

# シリコン単結晶成長におけるリン濃度分布の数値解析

中野, 智  
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/4482077>

---

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 3, pp.1-7, 2021-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

# シリコン単結晶成長におけるリン濃度分布の数値解析

中野 智

## 要 旨

シリコン結晶成長時には、一般的にボロンやリンといったドーパント不純物を添加する。このようなドーパント不純物の結晶中濃度分布は、偏析現象に大きく依存している。特にリンは偏析係数が小さいため、結晶中濃度分布が不均一となり、抵抗率分布に影響を及ぼす。今回、シリコン結晶成長過程において、融液表面からのリンの蒸発フラックスを制御することで、結晶中リン濃度分布の制御が可能かについて、数値計算を用いて解析を行った。

## キーワード

シリコン ドーパント 偏析 数値解析

## 1. はじめに

現在、世界は地球温暖化という喫緊の課題に直面している。このため、その主な要因である温室効果ガスの削減に各国が取り組んでおり、昨年、日本も 2050 年までに温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする目標を宣言している。このような国際情勢もあって、温室効果ガス排出への規制は年々厳しさを増してきている。こういった中、化石燃料に代わる電源として、再生可能エネルギーの重要性が益々増してきており、中でも有力な解決方法となりうる太陽電池の市場は、ここ数十年で大きな成長を遂げている。この太陽光発電のさらなる普及にとって、コストの削減と変換効率の向上は大変重要である。一方向性凝固法は、安価で比較的高効率な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 つであり、現在数多く用いられている方法である。

シリコン結晶に添加する不純物（ドーパント）は、p 型にはボロンが、n 型にはリンが通常用いられている。これら不純物の結晶への混入は、偏析現象に従うことになる。特にリンは偏析係数が小さいので、1 つの結晶の上部と下部で不純物の濃度差が大きくなってしまいうため、抵抗率分布に影響を及ぼすことになる<sup>[1]</sup>。不純物濃度の許容範囲は、デバイスの種類とその要求に応じて決まってくる。このため、要求される不純物濃度範囲外の結晶部分は使用できなくなるので、生産性の低

下を引き起こすことになる<sup>[2,3]</sup>。よって、結晶中のドーパント不純物濃度とその分布の制御は、太陽電池の生産性にとって大変重要である。

新エネルギー力学部門結晶成長学分野は、シリコン結晶成長過程の最適化に取り組んでおり、結晶中のドーパント不純物濃度分布の均一化を研究テーマの 1 つとしている。今回、本研究に対する技術支援として、結晶中ドーパント不純物濃度分布の均一化を目的に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 に今回の数値計算で用いた結晶成長炉の炉内構成図を示す。一方向性凝固法では、通常以下のような方法で結晶成長を行う。まず石英坩堝（部材番号 3）にシリコン多結晶原料を充填する。次に、ヒーター（今回は部材番号 12 の天井部ヒーターと部材番号 13 の横ヒーターを使用）を用いて加熱し、シリコン原料を融解させる。シリコン原料融解後、ヒーター位置を上昇させて結晶を冷却することで結晶を育成する。結晶の大きさは、直径約 100mm、高さ約 80mm である。

本数値計算では、図 1 に示すように炉内構造物を 15 のブロックに分割している。そして各部材の熱伝導、熱輻射の計算を行い、融液対流の流れの計算をカップリングした 2 次元非定常総合伝熱

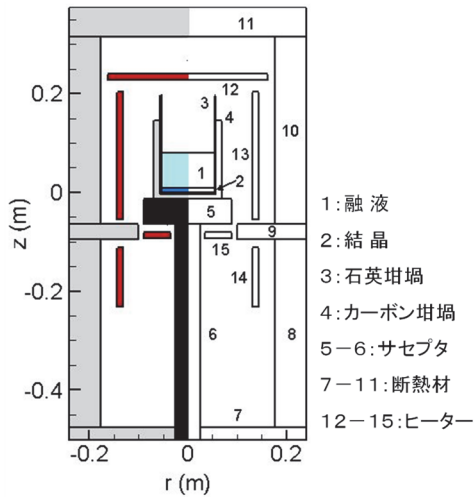


図 1 結晶成長炉内構成図

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の時間変化を解析することができ、ドーパント不純物の融液内における輸送現象を表すことが可能である[4-6]。

