

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2008～2010

課題番号：20226001

研究課題名（和文） 融液中に浮遊させた Si 結晶の成長メカニズムの研究と高品質 Si 多結晶の成長技術開発

研究課題名（英文） Investigation of crystal growth mechanisms of Si crystals floating on Si melt and development of crystal growth technique to realize high-quality Si multicrystals

研究代表者

中嶋 一雄（NAKAJIMA KAZUO） 京都大学・エネルギー科学研究科・客員教授

研究者番号：80311554

研究成果の概要（和文）：本研究では、独自に開発した装置による Si 高温融液から Si 結晶が成長する過程のその場観察や複合種結晶を用いたモデル結晶の成長を行うことで、結晶成長過程の動的条件下で結晶組織や欠陥が形成されていくメカニズムを解明した。これらの基礎研究で得られた知見に基づき、融液表面を核形成サイトにできる浮遊キャスト成長法の特徴を活かして種々の高品質化技術を開発し、太陽電池の高効率化に対して極めて有望なインゴットが形成できることを示した。

研究成果の概要（英文）：We clarified fundamental crystal growth mechanisms of Si from melt such as formation mechanisms of microstructures and crystal defects by using an originally developed crystal growth furnace with in-situ observation system and model crystal growth experiments with purposely designed multi-seed crystals. The newly obtained fundamental knowledge on crystal growth mechanisms has been successfully implemented for development of floating cast method as a novel crystal growth technique to realize high-quality Si multicrystals with controlled microstructures and crystal defects, which will be utilized for high-efficiency solar cells.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	44,900,900	13,470,000	58,370,000
2009年度	59,500,000	17,850,000	77,350,000
2010年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
総計	114,700,000	34,410,000	149,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：結晶成長、シリコン、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化が予想以上に急速に進み始め、持続可能な自然エネルギーである太陽電池の位置づけが急速に大きくなった。太陽電池を代替エネルギー源として大きく普及させるには、エネルギー価格を低減できる画期的な技術開発が必要であり、最も実績のある Si 結晶を中心にした新しい発想に基づく、高品質・高均質な Si 結晶を実現できる独創的な成長技術の研究が不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、結晶成長という動的条件下で Si 多結晶の粒界、転位、粒方位が変化し形成していく未知の過程を詳細に理解し、結晶成長メカニズムの理解に基づき革新的な高品質・高均質 Si 結晶の成長技術を開発する。

この革新的技術として申請者らが考案した Si 融液中の均一核生成を特徴とした浮遊キャスト成長法を基本型として、Si 単結晶に

匹敵する高品質 Si バルク多結晶の成長技術を研究開発する。

これにより、20%の変換効率を達成できる高効率太陽電池用の高品質・高均質 Si 多結晶を実現する。

### 3. 研究の方法

(1) Si 結晶が融液から成長する過程の「その場観察」や複合種結晶を利用したモデル結晶を用いた成長実験などの独自手法により、融液上部における核形成に影響する要因の定量的理解、結晶組織や欠陥の形成メカニズム、浮遊状態で Si 結晶を成長させる制御因子の解明を行う。

(2) 浮遊キャスト成長技術の開発と高品質・高均質 Si バルク多結晶の作製を行う。

(3) Si 多結晶ウェハを太陽電池メーカーに提供し、太陽電池を作製して特性評価を行う。

### 4. 研究成果

(1) 結晶成長過程の動的条件下で結晶組織や欠陥が形成されていくメカニズムの解明

#### 【融液上部における核形成に影響する要因の定量的理解】

浮遊キャスト成長法を用いて高品質 Si 多結晶を得るためには、結晶成長の初期に融液上部において核形成の位置、密度を精密制御し、デンドライト結晶の配列や成長方向を再現性よく制御することが要求される。このためには、Si 融液成長に固有の固液界面において形成されるファセットの成長メカニズムをよく理解し、デンドライト結晶の成長メカニズムとの関連を知る必要がある。

