

太陽電池用多結晶シリコン育成時における転位密度・残留歪の数値解析および実験的評価

中野, 智
九州大学応用力学研究所

<https://hdl.handle.net/2324/1929675>

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. 18, pp.1-6, 2017-10. 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 転位密度・残留歪の数値解析および実験的評価

中野 智

要旨

転位は、太陽電池用多結晶シリコンにとって、変換効率を低下させる要因の1つである。また、残留応力は、結晶育成中やダイヤモンドソーなどによる切断時の破砕の原因である。よって、高効率な太陽電池を製作するためには、転位密度および残留応力を制御することが大変重要である。しかし、結晶成長中および冷却中に、転位がどのように増加しているかということは未だ明らかになっていない。このため、数値計算を用いて転位の増加について解析することは重要である。本稿では、転位密度および残留歪の3次元数値解析を行い、実験結果と比較することによって、数値解析の妥当性について検討した。

キーワード

シリコン・転位・応力・歪・数値解析

1. はじめに

エネルギー問題や環境問題に直面している現在、太陽光発電はこれらの問題を解決しうる有力な方法の1つである。この太陽光発電を普及させるためには、さらなるコスト削減や変換効率の向上が求められている。一方向性凝固法は、太陽電池用多結晶シリコンインゴットの代表的な育成方法である。この育成方法の最大の利点は、低コストで大量生産が可能なことである。しかしながら、近年種結晶を用いた一方向性凝固法（種結晶成長法）が注目を集めている[1-3]。これは、単結晶シリコンを種結晶として坩堝下部に設置し、その後多結晶シリコン原料を坩堝に充填して一方向性凝固法を用いて結晶成長を行い、単結晶シリコンとほぼ同等の変換効率の結晶（疑似単結晶シリコン）を育成する方法である[4]。しかし、種結晶成長法で成長させた結晶でも、転位は変換効率を低下させる大きな原因となっている[5, 6]。一方、残留応力は、結晶育成中、および結晶切断時の破砕の原因である[7, 8]。このように、太陽電池の変換効率や歩留まりの向上にとって、転位密度や残留応力の低減は大変重要である。

結晶成長実験を実施するにあたって、転位や応力が結晶育成中にどのように発生し、どのように増加しているかというのは大変重要な情報である。しかし、これらを予測することは、実験などによる経験則だけでは不可能である。よって、結晶育成過程における転位と応力の増殖プロセスを解析可能な数値シミュレーションは、大変有用な手法となっている。

結晶育成過程における転位と応力の挙動を解析するために、我々は3次元 Haasen-Alexander-Sumino(HAS)モデルを用いた数値計算コードを開発した[9-13]。結晶は等方性を仮定しており、異方性は考慮していない。本研究では、我々が開発した数値計算コードが、たとえ異方性を考慮していなくても、疑似単結晶シリコン、多結晶シリコンともに適用可能であることを、実験的な評価も含めて検証する。

2. 数値計算方法

図1に今回の数値計算で使用した小型炉の炉内構成図を示す。ヒーターは図に示している天井ヒーター(部材番号12)と横ヒーター(部材番号13)を用いている。ヒーター電力の割合は、天井ヒーターと横ヒーターそれぞれ25%:75%と設定している。一方向性凝固法には、ヒーター位置を上昇させて結晶を育成するヒーター位置制御法(トラベリングヒーター法)とヒーター電力を減少させることで結晶を育成するヒーター電力制御法(ブリッジマン法)という2つの代表的な方法がある。本研究では、ヒーター位置制御法(トラベリングヒーター法)を用いて結晶育成を行った。育成した結晶の高さは75mm、直径は105mmである。図2(a)に実験で用いた結晶成長のシーケンス[14]、(b)に数値計算で用いた結晶成長プロファイルを示す。

