

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

小林 光 (大阪大学産業科学研究所 教授)

主たる共同研究者

岡本 博明 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

奥山 雅則 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

笠井 俊夫 (大阪大学大学院理学研究科 教授)

奥山 雅則 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

吉田 博 (大阪大学産業科学研究所 教授)

秋本 克洋 (筑波大学物理工学系 教授)(平成14年4月～)

西岡 泰城 (日本大学理工学部 教授)(平成15年4月～)

3. 研究内容及び成果

バイアス電圧印加時の XPS 観測という手法を用いて極薄絶縁膜/シリコン界面に存在する微量の欠陥準位(界面準位)を詳しく調べた結果、これらがある程度金属的な性質を有することを見出した。そこで、シアン化物イオン(CN⁻)が鉄や銅などの金属と強固な結合を形成することから、CN⁻イオンが界面準位や欠陥準位と選択的に反応してこれらを消滅すると予想した。そこで、CREST 研究に応募して採択された結果、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、単結晶シリコン/SiO₂ 界面に存在する欠陥準位を、この新規欠陥消滅法を用いて消滅させることによって、シリコン太陽電池を高効率化する研究を行った。

新規欠陥消滅法として、以下の手法を開発した。

- 1) KCN 水溶液法
- 2) クラウンエーテル KCN 法
- 3) KCN メタノール法
- 4) HCN 水溶液法

上記の種々の新規欠陥消滅処理を、太陽電池用微結晶シリコン薄膜に施した。欠陥消滅処理を施すことによって、表面光起電力が大幅に増加した。表面光起電力と入射光強度、及び入射光の波長依存性を解析した結果、欠陥消滅処理を施さない場合の表面再結合速度は約 3000cm/s であるが、欠陥消滅処理を施した場合 200cm/s 以下になり、効果的にシリコンの表面準位を消滅できることがわかった。欠陥消滅処理を施したシリコン表面の XPS 測定から、表面には約 3%モノレーヤーの CN⁻が存在することが分かった。3%モノレーヤーは微量であるが、半導体中の欠陥準位を消滅させるには十分な濃度である。

KCN 水溶液法とは、シリコン材料を 0.1M 程度の濃度の KCN 水溶液に室温で数十秒から数分浸漬するだけの非常の簡単な方法である。この方法で、多結晶シリコン及び単結晶シリコンを基板とする金属-絶縁物-半導体 (MIS) 型太陽電池のエネルギー変換効率が增加して、pn 接合を用いない単純構造の太陽電池にもかかわらず、16.2% (単結晶シリコン MIS 型太陽電池)、12.5% (多結晶シリコン MIS 型太陽電池) と高いエネルギー変換効率を達成することに成功した。

単結晶シリコン MIS 型太陽電池では、 SiO_2 /シリコン界面に存在する界面準位が消滅することによって、光起電力が 40~80mV 増加した。多結晶シリコン MIS 型太陽電池では、界面準位のみならず多結晶シリコン内に存在する欠陥準位が消滅して、光起電力、曲線因子が大幅に向上した結果、エネルギー変換効率は欠陥消滅処理を施さない太陽電池に比較して 1.5 倍以上にもなった。

アモルファスシリコン薄膜 pin 接合太陽電池に KCN 水溶液法を用いた欠陥消滅処理を施した場合、光劣化前のエネルギー変換効率が 6.4% から 8.2% に増加した。これは、光照射前にアモルファスシリコン i 層中に存在する欠陥準位を CN^- イオンが消滅させた結果である。5 sun の擬似太陽光を 20 時間照射して光劣化を起こした後も、欠陥消滅処理を施した太陽電池のエネルギー変換効率は 6.3% と欠陥消滅処理を施さない太陽電池の変換効率 5.2% よりも大きくなった。この結果は、欠陥消滅処理の結果形成される Si-CN 結合が光照射によって切断されないことを示している。

KCN 水溶液法は簡単であるが、シリコン表面が少しエッチングされ、また LSI 等の半導体デバイスの特性を大きく劣化させる K^+ イオンを含んでいるため、これらを防止できる欠陥消滅法として、2)~4) を開発した。クラウンエーテル KCN 法では、欠陥消滅処理溶液中に 18 クラウン 6 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$) を含み、キシレンなどの有機溶媒を用いる。18 クラウン 6 分子の中心には直径 0.27nm のホールが存在して、そこに直径 0.266nm の K^+ イオンが捕獲される。中心のホールに入った K^+ イオンは 6 個の酸素原子によって強く捕獲される。その結果、クラウンエーテル KCN 法では、 K^+ イオンはシリコン表面と接触しなく、 CN^- イオンのみが直接接触して、 K^+ イオンによる汚染を防止できると共に、 CN^- イオンの反応性を高めることができる。

