

半導体製造装置やフッ酸を使わずに製作した 実験実習用シリコン太陽電池の短時間拡散による特性

安森偉郎^{*}, 岡田 工^{**}, 崔 一煥^{***}

Characteristics according to short-time diffusion about Si solar cells manufactured
without using semiconductor manufacturing equipment or HF acid aqueous solution

by

Yoshio Yasumori^{*}, Takumi Okada^{**} and Ilyong Choe^{***}

^{*}Tokai University Center for Educational Research and Development

^{**}Student Achievement Center, Tokai University

^{***} Center for Liberal Arts, Tokai University

概 要

半導体製造装置やフッ酸などを使わずにソーラーモータを駆動させることのできる実験実習用シリコン太陽電池の製作方法を開発し、さらに製作時の p 型拡散層を形成する際の熱拡散を短時間にするなどの改良によって製作工程の短時間化に成功した。このとき熱拡散を短時間にすると太陽電池特性の低下が見られた。

拡散時間に対する整流特性の結果から熱拡散時間を短くして製作した試料では太陽電池特性低下の要因となるリーク電流が増加することが明らかとなった。リーク電流の増加は合金の形成によって接合部が不完全になるためと考えられる。

^{*} 東海大学教育開発研究センター

^{**} 東海大学スチューデントアチーブメントセンター

^{***} 東海大学現代教養センター

1. はじめに

近年、地球温暖化への懸念などによってエネルギー問題への関心が高まり再生可能エネルギーの1つとして太陽電池は注目されている(渡部, 2011). 地球温暖化による気温の上昇は二酸化炭素(CO_2)濃度の急激な増加が原因であるとされている(水谷, 2015). 国連サミットにおいて持続可能な開発目標(SDGs)が採択されクリーンエネルギーも目標の1つであることから、太陽電池教育に関する研究はSDGsへの取組みへの一端を担うことに繋がる.

筆者らは、必要最低限の半導体製造装置を用いて教育用シリコン(Si)太陽電池を製作する研究を行ってきた(崔, 2000). しかしながら、半導体デバイス製作実習では、設備が十分整った環境が求められるため、多くの学生にデバイス製作を経験させることにおいて難しい現状がある. そこで、半導体製造装置をほとんど備えていなくても、通常の実験室のような環境において製作実習を実施する方法について研究してきた. その結果、半導体製造装置やフッ酸などを使わずに、ソーラーモータを駆動させることのできる実験実習用Si太陽電池の製作方法を開発した(安森, 2018). さらに、太陽電池製作におけるp型拡散層を形成する際の熱拡散を短時間にするなどの改良によって2コマで実験実習が可能となるような製作工程の改良に成功した(安森, 2020). しかしながら熱拡散時間を短くした場合に太陽電池特性の低下が生じる結果となった. 製作時間の短縮化という観点から太陽電池特性の低下の原因についての知見を得ることは重要である. 本論文では太陽電池の整流特性および表面の光学顕微鏡像から、半導体製造装置やフッ酸を用いないシリコン太陽電池製作において拡散時間を短くした場合の太陽電池特性の低下について検討した結果について述べる.

2. 製作方法

2.1 不純物拡散溶液

本研究における太陽電池の製作では、面方位(100)、比抵抗 $5\ \Omega\text{cm}$ の4インチn型Siウエハを1/4にへき開いたものを基板として用い、表面にp型拡散層を形成させた. p型拡散層の形成では、不純物拡散源として酸化硼素(B_2O_3)を用い(傳田, 1964)、2mlの SiO_2 コーティング剤(高純度化学研究所: Si-05S)に粉末の B_2O_3 を140mg溶かした溶液を準備した. 以後、この溶液を不純物拡散溶液と呼ぶ. SiO_2 コーティング剤とは SiO_2 の前駆体が溶剤に溶けたゾル-ゲル液であり、塗布後比較的低温の焼結によって絶縁体の SiO_2 膜が形成されるという材料である. 本製作法における不純物拡散溶液では粉末の B_2O_3 の飛散防止と不純物濃度の制御のために SiO_2 コーティング剤に B_2O_3 を溶解させた.

