低コスト・省資源を実現する 太陽電池用 Si 球状結晶の育成

長 汐 晃 輔* 安 藤 等** 山 崎 智 裕**
栗 林 一 彦*** 神 保 至**** 田 島 道 夫***

1. は じ め に

近年、原料 Si の供給不足問題に端を発して球状 Si 太陽電池が見直され始めている。これは、多結晶ウエハーで問題となる切断による原料 Si ロスを大幅に軽減させ、同出力のパネルに比べて、必要な Si 原料を 1/5 に下げることが可能となるからである。球状 Si 単結晶は1982年にすでに報告があるが、次章に述べる理由により実用化には至らなかった。本稿では、球状 Si 単結晶育成についてのこれまでの経緯を踏まえ、筆者らの提案するアプローチを紹介する。

2. 経 緯

石油代替エネルギーとして太陽電池の重要性が認識され、本格的な技術開発が始まって30年が経過している。これまでのところ太陽電池は、IC/LSI 用 Si の規格外品や原料 Si の余剰分から製造されてきたが、近年の太陽電池パネルの大幅な普及は原料 Si の不足を招き、ウエハー切断に伴う原料のロスは至急に解決すべき問題とされる事態となってきた。この点から、直径 1 mm 程度の球状 Si を二次元に並べた太陽電池パネルは、理論上原料 Si を 1/5 にまで低減できることから改めて注目されるようになった⁽¹⁾。

球状 Si のアイデアでは Texas Instruments Inc. (TI 社) によって1982年に始まる⁽²⁾。図 1 は McKee が構築したドロップチューブを用いた二段プロセスによる球状 Si 単結晶製造装置である。第一段プロセス(a)として、坩堝内で Si を溶融

し、下部のノズルから噴射することにより均一粒径の Si 球を作成する。この場合、得られる球状 Si 試料の表面写真を図 2 (a), (b) に示す。(a)は単結晶に近いものであるが、(b)

図 1 TI 社により構築された二段プロセスによる球状 Si 単結晶育成装置⁽²⁾。(a) 第一段プロセスであるドロップチューブ。(b) 第二段プロセスである再融解炉。

図 2 第一段プロセスで作成された球状 Si⁽²⁾。(a) 単結晶に近い試料。(b) 多結晶試料。(c) 第二段プロセスで(a), (b)を再溶解して作成した球状 Si 単結晶。

* 東京大学講師；工学系研究科マテリアル工学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

** 東海大学大学院生 *** 宇宙航空研究開発機構教授 **** 東海大学教授

Low-cost and Resource-saving Fabrication of Spherical Si Solar Cell; Kosuke Nagashio*, Hitoshi Ando**, Tomohiro Yamazaki**, Kazuhiko Kuribayashi***, Itaru Jimbo****, Michio Tajima*** (*,****Japan Aerospace Exploration Agency, Institute of Space & Astronautical Science, Sagami-hara. **,****Tokai University, Hiratsuka)

Keywords: spherical single crystal, silicon, solar cell, solidification, semi-solid process

2007年 7 月19日受理

は完全に多結晶であった。さらにその存在割合は、殆どが(b)の多結晶であり、このような組織の違いは凝固時の過冷度及び冷却速度の違いであると述べている。このため、第二段プロセス(b)を導入し、多結晶 Si 球を再度加熱炉内に落下させ表面から熔融・再凝固させることにより球状 Si 単結晶を育成した。二段プロセスにより得られた球状 Si 表面写真を図 2(c)に示す。形状は球形に近く、角が観察されるのが特徴である。グラファイトからの輻射熱で落下中に表面から熔融するため、グラファイトは温度が2200℃程度で、ある程度の長さを必要とするが、95%の確率で単結晶が得られたと報告している。しかしながら、複雑なプロセスのためか実用までには至らなかった。1996年に TI 社の特許が切れたことにより、ベンチャー企業の Ball Semiconductor Inc. が同プロセスによる球状単結晶の開発を試みたが、二段プロセスに起因するコスト面での不利は解消されなかったようだ(3)-(5)。

