

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289281

研究課題名(和文) 外的要因により核生成制御された高品質シリコン太陽電池の創成と原料循環プロセス開発

研究課題名(英文) Development of high-quality silicon solar cells using nucleation control by external factors and material cycling process

研究代表者

宮原 広郁 (Miyahara, Hirofumi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90264069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池用多結晶シリコンの一方向凝固における核生成及び初期凝固に着目したインゴットの結晶形状制御法及び、レーザを用いた切削くずの再溶融・凝固組織制御法について調査した。ファセット系物質の一方向凝固において、インゴット全体の結晶粒径は凝固開始時の核生成及び初期凝固の過冷度に大きく影響を受けることが明らかとなった。このとき外部から低周波を付与することにより試料の液体部分を強制的に対流させることができ、凝固開始時の核生成頻度を下げるとともに、初期凝固の優先方位成長を助長することができ、シリコン結晶を粗大に成長させることができることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Control technique of a silicon crystal size and morphology focusing on a nucleation and an initial solidification stage and control theory of a remelting and solidification structure of cutting chips are investigated in polycrystalline silicon for a solar cell. It was revealed that the whole crystal grain size of the ingot was significantly influenced by the supercooling at a nucleation and an initial solidification stage in the unidirectional solidification of facet material. At this time, the convection was forcefully introduced in the liquid region of specimen by applying a low frequency motion from the outside. That leads the reduction of frequency of nucleation at the initial solidification and eventually contributes the preferential direction growth and development of silicon crystals.

研究分野：凝固

キーワード：結晶成長 ファセット 一方向凝固 過冷度 太陽光発電

1. 研究開始当初の背景

結晶シリコンは現在の太陽電池うち極めて多くの生産量を占めており、なかでも多結晶シリコン(Si)は結晶シリコン総生産量のおよそ50%を占めている。多結晶シリコンは比較的安価であることから普及が望まれているが、単結晶品と比較して発電効率及び生産性効率が不足しており、結晶学・冶金学的見地からの Si ウエハ本体の品質改善が求められている。改善すべき点としては、結晶シリコンウエハ内で電子輸送キャリアのトラップ源となる結晶粒界、転位、格子欠陥及び不純物等が報告されている。従って、これらの欠陥を冶金学的見地から低減させ単結晶クラスの高品質を達成するための高品質多結晶 Si イングットの結晶育成技術の確立が必須である。特に、結晶粒界は電子輸送キャリアの移動を大きく妨げるので、結晶粒界を少なくする制御法の確立は重要である。Si の結晶粒を大きくするためには、凝固時の過冷を大きくし、核生成を抑えて結晶成長の駆動力を大きくすることが挙げられる。また結晶粒の方位ごとに成長速度差が存在しているため、結晶成長の駆動力が大きければ、それにより成長速度差がより助長され、各結晶粒成長の競争を引き起こすために、結晶粒の粗大化につながる。

申請者はこれまでファセット成長する多結晶 Si においては、複数の双晶が結晶成長に大きく寄与することを明らかにしており、双晶を介した<211>または<101>結晶は優先的に成長することを明らかにしている。さらに、ファセット系の結晶成長においてはノンファセット系の場合と比較して成長速度の結晶方位異方向性が過冷度ほど顕著に表れることを見出し、温度勾配 1.0~2.0K/mm、凝固速度 10~20 μ m/s で<211>または<101>結晶がルツボ底部で優先的に成長し、ひいては製品全体の成長方位を決定することを明らかにした。しかしながら、太陽電池は B や P などの添加元素はほとんど変更できないため、新たなプロセスが必要とされている。

ここで、これまでの凝固に関する研究から凝固中の振動や超音波の付与は結晶粒微細効果を持つことが知られている。Zn, Al, Cu, 鋳鉄試料等、超音波振動の付与による強力な結晶粒微細化効果は報告されている。しかしながら上記の試料はノンファセット系合金であり、ファセット系凝固する Si について、一方向凝固中の振動付与の影響に関してはまだ知見がない。そこで本研究では振動に着目することとした。

一方、バルクインゴットを経由しない Si 太陽電池も多くの研究者が調査を行っている。この分野では粒子や棒状の表面性状を有する太陽電池を直接原料から製造する。この方法は原料を無駄なく使用することができる特徴を持つ。現在、インゴットからウエハを製造する工程ではインゴットのおよそ半分の量が切屑くずとして廃棄されているの

で、この切屑くずを再利用できれば、半導体産業で深刻な課題である Si 原料の枯渇を防ぐことが可能となる。そのためには切屑くずまたは切屑くずをモデル化したマイクロサイズの金属粉末を用いて、急速で再溶融・凝固させ薄膜状試料を作製するための指針を得る必要がある。

2. 研究の目的

以上の背景から、Si 特有のファセット成長を理解するために、元素無添加で<211>または<101>方位を優先的に成長させ、結晶粒径を大きくする方法を思案した。この時、外部から振動を付与し、過冷度や結晶成長に及ぼす振動(外的要因)の影響を評価した。この時、原因を調査するために水モデルを用いて振動印加時のルツボ内の観察を行い、Si 結晶粒の粗大化に及ぼす因子を解明する事を目標とした。一方、急速凝固法により種々の金属粒子を作製すると共に、用いた粒子を再溶融・凝固させ、急速凝固における金属試料の組織設計指針を得ることと目的とした。

3. 研究の方法

(1)インゴットの結晶粗大化

試料には太陽電池の原料として用いられる高純度シリコン 11N(99.99999999%)を用いた。ルツボは 20mm x 140mm, 30mm x 120mm 及び 85mm x 30mm の石英(SiO₂)製のものを用い、石英製ルツボ内壁には Si と SiO₂ の反応を防ぐために、窒化ケイ素(Si₃N₄)を主成分とする離型剤を塗布し、室温で乾燥させて使用した。実験は 1723K(1450)まで昇温した後、30 分かけて試料を溶融させ、温度勾配 0.1K/mm において 2, 5, 10 及び 20 μ m/s の所定の引下げ速度で一方向凝固させた。凝固完了後、得られた試料をマイクロカッターで試料底部から 10mm 間隔で切断し、各断面をエメリ紙(#180~2400)およびダイヤモンドペースト(1 μ m)で鏡面研磨し、水酸化ナトリウム水溶液(H₂O : NaOH =1:1)にて 333K(60)、10 分間腐食させて顕鏡すると共に画像解析ソフトによる結晶粒評価を行った。また結晶方位を比較し、その規則性や傾向を調査するために、後方散乱電子像(Electron Backscatter Diffraction Pattern :EBSD) (Zeiss Ultra55)を用いて結晶方位を解析した。

一方、一部の試料は、凝固中に超音波発信機により高周波(約 38000Hz)をまた市販の振動モーターにより低周波(約 200Hz)を付与した。いずれもアルミナ保護管に接続されており、ルツボと保護管の距離を一定に保ちながら保護管を通して試料に振動を伝えた。

(2)結晶成長に及ぼす振動の影響

溶融シリコンは不透明であり極めて高温になっているので、その場で対流を評価することは困難である。そこで水モデル実験により対流及び結晶成長に及ぼす振動の影響について調査した。ルツボは Si と同じ材質の

(20mm×140mm)ものを用い、純水にトレースとして微粉炭素を添加したものを溶液に用いた。試料底部はドライアイスで冷却したエタノールを5mm程度接触させ、K-typeの熱電対で测温しながら一方向凝固させた。この時振動を付与しない場合と、Si一方向凝固実験と同様に付与する場合のそれぞれの条件で複数回実験を行い、再現性を確認した。また、対流発生条件を解明するためにアルミナ保護管の固定位置についても検討した。ルツボ内の対流の様子はハイスピードカメラ(ディテクト製HAS-D71)を用いて記録した。

(3)急速凝固組織の解析

粉末から直接、凝固試料を作製するためには、凝固プロセスと得られる組織との関連性を予め理解しておくことが必要である。そこで試料冷却速度の異なる試料を得るために炉冷装置、金属液滴下装置、ガスアトマイズ装置、レーザ溶融装置を用いて試料の溶解・凝固を行った。この時試料にはデンドライトが明確に表れるノンファセット系マグネシウム合金を用いた。炉冷装置ではるつぼに試料を入れ不活性ガス雰囲気中で室温まで炉冷した。続いて液滴冷却用金属にステンレス、真鍮及び純銅を用い、同様に不活性雰囲気中で溶融試料をピストンで押し出し、基板に液滴を滴下し急冷した。さらにガスアトマイズ法により直径数十～数百 μm の急冷粉末試料を作製した。また、溶融レーザ装置(メカトロジャパン LR-300,最大定格出力:300W,最大出力エネルギー:70J,パルス幅:0.1～30.0ms,PPS:0.1～200Hz)を用いてレーザ出力9.9kW,照射時間を10msに設定して試料を溶融・凝固させた。

(4)粉末、薄膜の形態に及ぼすプロセス条件

切削くずのモデル粒子として、粉末を試作した。実験試料には純スズ、純ピスマス及びスズ-ピスマス合金を溶融させて粉末を得る条件を調査した。溶融金属の上部にノズルを設置し種々の N_2 ガス圧でスズ粒子を作製した。この時ノズル直径、位置、 N_2 ガス圧力、流速等のプロセス条件を変化させ、液体の吸引力及び得られた液滴直径との関連性を調査した。一方、急冷凝固組織に及ぼす製膜プロセスの影響を調査するために、バルク合金を粒子にした後、溶融状態で基板に高速で当てて製膜するプロセスを試みた。水モデル及びスズを基本組成とする種々の合金を汲み上げノズルを用いて60mm離れた地点に設置したステンレス基盤に照射し、凝固組織に及ぼす N_2 ガスの流速、汲み上げ管内の負圧等を評価した。また製膜試料の内部組織について顕微鏡による観察およびEPMAによる濃度解析を行った。さらに、上記溶融レーザ装置(LR-300)を用いてノンファセット系鉄合金表面を照射し、冷却速度と組織との関連性についても調査した。1ショット辺りのパルス時間を2.0msとし、パルス出力を8～12Jとして移動速度1.0mm/sで板状試験表面にレーザを照射し、凝固組織を評価した。

4. 研究成果

(1)インゴットの結晶粗大化

種々の一方向凝固速度で振動を付与しない試料と底から30mmの位置で高周波振動を付与した試料を比較したところ、同一の凝固速度において、振動無印加試料では試料の内部及び外周部いずれも比較的粗大に成長しているのに対し、高周波振動印加試料では結晶粒は微細になっているように観察できた。そこで平均結晶粒面積を測定したところ、無印加試料について $2\mu\text{m}^2$ 、試料では 9.6mm^2 、 $10\mu\text{m}^2$ 試料では 11.1mm^2 であり、振動印加試料の 8.7mm^2 、 6.3mm^2 と比較して振動により結晶粒が微細になっており、特に $10\mu\text{m}^2$ では約1/2程度小さくなっていった。一般に、液体中に強力な超音波を印加すると、超音波振動は液体に対して疎密の縦波を発生させ、液体中に減圧力と圧縮力が発生し、このうち減圧力が作用している瞬間に音響キャビテーションと呼ばれる気泡が発生することが知られている。ここでキャビテーション気泡の界面は凝固核の発生サイトになり得ることが予測され、結晶粒微細化を引き起こしたものと推測された。

