

一方向性凝固法による太陽電池用多結晶シリコンの 酸素の混入経路の解明

松尾, 整
九州大学大学院工学府

中野, 智
九州大学応用力学研究所

新船, 幸二
兵庫県立大学

大下, 祥雄
豊田工業大学

他

<https://doi.org/10.15017/14195>

出版情報 : 九州大学応用力学研究所所報. 135, pp.119-124, 2008-09. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

一方向性凝固法による太陽電池用多結晶シリコンの酸素の混入経路の解明

松尾 整^{*1} 中野 智^{*2} 新船 幸二^{*3,4} 大下 祥雄^{*3} 山口 真史^{*3} 柿本 浩一^{*1,2}

(2008年7月29日受理)

Analysis of oxygen incorporation process in multicrystalline silicon for solar cell during unidirectional solidification process

Hitoshi MATSUO, Satoshi NAKANO, Koji ARAFUNE, Yoshio OHSHTA,
Masafumi YAMAGUCHI, Koichi KAKIMOTO

E-mail of corresponding author: matsuo@riam.kyushu-u.ac.jp

Abstract

We studied the mechanism of oxygen transfer from a quartz crucible to a multicrystalline silicon during unidirectional solidification process. We investigated the boundary layer thickness of oxygen concentration near a crucible wall region using FTIR measurement. The results suggest that oxygen concentration was increased near a crucible wall, and the boundary layer thickness of oxygen concentration was estimated from 3 to 5 mm. The estimated value of boundary layer thickness of oxygen concentrations is similar to with that estimated by theoretical and numerical calculation. These results suggest that the oxygen was dissolved from a crucible wall through the liner made of Si_3N_4 to the melt during growth process.

Key words : *Multicrystalline silicon, Solar cells, Oxygen*

1. 緒言

近年、エネルギーに関する問題は、深刻なものとなっている。特に、人類の主要なエネルギー源の一つである化石燃料は、枯渇することが危惧されている。このため化石燃料に代わる新たなエネルギー開発が望まれている。太陽電池は、二酸化炭素を排出せず、太陽光をエネルギー源としているため、クリーンでかつ半永久的なエネルギーである。このため、太陽電池の市場は、近年、急速な発展を遂げている¹⁾。この太陽電池の中でも、多結晶シリコン太陽電池は、低コストで作成できることから、現在の太陽電池材料の主流となっている。この多結晶シリコン太陽電池の変換効率低下の1つの原因が、シリコン内に存在する不純物である。シリコンインゴット中に含まれる酸素は、不純物のなかでも原料中に多く含まれる元素である²⁾。シリコンインゴット中の酸素は、

基板の強度を高める特徴を持っている。しかし、酸素は、酸素析出³⁾や、転位、積層欠陥を発生させる⁴⁾。中でも、B-O ペアリーの形成は、もっとも深刻な問題である⁵⁾。シリコンインゴット中に添加されたBは、照射によって、インゴット中の酸素と結合し、B-O ペアリーを形成する。この複合欠陥が、キャリアの再結合中心となって、太陽電池の変換効率低下の大きな原因となっている。酸素濃度と照射による変換効率との関係は、斎藤氏らによって報告されており、酸素濃度を $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下に減少させることができれば、光劣化の発生は生じないと報告されている⁶⁾。すなわちシリコンインゴット中の酸素を制御することは、変換効率を左右する重要な要因の一つとなる。

Fig. 1 に示す単結晶育成方法の一つであるチョクラルスキー法では、酸素は石英坩堝がシリコン融液に溶出することによって混入することが報告されている⁶⁾。しかし、多結晶シリコンの育成方法である一方向性凝固法における酸素混入過程は、いまだ明白ではない。これは、酸素の供給源となる石英坩堝と融液の間に、 Si_3N_4 の離型剤が存在するためである。(Fig. 2 参照)

