

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560912

研究課題名(和文)ドロップチューブを用いた次世代高効率球状太陽電池SiとIII-V族半導体デバイス創製

研究課題名(英文)Creation of the high efficiency solar cell spherical Si and III-V type compound semiconductor new device by using drop tube process

研究代表者

永山 勝久(Nagayama, Katsuhisa)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：80189167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)： ショートドロップチューブ法を用いて、Siの過冷度と結晶成長の関係及び化合物半導体の単結晶生成について解析した。Siに3dTM(Fe,Ni,Co,Mn)とRE(Nd,Gd)元素を0～10%添加した微粒子を作製し微細構造を解析した。その結果、3dTMとREを微量添加することにより、高過冷状態で無容器凝固する、純Siとな全く異なる微細構造が観察された。さらに、微粒子表面と粒界部にシリサイドを生成することが示された。また、InSbとGaSb 2元及びFe添加3元単結晶微粒子生成及び連続的にバンドギャップ制御を可能とする(InGa)Sb 3元混晶半導体微粒子生成に対する本プロセスの有効性が明確化された。

研究成果の概要(英文)： It was investigated the relation between undercooling degree and crystal growth of Si and compound semiconductor single crystal formation by using short drop tube process. 3dTM (Fe,Ni,Co,Mn) and RE (Nd, Gd) elements added Si was prepared from 0 to 10% contained fine particles was analyzed microstructure. Consequently, by adding a small amount of 3dTM and RE elements, and containerless solidifies in the high undercooling state, completely different microstructures were observed with pure Si. Furthermore, it was shown to produce a silicide on the surface of the fine particles and the grain boundary. In addition, the effectiveness of the short drop process for InSb and GaSb binary and Fe added ternary single crystal fine particles formation and continuously to enable the band gap control (InGa) Sb ternary mixed crystal semiconductor particle formation has been clarified.

研究分野：磁性材料、物性物理、微小重力材料科学

キーワード：無容器プロセス 均一核生成 過冷凝固 結晶成長 混晶半導体 シリサイド半導体 磁性半導体

## 1. 研究開始当初の背景

『無容器浮遊技術』を用いた Si の研究は、本プロセスに依存した高過冷度発現に伴う核生成と結晶成長及び熱物性値測定実験が実施され、また、球状 Si 生成に関する研究もボールセミコンダクターや 10m 級のドロップチューブを用いた単結晶 Si 微粒子生成実験が行われている。

申請者は、これまで電磁浮遊プロセスでは浮遊は勿論、加熱も出来ない Si を、カーボンリングからの輻射熱を利用した間接加熱法による Si の無容器電磁溶融凝固実験、さらに、電磁浮遊プロセスの欠点となる低い冷却能を抜本的に改善するために、浮遊と冷却全てを不活性ガスジェット流のみ行い電磁対流を回避する『ガスジェット電磁浮遊プロセス』を提示し、最大過冷度 200K までの核生成と表面カイネティクス（ファセット - デンドライト - 沿面成長）に対する定量的データを報告してきた（平成 15~18 年度科学研究費，基盤研究(C)：課題名『ガスジェット型電磁浮遊炉を用いた球状単結晶 Si 生成に対する無容器プロセスング』）。

従って、本申請研究を遂行するために十分な経緯と学術的背景を有するものとする。

## 2. 研究の目的

2010 年 6 月に日本政府が提示した「新成長戦略」ならびに 2011 年 8 月に閣議決定された我が国の科学技術の今後の展開を決める「第 4 期科学技術基本計画」において『グリーンイノベーション』は、低炭素社会を目指し、地球温暖化を回避する重要な施策であり、新たなエネルギーシステムの構築は急務であり、その最有力候補の一つが『太陽光発電 (Solar Cell)』となる。

『次世代光デバイス材料』の代表となる『

族化合物半導体』は、シリコン太陽電池同様、薄膜プロセスを用いた製造技術のみが実施されており、融液からの結晶成長、特に『過冷度と単結晶成長機構』については全く解明されていない。

