

Title	シアン処理によるシリコン材料の界面制御と半導体デバイスの高性能化
Author(s)	高橋, 昌男
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 122, p. 8-14
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12011
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

シアン処理によるシリコン材料の界面制御と 半導体デバイスの高性能化

産業科学研究所 高橋 昌 男 (内線8451)

E-mail: takahasi@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

パソコンや携帯電話などの情報機器や身の回りの様々な電子機器の中に使われている大規模集積回路 (LSI)、その中で最も重要な基本構造が、金属-酸化物-半導体 (MOS) 構造である。集積度の増大に伴い、2005年には1.3nm以下の膜厚のSiO₂膜が利用されると予想されており^[1]、このような半導体デバイスにおいては、酸化物と半導体界面に存在するわずか1%モノレイヤー以下の界面準位が、デバイスの性能劣化や信頼性低下などを引き起こす^[2]ことが問題となっている。このような界面準位は、1) 水素雰囲気中250~450℃での加熱^[3,4]または、2) 窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気中での高温熱処理^[5]により消滅されている。しかしながら、1)、2)共に次のような問題点が指摘されている。すなわち、1)ではシリコンダングリングボンドと水素の反応で生じたSi-H結合がそれほど強固ではなく、550℃以上の加熱や放射線照射によってSi-H結合が切断され、再び界面準位が生成する。2)では、900℃以上の高温を必要とし、浅い接合の破壊や別の欠陥生成などの要因となる。

我々は、シアン化物 (CN⁻) イオンが金属原子と強く結合する性質を利用し、金属類似の結合性を有するシリコンダングリングボンドをCN⁻イオンと反応させて界面準位を消滅させる、「シアン処理」を開発している^[6-11]。本稿では、シアン処理により界面準位を消滅することによって、MOS構造におけるリーク電流密度を低減できることや、シリコン系太陽電池の光電変換効率特性を向上できることを紹介する。

2. シアン処理とは

我々が開発している「シアン処理」とは、シリコン材料をKCN溶液に浸漬し、超純水でリンスするだけの簡便かつ室温で行える方法である。用途に応じて2種類の方法 [1) 水溶液シアン処理^[6,9]と2) クラウンエーテルシアン処理^[10,12]] を開発している。1)では、シリコン材料を0.1~1Mの任意のKCN水溶液中に2秒~2分間浸漬し、その後沸騰水中で数秒ないし数分間洗浄する。この方法では、CN⁻イオン濃度を任意に設定できるが、極微量のK⁺イオンがシリコンやSiO₂膜中に残留するため^[10]、K⁺イオンによる汚染があまり問題とならない太陽電池などへの利用に適している。一方、2)のクラウンエーテルシアン処理では、KCN水溶液とクラウンエーテル (18-クラウン-6) キシレン溶液を十分に混合した後に分離したキシレン溶液中を用いる。18-クラウン-

6分子は、 K^+ イオンの捕獲剤として用いられる化合物であり、分子中心の0.27nmの空孔に直径0.266nmの K^+ イオンが捕獲されることで K^+ イオンがシリコン材料に直接接触することを防止できる^[10]。キシレンが非極性溶媒であるために、溶液中のCN⁻濃度は高められないが、 K^+ イオンによる汚染を極端に嫌うLSIのMOSダイオードやTFTの処理には適している。

3. MOSダイオードの電気特性向上

SiO_2/Si 界面準位密度は、ACコンダクタンス法によるコンダクタンス-電圧 (G-V) 特性やバイアス電圧印加時のX線光電子分光法 (XPS)^[13-15]から求めることができる。ここでは、電気特性から求めた結果を紹介する。図1に、ACコンダクタンス法で測定したG-V特性からトンネル電流の影響を除去した結果を示す^[12]。試料は、RCA洗浄した抵抗率 $\sim 1 \Omega cm$ のn型Si(100)ウェーハを650℃の酸素中でおよそ2.3nmの SiO_2 膜を形成し、その上にAl電極を真空蒸着して作製した、 $\langle Al/SiO_2/n-Si(100) \rangle$ MOSダイオード [曲線(a)] である。 $-0.4V$ 付近に大きなACコンダクタンスのピークが観測される。一方、650℃の酸素中で加熱する前にクラウンエーテルシアン処理を施した試料 [曲線(b)] では、同じ電圧付近のピーク面積が10%程度まで減少している。このことは SiO_2/Si 界面準位密度が1/10程度に減少したことを表している。この界面準位密度の減少は次に示すように、LSIにおいて非常に重要な問題であるMOSダイオードのリーク電流低減をもたらしている。なお、バイアス印加時のXPS測定で求めた界面準位スペクトルからも、シアン処理による SiO_2/Si 界面準位の低減が確認されている^[8,9]。

