

平成21年 5月14日現在

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18686001

研究課題名(和文) バルク多結晶組織アーキテクチャに向けた結晶成長技術開発と  
高効率太陽電池への応用研究課題名(英文) Development of crystal growth technology for architecture of  
microstructures in bulk multicrystals and its application to high-efficiency solar cells

研究代表者

宇佐美 徳隆 (USAMI NORITAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20262107

研究成果の概要：多結晶の融液成長過程における結晶方位や結晶粒界の形成機構と制御因子を結晶成長学の観点から明確にし、得られた知見に基づき、結晶方位・粒界性格分布を制御したバルク多結晶の成長技術の開発を行った。実際に、結晶欠陥を低減したSiバルク多結晶を実現し、太陽電池の変換効率の向上を示すことで、多結晶組織を制御することがマクロ特性の改善に有用であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2007年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：結晶成長物理

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：バルク多結晶、結晶成長、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

(1) バルク多結晶材料は、半導体材料、鉄鋼材料、セラミックスなど、多くの工業材料として実用され、我々の日常生活を支えている。単結晶と比較した場合の、多結晶の重要な特徴は、多数の結晶粒(個々の結晶粒は単結晶)と結晶粒界のネットワークにより構成されたシステムと見なすことができる点であり、その巨視的な物性は、構成要素である結晶粒や粒界の微視的な幾何学的配置に強く依存する。

(2) バルク多結晶の特徴を最大限に生かし、特性の優れた多結晶材料を実現するには、物性の制御因子である結晶粒や粒界の幾何学

的配置を任意に設計し、設計した多結晶を人工的に実現すること(バルク多結晶組織アーキテクチャ)が効果的である。そんな夢のような結晶成長技術が確立できたならば、広範な多結晶材料において、高性能化・新機能発現に繋がる新技術として、材料科学の進展と産業の振興に大きな寄与ができる。

## 2. 研究の目的

(1) 太陽電池の主材料であるシリコンバルク多結晶を研究対象として、結晶方位や結晶粒界の形成機構と制御因子を結晶成長学の観点から明確にし、得られた知見に基づいて、結晶方位・粒界性格分布を制御したバルク多

結晶成長技術の開発を行う。

(2) 結晶方位・粒界性格分布を制御することが、多結晶材料を利用したデバイスの高性能化に有用であることを、結晶方位を揃え、かつ、粒界性格を電氣的に不活性な対応粒界に制御したシリコンバルク多結晶を創製し、太陽電池に加工した場合の変換効率の向上により実証する。

### 3. 研究の方法

(1) モデル結晶成長実験として、複数の単結晶を組み合わせて粒界構造を規定した複合種結晶を利用し、シリコンバルク多結晶を、フローティングゾーン成長、およびブリッジマン成長により成長した。得られた結晶を切断し、成長過程における粒界構造の変化を、X線回折法やエッチピット観察により評価を行った。

(2) 成長過程における粒界構造の変化と、種結晶の粒界構造との関係から、太陽電池特性に悪影響を及ぼす亜粒界の発生メカニズムを検討した。

(3) 高感度 CCD カメラを新規導入し、多結晶の電氣的特性の空間分布のイメージングシステムを構築した。このシステムを利用し、シリコンバルク多結晶の微細組織と電氣的特性の関係の解明に活用した。

(4) 本研究で得られた知見に基づき、結晶成長の初期過程と成長過程の適切な制御により、結晶方位・粒界性格分布が制御された高品質シリコンバルク多結晶の成長を行った。

(5) 簡便なプロセスにより太陽電池を試作し特性評価を行い、バルク多結晶組織の制御によりデバイスのマクロ特性の改善が可能であることの実証を試みた。

### 4. 研究成果

(1) モデル結晶成長実験によって得られた結晶に対し、高い角度分解能を有する X 線回折法を用いて粒界構造の評価を行ったところ、粒界を挟んでロッキングカーブのピーク位置が変化の様子が観測された (図 1)。これは、結晶成長過程において、微細な粒界構

