

極低温遠赤外吸収法を用いた太陽電池用シリコン結晶の評価

機械・材料技術部 小 野 春 彦
明治大学 佐 藤 邦 孝
小 椋 厚 志

太陽電池用シリコン結晶中には、酸素、炭素、窒素などの軽元素不純物が微量に混入しているが、これらが様々な形態の複合体となって太陽電池の性能に影響を及ぼしている。本報告では、結晶中に混入している軽元素複合体を、極低温赤外吸収法で分析評価した結果について紹介する。

キーワード：太陽電池，シリコン結晶，材料評価，軽元素，不純物，赤外吸収，極低温，遠赤外

1 はじめに

結晶シリコン太陽電池は、安価で高効率であるため一般に広く普及している。しかしながら、基板に用いられるシリコン結晶中には、酸素、炭素、窒素などの軽元素が微量に混入しており、これらが様々な形態の複合体となって、太陽電池の変換効率などの品質に影響を及ぼしている。太陽電池のさらなる品質向上のためには、シリコン結晶中の微量な軽元素複合体を高精度で検出し、その挙動を理解することにより有効な制御手段を講じることが求められている¹⁾。

本報告では、結晶中の軽元素複合体の挙動を調べるために非常に有力な評価手法である「極低温赤外吸収法」について述べる。特に、TD (Thermal Donor)およびSTD (Shallow Thermal Donor)の電子遷移による吸収に関する研究成果を紹介する。

2 実験方法

2. 1 太陽電池用シリコン結晶試料

実験には、キャスト法により一方向凝固させた多結晶シリコンを用いた。結晶成長に用いたシリカ坩堝には、窒化ケイ素の離型剤が塗られている²⁾。直径約 110 mm、高さ約 90 mm の多結晶シリコンインゴットから、大きさ 5 mm × 5 mm 角、厚さ 2 mm の測定用試料を複数個切り出した。試料表面は両面とも鏡面研磨して乱反射を防止した。

2. 2 極低温遠赤外吸収法

本研究に用いた装置は、市販のフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置 (Bruker 社製 IFS-113v) である。通常室温における中赤外吸収測定は、DTGS 検出器と Ge/KBr ビームスプリッターを用い、波数分解能 4 cm⁻¹

で行った。

一方極低温測定では、液体ヘリウムを用いて試料を約 10 K まで冷却して透過測定を行った。遠赤外域 (100 ~ 600 cm⁻¹) のスペクトルを得るため、シリコンボロメーター検出器と、3.5 μm マイラー膜のビームスプリッターを用いた。光源は中赤外測定の場合と同じグローバルンプである。試料の測定領域はアパーチャにより直径 2 mm に制限した。波数分解能 0.5 cm⁻¹ で 400 回積算を行った。参照試料は使用せず、真空の参照スペクトルを測定して差スペクトルを求めた。

3 結果

3. 1 原子振動による中赤外吸収スペクトル

図 1 は、通常室温赤外吸収法を用いて得られた中赤外域のスペクトルである。605 cm⁻¹ の強い吸収は置換型炭素、1107 cm⁻¹ の吸収は格子間酸素の原子振動による吸収ピークである。800 cm⁻¹ 付近を拡大すると、窒素に関連した吸収ピークが観測されるが、これらは NN や NNO 複合体による振動モードであることが知られている³⁾。ピーク強度から結晶中に混入している不純物の濃度を見積もると、炭素と酸素が数十 ppm、窒素は 0.01 ppm のレベルであることがわかる。

3. 2 電子遷移による遠赤外吸収スペクトル

図 2 は、極低温において得られた遠赤外域のスペクトルである。バンドギャップ中の浅い準位の電子遷移による光の吸収が鋭いピークとなって観測される。

270, 320, 340 cm⁻¹ の代表的な 3 つの強い吸収は、ドーパントの P によるものである。浅いドナーは水素様エネルギー準位を形成するため、1s 軌道から、2p₀, 2p_±, 3p_± 軌道への電子遷移による吸収線が、それぞれ上記 3 本のピークである。

400~500 cm^{-1} に現れる多数の吸収線は、サーマルドナー(TD)と呼ばれる複数の酸素原子が集まった複合体によるものである。これらは、その複合体を構成する酸素原子の数により異なったエネルギー準位を持ち、TD2, TD3, TD4・・・などと命名されている。それぞれが、P の場合と同様、1s から $2p_0$, $2p_{\pm}$, $3p_{\pm}$ などへの電子遷移による吸収線を有している。測定した試料中にはすでに 0.001 ppm レベルの TD が含まれていることが分かった。

