

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05179

研究課題名（和文）半導体シリコンの粒界性格を制御した結晶成長過程の直接観察

研究課題名（英文）Direct observation of crystal growth process of semiconductor silicon with controlled grain boundary character

研究代表者

前田 健作（Maeda, Kensaku）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40634564

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、融液から多結晶材料が凝固するさいの結晶粒界の形成機構を理解することを目的とした。多結晶シリコン基板内の結晶粒界は太陽電池材料の性能に大きく関与し、その形成機構の解明が重要である。本研究ではシリコンの他の材料も対象として意図した結晶粒界を観察する新たなアプローチに取り組んだ。具体的には、成長過程の観察や温度場観察のための装置改造を行った。また、シリコンの非平行双晶界面によるデンドライト成長やホウ酸塩結晶、Fe-Si系共晶組織の形成過程の観察にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池の普及に伴い、シリコン多結晶インゴットの製造に関する研究開発が盛んである。多結晶組織を制御するためには、例えばキャスト炉のホットゾーンを調整して、凝固した多結晶組織との相関を調べるような研究が行われている。これは凝固過程における固液界面の凹凸や曲率などの形状が結晶粒界の形成に影響していると考えられるが、詳しくはわかっていない。本研究で固液界面形状と結晶粒界の形成過程を詳細に知ることで、ホットゾーンの設計に役立てることができる。また、Phase-field法などで粒界形成過程のシミュレーションを行っているグループもあり、そのモデルとなるような実験を行うこともできる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to understand the formation mechanism of grain boundaries during the solidification of polycrystalline materials from melt. The grain boundaries in polycrystalline silicon substrates work a significant role in the performance of solar cell, and it is important to understand the formation mechanism. In this study, a new approach to observing grain boundaries intended for other materials of silicon was used. Specifically, the in-situ system was modified to observe the growth process and the temperature field. I also worked on the observation of the formation process of non-parallel twinning dendrite growth, borate crystals and Fe-Si eutectic microstructures.

研究分野：結晶成長

キーワード：融液成長 固液界面 双晶界面 シリコン ホウ酸塩結晶 共晶組織 デンドライト

1. 研究開始当初の背景

シリコン多結晶インゴットは、太陽電池の主要材料であり、キャスト法により製造されている(図1)。大型坩堝内に高純度シリコンを充填して、完全に融解した後、坩堝底面より上方向へ一方方向凝固させる。坩堝底面では様々な方位の結晶粒が形成される、また、炉内の温度分布(ヒーターや断熱材の状態)により凝固中の固液界面を完全に平坦にすることは難しい。凝固過程に様々な要因を受けてインゴット中に多くの結晶粒界が形成され、太陽電池基板に利用した際の変換特性を悪化する。各々の結晶粒界の形成に影響する因子として、両側の結晶粒の方位関係や局所的な成長方向が考えられる。結晶粒界の形成機構を系統的に理解するには、これらの因子を連続的に変化させて結晶成長の様子を直接観察する必要がる。

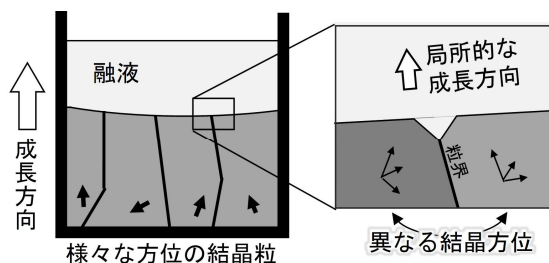


図1 シリコン多結晶の製造過程(キャスト法)

2. 研究の目的

多結晶組織の形成過程を系統的に解明することを目的として、融液から複数の結晶粒が成長する様子を直接観察した。本研究では、一方向(1次元)的な温度勾配のみでなく、2次元的な温度場を操作して凝固界面を制御することで様々な成長過程を再現する方法の開発を目的とした。また、シリコンのみでなく、ホウ酸塩結晶と Fe-Si 系共晶の凝固過程にも注目して研究を進めた。

3. 研究の方法

観察窓を設けた結晶成長炉内で原料を融解した後凝固させ、その過程をデジタルマイクロスコープで直接観察した。結晶成長炉には2つの独立したヒーターがあり、一方向的に温度勾配を設定することが可能である。材料毎に必要な温度(融点)やガス雰囲気等の条件が異なり、適宜調整する必要がある。