本研究では、「その場観察」装置を用いた研究により、成長速度がある臨界値を越えた場合に、平坦な形状の固液界面から波状の揺らぎが発生し、揺らぎが成長してファセットが形成されることを見出した(図1)。さらに数値解析により、固液界面近傍の融液中の負の温度勾配が、その要因であることを明らかにした。また、デンドライト結晶の成長に関して、平行双晶が作る溝部と谷部が交互に核形成に寄与して優先成長を繰り返し、デンドライト結晶の先端に三角形の角を形成し、デンドライト状に成長していくことを見出した。これらは、50年を得て Si 結晶成長の教科書を書き換える新たな発見である。

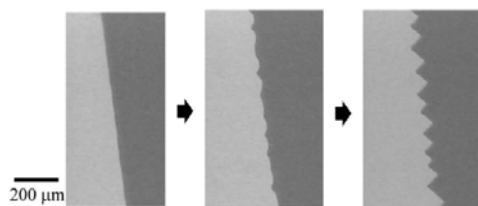


図1 固液界面の揺らぎが成長してファセットが形成される様子

#### 【成長過程における結晶組織や欠陥の形成メカニズムの解明および浮遊状態で Si 結晶を成長させる制御因子の解明】

複数の単結晶を組み合わせた複合種結晶を用いたモデル成長実験を行い、結晶内の転位の空間分布を測定し、①転位がランダム粒界から発生する、②成長過程に転位が増殖する、③結晶粒界を構成する片方の結晶粒にのみ転位が偏在するという、多結晶に固有な転位発生の挙動を明瞭に観測できた(図2)。転位が発生する結晶粒は、粒界近傍のすべり面にはたらくせん断応力が相対的に大きい結晶粒であることが、実験と応力解析により判明した。この結果は、成長初期に粒界近傍のせん断応力が小さくなるように多結晶組織を制御すれば、結晶成長過程における転位の発生を抑制できることを示す。このような「Si 多結晶の組織制御による転位発生の抑制」という概念は、これまで誰も考案しなかった新たな指導原理であり学術的にも応用的にもインパクトが大きい。

また上部からの観察による核形成過程の精密制御により、ルツボとの接触を極力抑えて結晶を浮遊させて成長できる条件を取得した。この技術はルツボからの不純物汚染や歪み低減が実現できる画期的な技術となる。

#### (2) 浮遊キャスト成長技術の開発と高品質・高均質 Si バルク多結晶の作製

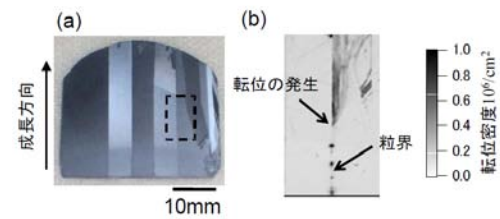


図2 (a)複合種結晶を利用したモデル結晶の断面写真と (b)粒界から転位発生を明瞭に示す転位分布

質・高均質 Si バルク多結晶の作製

#### 【多結晶の組織制御による転位発生抑制の実証】

浮遊キャスト成長の初期段階において、複数のデンドライト結晶を平行に発現させることにより整合性のよい粒界を形成した(図3)。このような組織制御により転位密度を大幅に低減でき、我々が提唱した「多結晶の組織制御による転位発生の抑制」というコンセプトを実証した。

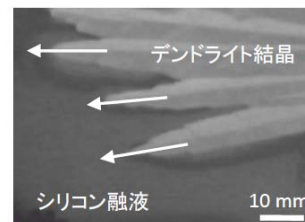


図3 成長初期に融液表面でほぼ平行に成長するデンドライト結晶

【理想的な多結晶組織制御: デンドライト結晶の精密制御と種結晶の高度利用】

デンドライト結晶を発生させるための種結晶として単結晶を用いるといった新規手法により、転位の少ない巨大な結晶粒が得られることを明らかにした(図4)。種結晶を用いると、デンドライト結晶の成長方向や配列・分布をより精度よく制御できることが解った。また、種結晶直下の結晶とデンドライト結晶直下の結晶では、品質の違いがあることを見出した。

