

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 21 年度採択研究代表者

安武 潔

大阪大学 大学院工学研究科・教授

大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発

§ 1. 研究実施の概要

本研究は、高能率・低コストの新しい SiH_4 製造法として、0.1–1 気圧の高圧力プラズマにより高密度に生成した H 原子を用いて、金属級 Si 原料から選択的に SiH_4 を生成する技術を開発することを目的とする。そのため、開発研究と同時に高圧力プラズマの物理特性、および Si 表面と H、 SiH_x ラジカルの表面反応機構に関する基礎研究を実施し、科学的根拠に基づいた低コスト・高能率の太陽電池用 Si 材料創成プロセスを開発する。平成 21 年度は、研究の発足にあたり、分析装置の整備や新規雇用者の人選を含めた推進体制の整備を行うとともに、新規に製作する装置の設計と、今後の研究展開に必要な基礎的データの取得を始めている。特に、プロトタイプ装置を用いた Si エッチング速度のプロセス条件依存性の測定から、高効率 SiH_4 生成装置開発の指針を明らかにすると共に、装置回路系の計算機援用解析を行い、装置設計パラメータを最適化した。また、H 原子と固体 Si の反応過程を解明するための基礎実験を行い、プラズマから Si 結晶中へ侵入する H 原子の拡散挙動が表面からの深さによって変化すること、および格子間拡散で侵入する H は Si の水素化気化反応に寄与しないことを明らかにした。さらに、Si 表面と H の反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーション結果から、H 原子の種々の準安定吸着構造を明らかにし、原子レベルでの Si–H 反応機構解明の端緒となるモデルを提案した。

§ 2. 研究実施体制

(1)「安武」グループ

①研究分担グループ長:安武 潔(大阪大学大学院、教授)

②研究項目

1. 金属級 Si を原料とする高効率 SiH_4 製造プロセスの開発

2. 高純度 Si 材料創成プロセスの開発
3. 高圧力プラズマの基礎物性解明
4. 表面反応過程の解析

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

3.1 高効率Siエッチング装置の設計

プロトタイプ装置を用いたSiエッチング速度のプロセス条件依存性の測定結果から、水素プラズマと固体Siの反応で高効率にSiH₄を生成する装置の開発指針(プラズマ駆動周波数の上昇、ガス分子のプラズマ滞在時間の低減、原料Siの効率的冷却等)を明らかにした。これらの条件を満たしつつ投入電力をロス無くプラズマへ供給するためには、高周波回路の最適設計が必須である。本研究では、駆動周波数として狭ギャップ領域での高密度プラズマ生成に適し、かつ電源価格がリーズナブルな2.45GHzを用いることに決定し、装置回路系の設計に着手した。FDTD(有限差分時間領域)法を用いてプラズマ発生装置の計算機援用解析を行った結果、投入マイクロ波電力を効率的にプラズマ生成部に供給するための構造最適化が可能となり、電力利用効率80%を達成するために必要な装置設計パラメータを明らかにした。

3.2 Si中残留Hの挙動解析

SiH₄生成プロセスの高効率化には、高圧力マイクロ波プラズマから生成されるH原子と固体Siの反応素過程を理解することが重要である。本年度は、高圧力水素プラズマに曝露されたSi中のHの挙動を解明するため、二次イオン質量分析法(SIMS)、およびラマン分光法を用いてSi中の水素を分析した。その結果、プラズマからSi単結晶内へ侵入するH原子の拡散挙動が、表面からの深さによって変化することを見出した。

図1に、水素プラズマエッチングしたSi中のH濃度の深さ方向プロファイルを示す。エッチング速度が小さい(0.3 μm/min)場合、バルク中で深さの増加と共にH濃度が指数関数的に減少しており、拡散プロファイルが格子間型拡散定数から予想されるものと一致する。これに対し、表面近傍(50 - 400 nm)領域では、格子間型と比較して非常に小さな拡散係数を示している。これは侵入したH原子が表面近傍でダングリングボンドを多量に生成し、それらがH原子をトラップして内部への拡散を阻害しているためと考えられる。また、高速エッチング(11 μm/min)の場合、100 nmまでの表面近傍に低密度のHが認められるが、内部のH濃度は検出限界以下に減少している。

さらに、低速エッチングされたSiでは、2 μm以上の深い領域まで高密度のH原子($> 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)が侵入すること、エッチレートが小さいほど試料表面粗さ、およびプレートレット欠陥近傍に存在するH₂分子によるラマンピーク(図2)の強度が増加することが明らかとなった。

以上の結果は、格子間拡散で侵入するHは、Siの水素化反応に寄与していないことを示唆しており、今後のSiH₄生成の高効率化に向けて重要な研究指針を与えるものである。

