

「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

我々の今までの研究で、シアノイオン (CN⁻) はシリコンダングリングボンド欠陥準位と選択的に反応してSi-CN結合を形成する結果、これが消滅することがわかっている。本プロジェクトでは、この欠陥消滅処理を用いてシリコン太陽電池やLSIの基本構造である金属-酸化物-半導体 (MOS) デバイスの電気特性を向上させることを目的としている。本年度は昨年度開発したHCN水溶液を用いる欠陥消滅処理を最適化した。また、欠陥消滅処理を太陽電池メーカーが製造した単結晶シリコンpn接合太陽電池と球状シリコン太陽電池に適用して、高効率化を達成した。さらに、HCN水溶液はシリコン材料から銅やニッケルなどの金属汚染物を除去する能力に優れており、HCN水溶液が半導体洗浄技術にも応用できる可能性を見出した。

2. 研究実施内容

(1) 欠陥消滅処理による球状シリコン太陽電池の高効率化

太陽電池メーカーが製造した球状シリコン太陽電池にpHを8及び9に調整したHCN水溶液を用いて欠陥消滅処理した。球状シリコンは溶融しているシリコンと空気中で10 m程度滴

表1 欠陥消滅処理による球状シリコン太陽電池の特性向上

		短絡光電 流密度 (mA/cm ²)	開放光起 電力 (V)	曲線因子	エネルギー 交換効率 (%)
pH8 HCN 水溶液処理 (特性悪)	処理前	19.01	0.4673	0.6386	5.672
	処理後	20.33	0.4816	0.6735	6.597
	向上率	7%	3%	5%	16%
	処理前	16.46	0.4017	0.5933	3.922
処理後	18.35	0.4550	0.6739	5.626	
向上率	11%	13%	14%	43%	

		短絡光電 流密度 (mA/cm ²)	開放光起 電力 (V)	曲線因子	エネルギー 交換効率 (%)
pH9 HCN 水溶液処理 (特性良)	処理前	20.46	0.4532	0.6282	5.824
	処理後	21.68	0.4576	0.6273	6.223
	向上率	6%	1%	0%	7%
	処理前	18.68	0.3592	0.5146	3.452
	処理後	17.72	0.4317	0.6681	5.112
	向上率	0.95%	20%	30%	48%

下、冷却することによって作製している。球状シリコンにpn接合を形成した後、アルミニウム電極を形成して、エネルギー変換効率を測定した。その後、HCN水溶液に室温で2分間浸漬して、エネルギー変換効率の変化を測定した。表1に、HCN水溶液を用いる欠陥消滅処理前後のエネルギー変換効率を示す。欠陥消滅処理を施すことによって、エネルギー変換効率は7～48 %向上した。特に、処理前のエネルギー変換効率の低い太陽電池の変換効率の向上が顕著であった。初期エネルギー変換効率の低い太陽電池には、多くの欠陥準位が存在する。HCN水溶液を用いた欠陥消滅処理によって、欠陥準位にCN⁻イオンが吸着する結果これが消滅して、大きなエネルギー変換効率の向上が得られる。一方、初期のエネルギー変換効率が高い太陽電池には、あまり欠陥準位が存在しない。HCN水溶液処理によって、わずかに存在する欠陥準位が消滅する結果、エネルギー変換効率が少し向上したと考えられる。

(2) 欠陥消滅処理による単結晶シリコンpn接合太陽電池の高効率化

単結晶シリコン中には欠陥準位はほとんど存在しないが、pn接合形成時に欠陥準位が生成する可能性がある。したがって、単結晶シリコンにpn接合を形成した後に、シアン溶液を用いて欠陥消滅処理を施すことによって、エネルギー変換効率が向上すると期待される。

太陽電池メーカーが作製した電極付単結晶シリコンpn接合太陽電池に欠陥消滅処理を施した。欠陥消滅処理によるエネルギー変換効率の変化を表2に示す。欠陥消滅処理を施すことによって、エネルギー変換効率は約10 %向上したことがわかる。一方、エネルギー変換効率が16 %以上の太陽電池に欠陥消滅処理を施しても、エネルギー変換効率はほとんど変化しなかった。これは、エネルギー変換効率が高い太陽電池には、ほとんど欠陥準位が存在しないためと考えられる。つまり、欠陥消滅処理は、良品でない太陽電池を良品にする効果があると結論できる。

