

高効率・低コスト太陽電池の実現に向けた結晶 Si 中の 不純物・欠陥制御に関する研究

研究代表者 豊田工業大学大学院工学研究科 教授 山口真史

1. はじめに

地球環境問題に対する関心の高まりや低コスト化に伴い、太陽電池導入量は年々増加している。なかでも多結晶シリコン太陽電池は太陽電池総生産量の約 60%を占めており、今後の更なる太陽電池の普及を目指す上で、基板材料である多結晶シリコンの品質向上やコストダウンは重要な課題であり、諸外国でも積極的に研究が進められている。

多結晶シリコンの品質面に着眼すると、少数キャリアの拡散長よりも十分大きな結晶粒を有する多結晶シリコンがキャスト法により得られており、粒径が変換効率に与える影響は小さくなっている。一方で、不純物や欠陥が変換効率に与える影響は相対的に大きくなっており、これらの特性を理解し制御することは極めて重要である。研究開発および量産段階における結晶 Si 太陽電池およびモジュールの変換効率の向上の飽和は、上記不純物・欠陥の挙動の理解が不足していることも一因であると考えられる。

本研究では、炭素等の不純物および欠陥の分布や少数キャリアに及ぼす影響等について検討を行った。また、結晶 Si 太陽電池特性に及ぼす基板結晶の品質や太陽電池プロセスの影響を明らかにするため、結晶 Si 太陽電池の試作を行うこととした。

2. 実験方法

実験には JFE スチール提供のキャスト成長多結晶基板 (B-doped ($10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) p 型, 50mm × 50mm, 厚さ 350 μm) を用いた。なお、加工ダメージ層は、硝酸・フッ酸混合液によるエッチングにより除去した。

ライフタイム (少数キャリア寿命) の測定にはレーザー/マイクロ波光導電減衰法 (μ -PCD) を、エッチピットの検出には Secco エッチングを用いた。また、多結晶基板にリンをドーピングして pn 接合を形成し、電子線誘起電流 (EBIC) 測定を行い、電氣的に活性な欠陥の観察を行った。

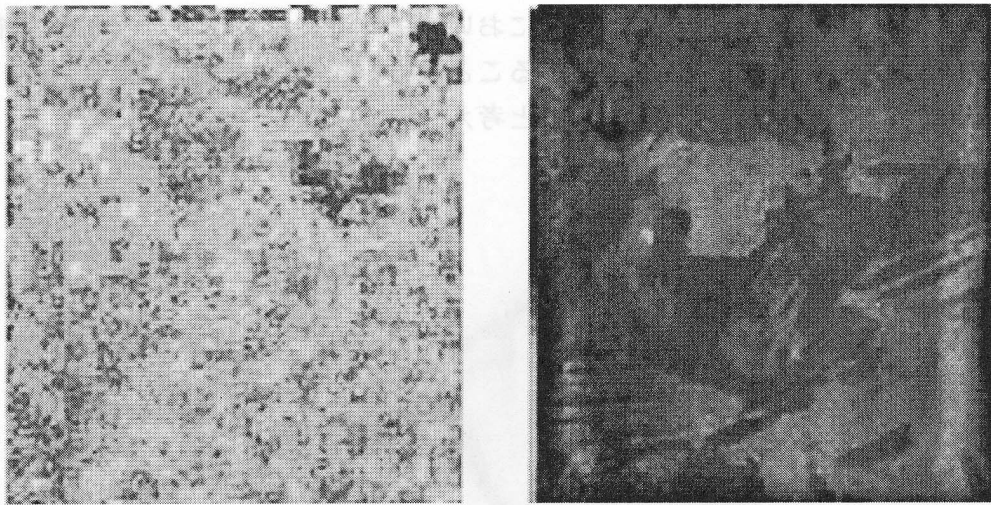
不純物に関しては、顕微鏡フーリエ変換赤外分光光度計 (μ FT-IR) により格子位置炭素と格子間酸素の濃度を測定した。鉄に関しては、強制的に汚染させた基板を用い、結晶粒内の鉄の濃度分布ならびに化学状態を SPring-8 の共用ビームライン BL37XU で測定した。具体的には、鉄の K 殻吸収と XANES (X-ray absorption near edge spectrum) より鉄濃度分布および化学状態を求めた。

