平成２１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−水素濃度計の開発」

研究開発成果等報告書

平成２２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

目次

第1章　研究開発の概要

１－１　　研究開発の背景･研究の目的及び目標
１－２　　研究体制
１－３　　成果概要
１－４　　当該研究開発の窓口

第2章　本論

２－１　　新型シラン-水素濃度計測定子の開発
２－１－１　濃度計の原理
２－１－２　濃度計測定子の開発
２－２　　濃度計制御部の開発
２－３　　シラン-水素濃度測定のための検量線の作製
２－３－１　研究概要
２－３－２　研究の目的
２－３－３　研究の方法
２－３－４　研究の成果および考察
２－４　　シラン-水素濃度計の高精度化
２－４－１　水晶摩擦圧力計の高精度化
２－４－２　測定雰囲気温度の測定への影響評価

第3章　全体総括

第1章　研究開発の概要

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 〉

太陽光発電はクリーンで無尽蔵の太陽エネルギーを利用するため、地球温暖化を防止する上でも有望で、将来のエネルギーとして大きな期待が寄せられている。現在普及しているシリコン系、太陽電池の発電コストは、家庭用電力の約3倍　、業務用電力の約6倍と以前割高である。今後、太陽電池のさらなる普及を目指すには、太陽電池の性能の向上と低コスト化が不可欠であり、その実現には川下太陽電池メーカーが抱えている品質・生産装置の最適化が強く望まれている。

シリコン系太陽電池の薄膜形成は、プラズマ化学気相堆積法（PECVD）によってシラン−水素混合雰囲気中で成膜されるが、シラン−水素濃度比は膜構造・物性を決定する重要な製膜条件である。

太陽電池製造の原料気体であるシラン−水素混合気体は、粘性が大きく異なる気体成分から成るため、配管中を輸送することにより気体の分圧比が流量調整器の流量比と異なってくる。さらに成膜室を排気する真空ポンプはシランと水素で排気速度が異なるため、室内の濃度及び分布をより複雑なものにしている。そこで装置に濃度計を直接取り付けて、装置内の気体成分分圧を計測する手段が強く望まれている。

気体成分分圧を計測する方法として、質量分析器を用いた気体分析があるがこのような気体分析は、四重極質量器（QMS）に限らず、被測定系からのガスサンプリングを必要とするため、被測定系の圧力・濃度に影響を与える。また太陽電池の成膜条件である 100 Pa以上の圧力領域でのガスサンプリングを行う場合、この手法では多段の差動排気を行う必要があるため分析器が大型で高価格になり現実的でない。

このような現状から、太陽電池の性能・歩留りの向上を図ることを目的として、被測定系に影響を与えないで安全、且つ小型の「太陽電池製造装置用シラン−水素濃度計」を研究開発し、商品として市場に出す本事業が採択された。

〈 研究目的 〉

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必要な・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。

〈 研究内容 〉

1．新型シラン−水素濃度計測定子の開発

シラン−水素混合気体の濃度の計測は、気体の粘性が濃度に相関があることにより、気体の粘性を計測し濃度を算出する方法である。濃度計測定子は水晶摩擦圧力計と隔膜圧力計で構成されており、今回3台試作し、評価を行う。

2．濃度計・制御部の開発

濃度計測定子の水晶摩擦圧力計は粘性と圧力の双方の影響を受け、隔膜圧力計で計測した圧力によって水晶摩擦圧力計で計測した圧力成分を除去して粘性成分を算出し、メモリーに入れてある検量線データから濃度計算器により濃度を表示する。濃度計測定子の電源、測定系、濃度計算器等の制御部は試作機2台製作、プロトタイプ機2台開発する。

3．実験評価装置の準備

- 水晶摩擦圧力計と隔膜圧力計のセンサ部である水晶振動子の真空特性（圧力対インピーダンス、圧力対周波数、インピーダンス対温度）とダイヤフラム測定子の真空特性を測定、評価できる真空装置を準備する。
- 濃度計の予備評価を行う。二成分混合気による CVD 装置を準備する。
- 実際の太陽電池製造装置におけるシラン−水素混合気体による検量線の測定、濃度計の実験はシランが特定高圧ガスであることから産業後術総合研究所　第2事業所　2－13棟（ナノ棟）で行う。

4．シラン−水素濃度測定のための検量線の作成

試作した濃度計測定子と制御部（電源、測定系）を評価用真空装置にて予備評価で二成分混合気体、濃度を計測できる見通しを得た後、産総研の太陽電池製造装置でシラン−水素による検量線の作成を行う。

5．シラン−水素濃度計の高精度化

濃度計を構成する水晶摩擦圧力計は、圧力−インピーダンス特性を利用しており、インピーダンスの周囲温度による影響を可能な限り少なくし、インピーダンス変化が粘性・圧力のみの成分にすることが濃度計の高精度化に繋がる。

- 水晶摩擦圧力計のセンサ部音双型水晶振動子の温度に対して、インピーダンス変化が約 15℃を頂点とする二次曲線を呈し、粘性・圧力測定に大きな影響を与える。この温度によるインピーダンス変化を補正する方法を確立する。
- 周囲温度の影響はセンサ部の水晶振動子以外に濃度測定子と制御部も受ける。恒温槽に濃度計を設置し、周囲温度の影響を受けにくい回路構成部品を選定

