

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560360

研究課題名(和文) 結晶シリコンソーラーセルの水蒸気熱処理による特性改善機構の解明

研究課題名(英文) Improvement in Characteristics of Crystalline Silicon Solar Cells by High-Pressure Water Vapor Heat Treatment

研究代表者

蓮見 真彦 (Hasumi, Masahiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60261153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスシリコンp-i-n型ソーラーセルに対して水蒸気熱処理を適用し、変換効率が向上する条件を見出した。特に、初期特性の悪いソーラーセルに大きな改善が見られた。マイクロ波吸収測定を用いたシリコン基板の少数キャリア実効ライフタイム評価技術を構築した。異なる波長の励起光を用いることにより、シリコン基板への光侵入長の違いによりキャリア生成場所を変調し、少数キャリア再結合サイトの空間分布、密度に関する情報を得た。本手法は半導体デバイスの品質評価、特に作製プロセス中モニタリングへの応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Improvement in a conversion efficiency of a-Si:H p-i-n solar cells were achieved by heat treatment with high-pressure H₂O vapor. This treatment has a capability of curing poor solar cell characteristics.

We constructed the microwave transmittance measurement system to precisely measure the effective minority carrier lifetime with the two different wavelength light illumination. The present technique has a capability of application to monitoring semiconductor quality especially photosensitivity in semiconductor device processing.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：ソーラーセル 水蒸気熱処理 少数キャリアライフタイム マイクロ波吸収

1. 研究開始当初の背景

半導体の pn 接合を利用したソーラーセルは太陽光を直接電力に変換する重要な素子として全世界で幅広い研究がなされている。電力変換効率の向上のみならず、ソーラーセル製造コストの低減もまた重要な研究課題である。安価な多結晶シリコン基板が最も多くのソーラーセル製造に用いられているが、多結晶シリコンはその結晶粒界に存在する欠陥のためにキャリアの再結合確率が大きく、光誘起少数キャリアの実効ライフタイムが小さくなり、単結晶シリコンソーラーセルに比べて変換効率が劣る問題点がある。さらに、発電電圧向上のためにアモルファスシリコンと単結晶シリコンのヘテロ接合を利用した素子も開発されている。欠陥が多いアモルファスシリコンは光誘起キャリアの再結合を誘発する問題がある。ヘテロ接合の欠陥低減が実現できれば発電電圧及び電流を増大させることが期待できる。このようにシリコンを用いたソーラーセルには安価な欠陥低減技術と欠陥の評価技術の確立が求められている。

2. 研究の目的

(1) シリコン薄膜トランジスタ(Si-TFT)の欠陥低減と安定動作のために開発された水蒸気熱処理技術は多結晶シリコン膜中に高濃度に存在するダングリングボンドを不活性化化する。また、水蒸気熱処理はシリコン膜上に絶縁膜や金属電極が形成されていても水蒸気が容易に浸透し、特性向上を達成できる特徴がある。これら水蒸気熱処理のもつ特徴を生かして、単結晶・多結晶シリコン、アモルファスシリコンソーラーセルの特性向上を実現するプロセス技術を開発する。

(2) ソーラーセルの材料特性および界面特性の評価として、少数キャリア実効ライフタイムとキャリア再結合速度の高精度な測定解析技術は重要である。我々が開発した光照射マイクロ波フリーキャリア吸収測定装置を発展させ、ソーラーセルの特性評価に適用し、水蒸気熱処理がソーラーセルの欠陥低減に与える影響について精密に調査する。水蒸気熱処理による欠陥低減メカニズムに関する知見を得るとともに、水蒸気熱処理条件の最適化を行う。

3. 研究の方法

(1) 単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンソーラーセルに対して様々な条件で水蒸気熱処理を施し、暗状態および光照射時の電気特性を評価する。

(2) 図 1 に示す最大 8 インチのシリコン基板全体の有効少数キャリアライフタイム (τ_{eff}) を測定し得る 9.35 GHz マイクロ波吸収測定システムを構築し、シリコン基板表面のパッシベーション効果を精密に評価する。光キャリアの励起には 635 nm と 980 nm の半導体レーザ光源を用いた。多波長光源を利用して

τ_{eff} を測定することにより、励起光波長による光侵入長の違いを利用して試料内の光キャリアの発生場所に違いを生じさせ、シリコン中欠陥の量と分布の解析を可能とした。多波長光照射時のマイクロ波吸収データから得られた τ_{eff} を解析して、バルクライフタイム及び表面再結合速度の算定が可能になった。

