

# 研究報告書

## 「赤外線集中加熱による太陽電池用単結晶シリコンの作製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 綿打 敏司

### 1. 研究のねらい

単結晶シリコン等の太陽電池の一層の普及には、変換効率の向上と製造コストの低減が必要である。変換効率については、基板として n 型シリコンを用いるタイプが p 型シリコンを用いるものに比べて高いことから、n 型シリコンの低コスト化研究が効果的な状況にある。従来の低コスト化研究は、基板として用いるシリコン単結晶の薄片化に関係するものが中心で、バルクシリコン単結晶の低コスト化を目指したものはほとんどなかった。これは、バルクシリコン単結晶の育成技術として工業化されたチョクラルスキー(Cz)法や高周波誘導加熱浮遊帯溶融(rf-FZ)法にそれぞれ 40 年前後の大きな実績があり、改善の余地はないと考えられてきた可能性が高いと研究代表者は考えた。

低コスト化の観点でこの二つの手法を改めて考察すると次のような問題が推察された。原料のすべてを一旦溶融し、その一部から結晶化させる Cz 法では、偏析制御が困難である。偏析係数が 1 に近いドーパント(ホウ素)を利用可能な p 型シリコンでは、大きな問題とならないが、変換効率の高い太陽電池に利用される n 型シリコンでは、偏析係数が 0.35 程度のドーパントしか利用できないため、育成結晶中にドーパントの偏析が生じる。そのため、結晶育成過程での固化率を制限せざるを得ず、n 型シリコンは、p 型シリコンに比べて低コストの量産が困難である。また、安定な育成には安定した誘導電流による加熱が必要な rf-FZ 法では、ボイドやクラックのない真円柱状の高価な原料が必要であることから、太陽電池の普及に資するような安価なシリコン単結晶の製造が困難である。

本研究は、こうした状況を踏まえてバルクシリコン単結晶の製造技術として赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法の可能性を検討したものである。IR-FZ 法は、rf-FZ 法と同様に偏析制御が可能な帯域溶融法として開発されていた。しかし、大口径の単結晶育成が困難であったために工業的に用いられることは皆無に近く、研究用に多様な化合物単結晶の少量育成に用いられるにすぎなかった。研究代表者が IR-FZ 法を傾斜鏡型に改造することで、酸化チタン(ルチル)の大口径化が可能となったことを踏まえ、IR-FZ 法でも工夫することでシリコン単結晶の大口径化を実現できれば、n 型シリコンにも対応した安価な製造法となりうると考え、本研究では育成結晶の大口径化を目的とした。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究で用いた IR-FZ 法と工業化されている rf-FZ 法はともに溶融帯を重力と表面張力のバランスにより中空に保持し、それを移動させながら結晶育成を行う浮遊帯溶融法である。IR-FZ 法が工業的にほとんど用いられないのは、既報の口径がシリコン結晶の場合大きくても 15 mm 程度にすぎないためである。本研究では、この両者の相違点が溶融帯に熱を供給

する方式に過ぎない点に着目し、IR-FZ 法でも加熱方法を工夫することで工業的製法となりうる水準まで育成結晶を大口径化できるかを検討した。

「研究のねらい」で言及したように従来の赤外線集中加熱法を見直し、傾斜鏡型とすることで、ルチル単結晶の育成では固液界面形状の制御に成功し、それが酸化チタン結晶の大口径化に寄与した。本研究では、その点を踏まえ、IR-FZ 法によるシリコン結晶育成において従来の赤外線集中加熱法を見直す効果を検証するにあたって固液界面の形状を含む熔融帯形状の変化にも着目し、育成結晶の大口径化を目指した。

