

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656103

研究課題名(和文) 珪砂の水素原子還元による太陽電池用シリコン製造技術の開発

研究課題名(英文) Formation process of solar grade silicon by atomic hydrogen reduction of quartz sand

研究代表者

安武 潔 (Yasutake, Kiyoshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80166503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：低純度珪砂(SiO₂)原料から太陽電池用SiH₄ガスを直接製造するプロセスの開発を目的として、高圧力水素プラズマを用いた高密度H生成とその評価技術、およびSiO₂の高速エッチング技術を開発した。高圧力水素プラズマ中の原子状H密度の定量法を確立することによって、プラズマ条件とH密度およびSiO₂エッチング速度の基礎的関係を明らかにした。プロセス条件の最適化を行った結果、SiO₂エッチング速度として、これまでに報告されている値の約100倍の速度(303 nm/min)を達成した。

研究成果の概要(英文)：For the formation of SiH₄ gas directly from the low-purity quartz sand (SiO₂), we have developed elemental technologies for high-rate etching of SiO₂ using high-pressure hydrogen plasma. Based on the newly-developed method for measuring atomic H density, we have clarified the essential relationships among the plasma condition, H density and SiO₂ etching rate. By optimizing the plasma condition, we have achieved a record-high etching rate of SiO₂ by hydrogen plasma (303 nm/min), which is about 100 times faster than the previously reported value.

研究分野：機能材料学

キーワード：シリコン 水素還元 二酸化ケイ素 プラズマエッチング 高圧カプラズマ

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向けて太陽光発電の重要性が世界的に高まり、2010年時点において世界の太陽電池生産量は前年比で2.2倍(23.9 GW)の驚異的な成長を示した。しかし、太陽光発電が世界の総発電量に占める割合は小さく(～0.2%)、1次エネルギー需要の10%以上を太陽光発電で賄うことを目標にするには、2 TW 規模の太陽電池の生産が必要である。これに対応するためには、主流(シェア90%以上)の結晶Si系太陽電池で100倍以上のSi材料が必要となる。近年、Si以外の太陽電池材料の開発も行われているが、2 TW 規模で資源問題が生じないのはSi系のみと考えられる。Si太陽電池の課題は材料費の低コスト化であり、Siウエハの薄型化やウエハ切断時のスラッジのリサイクル等が研究されているが、新しい低コストSi製造法の開発が特に重要である。現在、Siは古典的ともいえる従来法(カーボンアーク炉で珪砂を還元して得られる金属級Siを、HClを用いて多段階の化学的精製を行う)により製造されているが、低コスト化に限度があるため、新しいSi製造技術の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究は、原料である低純度の珪砂(SiO_2)から SiH_4 ガスを直接生成する、新しい太陽電池用Si製造プロセスを開発することを目的とする。具体的には、高圧力水素プラズマによって生成した超高密度H原子による SiO_2 の還元反応を用いる。本方法は従来法より高収率・低温のプロセスであり、かつ有害な副生成物が出ない環境調和型プロセスである。研究計画では、高圧力水素プラズマによる SiO_2 のエッチング特性に関する基礎データを取得し、高効率な SiH_4 生成条件を明らかにする。それに基づき、低純度珪砂を原料とした SiH_4 ガスの直接製造技術の開発指針を得るとともに、必要となる要素技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 高密度水素プラズマの生成

用いたプラズマ電極は、SUSパイプを方形導波管に貫通させた上、リアクタ内でパイプ端面と SiO_2 基板を対向させて設置した狭ギャップ構造である。SUSパイプのアンテナ結合により、2.45 GHzのマイクロ波パワーを0.3 mmの狭ギャップに投入し、 H_2 プラズマを発生させる。 H_2 ガスは、圧力50 Torr、流量3 SLMにて、SUSパイプを通してプラズマギャップに供給し、投入電力を50～170 Wで変化させて SiO_2 のエッチング実験を行う。Siエッチングの場合には、温度上昇とともにエッチング速度が低下するため原料冷却が必須であり、エネルギー効率の向上には低電力条件(< 50 W)が有効である。これに対し SiO_2 の場合には、温度上昇とともにエッチング速度が増大するため冷却が不要であり、大電力投入(> 100 W)が可能である。小さいプラズ

マ体積(～0.01 cm^3)に大電力を投入することにより、高い原子状水素密度が得られる。本研究では大電力条件における SiO_2 のエッチング特性を明らかにするとともに、Siとの比較を行う。