*1 九州大学大学院工学府
*2 九州大学応用力学研究所
*3 豊田工業大学
*4 兵庫県立大学

平田らは、チヨクラスキー法において、酸素による濃度境界層が、坩堝壁付近に形成されることを報告している⁷⁾。この報告によると、濃度境界層内では酸素濃度が、急激に増加する。これは、酸素が石英坩堝から溶出することによって混入するためである。我々は、坩堝壁付近の酸素濃度を測定し、解析することで、この濃度境界層の厚さを見積もり、これによって濃度境界層の存在を確認する。本研究ではシリコンインゴット中に含まれる酸素の濃度分布を、顕微赤外分光分析装置 (FTIR) を用いて測定し、一方向性凝固法における酸素の混入過程を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 インゴット

酸素濃度の測定には、一方向性凝固炉を用いて育成した多結晶シリコンを用いた⁸⁾。Fig. 3 に、我々が用いた一方向性凝固炉の概略図を示す。原料には、off グレードの多結晶シリコンを用い、離型剤として Si_3N_4 を塗布した、直径が 10 cm の円筒形の石英坩堝を用いて、融解した後に成長をお

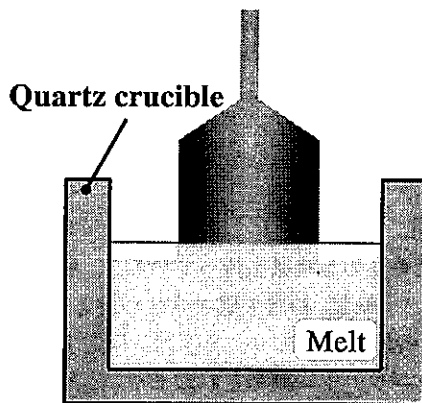


Fig. 1 Configuration of Czochralski in the crucible.

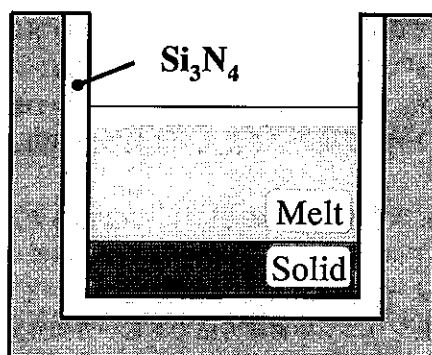


Fig. 2 Configuration of unidirectional solidification method in the crucible.

こなった。不純物としては、B を 10^{16} cm^{-3} 程度添加した。測定に用いたインゴットは、加熱ヒーターの移動により凝固させることで得られる。ヒーターの移動速度は、15 mm/hour に設定した。坩堝の回転数は、1 rpm の等速回転条件に設定して成長を行った。また、炭素の混入の原因となる SiO や CO などのガス⁹⁾を育成炉内から効率よく排気するため、成長中において上部から坩堝中央部にアルゴンガスを流す条件下で実験をおこなった。ガス流量は 0.8 l/min とし、結晶成長中の炉内圧力は 0.5 atm と設定した。

酸素濃度測定の前処理として、成長させたインゴットを成長方向にスライスして、ウェハーを作成した。さらに、これを研磨およびエッチングし、平坦化と研磨による応力除去を行った。ウェハーのエッチングに関しては、 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:13$ のフッ硝酸溶液を用いて 10 分間行った。次に、マルトー社製のドクターラップを用いて、ウェハーの研磨を行った。ウェハーは $3 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリー、最後に $0.1 \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いて鏡面にした。再び、 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:13$ のフッ硝酸溶液を用いて 3 分間、エッチングを行った。

2.2 FTIR による酸素濃度の測定

ウェハー内の酸素濃度測定には、フーリエ変換赤外スペクトル法を用いた。測定装置には、日本分光社製 MFT-2000 の顕微赤外分光分析装置 (Fourier Transform Infrared spectrometer: FTIR) を用いた。照射した赤外光の形状は、ウェハー上で $50 \mu\text{m}$ の正方形と設定した。FTIR 測定は、空气中、室温 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) にて行った。波数分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は 182 回に設定した。

