

平成 19 年度博士論文

フォトルミネッセンスイメージングを
用いた太陽電池用半導体基板の
品質評価に関する研究

指導教官：田島道夫 教授

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

学籍番号 57074 杉本広紀

目次

概要

第1章 序論	1
1.1 節 活況な太陽電池市場	1
1.2 節 多結晶 Si 太陽電池の研究動向	4
1.3 節 本研究の目的	6
参考文献	7
第2章 多結晶 Si 太陽電池の品質低下要因	8
2.1 節 多結晶 Si 太陽電池の構造と製法	8
2.2 節 フォトルミネッセンス(PL)法の原理	11
2.3 節 欠陥及び不純物汚染の影響	16
2.4 節 欠陥の三次元構造	18
2.5 節 欠陥の起源	21
2.6 節 まとめ	24
参考文献	25
第3章 太陽電池の高速品質評価法の開発	26
3.1 節 太陽電池の品質評価法	26
3.2 節 PL イメージング法の原理及び測定装置	29
3.3 節 単結晶・多結晶 Si 太陽電池の品質評価	36
3.4 節 多結晶 Si 太陽電池用基板の品質評価	40
3.5 節 まとめ	45
参考文献	46
第4章 HF 水溶液浸 PL イメージング法の開発	47
4.1 節 PL 強度に対する表面再結合の影響	47
4.2 節 HF 水溶液浸 PL イメージング法の原理	52
4.3 節 表面処理なし多結晶 Si 基板の品質評価	54
4.4 節 多結晶 Si インゴットの品質評価	59
4.5 節 PL イメージング法の定量化	67
4.6 節 まとめ	75
参考文献	76

第 5 章	PL イメージング法による化合物太陽電池の品質評価	77
5.1 節	GaAs 系多接合太陽電池および CuInSe 系太陽電池の構造と製法	77
5.2 節	選択励起 PL イメージング法の原理	79
5.3 節	InGaP/GaAs/Ge 三接合太陽電池の品質評価	80
5.4 節	CuInGaSe 太陽電池の品質評価	84
5.5 節	まとめ	88
	参考文献	89
第 6 章	結論	90
6.1 節	総括	90
6.2 節	今後の課題と展望	92
謝辞		93
本研究に関する発表論文等		94

概要

近年、環境・エネルギー問題への関心の高まりから、持続可能なクリーンエネルギーとして太陽光発電が注目されており、太陽電池産業は急速に拡大している。その中で、コスト性に優れた多結晶 Si を基板材料とする太陽電池が全体の 6 割以上を占めており、現在もシェアを拡大している。しかしながら、多結晶 Si 太陽電池の光電変換効率はまだ理論効率には及ばず、品質の改善が課題となっている。多結晶 Si 太陽電池の品質改善のためには、品質を正しく評価し、品質低下の原因がどこにあるかを調べる必要がある。本論文では半導体基板の品質を高感度に評価できるフォトルミネッセンス (PL) 法を応用して、多結晶 Si 太陽電池の品質を調査した。まず初めに、最近の多結晶 Si 太陽電池の品質を低下させているものが何であるか詳細に調べ、原因を明らかにした。次にそれらを高速に評価するための新評価法を開発した。さらに、多結晶 Si 太陽電池だけでなく、様々な太陽電池の品質評価にもそれを応用し、新手法の有効性を実証した。下記にそれぞれの概要を述べる。

多結晶 Si 太陽電池の特性には多結晶 Si 基板の品質が大きく関与している。そこで、何が基板品質を低下させているか調べるために多結晶 Si インゴットから切り出した基板を用意し、高空間分解能を有する PL マッピング法によりバンド端 PL 強度の 2 次元分布を調べた。PL マッピングによる評価は少数キャリアライフタイム分布や少数キャリア拡散長分布などの電気特性とよく一致しており、基板の品質を正確に反映していることを確認した。PL マッピングから、インゴット外周部はルツボ不純物の拡散により、上部はインゴット中の不純物の偏析により品質が低下していることが、また、インゴット中央部は高密度に密集した欠陥により大きく品質低下していることが明らかとなった。

次に欠陥の構造を調べるため、PL マッピングと基板の薄片化を繰り返し、欠陥の 3 次元構造を解析した。その結果、欠陥は面状に分布した構造をしており、結晶成長方向に伸びる筒状の形状であることがわかった。これらの欠陥の構造は、結晶成長条件により異なり、低速に凝固したインゴットでは少数の大きい構造の欠陥が発生するが、高速に凝固したものでは小さい構造の欠陥が高密度に集まることがわかった。

さらに、欠陥の起源を突き止めるため、PL マッピングに加え後方散乱電子回折像測定により結晶方位分布を調べた。また、ダッシュエッチングを施しエッチピット観察を行った。その結果、PL マッピングで見られた欠陥は亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。次に、欠陥部分にて低温 PL スペクトル測定を行い、軽度に重金属汚染された転位から発生する D ラインが観測されたことから、転位にさらに重金属汚染が関与していることがわかった。また、室温の PL スペクトル測定において欠陥部分から酸素析出物に起因する発光が見られ、欠陥に酸素析出も関与していることが明らかになった。

このように、太陽電池の品質を低下させる原因が不純物汚染や結晶欠陥であることがわかったが、太陽電池の高品質化のためには基板のどこにこれらの汚染や欠陥が発生しているか評価する必要がある。評価の目的は太陽電池製造工程のそれぞれを評価し、最適な作

製条件を導くことで品質の改善を図るということと、品質の悪い基板を製造ライン初期で除外しコストを下げるという 2 つの側面がある。そのためには、すべての製造工程に適用可能で、高速かつ高空間分解能な評価法が求められる。

現在、太陽電池の品質を 2 次元的に評価する主な手法として、マイクロ波光導電減衰法や表面光起電圧法、エレクトロルミネッセンスイメージング法、PL マッピング法などがあるが、どれも一長一短があり、従来法には現在の太陽電池産業の要求をすべて満たす評価手法はなく、革新的な評価技術が渴望されていた。

そこで、本研究では PL 法を応用してこれらの要求をすべて満たす、PL イメージング法の開発を行い、測定時間数秒、空間分解能 100 μm 程度で基板にも適用可能な評価法をめざした。本手法は、一様な光を試料全面に照射し、発生した PL 像の写真を撮るという非常にシンプルな手法である。これにより、非破壊・非接触で高速かつ高空間分解能に試料の品質を評価することができる。

まず、本手法の実証のため、PL イメージング測定装置を作製した。励起光としては高出力 LED アレイを用い、試料から発生した PL はバンドパスフィルタで選別し、近赤外領域に感度を持つ冷却 CCD カメラにて PL 像を撮像した。装置サイズはコンパクトかつ可搬式とし、製造ラインに組み込み可能とした。

次に、実際の太陽電池や基板を用いて本手法の実証を試みた。単結晶 Si 太陽電池および多結晶 Si 太陽電池の品質を本手法により評価し、試料 1 枚あたり空間分解能 50 μm 、測定時間 1 秒で評価できることを示した。単結晶 Si 太陽電池については、結晶性の面内均一性が非常に良好であることが確認された。多結晶 Si 太陽電池については、品質を低下させる結晶欠陥の分布を評価することができた。

デバイス化される前の表面パッシベーション膜付多結晶 Si 基板においても、太陽電池同様の高速・高空間分解能評価が可能であることがわかったが、表面状態が劣悪な基板の場合、表面再結合の影響で測定時間が数十秒と長くなってしまい、雑音が多く、正確な測定が困難であることがわかった。このように、製造段階初期の基板を評価する場合、新たな工夫が必要であることがわかった。

ここで、PL 強度に対する表面再結合速度の影響を理論的にシミュレーションし、どのような影響があるか調べた。その結果、表面再結合速度が高い場合、基板の高品質領域にて PL 強度は飽和してしまい正確な品質評価が困難であることがわかった。また、基板厚が薄い場合特に表面再結合の影響を大きく受けることも確認された。それに対し、表面再結合速度が抑制されることにより、PL 強度が約 2 桁増加し、PL 強度と少数キャリアライフタイムが正比例するようになり、さらに基板厚の影響も除去できるということがわかった。

そこで、表面再結合の抑制が重要な鍵となるが、デバイスの製造工程で一般に用いられる HF 水溶液が非常に良好な表面状態を作り出すことに着目した。そして、試料を希薄な HF 水溶液に浸し、表面状態を最良にしたまま品質を評価する HF 水溶液浸 PL イメージング法を開発した。そして、HF 水溶液浸 PL イメージング法を実際の試料を用いて検証し、表

面パッシベーション膜なしの多結晶 Si 基板においても、品質を空間分解能 100 μm 、測定時間 1 秒で評価できることを示した。シミュレーションの結果通り、表面再結合を抑制することにより、約 2 桁の PL 強度の増加が確認された。また、HF 水溶液濃度は 5 %が最も表面再結合抑制効果があることがわかった。

HF 水溶液浸 PL イメージング法の開発により、アズスライズ基板を高速に評価できるようになったことから、多結晶 Si インゴット断面の結晶品質評価やインゴットから切り出した数百枚の連続する基板をすべて評価することが可能となった。これにより評価から製造へのフィードバックが格段に高速化された。様々な成長条件で作製された多結晶 Si インゴットの品質を評価した結果、凝固速度やルツボの種類が結晶性に大きく影響していることが明らかになった。また、連続した基板それぞれの 2 次元結晶性分布を取得し、それらを組み合わせることで、インゴットスケールにおける不純物汚染や結晶欠陥の 3 次元分布を明らかにした。さらに、P ゲッターリング前後の 3 次元結晶性分布を評価し、ルツボからの不純物汚染がゲッターリングによって除去される様子を示し、インゴット下部においてゲッターリングが非常に有効であることを明らかにした。

以上より、多結晶 Si 太陽電池のすべての製造工程を評価できる評価法が実現したが、本手法は定性的評価であるという問題があった。そこで、本手法の定量化を図った。その結果、表面再結合速度を抑制した場合、抵抗率とライフタイムが既知の標準試料を用意することで、誤差は大きいが PL 強度からライフタイムへの変換が可能であることがわかった。

最後に、光学系を拡張し、複数の波長の光源と適切な光学フィルタを用意することで、本手法を結晶 Si 太陽電池だけでなく、次世代太陽電池として注目される InGaP/GaAs/Ge 多接合太陽電池や CuInGaSe 太陽電池の品質評価にも応用した。これらの太陽電池は複数の異なる半導体材料が積層した構造をしているため、複数の波長の光を用いて選択的に各層を評価できる選択励起 PL イメージング法を開発した。これにより、多層構造を有する試料の各層選択評価も実現した。

本手法を用いて InGaP/GaAs/Ge 多接合太陽電池の InGaP トップ層と GaAs ミドル層を評価し InGaP 層に黒い斑点状の欠陥が多く見られることがわかった。それに対し、GaAs 層は目立った欠陥はほとんどなく、面内均一性が優れていることがわかった。CuInGaSe 太陽電池については CdS バッファ層と CuInGaSe 光吸収層を評価できることを示した。CdS 層については溶液成長で発生したと思われる筋状のムラが観測され、CuInGaSe 層については面内均一性が良好であることが確認された。また、本手法により太陽電池の直列抵抗、並列抵抗成分の分布も評価できることがわかった。

以上、PL イメージング法とさらにそれを拡張した HF 水溶液浸 PL イメージング法、選択励起 PL イメージング法により、結晶 Si 太陽電池や化合物太陽電池におけるすべての工程の品質評価を可能とした。本手法は太陽電池の品質評価に非常に有用であることが示され、高効率・高品質化に向けた太陽電池製造プロセスの改善に大きく貢献できると思われる。

第1章 序論

1.1 節 活況な太陽電池市場

近年、環境・エネルギー問題への関心の高まりから、持続可能なクリーンエネルギーとして太陽光発電が注目されている。太陽光発電では太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換するために半導体電子デバイスである太陽電池を用いる。太陽電池の生産量は毎年30%以上の急成長を継続しており、現在では太陽電池の基板に用いる Si 原料が不足する事態にまで至っている。最近の急激な原油の高騰により石油エネルギー依存型社会も頭打ちとなり新エネルギー依存型へと移行し始めている。各国で設定された CO₂ 排出量の削減目標も達成が危ぶまれており CO₂ 排出量の削減のための手段として太陽光発電に期待が寄せられている。このように経済的・政治的な大きなベクトルが太陽光発電に向けられており、急激な発展を遂げている。

図 1.1.1 に最近十数年の世界の太陽光発電生産量の推移を示す。新エネルギーを支援するサンシャイン計画、ニューサンシャイン計画の成功によって、日本は世界最大の太陽電池生産量を有するようになった。しかし世界の生産量の伸びもすさまじく、これまでトップを走ってきた日本が 2005 年についに EU（ほぼドイツ）に追い抜かれ 2 位となった（企業別にはシャープがまだ世界 1 位）。国別生産量はさらに米国と続き、この 3 国が世界の太陽電池導入量の 9 割以上を占めている^[1]。特にドイツとアメリカでは次の世代に向けた壮大な太陽電池プロジェクトが始動しており、今後も爆発的に成長すると思われる。日本はというと、ニューサンシャイン計画終了以後、消極的であり、今後のてこ入れが期待される。残りは豪州、ヨーロッパ諸国、中国、インドが続くが、特に中国・インドの増大率は目覚しく、今後主要諸国に入ってくる可能性は十分にある。

太陽電池の構造は非常に単純であるので、作製装置と材料および土地さえ手に入れば容易に新規参入も可能である。また、特に現在はヨーロッパで積極的に太陽電池が導入されていることから売り手市場となっており、製品を作れば瞬く間に売れるという状態である。そのため、ベンチャー企業やこれまで電子デバイスとはまったく関係のなかった企業が太陽電池生産に乗り出すなど、新規参入業者が相次いでいる。このような市場規模の急激な拡大は投資家の関心を集めており、巨額の投機的な資金が市場に投入されている。特に潤沢な中東のオイルマネーが新エネルギーの投資へと向けられ始めている。まさに太陽光発電の発展は正のスパイラルに入っており加速度的な発展の渦中にあると言える。

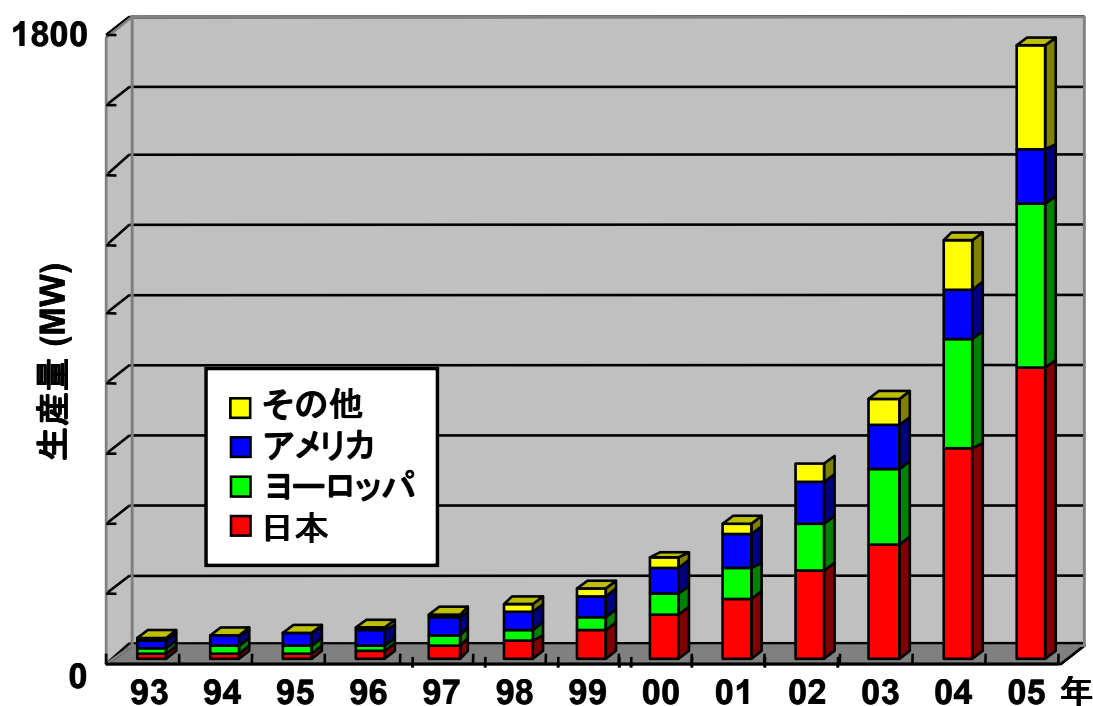


図 1.1.1. 世界の太陽光発電生産量の推移.^[2]

図 1.1.2 に 2003 年における太陽電池生産量の種類別内訳を示す。実は太陽電池は人工衛星用の電源として開発された宇宙用の単結晶 Si 太陽電池に端を発している。その後、単結晶 Si 太陽電池はその高い光電変換効率から地上用として普及してきたが、近年、光電変換効率はやや劣るが安価な多結晶 Si 太陽電池が主流となってきており、全体の 6 割以上を占めるに至っている。従来の単結晶 Si 太陽電池とあわせると、結晶 Si 系太陽電池は 9 割を占める。図中 4% を占める HIT 太陽電池は n 型の単結晶 Si 太陽電池をアモルファス Si で挟んだ特殊な構造をしており、生産レベルで 22.3% の世界最高効率を達成している^[3]。微結晶 Si 太陽電池やアモルファス Si 太陽電池は薄膜 Si 太陽電池と言われるが、光電変換効率が結晶 Si 太陽電池よりも低いものの、コストが非常に低いことから次世代の太陽電池として注目されている。しかしながら光照射により電気特性が劣化してしまうという問題があり^[4]、安定性に問題がある。以上、99% を Si 原料の太陽電池が占めており、このことが昨今の Si 原料不足を引き起こしている。Si 原料の不足によって Si 原料の価格が数年前の数倍に跳ね上がっており、Si 太陽電池の低コスト化を阻害している。そのため、Si 以外の原料を用いた太陽電池の開発が加速化している。

残り 1% は化合物系の太陽電池で、割合は少ないが次世代の太陽電池の担い手として大変重要である。特に光電変換効率 30% 以上を有する超高効率な GaAs 系多接合太陽電池や放射線耐性の極めて高い CuInSe (CIS) 系太陽電池は、地上用としてだけでなく宇宙用としても大変注目されており、最近の衛星に搭載され始めている^[5,6]。

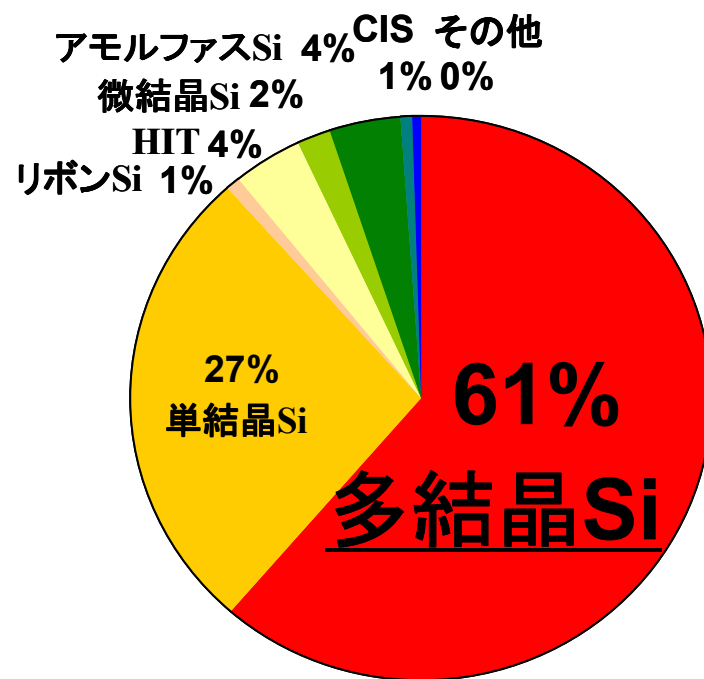


図 1.1.2. 太陽電池生産量の種類別内訳.^[2]

1.2 節 多結晶 Si 太陽電池の研究動向

前節で述べたとおり太陽電池の 9 割を占めているのが結晶 Si 太陽電池であるので、結晶 Si 太陽電池の品質を改善することが、最も大きな課題となっている。結晶 Si 太陽電池は単結晶 Si 太陽電池と多結晶 Si 太陽電池に大別される。両者とも Si インゴットを薄くスライスして基板とし、pn 接合を形成して太陽電池とする点では共通しているが、単結晶 Si 太陽電池は結晶性のよい高品質な単結晶インゴットを用い、高価なプロセスを用いるのに対し、多結晶 Si 太陽電池は多くの結晶粒からなる低品質なインゴットを用い、太陽電池作製工程も非常に簡便であるためコスト性に優れる。しかし多結晶 Si 太陽電池では、一枚のセル内に複数の結晶粒が存在するため、その境界（粒界）が発電効率を大きく下げる要因となり、単結晶より変換効率は低くなっている。単結晶 Si 太陽電池は長い開発の歴史と、大規模集積回路（LSI）の研究で培われた幅広い技術により、品質は成熟しつつある。多結晶 Si 太陽電池は現在最も主流な太陽電池であるにもかかわらず、その品質はまだ不十分であるため、品質の改善が急務となっている。しかしながら、多結晶 Si 太陽電池の品質低下に関する詳細なメカニズムは完全には解明されておらず、最近の重点的な研究テーマとなっている。

まず、多結晶 Si に特有の結晶粒界がどのように結晶品質へ影響するかが詳細に調べられている。一言に結晶粒界と言っても、粒界には隣り合う結晶方位の関係性から複数の種類の粒界が存在する。粒界部では光照射で太陽電池内に発生したキャリア（電子や正孔）が再結合してしまうため発電効率を低下させるが、いくつかの研究グループは、結晶粒界の種類によってキャリアの再結合活性が異なることを報告している^[7]。さらに、再結合活性の低い（つまり太陽電池の品質を低下させない）粒界を選択的に発生させることが可能で、結晶成長の制御によって粒界の性質を制御できることが示されている。これらは研究段階で、実際の製造にはまだ応用されてはいないが有力な手段として注目されている。製造レベルでは経験的に、結晶粒径を大きくさせ、電気的活性の低い結晶粒界を形成させる結晶成長条件の最適化が行われており、多結晶 Si インゴットの品質は飛躍的に改善されてきている。また、電気的に活性な粒界の影響を低減させる試みとして、多結晶 Si 基板に pn 接合を形成する前段階に水素パッシベーションなどの品質改善プロセスを行い粒界の影響を低減させている^[8,9]。

さらに、結晶粒界以外にも粒内の微小欠陥が多結晶 Si 基板の品質を低下させることが近年明らかとなってきた^[10]。微小欠陥として考えられるのが、転位や不純物の析出物、クラックなどであり、粒界の影響が低減化されている昨今の多結晶 Si 基板ではこれらの微小欠陥が品質劣化の主要因となっている。不純物の析出物としては、SiC や SiN の析出物が太陽電池特性を低下させる原因として注目されている。

また、多結晶 Si インゴットの作製は簡便なプロセスで、廉価なルツボを用いて結晶成長を行うため不純物がインゴット内に大きく入り込んでしまい、基板の品質を低下させている。特に、最近では Si 原料不足のため、不純物の多い低グレード Si 原料及びが用いられるようになっており、不純物の影響が重要視されている^[11]。不純物の中でも特に Fe や Ni, Cu,

Ti などの重金属は品質を大きく低下させることがわかっており、ルツボや離型剤などからインゴット内に拡散することが明らかとなってきた。またインゴット上部では偏析効果で高濃度に不純物が凝縮され、結晶品質が低下する。そのため、インゴットからスライス後の基板の高品質化のために、特性改善プロセスとして P ゲッターリング処理などが施され、悪影響を及ぼす不純物が除去されている^[8, 9]。また、最近では不純物汚染と結晶欠陥の相互作用や、それらに対する品質改善プロセスの影響などが調査されている。特に粒界や転位クラスター部に凝集した重金属や酸素析出物などの影響について詳細に調査されている。

多結晶 Si 太陽電池の特性改善のために、キャリアの表面再結合による損失を抑制するための表面パッシベーション処理に関する研究も盛んに行われている。単結晶 Si 太陽電池に施されているような高品質な熱酸化膜はコストが高いため、廉価な代替プロセスを用いた表面パッシベーション処理が開発されている。最近では水素を多く含む SiN 膜が比較的低温で簡便に作製でき、表面パッシベーション効果も高いことがわかり、多結晶 Si 太陽電池の表面パッシベーション膜として採用されている。さらに、アモルファス Si 膜も高い表面パッシベーション効果を有することが明らかとなっており、その特性が詳細に調査されている。

近年 Si 原料の不足により、多結晶 Si 太陽電池の基板厚が薄くなっており、多くの企業が現在の 300 μm 厚のものを 100 μm 以下にすることを目標としている。基板が薄くなればそれだけ表面再結合の影響が大きくなるので前述の表面パッシベーションの研究がますます重要となっているが、それ以前に、インゴットから基板をスライスする際の切りしろをどれだけ薄くすることができるかが大きな課題となっている。従来のワイヤーソーによる切断では数 100 μm の切りしろが発生してしまうので、画期的なスライス技術が渴望されている。最近ではプラズマを用いた切断方法や、結晶の端に傷をつけておき劈開させる方法などが提案されている。

以上、多結晶 Si 太陽電池の改善のための様々な研究により、変換効率は実験室レベルで 20.3 %, 量産レベルで 17.7 % を達成している^[12]。なお、単結晶 Si 太陽電池の変換効率は量産レベルで 22.3 % を達成しており^[3]、多結晶 Si 太陽電池の品質はまだ改善の余地が大きく残されており、発展途上と言える。

1.3 節 本研究の目的

本研究の目的は、高感度に半導体基板の品質を評価することのできるフォトルミネッセンス (PL) 法を用いて、太陽電池の品質を低下させる欠陥や不純物汚染の影響を調査し、さらにそれらを検査するための効率的な評価法を開発することである。

まず、初めに多結晶 Si 基板の品質を低下させているものの起源を詳細に調査し、どのような構造を持っているかを調べた。次に、それらの品質低下要因を評価するために、実際の製造ラインや開発の現場で役に立つような、高速で高空間分解能を有する新評価法を提案し、インゴットから基板、太陽電池セルに至るまでのすべての工程に適用可能な評価法の実現をめざした。さらに、評価対象を結晶 Si 太陽電池だけでなく、次世代太陽電池として注目される GaAs 系多接合太陽電池や CIS 系太陽電池にも拡張し、本手法の有用性を実証した。

参考文献

- [1] PV NEWS, March 2006 ed., P. D. Maycock.
- [2] New energy and industrial technology development organization (NEDO), Overview of PV Roadmap Toward 2030.
- [3] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama and M. Tanaka, Proc. 17th PVSEC, Fukuoka, Japan (2007) p.387.
- [4] D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett **31** (1977) p. 292.
- [5] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kotschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock and J. H. Werner: Thin Solid Films 387 (2001) p. 228.
- [6] M. Yamaguchi: J. Appl. Phys. **78** (1995) p. 1476.
- [7] J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, D. Yang, S. Ito and F. Yin, Scripta Materialia **52** (2005) p. 1211.
- [8] W. Dimassi, M. Bouaicha, H. Nouri, S. Ben Nasrallah and B. Bessais, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **253**, (2006) p. 264.
- [9] R. Ludemann, Mater. Sci. Eng. B **58**, (1999) p. 86.
- [10] Y. Ohshita, Y. Nishikawa, M. Tachibana, V. K. Tuong, T. Sasaki, N. Kojima, S. Tanaka and M. Yamaguchi, J. Cryst. Growth **275** (2005) p. e491.
- [11] A.A. Istratova, T. Buonassisi, M.D. Picketta, M. Heuera and E.R. Webera, Materials Science and Engineering B **134** (2007) p. 282.
- [12] 近藤道雄, 応用物理 **76** (2007) p. 619.

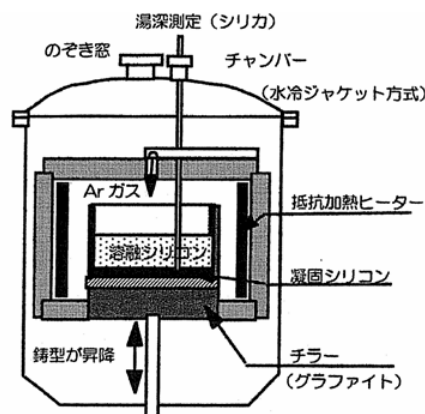
第2章 多結晶 Si 太陽電池の品質低下要因

2.1 節 多結晶 Si 太陽電池の構造と製法

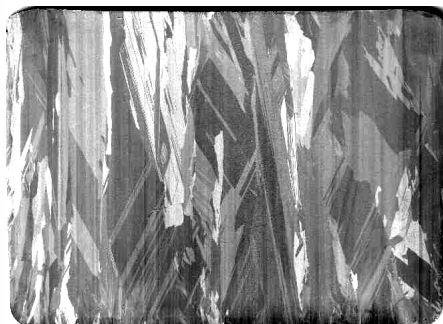
多結晶 Si 太陽電池の製造法は低コスト化のために非常に簡便なプロセスを用いている。図 2.1.1 に多結晶 Si インゴット成長炉の概略図を示す。結晶成長炉は Si を入れるためのルツボと、それを加熱するためのカーボンヒーター、ルツボを上下させるための垂直可動テーブルから成っている。結晶成長中は外気からの不純物の取り込みを可能な限り防ぐため不活性な Ar ガスを流入する。

次に、インゴット作製手順について簡単に説明する。まず、あらかじめ石英ルツボに離型剤 (SiN) を塗布しておき、Si インゴットが凝固した際にルツボとインゴットを分離できるようにする。次に、小石状の Si ブロックをルツボ内に入れ (熔融 Si をルツボに直接注ぐ方法もある)、外部ヒーターにより Si の融点以上の温度に熱せられ熔融 Si とする。その後ルツボを下げ、ヒーターから遠ざけることでルツボ下部から冷却により凝固が始まる。そして、結晶をルツボ高さ方向に一方向凝固成長させる^[1,2]。できたインゴットは同図 (b) に示すように高さ方向に複数の結晶粒が成長した構造となっている。現在のほとんどの多結晶 Si インゴットは一方向凝固成長により作製されているため、同様の構造を持っている。

このように結晶成長装置と成長プロセスが簡便であることから、多結晶 Si インゴットの低コスト化を図っている。しかし、結晶が直接ルツボに接触しているためルツボからの不純物汚染の影響を受け易く、また Si は凝固時に体積が膨張し、ルツボからの圧縮応力を受けるため結晶欠陥が生じ易いという問題がある。そのため、凝固速度など成長条件の最適化を行い、インゴットの品質を改善する努力がされている。研究レベルでは、ルツボとの接触が問題であるので、ルツボと接触していない上面中心部から結晶成長を促す浮遊凝固成長法などが試行されている^[3]。



(a) 結晶成長炉



(b) インゴット断面写真

20 mm

図 2.1.1. 多結晶 Si インゴット成長炉とインゴット断面写真.

図 2.1.2 に一般的な多結晶 Si 太陽電池の作製工程を示す。インゴット作製後は、特性の悪い外周部をカットして、それを底面約 15 cm 角のブロックに切り分ける。1つのブロックはワイヤーソウを用いて数百枚の厚さ約 300 μm の水平切り基板に切り分けられる。その後、スライス時に表面に形成されたダメージ層をフッ硝酸エッチングにて除去する。ここで、前節で述べた P ゲッタリングや H パッシベーションなどの特性改善プロセスが施される。

次にデバイス構造の作製を行う。まず、酸エッチングにより光閉じ込めのための表面テクスチャ構造を形成し、その後、p 型基板の場合 n 層を P の熱拡散により形成しダイオード構造を形成する。次に SiN 膜などの表面パッシベーション膜および反射防止膜を形成し、最後に電極を形成する。オーミック接続をするため、裏面の電極には Al を用い、その際 Al の拡散により裏面電界層を形成する。また表面は Ag の楕型電極が用いられる。こうして多結晶 Si 太陽電池セルが作製され、これらを数十枚配線し、太陽電池モジュールが完成する。

このように、インゴット作製だけでなくその後のデバイス形成においても簡便なプロセスを用いることで、トータルコストを最小化している。2005 年現在の多結晶 Si モジュール作製コストはトータルで 46 円/kWh であるが、Si 原料コスト、基板作製コスト、太陽電池セル化コスト、モジュール化コストがそれぞれ 4 分の 1 ずつを占めている^[4]。

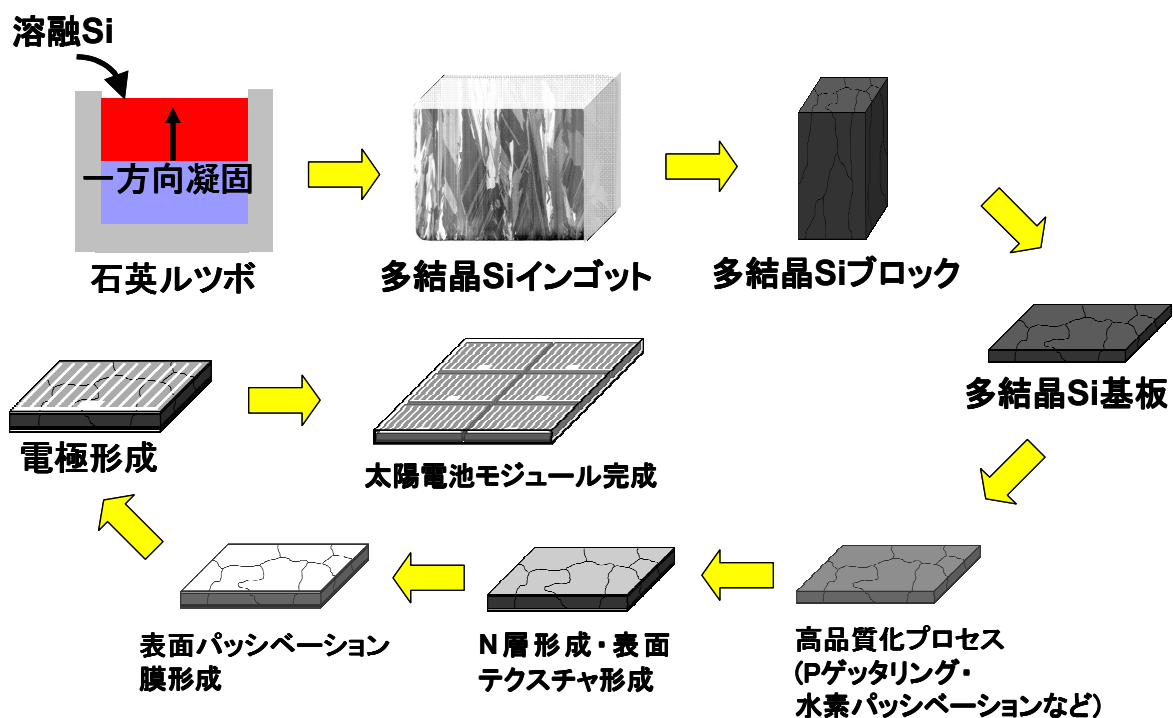


図 2.1.2. 多結晶 Si 太陽電池の作製工程.

現在の多結晶 Si 太陽電池の典型的な構造は、図 2.1.3 に示す通り、pn ダイオードの受光面側にテクスチャ構造が設けられ、さらに SiN 膜や裏面電界層が設けられている。今後の課題は前章で述べた通り、基板を薄くすることと効率の更なる改善である。特に基板を薄くすることにより、光の閉じ込めをしっかりと行わなければならないので、表面のテクスチャ構造が重要となる。しかし厚さに対し、表面積が増大するとそれだけ表面再結合の影響が大きくなるため、表面パッシベーションも非常に重要になる。従来のセルでは受光面は表面パッシベーションされ、テクスチャ構造を持っているが、裏面の金属電極との間にパッシベーション膜がない。そこで、次世代の太陽電池セルとして裏面にもテクスチャ構造とパッシベーション膜を持ち、電極とのコンタクトは極力小さな面積で行われる方式が提案されている。また、受光側に電極があると影になり、それだけ光の吸収が阻害されるので、裏面のみに電極を持つ構造が望まれている。さらに、多結晶 Si 基板として p 型のものが主流であるが、厚さが薄い場合、p 型でも n 型でもさほど違いはなくなる。最近、p 型よりも n 型基板が不純物汚染に強いことが明らかとなりつつあり^[5]、低純度の Si 原料を用いた場合、n 型基板を用いることが検討されている。以上をまとめると、次世代の多結晶 Si 太陽電池は図 2.1.4 のような構造となることが予想される。

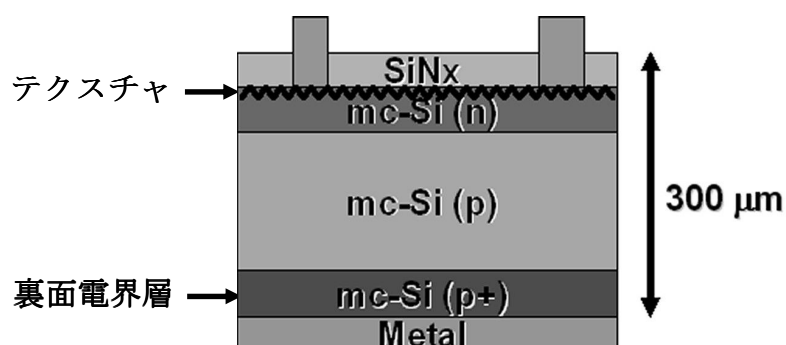


図 2.1.3. 一般的な多結晶 Si 太陽電池の構造.

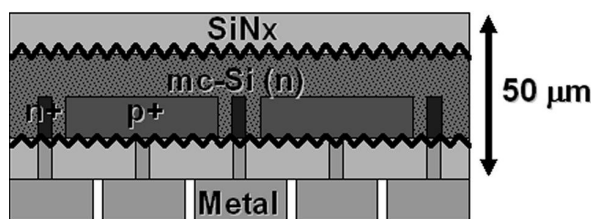


図 2.1.4. 次世代多結晶 Si 太陽電池の構造.

2.2 節 PL 法の原理

本研究では、PL 法を用いて多結晶 Si 太陽電池の品質を低下させている結晶欠陥や不純物汚染を調査した。PL 法を用いた理由は、非破壊・非接触な光学測定であり、デバイス構造が必要でないので、半導体基板の状態から太陽電池セルまですべての状態を評価可能であるからである。また、スペクトル分光測定が可能なので、発光スペクトル形状からどのような欠陥や不純物が関与しているかを知ることができるからである。

PL は、半導体にバンドギャップよりも大きなエネルギーの光を照射し、発生した過剰キャリアが再結合する際に観測される蛍光である。図 2.2.1 の様に、結晶性が悪い場合、欠陥準位を介して発生したキャリアの多くが再結合してしまうので、結晶性が良い場合と比較して PL 強度は低下する。このようにバンド端遷移を介した PL の強度は結晶の品質をそのまま反映するので、半導体の品質を評価することができる。また、欠陥を介して再結合する際に発光を伴う場合、PL スペクトルの形状からどのような準位の欠陥が関与した発光であるか知ることができ、欠陥の起源を解明することができる。

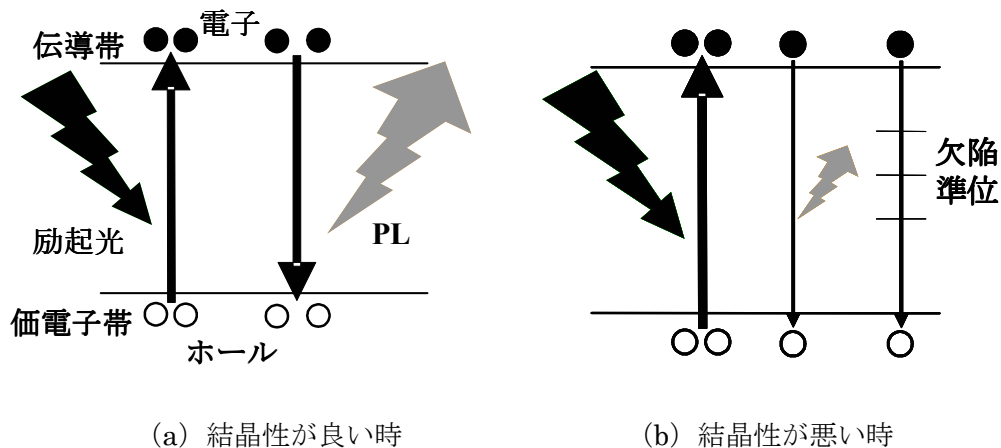


図 2.2.1. PL 法の原理.

一言に発光性再結合と言っても、図 2.2.2 に示すように温度によって様々な発光が観測され、発光スペクトルは重要な情報を内包している。下記に代表的な発光遷移について簡単に述べる。

(a) 帯間遷移発光

禁制帯幅を隔てた伝導帯の底の自由電子と価電子帯の正孔との直接の再結合による発光である。室温では、この発光が支配的であり、発光強度は結晶性を反映する。

(b) 自由励起子発光

伝導帯の自由電子と価電子帯の自由正孔がクーロン相互作用で結合し、ペアとなった状態を自由励起子（free exciton : FE）と呼び、その再結合による発光。発光エネルギーは帯間

遷移発光よりも自由励起子の形成エネルギー分（Si の場合 15 meV 程度）だけ小さい。

(a)および(b)は電子，正孔，励起子が運動エネルギーを持つので，それを反映して発光スペクトル形状は高エネルギー側に裾を引く Maxwell-Boltzmann 型分布となる．低温では自由励起子発光が観測されるが，自由励起子の形成エネルギーよりも温度が高くなると自由励起子が解離して帯間遷移発光が相対的に強くなる．両発光は総称してバンド端発光と呼ばれ，結晶固有の発光であり，発光ピーク位置から結晶の組成を求めることができる．また，バンド端発光強度は結晶の少数キャリアライフタイムを反映しているので，その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる．

(c) 束縛励起子発光

励起子が不純物・欠陥準位に束縛された状態を束縛励起子(bound exciton : BE)と呼び，その束縛励起子が再結合する際の発光である．発光エネルギーは自由励起子発光よりも励起子束縛エネルギー分 E_{BX} だけ小さい． E_{BX} は不純物・欠陥の種類及び荷電状態によって異なり，イオン化エネルギーの約十分の一であることが知られている．束縛励起子発光では，励起子が不純物・欠陥に局在化されるために運動エネルギーがないので発光線は鋭くなる．特に浅い準位の不純物による束縛励起子発光は液体 He 温度で非常に鋭い発光線として現れ，不純物の区別を容易に行えることから不純物分析によく利用される．また，強励起条件下では，複数個の励起子が不純物準位に捕らえられた束縛多励起子が発生する．

(d) ドナー・価電子帯発光

ドナーに捕らえられている電子と価電子帯の正孔との再結合による発光である．発光エネルギーは，禁制帯幅エネルギーよりもドナーのイオン化エネルギー分だけ小さくなる．

(e) 伝導帯・ドナー発光

伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられている際の発光である。

(d), (e)と同様に，アクセプターについても伝導帯・アクセプター発光及びアクセプター・価電子帯発光があり，以上をまとめてバンド不純物状態間発光と呼ぶ．この場合，再結合はドナーまたはアクセプターの付近で局所的に起きる．低温では束縛励起子発光が観測されるが高温では励起子が解離するので，自由キャリアと不純物準位間の発光が重要になる．また，これらの発光には自由キャリアが含まれるので，発光帯形状は Maxwell-Boltzmann 型分布となる．ただし，深い準位の場合には，電子・格子相互作用のため，フォノンサイドバンド全体としてガウス型の発光スペクトル形状となる．

(f) ドナー・アクセプター (DA) ペア発光

ドナーに捕らえられている電子とアクセプターに捕らえられている正孔との再結合による発光。発光効率が高く多くの半導体で見られる。発光スペクトル形状はドナー及びアクセプター間に働くクーロンエネルギーが関与するが、ドナー・アクセプターは格子位置しかとりえないため、発光スペクトルは多くの細線状スペクトルから構成される。ほとんどの場合これらのスペクトルは重畳しあい、全体としてブロードな発光スペクトルとして観測される。また、励起光強度の変化に対して、発光ピーク位置が変化するという特徴を有する。

以上、(c)から(f)は、半導体結晶中に存在する不純物・欠陥準位に関連した発光であり、発光スペクトルから多くの情報を得ることができる。

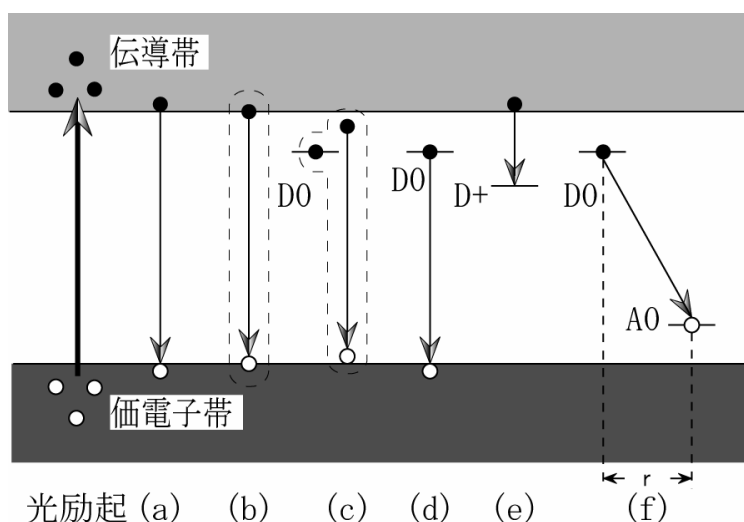


図 2.2.2. 半導体中の様々な発光遷移.

