

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18206077

研究課題名（和文）ソーラーセル用完全軸対称シリコンティアドロップ結晶の製造

研究課題名（英文）Manufacturing Process of Axisymmetric Teardrop Crystal of Si for Solar-cell

研究代表者

栗林一彦（KURIBAYASHI KAZUHIKO）

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授

研究者番号：70092195

研究成果の概要：無指向性太陽電池への応用が期待される球状 Si 結晶の育成方法として、予め結晶核を内包したセミソリッド状態からの噴射および異質核生成の利用による低過冷度での結晶化の可能性を検討した。その結果、前者では噴射に適したセミソリッド状態を再現良く得ることが困難なことから、本研究では異質核生成の利用に重点を移し、Si の核形成に対して触媒作用が高いと考えられる AIP の利用を試みた。結果は、添加量が $10^{16}\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ のときに太陽電池への適用が可能な結晶の収率が 80% を超えることを示した。溶解度積の解析からは、上記の添加量は、低～中過冷度 ($\Delta T < 200\text{K}$) で AIP が過飽和になる値であることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2007年度	14,100,000	4,230,000	18,330,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	27,900,000	8,370,000	36,270,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：球状 Si 結晶，無容器プロセス，ドロップチューブ

1. 研究開始当初の背景

石油代替エネルギーとしての太陽電池の本格的な技術開発が始まってから三十余年が経過した。その間、日本は世界の牽引役を担ってきたが、ここ数年は伸び悩んでいるというのが実情である。理由は、他のエネルギー源と比較した場合のコスト面での不利にあることは明らかで、エネルギー源としての利用の促進には、現在の技術における経済性の向上、そして次世代をにらんだ技術革新が急務とされている。この点に関して、Texas Instruments Inc. (TI社)は1982年に直径1mm程

度の球状Si結晶の利用を発表したが、複雑なプロセスのためか実用までには至らなかった。1996年に同社の特許が切れたことにより、ベンチャー企業のBall Semiconductor Inc.が同じプロセスによる球状単結晶の開発を試みたが、コスト面での不利は解消されず10年を待たずして撤退を余儀なくされている。我が国においても、太陽電池に関心のある企業を中心に様々な検討が行われてきたが、未だ再現性のある手法は確立されていない。理由は、球状単結晶の育成に使用されるドロップチューブ法では、容器壁という優先核生成

サイトがないためメルトは大きく過冷し、成長界面の不安定化による多結晶化が不可避なことにあった。このような状況のなか、代表者らは、十数年前から直径5~8mmの単一液滴を電磁浮遊炉にて浮遊溶解し、*in-situ*観察により過冷度 ΔT をパラメータとした結晶化挙動の解析を行い、これまでに単結晶化へのヒントとなるいくつかの示唆を得ている(T. Aoyama and K. Kuribayashi, *Acta Mater.*, **51** (2003), pp. 2297-2303, K. Nagashio and K. Kuribayashi, *Acta Mater.*, **53** (2005), pp. 3021-3029).

図1は高速VTRで捉えたりカレッセンス(recalescence)直後の浮遊試料の表面のスナップ写真である。低過冷度($\Delta T=40\text{K}$)では針状の結晶が成長するが、中過冷度($\Delta T=152\text{K}$)では同心円状の模様から分かるように配向したファセットデンドライトとなり、さらに $\Delta T=200\text{K}$ 以上の高過冷度では断片化したデンドライトがランダムに配向した多結晶となる。したがって、単結晶を得るには低過冷度での結晶化が不可欠となることが分かる(特開2002-348194 球状単結晶シリコンの製造方法)。

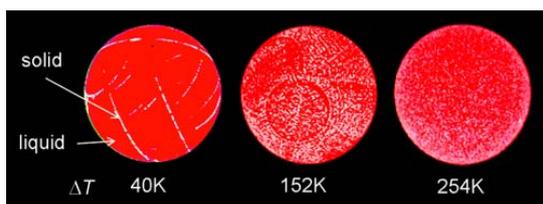


図1. 様々な過冷度で核生成した直後のSi液滴の高速ビデオ映像。白い部分は固相、赤い部分は液相である。低過冷度では方位の揃った針状結晶、中過冷度では配向したファセットデンドライト、高過冷度ではランダムな配向の結晶化が生じる。

