

結晶 Si 太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ

東北大・金研 中嶋 一雄、宇佐美 徳隆、藤原 航三、野瀬 嘉太郎、穴戸 統悦、菅原 孝昌
物質材料研究機構 関口 隆史、大阪大学 佐藤 武彦、上西 啓介

1. はじめに

太陽電池はクリーンエネルギーの代表格として社会において最も必要とされている分野の一つであり、太陽電池産業は、急成長を遂げている。2004年の統計で、年次総生産量が、1GWの台に載ったことが話題を集めたが、2005年には1.7GWと、更に大きな成長を遂げた。中でも、バルク多結晶 Si をベースとしていた太陽電池の比率が、生産性におけるメリットから年々増加している。しかしながら、得られる変換効率は、理論限界の27%に対して、量産レベルでは約15-17%、小サイズでの研究レベルでも約20%と大きなギャップがあり、太陽電池の更なる普及・拡大のためには、生産性のメリットを失うことなく、バルク多結晶太陽電池の高効率化を実現することが急務となっている。

このような背景のもと、結晶物理学研究部門においては、新たな切り口として、結晶粒方位・粒界性格分布の制御などを含む、太陽電池高効率化のための要素を網羅した高品質 Si バルク多結晶を提案し、その成長機構や物性評価に関する研究を行っている。このような材料学的なアプローチが、太陽電池の高効率化に対して極めて重要であるという観点に基づき、本研究においては、さまざまな材料学的アプローチによりバルク多結晶に関する研究を行っている学外の専門家を招いたワークショップと、共同研究を通して、高品質 Si バルク多結晶と、それに基づく高効率太陽電池実現に向けた学理の構築を行うことを目的とする。内容としては、平成16年度より開催している「結晶 Si 太陽電池の高効率化における材料学的アプローチ」と題したワークショップの継続開催と、結晶物理学研究部門と相補的な研究を行っている外部専門家との共同研究を機軸とする。

2. ワークショップ

ワークショップは、9月26日から27日の2日間の日程で、金属材料研究所二号館講堂・会議室を会場として開催した。プログラム内容を下記に示すが、20件の口頭講演と、10件のポスター講演から構成されている。特徴的なのは、太陽電池の研究や開発を行っている専門家に加え、結晶成長、粒界・界面、電子顕微鏡、プローブ顕微鏡など太陽電池の研究を行っていない専門家も交え、新たな視点からの Si バルク多結晶の高品質化、太陽電池の高効率化に向けた研究を誘起するようプログラムを立案した点である。

Si 結晶における不純物・欠陥の制御に向けた結晶成長の現状と課題 (4 件)

「太陽電池用 Si 原料の開発状況」小田 開行 (トクヤマ)

「太陽電池用グローバルシミュレータによる界面形状・不純物解析」柿本 浩一 (九州大学)

「一方向凝固法を用いた高品質多結晶 Si の結晶成長プロセス」齋藤 忠 (東京農工大)、山鹿 功雄 (第一機電)

「CZ-Si 結晶成長における臨界 V/G の実験的研究」黄 新明 (東北大学)

バルク多結晶における粒界性格制御 (5 件)

「材料研究における粒界・界面研究の最近の展開：レビュー」連川 貞弘 (東北大学)

「Si バルク多結晶の粒界性格制御成長」宇佐美 徳隆 (東北大学)

「デンドライト成長を利用した Si バルク多結晶の方位制御」藤原 航三 (東北大学)

「共有結合結晶粒界の原子配列・電子構造・エネルギーの理論的研究」香山 正憲 (産総研)

「結晶粒界—幾何学から物理へ」市野瀬 英喜 (北海道大学)

Si 結晶の評価技術の原理と応用 (7 件)

「シリコン基板の少数キャリア寿命の測定」高遠 秀尚 (産総研)

「擬定常光伝導度法 QSSPC の原理とその応用」ダムリン マルワン (東京農工大)

「エレクトロルミネセンスを利用した多結晶シリコン中の少数キャリア拡散長分布測定」冬木 隆 (奈良先端大)

