

高効率両面受光太陽電池製造における p⁺層とn⁺層のFeゲッタリング能力評価

寺川 武士*1・Dong WANG *2・中島 寛*2,†

(平成17年12月19日 受理)

Evaluation for Fe Gettering Ability of p⁺ and n⁺ Layers for High-Efficiency Bifacial Si Solar Cell Fabrication

Takeshi TERAKAWA, Dong WANG and Hiroshi NAKASHIMA

†E-mail of corresponding author: nakasima@astec.kyushu-u.ac.jp

Gettering behaviors of Fe into Si with p⁺ and n⁺ layers are investigated by deep-level transient spectroscopy. The samples with p⁺ layer show sheet resistance independence for gettering effect. In contrast, the samples with n⁺ layer show sheet resistance dependence, indicating that sheet resistance less than 300 Ω/□ is effective for the gettering. Furthermore, the sample with p⁺ and n⁺ layers shows that a n⁺ layer is more effective than a p⁺ layer. The gettering mechanisms of Fe in Si with p⁺ and n⁺ layer are discussed in details.

Key words: Fe, gettering, contamination, solar cell, DLTS, gettering behavior

1. 結 言

両面受光太陽電池セル (n⁺pp⁺構造) はその名の通り両面から受光でき、総合変換効率を向上させることができる。さらに薄型のため使用するSi材料を低減できることから低コストの太陽光発電システムを実現できるものとして期待されている¹⁻⁴⁾。

現在、両面受光太陽電池は上下等によって量産化されており、おもて面は13.5%、裏面は11.0%、計24.5%の変換効率である。量産化成功に大きく寄与した一つに600℃の低温熱処理によるFeゲッタリングがある。600℃の低温熱処理によってバルクSi中のFeが大幅に減少した結果、少数キャリアライフタイムτが改善された。

重金属であるFeはτキラーとして知られ、BドープしたSi中のFeは、格子間Fe⁺と置換位置のB⁻と結合したFe-Bペアとして存在する⁵⁻¹⁰⁾。それぞれの準位はEv+0.1eV (Fe-Bペア)、Ev+0.4eV (格子間Fe) である。Feは拡散係数が大きく、さらにプロセス環境に存在するため、Fe汚染を避けることは困難である。もしバルクSi中にFeが存在すると裏面で生成した電子はおもて面のpn接合までの移動が困難となるため、裏面の変換効率はおもて面と比べ大幅に低くなる。従って、

Feゲッタリングは変換効率の改善に非常に重要である。

最近、高濃度B拡散層がFeゲッタリングサイトとして有効であることを実験的に明らかにした^{11,12)}。しかし、両面受光太陽電池の構造は、p基板のおもて面にn⁺層、裏面にp⁺層を設けたn⁺pp⁺構造であるため、両面受光太陽電池製造プロセスでのFeゲッタリングは、p⁺層だけでなくn⁺層によっても起こる。従って、高濃度B拡散層だけでなく高濃度P拡散層のFeゲッタリング挙動、更に高濃度BとP拡散層を持つセル中でのFeゲッタリング挙動も調査する必要がある。

本研究はdeep-level transient spectroscopy (DLTS) を用い上記のFeゲッタリング挙動を調査した。その結果、高濃度B拡散層によるFeゲッタリングはシート抵抗に依存しないが高濃度P拡散層は大きく依存すること、さらにシート抵抗が100 Ω/□以下であるp⁺層とn⁺層の両者によるFeゲッタリングはp⁺層よりn⁺層の方が有効であることを明らかにした。

本論文は、上記の調査結果をまとめたものである。以下で、まず高濃度P拡散中に生じるリンゲッタ (注入誘起ゲッタ) について述べた後、高濃度P拡散層によるFeゲッタリング挙動、高濃度BとP拡散層を持つセル中でのFeゲッタリング挙動について述べる。