本研究では太陽電池用多結晶 Si 基板の品質を、PL スペクトル解析および PL 強度の 2 次元面内分布 (PL 強度マッピング) を調べることにより評価した。

PL スペクトルは図 2.2.3 に示す装置を用いて、室温と液体ヘリウム温度 (4.2 K) にて測定した。室温で測定する場合は試料を大気中にて、液体ヘリウム温度で測定する場合は試料を液体ヘリウムジャブ漬けのクライオスタットに試料を挿入し測定した。励起光源は 532 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用い、レーザーを集光して試料に照射した。励起光に僅かに含まれる赤外成分は熱線吸収フィルター(HA30)を複数枚重ねて用いて除去した。発生した PL は色収差補正機能付の可動式集光レンズにて集められ、分光器 JY-HR-320 ($f = 32$ cm, $F = 4.2$) を経て、600 本/mm (ブレード波長: 1 μ m) の回折格子にて分光され Ge-pin ダイオード (Northcoast EO-817L) にて検出された。また、透過波長 880 nm のロングパスフィルターを用い、レーザーの散乱光が分光器に侵入するのを防ぐと同時に、回折格子の高次光を除去した。分光器のスリット幅は 2 mm で測定し、PL スペクトルの波長分解能は 10 nm とした。なお、雑音低減のためロックイン技術が用いられている。また、本論文に記載されている PL スペクトルはすべて、黒体輻射測定により感度補正されている。

PL マッピングは室温にて図 2.2.4 に示す装置を用いて測定した。励起光源はスペクトル測定と同じく 532 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用い、レーザーを集光して試料に照射した。空間分解能はほぼビーム径で決まり、広領域を測定する場合はビーム径約 300 μ m にて、微小領域を測定する場合は高倍の集光レンズを用いてビーム径約 10 μ m にて測定した。レーザーの散乱光はダイクロイックミラーを用いて検出器に侵入しないように設計されている。発生した PL は集光レンズにて集められ、空間分解能を改善するための空間フィルターを経て、所望のスペクトル成分をバンドパスフィルターにて選別され、光電子増倍管 (浜松ホトニクス R5509-72, InP/InGaAs 光電面) にて検出された。バンド端発光の場合、透過領域 1050~1230 nm のバンドパスフィルターを用いた。なお、マッピング測定時も雑音低減のためロックイン技術が用いられている。試料の 2 次元 PL 強度分布を得るため、レーザーを試料に当て、高速・高精度 XY 御影石ステージを用いて試料を XY 方向に走査して 1 点 1 点 PL 強度を測定して PL 強度分布を得た。ステージは 100 mm/s の高速移動と、 ± 0.3 μ m の高位置精度を有し、最大 300 mm ϕ の半導体ウェハーに対応している^[6]。測定時間は分解能にもよるが、標準的には試料一枚あたり 30 分程度である。

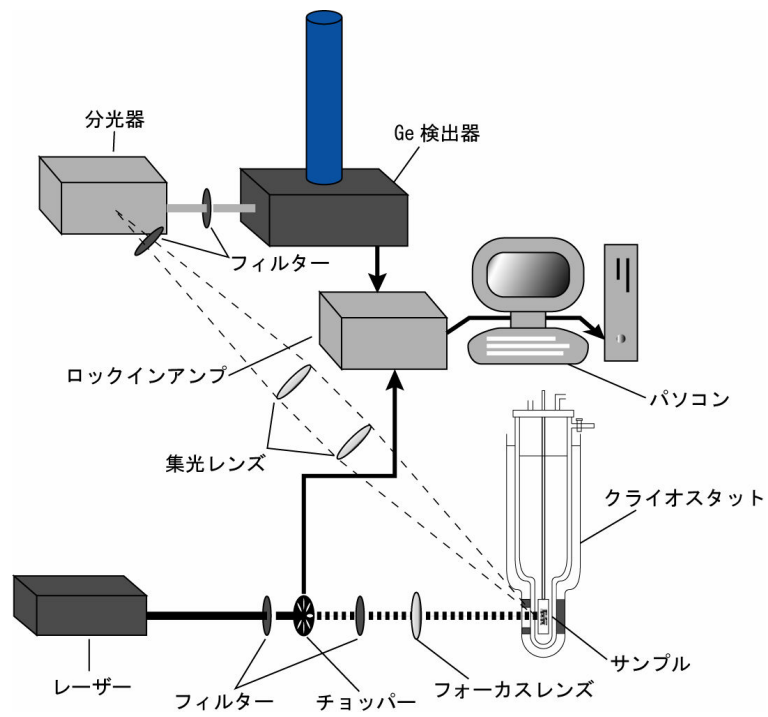


図 2.2.3. PL スペクトル測定装置.

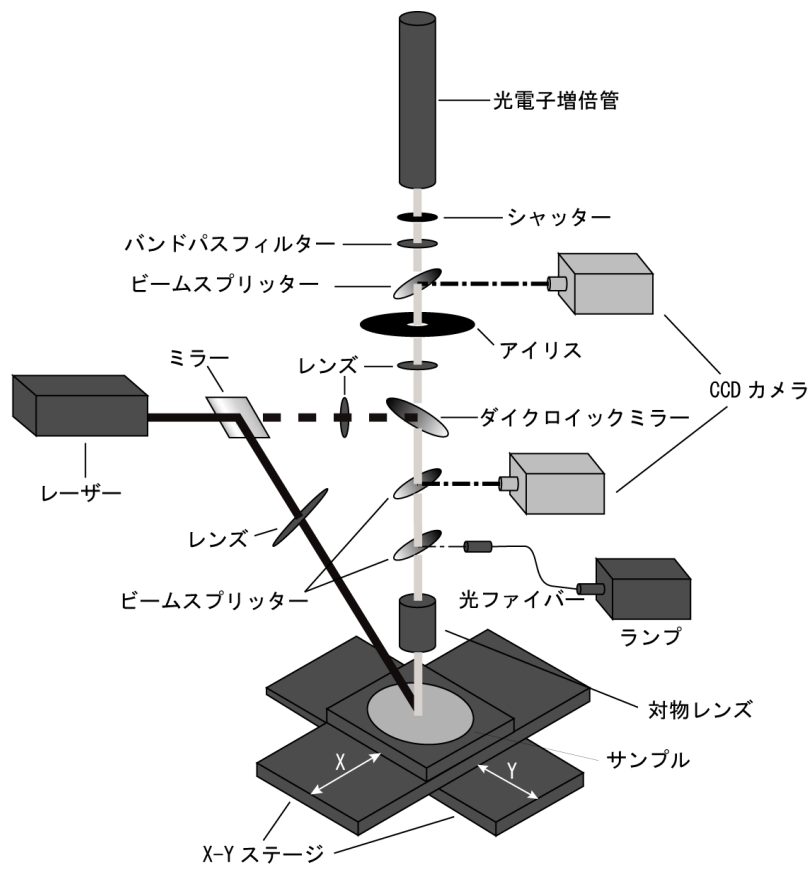


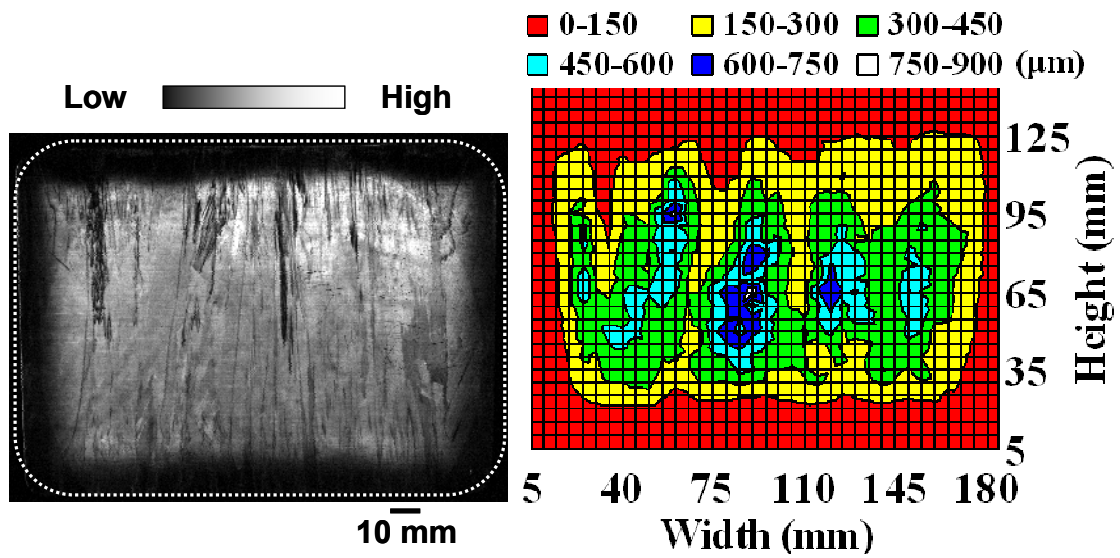
図 2.2.4. PL マッピング測定装置.

2.3 節 欠陥及び不純物汚染の影響

多結晶 Si 基板の品質低下要因を調査するため、インゴット縦切り基板をバンド端 PL 強度マッピング測定にて評価した。比較のために表面起電力 (SPV) 法^[7]を用いて同試料の少数キャリア拡散長分布を測定した。試料は一般的な一方向凝固成長で作製された B ドープの p 型多結晶 Si インゴットである。これまでの研究では一般的に少数キャリア拡散長マッピングにて評価が行われていたが、空間分解能が低いので、品質低下要因が何であるかが突き止められなかった。そこで、本研究では高空間分解能を有する PL マッピングにて品質低下要因の構造を調査した。図 2.3.1 に低速凝固インゴットと高速凝固インゴットにおけるバンド端 PL 強度マッピングと少数キャリア拡散長マッピングの比較を示す。

まず、インゴット外周部に低 PL 強度領域が観測された。少数キャリア拡散長分布でも同様の傾向が見られている。インゴットの凝固速度が低速なほど特に左右および下部の低品質領域が広がっていることがわかる。また、インゴット外周部ほど PL 強度が低下している。これらのことから、外周部の品質低下は外部のルツボや離型剤からの不純物汚染の拡散によるものとわかった。低速凝固の場合、高温に晒される時間が長いため不純物の拡散が広範囲に影響し、外周部の低品質領域が広がったと考えられる。拡散距離が大きいことから、拡散係数の大きい Fe の拡散により品質低下が生じていると考えられる。また、上部の低品質領域はルツボと接していないが品質低下が生じている。これは、偏析係数の関係で結晶凝固中に不純物が固層から液層に吐き出され、上部に行くほど不純物濃度が増大するためである。特にインゴット最上部では SiC や SiN の析出物が観測されることから、Fe などの重金属の偏析だけでなく、C や N などの軽元素不純物の偏析によっても品質低下が生じていると考えられる。

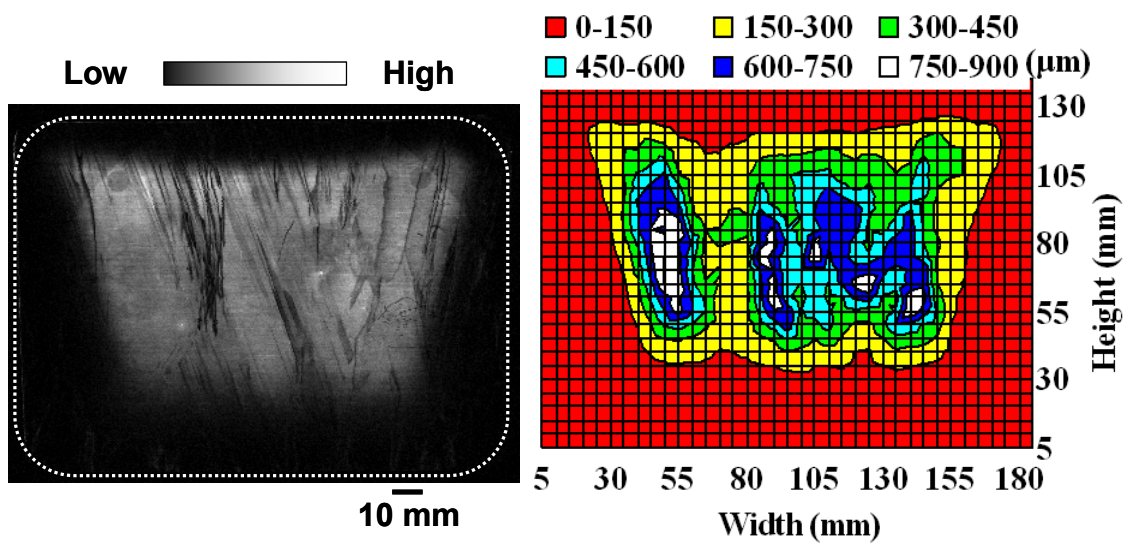
インゴット中心部に目を向けると、特にインゴット上半分の領域で局所的に低拡散長領域が存在するのがわかる。PL マッピングの高空間分解能性のおかげで、同領域に高密度に密集した黒い筋状の欠陥パターンがあることがわかった。これらは結晶粒界のパターンと比較しても一致せず、結晶粒界ではないことが確認された。これまで多結晶 Si 基板では粒界が最も支配的なキャリア再結合中心と考えられていたが、多くの粒界は電氣的に活性が低いものが多く、むしろ PL マッピングで黒い筋状のパターンとして観測される欠陥が支配的なキャリア再結合中心となっていることが明らかとなった。これらの欠陥はインゴット凝固中に欠陥の核が発生して、それをきっかけに結晶成長とともに伸展したと考えられる。また、高速凝固インゴットでは小さい構造の欠陥が高密度に密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは少数の大きい構造の欠陥が発生することが確認された。



(a) PL マッピング

(b) 拡散長マッピング

<高速凝固インゴットの縦切り断面>



(c) PL マッピング

(d) 拡散長マッピング

<低速凝固インゴットの縦切り断面>

図 2.3.1. バンド端 PL 強度マッピングと少数キャリア拡散長マッピングの比較.

2.4 節 欠陥の三次元構造

前節の PL マッピングで観測されたインゴット中心部に存在する欠陥の構造を調査するため、さらに空間分解能を上げ、欠陥領域の PL マッピング測定を行った。図 2.4.1 に高速凝固インゴットおよび低速凝固インゴットの欠陥領域における高分解 PL マッピング測定欠陥を示す。高速凝固インゴットでは小さい構造の欠陥が高密度に密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは大きい構造の欠陥が存在していることが明瞭に確認された。さらに、欠陥パターンは成長方向に向かってグラデーションのかかったパターンであることがわかった。これらの欠陥の構造をさらに詳しく調査するため、フッ硝酸エッチングによる基板の薄片化と PL マッピング測定を繰り返す PL マッピングトモグラフィー測定を行った。図 2.4.1 は左から薄片化前、片面 100 μm 薄片化後、片面 200 μm 薄片化後の PL マッピングであるが、グラデーションのかかった欠陥パターンが徐々に形を変えながら、結晶成長方向に移動していることがわかる。裏面も同様に観測したところ、グラデーションのかかる向きは表と逆向きで、薄片化後に欠陥パターンの移動する向きも逆であった。これらのことから欠陥が面状に分布した構造を有していることが明らかとなった。なお、試料薄片化後に消失した多数の線状パターンは表面の傷によるものと思われる。

ここまでで、多結晶 Si 基板の品質を大きく低下させるものが面状に分布した欠陥であることがわかったが、さらに 3 次元的にどのように分布しているのか調査するため図 2.4.2 に示すようにインゴット縦切り面だけでなく、それに垂直なインゴット横切り面の PL マッピング測定を行った。同図に示す通り、インゴット縦切り基板と横切り基板に観測される欠陥パターンは非常によく一致しており、欠陥が 3 次元的に伝播していることがわかる。PL マッピングトモグラフィーの結果と、インゴット縦切り基板と横切り基板の PL マッピングの結果を合わせて欠陥の 3 次元構造を構築すると、同図 (b) および (d) のようになる。高速凝固インゴットでは細かい面状の欠陥が密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは大きい筒状の欠陥が結晶成長方向に沿って伸展していることが明らかとなった。このように、インゴット中心部では面状欠陥が発生して基板の品質を大きく低下させるが、結晶成長速度などの成長条件によって、欠陥の構造を制御できる可能性があることが示唆された。

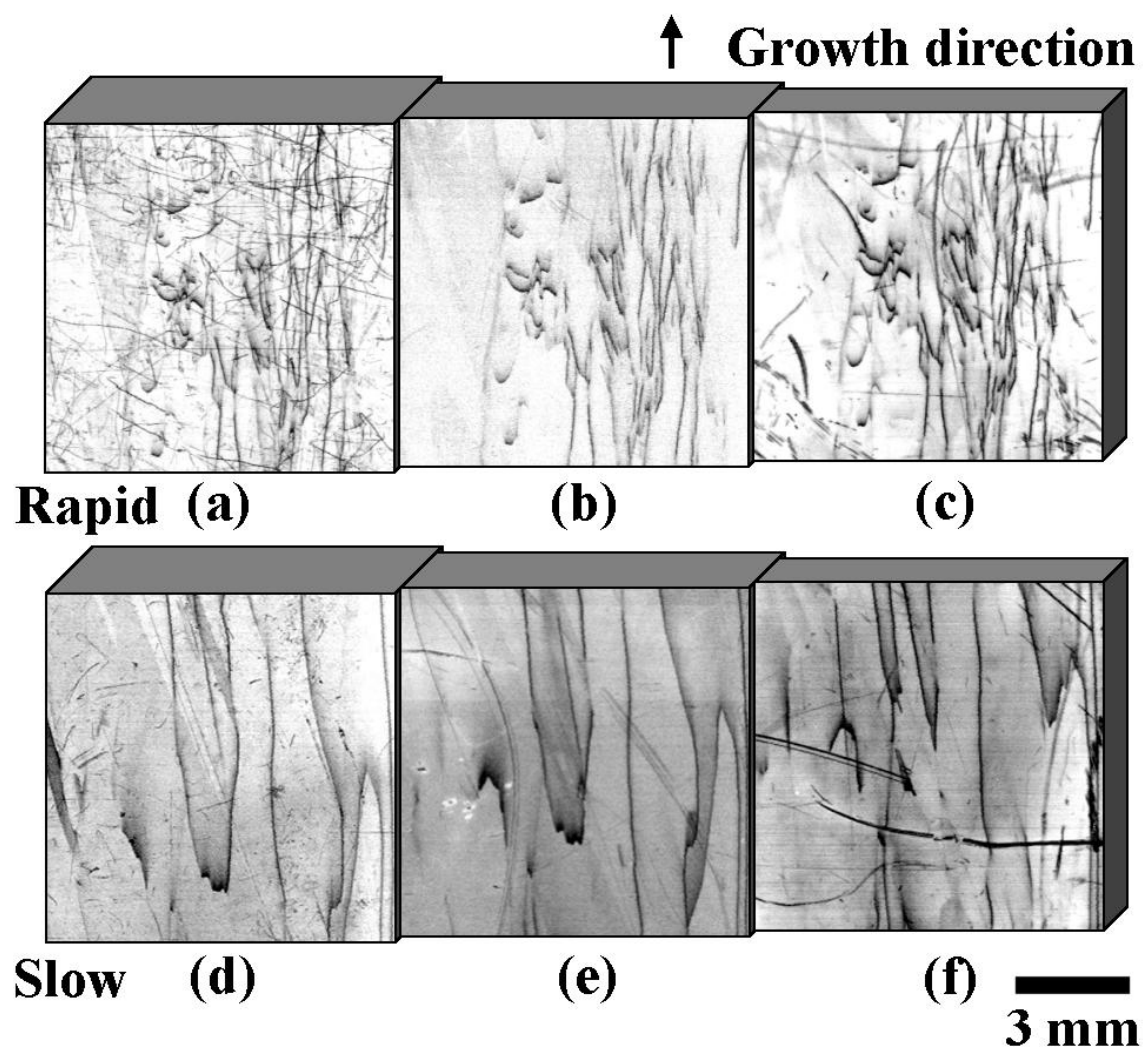


図 2.4.1. 試料薄片化後の PL マッピングにおける欠陥分布の変化.
(左から薄片化前, 片面 100 μm 薄片化後, 片面 200 μm 薄片化後)

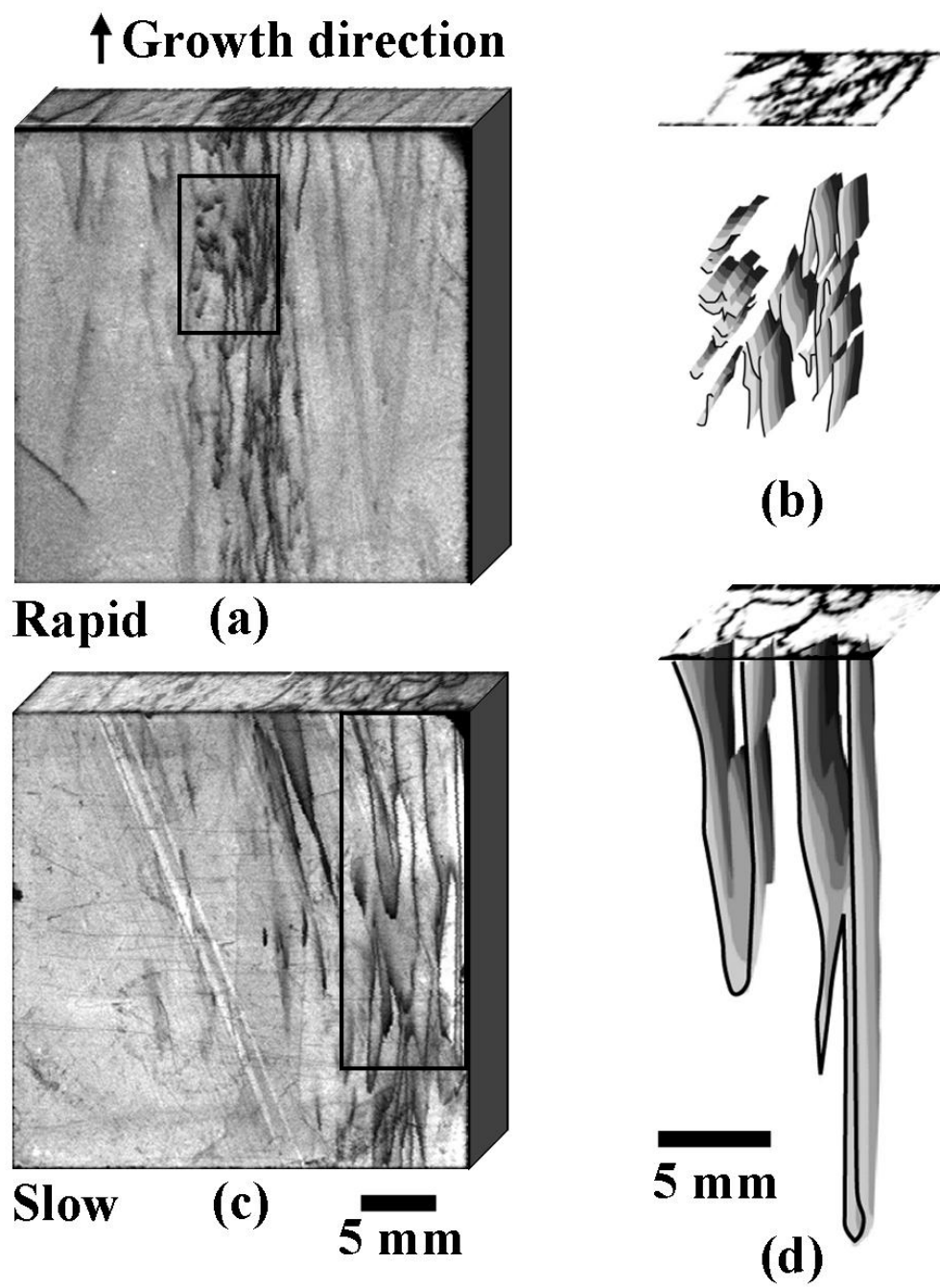


図 2.4.2. インゴット縦切り基板と横切り基板の PL マッピングと欠陥の 3 次元構造.

2.5 節 欠陥の起源

PL マッピングで観測される黒い筋状の欠陥パターンの起源を調査するため、多結晶 Si インゴット横切り基板高空間分解 PL マッピングに加え後方散乱電子回折像 (EBSP) 測定により結晶方位分布を調べた。また、ダッシュエッチング^[8]を施しエッチピット観察を行った。高速凝固インゴットおよび低速凝固インゴットについて調査した結果を図 2.5.1 に示す。

結晶方位分布の背景の色の違いは結晶方位の違いを表す。また青色の粒界は $\Sigma 3$ 粒界という対照性の良い粒界を表す。SA と示した赤色の線は亜粒界を表している。PL マッピングとの比較から、 $\Sigma 3$ 粒界は電氣的にほぼ不活性であるのに対し、亜粒界は電氣的に活性であることがわかった。なお、PL マッピングの欠陥パターンと結晶方位分布の亜粒界パターンが一致しない部分があるが、これは EBSP 測定の結晶方位角度分解能が 2° までしかなく、それ以下の角度差を有する亜粒界を判別することができないためと思われる。また、緑色の多数のドットパターンは表面の凹凸によるものである。

次に、PL マッピングで黒い四角枠で示した領域を拡大してエッチピット観察を行ったが、PL マッピングの欠陥パターンと同位置に高密度にエッチピットが並んでいることが確認された。 $\Sigma 3$ 粒界と対応する位置にもピット列らしきものが見られたが、ぼやけた直線パターンであることから、エッチピットではなく試料の凹凸によるものと思われる。このことから PL マッピングで観測される黒い筋状の欠陥パターンは亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。

さらに詳細に欠陥の起源を解析するため図 2.5.2 に示す通り、長拡散長領域および低拡散長領域 (欠陥領域) にて PL スペクトル測定を行った。4.2 K における PL スペクトル測定では、長拡散長領域から B の束縛励起子発光のみが観測されたのに対し、欠陥領域からは B の束縛励起子発光に加え、軽度に重金属汚染された転位から発生する D ライン^[9-11]が観測された。これまでの報告で、室温で亜粒界はそのままでは電氣的に大きく活性となることはないが、重金属汚染された場合、電氣的に大きく活性を示すことが知られている。また、転位クラスターは様々な不純物 (特に重金属) の析出サイトとして働くことも知られている^[12, 13]。これらと照らし合わせ、欠陥は転位クラスターにさらに重金属汚染が関与していることがわかった。また、室温の PL スペクトル測定を比較すると、長拡散長領域からバンド端発光のみが観測されたのに対し、欠陥領域からはバンド端発光に加え、低エネルギー側に Deep と示した 0.8 eV 付近にピークを持つ深い準位の発光が観測された。この発光は D ラインとは起源が異なり、酸素析出物に起因する発光であることが知られている^[14-18]。ゆえに、欠陥に重金属だけでなく酸素析出も関与していることが示唆された。

このように、多結晶 Si インゴットにおいて、亜粒界部に発生した高密度の転位クラスターが重金属や酸素などの析出サイトとして働き、基板の品質を大きく低下させていることが明らかとなった。

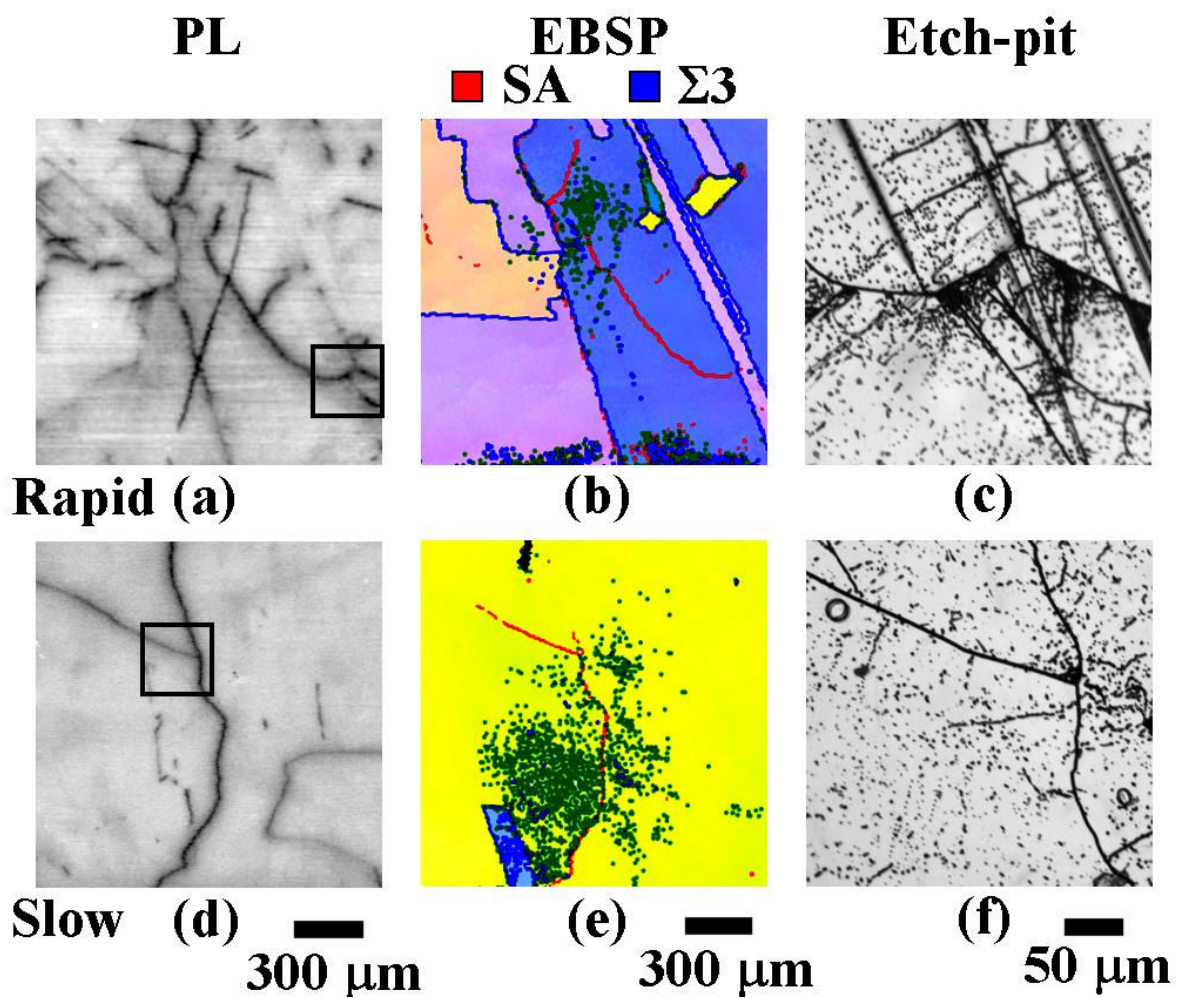


図 2.5.1. PL マッピングと結晶方位分布, エッチピット分布の比較.

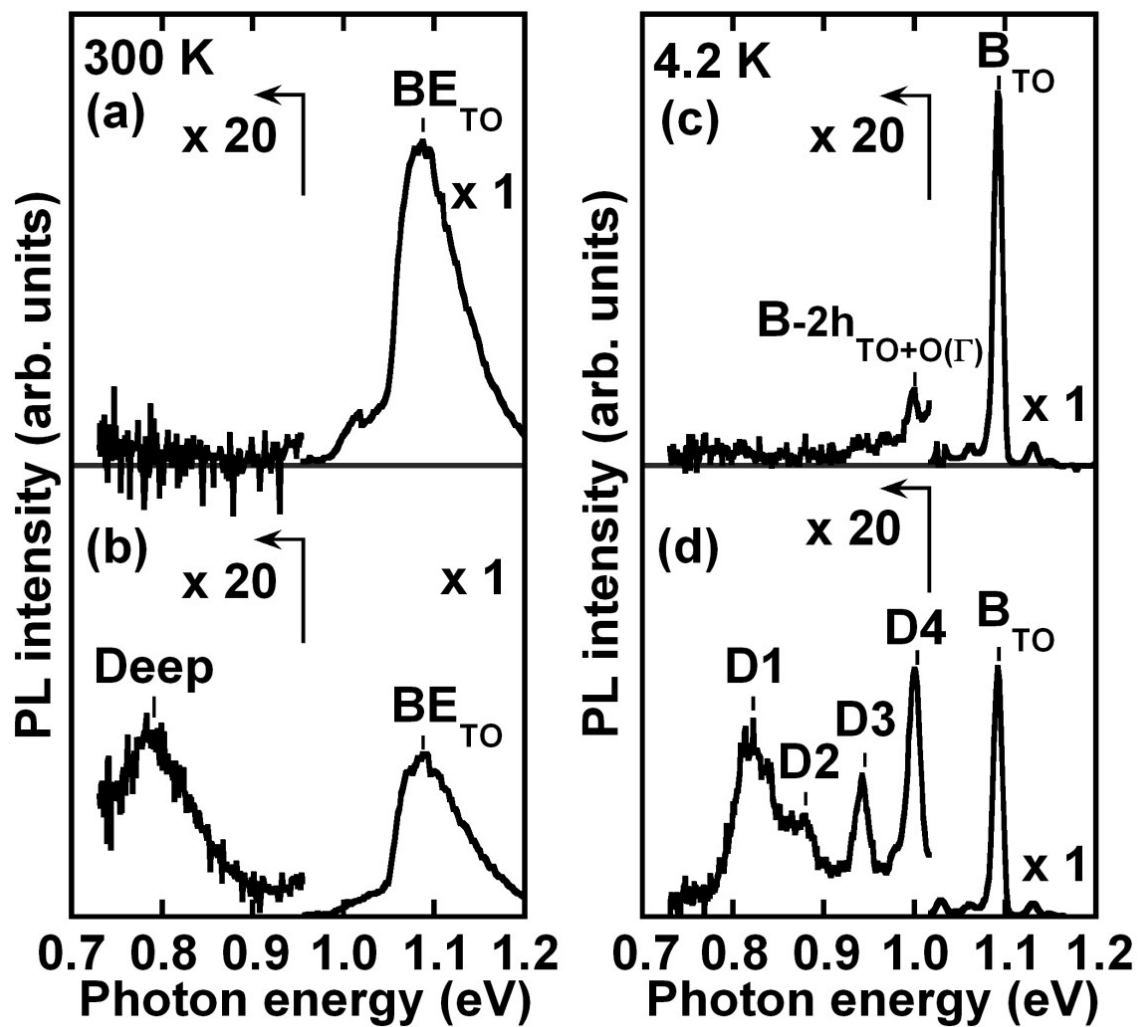


図 2.5.2. 高品質部分と低品質部分における室温および 4.2 K の PL スペクトル.

(上：長拡散長領域，下：短拡散長領域)

2.6 節 まとめ

2.1 節において、多結晶 Si 太陽電池の構造と製法について述べ、多結晶 Si 特有の問題点について言及した。そして多結晶 Si 太陽電池の現状と、研究動向、そして今後の展開についてまとめた。

2.2 節において、PL 法の原理を説明し、PL 法を用いた多結晶 Si 太陽電池の品質評価手法について解説した。また、実際に用いた PL スペクトル測定装置および PL マッピング測定装置について詳細を述べた。

2.3 節において、何が基板品質を低下させているか調べるために多結晶 Si インゴットから切り出した基板を用意し、高空間分解能を有する PL マッピング法によりバンド端 PL 強度の 2 次元分布を調べた。PL マッピングによる評価は少数キャリアライフタイム分布や少数キャリア拡散長分布などの電気特性とよく一致しており、基板の品質を正確に反映していることを確認した。PL マッピングから、インゴット外周部はルツボ不純物の拡散により、上部はインゴット中の不純物の偏析により品質が低下していることが、また、インゴット中央部は高密度に密集した欠陥により大きく品質低下していることが明らかとなった。

2.4 節において、PL マッピングと基板の薄片化を繰り返し、欠陥の 3 次元的な構造を解析した。その結果、欠陥は面状に分布した構造をしており、結晶成長方向に伸びる筒状の形状であることがわかった。これらの欠陥の構造は、結晶成長条件により異なり、低速に凝固したインゴットでは少数の大きい構造の欠陥が発生するが、高速に凝固したものでは小さい構造の欠陥が高密度に集まることがわかった。

2.5 節において、欠陥の起源を突き止めるため、PL マッピングに加え後方散乱電子回折像測定により結晶方位分布を調べた。また、ダッシュエッチングを施しエッチピット観察を行った。その結果、PL マッピングで見られた欠陥は亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。さらに、欠陥部分にて低温 PL スペクトル測定を行い、軽度に重金属汚染された転位から発生する D ラインが観測されたことから、転位にさらに重金属汚染が関与していることがわかった。また、室温の PL スペクトル測定において欠陥部分から酸素析出物に起因する発光が見られ、欠陥に酸素析出も関与していることが明らかになった。

参考文献

- [1] T. Eguchi, T. Hirasawa, I. Yamaga, M. Dhamrin, T. Saitoh and K. Kamisako: Proc. 15th Int. Photovoltaic Sci. Eng. Conf., Shanghai, China (2005).
- [2] S. Nara, Y. Sakaguchi: Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003) p. 1483.
- [3] 高橋勲, 宇佐美徳隆, 野瀬喜太郎, 横山竜介, 藤原航三, 中島一雄, 日本学術振興会第175委員会第4回シンポジウム (2007) p. 23.
- [4] 近藤道雄, 応用物理 **76** (2007) p. 619.
- [5] A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, F. Ferrazza and G. Coletti, “Millisecond Minority Carrier Lifetime in N-Type Multicrystalline Silicon”, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) p. 4952.
- [6] M. Tajima, Z. Li and R. Shimidzu: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) p. L1505.
- [7] D. K. Schroder, Meas. Sci. Technol. **12** (2001) p. R16.
- [8] W. C. Dash, J. Appl. Phys. **27** (1956) p. 1193.
- [9] R. Sauer, J. Weber and J. Stolz, Appl. Phys. A **36** (1985) p. 1.
- [10] V. Higgs, E. C. Lightowers and P. Kightley, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **163** (1990) p. 57.
- [11] M. Kittler, W. Seifert, T. Arguirov, I. Tarasov and S. Ostapenko, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **72** (2002) p. 465.
- [12] S. A. McHugo, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) p. 1984.
- [13] T. Buonassisi, M. Heuer, O. F. Vyvenko, A. A. Istratov, E. R. Weber, Z. Cai, B. Lai, T. F. Cizek and R. Schindler, Physica B **340-342** (2003) p. 1137.
- [14] M. Tajima, M. Tokita and M. Warashina, Mater. Sci. Forum. **196-201** (1995) p. 1749.
- [15] Y. Kitagawara, R. Hoshi and T. Takenaka, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) p. 2277.
- [16] I. Tarasov, S. Ostapenko, C. Haessler and E.-U. Reisner, Mater. Sci. Eng. B **71** (2000) p. 51.
- [17] S. Ostapenko, I. Tarasov, J. P. Kalejs, C. Haessler and E.-U. Reisner, Semicond. Sci. Technol. **15**, (2000) p. 840.
- [18] M. Inoue, H. Sugimoto, M. Tajima, Y. Ohshita and A. Ogura, Proc. 12th International Conference on Defects-Recognition Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, Germany (2007) p. 61.

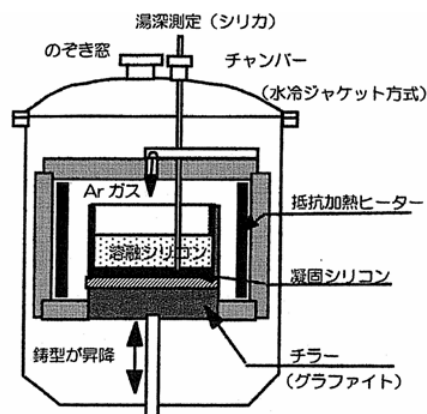
第2章 多結晶 Si 太陽電池の品質低下要因

2.1 節 多結晶 Si 太陽電池の構造と製法

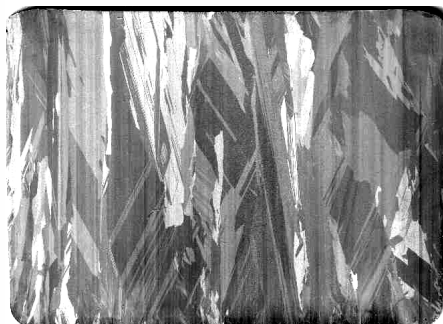
多結晶 Si 太陽電池の製造法は低コスト化のために非常に簡便なプロセスを用いている。図 2.1.1 に多結晶 Si インゴット成長炉の概略図を示す。結晶成長炉は Si を入れるためのルツボと、それを加熱するためのカーボンヒーター、ルツボを上下させるための垂直可動テーブルから成っている。結晶成長中は外気からの不純物の取り込みを可能な限り防ぐため不活性な Ar ガスを流入する。

次に、インゴット作製手順について簡単に説明する。まず、あらかじめ石英ルツボに離型剤 (SiN) を塗布しておき、Si インゴットが凝固した際にルツボとインゴットを分離できるようにする。次に、小石状の Si ブロックをルツボ内に入れ (熔融 Si をルツボに直接注ぐ方法もある)、外部ヒーターにより Si の融点以上の温度に熱せられ熔融 Si とする。その後ルツボを下げ、ヒーターから遠ざけることでルツボ下部から冷却により凝固が始まる。そして、結晶をルツボ高さ方向に一方向凝固成長させる^[1,2]。できたインゴットは同図 (b) に示すように高さ方向に複数の結晶粒が成長した構造となっている。現在のほとんどの多結晶 Si インゴットは一方向凝固成長により作製されているため、同様の構造を持っている。

このように結晶成長装置と成長プロセスが簡便であることから、多結晶 Si インゴットの低コスト化を図っている。しかし、結晶が直接ルツボに接触しているためルツボからの不純物汚染の影響を受け易く、また Si は凝固時に体積が膨張し、ルツボからの圧縮応力を受けるため結晶欠陥が生じ易いという問題がある。そのため、凝固速度など成長条件の最適化を行い、インゴットの品質を改善する努力がされている。研究レベルでは、ルツボとの接触が問題であるので、ルツボと接触していない上面中心部から結晶成長を促す浮遊凝固成長法などが試行されている^[3]。



(a) 結晶成長炉



(b) インゴット断面写真

20 mm

図 2.1.1. 多結晶 Si インゴット成長炉とインゴット断面写真.

図 2.1.2 に一般的な多結晶 Si 太陽電池の作製工程を示す。インゴット作製後は、特性の悪い外周部をカットして、それを底面約 15 cm 角のブロックに切り分ける。1つのブロックはワイヤーソウを用いて数百枚の厚さ約 300 μm の水平切り基板に切り分けられる。その後、スライス時に表面に形成されたダメージ層をフッ硝酸エッチングにて除去する。ここで、前節で述べた P ゲッタリングや H パッシベーションなどの特性改善プロセスが施される。

次にデバイス構造の作製を行う。まず、酸エッチングにより光閉じ込めのための表面テクスチャ構造を形成し、その後、p 型基板の場合 n 層を P の熱拡散により形成しダイオード構造を形成する。次に SiN 膜などの表面パッシベーション膜および反射防止膜を形成し、最後に電極を形成する。オーミック接続をするため、裏面の電極には Al を用い、その際 Al の拡散により裏面電界層を形成する。また表面は Ag の楕型電極が用いられる。こうして多結晶 Si 太陽電池セルが作製され、これらを数十枚配線し、太陽電池モジュールが完成する。

このように、インゴット作製だけでなくその後のデバイス形成においても簡便なプロセスを用いることで、トータルコストを最小化している。2005 年現在の多結晶 Si モジュール作製コストはトータルで 46 円/kWh であるが、Si 原料コスト、基板作製コスト、太陽電池セル化コスト、モジュール化コストがそれぞれ 4 分の 1 ずつを占めている^[4]。

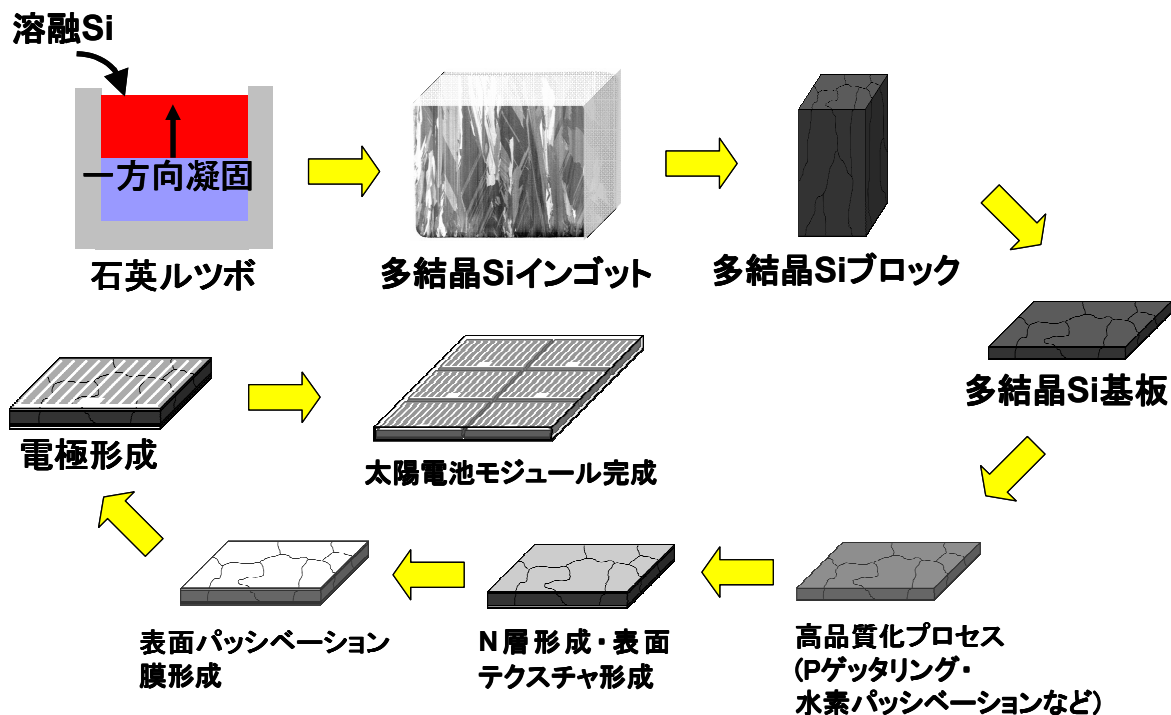


図 2.1.2. 多結晶 Si 太陽電池の作製工程.