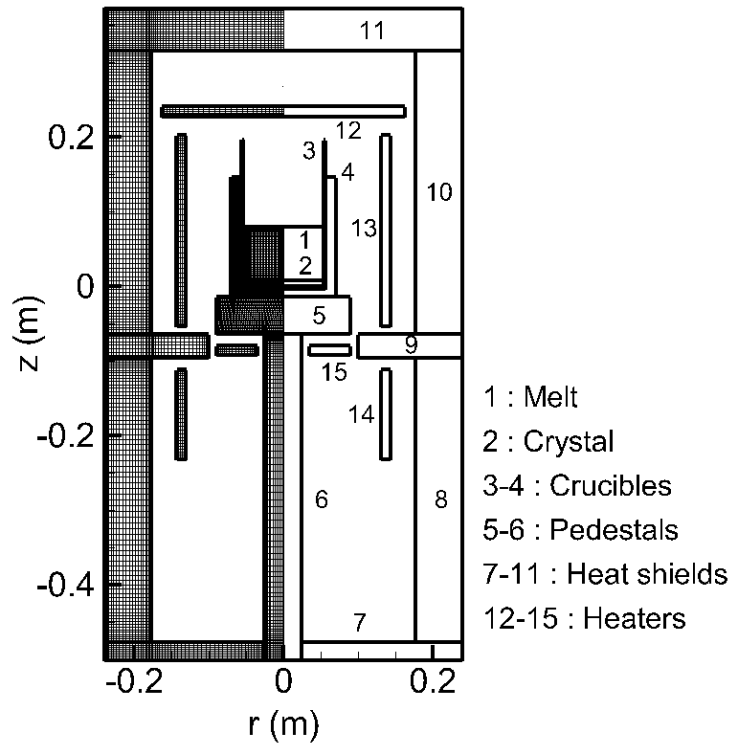


図1 炉内構成図

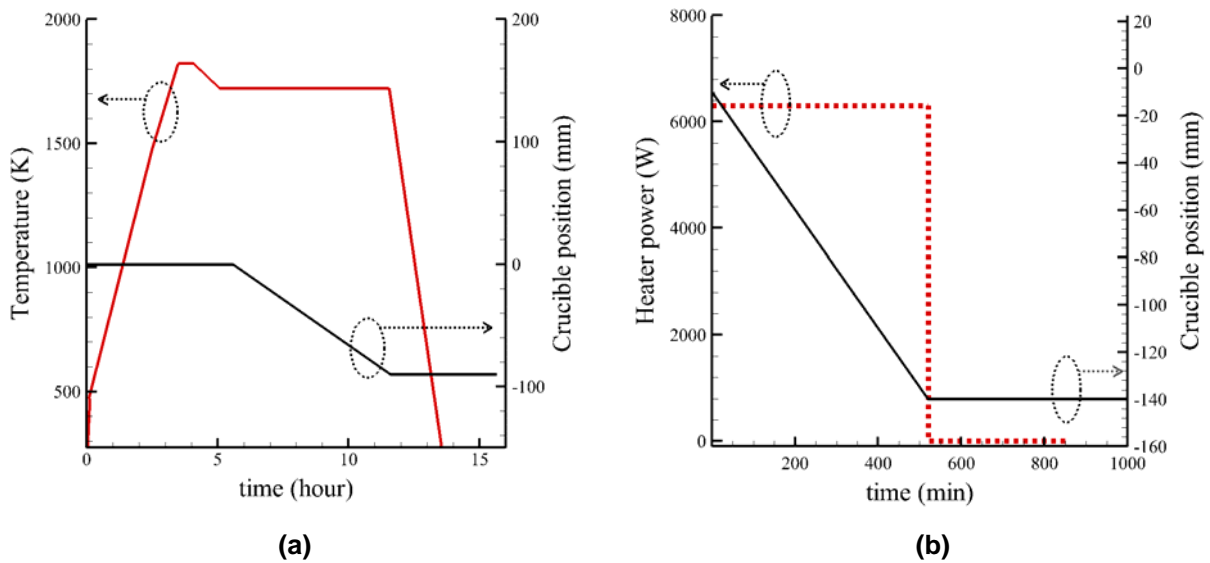


図2 (a) 実験で用いた結晶成長シーケンス、 (b) 数値計算で用いた結晶成長プロフィール

本研究では、炉内の構造物を図1に示すように15のブロックに分割し、すべての構造物の熱伝導、熱輻射、および融液対流を考慮した、時間依存の2次元非定常総合伝熱解析を行った[15-17]。次に、数値計算によって得た温度分布データから結晶中の熱応力分布を求め、3次元 HAS モデルを用いて転位密度分布を求めた[9-13]。一般的に坩堝と結晶の固着を防ぐために、窒化珪素が主成分である離型剤を坩堝に塗布しているため、結晶と坩堝が固着していない状態を境界条件とした。数値計算によって得られた応力成分より、各

