

## 太陽電池用多結晶シリコン基板内の微少結晶粒への鉄の選択的凝集と その化学状態に関する研究

### Study of segregation and chemical states of irons in polycrystalline silicon crystal for solar cells by $\mu$ -XRF and $\mu$ -XANES methods

大下祥雄<sup>a</sup>、新船幸二<sup>a</sup>、寺田靖子<sup>b</sup>

Yoshio Ohshita<sup>a</sup>, Koji Arafune<sup>a</sup>, Yasuko Terada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>豊田工業大学、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Toyota Technological Institute, <sup>b</sup>JASRI

太陽電池作製時には、p-n接合形成のためのリン拡散などいくつかの熱処理工程がある。一方、多結晶シリコン結晶中には粒界に加え多くの結晶欠陥が存在するため、熱処理前後において結晶中に含まれる鉄の濃度分布やその電子状態が変化する。本実験では、BL37XU ビームラインを用いた $\mu$ -XRFならびに $\mu$ -XANES測定により、多結晶シリコン中の鉄の濃度分布やその状態を調べた。熱処理により、当初酸化状態で存在していた鉄の幾らかが、特定の場所にシリサイドとして析出することが示された。

During a crystalline silicon solar cell fabrication, phosphorus diffusion is performed to create p-n junction, resulting in a secondary effect of gettering of irons. Since multicrystalline silicon has a lot of gettering sites for irons, such as grain boundaries and defects, the iron distribution and the thermal processes change its chemical states in the crystal. Therefore, they are studied by x-ray microprobe fluorescence and near edge structure measurement using the beam line BL37XU. Some of oxidized irons are segregated as a silicide by the annealing, which cause the deterioration of p-n junction quality.

#### 序

多結晶シリコン太陽電池の変換効率を向上させるには粒径を大きくすることが最も重要であるとして従来開発が進められてきた。また、結晶粒界についても、小傾角対称境界、小傾角非対称境界、大傾角境界などの分類と境界の構造と境界エネルギーとの関係をもと

に、結晶成長や境界における欠陥構造に関する議論が行われてきた。その結果、現在では $\sim$ cm程度の大きな粒径を有する多結晶シリコン基板が開発され、少数キャリアの拡散長(250 $\mu$ m程度)と比較し十分に大きな粒径が実現された。しかし、その変換効率は必ずしも期待されるほどに向上していない。

このことは、現在の多結晶シリコン太陽電池の変換効率の向上において最も重要な事項が、粒界に加えて、多結晶シリコン中に含まれる  $5 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度の鉄、結晶成長時の雰囲気から混入する  $10^{17} \sim 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度の酸素ならびに  $10^{17} \sim 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度の炭素、転移などの結晶欠陥、格子間シリコンや空孔などの点欠陥、ならびにそれらの複合体であることを意味する。

一方、太陽電池の発電特性の基板内での分布は、初期の少数キャリア寿命の分布とは必ずしも一致しない。すなわち、複合欠陥の構造やその分布が、太陽電池作製に伴う熱処理温度や時間に依存して変化している可能性が高い。そこで、本実験では、結晶成長した後に熱プロセスを経っていない多結晶シリコンと、成長後に高温での熱処理を施した多結晶シリコンにおける鉄の濃度分布とその化学状態の違いを明らかにすることを目的とした。

### 実験方法

測定に使用した多結晶シリコン基板は、キャスト法により作製した比抵抗  $2.5 \Omega \text{ cm}$  のボロンドープ ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) p 型基板であり、厚さは  $330 \mu \text{ m}$ 、大きさは  $10 \times 10 \text{ mm}$  とした。太陽電池作製における不純物拡散や酸化プロセスにおける温度に対応した異なる温度での熱処理を経た 3 種類のサンプルを準備した (as grown、 $850^\circ \text{C}$  熱処理、 $1000^\circ \text{C}$  熱処理)。ビームラインとしては、BL37XU を利用し、鉄の吸収端近傍のスペクトル測定を行った。鉄の K 殻の吸収に対応する  $10 \text{ keV}$  を使用エネルギーとした。鉄の空間分布を空間分解能  $1.5 \mu \text{ m}$  の  $\mu\text{-XRF}$  により、また、その位置での鉄の電子状態を  $\mu\text{-XAFS}$  により測定した。

