

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03603

研究課題名(和文) プラズマプロセス下における半導体材料の水素パッシベーション機構の解明

研究課題名(英文) Hydrogen-mediated defect passivation of semiconductor materials during plasma processing

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・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：50415725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマプロセス下における半導体材料の欠陥の発生と修復を解明する研究を進めた。具体的には、高効率太陽電池用途の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)と結晶シリコン(c-Si)のヘテロ接合を取り上げ、プラズマ成膜中におけるa-Si:H/c-Si界面の欠陥を光電流計測法により検出した。界面欠陥は、a-Si:H成長初期の過剰な水素原子供給により形成され、一部の水素原子が極薄a-Si:H膜を拡散し界面に到達することを見出した。一方、界面欠陥を終端し、良質な低欠陥界面を得るには、水素原子を適切に供給するとともに、アニールとのシナジー効果を引き出すことが重要であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池やイメージセンサー等の半導体デバイスの性能は、デバイス内の欠陥によって制限される。通常、これらの欠陥は、デバイス作製に用いるプラズマプロセスによって発生することが知られているが、その詳細なメカニズムは理解されていなかった。そこで、本研究では、太陽電池用途の水素化アモルファスシリコンと結晶シリコンのヘテロ接合を取り上げ、欠陥をデバイス作製時にその場でリアルタイムに検出し、欠陥の発生と修復のメカニズムを解明する研究を進めた。得られた結果として、欠陥の発生と修復には水素原子が密接に関与しており、水素原子の供給を適切に制御することで低欠陥界面が実現され、デバイスの高性能化に繋がることを示した。

研究成果の概要(英文)：Plasma-induced electronic defects in semiconductor materials are studied in terms of hydrogen (H) atom kinetics. In this study, we particularly focused on the interface defects in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)/ crystalline silicon (c-Si) heterojunction for high-efficiency solar cell application. We detected the interface defects during growth of a-Si:H, by using a real-time photocurrent measurement technique. According to the experiments, the followings are found. The interface defects are generated under a large amount of H-atom supply particularly at the initial growth of a-Si:H. On the other hand, defects are terminated by H atom when a proper amount of H atoms are supplied and annealed at proper temperature.

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 欠陥 水素 シリコン

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイス（太陽電池、イメージセンサー、メモリ、ロジック等：図1参照）において、デバイス内の欠陥は、デバイス性能および信頼性の向上を阻むボトルネックとして広く認識されている[1]。これらの欠陥は、一般に、デバイス作製に用いるプラズマプロセスによって意図せず導入され、ダンクリングボンド（シリコンの結合が切れた状態）等の形態を有することが知られている（図2参照）[2]。通常、この種のダンクリングボンド欠陥は、アニール工程において、デバイス内に含まれる水素原子により終端され、電気的に不活性化（パッシベーション）される。しかしながら、プロセス中に発生する欠陥の発生要因やアニール時の欠陥の修復メカニズムは十分に理解されておらず、材料・デバイスの高性能化にむけたプロセス開発に多くのリソースを割く課題を抱えていた。

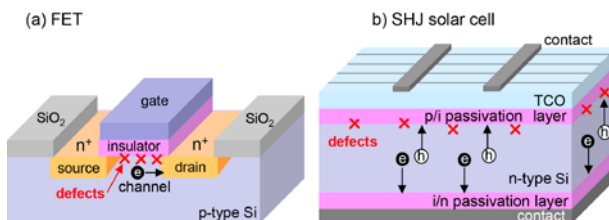


図1 半導体デバイスの一例[1]。(a)電界効果型トランジスタ。(b)高効率シリコン太陽電池。

2. 研究の目的

本研究では、上述の背景を踏まえ、プラズマプロセス中における半導体材料の欠陥の発生と修復のメカニズムを解明し、低欠陥プロセスの原理・指針を得ることを目的とする。具体的には、高効率シリコン太陽電池に用いられる水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) と結晶シリコン (c-Si) のヘテロ接合を取り上げ（図1(a)）、プラズマ CVD プロセスを用いた a-Si:H 成長過程における a-Si:H/c-Si 界面の欠陥に着目する。特に、プロセス中の水素原子やイオン衝撃が界面欠陥の発生と修復に及ぼす効果を明らかにし（図2参照）、デバイス性能の向上に向けた知見を獲得する。