表2 欠陥消滅処理による単結晶シリコンpn接合太陽電池の特性向上

試料		短絡光電流 密度 (mA/cm ²)	開放光起 電力 (V)	曲線因子	エネルギー 交換効率 (%)	シアン処理 方法
1	処理前	5.21	0.604	0.687	14.5	KCNメタノ ール溶液 (2分)
	処理後	5.32	0.604	0.734	15.9	
	向上率	2.09%	0.060%	6.751%	9.0%	
2	処理前	5.25	0.611	0.661	14.2	KCNメタノ ール溶液 (30分)
	処理後	5.41	0.612	0.704	15.7	
	向上率	3.00%	0.289%	6.583%	10.1%	

(3) 欠陥消滅型半導体洗浄法の開発

現在のLSIは1000近くのプロセスを用いて製造されるが、その中で1/3~1/4は洗浄プロセスである。従来の洗浄法では(RCA洗浄法)、HCl+H₂O₂、NH₃+H₂O₂などの強酸+アルカリを用いて、表面の金属汚染やパーティクルを除去してきた。従来の洗浄法では、表面から除去された金属汚染物は単体の金属イオン(例えばCu²⁺)として洗浄液中に存在するため、表面への再付着が起り、次世代デバイスに必要な10⁹ atoms/cm²以下に金属汚染物を除去することは困難な状況である。さらに、従来の洗浄法は、表面のエッチングを伴い、表面がラフになったり、表面欠陥が生じることがある。

本プロジェクトではCN⁻イオンが銅などの金属と反応して安定な錯体を形成することに着目して、CN⁻イオンを用いる半導体洗浄法を開発した。

Si(100)ウェーハをRCA法を用いて洗浄後、CuCl₂水溶液に浸漬することによって強制銅汚染を起し、その後超純水でリンスした。その際観測された全反射蛍光X線(TXRF)スペクトルを図1 a)に示す。Cu K α線によるピークが大きな強度で観測されて、表面銅濃度は6×10¹³ atoms/cm²と計算された。この試料を濃度0.14%のHCN水溶液に室温で浸漬した

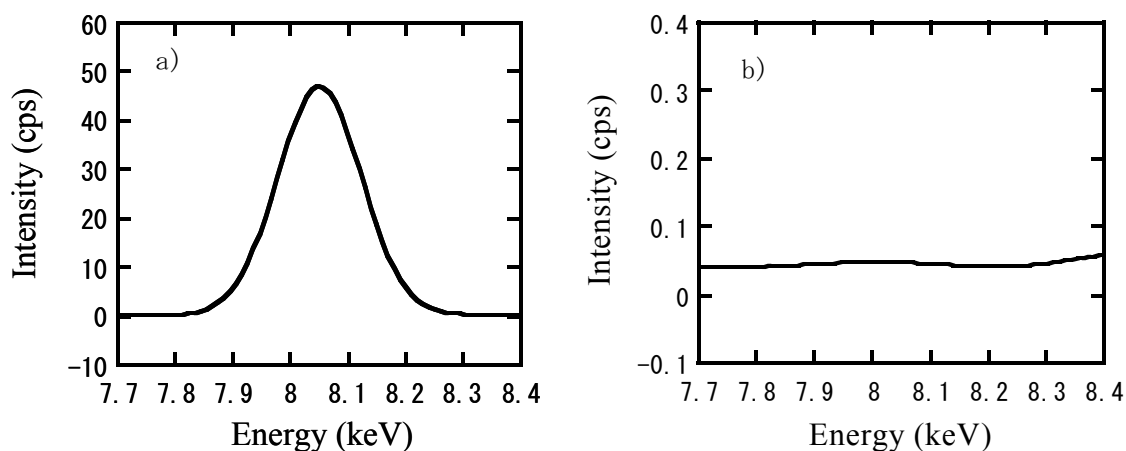


図1 銅で強制汚染したシリコンウェーハの全反射蛍光X線スペクトル：a) リンスのみ；b) 濃度0.14%のHCN水溶液で洗浄後

後に観測したTXRFスペクトルを図1 b)に示す。Cu K α のピークは完全に消失して、表面銅濃度はTXRF法の検出限界である $\sim 3 \times 10^9$ atoms/cm²以下になったことがわかる。つまり、HCN水溶液は室温でも銅の大きな除去作用を持つことがわかった。