酸素濃度を、格子間酸素に起因した 1106 cm^{-1} のピーク強度より測定した¹⁰⁾。多結晶シリコン中の酸素濃度測定に

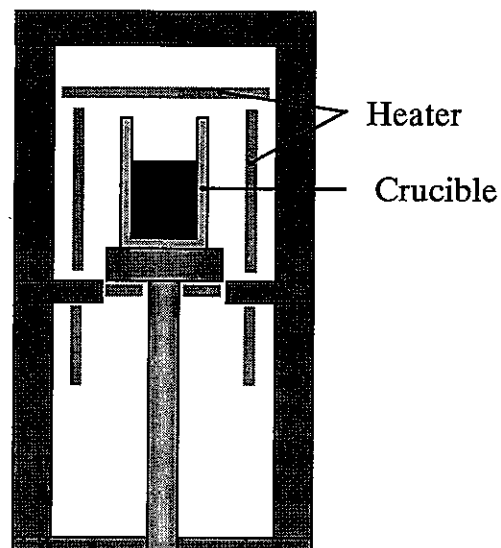


Fig. 3 Schematic of unidirectional solidification furnace.

関しては、酸素濃度がすでに明らかな高純度 CZ ウェハー
($= 7 \times 10^{17}$ atoms/cm³)を用いて求めた。

2.3 坩堝壁付近の濃度境界層の測定

酸素の濃度境界層は以下の方法によって見積った。(Fig. 4 参照)

- I. 坩堝付近において酸素濃度を測定する。
- II. 得られた坩堝壁付近の最大酸素濃度 C_{MAX} から、 $1/e$ 倍の濃度 C_0 を求める。
- II. 酸素濃度を対数軸で整理する。
- III. 最大酸素濃度からの外挿と、 C_0 の交わる点を A とする。
- IV. A 点から坩堝壁までの距離を濃度境界層の厚さとする。

この方法は、指数関数で減衰するような現象を解析する場合に多く用いられる方法である¹¹⁾。

酸素が、Fig. 5 に示すように坩堝から混入する場合、坩堝付近にはフラックスが存在するので、半径方向に濃度勾配が生じることが予想される。一方、Fig. 6 に示すように酸素が坩堝から混入しない場合、フラックスが存在しないため濃度勾配は存在しないと考えられる。

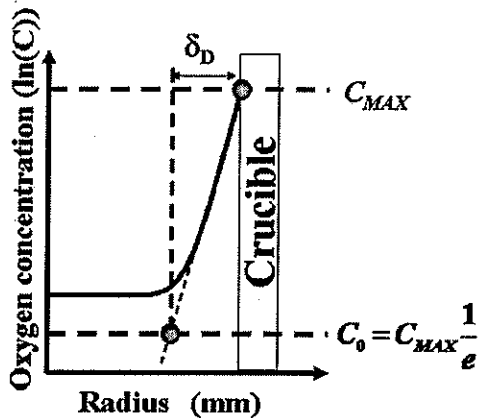


Fig. 4 Method for estimating boundary layer thickness of oxygen concentration in the radial direction.

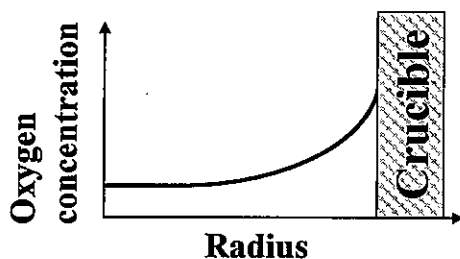


Fig. 5 Oxygen concentration distribution in the case of dissolution from crucible wall.

