九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

太陽電池用シリコン多結晶中の析出物が微結晶形成に及ぼす影響

松尾, 整
九州大学大学院工学府

久松, 翔
九州大学大学院工学府

柿本, 浩一
九州大学応用力学研究所 | 九州大学大学院工学府

https://doi.org/10.15017/27051

出版情報：九州大学応用力学研究所所報. 136, pp.39-44, 2009-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

太陽電池用シリコン多結晶中の析出物が微結晶形成に及ぼす影響

松尾 整[*1] 久松 翔[*1] 柿本 浩一[*1,2]

(2009年1月30日受理)

Effect of precipitates on formation of small grain in multicrystalline silicon for solar cells

Hitoshi MATSUO, Sho HISAMATSU, Koichi KAKIMOTO
E-mail of corresponding author: *matsuo@riam.kyushu-u.ac.jp*

Abstract

We investigated the relationship between the formation of small grains and distribution of precipitates such as Si_3N_4 and SiON in a multicrystalline silicon ingot grown by the unidirectional solidification method. Si_3N_4 precipitate was mainly observed inside the small grain region, while SiON was mainly precipitated outside there. We found that SiON started to precipitate prior to formation of Si_3N_4 precipitates. Therefore, precipitation of SiON prior to precipitation of Si_3N_4 plays a key role in the formation of small grains.

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

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。

多結晶シリコンインゴットを成長させた後に成長方向に切断した際に、結晶粒径が約1 mm程度の微結晶が集まっている領域(微結晶領域)が多く観測される場合がある。通常、多結晶シリコンインゴットの結晶粒径は、1 cm程度のウェハーが太陽電池として用いられている。一般的に、結晶粒径は1 cm以上であれば、その長さはシリコンの拡散長(～400 μm[2)])より十分に長いため、太陽電池の変換効率に与える影響は小さいとされている[3)]。しかし、観測された微結晶領域内の粒径は約1 mm程度であるため、太陽電池の変換効率を低下させる。

新船らは、微結晶領域内において炭素濃度と窒素濃度が高濃度に分布していることを報告している[4)]。シリコンインゴット中の炭素や窒素は、固溶限以上に導入されることによって、SiC、Si_3N_4を析出することが報告されている[5)]。すなわち、微結晶領域においてSiCやSi_3N_4を析出している可能性が示唆される。

Reimannらは、FTIR(Fourier Transform Infrared spectrometer)測定によって得られた炭素濃度と窒素濃度が、微結晶領域の発生した部分では、他の部分と比較して低下していることを示している。この領域では、SiCやSi_3N_4の析出物が観測されたことを報告している[6-7)]。一方、融液中において高濃度の窒素と酸素は反応し、SiONを析出することが報告されている[8-9)]。すなわち、酸素の濃度分布も析出物の形成に影響を与えると考えられる。Luらは、シートシリコン内に発生したSi_3N_4やSiONの析出を、2次イオン質量分析法(Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometer：SIMS)やFTIRによって得られた酸素と窒素濃度分布とSi_2N_2Oの相図を用いて解析を行っている[9)]。

これらの背景を踏まえ、本研究では、不純物濃度分布とその不純物が形成する析出物の濃度分布をFTIRによ

*1 九州大学大学院工学府
*2 九州大学応用力学研究所

って測定し、相図を用いて解析することにより、微結晶領域発生の原因を明らかにすることを目的とする。

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[10]。Fig. 1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、30 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[11]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、$HF:HNO_3$=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 μm、0.5 μm のダイヤモンドスラリー、最後に 0.1 μm のアルミナ懸濁液を用いて鏡面にした。再び、$HF:HNO_3$=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。

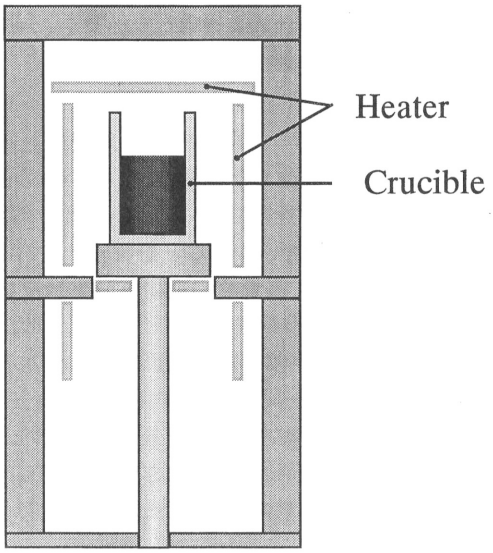

Fig. 1 Schematic of unidirectional solidification furnace.

