

シリコン結晶育成時における転位密度の種結晶依存性

中野, 智
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/4060756>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 2, pp.7-12, 2020-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

シリコン結晶育成時における転位密度の種結晶依存性

中野 智

要 旨

太陽電池用シリコン結晶にとって、変換効率を低下させる転位は大きな問題である。この太陽電池用シリコンの結晶成長において、種結晶を用いた種結晶成長法は、コストが低く高品質なため、現在多用されている方法である。シリコン結晶中の酸素が増加すると、転位の運動速度が減少し、転位の増殖が抑制されることが報告されている。本報告では、種結晶成長法に用いる種結晶の酸素濃度と転位密度との関係について解析を行った。

キーワード

シリコン太陽電池 種結晶 転位密度 数値解析

1. はじめに

化石燃料の枯渇とその大量消費による環境破壊が、エネルギー問題や地球環境問題に大きな影響を与えている現在、再生可能エネルギーの1つである太陽光発電に大きな注目が集まっている。この太陽光発電の更なる普及のためには、コストの削減と変換効率の向上が重要である。金属結晶内部にある原子の並びが線上に乱れた領域を転位というが、この転位が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、転位の低減は喫緊の課題である^[1]。

シリコン結晶成長には多くの方法が用いられているが、低コストで大量生産が可能な一方向性凝固法は、太陽電池用多結晶シリコンインゴットの代表的な結晶育成法である。一方向性凝固法は、石英坩堝にシリコン原料を充填し、ヒーターを用いて加熱、原料を融解させる。その後、ヒーターパワーの制御、あるいは坩堝を降下させることによって結晶中温度場を制御して融液を冷却し、坩堝下部から上部に向かってシリコン融液を凝固させ、結晶を成長させる方法である。近年は、種結晶を用いた結晶育成法^[2, 3]である種結晶成長法が盛んに利用されるようになってきている。この方法は、単結晶シリコンを種結晶として坩堝底部に設置し、多結晶シリコン原料を種結晶上に充填した後、一方向性凝固法を用いて結晶成長を行う方法である (図 1 参照)。この方法を用いること

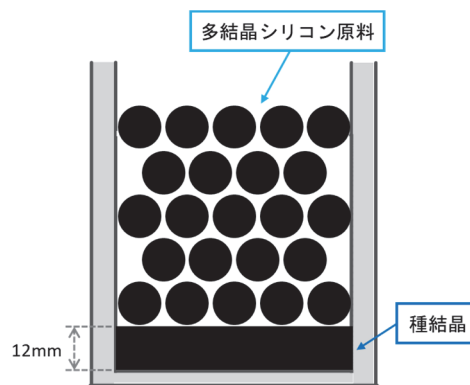


図 1 多結晶シリコン原料、および種結晶シリコン設置図

によって、単結晶シリコンと同等の変換効率の結晶を安価に育成することが可能であり、現在普及している方法である。この方法を用いて得られた結晶は、疑似単結晶シリコンと呼ばれている。種結晶成長法では、酸素濃度が高い CZ 結晶、および酸素濃度が低い FZ 結晶の 2 つの単結晶が、種結晶として主に用いられている。転位は、不純物と相互作用を起こすことが知られている^[4, 5]。転位は、原子配列の局所的な乱れであるため、転位近傍ではひずみ場が発生する。ここに不純物の固溶原子が配置されるとひずみが緩和され、原子配列が安定し、転位の運動が抑制される。このような不純物の代表として酸素があげられる。シリコン結晶中の酸素が増加すると、転位の運動速度は

減少し、転位の増殖が抑制されることが報告されている[2]。

本研究に対する技術支援として、種結晶成長法に用いる種結晶の酸素濃度と転位密度との関係について、酸素拡散を考慮した転位密度数値計算コードの開発と計算データの解析を実施したため、その内容について報告する。

2. 数値計算方法

当該研究では、安価な太陽電池を作成する鋳造法の一つである一方方向性凝固法（垂直ブリッジマン法）を数値解析対象とした。一方方向性凝固法に用いる軸対称炉の基本的な構成を図2に示し、炉のヒーターパワーと坩堝位置の履歴を表す結晶成長プロファイルを図3に示す。育成した結晶高さは約80mm、直径は約105mmである。