「多結晶シリコン太陽電池材料中に含まれる鉄不純物の挙動:メスバウア分光によるその場観察」吉田 豊 (静岡理工大学)

「放射光を利用した不純物・欠陥評価」大下 祥雄 (豊田工業大学)、広沢 一郎 (高輝度光科学研究センター)

「EBIC による粒界物性評価」関口 隆史 (NIMS)
「AFM による多結晶シリコン太陽電池の光起電力評価」高橋 琢二 (東京大学)

太陽電池・結晶Siに関するトピックス (4 件)

「Si 結晶の形状加工と応用」中嶋 一雄 (東北大学)
「三菱電機における太陽光発電事業へのとりくみ」有本 智 (三菱電機)
「裏面電極型太陽電池の研究」長島 知理 (トヨタ自動車)
「両面受光太陽電池とその応用技術」上下 利男 (日立製作所)

若手研究者によるポスター講演 (10 件)

表 1 に参加者の内訳を示す。特徴としては、民間企業からの参加者が多い点であり、太陽電池産業界からも、材料学的アプローチという視点が注目を集めていることを示している。

参加者内訳	人数
国立大学法人 (東北大、東大、北大、九大、奈良先端大、北陸先端大、東京農工大)	46 名 (うち東北大学 27 名)
私立大学 (慶応、立命館、豊田工大、静岡理工大)	5 名
独立行政法人 (産総研、物材機構)	5 名
特殊法人 (NEDO)	1 名
民間企業 (シャープ、京セラ、三菱電機、サムコほか 計 12 社)	24 名
合計	81 名

表 1 参加者の内訳

ワークショップでの議論を通して参加者間で認識されたことは、Si バルク結晶太陽電池の他の太陽電池に対する優位性は、今後も継続するものと思われるが、効率の改善に向けた研究開発が継続して必要であるということである。中でも、組織制御を含めた Si バルク多結晶の高品質化・高均質化に向けた結晶成長の学術的な理解と新規成長法の開発、多結晶のマクロな物性を決定する要因を解明するための評価手法の構築、薄板基板に対応した高効率プロセス技術など多くの課題があり、産学が連携した研究開発が必要となろう。

3. 研究成果

バルク多結晶は、多数の結晶粒 (個々の結晶粒は単結晶) と結晶粒界のネットワークにより構成されていることが特徴であり、その巨視的な物性は、構成要素である結晶粒や粒界の微視的な幾何学的配置に強く依存する。金属やセラミクスなどの材料分野では、これらの幾何学因子と材料のマクロ物性との相関に関して多くの研究がなされており、材料の物性制御に重要であることが指摘されている。Si バルク多結晶においても、結晶粒方位・粒界性格分布・粒サイズなどの制御により、均質な表面テクスチャの簡便な作製、粒界におけるキャリア再結合の抑制、粒内の結晶性の向上、薄板化した場合の機械的強度の改善など、太陽電池用材料としての特性向上をもたらす、さまざまな効果が期待できる。

そこで、本研究においては、独自に開発した融液成長過程を直接観察できる「その場観察装置」を用いて、一方向成長過程に多結晶の優先成長方位や結晶粒界がどのように形成されるのかを観察し、成長初期過程に結晶方位を揃えるのに有効な結晶成長機構を明らかにした。この知見を基に、キャスト法における方位制御法のコンセプトを提案するとともに、実際に、方位制御したバルク多結晶Siの成長を試みた。

更に、粒界制御の観点から、結晶粒や粒界の幾何学的配置を任意に設計し、設計したバルク多結晶を人工的に実現するための結晶成長技術を確立するための基礎検討を行った。このような技術が確立できたならば、太陽電池用材料に限らず、広範な多結晶材料において、高性能化・新機能発現に繋がる新技術として、材料科学の推進に大きな寄与ができると考えられる。

3. 1 多結晶の成長初期過程解明に基づく高品質 Si バルク多結晶成長技術の開発

Si バルク多結晶の一方向成長過程の直接観察実験により、ルツボ底面に沿ってデンドライト結晶が成長し、その上面にバルク多結晶が成長する条件が存在することを見出した。これより、Si バルク多結晶の粒方位や粒サイズを制御するためには、結晶成長の初期過程にルツボ底面に沿ってデンドライト結晶を成長させ、デンドライト結晶の上面を $\{112\}$ 面または $\{110\}$ 面に揃え、この上面上にバルク多結晶を成長させることが有効であると考え、これを用いた成長技術を考案した (図 1)。

