

**μ -XRF 及び μ -XAFS を用いた太陽電池用多結晶シリコン基板内の
各種不純物の分布と微細領域における結合状態に関する研究**
**Study of distribution and chemical states of impurities in
polycrystalline silicon substrate for solar cells by μ -XRF and
 μ -XAFS methods**

太下祥雄^a、新船幸二^a、寺田靖子^b
Yoshio Ohshita^a, Koji Arafune^a, Yasuko Terada^b

^a豊田工業大学、^b高輝度光科学研究センター
^aToyota Technological Institute, ^bJASRI

太陽電池用多結晶シリコン中の鉄の分布を μ -XRF 法により測定した。多結晶シリコン中において鉄は不均一に分布していることが示された。すなわち、スリップや双晶面には鉄は存在せず、エッチピットとして現れる欠陥が多くある領域に酸化鉄として存在した。一方、ゲッタリング処理を施すと、多くの鉄はゲッタリング層に捕獲されたが、一部の鉄がゲッタリング処理する前には存在しなかった領域にシリサイドとして析出することが明らかとなった。

Fe concentration was not uniform in the polycrystalline Si and they were corrected at the particular position. There are line-shape defects, which are slip and twin-boundary. Little amount of Fe existed at these defects. On the other hand, large amount of Fe was segregated as oxidized Fe at the region where there were many etch-pit. After the gettering process, many Fe atoms were trapped at the heavily P-doped layer. However, some Fe segregated at the particular boundary as a silicide.

背景と研究目的

多結晶シリコンにおいては、粒界が光の吸収により生成された少数キャリアの再結合中心として働く。それゆえ、多結晶シリコン太陽電池の変換効率向上のため、これまで粒径の拡大がはかられてきた。その結果、現在では、少数キャリア（電子）の拡散長を超えた粒径が実現されている。しかし、多結晶シリ

コン太陽電池の変換効率は、期待されるほどの高い値が得られていないのが現状である。

大きな粒径を有する多結晶シリコン太陽電池の変換効率が低い理由としては次のようなことが考えられる。すなわち、粒界内部に存在している結晶欠陥あるいは結晶欠陥と結晶中に残留する重金属との複合欠陥が再結合中心として働いていることが予想される。そ

れゆえ、結晶粒内に残留する応力や転位の分布状態を知ることは、結晶成長時あるいはプロセス時の欠陥形成過程を理解する上で重要である。一方、太陽電池用多結晶シリコン中には、比較的多くの鉄が存在しており、炭素や酸素に加えて、結晶中での鉄の分布やその電子状態を明らかにすることは必要不可欠である。しかし、微細な領域に存在する微量な不純物の状態やそこでの結晶構造を調べることは一般的には非常に困難である。

一方、SPRING-8 の放射光が有する高輝度で高エネルギーの光を使うことにより、微細な領域での鉄の吸収を測定することができ、多結晶面内での鉄の分布を測定することができる。X 線吸収スペクトルには内殻電子のエネルギー準位に応じた共鳴吸収が現れるため、試料に含まれる元素種に関する知見を得ることができる。さらに共鳴吸収の近傍に現れる微細構造スペクトルから元素の電子状態や局所構造に関する知見を得ることができる。

本研究では、キャスト法により作製した太陽電池用多結晶シリコン中の鉄の分布と結晶欠陥や粒界分布との関係、さらには特定の場所に存在する鉄の電子状態を明らかにし、より高品質な多結晶シリコンが得られる結晶成長技術を開発し、ひいては高効率多結晶シリコン太陽電池の実現を目指すことが目的である。

実験

実験は、BL37XU ビームラインを使用して行った。今回の実験では鉄の吸収を測定するため、鉄の K 殻の吸収に対応する 10 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 μm 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。測定した試料は、キャスト法により成長させた多結晶シリコン（B ドープ： $\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、厚さ：350 μm ）であり、1）成長後の多結晶シリコン基板、2）鉄で汚染させた多結晶シリコン基板、3）鉄で汚染させた後、ゲッタリング処理を施した多結晶シリコン基板、の3種類を測定した。鉄の汚染としては、塩化鉄水溶液中に基板を漬けた後、熱処理を行った。一方、一度汚染させた鉄を除去するため、基板裏面に P ゲッター層を形成した後に熱処理を行った。

