

「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

シアン処理を用いて半導体中の欠陥準位、界面準位、表面準位とシアノイオン (CN^-) を選択的に反応させ、これらを消滅させることによって、太陽電池やLSIのMOS (金属-酸化物-半導体) デバイスなどの半導体デバイスの高性能化を行う。14年度は、シアン処理方法を検討して、従来のKCN水溶液シアン処理とは異なり、カリウムイオンによる汚染が全く起こらないシアン処理を開発した。また、微結晶シリコン薄膜太陽電池にシアン処理を施すことによって高効率化を行った。さらに、シリコン表面に存在する欠陥準位である表面準位が効果的に消滅して、表面再結合がほとんど起こらなくなることを見出した。

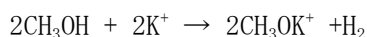
2. 研究実施内容

(1) 新規シアン処理方法の開発

KCN水溶液にシリコン材料を浸漬してその後沸騰水で洗浄する水溶液シアン処理では、界面準位などの欠陥準位は消滅するが、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度のカリウムイオンが残存して、半導体デバイスに悪影響を与えることが我々の以前の研究によってわかっている。カリウムイオンによる汚染が起こらないシアン処理として、以下の二種類のシアン処理を開発した。

i) KCNメタノールシアン処理

KCNをメタノールに溶解させた濃度が0.1M程度のKCNメタノール溶液を用いたシアン処理では、以下の反応が起こると思われ、カリウムイオンによる汚染を防止することができる。



単結晶シリコンをKCNメタノール溶液に浸漬してその後室温の水でリンスした場合、カリウムイオンの残留量は全反射蛍光X線の感度 ($3 \times 10^9/\text{cm}^2$) になることを見出した。

ii) HCN水溶液シアン処理

HCNを水に溶解させたHCN水溶液シアン処理では、カリウム汚染の心配は全くない。このシアン処理をLSI、太陽電池、TFTなどの半導体デバイス製造工場で行う場合、カリウム化合物による工場汚染の心配もなく、さらに防爆設備の必要もない。最も実用化、工業化しやすいシアン処理と考えられる。

(2) シアン処理によるpin型微結晶シリコン太陽電池の高効率化

プラズマCVD法を用いて作成したpin型微結晶シリコン太陽電池に以下のシアン処理を施した後、n型層の上に電極を形成して太陽電池特性を測定した。

- i) 0.1M KCN水溶液を用いたシアン処理
- ii) 0.1M KCNメタノール溶液を用いたシアン処理
- iii) ~1% HCN水溶液を用いたシアン処理

水溶液シアン処理では、曲線因子が大幅に低下したため、エネルギー変換効率が減少した。KCN水溶液は強アルカリであるため、n型伝導層がエッチングされた結果と考えられる。一方、KCNメタノールシアン処理とHCNシアン処理では曲線因子がそれぞれ3.5%、1.8%、開放光起電力がそれぞれ1.5%、0.5%増加した。その結果、エネルギー変換効率は4.8%、2.3%増加した。得られたエネルギー変換効率の最大値は、8.2%であった。曲線因子の増加は、シアン処理によってi層中の欠陥準位密度が減少して大きな理想因子をもつ再結合電流が減少したため、開放光起電力の増加は、再結合電流の減少によって暗電流密度全体が減少したためと考えられる。微結晶シリコンi層は1 μ m以上の膜厚をもっているため、CN⁻イオンの浸入を促進させることによって、i層奥深くに存在する欠陥準位を有効に消滅させれば、さらなるエネルギー変換効率の向上が期待される。

(3) シアン処理によるシリコン表面準位の消滅

シリコン表面にはシリコンダングリングボンドなど不完全な結合が存在して、これらがシリコンバンドギャップ内にエネルギー準位を形成して表面準位となっている。表面準位を消滅させた後、半導体デバイスを製造した場合、デバイス特性の向上が期待される。

リンをドーブした抵抗率10 Ω cmのn形多結晶シリコンウェーハをRCA法を用いて洗浄した。その後、1体積%のフッ化水素酸を用いてウェーハ表面の酸化膜を除去した。そのウェーハを、KCNを含む以下の3種類の溶液に2分間浸漬した。