従来の赤外線集中加熱法の見直し点は、酸化チタン結晶の場合と同じ回転楕円鏡の傾斜効果に加えて水平移動効果、加熱光源のサイズ効果、ランプ出力の効果等である。ルチルの育成では、固液界面形状制御と育成結晶の大口径化の両方に有効であった回転楕円鏡の傾斜効果は、シリコン結晶の育成では、劇的な効果を見出せなかった。固液界面の形状には有意な変化を確認することができないだけでなく、熔融帯保持に必要なランプ出力が増加し、加熱効率が低下した。有益な効果が見出したのは、回転楕円鏡の水平移動効果であった。大口径の原料棒を用いることで育成結晶の大口径化を目指した場合、回転楕円鏡の集光位置が従来の赤外線集中加熱と同じ原料および育成結晶の回転中心にある条件では、育成結晶の直径が 30mm になると育成形状がスパイラル状になった。これに対し、集光位置を数ミリメートル移動し、熔融帯表面近傍に近づけると育成結晶の形状が円筒状となった。集光位置、原料棒径を系統的に変化させた結果、直径 40mm までの円筒状の育成結晶を得ることに成功した。しかし、固液界面を初めとした熔融帯形状には回転楕円鏡の水平移動による有意な変化を見出すことはできなかった。

## (2) 詳細

研究テーマ A「シリコン熔融帯界面形状の評価法の確立と回転楕円鏡の傾斜効果の検証」

ルチルの熔融帯形状の評価にルチルに対する偏析係数が  $3 \times 10^{-4}$  と小さな Y を異種元素として添加した熔融帯に添加した条件で結晶を 20mm 程度の長さまで育成した後、急冷固化させ、その急冷固化体中の異種元素の分布を調べることに有効であった。そこでシリコンの熔融帯界面形状を評価するにあたってシリコンに対する偏析係数が  $8 \times 10^{-6}$  と小さな Fe を異種元素として添加する手法を試みた。急冷固化体中の Fe 分布から熔融帯形状を明瞭に確認することができたが、当初、固液界面形状の再現性に問題があり、熔融帯形状に対する回転楕円鏡の傾斜効果など従来の IR-FZ 法を見直した効果を議論することは困難であった。熔融帯に形成に必要なランプ出力は、本研究で計画した回転楕円鏡の傾斜角度だけでなく、原料や育成結晶の径をはじめ、原料供給速度、結晶育成速度、原料や育成結晶の回転数など様々な要因で変化する。しかし、一般に熔融帯保持が可能なランプ出力には幅があることは経験的に知られている。ランプ出力が熔融帯保持の下限を下回ると、原料と育成結晶が接触する。一方、上限を上回ると熔融帯保持が困難になり、融液が垂れてしまう。熔融帯保持に必要なランプ出力に影響すると思われるパラメータを可能な限り一定に保ち、ランプ出力を熔融帯形成に必要なランプ出力の下限に近い状態から上限に近い状態まで変化させた形状を調べた結果を図1に示した。従来の IR-FZ 法の配置でのランプ出力の変化に伴う熔融帯形状の変化からわかるように、熔融帯形状は、ランプ出力により、大きく変化することがわかった(論

文 1)。このことから、溶融帯形状に回転楕円鏡の傾斜効果を調べるためには、ランプ出力の効果を除外するような条件で行うことが必要であるとわかった。しかし、溶融帯形成中に界面形状を観察することは困難である。ランプ出力が上限に近いと融液だれによ

って急冷固化した界面形状の観察が困難になる可能性が高い。一方、溶融帯形成に必要なランプ出力の下限近くであれば、溶融帯中心近傍の溶融帯と原料棒あるいは育成結晶との界面の距離を最小の条件で評価できる。そこで、下限に近い条件で回転楕円鏡の傾斜効果を調べた。図 2 に示した結果からわかるようにシリコンの場合ルチルの場合と異なり、界面形状に有意な傾斜効果を確認できなかった。界面形状の凸度をはじめとした界面形状を特徴付けるパラメータによる定量的な評価でも有意な変化を確認できなかった。しかし、回転楕円鏡の傾斜によってルチルの場合と同様に溶融帯が安定化されたような印象があったことから、溶融帯の安定性を適切に評価する手法を見出す必要があることがわかった。シリコンとルチルの間で固液界面形状に対する傾斜効果に大きな違いが見られた要因については明らかではないが、シリコンと酸化物では、融液の熱輸送が大きく異なることが大きな役割を果たしている可能性がある。シリコンでは一般的な酸化物に比べてプラントル数が小さいため、相対的に対流伝熱の効果が小さく、伝導伝熱の効果が大きい。この相違が固液界面形状に対する傾斜効果に現れたのではないかと考えている。