本研究は、申請者が独自に考案・開発した、『自由落下部 2.5m のドロップチューブ』を用いて、『次世代高効率太陽電池用球状単結晶 Si 生成に対する基盤技術の確立』ならびに地上重力場では融液の粘性が低く、FZ 法を用いた小径単結晶生成も極めて困難となる

『族化合物半導体単結晶微粒子生成』に対する、落下・無重力場を利用した新たなプロセス技術の確立と過冷度と結晶成長機構の関係解明を目指すものであり、内外共に全くない申請者独自の視点に立つ研究である。

## 3. 研究の方法

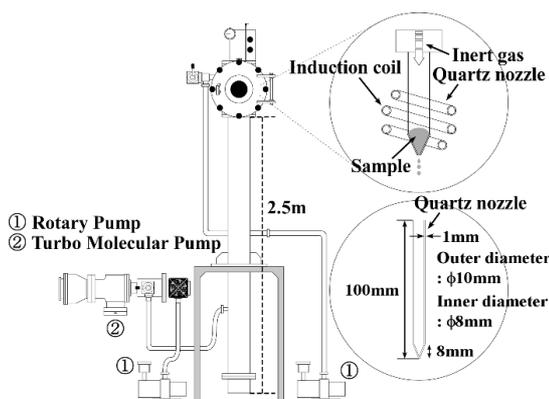


Fig.1 ショートドロップチューブ装置図

Fig.1 に申請者が独自に開発したショートドロップチューブの装置構成を示す。チューブ内をターボ分子ポンプにより  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa まで真空排気後、He ガスで 1 気圧雰囲気とした。母材を高周波コイルの電磁誘導加熱により、先端穴径 100~200 $\mu\text{m}$  の透明石

英製ノズル内で溶融した。その後、ノズル上方から He ガスを噴きつけることで、溶融試料を微小液滴としてチューブ内を落下・無容器凝固させた。回収した微粒子試料を $\phi 700\sim 500\mu\text{m}$ ,  $\phi 500\sim 300\mu\text{m}$ ,  $\phi 300\sim 212\mu\text{m}$ に分級し、X線回折装置(XRD)による構造解析と走査型電子顕微鏡(SEM)による表面形態と微細構造の観察を行い、電子後方散乱回折法(EBSD)を用いて結晶方位を解析した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 3dTM 添加 Si 微粒子の過冷度と微細構造

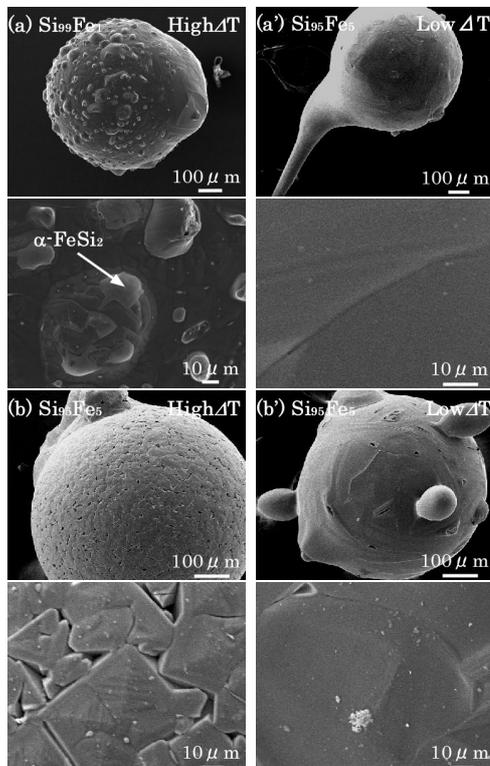


Fig.2  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$ (a),  $\text{Si}_{95}\text{Fe}_5$ (b)の表面形態.