最近では、日本において多くのベンチャー企業が第一段プロセスのみで直接、球状単結晶を育成する方向で研究を進めている(6)-(10)。液滴が落下中に凝固する場合、容器壁という主要な不均一核生成サイトがないため、液滴は大きく過冷し、成長界面は不安定化しデンドライト成長する。しかしながら、デンドライト成長した場合でも、試料全体を単一の核から試料全面に渡って成長させることによって単結晶化は可能であり(11)、デンドライト成長自体が多結晶化させる原因ではない。にもかかわらず図 2(b)で示したように、非常に微細な結晶粒になることが実験的に報告されている。これは後述するようにデンドライトの断片化によるものであり、多結晶化した試料の割合を減少させる有効な手段は未だ確立されていない。この問題を解決するためには、これまでの半導体産業を支えてきたチョクラルスキー(CZ)法による一方向凝固の単結晶育成技術からの蓄積は必ずしも参考とならず、過冷融液からの Si の凝固過程の詳細な研究に基づいた議論が必要となる。

3. 過 冷 凝 固

液滴の凝固時における熱履歴は、図 3(a)に示す無次元化エンタルピー—無次元化温度図を用いて記述できる(12)。液滴がガス中を落下する際、液滴表面での熱伝達が冷却過程を律速するニュートニアン冷却(液滴内の温度勾配を無視できる)を仮定すると、典型的な以下3種類の温度履歴が存在する。

①液滴が過冷することなくガス流により凝固潜熱が奪われることにより融点において凝固する等温凝固。②過冷した液滴の場合、凝固潜熱は過冷融液中に断熱的に放出され液滴全体の温度が融点まで復熱、残りの融液は融点において等温凝固する。③全凝固潜熱が過冷融液中に放出される完全等エンタルピー凝固(完全断熱凝固)等である。ここで断熱的とは、過冷融液への放熱速度が大きいため、ガス流による冷却を無視できることを意味する。③に対応する過冷度は Hypercooling limit (ΔT_{hyp})として以下の式で定義される。

$$\Delta T_{hyp} = \frac{\Delta H_f}{C_p} \quad (1)$$

Hypercooling limit では、復熱後の融液が融点において平衡凝固する通常の過冷凝固②と異なり、理論上では全融液が平衡温度以下で凝固することになる(13)。稠密な金属、例えば Ni では、 ΔT_{hyp} は 446 K であるが、Si の場合 ΔH_f が大きいいため、1977 K にも達する。このため、Si において ΔT_{hyp} を超えるような過冷却は現実には起こりえないことになる。

図 3(b)に凝固率と時間の関係を模式的に示す。任意の時刻(t_N)において核生成したとすると、①では、液滴はガス流により放熱(ここでの成長速度は ~ 1 mm/s 程度)され数秒後には完全に凝固する。一方、 t_N において、液滴が過冷状態にある場合(②)、成長の駆動力が大きいため、数 m/s の成長速度で成長する。液滴温度が融点まで復熱した後、ガス流冷却による等温凝固となる。この冷却速度の違いのため、上述のように過冷凝固は通常断熱過程とみなされる。また、過

図 3 (a) 無次元化エンタルピー—無次元化温度図. (b) 凝固率と時間の関係を示す模式図.

冷融液中の成長速度は過冷度に依存し、過冷度が大きいほど、成長速度は大きくなるが(②_b>②_a)、融点への復熱後の凝固速度は等しくなる。液滴が ΔT_{hyp} 以上過冷した場合、すべての凝固潜熱は過冷融液中に抜熱されるため、数 ms 以内で完全に凝固が終了する。以上のことから、CZ 法により一定速度で均一に成長させた単結晶と比較して、過冷凝固で得られる試料は、過冷融液中で高速凝固した非平衡凝固組織と融点において低速凝固した平衡凝固組織が混在することになる。また、非平衡凝固組織の割合は過冷度に依存し、 $f = \Delta T / \Delta T_{hyp}$ と表される。非平衡凝固組織には歪みが多く導入されることから、太陽電池特性との関係は重要な課題となる。

4. 浮遊実験 —デンドライト断片化による多結晶化—

ドロップチューブ法では、融液噴射により形成された多くの微小液滴において個々の過冷度の測定及びその凝固過程の直接観察は困難である。このため我々は、図4に示す電磁浮遊炉を用いて、直径 8 mm 程度の単一 Si 液滴を浮遊させ、放射温度計によって過冷度を測定し、高速ビデオカメラにより凝固過程のその場観察を行ってきた^{(14)–(16)}。

図5は 242 K 過冷し核生成・凝固した試料の放射温度計による冷却曲線である。核生成・凝固に伴い潜熱の放出により融点まで復熱後、融点で固液共存状態となっていることがわかる。この図を90度時計周りに回転させると、図3(a)の②の一部と同じ形状となっていることが理解できる。

