

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 29 日現在

研究成果の概要(和文):一方向凝固過程のSi融液に振動を印可することにより、初期凝固部 に粗大な結晶粒が得られることがわかった。凝固速度が20µm/sec(温度勾配:10K/cm)程度 を超えると、Siの<211>、<110>、<100>方位が凝固方向に対して優先成長方位となり、初期凝 固部の結晶粒径がさらに粗大化した。振動印可と凝固速度を制御することにより、初期凝固部 に粗大なSi結晶粒を種結晶として生み、最終凝固部に向けて柱状晶として育成できることを見 出すことができた。

研究成果の概要(英文): Large Si crystal grains were obtained below position of an alumina protective tube which was used to apply vibration to melted Si. The vibrated samples with high-solidification rate formed large crystal grains in initial solidification area. When the solidification rate was increased over $20 \,\mu$ m/sec, <211>, <110> and <100> direction turned into preferential growth orientations of Si, and the crystal grains grew larger in initial solidification area. By adding vibration and controlling the solidification area.

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, 400, 000	1, 020, 000	4, 420, 000

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:太陽電池、多結晶シリコン、双晶、一方向凝固、振動、超音波

1. 研究開始当初の背景

石油に代わる安定したエネルギー供給源と して、原子力・火力・水力・風力・太陽光発 電等が挙げられる。特に、1954年に米国のベ ル研究所にて M. B. Prince らにより開発され た太陽光発電方式は、砂漠地帯・海上・山岳 部・宇宙などのケーブル送電が困難な場所に おいても発電が可能であるという特徴があり、 地震・津波等による被災地での電力供給源に なる。また、二酸化炭素などの温室効果ガス の排出削減に貢献し、システム稼働にあたっ ての燃料供給を必要としないという資源保護 の面での優位性もある。

太陽電池を材料別にみると、Si 系(多結晶 Si、単結晶 Si、アモルファス Si など)、薄膜 化合物系(CIGS、CdTe など)、有機系(色素 増感型、有機薄膜など)がある。2008 年度の 統計によると、太陽電池生産量は、多結晶 Si が 46.4%、単結晶 Si が 38.2%と結晶 Si 系が全 体の 90%のシェアを占めている。現時点で最 も光電気変換効率に優れた太陽電池は、Siの 単結晶品を使用したものであり、理論限界と 言われている 25~26%に近い 23%以上の光電 変換効率が報告されている。しかし、生産コ ストが高いため、採算が取れる多結晶品での 性能向上が望まれている。多結晶 Si 太陽電池 の性能改善の鍵となるのは一方向凝固法によ る Si 融液の凝固過程での組織制御である。凝 固組織中の結晶粒粗大化 (>1 μ m)・格子欠陥 低減・不純物除去によって、単結晶品並みの 性能を引き出すことが可能となる。

申請者らの研究室にて行われてきた Si 融 液の凝固に関する研究から、Si の結晶成長で は、凝固速度が速く、過冷度の大きい場合に 競争成長が顕著に現れ、初期凝固部にて結晶 粒が粗大化するという知見がある。この現象 は、東北大学の中嶋一雄教授らの研究グルー プによっても詳細に研究され、過冷度が 10℃ 以上になると<112>または<110>方位に平行双 晶を内包したデンドライト結晶が大きく成長 することが報告されている。中嶋教授らは、 この凝固速度(過冷度)制御により、従来の キャスト法を利用した場合よりも大きな結晶 粒からなる Si インゴットの作製に成功した。

申請者らは、今回新たにSi 融液の一方向凝 固中に振動を付与すると結晶粒が粗大化する 現象を発見した。一般的には、凝固時に振動 を付加すると全体的に組織が微細になること が知られているが、Si の凝固では逆に結晶粒 が粗大化する場所が見つかり、且つ鋳壁から の結晶成長が従来観察されてきたものとは異 なっていた。

2. 研究の目的

本研究では、Si 融液の一方向凝固中に、電 動(200~300Hz)または超音波(33~37kHz) 振動を印加した際に起こる組織変化について 研究し、その結果を太陽電池用多結晶 Si イン ゴットの結晶粒径粗大化法に応用することを 目的としている。粗大な結晶粒からなる多結 晶 Si インゴットを創ることは、最終製品の光 電気変換効率の向上に繋がるため、産業界で の実用化に直結した重要な技術として価値が ある。

