

μ-XRF および μ-XAFS による多結晶シリコン太陽電池中の鉄の結晶内分布および局所的結合状態の研究

課題番号 2004A0237-NI-np-TU

ビームライン BL37XU

豊田工業大学 大下祥雄

【序】

キャスト法により成長させた多結晶シリコンの粒径は、大きいものでは1cmを超えるに至っている。これはp型半導体の少数キャリアである電子の拡散長よりも長い。それゆえ、粒径の小さな多結晶と比較して、太陽電池の変換効率に与える粒径の影響は、小さくなっている。すなわち、結晶粒内の不純物や欠陥が変換効率に大きな影響を与えている。そこでこれまで、結晶粒内における炭素ならびに酸素、とエッチピット、少数キャリアライフタイムの分布との関係に関して調べてきた。本実験では、高輝度放射光を用いて鉄の結晶内分布ならびに局所的な結合状態を調べ、これまでの結果と比較を行った。

【実験方法】

評価にはJFE Steelにおいてキャスト法により成長させたポロンドープ ($10^{16}-10^{17} \text{cm}^{-3}$) p型多結晶シリコンを用いた。基板の膜厚は $350 \mu\text{m}$ であり、大きさは $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ である。エッチングによりスライスの際に表面に生じたダメージ層を除去した後実験を行った。

結晶中の格子間酸素濃度ならびに格子位置炭素濃度はμ-F T I R法により決定した。全炭素量はSIMSにより求めた。結晶欠陥に関しては、Secco エッチングした表面を光学顕微鏡により観察した。結晶中の鉄の分布ならびに鉄の化学状態は、BL37XU ラインを用いて鉄のK殻吸収とXANES (X-ray absorption near edge spectrum) 測定により求めた。少数キャリア寿命の面内分布はμ-PCDにより測定した。

【実験結果】

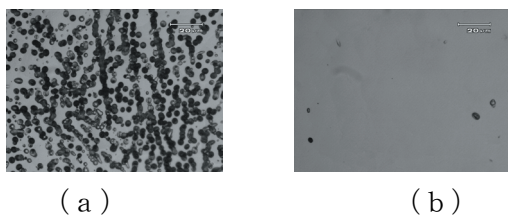


図1 Secco エッチング後の表面の光学顕微鏡写真

Secco エッチングした基板表面の光学顕微鏡写真を図1に示す。多くのピットが観察される領域 (a) とほとんどピットが観察されない領域 (b) が存在した。少数キャリア寿命の分布は結晶粒界の分布と対応せず、むしろエッチピット密度と大きな相関が得られた。すなわち、エッチピットが多い場所においては少数キャリア寿命が短い結果となった。

μ-F T I R信号の一例を図2に示す。

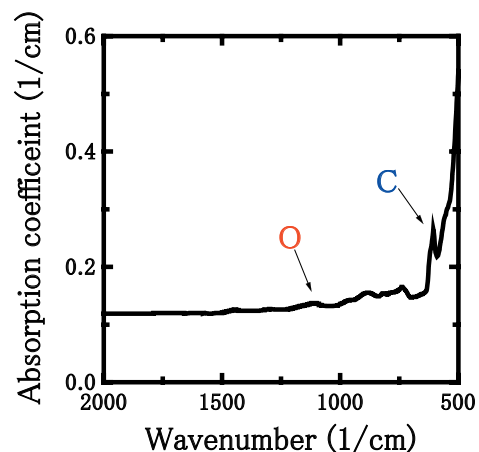


図2 μ-F T I R信号

Table 1 C_sおよびO_i量

	Area (a)	Area (b)
Carbon	3.2	2.9
	($\times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$)	
Oxygen	8.2	5.0
	($\times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$)	

607cm^{-1} の信号は格子位置に存在する炭素、 1100cm^{-1} 付近の信号は格子間位置に存在する酸素からの信号である。ピットの多い (a) の領域およびピットの少ない (b) の領域において、それぞれの信号強度から求めた格子位置炭素ならびに格子間酸素濃度を表1にま

とめた。格子位置炭素濃度はどちらの領域においてもほぼ同じである。これらの値は、シリコン溶液が固化する温度におけるシリコン結晶への炭素の固溶限度に対応する。一方、酸素に関しては領域（a）において若干多い結果となった。

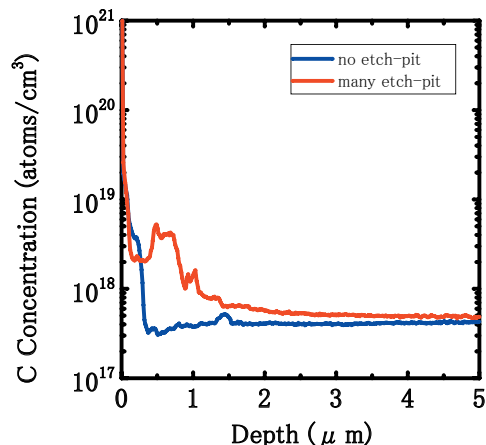


図3 SIMSにより求めた炭素量の深さ方向分布

結晶中の格子位置炭素濃度が結晶成長時の固溶限と同じであることは、結晶中にはそれ以上の炭素が含まれている可能性が高いことを意味する。そこで、全炭素量をSIMSにより求めた。各領域における炭素濃度の深さ方向のプロファイルを図3に示す。

