

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「太陽電池製造装置用シランー水素濃度計の開発」

研究開発成果等報告書

平成24年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 バキュームプロダクツ株式会社

再委託先 独立行政法人産業技術総合研究所

目 次

第1章	研究開発の概要	2
1-1	研究開発の背景・研究の目的及び目標	2
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	7
1-4	当該研究開発の窓口	8
第2章	本論	9
2-1	小型濃度計の開発	9
2-1-1	小型濃度計制御部	9
2-1-2	小型濃度計測定子部	11
2-2	シラン-水素濃度計の評価	13
2-2-1	測定シラン濃度精度の評価	13
2-2-2	隔膜圧力計によるシラン濃度を基準とした測定シラン濃度精度の評価	15
2-2-3	低シラン濃度における測定シラン濃度精度の評価	16
2-2-4	測定シラン濃度の分解能評価	17
第3章	全体総括	19

第1章

1-1 研究開発の背景・研究の目的及び目標

<研究開発の背景>

本提案は、「高度化指針」の「二十、真空の維持」に関する技術の高度化を図るものである。真空装置を用いた製造法であるプラズマ化学気相堆積法によって製造される薄膜シリコン太陽電池材料製造において、「歩留まりの改善、故障率の低減、メンテナンス容易性の向上」を図るため、その製造材料の原料となるシラン-水素混合気体中のシラン濃度を製造プロセスにおいて簡便・安全に、かつ正確に測定することのできる濃度計を実用化する。

このような濃度計が実用化できれば、特に大面積の薄膜製造における歩留まりの向上、および均一性の向上に資することができる。

また、シラン-水素混合気体のシラン濃度は薄膜の特性および製造速度を決定する重要な作製条件であるため、この測定は極めて重要である。

現状このシラン濃度は、シラン-水素の流量比で試行錯誤的に調節して導入しているが、シランと水素の排気速度が異なるため、設定したシラン-水素流量比と必ずしも一致しない。さらにプラズマの有無、装置内温度、装置内壁への膜堆積状態によってシラン濃度が変化するため、これを常時監視することはプロセス管理上極めて有効であることは経験上知られている。

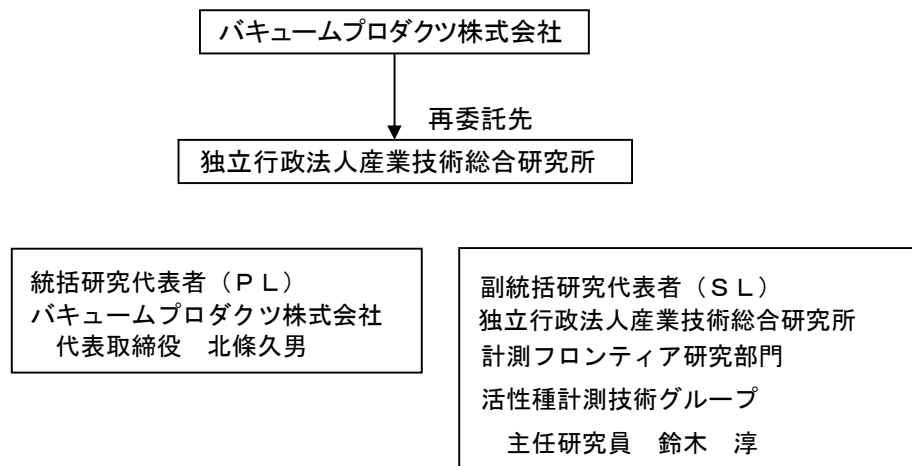
<研究目的>

本事業の目的は、太陽電池の性能・歩留まりの向上によって低コスト化を図るため、太陽電池製造装置の最適化と製膜プロセスに必要で、被測定系に影響を与えない、安全で高精度の小型シラン-水素濃度計を開発することである。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

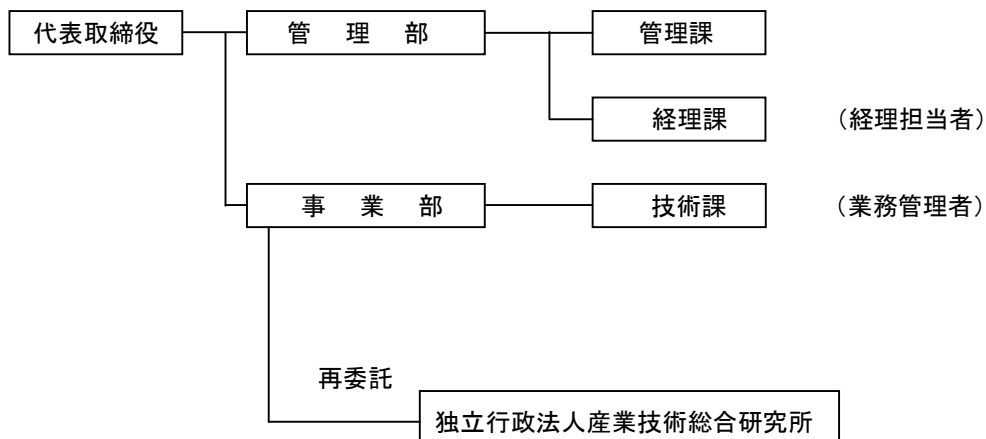
1) 研究組織



2) 管理体制

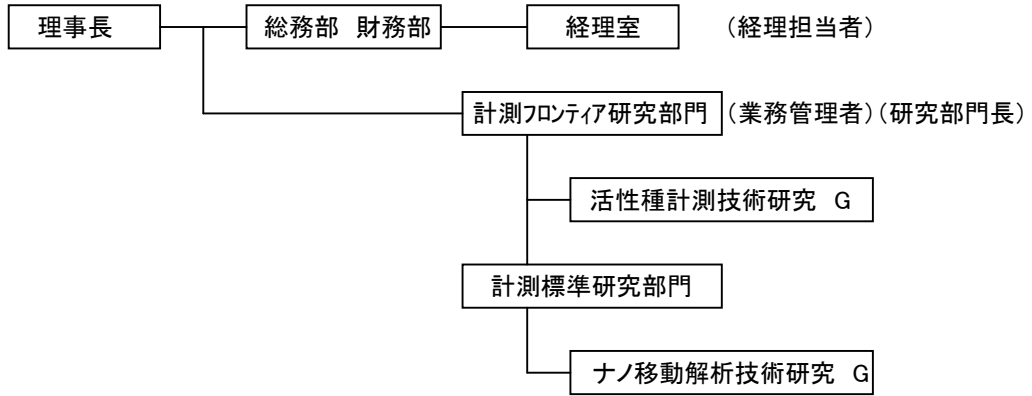
①事業管理者

[バキュームプロダクツ株式会社]



