

解説

太陽電池用 Si 系バルク多結晶の結晶成長 および太陽電池特性 —多結晶 Si の融液成長過程のその場観察と バルク多結晶 SiGe の特性評価—

藤原 航三・宇佐美德隆・藩 伍根・宇治原 徹
野村 明子・野瀬嘉太郎・穴戸 統悦・中嶋 一雄

Si系バルク多結晶は太陽電池用基板材料として、現在はもちろん、将来的にも最も重要な材料であり、さらなる高効率化のために結晶方位や粒界性格を制御した高品質バルク多結晶が望まれている。本稿では、我々が研究に取り組んでいる、バルク多結晶 Si の融液成長機構の解明を目指したその場観察実験の結果、および新しい太陽電池材料である Ge を少量添加したマイクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の結晶組織と太陽電池特性について紹介する。

1. はじめに

世界の太陽電池生産量の5割以上を占める多結晶 Si 太陽電池は、今後も生産量が増加していくことが予想されるが、さらなる高効率化のために、バルク多結晶 Si の高品質化が急務の課題となっている。一般的に、太陽電池用のバルク多結晶 Si は、安価な成長法であるキャスト法によって作製される。高品質化のためには、坩堝や炉内からの不純物の混入および結晶成長中に導入される転位などの欠陥を少なくするだけでなく、結晶方位や結晶粒界性格を制御することも必要である。現状のキャスト法においては、不純物や欠陥を低減する努力¹⁻⁴⁾に比べて、結晶方位や結晶粒界を本格的に制御しようとする試みはほとんど行われていない。バルク多結晶 Si 中の優先成長方位や結晶粒界性格の制御法を確立するためには、これらが融液成長過程において、どのようなメカニズムで決定されるのかを明らかにする必要がある。我々は、Si の融液成長過程の直接観察が可能な装置を開発し、実験的にこれらを明らかにすることを試みている^{5,6)}。本稿の前半では、この装置を用いて得られた実験結果の一部を紹介する。

バルク多結晶 Si の高品質化に関する研究の他に、我々は、キャスト法を利用でき、多結晶 Si 太陽電池を上回る効率が期待される材料として、マイクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe を提案し^{7,8)}、研究を進めてきた⁹⁻¹⁶⁾。この材料の一般的な結晶組織や光学・電気的特性に関しては、すでに本誌で紹介した¹⁷⁾。本稿の後半では、この材料の結晶組織および太陽電池特性の平均 Ge 組成依存性につ

いて紹介する。

2. バルク多結晶 Si の融液成長過程のその場観察

2.1 その場観察装置

Si の融液成長過程を観察する手法としては、電磁浮遊法による過冷却 Si 融液からの成長観察¹⁸⁻²⁰⁾、ZMR 法 (zone melting recrystallization) による薄膜 Si の成長観察²¹⁻²³⁾、透過電子顕微鏡による原子レベルでの成長観察²⁴⁾などが報告されているが、我々は、なるべくキャスト法に近い状態における成長を観察できるように、比較的大きな試料を用いて石英坩堝中で成長する装置を作製した。図1に装置の外観を示す。本装置は、観察窓を上蓋に設けた小型成長炉