*1 量子プロセス理工学専攻博士課程

*2 産学連携センター

2. 高濃度 P 拡散による注入誘起ゲッターリング

高濃度のPをウェーハ裏面から拡散するリングゲッタはデバイスプロセスとの整合性もよく、実用化されている¹³⁻¹⁹⁾。このゲッターリングは、n⁺層を形成するための高温熱処理中に起こる。従って、拡散層を設けた後、600°C程度の低温熱処理を行うゲッターリング^{3, 11, 12, 20, 21)}とは、全く異なった機構である。リングゲッタについて以下の様な研究報告がある。

Ourmazd 等はリングゲッタ後、Si 基板とリンガラス層 (PSG : phospho Silicate Glass) との界面に SiP の化合物、そしてその周辺に NiSi₂を確認している²²⁾。更に、Schroter 等は、拡散層内に金属シリサイドが形成されることでゲッターリングが進行するモデルを報告している²³⁾。また、Kang 等はリングゲッタで τ が大幅に改善された結果を報告している²⁴⁾。上記の様に、リングゲッタ効果は広く認められており、P 拡散を行う実験においてもその効果が現れるはずである。

リングゲッタ効果を調べるため、以下の実験を行った。実験に用いたウェーハは、p 形の Cz ウェーハ (比抵抗 6-8Ωcm, 厚さ 260μm, B 濃度 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) である。まず、850°Cで4時間の Fe 汚染を行った。両

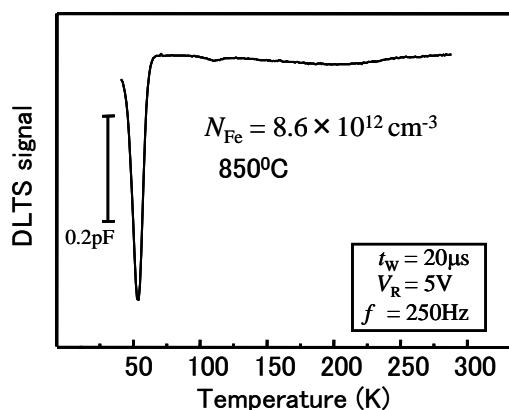


Fig. 1 DLTS spectrum.

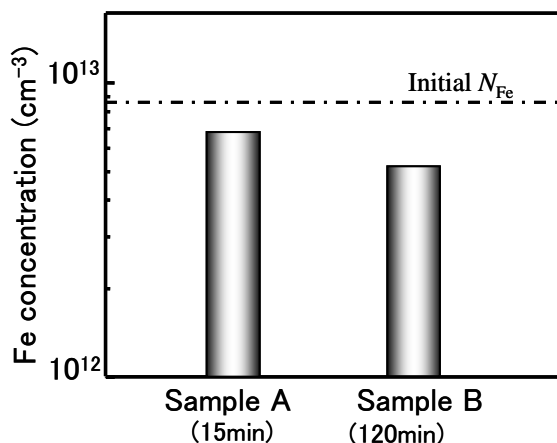


Fig. 2 Fe gettering effect of P diffusion. Sample A : P diffusion time of 15min, sample B : P diffusion time of 120min.

面に n⁺層を設けるため、スピンコートによって両面に OCD (ケイ素化合物および添加剤 (P) を有機溶剤に溶解したもの) を塗布し、200°Cのベーキングを行った後、窒素と酸素雰囲気中 930°Cで 15 分、120 分の熱処理を行った。片面 20μm の化学エッチングを行った後、エッチング面に Al を蒸着し、反対面に InGa を擦り付け、ショットキー接合を形成した。これらの試料を室温で 24 時間以上放置した後、DLTS で測定を行った。

24 時間以上の放置によって、全ての格子間 Fe⁺が置換位置 B と結合し、Fe-B ペアが形成される¹⁰⁾。従って、DLTS 測定では、Fe-B ペア (Ev+0.1eV) のみが観測される。

850°Cで Fe 汚染した試料の DLTS スペクトルを Fig. 1 に示す。この試料は P 拡散を行う前の試料である。実験条件は、パルス幅が 20μs, 逆バイアスが 5V, 周波数が 250Hz である。60K 付近にピークが観測され、このピークは Ev+0.1eV に準位を持つ FeB ペアによるものである。DLTS 信号の高さと定常状態の空乏層容量から、Fe 濃度 N_{Fe} が算出できる。試料の N_{Fe} は、 $8.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と求めた。この N_{Fe} は、850°Cの Fe 汚染温度での Fe の固溶度とほぼ一致した²⁵⁾。