- (1) 18-クラウン-6および0.1MKCNのメタノール溶液
- (2) 0.1MKCNのメタノール溶液
- (3) 18-クラウン-6および0.1MKCNのキシレン溶液

(1)～(3)の溶液にシリコンを浸漬後、アセトン、エタノールおよび超純水を用いて洗浄して、表面欠陥の状態を評価するために、表面光起電力の測定を行った。表面光起電力は、波長778nm、902nmおよび976nmのレーザー光をシリコンウェーハに入射させて測定した。測定結果を図1に示す。図1の縦軸は表面光起電力を示し、横軸はレーザー光の強度を示す。図1において、実線は、フッ化水素酸でエッチングした直後に観測したシリコンウェーハの表面光起電力を示す。波線、点線および一点鎖線は、それぞれ、溶液(1)、溶液(2)および溶液(3)を用いて表面処理を行ったのち、洗浄したサンプルの表面光起電力を示す。洗浄は、アセトン、エタノールおよび超純水で行った。

図3から明らかのように、溶液(1)、(2)または(3)を用いたいずれの処理においても、レーザー光の入射によって発生する表面光起電力が増加していた(図1中では表面光起電力が負に増加しているが、ここでは絶対値の増加が問題となるため、負に増加して

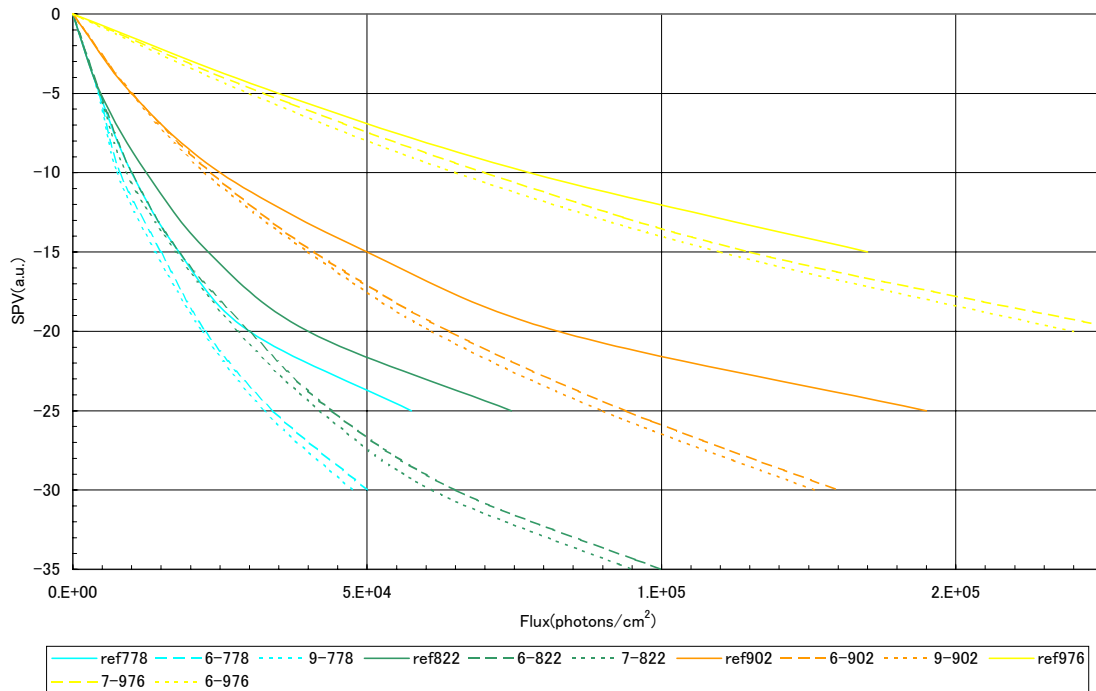


図1 シリコンを以下の溶液に浸漬した後に観測したの表面光起電力：(1) 18-クラウン-6および0.1MKCNのメタノール溶液；(2) 0.1MKCNのメタノール溶液；(3) 18-クラウン-6および0.1MKCNのキシレン溶液。

