

論文の内容の要旨

論文題目

メゾプラズマ CVD によるパターン基板上 Si 高速エピタキシャル成長に関する研究

氏 名 陳 豊文

昨今、温室効果ガスの排出量は増え続けており、地球温暖化は世界各国が最も早急に解決しなければならない問題である。その対策の一つとして、二酸化炭素の排出量を如何に低減させるかというところに着目した。特に、先進国では二酸化炭素の排出量を大幅に削減することが求められている。そこで、再生可能エネルギー等新しいエネルギー源の開発が促進されており、環境に対する影響が極めて少ないクリーンなエネルギーの一つである太陽光発電に再び注目が集まっている。経産省から発表されたエネルギー長期需給見通しでは 2030 年に最も導入量が多く、かつ現在と比べ、伸び率が高いのは太陽光発電であると位置づけられている。他の発電方式と比較すると、太陽光発電は設置制限が少なく、運送に適した小型製品があり、発電時に廃棄物、排水、排気が発生しないという利点がある。

太陽電池は用いられている材料で分類できる。市場でも様々な種類の太陽電池が存在し、その種類は、大まかには Si 系、化合物系、有機系の三つに分類されるが、最も広く用いられているのが Si 系である。数多くの種類の太陽電池の中で、特に光安定性、高変換効率、省原材料利用等の観点から、将来的に使用される可能性が大きいのが Si 系に所属する結晶系 Si 薄膜太陽電池であり、バルクの結晶系 Si 太陽電池とは違い、材料不足の心配がない。特に薄膜太陽電池の中では、単結晶 Si の発電変換効率（～20%）は微結晶（～12%）と多結晶太陽電池（～16.6%）より高く、また単結晶 Si は少数キャリアの再結合が少なく、キャリア寿命が長いため、太陽電池の理想的活性層として期待される。

単結晶 Si 薄膜太陽電池の場合、間接遷移型のエネルギーバンド構造であり光吸収係数が小さいため、有効的に光を閉じ込めうる表面テクスチャーや裏面反射層を導入しても、アモルファス Si 薄膜太陽電池の厚さ 400～500 nm と比較すると 5 μm 以上と 10

倍程度の厚みが必要となる。さらに、この厚み 5 μm 以上の膜を転写（レイヤートランスファー）できるよう、いわゆる、Si ウエハーを利用しその上にソーラーグレードのエピ層（ウエハー等価薄膜）を成長させ、この単結晶 Si 膜を低コストのガラスあるいはプラスチック基板に移転させるため、膜と基板の間に分離層を形成することが必要である。しかし、分離層としての多孔質の基板上にエピタキシャル薄膜を堆積する ELTRAN (Epitaxial Layer Transfer) 技術は多段階プロセスであり、水素 blistering を利用する Smart-Cut 法は分離層の深さに限界があるという問題を有す。また、単結晶 Si 薄膜を実現するため、高堆積速度と大面積エピタキシャル堆積技術が必要である。したがって、この次世代単結晶厚膜 Si 太陽電池の実現に向けては、新たなプラズマを利用し、高速、高品質のエピタキシャル成長技術の確立と共に、異種基板上への単結晶膜のトランスファーに関する研究が必要である。

本研究は基板の上方に急な温度勾配に起因する強い熱泳動によるクラスターの形成が、高速堆積にとって重要なキーであることを提案した。この成長前駆体の存在は堆積プロセスにおけるメゾプラズマの応用にとって一つ重要な特徴だと考えられる。そして、モノシラン (SiH_4) を用いてメゾプラズマ化学気相堆積法 (Chemical vapor deposition, CVD) により、厚さ数十 μm のエピタキシャル Si 膜を 60 nm/s の高堆積速度で実現している。さらに、約 360 $^{\circ}\text{C}$ の堆積温度で生成した膜のホール移動度はほぼウエハーの 80% の品質を維持していることが確認された。このプロセスのメカニズムとして、プラズマのフレームは基板の上部で急冷されるため、熱境界層が生成し、原料ガスがメゾプラズマコア内で原子状態に完全分解し、この熱境界層を通過すると高温の Si 蒸気が凝縮し、成長前駆体としてクラスターを生成することが考えられる。実際、その場 X 線散乱の測定により、原料ガスが導入された場合のみナノサイズの Si クラスターの形成に関連する結果が熱境界層から得られた。また、散乱プロファイルの詳細な分析によって、散乱体は平均サイズ約 2~3 nm 程度の球状構造で原子は緩く結合したものである可能性が示された。これらのユニークなナノクラスターが、高速低温エピタキシャルの成長前駆体として寄与していると考えられるが、その詳細なメカニズムはまだ明確にされていない。

一方、プラズマ内基板直上の境界層での数 μ 秒程度と推察されるクラスター生成過程とその基板衝突に伴う原子スケールのエピタキシャル成長時の原子の動きを直接観察することはほぼ不可能である。それゆえに分子動力学法が金属系のクラスター堆積過程、並びにサイズと基板温度による依存する粒成長挙動におけるクラスターの役割解明ために利用されている。また、Si クラスターの基板上での堆積挙動にも適用された例も数件報告されている。しかし、凝縮時のクラスターの生成過程そのもの、およびそれに続く高速エピタキシャル成長の観点からの検討報告例はない。