現在の多結晶 Si 太陽電池の典型的な構造は、図 2.1.3 に示す通り、pn ダイオードの受光面側にテクスチャ構造が設けられ、さらに SiN 膜や裏面電界層が設けられている。今後の課題は前章で述べた通り、基板を薄くすることと効率の更なる改善である。特に基板を薄くすることにより、光の閉じ込めをしっかりと行わなければならないので、表面のテクスチャ構造が重要となる。しかし厚さに対し、表面積が増大するとそれだけ表面再結合の影響が大きくなるため、表面パッシベーションも非常に重要になる。従来のセルでは受光面は表面パッシベーションされ、テクスチャ構造を持っているが、裏面の金属電極との間にパッシベーション膜がない。そこで、次世代の太陽電池セルとして裏面にもテクスチャ構造とパッシベーション膜を持ち、電極とのコンタクトは極力小さな面積で行われる方式が提案されている。また、受光側に電極があると影になり、それだけ光の吸収が阻害されるので、裏面のみに電極を持つ構造が望まれている。さらに、多結晶 Si 基板として p 型のものが主流であるが、厚さが薄い場合、p 型でも n 型でもさほど違いはなくなる。最近、p 型よりも n 型基板が不純物汚染に強いことが明らかとなりつつあり^[5]、低純度の Si 原料を用いた場合、n 型基板を用いることが検討されている。以上をまとめると、次世代の多結晶 Si 太陽電池は図 2.1.4 のような構造となることが予想される。

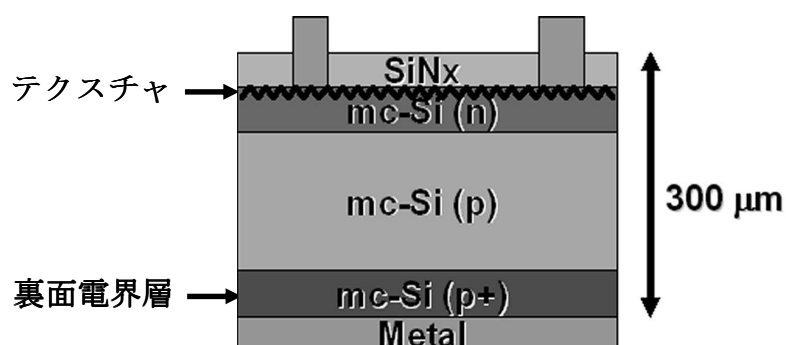


図 2.1.3. 一般的な多結晶 Si 太陽電池の構造.

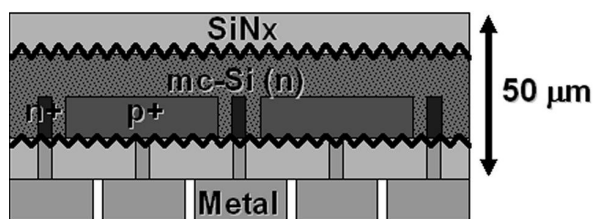


図 2.1.4. 次世代多結晶 Si 太陽電池の構造.

2.2 節 PL 法の原理

本研究では、PL 法を用いて多結晶 Si 太陽電池の品質を低下させている結晶欠陥や不純物汚染を調査した。PL 法を用いた理由は、非破壊・非接触な光学測定であり、デバイス構造が必要でないので、半導体基板の状態から太陽電池セルまですべての状態を評価可能であるからである。また、スペクトル分光測定が可能なので、発光スペクトル形状からどのような欠陥や不純物が関与しているかを知ることができるからである。

PL は、半導体にバンドギャップよりも大きなエネルギーの光を照射し、発生した過剰キャリアが再結合する際に観測される蛍光である。図 2.2.1 の様に、結晶性が悪い場合、欠陥準位を介して発生したキャリアの多くが再結合してしまうので、結晶性が良い場合と比較して PL 強度は低下する。このようにバンド端遷移を介した PL の強度は結晶の品質をそのまま反映するので、半導体の品質を評価することができる。また、欠陥を介して再結合する際に発光を伴う場合、PL スペクトルの形状からどのような準位の欠陥が関与した発光であるか知ることができ、欠陥の起源を解明することができる。

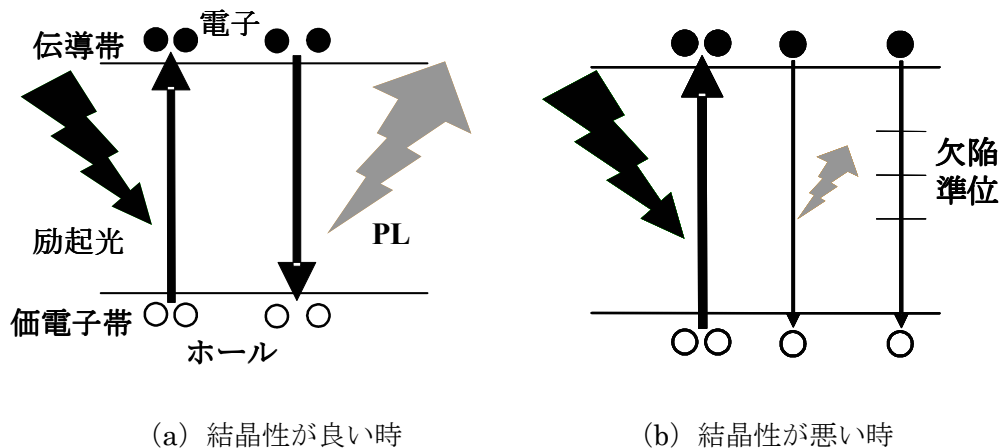


図 2.2.1. PL 法の原理.

一言に発光性再結合と言っても、図 2.2.2 に示すように温度によって様々な発光が観測され、発光スペクトルは重要な情報を内包している。下記に代表的な発光遷移について簡単に述べる。

(a) 帯間遷移発光

禁制帯幅を隔てた伝導帯の底の自由電子と価電子帯の正孔との直接の再結合による発光である。室温では、この発光が支配的であり、発光強度は結晶性を反映する。

(b) 自由励起子発光

伝導帯の自由電子と価電子帯の自由正孔がクーロン相互作用で結合し、ペアとなった状態を自由励起子（free exciton : FE）と呼び、その再結合による発光。発光エネルギーは帯間

遷移発光よりも自由励起子の形成エネルギー分（Si の場合 15 meV 程度）だけ小さい。

(a)および(b)は電子，正孔，励起子が運動エネルギーを持つので，それを反映して発光スペクトル形状は高エネルギー側に裾を引く Maxwell-Boltzmann 型分布となる．低温では自由励起子発光が観測されるが，自由励起子の形成エネルギーよりも温度が高くなると自由励起子が解離して帯間遷移発光が相対的に強くなる．両発光は総称してバンド端発光と呼ばれ，結晶固有の発光であり，発光ピーク位置から結晶の組成を求めることができる．また，バンド端発光強度は結晶の少数キャリアライフタイムを反映しているので，その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる．

(c) 束縛励起子発光

励起子が不純物・欠陥準位に束縛された状態を束縛励起子(bound exciton : BE)と呼び，その束縛励起子が再結合する際の発光である．発光エネルギーは自由励起子発光よりも励起子束縛エネルギー分 E_{BX} だけ小さい． E_{BX} は不純物・欠陥の種類及び荷電状態によって異なり，イオン化エネルギーの約十分の一であることが知られている．束縛励起子発光では，励起子が不純物・欠陥に局在化されるために運動エネルギーがないので発光線は鋭くなる．特に浅い準位の不純物による束縛励起子発光は液体 He 温度で非常に鋭い発光線として現れ，不純物の区別を容易に行えることから不純物分析によく利用される．また，強励起条件下では，複数個の励起子が不純物準位に捕らえられた束縛多励起子が発生する．

(d) ドナー・価電子帯発光

ドナーに捕らえられている電子と価電子帯の正孔との再結合による発光である．発光エネルギーは，禁制帯幅エネルギーよりもドナーのイオン化エネルギー分だけ小さくなる．

(e) 伝導帯・ドナー発光

伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられている際の発光である．

(d), (e)と同様に，アクセプターについても伝導帯・アクセプター発光及びアクセプター・価電子帯発光があり，以上をまとめてバンド不純物状態間発光と呼ぶ．この場合，再結合はドナーまたはアクセプターの付近で局所的に起きる．低温では束縛励起子発光が観測されるが高温では励起子が解離するので，自由キャリアと不純物準位間の発光が重要になる．また，これらの発光には自由キャリアが含まれるので，発光帯形状は Maxwell-Boltzmann 型分布となる．ただし，深い準位の場合には，電子・格子相互作用のため，フォノンサイドバンド全体としてガウス型の発光スペクトル形状となる．

(f) ドナー・アクセプター (DA) ペア発光

ドナーに捕らえられている電子とアクセプターに捕らえられている正孔との再結合による発光。発光効率が高く多くの半導体で見られる。発光スペクトル形状はドナー及びアクセプター間に働くクーロンエネルギーが関与するが、ドナー・アクセプターは格子位置しかとりえないため、発光スペクトルは多くの細線状スペクトルから構成される。ほとんどの場合これらのスペクトルは重畳しあい、全体としてブロードな発光スペクトルとして観測される。また、励起光強度の変化に対して、発光ピーク位置が変化するという特徴を有する。

以上、(c)から(f)は、半導体結晶中に存在する不純物・欠陥準位に関連した発光であり、発光スペクトルから多くの情報を得ることができる。

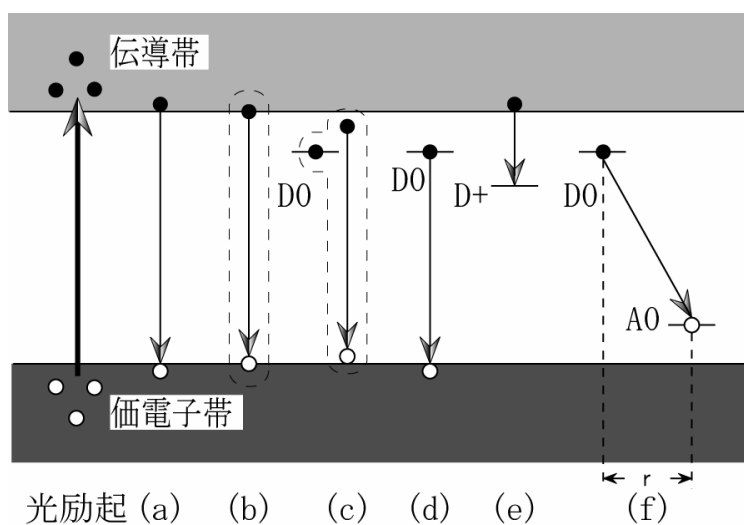


図 2.2.2. 半導体中の様々な発光遷移.

本研究では太陽電池用多結晶 Si 基板の品質を、PL スペクトル解析および PL 強度の 2 次元面内分布 (PL 強度マッピング) を調べることにより評価した。

PL スペクトルは図 2.2.3 に示す装置を用いて、室温と液体ヘリウム温度 (4.2 K) にて測定した。室温で測定する場合は試料を大気中にて、液体ヘリウム温度で測定する場合は試料を液体ヘリウムジャブ漬けのクライオスタットに試料を挿入し測定した。励起光源は 532 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用い、レーザーを集光して試料に照射した。励起光に僅かに含まれる赤外成分は熱線吸収フィルター(HA30)を複数枚重ねて用いて除去した。発生した PL は色収差補正機能付の可動式集光レンズにて集められ、分光器 JY-HR-320 ($f = 32$ cm, $F = 4.2$) を経て、600 本/mm (ブレード波長: 1 μ m) の回折格子にて分光され Ge-pin ダイオード (Northcoast EO-817L) にて検出された。また、透過波長 880 nm のロングパスフィルターを用い、レーザーの散乱光が分光器に侵入するのを防ぐと同時に、回折格子の高次光を除去した。分光器のスリット幅は 2 mm で測定し、PL スペクトルの波長分解能は 10 nm とした。なお、雑音低減のためロックイン技術が用いられている。また、本論文に記載されている PL スペクトルはすべて、黒体輻射測定により感度補正されている。

PL マッピングは室温にて図 2.2.4 に示す装置を用いて測定した。励起光源はスペクトル測定と同じく 532 nm の Nd:YVO₄ レーザーを用い、レーザーを集光して試料に照射した。空間分解能はほぼビーム径で決まり、広領域を測定する場合はビーム径約 300 μ m にて、微小領域を測定する場合は高倍の集光レンズを用いてビーム径約 10 μ m にて測定した。レーザーの散乱光はダイクロイックミラーを用いて検出器に侵入しないように設計されている。発生した PL は集光レンズにて集められ、空間分解能を改善するための空間フィルターを経て、所望のスペクトル成分をバンドパスフィルターにて選別され、光電子増倍管 (浜松ホトニクス R5509-72, InP/InGaAs 光電面) にて検出された。バンド端発光の場合、透過領域 1050~1230 nm のバンドパスフィルターを用いた。なお、マッピング測定時も雑音低減のためロックイン技術が用いられている。試料の 2 次元 PL 強度分布を得るため、レーザーを試料に当て、高速・高精度 XY 御影石ステージを用いて試料を XY 方向に走査して 1 点 1 点 PL 強度を測定して PL 強度分布を得た。ステージは 100 mm/s の高速移動と、 ± 0.3 μ m の高位置精度を有し、最大 300 mm ϕ の半導体ウェハーに対応している^[6]。測定時間は分解能にもよるが、標準的には試料一枚あたり 30 分程度である。

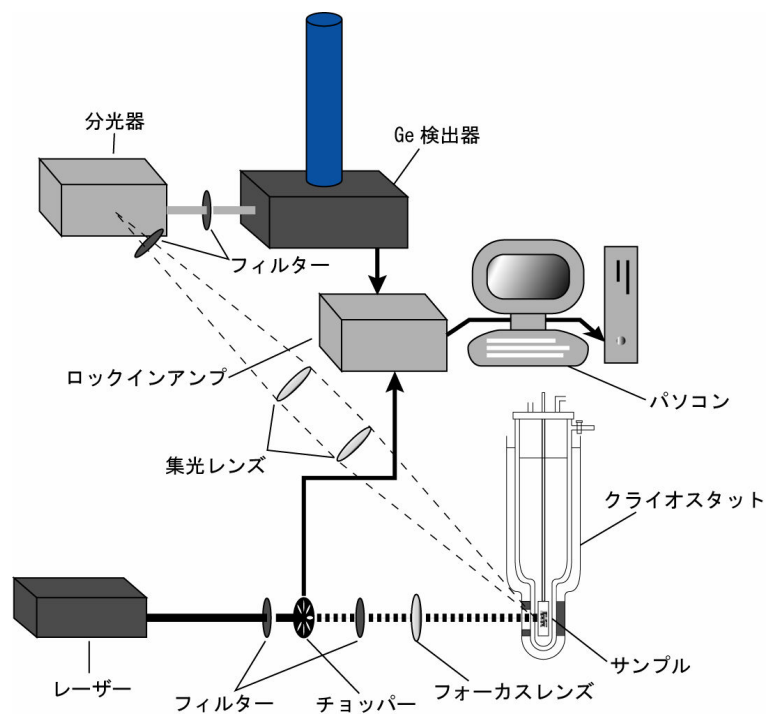


図 2.2.3. PL スペクトル測定装置.

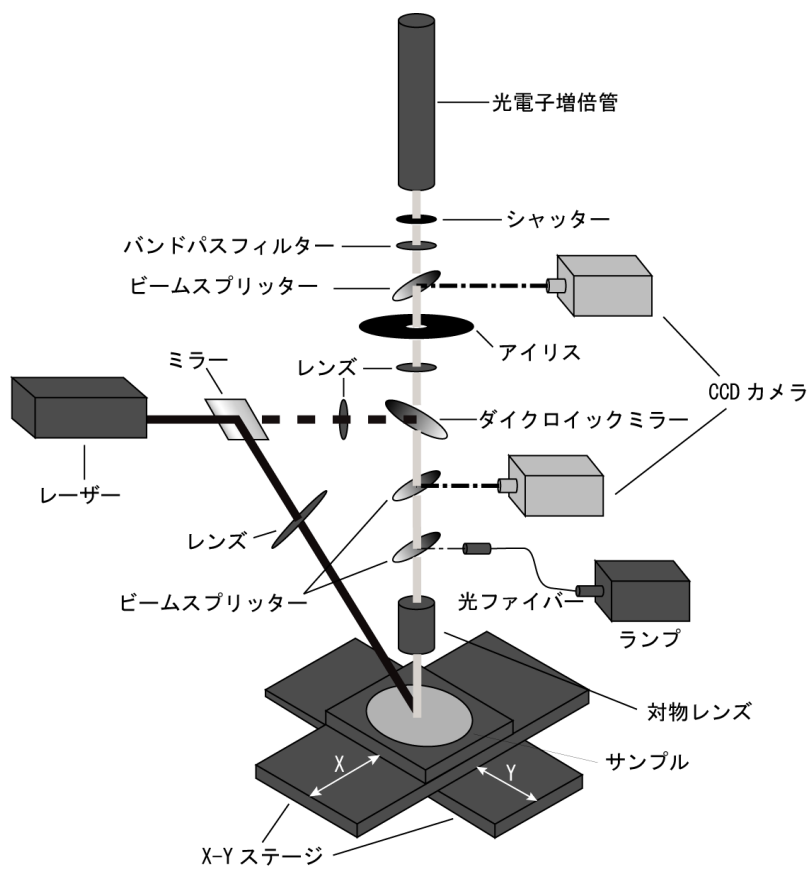


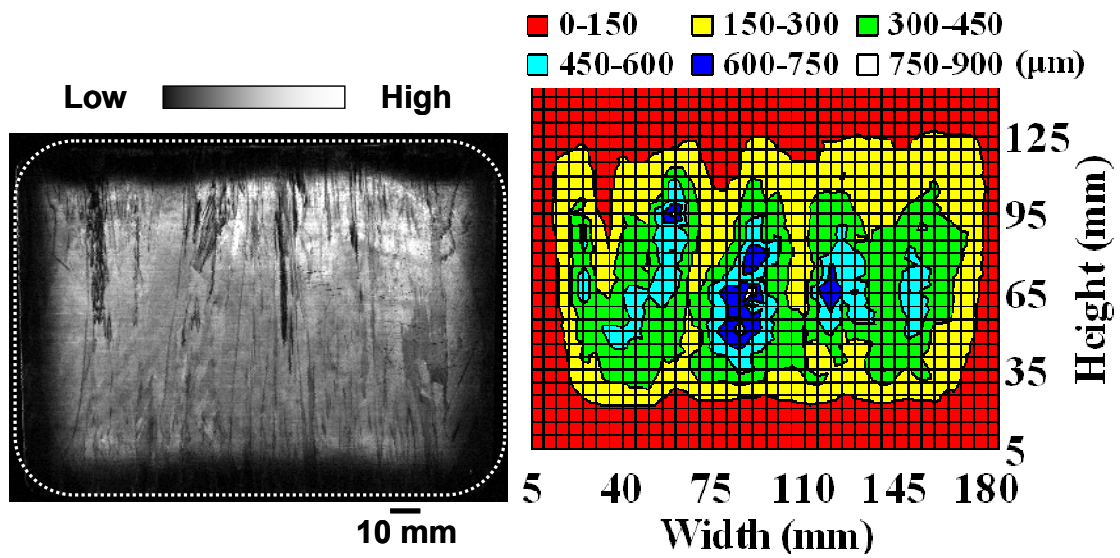
図 2.2.4. PL マッピング測定装置.

2.3 節 欠陥及び不純物汚染の影響

多結晶 Si 基板の品質低下要因を調査するため、インゴット縦切り基板をバンド端 PL 強度マッピング測定にて評価した。比較のために表面起電力 (SPV) 法^[7]を用いて同試料の少数キャリア拡散長分布を測定した。試料は一般的な一方向凝固成長で作製された B ドープの p 型多結晶 Si インゴットである。これまでの研究では一般的に少数キャリア拡散長マッピングにて評価が行われていたが、空間分解能が低いので、品質低下要因が何であるかが突き止められなかった。そこで、本研究では高空間分解能を有する PL マッピングにて品質低下要因の構造を調査した。図 2.3.1 に低速凝固インゴットと高速凝固インゴットにおけるバンド端 PL 強度マッピングと少数キャリア拡散長マッピングの比較を示す。

まず、インゴット外周部に低 PL 強度領域が観測された。少数キャリア拡散長分布でも同様の傾向が見られている。インゴットの凝固速度が低速なほど特に左右および下部の低品質領域が広がっていることがわかる。また、インゴット外周部ほど PL 強度が低下している。これらのことから、外周部の品質低下は外部のルツボや離型剤からの不純物汚染の拡散によるものとわかった。低速凝固の場合、高温に晒される時間が長いため不純物の拡散が広範囲に影響し、外周部の低品質領域が広がったと考えられる。拡散距離が大きいことから、拡散係数の大きい Fe の拡散により品質低下が生じていると考えられる。また、上部の低品質領域はルツボと接していないが品質低下が生じている。これは、偏析係数の関係で結晶凝固中に不純物が固層から液層に吐き出され、上部に行くほど不純物濃度が増大するためである。特にインゴット最上部では SiC や SiN の析出物が観測されることから、Fe などの重金属の偏析だけでなく、C や N などの軽元素不純物の偏析によっても品質低下が生じていると考えられる。

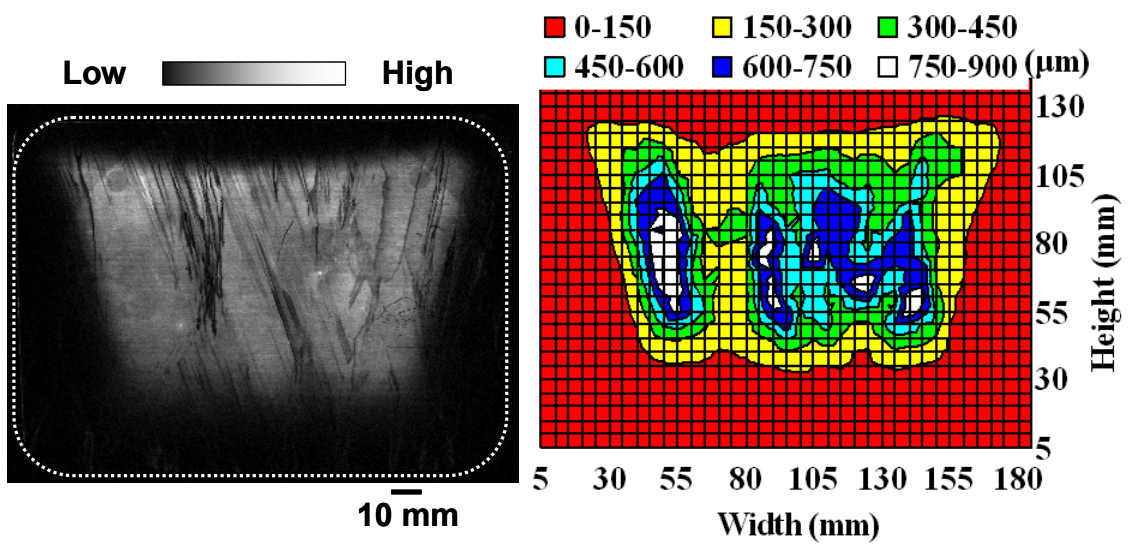
インゴット中心部に目を向けると、特にインゴット上半分の領域で局所的に低拡散長領域が存在するのがわかる。PL マッピングの高空間分解能性のおかげで、同領域に高密度に密集した黒い筋状の欠陥パターンがあることがわかった。これらは結晶粒界のパターンと比較しても一致せず、結晶粒界ではないことが確認された。これまで多結晶 Si 基板では粒界が最も支配的なキャリア再結合中心と考えられていたが、多くの粒界は電氣的に活性が低いものが多く、むしろ PL マッピングで黒い筋状のパターンとして観測される欠陥が支配的なキャリア再結合中心となっていることが明らかとなった。これらの欠陥はインゴット凝固中に欠陥の核が発生して、それをきっかけに結晶成長とともに伸展したと考えられる。また、高速凝固インゴットでは小さい構造の欠陥が高密度に密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは少数の大きい構造の欠陥が発生することが確認された。



(a) PL マッピング

(b) 拡散長マッピング

<高速凝固インゴットの縦切り断面>



(c) PL マッピング

(d) 拡散長マッピング

<低速凝固インゴットの縦切り断面>

図 2.3.1. バンド端 PL 強度マッピングと少数キャリア拡散長マッピングの比較.

2.4 節 欠陥の三次元構造

前節の PL マッピングで観測されたインゴット中心部に存在する欠陥の構造を調査するため、さらに空間分解能を上げ、欠陥領域の PL マッピング測定を行った。図 2.4.1 に高速凝固インゴットおよび低速凝固インゴットの欠陥領域における高分解 PL マッピング測定欠陥を示す。高速凝固インゴットでは小さい構造の欠陥が高密度に密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは大きい構造の欠陥が存在していることが明瞭に確認された。さらに、欠陥パターンは成長方向に向かってグラデーションのかかったパターンであることがわかった。これらの欠陥の構造をさらに詳しく調査するため、フッ硝酸エッチングによる基板の薄片化と PL マッピング測定を繰り返す PL マッピングトモグラフィー測定を行った。図 2.4.1 は左から薄片化前、片面 100 μm 薄片化後、片面 200 μm 薄片化後の PL マッピングであるが、グラデーションのかかった欠陥パターンが徐々に形を変えながら、結晶成長方向に移動していることがわかる。裏面も同様に観測したところ、グラデーションのかかる向きは表と逆向きで、薄片化後に欠陥パターンの移動する向きも逆であった。これらのことから欠陥が面状に分布した構造を有していることが明らかとなった。なお、試料薄片化後に消失した多数の線状パターンは表面の傷によるものと思われる。

ここまでで、多結晶 Si 基板の品質を大きく低下させるものが面状に分布した欠陥であることがわかったが、さらに 3 次元的にどのように分布しているのか調査するため図 2.4.2 に示すようにインゴット縦切り面だけでなく、それに垂直なインゴット横切り面の PL マッピング測定を行った。同図に示す通り、インゴット縦切り基板と横切り基板に観測される欠陥パターンは非常によく一致しており、欠陥が 3 次元的に伝播していることがわかる。PL マッピングトモグラフィーの結果と、インゴット縦切り基板と横切り基板の PL マッピングの結果を合わせて欠陥の 3 次元構造を構築すると、同図 (b) および (d) のようになる。高速凝固インゴットでは細かい面状の欠陥が密集しているのに対し、低速凝固インゴットでは大きい筒状の欠陥が結晶成長方向に沿って伸展していることが明らかとなった。このように、インゴット中心部では面状欠陥が発生して基板の品質を大きく低下させるが、結晶成長速度などの成長条件によって、欠陥の構造を制御できる可能性があることが示唆された。

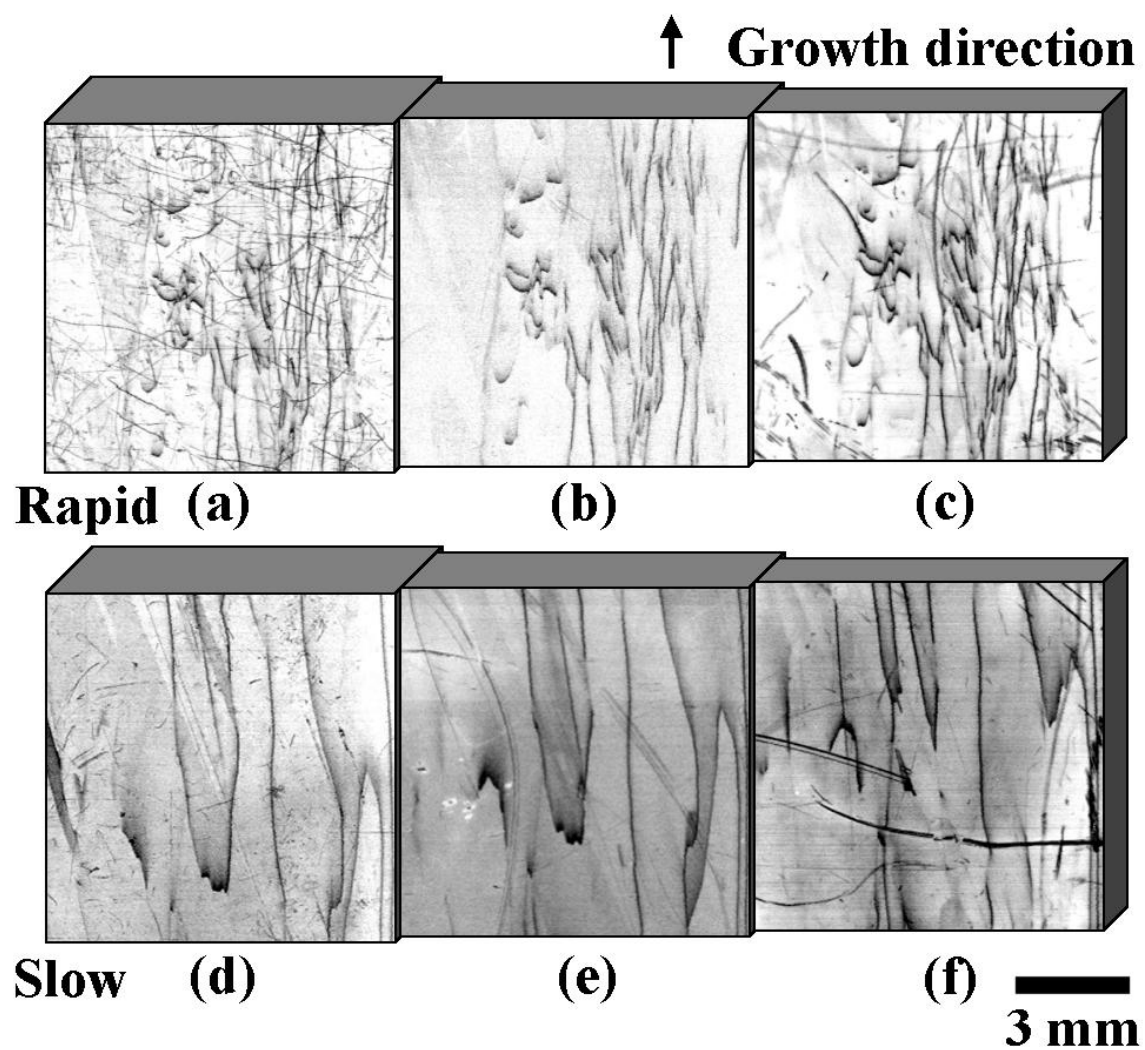


図 2.4.1. 試料薄片化後の PL マッピングにおける欠陥分布の変化.
(左から薄片化前, 片面 100 μm 薄片化後, 片面 200 μm 薄片化後)

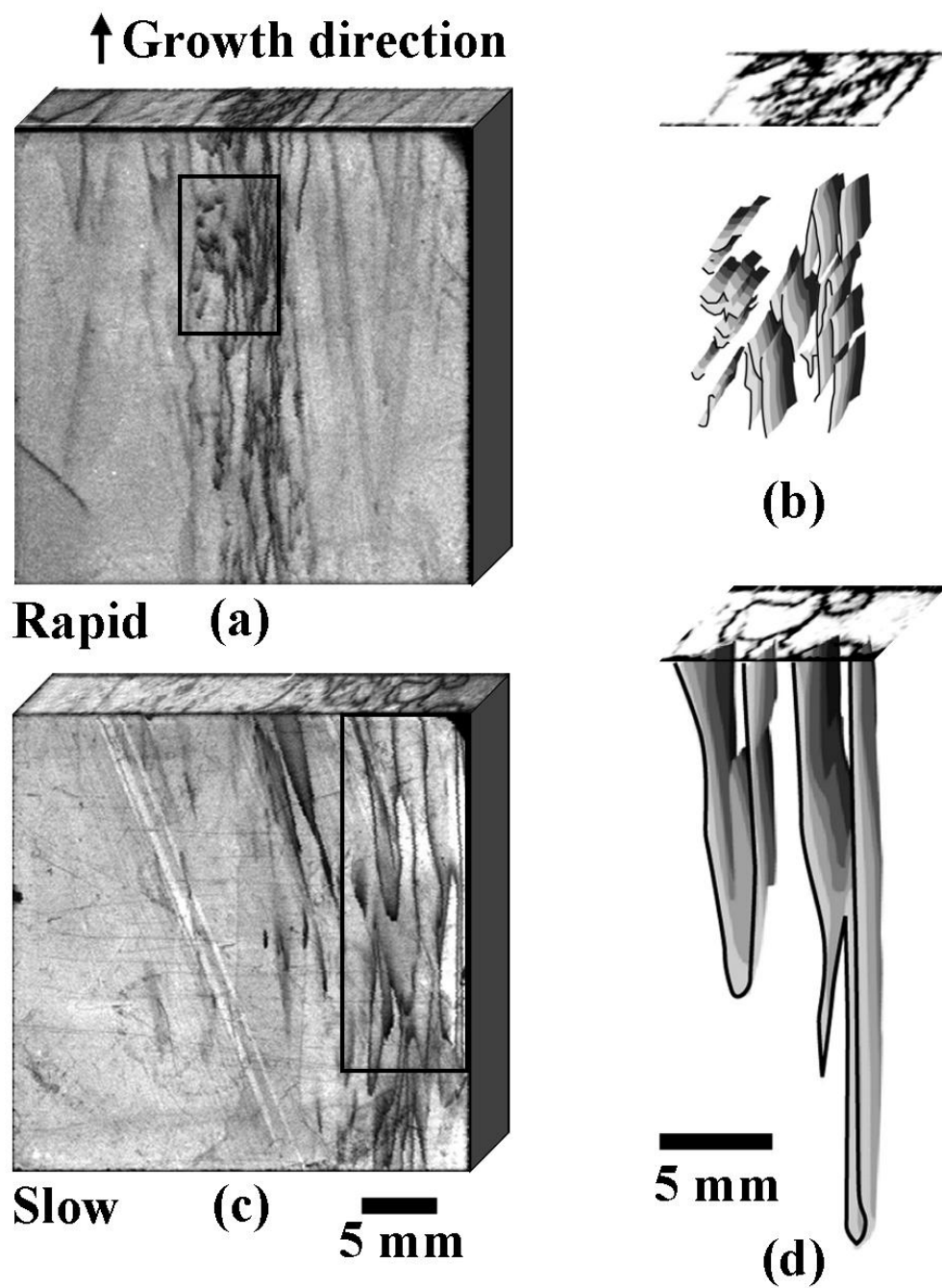


図 2.4.2. インゴット縦切り基板と横切り基板の PL マッピングと欠陥の 3 次元構造.

2.5 節 欠陥の起源

PL マッピングで観測される黒い筋状の欠陥パターンの起源を調査するため、多結晶 Si インゴット横切り基板高空間分解 PL マッピングに加え後方散乱電子回折像 (EBSP) 測定により結晶方位分布を調べた。また、ダッシュエッチング^[8]を施しエッチピット観察を行った。高速凝固インゴットおよび低速凝固インゴットについて調査した結果を図 2.5.1 に示す。

結晶方位分布の背景の色の違いは結晶方位の違いを表す。また青色の粒界は $\Sigma 3$ 粒界という対照性の良い粒界を表す。SA と示した赤色の線は亜粒界を表している。PL マッピングとの比較から、 $\Sigma 3$ 粒界は電氣的にほぼ不活性であるのに対し、亜粒界は電氣的に活性であることがわかった。なお、PL マッピングの欠陥パターンと結晶方位分布の亜粒界パターンが一致しない部分があるが、これは EBSP 測定の結晶方位角度分解能が 2° までしかなく、それ以下の角度差を有する亜粒界を判別することができないためと思われる。また、緑色の多数のドットパターンは表面の凹凸によるものである。

次に、PL マッピングで黒い四角枠で示した領域を拡大してエッチピット観察を行ったが、PL マッピングの欠陥パターンと同位置に高密度にエッチピットが並んでいることが確認された。 $\Sigma 3$ 粒界と対応する位置にもピット列らしきものが見られたが、ぼやけた直線パターンであることから、エッチピットではなく試料の凹凸によるものと思われる。このことから PL マッピングで観測される黒い筋状の欠陥パターンは亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。

さらに詳細に欠陥の起源を解析するため図 2.5.2 に示す通り、長拡散長領域および低拡散長領域 (欠陥領域) にて PL スペクトル測定を行った。4.2 K における PL スペクトル測定では、長拡散長領域から B の束縛励起子発光のみが観測されたのに対し、欠陥領域からは B の束縛励起子発光に加え、軽度に重金属汚染された転位から発生する D ライン^[9-11]が観測された。これまでの報告で、室温で亜粒界はそのままでは電氣的に大きく活性となることはないが、重金属汚染された場合、電氣的に大きく活性を示すことが知られている。また、転位クラスターは様々な不純物 (特に重金属) の析出サイトとして働くことも知られている^[12, 13]。これらと照らし合わせ、欠陥は転位クラスターにさらに重金属汚染が関与していることがわかった。また、室温の PL スペクトル測定を比較すると、長拡散長領域からバンド端発光のみが観測されたのに対し、欠陥領域からはバンド端発光に加え、低エネルギー側に Deep と示した 0.8 eV 付近にピークを持つ深い準位の発光が観測された。この発光は D ラインとは起源が異なり、酸素析出物に起因する発光であることが知られている^[14-18]。ゆえに、欠陥に重金属だけでなく酸素析出も関与していることが示唆された。

このように、多結晶 Si インゴットにおいて、亜粒界部に発生した高密度の転位クラスターが重金属や酸素などの析出サイトとして働き、基板の品質を大きく低下させていることが明らかとなった。

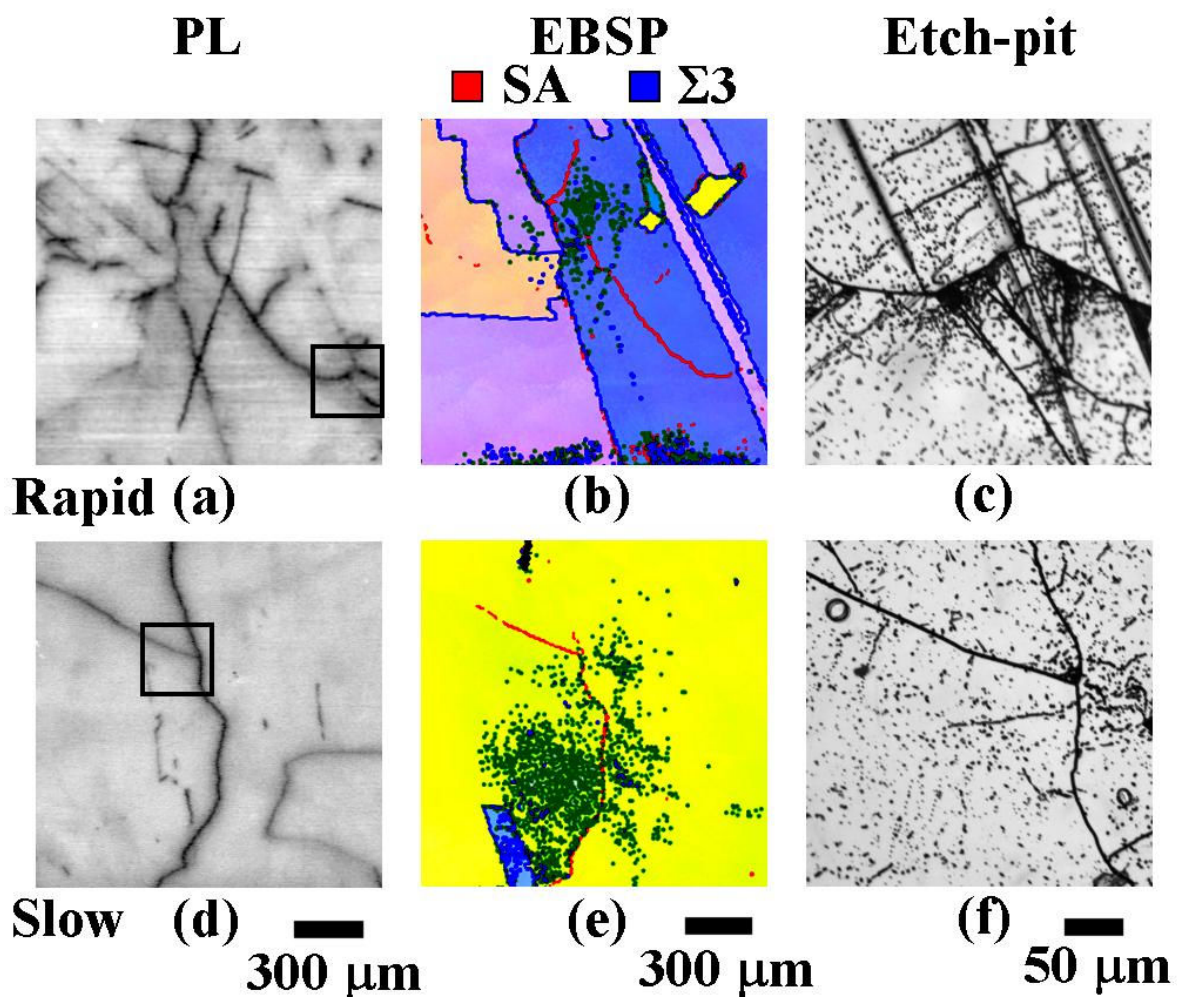


図 2.5.1. PL マッピングと結晶方位分布, エッチピット分布の比較.

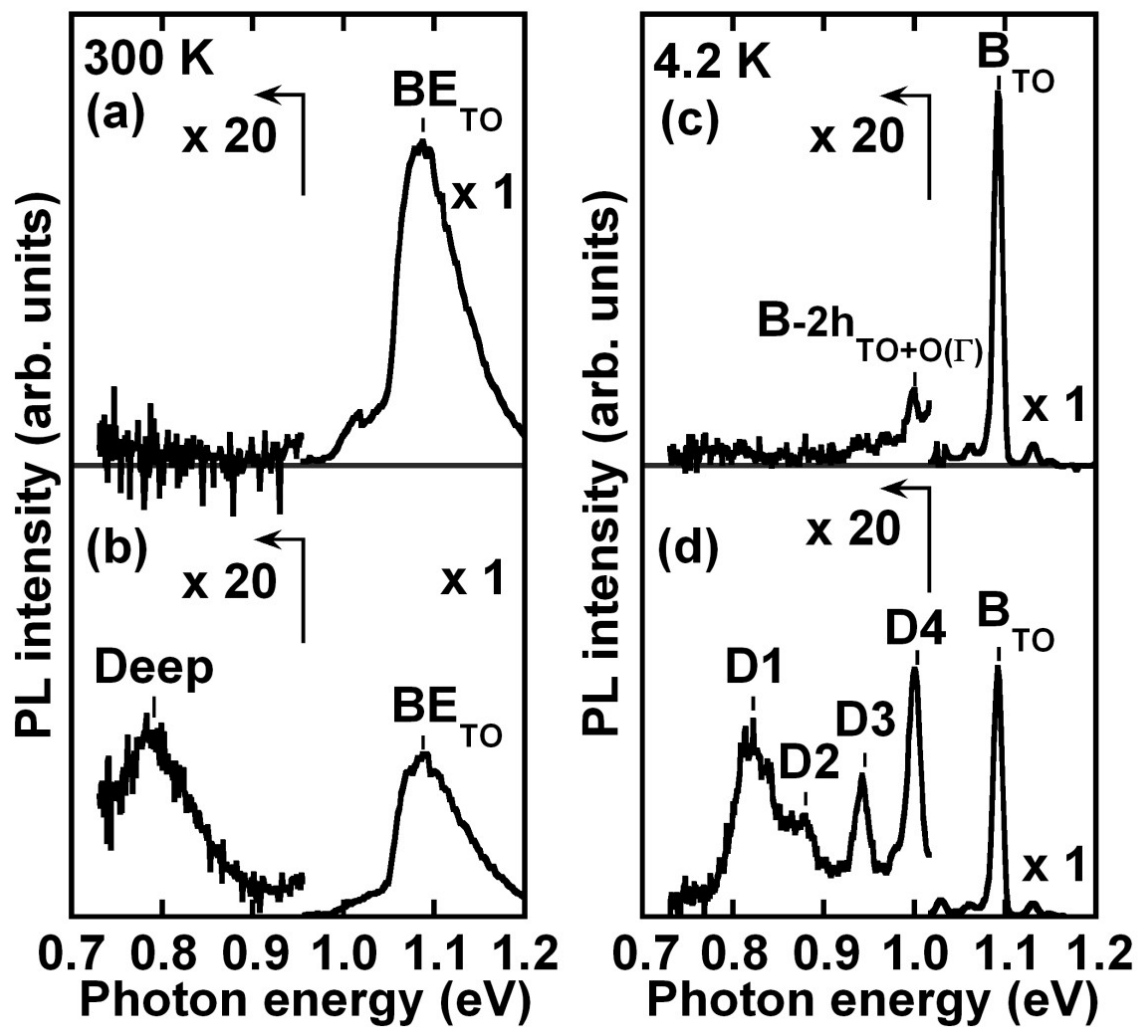


図 2.5.2. 高品質部分と低品質部分における室温および 4.2 K の PL スペクトル.