いることを単に増加として説明する)。これは、キャリア拡散長の増大、または表面再結合速度の低減によって、シリコン表面に光起電力が誘起されやすくなった結果である。表面光起電力の増加は、短波長光を用いた場合ほど大きく、これはシアン処理の効果が表面近傍で顕著であることを示している。つまり、シアン処理によって表面に局在するシリコンのバンドギャップ内のエネルギー準位、すなわち表面準位が消滅したことを示すものである。表面準位が存在すれば、電子とホールとがここで再結合するため、表面再結合速度が増加する。シアン処理による表面光起電力の増加は、表面準位の原因となる未結合手がシアン処理によって終端され、表面準位が消滅したためであると考えられる。

また、溶液（1）または（2）を用いた処理の結果の比較から、KCN溶液に18-クラウン-6が含まれていた方が表面光起電力の増加量が大きいことがわかる。18-クラウン-6がKCN溶液中に含まれていない場合は、シリコンウェーハの表面がカリウムイオンによって汚染され、カリウムイオンが表面準位を形成するために、表面光起電力の増加量が小さいと考えられる。

18-クラウン-6およびKCNのキシレン溶液（溶液（3））を用いてシアン処理を施した場合、表面光起電力は増加するものの、その増加量は一番小さかった。これは、上記方法によってこの溶液を調整した場合、KCNの水溶液からキシレン中に移動するシアン化物イオンの濃度が1mM以下と低いためであると考えられる。したがって、KCNおよび18-クラウン-6の溶解度の高い溶媒を用いてKCN溶液を調整する方が好ましいと考えられる。

図2は、図1を解析した結果得られた表面再結合速度と相対表面積との関係を示したグラフである。図2 aはシアン処理を施さなかった場合の結果を示す。図2 b～dは、そ

それぞれ、溶液（1）～（3）でシアン処理を行ったのち、アセトン、エタノールおよび超純水で順次洗浄した場合の結果を示す。図2 eは、溶液（1）でシアン処理を行ったのち、超純水による洗浄のみを行った場合の結果を示す。

シアン処理を施さなかった場合（図2 a）、平均の表面再結合速度は約3000cm/秒であった。一方、シアン処理を施した場合には、用いた溶液に関わらず表面再結合速度は著しく減少した。この結果は、シアン処理によって表面準位が効果的に消滅することを示すものである。特に、溶液（1）を用いてシアン処理を施したのち適切な洗浄を行った場合、表面再結合速度はほぼ0に近いと計算された。シアン処理を行う場合でも、図2 bと図2 cとの比較から明らかなように、18-クラウン-6によってカリウムイオンによる汚染を防止することが好ましい。また、図2 bと図2 dとの比較から明らかなように、シアン処理後においてアセトン、エタノールおよび超純水による洗浄を順次行って18-クラウン-6分子をシリコン表面から除去することによって、シアン処理の効果を一層よく発揮できることが示された。

