

昭和54年度 サンシャイン計画委託研究成果報告書

「太陽光発電システムの研究開発

(粒子非加速成長形シリコン薄膜結晶の研究開発)」

昭和55年3月

株式会社 日立製作所

NEDO 図書・資料室



010017934-0

# 昭和54年度サンシャイン計画委託研究成果報告書

「太陽光発電システムの研究開発(粒子非加速  
成長形シリコン薄膜結晶の研究開発)」

昭和55年 3月

株式会社 日立製作所

「太陽光発電システムの研究開発（粒子非加速成長形  
シリコン薄膜結晶の研究開発）」

株式会社日立製作所中央研究所

昭和55年3月113頁

現在の技術で太陽光発電システムを構成した場合に比し、価格が実質で百分の一以下となる太陽光発電システムの製造を可能とする技術を開発する目途をつけることを目標にして、粒子非加速成長形シリコン薄膜結晶の製造技術の確立を図り、あわせてそれを用いた太陽光発電システムを研究開発することを目的とした。

# 委託研究成果報告書

昭和55年5月30日

工業技術院長

石坂誠一殿

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社 日立製作所  
取締役社長 吉山博吉

昭和54年4月3日付け研究開発委託契約

研究項目「太陽光発電システムの研究開発（粒子非加速成長形シリコン薄膜結晶の研究開発）」

上記委託研究の成果について、研究開発委託契約条項第23条第1項の規定により、下記のとおり提出します。

記

委託研究成果説明書

# 目 次

## I 概 要

1. 研究実施責任者氏名 .....	1
2. 研究項目と実施状況，研究担当者氏名 .....	1
3. 研究の概要 .....	2
3.1 先年度までの経過 .....	2
3.2 今年度の成果概要 .....	4
3.2.1 薄膜多結晶太陽電池効率向上の研究 .....	4
3.2.2 低コスト接合形成技術の基礎研究 .....	10
3.2.3 成果のまとめ .....	13
4. 研究発表，講演，文献，特許等の状況 .....	13
4.1 研究発表状況 .....	13
4.2 講演状況 .....	14
4.3 文献状況 .....	15
4.4 特許出願状況 .....	15
4.5 その他 .....	15
5. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況 .....	15
6. その他 .....	15

## II 研究内容

1. 薄膜多結晶太陽電池効率向上の研究 .....	16
1.1 概 要 .....	16
1.2 基板材料の探索と太陽電池の試作 .....	17
1.2.1 金属級シリコンの簡易純化 .....	17
1.2.2 有害不純物の除去によるセル特性の向上 .....	24
1.2.3 新材料の探索とそのセル特性 .....	30
1.2.4 SOG結晶の大口径化と太陽電池の試作 .....	51
1.3 セル構造及びアレイ化技術 .....	57
1.3.1 電極の検討 .....	57

1.3.2	反射防止膜の検討	66
1.3.3	アレイ化技術の予備検討	70
1.4	問題点	75
2.	低コスト接合形成技術の基礎研究	78
2.1	概要	78
2.2	高速接合形成装置の試作	78
2.2.1	試作装置の機能	78
2.2.2	試作装置の性能計算	84
2.2.3	イオンビーム引出し特性と打込み特性	90
2.3	イオン打込み太陽電池の試作	94
2.3.1	予備検討	94
2.3.2	太陽電池の試作	99
2.3.3	レーザーアニール法の適用	103
2.4	問題点	110
Ⅲ	今後の研究開発計画	112
Ⅳ	参    考	113



### 3. 研究の概要

#### 3.1 先年度までの経過

##### (1) 昭和49年度

薄膜半導体材料として、シリコン及び燐化インジウムを取り上げ、それぞれの多結晶薄膜の形成法、特性の評価、接合形成法について検討を加え、多結晶薄膜方式の可能性を検討した。その結果、シリコン基板上に作製した成長接合型の多結晶シリコン太陽電池で、変換効率1.2% (セル面積 $0.04\text{ cm}^2$ )、 $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{InP}$ ヘテロ接合型セルで1.7% ( $0.6\text{ cm}^2$ )を得た。

##### (2) 昭和50年度

前年度の結果に基づき、アルミナ板、グラファイト板及び多結晶シリコン板の三種の基板を選定し、それらの基板上のシリコン薄膜の結晶粒径の増大を図り、変換特性との関係を検討した。得られた効率は、アルミナ基板で2.6% ( $0.03\text{ cm}^2$ )、グラファイト基板で4.2% ( $0.15\text{ cm}^2$ )、多結晶シリコン基板で6.9% ( $0.18\text{ cm}^2$ )で、粒径増大により効率向上が実現できることを述べた。なお、InPについては、 $\text{CdS}/\text{InP}$ 型多結晶薄膜構造で2.0% ( $0.33\text{ cm}^2$ )を得た。

##### (3) 昭和51年度

前年度において結晶粒径の増大により効率向上の見通しを得たので、特にグラファイト基板で帯域溶融法を改善し、大面積にわたり均一な再結晶化層をうる条件を検討した。また、光学活性層形成条件を最適化し、直列抵抗低下を図るべく電極形成技術を改善した結果、アルミナ基板で効率3.1% ( $0.16\text{ cm}^2$ )、グラファイト基板で6.0% ( $1.5\text{ cm}^2$ )、多結晶シリコン基板で7.3% ( $8.3\text{ cm}^2$ )の値を得た。なお、燐化インジウムの研究については、予算、人員を薄膜シリコンセルに集中するため中止した。

##### (4) 昭和52年度

前年度までの研究の結果から、基板材料を特性の良い多結晶シリコンに絞ることとし、金属級シリコンを出発材料とする結晶インゴ

ット製作技術を検討した。金属級シリコンを溶融し，CZ (Czochralski) 法により再固化し偏析現象を応用した不純物除去能率を固化条件と対比させながら調べ，また基板上に活性部分のシリコン層を成長する際の基板からの有害不純物の含み込みについて調べた。原材料の金属級シリコンに簡単な精製を加えた出発材料についても同様に調べた。更に，薄い光学活性層を有効に利用するため，この層の比抵抗に分布をつける方法を開発した。以上の結果，CZ法を2回繰り返して精製した基板を用いたセル（面積  $20.8 \text{ cm}^2$ ）で変換効率 8.6% を得た。

(5) 昭和53年度

前年度に引き続き，金属級シリコンを出発材料として形成した多結晶基板上に光電変換層を形成する多結晶薄膜方式について検討した。光電変換効率を維持しながらセル面積拡大を実現するには，セルの光電変換特性の均一性が要求される。低純度シリコンを基板に用いた多結晶薄膜太陽電池では，結晶粒界周辺域で光電変換特性が低下するほか，基板から薄膜結晶内に取り込まれた不純物のため，光生成キャリアが有効に収集されない。そこで，基板中に含まれる不純物を除去する試みとして，基板材料の選択，基板結晶化時の不純物偏析効果及び基板形成後の不純物ゲッタリングについてそれぞれ検討した。更に，光電変換層中の少数キャリアの実効的拡散距離を増加するため，キャリア濃度の勾配を設け，短絡光電流値の改善を図った。セル面積拡大に伴う電極の直列抵抗について検討するため，50～100 mmφまでの太陽電池を試作し，光電変換特性を評価した。

光電変換層中にキャリア濃度勾配を設け，内部電界を形成する方式については，計算機を用い，表面再結合速度と濃度勾配効果を調べ，最適な活性不純物濃度プロファイルを求めた。特性評価法については，米国NASA/Lewis-Research Centerより入手した二次標準セル（AMI基準）によるソーラシミュレータの較正，試作セルのNASAの標準光源下での測定を行い測定精度の向上を図った。

更に、卓上計算機を用い分光感度特性測定 of 自動化と Air Mass 値の異なる照射光下での変換効率の計算ができるシステムを作成した。

以上述べた各種基板材料の検討、偏析プロセスの最適化、薄膜構造の最適化及び光電変換特性測定 of 精度向上並びに自動化に関する研究開発の結果、多結晶薄膜方式で変換効率 9.93% (セル面積  $23.9\text{ cm}^2$ 、基板材料は金属級シリコン) 及び 10.5% (セル面積  $25.3\text{ cm}^2$ 、基板材料は精製金属級シリコン) の値を得た。また、基板中の不純物をゲッタリング処理で低減し拡散法で基板内に接合形成したセルは、7~8% の効率を示した。また前記多結晶薄膜構造のセル 8 個を直列に接続した出力 2 W のソーラモジュールを試作した。

### 3.2 今年度の成果概要

#### 3.2.1 薄膜多結晶太陽電池効率向上の研究

##### (1) 基板材料の探索と太陽電池の試作

今年度においては、金属級シリコンの簡易純化、ゲッタリングによるセル特性の向上及び低コスト化の可能性を有する新しい太陽電池級シリコンについて研究を行った。金属級シリコンの純化処理として、簡易な方法を採用することが望ましく、酸洗浄が比較的簡単で効果のあることがこれまでの検討で明らかとなっている。これは金属級シリコンが固化する際に粒界に析出した不純物を酸洗浄により溶解除去する方法で、その効果は洗浄するときの金属級シリコンの粒径に依存すると考えられる。

検討した金属級シリコンは、粒径  $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $350\sim 710\text{ }\mu\text{m}$  と  $75\text{ }\mu\text{m}$  以下の 3 種である。酸洗浄後、チヨクラルスキー法で結晶化した多結晶の比抵抗は約  $0.03\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 、移動度は  $50\sim 80\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、正孔濃度は  $3\sim 5\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  で、金属級シリコンの粒径が小さいほど電気的特性は改善される傾向を示した。

これらの結晶をスライスして得た基板にりん拡散により接合を形

前年度までの検討により、太陽電池基板の表面に損傷層を設け、窒素雰囲気中で熱処理することにより、ツツカリ効果により、ツツカリ純物や結晶欠陥がある程度除去され、この基板上に形成された太陽電池の効率が向上することが見出された。今年度、主としてツツカリシツクの対象とした基板は、金属級シリコン粉末を酸洗し真空融解して得た精製金属級シリコンをCZ法によって結晶化して得た基板であり、比抵抗が約 $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ で、ほぼ単結晶である。ツツカリ

基板結晶の品質向上を図ることが必要である。ルまで効率を改善するためには不純物ツツカリ手法を適用し、キャリアのライフタイム) によることが明らかであり、実用的レベルまで効率を改善するためには不純物ツツカリ手法を適用し、感度特性の比較から、変換効率の低い原因は基板結晶の品質(少数キャリアのライフタイム) によることが明らかであり、実用的レベルでは5%程度の変換効率を得られた。太陽電池の短絡電流及び分光塊からCZ法で2回繰り返し結晶化させて得られる基板(MO-A-6)電池をうることは困難と判断される。また、金属級シリコンの粗大属級シリコンの酸洗浄とCZ法1回の結晶化のみでは実用的な太陽電池をうる。しかし、得られた効率はただか3%程度であり、金

\* AM1 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ),  $28^\circ\text{C}$ , 反射防止膜付

酸洗浄時の金属級シリコンの粒径	CZ法による結晶化回数	短絡電流 ( $\text{mA/cm}^2$ )	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)	備考
10~50 (mm)	1	7.9	0.456	0.48	1.7	MJ-3
350~710 ( $\mu\text{m}$ )	1	9.8	0.546	0.48	2.6	MQ-2-2
<75 ( $\mu\text{m}$ )	1	9.4	0.545	0.61	3.1	MSJ-1-2
10~50 (mm)	2	18.0	0.573	0.57	4.9	MO-A-6

第3.2-1表 酸洗浄時の金属級シリコンの粒径とCZ法により形成した基板で製作した太陽電池の光電変換特性\*

成し太陽電池を製作した。太陽電池の構造、製造方法は前年度に報告したものと同じである。第3.2-1表に示したように太陽電池の光電変換特性は酸洗浄時の金属級シリコンの粒径が小さいほど改善

ングは窒素雰囲気中 800~1100℃, 0.5~64 h の条件で行い, 裏面損傷層の有無についてもゲッタリング効果を比較した。対象温度範囲で 4 h の等時間熱処理結果では, 太陽電池の短絡電流には大きな変化は見られないが, 開放電圧及び曲線因子には熱処理温度と共に改善される傾向があり, 1100℃ で 8% を超える変換効率が得られた。更に 1100℃ において熱処理時間を変えた場合, 時間と共に短絡電流も増加し, 64 h で第 3.2-2 表に示すように最高 9.8% の変換効率が得られた。

第 3.2-2 表 精製金属級シリコンから形成した太陽電池におけるゲッタリング処理の効果

ゲッタリング処理*	光電変換特性**				備考
	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)	
無	16.8	0.570	0.670	6.40	MSH12
有	20.5	0.606	0.790	9.81	MSH61

\* 裏面損傷層形成後 N<sub>2</sub> 中 1100℃, 64 h 熱処理

\*\* AM1 (100 mW/cm<sup>2</sup>), 28℃, 反射防止膜付

ゲッタリングの効果を太陽電池の等価回路的解析, 分光感度特性, 暗電流-電圧特性及びその深さ方向の依存性から検討した結果, ゲッタリング処理により比較的早い段階で接合特性の改善がなされ, 高温長時間の熱処理により, 内部の少数キャリア拡散長が改善される様子が明らかとなった。

## (2) 新材料の探索とそのセル特性

低コスト Si 太陽電池用材料探索の一環として, 中純度の太陽電池級 Si 材料 (Solar-Grade, SOG) Si 材料の開発を行い, その材料の評価及びこれを用いて太陽電池の試作を行った。

SOG-Si は, 流動状態にした Si 粒子に原料ガスを供給し, その粒子表面で還元反応を行わせ Si を析出させる方法により, 直径が数 mm 程度の顆粒状として得られる。第 3.2-3 表にクロロシラ

第 3.2 - 3 表 SOG-Si 材料の不純物分析結果

(ppm)

No.	B	Al	P	Cu	Ni	Fe	Cr	Mn	Ti	V	Ca	Zr
I	6	<5	4	2	3	15	2	<1	<1	5	50	<5
II		<5		—	1	<1	—	—	<10	—	2	—
III		<5		—	—	1	—	—	0.2	—	—	—

ソ原料ガスを用いて作製した各種 SOG-Si 材料の不純物分析結果を示す。半導体級シリコン材料（高純度多結晶シリコン）に比較して全般に不純物濃度は高いが，太陽電池特性を劣化させる原因となる不純物（Ti, V, Cr など）は比較的少ない。

これらの SOG-Si 材料から CZ 法で引上げた結晶は，No. I の原料を用いた場合は，p 形の  $4 \Omega \cdot \text{cm}$  程度のものが得られたが他の No. II 及び III の原料の場合はいずれも n 形の結晶となり，比抵抗はそれぞれ  $4.6 \Omega \cdot \text{cm}$  と  $2.4 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。n 形の結晶が得られた原因は，結晶中の B 濃度に対し P 濃度が高いため，原料中に P が混在していたためと考えられる。太陽電池の特性向上の目的からは，少数キャリアの拡散長が長いことが必要で，また n 形でなく p 形結晶であることが望ましい。そこで，原料に，B 元素を添加し，p 形結晶が作られるようにした。CZ 法で引上げた結晶は，一般には多結晶であるが単結晶になる場合もあり，特に No. III の原料を用いた場合にはほぼ単結晶となった。

これらの結晶をスライスした基板にりん拡散により接合を形成した太陽電池の交換特性を第 3.2 - 4 表に示す。この表には，半導体級の単結晶材料を用いて作った太陽電池の特性についても示した。変換効率は，No. I, II, III の原料を用いた順に向上しており，この傾向は第 3.2 - 3 表の原料中の不純物濃度の減少傾向と一致している。太陽電池の効率は 13% 以上の値が No. III の原料を用いた場合に得られ，この効率は半導体級の単結晶を用いた場合に近い値である。また，SOG-Si の製法は，従来の多結晶シリコン製造法に比べ容積当りの生成速度が大きく，生成に要する電力エネルギー

が大幅に低減することが期待される。

第 3.2-4 表 SOG-Si 材料から CZ 法によって得られた  
結晶で作製した太陽電池の光電変換特性

No.	固化率* (%)	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)
I	5	26.4	0.567	0.753	11.3
	56	25.0	0.526	0.704	9.3
II	8	27.8	0.536	0.735	11.0
	68	27.5	0.519	0.705	10.1
III	9	29.1	0.584	0.783	13.3
	72	28.1	0.578	0.767	12.5
高純度単結晶		29.3	0.591	0.785	13.6

AM1 (100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C, 反射防止膜付

$$\text{* 固化率} = \frac{\text{CZ 炉から引上げた CZ 結晶量}}{\text{CZ 炉にチャージした SOG-Si 量}} \times 100 (\%)$$

### (3) セル作製プロセスの検討

大面積セルの場合，大面積化に伴う光電流の増大のため，セル各部の抵抗による出力降下の影響が増加する。特に，電極に起因する出力パワーの損失，すなわち電極による受光面の遮蔽及び電極抵抗による電位降下に基づく損失を計算で求めた。この手法を従来用いていた格子状電極パターンと電極抵抗の点でも優れている複バスパターンに適用し，損失の計算を行った。

計算の 1 例を，第 3.2-5 表に示す。

第 3.2 - 5 表 バスバー幅 1.2 mm, フィンガー幅 0.1 mm のときの出力パワー損失割合 (計算値) と曲線因子 (計算値と実験値)

銀 の 厚 さ		5 μm	10 μm
フィンガー部での 出力パワー損失割合	I <sup>2</sup> R dropによる損失割合	1%	0.5%
	shadowingによる損失割合	5%	5%
バスバー部での 出力パワー損失割合	I <sup>2</sup> R dropによる損失割合	133%	6.7%
	shadowingによる損失割合	2%	2%
I <sup>2</sup> R dropによる損失割合の合計		143%	7.2%
曲線因子の計算値		0.703	0.761
曲線因子の実験値		0.707	0.767

バスバー部の電極の Ag が厚くなるとバスバー部の抵抗が減少して、損失割合が 6.7% となっている。これにより、太陽電池の曲線因子が 0.703 から 0.761 へと改善される計算結果となり、この結果は実験値とほぼ一致した。

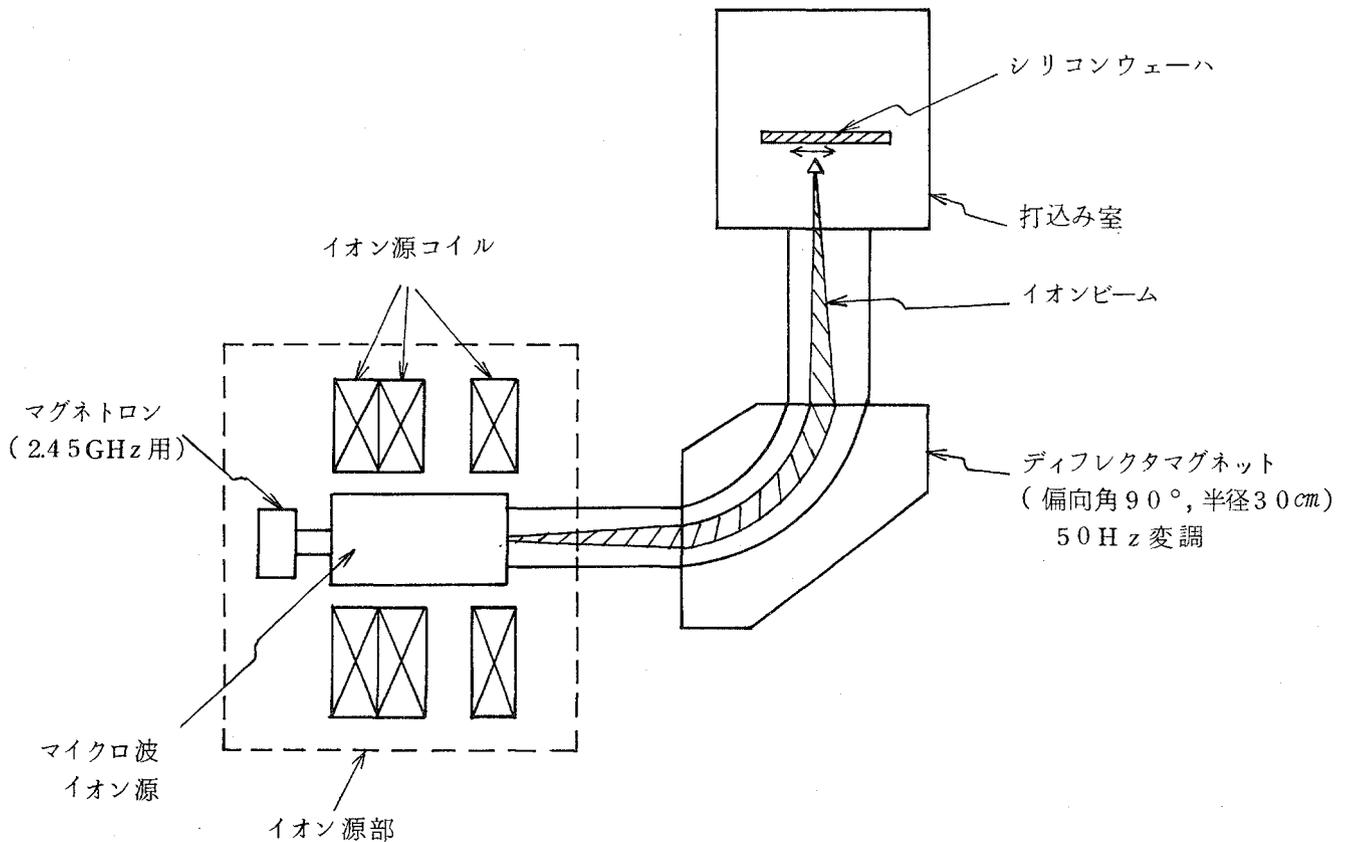
多結晶基板の場合には、テクスチャエッチ法による効率向上は必ずしも有用ではなく、透明被膜を用いる反射防止技術の適用が良いと考えられる。反射防止膜形成法として、回転塗布法を採用し、塗布時の回転数及び焼成時の温度、雰囲気パラメータとして最適化を図り、多結晶太陽電池の短絡電流値を平均 1.32 倍増加させる反射防止膜形成条件を見出した。また、SOG-Si を用い、3" φ 多結晶基板を作製し、拡散型太陽電池を試作した。標本数 70 の試作では、平均変換効率 8.18 ± 0.31% を得ており、モジュール化時の効率推定手法についても検討した。

多結晶太陽電池の屋外試験については、計測システムの設置を終了し、屋外測定が可能となった。多結晶太陽電池の年間実時間測定データの蓄積、室内測定と屋外実動作との対応等が今後の課題である。

### 3.2.2 低コスト接合形成技術の基礎研究

#### (1) 高速接合形成装置の試作と特性

試作した装置は，第3.2-1図に示すように，イオン源，マグネット，打込み室，排気系及びこれらの制御電源より構成されている。



第3.2-1図 高速接合形成装置（昭和54年度）の概略図

イオン源は，マグネトロンで発生したマイクロ波（周波数2.54 GHz）とイオン源コイルによる磁場との相互作用により高密度プラズマを形成することに特徴がある。ソースガスにはホスフィン（ $\text{PH}_3$ ）を用い，イオンビームに混入する水素イオン及び中性重金属元素を除去するため， $90^\circ$  偏向のディフレクタマグネットを用

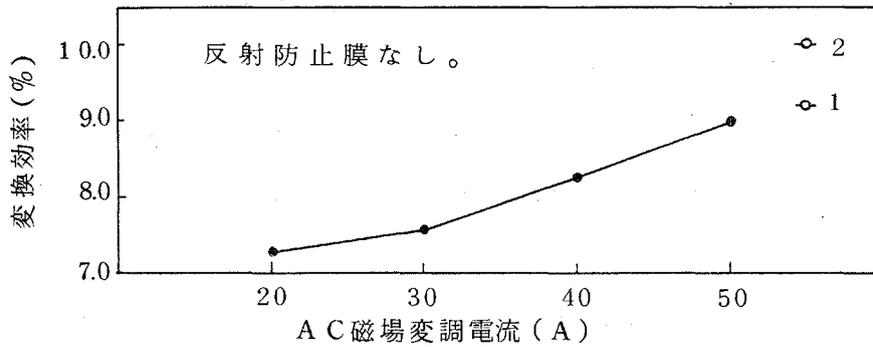
いて簡単な質量分離を行い，りんを含むイオン ( $P^+$ ,  $PH^+$ ,  $PH_2^+$  等) のみを選択する。このディフレクタマグネットに小振幅の磁場変調を重畳することにより，打込み室の Si 基板上に照射されるイオンビームを横方向に走査し，一軸方向で均一なイオンビームをうることができる。イオン打込みされる Si 基板はイオンビームの走査方向と垂直な方向に機械的に駆動し，基板全面に一様なイオン打込みを行う。

本年度は，大電流密度におけるイオン打込みによる太陽電池の高速接合形成の技術的可能性を検討し実用化装置設計に必要なデータの集積を目的としているため，試作装置のイオン出力は  $3.6 \text{ m}^2/\text{h}$  以上の接合形成能力を有するが，打込み室の機構はできるだけ簡略化し，基板への打込みも 1 回に 1 枚ずつ半自動操作により処理する方式とした。

打込み室のウェーハ位置でのビーム電流測定の結果，加速電圧  $30 \text{ kV}$  で，当初の目標値  $10 \text{ mA}$  を越える  $12 \text{ mA}$  以上の値が得られた。りんイオン打込み後，熱処理しシート抵抗値の分布を調べた。シート抵抗の変動はビーム走査幅に依存し，抵抗値の標準偏差として  $3\%$  以下に抑えることが可能であった。

## (2) 太陽電池の試作

試作装置を用い，比抵抗  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  の 3 インチ  $\phi$  ウェーハに， $20 \text{ KeV}$  のエネルギーで  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の  $P^+$  イオンを打込み， $850^\circ \text{C}$  で 30 分間の熱処理を行い，太陽電池を試作した。変換効率は，第 3.2-2 図に示すように，質量分離電磁石に加える交流磁場変調電流（ビーム走査幅に相当）に依存し，最高  $9\%$ （反射防止膜を被着すると約  $12\%$ ）を得た。この値は，通常の拡散型太陽電池の効率より小さな値であり，今後打込み条件及び熱処理条件の最適化により改善を図りたい。



第 3.2-2 図 試作装置を用いたイオン打込み  
太陽電池の出力特性

○ : 比較のための拡散型太陽電池  
いずれも  $1 \Omega \cdot cm$ , 3 インチ  $\phi$  p 型 Si を使用

(3) レーザアニールを用いて作製した太陽電池

イオン打込み時の結晶損傷の回復法として電気炉アニールの代りにレーザアニールを用いる接合形成法を検討した。レーザアニールはイオン打込みと組み合わせることにより接合形成プロセスを連続自動化できる可能性を有する。比抵抗  $10 \Omega \cdot cm$  の p 型 Si を用い、 $25 keV$  で  $4 \times 10^{15} cm^{-2}$  の  $P^+$  を打込んだ後、Q スイッチルビレーザを用い  $0.35 \sim 2.5 J/cm^2$  のエネルギー密度でレーザアニールを行い、直径  $1 cm \phi$  の太陽電池を作製した。照射レーザエネルギー密度が高いほどセル特性は良く、 $2.5 J/cm^2$  のとき、反射防止膜なしで真性変換効率  $10.5\%$  を示した。レーザアニール後  $500^\circ C$ , 30 分の電気炉アニールを行ったところ、開放電圧と曲線因子が改善され、変換効率は  $11.0\%$  となった。この値は、 $800^\circ C$ , 30 分の電気炉アニールのみを行ったセルの変換効率  $11.1\%$  (反射防止膜なし) とほとんど同じ値である。

### 3.2.3 成果のまとめ

低純度金属級シリコンの簡易純化法を検討すると共に、本年度は新たな材料として太陽電池級（Solar-Grade, SOG）シリコンを開発し、基板材料に直接接合を形成した構造の太陽電池を試作し、その特性評価を行った。前者の材料から得られた基板について、有害な不純物を除去するゲッターリングの適用を試み、変換効率10%の太陽電池を製造できる見通しを得た。また、SOG-Si材料については、その製造工程の改善により効率13%以上と従来の高純度単結晶ウェーハを用いた場合に匹敵する値を達成することができた。更に、太陽電池の構造を最適化して効率向上を図るため、大面積セルの電極形状について検討を行い、実験と良く一致する解析手法を確立した。

低コスト材料の開発と並行して製造プロセスの低コスト化を図るため、その一環として接合形成プロセスの高速化、自動化を目的としたイオン打込み法の適用を検討した。このため、自社で開発した高出力マイクロ波イオン源を装備した簡易型イオン打込み装置の設計及び製作を行った。実験の結果、 $P^+$ イオン電流として12mAが得られることを確認し、実際にシリコンウェーハにイオン打込みを行い、その比抵抗分布の均一性（標準偏差値）として3%の値を得た。更に、太陽電池を試作し、変換効率12%と従来のイオン打込み機により接合形成したセルと同程度の性能を有することを確認した。

## 4. 研究発表，講演，文献，特許等の状況

### 4.1 研究発表状況

研究発表状況は下記のとおりである。

番号	題名	発表先	発表時期	発表者
1	Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon Ingots from Metallurgical-Grade Source Material	Journal of Crystal Growth	昭和54年8月	黒田 慧 慶 斉藤 忠

#### 4.2 講演状況

講演状況は下記のとおりである。

番号	題 名	講 演 先	講演時期	講演者
1	Efficient Solar Cells from Metallurgical-Grade Silicon	第3回国際固体素子 コンファレンス	昭和54年 8月	藤迫光紀 斎藤 忠 黒田慧慶 伊藤晴夫 中村信夫 徳山 巍
2	金属級Siから作製した拡散型太陽電池のりんゲッターリング 多結晶Si太陽電池(I)	第40回応用物理学 会学術講演会	昭和54年 9月	斎藤 忠 徳山 巍
3	金属級Siから作製した拡散型太陽電池の損傷ゲッターリング 多結晶Si太陽電池(II)	同 上	同 上	斎藤 忠 藤迫光紀 徳山 巍
4	金属シリコンを用いた多結晶太陽電池	電気学会第43回半 導体デバイス常置委 員会	昭和54年 9月	藤迫光紀 斎藤 忠 徳山 巍
5	Impurity Gettering of Diffused Solar Cells Fabricated from Metallurgical-Grade Silicon	第1回半導体の光起 電力効果の基礎と応 用に関するシンポジ ウム	昭和54年 11月	斎藤 忠 藤迫光紀 黒田慧慶 伊藤晴夫 松原 直 徳山 巍
6	Silicon Solar Cells Fabricated by Ion Implantation and Laser Annealing	同 上	同 上	伊藤晴夫 宮尾正信 藤迫光紀 田村 博 斎藤 忠 徳山 巍
7	Impurity Gettering of Polycrystalline Solar Cells Fabricated from Refined Metallurgical-Grade Silicon	14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference	昭和55年 1月	斎藤 忠 藤迫光紀 黒田慧慶 伊藤晴夫 松原 直 徳山 巍

4.3 文献状況

なし

4.4 特許出願状況

特許出願状況は下記のとおりである。

番号	発明の名称	出願日	出願番号	発明者所属氏名
1	太陽電池の製造方法	昭和54年 1月1日	特願昭54-1018	中央研究所第3部 斎藤忠 宮尾正信 藤迫光紀 伊藤晴夫 徳山巍
2	半導体装置の製造方法	昭和54年 7月17日	特願昭54-89917	中央研究所第3部 藤迫光紀 伊藤晴夫 斎藤忠 中村信夫 徳山巍

4.5 その他

なし

5. 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況

なし

6. その他

なし

## II 研究内容

### 1. 薄膜多結晶太陽電池効率向上の研究

#### 1.1 概要

シリコン多結晶薄膜を用いる方式の低価格太陽電池開発に関する先年度までの研究において、薄膜形成用基板材料として検討してきた低純度シリコンが純度等に若干の改善操作を加えることによって光電変換媒体として実用の可能性があり、しかも太陽電池の低価格化の観点からは薄膜構造よりも有利でより現実的な方式であるとの見通しが得られた。太陽電池を構成するシリコン材料の低価格化を実現する目的で、第1に光電変換媒体として必要な純度の低価格シリコン材料を開発すること、第2にこのような低価格材料を用いた太陽電池の製造において価格的な制限を考慮しながら可能な限りの高効率化を図ること、の両面につき太陽電池の試作を通じて検討を行った。

材料の探索については昨年度までの検討を更に進め、現在大量にかつ比較的廉価で供給されている金属級シリコンを出発母材として、これに簡単な精製・純化操作を加えることの効果を検討する一方、半導体級シリコン基板の製造工程を短絡しうる新規な製造プロセスによって得られたいくつかの多結晶シリコン材料に関しても太陽電池への適用可能性を検討した。

金属級シリコンの利用に関しては、原料母材の酸洗浄及びチヨクラルスキー法による不純物偏析効果を利用した結晶化の条件等と、太陽電池の光電変換特性との対応を調べ、更に基板に形成した後の熱処理等による不純物低減化処理（ゲッターリング）の効果を検討した。金属級シリコンの結晶化操作のみによって達成しうる光電変換効率は3～5%の水準であり、更に簡単な純化処理及び長時間のゲッターリング処理を組み合わせることにより、10%程度の効率を達成することができた。

新材料探索の一環として、流動床還元法により製造された粒状多結晶シリコンの適用を検討した。この方法は現在の気相還元による棒状多結

晶シリコンの製造プロセスに代る新しい方法で、還元速度が高くエネルギー消費が少ないために価格低減の可能性があるが、反応容器との接触が避けられず、不純物の混入の危険性が高い。太陽電池を試作した結果、 $\text{SiCl}_4$ を原料とした場合で11.3%、 $\text{SiHCl}_3$ を用いた場合には13.3%の光電変換効率が得られ、従来の単結晶太陽電池と同程度の特性を達成しうることがわかった。更にこの材料を用いてセルの大面積化を試み、3"φの多結晶基板を用いて8~10%の効率が再現性良く得られ、この材料の適用可能性を確認することができた。

セルの構造についても効率向上の検討を行った。表面電極の構造に関しては、受光面の遮蔽効果と直列抵抗の寄与を評価する手法を適用して電極形状の最適化を図り、具体的に電極材料を選択した場合について検討し、電極による出力低下の寄与分を10%以下に抑える条件を確立した。また、反射防止膜に関しては特に回転塗布法による膜形成について検討し、最適条件を実現するための工学的データを集積した。

多結晶太陽電池を集積し、発電単位としてモジュール化するための基礎検討も行った。

## 1.2 基板材料の探索と太陽電池の試作

### 1.2.1 金属級シリコンの簡易純化

基板内に直接接合を形成する方式の太陽電池の場合、基板中に含まれる有害不純物の種類と量により、少数キャリアのライフタイムが影響を受け、このため特性が左右されることになる。チョクラルスキー法(CZ法)を用いて金属級シリコン(JIS1号)を再結晶化して得られるインゴットには、残留不純物が比較的多い。インゴットの中の不純物量は、原料である金属級シリコンの中の不純物に比し結晶化時の不純物偏析効果により少なくなっているが、結晶化させる前の金属級シリコン中の不純物量に当然依存する。太陽電池の高効率化のためには金属級シリコンの多くの不純物を結晶化に先立って除去することが必要であり、低コスト化の観点からはこの前処理として簡単な方法を採用することが望ましく、原料粉碎後の酸洗浄の効果のあることが

明らかとなっている。これは、金属級シリコンが固化する際に粒界に析出した偏析係数の小さな不純物（金属）を酸洗浄により溶解・除去することが出来るためであり、その効果は洗浄するときの金属級シリコンの粒径に依存すると考えられる。しかし、プロセス低コスト化の観点からは金属級シリコンの粉碎工程はできるだけ簡略化されることが望ましい。そこで酸洗浄の効果に対する金属級シリコンの粒径依存性を検討し、併せてCZ法の繰り返しの効果と比較した。

(1) 簡易純化と結晶の電気的特性

検討した金属級シリコンは粒径  $10\sim 50\text{ mm}$  ,  $350\sim 710\text{ }\mu\text{m}$  ,  $<75\text{ }\mu\text{m}$  の3種である。第1.2-1表に用いた酸洗浄の簡易純化法を示す。酸洗浄の主体は加熱王水処理である。酸処理前の金属シリコン表面は、酸化物や金属などの析出が観察されるが、酸洗浄後はきれいな金属光沢を呈するようになる。酸洗浄後のそれぞれの材料を石英るつぼ内で融解させると、第1.2-2表に示したように粒径の大きさの違いにより、シリコン融液表面に浮遊するスラッグの発生量が異なる。  $10\sim 50\text{ mm}$  の粗大塊を用いた場合は、融液表面の約6割の面積を占めるスラッグが発生し、  $<75\text{ }\mu\text{m}$  の微粉末では石英るつぼ内壁周辺にわずかのスラッグが発生したのみであった。スラッグは、第1.2-3表に示したように、Fe, Cuなどを多く含むSiの酸化物で、シリコン融液より軽いため融液表面に浮遊する。このスラッグは金属級シリコン製造時に内包された酸化物であると考えられる。

第1.2-1表 金属級シリコンの酸洗浄による簡易純化法

(1)	有機洗浄（トリクレン→メチルアルコール：各液2回）
(2)	水洗
(3)	加熱王水処理
(4)	水洗
(5)	HF処理（弗酸5%溶液）
(6)	水洗
(7)	乾燥（恒温槽使用）

第 1.2 - 2 表 酸洗浄した各原料の融解時のスラッグ発生状態

酸洗浄時の金属級シリコンの粒径	スラッグの発生有無	備 考
10 ~ 50 (mm)	有 (多)	C Z 結晶化 1 回目原料
350 ~ 710 ( $\mu\text{m}$ )	有 (少)	
< 75 ( $\mu\text{m}$ )	有 (極少)	
10 ~ 50 (mm)	無	C Z 結晶化 2 回目原料

第 1.2 - 3 表 スラッグの成分分析結果 (ppma)

元 素	B	Al	Cu	Ni	Mg	Fe	Cr	Mn	Ti	V	Ba	Be	Sr	Si
スラッグ	<30	<1	2~4	<5	1~6	30~50	<0.5	<0.5	<60	<5	<20	<3	<3	強

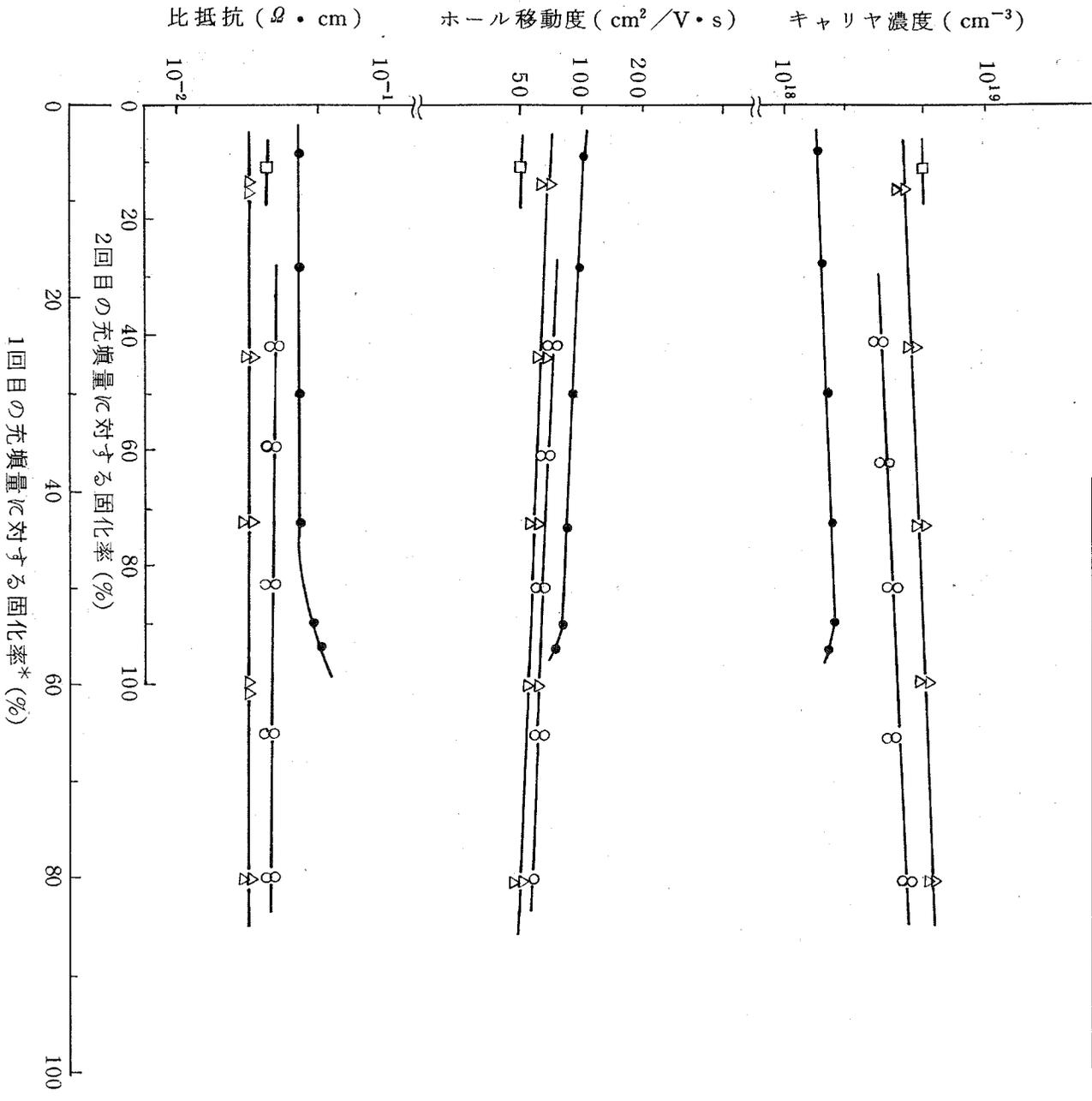
第 1.2 - 2 表に示したように < 75  $\mu\text{m}$  の微粉末に比べ粗大塊から 1 度上げた結晶を再度融解した場合は、スラッグは全く観察されなかった。このことは、酸洗浄よりも再結晶化の方がスラッグ除去に際しては有効であることを示している。

酸洗浄後、それぞれの材料から C Z 法で結晶化して得られた結晶の電気的特性は第 1.2 - 4 表に示すように原料シリコンの粒径が小さい程改善される傾向を示す。第 1.2 - 4 表に示すように、< 75  $\mu\text{m}$  の微粉末を酸洗浄したものに比べ粗大塊から C Z 法を 2 回繰り返して得た結晶の方が電気的特性は良好である。上げた結晶棒の電気的特性は、各結晶共に、第 1.2 - 1 図に示すように、どの結晶も固化率の増加と共に低下する。これは、結晶成長と共に不純物の偏析効果により結晶尾部に不純物が濃縮されたためである。

第 1.2 - 4 表 酸洗浄時の金属級シリコンの粒径と C Z 法により得られた結晶の電気的性質

酸洗浄時の金属級シリコンの粒径	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	ホール移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	キャリア濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	備 考
10~50 (mm)	0.027	50	$4.7 \times 10^{18}$	多結晶 (MJ)
350~710 ( $\mu\text{m}$ )	0.023	70	$4.0 \times 10^{18}$	多結晶 (MQ)
<75 ( $\mu\text{m}$ )	0.030	80	$2.8 \times 10^{18}$	多結晶 (MSJ)
10~50 (mm)	0.042	110	$1.5 \times 10^{18}$	単結晶 (MO), CZ 結晶化 2 回

記号	結晶名	金属級シリコンの粒径
□	MJ 結晶	10~50 μm (CZ 1回)
△	MQ "	350~710 μm (CZ 1回)
○	MSJ "	<75 μm (CZ 1回)
●	MO "	10~50 μm (CZ 2回)



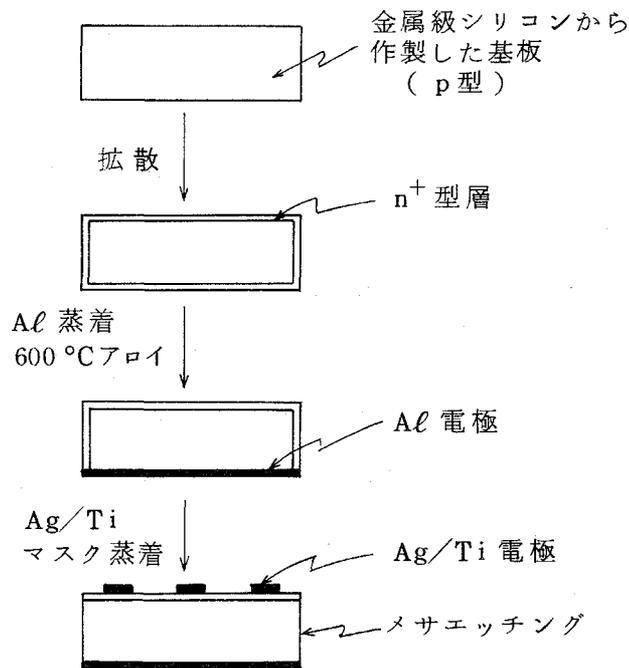
第1.2-1図 酸洗浄時の金属シリコンの粒径に対するCZ法により得られた結晶の  
固化率と電気的特性との関係

$$* \text{ 固化率} = \frac{\text{引上げた結晶量 (g)}}{\text{金属シリコンの充填量 (g)}} \times 100 (\%)$$

(2) 太陽電池の製造プロセス

多結晶太陽電池の製造プロセスは基本的には昨年度までに確立されたものとはほぼ同じである。第 1.2 - 2 図に製造プロセスを示す。結晶化して得られた直径 40~60 mm の円筒状インゴットを太陽電池用基板とするため、厚さ約 0.5 mm の円板状にスライスし、切断による損傷層を除去するため、弗酸と硝酸の混合液で表面を約 50 μm エッチングした。金属級シリコンから形成された基板は残留不純物により p 形伝導を示すので、拡散法により基板中に n<sup>+</sup> 型層を形成し、n<sup>+</sup>/p 構造の太陽電池を試作した。

