

令和 元年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0198

研究課題名（和文）その場観察法によるSi多結晶の融液成長メカニズムの解明（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Study on melt growth mechanisms of multicrystalline silicon by in situ observations(Fostering Joint International Research)

研究代表者

藤原 航三 (Fujiwara, Kozo)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：70332517

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,100,000円

渡航期間：1.5ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽電池の主力材料であるシリコン（Si）多結晶の融液成長メカニズムを基礎的に解明することを目的として実施された。太陽電池の基板材料として使用されているSi多結晶中には様々な種類の結晶欠陥が存在しており、それらが太陽電池のエネルギー変換効率を低下させている要因となっている。本研究では、東北大学で独自に開発した装置を用いて約1400℃という高温でSi融液からSi多結晶が結晶成長する様子を直接観察することにより、結晶欠陥がどのようなメカニズムで形成されるのか、また、どのように発展していくのかを明らかにし、ドイツの結晶成長研究所（IKZ）において理論的にこれらの形成メカニズムを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池のエネルギー変換効率を向上させるためには、基板材料であるSi多結晶の高品質化が不可欠である。Si多結晶基板中には、様々な結晶欠陥が存在しており、それらが太陽電池特性を低下させる要因となっている。結晶欠陥が少ない高品質なSi多結晶を製造するためには、結晶欠陥がSi多結晶の結晶成長過程にどのようなメカニズムで形成されるのかを基礎的に明らかにしなければならない。本研究では、独自に開発した装置を用いた実験（東北大）と理論（IKZ、ドイツ）により、Si多結晶中の結晶欠陥の様々な挙動を明らかにした。これらの成果は、結晶成長学の発展に貢献するだけでなく、Si多結晶の高品質化において有用な知見となる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this collaborative study is to fundamentally clarify the melt growth mechanisms of multicrystalline silicon (mc-Si) which is widely used for solar cells. There are variety types of crystal defects, which degrade the solar cell performance, in mc-Si wafers. In this study, we directly observed the crystal growth behaviors of mc-Si at around 1400℃ to clarify how crystalline defects are formed at a crystal/melt interface during crystal growth from the melt by using an in situ observation system. Further, those mechanisms were theoretically clarified in the Institute for Crystal Growth (IKZ) in Germany. Based on the fundamental research results of crystal growth, we developed the growth technology of mc-Si ingot.

研究分野：結晶成長物理・工学

キーワード：結晶成長 固液界面 太陽電池 その場観察

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

実用太陽電池の主力材料である Si 多結晶の高品質化は、太陽電池の更なる高効率・低コスト化のために必要不可欠である。融液からの一方向成長法で作製される Si 多結晶は、結晶粒界、双晶界面、亜粒界、転位、不純物など多種多様な結晶欠陥が不均質に存在した複雑な多結晶組織を有している。それらが結晶成長過程にどのようなメカニズムで形成され発展していくのかを基礎的に理解することは、結晶成長過程に組織制御を行う上で重要である。しかしながら、Si の融点は 1414℃ と高温であるため、結晶成長過程において固液界面でどのような現象が生じているかを実験的に明らかにすることが困難であり、Si 多結晶の融液成長メカニズムに関する理論的な議論も不足していた。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 2 つの目的を設定した。

(1) 実験および理論的解析による Si 多結晶の融液成長メカニズムの体系化

東北大学金属材料研究所が所有する固液界面の直接観察装置を用いて、Si 多結晶の固液界面で生じる様々な現象を実験的に明らかにし、共同研究先である Leibniz-Institute for Crystal Growth (IKZ, ベルリン)においてそれらの現象の理論的解析を行う。

(2) 太陽電池用 Si 多結晶インゴットの高品質化成長技術の開発

(1)の基礎研究結果をもとに、東北大学金属材料研究所において太陽電池用 Si 多結晶インゴットの結晶成長技術を開発する。

3. 研究の方法

結晶成長炉とデジタルマイクロスコープを組み合わせた装置を用いて（東北大学金属材料研究所で所有）Si 多結晶の一方向成長過程を直接観察した。固液界面において、結晶粒界や亜粒界がどのような挙動を示すかに注目して実験を行った。結晶成長後に、SEM-EBSP 装置を用いて組織観察および結晶方位解析を行った。得られた実験データに基づき、現象の理論的解釈を行った (IKZ, ベルリン)。