電磁浮遊法は、単一の液滴の結晶化ならともかく、球状の結晶の量産に不向きなことは明らかであり、問題は、上に述べた低過冷度での結晶化をドロップチューブにおいてどのように実現するかに絞られる。代表者らはこの点に関して、固液共存状態からの噴射、すなわち結晶核を内包した状態での噴射が有効であるとの観点に立ち、融点直下のメルトに機械的攪拌を加えることによる固液共存状態の生成を試みた。結果は、予備的な実験にもかかわらず30%を超える収率でSiの単結晶が得られ、同手法の有効なことが示唆された。本研究はこれらの結果を足掛かりに展開されたものである。

2. 研究の目的

本研究の開始に至る経緯は前章で述べた通りであるが、対象となる実験手法、すなわち固液共存状態からの噴射には大きな課題が残っていた。その課題とは、噴射可能な固液共

存状態をいかに再現性良く生成するか、である。固相の割合が大きい場合は攪拌が困難になり、逆に小さい場合は低過冷度での凝固の比率が減少するなど、噴射に適した状態の生成は言うほどには簡単なことではない。本研究では、このようなドロップチューブ法に残された課題の解決、具体的には、固液共存状態を再現性良く得る手法の確立を第一に、次いで結晶核の微細分散化により単結晶の収率を50%までに高めることを目的とした。特に機械的攪拌による固液共存状態からの噴射に加えて、低過冷度で再現良く核生成させる手法として、異物質による優先核生成の利用を検討した。

3. 研究の方法

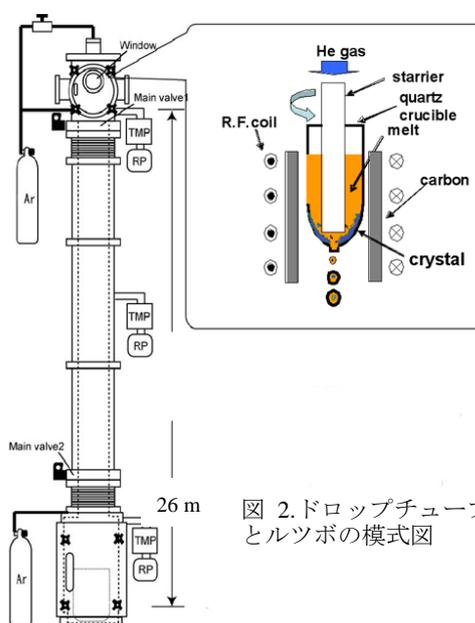


図2. ドロップチューブとルツボの模式図

(1) ドロップチューブ実験

図2は本実験で用いたドロップチューブの図である。自由落下距離は26mであり、最上部に高周波加熱装置を備え、不活性ガスによる加圧とBNロッドによる攪拌が可能な機構となっている。

実験の手順は、まず試料を直径1mmのノズル付き石英ルツボに入れ、ドロップチューブ上部の高周波コイルの内側に装着、次いでチャンバーを 10^{-4}Pa まで脱気し、その後大気圧まで純度99.999%のArガスで置換した。加熱は、ルツボを覆うように設置したカーボンサセプターによる間接加熱とし、1800Kまでの加熱で試料を完全に溶解した。その後、試料の温度を融点直下まで下げると同時に攪拌を行い、30秒後にArガスにより+0.08MPaの加圧で噴射した。噴射された試料は小液滴となってチューブ内を落下、無容器の状態凝固した。なお噴射前のメルトの温度測定には

放射温度計を用いた。

(2) 異物質の選択

優先核生成サイトとしての異物質には、核生成サイトとしての働きはもとより、半導体としての Si の機能を損なわないことが要求される。この点からは異物質には

- ① 結晶 Si 中において電子的に不活性
- ② 熔融 Si 中において化学的に安定
- ③ 結晶学的 disregistry が小さいこと(結晶構造, 格子定数のミスマッチが小さいこと)¹
- ④ 熔融 Si との密度差が小さいこと

などが求められる。①, ②の点では高融点の酸化物も候補となり得るが, ③からは閃亜鉛鉱型の化合物半導体の方が適していることが分かる。表 1 は対象となり得る化合物半導体についてそれらの物性値をまとめたものである。

表 1. 高融点閃亜鉛鉱型化合物半導体の物性値

物質	結晶構造	格子定数 (nm)	密度 (cm ⁻³)	融点 (K)
Si	D	0.543	2.33	1693
SiC	ZB	0.436	3.21	~3100
BN	ZB	0.3615	3.45	>3000
BP	ZB	0.4538	2.97	>2300
AIP	ZB	0.5463	2.4	~2770
AlAs	ZB	0.5661	3.6	2013

