

「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

太陽電池や LSI の最も基本構造である金属-酸化物-半導体 (MOS) デバイスなどの半導体デバイスにおいては、半導体中の欠陥準位がデバイス特性に大きく影響する。本研究では、欠陥準位にシアノイオン ( $\text{CN}^-$ ) を選択的に反応させ Si-CN 結合を形成することによってこれを消滅させ、これによって半導体デバイス特にシリコン太陽電池の特性向上を目指す。

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注目されているが、エネルギー変換効率は結晶シリコン (単結晶及び多結晶) 太陽電池に比較して低く、また光劣化の問題もある。本年度は、実用的な pin 構造を持つ a-Si 太陽電池にシアン処理を施すことによって、特性向上を目指した。pin 接合 a-Si 太陽電池を KCN 水溶液に浸漬し、その後沸騰水で洗浄するという非常に簡単かつ低温プロセスである水溶液シアン処理によってエネルギー変換効率を 6.4% から 8.2% に向上させることに成功した。

LSI の集積度の増加に伴い、MOS デバイスにおける  $\text{SiO}_2$  膜の膜厚が減少し、これを通るリーク電流が集積度を制限する最も大きな問題となっている。Si/SiO<sub>2</sub> 界面にエネルギー準位 (界面準位) が存在する場合、それを介してリーク電流が流れるため、界面準位を消滅させることによってリーク電流密度の低減が期待できる。本年度の研究では、シアン処理によって界面準位及び欠陥準位を消滅させ、単結晶 Si/<sup>~</sup>2nm SiO<sub>2</sub> 構造ではリーク電流密度が  $1/3^{\sim}1/10$  に、多結晶 Si/SiO<sub>2</sub> 構造では  $1/15^{\sim}1/100$  と大幅に低減させることに成功した。

### 2. 研究実施内容

#### (1) 水溶液シアン処理による pin 型アモルファスシリコン (a-Si) 薄膜太陽電池の特性向上

昨年度は、光電変換層である真性半導体 (i) 層のみにクラウンエーテルシアン処理を施すことによって、i 層の光劣化を防止することに成功した。しかし、pin 型 a-Si 太陽電池にこの処理を施した場合、電気特性の向上に再現性を得ることができなかった。キシレンを用いた溶媒抽出法では、キシレン溶液中に含まれる  $\text{CN}^-$  イオンの濃度が 1mM 以下と低いことが分り、これが再現性が悪い原因と考えた。そこで本年度は、 $\text{CN}^-$  イオンの濃度を高くすることができる水溶液シアン処理を用いて a-Si 中の欠陥準位を消滅させることによる太陽電池特性の向上を目指した。

KCN 水溶液は強アルカリ性であるために、高濃度の KCN 水溶液中では i 型 a-Si は  $\text{OH}^-$  イオン

によってエッチングされるが p 型及び n 型 a-Si はエッチングされないため、pin 構造を作成した後水溶液シアン処理を施すことが可能であることが分った。

透明導電膜(TCO)上にp型、i型、n型の順に堆積されたアモルファスシリコン薄膜、すなわちTCO/pin-a-Si太陽電池に水溶液シアン処理を施した。この処理は、0.1M または1M KCN 水溶液に浸漬し、その後沸騰水で10分間洗浄する簡単なものである。シアン処理後、n型 a-Si 上に500nm の Al 膜を蒸着して、〈TCO/pin-a-Si/Al〉構造の太陽電池とした。

