

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410015

研究課題名(和文)最先端・次世代半導体デバイス実用化のためのハイドープSi表面の表面科学的研究

研究課題名(英文)Surface science of the highly doped silicon for the state of the art semiconductor devices in the next generation

研究代表者

松本 健俊(Matsumoto, Taketoshi)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：20390643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：リンやボロンのハイドープ層を硝酸酸化処理することにより、過剰にドーピングされた領域を除去し、欠陥を低減することにより、シリコン太陽電池の低コスト高効率化が可能である。表面構造の平坦性の向上により、さらなる特性向上も期待できる。また、リンやボロンのハイドープ層を恒久保存メモリの配線に利用する場合は、ハイドープ領域を表面より数nm下に形成するか、SiやSiO₂などの保護層を用いることで超長寿命化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Nitric acid oxidation of the highly P or B doped surface removed the excess doped region, and decreased defect densities, leading to high efficiency Si solar cells at low cost. Improvement of the surface flatness after the doping process will increase the efficiency of Si solar cells. In the case of the application of these highly doped materials to the wiring of the eternal memory instead of the Al wiring, the longer lifetime of the memory is expected by forming the highly-doped region in the subsurface or protecting this region with an SiO₂ layer.

研究分野：表面化学

キーワード：シリコン 硝酸酸化 表面パッシベーション ハイドープ キャリアライフタイム 界面準位密度 固
定電荷 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

Si 表面に緻密な硝酸酸化膜を形成し、結晶型シリコン太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる硝酸酸化パッシベーション法を開発している。光励起された電子とホールが Si 表面の欠陥 (Si ダングリングボンド) での再結合を抑制する要素技術である。しかし、太陽電池ウェハのドーピングプロセスにより、変換効率の向上率が異なり、その原因として、Si 最表面の高濃度のドーパントの影響が推測されている。

また、1000 年もつ恒久保存メモリ「デジタルロゼッタストーン」の開発も進めている。先進国各国の中央図書館、ハリウッド映画、公文書、データセンターなどでは、数年に一度、ハードディスクの書き換えを行う必要がある。この膨大な資源と電力を浪費をなくすためには、恒久保存メモリの実用化が急務である。デジタルロゼッタストーンは、SiN/SiO₂ 膜で完全密封したマスク ROM に、無線で電力供給とデータ受信を行う。そこで、AI より耐久性の高いハイドープ Si を用いた局所配線やこの表面の硝酸酸化膜による保護が期待される。

2. 研究の目的

P や B を高濃度 ($10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) で含むハイドープ Si 単結晶ウェハの表面の構造、特性および反応性について、表面科学的に解明する。ハイドープ Si 材料は、最先端および次世代半導体デバイスの研究・開発におけるブレークスルー (結晶型シリコン太陽電池表面のパッシベーション、1000 年以上の寿命をもつ恒久保存メモリ用の配線材料など) になると考えられている。これらのデバイスの実用化に必要な知見を得ながら、ハイドープ Si 材料の表面科学的研究を行う。

3. 研究の方法

1. ハイドープ Si 表面の作製

Si ウェハには、単結晶 Si 太陽電池表面に形成するテクスチャーのモデル表面となる Si(111)面、LSI や多結晶 Si 太陽電池のモデル表面にもなる Si(100)面、また、実際に用いられる太陽電池シリコン単結晶ウェハを用いて、ハイドープ層表面の特性を解析した。

ドーピング量は、太陽電池最表面および LSI 用配線として用いられる $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を目標値として、比較的新しい P₂O₅ および B₂O₅ を含むドーパント塗布液を用いた固相拡散法による表面近傍ドーピング、POCl₃ や BBr₃ を用いた気相拡散法による P や B の表面近傍、p 型 Si 太陽電池の裏面でよく使用される Al の固相拡散による表面近傍ドーピングを行った。

また、ハイドープ Si 単結晶表面の構造を、走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) で、ドーパントの分布を二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて観察した。

