

「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

昨年度までの研究で、シアノイオン(CN⁻)は、シリコン中(特に多結晶シリコンやアモルファスシリコン中)の欠陥準位消滅させ、その結果種々のシリコン太陽電池のエネルギー変換効率を向上できることを見出してきた。また、CN⁻イオンによってシリコン/SiO₂界面に存在する欠陥準位である界面準位を消滅させることも可能であり、その結果LSIやディスプレイの駆動用の基本素子である金属-酸化物-半導体(MOS)ダイオードの電気特性を向上できることを見出してきた。さらに、Cu₂Oなどシリコン以外の半導体の欠陥準位の消滅もでき、欠陥消滅の結果薄膜特性が向上することを証明した。本年度は、太陽電池メーカーが製造したシリコン薄膜太陽電池を、CN⁻イオンによる新規欠陥消滅法を用いて高効率化する研究を行った。また、Al₂O₃に欠陥消滅処理を施すことによって、抵抗値が低下することを見出した。さらに、CN⁻イオンを用いる欠陥消滅法の安全性を確保するために、HCN水溶液の廃液処理技術の確立及びHCN水溶液の蒸気圧低減に関する研究を行った。今後は、種々の半導体デバイスメーカーの試作実験を継続すると共に、本技術の実用的な半導体プロセスへの導入の交渉を行う予定である。

2. 研究実施内容

(1) 新規欠陥消滅法による太陽電池メーカー製造の微結晶シリコン太陽電池の高効率

pHを4、8、9、10に調整した4種類のHCN水溶液中にpin構造を持つ微結晶シリコン太陽電池を室温で2分間浸漬した。この処理の後、室温の超純水で10分間洗浄した。微結晶シリコン太陽電池は、ガラス/TCO/微結晶p層/微結晶i層/微結晶n層/ZnO/Agの構造を持ち、微結晶i層の膜厚は約1μmである。HCN水溶液を用いた欠陥消滅処理を施した後に、裏面電極を形成した。

AM1.5 100mW/cm²のソーラーシミュレーターを用いて、欠陥消滅処理を行なった微結晶シリコン太陽電池のセル特性を観測して、欠陥消滅処理を行なわなかった太陽電池のセル特性と比較した。図1～4に、微結晶シリコン太陽電池の変換効率、開放電圧、短絡電流密度及び形状因子を示す。欠陥消滅処理した微結晶シリコン太陽電池はpH10を除き、未処理のものより高い効率を示した。また、pHが低いほど高い効率を示した。pHが

低いほど水溶液中のCN⁻イオンの濃度が低く（表2参照）欠陥消滅機能は低いと考えられるが、高い効率が得られている。効率向上の主な要因は、 V_{oc} の向上である（図2）。 V_{oc} は、光電流密度とその反対方向に流れる暗電流密度の比の対数によって決定される。 V_{oc} の増加は、暗電流密度の減少によるものである。HCN水溶液を用いた欠陥消滅処理によって、欠陥準位が消滅して再結合電流が減少した結果、 V_{oc} が増加したと考えられる。一方、欠陥消滅処理によって J_{sc} はほとんど変化せず（図3）、FFは未処理の微結晶シリコン太陽電池より低下した（図4）。 V_{oc} の向上に対してFFが低下した原因として、微結晶シリコンのn層がエッチングされ薄くなったことが予測される。pH10で処理した太陽電池のFFが一番低い理由として、高いpHの水溶液ではエッチング作用が強く、微結晶シリコンのn層がかなり薄くなったためと考えられる。

