

小特集 次世代シリコン太陽電池製造のためのプラズマ技術

3. 結晶シリコン太陽電池における界面不活性化膜

宮島 晋介

東京工業大学大学院理工学研究科電子物理工学専攻

(原稿受付：2009年11月16日)

結晶シリコン太陽電池の高効率化には表面および裏面の不活性化（パッシベーション）が重要である。薄型基板の場合には、裏面パッシベーションが特に重要である。本章では表面および裏面パッシベーションと太陽電池の効率の関係について述べたのち、プラズマCVDによるパッシベーション膜についてまとめる。

Keywords:

Crystalline silicon solar cell, surface passivation

3.1 はじめに

結晶シリコン太陽電池（単結晶・多結晶）は太陽電池市場において重要な位置を占めており、現在も更なる低コスト化、高効率化に向けた技術開発が進められている。高効率化のためには、太陽電池裏面をパッシベーションし、裏面再結合を抑制することが重要である。シリコン使用量の低減・高い変換効率が期待される薄型基板を用いた太陽電池においては、裏面パッシベーションに対する要求はより厳しくなる。現在、多結晶シリコン太陽電池では単純なAl-BSF構造（図1(a)）が採用されており、その裏面再結合速度は 3×10^3 cm/s程度と大きい[1]。そこで、裏面再結合速度の低減策として、裏面パッシベーション膜を用いたポイントコンタクト構造（図1(b)）が検討されている。パッシベーション膜の作製プロセスとしては以下の点が重要である。

- ①低い再結合速度が実現できること
- ②基板の品質（バルクライフタイム）を低下させないこと
- ③スループットが高いこと

上記の①～③のすべてを満たすパッシベーション膜として、プラズマCVDによるアモルファスシリコン系合金膜

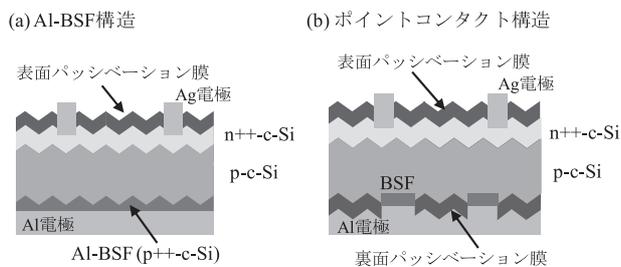


図1 結晶シリコン太陽電池の構造 (a)標準的なAl-BSF (Back Surface Filed) 構造 (b)裏面ポイントコンタクト構造。

(アモルファスシリコン、シリコンナイトライド、シリコンカーバイド、シリコンオキシライド)などが挙げられる。プラズマCVDでは、上記のように様々な材料が堆積可能であるため材料選択の幅が広く、パッシベーション効果の高い材料の探索が可能である。また、400℃以下での低温堆積が可能であるため、低コスト基板を使用してもバルクライフタイムの低下が生じない。さらに、バッチ方式やインライン方式を用いて高いスループットが実現可能であるため、低コスト化に有利である。本章では、プラズマCVDによるパッシベーション膜の基礎と現状をまとめる。

3.2 結晶シリコン太陽電池における表面・裏面再結合の影響

パッシベーション膜について解説する前に、表面・裏面パッシベーションと太陽電池特性の関係について述べる。図1(b)に、表面・裏面パッシベーション構造を用いた結晶シリコン太陽電池の概略図を示す。パッシベーション膜は絶縁物であるため、コンタクトホール（電流取り出し用の穴）を通じて電極のコンタクトを取る。図2に太陽電池の各パラメータ（開放電圧 V_{oc} ）、短絡電流密度 J_{sc} 、曲線因子 $(F.F.)$ 、変換効率 $(Eff.)$ の表面および裏面再結合速度 (S_f, S_r) 依存性を示す。計算は図2に示した単純なpn接合ダイオードモデルで行った。 J_{sc} は表面および裏面再結合を考慮して、少数キャリア連続方程式を解くことにより求めた[2]。また、同様に求めた逆方向飽和電流密度 (J_0) とダイオードの式を用いて V_{oc} を計算した。 $F.F.$ は直列抵抗 $0.35 \Omega\text{cm}^2$ を仮定して経験的な式[3]を用いて計算した。基板厚は200 μm であり、表面での光反射および光閉じ込めは考慮していない。図2より、 S_f および S_r の増加に伴い、太陽電池特性が低下することがわかる。特に S_r の影響が大きく、結晶シリコン太陽電池の高効率化のためには、 $S_f < 10^4$ cm/s, $S_r < 100$ cm/s程度を実現する必要がある。