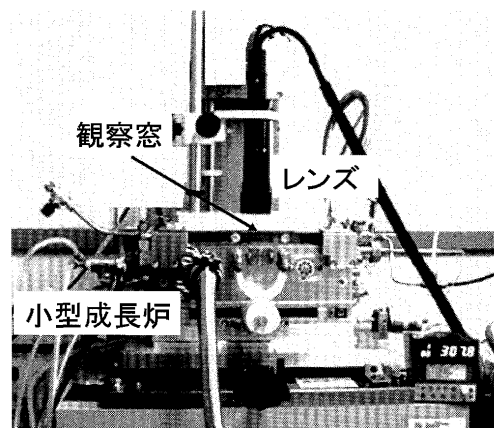


図1 その場観察装置の外観。

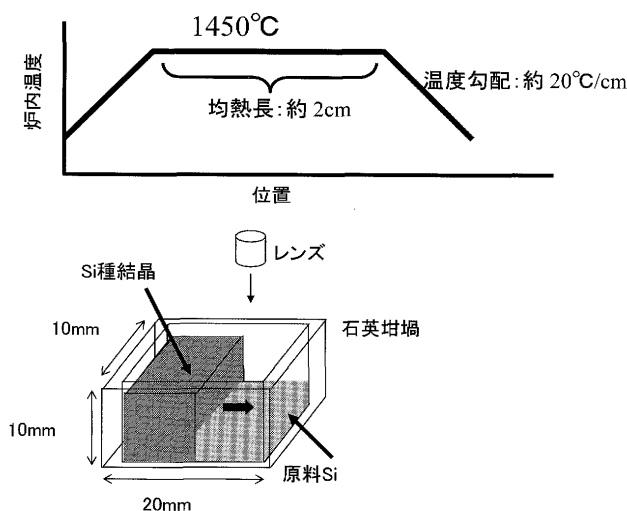


図2 炉内の温度分布と試料の模式図。

と観察倍率を35倍から245倍まで変えられる顕微鏡から構成され、試料の状態はモニターで観察しながらビデオテープに録画できる。成長炉内は真空ポンプで排気後、Ar ガスに置換する。炉内の最高温度を1450°Cに保持した時の温度分布を図2に示す。均熱帯の両側に温度勾配があり、坩堝は任意の位置にセットすることができる。坩堝側面からの結晶成長だけでなく、Si 種結晶からの結晶成長過程を観察したい場合、坩堝の位置を調整することによって、Si 種結晶を完全に融解することなく、種結晶からの一方向成長過程を観察することも可能である。

2.2 (100)および(111)種結晶からの結晶成長過程の観察

図3にSi(111)およびSi(100)単結晶を種結晶として坩堝中に並べて配し、両方の種結晶から同時に結晶成長を行った結果を示す。本試料は原料Siと種結晶の一部が融解した後、30°C/minで冷却した。(111)結晶と(100)結晶で成長界面の形状や結晶成長速度が異なることがわかる。(111)結晶の成長界面は直線状であるのに対し、(100)結晶では成長界面にマクロステップが形成されている。成長速度を実測したところ、(111)結晶が約5 mm/minであるのに対し、(100)結晶は約7 mm/minであった。このように成長速度に明らかな差がある場合、両結晶の間の結晶粒界は、成長が進むにつれて成長の遅い(111)結晶側へ移動しており、(100)結晶粒が大きくなっていることがわかる。一方、冷却速度を1°C/minと遅くして、同様の実験を行った結果を図4に示す。この場合、結晶成長速度は両結晶とも約0.02 mm/minであり、(100)結晶の成長界面にはマクロステップは観察されない。また、図4からはわかりにくいですが、成長後の顕微鏡観察から、本試料では成長にともない(111)結晶粒が大きくなっていることがわかった。本装置には試料の温度を正確に測定する機能が備わっていないため、成長界面前方の過冷却度の大きさは不明であるが、図3と図4

