

種結晶成長法における転位密度の数値解析

中野, 智
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/2329116>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 1, pp.8-14, 2019-07. 九州大学応用力学研究所
バージョン：
権利関係：



種結晶成長法における転位密度の数値解析

中野 智

要 旨

太陽電池用シリコン結晶の成長において、転位は結晶の品質を低下させる大きな要因である。よって、シリコン結晶の品質の向上には、転位密度の精密な制御が重要である。今回、代表的な結晶成長方法の1つである種結晶成長法において、異なる結晶方位を持つ種結晶を用いた場合における転位密度の3次元数値解析を行った。その結果、種結晶の結晶方位と転位密度との関係について、いくつかの知見を得た。

キーワード

種結晶成長法 結晶成長方位 転位 数値解析

1. はじめに

現在、世界は深刻なエネルギー問題や、地球温暖化といった環境問題を抱えている。このような中、再生可能エネルギーの重要性が注目されており、太陽光発電はこれらの問題を解決可能な発電方法の1種である。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向上が重要である。一方性凝固法は、太陽電池用多結晶シリコンインゴットの代表的な結晶育成方法の1つである。この方法は、低コストで大量生産が可能だという特徴を有している。結晶の塑性変形は、ある特定の結晶学的な面に沿って特定の方向に原子が移動することである。この面をすべり面、方向をすべり方向という。通常、金属の結晶内部には原子の並びが線上に乱れた領域が存在し、この線欠陥を転位と呼ぶ。この転位密度が、太陽電池の変換効率にとって大きな問題となっており、その低減が大変重要になっている^[1]。

シリコン結晶の品質の向上を目的に、様々な結晶成長法が用いられているが、代表的な方法の1つとして種結晶を用いた結晶育成法^[2-3]に注目が集まっている。これは、単結晶シリコンの種結晶を坩堝底部に設置し、多結晶シリコン原料を坩堝に充填した後、一方性凝固法を用いて結晶成長を行う方法で、単結晶シリコンと同程度の変換効率の結晶（疑似単結晶シリコン）を育成する方法である。しかし、種結晶成長法を用いた場合でも、

坩堝底に設置した種結晶間から転位が発生する点、また、結晶上部において転位密度が高くなる点などが問題となっている。また、この種結晶の成長方位によって、すべり面やすべり方向も変わるため、種結晶の成長方位は、結晶中転位密度に大きな影響を及ぼすと考えられる。

応用力学研究所結晶成長学分野は、結晶成長メカニズムの解明に取り組んでおり、種結晶の結晶方位が結晶中転位密度に及ぼす影響について明らかにすることを研究テーマの1つに掲げている。今回、当該研究に係る支援として、すべり面・すべり方向、および結晶成長方位を考慮した数値計算コードの開発と計算データの解析に携わったため、その内容について報告する。

2. 数値計算方法

図1に今回の数値計算の対象として使用した小型炉の炉内構成図を、図2に数値計算で用いた結晶成長プロファイルを示す。数値計算に適用した結晶成長条件は以下である。石英坩堝（部材番号3）の底部に種結晶を設置し、シリコン原料を充填する。ヒーターを用いて原料を加熱し、融解後に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）を用いて結晶成長を行った。結晶凝固終了後はヒーター位置を一定にし、ヒーターパワーを降下させて結晶を冷却した。ヒーターは天井ヒーター（部材

