

「薄膜シリコン太陽電池製作用プラズマ CVD シミュレーション」に関する技術調査

作成日：2011年9月7日

作成者：吾妻広夫(AA&S)

1. 概要

薄膜シリコン太陽電池は、通常の結晶シリコン太陽電池に比べて原材料がはるかに少なく、大規模発電施設での使用を目的とした低コスト太陽電池の候補に挙げられている。

薄膜シリコン太陽電池には、主として次の二種類が存在する。

- アモルファスシリコン太陽電池
- 微結晶シリコン太陽電池

以下に、これら二種類の太陽電池の特徴を説明する。

[アモルファスシリコン太陽電池]

主に、可視光による発電を行う。発電層膜厚は 300[nm]程度と、比較的薄い。プラズマ CVD による一般の工業的なアモルファスシリコン製膜速度は、0.3~0.5[nm/s]であり、これは、コスト的に十分採算の取れるレベルに達していると考えられている。

[微結晶シリコン太陽電池]

主に赤外光による発電を行う。発電層膜厚は 2[μm]以上が必要とされており、比較的厚い。工業的要求されるコストをクリアするには、プラズマ CVD による微結晶シリコン製膜速度を、2.0[nm/s]以上にすることが望まれている。しかし、現状の技術で、このような超高速製膜を安定的に実現するのは、まだ非常に困難な状況である。

上述の通り、アモルファスシリコン太陽電池、微結晶シリコン太陽電池、共に、プラズマ CVD による製膜が一般的である。そこで、以下に、プラズマ CVD の原理を簡単にまとめておく。

[プラズマ CVD]

CVD とは、化学蒸着法(Chemical Vapor Deposition)の略であり、原料ガスを基板上に供給し、気相中または基板表面での化学反応により膜を堆積させる方法を指す。さらに、化学反応を起こさせるのに気体放電を用いるので、プラズマ CVD という呼び名となっている。

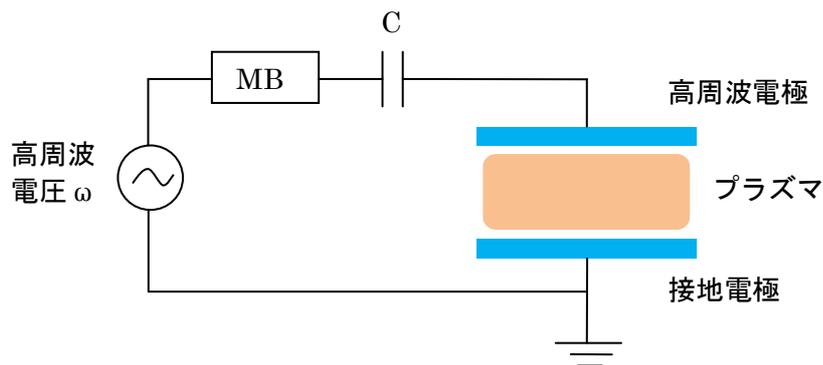
太陽電池用のシリコン薄膜を作成する場合、コスト上の問題から、大面積(数平方メートル)のプラズマ CVD が求められている。そこで、均一な大口径プラズマを得るために、容量結合プラズマ(CCP: Capacity Coupled Plasma)が用いられる。これは、2枚の平行平板電極に、整合器(MB)、直流阻止コンデンサ C を通して、数十 MHz 以上の高周波パワーを加えるタイプのプラズマである。容量結合プラズマの典型的放電条件は、以下の通りとなる。

ガス圧：10~1000[Pa]

電極間隔：1~5[cm]

高周波電力：20~200[W]

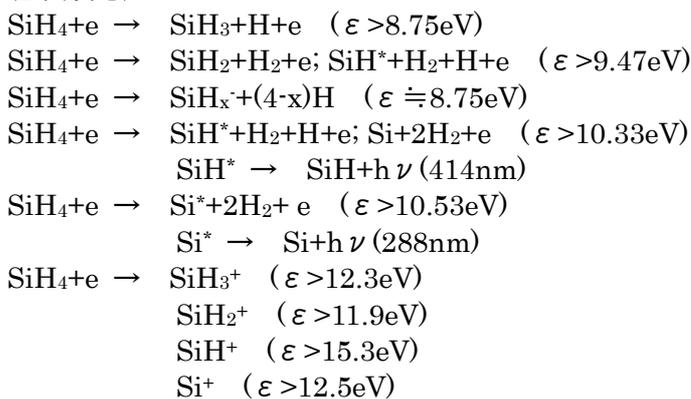
プラズマ密度： 10^{16} [m^{-3}]



