

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360315

研究課題名(和文) マイクロ粒子化・局所溶融化による211方位制御薄型シリコン太陽電池の創成

研究課題名(英文) Development of Thin Solar Battery Module Controlled at 211 Crystal Directions by Microscopic particle and Local Fusion Method

研究代表者

宮原 広郁 (Miyahara, Hirofumi)

九州大学・工学(系)研究科(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) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池多結晶シリコン(Si)の組織制御と切削くず低減を目的として、レーザを用いた結晶成長制御法について調査した。Siの融解潜熱は極めて高いが比較的長いパルスのレーザを照射することにより数秒で溶解・凝固できること、数十～数百マイクロメートルサイズの粒子を得られること、異質核生成がSi粒子の組織に影響を及ぼすことを示した。さらに薄膜状へ試料形状を変化させると凝固組織と熱処理組織間の熱応力によりき裂が発生するので、Si粒子及び基板の温度分布・雰囲気・冷却制御の最適化が重要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The microstructural control condition of silicon (Si) using a laser power was evaluated for the purpose of the development of characteristics and the reduction of the cutting waste for the multi-crystalline silicon solar battery. Though the latent heat of fusion of Si is extremely high, it was revealed that the Si particles are dissolved and solidified in a few seconds by irradiating the laser of a relatively long pulse, Si particle of ten to several hundred micrometers size is obtained, and the micro structure of Si is influenced by the heterogeneous nucleation. Furthermore, it is showed that the optimization of temperature distribution, the atmosphere and the cooling control of Si particle and the substrate are important, since the thermal stress between solidification structure and the heated area causes to initiate the crack at the production of film type multi-crystalline Si.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：結晶成長 太陽光発電 一方向凝固 過冷度 ファセット

1. 研究開始当初の背景

多結晶シリコン(Si)は太陽電池の総生産量の約50%を占めており、太陽光発電産業の先導的役割を果たす材料である。しかし、モジュール設計のみによる発電効率及び生産性効率の向上には限界が生じており、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。多結晶シリコンにより作製されるウエハ内では、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、不純物等の欠陥が存在するので光・電気変換効率を向上することは困難である。しかしながら、安価で製造できる利点があるので、単結晶クラスの高品質を達成するためには多結晶 Si インゴットの結晶育成条件の最適化が必須である。

一方、半導体産業では新たに Si 原料の枯渇が深刻な課題となっている。さらに現在、高品質の Si インゴットが製造されても、ウエハ薄膜加工においておよそ半分の量が Si 切りしろ・切りくずとして廃棄されている。太陽電池の普及のためには、高い発電効率を維持しながらも Si ウエハ厚さを 200 μm 以下まで薄膜化し、かつ切削加工を伴わない製造プロセス技術の確立が必要である。

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、双晶を挟むようにして結晶を形成することにより $\langle 211 \rangle$ 方向または $\langle 101 \rangle$ 方向へ著しく素早く成長できる、すなわち $\langle 211 \rangle$ 方向または $\langle 101 \rangle$ 方向が優先成長方位となっていることを示した。さらにルツボを用いた一方向凝固法においてはルツボ底部で過冷度が最も高くなるので Si 核はルツボ底部で生成するが、Si 結晶は双晶を含んだ優先成長方位へ成長することによりルツボ底部全面を覆い、その後底部を覆った結晶が高温部(上部)へ成長するモデルを示した。このとき双晶面を構成する $\langle 111 \rangle$ 面はおよそ 72° の関係で位置するので、上部への成長において双晶面は数度傾くことも示した。一方、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高速ほど顕著に表れることを見出し、温度勾配 1.0~2.0K/mm では 10~20 $\mu\text{m/s}$ 以上の凝固速度が優先成長を助長することを示すと共にルツボ底部で形成された初期凝固組織が製品全体の成長方位を決定することを明らかにした。

2. 研究の目的

ファセット成長する多結晶 Si においては複数の双晶と $\langle 211 \rangle$ 方向または $\langle 101 \rangle$ 方向への優先成長の制御が極めて重要と考えられる。レーザは局所的で高い温度勾配を与えることができるので、熱流方向の制御により結晶方位を設定できると考えられる。優先成長に関する性質は粒子及び薄膜状の凝固組織制御に応用できると考え、本研究ではマイク