4. 研究成果

本研究では、Si 多結晶の融液成長メカニズムを解明することを第一の目的とした。1414℃ の高融点を持つ Si の固液界面を直接観察し、固液界面で生じる様々な現象を実験的に明らかにするとともに、それらの現象を結晶成長学的に説明することで、これまで不明であった多くの現象を解明することができた。以下に、本研究で得られた成果を説明する。

(1) Si 多結晶の一方向成長過程における小角粒界の形成

小角粒界は転位が配列した結晶粒界であり、太陽電池用基板においては、キャリアのトラップサイトとなるため太陽電池の性能を低下させる大きな要因であることが知られている。一方、小角粒界が融液からの結晶成長過程において、どのようなメカニズムで形成され発展していくのかは理解されていなかった。本研究では、Si 多結晶の固液界面の直接観察および凝固後の組織観察により、小角粒界の形成過程を明らかにした。

図 1 は、Si 融液から Si 多結晶が一方向成長する様子を観察した結果である。結晶は、画像の右側から左方向へ成長している。結晶中に白いコントラストで観察される線が小角粒界である。図 1 から、一方向成長過程の固液界面において小角粒界が形成され、結晶成長とともに発展していく様子が明瞭に観察された。

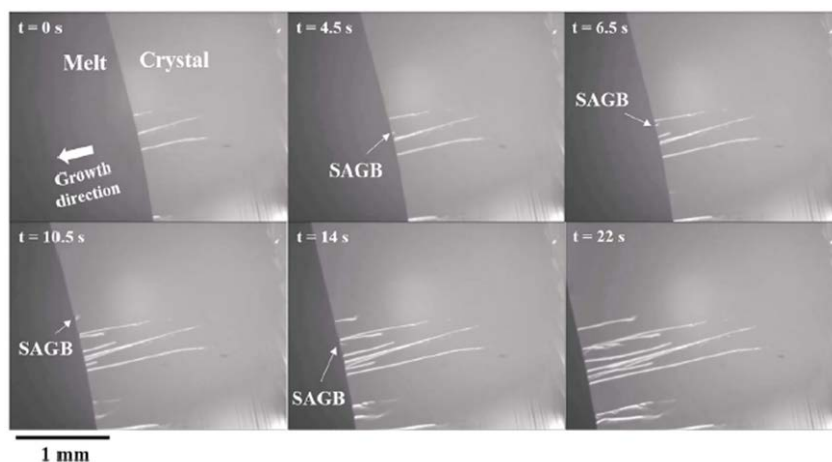


図 1 Si 多結晶の一方向成長過程における固液界面で小角粒界が発生し発展していく様子。

完全に試料が結晶化した後にソポリエッチングを施し、図 1 の観察領域を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した (図 2)。図 2(a) は図 1 で示した固液界面観察結果の一部であり、白枠で囲んだ領域の SEM 観察を行った。図 2(b) が SEM 観察領域の全体像であり、図中 c~f の四角で囲んだ領域を高倍率で観察したものが、図 2(c)~(f) である。ソポリエッチングを施すと、転位が存在する領域がエッチピットとして現れることが知られている。SEM 観察像中で多数観察される黒点に見える部分がエッチピットであり、線状に伸びているのが小角粒界である。図 2 の観察より、小角粒界が形成される前は、転位がランダムに分布しており、結晶成長

が進むにつれて転位が集積していき最終的に小角粒界が形成されたことが明らかとなった。図1の観察から結晶成長速度を実測したところ、およそ $40\text{--}70\ \mu\text{m/s}$ であった。転位が分散して存在するより集積した方がエネルギー的に有利であることが理論計算からも示された。本観察から、融点近傍においては、転位が結晶成長速度に追従した極めて高速度で運動し、集積することが明らかとなった。