番号 12) と横ヒーター (部材番号 13) を用いている。

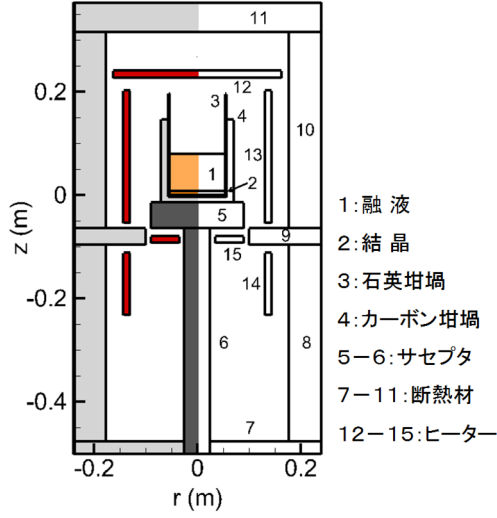


図 1 結晶成長炉内構成図

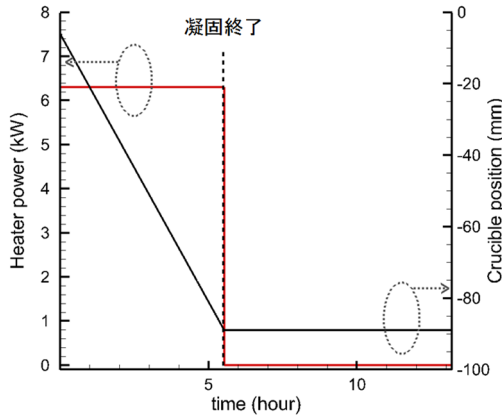


図 2 結晶成長プロファイル

本数値計算では、炉内構造物を 15 のブロックに分割し、全ての部材の熱伝導、熱輻射の計算を行い、融液対流も考慮した 2 次元非定常総合伝熱解析を行っている。これにより、炉内全体の温度分布や融液対流の流れを算出した^[4-6]。次に、数値計算によって得られた結晶温度分布から結晶中熱応力を求め、Haasen-Alexander-Sumino(HAS)モデル^[7-8]を適用した数値計算コードを用いて、結晶中の転位密度分布を求めた^[9-11]。計算の詳細を以下に示す。

数値計算により算出した応力成分を用いて、各すべり方向のせん断応力^[12]を求め、Orowan の式

を用いて求めた塑性ひずみ速度 $d\epsilon_{pl}^{(\alpha)}/dt$ を以下に示す^[13]。

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

N_m 、 α 、 b 、 v は、それぞれ転位密度、すべり方向、バーガズベクトル、転位のすべり速度である。すべり方向 α の可動転位密度の式を以下に示す。 τ_{eff} は実効応力、 K 、 K^* は増加係数を表している^[9-11]。

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

転位のすべり速度 v の式を以下に示す。

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

$v_0 = 5000 \text{ m/s}$ 、 $\tau_0 = 1 \text{ MPa}$ 、 $k_b = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 、 $m = 1$ 、 $U = 2.2 \text{ eV}$ ^[14]である。

実効応力の式他を以下に示す。

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

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

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

$\tau^{(\alpha)}$ 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である^[9-11, 14]。

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を求めた。 $\mathbf{n}^{(\alpha)}$ 、 $\mathbf{m}^{(\alpha)}$ は、それぞれすべり面とすべり方向の単位ベクトルである。

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

$$\begin{aligned} \epsilon_{pl} &= \sum_{\alpha=1}^{12} \epsilon_{pl}^{(\alpha)} \frac{1}{2} (\mathbf{n}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{m}^{(\alpha)} \\ &+ \mathbf{m}^{(\alpha)} \otimes \mathbf{n}^{(\alpha)}) \text{sign}(\tau^{(\alpha)}). \end{aligned} \quad (8)$$

3. 結果・考察

図3(a), (b)は、結晶成長方位[001]、[111]を用いた場合における転位密度分布の数値計算結果である。図より、[001]を用いた場合の方が転位密度が大きくなることがわかった。これは、結晶成長方位とすべり系の関係が大きく影響を及ぼしていると考えられる。詳細を以下に記載する。