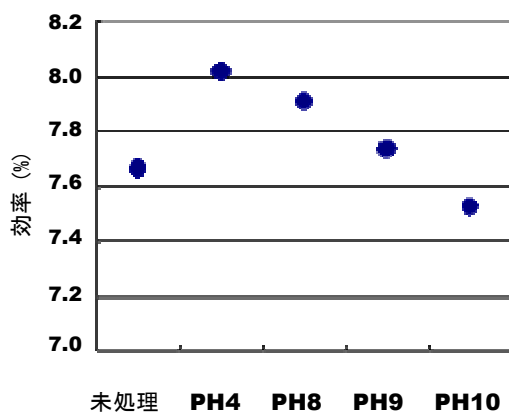


図1 変換効率

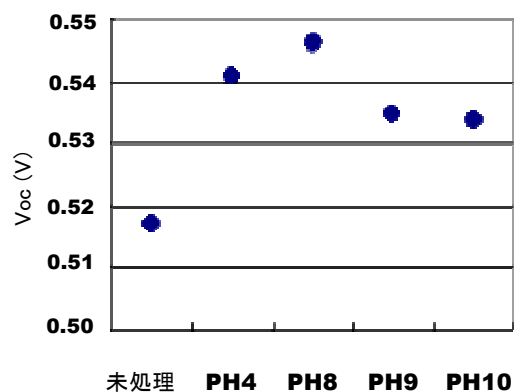


図2 開放電圧 (V_{oc})

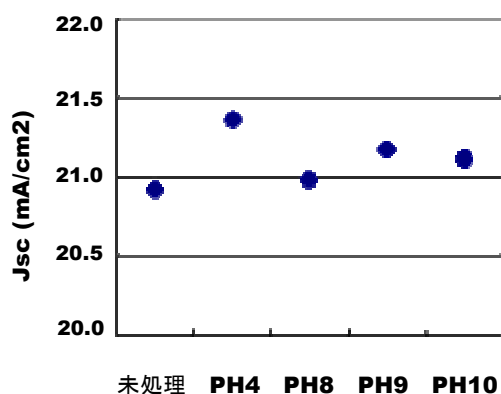


図3 短絡電流密度 J_{sc}

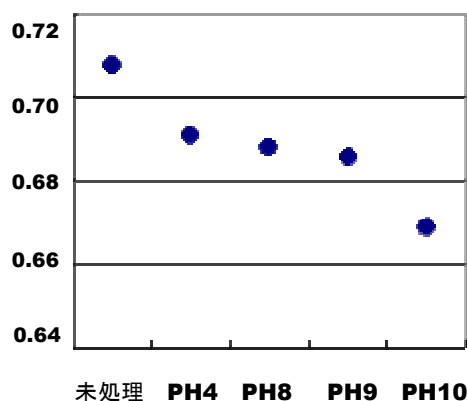


図4 形状因子 (FF)

(2) 新規欠陥消滅法による Al_2O_3 薄膜の高性能化

電子ビーム蒸着法を用いて硝子基板上に、膜厚約90nmの Al_2O_3 薄膜を堆積した。この試料を、室温でHCN水溶液に1分から30分浸漬して、その後超純水で洗浄し、バークした。図5に、この欠陥消滅処理による Al_2O_3 薄膜の抵抗値（比抵抗 Ωcm ）の変化を示す。欠陥準位が存在すれば、 Al_2O_3 中のキャリアがトラップされ、その結果抵抗値が増加する。HCN水溶液処理によって、 Al_2O_3 薄膜の抵抗値が約30～50%減少して、欠陥準位が消滅したことがわかる。

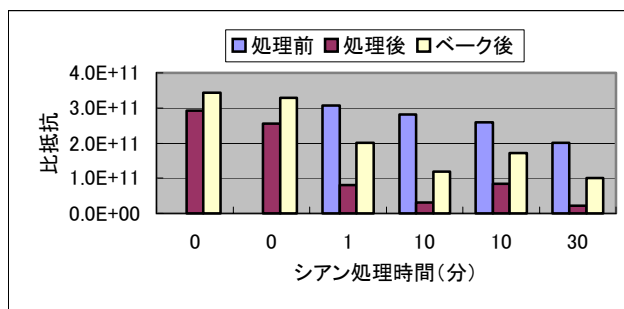


図5 HCN処理による Al_2O_3 薄膜の抵抗値の減少

(3) HCN水溶液の廃液の分解

試作した紫外光照射+オゾン水を用いるシアン分解装置によって、欠陥消滅処理に用いたHCN水溶液の廃液処理を行なった。図6に、 CN^- イオン濃度と反応時間との関係を示す。 CN^- イオン濃度は反応時間と共に、指数関数的に減少して、20時間で検出限界である0.16ppm以下にまで低減した。廃液中のシアン濃度の環境安全基準は1ppmであるため、本分解装置によってHCN廃液を分解した後は、排水できることがわかった。