②再委託先

[独立行政法人産業技術総合研究所]



< 研究の内容 >

1. シラン-水素濃度計の高精度化

測定シラン濃度の精度を隔膜圧力計基準のシラン濃度と比較することにより、評価した結果、シラン-水素混合気体の圧力が 655 Pa 以上、シラン濃度 20~90vol.% の範囲において測定シラン濃度の精度が $\pm 2\%$ であった。目標値 1% までまだ達成できていないが、これは濃度算出のための式の係数を決定するための基となるデータの蓄積が不足していることが一因であり、データの蓄積を進めている。濃度計の高精度化に影響する周囲温度に対応するため、温度に最も影響を受けやすいセンサーヘッド部の恒温化を行い、 $30\sim 45^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に恒温可能な恒温槽及び温度制御装置を製作し、周囲温度 ($20\sim 40^{\circ}\text{C}$) に対し $45^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ を実現し、周囲温度の影響を無視できることが判った。

2. シラン-水素濃度計の信頼性評価

シラン-水素濃度計を太陽電池製造装置と同じプラズマ CVD 装置に取付け、シランガス 1.33×10^4 Pa 導入し、840 時間放置した。(これは太陽電池製造条件の圧力上限 1.33×10^3 Pa の 10 倍であり、8,400 時間に相当する)

その後バックグラウンド、測定シラン濃度の分解能等について評価を行い、バックグラウンドについてはシランガス中に放置前後の濃度表示はいずれも「0.00vol.%」と安定度に変化はなかった。また、測定シラン濃度分解能は放置前後で変化はなく、測定分解能は 0.01vol.% が得られた。

濃度計の信頼性で最も懸念される水晶摩擦圧力計のセンサー部水晶振動子は、オゾン (O_3) による加速試験を行った結果、 SiO_2 コート膜が非常に有効であることが判り圧力計本来の性能を確保し、耐久性が得られる適切な SiO_2 膜の製膜条件が得られた。

3. シラン-水素濃度計の小型化

濃度計の小型化は、構成している水晶摩擦圧力計 ($\Phi 2 \times 10\text{L}$) と隔膜圧力計 ($\Phi 65 \times 50\text{L}$) を比較すると明らかなように濃度計測定子は隔膜圧力計の大きさに決定されており、圧力計を小型化することが濃度計小型化への最も良い方法である。

試作した小型水晶隔膜圧力計は $4.9 \times 2.4 \times 0.75\text{t}$ の水晶材のみで構成されており、プロトタイプ機で採用している隔膜圧力計に比較すると大幅に小型化が実現できた。これまでの評価で得られた小型水晶隔膜圧力計の性能は、

- 計測範囲 : $1 \sim 10^5$ Pa
- 直線性・再現性 : ± 10 Pa max
- 分解能 : 0.3 Pa

であり、温度特性等の評価を進めている。

小型シラン-水素濃度計の制御部は小型水晶隔膜圧力計と水晶摩擦圧力計及び水晶温度計で構成するセンサーヘッドに対応するために設計・製作を行った。

製作した小型濃度計に使用する検量線を 133~1333 Pa の範囲でシラン濃度 10 % ごとに変えて測定した。開発当初、薄膜シリコン太陽電池を製造する作業圧力計は 1333 Pa 以上が主流であったが、最近、太陽電池の性能面から 1333 Pa 以下の作業圧力に移行しつつあるため、それに対応できるように検量線データを収集した。

1-3 成果概要

本事業の目的は、太陽電池の性能の向上と低コスト化を図るため、太陽電池製造装置の最適化と製膜プロセスに重要なシラン-水素混合気体の濃度を完全に簡便な小型シラン-水素濃度計を開発することである。

本濃度計は水晶摩擦圧力計出力が、一定圧力では混合気体中のシラン濃度に依存するという二成分気体濃度測定法(特許 3336384 号:研究実施者所有)の原理を利用して、濃度計の製品化を行うために必要な技術高度化を行った。

その結果、水晶摩擦圧力計と隔膜圧力計からの濃度算出法を確立し、シラン濃度計を表示するシラン-水素濃度計を開発することができた。

その仕様は表1の通りである。これらの結果はセンサーヘッドの恒温化や耐久性向上のためのコーティングの技術を行うことにより達成されたものである。さらに水晶隔膜を用いることにより、従来の10分の1のサイズの小型隔膜圧力計の開発にも成功し、シラン-水素濃度計のさらなる小型化だけでなく、小型隔膜圧力計のとしても魅力的な製品の芽をえることができた。図1-1-1は本プロジェクトにより開発した小型シラン-水素濃度計測定子とコントローラである。



図1-1-1 小型シラン-水素濃度計

項 目	開 発 値
濃度測定範囲	シラン : 0～100 vol.%
圧 力 範 囲	133～1,333 Pa
測定可能温度	室温～75℃ (温度補正可能域)
測定シラン濃度分解能	0.01 vol.%
測定シラン濃度精度	±2vol.% (シラン濃度 20～90 vol.%, 圧力≧667 Pa)
耐 久 性	8,400 時間以上 (1,333 Pa換算)
応 答 時 間	0.5 秒以下
表 示	3 桁デジタル
寸 法	測定子 200×150×70 (mm) コントローラ 200×90×330 (mm)
重 量	1 kg以下

表1 濃度計の性能

1-4 当該研究開発の窓口

バキュームプロダクツ株式会社(統括研究代表者: 北條 久男)

連絡先 TEL (042)320-2552

FAX (042)329-4625

E-mail hojoh@vac-p.co.jp

独立行政法人 産業技術総合研究所

(副統括研究代表者: 鈴木 淳)