(上：長拡散長領域，下：短拡散長領域)

2.6 節 まとめ

2.1 節において、多結晶 Si 太陽電池の構造と製法について述べ、多結晶 Si 特有の問題点について言及した。そして多結晶 Si 太陽電池の現状と、研究動向、そして今後の展開についてまとめた。

2.2 節において、PL 法の原理を説明し、PL 法を用いた多結晶 Si 太陽電池の品質評価手法について解説した。また、実際に用いた PL スペクトル測定装置および PL マッピング測定装置について詳細を述べた。

2.3 節において、何が基板品質を低下させているか調べるために多結晶 Si インゴットから切り出した基板を用意し、高空間分解能を有する PL マッピング法によりバンド端 PL 強度の 2 次元分布を調べた。PL マッピングによる評価は少数キャリアライフタイム分布や少数キャリア拡散長分布などの電気特性とよく一致しており、基板の品質を正確に反映していることを確認した。PL マッピングから、インゴット外周部はルツボ不純物の拡散により、上部はインゴット中の不純物の偏析により品質が低下していることが、また、インゴット中央部は高密度に密集した欠陥により大きく品質低下していることが明らかとなった。

2.4 節において、PL マッピングと基板の薄片化を繰り返し、欠陥の 3 次元的な構造を解析した。その結果、欠陥は面状に分布した構造をしており、結晶成長方向に伸びる筒状の形状であることがわかった。これらの欠陥の構造は、結晶成長条件により異なり、低速に凝固したインゴットでは少数の大きい構造の欠陥が発生するが、高速に凝固したものでは小さい構造の欠陥が高密度に集まることがわかった。

2.5 節において、欠陥の起源を突き止めるため、PL マッピングに加え後方散乱電子回折像測定により結晶方位分布を調べた。また、ダッシュエッチングを施しエッチピット観察を行った。その結果、PL マッピングで見られた欠陥は亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。さらに、欠陥部分にて低温 PL スペクトル測定を行い、軽度に重金属汚染された転位から発生する D ラインが観測されたことから、転位にさらに重金属汚染が関与していることがわかった。また、室温の PL スペクトル測定において欠陥部分から酸素析出物に起因する発光が見られ、欠陥に酸素析出も関与していることが明らかになった。

参考文献

- [1] T. Eguchi, T. Hirasawa, I. Yamaga, M. Dhamrin, T. Saitoh and K. Kamisako: Proc. 15th Int. Photovoltaic Sci. Eng. Conf., Shanghai, China (2005).
- [2] S. Nara, Y. Sakaguchi: Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003) p. 1483.
- [3] 高橋勲, 宇佐美徳隆, 野瀬喜太郎, 横山竜介, 藤原航三, 中島一雄, 日本学術振興会第175委員会第4回シンポジウム (2007) p. 23.
- [4] 近藤道雄, 応用物理 **76** (2007) p. 619.
- [5] A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, F. Ferrazza and G. Coletti, “Millisecond Minority Carrier Lifetime in N-Type Multicrystalline Silicon”, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) p. 4952.
- [6] M. Tajima, Z. Li and R. Shimidzu: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) p. L1505.
- [7] D. K. Schroder, Meas. Sci. Technol. **12** (2001) p. R16.
- [8] W. C. Dash, J. Appl. Phys. **27** (1956) p. 1193.
- [9] R. Sauer, J. Weber and J. Stolz, Appl. Phys. A **36** (1985) p. 1.
- [10] V. Higgs, E. C. Lightowers and P. Kightley, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **163** (1990) p. 57.
- [11] M. Kittler, W. Seifert, T. Arguirov, I. Tarasov and S. Ostapenko, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **72** (2002) p. 465.
- [12] S. A. McHugo, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) p. 1984.
- [13] T. Buonassisi, M. Heuer, O. F. Vyvenko, A. A. Istratov, E. R. Weber, Z. Cai, B. Lai, T. F. Cizek and R. Schindler, Physica B **340-342** (2003) p. 1137.
- [14] M. Tajima, M. Tokita and M. Warashina, Mater. Sci. Forum. **196-201** (1995) p. 1749.
- [15] Y. Kitagawara, R. Hoshi and T. Takenaka, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) p. 2277.
- [16] I. Tarasov, S. Ostapenko, C. Haessler and E.-U. Reisner, Mater. Sci. Eng. B **71** (2000) p. 51.
- [17] S. Ostapenko, I. Tarasov, J. P. Kalejs, C. Haessler and E.-U. Reisner, Semicond. Sci. Technol. **15**, (2000) p. 840.
- [18] M. Inoue, H. Sugimoto, M. Tajima, Y. Ohshita and A. Ogura, Proc. 12th International Conference on Defects-Recognition Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, Germany (2007) p. 61.

第3章 太陽電池の高速品質評価法の開発

3.1 節 太陽電池の品質評価法

・太陽電池の特性

太陽電池は光起電力効果を利用し、光エネルギーを電気エネルギーに変換する電子デバイスである。一般的な太陽電池は、図 3.1.1 に示すように p 型と n 型の半導体を接合した構造を持つ pn 接合型ダイオードである。半導体のバンドギャップよりも大きなエネルギーの光が入射すると、電子が光のエネルギーを吸収し励起状態に遷移し、半導体内に過剰なキャリア（電子やホール）が発生する。発生した電子やホールは pn 接合の内蔵電界によってそれぞれ逆方向に加速され、電極に達することで電力として取り出すことができる。

太陽電池の等価回路は図 3.1.2 に示すようにダイオードと電流源、並列抵抗 R_{sh} 、直列抵抗 R_s からなる。光照射により光電流 I_{ph} が発生し電源として動作する。光照射時の電流電圧特性を同図に示したが、電流電圧特性を式で示すと次のようになる。

$$I = I_{ph} - I_0 \left[\exp \left\{ \frac{q(V + R_s I)}{nkT} \right\} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (\text{式 3.1.1})$$

(I_0 : 逆方向飽和電流, q : 電気素量, V : 電圧, n : 理想ダイオード因子, k : ボルツマン定数, T : 温度)

同図で P_{max} と示した点が最大電力動作点を表し、灰色で示した長方形の面積が大きいほど最大電力が大きな太陽電池ということになる。また、 P_{max} における電流電圧をそれぞれ I_{max} , V_{max} として、短絡時の電流を I_{sc} 、開放時の電圧を V_{oc} とすると、電流電圧特性の曲線の矩形度を表す曲線因子 FF は

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (\text{式 3.1.2})$$

と表され、太陽電池の光電変換効率 η は下記の式で記述される。

$$\eta = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad (\text{式 3.1.3})$$

このように、太陽電池の変換効率改善のためには V_{oc} , I_{sc} , FF をそれぞれ向上させることが必要となる。そのため、これらのパラメーターが太陽電池の品質を評価する指数として用いられている。FF 向上のためには式 3.1.1 で R_{sh} をより大きく、 R_s をより小さくする必要がある。 I_{sc} の向上のためには光の吸収量を増加させる必要がある。また V_{oc} の増大のためにはバンドギャップを大きくしたり、 I_{sc} の向上にも関係するが、発生したキャリアの消失を抑制する必要がある。

これらの電氣的特性をミクロな視点で見ると、発生したキャリアが損失なく電極に到達することが変換効率増大に重要である。そこで、光照射で発生した少数キャリアのライフタイムや拡散長といったパラメーターが太陽電池セルおよび太陽電池基板の品質評価に用いられている。また、少数キャリアの量とバンド端 PL やバンド端 EL などの発光強度が比例することから、光学的測定も品質評価に用いられている。

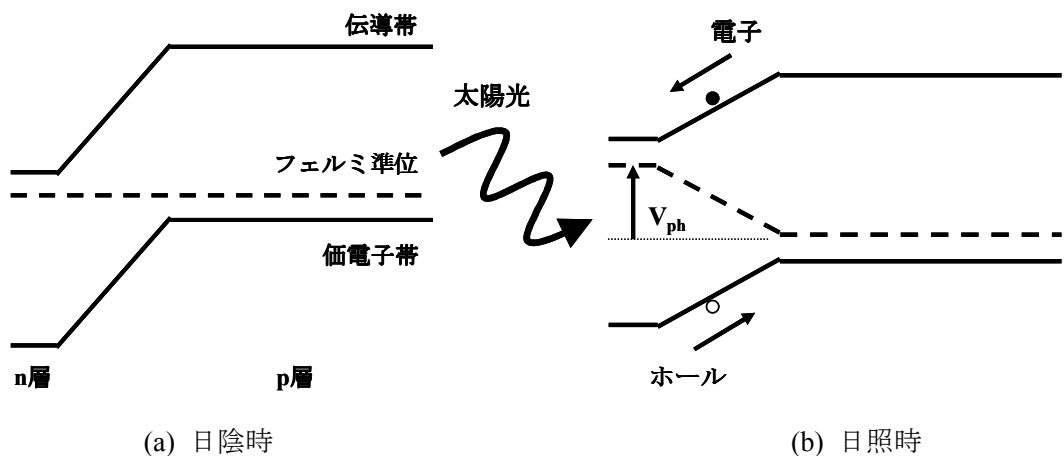


図 3.1.1. 太陽電池の動作原理.

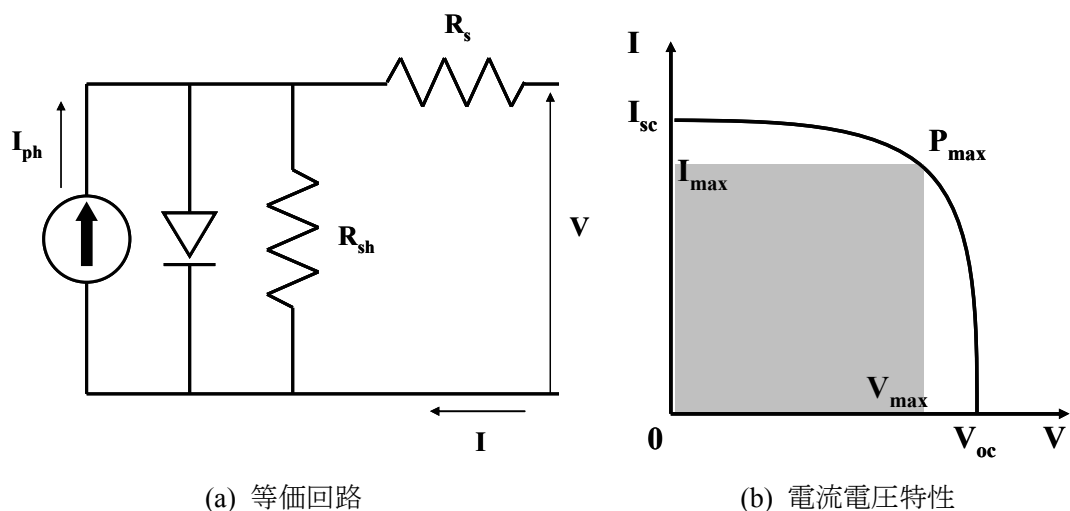


図 3.1.2. 太陽電池の等価回路と電流電圧特性.

・太陽電池の品質評価手法

太陽電池の高品質化のためには、品質を劣化させている要因がどのようなもので、どこにあるのか、それがどの段階で発生するのか検査する技術が必要である。つまりインゴットやブロックの状態から基板、太陽電池セル、モジュールに至るまで各製造工程における品質をミクロンオーダーの細密さを持って評価できる手法が求められる。また、大量の試料を評価するためには、秒オーダーの検査速度が要求される。さらに評価が試料の特性に影響することや、生産性を損ねることを避けるため、評価法は非破壊・非接触かつ特別な前処理を必要としないことが要求される。

太陽電池の品質を評価する主な手法を表 3.1.1 にまとめる。現在、太陽電池の評価は主に電流電圧特性などの電気特性で評価されているが、太陽電池セル化したものでしか評価できず、セルのどの部分が悪いのかといった空間分解能を上げた評価を行うことができない。

空間分解能が高く、高速な評価法として近年 EL イメージング法^[1]が注目されているが、セル化したものにしか適用できないという問題がある。セル化前の基板を評価する手法としてマイクロ波光導電減衰 (μ -PCD) 法や表面光起電圧 (SPV) 法などがあるが、測定時間が試料 1 枚あたり数 10 分と長く、空間分解能も最高で数 mm 程度と不十分である。また、 μ -PCD 法はヨウ素エタノール処理^[2]などの表面パッシベーション処理が必要であり、SPV 法では数 mm の厚い基板が必要である。高速な評価法としては擬定常光伝導度法 (QSSPC) 法^[3]が実用されており、試料 1 枚あたり 1 秒以下で品質を評価することが可能だが、空間分解測定ではないため試料全体の平均的な特性を知ることしかできない。また μ -PCD 法と同様に表面パッシベーション処理が必要である。空間分解能が非常に高く、特別な処理を必要としない手法として PL マッピング法^[8]があるが、やはり測定時間が長いという問題がある。このように、従来法には現在の太陽電池産業の要求を満たす評価手法はなく、革新的な評価技術が渴望されている。

そこで我々は上記すべての要求を満たす評価法の開発を行った。本研究で開発した PL イメージング法は空間分解能 100 μ m 程度で、かつ測定時間は試料 1 枚あたり数秒の高速性を有する。さらにデバイス構造を持たない基板の評価にも適応可能で、特別な要件を必要としない画期的な手法である。なお我々と時を同じくして、他のグループも PL イメージング法の開発を行っている^[4]。

表 3.1.1. 太陽電池の評価手法.

評価手法	測定時間	空間分解能	測定対象	その他
電流電圧特性	数秒	平均値のみ	セルのみ	—
EL イメージング法	数秒	100 μ m 程度	セルのみ	—
μ -PCD 法	約 20 分	1~2 mm	基板, セル	要表面パッシベーション
SPV 法	約 30 分	2~5 mm	基板	要数 mm 厚基板
QSSPC 法	1 秒	平均値のみ	基板, セル	要表面パッシベーション
PL マッピング法	約 20 分	1~100 μ m	基板, セル	—
PL イメージング法	数秒	100 μ m 程度	基板, セル	—

3.2 節 PL イメージング法の原理及び測定装置

PL イメージング法は、一様な光を試料全面に照射し、発生した PL 像の写真をとるという非常にシンプルな手法である。PL イメージング測定装置の概略を図 3.2.1 に示す。励起光としては高出力 LED アレイを用い、励起光に僅かに含まれる長波長成分はショートパスフィルタにて遮断する。試料から発生した PL はバンドパスフィルタで選別し、近赤外領域に感度を持つ冷却 CCD カメラにて PL 像を撮像する。これまで特に Si などの間接遷移半導体の PL は非常に微弱な信号であるため CCD カメラでの撮影は非常に困難であり、レーザーを用いた強励起と高感度な Ge 検出器や光電子増倍管などの検出器を用いることで測定が行われていた。近年、非常に高感度かつ低雑音で近赤外領域に感度を持つ冷却 CCD カメラが開発されたことと、高強度な LED が開発されたことなどの技術革新によって PL イメージングが可能となった。

本手法はコンパクトな装置構成であり、非破壊・非接触で、100 万画素の高空間分解能にて、1 枚あたり 1 秒以下の測定時間で試料を評価できるため、太陽電池製造ラインに組み込み可能である。さらに、太陽光と同程度の低励起でも測定が行えるので、太陽電池動作時の特性を測定することができるという利点がある。

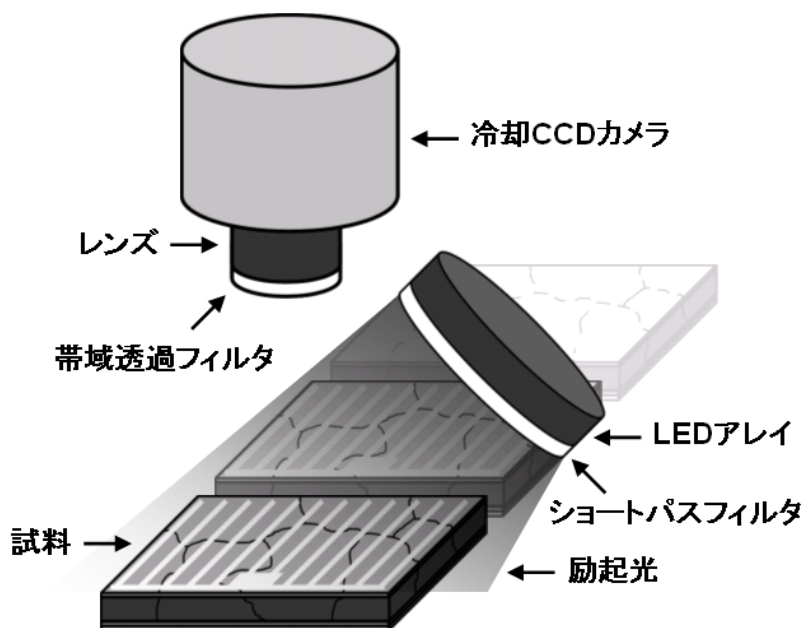


図 3.2.1. PL イメージング測定装置。

本研究で開発した PL イメージング装置の詳細を示す。装置の基本的な構成は 3.2.1 に示した通りである。実際の装置も図 3.2.2 に示すような非常に簡便なシステムである。装置の主要部分の大きさは縦 40 cm x 横 40 cm x 高さ 80 cm 程度で非常にコンパクトであり、どこに持っていても評価ができるように可搬式となっている。

装置構成は順に PL 検出系が冷却 CCD カメラ，カメラ用レンズ，バンドパスフィルタ，励起光源系がハイパワーLED アレイ，コリメーターレンズ，ショートパスフィルタ，ペルチェクーラー，冷却ファン，周辺系が可搬式暗室，空調，カメラ台，試料台，光源支持用フレキシブルアーム，ノート PC，電源からなっている．このような装置で最大 20 cm 角までの試料を評価可能とした．

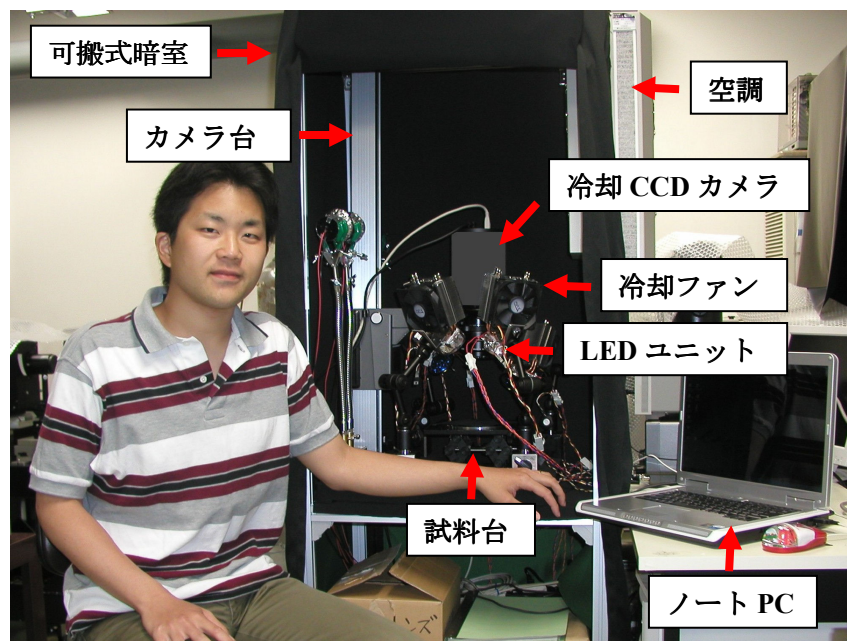


図 3.2.2 作製した PL イメージング装置.

<PL 検出系>

・冷却 CCD カメラ

PL 検出用の冷却 CCD カメラはプリンストン・インスツルメンツ社製 CCD 検出器 PIXIS 1024 BR を用いた．CCD はチップサイズ 13.3 mm 角，1024 x 1024 ピクセルで，3 段ペルチェ素子により -75°C まで電子冷却されるため非常に低ノイズである．本 CCD は，図 3.2.3 に示すように 400～1000 nm 程度まで幅広い波長感度を持っている．また，CCD の種類は Front illuminated (F) 型，Back illuminated (B/BUV) 型，Back illuminated deep depletion (BR) 型などがあるが，同図に示すように波長感度は大きく異なる．本実験で測定対象とする GaAs 系多接合太陽電池の PL スペクトルは 600～900 nm 程度の波長を有するので問題はないが，Si 太陽電池や CIS 系太陽電池の PL は 1000～1200 nm 程度の波長を有するので，CCD は近赤外に検出感度を持っている必要がある．そのため本研究では，近赤外の検出感度が優れる BR 型の CCD を用いた．

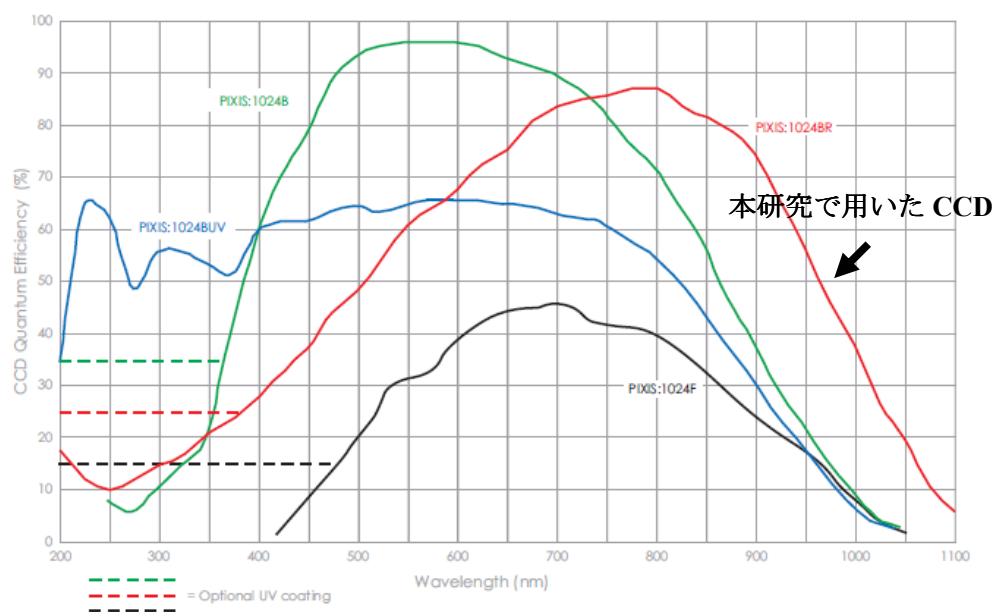


図 3.2.3. CCD の波長感度特性.

・カメラ用レンズ

CCD カメラに搭載するレンズは市販のマシンビジョン用レンズを用いた。レンズによって画角が決まり、画角内を CCD にて 1024 x 1024 に分解して測定するので、理論上の空間分解能が決まってしまう。また、試料から発生した微弱な PL をできる限りレンズで集め、CCD 上に合焦させる必要がある。そのためにはなるべく大きい口径のレンズを用い、さらに試料にできる限り近接した状態で、ピントがあう必要がある。つまりレンズの性能では、F 値が小さいことが望まれる。ただし、焦点距離が小さくなると画角が広がり画像の歪みが大きくなるので、歪みの小さなものを選ぶ必要がある。また、CCD サイズが 13.3 mm 角があるので、その対角線にあたる 18.8 mm 以上のイメージサークルをもつレンズでなくてはならない。さらに、1200 nm 程度までの近赤外光を透過させなくてはならないので、レンズに施されている反射防止コートが近赤外光を透過させる特性でなくてはならない。

以上を勘案して、本研究の測定対象に最適なレンズを選別した結果、ペンタックス社製ライセンサ用レンズ YF3528 (F=2.8, f=35 mm), YF5028 (F=2.8, f=50 mm), フジノン社製マシンビジョンレンズ CF25HA-1 (F=1.4, f=25 mm) を導入し、画角に応じて適宜使い分けることとした。

・バンドパスフィルタ

PL イメージング法のキーポイントとなるのがカメラレンズ前に設置するバンドパスフィルタである。発生する PL は非常に微弱であるので、所望の発光以外はすべての光をカットしなくてはならない。また、励起光と PL の波長が近い場合も両者を分離するためには急峻な立ち上がり、立ち下りをもつフィルタ特性としなくてはならない。また、励起光が散乱しレ

レンズに入ることや、散乱した励起光がガラスフィルタに吸収され、フィルタ自身から蛍光が発生することを避けるために、フィルタ最前面に励起光を反射するコーティングをする必要がある。さらに、イメージングではフィルタへの光の入射角が 0° ではなく、場合によってはかなり大きくなるため、角度ずれに対する特性の変化も考慮する必要がある。以上の条件を考慮して、各試料から発する PL に最適なバンドパスフィルタを日本真空光学社に特注し用意した。多結晶 Si 太陽電池用としては 1000~1200 nm の光を透過するバンドパスフィルタを作製した。

<励起光源系>

・ハイパワーLED アレイ

励起光源としてハイパワーLED を用いた。波長 500 nm と 740 nm の 2 種類の LED を複数接続してアレイ状とし、広範囲の領域を均一に照射できるようにした。

波長 500 nm の LED はフィリップス社製のハイパワーLED Luxeon V star (cyan) で、一灯あたり定格電力 4.8 W で 470 mW の光出力を持っている。発光スペクトルは図 3.2.3 に示す通りである。この LED を 7 個直列に接続したものを 1 ユニットとして、4 ユニット合計 28 個をアレイ状とした。この LED アレイは Si 太陽電池、GaAs 系多接合太陽電池の InGaP 層、CIS 系太陽電池の CdS 層の励起光源として用いた。

波長 740 nm の LED はアルワン電子製のハイパワーLED L740-66-60 で、一灯あたり定格電力 5.4 W で 1000 mW の光出力を持っている。発光スペクトルは図 3.2.5 に示す通りである。この LED 1 つで 1 ユニットとして、4 ユニットを用意した。この LED アレイは GaAs 系多接合太陽電池の GaAs 層、CIS 系太陽電池の CIGS 層の励起光源として用いた。

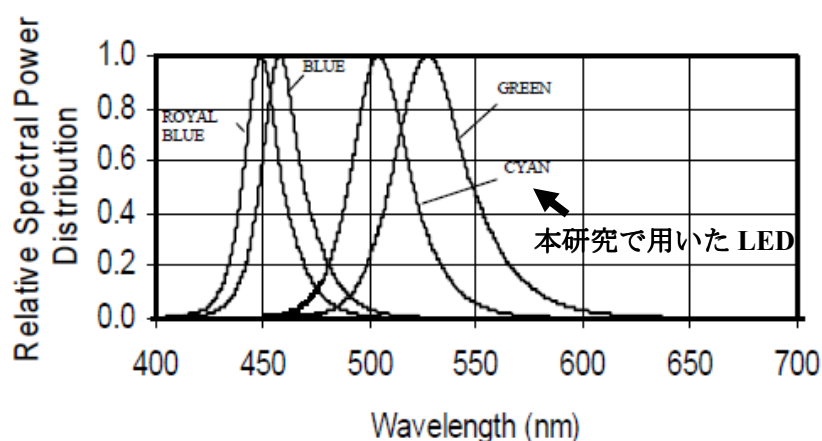


図 3.2.4. フィリップス社製 LED の発光スペクトル。

本研究で用いた LED

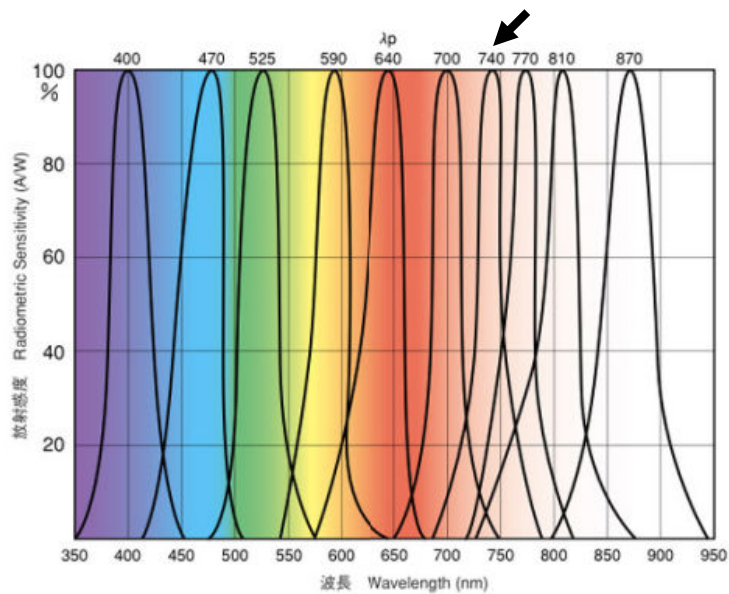


図 3.2.5. アルワン電子社製 LED の発光スペクトル.

・ コリメーターレンズ

励起光源の LED はそのままでは点光源と同様，光の指向性が広く，特定の範囲だけを高強度に照らすことには不向きである．そこで指向性を絞るためのレンズが高い励起光密度を得るために重要となる．本研究で用いた LED には専用のコリメーターレンズが市販されており，それらを用いて励起光の損失を最小限にて指向性を絞ることができる．フィリップス社製の LED に対しては純正コリメーターレンズ LXHL-NX05 を用い，指向性を $\pm 5^\circ$ にまで狭めた．また，アルワン電子製の LED に対しても純正のコリメーターレンズを用いて指向性を $\pm 13^\circ$ にまで狭めた．各レンズの外観を図 3.2.6 に示すが，レンズはプラスチック製で LED1 灯ごとに 1 つずつ設置した．



(a) フィリップス社製 LED 用 (約 20 mm ϕ) (b) アルワン電子製 LED 用 (約 40 mm ϕ)

図 3.2.6. コリメーターレンズ外観.

・ショートパスフィルタ

励起光源の LED からは主発光以外に非常に微弱ながら長波長成分が発生する．試料から発生する PL も非常に微弱であるため，励起光源に含まれる僅かな長波長成分が信号に混在してしまうと評価が行えなくなってしまう．そこで，励起光源の主発光は透過するが長波長成分はカットするためのショートパスフィルタが必要になる．フィルタの特性としては，励起光と PL の波長が近い場合，バンドパスフィルタ同様に急峻な立ち上がりをもつフィルタ特性としなくてはならない．また，入射角度ずれに対する特性の変化も考慮する必要がある．以上の条件を考慮して，各励起光源に最適なショートパスフィルタを日本真空光学社に特注し用意した．波長 500 nm の LED 用にはカット波長 600 nm の，波長 740 nm の LED にはカット波長 780 nm のショートパスフィルタを作製した．ショートパスフィルタは LED アレイとコリメーターレンズの前面に設置し，各 LED ユニットに 1 枚ずつ配置した．反射型フィルタを用いているので，反射光が LED ユニット外部に漏れないように遮蔽した．

・ペルチェクーラー

波長 500 nm の LED は発熱量が多いので，能動的に冷却する必要がある．そこで，冷却にフジタカ社製のペルチェ電子冷却素子 FPH1-12708M を用いた．1 つあたり 77.1W の冷却能力を備え，励起光源 1 ユニットに対し 1 つ設置した．LED とペルチェ素子，冷却ファンはそれぞれサンハヤト社製の放熱用両面テープ HF-S43 にて接続した．

・冷却ファン

ペルチェ素子により波長 500 nm の LED ユニットから取り出された熱は冷却ファンによって外部に放出する必要がある．そのため，冷却性能に優れる CPU 冷却用ファンを用いた．なるべく軽量で，測定の邪魔にならない形状のファンを用いるため，ヒートシンク自体が斜めに傾いているという特徴をもつサイズ社製の冷却ファン KATANA を用いた．大きさは 98 x 96 x 130 mm で，重さは 300 g である．冷却対象を接続するヘッド部とヒートパイプは熱伝導性に優れる銅製で，ヒートシンクはアルミ製となっており軽量化が図られている．冷却ファンも励起光源 1 ユニットに対し 1 つ設置した．また，740 nm の励起光源は発熱量が小さいので，小型のヒートシンクのみを設置した．

<周辺系>

・可搬式暗室

PL イメージング測定において、PL 以外の光が混在するとバックグラウンドの増加を招くため、暗闇で測定をする必要がある。そこで、小型の可搬式暗室を作製し、測定装置を内部にすべて納めた。これにより、どこにおいても暗闇で実験をすることが可能となった。暗室の暗幕には遮光性能が極めて優れている、シグマサイバーテック社製 遮光シート スーパーブラック IR を用いた。本シートは、ポリウレタン樹脂で出来た対摩耗性を有する光吸収用スウェードフィルムで、連続微細多孔質で表面積が大きいので、250～2500 nm まで分光反射率 1.6 %以下を有する。また、光を散乱させるタイプではなく吸光タイプなので、乱反射が少なく高感度センサー周りの迷光カットに有用である。

・空調

小型の可搬式暗室内に励起光源および冷却 CCD カメラから発せられる熱が籠ってしまい、それに伴う温度上昇が、CCD 素子の受光感度を不安定にするなど、測定に影響してしまうので、暗室内を常に一定の温度に保持する必要がある。そこで、遮光性は保ったままでコンパクトかつ十分な冷却性能を持った空調を設置した。空調は日東工業株式会社製の電子クーラーPCA-20 で 200 W の冷却性能を有する。

3.3 節 単結晶・多結晶 Si 太陽電池の品質評価

・単結晶 Si 太陽電池セルの評価

単結晶 Si 太陽電池に対し PL イメージング測定を行った結果を図 3.3.1 に示す。試料は宇宙用の単結晶 Si 太陽電池で、高品質なセルである。励起光強度約 50 mW/cm^2 において空間分解能は $50 \text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間 1 秒にて測定した結果であるが、高空間分解能かつ高速に PL 像が得られている。PL 強度の低い黒い直線パターンは表面グリッド電極であり、その部分は光が透過しないため影となって表れている。結晶性の面内均一性は非常に良好で品質の高いセルであることがわかる。なお、外周部で弱冠 PL 強度が減少しているのはエッジ部分における表面再結合の影響と思われる。

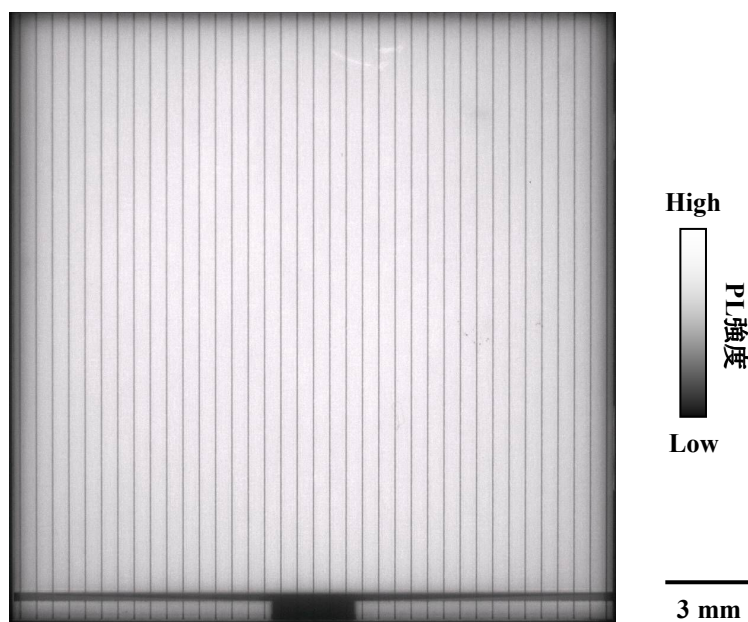


図 3.3.1. 単結晶 Si 太陽電池の PL 像。

さて、宇宙用太陽電池にとって放射線の劣化評価は非常に重要である。そこで、PL イメージング法を用いて宇宙用単結晶 Si の放射線劣化評価を行った結果を図 3.3.2 に示す。4 枚の PL 像は空間分解能 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間 10 秒にて測定したものである。また図 3.3.3 に、それぞれのセルの規格化した平均 PL 強度と電気特性（変換効率の規格値、 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF、 P_{max} ）との比較を示す。まず、電子線の照射に伴い PL 強度が劇的に減衰しているのがわかり、電子線照射に伴い結晶性が劣化していることが一目瞭然である。電気特性との相関も非常によく取れており、特に V_{oc} の劣化を PL 強度が反映している。また、PL イメージングにより電気特性からは窺い知れない 2 次元的な劣化の様子が取得できたが、セル全体が一様に劣化しているということが確かめられた。

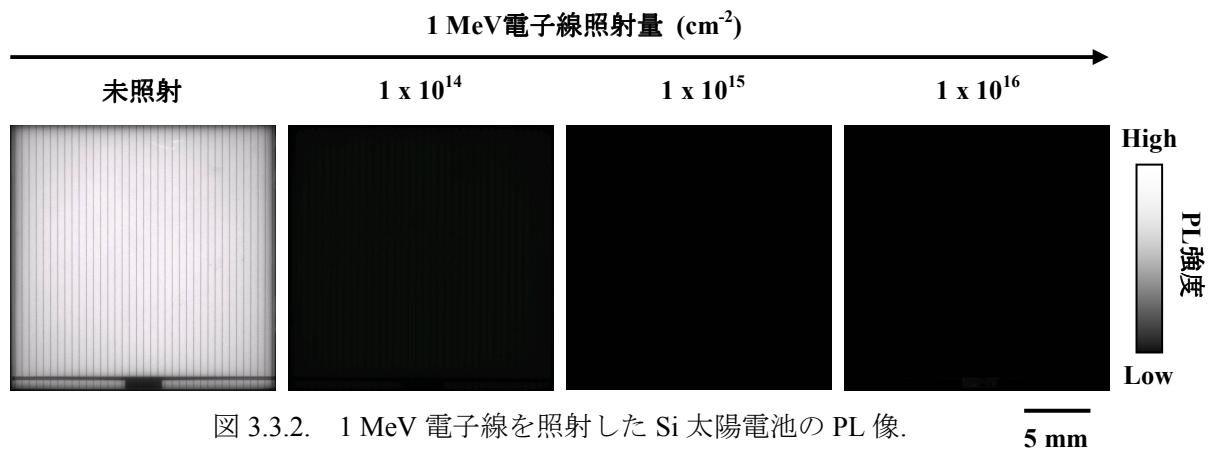
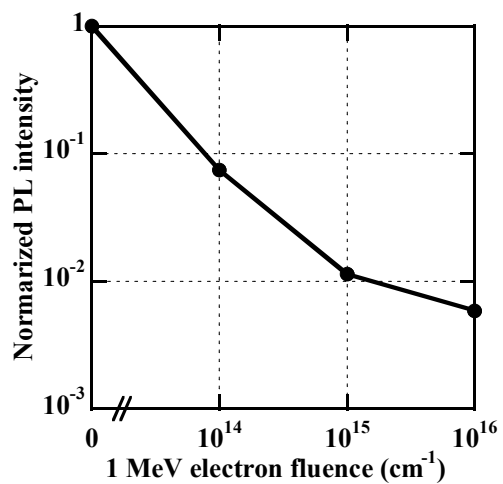
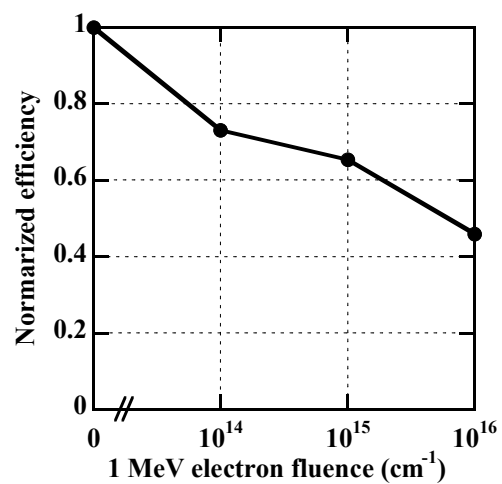


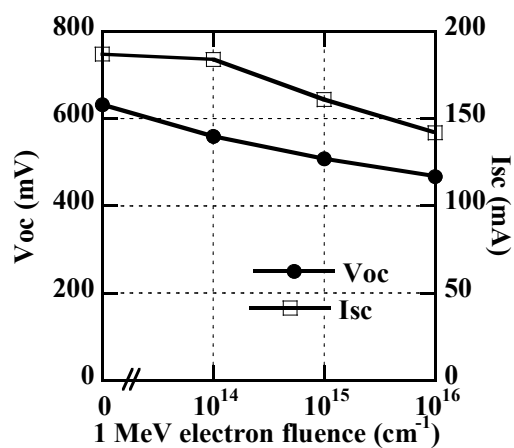
図 3.3.2. 1 MeV 電子線を照射した Si 太陽電池の PL 像.



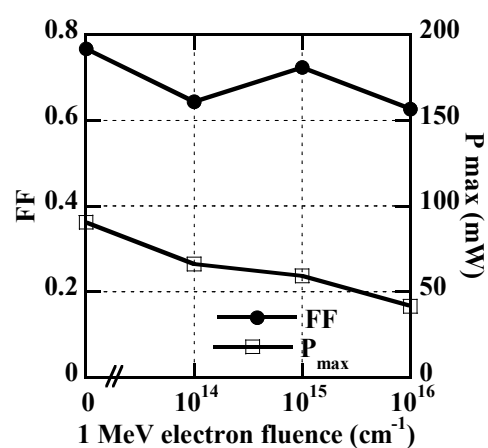
(a) 平均 PL 強度の変化



(b) 変換効率の変化



(c) V_{oc} と I_{sc} の変化



(d) FF と P_{max} の変化

図 3.3.3. 電子線照射による PL 強度と電気特性の変化.

・多結晶 Si 太陽電池セルの評価

多結晶 Si 太陽電池に対し PL イメージング測定を行った結果を図 3.3.4 に示す．空間分解能 70 μm ，測定時間 1 秒にて鮮明な PL 像が得られた．単結晶 Si 太陽電池と同様に表面グリッド電極部は影として表れているが，それ以外にもランダムな黒い筋状のパターンが見られる．これは多結晶太陽電池内に存在する結晶欠陥の分布を反映している．PL 強度が低いものほどキャリアがその欠陥で消失していることを表し，多結晶 Si 太陽電池では電氣的に活性な欠陥が多数存在するため，効率が低下しているというのがわかる．また，エッジ部分で PL 強度が低下しており，エッジ部の表面再結合が影響していることも確かめられた．

また，太陽電池の表面テクスチャ構造が PL 像に影響するかどうか調べるため，表面テクスチャ構造のあるものとないものを比較したが，どちらも像がぼやけることはなく，鮮明な PL 像が得られることがわかった．テクスチャ構造がある場合，励起光の吸収量が多くなるので，PL 強度が高くなると考えられるが，今回はもともとの基板の品質および抵抗率が異なる試料を比較したので，光吸収効果を確かめることはできなかった．

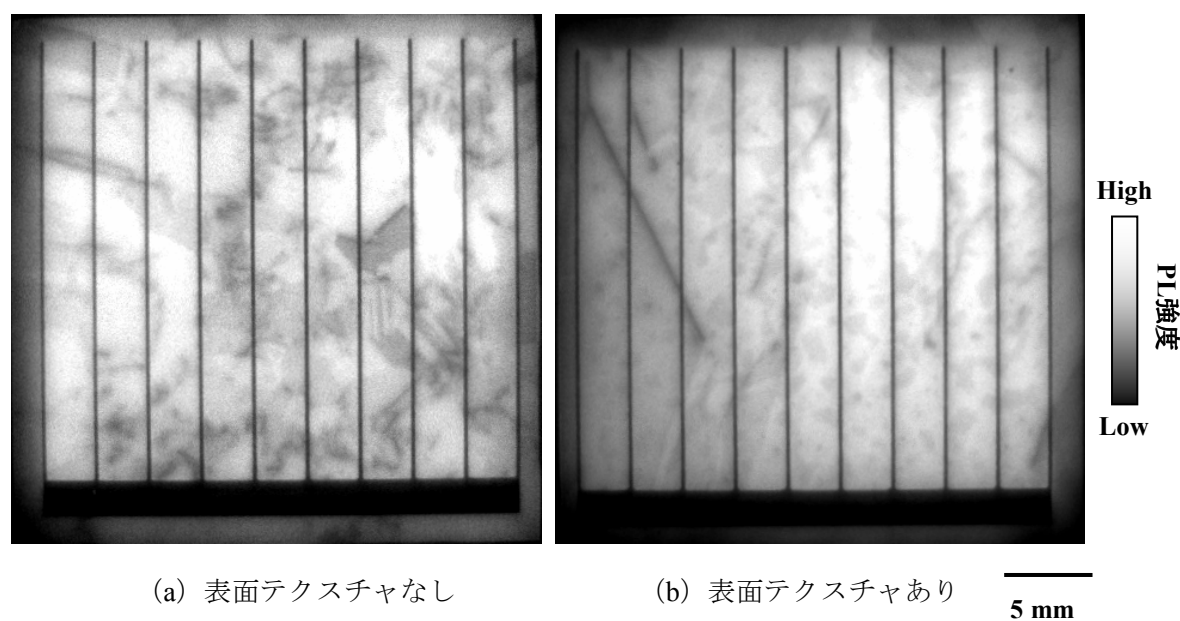


図 3.3.4. 多結晶 Si 太陽電池の PL 像.

さて，太陽電池を高空間分解能かつ高速に品質評価する手法としてもう 1 つ EL イメージング法が知られているが，本 PL イメージング測定装置でも励起光を当てずにセルに順方向電流を流すことで EL 像を撮影することが可能である．そこで，EL イメージング法と PL イメージング法でどのような違いが表れるかを調査した結果を図 3.3.5 に示す．両者とも結晶欠陥の分布は完全に一致しているが，発光強度の高い部分の分布が異なっているのがわかる．PL 像では試料全体が比較的一様な強度であるのに対し，EL 像では電極付近で発光強度

が増加している．これは，試料水平方向の直列抵抗の影響であると考えられる．前章で述べた太陽電池の等価回路を用いて図 3.3.6 に示すような簡単なモデルを考えるとわかり易いが，EL イメージング法では電極からキャリアを注入するため，水平方向にキャリアが拡散するうちに直列抵抗成分によって電圧降下が生じ，電極から遠ざかるにつれて EL 強度が減少すると考えられる．それに対して，PL イメージング法ではキャリアは試料全体に一様に注入されるので，上記のような効果生じなかったと考えられる．このことから，EL イメージング法では基板の品質に直列抵抗成分の影響が含まれてしまうが，PL イメージング法では純粋に基板の品質を評価できるということが確かめられた．また，逆に両者を比較することで，EL イメージングの結果から直列抵抗成分の影響のみを取り出すことも可能であるということが示唆された．

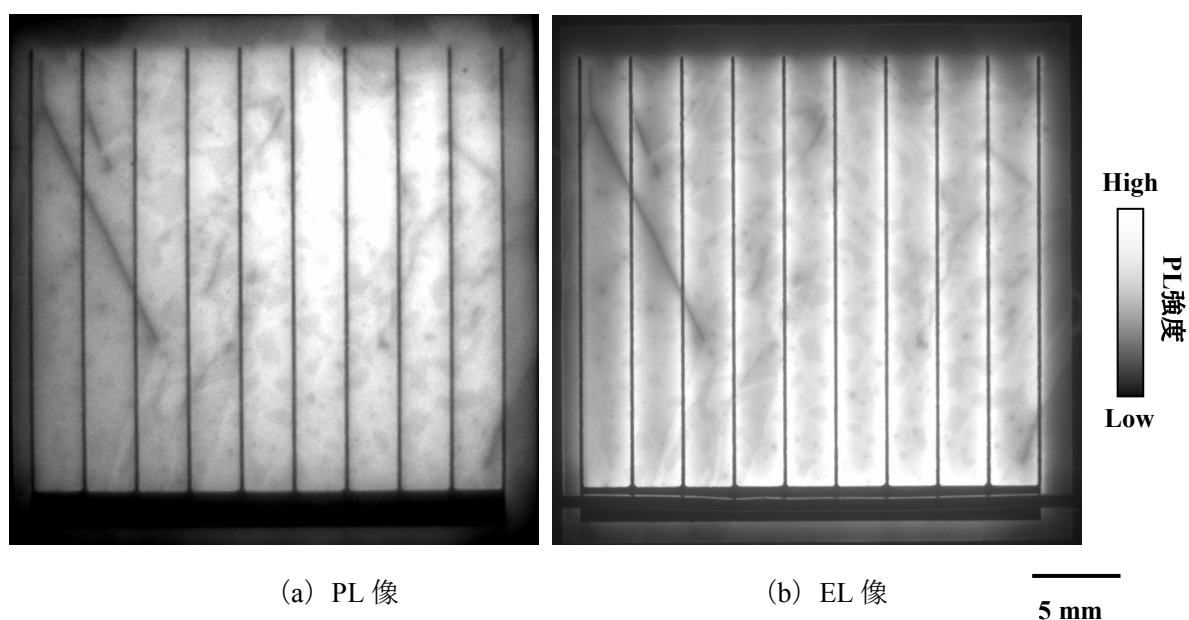


図 3.3.5. 多結晶 Si 太陽電池の PL 像と EL 像の比較.

