

氏名・(本籍)	くつ かけ けんたろう 沓 掛 健太郎
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2311号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	結晶成長過程におけるバルク多結晶シリコンの組織変化メカニズム解明と結晶特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 寺内正己 教授 米永一郎, 平山祥郎, 中島一雄 助教授 連川貞弘

論文目次

第1章 序論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 1. 1 バルク多結晶組織の制御による太陽電池変換効率の向上	2
1. 1. 2 複合種結晶を利用したモデル結晶成長	4
1. 1. 3 X線回折法による多結晶組織評価	5
1. 2 本研究の目的	6
1. 3 本論文の構成	7
第2章 バルク多結晶組織とバルク多結晶Si太陽電池	8
2. 1 多結晶組織の幾何学	8
2. 1. 1 粒界の幾何学的表記	8
2. 1. 2 傾角粒界とねじり粒界	9
2. 1. 3 亜粒界の転位構造	10
2. 1. 4 対応格子理論	11
2. 2 結晶系Si太陽電池の原理	18
2. 3 理想的な多結晶組織実現による効率向上・発電コスト低減効果の見積り	20
第3章 実験手法	22
3. 1 結晶成長法	22
3. 1. 1 種結晶作製	22
3. 1. 2 結晶成長	23
3. 2 結晶評価法	26
3. 2. 1 TEMの原理と装置	26
3. 2. 2 SEM-EBSP法の原理と装置	28

3. 2. 3	MBIC法の原理と装置	29
3. 2. 4	SPV法の原理と装置	32
第4章	X線回折法を用いた多結晶組織解析手法の確立	35
4. 1	はじめに	35
4. 2	X線回折法の原理と装置	36
4. 2. 1	X線回折装置	36
4. 2. 2	X線回折の原理	37
4. 3	多結晶組織の解析	38
4. 3. 1	粒界構造解析	38
4. 3. 2	結晶方位分布解析	39
4. 4	X線回折法を用いた多結晶組織解析のまとめ 有用性と課題	40
第5章	結晶成長過程における粒界構造変化機構・亜粒界発生機構の解明	42
5. 1	はじめに	42
5. 2	結晶成長過程における<110>傾角・<100>傾角粒界の構造変化	44
5. 2. 1	試料構造	44
5. 2. 2	結晶成長過程での粒界構造変化・亜粒界発生	44
5. 2. 3	亜粒界発生のせん断応力依存性	49
5. 2. 4	太陽電池用バルク多結晶Si成長への指針 ー亜粒界を抑制するためにはー	66
5. 2. 5	結晶成長過程における<100>・<110>傾角粒界の粒界構造変化のまとめ	67
5. 3	結晶成長過程における対応粒界の構造変化	68
5. 3. 1	試料構造	68
5. 3. 2	FZ成長(310)Σ5粒界の構造変化	69
5. 3. 3	FZ成長(111)Σ3粒界の構造変化	79
5. 3. 4	対応粒界からのずれ角が粒界構造変化・亜粒界発生に与える影響	83
5. 3. 5	対応粒界からの亜粒界発生メカニズム	86
5. 3. 6	結晶成長過程における対応粒界の構造変化のまとめ	89
第6章	多結晶組織と結晶特性との相関解明	90
6. 1	はじめに	90
6. 2	(310)Σ5粒界の粒界構造と電気的特性の相関解明	90
6. 2. 1	試料構造	90
6. 2. 2	実効少数キャリア拡散長分布	91
6. 2. 3	粒界構造と粒界キャリア再結合速度の関係	94
6. 2. 4	(310)Σ5粒界の粒界構造と電気的特性のまとめ	99
6. 3	亜粒界と巨視的結晶特性との相関解明	100
6. 3. 1	評価試料	100
6. 3. 2	X線回折法を用いた亜粒界分布評価	101
6. 3. 3	亜粒界分布と少数キャリア拡散長分布の相関	102
6. 3. 4	亜粒界と巨視的結晶特性との相関解明のまとめ	105
第7章	結論	106
参考文献		110
謝辞		114

- A1 バンドギャップ内準位を介したキャリア再結合 116
A2 太陽電池の動作原理 118
A3 ビーム誘起電流法による粒界のキャリア再結合速度の評価 123
研究論文と国際学会発表リスト 129

論文内容要旨

Siバルク多結晶を用いた太陽電池は、最も主要な太陽電池としての地位を築いてきた。今後、自然エネルギーとして更に広く普及させるためには、変換効率向上と結晶成長の歩留まり改善を可能にする原理・技術の開発が必須である。このために、結晶品質の向上が、主に高純度化の観点で研究されてきた。本研究では、新しい切り口として、Siバルク多結晶の結晶組織（結晶方位・結晶粒界・亜粒界・欠陥）の制御という概念で、結晶の高品質化を研究した。