また、これまで、申請者が開発した Si 表面の欠陥準位を低減する硝酸酸化法 (加熱

共沸硝酸に浸漬する方法) を用いてパッシベーションした Si ウェハについて界面準位密度の低減効果について評価を行った。μ-PCD 法および QSSPC 法を用いて、少数キャリアライフタイム測定および implied V_{oc} により再結合中心の増減を評価した。

4. 研究成果

B ハイドープシリコン単結晶ウェハと気相拡散法により B ドープしたシリコンウェハのドーパントの分布を SIMS を用いて観察した。ハイドープシリコン単結晶ウェハでは、2 μm の深さでも均一に B が存在していた。一方、気相拡散法によりドーピングしたシリコンウェハでは、表面から 0.3 μm より深い所では、ドーピング量が減少する (図 1) が、フッ硝酸で 1min エッチングするだけで、最表面の濃度は約 10% 減少し、表面近傍からドーパント濃度が減少していた。フッ硝酸エッチングの時間を 2 min にしてもドーパント密度の減少はわずかであり、表面のハイドープ層を選択的にエッチングできた。固相拡散法でも類似の結果を得た。

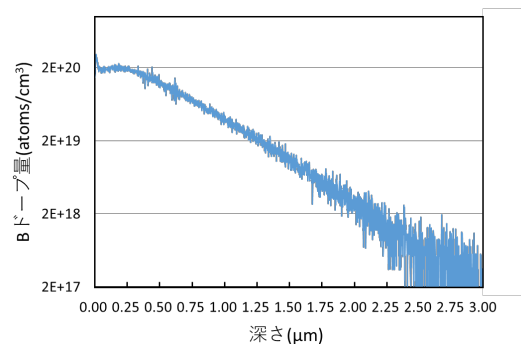


図 1 SIMS により観測された気相拡散法によりドーピングした Si ウェハ表面での B の分布

この条件を用いて、気相拡散法により B ドープしたシリコンウェハ最表面をエッチングし、硝酸酸化法によって表面をパッシベーションし、SiN 膜を堆積した。さらに、430 °C で低温アニールし、SiN 膜中の水素を用いて、Si/SiO₂ 界面に存在する Si ダングリングボンドを水素終端した後に、μ-PCD 法を用いて少数キャリアライフタイムを測定した。シリコンウェハの少数キャリアライフタイムは、フッ硝酸中でエッチングを行っていないウェハでは 24 ~ 28 μs であったが、この表面をフッ硝酸中でエッチングを行うことにより、31 ~ 41 μs まで増加した。この結果から、最表面の B 濃度が高いと、この B ハイドープ層やこれと硝酸酸化膜の界面に、再結合中心が多いことが分かった。

実際に用いる表面に texture の形成された結晶型シリコン太陽電池ウェハのシリコン界面の特性の評価を行った。太陽電池に用いるテクスチャーウェハを用いて、P をハイドープした p 型シリコンウェハおよび P および B をハイドープした n 型シリコンウェハ表面

に硝酸酸化膜を形成し、ポスト熱酸化した後、Si/SiO₂界面の欠陥であるSi ダングリングボンドを消滅させるために水素中アニールを行い、Si/SiO₂界面特性の評価を行った。p⁺-Si/n-Si/p⁺-Si、n⁺-Si/n-Si/n⁺-Si および n⁺-Si/p-Si/n⁺-Si 構造に対し、硝酸酸化処理を行うことにより、シート抵抗が増加し(図2)、少数キャリアライフタイムが増加(図3)した。これは、Si表面のハイドープ層が除去されるとともに、Si/SiO₂界面特性が大きく改善されることを示している。また、温度依存性は見られるもののポスト熱酸化処理後の少数キャリアライフタイムは、硝酸酸化処理を行った方が5~70%向上した。これは、硝酸酸化膜のSi/SiO₂界面の良好な特性が、ポスト熱酸化後も維持され、界面準位密度の低減に極めて効果的であることも分かった。特に、Bをハイドープしたn型シリコンウェハ表面では、少数キャリアライフタイムの向上が著しかった。これは、シリコン表面にボロンリッチ層が形成され、これが、再結合中心として働くため、硝酸酸化により、低抵抗のボロンリッチ層が効果的に酸化・溶解することにより除去されたためであると考えられる。