クラウンエーテル KCN 法を用いて極薄 SiO_2 /単結晶シリコン界面に存在する界面準位を消滅することができた。 $\langle \text{Al}/\sim 2\text{nm SiO}_2/\text{Si}(100) \rangle$ MOS ダイオードのコンダクタンス (コンダクタンスは界面準位密度に近似的に比例) はクラウンエーテル KCN 法によって 1/10 以下に低減した。コンダクタンスは、800°C の加熱処理を施しても増加せず、界面準位が加熱処理によって再生しないことがわかった。密度汎関数法を用いた第一原理理論計算から、 CN^- イオンはシリコンダングリングボンドに選択的に吸着して直線的な構造を持つ Si-CN 結合が形成されることがわかった。Si-CN 結合の形成後は、シリコンのバンドギャップ内のエネルギー準位、すなわち界面準位が消失した。Si-CN 結合は 4.5eV という大きな結合エネルギー (Si-H 結合の結合エネルギー: 3.1~3.5eV) を持ち、このため 800°C の加熱によっても Si-CN 結合が切断されず界面準位が生成しないと結論した。

クラウンエーテル法を用いて $\sim 2\text{nm SiO}_2$ /単結晶シリコン及び $\sim 2\text{nm SiO}_2$ /多結晶シリコン試料

の欠陥消滅を行い、その後 MOS 構造として極薄 SiO₂ 膜を流れるリーク電流密度を測定した。単結晶シリコン MOS ダイオードでは、欠陥消滅処理によってリーク電流密度が 1/8~1/3 に減少した。この減少は、SiO₂/シリコン界面に存在する界面準位が消滅した結果、界面準位を介して流れるリーク電流の経路がなくなったことによる。多結晶シリコン MOS ダイオードでは、欠陥消滅処理によってリーク電流密度が 1/100~1/15 とさらに大きく減少した。多結晶シリコン MOS ダイオードでは、SiO₂/シリコン界面の界面準位のみならず、多結晶シリコンの空乏層中に存在する欠陥準位も消失して、リーク電流密度が大きく低減したと結論した。

KCN メタノール法では、KCN をメタノールに溶解させた溶液を欠陥消滅処理に用いる。この処理を太陽電池メーカーが製造した単結晶シリコン pn 接合太陽電池に施した場合、初期エネルギー変換効率が 14.5%程度の場合には約1割増加して16%程度のエネルギー変換効率が得られた。一方、最初から 16%程度のエネルギー変換効率を持つ太陽電池に欠陥消滅処理を施しても、ほとんど変化は無かった。初期エネルギー変換効率が低い太陽電池には欠陥準位が多く存在し、それが KCN メタノール法によって消滅するために変換効率が向上するが、初期エネルギー変換効率が高い太陽電池には欠陥準位がほとんど存在しないため KCN メタノール法によって変換効率がほとんど変化しないと結論した。

クラウンエーテル KCN 法や KCN メタノール法では、K⁺イオンによる汚染を防止できるが、尚 K⁺イオンが欠陥消滅溶液に含まれており、K⁺イオンによる汚染を極端に嫌う半導体製造工場にこれらの溶液を持ち込むことには問題があった。そこで、K⁺イオンを含まない HCN 水溶液を用いる欠陥消滅処理と太陽電池特性の向上を検討した。HCN 水溶液は弱酸であり電離度が低いため、pH を増加して CN⁻イオンの濃度を増加することによって HCN 水溶液の欠陥消滅機能を向上させた。

pH8~9 の HCN 水溶液を用いて、球状シリコン pn 接合太陽電池に欠陥消滅処理を施した場合、エネルギー変換効率が 1~5 割増加した。この場合も、欠陥消滅処理前のエネルギー変換効率が低い場合、欠陥消滅処理による向上率は 4~5 割と大きく、HCN 水溶液が効果的に欠陥準位を消滅させることがわかった。

微結晶シリコン薄膜 pin 接合太陽電池に HCN 水溶液法を用いて欠陥消滅した場合、pH を 8~9 に調整した場合最もエネルギー変換効率の向上率が大きかった。pH が 7 以下では HCN の電離度は 1%以下であり、欠陥消滅機能を有する CN⁻イオンの濃度が低い結果、エネルギー変換効率の向上は小さい。一方、pH10 以上では、導電層である n 型微結晶シリコン層がエッチングされ、直列抵抗が増加して曲線因子が低下する結果、エネルギー変換効率の向上率が小さかったと結論した。

CN⁻イオンによる欠陥消滅効果は、シリコンに限定されず他の半導体にも適用が可能であることを見出した。Cu₂O 薄膜には、Cu ダングリングボンドによる欠陥準位が多量に存在する。Cu₂O バンドギャップ内に存在する欠陥準位のため、欠陥消滅処理を施さない場合はフォトルミネッセンスが観測されなかった。一方、クラウンエーテル KCN 法を用いて欠陥準位を消滅させた後には、伝導帯から価電子帯への電子遷移に対応するフォトルミネッセンスが観測され、欠陥準位が効果

