

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760004

研究課題名（和文）バルク多結晶 Si の結晶成長過程における炭素不純物の挙動とその影響の解明

研究課題名（英文）Study of carbon impurities in bulk multicrystalline silicon

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：本研究では太陽電池用の多結晶 Si について、1）結晶成長過程での炭素不純物の挙動を解明する。2）固溶および析出状態の炭素不純物の電気的特性を定量化することを目的として研究を行なった。1）については、不純物の取込モデルを作成し、結晶成長実験の結果とモデルに基づく計算の比較によって不純物の取込機構を明らかにした。2）については、炭素析出物が与える影響は明らかとなったが、固溶炭素の影響解明は今後の課題である。

研究成果の概要（英文）：We investigated carbon impurities in multicrystalline Si for solar cells. Our targets were to reveal the behavior of carbon impurities in the crystal growth process and to quantify the electrical properties of carbon precipitations and dissolved impurities. For the former, we created a model of impurities incorporation and clarified the incorporation mechanism by comparing the calculation results based on the model and the results of crystal growth experiments. For the later, we demonstrated the influence of the carbon precipitates on the electrical properties of the crystal. The investigation for influence of the dissolved carbon impurities is the challenge for the future.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：多結晶シリコン、結晶成長、不純物、太陽電池、結晶欠陥、バルク

## 1. 研究開始当初の背景

近年、生産拡大が続く太陽電池では、多くが大型多結晶 Si インゴットから切り出したウエハを基板に用いている（2012 年シェア約 50%）。この多結晶 Si インゴットでは、結晶成長過程での炭素不純物の混入が避けられない。しかし、ルツボ中で Si 融液から多結晶 Si が成長する過程での不純物挙動やそれらを体系的に表わす不純物取込モデルは発展途上であった。また、炭素不純物が太陽電池に与える影響についても部分的な理解にとどまっていた。例えば、固溶状態の炭素不

純物が形成するエネルギー準位 (Ed-0.25eV、Ev+0.35eV) (S. M. Zse et al. Solid State Electron., 11 (1968) 599.) は古くから明らかにされているが、多結晶 Si 太陽電池の特性への影響は定量的には示されていない。また、析出状態の炭素不純物は、ウエハスライス過程での障害となることが指摘されているが、析出物が周囲の Si 結晶の品質に与える影響はやはり定量的には示されていなかった。

これらの課題を解明するための困難さは、様々な不純物や結晶欠陥の影響が複雑に絡み合う多結晶 Si において、炭素不純物の影響

のみを抽出することや、炭素不純物濃度を系統的に精密に制御した結晶を得ることの難しさによる。

## 2. 研究の目的

本研究は、1)バルク多結晶 Si の結晶成長過程での炭素不純物の挙動を明らかにする、2) 固溶および析出状態の炭素不純物の電気的特性を定量化する、ことを目的として以下の研究を行なった。

本研究では、研究代表者らが考案した炭素濃度を精密に制御できる成長炉・成長技術を用いることで、結晶欠陥密度や他の不純物の濃度をほぼ同じにしつつ、炭素濃度を系統的に変化させたバルク多結晶 Si を得ることを試みた。さらにこの試料についての多角的な評価の結果と、不純物取込のモデル計算の結果とを比較検討することにより、結晶成長過程での炭素不純物取込機構の解明を進めた。さらに、明らかにした機構に基づき炭素不純物濃度を系統的に制御した結晶を作製して評価することで、固溶および析出状態の炭素不純物の電気的な影響を明らかにすることを試みた。以上の研究によって、多結晶 Si を用いた太陽電池の高効率・低コスト化へ向けた炭素不純物制御への明確な指針・基準の提示を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 結晶成長過程での炭素不純物の挙動解明

結晶成長実験によって得たインゴット内の炭素不純物分布と不純物取込モデルをもとに計算した炭素不純物分布との比較を行なうことで、結晶成長過程での炭素不純物の挙動を調べた。

結晶成長実験では、 $\phi 30\text{cm}$  の多結晶 Si インゴットを温度分布や結晶成長速度が実用に近い条件で成長した。固溶炭素濃度の分布は成長後のインゴットにおいて FTIR を用いて測定した。不純物の取込モデルを図 1 に示す。炭素不純物は、原料などに含まれる初期濃度と結晶成長中に融液表面から取り込まれる量を考慮し、さらに偏析係数 0.07 の結晶成長による Si 融液側への移動を含めた。それぞれの効果を定式化して連立させた式を基礎方程式として用い、これを数値的に時間発展させることで成長後のインゴット内の炭素濃度分布を計算した。