2.2 FTIR による不純物濃度の測定

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 μm の正方形と設定した。FTIR 測定は、空気中、室温(20 °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[12]。得られたピーク強度から酸素濃度の換算には、3.03× 10^{17} cm^{-2} [13]を用いた。Si_3N_4 の濃度測定には、840 cm^{-1} に観測される、もっとも強度の強いピークを用いた[14]。SiON のピーク位置は、窒素と酸素の組成によって異なる。このため、本研究では、ピーク位置によって組成を Table 1 のように分類した。この SiON の分類には、Teschner らの報告[15]をもとに行った。また、SiON と Si_3N_4 の濃度測定の際には、FTIR 測定によって得られた析出物を含むスペクトルから、シリコンの格子振動と格子間酸素のピークを除去した。Si_3N_4 と SiON の濃度は、換算係数が報告されていないため、ピーク強度のみを示す。

Compound	Wavenumber (cm^{-1})
$SiO_{0.19}N_{1.21}$	840 - 880
$SiO_{0.36}N_{1.1}$	880 - 950
$SiO_{0.62}N_{0.92}$	950 - 1025
$SiO_{1.4}N_{0.4}$	1025 - 1080

Table 1 Categorized SiON compounds.

3. 実験結果

3.1 インゴット全体の濃度分布

はじめに、多結晶シリコンインゴット内に析出した析出物の種類を明らかにする。Fig. 2 に測定された FTIR スペクトルを示す。FTIR 測定によって、格子間酸素、Si_3N_4、SiON が観測された。測定された SiON のピーク位置は、925-940 cm^{-1} である。このため、Table 1 から FTIR によって測定された SiON は $SiO_{0.36}N_{1.1}$ のみであることがわかった。

次に、多結晶シリコンインゴット内に発生した微結晶領域と領域外の析出物や不純物濃度分布を比較するために、5 mm 間隔にてインゴット全体の測定を行った。Fig. 3 (a)に、FTIR 測定を行った多結晶シリコンインゴットの光学写真を示す。Fig. 3 (b)、(c)、(d)は、それぞれ、FTIR 測定によって得られた酸素、Si_3N_4、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度分布である。図中の左端がインゴット中心、右端は坩堝壁を示す。Fig. 3 (a) 上の白い破線で囲んだ領域に対して、FTIR 測定を行った。インゴット中心付近において、微結晶領域が観測された。Fig. 3 中

に黒い破線で示した部分が、結晶粒径が大きい領域と微結晶領域との境界(微結晶領域端)である。

Fig. 3 (b)から、インゴット下部の酸素濃度は、5 × 10^{17} atoms/cm^3 程度の値であることがわかった。インゴット上部では1 × 10^{17} atoms/cm^3 程度の酸素濃度が測定された。

Fig. 3 (c)に示すように、大部分のSi_3N_4は、微結晶領域内において検出された。また Si_3N_4 のピーク強度は、インゴット上部に向かうに従い、大きくなっていることがわかる。しかし、インゴット中心付近の上部では、Si_3N_4 のピークは観測されなかった。SiONのピークは、Fig. 3 (d)に示すようにインゴット下部においてのみ観測され、微結晶領域が形成された微結晶領域端で析出していることがわかる。

これまでの測定結果によって、インゴットの微結晶領域端(Fig. 3 中の黒い破線)の下側(外部)では$SiO_{0.36}N_{1.1}$が析出し、上側(内部)では高濃度の Si_3N_4 が観測された。微結晶領域の形成には、微結晶領域端における析出が影響を与えていると考えられる。このため、微結晶領域端における微結晶と析出物との関係を明らかにするために、測定間隔を2 mmとし、微結晶領域端に焦点を当てた微小領域のFTIR測定を行うことにより、微結晶領域形成と析出物との関係を検討した。