さらに、200~270 cm^{-1} の吸収ピーク群が、シャローサーマルドナー(STD)と呼ばれる酸素と窒素の複合体である⁴⁾。TD と同様複数の吸収線からなっており、電子遷移に特有な $2p_0$, $2p_{\pm}$, $3p_{\pm}$ が識別される。キャスト成長したシリコン結晶中には、シリカ坩堝から混入した酸素と、離型剤から混入した窒素によって、0.01 ppm レベルの STD が形成されていることがわかった。

3. 3 軽元素複合体の結晶内分布

TD と STD のピーク強度の結晶内分布を図 3 に示す。どちらもインゴットの底部で高濃度であり、上部へ向かって結晶成長方向に濃度が減少する傾向がある。窒素と酸素の濃度分布を同じグラフにプロットすると、TD, STD のいずれも酸素濃度の傾向に影響を受けていることが分かった。STD は窒素を含む複合体であるにもかかわらず、窒素との相関は見られなかった。

図 3 の結果によれば、TD と STD の結晶内分布は単調ではなく大きく変動している。これは結晶中に残留する種々の不純物や結晶欠陥の分布状況を反映していると考えられる。

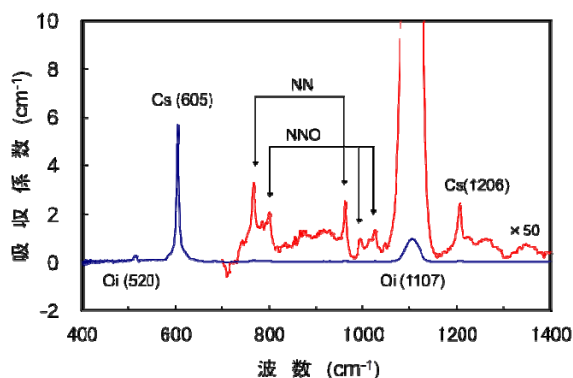


図 1 原子振動による中赤外吸収スペクトル
挿入図は 50 倍に拡大

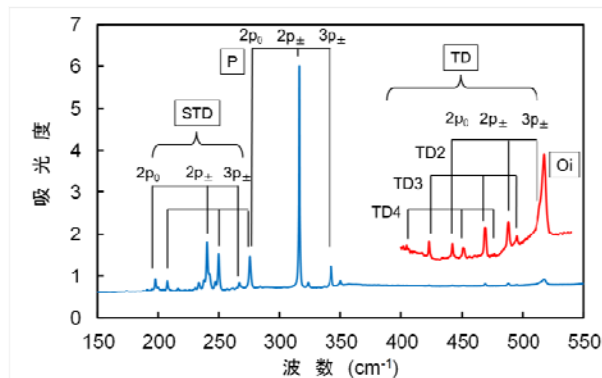


図 2 電子遷移による遠赤外吸収スペクトル
挿入図は 15 倍に拡大

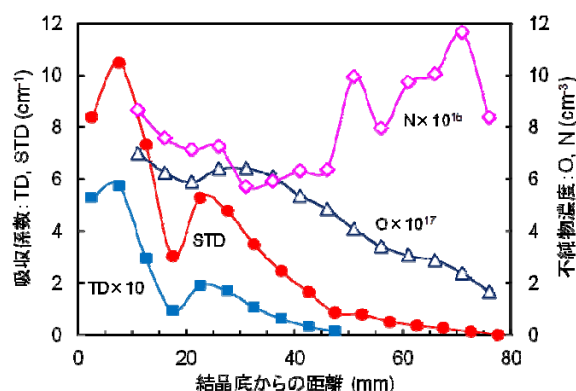


図 3 軽元素複合体の結晶内分布

4 まとめ

太陽電池用シリコン結晶中に含まれる軽元素複合体を検出する評価技術として、極低温遠赤外吸収測定が有効であることを示した。軽元素複合体の結晶内分布を調べたところ、結晶成長方向に単調でない大きな変動が観測され、結晶中に残留する不純物や結晶欠陥の分布を反映していることが示唆された。今後、これらの熱処理挙動を明らかにすることにより、結晶中の軽元素不純物を制御する方向性を探っていく予定である。

文献

- 1) 小野春彦, 楠木宏毅, 小椋厚志; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.18, 1 (2012).
- 2) H. Ono *et al.*; Appl. Phys. Express 6, 081303 (2013).
- 3) H. Kusunoki *et al.*; Appl. Phys. Express 4, 115601 (2011).
- 4) H. Ono; Appl. Phys. Express 1, 025001 (2008).