

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25706018

研究課題名(和文) mono-like Si結晶におけるシード境界からの転位発生メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of dislocation generation mechanism from seed boundaries in mono-like Si crystals

研究代表者

沓掛 健太郎 (Kutsukake, Kentaro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00463795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,100,000円

研究成果の概要(和文)：モノライク法は、複数の単結晶Siを種結晶に用いて、ルツボ内で低コストに擬似単結晶Siを製造する、太陽電池用Si結晶の新しい育成法である。本研究では、モノライクSiの転位密度低減に向けて、結晶成長中に種結晶境界(粒界)から転位が発生する機構の解明を目指した。(1)様々な種結晶境界でのモノライクSiの成長と評価、(2)PLイメージングによる転位・粒界特性の定量評価、(3)有限要素法による応力解析を行ない、粒界構造と転位に働く応力および転位発生との関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mono-like method is a next-generation manufacture process for solar cells to grow quasi-single crystalline silicon in a crucible with low production cost. The purpose of this study is to reveal generation mechanism of dislocations from seed joints (grain boundaries) during crystal growth of mono-like silicon. We performed (1) growth and characterization of mono-like silicon crystals with various grain boundary structure, (2) quantitative characterization of dislocations and grain boundaries using PL imaging, and (3) stress analysis using finite element method. We found correlations between grain boundary structure and stress applied on dislocations and between the structure and dislocation generation.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶粒界 転位 結晶成長 結晶欠陥 シリコン 太陽電池 モノライク 擬似単結晶

### 1. 研究開始当初の背景

モノライク Si (mono-like Si, mono-cast, seeded cast, quasi-mono と呼ばれる) は、ルツボ底に敷いた単結晶 Si の種結晶から一方向成長することで巨大な単結晶インゴットを得る、太陽電池用の新しい結晶成長法である。従来の多結晶 Si と同一の製造装置、製造プロセスが利用できるうえ、多結晶 Si 太陽電池と比較して絶対値で約 1% の変換効率向上が得られる。これらのことから 2012 年版の太陽光発電技術ロードマップ (ITRPV (<http://www.itrpv.net/>)) では、2020 年には結晶 Si 太陽電池材料の約 50% がモノライク Si になると予測されていた。結晶 Si 太陽電池全体のシェア予測 (約 90%) を考慮すると、2020 年では、モノライク Si があらゆる太陽電池材料の中で最も使用される材料である。( \*ただし、2016 年現在ではモノライク Si への期待は薄れ、ロードマップでのモノライク Si の予測シェアは 5% 以下 (2026 年) にとどまっている。)

このような背景から、世界各国でモノライク Si の激しい開発競争が行なわれている。その結果、モノライク Si の課題が (1) 転位密度、(2) 多結晶化、(3) 底面からの不純物拡散、(4) 種結晶の再利用、であることがはっきりし、これらの課題解決競争に争点が移っている。これらのうち、本研究では「転位密度」に課題を絞った。(3)、(4) は純度や種結晶品質の問題のため生産技術的な要素が大きく、(2) は申請者は別のプロジェクトで研究を進めている。「転位密度」の課題は、転位発生という学術的な要素が大きく、本科研費をもって研究を進めた。

モノライク Si の転位は、ほとんどが種結晶境界 (シード境界) に形成される粒界から発生する。モノライク Si は一般に約 1m 角の巨大なルツボ内で育成されるが、このような大きな単結晶の種結晶を CZ 成長では作製できないため、太陽電池用ウエハサイズ (15.6cm 角) の単結晶 Si 板を CZ 結晶から切り出し、ルツボ底に複数敷いて種結晶として用いている。これらの種結晶の境界は、結晶方位が異なる粒界として結晶中にも形成され、結晶成長中に転位の発生源となる。この粒界からの転位発生は、多結晶 Si でも主要な転位密度増加の原因であり、共通の課題である。しかし、転位発生機構は次の部分が明らかでなかった。

多結晶 Si 中 (シード境界も含む) の転位発生は、次のプロセスで生じると考えられている。結晶成長中の温度差・凝固膨張・熱膨張係数差で歪みが発生 粒界 (シード境界) 周辺に応力集中 応力が臨界を越えると粒界から転位発生 転位増殖。このプロセスで、結晶方位と粒界面方位が応力集中に影響を与えて転位発生を左右することを、申請者も含むグループは明らかにしている (I. Takahashi et al., JCG 312 (2010) 897.)。しかし、どの程度の応力がどのような機構で

