

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
研究課題「大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成 21年 10月～平成 27年 3月

研究代表者:安武 潔  
(大阪大学 工学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究は、高能率・低環境負荷の新しい  $\text{SiH}_4$  製造法として、高圧力プラズマ中で生成した高密度 H ラジカルを用い、廉価な金属級 Si (MG-Si) 原料から直接  $\text{SiH}_4$  を生成する技術を開発することを目的とした。特に、Si の高純度化と製造プロセスの低コスト化を実現するため、 $\text{SiH}_4$  生成速度の向上、形成した Si の純度評価、高圧力プラズマ物性、および H による Si エッチング機構の解明を中心とした研究を実施し、以下の成果を得た。

#### 1) 高効率 $\text{SiH}_4$ 製造プロセスの開発

$\text{SiH}_4$  生成効率は、多くの制御パラメータ(電力、原料温度、ガス流量、圧力等)と複雑に関係しているが、基礎実験から高効率  $\text{SiH}_4$  生成に必要な本質的關係を明らかにした。すなわち、a)  $\text{SiH}_4$  生成速度は H 密度にほぼ比例して増加する、b) H 密度は  $\text{H}_2$  分子1個あたりの投入エネルギーと一意的關係をもつ、c)  $\text{SiH}_4$  生成に最適な原料 Si 温度は約  $70^\circ\text{C}$  である、d) ガス流速はプラズマ中での  $\text{SiH}_4$  の再分解と関係し、プラズマ中のガス滞在時間を約  $13 \mu\text{sec}$  以下にすれば90%以上の  $\text{SiH}_4$  回収率が得られる。これらの關係から、投入電力の増加はHの高密度化と同時に原料温度の上昇を招く、また、ガス流量の減少はHの高密度化と同時に  $\text{SiH}_4$  回収率を低下させるという相反關係が明確化され、プロセス条件の最適化に必要な装置設計指針が得られた。これらの結果に基づいて、高効率  $\text{SiH}_4$  製造を目的とした 2 種類の新プラズマ源を開発した。基礎実験装置の最適条件において、 $\text{SiH}_4$  生成速度として約  $3.8 \text{ cc/min}/100\text{W}$  を得た。Si 対向型電極ではエッチング速度を約 2 倍にできることを実証しており、 $\text{SiH}_4$  生成速度の最終目標である  $10 \text{ cc/min}/100\text{W}$  に到達する見通しが得られた。また、新型大面積 Si プラズマ源により、基礎実験装置と同程度の効率で 10 倍以上の  $\text{SiH}_4$  製造能力を達成した。

プラズマ装置において、投入電力は電源から見て反射ゼロとなるようにインピーダンス整合を行っているが、従来、電力が全てプラズマ部で消費される保証はなかった。本研究では、インピーダンス整合装置を含めた装置系の電磁場シミュレーションによって、電力効率 90%以上のプラズマ装置の設計手法を開発するとともに、均等に電力を消費できるマルチノズル型プラズマ源の設計を可能とした。また、プラズマ部での電力消費割合を測定する手法を開発し、基礎実験装置の電力効率が 88.7%であることを明らかにした。

#### 2) 高純度 Si 材料創成プロセスの開発

本方法では、H による Si の選択エッチングによって、ほとんどの金属不純物の除去が可能である。この原理で除去が困難な金属以外の不純物に関して、 $\text{B}_2\text{H}_6$  は熱分解フィルタ、 $\text{PH}_3$  はゼオライトフィルタを用いた除去技術を開発し、プロセスを確立した。その結果、本方法により純度 98%の金属級 Si 原料から生成した  $\text{SiH}_4$  ガスを用い、熱 CVD により形成した Si 中の不純物濃度は SOG-Si に比べて桁違いに低いことを確認し、Si 純度に関する最終目標を達成した。 $\text{SiH}_4$  ガス純度としては、ベースガスとなる水素を無視すれば 6N 以上が可能となった。さらに高純度のデバイスグレードの可能性については、ライフタイム評価によって検証する必要がある。

#### 3) 高圧力プラズマの基礎物性解明

$\text{SiH}_4$  生成の高効率化には、プロセス条件と H 密度やプラズマの電子温度、ガス温度などとの關係を解明することが重要である。本研究では、電力バランスカロリメトリを用いた手法により、プラズマ中で生成される H 密度の定量を可能にした。また、相対密度の測定が可能な発光分光アクチノメトリを用い、カロリメトリの結果で較正することによって、H 密度のその場測定を可能にした。

#### 4) 表面反応過程の解析

従来の H による Si エッチングモデルでは、H の引抜き反応は考慮されていなかった。本研究では第一原理分子動力学シミュレーションにより、引抜き反応および Si 格子への H 挿入反応がほぼバリアレスで生じることを明らかにし、この事実を取り入れた新しいエッチングモデルを提案した。その結果、 $70^\circ\text{C}$  以下の低温域では  $\text{SiH}_3$  の自発的酸化過程、70 から  $400^\circ\text{C}$  の中温域では表面 H の拡散がエッチング速度の温度依存性を支配すること、および Si エッチング速度および H のエッチング寄与率の実験結果が再現できることを示した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. リモート型水素プラズマ化学輸送法による Si 精製の原理実証

概要: 大部分の金属は水素化物が不安定で存在しないか、あるいは存在しても固体であることから、金属級 Si と H 原子の選択的反応による  $\text{SiH}_4$  ガス生成を利用した Si 精製が可能である。高圧力水素プラズマと純度 98% の金属級 Si の反応により  $\text{SiH}_4$  ガスを生成し、熱 CVD で形成した Si 結晶の不純物分析から、純度が SOG-Si に比べて桁違いに高いことを確認することによって、本手法による Si 精製原理を実証した。

#### 2. 高圧力水素プラズマによる Si 超高速エッチングとプラズマ中 H 密度の関係解明

概要: マイクロ波による狭ギャップ水素プラズマによる Si エッチング速度とプラズマ条件の関係を解明し、従来法の約 200 倍に達する世界最高の Si エッチング速度を実現した。電力バランスカロリメトリで較正された発光分光アクチノメトリにより、プラズマ中の H 密度を *in-situ* で定量する手法を開発し、 $\text{H}_2$  分子 1 個あたりに供給されるエネルギーと H 密度および Si エッチング速度が一意的な関係をもつことを明らかにした。

#### 3. H による Si エッチング過程のモデル化と反応素過程の解明

概要: Si (001)  $2 \times 1$  表面と H 原子の反応素過程を第一原理分子動力学シミュレーションにより解析し、H による H 引抜き反応や Si 格子への H 挿入反応がバリアレスで生じること、および H による Si エッチングの素過程の反応確率を明らかにした。従来の反応モデルで考慮されなかった H 引抜き反応を取り入れた新しいエッチングモデルを提案し、エッチング速度の温度依存性、および H のエッチング寄与率に関する実験結果を説明した。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. $\text{SiH}_4$ ガス精製システムの開発

概要: 金属級 Si 中の B, P は揮発性水素化物を生成するため、 $\text{SiH}_4$  ガスとの選択分離技術を開発した。 $\text{B}_2\text{H}_6$  は熱分解フィルタ、 $\text{PH}_3$  はゼオライトフィルタを用い、実使用を想定した運転条件を明らかにし、 $\text{SiH}_4$  ガス精製技術を確立した。従来の Si 精製では B 除去に苦勞するが、本方法では容易に B 濃度を 1/10000 まで低減できることを実証した。

#### 2. 高効率プラズマ装置の最適設計技術の開発

概要: 単位電力あたりの  $\text{SiH}_4$  生成を高速化するためには、プラズマ部以外での電力消費を低減する必要がある。本研究では、装置系全体の電磁場シミュレーションによって、インピーダンス整合器の調整状態からプラズマの複素誘電率を求める手法を提案し、シミュレーションによる装置の最適設計技術を開発した。また、プラズマ部での電力消費割合を測定する方法を開発し、設計手法の有効性を実験的に実証した。

#### 3. オンサイト $\text{SiH}_4$ 生成装置の開発

概要: 上記の成果に基づき、金属級 Si から高純度  $\text{SiH}_4$  を生成するコンパクトなオンサイト  $\text{SiH}_4$  生成装置を開発した。 $\text{SiH}_4$  供給量は十数 cc/min まで可能であり、通常の Si 成膜実験には十分である。また、金属級 Si を効率的に冷却できる回転ステージを開発し、長時間安定した  $\text{SiH}_4$  供給を可能とした。また、固体原料を用いて、B, P 等のドーピングガスの供給、Ge, SiC 成膜ガスの供給にも対応可能である。

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「大阪大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
安武 潔	大阪大学工学研究科	教授	H21.10～H27.3
垣内 弘章	同上	准教授	H21.10～H27.3
大参 宏昌	同上	助教	H21.10～H27.3
稲垣 耕司	同上	助教	H21.10～H27.3
山田 高寛	同上	特任助教	H22.4～H27.3
五福 伊八郎	同上	技術補助員	H23.4～H25.3
首藤 光利	同上	D3	H26.4～H27.3
後藤 晃弘	同上	M1～2	H21.10～H23.3
梅原 弘毅	同上	B4～M2	H21.10～H24.3
堀 貴博	同上	B4～M2	H21.10～H24.3
岡本 康平	同上	B4～M2	H22.4～H25.3
尾下 勇太	同上	B4～M2	H22.4～H25.3
梶谷 尚史	同上	B4～M2	H23.4～H26.3
山田 浩輔	同上	B4～M2	H24.4～H27.3
足立 昴拓	同上	B4～M1	H25.4～H27.3
桑岡 裕太	同上	B4～M1	H25.4～H27.3
篠田 史也	同上	B4～M1	H25.4～H27.3
佐藤 純平	同上	M1	H26.4～H27.3
古田 康孝	大阪大学工学部	B4	H22.4～H23.3
川本 雄也	同上	B4	H24.4～H25.3
岸下 裕太郎	同上	B4	H24.4～H25.3
平野 達也	同上	B4	H26.4～H27.3

研究項目

- ・高効率 SiH<sub>4</sub> 製造プロセスの開発
- ・高純度 Si 材料創成プロセスの開発
- ・高圧力プラズマの基礎物性解明
- ・表面反応過程の解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

プラズマ技術共同研究(パナソニック(株)、FTR(株))、セル試作検討(豊田工業大学)、ライフタイム測定(京セラ(株))、シミュレーション解析(千葉工業大学、計測エンジニアリングシステム(株))

## § 3 研究実施内容及び成果

### 3.1 高効率 SiH<sub>4</sub> 製造プロセスの開発

高圧力マイクロ波水素プラズマを用いて低コスト SiH<sub>4</sub> 製造プロセスを開発するため、単位投入電力あたりの SiH<sub>4</sub> 生成速度を高速化することを目的とした。現在の半導体用高純度(6N) SiH<sub>4</sub> 価格の 1/5 以下、太陽電池用 SiH<sub>4</sub> 価格以下のコストを実現するためには、プラズマ投入電力 100W あたりの SiH<sub>4</sub> 生成速度として 10 cc/min/100W 以上が必要である。さらに、1000 円/kg のコストを目指すには 20 cc/min/100W 以上が必要である。本研究項目では、基礎実験装置を用いて、プラズマ条件と、H 密度および SiH<sub>4</sub> 生成速度、エネルギー効率、H<sub>2</sub> および原料 Si 利用率の関係を明らかにするとともに、高効率 SiH<sub>4</sub> 生成装置の開発を行った。

#### (1) SiH<sub>4</sub> 回収率のプラズマ滞在時間依存性

図1にH<sub>2</sub>プラズマによるSiエッチングのための基礎実験装置の模式図を示す。冷却ステージに設置した板状MG-Si原料とSUSパイプ電極を対向させて設置し、0.2~0.8 mmの狭ギャップにH<sub>2</sub>プラズマを発生させた。H<sub>2</sub>ガスはSUSパイプを通してプラズマギャップに供給した。本研究で用いる水素プラズマは、圧力が高いため粘性効果により表面付近でガスの流れが滞留している。Si原料表面で生成されたSiH<sub>4</sub>分子は、拡散により表面から離れたガス流に乗ってプラズマ外へ取り出される。ガス流速が小さくSiH<sub>4</sub>分子のプラズマ滞在時間が長い場合、SiH<sub>4</sub>分子がプラズマ中で再分解するためSiH<sub>4</sub>の回収率が低下する。図2は、基礎実験装置において種々のプラズマ条件で得られたSiH<sub>4</sub>回収率(エッチングされたSiのうちSiH<sub>4</sub>として回収された割合)の測定結果である。プラズマ条件は様々であるが、ガス分子のプラズマ滞在時間によって回収率が決まっていることが分かる。Siエッチング実験はSiH<sub>4</sub>回収率が90%以上(滞在時間 約13 μsec以下)の条件で行っており、定常的なSiH<sub>4</sub>生成プロセスにおいても、SiH<sub>4</sub>回収率90%以上が期待できる。

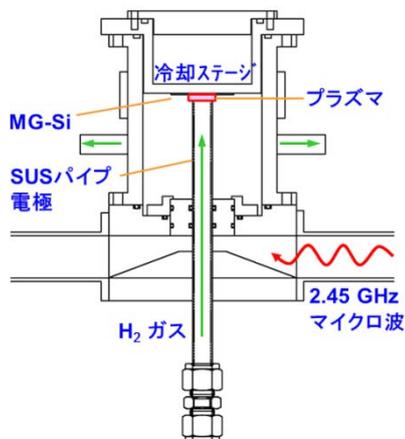


図 1. Si エッチング基礎実験装置

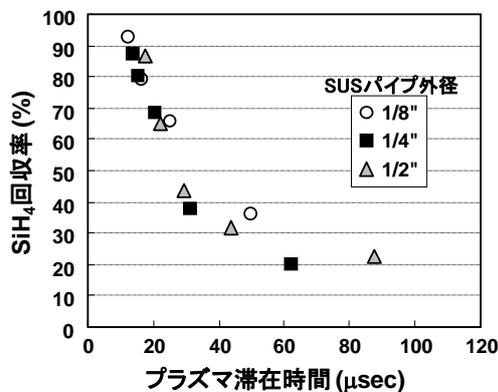


図 2. SiH<sub>4</sub> 回収率のプラズマ滞在時間依存性

#### (2) Siエッチング速度の原料温度依存性

高温領域では、H による Si エッチング速度は温度上昇とともに指数関数的に低下するため、原料 Si の冷却が重要である。原料 Si の冷却によってエッチング速度がどこまで増加するかを明らかにするため、エッチング速度の温度依存性を詳細に測定した。原料 Si 温度はプラズマにより上昇するため -20~30°C の冷媒を用いて冷却し、表面温度の較正を確実にを行った。図 3 にプラズマ ON/OFF による表面温度の変化、図 4 にエッチング速度の温度依存性を示す。図 4 には、比較のため低圧力水素プラズマの結果を合わせて示している。本方法による Si エッチングは、これまでの報告に比べて 2 桁程度高速であること、エッチング速度は Si 表面温度が約 70°C で最大値を取ること、活性化エネルギーおよび最大エッチング速度となる温度は、低圧力プラズマの結果とほぼ一

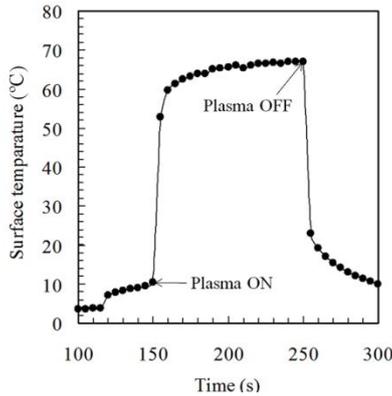


図3. プラズマ ON/OFF による表面温度変化  
(電力 30 W, 水素流量 10 slm, 圧力 24 Torr,  
図4も同条件)