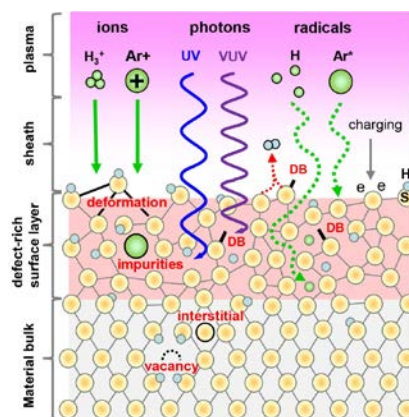


図2 プラズマプロセス中の半導体表面近傍の欠陥の発生[2]。

3. 研究の方法

実験では、平行平板電極を有する容量結合型高周波放電装置を用いてデバイスグレードの a-Si:H を成膜した。原料ガスには、水素(H₂)希釈シラン (SiH₄) を使い、SOI(silicon on insulator) 基板上に a-Si:H を成膜した。放電条件は以下の通り。平行平板の電極間距離 22mm、励起周波数 60MHz、ガス圧 0.3Torr、H₂ 及び SiH₄ のガス流量をそれぞれ 50sccm と 10sccm とした。

プラズマ CVD プロセス中の a-Si:H 成膜時に、レーザー（波長 520nm、出力 1mW）を a-Si:H/SOI に照射し、SOI 内を流れる光電流を実時間その場計測した[3]。SOI には、p 型結晶シリコン (300nm、150-300Ωcm、<100>配向) を用いた。SOI 表面には光電流計測用の電極 (ITO/Ag/ITO) を設けた。SOI は成長前に DHF（希弗酸）洗浄し、表面の自然酸化膜を除去し水素終端した。SOI 内の光電流は、a-Si:H/c-Si 界面の欠陥を強く反映し、光電流の低下は欠陥の発生を意味し、光電流の増加は欠陥の修復を意味する（図3挿入図参照）。

上述の光電流測定に加え、実時間分光エリプソメトリー (real-time spectroscopic ellipsometry) 測定を行い a-Si:H 膜の膜厚と光学定数を求めた。具体的には、解析に Tauc-Lorentz モデルを仮定し、a-Si:H の膜厚(d)、バンドギャップ (E_g)、屈折率(n)並びに消衰係数(k)を決定した。

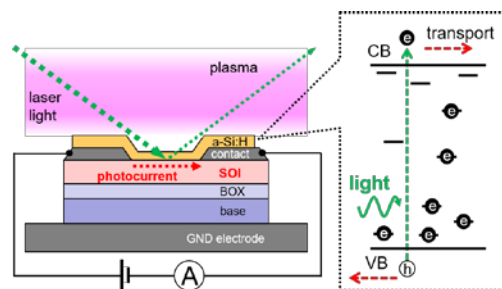


図3 実験装置の概要（光電流計測部分）。右側にキャリアのダイナミクスを示す[3]。

4. 研究成果

図4(a)に水素プラズマ照射に伴う SOI の光電流の時間発展を示す[3]。水素プラズマを 6 回に分けて SOI に照射し、照射時間を 1ms から 100s に増加させた。照射の間隔は約 5min で、この間、サンプルを水素ガス雰囲気中でアニールした。照射のタイミングを図中の矢印で示す。

水素プラズマ照射に伴い、光電流は減少し、エネルギー的に深い準位の欠陥が発生することが

確認できる。光電流の減少は、照射時間とともに増大し、照射時間 100s で一桁程度減少する。この光電流の減少は、欠陥密度が一桁程度増加したことに対応する。欠陥密度は、具体的には、照射前に 10^{11}cm^{-2} 程度、照射後に 10^{12}cm^{-2} 程度へ増加したことを QSSPC (quasi-steady state photo-conductance) 法により確認した。