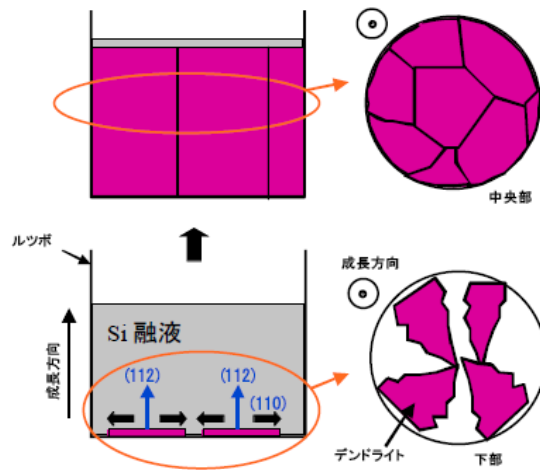


図 1 キャスト法におけるデンドライト成長を利用した方位制御法の概念図

このコンセプトに基づき、実際に、キャスト炉を用いてルツボ底面に方位の揃ったデンドライト結晶を成長させ、その上にバルク多結晶を成長させることにより、粒方位・粒サイズが制御された Si バルク多結晶を実現した。すなわち Si バルク多結晶の各結晶粒の方位を $\{112\}$ 面または $\{110\}$ 面に揃えることができ、かつ結晶粒サイズを 3 cm 以上に大きくできることを明らかにした。本バルク多結晶を用いた太陽電池の特性は従来の多結晶に比べて相対的に向上することを実証した。また、本成長技術を用いて成長した Si バルク多結晶を用いた太陽電池の特性は、インゴットサイズを大きくするに従い向上し、さらに、インゴット上部においても品質低下が少ないことが示された。



図 2 成長したインゴットの概観写真

3. 2 高品質 Si バルク多結晶成長技術の開発と局所物性評価

粒界性格を規定した一つの粒界を有する種結晶から成長した場合に、成長条件に依存して粒界がどのように発展するかを調べることを試みた。種結晶は、直径 8mm の Si(110)単結晶ロッドを $\{111\}$ 面で切断し、片側の結晶を 180° 回転した後に、再び束ねることにより $(111)\Sigma 3$ 粒界を形成した(図 3)。その他に、切断面を意図的に $\{111\}$ 面からずらした結晶片を利用することにより、種結晶の粒界エネルギーを高く設定したものも準備した。

結晶成長は、直径 8mm の高純度 Si 多結晶ロッドを原料として、フローティングゾーン成長法を用いて行った。成長雰囲気は、超高真空とし、粒界発展における不純物などの外的要因を排除することを試みた。加熱源は、リング状のタングステンフィラメントからの電子ビームであり、結晶成長は、溶融帯を形成した後に、フィラメントを一定の速度で移動することにより行った。成長した結晶は、コリメータ利用により局所測定が可能な X 線回折法、および EBSD 法を用いて評価を行った。

図 4 は、設計値として $\Sigma 3$ から 3.5° ずらした種結晶に対して、直径 1mm のコリメータを利用し、粒界近傍における $\{224\}$ 回折ピークの空間分布を測定した結果である。縦軸がサンプル位置に対応し、横軸が X 線の入射角度を示している。シャープな 2 本のピークが、粒界を形成する二つの結晶からの回折であり、回折角度のずれが、粒界面のずれに対応している。設計値の 3.5°