図2に、同じMOSダイオードの電流-電圧 (I-V) 特性を示す。シアン処理を施さないMOSダイオード [曲線(a)] ではリーク電流密度が高く、ゲート電圧が+1V (順バイアス) [-1V (逆

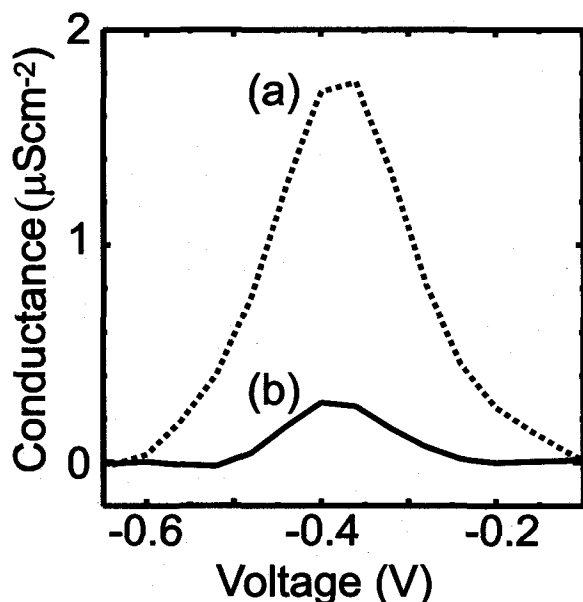


図1 $\langle Al/SiO_2/n-Si(100) \rangle$ MOSダイオードのコンダクタンス-電圧特性。電流-電圧特性から求めたトンネル電流によるコンダクタンス成分を差し引いてある。(a)シアン処理無し、(b)クラウンエーテルシアン処理有り。

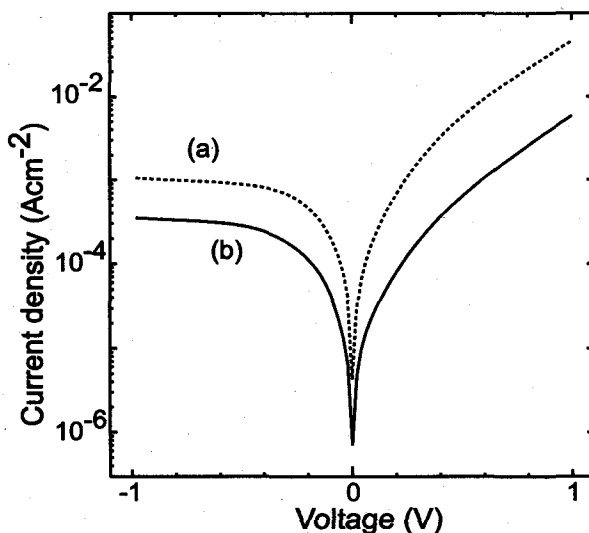


図2 $\langle Al/SiO_2/n-Si(100) \rangle$ MOSダイオードの電流-電圧特性。(a)シアン処理無し、(b)クラウンエーテルシアン処理有り。

バイアス)) の時のリーク電流密度は、 $4.5 \times 10^{-2} \text{Acm}^{-2}$ [$1.1 \times 10^{-3} \text{Acm}^{-2}$] であった。クラウンエーテルシアン処理を施すこと [曲線(b)] でリーク電流が減少し、順方向バイアス電圧 (+1 V) で約 1/8 に、逆方向バイアス電圧 (-1 V) では約 1/3 になった^[12]。