(2) 水素プラズマ中のH原子密度測定

種々の処理条件における高圧力マイクロ波水素プラズマについて、カロリメトリおよびアクチノメトリにより、プラズマ中のH原子密度の測定を行う。高密度H原子の生成条件を調べるとともに、 SiO_2 エッチング特性とH原子密度の関係を明らかにする。

(3) 高圧力マイクロ波水素プラズマによる SiO_2 のエッチング特性

SiO_2 原料として高純度石英基板を用い、種々の処理条件下で、マイクロ波プラズマによる SiO_2 のエッチング速度を測定するとともに、同条件におけるプラズマ中のH密度を測定し、Hの利用効率を調べる。これらの実験から SiO_2 のHによるエッチング特性に関する基礎データを取得する。

4. 研究成果

(1) 高密度水素プラズマの生成

SiO_2 を高圧力水素プラズマで10分間エッチングした後の深さプロファイルを図1に示す。電極直径は7 mmであり、電極外周部付近が最も深くエッチングされていること、中央部のガス供給穴(直径1 mm)の部分ではプラズマが発生しておらず、エッチングされていないことが分かる。外周部でエッチング量が大きくなるのは、ガス流速が外周部に近いほど小さくなり、Hの滞在時間が長くなることによると考えられる。最大エッチング速度は、170 Wにおいて303 nm/minである。従来報告では、最大約3 nm/min(Pena *et al.*, Thin Solid Films 518 (2010) 3156.)であり、本研究によりこれまでの約100倍の SiO_2 エッチング速度が達成された。これは、狭ギャップの高圧力水素プラズマによって、高密度のHが生成されたためと考えられる。

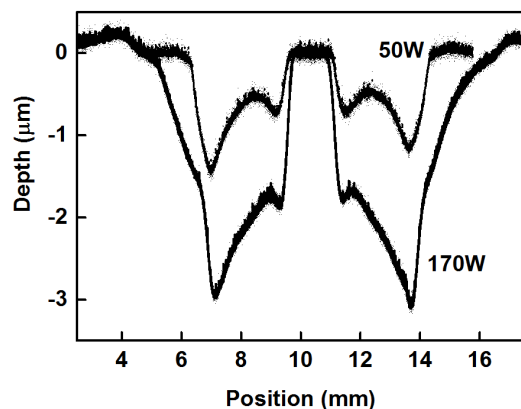


図1. SiO_2 のエッチングプロファイル (エッチング時間: 10分)

(2) 水素プラズマ中のH原子密度測定

プラズマ部に投入された電力は、最終的には電極を通しての熱伝導や、高エネルギー粒子を含むガス流れ、熱輻射や発光などによって、プラズマから流出するエネルギーとして消費されている。詳細な検討を行った結果、本研究の実験条件では、投入電力($P_{投入}$)は、電極を通した熱伝導($P_{電極加熱}$)、高温 H_2 分子の流出($P_{ガス加熱}$)、解離 H 原子の流出($P_{H_2 解離}$) による電力消費とバランスすることが分かった。したがって、投入電力、電極加熱、ガス加熱で消費される電力を測定することによって $P_{H_2 解離} = P_{投入} - P_{電極加熱} - P_{ガス加熱}$ が求められ、水素分子の解離率が算出される。低 H 密度のプラズマ条件では、消費電力の測定誤差が $P_{H_2 解離}$ を上回ってしまうが、本実験における大電力条件では $P_{H_2 解離}$ が十分大きな値となるため、H 密度の算出に関して、有効なカロリメトリ測定が実施できた。

カロリメトリによる H 密度測定には、高密度の H 生成と専用装置の製作が必要であるが、実プロセス装置においては、低電力条件を含む幅広い実験条件に適用可能な計測法が望まれる。そこで、プラズマ発光分光法を中心とする *in-situ* プラズマ診断技術を開発した。特に、カロリメトリの結果で較正したアクチノメトリにより H 密度の定量を可能とした。それらの成果として、以下のことが明らかとなった。1) 高圧力水素プラズマの電子温度は、約 0.5 eV と比較的小さい。2) アクチノメータには、上準位の電子衝突励起しきい値が H_α 発光のそれと差が小さい遷移を選択することが極めて重要である。3) アクチノメータとして Kr 発光線 (826.3 nm) が有効であり、低圧力プラズマでは有効とされている Ar 発光線 (波長 750.3 nm) を用いると、H 密度を 3 桁近く過小評価する。