連絡先 TEL (029)861-5461

FAX (029)861-5301

E-mail a-suzuki@aist.go.jp

第2章 本論

本プロジェクトは、太陽電池を真空装置に用いた製造法であるプラズマ化学気相堆積法(PECVD)によって製造される薄膜シリコン太陽電池製造において、シラン-水素濃度計の開発は、電池の性能歩留まりの向上に資することができる。特に大型太陽電池の薄膜製造における歩留まりの向上及び均一性の向上に有益である。

2-1 小型濃度計の開発

シラン-水素濃度計は圧力のみにも敏感な水晶隔膜圧力計と圧力と粘性に敏感な水晶摩擦圧力計で構成されている。濃度計の小型化は設置する場所に制限をうけないため、利用範囲が広がる利点がある。例えば、太陽電池製造装置の製膜室内の濃度分布データをリアルタイムで収集が可能で装置の最適化と薄膜の特性を決定する上で重要である。

2-1-1 小型濃度計制御部

図2-1-1は製作した小型濃度計制御系の構成図を示す。本濃度計は、粘性式圧力計の水晶摩擦圧力計部、感圧式圧力計の水晶隔膜圧力計部そして測定子内の温度を計測する水晶温度計部それぞれの制御部と二つの圧力計の出力から濃度を算出する濃度演算部から成る。濃度演算部は、二つの圧力計出力から被測定気体の圧力成分を除去することで気体の粘性を求め、気体の粘性と気体濃度の関係から濃度を算出し、DISPLAYで濃度を表示する。

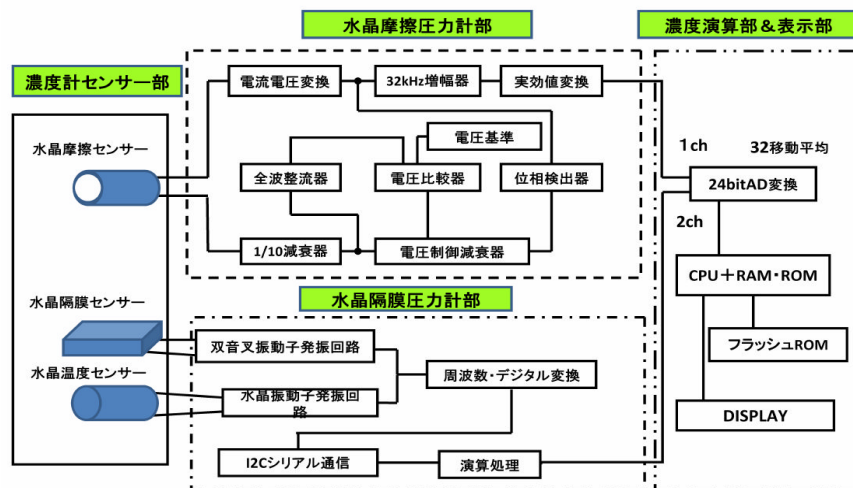


図 2-1-1 小型シラン-水素濃度計制御部

(1) 水晶摩擦圧力計

図2-1-2は本圧力計の制御系構成図である。圧力センサーは電流電圧変換器、電圧制御減衰器、1/10 減衰器及び比較器によって定電圧駆動形の自励発振回路を構成し、100mVピーク値の一定電圧で駆動している。電流電圧変換器の出力振幅は水晶振動子の共振インピーダンス (Z) に反比例する。これを直流として24bit 分解能のA/D 変換器でデジタル値に変換し、CPU に取り込み、演算によって共振インピーダンス(Z)とインピーダンス変化量 $\Delta Z (=Z-Z_0)$ とを求めている。

ここで Z_0 は振動子自身の固有インピーダンスである。振動子の共振周波数は周波数カウンタによって計算され CPU に取り込まれる。本振動子の共振周波数は温度と比例関係を有する特性があり、メモリーに記録してある周波数と温度との対照表を用いた演算により、センサー温度が求められ、その温度の値から Z_0 の温度による変化分 (ΔZ_T) を補正する温度補償法を採用している。

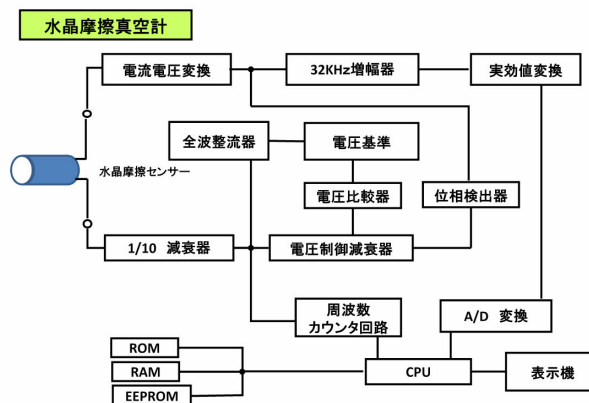


図2-1-2 水晶摩擦圧力計制御部

(2) 水晶隔膜圧力計

図2-1-3は水晶隔膜圧力計の制御系構成図を示す。

本圧力計は隔膜圧力計センサー素子の双音叉型振動子と温度計センサーの音叉型振動子を駆動する発振回路及び周波数をデジタル化するための発振器(TCXO)、プルアップ抵抗等、周辺部品がモジュール化されている。出力信号はCPU で圧力周波数と温度周波数をリニアライズ補正演算し、圧力カウント値、及び温度カウント値は1^oC インターフェースを介して圧力測定演算部の CPU と接続し、演算によって圧力を求め DISPLAY に表示している。圧力計に必修のセットポイント出力、アナログ出力を有し、大気圧とゼロ点を記憶、構成データを管理するEEPROM が実装されている。

