

結晶系Si太陽電池の表面・バルクパッシベーション

白沢 勝彦・福井 健次

京セラ株式会社研究開発部 ☎ 529-15 滋賀県蒲生郡蒲生町川合10-1

(1996年6月10日受理)

Surface and Bulk Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells

Katsuhiko SHIRASAWA and Kenji FUKUI

Corporate R & D Division, Kyocera Corporation
10-1 Kawai, Gamo-cho, Gamo-gun, Shiga 529-15

(Received June 10, 1996)

太陽電池の本格的な実用化に向けての動きが非常に活発になってきている。今後更に低コスト化が図られ太陽光発電が地球環境問題を打開する新エネルギーとして一役を担う時代が到来するであろう。まずは結晶系シリコン太陽電池が先導役を担っていくであろうが、それには更に高効率化と低コスト化を達成しなければならない。高効率化には多くの手法があり多種にわたる研究が行われている。特にパッシベーション技術は今後の薄膜化に向けても非常に重要な技術として位置づけられている。本稿では、結晶系シリコン太陽電池のパッシベーションの種々の技術について述べてある。パッシベーション技術には表面パッシベーション技術とバルクパッシベーション技術がある。表面パッシベーション技術は大きく分けて熱酸化による方法と薄膜を表面に形成する方法があり、表面再結合速度としてエミッタでは 10^2 cm/s以下、裏面では10 cm/s以下を目指した研究が進められている。また、バルクパッシベーション技術は色々な手法が検討されているが本質的にはどれも水素によるパッシベーションである。表面パッシベーションにより表面でのキャリア再結合を減らし、バルクパッシベーションによりシリコン基板のライフタイムを向上させることができる。

結晶系シリコン太陽電池の高効率化にはシリコン基板のバルク内での少数キャリア寿命を大きくすることと、表面再結合速度を小さくすることが非常に重要である。少数キャリア寿命を大きくするには、結晶を作製する段階で高品質化することはもちろんであるが、キャスト法に代表される多結晶シリコン太陽電池の場合、結晶粒界や粒内欠陥を多く含んでいるため結晶を作製した後で少数キャリア寿命を向上させるいわゆるバルクパッシベーション技術が有効である。

また、表面再結合速度を小さくするために、過去多くの表面パッシベーション技術が研究されてきた。この技術は、まだ確立された技術とはいえないが、これまでに多くの成果が得られている。今後、このパッシベーション技術は太陽電池が更に超高効率化あるいは薄膜化していく時にますます重要になるであろう。本稿では、結晶系シリコン太陽電池の高効率化に用いられている表面パ

ッシベーション技術とバルクパッシベーション技術について紹介する。

1. 表面パッシベーション技術

表面再結合速度と太陽電池の開放電圧およびセル厚みとの関係について図1に示す。表面再結合速度はセルの変換効率に大きく影響する。また、セル厚みが薄くなるほどその影響は大きくなる。したがって表面パッシベーションは太陽電池の高効率化にとって非常に重要な技術である。

表面再結合速度を小さくするには、つまり、シリコン表面でのキャリア再結合を小さくするには、表面の再結合中心の密度を減少させる方法と、表面が空乏化する機構を導入し、再結合の相手となる一方のタイプのキャリアを表面から排斥することにより再結合を抑える方法がある。以下に表面パッシベーションの代表的な技術につ