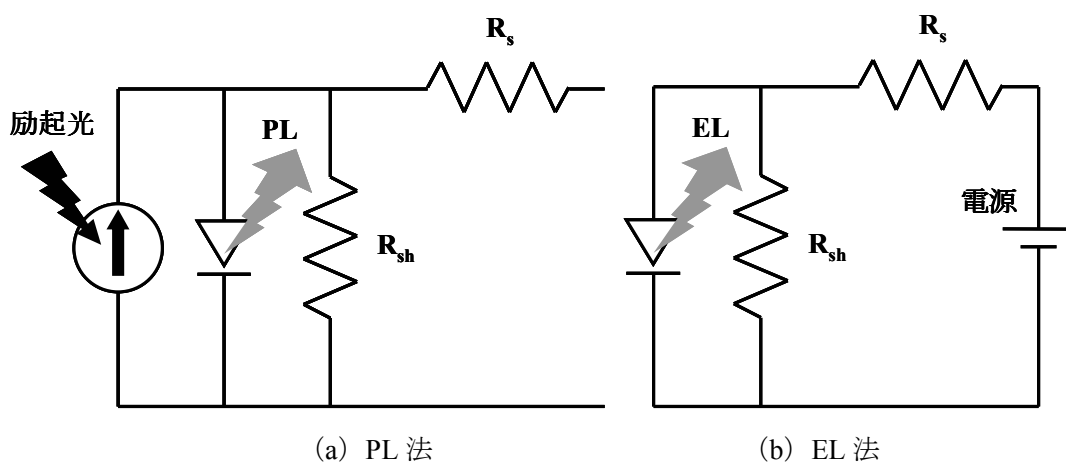


図 3.3.6. PL 法と EL 法における直列抵抗 R_s の影響.

3.4 節 多結晶 Si 太陽電池用基板の品質評価

PL イメージングの利点は電極付の太陽電池の状態だけでなく、デバイス構造を有していない基板の状態でも適用可能であることである。そこで、実証のため、デバイス構造を持たない太陽電池用多結晶 Si 基板の評価を試みた。試料は P 型の基板で PN 接合は形成していないが、窒化膜 (SiN) による表面パッシベーションが施されている。また、同基板は P ゲッターリングなどの品質改善プロセスを行う前の基板である。

図 3.4.1 に SiN 膜付多結晶 Si 基板の PL 像を示す。試料が 10 cm 角とやや大きめであるので、照射する光の均一性を重視し、励起光強度は低めの約 10 mW/cm^2 において測定したが、空間分解能 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間 5 秒にて鮮明な PL 像が得られた。この試料ではエッジ部分で PL 強度の減衰が見られ、中心部分にも結晶欠陥に起因する黒い筋状のパターンが複数見られた。

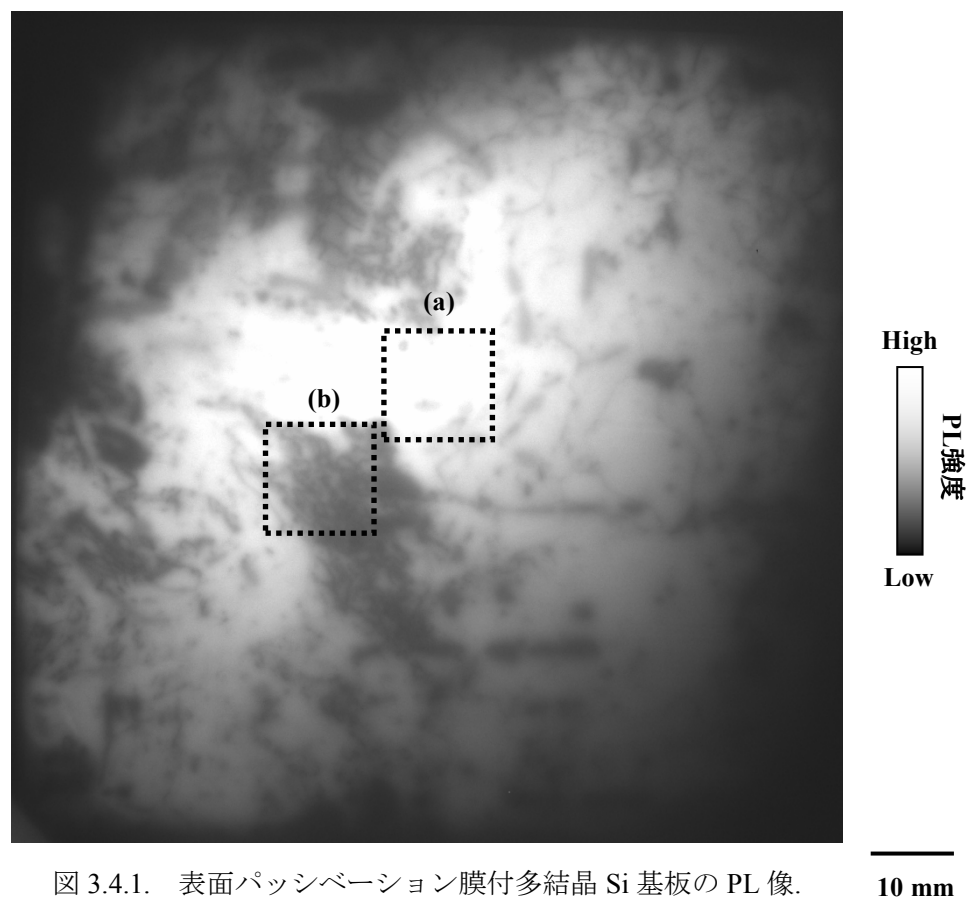


図 3.4.1. 表面パッシベーション膜付多結晶 Si 基板の PL 像.

10 mm

また、イメージング法はレンズを変更し視野を変えるだけで、空間分解能を上げることができる。図 3.4.1 と同じ試料にて、レンズを交換し視野を狭くして、PL 強度の高い部分（図中 (a)）と低い部分（図中 (b)）をそれぞれ撮影した結果を図 3.4.2 に示す。視野が狭くなり空間分解能は $15 \text{ }\mu\text{m}$ と高くなったが、CCD に入る光量が減るので測定時間は 30 秒と少し

長くなっている。PL 強度の高い部分では拡大しても目立ったパターンは見られないのに対し、低い部分では高密度に密集する網目状の黒い筋状パターンが観測された。これらはこれまでの研究で、顕微 PL マッピングにおいて観測されているパターンと同様であり、転位クラスターに起因するものであるとわかっている。以上より、高倍率においても秒オーダーで、像がぼやけることなく高分解 PL 像を取得できることが実証された。10 μm 程度の空間分解能にてミクロな領域の結晶性を評価する手法は PL マッピング法や電子線誘起電流法などがあるが、すべてレーザーや電子線を走査して測定するタイプの測定であり、測定に数十分以上かかっていた。秒オーダーで評価可能な本手法は、このような高分解能評価においても非常に有用であると思われる。また、本手法はマクロな評価もミクロな評価も同じ装置で行うことができ、徐々に倍率を上げていくことで場所の特定も容易という利点もある。

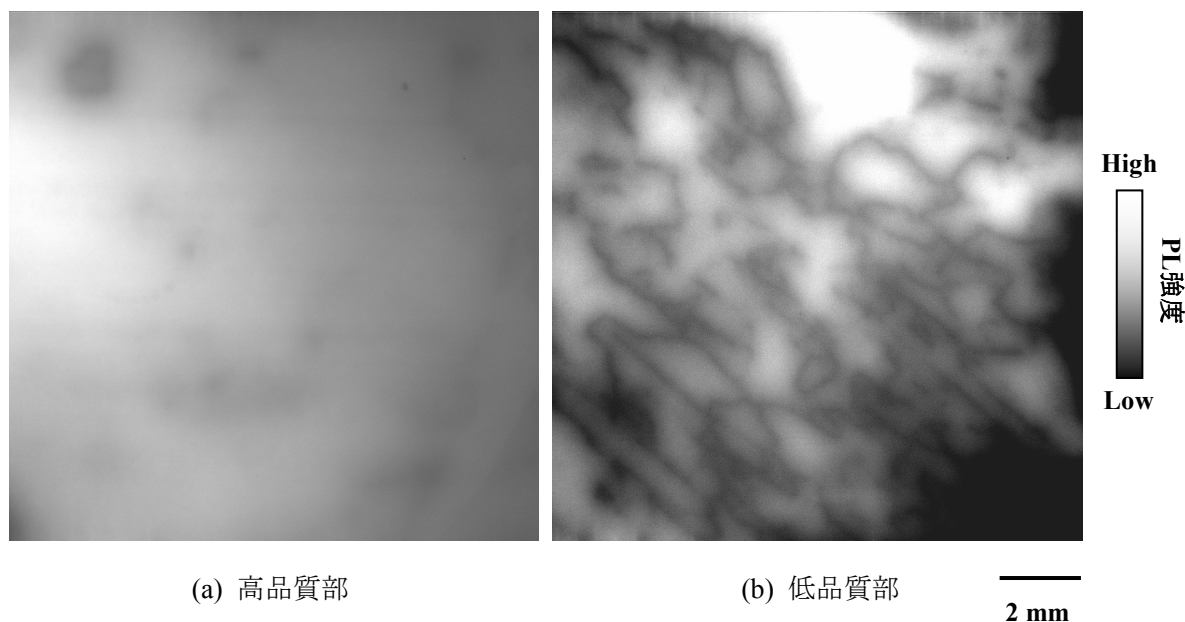


図 3.4.2. 品質の良い部分と悪い部分における高分解 PL 像。

次に、P ゲッタリングを施して結晶内の不純物を取り除いた SiN 膜付多結晶 Si 基板について PL イメージング評価した結果を図 3.4.3 に示す。図 3.4.1 の基板とは同一の基板ではなく、大きさも異なるため、単純に比較することはできないが、ゲッタリング後の基板では、励起光強度約 50 mW/cm^2 において、1 秒で PL 像が得られることを確認した。高品質部分の発光強度は非常に強く、P ゲッタリングにより品質が向上しているのが確かめられた。図 3.4.1 のゲッタリングを施していない基板と比較すると、ゲッタリングを施したものでは PL 像がぼやけていてピントが合っていないように思われるが、これは測定系の問題ではなく、ゲッタリング後の試料が非常に高い少数キャリアライフタイムもしくは拡散長を持っているためと考えられる。発生したキャリアが水平方向に長時間もしくは長距離拡散するので、

像がぼやけてしまったと考えられる．このように，CCD の画素数とレンズの視野だけでなく，試料自体の品質によっても空間分解能は律則されることがわかった．特に高品質な試料の場合，測定系の空間分解能をいくら上げても，実際の空間分解能はそれ以上上がらなくなるので注意が必要である．

さて，黒い筋状パターンに着目してみると，ゲッタリング前のものと比べて，ゲッタリング後の筋状パターンは，様子が異なっていることに気付く．ゲッタリングなしの基板で顕著に見られた欠陥パターンは転位クラスターによるもので，高密度で一部分に集中しているのに対し，ゲッタリングを施した基板では，結晶粒と同程度の大きさ（1つのループの大きさが5 mm 程度）の黒い網目状パターンが観測されている．これらを基板の結晶粒模様と比較したところ，黒い筋として見られる欠陥は結晶粒界であることがわかった．ゲッタリングなしの基板にも結晶粒界は多数存在したが，電氣的に不活性であったので黒い筋状パターンとして見られていなかった．このことから，ゲッタリングにより結晶粒内の結晶性は向上するが，結晶粒界は電氣的に活性に変化してしまうということが確かめられた．

また，ゲッタリング後の PL 像で左端の5 mm 程度の領域の PL 強度が一様に低くなっているのがわかる．これについては原因は不明であるが，不自然な長方形の形状をしていることから，ゲッタリングもしくは SiN 成膜プロセス中に左端の部分に何か問題が生じた可能性がある．

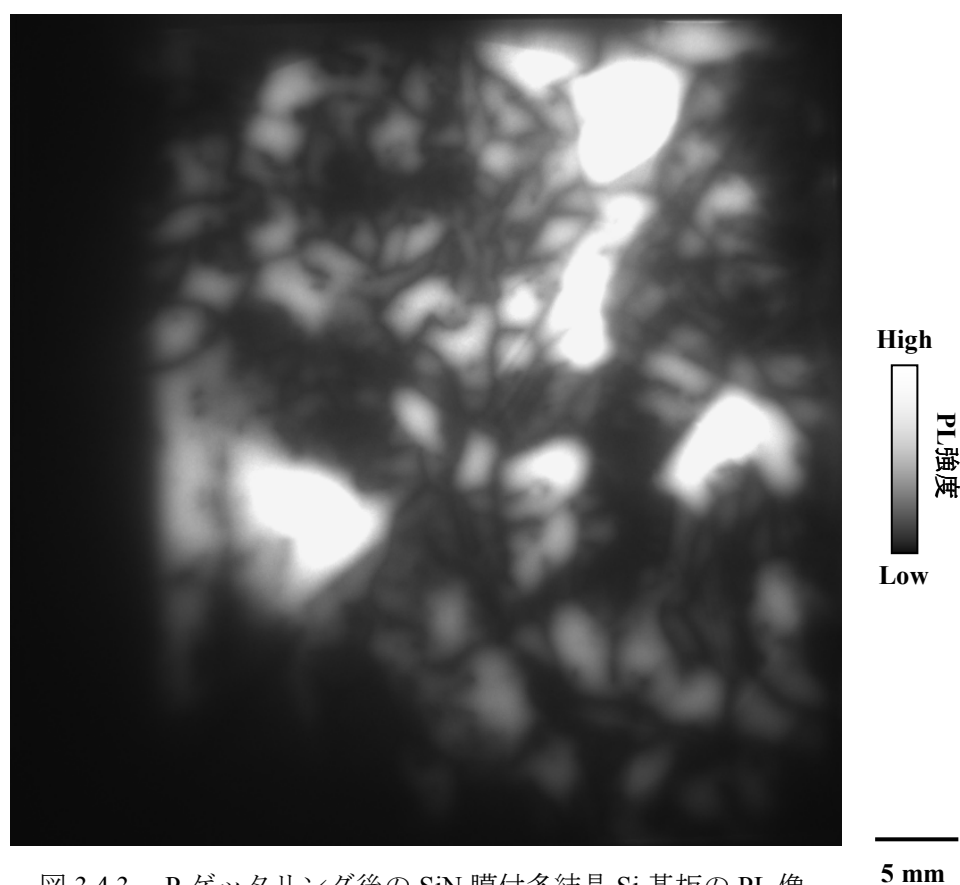
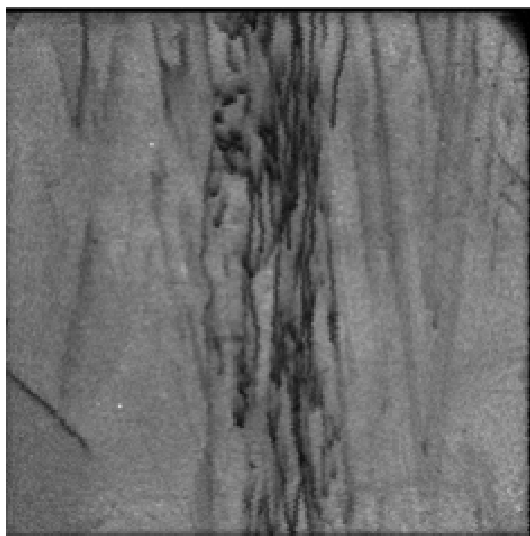


図 3.4.3. P ゲッタリング後の SiN 膜付多結晶 Si 基板の PL 像.

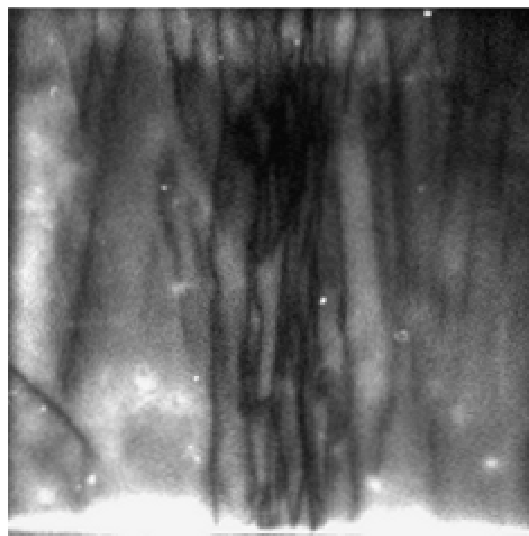
太陽電池作製プロセスの初期の段階である、表面パッシベーション膜なしの多結晶 Si 基板を PL イメージングにて評価した。試料は通常のインゴット横切り基板（結晶成長方向に垂直）に加え、縦切り基板（結晶成長方向に水平）を用意して、PL マッピング測定結果と PL イメージング測定結果を比較した。結果を図 3.4.5 に示すが、表面処理を施していない多結晶 Si 基板でも約 50 mW/cm^2 の励起光強度で空間分解能 $150 \mu\text{m}$ の PL 像を 50 秒で得ることができ、これまで PL マッピング測定で見られていたのと同様に、結晶欠陥に起因した暗い筋状パターンが観測された。縦切り基板と横切り基板の PL 像を比較すると、両者とも結晶欠陥に起因する暗い筋状パターンが見られたが、横切り基板では網目状にパターンが見られたのに対し、縦切り基板では結晶成長方向に沿った線状のパターンが見られた。このことからインゴット内で結晶成長方向に沿って分布する欠陥が 3 次的に円筒状の構造をなしていることが示唆された。

しかしながら PL 像は、前節の表面パッシベーション膜付の多結晶 Si 基板と比較して、PL 強度が非常に弱く、雑音が多かった。表面パッシベーション膜のない場合、数十倍の時間をかけて、やっとノイズ交じりの PL 像が取得できるということがわかった。このことから、表面再結合が大きく PL イメージングの測定時間および精度に影響することがわかった。

表面再結合速度の大きな基板で、PL イメージングの測定時間を数秒オーダーにするためには、（１）空間分解能を落とすか、（２）励起光強度を上げるか、（３）何らかの方法で表面再結合を抑制する必要がある。まず、（１）の方法で空間分解能を $\mu\text{-PCD}$ 法などの従来法と同等の 1 mm 程度まで落とすことにより、1 秒で PL 像が取得可能であることを確認した。これにより、従来法程度の分解能であれば、PL イメージング法はこのままでも十分高速で有用な評価法であると言える。しかし、本研究の目的は高空間分解かつ高速な手法の開発であるので、空間分解能を下げるわけにはいかない。（２）の方法を用いればいくらかでも測定時間は短縮することが可能であるが、例えば 1 秒で測定を行いたいとすると数十倍の光強度（数 W/cm^2 ）が必要になり、現実に応用可能な面積を均一かつ高強度に照射する光源があまり存在しないことと、熱の問題がある。また、励起光強度を実際の太陽光強度（ 100 mW/cm^2 程度）から大きくかけ離れた強度とすることは、オージェ再結合などの異なる物性の影響を受けてしまうので、基板品質の評価には適さない。そこで、（３）の方法で、表面パッシベーション膜なしの基板においても、高速・高空間分解能評価を試みた。これについては、次節で詳しく述べる。

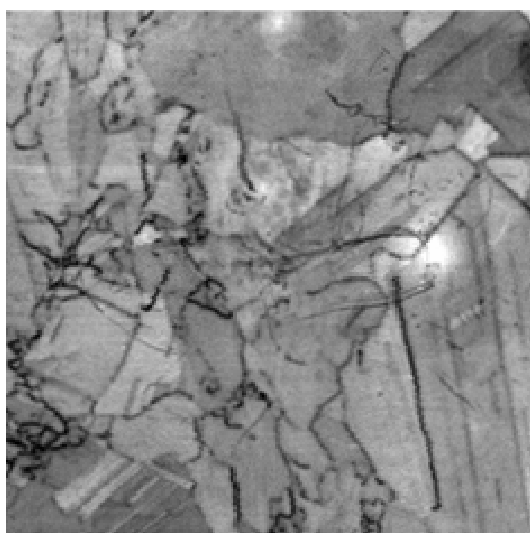


(a) 縦切り基板 : PL マッピング

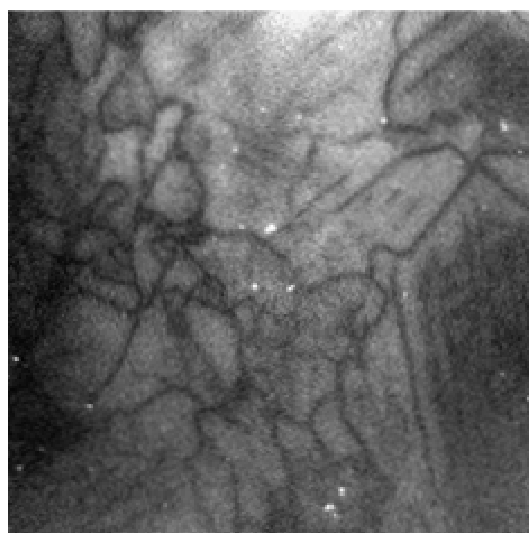


(b) 縦切り基板 : PL イメージング

High
PL強度
Low



(c) 横切り基板 : PL マッピング



(d) 横切り基板 : PL イメージング

5 mm

図 3.4.5. アズレシーブド多結晶 Si 基板の PL マッピングとイメージングの比較.

3.5 節 まとめ

3.1 節において太陽電池の基本的な特性と、それを評価するためのさまざまな評価手法について説明した。そして、現在評価法に求められる諸特性を述べ、従来法には現在の太陽電池産業の要求を満たす評価手法はなく、革新的な評価技術が必要であることを示した。そして、新手法である PL イメージング法を提案した。

3.2 節において PL イメージング法の原理と実験装置の概念図を示し、実際に作製した実験装置の詳細を説明した。

3.3 節において単結晶 Si および多結晶 Si 太陽電池の結晶性を PL イメージング法により空間分解能 50 μm , 測定時間 1 秒で評価できることを示した。単結晶 Si 太陽電池については、結晶性の面内均一性が非常に良好であることが確認された。また、同手法を用いて単結晶 Si 太陽電池の放射線劣化評価も行えることを示した。多結晶 Si 太陽電池については、品質を低下させる結晶欠陥の分布を評価することができた。また、本手法は表面テクスチャ構造の有無や直列抵抗成分の影響を受けずに評価が行えることを確認した。

3.4 節において表面パッシベーション膜付多結晶 Si 基板の結晶性を PL イメージング法により空間分解能 100 μm , 測定時間数秒で評価できることを示した。さらに高倍レンズを用いて高密度に密集した結晶欠陥パターンを空間分解能は 15 μm , 測定時間 30 秒にて測定することができた。表面パッシベーション膜なしの多結晶 Si 基板の結晶性についても PL イメージング法により空間分解能 100 μm で評価できることを示したが、表面再結合の影響で測定時間が数十秒と長くなってしまい、また、正確な測定が困難であることがわかった。

参考文献

- [1] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi and Y. Uraoka, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) p. 262108.
- [2] T. S. Horanyi, T. Pavelka and P. Tutto: Appl. Surf. Sci. **63** (1993) p. 306.
- [3] R.A. Sinton, and A. Cuevas, Applied Physics Letters **69** (1996) p. 2510.
- [4] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert and W. Warta: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) p. 044107.

第4章 HF水溶液浸PLイメージング法の開発

4.1 節 PL強度に対する表面再結合の影響

まず始めに、表面再結合がどの程度PL強度に影響するかを見積もる必要がある。そこで、Si基板に励起光を照射した場合のPL強度を理論的に解析した。以下便宜上p型Si基板として話を進めるが、光照射時に発生した過剰キャリア連続の方程式は下記のように表される。

$$D \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + \Phi(1-R)\alpha \exp(-\alpha x) = 0 \quad (\text{式 4.1.1})$$

(D：電子拡散定数=36 cm²/s, Δn：過剰電子濃度, τ：電子のライフタイム, φ：単位面積あたりの入射フォトン数, R：反射率, α：光吸収係数, x：深さ方向の位置)

第一項目はキャリアの拡散を、第二項はキャリアの消滅を、第三項はキャリアの発生を表しており、結晶の水平方向はキャリアが一樣と仮定し、拡散は深さ方向のみに生じると仮定している。また、図4.1.1にSiにおける光吸収係数と反射率の波長依存性を示す。本研究でSiの励起光に用いた波長は500 nmなので、α=18350 cm⁻¹であり光の侵入長は約0.5 μmである。また反射率は38%程度である。

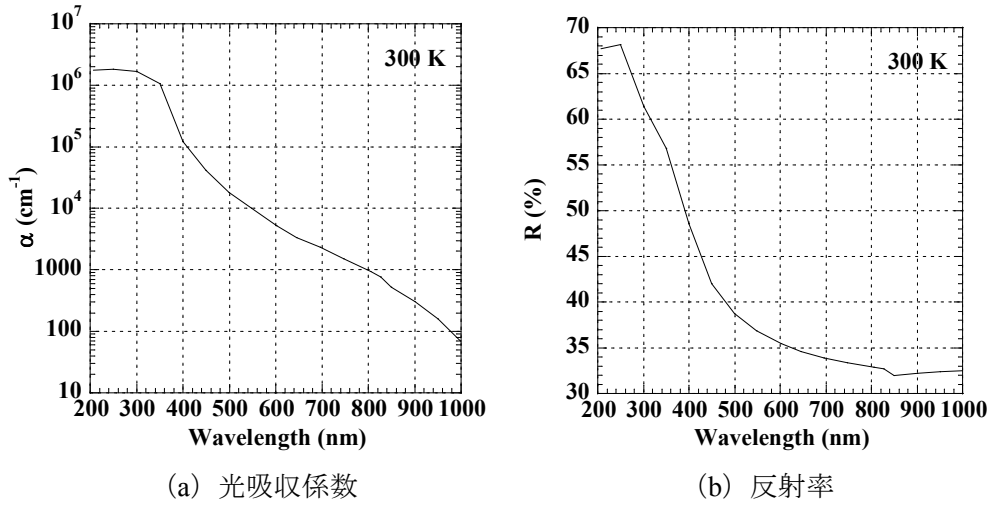


図 4.1.1. Si の光吸収係数と反射率.

式 4.1.1 における、境界条件は、

$$\text{基板表面 } x=0 \text{ で } D \frac{d\Delta n}{dx} = S_1 \Delta n \quad (\text{式 4.1.2})$$

$$\text{基板裏面 } x=W \text{ で } D \frac{d\Delta n}{dx} = S_2 \Delta n$$

(S₁：表の表面再結合速度, S₂：裏の表面再結合速度, W：試料の厚さ)

となり、境界条件を用いて式 4.1.1 を解くと、

$$\Delta n = K \left\{ \frac{K_1 \sinh\left(\frac{W-x}{L}\right) + K_2 \cosh\left(\frac{W-x}{L}\right) + \exp(-\alpha W) \left[K_3 \sinh\left(\frac{x}{L}\right) + K_4 \cosh\left(\frac{x}{L}\right) \right]}{K_5 \sinh\left(\frac{W}{L}\right) + K_6 \cosh\left(\frac{W}{L}\right)} - \exp(-\alpha x) \right\}$$

$$K = \frac{(1-R)\Phi\alpha\tau}{\alpha^2 L^2 - 1}, \quad K_1 = \frac{S_1 S_2 L}{D} + S_2 \alpha L, \quad K_2 = S_1 + \alpha D, \quad K_3 = \frac{S_1 S_2 L}{D} - S_1 \alpha L,$$

$$K_4 = S_2 - \alpha D, \quad K_5 = \frac{S_1 S_2 L}{D} + \frac{D}{L}, \quad K_6 = S_1 + S_2 \quad (\text{式 4.1.3})$$

となる。ただし少数キャリア拡散長 $L = \sqrt{D\tau}$ なる関係を用いた。PL 強度 I_{PL} は試料内部の過剰キャリア数の総和と発光性再結合確率 τ_{rad}^{-1} の積および PL の自己吸収分を除いて表される。

$$I_{PL} = \frac{1}{\tau_{rad}} \int_0^W \Delta n \exp(-\beta x) dx \quad (\text{式 4.1.4})$$

(β : PL の光吸収係数 = 2.59 cm^{-1})

ここで発光性再結合ライフタイム τ_{rad} は不純物濃度 N_A や Δn などの関数で、

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (\text{式 4.1.5})$$

(B: 比例係数 = $9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, p_0 : 多数キャリア濃度 = N_A , n_0 : 少数キャリア

濃度 = $\frac{N_i^2}{p_0}$, Ni: 真性キャリア濃度 = $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)

と表される。これまでの式の意味を簡単に述べると、式 4.1.3 の K に示すように、結晶の品質を表す少数キャリア濃度と過剰キャリア濃度が正の相関関係にあり、式 4.1.4 に示すように、過剰キャリア濃度と PL 強度も正相関であるため、PL 強度がライフタイムを反映するということである。また、過剰キャリア濃度は表面再結合速度によって増減するので、PL 強度も増減するということになる。4.5 節で詳しく述べるが、表面再結合速度が小さく無視できる場合、式 4.1.4 は式 4.5.5 のように非常に単純な式となり、PL 強度が少数キャリアライフタイムと正比例する。なお、式 4.1.5 の発光性再結合ライフタイムにも過剰キャリア濃度は関与するが、太陽光強度程度の励起条件では多数キャリア濃度と比べ十分に小さいので発光性再結合確率はほとんど定数と考えることができる。

さて、実際に p 型の抵抗率 $1.5 \text{ } \Omega \text{ cm}$, 厚さ $200 \text{ } \mu\text{m}$ の Si 基板を想定し、励起光波長 500 nm , 励起光強度 100 mW/cm^2 の条件で PL 強度とライフタイムの関係を計算した結果を図 4.1.2 に示す。図中 S は表面再結合速度で、S が低いほど PL 強度が強くなり、PL とライフタイムの関係が正比例に近付いているのがわかる。一般に表面パッシベーション膜なし基板は表面再結合速度が 10000 cm/s 程度であり、表面パッシベーション膜を施すことで表面再結合速度が 100 cm/s 以下にまで抑制されるということから、二桁程度の PL 強度差が生じると考

えられる．実際，前節で示した通り，表面パッシベーション膜付の基板に比べ，膜なしの基板では二桁近く長く測定時間を要しており，PL 強度が表面再結合により二桁近く減衰していたことが窺え，シミュレーション結果は妥当と思われる．

PL 強度だけでなく，PL とライフタイムの関係が直線的になることも特筆すべきことである．表面再結合速度が大きい場合，ライフタイムが低い部分では PL 強度の強弱がはっきりと表れるが，ライフタイムの高い部分では PL 強度が飽和してしまい，基板品質の正確な評価が困難ということがわかる．これは物理的にはライフタイムの高い部分では結晶内でキャリアが消滅する前に，表面の欠陥部で再結合してしまうため，PL 強度は表面状態に律則され，結晶の品質を反映しなくなることを意味している．そのため，正確な結晶品質の評価のためには，表面再結合速度の抑制が大変重要であるということがわかった．

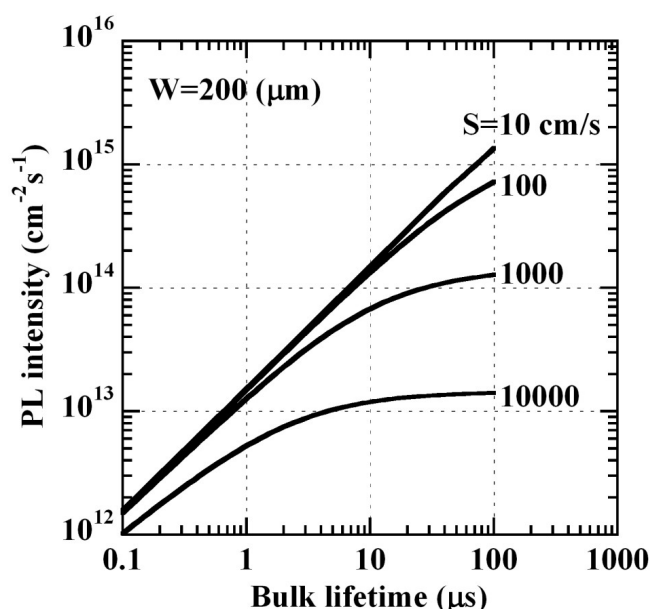


図 4.1.2. PL 強度とバルクライフタイムの関係．

次に，基板の厚さが PL 強度にどのように影響するかを調べた．厚さを 100 μm から 400 μm まで 4 段階に変えて解析した結果を図 4.1.3 に示す．図は基板の品質としてライフタイムと並んで用いられる少数キャリア拡散長と PL 強度の関係を表している．表面再結合速度が大きいとき，基板の厚さが薄いほど PL 強度は低くなっており，PL 強度が飽和し始めるのも早くなるということがわかる．これは基板が薄いほど相対的に表面再結合の影響が大きくなるためと考えられる．近年，太陽電池は薄膜化しており今後ますます薄膜化していくことが予想され，評価の際に表面再結合はより大きな問題になると思われる．それに対して，表面再結合速度が抑制された場合，PL 強度は飽和せず，拡散長の 2 乗に PL 強度が比例するようになる．また，基板の厚さの影響も軽微となり，厚さが薄くなっても PL 強度は低下しないということがわかる．このように，表面再結合速度を抑制することは，基板

厚の影響を除去することにも有効であるということがわかる。

図 4.1.4 に表面再結合速度が 10000 cm/s の場合における過剰キャリア濃度の試料深さ方向の分布を示す。拡散長が $10 \text{ }\mu\text{m}$ の場合から $1000 \text{ }\mu\text{m}$ の場合まで計算したが、拡散長が短い基板の場合、表面付近にのみ過剰キャリアが発生しており、裏面の再結合は影響しないのに対し、基板厚の半分以上を超える拡散長の場合裏面の再結合が大きく影響しているのがわかる。また、励起波長を 900 nm と長くすることにより、光の侵入長を長くすることで、表面再結合の影響を軽減させることができることが示唆された。しかしながら、Si の PL と波長が近くなるので、励起光と PL の分離が難しくなると思われる。

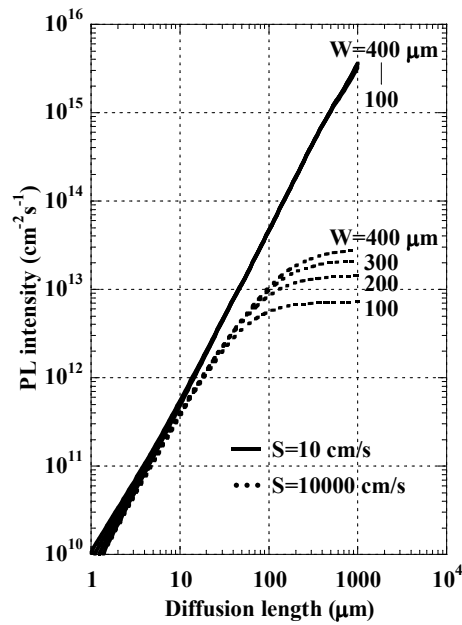


図 4.1.3. PL 強度と拡散長の関係.

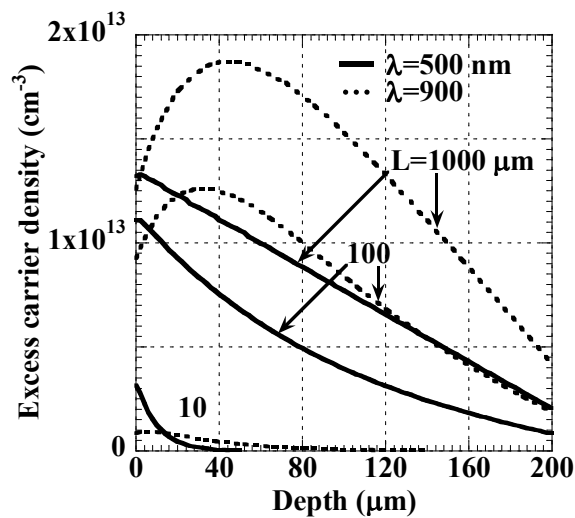


図 4.1.4. 試料深さ方向の過剰キャリア濃度の分布.

ところで、式 4.1.1 で示したライフタイムは実効ライフタイムを表しており、基板の品質を表すバルクライフタイムを τ_{bulk} 、オージェ再結合ライフタイムを τ_{aug} とすると、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{aug}}} \quad (\text{式 4.1.6})$$

のように表される。通常はバルクライフタイムが発光性再結合ライフタイムやオージェ再結合ライフタイムよりも数桁も小さいので、実効ライフタイムはバルクライフタイムを表す。しかし不純物濃度の高い場合や過剰キャリア濃度の高い場合はオージェ再結合の影響を考慮しなくてはならない。オージェ再結合ライフタイムは

$$\tau_{\text{aug}} = \frac{\Delta n}{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n)(1.8 \times 10^{-24} n_0^{0.65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0.65} + 3 \times 10^{-27} \Delta n^{0.8})} \quad (\text{式 4.1.7})$$

と表される。図 4.1.5 に過剰キャリア濃度と発光性およびオージェ再結合ライフタイムの不純物濃度依存性を示す。バルクライフタイムをオージェ再結合ライフタイムが下回った場合、実効ライフタイムはオージェ再結合に律則されることになり、基板の品質を評価することが困難となる。現状の多結晶 Si 基板のバルクライフタイムは最高でも 1 ms 程度であることを考えると、不純物濃度 10^{16} cm^{-3} 以下、過剰キャリア濃度 10^{16} cm^{-3} 以下であればオージェ再結合の影響は軽微であり、PL 強度により正確なバルクライフタイムが評価できると思われる。幸い、本手法で評価対象とする太陽電池用 Si 基板は不純物濃度が 10^{16} cm^{-3} 程度であり、励起光も太陽光強度と同程度の低い強度で評価を行うので過剰キャリア濃度は多くとも 10^{16} cm^{-3} 程度と考えられる。そのため、本手法においてはオージェ再結合の影響はほとんどなく、PL 強度がそのままバルクライフタイムを反映すると考えられる。

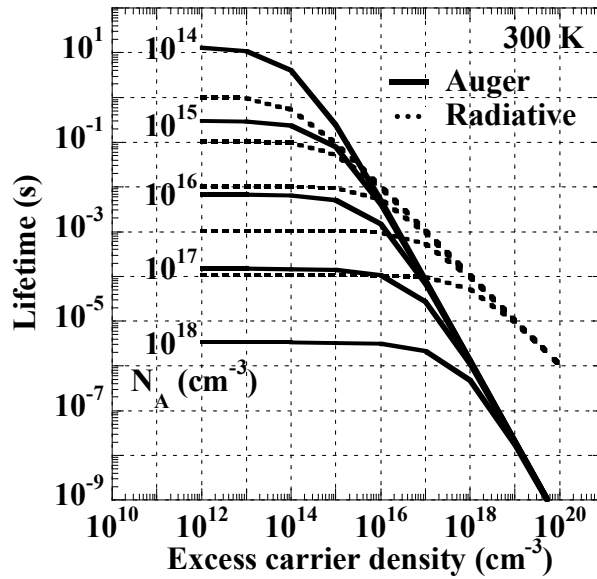


図 4.1.5. 過剰キャリア濃度とオージェおよび発光性再結合ライフタイムの不純物濃度依存性。

4.2 節 HF 水溶液浸 PL イメージング法の原理

(1) HF 水溶液浸 PL イメージング法

PL イメージング法だけでも十分強力な評価法であるが、すべての製造工程をモニタするためにはもう一捻り工夫が必要である。製造工程初期のインゴットやブロックの状態、またそこから切り出された基板の場合、表面はそのまま特に処理をしているわけではない。そのため、表面状態が悪く、表面に多数存在する欠陥でキャリアが発光せずに再結合してしまうため、PL 強度が低くなり、高速で正確な評価をすることが困難になる。そこで、何らかの方法で表面再結合を抑制する必要がある。

表面再結合を抑制する手法として、表面に良質な熱酸化膜を形成する手法や、窒化膜を形成する手法などがあるが^[1, 2]、高温プロセスと大規模な装置が必要で成膜に時間がかかるため、PL イメージング評価時に行う付加的な手法としては相応しくない。化学的な表面パッシベーションを用いるものとしては、ヨウ素エタノール処理^[3]が知られており、一般に用いられている。ただし、表面再結合抑制効果が不安定なことや、処理後に膜を化学処理によって除去しなくてはならないこと、また、溶液が褐色であるため光学測定に影響があることなどの問題がある。近年、高い表面再結合抑制効果を持つキンヒドロンメタノール処理^[4]が開発されているが、溶液の透明度が高いため光学測定への影響が小さく、一度安定してしまえば非常に長時間表面パッシベーション効果が持続することから、次世代の表面パッシベーション手法として注目されている。しかし、十分な表面再結合効果が得られるまでに長い時間がかかることや膜の除去が必要という問題がある。

そもそも表面再結合は表面に乱雑に形成された自然酸化膜が表面準位を作り、再結合を促していることが原因である。そこで、化学的な表面パッシベーションの場合、希薄な HF 水溶液にて表面の自然酸化膜を除去してから、すぐに水洗いし、新たに自然酸化膜が形成される前に、化学処理を施すという段取りを踏んでいる。ここで、希薄な HF 水溶液にて表面の自然酸化膜を除去した状態のまま測定ができれば表面再結合を低く抑えたままで測定することが可能となる。実は希薄な HF 水溶液は優れた表面再結合抑制効果を持ち、表面再結合速度を約 0.25 cm/s まで抑制できることが知られている^[5]。さらに、HF 水溶液は無色透明であるため光学測定に影響を与えない。これらの特徴を考慮して、本研究では HF 水溶液に試料を浸したまま PL 像を測定する HF 水溶液浸 PL イメージング法を開発した。HF は劇薬で取り扱いに注意が必要だが、PL イメージング法は短時間かつ可動部分のない静的な測定であるので、溶液の取りこぼしの心配もない。また、太陽電池基板製造プロセスで HF エッチングは頻繁に用いられているので、プロセスと同時に評価も行うことが可能である。

そして、図 4.2.1 に示すように、試料を希薄な HF 水溶液に浸し、表面状態を最良にしたまま品質を評価する HF 水溶液浸 PL イメージング法を開発した。プラスチック容器越しに光を当て、PL 像を撮影するだけなので振動もなく液漏れやガス漏れの心配もなく、希薄な溶液を用い短時間で測定できるので安全性も問題ない。これにより、インゴットやブロック、表面パッシベーション膜なし基板の状態でも高速・高空間分解能評価が可能となった。

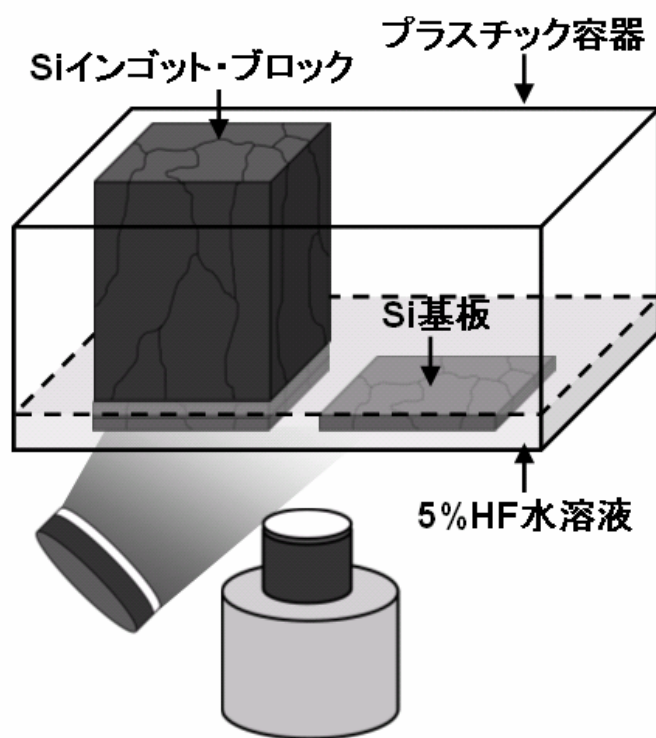


図 4.2.1. HF 水溶液浸 PL イメージング法.

4.3 節 表面処理なし多結晶 Si 基板の品質評価

図 4.3.1 に HF 水溶液に多結晶 Si 基板を浸さない状態と浸した状態で PL イメージング測定を行った結果を示す. 約 50 mW/cm^2 の励起光強度で空間分解能 $100 \mu\text{m}$ の PL 像を 1 秒で撮影した. HF 水溶液に試料を浸さない場合, 僅かに PL 像は確認できるが, 発光強度が低く, ほとんど雑音に埋もれてしまっているのに対し, HF 水溶液に浸した場合, PL 強度は二桁以上に増大し鮮明な PL 像が得られた. そして, 電氣的に活性な結晶粒界や転位クラスターなどの黒い筋状の欠陥分布が得られている. このことから HF 液浸法は表面パッシベーション膜なし基板の評価に大変有効であるということが実証された.

