

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560745
 研究課題名(和文) セルフシードクリスタル法による太陽電池用多結晶シリコンの高品質化
 研究課題名(英文) Development of multi-crystalline silicon for solar battery
 by using self seed-crystal
 研究代表者：
 宮原 広郁 (MIYAHARA HIROFUMI)
 九州大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：90264069

研究成果の概要：多結晶シリコンインゴットの光起電力向上を目的として、結晶の柱状晶育成条件について調査した。最初に Si_3N_4 塗布の石英製るつぼに高純度 Si を充填し、Ar 雰囲気で一方向凝固させたところ、凝固速度が 0.15～2.4 mm/min の範囲では、試料内部における結晶粒径は凝固速度の上昇とともに小さくなったが、初期凝固部における結晶はるつぼ底面部に沿って成長し、速度の上昇と共に粒径が増加した。このとき、複数の $\Sigma 3$ 双晶を含む<101>または<211>方位へ成長する結晶が多く観察された。そこで双晶面が垂直となるように底面が 20～60°傾斜させたルツボを用いて一方向凝固させたところ、2.4mm/min の引上げ速度で、るつぼ底面部に沿って優先成長方位である<101>または<211>方位に成長する結晶が多く観察され、その成長方位を受けついで熱流方向へ結晶は成長すると思われた。さらに、アルミナ基盤を種結晶として石英るつぼの底部に設置し、温度勾配 20K/cm、凝固速度 2.4 mm/min で一方向凝固させたところ、初期凝固部のシリコン結晶はアルミナの結晶方位に依存して変化した。以上より、基盤底部における核生成の過冷度を操作し、アルミナ基盤および自己核を利用して初期凝固部の結晶方位を制御できる可能性を示唆した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：結晶育成

1. 研究開始当初の背景

(1) シリコン太陽電池産業では、モジュール設計だけによる発電効率及び生産性効率の改善に限界が生じており、結晶学・冶金学的見地からのシリコン(Si)インゴットの品質

改善が求められている。多結晶 Si インゴット内では、小数キャリアのトラップ源となる結晶粒界、転位、格子欠陥、不純物等の欠陥が存在するので、光-電気変換効率を向上させることが困難であり、単結晶クラスの品質を

有する多結晶 Si インゴットの育成技術の確立が急務となっていた。

(2) これまでの多結晶インゴットウエハは均一分布であるが結晶が小さく、粒界が占める面積が大きかったが、初期及び中・後期の凝固速度をそれぞれ最適化した多段階凝固制御法により粗大で粒界が少ない結晶の育成が行われている。しかし、結晶粒の大きさ及び結晶方位はまだ高い規則性を有しているとは言い難く、また不純物による品質の不均質性は依然、未解決の問題であった。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、自分自身を種結晶として粗大結晶方位を制御するものである。しかし比較的速い凝固速度において、凝固初期部の結晶が粗大となる傾向があり、まず初期凝固部における結晶の大きさ及び方位に関する知見を得る必要がある。そこで本研究ではセルフシードクリスタルとしての機能を発現する凝固初期部の凝固速度及び過冷度を調査することを目的とする。

(2) 続いて、種々の底面角度を有する石英ルツボを用い、結晶方位に及ぼす底面角度依存性を調査する。

(3) さらにアルミナ単結晶を種々の結晶方位で切断し、石英ルツボ底部に設置して結晶方位及び結晶形状・大きさに及ぼすアルミナ結晶方位の影響について調査し、初期凝固の組織制御法について考察する。

(4) 一方、不純物は結晶粒界に分布することが多く、結晶粒径の制御と共に、不純物の分布や形態を把握しておくことは、シリコンインゴットの品質向上に必須である。そこで、Fe および C の不純物の混入過程及び結晶成長時における分布を調査する。

(5) 不純物の混入による結晶品質の劣化を改善するために熱処理を行い、その有効性を調査する。

以上、本研究では初期凝固部における核発生の方位制御とインゴットの高品質化を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 粗大結晶の凝固条件最適化研究

