

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04717

研究課題名(和文)半導体表面におけるプラズマ誘起欠陥の発生と修復のメカニズム解明

研究課題名(英文) Generation and annihilation mechanisms of plasma-induced defects on semiconductor surface

研究代表者

布村 正太 (Nunomura, Shota)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：50415725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：半導体プロセス中のプラズマ誘起欠陥を光学的ポンプ-プローブ法を用いてその場検出する手法を開発した。本手法をプラズマ成膜(PECVD)中の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)に適用し、プラズマ誘起欠陥が $1e18\text{ cm}^{-3}$ 程度形成されることを見出した。プラズマ誘起欠陥は、プロセス後の適切な熱アニールにより修復することが可能であり、欠陥の修復を介してキャリア輸送が向上することを明らかにした。シリコンヘテロ接合太陽電池を試作し、本研究で得られた知見に基づきプロセス条件を見直し、光電変換効率21%を達成した。

研究成果の概要(英文)：An in-situ characterization technique for plasma-induced defects has been successfully developed, based on optical pump-probe method. Using this technique, we find that the density of plasma-induced defects is of the order of $1e18\text{ cm}^{-3}$ for hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) under plasma CVD process. The plasma-induced defects can be annihilated by post-annealing under the conditions of appropriate temperature and period. We have fabricated silicon heterojunction solar cells with a-Si:H passivation layers. The conversion efficiency of 21% is achieved by controlling the a-Si:H growth conditions and post-annealing treatment, based on the knowledge obtained in this study.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：プラズマ 半導体 水素化アモルファスシリコン 太陽電池 欠陥 キャリア輸送 ポンプ-プローブ法 トラップ

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイス(ロジック回路、メモリ、オプトエレクトロニクス等)において、プラズマプロセス時に発生する半導体表面の欠陥(プラズマ誘起欠陥)は、デバイス性能を制限する原因として広く認識されている。このプラズマ誘起欠陥は、通常、原子空孔やダングリングボンド(DB)等に由来する深いエネルギー準位(数百 meV 以上)の欠陥と、格子歪等に由来する浅いエネルギー準位(数百 meV 以下)の欠陥に大別される。深い準位の欠陥はキャリアの再結合サイトとして働き、浅い準位の欠陥はキャリアの捕獲(トラップ)サイトとして働く。そのため、これら両準位の欠陥を減らし、キャリアの輸送特性を改善させることがデバイス性能の更なる向上に必要である。しかしながら、プロセス時に発生する欠陥の総量や、プロセス後のアニール時に欠陥が修復されていく過程は殆ど理解されていない。そこで、本研究では、プラズマ誘起欠陥をその場でリアルタイムにモニタリングし、欠陥の発生と修復のメカニズムを解明する研究を進める。

2. 研究の目的

(1) プラズマ誘起欠陥をその場でモニタリングする手法を開発する。具体的には、光学的ポンププローブ法を用いて、プロセス下の半導体材料の電流を計測し、欠陥とキャリア輸送の評価を行う。

(2) シリコン半導体材料におけるプラズマ誘起欠陥の発生と修復のメカニズムを解明する。発生の起源(イオン、光子、ラジカル)を特定し、修復時の水素原子の役割を明らかにする。半導体デバイス、特に、太陽電池の性能向上に向けた指針を見いだす。

3. 研究の方法

図1に、光学的ポンププローブ法を用いたプラズマ誘起欠陥の検出法の概要を示す。ポンプ光及びプローブ光を成膜中の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜に照射し、光電流とトラップ電流をそれぞれ計測した。ポンプ光として可視光レーザー(532nm,

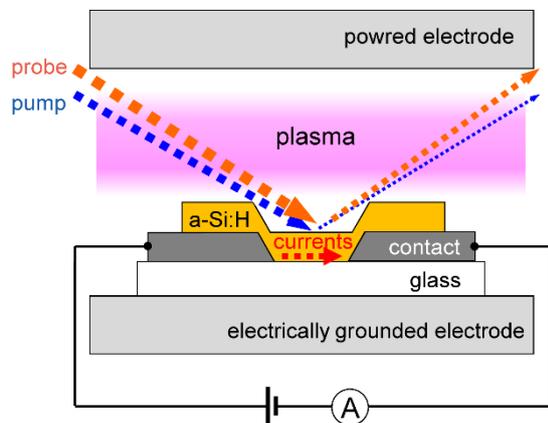


図1 光学的ポンププローブ法を用いたプラズマ誘起欠陥の検出法の概要。

0.4mW)を用い、プローブ光として近赤外レーザー(1342nm, 500mW)を用いた。ポンプ光及びプローブ光の強度を異なる周波数で変調し(1.01kHz, 0.99kHz)、同調する電流成分をロックイン法により検出した。

