

多結晶 Si 太陽電池用ウェハの 正孔密度の温度依存性のインゴット中における場所依存

石田 卓也[†] 黒田 知宏 松浦 秀治[‡]

大阪電気通信大学 工学研究科 総合電子工学専攻

〒572-8530 大阪府寝屋川市初町 18-8

E-mail: † m02104@isc.osakac.ac.jp, ‡ matsuura@isc.osakac.ac.jp

あらまし 太陽電池に用いられる多結晶 Si ウェハに対して、温度を変化させながら Hall 効果測定を行った。インゴット中の異なる場所からスライスしたウェハの多数キャリア密度の温度依存性を求めることにより、多数キャリア密度の温度依存性がインゴット中の場所に依存していることが確認できた。さらにインゴットのボトム部では Fermi-Dirac 分布関数に従わない異常な多数キャリア密度の温度依存性が見られた。またトップ部では、当研究室で提案した評価方法を用いることにより、多数キャリア密度の温度依存性からウェハ中の複数の不純物の密度とエネルギー準位を評価することができた。

キーワード 太陽電池, 多結晶 Si, Hall 効果測定, 多数キャリア密度の温度依存性, 評価方法

Dependence of Temperature-Dependent Hole Concentration on Position of p-type Wafer within Polycrystalline Si Ingot for Solar Cells

Takuya ISHIDA[†] Tomohiro KURODA and Hideharu MATSUURA[‡]

Osaka Electro Comunication University

18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japan

E-mail: † m02104@isc.osakac.ac.jp, ‡ matsuura@isc.osakac.ac.jp

Abstract The temperature dependence of the hole concentration $p(T)$ was measured in p-type wafers sliced out of polycrystalline Si ingots used for solar cells. The dependence of $p(T)$ on the position in the ingot was investigated, and it was confirmed that $p(T)$ in the bottom part of the ingot was disobedient to the Fermi-Dirac distribution function. In the top part of the ingot, on the other hand, the densities and energy levels of several impurities could be determined by the evaluation method proposed at our laboratory, since $p(T)$ was obedient to the Fermi-Dirac distribution function.

Keyword solar cell, polycrystal-Si, Hall effect measurement, temperature-dependent hole concentration, evaluation method

1. はじめに

太陽電池は地球の温暖化や化石燃料の枯渇に対し非常に有効である。半導体太陽電池は高い変換効率が得られる。材料として単結晶 Si や多結晶 Si, - 族半導体を用いたものが注目されているが, その中でも多結晶 Si は比較的高い変換効率が得られるとともに低コストであることから, 商業用太陽電池に利用されている。

多結晶 Si 太陽電池は, B をドーブした多結晶 Si インゴットからスライスしたウェハを用いている。その変換効率はインゴット内の場所に強く依存し, トップ部やボトム部, エッジ部は変換効率が低くなるため, 商品として利用されていない。しかし, 多結晶 Si 太陽電池の価格を下げるには, インゴットすべてを用いることが必要である。

そこで, B ドープ p 型多結晶 Si インゴットの異なる場所からスライスしたウェハの正孔密度の温度依存性を測定することにより, 電気的特性とインゴット中の場所との関係について調べた。

2. 評価方法

Free Carrier Concentration Spectroscopy (FCCS) 法は, Hall 効果測定より得た正孔密度の温度依存性 $p(T)$ から, フィッティングや微分を用いずに評価する方法である[1],[2],[3]。FCCS 法では評価関数を

$$H(T, E_{\text{ref}}) = \frac{p(T)^2}{(kT)^{2.5}} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (1)$$

と定義する。ここで, k はボルツマン定数, T は温度, E_{ref} はピーク移動パラメータである。ここで, 半導体の電気的中性条件から正孔密度は

$$p(T) = \sum_{i=1}^n N_{Ai} f_A(\Delta E_{Ai}) - \sum_{i=1}^m N_{THi} [1 - f_A(\Delta E_{THi})] + N_{A0} - N_D, \quad (2)$$

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{1 + g_A \exp\left(\frac{\Delta E - \Delta E_F}{kT}\right)}, \quad (3)$$