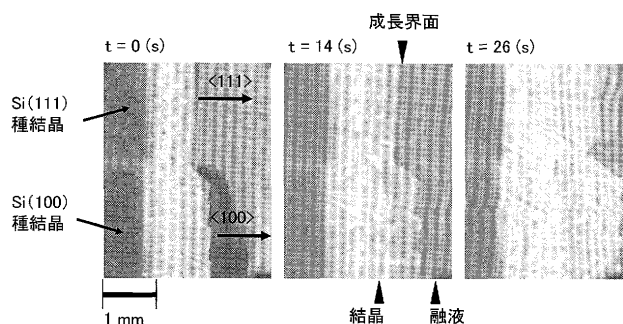


図3 Si(100)およびSi(111)種結晶からの一方向成長の様子。冷却速度30°C/min。

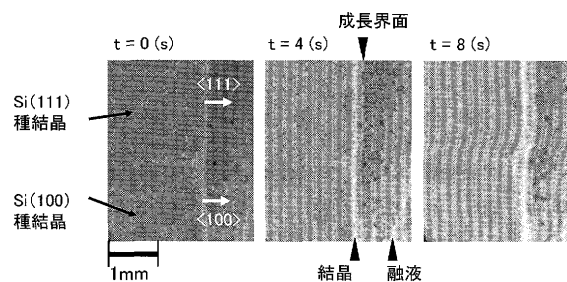


図4 Si(100)およびSi(111)種結晶からの一方向成長の様子。冷却速度1°C/min。

の成長様式の相違は過冷却度に依存していることは明白である。過冷却度が大きい場合は一方向成長中に成長速度の速い結晶粒が大きくなり、過冷却度が小さい場合は、Siの最安定面である(111)結晶粒が大きくなる。成長界面近傍の温度場の測定ができれば、優先成長方位におよぼす成長速度論的効果とエネルギー的効果の臨界の過冷却度を明確にすることが可能となる。

2.3 坩堝壁からの多結晶Siの成長

図5に種結晶を用いずに、Si融液を30°C/minで冷却した結果を示す。坩堝壁から多結晶粒が一方向に成長している。成長界面は一直線ではなく、結晶粒によって成長速度が異なることがわかる。図中の矢印で示した結晶粒は隣の結晶粒よりも成長が速く、成長界面の先端が急速に伸びた後、先端部分が平らになるように成長方向と垂直な方向(横方向)に大きくなる様子が観察される。このように、冷却速度が速い場合は図3で示した結果と同様に、成長速度の速い結晶粒が大きくなりながら成長することがわかる。

図6にSi融液を1°C/minで冷却した結果を示す。本試料は冷却速度が遅いため、図4の場合と同様に、成長時の融液の過冷却度は非常に小さいと考えられる。成長界面は平坦であり、結晶全体が約0.3 mm/minで成長した。結晶粒による成長速度の差は観察されないが、成長が進むにつれて横方向に大きくなりながら成長していく結晶粒と、逆に収縮していく結晶粒が観察される。成長後の方位解析により、成長中に大きくなった結晶粒は成長方位が(111)近傍で

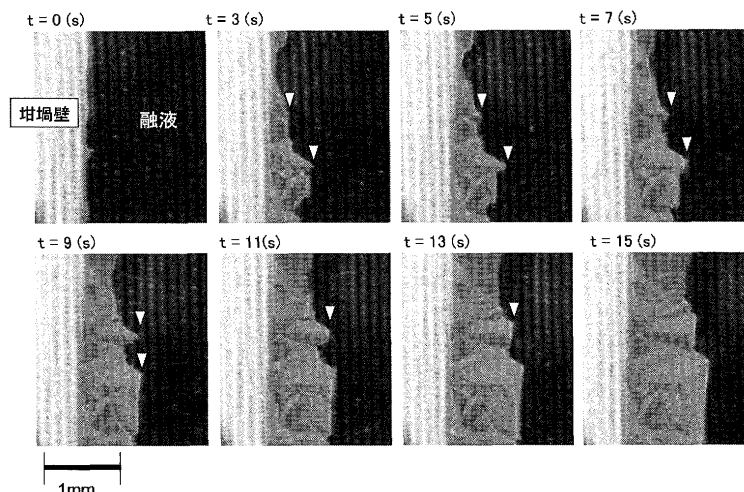


図5 坩堝壁からの一方向成長の様子. 冷却速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

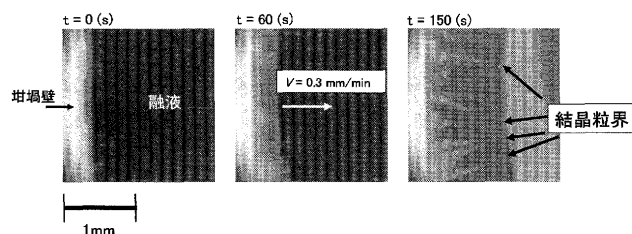


図6 坩堝壁からの一方向成長の様子. 冷却速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

あった. この結果は, 図4で得られた結果と同様である.