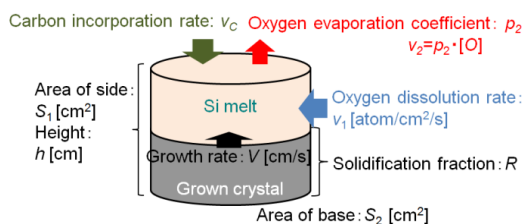


図 1 不純物の取込モデル

以上の結晶成長実験結果と計算結果とを比較することで、不純物取込におけるそれぞれの素過程の影響を定量的に見積り、不純物取込機構を明らかにすることを試みた。

### (2) 固溶および析出状態の炭素不純物の電気的特性の定量化

上記の研究にて得られた不純物取込機構をもとに、炭素濃度を系統的に変化させた Si 結晶を作製し、その電気的特性を評価することで、固溶および析出状態の炭素不純物の電気的特性を求めた。

電気的特性評価には PL イメージングを用いてインゴット全体にわたる評価を行なった。PL イメージは定常の励起光によって生成された過剰キャリアの面内分布を PL 強度分布として取得する方法であり、ウェハ状態での測定が可能な非接触の電気的特性評価法である。さらに、電気的特性の低下が見られた箇所周辺にて、エッチング後の試料表面を高分解 SEM 観察し、さらに同一箇所にて EDX により組成分析を行ない特性低下の要因を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) 結晶成長過程での炭素不純物の挙動解明

図 2 は多結晶 Si インゴット中の固溶炭素濃度分布の実測および計算結果を示す。横軸は固化率を表わし、赤点は実測値、赤破線は実測値へのフィッティング結果、実線は脚注内のパラメータを用いて計算した結果である。フィッティング結果は実測値を良く再現しており、今回構築したモデルの有効性を示す。また、本モデルを用いて融液表面からの炭素取込速度を変えて計算した結果からもわかるように、インゴット中の炭素濃度へは融液表面からの炭素取込速度が強く影響することが示された。以上のように炭素取込を各素過程に分離・単純化したモデルによって成長したインゴットの炭素濃度を再現良く計算することに成功した。また、本モデルは炭素の他に、酸素の挙動についても適用でき、酸素濃度分布を計算することも可能である。酸素は多結晶 Si 中で炭素と並んで取込が避けられず、またドーパントの B と複合欠陥を形成して太陽電池特性に負の影響を及ぼすことが知られている。本モデルによってその挙動が簡便に予測できることは、非常に有用であると考えられる。以上の研究成果によって、炭素不純物濃度の精密な制御に成功し、また成長装置によらず多結晶 Si の結晶成長過程で共通する知見を得た。すなわち、結晶の高品質化に向けた炭素不純物制御の指針が明確となった。

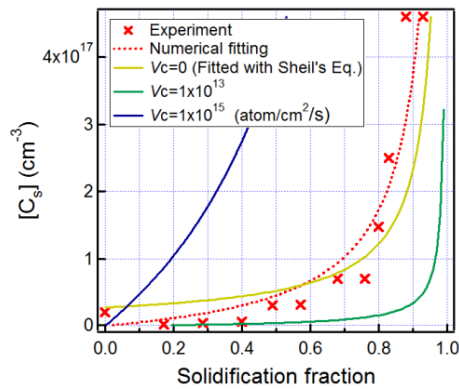


図2 固溶炭素濃度の実測および計算結果

(2) 固溶および析出状態の炭素不純物の電気的特性の定量化

析出状態の炭素不純物の電気的特性への影響を調べるため、炭素濃度が高いインゴットを意図的に作製し、析出物周囲の少数キャリア寿命を PL イメージによって調べた。図3に成長後期の部分から切り出したウエハの PL イメージを示す。中央に黒いスジが見え、この領域で少数キャリアライフタイムが低下していることを示す。このような黒いスジは、結晶成長方向の固溶炭素濃度分布において、濃度が固溶限を越えた位置から発生し始め、成長とともにインゴット内に急拡大した。その結果としてウエハ内の広い領域で電気的特性の低下をもたらした。したがって炭素析出物が関連していると予測されたが、ここで非常に興味深い結果が得られた。炭素濃度が固溶限を越えて発生したこれらの析出物の多くは、炭素析出物ではなく窒素析出物であった。このことは炭素の析出をトリガとして窒素の析出が発生することを示す。すなわち多結晶 Si インゴット中の炭素析出物は、それ自身が Si 結晶の電気的特性の低下をもたらすと同時に、窒素析出物が発生するトリガとしても働き、さらなる Si 結晶の品質低下を促すことがわかった。

