

液体原料 SiON 膜による表面パッシベーションに関する研究

Study on Liquid Source SiON Surface Passivation

東京工業高等専門学校 電子工学科 5年 環境エネルギー研究室
島村誓人
指導教員 永吉浩

キーワード：液体原料，パーヒドロポリシラザン，電界効果パッシベーション

1. はじめに

パッシベーション処理とは、半導体素子の表面保護膜を作る工程のことをいい、不純物や界面のダングリングボンドによるトラップの影響を和らげる目的があり、半導体素子の性能を左右する重要な工程である。従来のパッシベーション法であるプラズマCVD法による窒化シリコンやアモルファスシリコン、熱酸化膜は、プロセスコストが高く太陽電池の価格を引き上げる要因となっている。本研究では、パーヒドロポリシラザン(以後 PHPS)に注目しており、安価で効果的な表面パッシベーションを実現できる可能性がある。PHPS は、 $-\text{SiH}_2\text{-NH}-n$ を単位とした有機ケイ酸塩ポリマーで、空気中 450°C以下の熱処理によって、雰囲気中の H₂O と反応し純粋な SiO₂ に変化する：



また、スピントコートやスプレーコートによって、簡単に基板上に塗布することができる。

先行研究では、空気中、水蒸気中における熱処理を行い、水蒸気中 600°C の環境において熱処理を行った際に 3ms のライフトайムが得られ、良質なパッシベーション効果が確認できた。^[1] これは熱処理中に反応が十分に行われず酸化膜内に Si-N 結合が残留した結果、酸化膜中に多くの正の電荷が蓄積し電界効果パッシベーションが生じたためだと考えられる。

電界効果パッシベーションとは、酸化膜内の電荷によって、界面付近に多数キャリアを蓄積、少数キャリアを界面から排斥することによって、界面における再結合割合を減少させる効果である。図 1 に N

型半導体における電界効果パッシベーションの図を示す。

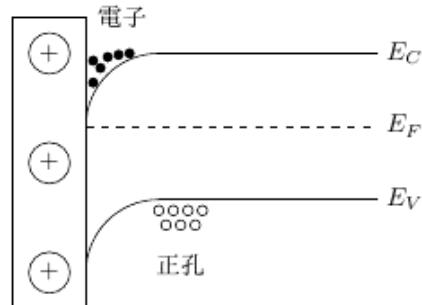


図 1:N 型半導体における電界効果パッシベーション

図のように、N 型半導体においては、酸化膜内に正電荷を含ませることによって、界面における電子の結合相手（正孔）を排斥し再結合割合を減少させることができる。

本研究では、NH₃ 雰囲気中熱処理を行う。NH₃ 雰囲気中で熱処理することにより、反応式 (1) の N 脱離反応を抑えてより多くの残留窒素を含んだ状態にすることができる。膜中に残留した N 原子は正のチャージを持つ傾向があり、安定な電界効果パッシベーションが期待される。

2. 実験

実験は界面特性を評価するための測定環境整備と、実際にパッシベーション処理をしたサンプルの作製を並行して進めている。

2-1 サンプル作製

結晶シリコンパッシベーション処理実験の工程を以下に示す。

1. ウェハーカット
2. RCA 洗浄
3. スピンコートによる PHPS 塗布
4. NH₃雰囲気中における熱処理

シリコン表面は汚れに敏感であるために、RCA 法によって慎重に表面クリーニングを行い、PHPS をスピンコートして乾燥し PHPS の溶剤（キシレン）を除去する。その後 400°C以上の熱処理を行う。酸化膜の厚さは、回転数、開店時間、PHPS の濃度に依存する。アンモニア雰囲気で処理する場合は、図 2 に示す石英管ヒータ内にアンモニアを流し、熱処理を行う。

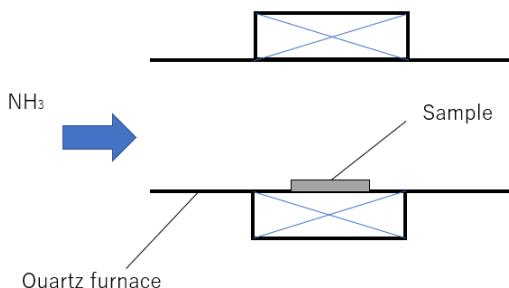


図 2:サンプルの熱処理

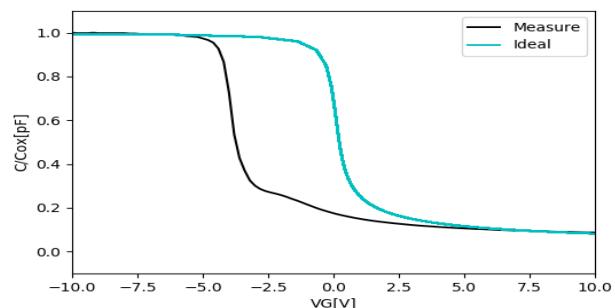
2-2 界面特性評価システムの構築

パッシベーション効果は、界面準位密度と実効ライフタイム測定で評価する。さらに SRH モデルにより界面準位密度から表面再結合割合を算出する。今回は SiON 膜形成実験に先立ち、Terman 法による界面準位密度評価のためのプログラムを作製した。Terman 法は、高周波測定を行ったサンプルの C-V 曲線と理想 C-V 曲線の傾きの差から界面準位密度を導く方法である。プログラムは Python により作製を行った。測定は、作成したサンプルを水銀プローブに設置し、1Mhz C-V 測定器 HP4280A を用いて、C-V 曲線を測定する。データは PC と GPIB 通信を行い取得する。取得したデータを基に、作成したプログラムで界面準位密度を求める。プログラムは以下のフローで界面準位密度を求める。

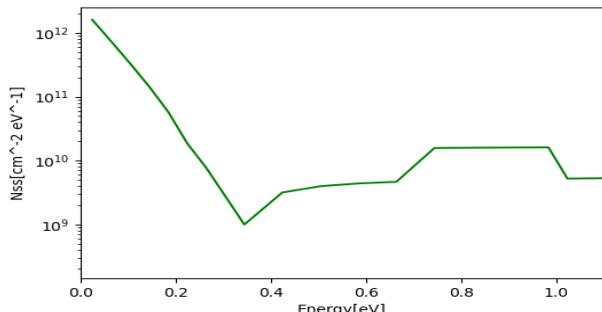
1. 作製したサンプルの C-V 特性測定
2. 不純物密度等の条件を基に理想 C-V 曲線を計

- 算
3. 1,2 で求めたデータをそれぞれ正規化し界面準位密度を計算する

図 3 に熱 CVD 法 SiO₂ でパッシベーションを行ったサンプルの CV 特性と理想曲線を示す。



(a) 正規化した C-V 曲線



(b) 界面準位密度

図 3:サンプルの測定結果

図 3(b)より、熱 CVD 法において $10^{10}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ オーダーの界面準位密度が得られ、一般的な良質界面特性の値と一致した。従って、プログラムは正常に動作していると考えられる。

3. まとめと今後の課題

SION 膜を形成するための実験環境を整え、界面準位特性を確認するための測定プログラムを構築した。今後は SiON 膜、SiO₂膜を PHPS より作製し膜質及びパッシベーション効果についての各種評価を行う。

参考文献

- [1] Hiroshi Nagayoshi, Chihiro Hagiwara. In:Energy Procedia 77 (2015);822-826