Fig.2 に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$ (a),  $\text{Si}_{95}\text{Fe}_5$ (b)微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す。本実験では落下中の温度計測が困難なため過冷度を測定出来ない。したがって、申請者の研究室で行った電磁浮遊法で作製した Si 試料の表

面形態と過冷度の関係を用いて、滑らかな表面を有する試料やファセット成長を示す試料を低過冷度試料とし、デンドライド及び連続成長を示す試料を高過冷度試料として分類した。高過冷度試料(a)は、化合物が偏析したと考えられる複数の突起部の生成が認められた。また、高過冷度試料(b)は、凹凸を伴う表面形態を示した。これは、表面の粒界部に化合物が晶出したためと考える。これに対し、低過冷度試料(a)', (b)'は純 Si の低過冷度試料に近い平滑な表面形態が認められた。これは、表面に粒界部が少ないため、化合物生成が表面形態に影響を与えなかったためと考える。

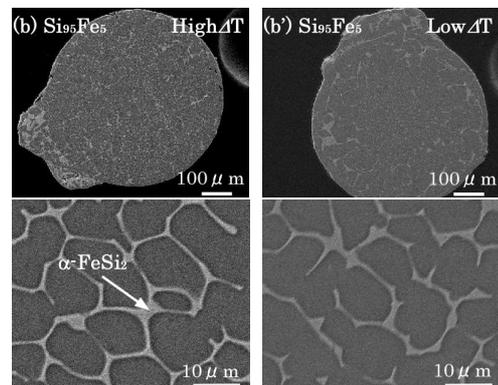


Fig.3  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  微粒子試料の微細構造.

Fig.3 に  $\text{Si}_{99}\text{Fe}_1$  微粒子試料の SEM による微細構造観察結果を示す。高過冷度試料(b), 低過冷度試料(b)'共に粒界部は $\alpha\text{-FeSi}_2$  相の生成が認められた。また、全ての試料の突起部において化合物が偏析していることが認められた。本系微粒子試料の結晶粒子径は高過冷度試料において 20 $\mu\text{m}$  以下、低過冷度試料では 20 $\mu\text{m}$  以上となり、高過冷度試料(b)は低過冷度試料(b)'に比べて微細な結晶粒により構成されていることが認められた。これは、過冷度の増大に伴う結晶粒微細化を示す結果と考える。

以上の結果から、ショートドロップチューブプロセスを用いたSi中への3dTM添加に伴う過冷度と化合物生成及び結晶成長機構の関係が明確化されたものとする。

4.2 族化合物半導体単結晶微粒子生成  
 族化合物半導体の表面形態と過冷度との関係は未だに解明されていない。そこで、本実験で得られたInSb, GaSb2元微粒子試料を荒れた表面形態を示す試料と平滑な表面形態を示す試料の2つに分類した。

Table 1 に各粒子径ごとの荒れた表面形態を有する試料と平滑な表面形態を有する試料の生成頻度を示す。

Table 1 粒子径と表面形態の関係 (InSb).

Particle size (μm)	Rough surface	Smooth surface
710~500	92%	8%
500~300	83%	17%
300~212	63%	37%
212~	48%	52%

InSb 微粒子試料は粒子径の減少に従い荒れた表面の試料が減少し、平滑な表面の試料が増加する傾向が認められた。一般に、粒子径が減少すると比表面積が増えるため冷却速度は増加し、試料表面はデンドライト成長に起因する荒れた表面形態を示すと考えられる。しかし、本実験により得られた微粒子試料は、粒子径の減少に従い平滑な表面形態を有する試料の生成頻度が増加した。

Fig.4 に InSb 微粒子試料のSEM による表面形態観察結果とEBSD 像を示す。荒れた表面形態を示す試料(a)は球形状を呈し、凝固膨張に起因する突起部が5個程度生成された。

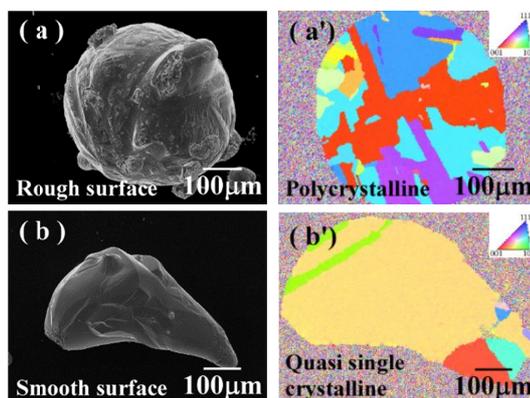


Fig.4 InSb 微粒子試料の表面形態(a), (b) と結晶方位解析結果(a'), (b').