2.2 p型拡散層の形成

一般に、不純物拡散工程では、フォトリソグラフィ技術によってSi基板表面に形成した SiO_2 膜に拡散用の“窓”を設けることが多い(前田, 1991). 本研究では、n型Si基板の周囲にマ

スキングテープを貼付することで拡散用の“窓”を設け、マニキュア用の筆を用いて不純物拡散溶液を表面に塗布した。塗布後、溶剤はすぐに蒸発し Si 基板表面には SiO_2 前駆体の膜が残る。この不純物拡散溶液は透明な液体であるが、塗布後に溶剤が蒸発すると Si 基板表面は白く曇り B_2O_3 が SiO_2 前駆体の膜中に析出した。図 1(a)に不純物拡散溶液を塗布しマスキングテープを剥離した後の断面模式図を示す。次にホットプレート (HP-1SA, アズワン) を用い 100°C の温度により 5 min 間乾燥させた。その後マッフル炉 (FP21, ヤマト科学) を用い大気中 1100°C の温度によって、硼素(B)を n 型 Si 基板に熱拡散させた。このとき SiO_2 前駆体の膜は熱化学反応によって Si 基板表面において SiO_2 膜となる。本実験では拡散時間を 3 min から 60 min の間で変化させ、拡散時間のそれぞれ異なる太陽電池を製作した。図 1(b)に示すように不純物拡散溶液を塗布した所の Si 基板に p 型拡散層が形成される。また、熱拡散を大気中で行っているため、大気中の酸素と反応して基板の周りには SiO_2 膜が形成される。

2.3 SiO_2 膜の除去

熱拡散工程において形成された表面の SiO_2 膜の除去にはルータ、裏面には布ヤスリを用いて図 1(c)に示すような SiO_2 膜の除去を実施した。ここで、ルータとは「手持ち形電動工具」と呼ばれる工具であり、ガラスの彫刻、面取り加工等様々な用途で使用する。はじめに、Si 基板裏面の周囲にマスキングテープを貼付し、割箸に固定した布ヤスリ (#400 番) を用いて裏面の SiO_2 膜を除去した。裏面の SiO_2 膜は $1000 \text{ \AA}$ 前後の薄膜であるため、布ヤスリによって数分で簡単に除去できる。次に、ルータ (HR-DX : Bigman) の先端に鏡面仕上げ等に用いるフェルトバフのビットを取り付け #8000 番の研磨剤を用いて表面の SiO_2 膜に複数のコンタクトホールを形成した。このとき一箇所当たりの形成時間を約 5 sec とした。

様々な熱拡散時間によって製作した場合の太陽電池特性の詳細については第 4 章で述べるが、短時間の熱拡散では太陽電池特性は低下する。この要因としてルータ処理による影響の可能性も考えられることから、比較のために SiO_2 膜の除去にフッ化水素酸水溶液 (HF 水溶液) を用いた場合の試料も製作した。図 1(e)に示すように SiO_2 膜の除去では希釈した HF 水溶液に試料を浸し周囲の SiO_2 膜を全て化学的にエッチングした。

2.4 電極形成

電極形成には真空蒸着装置を使わずに簡単に形成できる方法として電極用 Al ペースト (アルソーラ : 東洋アルミ) を用いた。 SiO_2 膜の除去にルータを用いた試料では、図 1(d)に示すように表面のコンタクトホールに Al ペーストを爪楊枝によって点状に塗布した。一方、 SiO_2 膜の除去に HF を用いた試料では、同図(f)に示すようにルータ処理の試料と同様な箇所に Al ペーストを塗布した。塗布後は両者ともホットプレートを用いて 100°C 、5 min の条件で乾燥させた。その後裏面の周囲をマスキングテープで囲い、鉄板焼き用の小型ヘラを用いて Al ペーストを面状に塗布し表面と同条件で乾燥させた。次に、マッフル炉を用い大気中 600°C の温度によって 10 min 間の熱処理を行った。熱処理後の Al 電極の表面は酸化しており、その部分を爪楊

枝, ピンセットおよび金属製定規などを用いて削り取った. その後, 図2に示すように細長く切り取った片面導電性 Al 粘着テープを点状の Al 電極の傍に貼付し銀ペースト (D550 : 藤倉化成) を用いて両者を接続した. このとき銀ペーストは大気中 100 °C で 10 min 間乾燥させた.

これまで述べてきた SiO_2 膜の除去にルータを用いて製作した試料を以後ルータ処理試料, HF 水溶液を用いものは HF 処理試料と呼ぶ.