3. 多結晶 Si 中の不純物・欠陥の挙動と結晶品質 (ライフタイム等) との相関

3.1 結晶粒界・欠陥のライフタイムへの影響

μ -PCD 法により測定した少数キャリア寿命の面内分布と結晶粒分布を Fig. 1 に示す。結晶粒径と少数キャリア寿命との間には、必ずしも相関がない。すなわち、大きな結晶粒が、長い少数キャリア寿命を保証するものではない。このことは、結晶粒界面でのキャリアの

再結合のみの議論では、太陽電池特性の改善に対して不十分であることを意味している。



(a) 少数キャリア寿命分布

(b) 結晶粒分布

Fig. 1 多結晶 Si ウエハの少数キャリア寿命分布と結晶粒分布

そこで基板に Secco エッチングを施しエッチピットを観察したところ、ライフタイムが長い領域ではエッチピットが少なく、反対に、ライフタイムが短い領域では多数のエッチピットが観察された。そこでライフタイムをエッチピット密度で整理したところ、Fig. 2 に示すように、明瞭な相関が得られた。このことから、本研究で用いた基板においては、エッチピットとして現れる欠陥が少数キャリアの再結合中心の主たる要因となっていると考えられる。

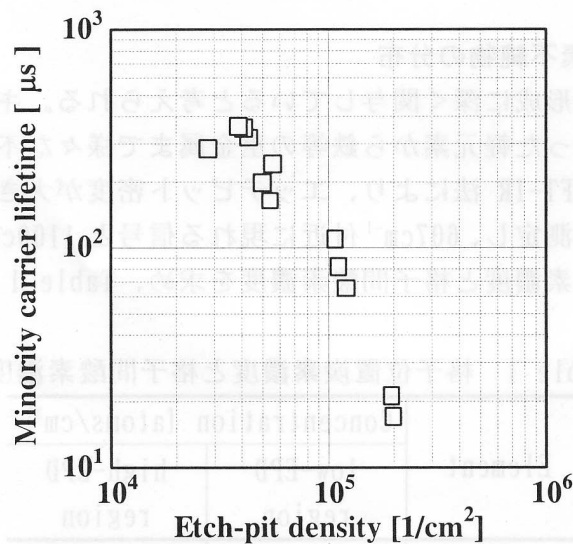


Fig. 2 多結晶 Si ウエハのエッチピット密度と少数キャリアライフタイムの関係

そこでリンをドーブして pn 接合を形成して EBIC 測定を行った。Fig. 3 に EBIC 像を示す。SEM 像で観察された結晶粒界は EBIC 像では暗色で示されており、結晶粒界で少数キャリアの再結合が起きていることを示している。また、図中の A-A'、B-B' で示した粒界は、A'-C や B'-C で示した粒界に比べてコントラストが大きく異なることが判る。SEM 像でエッチピ

ットとして確認出来ていた所も EBIC 像では暗色を示しており、電氣的に活性であることを示唆している。コントラストが大きい粒界においては SEM 像ではエッチピットは確認出来ていないが、スポット状の暗点が確認出来ることから、粒界と点欠陥の複合している粒界ほど少数キャリアの再結合に寄与していると考えられる

