

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04225

研究課題名(和文)PN接合内蔵電位依存少数キャリア再結合欠陥調査及び解析の研究

研究課題名(英文)Research on behavior of the recombination defect of minority carriers depending on the internal built in potential in PN junctions

研究代表者

鮫島 俊之 (Samesima, Toshiyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・産学官連携研究員

研究者番号：30271597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：PN接合形成工程における実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  変化を実証した。さらにPN接合にバイアスを掛けた時の  $\tau_{eff}$  の変化を実証した。ボロン及びリンイオン注入によって欠陥がシリコン中に誘起されて  $\tau_{eff}$  は大きく低下した。ドーパント活性化用の800℃加熱により欠陥は低減し  $\tau_{eff}$  は増大した。PN接合に逆バイアスを印加した時  $\tau_{eff}$  は低下し、順バイアスの時  $\tau_{eff}$  は増大した。シミュレータ解析から、負バイアス印加で増大した内蔵電位により過剰少数キャリアの拡散は阻害され  $\tau_{eff}$  は減少し、順バイアスで低下した内蔵電位は過剰少数キャリアの拡散を許し  $\tau_{eff}$  が大きくなることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究プロジェクトにより、ソーラーセルやトランジスタ製造に広く用いられるPN接合にバイアスを印加した時の実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  の挙動を明らかにした。即ち逆バイアスを印加した時シリコン半導体内に形成される高い内蔵電位が障壁となりキャリアの拡散が阻害されて  $\tau_{eff}$  は低下する。対して順バイアスの時内蔵電位は小さくなり、刈谷の拡散が可能となり  $\tau_{eff}$  は増大することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated the minority carrier effective lifetime ( $\tau_{eff}$ ) of the crystalline silicon substrates at the process steps PN junction formation and also experimentally reported change in  $\tau_{eff}$  of the PN junction under bias voltages application.  $\tau_{eff}$  was markedly decreased by ion-implantation of boron and phosphorus dopant atoms because of generation of serious carrier recombination defects. It was increased by 800°C heating for activating the dopant atoms because the defect states were markedly reduced. After formation of electrodes on PN junction, inverse bias decreased  $\tau_{eff}$  because the high built-in potential blocked the diffusion of minority carriers. On the other hand, forward bias increased  $\tau_{eff}$  because low built-in potential allowed their diffusion.

研究分野：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：作製 評価技術 マイクロ波フリーキャリア吸収 シリコン 効少数キャリアライフタイム 内蔵電位  
キャリア拡散 パッシベーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

**PN** 接合は内蔵電位による少数キャリア拡散を制御する基本構造としてソーラーセル及び光センサーに広く応用されている。**N** 型結晶半導体の場合、アクセプタ不純物をドーピングして **p+** ドープ層を形成し **PN** 接合を作製する。**PN** 接合下に正電荷に帯電した空乏層が形成される。結晶性の高い基板を使うことにより、空乏層及び半導体バルク中のキャリア再結合欠陥を低減できることが知られている。しかし **p+** ドープ層は一般に高濃度不純物がドーピングされており高濃度不純物起因欠陥が存在する。光照射により半導体中に発生したキャリアは内蔵電位に従って拡散するがドープ層に存在する再結合欠陥によって消滅する確率がある。ドープ層の欠陥の評価と欠陥密度の低減がソーラーセル、光センサー等光デバイスの高性能化に重要である。特に低コスト化のための低温製造プロセスでは高温から除冷却する熱緩和過程を使用できないので高密度の欠陥が残存する可能性があり、欠陥制御が重要な課題である。ドープ層下端は負電荷に帯電し、空乏層との電荷中性を保っている。そしてその帯電電荷量は光誘起キャリア分布とバイアス電圧によって変化する。帯電したドープ領域は再結合欠陥を活性化することが予想される。しかしドープ層の欠陥の評価法、活性欠陥と内蔵電位及びバイアスの関係は未だ明らかになっていなかった。また低温プロセスのための最適欠陥低減技術も開発されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究はシリコンの **PN** 接合構造における高濃度ドープ層の内蔵電位起因のキャリア再結合欠陥の態様を明らかにするために、多波長光照射誘起キャリアマイクロ波吸収装置を構築して、光誘起少数キャリアライフタイムのバイアス電圧による依存性を詳細に調査する。そして高濃度ドープ層における、活性欠陥密度を算定するために 2 次元キャリア拡散再結合計算シミュレータを開発して内蔵電位差起因キャリア再結合活性欠陥モデルを構築する。実験データの解析を行い、ドーピング濃度、活性化条件等 **PN** 接合構造形成条件とキャリア再結合活性欠陥密度の内蔵電位依存特性との関連を明らかにする。そして科研費 **C25420282** 助成にて開発した加熱水パッシベーション技術及び高圧水蒸気熱処理を駆使して内蔵電位差起因キャリア再結合活性欠陥密度の低減を図り、最も欠陥発生が少ないプロセス条件指針を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

