

## 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

Next generation mesoplasma SIEMENS technology for direct production of wafer-equivalent thin film solar cells

吉田 豊信 (YOSHIDA TOYONOBU)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



### 研究の概要

エネルギー・環境問題に対応する高性能太陽電池製造技術開発の世界的要請を受け、高純度 Si 原料製造技術も含めた革新的新機軸展開が精力的に進められている。本研究では、ウエーハ等価 Si 薄膜の高速・高収率堆積を可能とするメゾプラズマ環境の特異性を最大限に利用した製造技術を学術的観点から探究し、Si 系太陽電池の次世代基盤技術確立の一端を担う事を目標とする。

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：プラズマ処理・太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

1943 年に開発されたシーメンズ法は高純度 Si 原料製造法としてある意味で完成された技術ではある。しかし原理的に CVD 時の反応収率は高々 30% を越えず、基体加熱電力コストが高いなどの欠点もある。太陽電池の急速な需要に応えるためには、この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) 法など国内外の企業において代替技術が検討されているが、何れも  $\text{SiHCl}_3$  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い。

他方、申請者等はプラズマスプレー CVD 分野の揺籃期より先駆的研究を進めており、 $\text{SiH}_4$  を原料に最速 1000 nm/s の Si 多結晶膜堆積を実現すると共に、Si 基板やサファイア基板を用いたホモあるいはヘテロエピタキシャル堆積では、夫々 70nm/s 及び 20nm/s 程度の高速低温堆積を可能とした。堆積機構に関しても成膜前駆体クラスターの熱泳動の役割を提示すると共に、成膜表面直上でのその場 X 線小角散乱計測により 2~3nm のクラスターを実際に検出し、本手法が基板表面上 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  $\text{SiHCl}_3$  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エーハ等価 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を、また本法で得られる Si 膜による変換効率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、①  $\text{SiHCl}_3$  の励起水素原子による高効率還元と、② 高品質 Si 薄膜の直接高速堆積に大別される。これらの技術確立に向けて追求すべき学術的課題は、メゾプラズマフローの精緻制御とメゾプラズマ/基板相互作用に基づくエピタキシー制御となり、段階的研究項目として、(1) メゾプラズマ CVD 基本設計、(2) メゾプラズマフロー制御、(3) プラズマ動的制御に基づく高速・高品質化、(4) 次世代シーメンズ法提案、を設定し、各項目を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る。

これまでの 2 年間では、メゾプラズマ CVD システムをハードの面から構築し、予備実験として  $\text{SiHCl}_3$  を用いた高速堆積、高収率、高品質化に向けたプラズマ制御変数を検討す

るとともに高速エピタキシャル成長条件を調査した。また、リフトオフを意図してパターン化された Si ウエーハ基板上へのオーバ成長も開始した。並行して、メゾプラズマの数値計算法の検討を開始するとともに、分子動力学シミュレーション法を用いて、高速エピタキシャル成長機構の等異性を明らかにすべく、特異な成膜前駆体としてのナノクラスターの形成過程と基板付着時の変形挙動の数値解析に着手した。

#### 4. これまでの成果

##### 【メゾプラズマ CVD システム構築】

SiHCl<sub>3</sub> (TCS) 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完備したメゾプラズマ CVD システムを 10 年前の 1/5 程度の経費で構築した。

##### 【TCS からのエピタキシャル成長】

既往のプラズマ条件：RF 入力 22 kW では、TCS 流量 100 sccm まで安定で再現性高いエピタキシャル薄膜の堆積が確認された (図 1)。また、原料 TCS 注入量に比例して堆積速度が線形的に増加し、輸送律速的なエピタキシャル成長となるメゾプラズマ CVD の特徴も確認された。他方、堆積効率はおよそ 25~35% であり従来の SIEMENS と同程度の値ではあったが、TCS を原料としたエピタキシャル成長の記録値を越えた 200 nm/sec 以上が認められた。極最近、RF 入力を増加させた場合に、85 %以上の堆積効率において、堆積速度 500 nm/sec でのエピタキシャル成長を確認した。この極めて高い値は、産業的に強力なインパクトを与えることは疑いなく、学術的にも大変興味深い。更に、得られた膜のホール移動度は比較的高い 200~300 cm<sup>2</sup>/Vs 程度であり、Si 単結晶との比較により、堆積速度~40nm/sec では大凡 100%、200nm/sec 以上の高速堆積でも 65%以上の品質を維持していることが確認された。

##### 【パターン基板上のエピタキシー】

厚み 100 nm で数 μm の L/S-SiO<sub>2</sub> パターン Si 基板上に堆積した場合、膜厚の増加と共に Si 膜が特異な様相を呈しながら基板一面に堆積される様子が観察された。断面 TEM 像では、SiO<sub>2</sub> パターン上を起点とする積層欠陥が観察されたが、明確な結晶粒界は確認されなかった。5 μm 厚堆積された試料の XRD 結果からも基板方位以外に有意なピークは確認されなかった。本成果は、リフトオフ技術による自立膜作製の進展に大いに期待が持てる結果である。

##### 【エピタキシャル成膜機構の MD 計算】

高温 Si 気相の急速凝縮により形成される Si クラスターの構造的特徴とそのクラスターの基板上での付着に伴う変形挙動に関して数値計算を進めた。その結果、クラスタ

ーは融点以下でも疑似液体構造を有する遷移状態が存在しうることが確認された。このクラスターが基板に付着することにより、クラスター自身が基板とエピ方位となるよう自己整合化が進むことも確認された (図 2)。但し、サイズが大きくなると、基板近傍はクラスター構造の再構築が行われるが、上部は規則性を有さない構造となることが判明した。このナノクラスターの自己構造化が高速エピタキシャル成長の鍵であり、サイズの違いが組織を決定する因子である事が示唆された。

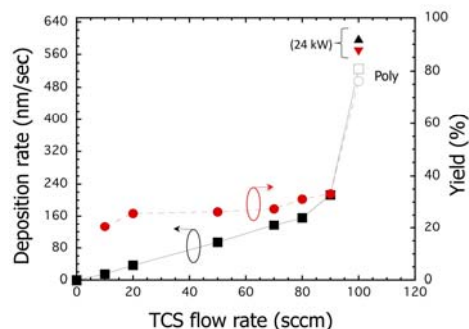


図 1. TCS 流量に対する Si 膜堆積速度と堆積効率変化 (open mark 以外はエピタキシャル薄膜)。

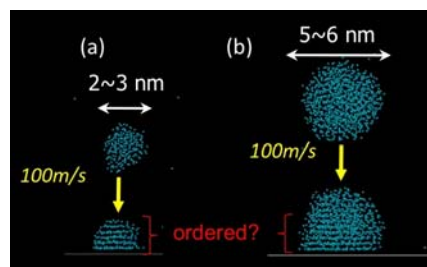


図 2. 異なるサイズのクラスター(1000K)の Si 基板上への衝突に際しての構造変化。

#### 5. 今後の計画

メゾプラズマフローと高速エピタキシャル成長機構の解明とともに、シリコン膜堆積の高速化・高収率化・高品質化・大面積化を系統的に進める。特に、40kW 入力、水素ガス導入制御、移動基板上への堆積、を主要な実験課題と定める。これらの知見を踏まえ、リフトオフ技術、自立膜太陽電池試作に挑む。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

J. Fukuda, M. Kambara, T. Yoshida, "Low temperature silicon epitaxy from trichlorosilane via mesoplasma chemical vapor deposition", Thin Solid Films, 2011 (in press).

吉田豊信: 谷川・ハリス賞 (日本金属学会 2010. 3. 28)

ホームページ

<http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/>