本手法では、ポンプ光励起の光電流(I_p)がキャリアの輸送特性を反映し、プローブ光励起のトラップ電流(I_t)がトラップ(欠陥)に関する情報を与える。そのため、キャリアの生成と消滅に関する Shockley-Read-Hall (SRH) モデルから、トラップ電荷密度(n_t)を以下の式により求めることができる。

$$n_t = \frac{\sigma_v \cdot \Gamma_{pump} \cdot I_t}{\sigma_t \cdot \Gamma_{probe} \cdot I_p} \cdot n_v \quad (1)$$

ここで、 σ_v , σ_t は価電子及びトラップの光吸収断面積、 Γ_{pump} , Γ_{probe} はポンプ及びプローブ光の光子フラックス、 n_v は価電子密度である。本研究では、このトラップ電荷密度をプラズマ誘起欠陥の目安として用いた。また、キャリア輸送($\mu\tau$)は光電流値($I_p \propto \mu\tau$)を指標とした。ここで、 μ および τ は、キャリアの移動度とライフタイムである。

a-Si:Hの成長条件として、太陽電池デバイスグレードのプロセス条件を採用した。ガス圧0.3Torr、水素ガス流量53sccm、シランガス流量7sccm、放電パワー0.03W/cm²、成膜温度473Kとした。

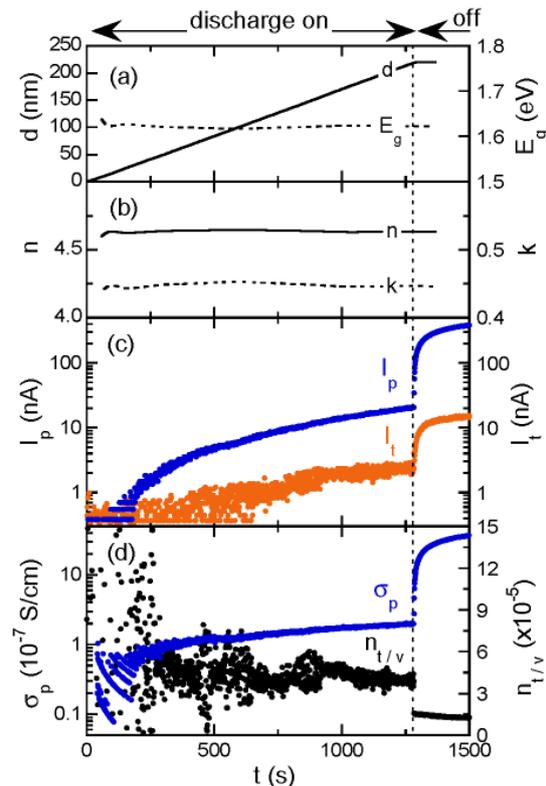


図2 水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)成長時の光電気特性の時間発展。(a)膜厚dとバンドギャップE_g、(b)屈折率nと消衰係数k、(c)ポンプ光励起の光電流I_pとプローブ光励起のトラップ電流I_t。(d)光伝導度σ_pとプラズマ誘起欠陥の評価に用いたトラップ密度n_t。

上述の電流測定に加え、成長薄膜の膜厚や光学特性をモニタリングする目的で、実時間分光エリプソメトリ (SE: Spectroscopic Ellipsometry) を行った。SE 用の基板として、熱酸化膜(30nm)付 c-Si を用いた。Tauc-Lorentz モデルを仮定し、膜厚 d と光学特性 (屈折率 n 、消衰係数 k 、光学的バンドギャップ E_g) を求めた。

4. 研究成果

(1) 分光エリプソメトリ測定の結果

図 2 (a)および(b)に、a-Si:H 成長時の膜厚と光学特性の時間発展を示す。放電 (成膜) 開始と共に薄膜は成長し、膜厚が放電時間 (成膜時間) に対し比例することが示される。また、屈折率、消衰係数、光学的バンドギャップは、成長初期の極薄膜 (数 nm) を除き、ほぼ一定であることが確認できる。これらの結果より、成長薄膜の光学的特性は、膜厚方向にほぼ均一であり、膜厚は成膜時間に対し比例することがわかる。