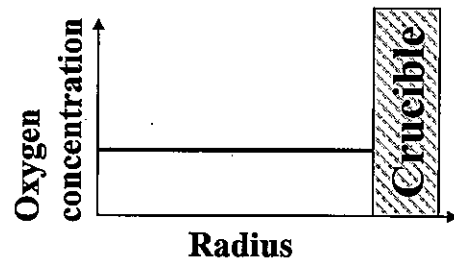


Fig. 6 Oxygen concentration distribution in the case of no oxygen dissolution from crucible wall.

3. 実験および計算結果

3.1 FTIR による酸素濃度の測定

Fig. 7 に測定に用いた多結晶シリコンインゴットの光学写真を示す。Fig. 7 の左側はインゴットの中心、右側は坩堝側である。破線で示した部分が、FTIR により酸素濃度測定を行った部分である。Fig. 8 に FTIR 測定によって得られた酸素濃度分布を示す。酸素濃度は、インゴット下部では高濃度を示し、インゴット上部では低濃度を示していることがわかる。

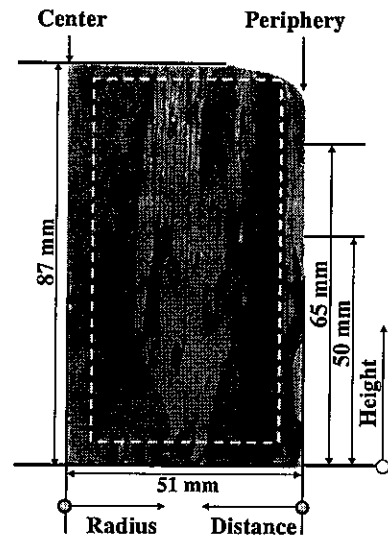


Fig. 7 Photograph of the vertically sliced multicrystalline silicon

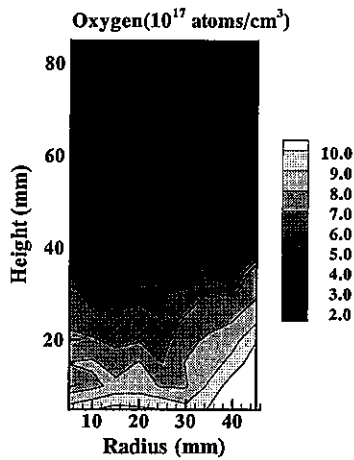


Fig. 8 Distribution of oxygen concentration obtained by FTIR.

Fig. 9 に、実験によって得られた酸素濃度と、正規凝固の式¹²⁾を用いた場合の酸素濃度分布との比較を行った図を示す。凝固率 0 は、坩堝下部を示し、凝固率 1 は、坩堝上部を示す。偏析係数は、0.85 である^{6, 13)}。実験結果より、酸素濃度分布は、正規凝固の式に従わないことがわかった。正規凝固の式によって得られた酸素濃度は、インゴット下部において低濃度を示し、インゴット上部において高濃度を示した。これは、正規凝固の式では質量保存の法則が成立すること、融液内の濃度は均一に混合されていることが仮定されているためである。すなわち、これらの仮定が成立していないために、正規凝固の式を用いて酸素濃度分布を推算することができないことがわかる。酸素は融液表面から蒸発することが、チョクラスキー法において知られている⁵⁾。一方向性凝固法においても、同様に融液表面からの蒸発が生じるものと考えられる。すなわち、酸素は、正規凝固の式の仮定が成立していないことから、蒸発、混入、偏析を考慮しなくてはならない系であることが考えられる。

そこで次に坩堝壁付近の酸素濃度を測定した。坩堝下部から 50, 55, 60, 65 mm の部分を測定した。Fig. 10 に、坩

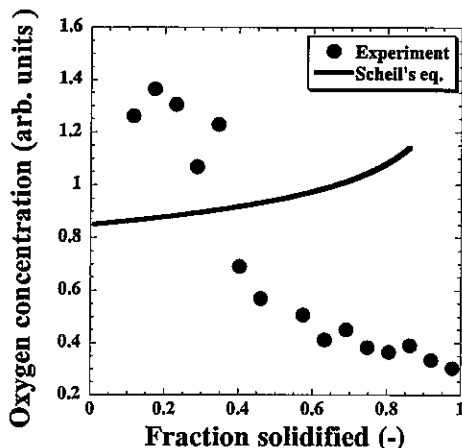


Fig. 9 Oxygen concentration as a function of fraction solidified in the ingot measured by FTIR and estimated by Scheil's equation.