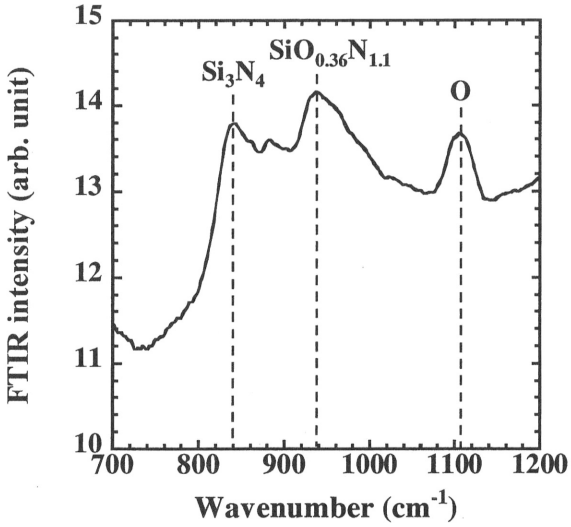

Fig. 2 FTIR spectrum in a multicrystalline silicon ingot.

3.2 微結晶領域端の濃度分布

微結晶領域端における析出物や不純物の詳細な分布を明らかにするために、測定間隔を2 mmとし微結晶領域を形成したインゴット中間部に FTIR 測定を行った。測定を行った部分は、インゴット下部から成長方向に、32 ～ 44 mmであり、半径方向には、インゴットの中心から、1 ～ 41 mm の部分を測定した。

Fig. 4 (a)に、FTIR測定を行った多結晶シリコンインゴットの光学写真を示す。Fig. 4 (b)、(c)、(d)それぞれに酸素、Si_3N_4、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度分布を示す。図中の破線は、微結晶領域端を示している。

酸素濃度は、微結晶領域内では一部で低下が確認された。しかし、微結晶領域発生による酸素と炭素濃度の明確な変化は見られなかった。微結晶領域の発生内外の両方で、Si_3N_4と$SiO_{0.36}N_{1.1}$が観測されたが、インゴットの微結晶領域端(Fig. 4 中の黒い破線)の下側(外部)では$SiO_{0.36}N_{1.1}$が析出し、上側(内部)では高濃度の Si_3N_4 が観測された。これらの実験結果から、微結晶領域の境界付近で $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の析出に後に Si_3N_4 の析出が起っていると考えられる。これら一連の析出物形成が微結晶領域の形成に寄与していると考えられる。そこで、この析出物の形成過程を相図を用いて検証を行う。