本研究では、サブヒーターとしてハーフパイプ状のヒーターを用いることで半円弧状の融液を形成させる方法に取り組んだ。図2右図は、白金パイプを半分に切断したものをヒーターとして用いて、四ホウ酸リチウムを半円弧状に融解したものである。ヒーターを平行移動することで、融解部分も移動して、凸状の凝固界面を保持したまま成長させることができる。

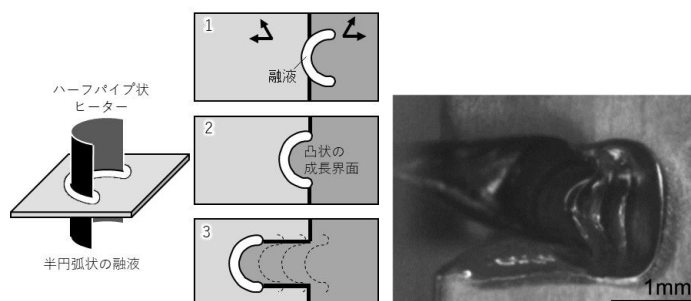


図2 凝固界面形状の操作方法

4. 研究成果

(1) シリコンの非平行双晶界面によるデンドライト成長

シリコンのファセットデンドライトには中心に2つ以上の「平行な双晶界面」が存在することが知られている。その成長メカニズムについては凹入角効果モデルが提唱され、その場観察に基づいたモデルの考察も行われている。平行な双晶界面の場合の双晶界面間隔は一定に保たれ、デンドライトは双晶界面に沿った面内を成長する。一方、「非平行な双晶界面」の場合、互いの双晶界面は交線でのみ交わり、凹入角を形成できずデンドライト成長は起こらないと考えられていた。本研究では結晶粒界を制御した成長を行うことで、非平行な双晶界面においても交線方向へファセットデンドライトを成長させることに成功した。

図3は、2つの非平行な双晶界面により形成されたファセットデンドライトであり、赤線は鏡面対象関係の双晶界面(3粒界)、青線は非平行な双晶界面が交わることで形成される双晶界面(9粒界)、白線はその他の粒界を示す。デンドライトの中心には、2本の3双晶粒界が存在しており、右側の双晶界面は直線状であるのに対して、左側の双晶界面はジグザグに折れ曲がったように現れている。右側の双晶粒界は試料表面に対して傾斜した{111}と平行なので直線

状に形成されるが、左側の双晶界面は試料表面にほぼ平行な{111}と平行であるため試料表面の凹凸に沿ったジグザグ状に形成されたことがわかる。「平行な双晶界面」によりデンドライト成長する場合、デンドライトの両側は同じ結晶方位を持つが、図3のデンドライトの両側の結晶方位は 90°の方位関係を持ち、デンドライトの先端付近で2つの 30°粒界が交わり、 90°粒界を形成する。直接観察することで、非平行な2つの 30°双晶界面でもデンドライト成長すること、 90°粒界へ変化した後デンドライト成長が停止したことがわかった。デンドライトの成長方向は2種類の{111}の交線方向である<110>である。

平行な2つの双晶界面によるデンドライト成長の場合、{111}双晶界面に沿った方向、つまり、<110>と<112>の間の方向へ成長することができる。このとき連続的に凹入角が形成されデンドライト成長するといったモデルが考えられている。本研究では、非平行な2つの双晶界面においても双晶界面が交わる地点では局所的に凹入角が形成され、デンドライト成長するモデルを考察した。このモデルでは双晶界面の交線方向である<110>方向へのみデンドライト成長が可能であり、実験結果をよく説明できる。

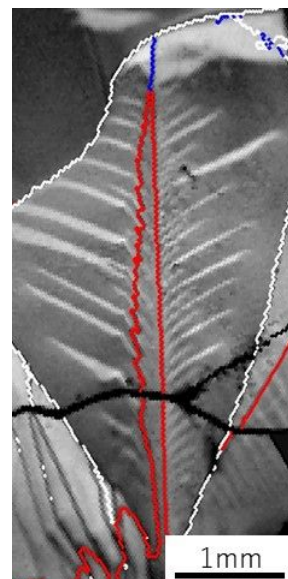


図3 非平行な双晶界面により形成されたデンドライト

(2) シリコンの固液界面近傍の温度場観察

一方向凝固過程において固液界面近傍の融液側の温度が界面から離れるほど高温である場合（正の温度勾配）固液界面は等温面に沿った平面に保たれる。一方、界面から離れるほど低温である場合（負の温度勾配）小さな擾乱から固液界面は不安定化が進行する。これはマリンス・セカーカの不安定化理論により説明することができ、実験的にも研究されてきた。本研究では、温度計測カメラを用いて成長中の固液界面付近の温度場を直接観察して、固液界面不安定化と温度場の関係を調査した。