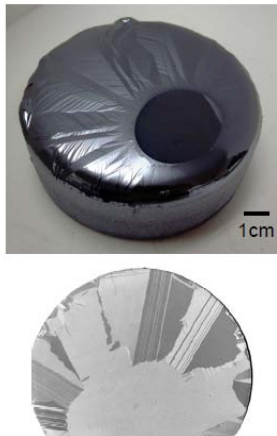


図4 種結晶を利用した浮遊キャスト成長法により成長したインゴットとウェハ。円形の丸い部分が種結晶であり、デンドライト結晶が放射状に出ている。

(3) 高効率太陽電池の実現

浮遊キャスト成長法により作製した Si バルク多結晶から切り出した Si 多結晶ウェハーに太陽電池プロセスを適用した場合、不純物の外部へのゲッタリングを有効に行うことができ、太陽電池の高効率化に対して極めて有望なインゴットが形成できることを示した。

また浮遊キャスト成長法の Si 多結晶ウェハーを太陽電池メーカーに提供し、太陽電池特性を評価した。種結晶とデンドライト結晶の併用により多結晶組織を制御したウェハーと、デンドライト結晶をランダムに配向させたウェハーを比較した。多結晶組織の制御により、短絡電流密度と開放電圧がともに大幅に向上し、変換効率は 17.7%となった。これは参照試料の 14.8%と比較して飛躍的に大きく、浮遊キャスト成長法の有用性を示している。

(4) 今後の展望

今後、これらの浮遊キャスト成長法の基礎研究の成果に基づいて、より優れた成長方法や技術を考案し、結晶粒方位、粒界性格、粒サイズ、歪み分布、転位密度などが高精度で制御され、不純物が極めて低減された高品質・高均質 Si 多結晶を実現する。さらに実用サイズのウェハを切り出すことのできる

大型インゴットの成長技術の開発へ展開する。

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 15 件) 全て査読有

- (1) N. Usami, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Implementation of faceted dendrite growth on floating cast method to realize high-quality multicrystalline Si ingot for solar cells", J. Appl. Phys. **109** (2011) 083527 (4pages).
- (2) I. Takahashi, N. Usami, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, G. Stokkan and K. Nakajima, "Impact of type of crystal defects in multicrystalline Si on electrical properties and interaction with impurities", J. Appl. Phys. **109** (2011) 033504 (5pages).
- (3) M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, H. Kodama, N. Usami and K. Nakajima, "Pattern formation mechanism of a periodically faceted interface during crystallization of Si", J. Cryst. Growth, **312** (2010) 3670-3674.
- (4) K. Fujiwara, H. Fukuda, N. Usami, K. Nakajima and S. Uda, "Growth mechanism of the Si <110> faceted dendrite", Phys. Rev. B, **81** (2010) 224106 (5 pages).
- (5) I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, K. Morishita and K. Nakajima, "A computational investigation of relationship between shear stress and multicrystalline structure in silicon", Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 04DP01 (4 pages).
- (6) I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, "Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed", J. Crystal Growth, **312** (2010) 897-901.
- (7) N. Usami, R. Yokoyama, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, "Relationship between grain boundary structures in Si multicrystals and generation of dislocations during crystal growth", J. Appl. Phys. **107** (2010) 013511 (5 pages).
- (8) M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami and K. Nakajima, "Formation mechanism of the faceted interface: in-situ observation of the Si (100) crystal-melt interface during crystallization", Phys. Rev. B., **80** (2009) 174108 (4 pages).

- (9) K. Fujiwara, S. Tsumura, M. Tokairin, K. Kutsukake, N. Usami, S. Uda and K. Nakajima, “Growth Behavior of Faceted Si Crystals at Grain Boundary Formation”, *J. Cryst. Growth* **312** (2009) 19-23.
- (10) H.Y. Wang, N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake and K. Nakajima, “Microstructures of Si multicrystals and their impact on minority carrier diffusion length”, *Acta Materialia* **57** (2009) 3268-3276.
- (11) K. Kutsukake, N. Usami, T. Ohtaniuchi, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Quantitative analysis of sub-grain boundaries in Si multicrystals and their impact on electrical properties and solar cell performance”, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 044909 (4 pages).
- (12) Y. Nose, I. Takahashi, W. Pan, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Floating cast method to realize high-quality Si bulk multicrystals for solar cells”, *J. Crystal Growth*, **311** (2009) 228-231.
- (13) I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, Y. Nose, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Impact of defect density in Si bulk multicrystals on gettering effect of impurities”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 8790-8792.
- (14) N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara, I. Yonenaga and K. Nakajima, “Structural origin of a cluster of bright spots in reverse bias electroluminescence image of solar cells based on Si multicrystals”, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 075001 (3 pages).