シリコン表面上に熱酸化膜 (SiO₂) を形成し、同様の銅の強制汚染を起こした。この試料をHCN水溶液を用いて洗浄した場合も、TXRFスペクトル中にはCu K α 線によるピークは観測されなかった。つまり、SiO₂上の銅汚染もシリコン上と同様、HCN水溶液を用いた洗浄によって完全に除去できることがわかった。

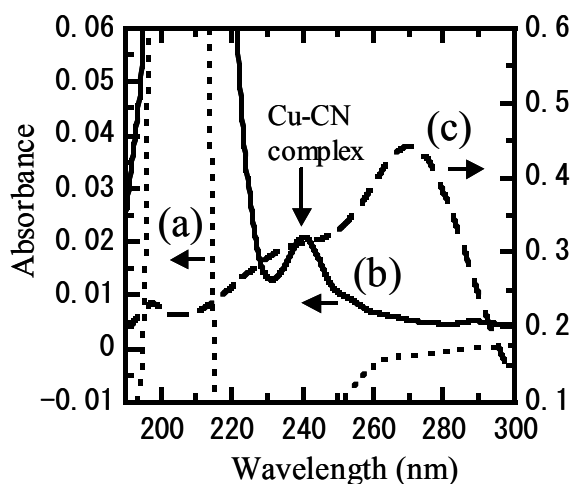


図2 紫外・可視吸収スペクトル：a) CuCl₂水溶液；b) 洗浄使用前のHCN水溶液；c) 洗浄使用後のHCN水溶液

図2に、HCN水溶液とCuCl₂水溶液の紫外・可視吸収 (UV) スペクトルを示す。CuCl₂のUVスペクトル (スペクトルa) には、Cu²⁺による幅の広いピークが270 nmに観測された。10¹⁴ atoms/cm² オーダーの銅汚染が存在するシリコンウェーハを洗浄後のHCN水溶液のUVスペクトル (スペクトルb) には、Cu²⁺イオンによるピークは観測されず、代わってnmに銅-シアノ錯体によるピークが観測された。つまり、HCN水溶液中では銅はシアノ錯体を形成しており、これが非常に安定なために表面への再付着が起こらず、銅汚染が完全に除去されると考えられる。再付着が防止されているため、以下に示すようにHCN水溶液は半導体洗浄に反復使用できる。

