

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告

平成25年6月8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2012

課題番号：21226017

研究課題名（和文）ウエーハ等価薄膜太陽電池の直接製造を可能とする
メゾプラズマ次世代シーメンズ法開発

研究課題名（英文）Next generation mesoplasma SIEMENS technology for direct production of wafer-equivalent thin film solar cells

研究代表者

吉田 豊信（YOSHIDA TOYONOBU）

東京大学 大学院工学系研究科・教授

研究成果の概要（和文）：

ウエーハ等価薄膜太陽電池製造を可能とする次世代シーメンズ法開発に向け、製造装置や安全性も考慮したプロセスの低コスト化等の技術開発研究と、成膜前駆体としてのクラスターの成長・堆積過程の解明や励起水素原子密度の絶対計測等の学術研究との融合知を礎としたシリコン膜堆積の系統的实验により、シーメンズ法の速度論的限界を超えた高歩留まり超高速エピ堆積を実証するとともに、メゾプラズマ CVD 法の特徴を明確化した。

研究成果の概要（英文）：

This project aims at the development of next generation mesoplasma SIEMENS technology for direct production of wafer-equivalent thin film solar cells. Special attentions were paid to understanding the mechanisms of the nano-cluster assisted fast rate epitaxy and also to an in-situ measurement of the absolute density of the excited atomic hydrogen, both of which are the core of the mesoplasma, together with the technological development of the cost effective production system. Based on these knowledge and understandings, we have proved the unique characteristics of mesoplasma CVD by demonstrating the ultrafast epitaxial deposition with high material yields that exceeds beyond the kinetics limit of the SIEMENS technology.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：メゾプラズマ，シリコン，エピタキシャル成長，太陽電池，シーメンズ法

1. 研究開始当初の背景

1943 年に開発された現行のシーメンズ法は高純度シリコン原料製造法としてある意味では完成された技術ではあるが、原理的にトリクロシラン(TCS)原料からのシリコン製造反応の材料収率は高々30%を越えず、加えて基体加熱電力コストが高いなどの欠点も指摘される。我が国が太陽電池関連技術での競争力を維持するためには、この原料 TCS から Si を製造する反応収率を向上させる必要があることは明白である。近年、改良シーメンズ法や VLD (Vapor to liquid Deposition) 法など国内外企業において検討されているが、何れも SiHCl_3 の水素還元であることに代わりはなく、流動床や炉壁を利用した反応表面積向上による不均化反応の効率化を図ったものでしかなく、飛躍的な収率向上を可能とする、全く新しい観点からのプロセス開発が求められている。

一方、これら Si の太陽電池応用を鑑みると、EU 委員会の Crystal Clear プロジェクトにおいて検討されていることから明白であるように、薄膜 Si 単結晶自立膜やリボン状 Si が次世代の高付加価値の太陽電池として目され、これを可能とする、ウエーハ等価品質の結晶シリコン薄膜を直接製造する革新的プロセス技術が切望されている。

他方、我々は、プラズマスプレーCVD 分野において、 SiH_4 を原料として最速 1000nm/s の Si 多結晶膜堆積を報告し^[1]、これを発展させる形で、メゾプラズマ環境下における CVD によって、25mm 角サイズの Si 基板では凡そ 70nm/s の高堆積速度で均一にかつ再現性良くエピタキシャル膜の低温堆積を可能とすることを実証してきた^[2]。同時に、堆積機構に関するシミュレーションにより、クラスターの熱泳動の役割を明確に提示すると共に^[3]、境界層内でのその場 X 線散乱計測を適

用する事で、実験的に2~3nmのクラスターを検出し^[4]、プラズマスプレーCVDが基板表面上1mm内での反応が支配する2次元CVDとして特徴づけられる事を明示するなど、学術的にも深化させて来た。

2. 研究の目的

以上を背景に、本研究では、メゾプラズマ環境下でのSiHCl₃の励起水素原子還元を特徴とした高純度膜状Si直接製造を通して革新的Si太陽電池具現化の一端を担う事を目的とする。具体的には、シーメンズ法^[5]の速度論的限界を励起水素原子の利用による新たな反応パスにより克服し、かつ高速エピタキシャル成長によるウェーハ等価Si薄膜の直接製造の可能性を検討して、薄膜単結晶Si太陽電池技術の学術基礎をかためる。また、産業界に、メゾプラズマプロセスの生産性や本法で得られるSi膜の光電的品質の上限を提示することを目標としている。