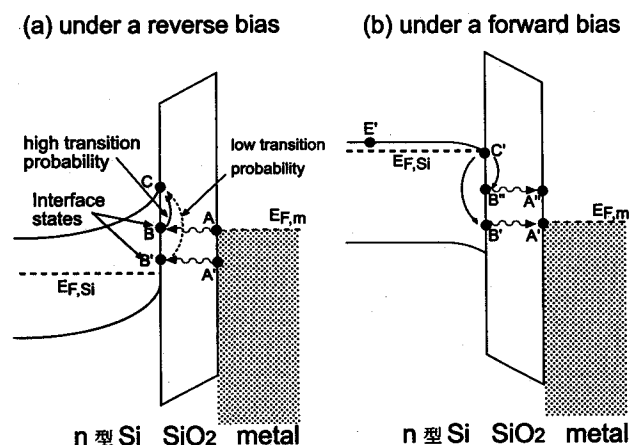


図3 界面準位が存在する場合の電流リーク機構：(a)逆バイアス状態、(b)順バイアス状態。

界面準位を介したリーク電流機構は、次のように考えられる (図3参照)。逆バイアス状態では [図3(a)]、金属のフェルミ準位 ($E_{F,m}$) 近傍の電子が SiO_2 膜を通過して界面準位 (図の準位 B) にトラップされ、その電子が熱的に励起されてシリコンの伝導体 (C) に注入されると、リーク電流となる。 $E_{F,m}$ よりも低いエネルギーに存在する電子も同様に SiO_2 膜を通過して界面準位 (B') にトラップされ得るが、この電子をシリコン伝導帯に注入するためには高いエネルギーを必要とするので遷移確率が低

く、リーク電流には殆ど寄与しない。このように、逆バイアス状態では金属のフェルミ準位近傍に存在する界面準位のみがリーク電流増加の原因となる。一方、高い順方向の電圧を印加して蓄積状態にすると [図3(b)]、シリコンバルク内の電子は、エネルギー障壁無しで界面準位にトラップされる。ここで、 $E_{F,m}$ よりも高いエネルギー位置に存在する界面準位にトラップされた電子は、 SiO_2 膜を通過して金属側に達し、リーク電流となる。つまり、順バイアス状態では、金属のフェルミ準位よりも高いエネルギー位置に存在する界面準位は全てリーク電流増加の原因となる。

クラウンエーテルシアン処理によって順バイアス状態のリーク電流密度が約 1/8 まで低減したのに対して、逆バイアス状態のリーク電流密度は約 1/3 に減少するに止まったことは、上述の考察とよく対応している。

4. 単結晶シリコン太陽電池の光電変換特性向上

界面準位の消滅によって、太陽電池の光電変換特性も改善できる。図4には、〈Indium Tin Oxide (ITO)/ SiO_2 /n-Si〉 MOS 型太陽電池の光電流密度-光起電力 ($I_{ph}-V_{ph}$) 曲線を示す^[11]。この太陽電池は、n-Si (100) ウェーハをアルカリ溶液でエッチングすることで、Si (111) が露出したマツトテクスチャー面を有する。マツトテクスチャー面では、表面で反射した光が再びシリコンに入射するために反射率が低くなり、光電流密度が増加する。疑似太陽光 (AM1.5, 100mWcm^{-2}) 照射下で測定した短絡光電流密度は約 40mAcm^{-2} であり (図4)、これは理論値の約 45mAcm^{-2} の 9 割に達する。

一方、マツトテクスチャー面では Si (111) が露出しているために界面準位密度が高い。界面準位の存在によって、次のような影響が生じる。すなわち、光照射で生成した正孔-電子対が界面準位を介して消滅し、界面再結合電流が増加する。また、界面準位への電荷の蓄積に伴うシリコン中のバンドベンディング減少により、熱電子放出機構による暗電流密度が増加する。開放光起電力 (V_{oc}) は、光電流密度 (J_{ph})、逆方向飽和暗電流密度 (J_{dark}^0) を用いて、次式で与えられる^[16]。

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e} \times \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{dark}^0} + 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 n は理想因子である。式(1)から、 V_{oc} を増加させるためには暗電流密度を減少させる必要があることが分かる。シアン処理を施していない太陽電池 [曲線(a)] では、 V_{oc} が低い。SiO₂膜作製前に水溶液シアン処理を施すこと [曲線(b)] で V_{oc} が約80mV増加した。式(1)において $n = 1$ とすると、 V_{oc} が80mV増加するためには J_{dark}^0 が1/20に減少する必要がある。この減少は、SiO₂/Si 界面準位の消滅によって、界面再結合電流密度が減少し、またシリコンバンドベンディングが増加することによる熱電子放出電流密度が減少したためと考えられる。また、シアン処理を施すことで、 pn 構造を有していない単純構造の太陽電池であるにもかかわらず16.2%の高いエネルギー変換効率が得られている。