通常, 太陽電池用のバルク多結晶 Si の成長速度は $1\text{ mm}/\text{min}$ 以下であり, 図4や図6で示した成長条件に近い. 実際に小型キャスト炉を用いて, バルク多結晶 Si を $0.3\text{ mm}/\text{min}$ で成長し成長方向の結晶方位解析を行ったところ, (111)面の割合が最も多かった. また, 成長速度を増していくと(111)面の割合が減少することを確認している. このように, その場観察実験で得られた結果はキャスト法へフィードバックすることができる. 最近, 我々は, 成長初期過程に結晶粒が坩堝底面に沿って急速に拡大し, 多結晶の結晶方位を揃えるような成長メカニズムの観察に成功した²⁵⁾. このメカニズムをキャスト法に適用することによって, 結晶方位が一方に揃ったバルク多結晶 Si を成長できる可能性があり, 現在研究を推し進めている.

3. ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の結晶組織と太陽電池特性

3.1 小型キャスト炉を用いたミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の成長と結晶組織

太陽電池用バルク多結晶 Si の最大の利点は, 安価な成長法であるキャスト法が利用できることにある. 我々は, キャスト法を利用できる新しい太陽電池材料として, 結晶中

にミクロ的な組成分布を導入した, バルク多結晶 SiGe を提案し, 研究を進めてきた. この材料は, Si と Ge を混晶化し, さらに結晶中の組成分布を制御することにより, バルク多結晶 Si や均一組成のバルク多結晶 SiGe よりも光の吸収可能波長領域を長波長側に拡大でき, 多結晶 Si 太陽電池を上回る特性を期待できる^{7,8)}.

ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe は, 内径 $70\text{ mm}\phi$ の石英坩堝を用いて, SiGe 融液の平均 Ge 組成を $0\sim 10\text{ mol}\%$ まで系統的に変えて小型キャスト炉により成長した. 全ての結晶は, $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配中を $0.2\text{ mm}/\text{min}$ で坩堝を引き下げることによって一方向成長した.

図7は各結晶から切り出したウエハー表面を, SEM-EDX法を用いた点分析により, 任意に約100点定量分析し, 組成分布をヒストグラムで表したものである. 全ての結晶においてミクロ的な組成分布を有していることがわかる. また, 平均 Ge 組成が大きくなるに従い, ウエハー中の最大 Ge 組成と最少 Ge 組成の差が大きくなっている.

図8は SEM-EBSP法を用いて測定した, 各結晶の成長方向の方位分布である. 結晶方位の配色は, 標準ステレオ三角形の配色と一致している. Ge を添加していないバルク多結晶 Si においては, 青色で示される(111)面やその近傍の方位の割合が多いが, Ge の添加量が増加するにつれて緑色で示される(110)面の割合が増加していることがわかる. このような結晶方位分布は Ge-rich 側のバルク多結晶 SiGe においても観察されている²⁶⁾. 最近, バルク多結晶 Si の一方向成長において, 双晶を含む結晶粒が一方成長中に粗大化し, 優先成長方位になるという報告がある²⁷⁾. 図8に示したバルク多結晶 Si の結果においても同様の傾向が観察される. 一方, バルク多結晶 SiGe においては Ge 組成が増加するにつれて結晶粒径が大きくなっている. これは, 一方向成長中に粗大化したのではなく, 成長初期に大きな結晶粒が形成されたためである. このように, Ge の添加によ

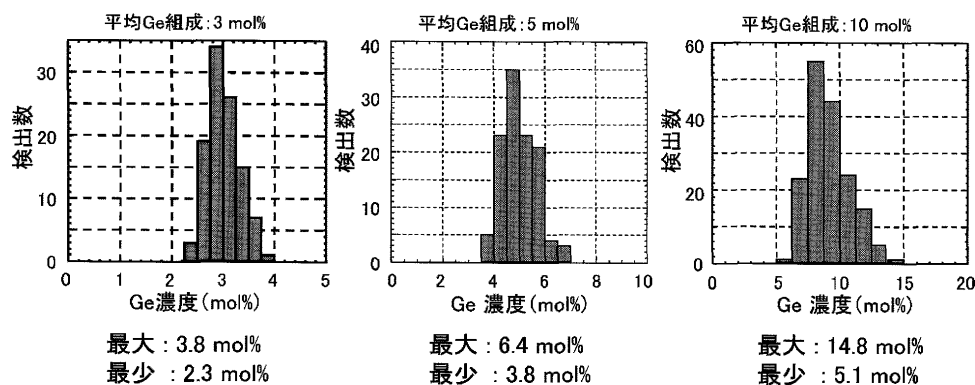


図7 ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe 結晶中の組成分布.