図 2 に結晶成長速度の時間変化を、図 3 に融液表面の蒸発フラックスと固液界面の濃度フラックスによるドーパント不純物の輸送の様子を示す。融液中のドーパント不純物濃度に影響を及ぼさず固液界面の濃度フラックスは、結晶成長速度に依存していることがわかっている。シリコン単結晶成長方法の 1 つである Chochralski 法 (CZ 法) では、この成長速度を制御し一定にすることで、結晶中のドーパント不純物濃度分布を均一にすることが可能である。これに対し、一方向性凝固法では、その結晶成長法の特長により、図 2 に示

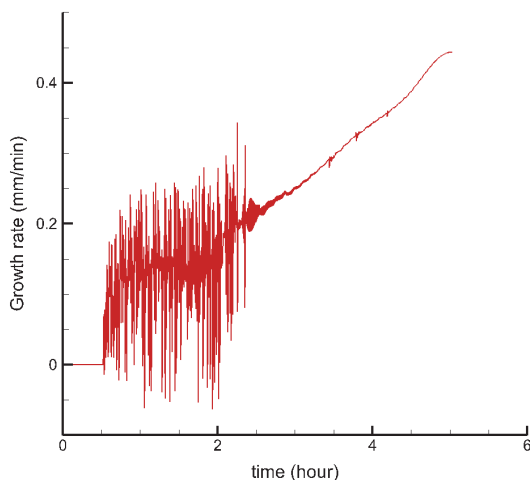


図 2 一方向性凝固法を用いた場合における結晶成長速度の時間変化

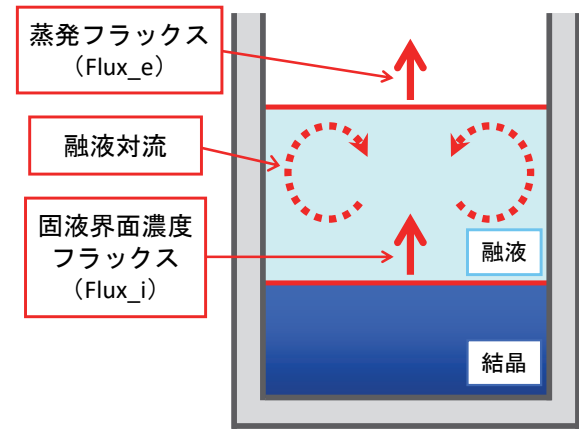


図 3 融液表面の蒸発フラックスと固液界面の濃度フラックスによるドーパント不純物の輸送の様子

すように結晶成長速度が常に変化しているため、結晶中のドーパント不純物濃度分布は不均一になる。図 3 より、偏析現象によってドーパント不純物の一部が結晶に混入せず、融液へ混入する様子を表すドーパント不純物の濃度フラックスを固液界面濃度フラックス ( $\text{Flux}_i$ ) と定義する。また、融液中のドーパント不純物は、融液対流によって融液表面近傍に輸送され、蒸発することがわかっており、これを蒸発フラックス ( $\text{Flux}_e$ ) と定義した。そこで我々は、固液界面濃度フラックスを融液表面の蒸発フラックスに適用することで、結晶中のドーパント不純物濃度分布を制御可能かについて数値計算を用いて解析した。結晶成長速度を  $V_g$ 、固液界面のリン濃度を  $C_i$ 、偏析係数を  $k=0.35$ [7] とすると、固液界面におけるリンの濃度フラックス  $\text{Flux}_i$  は以下の式で表せる。

$$\text{Flux}_i = V_g \times C_i \times (1-k) \quad (1)$$

これを融液表面における蒸発フラックス  $\text{Flux}_e$  に適用する。融液中のリンの初期濃度は  $10^6$  (atoms/cm<sup>3</sup>) とする。