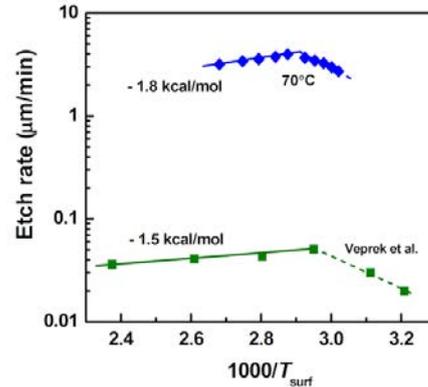


図4. Si エッチング速度の温度依存性  
Veprek らの結果 (J. Vac. Sci. Technol. A26  
(2008) 313.) を合わせて示す。

致することが分かった。これらの結果から、本方法によるSiの高速エッチングにおいても、表面反応機構は低圧力の場合と同様であること、エッチング速度は H 原子の供給量に依存することが示唆された。

### (3) Siエッチング速度の水素流量依存性

高効率にSiH<sub>4</sub>を取り出すには、水素流量依存性の解明が重要である。そこで、電力(40 W)と圧力(60 Torr)が一定の条件で、Siエッチング速度とH密度の水素流量依存性を測定した。H密度は、本研究で新しく開発した方法により測定した(詳細は後述)。図5にSiエッチング速度の水素流量依存性を示す。エッチング速度は2 L/min以下で急減するが、低流速の場合にはプラズマ滞在時間が長く、SiH<sub>4</sub>分子が再分解することによる。2 L/min以上では水素流量とともにエッチング速度が低下するが、これは表面に供給されるHフラックス( $\Gamma_{\text{supply}}$ )が水素流量とともに低下することと関係している(図6)。すなわち、H<sub>2</sub>分子が分解してH原子を生成するためには一定のプラズマ滞在時間が必要であること、高流速の場合にはH原子が表面に到達する前にプラズマから抜け出ることが関係している。しかし、2 L/minの場合、供給されるHフラックスが10 L/minの3倍近くあるにも拘わらず、エッチング速度は1.3倍程度に留まっている。図6には、エッチング速度から求まるHフラックス( $\Gamma_{\text{etch}}$ )を合わせ示した。これよりHのエッチングへの寄与率( $\Gamma_{\text{etch}}/\Gamma_{\text{supply}}$ )は0.01%程度であり、水素流量とともに増加することが分かる(図7)。流量が大きいほどSi表面温度が低下すること(図8)、およびSiH<sub>4</sub>分子が効率的にプラズマ外へ取り出されるためと考えられる。

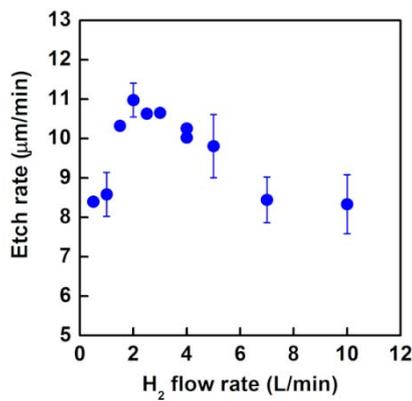


図5. Si エッチング速度の水素流量依存性  
(電力 40 W, 圧力 60 Torr)

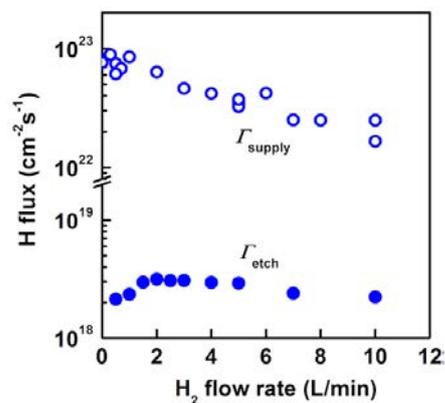


図6. 表面への H フラックス( $\Gamma_{\text{supply}}$ )とエッチング速度から求まる H フラックス( $\Gamma_{\text{etch}}$ )の水素流量依存性

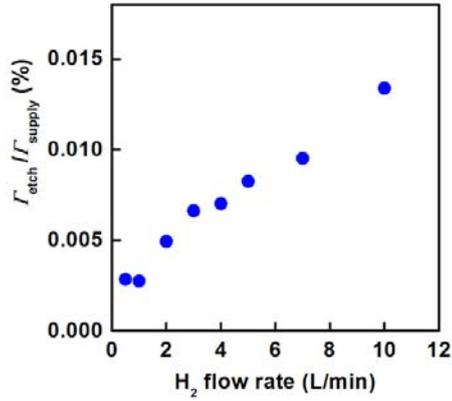


図7. 表面へ供給されたHのエッチングへの寄与率の水素流量依存性

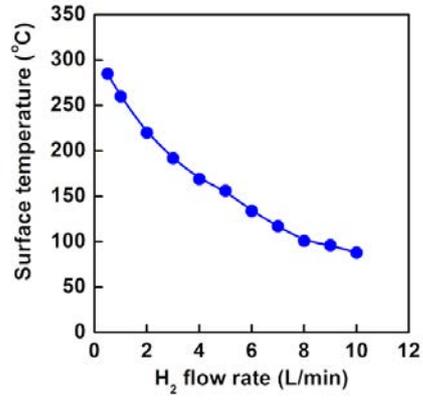


図8. Si表面温度の水素流量依存性

#### (4) プラズマ部での消費電力

図9のように、マイクロ波発振器からの電力は、可動短絡端および3スタブチューナを用いてインピーダンス整合を行った後、装置内に導入される。この場合、反射をゼロにしても電力が100%プラズマ部に投入される訳ではなく、一部は装置の加熱などでロスしている。したがって、高効率SiH<sub>4</sub>生成のためには、電力効率の高い装置の設計が必要である。本研究では、電力効率を測定するための新しい手法を開発した。図10のようなセッティングでマイクロ波を水に吸収させ、流水の温度上昇の測定値を用いて次式によりプラズマ部への実効投入電力を見積もった。

$$P_{\text{実効電力}} = \rho Q C \Delta T \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ :水の密度、 $Q$ :流量、 $C$ :水の比熱、 $\Delta T$ :水の温度上昇である。プラズマの複素誘電率は水とは異なるが、図9のプラズマ発生時の可動短絡端および3スタブチューナの調整位置を保持したままインピーダンス整合が可能ないように、電極部に別の可動短絡端を設置した。この手法により、プラズマ部以外の電力消費を同一にして実効投入電力を測定した。その結果、電源からの投入電力が116Wの場合、プラズマ部への実効投入電力は約103Wとなり、電力効率は88.7%であった。

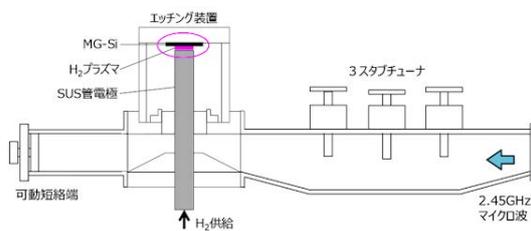


図9. マイクロ波プラズマ基礎実験装置

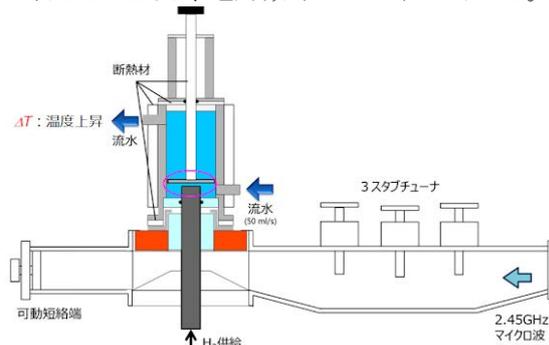


図10. 実効投入電力測定装置

#### (5) 装置全体のモデル化による電磁場シミュレーションと高効率リアクタの設計

高効率プラズマリアクタの設計手法を開発するため、インピーダンス整合器である可動短絡端と3スタブチューナを含めた装置全体を3次元で再現するシミュレーションモデルを作成した(図11)。有限要素法ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェアであるCOMSOL Multiphysicsを用いて電磁場シミュレーションを行った。プラズマ部の複素誘電率をパラメータとし、図12の可動短絡端と

3スタブチューナの位置で反射電力がゼロとなる物理的意味のある解が得られれば、それをプラズマの複素誘電率と仮定することができる。プラズマの複素誘電率の測定は容易でなく、またプラズマ条件に依存するため、このようなシミュレーションを併用した方法は利用価値が高いと言える。高効率SiH<sub>4</sub>生成の最適条件について、プラズマの複素誘電率が明らかになれば、装置部材などでの電力消費なしの高効率リアクタの設計が可能になる。

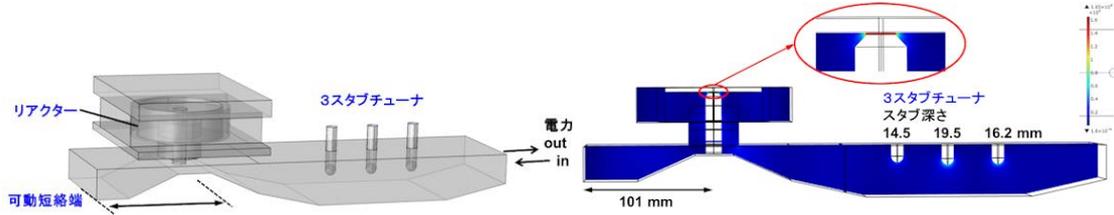


図11. マイクロ波プラズマ装置の3Dモデル

図12. 装置各部の電界分布の計算結果

### (6) マルチノズル型プラズマ源の開発

Siエッチング速度のプロセス条件依存性から、高効率SiH<sub>4</sub>生成装置の開発指針(原料Siの効率的冷却、ガス分子のプラズマ滞在時間の低減等)を明らかにした。投入電力の増大は、原子状Hの高密度化につながりSiエッチング速度を増加させるが、同時に原料温度の上昇を招くためエッチング効率を低下させるという相反的な条件になっている。単位電力あたりのSiH<sub>4</sub>生成速度の観点からは、低電力密度の方がエッチング効率は高くなる。現在、普及している低コストの電子レンジ用マグネトロン(1000W)の使用を想定すれば、図13のように1台のマグネトロンの出力を分配して使用の方が高効率になる。そこで、電力ロスなく等分配してエッチングに使用できるマルチノズル型プラズマ源を開発した。理論的には、マイクロ波進行方向には導波管の管内波長の1/2、垂直方向にはプラズマの複素誘電率で決まる特性長さでノズルを配列すれば、投入電力をロスなく等分配できる(図14)。実際にはノズルが有限の大きさをもつことなどから理論とのずれが生ずるため、電磁場解析によりマルチノズルの最適配置を検討した。図15はマルチノズル型プラズマ源の解析例を示しており、ノズル間隔を ±1~2 mm のオーダで調整することにより、電極ギャップにおいてほぼ等しい電界強度の生成が可能であることが明らかになった。これらの結果に基づいて、3本のノズルのマルチノズル型プラズマ源を製作し、プラズマの同時発生が可能となった。

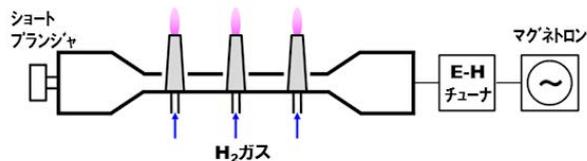


図13. マルチノズル型プラズマ源

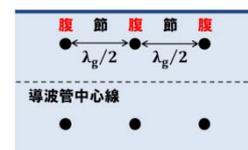


図14. ノズルの理論配置

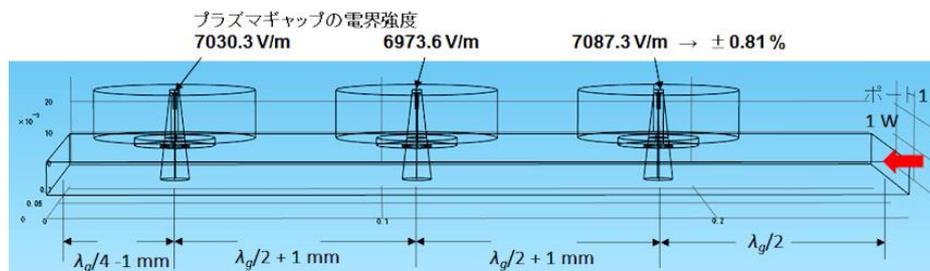


図15. 電磁場解析に基づくマルチノズルの最適配置

### (7) 原料対向型電極によるSiH<sub>4</sub>生成量の増加

図1の基礎実験装置では、SUSパイプ電極と冷却したMG-Si原料を対向させているが、SUSパイプ側にも冷却したMG-Si原料を設置すれば、SiH<sub>4</sub>生成量をトータルで2倍に増強できると考えられる。そこで、図16のようなSi原料対向型電極を試作した。その結果、右表に示したようにステージ側だけに原料が設置された場合に比べて、2倍以上のエッチング量が得られた。これにより、片側設置に比べて、原料対向型電極にすることによりSiH<sub>4</sub>生成速度を約2倍に高められることを実証した。

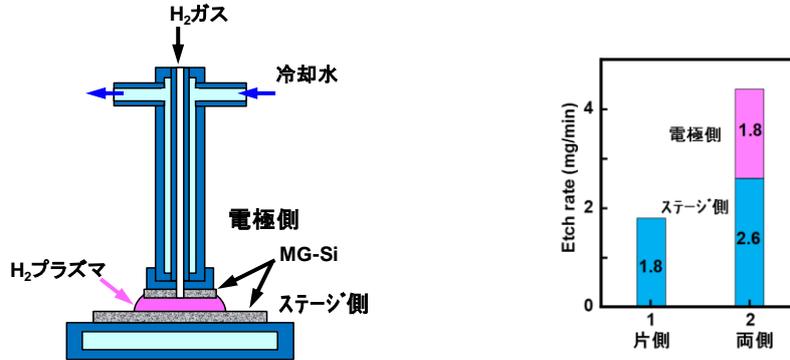


図16. 原料の対向設置によるSiエッチングレートの倍増

### (8) 水素分離技術の開発

本方法では、高純度SiH<sub>4</sub>が水素ガスで希釈された状態で生成される。熱CVDによりSiを回収した後の水素ガスを循環再利用するためには、残留したSiH<sub>4</sub>と水素を分離する必要がある。次項で述べるように熱分解フィルタでSiH<sub>4</sub>を除去するためには、600~700°C以上の高温を必要とする。ここでは、より低温でSiH<sub>4</sub>を除去して水素ガスを高純度化するため、Ni触媒フィルタの可能性を検討した。Niメッシュをフィルタ材料として用い、キャリアガスとしてH<sub>2</sub>を流量200 cc/min、SiH<sub>4</sub>を10 cc/minで流し、フィルタのSiH<sub>4</sub>ガス透過特性をFT-IR吸収分光法によって測定した。図20に、SiH<sub>4</sub>ガス透過率の温度依存性の測定結果を示す。これより、Niフィルタでは、300°C以上で完全にSiH<sub>4</sub>を分解除去できることが明らかとなり、低温型フィルタとしての可能性が示された。

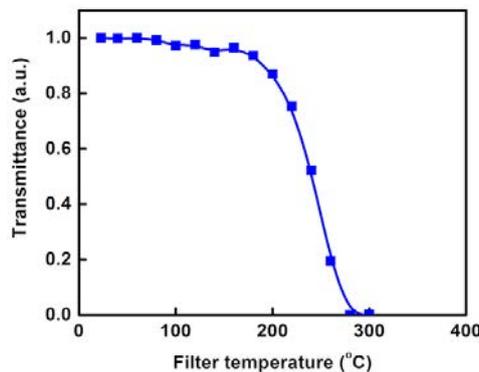


図20. NiフィルタのSiH<sub>4</sub>ガス透過率の温度依存性

### 3. 2 高純度 Si 材料創成プロセスの開発

本研究では、原料である金属級 Si の水素プラズマエッチングによって生成した  $\text{SiH}_4$  を用い、Si 基板上に高純度 Si 膜を形成するリモート型水素プラズマ化学輸送法を開発した。金属級 Si 中の B, P, C は揮発性水素化物 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ) を生じ、原子状 H によるエッチングプロセスでは除去することが難しいため、他の除去法を並行して開発した。また、金属級 Si 原料から形成した Si の純度評価を行い、本プロセスの有効性を実証した。