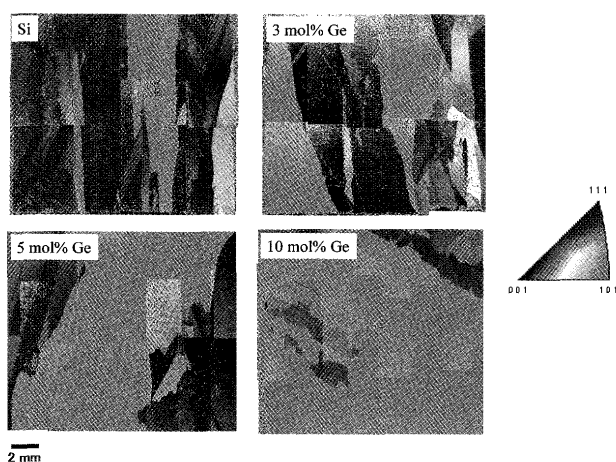


図8 ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の成長方向の結晶方位分布.

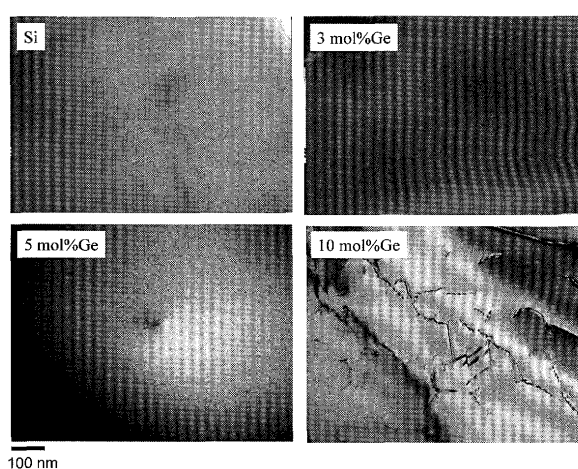


図9 ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の TEM 写真.

って、成長初期に坩堝底面に沿って結晶粒が粗大化し、結晶粒上面が(110)になるような成長メカニズムが発現したことがわかる。現在この成長メカニズムについては検討中である。

図9は透過電子顕微鏡により観察した各結晶の典型的な組織である。平均 Ge 組成が 5 mol% までの結晶では、転位がほとんど観察されないが、平均 Ge 組成が 10 mol% の結晶中には多数の転位が観察される。これは、図7で示したように、Ge 組成が増加するにつれて、結晶中の組成分布の幅が大きくなるため、ミスフィット転位が導入されたと考えられる。吸収係数の波長依存性のみを考えると、Ge の割合が多くなるほど、より長波長の光の吸収が可能となるが、太陽電池として用いるには結晶の品質が重要となるため、本成長条件下においては平均 Ge 組成が 5 mol% 程度が最適な組成であると考えられる。

3.2 ミクロ分散的組成分布を有する SiGe 多結晶太陽電池の特性

ミクロ分散的組成分布を有する SiGe 多結晶を基板に用いて、リンガラスからの熱拡散による n 型反転層の形成、反

射防止膜の形成、および電極形成をおこない太陽電池を製作し特性を評価した。なお、光閉じ込めのための表面テクスチャーは形成していない。

図10に各太陽電池特性の平均 Ge 組成依存性を示す。変換効率の組成依存性のグラフより、平均 Ge 組成が 5 mol% のところでピークが見られる。これは、Ge 組成が 5 mol% までは、変換効率に対する電流密度の増加の影響が、電圧の低下に対する影響に比べて相対的に上回ったことによる。少数キャリアの拡散長が十分大きい理想的な状況で、単一の半導体 pn 接合からなる太陽電池においては、最適なバンドギャップ値は、約 1.4 eV とされており、Ge 導入による変換効率の上昇は起こりえない。しかしながら、少数キャリアの拡散長が低下するに従い、Si において吸収可能な潜在的に光電流に寄与する成分におけるロスが増加するため、Ge 導入による吸収係数の増加に、光散乱による光路長の増加効果も重畳し、電流密度の相対的な増加率は上昇すると考えられる。一方、少数キャリア拡散長が、Si と SiGe で同等であれば、電圧の低下率は、真性キャリア密度 (バンドギャップ) が最も支配することとなり、Ge 導入による

