

## 太陽電池用多結晶シリコン育成時における融液内酸素濃度に対する坩堝回転数の影響の解析

中野, 智  
九州大学応用力学研究所技術室

<https://doi.org/10.15017/17827>

---

出版情報：九州大学応用力学研究所技術職員技術レポート. 10, pp.25-32, 2009-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

# 太陽電池用多結晶シリコン育成時における融液内酸素濃度に対する坩堝回転数の影響の解析

応用力学研究所技術室 中野 智

## 1. はじめに

年々深刻化するエネルギー資源問題の有力な解決策の一つとして、太陽光という無尽蔵のエネルギーを活用する太陽光発電が挙げられる。太陽光発電は、発電の際に地球温暖化の原因とされている二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を排出しないという、クリーンさも大きな特長である。このため、太陽電池市場は、近年急速な成長を遂げている。この太陽電池の中でも多結晶シリコン太陽電池は、安価で量産が容易であるために、現在の太陽電池材料の主流となっている。しかし、多結晶シリコンには多くの不純物が含まれている。中でも酸素は、原料中に多く含まれる不純物の1つであり、デバイス特性を劣化させる B-O pair [1] や、 $\text{SiO}_2$  [2] 発生の源となっている。これらの欠陥が、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要因となっている。このために、高効率な太陽電池の作成には、結晶中における酸素濃度の制御が必要である。結晶中の酸素は、結晶成長時に坩堝壁から融液に溶出し、融液中における濃度勾配による拡散と融液対流によって輸送され [3]、成長界面から結晶中へ取り込まれる。また、酸素の偏析係数は 0.85 [3, 4] と 1 に近い値であるために、融液中の酸素濃度は、結晶中に取り込まれる酸素濃度に影響を与えており、融液内の酸素濃度を制御することは重要である。この酸素の移動に影響を与える融液対流の制御には、坩堝回転数の変化が有効であること [5]、また、坩堝壁面からの酸素の溶出フラックスは、融液の流速に依存することが報告されている [6]。

そこで今回の試みでは、坩堝回転を用いて対流を変化させ、同時に坩堝壁面からの酸素の溶出フラックスを変化させることにより、坩堝回転が融液中の酸素濃度に与える影響について検討した。