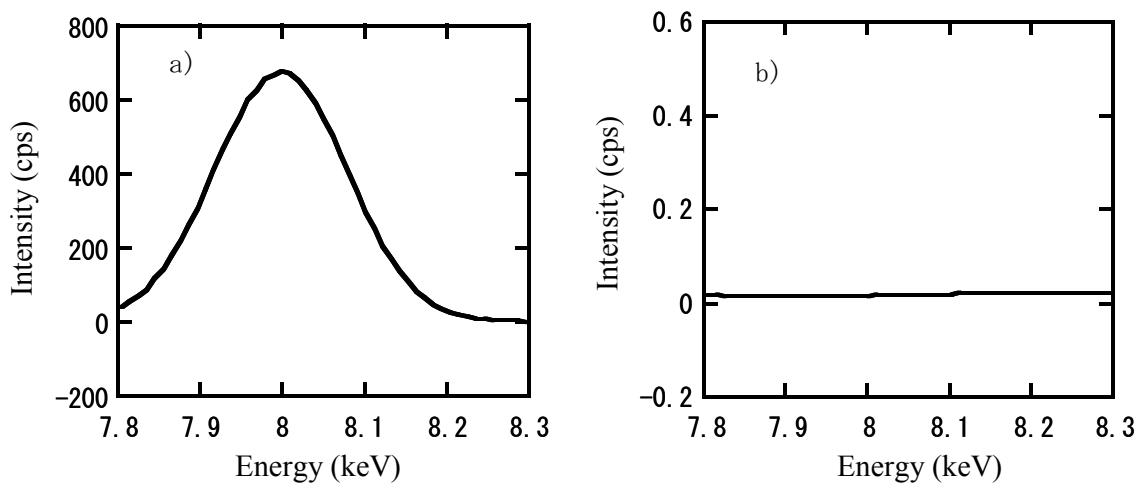


図3 銅で強制汚染したシリコンウェーハの全反射蛍光X線スペクトル：a) リンスのみ；b) 60ppmのCu²⁺イオンを含むHCN水溶液で洗浄後

図3は、60 ppmのCu²⁺イオンを添加した濃度0.14 %のHCN水溶液を用いて、銅汚染の存在するシリコンウェーハを洗浄した後に観測したTXRFスペクトルである。洗浄前に観測したTXRFスペクトル（スペクトルa）より、表面銅濃度は 3×10^{13} atoms/cm²と見積られた。銅汚染を含むHCN水溶液で洗浄した後は、Cu K α 線のピークは完全に消失して、銅汚染が完全に除去されたことがわかる。60 ppmの銅汚染は、 10^{14} atoms/cm²オーダーの銅汚染が存在するシリコンウェーハを1万回以上洗浄した際に起こる溶液汚染である。この様に強い銅汚染を起こしたHCN水溶液を用いても銅汚染が完全に除去できるという実験結果は、HCN水溶液を半導体洗浄に反復使用できることを示すものである。

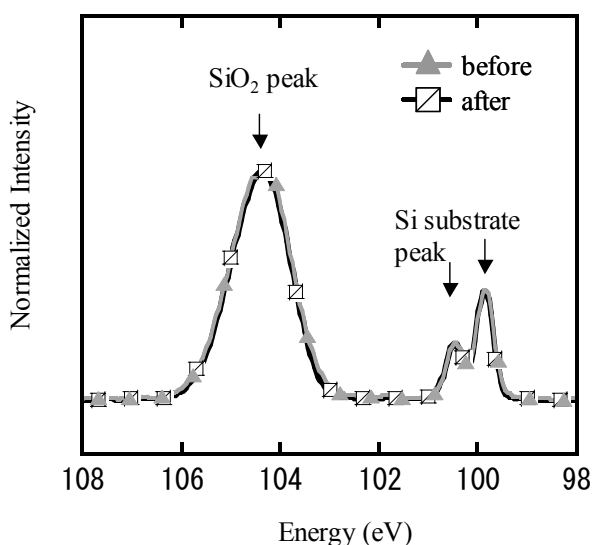


図4 SiO₂/Si構造のXPSスペクトル：a) HCN水溶液に浸漬前；b) HCN水溶液に24時間浸漬後

図4は、シリコン上にSiO₂膜を形成した試料のX線光電子スペクトル(XPS)である。2本の幅の狭いピークは基板シリコンのSi 2P_{3/2}及びSi 2P_{1/2}軌道から放出される光電子によるピークであり、高エネルギー側の幅の広いピークはSiO₂膜から放出光電子によるピークである。これら2本のピークの面積強度比より、SiO₂膜の膜厚が6.1 nmと見積られた。この試料をHCN水溶液に24時間浸漬した後に観測されたXPSスペクトルは浸漬前に観測されたものほとんど変化せず、SiO₂膜厚は6.2 nmと見積られた。この結果は、HCN水溶液はエッチングを起こさないことを示す。

(4) シアン溶液とシリコンの相互作用

以上の実験結果を説明するモデルを図5に示す。CN⁻イオンは表面近傍に存在するシリコンダングリングボンドなどの欠陥準位と選択的に反応してSi-CN結合を形成して、欠陥準位を消滅させる。欠陥準位が消滅する結果、シリコン太陽電池やMOSデバイスの電気特性が向上する。またCN⁻イオンは表面に存在する銅などの金属と反応してシアノ錯体を形成し、表面金属汚染物が除去される。シアノ錯体は非常に安定であり、表面に再付着しない。この結果、金属汚染物が 10^9 atoms/cm²オーダー以下にまで完全に除去されると共に、洗浄液として反復使用が可能となる。また、CN⁻イオンにはエッチング作用はなく、シリコン材料をエッチングしないで洗浄することができる。