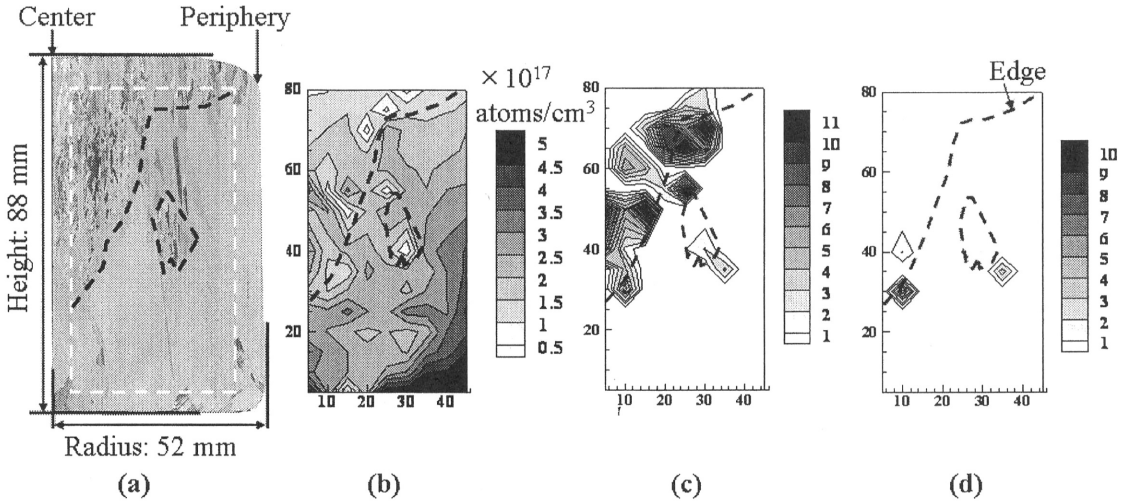

Fig. 3 Distributions of impurity and precipitate concentrations obtained by FTIR measurements in the whole ingot. Photograph of the vertically sliced multicrystalline silicon wafer (a) and distributions of oxygen (b), Si_3N_4 (c), $SiO_{0.36}N_{1.1}$ concentrations (d), respectively.

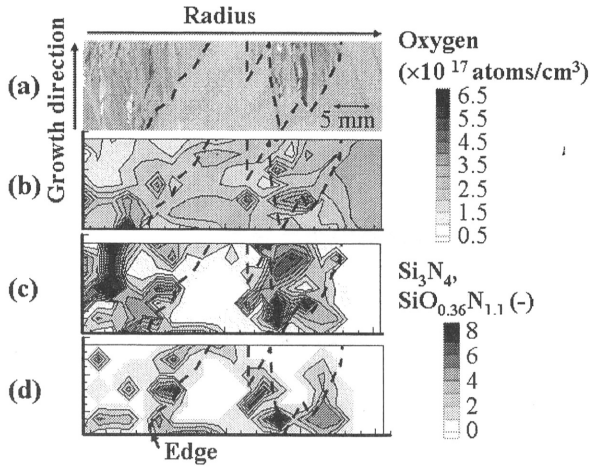

Fig. 4 Distributions of impurity and precipitate concentrations obtained by measurements in 2 mm resolution at the middle of the ingot. Photograph of the vertically sliced multicrystalline silicon wafer (a) and distributions of oxygen (b), Si_3N_4 (c), $SiO_{0.36}N_{1.1}$ concentrations (d), respectively.

3.3　微結晶領域端の濃度分布

これまでのFTIR測定結果から微結晶領域を境界に、微結晶領域内においては Si_3N_4 の析出が、微結晶外部においては $SiO_{0.36}N_{1.1}$ が観測された。この測定結果から、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ が析出後に、Si_3N_4 が析出したと考えられる。析出過程を Si_2N_2O の相図を用いて議論する。Fig. 4 に Si_2N_2O の 1685 K における固相中の相図を示す[9]。FTIR によって観測した SiON のピークの組成は、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ であり、観測された SiON は Si_2N_2O の組成に近い。このため、FTIR によって測定された $SiO_{0.36}N_{1.1}$ は、Si_2N_2O であると判断することができる。FTIR によって得られた $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度分布を、Si_2N_2O の相図を用いて解析を行う。

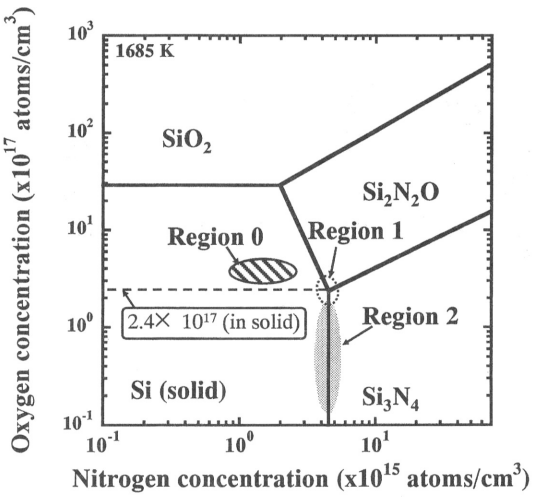

Fig. 5 Phase diagram of the Si-N-O system in a solid at 1685 K.[9].