#### (1) B 除去技術の確立

従来の Si 材料精製法において、B は最も除去しにくい不純物として知られている。本方法では、金属級 Si 中の B は  $\text{B}_2\text{H}_6$  ガスとして輸送されるが、 $\text{B}_2\text{H}_6$  は無極性で反応性が極めて高く、さらには B 自身の蒸気圧が低いため、以下に述べる P や C に対する手法とは異なる除去手法が必要である。ここでは、 $\text{B}_2\text{H}_6$  ガスの不安定性に着目し、熱分解フィルタによる効率的 B 除去技術を開発した。

図 21 に、B あるいは P ドープの各種 Si ウエハを原料として、リモート型水素プラズマ化学輸送法によって形成した Si 膜に対する B および P の輸送特性を示す。図中の破線および点線は、SIMS による B および P の検出下限を示しており、それぞれ  $5 \times 10^{13}$  および  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  である。図中、SIMS の検出下限を下回ったものについては、抵抗率から求められる濃度を示した。B に関しては何れの原料を使用した場合でも、Si 膜中の濃度は低減されていることが分かる。原料中の B 濃度が  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の場合、Si 膜中では 1/60 に低減され、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の場合には 1/330 に低減されており、原料中 B 濃度の減少とともに Si 膜中の B 濃度が減少することが分かる。これは、 $\text{B}_2\text{H}_6$  ガスの不安定性と二量体である  $\text{B}_2\text{H}_6$  ガスの生じにくさが原因である。一方 P に関しては、原料 Si 中の P 濃度とほぼ同程度の P が Si 膜中に含有されており、輸送経路でロスされないことが分かる。これは  $\text{PH}_3$  ガスが単量体であること、さらには  $\text{PH}_3$  ガスの安定性によると言える。

図 22 は、キャリアガスとして He または  $\text{H}_2$  を流量 10 L/min で流し、 $\text{SiH}_4$  または  $\text{B}_2\text{H}_6$  をそれぞれ単独でキャリアガスと共に流した場合のフィルタ透過特性を調べたものである。図より He をキャリアガスに用いた場合、 $\text{SiH}_4$  は  $\text{B}_2\text{H}_6$  に比べて  $200^\circ\text{C}$  以上の熱的安定性をもつことが分かる。 $\text{B}_2\text{H}_6$  は  $350^\circ\text{C}$  近傍でほぼ検出下限以下となっているが、 $\text{SiH}_4$  は  $600^\circ\text{C}$  近傍まで残存している。 $\text{H}_2$  ガスを用いた場合、He と比較して  $\text{SiH}_4$  の透過曲線が高温側にシフトしている。これは、キャリアガスを水素とすることにより、フィルタ上に堆積した Si 膜表面の水素被覆率が増加し、同一温度での  $\text{SiH}_4$  の分解吸着点が減少したことによると考えられる。図 23 は、ポンベから供給される  $\text{B}_2\text{H}_6$  と  $\text{SiH}_4$  混合ガスを各温度に調整されたフィルタを通過させた後、その混合ガスを用いて Si 膜を作製し、得られた Si 膜中の B 濃度を調べたものである。気相中の Si/B 比から得られるべき膜中 B 濃度は  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。図より、フィルタ温度の上昇と共に膜中 B 濃度の減少が顕著になっており、フィルタ温度を  $500^\circ\text{C}$  に設定することにより気相中の B を 1/3200 まで低減可能であることが分かる。

以上、B の輸送特性により Si 中 B 濃度を数 10 分の 1 まで低減できること、B フィルタにより  $400^\circ\text{C}$  で 1/170 に低減できることから、両者を合わせることで B 濃度が 1/1000~1/10000 に低減された高純度 Si を形成できる。図 24 に開発したフィルタシステムの写真を示す。

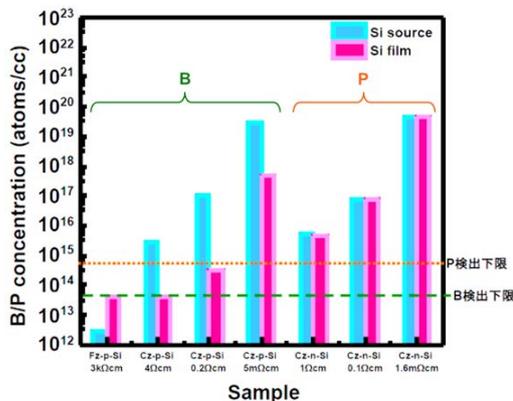


図 21. B、P の輸送特性

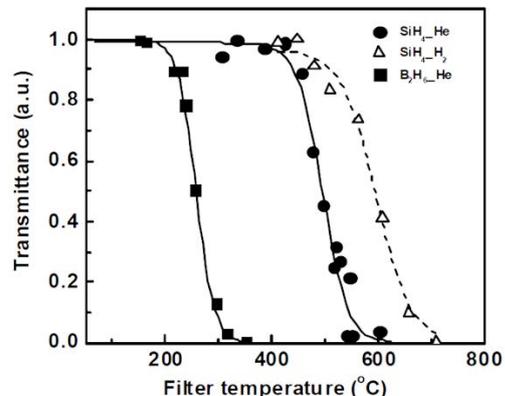


図 22. B フィルタの  $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$  ガス透過率の温度依存性

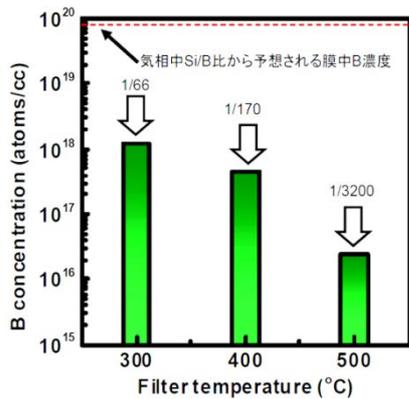


図 23. B フィルタの B 除去特性の温度依存性

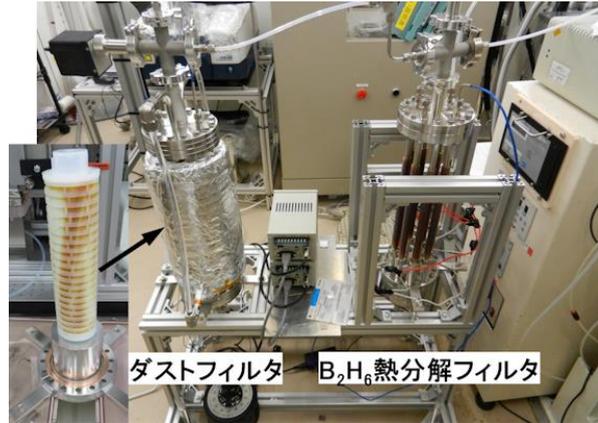


図 24. ダストフィルタと B フィルタ

## (2) P 除去技術の確立

前項で述べたように、B、P 不純物に関しては、本方法における H プラズマによる Si の選択的エッチングでは除去困難であるため、別に新たな方法を開発した。とりわけ、開発した  $\text{SiH}_4$  生成・輸送システムにおいて、特段の除去装置をシステムに導入しない限り、原料 Si 中の P はほぼ 100% の輸送効率で原料側から高純度材料側に輸送される。前項で、熱分解フィルタによる B 除去技術を確立したが、P についてはゼオライトフィルタによる除去技術を確立した。図 25, 26 は、キャリアガスとして  $\text{H}_2$  を流量 200 cc/min で流し、 $\text{PH}_3$  と  $\text{SiH}_4$  を 10 cc/min ずつ混合して流した場合のフィルタ透過特性を調べた結果である。図 25 は、ガス導入開始から 1 分経過後の透過率の温度依存性であり、室温程度でも  $\text{SiH}_4$  から  $\text{PH}_3$  を選択的に吸着除去できることが分かる。図 26 は、フィルタ温度を、20、0、 $-20^\circ\text{C}$  とした場合の、ガス透過率の時間変化を示している。 $\text{SiH}_4$  はガス導入後すぐに透過率 1 になるが、 $\text{PH}_3$  の場合、導入後はゼオライトに吸着されて透過せず、吸着が飽和すると透過すなわち破過する。これらの実験は、ゼオライト量 18 g に対して  $\text{PH}_3$  が非常に濃い条件で行っているため、時間的にはすぐに飽和するが、金属級 Si 中の P 濃度が 100 ppm 程度で Si の 1/10000 であることから、図 25, 26 の結果は 18 g のゼオライトで 1.1 kg の Si、あるいは 18 kg で 1.1 t の Si を処理した場合と等価な結果を示しており、現実的なゼオライト量で実現可能と言える。

また、吸着量は  $\text{PH}_3$  分圧に依存するが、実際にフィルタとして用いる場合の  $\text{PH}_3$  分圧は、今回の実験よりも大幅に低くなる。そこで、圧力と平衡吸着量の関係を調べた結果を、図 27 に示す。測定結果を実際に用いる予定の  $\text{SiH}_4$  および  $\text{PH}_3$  分圧に外挿することにより、低分圧でも  $\text{PH}_3$  除去が可能であることが示された。

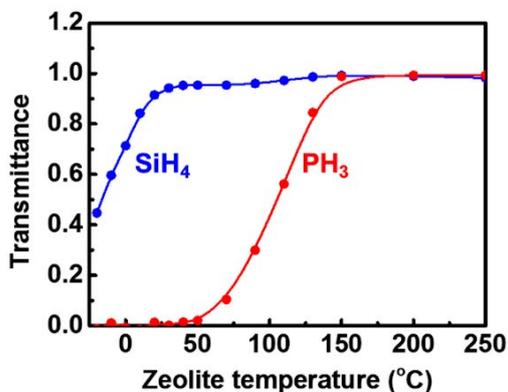


図 25. P フィルタのガス透過率の温度依存性

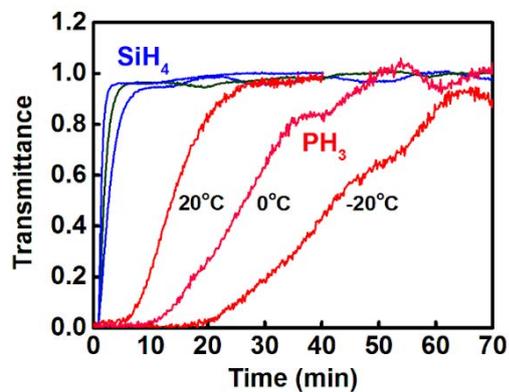


図 26. P フィルタのガス透過率の時間温度依存性

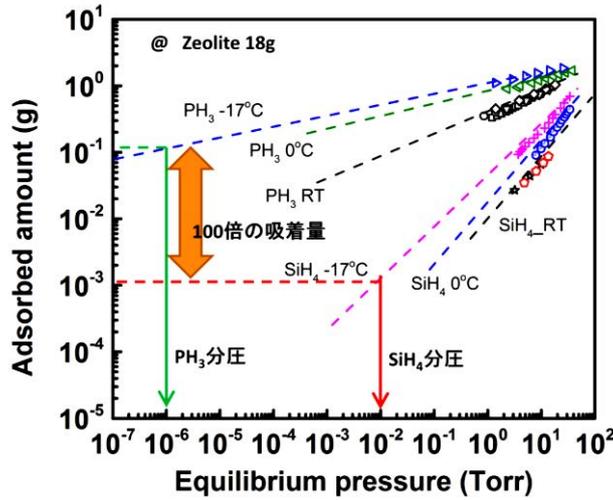


図 27. 圧力と平衡吸着量の関係

### (3) C 除去技術の開発

H による C のエッチング速度は Si に比べて小さいため、エッチングプロセスで C 濃度を数分の 1 以下に低減できる。また、 $\text{CH}_4$  は  $\text{SiH}_4$  に比べて熱分解温度が高いため、Si の熱 CVD プロセスで C を除去することができる。図 28 に、熱 CVD による C 除去率の温度依存性を示す。このデータは  $\text{CH}_4$  と  $\text{SiH}_4$  の混合ガスを用いて熱 CVD で形成した Si 膜中の C 濃度を測定することによって実験的に求めた。これより Si 中の C 濃度は、 $1000^\circ\text{C}$  の熱 CVD プロセスで約 1/100、 $900^\circ\text{C}$  で約 1/300 程度に減少できることが分かる。

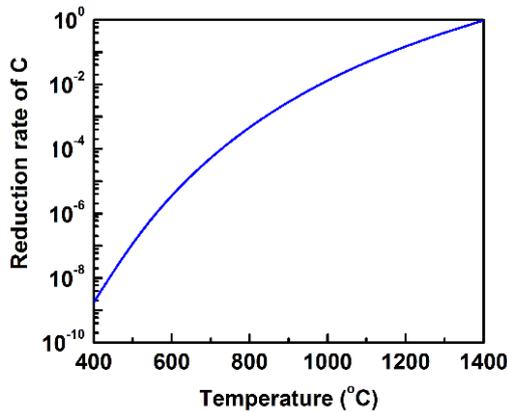


図 28. 熱 CVD プロセスによる C 除去率の温度依存性

### (4) リモート型水素プラズマ化学輸送システムの構築

金属級 Si を原料としてマイクロ波プラズマエッチングにより  $\text{SiH}_4$  を生成し、B、P フィルタにより純化した後、熱 CVD で Si 結晶を形成するリモート型水素プラズマ化学輸送システムを構築した (図 29)。図 30 に装置全体の外観写真、図 31 に熱 CVD リアクタの拡大写真を示す。Si 結晶成長用基板のサイズは最大 3 cm 角であり、ライフタイム測定や太陽電池セル試作には数~20  $\mu\text{m}$  厚さまでエピタキシャル成長した Si 結晶を用いる。