3. 研究の方法

「メゾプラズマ次世代シーメンズ法」の中核を成す要素技術は、SiHCl₃の励起水素原子による高効率還元と、高品質Si薄膜の直接高速堆積に大別される。これら技術確立に向けて追求すべき学術的課題は、励起水素原子の生成機構理解を含むメゾプラズマフローの精緻制御とメゾプラズマ/クラスター/基板間の相互作用理解に基づくエピタキシー制御である。本研究では当該課題を克服すべく、(1)メゾプラズマCVD基本設計(システム構築)、(2)メゾプラズマフロー制御(励起水素原子密度測定含む)、(3)プラズマ/クラスター制御に基づく高速エピタキシー・高品質化、の3重点項目を設定し、材料プロセス工学的指標(収率、品質、速度)に注視しつつ研究を進め、メゾプラズマ次世代シーメンズ法を提案する。

4. 研究成果

(1)メゾプラズマCVDシステム基本設計

トリクロロシラン(TCS)ガス発生器、40kW級13.56MHz高周波電源および整合器、プラズマトーチ並びに専用排気ラインを含むメゾプラズマCVDシステムを10年前の1/5程度の経費で構築した。また、初期試験として、モノシランを利用した既往のエピタキシャル成長条件を参考にTCSを原料に用いた成膜を行い、大凡同じパラメータウインドウでエピタキシャル成膜が堆積可能であること、プラズマ変数に対する成膜様式の変化が類似であることから、基本的にモノシランの場合と同様の成膜機構、即ち高温Si蒸気の急速凝縮に伴うナノクラスターを成膜前駆体とする堆積過程であることが確認された。

(2)メゾプラズマフロー制御

①メゾプラズマフローの数値解析:

数 Torr 程度の圧力下での高出力・高ガスフ

ローを特徴とするメゾプラズマにおいては、いわゆる高気圧熱プラズマの場合と比較して、電子温度(T_e)がガス温度(T_h)よりも高くなる熱的非平衡性が大きくなっていると考えられる。また圧力が低いため、メゾプラズマ内での反応も非平衡状態になっている可能性がある。そこで Ar メゾプラズマを対象として、熱的反応非平衡モデルを構築し、電子温度、ガス温度分布、ガス流分布を求めた。図1はその一例であり、周波数13.56 MHz、入力電力18 kW、圧力5 Torr、Ar シースガス流量10 slm、の場合におけるガス流分布、 T_e および T_h 分布を示す。プラズマトーチ出口付近では、 T_e は 35,000 K より高くなる一方で、 T_h は 2500K 程度に維持されており、メゾプラズマは熱的非平衡性の高い状態で維持されることが数値解析からも明らかになった。また、ガス流速は 70 m/s 程度に達すると共に、実際の堆積時の基板保持位置での T_h 温度は Si ガスの核生成温度よりも若干高い程度であり、且つ径方向の T_h 温度分布は比較的均一となるメゾプラズマの特徴が確認された。

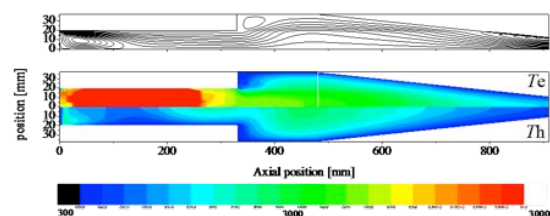


図1 熱的反応非平衡モデルによるメゾプラズマ環境下での流れ(上図)と電子・ガス温度(下図)分布の計算結果。

②励起水素原子密度のその場計測^[5]:

第1励起水素原子(H(n=2))密度のその場絶対値計測を可能とするキャビティリングダウン吸収分光(CRDS)システムをメゾプラズマCVD装置に構築して、種々エピタキシャル成長条件における励起水素原子濃度変化を測定し堆積収率・堆積速度との相関を明らかにした。具体的には、エピタキシャル成長条件領域において、一般的な低圧プラズマ環境下よりも2桁以上高い密度($10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 程度)の励起水素原子が存在することを確認した。また、この値は電子衝突励起だけでは説明できない高密度であり、アルゴンイオンと水素分子が関与する解離性再結合過程による生成機構によることが示唆された。

注目すべき結果は、図2に示すとおり、堆積位置近傍で測定する局所的な励起水素原子密度は添加水素ガス流量に比例せず、ある流量で最大値を示した後に漸減する傾向を示すが、後述する同一条件でのエピタキシャル膜の堆積速度と極めて良い傾向の一致を示すことである。最大値を示す傾向はH₂添加に伴うプラズマフレームの形態変化に起因

するが、排気ガス中の HCl 濃度もこの最大値を与える H₂ 流量以上では増加しないことも確認された。従って、堆積収率との明確な相関は、プラズマ内部/境界層領域近傍で Cl 系化学種が極めて反応活性の高い励起水素原子により HCl として堆積領域から系外に排気されることから、Si の塩化反応が阻止される結果として、堆積収率の向上に寄与するものと説明される。

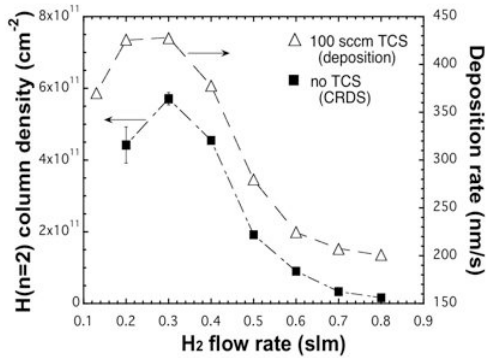


図2 CRDSにより得られた励起水素原子 H(n=2)の絶対密度の投入水素ガス流量と堆積速度との相関。

(3) プラズマ/クラスター制御に基づく高速エピタキシー・高品質化

① クラスター支援エピタキシャル成長機構^[6]:

メゾプラズマ CVD の高速エピタキシャル成長の基本的な成膜機構は、原料ガスのプラズマコアでの完全分解により生成された Si 蒸気がプラズマフローによって基板に供給され急速凝縮に伴ってナノクラスターが形成し、これが成膜前駆体として薄膜組織を決定するものと、実験事実を基に想定してきた。しかし、そのナノクラスターの構造的特徴と高速エピタキシャル成長における役割や相関等、メカニズムに関する詳細は未だ明らかにされていない。そこで分子動力学シミュレーションを用い、実験事実を補完することで成膜機構解明の一助とした。具体的には、(i) 高温 Si 蒸気の急速冷却に伴うナノクラスター形成と、(ii) そのクラスターの基板衝突時のダイナミクス、について明らかにした。

(i) 高温 Si 蒸気の 5000K からの高速連続冷却に伴う Si 原子の凝縮過程を 2 体 Lennard-Jones 及び多体 Tersoff ポテンシャルを用いて計算した。その結果、何れのポテンシャルの場合でも、仮想融点以上の温度で Si 原子の集合体(クラスター)生成が確認された(図3)。特に、これらクラスターが、サイズにはよらず、基本的に固体とは異なる液体様の粗な原子構造を有することが確認されたことから、X 線散乱計測結果から推測された構造的特徴を再現し得た事は特筆すべき成果である。

(ii) これらクラスターの Si(100)基板表面への衝突に伴う相互作用を異なるクラスター・基

板温度で検討した結果(図4)、ナノクラスターの Si 基板衝突時には、クラスター自体が変形すると同時に基板表面から 2~3nm の領域内にあるクラスター構成 Si 原子が基板結晶格子に対応する位置に整列することが確認された。即ち、クラスター構成原子の瞬時的自己再配列が高速エピタキシャル成長の基本機構であることが確認された。一方で、5nm よりも大きなクラスターの衝突の場合、小クラスターと類似の液体様構造であったとしても、基板面より 3nm 以上離れた位置にある原子は規則的には配列しないこと、また基板温度が 0.7T_m を下回る場合には 2nm 程度のクラスターであっても再配列をしない様子も確認され、これらが多結晶組織形成の一因であることも示唆された。