すべり方向のせん断応力[18]を求め、Orowan の式より塑性ひずみ速度 $d\boldsymbol{\varepsilon}_{pl}^{(\alpha)}/dt$ を求めた[19]。 N_m 、 α 、 b 、 v は、それぞれ転位密度、すべり方向、バーガーズベクトル、転位のすべり速度を示す。

$$\frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_{pl}^{(\alpha)}}{dt} = N_m^{(\alpha)} v^{(\alpha)} b, \quad (1)$$

すべり方向 α の可動転位密度 dN_m^α/dt の式を以下に示す。 τ_{eff} は転位の増加に対する実効応力、 K 、 K^* は増加係数を表す[11-13]。

$$\begin{aligned} \frac{dN_m^{(\alpha)}}{dt} &= KN_m^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \tau_{eff}^{(\alpha)} \\ &+ K^* N_m^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \tau_{eff}^{(\alpha)} \sum_{\beta \neq \alpha} f_{\alpha\beta} N_m^{(\beta)} - 2r_c N_m^{(\alpha)} N_m^{(\alpha)} v^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (2)$$

転位のすべり速度 v の式を以下に示す。 $v_0 = 5000m/s$ 、 $\tau_0 = 1MPa$ 、 $k_b = 8.617 \times 10^{-5} eVK^{-1}$ 、 $m = 1$ 、 $U = 2.2eV$ [20]である。

$$v^{(\alpha)} = v_0 \left(\frac{\tau_{eff}^{(\alpha)}}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right), \quad (3)$$

実効応力の式を以下に示す。 $\tau^{(\alpha)}$ は分解せん断応力、 $\tau_i^{(\alpha)}$ は短領域の障害を越えるのに必要な応力、 $\tau_b^{(\alpha)}$ は可動転位によって生じる長領域の弾性応力を示す[11-13, 20]。

$$\tau_{eff}^{(\alpha)} = \left\langle \tau^{(\alpha)} - \tau_i^{(\alpha)} - \tau_b^{(\alpha)} \right\rangle, \quad (4)$$

$$\tau_i^{(\alpha)} = \mu b \sqrt{\sum_{\beta} a_{\alpha\beta} (N_m^{(\beta)} + N_i^{(\beta)})}. \quad (5)$$

$$\tau_b^{(\alpha)} = \mu b \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \sqrt{N_m^{(\beta)}}. \quad (6)$$

すべてのすべり方向の転位密度と塑性ひずみを計算後、合計の転位密度と塑性ひずみは以下の式で示すことができる。 $\mathbf{n}^{(\alpha)}$ 、 $\mathbf{m}^{(\alpha)}$ は、それぞれすべり面とすべり方向の単位ベクトルを示している。

$$N_m = \sum_{\alpha=1}^{12} N_m^{(\alpha)}, \quad (7)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{pl} = \sum_{\alpha=1}^{12} \boldsymbol{\varepsilon}_{pl}^{(\alpha)} \frac{1}{2} (\mathbf{n}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{m}^{(\alpha)} + \mathbf{m}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{n}^{(\alpha)}) \text{sign}(\tau^{(\alpha)}), \quad (8)$$

3. 結果・考察

種結晶を坩堝底に設置して成長させた疑似単結晶シリコンの光学写真を図3に示す[14, 21]。これは、結晶鉛直方向に1.5mm厚さでスライスした(110)面の断面図である。図より、種結晶から成長した単結晶領域が広範囲に分布していることがわかる。

図4に結晶端におけるZ軸方向の転位密度分布を示す。従来利用してきた2次元HASモデルを用いた場合、転位密度分布の数値計算結果は、実験結果と似た傾向を示していたが、オーダーが約1桁異なる部分もあった。しかし、今回新規に開発した3次元HASモデルでは、転位密度分布の傾向だけでなく、転位密度の値も実験結果とかなり近い値となっており、本計算モデルが定性的なだけでなく、定量的にも実験結果と比較可能だということがわかった。