D: ダイヤモンド格子型結晶構造

ZB: 閃亜鉛鉱型結晶構造

る。表から明らかなように, AIP は Si との格子定数のミスマッチが小さく, また密度も Si のそれに近い。これらの点で AIP は結晶化の際の有力な核になると考えられることから, 本研究ではこの物質を採り上げた。

4. 研究成果

(1) Si における過冷度と凝固形態の関係

ドロップチューブ実験の結果について述べる前に, Si の過冷凝固時の凝固挙動および凝固後の組織について触れる。

図 3 は図 1 のスナップ写真に対応する試料, すなわち a: 低過冷度, b: 中過冷度, c: 高過冷度で凝固した試料の断面組織写真である。図 1 に示したスナップ写真からは, 低過冷度 ($\Delta T < 100K$) では試料表面に $\langle 110 \rangle$ デンドライトが直線的に成長し, 100K 以上過冷した場合には, 試料を覆うように $\langle 100 \rangle$ デンドライトが成長すること, さらに過冷度が 200K を越

¹ 核生成の温度 (過冷度 ΔT) と disregistry: d との間には $\Delta T \propto d^2$ の関係が知られており (B. L. Bramfitt; *Metallurgical Transaction*, **1** (1970), pp.1987-1995.), 結晶構造, 格子定数等のミスマッチが大きい場合は核生成には大きな過冷度が必要になる。

えるとデンドライト間のつながりが不鮮明になることが分かる。他方, 凝固した試料の断面組織写真からは, 低過冷度では結晶粒が大きく, 中過冷度では $\langle 100 \rangle$ デンドライトが顕著に観察されるが, 200K を超えるような高過冷度では, $\langle 100 \rangle$ デンドライトの断片化により結晶粒が微細化する等, スナップ写真と良く符合した結果となっている。これらの結果が示すように単結晶化には低過冷度での結晶化が不可欠であるが, それを実現するには, まず液滴の過冷度の測定が求められる。しかしながらドロップチューブ内に噴射された多くの微小液滴の過冷度を個々に測定することは非現実的であり, この点から, 代表者らは電磁浮遊炉により過冷凝固させた Si の表面形状との比較によりドロップチューブ試料の過冷度を推定することを試みた。

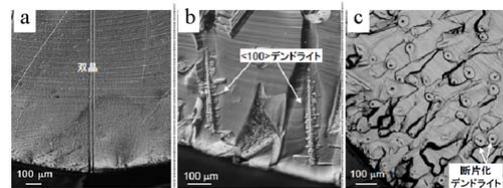


図 3. 図 1 に対応する試料の組織写真。それぞれ a: 低過冷度, b: 中過冷度, c: 高過冷度で凝固した試料

(2) ドロップチューブ実験結果

-純 Si-

図 4 はドロップチューブ法で得られた試料の形状と, 対応する EBSP 解析マップである。試料の形状は 3 種類に大別され, それぞれ a: ティアドロップ型 (type I), b: 多面体型 (type II), c: 梨子地肌型 (type III) と呼称した。これら 3 種類の試料は, 電磁浮遊炉で得られた試料の表面形状(図 5)との比較から, それぞれ図 3 の低過冷度 ($\Delta T < 100K$), 中過冷度 ($100K < \Delta T < 200K$), 高過冷度 ($200K < \Delta T$) で結晶化した試料であることが理解される。また EBSP 解析マップからは, 中過冷度で観察される $\langle 100 \rangle$ デンドライトの多くは $\Sigma 3$ の方位関

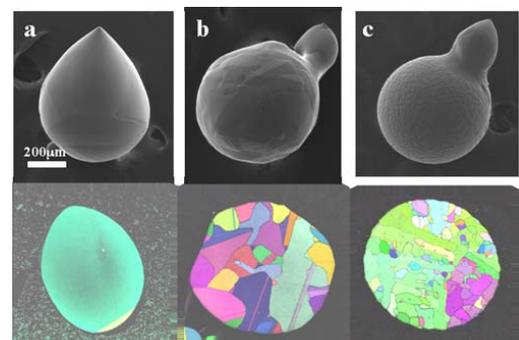


図 4. ドロップチューブプロセスで得られた試料の形状と対応する EBSP 解析マップ
a: ティアドロップ型 (type I), b: 多面体型 (type II), c: 梨子地肌型 (type III)