P 拡散後の試料内の N_{Fe} を Fig. 2 に示す。試料 A, B はそれぞれ 15, 120 分の熱処理を行ったものである。両者共に N_{Fe} の大幅な減少が見られなかった。従って、高濃度 P 拡散による注入誘起ゲッターリングだけでは、十分に N_{Fe} を減少させることができないと言える。

3. 高濃度 P 拡散層による Fe ゲッターリング挙動

3.1 実験

600°Cの熱処理を用いた高濃度 P 拡散層による Fe ゲッターリング挙動を調査するための実験手順を Fig. 3 に示す。まず、850°Cで4時間の Fe 汚染 (1st) を行

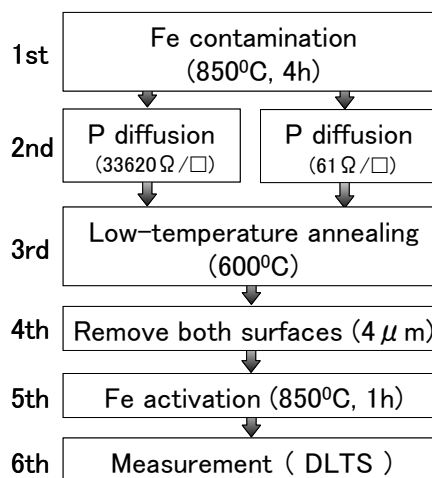


Fig. 3 Experimental flow.

った。両面に n^+ 層を設けるため、スピーンコートによって両面に OCD を塗布し、 200°C のベーキングを行った後、窒素と酸素雰囲気中 930°C で 15 分、120 分の熱処理を行った (2nd)。シート抵抗は、それぞれ $3360\ \Omega/\square$ (15 分)、 $61\ \Omega/\square$ (120 分) である。次に Fe ゲッタリングを行うため、 600°C の低温熱処理を行った (3rd)。 600°C 程度の低温熱処理でバルク中の Fe は過飽和状態となり、Fe は表面、またバルク中の酸素析出物に析出される。表面に析出した Fe を除去するため、両面 $4\ \mu\text{m}$ の化学エッチング (4th) を行った。ここで、バルク Si 中に析出された Fe は DLTS で測定することが不可能であるため、DLTS 測定前に Fe の再活性化 (5th) を行う必要がある。この再活性化条件は、初期の Fe 汚染温度 850°C で 1 時間とした。この熱処理での拡散長 $540\ \mu\text{m}$ は試料の厚さ (約 $180\ \mu\text{m}$) と比べ十分大きいので、バルク Si 中の Fe は均一に分布する。Fe 活性化 (5th) 後、DLTS で N_{Fe} の測定を行った (6th)。

この様な方法を用いることによって、内部に存在する Fe と表面層にゲッターされた Fe の量を求めた。

3.2 結果と考察

高濃度 P 拡散層による Fe ゲッタリング挙動を Fig. 4 に示す。参考試料として n^+ 層なしの試料も同図に示す。シート抵抗が $3360\ \Omega/\square$ の試料は、 N_{Fe} の減少が見られなかったが、 $61\ \Omega/\square$ の試料では、 N_{Fe} の減少が見られた。 $61\ \Omega/\square$ の高濃度 P 拡散層は、Fe ゲッタリングとして有効であると言える。

以上の結果から、高濃度 P 拡散層による Fe ゲッタリングは、シート抵抗に依存することが明らかである。更に、シート抵抗の違いによる Fe ゲッタリング挙動の調査を行うため、幅広いシート抵抗 (n^+ 層: 61, 83.2, 213, 1100, $3360\ \Omega/\square$) を持った試料について調査した。また、 p^+ 層においても調査した (p^+ 層: 117, 1040, $6850\ \Omega/\square$)。Fe ゲッタリングは 600°C で 2.25 時間の熱処理である。