図 2 にプラズマ中 H 密度の投入電力依存性を示す。本実験条件では、放電開始後、H 密度は電力上昇に比例して増加することが分かる。また、図 3 のように H 原子密度は、 H_2 分子 1 個あたりに供給されるエネルギーと一義的な関係をもつことが明らかになった。

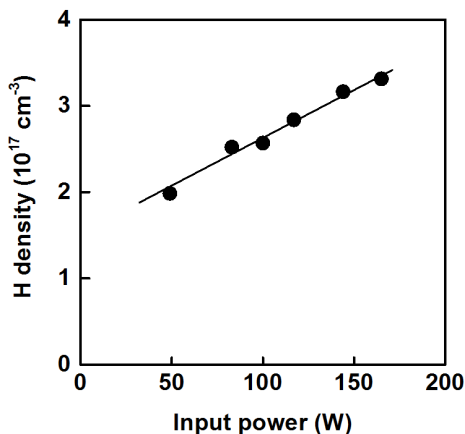


図 2 . プラズマ中の H 密度の投入電力依存性

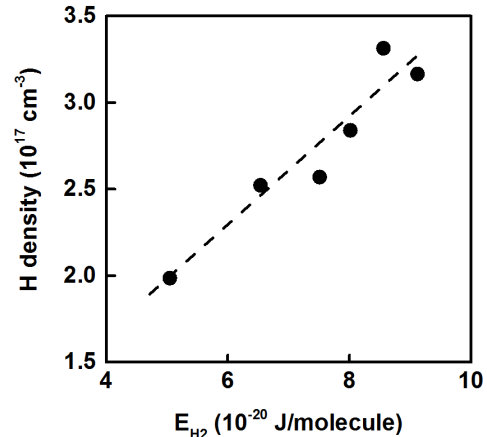
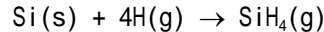
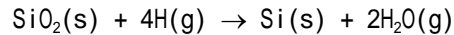


図 3 . H 密度と水素 1 分子あたりの投入エネルギーの関係

(3) 高圧力マイクロ波水素プラズマによる SiO_2 のエッチング特性

図 4 に SiO_2 のエッチング速度の実効投入電力依存性を示す。エッチング速度は投入電力とともに増加し、図 2 の H 密度の変化と良い相関を示すことから、高密度 H の生成によって SiO_2 の高速エッチングが可能になったと言える。H による SiO_2 のエッチングは、次のような 2 段階の反応によると考えられる。



Si エッチングに比べて SiO_2 の還元反応は生じ難く、第 1 段階が律速過程になると考えられる。 SiO_2 エッチングに対する H の利用効率は、 Si エッチングの約 1/200 であった。また、赤外線吸収分光によって、本反応による SiH_4 ガス生成が確認されたが、現在のところエッチング速度と一対一の関係は得られていない。この原因は、生成された SiH_4 分子がプラズマ中で再分解して Si 微粒子が生成し、 SiH_4 としての回収率が低下することによる。図 5 にプラズマの発光分光スペクトルにおける Si 原子からの発光線 (波長 288 nm) と H_α 発光線の強度比をプロットした。投入電力の増加とともに、 Si 原子の発光強度が増加しており、生成された SiH_4 分子がプラズマ中で再分解していることが確認された。

SiO_2 のエッチングによって生成された SiH_4 ガスを効率よく回収するには、 SiH_4 生成後のガス分子のプラズマ滞在時間を短縮することが重要である。現在の電極構造は、中央部において細孔から出た H_2 分子の流速が大きく、電極周辺に向かうとともに低下する。図 1 で述べたように、 H_2 の分解と SiO_2 のエッチング反応を十分に起こさせるためには、ガス滞在時間として、ある一定以上の時間が必要である。また、生成後 SiH_4 分子は速やかにプラズマを脱出する必要がある。これらの条件を満たすためには、電極中央の細孔から吸引してガスの流れを逆向きにするのが装置の開発指針になる。これによって、 SiH_4 生成の時間を確保するとともに、生成後のプラズ