神奈川大学と協同で図 1 に示すスケジュールの研究実施体制を取った。

#### 1) 農工大 (担当: 鮫島・蓮見)

バイアス印加実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  計測装置作成 (平成 30 年度) マイクロ波フリーキャリア装置の改造を行う、高濃度ドープ層の欠陥によるキャリア再結合特性を詳細に調べるために、光侵入長の短い **375 nm** 紫外レーザ光源を導入し、**p+** ドープ領域のみに光誘起キャリアを発生させ  $\tau_{eff}$  のバイアス依存性測定を可能にする。そして長波長光照射との測定と併せて **p+** 層及び **PN** 接合領域の  $\tau_{eff}$  のバイアス依存性測定を可能にする。

#### PN 接合構造試料作製 (平成 30-令和 3 年度)

製造プロセスによる  $\tau_{eff}$  のバイアス依存性を調べるためにボロンイオン注入とマイクロ波加熱 (**10~30 s**) 及び汎用 **800 W** 電気炉加熱手法により **N** 型シリコン基板に **PN** 接合構造試料作製を行う。ボロンドーズ量を  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の範囲の条件で試料を作製する。

#### バイアス印加実効少数キャリアライフタイム $\tau_{eff}$ 計測 (平成 30-令和 3 年度)

で準備した試料を、にて改良した装置を用いて  $\tau_{eff}$  計測を実施する。**375, 450, 635, 980 nm** の光照射下による  $\tau_{eff}$  のバイアス電圧変化特性、 $\tau_{eff}$  の開放電圧変化特性、 $\tau_{eff}$  の光照射強度依存性を詳細に調査する。

#### 内蔵電位差起因キャリア再結合欠陥解析用数値解析プログラム作成 (平成 31-令和 3 年度)

内蔵電位差起因キャリア再結合欠陥解析を行うための解析ツールを開発する。構成として: (I) **p+** ドープ層濃度及び深さ、**n** 型基板濃度、光照射波長及び強度、バイアス電圧、表面再結合欠陥密度及び再結合断面積、**p+** ドープ層内再結合欠陥密度及び再結合断面積の要素を考慮した有限要素数値解析プログラムを作成する。(II) 入力項: バイアス電圧誘起注入電流、シリコン基板内光誘起少数キャリア濃度、(光照射強度が与えるキャリア生成率で割った値が  $\tau_{eff}$  である) シリコン基板内電流注入少数キャリア濃度 (暗状態の注入電流) を設ける。(III) 上記設定した欠陥密度がバイアス印加により決まる擬フェルミレベルにより活性化する挙動を関数化して、光波長依存光誘起キャリア生成領域及び生成率、電極及びシールド下部へのキャリア拡散、**p+** ドープ層界面の擬フェルミレベル、シリコン基板内光誘起少数キャリア濃度、シリコン基板内電流注入少数キャリア濃度、を計算しこれら計算結果が実験結果に最も適合する欠陥密度の擬フェルミレベル変数による関数形を決定できるようプログラム化する。