このような現状に鑑み、本研究では、次の2点に重点化した研究を進め、これらを統合することで、ユニークな特徴を持つクラスターを成長前駆体としてのメゾプラズマ CVD における高速単結晶 Si 薄膜の成長と理解に基づいて、単結晶 Si 厚膜を異種基板上へトランスファーする開発指針を提示することを目的とする。

(1) 分子動力学法の解析により、高温状態での Si/H 原子の高速凝縮過程で形成したナノクラスターの基本的な物性とナノクラスター支援高速エピタキシャル成長における役割の解明に重点を置く。

(2) ウエハー上に堆積された単結晶 Si 厚膜と基板の間に分離層として導入する SiO₂ パターンを施した基板への、ナノクラスター支援メゾプラズマ CVD を利用した横方向オーバーエピタキシャル成長の実現と成長機構の理解。これらに基づき、高品質単結晶 Si のリフトオフ技術開発に必要な技術要件を明確にする。

分子動力学法を用いた解析により、メゾプラズマ CVD における高温蒸気からの急速冷却過程において、ナノクラスターの形成過程とそれに続く高速エピタキシャル成長のメカニズムを解明した。また、ナノクラスター支援メゾプラズマ CVD を利用し、原料ガス SiHCl₃ と RF 入力を主なパラメータとして、SiO₂ パターン基板 (Line/Space: 4/4 μm) 上で SiHCl₃ 20 sccm、RF 入力 33 kW で、平均堆積速度 104 nm/s の全面エピタキシャル膜の高速堆積を達成した。分子動力学法によるクラスター成長前駆体の形成過程、クラスターと基板との相互作用、そして、ナノクラスター支援メゾプラズマ CVD による酸化膜パターン上のオーバー成長に着目して、調査結果より以下の知見を得た：

(1) 基板表面とメゾプラズマフレームの間の急激な温度勾配により生じた熱境界層を基に行った計算により、高温 Si 蒸気からの急速冷却過程で、Si 原子は凝縮し液体のように緩く結合した Si ナノクラスターを形成することが確認された。

(2) 成長前駆体としての 2~3 nm 程度のクラスターの形成が自発的な自己組織化と瞬間的な変形により高速エピタキシャル成長を実現する可能性が示唆された。一方、5~8 nm 程度のクラスターにおいては基板近傍のみで原子が再配列することにより、多結晶成長になる傾向が観察された。

(3) 2~3 nm 程度のクラスターにおける、エピタキシャル成長のメカニズムについて、クラスター内部/外部を構成する原子のポテンシャルエネルギーの違い、すなわち、表面効果により、小さなクラスターがより変形しやすいことを判明した。そして、マルチクラスター堆積の計算結果より、このような小さなクラスターの堆積による薄膜は、より高品質となると考えられる。

(4) 分子動力学法により、緩く結合した Si:H クラスターは高温の Si/H 原子状態からの連続冷却過程に生成することが確認された。液体のようなクラスターとしての特徴は、H 原子が添加された Si:H クラスターにおいても Si クラスターと特に変わらないが、Si クラスターと比べるとより低温の基板で、変形/自己組織化することが分かった。水素添加により、より低温で高速、高品質のエピタキシャル膜が成長することが可能になると考えられる。これは、比較的高いポテンシャルの H 原子が存在することで、系全体のポテンシャルエネルギーが上がったと考えられ、特に H 原子が内部までに入り込むと、その傾向はより顕著になる。よって、水素添加により、クラスターの変形が促進されると考えられる。また、クラスター内部と表面に存在している H 原子が Si 原子とラジカルを形成しクラスターから離脱することにより、Si:H クラスター内部の Si 原子はより広い空間で再配列することができると考えられる。

(5) ナノクラスター支援メゾプラズマ CVD により、SiO₂ パターン基板上において、選択エピタキシャル成長 (SEG) および横方向エピタキシャルオーバー成長 (LEO) を行う適切な条件を見つけ、高速エピタキシャル膜をオーバー成長させ得ることを確認した。原料ガスを投入する前の Ar-H プラズマによる予備加熱時間を最小限にコントロールできれば、SiO₂ パターンはプラズマによりエッチングされることを防ぐことができる。また、高堆積速度での SEG/LEO を達成するため、低流量の原料ガスと高入力の RF 入力が必要とされている。原料ガスの流量が多くなると、熱境界層で生成したクラスターのサイズが大きくなり、酸化膜表面上で核生成しやすく、多結晶成長しうると考えられる。一方、RF 入力は高くなると、サイズの小さいクラスターが形成しやすいと思われる。そして、高 RF 入力によるエッチング作用も強いため、酸化膜表面上での核生成を抑制することが可能であると考えられる。

以上より、本研究では分子動力学法による高速エピタキシャル成長の理解および SiO₂ パターン基板上の高速単結晶 Si 堆積を試みた。メゾプラズマ CVD により、厚み数 μm の単結晶 Si 膜が数秒で堆積されることから、本手法が次世代単結晶厚膜 Si 太陽電池の実現の確立への礎となり、延いては応用分野拡大に向けた新たなプロセス設計へ繋がることを期待したい。