(2) 光学的ポンププローブ法の結果

図 2 (c)に a-Si:H 成長時における光電流 I_p とトラップ電流 I_t の時間発展を示す。成長初期 ($t < 100s$, $d < 20nm$) には、光電流は観測されないが、膜厚が 20nm 程度に達すると光電流は流れ始め ($t > 100s$)、膜厚と共に増加する傾向が確認できる。これは、成長初期の極薄膜 ($d < 20nm$) には、多くのプラズマ誘起欠陥が形成され、キャリア輸送が著しく制限されることを意味する。

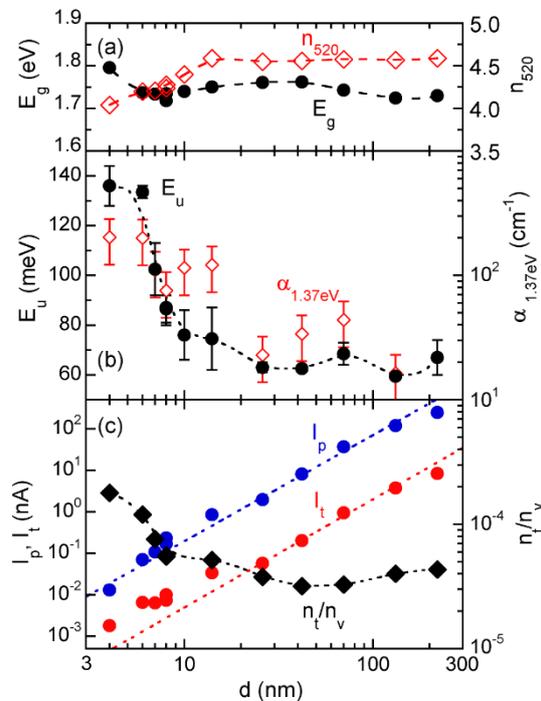


図 3 a-Si:H の電気特性の膜厚依存性。(a)バンドギャップ E_g と屈折率 n_{520} 、(b)アーバックエネルギー E_u と欠陥準位の吸収 $\alpha_{1.37eV}$ 、(c)光電流、トラップ電流とトラップ密度。

図 2 (d)に、光伝導度 σ_p とトラップ電荷密度 n_t の時間発展を示す。光伝導度は、光電流と膜厚から算出した。光伝導度は成長初期に急激に向上し、その後、膜厚の増加に伴いゆっくりと飽和する傾向がみられる。このような結果は、膜厚の増加と共にバルク層が成長し、光伝導度はバルク層の品質によって決定されることを意味する。また、成長表面にはプラズマ誘起欠陥が多数形成され、キャリア輸送の阻害となっていることも推測できる。

興味深い結果として、放電後の熱アニール中 ($t > 1270s$) に、トラップ電荷が減少し、光電流及び伝導度が大幅に向上することが確認できる。このような結果は、放電 (成膜) 中に形成されたプラズマ誘起欠陥が熱アニールにより修復され、その結果として、キャリア輸送が向上すると解釈することが可能である。

(3) シリコン半導体材料の電気特性

図 3 に、a-Si:H の電気特性の膜厚依存性を示す。本結果は、サンプル作製後、大気環境下の室温で得られた。図より、膜厚約 10nm を境に、電気特性が大きく変わることがわかる。極薄膜化 (約 10nm 以下) に伴い、バンドギャップは広がり屈折率は低下する。初期成長の極薄膜ではポーラス膜が形成されやすいことを示す結果である。

また、極薄膜化に伴い、アーバックエネルギーとトラップ電荷が共に増加することがわかる。バンド内のテール準位が増加することで、キャリアの輸送が阻害され、トラップ電荷が増加することを反映する結果である。