するためのデータを収集する。

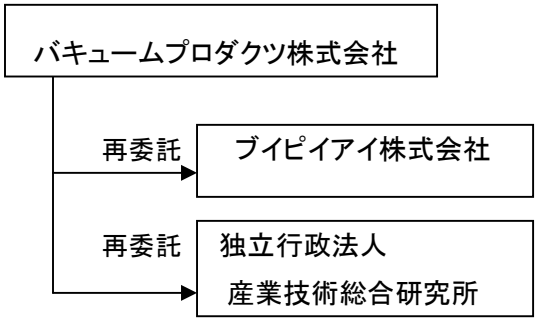
6．濃度計の信頼性評価

本事業は約半年と期間が短く、フィールドテスト等の信頼性の評価については平成22年4月以降の予定である。

１－２　研究体制

(1)研究組織及び管理体制

１）研究組織（全体）

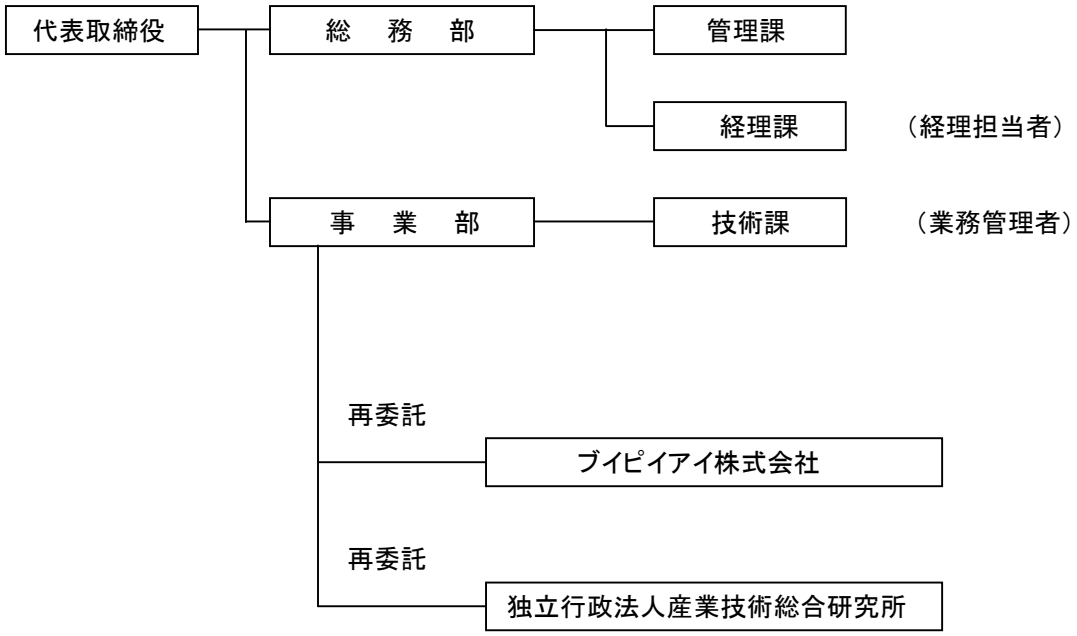


統括研究代表者（Ｐ　Ｌ） バキュームプロダクツ株式会社 代表取締役　北條久男	副統括研究代表者（Ｓ　Ｌ） 独立行政法人産業技術総合研究所 主任研究員　鈴木　淳

2）管理体制

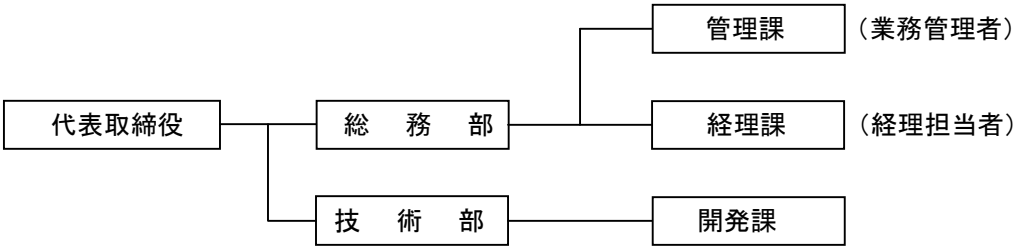
①事業管理者

［バキュームプロダクツ株式会社］

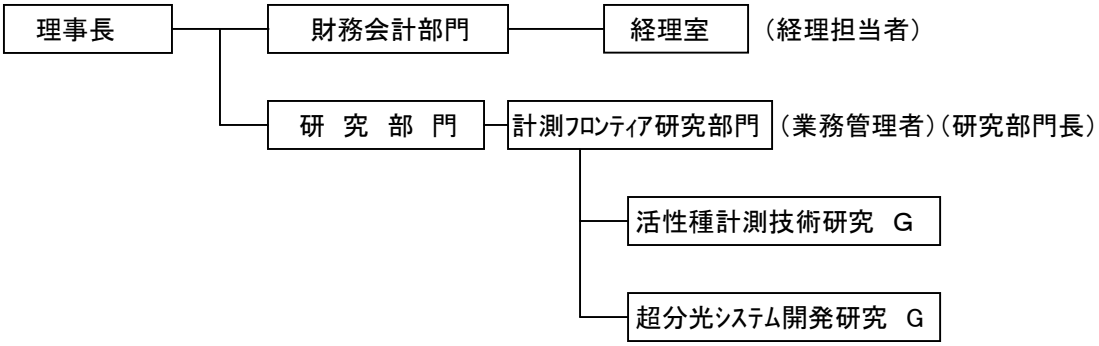


②再委託先

［ブイピイアイ株式会社］



［独立行政法人産業技術研究所］

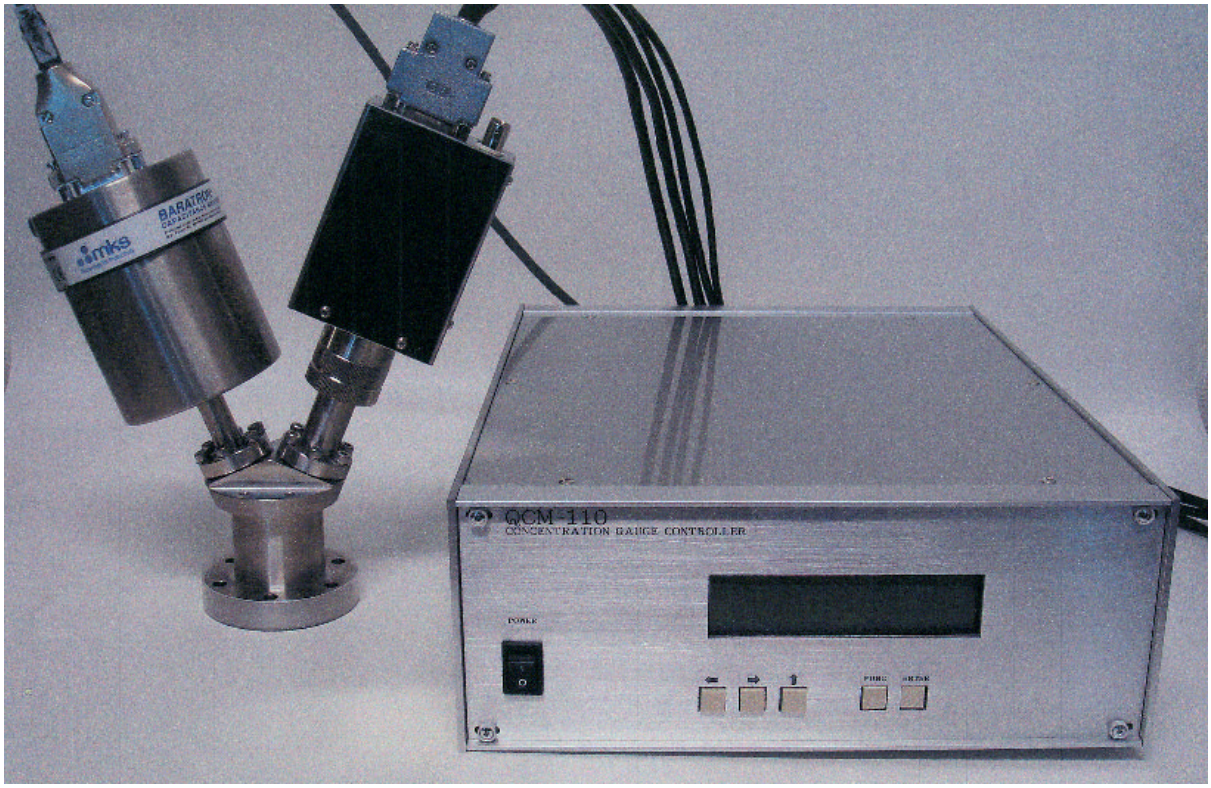


１－３　成果概要

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-水素濃度計を開発し、商品として市場に出すことである。この目的を達成するために実施計画書製品プロトタイプ機の目標仕様を提示したが、本事業で得られた研究成果を目標値と表1に対比した。

写真は本事業により開発した太陽電池製造装置用シラン－水素濃度計のプロト機である。

本事業の開発時間の関係上、濃度計の応用に重要な濃度計の小型化については当初の計画通り検討を行い、実用化の可能性が高いことが判明したが、開発した濃度計のフィールドテストを含めた評価が十分でなく商品として市場に出すことはまだ無理であるが、性能面ではほぼ目標値を達成することができた。



項　　目	目標値(実地計画書)	開　発　値
原　　理	気相中の水晶振動子が受ける摩擦力は、気体の粘性、分子流、圧力に依存する。圧力を別途隔膜圧力計で計測し、混合気体の分子量及び粘性に相関する量を求めることにより二成分混合気体の濃度を測定する	気相中の水晶振動子が受ける摩擦力は、気体の粘性、分子流、圧力に依存する。圧力を別途隔膜圧力計で計測し、混合気体の分子量及び粘性に相関する量を求めることにより二成分混合気体の濃度を測定する
用　　途	ｼﾗﾝ-水素濃度計側	ｼﾗﾝ-水素濃度計側
対　　称	気相	気相
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ方式	経路、装置に直接設置	経路、装置に直接設置
圧 力 範 囲	100～10^5Pa	100～10^5Pa
濃度測定範囲	シラン 0～100 *vol* %	シラン 0～100 *vol* %
ｼﾗﾝ濃度分解能	0.05%以下(*at* 100 Pa) 0.01%以下(*at* 1.3kPa)	0.027%以下(*at* 133 Pa) 0.015%以下(*at* 2.7 kPa)
応 答 時 間	0.5 秒以下	0.5 秒以下
出　　力	電圧	電圧
表　　示	3桁デジタル	5桁デジタル
寸　　法	100Φ×150L(測定子)	測定子 200×150×70 コントローラ 200×90×330
重　　量	1 kg以下	1.8kg
価　　格	75万円	

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

ブイピイアイ株式会社　（担当: 小林　太吉）
連絡先　TEL　(0555) 72-4570
FAX　(0555) 72-2892

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

第2章　本論

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、本事業によるシラン-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および均一性の向上に有役である。

２－１　新型シラン-水素濃度計測定子の開発

２－１－１ 濃度計の原理

我々が開発した二成分混合気体濃度計測法（特許３３３６３８４号）は種類が既知な二成分から構成される混合気体において、図２-１-１に示すようにそれぞれの気体の濃度を水晶摩擦圧力計（Ｑゲージ）および隔膜圧力計（Ｄゲージ）を用いて測定することにより求める方法である。この方法はＱゲージの出力が測定する気体の圧力、粘性及び分子量に依存した出力を生じることを利用するものである。Ｑゲージ測定の出力は圧力表示であるが、その元となる水晶振動子の回路のインピーダンス変化ΔＺは粘性流領域においては次式で表されることが知られている[1]。