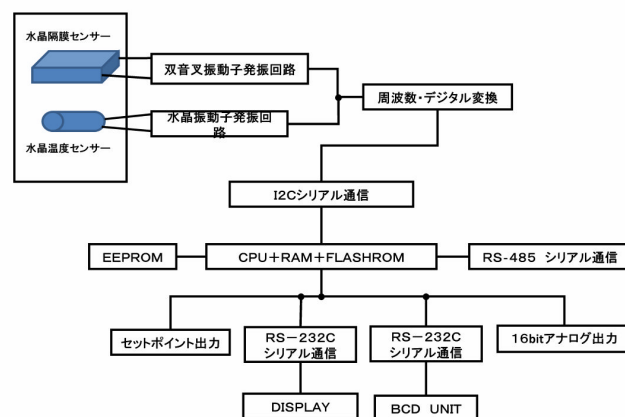


図2-1-3 小型水晶隔膜圧力計演算部

2-1-2 小型濃度計測定子

太陽電池製造の原料気体であるシランは、太陽電池製造以外の半導体工業分野でも使用され、非常に有用な物質であるが、空気に接触すると室温で発火する性質を持つため、濃度計測定子は安全性に十分配慮するとともに被測定系に影響を与えない構成にすることが重要である。

本濃度計に採用している水晶摩擦圧力計、水晶隔膜圧力計および水晶温度計の主要部は化学的に安定な水晶材であり、耐触性が高く、被測定系にほとんど影響を与えない。図2-1-4は製作した小型濃度計測定子で左側プロトタイプ機の測定子に比較し大幅な小型化を実現することができた。

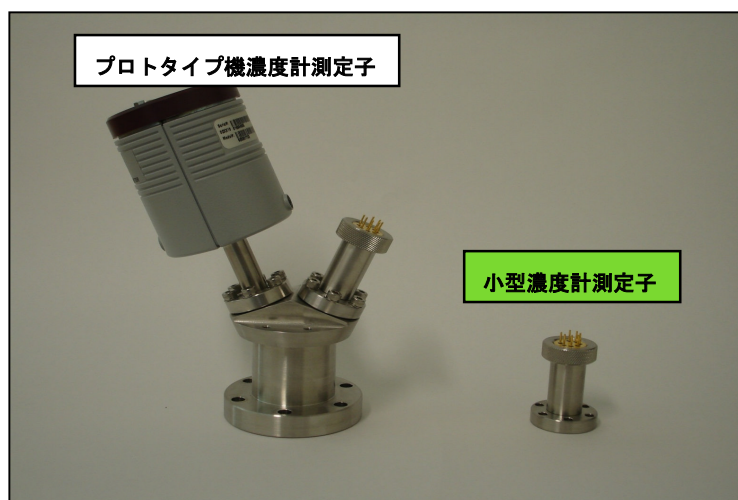


図2-1-4 濃度計測定子

(1) 水晶摩擦圧力計

水晶摩擦圧力計の原理は、水晶振動子の共振インピーダンスが気体の摩擦抗力によって、分子流領域では圧力の1乗に比例し、粘性流領域では圧力の1/2乗に比例する特性を利用している。特徴としては一つの感圧子で低・中真空領域の $10^{-2} \sim 10^{-5}$ Paの7桁以上の広範囲の圧力が測定可能である。感圧子の水晶振動子は $\Phi 2\text{mm} \times 6\text{mmL}$ と非常に小型で構造が簡単、堅牢で外部振動に対して強く、取り付け方向に制限がない。また振動子を励振する消費電力は $1\mu\text{W}$ 以下と非常に小さく、かつ電子やイオンなどの荷電粒子を伴わないため、被測定系に影響を与えることはない。その上、感圧子の素材は化学的・物理的に安定な水晶であるため経時変化が少なく、かつ広い温度範囲における信頼性の高い圧力計測が可能で、化学的活性な気体の圧力計測も対応しきる等の利点がある。

(2) 水晶隔膜圧力計

濃度計測定子の小型化は、プロトタイプ機で採用している市販の隔膜圧力計(Φ65 mm×50 mm L)を小型化することである。我々は優れた弾性材であり、化学的にも非常に安定な水晶材をダイヤフラムに採用することにより、Φ5mm×100 μm tのダイヤフラムでプロトタイプ機に採用した隔膜圧力計と同等の性能が得られることを検証し、小型水晶隔膜圧力計の設計・製造を開始した。

水晶隔膜圧力計は、ダイヤフラム部、センサー素子部そして基台部の3部品すべて水晶材で構成されており、周囲温度の変化による熱歪による性能低下を無視できる理想的な構成にしてある。水晶隔膜圧力計の圧力検出の原理は、ダイヤフラム部とセンサー素子部はダイヤフラム部の下駄の歯状の凸部とセンサー素子部の双音叉振動子の基部に接合し、ダイヤフラムのたわみ量に比例して双音叉振動子に圧縮、引張りの応力が伝達され、応力と周波数の関係から圧力を検出する方法である。

水晶隔膜圧力計は、形状異なる2タイプを試作した。

Aタイプは外形19.0×11.5×1.5t(容積 $3.28 \times 10^{-2} \text{cm}^3$) Bタイプは外形4.9×2.4×0.74 t(容積 $8.7 \times 10^{-3} \text{cm}^3$)である。感度はAタイプがBタイプより約3倍程度優れているが小型化を優先し、本プロジェクトではBタイプを採用することにした。Bタイプのセンサーを使用した水晶隔膜圧力計は、プロトタイプ機で使用した市販の隔膜圧力計Φ54×25L(容積 63.55cm^3)と性能は同等で、容積比で1/7300と大幅に小型化を実現できた。

(3) 水晶温度計

本温度計は、濃度計測定子を構成している水晶摩擦圧力計、水晶隔膜圧力計センサーの近くに設置、2つの圧力計センサーの温度補償用温度センサーとして使用している。

本温度計の原理は、水晶の結晶を温度係数が大きな方向に切断した音叉型水晶振動子を使用しており、共振周波数が温度の変化に対応して変化する特性を利用して、温度の変化を周波数の変化として検出している。図2-1-8は水晶温度計の周波数温度特性を示す。

