

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540546

研究課題名(和文) 薄膜シリコン成長時の半導体特性評価法の開発と欠陥形成機構の解明

研究課題名(英文) Transport properties and defect kinetics during silicon thin film growth

研究代表者

布村 正太 (Nunomura, Shota)

独立行政法人産業技術総合研究所・太陽光発電工学研究センター・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)：本研究では、プラズマプロセス下における半導体デバイスの欠陥形成機構を明らかにすることを目的に、プロセス中の半導体材料の輸送特性を評価し、以下の成果を得た。
プロセス中の半導体材料の光電流測定に基づいたキャリア輸送と欠陥のその場評価法を開発した。太陽電池用途の水素化アモルファスシリコンの成長プロセスに本手法を適用し、成長表面に約20nm以下の表面欠陥層が存在し、その下側にバルク層が成長することを明らかにした。表面欠陥層は、プロセス直後の熱アニールによって修復可能であり、キャリアの輸送特性は熱アニール後に約一桁向上することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We have developed an in-situ characterization technique for the carrier transport and defects in semiconductor films during plasma processing. By applying this technique to hydrogenated amorphous silicon under growth by plasma enhanced CVD, we find that the defect-rich surface layer of <20nm is formed and the bulk layer is grown underneath it. During postgrowth annealing, the defect-rich surface layer is reorganized and the carrier transport is improved by one order of magnitude.

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 太陽電池 欠陥 プラズマCVD アモルファスシリコン 光電流 キャリア輸送

1. 研究開始当初の背景

プラズマプロセス技術を用いて作製する大規模集積回路(LSI)や太陽電池等の半導体デバイスにおいて、プロセス中に発生する各種欠陥は、デバイス性能を律速する原因として知られている。そのため、欠陥の発生、修復および残留に至る過程を解明し、欠陥量の少ないデバイスを開発することが必要とされている。しかしながら、半導体材料の欠陥をプラズマプロセス時にその場でモニタリングする簡便かつ有効な手法はこれまでになく、欠陥の発生要因を調査し、欠陥の修復を促進するプロセス技術を開発することは困難な状況であった。また、デバイスの高性能化に関する技術開発は、経験に基づく最適化手法に依存するところが強く、学術的知見に基づいた新しいプロセス技術の開発は停滞する傾向にあった。

2. 研究の目的

(1)本研究では、プラズマプロセス下で、半導体材料の輸送特性をその場で実時間に評価するための手法を開発する。具体的には、プラズマ化学気相成長(プラズマCVD)下における薄膜の光電流を測定し、キャリア輸送と欠陥の評価を行う。

(2)太陽電池用途の薄膜シリコンの成長プロセスに上述の手法を適用し、欠陥の発生要因を明らかにし、太陽電池の性能向上に向けたプロセス技術に関する新たな指針を獲得する。

3. 研究の方法

図1に、キャリア輸送特性の評価に用いた光電流測定装置の概略を示す。プラズマCVD環境下で、ガラス基板上に成長する水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜にプローブ光を照射し光電流の計測を行った。プローブ光には可視レーザー(532nm, 0.4mW)を採用し、成長薄膜に対し入射角85度で照射した。基板上には一対の楕円電極が形成されており、電極間に10Vを印加することで光電流を収集した。この楕円電極の形状により、電流チャンネルは19本作製され、1本あたりのチャンネル長は0.2mm、幅は5mmであった。

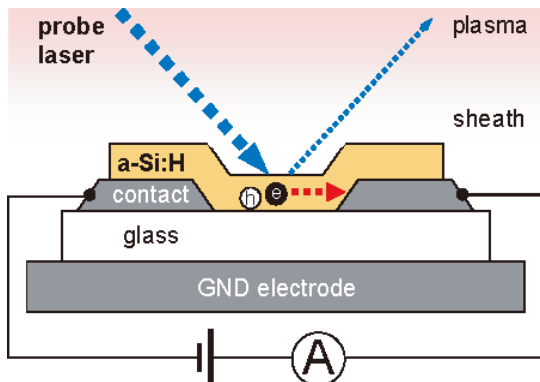


図1 プラズマプロセス下での光電流測定装置の概要。

電極材料には Ga 添加 ZnO(40nm)でオーバークートした Ag(200nm)を用いた。

プラズマプロセス下の半導体材料には、プラズマ起因の様々な電流が流れる。例えば、プラズマからの発光により励起される光電流、シースを介したイオン 電子の表面再結合電流、リーク電流等が挙げられる。本実験では、これらプラズマ起因の電流にプローブ光励起の光電流が重畳されている。そのため、ロックン法を用いてプローブ光励起の光電流のみを抽出した。プローブ光の強度を1.001kHzで変調し同期する電流成分のみロックンアンプで検出した。

a-Si:Hの成長には、太陽電池用デバイスグレードの薄膜成長条件を用いた。以下にその条件を記す。水素及びシランのガス流量50sccm及び10sccm、ガス圧0.3Torr、放電パワー30mW/cm²、成膜温度200とした。