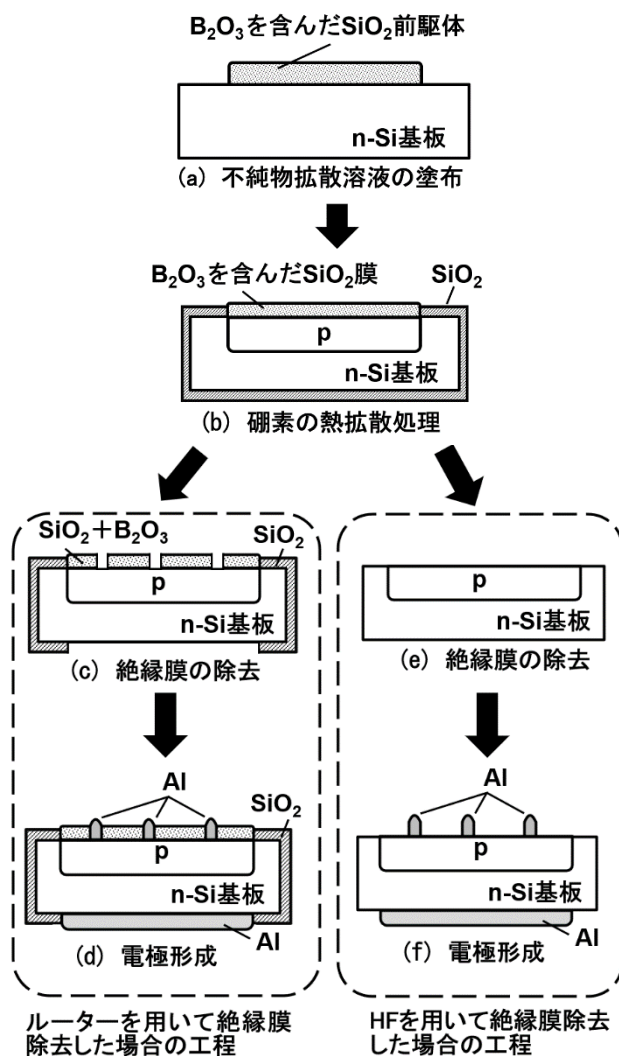


図1 太陽電池の製作工程. 左側の(c)(d)は絶縁膜除去にルータを用いた場合, 右側の(e)(f)は HF を用いた場合の製作工程

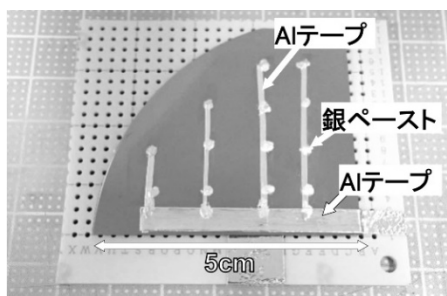


図2 Al テープと銀ペーストを用いて
楕型電極を形成

3. 太陽電池計測システム

太陽電池の性能評価において、学術研究などでは評価を厳密に行うため太陽光の放射スペクトル分布を模擬した光を照射できるソーラーシミュレータを用いる。本研究において製作した太陽電池は、教育用であるため簡単な方法で評価を行った。まず、光源は一般的な 100 W のレフランプをスタンドに取り付けて真上から太陽電池に光照射を行い、ソーラーパワーメータ (TM-750 TENMARS) を用いて 1 kW/m^2 の放射照度となるようにランプの高さを調整した。その後、図 3 に示す太陽電池計測システムを用いて、整流特性 (暗状態)、太陽電池の I - V 特性、基本的な太陽電池特性である短絡電流 I_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、最大出力 P_{max} 、曲線因子 FF を調べた。曲線因子とは、簡単に述べると光照射時の I - V 特性の曲がり具合を表す指標であり、直角に近ければ曲線因子は 1 に近づき、結晶 Si では 0.75 から 0.85 とされている (菅原, 2012)。

太陽電池計測システムでは、図 3 に示すようにソースメジャーユニット (SMU : Keysight B2901A) と PC が GPIB によって接続されており、太陽電池 I - V 測定ソフト (システムハウスサンプライズ) によって太陽電池特性が自動測定される。