Siバルク多結晶の性質は、構成要素である結晶粒や粒界の微視的な幾何学的配置に強く依存する。この特徴を生かし、バルク多結晶組織を、太陽電池としての潜在性を効果的に引き出すように制御することが可能となれば、変換効率の改善に極めて有効であると考えられる。例えば、結晶粒界を電気的不活性な構造にし、結晶粒内の欠陥密度を低く制御することができれば、(1)粒界でのキャリア再結合の抑制、(2)結晶粒内の少数キャリア拡散長の向上—など変換効率の改善に直結するさまざまな恩恵が期待できる。そのためには、バルク多結晶組織の制御技術の確立に向けて、物理的な視点に基づき、結晶成長過程でバルク多結晶組織が形成されるメカニズムを解明し、多結晶組織が結晶特性に与える影響を明確にする必要がある。

そこで本研究では、Siバルク多結晶を用いた太陽電池の高効率化に対し、結晶成長および結晶組織の観点から指導原理を与えることを目的とし、①X線回折法を用いた多結晶組織解析手法の確立、②結晶成長過程における粒界構造変化機構・亜粒界発生機構の解明、③多結晶組織と結晶特性の相関解明を課題に設定した。

上記課題を達成するためには、多結晶組織を任意に変化させたSiバルク多結晶の成長・解析・評価が必須である。そこで本研究では、複合種結晶を用いて多結晶組織を制御することを着想した。複合種結晶の結晶方位・粒界構造・粒サイズを系統的に変化させたモデル結晶成長を行うことで、通常の成長法では困難である、粒界構造変化や亜粒界発生の観察・組織依存性の解明を可能とした。

本研究で対象とするSiバルク多結晶組織の評価には、X線回折法など0.01度以下の角度分解能を有する測定手法が不可欠である。そこで本研究では、複合種結晶によって多結晶組織が制御された結晶の特長を生かして、空間分解X線回折法を多結晶組織の解析に適用することを試みた。X線回折法を多結晶組織の解析に用いたのは本研究が初めてである。ここでは、粒界構造（結晶粒間の相対方位関係、対応方位関係からのずれ角）、結晶粒内の微小な方位揺らぎの分布、微小な結晶方位の境界（亜粒界）の分布と角度差—の詳細な評価方法を提案し、いずれもが評価可能であること立証した。さらに、この手法の応用性・課題を明らかにした。

次に、結晶成長過程での粒界構造変化・亜粒界発生機構を明らかにするため、種結晶の粒界構造を系統的に変化させた結晶について、成長に伴う傾角粒界と対応粒界の粒界構造変化・亜粒界発生を、X線回折法、SEM-EBSP法、TEM観察、エッチピット観察により多角的に評価した。さらに考察として、傾角粒界については、結晶成長時にかかる2次元応力をパラメータとして、結晶の異方性を考慮した有限要素応力計算を行い、すべり面にかかるせん断応力と亜粒界発生とを比較することで、対応粒界については、

粒界構造変化での粒界（転位）エネルギーの変化を見積もることで、それぞれの粒界構造変化・亜粒界発生機構の解明を試みた。その結果、まず、成長方向が<110>の<110>傾角粒界は成長に伴い粒界構造を変化させ、粒界周囲に亜粒界を発生させることがわかった。この亜粒界発生と、成長方向に垂直な面内の等方的な圧縮歪みを仮定した際のすべり面上せん断応力の計算結果には、明確な相関が確認できた。詳しくは、亜粒界発生が顕著に見られた粒界構造では、せん断応力が大きな値を示し、また、発生した亜粒界による結晶方位変形方向が、せん断応力方向から予測されるものと一致していた。一方、成長方向を<100>もしくは<111>とした場合には、等方的な圧縮歪みが存在する場合においても、すべり面上のせん断応力は極めて小さいことが計算により示された。実際に、成長方向が<100>の<100>傾角粒界の成長では、亜粒界発生がほとんど観察されなかった。以上のことから、傾角粒界からの亜粒界発生には、等方的な圧縮歪みに起因するすべり面上のせん断応力が大きく影響し、さらに、すべり面上のせん断応力は粒界構造に依存することがわかった。このことは、亜粒界発生を抑制するためには、歪み抑制と組織制御が必要であることを示唆している。一方、対応粒界に近い粒界では、傾角粒界とは異なる粒界構造変化が観察された。ずれ角を有する対応粒界（ $\{310\} \Sigma 5$ 、 $\{111\} \Sigma 3$ ）は、成長に伴いずれ角を減少させ、粒界周囲に亜粒界を形成する、また微視的にはこの粒界構造変化が、粒界転位の合成とバルク転位の形成であることがわかった。さらに粒界（転位）エネルギー変化の見積もりからは、 $\Sigma 5$ 粒界の構造変化には大きなせん断応力が必要な一方、 $\Sigma 3$ 粒界では必要ないことが示された。