図1に pin-a-Si 太陽電池の光電流-光起電力( $J_{ph}$ - $V_{ph}$ )曲線を示す。シアン処理を施さない場合、短絡光電流は( $J_{SC}$ )は  $12.8\text{mA/cm}^2$ 、開放光起電力( $V_{OC}$ )は  $0.83\text{V}$ 、曲線因子(FF)は  $0.604$ 、エネルギー変換効率( $\eta$ )は  $6.42$  であった。これにシアン処理を施すことによって太陽電池特性は曲線 b(0.1M KCN 水溶液を用いたシアン処理)、曲線 c(1M KCN 水溶液を用いたシアン処理)の様に向上した。1M 水溶液を用いた方が0.1M 水溶液を用いたときよりも向上の程度は大きく、pin-a-Si 太陽電池の特性向上には水溶液中に高濃度の  $\text{CN}^-$  イオンの存在が必要であることが分った。1M KCN 水溶液を用いたシアン処理では、FF を  $0.743$  と極めて大きくすることに成功した。シアン処理前後の  $J_{SC}$ 、 $V_{OC}$ 、FF 及び  $\eta$  を表1に示す。

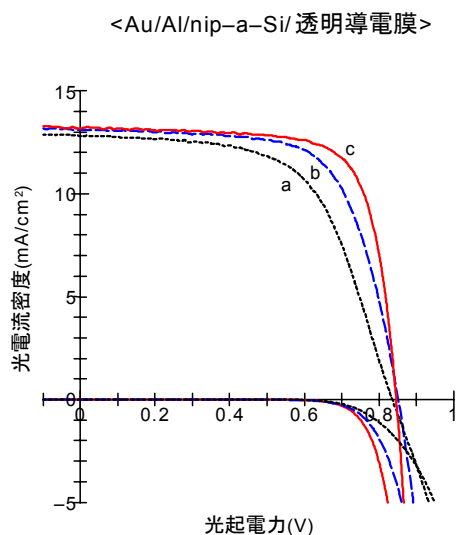


図1 pin 接合の a-Si 太陽電池の光起電力-光電流初期特性: a)処理なし; b)0.1M KCN 水溶液でシアン処理; c)1M KCN 水溶液でシアン処理

表1 pin 接合の a-Si 太陽電池の光劣化前後の太陽電池特性

光劣化前

	Voc(V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	F.F.	$\eta$ (%)
処理なし	0.83	12.80	0.604	6.42
0.1MKCN 処理	0.85	13.12	0.667	7.44
1MKCN 処理	0.84	13.18	0.743	8.23

光劣化後

	Voc(V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	F.F.	$\eta$ (%)
処理なし	0.81	12.20	0.525	5.19
0.1MKCN 処理	0.81	12.26	0.547	5.43
1MKCN 処理	0.81	12.48	0.623	6.30

シアン処理による初期特性の向上は、光照射以前に存在する欠陥準位の消滅によるものと考えられる。p/i 及び n/i 界面近傍の欠陥準位には、それぞれホール、電子が捕獲されそこで a-Si のバ

ンドベンディングが大きくなる結果、i 層中央部でバンドがフラットになり、そこで電子-ホール対が欠陥準位を介して再結合して消滅する。その結果、太陽電池特性、特に FF が低下する。

500mW/cm<sup>2</sup>(5 sun)の擬似太陽光源を用いて 25 時間加速劣化した後に観測した J<sub>ph</sub>-V<sub>ph</sub> 曲線を図 2 に示す。光照射以前にシアン処理を施した場合、光劣化後の変換効率 η は 6.30%とシアン処理を施さなかった場合の 5.19%と比較して大きく、光劣化後もシアン処理の効果が持続できていることが分る。しかし、シアン処理を施しても光劣化は尚起こっている。この原因として以下が考えられる。光劣化は、光照射以前に存在する欠陥準位の前駆体が光照射によって構造を変え欠陥準位になることによると思われている。光照射前に水溶液シアンを施した場合、溶媒和された CN<sup>-</sup>イオンは欠陥準位と反応してこれを消滅させることができるが、欠陥準位の前駆体とは反応できずこれが残存する結果光劣化が起こる。しかし、欠陥準位と CN<sup>-</sup>