堝付近での酸素濃度測定結果を示す。横軸は、半径方向の位置、縦軸は、酸素濃度を示している。坩堝壁は半径が 51mm の位置である。この結果より、坩堝壁付近において急激な酸素濃度の増加が観測された。この結果を用いて、濃度境界層の厚さを求めた結果を Fig. 11 に示す。横軸は、坩堝下部からの FTIR による酸素濃度の測定位置であり、縦軸が、濃度境界の厚さである。この結果より、濃度境界層の厚さは 3~5mm 程度であることがわかった。

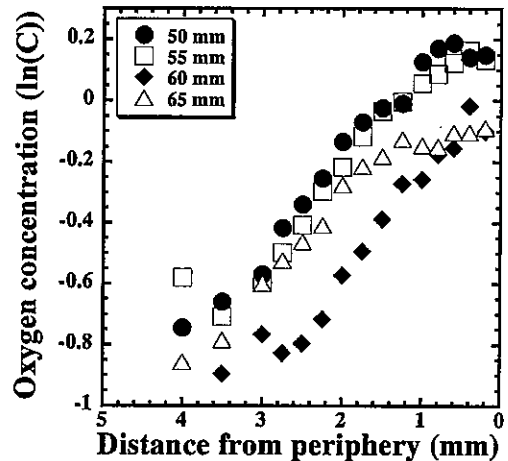


Fig. 10 Relationship between oxygen concentration and radial direction near a crucible wall. Abscissa shows the distance from crucible wall and while ordinate shows the oxygen concentration in logarithmic scale at height from the bottom of the ingot.

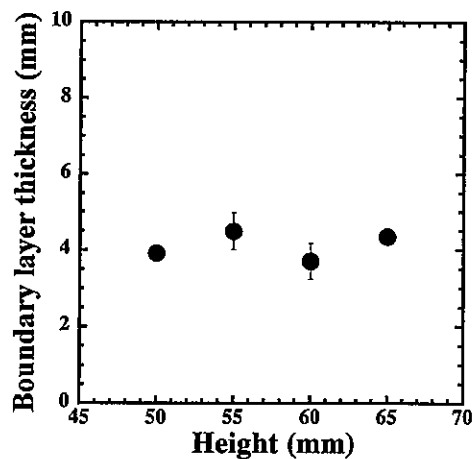


Fig. 11 Boundary layer thickness by using experimental results obtained by FTIR measurement. The horizontal axis is height from bottom of ingot and the vertical axis is boundary layer thickness.

3.3 濃度境界層の厚さの検証

実験結果の検証を行うため、理論計算および数値計算によって濃度境界層の厚さを見積もった。

濃度境界層の厚さ δ_D は式(1)で表される¹⁴⁾。

$$\delta_D = 5 \sqrt{\frac{v \cdot x}{V_\infty} \left(\frac{D}{v} \right)^n}, \quad (1)$$

式(1)中において、 v は動粘度[m²/s]、 h は融液高さ[m]、 V_∞ は流速[m/s]、 D は拡散係数[m²/s]、 n は1/2~1/3の数である。それぞれの値に、 $v=2.7 \times 10^{-7}$ m²/s、 $h=5.0 \times 10^{-2}$ m、 $D=1.0 \times 10^{-8}$ m²/sを用いた。流速は一方方向性凝固の場合、 $V_\infty=0.002$ m/s¹⁵⁾であることが、グローバル数値計算モデル