### 3. 結果・考察

図 4 に、固化率 (a) 20%、(b) 50%、(c) 80% における融液、および結晶の温度分布と融液対流の流速分布図を、図 5 に蒸発フラックスが (a) 0、(b) 固

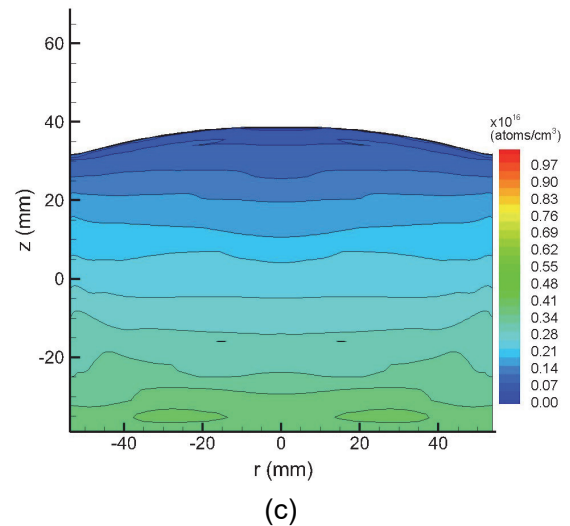
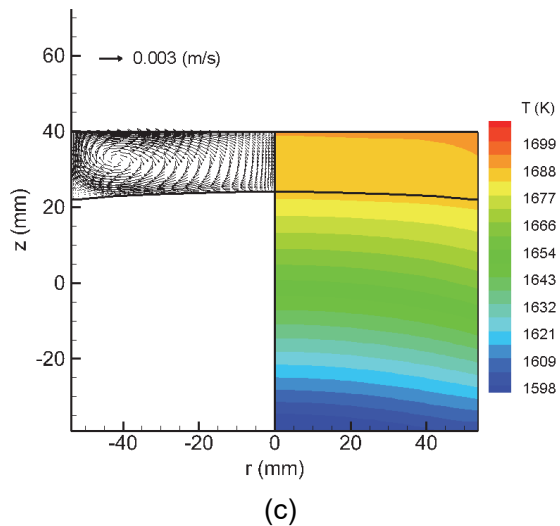