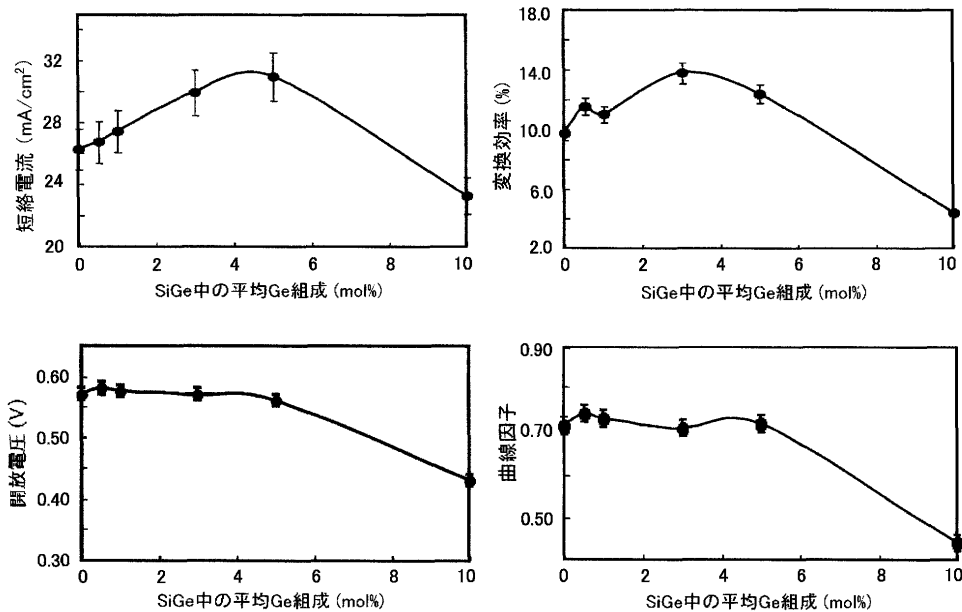


図10 ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の太陽電池特性.

電圧の相対的な低下率は、拡散長の絶対値には強く依存しない。このような状況から、Ge 導入により、Si バルク多結晶太陽電池に対して、変換効率が上昇する組成領域が発現したものと思われる。平均 Ge 組成が 10 mol% になると、図 9 に示した TEM 写真からもわかるように、結晶中に転位が多数導入されたため、拡散長の極端な低下がおり、Si と SiGe における拡散長が同等という条件が満たされなくなり、特性が低下したものと考えられる。

4. おわりに

本稿では、その場観察装置を用いて Si の融液成長過程を観察した結果、およびミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe の結晶組織と太陽電池特性について紹介した。その場観察装置は、結晶方位や粒界性格を制御した太陽電池用バルク多結晶 Si のキャスト成長法を確立するための知見を得ることを目的に開発したものである。実際に、本装置を用いた実験により、その手がかりとなる貴重な情報が得られている。また、本稿でも一部紹介したが、成長方位による特異な成長様式や結晶粒界の形成機構など直接観察しなければ知りえない興味深い現象を観察することができた。バルク多結晶 Si の高品質化は太陽電池の一般的な普及のためにも最重要な課題であり、今後も尽力したい。キャスト法を利用できる新しい概念の材料である、ミクロ分散的組成分布を有するバルク多結晶 SiGe を用いた太陽電池の特性が、多結晶 Si 太陽電池を上回ることが証明された。Ge の高い原料コストが問題となるが、数%程度の少量添加で効率が向上できれば、実用的にも有用であると考えられる。Ge を添加した場合に多結晶の優先成長方位が変化するメカニズムなど、物理的にも興味深い材料である。