#### 研究テーマ B「回転楕円鏡の水平移動効果と育成結晶の大口径化」

従来の IR-FZ 法では、複数用いる回転楕円鏡の集光点となる焦点位置は互いに重なり合っ

て同一となるように配置され、その集光点は、原料棒と育成結晶の回転中心の軸上を通る配置であった。一方、溶融帯の形成に必要な赤外線

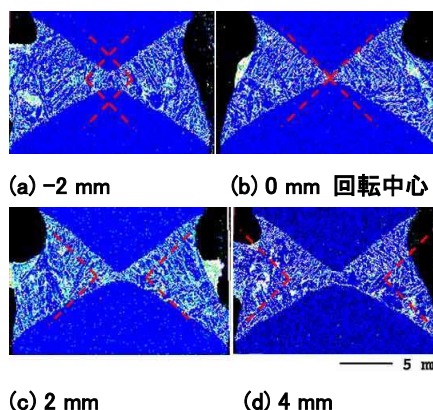


図 3. 溶融帯形状の回転楕円鏡水平位置依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

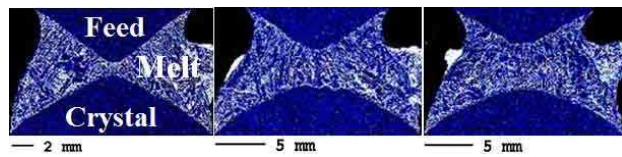


図 1. 溶融帯形状のランプ出力依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 集光位置: シャフト回転軸中心

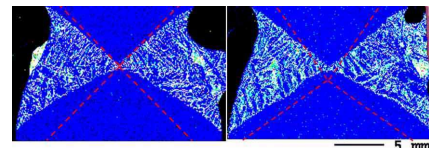


図 2. 溶融帯形状の回転楕円鏡傾斜角度依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 集光位置: シャフト回転軸中心

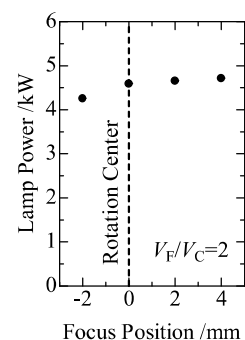


図 4. ランプ出力の回転楕円鏡水平位置依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

が変化し、加熱効率が改善したり、溶融帯の縦幅が小さくなったりするなどの効果を期待した。回転楕円鏡の水平移動による溶融帯形状の変化を調べる場合も研究テーマAと同様にランプ出力の影響を除外するために溶融帯形成に必要なランプ出力の下限に近い条件で形成した溶融帯の界面形状を調べた。図3に回転楕円鏡の水平移動に伴う溶融帯形状の変化を示した。回転楕円鏡の傾斜効果と同じく、溶融帯形状に回転楕円鏡の水平移動に伴う有意な変化を確認することはできなかった(論文1)。図4に溶融帯形成に必要なランプ出力の下限の回転楕円鏡の水平位置依存性を示した。回転楕円鏡の集光位置を育成結晶および原料の回転中心から溶融帯表面近傍に近づけるに従って加熱効率はむしろ低下することがわかった(論文1)。この要因について、有限サイズのランプフィラメントの形状を無視した定性的な考察では説明することは、現状では難しい。フィラメントの体積を考慮した詳細なシミュレーション計算が必要であると思われる。集中加熱の効率は、回転楕円鏡の位置を集光点が育成結晶および原料の回転軸の中心となる位置よりもむしろ近づけるほうが高まることがわかった。この効果的な集中加熱を実現できる位置で大型原料によって育成結晶の大型化を試みたところ、育成結晶の形状がスパイラル状となった(論文2)。通常のIR-FZ法で操作する原料や結晶の移動速度や回転速度などのパラメータを変化させても育成結晶のスパイラル形状を抑制することは困難であった。しかし、図5に示したように回転楕円鏡の位置を移動させることで円筒状に再現性よく制御できた。また、図6に示したように原料サイズに対応して回転楕円鏡の位置を調整することで大口径の円筒状の結晶を育成することができた。現状での円筒状結晶の最大径は40mmである(論文2)。