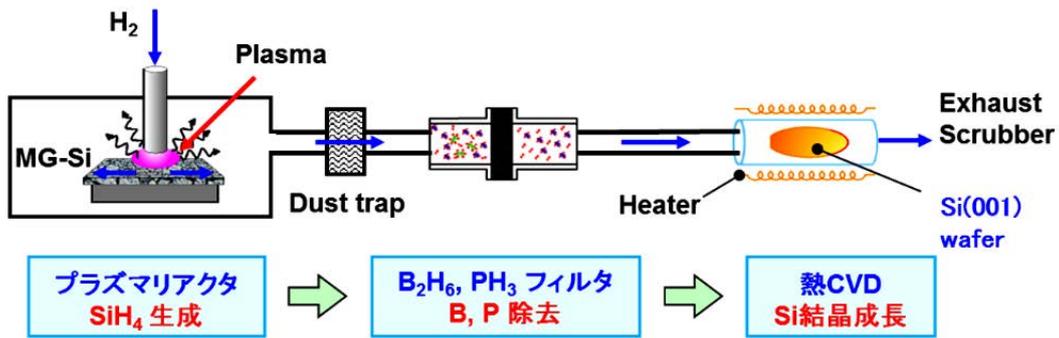


図 29. リモート型水素プラズマ化学輸送システム

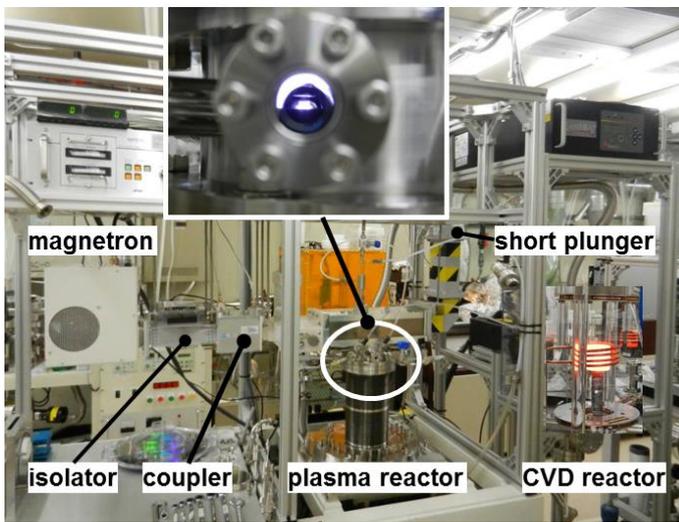


図 30. リモート型水素プラズマ化学輸送システム外観写真



図 31. 熱 CVD リアクタ

#### (5) 生成 $\text{SiH}_4$ を用いた高純度 Si の形成

本方法で金属級 Si 原料から生成した  $\text{SiH}_4$  ガスを用い、熱 CVD 法により形成した Si 膜中の不純物を分析した。B フィルタを用いて精製した  $\text{SiH}_4$  ガスを用い、 $950^\circ\text{C}$  の熱 CVD 法により高純度 FZ-Si ウェハ上に、厚さ約  $4\ \mu\text{m}$  の Si 膜を成長した。形成した Si 膜について、SIMS により各種不純物濃度を測定した結果(◆)を図 32 に示す。 $\text{B}_2\text{H}_6$  除去用熱分解フィルタを用いることにより、Si 中濃度として  $\text{B} \approx 4.0 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$  (0.08 ppma) を達成した。P の除去対策は行っていないが、初期原料濃度からの低減が見られ、 $\text{P} \approx 2.7 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  (0.5 ppma) を達成した。これは P の高い蒸気圧が作用したためと考えられる。C については、Si とのエッチング速度の差、および  $\text{SiH}_4$  と  $\text{CH}_4$  の熱分解温度の差により 1/400 以下に低減できることが分かった。図 32 では  $\text{C} \approx 2.0 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  (4.0 ppma) である。この C 濃度は、 $\text{SiH}_4$  輸送・回収系におけるカーボン部品からの汚染によるものである。図 32 の結果から、いずれの元素についても SOG-Si としての最終目標濃度(▼)を達成した。また、 $\text{SiH}_4$  ガスの純度としては 5N である。CVD 炉からの C 汚染を除去すると、P 除去フィルタなしで 6N の純度が達成可能である。

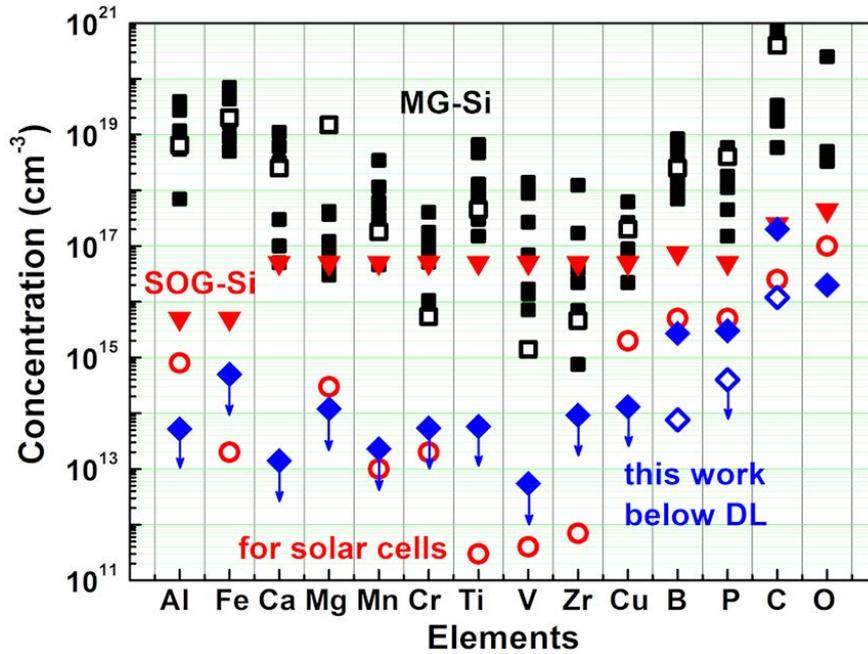


図 32. 金属級 Si 原料から生成した  $\text{SiH}_4$  ガスを用いて形成した Si 膜中の不純物濃度  
 (a) 実験配置、(b) Si 膜中の不純物濃度

- : MG-Si 原料、◆: 形成した Si 膜、◇: フィルタ性能からの予測値、↓: SIMS 検出下限
- : 一般的な MG-Si (C.P. Khattak, D.B. Joyce and F. Schmid: NREL/SR-520-30716, April 19, 2001, p.6.)
- ▼: SOG-Si (B.G. Gribov and K. V. Zinov'ev: Inorganic Mater. **39** (2003) 653.)
- : Si セル (J.R. Davis Jr., A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick and H.C Mollenkopf: IEEE Trans. Electron Devices **ED-27** (1980) 677.)

(6)  $\text{SiH}_4$  連続生成用回転冷却ステージの開発

金属級 Si 原料は、図 33(a)に示すような鬆が入った状態や、ペレットを簡易的に固めた形態など熱伝導特性が悪いものが多く、裏面冷却ステージを用いた冷却が効果的でない場合も多い。そこで、このように熱伝導特性が悪い場合でも対応できる  $\text{SiH}_4$  連続生成用回転冷却ステージを開発した。回転中心から外れた位置にパイプ電極を設置し、30 rpm 程度で回転させることにより、原料 Si 温度の上昇を防ぐことができる。図 33 (b)にエッチング後の MG-Si 原料の外観写真、(c)にエッチング痕の断面プロファイルを示す。回転冷却ステージを用いることにより、厚い MG-Si 原料 (5 mm) でも、熱伝導の良い Si ウエハと同等のエッチングレート達成した。また、数時間に渡る長時間でも安定した  $\text{SiH}_4$  の生成が可能なプロセスを実現した。

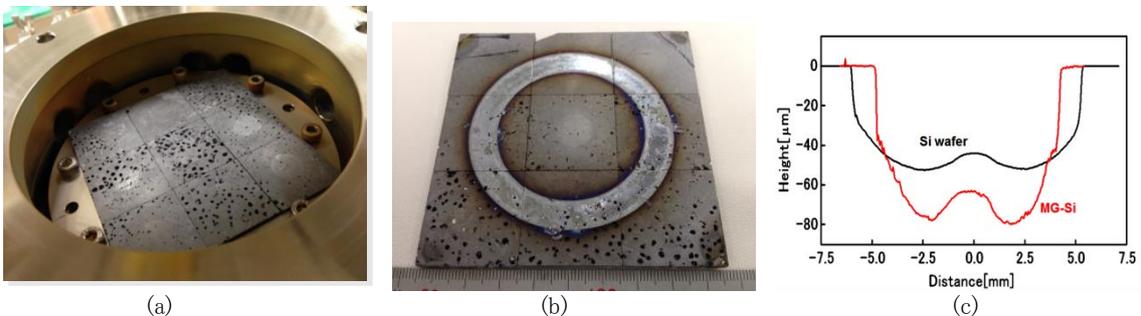


図 33. (a) 回転冷却ステージ、(b) エッチング後の MG-Si 原料、(c) エッチングプロファイル

(7) デバイスグレードの高純度 SiH<sub>4</sub> の生成

本方法により、金属級 Si を原料としてリモート型水素プラズマ化学輸送システムを用いて直接形成した Si 結晶は、最終目標である SOG-Si 以上の純度を達成した。Si のライフタイムに大きな影響を与える金属系不純物の濃度に関しては、現状の不純物分析法の検出限界以下である。しかし、高効率 Si 太陽電池デバイスに要求される低濃度の測定には対応していないため、より高感度な評価方法としてキャリアライフタイム測定を行うこととし、研究項目として Si のライフタイム評価を追加した。また、高キャリアライフタイムの Si 結晶が形成できれば、高効率の結晶 Si 太陽電池への応用が可能となる。このため、本プロセスで形成した Si を用いて高ライフタイムの単結晶 Si 膜を作製するための準備を行った。図 30, 31 の外観写真で示した装置で市販のボンベ SiH<sub>4</sub> を使い、完全性の高い Si 結晶を成長させるためのエピタキシャル成長条件を把握した。図 34, 35 に Si エピタキシャル成長速度の温度および圧力依存性を示す。図中の●印は鏡面のエピタキシャル膜が成長する条件であり、成長したエピタキシャル Si 試料の SEM 像および断面 TEM 像を図 36, 37 に示す。基板として Si ウエハから 2.5 cm 角試料を切り出す際に表面に付着した Si 粉を完全にクリーニング除去することが困難なため、一部表面に Si 粉が残った箇所では欠陥を含む結晶が成長するが、それ以外の部分では、図 37 に示すように無欠陥の Si 単結晶が成長している。今後、試料全面で無欠陥の Si 単結晶を作製し、ボンベ SiH<sub>4</sub> および本方法により生成した SiH<sub>4</sub> を用いた Si 結晶膜のライフタイム評価を行って行く必要がある。

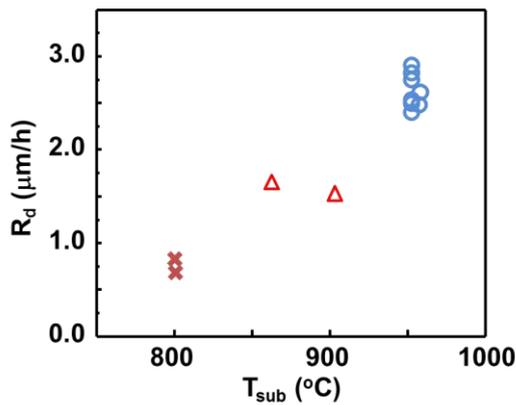


図 34. Si 成長速度の温度依存性

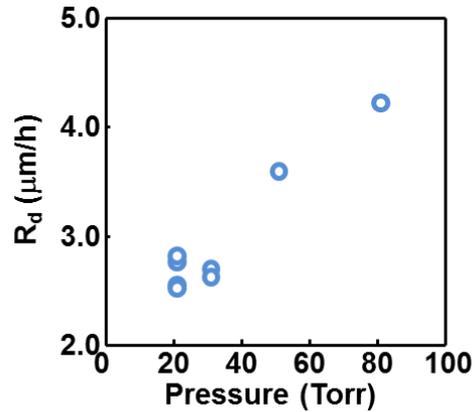


図 35. Si 成長速度の圧力依存性

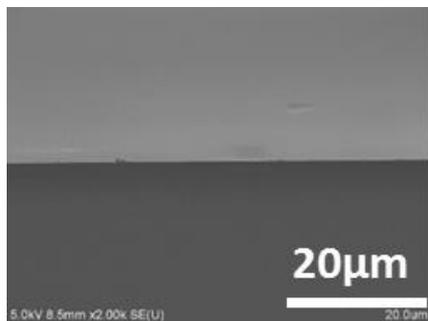


図 36. SEM 像

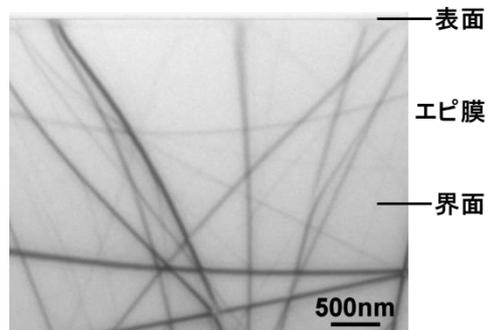


図 37. 断面TEM像

### 3.3 高圧力プラズマの基礎物性解明

高効率 SiH<sub>4</sub> 生成条件を明らかにするため、プラズマ条件とプラズマパラメータに関する基礎データを取得し、SiH<sub>4</sub> 生成装置の高効率化にフィードバックすることを目的とした。

#### (1) 高圧力マイクロ波プラズマの診断

SiH<sub>4</sub> 生成を高効率化するためには、プラズマの内部パラメータとHラジカル密度、SiH<sub>4</sub> 生成速度の関係を明らかにする必要がある。現在入手可能なプラズマ診断装置、ラジカル密度測定装置を調査した結果、我々の高圧力プラズマへの適用が困難なことが分かったため、本研究ではプラズマへの影響がなく、測定が容易な発光分光法を用い、アクチノメトリによるH密度測定を試みた。図38に水素プラズマの発光スペクトルを示す。本実験では、H<sub>α</sub>線の発光強度(波長656.5 nm)と既知濃度(1%)のArの発光強度(波長750.3 nm)の比(I<sub>H</sub>/I<sub>Ar</sub>)からH密度を算出した。この方法は、低圧力プラズマの場合、電子温度が高く(> 1.5 eV)しばしば適用不可になる条件に遭遇するが、本研究で用いるプラズマは圧力が高いために電子温度が比較的low(図39)、HラジカルのH<sub>2</sub>分子との衝突による消光を補正すれば、幅広い条件で相対密度測定が可能であることが分かった。

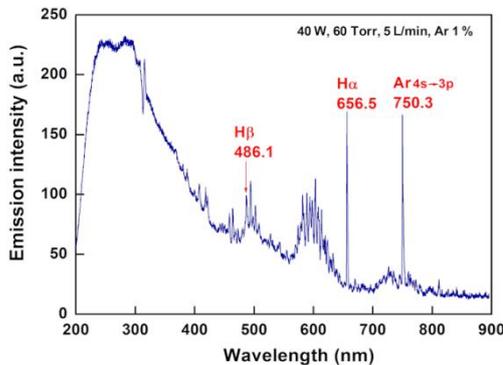


図 38. Ar 添加水素プラズマの発光スペクトル

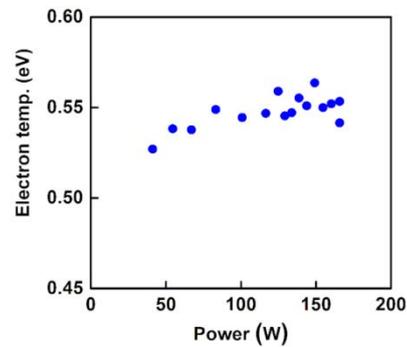


図 39. 電子温度の投入電力依存性

#### (2) 電力バランスカロリメトリによるH密度測定と投入電力の消費構造の解明

プラズマ部への投入電力は、最終的には電極を通した熱伝導、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り、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。高エネルギー粒子には、加熱されたH<sub>2</sub>分子、解離生成H原子、H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン、励起H<sub>2</sub><sup>\*\*</sup>イオン、H<sup>\*</sup>ラジカル、振動励起H<sub>2V</sub>分子などがある。これらの中で定常状態密度が高いものは、高温H<sub>2</sub>分子、H原子および振動励起H<sub>2V</sub>分子であり、それら以外は低密度のため電力消費は無視できる。振動励起H<sub>2V</sub>分子の流出、熱輻射、プラズマ発光による消費電力を見積もった結果、全消費電力に対する割合が1%以下であり無視できることが分かった。したがって投入電力(P<sub>実効電力</sub>)は、電極を通した熱伝導(P<sub>電極加熱</sub>)、高温H<sub>2</sub>分子の流出(P<sub>ガス加熱</sub>)、解離H原子の流出(P<sub>H2解離</sub>)による消費とバランスする。

$$\begin{aligned}
 P_{\text{実効電力}} &= P_{\text{電極加熱}} + P_{\text{ガス加熱}} + P_{\text{H2解離}} & (2) \\
 P_{\text{電極加熱}} &= \rho Q C \Delta T \\
 P_{\text{ガス加熱}} &= C_{\text{H2}} \Delta T_g (1 - \beta) n_{\text{H2}} + C_{\text{H}} \Delta T_g 2 \beta n_{\text{H}} \\
 \beta &= n_{\text{H}} / 2n_{\text{H2}}
 \end{aligned}$$