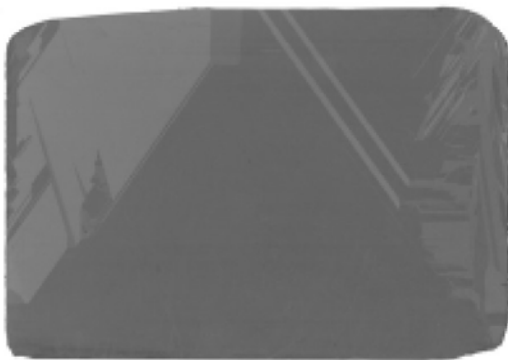


図3 疑似単結晶シリコンの光学写真

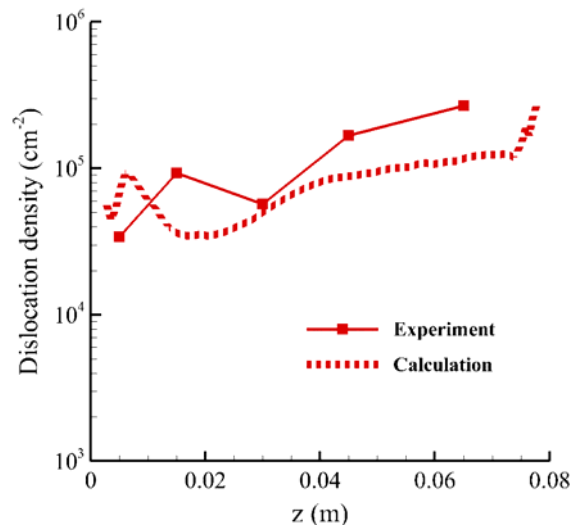


図4 結晶端におけるZ軸方向の転位密度分布

太陽電池用シリコンインゴットや基板の作成にとって、製造工程での破砕対策は極めて重要である。破砕の一因として、インゴットや基板中の残留歪が考えられるが、この残留歪の測定はこれまで困難であった。本研究では、半導体中の歪みを非破壊で測定可能な赤外光弾性装置SIRP(Scanning Infrared Polariscope)を用いて、インゴット内の残留歪を測定した[22, 23]。図5(a)は、残留歪を表す疑似単結晶シリコンのSIRP画像[14, 21]、図5(b)は、数値計算を用いた場合における単結晶シリコン中の残留歪分布図である。図5(a)、(b)より、残留歪分布は対象な形状をしており、またSIRPによる測定結果と数値計算結果が非常によく似ていることがわかる。さらに、残留歪の大きい領域は結晶端部分に分布し、残留歪の小さい領域は結晶中心部分に分