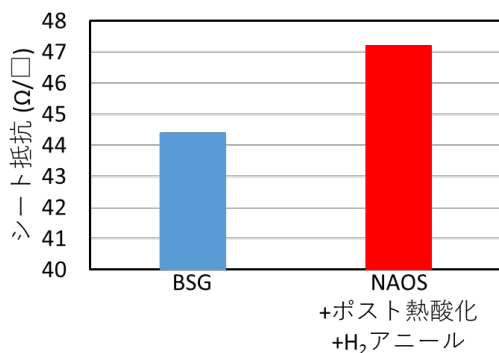


図2 Bを気相拡散法によりドーブしたSi表面でのシート抵抗。BSG除去前と、BSGをHFで除去後に硝酸酸化(NAOS)・ポスト熱酸化処理した表面の比較。

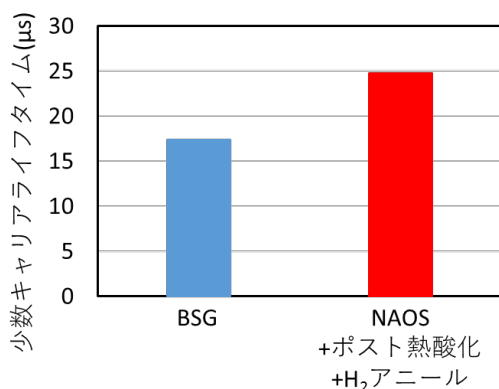


図3 Bを気相拡散法によりドーブしたSi表面での少数キャリアライフタイム。BSG除去前と、BSGをHFで除去後に硝酸酸化(NAOS)・ポスト熱酸化処理した表面の比較。

また、p型Siウェハ上で硝酸酸化したものとそうでないものを、ポスト熱酸化後、水素処理をし、表面にAlドット電極、裏面に全面Al電極を形成し、コンダクタンス電圧曲線を測定し、Si/SiO₂界面での界面準位密度を評価した。これにより、界面準位密度が10%以上も低減することが分かった。また、電気容量電圧特性から固定電荷密度も求めたが、硝酸酸化膜の有無で明瞭な変化は見られなかった。このため、硝酸酸化膜は、p型およびn型の両シリコンウェハ表面のパッシベーションに非常に有効であることを明らかにした。

さらにp型太陽電池の実際の構造により近い、保護膜とパッシベーション膜を兼ねたSiN最外層を形成した、Si/SiO₂/SiN構造を作成し、その評価も行った。Siウェハには、両面にtexture構造を形成した太陽電池用単結晶Siウェハを用い、POCl₃中で両面にPのハイドープ層を形成したものをを用いた。この場合、電極印刷後の焼成で、SiN膜中に含まれるH原子が、Si/SiO₂界面に移動し、この界面に存在するSiダングリングボンドをH終端することにより、Si/SiO₂界面準位密度が低減することが期待される。このSiO₂層を硝酸酸

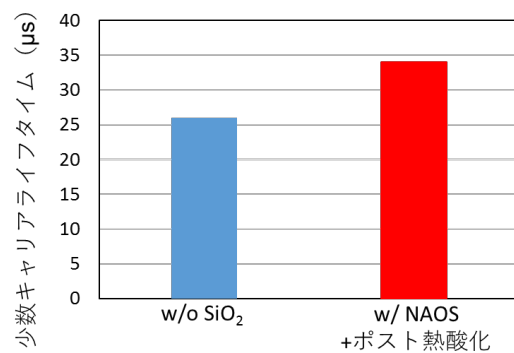


図4 SiN/n⁺Si/p-Si/n⁺-Si/SiN構造とSiN/SiO₂/n⁺Si/p-Si/n⁺-Si/SiO₂/SiN構造の少数キャリアライフタイム。SiO₂層は、硝酸酸化(NAOS)処理とポスト熱酸化処理により形成した。

