

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26246016

研究課題名（和文）その場観察法によるSi多結晶の融液成長メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study of melt growth mechanisms of multicrystalline Si by in situ observations

研究代表者

藤原 航三（Fujiwara, Kozo）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：70332517

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 33,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、太陽電池用Si多結晶インゴットの高品質化・高均質化成長技術の開発に対して有用な知見を得るために、Si多結晶の固液界面現象を基礎的に解明することを目的として実施された。約1400℃という高温でSi多結晶の固液界面を直接観察するための「その場」観察装置を開発した。本装置を用いて、結晶粒界が結晶成長や組織形成に及ぼす影響を明らかにした。この基礎研究で得られた知見をSi多結晶インゴットの成長技術に反映させて、従来のSi多結晶に比較して約3倍の少数キャリアライフタイムを示す高品質Si多結晶インゴットが実現された。

研究成果の概要（英文）：The fundamental melt growth mechanisms of multicrystalline Si (mc-Si) were investigated to obtain valuable information for the development of crystal growth technology of mc-Si ingots for solar cells. We newly developed an in situ observation system for the direct observation of crystal/melt interface at high temperature as 1400℃. The effect of grain boundaries on the crystal growth behaviors was clarified. On the basis of the fundamental understanding of crystal growth mechanisms, we developed a crystal growth technology for mc-Si ingot. We obtained high quality mc-Si ingot in comparison with the conventional one.

研究分野：結晶成長物理学

キーワード：固液界面 Si多結晶 その場観察

1. 研究開始当初の背景

世界の太陽電池生産量の約6割を占めるSi多結晶太陽電池の更なる高効率化のためには、基板材料であるSi多結晶の高品質化が急務の課題となっている。一般に、Si多結晶インゴットはキャスト法と呼ばれる一方向凝固法で製造されており、現在、世界各国で、欠陥の少ない高品質Si多結晶インゴットを得るための技術開発競争が行われている。しかしながら、Si多結晶中の、粒サイズ、粒方位、粒界性格などのマクロ組織や、転位、亜粒界、双晶界面、不純物分布などのマイクロ組織が、Si融液からSi多結晶が結晶成長していく動的過程で、どのようなメカニズムで形成されていくのかは、ほとんど理解されていない為、現状では、インゴットの製造技術開発は経験則に頼っている部分が多い。この現状を打破するために、近年、国際的にSi多結晶の融液成長メカニズムを解明しようという機運が高まっている。

2. 研究の目的

本研究では、太陽電池用Si多結晶インゴットの成長技術開発の礎となる学理を構築することを目的としている。本目的のために、Si融液からSi多結晶が成長する様子を直接観察することが可能な「その場」観察装置を開発し、本実験手法を用いて、Si多結晶の融液成長過程に生じる様々な現象を明らかにする。

3. 研究の方法

Si多結晶の融液成長過程を直接観察するために、図1に示すような装置を新規に開発する。本装置では、Si融液の入った石英ルツボの下から水冷管を導入することにより、局所的に融液を冷却することが可能となり、核形成の位置を制御できる。デジタルマイクロスコープを用いることにより、500倍まで拡大して観察できる。ハイスピードカメラを用いることにより、結晶成長の動的過程を詳細に明らかにすることができる。

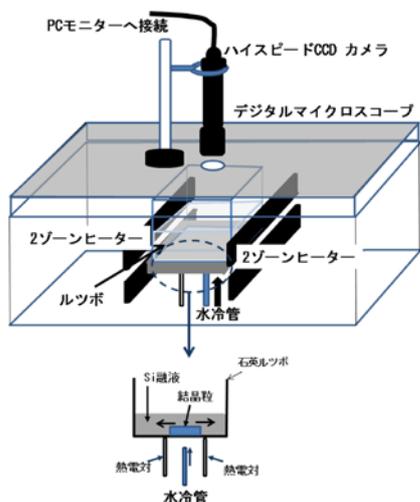


図1 新規に開発する「その場」観察装置

4. 研究成果

(1) 新規「その場」観察装置の開発

図2は、本研究で導入した新規の「その場」観察装置である。当初は図1に示すように結晶成長炉の上部からのみ炉内を観察することを想定していたが、炉の側面からも炉内を観察することにより、より広範な結晶成長の様子を観察できると考え、図2に示すように2つのデジタルマイクロスコープを用いて2方向から観察できるようにした。



図2 新規に導入したその場観察装置

(2) Si融液とルツボの濡れ性の観察

太陽電池用Si多結晶インゴットは、窒化ケイ素でコーティングされた石英ルツボ内で一方向凝固させることによって作製されている。したがって、ルツボとSi融液の濡れ性は、凝固後のSi多結晶の結晶組織に大きく影響を及ぼす。本研究では、新規に導入したその場観察装置を用いて、Si融液とルツボの濡れ性を直接観察した。

