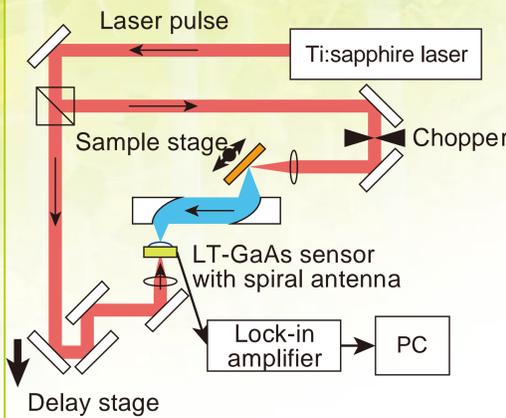


ALD法を用いて作製した酸化膜のレーザーテラヘルツ放射顕微鏡による評価

望月 敏光¹, 薄 謙志郎¹, 棚橋 克人¹, 伊藤 明², 中西 英俊², 川山 巖³, 斗内 政吉³

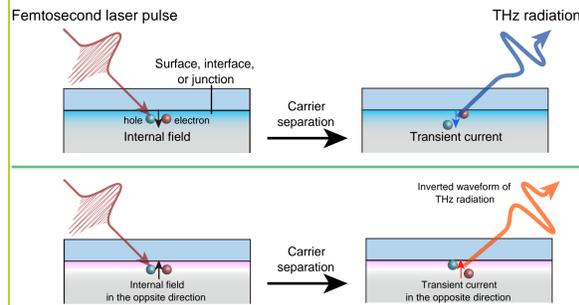
1 産業技術総合研究所 再生可能エネルギー研究センター、
2 SCREEN、3 大阪大学

LTEMについて



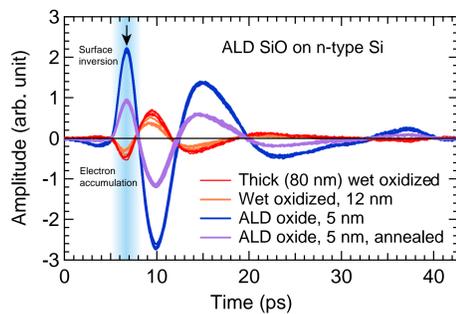
レーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (Laser Terahertz Emission Microscopy, LTEM) は、半導体表面近くの評価を行える手法である。テラヘルツ時間領域分光に、半導体デバイスの評価用に高い空間分解能 (~10 μm) を付与したものである[1-6]。

LTEMによる半導体評価の原理



半導体試料に超短パルス光を照射して放射されるTHz光の電場の極性と大きさは単純な近似では表面ポテンシャルと線形の関係があり、容量-電圧(C-V)法類似の評価を絶縁膜無しで行える[2,7,8]。

目的および評価した試料について



ALD process for silica: BTBAS precursor carried by N₂ bubbler, oxidized with ozone. Substrate temperature = 200 °C, 0.8 Å per cycle, cycle duration ~ 12 s.

太陽光チームではALD法で成膜されたSi酸化膜による太陽電池の表面パッシベーションの高性能化を進めており、その中で作られた試料のうちいくつかについて通常の酸化膜と逆位相のTHz波形が観測された。これは膜中固定電荷の極性反転を示唆するので、成膜条件を振って系統的な評価を行い反転の原因を探った。

ALD SiO₂, 3/10 nm annealed in N₂

CZ p-type cSi 400 μm
N_d = 1.4 × 10¹⁵ cm⁻³

ALD Al₂O₃, 10 nm annealed in N₂

CZ p-type cSi 166 μm
N_d = 1.7 × 10¹⁶ cm⁻³

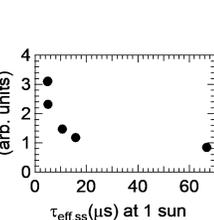
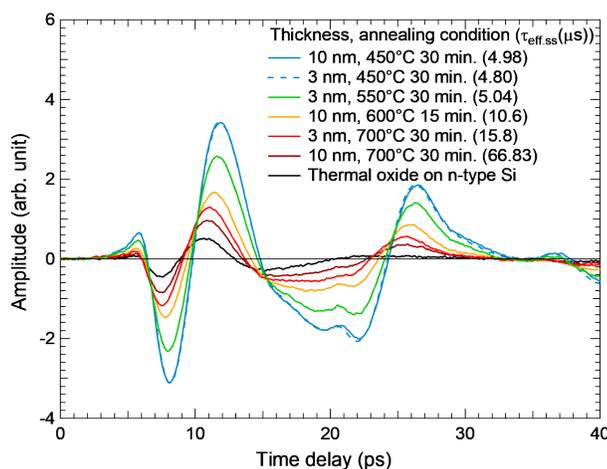
ALD SiO₂, 0/1/10 nm annealed in N₂
450 °C, 30 min.

ALD process for alumina: TMA precursor carried by N₂ bubbler, oxidized with ozone. Substrate temperature = 200 °C, 0.8 Å per cycle, cycle duration ~ 18 s.