セルの光電変換特性は、AM1 近似のスペクトル分布を持つソーラシミュレータを光源とし、28℃に温度制御された金属プレート上で測定した。



第 1.2 - 2 図 多結晶太陽電池の製造プロセス

第 1.2 - 5 表 酸洗浄時の金属級シリコンの粒径と C Z 法により  
形成した基板で製作した太陽電池の光電変換特性\*

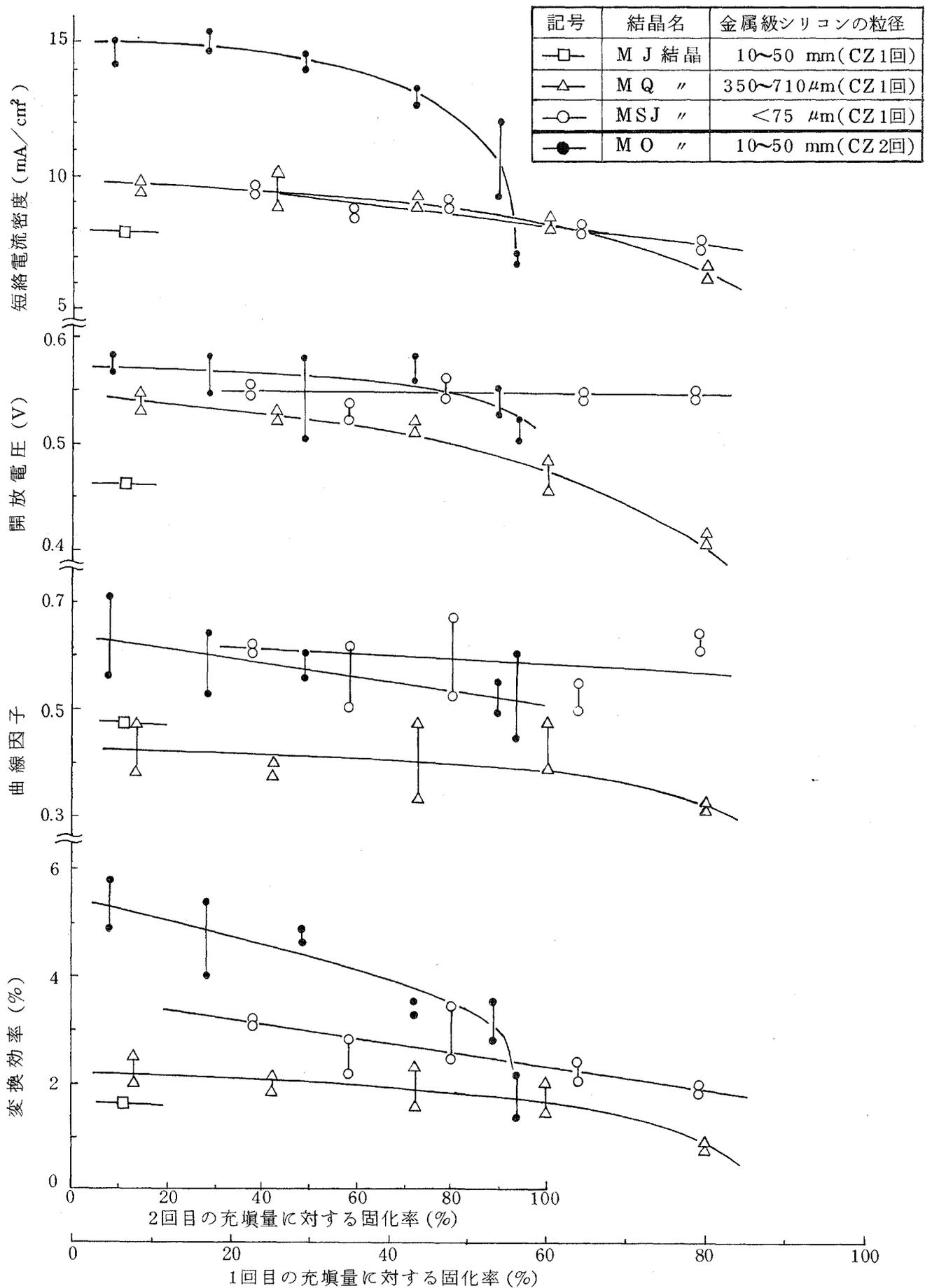
酸洗浄時の金属級シリコンの粒径	C Z 法による結晶化回数	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	変換効率 (%)	備考
10~50 (mm)	1	7.9	0.456	0.48	1.7	MJ-3
350~710 (μm)	1	9.8	0.546	0.48	2.6	MQ-2-2
<75 (μm)	1	9.4	0.545	0.61	3.1	MSJ-1-2
10~50 (mm)	2	18.0	0.573	0.57	4.9	MO-A-6

\* AM1 (100 mW/cm<sup>2</sup>), 28°C, 反射防止膜付

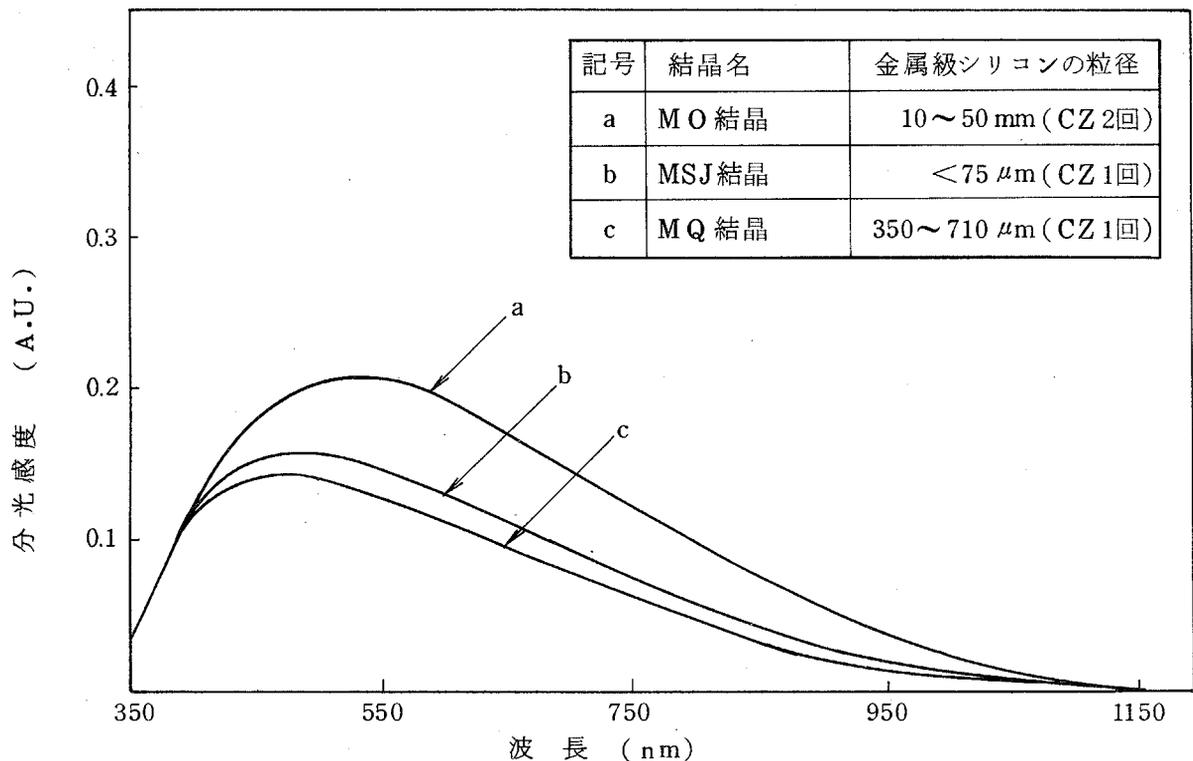
### (3) 光電交換特性と分光感度特性

作製した太陽電池の光電変換特性を第 1.2 - 5 表に示す。光電変換特性は、先の第 1.2 - 4 表の基板の電気的特性と対応し、光電変換効率は酸洗浄時の金属シリコンの粒径が小さいほど改善される傾向を示している。しかし、引上げた結晶全体でみると各結晶共に光電変換効率は、第 1.2 - 3 図に示すように基板結晶の固化率が増加すると共に減少する。これは、結晶の引き上げと共に不純物が結晶後、尾部に濃縮されたため、これが光生成キャリアの再結合中心として作用しているためと思われる。

分光感度特性は、第 1.2 - 4 図に示すよう原材料の酸洗浄時の粒径が小さい方(b)が大きい方(c)よりも長波長の感度が高く、小さい粒径から得られた結晶の方が、光生成キャリアの拡散長が長いことを示している。粒径が小さい金属級シリコンを酸洗浄すると、その材料から得られた結晶中の不純物も減少し、太陽電池の効率も向上する。このことから酸洗浄の効果は一応認められた。しかし、<75 μm の微粉末でも得られた効率は、たかだか 3 % 程度であり、金属級シリコンの酸洗浄と C Z 法 1 回の結晶化のみでは実用的な太陽電池をうることは困難と判断される。また、金属級シリコンの粗大塊から C Z 法で 2 回繰り返し結晶化させて得られた太陽電池では 5 % 程度の変換効率が得られるが、これも実用的観点からは不十分である。



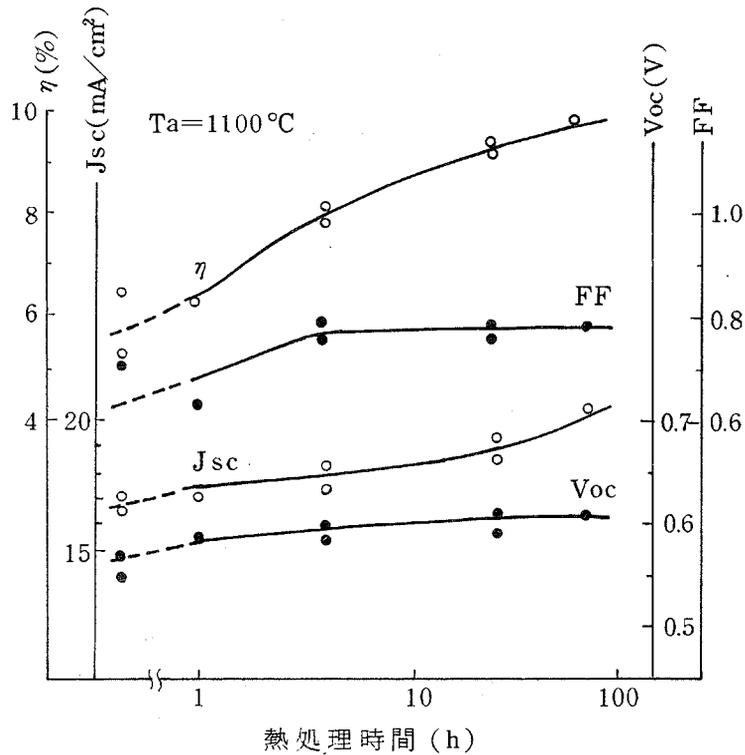
第 1.2-3 図 酸洗浄時の金属シリコンの粒径に対する結晶の固化率とセルの光電変換特性との関係



第 1.2 - 4 図 酸洗浄した各粒径の金属シリコンから引き上げて作製した太陽電池の分光感度特性

### 1.2.2 有害不純物の除去によるセル特性の向上

金属級シリコンから得られた基板のように低純度のシリコン材料からチヨクラルスキー法により形成される材料中には結晶化時の偏析で十分に除去しきれない不純物が残り、太陽電池の効率を低下させる原因となっている。前年度までの検討により、太陽電池基板の表面に損傷層を設け、窒素雰囲気中で熱処理することにより、ゲッターリング効果により不純物がある程度除去され、この基板内に接合を形成した太陽電池の効率が向上することが見出された。第 1.2 - 5 図は熱処理温度を 1100°C と一定にし、熱処理時間を変えた時の太陽電池の特性である。熱処理時間が長くなると共に、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) は増加し、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) と曲線因子 ( $FF$ ) は飽和し、その結果変換効率 ( $\eta$ ) は増加傾向にあることが明らかである。ゲッターリング処理後の最高効率は、現時点では 9.8% (第 1.2 - 6 表) でその際の熱処理条件は 1100°C で 64 h であった。



第 1.2 - 5 図 精製金属級Siから得られた単結晶太陽電池の  
光電変換特性に対するゲッターリング効果

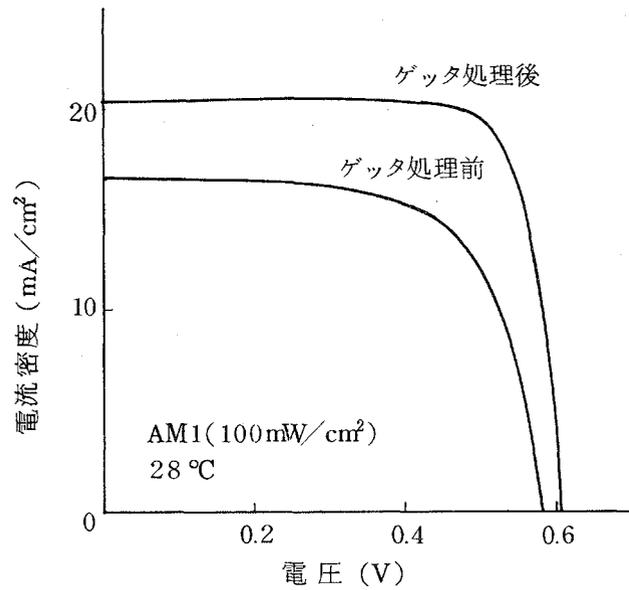
第 1.2 - 6 表 精製金属級シリコンから形成した太陽電池  
におけるゲッターリング処理の効果

ゲッターリング処理*	光 電 変 換 特 性**				備 考
	短 絡 電 流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開 放 電 圧 (V)	曲 線 因 子	変 換 効 率 (%)	
無	16.8	0.570	0.670	6.40	MSH12
有	20.5	0.606	0.790	9.81	MSH61

\* 裏面損傷層形成後N<sub>2</sub>中1100°C, 64h熱処理

\*\* AM1 (100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C, 反射防止膜付

ゲッターリング効果を太陽電池の等価回路的解析, 分光感度特性, 暗電流-電圧特性及びその深さ方向の依存性から検討した。第 1.2 - 6 図は太陽電池の光電流-電圧特性で, ゲッターリングにより短絡電流密度, 開放電圧及び曲線因子が向上しているのが明らかである。このゲッターリング効果を詳細に検討するため等価回路解析を行った。



第 1.2 - 6 図 精製金属級シリコンから作製した単結晶太陽電池の光電流-電圧特性に対するゲッタリング効果  
熱処理条件：1100 °C，64h

太陽電池の等価回路は次式で表現される。

$$J = J_1 + J_n + J_{sh} - J_L \quad (1.2 - 1)$$

$$J_1 = J_{01} \exp(qV/kT) \quad (1.2 - 2)$$

$$J_n = J_{0n} \exp(qV/nkT) \quad (1.2 - 3)$$

$$J_{sh} = V / R_{sh} \quad (1.2 - 4)$$

$$V = V_a - R_s \cdot J \quad (1.2 - 5)$$

ここで、 $J_1$ は拡散電流、 $J_n$ は再結合電流、 $J_{sh}$ は接合漏洩電流、 $J_L$ は光電流で、 $R_s$ と $R_{sh}$ は等価直列抵抗である。計算結果を第 1.2 - 7 表に示す。ゲッタリングにより、 $n$ と $J_0$ は減少し、 $R_s$ は変わらないが、 $R_{sh}$ が2桁増加した。この表の結果を用い、開放電圧に相当する電圧印加時のpn接合を流れる電流成分を求めた。

ゲッタ処理前の太陽電池(S1)では、第 1.2 - 8 表に示すごとく拡散電流成分( $J_1$ )が再結合電流成分( $J_n$ )より僅かに大きい。ゲッタリング後拡散電流成分が大きくなり再結合中心が減少している。また、接合漏洩電流成分( $J_{sh}$ )もゲッタリングにより著しく減少した。この解析により、ゲッタ処理後の太陽電池の開放電圧は拡散電流成分

第 1.2-7 表 計算機シミュレーションによるダイオード因子からの  
不純物ゲッタリング効果の解析

No.	n	$J_{01}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$J_{0n}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
S 1	3.90	$1.85 \times 10^{-12}$	$1.90 \times 10^{-5}$	0.18	$2.58 \times 10^3$
S 2	2.10	$8.85 \times 10^{-13}$	$4.89 \times 10^{-8}$	0.22	$2.28 \times 10^5$

S 1 : ゲッタ処理前, S 2 : 1100 °C, 4h 処理。

第 1.2-8 表 接合を流れる各電流成分

No.	$J_1$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_n$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{sh}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )
S 1 *	9.15	6.97	0.29	16.8
S 2 *	13.2	3.93	0.003	17.7

\* 第 1.2-7 表と同じ。

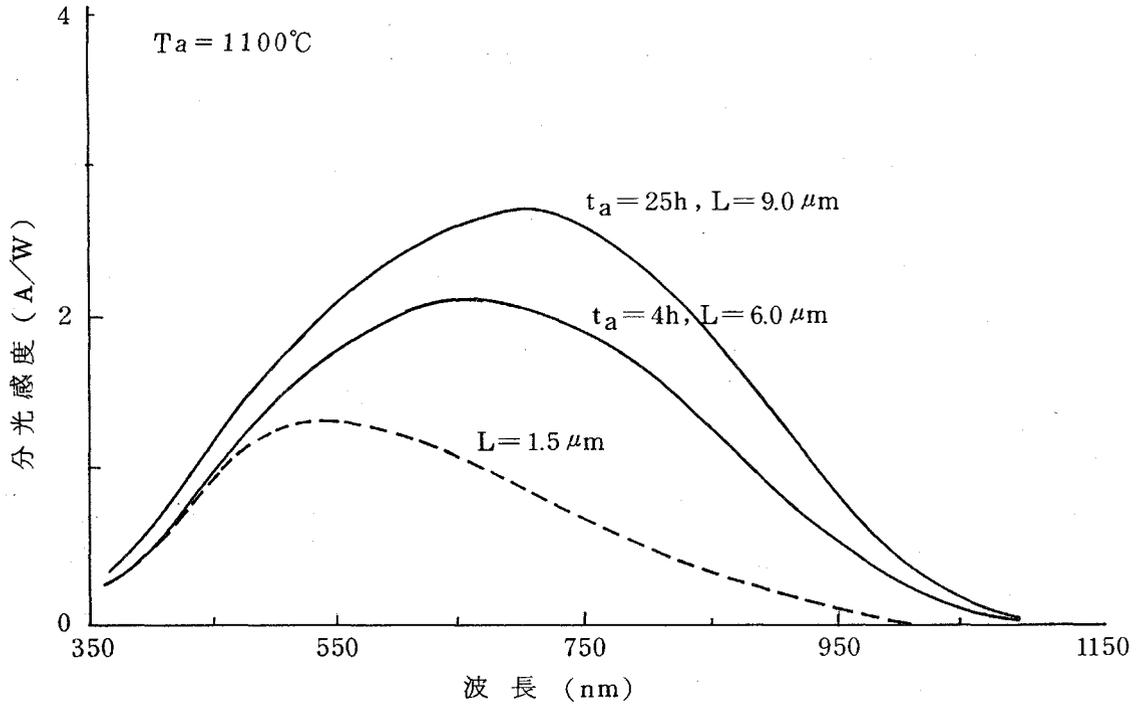
で支配されること, 開放電圧値が 0.6 V と比較的値が大きいのは飽和電流値 ( $J_{01}$ ) が小さいことに起因することが明らかとなった。

短絡電流値の改善に対するゲッタリング効果を分光感度特性の測定から調べた。精製金属級シリコンから 1 回結晶化及び 2 回結晶化した材料を用いた太陽電池の分光感度特性をそれぞれ第 1.2-7 図及び第 1.2-8 図に示す。両方共, ゲッタリング処理時間が長くなるにつれ長波長側の感度が向上し, 少数キャリアの拡散距離が大きくなっている。精製金属級シリコンから作製した単結晶太陽電池の場合 (第 1.2-8 図), 64 h の熱処理時間で少数キャリアの拡散距離が 11  $\mu\text{m}$  から 16  $\mu\text{m}$  に増加した。

ゲッタリング機構について調べるため, ゲッタリング処理前後の試料表面に拡散型ダイオードを作製し, その暗電流-電圧特性を測定した。第 1.2-9 図はその一例で, 順方向電圧 0.4 V 以上で,

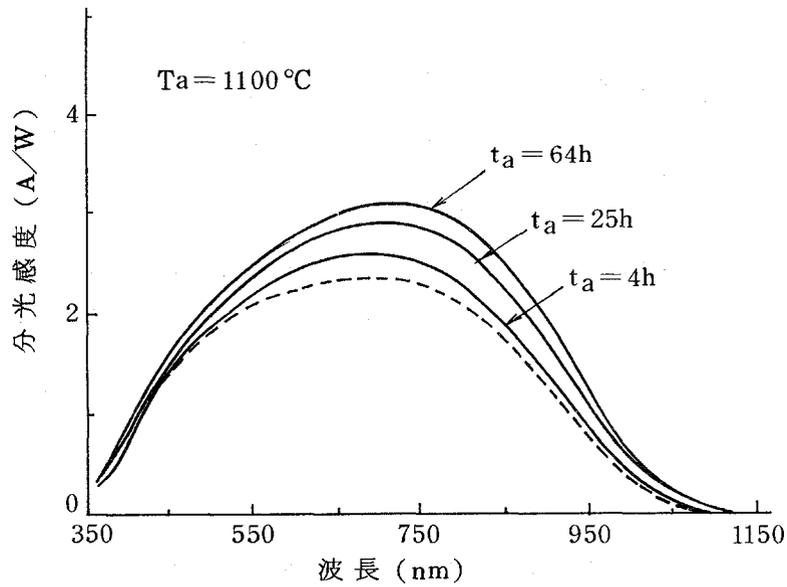
$$\log I \propto qV/nkT \quad (n = 1.1 \sim 1.4)$$

で記述されるが, 逆方向ではゲッタリング処理前後で著しく特性が異なっている。



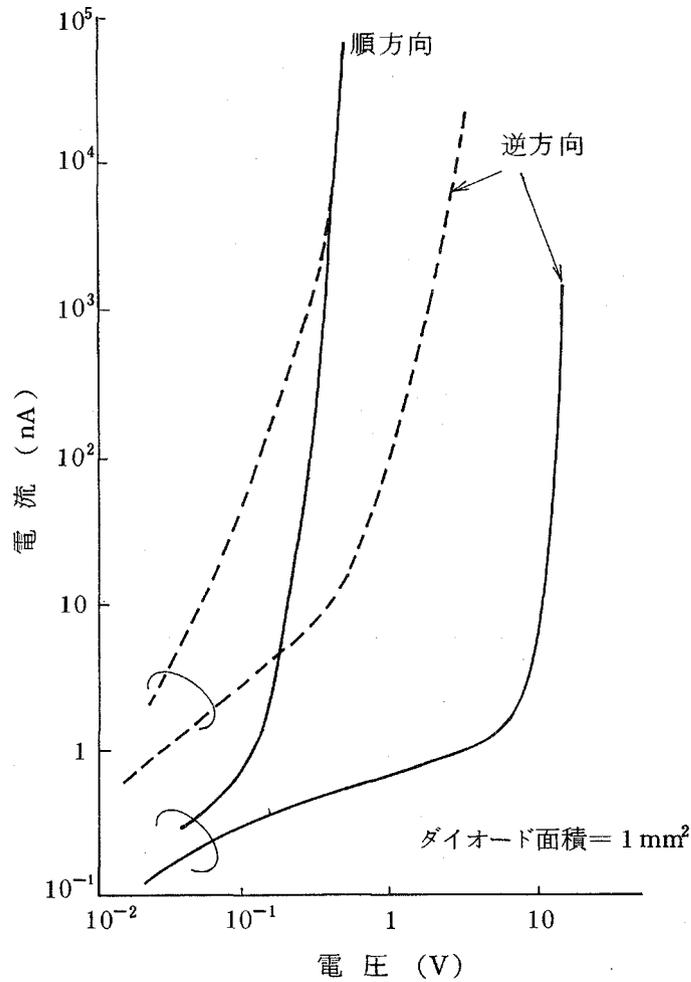
第 1.2 - 7 図 精製金属級シリコンから作製した多結晶太陽電池の分光感度特性

- : ゲッタ処理後
- : ゲッタ処理前
- L : 少数キャリアの拡散距離



第 1.2 - 8 図 精製金属級シリコンから作製した単結晶太陽電池の分光感度特性

- : ゲッタ処理後
- : ゲッタ処理前



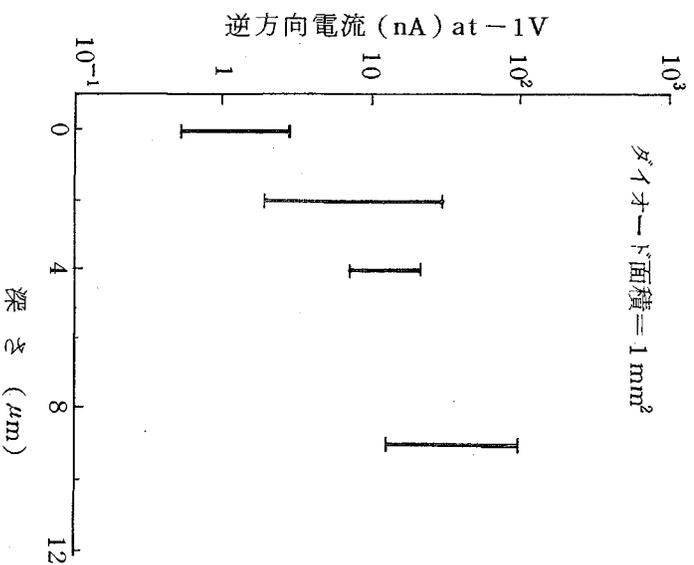
第 1.2 - 9 図 暗電流 - 電圧特性

— : ゲッタ後のダイオード  
 ----- : ゲッタ前のダイオード

特に、ゲッタ処理前の試料では逆方向特性は変動が大きかった。一般には、逆方向電圧 1 V 以下の低電圧ではオーミックで、1 V 以上では

$$I \propto V^n \quad (n \simeq 4)$$

で記述された。この非直線的電流 - 電圧特性は不均一な降伏現象を有する場合に適応される関係で、一般には降伏現象が生ずる位置は転位、不均一不純物分布や析出物に起因すると考えられている。この実験で使われた結晶中の欠陥を X 線トポグラフで調べたが転位は観測されずまた一次的不純物分布は不純物が B のため小さいと考えられるので、二次的な金属不純物が結晶内で析出物を生じ、不均一な降伏点を形成したと推測される。



第 1.2 - 10 図 逆方向電流の深さ分布

一方，ゲッターリング処理後は逆方向電流は著しく減少した。このゲッターリング効果の深さ方向の情報を知るため，ゲッターリング後の試料表面をステッチエッチし，各ステッチにダイオードを作製し， $-1V$ での逆方向電流変化を測定した。その逆方向電流は，第 1.2 - 10 図に示すごとく，表面から内部へ行くほど増加し，約  $6\mu m$  で飽和した。この深さをゲッタされた深さと仮定し， $\sqrt{D \cdot t}$  ( $D$  は拡散係数， $t$  : 熱処理時間) の関係から，ゲッタされた不純物の拡散係数を算出した。 $1100^{\circ}C$  での拡散係数は約  $10^{-10} cm^2/s$  となり， $Si$  中での  $Ti$  及び  $O$  のような比較的拡散の遅い不純物である可能性がある。

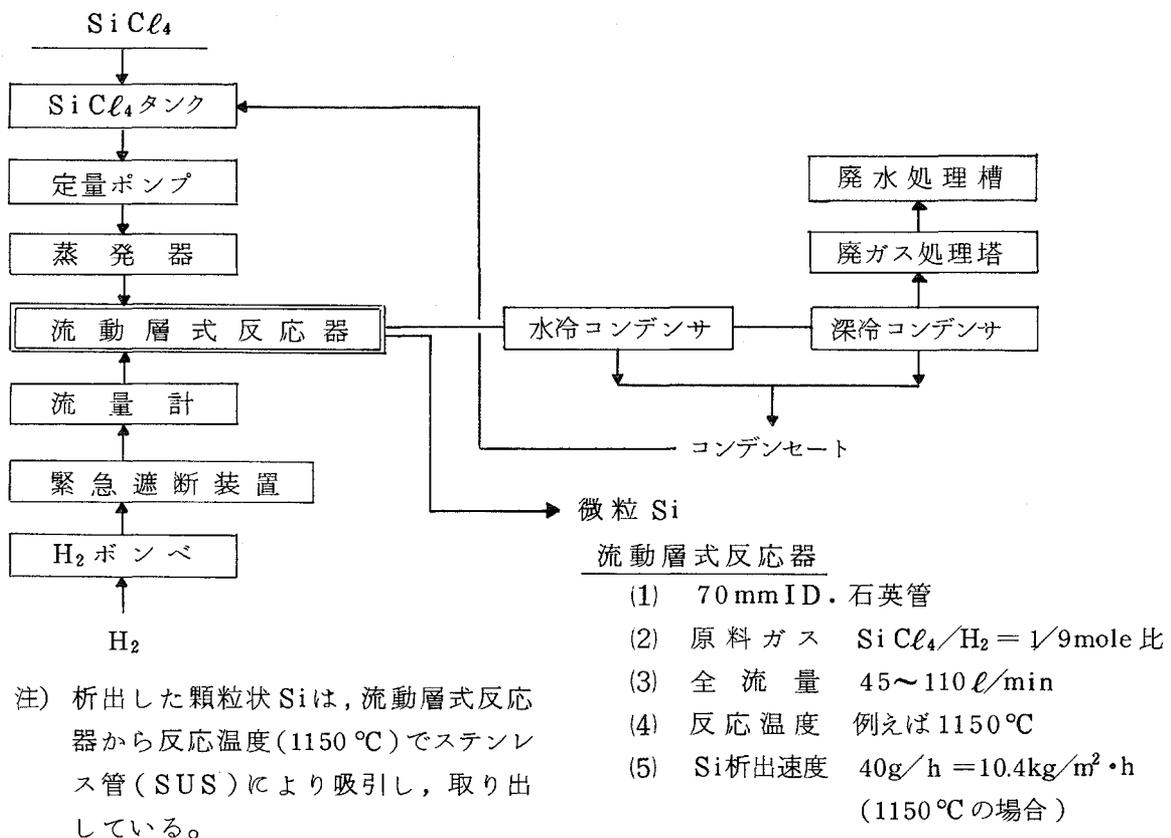
### 1.2.3 新材料の探索とそのセル特性

新しい材料は太陽電池級シリコン (solar-grade Si, SOG-Si) と呼ばれるもので，その開発は信越化学工業株式会社の協力を得た。製法は四塩化シリコン ( $SiCl_4$ ) の水素還元反応を流動床中で行わせるもので従来の多結晶シリコン製造法に比べ，シリコンの析出速度が早く，消費エネルギーが低減できる。四塩化シリコンは従来の多結晶シリコン製造の反応ガスとして使用されるトリクロルシラン ( $SiHCl_3$ ) の製造時に副産物として得られるためコスト面でも期待できる。実験装置は

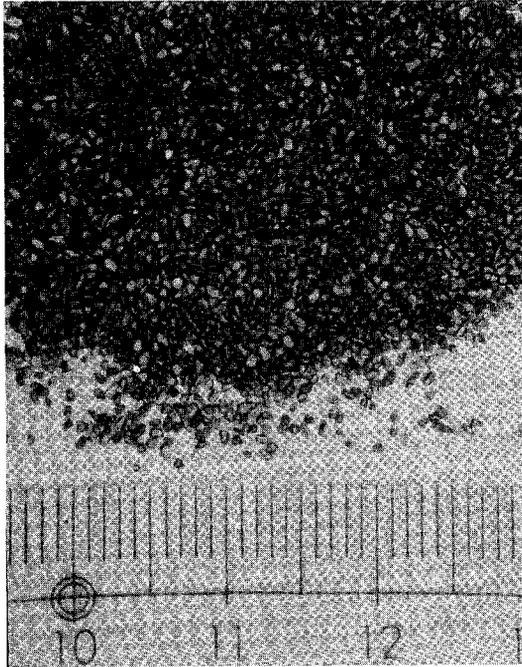
ベンチスケールの小さな規模であり，流動床法自体が新しい方法であるため多くの問題がある。そのため本法の確認を行うために従来使用されている高純度のトリクロルシランを用いて，シリコンを作成し，四塩化シリコンからの SOG-Si との比較検討を行った。

(1) SOG-Si の製造方法

SOG-Si の製造工程の概略を第 1.2-11 図に示す。トリクロルシランの副産物として得られた四塩化シリコンのガスと水素ガスを流動床式反応器に送入し，数百  $\mu\text{m}$  から 1mm 程度の第 1.2-12 図に示すような顆粒状シリコンを成長する。種粒子として高純度シリコンを粉砕したもの（粒径 350 ~ 500  $\mu\text{m}$ ）を使用した。未反応ガスは冷却回収し再度使用される。第 1.2-12 図の (b) は (a) の拡大写真で，顆粒状シリコンは多結晶で表面に小さな凹凸がある。



第 1.2-11 図 顆粒状 SOG-Si の製造方法



(a) 顆粒状 SOG-Si



(b) (a)の拡大写真

第 1.2 - 12 図 流動層式反応器で製造された顆粒状 Si

(2) 結晶作製

チョクラルスキー法を用い，顆粒状シリコンを溶かしたシリコン融液から直接シリコンインゴットを引き上げた。結晶引上げ条件は昨年度までに確立されたものとはほぼ同じである。顆粒状シリコンを融解する前の前処理条件を，第 1.2 - 9 表に示す。

第 1.2 - 9 表 SOG-Si 顆粒の前処理条件と引上げた結晶の名称

SOG-Si の原料ガス	SOG-Si の前処理条件	ドーピング	引上げた結晶名称
$\text{SiCl}_4$	酸洗浄 (処方 V) 加熱王水処理 (70°C, 3h) →水洗→乾燥	—	SC
$\text{SiCl}_4$	酸洗浄 加熱王水処理 (85°C, 30mm 攪拌) →水洗→乾燥	Bドーブ	SE
$\text{SiCl}_4 : \text{SiHCl}_3$ の 等モル混合	—	Bドーブ	SF
$\text{SiHCl}_3$	—	Bドーブ	SG

(3) SOG-Si 及び結晶中の不純物

結晶引上げに用いられた各種 SOG-Si 原料の不純物分析結果は、第 1.2-10 表に示したように、四塩化シリコンから製造した SC、SE 結晶の原料に多くの不純物が含まれている。しかも、太陽電池の出力低下を招く、Fe、Cu、Cr などが他の重金属元素よりも多い傾向がみられる。これらの原料を融解させると、第 1.2-11 表に示したように、原料の前処理条件の違いにより、シリコン融液面上に浮遊するスラッグの発生が異なった。

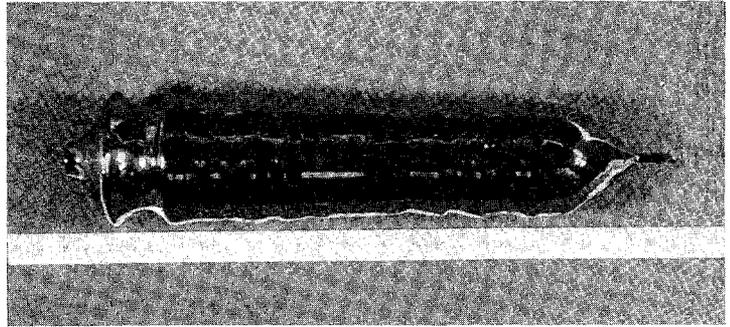
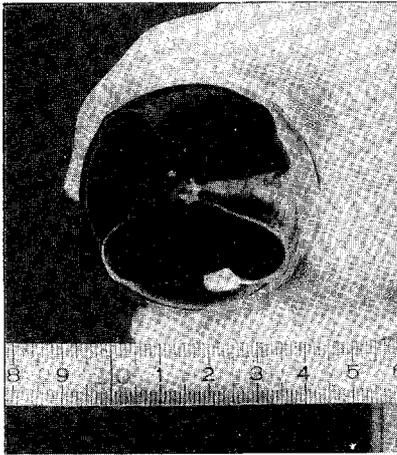
第 1.2-10 表 各結晶の原料 (SOG-Si 顆粒) の不純物分析結果 (ppm)

原料 元素	SC	SE	SF	SG
B	15	<10		
Al	< 5	< 2	< 5	< 5
P	4	< 5		
Cu	0.9	0.4	—	—
Ni	1	1	1	—
Fe	8	10	< 1	1
Cr	1	1	—	—
Mn	< 0.5	0.5	—	—
Ti	< 0.6	< 1	<10	0.2
V	< 3	< 3		

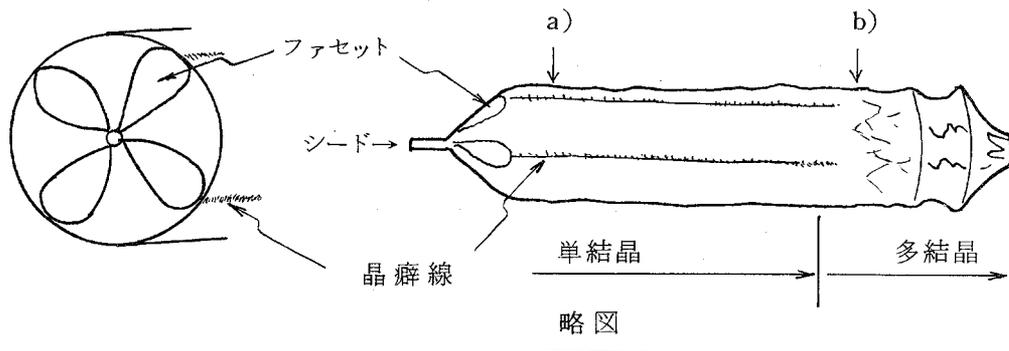
第 1.2-11 表 各結晶の原料のスラッグの発生状態

原料	SC	SE	SF	SG
スラッグ 発生有無	有(少)	無	無	無

得られた結晶は、第 1.2-12 表に示すように SG 結晶以外はすべて多結晶である。SG 結晶は、第 1.2-13 図に示す単結晶が得られ、結晶後部で石英ルツボからのスラッグの付着により多結晶となった。図中の略図で示した a) と b) の位置に対応する結晶の断面写真を、第 1.2-14 図の a) と b) にそれぞれ示す。a) の写真は単結晶で結



結晶の外観写真

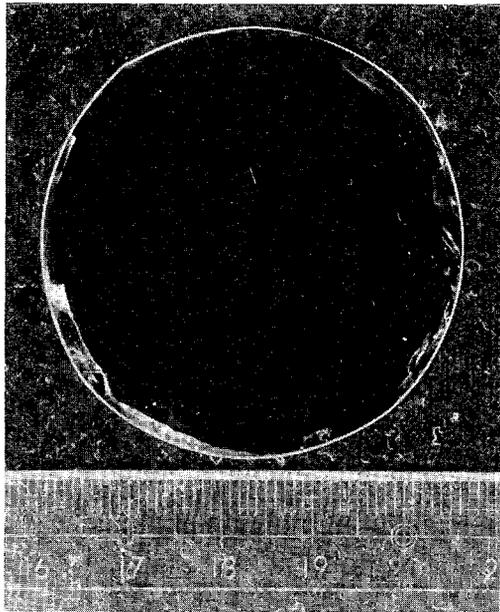


第 1.2 - 13 図  $\text{SiHCl}_3$  から製造された SOG-Si 顆粒を CZ 法で再結晶化して得られた SG 結晶の外観写真と略図

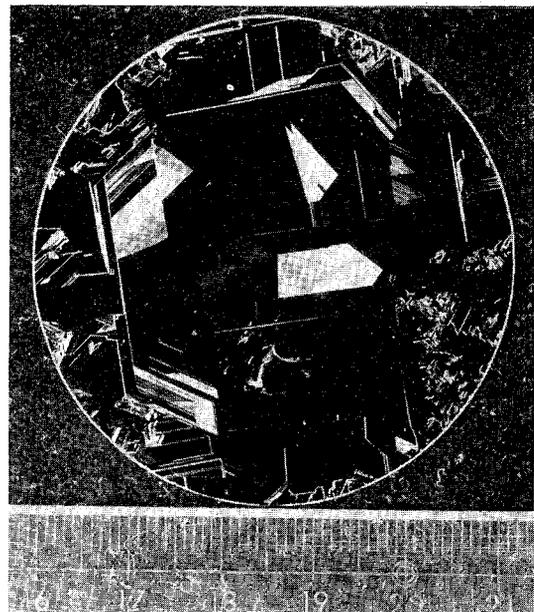
第 1.2 - 12 表 CZ 法で作製した結晶の結晶状況

結晶名	SC	SE	SF	SG
結晶状態	多結晶	多結晶	多結晶	単結晶→多結晶

晶粒界が全くないが、b) の写真では結晶粒界が多くあり多結晶であることがわかる。第 1.2 - 15 図には、四塩化シリコンを用いた SC 結晶の多結晶の写真を示す。いずれもシリコン融液からの結晶の引上げ率、すなわち固化率をパラメータとして示してある。固化率の増加と共に粒界は小さくなっていく。粒界は大きいもので数 cm あり、小さいもので数百  $\mu\text{m}$  である。流界には直線状のものや不規則なものが観察される。SC 結晶と SG 結晶を比較すると、SC 結晶に不規則粒界が多い。



a) 固化率 8.6% (SG-1-7)



b) 固化率 70.5% (SG-5-7)

第 1.2 - 14 図 B ドープ SG 結晶の固化率と多結晶粒径との関係



a) 固化率 18% (SC-1-20)



b) 固化率 60% (SC-4-20)

第 1.2 - 15 図 ノンドープ SC 結晶の固化率と多結晶粒径との関係

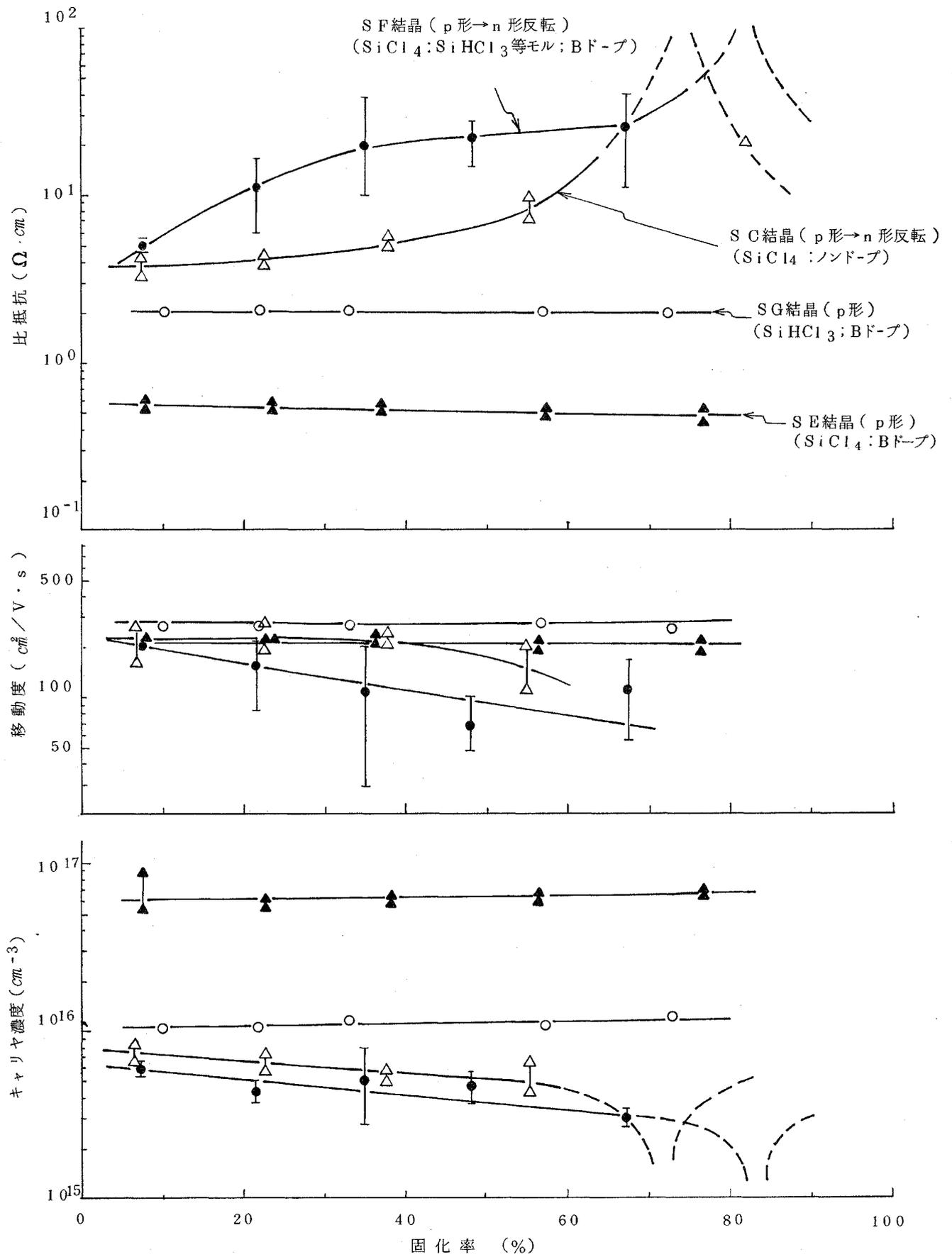
SC 結晶及び SE 結晶の不純物分析結果を第 1.2-13 表に示した。SC 結晶において固化率 4% と 70% で不純物濃度にほとんど差がみられない。SC 結晶と SE 結晶を比較した場合、第 1.2-11 表に示したようにスラッグの発生がなかった SE 結晶の方が全体的に重金属不純物含有量が少なくなっている。

第 1.2-13 表 SC 結晶と SE 結晶の不純物分析結果

固 化 率 (%) 元 素	SC 結晶		SE 結晶
	4	70	7
B	1	1	5
Al	0.1	0.3	2
P	0.3	0.5	—
As	0.03	0.03	0.07
Cu	0.04	0.09	0.09
Ni	—	—	—
Mg	0.02	0.02	0.05
Fe	0.5	0.5	—
Cr	0.04	0.04	—
Mn	0.03	0.03	0.05
Ti	—	0.04	—
V	—	—	—
Zr	—	—	—
F	0.9	0.1	0.1
Cl	0.04	0.04	0.001
Ca	0.1	0.2	0.3
K	0.07	0.03	0.001
Na	0.2	0.09	0.4
S	0.04	0.005	0.04
Zn	0.09	0.2	0.1
Ga	0.04	0.04	—
Si	強	強	強

(4) 結晶の電気的性質

各結晶の電気的性質を結晶の固化率に対して示したのが第 1.2-16 図である。SC 結晶及び SF 結晶は、結晶の先端部は p 形であっ



第 1.2 - 16 図 固化率と結晶の電気的特性との関係

たが途中から n 形に反転し，この位置でそれぞれ比抵抗及びキャリア濃度に急激な変化があらわれている。この部分における不純物分析結果から結晶中のほう素(B)濃度とりん(P)濃度がほぼ等しいことがわかっており，これが補償して電気的性質に急激な変化をもたらしている。反転している位置が S C 結晶と S F 結晶で異なるのはほう素とりんの含有量が材料で異っているためと思われる。S C 結晶及び S F 結晶の比抵抗は，固化率の増加と共に増加し，移動度については比抵抗の増加にもかかわらず減少している。S G 結晶及び S E 結晶は，比抵抗がそれぞれ  $2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，と  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  で結晶全体にわたり一様であった。

#### (5) 太陽電池の光電変換特性

各種の SOG-Si 原料から引上げた結晶を用いて試作した拡散型太陽電池の光電変換特性結果を第 1.2-14 表に示すと共に，この光電変換特性が成長した結晶の取り出し位置（固化率）でどのように変化するかを第 1.2-17 図に示す。S E 結晶のセル特性は，基板の比抵抗が  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  と低いいため短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) が他の結晶の短絡電流値よりも小さく，そのため変換効率 ( $\eta$ ) も小さくなっている。

