

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・低環境負荷の新しい 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高能率・低コストの太陽電池用 Si 材料創成プロセスを開発する。平成 22 年度は、高効率 SiH_4 製造プロセスの実現に向けて、新装置の設計・製作、プロトタイプ装置による基礎データ取得、Si 精製能力の検証、および表面反応素過程の理論解析を行った。新設計の装置は、平成 22 年 12 月に納入され、現在、立ち上げと基本性能の確認を完了し、 SiH_4 生成実験を開始した段階である。並行して実施したプロトタイプ装置による実験では、H による Si 高速エッチングにおける反応速度の温度依存性の詳細が明らかになった。また、金属級 Si を原料とする SiH_4 を用いて形成された Si 膜の不純物分析を行った結果、主要な不純物の濃度は太陽電池用 Si として求められる許容濃度以下であり、純度に関する最終目標を達成する見通しが得られた。さらに、H による Si エッチング機構を解明することを目的に、Si 表面と H の反応により SiH_4 が生成されるプロセスにおける種々の素過程について第一原理分子動力学シミュレーションを行い、考えられる素過程のうち 7 種について、反応確率、活性化エネルギーを明らかにした。

§2. 研究実施体制

(1) 「安武」グループ

① 研究グループ長: 安武 潔 (大阪大学 工学研究科、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

3.1 高効率Siエッチング装置の設計・製作

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の反応により高効率にSiH₄を生成する装置の開発指針(プラズマ駆動周波数、原料Siの効率的冷却、ガス分子のプラズマ滞在時間の低減等)を明らかにした。本研究では、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、高周波回路系の最適設計を行った。新装置は、最適設計に基づく高効率なマイクロ波伝送系(プロトタイプ装置より20%以上向上)および、金属級Si原料の効率的冷却を可能にする回転水冷ステージを装備していることが特徴であり、研究の進展に沿って電極・ステージ系が柔軟に組替えられる構造を有している。H22年度に、設計・製作、装置の立ち上げおよび基本性能の確認を完了し、現在、新装置によるSiH₄生成実験を開始している。

3.2 Siエッチングプロセスの原料温度依存性

HによるSiエッチング速度は、原料Siの温度の低下とともに指数関数的に増加するため、プロトタイプ装置を用い、低投入電力30WでSiエッチング速度の温度依存性を詳細に測定した。図1に本実験結果および比較のため、低圧力水素プラズマによるVeprekらの結果を示す。本方法によるSiエッチングは、これまでの報告に比べて2桁程度高速であること、エッチング速度はSi表面温度が約70°Cで最大値を取ること、高温領域での活性化エネルギーおよび最大エッチング速度を示すSi表面温度は、低圧力プラズマの結果に近いことが分かる。これらの結果から、高圧力水素プラズマによるSiの高速エッチングにおいても、表面反応機構は低圧力の場合と同様であり、エッチング速度はH原子の供給量に比例している可能性が示唆される。

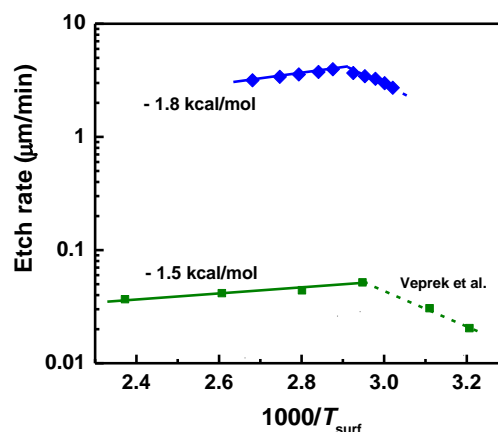


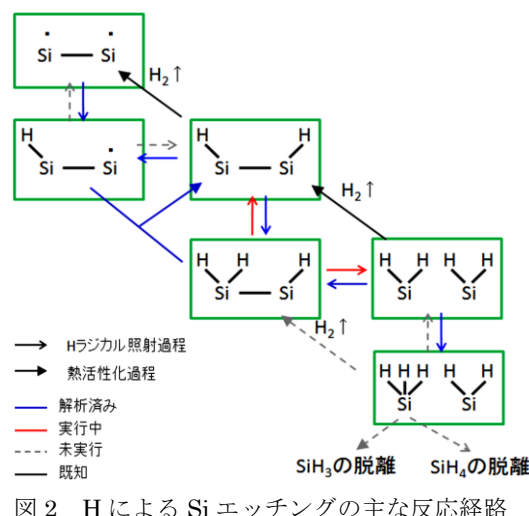
図1 Siエッチング速度の温度依存性
比較のためVeprekらの結果(J. Vac. Sci. Technol. A26 (2008) 313.)も合わせて示す。