図 5 (b)に、水素プラズマ照射後の断面 TEM 像を示す[4]。照射時間は 100s とした。SOI 表面近傍の構造は大きく乱れアモルファス化している。このアモルファス化した層は表面欠陥層に相当し、この層に多くの深い準位の欠陥が存在すると考えられる。表面欠陥層は、今回の条件で 10s 以上の水素プラズマ照射で形成され、その厚みは照射時間とともに増加した。一例として、照射時間 100s で 1.3nm である。このようなアモルファス化した表面欠陥層は、プラズマから供給される水素原子が SOI 内に大量に注入されることで形成される (図 6 (a))。一旦、SOI に表面欠陥層が形成されると、アニールによる修復はもはや困難であり光電流は回復しない。この結果は、図 4 (a)の $t>32\text{min}$ 以降で確認できる。

次に、a-Si:H 成長に伴う SOI の光電流の時間発展を図 4 (b)に示す[3]。成膜を 6 回に分けて行い、各 10s の放電で約 3nm ずつ成膜した。成膜のタイミングを矢印で示し、成膜後の膜厚をその隣に示す。各成膜後の約 5min 間、成膜と同じ温度でアニールした。

図より、1 回目の成膜を除き、2 回目以降の成膜で、光電流が初期の値よりも大きくなることを確認できる。この光電流の増大は、SOI の表面(即ち c-Si 表面)の欠陥が終端され、いわゆる表面パッシベーションが向上したことを意味する。また、光電流は a-Si:H の膜厚とともに増加し、表面パッシベーションが厚膜化に伴い向上することも確認できる。

a-Si:H の成膜により SOI の表面が良好にパッシベーションされた場合の a-Si:H/SOI 界面の構造を図 5 (a)示す[4]。図より、a-Si:H/SOI 界面にはアモルファス化した表面欠陥層は無く、a-Si:H 膜が SOI 上に均一に成長していることが確認できる。先の表面欠陥層(図 5 (b))は、SOI への水素プラズマの直接照射によって形成され、この層が形成されると表面パッシベーションは著しく低下する。

図 4 (b)の a-Si:H 成長に伴う SOI の光電流の時間発展は、さらに多くのことを示唆する。例えば、a-Si:H 成長時に光電流が減少する結果から、a-Si:H 膜及び a-Si:H/SOI 界面にプラズマ誘起欠陥が発生していることがわかる。また、成長後に、光電流が急激に増加する結果から、これらプラズマ誘起欠陥の多くが修復されることもわかる。さらに、興味深い結果として、2 回目以降の成膜後(6nm 以上の膜)、アニールに伴い光電流がゆっくりと減少する様子を確認できる。このアニール中の電流の減少は、水素プラズマ照射(図 4 (a)) や次に示すガラス基板上的 a-Si:H 膜(図 4 (c)) ではみられない。したがって、アニールにより a-Si:H/SOI 界面に欠陥が発生すると考えられる (図 6 (c))。このアニールによる界面欠陥の発生は、界面ストレスの緩和に伴い弱い結合の一部が切断されることを反映する。

比較のため、ガラス基板上に a-Si:H を 3nm ずつ成膜した場合の光電流の時間発展を図 4 (c)に示す[3]。光電流は、膜厚とともに増加す

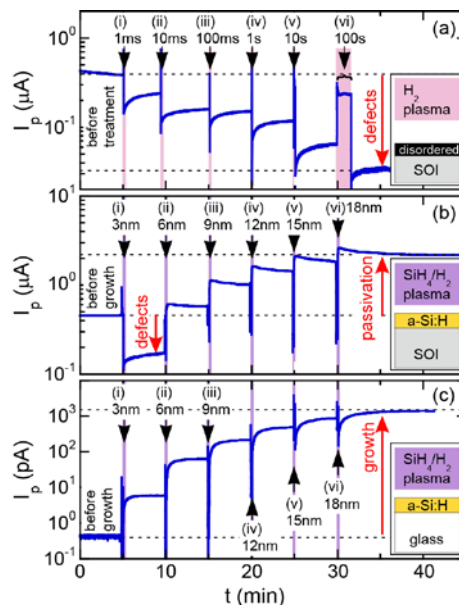


図 4 プラズマプロセス下での光電流の時間発展[3]。(a) 水素プラズマ照射時の SOI の光電流。(b)a-Si:H 成長時の SOI の光電流。成膜中を紫色表示。(c)ガラス基板上的 a-Si:H 成長時の光電流。