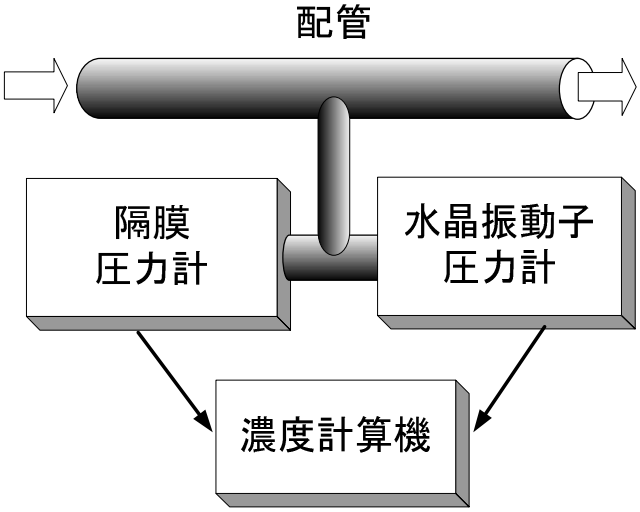


図2-1-1　濃度測定の原理図

$$\Delta Z = C(6\pi\eta R + 3\pi R^2\sqrt{2\eta\rho\omega}) \qquad (2\text{-}1\text{-}1)$$

上式でCは定数、Rは水晶振動子の厚さ、ωは共振周波数である。ここで混合気体の粘性及び分子量について考えると、これらはこの混合気体を構成するそれぞれの気体と相関する。特に種類が既知な二種類の気体のみから成る混合気体の場合には混合気体の粘性及び分子量は構成気体の濃度比に依存し、これによって一意に決定されるから、Qゲージ測定によって得られる混合気体の粘性及び分子量に相関する出力から混合気体を構成するそれぞれの気体の濃度比を測定することができる。ただしこの際Qゲージ出力には圧力の影響も含まれていることから、その影響を取り除くために別途Dゲージなどで絶対圧力を測定しその影響を補正する必要がある。以上から本研究におけるシラン－水素混合気体中のシラン濃度測定には図2-1-1のような構成が必要となる。この構成はその他の測定法と比較しても極めて簡便である。

本測定法は他のエネルギーや大掛かりな装置を必要としないため装置構成自体が簡便であり、水晶振動子のサイズも1センチ以下と極めて小さく、測定装置として小型化できる。以上の特徴は実用化されたプラズマプロセスへの直接的な導入を図る際に極めて有利な点である。

2－1－2 濃度計測定子の開発

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。

図2-1-2は、今回試作したシラン－水素濃度計測定子部（プリアンプ含む）である。各種太陽電池製造装置に対応可能なように隔膜圧力計は恒温槽があるものとない圧力計の2機種の測定子を試作した。以下、構成する濃度計を構成する粘性式圧力計を感圧式圧力計について検討した。

図2-1-2　シラン－水素濃度計測定子

まとめ

本章では、濃度計の原理を簡単に説明するとともに水晶摩擦圧力計が濃度計を構成する粘性式圧力計として最も適した圧力計であることを示した。一方、感圧式圧力計については今回市販のものを採用したが、決定にあたってはカタログ値より圧力計の不確定性を検討し、濃度計に使用できる性能であることを確認した。濃度計測定子は濃度計測精度を第一に設計を行った。すなわち、水晶摩擦圧力計と隔膜圧力計の圧力測定ポイントが同じであること、将来水晶摩擦圧力計（プリアンプも含む）と隔膜圧力計を同一恒温槽で制御できることを考慮した。水晶摩擦圧力計の測定子は試作機では1つの水晶振動子で圧力センサ機能と温度センサ機能を持つ振動子で構成したが、プロト機では圧力センサ機能と温度センサ機能をそれぞれの振動子で行うため、開封タイプの振動子と封じ切りタイプの振動子の二つの振動子で構成している。これらの詳細は2-4章、2-4-1項を参照されたい。

参考文献

［1］ 国分清秀、平田正紘、小野雅俊、村上寛、戸田義継：真空29（1986）101

２－２ 濃度計制御部の開発

２－２－１ 濃度計評価用真空装置

図2-2-1に濃度計の試験、評価に使用する濃度計評価用真空装置を示す。本装置は太陽電池製造を想定したプラズマ室と水晶摩擦圧力計のセンサである水晶振動子の圧力校正、温度特性等を計測する校正室から構成されている。本装置の排気は太陽電池製造圧力でも十分な排気性能を確保するため 390ℓ/s 広帯域型磁気軸受ターボ分子ポンプと油の汚染を防ぐため 250ℓ/min のドライポンプを使用している。プラズマ室は、太陽電池製造と同じ条件が得られる様に基板加熱機構、スパッタ源を装備し、シラン－水素を想定した2成分気体を導入できる気体導入系と気体導入した気体の圧力及び分圧を計測できる四重極質量分析計が設置されている。校正室は、被校正圧力計の基準圧力計である高精度隔膜圧力計（MKS390型）の 1000*Torr* 、1*Torr* 測定子が設置され、校正室の圧力を 10^{-1}Pa～10^{5}Paまで自動的に排気できるシステムにしてあり、この領域の校正データをコンピュータに取り込み、ROM 化するためのデータを収集可能にしてある。

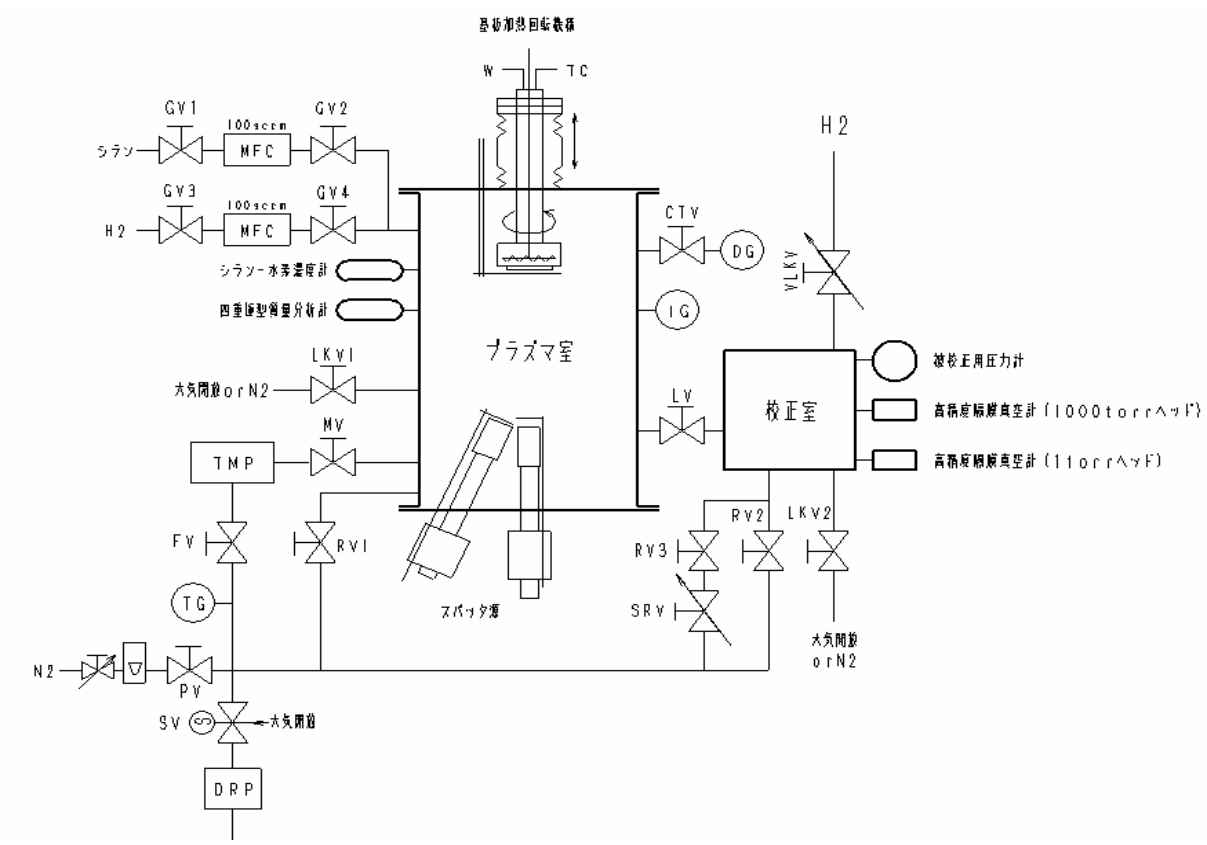


図2-2-1 濃度計評価用真空装置

２－２－２　濃度計試作機、プロトタイプ機の開発

図2-2-2に 試作したシランー水素濃度計のプロトタイプ機のブロック図を示す。本濃度計は、粘性式圧力計の水晶摩擦圧力計部、感圧式圧力計の隔膜圧力計部、そしてこの二つの圧力計から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する濃度演算器からなる。濃度計の測定精度は粘性式圧力計として採用している水晶摩擦圧力計のセンサである水晶振動子のインピーダンス変化量を可能な限り安定に分解能をよく読み取るための電気回路系とソフト及び温度変動を補償する電気回路系とソフトで決定される。