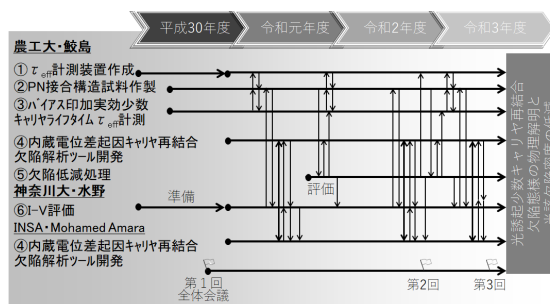


図 1 研究体制

欠陥低減処理（平成 31-令和 3 年度）

**PN 接合試料**に対し加熱水パッシベーション技術及び高圧水蒸気熱処理を施し **p+**層の再結合欠陥密度低減を図る。加熱水温度：**110 ~ 260**

2) 神奈川大（担当：水野）

**I-V 評価**（平成 30-令和 3 年度）

**PN 接合試料**の電流電圧特性を測定して **PN 接合面**の欠陥解析を行うための装置準備を行い、及び で作製した試料に対して **PN 接合**の電流電圧特性を測定して **PN 接合面**の欠陥解析を行う。

4. 研究成果

**バイアス印加実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  計測装置開発** 研究計画に基づき、多波長光照射型実効キャリアライフタイム測定装置を開発した。図 2 に示すように多波長のレーザダイオード光照射を可能にした。波長が異なる光源間のフォトンフラックスを同一にして、光誘起キャリア生成率を光源間で同一にする調整を行い、紫外から赤外に至る多波長の光照射による実効キャリアライフタイム測定が可能にした。同時に多波長光照射時に試料にバイアスを印加して光誘起キャリアのバイアス印加依存特性の測定を可能にした。

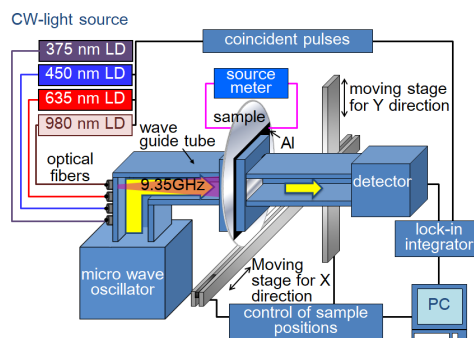


図 2 多波長光照射型  $\tau_{eff}$  測定装置概念図

**PN 接合構造試料作製** **PN 接合構造試料**作製のためにマイクロ波加熱装置を開発した。カーボン粉末を石英管に封じてマイクロ波を照射することで発熱する無電極ランプカーボンヒータチューブ (CHT) - を発明した。CHT を用いて図 3 に示す 300 mm 試料加熱装置を開発した。マイクロ波パワー 5300 W の投入より、図 4 に示すように 800 の高温加熱が可能になった。図 5 に示すように、ボロンとリンのイオン注入を熱酸化膜付きシリコン基板に実施した。そしてマイクロ波誘起 CHT 加熱 800 170 秒の加熱を行ってドーパントの活性化を行った。熱酸化膜除去後電極を付けて I-V 特性を測定した結果、図 6 に示すように PN 接合の整流特性を確認した。また光照射により、光誘起電流と開放電圧の発生を確認した。