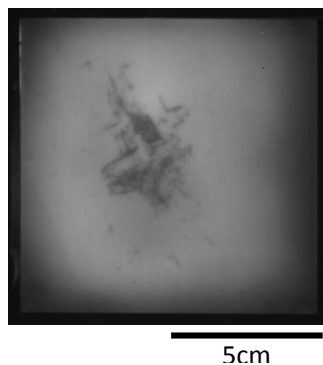


図3 Si ウエハの PL イメージ。中央の黒いスジが炭素関連析出物。

今後の課題は固溶状態の炭素の電気的特性の解明である。少なくとも本研究での評価においては固溶炭素濃度の違いによる顕著な特性の違いは観察されなかった。このことは、固溶炭素不純物の電気的影響は、ドーパント不純物や Fe などの活性な金属不純物、結晶欠陥などの影響よりも小さいことを示唆する。より定量的な評価のためには固溶炭素不純物濃度の精密制御とともに、炭素不純物以外の特性の精密制御も同時に必要である。

(3) まとめと今後の課題

本研究では、太陽電池用の多結晶 Si 中の炭素不純物について、結晶成長過程での挙動解明と電気的特性の定量化を目的とした。挙動解明では、結晶成長実験の結果とモデルに基づく計算の結果とを組み合わせることで、炭素不純物濃度の精密制御に繋がる、不純物取込モデルを構築することができた。また電気的特性の定量化では、析出物が結晶品質に与える影響を PL イメージによる結晶評価によって明らかにした。

今後の課題は、固溶状態の炭素不純物が Si 結晶の品質に与える影響の解明である。このテーマは本研究終了後も、課題として研究を継続する予定である。

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1件)

(1) Kentaro Kutsukake, Hideaki Ise, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, Kazuo Nakajima, and Ichiro Yonenaga, “Modeling of incorporation of oxygen and carbon impurities into multicrystalline silicon ingot during”, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, 352 (2012) 173-176. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2012.02.004

〔学会発表〕(計7件)

(1) 杵掛健太郎、宮崎直人、鮫島崇、立花福久、小椋厚志、徳本有紀、大野裕、宇佐美徳隆、米永一郎、「顕微 EL イメージングによる多結晶 Si 中粒界の電気的特性の定量評価」、2013年第60回応用物理学会春季学術講演会、2013.3.27-30、厚木

(2) Kentaro Kutsukake, Yutaka Ohno, Yuki Tokumoto, Noritaka Usami, Kazuo Nakajima and Ichiro Yonenaga, “A new mono-cast Si technique using functional grain boundaries”, *The 6<sup>th</sup> International workshop on Crystalline Silicon for Solar*

Cells (CSSC6), 2012. 10. 8-11, Axi-les-Bans, France.

(3) Kentaro Kutsukake, Naoto Miyazaki, Takashi Sameshima, Tomihisa Tachibana, Atsushi Ogura, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, Noritaka Usami, Ichiro Yonenaga, “Quantitative analysis of carrier recombination property at grain boundaries in multicrystalline silicon using micro-image of electroluminescence”, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EUPVSEC27), 2012. 9. 24-28, Frankfurt, Germany.

(4) 沓掛健太朗、伊勢秀彰、大野裕、徳本有紀、森下浩平、中嶋一雄、米永一郎、「多結晶シリコン中の酸素・炭素不純物の結晶育成方向に対する分布の解析」、日本応用物理学会結晶工学分科会年末講演会、2011. 12. 6、東京

(5) Kentaro Kutsukake, Hideaki Ise, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, Kazuo Nakajima, Ichiro Yonenaga, “Study of incorporation of oxygen and carbon into multicrystalline silicon during ingot growth”, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011. 11. 30, Fukuoka, Japan.

(6) Kentaro Kutsukake, Hideaki Ise, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, Kazuo Nakajima, Ichiro Yonenaga, “Modeling of incorporation of oxygen and carbon impurities into multicrystalline silicon ingot during one-directional growth”, The 18<sup>th</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCG-18), 2011. 8. 1, Monterey, California, USA.

(7) Kentaro Kutsukake, Hideaki Ise, Yuki Tokumoto, Yutaka Ohno, Kazuo Nakajima, Ichiro Yonenaga, “Modeling of incorporation of oxygen into multi-crystalline silicon during crystal growth”, 26th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-26), 2011. 6. 18, Nelson, New Zealand.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究協力者

米永 一郎 (YONENAGA ICHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：20134041

大野 裕 (OHNO YUTAKA)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：80243129

徳本 有紀 (TOKUMOTO YUKI)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：20546866

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

森下 浩平 (MORISHITA KOHEI)  
京都大学・エネルギー科学研究科・助教  
研究者番号：00511875

村井 良太 (MURAI RYOTA)  
京都大学・エネルギー科学研究科・研究員  
研究者番号：10624752