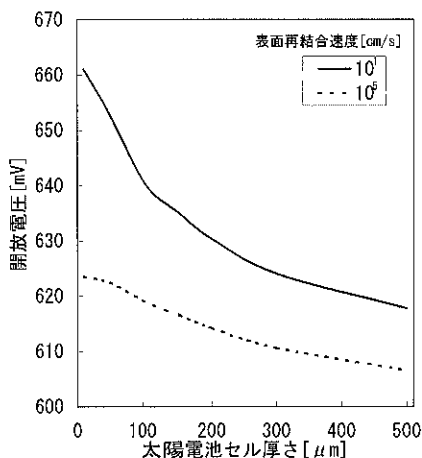


図1 表面再結合速度と開放電圧およびセル厚みの関係

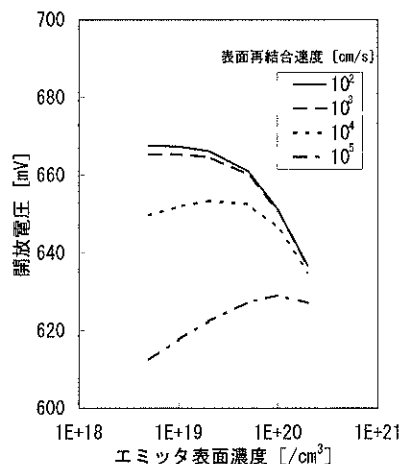


図2 エミッタ表面濃度と開放電圧の関係

いて述べる。

1.1 熱酸化

熱酸化によるシリコン酸化膜をシリコン表面に形成し良好な Si-SiO₂ 界面を導入することにより表面パッシベーション効果が得られる。これは非常に一般的な方法として使われている。

通常の太陽電池の構造は受光面側にエミッタを設けている。したがって表面パッシベーションはこのエミッタ上に設けることになる。変換効率向上のためには、このエミッタでの飽和電流密度 J_0 をできるだけ小さくする必要があるが、 J_0 はパッシベーションの効果により変化する。この J_0 を決める重要なパラメーターに表面再結合速度と表面ドーパント濃度がある。

表面再結合とバルク再結合を含む、いわゆる実効ライフタイム τ_{eff} と J_0 の関係は次式で表される¹⁾。

$$1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{bulk}} + 2J_0 \cdot n/(qn^2w) + C_A n^2$$

ここで τ_{bulk} は SRH ライフタイム、 J_0 は単一ドーパント拡散エミッタでの飽和電流密度、 w は基板厚さ、 C_A はバルクオージェ係数である。

また、表面再結合速度 S は $1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{bulk}} + 2/w \cdot S$ で表される。

つまり、表面再結合速度を小さくすると飽和電流密度も小さくなる。図2に太陽電池の開放電圧と表面濃度および表面再結合速度の関係を示す。表面再結合速度が 10^5 cm/sec と大きい時は表面濃度が高いほうが電圧は高くなるが、表面再結合速度が小さく表面濃度は 10^{19} cm⁻³ と低いほうが更に高い電圧が得られる。つまり、表面濃度が小さいほど、表面再結合速度も小さくなる。

n型基板に酸化膜を形成した場合、ドーパント濃度と表面再結合速度との関係は次のように表される²⁾。

$$N_D < N_{\text{ref}} \text{の時} \quad S = S_0$$

$$N_D > N_{\text{ref}} \text{の時} \quad S = S_0 \cdot (N_D/N_{\text{ref}})$$

S_0 と N_{ref} は定数で各々 70 cm/s、 1×10^{17} cm⁻³ である。

$N_D \geq 7 \times 10^{17}$ cm⁻³ の時 Si/SiO₂ 界面の表面再結合速度は表面のリン濃度に比例して増加する。

拡散したエミッタから算出した S には、飽和電流密度の測定誤差、ドーパントプロファイルの測定誤差、仮定したバンドギャップナローイングや少数キャリアライフタイムの誤差などを含んでいる。

表面再結合速度は表面濃度だけではなく酸化膜の品質にも依存する。酸化膜の品質を決める要因は酸化雰囲気、酸化温度、酸化時間、酸化膜厚そして酸化後の水素処理などがある。

p型の (111)、180 Ω・cm の CZ 単結晶シリコン基板を用い、酸化条件の温度が 790°C、酸化時間 180 分、酸素流量 4 l/min、1%-HCl 流量 0.04 l/min、また、水素アニール処理条件の温度が 600°C でアニール時間 60 min にフォーミングガスを用いた時、実効ライフタイムは 1.2 msec が得られた。水素アニール処理により界面トラップ密度が改善され実効ライフタイムの値が大きくなる。また、水素アニール処理後の表面再結合速度は WET 酸化、DRY 酸化に関係なくほぼ同じ値になる。