図5. 育成結晶形状の回転楕円鏡水平位置依存性 原料断面: 20×20 mm<sup>2</sup>, 結晶径: 30 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

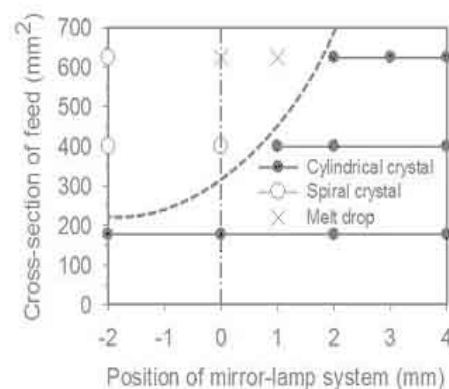


図6. 育成結晶形状の回転楕円鏡水平位置および原料断面積依存性 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg. ●円筒状, ○スパイラル状, ×融液垂

#### 研究テーマC「その他従来のIR-FZ法を見直した効果など」

研究代表者が利用可能であったIR-FZ法による単結晶製造装置は、加熱光源としてハロゲンランプを用いるものであった。装置に装着可能なランプの最大出力は、電源容量以下であれば用途に応じて変更が可能という特徴がある。そのため、大容量の電源を用いるほど最大出力が大きなハロゲンランプを用いた育成が可能となる。その一方、最大出力の大きなハロゲンランプほどフィラメントサイズが大きくなる。このことは、焦点位置から大きくずれた位置から発せられる加熱光の割合が多くなり、良好な集光とならないことを意味する。キセノンランプは高出力でも発光部分の体積がハロゲンランプに比べて非常に小さい。そのため、キセノンランプを用いれば、良好な集光になると期待された。最大出力3kWのキセノンランプ4つを光源とした装置を導入し、シリコン育成を試みた。直径30mmの結晶を育成し、2.5kWのハロゲン

ランプ4つ光源とした装置を用いた同様の育成と比較した。溶融帯保持に必要なランプ出力は、キセノンランプの装置で 11.3kW、ハロゲンランプの装置で 7.3kW とキセノンランプの装置でむしろ高かった。融点が 2080°Cとシリコンよりも高い  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  でも同様の実験を行ったところ、直径 10 mm の結晶育成の条件で溶融帯保持に必要なランプ出力は、キセノンランプの装置では 7.2kW 程度であったのに対し、ハロゲンランプの装置では最大の 10kW でも溶融が困難となった。物質により、赤外線吸収率、ランプにより赤外線のスペクトルが異なることに加えて、装置設計の都合で、集中加熱に用いている回転楕円鏡などの形状がキセノンランプの装置とハロゲンランプの装置で大きく異なるため、これらの結果の要因について系統的に議論することは困難である。しかし、この結果は、少なくとも現状では、キセノンランプの装置に比べてハロゲンランプの装置のほうがシリコン結晶育成には適していることを示唆している。

また、IR-FZ 法では回転楕円鏡に反射された光だけが集中加熱に利用できる。集中加熱に用いる回転楕円鏡の形をそのままに光源の数を多くすると、回転楕円鏡相互の干渉が生じやすくなる。そのため、個々の回転楕円鏡の欠落部分を多くする必要が生じ、加熱光の有効利用が困難になる。そこで 2.5kW のハロゲンランプ 4 本を用いる装置で回転楕円鏡の焦点間距離を 140mm で一定のまま、離芯率を 0.47 から 0.62 に変更することで鏡相互の干渉を低減し、その効果を調べた。直径 30 mm の結晶を育成する条件で溶融帯保持に必要なランプ出力を比較した結果、離芯率を大きくすることでランプ出力は 7.3 kW から 6.8 kW へ減少し、集中加熱の加熱効率を高めることができた。