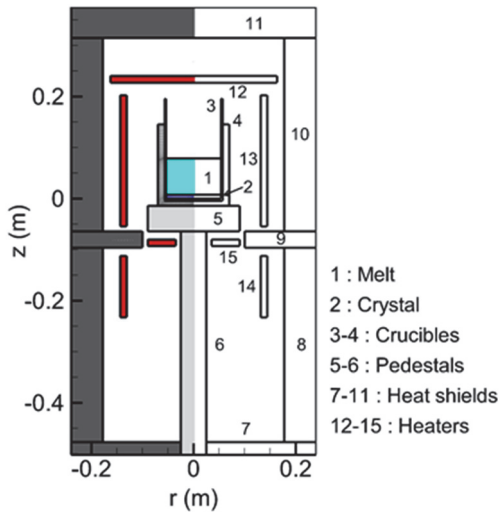


図2 一方方向性凝固炉内構成図

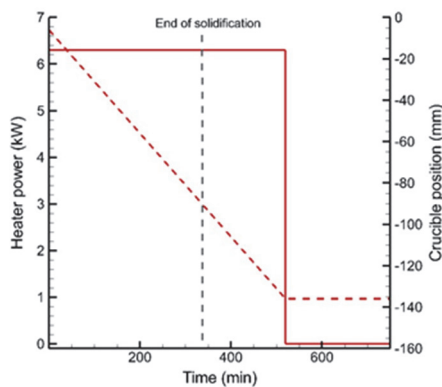


図3 結晶成長プロファイル

酸素濃度計算の境界条件を以下に示す（図4参照）。

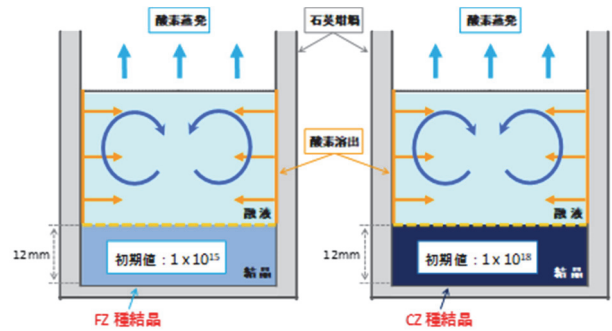


図4 酸素濃度の境界条件

一般的に石英坩堝と結晶の固着を防ぐために、窒化珪素でできた離型剤を坩堝壁面に塗布している。このため、石英坩堝—融液界面における酸素平衡濃度（坩堝壁面からの酸素溶出）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[6]。

$$C_o = 0.5 \times 10^{23} \times \frac{a_o}{1 - a_o}, \quad (1)$$

$$a_o = 1.32 \times \exp(-7150/T - 6.99), \quad (2)$$

ここで C_o は酸素濃度を示す。石英坩堝と種結晶界面における酸素平衡濃度は0としている。融液表面からの酸素の蒸発には、以下の式を用いた[7]。

$$-D \cdot \frac{\partial C}{\partial n} = \epsilon(T) \cdot C, \quad (3)$$

ここで D は融液中の酸素の拡散係数、 C は融液表面の酸素濃度、 $\epsilon(T)$ は酸素の蒸発速度[7]である。蒸発速度 $\epsilon(T)$ には以下の式を用いた。

$$\epsilon(T) = 5.9152 \times 10^7 \exp\left(\frac{-4.1559 \times 10^4}{T}\right). \quad (4)$$

酸素の偏析係数は1.0とした[8, 9]。酸素の初期濃度は融液中では0、CZ種結晶中は 1×10^{18} (atoms/cm³)、FZ種結晶中は 1×10^{15} (atoms/cm³) と設定した。

本数値計算では、炉内構造物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た。この数値計算で得られた温度分布データから熱応力分布を、最後に Haasen-Alexander-Sumino (HAS) モデル

[10, 11]を用いて転位密度分布、および残留応力分布を求めた。坩堝に離型剤を塗布するため、結晶と坩堝が固着していない状態を坩堝—結晶間の境界条件として与えて、転位密度解析を行った。計算式の詳細については前回の技術報告に記載しているが、今回は転位密度におよぼす酸素濃度の影響を以下のように定義した。

転位のすべり速度 v の式を以下に示す。

$$v^{(\alpha)} = v_0 \left(\frac{\tau_{\text{eff}}^{(\alpha)}}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right), \quad (5)$$