シリコン薄膜を基板上に作成するには、基板を接地電極上に置き、基板の温度を 150～300℃ に設定する。原料ガスとしてモノシラン(SiH₄)を用い、数 100[mTorr]の圧力で放電する。このとき、電子密度 10¹⁵[m⁻³]程度のプラズマが発生する。

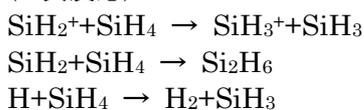
プラズマ内で、高エネルギー電子と SiH₄ が衝突し、以下の反応が引き起こされる。

(1 次反応)



上記の反応式のうち、最後の式は、モノシランの電界分離化を表現している。

(2 次反応)



一般に、不対電子を持っていて、反応性に富み、短時間で他の物質に変化してしまう分子、原子、イオン等をラジカルと呼ぶ。プラズマ CVD によるシリコン薄膜作成の場合、プラズマ中のラジカル密度を測定すると、おおよそ以下の通りになることが知られている。

$$\text{SiH}_3: 10^{18}[\text{m}^{-3}]$$

$$\text{SiH}_2, \text{SiH}, \text{Si}: 10^{14} \sim 10^{15} [\text{m}^{-3}]$$

また、この際の安定分子の密度は、おおよそ以下の通りになることが知られている。

$$\text{SiH}_4: 10^{21} [\text{m}^{-3}]$$

$$\text{H}_2: 10^{20} [\text{m}^{-3}]$$

$$\text{Si}_2\text{H}_6: 10^{19} [\text{m}^{-3}]$$

上記の原子・分子・イオンの他に、気相中において、微粒子(パウダ)が生成することが知られている。微粒子は、気相中において、ラジカル原子・イオン等の複雑な反応によって、核形成・衝突凝集の過程を経て、サブミクロンオーダーの大きさに成長した粒子を指す。