図6は(a)5 K、(b)152 K 及び(c)292 K の過冷度において浮遊 Si 液滴の凝固過程を高速ビデオにて捉えた様子である。低過冷度(a)では、試料表面に<110>デンドライトが直線的に成長しており、100 K 以上過冷した場合(b)には、試料を覆うように<100>デンドライトが成長する。ここで、<uvw>デンドライトとは、<uvw>方向に成長するデンドライトを意味する。Si のファセットデンドライト成長に関する解説は文献^{(17)–(19)}を参照頂きたい。さらに、過冷度が 200 K を越えると(c)、デンドライトのつながりが明確ではなくな

っていることがわかる。対応する過冷度における凝固後の試料断面写真から理解できるように、低過冷度の試料(d)では、結晶粒は非常に大きい。また、152 K の過冷度の試料(e)においては、<100>デンドライトが顕著に観察されたが、200 K を超えるような試料(f)では、<100>デンドライトが断片化しているため、結晶粒が急激に減少していることがわかる。今回用いた試料は B を 10^{20} cm^{-3} ドープしたものであり、B の偏析によりデンドライトの形状を可視化しているが、過冷度と凝固速度の関係は、純 Si とほぼ同じである⁽¹⁶⁾。

過冷融液からの成長の場合、固液の自由エネルギー差が大きく成長の駆動力が大きい。この場合、成長は過冷融液中への凝固潜熱の拡散に律速されるため固液界面形状は表面積の大きいデンドライト組織となる。しかしながら、融点への復熱後は成長の駆動力が減少するため、Gibbs–Thomson 効果

図5 242 K の過冷度で核生成・凝固した試料の冷却曲線。融点まで復熱後、プラトーが観察されている。

図4 電磁浮遊装置の概念図。チャンバーを 10^{-4} Pa 程度にまで真空引き後、Al 置換 Si 試料を浮遊コイル内で浮遊させる。試料温度は、放射温度計により測定し、凝固過程は、高速ビデオカメラにより撮影する。

図6 高速ビデオにより捉えた B ドープ Si の凝固過程 (a)–(c)。核生成後の時間を図中右下に示している。同じ過冷度で得られた試料の断面組織写真 (d)–(f)。過冷度は写真下部に示している。

図7 過冷度と結晶粒サイズの関係。縦軸は対数表示である。

による樹枝状結晶の断片化により系全体の固液の界面エネルギーを減少させる。断片化した樹枝状結晶はその後の結晶化の核となるため、結果として結晶粒の小さい多結晶となる。すなわち、3章で述べたように、過冷凝固では非平衡凝固と平衡凝固の混在した組織となるが、本研究から過冷凝固時に形成されたデンドライトの成長形態がその後の融点での等温凝固時の結晶粒サイズを決定していることがわかる。最近、筆者らは放射光施設において最大1 kHzの時間分解回折実験によりSiデンドライトの断片化挙動を捉えており、261 Kの過冷度で凝固した場合、 ~ 25 ms程度で断片化が終了していることを報告した⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。デンドライトの断片化は金属系等においてもしばしば報告されており、組織微細化の原因の一つと認識されている⁽²²⁾。

図7に過冷度と結晶粒サイズの関係を示す。結晶粒サイズは 1 mm^2 内の結晶粒の数から求めた。過冷度の増加に伴いデンドライトの断片化のため結晶粒サイズが大きく減少していることがわかる。2章で述べたTI社が得た多結晶試料(図2(b))というのは、高過冷度でデンドライトが断片化したことにより形成されたものと思われる。この断片化は ~ 25 ms以内に終了するため、断片化の制御は非常に困難である。すなわち、多結晶化を防ぎ、球状Si単結晶を育成するには、過冷度を外的に制御して断片化の起こらない $\langle 110 \rangle$ デンドライトの成長領域である100 K以下の低過冷度に制御することが重要であるといえる。

5. セミソリッドプロセスによる球状Si単結晶育成

100 K以下の過冷度で落下液滴を結晶化させる方法として、次の2点が考えられる：(1)電気的に不活性な物質の粉末を噴射前の融液に導入し不均一核生成サイトとして機能させる。(2)噴射後の冷却過程を考慮しノズル下部に核生成を誘起する基板を設置する。(1)の方法としてSiN, BN, Al_2O_3 , Y_2O_3 等の粉末を電磁浮遊炉で浮遊させた液滴に混入、過冷度の測定を行った。しかしながら、いずれの粉末においても250 K程度の過冷度が容易に得られ、不均一核生成サイトと