温度計測には2色式熱画像計測システムを用いた。シリコン単結晶ウェハを片側から融解して、面方位が[100]となる固液界面を形成し、次に温度を徐々に下げ、一方向凝固する様子を温度計測カメラにより観察した。

図4は凝固界面近傍の温度分布である。凝固界面が平坦な場合（図4左）、融液の温度勾配は界面から離れるほど高温（正の温度勾配）である。一方、凝固界面が不安定化を始めた時（図4右）の融液の温度勾配は平坦であり、正の温度勾配が打ち消されていることが分かる。巨視的には均一な温度勾配に見えるが局所的には負の温度勾配が形成され、平坦な凝固界面を保つことができなくなり不安定化が開始されたと考えられる。

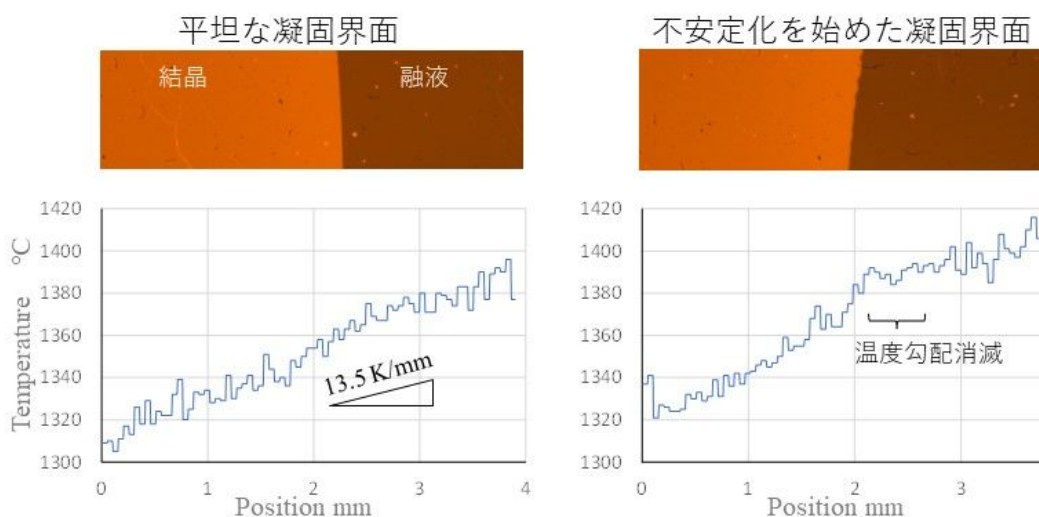


図4 シリコン融液成長中の温度場

(3) ホウ酸塩結晶の周期双晶の微細化

四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) は赤外線から真空紫外領域までの光を透過する非線形光学結晶であり、周期分極反転構造を作り擬似位相整合させることで、レーザーの第二高調波発生の変換効率を高めることができる。強誘電体結晶の場合は、単結晶育成後に外部電場を印加することで分極反転可能であるが、四ホウ酸リチウムは常誘電体であるため反転操作できない。そこで、双晶を利用して c 軸反転した構造を作製する方法に取り組んだ。図 5 は $60\ \mu\text{m}$ 間隔 ($120\ \mu\text{m}$ 周期) の周期双晶である。従来の研究では、双晶界面から一方向へ双晶を伸長させることで $100\ \mu\text{m}$ 間隔の周期双晶を作製したが、変換効率向上のために周期の微細化が求められていた。本研究では、往復過程で双晶形成を操作する新しい方法を開発して、周期双晶の微細化を進めた。