## 2. 数値計算モデル

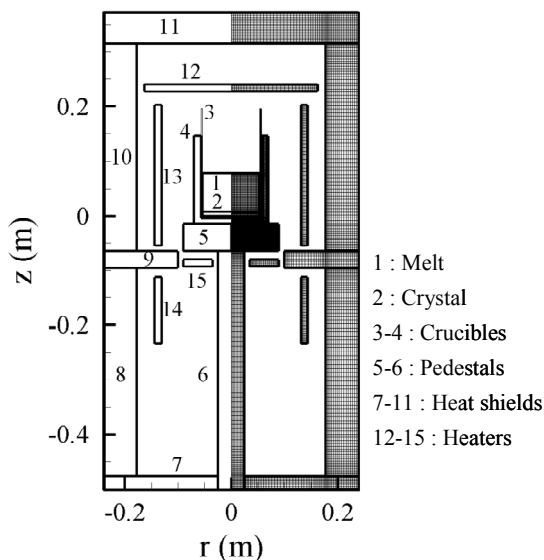


Fig. 1 炉内構成図

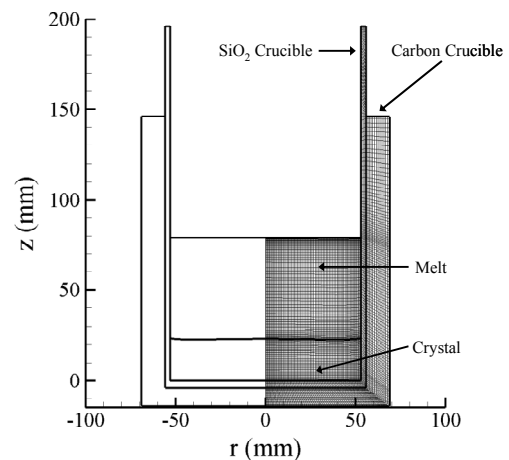


Fig. 2 坩堝内グリッド図

数値解析には、本研究室にて開発されたグローバル数値計算コード(PASIST) [7]を用いて、酸素濃度分布を計算した。一方向性凝固法に使用する、小型炉の構成図を Fig. 1 に示す。炉の形状は軸対称を仮定している。炉の構成は、Fig. 1 左側に示すように 15 のブロックにわけられており、Fig. 1 右側に示すように、それぞれグリッドで区切られている。Fig. 2 に、時間依存の数値計算を行い、固液界面が上昇している途中の、坩堝内融液及び結晶部分の計算格子を示す。計算をより正確に行うために、境界付近はグリッドをより細かく切ることが必要になってくる。この炉内の熱伝達のグローバルモデルは、坩堝内にある融液対流による熱伝達や、炉内を構成しているすべてのものの熱伝達、輻射による熱伝達を含めて考慮してある。また、炉内のガスの流れの効果は無視することとし、融液は非圧縮の状態下と仮定して考えている。

この条件下において、坩堝内の融液の熱の流れに対する連続の式、運動方程式、エネルギー方程式をそれぞれ以下に示す。

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[ \mu (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) \right] - \rho \bar{g} \beta_T (T - T_m), \quad (2)$$

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T), \quad (3)$$

$\vec{V}$ ,  $\rho$ ,  $p$ ,  $\mu$ ,  $\bar{g}$ ,  $\beta_T$ ,  $c$ ,  $k$  は、それぞれ速度、密度、圧力、粘性係数、重力加速度、体膨張係数、熱容量、熱伝導率を示す。輻射による熱伝達は、炉内の熱伝達の主なるものである。炉内の輻射に関する構造物での熱伝達のモデル化が、グローバルシミュレーションで最も重要なものの1つである。炉内構造物の表面温度  $T(\vec{x})$  と、熱流束  $q(\vec{x})$  の関係式を以下に示す [8]。

$$\begin{aligned} \frac{q(\vec{x})}{\varepsilon(\vec{x})} &= \int_{\vec{x}' \in \partial V} K(\vec{x}, \vec{x}') \frac{1 - \varepsilon(\vec{x}')}{\varepsilon(\vec{x}')} q(\vec{x}') dS' \\ &= \sigma T^4(\vec{x}) - \int_{\vec{x}' \in \partial V} K(\vec{x}, \vec{x}') \sigma T^4(\vec{x}') dS', \end{aligned} \quad (4)$$

$q(\vec{x})$ ,  $\varepsilon(\vec{x})$ ,  $K(\vec{x}, \vec{x}')$ ,  $\sigma$ ,  $T(\vec{x})$  は、それぞれ熱流束、放射率、形態係数、ボルツマン定数、表面温度を示す。

式(5)に示す  $K(\vec{x}, \vec{x}')$  は、 $\vec{x}$  と  $\vec{x}'$  間の形態係数である。 $\vec{x}$  と  $\vec{x}'$  は、炉内構造物の表面上の極小要素である。 $dS$  と  $dS'$  は、 $\vec{x}$  と  $\vec{x}'$  の極小の面積を表す。 $\partial V$  は、炉内輻射構造物の表面積を表している。 $dS$  と  $dS'$  がお互い見えている場合、 $K(\vec{x}, \vec{x}')$  は下記方程式を満たす。 $\vec{n}$  と  $\vec{n}'$  は、それぞれ  $dS$  と  $dS'$  からの単位法線ベクトルである。

$$K(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{[(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \vec{n}][(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \vec{n}']}{\pi [(\vec{x} - \vec{x}') \cdot (\vec{x} - \vec{x}')]^2}, \quad (5)$$