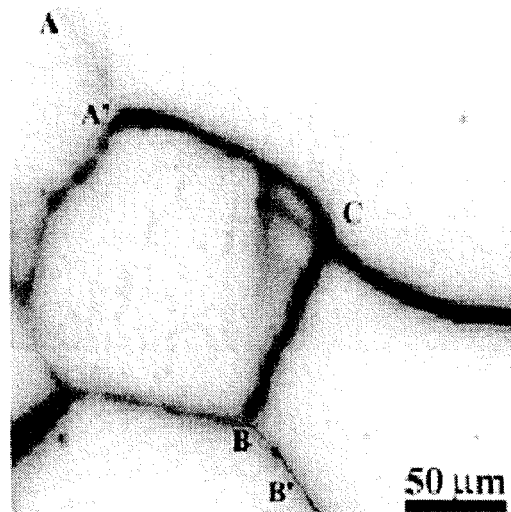


Fig. 3 多結晶 Si ウエハの EBIC 像 (20kV)

一方、スリップが多数観察される領域の EBIC 像観察も行ったが、Fig. 3 に示したような明確な暗色部は見られなかった。このことから、スリップは電氣的に不活性であり。少数キャリアの再結合にはあまり寄与していないことが示唆された。

3.2 結晶 Si 中の軽元素不純物の分布

結晶中の不純物は欠陥形成に深く関与していると考えられる。キャスト成長多結晶シリコンには炭素や酸素といった軽元素から鉄等の重金属まで様々な不純物が含まれていると考えられる。そこで、 μ FT-IR 法により、エッチピット密度が大きい領域と小さい領域での赤外吸収スペクトルを測定し、 607cm^{-1} 付近に現れる信号と 1100cm^{-1} 付近に現れる信号から、それぞれ格子位置炭素濃度と格子間酸素濃度を求め、Table 1 にまとめた。

Table 1 格子位置炭素濃度と格子間酸素濃度

Element	Concentration [atoms/cm ³]	
	low-EPD region	high-EPD region
Oxygen	5.0×10^{16}	8.2×10^{16}
Carbon	2.9×10^{17}	3.2×10^{17}

酸素濃度に関しては、エッチピット密度が大きい領域の方が 5 割ほど高くなっているが、両者ともに固溶限までは達していない。一方、炭素濃度は両者間に明瞭な差は無く、シリコン融点における固溶限にほぼ等しかった。炭素が固溶限まで含まれていることは、炭素

の平衡偏析係数が約 0.07であることを考慮すると、格子位置炭素だけではなく、SiCとして過剰の炭素が析出していることが予測される。そこで析出しているSiCを観察するために、鏡面研磨後のウエハーを硝酸とフッ酸の混合液によりエッチングし、微分干渉顕微鏡像の観察を行った。エッチング後の微分干渉顕微鏡像を Fig. 4 に示す。“く”の字型に見える部分は結晶粒界であり、エッチングが促進されて凹んだ状態になっている。一方、右側の結晶粒内の円で囲んだ部分ではSiCと思われる凸部が観察される。Fig. 3 に示した視野の周辺部も同様に観察したが、凸部は観察されなかった。結晶成長時に融液内炭素濃度の変化を偏析の観点から考えると、融液内炭素濃度は結晶成長につれて上昇する。多結晶シリコンの場合、結晶が様々な所で成長するため、成長の状態によっては、残留融液が結晶粒に囲まれて炭素高濃度の残留融液が形成され、最終的にSiCが析出したものと考えられる。このSiCに代表される不純物の局在化は、モジュールの高効率化を妨げるため、結晶粒の成長方向の制御が高効率化に対して極めて重要であると考えられる

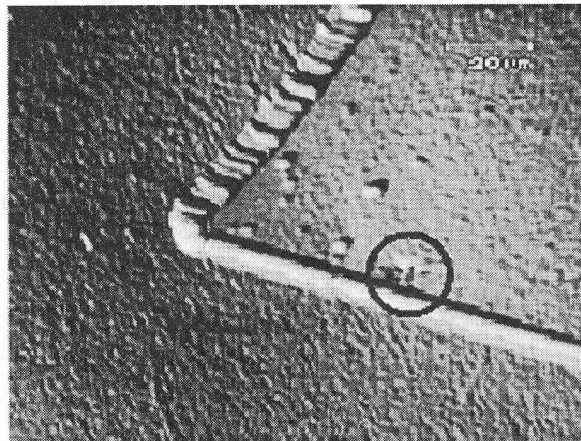


Fig. 4 エッチング後の微分干渉顕微鏡像

3.3 結晶Si中の金属不純物の分布

透過電子顕微鏡によりEPDが大きいところと小さいところの断面観察を行ったが、回折像からは大きな違いは見られなかった。また、点欠陥も観察出来なかった。しかし、EDXでそれぞれの領域に含まれる重金属の測定を行ったところ、Fig. 5 に示すようにEPDが大きい領域ではFeが確認出来た。