と表せる。但し, $f_A(E)$ はアクセプタに対するフェルミ・ディラック分布関数であり, g_A はアクセプタの縮退度を表している。また, n 種類のアクセプタ密度 N_{Ai} , アクセプタ準位 E_{Ai} , m 種類の正孔トラップ密度 N_{THi} , 正孔トラップ準位 E_{THi} とし, すべてのエネルギー準位 E は, 価電子帯からのエネルギーを表している。 N_{com} は完全にイオン化した不純物の密度を表している。 N_{A0} は測定温度範囲以下で完全にイオン化したアクセプタの密度であり, N_D はドナー密度である。一方, 価電子帯の有効状態密度 $N_V(T)$ を用いると, 正孔密度は

$$p(T) = N_V(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_F}{kT}\right), \quad (4)$$

$$N_V(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h} \right)^{1.5} = N_{V0} (kT)^{1.5} \quad (5)$$

と表せる。これらの正孔密度を定義式に代入すると,

$$H(T, E_{\text{ref}}) \equiv \sum_{i=1}^n \frac{N_{Ai}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{Ai} - \Delta E_{\text{ref}}}{kT}\right) I_A(\Delta E_{Ai}) + \sum_{i=1}^m \frac{N_{THi}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{THi} - \Delta E_{\text{ref}}}{kT}\right) I_A(\Delta E_{THi}) - \frac{N_{\text{com}} N_{V0}}{kT} \exp\left(\frac{E_{\text{ref}} - \Delta E_F}{kT}\right) \quad (6)$$

となる。但し,

$$N_{\text{com}} = N_D + \sum_{i=1}^m N_{THi} - N_{A0} \quad (7)$$

$$I_A(\Delta E) = \frac{N_{V0}}{g_A + \exp\left(\frac{\Delta E_F - \Delta E}{kT}\right)} \quad (8)$$

である。また, (6)式は最後の項を除くと, すべての項に

$$\frac{N_i}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_i - E_{\text{ref}}}{kT}\right) \quad (9)$$

を含んでいる。この関数は,

$$T_{\text{peak}i} = \frac{\Delta E_i - E_{\text{ref}}}{k} \quad (10)$$

のとき, ピークとなり, ピーク値は,

$$H(T_{\text{peak}i}, E_{\text{ref}}) = \frac{N_i \exp(-1)}{kT_{\text{peak}i}} \quad (11)$$

で表される。 $I_A(E_i)$ は温度依存性が低いため, $H(T, E_{\text{ref}})$ にはアクセプタもしくは正孔トラップの各々のエネルギー準位に対応したピークが現れ, 容易にエネルギー準位と密度を見積もることができる。

3. 実験方法

スクラップ単結晶 Si を Ar 雰囲気中においてシリカ製の坩堝内で 1500 で融解し, 自然冷却させることにより多結晶 Si インゴットを得た。また, B を Si とともに融解することでドーブし, p 型 Si とした。得られるインゴットのサイズは 69cm × 69cm × 21cm (長さ × 幅 × 高さ) であるが, 坩堝の影響を考慮し, エッジ部を除き, 中央部を用いた。インゴットを厚さ 300 μm のウェハにスライスし, 測定に用いた。

測定に用いた試料は 1 × 1 cm² の正方形である。その表面の四隅に Au (Ga を 1% 含む) をオーミック電極として形成し, 良好なオーミック性を得るため, Ar 雰囲気中において 400 で 1 分間アニールした。また, 試料は 1 × 1 cm² に 5 から 7 つの粒界を含んでいる。

正孔密度の温度依存性を得るため, 電流を 1mA, 磁束密度を 1.4T とし, 85K から 420K までの温度範囲で, van der Pauw 法による Hall 効果測定を行った。

4. 実験結果・検討

図1に測定したウェハのボトムからの距離と太陽電池を作製したときの最大電力の相対比の関係を示す。図中のC1はインゴットのボトムに近いが太陽電池の材料として利用されている部分であり、これを基準に相対比を求めている。また、B1,B2はインゴットにおけるボトム部、T1,T2,T3はトップ部にあたり、太陽電池の材料としては利用されていない部分である。図に示すように太陽電池として利用されているC1の最大電力が最も高く、トップもしくはボトムに近づくにつれ低くなることが確認できる。

図2にHall効果測定より得た各試料の正孔密度の温度依存性 $p(T)$ を示す。図中の \square は B1, \triangle は B2, \circ は C1, ∇ は T1, \blacklozenge は T2, \bullet は T3 より得た $p(T)$ である。太陽電池として利用されている部分 (C1) より得た $p(T)$ は、200K 以上においてわずかに変化するが、理想的な正孔密度の温度依存性を示すと考えられる。