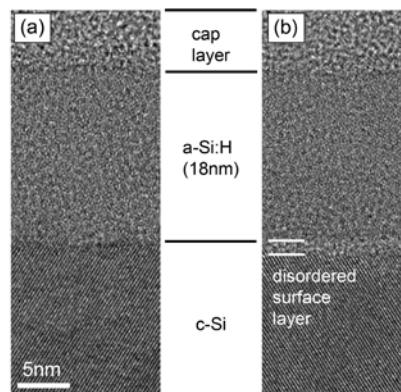


図 5 a-Si:H/c-Si 界面の断面 TEM 像[4]。(a) a-Si:H 成膜前の水素プラズマ照射無。(b) a-Si:H 成膜前の水素プラズマ照射有。照射時間 100s。表面欠陥層の形成。

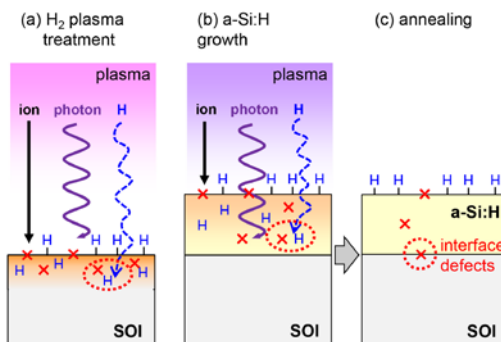


図 6 SOI におけるプラズマ誘起欠陥の発生と修復[3]。(a)水素プラズマ照射。(b)a-Si:H 成長。(c)アニール中。

るが、増加の割合は膜厚の増加に伴い小さくなる。これは、極薄膜（膜厚 3nm）で深い準位の欠陥が多く存在し、界面や表面に欠陥が多く集中することを意味する[3]。

以上の結果より、図 4 (b)において、1 回目の a-Si:H の成膜（極薄膜 3nm）で、SOI の光電流が減少する理由は次のように解釈することができる。まず、成長初期のイオン衝撃や水素原子拡散により、SOI 表面近傍に欠陥が形成される（図 6 (a)）。さらに、極薄膜では上述の通り多くの欠陥を含むため、a-Si:H/SOI 界面付近に多くの欠陥が存在する。これら 2 つの要因により、光電流は極薄膜の形成により減少すると考えられる。

したがって、良好な表面パッシベーションを得るには、成長初期に SOI 内に発生する欠陥を抑え、高品質な極薄 a-Si:H を成長させることが必要である。そのためには、例えば、成長初期（界面形成時）に水素供給を控えることやイオン衝撃を低減させることが非常に有効である[5,6]。また、成膜の多段階化や成長後のアニールを適切に選ぶことも有効である。このような知見に基づきプロセス開発を進めることで、太陽電池の性能向上を検証した[7,8]。

参考文献

- [1] 布村正太, 応用物理 第 90 巻 第 2 号, p91 (2021) .
- [2] S. Nunomura, I. Sakata, and K. Matsubara: *Phys. Rev. Appl.* **10**, 054006 (2018).
- [3] S. Nunomura, I. Sakata, and K. Matsubara: *Appl. Phys. Express* **12**, 051006 (2019).
- [4] S. Nunomura, I. Sakata, and K. Matsubara: *AIP Adv.* **9**, 045110 (2019).
- [5] S. Nunomura, I. Sakata, and K. Matsubara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SHHE05 (2020).
- [6] S. Nunomura, I. Sakata, H. Sakakita, K. Koga, and M. Shiratani: *J. Appl. Phys.* **128**, 033302 (2020).
- [7] M. Lozac'h, S. Nunomura, and K. Matsubara: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **207**, 110357 (2020).
- [8] M. Lozac'h and S. Nunomura: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **28**, 1001 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nunomura Shota, Sakata Isao, Matsubara Koji	4. 巻 12
2. 論文標題 In-situ detection of interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction during plasma processing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 051006 ~ 051006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab128b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nunomura Shota, Sakata Isao, Matsubara Koji	4. 巻 9
2. 論文標題 Formation of electronic defects in crystalline silicon during hydrogen plasma treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 045110 ~ 045110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5089202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nunomura Shota, Sakata Isao, Matsubara Koji	4. 巻 59
2. 論文標題 Hydrogen-induced defects in crystalline silicon during growth of an ultrathin a-Si:H layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SHHE05 ~ SHHE05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab7478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lozac 'h Mickael, Nunomura Shota, Umishio Hiroshi, Matsui Takuya, Matsubara Koji	4. 巻 58
2. 論文標題 Roles of hydrogen atoms in p-type Poly-Si/SiOx passivation layer for crystalline silicon solar cell applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 050915 ~ 050915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab14fe	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Lozac'h Mickael, Nunomura Shota, Matsubara Koji	4. 巻 207
2. 論文標題 Double-sided TOPCon solar cells on textured wafer with ALD SiOx layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 110357 ~ 110357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solmat.2019.110357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shota Nunomura, Isao Sakata, and Koji Matsubara	4. 巻 10
2. 論文標題 Plasma-Induced Electronic Defects: Generation and Annihilation Kinetics in Hydrogenated Amorphous Silicon	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Applied	6. 最初と最後の頁 054006-1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.10.054006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shota Nunomura, Isao Sakata and Koji Matsubara	4. 巻 12
2. 論文標題 In-situ detection of interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction during plasma processing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Express	6. 最初と最後の頁 051006-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab128b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shota Nunomura, Isao Sakata and Koji Matsubara	4. 巻 9
2. 論文標題 Formation of electronic defects in crystalline silicon during hydrogen plasma treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 045110-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5089202	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 -