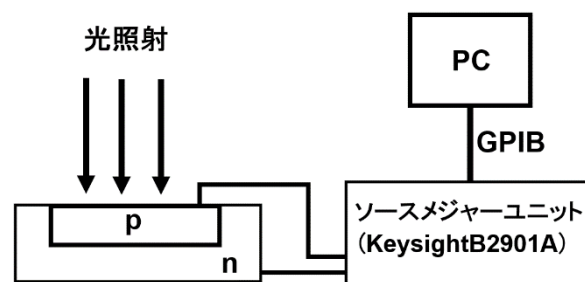


図3 太陽電池測定システムの概略図。太陽電池の I - V 特性、各太陽電池特性が自動測定される。

4. 拡散時間による太陽電池特性

太陽電池のデバイス構造はダイオード素子と同様のpn接合であることから、図4(a)の模式図に示すような整流作用を示す。太陽電池の受光部に光を照射すると接合部の空乏層において電子-正孔対が生成され、同図(b)の第1象限の挿入図に示すように順方向では印加した電圧とは反対向きに出力電流が生じる。このため太陽電池特性は第4象限に現れる。電圧軸と交差する V_{oc} は電流値が零のときの電圧であり、これは太陽電池に負荷を接続していないときに出力端子に発生する起電力に相当する。よって電圧軸と交差する V_{oc} は開放電圧と呼ばれる。また、電流軸と交差する I_{sc} は電圧値が零のときの電流であり、太陽電池の出力端子をショートさせたときの電流に相当することから、この電流軸と交差する I_{sc} を短絡電流と呼ぶ。

光照射時に出現する第4象限の特性において、電流の符号は負であるが、これを正の値で表した特性が太陽電池の I - V 特性となる。太陽電池計測システムを用いて測定された太陽電池の

I - V 特性を図5に示す. 同図 (a) は HF 処理試料, (b) はルータ処理試料であり, 図中の時間は太陽電池製作の際の拡散時間である. I - V 特性は全て類似した特性の形状が得られているが, 拡散時間が 3min の試料では 0.3V 付近の I - V 曲線が特に緩やかになっていることがわかる.

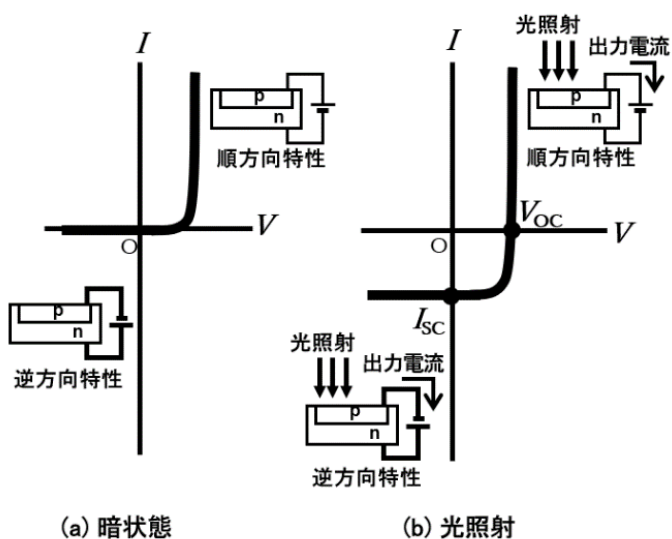


図4 太陽電池のpn接合構造としてのI-V特性の模式図. (a) 暗状態ではpn接合の特徴である整流作用が生じる. (b) 光照射時では第4象限に特性が現れる.