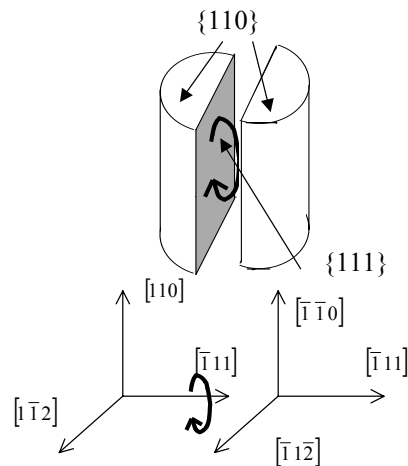


図 3 種結晶の形成方法の一例

に対して、測定値は 3.47° となっている。よって、本手法による粒界規定の精度としては、高々 0.1° 程度であることがわかり、設計値としては、ずれのない $(111)\Sigma 3$ 粒界においても、同程度の誤差があることを示唆している。実際に、ずれのない $(111)\Sigma 3$ 粒界に設計した種結晶から成長した Si バルク多結晶を成長したところ、EBSP の測定結果においては、成長方位は $\{110\}$ で、中心部に粒界が直線状に伸びた $(111)\Sigma 3$ 粒界が形成されているように見える結果が得られたものの、MBIC や、分光感度特性評価の空間分布測定などから、成長によって得られた粒界は電氣的に活性であることがわかった。これは、意図せずに導入された設計値からのずれが原因と考えられる。

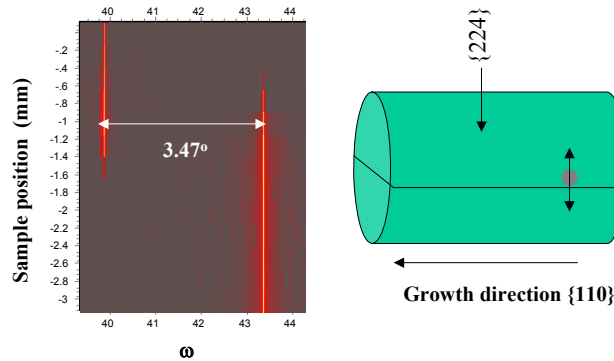


図 4 種結晶粒界近傍の X 線回折の空間分布（左）および、測定のジオメトリの模式図（右）

一方、種結晶に対して、意図的に大きなずれを導入して成長した場合には、粒界の発展の様子は大きく異なることがわかった。図 5 に、その様子を示すが、成長の過程において新たな結晶粒が発生し、粒界が分裂する様子が明らかとなった。新たに発生した粒界は、電氣的に不活性な $\Sigma 3$ 粒界であることが確かめられた。また、この現象は、成長条件に強く依存し、成長速度を 1.0mm/min から 0.05mm/min に低下させた場合は、新たな結晶粒の発生は抑制された。

電氣的に不活性な $\Sigma 3$ 粒界への粒界性格変化を伴う新しい粒の発生は、初期の粒界エネルギーを意図的に高く設定した場合に顕著に現れる。粒界の分裂により粒界の面積は増加するが、粒界エネルギーが極小となる $\Sigma 3$ 粒界が形成されることにより、トータルの自由エネルギーとしては利得があるものを考えられる。成長速度依存性に関しては、結晶粒発生のための活性化エネルギーを与える適度な駆動力が必要であることから定性的には理解できる。