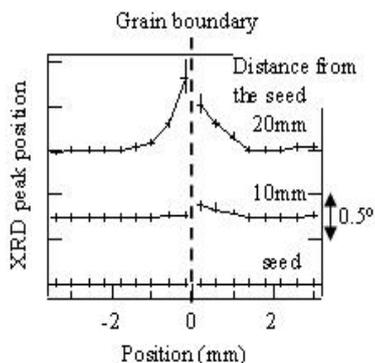


図 1 粒界周囲の X 線回折ピーク位置の分布

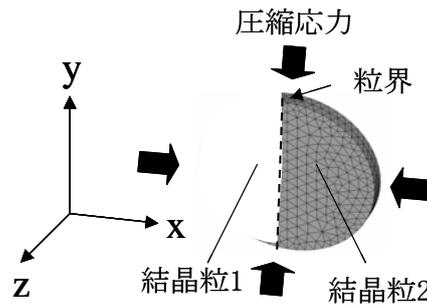


図 2 計算に用いた多結晶モデル

造変化が生じ、粒界近傍の結晶方位が変化することを示している。この結晶方位の変化は、転位もしくは歪みに由来すると考えられるが、エッチピット観察により、多数の転位、さらには転位が集合した亜粒界の存在を確認した。さまざまな構造の種結晶に対して同様の評価を行った結果、結晶成長に伴う、粒界構造変化、転位・亜粒界発生 の程度と方向は、粒界構造に強く依存していることがわかった。

(2) 本研究において観察された、結晶成長過程における粒界からの亜粒界の発生は、シリコンの結晶化時の体積膨張に起因した、成長方向に垂直な面内の 2 次元圧縮応力が、すべり面上にせん断応力を生じさせ、そのせん断応力を駆動力として、粒界から亜粒界が発生したのではないかと考えた。

このメカニズムの妥当性を検証するため、図 2 のように、中心に粒界がある二つの結晶粒からなる円筒状のモデルを設定し、側面から一定の圧縮応力をかけたときのすべり面上に働くせん断応力を計算した。これは結晶成長時にシリコンが坩堝から受ける応力を想定している。計算は、結晶方位を系統的に変化させ、方位に対応する弾性定数を設定し応力解析を行った。

図 3 は、実験で観測された X 線回折のピーク位置のシフト量と、計算により求めた粒界近傍のせん断応力の相関を示したものである。明確な正の相関が見えることから、成長過程における粒界からの亜粒界発生には、坩

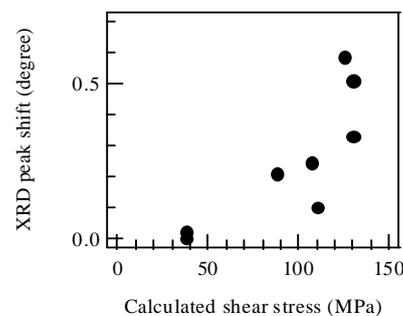


図 3 X 線のピークシフト量と計算により求めたせん断応力の大きさとの相関

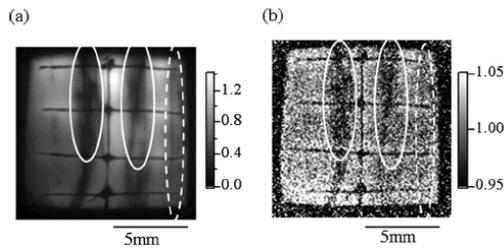


図 4 エレクトロルミネッセンスによる電気的特性の空間分布評価

(a) 960nm の短波長カットフィルターを利用  
(b) 800nm/960nm のフィルターを利用した  
イメージの比

端から受ける成長方向に垂直な面内での等方圧縮応力による、すべり面上に働くせん断応力が強く影響しているといえる。

(3) さらに粒界形状と転位密度との関係について調べたところ、粒界の曲率の増加に伴い転位密度が増加する傾向が見られた。この現象についても、粒界近傍のすべり面にはたらくせん断応力の大きさが強く影響していることが確かめられた。

(4) 高感度 CCD カメラを新規導入し、多結晶の電気的特性の空間分布のイメージングシステムを構築した。この装置を利用すると、結晶粒内の電気的に活性な粒界や、亜粒界では、発光強度が弱い場合、黒いコントラストとして視覚化でき、粒界や亜粒界の空間分布を反映した画像を取得できる。また検出波長を変化させてエレクトロルミネッセンスイメージングを行うことにより (図 4)、ランダム粒界と亜粒界の電気的特性が異なることが明らかとなった。特に、亜粒界は、少数キャリアの再結合中心となるだけでなく、シャント抵抗を低下させ、太陽電池特性を低下させる重大な欠陥であることが確かめられた。

(5) 結晶成長の初期過程と成長過程の適切な制御により、結晶方位・粒界性格分布が制御された高品質 Si バルク多結晶の成長を行った。得られた結晶をウェハー状に加工し、フォトルミネッセンスイメージングにより評価したところ、暗線部の少ない高品質な結晶であることが確認できた。また、リン拡散による不純物ゲッタリングを行ったところ、通常の高品質結晶と比較して少数キャリア拡散長の増加率が大きく、不純物のゲッタリングが効果的に行うことができることがわかった。これは、不純物をピンニングするような結晶欠陥が少ないことに起因し、多結晶組織の制御は、不純物を多く含む低コスト原料を利用した太陽電池に対しても有用であることが示唆された。