マ滞在時間の短縮が可能になり、SiH₄回収率の向上が期待される。

また、SiO₂の水素プラズマによるエッチング特性が明らかになったため、Siと比較することによって、水素プラズマの半導体プロセス応用に関する指針が得られた。すなわち、Siは約80以上では温度上昇とともにエッチング速度が低下し、600以上ではほとんどエッチングされないのに対し、SiO₂は温度上昇とともにエッチング速度が単調に増加する。したがって、水素プラズマは、約500以上ではSiウエハ表面の酸化膜除去等の表面クリーニングに有効であり、約400以下の低温ではSiO₂マスクを用いたSiの選択エッチングに有効である。

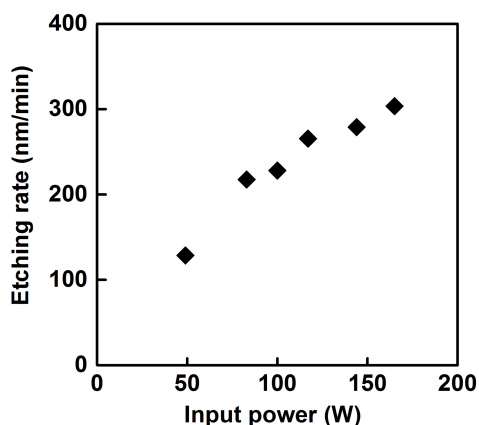


図4. エッチング速度の投入電力依存性

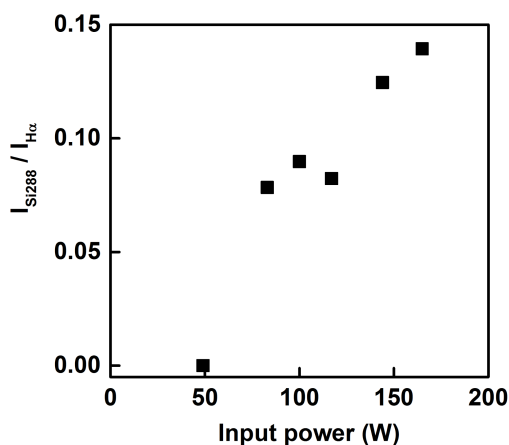


図5. Si発光強度/H_α発光強度比の投入電力依存性

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計9件)

安武 潔, 山田高寛, 垣内弘章, 大参宏昌, 高圧力マイクロ波水素プラズマ中のH密度評価(招待講演), 2015年度 精密工学会春季大会学術講演会, 2015年3月17日, 東洋大学

足立昂拓, 首藤光利, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, シミュレーションによる狭ギャップマイクロ波プ

ラズマの解析, 2015年度 精密工学会春季大会学術講演会, 2015年3月17日, 東洋大学

山田高寛, 平野達也, 山田浩輔, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 高圧マイクロ波水素プラズマ中の原子状水素密度 - アクチノメトリによる相対密度変化の検討, 2014年 第75回 応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月19日, 北海道大学

足立昂拓, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 高圧マイクロ波水素プラズマ中の原子状水素密度 電力バランスカロリメトリによる評価, 精密工学会 2014年度関西地方定期学術講演会, 2014年7月4日, 近畿大学

山田高寛, 足立昂拓, 山田浩輔, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 高圧かつ狭ギャップマイクロ波水素プラズマにおける解離度の評価, 2014年 第61回 応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月19日, 青山学院大学

K. Yamada, T. Adachi, T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, Calorimetry Study of Degree of Dissociation in Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma for High-Rate Si Etching, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology Int. Symp., Feb. 3-4, 2014, Osaka

山田浩輔, 山田高寛, 足立昂拓, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 高圧マイクロ波水素プラズマによるシリコン高速エッチングにおけるプラズマ中のシラン分解, 2013年度 精密工学会秋季大会学術講演会, 2013年9月14日, 関西大学

岡本康平, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, Siのマイクロ波水素プラズマエッチングにおける水素ガス流れと熱伝導のシミュレーション, 2012年度 精密工学会秋季大会学術講演会, 2012年9月14日, 九州工業大学

K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada and H. Kakiuchi, Atmospheric Pressure Plasma Processing for Si Photovoltaics (招待講演), 2012 Kyrgyz-Japan Solar Energy Workshop, July 10-12, 2012, Bishkek, Kyrgyz

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安武 潔 (YASUTAKE, Kiyoshi)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80166503

(2) 研究分担者

垣内 弘章 (KAKIUCHI, Hiroaki)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10233660