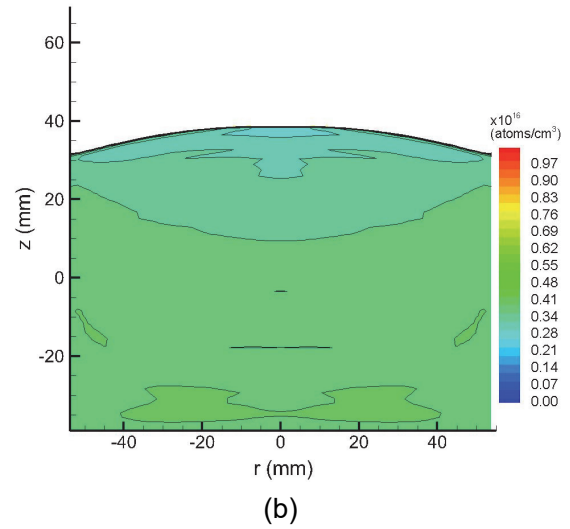
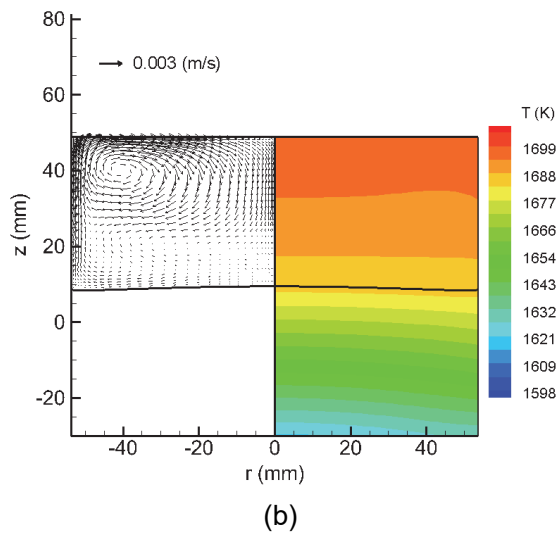
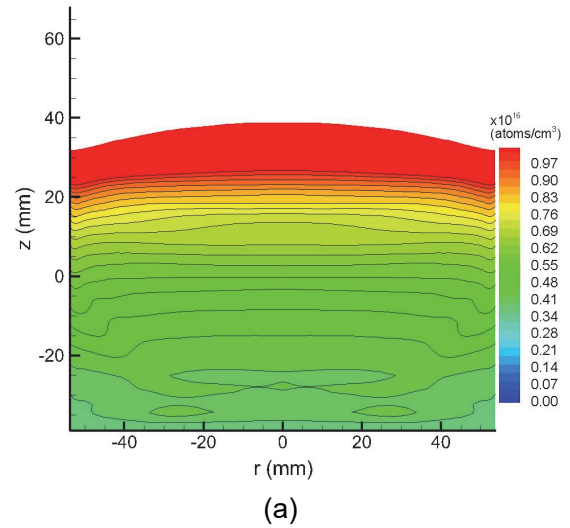
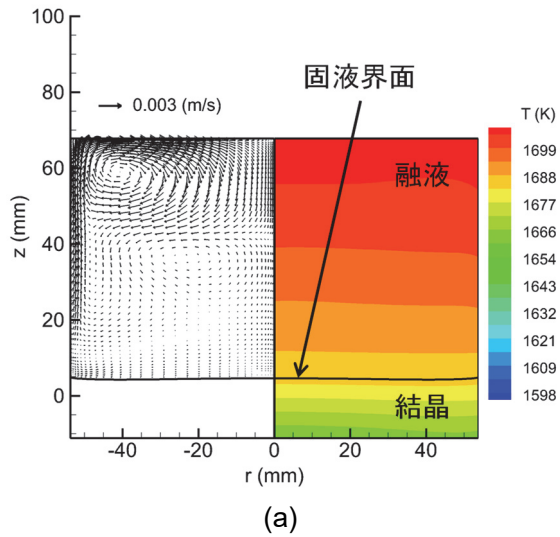