実験結果を Fig. 5 に示す。 p^+ 層を設けた試料は、シート抵抗に関係なく N_{Fe} が減少した。一方、 n^+ 層を設けた試料では、シート抵抗が低くなるに伴い N_{Fe} が減少した。従って、 p^+ 層を用いた Fe ゲッタリングはシート抵抗に依存しないのに対し、 n^+ 層では大きく依存し、 $300\ \Omega/\square$ 以下で表面にゲッタリングサイトが形成されると結論できる。

$300\ \Omega/\square$ 以下の試料は、P 拡散によって表面領域に Fe シリサイドが形成されたため、 N_{Fe} が減少したと推測される。金属シリサイドはゲッタリングサイトとして働くことが知られ、2節で述べた様に、表面領域に P 拡散で形成された金属シリサイドが確認されている²²⁾。従って、 600°C の低温熱処理によって過飽和となった

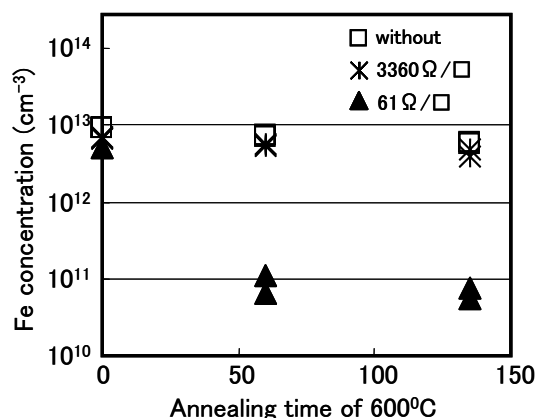


Fig. 4 Annealing time dependences of Fe concentrations in samples with n^+ layer.

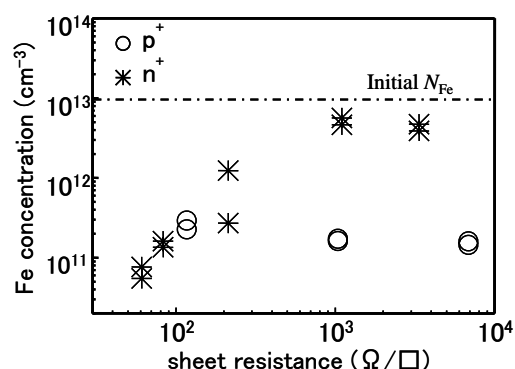


Fig. 5 Sheet resistance dependences of Fe concentrations in samples with p^+ or n^+ layer.

FeがP拡散で形成されたFeシリサイドにゲッタリングされたため、 N_{Fe} が減少したと考えられる。ゲッタリング効果が見られなかった試料では、P拡散が不十分であったためにFeシリサイドが形成されなかったことで説明できる。

4. 高濃度 B と P 拡散層を持つセル中での Fe ゲッタリング挙動

4.1 実験

高濃度 B と P 拡散層を持つセル中での Fe ゲッタリング挙動を調査するための実験手順を Fig. 6 に示す。まず、 850°C で 4 時間の Fe 汚染を行った (1st)。おもて面に P 拡散源を形成するため、スピーンコートによって OCD をおもて面に塗布し、 200°C のベーキングを行った。裏面に B 拡散源を形成するため、裏面にスピーンコートによって PBF (有機バインダー + B_2O_3 + 溶媒) を塗布し、再び 200°C のベーキングを行った。 930°C で 2.5 時間の熱処理を行い、おもて面に n^+ 層、裏面に p^+ 層を設けた (2nd)。それぞれのシート抵抗は $100\ \Omega/\square$ 以下である。

これらの試料に対し、 600°C で 135 分の熱処理 (3rd) を行った後、片面のみ化学エッチング (4th) を行っ

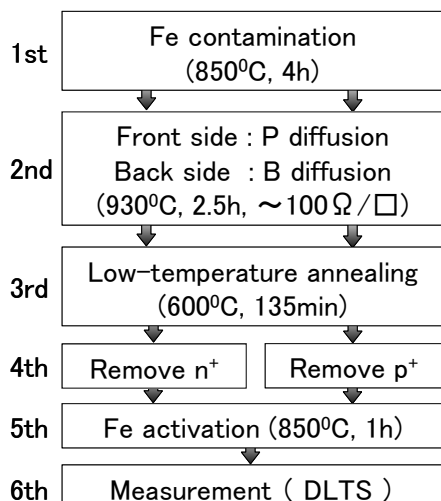


Fig. 6 Experimental flow.