上述の光電流の測定に加え、成長薄膜の光学特性や膜厚を決める目的で、実時間分光エリプソメトリー(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。データの解析には、Tauc-Lorentzモデルを仮定し、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)と膜厚dを求めた。

4. 研究成果

(1) 薄膜成長と光学特性

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。図より、放電開始と共に薄膜は成長し、膜厚が放電時間(成膜時間)に比例することがわかる。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もわかる。これらの結果から、

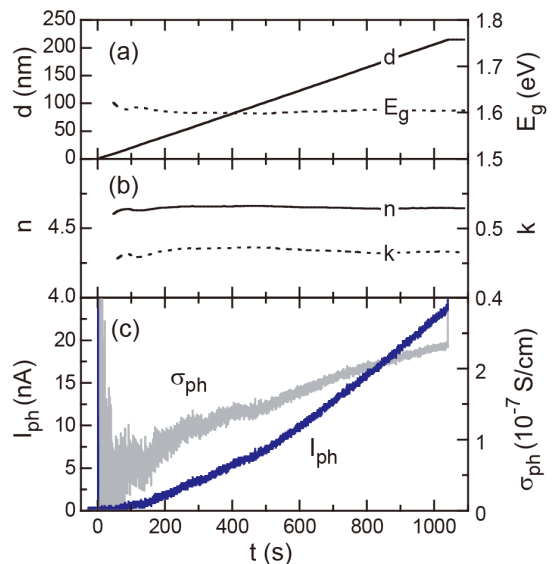


図2 プラズマ化学気相堆積法を用いた水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)成長時の光学及び電気特性の時間発展。(a)膜厚とバンドギャップ、(b)屈折率と消衰係数、(c)光電流と光電導度。

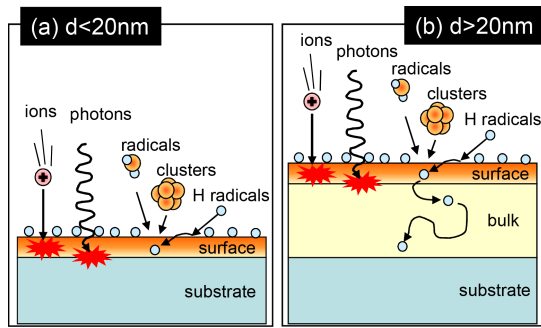


図3 表面欠陥層及びバルク層から成る a-Si:H 成長薄膜のモデル。(a)成長初期の極薄膜。(b)20nm 以上の薄膜。

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示される。より詳細な解析を行うと、成長初期の極薄膜（数 nm）で、屈折率、消衰係数の小さいポーラス層が形成されることが示される。

(2) キャリア輸送と表面欠陥層

a-Si:H 成長時における光電流 I_{ph} の時間発展を図 2 (c) に示す。図より、成長初期 ($t < 100s$, $d < 20nm$) において光電流は殆ど流れないが、膜厚の増加に伴い ($t > 100s$, $d > 20nm$) 光電流が少しずつ増加する様子がわかる。これは、図 3 (a) の成長モデルに示される通り、成長表面 ($d < 20nm$) に欠陥の多い表面欠陥層が形成され、キャリア輸送がこの表面欠陥層によって強く制限されていることを表す。このような表面欠陥層（厚み：数十ナノメートル、ダングリングボンド密度： $10^{18}cm^{-3}$ ）の存在は電子スピン共鳴 (ESR) のその場測定の結果からも指摘されている。また、膜成長に伴う光電流の増加は、表面欠陥層の下側でバルク層が形成され、成膜時間と共にバルク層の厚みが増すことを意味する（図 3 (b) 参照）。