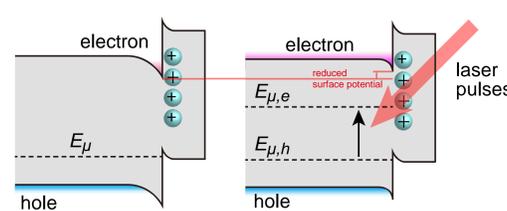
評価した試料はALD法で成膜した酸化膜付きp型シリコンウェハ、およびAlO/SiO多層膜付きシリコンウェハである。酸化膜試料はアニール時間および温度を変化させた。

AlO/SiO/Si試料についてはSiO₂の膜厚を変化させた上で、PERC型Si結晶太陽電池の作成プロセスと同様に窒素中で450 °C 30分のアニール後820 °Cで空気中の焼成をおこなっている。

結果と考察: 酸化膜付きシリコンウェハ

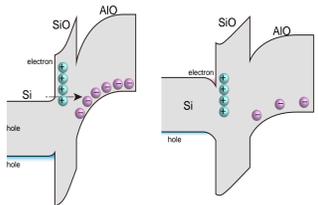
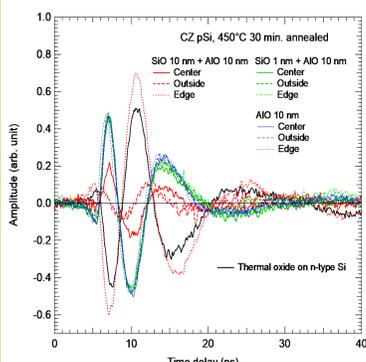


上図は長短パルス光により励起された少数キャリアが表面ポテンシャルをスクリーニングする様子を表したものである。少数キャリア寿命が長い試料についてはレーザーにより励起された電子および正孔が多数残り、この状態では膜中電荷と釣り合う為に必要な表面ポテンシャルが小さくなるため、膜中電荷が仮に同じであっても少数キャリア寿命が長い試料では表面ポテンシャルが小さくなり、検出されるTHz波の振幅は小さくなる。



- 酸化膜付きシリコンウェハ試料については、THz放射の振幅は少数キャリア寿命と強い負の相関を示した。
- 放射の極性は膜が通常の酸化膜と同様に正に帯電していることを示している。
- THz放射強度とライフタイムの負の相関は照射した長短パルスレーザーで励起された少数キャリアによる表面ポテンシャルのスクリーニング効果によるものと考えられる。
- 今回測定した条件内ではALD酸化膜中の電荷は大幅に変化しなかったものと推察される。

結果と考察: AlO/SiO/Si



(上) AlO/SiO/Si試料における、酸化膜厚の変化に伴うバンドダイアグラムの変化。

- AlO/SiO/Si試料にあつては、SiO₂膜厚が10 nmの試料ではTHz放射の極性反転が観測されており、ウェハ表面に反転層を形成していることを示す。この状態は表面パッシベーション特性を向上させる観点からは望ましくなく、実際にSiO₂膜厚が厚いと少数キャリア寿命は短くなる傾向にある。
- こうした極性反転は以前別の方法で報告されており、アニール処理中にAlOとSi基板の間にトンネル効果で電荷をやりとりできることがAlOの帯電量を変えると説明されている[9]。

結論と今後の展開

- LTEMはC-V法が使えない程薄い膜があつたSi表面パッシベーション膜の、膜中電荷の半定量的な評価手法として利用可能であり、検査手法として使っていける。
- ライフタイムとの負の相関があるため完全に定量的な評価のため今後これを考慮した方法を考えていく。
- AlO/SiO/SiについてはAlO領域に強制的にコロナ放電でキャリアを注入した場合にどうなるのかが興味深い。

参考文献

- [1] M. Tonouchi, Nat. Photonics 1, 97 (2007).
- [2] T. Mochizuki, A. Ito, J. Mitchell, H. Nakanishi, K. Tanahashi, I. Kawayama, M. Tonouchi, K. Shirasawa, and H. Takato, Appl. Phys. Lett. 110, 163502 (2017).
- [3] H. Nakanishi, A. Ito, K. Takayama, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi, AIP Adv. 5, 117129 (2015).
- [4] Y. Hotta, I. Kawayama, S. Miyake, I. Saiki, S. Nishi, K. Yamahara, K. Arafune, H. Yoshida, S. Satoh, N. Sawamoto, A. Ogura, A. Ito, H. Nakanishi, M. Tonouchi, and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 113, 012103 (2018).
- [5] Y. Nishihara, M. Chikamatsu, S. Kazaoui, T. Miyadera, and Y. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FS07 (2018).
- [6] M. Tonouchi, Journal of Applied Physics 127, 245703 (2020).
- [7] T. Mochizuki, A. Ito, H. Nakanishi, K. Tanahashi, I. Kawayama, M. Tonouchi, K. Shirasawa, and H. Takato, J. Appl. Phys. 125, 151615 (2019).
- [8] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, J. Appl. Phys. 110, 093715 (2011).

参考文献

本研究は一部NEDOの助成の下行われました。関係各位に感謝申し上げます。