### 3. 今後の展開

回転楕円鏡の水平移動や傾斜は溶融帯の界面形状には、ほとんど効果がなかった。しかし、回転楕円鏡を適切な位置に水平移動することによってスパイラル育成形状を円筒状に再現性良く制御できただけでなく、IR-FZ 法による結晶育成で直径 40 mm を越える大きさまで大口径化できた。40 mm の口径は、IR-FZ 法で育成されたシリコン結晶の既報の口径 15mm の 3 倍近い口径であり、Cz 法や rf-FZ 法によるシリコン結晶だけでなく、他の多くの結晶材料の草創期における結晶径に相当する。このように大口径化が困難とみなされていた IR-FZ 法でも育成条件の工夫によって大口径化を実現できたことには大きな意義がある。桁違いに大きな 400mm あるいは 200mm の結晶が量産されている Cz 法や rf-FZ 法でも 40 mm 程度から出発し、膨大な技術者・研究者の努力と工夫によって大口径化が実現されてきた。IR-FZ 法でも工夫の余地はまだ十分にあると考えられる。現時点では、一層の大口径化には溶融帯の安定化が不可欠であると考えており、溶融帯の安定化を実現する集光法を確立することに注力して装置開発を行っていく。新たな工夫を装置に施し、その効果の一つ一つ実証していくこれまでの手法では、費用と時間も要することからシミュレーション計算も取り入れ、着想した装置開発の改良の効果を検証する手法も取り入れる。本研究で実現した 40 mm の口径を更に 3 倍あるいは 4 倍まで大口径化できれば、CZ 法や rf-FZ 法に対抗できる単結晶の工業的製法として IR-FZ 法が認知されると期待される。また、IR-FZ 法は、赤外線を吸収する物質であれば、伝導性がなくても単結晶育成が可能な汎用性の高い手法である。これまでに実現した 40mm の口径は、多くの結晶材料の草創期における結晶サイズに相当することから、40mm 程度の結晶でも工業的に利用可能な結晶材料の生産にこれまでの開発してきた IR-FZ 法の技術を適用し、その量産化を目指すことにも取り組む。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

IR-FZ 法が n 型シリコンの量産化技術として認知されることを目標に可能な限り丁寧に本研究に取り組んだ。その結果、既報では、15 mm であった IR-FZ 法で育成されるシリコン結晶径を 3 倍近くの 40 mm まで大口径化できた。また、その過程で発表できた 2 報の論文の査読過程でも、非常に好意的な評価が得られた。太陽電池用基板として用いるには、更に 4~5 倍大口径化する必要があるだけでなく、無転位化やドーピング技術の開発、特性評価などを行う必要がある。研究の進め方としては、定性的な考察に基づき、装置改造を行い、その効果を検証する手法を用いた。改造部品の設計・製作には、想定以上に時間を要したことから、シミュレーション計算に基づく事前考察についても検討を開始した。輻射・対流・伝導のすべての伝熱過程と固液、気液、固気のすべての界面の物質移動の計算などを適切に行う必要性が高いことから、輻射伝熱、対流伝熱の各専門家の協力を求め始めた。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果としては、IR-FZ 法での一層の大口径化技術と従来の結晶育成技術との融合による IR-FZ 法における結晶欠陥やドーピングの制御技術によって p 型基板に偏った状況から n 型シリコン基板の普及が進展することが期待される。それによって、p 型基板を前提としたデバイス設計における制約がなくなる。また、rf-FZ 法と異なり、伝導性のない物質の結晶も平坦なしに育成できることから、これまで量産が困難であったシリコン以外の物質の結晶育成に適用し、新たな結晶材料の製造に適用されることが期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