光電流と膜厚の測定結果から光電導度 σ_{ph}

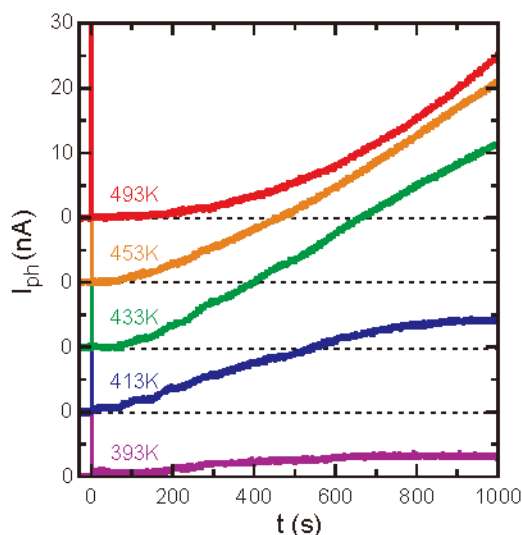


図4 a-Si:H 成長時の光電流の時間発展。パラメータは成長温度。

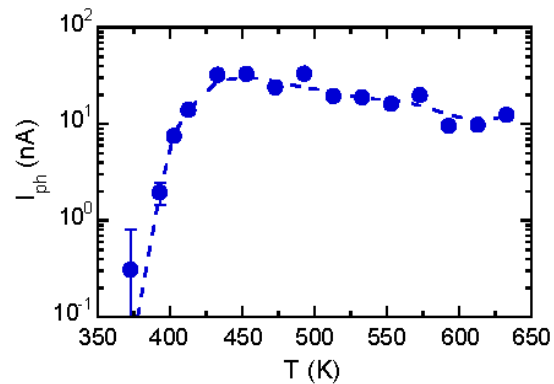


図5 a-Si:H 成長時の光電流の成長温度依存性。膜厚 220nm での結果。

を算出した（図 2 (c)）。光電導度は成長初期に急激に向上し、膜厚の増加に伴いゆっくりと飽和する傾向が見られる。このような傾向は、上述の表面欠陥層/バルク層の 2 層モデルで説明することができる。また、成長時の薄膜の光電流と光電導度は、それぞれ 20nA、 $2 \times 10^{-7} S/cm$ 程度となることが見出された。

次に、成長温度（120 - 220 度）を変えた際の光電流の時間発展を図 4 に示す。各成長温度において、初期成長時 ($t < 100s$) に光電流が殆ど流れないことから、上述の表面欠陥層は温度によらず形成されることが確認できる。現時点において、表面欠陥層の主たる形成要因を断定することはできないが、その候補として、イオン衝撃、UV 光、各種ラジカル（特に水素原子）、チャージング等の寄与を考えている。今後、欠陥の発生要因の特定を進める予定である。

成長時の a-Si:H 薄膜の光電流は、成膜温度に対し強い依存性を示す。図 5 に膜厚 220nm における成長薄膜の光電流の温度依存性を示す。図より、光電流は約 200 度付近で最大となることがわかる。通常、薄膜シリコン太陽電池の活性層が約 200 度程度で製膜される