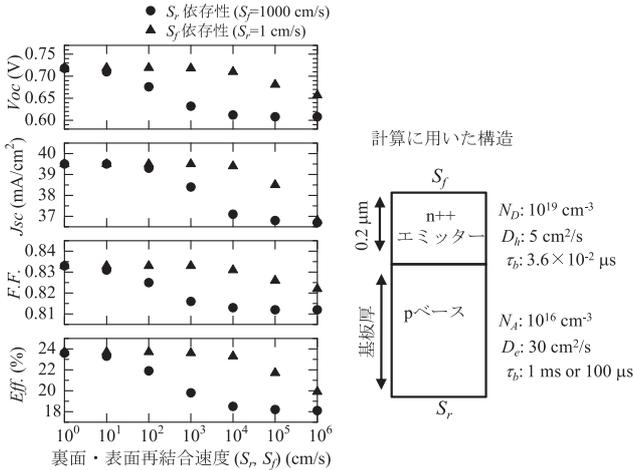


図2 太陽電池特性と裏面、表面再結合速度の関係。

ある。

また、図3には太陽電池特性と基板厚の関係を示した。図3(a)はバルクライフタイムの高い場合(単結晶Siに対応)で、(b)は低い場合(多結晶Siに対応)の結果である。Srが大きい場合には、基板の薄型化に伴うVocおよびJscの低下が顕著であり、変換効率が急激に低下する。それに対して、Srが小さい場合には、短絡電流密度は低下するものの、開放電圧が増加するため、基板厚50μm程度までは変換効率がほとんど低下しない。バルクライフタイムの低い場合には、基板厚を500から200μmに減少させるとわずかながら変換効率が向上する。光閉じ込めを考慮した場合には、短絡電流密度の減少割合が低下するため、Srを小さくできれば、50-100μm程度の基板厚で十分に高い効率が実現できると考えられる。これらの計算結果より、太陽電池基板の薄型化および高効率化には裏面パッシベーションが重要であることが明らかである。

なお、裏面ポイントコンタクト構造における実効的な裏面再結合速度Srは、次式で表される[4]。

$$S_r = \frac{D_n}{W} \left[\frac{p}{2W\sqrt{\pi f}} \arctan\left(\frac{2W}{p} \sqrt{\frac{\pi}{f}}\right) - \exp\left(-\frac{W}{p}\right) + \frac{D_n}{fW S_c} \right]^{-1} + \frac{S_p}{1-f}$$

ここで、Dnは少数キャリアである電子の拡散係数、Wは基板の厚さ、pはコンタクト領域同士のピッチ、fはコンタクト領域が裏面全体に占める面積比、Scはコンタクト領域の再結合速度、Spはパッシベーション領域の再結合速度である。ここでDn=30 cm²/s、W=250 μm、f=5%、p=2 mm、Sc=3×10³ cm/sとすると、Sp=10 cm/sの場合はSr=46 cm/s、Sp=100 cm/sの場合はSr=140 cm/sが得られる。

3.3 界面再結合のメカニズム

次に界面再結合のメカニズムについて簡単にまとめる。半導体・絶縁物界面のキャリア再結合速度Sは拡張SRH(Shockley-Read-Hall)[5]モデルによれば次式で表すことが可能である。

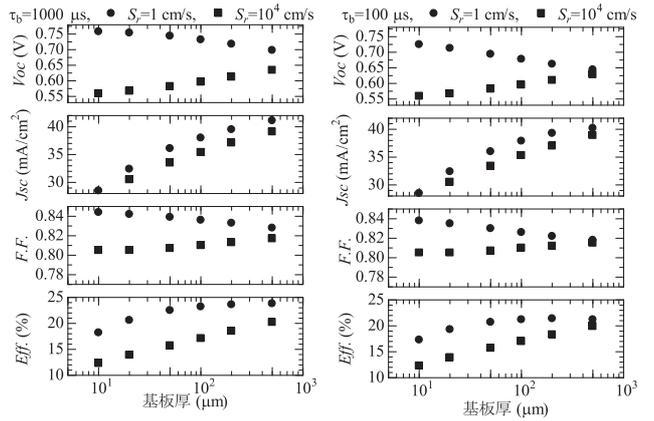


図3 太陽電池特性と基板厚および裏面再結合速度の関係。

$$S = \frac{(n_s p_s - n_i^2) \nu_{th}}{\Delta n} \times \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E_t) dE_t}{(n_s + n_1(E_t)) \sigma_p^{-1} + (p_s + p_1(E_t)) \sigma_n^{-1}}$$