1.2 膜中の固定電荷

パッシベーション膜中に固定電荷を導入することにより表面でのバンドベンディングを制御し、表面を蓄積あるいは反転状態にして実効的な表面再結合速度を減らすことができる。

Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) により作製した SiO₂ 膜による表面パッシベーションについての研究が行われている³⁾。注入キャリア密度が $\Delta n =$

10^{14} cm^{-3} の場合、表面再結合速度を 10 cm/s 以下にするためには、固定電荷密度は界面準位密度の10倍以上の値が必要である。p型、(100)、 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ のCZシリコン単結晶基板上にPECVDで SiO_2 膜を形成し、界面準位密度 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、固定電荷密度 $3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ を得ている。表面再結合速度は注入キャリア密度、ドーピング濃度に強く依存するとともに、界面準位の電子およびホールの捕獲断面積の値により、その予測値も大きく異なる。

また、高い固定電荷密度 ($8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) が得られるSiN膜についても検討されている⁹⁾。

$10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、(100) のp型およびn型のCZ単結晶シリコン基板上に 1000°C のDRY酸化で SiO_2 膜を形成し、さらに、この SiO_2 膜上にPECVDによるSiN:H膜を形成したとき、n型基板では非バイアス光で約 1 cm/s 、p型基板では 80 mW/cm^2 で約 1 cm/s の表面再結合速度が得られている。この効果は $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ での界面準位密度の減少とSiN:H膜中の正の固定電荷のバンドベンディングにより得られる。

また、界面準位密度の減少に対しては熱酸化の場合と同じようにフォーミングガスを用いたアニール (FGA) が有効である。FGAを 500°C 前後で数十分処理すると界面準位密度が減少し低表面再結合速度が得られる。

SiO_2 膜上にコロナ放電で電荷をチャージすることにより表面パッシベーション効果が得られることが確認されている⁹⁾。負の電荷をチャージした場合の実効少数キャリアライフタイム τ_{eff} と実効表面再結合速度 S_{eff} の関係について調べている。表面電荷密度を増やしていくと一旦 τ_{eff} は小さくなり、 S_{eff} は大きくなる。これは SiO_2 膜中の正の電荷をチャージした負の電荷が補償するためである。さらに表面電荷密度を増やしていくと τ_{eff} は大きくなり S_{eff} は小さくなる。そして τ_{eff} が約 $560 \mu\text{s}$ 、 S が約 1 cm/s で飽和する。表面にチャージした電荷を除去すると元の値に戻る。つまり、これは表面電荷により表面再結合が抑えられることを表している。

1.3 アモルファスSi膜

バンドギャップの大きい材料を用いて実効表面再結合を減らすことができる。この技術は単結晶シリコンや多結晶シリコンとアモルファスシリコンあるいは微結晶シリコンとのヘテロ接合太陽電池に使われている。パッシベーション膜に*i*アモルファスシリコン膜 (intrinsic a-Si:H) を用いる。この膜はエミッタとベースの結晶系シリコンあるいは表面電界形成層とベースの間に設けられる。これにより実効的な表面再結合は減少する。この構造で作製した太陽電池の開放電圧はパッシベーション膜のない場合に比べ約10%向上するとの報告がある⁹⁾。

この方法は低温プロセスが可能であり、かつa-Si表面はそれほど重要ではなくなるため、太陽電池にとっては非常に有利な方法であり、表面再結合を減らす重要な技術として位置づけられる。

2. バルクパッシベーション

結晶粒界や粒内欠陥を多く含んだ多結晶シリコン太陽電池では変換効率向上のためにバルクパッシベーション技術が多く用いられている。

2.1 PECVD-SiN

多結晶シリコン基板上にPECVDでSiN膜を形成することによりパッシベーション効果が得られ変換効率が向上する^{7~10)}。

PECVDによるSiN膜は反射防止膜と同時にバルクパッシベーション効果が得られるため多結晶シリコン基板を用いる場合、非常に有効な技術となる¹¹⁾。PECVD法により SiH_4 と NH_3 を用い形成温度が 400°C 以上の時に高い変換効率が得られている。特に通常のセルプロセスに比べ開放電圧の向上が著しい。図3にSiN形成後とSiN形成後に熱処理した場合のシリコン基板中のSIMSによる水素濃度プロファイルを示す。また、図4にSiN膜形成後の熱処理によるSIMSでの水素濃度プロファイルのSiN膜からシリコン基板中における変化を示す。以上からSiN膜を形成後に熱処理を行うことにより水素が基板中に有効に入っていくことがわかる。図5に太陽電池での