しかしながら、低周波付与装置を用いて、 $5\sim 20\mu\text{m}^2$ で一方向凝固中の試料に低周波振動を与えたところ、初期凝固部の横断面結晶組織は粗大結晶が多数、観察できた。試料底部において平均結晶粒面積を測定したところ、無印加試料については $5\mu\text{m}^2$ 、 $10\mu\text{m}^2$ 試料及び $20\mu\text{m}^2$ 試料において 7.1mm^2 、 3.5mm^2 及び 2.2mm^2 であるのに対し、低周波振動を付与することにより、 7.5mm^2 、 9.7mm^2 となり $20\mu\text{m}^2$ 試料では 16.1mm^2 と極めて粗大な結晶が育成された。そこで、振動を付与しながら一方向凝固させた試料のルツボ底面の初期凝固部の過冷度を調査したところ、無負荷試料よりも約10Kも過冷していた。これまでの成果でファセット系凝固するシリコンはルツボ底面での過冷度の増加が優先成長方位を有する結晶の成長速度の増加と結晶粒粗大化を招くと結論づけてきた。低周波振動は初期凝固の過冷度を更に増加させ、優先成長結晶の成長促進、ひいては結晶粒粗大化へ導いたものと考えられた。そこでさらに試料底部をEBSDにより結晶方位解析を行った。 $5\mu\text{m}^2$ 試料では振動を付与した場合も無付与の場合も結晶方位に統一性は無かった。一方、 $20\mu\text{m}^2$ では $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方位の結晶粒が粗大な結晶として観察された。これまでも高過冷度で $\langle 211 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方位結晶が粗大化しており、低周波振動付与は、過冷度と優先成長を一層助長したものと考えられた。

(2)結晶成長に及ぼす振動の影響

上述するように、低周波振動を付与することにより高周波振動では観察されなかった結晶粒粗大化が見られた。しかしながら溶融Siの対流の様子や結晶成長については直接観察が困難である。そこで固相・液相の密度

変化が Si と同様で、透明で結晶成長の観察が容易な純水をドライアイスで一方向凝固させた。同時に熱電対により試料底部において温度を測定したところ、振動を付与していない場合では試料底部において局部的に温度が低下していた。すなわち、過冷はするがその領域は試料全体に対して小さいと思われた。一方、低周波振動を付与しながら一方向凝固した場合では、冷却速度が無付与試料よりも小さく記録された。さらに低周波振動を加えた場合では無付与試料と比較して温度勾配がより小さくなっており、過冷度も 4K ほど増加していた。すなわち、低周波振動により、試料全体が一様に、ゆっくり、かつ高過冷度まで冷却してから凝固が開始していた。一方向凝固による Si の粗大化メカニズムは広い範囲で過冷した優先成長結晶が他の結晶より早く製品を覆い尽くすというものであるが、低周波振動付与の水モデル実験はこれを補佐する結果となった。さらに、種々の条件でアルミナ保護管の固定位置を移動させ、最適な条件を検討した。アルミナ保護管の取り付け位置や試料との相対的な位置を系統的に変化させ、液相の流動についてビデオカメラで観察した。振動を付与していない試料については、対流はほとんど観察されなかったが、低周波振動を付与することにより、試料内壁に沿って下降流が、試料中心部に上昇流が観察された。また、下降流は途中で上昇に替わる場合と試料底部まで下降する場合があり、複雑な流れとなっていた。アルミナ保護管直下が比較的定常な流れとなっていたので、測定場所を固定し流速を測定したところ、振動無付与の場合は、0~2mm/s 程度であるが、低周波付与により早い場合で 8mm/s と早くなった。この時、6mm/s 以上の流速の場合は試料表面に水しぶきが生じた。すなわち、低周波振動を付与した場合、振動子であるアルミナ保護管と液体との固有周波数が一致した際に、水面及び液体内部で大きく対流が発生することが明らかとなった。さらに、対流の発生は一方向凝固において試料全体の温度勾配を低減するとともに底部を含む試料全体の過冷度を増加するので、間接的にファセット系成長する Si の優先方位成長を助長しているものと考えられた。

(3) 急速凝固組織の解析

シリコンをレーザーで溶融・凝固させる際には高速凝固が生ずると考えられるので、あらかじめ冷却速度や凝固組織を理解しておく必要がある。ここでは凝固組織と冷却速度が明確な共晶型ノンファセット系マグネシウム合金を用いて、組織に及ぼす冷却速度の影響について調査した。最も冷却が遅い炉冷では 0.75K/s が得られ、この時二次アーム間隔は 35 μm であった。組織は初晶 dendrait (Mg) 相, Al_2Ca -共晶, $(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ -相から構成され、初晶 dendrait が成長した後、間隙に各共晶組織が晶出した。続いて

液滴冷却組織は依然 dendrait 状の成長形態を示すが二次アーム間隔は小さくなり、微細な組織を有していた。冷却速度はステンレス基盤では 20K/s が得られ、真鍮基盤及び銅基板はそれぞれ 100 及び 200K/s が得られた。銅基板試料では 5~6 μm と炉冷の 1/7~1/6 程度まで小さくなった。この時冷却速度の増加に伴って二次アーム間隔は小さくなり、二次アーム間隔は冷却速度の -0.31 乗に比例し、Kattamis, Dntzig 及び Rappaz による関係式とほぼ同様の傾向が見られた。さらに、ガスアトマイズ粉末では二次アーム間隔は 2~4 μm と更に小さくなり、dendrait 幹の大きさとほぼ等しくなった。二次アーム間隔がこの大きさでも冷却速度の -0.31 乗に比例すると仮定すると冷却速度は $10^3\sim 10^4\text{K/s}$ 程度と見積もられた。レーザー溶接による急速冷却試料では二次アーム間隔は 1.1 μm と極めて小さくなり、この時、冷却速度は 10^5K/s 程度と見積もられた。アーム間隔は小さくなるが、dendrait と共晶組織が共存していることから、レーザーにおいても特殊な凝固プロセスとなるのではなく、一般的な凝固の延長で整理が可能と考えられた。

(4) 粉末、薄膜の形態に及ぼすプロセス条件

製膜した Sn 合金及び Sn-99mass%Bi の断面組織を観察したところ、ノンファセット系合金では dendrait 形態を示すが、Bi リッチな試料ではファセット系凝固と思われる粒界が観察された。この時結晶粒径は約 10.2 μm であり非常に微細な組織が得られた。また、試料中央部に比べ試料端部では多くの鑄造欠陥が見られ、粗雑な結晶となっていた。EPMA により Sn-99mass%Bi の Sn の濃度分布を観察すると、試料中央部では最大で約 7mass% の偏析が見られたが、端部では偏析は細かく分散していた。

さらに、ノンファセット系 Fe-C-Si 合金を用いてレーザーを照射し、得られる凝固組織を解析した。レーザーが照射された試料表層部では急速凝固された初晶 オーステナイト及びその間隙部の共晶 レデブライトが観察された。初晶 オーステナイトの一次アーム間隔を測定したところ、エネルギー密度に依存して 2~6 μm であった。この値から $3\times 10^3\sim 3\times 10^4\text{K/s}$ 程度の冷却速度が推定された。結晶 Si は極めて大きい融解潜熱と有し、融解及び凝固における熱収支が著しい。ファセット系の結晶は熱応力に対して弱いことが多いので、示量周囲をより高温で保持する必要があると考えられた。

以上の結果から、結晶粒界が低減されたファセット系凝固する Si 結晶を育成するためには、低周波振動等を外部から付与し、融点近傍において低温度勾配を保持しながら、低冷却速度で試料全体を冷却することが結晶優先成長及び結晶粒径増加につながる事が明らかとなった。さらに、急速凝固法で製

膜する場合，冷却速度が極めて高くなるので，融解潜熱を利用しつつ，融点近傍における低温度勾配と低冷却を実現する必要があると考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

水素ガスを用いて高速フレイム溶射した鉄系金属ガラスの皮膜特性，坂田一則，大関和正，岡 大翼，新屋康弘，緒方道子，古賀義人，成田一人，宮原広郁，溶射 51(4)(2014)，129-133.

Fundamental Analysis of Metal Film Formation by Atomizer, T. Yamaguchi, N. Teshima, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, (2016), 72-74.

Solidification and precipitation sequences of sprayed Fe-Cr-Mo-C-B alloy metallic glass coating, Y. Koga, K. Sakata, D. Oka, K. Kuwatori, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, (2016), 75-77.

Effect of vibration on unidirectional solidification microstructure for polycrystalline silicon, N. Teshima, Y. Fuchigami, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, (2016), 82-84.

水素を活用した金属ガラスの溶射技術，坂田一則，古賀義人，宮原広郁，溶射学会誌 85(4) (2016),346-352.

水素ガスによる Fe-Cr-Mo 合金金属ガラス皮膜形成と高温保持における微細構造変化，古賀義人，坂田一則，岡 大翼，成田一人，宮原広郁，溶射 53(2) (2016)，48-54.

Formation of Fe-Cr-Mo Alloy Metallic Glass Coating Using Hig-Velocity Oxy-Fuel Apparatus with Hydrogen Gas and Its Microstructural Transition at Elevated Temperatures, Y. Koga, K. Sakata, D. Oka, K. Kuwatori, I. Narita, H. Miyahara, Materials Transactions 58(10)(2017), 1444-1450.

レーザー表面溶融処理により急速凝固させた球状黒鉛鑄鉄の表面組織と特性，村上玲太，成田一人，宮原広郁，溶射 54(1)(2017)，12-17.

〔学会発表〕(計 10 件)

多結晶シリコンインゴットの初期凝固組織に及ぼす $-\text{Si}_3\text{N}_4$ および $-\text{Si}_3\text{N}_4$ の影響，池田達也，内野隆志，成田一人，宮原広郁，日本金属学会，2014.09.26，日本.

AZX912 マグネシウム合金におけるひけ巣が及ぼす機械的特性，越智直哉，松本敏治，成田一人，宮原広郁，日本金属学会，2014.09.26，日本.

水素ガスを用いた高速フレイム溶射法による鉄系金属ガラスの成膜プロセスの最適化，成田一人，古賀義人，緒方道子，坂田一則，大関和正，新屋康弘，岡 大翼，宮原広郁，日本金属学会，2014.09.26，日本.

多結晶シリコンインゴットの一方向凝固組織に及ぼす振動の影響，手嶋直人，淵上遥平，成田一人，宮原広郁，日本金属学会 日本鉄鋼協会 合同学術講演会，2015.06.06，日本.

Fundamental Analysis of Metal Film Formation by Atomizer, T. Yamaguchi, N. Teshima, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2016.08.26, Korea.

Solidification and precipitation sequences of sprayed Fe-Cr-Mo-C-B alloy metallic glass coating, Y. Koga, K. Sakata, D. Oka, K. Kuwatori, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2016.08.26, Korea.

Effect of vibration on unidirectional solidification microstructure for polycrystalline silicon, N. Teshima, Y. Fuchigami, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2016.08.26, Korea.

難燃性マグネシウム合金の凝固パスの解析，山口智哉，井上智心，松本敏治，城戸太司，宮原広郁，日本鑄造工学会九州支部，2017.04.05，日本.

多結晶シリコンインゴットの一方向凝固組織に及ぼす振動の影響，木田嶺介，手嶋直人，成田一人，宮原広郁，日本金属学会 日本鉄鋼協会 合同学術講演会，2017.06.10，日本.

ファセット型結晶の一方向凝固組織に及ぼす低周波振動の影響，木田嶺介，手嶋直人，成田一人，宮原広郁，日本金属学会，2017.09.07，日本

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・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