3. 研究の方法

(1)電動印可一方向凝固(VUS)試料の作製 試料には太陽電池の原料として用いられて いる高純度 Si 塊(純度 11N)、約 30g を粉砕 して使用した。溶解・凝固用には内径 \$\phi 20mm、 高さ 140mm の石英(Si0_2)製坩堝を用いた。な お、石英製坩堝が溶融 Si と反応するのを防ぐ ため、坩堝内壁には Si_3N4 離型剤を塗布し、空 焼きして使用した。また、振動を発生させる 装置として、振動モーター(回転数: 7500± 2000ppm、振動数:約120±30Hz)を用いた。 この振動モーターをアルミナ保護管(内径 4mm、外径 6mm、長さ1000mm)の下端から650mm の位置に固定し、坩堝内に挿入することによ り、試料に振動を伝えた。



図1に本研究にて使用したBridgman型一方 向凝固装置の概略図を示す。装置は真空排気 系、温度制御系、雰囲気制御系、駆動系およ び加熱炉から構成されており、炉を上昇させ ることにより試料を坩堝底部から一定速度で 一方向に凝固できる。実験では、石英坩堝に 挿入した高純度 Si を炉内チャンパーに設置 し、ロータリーポンプにより炉内を真空排気 した後、99.9%Ar ガスによりガス置換を行っ た。この操作を数回繰り返しアルゴン雰囲気 とした後、加熱部を1490℃まで昇温させ、原 料を溶解した。1490℃で試料の溶解を確認し た後、駆動系のモーターにより所定の速度で 炉を上昇させ、試料が抵抗炉の均熱帯から離 れることにより生じる温度勾配(10K/cm)を 利用して下部から上部への一方向凝固を行っ た。このとき試料に振動モーターを固定した アルミナ保護管を挿入し、振動付加を行った。 振動位置の影響を確認するため、アルミナ保 護管は坩堝下端より 0mm、10mm、35mm に変更 した試料を作製した。また、炉の引き上げ速 度を 5μ m/s、 20μ m/s、 40μ m/s、 80μ m/sに 設定し、凝固速度が組織に及ぼす影響につい て調査した。

凝固が完了し炉冷した試料は、樹脂埋めし た後、マイクロカッターおよびダイヤモンド カッターで切断し、エメリー紙(#180~2000)、 ダイヤモンドペースト(1µm)により鏡面研磨 した。その後、試料を約65℃に保たれた水酸 化ナトリウム水溶液(H₂0・NaOH=1:1(mass%)) により、15~20分間腐食し、光学顕微鏡でマ (2) 超音波印可一方向凝固(UVUS) 試料の作 製

UVUS 試料作製には、純度 11N の Si 塊約 80g を使用した。坩堝として内径 φ 30mm、高さ 120mm の石英坩堝を用い、内壁には Si と Si0₂ との反応を防ぐために Si₃N₄離型剤を塗布し、 自然乾燥させて使用した。





図2に実験装置の概略図を示す。装置は試 料駆動系、振動系および加熱炉からなってお り、試料台を下降させることでスーパーカン タル炉の均熱帯から離れることによって生じ る温度勾配(15℃/min)を利用して試料底部か ら上部へ凝固させることができる。また、超 音波発振器(約30000~38000Hz)と φ6mmのア ルミナ保護管を接続することにより、Si 融液 に振動を伝えることができる。アルミナ保護 管の上部は炉の天板と連動しており、試料の 引き下げと同時に保護管も下降し、坩堝底部 からのアルミナ保護管の位置を一定に保つ機 構になっている。一方向凝固条件は、雰囲気 をAr ガスフローにし、炉内温度を約10℃/min で昇温させ、1490℃にて2時間温度保持して 十分に Si を溶解させた後、アルミナ保護管を 試料中に挿入して振動印加を開始し、所定の 引き下げ速度(5µm/s、20µm/s、および70µ m/s)にて一方向凝固させた。