ここで、 $\rho$ :水の密度、 $Q$ :水の流量、 $C$ :水の比熱、 $T$ :温度、 $n_{\text{H2}}$ :H<sub>2</sub>流量、 $n_{\text{H}}$ :H流量、 $C_{\text{H2}}$ :H<sub>2</sub>分子比熱、 $C_{\text{H}}$ :H原子比熱、 $T_g$ :プラズマガス温度、 $\beta$ :水素分子解離率である。本実験では図40の装置セッティングにより、水の温度上昇( $\Delta T$ )から電極部での消費電力を測定した。ガス温度については、プラズマ中にN<sub>2</sub>分子を1%添加し、N<sub>2</sub>分子第二正帯の発光スペクトルの理論フィッティングからN<sub>2</sub>分子の回転温度を求めた(図41)。高圧力条件では、回転温度はガス温度と平衡することか

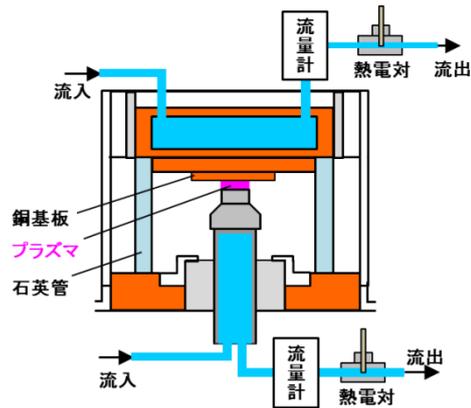


図40. 水の温度上昇による消費電力測定

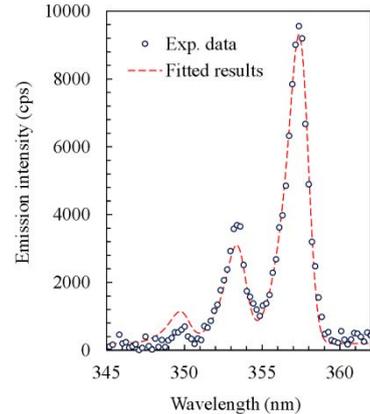


図41. N<sub>2</sub>分子第二正帯発光スペクトル

表1. 実効投入電力と消費構造

P <sub>実効電力</sub>	102.9 ± 2.1 W
P <sub>電極加熱</sub>	76.7 ± 2.5 W
P <sub>ガス加熱</sub>	2.4 ± 0.3 W
P <sub>H<sub>2</sub>解離</sub>	23.9 ± 4.9 W

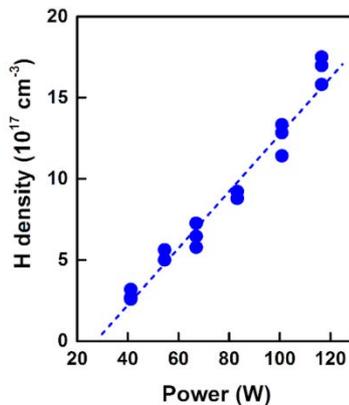


図42. H密度と電力の関係

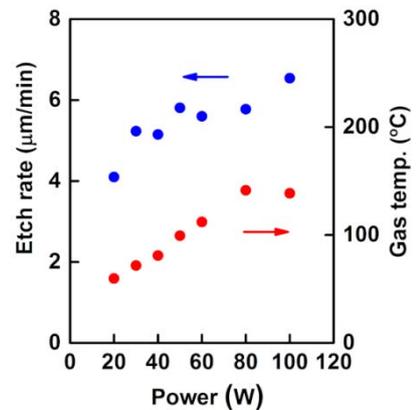


図43. エッチ速度、ガス温度と電力の関係

ら、回転温度をプラズマガス温度とした。すなわち(2)式における $P_{H_2\text{解離}}$ 以外の消費電力の測定が可能であるため、 $H_2$ 分子の解離に使われた電力が分かる。これにより、 $H_2$ 分子の解離エネルギー $4.35 \times 10^5 \text{ J/mol}$ から、 $H_2$ 分子の解離率 $\beta$ とH原子密度が算出できる。

表1に投入電力116 Wに対する各電力の測定値を示す。これより電力効率は約90%であり、そのうち約23%が水素分子の解離に使われ、他は電極やガス加熱に消費されていること、H密度は $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることが分かった。図42, 43に、それぞれカロリメトリにより求めたH密度、およびエッチング速度とガス温度の投入電力依存性を、図44にエッチング速度とH密度の関係を示す。電力の増加とともにH密度とエッチング速度が増加し、H密度の増加とともにエッチング速度が増加するという単純な関係が得られた。この実験は $H_2$ 流量一定としたが、電力によってプラズマ体積が変化しないように圧力を調整したため、 $H_2$ 分子のプラズマ滞在時間は変化している。図45に種々のプラズマ条件において、カロリメトリおよびArアクチノメトリによって得られたH密度の関係をプロットした。これより、ArアクチノメトリはH密度を1/700~1/800に過小評価することが分かる。高圧力条件では分子との衝突頻度が高いためクエンチングにより発光強度が低下するが、 $H_\alpha$ とAr発光線のクエンチング断面積が同程度であるため、過小評価の原因としては無視できる。本研究では、発光上準位への電子衝突励起のしきい値が、 $H_\alpha$ およびAr発光線でわずかに異なることが主要原因であることを、Kr発光線を用いた実験によって突き止めた(次項に概要を記す)。図45において比例関係が見られることから、Arアクチノメトリによる相対H密度のプロセス条件依存性は正しく、プロセスの最適化に使用できることが分かった。また、図45によって、Arアクチノメトリで得られた相対H密度を絶対密度に較正することが可能になった。アクチノメトリは検出感度が高く、*in-situ* 測定が可能であることから、プロセス制御への応用上、利用価値が高い成果と言える。

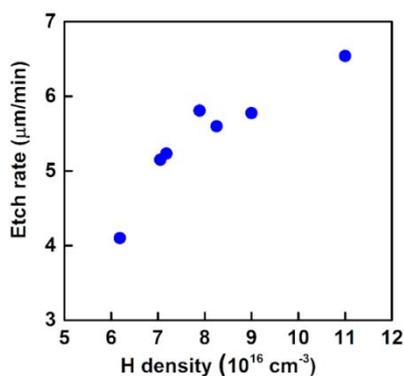


図 44. エッチング速度とH密度の関係

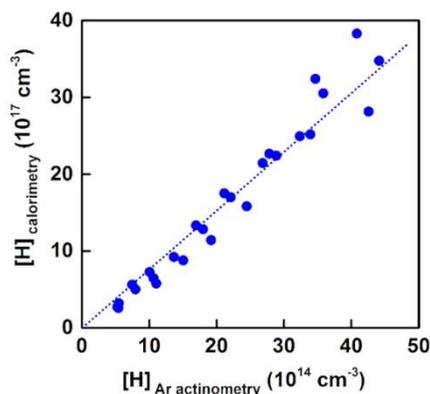


図 45. カロリメトリとアクチノメトリによるH密度

### (3) アクチノメトリによるH密度測定の有効性

ArアクチノメトリがH密度を過小評価する原因を明らかにするため、KrアクチノメトリによるH密度評価を行った。図46にKrを少量添加した水素プラズマの発光スペクトルを示す。H密度の算出には $H_{\alpha}$  (656.3 nm) および  $Kr$  (826.3 nm) の発光強度を利用した。図47にカロリメトリとKrおよびArアクチノメトリから求めたH密度の比較を示す。カロリメトリおよびKrアクチノメトリによるH密度は、ほぼ近い値となっており、本実験の高圧力条件においてKrアクチノメトリが有効に機能することを示している。一方、Arアクチノメトリは、これらの値と比べてH密度を3桁近くも過小評価している。この主原因は、各遷移における電子衝突断面積(図48, 49)の励起しきい値エネルギーの差である。 $H_{\alpha}$ 線の発光上準位 $H(n=3)$ への遷移に対する励起しきい値が12.09 eVであるため、アクチノメータとしては同じしきい値をもつ発光遷移を選択する必要がある。 $Kr(5p)$ および $Ar(4p)$ への遷移に対する励起しきい値はそれぞれ12.2 eV、13.48 eVで大きな差はないが、 $Kr(5p)$ の方がより12.09eVに近い値である。低圧力プラズマのように電子温度が高い場合、この差の影響は小さいが、本研究のような高圧力プラズマで電子温度が低い場合(図39)、1.3 eV程度の差であっても電子エネルギー分布関数の影響を強く受けるため、最終的に導かれるH密度が大きく異なる。理論的解析からも、励起しきい値の差によって、ArとKrアクチノメトリでH密度の算出値に3桁近くの差が生じることが確認できた。したがって、高圧力条件でアクチノメトリを用いてH密度を測定するためには、 $H(n=3)$ 遷移に十分に近いしきい値エネルギーを持つ発光線(ここでは $Kr(826.3 \text{ nm})$ )を選択することが非常に重要である。

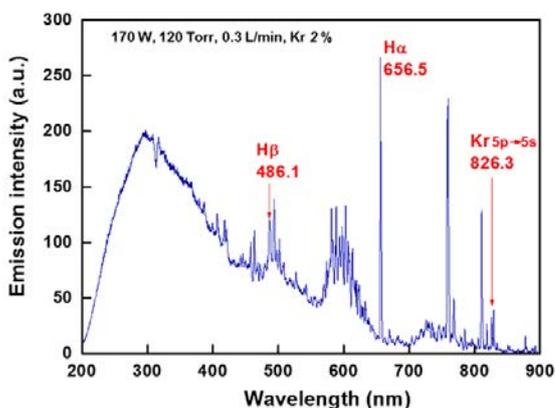


図 46. Kr 添加水素プラズマの発光スペクトル

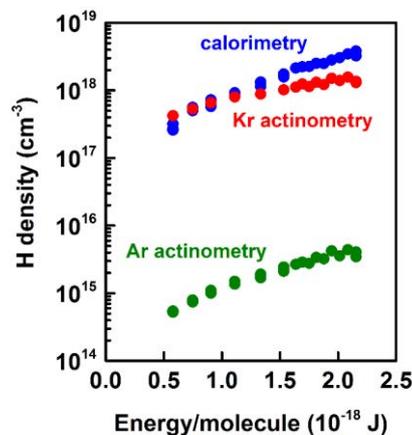


図 47. H密度と $H_2$ 分子あたりのエネルギーの関係

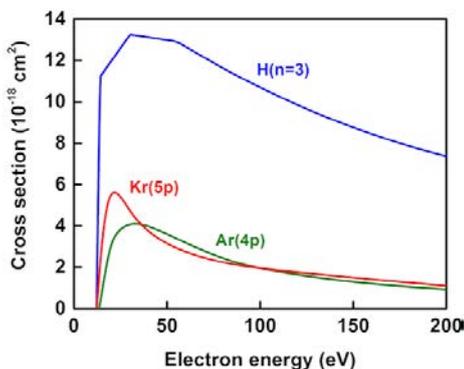


図 48. 電子衝突断面積

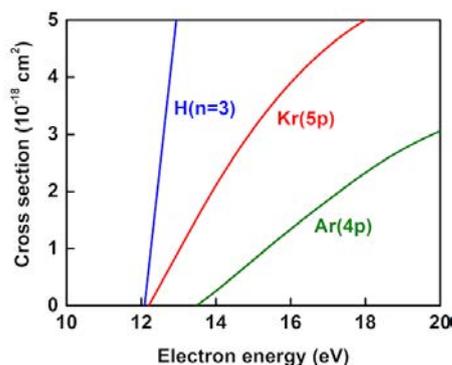


図 49. 左図しきい値付近の拡大図

#### (4) プラズマ条件とH密度、 $\text{SiH}_4$ 生成速度の基礎的關係

プラズマへの投入電力を増加させた場合、プラズマが膨張すると、電力密度低下のため H 密度生成効率に悪影響がある。そこで、図 42 ではプラズマ体積を一定に保つように圧力調整することによって、電力の増加とともに H 密度が増加する単純な関係が得られた。しかし、流量一定で圧力を変化させており、プラズマ中の  $\text{H}_2$  分子密度やプラズマ滞在時間が変化している。3.1(3)項で述べたように、 $\text{H}_2$  の解離はプラズマ滞在時間の増加によって促進される。このように H 密度はプラズマ条件と複雑に絡み合っているため、実際の実験系において、ある 1 つの制御パラメータのみに対する H 密度の依存性を測定することは困難である。本研究では、H 密度の種々の実験条件(投入電力、 $\text{H}_2$  流量、圧力、プラズマ体積)に対する依存性を、 $\text{H}_2$  分子 1 個あたりに供給されるエネルギーをパラメータとして整理した。その結果、図 50, 51 のように  $\text{H}_2$  分子の解離率および H 密度は、 $\text{H}_2$  分子 1 個あたりに供給されるエネルギーと一意的な関係をもつことが明らかになった。

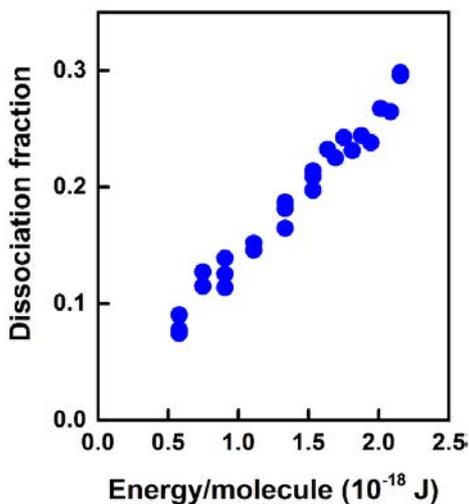


図 50.  $\text{H}_2$  の解離率と 1 分子あたりのエネルギーの関係

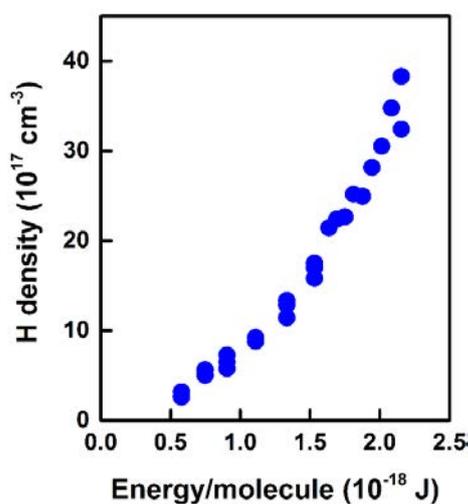


図 51. H 密度と 1 分子あたりのエネルギーの関係

#### (5) HのSiエッチングへの寄与率評価

電力バランスカロリメトリの結果を較正值として利用することで、発光分光アクチノメトリにより Si エッチング中の H 密度測定が可能になった。この方法より求めた H 密度を用いて Si のエッチング寄与率を評価した。寄与率は図 7 と同様に、Si 表面への H 原子の入射フラックスと、エッチング速度から求まる H フラックスの比 ( $\Gamma_{\text{etch}}/\Gamma_{\text{supply}}$ ) で定義した。図 52 にエッチング寄与率、ガス温度と H 密

度の関係を示す。図 44 に示したように、エッチング速度は H 密度と共に単調増加するが、寄与率はある H 密度において最大となり、最適条件が存在することが分かる。寄与率が最大となる H 密度では、ガス温度が約 70°C となっており、図 4 の結果と一致する。図 53 は、SiH<sub>4</sub> のプラズマ分解を示す Si 発光線 (288nm) の強度の H 密度依存性を示しており、寄与率が最大となる H 密度以下では、SiH<sub>4</sub> の分解が観察されないことが分かる。以上の結果を総合すると、高効率 SiH<sub>4</sub> 生成のための最適条件は、原料 Si 温度が約 70°C、プラズマ中ガス滞在時間が SiH<sub>4</sub> 分解の生じない約 13 μsec 以下、および水素分子 1 個あたりのエネルギーが最大となるプラズマ条件である、とまとめられる。