トップ部の試料より得た $p(T)$ は温度の上昇とともに正孔密度が増加していることが確認できる。またトップに近い試料ほど正孔密度が大きくなることが分かる。

ボトム部の試料では $p(T)$ にピークが現れている。正孔密度は、250K 以下の低温において温度の上昇とともに増加しているが、250K 以上において温度の上昇に対し正孔密度が急激に減少する事が確認できる。正孔密度がC1より得た正孔密度の近くまで減少すると、それ以降はほぼ一定となる。このことより温度上昇により試料中のアクセプタ的欠陥がアニールアウトしたため、正孔密度が減少した可能性があると考えられる。そこで、欠陥のアニールアウトを確認するため高温側から温度を下げながら測定を行った。

図3(a)に高温側から測定した場合にボトム部より得

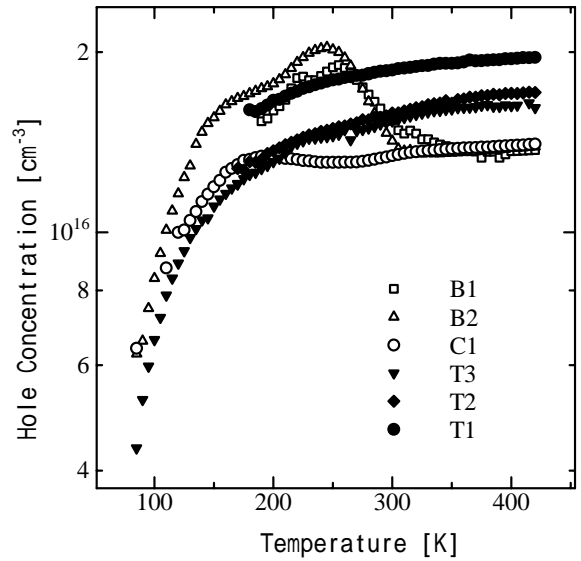
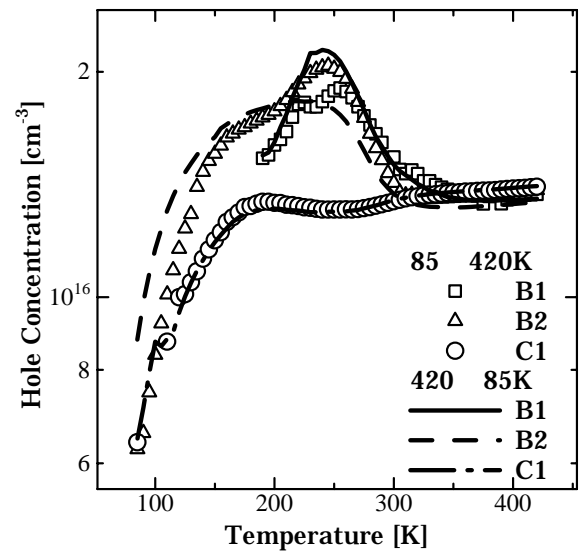


図2 正孔密度の温度依存性



(a) ボトム部

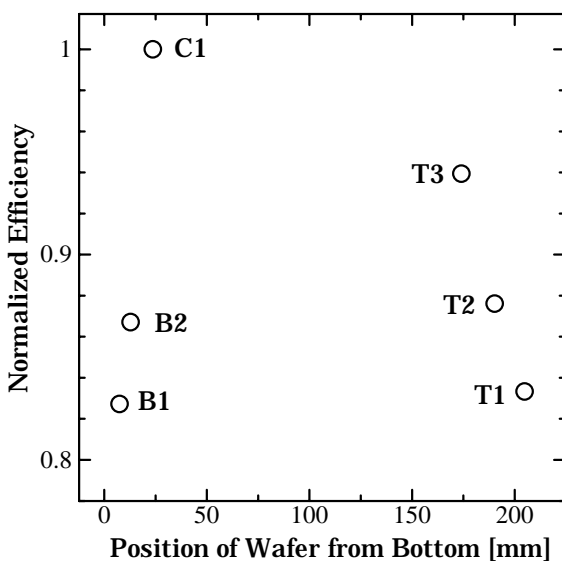
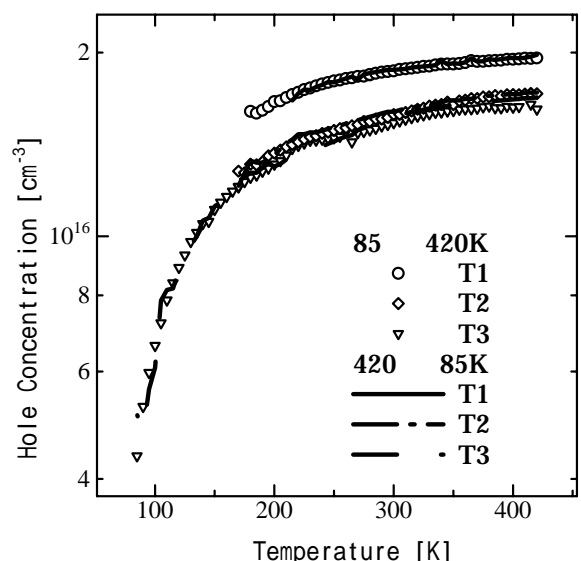