1. 著者名 Mickael Lozac ' h, Shota Nunomura, Hitoshi Sai, and Koji Matsubara	4. 巻 185
2. 論文標題 Passivation property of ultrathin SiO _x :H / a-Si:H stack layers for solar cell applicatio	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solmat.2018.05.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mickael Lozac ' h, Shota Nunomura, Hiroshi Umishio, Takuya Matsui and Koji Matsubara	4. 巻 58
2. 論文標題 Roles of hydrogen atoms in p-type Poly-Si/SiO _x passivation layer for crystalline silicon solar cell applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 050915-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab14fe	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara
2. 発表標題 In-situ monitoring of hydrogen plasma-induced electronic defects in silicon
3. 学会等名 The 2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara
2. 発表標題 Defect generation and annihilation in hydrogenated amorphous silicon
3. 学会等名 the 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 24) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara
2. 発表標題 Generation and annihilation kinetics of plasma-induced electronic defects in hydrogenated amorphous silicon
3. 学会等名 The Joint Conference of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~ 欠陥抑止半導体プラズマプロセスにむけ ~
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布村 正太、
2. 発表標題 シランプラズマ中の気相化学と表面反応
3. 学会等名 東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nunomura, I. Sakata, K. Matsubara
2. 発表標題 Defect kinetics in c-Si during ultrathin a-Si:H layer growth by PECVD
3. 学会等名 The 41st International Symposium on Dry Process (DPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布村 正太、中根一也、堤 隆嘉、松原 浩司、堀 勝
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~Arイオン照射の効果~
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~c-Siへの水素拡散と欠陥~
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 布村 正太
2. 発表標題 シリコンにおけるプラズマ誘起欠陥の発生と修復
3. 学会等名 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会223回研究会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~結晶シリコン上でのモニタリング~
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 ヘテロ接合太陽電池作製時における界面欠陥のその場評価
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~ 結晶シリコン内の水素と欠陥 ~
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shota Nunomura
2. 発表標題 High-efficiency silicon heterojunction solar cells ~ defect kinetics during solar cell fabrication~
3. 学会等名 Symposium on Advanced Solar Cells 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nunomura, M. Lozac'h, I. Sakata and K. Matsubara
2. 発表標題 Defect kinetics in high-efficiency silicon heterojunction solar cells
3. 学会等名 the 28th Annual Meeting of MRS-J (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布村 正太
2. 発表標題 水素プラズマ照射時の材料内欠陥のその場モニタリング
3. 学会等名 第35回 プラズマ・核融合学会 年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布村 正太、坂田 功、松原 浩司
2. 発表標題 プラズマ誘起欠陥：モニタリングと物理化学
3. 学会等名 第36回 プラズマプロセッシング研究会/第31回 プラズマ材料科学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	坂田 功 (Sakata Isao)	産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・招聘研究員 (82626)	
研究協力者	松原 浩司 (Matsubara Koji) (90202324)	産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・領域長補佐 (82626)	

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
---------	---------