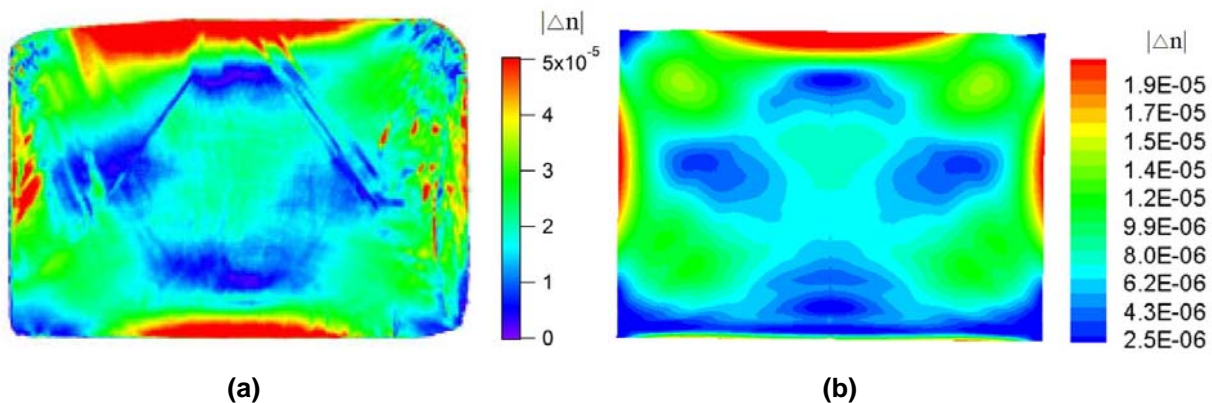


図5 (a) 疑似単結晶シリコンのSIRP画像、(b) 数値計算を用いた場合における単結晶シリコン中の残留歪分布図

布していることがわかった。これらの結果より、結晶端部分は温度勾配が大きく、熱応力も大きい傾向にあることが考えられる。

図 6(a)は、多結晶シリコン原料のみを用いて作成した多結晶シリコンインゴットを、図 3 同様に結晶鉛直方向にスライスした(110)面の光学写真を示し、図 6 (b)に、多結晶シリコンインゴットの残留歪を表す SIRD 画像を示す[14, 21]。結晶の凝固過程や冷却過程など結晶の育成過程は、種結晶を用いた疑似単結晶シリコンと同様である。図より、結晶中に結晶粒が多く存在していても、SIRD による残留歪の測定結果は、図 5(b)で示している数値計算結果と近い傾向であることがわかった。

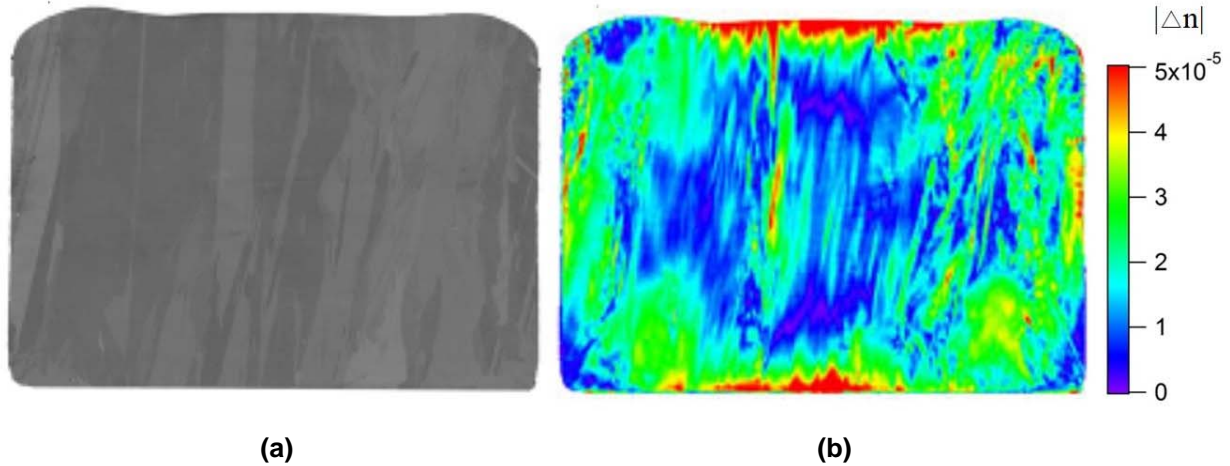


図 6 (a) 多結晶シリコンの光学写真、(b) 多結晶シリコンの SIRD 画像

図 7 に、結晶端における Z 軸方向の残留歪分布図を示す。数値計算結果が、疑似単結晶シリコンの実験結果だけでなく、多結晶シリコンの実験結果とも似た傾向であることがわかる。また、多結晶シリコンの実験結果が、疑似単結晶シリコンの実験結果と比較して、残留歪の値が小さいことがわかる。転位密度の平均値は、疑似単結晶シリコンと多結晶シリコンで、それぞれ 0.5×10^5 、 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ であり[24]、多結晶シリコンの方が高い値となっている。これらの傾向は、転位密度と残留歪の関係が原因だと考えられる。疑似単結晶シリコンの場合、転位の増殖が少ないために、熱応力の緩和が生じにくいいため、結晶中の残留歪が大きくなると考えられる。これに対して多結晶シリコンの場合、転位の増殖が大きく、また結晶粒も数多く存在するため