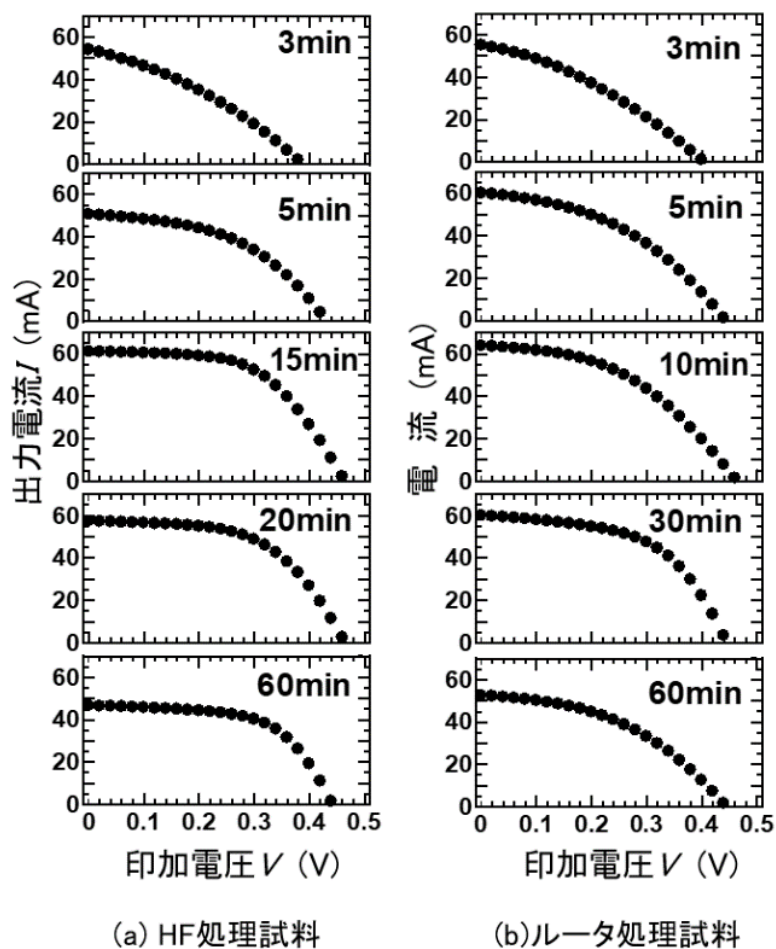


図5 様々な拡散時間によって製作した太陽電池試料の I - V 特性. (a)製作時の酸化膜除去に HF, (b)ルータを用いた場合.

この I - V 特性を基に太陽電池計測システムによって自動計測されたルータ処理試料および HF 処理試料の各太陽電池特性を図 6 に示す．同図は様々な拡散時間によって製作した試料の太陽電池特性であり，(a)は短絡電流 I_{sc} ，(b)は開放電圧 V_{oc} ，(c)は曲線因子 FF ，(d)は最大出力 P_{max} である．拡散時間をおよそ 15min 以下で製作した太陽電池試料では，拡散時間が短くなるにつれて各太陽電池特性は急激に低下している．HF 処理試料においてもルータ処理試料と同様の傾向を示していることから，拡散時間を短くして製作した太陽電池の特性低下はルータ処理による研削の影響ではないことが明らかとなった．また，拡散時間がおよそ 15min 以上では，各