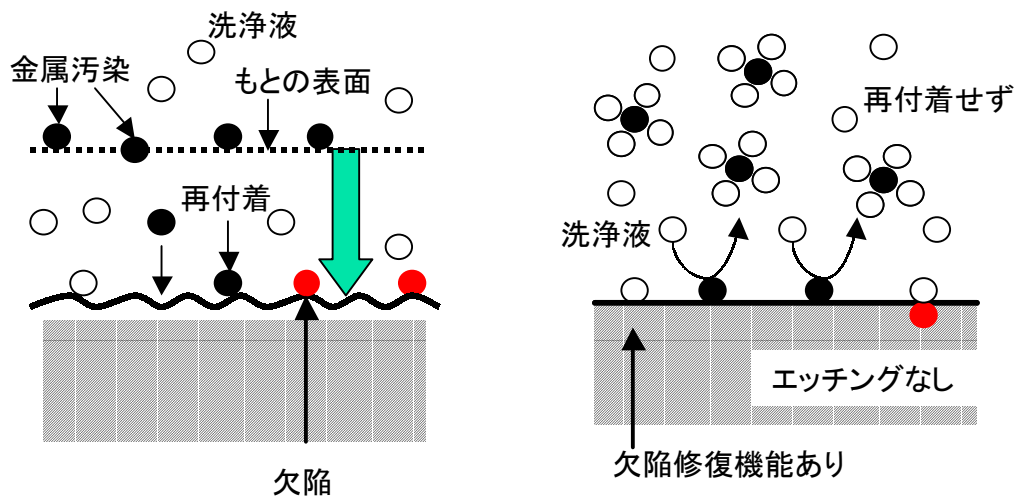


図5 CN⁻イオンとシリコンの相互作用を示すモデル図

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. 新規化学結合を用いた欠陥消滅によるアモルファスシリコン薄膜、多結晶、及び単結晶シリコン太陽電池の高性能化
2. 界面準位の消滅によるMOSダイオードの高性能化
3. 多結晶シリコン中の欠陥準位及び界面準位の消滅によるTFTの高性能化
4. HCN水溶液シアン処理による半導体金属汚染の除去

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. 低温製膜薄膜多結晶シリコン太陽電池のシアン処理法による高効率化

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. 極薄絶縁膜を持つMOSダイオードの界面評価

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. 配向分子ビームシアン処理を目指した装置の開発とシアン処理

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. アモルファスシリコン中のCN結合による欠陥低減の機構解明
2. アモルファスシリコンの欠陥低減のための材料設計

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. n-ZnO/p-Cu₂O ヘテロ接合型太陽電池動作の再現性向上
2. シアン処理による上記太陽電池の特性向上

西岡研究グループ

- ① 研究分担グループ長：西岡泰城（日本大学理工学部、教授）
- ② 研究項目：1. シアン化処理MOS構造の信頼性評価
2. シアン化処理MOS構造における界面欠陥の発生過程の研究

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

- H. Kobayashi, Asuha, O. Maida, M. Takahashi, and H. Iwasa, “Nitric Acid Oxidation of Si to form Ultrathin Silicon Dioxide Layers with a Low Leakage Current Density”, J. Appl. Phys. **94**(11) 7328-7335 (2003).
- O. Maida, A. Asano, M. Takahashi, H. Iwasa, and H. Kobayashi, “Experimental and Theoretical Studies of Si-CN Bonds to Eliminate Interface States at Si/SiO₂ Interface”, Surf. Sci. **542**, 244-252 (2003).
- Asuha, T. Kobayashi, M. Takahashi, and H. Kobayashi, “Spectroscopic and Electrical Properties of Ultrathin SiO₂ Layers Formed with Nitric Acid”, Surf. Sci. **547**, 275-283 (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**(11) 115305 (2003).
- 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**, 329-337 (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**(7)

1060-1062 (2003).

- S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, T. Sakurai, K. Akimoto, N. Fujiwara, and H. Kobayashi, “Passivation of Defects in Polycrystalline Cu_2O Thin Films by Hydrogen or Cyanide Treatment” , Appl. Surf. Sci. **216**, 94-97 (2003).
- N. Fujiwara, T. Fujinaga, D. Niinobe, O. Maida, M. Takahashi, and H. Kobayashi, “Passivation of Defect States in Si and Si/SiO₂ Interface States by Cyanide Treatment: Improvement of Characteristics of Pin-junction Amorphous Si and Crystalline Si-based Metal-Oxide-Semiconductor Junction Solar Cells” , Acta Physica Slovaca, **53**(3) 195-205 (2003).
- M. Takahashi, M. Tamura, Asuha, T. Kobayashi, and H. Kobayashi, “Ultrathin Silicon Oxynitride Formed by Low-energy Electron Impact Plasma Nitridation and Chemical Oxidation Methods” , J. Appl. Phys. **94**(1) 726-731 (2003).
- H. Kobayashi, T. Kobayashi, A. Asano, O. Maida, and M. Takahashi, “Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films” , **7**, 199-210 (2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 2件 (CREST研究期間累積件数 : 8件)