ロサイズまで加工した高純度 Si を球状または薄膜状に配置できる多結晶太陽電池を作製することを目標とした。

3. 研究の方法

マイクロ粒子が基盤上で溶融する際に表面張力の作用で球状になる恐れがある。そこで、 Si_3N_4 及び Al_2O_3 基盤上にマイクロサイズの Si 粒子を配置し、既存の赤外線イメージ炉により 50K/s の昇温速度で Si を溶融させ、形態変化を調査すると共に、基盤と溶融 Si の濡れ性を把握し、凝固後の最終厚さとの関連性を評価した。このとき、 Si_3N_4 としては α 型と β 型の結晶のものを用いた。

またマイクロサイズの溶融 Si の核生成及び結晶成長方向を調査するために、純度 99% の Si 粒子(粒子径 75 μm : マイクロサイズ)を用い、外径 90mm、高さ 30mm の石英るつぼ内に Si 粒子を深さ 20mm 程度になるよう敷き詰めて Ar 雰囲気及び大気雰囲気でレーザ照射する実験を行った。本実験で製作・使用したレーザ溶融装置は真空排気系、温度制御系、細管ヒータを含むチャンパー部分と YAG レーザ発振器、レーザ照射装置から構成されている。YAG レーザ発振器は(株)メカトロジャパン製 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)を使用した。またチャンパー内はガス置換が可能となっており、ヒータによって 1018K まで昇温可能できるようにした。方法は Si 原料をチャンパー内に設置し、排気系により炉内を 2~5Pa まで真空排気した後、99.9%Ar ガスにより置換し、この操作を数回繰り返して Ar 雰囲気とした。この状態から各実験条件に応じて電気抵抗炉で 303K、673K 及び 1018K の所定の温度まで 10K/min でチャンパ内を昇温させ、雰囲気温度が一定になるよう 10 分間保持し、パルス出力 6J、照射間隔 30Hz でレーザを 0.5~5.0s まで所定の時間照射し、試料へ 90J~900J のエネルギーを付与して融解し直ちに凝固させた。凝固試料は質量及び粒径等を測定し、形状を評価した。試料の一部は冷間樹脂に埋め込み、エメリ紙およびダイヤモンドペーストにより鏡面研磨した後、水酸化ナトリウム水溶液($\text{H}_2\text{O}:\text{NaOH}=1:1$)で腐食し検鏡した。さらに、試料の中心を切断し、後方散乱電子解析像(EBSP)により得られた Si 粒子内の結晶方位を解析して、核生成及び成長方向を評価した。一方、試料の冷却速度と熱拡散についても評価をした。この時熱流方向に敏感に組織を変化させるノンファセット系合金(Fe-3.8mass%C-1.6mass%Si 合金)を用いた。25 \times 40 \times 5mm の板状試験片を用い、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、移動速度 1.0mm/s でレーザを移動させ、得られる凝固組織から熱拡散速度を解析した。

4. 研究成果 (濡れ性, 粒子, 冷却)

レーザー照射中の Si マイクロ粒子の溶融及び凝固を直接観察したところ球状へ変化した。そこで基盤と溶融 Si の濡れ性について調査した。 α 型と β 型の微粉体 Si_3N_4 (粒子径 0.5 ~ 2.4 μm) を直径 18mm の円盤形基盤に成型し、真空置換後 Ar として 1763K で 7.2ks 保持保持中の Si 形状から見かけの接触角を測定した。 α 型の 0.5 μm 微粉体で成型した基盤の場合は保持開始 0s において 138 $^\circ$ を示し、300s で一度 135 $^\circ$ まで低下したが 800s では 139 $^\circ$ を示し、1200s 後には再び 135 $^\circ$ を示した。1200s 間の値は $136 \pm 3^\circ$ とほぼ一定であり、溶融 Si に対して比較的濡れ性が悪いことを示した。粒子径を 1 μm の α 型を用いても見かけの接触角はほとんど変わらず、 $143 \pm 3^\circ$ の値を示した。 α 型の粒子径の増加に伴う接触角の増加は接触面積の減少が要因と考えられた。すなわち粉末により基盤を成型する場合、溶融 Si と接触する Si_3N_4 の面積は粒子形状に依存し、ひいては系全体の界面エネルギーを支配する。本実験に用いた粉体では 1 μm の場合が見かけの接触面積が小さかったため 7 $^\circ$ ほど上昇したものと考えられる。いずれにしても接触角は 90 $^\circ$ より高いことから α 型の Si_3N_4 結晶と溶融 Si の界面エネルギーは比較的高い値であると考えられた。