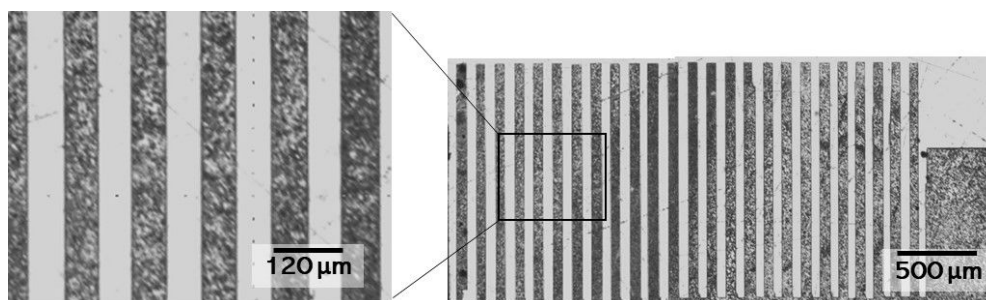


図 5 四ホウ酸リチウムの周期双晶

(4) Fe-Si 系共晶組織の形成過程のその場観察

-FeSi_2 は斜方晶系に属し、半導体的な性質を持ち 1200K もの高温に耐え、熱電性能が大きいという特長がある。しかし、融液から直接凝固させた場合、 -FeSi_2 は形成されず、立方晶系の -FeSi と正方晶系の -FeSi_2 の共晶が形成される。本研究ではこの共晶組織の形成過程を直接観察することで、固液界面形状と共晶組織の関係を調査した。

図 6 左は Fe-Si 共晶の一方向凝固過程である。成長速度が遅い時 ($18\ \mu\text{m/s}$) は平坦な固液界面であり、界面に直角な短線状の共晶組織が形成された。冷却後に電子顕微鏡で観察し、組成分析と結晶構造解析を行い、 -FeSi_2 相中に短線状の -FeSi 相が形成れていることが分かった。また、凝固速度を速くすることで凝固界面はジグザグファセットへ変化し、共晶組織は -FeSi 相がファセットに沿った短線状とジグザグファセットの溝部に濃集して析出した組織へと変化することが分かった。

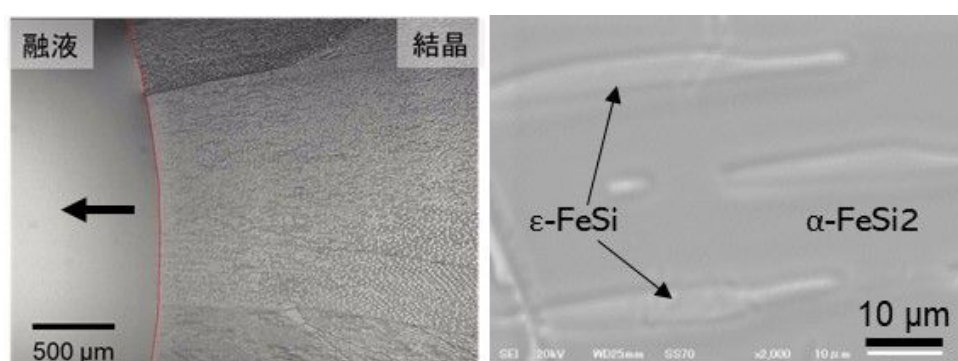


図 6 Fe-Si 系共晶組織の形成過程

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 前田健作	4. 巻 47-4
2. 論文標題 融液成長におけるマクロな成長界面形状変化の直接観察	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kensaku Maeda Naoki Shinagawa Kozo Fujiwara
2. 発表標題 Twin boundary formation mechanism and refinement of periodically twinned structure in borate crystal
3. 学会等名 International Conference on Sustainable Materials and Technologies for Bio and Energy Applications (SMTBEA- 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田 健作 辻田 蓮 荘 履中 森戸 春彦 藤原 航三
2. 発表標題 シリコン固液界面近傍の温度場測定
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田健作、藤原航三
2. 発表標題 非平衡な双晶界面によるSiファセット dendrite 成長
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田健作、藤原航三
2. 発表標題 平行でない2つの双晶界面によるSiファセットデンドライト
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 品川直紀、前田健作、森戸春彦、藤原航三
2. 発表標題 四ホウ酸リチウムの周期双晶の微細化
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 品川直紀、前田健作、志賀敬次、森戸春彦、藤原航三
2. 発表標題 四ホウ酸リチウムの秋期双晶における短周期化
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季第168回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------