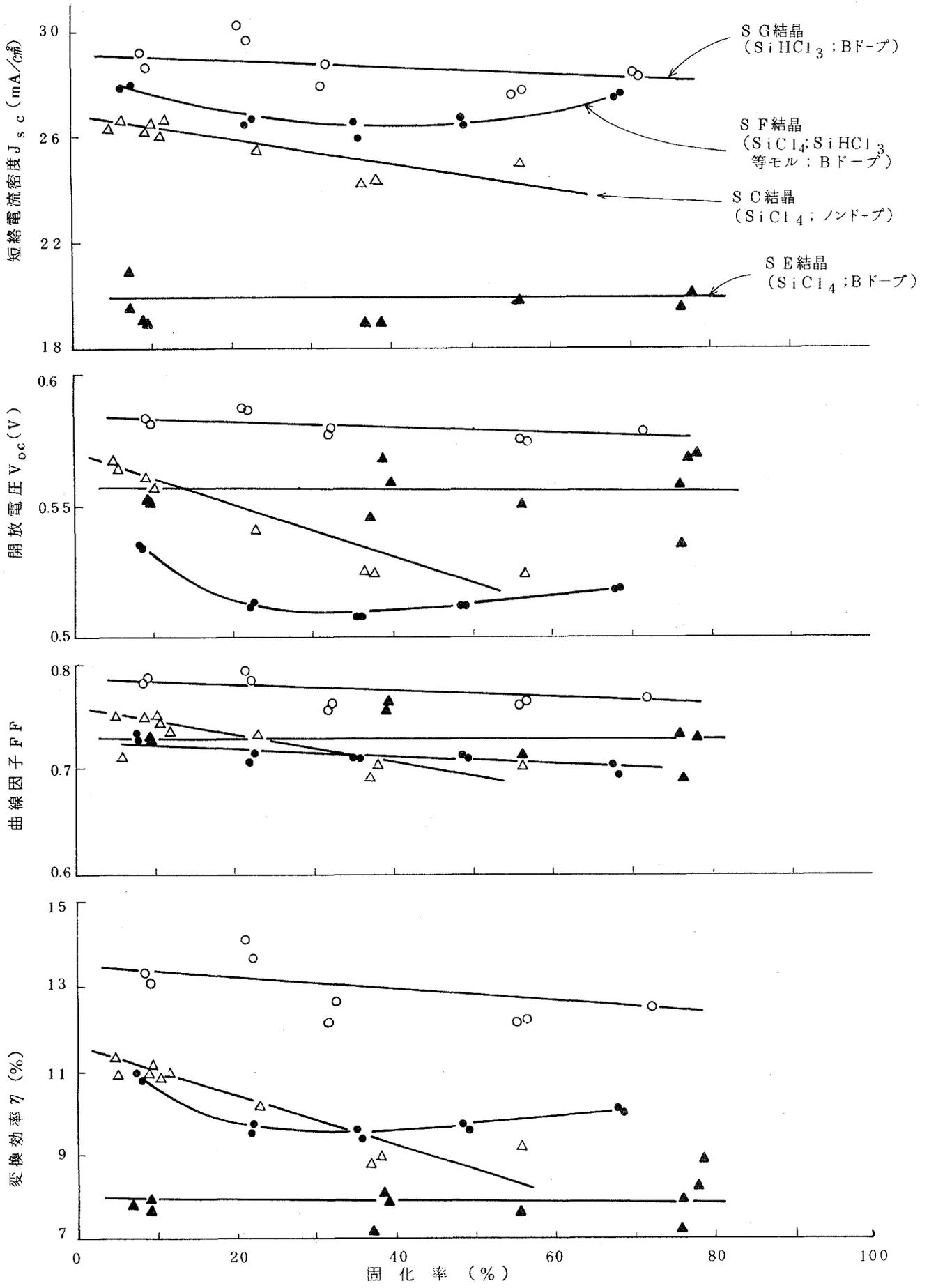
S C 結晶の太陽電池は，結晶の先端部分で短絡電流密度  $26 \text{ mA/cm}^2$  以上が得られているが，固化率の増加と共に短絡電流値が減少し，変換効率も 11% から 9% まで減少している。短絡電流値の減少は結晶後方に不純物が濃縮されることに原因があると判断される。

S F 結晶は，原料の SOG-Si 顆粒の製造時に四塩化シコン ( $\text{SiCl}_4$ ) に対し高純度のトリクロルシラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) を等モル比の割合で混合し反応させているため，S C 結晶より結晶の品質がよくなっている。このため短絡電流密度も S C 結晶より高く，変換効率も結晶全体でみると向上している。S G 結晶は，高純度のトリクロルシラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) 単独で製造された SOG-Si を用いているため，得られた光電変換特性は従来の単結晶太陽電池に匹敵する値が得られている。それぞれの拡散型太陽電池の典型的な電流-電圧特性を第 1.2-18 図に示す。トリクロルシラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) 及び四塩化シリコン ( $\text{SiCl}_4$ )

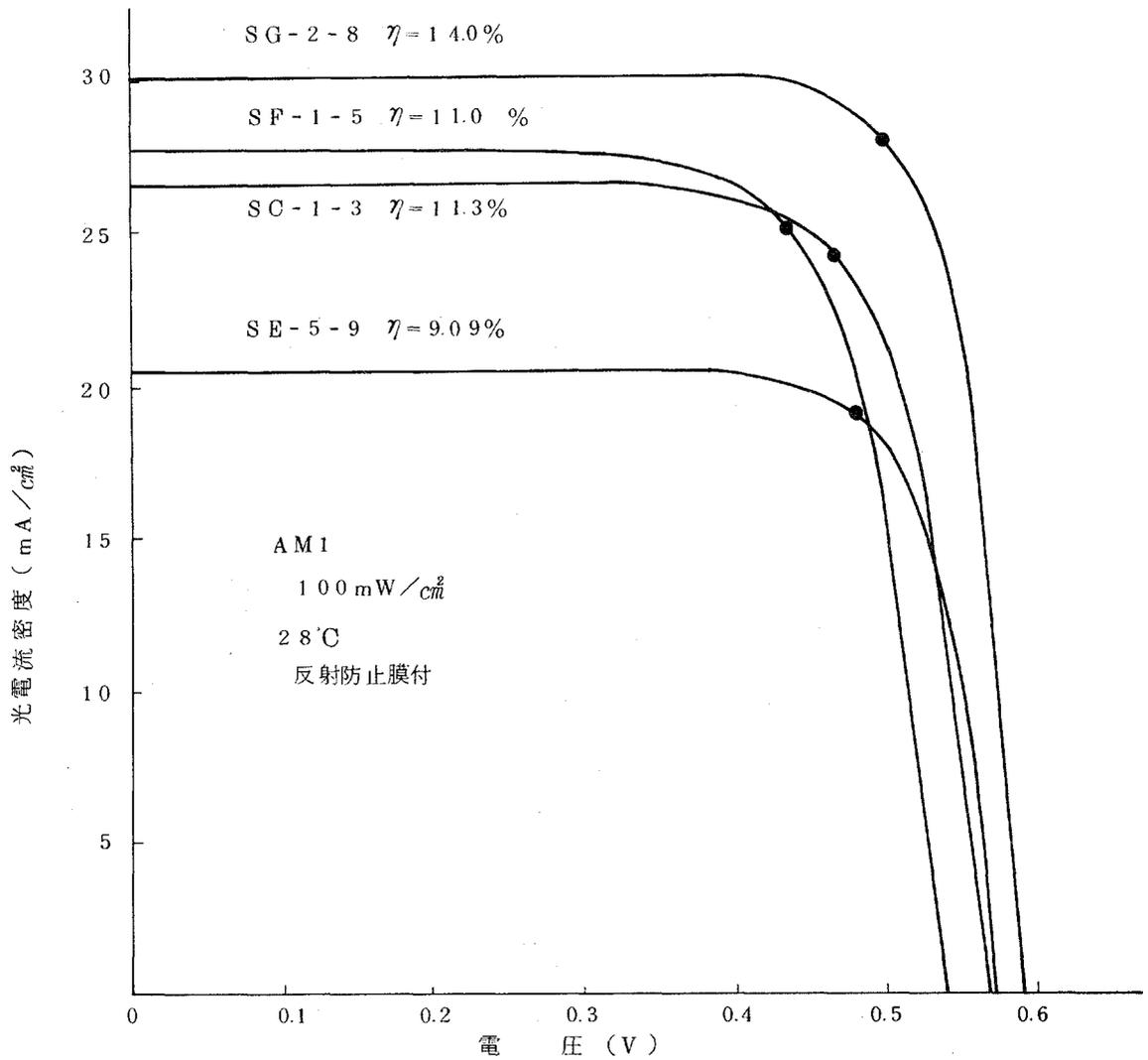
第 1.2 - 14 表 SOG-Si から作製した拡散接合型太陽電池の光電変換特性

結晶名称 とセルのNo.	固化率 (%)	短絡電流密度 Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 Voc (V)	曲線因子 FF	変換効率 $\eta$ (%)
SC-1-3	5	26.4	0.567	0.753	11.3
4	6	26.7	0.564	0.715	10.8
8	9	26.3	0.559	0.751	11.0
9	10	26.5	0.561	0.752	11.2
10	11	26.0	0.560	0.744	10.8
11	12	26.7	0.559	0.733	10.9
SC-2-2	23	25.5	0.540	0.733	10.1
SC-3-1	37	24.1	0.526	0.693	8.76
2	38	24.2	0.526	0.704	8.96
SC-4-2	56	25.0	0.526	0.704	9.24
SE-1-8	9	19.1	0.553	0.756	7.99
9	9.5	18.9	0.552	0.751	7.84
SE-3-1	37	19.0	0.547	0.700	7.28
8	39	19.1	0.569	0.757	8.23
9	39.5	18.7	0.559	0.767	8.02
SE-4-2	56	19.9	0.552	0.714	7.84
SE-5-1	76	19.6	0.536	0.689	7.24
2	76.5	19.6	0.558	0.736	8.05
8	78	20.4	0.571	0.731	8.51
9	78.5	20.4	0.573	0.778	9.09
SF-1-5	8.2	27.8	0.536	0.735	11.0
6	8.6	27.9	0.534	0.730	10.9
SF-2-5	22.4	26.4	0.512	0.706	9.54
6	22.8	26.6	0.514	0.713	9.76
SF-3-5	35.4	26.6	0.508	0.709	9.56
6	35.8	25.9	0.508	0.709	9.32
SF-4-5	48.6	26.7	0.513	0.715	9.78
6	49.0	26.5	0.513	0.711	9.65
SF-5-5	68.0	27.5	0.519	0.705	10.1
6	68.4	27.7	0.519	0.697	10.0
SG-1-8	9.1	29.1	0.584	0.783	13.3
9	9.5	28.5	0.581	0.788	13.0
SG-2-8	21.4	30.2	0.587	0.793	14.0
9	21.8	29.6	0.586	0.782	13.6
SG-3-8	31.9	27.9	0.576	0.754	12.1
9	32.4	28.7	0.579	0.761	12.7
SG-4-8	56.2	27.6	0.575	0.760	12.1
9	56.7	27.6	0.574	0.765	12.1
SG-5-9	71.5	28.1	0.578	0.767	12.5

測定条件：AM1 100mW/cm<sup>2</sup>  
28°C，反射防止膜あり



第 1.2 - 17 図 固化率と光電変換特性との関係

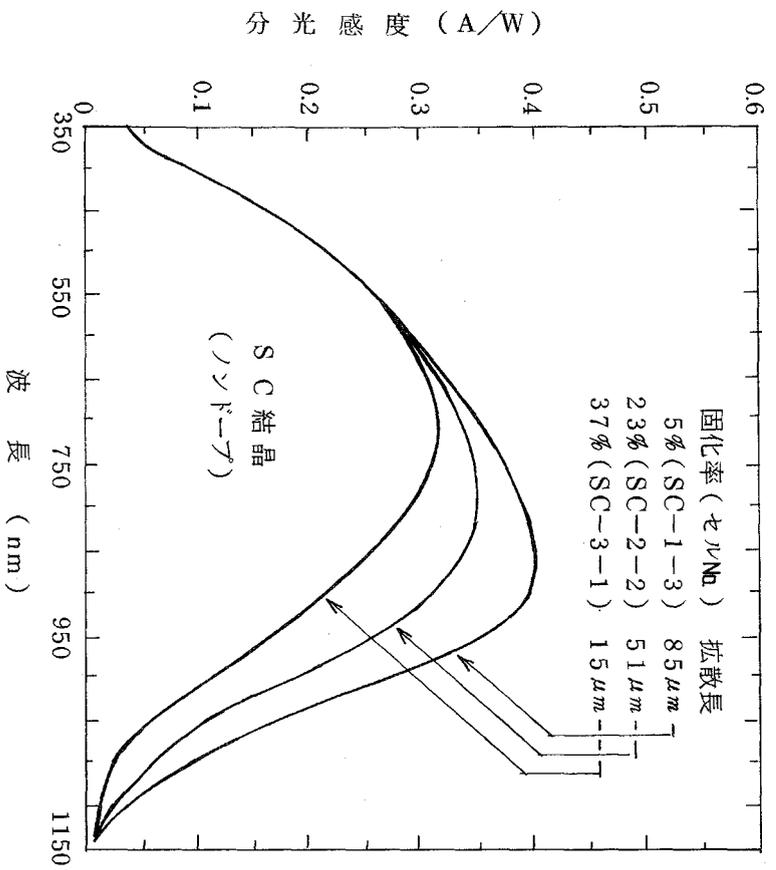


第 1.2 - 18 図 各結晶を用いた拡散型太陽電池の電流 - 電圧特性

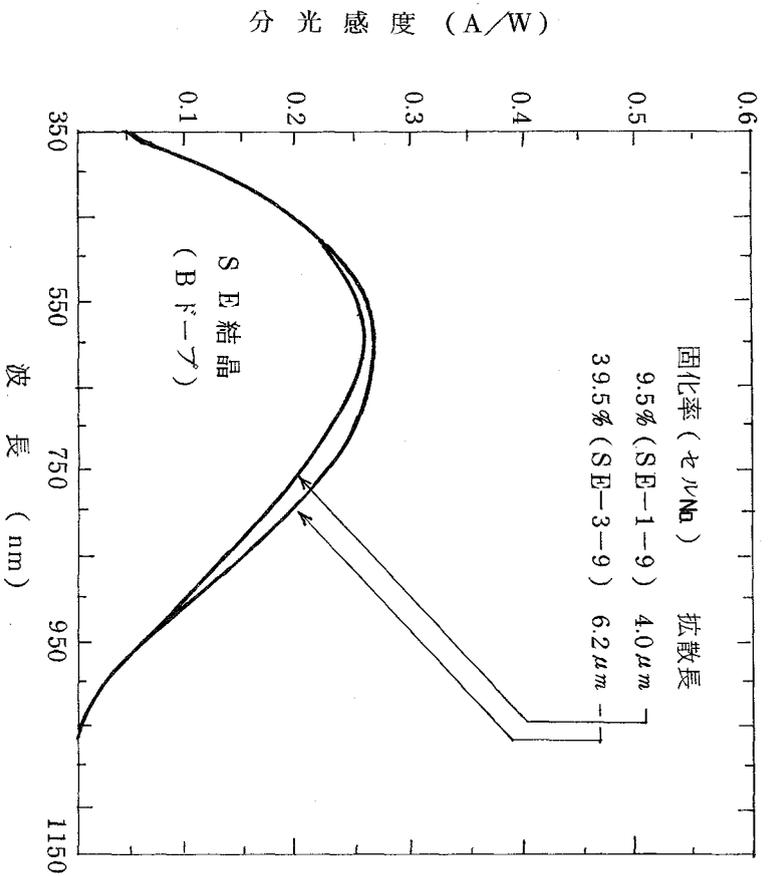
の単独ガスから製造し得られた太陽電池の最高変換効率は、それぞれ 14.0% と 11.3% である。

(6) 太陽電池の分光感度特性

結晶の取出し位置（固化率）で光電変換特性に大きな差がみられた SC 結晶について、第 1.2 - 19 図に示すように分光感度特性を調べた結果、図からわかるように固化率の増加と共に長波長側の分光感度が減少し、光生成キャリア（少数キャリア）のライフタイムの減少がみられる。計算機解析により求めた少数キャリアの拡散長は結晶の後部になると共に短くなる傾向となり、変換効率の低下と



第12-19図 SC結晶における固化率と分光感度特性



第12-20図 SE結晶における固化率と分光感度特性

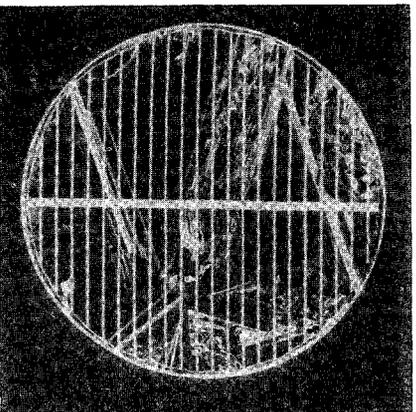
一致する。変換効率にはほとんど変化がなかったS E 結晶の分光感度特性は、第 1.2 - 20 図に示すように固化率が変化しても差がほとんどない。しかし、変換効率の高いS C 結晶と比較すると、長波長の分光感度が減少し、感度のピーク値が短波長側へ移行している。またピーク値の光電流もS C 結晶より小さくなっており、変換効率の低い原因がわかる。

(7) 太陽電池の光生成電流分布

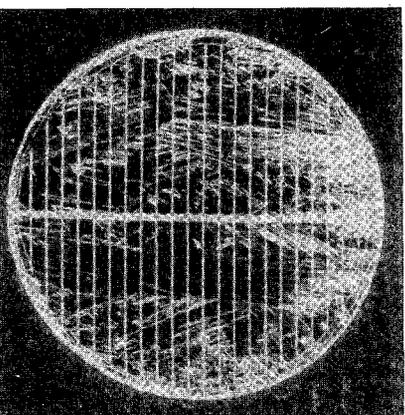
四塩化シリコンを用いたSOG-Si から作製した基板は、多結晶でまた高純度シリコンに比べ多くの不純物を含むので、光電変換特性に面内不均一性があると推察される。不均一性評価のためヘリウムネオンレーザー光を用いる光生成電流分布測定法により太陽電池の光電変換特性を測定した。ノンドープS C 結晶の光生成電流分布を第 1.2 - 21 図に示す。(a)と(b)を比較すると、結晶のすべての粒界が同じように光電流低下に対応しているわけではなく、直線状の結晶粒界の影響は比較的少なく形状の不規則な結晶粒界近傍での光電流低下がより大きい。ラインスキャンで観察すると粒界での低下は約 6 %であるが、単一結晶粒内での光電流出力が比較的均一であることもわかる。

固化率 38 % の結晶で作った試料のラインスキャンでは光電流分布が左側で若干減少しており、これは粒径の大きさが小さいため、粒界抵抗が効果をもつものと考えられる。また固化率 11 % の例と比較し電流値が低く、バルクの少数キャリア拡散長が短かくなっていることがわかる。固化率の増加と共に少数キャリアの拡散長が減少する傾向は、先の第 1.2 - 19 図の結果と一致する。

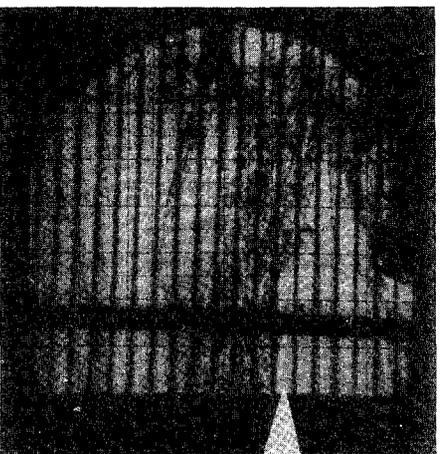
第 1.2 - 22 図は、B ドープしたS E 結晶に対する光生成電流分布を第 1.2 - 21 図と同様に示したものである。特徴的なことは、結晶先端部(固化率 9 %)のところ(b)の光電流分布に結晶粒界とは無関係にスワール状分布が観察されることである。ラインスキャン像では、スワールの発生した結晶中央部で光電流出力の大きな低下が観測され、その低下は結晶粒界における光電流出力の低下よりも 4



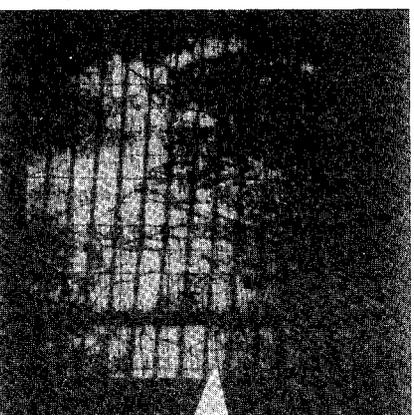
(a) セル表面写真



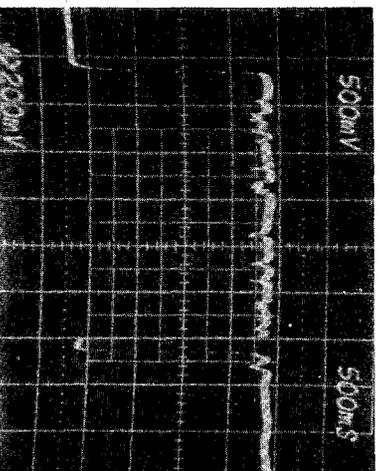
(a) セル表面写真



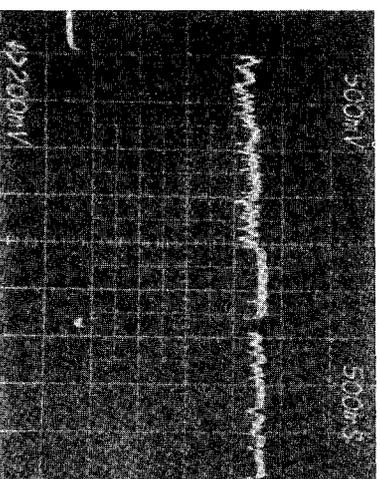
(b) 光生成電流分布



(b) 光生成電流分布



(c) ライソスキャン

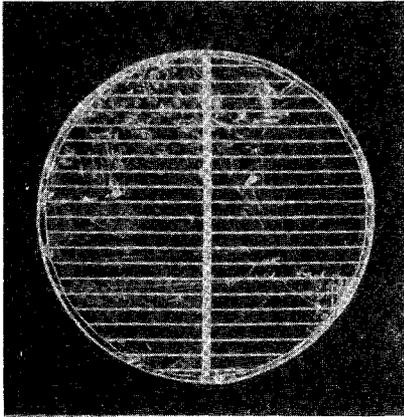


(c) ライソスキャン

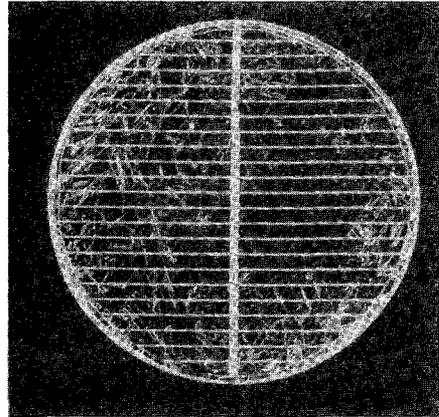
(1) 固化率11% (SC-1-10)

(2) 固化率38% (SC-3-2)

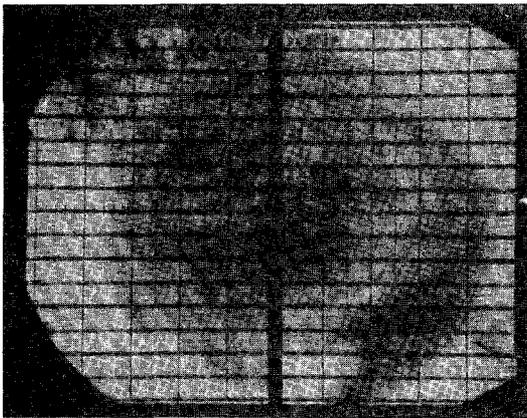
第 1.2-21 図 ノンポード SC 結晶の固化率に対する光生成電流分布



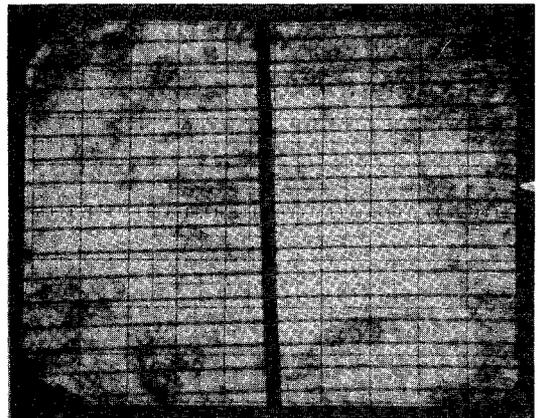
(a) セル表面写真



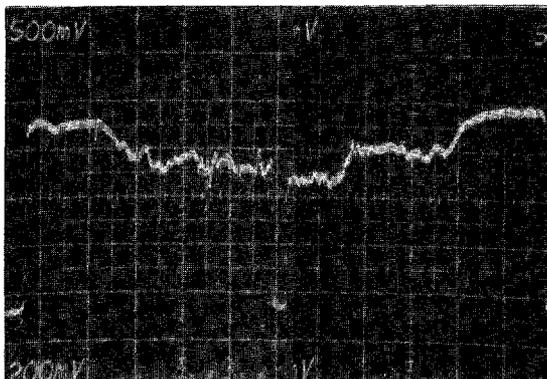
(a) セル表面写真



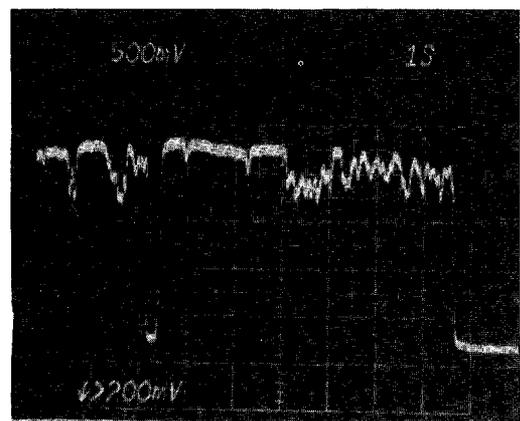
(b) 光生成電流分布



(b) 光生成電流分布



(c) ラインスキャン



(c) ラインスキャン

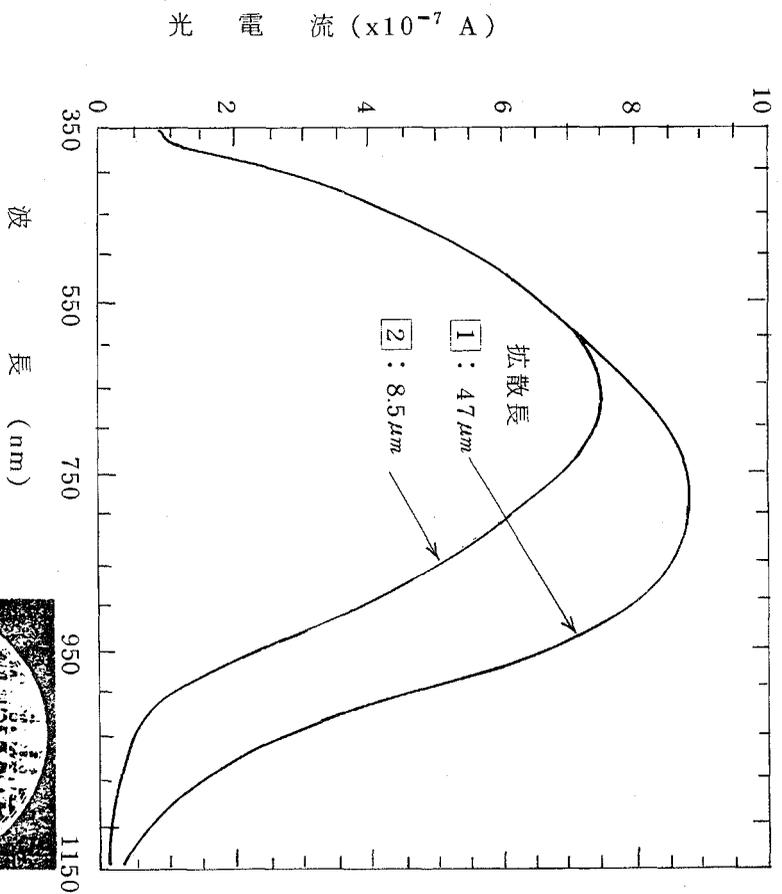
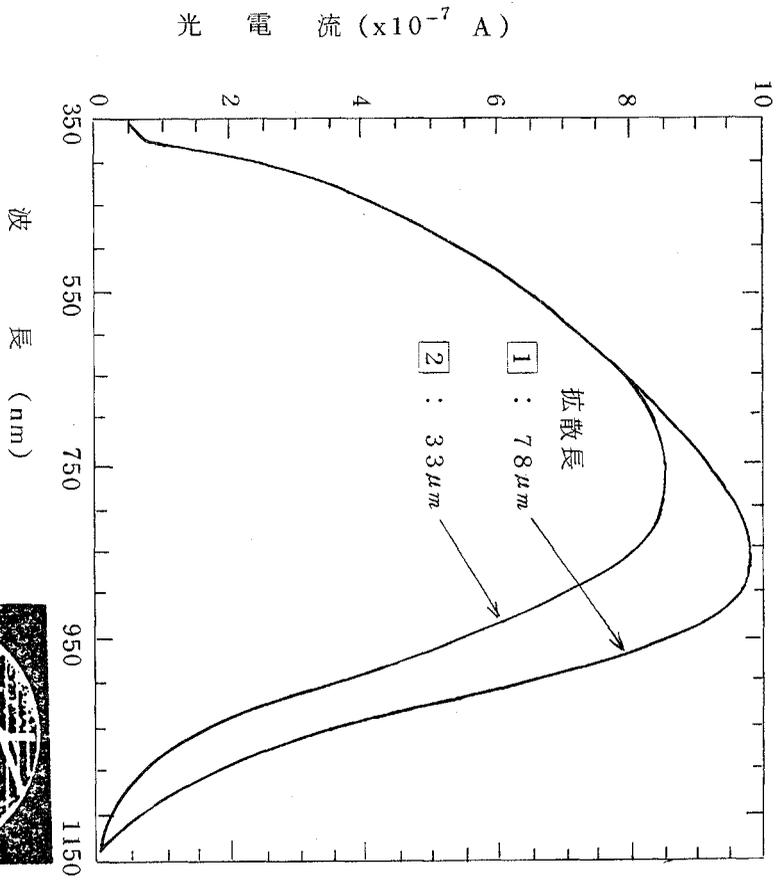
(1) 固化率9% (SE-1-8)

(2) 固化率76.5% (SE-5-2)

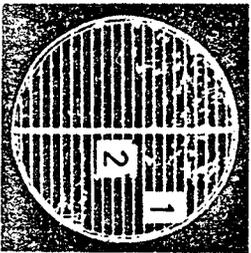
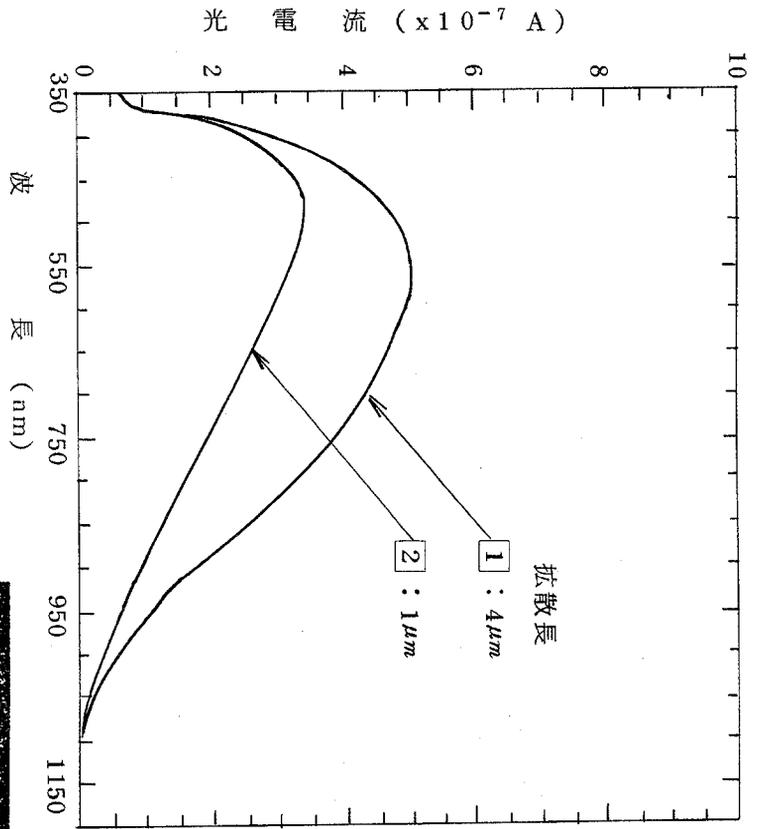
第 1.2 - 22 図 B ドープ SE 結晶の固化率に対する光生成電流分布

～5倍大きい。結晶後部（固化率76.5%）の位置では，スワール状分布は観察されず，結晶粒界における光電流出力の低下だけが観察される。スワールがない場合は，光電流出力がウェーハ全面で比較的均一であり，SC結晶の場合と同じである。

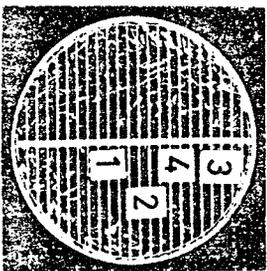
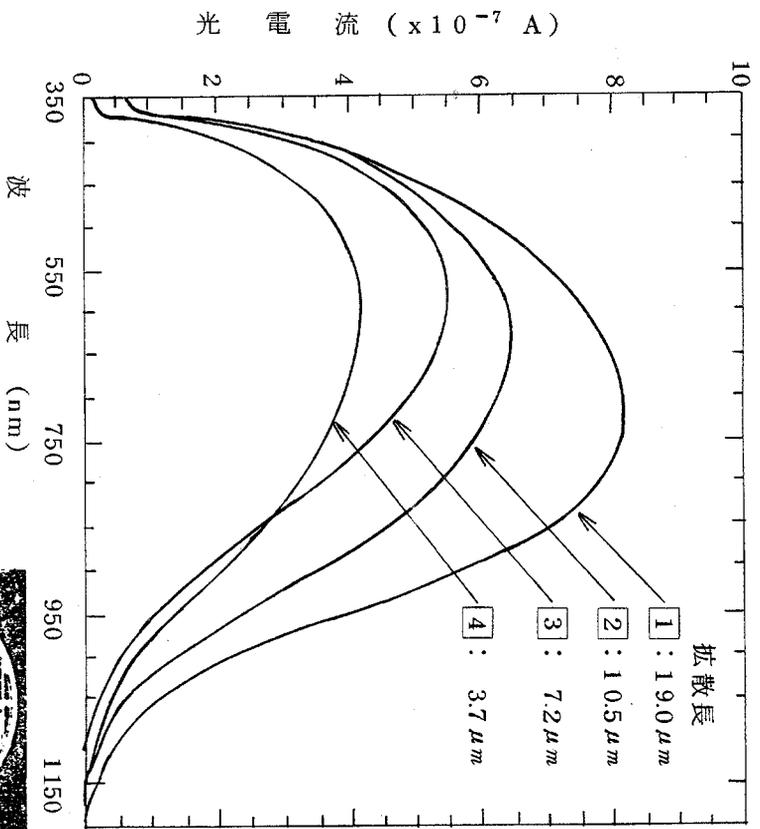
光電流分布の測定は，ヘリウムネオンレーザの波長（6328Å）を使用しているため，結晶表面から深さ約3μmの情報をみていることになる。基板の少数キャリア拡散長が数十μmある場合には，この光（6328Å）では侵入深さが小さく十分に結晶の評価ができない。このことを確認するため，局所的な分光感度特性の測定を行ったので，その結果を第1.2-23図及び第1.2-24図に，それぞれSC結晶及びSE結晶について示した。なお，図中，右下の図は，第1.2-21図，及び第1.2-22図に示したセル表面写真と同じである。固化率に対するウェーハ内の場所の違いによる測定結果は，不規則な結晶粒界が存在する所で長波長側の分光感度が低く，光数キャリア拡散長も短かくなっている。この傾向は，固化率が増加しても同じである。結晶全体からみると，固化率の増加と共に長波長側の感度が低下し感度ピーク値も短波長側へ移行し，全体的に光電流値も低下する傾向にある。SE結晶のスワールが生じたところでは分光感度特性も極端に悪く，拡散長も非常に短い。固化率76.5%の結晶後部では，スワールが生じた結晶よりも全体的に分光感度が改善されてはいるが，面内分布のパラツキが大きくなっている。



第1.2-23図 ノンゾーフSC結晶の固化率に対する同一ウエーハ内の分光感度特性



(1) 固化率 9% (SE-1-8)



(2) 固化率 7.65% (SE-5-2)

第 1.2-24 図 B ゾナー S E 結晶の固化率に対する同一ウエーハ内の分光感度特性

(8) 結果の検討

(a) 四塩化シリコンを用いた SOG-Si 材料の検討

高純度のトリクロルシラン ( $\text{SiHCl}_3$ ) を用い流動床式装置で製造した SOG-Si 顆粒からの拡散型太陽電池の特性は、従来の半導体級単結晶太陽電池の特性に相当する変換効率が得られ、SOG-Si 顆粒の製造に用いられた流動床式装置自体に大きな問題がないものと判断される。

四塩化シリコンから SOS-Si を製造し得られた太陽電池の最も改善されるべきところは、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) の増大である。この短絡電流密度の増大のためには、光生成電流分布から明らかのように、結晶全体の場所的な不均一性をなくすことである。不均一性の主な原因は

- イ. 少数キャリアのトラップセンタとして作用する重金属不純物の存在
  - ロ. p 形から n 形へ結晶の伝導型を変えるりんの存在
- である。

金属不純物としては、第 1.2 - 10 表から特に鉄 (Fe) と銅 (Cu) が問題であると考えられる。これらの不純物の混入源は、四塩化シリコンの中に既に不純物として混入している場合と、SOG-Si を流動床から取り出す際に混入するものが想像される。

りんの除去については、現在の四塩化シリコンからの SOG-Si の製造方法から考えるとかなり困難な問題である。四塩化シリコンを蒸留塔から回収するときりんが三塩化りん ( $\text{PCl}_3$ ) として四塩化シリコン中に混合する。これは三塩化りんの蒸気圧が四塩化シリコンの蒸気圧に非常に近く、分離が困難であるためである。

(b) スワールの発生要因

SE 結晶の先端部のスワールの発生は、結晶引上げ条件と関係があり、スワールは酸素の結晶内分布と固液界面形状とに強い相関があることがわかっている。一般に、CZ 単結晶は、石英ルツボとグラファイトヒーターを用いて成長するため酸素を約  $10^{18}$

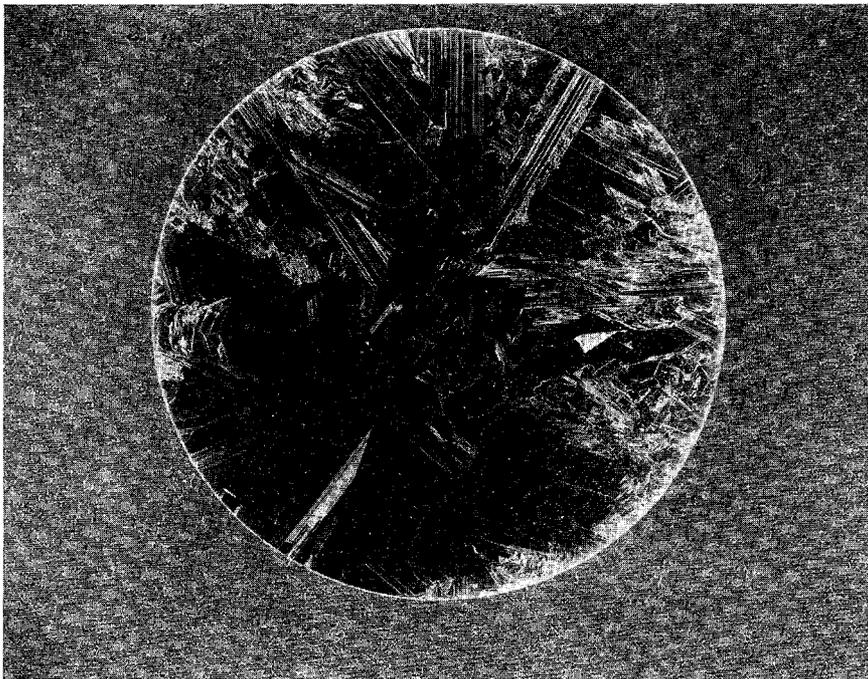


スワールは強く、また液に向って凹の結晶後部では外周部のみに弱いスワールが現われる。熱処理中に結晶中の酸素が微少欠陥と干渉して、より大きな欠陥となると言われている。このことから類推すると、SOG-Siからの太陽電池において光電流分布のスワールで電流出力が低下しているのは、半導体級シリコンより金属不純物が多いことから、この金属不純物がスワールの微少欠陥に析出している可能性がある。

#### 1.2.4 SOG結晶の大口径化と太陽電池の試作

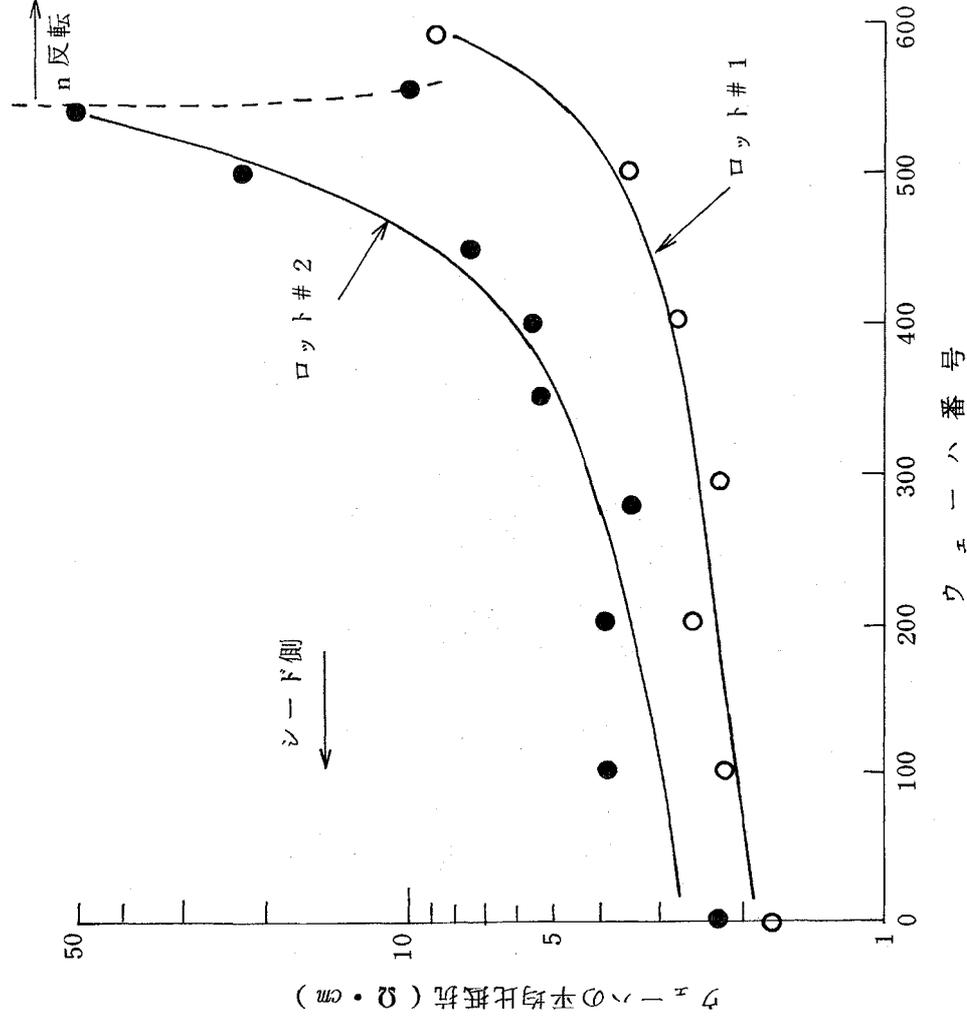
##### (1) 3"φ SOG-Si基板の製作

前節で述べた顆粒状SOGシリコンを用い、3"φの大口径結晶の製作を行った。結晶の引上げは2回行い、12kgの原料SOG-Siから約4.5kgの多結晶インゴットを2本得た。3"φに成型後、約0.4mm厚さのウェーハ状にスライスし、各600枚弱の基板を得た。その代表的な外観を第1.2-27図に示すが、結晶全域にわたり例示した試料とほぼ類似した多結晶構造である。四探針測定法による比抵抗分布測定結果では、同一ウェーハ内でも比較的大きな変動があり、その分



第1.2-27図 3"φ SOG多結晶シリコン基板(原寸大)

布のパターンには例えば同心同状になるなどの規則性はない。ウェーハ内の比抵抗測定値の平均値を結晶の位置に対してプロットした結果を第1.2-28図に示す。結晶の長さ方向に沿って比抵抗が増加する傾向があり、ロット#2の結晶では終端近くでn形反転がみられる。既に検討したとおり、この現象は原料中に残留するn形不純物の偏析効果によるものであり、意識的にドーブしたp形不純物と同程度のn形不純物が含まれるために生じる。ロット#1については全部の基板が2~9 $\Omega$ ・cmのp型であり、セル化が可能であるが、ロット#2についてはn反転する近傍の比抵抗10 $\Omega$ ・cm以上の領域では部分的にn反転しているものもあり、結晶尾部約1/4はセル化には不適である。



第1.2-28図 3"φ SOG多結晶シリコンロッドの比抵抗分布

(2) 太陽電池の試作

3"φ SOG 結晶の各部からウェーハを抽出し、拡散法により太陽電池を製作して光電変換特性の比較を行った。AM1のソーラシミュレータ下で測定した光電変換特性を第1.2-15表に示す。結晶内のウェーハ位置はシード側より付したウェーハ番号により示す。

全般的な傾向として、シードに近い結晶頭部の変換効率が低く、中央より若干結晶尾部に近い領域で最も高く、結晶尾部で変換効率が再び低下している。反射防止膜を形成した場合に、良好な部分で8~9%、結晶頭部で4~5%の変換効率が期待されるという結果が得られた。結晶頭部における低い変換効率は開放電圧が若干低い