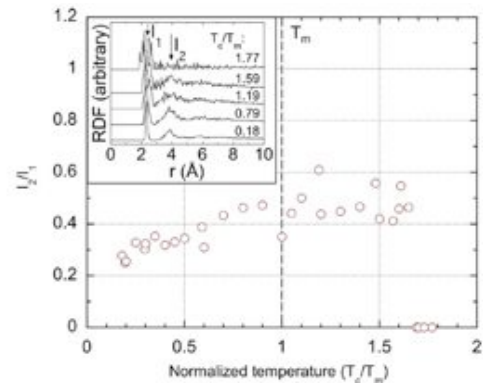


図3 分子動力学により得られた急速凝縮時の各温度(融点比相対温度)で形成したナノクラスターの動径分布関数(挿入図)と、その第1第2ピーク強度比の温度依存性。

さらに、水素を含有した Si-H₂ 混合蒸気からも前述 Si クラスターと類似の H 原子を内包した液体様構造の Si:H クラスターの形成が確認された。特筆すべき水素添加効果として、Si よりも高いポテンシャルエネルギーの H 原子がクラスター扁平と同時にクラスター表面へ移動して、より粗な構造を創り出すことで、H を含まないクラスターよりも変形及び Si 原子の再配列が促進される事を確認した。

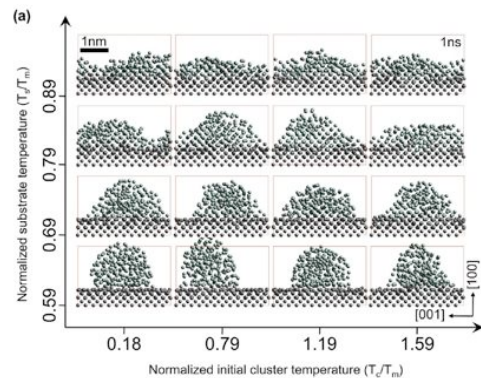


図4 分子動力学により得られた液体様ナノクラスターのシリコン基板衝突時の変形挙動の基板及びクラスター初期温度依存性。

② 高収率・高速エピタキシャル成長^[7]：

前項のクラスターダイナミクス理解に基づき、エピタキシャル成長機構に影響を与えるプラズマ変数として、特にプラズマ RF 入力、原料 TCS ガス流量に着目し、これら変数が組織形成過程、特性に及ぼす影響を体系的に調査した。

図 5 及び図 6 には種々プラズマ条件下における原料 TCS ガス流量に対するシリコン膜の堆積速度とホール移動度 (図 5)、及び材料収率 (図 6) の変化をまとめた。エピタキシャル成長時の代表的なプラズマ入力 22kW 条件では、原料 TCS 流量の増加に伴い堆積速度は増加するものの、高速堆積速度ほど欠陥が導入されやすい結果として、ホール移動度は低下した。とりわけ、高流量の場合(◇印)には、多結晶膜を呈するためホール移動度はゼロとなった。しかしながら、高 TCS 流量条件でも、RF 入力の増加によってエピ成長に変わり、堆積速度と共にホール移動度も増加する結果となった。特に、30kW、400sccm の条件(◆印)では、ホール移動度も向上して、700nm/s の超高速堆積速度でありながら、100nm/sec 程度でのエピタキシャル膜と同程度の良好な膜質を維持し得る事を確認した。前述のクラスター支援エピタキシャル成長機構を踏まえれば、高 RF 入力条件であれば高 TCS 導入時にも粗大クラスター形成が抑制され良好な成膜前駆体から成るエピタキシャル成長とその品質が維持されたものと考えられる。