図1 インゴット中の場所による最大電力の相対比



(b) トップ部

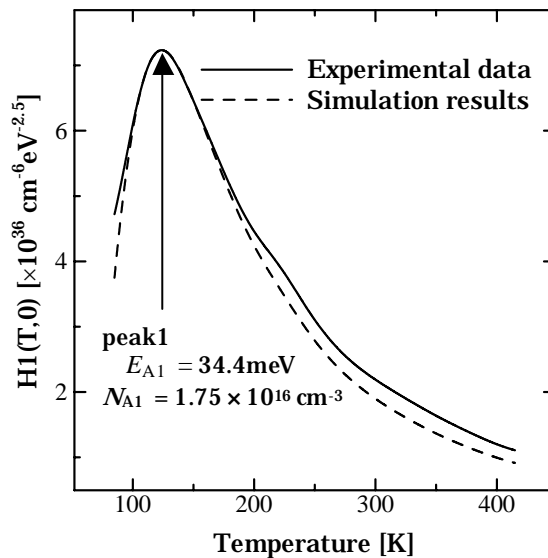
図3 高温側から測定した場合の正孔密度の温度依存性

た $p(T)$ を示す。図中の , , は低温側から測定した場合に B1,B2,C1 から得た $p(T)$ を , 実線,破線,一点鎖線は高温側から測定した場合に B1,B2,C1 から得た $p(T)$ を表している。ボトム部における $p(T)$ は低温側から測定した場合と同様にピークが確認された。高温側から測定した場合の $p(T)$ は低温側から測定した場合の $p(T)$ と同様に異常な変化が見られたため, この異常な現象は欠陥のアニールアウトではなく, 熱的に安定な現象であると考えられる。このことよりトップ部では Fermi-Dirac 分布関数に従わない異常な正孔密度の温度依存性を示すと考えられる。そのため FCCS 法で評価することができなかった。

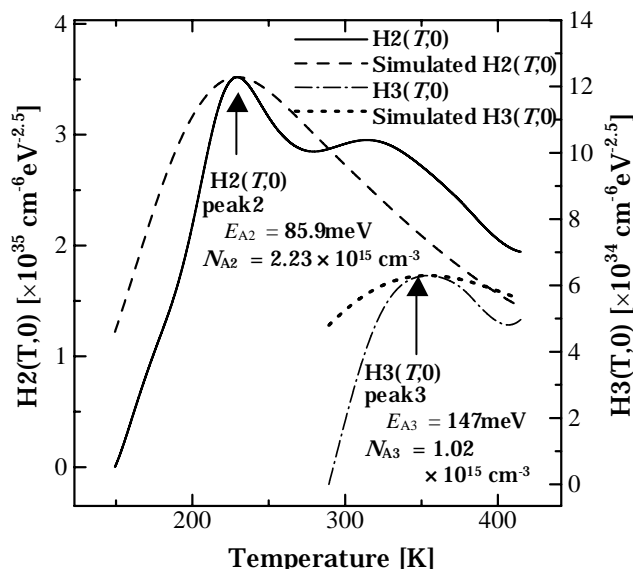
図 3(b) に高温側から測定した場合にトップ部より得た $p(T)$ を示す。図中の , , は低温側から測定した場合に T1,T2,T3 から得た $p(T)$ を , 実線,破線,一点鎖線は高温側から測定した場合に T1,T2,T3 から得た $p(T)$ を表している。トップ部における $p(T)$ は温度の降下と共に正孔密度が減少する。その $p(T)$ は低温側から測定した場合とほぼ等しいことが確認できる。このことからトップ部の $p(T)$ は Fermi-Dirac 分布関数に従う正常な正孔密度の温度依存性であると考え, FCCS 法を用いて評価した。