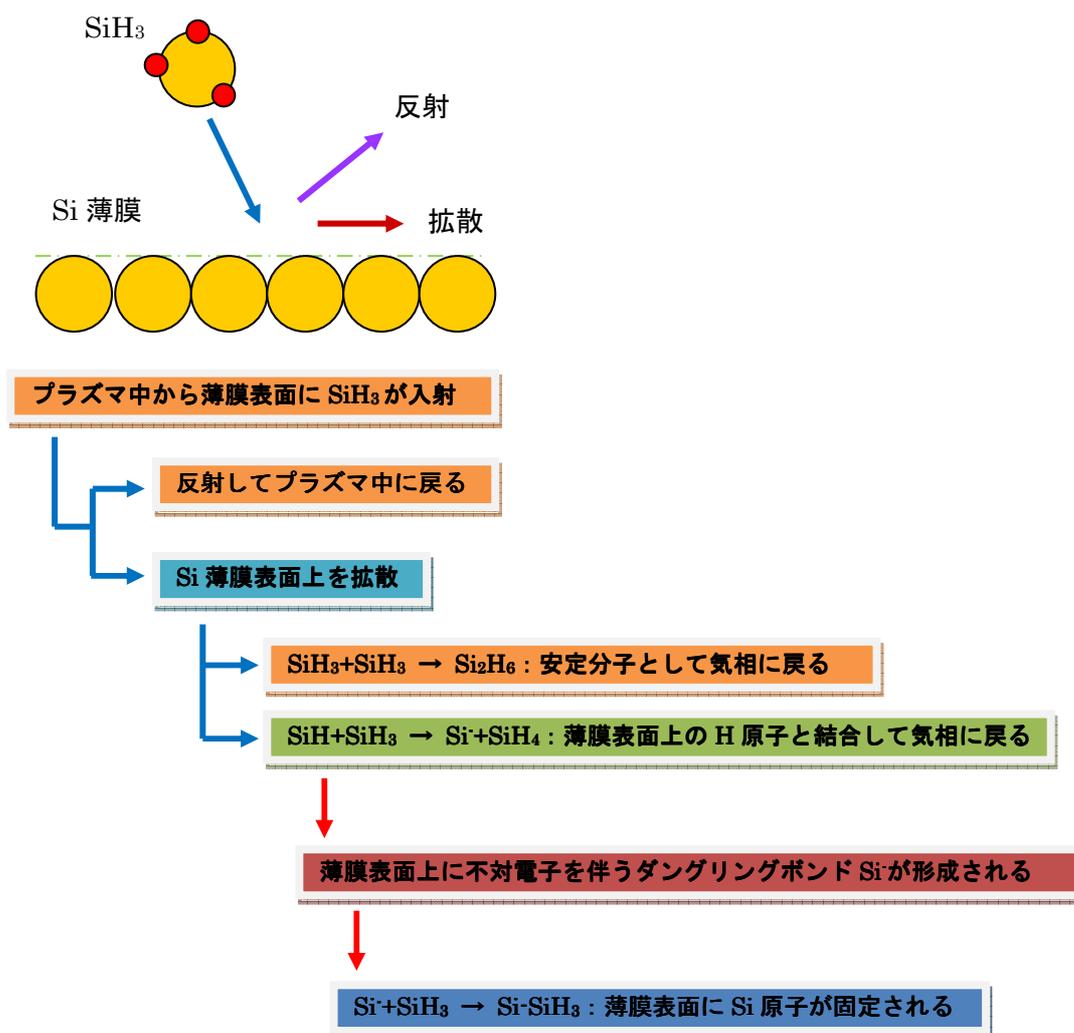
通常、気相中の微粒子の密度は、 $10^{14} \sim 10^{15} [\text{m}^{-3}]$ 程度とされている。

微粒子は、原子・分子・イオン等に比べて、はるかに大きな質量を持ち、そのため、重力の効果も取り入れなくてはならず、理論的な取り扱いは難しいとされる。また、そもそも、微粒子形成までの化学反応の経路が十分解明されておらず、シミュレーション計算に取り入れることは、困難である。

しかし、プラズマ CVD において、気相中の微粒子が装置壁面や基板上に付着して引き起こされる、コンタミ汚染は、工業生産上、深刻な問題の一つと考えられている。薄膜シリコン太陽電池の生産においては、微粒子による汚染は、シリコン薄膜内に不純物が浸入することを意味し、太陽電池の性能低下の原因となっている。

シリコン膜の堆積速度は、活性種のフラックス(イオン電流密度)と、その粒子の付着係数(表面付着確率)に比例する。ラジカルである、Si、SiH、SiH₃ の付着係数は、それほど値に差が無いと考えられている。そのため、プラズマ中で密度が最も高い SiH₃ がシリコン薄膜成長の主たる寄与を成していると考えて良い。

ラジカル SiH₃ による、薄膜成長の様子は、以下のようなものと推定されている。



上で説明した反応では、膜の成長は SiH_3 がダングリングボンドによって捕えられることで進行する。従って、出来上がったシリコン薄膜内には、多くの H 原子。ダングリングボンドが含まれていることになる。そのため、上のようなプロセスで生成されるシリコン薄膜は、単結晶とは言えず、アモルファスな性質となっている。アモルファスシリコン薄膜がプラズマ CVD で比較的容易に作成可能なのは、このような事情からである。

プラズマ CVD で、微結晶シリコンを作成するには、H 原子・ダングリングボンド等の欠陥を少なくすることが重要である。

2. 数値計算シミュレーション方法

プラズマ CVD によるシリコン薄膜成長を数値計算シミュレーションする場合、通常、以下の二つの方法のどちらかを選択することになると考えられている。

- PIC/MCC 法
- DSMC 法

さらには、また、上記二つの方法のハイブリッドで数値計算する方法も考えられる。しかし、ここでは、上記二つのシミュレーション方法の詳細に立ち入る前に、より一般的な事柄について確認しておくことにする。