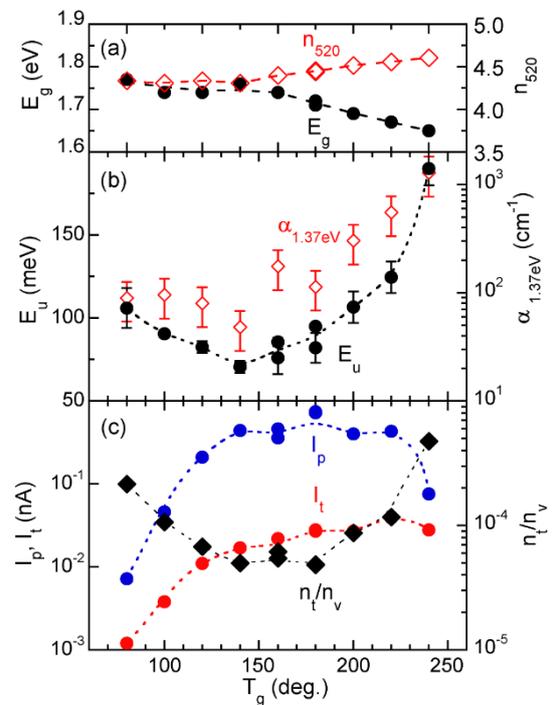


図 4 a-Si:H 極薄膜(10nm)の電気特性の成膜温度依存性。(a)バンドギャップ E_g と屈折率 n_{520} 、(b)アーバックエネルギー E_u と欠陥準位の吸収 $\alpha_{1.37eV}$ 、(c)光電流、トラップ電流とトラップ密度。

さらに、欠陥準位の吸収 $\alpha_{1.37\text{eV}}$ は、極薄膜化に伴い増加傾向にあることも確認できる。これらの結果より、極薄膜では、多くの欠陥が存在し、キャリアの輸送が大きく制限されることがわかる。

次に、a-Si:H 極薄膜の電気特性の成膜温度依存性を図4に示す。高温成膜化に伴い、バンドギャップは狭まり、屈折率が高くなることが確認できる。膜中水素量が低下し緻密な膜が形成されたことに対応する結果である。また、アーバックエネルギーやトラップ電荷は、成膜温度(140–180度)で最小値をとることが示される。同成膜温度で、光電流(キャリア輸送)が向上することも確認できる。以上の結果から、a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池を作製する際、極薄 a-Si:H パッシベーション膜の成膜温度は、140–180度で形成すればよいことがわかる。

(4) 太陽電池特性と欠陥との相関

a-Si:H 太陽電池と光吸収層の電気特性との関係を図5に示す。図より、太陽電池特性の形状因子 FF が、アーバックエネルギー E_u の減少と共に向上することがわかる。これは、光吸収層の構造乱れを抑えることで、トラップサイトが減少し、キャリアの輸送が向上するために形状因子が向上すると解釈することができる。そのため、デバイス性能の向上には、深い準位の欠陥を減らすと共に、浅い準位の欠陥、すなわち、構造乱れを抑制しトラップサイトを低減する必要があることがわかった。

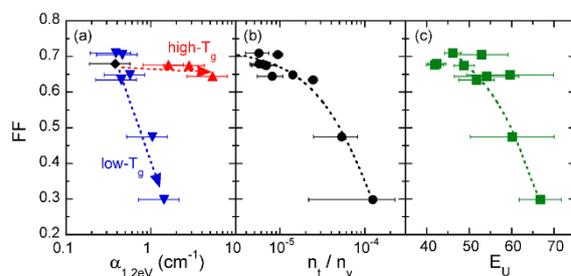


図5 太陽電池特性と a-Si:H 膜電気特性との相関。(a) 曲線因子 FF と深い準位の欠陥吸収。(b) トラップ電荷 n_t との関係。(c) アーバックエネルギー(浅い準位の欠陥量の目安) との関係。太陽電池の光吸収層は a-Si:H(220nm)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Shota Nunomura, Isao Sakata, Koji Matsubara, Electronic properties of ultrathin hydrogenated amorphous silicon, **Applied Physics Express**, 査読有, Vol. 10, 2017, 081401-1-4. DOI:https://doi.org/10.7567/APEX.10.081401

② Shota Nunomura, Hiroataka Katayama, Isao Yoshida, Hydrogen atom kinetics in capacitively coupled plasmas, **Plasma Sources Sci. Technol.**, 査読有, Vol. 26, 2017, 55018-1-8. DOI:https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6610

③ Shota Nunomura, Isao Sakata, Koji Matsubara, Impact of band tail distribution on carrier trapping in hydrogenated amorphous silicon for solar cell applications, **J. Non-Cryst. Solids**, 査読有, Vol. 436, 2016, 44-50. DOI:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.01.021

[学会発表] (計 15 件)