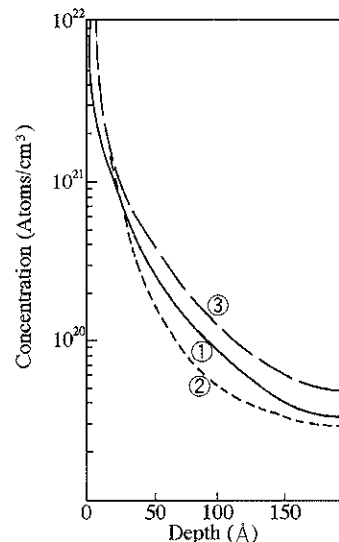


図3 Si基板中の水素濃度分布
① SiNx 成膜→膜除去、
② SiNx 成膜→膜除去→熱処理、
③ SiNx 成膜→熱処理→膜除去

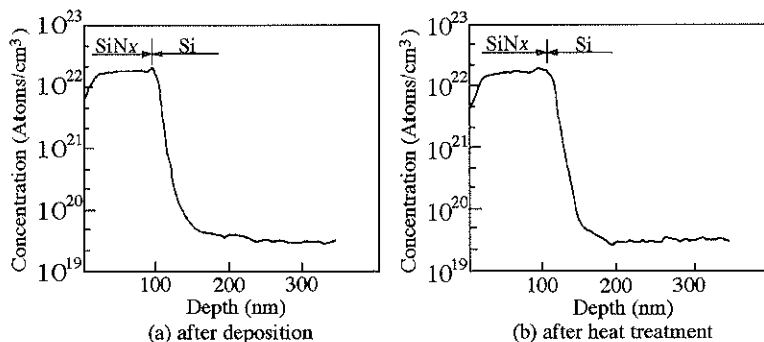


図4 SiNx膜およびSi基板中の水素濃度分布

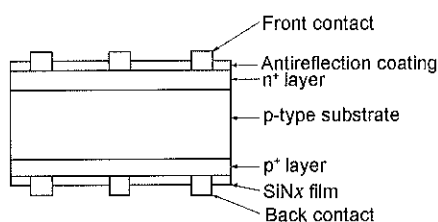


図5 セル構造

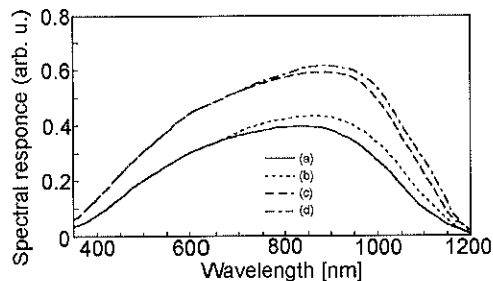


図6 太陽電池セルの分光感度
(a) SiNx膜なし,
(b) 裏面にSiNx膜,
(c) 表面にSiNx膜,
(d) 両面にSiNx膜を成膜

電気特性を調べるために作製した簡単なセル構造を示す。反射防止膜はSiNx膜である。用いた基板はp型のキャスト法による多結晶シリコン基板である。図6にこのセルでの分光感度特性を示す。SiNx膜を裏面、表面そして両面と形成するにつれて分光感度特性が良くなる。特に長波長側の向上が大きくなる。また、少数キャリア拡散長と暗飽和電流についての関係を表1と表2に示す。PECVDのSiNx膜の形成により拡散長は大きくなり、暗飽和電流は小さくなる。これらはPECVDによるSiNx膜を形成することによるバルクパッシベーション効果のためである。