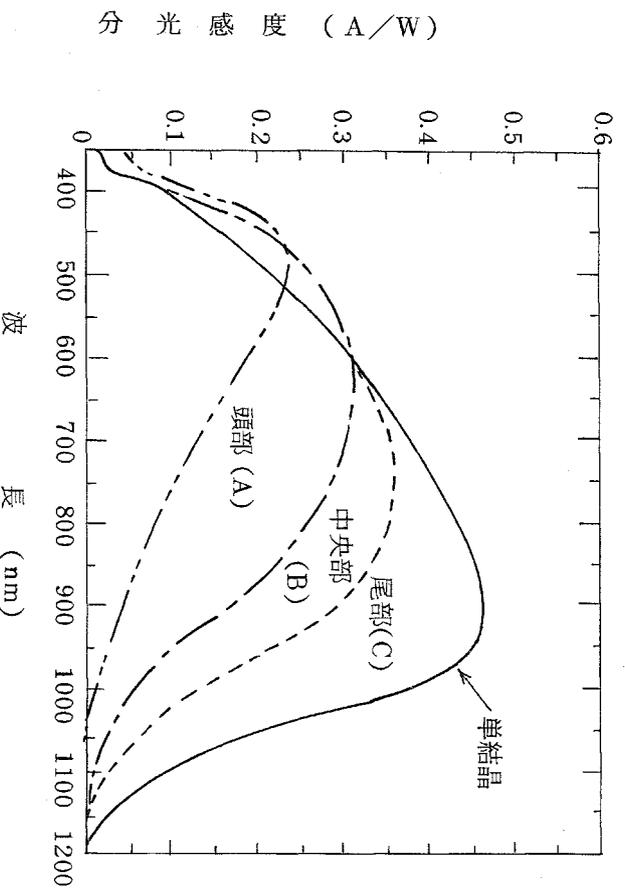
第1.2-15表 3"φ SOG多結晶シリコン太陽電池の光電変換特性\* (結晶内分布)

結晶	セル〔ウェーハ番号〕	短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子 FF	変換効率 (%)	変換効率 ×1.3** (%)	備考
ロット#1	HA-A-1〔HA-1-001〕	9.98	0.479	0.728	3.61	4.69	
	2〔002〕	9.96	0.496	0.720	3.56	4.63	
	G-1〔151〕	10.2	0.477	0.703	3.42	4.45	
	2〔152〕	10.6	0.493	0.670	3.50	4.55	
	B-1〔295〕	16.67	0.598	0.725	6.62	8.61	
	2〔296〕	16.93	0.549	0.733	6.81	8.85	
	H-1〔450〕	19.1	0.551	0.715	7.52	9.78	
	2〔451〕	18.1	0.560	0.721	7.31	9.50	
	C-1〔591〕	18.61	0.542	0.683	6.89	8.96	
	2〔592〕	18.30	0.524	0.466	4.47	5.81	リークあり
ロット#2	HA-D-1〔HA-2-001〕	11.47	0.501	0.710	4.08	5.30	
	2〔002〕	11.54	0.494	0.654	3.73	4.85	
	I-1〔150〕	14.8	0.532	0.619	4.87	6.33	
	2〔151〕	14.1	0.526	0.523	3.88	5.04	
	E-1〔281〕	18.78	0.556	0.691	7.22	9.39	
	2〔282〕	18.62	0.557	0.730	7.57	9.84	
J-1〔450〕	18.5	0.540	0.649	6.48	8.42		
2〔451〕	17.6	0.540	0.659	6.26	8.14		

\* 測定はAM1(100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C, 反射防止膜なし

\*\* 反射防止膜形成後の変換効率期待値

ほか、主に光電流が小さいことに起因している。結晶の頭部と中央部とでは、形態的な差はそれほど顕著ではないが、結晶頭部の方が結晶粒径の偏差は小さく、不規則粒界が多いという傾向が見られる。結晶の頭部、中央部、尾部に対応するセルの分光感度特性を同時に形成した半導体級単結晶太陽電池と共に第1.2-29図に示す。セルの短絡電流の大きさは分光感度特性の長波長感度と対応しており、少数キャリアの拡散長あるいはライフタイムと対応している。すなわち、結晶頭部では少数キャリアのライフタイムが短かく、そのために長波長光に対する感度が低下しており、光電流が結晶尾部と比べて約半分になっている。この少数キャリアのライフタイムが低下する原因については、ライフタイムキラーとして働く通常の金属不純物の場合は、結晶化時の偏析を考慮すると、むしろ結晶尾部への集積が予想されるため、この場合とは逆の挙動を示すものと考えられる。チャクラルスキー法によるシリコンの結晶化においては、結晶頭部で酸素濃度が高くなる現象があることが知られており、フーリエ赤外分光計を用いて、結晶部位による酸素濃度の差違を見出す



第1.2-29図 結晶中の位置によるセルの分光感度特性の相違

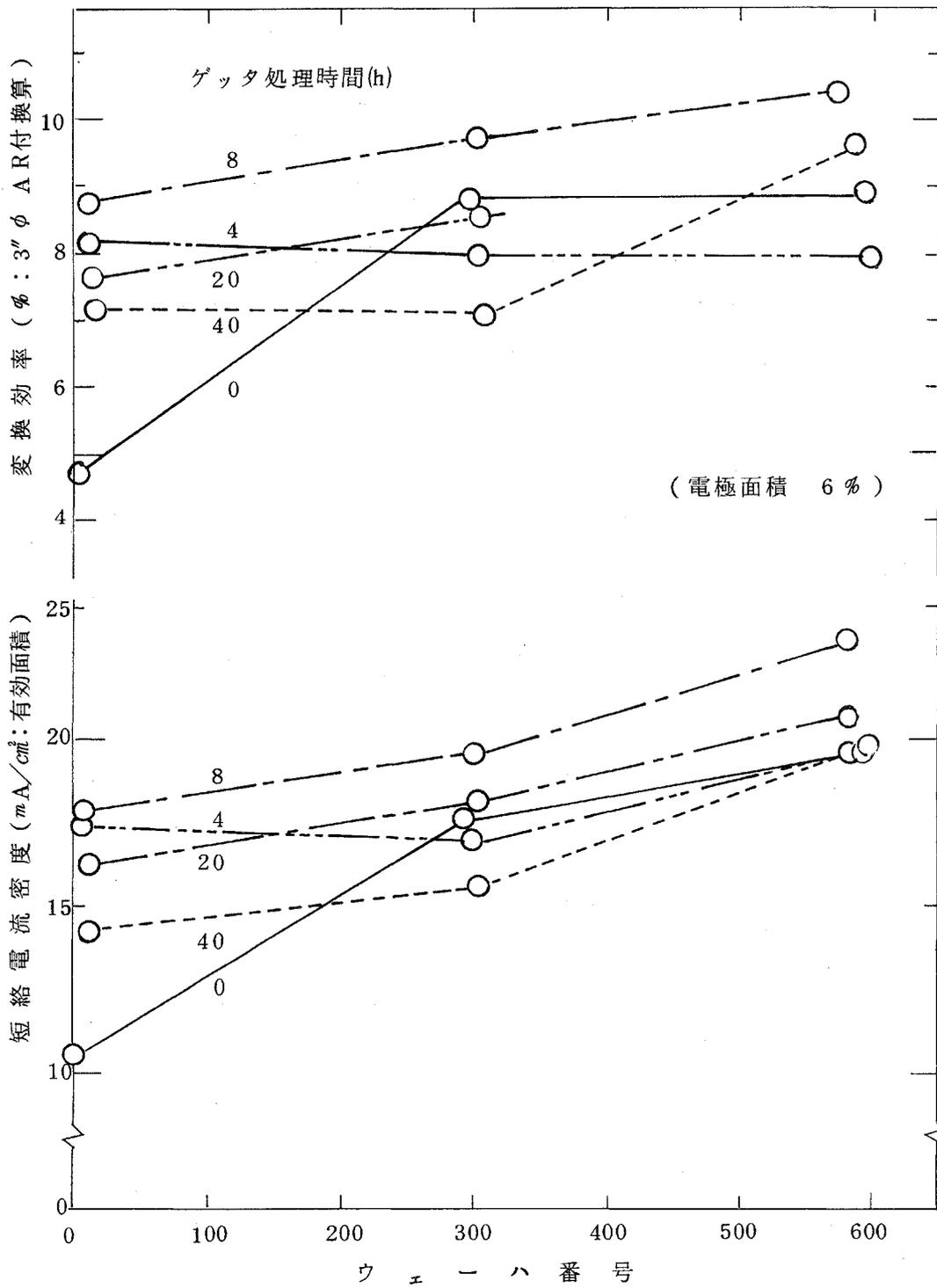
ことを試みたが，基板平面上での分布もあるために明解な結論は得られていない。酸素と他の不純物，あるいは結晶欠陥との複合体が関与している可能性があるが，同定するまでには至っていない。

### (3) ゲッターリング処理とその効果

SOG多結晶基板について，拡散による光電変換用の接合形成に先立ち，りん拡散ゲッターリング処理を適用し，その効果について検討した。りん拡散ゲッターリングは $\text{POCl}_3$ 雰囲気において $1200^\circ\text{C}$ 以上で数時間熱処理をし，不純物等をりん拡散層に固定する操作であり，処理後りん拡散層を除去したものを太陽電池製作用基板として用いる。

SOG結晶の頭部，中央部及び尾部からウェーハを抽出し， $1220^\circ\text{C}$ において40時間までのりんゲッタ処理を行った。りんゲッタ処理後拡散層を除去したが，除去する厚さについては太陽電池の短絡電流で評価した結果，接合深さの2倍までの間では除去する層の厚さと太陽電池特性の間に特に顕著な相関がみられないため，任意に接合深さの1.5倍を除去することとした。

このようなゲッターリング処理を行った基板を用いて製作した太陽電池の特性を，結晶インゴットにおけるウェーハ位置及び熱処理時間をパラメータとして第1.2-30図に示す。結晶尾部に比べて結晶頭部の変換特性が若干低い傾向はどのゲッターリング条件にも共通しているが，結晶頭部の改善傾向が著るしく，ゲッターリング処理により全体に平均化する傾向が認められる。また熱処理時間については必ずしも長い方が良いとはいえず，比較的短時間でゲッタ効果の極大点をもつ傾向を示した。実験の範囲内では8時間のゲッターリング効果が最も著るしく，9～10%の光電変換効率が結晶全体にわたって期待できる結果が得られた。



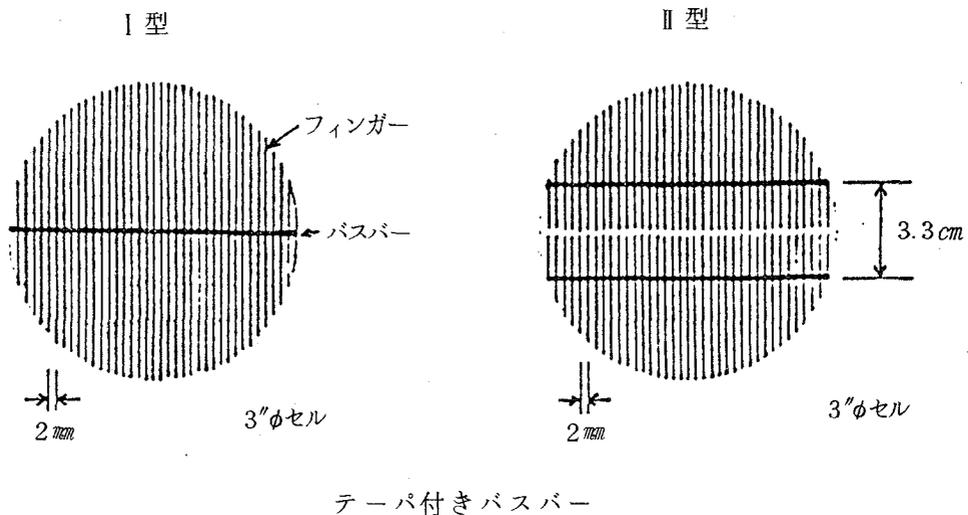
第 1.2 - 30 図 SOG 結晶インゴットの部位とセル特性及びゲッタリングの効果

### 1.3 セル構造及びアレイ化技術

#### 1.3.1 電極の検討

##### (1) 電極形状と光電変換出力

セルの大面积化に伴い、セル各部の抵抗による出力降下の影響が増大する。特に表面電極については、電極抵抗を低減させるためにその面積を増加すると、逆にそのために受光面積が犠牲になるという背反する要素があり、更に接合の深さあるいは表面シート抵抗によって電極間隔の最適値が決まるため、電極パターンは個々のセル構造に対し、またセルの稼動状況に応じて最適化する必要がある。しかも、電極の材料、形状等はセルあるいはモジュールの製造工程の簡略化を考慮したものであることが要求される。現在まで用いてきた一般的な電極パターンは第 1.3 - 1 図に示す I 型のように、平行な多数の細い電極（フィンガー）と、これと直角に交叉する稍太い共通電極（バスバー）とから成り、バスバーの一部より更に外部への電極リード取出しを行う形式のものである。一般的にはバスバー及びフィンガーの幅は一様であるが、中央部での幅を同じとし、一端をこの 2 倍の幅とするテーパを付けた形状についても検討を行った。このような電極パターンではセル面積の拡大と共にフィンガ

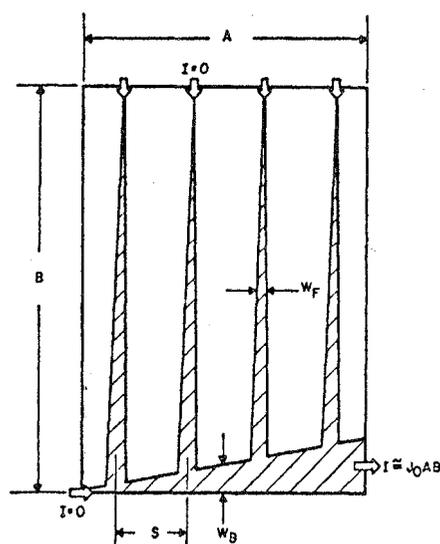


第 1.3 - 1 図 表面電極パターン

ーが長くなり、フィンガーでの電位降下の影響が大きくなる。そこで、フィンガーを短かくし、かつセルの直列接続の工程を容易にする電極パターンとして、第 1.3-1 図に示す II 型のようなダブルバスバー方式を提案し、この形状についても電極の評価を行った。

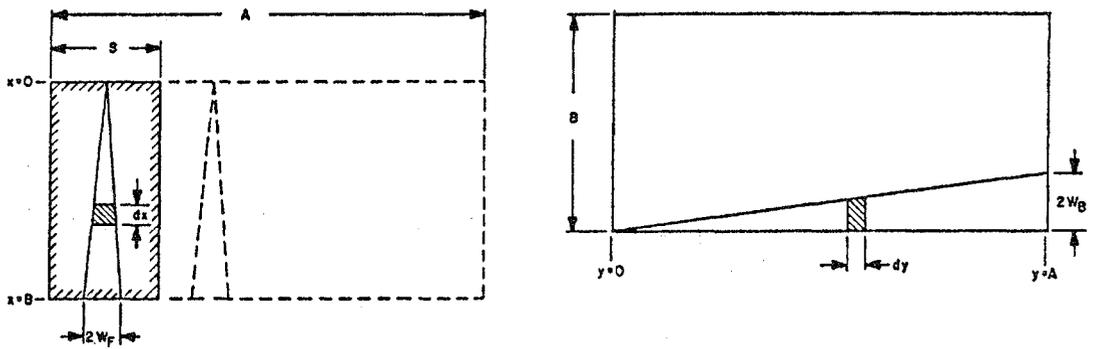
表面電極の形状がセルの直列抵抗に及ぼす効果の解析には Handy の手法が一般的であり、これを一部修正したものが良く用いられるが、この方法では電極パターン、各部の寸法のほか、表面拡散層の抵抗等も考慮に入れて 2 次元的に解析するため、比較的厳密ではあるが、複雑な電極パターンへの適用はむずかしい。若干簡略化したものに Serreze の方法があり、この方法では表面拡散層中での電流の流れ方は無視し、電極を流れる電流のみを考慮して、理想的な場合からの損失で評価する手法である。すなわち、セル全面を受光面とし、電極抵抗の無い場合の仮想的な全出力を求め、これに対して電極による受光面の遮蔽による損失、電極の抵抗による電位降下に基づきいわゆる  $I^2R$  ドロップによる損失を求める方法で、適当なユニットセルに分割できれば複雑な電極パターンへの適用も比較的容易である。次にこの解析方法について述べる。

## (2) 解析方法



第 1.3-2 図 電極解析におけるユニットセルと電流の境界条件

この解析モデルにおいては、セルは、第 1.3 - 2 図に示すようなフィンガー及びバスバーからなる基本形（ユニットセル）から構成されると考え、ユニットセルの周縁部からの電流の流れ込みは無く、受光部で発生した光電流はフィンガーに垂直に流れ、フィンガーからバスバーを介してユニットセル外に流出すると考える。このとき、受光部での電位降下は考えず、セルは最大出力電圧で稼動状態にあると考える。ユニットセルの面積は  $A \times B$  で、光電流密度を  $J_0$  とすれば、ユニットセルの出力電流は  $J_0 AB$  にほぼ等しい。フィンガー間隔を  $S$  とし、また電極の一般的形状は、中央におけるフィンガー及びバスバーの幅がおのおの  $W_F$ 、 $2W_B$  の単純なテーパ状であると考えられる。



(1) フィンガー及びその周辺 (2) バスバー及びその周辺

第 1.3 - 3 図 ユニットセルの  $I^2R$  損失計算モデル

まず  $I^2R$  損失についてフィンガー部の場合を考える。第 1.3 - 3 図の (1) で斜線を施した部分の光電流がその部分の中央にあるフィンガーに流れ、フィンガー中をバスバーの方向に流れると考える。このときフィンガー中における  $I^2R$  損失は

$$d(P_F)_1 = I^2 dR \quad (1.3-1)$$

であるから、電極のシート抵抗を  $\rho_{sm}$  とすれば、これは

$$d(P_F)_1 = (J_0 S x)^2 \left( \frac{B}{2W_F x} \cdot \rho_{sm} dx \right) \quad (1.3-2)$$

と表わすことができる。これを積分することにより、フィンガー当りの損失を、

$$(P_F)'_1 = \frac{1}{4} B^3 S^2 \rho_{sm} J_0^2 \left( \frac{1}{W_F} \right) \quad (1.3-3)$$

と求めることができる。ユニットセル内には A / S 本のフィンガーがあるの、ユニットセル内のフィンガーによる I<sup>2</sup>R 損失は

$$(P_F)_1 = \alpha_F / W_F \quad (1.3-4)$$

$$\alpha_F = \frac{1}{4} A B^3 S \rho_{sm} J_0^2 \quad (1.3-5)$$

となる。フィンガーがテーパ付きでなく矩形の場合には、係数が 1/4 でなく 1/3 となる。

同様にバスバーについての I<sup>2</sup>R 損失についても、第 1.3-3 図(2)のモデルを用いて、

$$d(P_B)_1 = I^2 dR \quad (1.3-6)$$

であるが、ここで、バスバーへの電流は y 軸に沿って連続であると考え、(1.3-2)と同様に、

$$d(P_B)_1 = (J_0 B y)^2 \left( \frac{A}{2W_B y} \cdot \rho_{sm} dy \right) \quad (1.3-7)$$

と表わすことができ、これを積分することによって

$$(P_B)_1 = \frac{1}{4} A^3 B^2 \rho_{sm} J_0^2 \left( \frac{1}{W_B} \right) \quad (1.3-8)$$

又は、

$$(P_B)_1 = \alpha_B / W_B \quad (1.3-9)$$

$$\alpha_B = \frac{1}{4} A^3 B^2 \rho_{sm} J_0^2 \quad (1.3-10)$$

と求めることができる。ここでもバスバーが矩形の場合には係数が 1/3 となる。

次に電極の遮蔽による損失は、電極面積に対応するので、フィンガー及びバスバーの損失は、おのこの、

$$(P_F)_2 = \left( \frac{AB}{S} J_0 V_0 \right) W_F \quad (1.3-11)$$

$$(P_B)_2 = (A J_0 V_0) W_B \quad (1.3-12)$$

で求めることができる。

セル形状が矩形でない場合については、ユニットセルを適当にとって矩形に還元することにより、セル全体について、各損失を独立

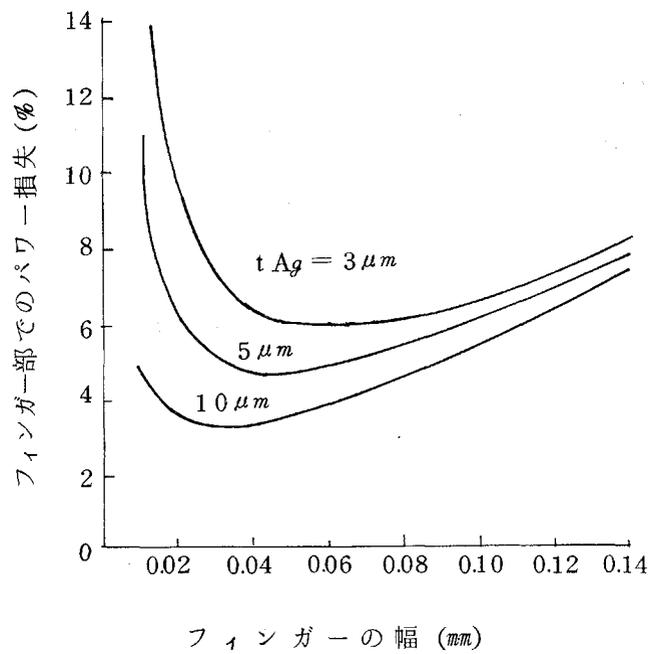
に求めることができる。3"φセルを対象とし、電極の材料（比抵抗）幅、厚さをパラメータとしてこの損失を計算した。なお、稼動状態における光電密度として25.0 mA/cm<sup>2</sup>を代表値にとった。

### (3) 電極構造の検討

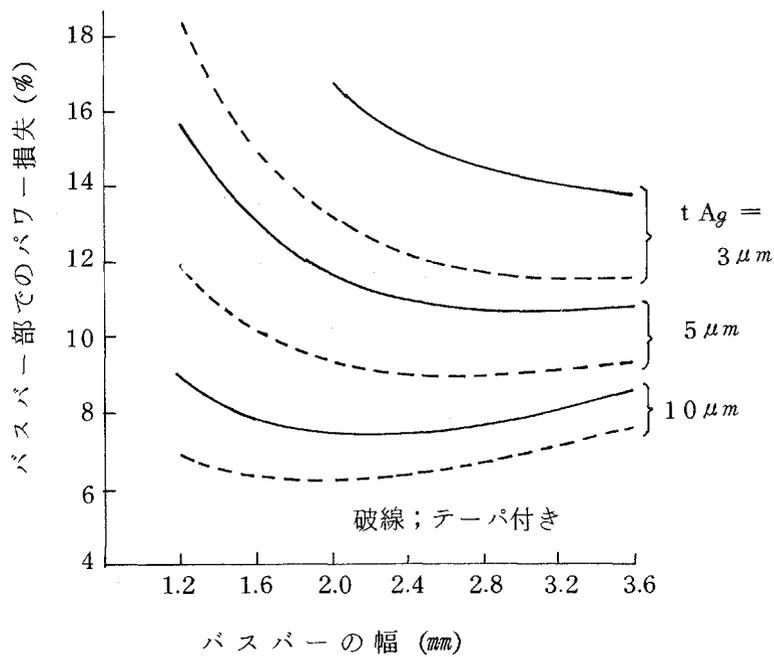
第1.3-1図のI型パターンについて、I<sup>2</sup>R損失と遮蔽による損失の合計をフィンガー部及びバスバー部それぞれについて計算した結果を第1.3-4図に示す。電極の主材をAgとした場合の電極厚さをパラメータにとり、理想的な場合の全出力に対する損失の割合をフィンガー及びバスバーの幅について計算したものである。フィンガー及びバスバーの幅が狭い場合にはI<sup>2</sup>R損失が支配的であり、逆に広い場合には受光面の遮蔽による損失が増加し、ある電極厚さに対しては損失が極小となる最適電極幅が存在する。計算の結果から、3"φセルにI型電極パターンを適用した場合には、フィンガー間隔が2mmにおいてはフィンガー部でのパワー損失は比較的小さく、むしろバスバー部でのI<sup>2</sup>R損失が支配的であることがわかる。

このI型電極パターンについて、実験と対比した結果を次に示す。フィンガー幅0.1mm、バスバー幅1.2mm、フィンガー間隔2mmのパターンで、Ag電極厚5μmと10μmのときのパワー損失を第1.3-1表に示す。また、I<sup>2</sup>R損失はセルの直列抵抗として曲線因子を低下させる原因となるが、曲線因子の理論限界値0.82からI<sup>2</sup>R損失による低下分を差し引いた曲線因子の計算値と実験値を第1.3-1表に併せて示した。計算値と実測値は比較的良好な一致を示している。

バスバー形状をテーパ付きとすることにより、I<sup>2</sup>R損失を約2割低減させることができるが、I型電極パターンにおいては電極の抵抗が問題であり、Agを用いる場合でも厚さを10μm以上とすることが望ましい。真空蒸着法によってこのような厚膜を形成することは非能率的であり、電極構造の改良、形成方法の改善が示唆される。



(1) フィンガ-部でのパワー損失



(2) バスバー部でのパワー損失

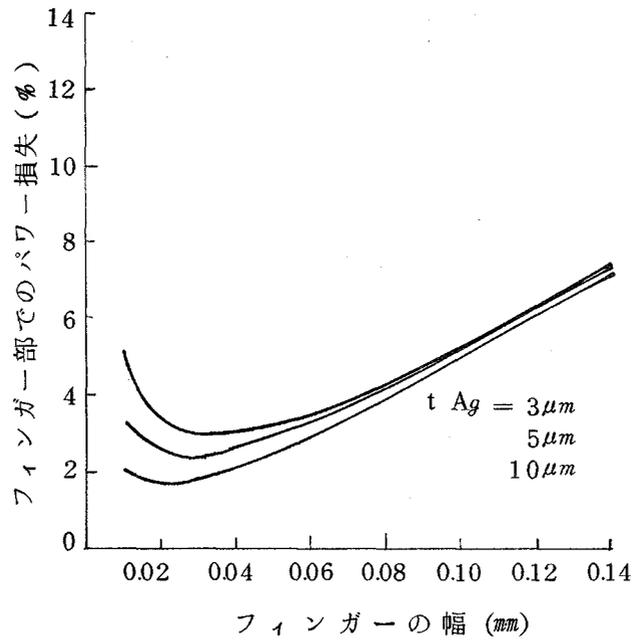
第 1.3 - 4 図 I 型電極パターンでのパワー損失計算値 (3" φセルの場合)

第 1.3 - 1 表 バスバー幅 1.2 mm フィンガー幅 0.1 mm のときの出力パワー  
損失割合 (計算値) と曲線因子 (計算値と実験値)

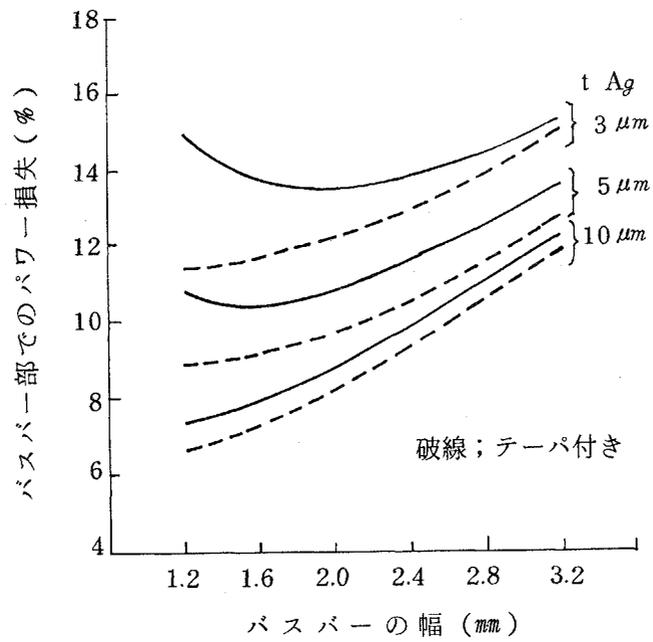
銀 の 厚 さ		5 μm	10 μm
フィンガー部での 出力パワー損失割合	I <sup>2</sup> R による損失割合	1%	0.5%
	受光面遮蔽による損失割合	5%	5%
バスバー部での 出力パワー損失割合	I <sup>2</sup> R による損失割合	13.3%	6.7%
	受光面遮蔽による損失割合	2%	2%
I <sup>2</sup> R による損失割合の合計		14.3%	7.2%
曲線因子の計算値		0.703	0.761
曲線因子の実験値		0.707	0.767

次に、第 1.3 - 1 図の II 型パターンのようにバスバーを 2 系統とした場合の計算結果を第 1.3 - 5 図に示す。フィンガーの平均長が短縮することにより、フィンガー部での I<sup>2</sup>R 損失が更に減少し、電極の厚さは Ag 3 μm 程度でも、フィンガー幅は 30 μm で充分である。実際には電極を形成するマスクの製作上制限を受け、フィンガー部によるパワー損失は 4 ~ 5 % 程度に見込む必要がある。一方、バスバー部については I<sup>2</sup>R 損失が若干緩和されるが、電極抵抗がパワー損失を支配していることには変わりなく、バスバー部には更に電極抵抗を低減する工夫が要求される。

表面電極の抵抗を更に低減する方法としては、蒸着金属の上に更に半田層を設けたり、Cu 等の金属箔を重ねるなどの方法が考えられる。Ag のみの場合、Ag 1 μm 蒸着後に半田層を 25 μm 重ねた場合、これに更に 20 ~ 35 μm の Cu 箔を重ねた場合について、II 型パターンで電極を形成したときのパワー損失計算値を第 1.3 - 6 図に示す。I<sup>2</sup>R 損失が支配的でないフィンガー部では Ag 10 μm の代りに Ag 1 μm + 半田 25 μm の構造としてもパワー損失は大差がないが、バスバー部ではこの構造では 12 % 以下に損失を抑えることができない。しかし、この構造に電解銅箔のような Cu 箔を重ねることにより電極による総損失を 10 % 以下に抑えることが可能であることが示され

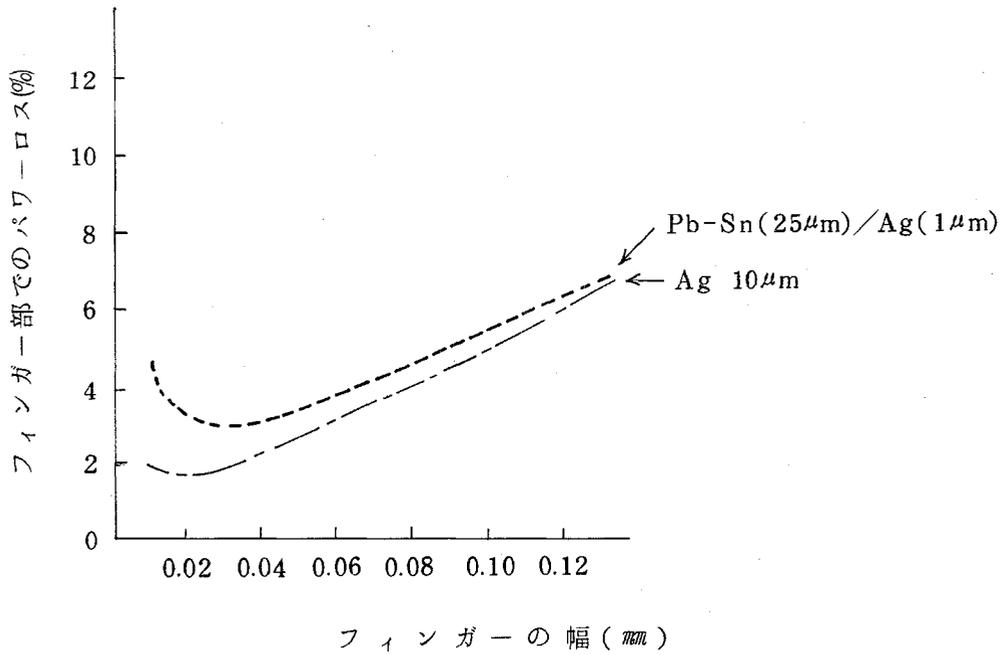


(1) フィンガー部でのパワー損失

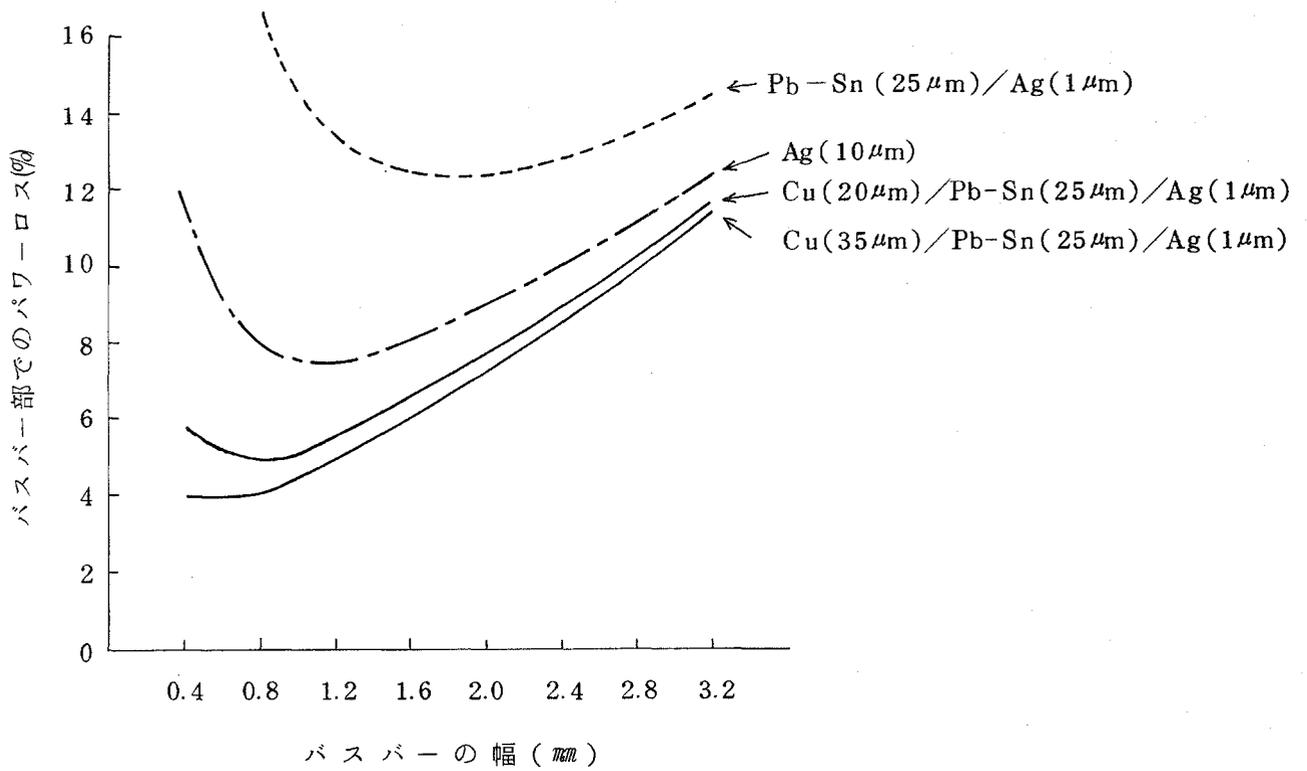


(2) バスバー部でのパワー損失

第 1.3 - 5 図 II 型電極パターンでのパワー損失計算値 (3"φセルの場合)



(1) フィンガーでのパワー損失



(2) バスバー部でのパワー損失

第 1.3 - 6 図 II 型パターンでの積層電極におけるパワー損失計算 (3"φセル)

ている。

セル試作では第1.3-1図のⅡ型電極パターンを基本とし、バスバー一部に別種金属を半田で接続した構造を採用した。バスバーの幅は1 mmと一般の電極パターンに比較すれば細いが、第1.3-6図の結果からは遮蔽損失を低減させた結果、最適化された幅と理解することができよう。

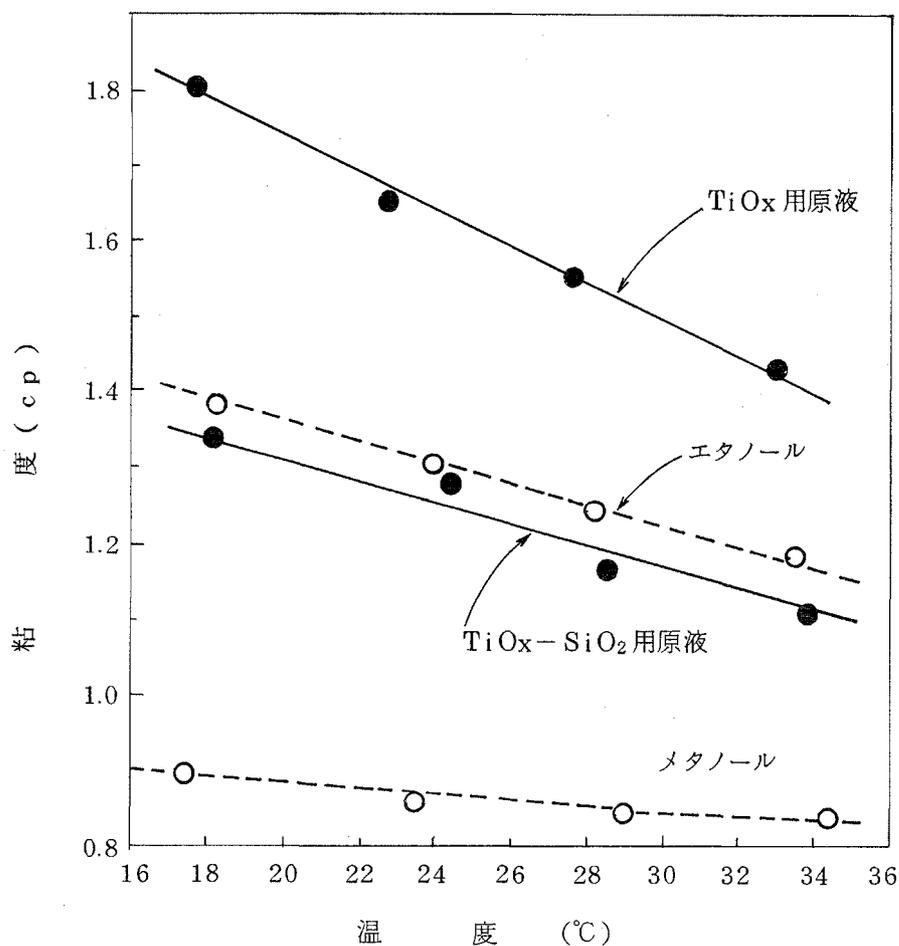
### 1.3.2 反射防止膜の検討

太陽電池の反射防止は素子特性を限界まで引き出すための重要な技術であるが、多結晶基板の場合には結晶の面方位によるエッチング速度の異方性を利用したいわゆるテクスチャエッチング手法は必ずしも有用ではない。多結晶基板の場合には屈折率と膜厚を制御した透明被膜による反射防止技術が適用可能な唯一の方法と考えられる。透明被膜には $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  はじめ多くの材料があり、また形成方法にも真空蒸着、CVD、塗布焼成等種々の方法がある。ここでは工程が比較的容易であるという理由から、チタン及びシリコンの有機化合物を主剤として回転塗布及び焼成によって被膜を形成する方法を選定し、工学的データの集積を行った。

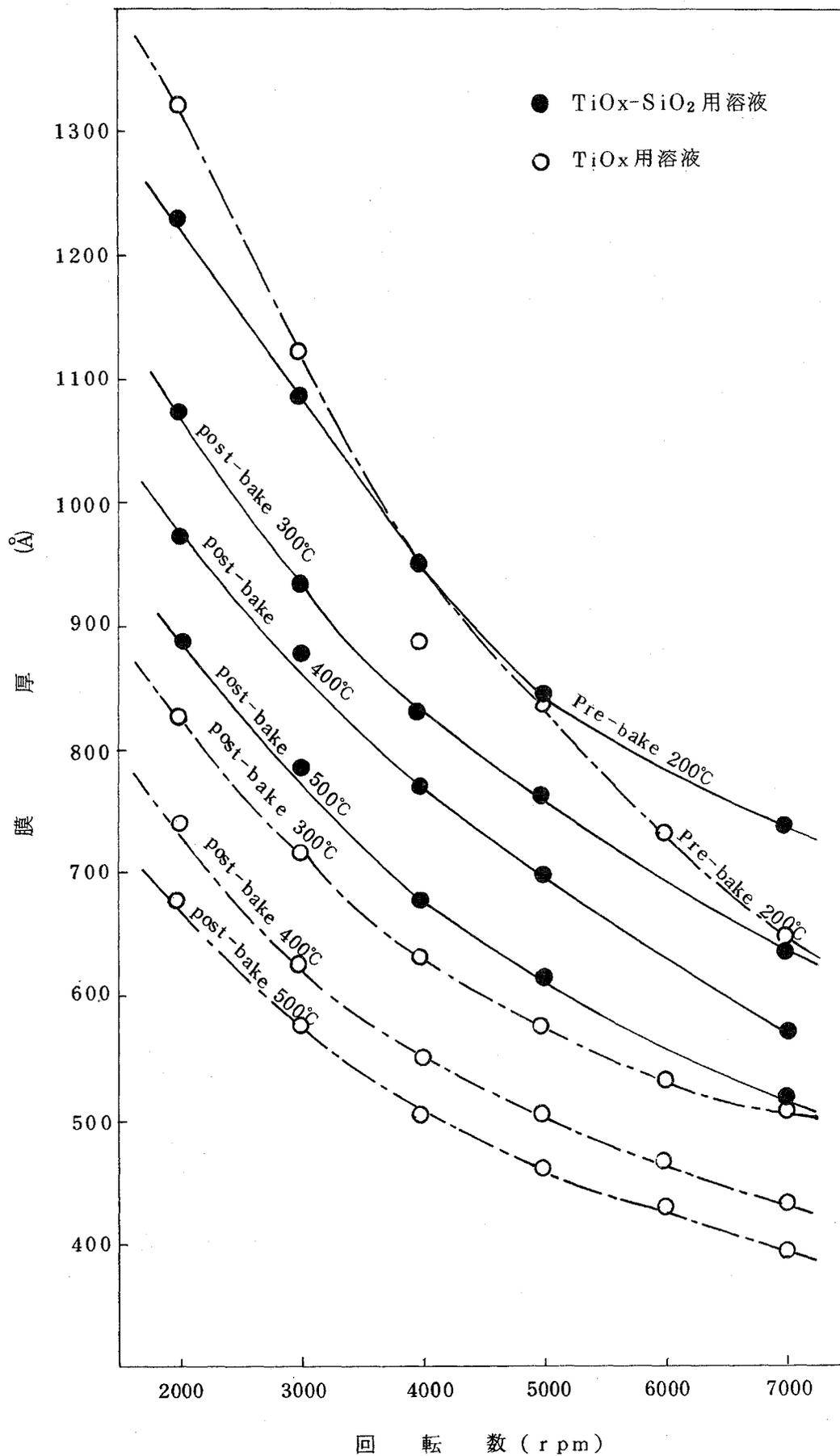
塗布液としてチタンのアルコラート溶液( $\text{TiOx}$ 原液)及び、シリコンのアルコラート溶液との混合液( $\text{TiOx-SiO}_2$ 用原液：市販商品名チタニウムシリカフィルムC)を検討した。まず回転円筒型粘度計(ビスメトロン)を用いて測定した常温近傍の溶液粘度を第1.3-7図に示す。同図にメチルアルコール及びエチルアルコールの粘度も併せて示した。次に、3"φシリコンウェーハに塗布し、200~500°Cで焼成した場合の被膜の膜厚及び屈折率を第1.3-8図及び第1.3-9図に示す。測定は水銀灯546.1nmのラインを用いたエリプソメータにより行った。回転塗布により形成した被膜のウェーハ面内の均一性については10mm格子の25点について測定を行ったが、屈折率については小数点以下3桁目に若干変動が見られる程度であり、また膜厚については平均値が650~850 Åに対して標準偏差が5~9 Å程度であり、目視によっても特に顕著な不均一性は認められない。多結晶基

板を用いた場合の問題点として、表面の若干の凹凸により、塗布時に粒界に沿った被膜のもり上りが生ずるのが観測される。しかし全体に占める面積は小さく、これがセル特性の本質的な問題になることはない。

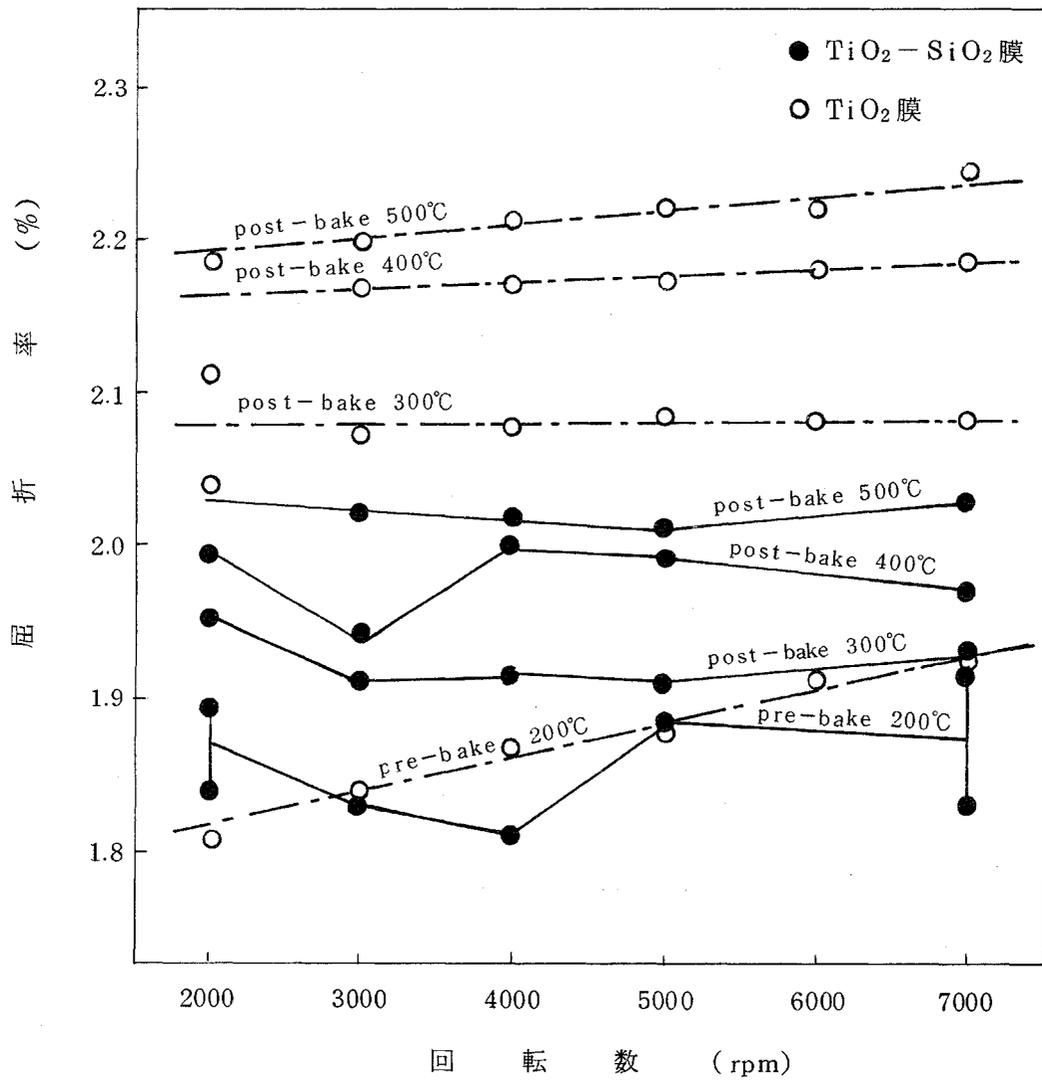
次に、多結晶太陽電池に実際に反射防止膜を適用した場合の短絡電流の変化について示す。反射防止膜は  $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$  用溶液  $20^\circ\text{C}$  で塗布し、空気雰囲気乾燥後、 $400^\circ\text{C}$  で焼成して形成した。形成条件の異なる種々の多結晶太陽電池について反射防止膜形成前後の短絡電流値を比較した結果を第 1.3 - 2 表に示す。セル間には特に関連はないが単純平均で短絡電流は 1.3 2 倍となっており、再現性も比較的良好である。