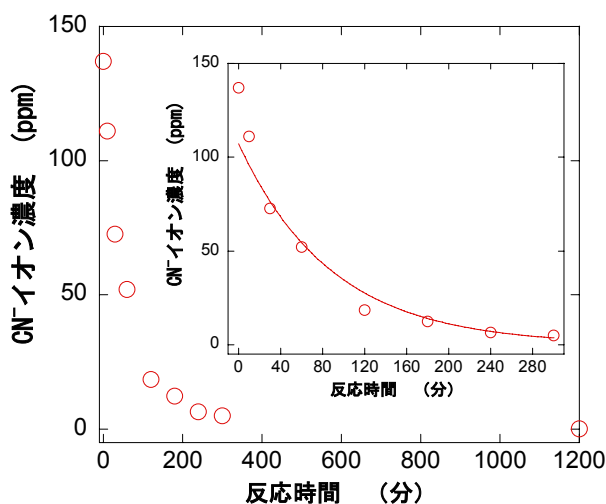


図6 CN^- イオン濃度と反応時間。挿入図は、30分までの拡大

(4) HCN水溶液の蒸気圧の低減

HCN水溶液の飽和蒸気圧は、pHの増加に伴って、指数関数的に減少して、pH10.5以上では検出感度である5ppm以下になった（図7）。シアン蒸気圧の環境安全基準は5ppmであるため、pH10.5以上では開放状態でもHCN水溶液の使用が可能であることが証明できた。

HCN水溶液は弱酸であり、水溶液中で電離平衡が存在する。HCN水溶液のpKaは、9.21であることから、

$$pK_a = \log \frac{[HCN]}{[H^+][CN^-]} \quad (1)$$

であり、CN⁻イオンとHCNの濃度比は、

$$\log \frac{[CN^-]}{[HCN]} = pH - pKa \quad (2)$$

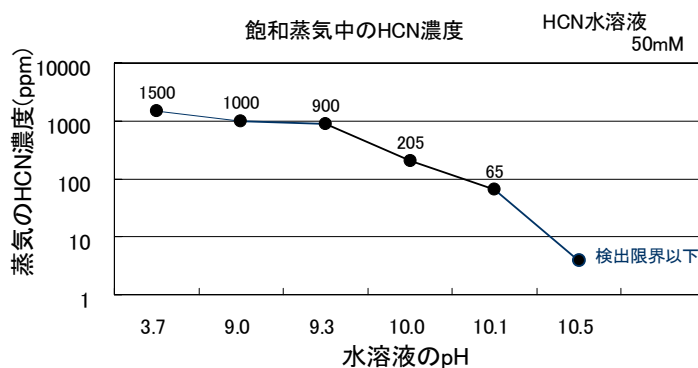


図7 HCN水溶液の飽和蒸気圧のpH依存性

となり、表1に示すようにpHの増加に伴って指数関数的に増加する。したがって、HCN水溶液の飽和蒸気圧は、pHの増加に伴って指数関数的に減少することが理解できる。

$\frac{[CN^-]}{[HCN]}$	pH 4	pH 6	pH 8	pH 9	pH 10
	6.2×10^{-6}	6.2×10^{-4}	6.2×10^{-2}	0.62	6.2

表1 [CN⁻]/[HCN]濃度比のpH依存性

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. 新規欠陥消滅法による太陽電池メーカー製造の微結晶シリコン太陽電池の高効率化
 2. 新規欠陥消滅法によるAl₂O₃薄膜の高性能化
 3. HCN水溶液の廃液の分解
 4. HCN水溶液の蒸気圧の低減

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. 高誘電体薄膜/シリコン構造の高性能化

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
2. Cu_2O 生成素過程の解明

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の拡散現象
2. CN以外のアモルファスシリコンの構造欠陥低減材料の探索

