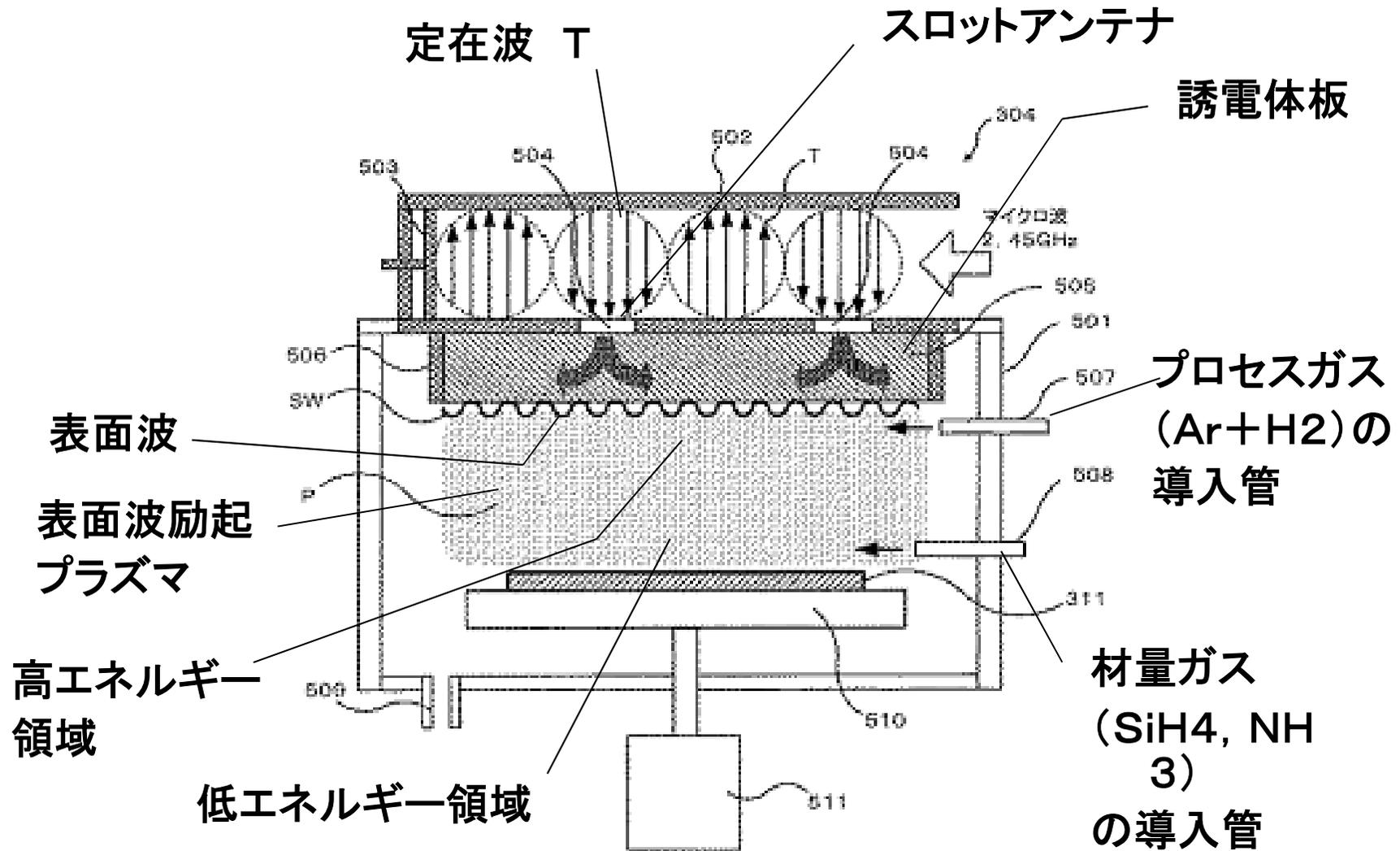
(1) 表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法

: 特開2008-130904 (特願2006-315648、出願日2006. 11. 22)

# 表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法／島津製作所

：特開2007-150143

(特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)



(続) **表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法** / 島津製作所

: 特開2007-150143

(特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)

**課題**

・従来のプラズマCVD法では、H<sub>2</sub>パッシベーション効果を高めるには、窒化シリコン中の水素の含有量の増大が必要で、その製膜条件設定は、反応ガス使用量が増大し、かつ、製膜条件の制御が困難