得られた試料は、樹脂埋めし、試料底部から10mm間隔で切断した後、断面をエメリー紙 (#180~2400)とダイヤモンドペースト(1μm) を用いて研磨し、約65℃の50vo1%NaOH水溶 液で15~20分腐食させ、光学顕微鏡を用いて マクロ組織観察を行った。 (3) EBSP 解析

結晶方位解析を行うために後方散乱電子解 析像(EBSP)を用いて Si 結晶の面方位を観察 した。特に、各試料の初期凝固部における結 晶粒の大きさ、結晶方位などを比較し、その 規則性や傾向を調査した。EBSP 分析は、SEM の加速電圧 20kV、スポットサイズ 30~35 µm の条件下にて、ステップ 30 µm でスキャンし、 方位差 5°を粒界として測定した。

- 4. 研究成果
- (1) VUS 試料の凝固組織



図 3. VUS 法を用いて作製した Si インゴットの切断面図. (a) 振動なし, (b) アルミナ保護管の位置が坩堝底, (c) 坩堝底から 10mm, (d)坩堝底から 35mm.

WUS 法を用いて作製した Si インゴットの切 断面図を図3に示す。アルミナ保護管の坩堝 底部からの位置を変えて、40µm/sの凝固速 度(炉の引き上げ速度)で一方向凝固した結 果、粗大な結晶粒が、アルミナ保護管先端よ りも下部で観察された。また、アルミナ保護 管を 35mm の位置に固定して凝固速度を 5 μ m/s~80μm/s の間で変化させた結果、20μ m/s 以上の凝固速度で初期凝固部の結晶粒が 粗大化することがわかった。EBSP を用いて初 期凝固部の結晶粒界を観察した結果、粗大に 成長した結晶では、Si 結晶の<100>、<211>、 <110>方位が凝固方向に対して優先成長方位 になっていることがわかった。また、凝固速 度の増加に伴い、Σ3 双晶の観察頻度が増加 した。粒界長さと凝固速度の関係を調べた結 果、40 µ m/s の凝固速度の場合、振動印可に より、初期凝固部での単位面積当たりの粒界 長さが1.5mm/mm²から1.2mm/mm²へと減少して いた。これは、振動印可による結晶粒の粗大 化を意味する。この単位面積当たりの粒界長 さは、凝固速度が増すにつれて減少する傾向 にあったが、凝固速度が 20 µ m/s を超えてか らは、約1.2mm/mm²の値から変化しなかった。 これは、坩堝サイズが結晶の成長量に対して

小さすぎるため、本来の結晶成長を阻害して いると考えられる。

VUS 法により初期凝固部の結晶粒は粗大化 したが、その成長を最終凝固部まで引き継ぐ ことはできなかった。 $20 \mu m/s$ の凝固速度が 安定した Si の育成には速すぎるためである。 そこで、VUS 法により初期凝固部に成長する 粗大な結晶粒を種結晶とみなし、凝固速度を 制御して、柱状晶に育成することを試みた。 電動振動($120\pm 30 Hz$)を印可しての $40 \mu m/s$ での一方向凝固途中に、振動の印可を中止し、 凝固速度を $5 \mu m/s$ に落として一方向凝固さ せたところ、初期凝固部から最終凝固部に向 けて結晶を育成できることを確認した。

(2) UVUS 試料の凝固組織

試料の凝固速度(試料引き下げ速度)を 5µm/s、20µm/s、70µm/sと変え、振動印加 したものとしなかったものについて一方向凝 固試料を切断・研磨および腐食させて観察を 行った初期凝固部の横断面組織写真を図4に 示す。振動を印加しない試料を速度別に比較 すると、速度の速い試料においては底部の組 織の粗大化が観察された。これは凝固速度が 速いために試料内の温度の低下が大きくなり、 初期凝固部において大きな駆動力(過冷度)が 得られ、様々な方位の核が生成したと同時に 結晶成長の競争が起こり粗大化したと考えら れる。次に振動を印加した試料同士を速度別 に比較していくと、5µm/sにおける最大結晶 粒面積は約 38mm² であったのに対し 70μm/s では約100mm²と速度の上昇に伴い、同様に結 晶粒の粗大化が観察された。次に同じ凝固速 度同士の試料について振動の有無による影響 を比較すると、高周波振動の有無による初期 凝固部での決定的な組織の差異は見られなか ったが、後述すように振動の印加によって試 料底部の組織が上部へと一方向凝固している ことが観察された。



図 4. UVUS 法を用いて作製した試料初期凝 固部の横断面組織写真. (a)振動なし, (b) 超音波振動印加.