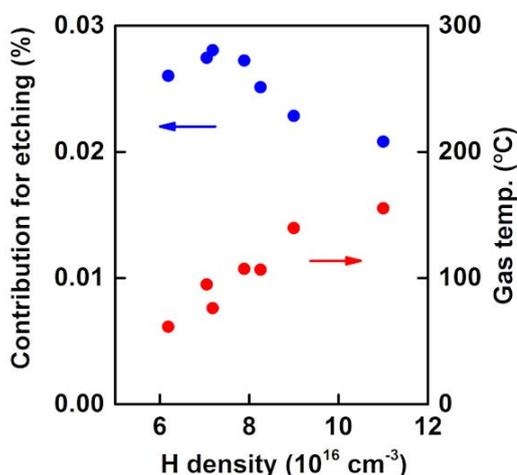


図 52. H のエッチング寄与率と H 密度との関係

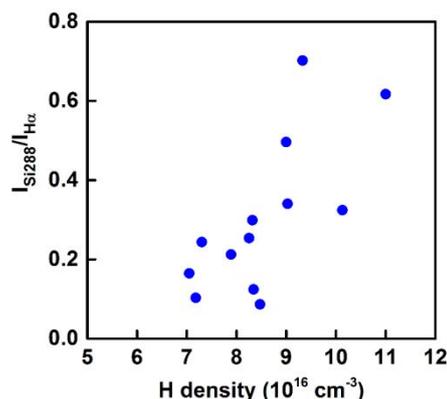


図 53. プラズマ中 SiH<sub>4</sub> 分解と H 密度との関係

### 3.4 表面反応過程の解析

SiH<sub>4</sub> 生成プロセスを高効率化するためには、H 原子と固体 Si の反応素過程、ひいては Si エッチング反応機構を解明することが重要である。ここでは、実施可能な表面計測法により、Si と H の相互作用に関するデータを取得するとともに、第一原理分子動力学シミュレーションによる表面反応素過程の解析に基づき、H による Si エッチング機構を解明することを目的とした。

#### (1) Si 中残留 H の挙動解明

H エッチング後の Si 表面について、共焦点レーザ顕微鏡、SEM、顕微ラマン分光、SIMS による評価を行った。図 54 に Si 表面の rms ラフネスのエッチング速度依存性を示す。ラフネスは、エッチング速度が低い場合には大きい、3.7 μm/min 以上の高速では測定限界以下となり、鏡面が得られる(図 55)。図 56 に水素プラズマエッチングした Si 中の H 密度の深さ方向プロファイルを示す。深い領域では、低速(0.3 μm/min)の場合、H 密度は格子間型 H の拡散プロファイルと一致し(破線)、高速(11 μm/min)の場合、H 密度は検出限界以下である。表面近傍(50 - 200 nm)には、両者において H 密度の高い領域が見られるが、低速エッチングの方が 2 桁程度高くなっている。固溶限以上の H 原子は水素誘起欠陥を形成するため、低速エッチングの場合、ラマンスペクトル(図 57-59)において、{111}プレートレット欠陥中の H<sub>2</sub> 分子(4050-4060 cm<sup>-1</sup>)、およびプレートレット欠陥を終端する Si-H によるピーク(2100 cm<sup>-1</sup> 付近)が明確に見られるのに対し、高速エッチングの場合には水素誘起欠陥によるピークは見られない(図 57)。高速エッチングの場合、H 原子の内部への拡散速度に比べてエッチング速度が大きいため低 H 密度であり、水素誘起欠陥がほとんど生じないと考えられる。表面ラフネスは、主として水素誘起{111}プレートレット欠陥の形成による表面テクスチャ形成と関係しており、図 54 のエッチング速度依存性を示すと考えられる。従来の報告では、H 原子による Si エッチングは表面ラフネスを生成すると考えられており、表面テクスチャ形成技術への応用が試みられてきた。H による Si の鏡面エッチングは、H 原子の内方拡散の速度を上回るような高速エッチング時に生じるものであり、本研究において初めて見いだされた現象である。

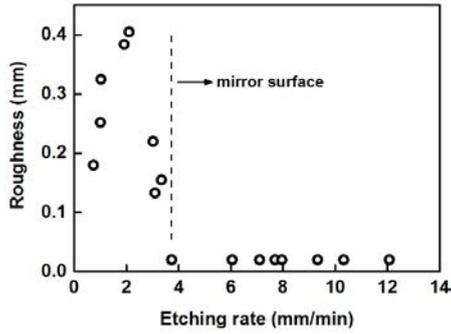


図 54. 表面ラフネスのエッチング速度依存性

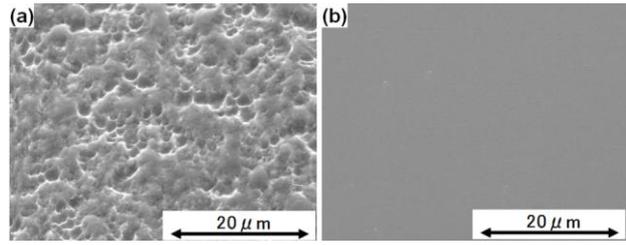


図 55. 表面 SEM 像  
エッチング速度: (a) 2 μm/min、(b) 11 μm/min

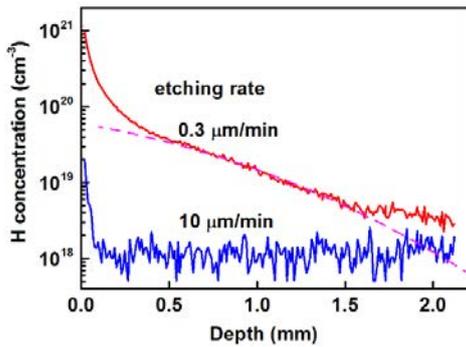


図 56. H エッチングされた Si 中の H 密度プロファイル

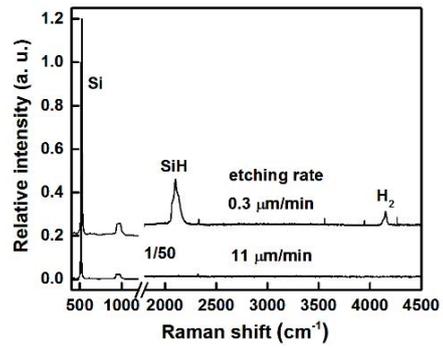


図 57. H エッチングされた Si のラマンスペクトル

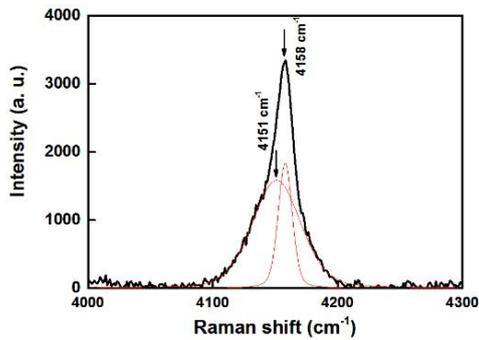


図 58. プレートレット欠陥の H<sub>2</sub> 分子起因のラマンスペクトル

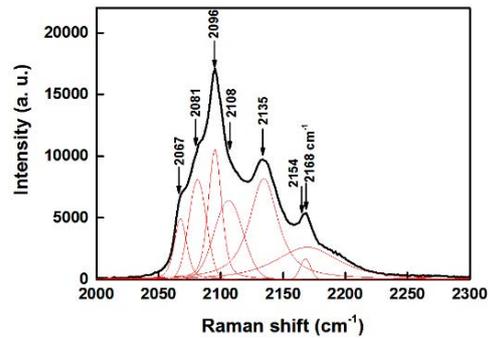


図 59. Si-H 結合に関するラマンスペクトル

## (2) H による Si エッチング過程の第一原理分子動力学シミュレーション

第一原理分子動力学シミュレーションには、密度汎関数法に基づく第一原理計算手法で、LDA および GGA-PBE 汎関数、ウルトラソフト擬ポテンシャルなどの計算手法が組み込まれたプログラム STATE を用いた。種々の H 終端 Si(001) 表面構造の上方 3 Å において、面内の最小周期を 4 × 8 のグリッドに分割し、いずれかに H 原子を 1 つ配置して初速度 (0, 0.05, 0.1, 0.2 eV) を 9 方向に与える初期条件のもとに、量子計算による力に基づくニュートン力学計算を行い、H と Si 表面の反応過程を解析した。図 60 はその 1 例であり、Si(001)モノハイドライド表面に H 原子を作用させるとバリアレスで反応し、SiH<sub>2</sub> とダングリングボンド (DB) が生じる (右)。この他、H による表面終端 H 原子の引抜きによる H<sub>2</sub> 生成反応や Si-Si ボンドへの H 原子の挿入反応など、考えられる大部分の素反応がバリアレスで生じることが明らかになった。活性化エネルギーが必要な素過程としては、H 原子の表面拡散 (図 61) がある。(b) は様々な準安定状態を経由しつつ、H 原子が Si に吸着した状態から隣接した等価な Si に吸着した状態に拡散していく経路でのエネルギーの変化を表しており、

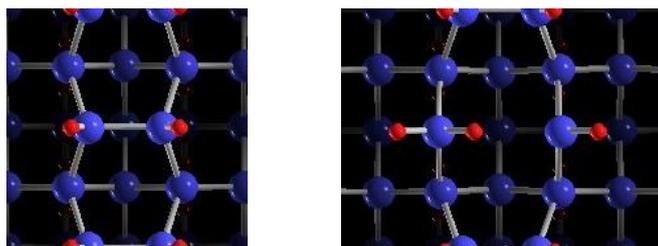


図 60. Si(001)モノハイドライド表面(左)とH の反応後の表面(右)

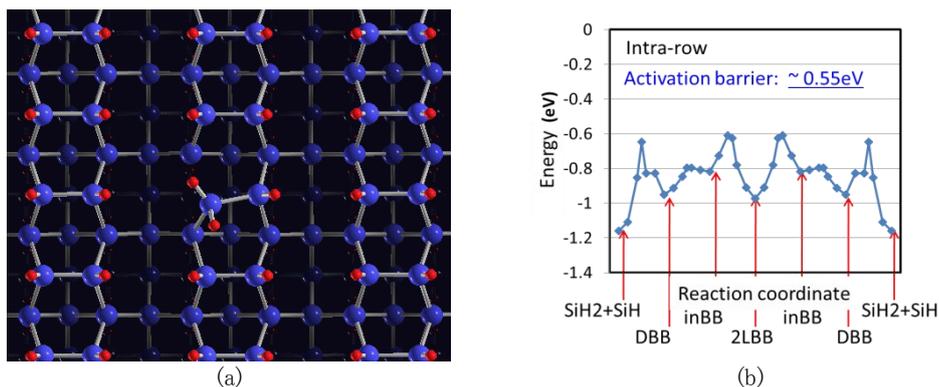


図 61. (a) Si(001)モノハイドライド表面における H の表面拡散  
(b)表面吸着した H の拡散バリア(H 終端表面 Si に過剰に吸着した H 原子の拡散)

表面拡散の活性化エネルギーとして約 0.55eV が得られた。

これまでに報告されている H による Si エッチング過程のモデルでは、H による表面終端 H 原子の引抜き反応は考慮されていないが、低温領域の高 H フラックス下では無視できない。そこで、本研究では H による表面終端 H 原子の引抜き反応を顕わに取り入れた、新しいモデルに基づいて表面反応過程を解析した。図 62 に、H ラジカルによる Si(001)表面エッチング過程のモデルを示す。プラズマからの H フラックスを下向き太矢印(青)、表面下層(バルク)から表面方向への H フラックスを上向き太矢印(赤)で示す。H ラジカルが1つずつ付加される素反応(斜め右向き青矢印)を経て  $\text{SiH}_4$  生成(Si のエッチング)に至るが、逆過程としては、H による表面 H の引抜き(斜め左向き青矢印)、 $\text{H}_2$  分子の熱脱離(左向き赤矢印)および吸着 H の表面拡散によるダングリングボンド終端(緑矢印)がある。温度依存性については、次のような過程が予想される。高温領域では、熱脱離や表面拡散による逆過程が支配的となり、エッチング速度が温度上昇とともに減少するため、負の温度依存性を示す。H の熱脱離は約 400°C 以上で生じるため、70~400°C の温度領域では、表面拡散が逆反応の主因と考えられる。70°C 以下の低温領域では、表面下層(バルク)中に侵入した H が最表面に再拡散して表面 DB を終端化する図 62 の(1)→(2)や(3)→(4)の反応がエッチングを促進するため、正の温度依存性を示すと考えられる(表面下層中の H 拡散の熱活性化過程)。これにより、温度上昇に伴って 70°C 付近でエッチング速度が増加から減少に転じるという、実験で見いだされた特異な温度依存性を説明できる。なお、極低温では表面下層中の H も拡散しないため、このモデルからは入射 H の照射密度のみで決まるエッチング速度になるものと予見される。しかし、プラズマに曝された表面をそのような極低温に維持することは困難であるとともに、表面に吸着する水分や酸素、高密度な水素による Si のアモルファス化などの影響によって、正確なエッチング速度の測定ができていないとは言えない。

本研究では、上記モデルのシナリオに基づいて、第一原理計算による素反応の反応確率解析や表面拡散過程の障壁を算出するとともに、それに基づくレート方程式の構築と解析により、温度依存性や H 利用効率の定量的検討を行い、モデルの妥当性を検証した。まず、第一原理計算により Si 表面に H ラジカルが衝突する過程を解析し、H の表面への付着反応確率、Eley-Rideal 機構による表面 H 原子の引抜き反応確率、表面下層中への H 侵入確率を求めた。表 2 は、そのうち

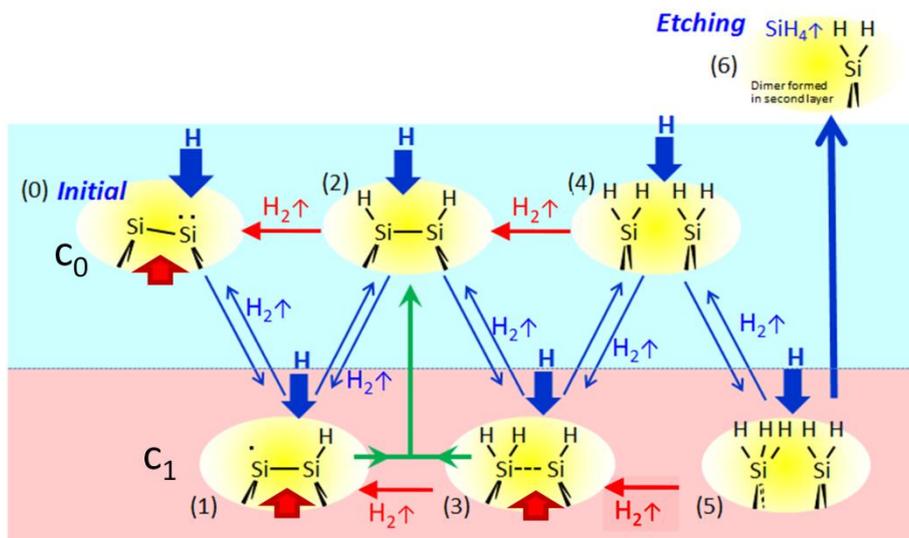


図 62. H ラジカルによる Si エッチングの素過程

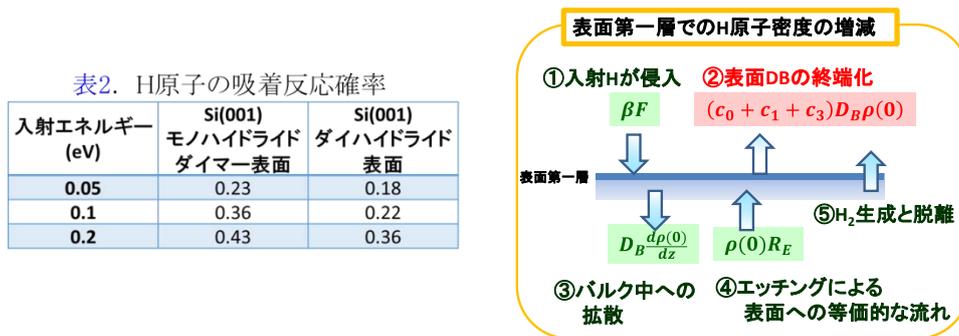


図 63. 表面層における H の収支

H 原子の吸着反応確率を示す。入射エネルギーにゆるやかに依存するが、正方向の反応確率は概ね 0.2~0.3 であり、逆方向反応となる H 原子の引抜き反応の確率は 0.7~0.8 であった。図 63 は、表面下層(バルク中)に侵入する H 原子の収支を表す。表面下層中のバルク H は、①入射 H のバルクへの侵入により増加し、②表面 DB の再終端化により減少する。また、③内部に拡散するとともに、④エッチングにより表面の位置がバルク側にシフトすることにより、内部 H の表面方向の等価的流れが生じる。さらに⑤バルク中で H<sub>2</sub> が生成することによって減少する。3.7 μm/min 以上の高速エッチング(図 54)の定常状態では、バルク中の H 分布が時間的に変化しないことから③=④が成り立っていると考えられる。したがって①=②+⑤も同時に成立する。バルク中 H の拡散障壁は 0.4 eV 程度と報告されており、低温では拡散に時間を要するため、表面近傍のバルク H 原子の拡散よりも早く次の H が侵入して表面近傍で H は飽和状態にあると考えられる。しかし、温度が上昇すると拡散により H どうしの再結合が生じ、バルク内 H 密度  $\rho(z=0)$  は減少するため、その値の評価が必要である。バルク中 H 密度の深さ方向プロファイルは③=④の関係より定まる。以上の物理過程により、各構造の表面被覆率やバルク中 H 密度の深さ方向プロファイル、表面及びバルクでの H 拡散などをすべて決定することができる。以上に基づいて定常状態を仮定し、表面 Si 原子に結合する H 原子の増減を表すレート方程式を次のように構築した。