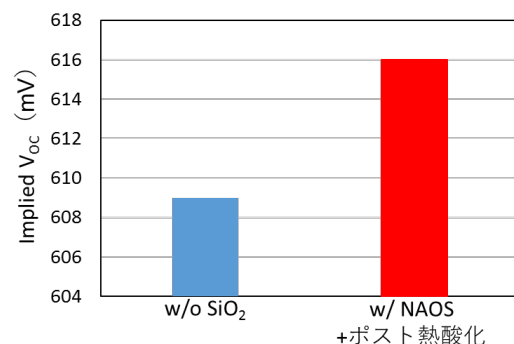


図5 SiN/n⁺Si/p-Si/n⁺-Si/SiN構造とSiN/SiO₂/n⁺Si/p-Si/n⁺-Si/SiO₂/SiN構造のimplied V_{oc}。SiO₂層は、硝酸酸化(NAOS)処理とポスト熱酸化処理により形成した。

化処理により形成し、ポスト熱酸化することにより形成し、電極焼成時と同じ温度プロファイルで焼成すると、ライフタイムも $\text{implied } V_{oc}$ も大きく向上した。また、同様な結果が、B をハイドープした n 型 Si ウェハ上でも観測された。これらの結果は、ハイドープ層表面の硝酸酸化処理、ポスト熱酸化処理および SiN 膜の堆積という量産プロセスに適應できるプロセスにおいても、硝酸酸化処理がハイドープシリコン表面の改質に有効であることを示唆した。

Al を用いたハイドープ層の形成も試みた。Al ペーストを印刷し、焼成することでハイドープ層を形成し、余分な Al を塩酸で除去した。p-Si ウェハ上では、B ハイドープ層を形成することにより、少数キャリアライフタイムの向上が見られたが、硝酸酸化膜や SiN 膜を用いたパッシベーション膜を形成した p-Si ウェハ上のものと比較すると、少数キャリアライフタイムは減少した。そこで、局所的に Al をドープする方法により、表面近傍での再結合中心の低減を行うことが重要であることが示唆された。そこで、Al ペーストを局所的に印刷し、この表面での分光学的測定を行い、測定結果の解析を継続中である。

さらに、STM を使い、HF エッチングにより自然酸化膜を除去した後の B ハイドープシリコン単結晶ウェハの表面構造の観察と走査型トンネル分光 (STS) 測定を行った。原子レベルで平坦な表面が観測できた。しかし、場所によって、STS が異なることが分かった。さらに、片面鏡面研磨した n 型 Si (111) 単結晶ウェハを太陽電池の texture 表面のモデル表面とするため、表面のシート抵抗が $60 \Omega / \square$ になるように、 POCl_3 を用いて P をハイドープしたシリコンウェハを作成した。フッ化水素酸でこの表面上の PSG を除去した後、表面

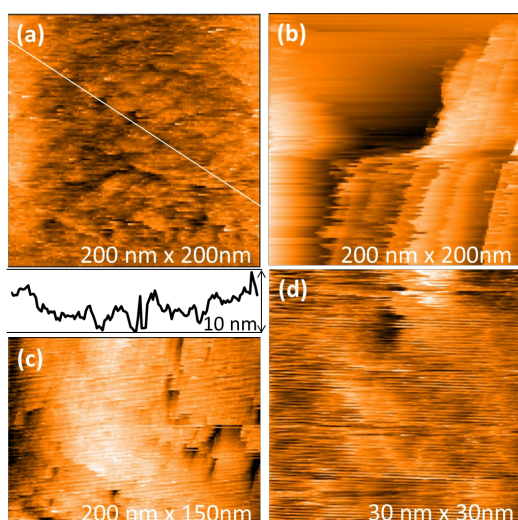


図6 POCl_3 中で P をハイドープした Si (111) ウェハ表面の STM 像。(a) 典型的なピット構造と白線での断面。(b) ステップバンチング。(c) テラス上に散在する深さ ~ 10 nm のピット構造。(d) テラス上の拡大像。

の構造を STM を用いて観察した(図6)。10 nm から原子レベルの凹凸やステップバンチングが、Si ウェハ表面上に観察された。界面の平坦性を向上させることにより、さらなる太陽電池特性や配線特性の向上を期待できることを明らかにした。