表1 少数キャリア拡散長

L (μm)	P-SiNx film			
	without	back	front	both
	81	126	159	202

表2 暗時電流-電圧特性から求めたダイオード特性

	P-SiNx film		
	without	back	front
I_{01} (10^{-12} A/cm^2)	10.4	7.0	1.8
I_{02} (10^{-8} A/cm^2)	29	49	6.4
n	2.07	2.07	1.84
R_{sh} ($10^3\ \Omega \cdot \text{cm}^2$)	10	22	51

図7にSiNx膜形成後のMBIC (Monochromatic Light Beam Induced Current) 像を示す。SiNx膜の形成により粒界の像が消えている。これは粒界がパッシベートされたことを表している。

PECVDでの水素拡散については以下のように説明されている¹²⁾。PECVDでは水素リッチの雰囲気には基板は曝され基板表面は短時間で水素リッチとなる。表面の高濃度の水素は空孔に助けられ急速に基板中に拡散していく。

水素の拡散は空孔と強い相関があり、低温の場合、水素は空孔との複合物を形成し基板中に拡散する。この空孔はエミッタ形成時に発生する表面のダメージが起因し発生する。また、炭素濃度の高い基板は空孔密度が高いが酸素濃度の高い基板では空孔の発生は低く抑えられる。基板の製法により重水素の侵入深さが変わるが、これは基板の製法により基板中の酸素濃度や炭素濃度が異なるためである。酸素による影響を調べるためにキャスト法で作製した同じインゴットで酸素濃度の高い底部

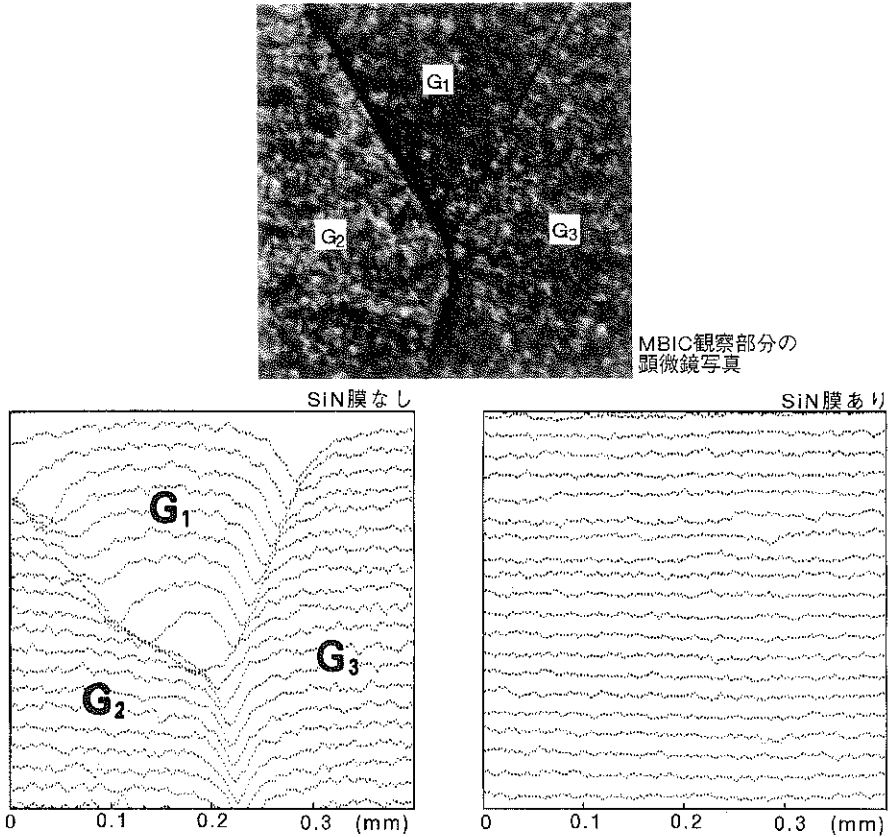


図7 SiNx膜有無の太陽電池セルの顕微鏡写真とMBIC像

(12.2 ppm) と酸素濃度の低い上部 (8.4 ppm) について重水素の拡散の様子を調べた結果、上部の拡散係数は $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、下部は $2.4 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$ であり酸素濃度の高い基板では水素の拡散が遅くなっている。