図3は、窒化ケイ素をルツボにコーティングする際の焼成温度が異なる2種類のルツボ上におけるSi液滴の様子を観察した結果である。図3左では、Si液滴は球状であり、ルツボとの濡れ性が悪いことがわかる。一方、図3右では、Si液滴はルツボと完全に濡れている。

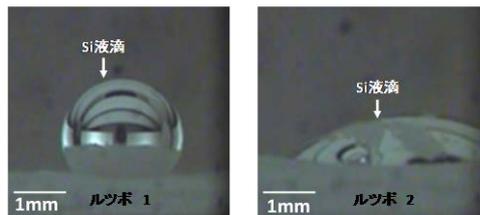


図3 2種類のルツボ上でのSi液滴の様子

実際の太陽電池用Si多結晶インゴットの成長においては、ルツボからの不純物の混入や応力発生が問題となっている。図3左のように、Si融液とルツボが濡れない条件を明らかにできれば、これらの問題を解決すること

ができる。現在、Si 融液とルツボの濡れ性に関する研究は継続中であるが、窒化ケイ素の焼成温度だけではなく、炉内の雰囲気にも大きく影響されることが分かっている。

(3) 結晶粒界が固液界面形状および不純物濃縮に及ぼす影響の解明

太陽電池用 Si 多結晶インゴットにおいては、結晶粒界において不純物濃度が高いことが知られているが、その原因については理解されていない。本研究では、Si 多結晶が一方方向凝固する過程を直接観察することにより、不純物が結晶粒界に濃縮するメカニズムを明らかにすることを目的とした。

図4はGeを不純物として含んだSi融液からSi多結晶が一方方向凝固する過程を観察した結果である。t(時間)=0sの図中に赤丸で囲んだ部分は結晶粒界が存在している領域である。この粒界部には小さな溝が形成されていることがわかる。結晶成長が進行するにつれ、この溝が深くなっていく様子が観察された。

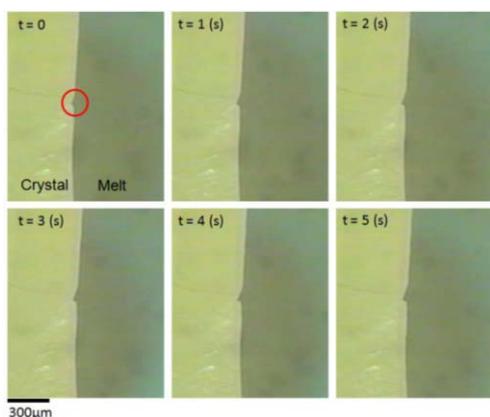


図4 Si 多結晶の一方方向凝固過程の観察結果

一方方向凝固が完全に終了した後に、SEM-EBSP法を用いて粒界性格を調べたところ、図4で固液界面に溝を形成した粒界はランダム粒界であることが分かった。また、図4で観察したランダム粒界の溝の周囲を組成分析した(図5)。図5から、粒界部分のGe濃度が高くなっていることがわかる。一方、 $\Sigma 3$ 粒界は固液界面に溝を形成することはなく、不純物が粒界に濃縮することもなかった。これらの結果から、結晶粒界に不純物が濃縮する理由は、一方方向凝固過程に固液界面に溝を形成するため、溝内の融液に不純物が濃縮されるためであることが明らかとなった。なお、 $\Sigma 27$ 粒界においても、ランダム粒界(図4)の結果と同様、固液界面に溝が形成され、不純物濃度が高くなっていた。また、溝を形成する粒界においても、結晶成長速度を制御することによって、溝の深さを制御できることが明らかになった。粒界における不純物濃縮を防ぐためには、溝の深さが浅い状態で結晶成長させることが重要である。

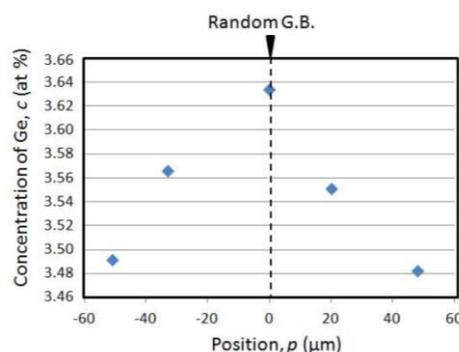
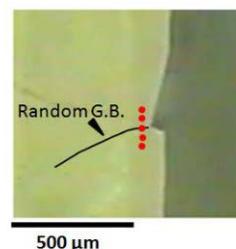


図5 ランダム粒界周辺の不純物濃度

(4) 結晶粒界が双晶界面形成に及ぼす影響の解明

太陽電池用 Si 多結晶インゴットにおいては、結晶粒界近傍に高密度な双晶界面が存在することにより、太陽電池特性が低下していることが知られている。しかしながら、双晶界面が形成されるメカニズムは理解されていない。本研究では、粒界から双晶界面が形成される様子を直接観察することに成功した。

図6は、Si多結晶の一方方向凝固過程において、固液界面の粒界部に形成された溝の形状変化を詳細に観察した結果である。赤丸で囲んだ粒界の溝の深さが結晶成長の進行とともに深くなっていき、その後、溝内の融液が急速に結晶化する様子が観察された。この急速成長が起こった後に、溝を形成していた{111}面から新たな界面が伸びていく様子が観察される。図7は、結晶化後に方位解析を行った結果である。急速な結晶成長により形成された、新たな界面は{111}面を双晶面に持つ双晶界面であることが分かった。結晶化過程の詳細な解析により、結晶成長速度を実測し、{111}面上でのステップフロー成長モデルを用いて急速な結晶成長が起こった際の融液の過冷却度を見積もった結果、溝内の融液の過冷却度が局所的に大きくなることが明らかとなった。一方方向成長過程においては、結晶の成長方向に対する温度勾配は正であるため、粒界部に形成される溝が深くなると、溝内の融液の過冷却度が大きくなり、局所的に急速な結晶成長が起こる。これにより、粒界部に双晶界面が形成されることが明らかとなった。

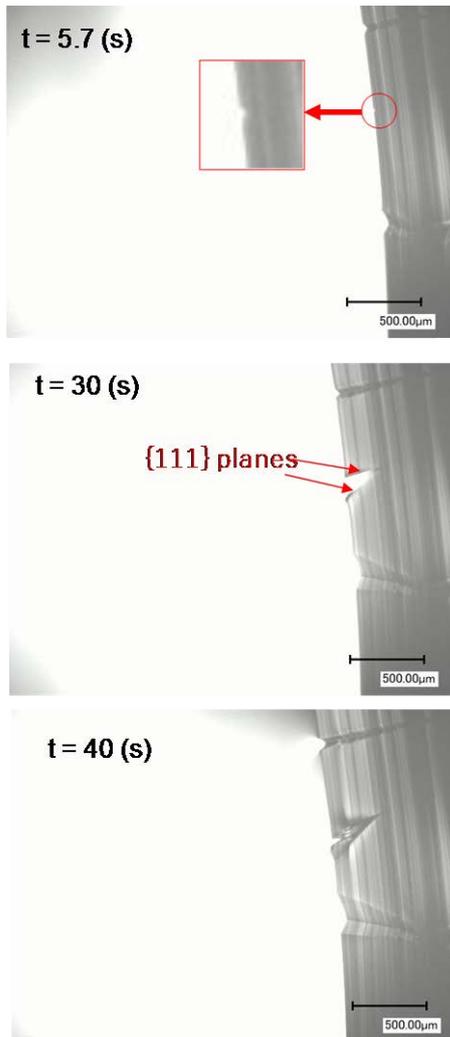


図 6 粒界溝の形状変化の観察結果

ができる。現在、Si 融液とルツボの濡れ性に関する研究は継続中であるが、窒化ケイ素の焼成温度だけではなく、炉内の雰囲気にも大きく影響されることが分かってきている。

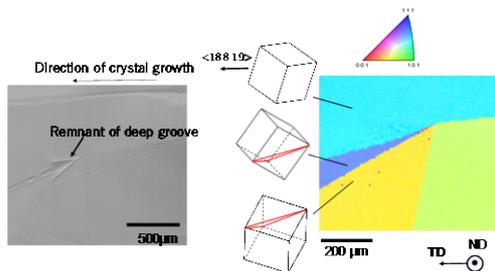


図 7 粒界溝における急速成長によって形成された界面の解析結果

(5) 太陽電池用 Si 多結晶インゴットの成長技術開発

上記した (1) ~ (4) で得られた結晶成長メカニズムの基礎研究で得られた知見に基づいて、太陽電池用 Si 多結晶インゴットの成長技術開発を行った。特に、Si 融液とルツボの濡れ性の制御および固液界面形状の制御を行い、Si 多結晶インゴットを作製した。

図 8 は本研究により作製した Si 多結晶インゴットである。Si 多結晶インゴットはルツボ内で作製される為、成長後のインゴット上部は不純物で覆われている。一方、本研究で作製した Si 多結晶インゴットでは、ルツボと Si 融液の濡れ性を制御することにより、不純物の混入が抑制されたため、インゴット表面が不純物に覆われることなく輝いている。この Si 多結晶インゴットから太陽電池用基板を切り出し、国内太陽電池メーカーに結晶評価を依頼したところ、従来の Si 多結晶に比べて少数キャリアのライフタイムが3倍以上高いことが分かった。つまり、この技術が完成されれば、従来の Si 多結晶太陽電池の特性を遥かに上回る太陽電池が実現される目途が立った。