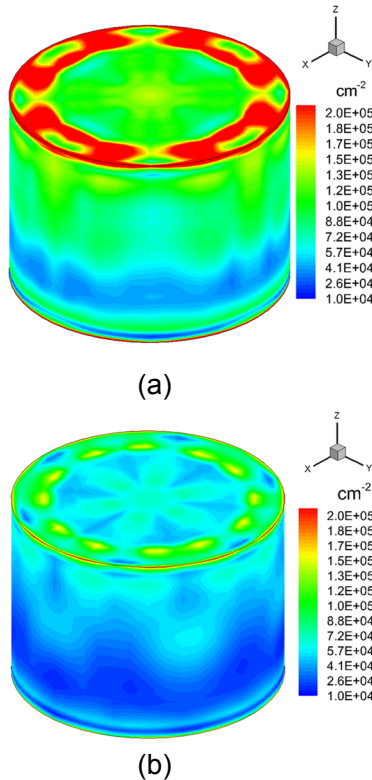


図3 結晶成長方位(a) [001]、(b) [111]を用いた場合における転位密度分布図

図4に結晶成長方位[001]、図5に結晶成長方位[111]を用いた場合の(a)結晶上部、(b)結晶中心部、(c)結晶底部における転位密度分布の水平方向断面図を示す。用いた2種の方位に関する詳細は後述する。図4(a)、(c)、および図5(a)、(c)より、転位密度が大きい結晶上部、結晶底部では、転位密度分布は軸対称形状になることがわかった。これに対し、図4(b)、図5(b)より、転位密度が小さい結晶中心部では、結晶成長方位[001]を用いた場合は4回対称形状、結晶成長方位[111]を用いた場合は3回対称形状になることがわかった。これら転位密度分布の形状の違いについて解析を行い、その原因について考察した。

図6に結晶成長方位[001]を用いた場合におけ

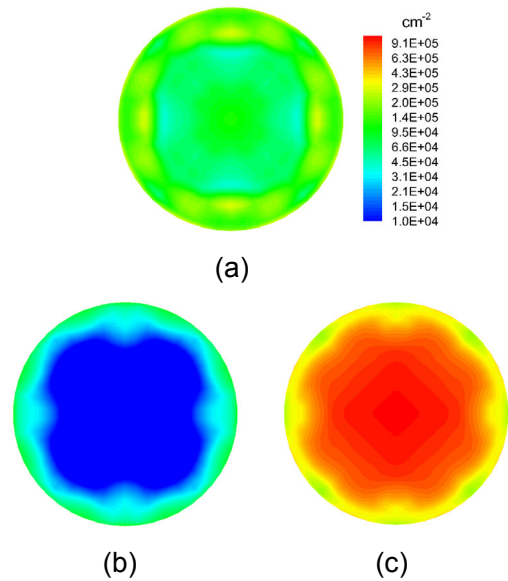


図4 結晶成長方位[001]を用いた場合の(a)結晶上部、(b)結晶中心部、(c)結晶底部における転位密度分布の水平方向断面図

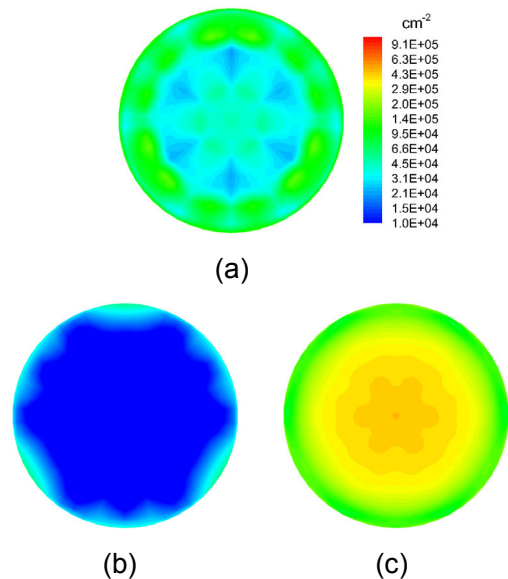


図5 結晶成長方位[111]を用いた場合の(a)結晶上部、(b)結晶中心部、(c)結晶底部における転位密度分布の水平方向断面図

るすべり面とすべり方向を示す。シリコンには12のすべり方向があることがわかっているが、結晶成長方位とすべり面、すべり方向の関係によって、転位密度分布の形状も変化すると考えられる。この解析結果を以下に示す。