図8 外部モーターにより攪拌機構を有する噴射システム。

しては有効に機能しなかった。また、基板に接触させる方法では接触面積が大きくなることによる多結晶化が生じ、この方法もまた有効ではなかった。

ここで、第一段プロセスのみで単結晶化を達成するための知見を1982年のTI社の第二段プロセスから探することが重要である。図1(b)の第二段プロセスでは、多結晶の球形Siを表面から溶かし、再度凝固させている。ここで、完全に融解してしまうと第一段プロセスと同様となるため、McKeeは論文の中では述べていないが、完全に溶かすのではなく中心に核となる単一粒の固体を残していることが予想される。この場合、落下中の冷却により、過冷することなく試料中心からゆっくりと単一粒が成長し、単結晶化することが可能である。すなわち、第一段プロセスのみで単結晶化を達成するためには、過冷度の外的な制御ではなく、固相を含んだ状態で噴射することが鍵になると考えられる。この点から筆者らは、第一段プロセスの坩堝内でのSi溶融後融点で保持し、固液共存状態を達成するセミソリッドプロセス⁽²³⁾⁽²⁴⁾の適用を試みた。ここで言うセミソリッドプロセスとは、固体を微細に分散させた固液共存状態からの噴射により液滴内に単一粒を含ませる手法である。これにより、液滴は融点でゆっくりと単一粒から成長し、球状に単結晶化させることが可能になると考えらる。

このセミソリッドプロセスの有効性を確認するため、図8に示すように粉碎力の強い攪拌機構を有するシステムを構築し、26 mのドロップチューブ最上部に設置した。高周波によりカーボンを加熱し、カーボンからの輻射熱により石英坩堝内の高純度Siを加熱・溶融が可能である。また外部のモーターにより坩堝内に設置した石英ロッドを回転させ、形成された固相を粉碎する構成となっている。実験では100 K程度過加熱した融液をそのまま噴射する従来法による試料と

図9 放射温度計により測定した噴射前の温度制御の様子。過加熱状態の(a)位置で噴射する従来法と比較して、セミソリッド法では、完全溶融後、融点近傍で石英棒を攪拌し固液共存状態の(b)点で噴射する。

の比較を行った⁽²⁵⁾。図9は放射温度計により加熱用カーボン測定したものであり、噴射前の温度制御の様子を示している。完全溶融後、(a)の位置で攪拌を開始し、融点まで冷却後、30秒程度攪拌し、(b)点でArガスにより噴射した。また、(a)の位置まで過加熱した時点で、噴射する従来法での実験も行った。

ドロップチューブ下部のチャンバーで集められた球状Si試料を、篩により直径が355–600, 600–850, 850–1000 μm の3つのグループに分けた。得られた割合は、それぞれ75, 20, 5%程度であった。異なる表面組織を有する3種類の試料が、全ての試料径、また異なる2種類の噴射手法(従来法、セミソリッド法)において観察された。図10(a)–(c)に試料径が355–600 μm の試料の表面SEM写真を示す。電磁浮遊炉を用いて放射温度計により既知の過冷度で得られた試料表面SEM写真との比較により、それぞれ、(a)低過冷度($\Delta T < 100$ K), (b)中過冷度($100 < \Delta T < 150$ K), (c)高過冷度($\Delta T > 200$ K)と分類できる。

図10(a)–(c)内に矢印により示した突起物は、すべての試料において観察された。突起物の形成は、半導体特有の1.1倍の凝固膨張によるものであり試料表面での凝固過程に大きく依存している。低過冷度では、図6(a)からわかるように異方性の強い $\langle 110 \rangle$ デンドライトが表面において直線状に成長するが、試料表面を完全に覆うことはないため、凝固膨張は比較的容易に緩和される。一方、中過冷度以上では、4回対称性を有する $\langle 100 \rangle$ デンドライトが試料表面を覆うため(図6(b), (c)参照)、凝固膨張を緩和するには少なくともどこか一箇所が裂け大きな突起物を形作る。それ故、試料形状によりおおその過冷度を決定することが可能である。

図10(d)–(f)は、それぞれの過冷領域における球状Si結晶の断面のEBSP解析によって得られた結晶方位マップである。方位は色により識別される。試料(d)から試料(f)へと過

図10 (a)–(c) 噴射により得られた試料表面のSEM写真。図中の棒線は全て100 μm を示している。(d)–(f) それぞれ(a)–(c)に対応する過冷領域の試料断面のEBSP結晶方位マップ。