セルフシードクリスタルは双晶と優先方位成長を利用した手法であるので高速凝固で機能する。そこで、まず Si_3N_4 を塗布した石英製ルツボに 11N·Si (99.99999999%Si) を充填し、既存の縦型方向凝固炉において 10 ~ 20K/cm の温度勾配下で 0.15 ~ 4.8 mm/min の範囲で一方向凝固させた。まず初期の粗大組織を保持しうる凝固速度を調査した。このとき粒界は既存の微小部結晶方位解析装置(EBSP)により双晶と分離して評価した。

(2) 続いて、双晶面が垂直となるように底面

が 19.5 ~ 35.3° 傾斜させたルツボを用い、2.4 mm/min で一方向凝固実験を行った。熱流方向の成長方位を EBSP により調査し、双晶を含む結晶の成長形態を、温度過冷度との関係で調査し、セルフシードクリスタルとしての有用性を評価した。

(3) 石英製ルツボ底部に図 1 に示す方位を有するアルミナ単結晶を配置し、高純度シリコンを種結晶として用いて一方向凝固させ、成長方位とアルミナ結晶方位との関係を調査した。

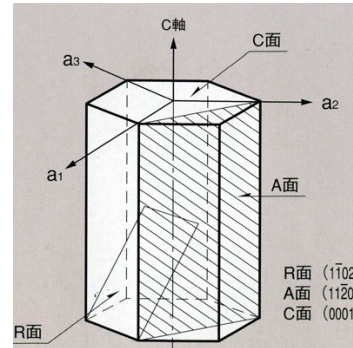


図 1 アルミナ単結晶の結晶方位

(4) 粒界不純化合物の分断熱処理実験

Fe 及び C を数百 ppm 添加した高純度 Si を石英ルツボに設置しての種々の速度で冷却させた熱処理試料を作製し、偏析する不純化合物の結晶形態を電子顕微鏡 (SEM, TEM) で観察すると共に、粒界に生成した不純化合物の熱処理による形態変化を調査した。

4. 研究成果

(1) 得られた試料のうち、代表的なものの縦断面および横断面組織を図 2 に示した。なお、横断面組織は試料底面から 0, 10, 20, 30, 40 および 50mm における横断面を観察したものである。0.15 mm/min (2.5 $\mu\text{m/s}$) ~ 0.3mm/min (5 $\mu\text{m/s}$) の速度で引上げた試料では、熱流方向と平行に細長い柱状の結晶が成長していた。試料内部には曲線状の粒界とは異なり、熱流方向に対しておおよそ 10 ~ 30°

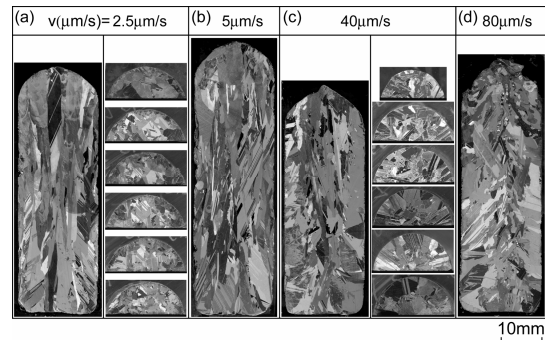


図 2 一方向凝固試料

傾いた直線状の境界が観察された。そこでEBSPにより解析したところ、 $\{111\}$ を双晶面となるように $\langle 110 \rangle$ 軸を回転軸として 70.53° 回転させた $\Sigma 3$ の方位関係にある双晶であった。双晶はSi, Ge, Bi等のファセット成長する結晶について多くの報告があり、双晶を含む結晶の成長方向は双晶面に平行であることが報告されている。本研究の凝固条件においてもいずれの試料にも双晶が多数観察されたことから、結晶の多くは双晶と関連して成長したものと考えられる。試料底部から10mmの位置に設置した熱電対により温度履歴を測定し、その変曲点を固液界面が通過した際の温度として過冷度(ΔT)を求めた。過冷度を凝固速度との関係でFig.1-5に示したが、 $0.1 \sim 3.1\text{K}$ であり、凝固速度の上昇に伴い固液界面温度が低下し、過冷度が増した。一方、転位が極めて少ない単結晶シリコンの育成の場合には、 $\{111\}$ 面における成長の過冷度が 9K という報告があり、本実験試料では比較的小さな過冷度で成長していたことが分かった。