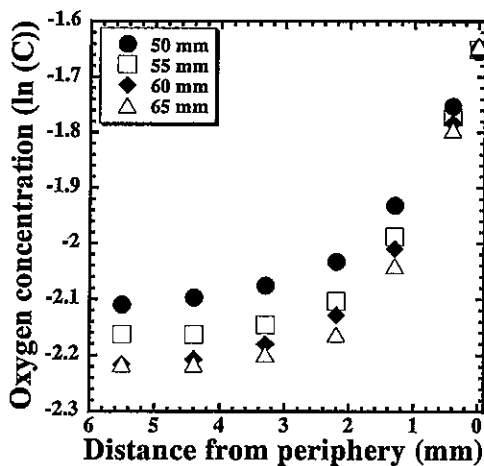


Fig. 12 The results of calculation of oxygen distribution near the crucible. Abscissa and ordinate show radius of the ingot and oxygen concentration in logarithmic scale, respectively.

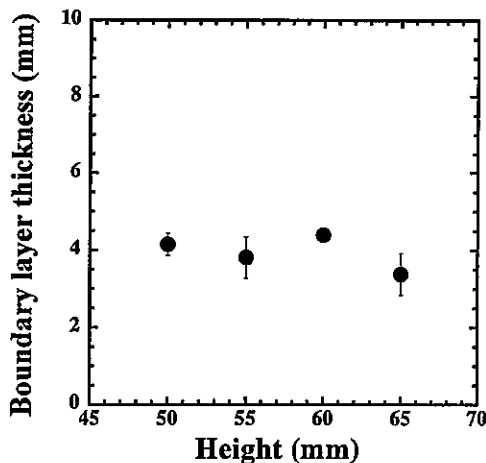


Fig. 13 Boundary layer thickness estimated by numerical calculation. The horizontal axis is height from bottom of ingot and the vertical axis is boundary layer thickness.

¹⁶⁾によって計算された計算結果により、報告されている。チョコラルスキー法の場合の流速も同様の計算手法により、 $V_\infty=0.02$ m/s¹⁷⁾と報告されている。境界層の厚さは、一方方向性凝固の場合は、 $\delta_D=2.2 \sim 4.3$ mm であり、チョコラルスキー法の場合は、 $\delta_D=0.8 \sim 1.4$ mm であった。

次に、本研究室にて開発されたグローバル数値計算コード¹⁶⁾を用いて酸素濃度分布を計算した。ここで用いたグローバルモデルは、坩堝内の融液対流による熱伝達や炉内を構成しているすべての構造物の熱伝達、輻射による熱伝達を含めて考慮したものである。炉内のガスの流れは、無視した。酸素の偏析係数は、0.85とした^{6, 13)}。酸素濃度の計算には、シリコン融液表面からの蒸発と坩堝からの酸素混入を考慮した。融液表面からの蒸発には、以下に示す式を用いた¹⁸⁾。

$$-D \cdot \frac{\partial c}{\partial n} = \varepsilon(T)c, \quad (2)$$

ここで D は酸素の拡散定数($D=5 \times 10^{-8}$ m²/s)、 c は酸素濃度、 $\varepsilon(T)$ は蒸発速度(Evaporation rate constant)¹⁸⁾であり、 $\varepsilon(T)$ には以下の式を用いた。

$$\varepsilon(T) = 5.9152 \times 10^7 \exp\left(\frac{-4.1559 \times 10^4}{T}\right) \text{ (m/s)} \quad (3)$$

Fig. 12に、数値計算によって得られた、坩堝付近の酸素濃度分布の計算結果を示す。横軸は、坩堝壁からの距離、縦軸は、酸素濃度を示している。坩堝壁付近での急速な酸素濃度増加が見られた。そこで、酸素濃度の変化より見積もる方法を用いて、濃度境界層の厚さを見積もった。Fig. 13は、濃度境界層の厚さの計算結果を示す。横軸は、坩堝下部から高さ、縦軸は、濃度境界層の厚さを示している。この結果より、濃度境界層の厚さは2~5mmであることがわかった。数値解析および理論解析によって得られた濃度境界層の厚さは、実験結果より得られた濃度境界層の厚さとほぼ同じ値を示した。