図11 (a) 低過冷度, (b) 中過冷度, (c) 大過冷度試料に対する4.2 Kにおける低温フォトルミネッセンス測定。

冷度の増加に伴い結晶粒径は減少し、さらに双晶も減少していることがわかる。図10(f)で観察される球形の結晶粒は、図6(f)で観察された $\langle 100 \rangle$ デンドライトの断片化したものと一致しており、200 K以上過冷したことを示している。一般的にランダム粒界はキャリアの再結合サイトとなることから、粒界制御の観点から見た場合、単結晶に近い低過冷度試料(a)が最も太陽電池として適しているといえる。

図11に1 k Ωcm の抵抗を有する高純度Siを噴射することにより得た3種類の試料の4.2 Kでの低温フォトルミネッセンス測定結果を示す。図中の $\times 50$, $\times 1$ の表示は縦軸の拡大率を示している。(a) 低過冷度試料及び(b) 中過冷度試料においては、バンド端近傍発光として1.09 eVに残留不純物B

図12 従来法及びセミソリッド法により得られた3種類の試料の存在割合。

の束縛励起子発光(B_{TO})が観測されたが、(c)高過冷度試料では、 B_{TO} は観測されず、転位に起因するDライン(D1～D4)のみが観測された。すなわち、高過冷度試料では、高転位密度のため、結晶性の良い試料で見られるバンド端近傍発光 B_{TO} が観測されなかったものと思われる。(a)、(b)においてもDラインは観測されるが、縦軸の拡大率から見て(c)に比べて転位密度はかなり低いといえる。また、(c)では0.78 eV付近にピークが観測されるが、このピークに関しては今のところ不明である。さらに、(a)、(b)のスペクトルは類似していることから、太陽電池としては必ずしも(a)のような単結晶である必要はないといえる。これは、全結晶粒界のうちΣ3の双晶粒界の寄与が大きいことが挙げられる。成長速度の速い非平衡凝固組織の割合が多いほど、結晶性が悪くなることが定性的に理解できる。

図12に従来法及びセミソリッド法により得られた3種類の試料の存在比率を示す。ただしこれは、得られた試料の75%が属する355–600 μmの試料サイズにおいて測定したものである。上述のように3種類の試料はいずれの手法においても観測された。図からは、太陽電池に適した低過冷度試料は従来法では高々10%程度であるのに対し、セミソリッド法では34%にまで増加しており、セミソリッド法の有効性が理解される。最近、Liuらはノズル下部でSi粉末を吹き付けることにより核生成サイトを与える手法を試みており、同様に低過冷度試料の存在比率の向上を報告している⁽²⁶⁾。

最後に、セミソリッドプロセスのもうひとつの利点を挙げておく。図13に噴射時の液滴内に存在する固相率をパラメータにしたときの単結晶化に必要な落下距離の計算結果を示す。冷却過程は、ガスによる伝熱と輻射を仮定して以下の式(2)により求めた。また熱伝達係数 h は、球体周囲の強制対流を表すRantze-Marshallの式により求めた。

図13 噴射時の液滴内に存在する固相率をパラメータにしたときの完全結晶化に必要な落下距離。

$$\Delta H_f \frac{df_s}{dt} = -\frac{6}{\rho_d D_d} \{h(T_M - T_g)\} + \sigma_{SB} \epsilon (T_M^4 - T_g^4) \quad (2)$$

融点以上の温度で噴射した場合は過冷却が生ずるため必要な落下距離は10 m以上と長くなる。しかしながら、セミソリッド状態で噴射した場合は過冷却が生じないことから、固相率が0.1以上であれば単結晶化に必要な落下距離は3 m程度にまで短縮することができる。これは、設備投資の観点から非常に有効であるといえる。

6. おわりに

球状Si単結晶育成の歴史的背景を踏まえ、現在のアプローチを紹介した。セミソリッドプロセスは古くよりAl-Si合金で代表される軽金属合金の鑄造技術の一つとして発展してきた。その理由は、初相の微細分散による機械特性の向上及び凝固収縮の抑制による精密鑄造の2点である。合金系の場合、温度と初期組成を制御することによりセミソリッドの固相率を制御可能であり多くの研究報告がある。一方、純金属系であるSiにおいては、融点において結晶化するため固相率は時間の関数となる。すなわち、重要な制御パラメータは時間となり制御が困難となる。このため、純金属系での微細化は機械特性の研究においても非常に少ない。しかしながら、第一段プロセスのみでの球状Si単結晶の育成においては有効性が得られており機械攪拌による噴射条件を把握する方向で現在研究を進めている。

本研究は、日本学術振興会より科学研究費補助金の助成を受けて実施されたものであり、ここに感謝致します。

文 献

- (1) 田中直樹: Nikkei Microdevices, March (2006), 25–45.