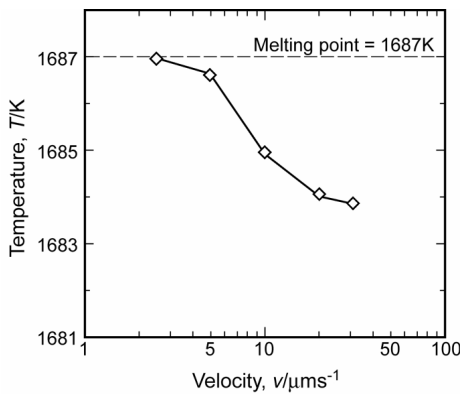


図3 結晶成長に要する過冷度

(2) 代表として底部を 35° 傾斜させた試料の縦断面組織を図4に示した。いずれの試料においても熱流方向と平行に細長い柱状晶が多く見られたが、 $0.075(1.25\mu\text{m/s}) \sim 0.15\text{mm/min}(2.5\mu\text{m/s})$ の比較的低速度では図4(a)および(b)に示されるように、凝固初期にお

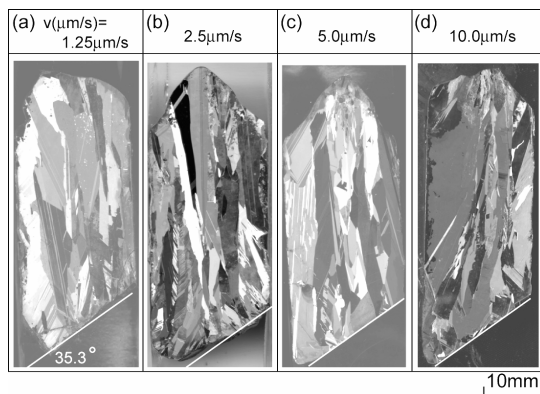


図4 初期凝固部を傾けた試料

いて、前章の試料と同様におおよそ 30° 傾いた直線状の双晶が多く見られ、粒界は左側に傾いていた。 $5.0\mu\text{m/s}$ のやや速い速度では初期凝固において、図4(c)に示されるように試料の先端の方は双相がほぼ水平に成長していたが、坩堝底部から離れた領域では左側に傾いていた双相が観察された。より大きな結晶が観察され、熱流方向と平行に成長していたが結晶の左側に傾いた。角度が 19.5° であるが、図5に 2.4mm/min 試料については粗大な結晶が成長しており、この結晶の方位は坩堝底部から垂直方向に対して $\langle 211 \rangle$ 方向に近い値を示した。