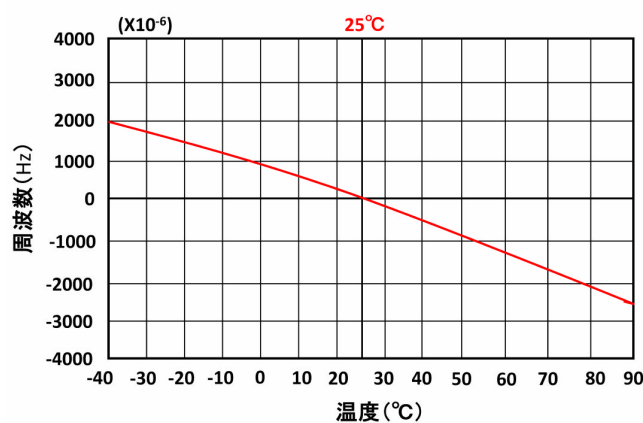


図2-1-8 水晶温度計周波数
温度特性

温度計測定子を構成している水晶摩擦圧力計、水晶隔膜圧力計及び水晶温度計のセンサー部はすべて音叉型水晶振動子を用いているため発振回路等が共通化できること、センサー出力が周波数であることから温度補償や濃度演算処理等にデジタル処理が可能でアナログ処理に比較してノイズ等の軽減に有効である。

2-2 シラン-水素濃度計の評価

2-2-1 測定シラン濃度精度の評価

濃度計の測定シラン濃度の高精度化を図るため、濃度表示された値の精度について評価した。濃度表示できるシラン-水素濃度計プロトタイプを図2-2-1に示す装置図のように設置した。真空装置及びガス供給系、データ収集機器は以前に使用したものと同様である。今回使用した濃度計プロトタイプはシラン濃度計算を単体で行うことが可能となっており、濃度表示できるが、今後の検討のため濃度の値の他、濃度計プロトタイプを構成する水晶摩擦圧力計及び隔膜圧力計の出力、基準となる装置付属の隔膜圧力計の出力、水晶摩擦圧力計中の水晶振動子の共振周波数、温度校正用水晶振動子の共振周波数などをPCに記録した。

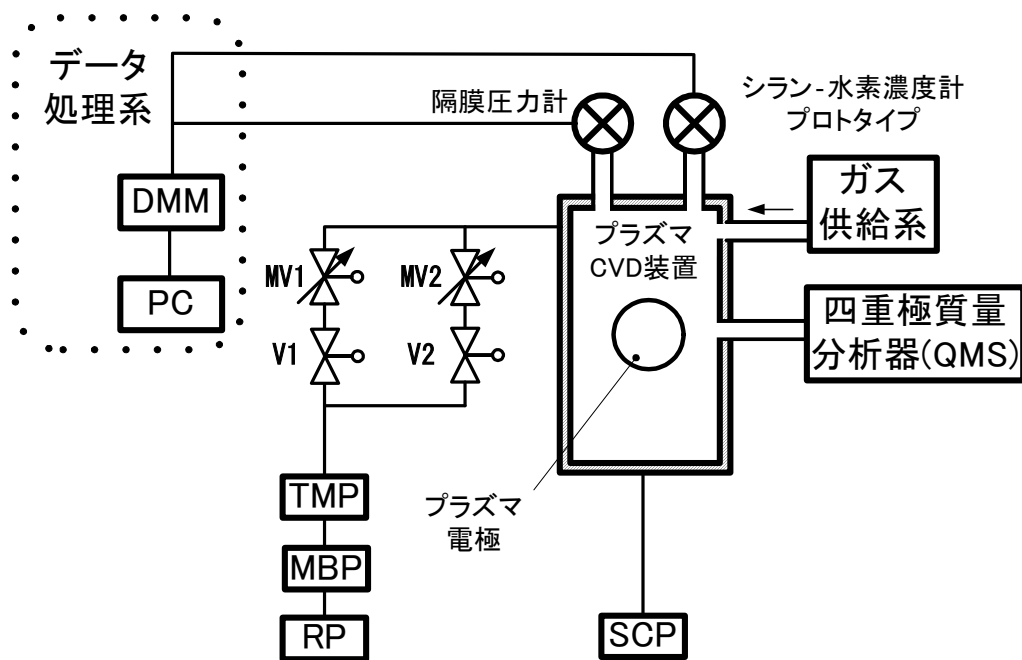


図2-2-1 濃度計評価装置概略図

以上の装置において、以前の測定と同様にシラン濃度を 0～100vol.%の範囲 10 vol.%ずつ変えて作製したシラン-水素混合気体に対して濃度計プロトタイプで測定を行った。これらのそれぞれのシラン濃度のシラン-水素混合気体は、真空排気口を閉じた真空装置に、所定の圧力を隔膜圧力計の指示値に従ってそれぞれ導入することにより作製している。なお、この際に使用した隔膜圧力計は真空装置に付属し、真空装置の圧力を測定するための機器であり、濃度計を構成する隔膜圧力計とは異なるものである。

圧力 133～1,333 Pa において行い、濃度計のシラン濃度表示値を圧力に対してプロットした結果を図2-2-2に示す。この図に示されるように濃度計のシラン濃度表示値はほぼ設定したシラン濃度と一致していることがわかる。この結果からこの濃度計プロトタイプを用いて実際に未知シラン濃度のシラン-水素混合気体中のシラン濃度が求められ、シラン濃度表示として直接シラン濃度を読み取ることが可能となった。