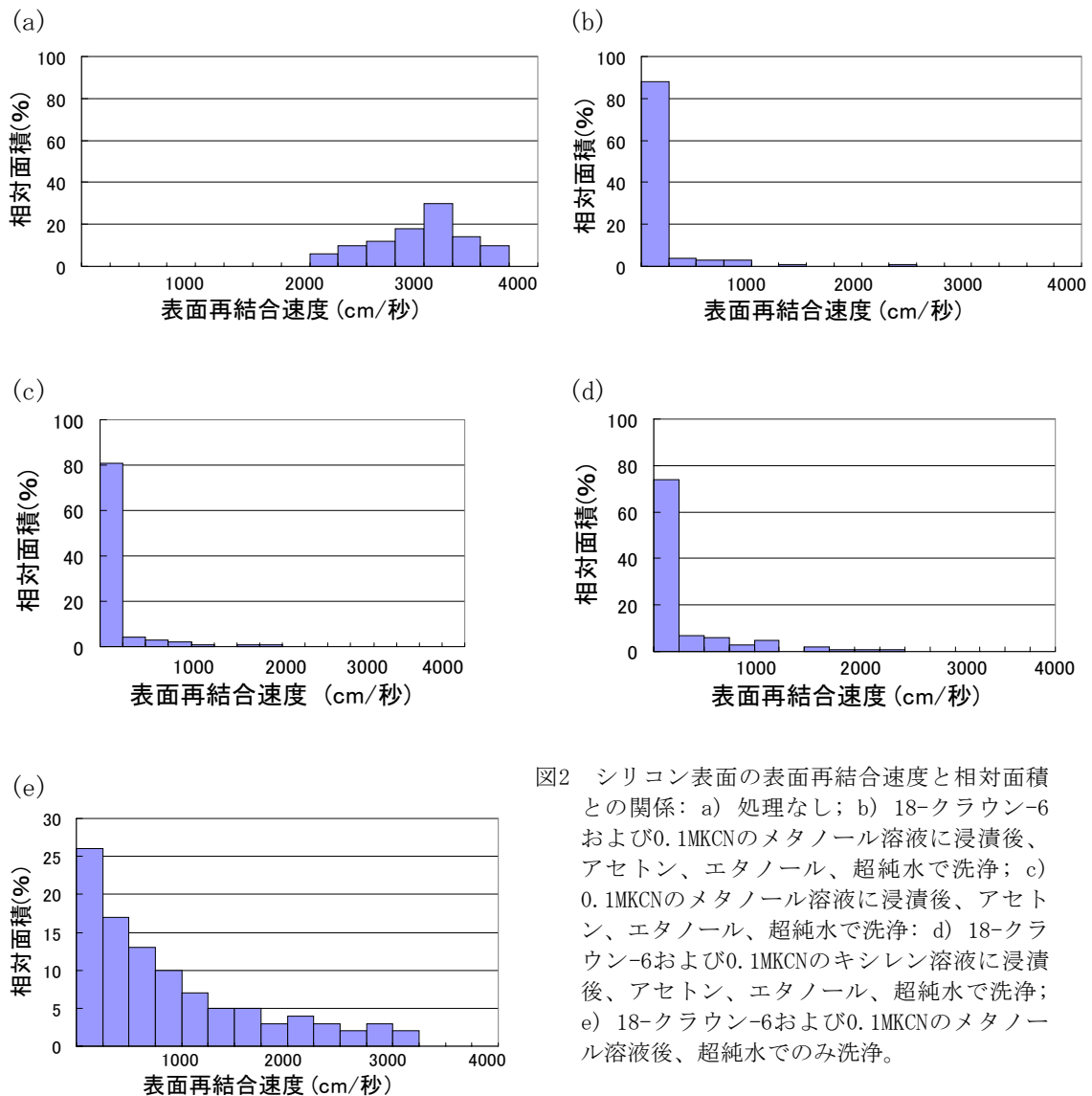


図2 シリコン表面の表面再結合速度と相対面積との関係: a) 処理なし; b) 18-クラウン-6および0.1MKCNのメタノール溶液に浸漬後、アセトン、エタノール、超純水で洗浄; c) 0.1MKCNのメタノール溶液に浸漬後、アセトン、エタノール、超純水で洗浄; d) 18-クラウン-6および0.1MKCNのキシレン溶液に浸漬後、アセトン、エタノール、超純水で洗浄; e) 18-クラウン-6および0.1MKCNのメタノール溶液後、超純水でのみ洗浄。

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. カリウムイオンによる汚染が起こらない新規シアン処理の開発
2. シアン処理によるpin型微結晶シリコン薄膜太陽電池の高効率化
3. シアン処理によるアモルファスシリコン薄膜太陽電池の高効率化
4. シアン処理によるSi/SiO₂界面準位の消滅とMOSデバイスの高性能化
5. シアン処理によるシリコン表面準位の消滅と表面の不活性化
6. 硝酸酸化法を用いた高性能極薄SiO₂/Si構造の創製