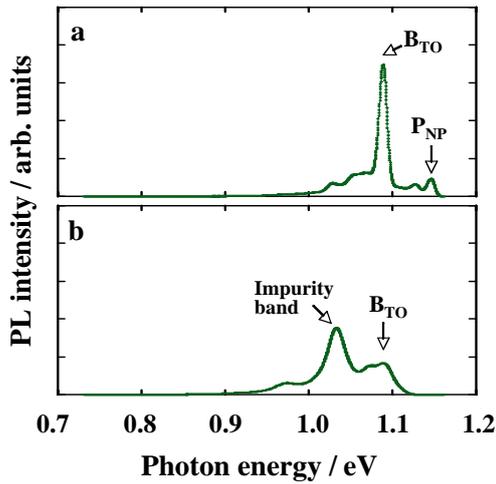


図8. AIP添加試料のPLスペクトル. a: type II (AIP添加量: 10^{16} cm^{-3}), b: type I (AIP添加量: 10^{18} cm^{-3})

たすには、もとより化合物を形成していることが必須であり、そのためにはSi中のAIPの溶解度を知る必要がある。

AIPがSiメルト中で化合物として存在するか、それともAlとPに分解するかは、Siメルト中のAlとPの溶解度積から推定されるが、Si-AIPの状態図に関しては信頼できるデータがない。そのため、本研究では正則溶体近似によりこの問題を検討した。

A-B-C三元系合金において、化合物ABの溶媒Cへの溶解度が十分に小さい場合のABの溶解度積 $[x_A][x_B]$ は次式で近似される。

$$[x_A][x_B] \cong \exp\left[\frac{\Delta G_{AB} - \Omega_A - \Omega_B}{RT}\right] \quad (1)$$

ここで ΔG_{AB} , Ω_A , Ω_B はそれぞれ化合物ABの形成エネルギー、A-C原子間およびB-C原子間の相互作用パラメタであり、 R は気体定数である。正則溶体近似によれば Ω_A , Ω_B は平衡分配係数 k_e とは次式の関係にある

$$k_e = \exp\left[-\frac{\Delta S_i}{R} \left(\frac{T_{m,C} - T_{m,i}}{T_{m,C}}\right) + \frac{\Omega_i^L - \Omega_i^S}{RT_{m,C}}\right] \quad (2)$$

ただし ΔS_i , T_m はそれぞれ融解のエントロピーおよび融点である。また下付き文字の i はA原子あるいはB原子を表しており、上付き文字の L, S はそれぞれ液相、固相を意味している。なお計算ではAlとPの ΔS はそれぞれ $1.1R$, $2.5R$ (Pの ΔS は S_b, B_i と同じと仮定)、また T_m は 933 K , 702 K とし、液相は理想溶液 ($\Omega^L=0$) とした。一方 k_e に関しては、これまでの報告は液相線と固相線を直線で近似しており、本研究のように低濃度かつ融点近傍での現象に対しては過大に見積もることになることから、ここではパラメタとして用いることとした。

図9はこのようにして求めたAIPの溶解度の温度依存性である。なお ΔG_{AIP} については

文献(O. Knacke *et al*, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., 1991) から

$$\Delta G_{AIP} = -249.6 + 0.1041T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (3)$$

を用いた。

図から分かるようにSi中のAIPの溶解度は、AlおよびPの k_e に依存するものの、概ね $10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。この結果および図8から分かることは、図7に示した $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の添加量とは、AIPは噴射後の液滴中で、しかも低過冷度で晶出し、優先核生成サイトとなってSiを結晶化させる量であるということであろう。言い換えると 10^{18} cm^{-3} 以上添加した場合は、メルトは多数の結晶核を含んだ状態で噴射されるため、多結晶化、さらにはtype IVの結晶が生成されるという本研究と良く符号する結果になる。

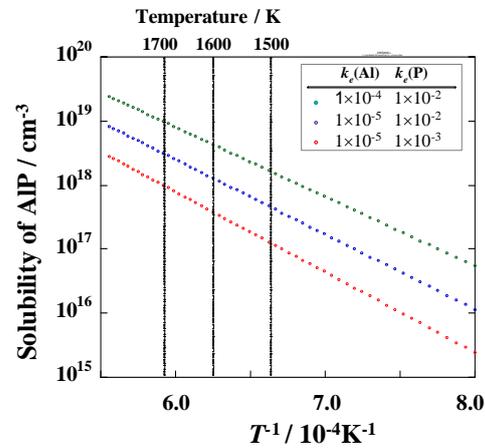


図9. Si中のAIPの溶解度の温度依存性。

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 11 件)