現在のシリコン太陽電池の効率を向上させるには、高品質化が必要であり、その製造技術として、FZ(浮遊帯溶融、フローティングゾーン)法が重要であるが、高価格が制限要素となっている。綿打研究者は、独自に考案した傾斜集光鏡型赤外線集中加熱による新規手法をシリコン結晶のFZ成長に適用することにより、シリコン結晶の高品質化を目指している。

本研究課題では、バルクシリコン単結晶の製造技術としてオリジナルな赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法を用いて大口径化を検討した。赤外加熱による単結晶n型シリコンの結晶成長装置を目標に、回転楕円鏡の傾斜、同水平移動による集光点位置などの工夫を重ね、回転楕円鏡を適切な位置に水平移動することによって、スパイラル育成形状を円筒状に再現性良く制御でき、直径40 mm を越える大きさまで大口径化できた。このように大口径化が困難とみなされていたIR-FZ 法でも育成条件の工夫によって大口径化を実現できたことには大きな意義があり、n型単結晶シリコンにおける偏析の問題を解決しようと新しいアプローチに挑戦した点は評価できる。

一方、シリコン結晶成長実験に長時間を要し、結晶品質の評価までたどり着けなかった。40mmの口径で単結晶成長に成功した点は評価できるが、その結晶性や不純物の分布に

ついでの評価が不足しており、結晶欠陥、不純物、ライフタイム、デバイスにしたときのパラメータなどが必要である。また、将来的には、均一な円柱部分の長さの確保、完成されたCZ（チョクラルスキー）法やFZ法との製造コスト、性能面での優位性が重要となるであろう。得られた結晶の評価を物性だけでなくデバイスに広げることが望まれる。今回の研究で当初の目論み通りの結果が得られなかった点を精査し、インゴット結晶成長は、時間とお金のかかる研究なので、一層の見通しを立てて、大口径化の可能性を追求して欲しい。今後は輻射伝熱、対流伝熱などの専門家の協力によるシミュレーションを取り入れた装置設計、効果予想にしたいということであり、成果が期待される。困難な研究課題への挑戦であり、継続して研究を推進させて、是非、その量産化を目指すことにも取り組んで頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Effects of lamp power and mirror position on the interface shape of the silicon molten zone during infrared convergent heating. CrystEngComm. 2014, 16, 4619-4623
2. Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao, and Isao Tanaka. Feed Size Dependence of Position Effects of Mirror-Lamp System on Shape of Silicon Crystal during Its Growth by Mirror-Shifting-Type Infrared Convergent-Heating Floating Zone Method. Crystal Growth & Design. 2014, 14, 5117-5121

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発明者: 綿打 敏司

発明の名称: 多光源集中加熱装置

出願人: 国立大学法人山梨大学

出願日: 2012/4/23

出願番号: 特許出願 2012-97430

### (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

- 1 Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Mirror Shifting and Lamp Power Effects on Solid-liquid Interface during Growth of Silicon Crystals by Infrared Convergent Heating Floating Zone (IR-FZ) Method. The 23th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Taipei, Taiwan) 1-P-48.
- 2 綿打敏司, ムクタール ホサイン, 長尾雅則, 田中 功. 赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法によるシリコン結晶育成における回転楕円鏡の移動効果. 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会(相模原市) 19a-PG4-1.
- 3 Satoshi Watauchi, Md. Mukter Hossain, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Feed size dependence of suitable mirror position for silicon crystal growth by infrared convergent

heating floating zone method. 6th International Workshop on Crystal Growth Technology (Berlin, Germany) P1.11.

4 綿打敏司, エムディー ムクタール ホサイン, 長尾雅則, 田中 功. 育成結晶形状に対する IR-FZ 法における集光鏡の移動効果. 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌市) 20p-A17-4.

5 Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Effects of position of mirror-lamp system on silicon crystal growth by mirror-shifting-type infrared convergent-heating floating zone method. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 (Hamamatsu) PT04-1.

受賞

1 山梨大学平成25年度優秀教員特別表彰