一方、 β 型の 2.4 μm 微粉体で成型した基盤の場合は保持開始 0s において 87 $^\circ$ と 90 $^\circ$ より低い値を示し、120s で 78 $^\circ$ 、360s で 70 $^\circ$ 、420s で 60 $^\circ$ と時間の経過と共に低下し、1200s 後には 54 $^\circ$ を示した。1200s 以降の接触角は $52 \pm 2^\circ$ とほぼ一定であり、 α 型試料と比較して溶融 Si に対して極めて濡れ性が良い、すなわち溶融 Si との界面エネルギーが極めて低い可能性があることを見出した。B. Drevet ら (J. Eur. Ceram Soc., 29 (2009) 2363-2367) によると接触開始から 90 $^\circ$ を示し、その後 600s 保持で 46 $^\circ$ を示すと報告されている。異質核生成機構においては基盤/結晶界面における界面エネルギーが核生成の頻度及び過冷度を支配する。今回の結果は基盤/融液界面における界面エネルギーの差ではあるが結晶成長に影響を及ぼしたものと考えられる。 β 型試料の濡れ性の向上は核生成のみならず成長に影響を及ぼしているものと考えられる。濡れ性実験後の試料について基盤との界面を切断し光学顕微鏡 SEM 及び EBSP で解析したところ、 α 型粒子を用いた成型体に溶融 Si が侵入した形跡は見られなかったが、 β 型粒子による成型体ではおおよそ 40 ~ 60 μm の深さで溶融 Si が侵入していた。さらに特筆すべき事として、粒子間隙に侵入した Si に複数の核を EBSP 解析で見出した。すなわち濡れ性が良い β 型粒子間隙に浸透した溶融 Si は冷却・凝固の際に異質核生成のみならず各結晶方位間の競争成長を行っており、成型体上部においては競争により淘汰された結晶のみが生成できる機構であることを明らかにした。

続いて Si 粒子へのレーザー照射実験を行った。Ar 雰囲気においてレーザーを 0.5 ~ 5.0s まで所定の時間照射し、Si 粒子試料へ 90J ~ 900J のエネルギーを付与して溶融させたが、レーザー照射終了後から冷却が開始し、途中で潜熱による再輝現象と膨張が観察された。実験により得られた Si 粒子の膨張部は、液体 Si の密度が 2.57g/cm³ であるのに対し固体 Si の密度が 2.33g/cm³ と小さいので、凝固時に最終凝固部が Si 粒子表面を破り出てくるためと考えられた。融体表面から凝固する素過程においてはこの現象は避けられないものと思われ、熱流方向の制御と太陽電池へのモジュール化の際の後過程での加工が重要と考えられた。

得られた Si 粒子の質量及び直径を測定したところ、レーザー照射により与えた熱量と Si 粒子の質量には比例関係が、直径とは 1/3 乗に比例関係がみられた。このとき、室温の Si 粒子を溶融させるためには 7.4×10^{-5} g/J が必要であった。また 673K、1018K の場合では 12.6×10^{-5} g/J、 13.3×10^{-5} g/J と 1J あたりで溶解できる Si 量が著しく高くなった。逆に 1mm³ あたりの Si を溶解するためには室温、673K、1018K の場合それぞれ 4.15J、2.58J 及び 2.30J が必要であった。これらの数値は本実験の保持温度の範囲では 673K 以上ではほとんど差は見られなかった。また、レーザーの照射条件の適正な設定で得られる Si 粒子径の制御が可能であると考えられた。

得られた Si 粒子の組織を光学顕微鏡により観察したところ結晶の配向には傾向が見られ、融体 Si が粒子に接触していた領域が初期凝固部となっていた。これは Si 融体が粒子に接しているために、核生成サイトが多くなっていること、また粒子に接していない部分では周辺雰囲気の Ar の熱伝導率が 1.77×10^{-2} W/mK であるのに対し、周辺の粒子 Si は 149 W/mK と極めて大きく、熱拡散が大きいためと考えられた。この熱拡散の結果、溶けずに固体の状態を保った Si 原料粒子近傍が初期凝固部となりマイクロ Si 粒子中心部近傍が最終凝固部となり中心部には小さな結晶が生じていた。しかしながら 1018K 保持条件で作製した試料において、幾つかの試料で Si 粒子中心部の等軸晶が観察されなかった。これは保持温度の上昇により凝固過程で粒子側面部からの核生成が抑制されたためと考えられる。この結果から結晶粒の減少とともに結晶粒の粗大化が起きると考えられた。

マイクロ Si 粒子内に成長する結晶の分布を詳細に調査するため、初期凝固部端から粒子端までの結晶粒数および平均結晶粒幅を評価した。測定に際しては切断法を用いたが球状であるので初期凝固部および粒子中心を含めた粒子径の 3分の1 の範囲内で測定した。また、各試料によって初期凝固部端から粒子端までの距離がことなるため、距離の補正を行い評価した。303K、673K 及び 1018K