析出前の酸素濃度と窒素濃度は、Fig. 3 (b)や Reimann らの報告[6, 7]から、Fig. 5 中の斜線の領域で示した Region 0 の状態であると考えられる。酸素濃度は、融液表面から SiO として蒸発するため[16]、結晶が成長するに伴い減少する。一方、窒素の偏析係数は 0.0007[17] であるため、偏析によって固液界面近傍における窒素濃度は結晶が成長するに伴い増加する。このため、融液中の酸素濃度と窒素濃度は、Region 0 の状態から Fig. 5 の Si_2N_2O が析出する白色の領域で示した Area 1 を通って、Fig. 5 の灰色の領域で示した Region 2 の状態となると考えられる。このため、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ が析出後、Si_3N_4 が析出したと考えられる。この析出過程を示すために、酸素と $SiO_{0.36}N_{1.1}$、酸素と Si_3N_4 との相関関係に着目した。

Fig. 6 に FTIR 測定によって得られた酸素濃度と $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度との関係を示す。Fig. 6 (a)に Fig. 3 (b)と Fig. 3 (d)のインゴット全体の測定結果より得られた濃度、Fig. 5 (b)に Fig. 4 (b)と Fig. 3 (d)の微視的測定により得られた濃度との相関関係を示す。横軸が酸素濃度、縦軸が $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度である。この図から、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ の濃度が増加すると酸素濃度が低下していることがわかる。これは、酸素が $SiO_{0.36}N_{1.1}$ を析出のために消費されたためと考えられる。相図を用いて議論した析出過程を示すために、この酸素の消費と $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の析出について議論する。はじめに、析出初期での酸素濃度について示し、この初期酸素濃度と相図との値を比較する。$SiO_{0.36}N_{1.1}$ 析出初期の酸素濃度を Fig. 6 の実線で示す濃度の近似直線から求めると、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ 析出初期の酸素濃度は約 2.5×10^{17} atoms/cm^3 であった。これは、Fig. 5 の相図上では Region 1 に対応する。

次に、酸素の消費量と $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の析出量の関係について議論する。Fig. 6 の近似直線の傾きは線形である。これは1個の酸素原子の消費が、1個の $SiO_{0.36}N_{1.1}$ 分子の発生に対応しているためと考えられる。

よって、Fig. 4 (a)の領域に偏析係数を考慮すると結晶成長中の融液内の固液界面近傍には酸素濃度が約 2.9×10^{17} atoms/cm^3 程度分布しており、この酸素が窒素とシリコンと反応し、Fig. 6 中に斜線で示した領域分だけ酸素が消費され、$SiO_{0.36}N_{1.1}$ を析出させたと考えられる。

さらに、インゴット上部では Fig. 2 (c)と(d)に示すように Si_2N_2O の析出後に、Si_3N_4 が高濃度に析出している。Fig. 5 の相図上では、偏析係数を考慮すると Si_3N_4 のみが析出する領域の酸素濃度は、2.4×10^{17} atoms/cm^3

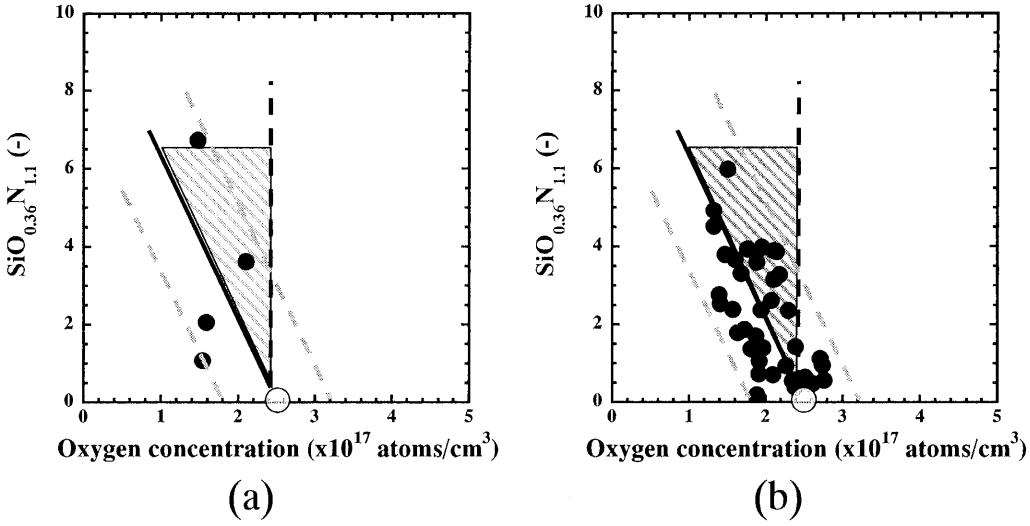

Fig. 6 Relationship between oxygen and $SiO_{0.36}N_{1.1}$ concentration in a multicrystalline silicon wafer. Data of whole ingot measurements (a) and data of 2 mm spatial resolution (b). Abscissa and ordinate show oxygen and $SiO_{0.36}N_{1.1}$ concentrations, respectively. The shaded area corresponds to amount of consumed oxygen.