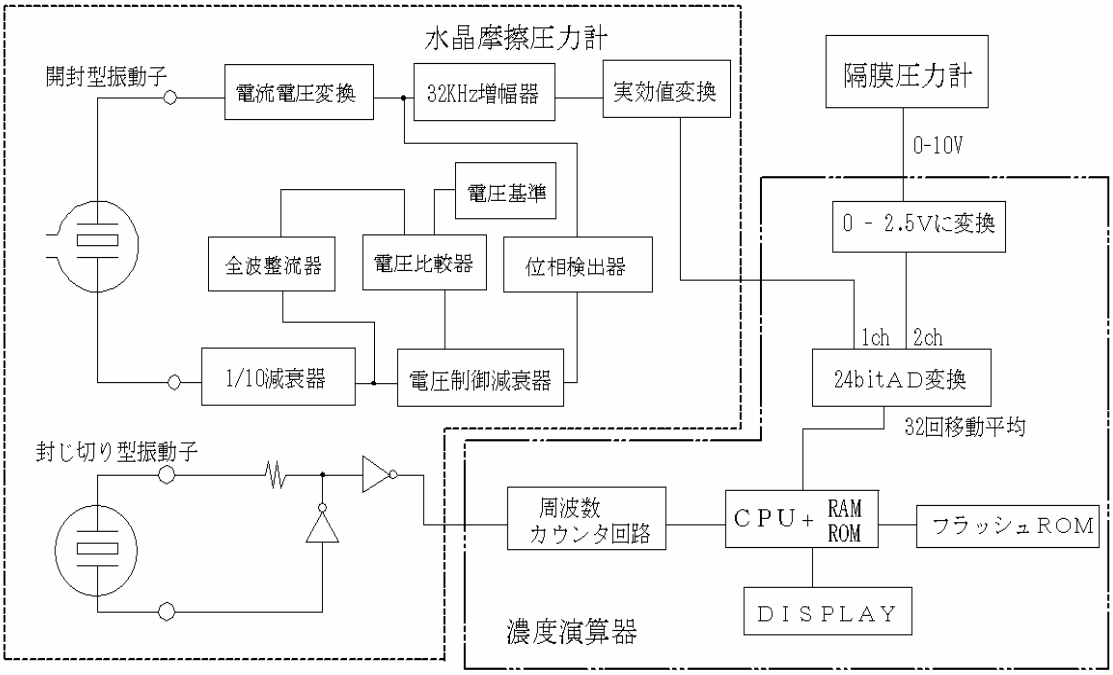


図2-2-2　濃度計ブロック図

まとめ

濃度計制御部の試作機では16 *bit* AD 変換器を採用したが、データ処理能力が低く精度の点で問題があることが判明した。プロト機では24 *bit* AD 変換器に変更し、インピーダンス変化量を分解能よく安定に読み取ることが可能となり、濃度計の精度を向上することができた。また水晶振動子の温度補償においては、試作機では1つの振動子で圧力センサ機能と温度センサ機能を持つ振動子で温度補償を行ったが、プロト機では圧力センサ機能と温度センサ機能を別々の振動子で独立に行う温度補償方法を採用し、温度による圧力変動誤差0．1％以内に抑えることが可能となった。

２－３　シラン-水素濃度測定のための検量線の作製

２－３－１. 研究概要

我々が開発した水晶振動子を用いた計測法は気体の粘性及び分子量に相関する量を測定することにより気体の濃度を測定する方法であり、測定するガスを反応させること無く測定できるため簡便に、シランや水素のような反応性の高いガスでも測定できる。また測定に際し気体のサンプリングが不要のため測定時に圧力変化が生じず、薄膜太陽電池製造プロセスでの条件である100 Pa以上の高い圧力でも測定できる。さらに水晶振動子のサイズは小さいため装置全体を小型化でき、配管のような流れのある場所、狭い場所にも簡便に取付けて容易に測定できる。以上のように本方法は実際の製造装置への応用が極めて容易な方法である。

２－３－２. 研究の目的

ここでは作製した濃度計を実際に薄膜シリコンが製造可能なプラズマ装置に設置し、シラン濃度を変えて作製したシラン―水素混合気体を測定した結果からシラン濃度とシラン濃度計出力の関係を得ることによってシラン―水素混合気体中のシラン濃度を測定するための検量線を作成することを目的とする。

２－３－３. 研究の方法

本測定法はシランと水素の粘性及び分子量が異なることを利用してシラン濃度を測定するものである。実際に濃度を求めるにあたっては予め作成した検量線に未知混合気体での測定結果を当てはめることにより濃度を求める。したがって、まず既知シラン濃度のシラン―水素混合気体に対して測定し検量線を作成する必要がある。実験装置構成は図 2-3-1 に示すように、シラン―水素混合気体を導入する真空装置、この真空装置にシランおよび水素を導入するガス供給系、さらに濃度計からの出力を処理するデータ処理系とから成る。

真空装置は反応性の高いシランや水素といったガスに対しても十分な耐性を持つステンレス製であり、その内部にプラズマを生成できるプラズマ電極を有している。この装置を使用して実際にプラズマによるシリコン薄膜を作成することのできる装置であるが、今回の研究ではプラズマは発生させずに測定を行った。しかしながらこれらのプラズマ電極は後述するようにシラン濃度計出力への温度の影響を生じる熱を発生している場所である。プラズマカソード電極およびプラズマアノード電極の直径および電極間距離は約 100mm、20mm である。なお本真空装置の到達圧力は約2×10^{-5} Pa である。

ガス供給系は、ステンレス製のバルブおよび流れるガスの流量を制御、測定するガス流量制御装置とから構成される。このガス供給系を用いることによりシランおよび水

素をそれぞれ独立に、また異なる流量でそれぞれ測定する真空装置に供給することが可能である。

使用したシラン濃度計は表示部を有しており、その表示部にシランおよび水素濃度を独立に表示することが可能であるが、後にパソコンでデータ処理を行う必要があるため、別途シラン濃度計出力をデジタル変換してデジタルオシロ（DSO）およびデジタルマルチメータ（DMM）に入力し、その他の測定データとともにパソコン（PC）に転送して処理を行った。

２－３－４．研究の成果および考察

はじめにシラン―水素混合気体中のシラン濃度を測定するために必要となるシラン濃度測定検量線を、プラズマアノード温度が室温の条件で作成した。全圧 0.13～1.3 kPa、10％毎に濃度の異なるシラン濃度 0～100％の様々な濃度比・圧力のシラン―水素混合ガスに対し、隔膜圧力計及びシラン濃度計で測定を行った結果を図 2-3-2 に示す。横軸の絶対圧力に対してシラン濃度計出力をプロットすると、同じ絶対圧力においてシラン濃度が異なるとシラン濃度計出力値が異なり、かつシラン濃度計がシラン濃度に依存していることから、シラン濃度計出力からシラン―水素混合気体中のシラン濃度が求められることを示しているとともにこの図 2-3-2 をシラン―水素混合気体中のシラン濃度を求めるための検量線として利用できることがわかる。未知シラン濃度のシラン―水素混合気体中のシラン濃度は、絶対圧力及びシラン濃度計出力の測定結果を上記検量線のXYに当てはめる事によって求められる。

本測定の測定濃度分解能は、シラン濃度計出力の時間安定性（全圧 1333 Pa、シラン濃度 50％のシラン―水素混合気体の測定時＝約３ Pa）と、シラン 100％と水素 100％のシラン濃度計出力の差によって以下のように求められる。