図 3 300 mm 試料加熱装置概念図

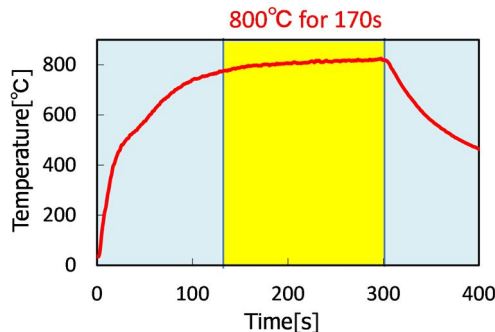


図 4 試料加熱特性

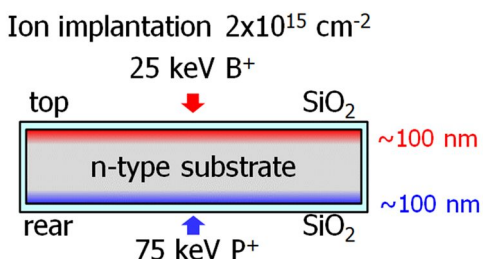


図 5 試料作製概念図

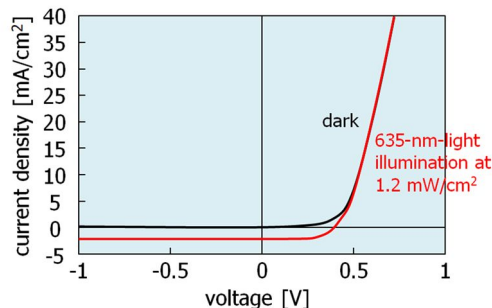


図 6 PN 接合の整流特性

バイアス印加実効少数キャリアライフタイム  $\tau_{eff}$  計測

1) PN 接合用試料の実効ライフタイム  $\tau_{eff}$  計測を 635 nm 光照射により実施した。まず熱酸化膜を形成した n 型シリコン基板の  $\tau_{eff}$  面分布は図 7 (a)に示すように、広範囲にわたって高い値が得られた。これはシリコン基板及びシリコン表面にキャリア再結合欠陥が少ない事を示している。解析の結果表面再結合欠陥密度は  $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  程度であることが分かった。イオン注入により (b)図に示すように  $\tau_{eff}$  が非常に小さくなることが分かった。イオン注入によりシリコン結晶に多くの欠陥が誘発されたためである。再結合欠陥密度は  $4 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  と大きくなった。活性化用の熱処理を施した結果、 $\tau_{eff}$  は (c)に示すように再び大きくなった。ドーパントの活性化と同時にイオン注入誘起の欠陥密度も小さくなったことが分かった。解析の結果、再結合欠陥密度は  $2 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と小さくなった。

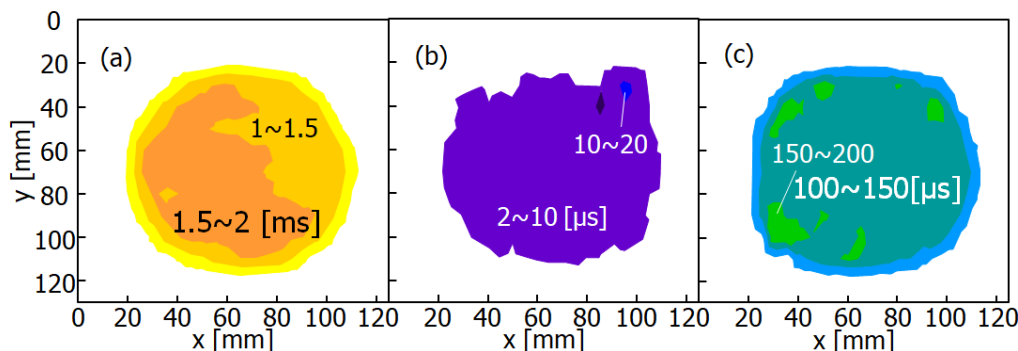


図 7  $\tau_{eff}$  分布(a)初期、(b)イオン注入時、(c)活性化熱処理後

図 8 に示すように、PN 接合を形成したシリコン表面と裏面に Al の細線電極を形成してバイアス印加を可能にした。試料を導波管のギャップに挿入しマイクロ波を照射した。同時に多波長の光を照射して、光誘起キャリアを生成し照射による  $\tau_{eff}$  を測定した。Al の電極を十分細くすることによりマイクロ波が Al 電極により散乱されることなく  $\tau_{eff}$  測定が可能になった。図 9 に示すように、(a)p+面に光照射したときに得られた  $\tau_{eff}$  はいずれも顕著なバイアス依存性を示した。即ち逆方向バイアス印加時は、 $\tau_{eff}$  は小さかったが、バイアスが 0.2 から 0.5 V に大きくなるにつれて  $\tau_{eff}$  は急激に増大した。そして 0.5 V 以上は一定の値となった。そして波長が短い 450 nm 光照射の場合は全体にライフタイムが小さく、そして  $\tau_{eff}$  のバイアスによる変化が大きかった。これに対し 980 nm 波長の光照射の場合には  $\tau_{eff}$  が大きく、 $\tau_{eff}$  のバイアスによる変化が小さかった。(b)これに対し、n+面に光照射して得られる  $\tau_{eff}$  はバイアス電圧によらず、かつ光照射波長にも大きく依存しない高い値を取る事が明らかになった。