一方、材料収率は低 TCS 量の場合には 65% と高い値を示し、非平衡プロセスの効果が顕在化した。当然ながら TCS 原料の増加により、Cl 分圧の増加に伴う塩化物相の安定化に起因して、材料収率も漸減し、例えば 400sccm 導入した場合には 40%程度にまで減少した。しかし、RF 入力の増加に伴う非平衡度の向上によって、前記エピタキシャル膜への変化と共に材料収率は 53%にまで増大した。これらの結果から、高入力条件が化学的非平衡性拡大と同時に良好な成膜前駆体クラスター形成にも有利な環境場となる事を実証した。一般に相反すると考えられる極めて高い堆積速度と高材料収率の特性を両立させた結果は、学術的にも大変興味深い特徴であるだけでなく、産業的に強力なインパクトを与えることは疑いない。

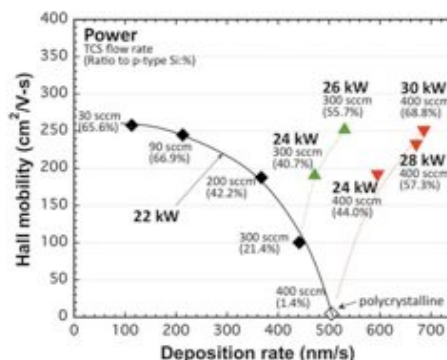


図 5 種々プラズマ RF 入力条件におけるエピタキシャル成長速度とホール移動度の関係。

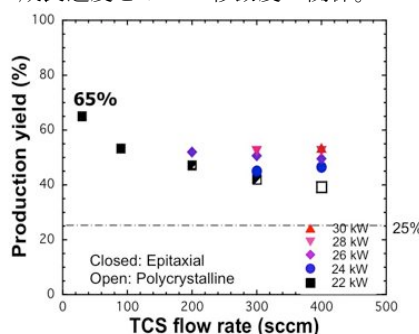


図 6 種々プラズマ RF 入力条件における堆積効率と原料 TCS 流量の関係。

③ 横方向エピタキシャルオーバー成長及び大面積エピタキシャル成長技術指針^[8]：

単結晶 Si 薄膜太陽電池の実現には、必要厚みのエピタキシャル Si 膜を異種基板へ転写する必要がある、何らかのリフトオフプロセスを想定した基板へのエピタキシャル成長が必要となる。本研究では犠牲層として SiO₂ ラインパターンを施した Si 基板上への横方向エピタキシャルオーバー成長(Lateral epitaxial overgrowth: LEO)を検討し、これを可能とする要件を明らかにした。

一方、ICP 型プラズマトーチを利用した大面積堆積には、基板或いはトーチの移送が不可欠となる。本研究では水平 2 軸移送させる基板上への連続的なエピタキシャル成膜を試み、大面積エピタキシャル成長実現のためのプラズマの要件を明らかにした。

(i) 高速堆積・高材料収率を達成しうる前述のエピタキシャル条件範囲で、種々 SiO₂ パターンを施した Si ウエーハを基板に堆積を行った。堆積開始直後の表面成長形態と断面プロファイル及び長時間堆積後の膜の断面 TEM 像を図 7 に示す通り、マスク開口部のウエーハ領域から SiO₂ 上をエピタキシャル膜が沿面成長し SiO₂ 上を覆う LEO 成長が確認された。LEO 速度は上方向堆積速度に対して少なくとも 1 桁以上速く、SiO₂ マスク厚みの減少によって更に 1 桁程度高速化する特徴を確認した。一方、マスク幅が広い場合には、LEO 成長と不均質核生成との競合の結果として

多結晶組織を形成する様相を呈するが、RF 入力が増加によって同一基板でもエピタキシャル膜が達成されると共にホール移動度も向上する傾向を確認した。前述した材料収率向上効果だけでなく、パターン基板へのクラスター支援 LEO 成長とその膜質向上に対しても高 RF 入力効果が効果的かつ重要な変数となる事を明らかにした。

