

# CZ 法による太陽電池用粒界制御 シリコン多結晶の作製

## Fabrication of polycrystalline silicon controlled grain boundaries for solar cells by the CZ method

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 助教  
野瀬 嘉太郎

Department of Materials Science and Engineering,  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Assistant Professor, Yoshitaro NOSE

### 和文アブストラクト

近年、エネルギー、環境問題が深刻化する中でクリーン・エネルギーのひとつとして太陽電池の役割が大きくなってきている。中でも、シリコンを用いた太陽電池は太陽電池市場の90%を占めている。しかし、まだまだ広く世間に普及しているとは言い難い。その要因のひとつとして、現在最もシェアが高いシリコン多結晶太陽電池の変換効率が低く、一般に使うためにはそれだけ広い面積の太陽電池が必要であり、コストが高くなることが挙げられる。申請者のグループではこの問題を解決するために、材料であるシリコン多結晶の高品質化をキーワードに研究を行っている。本研究では、チョクラルスキー(CZ)法を用いて高品質なシリコン多結晶を作製し、市販のものよりも高効率な太陽電池の実現を目指す。

### 英文アブストラクト

Recently, solar power has much attention as one of clean energies since energy crisis and environmental pollution are more serious. The market of solar cells expands year by year. Especially, solar cells of silicon (crystal, thin film and amorphous) occupy more than 90 % of the marketplace. However, solar cells are not used by many people because conversion efficiency of solar cells of bulk polycrystalline silicon, which dominates the market, is so low that solar cells with large area are necessary in order to use in general.

Our group considers that bulk polycrystalline silicon for solar cells must be highly-qualified to solve such problems and are researching this subject from a viewpoint of crystal growth physics. We propose a new concept, 'Ultimate Polycrystalline Silicon', which has the following features;

- I. orientation of crystal grains in growth direction are same as each other,
- II. grain boundaries are electrically inert,
- III. low density of defects in grains,

- IV. size of crystal grains are best suited,
- V. low concentration of impurities, and
- VI. mechanically strong.

In this work, we focus on the items I and II, and try to fabricate silicon crystals with controlled orientation and grain boundaries by the Czochralski (CZ) method. The originalities of this work are (1) to fabricate bulk polycrystalline silicon by the CZ method, which is typically used for the fabrication of single crystals, and (2) to use polycrystalline artificially controlled orientation and grain boundaries as seed crystals.

Solar cells characteristics of polycrystalline obtained by this work have possibilities beyond those of single crystals since they have advantages, such as the quality of grains is higher through the influence of the segregation of defects and impurities on grain boundaries.

### 1. 研究目的

最も安全で環境にやさしい太陽電池を地球規模で本格的に普及させるためには、高効率の太陽電池を、豊富に存在する安全なSi資源を用いて、低コストで生産できる技術開発が必要である。現在、国内外において、図1に示すような安価なキャスト成長法を用いてSi融液から大容量のバルク多結晶を成長し、薄板に切り出して太陽電池にデバイス化する方法が、実用技術として主流を占めている。しかし、キャスト成長法は、内面に離型剤を塗った石英ルツボを用いる融液の凝固法をベースにしている技術であるため、①離型剤からの不純物の拡散による汚染、②ルツボとの接触による歪み、③ルツボ表面からの多数の核発生による結晶粒の微細化、などの問題を有している。一方、薄膜成長法も検討されているが、大粒径の結晶が得られないなどの問題があり、実用化には至っていない。このため、高効率太陽電池用の高品質なSiバルク多結晶を容易に作製できる新たな結晶成長技術が渴望されている。

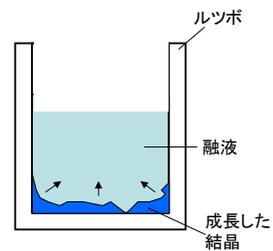


図1 キャスト成長法。

そこで本研究では、本来単結晶作製に用いられているチョクラルスキー法(以下、CZ法)を多結晶作製に用いることを着想した。この方法により作製した多結晶の単結晶に対するメリットとしては、①粒界部分に不純物、欠陥が偏析することにより、粒内の結晶品質が単結晶資料よりも向上する可能性がある、②粒界の存在により、結晶の強度が増す、③単結晶を作製するよりも、成長条件(引き上げ速度など)が厳しくない分、コストダウンが見込まれる、などが期待される。①については、実際、Martinelliらが制御された3つの粒界をもつ結晶を作製し、その太陽電池特性が優れていることを報告している。また、学術的な寄与としては、作製したシリコン結晶を用いて太陽電池を試作し、その特性評価まで行うことで、

粒界、不純物と太陽電池特性との相関が明らかになる点があげられる。特に、不純物については、キャスト成長法よりもCZ法で作製した結晶のほうが不純物濃度の低減が予想されるため、それらを比較することで不純物が特性に対して及ぼす影響が明らかとなる。

## 2. 研究経過

まず、Si単結晶を種結晶として用いて引き上げを行った。Si単結晶は方位(100)、ノンドープのものを用いた。このとき、引き上げ速度を0.5~2.0mm/minまで変化させながら引き上げを行った。引き上げた結晶を成長方向に垂直に切断し、EBSP法により結晶粒方位解析、 $\mu$ -PCD法によりライフタイム測定を行った。また、太陽電池を試作し、特性評価を行った。次に、2つの単結晶を粒界が $\Sigma 3$ 粒界となるように張り合わせ、これを種結晶として用いて引き上げを行い、結晶粒方位解析を行った。