第 1.3 - 7 図 反射防止膜形成用塗布液の粘度



第 1. 3. - 8 図 反射防止被膜形成の回転速度と焼成後の膜厚



第 1.3 - 9 図 反射防止被膜形成の回転速度と焼成後の屈折率

第 1.3-2 表 反射防止膜形成による多結晶太陽電池の短絡電流の増加

セル名**	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )*		短絡電流 増加率
	A R 形成前	A R 形成後	
AS-67 (単結晶)	22.8	30.0	1.31
A-10	16.0	21.0	1.31
B-303	17.2	22.6	1.31
C-581	19.5	25.1	1.29
A-12	14.4	19.1	1.32
B-305	15.8	21.2	1.34
C-583	19.5	25.3	1.30
A-14	13.0	17.2	1.32
B-307	14.1	18.8	1.34
HA-1450	19.1	24.7	1.29
HA-1451	18.1	24.2	1.34
J-1	18.5	24.7	1.34
J-2	17.6	23.1	1.31
HA-B-7	16.0	21.6	1.35
HA-D-6	15.3	20.5	1.34
単純平均			1.321

\* 測定は AM1 (100 mW/cm<sup>2</sup>), 28°C

\*\* セルは 3"φ

### 1.3.3 アレイ化技術の予備検討

#### (1) モジュール構造の検討

##### (a) 発電単位

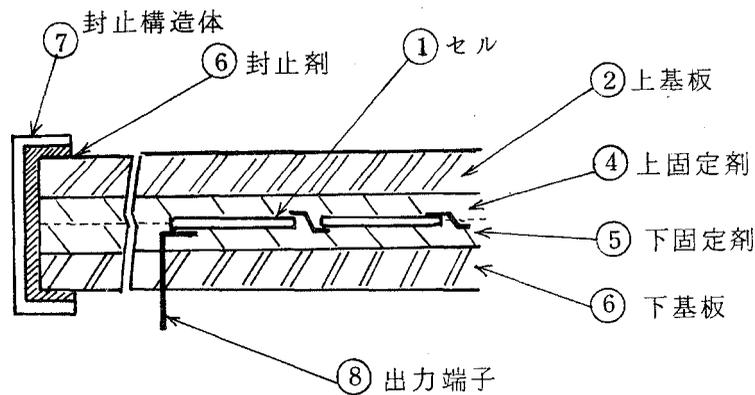
従来の太陽電池の用途は主に蓄電池充電用であり、比較的小規模で閉じた系として構成されていたため、発電単位としては鉛蓄電池の充電電圧の倍数が基準であった。一般的には 12V 蓄電池を充電するため、動作電圧が 14 ~ 20V のモジュールが多い。一方電力用光発電システムにおいては太陽電池アレイ出力を直接直交変換する方式と、蓄電池をバッファとして直交交換する方式が考えられており、いずれも既存の電力系統との連けいを最終的な形態と想定している。特に光発電システムコストの低減という観点

から前者の方式に重点が移行しつつあるのが最近の傾向である。この場合、100Vあるいは200Vの交流出力をうるインバータの入力には同程度の直流入力が必要であり、これを単一のモジュールで供給するためには数百のセルを直列に接続しなければならない。セル一つの不良がモジュール全体の不良となる特性上、モジュール化工程の歩留り率、設置後の故障率等を考慮した場合には、高電圧モジュールは必ずしも有利ではなく、またモジュール面積も大きくなるため構成材の厚さも増加し、材料コストの面でも問題が多い。したがっていくつかに分割したものを発電単位とする方式を考える必要がある。

発電単位当りのセル数については、アレイの設置環境、モジュール構造・材料によりセルの動作電圧が変化するため、対象とするシステムにより変わる要素があり、また、セルの充填率を上げるためにモジュール内におけるセルの配置にも制約される。現在の段階では、光発電システム側から発電単位の仕様をフィールドにおける稼働を考慮した許容範囲を含めて明確にする必要がありその規格に沿ったモジュールの最適化設計はそれから検討すべき事項と考えられる。したがって、発電単位の規格決定のためのフィールドデータ集積を主目的とした第一世代のモジュールの仕様としては、動作電圧が20～25V程度で、充填率を考慮したセル配列から決まるセル数を基本として考えるべきであろう。

(b) モジュールの材料及び構造

多結晶太陽電池を集積し、モジュール化する場合、基本的には従来の単結晶太陽電池で検討されたことを適用することができる。モジュールの構成要素は第1.3-10図に示すように①直列接続されたセル、このセルを外力から保護するための②上基板及び③下基板、これらの基板間でセルを固定する④上固定剤及び⑤下固定剤、更にこれらの積層構造を気密に保つための⑥封止剤及び⑦封止構造体、及び⑧出力端子等が主要なものと考えることができる。上基板及び上固定剤は透明材質で、特に上基板については、ガラ



第 1.3 - 10 図 モジュールの構成要素

ス、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック材料、ガラスプラスチック複合材料、シリコン樹脂等が用いられるが、耐候性の点で強化ガラスが最も可能性のある材料と考えられている。上基板をモジュールの主構造体とした場合には、下基板はセルに対する外力保護が主目的となるため、放熱を考慮した材料であればよい。アルミニウム、耐蝕処理をした鋼板等の使用例はあるが、モジュールの直列接続によりセルが高電圧となるため、セル-下基板間の耐電圧不良を起こす場合があり、最近では絶縁物を用いる方が有利と考えられている。ガラスもその一候補であるが重量が増加すること、端子取り出しに難点がある等の問題点がある。テドラー、マイラー等のプラスチックフィルムで封止する例もあり、この場合は設置場所によっては裏面からの衝撃を考慮しなくて良い場合もあるが、一般には更に金属ケース等の保護板が必要となる。上下の固定剤は同じ場合が多く、シリコン樹脂、ブチラール樹脂等が耐候性の点で賞用されており、アセテート樹脂も低価格材料として検討されている。

モジュール価格の低減のため、構造は簡略化される方向にあり積層技術による一体化構造が主流になりつつある。

(2) セルの試作と特性の分布

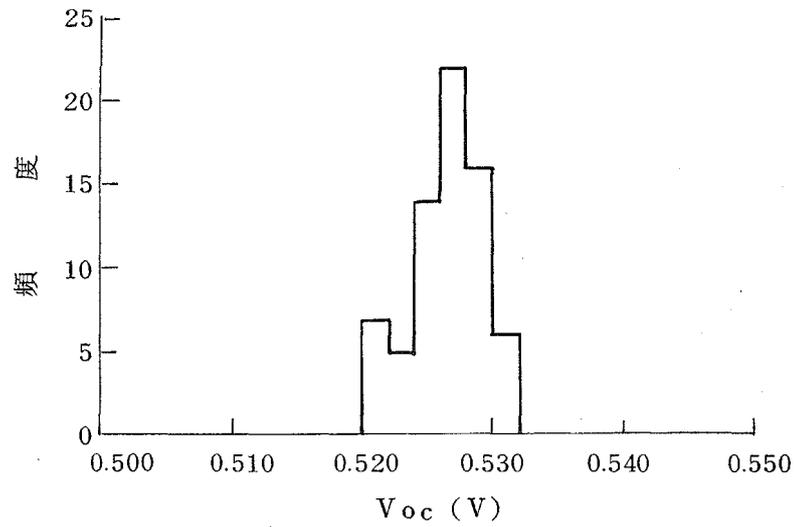
SOG-Si を用いて 10% 以上の変換効率を示す太陽電池を製造する

技術的可能性については確認されたが、セルを直並列に接続し発電単位にモジュール化するためには、個々のセル特性ができるだけ一様であることが要求される。多結晶太陽電池の光電変換特性の分布状況を統計的に推定するために、結晶性及び電気的性質の比較的類似した多数枚の3"φ SOG-Si多結晶基板を用いて同一条件でセルを作製した。接合の形成はPOCl<sub>3</sub>を用いた熱拡散法で行い、その他のプロセスは既述の一般的方法によった。前節で述べたSiCl<sub>4</sub>をソースとして形成したSOG-Siより得られた3"φ多結晶インゴットのうち、中央より後半部約¼の領域から抽出したウェーハを用い、太陽電池を形成し、光電変換特性を測定した。測定はAM1(100mW/cm<sup>2</sup>)のソーラシミュレータで行い、セルの標本数は70である。測定結果は第1.3-3表に、また主要な特性因子の度数分布を第1.3-11図に示す。

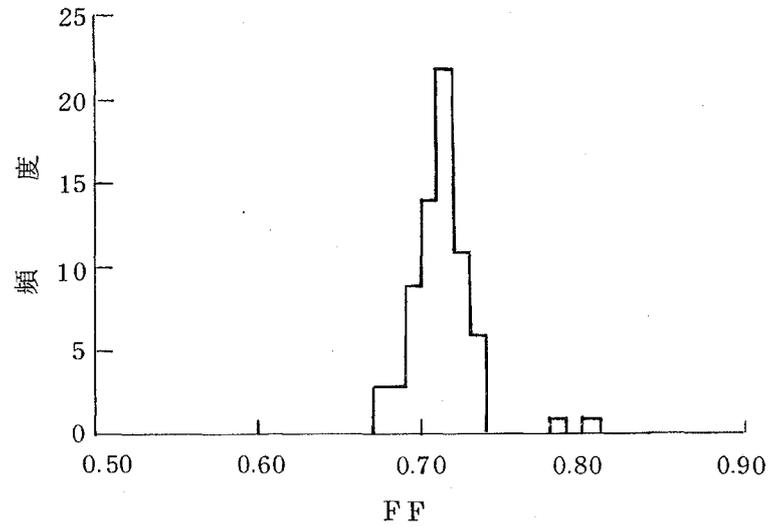
第1.3-3表 同一条件で製作した3"φ SOG-Si多結晶太陽電池の光電変換特性分布例  
(標本数 70)

	面積 (cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	短絡電流 (A)	短絡電流 密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	最適動作 電圧 (V)	最適動作 電流 (A)	最適動作 電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	曲線因子	変換効率 (%)
平均値μ	45.36	0.5265	0.9877	21.78	0.4164	0.8914	19.65	0.7139	8.184
標準偏差 σ/μ(%)	—	0.511	2.79	2.79	2.28	3.04	3.04	2.86	3.83

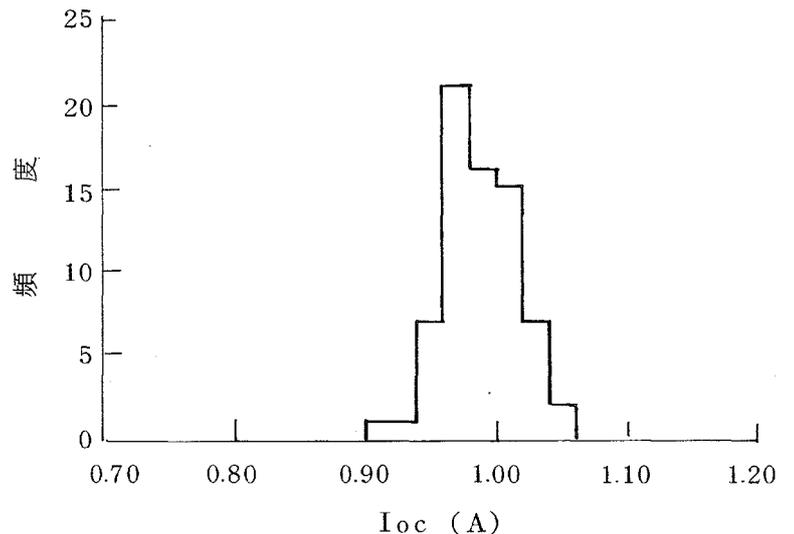
測定条件；ソーラシミュレータ AM1(100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C



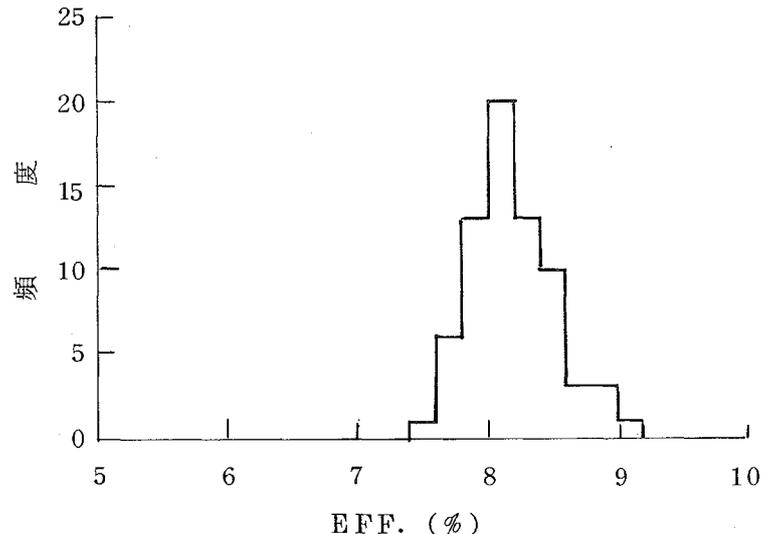
(1) 開放電圧



(3) 曲線因子



(2) 短絡電流



(4) 変換効率

第1.3-11図 同一条件で製作した SOG多結晶 Si太陽電池の特性分布 (標本数70)

## 1.4 問題点

### (1) 光電変換材料に関する問題点

太陽電池用シリコン材料について、最も安価な金属級シリコンの利用を試み、コストの低い精製工程を加えることによって実用的な光電変換効率を上げる方途を検討したが、原料母材が太陽電池用途を考慮して製造されていないため、残留不純物がかなり多く、この方法で達成できる実用効率はたかだか5%程度であろうと考えられる。通常の塩素化精溜によらない不純物除去処理を付加することにより、10%の太陽電池をうる技術的な可能性は確認できたが、塩素化精溜による不純物除去に比べて、材料利用率、最終製品歩留りまで考慮した場合に必ずしも有利とは言えないのが現状である。

今年度特に検討した流動床還元法による粒状多結晶材料は、塩素化精溜の工程を含むものであるが、従来の方法に比較して還元工程のエネルギー消費が数分の1となる見通しがあり、また試作した太陽電池で、従来方法の高純度単結晶太陽電池に匹敵する変換効率が得られ、現状の太陽電池の価格低減を実現する極めて可能性の高い方式であることを確認することができた。ここで検討した $\text{SiCl}_4$ は現在は半導体工業用の $\text{SiHCl}_3$ 製造の副生成物として安価に供給可能なものであるが、純度を含めて利用の可能性が見出されたことから、硅石の直接塩素化による $\text{SiCl}_4$ の製造等のプロセス開発にインパクトを与えうるものと思われる。しかしこの結果はまだベンチスケールの実験装置によるものであり、技術的な可能性を確認した段階であり、太陽電池の特性を維持しつつスケールアップを図り、実用化への可能性を確認するのは今後の検討課題である。

金属級シリコンの基板純度向上のため検討した不純物ゲッタリングの手法は、粒状多結晶シリコンの場合にも有効であり、プロセスコストを考慮しつつ有効に適用することを検討していく必要がある。

### (2) 太陽電池の効率向上に関する問題点

中低純度のシリコン材料を用いた太陽電池の特性を決定している最大の因子は短絡電流であり、これは光電変換領域の少数キャリア

のライフタイムが短いことに起因している。ライフタイムを短かくしている金属不純物あるいは結晶構造の欠陥等の同定も必要であるが、これを選択的に除去する手法の開発は同定以上にむずかしい問題であり、実用的には原料母材の全体的な精製、ゲッターリング等によらざるを得ない。また、結晶化過程での成長軸に沿った不純物の分布あるいは基板内での不純物濃度の変動についても、その機構を理解する必要があり、これら不純物分布に基づくセル特性のバラツキを改善していくためにも更に検討を進める必要がある。

セル製造プロセスに関しては、セルの効率向上とプロセスコストの低減は背反する面があり、一挙に実現するのはむずかしい。新しい低コストプロセスを導入し、条件の最適化を図ってセルの効率を改善し、従来プロセスとの比較によって取捨選択するという地道なアプローチを続けざるを得ない。回転塗布法による反射防止膜形式は条件を最適化した段階にあり、現在のセル製造工程は一応バランスのとれたものとして確立されている。しかし、更に電極形成プロセスの低コスト化のために他の方法、例えば印刷法、あるいはメッキ法などの導入を試みた場合、セル製造工程中の位置づけを再考する必要があり、場合によっては新しい反射防止技術の開発が必要となることもありうる。現在のセル製造工程は材料評価を行うためにむしろ小量試作に適したものであり、大量生産に移行するには単に量的拡大を図るだけではなく、生産性を考慮した製造方式への質的変換が必要であり、新しい製造プロセスの開発、量産試作が今後の検討課題である。

また、セル構造の最適化設計は構成材料あるいは製造工程との関連により常に再検討すべき問題であり、より汎用性の高い評価手法を確立しておく必要がある。光電出力に対する表面電極の寄与の評価手法もその一例であるが、これを更に進めて電極形状の設計手法を開発することも必要である。

流動床還元法によるシリコン材料を太陽電池に適用する可能性を確認し、従来方式に代替しうるシリコン太陽電池製造ルートを確立

する見通しを得たことを背景として，アレイ化の検討を開始した。モジュールの構造の検討，構成材料の選択等はモジュール試作を含めて今後の課題であるが，モジュールのフィールド稼動による問題点の抽出とセル及びモジュール製造プロセスへのフィードバックという小さなループ，あるいは光発電システムのフィールド稼動によるモジュールの問題点の抽出とモジュール製造プロセスへのフィードバックという大きなループを通し，システムとして効率の向上を図ることが今後の大きな課題である。

## 2. 低コスト接合形成技術の基礎研究

### 2.1 概 要

低コスト材料の開発と並行して製造プロセスの低コスト化を図るためその一環として接合形成プロセスの高速化，自動化を目的としたイオン打込み法の適用を検討した。このため，自社で開発された高出力マイクロ波イオン源を装備した簡易型イオン打込み装置の設計及び製作を行った。太陽電池の予備試作において $H^+$ イオンが太陽電池特性に悪影響を及ぼすとの結果を得たため，本試作装置には， $P^+$ イオンビームから $H^+$ イオンを分離する簡単な質量分離機能をもたせたが， $PH_3$ をソースガスとして加速電圧30kVのとき12mAを越える $P^+$ イオン電流が得られた。

試作装置を用いて作製した太陽電池は，自社設備の従来型高性能イオン打込み装置によるものと同等の出力特性を示し，試作装置が太陽電池用として充分使用可能であることが確認された。

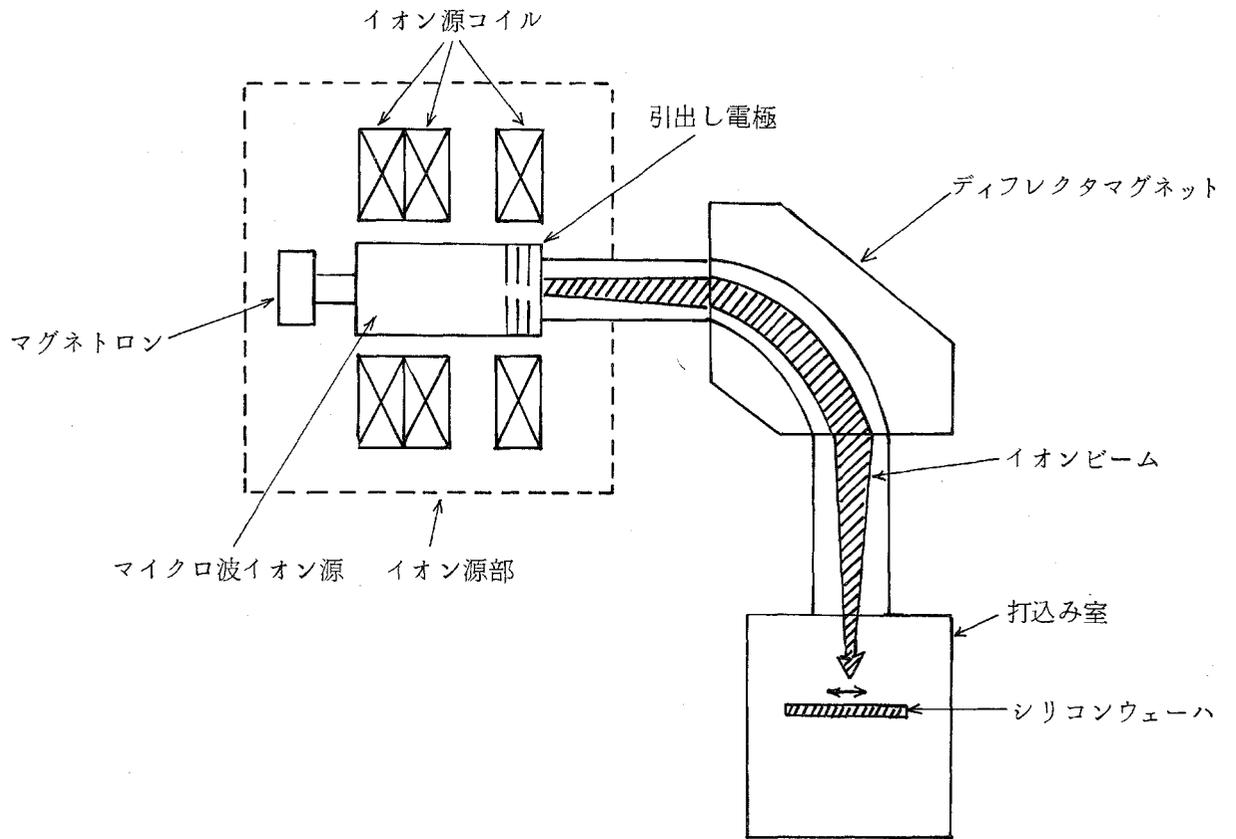
また，イオン打込み時の結晶損傷の回復法として電気炉アニールの代わりにレーザーアニールを用いる接合形成法を検討した。レーザー装置上の制約から太陽電池の面積は約 $0.5\text{ cm}^2$ と小さいが，電気炉アニールで作製した太陽電池並みの特性が得られた。

### 2.2 高速接合形成装置の試作

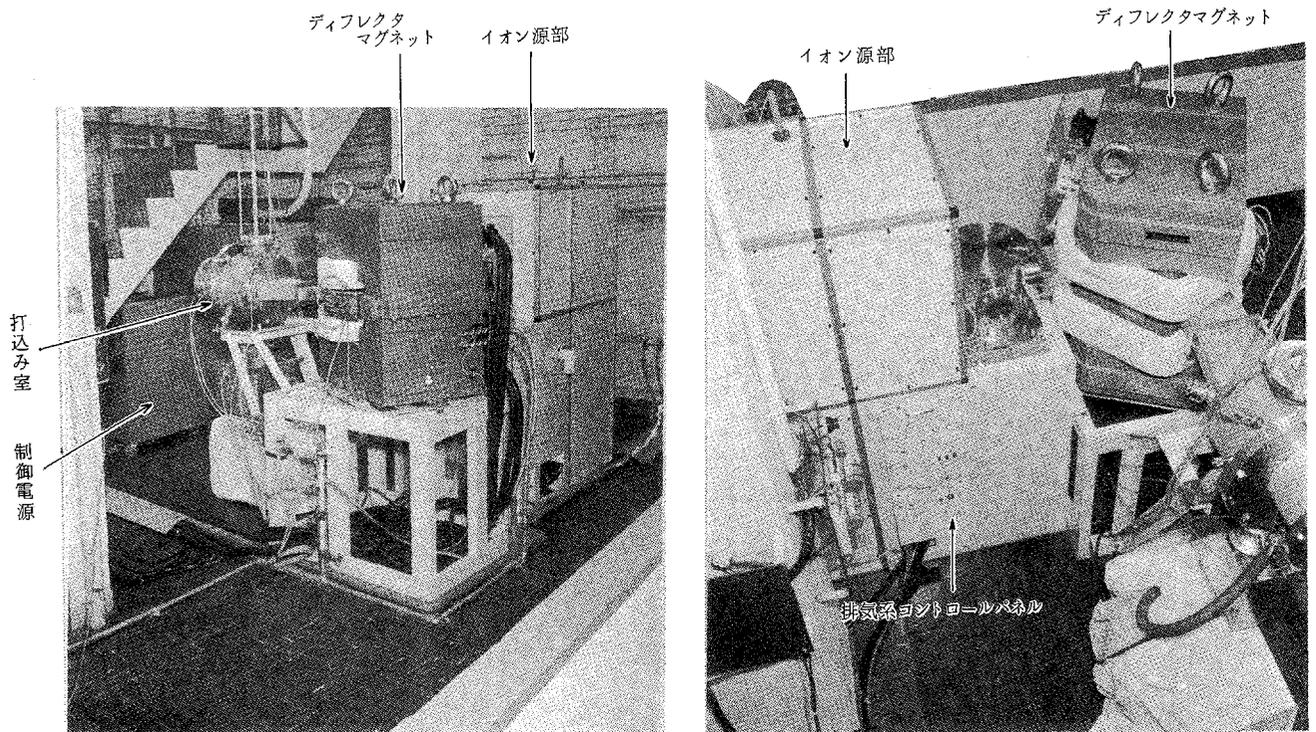
#### 2.2.1 試作装置の機能

試作装置の概略図を第2.2-1図に，写真を第2.2-2図に示す。本装置は，イオン源，ディフレクタマグネット，打込み室，排気系及びこれらの制御電源より構成されており，従来型イオン打込み装置に比べ，イオン源とディフレクタマグネット部に特徴がある。第2.2-1表に試作装置の仕様を示す。

イオン源は自社で開発したマイクロ波イオン源を使用しており，これは他のフィラメントを有するイオン源に比べ，大電流が得やすいことほかに，長寿命，ソースガス消費量が少ない等の特長を有する。本イオン源はマグネトロンで発生したマイクロ波（周波数2.54GHz）



第 2.2 - 1 図 高速接合形成装置（昭和 54 年度）の概略図



(a) 全体写真

(b) イオン源部とディフレクタマグネットを中心に見た写真

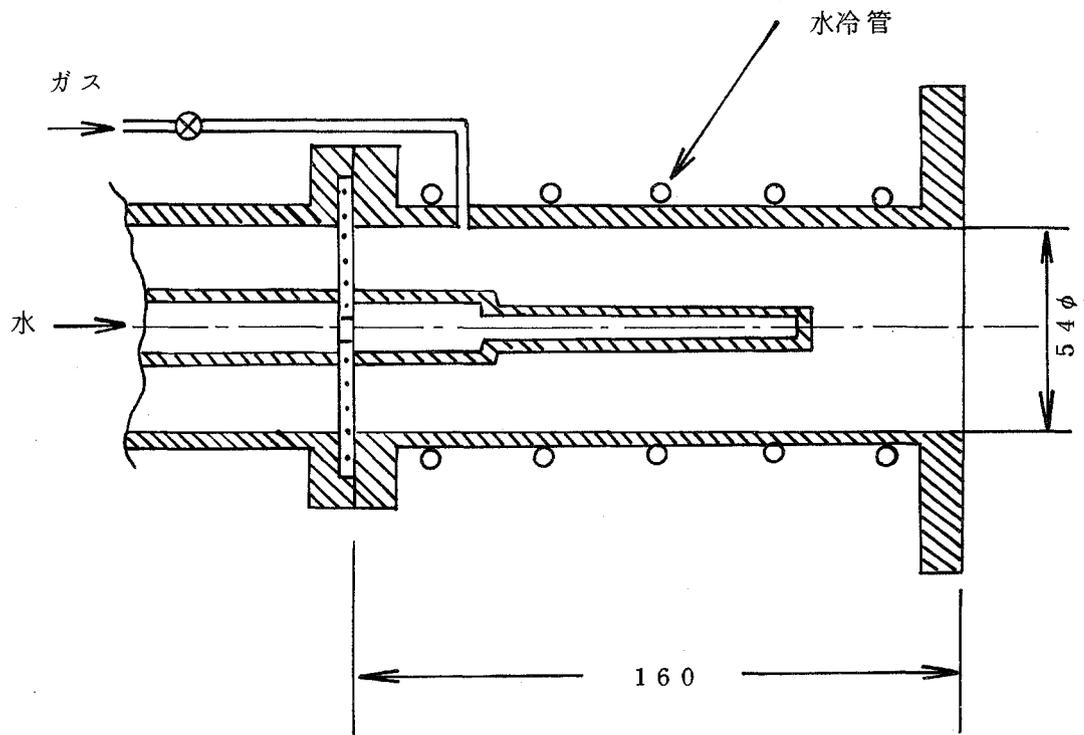
第 2.2 - 2 図 高速接合形成装置写真

とイオン源コイルによる磁場との相互作用により高密度フラズマを形成し、引出し電極系により最大100mAのイオンビームを取出す機能を有している。フラズマ室は第2-2-3図に示す同軸形フラズマ室であり、円形フラズマ室に比べ、フラズマ軸和イオン電流が2~3倍高くなり、したがって引出しイオン電流も高い。アルチアパターチャー電極(直径3mmφの小孔が計186個開孔した電極)を用いた時の両者の

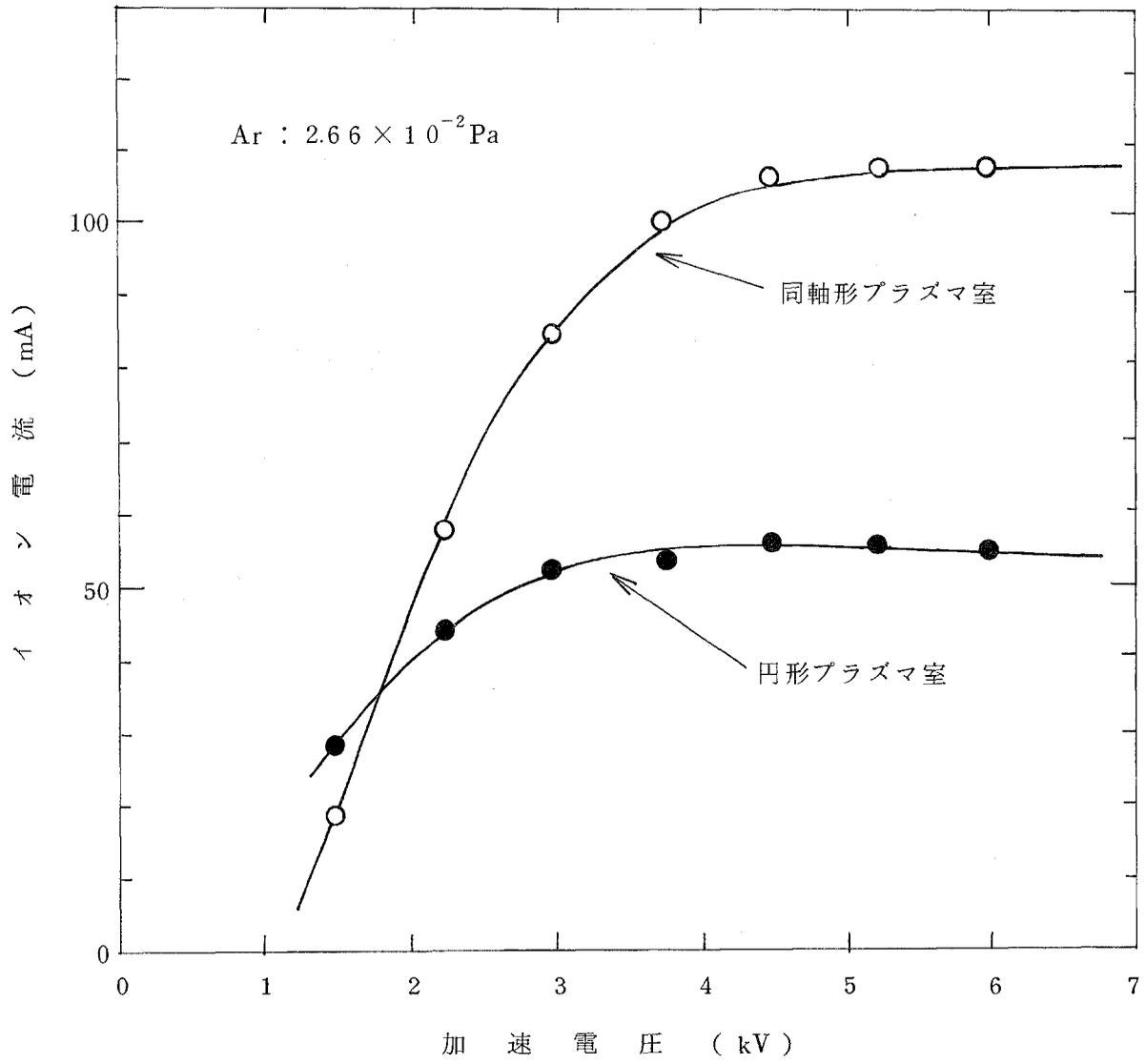
同軸形マイクロ波イオン源	
マイクロ波周波数 2.45 GHz 最大 2 kW 約 1 kG 最大 30 kV PH <sub>3</sub> 1.6~1.9×10 <sup>-3</sup> Pa	マイクロ波出力 磁場強度 加速電圧 使用ガス 動作圧力
マイクロ波フラズマ	
磁場半径 30 cm マイクロ波のgap 6.7 mm 6.2 kG 2.65° 90° 50 Hz 正弦波 約 1 kG ラミネーション	磁場半徑 入射角度 偏向角 磁場変調周波数 変調形状 変調磁場最大強度 構造
打込み室	
クエーハ支持 クエーハ1枚ずつ 水冷 エブリリクター	クエーハホルダー 駆動方式
排気系	
イオン源部 3200ℓ/s D. P. 350ℓ/s D. P. 1.33×10 <sup>-4</sup> Pa	打込み室 装置到達真空度

第2-2-1表 高速接合形成装置の仕様

イオン電流の比較を第 2.2-4 図に示す。ただし、ここでは Ar ガスを用いた場合の結果を示している。



第 2.2-3 図 同軸形プラズマ室 (単位 mm)



第2.2-4図 イオン電流の加速電圧依存性 (球形マルチアパーチャー使用)

実際の  $P^+$  打込みの場合にはソースガスとしてフォスフィン( $PH_3$ )を用い、イオンビームに混入する水素イオン、高速中性粒子及び重金属元素を除去するため、ディフレクタマグネットを用いて簡単な質量分離を行い、りんを含むイオン( $P^+$ ,  $PH^+$ ,  $PH_2^+$ ,  $PH_3^+$ )のみを選択する。本ディフレクタマグネットは、2.3.1項で後述する如く、イオン打込み太陽電池の予備試作において水素イオンがセル特性に悪影響を及ぼすとの結果を得たため設けたものである。ディフレクタは、半径30 cm、偏向角90°であり、斜め入出射による立体収束作用を持たせている。

このディフレクタマグネットに小振幅の交流磁場変調を重畳することにより、打込み室のSi基板上に照射されるイオンビームを水平横方向に走査し、一軸方向で均一なイオンビームをうることができる。交流磁場変調の周期は50 Hz、その形状は正弦波である。このためディフレクタマグネットは、正弦波変調が有効に行えるようにラミネーション構造とした。イオン打込みされるSi基板はイオンビームの走査方向と垂直な方向に機械的に駆動し、基板全面に一樣なイオン打込みを行う。従来装置では、イオンビームの静電走査とウェーハの一軸駆動、あるいは、固定イオンビームとウェーハの二次元駆動の組み合わせによりイオン打込みを行っている。よく知られているように、イオンビーム輸送系中では、ビームと残留ガスあるいは装置内壁との衝突で生成した二次電子がビーム内に取り込まれ、これがビーム自身の空間電荷を中和してビームの発散を防いでいる。このような系に電圧印加された電極を持ち込んだ場合、二次電子は電極に吸収され、イオンビームの空間電荷中和効果が失われ、ビームは発散する。この空間電荷による発散は、30 kV加速電圧時で1 mA以上のイオンビームに対し起る。したがって、試作装置の如き10 mAを越える大電流イオン打込みの場合、静電走査によりビーム走査を有効に行うことは困難である。

またウェーハの二次元駆動は多数枚ウェーハ処理に適さず、従来装置では $5 \times 10^{15} P^+ cm^{-2}$  打込みの場合3インチφウェーハでたかだか200枚/h前後の処理能力しかない。他方、試作装置の磁場変調方

式は静電走査の欠点を克服し，かつ多数枚ウェーハ処理の可能性を有するものであり，55年度計画予定の4インチφウェーハ240枚/h以上のイオン打込みに最適であると考えられる。

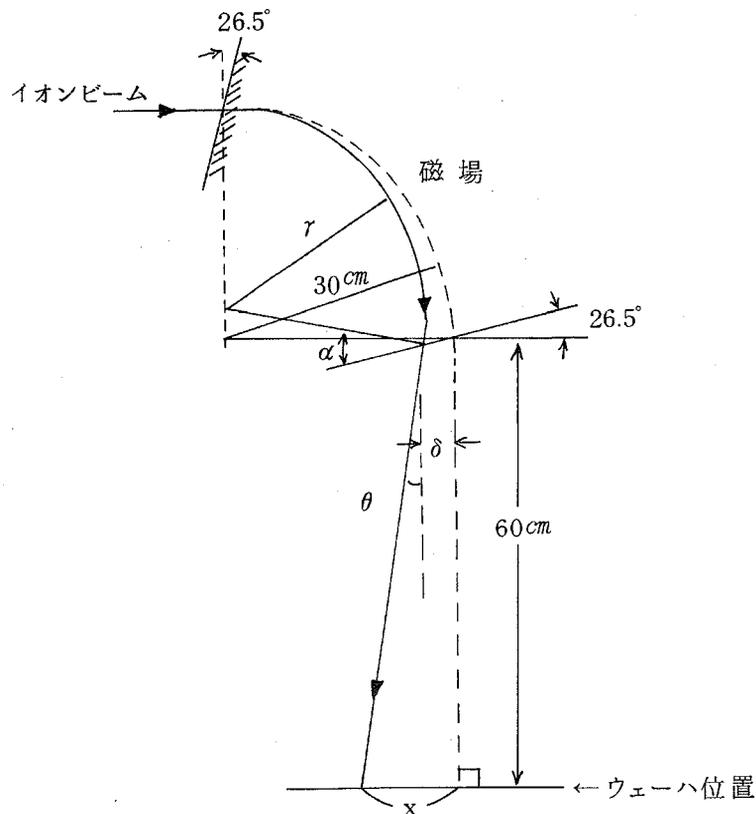
本年度は，大電流イオン打込みによる太陽電池の高速接合形成の技術的可能性を検討し，実用化装置設計に必要なデータの集積を目的としているため，打込み室の機構はできるだけ簡略化し，基板への打込みも1回に1枚ずつ半自動操作により処理する方式とした。

## 2.2.2 試作装置の性能計算

高速接合形成装置を設計するに当たり，(1)打込み量のバラツキ，(2) $H^+$ ， $H_2^+$ ビームの混入(3)打込み時のウェーハの温度上昇，(4)打込み処理時間等の検討を行ったが，ここで，その予備検討に基づき設計した試作装置の前記(1)～(4)の性能に関する計算結果を記す。

### (1) 正弦波磁場変調に基づく打込み量のバラツキ

ディフレクタマグネットにより曲げられるイオンビームの軌跡を第2.2-5図に示す。同図で，ビーム中心のウェーハ位置中心か



第2.2-5図 磁場変調時ディフレクタマグネットにより曲げられるイオンビームの軌道平面図

らの距離  $x$  (cm) は次式で表わされる。

$$x = \left\{ 60 - 8(r) \cdot \tan\left(\frac{26.5}{90} \times \frac{\pi}{2}\right) \right\} \tan\theta + \delta(r) \quad (2.2-1)$$

ただし

$$\delta(r) = 30 - r \cdot \cos\theta \quad (2.2-2)$$

$$\theta = \alpha - \frac{26.5}{90} \times \frac{\pi}{2} \quad (2.2-3)$$

$$\alpha = \sin^{-1}\left(\frac{44.957 - r}{r} \times 0.89493\right) \quad (2.2-4)$$

一方、磁場  $B$  は次式の如く、時間  $t$  の関数である。

$$\begin{aligned} B &= B_0 \left(1 + \frac{B'}{B_0} \sin \omega t\right) \\ &= B_0 (1 + a_0 \sin \omega t), \quad a_0 = \frac{B'}{B_0} \end{aligned} \quad (2.2-5)$$

ここで  $a_0$  は、手動により電源部のつまみにて可変できる量である。

磁場半径  $r$  は次式で与えられる。

$$r = \frac{r_0}{1 + a_0 \sin \omega t}, \quad r_0 = 30 \text{ cm} \quad (2.2-6)$$

したがって、 $\omega t$  と共に  $r$  が変化し、これに基づいて  $\delta(r)$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  が決まり、式(2.2-1)から、ウェーハ位置におけるビーム中心の刻々の位置が決まる。

第2.2-6図に、 $a_0 = 0.1$  ( $\pm 10\%$ の変調)のときの  $x$  と  $\omega t$  の関係を示す。

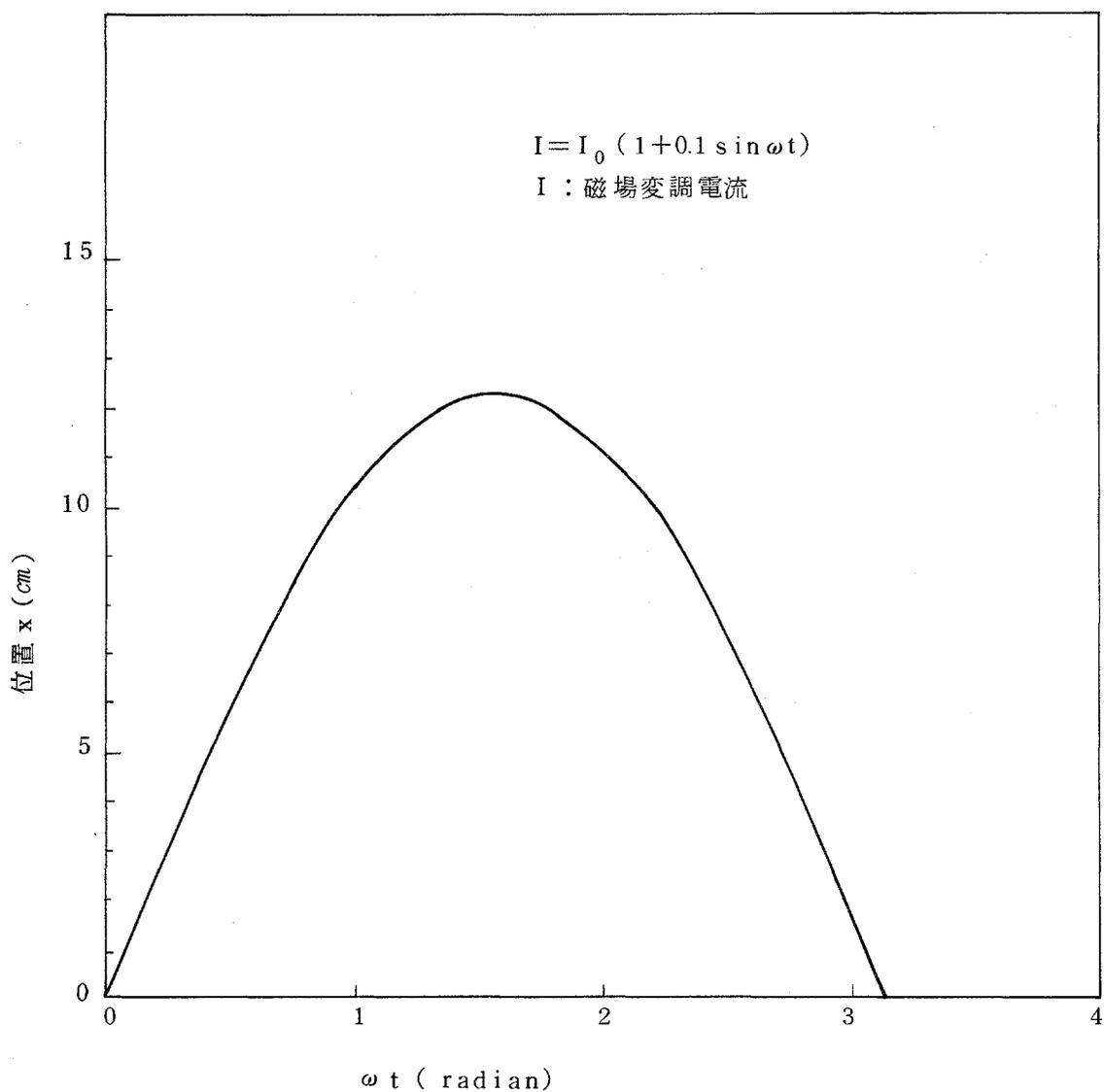
この図から主磁場 ( $B_0$ ) の  $\pm 10\%$  の磁場変調で、ビームは左右に  $2.4 \text{ cm}$  振れることがわかる。打込みエネルギー  $30 \text{ keV}$  で  $P^+$  打込みの時、 $B_0 = 4.62 \text{ kG}$ ,  $B' = 0.1 \times B_0 = 0.462 \text{ kG}$  である。なお、試作装置のマグネットは、 $4.62 \text{ kG}$  の  $B_0$  に対し、 $\pm 20\%$  の変調まで可能である。

第2.2-5図で  $x$  が  $\omega t$  に対し直線に変化すれば、ウェーハ面内で打込み量は一定になる。直線からのずれによりウェーハ左右端と中心部で打込み量のバラツキが生ずる。このバラツキは、ビームの

ウェーハ滞在時間の差に起因する。

バラツキ  $\eta$  は

$$\eta = \frac{\text{ウェーハ端での打込み量}}{\text{ウェーハ中心での打込み量}} = \frac{\omega t \Big|_{x=1.5\text{cm}}^{x=8.5\text{cm}}}{2 \times \omega t \Big|_{x=0}^{x=3.5\text{cm}}} = \frac{0.77 - 0.13}{2 \times 0.29} = 1.1 \quad (2.2-7)$$



第 2.2 - 6 図  $a_0 = 0.1$  ( $\pm 10\%$  の磁場変調) のとき, 図 2.2 - 5 のウェーハ位置におけるビーム中心の位置変化 (式 (2.2 - 1) に基づく)

となる。ただし，ウェーハは4インチ(102mm)φとし，ビーム径は70mmとした。式(2.2-7)より，口径70mmのビームで4インチウェーハへイオン打込みを行う場合，最大最小の差10%，すなわち±5%の打込み量のバラツキが生ずることが予測できる。

(2)  $H^+$ ,  $H_2^+$  ビームの混入

$P^+$  を含むイオンビーム ( $P^+$ ,  $PH^+$ ,  $PH_2^+$ ,  $PH_3^+$ ) を打込んでいる際の  $H^+$ ,  $H_2^+$  ビームの軌道を考える。打込み室において質量分離された  $H^+$ ,  $H_2^+$  ビームがウェーハに入るか否かは， $P^+$  の磁場半径が最大となる時の  $H^+$ ,  $H_2^+$  ビームの軌道から知ることができる。