### 実験結果

それぞれのサンプルの鉄の濃度分布を調べた結果、Fig.1 に示すように鉄は結晶中に均一に存在するのではなく、結晶欠陥あるいは粒界と結晶欠陥とが複合した領域に多く存在することが示された。各サンプルから得られたスペクトルを Fig. 2 に示す。as grown 及び  $850^\circ \text{C}$  熱処理サンプルのスペクトルにおいては、約  $7.12 \text{ keV}$  から急激に信号強度が増大し、約  $7.13 \text{ keV}$  で最大となる。一方  $1000^\circ \text{C}$  熱処理のサンプルでは約  $7.1 \text{ keV}$  から強度が増大し、強度が最大になったのちの変化が少ない。これらの結果から、高温 ( $1000^\circ \text{C}$  程度) での

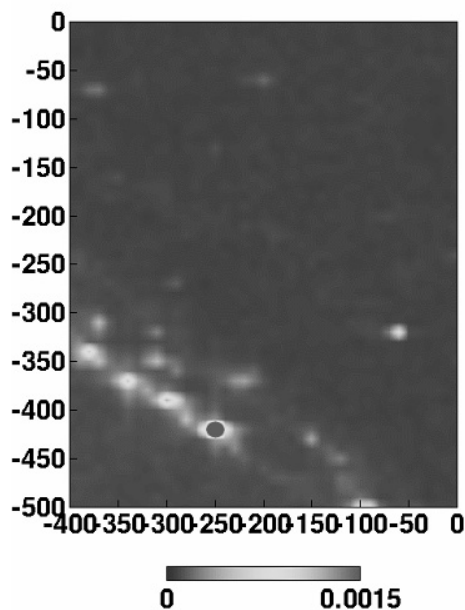


Fig.1 鉄の分布

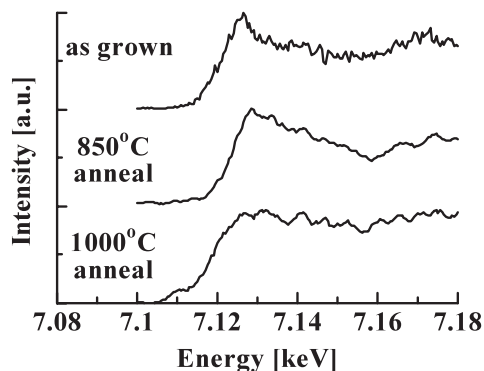


Fig.2 熱処理によるスペクトル変化

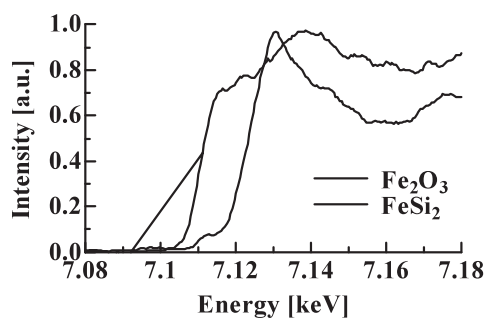


Fig.3 酸化鉄ならびに珪化鉄からのスペクトル

熱処理によりシリコン中の鉄の化学状態が変化することが示された。

次に鉄の化学状態を明らかにするため、シリコン中の鉄の化学状態として予想される酸化鉄及び珪化鉄のスペクトルを測定した(Fig. 3)。as grown 及び 850℃ 熱処理のサンプルは酸化鉄のスペクトルとよく一致している。一方、1000℃熱処理のサンプルは珪化鉄のスペクトルに似ていることから、一部の酸化鉄が熱処理によりシリサイドとして析出したと考えられる。ただし、そのスペクトルは珪化鉄のものとは完全には一致していない。このことは、高温熱処理後のシリコン中の鉄は珪化鉄だけで構成されているのではなく、他の化学状態の鉄も存在していることを示唆している。珪化鉄の状態は、接合特性を劣化させる原因となり、太陽電池の開放電圧を低下させることが予想される。

以上の結果、太陽電池作製プロセスにおける熱履歴により、結晶成長後のシリコン中において酸化状態として存在していた鉄の一部が、珪化鉄として欠陥近傍や特定の粒界に析出することが示された。このことが、作製した太陽電池の変換効率を低下させている原因の一つであり、また、少数キャリアライフタイム分布などの基板の初期特性と作製した太

陽電池の変換効率の分布が一致しない理由の一つであると考えられる。

### 今後の課題

今後、鉄が捕獲される領域の構造評価ならびにプロセスに起因する化学状態の変化をより詳細に調べる必要がある。

### 謝辞

今回測定した多結晶シリコンの一部は JFE Steel より供給されたものであり、ここに感謝いたします。また、本研究の一部は NEDO プロジェクトの一環として行われました。関係各位に感謝いたします。

### 論文発表状況

[1] K. Arafune, et al., ICDS (2005)

[2] Y. Ohshita, et al., NREL Si workshop (2005)