(6) 簡便なプロセスにより太陽電池を試作し特性評価を行ったところ、通常の高品質のベースライン値と比較してエネルギー変換効率の絶対値で 1%以上の増加が確認できた。

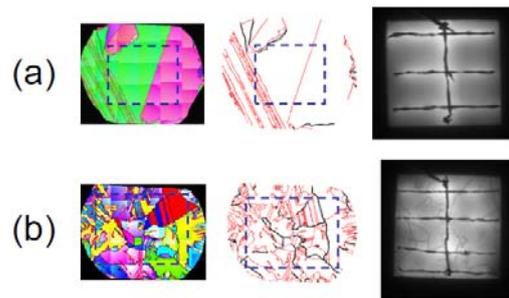


図 5(a) 新成長法 (b) 従来法により成長した多結晶の方位分布、粒界分布、およびエレクトロルミネッセンスイメージング

以上により、バルク多結晶組織の制御によりデバイスのマクロ特性の改善が可能であるという本研究のコンセプトの実証例が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

① H. Y. Wang, N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake, K. Nakajima, "Microstructures of Si multicrystals and their impact on minority carrier diffusion length", *Acta Materialia* (in press). 査読有

② K. Kutsukake, N. Usami, T. Ohtaniuchi, K. Fujiwara, and K. Nakajima, "Quantitative analysis of sub-grain boundaries in Si multicrystals and their impact on electrical properties and solar cell performance", *J. Appl. Phys.* **105**, 044909 (2009). 査読有

③ Y. Nose, I. Takahashi, W. Pan, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, "Floating cast method to realize high-quality Si bulk multicrystals for solar cells", *J. Cryst. Growth* **311**, 228-231 (2009). 査読有

④ 宇佐美 徳隆、藤原 航三、沓掛 健太郎、中嶋 一雄、「太陽電池用高品質シリコンバルク多結晶の製造技術」、*電子材料*, **48**, 10-16, (2009). 査読無

⑤ K. Ohdaira, Y. Abe, M. Fukuda, S. Nishizaki, N. Usami, K. Nakajima, T. Karasawa, T. Torikai, and H. Matsumura, "Poly-Si film with long carrier lifetime prepared by rapid thermal annealing of Cat-CVD amorphous silicon thin films", *Thin Solid Films* **516**, 600-603 (2008). 査読有

⑥ 宇佐美 徳隆、藤原 航三、沓掛 健太郎、中嶋 一雄、「Siバルク多結晶の組織制御に

よる太陽電池の高効率化」、電子情報通信学会技術研究報告、108, 73-76 (2008).

⑦I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, Y. Nose, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Impact of defect density in Si bulk multicrystals on gettering effect of impurities”, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8790-8792 (2008). 査読有

⑧N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, I. Yonenaga, and K. Nakajima, “Structural origin of a cluster of bright spots in reverse bias electroluminescence image of solar cells based on Si multicrystals”, Appl. Phys. Express **1**, 075001 (2008). 査読有

⑨K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, K. Nakajima, “Growth mechanism of Si-faceted dendrites”, Phys. Rev. Lett. **101**, 055503 (2008). 査読有

⑩K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido and K. Nakajima, “In situ observation of Si faceted dendrite growth from low-degree-of-undercooling melts”, Acta Materialia **56**, 2663-2668 (2008). 査読有

⑪N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Modification of local structures in multicrystals revealed by spatially resolved X-ray rocking curve analysis”, J. Appl. Phys. **102**, 103504 (2007). 査読有

⑫K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose and K. Nakajima, “Formation mechanism of parallel twins related to Si-faceted dendrite growth” Scripta Materialia **57**, 81-84 (2007). 査読有

⑬K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, “Structure and its influence on electrical activity of a near {310}  $\Sigma$ 5 grain boundary in bulk silicon”, Materials Transaction. **48**, 143-147 (2007). 査読有

⑭K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, “Influence of structural imperfection of  $\Sigma$ 5 grain boundaries in bulk multicrystalline Si on their electrical activities, J. Appl. Phys. **101**, 063509 (2007). 査読有

⑮M. Tayanagi, N. Usami, W. Pan, K. Ohdaira, K. Fujiwara, Y. Nose, and K. Nakajima, “Improvement in the conversion efficiency of single-junction SiGe solar cells by intentional introduction of the compositional distribution”, J. Appl. Phys. **101**, 054504 (2007). 査読有

⑯K. Ohdaira, S. Nishizaki, Y. Endo, T.