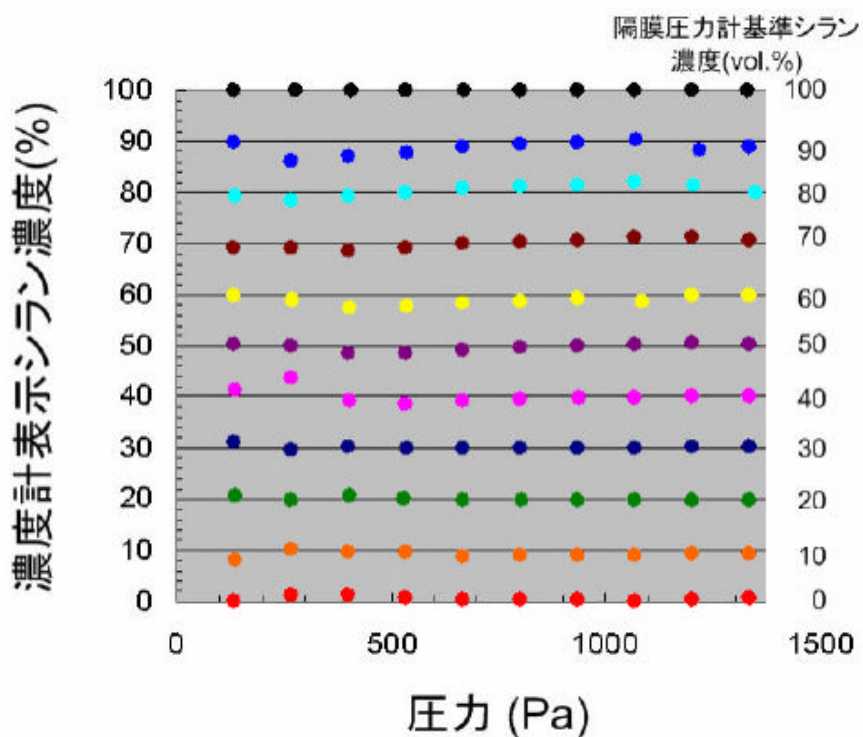


図2-2-2 濃度計表示シラン濃度の絶対圧力依存性

2-2-2 隔膜圧力計によるシラン濃度を基準とした測定シラン濃度精度の評価

シラン濃度を評価するためには基準として、ここでは図2-2-2の測定を行う際に使用した、設定したシラン濃度のシラン-水素混合気体の作製に使用した装置に付属の隔膜圧力計を基としたシラン濃度を基準とした。すなわち図2-2-2における、測定対象としたシラン-水素混合気体のシラン濃度を基準とした。この隔膜圧力計の精度は0.2%であるため、この指示値を用いたシラン-水素混合気体の隔膜圧力計基準のシラン濃度の精度はここで目標としている測定シラン精度1%よりは小さく、測定シラン濃度の精度評価をするには十分な性能を持っていると考えられる。

上述した隔膜圧力計準拠のシラン濃度を基準とし、濃度計プロトタイプが算出したシラン濃度との差を、隔膜圧力計準拠のシラン濃度で除したものを測定シラン濃度精度評価の指標とし、これを測定圧力に対し、作製した隔膜圧力計準拠のシラン濃度毎にプロットしたものが図2-2-3である。圧力 667 Pa 以上で隔膜圧力計準拠のシラン濃度が 20~90 vol.%の範囲では上記の定義による測定シラン濃度の基準シラン濃度との差は±2%と比較的良好であることがわかった。

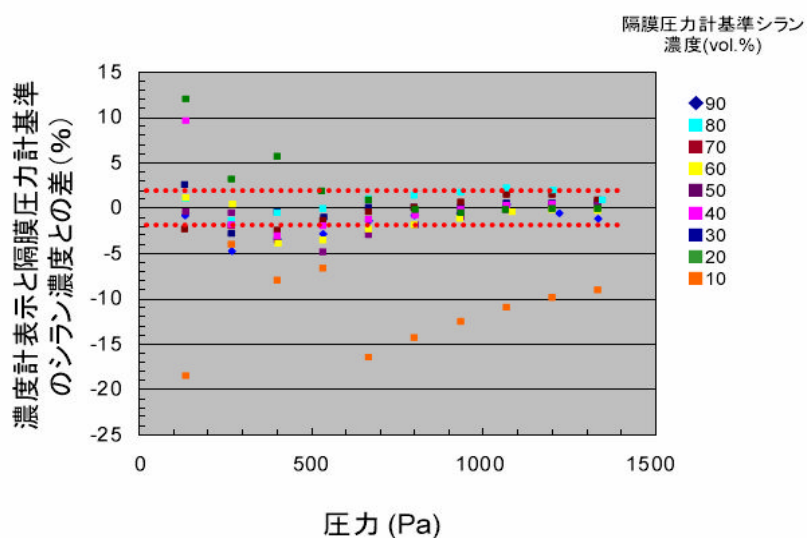


図2-2-3 測定シラン濃度と隔膜圧力計準拠シラン濃度との差

図2-2-3では圧力 533 Pa 以下の範囲と隔膜圧力計準拠のシラン濃度が 10vol.%の場合に濃度計プロトタイプが算出する測定シラン濃度の精度が比較的に悪い。533 Pa以下の範囲については、この範囲の圧力では気体の性質が分子流と粘性流との中間的な領域にあることが理由として考えられる。この領域は水晶摩擦圧力計の圧力算出に用いる式としても分子流領域の式と粘性流領域の式の間にあたるため、この水晶摩擦圧力計の

圧力算出の精度について検討することも必要であると考えられる。一方隔膜圧力計準拠シラン濃度が 10vol.%の場合に測定シラン濃度の精度が悪い理由としては、シラン濃度算出式を作成するための基となる測定データが、シラン濃度 10vol.%以下での測定が未計測であるために少ないことと、10vol.%という数字が他に比べて小さいために、同程度の測定シラン濃度の基準シラン濃度との差がより大きな誤差となることによるものと考えられる。

ここで測定した範囲の圧力、シラン濃度に限らず、さらなる濃度計測定シラン濃度の精度を向上させるひとつの手段としては、さらに多くの測定データを得ることである。これによりシラン濃度の算出式の精度が向上しこの式によって求められる測定シラン濃度の精度が改善されるものと考えられる。また、ここで評価した濃度計プロトタイプ of シラン濃度算出式は圧力が 267 Pa までとそれ以上の圧力範囲についてそれぞれ異なる式を用いているが、さらに圧力範囲を限定すればその範囲での測定シラン濃度精度を改善することができる。この場合、どの圧力範囲に限定するかは実際の薄膜シリコン太陽電池製造条件に応じて対応する必要があるため、濃度計ユーザーからの情報に基づいて行うことが実用化のために有効と思われる。