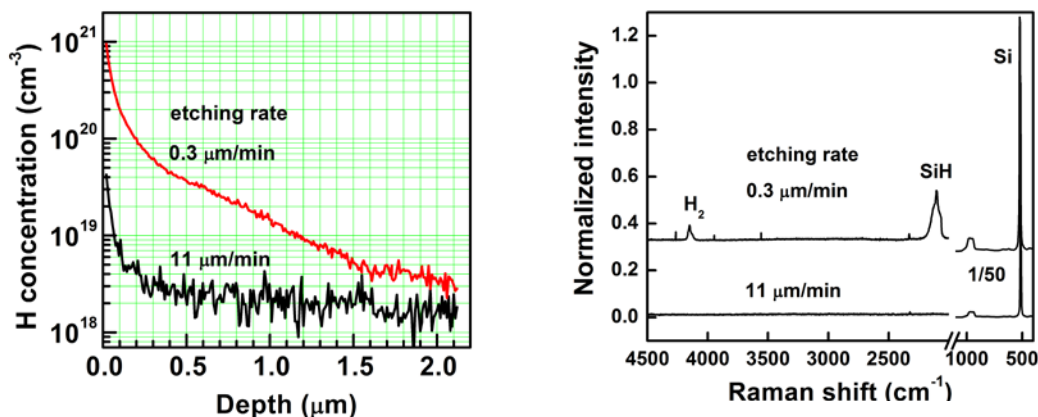


図 2. 水素プラズマエッチされた Si のラマン散乱スペクトル

3.3 原子状水素による Si エッチング過程の第一原理分子動力学シミュレーション

H による Si のエッチング反応素過程を原子レベルで明らかにすることは、プロセス高効率化のために重要である。本研究では、第一原理分子動力学計算を用いて、エッチング過程のシミュレーションを行っている。本年度は、様々な位置や速度ベクトルで H ラジカルを Si(001) 2×1-H 終端表面に衝突させるシミュレーションを行い、生じる反応、最終的に得られる表面構造、および全エネルギーを調べた。

図 3(a)-(c)は、衝突過程の解析から見つかった準安定吸着構造であり、(a)はバックボンドが切れた SiH₂ - SiH 構造(DBB)、(b)は H がバックボンドに割り込んだ構造(inBB)、(c)は H が第 2 層の Si に結合し、その Si のバックボンドが切れた構造(2LBB)になっている。(d)は、ダイマー結合が切れた(SiH₂ + SiH)構造で、シミュレーションでは生じなかったが、比較的安定性が高いものである。(e)は、(d)が 2 つ集合してダングリングボンドが消失した安定な構造(3×1-like 構造)である。

(f)に示した各構造の全エネルギーの比較考察から、H 吸着後に引き続いて生じる表面反応モデルとして、次のような 2 ステップ過程を提案する。まず、H 吸着により構造(a) - (c)が形成され、その後、熱活性化過程を経てエネルギー的により安定な構造(d)に移行する。次に、この構造が表面上を拡散して、もう一つの(d)構造と結合することにより、安定な構造(e)を生成する。表面に入射する H フラックスが大きい場合には、安定な(e)構造が形成されるまでに、不安定な表面構造(a) - (c)に H が作用すると考えられ、このような場合にはエッチング反応が促進される可能性がある。すなわち、表面原子の拡散速度と H フラックスの関係から、効率的な Si エッチング条件が決まっていると考えられる。今後、表面拡散の活性化エネルギーを明らかにすると共に、動的モンテカルロシミュレーションを取り入れた計算により、H による Si エッチング機構を明らかにしていく。

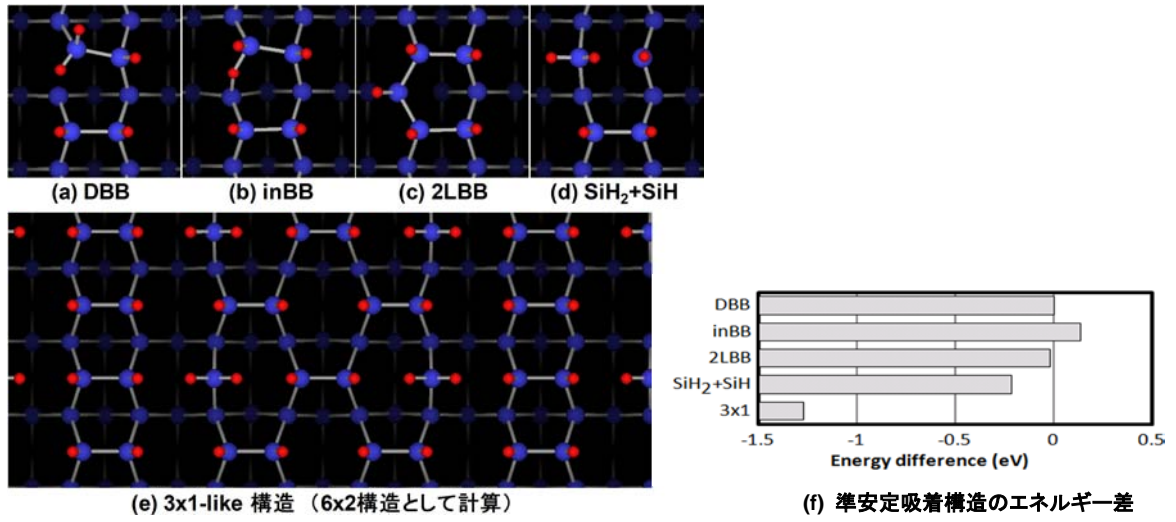


図 3 Si 表面上 H の準安定吸着構造と Si(001) 2×1 -H 構造とのエネルギー差