(3) 結晶性シリコンソーラーセルの特性に大きな影響を与える基板表面のパッシベーション膜について検討する。シリコン基板表面にアモルファスシリコン膜、リモートプラズマ酸化膜、アルミナ膜などのパッシベーション膜を形成し、マイクロ波フリーキャリア吸収測定装置を用いて τ_{eff} を評価する。

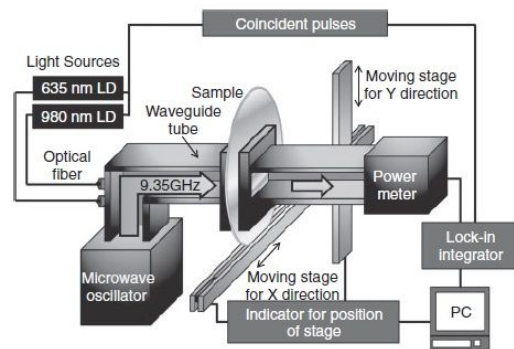


図 1 9.35 GHz マイクロ波吸収測定装置

4. 研究成果

(1) 水蒸気熱処理によるアモルファスシリコン p-i-n 型ソーラーセルの特性改善

アモルファスシリコン p-i-n 型ソーラーセルに対して水蒸気熱処理を適用し、ソーラーセル特性の改善を達成した。図 2 に水蒸気熱処理前後のアモルファスシリコン p-i-n 型ソーラーセルの暗状態および光照射時の電流電圧特性(a)およびソーラーセル特性(b)を示す。水蒸気熱処理条件は圧力 2.0×10^5 Pa、温度 210 °C、処理時間 1 h である。暗状態の電流密度は水蒸気熱処理により約 2 桁減少した。この結果は水蒸気熱処理により電子と正孔の再結合が劇的に減少したことを示唆している。

一方、水蒸気熱処理後のソーラーセル特性には短絡電流密度(J_{sc})の増大が見られた。開放電圧(V_{oc})には変化は見られなかった。圧力 2.0×10^5 Pa、温度 210 °C、処理時間 1 h の水蒸気熱処理により、フィル・ファクター(FF)は 0.54 から 0.57 に増大し、変換効率は 7.7 % から 8.4 % に向上した。これらの結果は i-type 領域の再結合確率の減少によるものと考えられる。

特に興味深いのは、初期のソーラーセル特性が著しく劣るアモルファスシリコン p-i-n 型ソーラーセルに対して水蒸気熱処理を適用した場合の結果である。図 3 に初期特性の悪いアモルファスシリコン p-i-n 型ソーラー

セルに対して同条件の水蒸気熱処理を適用した場合のソーラーセル特性の変化を示す。水蒸気熱処理前の初期ソーラーセルは $1.3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ の低い J_{sc} と、 J - V カーブの直線的な形状から窺えるように $65 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ の高い直列抵抗を示した。これに対して、水蒸気熱処理後のソーラーセルの J_{sc} は $1.6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ に増大し、直列抵抗も $18 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ まで低下した。これに伴い、FF と変換効率はそれぞれ 0.29 と 3.2 % だったものが、0.56 と 7.7 % に向上した。これらの結果は水蒸気熱処理が初期特性の悪いソーラーセルの curing に活用できる可能性を示唆している。

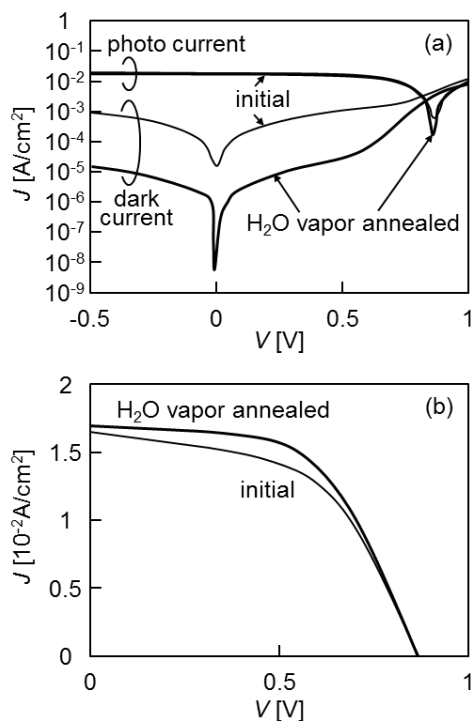


図 2 水蒸気熱処理前後のアモルファスシリコン p-i-n ソーラーセルの電気特性(a)およびソーラーセル特性(b)