一方、平滑な表面形態を示す試料(b)は小片状を呈し、凝固方向に鋭く伸びる突起部が生成された。結晶方位解析結果からは荒れた表面形態を示す試料(a)は多結晶構造を呈したのに対し、平滑な表面形態を示す試料(b)は擬単結晶構造を有していることが認められた。なお、GaSb 微粒子試料においても同様の結果が得られ、平滑な表面形態を示す試料は単結晶構造を示した。

以上の結果から、ショートドロップチューブプロセスで作製した InSb 及び GaSb 族化合物半導体微粒子は、荒れた表面形態を有する球形状の試料と平滑な表面形態を有する小片状の試料に分類することができ、前者は多結晶構造を示し、後者は擬単結晶または単結晶構造を示すことが認められた。

#### 4.3 InSb の単結晶化に対する Fe 添加効果

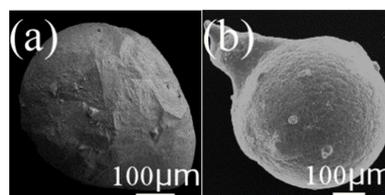


Fig. 5 表面形態 In<sub>49</sub>Fe<sub>1</sub>Sb<sub>50</sub>(a) In<sub>40</sub>Fe<sub>10</sub>Sb<sub>50</sub>(b).

Fig. 5 に  $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$ (a)と  $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$ (b) 微粒子試料の SEM による表面形態観察結果を示す. 全ての微粒子試料は, それぞれ Fig.1(a), (b)に示す微粒子と同様の表面形態を示した. また, 4.2 で分類された, 荒れた表面形態を有する球形状の試料と平滑な表面形態を有する小片状の試料のどちらにも区別することはできなかった. 試料(a)は, 部分的に平滑なファセット成長に近い表面形態を有し, 最終凝固部に向かって伸びた形状の微粒子形態を示すが, 試料(b)は, 微細なデンドライトから構成される表面形態を有し, 球状微粒子形態を示した.

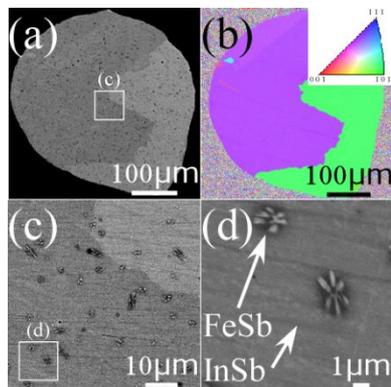


Fig. 6  $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$  の微細構造(a), (c), (d) と結晶方位解析結果(b).

Fig. 6 に  $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$  微粒子試料の微細構造観察結果(a), (c), (d)と EBSD 解析結果(b)を示す.  $\text{InSb}$  相中に均一に分散する  $\text{FeSb}$  デンドライトが多数観察されることから, 本系微粒子試料は, 初晶として  $\text{FeSb}$  相(融点:  $1292\text{K}$ )が晶出した後,  $\text{InSb}$  相(融点:  $798\text{K}$ )が凝固したものと考えられる. なお, 粒界部に  $\text{FeSb}$  デンドライトの偏析は認められなかった.

Fig. 6 に示す EBSD 像から,  $\text{In}_{49}\text{Fe}_1\text{Sb}_{50}$  微粒子試料は, 2 つの結晶粒から構成されることが認められた.  $\text{InSb}$  結晶粒内に多数の

$\text{FeSb}$  デンドライトが存在するにも関わらず,  $\text{InSb}$  結晶粒が粗大となることから, 初晶  $\text{FeSb}$  デンドライトは  $\text{InSb}$  相の核生成サイトとならないものとする. なお,  $\text{In}_{40}\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{50}$  微粒子試料においても同様の結果が得られた.

以上の結果から, ショートドロップチューブプロセスを用いた  $\text{InSb}$  の単結晶化に対する  $\text{Fe}$  添加の有効性が示されたものとする.

#### 4.4 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Sb}$ 3 元混晶半導体微粒子生成

本実験で得られた  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Sb}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 微粒子試料の粉末 XRD 測定結果より, 3 元微粒子試料では,  $\text{InSb}$  相と  $\text{GaSb}$  相の回折線の間回折ピークが表れていることが認められた. これは,  $\text{GaSb}$  に対して  $\text{In}$  が固溶したことにより格子定数が  $\text{GaSb}$  に比べて小さくなった  $(\text{InGa})\text{Sb}$  混晶相の回折ピークであると考えられる.