図4 固化率(a)20%、(b)50%、(c)80%における融液および結晶の温度分布と融液対流の流速分布図

図5 蒸発フラックスが (a) 0、(b) 固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合 における結晶中リン濃度分布図

液界面濃度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合、における結晶中リン濃度分布図を、図 6 に結晶中心鉛直方向のリン濃度分布図を示す。図 4 より、坩堝底部から結晶が冷却されているため、結晶の固化が鉛直方向に進んでいることがわかる。また、融液対流が固液界面近傍から坩堝壁面付近を通り、融液表面に向かっていくことがわかる。この融液対流によって、融液中のドーパント不純物であるリンが融液表面近傍まで輸送され、蒸発する。

図 5 より、蒸発フラックスが 0、もしくは固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合は、結晶中のリン濃度分布が鉛直方向に不均一になっていることがわかる。これに対して、蒸発フラックスが固液界面濃度フラックスと等しい場合は、結晶中リン濃度分布が鉛直方向にほぼ均一になっていることがわかる。また、図 6 より、異なる蒸発フラックスを用いた場合における、結晶中心鉛直方向のリン濃度分布の差を確認することができる。

図 7 に融液中リン濃度の最大-最小値差の時間変化、図 8 に融液表面における蒸発フラックスの時間変化を示す。図 7 より、蒸発フラックスが 0 の場合、凝固初期は融液中リン濃度の最大-最小値差は小さいが、凝固終期は偏析の影響で融液中リン濃度の最大-最小値差が大きくなっていることがわかる。これより、凝固初期と凝固終期で融液中のリンの濃度差が大きくなっていることがわかる。蒸発フラックスが固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合、図 8 より凝固初期は蒸発フラックスが大きいため、融液中リン濃度の最大-最小値差も大きくなるが、凝固終期にはすでに融液中のリンの多くが蒸発しているために、蒸発フラックスも減少し、融液中リン濃度の最大-最小値差も小さくなることがわかった。よって蒸発フラックスが大きい場合においても、凝固初期と凝固終期で融液中のリンの濃度差が大きくなることがわかった。これに対して、蒸発フラックスが固液界面濃度フラックスと等しい場合は、融液中リン濃度の最大-最小値差が凝固初期から凝固終期までほぼ同じで推移しており、変化が小さいことがわかる。このため、結晶中に混入するリン濃度も、凝固初期から凝固終期までほぼ同じとなるので、結晶中のリン濃度分布も鉛直方向にほぼ均一になると考えられる。

図 9 に蒸発フラックスが(a) 0、(b) 固液界面濃

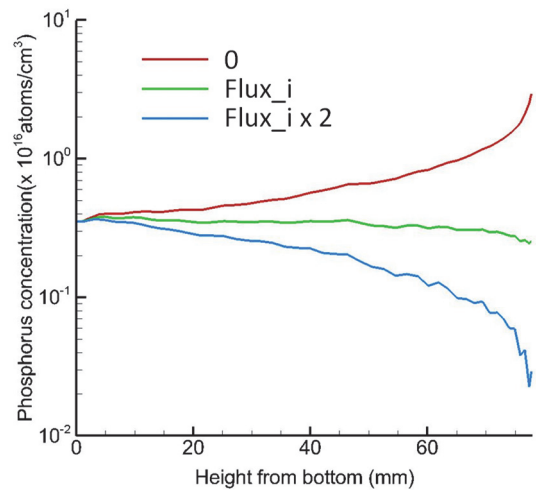


図 6 蒸発フラックスが(a) 0、(b) 固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合 における結晶中心鉛直方向のリン濃度分布図