デジタルロゼッターストーンの配線の耐水性の強化を目指し、ハイドープ層の表面の加熱硝酸酸化処理を試みたが、B をハイドープしたウェハ表面では、抵抗値が減少したため、抵抗値が低い B リッチ層が硝酸酸化処理により除去されると考えられる。そこで、P および B のイオン注入法により、表面ではなく subsurface にハイドープ層を形成する、あるいは、気相・固相拡散により形成したハイドープ層を形成した後、CVD-SiO₂ 層などを堆積して保護し、硝酸酸化法により、Si/SiO₂ 界面を改質するなどの方法を用いた方が、低抵抗で長寿命のハイドープ層を形成できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

T. Matsumoto, Hiroki Nakajima, Daichi Irishika, Takaaki Nonaka, Kentaro Imamura, Hikaru Kobayashi, Ultrathin SiO₂ layer formed by the nitric acid oxidation of Si (NAOS) method to improve the thermal-SiO₂/Si interface for crystalline Si solar cells, submitted to Appl. Surf. Sci.

T. Matsumoto, R. Hirose, F. Shibata, D. Ishibashi, S. Ogawara, H. Kobayashi, Nitric acid oxidation of Si method for improvement of crystalline Si solar cell characteristics by surface passivation effect, Sol. Energ. Mat. Sol. C. Vol. 134, 2015, 298-304.

DOI: 10.1016/j.solmat.2014.11.040.

F. Shibata, D. Ishibashi, S. Ogawara, T. Matsumoto, C.-H. Kim, H. Kobayashi, "Improvement of minority carrier lifetime and Si solar cell characteristics by nitric acid oxidation method", ECS J. Solid State Sci. Technol., Vol. 3, No. 7, 2014, Q137-Q141.

DOI: 10.1149/2.024406jss.

H. Ochi, T. Ohta, A. Yamanaka, H. Watanabe, Y. Kondo, N. Tokuda, H. Taguchi, T. Matsumoto, T. Akai, H. Kobayashi, S. Imai, "Sealed mask ROM wafer with 5 mm magnetic resonant coupling for long-term digital data preservation", 26th IEEE International System-on-Chip Inference, Sep. 4-6, 2013, Erlangen,

Germany, P7-1-5.

〔学会発表〕(計 7 件)

T. Matsumoto, R. Hirose, H. Nakajima, D. Irishika, T. Nonaka, K. Imamura, H. Kobayashi, “Improvement of crystalline silicon solar cells by the nitric acid oxidation (NAOS) method”, Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science - Solar Renewable Energy News IV (SURFINT-SREN IV), November 23-26, 2015, Florence, Italy. (Invited.)

松本健俊, 中島寛記, 入鹿大地, 野中啓章, 今村健太郎, 小林光, 硝酸酸化膜による結晶型シリコン太陽電池の高効率化, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2015年9月13日~16日.

松本健俊, 廣瀬諒, 小林光, “硝酸酸化膜を用いるアンモニアプラズマによる基板 Si の直接窒化防止とシリコン太陽電池の効率向上”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日~20日.

中島寛記, 入鹿大地, 野中啓章, 今村健太郎, 松本健俊, 小林光, 硝酸酸化法による Si 表面の新規パッシベーション方法, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日~20日.

廣瀬諒, 松本健俊, 小林光, 硝酸酸化法によるシリコン表面のパッシベーションと単結晶, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2014年3月17日~20日.

T. Matsumoto, M. Maeda, T. Akai, S. Imai, H. Kobayashi, Nitric acid oxidation of Si (NAOS) method for application to thin film transistors (TFT), eternal memory “digital Rosetta Stone”, and Si solar cells, 7th Solid State Surfaces and Interfaces, Nov. 25-28, 2013, Smolenice, Slovakia. (Invited.)

松本健俊, 赤井智喜, 今井繁規, 小林光, “恒久保存メモリ「デジタルロゼッタストーン」の加速耐湿性試験による保護膜の評価”, 第74回応用物理学会学術講演会, 2013年9月16日~9月20日, 京都.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 健俊 (MATSUMOTO, Taketoshi)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 20390643