鉄などの重金属は、スリップのような基本的には電気的に不活性な欠陥と複合すると少数キャリアの再結合中心となり、太陽電池特性に悪影響を及ぼす。そこで意図的に結晶を鉄で汚染させた後、鉄の濃度分布を μ -X線吸収により求め、鉄のトラップに関する検討を行った。Fig. 6 にFe濃度の面内分布と同一測定領域の光学顕微鏡像を示す。スリップのような基本的には電気的に不活性な欠陥と複合すると少数キャリアの再結合中心となり、太陽電池特性に悪影響を及ぼす。そこで意図的に結晶を鉄で汚染させた後、鉄の濃度分布を μ -X線吸収により求め、鉄のトラップに関する検討を行った。Fig. 5 にFe濃度の面内分布と同一測定領域の光学顕微鏡像を示す。

光学顕微鏡像から、結晶粒界、スリップそしてエッチピットが明瞭に確認することが出来る。一方、鉄濃度分布に注視すると、結晶粒界およびスリップの部分は鉄濃度が比較的高くなっているが全てが同じ濃度とはなっていない。鉄が多く捕捉されている領域ではエ

エッチピットも多く観察されており、これら欠陥の複合体が鉄等の重金属の捕捉に大きく関与していると考えられる。粒界やスリップが観察されない領域においても鉄濃度に大きな偏りが見られる。鉄濃度が高い領域では先ほどと同様に。エッチピットが多く観察された領域と一致していた。

