

「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

H24 年度 実績報告

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. 研究実施体制

(1)「安武」グループ

① 研究代表者: 安武 潔 (大阪大学 工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・金属級 Si を原料とする高効率 SiH_4 製造プロセスの開発
- ・高純度 Si 材料創成プロセスの開発
- ・高圧カプラズマの基礎物性解明
- ・表面反応過程の解析

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究は、高能率・低環境負荷の新しい SiH₄ 製造法として、高圧カプラズマ中で生成した高密度 H ラジカルを用い、金属級 Si 原料から直接 SiH₄ を生成する技術を開発することを目的とする。本方法により生成した SiH₄ の高純度化手法の確立、形成した Si の不純物分析による実証、および高効率 SiH₄ 生成のためのプロセス開発と表面反応機構の解明を目指した研究を行っている。本年度は主として、1) SiH₄ 生成の高効率化に関する基礎実験、2) P 除去技術の確立、3) 高圧カプラズマ中の H ラジカル密度の測定、および 4) 第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

1) 高効率 SiH₄ 製造プロセスの開発

SiH₄ 生成速度のプラズマ条件 (温度、電力、圧力、電極構造、ガス滞在時間)、および電極構造依存性に関する基礎データを取得した。その結果に基づいて SiH₄ 生成の大幅な高効率化が期待できる新プラズマ源を設計・製作し、動作確認まで行った。また、これまでの装置を用いた現段階の最適条件において、100 W あたりの SiH₄ 生成速度として昨年度の 1.3 倍を達成した。

2) 高純度 Si 材料創成プロセスの開発

本方法を用いて純度 98% の MG-Si から精製された SiH₄ ガスを生成し、熱 CVD による Si 膜の不純物分析から、現状の SiH₄ 生成速度において不純物の最終目標濃度が達成できることを示した。また、高純度 Si の生成をより大きな基板サイズでエネルギー効率良く実現するため、清浄で高温加熱可能な熱 CVD 炉を設計製作するとともに、さらなる高純度化、高品質化の指針を得るため、キャリアライフタイム測定を行った。測定系の校正、表面パッシベーション方法などに問題を残しているが、予備的測定では、本 CVD 炉で Si 成長した試料のライフタイムとして、基板 Si ウエハと同一の値 (30 μsec 程度) が得られ、SOG-Si として十分な結果である。今後、プロセスの最適化によりさらに高い値が期待される。

B, P 不純物に関しては、本方法における H プラズマによる Si の選択的エッチングでは除去困難であるため、別に新たな方法を開発している。これまで、熱分解フィルターによる B 除去技術を確立しているが、本年度は P 除去技術の開発を行った。昨年度の研究結果において、各種金属フィルターの特性を調べた結果、Ni を用いた場合に SiH₄ および PH₃ ガスの分解温度に 150°C 程度の差があることを示した。本年度は、最適運転条件を決定するため、より詳細に各ガスの分解挙動を調べた。その結果、SiH₄ および PH₃ が併存する場合、両ガスの分解温度の差がほぼ消滅してしまう特有の現象を見出した。このため、SiH₄ ガスからの効率的な P 分離には、金属フィルターを用いた熱分解方式は不適と判断した。そこで、新たなフィルター材料を用いて、全く異なる原理による PH₃ の選択的除去方法を開発し、P 除去技術として使用できることを実証した。

3) 高圧力プラズマの基礎物性解明

プラズマ物性の解明には、プラズマの内部パラメータやラジカル密度の定量が極めて重要である。昨年度、発光分光によるアクチノメトリ法を用いて、Hラジカル密度の見積もりが可能であることを明らかにした。本年度は、高効率プロセス開発のため、アクチノメトリ法によって見積もったHラジカル密度とSiH₄生成速度から求められるH密度の関係を調べることにより、Hのエッチング寄与率を評価した。

図1にSiエッチング速度の水素流量依存性を示す。Siエッチング速度は、2 L/min以下では急激に減少しているが、これはプラズマ滞在時間が長くSiH₄分子が再分解するためであり、表面上にSiダストが観察されたことで裏づけられた。これに対し、2 L/min以上では水素流量とともに徐々にエッチング速度が低下している。これは、表面に供給されるHフラックス(Γ_{supply})が水素流量とともに低下すること(図2)に関係している。すなわち、H₂分子が分解してH原子を生成するために一定のプラズマ滞在時間が必要であること、高流速の場合にはH原子が表面に到達する前にプラズマから抜け出ることが関係していると考えられる。図2にはエッチング速度から求められたHフラックス(Γ_{etch})を合わせて示している。これよりHのエッチングへの寄与率($\Gamma_{\text{etch}}/\Gamma_{\text{supply}}$)は数%であり、水素流量とともに増加することが分かる(図3)。流量が大きいほどSi表面温度が低下すること、およびSiH₄分子が効率的にプラズマ外へ取り出されることによると考えられる。以上の結果から、高ガス流量でHフラックスを増加させるような電極形状の開発が重要と言える。

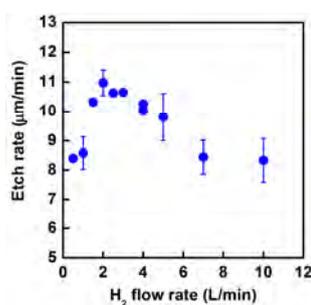


図1. Si エッチング速度の水素流量依存性(投入電力 40 W, 圧力 60 Torr)

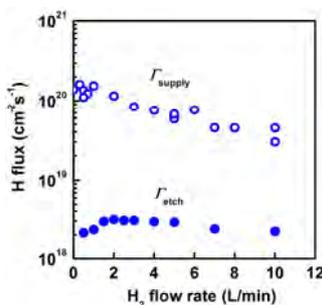


図2. 表面への供給 H フラックス(Γ_{Supply})とエッチングに速度から求められた H フラックス(Γ_{Etch})の水素流量依存性

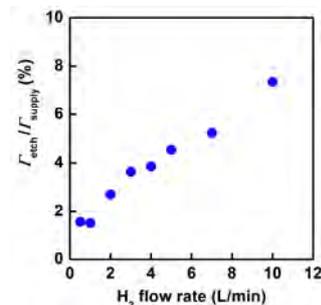


図3. 表面へ供給された H のエッチング寄与率の水素流量依存性

4) 表面反応過程の解析

主な素過程の反応確率を考慮した全エッチング過程のシミュレーションを行い、Si エッチングに対する供給 H 原子の寄与率を求めた。その結果、理論予測値は、実験的に測定された H 原子の寄与率に比べて桁違いに小さいことから、気相から表面に供給される H 原子のみではエッチング機構が説明できないこと、したがって実験的に観測されている Si 表面直下に存在する H 原子を考慮する必要があることが明らかになった。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. T. Yamada, H. Ohmi, K. Okamoto, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Effects of Surface Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 1, No.10, pp. 10NA09-1-4, 2012 (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NA09)

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)