$v_0 = 5000 \text{ m/s}$ 、 $\tau_0 = 1 \text{ MPa}$ 、 $m = 1$ 、 $U = 2.2 \text{ eV}$ 、 $k_b = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ 、[12]である。実効応力の式他を以下に示す。

$$\tau_{\text{eff}}^{(\alpha)} = \tau^{(\alpha)} - \tau_{\text{int}}^{(\alpha)}, \quad (6)$$

$$\tau_{\text{int}}^{(\alpha)} = \tau_i^{(\alpha)} + \tau_b^{(\alpha)} + \tau_o^{(\alpha)}, \quad (7)$$

$\tau_{\text{eff}}^{(\alpha)}$ は実効応力、 $\tau^{(\alpha)}$ 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[12-14]。また、 $\tau_o^{(\alpha)}$ は転位の増殖を抑制する酸素の固着効果を考慮した **Unlocking stress** である。**Unlocking stress** は以下の式で表される。

$$\tau_o^{(\alpha)} = f(T) \times C_o^{(\alpha)}, \quad (8)$$

$$f(T) = 9.44 \times 10^{-22} \times \exp\left(\frac{0.29}{k_b T}\right), \quad (9)$$

$\tau_o^{(\alpha)}$ は、式(8)に示すように、転位芯の酸素濃度と係数 $f(T)$ によって定義する[15, 16]。転位芯とは、転位の中心における特にひずみが大きい領域を指すが、この転位芯に不純物が集まるため、酸素原子は転位に固着する。転位近傍の酸素原子が転位に固着することによって、転位周辺では酸素原子の濃度勾配が生じるため、転位に向かった酸素原子の拡散が起こる (図 5 参照)。転位芯への酸素の駆動は、拡散による駆動が支配的であるため[5]、転位芯における酸素濃度は以下の式で表される[5]。

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = D_o \left(\frac{\partial^2 C_o}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o}{\partial r} \right), \quad (10)$$

ここで、 D_o は拡散定数である。拡散定数は、以下

の値を用いた[15]。

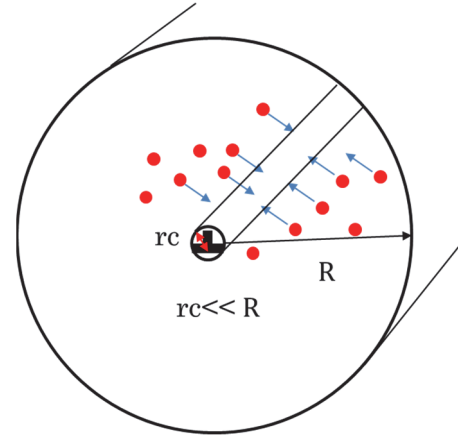


図 5 酸素原子拡散モデル図

$$D_o = 0.13 \times 10^{-4} \times \exp\left(\frac{-2.53}{k_b T}\right), \quad (11)$$

図 5 に示すように、転位を円柱と考え、その半径を rc とする。 $R \gg rc$ となるような R を用いて、その領域内での拡散を考える。 rc と R は以下のように仮定した[4]。ここで、 b はバーガスベクトルの大きさである。

$$rc = 5b, \quad (12)$$

$$R = \sqrt{D_o t} = 4 \times 10^{-5}. \quad (13)$$

転位芯表面の酸素濃度は、結晶表面と同じであると仮定し、シリコン結晶中の酸素固溶度と仮定する。また、 $r = R$ においては、酸素濃度は変化しないとする[17]。式(14)、(15)に境界条件を示す。式(14)はシリコン結晶中の酸素の固溶度である

$$C_o^{[8,9]}(rc, t) = 2.899 \times 10^{21} \times \exp\left(\frac{-1.038}{k_b T}\right), \quad (14)$$

$$C_o(R, t) = C_{o, \text{crystal}}. \quad (15)$$

酸素濃度分布から転位芯に流入する酸素原子の流束を計算し、転位芯における酸素濃度を求めた。

3. 結果・考察

図 6 (a)、(b) は、CZ 単結晶、FZ 単結晶を種結晶に用いた場合における 3 次元結晶中転位密度分布図、図 6 (c)、(d) は、CZ 単結晶、FZ 単結晶を種結晶に用いた場合における種結晶底部の転位密度分布図である。図より、種結晶部分、特に結晶底部の転位密度分布が大きく異なることがわ

