



Title	Interaction of Cyanide Ions with Si : Passivation of Defects and Removal of Surface Copper
Author(s)	藤原, 直澄
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45113
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文につい てをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	藤 原 直 澄
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 3 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Interaction of Cyanide Ions with Si : Passivation of Defects and Removal of Surface Copper (シアノイオンと Si の相互作用 : 欠陥消滅と表面銅汚染除去)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小 林 光 (副査) 教 授 渡 會 仁 教 授 笠 井 俊 夫 助 教 授 高 橋 昌 男

論 文 内 容 の 要 旨

〈緒言〉

Si ダングーリングボンドは Si 材料の欠陥となり、そのデバイスの電気特性を低下させる。現在、その終端は水素化処理を用いた Si-H 結合の形成によって行われているが、熱や光照射に対して十分安定ではない。1997 年、小林らは SiO_2/Si 構造を持った試料をシアン溶液に室温で浸すという簡単な溶液処理（シアン処理）で、 Si/SiO_2 界面の界面準位を Si-CN 結合形成により消滅させ、その MOS 構造の電気特性を向上させることに成功した。Si-CN 結合は Si-H 結合よりも結合エネルギーが 1.5 倍大きく、高温の熱処理や長時間の光照射に対しても安定であった。

〈シアン処理によるアモルファスシリコン (a-Si) 薄膜の欠陥終端と太陽電池特性向上〉

a-Si 太陽電池は、省資源、低コストのため、クリーンエネルギーである大規模発電への展開が期待されている発電法である。しかし、a-Si 薄膜中の欠陥および欠陥前駆体が電池特性の低下および光劣化を引き起こしている。本研究では、シアン処理により、a-Si 薄膜中の欠陥および欠陥前駆体が消滅することが、XPS 測定や電気特性測定の結果から明らかになった。a-Si 薄膜に形成された Si-CN 結合は強力な光照射に対しても安定であった。また、シアン処理を最も実用的な pin 型 a-Si 太陽電池に施したところ、fill factor ($F.F.$)が増加し、それに伴い変換効率が向上した。特に 1.0 M KCN 水溶液を用いたシアン処理を施した太陽電池においては、 $F.F.=0.743$ という大きな値が得られた。

〈シアン化水素 (HCN) 水溶液による Si 表面銅汚染の除去〉

Si 表面の銅汚染はキャリア移動度の低下など、デバイス特性を著しく低下させる。シアノイオンは銅に対して非常に大きな錯安定度定数を持つため、HCN 水溶液を用いたシアン処理は Cu 汚染の新しい洗浄法になり得る。本研究において、HCN 水溶液により Si 表面の銅汚染が表面エッチングを伴わずに TXRF の検出下限以下まで除去されることが確認された。さらに HCN 水溶液の pH を上げることにより、室温で 10 秒という条件でも銅汚染を除去することに成功した。表面銅汚染の SiO_2 表面からの除去は、Langmuir 理論に従ったシアノイオンと銅の錯形成による脱離反応により起こることが明らかになった。

〈結論〉

CN^- には Si に対して 2 種類の相互作用がある。1) Si-CN 結合の形成、2) Cu-CN 錯体形成による表面 Cu 汚染

の除去。これらの相互作用を利用した手法により、半導体デバイスの電気特性を向上することができると思われる。

論文審査の結果の要旨

藤原君は、シアン化物イオンと金属との特異な相互作用に注目して、アモルファスシリコン内の欠陥準位を消滅させる新規方法及びシリコン表面の金属汚染を除去する方法を開発した。アモルファスシリコンを KCN 溶液に浸漬することによって、欠陥準位とシアン化物イオンが選択的に反応して Si-CN 結合を形成する結果欠陥準位が消滅して、アモルファスシリコン太陽電池のエネルギー変換効率が向上することを見出した。欠陥準位が消滅した結果、暗電流機構が変化して暗電流密度が大幅に減少することによって、光起電力や曲線因子が増加したと結論した。また、銅によって表面が汚染されたシリコンを HCN 水溶液に浸漬することによって、銅汚染が全反射蛍光 X 線分光法の検出限界である 3×10^9 原子/cm² 以下にまで除去できることを見出した。シアン化物イオンはシリコン表面上の銅と直接反応して安定な銅シアノ錯体を形成することによって除去され、銅シアノ錯体が表面に再付着しないために表面から完全に除去できることがわかった。さらに、SiO₂ 上の銅とシアン化物イオンの反応機構についての考察を行い、反応の律速過程や速度定数を見出した。以上、藤原君の論文では、シアン化物イオンとシリコンの相互作用を見出すという重要な学術的な成果が含まれている上、半導体産業にとっても有用な知見が含まれており、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。