

学 位 論 文 題 名

Theoretical and Experimental Study of Recombination Process
at Semiconductor Surfaces and Interfaces

（半導体表面および界面における再結合過程の理論的および実験的研究）

学位論文内容の要旨

半導体表面および、絶縁体－半導体、金属－半導体、半導体－半導体界面には、禁制帯中に準位が存在し、表面の過剰なキャリアはその準位を介して再結合する。これを表面（界面）再結合と呼ぶ。この表面再結合の大きさは、バイポーラトランジスタ、光デバイス、太陽電池など多くの半導体デバイスの性能に影響を与える。例えば太陽電池の発電コストの低減のため、その超高効率化が強く求められており、このためには表面再結合を抑制することが重要である。これには、表面再結合過程の正確に理解し、工学的に制御することが重要である。

また、半導体材料の評価にはフォトルミネセンス法がよく使用されるが、ルミネセンスの強度と表面再結合過程は、強い関係があるとされている。しかし、いまだにその定量的な解釈はなされていない。表面再結合過程を正確に理解することによって、このフォトルミネセンス強度の定量的な取扱いを行い、従来不可能であった半導体自由表面の準位分布の非接触・非破壊測定が可能となると期待できる。

本論文では、半導体表面および界面における再結合過程を、理論的および実験的な立場から検討したものである。具体的には、表面および界面の再結合過程を厳密に計算機シミュレーションする手法をはじめて開発し、それを用いて表面再結合速度の性質を明らかにすると共に、表面再結合速度の測定法、表面再結合の低減法、フォトルミネセンスによる半導体表面の評価法を確立している。全体は8章からなる。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べると共に、各章の概要を記した。

第2章では、表面再結合過程に関して、従来の取扱いとその問題点を示した。

従来、表面再結合過程は、表面再結合速度 S というパラメータで表され、界面の特性量と考えられてきた。この背景には、再結合は1)バルクのように単一準位を介して生ずる、2)表面がフラットバンドであることが暗黙のうちに仮定されているが、これは現実とはほど遠いことが指摘されている。

第3章では、本論文における研究の根底をなしている表面・界面再結合過程に関する厳密な計算機シミュレーション手法について説明している。まず現実には、表面準位は禁制帯中に連続的に分布していること、一般には、半導体表面にはバンドの曲がりが存在し、このバンドの曲がりの量は表面準位密度分布以外にも半導体の伝導型やドーピング濃度などによって変化するものであることが指摘されている。そして、この光照射下での半導体表面の複雑な物理的状況を厳密に、セルフコンシステントにシミュレーションする計算機プログラムを開発した。これは表面・界面準位として任意形状の離散のおよび連続的分布を仮定し、SRH統計に基づいて表面再結合を記述し、表面準位電荷、表面固定電荷を考慮した表面電界をScharfetter-Gummelの1次元解析手法の境界条件として用い、全体を行列ベクトル解法で解くものである。

第4章では、単結晶シリコン太陽電池の薄膜化が進展する今日、その高効率化のために最も重要である、 SiO_2/Si 界面における表面再結合速度について検討した結果を述べている。まず、表面そのもので定義された表面再結合速度よりも、表面の空乏層端や蓄積層端で定義した実効表面再結合速度 S_{eff} が、より意味のある有用な量であることが示されている。そして、この S_{eff} の値は、界面準位分布のみの関数ではなく、励起光の強度や半導体のドーピング濃度によっても変化することが示され、従来のように表面再結合速度を表面の特性定数とみなすことはできないことが明らかにされた。さらに、界面に固定電荷を導入すること、表面に高濃度にドーパされた層をつくること、伝導帯や価電子帯の付近の界面準位を低減させることによって、実効表面再結合速度を減少させることが可能であることが示されている。

第5章では、表面再結合速度の測定法について検討した結果について述べている。従来用いられてきた表面再結合速度の測定法として、MOS法、光伝導減衰法（ウェハタウ法）、光伝導周波数応答法、フォトルミネセンス法を取り上げて、シミュレーションおよび実験を行っている。第4章から、表面再結合速度は表面の定数ではないので、太陽電池の設計には、太陽光照射状態での再結合速度を測定することが重要である。この観点からは、光伝導周波数応答法が最も適していることが示された。しかし、実験とシミュレーションの結果からは、従来発表されている単純な解析ではデータの処理が不正確となり、正確な評価を行うためには計算機シミュレーションを用いることが必要であることが明らかにされている。また、従来のフォトルミネセンス法では、定量解析は

不可能であったが、計算機シミュレーションを用いてPL強度と表面再結合速度の関係をはじめて明らかにした。この結果、従来、表面準位密度が減少するとPL強度が増加すると定性的に考えられていたが、表面固定電荷によっても実効表面再結合速度が減少し、PL強度が増加し得ることが指摘されている。

第6章では、化合物半導体表面の再結合過程を理論解析することおよび実験的に検討することにより、提案されているいくつかのGaAs、InGaAsの表面処理法の効果を評価している。表面処理法として硫黄処理(Na_2S 膜、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 膜)の塗布、光化学酸化、HCl処理を取り上げている。処理後のPL強度はいずれの手法でも著しく増加した。しかし、暗中での表面フェルミ準位は、HCl処理の場合のみn形で伝導帯側にp形で価電子帯側に移動したのに対し、それ以外の処理法ではn形p形ともに価電子帯側に移動することがわかった。この結果に計算機シミュレーションを適用することにより、HCl処理では表面準位密度が減少するが、それ以外の処理法では表面準位密度は減少せず、負の固定電荷の発生していることが結論された。