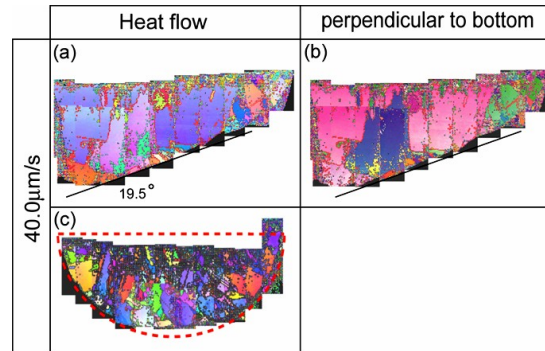


図5 初期凝固部の熱流方向とその垂直方向の結晶方位

従って、比較的高速で多結晶シリコンを凝固させた場合、初期凝固部で粗大に成長しうる結晶は、坩堝底部と垂直に $\langle 211 \rangle$ または $\langle 101 \rangle$ 方向を示す場合が多いと考えられる。この時、坩堝底部に沿って $\langle 211 \rangle$ 方位の結晶が成長したと仮定すると、垂直方向には、緑色で示される $\langle 101 \rangle$ 方位が測定され、一方坩堝底部に沿って $\langle 101 \rangle$ 方位の結晶が成長したと仮定すると、垂直方向には紫色で示される $\langle 211 \rangle$ 方位が測定されるものと考えられる。結晶方位が坩堝底部の垂直方向で $\langle 211 \rangle$ 方位に近い結晶が得られたことは、初期凝固においては、坩堝に沿って $\langle 101 \rangle$ 方位へ優先的に成長したと考えられる。これまで双晶を有するSiの結晶方位において、 $\langle 211 \rangle$ 方向が最も早く成長する報告が最も多いが、デンドライト成長する極めて速い凝固速度では、 $\langle 101 \rangle$ 方向が優先的に成長する場合もあるものと考えられる。すなわちセルフシードクリスタルとして結晶方位を制御する際には $\langle 211 \rangle$ 及び $\langle 101 \rangle$ を考慮すべきであると考えられる。

(3) 自分自身が種結晶となり、インゴット全体の結晶方位を制御する方法と異なり、アルミナ単結晶を用いて異質核生成を利用した方位制御を行った。図6に示すように、六方晶を有するアルミナをC面、A面及びR面が表面になるように石英ルツボ底面に配置した。このときルツボ底面は 0° のものを用い

た。C面は六方晶の六角形と平行になる原子配置であるが、図6よりC面から成長した結晶のうち、最も大きかったものは $\langle 111 \rangle$ 面、すなわちシリコンのダイヤモンド構造の六角形に平行となる結晶であった。さらに、A面から成長した結晶のうち大きく成長したものは、 $\langle 101 \rangle$ に近いものであり、C面の試料と同様にアルミナ単結晶の六角形とシリコンの六角形が一致すると仮定すると矛盾なく説明できる方位関係であった。従って、アルミナ単結晶も種結晶として有効であることが示唆された。

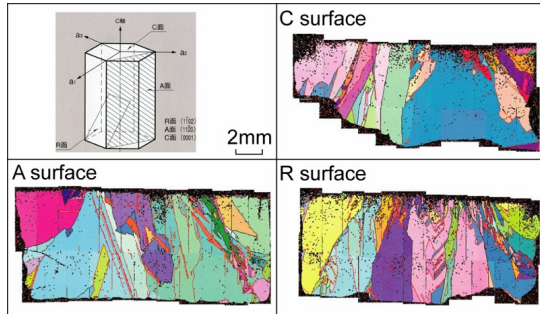


図6 アルミナ単結晶を種結晶としたときの結晶シリコンの方位

(4) シリコンが均質に成長した際の不純物の分布を調査するために、Feを数百ppm添加した試料を作製し、Feの分布を調査した。図7に(a)Fe不純物の分布と(b)結晶方位との関係を示したが、FeはSi中ではFeSiとして晶出することが明らかとなった。さらに、図7(b)より $\Sigma 3$ 双晶(斜めに直線的に成長した粒界)にはFeSi不純物は成長しないことが明らかとなった。従って、双晶を利用した本手法は不純物を粒界に分布させる制御法も兼ね備えていると考えられる。さらに、 1000°C で5時間保持することにより、晶出したFeSiの分解および微細化を試みたものを、図8に示す。Feの面分析結果であるが、Si

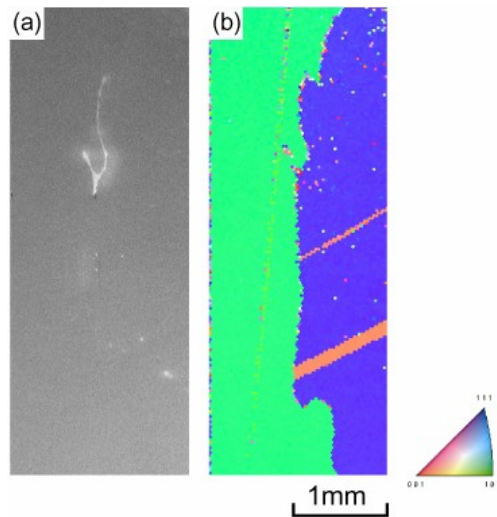


図7 FeSi不純物の分布と方位との関係

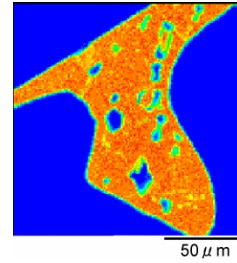


図8 1000°C で5時間保持した試料のFe分析が、FeSi中に新たに成長しており、粒界エネルギーによるFeSiの球状化、分断化は困難であることが明らかとなった。

