

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成12年度採択研究代表者

小林 光

(大阪大学産業科学研究所、教授)

「新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池」

1. 研究実施の概要

シリコンは太陽電池、LSIのMOSデバイス、液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタ(TFT)など種々の半導体デバイスに利用されている。これらの半導体デバイスの特性には、シリコン中の欠陥準位が大きな影響を及ぼす。本研究では、シリコン中の欠陥準位と選択的に結合する化学種を見出して新規化学結合を形成することによって欠陥準位を消滅させ、半導体デバイスの高性能化を図る。

アモルファスシリコン(a-Si)薄膜太陽電池は、最も安価な太陽電池として大規模な電力用太陽電池としての実用化が期待されている。この実現の最も大きな障害となっている要素として、光劣化が挙げられる。光劣化は光照射によってa-Siのバンドギャップ内に欠陥準位が生成することによる。12年度にはバイアス印加クラウンエーテルシアン処理を開発して、これを用いて光電変換層であるi型a-Si層の光劣化を完全に防止することに成功した。a-SiをKCN溶液に浸漬することによって、欠陥準位や欠陥準位の前駆体とシアノイオン(CN⁻)が選択的に結合してこれらが消滅したと考えられる。K⁺イオンによる汚染は、クラウンエーテルがK⁺を捕獲することによって完全に防止されている。また、正のバイアス電圧を印加することによって、CN⁻イオンのa-Si内部への侵入が促進されている。

a-Si太陽電池はpin三層構造を持っているため、n層(またはp層)をCN⁻イオンが通過してi層内に浸透する工夫をすることによって光電変換層であるi層内の欠陥準位やその前駆体を消滅でき、a-Si太陽電池の光劣化を防止できると期待される。さらに、欠陥準位の消滅による初期変換効率の向上も期待できる。また、SiO₂/Si界面の界面準位を新規化学結合を用いて消滅させることによって、超高安定性、超高信頼性のあるMOSデバイスの作成が期待される。次世代ULSIにおいて期待される高誘電率ゲート絶縁膜/Si界面の界面準位も同様に新規化学結合を用いて低減化できると考えられる。

2. 研究実施内容

(1) アモルファスシリコン(a-Si)薄膜の光劣化の完全防止

a-Si太陽電池の光電変換層であるi型a-Si層の光劣化をバイアス印加クラウン

エーテルシアン処理によって完全に防止することに成功した。

透明導電膜 (TCO) 上に350nmの膜厚のi-a-Si膜を堆積した。これをクラウンエーテル($C_{12}H_{24}O_6$)を含むKCN溶液に浸漬して、白金対極に対して8Vの正電圧を印加した。処理時間は2分とした。その後、アルミニウム電極を形成して<Al/i-a-Si/TCO>構造とした。

図1に<Al/i-a-Si/TCO>構造に擬似太陽光源AM1.5 $100mWcm^{-2}$ の光を照射した際に観測される光電流密度の光照射時間依存性を示す。劣化のための光照射は、集光状態($300mWcm^{-2}$)で行い、光劣化を加速した。クラウンエーテルシアン処理を行わない場合(曲線a)、光電流密度は光照射時間と共に大幅に減少して、a-Si膜が光劣化したことが分かる。一方、電圧印加クラウンエーテルシアン処理を施した場合、光電流密度は全く減少せず、それどころ

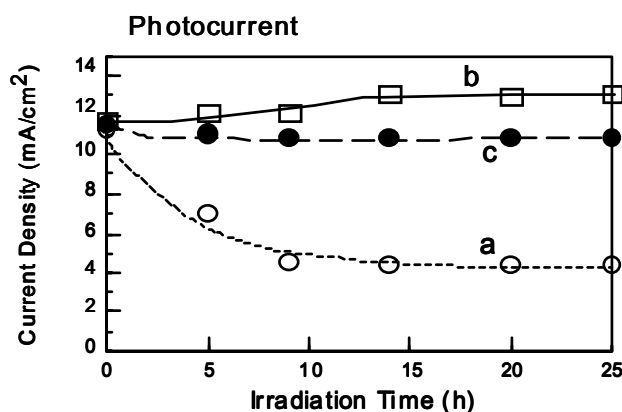


図1 <Al/i-a-Si/TCO>構造の光電流密度

- (a)処理なし
- (b)バイアス印加クラウンエーテルシアン処理あり
- (c)無バイアスクラウンエーテルシアン処理あり

か光照射に伴って徐々に増加した(曲線b)。これは、光劣化が完全に防止されたことを示す一つの結果である。光電流密度の増加は、光照射によって未反応のCN⁻イオンの拡散や欠陥準位(またはその前駆体)との反応が促進され、それらが消滅した結果と考えられる。クラウンエーテルシアン処理中バイアス電圧を印加しなかった場合(曲線c)、光電流密度の減少は抑えられるが、完全に防止することはできていない。バイアス電圧を印加しなかった場合、CN⁻イオンは表面領域に存在する欠陥準位及びその前駆体と結合してそれらを消滅することはできるが、a-Siの奥深くにはCN⁻イオンが浸入できないため、欠陥準位が部分的に生成した結果と考えられる。