T3 の測定より得た $p(T)$ を (1) 式を用いて H 関数に変換したものを H1 関数とし, 図 4(a) に実線で示している。H1 関数は $T_{\text{peak1}}=123.8\text{K}$ でピーク値 $H1(T,0)=7.23\text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることより, エネルギー準位 $E_{A1}=34.4\text{meV}$, 密度 $N_{A1}=1.75 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタを見積もることができた。このアクセプタ密度とエネルギー準位を用いてシミュレーションすると(破線), 実験による H1 関数がシミュレーション結果より大きいことが分かる。これは他にアクセプタが含まれているためと考え, H1 関数からシミュレーションより得た値を除き, 図 4(b) に示す H2 関数とし再度評価した(実線)。H2 関数にはピークが二つ現れている。これは二種類のアクセプタがあると考え, 低温側のピークから評価した。H2 関数は $T_{\text{peak2}}=229.3\text{K}$ でピーク値 $H2(T,0)=3.52\text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることより, エネルギー準位 $E_{A2}=85.9\text{meV}$, 密度 $N_{A2}=2.23 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタが見積もられた。これらを用いてシミュレーションすると(破線), H2 関数の高温側のピークがシミュレーション結果より大きいことが確認された。H2 関数からシミュレーション値を除き, H3 関数として評価した。H3 関数(一点鎖線)は $T_{\text{peak3}}=354.3\text{K}$ でピーク値 $H3(T,0)=6.30\text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることより, エネルギー準位 $E_{A3}=147\text{meV}$, 密度 $N_{A3}=1.02 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタを見積もることができた。

FCCS 法により見積もられたアクセプタ密度とエネルギー準位を用いて $p(T)$ をシミュレーションすると(実線), 測定より得た $p(T)$ (印) とほぼ一致する(図 5)。



(a) H1関数



(b) H2,H3関数

図4 T3のH関数

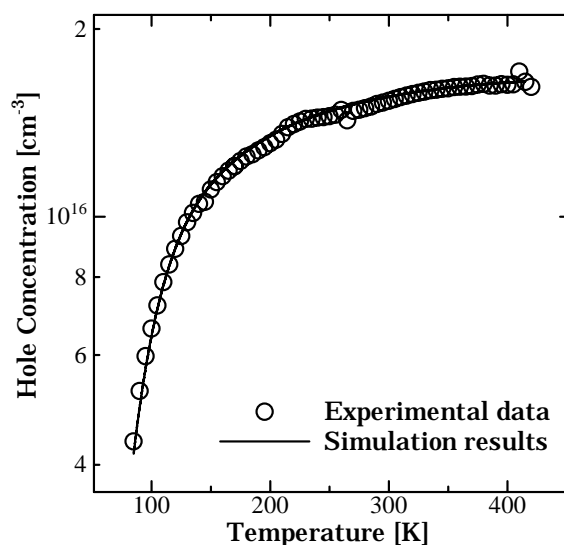


図5 測定より得た正孔密度の温度依存性とシミュレーションした正孔密度の温度依存性の比較

表 1 FCCS 法による評価結果

| | T1 | T2 | T3 |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N_{Acom} [cm^{-3}] | 3.60×10^{15} | 1.15×10^{16} | |
| N_{A1} [cm^{-3}] | 1.55×10^{16} | | 1.75×10^{16} |
| E_{A1} [meV] | 48.7 | | 34.4 |
| N_{A2} [cm^{-3}] | 1.14×10^{14} | 4.45×10^{15} | 2.23×10^{15} |
| E_{A2} [meV] | 81.0 | 81.0 | 85.9 |
| N_{A3} [cm^{-3}] | 8.68×10^{14} | 1.86×10^{15} | 1.02×10^{15} |
| E_{A3} [meV] | 150 | 157 | 147 |
| N_{Dcom} [cm^{-3}] | | | 3.80×10^{15} |