① 布村 正太, 坂田 功, 松原 浩司, プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~欠陥修復の活性化エネルギー~, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 03 月 19 日, 早稲田大学

② 布村 正太, 坂田 功, 松原 浩司, プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~イオン照射に伴う残留欠陥の形成~, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 03 月 19 日, 早稲田大学

③ 布村 正太, 坂田 功, 松原 浩司, 極薄 a-Si:H のギャップ内準位と輸送特性 ~水素希釈とアニールの効果~, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 03 月 18 日, 早稲田大学

④ S. Nunomura, State of the art silicon heterojunction solar cell devices ~ plasma processing for high-quality passivation~ (**Plenary lecture**), 5th Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Solar Cells 2018, 2nd International Symposium on Energy Research and Application, 2018 年 2 月 5 日, Suwon, Korea.

⑤ 布村 正太, 発光分光計測を用いたプラズマ診断の基礎 -シリコン系太陽電池製作を題材として- (**チュートリアル**), 第 30 回専門講習会「プロセスプラズマ診断の基礎」, 2018 年 01 月 19 日, 名古屋大学

⑥ S. Nunomura, Real-time monitoring of defects creation and annealing during plasma processing (**Invited**), The 82nd IUVSTA Workshop on Plasma-based Atomic Layer Processes, 2017 年 12 月 7 日, Okinawa, Japan.

⑦ S. Nunomura, In-Situ Diagnostics of Processing Plasma and Semiconductor Films for High-Efficiency Silicon Hetero-Junction Solar Cells (**Invited**), AVS 64th International Symposium and Exhibition (AVS 64), 2017 年 11 月 2 日, Tampa, USA.

- ⑧ 布村 正太、坂田 功、松原 浩司、極薄 a-Si:H のギャップ内準位とキャリア捕捉、2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 09 月 06 日、福岡
- ⑨ S. Nunomura, Characterization of electronic transport properties of semiconductor films during plasma processing (Invited), The International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), 2017 年 7 月 10 日, Trieste, Portugal.
- ⑩ S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara, Carrier transport and trapping during a-Si:H growth - for more efficient solar cells- (Invited), The 26th annual meeting of MRS-J, 2016 年 12 月 20 日, Yokohama, Japan.
- ⑪ S. Nunomura, Silicon-based thin-film and heterojunction solar cells (Plenary lecture), Symposium on Advanced Solar Cells, 2016 年 02 月 17 日, Kangwon, Korea.
- ⑫ S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara, Carrier transport and trapping in a-Si:H films during growth by plasma enhanced CVD, 68th GEC & 9th ICRP, 2015 年 10 月 13 日, Honolulu, USA.
- ⑬ 布村 正太、片山 博貴、吉田 功、リモートプラズマ中の水素原子密度の測定、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 09 月 15 日、名古屋
- ⑭ 布村 正太、坂田 功、松原 浩司、太陽電池用 a-Si:H のキャリア捕捉とデバイス特性、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 09 月 14 日、名古屋
- ⑮ 布村 正太、プラズマ CVD/PVD (チュートリアル)、第 9 回プラズマエレクトロニクス インキュベーションホール、2015 年 09 月 02 日、御殿場

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)
 名称：酸化物半導体材料の開発と p n 接合の作製と光電変換素子への応用
 発明者：高島 浩、菊地 直人、外岡 和彦、川中 浩史、吉田 良行、相浦 義弘、布村 正太
 権利者：同上
 種類：特許
 番号：特願 2015-117010
 出願年月日：2015 年 6 月 9 日
 国内外の別： 国内

○取得状況 (計 1 件)
 名称：太陽電池の製造工程における発電性能の予測方法、並びにそれを用いた製造工程における最適化方法及び異常検知方法
 発明者：布村 正太、坂田 功、吉田 郵司、近藤道雄
 権利者：同上
 種類：特許

番号：特許 5892513 号
 取得年月日：2016 年 3 月 4 日
 国内外の別： 国内

〔その他〕
 ホームページ等
<https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
 布村 正太 (NUNOMURA, Shota)
 産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員
 研究者番号：50415725

(2) 研究分担者
 なし

(3) 連携研究者
 松原 浩司 (MATSYBARA, Koji)
 産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・研究センター長
 研究者番号：90202324

(4) 研究協力者
 坂田 功 (SAKATA, Isao)
 産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター