



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 陽極酸化シリコンMIS型太陽電池の研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 南條, 淳二, 松本, 好朗, 尾崎, 正義, 野村, 滋, 原, 進一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3752">http://hdl.handle.net/10258/3752</a>

# 陽極酸化シリコンMIS型太陽電池の研究

南 篠 淳 二・松 本 好 朗  
尾 崎 正 義・野 村 滋  
原 進 一

## Anodically Oxydized Silicon MIS Solar Cell

Junji Nanjo, Yoshiro Matsumoto, Masayoshi Ozaki, Shigeru Nomura  
and Shin-ichi Hara

### Abstract

Single crystal Si MIS solar cells have been fabricated by the anodic oxidation methods. The open circuit voltage of the MIS cell with the insulating layer annealed in hydrogen increased compared with that with as-grown layer. The interface state densities were calculated by the method Using the Electrolyte-Oxide-Semiconductor (EOS) system, to analyze the dark current-voltage characteristics of the cells theoretically. It has been found that the quality of the insulating layer was improved by annealing. Short circuit current of the MIS cell with thin insulating layer formed in an aqueous solution showed the large value. This can be explained by pin-hole model.

### 1. ま え が き

半導体と金属の接触によって得られるショットキー障壁型太陽電池は、 $p-n$  接合型等他の太陽電池と比較すると、作製が容易で経済的などの利点をもつが、開放電圧が低いことが問題とされてきた<sup>1-2)</sup>。これを改善する方策として、半導体と金属の間に極めて薄い絶縁層を挿入した MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 型太陽電池の研究が行なわれてきている<sup>3-6)</sup>。

筆者らは、試料にシリコン単結晶を用いた。絶縁層の形成は表-1<sup>1)</sup> に示すように多数の方法があるが、本研究はこれをこれまでほとんど試みられていなかった電気化学的技法である陽極酸化法で試みた。その結果、短絡電流を変えることなく開放電圧が改善されることが判明し、絶縁層としての陽極酸化膜の効果が認められた<sup>7-11)</sup>。また、この薄い絶縁層の果す役割りに関して次のことがらが問題となる。a) 絶縁層を通る多数キャリアや少数キャリアのトンネル確率 b) 界面準位密度と禁止帯内の分布 c) 半導体と絶縁層の電圧配分 d) 絶縁層中の電荷の種

**Table 1.** Insulating Layer Growth Methods Used in MIS Cells<sup>1)</sup>

Semiconductor	Method	Time
Si	hot HNO <sub>3</sub>	8 min
	boiling H <sub>2</sub> O	
	10-percent HF in H <sub>2</sub> O	1 min
	SiO <sub>2</sub> in 40-percent HF	1.5-2 min
	anodization	
	evaporation of SiO	
	150°C in air	5-70 h
	400°C in air	5-60 min
	620°C in air	15-30 min
	420°C in dry oxygen	10 min
	420°C in wet oxygen	5-40 min
	514°C in oxygen	12 min
	450°C in wet nitrogen	15-30 min
	450°C in N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	10 min
	480-500°C in N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	30 min
700-900°C in steam	5 min	
GaAs	evaporation of Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	oxygen plasma	10-20 s
	anodization in buffered 3-percent H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10 min
	anodization in acetone/KMnO <sub>4</sub>	1 min
	120°C in ozone	20 min
	25°C in H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	50-100 h
	105°C in air	70 h

類とその濃度 e) 金属と半導体界面におけるキャリアの流れ f) 界面準位におけるキャリアの占有が光照射によってどの様な影響を受けるか等である<sup>1, 4, 10)</sup>。以上のことと、厚膜シリコン陽極酸化の膜質や界面特性が水素中熱処理によって熱酸化膜に匹敵する特性が得られるという結果を考慮することにより、陽極酸化膜を用いた MIS 型太陽電池では、さらに開放電圧改善の余地があると考え annealing 処理を施し、その効果を調べた<sup>10, 11)</sup>。一方、MIS セルの動作原理を解明し、効率改善するために酸化膜と半導体の界面特性を測定することは非常に重要な課題である。しかし、MIS 型セルに用いられる薄膜絶縁層は厚さが約 20~30Å と非常にうすく、場合によっては膜の不連続性、不均質性等のために大きなリーク電流が存在して、測定条件の 1 つに界面を通して電流が流れない条件で成立っている通常の MOS C-V 法では困難である。筆者らは、これに代わる方法として EOS (Electrolyte-Oxide-Semiconductor) 法を用いて測定し、as-grown 状態および annealed 状態を調べた<sup>12-16)</sup>。以上述べられた実験結果の諸量をもとにして S. J. Fonash の解析を参考にして陽極酸化シリコン MIS 型太陽電池の暗特性を理論解析した<sup>17-19)</sup>。以上のセルの製造法は電解液に無水エチレングリコールを用いているが、これとは別に電解液に水を添加することによって酸化膜中に故意にピンホールを形成し、

効率改善を試みた<sup>20)</sup>。以上の諸結果は、熱酸化によるものと比較され、良好な結果が得られたので、その結果と考察及び問題点を報告する。

## 2. 実験方法

### A 試料

試料は、(111)面を有する、フッ酸：硝酸：酢酸が2：4：1の混合液で鏡面仕上げされたボロン拡散による *p* 型シリコン単結晶である。比抵抗は四探針法によって測定し、 $1\sim 5\ \Omega\cdot\text{cm}$ のものを用いた。裏面のオーミック接触は、試料を水、アルコール、トリクレン洗浄と脱イオン水：フッ酸が10：1の溶液による洗浄後、 $6\times 10^{-6}$  Torr. の真空中で蒸着源にタングステン線を用いてアルミニウムを蒸着し、その後水素中、 $525^\circ\text{C}$ 、15分間又は窒素中、 $470^\circ\text{C}$ 、15分間のシントリングを行い得た。

### B 酸化

電解槽は他で報告されたものと同じ構造である<sup>7)</sup>。電解液は、無水および6%の蒸留脱イオン水を添加した硝酸カリウム  $0.04\ \text{mol dm}^{-3}$  のエチレングリコールを用いた。陽極酸化は、別に報告した MIS セルの薄膜として最適条件である形成電圧  $0.5\ \text{V}$ 、初期電流  $0.5\ \text{mA/cm}^2$  として定電圧法で行った<sup>7)</sup>。酸化膜の厚さは、波長  $6328\ \text{\AA}$  のヘリウム、ネオンガスレーザを用いたエリプソメトリー法で測定（シリコンの屈折率を3.875、吸収係数を0.028とした。）した結果、 $30\ \text{\AA}$  である。

熱酸化は、ドライ酸素雰囲気中、 $420^\circ\text{C}$  電気炉中で10分間行なった<sup>1, 21)</sup>。

### C annealing 処理

陽極酸化膜の annealing は、水素雰囲気中、 $300^\circ\text{C}$  で10分間行なった。炉心管での試料の出し入れは、窒素雰囲気に切り換えて、約5分間設定温度あるいは室温にして行なった。

### D 障壁金属と集電極の蒸着

障壁金属は、6N アルミニウムを  $5\times 10^{-6}$  Torr 以上の真空中中で蒸着法で形成した。このとき、シート抵抗  $50\sim 60\ \Omega/\square$  となるようにモニターしながら蒸着した。この時の障壁金属の厚さは  $\sim 60\ \text{\AA}$  であり、面積は、 $0.5\ \text{cm}\times 0.5\ \text{cm}$  の正方形の穴をあけたステンレスのマスクを試料の上のせその上から蒸着した。

集電極は、ステンレス製の楕型マスクを用い、アルミニウムを蒸着して得た。

### E MIS 型太陽電池の電流-電圧特性

光照射時の電流-電圧特性は、光源に  $100\ \text{mW/cm}^2$  のキセノンランプを用いて測定した。

(光パワーの測定は安立電気KK製 ML94A型で行なった。波長範囲は  $0.38\sim 1.15\ \mu\text{m}$  で、

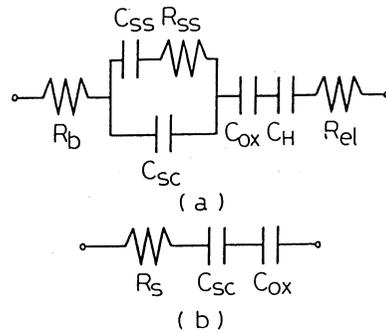


Fig. 1 Simple equivalent circuit used in analysis of EOS impedance data.

精度は、0.1～1%である。)

#### F Si/SiO<sub>2</sub>の界面準位密度の測定

シリコン/シリコン酸化膜界面における界面準位密度の測定は、EOS法で行なった。EOS系の簡単な等価回路を図-1(a)に示す。ここで、ヘルムホルツ容量( $C_H$ )は $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>程度であるため、全体の測定容量 $10^{-9}$ ～ $10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup>に対して十分に大きな値をとり無視することができる。測定周波数を十分に高くすると、界面準位容量 $C_{ss}$ は無視することができる。以上のことより、高周波数での測定を行うならば、図-1(b)のような等価回路を表わすことができる。

界面準位密度は、酸化物に直流電圧をかけることにより、電荷がどのように変化するかを観察することにより測定できる。界面準位密度がどのように導かれるかを示す。図-1(a)の回路図を基に、電荷の中性条件から

$$q_{ox} = q_{sc} + q_{ss} \quad (1)$$

を得る。ここでの $q_{ox}$ は酸化膜の電荷、 $q_{sc}$ は空間電荷領域の電荷、 $q_{ss}$ は界面準位の電荷である。シリコンと参照電極間の電位差 $V$ は

$$V = V_{sc} + V_{ox} + V_H + V' \quad (2)$$

である。ここでの $V_{sc}$ は空間電荷領域での電位差、 $V_{ox}$ は酸化膜での電位差、 $V_H$ ヘルムホルツ層での電位差、 $V'$ は参照電極が持つ一定の電位差を表わしている。 $V_{ox}=0$ 、 $V_{sc}=0$ のとき $V=V_{fb}$ となる。この $V_{fb}$ はフラットバンドポテンシャルである。(2)式は、

$$V_{ox} = V - V_{sc} - V_{fb} \quad (3)$$

と書き換えられる。(1)と(3)式と $C_{ox} = q_{ox}/V_{ox}$ より

$$C_{ox}(V - V_{sc} - V_{fb}) = q_{sc} + q_{ss} \quad (4)$$

を得、この式を $V_{sc}$ に対して微分すると、

$$C_{ox} = \left( \frac{dV}{dV_{sc}} - 1 \right) = C_{sc} + C_{ss} \quad (5)$$

を得る。これより、界面準位容量は、印加バイアスにおいて、 $C_{sc}$ 、 $C_{ox}$ 、 $dV/dV_{sc}$  を決定することにより計算可能である。図-1 (b) の等価回路より、高い周波数による測定容量  $C_m$  と酸化膜容量  $C_{ox}$  から、

$$C_{sc} = \frac{1}{1/C_m - 1/C_{ox}}; C_{ox} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_0}{\delta} \quad (6)$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $\epsilon_1$  は酸化膜の比誘電率、 $\delta$  は酸化膜厚でありこれより  $C_{ox}$  および  $C_{sc}$  を決定できる。また Mott-Schottky の関係と  $V_{sc} = V - V_{fb}$  ( $V_{ox} = 0$ ) より (7) 式を得る。

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_2 q N_A} \left( V_{sc} - \frac{kT}{q} \right) \quad (7)$$

$\epsilon_2$  は半導体の比誘電率、 $q$  は素電荷、 $N_A$  はキャリア濃度、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。この式より種々の印加バイアスに対する空間電荷領域の電圧  $V_{sc}$  が求まる。 $dV/dV_{sc}$  を求め、 $C_{sc}$  及び  $C_{ox}$  を (5) 式に代入することにより、界面準位容量  $C_{ss}$  が求まる。ゆえに、 $V_{sc}$  に対する界面準位密度  $N_{ss}$  は、

$$N_{ss}(V_{sc}) = C_{ss}/q \quad (cm^{-2} \cdot eV^{-1}) \quad (8)$$

$$\text{or } N_{ss}(E_F) = C_{ss}/q \quad (cm^{-2} \cdot eV^{-1}) \quad (8')$$

で算出される。

測定容量の周波数分散は 5kHz 以上で消滅することがわかったので、測定周波数は、10kHz 一定とした。測定回路を図-2 に示す。電解液には、過塩素酸塩テトラエチルアンモニウムを 0.1 M 含む *N,N* ジメチルホルムアミドを使用した。この電解液は測定中シリコン酸化膜をエッチングせず、かつ酸化膜が成長しないことが確かめられている。測定を行なう前に電解液は、1 日窒素ガスで purging され、かつ測定中も窒素ガスで bubbling して溶液中の酸素を還元した。参照電極には、飽和カロメル電極を用いた。測定中には、試料に光が当たらないように電解槽ごと遮光した。

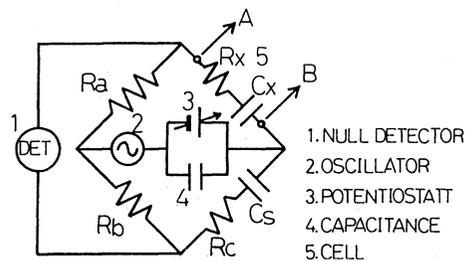


Fig. 2 The measurement circuit for EOS system which thin insulating layer is Si anodic oxide.

### 3. 実験結果

図-3は、光照射下での電流-電圧特性である。図中、as-grown とは、陽極酸化後なにも処理していない絶縁層を有する MIS セルを示し、annealed は、陽極酸化後 annealing 処理したものを示す。又、6%aq は、電解液に体積比 6% の蒸留脱イオン水を添加して酸化膜を形成したもの、Thermal oxide は、熱酸化膜を用いたセルの結果である。図-4 は、それぞれの暗の中における電流-電圧特性である。

図-3 に示されたように、annealed MIS セルは、as-grown MIS セルのものに比較して、短絡電流を変えることなく開放電圧で約 90 mV 増加している。図-4 では、as-grown MIS セルに比較して、annealed MIS セルの電流は小さな値になっているが、両者の曲線の直線部分の傾きは、ほぼ同じである。

次に、6% 含水性電解液で形成した絶縁層をもつ MIS セルは、as-grown や annealed MIS セルに比較して、開放電圧は、ほぼ as-grown MIS セルと同じ値であるが短絡電流が倍以上になっている。暗の中での電流-電圧特性に関して他のものに比較して直線部分の傾きが大きいことがわかる。

熱酸化膜を用いた MIS セルは、図-3 に示す通り、陽極酸化膜を用いたものに比較して開放電圧が大きく 575 mV にまで達している。また、図-4 では直線部分が他のものに比較して、

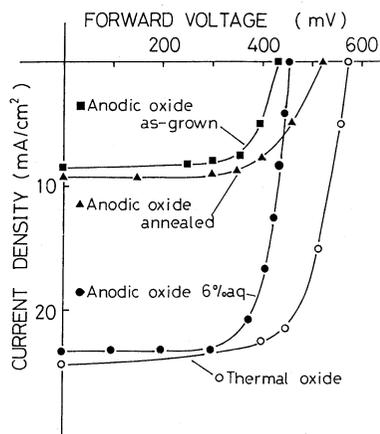


Fig. 3 Light J-V characteristics of MIS solar cells. A source of light is xenon lamp which intensity is  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

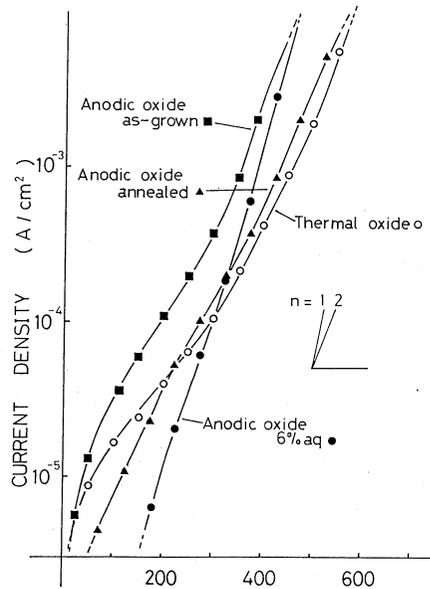


Fig. 4 Dark J-V characteristics of MIS solar cell.

高い電圧までのびている。又、傾きは、as-grown や annealed MIS とほぼ同じである。

ここで、光照射時の MIS セルの電流—電圧特性を考える。一般に

$$J = J_{dark} - J_{ph} \quad (9)$$

$J_{dark}$ ; 暗中で電流  $J_{ph}$ ; 光照射によって発生したキャリアによる電流

$$J_{dark} = J_{maj} + J_{min} \quad (10)$$

$J_{maj}$ ; 半導体から障壁金属への多数キャリアによる電流

$J_{min}$ ; 半導体から裏面への少数キャリアによる電流

$$J_{maj} = A^*T^2 \exp(-\phi_B/kT) \exp(-\chi_v^{1/2}\delta) [\exp(qV/kT) - 1] \quad (11)$$

$A^*$ ; リチャードソン定数  $T$ ; 絶対温度  $\phi_B$ ; バイアスを印加しないときの半導体の空乏層における電位障壁の高さ  $\chi_v$ ; 半導体表面での酸化膜の障壁の高さ  $\delta$ ; 酸化膜の厚さ  $k$ ; ボルツマン定数  $V$ ; 印加電圧  $n$ ; ダイオード理想因子

ここで、 $\exp(-\chi_v^{1/2}\delta)$  項は、一般にトンネル項とよばれている。

$$J_{min} = \frac{qn_{po}D_n}{L_n} [\exp(qV/kT) - 1] \quad (12)$$

$n_{po}$ ; 少数キャリアの密度  $D_n$ ; 少数キャリアの拡散定数  $L_n$ ; 少数キャリアの拡散長

ここで、 $J_{maj} \gg J_{min}$  とし、 $J_{min}$  を無視すると、

$$J_{dark} = J_{maj} \quad (13)$$

となる。(3) 式を簡略化すると共に、トンネル効果には、界面準位やピンホール等の膜質も大きく関係すると考えられるのでそれらの効果を考慮して次式が得られる。

$$J_{maj} = A^*T^2 \exp(-\phi'_B/kT) [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (14)$$

これより、

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\partial V}{\partial \ln J} \quad (15)$$

$$\phi'_B = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{A^*T^2}{J_s} \right) \quad (16)$$

$J_s$ ; 暗中での特性を  $\ln J$  対  $V$  の直線に近似したときの  $V=0$  の時の  $J$  (飽和電流)

となり、暗中で電流—電圧特性より、 $n$  および  $\phi'_B$  を求めることができる。表—2 に種々の方法によって得られた MIS 太陽電池の開放電圧  $V_{oc}$ 、短絡光電流  $I_{sc}$ 、曲線因子  $F$ 、 $F$ 、理想因子  $n$ 、障壁の高さ  $\phi'_B$  を示した。 $V_{oc}$  は熱酸化 MIS セルのものが最も大きく、 $I_{sc}$  は 6% 含水電解液による陽極酸化と熱酸化 MIS セルが大きな値である。 $F$ 、 $F$ 、 $n$  および  $\phi'_B$  は 6% 含水電解液による陽極酸化 MIS セルが良い値である。

図—5 は、as-grown と annealed 状態のシリコン/シリコン酸化膜系に対する EOS 法によって測定された逆 2 乗測定容量対印加バイアスの結果である。図—6 は、図—5 に基づいて、

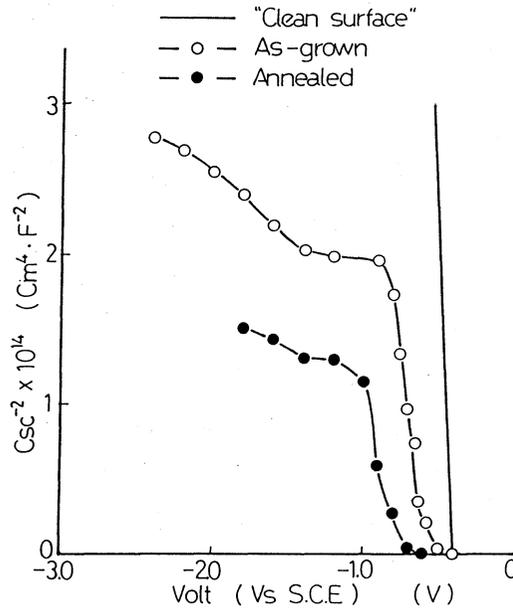


Fig. 5 Space charge capacitance for as-grown and annealed oxide/Si bulk system vs. electrode potential. Measurement frequency; 10 KHz.

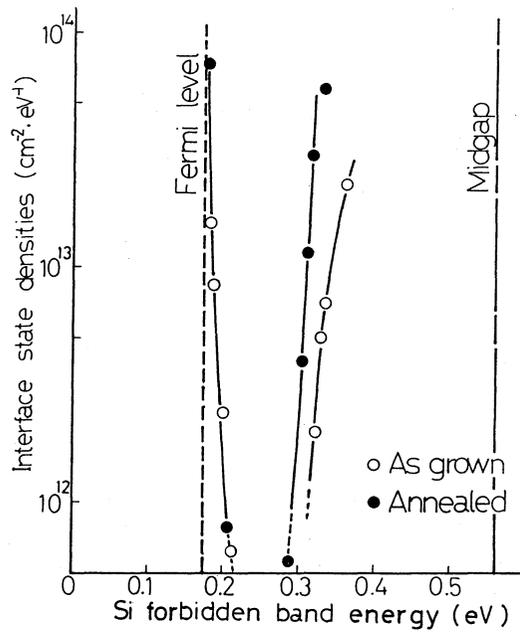


Fig. 6 Interface state densities of as-grown and annealed oxide/Si forbidden band energy, where zero position on horizontal axis is valence band.

**Table 2.** Characteristics of MIS solar cells. Light intensity; 100 mW/cm<sup>2</sup>

	Voc (mV)	Isc (mA)	F, F (%)	n	$\phi_B$ (V)
Anodic oxide as-grown	433	8.5	73.0	1.84	0.785
Anodic oxide annealed	525	9.3	63.8	1.97	0.808
Anodic oxide 6% aq	442	23.4	78.5	1.36	0.876
Thermal oxide	575	24.5	68.7	1.89	0.838

Mott-schottky の関係からシリコン禁止帯内の界面準位密度分布を示した。空間電荷容量を計算する際に酸化膜厚は30Å, 酸化膜の比誘電率を4と仮定している。Fermi 準位近傍では10<sup>14</sup>オーダーでそこから mid-gap 方向へ向ってシャープな U 字状の分布を示し, かつ annealed 状態のものが as-grown 膜のものよりも, mid-gap 付近の立上りがわずかに早い。mid-gap 近傍でのそれぞれの界面準位密度は約 10<sup>13</sup> eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> のオーダーであり, そこからはほぼ一定である。

#### 4. 考 察

as-grown と annealed MIS セルの開放電圧を比較した場合, annealed MIS セルの方が大きい。これは, 暗中で電流が annealed MIS セルの方が全体的に小さくなっていることから考えて, annealing 処理によって酸化膜の膜質が改善され絶縁層を通しての多数キャリアの流れが妨げられたと考える。これは, 表-2 の  $\phi_B$  が大きくなっていることから理解できる。界面準位密度の結果から, SiO<sub>x</sub> (1 < x < 2) の組成を持つ酸化膜が, annealing 処理によって表面付近では, 界面付近からの酸化種を受けとり, より化学量論的な組成になり, 膜質を向上させたが, 界面付近では酸素が不足し, シリコン不飽和結合が増加したため, 界面準位が増加したものと考えられる。今後, オージェ電子分光法や X線励起分光法等により, この遷移領域の定量分析を行う必要がある。

次に EOS 法によって得た界面準位密度を使うために, Fonash の理論計算を参考にして, 暗中で電流-電圧特性について考えてみる。ただし, 薄いシリコン酸化膜 (~30 Å) とシリコン界面における価電子帯と酸化膜間の界面障壁の高さは, 膜質によって変化する等の報告がある<sup>20)</sup>。これは, (11) 式におけるトンネル項の値を不確定なものにする。筆者らは, 以上のことを考慮して, 今回はトンネル項を1と仮定した。n 値に関しては(17)式に示すように, Fonash の報告に従った<sup>17-19)</sup>。

$$J_{dark} = A * T^2 \exp(-\phi_B/kT) [\exp(qV_s/kT) - \exp(-qV_i/kT)] \quad (17)$$

$$V = V_s + V_i \quad (18)$$

したがって、印加バイアスが既知として  $V_i$  を求めれば (17) 式より  $J_{dark}$  を決定できる。ここで、 $V_s, V_i$  はそれぞれ外部からの印加バイアスによって半導体と酸化膜に分配される電圧である。

$$V_i = \frac{1}{C_i} (\Delta Q_{SS} + \Delta Q_{SC}) \quad (19)$$

ここで  $\Delta Q_{SS}$ ; 界面電荷の変化分  $\Delta Q_{SC}$ ; 空間電荷容量での変化分である。

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\delta} \quad (20)$$

$$\Delta Q_{SS} = q \int_0^{V_s} N_{SS} dV \quad (21)$$

EOS 法により、mid-gap 付近での  $N_{SS}$  の分布は一様であるという結果から、

$$\Delta Q_{SS} = q N_{SS} V_s \quad (22)$$

である。 $\Delta Q_{SC}$  については、

$$\Delta Q_{SC} = \sqrt{2q\epsilon_0\epsilon_2 N_A} \{ (V_{bi})^{1/2} - (V_{bi} - V_s)^{1/2} \} \quad (23)$$

$V_{bi}$ ; P 型における価電子帯からの障壁の高さ、

となる。(17), (18), (19), (22), (23) 式より  $\phi_B$  を仮定すれば  $J_{dark}$  が求まる。

以上の結果を用いて界面準位密度をパラメータに、暗中での電流-電圧特性を計算し、その結果を図-7 に示す。MIS セルの結果より、 $\phi_B = 0.8$  V である。このうち酸化膜に分配される電位を考慮して、 $\phi_B$  は 0.5 V と仮定した。このグラフより、 $N_{SS}$  が 1 桁違うと  $n$  値は大きく変化することがわかった。陽極酸化において形成電圧 0.5 V では、膜厚が約 30 Å であるから、 $n$  値はほぼ 2 であることが、このグラフからいえる。表-2 において、as-grown と annealed MIS セルの  $n$  値はほぼ 2 である。以上のことから EOS 法によって求められた界面準位密度が  $10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  であるとする測定結果は信頼できる値であると考ええる。また、同図において比誘電率  $\epsilon_1$  が変化しても膜厚が一定であるなら  $n$  値がほとんど変化しないことがわかる。以上のモデルにより得られた  $J_{dark}$  に、トンネル項又は障壁の高さの値を定めると、実測値に近いものとなる。以上の結果から、annealing 処理による  $V_{oc}$  の増加は膜質の改善によるダイオード電流のブロック効果が大きくなったことに起因していると考えられる。

図-4 で、暗中での電流-電圧特性における低バイアスでの過剰電流については EOS 法によるシリコン/シリコン酸化膜界面における高密度の界面準位から考えて、その界面準位中へ多数キャリアが流れ込み、そこで金属側から供給された電子と再結合するために生じる電流であると筆者らは考えている<sup>22)</sup>。

次に 6% 含水電解液を使った MIS セルについて考察する。開放電圧は、無水 as-grown MIS セルとほとんど変わらないが短絡光電流および F. F が大幅に改善されている。又、暗

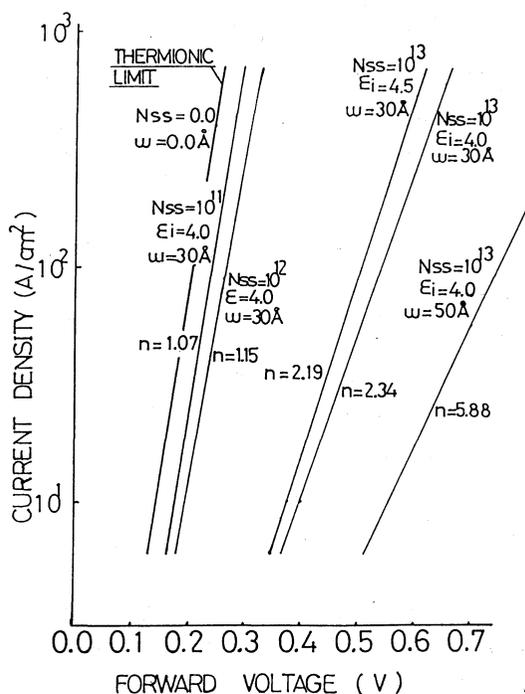


Fig. 7 Theoretical J-V analysis of MIS cell in dark, surface state density was measured by EOS method.

