九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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 九州大学総合理工学府量子プロセス理工学専攻

Dong, Wang Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University

中島, 寛 九州大学産学連携センター

https://doi.org/10.15017/14549

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告.27(4),pp.345-349,2006-03.九州大学大学院総合理工学府 バージョン: 権利関係:

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 寬*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 $300 \Omega/\Box$ 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. 緒 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/\Box 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リング

高濃度のPをウェーハ裏面から拡散するリンゲッタ 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℃程度の低温熱処理を行うゲッタリング^{3,11,} ^{12,20,21)}とは,全く異なった機構である.リンゲッタ について以下の様な研究報告がある.

Ourmazd 等はリンゲッタ後, 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 2×10¹⁵ cm⁻³)で ある.まず, 850℃で4時間のFe 汚染を行った.両



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, スピー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℃のベーキングを行 った後, 窒素と酸素雰囲気中 930℃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 観測さる.

850℃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 20 μ s、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 $N_{\rm Fe}$ が算出できる.試料の $N_{\rm Fe}$ は、 8.6×10¹² cm⁻³ と求まった.この $N_{\rm Fe}$ は、850℃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リングだけでは, +分に *N*_{Fe}を減少させることができないと言える.

高濃度 P 拡散層による Fe ゲッタリング挙動 3.1 実験

600℃の熱処理を用いた高濃度 P 拡散層による Fe ゲッタ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℃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℃のベーキングを 行った後,窒素と酸素雰囲気中 930℃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 Ω/\Box (15 分),61 Ω/\Box (120 分)である.次 に Fe ゲッタリングを行うため,600℃の低温熱処理を 行った (3rd). 600℃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 4µm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℃で1時間とした.

この熱処理での拡散長 540 μ m は試料の厚さ(約 180 μ m)と比べ十分大きいため、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 Ω/\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, 3360Ω/□) 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, 6850Ω/□). Fe ゲッタリングは 600℃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、 $300\Omega/\Box$ 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 Ω/□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、MFe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℃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 $p^{\scriptscriptstyle +}$ or $n^{\scriptscriptstyle +}$ 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.

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℃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℃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 +B₂O₃+溶媒)を塗布し,再び 200℃のベーキングを行 った.930℃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 100Ω/□以下である.

これらの試料に対し,600℃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℃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° 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/\Box 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℃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℃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..



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.

- 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℃の低温ゲッタリングと比べその 効果は小さい.
- 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,300Ω/□以下で Fe ゲッタリング として有効に働く.

 シート抵抗が 100Ω/□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

- T. Wrabisako, K. Matsukuma, S. Kokunai, Y. Uematsu and H. Yagi: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1993, p. 248.
- T. Joge, I. Araki, T. Uematsu, H. Nakashima and K. Matsukuma: Proc. IEEE 29th Photovoltaic Specialist Conference (2002) 254.
- T. Joge, I. Araki, T. Uematsu, T. Warabisako, H. Nakashima and K. Matsukuma: Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 5397.
- T. Sakoda, K. Matsukuma, I. Araki, Y. Sung, T. Terakawa and K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 3275.
- L. C. Kimering and J. L. Benton: Physic B. 116 (1983) 297.
- 6) L. C. Kimering: Solid-State Electron. 21 (1978) 1391.
- S. D. Brotherton, P. Bradley and A. Gill: J. Appl. Phys. 57 (1985) 1941.
- 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.

- 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)
- W. Schroter and R. Kuhnapfel: 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.
- 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. Kuhnapfel: 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.