ここで、ns、psは界面での電子および正孔密度、niは真性キャリア密度、Δnは少数キャリア注入量、νthはキャリアの熱速度、Dit(Et)はバンドギャップ内のエネルギー位置Etにおける面欠陥密度、σnおよびσpは電子および正孔の捕獲断面積である。なお、n1およびp1は次式で表される。

$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{e(E_c - E_t)}{kT}\right), \quad p_1 = N_v \exp\left(-\frac{-e(E_t - E_v)}{kT}\right)$$

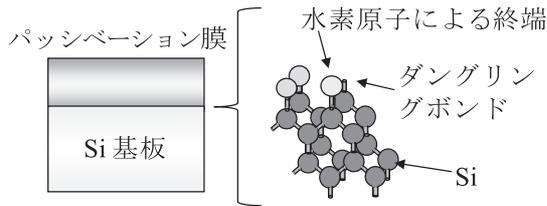
ここで、NcおよびNvは伝導帯および価電子帯の有効状態密度、EcおよびEvは伝導帯下端および価電子帯上端のエネルギー、kはボルツマン定数、eは素電荷、Tは温度である。式よりSを小さくするには以下の2つの方法があることがわかる。

- (1) Dit(Et)を小さくする。(2) nsもしくはpsを大きくする。

(1)および(2)の概念を図4に示す。(1)は界面のダングリングボンドを終端することで実現可能である。実際のパッシベーション膜においては製膜や熱処理中に導入される水素により、ダングリングボンドの終端を行う[6]。(2)は界面付近のバンドを曲げる(界面付近に電界を印加)により実現可能であり、電界効果パッシベーション効果と呼ばれる[7]。これはパッシベーション膜/結晶シリコン界面に固定電荷を導入することにより実現可能である。

図5にSと界面欠陥密度(Dit)、界面固定電荷密度(Qf)の関係を示す。基板は太陽電池用p型シリコン(Na=10¹⁶ cm⁻³)とし、捕獲断面積をσn=σp=10⁻¹⁴ cm²と仮定した。なお、ns、psはデバイスシミュレータにより計算した値を用いた。負の固定電荷量を増加させると、Sは単純に減少する。それに対し、正の固定電荷の場合、電荷量が小さい場合にはSがわずかに増加し、さらに電荷量を増加させるとSは減少する。10¹² cm⁻²程度の固定電荷があれば、正・

・ダングリングボンド終端



・バンドベンディング

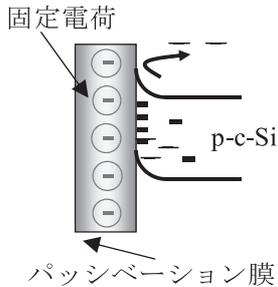


図4 パッシベーション膜によるパッシベーションの概念.

である。プラズマCVD法によるパッシベーション膜について述べる前に、高品質なパッシベーション膜として知られている熱酸化膜(SiO₂)について簡単にまとめる。結晶シリコン太陽電池の最高効率24.7%はPERLセルにより実現されている[9]。PERLセルの裏面・表面パッシベーション膜にはドライ酸化により作製された熱酸化膜が使用されており、界面準位密度は $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 程度、界面固定電荷は $+6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。また、バンドギャップ中央部付近での電子および正孔の捕獲断面積は $\sigma_n : 6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, $\sigma_p : 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 程度である[6]。これらの値をもとに、拡張SRH理論を用いてSを計算すると400 cm/s程度となる。この値は報告されているSの実測値(測定に用いた構造: SiO₂/c-Si/SiO₂)と近い値である。ただし、実際の太陽電池の解析から、PERLセルの裏面再結合速度は20-50 cm/sと推測されている[6]。PERLセルにおいては裏面の熱酸化膜上にAl電極が堆積されており、p型シリコンとAlの仕事関数差により界面付近のバンドが曲げられ、固定電荷による電界効果パッシベーションと同様の効果が生じる。これが上記のSの差の原因である。