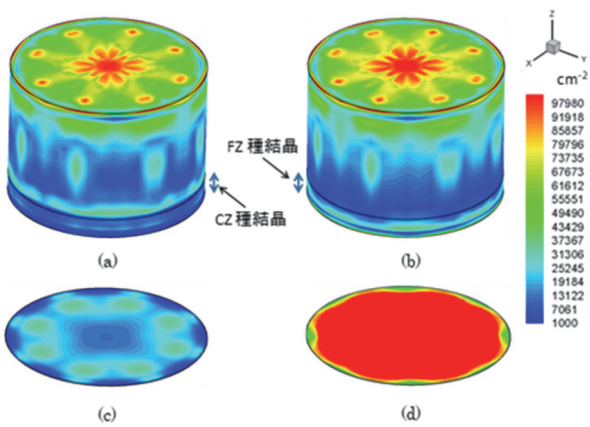


図6 (a) CZ 単結晶、(b) FZ 単結晶を種結晶に用いた場合における 3 次元結晶中転位密度分布図、および(c) CZ 単結晶、(d) FZ 単結晶を種結晶に用いた場合における種結晶底部の転位密度分布

かる。この結果について、詳細を以下に示す。図 7 は、結晶中転位密度・残留応力の鉛直方向分布図（平均値）、図 8 は、転位密度最大増加時における結晶の 3 次元熱応力分布図である。図 7 より、CZ 単結晶、FZ 単結晶どちらを種結晶に用いた場合においても、種結晶底部で転位密度が最大となっていることがわかる。また、図 8 より、結晶底部の熱応力が、他の領域と比較して大きいことがわかる。これは、一方向性凝固法が結晶底部から冷却することによって結晶成長を行う方法であ

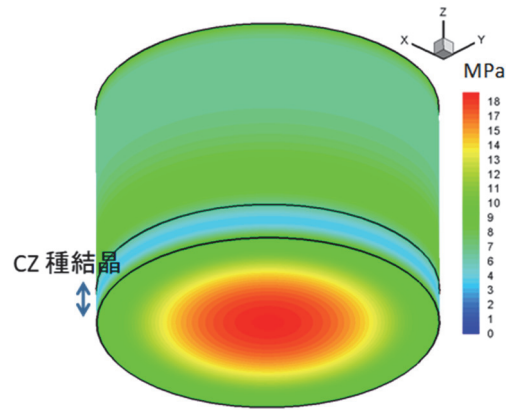


図8 転位密度最大増加時における結晶の 3 次元熱応力分布図

るため、結晶底部における熱流束が大きいことが、結晶底部での熱応力、および転位密度が増大する要因だと考えられる。また、図 7 より、CZ 種結晶を用いた場合、FZ 種結晶を用いた場合と比較して、結晶底部における転位密度が大きく低減していることがわかる。これは、種結晶中の酸素濃度の違いが大きく影響を及ぼしていることが考えられる。図 9 に、CZ 種結晶、FZ 種結晶を用いた場合における結晶中酸素濃度の鉛直方向分布図（平均値）を示す。図より、CZ 種結晶を用いた場合、種結晶底部における酸素濃度が高いことによって、Unlocking stress が作用し、種結晶底