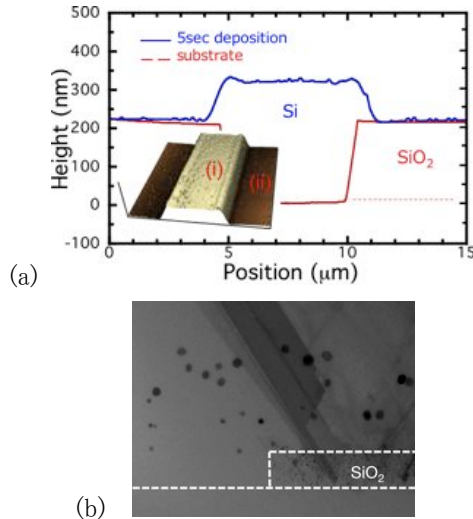


図 7 SiO₂ ラインパターンを有する基板への LEO 成長：(a)成長初期の断面プロファイル及び表面 AFM 像、(b)LEO 膜の断面 HR-TEM 像。

(ii) 他方、移送基板上への堆積において、移送速度 20 mm/sec で幅 40 mm 長さ 80 mm 基板に対して全面均一なエピタキシャル膜の堆積を実証した。一般に、反応場がフレーム状の場合、フレーム端での急冷に伴い生成する粒子が基板移送時に膜中に取り込まれ、膜質の低下更には組織自体に大きな影響を与える事が想定される。しかし、今回検討したエピタキシャル成膜条件においては、堆積されるエピタキシャル膜のホール移動度は大凡 250 cm²/V-s と固定基板の場合と同程度であり、また μ-PCD により測定した光キャリア寿命も 50μs 程度と、移送に伴う膜質劣化は確認されなかった。結果として、メゾプラズマ条件下では基板温度を適切に制御できれば、所謂エッジの影響は限定的であり、成長を阻害することなく高速堆積速度を維持しつつ比較的良好なエピタキシャル膜を堆積しうる事が確認された。

まとめ

成膜前駆体としてのナノクラスターのダイナミクスと当該プラズマの特異な励起水素原子に焦点を当てることで、メゾプラズマ環境下でのエピタキシャル成長機構を体系的に明らかにし、シーメンス法の速度論的限界を超えた高材料収率での超高速エピタキシャル成膜を両立する革新的プロセスとしてのメゾプラズマ CVD の可能性を明示した。

図 8 により、堆積速度に限っても他のエピ成長主要技術に対する当該メゾプラズマ CVD 法の位置づけは明白である。また、単結晶膜リフトオフを想定したパターン基板上への高速 LEO 成長、大面積堆積に向けた移送基板上への高速エピ膜堆積と共に、製造装置を含む低コストプロセス開発に向けた技術指針も提示し、ウエーハ等価薄膜 Si 太陽電池製造を可能とする次世代シーメンス法開発の科学的・技術的指針を明示する成果を上げた。

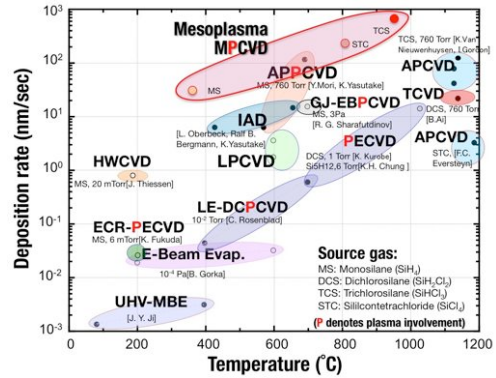


図 8 各種エピタキシャル技術に対するメゾプラズマ CVD の位置づけ

参考文献:

- [1] Y.K. Chae, et.al., JAP, **89** (2001) 8311.
- [2] M. Kambara, et.al., JAP **99** (2006) 074901.
- [3] P. Han, et.al., JAP, **92** (2002) 4772.
- [4] J.M.A. Diaz, et al., JAP, **201** (2008) 013536.
- [5] S.D. Wu, et.al., JJAP, (2013) in press.
- [6] L.W. Chen, et.al., JAP, **111**, (2012) 123301.
- [7] S.D. Wu, et.al., PCPP, **33** (2013) 433.
- [8] Y. Imamura, et.al., ICPlants2013, P-B01.

