

太陽電池用多結晶シリコン

—格子欠陥の制御による高効率化—



研究ノート

安武 潔*, 川辺 秀昭**

太陽光発電は、クリーンな電力エネルギー供給源として開発が進められている。太陽電池用素材として、高効率、長寿命、低コストという点で最良の基板の一つとみなされているのが、多結晶シリコンである。多結晶シリコンの製造方法には様々なものが開発されているが¹⁾、現在我が国のサンシャイン計画で中心となっているのは、キャスト法²⁾ならびに電磁キャスト法³⁾（るつぼを使わないキャスト法）である。キャスト多結晶シリコン中に発生する格子欠陥（結晶を構成する原子配列の乱れ）や、混入する不純物は、規則正しく配列した原子が数億個に対し1個以下という極微量なものであるが、これらの欠陥の存在は太陽電池の光電変換効率に甚大な悪影響を与えるものである。結晶成長あるいはデバイス製造工程で、これらの欠陥そのもの、あるいはその電気的性質を意のままにコントロールすることができれば、太陽電池の性能を飛躍的に高めることができる。更に、より低コストな薄膜多結晶シリコン製造法開発への応用も期待できる。そのためにも、欠陥の実体とその性質を十分に理解するための基礎研究がとりわけ重要である。ところが、現実の欠陥は、様々な種類の格子の乱れ（点欠陥、転位、粒界等）と、各種の不純物の複合体という厄介なものであり、その性質や生成機構は、よく理解されていないのが現状である。

太陽電池の性能を決める欠陥は、元来電子レベルが存在してはならない禁制帯中に深いエネルギー準位を形成する。シリコン中の粒界は深い準位を形成する欠陥であるが、キャスト多結

晶シリコンの粒径は数 mm 以上のものが得られるようになっており²⁾、現在のところ光電変換効率を左右するのは粒内に存在する複合欠陥である。そこで本研究では、結晶育成時の塑性変形によって導入される転位および点欠陥集合体を母体とした複合欠陥の評価を行っている⁴⁾。研究方針の特徴は、高純度シリコン単結晶中の基本的に単純な欠陥を母体とし、これとアニール、単一不純物の導入などの単純な処理条件を組合わせて、より現実的に複雑な複合欠陥へとアプローチすることである。

用いる評価法は、深いエネルギー準位を最も感度良くかつ正確に測定することのできる接合容量過渡分光法（DLTS法）、および電子線誘起電流法（EBIC法）を主としている。EBIC法では、太陽電池効率に直接関係するパラメータである少数キャリア拡散長の測定ならびに個々の欠陥の電気的性質の測定が可能である。

図1は、高純度シリコン単結晶を塑性変形す

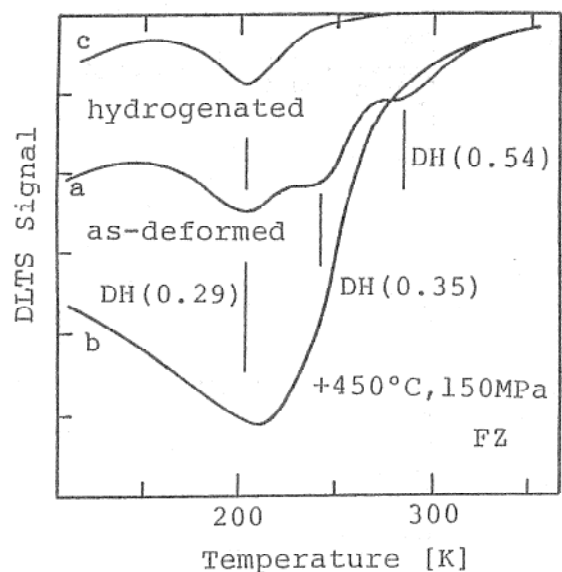


図1 塑性変形したSi結晶のDLTSスペクトル(a) 転位の直線化(b)、水素プラズマ処理(c)によるスペクトルの変化

*安武 潔(Kiyoshi YASUTAKE), 大阪大学, 工学部, 精密工学, 助教授, 工博, 結晶工学

**川辺秀昭(Hideaki KAWABE), 大阪大学, 工学部, 精密工学, 教授, 工博, 材料物性

ることによって生じた、複合欠陥になる以前の格子欠陥（転位及び空孔や格子間原子の集合体）に関連したエネルギー準位について、DLTS法により調べた結果を示している。aのスペクトルには主に3つのピークがみられ、DH (0.54), DH (0.35), DH (0.29) はそれぞれ価電子帯の上0.54, 0.35, 0.29eVに位置するエネルギー準位である。これら3つの準位を考えたキャリアの再結合モデルの解析結果から、これらの欠陥準位が変形した結晶の少数キャリア拡散長を決めていることがわかった。