2-2-3 低シラン濃度における測定シラン濃度精度の評価

実際の薄膜シリコン太陽電池材料製造においてはシラン濃度が 10vol.%以下の低シラン濃度の条件がしばしば用いられる。例えば薄膜シリコン太陽電池材料のひとつに、微結晶と呼ばれる特別な構造を持つ材料がある。この微結晶はシラン濃度が 10vol.%以下と極めてシラン濃度が小さい製造条件で作製される。したがってこの 10vol.%以下のシラン濃度における測定シラン濃度精度を向上させることは実用化のために極めて重要である。これまでこの範囲のシラン濃度については測定が不十分であったため、濃度算出式へ反映させることができていない。そこで本年度は特にこの 10vol.%以下の条件において測定を行い測定シラン濃度の精度を評価した。この測定はシラン濃度 10vol.%における測定シラン濃度精度の向上にも貢献するものである。図 2-2-2 と同様に、装置付属の隔膜圧力計に準拠した低シラン濃度のシラン-水素混合気体に対して濃度計プロトタイプで測定を行い、算出される表示濃度を、それぞれの隔膜圧力計準拠のシラン濃度毎に圧力に対してプロットすると図 2-2-4 のようになる。ここで行った 10vol.%以下のシラン濃度に対する測定では、濃度計が表示するシラン濃度の数字は設定したシラン濃度と比較して大きく異なっており、測定シラン精度がかなり悪いことがわかる。このことは現状用いているシラン濃度算出の式が、この範囲のシラン濃度の測定データを反映していないことを示しており、図 2-2-2 においてシラン濃度が 10vol.%での測定結果の精度が良くないのもこれが原因と思われる。したがってこれらの測定データをシラン濃度算出式に反映させることによりこの範囲においても測定シラン濃度の精度が改善されるものと考えられる。

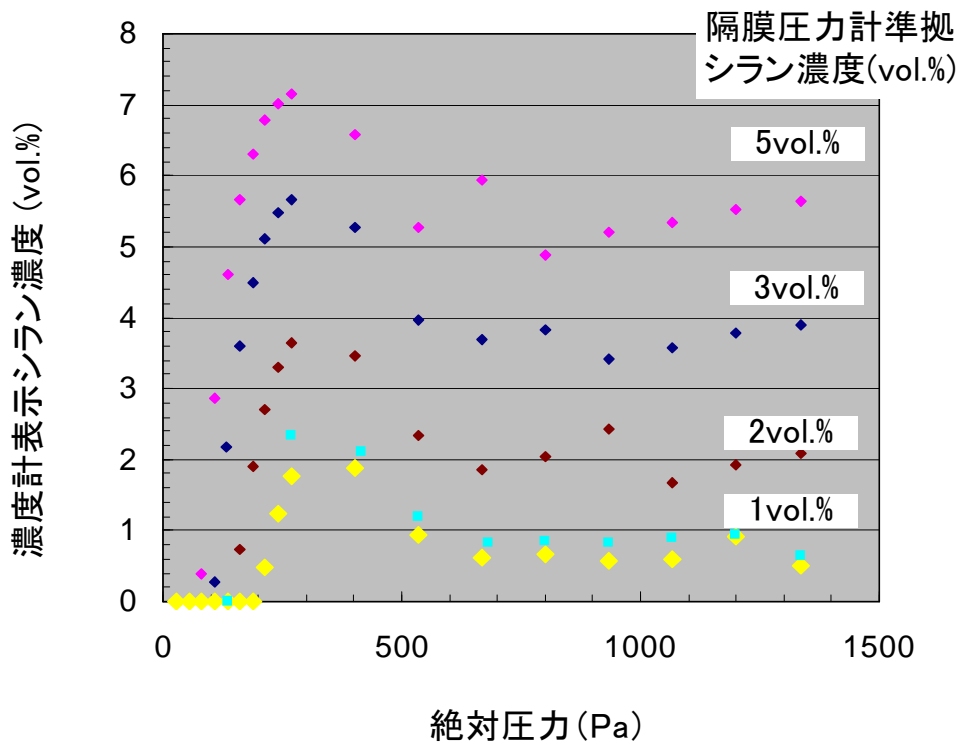


図2-2-4 低シラン濃度における濃度計表示シラン濃度の絶対圧力依存性

2-2-4 測定シラン濃度の分解能評価

次に測定シラン濃度の分解能について考察した。測定シラン濃度の精度が1%以内であっても、実際の薄膜シリコン太陽電池材料製造において十分な測定分解能が得られなければ実用的な濃度計にはならず、実用化が困難になる。ここではシラン濃度1vol.%において有効数字2桁のシラン濃度の変化が検出できる分解能を想定し、必要な測定シラン濃度分解能として0.01vol.%を想定した。隔膜圧力計準拠シラン濃度が1.03vol.%のシラン-水素混合気体を濃度計プロトタイプで測定した際の表示シラン濃度の時間変化を図2-2-5に示す。時間経過と共に濃度計表示シラン濃度は変化するが、その変化量は0.01vol.%以下の範囲に収まっており、ここで測定したがシラン濃度1vol.%近辺のシラン濃度において測定シラン濃度分解能0.01vol.%を達成できていることがわかった。