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エッチング反応の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。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って、HによるSiエッチング機構を明らかにするため、さまざまな表面状態にH原子が衝突する過程を解析した。

図2はH原子によりSi(001)表面がエッチングされていく過程を模式的に示したものである。図ではH原子が各種のH終端構造に衝突することにより、別のH終端構造に遷移する様子を描い

ており、右下の状態ほど H 終端度が高く、エッチング (SiH_4 生成) に近づくことを示す。本研究では各素過程の遷移の確率を求める第一原理計算を行い、 $\text{Si}(001)$ 2×1 モノハイドライド表面、 $\text{Si}(001)1\times 1$ ダイハイドライド表面への H 原子衝突過程の反応確率、表面に吸着した H 原子の拡散過程の活性化エネルギー等を明らかにした。今後、各過程の反応確率をすべて明らかにするとともに、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 エッチング機構を解明していく。



3.4 金属級 Si を原料とする SiH_4 を用いて形成した Si の純度

本方法で形成される Si が太陽電池級 Si として十分な純度を有するかどうかを明らかにするため、不純物分析を行った。分析用 Si は、次のような方法で形成した。板状の金属級 Si を原料として、マイクロ波水素プラズマによる Si の選択的エッチングを行い SiH_4 を生成する。この段階で、主な金属不純物が除去される。B は揮発性水素化物 (B_2H_6) を生成し、上記精製原理では除去できないため、加熱した多孔質カーボン材料からなる熱分解フィルターを用いて除去した。フィルター温度を約 400°C に設定することにより、 B_2H_6 は熱分解され B が除去されるが、 SiH_4 は分解せずに通過する。このようにして精製された SiH_4 ガスを用い、 950°C での熱 CVD 法によりアンドープの高純度 FZ-Si 基板上に、厚さ約 $4\ \mu\text{m}$ の Si 膜を堆積した。形成した Si 膜について、2 次イオン質量分析法 (SIMS) により各種不純物の深さ方向分布を測定した。表 1 は、太陽電池級 Si 中の不純物濃度として報告されている値であり、本研究の最終目標における参考値としている。今回の測定結果から、金属元素については、いずれも表 1 の濃度以下であることが確認された。B は、金属級 Si 中では $40 - 60\ \text{ppm}$ であったが、今回形成した Si 膜中では表 1 の濃度以下まで除去された。P は、表 1 の目標値より僅かに高い濃度 ($1.2\ \text{ppm}$) で検出されたが、今後、P 用のフィルターを開発することにより、さらなる低減が可能と考えられる。C は、金属級 Si 中に高濃度に含まれるが (今回は $6000 - 8000\ \text{ppm}$)、形成 Si 膜中では表 1 の濃度範囲まで低減した。将来的な太陽電池級 Si 原料では、より C 濃度の低減が要求されるため、今後の C 濃度の最終目標値を $1\ \text{ppm}$ 以下として開発を進める予定である。今回の不純物分析結果から、本方法により形成された太陽電池級 Si について、表 1 の最終目標値が達成される見通しが得られた。

表 1 太陽電池級 Si 中の不純物濃度

不純物	濃度 (ppm)
Al	<0.1
Fe	<0.1
Ca	<1
Mg	<1
Mn	<<1
Cr	<<1
Ti	<<1
V	<<1
Zr	<<1
Cu	<1
B	0.1 - 1.5
P	0.1 - 1
C	0.5 - 5

Inorganic Mater. **39** (2003) 653.

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. K. Yasutake, H. Ohmi and H. Kakiuchi, “Chemical Transport Deposition of Purified Poly-Si Films from Metallurgical-Grade Si Using Subatmospheric-Pressure H₂ Plasma”, in “Amorphous and Polycrystalline Thin-Film Silicon Science and Technology” — 2010, edited by Q. Wang, B. Yan, S. Higashi, C.C. Tsai, A. Flewitt (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1245-A10-01, pp. 215 -226, 2010).

(4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)