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- Cu_2O ヘテロ接合型太陽電池の構造の最適化
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. シリコン以外の半導体材料へのシアン処理効果の基礎検討
2. シアン処理による上記太陽電池の特性向上

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, S. Imai, M. Takahashi, and H. Kobayashi, “Nitric acid oxidation of silicon at ~ 120 °C to form 3.5 nm SiO_2/Si structure with good electrical characteristics”, Appl. Phys. Lett. **85**, pp. 3783 (2004).
- T. Kobayashi, K. Tanaka, O. Maida, and H. Kobayashi, “Control of flat-band voltage of Si-based metal-oxide-semiconductor diodes by inclusion of cesium ions in silicon dioxide”, Appl. Phys. Lett. **14**(85), 2806 (2004).

- J. Ivanco, T. Kubota, and H. Kobayashi, “Deoxidation of gallium arsenide surface via silicon overlayer: a study on the evolution of the interface state density”, *J. Appl. Phys.* **97**, 073712 (2005).
- H. Kobayashi, M. Takahashi, O. Maida, A. Asano, T. Kubota, J. Ivanco, A. Nakajima, and K. Akimoto, “Semiconductor surface and interface passivation by cyanide treatment”, *Appl. Surf. Sci.* **235**, 279 (2004).
- N. Fujiwara, Y.-L. Liu, T. Nakamura, O. Maida, M. Takahashi, and H. Kobayashi, “Removal of copper and nickel contaminants from Si surface by use of cyanide solution”, *Appl. Surf. Sci.* **235**, 372 (2004).
- Asuha, Y.-L. Liu, O. Maida, M. Takahashi, and H. Kobayashi, “Post-oxidation annealing treatments to improve Si/ultrathin SiO₂ characteristics formed by nitric acid oxidation method”, *J. Electrochem. Soc.* **151**(12), G824 (2004).
- E. Pincik, H. Kobayashi, M. Takahashi, N. Fujiwara, R. Brunner, H. Gleskova, M. Jergel, J. Mullerova, M. Kucera, C. Falcony, L. Ortega, J. Rusnak, M. Mikula, M. Zahoran, R. Jurani, and M. Kral, “Photoluminescence, structural and electrical properties of passivated a-Si:H based thin films and corresponding solar cells”, *Appl. Surf. Sci.* **235**, 351 (2004).
- E. Pincik, H. Kobayashi, S. Jurecka, M. Jergel, H. Gleskova, M. Takahashi, R. Brunner, N. Fujiwara, and J. Mullerova, “Investigation of electrical, structural and optical properties of very thin oxide/a-Si:H/c-Si interfaces passivated by cyanide treatment”, *Inter. Soc. Optical Eng.* **5774**, 481 (2004).
- E. Pincik, H. Kobayashi, M. Takahashi, N. Fujiwara, R. Brunner, M. Jergel, M. Kopani and J. Rusnak, “X-ray and optical investigation of KCN and HCN passivated structures based on amorphous silicon“, *Appl. Surf. Sci.* **235**, 364 (2004).
- Y. Sobajima, K. Mori, M. Tsukamoto, H. Kamiguchi, N. Yoshida, H. Kobayashi, and S. Nonomura, “A change of photoinduced dilation of a-Si:H by cyanide treatment”, *J. Non-Crystal. Solids*, **338-340**, 365 (2004).
- S. Ishizuka, and K. Akimoto, “Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu₂O thin films by group-IV elements doping”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4920-4922 (2004).
- Riza Muhida, Tomohiro Kawamura, Tomokazu Harano, Masaya Okajima, Toshihiko Toyama, Hiroaki Okamoto, Shinya Honda, Hiroyuki Takakura, and Yoshihiro Hamakawa, “Crystal Growth of Polycrystalline Silicon Thin Films for Solar Cells Evaluated by Scanning Probe Microscopy”, *J. Non-Cryst. Solids* **338-340**, 682 (2004).
- T. Kanashima, K. Ikeda, T. Tada, M. Sohgawa and M. Okuyama, “Electron Spin

Resonance Characterization of Defects in High-k HfO₂ Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition”, J. Korean Phys. Soc. **46** (2005) 258.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：3件（CREST研究期間累積件数：12件）