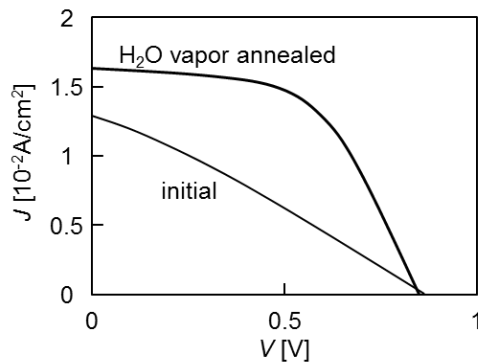


図 3 初期特性の劣るアモルファスシリコン p-i-n ソーラーセルに水蒸気熱処理を施した場合のソーラーセル特性

(2) マイクロ波吸収測定装置を用いたシリコン基板表面パッシベーション状態の評価

結晶性シリコンソーラーセルの評価を目的として、我々が開発した 9.35 GHz マイクロ波吸収測定装置を以下のように拡充した。

大型 XY ステージを導入して最大 8 インチのシリコンウエハの実効少数キャリアライフタイム面内分布を測定可能とした。

キャリアの光励起に用いる半導体レーザ (LD) 光の波長を 635 nm、980 nm の 2 波長可変とし、シリコン基板への光侵入長の違いによるキャリア生成場所の変調を用いて、欠陥位置の精密解析を可能とした。

厚さ 100 nm の熱酸化膜を形成した 4 インチシリコン基板の右半分をプラズマ CVD やスパッタ法のような半導体成膜プロセスを想定したアルゴンプラズマ照射 (50 W、2 min) を施した試料を用意し、 τ_{eff} の基板面内分布を測定した結果を図 4 に示す。波長 635 nm の LD 照射時、アルゴンプラズマを照射した基板右半分の τ_{eff} は 1.0×10^{-5} から 6.0×10^{-5} s の範囲に分布し、多くの領域で 2.0×10^{-5} s 以下となった。一方、波長 980 nm の LD 照射時の τ_{eff} は 3.0×10^{-5} から 1.0×10^{-4} s の範囲に分布し、多くの領域で 5.0×10^{-5} s 以下となった。アルゴンプラズマを照射していない基板左半分の τ_{eff} が 1.5×10^{-3} s 以上の値を示すことから、アルゴンプラズマ照射が多くのキャリア再結合欠陥を生成したことを示している。また、635 nm 照射時に比べて 980 nm 照射時の τ_{eff} が大きいことから、欠陥がシリコン基板表面近傍に生成されたことがわかる。図の結果の数値解析から基板表面の再結合速度が 1000 から 4000 cm/s に増加したと見積もられる。

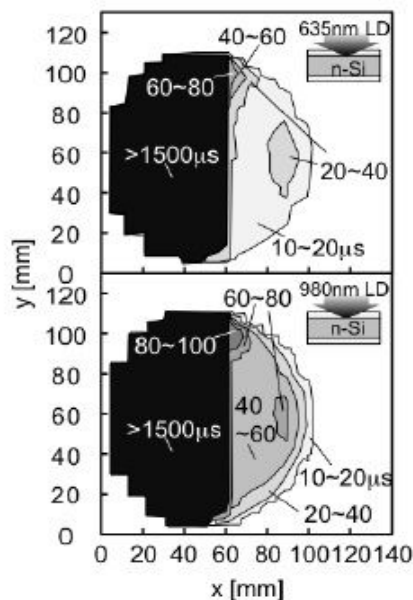


図 4 基板の右半分をアルゴンプラズマを照射した厚さ 100 nm の熱酸化膜付き 4 インチシリコン基板の τ_{eff} 面内分布

この基板に対して、圧力 9.0×10^5 Pa、温度 260°C 、3 h の水蒸気熱処理を施し、再び τ_{eff} の基板面内分布を測定した結果を図 5 に示す。アルゴンプラズマを照射した基板右半分の領域の τ_{eff} は 635 nm LD 光照射時、980 nm LD 光照射時ともに劇的に向上した。 τ_{eff} はアルゴンプラズマを照射していない左半分の初期値とほぼ同等の 1.0×10^{-3} s を超える値となった。 τ_{eff} の分布は 635 nm LD 光照射時、980 nm LD 光照射時ともに同様となった。この結果は高圧水蒸気熱処理がアルゴンプラズマ照射によってシリコン表面に生成されたキャリア再結合サイトを効果的にパッシベーションしたことを明確に示している。