３ Pa ÷ （21752－1229．3） ＝ 0.015％

この分解能は以前水晶摩擦圧力計を用いて行った濃度測定の結果である0.03％よりも改善されている。

シラン―水素の混合ガス流れの場合のシラン濃度について考察するため、これらのガス流量比と図 2-3-2 の検量線を用いて測定した真空装置中のシラン―水素混合気体中のシラン濃度をプロットしたものを図 2-3-3 に示す。シランと水素を合わせた全流量を一定の 50 sccm とし、シランおよび水素の流量をMFCで制御して変化させることによってシラン流量比を制御した。なお全圧はすべて 1333 Pa に調整した。その結果、横軸のシラン流量比と真空装置中のシラン濃度比は必ずしも一致せず流量比の制御だけでは装置中のシラン濃度比を調節することは難しいことがわかった。

測定したデータから全ての場合の結果に対して一意にシラン濃度が決定され、かつ

より広い圧力に対して適応できるより汎用的な検量線の作成について検討した。ここではシラン濃度計出力から圧力の影響を取り除く方法として、単純にシラン濃度計出力を絶対圧力で除した値（シラン濃度計出力―絶対圧力比）を用いることとした。シラン濃度比に対して「シラン濃度計出力―絶対圧力比」をそれぞれの圧力のデータに対してプロットしたものが図 2-3-4 であるが、667～1333 Pa においては「シラン濃度計出力―絶対圧力比」はシラン濃度比に一意に依存している上、シラン濃度比を変数とする2次関数でほぼ近似できることがわかった。さらに図 2-3-4 の 133～532 Pa の範囲では「シラン濃度計出力―絶対圧力比」に圧力依存性が見られるが、667～1333 Pa の範囲では比較的その圧力依存性は小さく、いずれの場合もほぼ同じ曲線に乗っている。これは圧力が高くなるにつれて真空装置中に存在する気体が粘性流に近づいていくことによるものであると考えられ、これにより 1333 Pa より高い圧力範囲へもこの 667～1333 Pa での近似曲線をシラン濃度比を求めるための検量線として使用することができる。

通常の薄膜シリコン製造においては図 2-3-1 に示した真空装置内のプラズマアノード電極を約 200℃に加熱して製造するのが一般的である。そこでこのプラズマアノード電極を 200 に℃加熱して同様にシラン―水素混合気体に対してシラン濃度計により測定を行ったが、測定結果ではアノード温度が室温の場合と 200℃の場合でほとんど差がなく、アノード加熱による温度変化の測定への影響はほとんど見られなかった。この結果はシラン濃度計が加熱されるアノード電極から十分に離れていることによるものと考えられるが、温度の影響と測定値の補正については共振周波数などの詳細な検討がさらに必要である。

予定しているシラン濃度計の仕様に対しては、真空装置でのシラン0～100％、圧力 1333 Pa までの計測に成功した。その他の仕様のうちシラン濃度分解能については仕様と同程度のオーダーが達成された。