(5) Cを数百ppm添加し、C不純物の形態及び分布を調査した。EPMAでは解析が不可能であったため、TEMを用いて分析を行った。図9にSTEMの暗視野像を示した。中央の白い固まりが炭化物であり、この炭化物はFe化合物と同様に粒界に生成していた。また、粒界の中でも $\Sigma 3$ 双晶にはこのような炭化物は観察されなかった。そこで、炭化物を線分析した結果を図10に示す。白色の粒子は2つの部分から構成されており、AlとCが高い相とAl、N及びCが高い相から構成されていた。この炭化物が連続に析出する場合は変換効率を下げる恐れがあるので、細かく分断させる必要があるが、本実験の観察結果では連続したものは見られなかった。

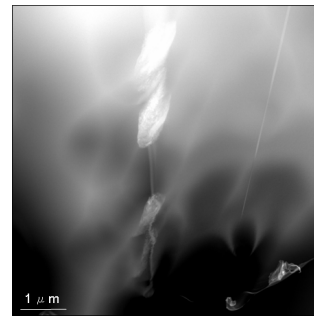


図9 SETM暗視野像

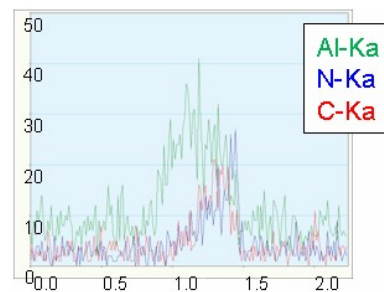


図10 炭化物の線分析

(5) まとめ
多結晶シリコンインゴットの光起電力向上を目的として、結晶の柱状晶育成条件につ

いて調査した。高純度 Si を Ar 雰囲気、温度勾配 20K/cm で一方向凝固させたところ、凝固速度が 0.15~2.4 mm/min の範囲では、初期凝固部における結晶はるつぼ底面部に沿って粗大に成長し、このとき、複数の $\Sigma 3$ 双晶を含む $\langle 101 \rangle$ または $\langle 211 \rangle$ 方位へ成長する結晶が多く観察された。底面を 20~60° 傾斜させたルツボを用いて一方向凝固させたところ、ルツボ底面部において $\langle 101 \rangle$ または $\langle 211 \rangle$ 方位に成長する結晶が粗大に成長するものと考えられ、セルフシードクリスタルを利用するうえでは重要な方位であると考えられた。アルミナ基盤を種結晶として用いると、六方晶の六角形とダイヤモンド構造の六角形が平行になる配置で成長する結晶が多くみられ、アルミナも種結晶として用いることができると考えられた。

一方、結晶方位及び結晶粒界を制御した場合の不純物は、 $\Sigma 3$ 双晶以外の結晶粒界に分布することが明らかとなり、Fe は FeSi 化合物相として、また、C は Al または Al₃N との化合物として存在していた。いずれも安定な化合物であり、熱処理による分断化は極めて難しかった。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

① 瀧上遥平, 成田一人, 宮原広郁, 多結晶シリコンの初期凝固部における結晶成長方位制御, 日本金属学会日本鉄鋼協会九州支部共催合同学術講演大会, (2008).

〔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〕

ホームページ等

<http://web3.zaiko.kyushu-u.ac.jp/www/13/index.html>

受賞

① 瀧上遥平, 成田一人, 宮原広郁, 多結晶シリコンの初期凝固部における結晶成長方位制御, 日本金属学会-日本鉄鋼協会九州支部共催合同学術講演大会ポスターセッション優秀賞, (2008).

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮原 広郁 (MIYAHARA HIROFUMI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 90264069

(2)研究分担者

成田 一人 (Narita Ichihito)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 50404017