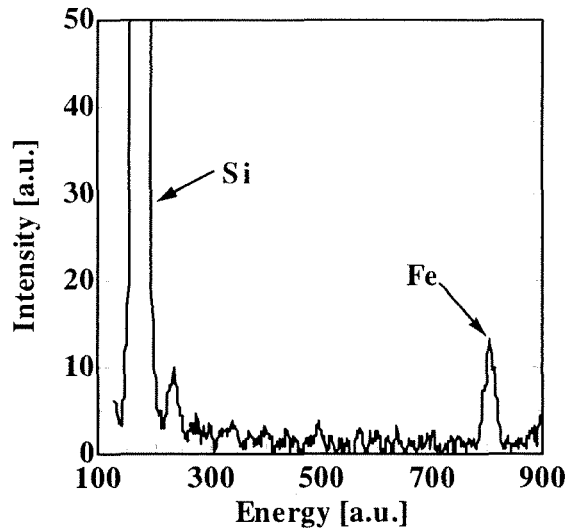


Fig. 5 EDX による多結晶 Si ウエハ中の重金属の検出

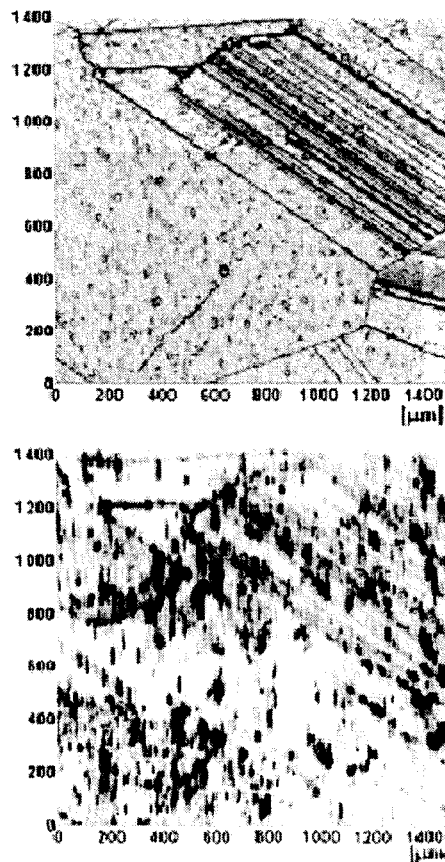


Fig. 6 多結晶 Si ウエハの光学顕微鏡像（上）と同一領域における μ -X 線吸収による多結晶 Si ウエハ中の鉄濃度分布（下）

次に鉄の化学結合状態を知るために、鉄が高濃度に含まれていた領域の吸収端近傍の X 線吸収 (XANES) を測定した (Fig. 7)。吸収スペクトルから、今回の測定領域では酸化した鉄の状態であることが判った。

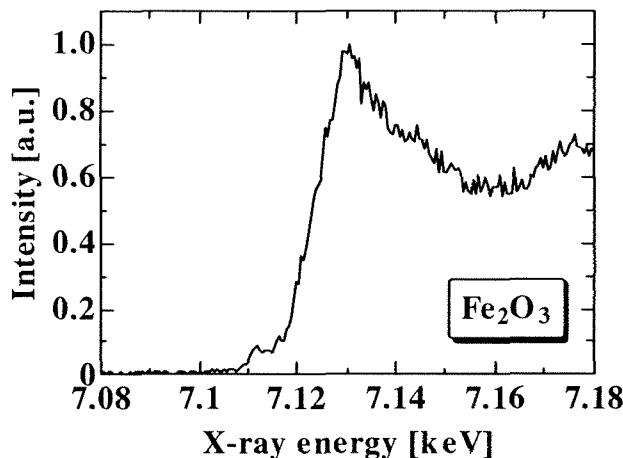


Fig. 7 X 線吸収スペクトル (XANES)

4. 結晶 Si 太陽電池の試作

4.1 結晶 Si 基板の品質と太陽電池特性

結晶系シリコン太陽電池の理論変換効率は約 28% であり、単結晶シリコン太陽電池では研究室レベルで 24.7% の効率が得られている。その太陽電池の構造を Fig. 8 に示す。この太陽電池は最高効率を実現したが、非常に複雑な構造をしており、製造には大きなコストがかかる。現在では、効率とコストを両立するものとして、多結晶シリコン太陽電池が最も多く生産されており、最高モジュール効率は約 15% が得られている。今後、さらなる太陽電池の普及を目指すためには、さらなるコストの削減が重要となる。最も効果的なコスト削減法としては、太陽電池のコストの半分を占めているシリコンの量を減らすこと、つまり基板の薄型化と多結晶 Si ウエハの品質向上による高効率化が重要である。

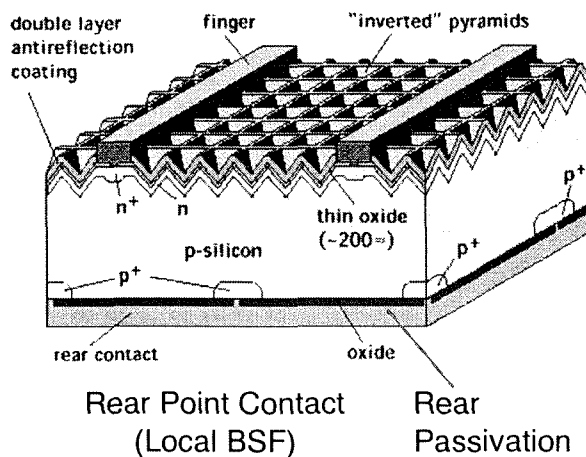


Fig. 8 世界最高効率の単結晶 Si 太陽電池の構造

Fig. 9 は、基板の厚さに対する効率の変化をシミュレーションにより調べたものである。(a)は単純な裏面電極の場合で、基板の薄型化とともに効率が低下してしまうことがわかる。これは、薄型化にすることで表面再結合の効果が大きく影響してくるためと考えられる。他に BSF(b)、裏面ポイント電極(c)、表面埋め込み電極(d)の工夫を施した場合の基板の厚さに対する変換効率の変化を示している。薄型化によりバルク再結合の効果が小さくなるため、十分に表面再結合を抑えることができれば(c)、(d)のように効率が向上する可能性がある。