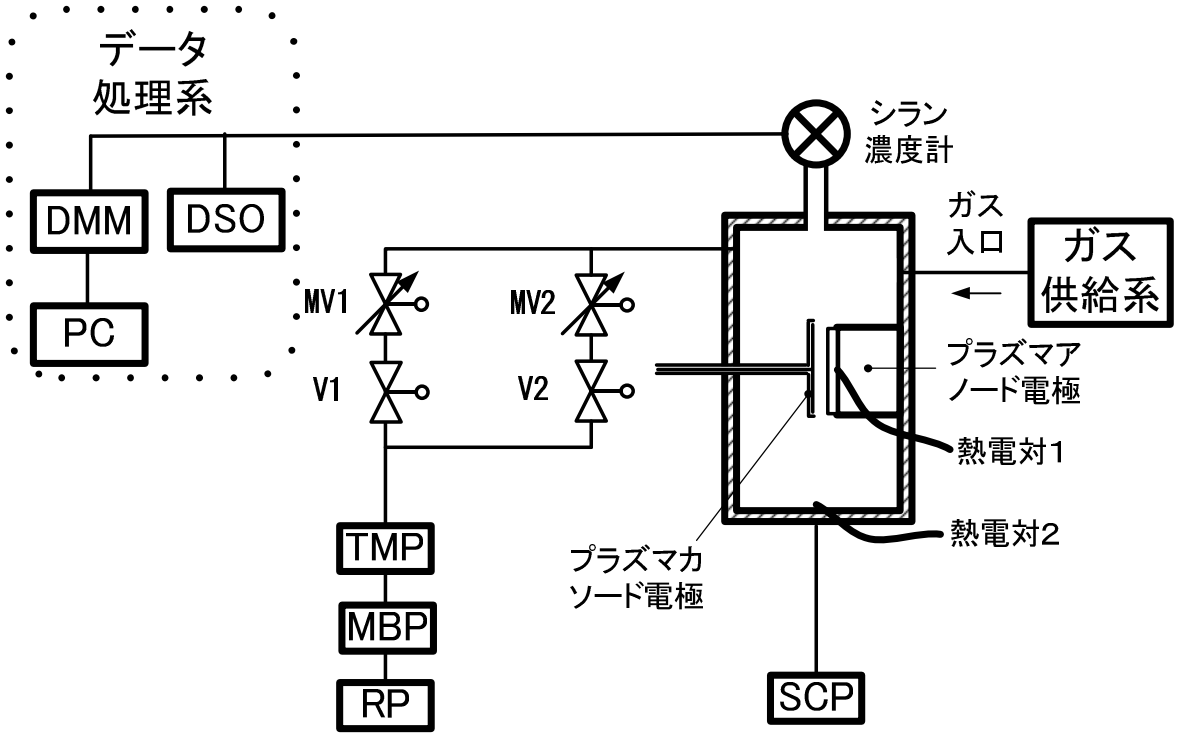


図 2-3-1 実験装置構成

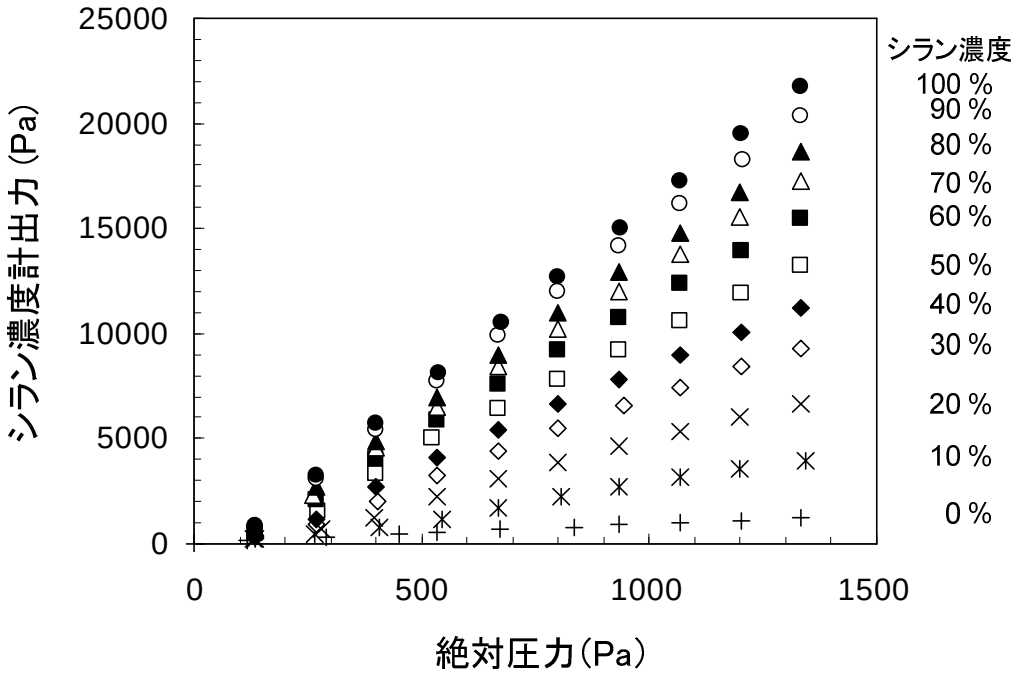


図 2-3-2 室温でのガス閉じ込め状態でのシラン濃度計出力の絶対圧力依存性
（＝シラン濃度測定用検量線）

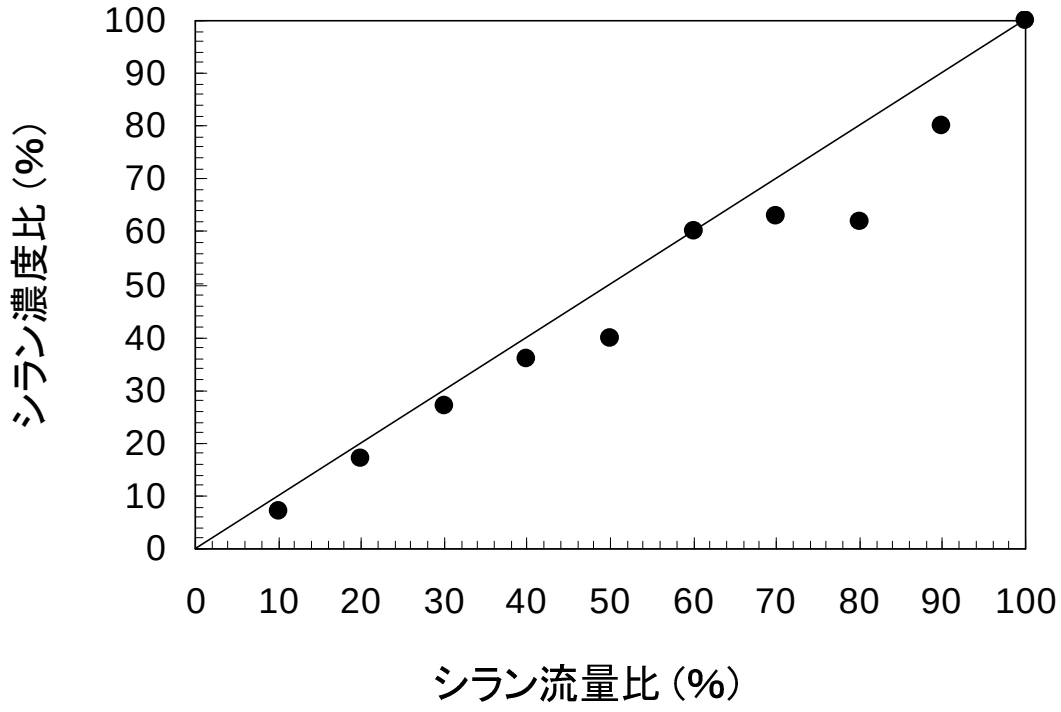


図 2-3-3　調整したシラン流量比とシラン濃度比との関係

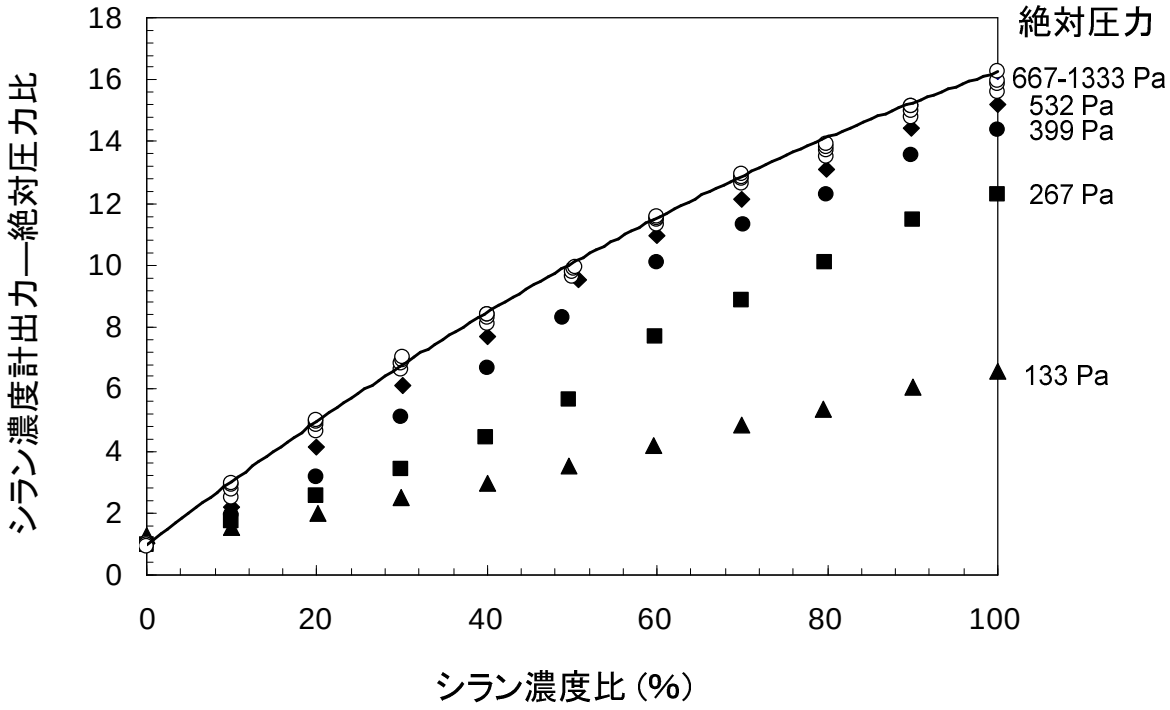


図 2-3-4　シラン濃度計出力—絶対圧力比のシラン濃度比依存性
（＝高圧力において統一的に使用できるシラン濃度測定検量線）

２－４　シラン-水素濃度計の高精度化

濃度計の精度は水晶摩擦圧力計の測定精度で決定される。濃度計の高精度化は、太陽電池製造装置の最適化を図り、太陽電池の性能及び歩留りを高める上で重要である。濃度計が設置される太陽電池製造装置の薄膜シリコン成膜プロセスでは、薄膜は200℃程度に昇温された基板上に作製される。従って、濃度計の温度も最高30℃程度変化すると考えられる。温度計を高い温度においても実用的に十分な精度を得るために水晶摩擦圧力計の測定子の圧力計測、温度補償の方法、及び制御系、測定系の温度補償方法を確立し、濃度計の高精度化を行う。

２－４－１　水晶摩擦圧力計の高精度化

水晶摩擦圧力計は水晶振動子の共振インピーダンスが気体の摩擦による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 乗に比例する特性が理論的に裏付けされていることに着目し、当社独自の温度センサ機能を有する高感度、低ノイズの水晶振動子を採用し実用化した圧力計である。本圧力計は振動子自身の温度を0．03℃分解能で測定し、温度変化しよるインピーダンスを0.2Ωの分解能で補償することによって圧力測定下限を 10×10^{-3}Paまで拡張し、10^{-2} Pa領域の圧力を安定に計測できる圧力計で、現在、当社より水晶真空計（クリスタルゲージ）として販売されており、技術供与によって数社より国内外で販売されている。濃度計の高精度化には従来の水晶真空計で行っている圧力計算方式と温度補償方式の見直しを行った。

1．圧力計測

実用的な真空計に適用するために真空計で測定している ΔZ から圧力値を通常使用するのに十分な計算速度で求めるべく式を $P = f(\Delta Z)$ の形に変形し、分子流・中間流と粘性流の2つの領域で圧力値を連続的に求め、マイクロプロセッサで計算するデータ処理法を開発し、圧力 P を測定したインピーダンス ΔZ から約 $10\,m\sec$ の演算時間で表示している。この方式による圧力測定では分子流領域と粘性流領域では理論解析と実測値が一致するため比較的良い精度で計測できるが、中間流領域（10～1000 Pa）では、平均自由工程と振動子寸法が同程度になることによって起因する「すべり効果」によって、必ずしも実測値との一致が良くない。太陽電池製造において、この圧力領域が作業圧力に相当するため、この領域における圧力計測の精度を高める必要がある。この対策として、本事業のシランー水素濃度計では、水晶摩擦圧力計を高精度隔膜圧力計（ＭＫＳ社、390 型）の 1000 *Torr* ヘッドと

1 *Torr* ヘッドを基準に大気圧から 1 Paまで校正し、この校正データを ROM に書込み、中間流における圧力計算の不一致、及び水晶振動子の個体差による圧力測定誤差を極力少なくすることができた。

2．温度補償

水晶振動子の共振インピーダンス Z_0 の温度特性は、15℃前後で最小値となる 2 次曲線となり、広い温度範囲で±1*K*Ω 程度変化する。1 Pa以下（ΔZ が 100Ω以下）では温度によるインピーダンス変化が測定値に大きく影響する。