$dS$  と  $dS'$  がお互い見えていない場合、式(6)のようになる。

$$K(\vec{x}, \vec{x}') = 0. \quad (6)$$

シリコン融液内における、酸素輸送の支配方程式を以下に示す。

$$\vec{V} \cdot \nabla C = D \nabla \cdot (\nabla C), \quad (7)$$

$C$ は融液内の酸素濃度、 $D$ は酸素の拡散定数( $D=5\times 10^{-8}m^2/s$ ) [9]を示す。また、融液内の酸素濃度の計算には、融液表面からの蒸発と、坩堝壁面からの酸素の溶出を考慮した。石英坩堝と融液の界面における、酸素平衡濃度の境界条件として、窒化珪素と石英坩堝、シリコン融液との化学反応を考慮した以下の式を用いた[10]。

$$c_o = 0.5 \times 10^{23} \times \frac{a_o}{1 - a_o} (\text{atoms/cm}^3), \quad (8)$$

$$a_o = 1.32 \times \exp(-7150/T - 6.99), \quad (9)$$

ここで $c_o$ は酸素濃度を示す。

融液表面からの酸素の蒸発には、以下に示す式を用いた[11]。

$$-D \cdot \frac{\partial C}{\partial n} = \varepsilon(T)C, \quad (10)$$

ここで $D$ は酸素の拡散定数、 $C$ は融液表面付近の酸素濃度、 $\varepsilon(T)$ は酸素の蒸発速度[11]である。蒸発速度 $\varepsilon(T)$ には以下の式を用いた。

$$\varepsilon(T) = 5.9152 \times 10^7 \exp\left(\frac{-4.1559 \times 10^4}{T}\right) (m/s), \quad (11)$$

酸素の偏析係数は、0.85 と設定した[3, 4]。

### 3. 計算結果

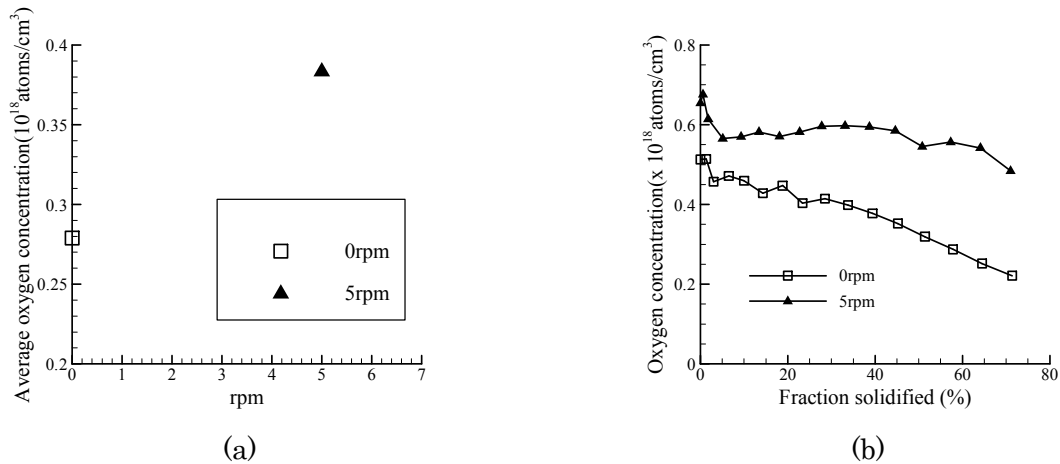
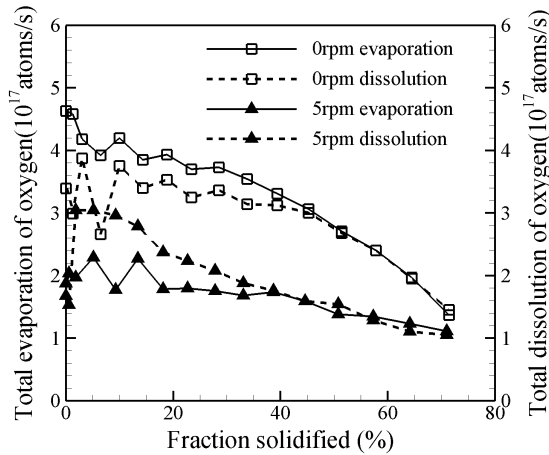


