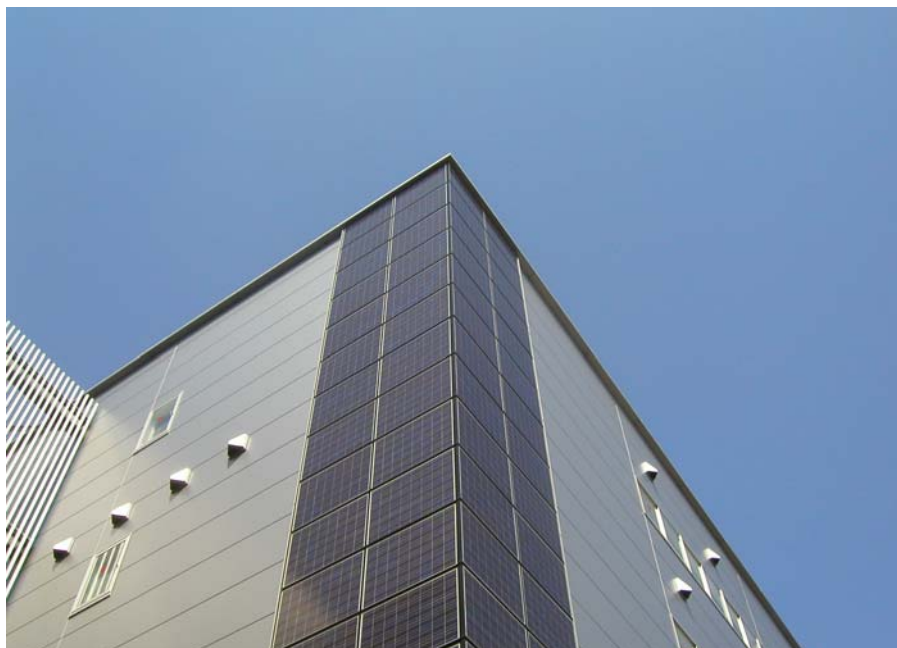


Application Note

島津アプリケーションノート No.21 (電機・電子)

Electric and Electronic Industry



結晶シリコン太陽電池の各種材料の評価

武内誠治 藤井岳直 安保寛一 西村 司
S.TAKEUCHI T.FUJII H.ABO T.NISHIMURA

1. はじめに

単結晶シリコンあるいは多結晶シリコンを主原料とする結晶シリコン太陽電池は、約 20%前後の変換効率を実現し、太陽電池市場の 80%以上を占めると言われています。

単結晶タイプは変換効率は良いもののコストが高く、一方、多結晶タイプはコストと性能のバランスが良いため、現在最も生産量が多い太陽電池となっています。

結晶シリコン(Si)太陽電池セルの構造を図 1 に示します。200 μ m 程度に薄くスライスした p 型 Si 基板に、

光閉じ込め効果のための表面テクスチャーを形成し、その上から P をドーピングして n 型 Si 層を形成します。その上にプラズマ CVD 法により反射防止膜を成膜し、表面 Ag 電極、裏面電極を印刷・焼結成型してセルを作製します。

ここでは、Si 表面テクスチャー観察、表面 Ag 電極の 3 次元計測・焼結過程観察、また多結晶 Si ウェハの反射率測定および結晶 Si 材料中の軽元素分析、さらには Si ウェハの曲げ試験についての分析評価結果をご紹介します。