この結果より、一方方向性凝固法において酸素は、離型剤を通して坩堝から融液に混入することを実験的に示した。

4. まとめ

一方方向性凝固法による酸素混入過程の解析を行った。一方方向性凝固によって成長させたインゴットを用いて、坩堝壁付近の酸素濃度測定による濃度境界層の厚さを測定した。インゴットの坩堝壁付近の酸素濃度測定により、半径方向に急激な酸素濃度の増加を観測した。濃度境界層の厚さは4~5 mmであった。理論計算の結果は、濃度境界層の厚さが $\delta_D=2 \sim 5$ mmとなった。一方、数値計算と理論計算によって求めた濃度境界層の厚さを比較した結果から、濃度境界層の厚さは、ほぼ同程度の値を得た。坩堝壁付近での酸素の急激な増加は濃度境界層であると判断

した。濃度境界層での酸素濃度増加が確認されたことによって、酸素は坩堝から離型剤を通して融液に混入したことを明らかにした。

謝辞

本研究を行うにあたり、九州大学応用力学研究所の寒川義裕准教授には、様々な面でご助言、ご協力を賜りました。また、本研究で使用したグローバル数値計算モデルは、西安交通大学の劉立軍教授によって開発されました。お二人には紙面をもちまして、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein and P. Woditsch, *Mater. Sci. Eng., B* Vol.134 (2006) 257-262.
- 2) D. Sarti and R. Einhaus, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.72 (2002) 27-40.
- 3) H. J. Müller, L. Long, M. Werner and D. Yang, *Phys. Stat. Sol., a* Vol.171 (1999) 175-189.
- 4) V. V. Bolotov, M. D. Efremov, I. Babanskaya and K. Schmalz, *Mater. Sci. Eng., B* Vol.21 (1993) 49-54.
- 5) T. Saitoh, X. Wang, H. Hashigami, T. Abe, T. Igarashi, S. Glunz, S. Rein, W. Wettling, I. Yamasaki, H. Sawai, H. Ohtuka and T. Warabisako, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.65 (2001) 277-285.
- 6) K. Hoshikawa and X. Huang, *Mater. Sci. Eng., B* Vol.72 (2000) 73-79.
- 7) H. Hirata and K. Hoshikawa, *Jpn. Asso. Crystal Growth*, Vol.15 (1988) 207-216.
- 8) K. Arafune, E. Ohishi, H. Sai, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, *J. Crystal Growth*, Vol.308 (2007) 5-9.
- 9) D. E. Bornside, R. A. Brown, T. Fujiwara, H. Fujiwara and T. Kubo, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.142 (1995) 2790-2804.
- 10) H. J. Müller, C. Funke, A. Lawrenz, S. Riedle and M. Werner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol.72 (2002) 403-416.
- 11) H. Schlichting, and J. Kestin, *Boundary-Layer Theory*, McGRAW-HILL, NEW YORK (1968).
- 12) J. P. Garandet, J. J. Favier and D. Camel, *Handbook of crystal growth*, 2b (1994) 659.
- 13) K. Kakimoto and H. Ozoe, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.145 (1998) 1692-1695.
- 14) G. Müller, and A. Ostrogorsky, *Handbook of crystal growth*, 2b (1994) 780.
- 15) L. Liu, S. Nakano and K. Kakimoto, *J. Crystal Growth*, Vol.303 (2007) 165-169.
- 16) K. Kakimoto, L. Liu and S. Nakano, *Mater. Sci. Eng., B* Vol.134 (2006) 269-272.
- 17) L. Liu and K. Kakimoto, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.48 (2005) 4492-4497.
- 18) S. Togawa, X. Huang, K. Izunome, K. Terashima and S. Kimura, *J. Crystal Growth*, Vol.148 (1995) 70.