まず、プラズマ CVD によるシリコン薄膜生成の場合、プラズマ内の電子密度は $\rho = 10^{15} [\text{m}^{-3}]$ 程度であることを思い出す。そのため、電子の平均自由行程は、 $\lambda = \rho^{-1/3} = 10^{-5} [\text{m}]$ と概算できる。

また、プラズマ CVD では、多くの場合、電子温度 T_e は $1.0 \sim 5.0 [\text{eV}]$ の間に設定される。そこで、電子温度 $T_e = 2.0 [\text{eV}]$ と仮定して、そのときのデバイ距離を λ_D とすると、公式 $\lambda_D = (\epsilon_0 k T_e / e^2 \rho)^{1/2} \doteq 7.4 \times (T_e / \rho)^{1/2}$ を使って、 $\lambda_D = 3.3 \times 10^{-7} [\text{m}]$ を得る。従って、プラズマ CVD 装置をシミュレーションする際の、系の代表的な長さを $L = \lambda_D = 3.3 \times 10^{-7} [\text{m}]$ とすることが出来る。このとき、クヌーセン数は、 $\text{Kn} = \lambda / L \doteq 30$ と見積もれる。

一般に、 Kn が 1 より大きくなると、その系は、連続体あるいは流体と見なすことが不可能になり、分子流と呼ばれる極めて希薄な気体としての取り扱いが必要となる。従って、プラズマ CVD によるシリコン薄膜成長を数値計算シミュレーションする場合、ナビエ-ストークス方程式を基礎方程式とする流体力学的な数値計算は適用不可能となる。

このような、希薄な分子流の物理学的な振る舞いを記述する場合、ボルツマン方程式が有効であることが知られている。しかし、ボルツマン方程式は非線形性が強く、数値計算で適切な解を得るのが非常に難しいことが知られている。そこで、ボルツマン方程式を直接的に数値計算で解くのを諦め、モンテカルロ法等の確率的な手法を交えて数値計算を行うのが一般的である。

前に挙げた、PIC/MCC 法および DSMC 法は、どちらも、モンテカルロ法による確率的な解法を特徴としている。両者の違いは、希薄なプラズマ状態にある電子・原子・分子・イオン等を、メッシュ分割されたセル内の、粒子の集まりと見なすか、分布関数で表現するか、という点だけである。

一般には、PIC/MCC 法は、DSMC 法と比較して計算量が少なく済むと考えられている。しかし、その反面、PIC/MCC 法は計算精度が出難いという欠点を持っている。精度良く分子流をシミュレートするのであれば、DSMC 法を選択するのが、常道であると見なされて

いる。また、プログラミングに関しては、PIC/MCC 法は、DSMC 法と比べて、コーディングが非常に簡素化出来ると考えられている。

しばしば、プラズマの分子流をシミュレートする際は PIC/MCC 法、電氣的に中性な粒子から成る分子流をシミュレートする際は DSMC 法、という使い分けが行われている。このような使い分けが行われる理由は、プラズマ内の電界・磁場の空間的・時間的変化を計算する負担に関して、PIC/MCC 法の方が、DSMC 法と比べて、軽くて済むという事情によるものである。

このように二つのシミュレーション方法は、互いに特徴的な性質を持っている。以下に、PIC/MCC 法および DSMC 法の詳細を説明する。

[PIC/MCC 法]

Particle-In-Cell/Monte Carlo Collision Method の略である。超粒子(super particle)というものを考え、その粒子の多体的な力学方程式を解くことで、近似的なシミュレーションを実行する点に特徴が有る。

超粒子とは、次のような考え方である。例えば、今、仮に、プラズマ CVD 装置内の全粒子数が 10^{15} 個であると仮定する。これらの粒子を、 10^6 個の超粒子で置き換える。その代わり、超粒子の重みとして $10^{15}/10^6=10^9$ という量を考えるのである。