関係式

$$\frac{m}{e} = K \frac{r^2 B^2}{V} \quad (2.2-8)$$

K：定数，V：加速電圧，r：磁場半径，B：磁場強度

から， $P^+$  ( $\frac{m}{e} = 31$ ) を左右に振って打込んでいるときの r を  $r_p$  とすると， $H_2^+$  の磁場半径  $r_{H_2}$  は，

$$r_{H_2} = \sqrt{\frac{2}{31}} r_p \quad (2.2-9)$$

で表わされる。±10%の磁場変調に対し  $r_p = 29 \sim 31 \text{ cm}$  となるから，(2.3-9)式より， $r_{H_2} = 7.36 \sim 8.46 \text{ cm}$  となり， $H^+$ ,  $H_2^+$  ビームは分析管内壁に当り，ウェーハへの混入はない。

(3) 打込み時のウェーハの温度上昇

本計算では，イオンビーム形状70mmφ，ビームエネルギー30keV，打込み量  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，磁場変調±10%とした。ウェーハへの平均入射パワーQは，70mmφのビーム形状内でイオン電流分布は一樣として，

$$Q = \frac{I \times V}{2.4 \times 7} = \frac{30 \times I (\text{mA})}{2.4 \times 7} \quad (\text{W/cm}^2) \quad (2.2-10)$$

で表わされ，ウェーハの温度上昇は次式から求められる。

$$d c \rho \frac{d T_w}{d t} = Q - \frac{2 \epsilon_s \epsilon_w}{\epsilon_s + \epsilon_w - \epsilon_s \epsilon_w} \delta (T_w^4 - T_s^4) \quad (2.2-11)$$

- $d$  : ウェーハの厚さ                       $\epsilon_s$  : 周囲構造物の emissivity  
 $c$  : ウェーハの比熱                       $\epsilon_w$  : ウェーハの emissivity  
 $\rho$  : ウェーハの密度                       $T_s$  : 周囲構造物の温度 (=室温)  
 $\delta$  : Stefan-Boltzmann 定数       $T_w$  : ウェーハの温度

式(2.3-10)と式(2.3-11)より打込み完了時の温度が求まる。なお、式(2.3-11)を計算するに当りウェーハ単位面積部分のビーム内滞在時間が知られねばならない。この時間  $t$  は

$$t = \frac{eD}{i} \quad (2.2-12)$$

$$i : \text{平均電流密度} = \frac{I(\text{mA}) \times 10^{-3}}{24 \times 7} \quad (\text{A/cm}^2)$$

$$D : \text{打込み量} (\text{個} / \text{cm}^{-2})$$

$$e : \text{電子の電荷}$$

となる。

計算結果によればウェーハの一回駆動で打込みを完了させたときのウェーハの温度上昇は打込み電流 10 mA から 100 mA の範囲内で、ほぼ一定値 350~360°C を示す。打込み電流に依存しない理由は次のように考えられる。打込み量が少ないためウェーハの温度上昇は少なく、したがって式(2.3-11)において輻射の項を省略できる。このとき

$$d c \rho \frac{d T_w}{d t} = Q = \frac{I V}{S} \quad (2.2-13)$$

$$T_w = \frac{1}{d c \rho} \int \frac{I V}{S} d t = \frac{V}{d c \rho} \int \frac{I d t}{S} \quad (2.2-14)$$

となり、打込み量一定の条件があれば、

$$T_w = \frac{V}{d c \rho} \times \text{const.} \quad (2.2-15)$$

である。したがって  $T_w$  は打込み電流に関係なく一定となる。

(4) 打込み処理時間

熱計算，打込み量，ウェーハ送り速度の計算においてはウェーハ内の一点のビーム内滞在時間  $t$  が使われる。 $t$  は式 (2.3-12) で与えられ，ウェーハサイズに関係しない量である。

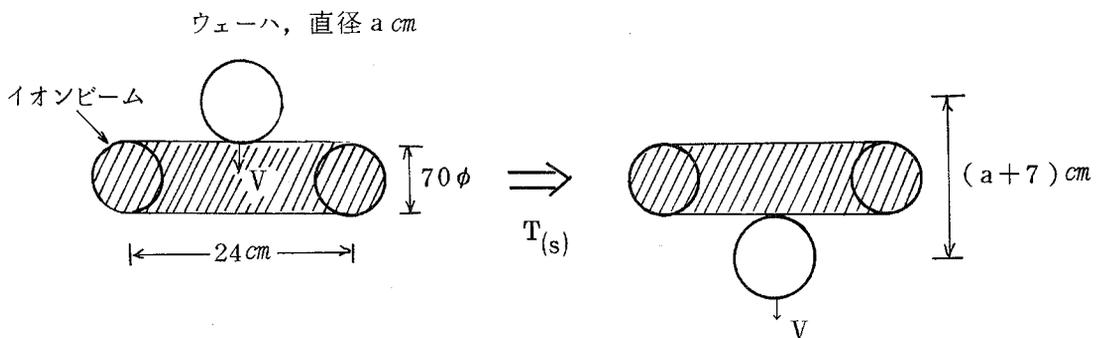
まず，ウェーハ1枚についての全打込み時間  $T$  を求める。 $T$  は，第2.2-7図において，ウェーハの下端がビームに当りはじめ，上端がビームを抜け出るまでの時間である。ウェーハ送り速度  $V$  (cm/s) は式 (2.2-12) ビーム内滞在時間  $t$  を用いて表わされるから

$$V = \frac{7 \text{ (cm)}}{t} = \frac{7 \cdot i}{e \cdot D} \quad (2.2-16)$$

となり， $T$  は次式で求められる。

$$T = \frac{a+7}{V} = \frac{(a+7)eD}{7i} \quad (2.2-17)$$

$I = 10 \text{ mA}$  のとき  $i = 0.05 \text{ mA/cm}^2$  となり，3インチウェーハ ( $a = 7.6 \text{ cm}$ )，打込み量  $D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  に対し， $T = 33$  秒となる。



第2.2-7図 イオンビーム形状とウェーハ駆動の関係

本年度は， $V$ を固定し，ビーム電流（ $I$ ）とウェーハ駆動回数とを適当に選んで所望の打込み量の打込みを行う。したがって， $V = 1 \text{ cm/s}$ とすれば， $I = 10 \text{ mA}$ のとき1回のウェーハ駆動で $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の打込み量（3インチウェーハ）となり， $D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の打込みを行うには， $I = 8.3 \text{ mA}$ とし，3回の打込みが必要である。

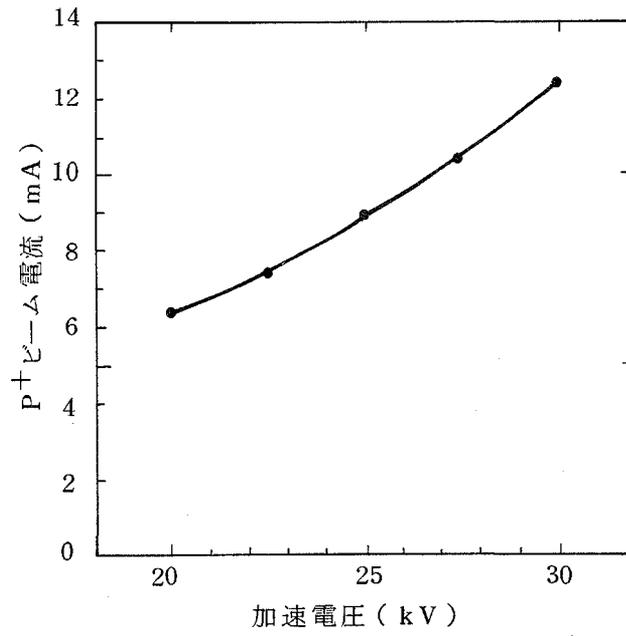
55年度目標の4インチウェーハ240枚/h以上の処理能力とするために必要な最低のイオン電流は，第2.2-7図でウェーハが連続してビームの中を通過する場合であり，式（2.2-17）で $a + 7$ を $a$ とし $a = 10.2 \text{ cm}$ ， $T = 15 \text{ 秒}$ ， $D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を用いて計算すれば $i = 7.7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となり， $I = 13 \text{ mA}$ が得られる。

### 2.2.3 イオンビーム引出し特性と打込み特性

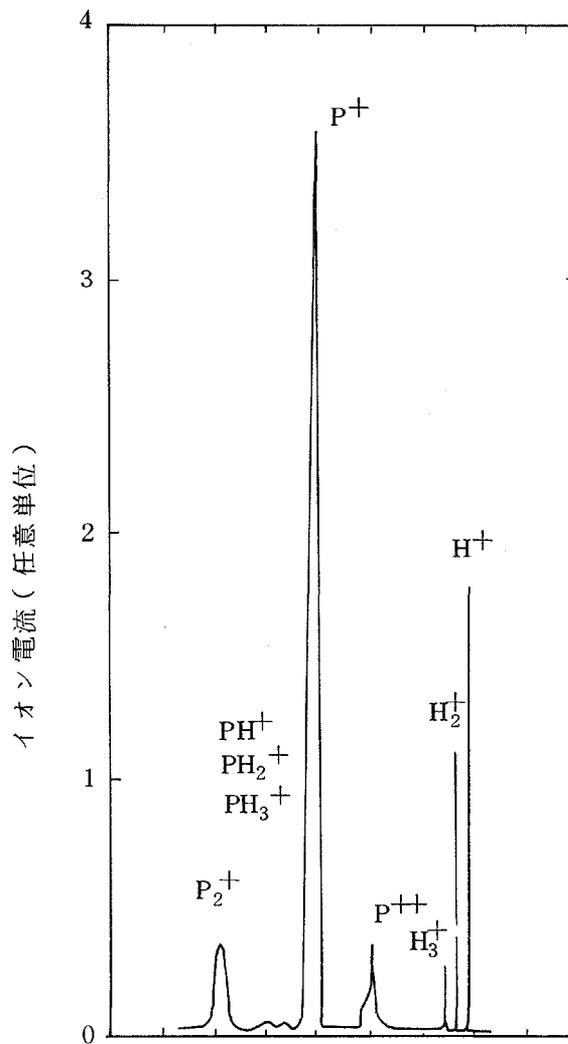
試作装置での，シリコンウェーハ位置におけるビーム電流の測定結果を第2.2-8図に示す。測定は，シリコンウェーハ位置の後部に設置しているファラデーカップにより行った。加速電圧30kV（打込みエネルギーとして30keV）で当初の目標値10mAを越える12mA以上の値が得られており，この時の引出し全イオン電流は約30mAであった。なお，これらの測定値はイオン源部の引き出し電極が $2 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ のスリット状の時のものであり，マルチスリットあるいはマルチアパーチャー電極に変更すれば，更に大きなイオン電流をうることも期待される。

イオンビームのスペクトルは第2.2-9図となり， $P^+$ のほか， $H^+$ ， $P_2^+$ ， $P_3^+$ などが観測されているが，実際にウェーハに照射されるのは $P^+$ と $P^+$ スペクトルの裾に見える $PH^+$ ， $PH_2^+$ 及び $PH_3^+$ である。 $PH^+$ ， $PH_2^+$ ， $PH_3^+$ の量は，試作装置と類似のマイクロ波イオン源を有する自社装置で得られたイオンビームのスペクトルを参照すれば， $PH^+/P^+ = 0.11$ ， $PH_2^+/P^+ = 0.06$ ， $PH_3^+/P^+ = 0.04$ である。したがって， $PH^+$ ， $PH_2^+$ 及び $PH_3^+$ が $P^+$ と共に打込まれた時生ずるプロトンの太陽電池特性に及ぼす影響はほとんど無視してよいと考えられる。

イオン打込み後， $N_2$ 中で $850^\circ\text{C}$ 30分間の電気炉アニールを行っ



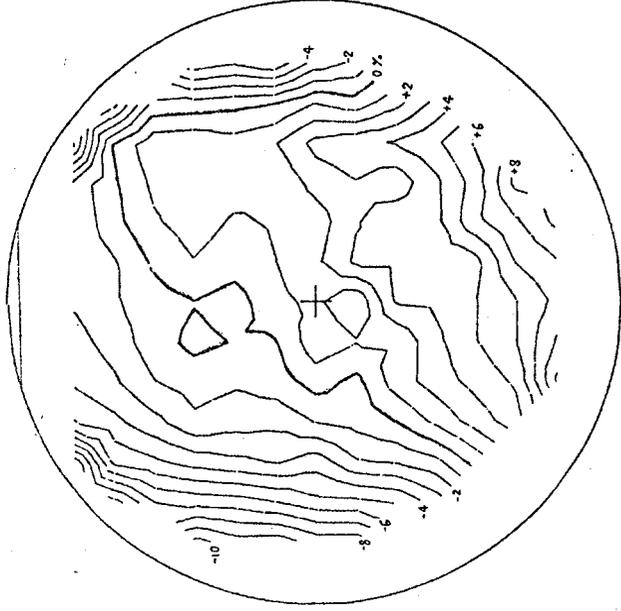
第 2.2-8 図 シリコンウェーハ位置におけるビーム電流と加速電圧の関係



第 2.2-9 図 イオンビームのスペクトル (ソースガス: PH<sub>3</sub>)

26kV  
IB-01 (ドット量:  $4.1 \times 10^5 \text{dot}$ , AC抵抗率: 20A)

AV = D. JENSEN'S COMPASS  
 SWL = D. JENSEN'S COMPASS  
 MIN. = D. JENSEN'S COMPASS  
 MAX. = D. JENSEN'S COMPASS



GP ROLL PAPER

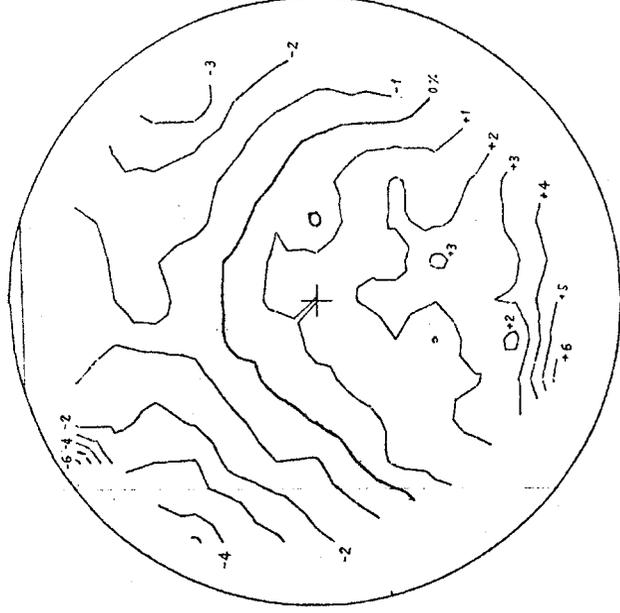
PLOTTER PRINTER

GP ROLL PAPER

PLOTTER PRINTER

IB-03 (ドット量:  $4.9 \times 10^5 \text{dot}$ , AC抵抗率: 35A)

AV = D. JENSEN'S COMPASS  
 SWL = D. JENSEN'S COMPASS  
 MIN. = D. JENSEN'S COMPASS  
 MAX. = D. JENSEN'S COMPASS



GP ROLL PAPER

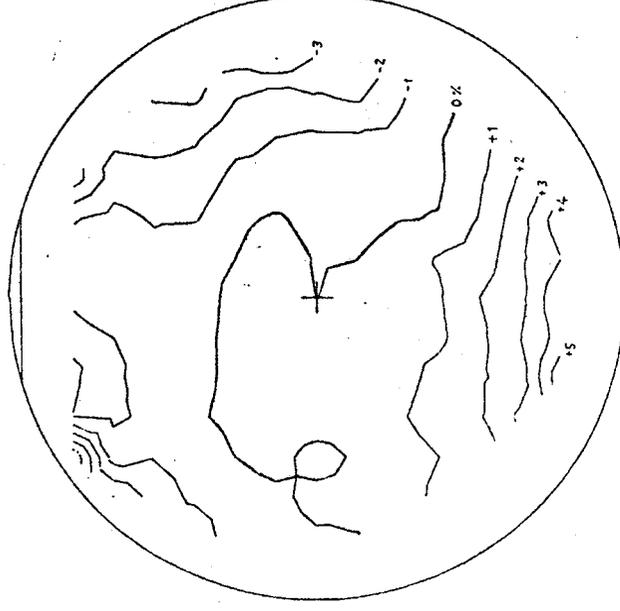
PLOTTER PRINTER

GP ROLL PAPER

PLOTTER PRINTER

IB-5 (ドット量:  $5.0 \times 10^5 \text{dot}$ , AC抵抗率: 40A)

AV = D. JENSEN'S COMPASS  
 SWL = D. JENSEN'S COMPASS  
 MIN. = D. JENSEN'S COMPASS  
 MAX. = D. JENSEN'S COMPASS



PLOTTER PRINTER

GP ROLL PAPER

PLOTTER PRINTER

GP ROLL PAPER

IB-07 (ドット量:  $5.2 \times 10^5 \text{dot}$ , AC抵抗率: 50A)

AV = D. JENSEN'S COMPASS  
 SWL = D. JENSEN'S COMPASS  
 MIN. = D. JENSEN'S COMPASS  
 MAX. = D. JENSEN'S COMPASS



PLOTTER PRINTER

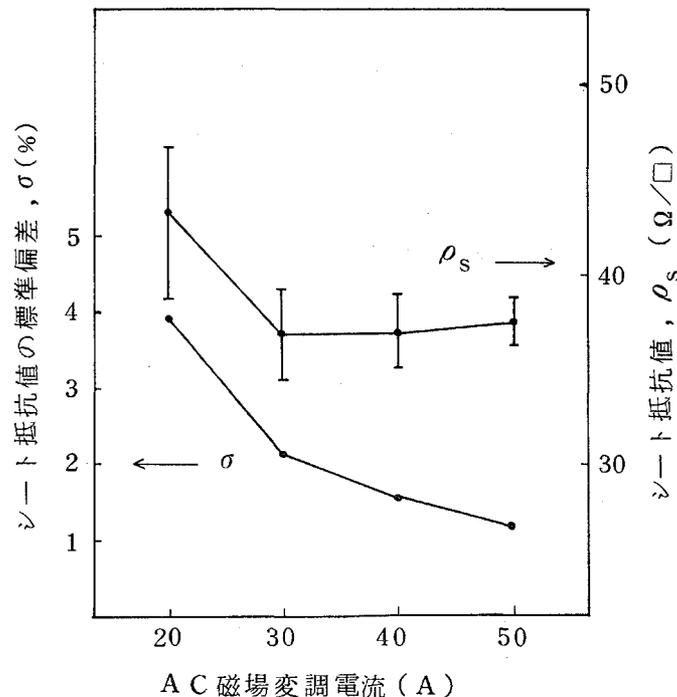
GP ROLL PAPER

PLOTTER PRINTER

GP ROLL PAPER

第2.2-10図 打込み層のシート抵抗値分布

たウェーハの打込み層のシート抵抗値 ( $\rho_s$ ) 分布を第 2.2-10 図に示す。この図は、自社開発の自動四探針測定装置により 5 mm ピッチで約 150 点の測定結果を等高線表示させたものである。図中、太い線が平均値、数字は平均値からのずれを百分率表示したものである。同時に得られたシート抵抗値の分散と標準偏差値 ( $\sigma$ ) を第 2.2-11 図に示す。ここで、パラメータの交流磁場変調電流はビーム走査幅に比例し、電流値 40 A のときで、ビーム (直径約 70 mm  $\phi$ ) 中心の振れは約 20 cm である。シート抵抗値のばらつきは、交流磁場変調電流 50 A のとき、最も小さく、標準偏差値 ( $\sigma$ ) で 1.2 % である。なお、従来のイオン打込み装置においては  $\sigma = 0.7 \sim 1.5 \%$  が得られているから、少なくとも、シート抵抗値の均一性に関しては、試作装置は従来装置並みの性能をもっているといえる。



第 2.2-11 図 イオン打込み時の AC 磁場変調電流と打込み層のシート抵抗値のウェーハ面内分散及び標準偏差の関係

## 2.3 イオン打込み太陽電池の試作

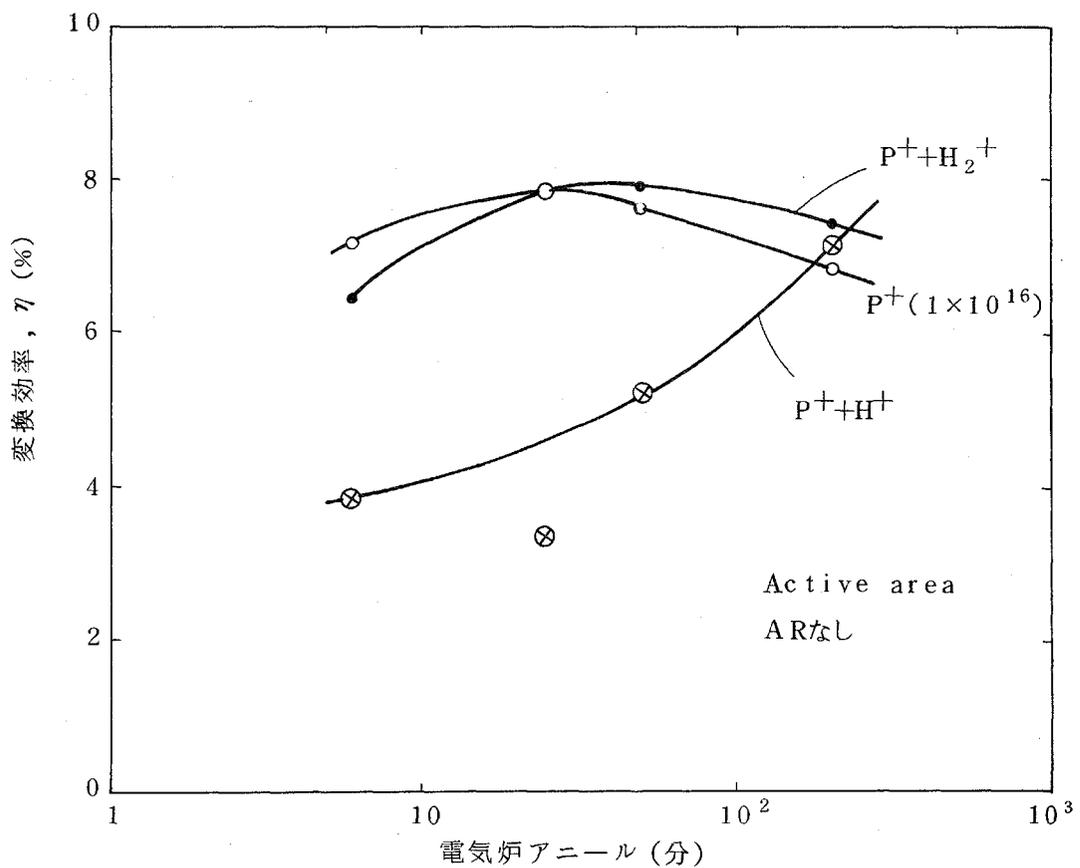
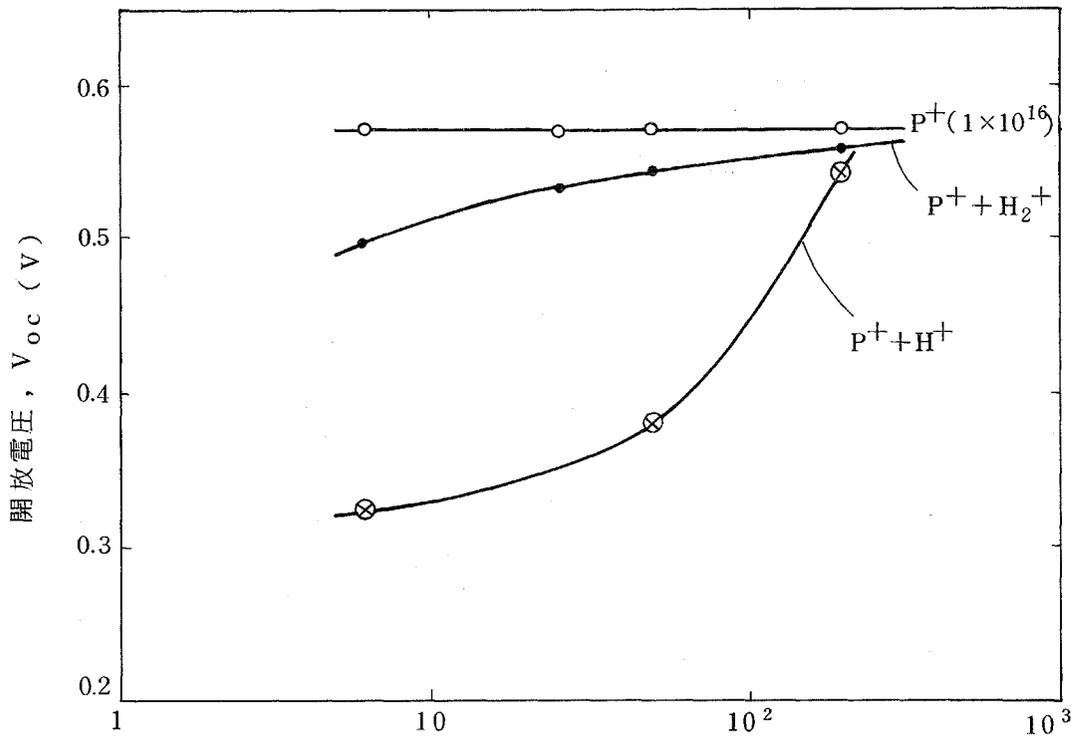
### 2.3.1 予備検討

$P^+$ をイオン打込みするためにソースガスとして $PH_3$ を使用するときには、第2.2-9図に示したようにイオンビームは $P^+$ のほかにも $H^+$ 、 $H_2^+$ 等を含むため、もしマスアナライザを装備しないと、これら $P^+$ 以外のイオンが同時に打込まれる。この効果を予見するため、現有（自社装置）のイオン打込み装置を用い $P^+$ と $P^+$ 以外のイオンとの二重打込みを行い太陽電池を作製し、 $P^+$ 以外のイオンのセル特性に及ぼす影響を調べた。打込みエネルギーは33 keV、打込み量は $P^+$ について $1 \times 10^{16} cm^{-2}$ （Aグループ）、 $5 \times 10^{15}$ 及び $1 \times 10^{15} cm^{-2}$ （Bグループ）の3種類とし、 $P^+$ 以外のイオンの打込み量は $P^+$ と同じ量とした。イオン打込み後 $N_2$ 雰囲気中850°Cで5、25、50、200分の電気炉アニールを行い、このあとの電極形成は拡散型太陽電池と同じく裏面にAlアロイ電極、表面にTi/Ag電極を設けた。

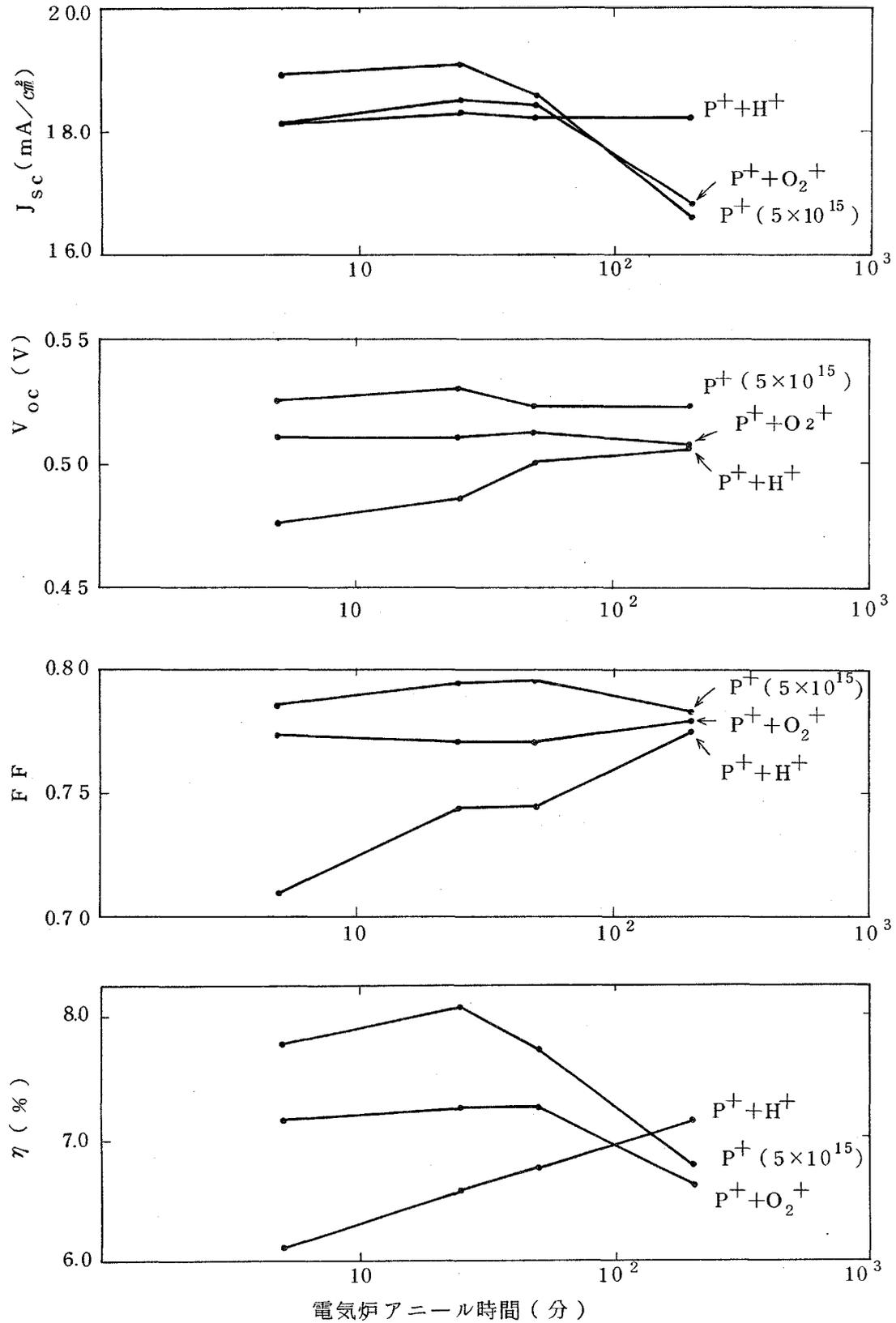
なお、Aグループは比抵抗 $0.3 \Omega \cdot cm$ 、Bグループは $10 \Omega \cdot cm$ のp型Siを用いており、グループ間のセル特性を比較する場合、注意を要する。

Aグループのセル特性を第2.3-1図に示す。 $(P^+ + H_2^+)$ 二重打込みセルは、 $P^+$ 単独打込みセルとほぼ同じ特性、すなわち、反射防止膜なしで変換効率8%を示しているが、 $(P^+ + H^+)$ 二重打込みセルでは、変換効率は電気炉アニール時間と共に良くなり、アニール時間25分で5%、200分で8%となっている。第2.3-1図によれば、変換効率の等温アニール特性を決めている主たる因子は開放電圧( $V_{oc}$ )である。 $V_{oc}$ は接合特性を反映しており、 $V_{oc}$ がアニール時間と共に増大するのは接合特性の改善を意味する。

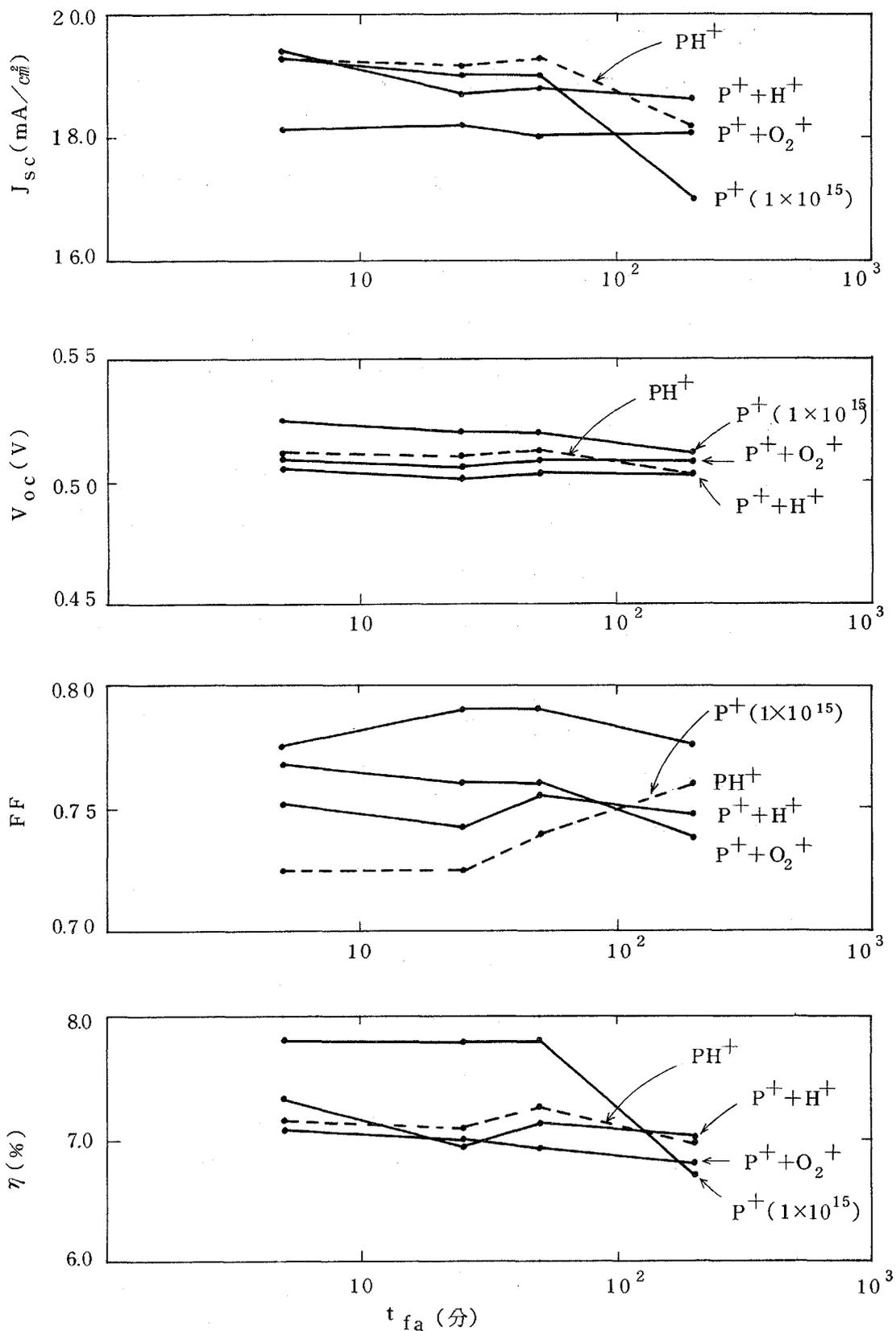
$H^+$ 打込みの効果は第2.3-2図及び第2.3-3図に示すBグループのセル特性にも表われており、第2.3-1図～第2.3-3図を比較して見れば、 $H^+$ のドーズ量が大きいほど、5分、25分間程度の短時間アニール後のセル特性（特に $V_{oc}$ 、 $\eta$ ）が悪いことがわかる。33 keVイオン打込み時のイオン投影飛程( $R_p$ )は $P^+$ 、 $H^+$ について $400 \text{ \AA}$ 、 $4400 \text{ \AA}$  ( $\Delta R_p$ は $130 \text{ \AA}$ 、 $800 \text{ \AA}$ )であり、 $H^+$ は基板深く、広い



第 2.3 - 1 図 従来型イオン打込み装置を用いて作製した太陽電池  
 の特性 (打込み量:  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )  
 基板抵抗:  $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ , 反射防止膜なし



第 2.3-2 図 従来型イオン打込み装置を用いて  
 作製した太陽電池の特性 (打込み量:  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )  
 基板抵抗:  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , 反射防止膜なし



第 2.3-3 図 従来型イオン打込み装置を用いて作製した  
 太陽電池の特性 (打込み量:  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )  
 基板抵抗:  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , 反射防止膜なし

領域に結晶損傷をもたらす。しかもイオン投影飛程  $4400\text{\AA}$  は  $850\text{ }^\circ\text{C}$  のアニール後の接合深さに近い値であり、接合特性に及ぼす悪影響が大きいことは容易に予想しうる。この  $\text{H}^+$  打込みの結晶損傷の回復に長時間を要するのはアニール温度が  $850\text{ }^\circ\text{C}$  と比較的低温であるためかもしれない。

$\text{PH}^+$  打込みの効果は、打込み量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で  $\text{PH}^+$  単独打込みを行うことにより調べられた。第 2.3-2 図に示すセル特性の  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  のうち、最も測定精度があり接合特性を直接反映している量  $V_{oc}$  に注目すれば、 $\text{PH}^+$  打込みセルは、 $\text{P}^+$  打込みセルと  $(\text{P}^+ + \text{H}^+)$  打込みセルの間の特性値を示しており、このことは打込み直後の水素分布が異なっていることから説明できると思われる。すなわち、上述の如く、二重打込み後の  $\text{H}^+$  が接合近傍に分布しているのに対し、 $\text{PH}^+$  は  $\text{P}$  とほぼ同じ分布をしているため接合性に対する影響が小さいと考えられる。

$\text{O}_2^+$  打込みの効果は、第 2.3-2 図と、第 2.3-3 図に示すように、 $\text{H}^+$  打込みの場合と異なり打込み量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  と  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  で大きな差はない。その上、特に  $V_{oc}$  はアニール時間 5 分と 200 分に変化していない。酸素打込みは、酸化膜を通してイオン打込みを行う場合のロックオン効果に関して既に研究がなされており、打込みエネルギー  $25 \text{ keV}$ 、酸素打込み量  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  では、 $\text{N}_2$  中、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$  30 分間のアニール後完全転位ループ形成が、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  以上の打込み量では打込み層が多結晶状の破壊領域となることが観測されている。 $850\text{ }^\circ\text{C}$  のアニールでもマクロな結晶欠陥が形成しているであろうことは容易に推測され、いったん形成すればアニール時間を増大しても容易に消滅しないであろう。したがって、 $V_{oc}$ 、すなわち接合特性はアニール時間に依存しないと思われる。打込み量  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (第 2.3-2 図) の時、 $\text{O}_2^+$  打込みセルが  $\text{H}^+$  打込みセルに比べ短時間アニール後良い特性を示しているのは、 $\text{H}^+$  と  $\text{O}_2^+$  のイオン飛程距離の差によるもので、 $\text{O}_2^+$  打込みの効果は表面層に限られるためであると考えられる。

以上の実験結果を基に，前節 2.2 において述べたように，高速接合形成装置には，簡易型マスセパレータを装備することとした。

本項における実験結果のうち  $P^+$  単独打込みに注目すれば，セル特性の打込み量依存性及びアニール時間依存性について議論可能である。ドーズ量依存性は 2.3.2 項で詳述し，ここでは，アニール時間について議論したい。

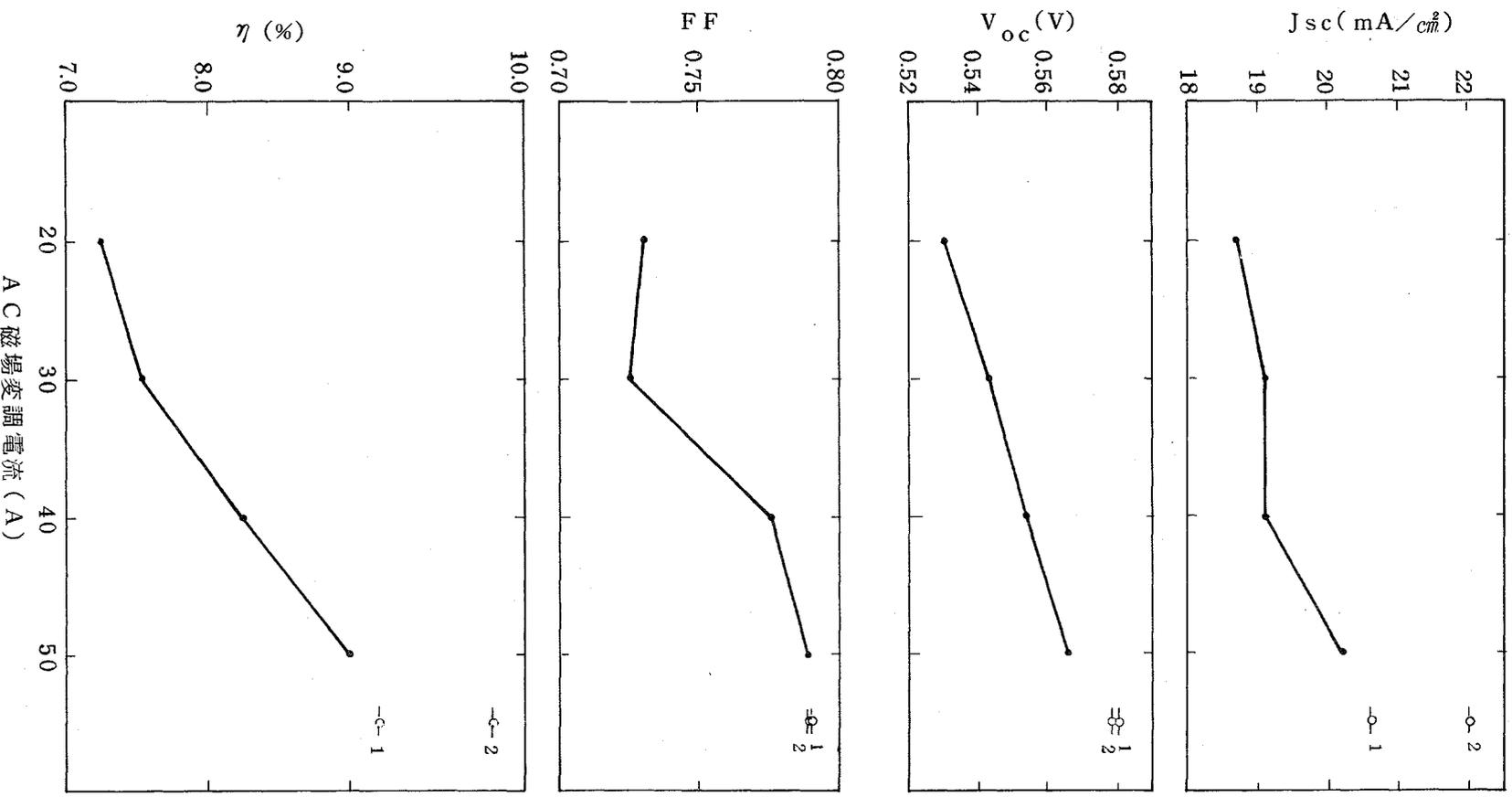
アニール時間変化に対し，セル特性のうち  $V_{oc}$  と  $FF$  の特性変化は小さいが， $J_{sc}$  は 50 分と 200 分間で大きく変化する。これは，アニール時間 5 分，50 分，200 分に対する接合深さが  $0.35\mu m$ ， $0.45\mu m$ ， $0.9\mu m$  (打込み量  $1 \times 10^{16} cm^{-2}$  のとき) であることから説明される。すなわち，200 分アニール後の接合深さが 5 分，50 分に比べ大きいため，表面部での光生成電流が小さく  $J_{sc}$  が低くなっている。

なお，第 2.3-1 図～第 2.3-3 図から変換効率最大値を与えるアニール時間は，打込み量  $1 \times 10^{15} cm^{-2}$  に対し，5～50 分，打込み量  $5 \times 10^{15} cm^{-2}$ ， $1 \times 10^{16} cm^{-2}$  に対し 25 分であることがわかる。

### 2.3.2 太陽電池の試作

試作装置を用い，比抵抗  $1 \Omega \cdot cm$  の 3 インチ  $\phi$ ， $p$ -型  $Si$  に打込みエネルギー 25 keV で打込み量  $5 \times 10^{15} cm^{-2}$  の  $P^+$  イオン打込みを行った。850 °C で 30 分間の電気炉アニール後，電極を形成し作製した太陽電池の出力特性を交流磁場変調電流の関数として第 2.3-4 図に示す。磁場変調電流が大きいほど，すなわち，ビーム走査幅が大きいほど特性が良い。特に，開放電圧 ( $V_{oc}$ ) と曲線因子 ( $FF$ ) にその傾向が著るしい。第 2.2-5 図によれば，磁場変調電流が大きいほどシート抵抗 ( $\rho_s$ ) の面内均一性が良いから，シート抵抗の均一性とセル特性の間に関係があると考えられる。

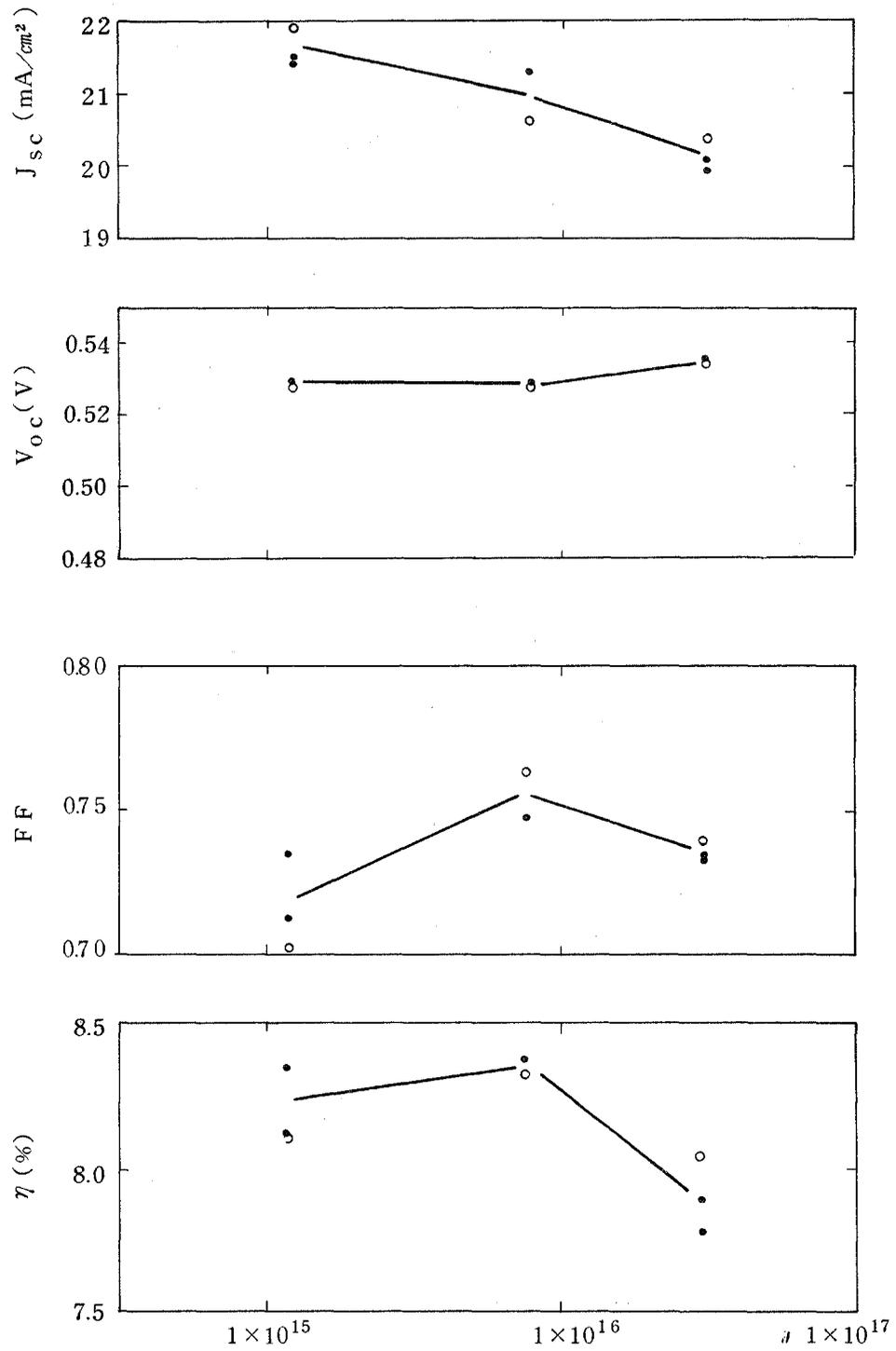
自社現有の従来型イオン打込み装置を使用した場合との比較を行うため，比抵抗  $10 \Omega \cdot cm$  の  $p$  型  $Si$  を用い太陽電池を作製した。その出力特性を第 2.3-5 図，第 2.3-6 図に示す。試作装置の磁場変調電流は 40 A としており，第 2.3-4 図によれば，この値は最適値では