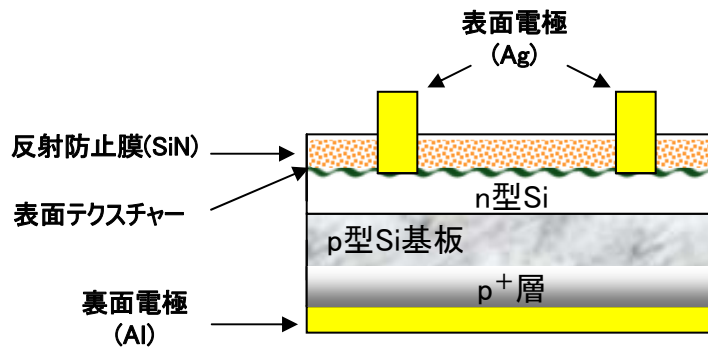


図1 結晶シリコン太陽電池のセル構造

2. レーザ顕微鏡および走査型電子顕微鏡による表面観察

2-1 結晶Si表面のテクスチャー3次元形状観察

結晶 Si の表面テクスチャーの3次元形状を3D測定レーザー顕微鏡 OLS4000(図 2)で観察した結果を図 3 に示します。表面テクスチャーとは、表面に凹凸形状を設けることにより光を乱反射させ、素子内の光吸収を増加させるための構造です。単結晶 Si では結晶面が同一方向に揃っているため、ピラミッド型のテクスチャーが形成されますが、このピラミッド構造の辺の長さや角度を計測することができます。一方、多結晶 Si は結晶面が同一方向に揃っていないので、ピラミッド型のテクスチャーが形成されませんが、こ