[学会発表] (計 42 件) 国際 21 件国内 21 件

- (1) N. Usami, “Toward realization of high-quality multicrystalline silicon for solar cells”, in *The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010*, Okayama, Japan, November 14-17 (2010).
- (2) K. Nakajima, K. Morishita, K. Kutsukake, K. Fujiwara, N. Usami, S. Ono and I. Yamasaki, “High efficiency solar cells obtained from small size ingots with 30 cmφ by controlling the distribution and orientation of dendrite crystals using the dendritic casting method”, in the *CSSC-4 Workshop*, Taipei, Taiwan, October 27-29 (2010). Invited Speaker
- (3) N. Usami, I. Takahashi, K. Kutsukake and K. Nakajima, “Impact of coherency of grain boundaries in Si multicrystals on materials

properties to affect solar cell performance”, in the *CSSC-4 Workshop*, Taipei, Taiwan, October 27-29 (2010). Invited Speaker

- (4) K. Nakajima, “Growth of high quality Si multicrystals by controlling their arrangement of dendrite crystals along the bottom of ingots and reducing the density of random grain boundaries”, in *Nature Photonics Technology Conference “The Future of Photovoltaics”*, TFT hall, Tokyo, Japan, October 19-21 (2010). Invited Speaker
- (5) K. Nakajima, K. Kutsukake, K. Fujiwara, N. Usami, S. Ono and I. Yamasaki, “High efficiency solar cells obtained from small size ingots with 30 cmφ by controlling the distribution and orientation of dendrite crystals grown along the bottom of the ingots”, in *The 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC)* The 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-5) Feria Valencia, Valencia, Spain, September 6-10 (2010).
- (6) N. Usami, I. Takahashi, R. Yokoyama, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Suppression of generation of dislocations in Si multicrystals by controlling coherency of grain boundaries at the initial stage of crystal growth”, in *The 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC)*, The 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-5), Feria Valencia, Valencia, Spain, September 6-10 (2010).
- (7) N. Usami, “Impact of grain boundaries in multicrystalline Si on materials properties”, in *2010 International Conference of Solid State Devices and Materials*, Tokyo, Japan, September 22-24 (2010).
- (8) K. Fujiwara, K. Nakajima, K. Kutsukake, N. Usami and S. Uda, “Growth mechanism of Si faceted dendrites and its application to the casting method for growing structure-controlled polycrystalline Si ingots”, in the *16th International Conference on Crystal Growth*, Beijing, China, August 8-13 (2010).
- (9) K. Kutsukake, T. Abe, N. Usami, K. Fujiwara, K. Morishita and K. Nakajima, “Formation mechanism of twin boundaries in silicon multicrystals during crystal growth”, in *The 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, June 20-25