上記のように熱酸化膜は比較的良好なパッシベーション効果を有するが、プロセスが太陽電池の量産向きではない。ドライ酸化のプロセス温度が1000℃以上と高いため[6]、低コスト基板を用いた場合にはバルクライフタイムの低下が懸念される。また、熱酸化プロセス自体、昇温・冷却などに時間がかかることからプロセスコストやスループット[10]に問題があり、低温かつ高速で形成できるパッシベーション膜の開発が進められている。

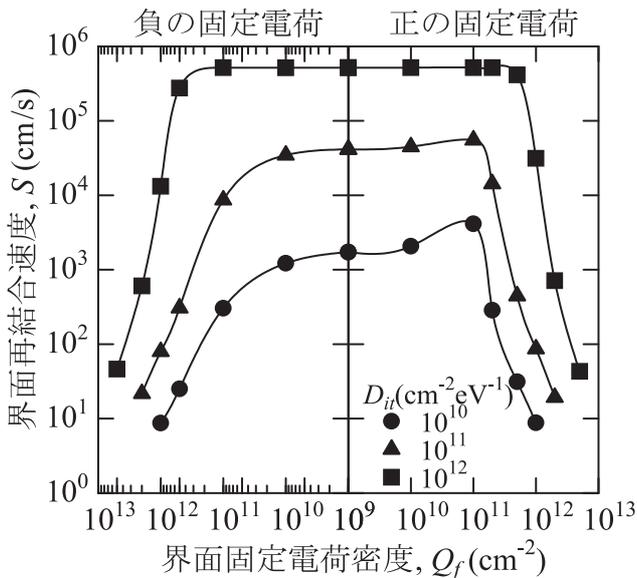


図5 界面再結合速度と界面欠陥密度、界面固定電荷密度の関係。

負どちらの固定電荷を用いてもSを小さく保つことが可能である。ただし、高密度の正の固定電荷により界面に形成された反転層と裏面の金属電極が接触した場合には、この部分を通じて漏れ電流が流れ、変換効率低下の原因となる。したがって、p型基板に対して正の固定電荷による電界効果パッシベーションを行うには、この寄生シャントと呼ばれる現象を抑制するための構造が必要となる[8]。なお、基板がn型の場合には、上記の正・負を逆に考えてよい。

3.4 熱酸化膜による不活性化

前節までに述べたように、結晶シリコン太陽電池の高効率化のためには、表面および裏面パッシベーションが重要

3.5 プラズマCVDによる不活性化膜

3.3で述べたようにパッシベーションの質は界面準位密度と界面電荷密度で決定される。界面電荷密度は主に材料によって決まり、アモルファスシリコン系合金系材料の場合には、その組成などにも大きく依存する。界面準位密度は材料だけでなく、基板表面へイオン衝撃の影響を大きく受ける。イオン衝撃による表面へのダメージは界面準位密度の増加につながるため、イオン衝撃を極力抑える必要がある。以下にプラズマCVDによるパッシベーション膜についてまとめる。

(1) シリコンナイトライド(a-Si_{1-x}N_x:H)膜

熱酸化膜に代わる不活性化膜としては、プラズマCVD法により作製したa-Si_{1-x}N_x:Hが良く知られている[11]。この材料は、モノシラン(SiH₄)およびアンモニア(NH₃)を原料とした平行平板型のRFプラズマCVD(13.56 MHz)やリモートプラズマCVDにより、400℃以下の基板温度で製膜が可能である。リモートプラズマCVDでの最適条件は、基板温度375℃、プロセス圧力270 mTorr、ガス流量SiH₄/NH₃=3/50 sccm、プラズマパワー60 W(2.45 GHz)である[12]。この膜はn++エミッタ層に対して良好なパッシベーション効果(S<100 cm/s)を示し、かつ表面反射防止膜としての効果も有することから、結晶シリコン太陽電池の表面側のパッシベーション膜として実用化されている[13]。a-Si_{1-x}N_x:H/結晶Si界面の界面準位密度は、高品質

な SiO_2 /結晶 Si 界面の10倍程度であり、良好なパッシベーション効果は正の固定電荷 [14] による電界効果パッシベーションによるものである。また、電極焼成プロセス (800 °C 程度の熱処理) 中に膜に含まれる水素が基板中に拡散し、多結晶シリコン基板の場合、バルク中に拡散した水素が欠陥を終端する。これらの利点により、プラズマ CVD による $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ 膜は太陽電池 (特に多結晶シリコン太陽電池) には不可欠な材料である。