エッチピットが多い領域において、 10^{18} 個/cm³以上の炭素が存在することが示された。すなわち、この領域では炭素が析出していることが示された。これら析出した炭素が欠陥の原因となり、それがエッチングによりピットとして現れたものと考えられる。

結晶中に生成された欠陥は鉄などの重金属をトラップすることは十分に考えられる。そこで、意識的に鉄で汚染した結晶の鉄濃度の面内分布を μ -X線吸収により求めた。得られた結果を図4に示す。また図4の下には測定した領域のSeccoエッチング後の表面顕微鏡写真も同時に示す。

鉄濃度は面内で均一ではなく、ある特定の場所に集まっていることが示された。図4の下の写真に現れている線状の欠陥の多くは、双晶面やスリップなどである。それらの分布と対応させると、いくらかの鉄は、それらにトラップされていると考えられる。一方、スリップなどが無い領域にも多くの鉄が存在している。それらの領域には多くのエッチピット

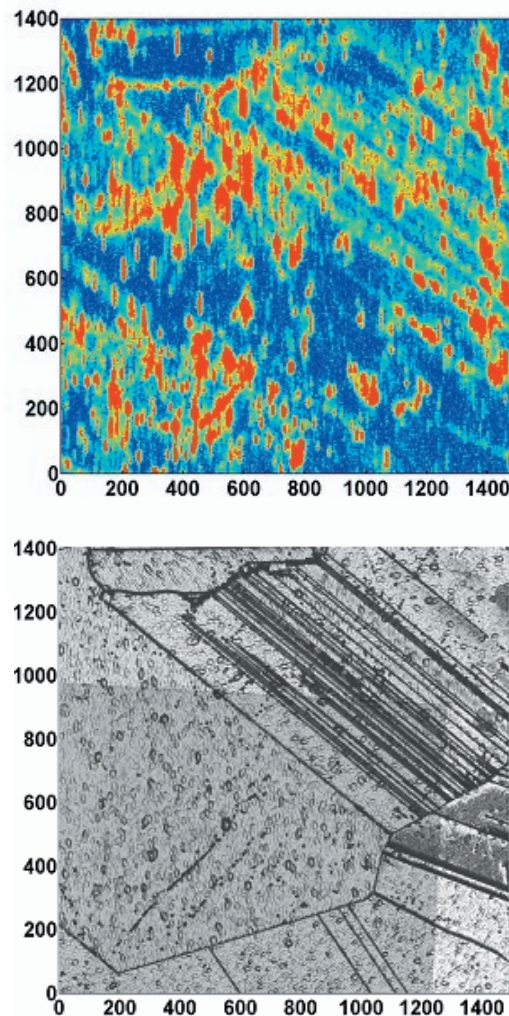


図4 Fe濃度の面内分布と測定領域の光学顕微鏡写真

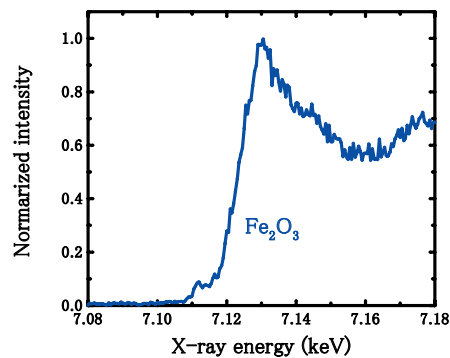


図5 ZANES 信号

トが観察される場合が多い。すなわち、結晶粒内のエッチピットとして現れる欠陥に多くの鉄が捕獲されていることが示された。

エッチピットが多い領域に存在する鉄の ZANES スペクトルを図 5 に示す。吸収端の形から判断すると、これらの鉄は酸化した状態で存在することが示された。最近、Lawrence Berkely National Laboratory のグループが、リボン結晶中の鉄の分布とその化学状態を測定している。彼らの結果では、結晶中の鉄は比較的小さなクラスタを形成している鉄シリサイドと、大きなクラスタを形成している酸化鉄の二つの状態で存在していることを報告している。今回得られた結果は、彼らが大きな大きなクラスタと呼んでいる状態と対応するのかもしれない。

【まとめ】

キャスト法で成長させた多結晶シリコン中の酸素、炭素、ならびに鉄の分布を調べた。ピットとして現れる欠陥が多い領域には比較的多くの炭素が存在し、その一部は偏析していることが示された。現在 TEM 観察により、欠陥構造を調べている。

一方、高輝度放射光を用いた今回の実験により、結晶中の鉄はスリップなどの他にピットが多い領域に多く存在することが示された。また、その場所における鉄の化学状態は酸化鉄であることが示された。

今後、ゲッターリングプロセスやパッシベーションに対するそれら異なる場所に存在する鉄の挙動の違いを調べる予定である。

謝辞

サンプルを提供いただきました JFE スチールの奈良様に感謝いたします。