第7章では、半導体デバイスを設計、製作するうえで非常に重要な半導体自由表面の表面準位密度分布をフォトルミネセンス法により非接触・非破壊に求める手法について検討した結果を述べている。計算機シミュレーションによって、フォトルミネセンス発光効率の励起光強度依存性は、表面準位分布形状や密度を強く反映することが示された。このことから、実験によって得られた測定結果にシミュレーション結果をフィッティングすることによって、表面準位密度分布を求める手法が開発され、かつそれを行うコンピュータ制御のシステムが開発された。この手法を用いて、種々の表面処理を施したGaAs表面、InGaAs表面、InP表面のフォトルミネセンスを詳細に測定し準位密度を求めた。この結果、準位分布形状は禁制帯に連続的にU字分布し、DIGSモデルに従っていることが判明した。また、GaAsの硫黄処理では負の固定電荷が発生すること、InGaAsの表面不活性化膜としては、Si超薄膜の表面制御層を用いた構造が有効であることがわかった。

第8章では、本論文の結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	長谷川 英 機
副 査	教 授	田 頭 博 昭
副 査	教 授	福 井 孝 志
副 査	教 授	澤 田 孝 幸

学 位 論 文 題 名

Theoretical and Experimental Study of Recombination Process at
Semiconductor Surfaces and Interfaces

(半導体表面および界面における再結合過程の理論的および実験的研究)

バイポーラトランジスタ、光デバイス、太陽電池など多くの半導体デバイスの性能は、表面および界面における再結合過程によって、大きな影響を受けることが知られている。この過程は、半導体表面および、絶縁体-半導体、金属-半導体、半導体-半導体界面に存在する禁制帯中の準位を介して、過剰キャリアが再結合する過程である。従来、表面および界面における再結合過程は、再結合速度 S なる現象論的なパラメータで記述されてきたが、その学問的妥当性や、その大きさと再結合の原因となる準位の密度や分布形状との関係は、全く明らかにされていなかった。

本論文は、このような背景のもとに、半導体表面および界面における再結合過程を厳密な立場から理論的および実験的に検討し、再結合速度の性質、測定法および低減法を明らかにすると共に、新しい表面評価の手段への応用を試みたものである。本論文は8章からなり、各章の概要は以下の通りである。

第1章は、本研究の背景、目的と意義および構成を述べている。

第2章は、表面再結合過程に関して、従来の取扱い法を要約すると共に、その問題点として、表面再結合速度パラメータ S が、表面の特性量と仮定されていること、そして、その背景には、再結合はバルクのように単一準位を介して生ずることおよび、表面がフラットバンドであることなどの非現実的な仮定が、暗黙のうちになされていることが指摘されている。

第3章は、本論文における研究の根底をなしている表面・界面再結合過程に関する厳密な計算機シミュレーション手法について述べている。これは、表面・界面準位と

して任意形状の離散的および連続的分布を仮定し、SRH統計に基づいて表面再結合を記述し、表面準位電荷、表面固定電荷を考慮した表面電界を、Scharfetter-Gummelの1次元解析手法の境界条件として用い、光照射下での半導体表面の複雑な物理的状況を、行列ベクトル解法により厳密に解析するものである。

第4章は、シリコン太陽電池の高効率化に重要な SiO_2/Si 界面における表面再結合速度について検討した結果を述べている。まず、表面の空乏層端や蓄積層端で定義した実効表面再結合速度 S_e の有用性を指摘している。次に、 S_e は、励起光強度や半導体の伝導形やドーピング濃度に依存することが示され、表面の特性定数とみなせないことが明らかにされている。さらに、界面固定電荷の導入、表面高ドープ層の形成、バンド端の付近の界面準位の低減によって、 S_e を減少できることが示されている。

第5章は、太陽電池設計にとって重要な太陽光照射下での表面再結合速度の測定法について検討した結果について述べている。表面再結合速度の測定法としては、MOS法、光伝導減衰法（ウェハタウ法）、光伝導周波数応答法を取り上げて、シミュレーションおよび実験を行った結果、光伝導周波数応答法が最適であることが結論されている。さらに、フォトルミネセンス法も本論文のシミュレーション手法を適用して正しく解釈すれば、きわめて有効であることが示されている。

第6章では、表面処理された化合物半導体表面再結合過程を、理論的および実験的に検討した結果について述べている。硫黄処理（ Na_2S 膜、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 膜の塗布）、光化学酸化、 HCl 処理した GaAs および InGaAs 表面では、処理後のPL強度はいずれの手法でも著しく増加するが、総合的な検討の結果、表面準位密度が減少するのは HCl 処理のみで、それ以外では負の固定電荷が発生していることが結論されている。

第7章は、半導体デバイスを設計・製作するうえで非常に重要な半導体自由表面の表面準位密度分布を、バンド端フォトルミネセンスの発光効率の励起光強度依存性の測定により、非接触・非破壊に求める新しい手法について述べている。まず、新手法の原理および妥当性が理論的に明らかにされている。次に、この方法を、 GaAs 、 InGaAs 、 InP 表面に適用した結果、準位分布形状は禁制帯に連続的にU字分布しDIGSモデルに従っていること、硫黄処理では負の固定電荷が発生すること、 Si 超薄膜表面制御層が表面不活性化に有効であることなどの結論が得られている。

第8章は、本論文の結論であり、各章で得られた結果を要約して述べている。

これを要するに本論文は、半導体表面および界面における再結合過程を、理論的および実験的に解明し、再結合速度の性質や低減法、表面の評価法に関して、いくつかの有益な新知見を得ており、半導体工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。