のような表面構造でも、平均粗さ, 平均面粗さが計測できます。

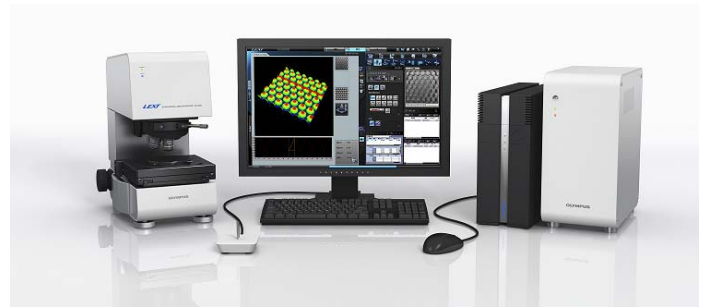


図2 3D測定レーザー顕微鏡 OLS4000

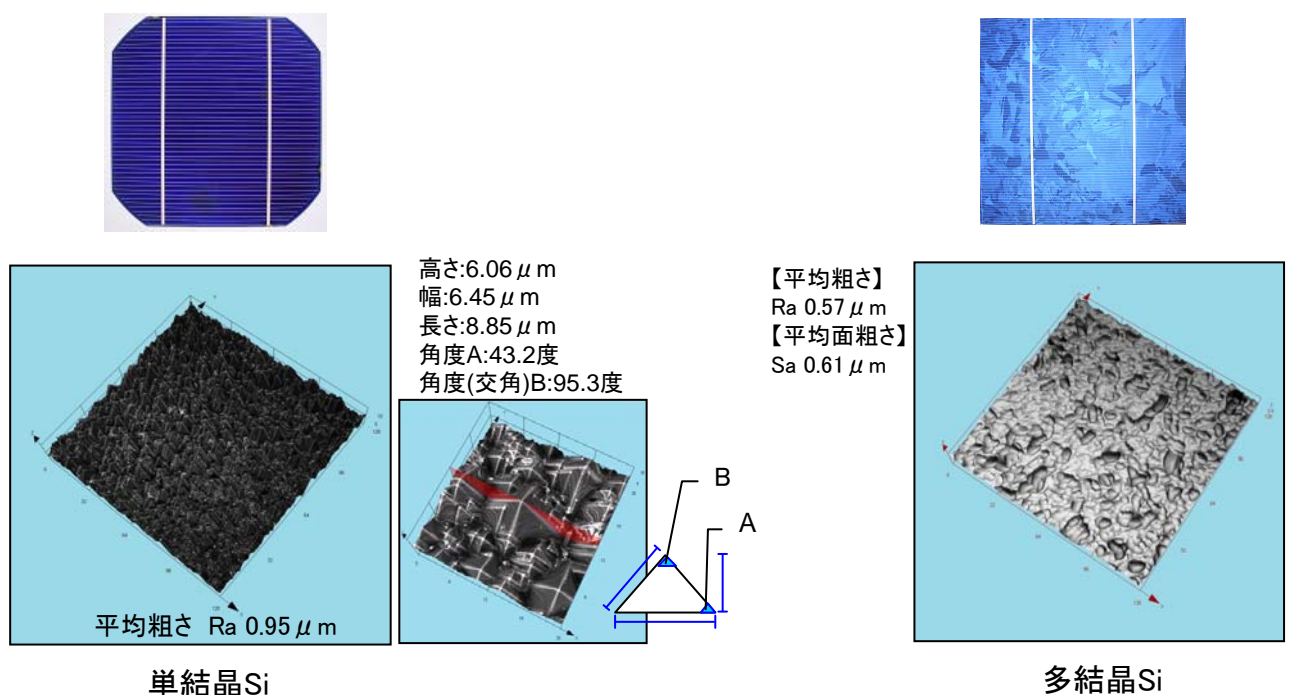


図3 Si基板表面のテクスチャー3次元形状計測

2-2 結晶Siセル表面のAg電極の3次元形状観察

結晶 Si セル表面の Ag 電極は、太陽光の取り込み効率を高めるためにできるだけ細く、高く形成することが要求されます。Ag 電極は、Ag 粒子、ガラス粉末、有機物の混合物から成る Ag ペーストを細く印刷し、その後 100°Cで乾燥して有機物を揮発させ、さらに 800°Cで焼結して形成されます。形成された Ag 電極の3次元形状を OLS4000 で観察した結果を図 4 に示

します。乾燥・焼結過程で生じた縦(高さ)・横(幅)方向のダレ、および印刷方向に対してうねりが観察されています。また配線幅、最大・最小高さおよび平均高さ、さらに断面積の計算も可能です。

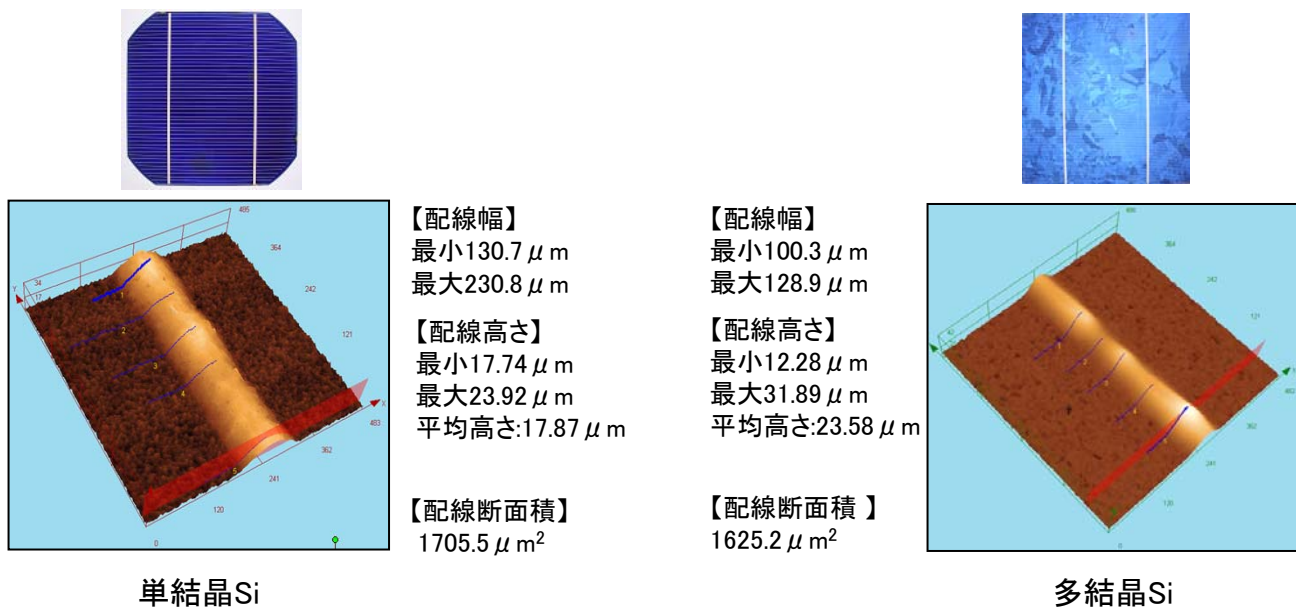


図4 結晶Siセル表面のAg電極3次元形状計測

2-3 結晶Siセル表面のAg電極の焼結過程観察

Ag 電極の最適な形成においては Ag ペーストの配合、印刷・乾燥・焼結技術だけでなく、実際の焼結過程の状態変化を把握することは非常に有用です。図 5 に示した走査型電子顕微鏡 Quanta シリーズ(FEI社製)では従来困難であったウェット試料の観察だけでなく、最高 1500°Cまでの加熱観察ができ、状態変化を動画取得することもできます。