実際の数値計算シミュレーションは、 10^6 個の超粒子の運動方程式を差分法等で解くことで実行される。具体的な物理量を求める際は、超粒子で求めた物理量に対して、超粒子の重み(今の場合は、 10^9)による補正を加えるのである。

なお、この方法では、超粒子の位置座標取り扱いとは別に、計算領域をメッシュ分割し、生成された格子点やセルを、電界計算や超粒子の衝突判定に役立てる。

PIC/MCC 法での数値計算は、以下の 4 つのステップを、微小な時間間隔 Δt 毎に繰り返す。

(a)運動方程式から、各超粒子の速度と位置を決定
各超粒子の運動方程式は以下で与えられる。

$$\begin{aligned} (d/dt)m\mathbf{v}_i &= q(\mathbf{E}_i + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B}_i - \mathbf{v}_k \times \mathbf{B}_j), \\ (d/dt)\mathbf{x}_i &= \mathbf{v}_i, \end{aligned}$$

ただし、 m は超粒子の質量、 q は電荷、 \mathbf{v}_i は速度、 \mathbf{x}_i は位置座標、 t は時間変数、 \mathbf{E}_i は電界、 \mathbf{B}_i は磁場、さらに、添え字 (i, j, k) は (x, y, z) の巡回置換とする。上のニュートン方程式について、時間間隔 Δt だけ、差分法等で時間推進する。

(b)境界条件の適用

超粒子が、装置壁面・シリコン基板に衝突した際の処理を実行する。超粒子が、壁面に反射されるか、付着するか等の処理を、モンテカルロ法に従って確率的に実行する。超粒子が壁面に衝突して、超粒子の生成消滅反応が起こる可能性も有る点に注意する。

(c)超粒子間の衝突計算

粒子の種類ごとに衝突断面積を与えて、モンテカルロ法に従って、超粒子間の衝突の有無の判定を行う。メッシュ分割で作成されたセルを単位として、同一セル内に複数の超粒子が存在する場合に、衝突判定を実行するようにするのが、一般的である。超粒子の衝突は、

化学反応式に従って、超粒子の生成・消滅を引き起こす点に注意する。

(d)ポアソン方程式を解く

超粒子の持つ電荷を、格子点上に適切に分配し、各格子点上に電荷が配置されたモデルに変形する。この電荷分布に応じて、ポアソン方程式を解き、電界分布を求める。超粒子の電荷を格子点に分配するのは、ポアソン方程式を解くための計算量を軽減するための処置である。

上記、(a), (b), (c), (d)、4つのステップを繰り返し、プラズマの時間発展をシミュレートする。

さらに、具体的な事例に関しての、実際のシミュレーション作業においては、次の二つの問題点が生じる。それは、「初期条件をどのように与えるか」と、「シミュレーションを、どの時点で終了させるか」である。これらの問題に対する一般的な解決策は確立されておらず、そのため、例えば、厳密なシミュレーション終了判定条件が存在する訳でもない。

上記二つの問題は、シミュレーションの目的に応じて、適切に選択すべき事柄に属する。ただし、シミュレーション終了判定条件として、例えば、系全体の、粒子数、運動エネルギーおよび電子エネルギーの分布等が、一定の値に達した、または、分布形状が飽和に達しているといった時点で(すなわち、プラズマ系全体の挙動が平衡状態に達したと見なせる時点で)、シミュレーションを終了させる場合が多いようである。

PIC/MCC法の利点は、実質的な計算量が超粒子の個数に比例するので、シミュレーションの際、計算量を調整するのが比較的簡単である、という点である。計算精度が厳しく要求されていない場合は、超粒子の個数を減らして、シミュレーションのための計算時間を減らす、というような調節が簡単に出来て、非常に手軽である。

PIC/MCC法の欠点は、 Δt の決め方が難しいことと、計算精度が出難いという点である。超粒子の個数を増やせば計算精度は上がるのだが、余りにもその個数が大きくなり過ぎると、計算手法としてPIC/MCC法を採用した意味が無くなってしまう。

しかし、PIC/MCC法の持つ計算手法としての手軽さは、一般に認められており、この手法による計算事例の学会発表等が、最近では増加傾向にある。

[DSMC法]