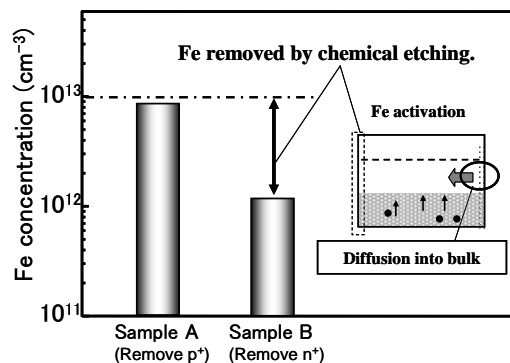
た. この化学エッチングは, 化学エッチング溶液に試料を浮かせる手法を用いた. エッチング溶液に接している Si 表面層はエッチングされ, 反対側はエッチングされない. その後, 試料を取り出し, 純水で洗浄した後, 850°Cで1時間の熱処理(5th)を行った. この時, 化学エッチングしなかった面に Fe の析出があれば, Fe が再びバルク中に固溶するはずである.

4.2 結果と考察

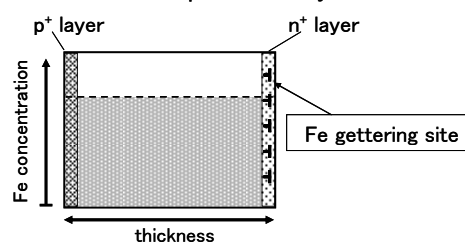
測定結果を Fig. 7 に示す. n+層を除去した試料は, N_{Fe} の減少が見られたが, p+層を除去した試料は, N_{Fe} の減少が見られなかった. これは, 600°Cの低温熱処理によって, バルク中の Fe が p+層側ではなく n+層側にゲッタリングされた事を意味する. 従って, p+層より n+層の方が Fe ゲッタリングとして有効である.

3節で, 高濃度 B 拡散層は, シート抵抗に関係なく, また高濃度 P 拡散層は, シート抵抗が低くなるに伴い, Fe ゲッタリングが有効に働く事を明らかにした. 試料のシート抵抗は, 100 Ω/□以下であり, それぞれの拡散層 (p+層, n+層) は, Fe ゲッタリングとして十分な効果があるはずである. それにも関わらず, p+層側には Fe が集まらず, n+層側に集まった.

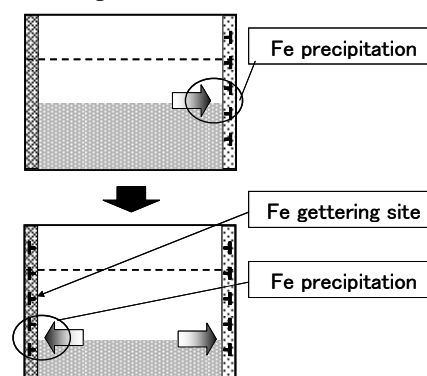
著者等は高濃度 B 拡散層による Fe ゲッタリング挙動の潜伏時間の存在を報告している¹²⁾. もし, 前述した様に, P 拡散によって表面領域に Fe シリサイドが既に形成されたなら, その潜伏時間が n+層側では必要でなくなる. 即ち, Fig. 8 に示す様に, 600°Cの熱処理の間, 潜伏時間を必要としない n+層側に多くの Fe が析出され, p+層側に Fe ゲッタリングサイトが形成された時には既にバルク中の Fe は大幅に減少していることとなる. 従って, 600°Cのゲッタリング処理前の P 拡散によってゲッタリングサイトとなる Fe シリサイドが形成されたことで Fig. 7 の現象を説明できる.