保持した Si 粒子の初期凝固部での結晶粒幅は 100~200 μm と保持温度による差はほとんどなく、初期凝固部端からおよそ 800 μm 付近まで長く一定値を保持した。しかしながら 1.0mm 以上成長すると結晶粒径の保持温度依存性が観察された。すなわち 303K 保持ではおよそ 100 μm を維持しており、大きくても 200 μm を越える組織は見られなかった。一方、673K 及び 1018K 保持試料では 1.0mm 以上成長すると 500 μm 程度まで急激に粗大化した。しかしながら 673K 保持試料では成長と共に粗大化し、2.0mm 成長で 500 μm を 4.0mm 成長で 900 μm を越える大きさへ粗大化した。以上より保持温度と冷却速度の適正な制御により本実験条件下でも Si マイクロ粒子の組織制御は可能であると考えられた。

更に結晶方位と成長方向との関連性を調査するために EBSP により試料内部の方位を解析した。なお Si 粒子の大きさによって冷却速度が変化しないよう各保持温度において粒子径の差が小さくなるレーザ照射時間 0.5s の条件で作製した組織を比較した。各温度で成長させたマイクロ Si 粒子にはいずれの試料にも粒界と共に双晶の成長が確認された。そこで、Si 粒子内の双晶の成長方向について考察した。一般に、Si 等ファセット成長する系において、双晶を伴った成長では低い過冷度で高速に成長できることが知られている。方位としては $\langle 211 \rangle$ 方向や $\langle 101 \rangle$ 方向が指摘されているが、両者の方向は 30° しかずれておらず、主たる優先成長方位が判断は困難であった。本研究の凝固条件では比較的速い凝固速度では $\langle 211 \rangle$ 方位へ成長した双晶が多く観察され、一方、保持温度の上昇と共に、すなわち過冷度が低い場合は $\langle 101 \rangle$ 双晶も観察された。さらなる解析が必要と思われるが、初期凝固部と考えられる結晶から中心部へ向かって双晶は発生していること、及び 100 μm 以上の粗大な結晶内に多く分布していることから、結晶粒径粗大化には必須の結晶粒界と考えられ、Si マイクロ粒子においても双晶を伴う結晶成長を考えることにより、組織の制御は可能であると考えられた。

効率の高い太陽電池を量産するためには、粒子のままの場合とレーザにより Si 原料を溶融させ基盤状へ成型する場合が考えられる。そこで 1.0mm/s の一定速度でレーザを照射させ、溶融 Si の凝固後の形態を調査した。Ar 雰囲気において Si 微粒子を直接溶融させると棒状試料が得られた。しかしながら試料形態は表面張力に支配され 1mm 以上の厚さを有し、速度と照射エネルギーの最適化が必要と考えられた。続いて 300 μm の Si 薄板を用いて 1.0mm/s の一定速度でレーザを照射させたところ、Si は一度溶融したが表面張力で変化することなく固相領域と張力の釣り合いにより 300 μm の Si 薄板を維持した。このことから薄膜試料を作製するためには完全に溶融状態にする事は避けるべきで固体 Si

相または固体基盤等により表面形態を操作する必要があると考えられた。

レーザによる薄膜状試料作製においては冷却速度が試料の組織形態に影響を及ぼすので熱電対による温度測定を行った。しかしながらレーザ移動に伴う加熱・冷却を追従することができなかったため、ノンファセット系合金を用いて凝固速度を評価した。室温にお保持した Fe-3.8mass%C-1.6massSi 合金表面にパルス出力 8~12J 移動速度 1.0mm/s の条件でレーザを移動させ、得られる凝固組織から熱拡散速度を解析した。試料表面部では溶融・凝固されたと考えられる初晶オーステナイトのデンドライト及びその間隙部の共晶レデライトが観察された。初晶オーステナイトのデンドライト 1 次アーム間隔 (λ_1) を測定したところ、平均値 2.18 μm であった。また共晶レデライトのラメラ間隔 (λ_e) を測定したところ、平均値 0.35 μm を得た。デンドライト 1 次アーム間隔 (λ_1) は冷却速度の平方根に逆比例することが知られており、また結晶の成長速度 (V) は冷却速度の平方根に比例することが知られている。デンドライトアーム間隔及びラメラ間隔を用いて溶融層の冷却速度及び結晶の成長速度を計算した結果、 $2.4 \times 10^4 \text{K/s}$ 及び $1.5 \sim 3.8 \times 10^{-1} \text{m/s}$ が得られた。冷却速度に関しては、K.Y. Benyounis ら (Materials Processing Technology 170 (2005) 127-132) は $10^3 \sim 10^6 \text{K/s}$ 程度になることを示唆しており、本研究もそれと一致した結果となった。また、温度勾配 (G) は冷却速度と成長速度 (V) との比であるので、温度勾配は $1.6 \times 10^6 \text{K/m}$ と予測された。保持温度の上昇と共に冷却速度及び温度勾配は穏やかになると考えられるが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、より高い保持温度が必要と考えられた。