- 1] K. Kuribayashi, K. Nagashio and M. Tajima, Spherical crystallization of Si during free fall in drop-tube, *Journal of Crystal Growth*, **311** (2009), pp. 722-726. (refereed paper)
- 2] 長汐晃輔, 安藤 等, 山崎智裕, 栗林一彦, 神保 至, 田島道夫
低コスト・省資源を実現する太陽電池用Si球状結晶の育成
まてりあ: 日本金属学会会報, 47 (2008), pp. 147-153. (査読なし)
- 3] K. Nozaki, K. Nagashio and K. Kuribayashi, Nucleation of cubic phase in deeply undercooled melt of anisotropic material, *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **33** (2008), pp. 385-388. (refereed paper)

- 4] K. Nozaki, K. Nagashio and K. Kuribayashi, *In-situ* observation of solidification behaviour from undercooled α -Fe₂Si₅ melt using an electromagnetic levitator, *Review of Advanced Materials Science*, **18** (2008), pp. 439-443. (refereed paper)
- 5] K. Nozaki, K. Nagashio and K. Kuribayashi, Orientation analysis of hexagonal dendrite formed from an undercooled melt of α -Fe₂Si₅, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **39** (2008), pp. 135-141. (refereed paper)
- 6] K. Nagashio, K. Nozaki, K. Kuribayashi and Y. Katayama, Dynamic process of dendrite fragmentation in solidification from undercooled Si melt using time-resolved x-ray diffraction, *Applied Physics Letters*, **91** (2007), art. no. 061916. (refereed paper)
- 7] K. Kuribayashi, K. Nagashio, K. Niwata, M.S.V. Kumar and T. Hibiyu, Novel criterion for formation of metastable phase from undercooled melt, *Materials Science and Engineering A*, **448-451** (2007), pp. 675-679. (refereed paper)
- 8] 栗林一彦
試料浮遊溶融技術と無容器材料生成プロセス
J. Plasma Fusion Res., **83** (2007), pp. 139-143. (査読なし)
- 9] 栗林一彦
過冷却液体からの準安定相創製
まてりあ: 日本金属学会会報, **45** (2006), pp. 511-513. (査読なし)
- 10] Z. Jian, K. Kuribayashi, W. Jie and F. Chang, Solid-liquid interface energy of silicon, *Acta Materialia*, **54** (2006), pp. 3227-3232. (refereed paper)
- 11] K. Nagashio, H. Okamoto, H. Ando, K. Kuribayashi and I. Jimbo, Spherical silicon crystal formed by semisolid process in drop tube, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, **45** (2006), pp. L623-L626. (refereed paper)

[学会発表] (計5件)

- 1] K. Kuribayashi, In-situ crystallization of Si droplet during free fall in drop-tube, *Seventh China-Japan Workshop on Microgravity Sciences, C-JWMS 2008*, October 26-30, 2008, Hangzhou, China (invited presentation).
- 2] 栗林一彦
過冷却液体からの準安定相創製
第38回結晶成長国内会議(NCCG-38), 2008年11月4日~6日, 仙台 (基調講演)
- 3] K. Kuribayashi, K. Nagashio and M. Tajima, Spherical crystallization of Si during free fall in drop-tube, *The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology*,

CGCT-4, May 21-24, 2008, Sendai, Japan. (invited presentation)

- 4] K. Nagashio, K. Kodaira, K. Kuribayashi and T. Motegi, High-speed IR imaging of a quenched interface of an undercooled droplet impinging on a silicon wafer, *SP⁰⁷ Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, July 2007.
- 5] K. Kuribayashi and K. Nagashio, Metastable phase formation from undercooled melt in containerless processing, *19th General Meeting of the International Mineralogical Association, IMA2006-Kobe, Japan*, July 23-28, 2006. (invited presentation)

[図書] (計1件)

- 1] K. Nagashio and K. Kuribayashi, Crystal growth of spherical Si, *Crystal growth of Si for solar cells*, ed. by T. Fukuda, Springer, (in press).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 球状シリコン結晶の製造方法
発明者: 栗林一彦, 長汐晃輔, 安藤 等
権利者: 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構
種類: 特許
番号: 特願 2008-021319
出願年月日: 平成 20 年 1 月 31 日
国内外の別: 国内

○ 取得状況 (計1件)

名称: 球状シリコン単結晶の製造方法及び装置
発明者: 長汐晃輔, 栗林一彦, 岡本英樹
権利者: 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構
種類: 特許
番号: 特許第 4141467 号
取得年月日: 平成 20 年 6 月 20 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI KAZUHIKO)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・教授
研究者番号: 70092195

(2) 研究分担者

長汐 晃輔 (NAGASHIO KOSUKE)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号: 20373441
野崎 潔 (NOZAKI KITOSHI)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部・研究員
研究者番号: 40415859