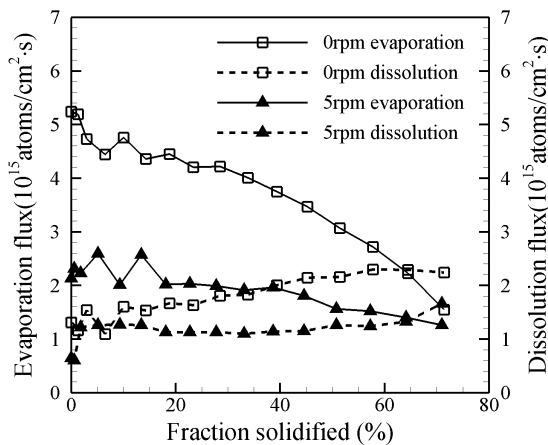
Fig. 3 (a) 結晶中平均酸素濃度、(b) 融液中平均酸素濃度 の坩堝回転数依存性

Fig. 3(a)は、結晶中における平均酸素濃度、(b)は、融液中における平均酸素濃度の坩堝回転数依存性をそれぞれ示す。この結果より、結晶中および融液中における平均酸素濃度、ともに5rpmのほうが高濃度であることがわかった。この原因について、坩堝回転数が坩堝壁面からの酸素の溶出、融液表面からの酸素の蒸発、融液対流の流速、融液内の酸素濃度に与える影響について検討した。



**Fig. 4 固化率と酸素溶出量、および酸素蒸発量の坩堝回転数依存性**

Fig. 4は、固化率と坩堝壁面からの平均酸素溶出量、融液表面からの平均酸素蒸発量との関係の坩堝回転数依存性を示す。Fig. 4より、坩堝回転数 5rpm のほうが、酸素の溶出量、蒸発量の両方とも減少することがわかった。



**Fig. 5 固化率と酸素蒸発フラックス、および酸素溶出フラックスの坩堝回転数依存性**

Fig. 5は、固化率と坩堝壁面からの酸素の溶出フラックス、および融液表面からの酸素の蒸発フラックスとの関係の坩堝回転数依存性を示す。Fig. 5より、5rpm のほうが坩堝壁面からの酸素の溶出フラックス、融液表面からの酸素の蒸発フラックスともに減少していることがわかる。しかし、坩堝回転数の増加によって、坩堝壁面からの酸素の溶出フラックスの減少は、最大約 $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2 \cdot \text{s}$ であったのに対し、融液表面からの酸素の蒸発フラックスは、最大約 $3.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2 \cdot \text{s}$ の減少であった。この結果から、坩堝回転数を増加させると、酸素の溶出フラックスと酸素の蒸発フラックス両方とも減少するが、酸素の蒸発フラックスの減少のほうが大きいことがわかった。

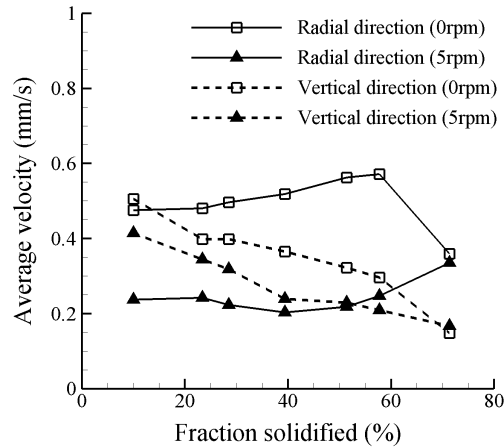


Fig. 6 融液対流の半径方向成分、および垂直方向成分の平均流速の坩堝回転数依存性

Fig. 6 は、融液対流の半径方向成分、および垂直方向成分における平均流速の坩堝回転数依存性を示す。Fig. 6 より、平均流速は 5rpm のほうが融液対流の半径方向、垂直方向の両成分ともに減少していることがわかった。半径方向成分と垂直方向成分の平均流速を比較した場合、半径方向成分の平均流速のほうが、坩堝回転数の違いによる差が大きかった。すなわち、坩堝回転数を増加させると、融液対流の流速は減少し、特に半径方向成分の流速の減少量が大きかったことがわかった。