イオンの反応の結果形成された Si-CN 結合は強固であるため光照射しても切断されず、シアン処理の効果は光照射後も持続する。欠陥準位の前駆体を消滅して光劣化を防止する方法として、以下を検討する予定である。①溶媒和されていない CN<sup>-</sup>イオンを反応させる。溶媒としてメタノールを検討中である。②水溶液シアン処理中にバイアス電圧を印加することによって CN<sup>-</sup>イオンの a-Si 内部への浸入を促進する。

## (2) シアン処理による pn 接合型多結晶 Si 太陽電池の特性向上

シアン処理によって多結晶シリコンの粒界領域に多く存在する欠陥準位を消滅させ太陽電池特性を向上させることを目的で、以下の研究を行った。

pn 接合が形成された多結晶シリコンを 5%HF で 2分エッチングした後、クラウンエーテル (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)を含む KCN キシレン溶液に浸漬した。この際、多結晶シリコンに白金対極に対して正電圧を印加した。このクラウンエーテルシアン処理の後、アセトン、エタノール、超純水で洗浄した。その後、抵抗加熱蒸着法を用いて裏面に Al を 2000 Å 蒸着し、表面にはスプレー法を用いて ITO(Indium Tin Oxide)透明導電膜を堆積した。

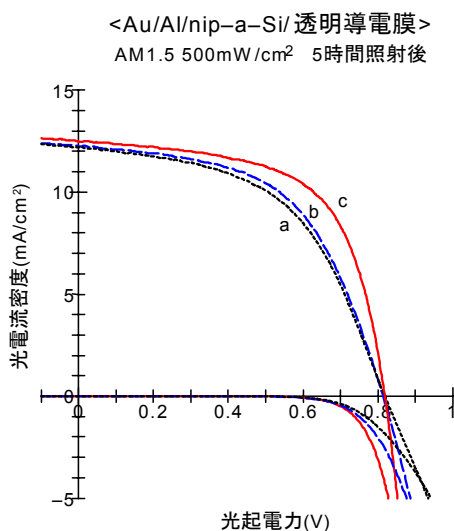


図2 pin 接合の a-Si 太陽電池の光劣化後の光起電力-光電流特性: a)処理なし; b)0.1M KCN 水溶液でシアン処理; c)1M KCN 水溶液でシアン処理

表2 pn 接合多結晶 Si 太陽電池の特性表

	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	$\eta$ (%)	F.F.
①	28.29	0.523	8.79	0.594
②	28.73	0.556	10.1	0.631
③	28.86	0.544	10.5	0.669
④	29.14	0.590	12.3	0.715

- ① reference (処理なし)
- ② 電圧印加クラウンエーテルシアン処理 10V R.T. 2min
- ③ クラウンエーテルシアン処理(電圧印加なし) 50°C 2min
- ④ 電圧印加 CC 処理 10V 50°C 2min

表2から分るように、クラウンエーテルシアン処理を行うことによって、再現性良くFFの向上が見られた。しかし、表1-④に見られるV<sub>oc</sub>の大幅な向上の再現性は得られていない。電圧印加クラウンエーテル処理では、シリコン裏面に表面に対して正電圧を印加する必要があるが、本実験で用いた処理方法では、裏面も溶液に接触している可能性が高く、Si内部に効果的に電界が誘起されていない可能性がある。現在、裏面を溶液に接触させないで電圧印加クラウンエーテルシアン処理を行う方法を検討中で、これが達成できればV<sub>oc</sub>の向上が再現性良く達成できると考えられる。

(3) シアン処理を用いた欠陥準位の消滅による Si-MOS 構造のリーク電流密度の低減

昨年度の研究では、Si/SiO<sub>2</sub>構造にシアン処理を施すことによって界面準位が消滅することを見出した。本年度は、シアン処理によるリーク電流密度の低減を目指した研究を行った。