凝固速度を5μm/s、20μm/s、70μm/sとし

て、底から 30mm の位置において振動印加しつ つ一方向凝固させた試料と振動印加を行わず に一方向凝固させた試料の横断面を底部から 3mm、10mm、20mm、30mm の位置で切断・研磨 および腐食させて横断面組織写真を観察した 結果、どの試料においても多数の双晶が観察 された。また、振動印加していない試料の組 織を速度別に比較すると、5μm/s で凝固させ た試料では底部において見られた結晶粒がお およそそのまま一方向凝固し試料上部におい ても観察できるのに対し、20μm/s および 70 µm/s の試料上部では、試料底部の組織が 引き継がれておらず、代わりに中央部付近に きわめて微細な組織ができていた。凝固速度 を速くすると大きな過冷度が得られるため結 晶が粗大化するが、20 µm/s 程度になると凝 固速度が結晶の成長に対して速すぎ、固液界 面前方に等軸晶が発生し、底部組織が一方向 凝固できなかったと考えられる。一方、振動 を印加した試料においては、振動印加部より 下部において結晶粒が坩堝底部から一方向に 凝固しており、微細組織の減少が観察された。 これは振動を印加したことによって試料の内 部が撹拌され核生成した Si の種結晶が巻き 上げられ上部で再融解し、底部からの結晶成 長が阻害されることなく一方向凝固が進行し た結果と考えられる。

次に 20 µm/s の試料について振動を印加し ていないものと振動印加したものそれぞれに ついて試料断面組織の粒界を観察した結果、 組織内部を直線に走る双晶の存在を確認した。 双晶は粒界と違い、電子や正孔のトラップ源 とならず、太陽電池材料としての Si に悪影響 を及ぼさない。試料底部においては振動印加 していない試料と振動印加した試料とでは両 者とも双晶を除く結晶粒径はそれほど劇的な 変化は見られなかった。また、振動印加して いない試料は、底部から約10mmの位置までは 試料が一方向に凝固しているが、それより上 部では微細な別の組織が現れ、底部組織の引 継ぎは確認できなかったのに対して、振動印 加した試料は、底部にて観察された結晶が一 方向凝固し、引き継がれていることがわかっ た。また、振動を印加せずに一方向凝固した 20 µm/s の試料と振動印加して一方向凝固さ せた 5 μ m/s、 20 μ m/s および 70 μ m/s の試料 の底部について最大粒面積を比較した結果、 凝固速度が速くなるにつれて約38mm²、57mm²、 99mm²と大きな粒が得られることがわかった。 また、振動を印加しない 20μm/s における底 部の最大粒が約 60mm²であり、振動印加した 5μm/s の粒面積よりも振動印加していない 20µm/s の方が大きく成長した。このことか らも、凝固初期部における結晶粒径制御には、 振動量と凝固速度のバランスを上手く調整す る必要のあることがわかる。

次に、前述と同じ凝固速度の試料について

底部から 20mm の位置における最大粒面積を 比較した結果、振動印加した試料は凝固速度 が速くなるにつれて 68mm²、77mm²、101mm²と 結晶粒も大きくなることがわかった。また、 20 µ m/s における振動印加の有無において粒 面積を比較すると、試料底部においては振動 を印加しなかった組織の方が大きかったのに 対し、底部から20mmの位置においては振動印 加していない試料の最大粒面積が約 22mm²で あり、振動印加した試料の粒面積の方が大き くなっている。これは振動印加しない方の内 部に等軸晶が発生し、底部にあった組織の成 長が妨げられたのに対し、振動印加した試料 については、底部の組織が成長していき粒成 長を継続することができたためであると考え られる。



図 5. UVUS 法を用いて凝固速度 70 μ m/s で 作製した試料の縦断面組織写真. (a) 振動 なし, (b)坩堝底部から 10mm の位置で振動 印加, (c) 写真(a)の初期凝固部, (d) 写真 (b) の初期凝固部.