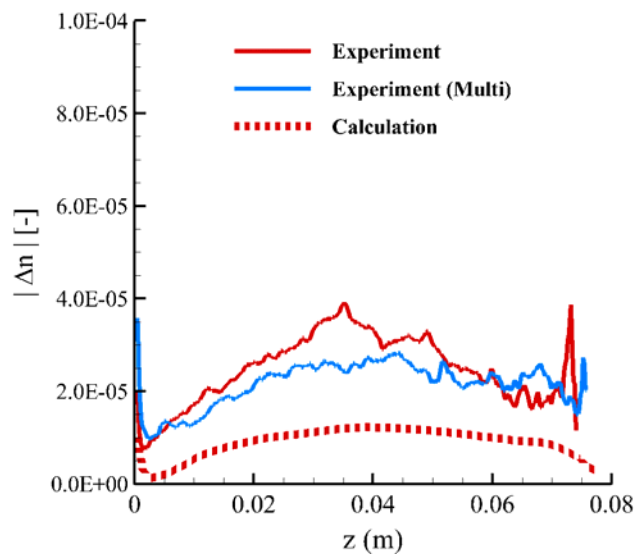


図 7 結晶端における Z 軸方向の残留歪分布図

に、熱応力が容易に緩和され、結晶中の残留歪が小さくなると考えられる。本研究では直径 105mm の小さな結晶を用いているが、結晶サイズが増大した場合、疑似単結晶シリコンと多結晶シリコンの残留歪の差はさらに増大すると考えられる。このように、たとえ多結晶シリコンであっても、3 次元 HAS モデルは、転位密度分布、および残留歪分布を定量的に予測するのに大変有用だと考えられる。

4. 結論

疑似単結晶シリコンと多結晶シリコンの転位密度、および残留歪の関係について、数値計算と結晶成長実験、および SIRP による測定を用いて検討した。その結果、3次元 HAS モデルを用いた数値計算結果が、実験結果と定量的によく一致することがわかった。また、転位密度と残留歪の関係について、数値計算結果と実験結果を用いて実証することができた。

参考文献

- [1] N. Stoddard, B.Wu, I.Witting, M.Wagener, Y.Park, G.Rozgonyi, R.Clark, *Solid State Phenom.* 131 (2008) 1.
- [2] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, J.Y. Li, T. Sekiguchi, T. Kojima, Y. Ohshita, A. Ogura, M. Fukuzawa, S. Nakano, B. Gao, K. Kakimoto, *Solid State Phenom.*, 89 (2013) 205.
- [3] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto, *Journal of Crystal Growth*, 352(1), (2012) 47.
- [4] Takahiro Arima, Takemichi Honma, Shin Sugawara and Yasuhiro Matsubara, 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, p511, 2014.
- [5] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Physica.*, B 376-377 (2006) 236.
- [6] M. M'Hamdi, E. A. Meese, E. J. Ovrelid, and H. Laux, *Proceedings 20th EUPVSEC (2005)* 1236.
- [7] S. Nakano, B. Gao, K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 318 (2011) 280.
- [8] M. M'Hamdi, S. Gouttebroze, and H. G. Fjar, *J. Cryst. Growth*, 318 (2011) 269.
- [9] H. Alexander, P. Haasen, *Solid State Physics*, 22 (1968) 27.
- [10] M. Suezawa, K. Sumino, I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.*, 51 (1979) 217.
- [11] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, K. Kakimoto, *Cryst. Growth Des.*, 13 (2013) 2661.
- [12] B. Gao and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 384 (2013) 13.
- [13] B. Gao and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 396 (2014) 7.
- [14] K. Jiptner, M. Fukuzawa, Y. Miyamura, H. Harada, K. Kakimoto, and T. Sekiguchi, *Physica Status Solidi C*, 10 (2013) 141.
- [15] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 282 (2005) 49.
- [16] K. Kakimoto, L. J. Liu, and S. Nakano, *Mater. Sci. Eng.*, B134 (2006) 269.
- [17] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth*, 292 (2006) 515.
- [18] N. Miyazaki, Y. Kuroda, M. Sakaguchi, *J. Cryst. Growth*, 218 (2000) 221.
- [19] E. Orowan, *Philos. T. Roy. Soc.*, A 52 (1940) 8.
- [20] J. Cochard, I. Yonenaga, S. Gouttebroze, M. M'Hamdi, Z. L. Zhang, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033512.
- [21] K. Jiptner, M. Fukuzawa, Y. Miyamura, H. Harada, and T. Sekiguchi, *J. J. Applied Physics*, 52(2013) 065501.
- [22] M. Fukuzawa, M. Yamada, R. Islam, J. Chen, and T. Sekiguchi: *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 700.
- [23] M. Yamada: *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 1815.
- [24] K. Jiptner, private communications.

謝辞

日頃から終始御指導いただいている九州大学 応用力学研究所 柿本 浩一教授、寒川 義裕教授、武漢大学 高 冰教授、西安交通大学 劉 立軍教授、陳 雪江准教授に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。