試作機では、インピーダンス対温度特性曲線を 100 通り ROM に書込み、使用した振動子の温特と最も近い温特曲線を用いて、温度補償を行っている。例えば、センサとして使用している水晶振動子は圧力センサと同じに温度センサ機能も持っているので振動子自身の温度を正確に検出し、その時の温度による共振インピーダンスの変化分（図のB点の値）を用いて温度によるインピーダンス変化分を補正する温度補償方式を採用している。

試作機の方式において、周波数は厳密に言うと、温度の他に圧力によっても多少変化するため、周波数による温度検出が正確でないこと、また 100 種類の温度特性から最も近い特性の曲線を選択しているが高い温度で誤差が大きくなる。

プロト機では測定子部に水晶振動子ケースを開封した振動子と封じ切り振動子の二つの振動子を設置し、温度詳測は封じ切り振動子で測定し、粘性及び圧力は開封した振動子に測定、と使い分けし温度計測の精度を高めた。

さらに、試作機で 100 通りの中から温度特性の近い特性を選択した方法を、プロト機では測定子に使用している振動子の温度特性を直接 ROM にメモリーし、振動子の固体差による誤差を極力小さくした。プロト機では温度補償方法による誤差は当然のことながら広い温度範囲において誤差が小さくなっていることがわかる。

まとめ

濃度計の測定精度が水晶摩擦圧力計の測定精度で決まることから、水晶摩擦圧力計の圧力計測、温度補償の高精度化を検討した。

圧力計測では、これまで理論と実験値が良い一致を見ることから、マイクロプロセッサで計算し圧力で表示していたが、この方式では太陽電池製造に用いる圧力領域で誤差が大きいこと、また、温度補償ではこれまで一つの振動子で圧力、粘性、温度を計測していたが、この方式では温度計側が正確でないことなど圧力計測、温度補償方法で問題点が判明した。シランー水素濃度計では測定子部に開封振動子と封じ切り振動子の二つの振動子を設置し、封じ切り振動子を温度計側専用の振動子とすることで温度を正確に計測するとともに、圧力対インピーダンス特性、圧力対

温度特性を測定子毎に ROM に保存し、圧力計算の際にこのデータを使用することによって水晶摩擦圧力計の高精度化を達成することができた。

2－4－2 測定雰囲気温度の測定への影響評価

1. 研究概要

薄膜シリコン太陽電池用材料製造では製造場所の温度を 200℃程度に加熱して製造することが一般的である。この際その温度の影響が水晶振動子センサーにも波及し、センサーの温度が変化することが考えられる。水晶振動子センサーの共振周波数・インピーダンスは温度に依存するため、温度変動はシラン濃度測定の精度に大きく影響を与えることが想定される。

そこで測定への温度の影響を詳細に調べる。具体的には測定装置全体の温度を変化させたときの、インピーダンス信号出力 Vz や共振周波数 F の温度依存性を計測する。それをもとに濃度測定における温度補正方法について検討を行う。

なお試験で用いる気体として安全のため水素シランガスに替わり酸素ガスを用いて検討を行った。

センサーは音叉タイプ振動子を用いた。共振周波数は約３２KHｚである。振動子の電極は Au で下地に Cr を蒸着している。先端部には Au 薄膜を周波数調整用に蒸着している。なお実際のセンサーでは、振動子保護のためにこれにキャップをかぶせたものを使用している。

１．センサーの駆動系について

図 2-4-1 にセンサーの信号取り出しのためのプリアンプ駆動系を示す。センサーからの信号には､水晶振動子の固有共振周波数 F におけるインピーダンス Z を用いている。センサーは発振回路の一部として組み込まれ自励発振により固有共振周波数 F で発振している。インピーダンス信号はセンサーに流れる電流を I-V 変換して電圧 Vz として取り出している。

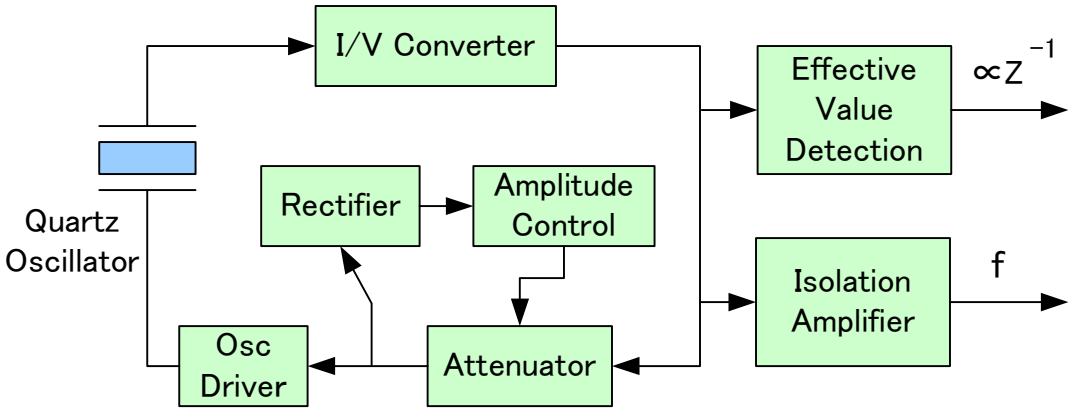


図 2-4-1 センサーの駆動回路概略図

２．実験装置について

図 2-4-2 に実験装置のレイアウトを、その中の恒温槽を図 2-4-3 に示す。圧力計、センサー、プリアンプ、ガス貯蔵部を恒温槽内に設置した。ガス配管内部を大気圧に充填した後、ターボ分子ポンプで真空まで徐々に排気する。排気レートを一定にするために、コンダクタンスバルブの開度を圧力減少度に応じて自動調整した。一定の時間間隔で、各圧力におけるセンサーのインピーダンス出力、隔膜式圧力計の出力、周波数カウンタの出力を記録した。

３．インピーダンス出力の時間変化

図 2-4-4 は実験装置に 130 kPaの酵素を導入し漸次排気を行い、130～13 kPaでは、毎秒 20 Pa、13～1.3 kPaは毎秒 5 Paそれ以下は最大排気速度で減圧を行った時のインピーダンス出力の変化を示す。この時の電圧出力 Vz は最小読み値が 100 μV

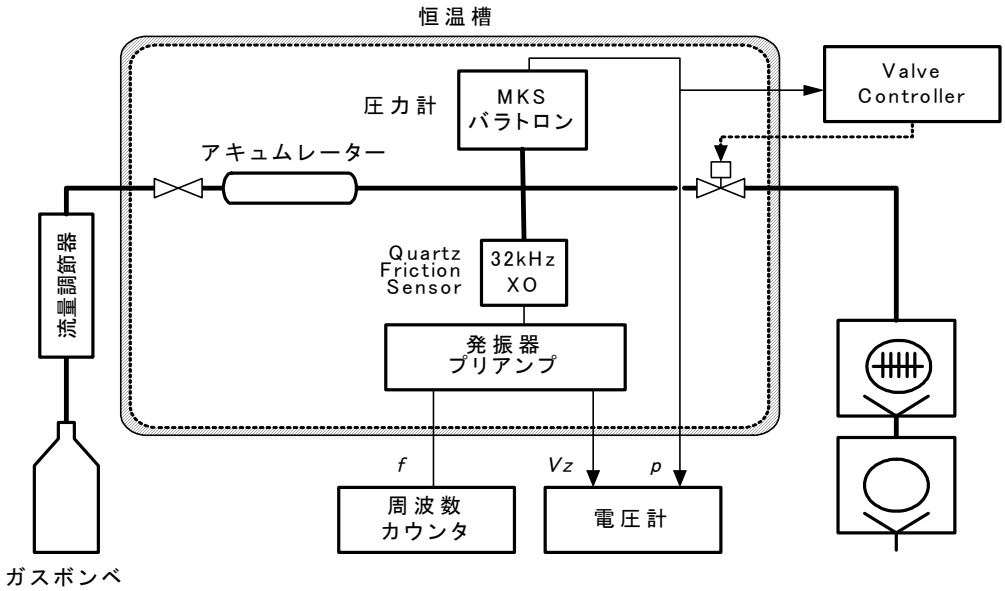


図 2-4-2 実験装置概要

の桁精度で測定している。実際のインピーダンスは Vz の逆数に比例したものである。120 分までは 2V 以下であるがそれ以降急激に電圧が増加する。このため 120 分以降、とくに 130 分過ぎからは消費電力が増大することが予想されるがまずは現状での温度特性を得ることとした。

