

審査の結果の要旨

氏名 鄔蘇東 (Wu Sudong)

本論文は「high rate and high yield epitaxial silicon film deposition from SiHCl_3 under mesoplasma condition (SiHCl_3 を用いたメゾプラズマ CVD による高速・高収率エピタキシャル Si 薄膜堆積)」と題して、単結晶薄膜 Si 太陽電池に資するウエハ等価グレードの単結晶 Si 厚膜をメゾプラズマ CVD 法により高速・高収率で堆積し、当該プロセスの優位性を実証すると共に、その高速エピタキシャル成長と高材料収率を両立させる要因を原子状水素のその場計測を通じて議論したものである。

単結晶薄膜 Si 太陽電池は、光照射に伴う特性劣化無く良好な光電変換特性を示す光活性層として期待される。これを実現するためには高速エピタキシャル成長技術と適切なレイヤートランスファー技術が求められるが、特に、前者では膜厚 10 μm 程度の単結晶膜を現行 Si 成膜技術に匹敵する等価速度での堆積が必要であり、従来の熱 CVD に代わる新たな機構に基づく高速エピタキシャル技術開発に期待が寄せられている。またトリクロロシラン(TCS)を原料とした Si 製造過程では 30%を超えない熱力学限界収率を打破することも重要な技術課題とされる。この背景に鑑み、本論文では、メゾプラズマの特徴的な非平衡特性とガスフロー特性を利用して高材料収率下での高速エピタキシャル成膜を実証すると共に、キャビティリングダウン法を用いたその場絶対密度計測により本メゾプラズマ環境下での高い原子状水素フラックス特性を明らかにし、メゾプラズマ CVD 法を利用した当該プロセスの特徴と妥当性を議論している。本論文は以下の6章から成る。

第1章は序論であり、Si 太陽電池に資する各種製造プロセスを概観し各プロセスの位置づけと課題を説明すると共に、現行主要プロセスである SIEMENS 法とメゾプラズマ CVD 法を、基本的な堆積機構の観点から対比して、プロセスの特徴、相違点、期待される特性等を検討し、本研究の位置付けと目的を明確化している。

第2章では、TCS ガスを原料とするメゾプラズマ CVD プロセスを開発するに当たり、安定なプラズマ発生と均質な膜組織堆積が実現するプラズマフローを実現するため、ガス導入プローブ形状の最適化を含む原料ガス投入方式とプラズマトーチ出口形状を検討している。これにより、これまでに確認されてきたモノシランガスを利用したエピタキシャル堆積と基本的に同様な堆積機構が期待されることを確認すると共に、エピタキシャル成長に及ぼす基本実験変数とその変数制御範囲を明らかにしている。

第3章では、 $\text{H}(n=2)$ 励起原子水素密度のその場絶対値計測を可能とするキャビティ

リングダウン分光(CRDS)システムをメゾプラズマ CVD 装置に構築することにより、メゾプラズマ環境では励起原子状水素が高密度で形成されることを明らかにしている。具体的には、平均 $10^{10}\sim 10^{11}\text{cm}^{-3}$ 程度の $\text{H}(n=2)$ 励起原子水素が存在することを確認すると共に、この値が電子衝突励起だけでは説明できない高密度であり、 Ar^+ イオンと H_2 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。更に、水素ガス流量と、堆積位置近傍で測定する局所的な励起水素原子密度は比例せず、ある流量で最大値を示した後に漸減する傾向を確認した。これはプラズマフレーム形態変化に起因すると結論づけられ、後述の堆積収率と明らかな相関を示す点で重要な知見と考える。

第4章では、主にプラズマ高周波入力、TCS ガス流量、添加水素ガス流量を変数に、Si エピタキシャル膜を堆積し、各々の変数が組織形成及び特性に及ぼす影響を体系的にまとめている。主要な成果は、プラズマ入力と原料 TCS 流量に対する依存性の確認を踏まえた最適化により、これまでに報告例のない $\sim 700\text{nm/s}$ の堆積速度、53%の材料収率でのエピタキシャル膜の堆積が可能となり、膜特性においても理想的な Si ウエハの7割程度のホール移動度を示す品質が確認された点である。また、添加水素ガス流量に対して材料収率が最大値を示す依存性が確認され、前述の局所励起原子状水素密度との強い相関と共に、収率に対する最適水素量の存在が示唆された。

第5章では、第4章で明らかとなった各種プラズマ変数に対する堆積膜組織の依存性をプラズマと基板表面との境界に形成される熱的境界層での成膜前駆体形成の観点から説明を与えている。また、材料収率の向上に対して、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原子状水素により HCl として堆積領域から系外にガス状態で排除されることから、Si の塩化反応が阻止される結果として、堆積収率が改善できたものと説明されている。

第6章は総括であり、メゾプラズマ環境の特徴を要約し、エピタキシャル堆積技術としての位置づけを明確化すると共に、太陽電池用単結晶膜として産業応用上重要な大面積堆積を含めた将来展開の可能性をまとめている。

以上を要すると、本研究は、メゾプラズマ CVD による体系的な堆積実験に基づいて、高速エピタキシャル成長と高い材料収率、太陽電池グレードの品質を両立するプロセスを実証すると共に、その場計測手法によるメゾプラズマ環境の特殊性把握に基づく観点からエピタキシャル成長の高収率化のメカニズムを提案しており、材料工学分野に対する貢献は極めて大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。