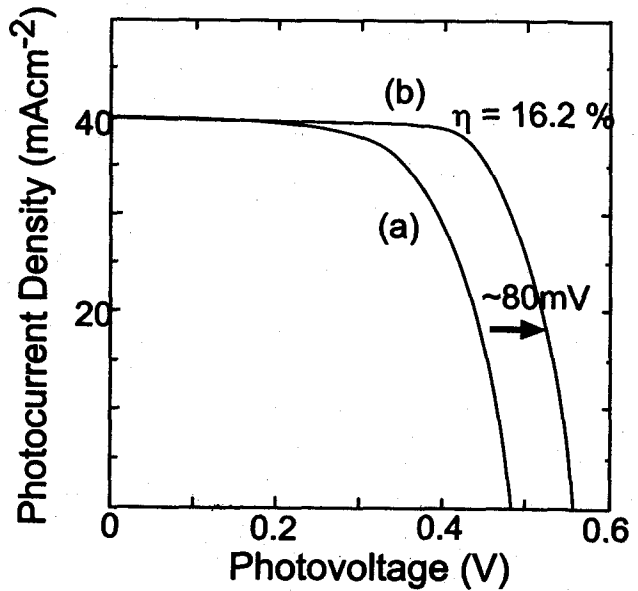


図4 マットテクスチャー面を有する Si (100)を用いた、〈ITO/SiO₂/n-Si〉MOS型太陽電池の光電流-光起電力曲線。(a)シアン処理無し、(b)水溶液シアン処理有り。

5. シアン処理で生成する Si-CN 結合の安定性

シアン処理による界面準位消滅を理論的に説明するために、図5に示すクラスターモデルを用いて、密度汎関数法による第一原理計算を行った。SiO₂/Si 界面のシリコン原子にダングリングボンドが存在する場合 [図5(a)]、ミッドギャップ

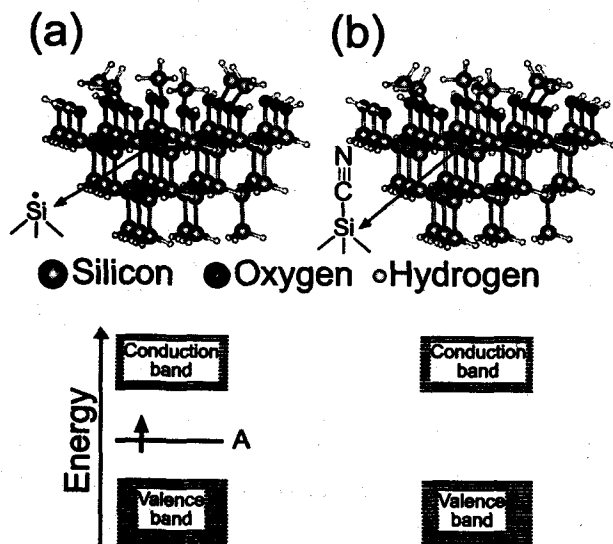


図5 第一原理計算に用いたクラスターモデルと計算されたエネルギー準位図：(a)界面のシリコン原子にダングリングボンドが存在するモデル、(b)界面のシリコンダングリングボンドに Si-CN 結合が生成したモデル。

近傍に電子が1つ収容されたエネルギー準位が存在する (図中の A)。この準位の波動関数がダングリングボンドシリコンに局在化していることから、この準位がシリコンダングリングボンド界面準位であることが分かった。一方、このクラスターに CN⁻イオンを近づけると、CN⁻イオンはシリコンダングリングと結合して Si-CN 結合を形成した [図5(b)]。Si-CN 結合が形成すると、シリコンのバンドギャップ内にはエネルギー準位が存在せず、界面準位が消滅した。本計算からは、CN⁻イオンが炭素原子を介してシリコン原子と結合し、Si-CN 結合は直線的であること、さらに Si-CN 結合の結合エネルギーは4.5eV と、Si-H 結合の結合エネ

ルギーの3.1~3.5 eV^[17]よりも1 eV以上も大きいことが分かった。

シアン処理後に窒素中で800℃まで加熱してもシアン処理の効果が消失せず、シアン終端化界面が従来の水素終端化界面よりも高温まで安定であることや、紫外光を含んだ光による長時間の照射後でもシアン処理効果が消失せず、光照射に対してもシアン終端化界面が安定であることを実験的に見いだしている^[6,18]。これらの実験事実はSi-CNの持つ大きな結合エネルギーに起因するものと考えられ、従来の水素処理では達成できない、シアン処理の大きな利点を示している。