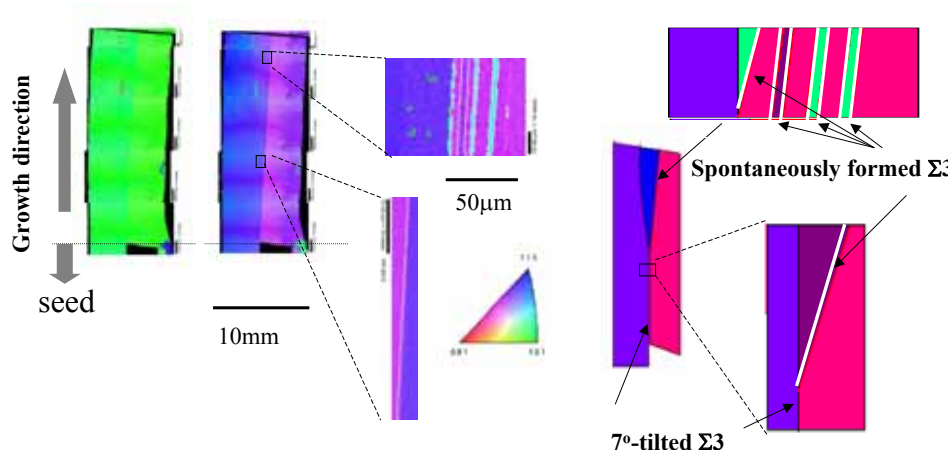


図 5 $\Sigma 3$ から 7° ずらした粒界からの成長の様子の EBSD の測定結果（左）と、その模式図（右）。

4. まとめ

ワークショップでは、81 名の参加者を集め、材料学的なアプローチからの Si バルク結晶太陽電池の高効率化に向けて集中した議論を行った。過去 2 度にわたり開催したワークショップを、平成 18 年度は国際会議に発展させて開催することを計画している。また、ワークショップが契機となった協力関係により、新たな共同研究の立案にも至っている。

研究成果としては、その場観察装置を用いた一方向成長初期過程の観察から、成長条件を制御することによって、ルツボ壁に沿ってデンドライト成長を引き起こすことが可能であることが分かった。キャスト成長において、デンドライトを利用した方位制御法を提案し、キャスト炉を用いて、方位制御したバル

ク多結晶 Si インゴットを成長した。これにより、インゴット下部において、結晶粒が大きく方位の揃った多結晶組織が得られた。組織制御していないバルク多結晶 Si との太陽電池特性の比較により、組織制御した結晶の優位性を実証した。また、成長初期における種結晶の方位関係と成長条件を適切に設定することにより、粒界性格を電氣的に不活性な対応粒界に制御可能であることが示された。大型のバルク多結晶インゴットの生産において種結晶を利用することは現実的でないため、キャスト成長において本研究で得られた知見を活用するにあたっては、成長初期過程の坩堝底における核生成・粒成長過程の制御が極めて重要となる。坩堝底におけるデンドライト成長の利用は、この観点からも重要である。

5. 発表（投稿）論文

K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima
“Growth of structure-controlled polycrystalline silicon ingot for solar cells by casting”
Acta Materialia (in press).

K. Fujiwara, W. Pan, K. Sawada, M. Tokairin, N. Usami, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima
“Directional growth method to obtain high quality polycrystalline silicon from its melt”
J. Crystal Growth (in press).

A. Alguno, N. Usami, K. Ohdaira, W. Pan, M. Tayanagi, and K. Nakajima
”Influence of Stacked Ge islands on the Dark Current-Voltage Characteristics and Conversion Efficiency of the Solar Cells”
Thin Solid Films (in press).

K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, A. Nomura, T. Ujihara, T. Shishido and K. Nakajima
”Structural Properties of Directionally Grown Polycrystalline SiGe for Solar Cells”
J. Crystal Growth **275**, 467-473 (2005).

K. Ohdaira, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, and K. Nakajima
“Analysis of the Dark-current Density in Solar Cells Based on Multicrystalline SiGe”
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8019-8022 (2005).

N. Usami, K. Fujiwara, W. Pan, and K. Nakajima
”On the origin of improved conversion efficiency of solar cells based on SiGe with compositional distribution”
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 857-860 (2005).

K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, and T. Shishido,
“Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution and their applications for high efficiency solar cells”
J. Crystal Growth, **275**, e455-e460 (2005).

Y. Satoh, N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, and K. Nakajima
“Influence of growth temperature on minority carrier lifetime of Si layer grown by liquid phase epitaxy using Ga solvent”
J. Appl. Phys. **98**, 073708 (4pages) (2005).

N. Usami, M. Kitamura, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Ohdaira, Y. Nose, K. Fujiwara, T. Shishido, and K. Nakajima
“Floating zone growth of Si bicrystals using seed crystals with artificially designed grain boundary configuration”
Jpn. J. Appl. Phys. **44** L778-L780 (2005).

M. Kitamura, N. Usami, T. Sugawara, K. Kutsukake, K. Fujiwara, Y. Nose, T. Shishido, and K. Nakajima,
“Growth of multicrystalline Si with controlled grain boundary configuration by the floating zone technique”,
J. Cryst. Growth **280**, 419-424 (2005).