これらの結果は、異なる波長の光を用いて生成されたキャリアのマイクロ波吸収を測定する本手法を用いることにより、少数キャリア再結合サイトの空間分布、密度に関する情報を得られることを示している。本手法は半導体デバイスの品質評価、特にフォトセンサや太陽電池といった光を活用する半導体デバイスの作製プロセス中モニタリングへの応用が期待できる。

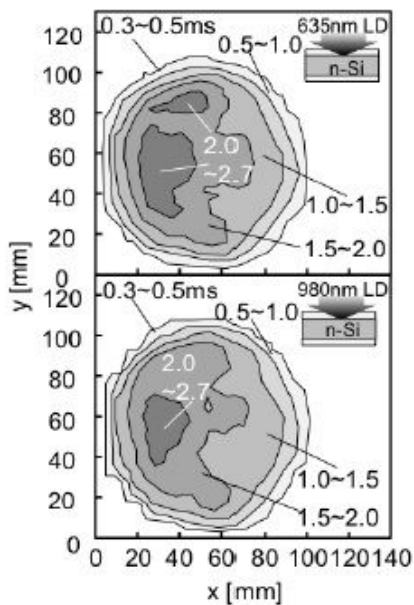


図 5 図 4 の試料に 9.0×10^5 Pa、 260°C 、3 h の水蒸気熱処理を施した後の τ_{eff} 面内分布

(3) 結晶シリコンソーラーセルのマイクロ波吸収測定による評価

簡易な単結晶シリコンソーラーセルを作製し、pn 接合を持つ試料へのマイクロ波吸収測定評価技術の適用を検討した。100 nm 厚の熱酸化膜を形成した p 型シリコン基板の表面にリン原子をドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入した。試料を炭素粉末で覆い、2.45 GHz マイクロ波加熱 1000 W を 2 min 施し、不純物注入領域の活性化と再結晶化を行った。635 nm LD 光、980 nm LD 光照射時の試料の τ_{eff}

の変化を初期、イオン注入後、マイクロ波加熱後にそれぞれ評価した結果を図 6 に示す。キャリアの励起光は基板の表面、及び裏面から照射した。

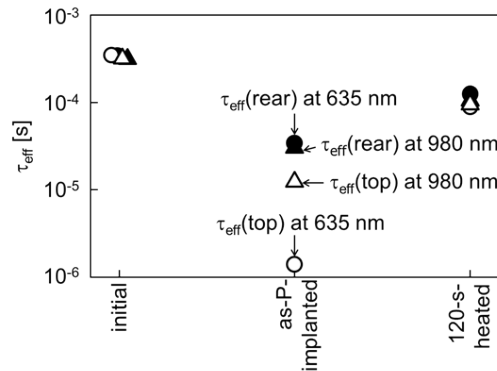


図 6 リンをイオン注入した p 型シリコン基板の τ_{eff} の変化

初期の熱酸化膜付きシリコン基板の τ_{eff} は 3.3×10^{-4} s と大きく、照射 LD 光の波長、基板の表面・裏面側からの照射ともに同一の値となった。この結果は熱酸化膜によってシリコン基板の表面、裏面が良くパッシベーションされていることを示している。

これに対して、リン原子をイオン注入した直後の τ_{eff} は著しく減少し、635 nm、980 nm LD 光を試料表面側から照射した時にそれぞれ 1.4×10^{-6} s、 1.3×10^{-5} s となった。この結果はイオン注入によってシリコン基板の表面近傍に多数のキャリア再結合欠陥が生成されたことを示している。980 nm LD 光照射時の τ_{eff} が 635 nm LD 光照射時の τ_{eff} より大きいのは、基板のより深い領域で生成されたキャリアが欠陥の多い表面まで拡散するのに時間が必要だからである。シリコン基板への光侵入長は波長 635 nm では $3 \mu\text{m}$ 、波長 980 nm では $125 \mu\text{m}$ である。一方、基板裏面側から 635 nm と 980 nm の LD 光を照射した場合の τ_{eff} はそれぞれ 3.6×10^{-5} s と 3.0×10^{-5} s となった。これらの値は基板表面から光照射を行った場合に比べて大きい。なぜなら、イオン注入されていない基板裏面は熱酸化膜により、良くパッシベーションされているからである。基板裏面から光照射した場合に 635 nm LD 光照射時の τ_{eff} が 980 nm LD 光照射時の τ_{eff} より大きいのも、欠陥の多い基板表面までキャリアが拡散するのに必要とされる時間が異なるためである。