以上のことから、結晶成長過程での結晶粒界からの亜粒界発生は、粒界構造と密接に関連しており、メカニズムには次の2つがあることがわかった。①傾角粒界からの亜粒界発生：2次元等方的圧縮応力に起因したせん断応力により、粒界から転位が発生し、亜粒界を形成する。②対応粒界の構造変化：対応方位関係からのずれ角を減少させ、粒界周囲に転位を放出し、亜粒界を形成する。

次に、粒界構造（対応粒界からのずれ角）が粒界の電気的特性に与える影響を明らかにするため、MBIC法を用いた粒界キャリア再結合速度の評価を、これまで電気的特性が明らかにされていない $\{310\} \Sigma 5$ 粒界に対して行った。その結果、ずれ角が小さい範囲において、粒界キャリア再結合速度は粒界転位密度に比例することがわかった。また、粒界転位密度0、すなわち、ずれのない $\{310\} \Sigma 5$ 粒界のキャリア再結合速度は極めて小さいと見積もられた。このことから、 $\{310\} \Sigma 5$ 粒界は電気的に不活性であり、粒界転位が対応粒界の電気的特性の支配因子であることが明らかにされた。

次に、亜粒界が結晶特性に与える影響を明らかにするため、X線回折法を用いた亜粒界密度分布評価とSPV法による少数キャリア拡散長分布評価を行った。その結果、亜粒界密度が高い領域で少数キャリア拡散長の低下が観察された。つまり、亜粒界は太陽電池特性を低下させる因子となることがわかった。

既存のTEMやMBICなどの結晶評価法に加え、本研究で新たに提案した、複合種結晶を用いたモデル結晶成長とX線回折法による正確な結晶方位解析とを組み合わせることで、次のことを明らかにした。(1)結晶成長過程での粒界構造変化・亜粒界発生の制御因子は、「歪み」と「対応方位関係からのずれ角」とである。(2)対応粒界の電気的特性の支配因子は粒界転位密度である。(3)巨視的な電気的特性は亜粒界密度に強く影響される。

以上の新規知見は、Siバルク多結晶太陽電池の理想的な多結晶組織とそれを実現するための結晶成長技術に、重要な示唆を与えた。

論文審査の結果の要旨

沓掛健太郎君提出の論文は、バルク多結晶シリコンを用いた太陽電池の高効率化に対し、結晶成長および結晶組織の観点からの指導原理を与えることを目的とし、目的達成のための3つの課題—(1)X線回折法を用いた多結晶組織解析手法の確立、(2)結晶成長過程における粒界構造変化機構・亜粒界発生機構の解明、(3)多結晶組織と結晶特性の相関解明—に対する実験・考察で構成されている。

これらの課題解決にあたり、粒界構造を系統的に変化させた複合種結晶を用いて成長したモデル結晶を用いることを考案した。

X線回折法を用いた多結晶組織解析手法の確立では、複合種結晶により理想化・単純化された組織の特徴を生かし、多結晶組織の解析に角度分解能の高いX線回折法が適用可能であることを実証した。粒界構造、結晶方位の微小揺らぎ、亜粒界の構造と分布を解析するための評価方法が提示され、その応用性と課題を示した。

結晶成長過程における粒界構造変化機構・亜粒界発生機構の解明では、多角的な評価により、成長過程において粒界構造が変化し、亜粒界が形成されることを見いだすとともに、傾角粒界と対応粒界とでは、異なる機構によることを明らかにした。傾角粒界では、有限要素法を用いた応力分布解析により、圧縮歪みに起因したすべり面上のせん断応力が、亜粒界発生の支配的因子であることを実証した。対応粒界では、粒界転位の合成による結晶転位の形成により、精密な対応方位関係からのずれ角を減少させる方向に構造変化することを見いだした。

多結晶組織と結晶特性の相関解明では、特性が不明であった $\Sigma 5$ 粒界を実現し、対応方位関係からのずれ角をパラメータとした解析により、 $\Sigma 5$ 粒界が電気的に不活性であることを初めて示した。また、亜粒界表面でのキャリア再結合が活性化粒界と同程度であることを明らかにした。

以上の研究は、複合種結晶を用いたモデル結晶を用いるという独自の着想に基づき、バルク多結晶シリコンの成長に関する多角的な組織解析・特性評価とその理論的考察をも含んだ系統的な研究となっている。また、成果を結晶成長物理学・材料科学の観点から整理し、太陽電池高効率化に対する重要な指針を提示している。以上の内容は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、沓掛健太郎提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。