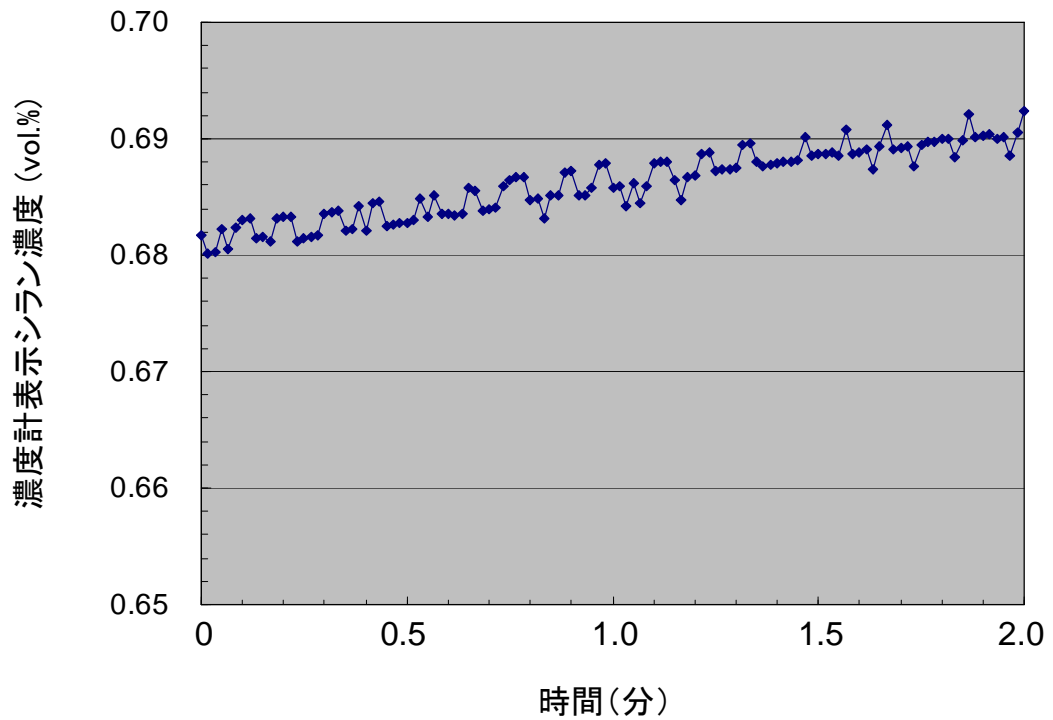


図2-2-5 隔膜圧力計準拠 1vol.%シラン濃度設定時の濃度計表示シラン濃度の時間変化

まとめ

現状の濃度計プロトタイプにおいて、測定シラン濃度の精度としては、圧力 667~1,333 Pa の範囲で隔膜圧力計準拠のシラン濃度に対して±2%以内を達成した。それ以外の条件では精度が劣るが今後、シラン濃度算出式作成のため測定データを増やしていくことによって精度向上が可能であると考えている。

第3章 全体総括

本プロジェクトは、プロトタイプ機の濃度計によって耐久性、信頼性、測定分解能および測定精度の安定性等の諸データを小型水晶隔膜圧力計と水晶摩擦圧力計で構成する小型シラン-水素濃度計に取り入れ、その後に評価する予定で計画を立案したが震災と節電の影響で再委託先である産業技術総合研究所(つくば市)に設置してある太陽電池製造装置が使用できない状態が続き、小型濃度計の評価を計画通り進めることができなかった。

濃度計の小型化はプロトタイプ機の測定子を構成している水晶摩擦圧力計($\Phi 2 \times 10L$)と隔膜圧力計($\Phi 65 \times 50L$)を比較すると明らかなように濃度計測定子は隔膜圧力計の大きさで決定されており、隔膜圧力計を小型にすることが濃度計測定子の小型化への最も良い方法である。我々は隔膜圧力計のダイヤフラム部に化学的・物理的に安定で非常に優れた弾性材である水晶を採用することにより小型化が図れることに着目し、小型水晶隔膜圧力計を試作した。試作した水晶隔膜圧力計は $4.9 \times 2.4 \times 0.75t$ の水晶材のみで構成されており圧力検出に水晶振動子を採用しているため、温度補正等が容易でデジタル処理が可能であることから、ノイズの少ない、高精度で小型の隔膜圧力計が実現できた。これは濃度計測定子の小型化に寄与するだけでなく、真空計用として事業化が図れる十分な性能を有している。

濃度計の測定精度に影響する周囲温度に対応するためソフト的には水晶摩擦圧力計および水晶隔膜圧力計の温度補正方法について検討を進めているが、ハード的にも対応するため濃度計測定子およびプリアンプ部の恒温化についても検討を行い、 $30 \sim 45^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ に恒温可能な恒温槽および温度制御装置を製作し、周囲温度に影響を受けにくい測定子およびプリアンプ部にすることができた。

濃度計の信頼性で最も懸念される水晶摩擦圧力計のセンサーである音叉型水晶振動子は、オゾン(O_3)による加速試験の結果、 SiO_2 コート膜が非常に有効であることが判り圧力計本来の性能を維持し、耐久性が得られる適切な SiO_2 膜の製膜条件を見出すことができた。これは水晶摩擦圧力計の耐蝕性の優れた圧力計として今後事業化を検討している。

濃度計の耐久性については濃度計を太陽電池製造装置と同じプラズマ CVD 装置に取付け、シランガスを $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$ 導入し、840 時間放置した。これは太陽電池製造条件の圧力上限 $1.33 \times 10^3 \text{Pa}$ の 10 倍であり、8400 時間の耐久性テストに相当する。

耐久性については放置後、バックグラウンド、測定シラン濃度等について評価を行い、バックグラウンドについてはシランガス中に放置前後の濃度表示はいずれも 0.00vol.% と安定度に変化はなく、またシラン濃度分解能は放置前後で変化はなく、測定分解能は 0.01 vol.% が得られた。

濃度計の測定精度については目標値1%を設定していたが、現在測定シラン濃度の精度を隔膜圧力計基準のシラン濃度と比較する評価の結果、シラン-水素混合気体の圧力が655Pa以上、シラン濃度20~90 vol.%の範囲において測定シラン濃度が±2%である。これは濃度算出式の係数を決めるための基となるデータの蓄積が不足していることが一因であることが判明しており、今後データの蓄積を進めていく予定である。

小型シラン-水素濃度計の評価については、水晶隔膜圧力計の製造が市場に出るまで更に時間を要するため進めることができない状況にあるが、試作した水晶隔膜圧力計で十分評価しており、入手できれば評価に着手できる。

以上、本プロジェクトの主な研究テーマに対して総括した。一部計画通り目標を達成できないテーマもあったが全体として90%以上の達成度である。

残り10%の研究課題については、今後、独立行政法人産業技術総合研究所と共同研究契約を締結し、進めていく予定である。

最後に、濃度計プロトタイプ機の製作に協力していただいたブイピイアイ株式会社、震災等の不測の事態にも拘らず本プロジェクトを遂行していただいた再委託先の独立行政法人産業技術総合研究所 研究開発担当者、そしてシラン-水素濃度計の評価に太陽電池製造装置の使用を許可していただいた同、独立行政法人産業技術総合研究所・太陽光発電センターの皆様に感謝したい。

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。