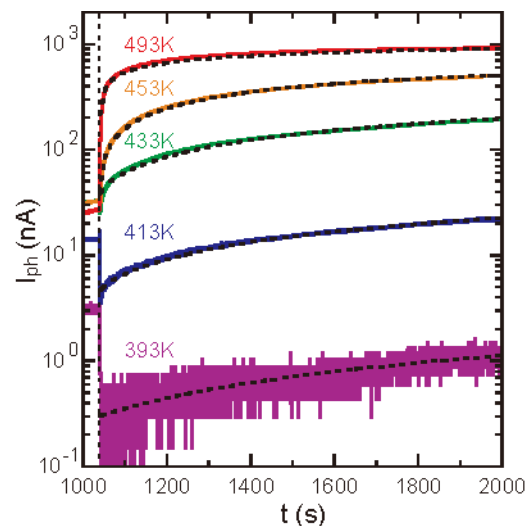


図6 a-Si:H 成長直後の熱アニール期間中の光電流の時間発展。パラメータは成長温度。

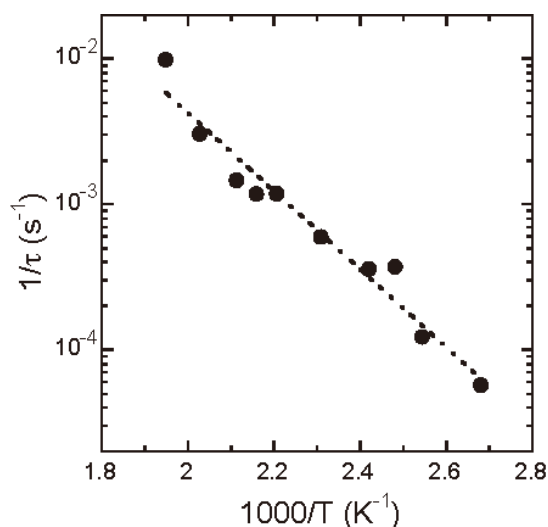


図7 アレニウスプロット。傾きは、活性化エネルギーを表し、 $0.53 \pm 0.05\text{eV}$ 。

ことが多いことを鑑みると、本結果は、成長薄膜のキャリアの輸送特性がデバイス作製後の発電特性に反映されるということが出来る。

(3) 熱アニールと輸送特性の向上

a-Si:H 薄膜の光電導度は、成膜直後(ポストアニール時)に大幅に改善する。図6にその様子を示す。例えば、200 で製膜した薄膜の光電導度は、ポストアニール(約 1000 s 程度)を経て一桁程度向上する。この光電導度の向上は、プラズマに曝されて成膜時に発生した表面欠陥層の欠陥がアニールされるためと解釈することができる。この光電導度の時間発展を指数関数で近似することで特性時間を得ることができる。図7に、特性時間のアニール温度依存性、すなわち、アレニウスプロットを示す。アレニウスプロットが温度の逆数に対し指数関数的に減少することから、光電導度の向上は熱的活性化プロセスに基づくことが示される。また、その活性化エネルギーは $0.53 \pm 0.05\text{eV}$ であると決定される。現在、この活性化エネルギーに相当する欠陥修復のメカニズムについて考察を進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Shota Nunomura, Xiaozhou Che, Stephen R. Forrest, Charge Trapping in Mixed Organic Donor-Acceptor Semiconductor Thin Films, *Adv. Mater.*, 査読有, Vol. 26, 2014, 7555-7560.

DOI: 10.1002/adma.201403198

S. Nunomura and I. Sakata, In-situ characterization of trapped charges in amorphous semiconductor films during plasma-enhanced chemical vapor deposition, *AIP Advance*, 査読有, Vol.

4, 2014, 097110-1~097110-1-6.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4895345>
Shota Nunomura, Isao Sakata and Michio Kondo, In situ Photocurrent Measurements of Thin-Film Semiconductors during Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Express*, 査読有, Vol. 6, 2013, 126201-1~126201-4.

doi:10.7567/APEX.6.126201

[学会発表](計15件)

S. Nunomura, Defects and carrier transport at growth of amorphous semiconductor (invited), Joint International Workshop of WFF&WFSM, 2015年03月06日, Sapporo, Japan.

布村 正太, X. Che, Stephen R. Forrest, 低分子有機太陽電池のトラップと発電特性、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年03月12日、東海大学 湘南キャンパス

S. Nunomura, Real-time monitoring of a defect-rich surface layer during plasma processing (invited), 75th IUVSTA Workshop on Sheath Phenomena in Plasma Processing of Advanced Materials, 2015年01月20日, Cerkljena Gorenskem, Slovenia.

布村 正太, 薄膜太陽電池のトラップ、キャリア輸送と発電特性(招待講演) 光・電子機能材料研究会「最近の光・電子機能材料の進展」, 2014年12月06日、九州工業大学

S. Nunomura, In-situ characterization of carrier transport in semiconductor thin-films under plasma processing, plasma conference 2014, 2014年11月21日, Nigata, Japan.

S. Nunomura, I. Sakata, and M. Kondo, In-situ monitoring of carrier transport in semiconductor active layer under plasma processing, The 36th International Symposium on Dry Process, 2014年11月28日, Yokohama, Japan.

布村 正太, シリコン系太陽電池の高効率化に向けたプラズマCVD技術(招待講演) 日本真空学会 スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会、2014年08月28日、東京

布村 正太, 坂田 功, プラズマプロセス下の半導体薄膜の欠陥発生と修復の実時間モニタリング、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年09月19日、北海道大学

布村 正太, 坂田 功, 薄膜シリコン成長時のトラップ電荷とキャリア輸送のその場評価、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年09月17日、北海道大学

S. Nunomura, In-Situ Diagnostics of Properties of Plasma CVD Si Films for Improving Si Thin-Film Photovoltaics (plenary talk), International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014, 2014年07月10日, Gunsan, Korea

布村 正太、S. Forrest、低分子有機半導体薄膜のトラップ電荷の評価、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年03月17日、青山学院大学

S. Nunomura, I. Sakata, and M. Kondo, In-situ characterization of photoexcited carrier transport during a-Si:H film growth, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2014年04月22日, San Francisco, USA.

布村 正太、プラズマを用いた太陽電池開発の最先端(招待講演) 平成24年度電気関係学会東海支部連合大会、2012年09月25日、豊橋技術科学大学

布村 正太、坂田 功、吉田 郵司、近藤道雄、薄膜シリコン成長時におけるキャリア輸送特性の実時間観測、第73回応用物理学会学術講演会、2012年09月13日、愛媛大学

布村 正太、坂田 功、吉田 郵司、近藤道雄、プラズマプロセス下における薄膜半導体材料のダメージとアニーリング、第73回応用物理学会学術講演会、2012年09月11日、愛媛大学

〔産業財産権〕

出願状況(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:特願 2012-141225

出願年月日:2012年6月22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・太陽光発電工学研究センター・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

坂田 功(SAKATA, Isao)

産業技術総合研究所・太陽光発電工学研究センター

研究者番号:60357100