加湿酸素中で Si(100)ウェーハを 650°C で加熱することによって 2.3nm SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造を、また、多結晶 Si ウェーハを 800°C で加熱することによって 8nm SiO<sub>2</sub>/多結晶 Si 構造を形成した。SiO<sub>2</sub>膜の形成後、クラウンエーテル(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>)を含む KCN のキシレン溶液に Si/SiO<sub>2</sub>構造の試料を浸漬し、その後室温の水、アセトン、エタノールで洗浄した。SiO<sub>2</sub>上に直径 0.3mm の Al 電極を形成して、<Al/SiO<sub>2</sub>/Si(100)>MOS 構造とした。

図3に、<Al/SiO<sub>2</sub>/Si(100)>MOS ダイオードの電流-電圧特性を示す。シアン処理を施さない場合、リーク電流密度はゲートバイアス電圧 V<sub>G</sub>=1V (順バイアス) 及び V<sub>G</sub>=-1V (逆バイアス) の時 4.7×Acm<sup>-2</sup> 及び 1.1×10<sup>-3</sup> Acm<sup>-2</sup> と高かった。クラウンエーテルシアン処理を施すことによって、順バイアス及び逆バイアス領域のリーク電流密度は~1/8 及び ~1/3 と大幅に減少して、V<sub>G</sub>=1V で 5.8×10<sup>-3</sup> Acm<sup>-2</sup>、V<sub>G</sub>=-1V で 3.3×10<sup>-4</sup> Acm<sup>-2</sup> になった。このリーク電流密度の減少は、シアン処理による界面準位の消滅の結果起こったものである。図3の挿入図に示されている様に、<Al/SiO<sub>2</sub>/Si(100)>MOS ダイオードのコンダクタンスはシアン処理を施すことによって約

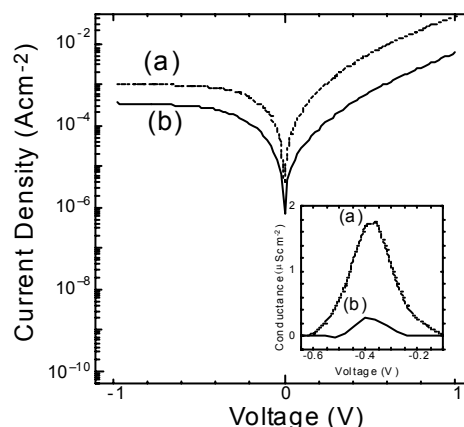


図3 <Al/2.3nm SiO<sub>2</sub>/Si(100)> MOS ダイオードの電流-電圧特性: a)処理なし; b)シアン処理有り。挿入図はコンダクタンス-電圧特性

1/10 に低減し、界面準位密度が 1/10 程度に減少したことが分る。

図 4 に界面準位が存在する際のリーク電流機構を示す。逆バイアス状態では(図 4a)、金属の自由電子が界面準位 B や B' にトンネル的に移動する。しかし、B' の様に金属のフェルミレベル  $E_{F,m}$  よりかなり低エネルギーの電子は Si の伝導帯 C に励起される確率は低く、 $E_{F,m}$  の近傍に存在する界面準位 B にトラップされた電子のみが Si の伝導帯 C に励起されてリーク電流となる。すなわち、逆バイアス状態では、金属のフェルミレベル近傍に存在する界面準位のみがリーク電流を増加させる。