図7に結晶成長方位[001]を用いた場合におけ

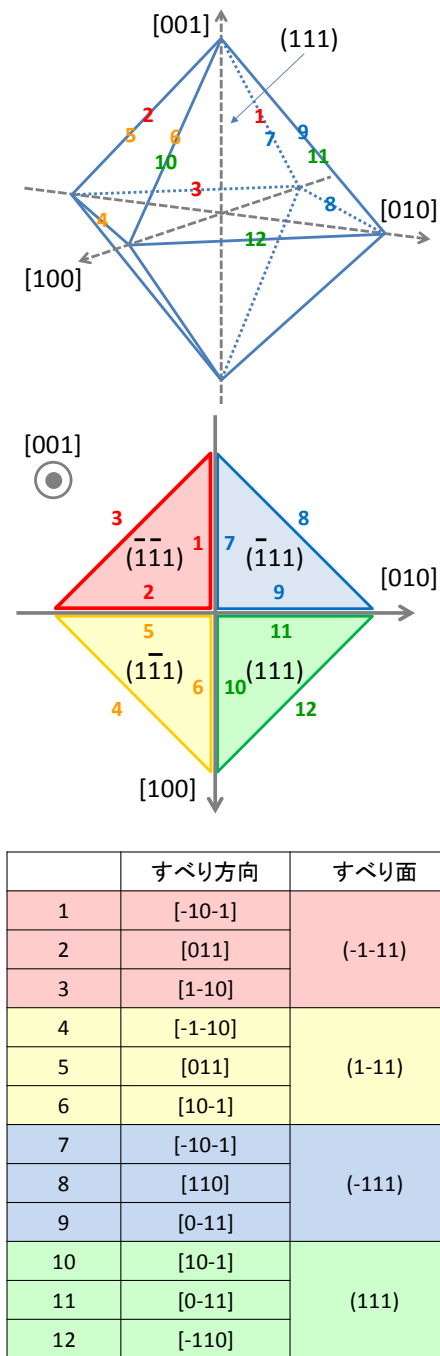
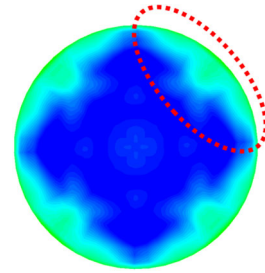
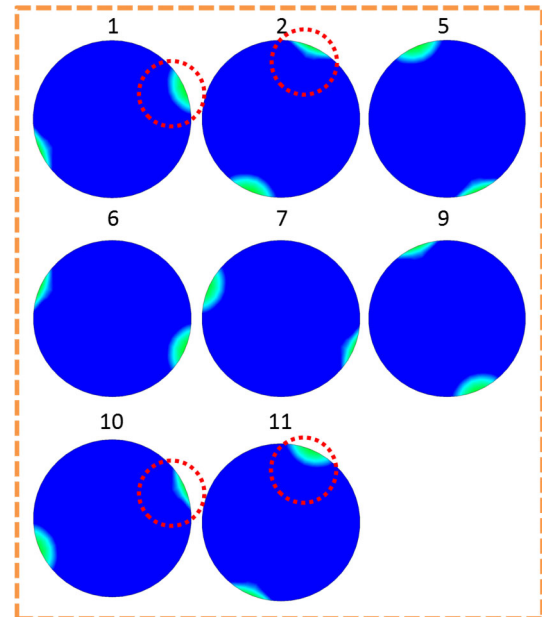


図 6 結晶成長方位[001]を用いた場合におけるすべり面とすべり方向

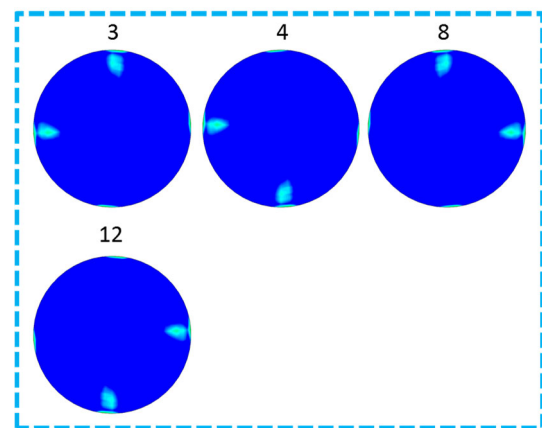
るすべり面・すべり方向と結晶中心部における転位密度分布との関係を示す。各すべり方向が影響を及ぼした転位密度分布図をそれぞれ図 7(b)、(c)に示す。各すべり方向が影響を及ぼす転位密度分布の形状より、図 7(b)、(c)の 2つのグループに分類することができる。図 7(a)の結晶中心部における転位密度分布の水平方向断面図の赤丸部分の転位密度について着目した場合、図 7(b)に示され