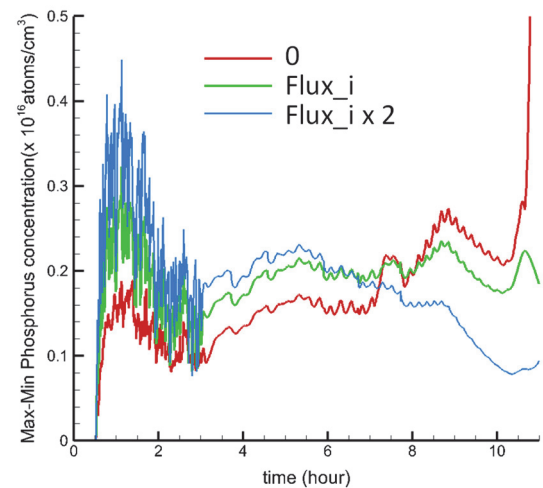


図 7 融液中リン濃度の最大-最小値差の時間変化

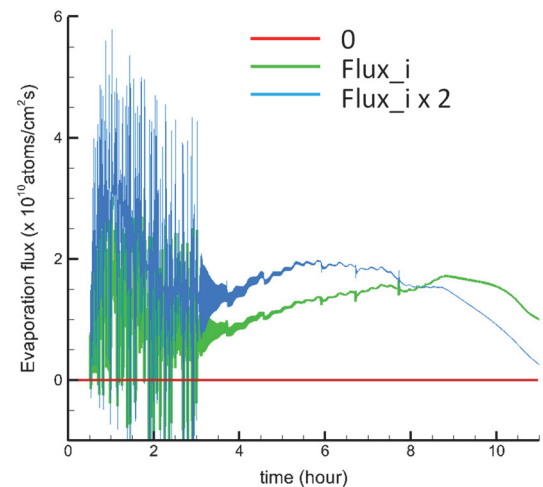


図 8 融液表面における蒸発フラックスの時間変化



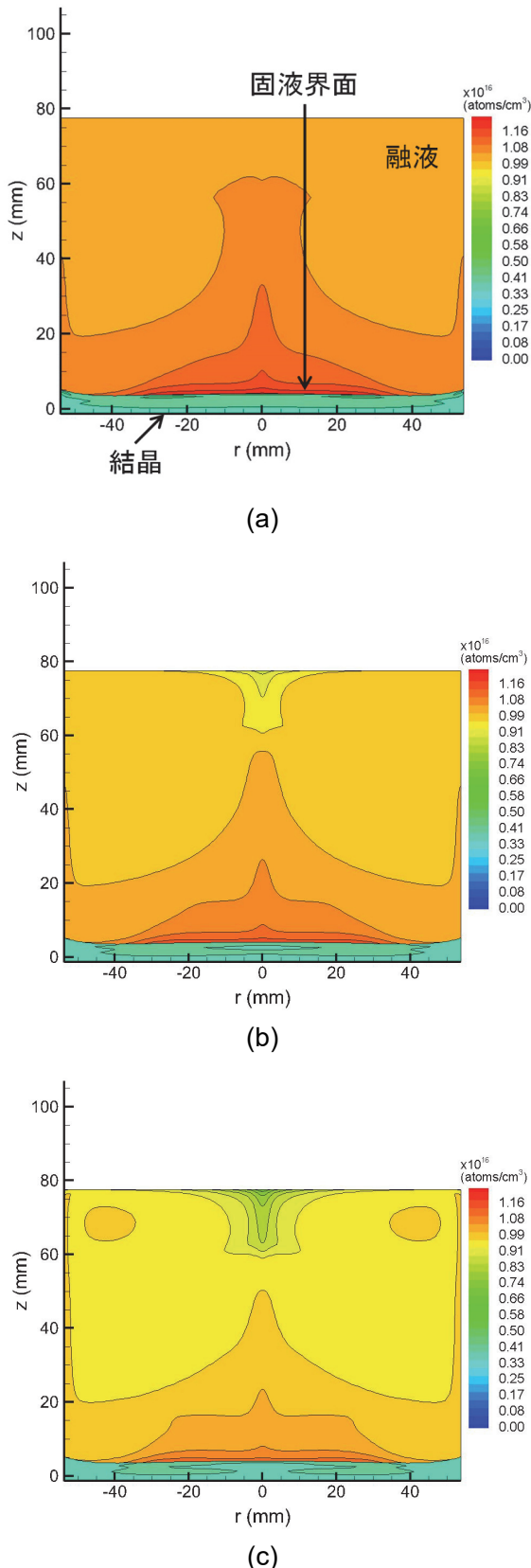


図9 蒸発フラックス(a)0、(b)固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c)固液界面濃度フラックスの2倍の場合における凝固開始1時間後の融液中リン濃度分布図