Direct Simulation Monte Carloの略である。希薄な分子流を、あくまで分布関数として取り扱う点に特徴がある。希薄分子流のボルツマン方程式は、細部を省略した、大まかな形で書き下すと、以下ようになる。

$$\frac{\partial f(x,v,t)}{\partial t} = -D f(x,v,t) + J f(x,v,t)$$

上式の右辺第一項はドリフト項、第二項は衝突項と呼ばれている。

ボルツマン方程式は非線形性が非常に強く、直接的に偏微分方程式を解くという方針でシミュレーションを行うのは、ほぼ不可能と考えられている。そこで、DSMC法では、ボルツマン方程式の導出の基になった粒子間の衝突過程をモンテカルロ法で再現して、これをもって、方程式を解いたと見なすことにする。

具体的には、計算領域をメッシュ分割し、各セル内において、粒子の分布関数 $f(x,v,t)$ を定義する。さらに、時刻 $t=0$ での計算領域内での粒子分布関数の初期状態を設定する。そして、以下のステップを、時間刻み Δt ごとに繰り返す。

(a)並進運動の計算

各セルごとに与えられている分布関数に対して、 $f(x,v,t) \rightarrow f(x+v\Delta t, v, t+\Delta t)$ というように、並進運動を計算する。この際、壁に衝突する粒子が発生すれば、反射、吸着といった処理を実行する。

(b)衝突計算

各セル内において、分布関数 $f(x,v,t)$ に従って、モンテカルロ法で衝突確率を計算し、粒子の生成・消滅や、速度の変化を起こさせる。

(c)マクロ量の計算

分布関数 $f(x,v,t)$ に従って、温度、圧力、内部エネルギー等のマクロ量を、必要に応じて計算する。

上記、(a), (b), (c)、3つのステップを繰り返し、プラズマの時間発展をシミュレートする。DSMC 法は、粒子の並進運動と衝突過程を、別々のステップとして分離してしまっている点に特徴が有ると言える。

DSMC 法の利点は、粒子の分布関数 $f(x,v,t)$ に対して、有限要素法を使って解くのと似た操作を行うので、実行計算量が、シミュレーションする前からきちんと決まっていて、計算時間の推定が比較的容易である、ということである。また、メッシュの格子間隔と Δt の大きさで、計算精度がほぼ決定され、そういう意味で、原理的には、計算精度を簡単に調節出来るという点も利点の一つと考えられる。

DSMC 法の欠点は、計算量が非常に大きくなってしまいう点である。メッシュ分割によって得られたセルの個数だけ、分布関数 $f(x,v,t)$ の数値を保存するメモリ領域を用意し、これら全てについて、毎時間ステップごとに計算処理を実行するので、メモリ消費、計算時間、共に、非常に大きくなってしまいがちである。

また、反応に関与する粒子の種類(電子、原子、イオン)が増えると、その数だけ異なる分布関数 $f_i(x,v,t)$ 、ただし、 $i=0, 1, 2, \dots$ 、を用意しなくてはならず、これも計算量の増大につながってしまう。

しかし、DSMC 法は、非線形方程式を解く方法という観点から見れば、基本に忠実な解法であり、多くの数学者によって検討されて来た由緒正しいものであり、ある意味で確立された手法と言える。(その点、PIC/MCC 法は、まだ新しい手法で、理論的に確立されていないのが現状のようである。)

DSMC 法は、日本人研究者の寄与も大きく、日本語の解説書が手に入り易いというメリットもある。

3. 方針

今回のケースは、大面積プラズマ CVD シミュレーションの実行を目標としており、計算領域が従来報告されているシミュレーションに比べて、はるかに大きくなると予想される。このため、計算量の増加に対して、柔軟に対応できるシミュレーション手法を選択することが望ましい。

また、今回のシミュレーションでは、大面積プラズマ容器内の、プラズマ密度の定在波の

再現等、定性的な分析が主たる目的であり、シミュレーションで得られる計算結果は、厳密な精度を要求されていない。

上記の考察から、今回のプラズマ CVD シミュレーションでは、PIC/MCC 法を採用することが望ましいと考えられる。

以上