また、p 型シリコン基板 (抵抗率: $1 \Omega\text{cm}$) をこの材料でパッシベーションした場合、表面再結合速度 4 cm/s が実現されている ($\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}/\text{c-Si}/\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ 構造による測定) [12]。この値だけをみれば裏面パッシベーション膜としても有望である。ただし、前節で述べた寄生シャントの問題があるため、熱酸化膜を裏面パッシベーションに使用した太陽電池と比較して、 J_{sc} が低下することが報告されている。 $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ を裏面パッシベーションに用いるには、寄生シャントの影響を抑制するための構造を作製することが重要である。

(2) アモルファスシリコン系膜

$\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ 以外にもアモルファスシリコン (a-Si:H) をベースとした裏面パッシベーションの研究が盛んに行われている。 a-Si:H は SiH_4 と H_2 を用いた RF プラズマ CVD により 200 °C 程度のプロセス温度で作製が可能である。 a-Si:H を用いたパッシベーションにより、太陽電池用 p 形 Si 基板において表面再結合速度 10 cm/s 以下が実現されている。実際に a-Si:H 膜を裏面パッシベーションに用いた太陽電池において、20% を超える変換効率 (開放電圧 0.68 V 程度) が得られることがドイツ・ISFH より報告されている [15]。このときのパッシベーション膜作製条件は SiH_4 流量 30 sccm 、プラズマパワー密度 0.3 W/cm^2 程度、堆積温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度である。また、今回紹介したポイントコンタクト構造とは異なる HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) 構造において、三洋電機から 0.743 V という非常に高い開放電圧が報告されている [16]。これらの結果は、 a-Si:H の高いパッシベーション効果を示すものである。ただし、 a-Si:H 単層膜でのパッシベーションの場合、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上での熱処理によりパッシベーション効果が低下するため、膜形成後にファイヤースルーなどの高温プロセスを使用することができない。熱安定性を向上させるために、 $\text{a-Si:H}/\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ 積層構造が提案されている [17]。熱安定性の観点からは $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ など有望な材料の 1 つである [17]。これらについてはドイツ・フランウンホーファー研究所が詳細な研究を行っている。

(3) アモルファスアルミニウムオキシド ($\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$)

2006年にベルギー・IMEC およびオランダ・アイントホーフェン工科大学から、原子層エピタキシー (ALD) による $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ パッシベーション膜が報告された [18, 19]。結晶 Si/ $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ 界面には高密度の負の固定電荷が存在するため、p 形ウエハに対するパッシベーション効果は非常に優れている。また、固定電荷が負であることから、寄生シャントによる太陽電池特性の低下も存在しない。ドイツ・ISFH およびオランダ・アイントホーフェン工科大学

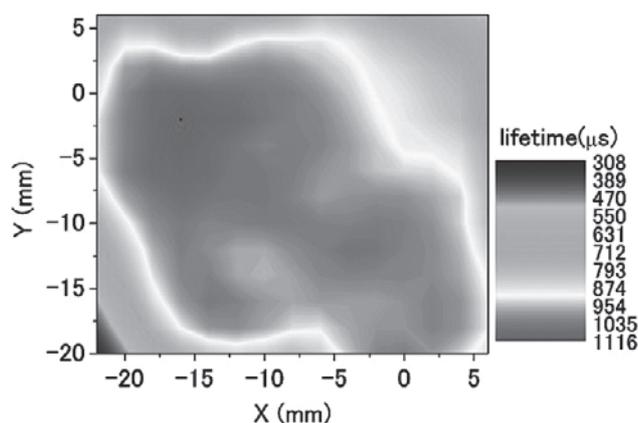


図6 プラズマ CVD による $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ 膜によりパッシベーションされた p 形シリコンウエハのライフタイム。