度上昇とともに Ag 粒子のネッキングの様子が観察されています。

印刷・乾燥後の Ag 電極を室温から 800°Cまで昇温しながら焼結過程(ネッキング)を観察した結果を図 6 に示します。図の粒子は Ag 粒子そのものであり、温



図5 走査型電子顕微鏡Quanta FEG(FEI社製)

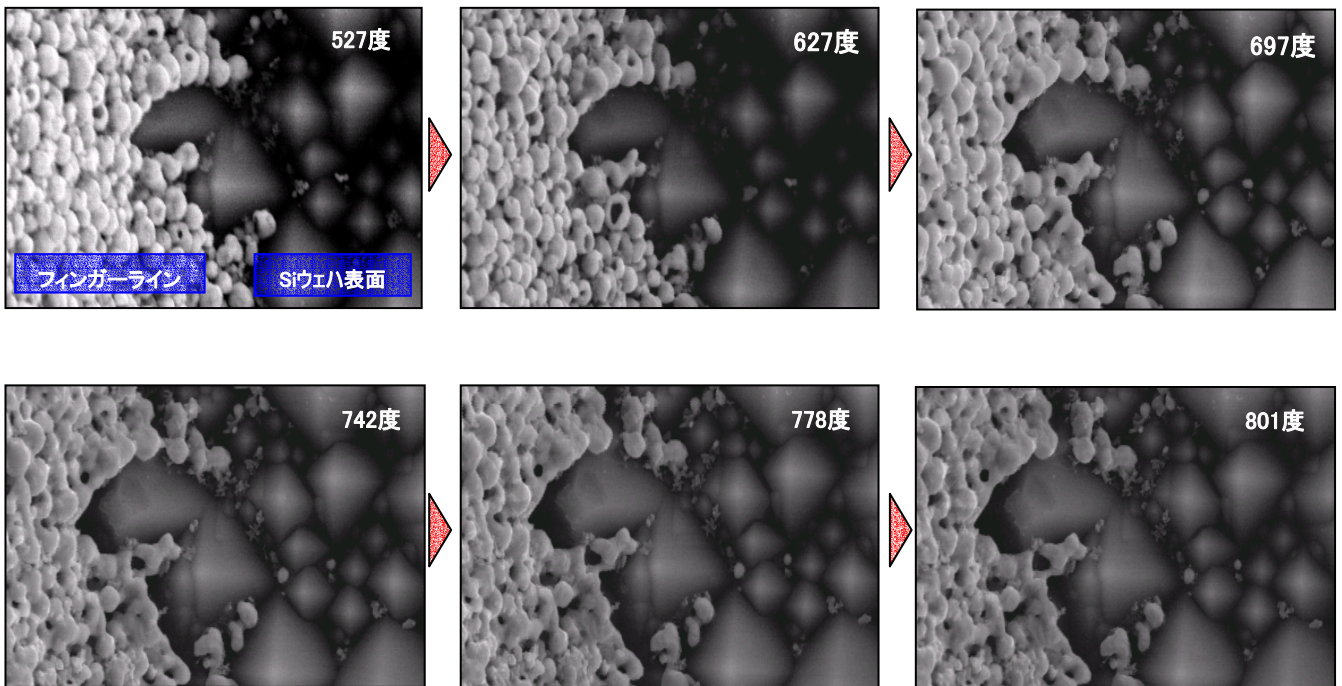
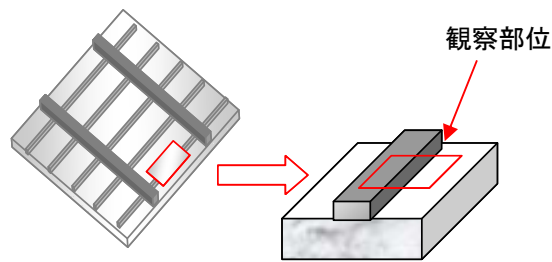


図6 結晶Siセル表面のAg電極3次元形状計測

3. 紫外可視近赤外分光光度計による多結晶Siウエハの反射率測定

3-1 反射率測定によるテクスチャー形成および反射防止膜効果の確認

結晶Si太陽電池は入射光の取りこみ効率を高めるためにSiウエハ表面にテクスチャーが形成されており、さらに入射した光のSiウエハ表面における反射を抑制するために反射防止膜が成膜されています。