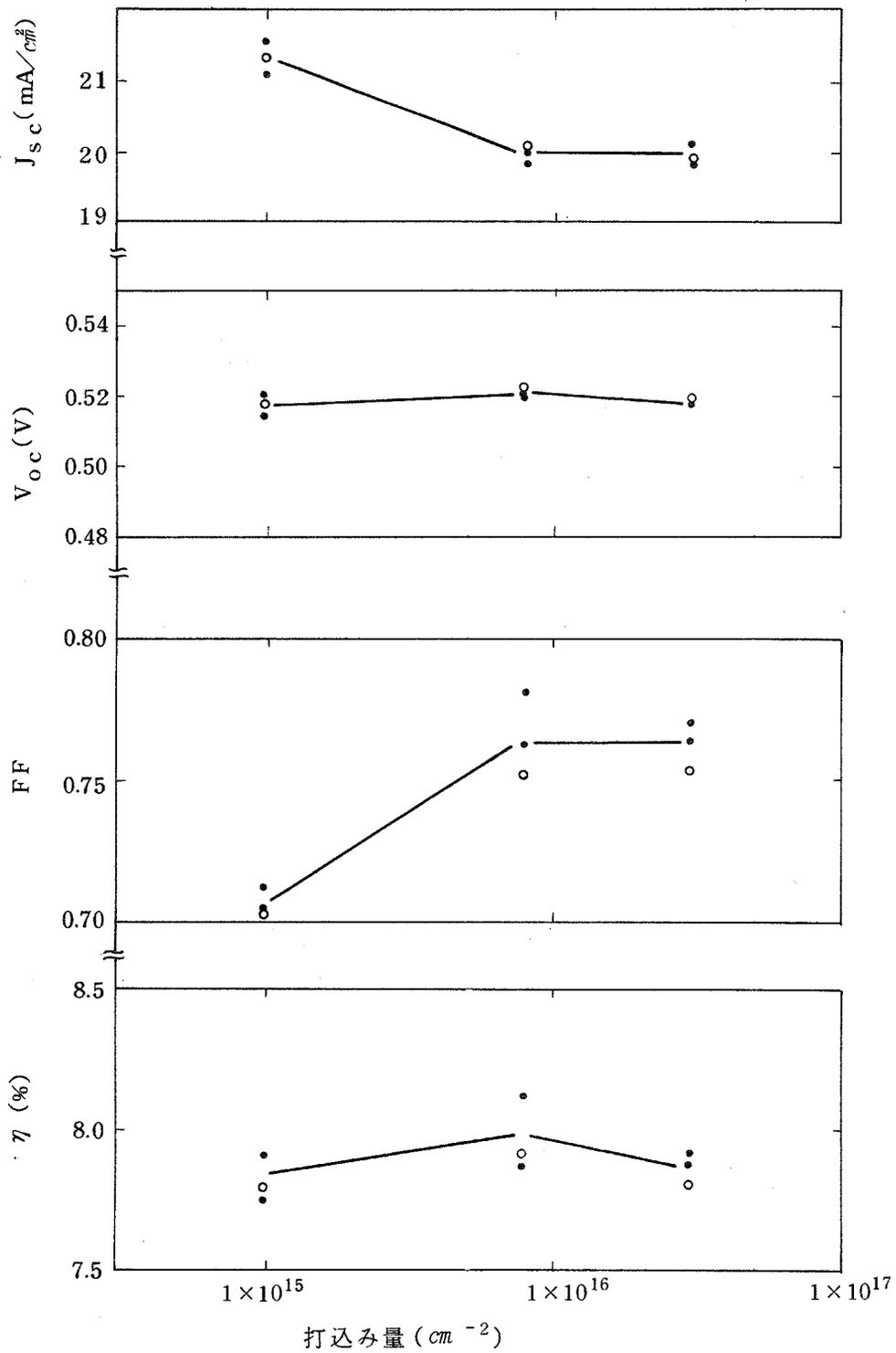
第2.3-4図 試作装置を用いて作製した太陽電池

の特性と交流磁場変調電流の関係

打込み量:  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 基板抵抗  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ , 3インチφ, 反射防止膜なし  
(○-: 拡散型セル)



第 2.3 - 5 図 試作装置を用いて作製した太陽電池  
 の特性と打込み量の関係 (交流磁場変調電流: 40A)  
 基板抵抗:  $10\Omega \cdot cm$ , 打込みエネルギー: 25 keV, 反射防止膜なし



第 2.3 - 6 図 従来型打込み装置を用いて作製した太陽電池  
の特性と打込み量の関係

基板抵抗： $10 \Omega \cdot cm$ , 打込みエネルギー：33 keV, 反射防止膜なし

ないが、得られたセル特性は、従来型装置を用いた場合とほとんど同じ特性を示している。詳細に見れば、若干、良い特性であるともいえるが、これは打込みエネルギー（従来装置：33 keV）の差によるものと考えられる。

以上の結果から、本年度試作した装置は太陽電池用として充分使用可能であることが確認できた。

第2.3-5図と第2.3-6図をセル特性の打込み量依存性の観点から見れば、打込み量の最適値は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の間にあることがわかる。打込み量が増大するとき、接合深さが増大し、シート抵抗が減少するため、 $J_{sc}$ は減少し、 $FF$ は増大する。 $V_{oc}$ は打込み量に依存しないから $J_{sc}$ と $FF$ のバランスにより変換効率の最大値が決まる。

また、比較のため、 $\text{POCl}_3$ を用いた拡散型太陽電池の特性も第2.3-4図に示している。試作したイオン打込み太陽電池は、拡散型太陽電池に比べ $J_{sc}$ と $V_{oc}$ が劣っているため変換効率で1%弱低い値を示している。この実験はSi基板を同一種類とし、電極形成プロセスも共通としており、太陽電池の特性の差は、 $n^+$ 層（拡散層とイオン打込み層）の差に寄因する。接合深さは共に約 $0.4 \mu\text{m}$ 、シート抵抗も約 $30 \sim 40 \Omega/\square$ と共通にしているから、セル特性の差は $n^+$ 層のキャリア濃度プロファイルが原因となっていると考えられる。

しかし、本実験結果は予備検討の段階のものであり、今後、打込みエネルギー、打込み量、電気炉アニール温度及び時間等を最適化することにより、イオン打込み太陽電池の出力特性は改善されると考えられる。

### 2.3.3 レーザアニール法の適用

イオン打込み時の結晶損傷の回復法として電気炉アニールの代わりにレーザーアニールを用いる接合形成法を検討した。レーザーアニールはイオン打込みと組み合わせることにより接合形成プロセスを連続自動化できる可能性を有する。

比抵抗 $4, 10 \Omega \cdot \text{cm}$ のp型Si基板を用い、あらかじめ裏面にAl

蒸着した後アロイし、裏面電極を形成した。まず、50 keVで $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ あるいは25 keVで $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ あるいは25 keVで $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の $\text{P}^+$ を打込み、次にQスイッチルビレーザを用い、照射エネルギー密度 $0.35 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ でレーザアニールを行った。更に、表面にAg/Ti電極を設け、約1 cm $\phi$ のメサ型太陽電池とし、出力特性を測定した。この後、400~550°Cの電気炉アニールを行い、電気炉アニール前後の出力特性を比較した。また、600°C以上の電気炉アニールに関しては、イオン打込み→レーザアニール→電気炉アニール→裏面電極形成→表面電極形成のセル製造手順により検討を行った。

レーザアニール太陽電池(LAセルと略す)とレーザアニール後電気炉アニールを行った太陽電池(LA+FAセルと略す)の出力特性を第2.3-1表と第2.3-2表に示す。

第2.3-1表に示すようにLAセルの短絡電流密度( $J_{sc}$ )は、レーザ照射エネルギー密度( $E_{laser}$ ) $0.8 \text{ J/cm}^2$ を境に顕著に変化している。これは、照射エネルギー密度が約 $0.75 \text{ J/cm}^2$ 以上のときSi表面が熔融するためである。50 keVイオン打込みと25 keVイオン打込みのLAセルにおける $J_{sc}$ の差は、第2.3-7図に示すように短波長側の分光感度の差に原因がある。これは、Pの初期濃度分布の差に基づき、LA後の接合深さが異なるためである。第2.3-7図には、25 keVイオン打込み後800°CFAを行ったセルの分光感度特性をも示している。このFAセルはLAセルに比べ長波長側の分光感度が低下している。このことは、LAプロセスではSi基板のライフタイムが保存されることを示している。

LAセルの開放電圧( $V_{oc}$ )と曲線因子(FF)は、通常の拡散型セルの値に比べると小さいが、照射エネルギー密度の増大と共に増加している。特に、 $V_{oc}$ と照射エネルギー密度の関係を第2.3-8図に示す。また、この $V_{oc}$ とFFはFA後改善される。特に $V_{oc}$ は、FAの温度( $T_{FA}$ )上昇とともに第2.3-9図の如く変化する。これらの $V_{oc}$ は次の様に説明される。一般に、 $V_{oc}$ はダイオード因子(n値)、飽和電流とリーク電流に依存する。Pn接合の逆方向電流( $J_R$ )は飽

第 2.3-1 表 レーザアニール太陽電池 (LAセル) とレーザアニール後  
電気炉アニールを行った太陽電池 (LA+FAセル) の出力特性  
(LAセル/LA+FAセル) 基板抵抗  $4\Omega\cdot cm$   
イオン打込みエネルギー:  $50\text{ keV}$

$E_{\text{laser}}$ ( $J/cm^2$ )	$T_{\text{FA}}$ ( $^{\circ}C$ )	$J_{\text{sc}}$ ( $mA/cm^2$ )	$V_{\text{oc}}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
0.45	500	19.2/20.0	0.327/0.498	0.661/0.735	3.84/7.32
0.80		22.5/20.8	0.378/0.506	0.667/0.741	5.67/7.80
1.40	550	23.0/22.0	0.470/0.548	0.675/0.748	7.30/9.02
1.90		23.2/22.7	0.509/0.545	0.679/0.740	8.04/9.15

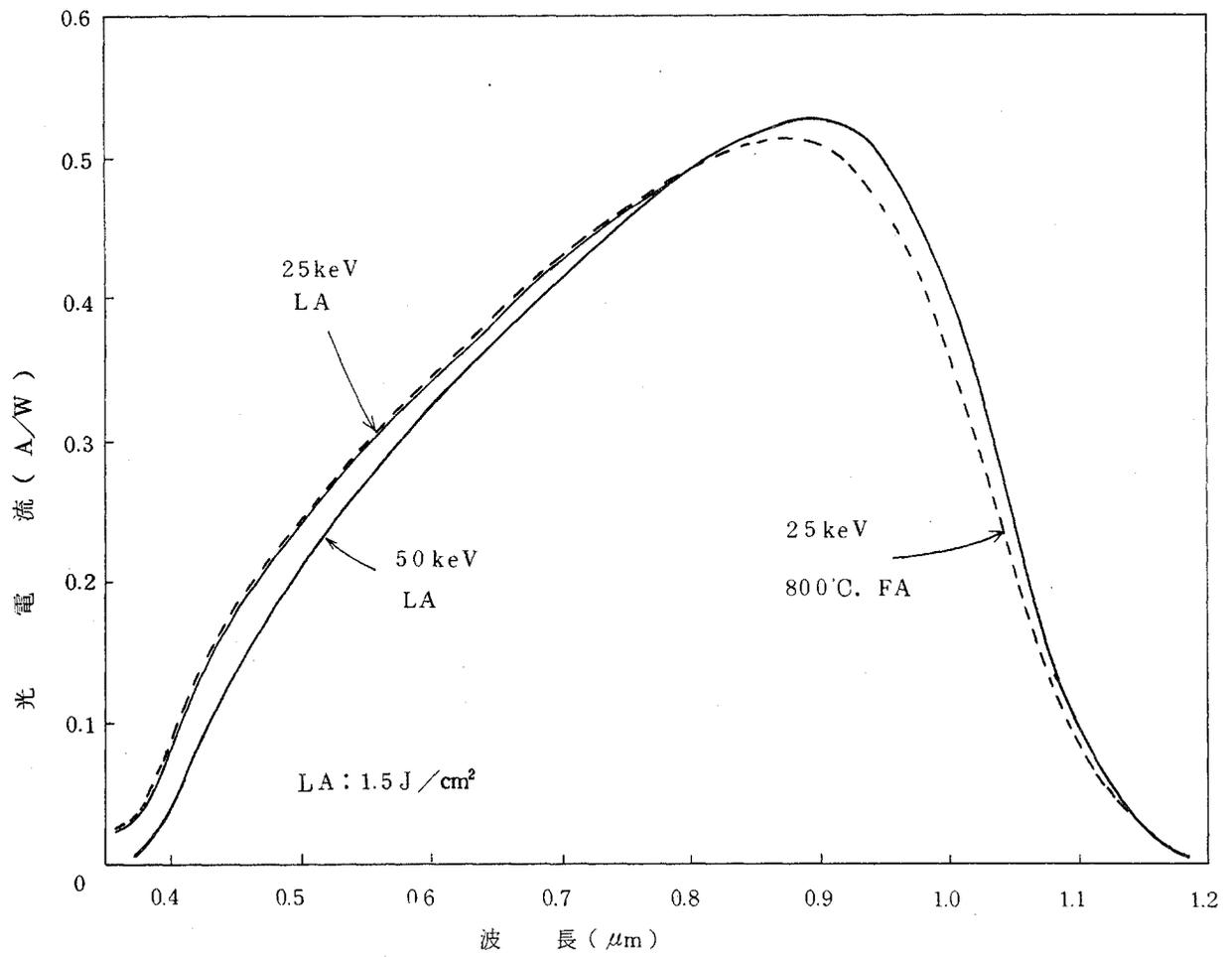
(反射防止膜なし)

第 2.3-2 表 基板抵抗  $10\Omega\cdot cm$  の LAセルと LA+FAセル に関しイオン打込み  
エネルギー  $25\text{ keV}$  と  $50\text{ keV}$  の場合の出力特性比較  
(LAセル/LA+FAセル)

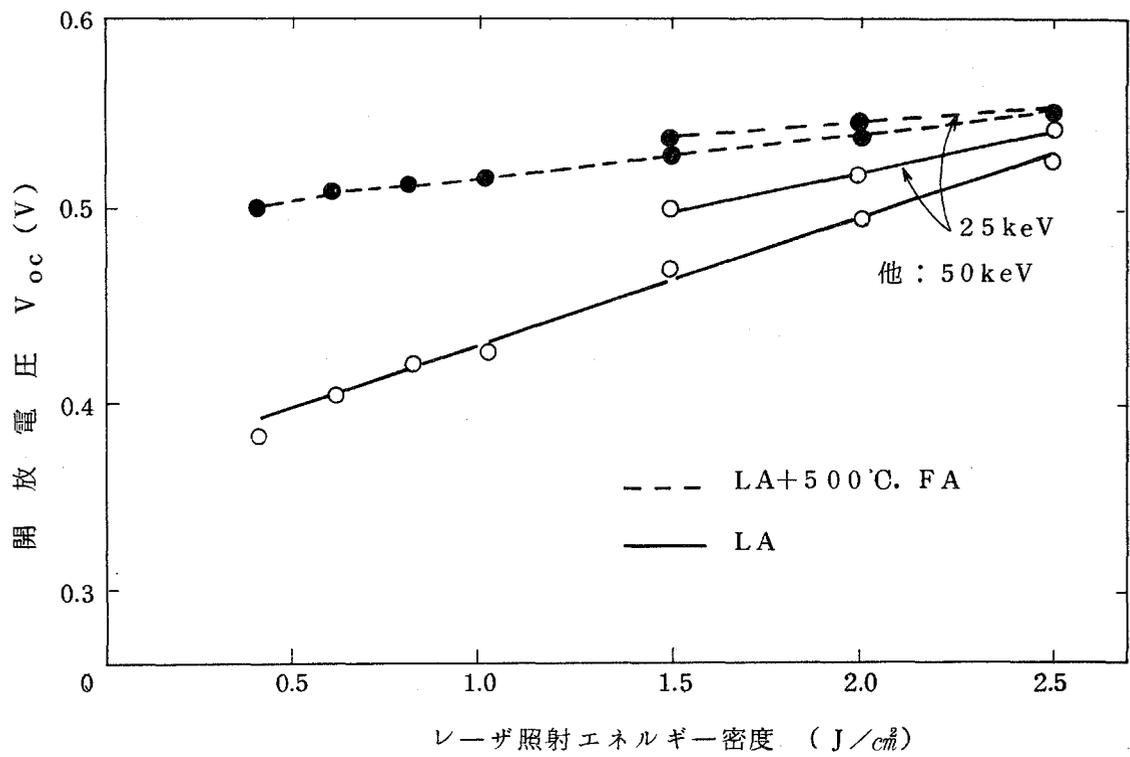
$E_{\text{impl.}}$ (keV)	$E_{\text{laser}}$ ( $J/cm^2$ )	$J_{\text{sc}}$ ( $mA/cm^2$ )	$V_{\text{oc}}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
25	1.5	25.3/24.8	0.500/0.537	0.744/0.771	9.41/10.3
	2.0	25.0/25.8	0.511/0.543	0.759/0.788	9.70/11.0
	2.5	25.4/24.7	0.540/0.541	0.763/0.770	10.5/10.3
50	1.5	23.6/23.4	0.468/0.528	0.755/0.797	8.34/9.85
	2.0	22.7/23.3	0.492/0.534	0.766/0.783	8.55/9.74
	2.5	24.2/23.1	0.525/0.544	0.754/0.786	9.58/9.88

(反射防止膜なし)

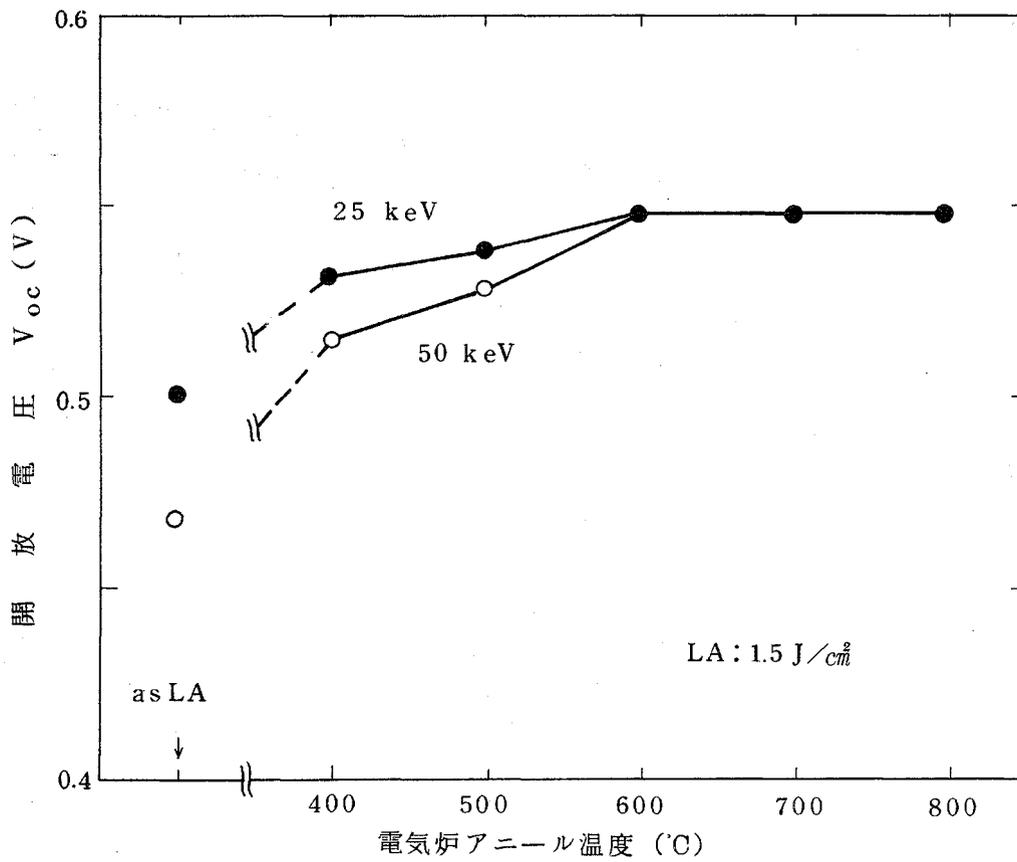
和電流とリーク電流によって決まる量である。LAセルの場合、 $n$  値、 $J_R$  と  $V_{\text{oc}}$  の三つの量を照射エネルギー密度及び  $T_{\text{FA}}$  の関数として見れば、 $J_R$  と  $V_{\text{oc}}$  の間に相関関係が認められる。すなわち、照射エネルギー密度、 $T_{\text{FA}}$  の増加に伴う  $V_{\text{oc}}$  の増大は、ほぼ、 $J_R$  の減少で説明される。特に  $J_R$  と  $T_{\text{FA}}$  の関係の実験結果を第 2.3-10 図に示す。



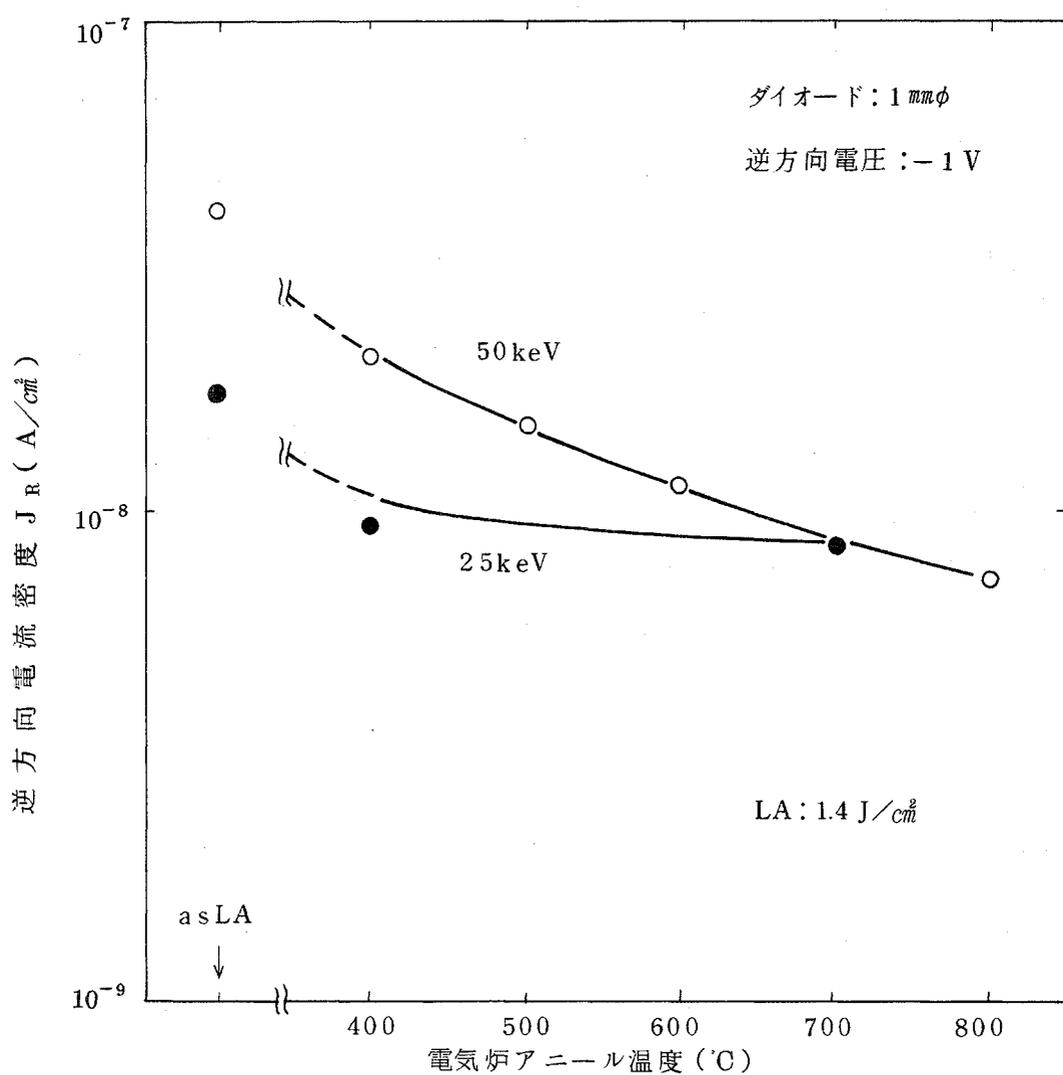
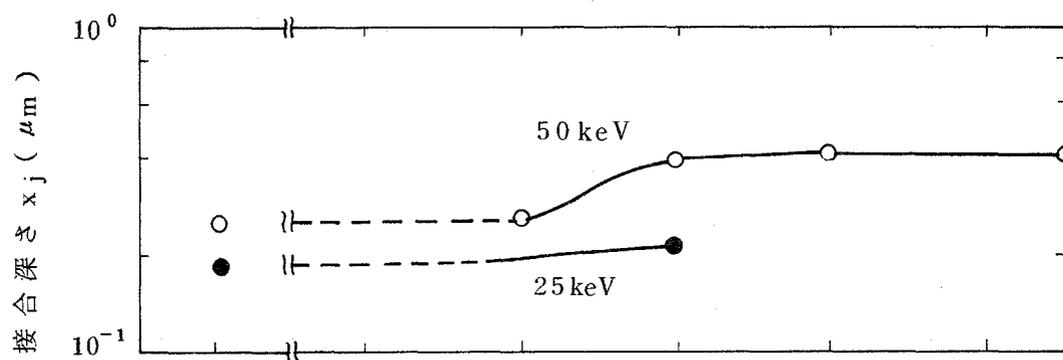
第 2.3 - 7 図 50 keV と 25 keV イオン打込みセルの  
分光感度と 25 keV 打込み FA セルの分  
光感度特性



第 2.3-8 図 レーザアニール太陽電池 ( LAセル ) の開放電圧 ( $V_{oc}$ ) と照射エネルギー密度の関係及び電気炉アニール ( FA ) の効果



第 2.3 - 9 図 レーザアニール太陽電池の開放電圧 ( $V_{oc}$ )  
に対する電気炉アニールの効果



第 2.3-10 図 レーザアニールで作製したダイオードの接合特性に及ぼす“その後電気炉アニール”の影響

LA後の $J_R$ が大きいのは、イオン打込みときの結晶損傷がLAのみでは回復しきれないことを示しており、 $T$ 増大とともに $J_R$ が減少するのは、この結晶損傷が次第に回復していくためであると考えられる。

結局、50keVあるいは25keVのイオン打込みとレーザーエネルギー0.35~2.5J/cm<sup>2</sup>の実験条件のうち、最適条件は25keV打込みと2.5J/cm<sup>2</sup>LAの組み合わせで、反射防止膜のない状態で変換効率10.5%のLAセルが得られた。LA+500°CFAセルでは、25keV打込みと2.0J/cm<sup>2</sup>LAの組み合わせが最適条件で、変換効率は11.1%であった。この値は、25keV打込み、800°CFAセルの11.5%とほとんど同じ値であり、反射防止膜を付ければ、14%を越える値となる。

ただし、本項におけるセル特性は、セル面積が小さく電極パターンが最適化されていないため、電極面積を除く真性変換効率で議論しており、2.3.2のセル特性は電極面積を含む実効変換効率で議論した。

## 2.4 問題点

本年度は、高速接合形成装置のイオン源及びディフレクタマグネット部の作製及びその性能テストに重点がおかれ、接合形成技術の研究はまだ予備的なものである。しかし、試作した簡易型イオン打込み装置を用いて作製した太陽電池は従来型イオン打込み装置によるものと同等の特性を示し、簡易型イオン打込み装置が太陽電池用打込み装置として使用可能であることが確認された。

残された問題点は、イオン打込み太陽電池が拡散型太陽電池より特性が劣る点である。イオン打込み太陽電池は、拡散型太陽電池とほぼ同じシート抵抗値と接合深さをうる条件にて作製されたが、イオン打込み層と拡散層のキャリア濃度プロファイルの差が、短絡電流密度( $J_{sc}$ )と開放電圧( $V_{oc}$ )に5%ずつの特性差をもたらし、変換効率に10%の差を引き起こしていると思われる。イオン打込み層作製時の、打込みエネルギー、打込み量のみならず、電気炉アニール温度、時間、雰囲気ガス等、作製条件を基本的に検討すべきであると考えられる。

また，シート抵抗値のバラツキが太陽電池の特性に及ぼす影響は，当初の予想より大きいとの結果が得られた。これは，シート抵抗値のバラツキ以外の隠れた効果によるものかどうか実験の再確認を行うと共に，モデル化により説明可能であるかどうか検討を要する問題である。

### Ⅲ 今後の研究開発計画

本年度までの研究開発により、低価格Si材料を使用してもセル製作工程の検討により、変換効率10%以上の太陽電池を製作できる見通しが得られ、特にSOG-Siを使用した場合従来の高純度Si単結晶を用いた場合に匹敵する効率をうることができた。また、イオン打込み法の適用については、当初の仕様を満足する実験結果が得られている。今後は、基礎研究フェーズから製造段階で通用する技術へのレベルアップを図るため、多数枚基板処理による工学的データの積上げが必要である。したがって、下記の項目に関する実験的検討を引続き行う必要がある。

#### (1) 太陽電池の効率向上

前年度に選択した低価格原材料(SOG-Si)を用いる基板を使用した太陽電池について、工学的データの集積を図り、性能/価格比を評価し、ある程度の規模の試作を行うための基礎を固める。

#### (2) プロセスコストの低減

太陽電池特性が低下することなく、プロセスコストの低コスト化を図るため、簡易型イオン打込み装置を開発したが、次年度は実用的基板枚数を処理できる打込み室を試作し、総合性能を調べる計画である。また、接合形成のみならず、電極形成、反射防止膜形成などの他の要素プロセス技術との整合性も考慮し、プロセス全体としての低コスト化を図ると共に、全自動化プロセス技術へ発展させて行きたい。

#### IV 参 考

## GROWTH AND CHARACTERIZATION OF POLYCRYSTALLINE SILICON INGOTS FROM METALLURGICAL GRADE SOURCE MATERIAL

Ekyyo KURODA and Tadashi SAITOH

*Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo 185, Japan*

Received 27 December 1978; manuscript received in final form 24 February 1979

Silicon crystals are grown from 98% pure metallurgical-grade source material by the Czochralski technique in an attempt to apply them to solar cells. Their crystallinity, impurity content and electrical properties are investigated. Inclusions, observed in the crystals grown at higher rates than 1 mm/min, or when the solidified fraction is over 0.4, are identified as Si–Al alloys by electron probe micro-analysis. The impurity concentration in the crystals depends mainly on the growth rate. The growth rate of 0.5 mm/min is found to be the optimum for preparing relatively pure crystals. The impurity concentration cannot be decreased to the level expected from the segregation coefficient. This reason is considered to be due to the existence of small-sized inclusions and the formation of cellular structure.

### 1. Introduction

Solar cells are so far manufactured from silicon single crystals grown by the Czochralski (CZ) pulling technique with the use of high purity semiconductor-grade polycrystalline silicon as a source material. Polycrystalline silicon is produced today from 98% pure metallurgical-grade silicon (MG-Si) through complicated and expensive processes. The price of MG-Si is lower and the amount produced is larger than the semiconductor-grade silicon, both by about two orders of magnitude. The impurity content in silicon required to fulfil the solar cell characteristics is more than that in semiconductor-grade silicon [1]. Therefore, MG-Si is a convenient starting material for the preparation of inexpensive solar cells, if a simple and less expensive purification technology is developed.

Various purification methods of MG-Si have been investigated because of the background mentioned above. They are: (i) treatment of molten MG-Si with halogen gas, (ii) acid leaching of crashed MG-Si and (iii) CZ crystal pulling technique from the melt [2]. Solar cells fabricated using high purity epitaxial layers grown on substrates pulled from MG-Si have been reported to have a conversion efficiency of about 4–8% [3–5]. On the other hand, the efficiency of solar cells fabricated in the substrates pulled from the

MG-Si material by the diffusion process is about half of the efficiency of the epitaxial cells because of high impurity concentration and insufficient crystallinity [2,5].

In this paper, the properties of crystals grown from commercial MG-Si are characterized in detail. The impurity concentration and the inclusion observed in the crystals are analyzed. The relationship between the impurity concentration and the growth rate is studied, and reasons for insufficient purification of the grown crystals are discussed.

### 2. Experimental

#### 2.1. Crystal growth

Crystals were grown by the Czochralski method using resistance heating in an Ar atmosphere. Seed crystals used were of the  $\langle 100 \rangle$  orientation. A mass of 1 kg of MG-Si was charged in a quartz glass crucible of 10 cm in diameter. The seed and the crucible were rotated at 10 rpm mutually in opposite directions during the growth.

When the MG-Si melted, slag came to float usually on the melt. This slag is probably composed of oxides which are not reduced by carbon during the MG-Si

forming process and degraded the crystallinity of grown crystals or made it impossible to grow large diameter crystals. Frequently, the crystal grown from the melt with slag has many hollows containing slag, as observed in fig. 1. Accordingly, it is necessary to remove such slag before growing crystals.

Small crystals (20–30 g) were grown at various pulling rates between 0.2 and 2 mm/min, and the optimum rate for minimizing the impurity content was found to be 0.5 mm/min. Accordingly, an ingot of 4 cm diameter was grown at this rate.

## 2.2. Characterization

Defects in wafers sliced from the grown crystals were examined by means of optical or scanning electron microscopy (SEM) after mirror-etching with a HF–HNO<sub>3</sub> solution. In order to investigate defects inside the wafers, mirror-polished wafers were observed by infrared microscopy with reflected and transmitted lights under a crossed nicol. Species and quantity of impurities involved were analyzed by spark source mass spectroscopy (SSMS) and emission analysis. Inclusions observed were identified by electron probe micro-analysis (EPMA). Electrical properties were measured by Van der Pauw's method, a four point probe technique and a spreading resistance probe technique.

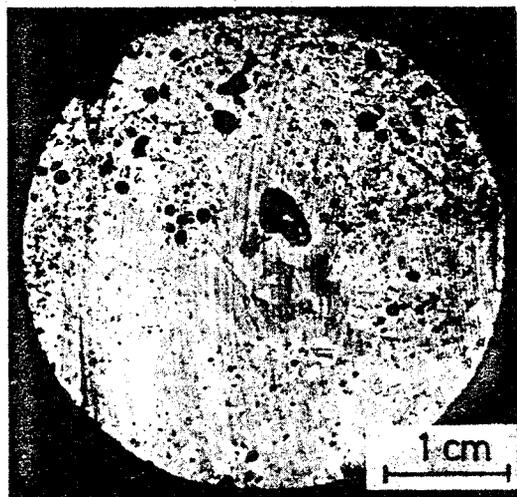


Fig. 1. Cross section of a crystal grown from metallurgical-grade silicon in the presence of slag.

## 3. Results

### 3.1. Crystallinity

A wafer sliced at 2/5 from the top of an ingot grown at the rate of 0.5 mm/min was polycrystalline. Crystal grains are several cm in diameter in the central region and are smaller in the periphery, as seen in fig. 2a. However, a wafer taken at 3/5 down the top showed a cellular structure in the central region as seen in fig. 2b. The cellular structure developed as the crystal grew, and, as can be seen in fig. 2c, almost all the area at the bottom of the ingot showed cellular structure.

Crystallinity of the ingots grown at a rate of 0.2 to 2 mm/min was also investigated. An optical and an infrared images of a wafer grown at the rate of 0.2 mm/min are shown in figs. 3a and 3b, respectively. The optical image shows that the wafer is composed of large grains and contains microdefects or small sized inclusions as shown in the transmitted infrared image of fig. 3b. Crystals grown at a rate of 0.5 mm/min gave images as those shown in figs. 3a and 3b. However, crystals grown at 1 mm/min consisted of many small grains. Crystals grown at 2 mm/min had a typical cellular structure, as shown in fig. 4a. Although the reflected infrared image showed only the grain boundaries on the surface, as seen in fig. 4b, the transmitted image shown in fig. 4c reveals many black regions. The bright contrast under a crossed nicol suggests that a heavy lattice distortion exists around the inclusions.

The surface etched by a mixture of HF and HNO<sub>3</sub> was rough. The regular and wide lines, indicated by A in fig. 4d, in the central part of the wafer are the places preferentially etched, and are concave. The narrow pair lines, indicated by B in fig. 4d, are observed to run parallel to the concave lines. The ring-shaped structure was also observed in the periphery of the wafer, as shown in fig. 4e.

### 3.2. Identification of inclusions

Opaque areas to the transmitted infrared light were found in the crystals grown at the rate of 1 mm/min. In order to identify the opaque inclusions, EPMA analysis was applied to the opaque region a and the semi-opaque region b shown in the SEM

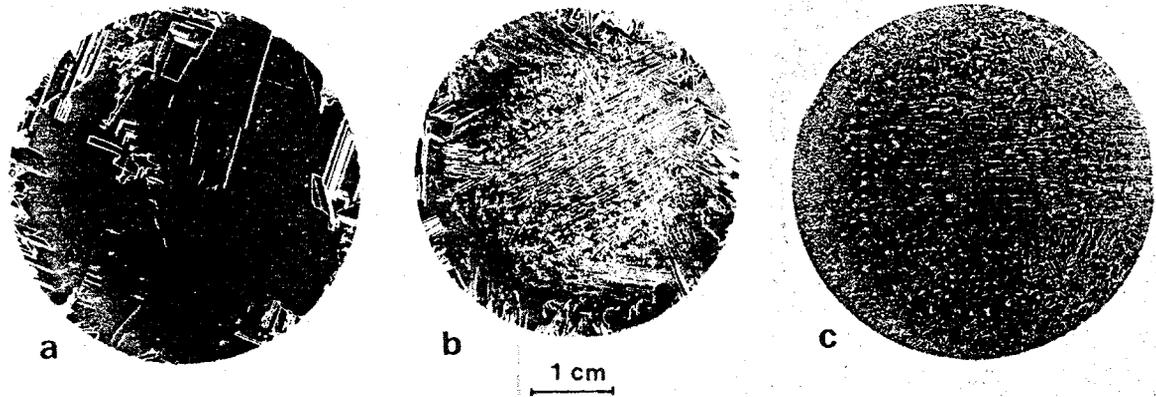


Fig. 2. Change of crystallinity: (a) wafer sliced at 2/5 from the top; (b) sliced at 3/5 from the top; (c) sliced from the bottom.

micrograph of fig. 5a. The result showed that the opaque region a contained a large amount of Al and a small amount of Si, Fe, Cr and Zn, whose X-ray intensities were smaller than the intensity of Al by one order of magnitude, while the semi-opaque region b consisted of silicon and a smaller percentage of Al. Fig. 5b is an AlK $\alpha$  image corresponding to fig. 5a. This shows that the main component of inclusions is Al.

### 3.3. Impurity concentration in the grown crystals

The impurity concentration in the ingots grown at rates between 0.2 and 2 mm/min was determined by SSMS. The impurity concentration in the crystals

grown at the rate of 0.2 mm/min was slightly higher than that in the crystals grown at 0.5 mm/min, as indicated in table 1. However, the impurity concentration increased drastically with increasing growth rate for the crystals grown at the rates higher than 1 mm/min. The observed impurity concentration was quite different from that calculated from the equilibrium segregation coefficient. The difference is discussed later in detail. Thus, the growth rate for preparing pure crystals was determined to be 0.5 mm/min.

The impurity concentration in the ingots grown at the growth rate of 0.5 mm/min are listed in table 2. It is noted that the impurity content increases steeply when the cellular structure appeared in the crystal.

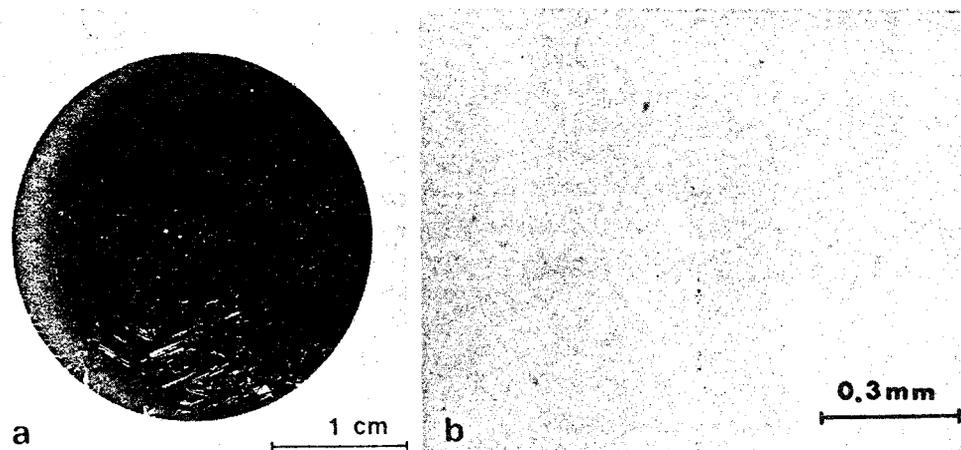


Fig. 3. Crystal grown at a rate of 0.2 mm/min: (a) optical photograph; (b) transmission infrared micrograph.

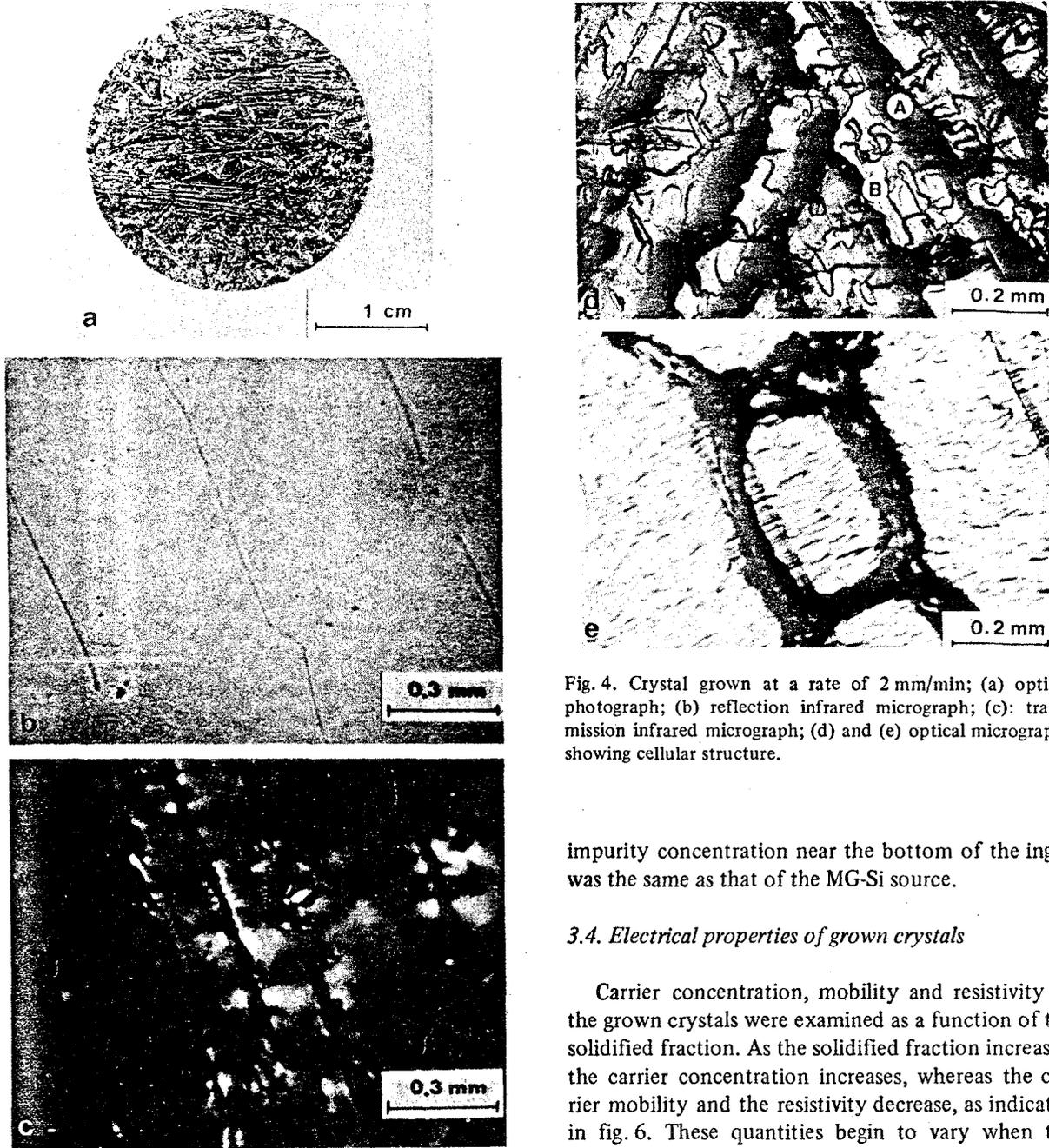


Fig. 4. Crystal grown at a rate of 2 mm/min; (a) optical photograph; (b) reflection infrared micrograph; (c): transmission infrared micrograph; (d) and (e) optical micrographs showing cellular structure.

impurity concentration near the bottom of the ingot was the same as that of the MG-Si source.

*3.4. Electrical properties of grown crystals*

Carrier concentration, mobility and resistivity of the grown crystals were examined as a function of the solidified fraction. As the solidified fraction increases, the carrier concentration increases, whereas the carrier mobility and the resistivity decrease, as indicated in fig. 6. These quantities begin to vary when the solidified fraction is beyond 0.4. In the figure, the mobility in single crystals grown from semiconductor-grade silicon is also shown by the dotted line. The carrier mobility in the ingot grown from the MG-Si was 5–30% lower than that commonly obtained in the semiconductor-grade silicon and the difference increases with the increase of solidified fraction.