集中するのか、また粒界微細構造は転位発生にどのような影響を与えるのかは不明であり、モノライク Si を含めた Si インゴットの転位制御のためには、転位発生機構をより本質的に理解する必要があった。

### 2. 研究の目的

以上の研究開始当初の背景のもと、本研究では、モノライク Si について、粒界 (シード境界) から転位が発生するメカニズムを解明することを目的とした。特に、粒界の巨視的な構造と転位に働く応力の関係、粒界の微細構造と転位発生の関係に絞って、メカニズムの解明を進めた。

### 3. 研究の方法

本研究では、結晶方位変化に対応した構造変化の違いを踏まえて、粒界をランダム粒界と小角粒界・対応粒界に分け、それぞれに対して転位発生機構を研究した。

ランダム粒界は、結晶粒の方位関係が粒界に特定の再構成構造を持たないような関係にある粒界である。したがって、結晶方位変化に対して、微視的な粒界構造の影響の変化は小さく、巨視的な応力集中の影響の方が大きく変化すると考えられる。つまり、実際のインゴット中で頻りに観察されるランダム粒界ごとの転位発生の有無は、巨視的な結晶方位の違いによる応力集中の有無が強く影響していると予想される。そこで本研究では、有限要素法を用いて、モノライク Si をモデル化した結晶内の応力分布を求め、粒界近傍で転位に働く応力を計算した。さらに、結晶方位を様々に (0~90°) 変化させた計算によって結晶方位の影響を調べるとともに、単結晶と比較した応力の増分 (結晶粒界が存在することによる応力の増加) を見積もった。計算には、市販の有限要素解析ソフト ANSYS (東北大学金属材料研究所計算材料学研究センター共同利用) を使用し、以下の条件を用いた。モデル結晶のサイズ: 10 × 10 × 6 cm<sup>3</sup>、要素構造: 四面体、要素数: 30 万、弾性定数: Si の融点近傍の値、境界条件: 側面からの 2 軸圧縮ひずみ 0.1%、抽出応力 (転位に働く応力): 結晶高さ中央断面での Si の 12 すべり系に働くせん断応力の最大値。

小角粒界は結晶粒の方位差が 10° 以下の粒界、対応粒界は特定の結晶方位関係を持ち、安定構造をとる粒界である。いずれも微小な結晶方位の変化によって、粒界の微細構造が変化する。そのような微小な結晶方位変化では、弾性定数はほとんど変わらないため、結晶内の応力分布も変化しないと考えられる。したがって、これらの粒界において転位発生の有無を支配するのは、粒界の微細構造の影響であると予想される。そこで本研究では、微小な結晶方位の違いを有する粒界を含む結晶を育成し、その粒界構造と転位発生を調べることで、両者の関係を明らかにした。成

長した結晶は、成長方向が(100)、サイズが $10 \times 10 \times 6 \text{ cm}^3$ のモノライク Si で、24の5粒界を含む。成長した結晶をスライスし、それぞれの粒界に対して、XRD法を用いて結晶方位差を高精度で調べ、PLイメージ法によって転位発生の有無を特定した。

なお、本研究は平成25-28年度の4年計画であったが、最終年度前年度応募した科研費が採択されたため、本研究は平成27年度で終了した。以下では平成27年度までの成果を報告する。

#### 4. 研究成果

研究の方法で述べた結晶モデル、計算条件、応力の抽出方法を用いて、結晶成長中に転位に働く応力を様々な結晶方位・結晶粒サイズのモノライク Si について調べた。まず、粒界近傍に応力が集中する機構を、歪み方向・粒界配置・結晶方位の影響に分け、生じる応力の成分を解析することで検討した。その結果、粒界近傍の応力集中は、1)弾性定数の非対角成分によって生じるせん断応力の方向が粒界を挟んで急峻に変わる、2)増埒によって結晶外形が束縛される、ことで発生することを見出した。次に、結晶方位が異なるモノライク Si において、転位に働く応力をそれぞれ計算し、 $0^\circ$ （方位差なし、すなわち単結晶）を基準としたときの、応力の大きさを求めた。さらに粒界を含まない単結晶の結晶方位を変えたときの影響として、シュミット因子の角度依存性を求めた。図1はそれらをまとめたものである。面内最大・最小値は結晶の高さ中央断面内の最大・最小の応力値を示す。断面において最大値を示す場所はほとんどが粒界近傍に位置し、逆に最小値は粒界から離れた場所で観察された。すなわち、面内最大値は粒界における応力集中を表わし、この応力が粒界からの転位発生に影響すると考えられる。一方、面内最小値はシュミット因子とほぼ同じ結晶方位依存性を示すことから、単結晶の結晶方位が変わった事による弾性定数の変化の影響であると考えられる。図から分かるように、基準の結晶方位の単結晶に対して、粒界が存在するモノライク Si（多結晶 Si）では応力が最大1.43倍になりえることが示された。さらに上での議論から、1.43倍のうち、単結晶の結晶方位が変わった事による影響は1.25倍、粒界での応力集中による影響は1.14倍であるといえる。すなわち、同じ条件で育成した結晶であっても、粒界が存在することによって応力が1.14倍になり得ることが示唆された。このような具体的な値を示した報告はこれまではなく、これらの知見はモノライク Si の応力制御に対して明確な指針を与え、転位密度低減に向けて大きく寄与できると考える。