2.45 GHz マイクロ波加熱により、不純物を活性化した後の試料の τ_{eff} は著しく増大し、波長 635 nm の LD 光を基板の表面側、裏面側から照射した時、それぞれ 9.9×10^{-5} s、 1.2×10^{-4} s となった。980 nm LD 光照射時の τ_{eff} もほぼ同等の値を示した。マイクロ波加熱時に石英製の試料ホルダにセットされた試料は、加熱終了後、石英の熱伝導率の低さか

ら徐冷される。この過程がイオン注入時に生成されたキャリア再結合欠陥の低減に有効な役割を果たしているものと考えられる。

図7にイオン注入と2.45 GHzマイクロ波加熱を用いて作製したpn接合ダイオードの暗状態およびAM 1.5の照射時の電気特性を示す。暗状態の試料は典型的なpnダイオード特性を示し、照射時には明瞭な光電流が観測された。短絡電流密度 I_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、フィル・ファクターFF、変換効率はそれぞれ 36 mA/cm^2 、 0.52 V 、 0.54 、 10.1% と見積もられた。不純物注入領域はマイクロ波加熱により良く活性化され、空乏層に接合電位が形成されたことを示している。ソーラーセル特性はドーズ量が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と低いこと、テクスチャー構造や表面パッシベーション、反射防止膜といった変換効率向上のための工夫が施されていないことを考慮すれば妥当である。

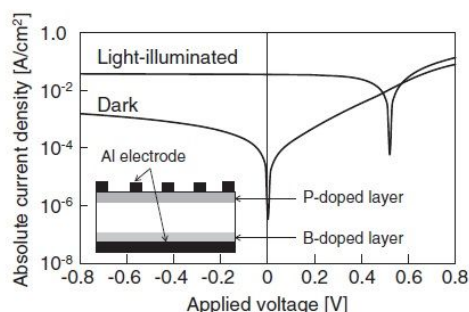


図7 試作した単結晶シリコンソーラーセルの電気特性

単結晶・多結晶シリコン、アモルファスシリコンソーラーセルへの水蒸気熱処理の適用による変換効率向上、マイクロ波吸収測定による単結晶シリコン表面パッシベーション状態の評価、pn接合の評価を通して得られた本研究の研究成果は以下に示す通り、広く国内外で報告した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

1. M. Hasumi, T. Nakamura, S. Yoshidomi, and T. Sameshima, "Activation of silicon implanted with phosphorus and boron atoms by microwave annealing with carbon powder as a heat source", Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 05FV05-1-6 (6ページ) (2014). 査読有
2. T. Sameshima, H. Nomura, S. Yoshidomi, and M. Hasumi, "Multi junction solar cells using band-gap induced cascaded

light absorption", Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 05FV07-1-4 (4ページ) (2014). 査読有

3. T. Sameshima, J. Furukawa, T. Nakamura, S. Shigeno, T. Node, S. Yoshidomi, and M. Hasumi, "Photo induced minority carrier annihilation at crystalline silicon surface in metal oxide semiconductor structure", Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 031301-1-6 (6ページ) (2014). 査読有
4. T. Sameshima, R. Ebina, K. Betsuin, Y. Takiguchi, and M. Hasumi, "Investigation of Silicon Surface Passivation by Microwave Annealing Using Multiple-Wavelength Light-Induced Carrier Lifetime Measurement", Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 011801-1-6 (6ページ) (2013). 査読有
5. J. Takenezawa, M. Hasumi, T. Sameshima, T. Koida, T. Kaneko, M. Karasawa, and M. Kondo, "Heat treatment of amorphous silicon p-i-n solar cells with high-pressure H₂O vapor", J. Non-Cryst. Solids, **358**, 2285-2288 (4ページ) (2012). 査読有
6. T. Sameshima, T. Nagao, M. Hasumi, A. Shuku, E. Takahashi, and Y. Andoh, "Surface Passivation of Crystalline Silicon by Combination of Amorphous Silicon Deposition with High-Pressure H₂O Vapor Heat Treatment", Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 03CA06-1-6 (6ページ) (2012). 査読有
7. M. Hasumi, Y. Kanda, S. Yoshidomi, and T. Sameshima, "Fabrication of Aluminum Oxide Films by Aluminum Metal Evaporation in Oxygen Gas Atmosphere for Surface Passivation", Technical Digest of the 24th Int. Photovoltaic Solar Energy Conf. 2D-1P-26 (1ページ) (2011). 査読無