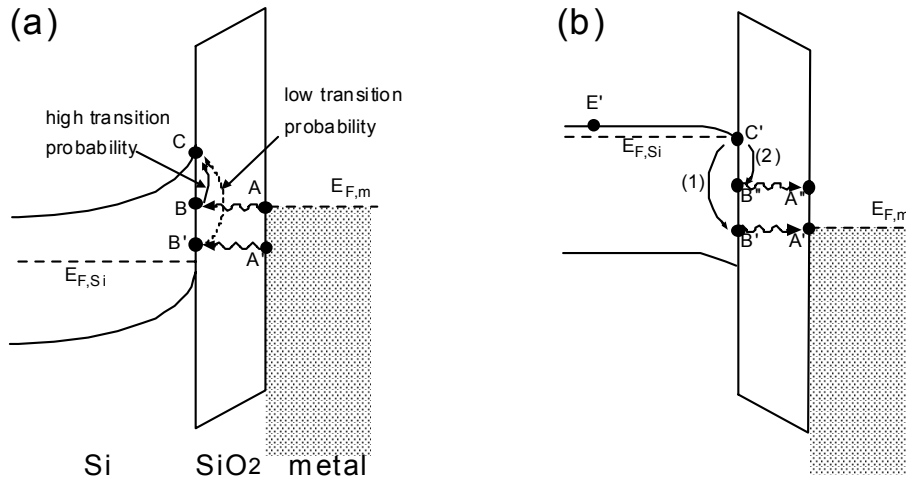


図 4 界面準位が存在する場合の〈金属/SiO<sub>2</sub>/Si〉MOS ダイオードのリーク電流機構：  
a)逆バイアス状態;b)順バイアス状態

一方、順バイアス状態(図 4b)では、Si バルク中の伝導電子はエネルギー障壁なく Si/SiO<sub>2</sub> 界面にまで移動し、さらにエネルギー障壁なしに界面準位にトラップされ、その後トンネル的に金属に移動する。したがって、順バイアス状態では Si のバンドギャップ内に存在するすべての界面準位がリーク電流を増加させる。以上のことから、シアン処理を用いた界面準位の消滅による順バイアス領域のリーク電流密度の減少の程度は大きく(~1/8)、逆バイアス領域では比較的小さく(~1/3)なっている。

図 5 に、〈Al/SiO<sub>2</sub>/多結晶 Si〉MOS ダイオードの電流-電圧特性を示す。多結晶シリコンMOSダイオードではシアン処理によるリーク電流密度の減少の程度は、単結晶シリコンMOSダイオードよりも大きく、順バイアス領域で~1/100、逆バイアス領域で~1/5に減少した。リーク電流密度の温度依存性の測定から、暗電流メカニズムは、シアン処理によってトンネル機構から熱励起機構に変化することが分った。また、シアン処理によって Si/SiO<sub>2</sub> 界面に存在する界面準位のみならず多結晶シリコン中に存在する

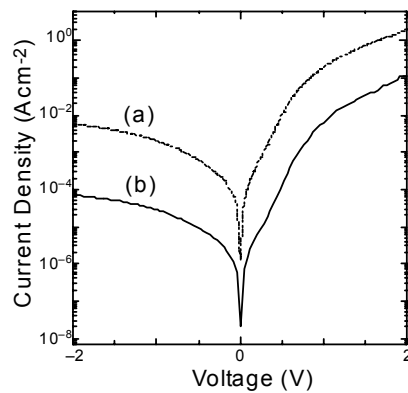


図 5 〈Al/SiO<sub>2</sub>/多結晶 Si〉MOS ダイオードの電流-電圧特性: a)処理なし;b)シアン処理有り

欠陥準位も消滅することが分った。以上のことから、以下のリーク電流機構が考えられる。シアン処理を施さない場合、逆バイアス状態では金属から界面準位に移動した電子は多結晶シリコン中に存在するトラップ準位を介して Si バルクにトンネル的に移動する結果リーク電流となる。したがって、シアン処理によって多結晶シリコン中のトラップ準位と界面準位が消滅すれば、リーク電流は大幅に減少する。一方、順バイアス状態では多結晶シリコン中にエネルギー障壁は存在せず、シリコンバルク内の伝導電子が Si/SiO<sub>2</sub> 界面にスムーズに移動する。したがって、多結晶シリコン中のトラップ準位はリーク電流の増大には寄与しなく、界面準位のみが寄与する。その結果、多結晶 Si MOS ダイオードでは、シアン処理によるリーク電流密度の低減の程度は、逆バイアス領域の方が順バイアス領域より大きくなる。