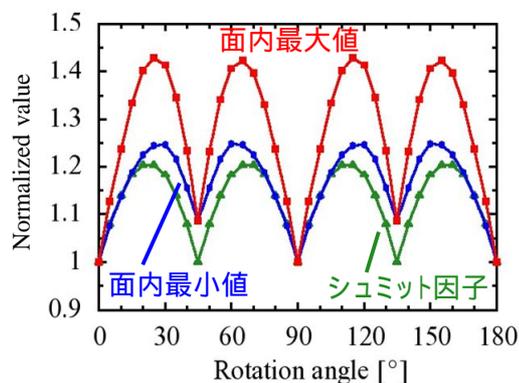


図1 転位に働く応力およびシュミット因子の結晶方位（結晶回転角度）依存性。

対応粒界からの転位発生機構を調べるため、5粒界を含むモノライク Si を成長方向に垂直な断面でウェーハにスライスし、X線回折法を用いて種結晶位置での5方位関係からのずれ角を( $0.001^\circ$ )の精度で測定した。また、ある程度結晶が成長した位置の断面において5粒界からの転位発生の有無をPLイメージ法によって調べた。得られた両者の関係を図2にまとめる。横軸は傾角方向（すなわち粒界に平行な軸周りでの結晶方位回転）のずれ角、縦軸はねじれ方向（すなわち粒界に垂直な軸周りでの結晶方位回転）のずれ角を表わす。図中の点一つが一つの粒界に対応し、赤丸は転位が発生しなかった粒界、黒三角は転位が発生した粒界を表わす。粒界の分布から転位が発生していない粒界は横軸、縦軸に沿って多く分布していることがわかる。範囲に区切って転位発生の有無をカウントすると、ずれ角のいずれか一方が $0.02^\circ$ 以下の範囲の粒界では、転位発生ありは1、なしは10と、ほぼ転位発生がなかった。一方、両成分のずれ角がともに $0.02^\circ$ よりも大きい粒界では、転位発生ありは10、なしは5と、発生数の多少は逆転した。すなわち、転位発生を抑制するためにはどちらかのずれ角は大きくても良いが、少なくとも一つのずれ角は非常に小さくする必要があることが示唆された。その理由は、成分の異なるずれ角によって粒界に導入される種類の異なる転位同士が相互作用し、ピン留めされるなどの効果によって、より転位が発生しやすくなるためであると考察される。

以上のように、本研究では有限要素応力計算によって粒界構造と転位に働く応力の関係を、X線回折およびPLイメージングによる粒界評価によって粒界構造と転位発生の関係を明らかにした。得られた知見は太陽電池用のモノライク Si および多結晶 Si の転位密度低減に対して具体的な示唆を与え、これらの材料を用いた太陽電池変換効率向上に対して貢献が期待される。

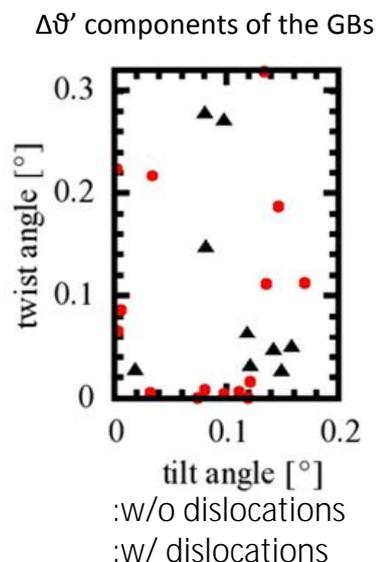


図 2 5 粒界のずれ角と転位発生の有無の関係

#### 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4件)

Kentaro Kutsukake, Momoko Deura, Yutaka Ohno, and Ichiro Yonenaga, Characterization of silicon ingots: Mono-like versus high-performance multicrystalline, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 54 巻 8 号, 2015, 08KD10-1-5, DOI: 10.7567/JJAP.54.08KD10  
Kentaro Kutsukake, Momoko Deura, Yutaka Ohno, and Ichiro Yonenaga, Characterization of silicon ingots: Mono-like versus high-performance multicrystalline, Technical Digest of 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014, 査読無, 2014, 555-556.