図2に<Al/i-a-Si/TCO>構造の暗電流密度の光照射($300mWcm^{-2}$)時間依存性を示す。無処理の場合、暗電流密度は光照射時間と共に大幅に低減して(曲線a)、i-a-Si膜が光劣化したことが分かる。これは、欠陥準位が光生成して、電子やホールがそこに捕獲された結果生じたものである。一方、電圧印加クラウンエーテルシアン処理を施した場合(曲線b)、暗電流密度は光照射によって全く変化せず、光劣化が防止されたことがわかる。処理中バイアス電圧を印加しない場合、暗電

流密度の照射を伴う減少は抑制されるものの尚減少している(曲線c)。これも、表面領域のみの欠陥準位の生成が防止された結果である。

クラウンエーテルを加えないKCN溶液を用いて処理した場合、光電流密度の照射による減少は抑制されたが、暗電流密度が大幅に増加した。これは、 K^+ イオンがa-Si中に浸入し、それが伝導したためである。クラウンエーテルシアン処理では、図2に示すように暗電流密度の増加は全くなく、 K^+ イオンによる汚染が完全に防止されていることが分かる。

図3では<Al/i-a-Si/TCO>構造に照射し、Aで電圧印加クラウンエーテルシアン処理を施している。クラウンエーテルシアン処理を施すことによって、減少した光電流密度が初期値以上に回復し、その後は全く減少していない。この結果は光生成した欠陥準位がクラウンエーテルシアン処理によって消滅することを示す。

以上示した様に、クラウンエーテルシアン処理によってa-Si膜の欠陥準位やその前駆体を消滅させ、i-a-Si膜の光劣化を完全に防止することに成功した。また、クラウンエーテルシアン処理は光生成した欠陥準位も消滅できることを見出した。

(2) 化学的手法を用いる低界面準位密度をもつSi/SiO₂構造の作成

Si/SiO₂界面の界面準位は、MOSデバイスの信頼性、安定性を低下させ、ノイズ

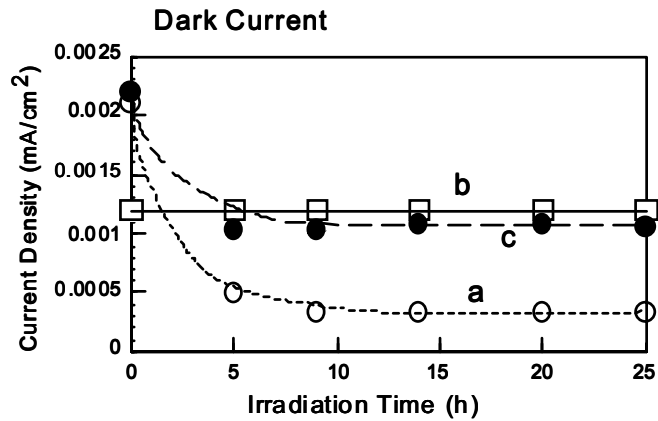


図2 <Al/i-a-Si/TCO>構造の暗電流密度
(a)処理なし
(b)バイアス印加クラウンエーテルシアン処理あり
(c)無バイアスクラウンエーテルシアン処理あり

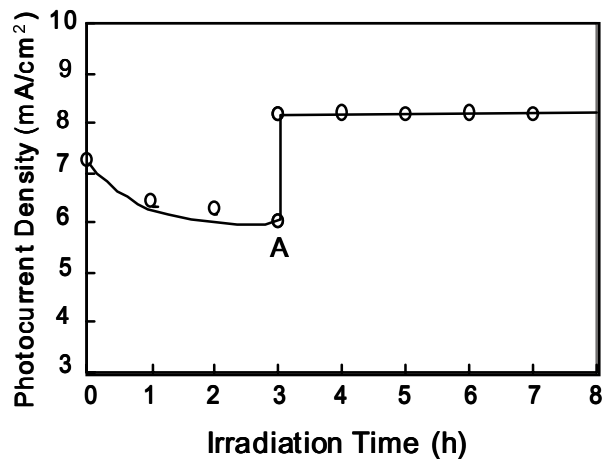


図3 <Al/i-a-Si/TCO>構造の光電流密度

の原因にもなる。界面準位は一般的に水素中、250～450 で加熱してシリコンダングリングボンドを水素で終端してSi-H結合を形成することによって消滅されている。しかしSi-H結合は弱く、550 以上の加熱処理や放射線照射で切断され界面準位が再生成するという問題点がある。本研究では、水素処理を用いることなしに $1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ という低界面準位密度を実現した。