ここでは、図7に示した紫外可視近赤外分光光度計 SolidSpec-3700を用いて、テクスチャー形状(正常品, 不良品の2種類)が異なる多結晶Siウエハの反射率及びテクスチャー正常品に反射防止膜を成膜したSiウエハの反射率測定の結果を紹介します。

図8, 9はテクスチャー形状正常品および不良品の面内5点において反射率測定を行った結果です。テクスチャー形状正常品は不良品よりも可視光領域においてより効果的に反射率が抑えられており、光吸

収の効果がより高いことがわかります。またテクスチャー形状正常品に反射防止膜を成膜したウエハの反射率スペクトルを図10に示しました。反射防止膜の成膜により可視領域における反射率がより効果的に抑えられていることがわかります。



図7 SolidSpec-3700

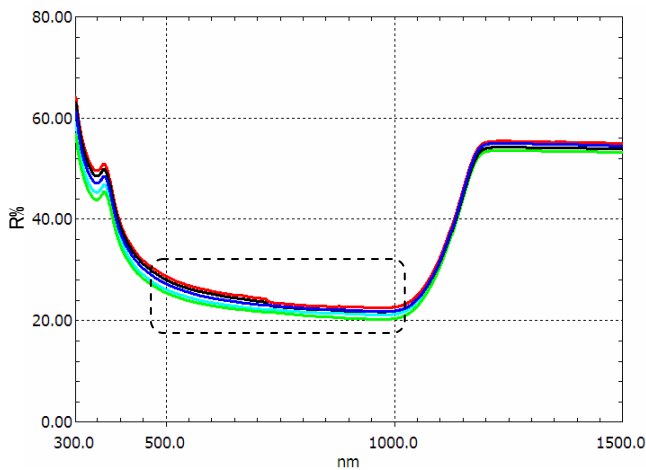


図8 テクスチャー形状が正常な多結晶Siウエハの反射率

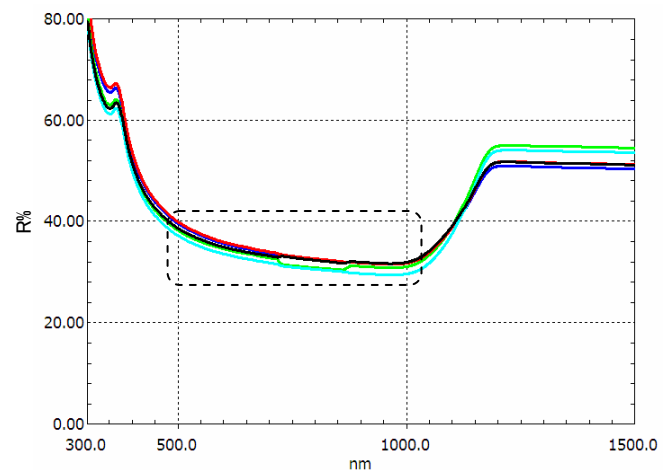


図9 テクスチャー形状が不良な多結晶Siウエハの反射率

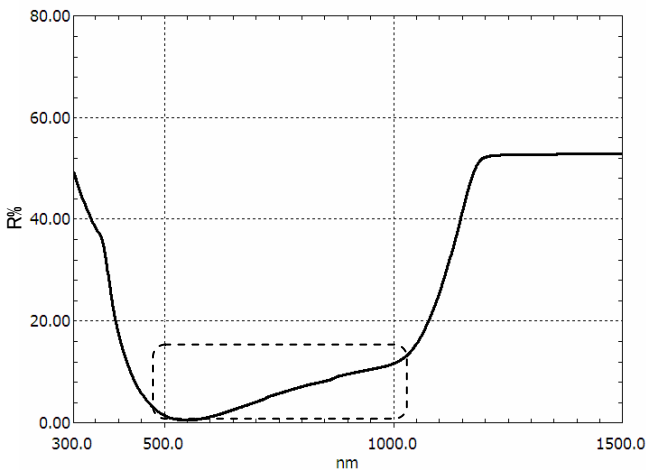


図10 反射防止膜成膜後の多結晶Siウエハの反射率

4. FTIRによる結晶Si中の軽元素の分析

4-1 結晶Si中の炭素の定量

キャスト法によって製造される太陽電池用多結晶Siには、炭素、酸素、窒素などの軽元素が含まれますが、これらの含有量を知ることは、電池性能の評価や品質管理の上でも重要です。Siウエハ中の格子間酸素濃度および置換型炭素濃度の定量法については、単結晶Siで確立しているJEIDA標準測定法が知られています¹⁾²⁾。この手法は赤外吸収を利用したもので、太陽電池用の多結晶Siの場合にもこれらの定量方法が適用できますが、JEIDA標準測定法で規定されている厚さ2mmに対して、実用される多結晶Siは1mm以下の厚さであるため、酸素と同様、炭素の定量の場合にも多重反射の補正が必要であることが報告されており注意が必要です³⁾。