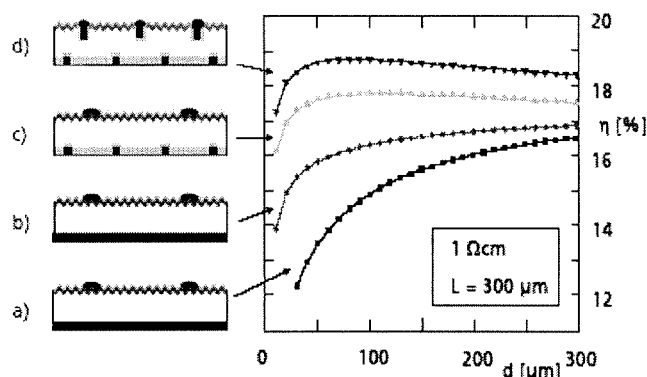


Fig. 9 Si 基板の厚さに対する変換効率の変化

シリコン系太陽電池の薄型化をするために考えられる課題としては、①表面パッシベーション、②反射防止膜などの光閉じ込め構造、③BSF (back surface field) 構造、④多結晶 Si ウエハの高品質化、などがある。一般に、基板が薄型になるにつれて、表面再結合が太陽電池の特性に及ぼす影響が大きくなる。

そこで本研究では、結晶 Si 太陽電池特性に及ぼす基板結晶の品質や太陽電池プロセスの影響を明らかにするため、結晶 Si 太陽電池の試作を行うこととした。最初の段階として、表面再結合を抑えるために重要な技術である表面パッシベーションについて研究をすることにした。

表面再結合が起こるのは、表面にダングリングボンドが存在しており、これが少数キャリアに対して再結合中心として働くためである。ここで、表面再結合を抑えるために、表面パッシベーションが重要になってくる。常の表面パッシベーションでは、900~1000℃程度の熱酸化によってウエハの表面に SiO_2 膜を作ることによって表面を不活性化にし、表面再結合を抑える。しかし、高温で処理するとウエハ内部に欠陥ができてしまい、効率を落とすことにもなるため、できるだけ低温で、かつ高速に処理することが望ましい。そこで、ドライ熱酸化だけでなく、様々な方法で熱酸化を行うことで、ウエハの欠陥を少なくし、パッシベーション効果の高い酸化膜を作ることができるかについて調べた。具体的には、熱酸化方法として、①ドライ熱酸化、②水蒸気雰囲気での熱酸化、③高圧酸化雰囲気での熱酸化、④光加熱による高速加熱炉(RTA 炉)を用いた熱酸化処理、について検討した。水蒸気雰囲気での熱酸化の特徴としては、ドライ酸化と比べて酸化膜の生成速度が速いため、より低温で熱酸化処理ができる利点がある。高圧酸化雰囲気での熱酸化では、高圧力で処理することでシリコン表面に到達する酸素の量を増やすことができるため、酸化膜の生成

速度を上げることができる。ドライ酸化と較べて短時間で必要な酸化膜を生成することができるので、ウエハ内部の欠陥を少なくすることができると考えた。また、RTA 炉を用いた熱酸化処理の場合、短時間で熱酸化の処理温度にまで上げることができる。そのため、酸素に欠陥ができやすい温度帯(400~500℃付近)を短時間で過ぎることができるので、酸素の欠陥を少なくし、ドライ酸化と較べて酸化膜の性質が良いのではないかと考えた。以上の熱酸化方法を用いて、表面パッシベーション効果について比較、検討した。

4.2 太陽電池の試作と結果

まず、予備実験としてドライ熱酸化による表面パッシベーションの有無で単結晶シリコン太陽電池の効率がどのように変化するかについて調べるために、太陽電池の試作を行った。試作太陽電池の作製方法を次に示す。