の特性は他のものに比較して  $n$  値が小さいことから考えて、含水性電解液を用いることによって酸化膜にピンホールが形成されたために、A. Rothwarf が報告している。ピンホールモデルによる説明を考えることができる<sup>20)</sup>。これは、ピンホール部でショットキー接触が生じるため光発生した少数キャリアが容易に流れるようになったことによる。酸化膜の多数キャリアに対するブロック効果があるならば、開放電圧も増大するはずであるが本研究ではこの効果が得られなかった。開放電圧の増大に関しては、(1) ピンホール密度の最適化 (2) annealing 効果が今後の課題である。

又、陽極酸化の場合酸化後電解液やピセインを取り除く等の処理が必要であるので、電解槽の構造等の改善が必要である。

## 5. ま と め

シリコン MIS 型太陽電池の薄膜絶縁層を陽極酸化法で形成し、水素中 annealing 処理した結果、as-grown 膜を用いたものより開放電圧が約 90 mV 増大し、効率改善がなされた。これは、annealing 処理によって膜質が改善されたことによる。陽極酸化シリコン/シリコン酸化

膜系の界面準位の評価を EOS 法で評価し、その結果を用い、暗中での電流-電圧特性の理論考察をした。又、薄膜絶縁層に含水性電解液中で形成した酸化膜を用いて、短絡電流を改善できた。これは、ピンホールモデルによって説明され、今後の効率改善の課題を示した。

(昭和58年5月20日 受理)

#### 参 考 文 献

- 1) D. L. Pulfray: IEEE Trans., **ED-25**, 11, pp. 1308 (1978).
- 2) R. J. Stirn and Y. C. M. Yeh: Appl. Phys. Lett., **27**, 2 (1975).
- 3) J. P. Ponpon and P. Siffert: J. Appl. Phys., **47**, 7 (1976).
- 4) L. C. Olsen: Solid State Electronics, **20**, pp. 741 (1977).
- 5) H. C. Card and E. S. Yang: Appl. Phys. Lett., **29**, 1 (1976).
- 6) R. B. Godfrey and M. A. Green: IEEE Trans. **ED-27**, 4 (1980).
- 7) J. Nanjo, H. Yamamoto and H. Hasegawa: Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, **105**, (1981).
- 8) 南條・矢野・佐々木・野村・原: 電気化学協会第8回研究発表会講演要旨集 12.
- 9) 南條・山本・沢田・長谷川: 第43応用物理学会学術講演予稿集(秋期) 30a-S-2 (1982).
- 10) 松本・南條・他: 第9回電気化学研究発表会講演要旨集 16 (1982).
- 11) 南條・松本・山本・沢田・長谷川: 応物理学北支大 B11 (1983).
- 12) K. W. Frese Jr. and S. R. Morrison: J. Electrochem. Soc.; SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, **126**, 7 (1979).
- 13) H. Gerischer, "PHYSICAL CHEMISTRY" Vol. IX A, H Eyring, D. Henderson, and W. Jost, Editors, Academic Press, New York (1970).
- 14) 南條・他: 応用物理学会北海道支部第17回学術講演予稿集 B2 (1982).
- 15) 佐々木・南條・野村・原: 電気四学会北海道支部連合大会講演予稿集 70 (1982).
- 16) 尾崎・佐々木・南條・野村・原: 電気化学協会北海道支部第9回研究発表会講演予稿集 (1983).
- 17) S. J. Fonash: J. Appl. Phys. **46**, 3 (1975).
- 18) S. J. Fonash: J. Appl. Phys., **47**, 8 (1976).
- 19) S. J. Fonash: 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 376 (1976).
- 20) A. Rothwarf and I. Pereyra: Solid-State Electronics, **24**, 11 (1975).
- 21) R. M. Burger and R. P. Donovan: "FUNDAMENTALS OF SILICON INTEGRATED DEVICE TECHNOLOGY Vol. 1" Prentice-hall, Inc., (1967).
- 22) H. Matsunami, et. al.: J. J. A. P., **19**, Suppl. 19-2, 27 (1980).