図 2-4-3 使用した恒温槽

４． 温度変化時の P-Z 特性

図 2-4-5、図 2-4-6 は圧力Ｐとインピ

ーダンス出力電圧 Vz の特性を測定系の温度を 20～28℃に設定し、各温度においてP-Vz の特性を測定した結果を温度依存性による微小な差を見るために拡大したものである。

環境温度を高くすると Vz が小さくなる傾向が全圧力範囲で見られた。本実験では圧力を測定するバラトロンも温度変化にさらされたため横軸の圧力値にはバラトロンの温度変動が含まれている。さらに精密に計測するには恒温タイプのバラトロンを用いる必要がある。

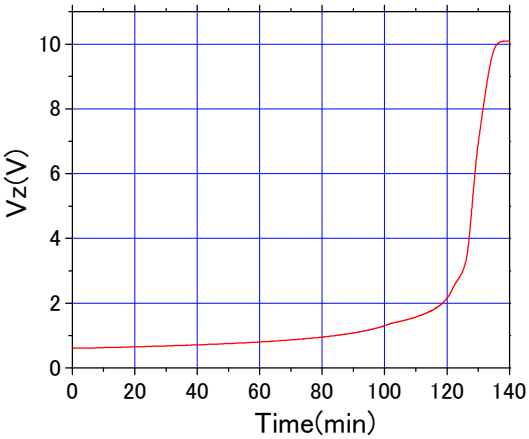


図 2-4-4 インピーダンス出力の時間変化

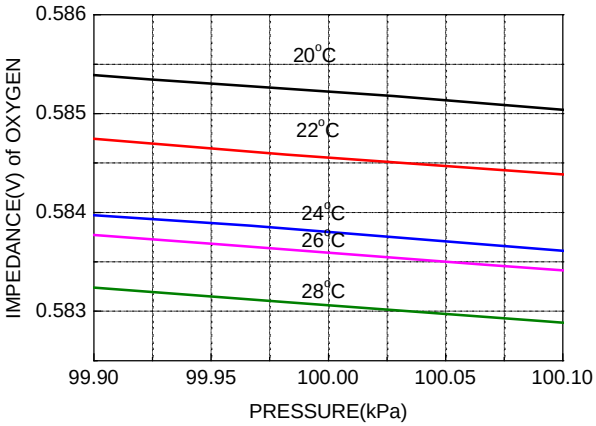


図 2-4-5 大気圧付近の P-Vz 特性

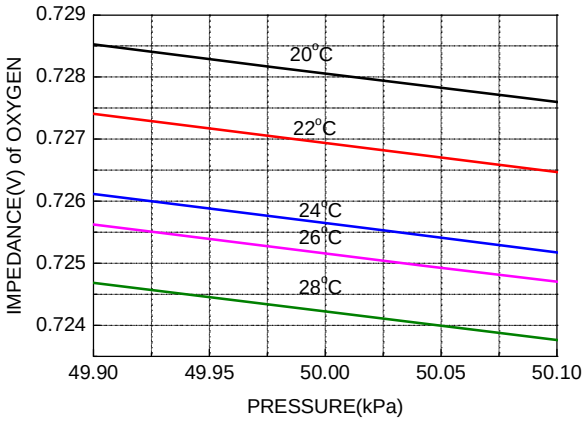


図 2-4-6 1/2 気圧付近の P-Vz 特性

５．センサーの温度

センサーまわりの温度変動を抑制するために作製したプリアンプ基板とセンサーを近接させて温度的に一体化させたケースを作製し、温度制御性を大幅に向上させた。そのため、温度に敏感な振動周波数（約１Hz/°C）も変動することなく安定して測定することができている。

従来の温度コントロールのなかったシステムでは、再現性がなくノイズも多かったが、改善することができた。そのときの P-F 特性を図 2-4-7～2-4-9 に示す。

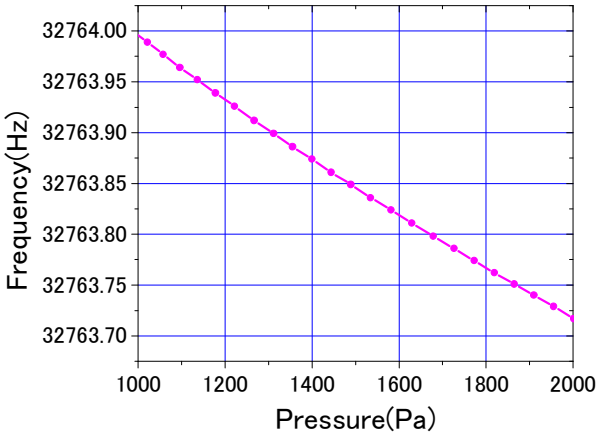


図 2-4-7 温度30.00°C での酸素の P-F 特性。1/50 気圧付近

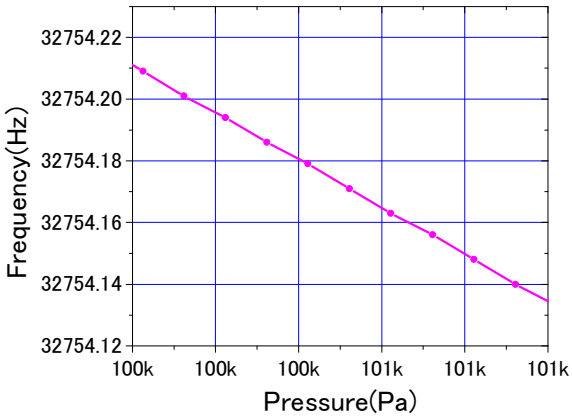


図 2-4-8 温度30.00°C での酸素の P-F 特性。大気圧付近

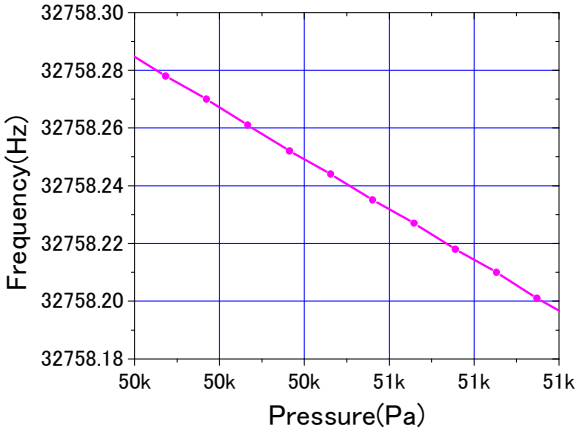


図 2-4-9 温度30.00°C での酸素の P-F 特性。1/2 気圧付近

6. まとめ

ガス中での共振周波数で振動している振動子のインピーダンス測定への温度の影響を調べた。装置全体を恒温槽に設置して温度を変化させたときの、インピーダンス信号出力や共振周波数の温度依存性を計測するとともに、安定に測定するための恒温プリアンプの開発を行った。これらにより水素シランガスの濃度を測定するために必要なハードウエアを提供することができる。

第３章　全体総括

本事業による太陽電池製造装置用シラン－水素濃度計の開発は、実施計画書の研究目的をほぼ満足できる濃度計のプロトタイプ機を開発することができた。本事業において実質研究開発期間 5 ヶ月弱と非常な短期間にもかかわらず、世界で初めてとなるシラン－水素濃度計のプロトタイプ機を開発できたのは再委託先であるブイピイアイ社、独立行政法人 産業技術総合研究所の研究開発担当者が休日を返上し、担当の研究課題を適切に、かつ合理的に進めた結果である。実施期間が短期間のために濃度計の信頼性評価は完了することができなかった。したがってシラン－水素濃度計が市場で使用されるまでもうしばらく時間が必要である。

本事業で開発した濃度計のプロトタイプ機は、これまで太陽電池製造装置で計測する手段がなかったシラン－水素の濃度を測定できるようにしたことが大きな前進であるが、濃度計の小型化が実現できれば、製造装置内の太陽電池基板面での濃度の計測により実際の太陽電池製造条件で詳細な濃度分布データ収集が可能になり、太陽電池の性能の向上、低コスト化にさらなる貢献ができ、太陽電池普及に役立つことは明白である。我々は、この可能性の実現のために平成２２年度、戦略的基盤技術高度化支援事業に再度チャレンジして当初の目的である「太陽電池製造装置用シラン－水素濃度計の開発を行い、市場に提供する」を完成させたい。