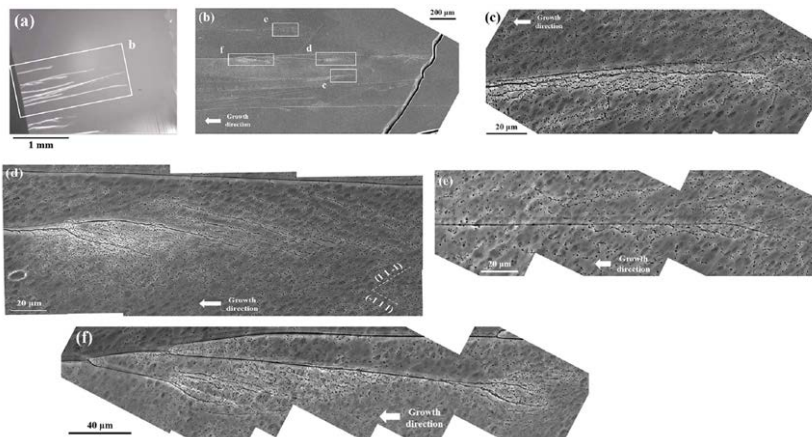


図2 図1で小角粒界が観察された領域のエッチピット観察結果。

(2) Si 多結晶の一方方向成長過程における小角粒界と $\Sigma 3$ 双晶界面の反応

太陽電池用 Si 多結晶基板において、小角粒界が太陽電池特性を低下させることは既に述べた。近年、一方方向成長過程において、結晶粒界性格を制御することにより小角粒界（転位）密度を低減させる方法が開発されている。一方方向成長法で作製される Si 多結晶インゴット中には、多くの結晶粒界が存在するが、通常、 $\Sigma 3$ 双晶粒界が 50%程度を占めている。 $\Sigma 3$ 双晶粒界自身は粒界面での原子の整合性が良くダングリングボンドが少ない粒界である。したがって、 $\Sigma 3$ 双晶界面はキャリアのトラップサイトとならないため、太陽電池特性に悪影響を及ぼさないと考えられてきた。しかしながら、一方方向成長の初期に整合性の悪いランダム粒界が多く存在する Si 多結晶の方が、 $\Sigma 3$ 双晶界面が多く存在する Si 多結晶よりも太陽電池特性が良いことが示されており、この原因として、原子的に乱れた構造を有するランダム粒界は一方方向成長過程において転位を吸収しやすく、逆に、整合性の良い $\Sigma 3$ 双晶粒界は転位を吸収しにくいいため、ランダム粒界の割合が多い方が、粒内の転位密度が低減するためであると考えられている。このように、Si 多結晶の融液成長において、結晶粒界のダイナミクスを明らかにすることは、Si 多結晶の組織制御を行う上でも重要である。本研究では、固液界面における小角粒界と $\Sigma 3$ 粒界の反応について詳細に調べた。

図3は、Si 多結晶の固液界面において、小角粒界と $\Sigma 3$ 双晶界面、および、 $\Sigma 3$ 粒界同士が衝突する様子を直接観察した結果である。結晶は右側から左方向へ成長している。結晶中に観察される多数の粒界のうち、結晶成長方向に平行に伸びている粒界が小角粒界であり、図中の右上から左下および右下から左上方向に伸びていく粒界が $\Sigma 3$ 双晶界面である。図3において、 $\Sigma 3$ 双晶界面と小角粒界が $t=40\ \text{s}$ （上段右端図）で固液界面で交差するが、その後、どちらの粒界も伸展方向を変えずにお互いに貫通して伸びていくことがわかる。つまり、 $\Sigma 3$ 双