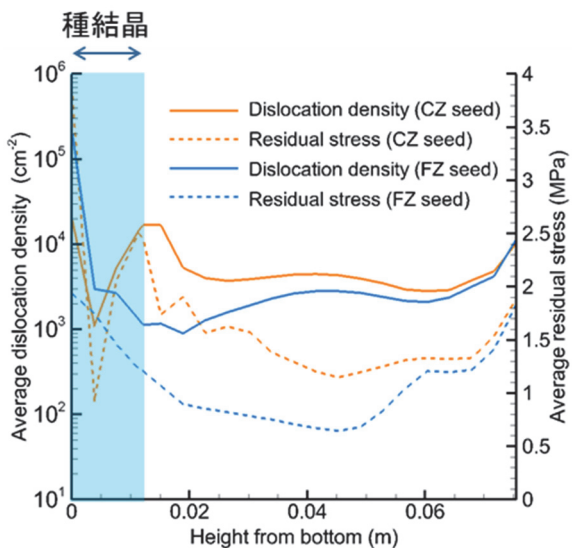


図7 CZ 種結晶、FZ 種結晶を用いた場合における結晶中転位密度・残留応力の鉛直方向分布図（平均値）

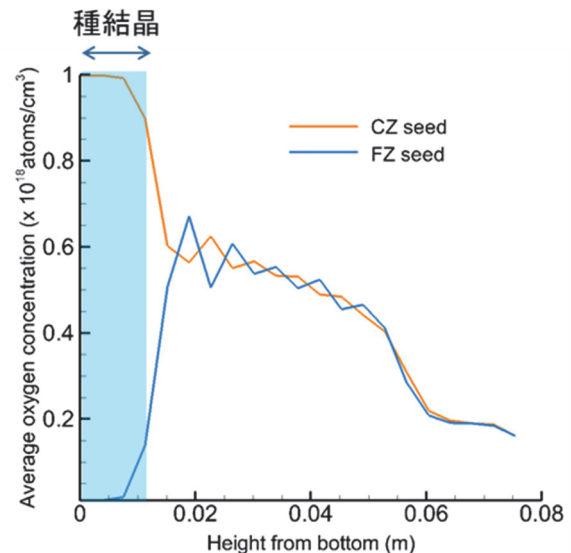


図9 CZ 種結晶、FZ 種結晶を用いた場合における結晶中酸素濃度の鉛直方向分布図（平均値）

部における転位密度を低減する要因となることがわかった。また、図より、鉛直方向結晶中央・上部における酸素濃度分布は、種結晶の影響をほぼ受けないことがわかった。

図 10 は、CZ 種結晶を用いた場合における結晶中転位密度、酸素濃度、Unlocking stress の鉛直方向分布図（平均値）である。また、図 11 は、最大転位密度と結晶中酸素濃度との関係を示した図である^[20]。図 10 より、種結晶領域の酸素濃度が約 2×10^{17} 減少しただけで、Unlocking stress がほぼ 0 近くまで減少していることがわかる。この現象は、既往の研究結果である図 11 においても酸素濃度が約 1×10^{18} から 8×10^{17} に減少しただけ

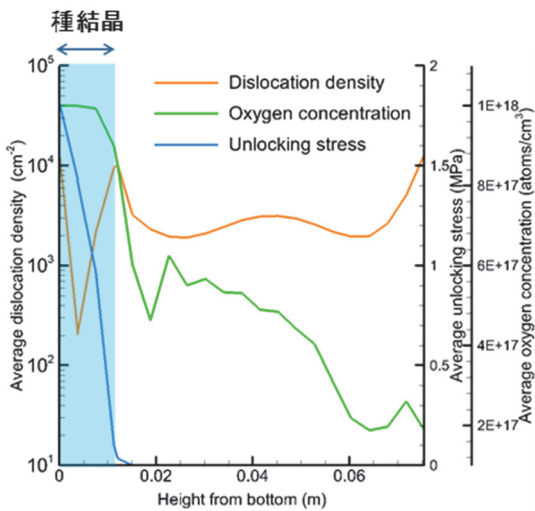


図 10 CZ 種結晶を用いた場合における結晶中転位密度、酸素濃度、Unlocking stress の鉛直方向分布図（平均値）

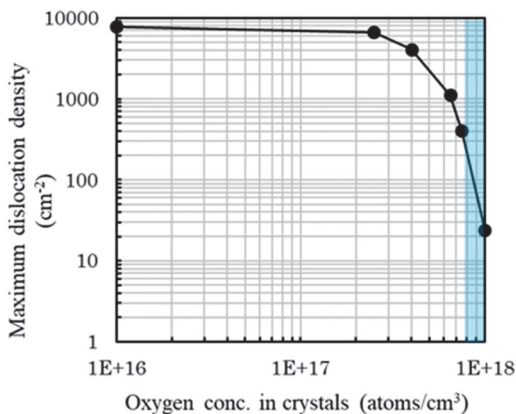


図 11 最大転位密度と結晶中酸素濃度^[20]

で、転位密度が 1 桁以上減少していることから理解できる。このように、酸素の固着効果を示す Unlocking stress は、酸素濃度に大きく依存することがわかった。図 12 は、CZ 種結晶を用いた場合における結晶中心鉛直方向と結晶端部鉛直方向の転位密度分布の計算結果と実験結果を比較した図である。図より、結晶端部の転位密度分布は、計算結果と実験結果が同様な傾向を示していることがわかる。これに対して、結晶中心部における鉛直方向結晶上部・中央部領域では、結晶端部同様、計算結果と実験結果が同じ傾向を示すが、種結晶領域では、異なる傾向を示すことがわかった。この点については、今後も引き続き検討する必要がある。