的に消滅したことがわかった。Cu₂O 薄膜は p 型半導体であり、ドナー性の欠陥である Cu ダングリングボンドの存在によって、ホール密度が減少する。一般的な欠陥消滅処理である水素処理によって、Cu₂O 薄膜中のホール密度が一桁増加した。クラウンエーテル KCN 法によっても同様にホール密度が一桁増加して、Cu ダングリングボンド欠陥準位が消滅したことがわかった。水素処理による欠陥消滅の場合、200℃の加熱によってホール密度が水素処理を行う前の値に戻った。この結果は、Cu-H 結合が弱く200℃の加熱処理によって切断され、Cu ダングリングボンドが再生成したことを示している。一方、クラウンエーテル KCN 法を用いた欠陥消滅では、350℃に加熱してもホール密度はほとんど変化しなかった。これは、Cu-CN 結合が Si-CN 結合と同様、強固であることを示している。

上述したように、CREST 研究では CN⁻ イオンを用いる種々の半導体欠陥消滅処理を開発した。この新規欠陥消滅処理を用いて、研究室で作成した各種シリコン太陽電池のみならず、太陽電池メーカーが製造した太陽電池の高効率化にも成功した。新規欠陥消滅法は従来の水素処理に比較して熱的にも放射光照射に対しても安定であることがわかった。さらに、新規欠陥消滅法は、シリコン材料のみならず、他の半導体にも適用可能であることを見出した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
発表論文数は国内6編、海外71編、小計77編、口頭発表数は国内115件、海外128件、小計243件、特許出願件数は国内11件、海外2件と十分な件数である。国内の出願に比し、海外への出願が少ないのが多少気にかかる。

この研究は「新規化学結合を用いるシリコン薄膜太陽電池」と題している。研究代表者が開発したバイアス電圧印加時のXPS観測という手法を用いて、極薄絶縁膜とシリコンの界面に存在する微量の欠陥準位を観測することに成功し、この手法を駆使して、SiO₂/シリコン界面に存在する欠陥準位や多結晶シリコン中の欠陥準位を詳しく調べた結果、これらが金属的な性質を持つことを見出し、シアン化物イオンが鉄や銅などの金属と強固な結合を形成することから類推して、このイオンが欠陥準位と選択的に反応して欠陥を消滅させるのではないかと予想し、KCN水溶液などに半導体を浸漬させることで欠陥準位を消滅させることに成功した。この手法を太陽電池、LSIの基本素子である金属酸化物半導体などに適用し、性能を大幅に増加させた。例えば、単結晶シリコン太陽電池では、SiO₂/シリコン界面に存在する界面準位が消滅することで光起電力が40～80mV増加する。また多結晶シリコンの場合には界面準位ばかりでなく内部に存在する欠陥準位まで消滅して、処理を施さなかった場合にくらべエネルギー変換効率が1.5倍以上にもなった。これらの結果はシアンイオンのみが半導体の内部に浸透してゆくことを示唆している。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

この研究で取り上げた「シアン溶液による半導体欠陥消滅法」は、当初、研究者らが予測していた以上に適用範囲が広いことを見出している。この手法は毒性の強いシアン溶液を使用するが、

欠陥消滅処理後の廃液は、オゾン水と紫外光照射により短時間で炭酸ガスと窒素に分解し、短時間でシアン成分を環境排出基準の1ppm以下に抑えることが出来るという。この欠陥消滅型半導体洗浄技術は、太陽電池ばかりでなく、今後、シリコン以外の種々の半導体デバイスの製造工程にも適用され、性能向上に直結する技術に育つだろう。「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」を掲げた本領域のテーマにふさわしい研究であった。科学の知見を工業の実際の現場に必要な条件まで詰めようと言う研究姿勢は、本研究領域の姿勢にとって極めて重要な姿勢であり、戦略目標、科学技術への貢献度は極めて高い。各サブグループ間の協力体制、寄与度も高かったと評価できる。本質をよく理解して真面目に取り組んだ研究姿勢の成果と高く評価できる。独創性も高い。「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」を目標として掲げた本領域の成果として高く掲げるにふさわしい成果であろう。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

- ①日本化学会学術賞 笠井俊夫:「配向分子ビーム法による反応ダイナミクス研究—気相反応における立体(分子配向)効果の発見とその表面反応への展開」(2003年3月)
- ②第15回応用物理学会講演奨励賞 盛谷浩右:「超熱酸素分子ビームによるCu{111}表面の酸化過程」(2003. 年9月)
- ③日本真空協会第13回真空進歩賞 盛谷浩右ほか:「超高真空対応型配向分子線ビームラインの開発」真空、46、692-697(2003)、(2004年10月)
- ④第19回化学反応討論会ベストポスター賞 福山哲也ほか:「塩化水素二量体の光解離ダイナミクス:六極電場法による非破壊的選別と[CIDCI]不安定フラグメントの内部状態観測」(2003年6月、仙台)