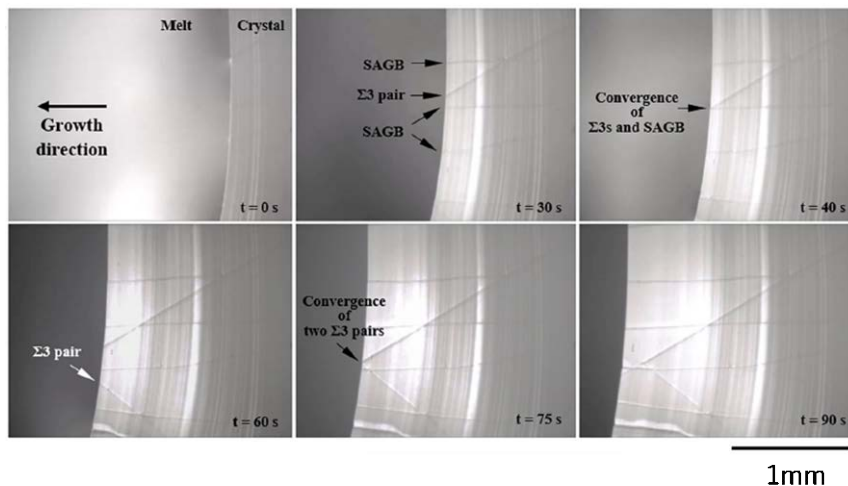


図3 固液界面における粒界同士の反応の様子。

晶界面は転位列である小角粒界を吸収しないことが示唆される。一方、 $t=75\text{s}$ （下段中央図）で $\Sigma 3$ 双晶界面同士が交差する場合は、片方の双晶界面（この場合、右上から伸びてくる粒界）のみが進展していき、もう片方の双晶界面は進展が阻害されている。双晶界面同士の反応と同様に、大角粒界同士が固液界面で衝突する場合は、2つの粒界から新たな1つの粒界が形成されることがわかっている。しかしながら、小角粒界と双晶界面の衝突においては、それぞれの粒界がそのまま伸展していくことが明確に観察された。さらに、本研究では、2つの小角粒界が固液界面で衝突する様子も観察された。この場合は、大角粒界同士の衝突の場合と同様に、2つの小角粒界から新たに1つの小角粒界が形成されることが明らかとなった。新たに形成された小角粒界のミスオリエンテーションは衝突する2つの小角粒界のミスオリエンテーションを足し合わせたものよりも小さな値となっており、衝突によりエネルギーの低い小角粒界が形成されることが明らかとなった。

(3) Si 多結晶の一方方向成長過程における結晶粒界の発展方向の決定メカニズム

一方方向凝固法により作製される太陽電池用 Si 多結晶インゴット中に存在する結晶粒界は、成長初期に形成された結晶粒界が必ずしも直線的に真つすぐ伸びているわけではなく、結晶成長過程でその伸展方向が変化する場合がある。この原因として、粒界を挟む2つの結晶粒の固液界面エネルギーの影響や成長速度の違いなどが原因と考えられてきたが、そのメカニズムは未解明であった。本研究では、粒界の伸展方向に着目して固液界面の詳細な観察を行った。

本実験では、ランダム粒界を含んだ種結晶を作製し、種結晶から一方方向成長を行った。図4に実験に用いた試料の概略図を示す。図4(a)に示すように、方位制御された2つの Si 単結晶を矩形に切断し平行に並べた。これを石英板で上下から挟み結晶成長炉内にセットした。炉内の温度勾配を利用し、図2(b)に示すように、試料の片側からのみ融解させた。試料が全部溶けないように温度を精密に制御することで、粒界を1つ含んだ結晶（種結晶）と融液の固液界面が形成された。

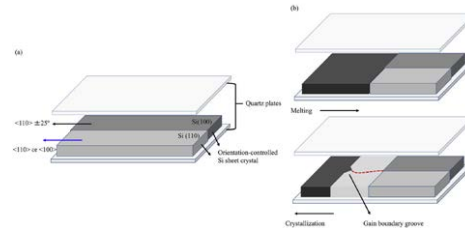


図4 粒界を含んだ種結晶から一方方向成長させるための実験方法。

この状態から冷却することで、種結晶から一方方向成長を行った。図5に本試料を用いて一方方向成長実験を行った結果を示す。結晶は右から左へと成長している。固液界面は平坦な形状であるが、結晶粒界の部分には粒界溝が形成されているのがわかる。この溝は $\{111\}$ ファセット面で囲まれていることが知られている。図中の破線は元の種結晶の結晶粒界の位置を示している。結晶成長に伴い、溝の位置が上下していることがわかる。これは、粒界の伸展方向が上下していることを示唆している。完全に結晶化した後に、図5の観察領域をSEMで観察した。固液界面の観察結果で示唆されたとおり、結晶粒界が方向を変えながら伸展していた。

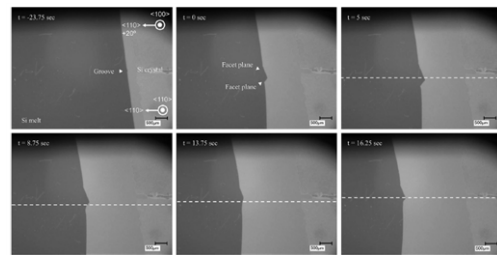


図5 粒界を含んだ Si 結晶の粒界溝の観察結果。

このように、結晶粒界の伸展方向が結晶成長に伴い変化することが明らかとなった。この原因を明らかにするために、粒界溝を形成している2つの $\{111\}$ ファセット面の結晶成長速度を実測した。図6(a)は、結晶成長過程の固液界面をトレースした図である。図6(b)は粒界溝を形成している上下2つの $\{111\}$ ファセット面の時間に対する移動距離をプロットしたものである。図6からわかるように、粒界溝を形成しているファセット面の成長速度の大小関係が時間とともに変化しており、それに伴い結晶粒界の移動方向が変化していることが明らかとなった。2つのファセット面で成長速度に差が出る要因として、粒界溝内の微妙な温度揺らぎが考えられる。融液成長の場合、融液の過冷却度によって成長速度が決定されるため、わずかな温度差が成長速度に微妙な差を生じさせることとなり、これが結晶粒界の伸展方向を決定していると考えられる。