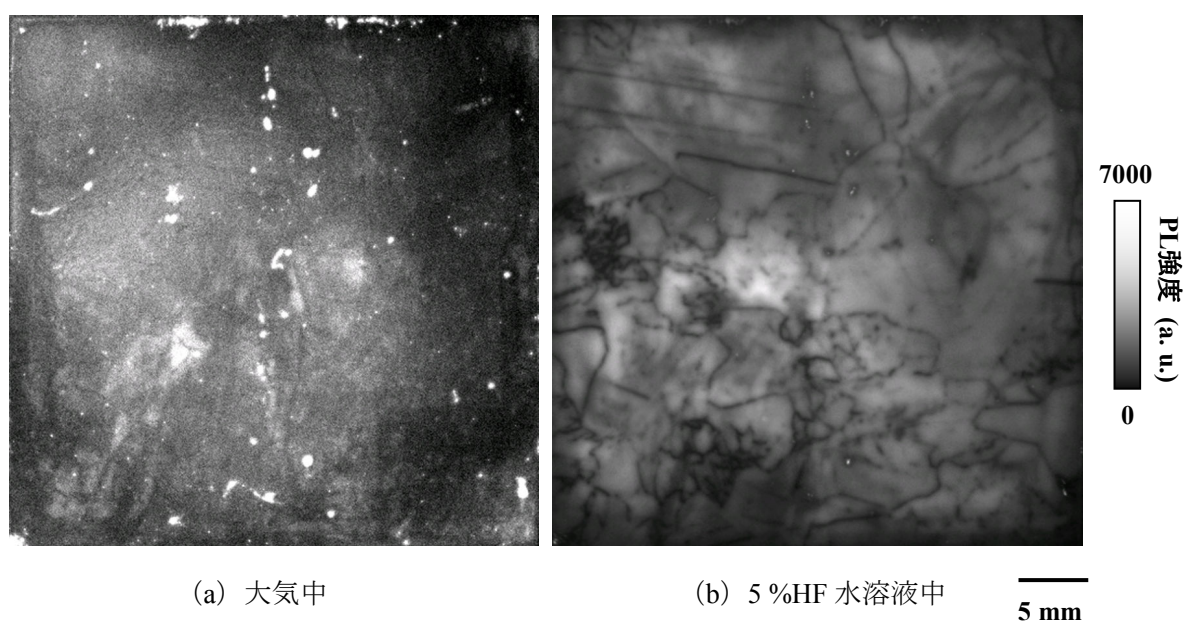


図 4.3.1. HF 水溶液浸による PL 像の変化.

次に, HF 水溶液浸 PL イメージング測定に最適な HF 水溶液濃度を調査した. 図 4.3.2 に様々な濃度の HF 水溶液に浸した多結晶 Si 基板における平均 PL 強度の経時変化を示す. 大気中にて HF 水溶液に浸す直前の PL 強度を測定し, 初期 PL 強度とした. どの濃度の HF 水溶液においても PL 強度は 1 分以内に劇的に増大するということがわかった. また, 5 %以下の希薄な濃度ほど最も高い PL 強度が得られることがわかり, 5 %のものが最も早く PL 強度が増大するということがわかった. 以上より 5 %HF 水溶液が PL イメージングには最適であると結論した. なお PL 強度の経時変化は光照射による B-Fe ペアの乖離から, 基板のライフタイムが変化すること^[9]を防止するため, 約 10 mW/cm^2 の弱励起光強度にて測定を行った.

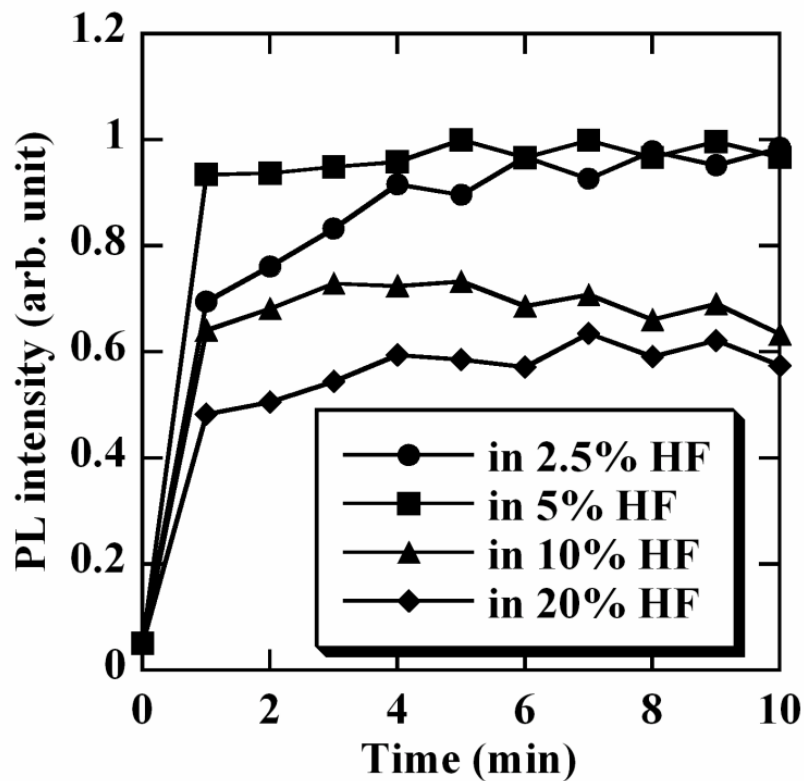


図 4.3.2. 平均 PL 強度に対する HF 水溶液濃度の影響.

高い濃度の HF 水溶液ほど PL 強度が減衰した理由は、図 4.3.3 に示す通り、表面にしみのようなダメージが発生したためである。高濃度の HF 水溶液は試料表面にミクロな段差を形成し、それが表面にダメージを与えてしまうということが知られている^[6-8]。高濃度の PL 像で見られたしみのようなパターンはこのミクロな表面ダメージであると思われる。

さらに、HF 水溶液浸後に PL 強度がどのように変化するか調査した。図 4.3.4 に HF 水溶液浸後すぐに純粋に浸しそのままにした場合と、純粋で水洗い後すぐに窒素で乾かし、大気中に放置した場合の PL 強度の変化を示す。水中も大気中も HF 水溶液浸後一分以内に PL 強度が大幅に減衰しており、急速に表面状態が悪化していることがわかる。また、始めの数分で急速に劣化後、徐々に劣化が進み、1 日後には HF 水溶液浸時と比較して二桁 PL 強度が低下した。このように、Si の表面状態は HF 水溶液から取り出した瞬間から急速に劣化することがわかり、HF 水溶液に浸したまま最適の表面状態で評価できる HF 水溶液浸 PL イメージング法は非常に有用であると思われる。

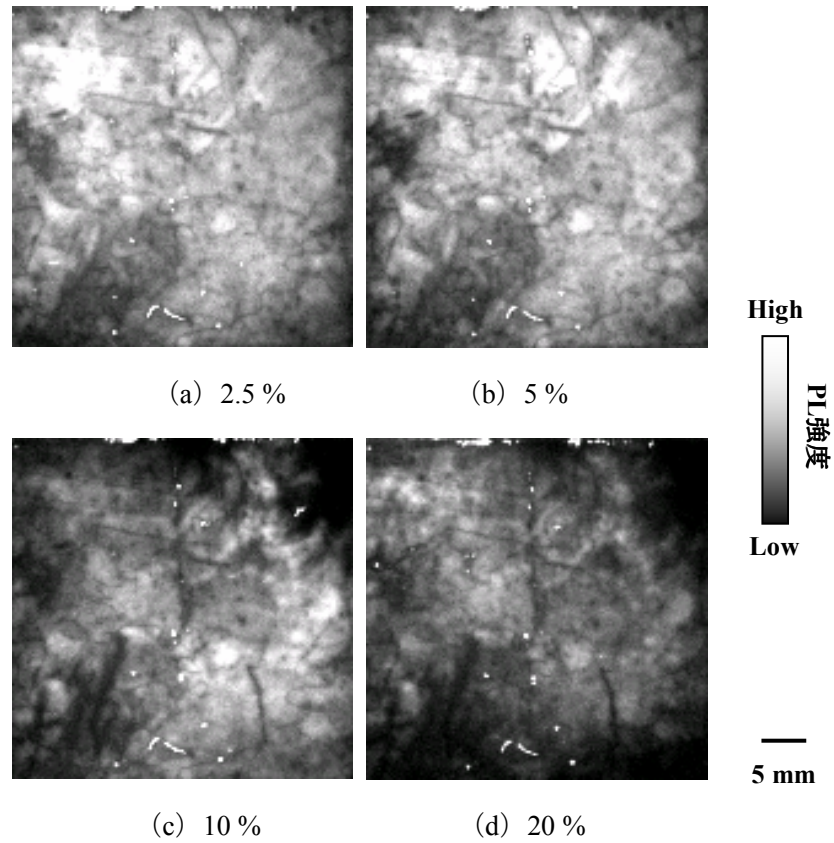


図 4.3.3. 各 HF 水溶液濃度における HF 液浸 PL 像.

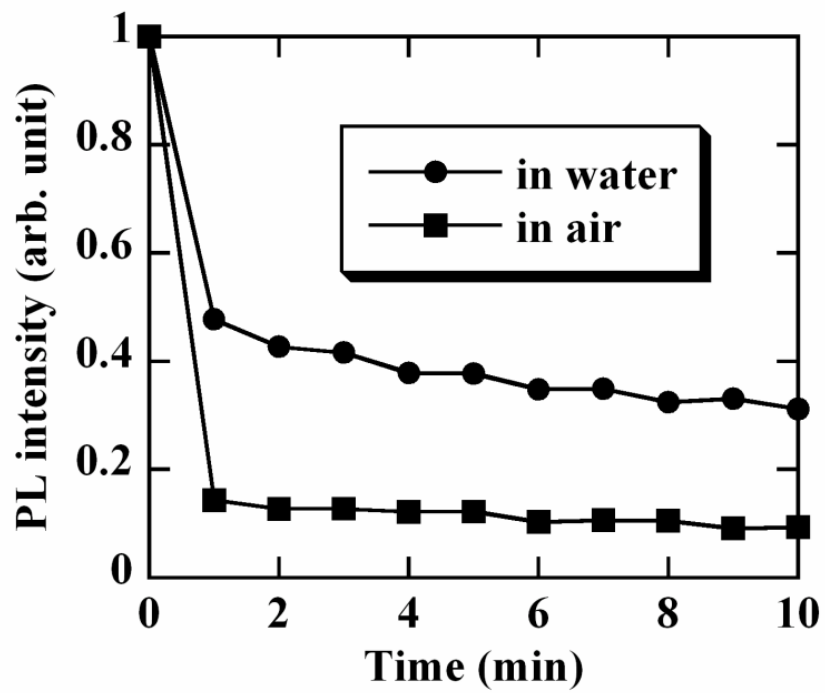


図 4.3.4. HF 水溶液浸後の PL 強度の変化.

図 4.3.5 に表面処理なし多結晶 Si 基板における HF 液浸 PL イメージングと、その他の評価 (PL マッピング, PL イメージング, 拡散長分布, ライフタイム分布) との比較を示す。ただしライフタイム分布だけは、測定装置の都合上同一の基板ではなく隣接する基板を評価した。また PL イメージングは約 50 mW/cm^2 の励起光強度で測定した。それぞれ同等の像を得るのに測定時間は PL マッピング で 30 分, PL イメージングで 60 秒, HF 水溶液浸 PL イメージングで 100 ミリ秒, 拡散長マッピングで 40 分, ライフタイムマッピングで 20 分かかっており, HF 水溶液浸 PL イメージングが特出して高速であることが示された。

空間分解能は PL マッピング, イメージングともに $100 \mu\text{m}$ で, 拡散長マッピングは 2 mm , ライフタイムマッピングは 1 mm である。PL マッピングおよびイメージングでは空間分解能が高いおかげで, 短拡散長・低ライフタイム領域において黒い筋状の結晶欠陥が存在していることが明瞭に観測された。しかし長拡散長・高ライフタイム領域では PL 評価に大きな違いが見られる。HF 水溶液浸を用いていない場合は PL 強度が飽和してしまっているのに対し, HF 水溶液浸を用いた場合は高品質部ほど PL 強度が増加しており, 基板の品質を正確に反映しているのがわかる。これは前節のシミュレーションで示した通り, 表面再結合が抑制された効果と考えられる。ただし, それぞれの評価で一致しない部分も見受けられるが, これらは励起光強度がそれぞれ数桁異なることに起因すると思われる。また, HF 水溶液を用いない PL イメージングの場合, PL 強度が低く雑音が目立っているのに対し, HF 水溶液を用いた場合は鮮明な PL 像が得られている。このように, HF 水溶液浸 PL イメージングは測定が高速なだけでなく, 正確な結晶性評価も実現できるということが示された。

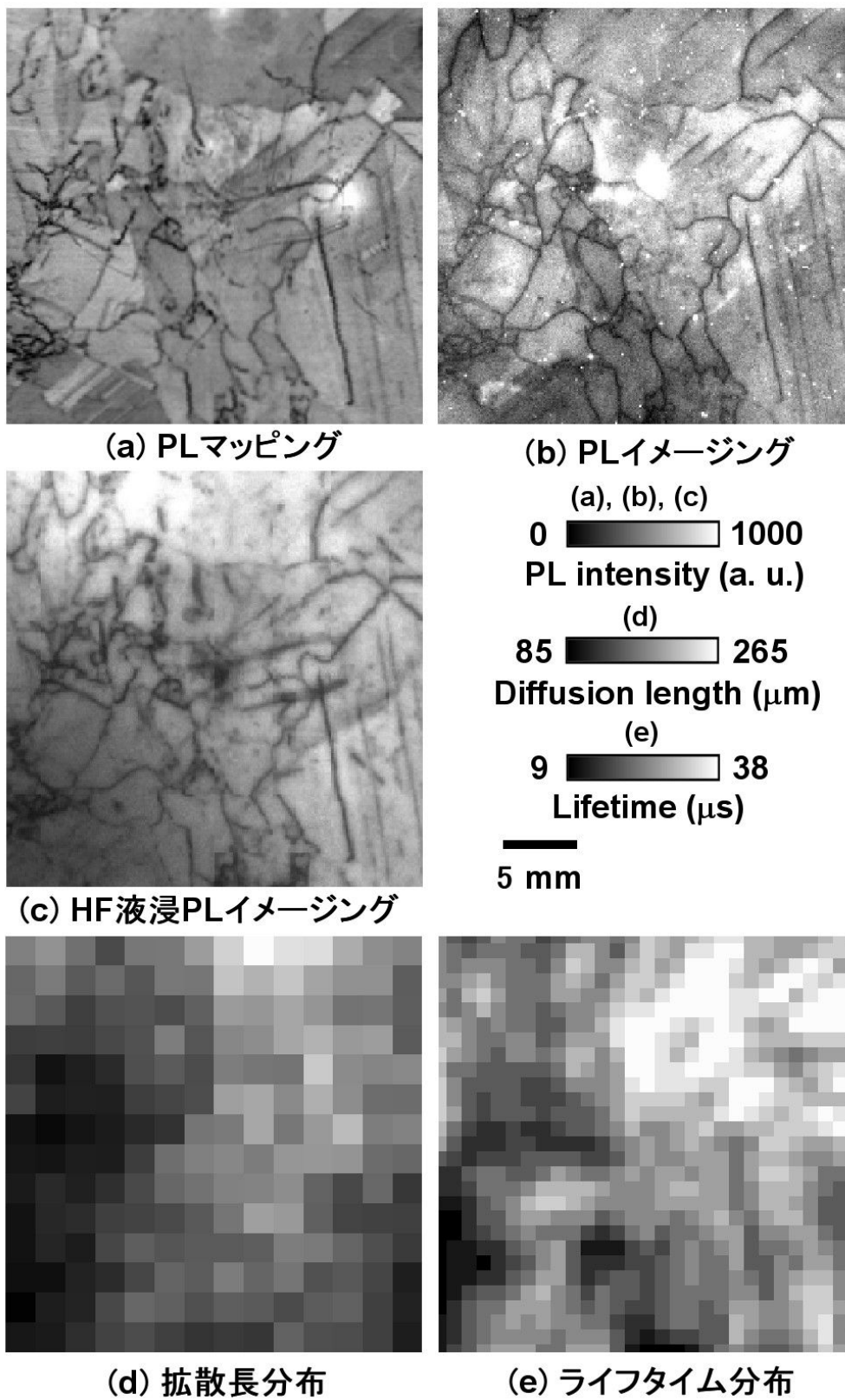
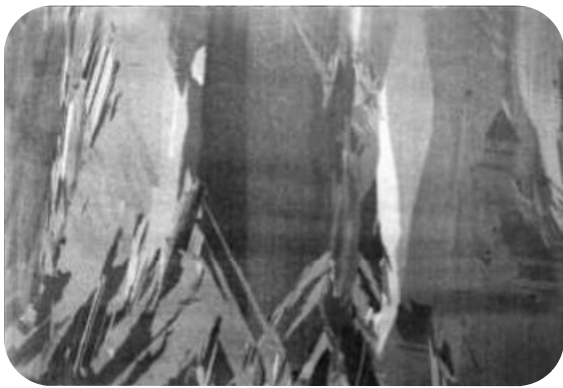


図 4.3.5. HF 液浸 PL イメージングとその他の評価手法との比較.
(測定時間 a : 30 分, b : 60 秒, c : 100 ミリ秒, d : 40 分, e : 20 分)

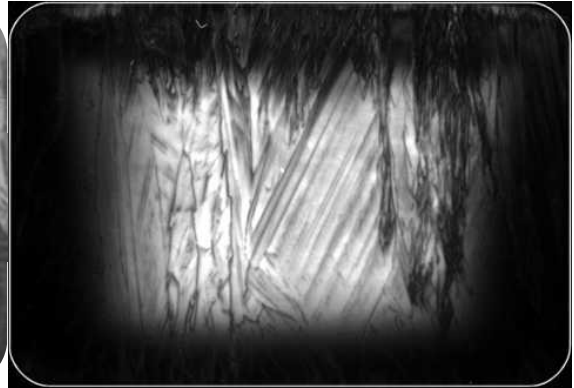
4.4 節 多結晶 Si インゴットの品質評価

これまで太陽電池製造工程の様々な段階の試料を評価してきたが、最も初期段階に位置する、多結晶 Si インゴットの品質評価をすることができれば、すべての工程を評価することのできる評価法が実現する。そこで、HF 水溶液浸 PL イメージング法により太陽電池用多結晶 Si 基板を切り出す前のインゴットの品質評価を行った。試料は一方向凝固成長により作製された多結晶 Si インゴットで、大きさ 180 mm x 120 mm 程度を有するかなり大きなブロックである。このインゴットから厚さ 5 mm の板状のブロックを縦切りに切り出して試料とした。図 4.4.1 (a) にインゴットの断面写真を示すが、コントラストの違いとして複数の結晶粒が見られ、それらが成長方向に伸びているのがわかる。同図に同じ断面から取得した HF 水溶液浸 PL 像とライフタイム分布、および拡散長分布を示す。PL 像は結晶粒の分布とはまったく異なり、外周部分の発光強度が低く、また転位クラスターに起因する黒い筋状のパターンが結晶中央部に発生している。外周部の劣化はルツボからの不純物汚染によるもので、上端部の劣化は不純物の偏析によるものであることがわかっている。これらの結果はライフタイム分布や拡散長分布ともよく一致しており、PL 像が正確に結晶品質を反映していることがわかる。ライフタイム分布や拡散長分布は空間分解能が数 mm と低く、測定時間は数十分と長いのに対して、PL 像は約 6.5 mW/cm^2 の励起光強度で空間分解能 $450 \text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間 60 秒で撮影されている。広い領域を均一に照射するため、励起光強度が小さいので、測定時間が長くかかっているが、それでも数十秒でインゴット内の品質を克明に評価できることは特筆すべきことである。

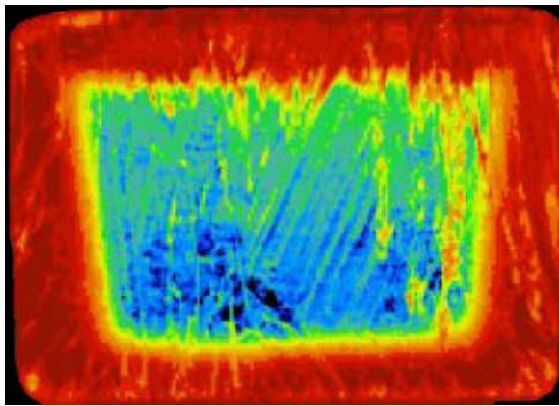
さらに、PL イメージングはレンズの倍率を上げて、視野を狭くするだけで空間分解能を上げることができる。図 4.4.1 (e) に示す通り HF 水溶液浸と同時に PL 像を測定した場合、CCD カメラを試料に近付けるだけで、欠陥の分布や構造を鮮明に捉えられることがわかった。このように、多結晶 Si インゴットの品質評価も本手法で行えるということが示された。



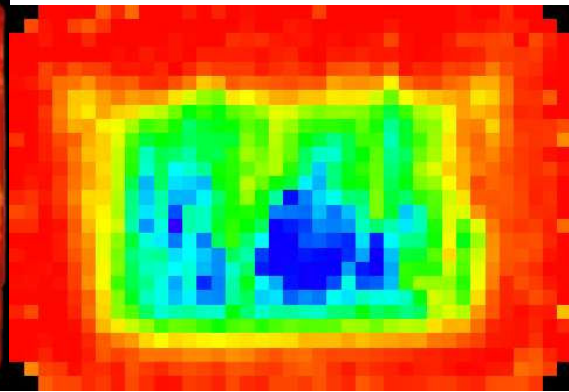
(a) インゴット断面写真



(b) HF 水溶液浸 PL 像

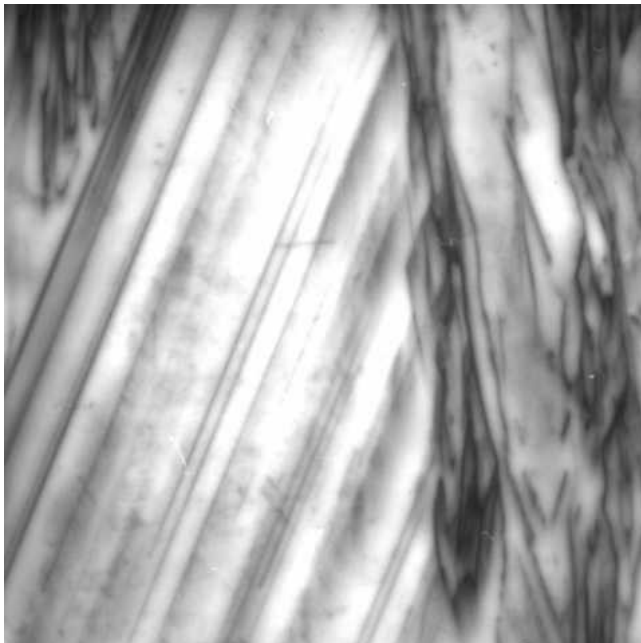


(c) ライフタイム分布

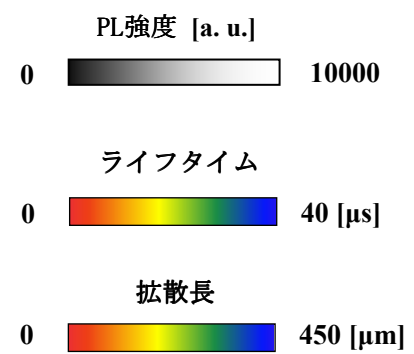


(d) 拡散長分布

20 mm



(e) 高分解 PL 像



5 mm

図 4.4.1. 多結晶 Si インゴット縦切り断面の品質評価.

次に結晶成長条件の違う複数のインゴットを評価し、成長条件が結晶性に及ぼす影響を調査した。図 4.4.2 に結晶凝固条件を低速および高速にしたインゴットの PL 像を示す。高速に結晶凝固した場合、外周部の汚染領域が狭くなっているのがわかる。これは高速凝固の場合、不純物がルツボから拡散する高温状態の時間が短くなるため汚染領域が狭くなったと考えられる。また、転位クラスターの分布も異なり、低速凝固のものでは大きな転位クラスターが発生しており、さらに結晶上部にも多数の転位クラスターが観測されている。異なる種類のルツボを用いて作製したインゴットの測定結果を同図 (c) (d) に示すが、上記と同様の傾向が見られている。ルツボの種類による違いは、高 PL 強度部分の分布に表れている。ルツボ B を用いた場合インゴット上部で特に PL 強度が高くなった。これは、抵抗率分布の影響で、図 4.4.3 に示す通り、ルツボ B の場合インゴットの縦位置で大きく抵抗率が異なっているためである。4.5 節で抵抗率の影響を詳しく説明するが、PL 強度は少数キャリアライフタイム以外にも多数キャリア濃度にも比例する。インゴット上部の抵抗率が低い、すなわち多数キャリア濃度が高くなったので PL 強度が高くなっているということがわかった。平均 PL 強度をドナー濃度で割って、抵抗率の影響を除去した上で、ライフタイムと比較した結果を図 4.4.4 に示すが、良い一致が得られた。

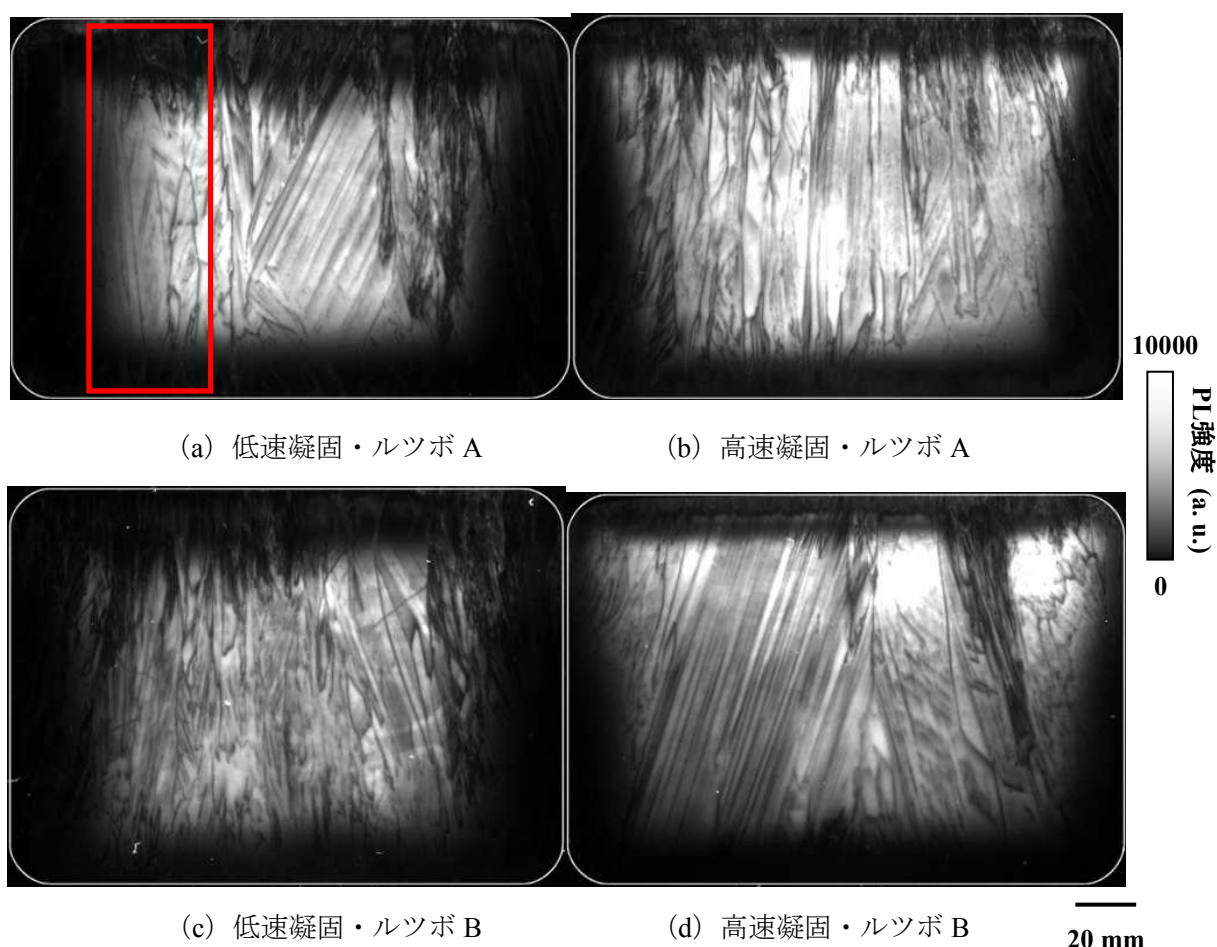


図 4.4.2. 成長条件の異なる多結晶 Si インゴット縦切り断面の HF 水溶液浸 PL 像。

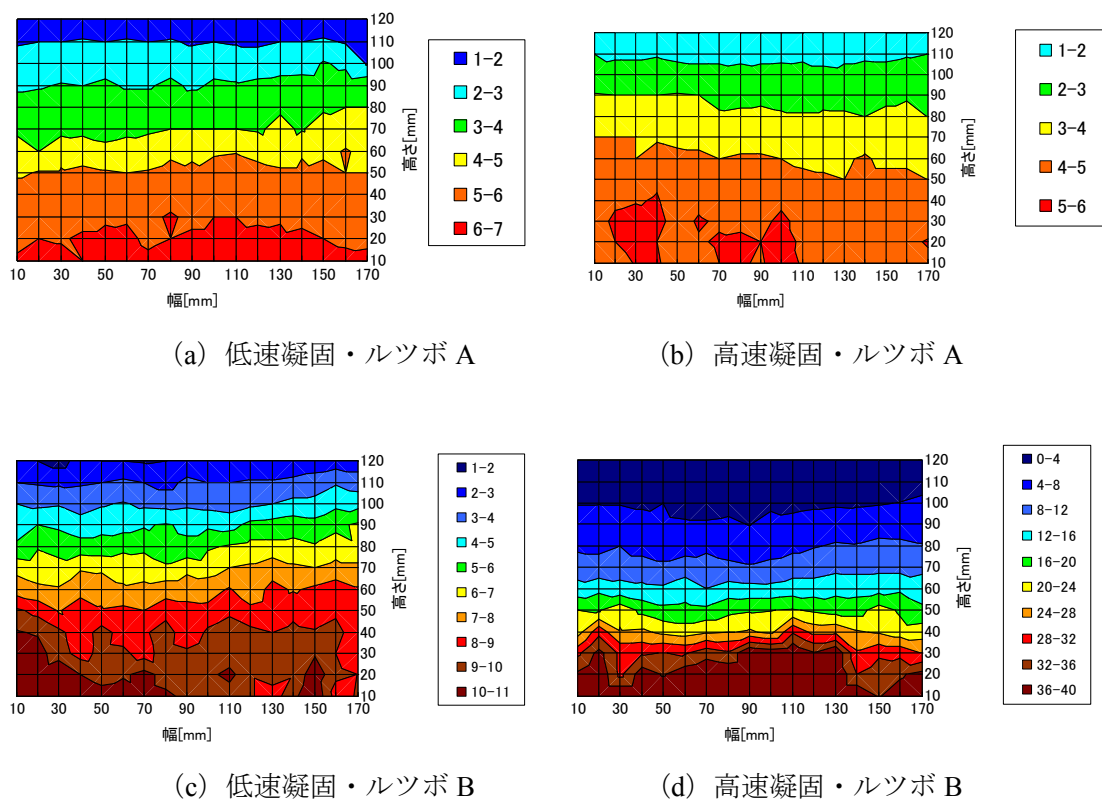


図 4.4.3. 成長条件の異なる多結晶 Si インゴット縦切り断面の抵抗率分布.

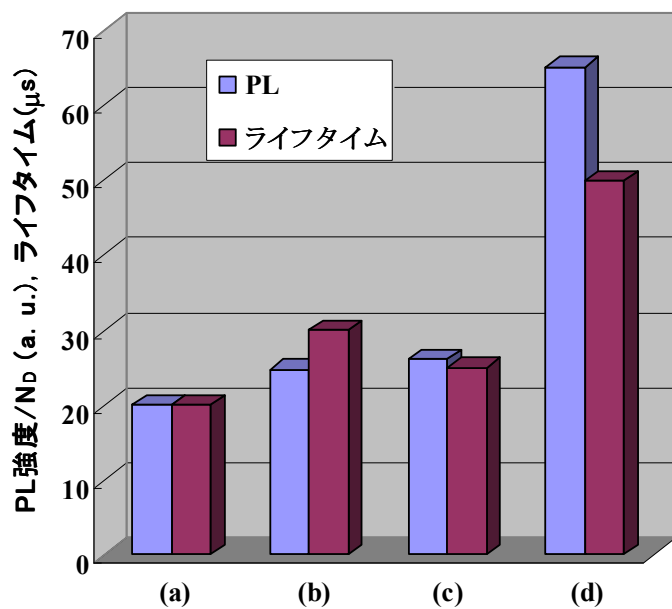


図 4.4.4. 成長条件の異なる多結晶 Si インゴットの PL 強度とライフタイムの比較.

次に PL イメージングの高速性・高空間分解能性を利用して、多結晶 Si インゴット内の 3 次元的な結晶性分布を調べた。まず、一方向凝固成長 n 型多結晶 Si インゴット（前節の低速凝固・ルツボ A）の左側（図 4.4.2 (a)の赤枠部分）から縦 40 mm, 横 40 mm, 高さ 120 mm のブロックを切り出して、それを 500 μm おきに 240 枚の横切り基板にスライスした。次に、フッ硝酸にてスライスのダメージを除去した。その後、それぞれの基板を HF 水溶液浸 PL イメージング法により結晶性の 2 次元分布を評価し、それらを組み合わせて 3 次元の結晶性分布を得た。それぞれ、空間分解能 100 μm にて 1 枚あたり測定時間 10 秒で測定した。図 4.4.5 にインゴット下部から上部までの横切り基板の PL 像を示した。PL 像から、大きな黒い筋状パターンとして電氣的に活性な粒界が見られる他、高密度な筋状パターンの密集した転位クラスター、およびドット状のミクロンサイズの欠陥が多数見られた。また、左側にルツボからの不純物汚染に起因する低 PL 強度領域が見えている。インゴット下部と上部の数枚もこの汚染の影響で PL 強度が低下している。

インゴット下部から上部にかけて PL 像を比較すると結晶粒界が結晶成長方向に沿って続いていることがわかる。また、転位クラスターやミクロンサイズの欠陥も結晶成長方向に沿って伸びており、転位クラスターの中には結晶成長途中で結晶粒界に取り込まれて消滅するものもあった。

さらに、インゴット各部分における P ゲッターリングの効果を調べた。結果を図 4.4.6 に示すが、インゴット下部と上部および左側に見られていた不純物汚染はゲッターリングによって除去されているのが確認された。また、インゴット全体の PL 強度が増加しているのが確認されゲッターリングにより結晶性が改善されたことがわかるが、電氣的に活性な粒界や転位クラスターなどはキャリアの再結合中心のままであった。

図 4.4.7 にゲッターリング前後の基板の PL 像を組み合わせて 3 次元結晶性分布とした図を示す。複数の 2 次元データを 3 次元化するために、KGT 社の 3 次元視覚化ソフト Realia を用いた。3 次元的にどのように結晶品質が分布しており、ゲッターリングにより結晶性が改善する様子が一目瞭然となった。結晶欠陥が結晶成長方向に伸びる様子や不純物汚染の分布がはっきりと確認できる。このように、3 次元的に短時間でインゴットの品質を評価する手法は本手法以外にはなく、本手法の開発により評価からインゴット作製プロセスへのフィードバックまでの期間が劇的に短縮された。

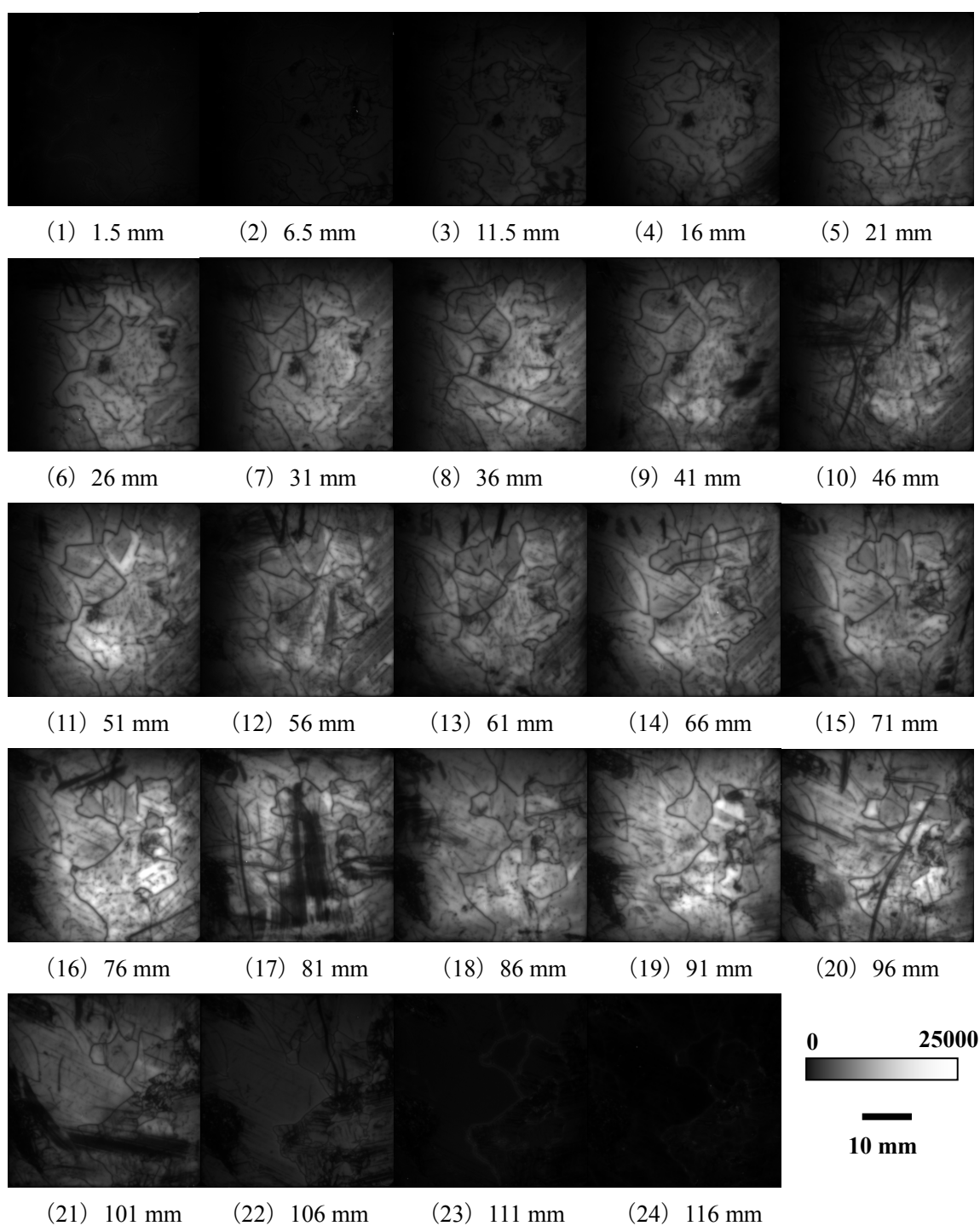


図 4.4.5. インゴット各位置におけるゲッタリング前の横切り基板の PL 像.

(位置はインゴット下端からの高さを表す.)

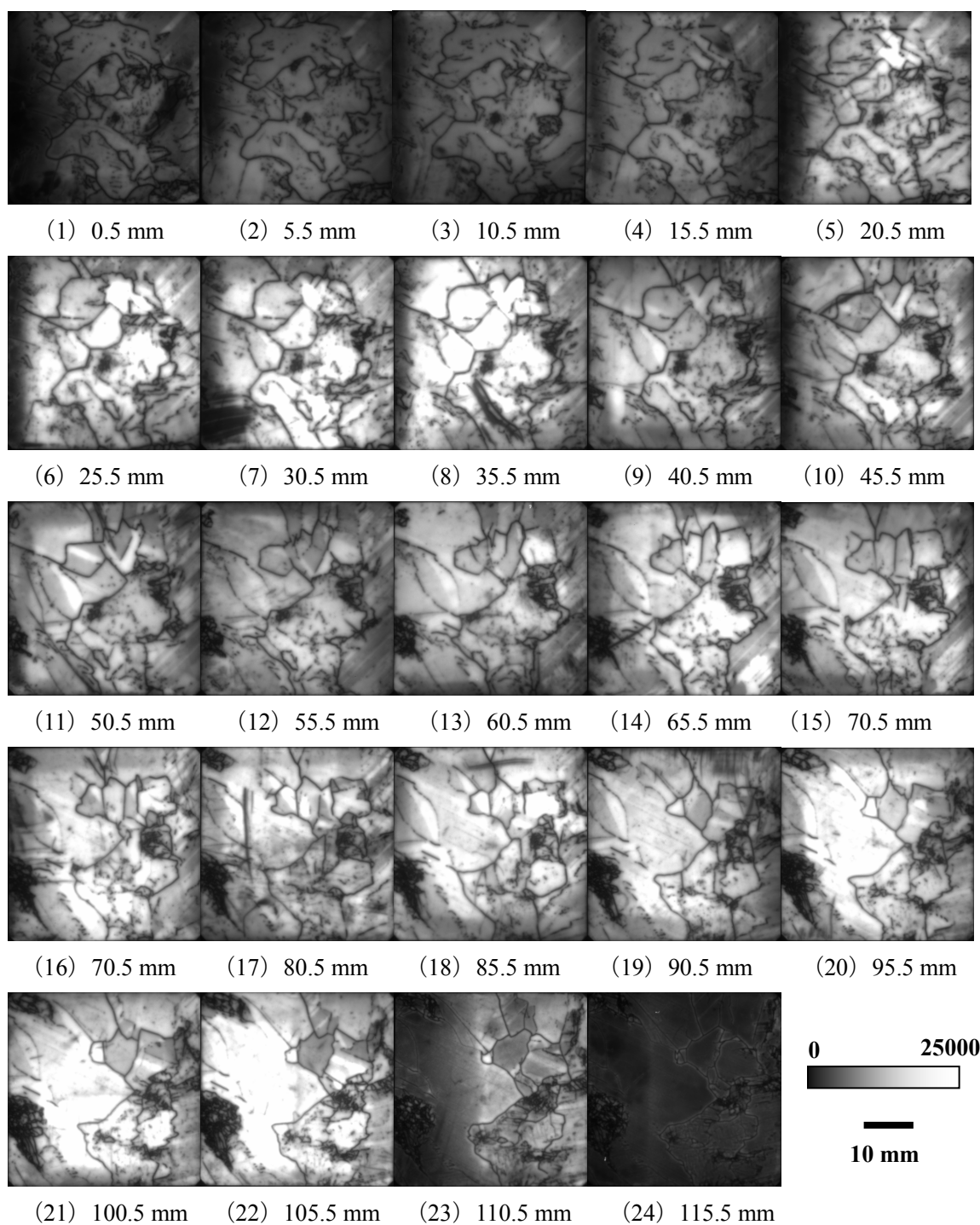
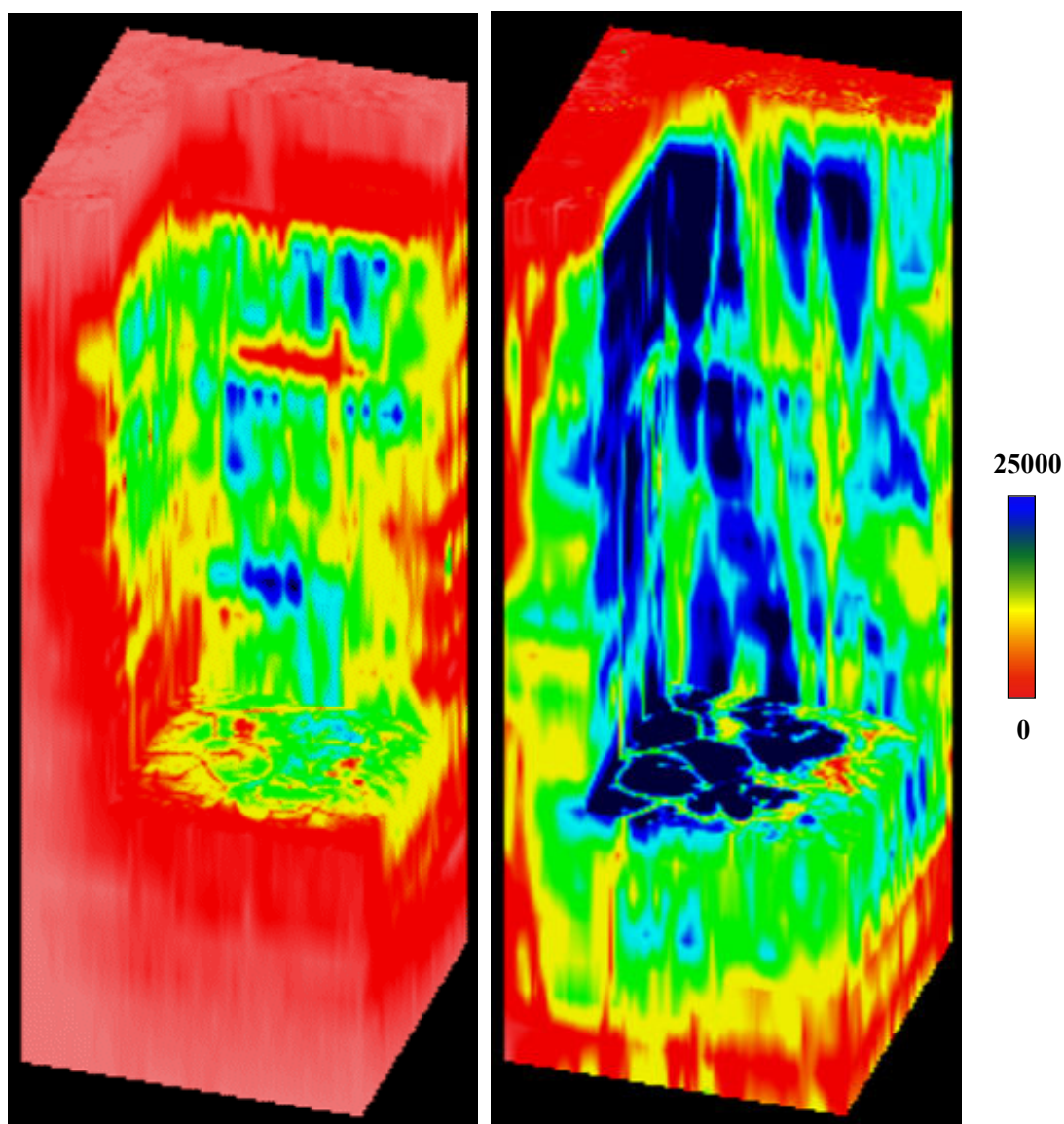


図 4.4.6. インゴット各位置におけるゲッターリング後の横切り基板の PL 像.

(位置はインゴット下端からの高さを表す.)