(a) 結晶中心部における転位密度分布の水平方向断面図



(b) すべり方向 1、2、5、6、7、9、10、11 により発生した転位密度分布図

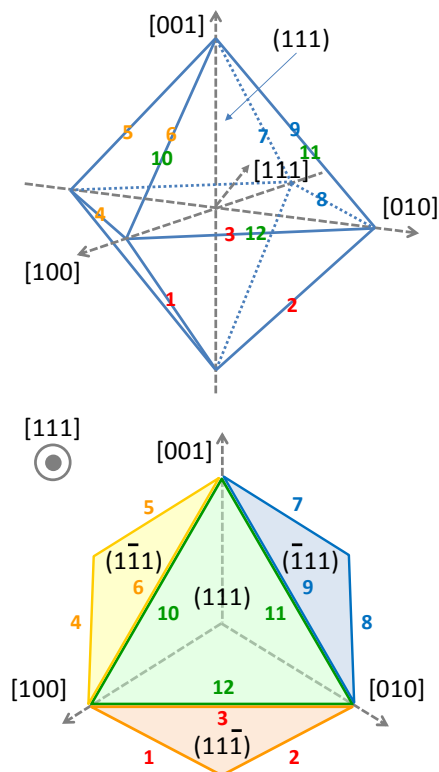


(c) すべり方向 3、4、8、12 により発生した転位密度分布図

図 7 結晶成長方位[001]を用いた場合におけるすべり面・すべり方向と結晶中心部における転位密度分布との関係

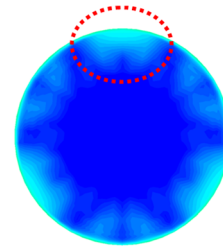
ているすべり方向 1、2、10、11 の 4 つがこの領域の転位密度分布に影響を及ぼしていることがわかった。

図 8 に結晶成長方位[111]を用いた場合におけるすべり面とすべり方向を、図 9 に結晶成長方位[111]を用いた場合におけるすべり面・すべり方向と結晶中心部における転位密度分布との関係を示す。図 9(b)-(d)に、各すべり方向が影響を及ぼした転位密度分布図をそれぞれ示す。転位密度分布の形状より、図 9(b)-(d)の 3 つのグループに分類

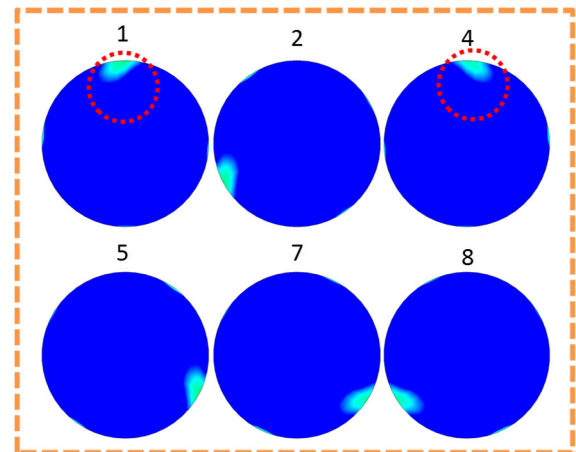


	すべり方向	すべり面
1	$[-101]$	$(11-1)$
2	$[011]$	
3	$[-110]$	
4	$[-1-10]$	$(1-11)$
5	$[011]$	
6	$[10-1]$	
7	$[-10-1]$	(-111)
8	$[110]$	
9	$[0-11]$	
10	$[10-1]$	(111)
11	$[0-11]$	
12	$[-110]$	