度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの2倍の場合、における凝固開始1時間後の融液中リン濃度分布図を、図10に凝固開始1時間後における融液中心部鉛直方向のリン濃度分布図を示す。凝固時間が1時間の場合、シリコン融液が凝固する時間が短いこと、融液量が多いこと、融液対流の流速が遅いことが要因となって、融液表面におけるリンの蒸発フラックスが、融液内リン濃度、特に固液界面近傍のリン濃度に及ぼす影響は小さくなると考えられる。このため、図9からもわかるように、融液中のリン濃度分布は不均一になる。また、図10からも、固液界面近傍におけるリンの濃度差が、融液表面近傍におけるリンの濃度差と比べて、差がほとんどついていないことがわかる。また、(c)の場合、蒸発フラックスが大きいため、融液中のリンの濃度差が大きくなっていることがわかる。図11に、蒸発フラックスが(a)0、(b)固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c)固液界面濃度フラックスの2倍の場合、における凝固開始3時間後の融液中リン濃度分布図を、図12に凝固開始3時間後における融液中心部鉛直方向のリン濃度分布図を示す。凝固時間が3時間の場合、凝固時間が長いこと、融液量が減少していることで、融液表面におけるリンの蒸発フラックスが、固液界面近傍のリン濃度に与える影響は大きくなる。このため、図11に

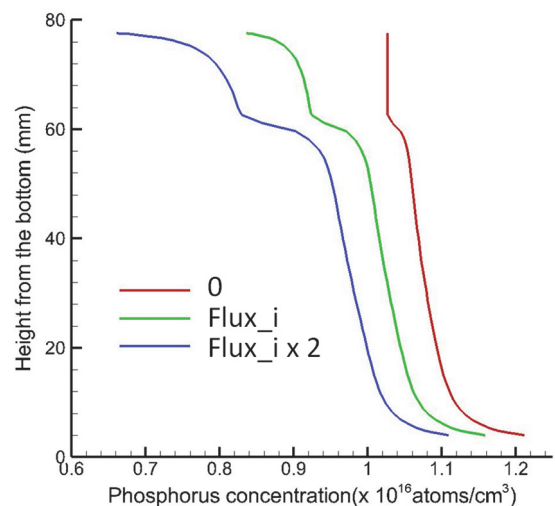
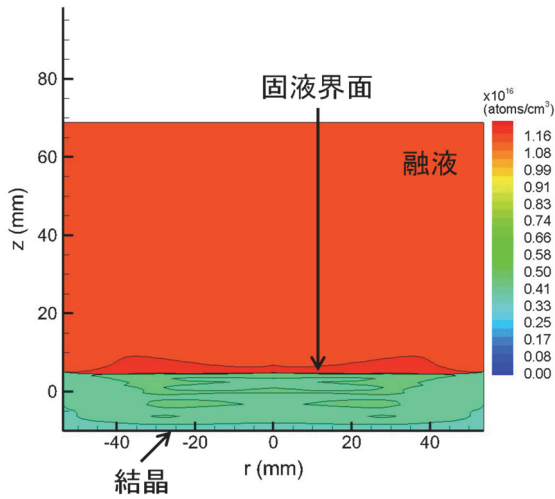
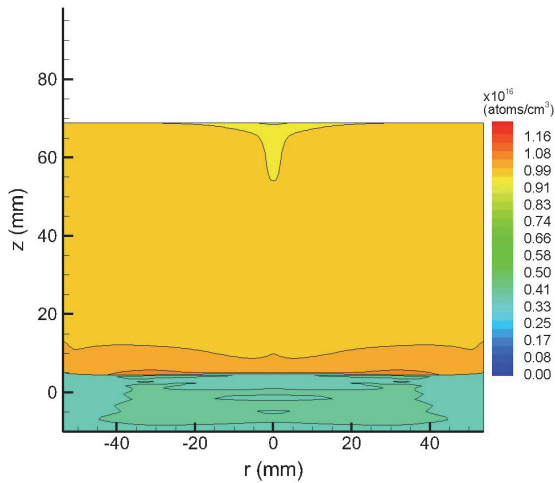