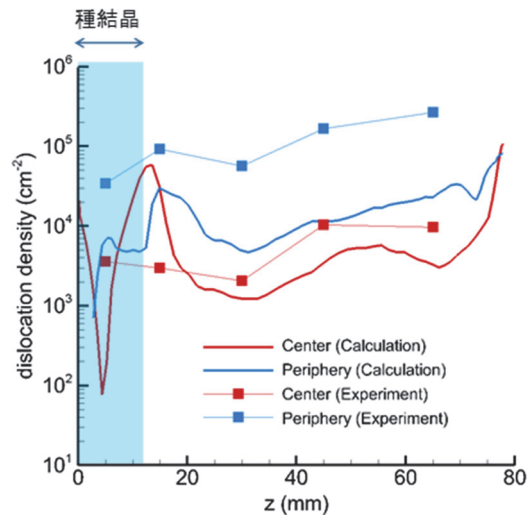


図 12 CZ 種結晶を用いた場合における結晶中心鉛直方向と結晶端部鉛直方向の転位密度分布の計算結果と実験結果

4. 結論

種結晶中酸素濃度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、酸素拡散と酸素による転位の固着を考慮した転位密度数値計算コードの開発と計算データの解析を実施した。その結果、酸素濃度が高い CZ 種結晶を用いた場合の方が、酸素濃度が低い FZ 種結晶を用いた場合より、転位密度が減少することがわかった。これは、酸素濃度が増加すると、Unlocking stress が急激に増加し、転位の増殖を抑制するためだということが判明した。さらに、CZ 種結晶を用いた場合における結晶中心鉛直方

向と結晶端部鉛直方向の転位密度分布の計算結果と実験結果を比較した。その結果、結晶端部の転位密度分布は、計算結果と実験結果が同様な傾向を示すが、結晶中心部では、鉛直方向結晶上部・中央部領域のみ計算結果と実験結果が同様な傾向を示すことが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Arafune, et al.: 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, 2009.
- [4] 加藤雅治 著, 入門転位論, 裳華房, 1999.
- [5] 角野浩二, 日本金属学会会報, 6, 451, 1984.
- [6] H. Matsuo, et al.: Thermodynamical analysis of oxygen incorporation from a quartz crucible during solidification of multicrystalline silicon for solar cell, *J. Crystal Growth*, 310, 4666, 2008.
- [7] S. Togawa, et al.: Oxygen transport analysis in Czochralski silicon melt by considering the oxygen evaporation from the melt surface, *J. Crystal Growth*, 148, 70, 1995.
- [8] K. Hoshikawa, et al.: Oxygen transportation during Czochralski silicon crystal growth, *Mater. Sci. Eng.*, B72, 73, 2000.
- [9] K. Kakimoto, et al.: Segregation of Oxygen at a Solid/Liquid Interface in Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1692, 1998.
- [10] H. Alexander, et al.: Dislocations and Plastic Flow in the Diamond Structure, *Solid State Physics* 22, 27, 1968.
- [11] M. Suezawa, et al.: Dislocation Dynamics in the Plastic Deformation of Silicon Crystals, *J. Appl. Phys.* 51, 217, 1979.
- [12] J. Cochard, et al.: Constitutive modeling of intrinsic silicon monocrystals in easy glide, *J. Appl. Phys.* 107, 033512, 2010.
- [13] B. Gao, et al.: 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.
- [14] B. Gao, et al.: 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.
- [15] J. Cochard, et al.: Constitutive modeling of intrinsic and oxygen-contaminated silicon monocrystals in easy glide, *J. Appl. Phys.*, 107, 103524, 2010.
- [16] S. Senkader, et al.: Dislocation Locking in Silicon by Oxygen and Oxygen Transport at Low Temperatures, *Solid State Phenom.* 43, 95, 2004.
- [17] S. Senkader, et al.: On the dislocation-oxygen interactions in Czochralski-grown Si: oxygen diffusion and binding at low temperatures, *J. Phys. Condens. Matter.*, 14, 13141, 2002.
- [18] Y. Takano, et al.: Diffusion of oxygen in Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 469, 1973.
- [19] U. Gösele, et al.: Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon, *Appl. Phys. A*, 28, 79, 1982.
- [20] W. Fukushima, et al.: Effect of oxygen on dislocation multiplication in silicon crystals, *J. Crystal Growth*, 486, 45, 2018.

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 雪江淮教授に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。