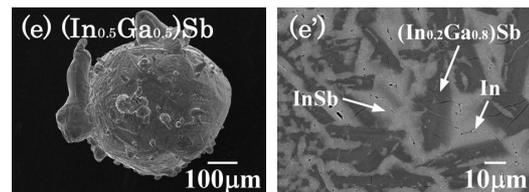


Fig. 7  $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Sb}$  微粒子試料の表面形態(e)と微細構造(e').

Fig. 7 に  $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Sb}$  微粒子試料の SEM による表面形態(e)と微細構造(e')観察結果を示す. 3 元微粒子試料では, Fig.4(b)に示すような小片状かつ平滑な表面形態を有する微粒子試料は得られず, 全ての試料において複数の微小突起部が生成される特異な凝固形態を示し, 高過冷度凝固に起因すると考えられるデンドライト組織生成による微細な表面構造を示した. また, 微細構造観察結果より, 初晶として  $(\text{InGa})\text{Sb}$  混晶相が晶出し, 結晶成長界

面近傍で溶質濃度が変化した後、第 2 相として InSb が晶出したと考えられ、粒界部には In の偏析が認められた。

Table 3 混晶相の定量分析結果

	Composition ratio		
	In	Ga	Sb
(a) (In <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> )Sb	4	1	5
(b) (In <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> )Sb	7	3	10
(c) (In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> )Sb	2	3	5
(d) (In <sub>0.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> )Sb	3	7	10
(e) (In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> )Sb	1	4	5

Table 3 に(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Sb (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 微粒子試料における混晶相の EDS による定量分析結果を最も簡単な整数比に直したものを示す。(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Sb 元微粒子試料は、Ga 添加量の増加に伴い、晶出する混晶相の組成比は連続的に変化することが認められた。

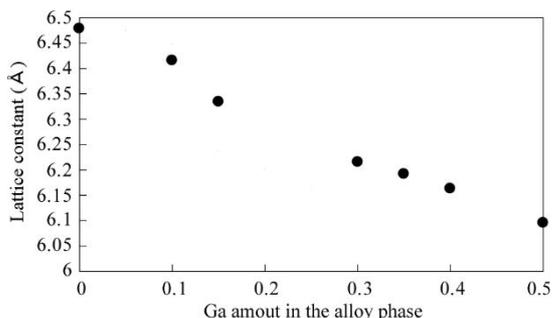


Fig.8 格子定数と組成比の関係

Fig.8 に(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Sb (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1) 微粒子試料の粉末 XRD 測定結果により得られた格子定数をまとめた図を示す。縦軸が初晶として晶出した(InGa)Sb 混晶相の格子定数であり、横軸が混晶相中に含まれる Ga 量の割合である。混晶半導体の格子定数はベガード則に従うため、組成比に対して格

子定数がほぼ比例する。本実験で得られた微粒子試料においても、(InGa)Sb の格子定数は混晶相中の Ga 量の増加、つまり組成比の変化に伴い逐次減少し、ほぼ比例関係にあることが認められた。

以上の結果から、ショートドロップチューブプロセスを用いた融液からの連続的なバンドギャップ制御が可能となる(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Sb<sub>3</sub>元混晶半導体微粒子生成が示されたと考える。

## 5. 主な発表論文等

〔学会論文〕(計 6 件)

河村 忠晴, 永山 勝久, ショートドロップチューブプロセスを用いた InSb 及び GaSb 単結晶半導体微粒子生成, 日本金属学会誌, 査読あり, 印刷中

〔学会発表〕(計 27 件)

新井 健太, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014. 9. 24

河村 忠晴, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014. 9. 24

河村 忠晴, 日本マイクログラフィティ応用学会第 28 回学術講演大会, 2014. 11. 27

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~nagayama/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永山 勝久 (NAGAYAMA, Katsuhisa)  
 芝浦工業大学・工学部材料工学科・教授  
 研究者番号：80189167