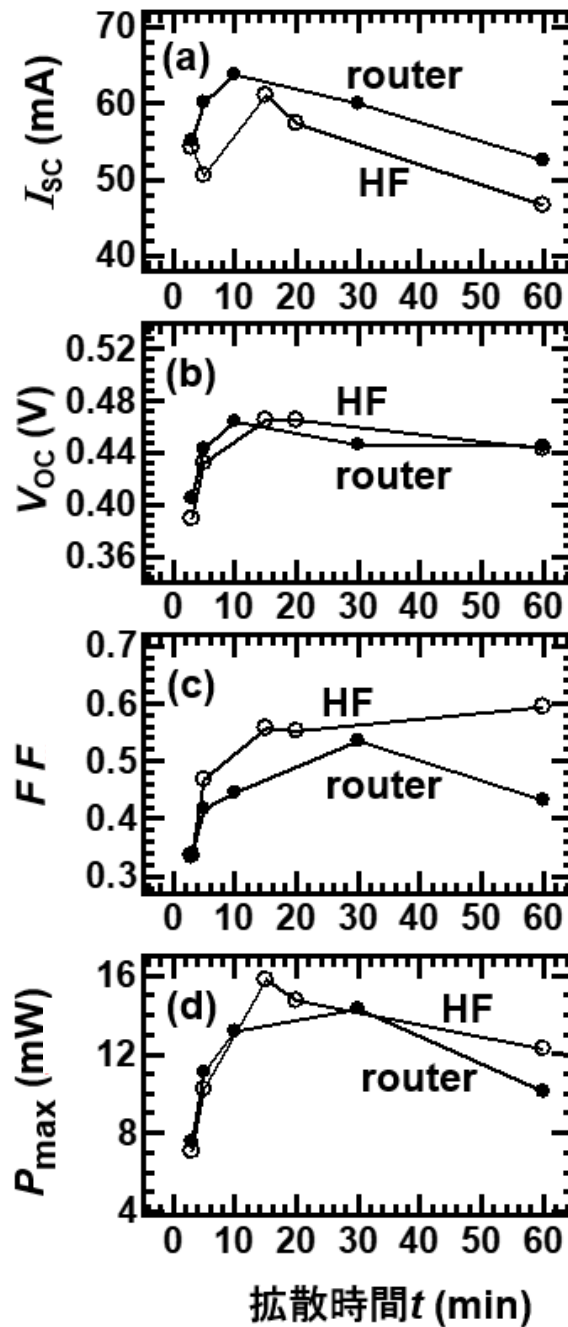


図 6 拡散時間を変化させて製作した試料の各太陽電池特性. HF および router は製作時の酸化物除去に用いた方法. (a)短絡電流 I_{sc} , (b)開放電圧 V_{oc} , (c)曲線因子 FF , (d)最大出力 P_{max}

太陽電池特性は徐々に低下していく傾向にある．これは拡散時間が増加するにつれて p 型拡散層が厚くなり表面からの光照射による光が p 領域と n 領域の接合部である空乏層に到達し難くなるためである．

ルータ処理試料において拡散時間を短くしたときの太陽電池特性の低下について知見を得るために太陽電池の pn 接合としての整流特性を調べた．図 7(a)に示すように拡散時間を 60min から 3min に減少させると逆方向の電流 I は増加していることがわかる（第 3 象限）．HF 処理試料においても同図(b)に示すようにルータ処理試料と同様な傾向が観測された．逆方向の電流 I の増加はリーク電流の増加を意味し，このリーク電流の増加は太陽電池特性を低下させる原因であることは一般に知られている．このことにより短い拡散時間によって製作したルータ処理試料における太陽電池特性の低下はリーク電流によるものであることが明らかとなった．

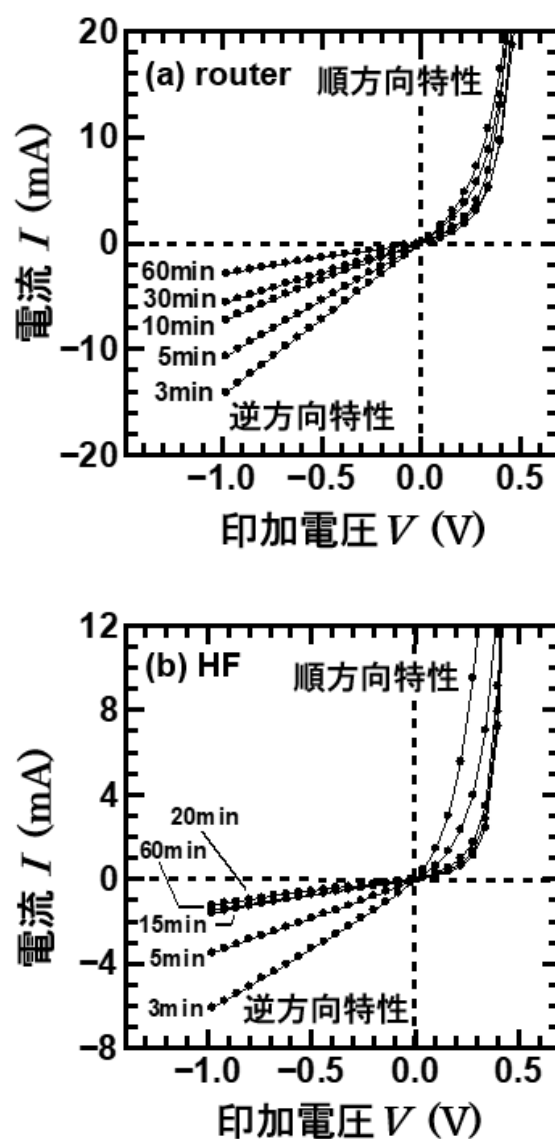


図 7 拡散時間を変化させて製作した太陽電池試料の整流特性.
(b) ルータ処理試料, (a) HF 処理試料

5. 短時間拡散におけるリーク電流の増加

拡散時間を短くしたときのリーク電流の増加について調べるために、p 型拡散層表面の光学顕微鏡像を観察した。表面の SiO_2 が除去され p 型拡散層が露出された HF 処理試料（拡散時間 5min）の表面光学顕微鏡像を図 8 に示す。観測できるサイズの範囲内ではあるが拡散層の表面には直径数 μm の粒状の付着物が観測される。2.2 節で述べたように、不純物拡散溶液を塗布した後、溶剤は揮発し SiO_2 前駆体の膜に B_2O_3 が析出する。図 8 の点状の物質は、この析出した B_2O_3 が熱処理によって Si 基板表面に付着したものであると考えられる。また、図 8 のような表面形態は他の拡散時間においても観測され拡散時間による系統的な差は観測され