- ①ウエハの洗浄
- ②リン拡散(850℃)
- ③裏面のリンガラスのエッチング
- ④ウエハの洗浄
- ⑤熱拡散処理、熱酸化膜の形成(900℃)
- ⑥裏面の酸化膜除去
- ⑦裏面の電極として Al を蒸着
- ⑧焼成(550℃)
- ⑨表面電極のパターンニング
- ⑩表面の酸化膜除去
- ⑪表面の電極として Ti/Pd/Ag の蒸着
- ⑫レジスト除去
- ⑬電極の焼成(500℃)
- ⑭ダイシング
- ⑮太陽電池特性測定

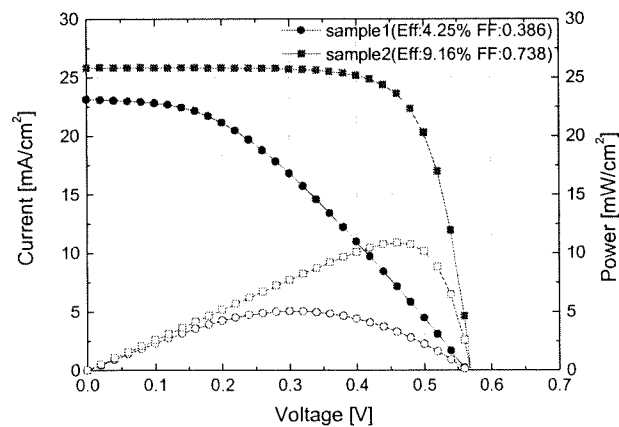


Fig. 10 試作した結晶 Si 太陽電池の光照射電流-電圧特性

今回は表面パッシベーションの有無で単結晶シリコン太陽電池の効率を比較するために、工程⑩において表面パッシベーションをしない太陽電池 (sample 1) については表面全ての酸化膜を取り除き、表面パッシベーションする太陽電池 (sample 2) では電極部のみ酸化膜を除去した。試作した太陽電池特性の測定結果を Fig. 10 に示す。反射防止膜をつけていないので、効率 9.3% と低いですが、低品質単結晶 (ライフタイム数 μsec) でも、簡易なプロセスで、結晶 Si 太陽電池を作製できている。Fig. 10 より、sample 1 に較べて sample 2 のほうが太陽電池の効率が大幅に良いことがわかる。つまり、高温で処理をするドライ熱酸化であっても、パッシベーション効果を得られる。

5. まとめ

結晶粒が少数キャリアの拡散長に比べて十分大きな多結晶シリコン基板の場合は、結晶粒界よりもエッチピットとして現れる欠陥が再結合中心となり、ライフタイムを減少させることが示された。また結晶粒界がエッチピットとして見られるような点欠陥と複合している場合、複合していない場合に比べて再結合中心となりやすく、かつ鉄等の重金属が捕捉されやすいことが EBIC 像観察及び \cdot -X 線吸収測定により示された。一方、 \cdot FT-IR による格子位置炭素濃度測定の結果、炭素は固溶限まで溶解しており、残留融液が結晶粒に囲まれたと考えられる位置で SiC と思われる析出物が観察された。

線状の欠陥と点状の欠陥の複合体形成の有無や、SiC と思われる析出物の局在化が観察されたが、これらの事象は多結晶成長であるが故の各々の結晶粒の衝突、残留融液の形成と強く関与しているものと考えられる。多結晶太陽電池の変換効率の向上を目指す上で、ウエハー面内の最も悪い特性の部分の底上げが必須であり、結晶成長、特に成長初期の制御が重要であると考えている。今後は、多結晶シリコンを実際に成長させ、成長初期の条件と成長結晶の特性の関係について調べていく予定である。