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。しかしながら 2.3~4.5J/mm³ 程度のエネルギーは Si 微結晶の溶融を可能とし濡れ性の高い β 型 Si₃N₄ 基盤上で溶融 Si を成型させ、さらに固相を利用して球状へ変化する溶融 Si の界面エネルギーを制御すること、及び $\langle 211 \rangle$ 方位 $\langle 101 \rangle$ 方位へ結晶育成方向を制御することにより、大面積 Si 結晶の育成が可能となることを示唆した。今後、熱拡散の制御をより精密に行い大面積結晶の育成技術を確認させたいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Dust Explosion Characteristics of Aluminum, Titanium, Zinc, and Iron-Based Alloy Powders used in Cold Spray Processing, K. Sakata, K. Tagomori, N. Sugiyama, S. Sasaki, Y. Shinya, T. Nanbu, Y. Kawashita, I. Narita, K. Kuwatori, T. Ikeda, R. Hara, H. Miyahara, Journal of Thermal Spray

Technology,23(1-2),123-130,2014.

Control of initial solidification structure of polycrystalline silicon ingot by α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ mold lubricants, R. Murakami, T. Uchino, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 5th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 128,2013.

Microstructure control of polycrystalline silicon ingots by vibrating unidirectional solidification method, I. Narita, Y. Fuchigami, T. Uchino, M. Fahmi, H. Miyahara, Proc. of The 4th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 118, 2011.

Control of initial solidification microstructure of polycrystalline silicon ingot for high-efficiency solar cell, T. Uchino, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 4th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 43, 2011.

〔学会発表〕(計 10件)

Control of initial solidification structure of polycrystalline silicon ingot by α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ mold lubricants, R. Murakami, T. Uchino, I. Narita, H. Miyahara, The 5th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2013.9.7, JAPAN.

窒化ケイ素離型剤を用いた多結晶シリコンインゴットの初期凝固組織制御, 内野隆志, 村上玲太, 成田一人, 宮原広郁, 日本金属学会, 2012.6.9, 日本.

太陽電池用多結晶シリコンインゴットの一方凝固組織に及ぼす離型剤の影響, 内野隆志, 成田一人, 宮原広郁, 日本鑄造工学会, 2012.4.9, 日本.

Microstructure control of polycrystalline silicon ingots by vibrating unidirectional solidification method, I. Narita, Y. Fuchigami, T. Uchino, M. Fahmi, H. Miyahara, The 4th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2011.11.11, KOREA.

Control of initial solidification microstructure of polycrystalline silicon ingot for high-efficiency solar cell, T. Uchino, I. Narita, H. Miyahara, Proc. of The 4th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2011.11.11, KOREA.

太陽電池用多結晶シリコンの初期凝固組織制御, 内野隆志, 成田一人, 宮原広郁, 日本金属学会, 2011.11.7, 日本.

振動一方凝固法によるシリコンインゴットの組織制御, 成田一人, 淵上遥平, 内野隆志, 宮原広郁, 日本金属学会, 2011.11.7, 日本

太陽電池用多結晶シリコンインゴットの一方凝固組織に及ぼす振動の影響, 内野隆志, 淵上遥平, 成田一人, 宮原広郁, 日本鑄造工学会, 2010.4.19, 日本.

Effects of vibrating unidirectional solidification on microstructure of polycrystalline silicon ingots, I. Narita, Y. Fuchigami, Y. Nakamura, T. Uchino, M. Kamezaki, C. Ishibashi, H. Miyahara, The 13th International Symposium on Materials Science and Engineering among Chonbuk National University, Harbin University and Kyushu University, 2011.10.13, JAPAN.

太陽電池用多結晶シリコンの初期凝固組織制御, 内野隆志, 石橋主税, 淵上遥平, 成田一人, 宮原広郁, 日本金属学会, 2011.6.11, 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