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金および NEDO の援助を受けて行われた。また、本学大学院の大日方善一君（現日産自動車株式会社）および本学金属材料研究所の岸本陸義氏の協力に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) C. P. Khattak and F. Schmid: Proc. ISCGT-2 (2000) 690.
- 2) 加藤嘉英, 花澤和浩, 馬場裕幸, 中村尚道, 湯下憲吉, 阪口泰彦, 日和佐章一, 荒谷復夫: 鉄と鋼, **86** (2000) 717.
- 3) B. Sopori: J. Electron. Mater., **31** (2002) 972.
- 4) S. Nara, T. Sekiguchi and J. Chen: European Physical Journal-Applied Physics, **27** (2004) 389.
- 5) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sasaki and K. Nakajima: J. Crystal Growth, **262** (2004) 124.
- 6) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sasaki and K. Nakajima: J. Crystal Growth, **266** (2004) 441.
- 7) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sasaki and T. Shishido: J. Solar Energy Materials & Solar Cells, **72** (2002) 93.
- 8) K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, Y. Murakami, T. Ujihara, G. Sasaki and T. Shishido: J. Solar Energy Materials & Solar Cells, **73** (2002) 305.
- 9) N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sasaki, Y. Murakami, K. Nakajima and H. Yaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 37.
- 10) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sasaki, Y. Murakami and K. Nakajima: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 4462.
- 11) N. Usami, T. Takahashi, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sasaki, Y. Murakami and K. Nakajima: J. Appl. Phys., **92** (2002) 7098.
- 12) N. Usami, T. Ichitsubo, T. Ujihara, T. Takahashi, K. Fujiwara, G. Sasaki and K. Nakajima: J. Appl. Phys., **94** (2003) 916.
- 13) N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sasaki and K. Nakajima: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 250.
- 14) W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami, T. Ujihara, K. Nakajima and

- R. Shimokawa: *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 1238.
- 15) N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan and K. Nakajima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 857.
- 16) K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido and K. Nakajima: *J. Crystal Growth*, **275** (2005) 467.
- 17) 中嶋一雄, 藤原航三, 宇佐美德隆, 藩伍根, 佐崎元, 宇治原徹, 宍戸統悦: *日本結晶成長学会誌*, **31** (2004) 29.
- 18) T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 687.
- 19) T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi: *Matall. Mater. Trans.*, A **30A** (1999) 1333.
- 20) T. Aoyama and K. Kuribayashi: *Acta Mater.*, **48** (2000) 3739.
- 21) A. B. Limanov and E. I. Givargizov: *Mater. Lett.*, **2** (1983) 93.
- 22) J. S. Im, H. Tomita and C. V. Thompson: *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 685.
- 23) H. A. Atwater, C. V. Thompson and H. I. Smith: *J. Mater. Res.*, **3** (1988) 1232.
- 24) H. Nishiazawa, F. Hori and R. Oshima: *J. Crystal Growth*, **236** (2002) 51.
- 25) K. Fujiwara, K. Sawada, N. Usami and K. Nakajima: (unpublished).
- 26) Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara and K. Nakajima: *J. Crystal Growth*, **276** (2005) 393.
- 27) 宮原広郁, 奈良正功, 奥川誠之, 大城桂作: *日本金属学会誌*, **68** (2004) 919.

(2005年6月29日受理)

Review

In-situ Observation of Melt Growth Behaviors of Polycrystalline Si and Evaluation of Structural and Solar Cell Properties of Bulk Polycrystalline SiGe

Kozo Fujiwara, Noritaka Usami, Wugen Pan, Toru Ujihara, Akiko Nomura, Yoshitaro Nose, Toetsu Shishido and Kazuo Nakajima

Polycrystalline bulk Si materials are the most important materials for solar cells now and in future. High quality polycrystalline materials controlled crystallographic orientation and grain boundary character is demanded for realizing highly energy conversion efficiency of solar cells. In this paper, we introduce the experimental results of in-situ observation of crystal growth behavior from silicon melt. Structural and solar cell properties of polycrystalline SiGe with microscopic compositional distribution are also introduced.

Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan
E-mail: kozo@imr.tohoku.ac.jp