ここでは、テクスチャー形成済み多結晶Siウエハ中の炭素のフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)による偏析評価結果を示します。図11の30cm(12インチ)ウエハまで対応できる半導体ウエハ自動分析装置を用いて光束8mmφで、試料(156mm×156mm)面内の9点を透過測定した赤外吸収スペクトルの重ね合わせを図12に示します。605cm⁻¹のピークはSi結晶中の置換型炭素原子によるもので、強度に変化が認められます。620cm⁻¹付近にはSiの格子振動のピークが重なっていますが、炭素を含まない参照試料があればSiのピークが相殺できるため定量分析が可能です。



IRPrestige-21



図11 FTIR(IRPrestige-21)と
半導体ウェハ自動分析装置

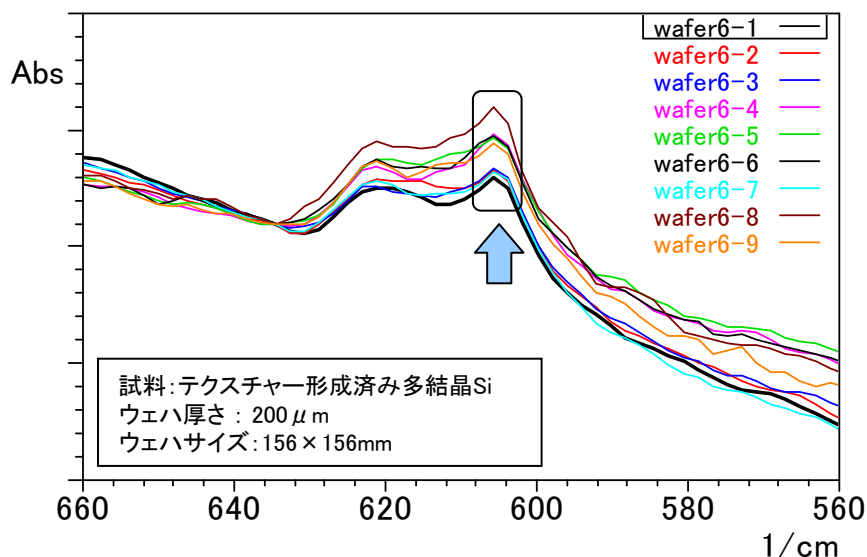


図12 テクスチャー形成済み多結晶Siウェハの赤外スペクトル

4-2 SiN膜中の水素の定量

結晶 Si 太陽電池では、図 1 に示すように SiN 膜がセル表面に反射防止膜として成膜されますが、水素パッシベーション効果が注目されており、水素定量法が必要とされています。水素パッシベーションとは、水素がシリコンの欠陥である未結合手と Si-H 結合を形成することによって欠陥を不活性化させることです。この効果はプラズマ CVD 法により反射防止用の SiN 膜をセル表面に形成する過程で発見されました。こ

れにより、未結合手での光合成キャリアの再結合が大幅に抑制されます。多結晶 Si には粒界があり、単結晶に比べて鉄などの不純物や欠陥が多く、少数キャリアが再結合しやすくなるため、その影響を抑えるために水素パッシベーションが有効となります。