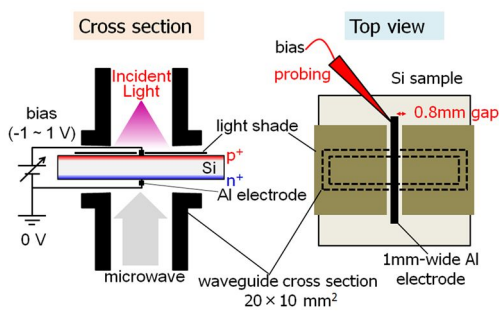


図 8 バイアス印加測定及び試料概念図

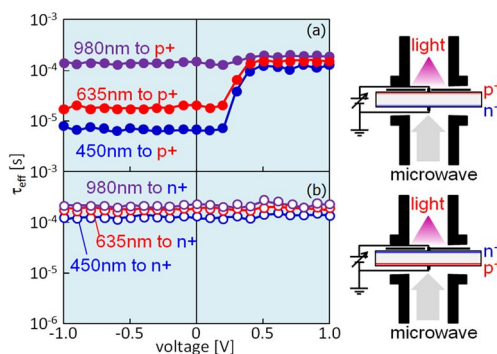


図 9  $\tau_{eff}$  バイアス依存性(a)PN 接合面光照射時、(b)裏面光照射時

内蔵電位差起因キャリア再結合欠陥解析用数値解析プログラム

有限要素法を用いて開発した内部ポテンシャル依存キャリア拡散数値解析プログラムにより上記多波長光照射型  $\tau_{eff}$  測定装置を用いて取得したデータを解析した。その結果、PN 接合の内蔵電位がキャリア拡散を妨げる主たる要因であることが分かった。即ち、無バイアス及び逆バイアスの時、P 型内に発生した光誘起過剰ホールキャリアは高い内蔵電位により拡散が妨げられてバルクシリコン内に拡散できず、 $\tau_{eff}$  は小さくなる。順方向バイアスを印加して内蔵電位を低下させると、ホールキャリア拡散は試料内部に及び実効キャリアライフタイムは大きくなる。PN 接

合の内蔵電位がバイアス印加により変化することに起因して、シリコンバルク結晶試料内の光誘起過剰少数キャリア存在確率が変化することが  $\phi_{eff}$  の支配要因であることが明らかになった。しかし光侵入長の大きい赤外光により PN 接合部を超えて試料内部に過剰少数ホールキャリアを発生させた場合は、バルクシリコン内に過剰少数キャリア注入が起こるので、逆バイアス、無バイアスの内蔵電位が大きい場合でも  $\phi_{eff}$  が大きくなることが分かった。 $n^+$ 面から光照射した場合、過剰少数ホールキャリアはバルクシリコンを拡散して PN 接合に至る。この時内蔵電位は拡散障壁にならない。よって、 $n^+$ 面照射の場合は PN 接合起因の  $\phi_{eff}$  のバイアス依存性は観測されない。

#### 欠陥低減処理

図 7 に示す PN 接合試料のドーピング領域のキャリア再結合速度は、 $p^+$ 層表面が  $S_p=200$  cm/s、 $n^+$ 層表面が  $S_n=180$  cm/s であることが分かった。図 10 に示す加熱水表面パッシベーション装置を組み立てて、ドーピング表面のパッシベーションを試みた。 $110^\circ\text{C}$ 、 $1$  h の加熱水処理により欠陥低減を試みた。その結果  $S_p=190$  cm/s、 $S_n=175$  cm/s と僅かに再結合速度の低減が認められた。ドーピングシリコン表面パッシベーションは今後さらに検討の必要がある。