#### 4. 考察

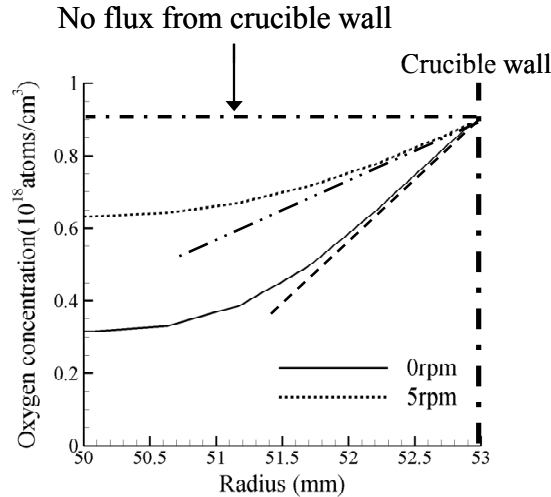


Fig. 7 坩堝壁面における酸素濃度の坩堝回転数依存性

坩堝壁面近傍における酸素の濃度勾配、および濃度境界層[12, 13]について比較を行う。Fig. 7 は、坩堝壁面近傍における、酸素の濃度勾配の坩堝回転数依存性を示す。坩堝壁面からの酸素の溶出がない場合、図に示すように濃度勾配は 0 となる。坩堝回転数が 5rpm の場合、濃度勾配は緩やかで、濃度境界層の厚さは坩堝回転数が 0rpm の場合と比較して厚かった。これに対して、坩堝回転数が 0rpm の場合、濃度勾配は急峻で、濃度境界層の厚さも坩堝回転数が 5rpm の場合と比較して薄いことがわかった。

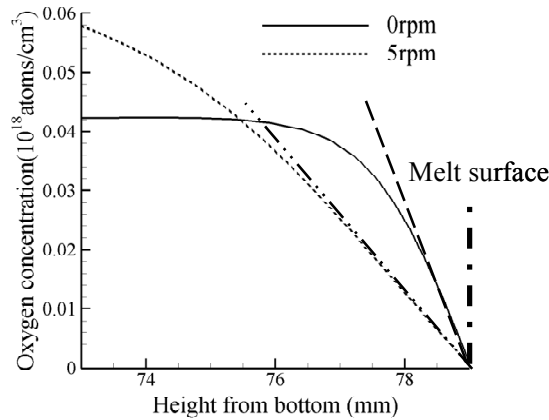


Fig. 8 融液表面における酸素濃度の坩堝回転数依存性

Fig. 8 は、融液表面における酸素の濃度勾配の坩堝回転数依存性を示す。Fig. 8 より、坩堝回転数 5rpm のほうが、融液表面における酸素の濃度勾配が緩やかである。このとき濃度境界層の厚さは、坩堝壁面における酸素の濃度境界層と同様に、坩堝回転数 5rpm のほうが大きくなっている。