**特許請求項の要旨(手続補正有り)**

(1) Ar及びH<sub>2</sub>ガス、または窒素ガスのプラズマ処理工程と、窒化シリコン膜形成工程とを有し、前記2つの工程はであるとともに、前記2つの工程における「シリコン基板と誘電体板」の間の距離が異なることを特徴とする。

(基板位置を、上下させる)

(2) 前記(1)において、前記シリコン基板の温度は280～450℃であることを特徴とする。

(3) 前記(1)(2)を用いた太陽電池

(4) 前記(1)(2)を用いた太陽電池反射防止膜製膜装置

(続)表面波励起プラズマを用いた反射防止膜製膜方法／島津製作所

:特開2007-150143

(特願2005-345187、出願日2005. 11. 30)

## 課題

・従来のプラズマCVD法では、H<sub>2</sub>パッシベーション効果を高めるには、窒化

シリコン中の水素の含有量の増大が必要で、その製膜条件設定は、反応ガス使用量が増大し、かつ、製膜条件の制御が困難

## 作用効果

(1)基板表面をプラズマ処理した後、窒化シリコンの反射防止膜を形成することにより、H<sub>2</sub>パッシベーション効果を高めることができる

(2) **3.3 Å/s (200 Å/分)**という**高速製膜**で反射防止膜を形成可能

(3)プラズマ処理工程では「シリコン基板と誘電体板」の間の距離を狭く、窒化シリコン膜形成では「シリコン基板と誘電体板」の間の距離を広くするので、低ダメージの高速製膜が可能



(続)ホローカソード放電によるプラズマ生成装置 / 島津製作所  
: 特開2010-40978(特願2008-205364、出願日2008. 8. 8)

## 課題

- ・ホローカソード放電により生成した高密度プラズマを利用する場合、通常の平行平板型プラズマCVD装置と比較して解離能力が高いので、製膜速度の向上はできるが、高いパッシベーション効果を得ることが困難

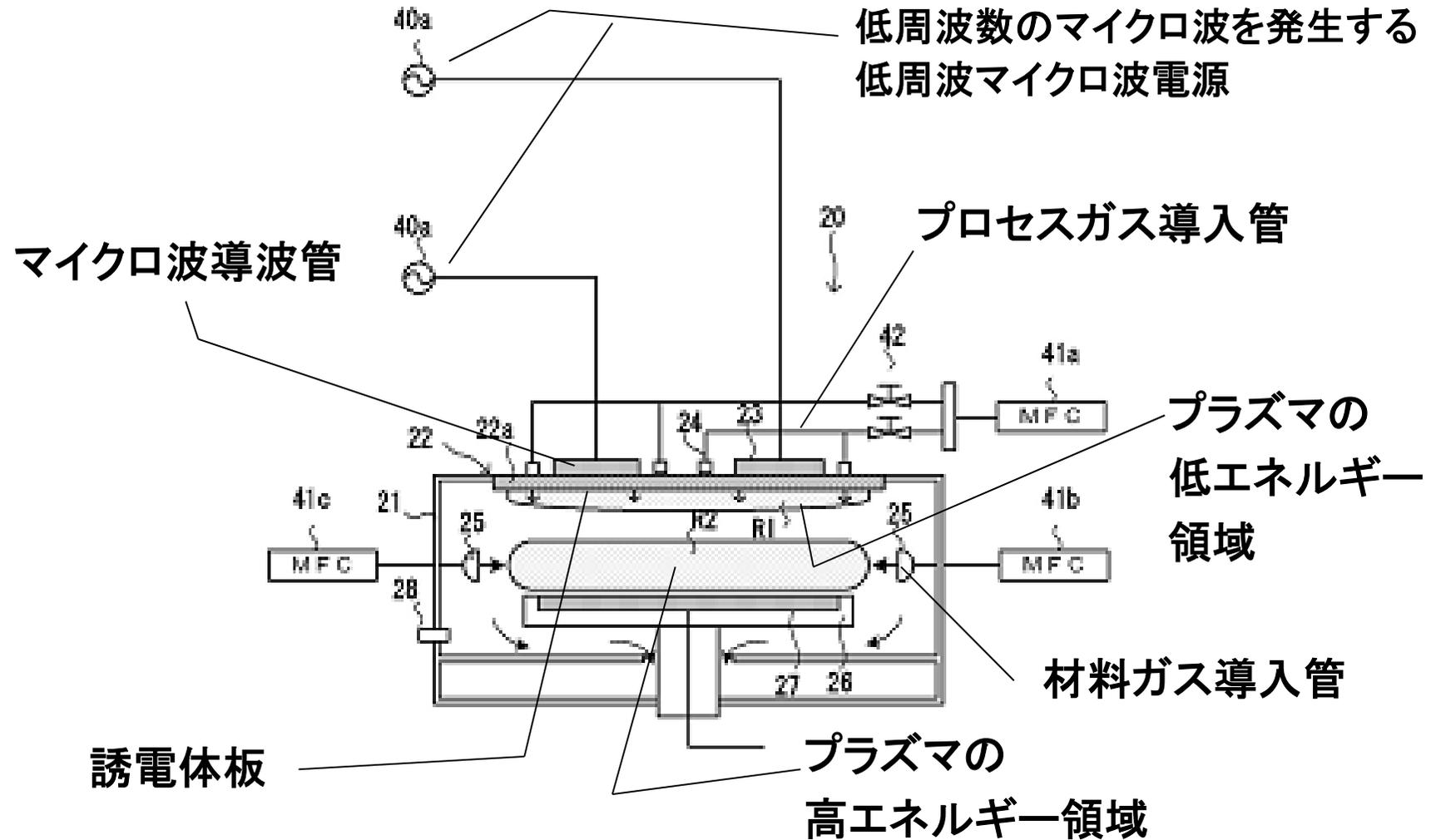
## 特許請求項の要旨

- (1) 被処理体を保持するアノード電極と、ホローカソード電極と、ガス供給管と、電極間に低周波電力(450KHz以下の交流)を供給する電源とを備え、シリコン窒化膜を製膜することを特徴とする
- (2) 前記(1)において、前記電源が50KHz~450KHzであることを特徴とする。
- (3) その他

(参考事項) 製膜温度=450°C程度、50KHz以下であれば、放電が不安定、450KHz以上であれば、水素パッシベーション効果が少なくなる。得られるシリコン窒化膜の屈折率=2.00~2.20程度

# 50KHz~450KHzのマイクロ波プラズマによる 反射防止膜製膜方法／島津製作所

：特開2010-56242(特願2008-218700、出願日2008. 8. 27)



(続)50KHz～450KHzのマイクロ波プラズマによる  
反射防止膜製膜方法／島津製作所

:特開2010-56242(特願2008-218700、出願日2008. 8. 27)

課題

- ・太陽電池の反射防止膜の製膜を平行平板型プラズマCVD装置で行う場合、洗浄処理によって自然酸化膜を除去した後、加熱工程で高温に加熱(例えば、450°C)する必要がある。この加熱工程では、スループット向上のために、ほぼ大気圧の状態(20, 000Pa)において、550°Cまで急激に加熱する。この大気圧状態での加熱により、洗浄処理によって除去した自然酸化膜が再度成長し、太陽電池のFF特性が悪くなるという問題がある。
- ・「洗浄処理によって除去した自然酸化膜」が再成長するのを抑制すること、を目的とする

特許請求項の要旨

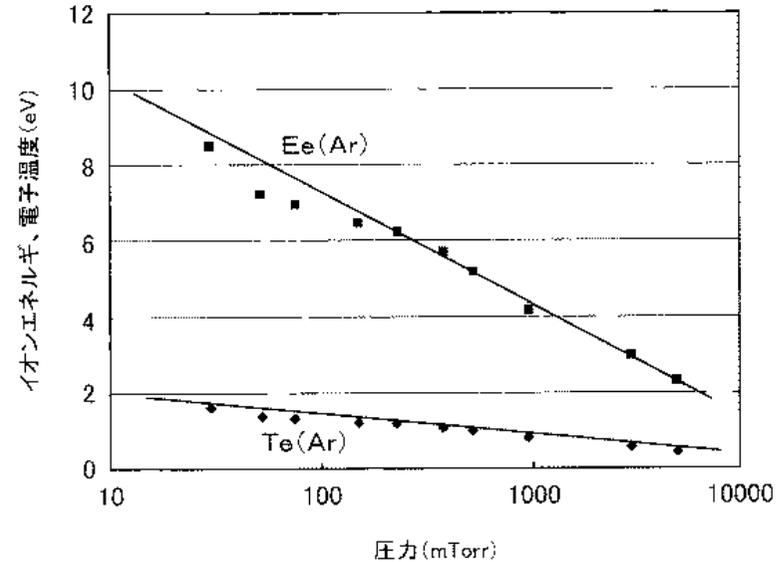
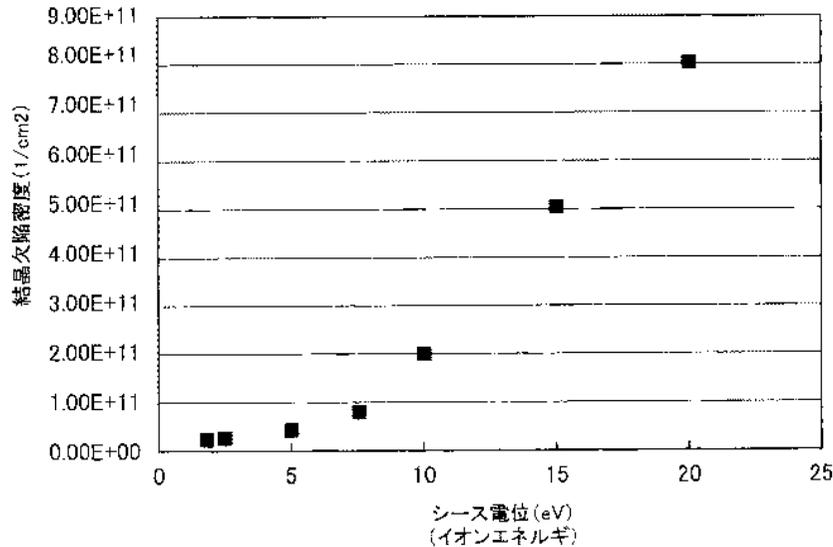
- (1)プラズマ処理によるイオン照射によって表面を洗浄する工程と、プラズマ処理による窒化シリコン膜を製膜する工程とを備え、前記2つの工程を低周波プラズマ処理により行うことを特徴とする
- (2)前記(1)は、50KHz～450KHzのマイクロ波を用いることを特徴とする
- (3)その他



# (続) 表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法

東京エレクトロン: 特開2008-130904

(特願2006-315648、出願日2006. 11. 22)



シース電位と結晶欠陥密度の関係  
(調査結果)

・シース電位が10eV以下の場合、  
結晶欠陥密度が  $2 \times 10^{+11}$  (1/cm<sup>2</sup>)  
以下であることを確認

イオンエネルギー、電子温度(eV)と圧力  
の関係(調査結果)

・圧力50mTorr(6. 67Pa)以上の場合、  
イオンエネルギーが10eV以下であること  
を確認

(参考)・マイクロ波プラズマは低電子温度(3eV以下)、高電子密度( $10^{12}$ /cm<sup>2</sup>)のプラズマ生成が可能という特徴有り ・プラズマ電位は別の高周波電源で制御することが可能

(続) 表面波励起プラズマを用いたパッシベーション膜製膜方法  
東京エレクトロン: 特開2008-130904  
(特願2006-315648、出願日2006. 11. 22)

## 課題

- ・パッシベーション膜は、シリコン層の表面を「熱酸化」することにより形成される場合、下地の  
の  
シリコン層との界面に多量の空孔欠陥等の欠陥が発生し、変換効率の向上ができない。
- ・プラズマCVDにより、パッシベーション膜としてシリコン窒化膜が形成する場合、下地のシリ  
コン層との界面が不連続になり、多量の空孔欠陥等の欠陥が発生する。そのため、変換効  
率  
の向上ができない。

## 特許請求項の要旨

- (1)シリコン層の表層をプラズマを用いて酸化、窒化または酸窒化して、前記シリコン層の表層にパッシベーション膜を形成することを特徴とする。
- (2)前記(1)において、10eV以下のシース電位を有するプラズマを用いることを特徴とする。
- (3)前記(1)、(2)において、圧力は6. 67Pa(50mTorr)~667Pa(5Torr)とする。
- (4)前記(1)、(2)、(3)において、基板温度は200°C~600°Cとする。
- (5)そのほか、合計で29項有り。