Fig. 7 Fe gettering ability of n⁺ and p⁺ layers..

● Formation of p⁺ and n⁺ layers.



● Annealing at 600°C.

Fig. 8 Fe gettering behavior in sample with p⁺ and n⁺ layers during annealing at 600°C.

5. 結 言

高濃度P拡散層によるFeゲッタリング挙動, 高濃度BとP拡散層を持つセル中でのFeゲッタリング挙動をDLTSで調査した結果, 以下の結論を得た.

1. 高濃度 P 拡散による注入誘起ゲッタリング (リンゲッタ) は 600°Cの低温ゲッタリングと比べその効果は小さい.
2. 高濃度 B 拡散層を用いた Fe ゲッタリングはシート抵抗に依存しないのに対し, 高濃度 P 拡散層は大きく依存し, 300 Ω/□以下で Fe ゲッタリングとして有効に働く.

3. シート抵抗が $100 \Omega/\square$ 以下である p⁺層と n⁺層の両者による Fe ゲッタリングは p⁺層より n⁺層の方が有効である.

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ウェーハを提供して頂いた松熊邦浩教授、上下利男博士に深く感謝致します。また、本研究は産学連携センター内で実施されたものであり、感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) T. Wrabisako, K. Matsukuma, S. Kokunai, Y. Uematsu and H. Yagi: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1993, p. 248.
- 2) T. Joge, I. Araki, T. Uematsu, H. Nakashima and K. Matsukuma: Proc. IEEE 29th Photovoltaic Specialist Conference (2002) 254.
- 3) T. Joge, I. Araki, T. Uematsu, T. Warabisako, H. Nakashima and K. Matsukuma: Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 5397.
- 4) T. Sakoda, K. Matsukuma, I. Araki, Y. Sung, T. Terakawa and K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 3275.
- 5) L. C. Kimering and J. L. Benton: Physic B. 116 (1983) 297.
- 6) L. C. Kimering: Solid-State Electron. 21 (1978) 1391.
- 7) S. D. Brotherton, P. Bradley and A. Gill: J. Appl. Phys. 57 (1985) 1941.
- 8) W. H. Shepherd and J. A. Turner: J. Phys. Chem. Solids. 23 (1962) 1697.
- 9) H. Nakashima, T. Sadoh and T. Tsurushima: Phys. Rev. B 49 (1994) 16983.
- 10) H. Nakashima, T. Isobe, Y. Yamamoto and K. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1542.
- 11) T. Terakawa, D. Wang and H. Nakashima: Physica B (印刷中)
- 12) T. Terakawa, D. Wang and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. (印刷中)
- 13) W. Schroter and R. Kuhnappel: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2207.
- 14) G. A. Rozgonyi, P. M. Petroff and M. H. Read: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 122.
- 15) W. F. Tseng, T. Koji, J. W. Mayer and T. E. Seidel: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 442.
- 16) D. Lecrosnier, J. Paugam, F. Richou, G. Pelous and F. Beniere: J. Appl. Phys. 51 (1980) 1036.
- 17) J. M. Andrews, P. A. Heimann and R. A. Kushner:
- 18) E. O. Sveinbjornsson and O. Engstrom: J. Appl. Phys. 73 (1993) 7311.
- 19) S. M. Myers, M. Seibt, and W. Schroter: J. Appl. Phys. 88 (2000) 3795.
- 20) T. Terakawa, D. Wang and H. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 4060.
- 21) T. Terakawa, D. Wang and H. Nakashima: Proceedings of the 6th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, Korea, 201-202 (2004)
- 22) A. Ourmazd and W. Schroter: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 781.
- 23) W. Schroter and R. Kuhnappel: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2207.
- 24) J. S. Kang and D. K. Schroder: J. Appl. Phys. 65 (1989) 2974.
- 25) M. Aoki, A. Hara and A. Ohsawa: J. Appl. Phys. 72 (1992) 895.