5. 主な発表論文等

- [雑誌論文] (計 7 件) :主要発表のみ記載
- (1) S.D. Wu, H. Inoue, M. Kambara, and T. Yoshida, “Cavity ring down spectroscopy measurement of H(n=2) density in Mesoplasma for high rate silicon epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 2013, in press.
 - (2) L.W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, and T. Yoshida, “Nanocluster dynamics in fast rate epitaxy under mesoplasma condition”, Chem. Phys. Lett., 査読有, 564, 2013, pp 47-53, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.02.005>
 - (3) S.D. Wu, M. Kambara, T. Yoshida, “Super high-Rate Epitaxial Silicon Thick Film Deposition from Trichlorosilane by Mesoplasma Chemical Vapor Deposition”, Plasma Chem Plasma Process, 査読有, **33**, 2013, pp. 433-451 <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-013-9439-7>
 - (4) L.W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, and T. Yoshida, “Molecular dynamics simulation of

Si nanoclusters in high rate and low temperature epitaxy”, J. Appl. Phys., 査読有, 111, 2012, pp. 123301-123306, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4729057>

- (5) J. Fukuda, M. Kambara, and T. Yoshida, “Low temperature silicon epitaxy from trichlorosilane via mesoplasma chemical vapor deposition”, Thin Solid Films, 査読有, 519, 2011, pp. 6759 – 6762 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.216>
- (6) J.M.A. Diaz, M. Kambara, and T. Yoshida, “Evolution of surface morphology with hydrogen dilution during silicon epitaxy by mesoplasma CVD”, IEEE Transactions on Plasma Science, 査読有, 37, 2009, pp. 1723 - 1729 DOI:10.1109/TPS.2009.2024780

[学会発表] (計 29 件) :主要発表のみ記載

- (1) M. Kambara, L.W. Chen, S.D. Wu, T. Yoshida, “Mesoplasma CVD for fast rate and high yield Si Epitaxy (Plenary lecture)”, IUMRS-ECHEM 2012, 2012/9/26, Yokohama.
- (2) T. Yoshida, “Innovation of plasma spray technology”, 12th European Plasma Conference, HTPP-12 (Plenary lecture), 2012/6/24-29, Bologna, Italy.
- (3) M. Kambara, L.W. Chen, S.D. Wu, T. Yoshida, “Cluster assisted mesoplasma CVD for high rate and high yield silicon epitaxy (invited)”, Thermec 2011, 2011/7/31-8/4, Quebec, Canada.
- (4) T. Yoshida, “Innovative Plasma Spray Technology for advanced coatings (Invited)”, 35th ICACC (Int. Conf. Adv. Ceram. Compo.), 2010/11/27, Daytona Beach, USA.
- (5) T. Yoshida, “Innovation of Plasma Spray Technology (Plenary)”, 3rd PLACIA & PLAM, 2010/11/17, Nagoya.
- (6) M. Kambara and T. Yoshida, “High yield silicon deposition under mesoplasma condition for a next generation Siemens technology (oral)”, SCSi (Silicon for Chem. Solar Ind.), 2010-6-28, Alesund, Norway.
- (7) 神原淳, “メゾプラズマ高速エピタキシー (招待講演)”, 第一回薄膜太陽電池セミナー, 2009-10-28, 岐阜.
- (8) M. Kambara, J.M.A. Diaz, T. Yoshida, “A new route for high rate and low temperature epitaxy by cluster assisted mesoplasma CVD (Invited)”, Thermec, 2009/8/27, Berlin, Germany.

[産業財産権]

(参考) 本研究課題の元となる、特願 2000-238074 (名称: 熱プラズマ CVD による

シリコン薄膜の堆積方法及びその装置、発明者: 吉田豊信 他 3 名) が、本研究期間中の平成 23 年 5 月 20 日に査定となり特許第 4743730 号として登録された。

[その他]

- (1) アウトリーチ活動
- ① 研究紹介・模擬講義: 徳島高校他 10 校, 毎年不定期, 於東大工学部
 - ② 出張講義: 岐阜高校, 2011/11/14
- (2) ホームページ上での成果公開
<http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/kiban-s/meso-siemens.html>
- (3) 受賞等
- ① 吉田豊信 谷川・ハリス賞 (日本金属学会 2010/3/28)
 - ② L.W. Chen, Y. Shibuta, M. Kambara, T. Yoshida, “Outstanding Poster Award”, IUMRS-2011, 2011/9/19-22, Taiwan