Shunya Ninomiya, Kentaro Kutsukake, Yutaka Ohno, Momoko Deura, Noritaka Usami, and Ichiro Yonenaga, Characterization of silicon ingots: Correlation between PL intensity and dislocation density by using high spatial resolution measurement in a silicon crystal, Technical Digest of 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014, 査読無, 2014, 621-622.  
Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohno, Yuki Tokumoto, Ichiro Yonenaga, Mono-Like Silicon Growth Using Functional Grain Boundaries to Limit Area of Multicrystalline Grains, IEEE Journal of Photovoltaics, 査読有, 4 巻 1 号, 2014, 84-87, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2013.2281730

[学会発表](計36件)

査掛健太郎, インTRODククトリートーク ~発光イメージングから見えるもの~, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学(東京)  
杉岡翔太, 太陽電池用多結晶 Si の粒界での応力集中, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学(東京)

杉岡翔太, 坩堝内成長で得られる太陽電池用 Si 結晶中の粒界が応力集中に与える影響, 第 8 回薄膜太陽電池セミナー, 2016 年 3 月 14-15 日, 山形大学(山形・米沢)

査掛健太郎, 招待講演, シリコン結晶でどこまで行けるのか?可能性と課題, 次世代太陽電池セミナ-(仮称)準備意見交換会, 2016 年 3 月 13 日, 西屋(山形・米沢)

査掛健太郎, 招待講演, 顕微発光イメージングで見る半導体結晶中欠陥の電気特性, 山梨大学第 52 回サイエンスカフェ, 2015 年 12 月 9 日, 山梨大学(山梨・甲府)

Kentaro Kutsukake, 招待講演, Electrical properties of defects in multicrystalline silicon for solar cells, 11th China SoG Silicon and PV Power Conference, 2015 年 11 月 26-28 日 杭州(中国)

Kentaro Kutsukake, Quantitative analysis of electrical activity of grain boundaries through high spatial resolution photoluminescence imaging, 25th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, 2015 年 11 月 15-20 日, 釜山(韓国)

杉岡翔太, 太陽電池用モノライク Si の結晶品質向上のための有限要素応力解析, 第 4 回結晶工学未来塾, 2015 年 10 月 29 日, 東京農工大学(東京・小金井)

査掛健太郎, キャスト Si はどこまで CZ-Si に近づけるか? 粒界と転位の影響, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13-16 日, 名古屋国際会議場(愛知・名古屋)

査掛健太郎, 東北大学 金属材料研究所 先端エネルギー材料理工共創研究センターの太陽電池研究, PVJapan2015, 2015 年 7 月 29-31 日, 東京ビックサイト(東京)

Kentaro Kutsukake, 招待講演, Defect engineering of multicrystalline and mono-like silicon for solar cells: Characterization and control of grain boundaries and dislocations, 25<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules, 2015 年 7 月 26-29 日, Keystone(米国)

査掛健太郎, 顕微 PL イメージングによるシリコン結晶中の粒界特性評価, 第 12 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2015 年 5 月 28-29 日, ホテル華の湯

(福島・郡山)

杉岡翔太、太陽電池用モノライク Si 成長中の結晶方位と応力の関係、第 12 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2015 年 5 月 28-29 日、ホテル華の湯(福島・郡山)

Kentaro Kutsukake、招待講演、Growth and characterization of silicon ingots for solar cells: conventional, mono-like and high-performance multicrystalline silicon、The 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum、2015 年 5 月 10-13 日、筑波大学(茨城・つくば)

査掛健太郎、顕微 PL イメージング法によるシリコン結晶中粒界でのキャリア再結合速度の定量評価、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 21-24 日、早稲田大学(東京)

二宮駿也、顕微 PL イメージング: 多結晶シリコンウエハ評価法としての可能性、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11-14 日、東海大学(神奈川・平塚)

杉岡翔太、太陽電池用モノライク Si 中の転位発生抑制のための応力解析、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11-14 日、東海大学(神奈川・平塚)