水素化アモルファス SiN 膜中の水素定量に関して、FTIR を利用した定量法が提案されています。

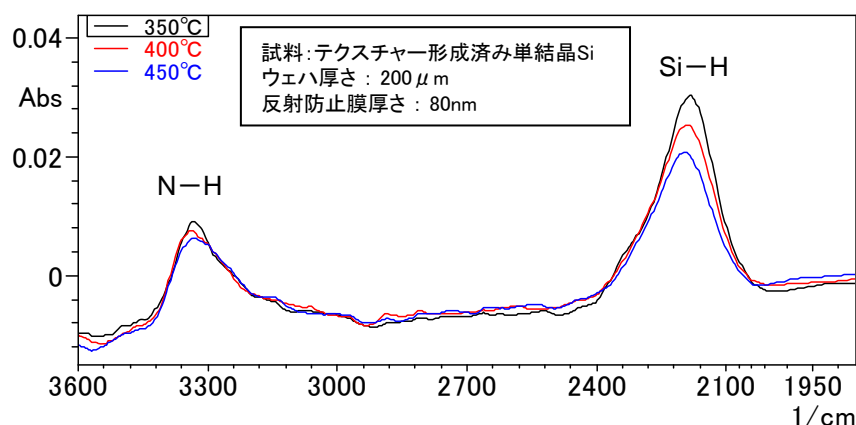


図13 異なる成膜温度によって形成されたSiN膜の赤外スペクトル

ここでは、単結晶 Si ウェハに SiN 反射防止膜(厚さ 80nm)を形成したサンプルの FTIR による水素の定量結果を示します。厚さ 200 μm の単結晶 Si ウェハに、島津製作所半導体機器事業部製の成膜装置により

三種類の温度(350°C、400°C、450°C)で膜を形成した試料を透過測定した赤外吸収スペクトルの重ね合わせを図 13 に示します。2180cm⁻¹ 付近に Si-H のピーク、3300 cm⁻¹ 付近に N-H のピークが確認でき、成

表1 水素濃度計算結果

成膜温度	N-H(cm ⁻³)	Si-H(cm ⁻³)
350°C	5.03 × 10 ²²	8.76 × 10 ²²
400°C	4.78 × 10 ²²	7.33 × 10 ²²
450°C	5.09 × 10 ²²	5.90 × 10 ²²

膜温度の違いにより、Si-H のピーク強度が異なることがわかります。これらの強度から水素の定量を行った結果を表 1 に示します。Si-H および N-H の水素量は、Lanford 等によって報告されている比例定数と

各ピークの積分強度から計算しました⁴⁾。これによると N-H の水素量は成膜温度に関わらずほぼ一定であるのに対して、Si-H の水素量は 350℃で最大になっています。

参考文献

- 1) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン中の格子間酸素原子濃度の標準測定法」00-基-15, JEIDA-61-2000, 2000年8月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 2) JEIDA 規格「赤外吸収によるシリコン結晶中の置換型炭素原子濃度の標準測定法」98-基-19, JEIDA-56-1998, 1998年3月発行, (社)日本電子工業振興協会
- 3) 小野春彦ほか; 神奈川県産業技術センター研究報告No.15/2009 機械・材料技術部
- 4) W. A. Lanford and M. J. Rand, J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978)

5. 太陽電池用シリコンウェハの曲げ試験

単結晶 Si 型や多結晶 Si 型太陽電池では、Si ウェハを薄くすることで、材料のコストを削減する動きがあります。現在の主流は 180 μm の厚さですが、これがさらに薄くなっていく方向であり、製造工程内での輸送などにより破損しないための強度も重要です。ここでは 140 μm 厚の Si との比較など、曲げ試験におけるさまざまな Si ウェハの評価を行いました。

Si ウェハ内部のばらつきと曲げ試験方向による相

違を見るため、図 14 のように Si ウェハを A~E の 5 つの場所に分け、それぞれの場所内から切り出した 9 個の試料のうち 8 個を使って縦方向と横方向の 2 種類の向きについて各 4 回測定を行いました。測定に用いたオートグラフの概観写真を図 15 に、また測定した 4 種類の Si ウェハの詳細を表 2 に示します。