また、また、結晶 Si 太陽電池特性に及ぼす基板結晶の品質や太陽電池プロセスの影響を明らかにするため、結晶 Si 太陽電池の試作を行った。表面パッシベーションをすることで太陽電池の効率が向上することがわかったので、今後、ドライ酸化の他に、水蒸気雰囲気での熱酸化や高圧酸化雰囲気での熱酸化、光加熱による高速加熱炉 (RTA 炉) を用いた熱酸化処理によって、良好なパッシベーション効果の実現を目指す。さらに、結晶 Si 太陽電池特性に及ぼす基板結晶の品質や太陽電池プロセスの影響を明らかにし、高効率多結晶 Si 太陽電池の実現をはかる。

謝辞

研究助成いただいた JFE21 世紀財団にお礼申し上げます。また、サンプルを提供頂きました JFE スチールおよび NEDO に感謝致します。

本研究の一部は SPring-8、名古屋大学のご協力を受けました。関係各位に感謝致します。

外部発表状況

- (1) M. Yamaguchi, Y. Ohshita, K. Arafune, H. Sai and M. Tachibana, “Present status and future of crystalline silicon solar cells”, Korea Conference on Innovative Science and Technology (KCIST) – 2004, “New Frontiers in Photovoltaics”, (**invited paper**), Gyeongju, Korea, Sep. 1-4, 2004.
- (2) Y. Ohshita, K.L. Narayanan, Y. Nishikawa, T. Sasaki, H.S. Lee, V.K. Tuong, S. Tanaka and M. Yamaguchi, “Micro-Defects and Impurities in Cast-Grown Polycrystalline Si”, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (WIP, Munich, 2004) pp.821-824.
- (3) Y. Ohshita, K. Arafune, T. Sasaki, M. Tachibana, Y. Terada, S. Tanaka and M. Yamaguchi, “Carbon Related Defects and Iron Distribution in Cast-Grown Polycrystalline Silicon”, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (IEEE, New York, 2005) (to be published).
- (4) M. Yamaguchi, Y. Ohshita, K. Arafune and H. Sai, “Research Activities on Crystalline Silicon Solar Cells in Japan”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (Accepted).
- (5) H. Sai, K. Tsuji, K. Yamashita, Y. Ohshita, Y. Kanamori, K. Hane, H. Yugami and M. Yamaguchi, “Subwavelength structure for anti-reflection in solar cell applications”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (Accepted).
- (6) M. Yamaguchi, Y. Ohshita, K. Arafune, H. Sai and M. Tachibana, “Present status and future of crystalline silicon solar cells”, Solar Energy Materials and Solar Cells, (Submitted).
- (7) 大下祥雄, 新船幸二, 佐々木拓生, 山口真史, “少数キャリア寿命にあたる炭素起因欠陥の影響”, 「超高効率光起電力変換共同研究推進センター」第2回シンポジウム予稿集 pp.5-8, 2004年11月18日.
- (8) 新船幸二, 佐々木拓生, 若林史樹, 橘雅美, 大下祥雄, 山口真史, “多結晶シリコン基板の不純物・欠陥評価”, 「超高効率光起電力変換共同研究推進センター」第2回シンポジウム予稿集 pp.63-64, 2004年11月18日.
- (9) 齋均, 辻幸介, 山下員弥, 新船幸二, 大下祥雄, 山口真史, “太陽電池の反射防止構造に関する研究”, 「超高効率光起電力変換共同研究推進センター」第2回シンポジウム予稿集 pp.65-66, 2004年11月18日.
- (10) 齋均, 辻幸介, 山下員弥, 新船幸二, 大下祥雄, 山口真史, “サブ波長構造による太陽電池表面の反射抑制の検討”, 第1回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集 pp.20-23, 日本学術振興会第175委員会, 2004年12月6日-7日.
- (11) 佐々木拓生, 新船幸二, 若林史樹, 橘雅美, 大下祥雄, 山口真史, “キャスト多結晶シリコンの不純物・欠陥分布”, 第1回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集 pp.71-74, 日本学術振興会第175委員会, 2004年12月6日-7日.