結果および考察

結晶成長後に何の処理を行っていない多結晶シリコン中においても、ある特定の場所に鉄が存在していた。また、その場所での鉄の状態は酸化鉄であった。そこで、多結晶シリコン中のどの場所に鉄が選択的に存在するかを明らかにするため、鉄で汚染した試料の測定を次に行った。得られた結果の一例を図 1 に示す。ある特定の粒内、あるいは粒界の特定の場所に多くの鉄が存在していた。また、それらの電子状態は、測定した限りでは酸化鉄であった。特定の粒内に多くの鉄が存在する理由は明らかではない。しかし、これまでの実験から、結晶粒に依存して炭素濃度が大きく異なることが分かっている。このことから、欠陥あるいはボロンがその粒内には多く存在し、それらが鉄をトラップした可能性が考えられる。この点に関しては、現在検討中である。一方、鉄が存在している場所には多くのエッチピットが観察された。以上の結果から、転位と粒界、あるいは転位が存在する領域に、多くの鉄がトラップされていると考

えられる。

次に、図1に示した場所と同一箇所において、ゲッターリング処理を施した後の鉄の分布を調べた(図2)。ゲッターリング前に結晶粒内に存在していた鉄はゲッターリング処理により取り除かれた。しかし、粒界近傍においてゲッターリング前に鉄が存在していた領域の幾つかでは、ゲッターリング処理後にも鉄が存在した。一方、その場所での鉄の状態はシリサイドであった(図2)。さらに、ゲッターリング前には鉄が存在していなかった領域に、ゲッターリング処理後に多くの鉄が析出した。ここでの電子状態も鉄シリサイドであった(図2)。ゲッターリング処理により鉄の分布が変化した理由に関しては現在検討中である。鉄シリサイド

が形成された領域は、少数キャリアの再結合中心として働くことが予想される。また、太陽電池のp-n接合部分に鉄シリサイドが存在する場合、接合特性を劣化させ太陽電池の解放電圧の低下を招くことが考えられる

今後の課題

鉄をトラップしている粒内の欠陥構造を明らかにするとともに、ゲッターリング後に鉄を新たにトラップした欠陥あるいは粒界の構造を明らかにする必要がある。さらには、鉄の電子状態と結晶成長条件あるいはプロセス条件との関係を明らかにすることが重要である。今後はこれらを調べる実験を計画したい。

論文発表状況

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

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

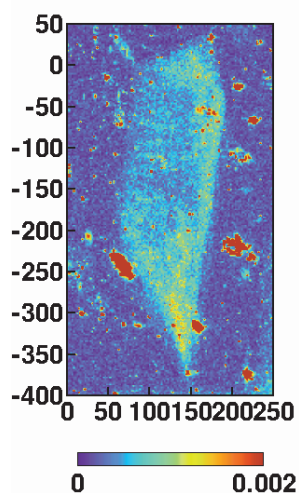


図1 汚染後の鉄分布

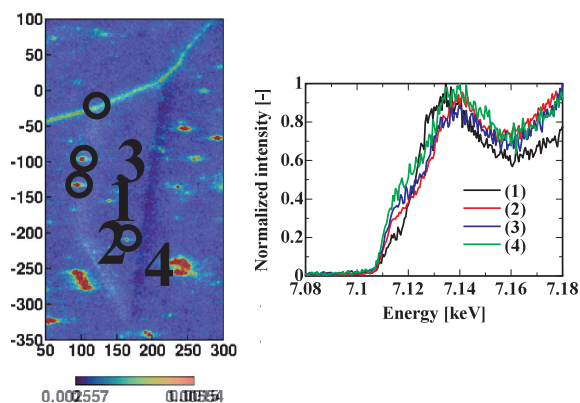


図2 ゲッターリング後の鉄分布と鉄の電子状態