以下であり、このため Si_3N_4 が析出した領域におけるインゴット内の酸素濃度もまた 2.4×10^{17} atoms/cm^3 以下を示すことが考えられる。Fig. 7 にFTIR測定によって得られた、微結晶領域内における酸素濃度と Si_3N_4 との濃度との関係を示す。Fig. 7 (a)に、Fig. 3 (b)と Fig. 3 (c)のインゴット全体の測定結果より得られた濃度、Fig. 7 (b)に、Fig. 4 (b)と Fig. 4 (d)の微視的領域の測定結果より得られた濃度との相関関係を示す。横軸が酸素濃度、縦軸が Si_3N_4 の濃度である。この図から、Si_3N_4 が析出する領域では酸素濃度は Si_3N_4 の濃度に依存せず、酸素濃度は約 2.4×10^{17} atoms/cm^3 以下の値を示していることがわかる。この値は、Fig. 5 の相図中の灰色で示した Region 2 の領域の酸素濃度に相当する。しかしながら、Fig. 7 (b)において酸素濃度が 2.4×10^{17} atoms/cm^3 以上の値を示している部分も存在する。これは、Fig. 7 (b)中の酸素濃度が高い領域では、SiO_2 が析出しているためであり、誤差によることが原因であると考えられる。また、Fig. 7 (a)中の酸素濃度が 1×10^{17} atoms/cm^3 以下の領域は、インゴット上部から得られた。インゴット上部では、融液表面から酸素が蒸発するため、

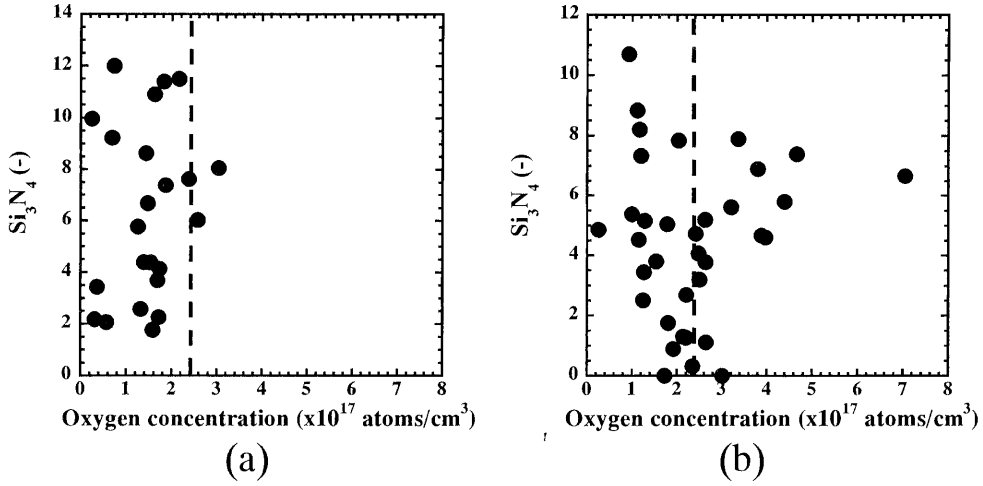

Fig. 7 Relationship between oxygen and Si_3N_4 concentrations in a multicrystalline silicon wafer. Data of whole ingot measurements (a) and data of 2 mm spatial resolution (b). Abscissa and ordinate show oxygen and Si_3N_4 concentrations, respectively.