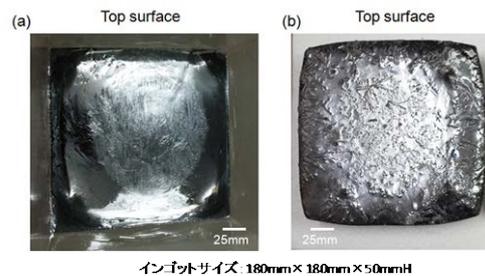


図 8 (左) 本研究で開発した技術により作製した Si 多結晶インゴットと (右) 従来の技術で作製した Si 多結晶インゴット

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 5 件)

① Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, N. Ebisawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, S. Tanaka, M. Kohyama, Impact of local atomic stress on oxygen segregation at tilt boundaries in silicon, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 110, 2017, 062105
DOI: 10.1063/1.4975814

② K. Fujiwara, R. Maeda, K. Maeda, H. Morito, In situ observation of twin boundary formation at grain-boundary groove during directional solidification of Si, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 133, 2017, pp. 65-69
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.028

③ M. Arivanandhan, R. Gotoh, K. Fujiwara, S. Uda, Y. Hayakawa, Segregation of Ge in B and Ge codoped Czochralski-Si crystal growth, J. Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 639, 2015, pp. 588-592
DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.155

④ Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, M. Deura, K. Kutsukake, I. Yonenaga, Y. Shimizu, K. Inoue, N. Ebisawa, Y. Nagai, Three-dimensional evaluation of gettering ability for oxygen atoms at small-angle tilt boundaries in Czochralski-grown silicon crystals, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 106, 2015, 251603
DOI: 10.1063/1.4921742

⑤ K. Fujiwara, Y. Horioka, S. Sakuragi, Liquinert quartz crucible for the growth of multicrystalline Si ingots, Energy Science & Engineering, 査読有, Vol. 3, 2015, pp. 419-422
DOI: 10.1002/ese.3.90

[学会発表] (計 12 件)

① 前田亮一、前田健作、森戸春彦、藤原航三、Si 多結晶の一方成長過程における双晶界面の形成過程の直接観察、日本金属学会第 160 回春期講演大会、2017 年 3 月 17 日、東京都立大学

② K. Fujiwara, Morphological transformation of crystal/melt interface of silicon, 2016 Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures”, 2016 年 10 月 30 日, Novosibirsk State University (ロシア)

③ K. Fujiwara, Y. Horioka, S. Sakuragi, Development of growth technology of mc-Si ingot suppressing impurity contamination, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016 年 8 月 12 日, 名古屋

④ K. Maeda, K. Fujiwara, S. Uda, Fabrication of periodically-twinned borate crystal for quasi-phase-matching, The 10th Asia-Pacific Laser Symposium, 2016 年 5 月 11 日, Jejudo (韓国)

⑤ K. Fujiwara, In situ observation of interface instability and dendrite growth of silicon, 5th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics, 2016 年 4 月 6 日, Warsaw

⑥ 藤原航三、CZ-Si 単結晶より高品質な Si 多結晶の実現を目指して、第 3 回『各種 SiC 結晶成長法における高品質化とその応用』、2015 年 12 月 11 日、名古屋大学

⑦ K. Fujiwara, In situ observation of crystal/melt interface during unidirectional growth of silicon, 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, 2015 年 6 月 14 日-19 日,バンクーバー (カナダ)

⑧ M. Mokhtari, K. Fujiwara, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, Ge distribution at grain boundary in unidirectional growth of

Si-rich SiGe, Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure”, 2015 年 3 月 9 日-10 日, ホテル華の湯 (宮城県仙台市)

⑨ 藤原航三、その場観察が明らかにするシリコンの結晶成長メカニズム、第 142 回結晶工学分科会研究会、2015 年 2 月 5 日、キャンパスプラザ京都 (京都)

⑩ 藤原航三、小泉晴比古、野澤純、宇田聡、Si の固液界面不安定化に及ぼす双晶界面の影響、第 44 回結晶成長国内会議、2014 年 11 月 6 日-8 日、学習院創立百周年記念会館

⑪ M. Mokhtari, K. Fujiwara, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, In situ observation of crystal/melt interface of SiGe, 第 44 回結晶成長国内会議、2014 年 11 月 6 日-8 日、学習院創立百周年記念会館

⑫ M. Mokhtari, K. Fujiwara, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, In-situ observation of crystal/melt interface of SiGe, 第 38 回結晶成長討論会、2014 年 9 月 25 日-27 日、公益財団法人大学セミナーハウス八王子セミナーハウス

[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://www.xtalphys.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 航三 (FUJIWARA, Kozo)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：70332517

(2) 研究分担者

沓掛 健太朗 (KUTSUKAKE, Kentaro)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：00463795