Fujiwara, H. matsumura, N. Usami, and K. Nakajima, “High-quality poly-crystalline silicon films with minority carrier lifetimes over  $5\mu s$  formed by flash lamp annealing of precursor amorphous Si films prepared by catalytic chemical vapor deposition”, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 7198-7203 (2007). 査読有

⑰沓掛 健太郎、宇佐美 徳隆、藤原 航三、中嶋 一雄、「シリコンバルク多結晶太陽電池の粒界設計に向けて」、マテリアル インテグレーション **20**, 31-36 (2007). 査読有

⑱ N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, M. Tayanagi, K. Ohdaira, and K. Nakajima, “Effect of the compositional distribution on the photovoltaic power conversion of SiGe solar cells”, Solar Energy Mat. and Solar Cells **91**, 123-128 (2007). 査読有

⑲宇佐美 徳隆、藤原 航三、藩 伍根、沓掛 健太郎、野瀬 嘉太郎、中嶋 一雄 「太陽電池用 Si バルク多結晶成長技術」、工業材料 **55**, 69-72 (2007). 査読無

藤原 航三、藩 伍根、宇佐美 徳隆、野瀬 嘉太郎、中嶋 一雄、「Si系太陽電池用バルク多結晶とその成長技術」、ケミカルエンジニアリング **51**, 781-785 (2006). 査読無

⑳ 宇佐美 徳隆、沓掛 健太郎、藤原 航三、野瀬 嘉太郎、中嶋 一雄、「シリコンバルク多結晶の粒界制御に向けて」、あたりあ **45**, 720-724 (2006). 査読有

[学会発表] (計11件)

①宇佐美徳隆、沓掛健太郎、藤原航三、中嶋一雄、「結晶成長過程における多結晶組織形成メカニズムとその制御」、第56回応用物理学関係連合講演会、平成21年3月31日、茨城県つくば市

②宇佐美 徳隆、「結晶シリコン太陽電池の現状と課題：結晶成長技術開発の重要性」、電気学会、平成21年3月19日、北海道札幌市

③N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Comprehensive study of sub-grain boundaries in Si multicrystals toward defect engineering for high-efficiency solar cell”, 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, 平成20年11月12日, Kona (USA)

④N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, T. Ohtaniuchi, and K. Nakajima, “Toward defect engineering in Si multicrystal for high-efficiency solar cells: Fundamental mechanisms of generation of sub-grain boundaries, spatial distribution, electrical properties, and impact on solar

cell performance”, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 平成 20 年 9 月 3 日, Valencia(Spain)

⑤N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Reduction of shunt resistance in solar cells based on Si multicrystals by accumulated impurities at subgrain boundaries”, The Fourth Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), 平成 20 年 5 月 23 日, 宮城県仙台市

⑥N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake, and K. Nakajima, “Challenges toward high-efficiency solar cells”, Tech Horizon 200, 平成 20 年 5 月 6 日, Riverside (USA)

⑦宇佐美徳隆、藤原航三、杓掛健太朗、中嶋一雄、「Siバルク多結晶の組織制御による太陽電池の高効率化」、電子情報通信学会・シリコン材料・デバイス研究会 平成 20 年 4 月 12 日、沖縄県那覇市

⑧N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake, and K. Nakajima, “Fundamental study toward engineering of microstructures in Si multicrystals”, 4th Workshop on the Future Directions of Photovoltaics, 平成 20 年 3 月 6 日, Tokyo

⑨N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Fundamental study on Si melt growth toward engineering of microstructures in multicrystalline Si”, Mini PV conference, 平成 20 年 1 月 9 日, Trondheim, Norway

⑩ N. Usami, “Si-based crystals for photovoltaic and photonic applications”, 日仏ジョイントフォーラム, 平成 19 年 12 月 13 日, Sendai, Japan

⑪N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Spatially resolved X-ray rocking curve analysis as a tool to investigate local structures in Si multicrystals”, The second international workshop on science and technology of crystalline Si solar cells, 平成 19 年 12 月 10 日, Xiamen, China

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①名称: Si 結晶インゴットの製造方法

発明者: 宇佐美 徳隆、中嶋 一雄

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-336605

出願年月日: 2007 年 8 月 23 日

国内外の別: 国内

②名称: バルク多結晶材料の製造方法  
発明者: 宇佐美 徳隆、藤原 航三、中嶋 一雄

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2006-227131

出願年月日: 2006 年 8 月 23 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.xtalphys.imr.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇佐美 徳隆 (USAMI NORITAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20262107