6. アモルファスシリコン太陽電池の光電変換特性向上

シリコン系太陽電池の中でも、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池が注目されている。これは、a-Siの可視・紫外光領域の吸収係数が結晶シリコンよりも大きく0.5 μm以下の膜厚で十分に太陽光を吸収でき、製造コストが下げられるためである。しかしながら、a-Si太陽電池のエネルギー変換効率率は結晶シリコン太陽電池よりも低く、光照射により変換効率が15~25%減少する光劣化の問題がある。この光劣化は、a-Si太陽電池のp層とn層に挟まれたi層中で、光照射に伴って欠陥準位が生成することによる^[19]。この問題は、a-Si太陽電池を大規模発電用に用いるために解決すべき非常に重要な問題である。

シアン処理によりダングリングボンドなどの欠陥にCN⁻イオンが反応して強固なSi-CN結合が形成される。図6に、ダングリングボンドや光照射によって欠陥に変化し得る欠陥前駆体を持つa-Si [図6(a)]へのシアン処理を模式的に示した。CN⁻イオンは、欠陥だけではなく欠陥前駆体とも反応してSi-CN結合を形成すると考えられる。シアン処理を施さない場合、光照射によって欠陥前駆体から欠陥が生成する [図6(b)]。シアン処理により欠陥準位や欠陥前駆体がSi-CN結合で終端化されると、光照射を行っても欠陥は生成しない [図6(d)]と期待できる。

図7には、透明導電性酸化物 (Transparent Conductive Oxide, TCO) 膜上に成膜したpin型

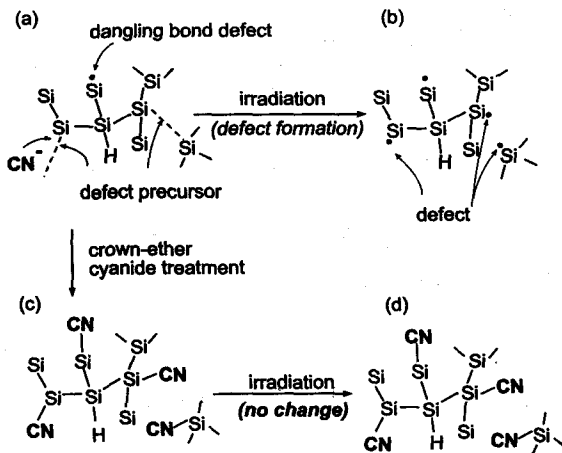


図6 光照射に伴うa-Si膜の構造変化の模式図。シアン処理によりダングリングボンドや欠陥前駆体がSi-CN結合に置き換えられると、光照射を行っても欠陥が生成しない。