酸素濃度が低下する。このため、融液中の酸素は結晶が成長するとともに低下したと考えられる。

これまでの議論から、酸素濃度、Si_3N_4および$SiO_{0.36}N_{1.1}$の濃度分布と、Fig. 5 の Si_2N_2O の相図から、$SiO_{0.36}N_{1.1}$が析出後に、Si_3N_4 が析出したとことを示した。このように、結晶成長中に微結晶領域の境界付近で $SiO_{0.36}N_{1.1}$ の析出に続く Si_3N_4 の析出が起こっているため、これらの析出物形成が微結晶領域の形成に寄与していると考えられる。

4. まとめ

我々は、不純物濃度分布とその不純物が形成する析出物の濃度分布を FTIR によって測定し、微結晶領域発生の原因を検討した。微結晶領域端付近において、微結晶領域外側に SiON が析出し、微結晶領域内の部分に Si_3N_4 が高濃度に観測された。酸素濃度が低下すると SiON の濃度が増加することを明らかにした。これは酸素が、SiON の析出のために消費されたことが原因であると考えられる。さらに、酸素濃度は、Si_3N_4 の濃度に依存しないことが明らかとなった。酸素が融液表面から蒸発するため、固液界面における酸素濃度は結晶が成長するとともに減少する。一方、固液界面近傍の窒素濃度は、偏析現象によって結晶が成長するとともに高濃度となる。このため、相図の酸素と窒素濃度の関係から、SiON の析出後に Si_3N_4 の析出が生じると考えられ、実験結果とこの予想は一致している。以上の実験結果から、SiON が析出しその後、微結晶の発生した領域を境界として Si_3N_4 が析出することが明かになった。すなわち、SION が析出しその後、Si_3N_4が析出する析出過程が、微結晶領域の形成に寄与していると考えられる。

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。兵庫県立大学の新船 幸二准教授、豊田工業大学の山口 真史教授、同大下 祥雄准教授には、本研究で用いた多結晶シリコンインゴットを提供していただきました。また、インゴットの提供のみならず、様々な面でご助言、ご協力を賜りました。先生方に対し、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) H. Sugimoto, M. Tajima, T. Eguchi, I. Yamaga and T. Saitoh, Mater. Sci. Semicond. Proc., Vol.9 (2006) 102-106.

3) K. Arafune, T. Sasaki, F. Wakabayashi, Y. Terada, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, Physica, B Vol.376 (2006) 236-239.

4) K. Arafune, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, Proceedings of THE FORUM ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SILICON MATERIALS 2007, (2007) 346-350.

5) H. Laux, Y. Ladam, K. Tang, E.A. Meese, Proceedings of 21st EUPVSEC, (2006) 4-9.

6) C. Reimann, T. Jung, J. Friedrich and G. Müller, Proceedings of the 33rd IEEE PVSC, (2008).

7) C. Reimann, J. Friedrich, G. Müller, S. Würzner and H. J. Möller, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2007) 1073-1076.

8) J. Lu, M. Wagener, G. Rozgonyi, J. Rand and R. Jonczyk, J. Appl. Phys., Vol.94 (2003) 140-144.

9) J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand and R. Jonczyk, J. Crystal Growth, Vol.269 (2004) 599-605.

10) K. Arafune, E. Ohishi, H. Sai, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, J. Crystal Growth, Vol.308 (2007) 5-9.

11) D. E. Bornside, R. A. Brown, T. Fujiwara, H. Fujiwara and T. Kubo, J. Electrochem. Soc., Vol.142 (1995) 2790-2804.

12) H. J. Möller, C. Funke, A. Lawerenz, S. Riedle and M. Werner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.72 (2002) 403-416.

13) T. Iizuka, S. Takasu, M. Tajima, T. Arai, T. Nozaki, N. Inoue and M. Watanabe, J. Electrochem. Soc., Vol.132 (1985) 1707-1713.

14) E. Theodossiu, H. Baumann, W. Matz, A. Mücklich, Phys. Stat. Sol., Vol.194 (2002) 47-55.

15) U. Teschner, Phys. Stat. Sol. (a), Vol.121 (1990) 641-656.

16) K. Hoshikawa and X. Huang, Mater. Sci. Eng., Vol.B72 (2000) 73-79.

17) Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo and T. Nozaki, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 975-979.