$$\begin{aligned}
(1 - \beta)c_0F + c_0B &= \frac{1 - \alpha - \beta}{2}c_1F + \frac{\alpha}{4}c_5F \\
(1 - \beta)c_1F + c_1B &= (1 - \beta)c_0F + (1 - \alpha - \beta)c_2F + c_0B - H_S c_1 c_3 \\
(1 - \beta)c_2F &= \frac{1 + \alpha - \beta}{2}c_1F + (1 - \alpha - \beta)c_3F + c_1B + 2H_S c_1 c_3 \\
(1 - \beta)c_3F + c_3B &= \alpha c_2F + (1 - \alpha - \beta)c_4F - H_S c_1 c_3 \\
(1 - \beta)c_4F &= \alpha c_3F + (1 - \alpha - \beta + \frac{\alpha}{4} + \frac{\alpha}{2})c_5F + c_3B \\
(1 - \beta)c_5F &= \alpha c_4F \\
R_{SiH_4} &= \frac{\alpha}{2}c_5F \\
c_0 + c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 &= 1 \\
(1 - \rho(0))\beta F &= (c_0 + c_1 + c_3)B + G_{H_2} \\
H_B \frac{d\rho(z)}{dz} &= \rho(z)R_{SiH_4} \\
B &= H_B \rho(0) \\
G_{H_2} &= \rho(0)\beta F + 4B\rho(0) \\
H_B &= \frac{v}{6} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \\
H_S &= v \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)
\end{aligned}$$

ここで、 $c_0 \sim c_5$  は図 62 の(0)~(5)各構造の被覆率である。F は H の照射密度、 $\alpha$  は入射 H の表面への吸着確率、 $\beta$  は入射 H のバルクへの侵入確率、 $H_S$  は表面吸着 H の隣接サイトへのホッピング確率(表面上拡散を表す)、 $H_B$  はバルク中格子間 H の隣接サイトへのホッピング確率(バルク内拡散)、B はバルクから表面に再拡散する H の流れの密度、 $\rho(z)$  はバルク内の H 密度(準安定吸着サイトに H が存在する割合)、 $R_{SiH_4}$  はエッチングレート、 $G_{H_2}$  は表面近傍での  $H_2$  の生成レートである。各式の物理的意味は、上から 6 行は  $c_0 \sim c_5$  の生成(右辺)と消滅(左辺)のつり合い、以下、エッチングレート、被覆率のノーマリゼーション、極表面でのバルク中 H の増(左辺)減(右辺)、バルク中 H 濃度のつり合い(拡散による内部への侵入(左辺)、エッチングによる表面への等価的流れ(右辺))、表面に拡散する H フラックスの定義、極表面でのバルク中 H による  $H_2$  の生成であり、最後の 2 式はバルク中 H および表面上 H の拡散ホッピング確率を表す。なお、H は変形しない Si 剛体結晶中を拡散すると仮定し、エントロピー項は無視した。

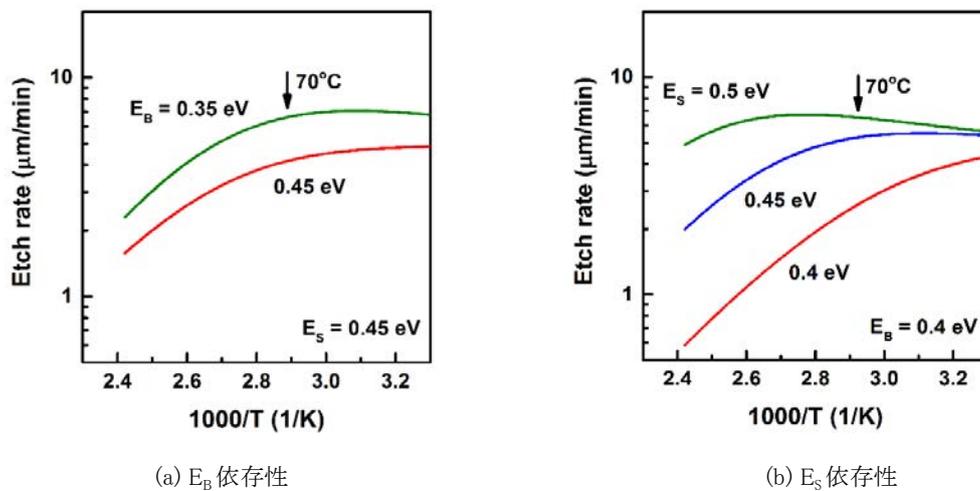


図 64. エッチングレートの温度依存性

以上の連立方程式の解析により、エッチングレート  $R_{\text{SiH}_4}$  と H の Si エッチングへの寄与率 ( $\Gamma_{\text{etch}}/\Gamma_{\text{supply}} = 4R_{\text{SiH}_4}/F$ ) を算出し、温度依存性を解析した。 $\alpha = 0.2$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $F = 2.9 \times 10^{21}/\text{s}$ ,  $E_B = 0.4 \text{ eV}$ ,  $E_S = 0.45 \text{ eV}$ 、基板温度  $70^\circ\text{C}$  と仮定すると、入射 H 原子の Si エッチングへの寄与率とエッチングレートは  $0.06\%$ 、 $5.3 \mu/\text{min}$  と見積もられた。これらの値は、実験結果とほぼ一致している。温度依存性の解析結果を図 64 に示す。拡散の活性化エネルギーの  $0.05 \text{ eV}$  程度の違いによってエッチングレートの温度依存性が変化することが見て取られるが、密度汎関数法に基づく第一原理計算手法では、通常、活性化エネルギーを  $0.1 \text{ eV}$  のオーダーで過大評価するため、この精度での評価には注意深い検討が必要である。しかし、 $70^\circ\text{C}$  近辺で極大を持つ特異なエッチング特性が、バルク中の H 拡散と表面 H 拡散によって定性的に説明できる結果が示された。

次に、低温域での温度依存性について、さらに詳細な検討を加えた。前述したように、 $70^\circ\text{C}$  以下の低温領域における温度依存性の実験結果の信頼性は十分ではないが、図 64 の理論解析による温度依存性は、実験結果(図 4)に比べてかなり小さい。上記の解析においては、低温領域でエッチングを促進する過程として、表面下層(バルク)中に侵入した H が最表面に再拡散して表面 DB を終端化する反応のみを考慮したが、さらに他の可能性について検討した。これまで、アモルファス Si 薄膜の成長に対し、 $\text{SiH}_3$  ラジカルによる表面 H の引抜き過程が重要な素過程として検討されてきたが、この過程を  $\text{SiH}_4$  分子の生成すなわちエッチングを促進する過程として捉えることができる。そこで、ステップ端やアドアトム部における  $\text{SiH}_3$  の気化過程を第一原理分子動力学シミュレーションにより解析した。その結果、活性化エネルギーは、アドアトム部で約  $0.1 \text{ eV}$ 、ステップ端で約  $0.8 \text{ eV}$  (図 65)、テラスでは  $1 \text{ eV}$  以上となった。図 4 の実験結果では約  $0.4 \text{ eV}$  であることから、 $\text{SiH}_3$  の気化過程が低温での正の活性化エネルギーの原因として寄与している可能性が示唆された。

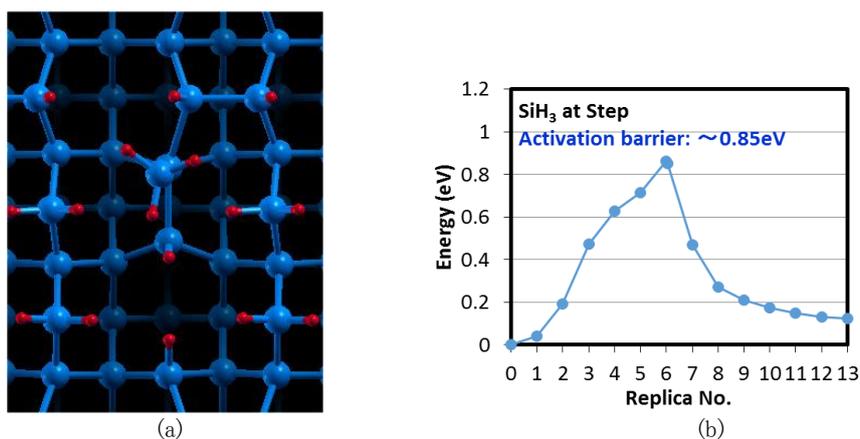


図 65. (a) Si(001)- $\text{SiH}_3$  終端構造からの  $\text{SiH}_4$  の脱離  
(b)  $\text{SiH}_3$  の表面からの脱離バリア(周囲の H と反応して  $\text{SiH}_4$  として脱離)

### 3. 5 SiH<sub>4</sub>の製造コスト

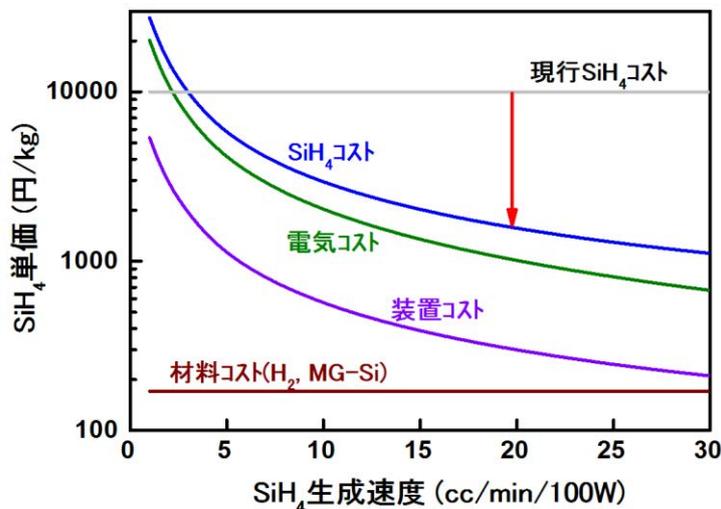


図 66. SiH<sub>4</sub>コストの生成速度依存性

## § 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 6件)

1. K. Yasutake, H. Ohmi and H. Kakiuchi, “Chemical Transport Deposition of Purified Poly-Si Films from Metallurgical-Grade Si Using Subatmospheric-Pressure H<sub>2</sub> Plasma”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1245-A10-01, pp. 215 -226 (2010).
2. H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Purified Silicon Film Formation from Metallurgical Grade Silicon by Hydrogen Plasma Induced Chemical Transport”, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08JD01 (2011).
3. K. Inagaki, R. Kanai, K. Hirose and K. Yasutake, “First-Principles Molecular-Dynamics Calculations on Chemical Reactions and Atomic Structures Induced by H Radical Impinging onto Si(001)2 × 1:H Surface”, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 2952 (2011).
4. T. Yamada, H. Ohmi, K. Okamoto, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Effects of Surface Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma” Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 10NA09 (2012).
5. Takahiro Yamada, Hiromasa Ohmi, Hiroaki Kakiuchi and Kiyoshi Yasutake, “Effect of H<sub>2</sub> Flow Rate on High-Rate Etching of Si by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma”, Plasma Chemistry and Plasma Processing **33**, 797-806 (2013). (DOI: 10.1007/s11090-013-9461-9)
6. Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi and Kiyoshi Yasutake, “Atmospheric-Pressure Low-Temperature Plasma Processes for Thin Film Deposition”, J. Vac. Sci. Technol. **A32**, 030801. pp.1-16. (2014) (DOI: 10.1116/1.4828369).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 大参宏昌, 「大気圧プラズマ化学輸送法」, 大阪大学出版会, 超精密加工と表面科学ー原子レベルの生産技術ー(大阪大学グローバルCOEプログラム高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点/精密工学会超精密加工専門委員会編、安武潔、山内和人編集幹事), 2014, pp.93-101.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演（国内会議 5 件、国際会議 8 件）

1. K. Yasutake, H. Kakiuchi and H. Ohmi, “New Formation Process of Solar-Grade Si from Metallurgical-Grade Si by Chemical Transport in Near Atmospheric-Pressure Hydrogen Plasma”, The 3rd Int. Conf. on Plasma-Nanotechnology & Science, Meijo University, Nagoya, Japan, Mar. 11–12, 2010.
2. \* K. Yasutake, “Chemical Transport Deposition of Purified Poly-Si Films from Metallurgical-Grade Si Using Subatmospheric-Pressure H<sub>2</sub> Plasma”, MRS Spring Meeting, Symposium A: Amorphous and Polycrystalline Thin-Film Silicon Science and Technology–2010, San Francisco, USA, Apr. 5–9, 2010.
3. \* K. Yasutake, “Purified Si Film Formation from Metallurgical-Grade Si by Hydrogen Plasma Induced Chemical Transport”, 7th Int. Conf. on Reactive Plasmas and 63rd Gaseous Electronics Conference, Paris, France, Oct. 4–8, 2010.
4. 大参宏昌, 「大気圧近傍でのプラズマ化学輸送を利用したシリコン材料プロセス」、第 58 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム, 「プラズマテクノロジーが未来を創るープラズママップから見るプラズマプロセス技術の将来展望ー」、神奈川工科大学, 2011 年 3 月 25 日
5. \* 大参宏昌, 「結晶シリコン太陽電池への応用に向けたプラズマ化学輸送技術の開発」、第 72 回応用物理学学会学術講演会シンポジウム, 「グリーン・ライフイノベーションに向けたプラズマプロセス応用技術とその展望」、山形大学, 2011 年 8 月 29 日
6. H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Chemical Transport Technique in High-Pressure Plasma for Crystalline Si Based Solar Cell” TACT 2011 Int. Thin Films Conference, Kenting, Taiwan, Nov. 20–23, 2011.
7. K. Yasutake, H. Kakiuchi, T. Yamada and H. Ohmi, “New Formation Processes for Solar-Grade Si and TCO Films Using Atmospheric-Pressure Plasma Technology”, 2011 Korea & Japan Symposium on Solar Cells, Mokpo city, Korea, Sep. 26–27, 2011.
8. K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada and H. Kakiuchi, “Atmospheric Pressure Plasma Processing for Si Photovoltaics”, 2012 Kyrgyz-Japan Solar Energy Workshop, Bishkek, Kyrgyz, July 10–12, 2012.
9. \* K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi, “Atmospheric Pressure Plasma Processes for Preparation of Si-Based Thin Films”, Abst. 59th AVS Int. Symp., Tampa, USA, Oct. 28 – Nov. 2, 2012.
10. 安武 潔, 「大気圧プラズマを用いた Si 薄膜形成プロセスの開発」、第 67 回マテルアルズ・テーラリング研究会, 早稲田大学, 2014 年 4 月 12 日
11. 大参宏昌, 「大気圧近傍の非平衡水素プラズマを用いた材料変換プロセスの開発」、第 68 回マテルアルズ・テーラリング研究会, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所, 2014 年 7 月 24 日
12. 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」、2015 年度精密工学会春季大会学術講演会キーノートスピーチ, 東洋大学, 2015 年 3 月 17 日
13. T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “H Atom Density Diagnostics in High-Pressure Microwave Hydrogen Plasma by Power Balance Calorimetry and Actinometry”, Energy, Materials and Nanotech Meeting, Dec. 9 – 12, Hong Kong, 2015.