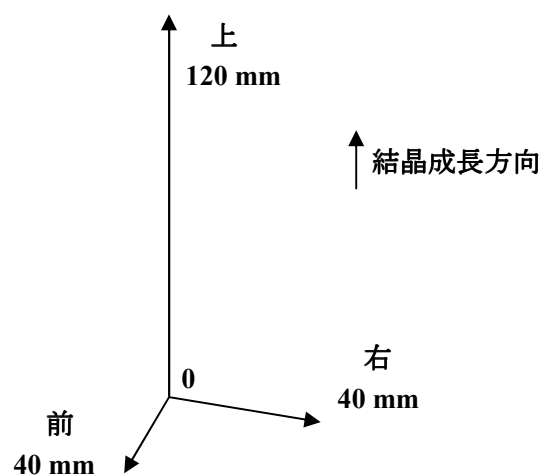


(a) ゲッターリング前

(b) ゲッターリング後

図 4.4.7. ゲッターリング前後における結晶性の変化.

(図は真ん中部分を繰り抜き表示している.)



4.5 節 PL イメージング法の定量化

これまで PL イメージング法は定性的評価であったが，少数キャリアライフタイム測定のように定量的測定が可能となるとさらに有用となる．4.1 節で示した通り，表面再結合速度が小さい場合，PL 強度はライフタイムに比例するので，標準試料を用いることで，PL 強度からライフタイムを導くことができると考えられる．そこで，HF 水溶液浸法を用い表面再結合速度を抑制した状態で PL イメージング測定を行うことで，ライフタイムの定量的な分布が評価可能かどうか調べた．

まず始めに，表面再結合速度が無視できる場合の PL 強度と少数キャリアライフタイムの関係を調べなくてはならない．HF 水溶液浸の場合，表面再結合速度はほとんど無視できるので 4.1 節で述べた少数キャリア連続の式 4.1.1 の境界条件は，

$$\text{基板表面 } x=0 \text{ で } D \frac{d\Delta n}{dx} = 0 \quad (\text{式 4.5.1})$$

$$\text{基板裏面 } x=W \text{ で } D \frac{d\Delta n}{dx} = 0$$

となり，境界条件を用いて少数キャリア連続の式を解くと，

$$\Delta n = \frac{(1-R)\Phi\alpha\tau}{\alpha^2 L^2 - 1} \left\{ \frac{\alpha L \left(\cosh\left(\frac{W-x}{L}\right) - \exp(-\alpha W) \cosh\left(\frac{x}{L}\right) \right)}{\sinh\left(\frac{W}{L}\right)} - \exp(-\alpha x) \right\} \quad (\text{式 4.5.2})$$

となる．ただし少数キャリア拡散長 $L = \sqrt{D\tau}$ の関係を用いた．

ここで，イメージング測定では励起により発生する過剰キャリアが低注入量 ($\Delta n \ll N_A$) であることと，太陽電池用基板は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度のアクセプタ濃度 N_A を有していることを考慮すると，式 4.1.5 の過剰キャリア濃度と少数キャリア濃度が無視できるため，PL 強度 I_{PL} は

$$I_{PL} = B N_A \int_0^W \Delta n dx \quad (\text{式 4.5.3})$$

(B: 発光性再結合の比例係数 $= 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

と近似できる．式 4.5.3 に式 4.5.2 を代入して計算すると，

$$I_{PL} = B N_A \frac{(1-R)\Phi\alpha\tau}{\alpha^2 L^2 - 1} \left\{ \alpha L^2 (1 - \exp(-\alpha W)) + \frac{1}{\alpha} (\exp(-\alpha W) - 1) \right\} \quad (\text{式 4.5.4})$$

となる．

さらに，評価に用いる励起光波長は 500 nm なので， $\alpha = 18350 \text{ cm}^{-1}$ であり太陽電池の標準的な基板厚を 300 μm とすると式 4.5.4 の $\exp(-\alpha W)$ の項は 1 よりはるかに小さく無視できるので，

$$I_{PL} = B N_A (1-R)\Phi\tau \quad (\text{式 4.5.5})$$

という非常に簡単な関係になる．この式は同じ励起光条件で測定した場合，PL 強度は多数

キャリア濃度と少数キャリアライフタイムにそれぞれ比例するというを表している。このことから、あらかじめライフタイム既知の標準試料を用意して、その試料の PL 強度と任意の測定試料の PL 強度を比較することで、PL 強度からライフタイムが導出できると思われるが、多数キャリア濃度の影響を除去する必要があることがわかる。そのため、様々な抵抗率を有する標準試料を用意する必要があると考えられる。

ライフタイムと抵抗率のわかっている試料を HF 液浸状態にて PL 測定することで、図 4.5.1 のように各抵抗率における PL 強度とライフタイムの検量線が引けると考えられる。検量線の傾きは式 4.5.5 よりアクセプタ・ドナー濃度に比例するので、これらの検量線から、任意の抵抗率の基板の検量線を導くことができ、PL 強度をバルクライフタイムに焼き直すことが可能となる。

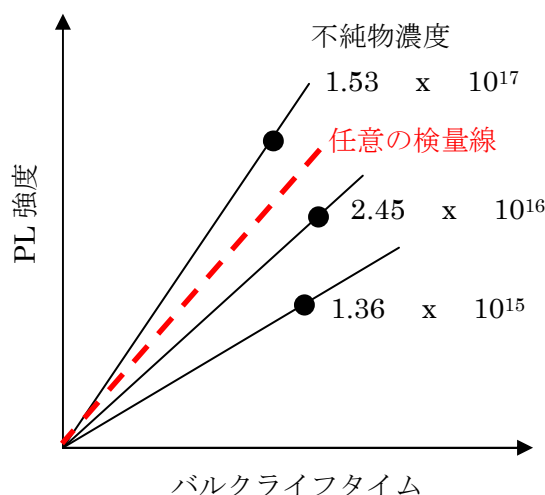


図 4.5.1. PL 強度からライフタイムへの変換の概念図.

表 4.5.1 に本実験で用いた試料をまとめる。標準用の試料は単結晶 Si 基板で、ボロンドーパ P 型、リンドーパ N 型からそれぞれ三水準のドナーアクセプタ不純物濃度を有する。それぞれ残留不純物は非常に少ないことが事前に確認されている。さらに、一般的な多結晶太陽電池作製用の基板を 1 枚用意した。多結晶 Si 基板はボロンドーパ P 型で、一方向凝固成長の高速凝固インゴット上部から水平に切り出された基板である。

標準用の単結晶 Si 基板については、鏡面研磨された面の試料中央部一点にてライフタイムを測定した。また、多結晶 Si については、1 mm 間隔の空間分解能にて試料全面のライフタイムマッピング測定をした。ライフタイム測定は μ -PCD 法によりマイクロ波周波数 10 GHz、レーザー波長 904 nm、キャリア注入量 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件で測定された。測定の際にヨウ素エタノールにより表面パッシベーションが施された。なお、測定後パッシベーション膜は除去されている。

PL イメージングは室温にて行ない、励起光 500 nm, 励起光強度 10 mW/cm²とした。また、空間分解能 100 μ m, 測定時間は 10 秒とした。十分に自然酸化膜を落とすため、アズレシーブドの試料を 5 %HF 水溶液に 10 分間浸し、その状態のまま PL イメージング測定を行った。

表 4.5.1. 標準試料.

試料番号	導電型	抵抗率 [Ω cm]	不純物濃度 [cm ⁻³]	厚さ [μ m]	大きさ [mm 角]
NDK13-20	P 型多結晶	1.1	1.31×10^{16}	350	38
P2	P 型単結晶	0.630	2.45×10^{16}	730	約 40
P4	P 型単結晶	5.48	2.48×10^{15}	730	約 40
P7	P 型単結晶	54.6	2.45×10^{14}	730	約 40
N5	N 型単結晶	0.780	6.36×10^{15}	730	約 40
N8	N 型単結晶	4.84	9.35×10^{14}	730	約 40
N1	N 型単結晶	18.7	2.31×10^{14}	730	約 40

・単結晶 Si 基板から検量線の作成

図 4.5.2 に単結晶 Si 基板の HF 液浸 PL イメージング測定結果を示す。標準の単結晶 Si 基板であるので試料内に PL 強度のムラはほとんどないと考えていたが、意外なことに試料内でかなり PL 強度ムラが見られた。パターンを見ると、斑点状にムラが発生しており、HF 水溶液だけでは除去できない表面ダメージが発生していた可能性がある。

ライフタイムは試料中心点で測定されているので、対応する PL 強度は中心付近の 5 mm 角の PL 強度の平均値とした。図 4.5.3 に各試料におけるライフタイムと PL 強度の関係をプロットした。P 型試料も N 型試料も同様に抵抗率の低い基板ほど傾きが急となった。これは図 4.5.1 の概念図と同様の結果となった。不純物濃度比と図 4.5.3 のグラフの傾きの比を表 4.5.2 にまとめる。P 型基板では不純物濃度が約 100 倍変化しているが、傾きは約 86 倍変化しており誤差は大きいオーダーはよく一致している。しかしながら P4, P7 の試料で不純物濃度比が 10 倍なのに対し、グラフの傾きは 2 倍しか変化しておらず、大きな差が見られた。N 型基板でも不純物濃度比と傾きの比はある程度一致したが、誤差が大きかった。図 4.5.4 に不純物濃度比とグラフの傾きの比の関係を示した。最小 2 乗法により近似した直線を P 型のものについては赤線で、N 型のものについては青線で示す。理想的には図中破線の関係を示すと考えられるが、P 型のものでよい一致を示している。ただ、P 型基板も N 型基板もデータポイントが少なすぎることで、表面状態にムラがあることなどから、誤差が大きくなったと考えられる。

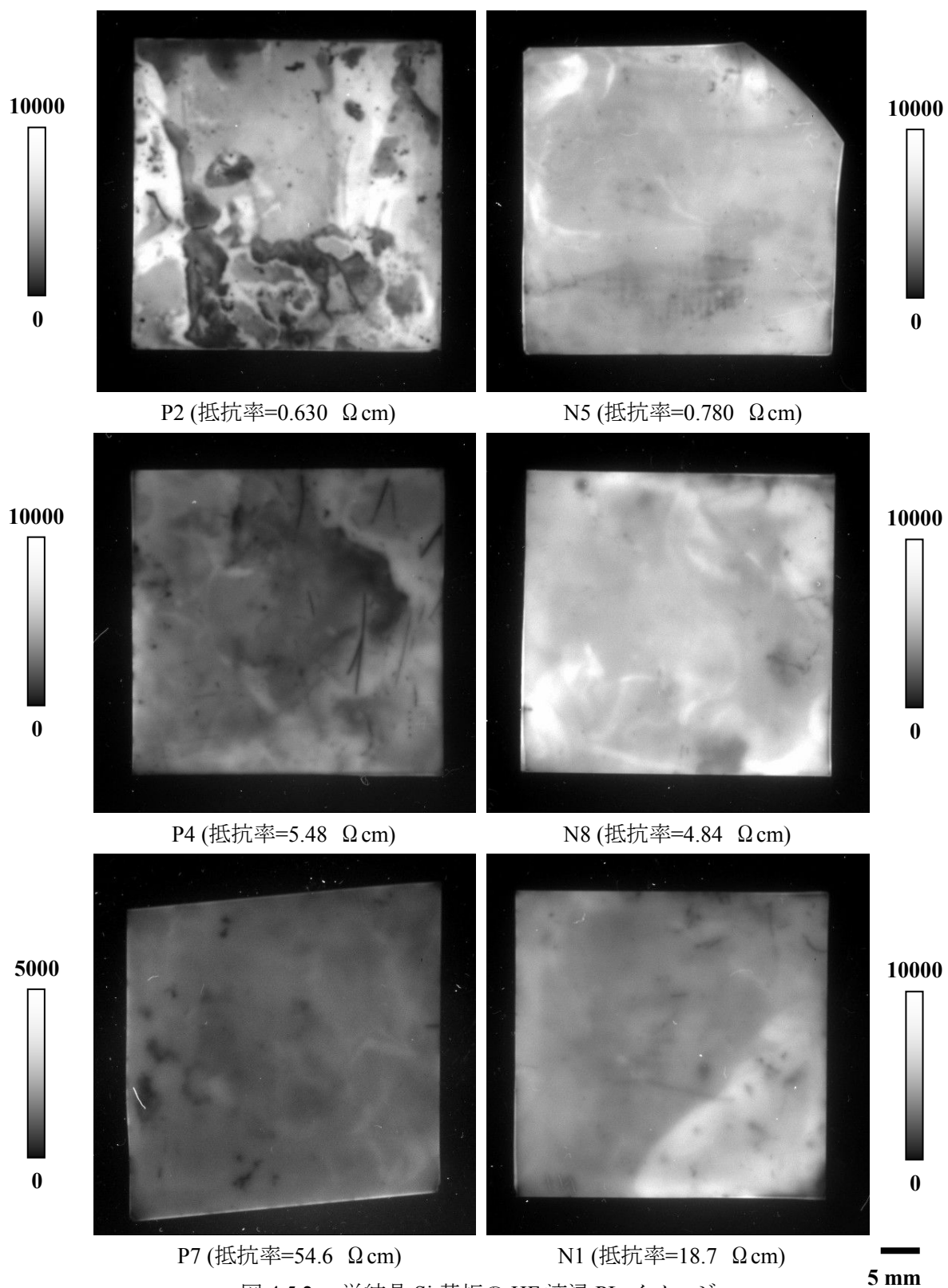


図 4.5.2. 単結晶 Si 基板の HF 液浸 PL イメージ.

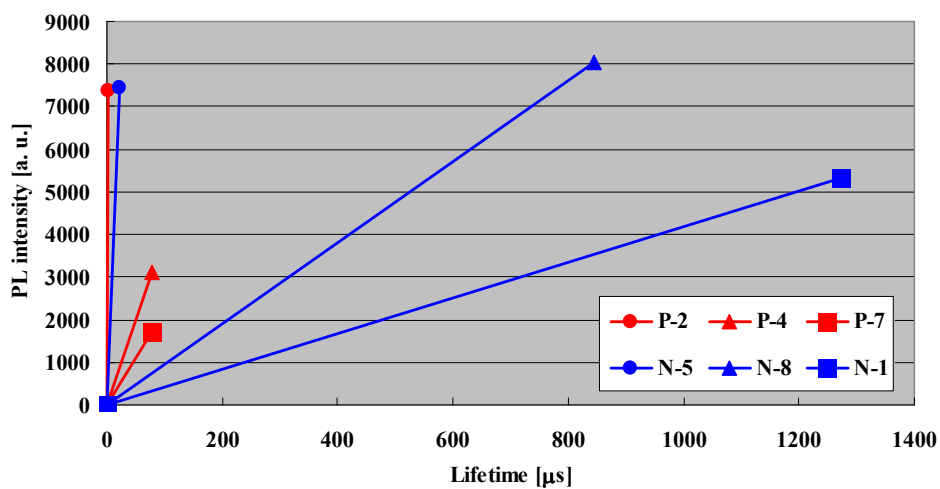


図 4.5.3. 単結晶 Si 基板におけるライフタイムと PL 強度の関係.

表 4.5.2. 不純物濃度比と図の直線の傾き.

試料番号	不純物濃度 [cm^{-3}]	不純物濃度比	PL/Lifetime 比
P-2	2.45×10^{16}	100	86
P-4	2.48×10^{15}	10	2
P-7	2.45×10^{14}	1	1
N-5	6.36×10^{15}	28	70
N-8	9.35×10^{14}	4	2
N-1	2.31×10^{14}	1	1

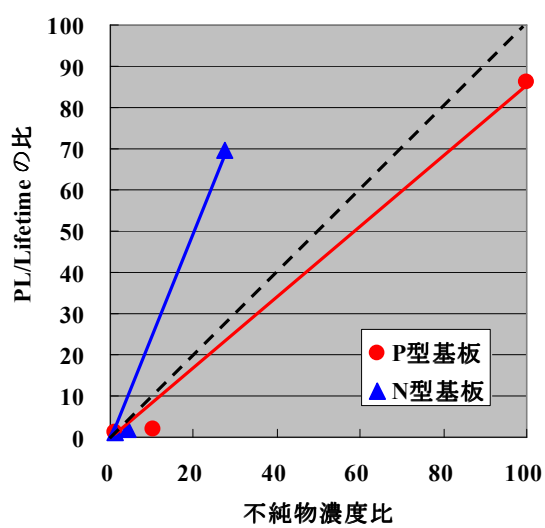
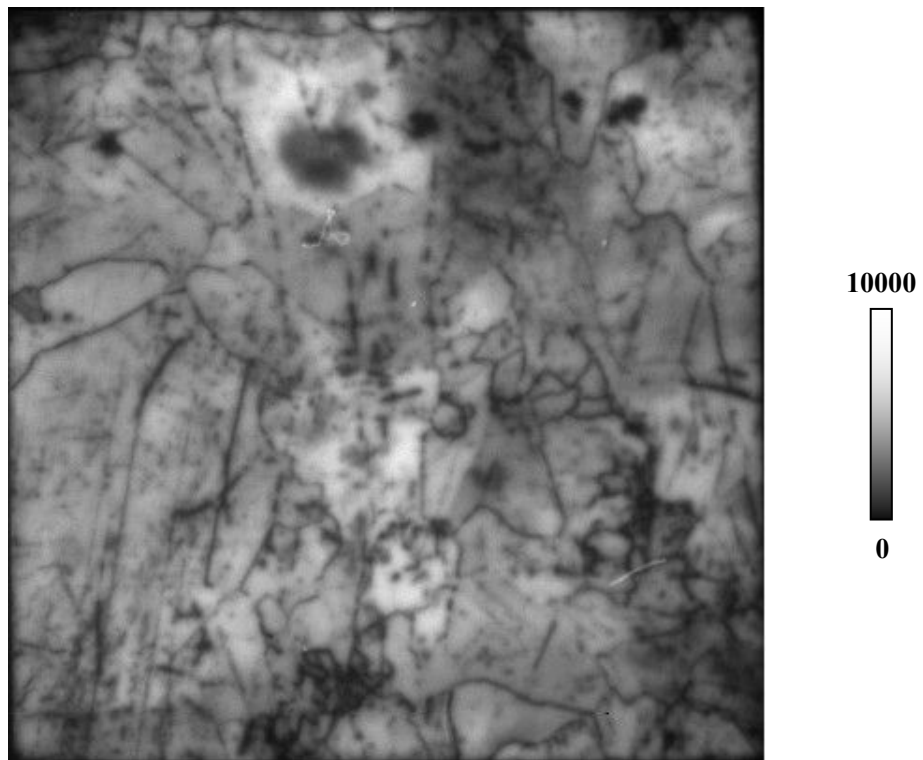


図 4.5.4. 不純物濃度比と PL/Lifetime 比の関係.

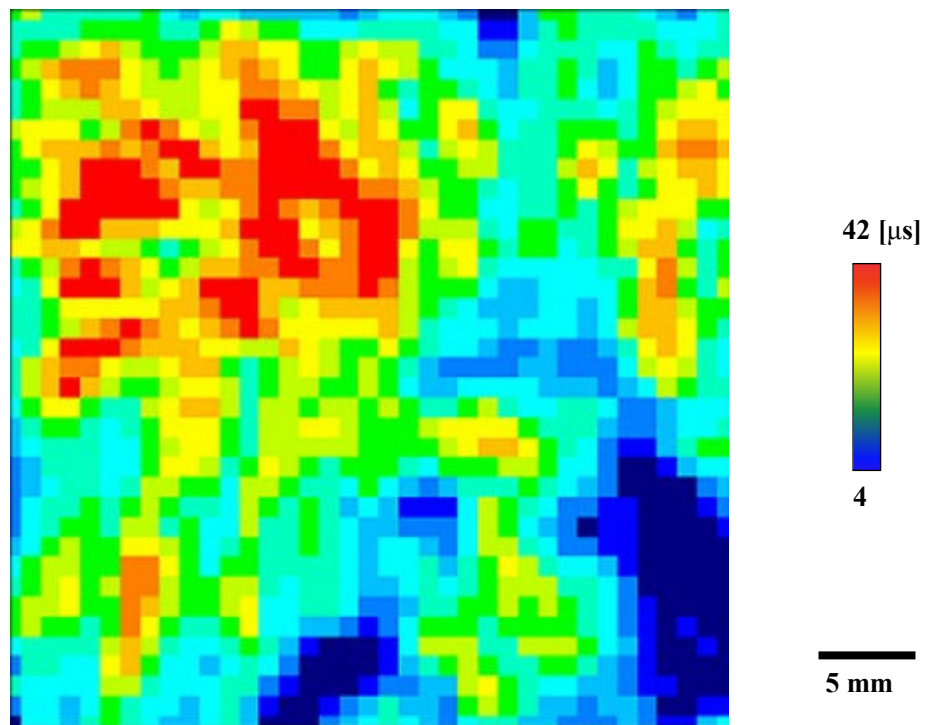
図 4.5.5 に多結晶 Si 基板における HF 液浸 PL イメージングとライフタイムマッピングの比較を示す。また、両者を合成したものを図 4.5.6 に示す。まず、低ライフタイム領域に PL 像から転位クラスター起因の黒い筋状パターンが存在しているのが確認できる。また、いくつかの粒界も電氣的に活性で、ライフタイムを下けているが、転位クラスターほど大きく下けているわけではないということがわかった。

高ライフタイム領域では、PL 強度の高い部分と一致している箇所も見受けられるが、一致していない部分も多く見られた。特に試料上部中央付近の高ライフタイム領域には PL 強度の高い部分が存在するが、その領域内に黒い斑点状のムラが発生していた。これは、単結晶 Si 基板の PL イメージングでも見られたとおり、化学処理後の表面状態が測定に影響をしている可能性がある。特に高ライフタイム領域において表面状態のムラが大きく表れてしまう傾向があると思われる。

さて、標準単結晶 Si 試料を用いて作成した検量線から多結晶 Si 基板の HF 液浸 PL イメージをライフタイム分布に変換したものを図 4.5.7 に示す。図 4.5.4 の赤線で示した近似直線を利用して、P7 の不純物濃度を基準に多結晶 Si における傾き（PL 強度/ライフタイム）を求めると 45.8 と計算される。多結晶 Si における PL 強度の最小値、平均値、最大値はそれぞれ 0, 4605, 9523 カウントであったので、これをライフタイムに変換するとそれぞれ 0, 100, 208 μs となる。これはライフタイムマッピングの値から比較すると約 2~5 倍の値となった。ヨウ素エタノール処理時における実効ライフタイムと HF 液浸時における実効ライフタイムがそれぞれ異なった可能性や、注入キャリア量依存性、励起波長依存性など誤差要因は非常に多いのだが、変換後のライフタイムのずれは 1 桁以内に収まっており、PL 強度をライフタイムに変換できる可能性は十分あるということがわかった。



(a) HF 液浸 PL イメージ



(b) ライフタイムマッピング

図 4.5.5 多結晶 Si 基板における PL イメージとライフタイムマッピングの比較.

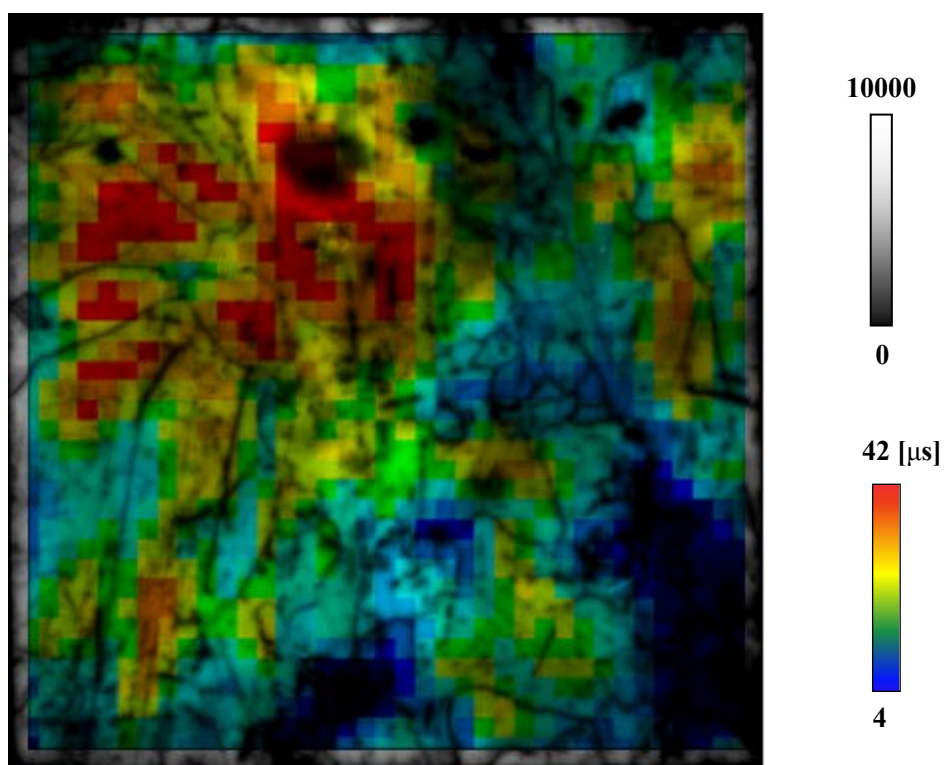


図 4.5.6. PL イメージ（白黒）とライフタイムマッピング（カラー）の合成.

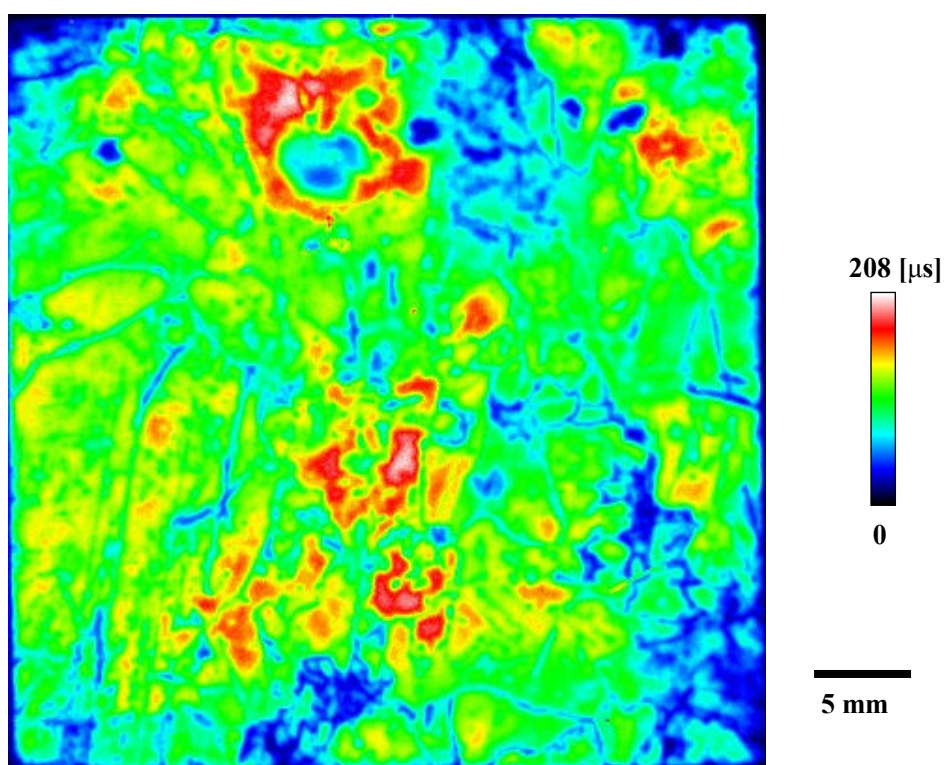


図 4.5.7. PL イメージから導出したライフタイムマッピング.

4.6 節 まとめ

4.1 節において PL 強度に対する表面再結合速度の影響をシュミレーションし、表面再結合速度が高い場合、高ライフタイム領域にて PL 強度は飽和してしまい正確な品質評価が困難であることがわかった。それに対し、表面再結合速度が抑制されることにより PL 強度が約二桁増加し、PL 強度とライフタイムが正比例するようになり、さらに基板厚の影響も除去できるということがわかった。

4.2 節において様々な表面パッシベーション処理について説明し、表面状態の劣悪な試料について高速かつ正確な評価をするための手法を検討した。そして、HF 水溶液の様々な利点に着目し、試料を希薄な HF 水溶液に浸し、表面状態を最良にしたまま品質を評価する HF 水溶液浸 PL イメージング法を提案した。

4.3 節において HF 水溶液浸 PL イメージング法を用いることにより、表面パッシベーション膜なしの多結晶 Si 基板においても、結晶性を空間分解能 100 μm 、測定時間 1 秒で評価できることを示した。また、5 %HF 水溶液が最も表面再結合抑制効果があることがわかった。

4.4 節において多結晶 Si インゴットの結晶性を HF 水溶液浸 PL イメージング法により空間分解能 450 μm 、測定時間数十秒で評価できることを示した。そして、インゴットの凝固速度やルツボの種類が結晶性に大きく影響していることを明らかにした。また、PL イメージングの高速性・高空間分解能性を利用して、連続した多数のスライス基板をそれぞれ評価することで、多結晶 Si インゴット内の 3 次元的な結晶性分布を評価することができることを示し、結晶欠陥が結晶成長方向に沿って伸びていることを明らかにした。さらに、ゲッターリング前後の 3 次元結晶性分布を評価し、ルツボからの不純物汚染の改善状況を明瞭に把握することが出来るようになった。

4.5 節において PL イメージング法の定量化を図り、表面再結合速度を抑制した場合、低効率とライフタイムが既知の標準試料を用意することで、誤差は大きい PL 強度からライフタイムへの変換が可能であることを示した。

参考文献

- [1] A. W. Stephens, A. G. Aberle and M. A. Green: J. Appl. Phys. **76** (1994) p.363.
- [2] T. Lauinger, J. R. Schmidt, A.G. Aberle and R. Hezel: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) p.1232.
- [3] T. S. Horanyi, T. Pavelka and P. Tutto: Appl. Surf. Sci. **63** (1993) p. 306.
- [4] H. Takato, I. Sakata and R. Shimokawa: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) p. L870.
- [5] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter and T. B. Bright: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) p. 249.
- [6] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows: J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989) p. 2104.
- [7] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and S. B. Christman: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) p. 998.
- [8] T. Konishi, T. Yao, M. Tajima, H. Ohshima, H. Ito and T. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p. L1216.
- [9] D. Macdonald, T. Roth, P. N. K. Deenapanray, K. Bothe, P. Pohl, and J. Schmidt: J. Appl. Phys. **98** (2005) p. 083509.

第5章 PL イメージング法による化合物太陽電池の品質評価

5.1 節 GaAs 系多接合太陽電池および CuInSe(CIS)系太陽電池の構造と製法

・ GaAs 系多接合太陽電池

GaAs 系多接合太陽電池は各種太陽電池の中で最も高い効率を持つ。多接合セルはバンドギャップの小さい順に下から異なった材料のセルが直列に積層した構造をしており、太陽光スペクトルを幅広く吸収することができる。現在主流なのが図 5.1.1 のように 3 接合 (InGaP/GaAs/Ge) のもので、実験室レベルで 39 %の効率を達成している^[1]。しかし価格は地上用の太陽電池の 200 倍ほどし、主な用途は宇宙用の衛星電源などである。実際に最近の衛星には多接合セルが搭載され始めており、その高効率性と高い耐放射線性が実証されている^[2]。今後は更なる高効率化をめざし、4 接合、5 接合の超高効率太陽電池が開発されている^[3]。その際、各層の結晶性をいかに保つかというのが一番のキーポイントとなる。将来的には 50 %以上の効率をもつ太陽電池も夢ではない。

多接合太陽電池はコストが高いため地上用として用いるのは現実的ではないが、最近太陽光をレンズで数百倍に集光して、小面積の多接合セルにて発電する集光太陽電池が開発されている^[4]。レンズは廉価なプラスチックでできており、低コスト化が図られている。また、電流密度が非常に高くなることで、シャント電流の影響は無視できるようになる上、小面積の方が高品質のデバイスを作製しやすいという利点もある。モジュール自体はかなり仰々しい構造となってしまうが、設置スペースを気にせず、日照時間の長い場所（例えば砂漠）ではセル自身の効率が非常に高いため、コスト的に地上用としても見合うものとなると期待されている。

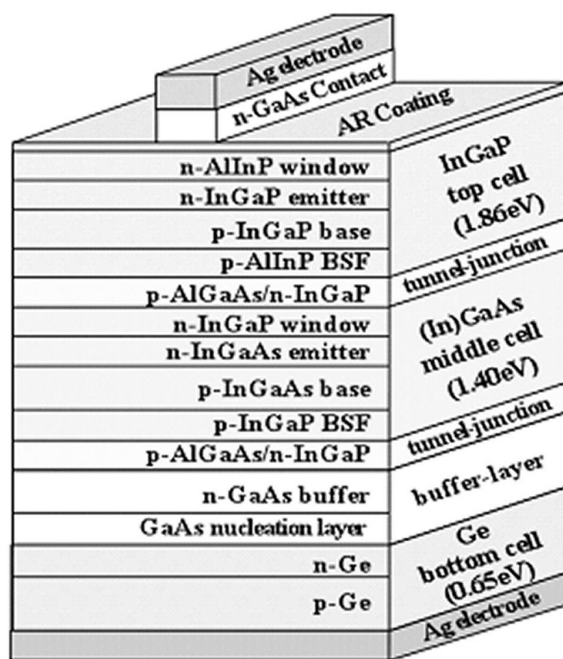


図 5.1.1. InGaP/GaAs/Ge 三接合太陽電池の構造^[5]。

・ CIS 系太陽電池

CIS 系太陽電池は図 5.1.2 のように p 型の CuInGaSe の上に n 型の ZnO （上部透明導電膜も ZnO ）が積層した構造をしている。また pn 接合界面の特性を良くする為にバッファ層（ CdS や ZnS （O, OH））が導入されている。厚さは約 $2\mu\text{m}$ で、CIGS が非常に大きな光吸収係数をもつことから、薄膜でも十分な光吸収が行われる。また Ga 組成を変化させることで、バンドギャップを太陽電池として最も効率の高い 1.4 eV 付近にすることができ、実験室レベルでは結晶 Si 並みの 19.8% が実現されている^[1]。また、大面積デバイスを作製するのが得意なので、量産に向いている。さらに、低温で成膜が可能のため製造にかかるエネルギーが少なくすむという利点があるとともに、安価なガラスやポリミド基板状に作製が可能なので低コスト太陽電池として有力である。CIS 系太陽電池は、アモルファス Si 太陽電池で一番の問題となっている光劣化の問題もなく、非常に安定で、太陽光があたると逆に結晶性が改善して効率が上がることもある。また、宇宙用としても、欠陥の自己修復機能を持つため放射線耐性が他の太陽電池に比べて極めて高く^[6]、薄膜であるので軽量化が可能ということから、宇宙用太陽電池としても大変注目されている。

量産を開始している企業は世界でもまだ数社しか存在しないが、これまで述べた Si 太陽電池にはない様々な利点から、太陽電池市場に新規参入する企業が相次いでおり、実際 2007 年から日本でも数社が量産を開始している^[7, 8]。

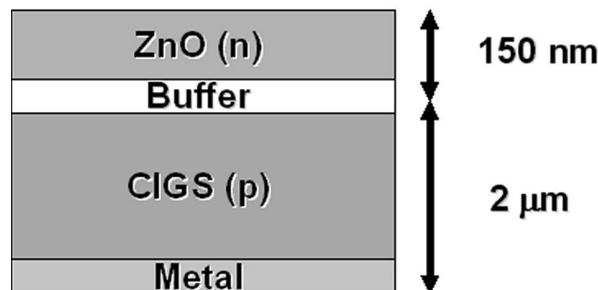


図 5.1.2. CIS 太陽電池の構造^[9]。

5.2 節 選択励起 PL イメージング法の原理

結晶 Si だけでなく，GaAs 系多接合太陽電池や CIS 系太陽電池の評価にも PL イメージング法を応用する場合，一工夫が必要である．これらの太陽電池は複数の異なる半導体材料が積層した構造をしているため，これまで各層を選択的に評価することが困難であった．そこで，多層セルは上部の層ほど禁制帯幅が広い材料であるため，長波長の光は上部の層を透過し，下部の層から発生した PL も上部の層を透過するという特性^[10]を利用し，複数の波長の光を用いて選択的に各層を評価できる選択励起 PL イメージング法を開発した．図 5.2.1 に選択励起 PL イメージング法の概念図を示す．これにより，化合物太陽電池の各層ごとの品質評価も高速・高空間分解能に行えるようになった．

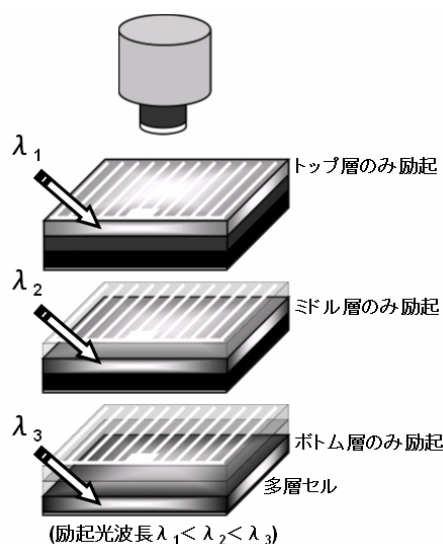


図 5.2.1. 選択励起 PL イメージング法の原理.

各太陽電池の評価に用いたバンドパスフィルタ（BPF），LED 波長，ショートパスフィルタ（SPF），励起光強度を表 5.2.1 にまとめた．測定はすべて室温にて行った．

表 5.2.1 各太陽電池の測定条件.

太陽電池	BPF 透過波長	LED 波長	SPF カット波長	励起光強度
Si	950-1200 nm	500 nm	600 nm	100 mW/cm ²
3J InGaP 層	630-680 nm	500 nm	600 nm	10 mW/cm ²
3J GaAs 層	815-895 nm	740 nm	780 nm	5 mW/cm ²
CIGS	950-1200 nm	740 nm	780 nm	5 mW/cm ²

5.3 節 InGaP/GaAs/Ge 三接合太陽電池の品質評価

図 5.3.1 に選択励起 PL イメージング法を用い, InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の InGaP トップ層と GaAs ミドル層を評価した例を示す. Ge ボトム層からの PL は本 CCD の感度外であるため, 測定は行えなかったが, ボトム層は全体の数%しか発電に寄与しておらず, トップ・ミドル層が太陽電池の品質をほぼ決定するため, InGaP トップ層と GaAs ミドル層を評価するだけでも十分な情報が得られると考えられる. 図より, 両者の PL 像は大きく異なることから, 各層が選択的に評価されていることがわかる. 表面櫛型電極が黒い影として現れているが, それ以外にも InGaP 層に黒い斑点状の欠陥が多く見られることがわかった. それに対し, GaAs 層は目立った欠陥はほとんどなく, 面内均一性が優れているのがわかる. しかし, GaAs 層にも斑点状の欠陥が 1 つだけ観測され, InGaP 層で観測された黒い斑点状の欠陥のうち 1 つ (図中赤枠) と位置および形状が同一であるため, 欠陥が GaAs 層まで貫通しているとわかった. 同図(c)に示す通り, この欠陥を拡大すると, 亀裂のような形状をしていることからクラックではないかと思われる. InGaP 層で見られたそれ以外の黒い斑点状の欠陥は InGaP 層の成長時に発生したものと思われるが, 詳細は不明である.

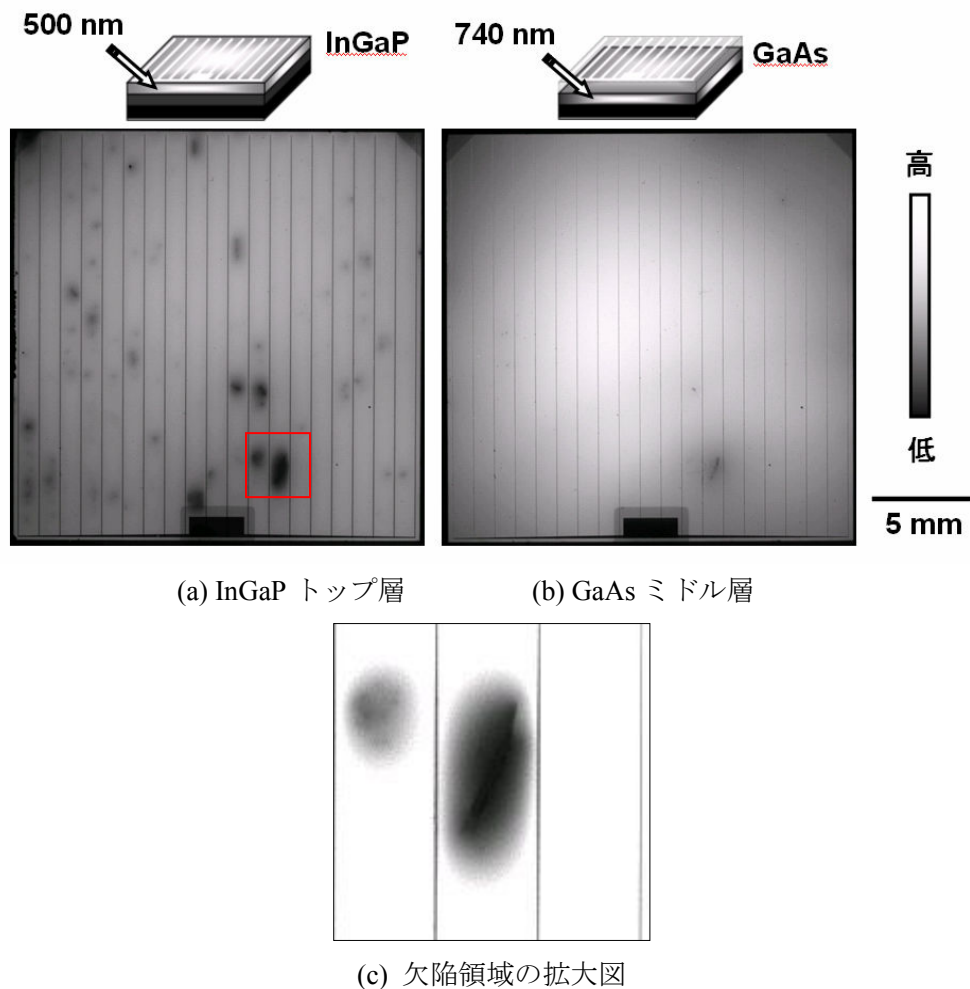


図 5.3.1. InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の選択励起 PL 像.