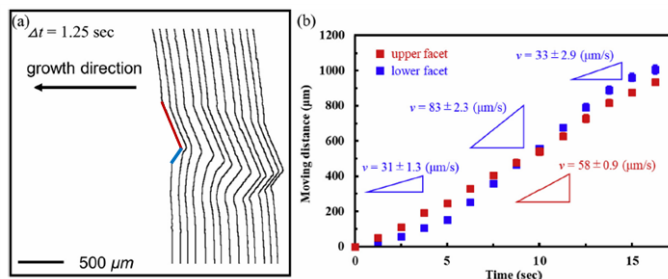


図6 粒界溝を形成する2つの $\{111\}$ ファセット面の成長速度の実測。

(4) Si 多結晶の一方向成長過程における粒界溝からの双晶界面形成機構の解明

Si 多結晶中には双晶界面が高密度に存在している。双晶形成の要因としては、ルツボとシリコン結晶間の応力や、熱応力の影響が考えられているが、それ以外にも、結晶粒界から双晶界面が発生する様子がしばしば観察されてきた。本研究では、固液界面の粒界部の詳細な観察を行うことにより、双晶界面の形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

図7は3つの粒界を含むSi多結晶の固液界面観察結果である。図中、赤丸で囲んだ粒界溝は結晶成長が進むにつれて溝の深さが深くなっていき、あるところで粒界溝内の融液が急速に結晶成長する様子が観察された。この急速成長により粒界溝を形成していた{111}面が双晶界面となることが明らかとなった。粒界溝が深くなっていく原因としては、粒界溝の谷部分では結晶化がしにくくなることが理論計算より明らかとなった。

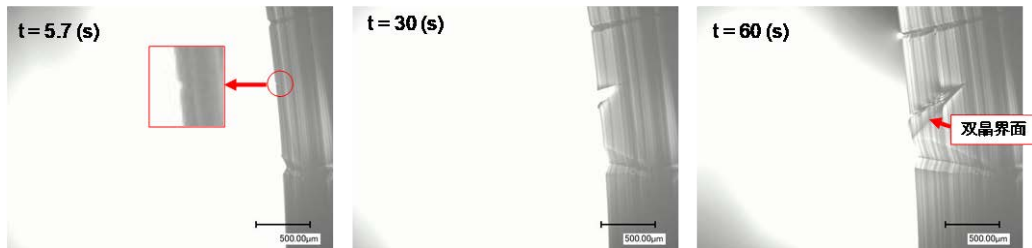


図7 Si多結晶の固液界面に形成される粒界溝から双晶界面が形成される様子。

(5) 太陽電池用Si多結晶インゴットの成長技術開発

本研究では、Si多結晶の融液成長メカニズムに関して、特に、多結晶材料特有の結晶欠陥である、結晶粒界、双晶界面、亜粒界などが固液界面でどのような挙動をするのかが解明された。これらの基礎研究結果をもとにして、実際の太陽電池用Si多結晶インゴットの成長技術の開発に取り組んだ。結晶欠陥を低減させるための手法として、ルツボとSi融液ができる限り反応しないような成長条件を選定し、これにより亜粒界や結晶粒界の形成を極力抑える方法を検討した。15cm×15cm×5cmHのSi多結晶インゴットの成長実験を行ったところ、従来よりもインゴット表面が鏡面な結晶が得られている。本技術はまだ開発途中であるため未発表であるが、今後も継続して研究開発を行っていく。

(6) 若手研究者の育成

本研究は、研究代表者の研究室に所属する博士学生2名が携わって遂行された。海外共同研究先であるIKZ（ベルリン）のW. Miller博士と博士学生の間で、E-mailにより積極的な意見交換がなされ、研究成果を博士学生が筆頭著者として計5編の論文にまとめることが出来た。また、実際に博士学生もIKZを訪問し、Si多結晶の融液成長メカニズムに関して議論を行うとともに、IKZコロキウムにおいて講演を行う機会が得られた。さらに、本研究成果により、博士学生が国際会議で招待講演を行うまでに至った。このように、本共同研究により、博士学生が海外研究者と議論する機会が得られただけでなく、成果を国際的に発表することにより人脈形成のきっかけが得られ非常に有意義なものとなった。