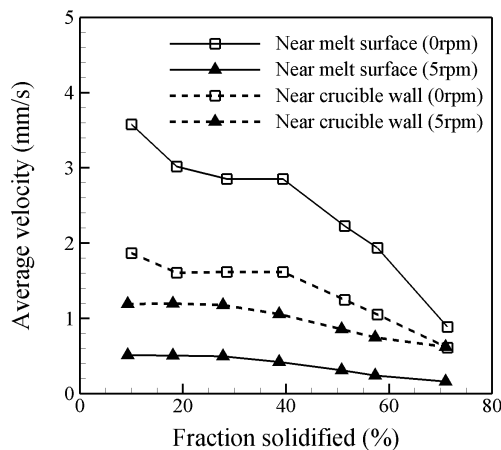


Fig. 9 固化率と融液表面近傍、および坩堝壁面近傍における融液対流の平均流速の坩堝回転数依存性

この現象は、坩堝壁面近傍、および融液表面近傍における、融液対流の流速と関係していると考えられる。Fig. 9 に、坩堝壁面近傍、および融液表面近傍における融液対流の平均流速を示す。Fig. 9 より、坩堝回転数の増加に伴って、坩堝壁面近傍、および融液表面近傍の融液対流の流速は、ともに減少することがわかった。この融液対流の流速の減少によって、酸素の輸送はより拡散支配に近づくと考えられる。これにより融液-坩堝間、および融液表面の酸素の濃度境界層が厚くなり、坩堝壁面からの酸素の溶出フラックス、および融液表面からの酸素の蒸発フラックスともに減少すると考えられる。つまり、坩堝壁面からの酸素の溶出フラックス、および融液表面からの酸素の蒸発フラックスは、それぞれ坩堝壁面近傍、および融液表面近傍の融液対流の流速の影響が大きいことが考えられる。一方、坩堝壁面近傍における融液対流と、融液表面近傍における融液対流では、減少する流速の大きさが異なっている。坩堝壁面近傍における融液対流の場合、坩堝回転数を増加させても、流速の減少は最大で約  $0.7\text{mm/s}$  であったのに対し、融液表面近傍における融液対流の場合、坩堝回転数を増加させると、流速が最大約

3.1mm/s 減少した。これは、固体である坩堝壁面との界面における対流の流速より、融液自由表面における対流の流速のほうが、坩堝回転による影響が大きいことが原因であると考えられる。すなわち、Fig. 5 に示すように、坩堝を回転させた場合、融液表面における酸素の蒸発フラックスの減少のほうが、坩堝壁面近傍における酸素の溶出フラックスの減少よりも大きくなる原因は、坩堝回転によって減少する融液自由表面における対流の流速のほうが、坩堝壁面との界面における対流の流速の減少より大きいことが原因であると考えられる。

## 5. 結 論

坩堝回転を用いて対流の制御を行い、坩堝壁面からの酸素の溶出量の制御により、融液中における酸素濃度の制御を試みた。その結果、坩堝回転数の増加により、融液中における酸素濃度は高濃度になった。これは、坩堝を回転させた場合、融液表面における酸素の蒸発フラックスの減少のほうが、坩堝壁面近傍における酸素の溶出フラックスの減少よりも大きいことが原因だと考えられる。以上の結果より、融液中における酸素濃度を制御するためには、融液表面からの酸素の蒸発量を制御することが重要だということがわかった。

## 謝 辞

日頃から終始御指導いただいているナノメカニクス分野 柿本浩一教授、寒川義裕准教授、陳雪江氏、西安交通大学の劉立軍教授に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] 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, 65 (2001) 277.
- [2] H. J. Möller, L. Long, M. Werner and D. Yang, Phys. Stat. Sol., a 171 (1999) 175.
- [3] K. Hoshikawa and X. Huang, Mater. Sci. Eng., B72 (2000) 73.
- [4] K. Kakimoto and H. Ozoe, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1692.
- [5] N. Kobayashi, Journal of the Japanese Association for Crystal Growth, 9 (1982) 1.
- [6] H. Hirata and K. Hoshikawa, Journal of the Japanese Association for Crystal Growth, 15 (1988) 2.
- [7] K. Kakimoto, L. Liu and S. Nakano, Mater. Sci. Eng., B 134 (2006) 269.
- [8] F. Dupret, P. Nicodème, Y. Ryckmans, P. Wouters and M. J. Crochet Int. J. Heat mass Transfer, Vol.33, No. 9, (1990) 1849-1871
- [9] L. Liu, S. Nakano and K. Kakimoto, J. Crystal Growth, 299 (2007) 48.
- [10] H. Matsuo, R. Bairava Ganesh, S. Nakano, L. J. Liu, Y. Kangawa, K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, K. Kakimoto, J. Crystal Growth, in press.
- [11] S. Togawa, X. Huang, K. Izunome, K. Terashima and S. Kimura, J. Crystal Growth, 148 (1995) 70.
- [12] H. Schlichting, and J. Kestin, Boundary-Layer Theory, McGRAW-HILL, NEW YORK (1968).
- [13] H. Matsuo, R. Bairava Ganesh, S. Nakano, L. Liu, K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaguchi and K. Kakimoto, J. Crystal Growth, 310 (2008) 2204.