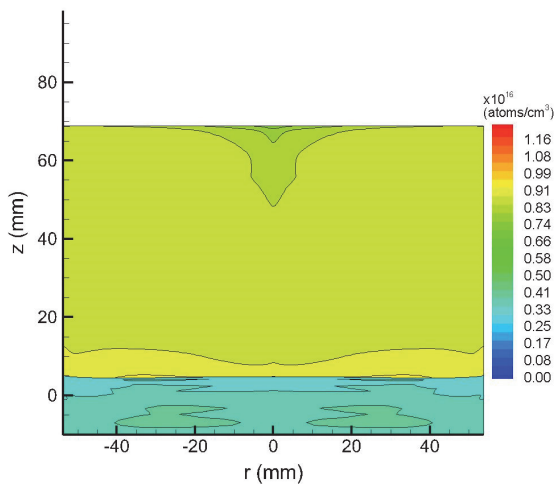
図10 蒸発フラックス (a)0、(b)固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c)固液界面濃度フラックスの2倍の場合における凝固開始1時間後の融液中心部鉛直方向のリン濃度分布図



(a)



(b)



(c)

図 11 蒸発フラックス (a) 0、(b) 固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合 における凝固開始 3 時間後の融液中リン濃度分布図

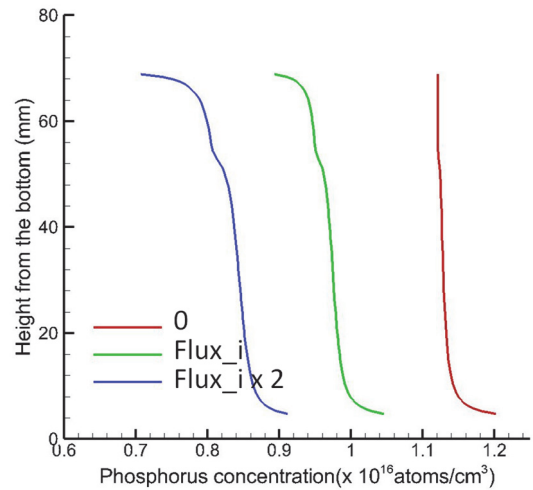


図 12 蒸発フラックス (a) 0、(b) 固液界面濃度フラックスと等しい場合、(c) 固液界面濃度フラックスの 2 倍の場合 における凝固開始 3 時間後の融液中心部鉛直方向のリン濃度分布図

示すように、融液中のリン濃度分布がより均一になることがわかった。また、図 12 より、蒸発フラックスの大きさに関わらず、融液中リン濃度分布が均一になっていること、固液界面近傍におけるリンの濃度差も大きくなっていることから、蒸発フラックスが固液界面近傍のリン濃度にまで影響を及ぼすようになったことが明らかになった。

#### 4. 結論

融液表面におけるドーパント不純物の蒸発フラックスが、結晶中ドーパント不純物濃度分布に及ぼす影響に対する研究において、技術支援としてドーパント不純物の蒸発フラックス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、結晶中ドーパント不純物濃度分布の均一化にとって、融液表面におけるドーパント不純物の蒸発フラックスを制御し、結晶凝固初期から終期にいたるまで、シリコン融液内のドーパント不純物濃度をほぼ一定に維持することが重要だということがわかった。

#### 参考文献

- [1] V. Meemongkolkiat, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Crabtree, J. Nickerson, T.L. Jester: Resistivity and lifetime variation along commercially grown Ga- and B-Doped Czochralski Si ingots and its effect

- on light-induced degradation and performance of solar cells, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 14, 125-134, 2006.
- [2] A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Fell, M. Hermle: n-Type Si solar cells with passivating electron contact: Identifying sources for efficiency limitations by wafer thickness and resistivity variation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 173, 96–105, 2017.
- [3] A.U. Rehman, S.H. Lee: Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry, *Sci. World J.* 2013, 1–13, 2013.
- [4] 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.
- [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: Investigation of oxygen distribution in electromagnetic CZ-Si melts with a transverse magnetic field using 3D global modeling, *J. Cryst. Growth*, 299, 48-58, 2007.
- [7] W. Zulehner and D. Huber: *Crystals, Growth, Properties and Applications*, Springer Verlag, Vol. 8, 1, 1988.

#### 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 浩一特任教授、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。