5. 主な発表論文等（研究代表者は下線）

〔雑誌論文〕（計5件）

- ① Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Wolfram Miller, Kozo Fujiwara, Effect of misorientation angle of grain boundary on the interaction with $\Sigma 3$ boundary at crystal/melt interface of multicrystalline silicon, *Materialia* (in press), 査読有。
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100357>
- ② Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Kozo Fujiwara, A $\{112\}$ $\Sigma 3$ grain boundary generated from the decomposition of a $\Sigma 9$ grain boundary in multicrystalline silicon during directional solidification, *Scripta Materialia* **167**, (2019) 46-50, 査読有。
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.037>
- ③ Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Wolfram Miller, Kozo Fujiwara, In situ observation of interaction between grain boundaries during directional solidification of Si, *Scripta Materialia* **148** (2018) 37-41, 査読有。
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.020>
- ④ Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Kozo Fujiwara, Origin of small-angle grain boundaries during directional solidification in multicrystalline silicon, *Materialia* **3** (2018) 347-352, 査読有。
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.08.034>

- ⑤ Kuan-Kan Hu, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Kozo Fujiwara, In situ observation of grain-boundary development from a facet-facet groove during solidification of silicon, *Acta Materialia* **153** (2018) 186-192, 査読有.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 胡 寛侃、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、Morphological transformation of melt crystal Si interface including twin boundaries、日本金属学会 2019 年春季講演大会、2019.
- ② 莊 履中、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、A $\{112\} \Sigma 3$ boundary grown from the decomposition of a $\Sigma 9$ boundary during directional solidification of multicrystalline silicon、日本金属学会 2019 年春季講演大会、2019.
- ③ Lu-Chung Chuang, Kensaku Maeda, Keiji Shiga, Haruhiko Morito, Wolfram Miller, Kozo Fujiwara, In situ observation of interaction between grain boundaries during directional solidification of Si, 3rd German Polish Conference on Crystal Growth, 2019.
- ④ Kuan-Kan Hu, Kensaku Maeda, Haruhiko Morito, Keiji Shiga, Kozo Fujiwara, Grain boundary development during directional solidification of mc-Si, 日本結晶成長学会、2018.
- ⑤ 莊 履中、前田健作、森戸春彦、志賀敬次、木口賢紀、兒玉裕美子、藤原航三、Initiation and development of small-angle grain boundaries during directional solidification of multicrystalline silicon, 日本結晶成長学会、2018.
- ⑥ 莊 履中、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、Origin of small-angle grain boundaries during directional solidification in multicrystalline silicon、日本金属学会 2018 年秋季講演大会、2018.
- ⑦ 胡 寛侃、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、Moving direction of grain boundary during directional solidification of mc-Si、日本金属学会 2018 年秋季講演大会、2018.
- ⑧ 莊 履中、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三、Interactions between small-angle grain boundaries and $\Sigma 3$ twin boundaries during solidification of multi-crystalline silicon、日本金属学会 2018 年春季講演大会、2018.
- ⑨ 前田亮一、前田健作、森戸春彦、志賀敬次、藤原航三、Si 多結晶の凝固過程における双晶形成に固液界面形状が及ぼす影響、日本金属学会 2018 年春季講演大会、2018.
- ⑩ 莊 履中、前田健作、森戸春彦、志賀敬次、藤原航三、Interactions between grain boundaries during solidification of multi-crystalline silicon、日本結晶成長学会、2017.
- ⑪ 前田亮一、前田健作、森戸春彦、志賀敬次、藤原航三、Si 多結晶の固液界面における双晶界面の形成機構、日本結晶成長学会、2017.
- ⑫ 藤原航三、Si の融液成長挙動のその場観察、日本鉄鋼協会第 174 回秋季講演大会、2017.
- ⑬ Kozo Fujiwara, Morphological transformation of crystal/melt interface of Si, IM2NP セミナー、2017.
- ⑭ 前田亮一、前田健作、森戸春彦、志賀敬次、藤原航三、Si 多結晶の一方向成長過程における双晶界面の形成過程の直接観察、日本金属学会 2017 年春季講演大会、2017.
- ⑮ Kozo Fujiwara, In situ observation of crystal/melt interface during directional solidification of Si, IKZ コロキウム、2016.
- ⑯ Kozo Fujiwara, Morphological transformation of crystal/melt interface of silicon, 2016 Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures, 2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ <http://www.xtalphys.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

研究協力者氏名：Wolfram Miller

所属研究機関名：Leibniz-Institute for Crystal Growth

職名：Researcher