洗浄したSi(100)ウェーハを203 の過塩素酸(HClO_4)に浸漬することによって SiO_2 膜を形成した。その後窒素中900 で加熱し、その上にAl電極を作成してMOS構造とした。

<Al/ SiO_2 /Si(100)>MOS構造の電流 - 電圧測定から、加熱処理なしではリーク電流密度が高いが、加熱処理によって 10^9Acm^{-2} 以下のリーク電流密度が達成できることが分かった。XPSスペクトルの観測から加熱前には SiO_2 膜中に0.5%のCl + ClO_4^- が含まれるが、加熱後にはそれらは全く存在しないことが分かった。Cl、 ClO_4^- を介してリーク電流が流れるものと考えられる。また、Si2p領域のXPSスペクトルの観測から、サブオキサイドはほとんど存在しないことがわかった。 HClO_4 は酸化力が強く、サブオキサイドがすぐに酸化されると考えられる。サブオキサイドは界面準位やトラップ準位となりMOSデバイスの性能を低下させる。

図4に HClO_4 を用いて形成した<Al/ SiO_2 /Si(100)>MOSダイオードの電気容量 - 電圧(C-V)曲線を示す。高周波C-V曲線と低周波C-V曲線の比較から、バンドギャップ中央近傍の界面準位密度が $1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ と見積もられた。この界面準位密度は、水素処理を用いないMOS構造としては非常に低いものである。今後、シアン処理を取り入れることによってさらに低界面準位密度を達成する予定である。

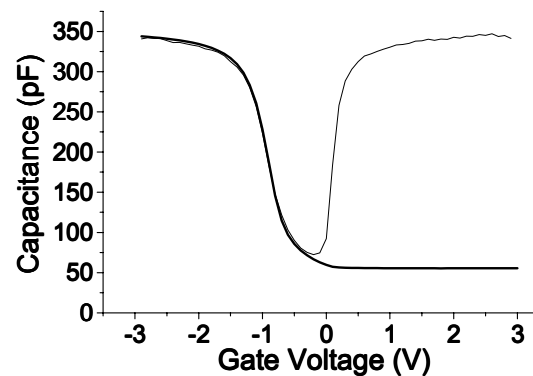


図4 <Al/ HClO_4 /Si(100)>MOS構造のC-V曲線

(3) 第一原理分子動力学法によるアモルファスシリコンの量子シミュレーションとマテリアルデザイン手法の開発

原子番号だけを入力パラメータとして、第一原理分子動力学法によりアモルファスシリコンのシミュレーション手法の開発を行った。Staebler-Wronski効果の微視的な機構を解明し、さらに高効率の太陽電池材料をデザインする目的で、第一原理分子動力学法を用いて、水素を含む結晶シリコンから出発し、これらを高温で融解して液体金属状態(平均配位数は6)をつくり、 $2 \times 10^{15} \text{K/sec}$ で急冷する

ことよって水素化アモルファスシリコンをコンピュータシミュレーションにより作製する計算手法の開発と予備的なシミュレーションを行った。これらの予備的なシミュレーションの結果、このようにして作られたa-Si:Hのシリコン原子の平均配位数は約4であり、欠陥としては、3配位のダングリングボンド(Dangling Bond, DB)と5配位の浮遊ボンド(Floating Bond)が見い出された。これらの欠陥のうち、3配位のダングリングボンドは結晶シリコンとの類推でいえば原子空孔に対応している。また、浮遊ボンドは結晶シリコンでいえば格子間位置に入った原子(自己侵入型格子間原子)に対応し、拡散障壁(~ 0.5 eV)は小さいので温度を上げる(室温)と格子間原子のようにたやすく移動(浮遊)する。

可視化による詳しい3次元構造の観察から、a-Si:H中のダングリングボンドには、通常(normal)のsp³構造を持つダングリングボンド(n-DB)と、通常位置(n-DB)からシリコン原子が励起状態である反結合状態(伝導電子)と弱いボンドを作ることにより大きくフリップ(Flipped)し、ダングリングボンドの波動関数としてはpz構造を持つ準安定(*)なダングリングボンド(f-DB)が存在することを発見した。柔らかいアモルファス構造を反映して、2種類(n-DBとf-DB)のダングリングボンドの間には双安定性(bistability)が存在し、それぞれの荷電状態において、+(電子0個)、0(電子1個)、-(電子2個)の3つの状態が存在することを明らかにした。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

H. Kobayashi, T. Sakurai, M. Nishiyama, Y. Nishioka: Formation of SiO₂/SiC structure at 203 °C by use of perchloric acid, Appl. Phys. Lett., 86, 2336-2339 (2001)

Takeaki Sakurai, Masayoshi Nishiyama, Yasushiro Nishioka, and Hikaru Kobayashi: Electrical Properties of silicon oxide/Si structure formed with perchloric acid at 203 °C, Solid State Commun. 118, 391-394(2001)