- (2010): In Proceedings of The 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 810-811 (2010).
- (10) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Quantitative Analysis of Defects and Microstructures in Si Multicrystals Using X-ray Diffraction”, in 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC19), Jeju, Korea, November 9-13 (2009).
- (11) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Improvement in quantitative analysis of defects and microstructures in Si multicrystals using X-ray diffraction”, in 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009), Sendai, Japan, October 7-9 (2009).
- (12) I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, K. Morishita and K. Nakajima, “A computational investigation of relationship between shear stress and multicrystal structure in Si”, in 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009), Sendai, Japan, October 7-9 (2009).
- (13) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara and K. Kutsukake, “Control of microstructures and crystal defects in Si multicrystals grown by the casting method - how to improve the quality of multicrystals to the level of single crystals -”, in 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, CCH- Congress Center and International Fair Hamburg, Hamburg, Germany, September 21-24 (2009).
- (14) N. Usami, K. Kutsukake, I. Takahashi, R. Yokoyama, K. Fujiwara and K. Nakajima, “How can we decrease defect density in Si multicrystals to realize high-efficiency solar cells?”, in 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, CCH- Congress Center and International Fair Hamburg, Germany, September 21-24 (2009).
- (15) I. Takahashi, N. Usami, R. Yokoyama, K. Kutsukake, K. Fujiwara, K. Morishita and K. Nakajima, “A computational investigation of relationship between shear stress and multicrystal structure in Si”, in the CSSC-3 Workshop, Trondheim, Norway, June 3-5 (2009).
- (16) K. Nakajima, K. Fujiwara, K. Kutsukake and N. Usami, “Growth of high-quality Si multicrystals using dendritic casting method and mechanism to obtain high-quality crystals with low defects”, in the CSSC-3 Workshop, Trondheim, Norway, June 3-5 (2009).
- (17) N. Usami, H.Y. Wang, K. Fujiwara, K. Kutsukake and K. Nakajima, “Analysis of microstructures in Si multicrystals and their impact on electrical properties”, in the CSSC-3 Workshop, Trondheim, Norway, June 3-5 (2009).
- (18) N. Usami, K. Fujiwara, K. Kutsukake and K. Nakajima, “Role of crystal growth in challenges to high-efficiency solar cells”, in GCOE Singapore workshop (NTU-Tohoku U), Singapore, February 24-25 (2009).
- (19) M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami and K. Nakajima, “In-situ observation of Si (100) crystal-melt interface”, in GCOE Singapore workshop (NTU-Tohoku U), Singapore, February 24-25 (2009).
- (20) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Comprehensive study of defects in Si Multicrystals Toward High-Efficiency Solar Cells”, in PVSEC18, Kolkata, India, January 19-23 (2009).
- (21) N. Usami, K. Kutsukake, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Comprehensive study of sub-grain boundaries in Si multicrystals toward defect engineering for high-efficiency solar cell”, in the 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, , Kona, USA, November 10-14 (2008).
- [図書] (計 3 件)
- (1) 「太陽電池の物理」 ペーターヴェルフエル 著 宇佐美 徳隆、石原 照也、中嶋 一雄 監訳、丸善 2010年5月。
- (2) K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Fundamental understanding of subgrain boundaries” Advances in Materials Research 14, Crystal Growth of Si for Solar Cells, edited by K. Nakajima, and N. Usami, chap.6, 83-95, Springer (2009).
- (3) K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Mechanism of Dendrite Crystal” Advances in Materials Research 14, Crystal Growth of Si for Solar Cells, edited by K. Nakajima, and N. Usami, chap.5, 71-81, Springer (2009).

〔産業財産権〕

○取得状況（計3件）

名称：半導体バルク結晶の作製方法  
発明者：中嶋一雄、藩伍根、野瀬嘉太郎  
権利者：東北大学  
種類：特許  
番号：特許第 4292300 号  
取得年月日：2009年4月17日  
国内外の別：国内

名称：Siバルク多結晶インゴットの製造方法  
発明者：宇佐美徳隆、中嶋一雄、高橋勲  
権利者：東北大学  
種類：特許  
番号：特許第 4528995 号  
取得年月日：2010年6月18日  
国内外の別：国内

名称：Si結晶インゴットの製造方法  
発明者：中嶋一雄、宇佐美徳隆  
権利者：東北大学  
種類：特願  
番号：特願 2008-180842  
取得年月日：取得確定  
国内外の別：国内

○出願状況（計1件）

名称：半導体バルク多結晶の製造方法  
発明者：宇佐美徳隆、中嶋一雄、沓掛健太郎  
権利者：東北大学  
種類：特願  
番号：特願 2009-120594  
出願年月日：2009年5月19日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 一雄 (NAKAJIMA KAZUO)  
京都大学・エネルギー科学研究科・客員教授  
研究者番号：80311554

(2) 研究分担者

宇佐美 徳隆 (USAMI NORITAKA)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：20262107  
藤原 航三 (FUJIWARA KOZO)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：70332517  
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  
森下 浩平 (MORISHITA KOHEI)  
京都大学・エネルギー科学研究科・特定助教  
研究者番号：00511875