凝固速度を 70μm/s として、振動位置を坩 堝底部から10mmにして振動印加し、一方向凝 固させて作製した試料と振動を印加せずに-方向凝固させて作製した試料のそれぞれにつ いて、底部組織を縦に切断した断面を研磨お よび腐食させ観察した組織写真を図5に示す。 試料底部における組織は振動を印加したこと による大きな変化は見られないが、振動を印 加していない試料の断面は試料内部に途中か ら凝固した等軸晶が見られ底部に生成してい た初晶が試料上部では見られなくなっていた。 それに対し、振動を印加した断面図では振動 印加位置より下部および上部 10mm 辺りの位 置まで底部組織が凝固方向に沿って凝固した 粗大な組織が観察された。その代わりに振動 印加位置より上部の凝固終端部付近において は振動印加していない試料には見られなかっ た微細な組織が観察された。これは振動を印

加しなかった場合、凝固途中で生成した核が 成長する前に凝固し、底部から成長している 組織を阻害してしまうのに対し、振動を印加 すると凝固速度が低下し、核生成よりも下部 からの成長が優先され、底部からの組織が一 方向に成長することができるため粗大な組織 になると考えられる。一方、振動印加位置よ りも上部では凝固した試料によって振動伝達 用のアルミナ保護管が固定されるため、振幅 が小さくなり、坩堝周囲からの抜熱により端 からの組織が成長してきたと考えられる。ま た、保護管と接している面は振動により異質 核生成が起こりやすく、その周囲に微細な組 織ができたと考えられる。このことから高周 波振動印加下においては振動印加位置よりも 下部においては凝固速度を速く設定しても一 方向に凝固していき、底部に発生した組織が そのまま引き継がれていくと考えられる。つ まり、結晶を粗大化させ、なお且つ一方向に 凝固させるためには固液界面の近傍に振動す る保護管の下端を設置し、固液界面の移動に 合わせて保護管を上昇させる必要がある。

(3) Si 融液の凝固に及ぼす振動の影響

振動印加した試料と振動を印加しない試料 について内部に挿した保護管の中の熱電対か ら温度履歴を測定し、そこから計算した冷却 速度を縦軸、凝固速度を横軸にとったグラフ を作成したところ、振動を印加した試料の冷 却速度は、印可しないものに比べて低下して いることがわかった。冷却速度 R(\mathbb{C} /s)と凝 固速度 V(m/s)、そしてグラフの傾きである温 度勾配 G(\mathbb{C} /m)には次式のような関係がある。

R = GV

この式より凝固速度を固定したとき、冷却 速度が低下すると、それに伴い温度勾配が低 下することが分かる。即ち、振動を印加する と冷却速度の低下に伴い、Si 融液内の温度勾 配が緩やかになるということである。これに より、固液界面前方での新しい核の生成が抑 制されるため、坩堝底部にある結晶は後出の 核に衝突する頻度を減らし、一方向に凝固す ることができたと考えられる。

(4) まとめ

種々の凝固速度で振動を印加しながら Si インゴットを一方向凝固し、低周波および高 周波振動が結晶粒径や凝固組織に及ぼす影響 を調査したところ以下の結論を得た。

低周波振動(VUS法)に関して、

①溶融 Si を振動しながら一方向凝固を行う と、振動を付加した位置よりも下部で、大き な結晶粒が観察された。特に、初期凝固部で、 振動を付加した試料は振動付加を行わない試 料よりも粗大な結晶粒を形成した。

②振動付加を行いながら種々の凝固速度で一 方向凝固すると、初期凝固部では、凝固速度 の速い試料の方が、遅い試料よりも大きな結 晶粒を形成した。一方で、凝固中心部および 最終凝固部では、凝固速度が速いと結晶粒が 微細になった。