### 3. 研究実施体制

#### 小林研究グループ

- ① 研究分担グループ長:小林 光(大阪大学産業科学研究所、教授)
- ② 研究項目: 1. 溶液シアン処理方法の検討によるアモルファスシリコン太陽電池の高性能化  
2. 池の高性能化  
3. 溶液シアン処理の検討による結晶シリコン太陽電池の高効率化  
4. 欠陥消滅方法の MOS デバイスへの応用  
5. 欠陥準位の電氣的観測  
6. 欠陥準位の分光学的観測  
7. 欠陥準位消滅法の SiC デバイスへの応用  
8. 欠陥準位消滅法の Cu<sub>2</sub>O 太陽電池への応用

#### 岡本研究グループ

- ① 研究分担グループ長:岡本博明(大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目: 1. pin 型アモルファスシリコン薄膜の作成  
2. ESR による欠陥準位の観測  
3. pin 型アモルファスシリコン太陽電池の電氣的測定評価  
4. pin 型アモルファスシリコン太陽電池の分光学的測定評価

#### 奥山研究グループ

- ① 研究分担グループ長:奥山雅則(大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目: 1. 欠陥準位の解析  
2. Qaisi-Static C-V 法による欠陥準位の電氣的観測  
3. I-V 測定による欠陥準位の電氣的観測  
4. DLTS 法による欠陥準位の電氣的観測

#### 笠井研究グループ

- ① 研究分担グループ長:笠井俊夫(大阪大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目: 配向分子ビームを用いた表面シアン処理法の開発

#### 吉田研究グループ

- ① 研究分担グループ長: 吉田 博 (大阪大学産業科学研究所、教授)
- ② 研究項目: 1. 第一原理計算によるアモルファスシリコンの光劣化反応  
2. 第一原理計算によるアモルファスシリコンのマテリアルデザイン  
3. アモルファスシリコンの量子シミュレーション

#### 秋本研究グループ

- ① 研究分担グループ長: 秋本克洋 (筑波大学物理工学系、教授)
- ② 研究項目: 1. シアン処理による  $\text{Cu}_2\text{O}$  太陽電池の特性向上  
2.  $\text{Cu}_2\text{O}$  中の欠陥検出と同定

#### 4. 研究成果の発表

##### (1) 論文発表

- T. Sakurai, E. A de Vasconcelos, T. Katsube, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, SiC/SiO<sub>2</sub> interface states observed by x-ray photoelectron spectroscopy measurements under bias, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 96 (2001).
- J. Ivanco, H. Kobayashi, J. Almeida, G. Margaritondo, and E. Pincik, Reactivity of Au with ultrathin Si layers: A photoemission study, *J. Appl. Phys.* **90**, 345 (2001).
- H. Kobayashi, Y. Kasama, T. Fujinaga, M. Takahashi, and H. Koinuma, Chemical prevention of light-induced degradation in amorphous silicon films, *Solid State Commun.* (2002).
- T. Sakurai, J. W. Park, Y. Nishioka, M. Nishiyama, and H. Kobayashi, SiC/SiO<sub>2</sub> structure formed at ~200 ° C with heat treatment at 950 ° C having excellent electrical characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2002) in press.
- A. Asano, Asuha, O. Maida, Y. Todokoro, and H. Kobayashi, A decrease in the leakage current density of Si-based metal-oxide-semiconductor diodes by cyanide treatment, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) in press.
- Asuha, T. Yuasa, O. Maida, and H. Kobayashi, Effect of post-metallization annealing on ultrathin SiO<sub>2</sub> layer properties, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) in press.
- K. Moritani, M. Okada, M. Nakamura, T. Kasai, Y. Murata, Hydrogen-exchange reactions via hot hydrogen atoms produced in the dissociation process of molecular hydrogen on Ir{111}, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9947-9959 (2001).
- M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, Dissociative Adsorption of Hydrogen on Thin Au Films Grown on Ir{111}, submitted to *Surface Science*.

##### (2) 特許出願