3 接合太陽電池は宇宙用太陽電池として注目されているが、単結晶 Si 太陽電池と同様、放射線劣化の評価も大変重要である。そこで、選択励起 PL イメージング法により多接合太陽電池における各層の放射線劣化状況を評価できるかどうかを調査した。

図 5.3.2 に 1 MeV 電子線を照射した 3 接合太陽電池における InGaP 層および GaAs 層の PL 像を示す。InGaP 層は電子線照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ までは PL 強度は減衰しておらず、結晶の劣化がほとんど生じなかった。また、電子線照射にかかわらず初期状態からセルにダークスポットやクラックなどの生来の欠陥が存在していることがわかった。また、セルごとに欠陥の分布や密度が異なっており、特性に個体差があることが確認された。放射線照射に関係ないこれらの欠陥による劣化の影響を考慮することが、放射線照射による劣化を正確に把握するためには不可欠であることが明らかとなった。電流電圧特性などでは、このような面内分布評価を行うことができないので、PL イメージング法はこの点においても有用であると思われる。それに対し、GaAs 層は電子線照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ですでに大きく PL 強度が劣化しており、電子線照射に伴って劇的に劣化していることがわかった。またすべての試料で GaAs 層は良好な面内均一性を有しており、InGaP 層のような個体差は少ないということもわかった。以上より、選択励起 PL イメージング法を用いて多接合太陽電池の各層の放射線劣化特性を個別に評価できるということが示された。

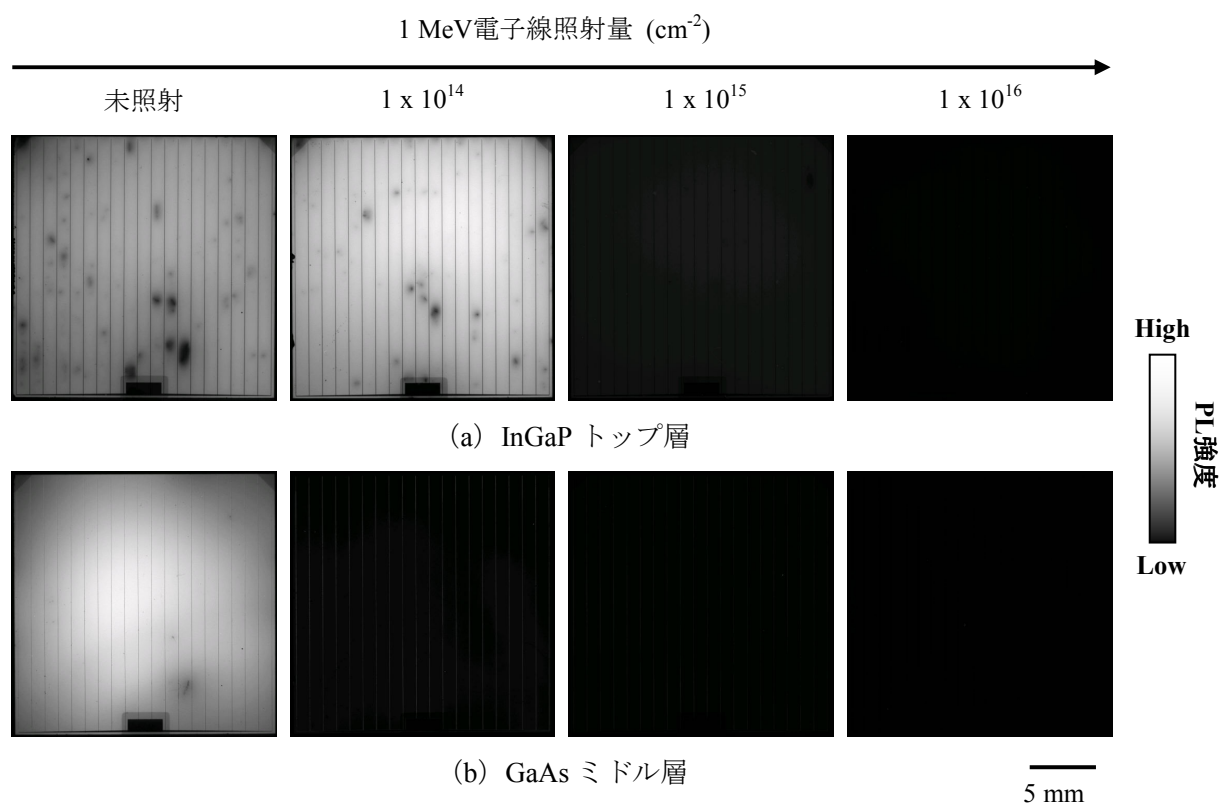
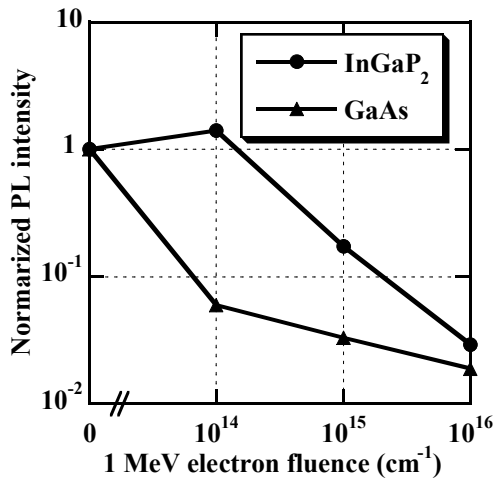
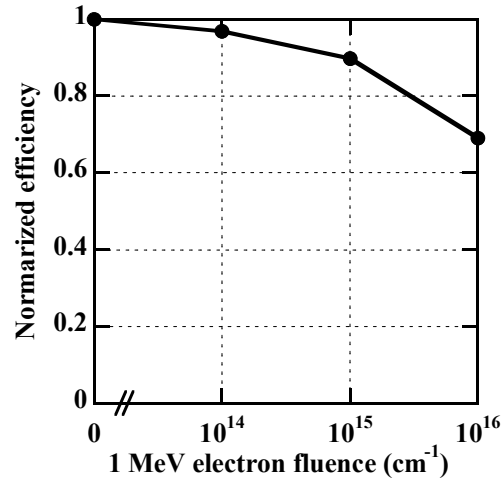


図 5.3.2. 1 MeV 電子線を照射した 3 接合太陽電池の PL 像。

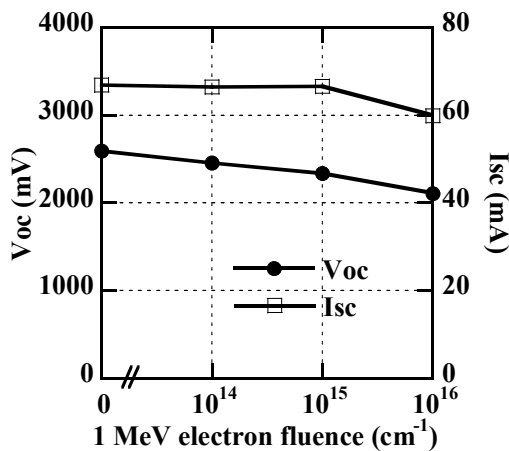
3 接合太陽電池について、電子線照射量と平均 PL 強度比をプロットしたものを図 5.3.3 に示す。比較のため、電子線照射による規格化された光電変換効率の変化も示す。3 接合太陽電池の場合、変換効率は Si 太陽電池と比較して照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ までの劣化が少ないということがわかる。PL 強度変化から GaAs 層の劣化は順次進むが、InGaP 層の劣化は照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ まで抑制されていることから、InGaP 層の耐放射線性が強いと、変換効率の劣化が少ないということが確かめられた。3 接合太陽電池は 3 つの太陽電池が直列に接合しているので I_{sc} は発生電流の最も少ないトップ層で制限されている。照射量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ まで I_{sc} が劣化しないのは InGaP 層の耐放射線性が強いとと考えられる。また、 V_{oc} は各層で発生する電圧の総和であるので GaAs 層の劇的な劣化に伴って V_{oc} も劣化したと考えられる。なお、InGaP 層で電子線照射により照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合のみ PL 強度の回復が見られているが、これはセルの個体差によるものと考えられ、InGaP 層の場合 $\pm 30 \%$ 程度の誤差が生ずる可能性があると考えられた。



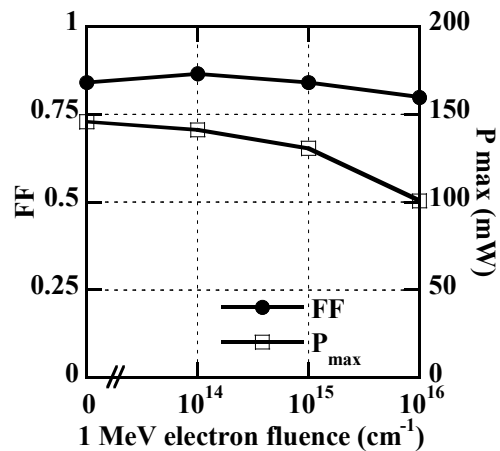
(a) 平均 PL 強度の変化



(b) 変換効率の変化



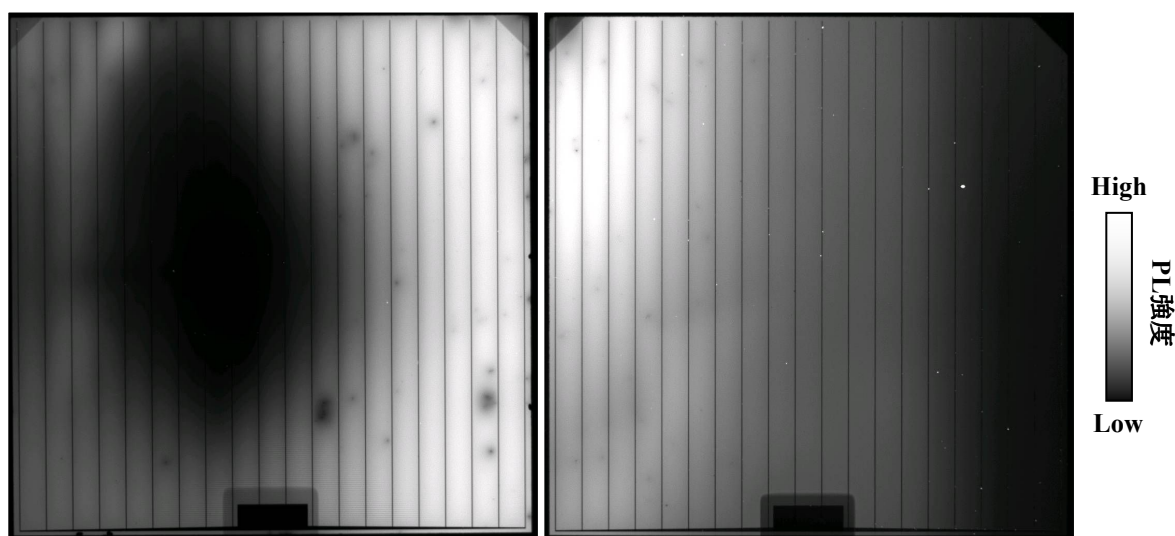
(c) V_{oc} と I_{sc} の変化



(d) FF と P_{max} の変化

図 5.3.3. 1 MeV 電子線照射による PL 強度変化と電気的特性の変化。

また、放射線劣化の評価を行う場合、そもそも放射線が均一にセルに照射されていることが前提となる。しかしながら、必ずしも放射線が均一に放射されていない場合がある。そこで、放射線照射均一性を PL イメージングによって評価できるかどうか検証した。図 5.3.4 に 3 接合太陽電池の InGaP 層の PL 像による放射線照射均一性の評価結果を示す。(a) はスポット状に電子線を照射した場合で、スポット状に PL 強度が減衰しているのがわかる。また、(b) は故意に電子線照射ムラを生じさせたものでなく、照射装置に問題が発生して、左右の照射強度が変化してしまったものである。右側に行くほど PL 強度が大きく劣化しているので、右側ほど電子線照射強度が大きくなっているということがわかる。このように、PL イメージング法は放射線照射均一性の評価にも応用することができるということが示された。



(a) スポット状に照射された場合

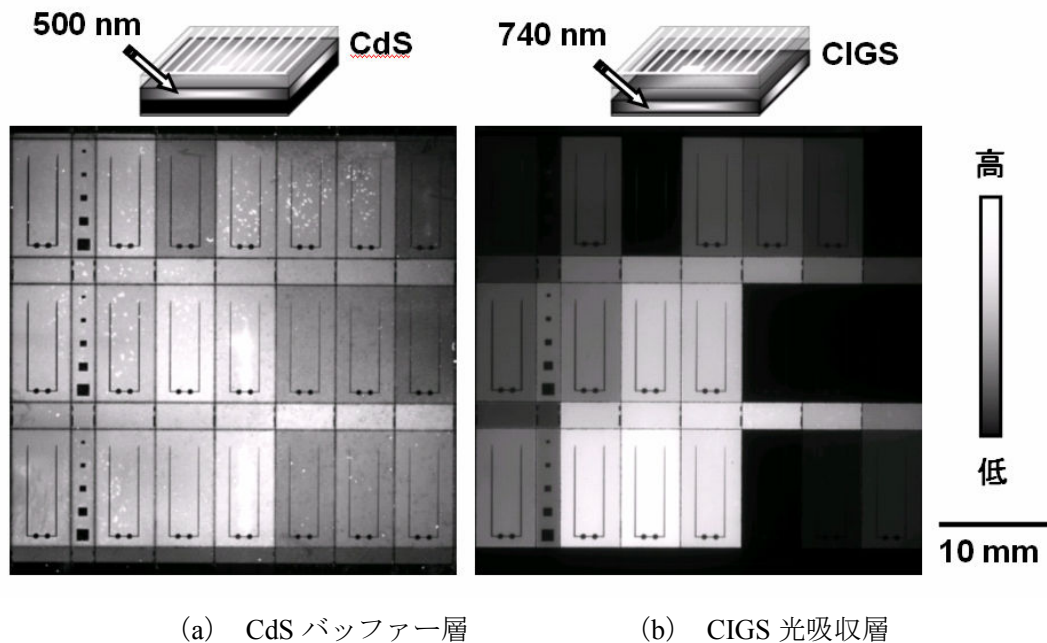
(b) 左右で照射強度にムラがある場合

図 5.3.4. InGaP 層の PL 像による放射線照射均一性の評価.

3 mm

5.4 節 CuInGaSe 太陽電池の品質評価

図 5.4.1 に選択励起 PL イメージングを用い、CIGS 太陽電池の CdS バッファ層と CIGS 光吸収層を評価した例を示す。CdS 層は 500 nm、CIGS 層は 740 nm の励起光によりそれぞれ測定した。両者の PL 像が大きく異なることから、各層が選択的に評価されていることがわかる。CdS 層の白い斑点は表面のゴミと思われるが、その他に筋状のムラや、セル間に PL 強度差が見られた。筋状のムラは CdS 層を溶液成長したときのムラに起因するものと思われる、特に試料の洗浄が不十分であるときに生ずるようである。CIGS 層においては、セル間の発光強度差が歴然と現れた。また、セル内では発光強度が一様で、面内均一性がよいことが確認された。CdS 層や CIGS 層で PL 強度の低いセルは変換効率などの電気特性も悪いことから、ショートパスができているなどの原因でダイオード特性が劣化している可能性がある。

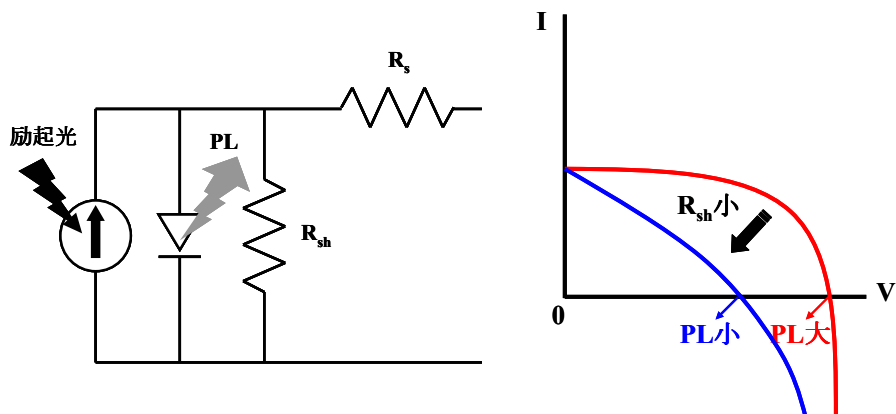


(a) CdS バッファ層

(b) CIGS 光吸収層

図 5.4.1. CIGS 太陽電池の選択励起 PL イメージング.

セル間の PL 強度差についてももう少し詳しく述べる必要があるが、図 5.4.2 のように太陽電池の等価回路と光照射時の電流電圧特性を考えると PL 強度差の原因は容易に理解することができる。PL 測定時は太陽電池の上部電極と下部電極を開放状態のまま測定するので、電流は流れないが、電圧がかかっているということになる。この時、ショートパスができていないなどの原因であるセルの並列抵抗低かったとすると、電流電圧特性は図のように変化する。すると、セル全体にかかる電圧が小さくなってしまい。これは言い換えると、光照射により発生した過剰キャリアが並列抵抗を介して消滅してしまい、過剰キャリア濃度が低くなってしまったため PL 強度が大幅に減衰するということになる。このように、PL イメージング法はセルごとの並列抵抗の不均一性評価にも適用可能であることが示された。



(a) 回路開放時の等価回路 (b) 並列抵抗による電流電圧特性の変化

図 5.4.2. 太陽電池における並列抵抗 R_{sh} の PL 強度に対する影響.

さて、太陽電池特性を決定するパラメーターとして並列抵抗以外に直列抵抗も重要であるが、電極を短絡状態にして PL イメージング測定を行うことにより、直列抵抗の分布も測定できると考えられる。実際、回路を短絡状態にした結晶 Si 太陽電池において、PL イメージングを用いて直列抵抗分布を測定した例がすでに報告されている^[1]。そこで、我々は短絡 PL イメージングを CIGS 太陽電池に適用した。図 5.4.3 に CIGS 太陽電池において、回路開放状態にて PL 像、短絡状態で PL 像、および EL 像を取得した結果を示す。回路開放状態では図 5.4.2 (a) に示す等価回路の通り直列抵抗の影響は現れないと考えられるが、実際に開放状態の PL 像は均一で直列抵抗の影響が現れていないことがわかる。それに対し、短絡状態で PL 像を測定した場合全体の PL 強度は減少し、さらに発光強度のムラが顕著となった。これは、図 5.4.4 (a) に示す通り、回路を短絡状態にすることにより直列抵抗の大小によって PL 強度が変化することになり、PL 像に直列抵抗の分布が反映されるようになる。これに対し、EL の場合は短絡状態のみでしか測定が行えないので、直列抵抗・並列抵抗の影響を両方とも含んでいると考えられる。実際、EL 像を見ると、短絡 PL 像で見られていたパターンと同様のパターンが観測されている。しかし、直列抵抗に起因する発光パターンの発光強度は PL と EL でコントラストが反転しているのがわかる。これは、図 5.4.4 の等価回路を考えることで容易に理解できる。直列抵抗が大きい場合、短絡 PL では PL 強度が高くなるのに対し、EL では直列抵抗で電圧降下が生ずるので発光強度は低くなる。これにより、PL と EL でパターンの反転が見られたと考えられる。このように、PL イメージングは CIGS 太陽電池の直列抵抗の面内分布も評価することができるとわかった。

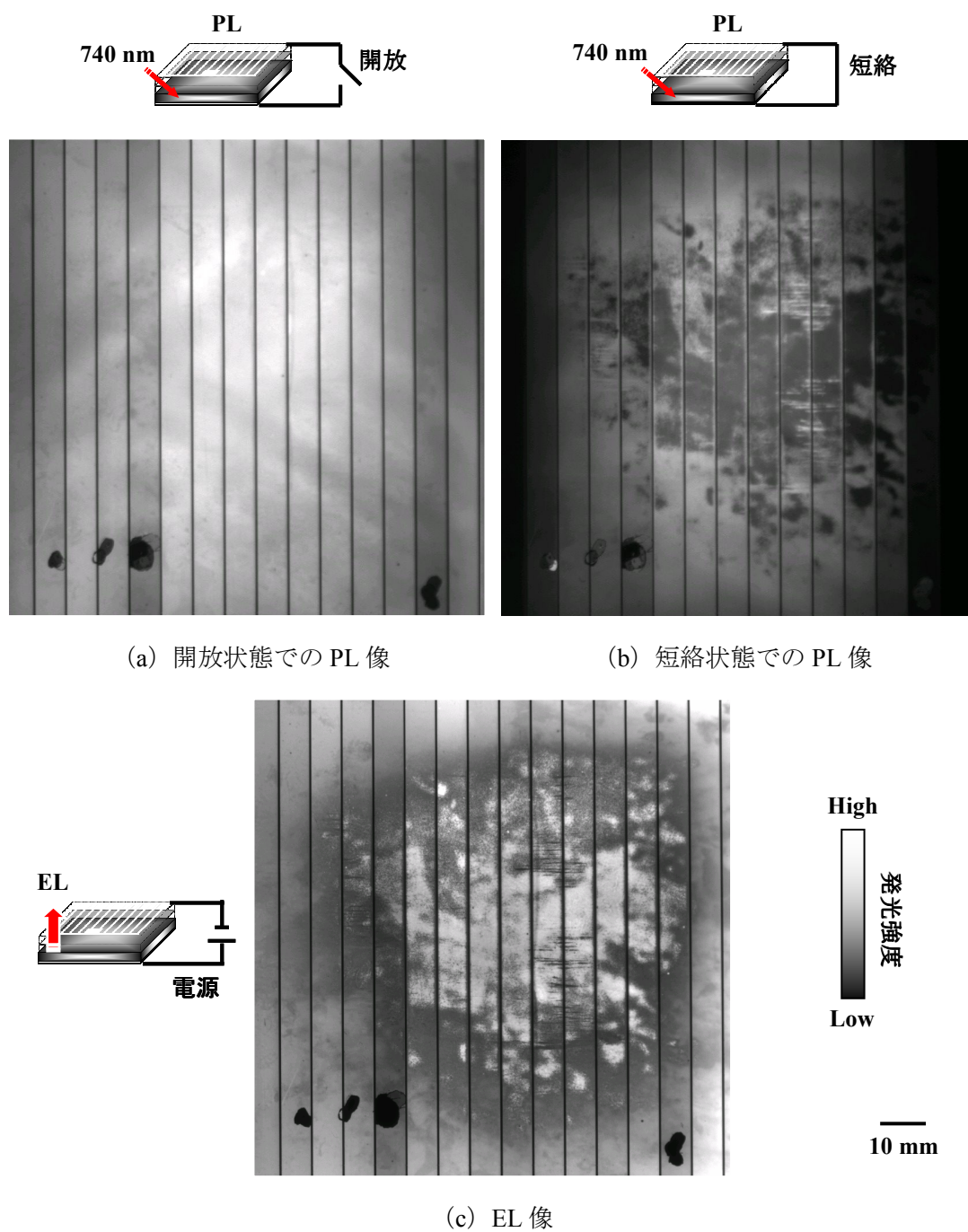


図 5.4.3. CIGS 層における開放状態 PL 像, 短絡状態 PL 像, EL 像の比較.

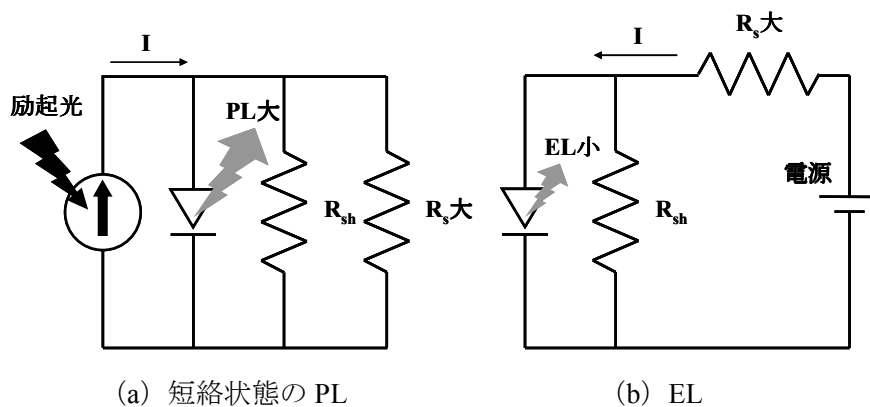


図 5.4.4. 太陽電池における直列抵抗 R_s の PL・EL 強度に対する影響.

CIGS 太陽電池も多接合太陽電池と同様、宇宙用としても大変注目されている．そこで、CIGS 太陽電池の放射線劣化特性を PL イメージングによって評価した．CIGS 太陽電池は耐放射線性が非常に高いことが知られており、1 MeV 電子線を照射した CIGS 太陽電池では劣化がほとんど見られない．そこで、放射線劣化を確認するため電子線よりもダメージの大きい 0.38 MeV 陽子線を照射した．陽子線照射 CIGS 太陽電池の PL 像を図 5.4.5 に示す．照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で PL 強度は大きく減衰し、結晶性の劣化を評価することができた．また、面内均一性に関しては良好であることが確認された．

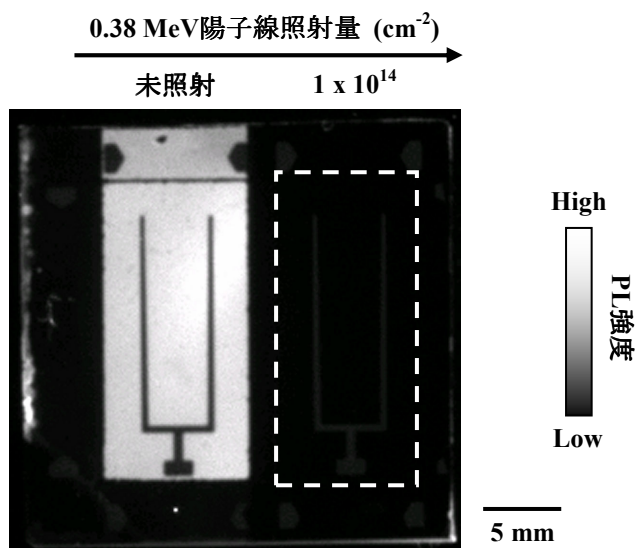


図 5.4.5. 0.38 MeV 陽子線を照射した CIGS 層の PL 像.

5.5 節 まとめ

5.1 節において次世代太陽電池として注目される InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池および CIGS 太陽電池の構造と製法について解説した。

5.2 節において InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池および CIGS 太陽電池の品質を高速・高空間分解能に評価するため選択励起 PL イメージング法を提案し、原理と実際の測定条件を述べた。

5.3 節において InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の InGaP トップ層と GaAs ミドル層の結晶性を選択励起 PL イメージング法により評価できることを示した。その結果 InGaP 層に黒い斑点状の欠陥が多く見られることがわかった。それに対し、GaAs 層は目立った欠陥はほとんどなく、面内均一性が優れていることがわかった。また、InGaP 層と GaAs 層を貫通している欠陥があることも確認された。また、選択励起 PL イメージング法を用いて同太陽電池の各層の放射線劣化特性を個別に評価できるということが示された。その結果 GaAs 層の劣化は電子線照射とともに順次進むが、InGaP 層の劣化は電子線照射量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ まで抑制されていることから、InGaP 層の耐放射線性が強いことが確認された。さらに、放射線照射自体の均一性も PL イメージングによって行えることを示した。

5.4 節において CIGS 太陽電池の CdS バッファ層と CIGS 光吸収層の結晶性を選択励起 PL イメージング法により評価できることを示した。CdS 層については溶液成長で発生したと思われる筋状のムラが観測され、CIGS 層については面内均一性が良好であることが確認された。CIGS 太陽電池では、太陽電池の直列抵抗、並列抵抗成分の分布が PL 像に大きく表れた。回路を開放状態で PL イメージングを行った場合、並列抵抗成分の小さなセルで PL 強度が減衰し、短絡状態で PL イメージングを行った場合、直列抵抗成分が小さい領域で PL 強度が減少することがわかった。また、選択励起 PL イメージング法を用いて CIGS 層の放射線劣化特性を評価できることを示した。CIGS 層は電子線ではほとんど劣化しないが、0.38 MeV の陽子線を $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 照射後に劣化が確認された。

参考文献

- [1] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hisikawa and W. Warta, Prog. Photocolt: Res. Appl. **14** (2006) p. 45.
- [2] M. Yamaguchi: J. Appl. Phys. **78** (1995) p. 1476.
- [3] F. Dimroth, C. Baur, A. W. Bett, M. Meusel and G. Strobl, Proc. 31st IEEE PVSEC, Florida, USA (2005) p. 525.
- [4] K. Araki, Proc. 17th PVSEC, Fukuoka, Japan (2007)
- [5] T. Takamoto, T. Agui, E. Ikeda and H. Kurita, Proc. 28th PVSC (2000) p. 787.
- [6] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I. M. Kotschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H. W. Schock and J. H. Werner: Thin Solid Films 387 (2001) p. 228.
- [7] K. Kushiya, Proc. 17th PVSEC, Fukuoka, Japan (2007)
- [8] K. Matsunaga, T. Komaru, Y. Nakayama, T. Kume and Y. Suzuki, Proc. 17th PVSEC, Fukuoka, Japan (2007)
- [9] PV NEWS, March 2006 ed., P. D. Maycock.
- [10] H. Sugimoto, M. Tajima, S. Hase and M. Imaizumi, Proc. 31st IEEE PVSEC, Florida, USA (2005) p. 830.
- [11] T. Trupke, E. Pink, R.A. Bardos and M.D. Abbott, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) p. 093506.

第6章 結論

6.1 節 総括

1 章において、急速に拡大する太陽電池市場の動向と、太陽電池の品質改善に向けた最近の研究動向を説明した。そして本研究の目的を、多結晶 Si 太陽電池の品質低下要因の解明と画期的な品質評価手法の開発に定めた。

2 章において、多結晶 Si 太陽電池の製造法と構造について説明し、PL を用いた品質評価の原理を解説した。そして品質低下要因の解析の結果、多結晶 Si インゴット外周部はルツボ不純物の拡散により、上部はインゴット中の不純物の偏析により品質が低下していることが、また、インゴット中央部は高密度に密集した欠陥により大きく品質低下していることが明らかとなった。これらの欠陥は面状に分布した構造をしており、結晶成長方向に伸びる筒状の形状であることがわかり、亜粒界に起因する転位クラスターであることが判明した。さらに、転位クラスター部に軽度の重金属汚染と酸素析出物が関与して大きな品質低下を引き起こしていることがわかった。

3 章において、太陽電池の高品質化に貢献するため、高速性と高空間分解能性を併せ持った新評価法である PL イメージング法を提案し、装置の作製および実際の太陽電池を用いて実証を行なった。そして、従来法と比較して数十倍の空間分解能を実現し、なおかつ測定時間を千分の一にまで短縮することに成功した。しかし、表面状態が劣悪な多結晶 Si 基板の場合、表面再結合の影響で測定時間が数十秒と長くなってしまい、雑音が多く、正確な測定が困難であることがわかった。このように、製造段階初期の表面パッシベーション膜なし基板を評価する場合、新たな工夫が必要であることがわかった。

4 章において、HF 水溶液の表面再結合抑制効果に着目し、PL イメージング法を拡張した HF 水溶液浸 PL イメージング法を開発することで、太陽電池セルだけでなく、セル化前のインゴットや基板の状態でも高速・高空間分解に評価可能とし、太陽電池のすべての製造工程を 100 万画素の空間分解能にて、試料 1 枚あたり秒オーダーでモニタリングできる技術を実現した。本手法の高速・高空間分解性により、従来法では実現困難であった結晶性の 3 次元評価も可能となった。

5 章において、PL イメージング装置の光学系を拡張し、複数の波長の光源と適切な光学フィルタを用意することで、本手法を結晶 Si 太陽電池だけでなく、次世代太陽電池として注目される InGaP/GaAs/Ge 多接合太陽電池や CIGS 太陽電池の品質評価にも応用した。これらの太陽電池は複数の異なる半導体材料が積層した構造をしているため、複数の波長の光を用いて選択的に各層を評価できる選択励起 PL イメージング法を開発した。これにより、InGaP/GaAs/Ge 多接合太陽電池の InGaP トップ層と GaAs ミドル層、CIGS 太陽電池の CdS バッファ層と CIGS 光吸収層の品質評価を実現した。また、本手法により太陽電池の直列抵抗、並列抵抗成分の分布も評価できることがわかった。

以上, PL イメージング法とさらにそれを拡張した HF 水溶液浸 PL イメージング法, 選択励起 PL イメージング法により, 図 6.1.1 に示すように結晶 Si 太陽電池や化合物太陽電池におけるすべての工程の品質評価を可能とした. 本手法は太陽電池の品質評価に非常に有用であることが示され, 高効率・高品質化に向けた太陽電池製造プロセスの改善に大きく貢献できると思われる.

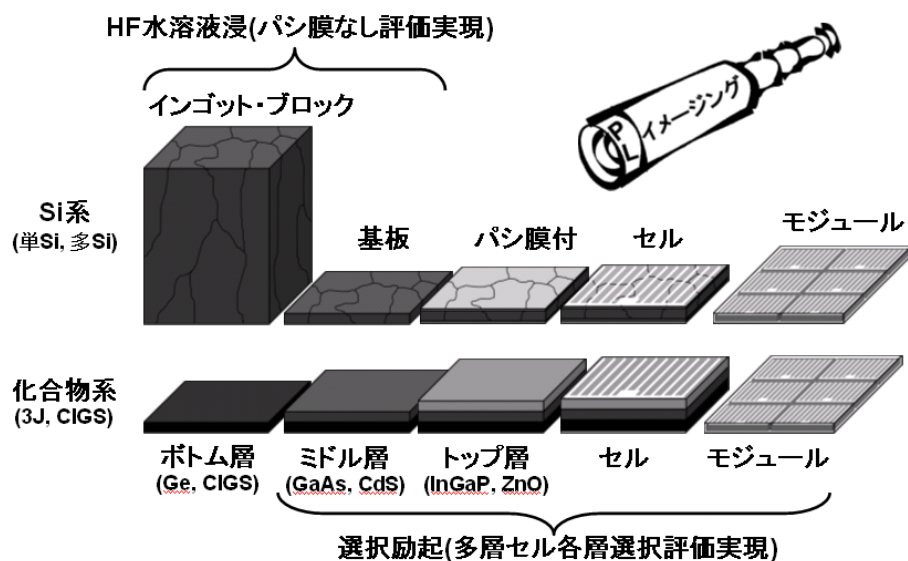


図 6.1.1. PL イメージングの評価対象.

6.2 節 今後の課題と展望

今後、本手法が産業界で積極的に導入されることを願っているが、実際の製造ラインに導入されるためにはいくつかの課題があると考えられる。

まず、第一に本手法が定性的評価法であるという問題がある。つまり、従来法のように定量的に品質を比べることが出来ないで、品質を他と比較することができないということである。本手法の定量化について、理論的に定量的評価への変換が可能であるのだが、実際には誤差が大きく、実用に耐えるレベルにまでは達していない。実用化のためには、標準試料の抵抗率とライフタイムの測定精度を上げることと、PL 測定における励起光条件をライフタイム測定と揃えること、試料表面状態の影響の低減することなどが必要となると考えられる。そこで、表面状態の影響を受けにくく、ライフタイム測定にも用いられている 900 nm 付近の波長の光を励起光として PL イメージング評価をすべきと思われる。また、標準試料を用いずとも PL 測定のみで定量化できる方法も考えるべきで、複数の波長の光を用いて取得した PL 像をそれぞれ比較するなどの方法で実現出来るのではないかと考えられる。

第二に励起光源の問題である。本研究で用いた LED アレイは温度変化が激しく、照射強度の変動が大きいため扱いにくく、2 次元的な照射強度ムラを数%未満まで下げることは困難である。大面積を高強度に均一に光照射するための光源としては高出力レーザー光を光学系により均一かつ大照射面積に成形するか、太陽シミュレーターのような均一光を利用することが適していると思われる。

第三にソフトウェアの問題である。本手法により高速・高分解能にデータが取得できるようになったが、これらのデータを有効に生かすためには大量のデータを短時間に解析できるソフトウェアが必要となるとと思われる。

以上の課題が解決すれば、本手法は太陽電池の標準的な品質評価手法として実用化される可能性は十分あると期待している。実際に現段階でも宇宙航空研究開発機構の産学官連携部を経由して、国内外より PL イメージング装置の商品化の引き合いが来ている。

謝辞

本研究における実験の遂行および本論文の執筆にあたり，親身にかつ温かくご指導して頂きました，東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻の田島道夫教授に深く感謝致します．また，研究全般において細やかなご助言および実験の補助をしてくださった，田島研究室の豊田裕之助教に深く感謝致します．

試料の準備および有益なご助言を頂きました，東京農工大学の齊藤忠教授，上迫浩一准教授，Marwan Dhamrin 博士，株式会社第一機電の山鹿功雄氏，第一電通株式会社の江口剛志氏，豊田工業大学の大下祥雄准教授，新船幸二博士，明治大学の小椋厚志准教授，宇宙航空研究開発機構総合技術研究本部の今泉充博士，川北史郎氏，森岡千春氏，産業技術総合研究所の櫻井啓一郎博士，日本原子力研究所の大島武氏，シャープソーラーシステムの高本達也博士に心よりお礼申し上げます．

研究を共に遂行してくださった，総合研究大学院大学物理科学研究科宇宙科学専攻の吉田和生氏，中川聡子氏，日本大学大学院理工学研究科電子工学専攻の満山弘氏，慶応義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻の東栄光氏，明治大学理工学部電気電子工学科の井上雅晶氏，池辺正俊氏，東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻の星乃紀博氏，八代吉宗氏，荒木聖人氏，木野大幹氏，荻原崇氏，中山啓之氏，磯野秀明氏に深く感謝致します．

最後に，多方面においてご協力くださいました粕雅子技官，西川三千代秘書，飯出敦子秘書に心から感謝します．

研究発表論文リスト

1. 原著論文 (5 件)

- [1] H. Sugimoto, M. Inoue, M. Tajima, A. Ogura and Y. Ohshita, Analysis of Intra-Grain Defects in Multicrystalline Silicon Wafers by Photoluminescence Mapping and Spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006) p. L641.
- [2] H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga and T. Saitoh, Photoluminescence Analysis of Intra-Grain Defects in Cast-Grown Polycrystalline Silicon Wafers, Material Science in Semiconductor Processing **9** (2006) p. 102.
- [3] H. Sugimoto and M. Tajima, Photoluminescence Imaging of Multicrystalline Si Wafers during HF Etching, Japanese Journal of Applied Physics **46** (2007) p. L339 (**EXPRESS LETTER**).
- [4] H. Sugimoto, K. Araki, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga, M. Dhamrin, K. Kamisako and T. Saitoh, Photoluminescence Analysis of Intra-Grain Defects in Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells, Journal of Applied Physics **102** (2007) p. 054506.
- [5] H. Sugimoto and M. Tajima, Ultra High-Speed Characterization of Multicrystalline Si Wafers by Photoluminescence Imaging with HF Immersion, Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2008) Accepted.

2. 国際会議発表 (7 件)

- [1] H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga and T. Saitoh, Photoluminescence Analysis of Intra-Grain Defects in Cast-Grown Polycrystalline Silicon Wafers, 11th International Conference on Defects-Recognition Imaging and Physics in Semiconductors, Beijing, China (2005) p. 39.
- [2] H. Sugimoto, M. Tajima, M. Dhamrin, K. Kamisako and T. Saitoh, Photoluminescence Characterization of Phosphorus Gettering and Hydrogen Passivation in Multicrystalline Silicon Wafers, 16th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Colorado, USA (2006) p. 211.
- [3] H. Sugimoto, M. Inoue, M. Tajima, A. Ogura and Y. Ohshita, Photoluminescence Characterization of Defects in Multi-Crystalline Silicon Wafers, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany (2006) p. 1428.
- [4] H. Sugimoto and M. Tajima, High-Speed Diagnosis of Multicrystalline Silicon Wafers by Photoluminescence Imaging with HF Immersion, 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (2007) p. 249.
- [5] H. Sugimoto and M. Tajima, Ultra High-Speed Characterization of Multicrystalline Si Wafers by Photoluminescence Imaging with HF Immersion, 12th International Conference on Defects-Recognition Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, Germany (2007) p. 60.

- [6] H. Sugimoto, M. Tajima, I. Yamaga, M. Dhamrin, K. Kamisako and T. Saitoh, Analysis of N-Type Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Photoluminescence Imaging with HF Immersion, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan (2007) p. 259.
- [7] H. Sugimoto, K. Yoshida and M. Tajima, High speed diagnosis of wafer quality for solar cells by photoluminescence imaging, 4th Workshop on the Future Direction of Photovoltaics, Tokyo, Japan (2008).

3. 国内会議発表 (11 件)

- [1] 杉本 広紀, 田島 道夫, 江口 剛志, 山鹿 功雄, 齊藤 忠, キャスト多結晶 Si ウェハにおける粒界内微小欠陥の PL 解析, 第 66 回応用物理学会学術講演会 (2005) p. 320.
- [2] 杉本 広紀, 田島 道夫, 安居院 高明, 久松 正, MOCVD 成長による Ge 基板 InGaP₂ 太陽電池における Sb 添加効果の PL 解析, 第 66 回応用物理学会学術講演会 (2005) p. 1300.
- [3] 杉本 広紀, 田島 道夫, 江口 剛志, 山鹿 功雄, 齊藤 忠, フォトルミネッセンス法による多結晶シリコン太陽電池基板の微小欠陥の解析, 東北大学金属材料研究所ワークショップ (2005) p. 73.
- [4] 杉本 広紀, 田島 道夫, 多結晶 Si 基板および太陽電池のフォトルミネッセンスイメージング評価, 日本学術振興会第 175 委員会第 3 回シンポジウム (2006) p. 140.
- [5] 杉本 広紀, 田島 道夫, ダムリン マルワン, 上迫 浩一, 齊藤 忠, 多結晶 Si 基板における P ゲッタリング及び H パッシベーション効果の PL 評価, 第 67 回応用物理学関係連合講演会 (2006) p. 1341.
- [6] 杉本 広紀, 田島 道夫, PL イメージング法を用いた多結晶 Si 基板および太陽電池の評価, 第 67 回応用物理学関係連合講演会 (2006) p. 1341.
- [7] 杉本 広紀, 吉田 和生, 田島 道夫, 森岡 千春, 川北 史朗, 今泉 充, 宇宙用太陽電池における放射線照射効果の PL イメージング評価, 第 26 回宇宙エネルギーシンポジウム (2007) p. 21.
- [8] 杉本 広紀, 田島 道夫, HF 水溶液浸 PL イメージングによる多結晶 Si 基板の評価, 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1506.
- [9] 杉本 広紀, 吉田 和生, 田島 道夫, PL イメージングによる結晶 Si 及び化合物太陽電池の高速・高空間分解能評価, 日本学術振興会第 175 委員会第 4 回シンポジウム (2007) p. 35.
- [10] 杉本 広紀, 田島 道夫, 山鹿 功, ダムリン マルワン, 上迫 浩一, 齊藤 忠, 太陽電池用 n 型多結晶シリコン基板のフォトルミネッセンス評価, 第 68 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1481.

- [11] 杉本 広紀, 田島 道夫, フォトルミネッセンスイメージングを用いた太陽電池用半導体基板の品質評価, 固体エレクトロニクス・オプトエレクトロニクス研究会 (2008).

4. 関連発表 (25 件)

- [1] M. Tajima, H. Sugimoto, K. Yoshida, Y. Sone, S. Kawakita and M. Imaizumi, Diagnostic Characterization of Space Solar Cells by Luminescence Spectroscopy and Mapping, 7th European Space Power Conference, Stresa, Italy (2005).
- [2] M. Tajima H. Sugimoto and K. Yoshida, Characterization of Space Solar Cells by Luminescence Spectroscopy and Mapping, International Symposium on Advanced Electronics for Future Generations, Tokyo, Japan (2005) p. 81.
- [3] M. Tajima, H. Sugimoto, M. Inoue and K. Araki, Characterization of Multicrystalline Silicon by Photoluminescence Spectroscopy, Mapping and Imaging, 16th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Colorado, USA (2006) p. 58.
- [4] M. Inoue, H. Sugimoto, M. Tajima, Y. Ohshita and A. Ogura, Analysis of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells by Photoluminescence Mapping and Spectroscopy, International Workshop on Sustainable Energy and Materials, Tokyo, Japan (2006) p. 3-19.
- [5] K. Araki, H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga, D. Marwan and T. Saitoh, PL Mapping Tomography of Intra-grain Defects in Multicrystalline Silicon Wafers, International Workshop on Sustainable Energy and Materials, Tokyo, Japan (2006) p. 3-59.
- [6] K. Araki, H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga, M. Dhamrin and T. Saitoh, Analysis of Intra-grain Defects in Multicrystalline Si Wafers by PL Mapping Tomography, International Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells, Sendai, Japan (2006) p. 86.
- [7] M. Tajima, H. Sugimoto and K. Araki, Origin and Structure of Electrically Active Intra-Grain Defects in Multicrystalline Silicon for Solar Cells, 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (2007) p. 2.
- [8] M. Inoue, H. Sugimoto, M. Tajima, Y. Ohshita and A. Ogura, Microscopic and Spectroscopic Mapping of Dislocation-Related Photoluminescence in Multicrystalline Silicon Wafers, 12th International Conference on Defects-Recognition Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, Germany (2007) p. 61.
- [9] H. Isono, M. Tajima, N. Hoshino and H. Sugimoto, Rapid Characterization of SiC Crystals by Full-Wafer Photoluminescence Imaging under Below-Gap Excitation, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Otsu, Japan (2007).

- [10] M. Tajima, H. Toyota, H. Sugimoto, K. Yoshida and H. Nakayama, Diagnostic Characterization of Space Solar Cells and Their Materials by Luminescence Spectroscopy and Topography, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan (2007) p. 475.
- [11] T. Saitoh, M. Dhamrin, K. Kamisako, K. Yamada, N. Araki, I. Yamaga, H. Sugimoto and M. Tajima, Technology Development of High-Quality n-Type Multicrystalline Silicon for Next Generation Ultra-Thin Crystalline Si Solar Cells, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan (2007) p. 418.
- [12] C. Morioka, M. Imaizumi, H. Sugimoto, S. Sato, T. Ohshima and M. Tajima, Structural Study on AlInGaP Single-Junction Solar Cell for Performance Improvement of Triple-Junction Solar Cells, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan (2007) p. 504.
- [13] M. Tajima, H. Sugimoto, M. Inoue and K. Araki, Photoluminescence Characterization on Electrically Active Intra-Grain Defects in Multicrystalline Silicon, 2nd International Workshop on Science and Technology of Crystalline Si Solar Cells, Xiamen, China (2007) p. 33.
- [14] 田島 道夫, 杉本 広紀, 荒木 聖人, 井上 雅晶, キャスト多結晶シリコンのフォトルミネッセンス評価, 日本学術振興会第 145 委員会第 104 回研究会 (2005) p. 22.
- [15] 田島 道夫, 杉本 広紀, 荒木 聖人, 井上 雅晶, フォトルミネッセンスによるキャストシリコンの評価, 日本結晶成長学会バルク分科会第 68 回研究会 (2006) p. 17.
- [16] 田島 道夫, 杉本 広紀, 荒木 聖人, 井上 雅晶, フォトルミネッセンス法による Si バルク多結晶の評価, 第 53 回応用物理学関係連合講演会, (2006) p. 99.
- [17] 井上 雅晶, 杉本 広紀, 田島 道夫, 大下 祥雄, 小椋 厚志, 太陽電池用多結晶 Si の欠陥部分の PL マッピング/スペクトル解析, 第 53 回応用物理学関係連合講演会 (2006) p. 1563.
- [18] 井上 雅晶, 杉本 広紀, 田島 道夫, 大下 祥雄, 小椋 厚志, 太陽電池用多結晶 Si の欠陥領域の低温 PL マッピング解析, 第 67 回応用物理学関係連合講演会 (2006) p. 1340.
- [19] 荒木 聖人, 杉本 広紀, 田島 道夫, 江口 剛志, 山鹿 功雄, ダムリン マルワン, 齊藤 忠, 多結晶 Si 基板における結晶内微小欠陥の PL マッピング断層解析, 第 67 回応用物理学関係連合講演会 (2006) p. 1340.
- [20] 田島 道夫, 杉本 広紀, 荒木 聖人, 井上 雅晶, フォトルミネッセンスによるシリコン多結晶の欠陥解析, 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 121.
- [21] 荒木 聖人, 杉本 広紀, 田島 道夫, 江口 剛志, 山鹿 功雄, ダムリン マルワン, 齊藤 忠, 太陽電池用多結晶 Si 基板におけるフォトルミネッセンス欠陥パターンの起源, 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1506.

- [22] 吉田 和生, 杉本 広紀, 田島 道夫, 川北 史朗, 仁木 栄, 櫻井 啓一郎, 曾根 理嗣, PL イメージングによる Cu(In, Ga)Se₂ 太陽電池の評価, 第 54 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1536.
- [23] 井上 雅晶, 杉本 広紀, 田島 道夫, 大下 祥雄, 小椋 厚志, 多結晶 Si ウエハーの転位起因フォトルミネッセンスの温度依存性, 第 68 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1482.
- [24] 森岡 千晴, 杉本 広紀, 佐藤 真一郎, 今泉 充, 大島 武, 田島 道夫, 岐部 公一, AlInGaP 単一接合太陽電池の光学的評価, 第 68 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 1494.
- [25] 田島 道夫, 星乃 紀博, 磯野 秀明, 杉本 広紀, Below-Gap 励起によるフルウエハー PL イメージングを用いた SiC 基板の高速評価, 第 68 回応用物理学関係連合講演会 (2007) p. 415.

5. 受賞 (1 件)

- [1] イノベティブ PV 奨励賞, 日本学術振興会第 175 委員会第 4 回シンポジウム (2007).

6. 特許 (1 件)

- [1] 半導体基板の評価方法, 特願 2007-045411.

7. 新聞報道等 (4 件)

- [1] 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 宇宙ニュース http://www.isas.jaxa.jp/j/topics/topics/2007/0405_tajima.shtml, 2007 年 4 月 5 日.
- [2] 日刊工業新聞 2007 年 4 月 6 日.
- [3] ISAS ニュース 2007 年 7 月号 No. 316.
- [4] 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 宇宙科学の最前線 <http://www.isas.jaxa.jp/j/forefront/2007/tajima/index.shtml>, 2007 年.