〔学会発表〕(計21件)

1. 中村友彦、吉富真也、蓮見真彦、鮫島俊之, "Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films by Microwave Heating", 応用物理学会春季学術講演会、2014年3月19日、青山学院大学。
2. T. Sameshima, T. Nakamura, S. Yoshidomi, M. Hasumi, T. Ishii, Y. Inouchi, M. Naito and T. Mizuno, "Activation of Silicon Implanted with Dopant Atoms by Microwave Heating", International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013年9月26日、Hilton Fukuoka Sea Hawk.
3. 鮫島俊之、蓮見真彦、吉富真也、中村友彦、滋野聖, "Silicon Surface Oxidation and Passivation by Remote Induction-Coupled Oxygen Plasma", 応

- 用物理学会秋季学術講演会、2013年9月17日、同志社大学。
4. T. Sameshima, S. Yoshidomi, and M. Hasumi, “Multi-Connected Solar Cells Using Band-Gap Induced Cascaded Light Absorption”, JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月16日、Doshisha Univ.
 5. M. Hasumi, S. Yoshidomi, and T. Sameshima, “Microwave Annealing of Phosphorus Implanted p-type Silicon”, JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月16日、Doshisha Univ.
 6. S. Yoshidomi, C. Akiyama, J. Furukawa, M. Hasumi, T. Ishii, T. Sameshima, Y. Inouchi, and M. Naito, “Activation of Silicon Implanted with Phosphorus Atoms by Microwave Heating”, International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2013年7月4日、Ryukoku Univ.
 7. J. Furukawa, S. Yoshidomi, M. Hasumi, and T. Sameshima, “Minority Carrier Annihilation at Crystalline Silicon Surface in MOS Structure”, International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2013年7月4日、Ryukoku Univ.
 8. 古川潤、吉富真也、蓮見真彦、鮫島俊之、“MOS構造における結晶シリコン表面の少数キャリア再結合”, 応用物理学会春季学術講演会、2013年3月28日、神奈川工科大学。
 9. T. Sameshima, Y. Takiguchi, T. Nagao, and M. Hasumi, “Minority Carrier Lifetime Measurements by Multiple Wavelength Light Induced Carrier Microwave Absorption Method”, International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2012年7月4日、Ryukoku Univ.
 10. T. Sameshima, K. Betsuin, T. Nagao, and M. Hasumi, “Increase in Minority Carrier Lifetime Measured by Microwave Irradiation Method”, International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2012年7月4日、Ryukoku Univ.
 11. 滝口裕太、永尾友一、蓮見真彦、鮫島俊之、“多波長光照射によるマイクロ波フリーキャリア吸収を用いた半導体少数キャリア消滅特性の調査”, 応用物理学関係連合講演会、2012年3月18日、早稲田大学。
 12. 永富佳将、蓮見真彦、鮫島俊之、“リモート酸素プラズマ処理と高圧水蒸気熱処理によるシリコン表面パッシベーション”, 応用物理学関係連合講演会、2012年3月18日、早稲田大学。
 13. J. Takenezawa, M. Hasumi, and T.

Sameshima, “High-Pressure H₂O Vapor Heat Treatment Used to Improve Polycrystalline Silicon Soar Cell Characteristics”, International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2011年7月12日、Ryukoku Univ.

14. M. Hasumi, J. Takenezawa, T. Sameshima, T. Koida, T. Kaneko, M. Karasawa, and M. Kondo, “Heat Treatment of Amorphous Silicon p-i-n Solar Cells with High-Pressure H₂O Vapor”, International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 2011年8月23日、Nara Prefectural New Public Hall.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~sameken/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

蓮見 真彦 (HASUMI MASAHIKO)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60261153

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

鮫島 俊之 (SAMESHIMA TOSHIYUKI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30271597