の共同研究により、ALD- $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ 膜を用いて 20% を超える変換効率がすでに達成されている [4]。また、p 形拡散層に対する高いパッシベーション効果もすでに報告されており、n 形ウエハを用いた太陽電池への応用も可能である [20]。しかしながら、ALD 法には堆積速度が遅いという問題がある。堆積速度の向上をめざして、我々のグループでは VHF プラズマ CVD 法 (60 MHz) による $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ パッシベーション膜の研究を行っている。トリメチルアルミニウム (TMA)、 H_2 および二酸化炭素 (CO_2) を原料に用いた製膜により、約 5 nm/min という堆積速度 (ALD の10倍程度) が得られており、実用的な堆積速度が実現されつつある [21]。基板温度は約 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、製膜圧力は 100 Pa 、 CO_2/TMA 流量比は20程度である。図6にプラズマ CVD による $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ 膜によりパッシベーションされた p 形シリコンウエハのライフタイム測定結果を示す。平均で $900 \mu\text{s}$ 以上のライフタイムが実現されており ($S:10 \text{ cm/s}$ 程度相当)、実用的な製膜速度においても、パッシベーション効果の高さが実証されている。

3.6 まとめ

結晶シリコン太陽電池の薄型化・高効率化には裏面パッシベーションが重要である。高品質なパッシベーション膜として熱酸化膜が知られているが、低コスト基板の使用、プロセスコストの低減、スループットの向上などのために、低温プロセスによるパッシベーション膜の開発が望まれている。プラズマ CVD はパッシベーション膜の低温堆積技術として有望であり、プラズマ CVD による $\text{a-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$ 、 a-Si:H 、 $\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ などが次世代パッシベーション膜として期待できる。

謝辞

$\text{a-Al}_{1-x}\text{O}_x\text{H}$ 膜に関する研究は科学研究費 (基盤研究 (A) 課題番号19206001, 研究代表者 小長井誠教授) の援助を受けた。また、本稿をまとめるにあたって綿引達郎氏 (東工大) には有益な議論をいただいた。関係者各位に感謝する。

参考文献

- [1] S.Peters, C.Ballif, D.Borchert, R.Schindler, W. Warta and G. Willeke, *Semiconductor Science and Technology* **17**, 677 (2002).
- [2] 小長井誠：半導体物性（培風館，1992），237.
- [3] M.A. Green, *Solar Cells Operating Principles, Technology and System Applications* (Prentice-Hall Inc., 1982) 97.
- [4] J.Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M.C.M.v.d. Sanden and W.M.M. Kessels, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16**, 461 (2008).
- [5] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy*, 49 (2005).
- [6] A.G. Aberle, S.W. Glunz, A.W. Stephens and M.A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2**, 265 (1994).
- [7] A.G. Aberle, S. Glunz and W. Warta, *J. Appl. Phys.* **71**, 4422 (1992).
- [8] S. Dauwe, L. Mittelstaedt, A. Metz and R. Hezel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **10**, 271 (2002).
- [9] J. Zhao, A. Wang and M.A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **7**, 471 (1999).
- [10] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (John Wiley & Sons, New York, 1985) p.350.
- [11] A.G. Aberle, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 239 (2001).
- [12] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle and R. Hezel, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1232 (1996).
- [13] A.G. Aberle, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8**, 473 (2000).
- [14] J. Schmidt and A.G. Aberle, *J. Appl. Phys.* **85**, 3626 (1999).
- [15] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, and R. Brendel, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13**, 381 (2005).
- [16] M. Taguchi, Y. Tsunomura, H. Inoue, S. Taira, T. Nakashima, T. Baba, H. Sakata and E. Maruyama, *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Germany 2CV.2.78 (2009).
- [17] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu and S.W. Glunz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1074 (2009).
- [18] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F. W. Dekkers, S. De Wolf and G. Beaucarne, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3438 (2006).
- [19] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M.C.M. van de Sanden and W.M.M. Kessels, *J. Appl. Phys.* **104**, 044903 (2008).
- [20] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P.P. Altermatt, M.C.M. van de Sanden and W.M.M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112107 (2007).
- [21] S. Miyajima, J. Irikawa, A. Yamada and M. Konagai, *Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain*, 2AO.2.4 (2008).

用語解説

開放電圧 (V_{oc}): 出力端子を開放した場合 (電流が 0 のとき) に発生する電圧

短絡電流密度 (J_{sc}): 出力端子を短絡した場合 (電圧が 0 のとき) に流れる電流

変換効率 (E_{ff}): 入射エネルギーに対する最大出力の割合
(最大出力が得られる時の電圧, 電流密度: V_{max} , J_{max})

曲線因子 (F.F.): $(V_{max} \times J_{max}) / (V_{oc} \times J_{sc})$ で定義される値
直列抵抗が高い場合, シャント抵抗が低い (リーク電流が多い) 場合, ダイオード特性が悪い場合にこの値が低下する.