Kentaro Kutsukake、Characterization of silicon ingots: mono-like vs. HP multicrystalline、6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014、2014 年 11 月 23-27 日、京都国際会議場(京都・京都)

Shunya Ninomiya、Correlation between PL intensity and dislocation density by using high spatial resolution measurement in an silicon crystal、6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2014、2014 年 11 月 23-27 日、京都国際会議場(京都・京都)

二宮駿也、PL イメージングを用いた Si 結晶における粒界の電気的特性評価の定量化、第 3 回結晶工学未来塾、2014 年 11 月 13 日、学習院大学(東京)

②① Kentaro Kutsukake、招待講演、Utilization of functional grain boundaries for suppression of multi-crystallization of mono-like Si、10<sup>th</sup> China SoG Silicon and PV Power Conference、2014 年 11 月 6-8 日、南通(中国)

②② 査掛健太郎、招待講演、Control of Grain Boundary Propagation in Mono-Like Si: Utilization of Functional Grain Boundaries、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17-20 日、北海道大学(札幌・北海道)

②③ 二宮駿也、顕微 PL イメージングによる Si 結晶中粒界の特性評価、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 17-20 日、北海道大学(札幌・北海道)

②④ Kentaro Kutsukake、Growth of mono-like

silicon ingots using functional grain boundaries for solar cells、再生可能エネルギー-2014 国際会議、2014 年 7 月 27 日-8 月 1 日、東京ビッグサイト(東京)

②⑤ 査掛健太郎、太陽電池用シリコン結晶の比較研究: モノライク vs HP 多結晶、学振 175 委員会第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2014 年 7 月 3-4 日、宮崎観光ホテル(宮崎・宮崎)

②⑥ 二宮駿也、高空間分解能測定による Si 結晶の PL 強度と転位密度の相関解明、学振 175 委員会第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム、2014 年 7 月 3-4 日、宮崎観光ホテル(宮崎・宮崎)

②⑦ 査掛健太郎、招待講演、太陽電池用シリコン結晶の材料研究、平成 26 年度資源素材学会春季大会、2014 年 3 月 26-28 日、東京大学(東京)

②⑧ 二宮駿也、シリコン結晶における PL 強度と転位密度の相関、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 17-20 日、東海大学(神奈川・相模原)

②⑨ 査掛健太郎、高効率シリコン太陽電池に向けた機能性粒界の作製と制御、ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」、2013 年 11 月 18-19 日、東北大学(宮城・仙台)

③⑩ 二宮駿也、10cm 角モノライク Si の結晶成長と転位評価、第 43 回結晶成長国内会議、2013 年 10 月 28 日-11 月 1 日、長野市生涯学習センター(長野・長野)

③⑪ Kentaro Kutsukake、Suppression of multi-crystallization of mono-like Si by functional grain boundaries、23<sup>rd</sup> Photovoltaic Science and Engineering Conference、2013 年 10 月 28 日-11 月 1 日、台北(台湾)

③⑫ 査掛健太郎、招待講演、太陽電池用モノライク Si 結晶の課題と展望、第 6 回つくばグリーンイノベーションフォーラム、2013 年 10 月 25 日、筑波大学(茨城・つくば)

③⑬ Kentaro Kutsukake、Characterization and simulation of electrical property of grain boundaries in multicrystalline silicon by electroluminescence imaging and finite element method、28<sup>th</sup> European PV Solar Energy Conference and Exhibition、2013 年 9 月 30 日-10 月 4 日、パリ(フランス)

③⑭ 二宮駿也、PL イメージングによるモノライク Si 中の転位分布の評価、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 16-20 日、同志社大学(京都・京田辺)

③⑮ 査掛健太郎、機能性結晶粒界による超高品質シリコン結晶の実現、PVJapan2013、2013 年 7 月 24-26 日、東京ビッグサイト(東京)

③⑯ Kentaro Kutsukake、招待講演、Grain Boundary Engineering for Mono-like Si、39<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference、2013 年 6 月 16-21 日、Tampa(米国)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

沓掛 健太郎 (KUTSUKAKE, Kentaro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00463795

### (2) 連携研究者

米永 一郎 (YONENAGA, Ichiro)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：20134041

大野 裕 (OHNO, Yutaka)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

出浦 桃子 (DEURA, Momoko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90609299

### (3) 研究協力者

二宮 駿也 (NINOMIYA, Shunya)

杉岡 翔太 (SUGIOKA, Shota)