このことより FCCS 法により見積もられたアクセプタ密度とそのエネルギー準位は妥当であるといえる。同様に FCCS 法を用いて他のトップ部の試料を評価した。その結果を表 1 に示す。表 1 中の N_{Acom} は $-N_{com}$ であり、測定温度範囲以下において完全にイオン化したアクセプタの密度を表している。一方、 N_{Dcom} は $+N_{com}$ であり、深い正孔トラップ密度とドナーの密度を表している。

B は Si 中において 45meV 付近に準位を持つ[4]。そのことより、T1 の 48.7meV、T3 の 34.4meV のアクセプタ準位はドーピングした B による準位の可能性が高い。また、T2 は測定温度範囲内 (170K 以上) では B が完全にイオン化したと考えられる。

Fe-B は Si 中において 100 から 150meV 付近に準位をもち、200 でアニールすることで Fe と B に分離すると報告されている[5],[6]。このことよりトップ部の試料より見積もられた 150meV 付近のアクセプタ準位は Fe-B によるものである可能性が考えられる。そこで、T3 を真空中において 200 で 20 分間アニールし、85K から温度を上昇させながら再度測定した。このときアクセプタが Fe-B であれば、アニールにより分離した Fe と B は時間の経過により Fe-B に戻るため、アニール後は間を置かずに 85K まで冷却した。アニール後の

測定より得られた $p(T)$ (印) は、アニール前に得られた $p(T)$ (実線) とほぼ等しい事がわかる (図 6)。

アニール後の測定より得られた $p(T)$ から FCCS 法を用いて不純物を評価すると、図 7(a)の実線に示す H1 関数が得られた。この H1 関数はアニール前に得た H1 関数と類似し、低温側に大きなピークが現れている。

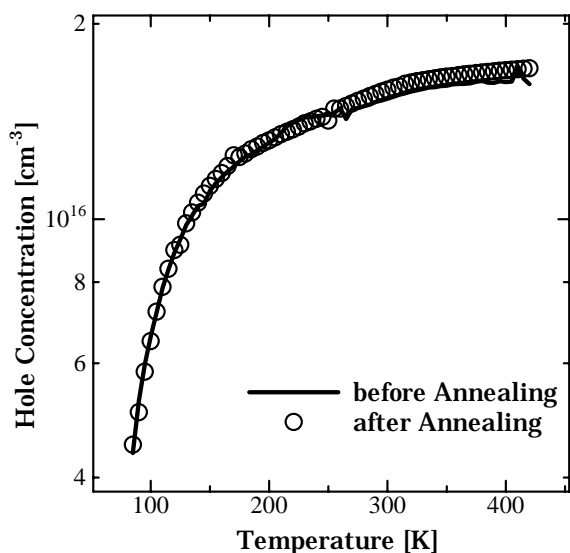
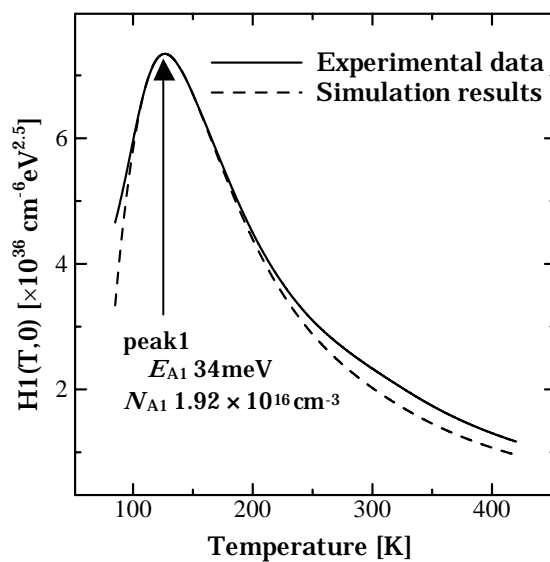
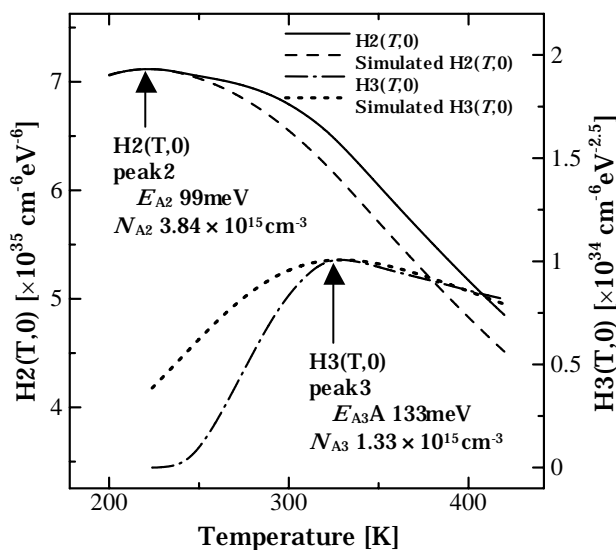