また、研究を遂行するなかで、種結晶を融液に接触させたあと引き上げず、そのまま凝固させる新しいシリコン多結晶の成長方法を考案した。この方法では、種結晶を用いなくとも何らかの方法で融液表面の中心付近から凝固を開始させればよい。本来の目的からは外れるが、この新しい成長方法による実験も行った。

## 3. 研究成果

図2に単結晶を種結晶として用いた場合の結晶の方位解析画像を示す。種結晶のすぐそばでは多結晶だったものが、途中で単結晶に変わるという興味深い結果

が得られた。これに伴い、図3に示す少数キャリアライフタイムも上昇することがわかった。この場合、種結晶の方位は(100)であるが、成長させた単結晶部分は(111)と表面エネルギーが最も低い方位であった。さらに、普通に単結晶を引き上げた場合に比べて、ライフタイムが高いという結果も得られた。この原因については現在調査中であるが、おそらく多結晶部分の粒界に不純物、あるいは欠陥等の偏析が起こり、それにより単結晶部分の品質が向上したのではないかと考えている。

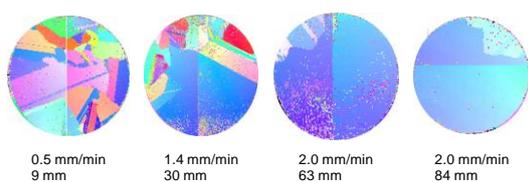


図2 方位解析結果.下に示す数字は引き上げ速度と種結晶からの距離.

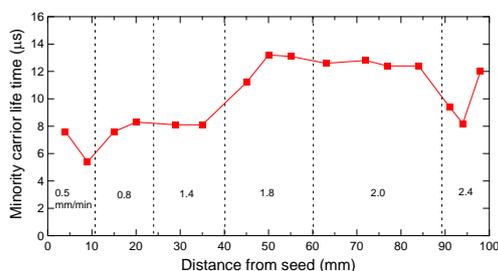


図3 少数キャリアライフタイム. 図中の数字は引き上げ速度.

次に、単結晶を張り合わせた種結晶を用いて引き上げた結晶を結晶粒方位解析したところ、種結晶近傍では種結晶の方位を引き継いで成長したものの、成長が進むにつれ、粒界が成長方向に対して真っ直ぐに引き継がれるのではなく、粒界が曲がってしまい、途中から一つの結晶になってしまうことがわかった。CZ法で結晶を引き上げる場合、種結晶とシリコ

ン融液の入った坩堝の回転方向は逆にする必要があり、粒界の制御を困難にしている要因であると考えられる。

最後に、上で述べた新しい成長法により結晶を作製した結果について述べる。冷却速度は  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  に固定し、炉内でのつぼの位置を変えることにより、成長法（成長方向）を制御した。この実験で、新しい成長法の場合は Si 種結晶などを用いず、炉内の温度分布を制御することで、融液の表面中心付近から核形成を促した。成長後の結晶を成長方向と垂直に切断し、種々の評価を行った。結晶粒方位解析の結果、新成長法の結晶の方が従来法の結晶に比べて粒界密度が小さく（これは結晶粒サイズが大きいことと等価である）、さらに、電気的に不活性とされている  $\Sigma 3$  と呼ばれる結晶粒界の割合は高いことがわかった。以上の結果から、新成長法ではの粒界を制御できる可能性があるといえる。図 4 に抵抗率の測定結果を示す。本研究では、高純度の Si 原料を用い、ボロンなどのドーパントを意図的に混合して抵抗率を制御していないにもかかわらず、 $1\Omega\text{cm}$  以下の値であった。これはるつぼ壁に塗布してある離型剤に含まれる Al がドーパントとして混入していると考えられる。新成長法と従来のキャスト成長法で比較すると、新成長法の結晶の方が従来法の結晶よりも抵抗率が高いことがわかる。ここで、太陽電池特性に影響を与える不純物である Fe などは、抵抗率と直接関連しないが、抵抗率、すなわちドーパントである Al が取り込まれた量を見ることにより、Fe などの不純物を取り込まれた量を間接的に評価していること

になる。従って、抵抗率が高い、ということは Fe などの不純物量が少ないと考えられる。

さらに、これらの結晶を用いて太陽電池を試作し、特性を評価したところ、新成長法で作製した結晶の変換効率は従来法の結晶に比べ 1.3 倍高かった。

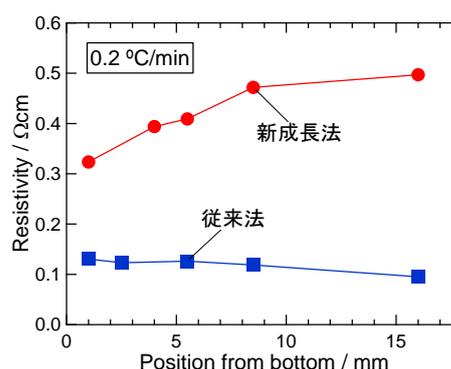


図 4 抵抗率の位置依存性..

#### 4. 今後の課題と発展

CZ 法を用いて粒界の制御されたシリコン多結晶を成長させることは非常に困難であることがわかった。むしろ、本研究をベースに考案した新しい成長法の方が引き上げをしない分、コスト面でも有利であると考えられる。現在、別のプロジェクトにおいてこの成長法に関する研究が進行中であり、今後はこの新しい成長法を中心に、研究を展開していく予定である。

#### 5. 発表論文リスト

Y. Nose, I. Takahashi, W. Pan, K. Fujiwara, N. Usami and K. Nakajima

“A new growth method of bulk crystalline Si for solar cells” (投稿中)