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：1. 配向分子ビームを用いた表面シアン処理法の開発
2. 超熱酸素分子線によるCu₂O生成過程の研究

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Cu₂O太陽電池の特性向上
2. Cu₂O中の欠陥検出と同定

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文発表

- Asuha, T. Kobayashi, O. Maida, M. Inoue, M. Takahashi, Y. Todokoro, and H. Kobayashi, Ultrathin Silicon Dioxide Layers with a Low Leakage Current Density Formed by Chemical Oxidation of Si, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3410 (2002).
- T. Sakurai, M. Nishiyama, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, Low Interface State Density of SiC-based Metal-oxide-semiconductor Structure Formed with Perchloric Acid at 203 ° C, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 271 (2002).
- T. Mizokuro, M. Tamura, T. Yuasa, T. Kobayashi, O. Maida, M. Takahashi, and H. Kobayashi, Improvement of Electrical Characteristics of Silicon Oxynitride Layers by a Platinum Method, *Appl. Surf. Sci.*, **199**, 248 (2002).
- H. Kobayashi, Y. Kasama, T. Fujinaga, M. Takahashi, and H. Koinuma, Chemical Prevention of Light-induced Degradation in Amorphous Silicon Films, *Solid State Commun.*, **123**, 151 (2002).
- M. Takahashi, T. Mizokuro, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, Experimental and Theoretical Studies on N 1s Levels of Silicon Oxynitride Films, *Surf. Sci.*, **518**, 72 (2002).
- A. Asano, Asuha, O. Maida, Y. Todokoro, and H. Kobayashi, Decrease in the Leakage Current Density of Si-based metal-oxide-semiconductor Diodes by Cyanide Treatment, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4552 (2002).
- Asuha, Y. Yuasa, O. Maida, and H. Kobayashi, Effect of Postmetallization Annealing on Ultrathin SiO₂ Layer Properties, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4175 (2002).
- T. Saukurai, J. W. Park, Y. Nishioka, M. Nishiyama, and H. Kobayashi, SiC/SiO₂ Structure Formed at ~200 ° C by Heat Treatment at 950 ° C Having Excellent Electrical Characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 2516 (2002).
- T. Kubota, J. Ivanco, M. Takahashi, K. Yoneda, Y. Todokoro, and H. Kobayashi, Elimination of interface states in the GaAs band-gap by cyanide treatment: XPS measurements under bias, *Surf. Sci.*, **529**, 329 (2003).
- Y. Okamoto, S. Ishizuka, S. Kato, T. Sakurai, N. Fujiwara, H. Kobayashi, and K. Akimoto, Passivation of defects in nitrogen-doped polycrystalline Cu₂O thin films by crown-ether cyanide treatment, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1060 (2003).
- H. Kobayashi, T. Sakurai, M. Takahashi, and Y. Nishioka, Interface states at SiO₂/6H-SiC(0001) interfaces observed by x-ray photoelectron spectroscopy measurements under bias: Comparison between dry and wet oxidation, *Phys.*

Rev. B, **67**, 115305 (2003).

- M. Okada, M. Nakamura, K. Moritani, T. Kasai, Dissociative Adsorption of Hydrogen on Thin Au Films Grown on Ir{111}, Surf. Sci., **523**, 218 (2003).
- 小林 光、白金の触媒作用を用いたSi-MOS構造の低温形成と電気特性の向上、マテリアルインテグレーション、**15**, 1 (2002).
- 高橋昌男、毎田修、小林 光、シアン処理によるシリコン欠陥準位の消滅と太陽電池の高性能化、マテリアルインテグレーション、**15**, 6 (2002).
- 小林 光、シアン処理によるアモルファスシリコン太陽電池の特性向上、応用物理、**71**, 860 (2002).
- 小林 光、シアン処理によるSi/SiO₂界面の界面準位の消滅とMOSダイオードの高性能化、J. Vac. Soc. Jpn. **45**, 769 (2002).
- 小林 光、研究室によろこそ、化学、**57**, 37 (2002).

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：7件）