③速い凝固速度の試料の方が遅い試料よりも、 初期凝固部における単位面積当たりの粒界長 さは短くなった。

④振動付加を行うと、初期凝固部における双晶を除く単位面積当たりの粒界長さは減少した。一方で、単位面積当たりの双晶長さは増加した。

⑤振動付加により形成した初期凝固部の粗大 な結晶粒は、Siの〈211〉、〈110〉、〈100〉方 位を凝固方向に対して優勢成長方位にとって いた。

⑥一方向凝固中、Si 融液を振動すると、振動 を付加しない時よりも凝固時の過冷度が大き くなった。各結晶粒の結晶成長速度に差が大 きく生じ、優先成長方位が生じやすくなった と考えられる。

⑦一方向凝固時、振動付加を行いながら速い 初期速度で冷却した後、直ちに振動を止め、 凝固速度を減速して試料を作製すると、初期 凝固部から、凝固中心部、最終凝固部まで粗 大な結晶粒が成長した。

高周波振動(UVUS 法)に関して、

①高周波の振動を印加すると、振動印加位置より下部において一方向に凝固した組織が観察された。一方、振動印加位置より上部には等軸晶からなる微細組織が形成した。

②高周波振動を印加しながら凝固速度を速く すると、初期凝固部に粗大化した結晶が発生 するが、凝固が進むにつれて内部に微細組織 が発生し、初期凝固部の結晶が最終凝固部ま で成長しなかった。

③高周波振動印加した場合としない場合とで、 初期凝固部における最大の結晶粒径に大きな 差異は観察できなかった。

④試料の冷却速度を振動印加時とそうでない ときで比較すると、同じ凝固速度において振動印加時には、印可していない場合に比べ冷却速度が低下しており、初期凝固部からの結晶成長が融液中での核生成よりも優位になっていると考えられた。

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) 〔学会発表〕(計11件)

(1) 内野 隆志、<u>成田一人</u>、宮原 広郁、太 陽電池用多結晶シリコンインゴットの一方向 凝固組織に及ぼす窒化ケイ素離型剤の影響、 第161回日本鋳造工学会全国講演大会、2012 年10月14日、いわて県民情報交流センター (2) 内野 隆志、<u>成田一人</u>、宗藤 伸治、宮 原 広郁、多結晶シリコンの一方向凝固組織に 及ぼす双晶の影響、2012年日本金属学会秋期 講演大会、2012年9月19日、愛媛大学

(3) <u>成田一人</u>、内野隆志、宮原広郁、太陽電池用多結晶シリコンインゴットの一方向 凝固組織に及ぼす離型剤の影響、第65回日本 鋳造工学会九州支部講演大会、2012年4月9 日、福岡県工業技術センター

(4)内野隆志、成田一人、宮原広郁、太陽電池用多結晶シリコンの初期凝固組織制御、第149回日本金属学会秋期講演大会、2011年11月7日、沖縄コンベンションセンター

(5) <u>成田 一人</u>、淵上 遥平、内野 隆志、宮 原 広郁、振動一方向凝固法によるシリコンイ ンゴットの組織制御、第 149 回日本金属学会 秋期講演大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄コン ベンションセンター

(6) 内野 隆志、石橋 主税、淵上 遥平、<u>成</u> <u>田一人</u>、宮原 広郁、太陽電池用多結晶シリ コンの初期凝固組織制御、H23 年度日本金属 学会九州支部合同学術講演大会、2011年6月 11日、九州大学筑紫キャンパス

(7) <u>Ichihito Narita</u>, Yohei Fuchigami, Takashi Uchino, Muhammad Fahmi, and Hirofumi Miyahara, Microstructure control of polycrystalline silicon ingots by vibrating unidirectional solidification method, The 4th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 11 Nov. 2011, Kolon hotel, Gyeongju, Korea.

(8) Ichihito Narita, Yohei Fuchigami, Yusuke Nakamura, Takashi Uchino, Masami Kamezaki, Chikara Ishibashi, nad Hirofumi Mivahara, Effects of vibrating unidirectional solidification on microstructure of polycrystalline silicon ingots. The 13th International Symposium on Materials Science and Engineering among Chonbuk Natinal University, Harbin University and Kyushu University, 13 Oct. 2011, Chonbuk, Korea.

<その他 3件>

 6.研究組織
(1)研究代表者 成田 一人(NARITA ICHIHITO)
九州大学・工学研究院・助教 研究者番号: 50404017