図1中のbは、aと同じ試料に低温で、高応力(450℃, 150MPa)を加えて転位線を直線化した後のスペクトルである。この処理により転位線の曲がった箇所(キック)が減少するが、DH (0.54)の密度が減少することからDH (0.54)は転位キックが起源となっていると考えられる。他のピークは増加しているが、このとき転位密度は変化しないことから、DH (0.35), DH (0.29)は点欠陥集合体によるものと考えられる。cはaの試料に、水素プラズマ処理を施すことにより転位線に沿って水素を導入したものである。DH (0.54), DH (0.35)のピークは消滅したことから、これら

は転位線上にあり、水素不純物を導入することにより電気的影響を抑制し得る事が分かる。

以上のような結晶の塑性変形に関係したエネルギー準位は、酸素や金属不純物が存在する条件下でも、600℃以上の温度で減少し、1,000℃以上の高温処理で消滅させることができた。図2は変形したキャスト多結晶シリコンを、高温熱処理する(1000℃, 1時間)前後の禁制帯中の深いエネルギー準位の様子を模式的に示したものである。(a)に示した塑性変形関連の深いエネルギー準位は、この熱処理により検出限界以下に消滅した。しかし、結晶が酸素や遷移金属不純物を含有していると、高温処理により転位を核とした不純物複合体が生成され、(b)に示す新しい電子状態が出現する。EBIC法を用いた少数キャリア拡散長の測定から、拡散長はこの複合欠陥に支配されているが、遷移金属原子が単独で存在する場合に比べて、100倍以上良いことが分かった。従って、高温処理による欠陥系の構造安定化は、太陽電池効率にプラスに働くことが判明した。実際、結晶成長速度を1/2に下げることにより、高温アニール効果を持たせて成長させたキャスト多結晶シリコンを基板とした太陽電池は、成長速度が大きい場合に比べて10%の効率改善が見られている。この基板を用いた太陽電池の光電変換効率は、15.7% (10cm角)⁵⁾, 17.8% (2cm角)⁶⁾という、多結晶シリコン太陽電池としては、現在世界最高効率をマークしている。さらに高効率化を計るため、複合欠陥のより詳細な性質や不純物元素種の影響の解明、処理条件に対する挙動を把握すると共に、欠陥の電子的性質を改善するための物質ドーピング法の開発や、欠陥を利用する技術の開発に関しても現在研究を進めている。

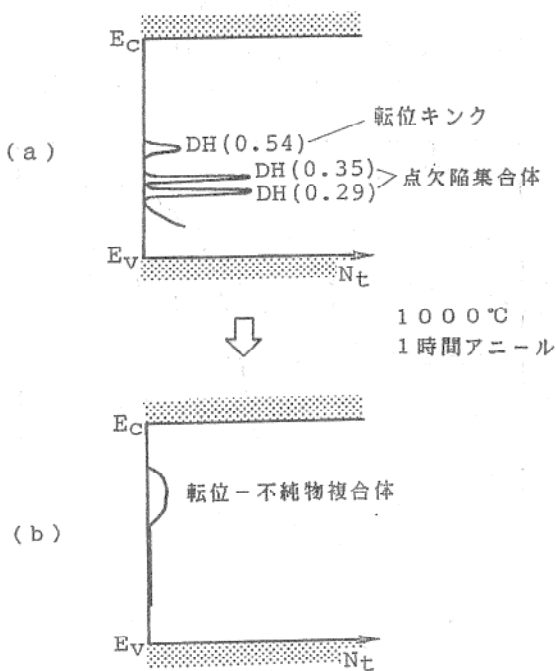


図2 多結晶Si中の欠陥準位分布の模式図
Ec: 伝導帯端, Ev: 価電子帯端,
Nt: 準位密度

参 考 文 献

- 1) C.P.Khattak and K. V. Ravi(eds) :
"Silicon Processing for PhotovoltaicsII"
(North-Holland, Amsterdam, 1987).
- 2) N. Takamori, A. Asai, A. Shibata, N.
Nishida, A. Suzuki, K. Kaneko, T.
Misawa, R. Shimokawa, Y. Hayashi,

- J. Shigeta and S. Ikeda : Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)L958.
- 3) 金子, 三沢, 増田 : 日本金属学会会報 29 (1990) 247.
- 4) K. Yasutake, Y. Tanaka, A. Takeuchi, K. Yoshii and H. Kawabe : Proc. Int. Conf. on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors, Yokohama, Sept. 1989, edited by K. Sumino, in the press.
- 5) 小長井 : 応用物理 59 (1990) 515 .
- 6) S. Narayanan, S. R. Wenham and M. A. Green : IEEE Trans. Electron Devices 37(1990) 382.