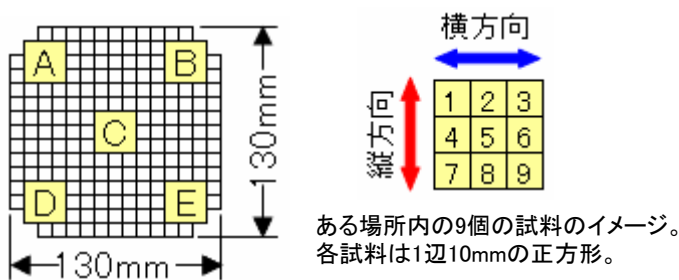


図14 ウェハ上の測定位置

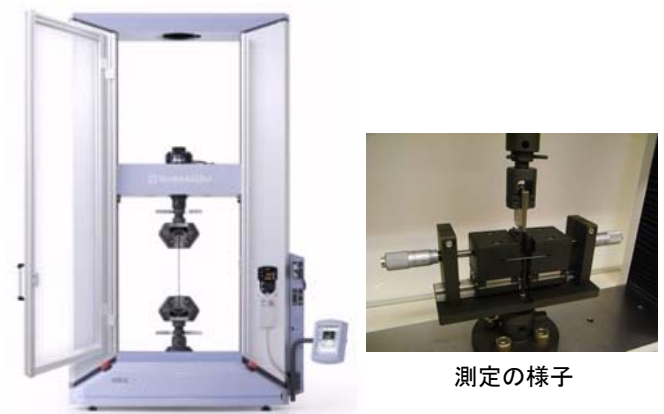


図15 オートグラフAG-Xplusシリーズ

表2 試料の種類一覧

試料番号	研磨材	厚さ(μm)	結晶
①	固定砥粒	180	単結晶
②	遊離砥粒	180	単結晶
③	遊離砥粒	140	単結晶
④	遊離砥粒	180	多結晶

表3 場所ごとのの曲げ応力平均値(MPa)と場所Cのばらつき

試料番号	場所A	場所B	場所C	場所D	場所E	変動係数(%)
①	100.5	98.3	109.0	104.8	98.1	23.0
②	74.7	73.7	71.7	75.2	72.1	12.8
③	149.2	126.7	143.1	121.9	122.1	15.6
④	88.1	96.7	82.3	54.1	77.0	37.2

$$(\text{変動係数}) = (\text{標準偏差}) \div (\text{平均値}) \times 100 (\%)$$

各試料について場所によるばらつきを見るため、表3に各場所における応力の平均値を、また場所Cについては8回試験の結果のばらつきを変動係数として示します。場所によって結晶の向きが異なる多結晶試料④では場所によるばらつきが大きく、単結晶試料①②③のばらつきは比較的小さいことがわかります。また、中央付近である場所Cの変動係数より、近い位置であっても多結晶試料④のばらつきが大きいことがわかります。次にばらつきが大きいのは単結晶の試料①ですが、それは以下に示す研磨材の違いによるものとみられます。

研磨材の異なる(固定砥粒と遊離砥粒)2種類の試料についての結果を表4に示します。固定砥粒とは、結合剤で固定された砥粒のことで、研磨によって結合

材が磨耗していきます。これに対し遊離砥粒とは、砥粒が水や油に混ぜられた液体研磨剤で、砥粒が面を転がることによって研磨します。固定砥粒の試料①では、縦方向と横方向の曲げ応力に大きな相違が見られました。研磨により横方向に沿った形でスジのようなものが見られ、その方向に割れやすいという結果です。一方で遊離砥粒の試料②では方向による相違はほとんど見られませんでした。

厚さの異なるウェハ(②180 μm と③140 μm)についての結果を表5に示します。厚さが薄くなると破壊試験力は若干低下しているものの、破壊応力は増加する結果となりました。180 μm 試料は#1000、140 μm 試料は#2500にて研磨を行っていますが、この研磨材の番手の違いに起因する可能性もあります。

表4 研磨材による曲げ応力(平均値)の相違

試料番号	研磨材	縦(MPa)	横(MPa)	差(MPa)
①	固定砥粒	125.7	78.5	47.2
②	遊離砥粒	74.9	72.1	2.7

表5 ウェハ厚さによる強度(平均値)の相違

試料番号	厚さ(μm)	試験力(N)	応力(MPa)
②	180	10.8	73.5
③	140	7.5	132.6

6. まとめ

結晶シリコン太陽電池をとりあげ、シリコン材料や各製造工程品の評価手法とその評価事例についてご紹介しました。

ここでご紹介した各評価手法は、今後ますます薄

型化と変換効率の向上が課題とされる結晶シリコン太陽電池の性能向上や品質管理に貢献するものと思われる。

*本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行 2011年3月