The cellular structure was observed when the solidified fraction was beyond 0.4. Here, the solidified fraction is defined as the ratio of the weight of the grown crystal and the initial weight of the melt. The

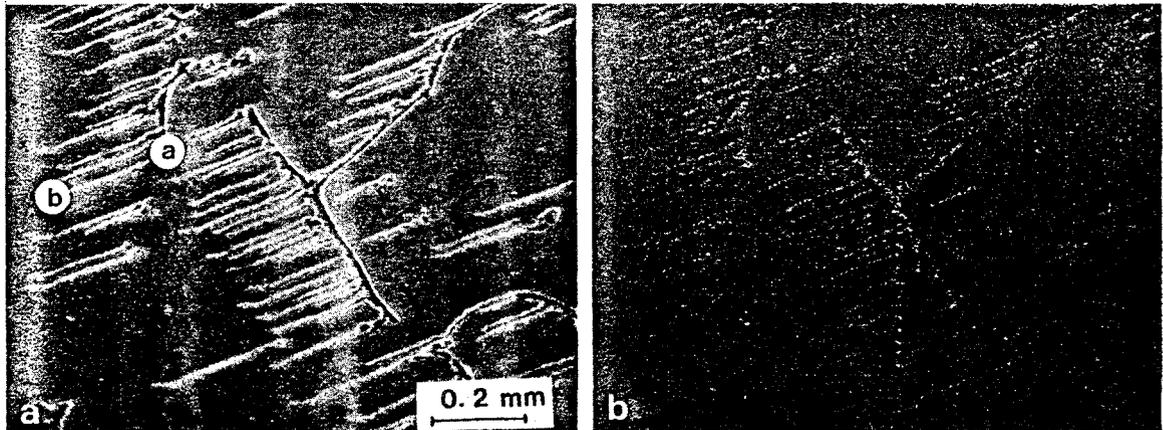
Fig. 5. Inclusions observed by SEM and EPMA: (a) SEM; (b) AlK $\alpha$  image.

Table 1

Effect of growth rate on impurity concentration in the crystal grown from metallurgical-grade material; the concentration was measured using SSMS

Growth rate (mm/min)	Impurity concentration (ppm)									
	B	Al	P	As	Cu	Mg	Fe	Cr	Mn	Ti
0.2	3	60	2	0.05	0.2	0.04	60	0.1	1	1
0.5	3	60	7	0.05	0.2	0.04	2	0.1	—	0.04
1.1	3	200	7	0.2	2	0.4	60	1	4	10
2.2	3	300	7	0.2	200	10	6000	40	300	400
Source	5	3700	20	0.2	80	20	6300	400	400	1000
Calcd. <sup>a)</sup>	4	7	7	0.06	0.03	—	0.05	—	—	—

<sup>a)</sup> Impurity concentration calculated from the equilibrium segregation coefficient [6].

Table 2

Variation of impurity concentration with solidified fraction, measured by emission analysis

Impurity	Source	Solidified fraction (ppm)					
		0.01	0.09	0.40	0.60	0.70	0.95
Al	>1000	100–50	100–50	100–50	500–100	>1000	>1000
B	50–10	50–10	50–10	50–10	50–10	50–10	50–10
Ca	500–100	<5	<5	<5	50–10	50–10	100–50
Cr	500–100	<10	<10	<10	50–10	50–10	500–100
Cu	100–50	<5	<5	<5	50–10	50–10	1000–500
Fe	>1000	<50	<50	<50	500–100	>1000	>1000
Mg	100–50	<1	<1	<1	10–5	50–10	50–10
Mn	500–100	50–10	50–10	50–10	100–50	100–50	500–100
Ni	500–100	<50	<50	<50	100–50	100–50	500–100
Ti	>1000	<50	<50	<50	100–50	100–50	500–100
V	500–100	<100	<100	<100	500–100	500–100	500–100

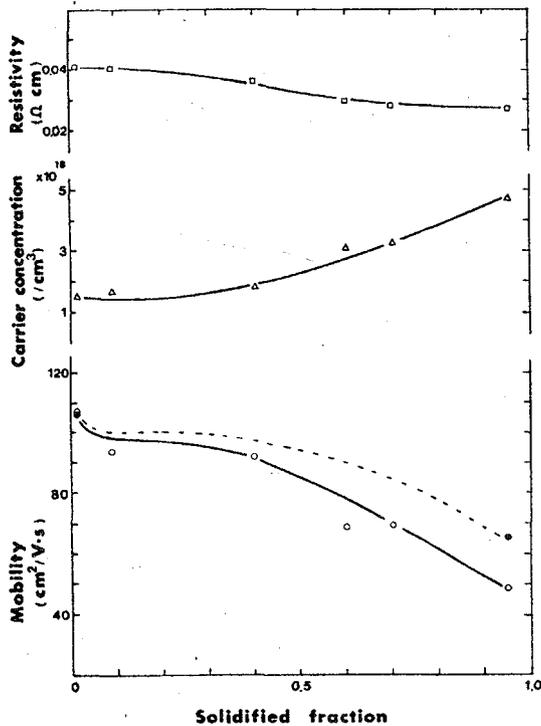


Fig. 6. Variation of electrical properties with solidified fraction.

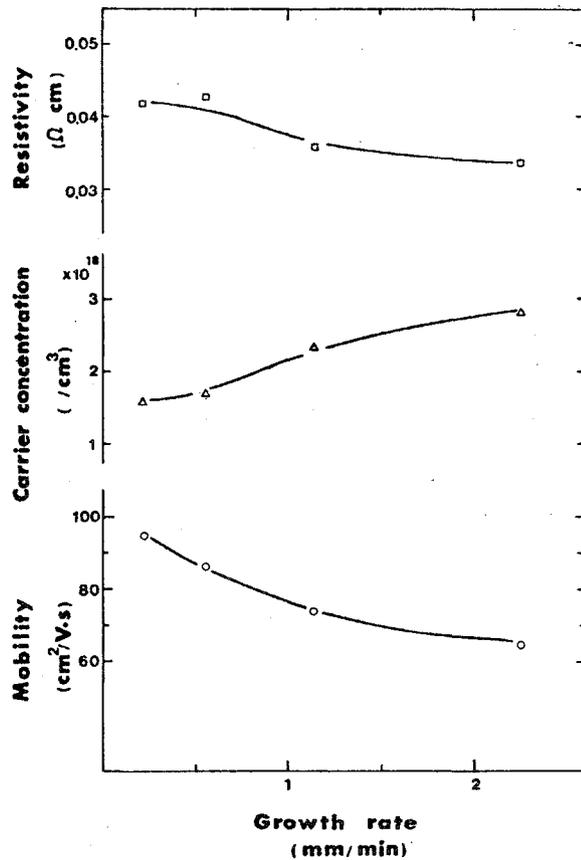


Fig. 7. Variation of electrical properties with growth rate.

When the solidified fraction was less than 0.1, the electrical properties varied with the growth rate, as shown in fig. 7. The carrier concentration increases, while the mobility and the resistivity decrease with increasing growth rate. The variation of carrier concentration is supposed to be due to the increase of the Al content, as can be seen in tables 1 and 2. The decrease in mobility is related to the existence of inclusions and the formation of the cellular structure containing many grain boundaries.

Fig. 8 shows the resistivity distribution in a crystal grown at a rate of 0.2 mm/min, measured by the four point probe method. The average resistivity is 0.085  $\Omega$  cm. The lowest and highest values are 0.053  $\Omega$  cm and 0.139  $\Omega$  cm, respectively. The standard deviation is 13.4%.

The resistivity in the central part of the crystal was lower than that in the periphery. The regions of lower

resistivity are indicated by minus signs. In general, the part crystallized later has a higher impurity concentration because of impurity accumulation in the melt with advance of the growth. The lower resistivity in the central region suggests that the central region grows later than the periphery, namely, the solid-liquid interface is concave to the silicon melt during the growth. The very high resistivity regions are the dot-like regions indicated by plus signs around the periphery. When the high resistivity regions were observed with infrared microscopy, the infrared transmittance in these regions was lower than that in the central part of the crystal. This comes from the lower crystallinity in these regions, which contain deep-level impurities such as Fe and Cr, which trap free carriers to cause the high resistivity.

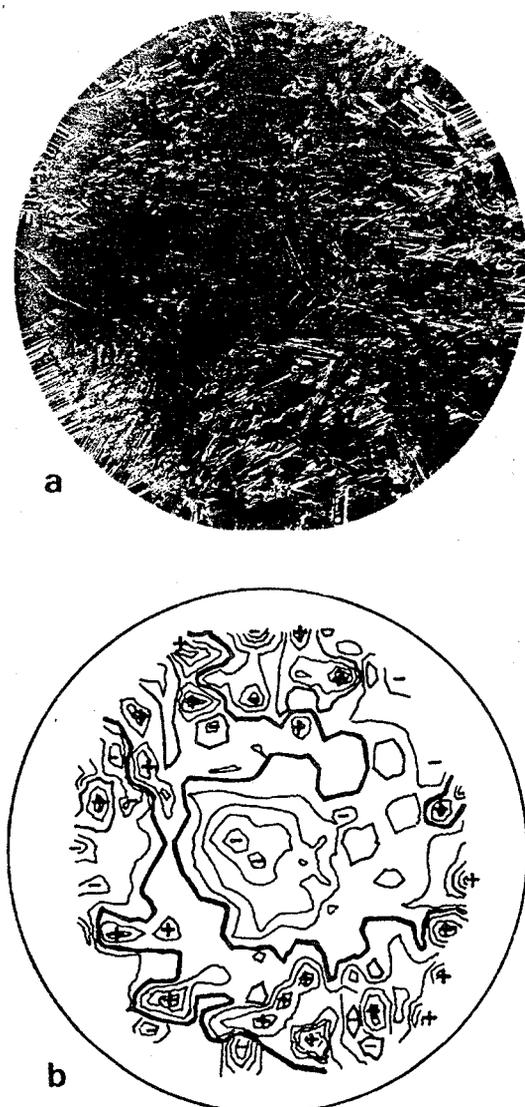


Fig. 8. Resistivity distribution in a polycrystalline silicon crystal grown from MG-Si: (a) photograph of silicon surface; (b) resistivity distribution measured by an automatic four point probe analyser. Thick lines represent the zero level. Plus and minus signs indicate higher and lower resistivity regions, respectively. One contour line shows the resistivity change of 5%.

#### 4. Discussion

As is shown in tables 1 and 2, the impurity concentration in the crystals could not be decreased to the value expected from the equilibrium segregation coefficient, and the impurity concentration increased

steeply when the crystals grew at rates over 1 mm/min or when the solidified fraction exceeded a certain value. These reasons are discussed below.

Generally, impurity segregation is calculated by the following equation [7]:

$$K_{\text{eff}} = C_s/C_l = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-f\delta/D)}, \quad (1)$$

where  $K_{\text{eff}}$  is the effective segregation coefficient,  $C_s$  the impurity concentration in the crystal,  $C_l$  the impurity concentration in the liquid, that is, the impurity concentration in the source,  $K_0$  the equilibrium segregation coefficient,  $f$  the growth rate of the crystal,  $\delta$  the diffusion boundary layer thickness between the growth interface and a point of constant concentration in the melt, and  $D$  the diffusion coefficient of the impurity in the melt.

The value of  $K_{\text{eff}}$  for Al was calculated to be  $(2.1-2.6) \times 10^{-3}$ , using  $f=0.2-2$  mm/min and the reported values of  $\delta/D=86$  sec/cm [8] and  $K_0=2 \times 10^{-3}$ .  $K_{\text{eff}}$  for P was calculated to be 0.36-0.45 for  $K_0=0.35$ . Thus,  $K_{\text{eff}}$  and  $K_0$  are nearly equal and of the same order of magnitude. However, the observed impurity concentration is one to five orders of magnitude higher than the calculated one shown in table 1, namely, the observed  $K_{\text{eff}}$  is higher than  $K_0$  by 1-5 orders of magnitude. The difference becomes larger as the growth rate increases. The discrepancy observed in the case of small growth rate is probably due to the existence of small-sized inclusions as shown in fig. 3b and the inclusions were impurities because of their semi-opacity to infrared.

In the case of high growth rates or large solidified fractions the cellular structure was formed. This structure is known to be formed by constitutional supercooling [9]. The condition for constitutional supercooling is as follows [10]:

$$C_s > C_{\text{sc}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{sc}} = \frac{K_0 D G_1}{(1 - K_0) f(-m)}, \quad (3)$$

where  $C_s$  is the impurity concentration in the crystal,  $C_{\text{sc}}$  the impurity concentration in the crystal necessary for the occurrence of constitutional supercooling,  $G_1$  the temperature gradient in the melt, and  $m$  the slope of the liquids curve. Eq. (3) shows that  $C_{\text{sc}}$  is low when the growth rate  $f$  is high. In other words,

Table 3

Impurity concentration necessary for the occurrence of constitutional supercooling

Impurity	$C_s$ (observed)	$C_{sc}$ (calculated)
Al	$(2.5-0.5) \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{17}$
B	$(5-1) \times 10^{19}$	$2.6 \times 10^{21}$
Fe	$(1.3-0.2) \times 10^{18}$	$5.5 \times 10^{15}$

the crystal tends to take the cellular structure when the growth rate is high. This explains the results of table 1 and fig. 4.

Using the observed values of  $f$  (0.5 mm/min) and  $G_1$  ( $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ ),  $C_{sc}$  was calculated for the impurities Al, B and Fe. The calculated and observed values are given in table 3. The observed value for B was two orders of magnitude lower than the calculated one, but the observed values for Al and Fe are two or three orders of magnitude higher than the calculated ones. If the impurity concentration satisfies the condition of eq. (2), the melt is subjected to the constitutional supercooling. This can be applied to the present case.

The formation mechanism of the cellular structure is considered as follows [11]. When the melt is constitutionally supercooled, it produces instability in a planar solid-liquid interface. A protuberance forms on the solid surface by fluctuation as shown in fig. 9. The region between these protuberances becomes

more solute-rich for the impurity segregation from the protuberance and hence has a lower freezing point. The solidification of the region between protuberances tends to be suppressed and the cellular structure is stabilised. In order to confirm the impurity accumulation in the region between the protuberances, the resistivity variation around the protuberances was measured by spreading resistance probe method.

The cellular structure observed in a mirror-polished wafer is shown in fig. 10a. The structure consists of cells with a regular spacing of 0.4–0.5 mm. The cell boundaries are not continuous but straight. As indicated in fig. 10b, the resistivity variation represents well the observed cellular structure. The impurity concentration at the cell boundary is 3–4 times higher than that between the boundaries. Therefore, the crystal with cellular structure has a high impurity concentration, leading to large  $K_{eff}$ . The result of EPMA analysis mentioned in section 3.2 shows that Al is a primary impurity. The diffusion boundary layer thickness  $\delta$  at the cell boundary and the thickness between the cell boundaries were calculated for the same growth rate by eq. (1). The thickness at the cell boundary in the case of Al impurity was 1.5–1.6 times the value between the boundaries. This difference in layer thickness is considered to correspond to the thickness of the protuberance in fig. 9.

The higher etching rate at the cell boundary is

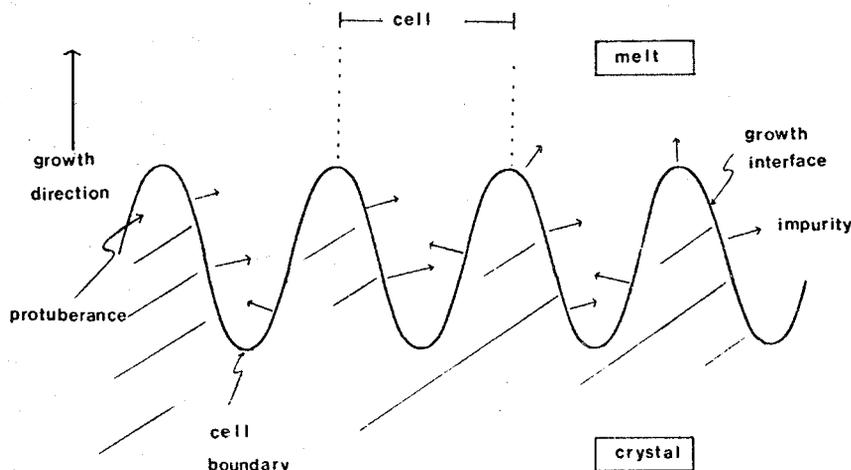


Fig. 9. A model of liquid-solid interface for the formation of cellular structure.

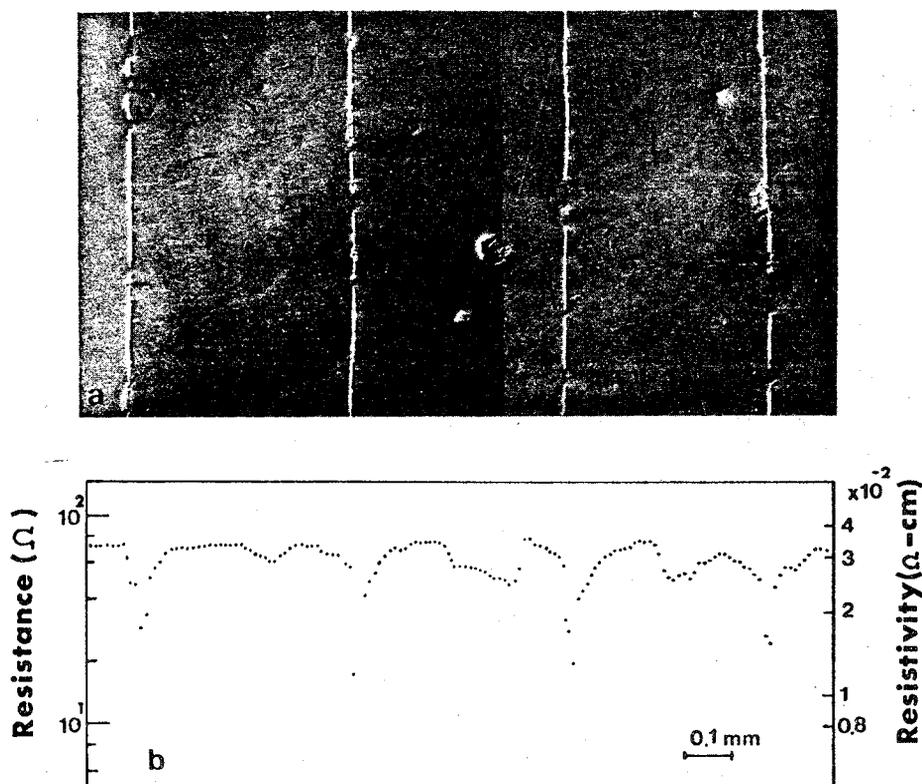


Fig. 10. Spreading resistance distribution in a crystal with cellular structure: (a) photograph showing the cellular structure; (b) spreading resistance distribution.

based on the fact that the cell boundary consists of Si-Al alloy easily etched by HF-HNO<sub>3</sub> solution. Therefore, Al impurity is thought to be a main factor to cause the cellular structure in the grown crystals.

### 5. Conclusion

In an attempt to obtain low cost solar cells, silicon crystals were directly grown from metallurgical-grade silicon as a source material. As the crystal grew, their crystallinity degraded because of impurity accumulation in the melt, and the structure changed from the polycrystalline structure with grain sizes of a few cm to the cellular structure because of the constitutional supercooling.

The cellular structure was also observed when the growth rate exceeded 1 mm/min. The impurity concentration in the crystals with cellular structure was

very high and this could not be explained by a simple segregation mechanism. The growth rate to minimize impurity contents was determined to be 0.5 mm/min.

Small-sized inclusions were observed in the crystals grown at rates less than 0.5 mm/min and when the solidified fraction was less than 0.4. On the other hand, large-sized inclusions, observed in the crystals grown at higher growth rates or when the solidified fraction was larger, were found to consist of Si, Al and small amounts of Fe, Cr and Zn. As the reasons why crystals were not purified to the levels expected from the segregation coefficient we can mention the existence of small-sized inclusions and the formation of cellular structure.

### Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to Dr. T. Tokuyama for helpful discussions

and Mr. S. Matsubara for crystal pulling and impurity analysis by spark source mass spectroscopy. This work is contracted with the Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, Japan, as a part of the National R&D Program, "Sunshine Project".

#### References

- [1] R.H. Hopkins and J.R. McCormick, *J. Crystal Growth* 42(1977) 493.
- [2] T.L. Chu, G.A. van der Leeden and H.I. Yoo, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 661.
- [3] T.L. Chu, S.S. Chu, R.W. Keln, Jr. and G.W. Wakefield, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 595.
- [4] T. Warabisako, T. Saitoh, H. Ito, N. Nakamura and T. Tokuyama, Japan, *J. Appl. Phys.* 17 (1977) 309.
- [5] H. Ito, T. Saitoh, N. Nakamura, S. Matsubara, T. Warabisako and T. Tokuyama, *J. Crystal Growth* 45 (1978) 446.
- [6] F.A. Trumbore, *Bell Syst. Tech. J.* 39 (1960) 205.
- [7] J.A. Burton, R.C. Prim and W.P. Slichter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1987.
- [8] H. Kadera, Japan. *J. Appl. Phys.* 2 (1963) 213.
- [9] D. Walton, W.A. Tiller, J.W. Rutter and W.C. Winegard, *J. Metals* 7 (1955) 1023.
- [10] H. Kadera, Japan. *J. Appl. Phys.* 2 (1963) 527.
- [11] W. Bardsley, J.S. Boulton and D.T.J. Hurle, *Solid State Electron.* 5 (1962) 395.

## B-6-5 Efficient Solar Cells from Metallurgical-Grade Silicon\*

Terunori WARABISAKO, Tadashi SAITOH, Ekyo KURODA, Haruo ITOH, Nobuo NAKAMURA, and Takashi TOKUYAMA

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.  
Kokubunji, Tokyo 185

A practical way to reduce the cost of terrestrial solar cells is to utilize low cost metallurgical-grade silicon (MG-Si). To date, a conversion efficiency of 8.6% has been achieved<sup>1)</sup> in a thin film solar cell where this material was used as substrate after a proper refining process. Similar efficiency has been reported<sup>2)</sup> with a directly diffused cell by using higher-grade material (i.e. SOG-Si). In this paper, process conditions are optimized and solar cells are fabricated either by epitaxial growth of a photovoltaic region or by p-n junction formation through direct diffusion using different grades of silicon sources. Some impurity gettering processes are also attempted to improve substrate material grade. Source materials and combinations of simple refining processes are evaluated in terms of solar cell performance, and the possibility of obtaining efficient solar cells is revealed.

Three kinds of silicon sources for the starting material in fabricating solar cells were investigated: i) conventional MG-Si, ii) acid-leached MG-Si (RMG-Si), and iii) up-graded Si equivalent to SOG-Si. Ingots were obtained by Czochralski crystallization performed once or twice. These ingots were sliced to wafers ~0.4mm thick. The seed orientation and pull rate used in crystallization were <100> and 0.5mm/min. A feature of the second crystallization was the disappearance of irregular crystallographic orientations as reported elsewhere<sup>3)</sup>, and mono- or bi-crystalline regions made up most of the pulled ingots. The resulting crystals had carrier concentrations of  $0.7-2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Impurity concentrations in the starting materials and obtained ingots were measured by X-ray fluorescence spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, colorimetry, and spark source mass spectroscopy. The results shown in Table I indicate that most metallic impurities can be effectively eliminated by a combination of simple purification steps.

When a photovoltaic conversion layer was fabricated on the substrate as mentioned above, a Si layer 30~50µm thick was deposited epitaxially by using  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  at 1100°C with a dopant (boron) concentration grading of two orders of magnitude to establish an internal electric field. Photovoltaic characteristics of thin film solar cells were measured at 28°C with an AM1 solar simulator whose intensity was adjusted by a secondary standard cell calibrated at NASA (LeRC). Results are summarized in Table II, and an example of I-V characteristics is shown in Fig. 1. A noticeable aspect of thin film cells is that there is little effect of substrate grade on solar cell performance as long as the impurity concentration falls in the range shown in Table I.

On the other hand, in the directly diffused solar cells performance was greatly affected by the material grade, as shown in Table III. However, the results of twice-crystallized cases show the possibility of obtaining practical efficiencies.

Impurity gettering was done on twice-pulled substrate by a combination of

---

\* Work contracted with the Agency of Industrial Science and Technology, M.I.T.I., as a part of the national R&D program, "SUNSHINE PROJECT".

several methods including wafer-surface grinding, ambient annealing, and phosphorus diffusion gettering. Some promising results are also shown in Table III. A conversion efficiency of 8.4% was realized from MG-Si via a process free from the conventional chlorination and hydrogen reduction route.

The combination of impurity-segregative solidification of slightly up-graded MG-Si and CVD film deposition realized 10% efficiency, while repeated CZ crystallization and appropriate gettering were required for 8% efficiency in cells using the same material directly. The cost balance of large volume epitaxial technology for the former and crystallization plus gettering for the latter should be considered from the economic point of view.

References:

- 1) T. Warabisako et al., Proc. of the 10th Conf. on Solid State Devices, Tokyo (1978) p.115.
- 2) J. I. Hanoka et al. Conf. Record of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, D.C. (1978) p.485.
- 3) T. Saitoh et al., ibid. p.479.

Table I. Impurity concentrations in the silicon sources and the obtained ingots used for solar cell substrates. (ppm)

Material	Impurity	B	Al	Cu	Ni	Fe	Cr	Mn	Ti	V	Zr
MG-Si	Source	7	3700	78	280	6300	170	82	190	2	0.2
	CZ	15	270	1	<5	1	0.07	<0.2	<1	<0.2	0.2
	CZ + CZ	12	2.4	0.01	<5	3	<0.04	0.2	3	0.2	0.2
RMG-Si	Source	21	200	2.5	14	<100	10	50	50	18	5
	CZ	9	18	0.2	<5	<1	0.04	<0.2	<1	<0.2	0.1
	CZ + CZ	15	0.03	0.1	<5	<1	<0.04	<0.2	1	0.2	0.2
RMG-Si*	Source	40	100	1.4	5	<100	1.3	50	50	15	1.2
	CZ	3	0.2	0.2	<5	<1	0.04	0.6	<1	<0.2	<0.1
	CZ + CZ	3	0.2	0.06	<5	2	0.04	<0.2	<1	<0.2	<0.1

MG-Si: conventional metallurgical-grade silicon, RMG-Si: refined MG-Si, RMG-Si\*: up-graded material equivalent to solar-grade silicon.

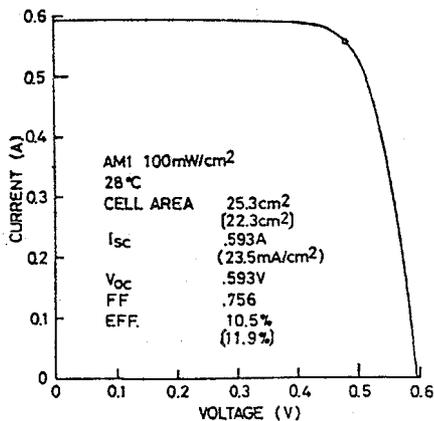


Fig. 1. I-V characteristics of an epitaxial solar cell fabricated on twice-pulled refined metallurgical-grade silicon.

Table II. Performance of thin film solar cells fabricated on various grade silicon substrates.

Source	Crystallization	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
MG-Si	CZ	21.6	9.59
	CZ + CZ	23.2	9.93
RMG-Si	CZ	23.9	10.0
	CZ + CZ	23.5	10.5
RMG-Si*	CZ	22.7	8.22
	CZ + CZ	24.2	10.8

AMI (100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C.

Table III. Performance of solar cells fabricated by direct diffusion into various grade silicon substrates.

Source	Crystallization	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
MG-Si	CZ	8.05	1.99
	CZ + CZ	16.0	6.57
	(CZ + CZ)+GET.	16.3	7.23
RMG-Si	CZ	10.2	3.57
	CZ + CZ	16.8	6.41
	(CZ + CZ)+GET.	17.7	8.44
RMG-Si*	CZ	13.0	3.92
	CZ + CZ	17.4	6.38

AMI (100mW/cm<sup>2</sup>), 28°C

GET.: subjected to gettering.

# 30p—L—10 金属板Siから作製した拡散型太陽電池のりんゲッタリング

日立中研 斎藤 忠、徳山 龍

多結晶Si太陽電池 (I)

1. 序 金属板Siから引上げた結晶を用いた拡散型太陽電池の性能向上のため、ゲッタリング手法による有害不純物除去法を検討した。金属板Siから作製した結晶には、Cu, Fe, Ti, などの不純物種が可成り多量に含まれており、<sup>1)2)</sup>従来この種の結晶の不純物ゲッタリングの研究は全く行われていない。この報告では、高濃度りん拡散によるゲッタリング法を取上げ、その可能性について検討した。

2. 本法 本版の金属板Si (純度98%) を用い、4ヨウソルエキ一法で結晶を引上げた。結晶中の主要不純物はB, C, キマリ中濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、比抵抗は $0.04 \Omega \cdot \text{cm}$ である。他の不純物はAl, Cu, Fe, Mn, Ti, V, Zn, Sr, Se, Pb, Bi, 10 ppm 含まれている。試料として、1度引上げた結晶から再度引上げた結晶 (表1のC<sup>2</sup>) を用いた。りん拡散はPOCl<sub>3</sub>リユエを用い、1100°C—1hの条件で行った。りんゲッタリング後拡散層をエッチング除去後試料拡散を行ない、表面にTi/Auの2層ゲッタリング電極、表面にAl合金電極を形成し、反射防止膜を形成した。

3. 結果および考察  
金属板Siから引上げた結晶は純度98%の多結晶で、りんゲッタリングを1回行なう場合とゲッタリング除去後再度繰返した場合に比べて拡散した。りんゲッタリング後の太陽電池特性は、表1に示すように、島化し、特に短絡電流密度 (

Jsc) と開放電圧 (Voc) は共に低い値となった。しかし、再度引上げた単結晶の場合には、ゲッタリング後の効率6.5%が7.08%と向上した。この効率改善はVocと曲線因子(F.F.)の増加に起因しており、高純度Siのウエーハに比べて何ら遜色無い値である。VocとF.F.の増加について、光照射下の電流—電圧特性が一定とDouble exponentialの式に近似したとき各因子が一定因子を求めた。その結果、ゲッタリング前、接合部にはohmicな低価並列抵抗 ( $2/10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ) と non-ohmic な接合領域電流成分が存在するが、ゲッタリング後 non-ohmic な成分が消失し、並列抵抗も約 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に改善されたことを説明することができる。

本研究は、通産省工材院「ゲッタリング計画」の一環としてなされたものである。

(参考文献)

1) L. P. Hunt et al., Conf. Rec. 12th P.V.S.C. (1970) p.122  
2) 斎藤 忠、 太陽電池特性に付するりんゲッタリングの効果 (資料34号)

Substrate	Gettering	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	F.F. (%)
MG-Si → C2	1	7.93	0.450	0.538	1.92
	2	5.89	0.383	0.514	1.16
	2	5.99	0.360	0.556	1.20
MG-Si → C2 <sup>2</sup>	1	16.3	0.578	0.699	6.59
	2	16.4	0.579	0.722	6.85
	2	16.3	0.586	0.741	7.08

\*  $\eta_{1000}$  ゲッタリング回数: 70ch, 1100°C, 1h.

# 30p—L—11 金属板Siから作製した拡散型太陽電池の損傷ゲッタリング

日立中研 斎藤 忠、藤迫 光紀 徳山 龍

多結晶Si太陽電池 (II)

1. 序 前報でりんゲッタリングの可能性を明らかにしたが、本報では基板結晶の表面に機械的損傷層を課した状態での熱処理を行う損傷ゲッタリングの検討結果を述べる。

2. 実験方法 市販の金属板Siを熱処理後、酸洗等の処理を加え、C五法で結晶を引上げた。1度引上げた結晶は多結晶で、比抵抗 $0.08 \sim 0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ であるが、2度目ではほぼ単結晶となり比抵抗は $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$ である。含有不純物はBとAlが主で、他の不純物種は分析感度(大抵1ppm程度分析)以下である。試料の表面に保護層、表面は鏡面エッチ状態での熱処理を行ない、その後拡散型太陽電池を作った。

3. 実験結果および考察 主として引上げた単結晶を用い、接合ゲッタリングの最適熱処理条件を検討した。Cu中熱処理を行った後作製したセルは接合領域が著しく、曲線因子(F.F.)は0.25と著しく低いが、Ni<sub>2</sub>中熱処理では表1に示すように0.78と高純度Si並みの値が得られた。1000°C

No.	Anneal. cond.		Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	F.F. (%)
	T (°C)	t (h)				
1	—	—	16.8	0.580	0.670	6.53
2	0.5	4	17.4	0.586	0.631	6.43
3	4	4	17.0	0.600	0.785	8.01
4	25	25	19.1	0.609	0.775	9.02

\* AM 1 (100mW/cm<sup>2</sup>), with AR film.

以下で熱処理条件、特性はそれぞれ改善され、1100°Cで4h以上の熱処理では特性が著

しく向上し、最高効率9%の値を得た。この効率向上は(図1) VocとF.F.の増加のみならず、Jscの改善による。ゲッタリング前後の表面上に多数の大ゲッタリングを形成させた結果、一電圧特性を損った結果、(図2) ゲッタリングにより接合領域電流が著しく減少し、かつ両面分布の均一性を顕著に改善されたことを明らかにした。以上の実験から、熱処理の初期には結晶表面の損傷ゲッタリングでVocとF.F.が改善され、その後次第に結晶内部のゲッタリングの浸み込みが促進したと推定される。本研究は通産省工材院「ゲッタリング計画」の一環として行われたものである。

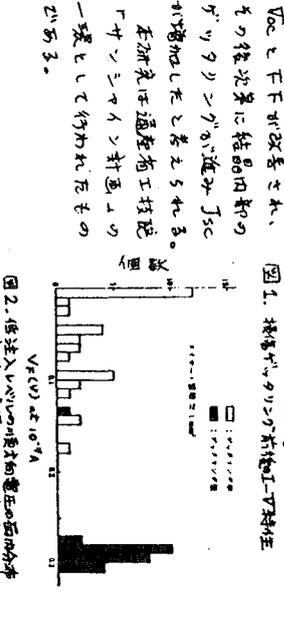


図1. 損傷ゲッタリング前後の太陽電池の特性

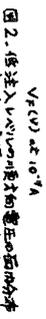


図2. 電注入レベルの異なる電圧面分布の比較

I a-2 IMPURITY GETTERING OF DIFFUSED SOLAR CELLS FABRICATED FROM METALLURGICAL-GRADE SILICON

T.Saitoh, T.Warabisako, E.Kuroda, H.Itoh, S.Matsubara and T.Tokuyama

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd. Kokubunji, Tokyo 185

The use of metallurgical-grade silicon ( MG-Si ) is one of the feasible way to realize inexpensive solar cells because of low material costs and applicability with present mass production systems. However, crystal ingots grown from MG-Si contain large amounts of impurities such as Cu, Fe and Ti despite impurity segregation during crystal pulling. In this paper, a damage gettering technique is described which reduces the impurity content in the crystals and enhances photovoltaic performance of diffused solar cells.

Crystalline ingots are Czochralski-grown from commercial and refined MG-Si sources. The ingots are p-type polycrystals and single crystals with resistivities of 0.04 to 0.10 $\Omega$ -cm. Single crystals are grown by " twice-pulling ", i.e. pulling again from once-pulled ingots. The main impurities included are B and Al, and other impurities approach the analytical limits of spark source mass spectroscopy. Damage gettering is performed by preparing a mechanically damaged layer on the back surface and subsequent annealing at 800 - 1100 °C . Conventional processes are employed to fabricate diffused solar cells. Cell characteristics are evaluated at 28 °C under AM 1 ( 100 mW/cm<sup>2</sup> ) irradiation.

First, optimum annealing conditions are investigated as a function of ambient gas species, temperature and time. In an O<sub>2</sub> ambient, the cell fill factor degrades to 0.25, while cell performance is greatly improved by annealing in N<sub>2</sub>. Conversion efficiency tends to increase with time at higher temperatures as shown in Table 1. It is noted that, in the initial annealing stage, the values of Voc and FF are improved and then Jsc due to the increase in minority carrier lifetime in the bulk region. Especially, the Voc and FF values are close to those for solar cells using semiconductor-grade silicon. AM 1 conversion efficiencies for pre-gettered

Table 1. Cell characteristics vs. damage gettering \*

No.	Purification	Annealing T(°C)	t(h)	Jsc <sub>2</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc ( V )	FF	$\eta$ ( % )
1		--	--	7.93	0.450	0.538	1.92
2	MG-Si→CZ	1100	4	9.18	0.487	0.375	1.68
3		1100	25	11.1	0.508	0.645	3.64
4		--	--	16.0	0.578	0.699	6.46
5	MG-Si→CZ→CZ	1100	4	16.3	0.596	0.757	7.35
6		--	--	10.8	0.512	0.525	2.90
7	RMG-Si→CZ	1100	4	13.7	0.571	0.785	6.12
8		1100	25	17.3	0.574	0.773	7.68
9		--	--	16.8	0.580	0.670	6.53
10	RMG-Si→CZ→CZ	1100	4	17.0	0.600	0.785	8.01
11		1100	25	19.1	0.609	0.775	9.02

\* AM 1 (100 mW/cm<sup>2</sup>), 28 °C, with AR film.

cells using refined MG-Si source increased drastically and a maximum efficiency is obtained to be 9.02 % by 25 hour annealing at 1100 °C. This improvement is not only due to the increases in Voc and FF, but also in Jsc.

Light current-voltage characteristics, shown in Fig.1, are analyzed to clarify the gettering effects. It is found that shunt resistance is improved remarkably by damage gettering. In addition, dark current-voltage characteristics are investigated by preparing small diodes on a step-etched specimen. As a result, impurity gettering is found to begin at the wafer surface and proceed gradually into the crystals as shown in Fig.2.

It is concluded that low cost solar cells with an efficiency more than 9 % can be realized when employing the damage gettering technique for crystal wafers which are simply pulled from refined MG-Si sources.

This work has been financially supported by the Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, as a part of the National Research and Development Program : " Sunshine Project " .

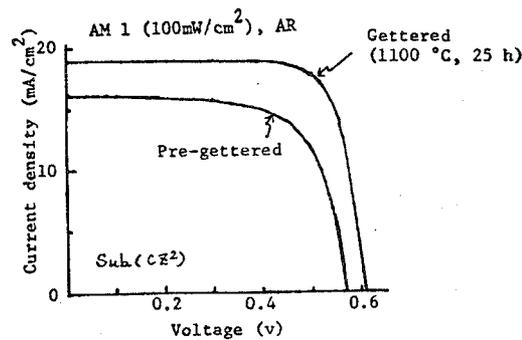


Fig.1 Light current-voltage characteristics for pre-gettered and gettered solar cells prepared from refined MG-Si

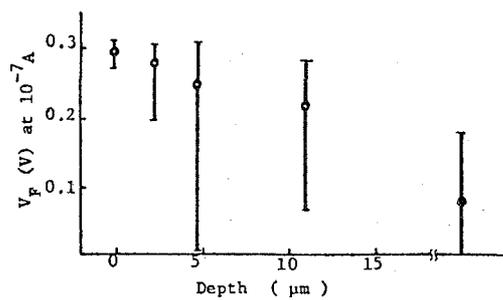


Fig.2 Variation of dark forward voltage at a low injection level with depth from surface for gettered diodes

Diode area = 1 mm<sup>2</sup>  
 ● ; Pre-gettered diode

Ip-4

SILICON SOLAR CELLS FABRICATED BY  
ION IMPLANTATION AND LASER ANNEALING

H. Itoh, M. Miyao, T. Warabisako, H. Tamura, T. Saitoh, and T. Tokuyama

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.,

Kokubunji, Tokyo 185

Recently, the ion implantation-laser annealing technique has been developed for p-n junction formation, and solar cell fabrication has been studied by using this technique. It was reported that the solar cells fabricated by this technique showed lower open circuit voltages ( $V_{oc}$ ) and fill factor (FF) because of poor diode characteristics.<sup>1),2)</sup> However, low temperature furnace annealing treatment after laser annealing improved the solar cell characteristics.<sup>3)</sup> To date, the mechanism of this solar cell characteristics improvement has not been clarified. In this paper, the effect of low temperature furnace annealing as well as laser energy density is investigated by measuring diode characteristics and by Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS).

Samples used in this work were 1, 4 and 10  $\Omega$ cm p-type silicon wafers with (100) orientations. First, Al was deposited as the back contact, followed by alloying at 600°C for 10 min. The wafers with back contacts were then implanted with  $1 \times 10^{15}$  or  $8 \times 10^{15}$   $P^+$  ions/cm<sup>2</sup> into the Si surface at 50 keV. Next, laser annealing was carried out using a Q-switched ruby laser ( $\lambda = 0.694 \mu\text{m}$ , pulse duration time = 25 ns) with an energy density of 0.35-1.9 J/cm<sup>2</sup> per pulse. Finally, furnace annealing was carried out in a quartz furnace in an argon atmosphere at 400-800°C for 30min. The solar cell characteristics before and after furnace annealing were measured at 28°C under illumination of AM1 solar simulator without an antireflection coating.

The laser annealed solar cell parameters are summarized in Table I. The short circuit current densities ( $J_{sc}$ ) are almost equal at laser energy densities above 0.8 J/cm<sup>2</sup>. However, open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) increases when laser energy density increases, as shown in Fig.1, and when the laser pulses are repeated. Finally, the energy conversion efficiency(?) of a cell, laser annealed twice at 1.9 J/cm<sup>2</sup>, was 8.83 % without an antireflection coating.

The effect of furnace annealing on the laser annealed solar cells was examined. Fig.1 shows that the  $V_{oc}$  after 500°C furnace annealing (FA) increases as laser energy density increases from 0.35 J/cm<sup>2</sup> to 1.4 J/cm<sup>2</sup>. In addition,  $V_{oc}$  increases considerably as annealing temperature increases from 400°C to 550°C, but scarcely increases at temperatures above 600°C, as shown in Fig.2. However, at 1.4 J/cm<sup>2</sup> and 1.9 J/cm<sup>2</sup>, the  $V_{oc}$ 's after 550°C FA are almost equal, in spite of the laser energy and pulse repetition, as shown in Table I. Furthermore, a conversion efficiency of 9.72 % is realized without an antireflection coating after 550°C FA. The experiments indicate that reverse current density ( $J_0$ ) decreases as laser energy density increases and as furnace annealing temperature increases. The relation between  $J_0$  (at  $V = -1$  volt) and furnace annealing temperature is shown in Fig.3. It is thought that the variation in  $V_{oc}$  correspond to those of  $J_0$ .

The relation between  $J_0$  and the energy density is explained as follows. When laser irradiation with an energy density above 0.8 J/cm<sup>2</sup> is used, the junction depth is equal to the thickness

of the melted layer on the surface and increases as laser energy density increases. The defects induced by ion implantation extend into the substrate and almost completely eliminated in the melted layer. Accordingly, the deeper the junction, that is, the larger the laser energy density, the smaller the amount of the residual defects near the junction becomes. Therefore,  $J_0$  becomes smaller.

The experiments also indicate that the junction after FA becomes deeper. The fact that the  $J_0$  of laser annealed solar cells improves after FA relates to the elimination of residual defects near the junction and the deepening of junction. In fact, the spectra signal obtained by DLTS for 400°C FA cell was larger but that for a 800°C FA cell was two orders of magnitude smaller. Consequently, it is suggested that, after 800°C FA, all defect densities are significantly reduced.

This work is contracted with the Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, as a part of the National R&D Program "Sunshine Project".

References;

- 1) J.C.Muller et al., Proc. of the 13th IEEE Photo-voltaic Specialist Conf., Washington D.C.,1978, pp.711
- 2) R.T.Young et al., *ibid*, pp.717
- 3) R.Galloni et al., Proc. of Laser Effects in Ion Implanted Semiconductors, 1978, pp.201

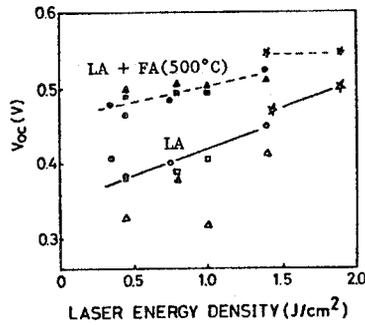


Fig.1  $V_{oc}$  variations with laser energy density, where LA and FA indicate laser annealing and furnace annealing, respectively.  $\rho_{sub} = 1\Omega\text{cm}(\circ), 4\Omega\text{cm}(\square)$  and  $10\Omega\text{cm}(\triangle)$

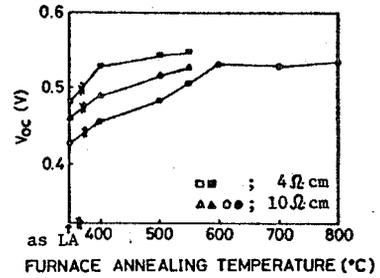


Fig.2 Effect of furnace annealing temperature on  $V_{oc}$  of laser annealed solar cells. (LA ;  $1.4\text{ J/cm}^2$ )

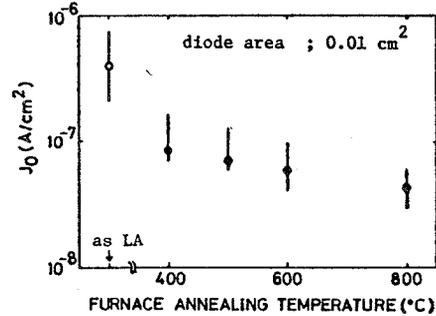


Fig.3 Diode reverse current density at  $V = -1$  volt (LA ;  $1.4\text{ J/cm}^2$ ).

Table I Photovoltaic characteristics of laser annealed solar cells and those of furnace annealed cells (LA / LA+FA).  $\rho_{sub} = 4\Omega\text{cm}$

$E_{laser}$ ( $\text{J/cm}^2$ )	$T_{FA}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
0.45	500	19.2 / 20.0	0.327 / 0.498	0.661 / 0.735	3.84 / 7.32
0.80		22.5 / 20.8	0.378 / 0.506	0.667 / 0.741	5.67 / 7.80
1.40	550	23.0 / 22.0	0.470 / 0.548	0.675 / 0.748	7.30 / 9.02
1.90		23.2 / 22.7	0.509 / 0.545	0.679 / 0.740	8.04 / 9.15
1.90*		23.5 / 23.0	0.534 / 0.548	0.704 / 0.771	8.83 / 9.72

\* ; two pulse anneal

( without AR, under AM1, at  $28^{\circ}\text{C}$  )

IMPURITY GETTERING OF POLYCRYSTALLINE SOLAR CELLS FABRICATED  
FROM REFINED METALLURGICAL-GRADE SILICON

T. Saitoh, T. Warabisako, E. Kuroda, H. Itoh,  
S. Matsubara and T. Tokuyama  
Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.,  
Kokubunji, Tokyo 185, JAPAN  
0423-23-1111

A damage gettering technique is applied to enhance photovoltaic performance of diffused solar cells prepared from refined metallurgical-grade silicon sources.

Optimum annealing conditions are investigated as a function of ambient gas species, temperature and time for grown wafers with back surface damage. A maximum conversion efficiency of 9.8 % is attained with twice-pulled single crystal wafers. An efficiency of 7.7 % is obtained with gettered, once-pulled polycrystalline wafers.

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ通商産業省  
工業技術院サンシャイン計画推進本部の許可を受けて下  
さい。

電話 03-434-5644～7（直通）