図6 アニール後のB3の正孔密度の温度依存性



(a) H1関数



(b) H2, H3関数

図7 アニール後の正孔密度の温度依存性より得たH関数

H1 関数を評価すると, $T_{\text{peak1}}=126.5\text{K}$ でピーク値 $H1(T,0)=7.34\text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることよりエネルギー準位 $E_{A1}=34.3\text{meV}$, 密度 $N_{A1}=1.92 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタを見積もることができた. 得たエネルギー準位と密度を用いてシミュレーションすると(破線), シミュレーション結果が実験による H1 関数より大きいことから, 他にアクセプタが含まれていると考えられる. H1 関数からシミュレーションより得た値を除き, 図 7(b)に示す H2 関数とし再度評価した(実線). H2 関数はアニール前に得た H2 関数と異なり, 一つのピークと一つのショルダーが現れた. H2 関数を評価すると, $T_{\text{peak2}}=222.0\text{K}$ でピーク値 $H2(T,0)=7.12 \text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることより, エネルギー準位 $E_{A2}=99\text{meV}$, 密度 $N_{A2}=3.85 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタを見積もることができた. H2 関数のショルダーが H2 関数のシミュレーション結果より大きいため, H2 関数からシミュレーション値を除き, H3 関数として評価した. H3 関数(一点鎖線)は $T_{\text{peak3}}=329.0\text{K}$ でピーク値 $H3(T,0)=1.01\text{cm}^{-6}\text{eV}^{-2.5}$ となることより, エネルギー準位 $E_{A3}=133\text{meV}$, 密度 $N_{A3}=1.34 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ のアクセプタを見積もることができた.

このエネルギー準位と密度をアニールする前に得たエネルギー準位と密度と比較すると, 近いエネルギー準位で同程度の密度であることから, Fe-B の分離により消滅したアクセプタ準位がないと考えられる. このことより, アニール前に得た 150meV 付近のアクセプタは Fe-B ではないと考えられる.

5. まとめ

トップ部とボトム部で正孔密度の温度依存性が大きく異なることからトップ部とボトム部では変換効率を悪くする原因が異なると考えられる.

トップ部からは 80meV , 150meV 付近にエネルギー準位をもつアクセプタを見積もることが出来た. また, アニールしても消滅したアクセプタ準位がないことから 150meV 付近のエネルギー準位は Fe-B ではないと考えられる.

ボトム部では, Hall 効果測定により Fermi-Dirac 分布関数に従わない正孔密度の温度依存性が現れた.

参考文献

- [1] H. Matsuura, Y. Masuda, Y. Chen and S. Nishino, "Determination of Donor Densities and Donor Levels in 3C-SiC Grown from $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ Using Hall-Effect Measurements", Jpn. J. Appl. Phys., vol.39, pp.5069-5075, 2000.
- [2] H. Matsuura, K. Morita, K. Nishikawa, T. Mizukoshi, M. Segawa and W. Susaki, "Acceptor Densities and Acceptor Levels in Undoped GaSb Determined by Free Carrier Concentration

Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., vol.41, pp.496-500, 2002.

- [3] The Windows application software for FCCS can be freely downloaded at our web site. (<http://www.osakac.ac.jp/labs/matsuura/>).
- [4] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices 2nd ed, Wiley, New York, 1981.
- [5] G. Zoth and W. Bergholz, "A fast, preparation-free method to detect iron in silicon", "J. Appl. Phys., vol.67, pp. 6764-6771, 1990.
- [6] P. A. Stolk, J. L. Benton, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, J. -Y. Cheng, and J. M. Poate, S. M. Myers, T. E. Haynes, "The mechanism of iron gettering in boron-doped silicon", Appl. Phys. Lett., vol.68, pp.51-53, 1996.