2.2 水素プラズマ処理と水素イオン注入

多結晶シリコン基板に水素プラズマ処理¹³⁻¹⁵⁾ や水素イオン注入処理¹⁶⁾ を行うことによりバルクパッシベーション効果が得られる。

Microwave Induced Remote (MIR) 水素プラズマ処理炉を用い、ガス (10% H_2 と90% He) 流量は4 ml/min、プラズマ出力は93 W、ガス圧力は2.2 mbar、処理時間は1時間、処理温度が350°Cの時、最も大きい効果を得ている。

ま と め

結晶系シリコン太陽電池の実用化は既に始まっている。ここ数年の変換効率の向上と低コスト化は目覚ましいものがある。しかし、太陽電池がエネルギー源の一つとして本格的に普及するには更に高効率化と低コスト化

が必要である。最近、低コスト化への一つのアプローチとして薄膜多結晶シリコン太陽電池の研究が盛んに行われている。薄膜化するにつれ表面およびバルクパッシベーション技術はますます重要になってくる。パッシベーション技術の成果如何で薄膜多結晶シリコン太陽電池が実用化できるかどうか決まるといっても過言ではなからう。パッシベーション技術の確立が急がれる。

謝 辞

2.1節の一部に関しては、ニューサンシャイン計画の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究により行われたものであり、関係各位に感謝する。

文 献

- 1) R.R. King, R.A. Sinton and R.M. Swanson: IEEE Transaction on Electron Devices **37**, 365 (1990).
- 2) A. Cuevas, G. Giroult-Matlakowski, P.A. Basore, C. DuBois and R.R. King: Proc. of First WCPEC, 1446 (1994).
- 3) K. Yasutake, Z. Chen, S.K. Pang and A. Rohatgi: J. Appl.

- Phys. 75, 2048 (1994)
- 4) H. Nagayoshi, M. Ikeda, T. Uematsu, T. Saitoh and K. Kamisako: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1546 (1995).
 - 5) M. Schöfthaler, R. Brendel, G. Langguth and J. Werner: Proc. of First WCPEC, 1509 (1994).
 - 6) P. Torres, H. Keppner, R. Flückiger, J. Meier and A. Shar: Proc. of 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 705 (1994).
 - 7) C. Schetter, H. Lautenschlager and F. Lutz: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 407 (1995).
 - 8) F. Duerinckx, J. Szlufcik, K. De Schepper, W. Laureys, J. Nijs and R. Mertens: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1493 (1995).
 - 9) Z. Chen and A. Rohatgi: Proc. of First WCPEC, 1331 (1994).
 - 10) A. Rohatgi, P. Doshi, M. Ropp, L. Cai, A. Doolittle, S. Narashimha, T. Krygowski, K. Tate, D. Yang, M. A. El-Sayed, J. Rand, D. Ruby and D. L. Meier: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 413 (1995).
 - 11) K. Shirasawa, K. Okada, K. Fukui, M. Hirose and H. Yamashita: Technical Digest of the International PVSEC-3, 97 (1987).
 - 12) B. Sopori, X. Deng and J.P. Bernner: Proc. of First WCPEC, 1615 (1994).
 - 13) M. Rosmeulen, H. Elgamel, J. Poortmans, M.A. Trauwaert, J. Vanhellemont and J. Nijs: Proc. of First WCPEC, 1621 (1994).
 - 14) M. Spiegel, P. Fath, K. Peter, B. Buck, G. Willeke and E. Bucher: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 421 (1995).
 - 15) H.E. Elgamel, C. Vinckier, M. Caymax, M. Ghannam, J. Portmans and R. Mertens: Proc. of 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 724 (1995).
 - 16) H. Yagi, S. Kokunai, Y. Kida, S. Suzuki, Y. Saegusa, K. Matsukuma, K. Nishinoiri, T. Saitoh, K. Morita and M. Nakatani: Technical Digest of the International PVSEC-4, 129 (1989).