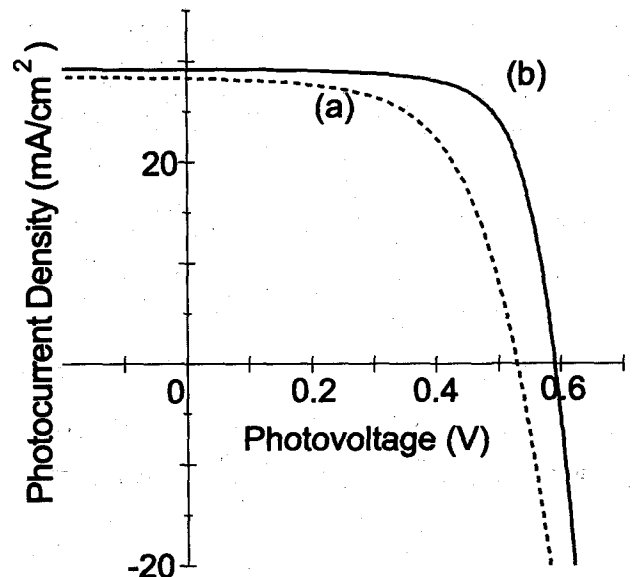


図7 <Al/pin-アモルファスシリコン/TCO>太陽電池の光電流-光起電力曲線。(a)シアン処理無し、(b)シアン処理有り。

a-Si:H 薄膜太陽電池におけるシアン処理効果を調べた結果を示す^[20]。水溶液シアン処理を施すこと [図 7 (b)] で、エネルギー変換効率が6.4%から8.2%に増加した。太陽電池特性の向上は、シアン処理によって光劣化前に存在する欠陥準位が消滅したことによると考えられる。光照射による劣化試験を行ったところ、シアン処理を施していない a-Si:H 太陽電池では変換効率が5.2%に低下した。シアン処理を施した太陽電池でも変換効率が6.3%と照射前と比べると幾分低下したが、なおシアン処理を施していない太陽電池よりは大きな変換効率である。これは、シアン処理によって形成された Si-CN 結合は光照射によって切断されないが、今回行ったシアン処理では *i* 層の上に *n* 層が存在するために、膜深くに存在する欠陥準位の前駆体が消滅できず、光照射によって *i* 層内に存在する欠陥準位前駆体から欠陥準位が生成したことによって光劣化を起こしたと考えられる。今後、*i* 層奥深くの欠陥準位の前駆体を効果的に消滅させた *pin* 型太陽電池を作製することで、このような光劣化をも防止できるものと考えている。

7. おわりに

シリコン中やシリコン界面に存在する界面準位や欠陥準位を消滅させる、簡便で新しい“シアン処理”を紹介した。シアン処理では、シアン化物を含む溶液中にシリコン材料を浸漬するだけで、CN⁻イオンが界面準位や欠陥準位と選択的に反応して Si-CN 結合が生成する。生成した Si-CN 結合は、4.5eV と大きな結合エネルギーを持ち、非常に強固で加熱や光照射でも切断されない。シアン処理法を MOS ダイオードや太陽電池に適用すると、リーク電流密度の低減やエネルギー変換効率の向上が達成できる。

シアン処理は、人間にとって猛毒であるシアン化物を用いて、半導体デバイスにおける毒である界面準位や欠陥準位を制する方法である。半導体産業においては、シアン化物に勝るとも劣らない毒物を使用しており、危険な物質を使うデメリットよりも使用することで得られるメリットを重視したいと考えている。解決しないといけない問題点や未解明な部分が多くあり、シアン処理は新規の化学結合を用いた界面準位や欠陥準位の消滅法としてまだ端緒についたばかりといえよう。今後、処理方法を改良し、また適用できる対象物を拡大して、種々半導体デバイスの改良に貢献できるような展開を望んでいる。

謝辞

本研究の一部は、戦略的基礎研究推進事業 (CREST) ならびに新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) および21世紀 COE プログラムの援助を受けて行われた。

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2001 Edition.
- [2] E.H. Nicollian, J.R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconducot) Physics and Technology", John Wiley & Sons, New York (1982).
- [3] M.L. Reed, J.D. Plummer, J. Appl. Phys. 63 (1988) 5776.

- [4] Y. N.-Cohen, Appl. Surf. Sci. 39 (1989) 511.
- [5] S. Kar, Solid State Electron., 18 (1975) 723.
- [6] H. Kobayashi, S. Tachibana, K. Yamanaka, Y. Nakato, K. Yoneda, J. Appl. Phys. 81 (1997) 7630.
- [7] H. Kobayashi, S. Tachibana, Y. Nakato, K. Yoneda, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2893.
- [8] H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda, Y. Todokoro, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2098.
- [9] E. Kanazaki, K. Yoneda, Y. Todokoro, M. Nishitani and H. Kobayashi, Solid State Commun. 113 (2000) 195.
- [10] H. Kobayashi, A. Asano, M. Takahashi, K. Yoneda, Y. Todokoro, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4392.
- [11] H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, Y. Nakato, J. Appl. Phys. 74 (1993) 4756.
- [12] A. Asano, Asuha, O. Maida, Y. Todokoro, H. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 4552.
- [13] Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka, H. Kobayashi, Phys. Rev. B, 59 (1999) 15872.
- [14] H. Kobayashi, K. Namba, Y. Yamashita, Y. Nakato, T. Komeda, Y. Nishioka, J. Appl. Phys., 80 (1996) 1578.
- [15] H. Kobayashi, Y. Yamashita, Y. Nakato, T. Komeda, Y. Nishioka, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 2276.
- [16] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley Interscience, New York (1981).
- [17] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Boca Raton, FL. (1995) pp.951-962.
- [18] M. Takahashi, A. Asano, O. Maida, H. Kobayashi, Proc. 17th European Solar Energy Conf., Munich, Germany, October 2001, pp.1850.
- [19] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292.
- [20] H. Kobayashi, N. Fujiwara, T. Fujinaga, D. Niinobe, O. Maida, M. Takahashi, MRS Spring Meeting, Sanfransisco, U. S. A., April 2002.