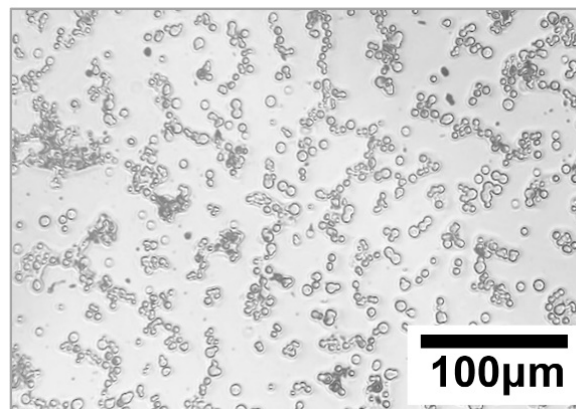


図 8 拡散時間 5min の HF 処理試料表面の光学顕微鏡像。酸化膜を除去した p 型拡散層の表面に粒状の物質が観測される。

なかった。

熱拡散による p 型拡散層の形成では、 1100°C の熱処理によって硼素 B が Si 基板の深さ方向と横方向へと拡散することによって層状の拡散層が形成される。図 8 に示したように粒状の B_2O_3 が Si 基板表面に点状に存在していることから、拡散時間 5min の薄い p 型拡散層では、その厚みと濃度が面内で不均一に形成されていると予想される。

Al 電極を形成する際、 600°C の温度によって焼結しており、Al と拡散層表面の Si とで合金を形成する（庄野，1981）。接合部付近まで合金を形成した場合、接合部が不完全となりリーク電流が生じる。このことから、拡散時間を短くすると拡散層が薄く合金によって不完全な接合部となる箇所が増えていくためリーク電流が増加すると考えられる。

6. まとめ

半導体製造装置やフッ酸を用いない Si 太陽電池の製作工程において、熱拡散時間のそれぞれ異なる太陽電池を製作したときの太陽電池特性について調べた。拡散時間を短くすると太陽電池特性低下の要因となるリーク電流が増加することが整流特性における逆方向特性から明らか

となった。拡散時間を短くすると合金によって不完全な接合部となる箇所が増えるためリーク電流が増加すると考えられる。

大学等における実験実習は一般に2コマで実施される。限られた時間の中で余裕を持って太陽電池を製作するためには製作時間の短時間化が望まれる。拡散時間の短時間化は実験実習において余裕を持って製作するための重要な要素であり、拡散時間の短時間化によって太陽電池特性が低下することを把握しておくことは実験実習における特性評価の際の一助となる。

謝辞

本研究はJSPS 科研費 JP19K03174 の助成を受けて実施した研究成果である。

参考文献

- 水谷仁 (2015). Newton 温暖化を知るためのCO₂, ニュートンプレス, 4 - 5.
- 渡部正治, 長沼ニ巳, 山内康弘, 中谷浩己 (2011). 日本ガスタービン学会誌, 39, 5, 334-342
- 崔一煥, 岡田工, 佐藤洋一, 安森偉郎 (2000). 応用物理教育, 24, 2, 99 - 102
- 安森偉郎, 岡田工, 崔一煥 (2018). 応用物理教育, 42, 1, 21 - 25
- 安森偉郎, 岡田工, 崔一煥 (2020). 応用物理教育, 44, 1, 19 - 24
- 傳田精一, (1964). 半導体処理技術, 日刊工業新聞社, 196 - 197
- 前田和夫 (1991). 最新LSIプロセス技術, 工業調査会, 249 - 282
- 菅原和士 (2012). 太陽電池の基礎と応用, 朝倉書店, 78
- 庄野克房 (1981). 超LSI時代の半導体技術 100 集 [I], オーム社, 146