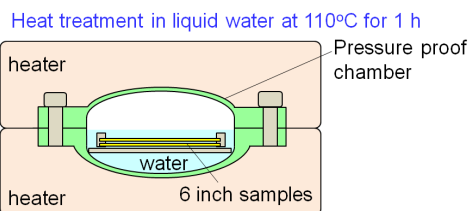


図 10 加熱水表面パッシベーション装置

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Sameshima, T. Kikuchi, T. Uehara, T. Arima, M. Hasumi, T. Miyazaki, G. Kobayashi, and I. Serizawa	4. 巻 AMPERE 2019
2. 論文標題 MICROWAVE RAPID HEATING SYSTEM USING CARBON HEATING TUBE	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AMPERE	6. 最初と最後の頁 318-326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4995/Ampere2019.2019.9756	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 K. Ota, T. Sameshima, G. Kojitani, M. Hino, T. Watanabe, M. Hasumi, T. Mizuno and M. Amara
2. 発表標題 Photo-induced minority carrier annihilation for silicon samples with metal insulator semiconductor structure
3. 学会等名 Grand Renewable Energy（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蓮見 真彦、鮫島 俊之、水野 智久
2. 発表標題 935 GHz マイクロ波透過測定を用いたシリコンの電気特性評価
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Sameshima, M. Hasumi and T. Mizuno
2. 発表標題 Non-Destructive 9.35 GHz Microwave Sensing System for Investigating Electrical Properties of Silicon
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials（国際学会）
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 T. Miyazaki, G. Kobayashi, I. Serizawa, T. Kikuchi, T. Uehara, T. Arima, M. Hasumi and T. Sameshima
2 . 発表標題 Carbon Heating Tube Rapid Heating System for Fabricating Silicon Solar Cells
3 . 学会等名 Active Matrix Flatpanel Display and devices ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Uehara, T. Miyazaki, G. Kobayashi, M. Hasumi, T. Arima and T. Sameshima
2 . 発表標題 Optimization of carbon heating tube rapid heating system by electric field analysis using finite element method
3 . 学会等名 第80回応用物理学会学術講演会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Sameshima, K. Oshinari, G. Kojitani, M. Hino, T. Watanabe, M. Kondo, M. Yagi, M. Hasumi, W. Kubo, J. Shirakashi and M. Amara
2 . 発表標題 REDUCTION IN CONNECTING RESISTIVITY OF INTERMEDIATE ADHESIVE LAYER FOR MECHANICALLY STACKED MULTI-JUNCTION SOLAR CELLS
3 . 学会等名 GRAND RENEWABLE ENERGY 2018 International Conference and Exhibition ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Ota, T. Sameshima, G. Kojitani, M. Hino, T. Watanabe, M. Hasumi, T. Mizuno and M. Amara
2 . 発表標題 PHOTO-INDUCED MINORITY CARRIER ANNIHILATION FOR SILICON SAMPLES WITH METAL INSULATOR SEMICONDUCTOR STRUCTURE
3 . 学会等名 GRAND RENEWABLE ENERGY 2018 International Conference and Exhibition ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Hasumi, Y. Ogawa, K. Oshinari, G. Kojitani, M. Hino, T. Watanabe, T. Sameshima and T. Mizuno
2. 発表標題 TRANSPARENT AND CONDUCTIVE LAYERS USED FOR REDUCING OPTICAL REFLECTION LOSS FOR FABRICATING MECHANICALLY STACKED MULTI-JUNCTION SOLAR CELLS
3. 学会等名 GRAND RENEWABLE ENERGY 2018 International Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Sameshima, M. Hasumi, Y. Hirokawa, T. Watanabe, M. Hino, G. Kojitani and T. Mizuno
2. 発表標題 Surface Passivation of Crystalline Silicon by Heat Treatment in Liquid Water and Its Application to Improve the Interface Properties of Metal-Oxide-Semiconductor Structures
3. 学会等名 THE 25th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAYS AND DEVICES (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学鮫島研究室HP <a href="http://web.tuat.ac.jp/~sameken/index.html">http://web.tuat.ac.jp/~sameken/index.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	水野 智久  (Mizuno Tomohisa)  (60386810)	神奈川大学・理学部・教授    (32702)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------