プラズマ CVD 法による P-SiN 膜の太陽電池への応用*

柴田 登**・福田 國彌**

(昭和61年2月17日 受理)

Plasma-Chemical Vapor Deposited Silicon
Nitride Films for Solar Cells

Noboru SHIBATA and Kuniya FUKUDA

(Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication
University, Neyagawa-shi, 572 Japan)

(Received February 17, 1986)

Amorphous silicon nitride antireflective (a-SiN-AR) coating film was formed at the top region of p-n silicon solar cells by P-CVD. The refractive index of a-SiN films was controlled easily by changing operation parameters of P-CVD so that the theoretically matched AR coating film could be formed.

Silicon solar cells with AR coating formed by this technique showed a 46% improvement in practical conversion-efficiency and a 43% improvement in short circuit current in comparison with uncoated cells.

1. はじめに

単結晶 Si 太陽電池の反射防止膜(以下 ARC)として、一般に SiO_2 , TiO_2 および Al_2O_3 等の膜が蒸着法, スパッタ法により形成されている。また最近では陽極酸化法, 熱 CVD 法さらにスピニング法等の方法も用いられている。今回プラズマ CVD 法によるアモルファスシリコン窒化膜¹⁾, 又はプラズマシリコン窒化膜(以下 P-SiN)を適用した結果, 太陽電池の実用変換効率は ARC 形成前にくらべて40%以上の上昇がみられ, ARC として優れた性能を示すことがわかった。

2. 実験方法および結果

P-SiN 膜は耐水性およびアルカリイオン阻止膜にすぐれた膜で, 最近 LSI のパッシベーション膜として優れた性質を示し, その応用範囲も拡大されつつある³⁾。一方, 光学的特性である屈折率においては, 成膜条件によって大きく変化させることができる³⁾(波長5461 Å 光に対して1.3~3.4)。また低温生成も可能である等の諸

点を考え, 今回単結晶 Si p/n 型太陽電池の ARC としての応用を試みた。P-SiN 膜形成装置は平行平板電極を用いた一般的なものであるが, 反応炉内の初期真空度の調節にはターボ分子ポンプ(TMP)を用い, プラズマ中の原子, 分子, ラジカル等の存在を調べる為に四重極質量分析計(QMS)が接続してある。なお P-SiN 膜を形成する場合, 一般にはガス系として $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ が使用されるがわれわれは95% N_2 ガスバランスの5% SiH_4 ガスを使用した。又, 膜組成とくに Si 量を調節する実験のため95% H_2 ガスバランスの5% SiH_4 ガスを用いた。

2.1 ESCA による P-SiN 膜の組成分析

基板温度150~200°C, 5%シランガス(95% N_2 バランス)の流量を15 cm^3/min , 初期真空度 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$), 生成ガス圧を69.3 Pa (0.52 Torr), 出力25~30 W (電極直径200 mm, 間隔30 mm)の生成条件下で約20分前後, 単結晶 Si 基板上に P-SiN 膜を形成し, ESCA (X線光電子分光)を用いて表面組成を分析した。Fig. 1 にスパッタ後(2分間)の ESCA スペクトルを示す(X線: Mg, 10 kV, 30 mA)。その結果より検出された元素は O, N, C および Si の各元素であった。

* 昭和60年10月1日 第46回応物理学会講演会において講演

** 大阪電気通信大学(大阪府寝屋川市初町 18-8)

Fig. 1 ESCA spectral response after sputtering.

Fig. 2 The relation between etching depth and atomic ratio (Si/N, O/N) where parameters are initial pressure.

Fig. 3 The relation between refractive index and atomic ratio (Si/N, O/N).

そこでこれらの各元素がP-SiN膜の特性、特に光学的特性にいかに関係しているかを調べた。上述のP-SiN膜では酸素原子の量が異常に大きいので、酸素濃度の量を調節するために、反応ガス導入前の反応炉内の初期真空度を 1.33×10^{-1} Pa $\sim 1.33 \times 10^{-3}$ Paの間で変化させ、各初期真空度に対して前述と同じ生成条件でプラズマ放電を行いP-SiN膜を生成した。このようにして生成したP-SiN膜について、Fig. 2には、P-SiN膜表面からのエッチング深さに対する原子比Si/N、O/Nの変化をESCAにより測定した結果を示す。Fig. 3には原子比

Si/N、O/Nの変化と各初期真空度において生成し得られたP-SiN膜の屈折率との関係を示す。ここでエッチングは Ar^+ イオンのスパッタリングによって行なった。Fig. 2では、初期真空度の低下とともに原子比Si/N、O/Nとも増加し、Fig. 3では原子比Si/N、O/Nが増加するとともに屈折率が大きくなっている。初期真空度が低い場合プラズマ中に酸素原子又はイオンが増え、膜中の窒素に対して酸素の置換が起ると考えると、原子比Si/N、O/Nの増加が一応理解出来る。しかしながら、NとOの分極率の違いは小さく、このような置換によ

Fig. 4 The relation between refractive index and gas mixing ratio, where atomic ratio (Si/N) is also indicated in abscissa.

Fig. 5 The relation between etching depth and atomic ratio (Si/N, O/N) for various gas mixtures.

って屈折率の増加が起るとは考えられない。Lorentz-Lorenz の関係から膜中の Si の増加がなければ屈折率の増大は起らないと考えられる。次に P-SiN 膜が Si リッチになれば屈折率が上昇するかどうかを確かめるため 5%SiH₄ (95% N₂ バランス) ガスと 5%SiH₄ (95% H₂ バランス) ガスの二種類のガスを用い、原子比 Si/N を変化させる実験を行なった。生成条件は基板温度 150°C, 初期真空度 1.33×10^{-3} Pa, 生成ガス圧 80 Pa, RF 出力 25 W とした。二種のガス圧の和を 80 Pa に保つよう、流量計を用いて二種の混合ガスを種々流量比で流し (例えば N₂ バランスのシランガスを 70 Pa, H₂ バランスのシランガスを 10 Pa というように) P-SiN 膜を生成した。生成膜の屈折率をエリプソメータで測定した。結果を Fig. 4 に示す。Fig. 5 にこれらの膜の深さ方向の組成分析を行った結果を示す。Fig. 4, Fig. 5 より H₂ バランスシランガス流量比を大きくするに従って原子比

Si/N が増加し、同時に屈折率も上昇していることがわかる。すなわち屈折率の上昇は Si の増加によるものであることが明らかである。ただしこの実験で Fig. 5 に示すように原子比 O/N は一定であることに注意しておく。Fig. 4 の横軸には、Fig. 5 に対応して原子比 Si/N を記入してある。原子比 Si/N が 1.30~1.65 まで変化する間に、屈折率は約 1.8 から 2.5 まで増大している。以上の結果から、初期真空度を調節してプラズマ中の酸素原子の混合量を変えたとき、低真空で屈折率が増加したのは (Fig. 2, Fig. 3) 膜中に酸素原子が増えると共に Si が増加していると考えらるべきである。

さらに P-SiN 膜の生成条件として初期真空度、生成ガス圧、二種の混合ガスの流量比、基板温度および RF 出力の変化等の組合せにより屈折率を大きく変化させることが出来たがこれらの生膜条件を Table 1 に示す。

2.2 反射防止膜としての評価

Table 1 Parameters used for P-CVD

GAS MIXTURE	SiH ₄ /N ₂ : 5/95, SiH ₄ /H ₂ : 5/95
RF POWER	15~100 W
FREQUENCY	13.56 MHz
SUBSTRATE TEMP.	90~200°C
INITIAL PRESS.	$1.33 \times 10^{-1} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa
DEPOSITION PRESS.	50~100 Pa
GAS FLOW RATE	15~30 cm ³ /min.
DEPOSITION TIME	5~50 min.
DEPOSITION RATE	15~300 Å/min.
REFRACTIVE INDEX	1.3~3.4

Table 2 Optimum condition for single layer AR coating.

GAS MIXTURE	SiH ₄ /N ₂ : 5/95
RF POWER	25 W
FREQUENCY	13.56 MHz
SUBSTRATE TEMP.	150°C
INITIAL PRESS.	1.33×10^{-2} Pa
DEPOSITION PRESS.	70 Pa
GAS FLOW RATE	15 cm ³ /min.
DEPOSITION TIME	10 min.

単結晶 Si 太陽電池の効率を上昇させるには0.4~1.1 μm の波長, 特に0.7 μm 付近の反射を減少すれば最も効果的である。いま, 一層コートの ARC に対してはこの波長 $\lambda=0.7 \mu\text{m}$ に対し次式を満足するような屈折率 n , 厚さ d の膜を着ければよい²⁾⁴⁾。

$$\left. \begin{aligned} nd &= \lambda/4 \\ n &= \sqrt{n_{\text{Si}}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ただし, n_{Si} ……Si の屈折率

λ ……反射を最小にしたい光の波長

λ を0.7 μm とし, $n_{\text{Si}}=3.7$ に対して式(1)より $n=1.92$ の物質を $d=910 \text{ Å}$ 着ければよいことがわかる。一般的には屈折率が丁度1.92の物質がないので1.92に比較的近い物質が選ばれている。しかし P-CVD 法による P-SiN 膜においては上述の様に屈折率を変化させることができる。ここでは初期真空度の変化により屈折率を変える実験方法により上記理論値の n および d を得る方法を検討した。このため基板温度と屈折率・生成速度の関係, RF 出力と生成速度の関係, 各初期真空度での ARC 生成に対する太陽電池の I-V 特性等の諸実験を行い ARC としての最適条件を求めた。その結果を Table 2 に示す。このような条件下で得られた P-SiN 膜の屈折率は

Fig. 6 Spectral response of reflectance.

Fig. 7 Spectral response of short-circuit current.

1.90~1.92, そして生成速度は80~90 Å/min. であった。

2.3 太陽電池の反射防止膜への応用

単結晶 Si p/n 型太陽電池を試作し Table 2 の生成条件により受光面に P-CVD による P-SiN 膜を形成し, ARC としての応用を試みた。Fig. 6 は ARC 形成前後の反射率のスペクトル応答であるが ARC 形成後, 全波長領域で反射率が低下している。特に太陽電池に最も有効である0.7 μm 付近で反射率は零となり理論上, 非常に有効に働いている。Fig. 7 は同様に ARC 形成前後の定エネルギー入射光 (入射エネルギーは0.9 mW/cm²) に対する短絡電流のスペクトル応答であるが1.1 μm 以下の短波長側において大きく改善されていることがわかる (なお太陽電池の受光面積は1.9 cm² である)。

次にソーラシミュレータ (光源: Xe ランプ, エネルギー密度80 mW/cm²) を用いて I-V 特性を測定した (Fig. 8)。ARC 形成後かなり実用変換効率が上昇している。この様にして太陽電池を数十枚試作し最高の上昇率の素子から最低の素子まで適当にピックアップし7枚について NON-ARC の η_{pr1} (ARC 形成前の実用変換効率) と ARC の η_{pr2} (ARC 形成後の実用変換効率) および上昇率 ($\eta_{\text{pr2}}/\eta_{\text{pr1}}$) を Table 3 に示す。例えば最高の

Fig. 8 I-V characteristic before and after AR coating.

146%の上昇率などは一般の方法にくらべて10%以上も高い値であり ARC として十分応用できるものである。(Xe ランプは0.8~0.9 μm 付近に強いスペクトルがあり補正を行なう必要がある。本実験においてはレファレンス太陽電池を用いて照度設定し、光源の分光放射照度の違いを補正している)。

3. 結 言

一般に ARC を設けることにより、短絡電流は約30%ほど増加することが知られているが、ARC は通常蒸着やスパッタ法等の方法により形成するので比較的費用のかかるものである。これに比較して今回開発した方法によると ARC 形成後、短絡電流は42~43%、実用変換効率において最高46%とそれぞれ上昇が見られた。形成方

Table 3 Practical conversion-efficiency (η_{pr1}) before and (η_{pr2}) after AR coating and improvement ratios (η_{pr2}/η_{pr1})

$P_{in} = 80 \text{ mW/cm}^2$ (Xe lamp)

CELL No.	NON-ARC η_{pr1} (%)	ARC η_{pr2} (%)	$\frac{\eta_{pr2}}{\eta_{pr1}}$ (%)
1	7.02	9.85	140.3
2	6.37	9.15	143.6
3	6.72	9.81	146.0
4	6.76	9.55	141.2
5	7.07	9.84	139.2
6	7.70	10.47	136.0
7	8.21	11.24	137.0

法も非常に簡単で膜特性も従来のものにくらべて種々優れた点がある。今回一層コートについての報告であるが今後より改善が可能である多膜層の ARC についても研究したい。

〔文 献〕

- 1) H. Morita et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **21** Supplement 21-2, 47-51 (1982).
- 2) Harold J. Hovel: Semiconductors and semimetals (Volume 11 Solar Cells, 1975) p. 203.
- 3) 「電子材料」編集部: 超 LSI 時代のプラズマ化学 (工業調査会, 1983) p. 105,
- 4) 藤原史郎他: 光学薄膜 (共立出版, 1985) p. 22.
- 5) 菅野卓雄: 半導体プラズマプロセス (産業図書, 1980) p. 238.