② 口頭発表（国内会議 27 件、国際会議 9 件）

1. K. Yasutake, H. Ohmi, K. Inagaki and H. Kakiuchi, “New Formation Process of Solar-Grade Si Material Based on Atmospheric-Pressure Plasma Science”, The 2nd Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Nov. 25–26, 2009.

2. 稲垣耕司, 金井良太, 広瀬喜久治, 安武 潔, 「H ラジカルによる Si (001) 表面エッチング過程の解析 –吸着構造の第一原理シミュレーション–」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 神奈川, 2010 年 3 月 20 日
3. 稲垣耕司, 広瀬喜久治, 安武 潔, 「H 終端 2x1 Si (001) 表面に過剰吸着した H 原子の拡散過程」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14 日
4. 稲垣耕司, 広瀬喜久治, 安武 潔, 「水素終端化 Si (001) 2x1 表面に過剰吸着した H の拡散」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 大阪府立大学, 2010 年 9 月 24 日
5. H. Ohmi, “Plasma Enhanced Chemical Transport Technique at High Pressure for Si Based Photovoltaic Device Fabrication - Technology Status and Prospect –”, 3rd Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Nov. 24–26, 2010.
6. 稲垣耕司, 広瀬喜久治, 森川良忠, 安武 潔, 「H による Si 表面エッチングにおける H 終端 Si (001) 表面上での H 拡散の寄与」, 日本物理学会 2011 年年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月 27 日
7. 山田高寛, 岡本康平, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマを用いた Si 高速エッチングにおける基板温度の効果」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 27 日
8. 山田高寛, 岡本康平, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおける表面温度の効果」, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 30 日
9. 稲垣耕司, 広瀬喜久治, 森川良忠, 安武 潔, 「H ラジカルによる Si 表面エッチング過程の解析–飛来 H ラジカル表面吸着確率の既吸着 H 原子数依存」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学, 2011 年 9 月 23 日
10. K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada and H. Kakiuchi, “Atmospheric-Pressure Plasma Processes for Efficient Formation of Functional Thin Films at Low-Temperatures”, 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 31–Nov. 2, 2011.
11. K. Inagaki, K. Hirose, Y. Morikawa and K. Yasutake, “First-Principles Analysis on Si(001) Etching by Hydrogen Radicals”, 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 31–Nov. 2, 2011.
12. H. Ohmi, T. Yamada, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Purified Epitaxial Si Film Made from Low-Purity Si Feedstock by High-Pressure Plasma Gasification Method”, Innovations in Thin Film Processing and Characterization & Magnetron, Ion processing and Arc Technologies European Conf., Nancy, France, Nov. 14–17, 2011.
13. 山田高寛, 岡本康平, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおける SiH<sub>4</sub> 再分解の影響」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 16 日
14. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武 潔, 「H ラジカルによる Si 表面プラズマエッチングにおける表面 H 拡散の役割」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 16 日
15. 岡本康平, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおける水素ガス流量の影響」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 17 日
16. 岡本康平, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングから生成した SiH<sub>4</sub> 分子のプラズマ中での再分解に関する原子状水素密度とガス滞在時間との関係」, 精密工学会 2012 年度関西地方定期学術講演会, 立命館大学, 2012 年 6 月 15 日
17. 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, 九州工業大学, 2012 年 9 月 14 日
18. K. Yasutake, H. Ohmi, T. Yamada and H. Kakiuchi, “Atmospheric-Pressure Plasma

- Processing for Si Photovoltaics”, 5th Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 22–24, 2012.
19. 安武 潔, 「大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発」, CREST 「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域 第 1 回公開シンポジウム, 豊田工業大学, 2013 年 1 月 23 日
  20. 山田浩輔, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「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電極-基板間距離の効果」, 2013 年度 精密工学会春季大会学術講演会, 東京工業大学, 2013 年 3 月 13 日
  21. 山田高寛, 山田浩輔, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「マイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおける Si 基板-電極間の原子状水素密度の分布」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 28 日
  22. 大参宏昌, 安武 潔, 「大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発-オンサイト SiH<sub>4</sub> 生成プロセスにおける B 除去技術の開発-」, CREST 「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域, 平成 25 年度第 2 回公開シンポジウム, 豊田工業大学, 2014 年 2 月 24 日
  23. 桑岡裕太, 榎谷尚史, 山田高寛, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「回転原料式シラン生成装置におけるシリコンエッチング特性とその最適化」, 2014 年度 精密工学会春季大会学術講演会、東京大学、2014 年 3 月 18 日
  24. 篠田史也, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「高効率 SiH<sub>4</sub> 生成に向けたマイクロ波水素プラズマ源の開発」, 2014 年度 精密工学会春季大会学術講演会、東京大学、2014 年 3 月 18 日
  25. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武潔, 「第一原理計算に基づく H プラズマによる Si 表面のエッチングレートの解析」, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学 2014 年 3 月 17-20 日
  26. 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, 青山学院大学 2014 年 3 月 17-20 日
  27. M. Shuto, T. Tsushima, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Simulation of capacitively coupled Ar plasma generated at atmospheric pressure”, Int. Workshop on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Feb. 5-6, 2014.
  28. H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, “Boron Elimination Filter from SiH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Gas Mixture for Purification of Metallurgical Si”, 225th ECS Meeting, Orlando, FL, USA, May 11-15, 2014.
  29. 山田高寛, 山田浩輔, 足立昂拓, 平野達也, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔, 「金属級 Si を原料とする高純度 SiH<sub>4</sub> 製造プロセスの開発-カロリメを用いた高圧かつ狭ギャップマイクロ波水素プラズマにおける原子状水素密度の評価-」, 第 11 回 「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 宮崎観光ホテル, 2014 年 7 月 3-4 日
  30. 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, 近畿大学, 2014 年 7 月 4 日
  31. 篠田史也, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「水素プラズマによる固体炭素源からの炭化水素ガスの生成特性と SiC 薄膜形成への応用」, 第 68 回マテルアルズ・テーラリング研究会, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所, 2014 年 7 月 24-26 日
  32. Hiromasa Ohmi, Hiroaki Kakiuchi, and Kiyoshi Yasutake, “SiH<sub>4</sub> conversion rate in Si etching reaction induced by high-pressure hydrogen plasma”, 13th European Vacuum Conference, Aveiro, Portugal, Sep. 8-12, 2014.
  33. 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「低純度 Si 精製に向けたジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 選択除去手法の開発とその特性評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 19 日
  34. 桑岡裕太, 山田高寛, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 「原料回転を利用した水素プラズ

- マ誘起 SiH<sub>4</sub> 生成反応の高効率化」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 16 日
35. 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 –」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 16 日
  36. 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, 東洋大学, 2015 年 3 月 17 日
- ③ ポスター発表 (国内会議 15 件、国際会議 10 件)
1. K. Inagaki, K. Hirose, Y. Morikawa and K. Yasutake, “First-principles Analysis Silicon Etching by Hydrogen Radical-Diffusion of Absorbed Hydrogen Atom on Si(001) 2×1 Surface-” 3rd Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan Nov. 24–26, 2010
  2. T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “High Speed Etching of Si by VHF Subatmospheric Pressure Hydrogen Plasma”, 3rd Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Nov. 24–26, 2010
  3. H. Ohmi, “Structural and Electrical Property of Si Film Prepared by Chemical Sputtering in a Hydrogen Plasma at Sub Atmospheric-Pressure (>100 Torr)”, 9th Int. Conf. on Reactive Sputter Deposition, Ghent, Belgium, Dec. 9–10, 2010.
  4. 安武 潔, 大参宏昌, 山田高寛, 稲垣耕司, 垣内弘章, 「大気圧近傍のマイクロ波水素プラズマを用いた Si 材料創成プロセスの開発」, 第 8 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 岐阜, 2011 年 6 月 30–7 月 1 日
  5. 岡本康平, 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「マイクロ波水素プラズマを用いた Si 高速エッチングにおける基板温度の影響」, 精密工学会 2011 年度関西地方定期学術講演会, 兵庫県立大学, 2011 年 6 月 30 日
  6. T. Yamada, K. Okamoto, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Effects of Surface Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma”, 21st Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf., Fukuoka, Japan, Nov. 29–, 2011.
  7. T. Yamada, K. Okamoto, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Effects of Substrate Temperature on High-Rate Etching of Silicon by Microwave H<sub>2</sub> Plasma”, 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 31–Nov. 2, 2011.
  8. 山田高寛, 岡本康平, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおける SiH<sub>4</sub> 再分解の影響」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 16 日
  9. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武 潔, 「H ラジカルによる Si 表面プラズマエッチングにおける表面 H 拡散の役割」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 16 日
  10. 山田高寛, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武 潔, 「狭ギャップマイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングから生成した SiH<sub>4</sub> 分子の再分解に関する研究」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 2012 年 9 月 13 日
  11. T. Yamada, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “H<sub>2</sub> Flow Rate Dependence of High-Rate Etching of Si by Narrow-Gap Microwave Hydrogen Plasma” 5th Int. Symp. on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 22–24, 2012.
  12. K. Inagaki, Y. Morikawa and K. Yasutake, “First-principles Analysis of Etching Rate of Si by Hydrogen Radical”, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology Int. Symp., Osaka, Japan, Dec. 10-11, 2012.
  13. 大参宏昌, 安武 潔, 「大気圧プラズマ科学に基づく新たな Si 材料創成プロセスの開発 – オンサイト SiH<sub>4</sub> 生成プロセスにおける B 除去技術の開発 –」, CREST「太陽光を利用

- した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域 平成 25 年度 第 2 回公開シンポジウム、豊田工業大学、2014 年 2 月 24 日
14. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武潔, 「第一原理計算に基づく H プラズマによる Si 表面のエッチングレートの解析」, 2014 年 第 61 回 応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014 年 3 月 18 日
  15. 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、青山学院大学、2014 年 3 月 19 日
  16. 山田浩輔, 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によるシリコン高速エッチングにおける発光分光計測」, 精密工学会 2013 年度関西地方定期学術講演会、大阪工業大学、2013 年 6 月 14 日
  17. 山田高寛, 山田浩輔, 大参宏昌, 垣内弘章, 安武潔, 「金属級 Si を原料とする高効率 SiH<sub>4</sub> 製造プロセスの開発 – 高圧マイクロ波水素プラズマによる Si 高速エッチングにおけるガス流速の影響 –」, 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、石川県立音楽堂、2013 年 5 月 23 日
  18. 山田高寛, 山田浩輔, 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 Si 高速エッチングにおけるプラズマ分布の評価」, 2013 年 第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 17 日
  19. 山田高寛, 山田浩輔, 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プロセスの評価」, 2013 年度 精密工学会秋季大会学術講演会、関西大学、2013 年 9 月 12 日
  20. 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でのシラン分解」, 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会、関西大学、2013 年 9 月 12 日
  21. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武潔, 「第一原理計算に基づく水素ラジカルによる Si 表面エッチングの解析」, 2013 年度 精密工学会秋季大会学術講演会、関西大学、2013 年 9 月 12 日
  22. 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 International Symposium, Senri Life Science Center, February 3, 2014.
  23. Hiromasa Ohmi, Hiroaki Kakiuchi and Kiyoshi Yasutake, “High rate and chamber cleaning free deposition process for crystalline silicon film by high pressure hydrogen plasma induced chemical transport technique”, 29th European PV Solar Energy Conference, Amsterdam, Netherlands, Sep. 22-26, 2014.
  24. T. Yamada, K. Yamada, T. Hirano, H. Ohmi, H. Kakiuchi and K. Yasutake, “Development of New Production Technology for High-Purity SiH<sub>4</sub> Based on Hydrogen Plasma Etching of Metallurgical-Grade Si: Optimization of Surface Temperature and H<sub>2</sub> Flow Rate for Si Etch Rate”, 6th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, Nov. 23-27, 2014.
  25. 稲垣耕司, 森川良忠, 安武 潔, 「H プラズマによる Si 表面エッチングにおける温度依存性の解析 –バルク上・表面 H 拡散の影響–」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、2015 年 3 月 13 日

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (1件)

1. 発明の名称:モノシラン生成装置、発明者:大参宏昌、出願人:大阪大学、出願日:平成 26 年 3 月 14 日、出願番号:特願 2014-52668

②海外出願 (0 件)

③その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

①受賞

受賞名：精密工学会 2013 年度関西地方定期学術講演会ベストポスタープレゼンテーション賞  
「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発光分光計測」  
受賞者：山田浩輔  
月 日：2013 年 6 月 14 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

②社会還元的な展開活動

## § 5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

## § 6 最後に

本方法による  $\text{SiH}_4$  の純度は、当初目標をはるかに越える高純度を達成し、特に金属除去は原理通りに容易であることが実証できた。B, P, C についても  $\text{SiH}_4$  ガスと  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$  の選択分離技術が完成し、 $\text{CH}_4$  の選択分離技術にも目処が立ったことから、純度 98% の金属級 Si 原料から 6N 以上の  $\text{SiH}_4$  製造が可能になった。写真に、本プロジェクトで開発・作製したオンサイト・オンデマンド型のコンパクトな高純度  $\text{SiH}_4$  生成装置の外観写真を示す。中間評価時点で目標純度をデバイスグレードに引き上げ、その実証のために太陽電池セルの試作・評価が必要になったが、高純度  $\text{SiH}_4$  を用いても高ライフタイム Si 結晶の CVD 成長の実現に長時間を要した。この点については、今後もライフタイム評価を進めることにより、デバイスグレードであることを証明したいと考えている。

$\text{SiH}_4$  のコストについては、市況の大きな変化により中間評価時点で、最終目標の 1/10 にする必要があるとの要請がなされた。大変厳しい目標であるが、1つの目標として予算内でできる限りのアイデアを試みた結果、まだ目標達成までには至っていないが、研究の推進力として大いに役立った点に感謝したい。コスト試算は、資料収集と検討に時間と労力が掛かる割に、仮定の根拠が十分と言えないものが多く、精度を上げるのはストレスが貯まる作業であったが、1000 円/kg の可能性が見えたことは大きな進展であった。それでも、現状では Si 原料製造に大規模な投資をして儲けようとする国内企業が出てくることは考え難い状況である。しかし、将来に渡って太陽電池や蓄電池用 Si 材料の需要は膨大であるため、エネルギー安全保障の長期的視野に立ち、Si 材料の安定供給に資する技術として何らかの形で開発を続けて行きたいと考えている。



項目	可能値*と実証値**
原料純度	< 2N MG-Si
$\text{SiH}_4$ 純度	> 6N*
CVD-Si純度	>> SOG-Si**
金属不純物	< SIMS 検出下限**
B	< $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ **
P	< $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ *
$\text{SiH}_4$ 生成速度	> 10 sccm*

オンサイト  $\text{SiH}_4$  生成装置の外観写真とスペック