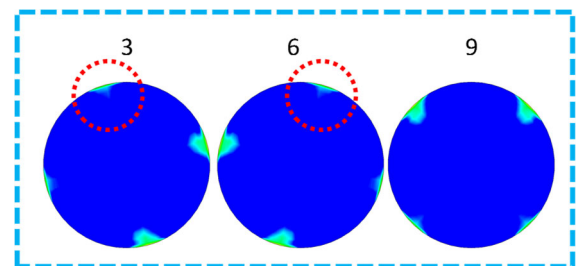
図 8 結晶成長方位[111]を用いた場合におけるすべり面とすべり方向



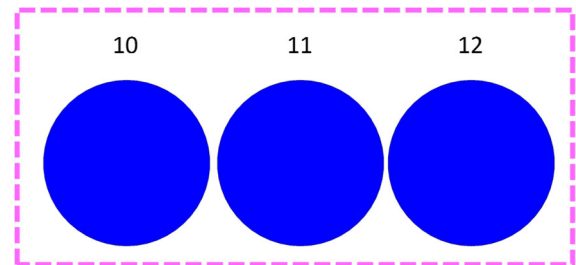
(a) 結晶中心部における転位密度分布の水平方向断面図



(b) すべり方向 1、2、4、5、7、8 により発生した転位密度分布図



(c) すべり方向 3、6、9 により発生した転位密度分布図



(d) すべり方向 10、11、12 により発生した転位密度分布図

図 9 結晶成長方位[111]を用いた場合におけるすべり面・すべり方向と結晶中心部における転位密度分布との関係

することができる。これらの中で図 9(d)に着目すると、すべり方向 10、11、12 は、転位密度の発生に寄与していないことがわかる。これは、すべり方向 10、11、12 が[111]面に対して垂直であるため、転位の発生に寄与できないと考えられる。図 9(a)の結晶中心部における転位密度分布の水平方向断面図の赤丸部分の転位密度について着目した場合、図 9(b)、(c)に示されているすべり方向 1、3、4、6 の 4 つがこの領域の転位密度分布に影響を及ぼしていることがわかった。このように、種結晶の成長方位とすべり面、すべり方向の関係によって、発生する転位密度分布に差が生じるといふ知見が、今回の数値解析により得られた。

4. 結論

種結晶の結晶方位が結晶中転位密度に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした研究において、技術支援として、結晶成長方位を考慮した数値計算コードの開発と計算データの解析を行った。

その結果、結晶成長方位[001]を用いた場合の方が結晶成長方位[111]を用いた場合より、転位密度が大きくなることがわかった。さらに、結晶成長方位とそれに対する結晶のすべり面、すべり方向との関係が、転位密度分布に大きく影響を及ぼしていることも判明した。加えて、結晶成長方位が異なると、特に転位密度が低い場合において、転位密度分布形状が異なることが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita, M. Yamaguchi: Study on defects and impurities in cast-grown polycrystalline silicon substrates for solar cells, *Physica*, B 376-377, 236-239, 2006.
- [2] N. Stoddard, et al.:Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP Solar's Mono²™ wafers, *Solid State Phenom.*, 131-133, 1-8, 2007
- [3] N. Stoddard, et al.:Evaluating BP Solar's Mono²™ materials: Lifetime and cell electrical data. In: *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Philadelphia: IEEE, 1163-1168, 2009.
- [4] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto: An analysis of temperature distribution near the Melt-crystal interface in silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth*, 282, 49-59, 2005.
- [5] K. Kakimoto, L. J. Liu, and S. Nakano: Analysis of temperature and impurity distributions in a unidirectional-solidification process for multi-crystalline silicon of solar cells by a global model, *Mater. Sci. Eng.*, B134, 269-272, 2006.
- [6] L. J. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto: Dynamic simulation of temperature and iron distributions in a casting process for crystalline silicon solar cells with a global model, *J. Cryst. Growth*, 292, 515-518, 2006.
- [7] H. Alexander, P. Haasen: Dislocations and Plastic Flow in the Diamond Structure, *Solid State Physics*, 22, 27-158, 1969.
- [8] M. Suezawa, K. Sumino, I. Yonenaga: Dislocation dynamics in the plastic deformation of silicon crystals. II. Theoretical analysis of experimental results, *J. Appl. Phys.*, 51, 217-226, 1979.
- [9] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, K. Kakimoto: Effect of Cooling Rate on the Activation of Slip Systems in Seed Cast-Grown Monocrystalline Silicon in the [001] and [111] Directions, *Cryst. Growth Des.*, 13, 2661-2669, 2013.
- [10] B. Gao and K. Kakimoto: Numerical investigation of the influence of cooling flux on the generation of dislocations in cylindrical mono-like silicon growth, *J. Cryst. Growth*, 384, 13-20, 2013.
- [11] B. Gao and K. Kakimoto: Three-dimensional analysis of dislocation multiplication in single-crystal silicon under accurate control of cooling history of temperature, *J. Cryst. Growth*, 396, 7-13, 2014
- [12] N. Miyazaki, Y. Kuroda, M. Sakaguchi: Dislocation density analyses of GaAs bulk single crystal during growth process

(effects of crystal anisotropy), J. Cryst. Growth, 218, 221-231, 2000.

[13] E. Orowan: Problems of plastic gliding, Philos. T. Roy. Soc., A 52, 8, 1940.

[14] J. Cochard, I. Yonenaga, S. Gouttebroze, M. M'Hamdi, Z. L. Zhang: Constitutive modeling of intrinsic silicon monocrystals in easy glide, J. Appl. Phys. 107, 033512, 2010.

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、西澤 伸一教授、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。