

研究課題名
昇華法を用いた結晶成長における多形制御

研究代表者名
九州大学・応用力学研究所・柿本浩一

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・宇田 聡

はじめに：現代社会の喫緊の課題の一つである環境問題とエネルギー問題は、早急に解決されなければならない。このためには、電力変換装置や電気自動車等に用いられる高出力パワー半導体の高効率化を安価に実現させる必要がある。この安価な条件のもとでの高効率化の実現には、炭化珪素(SiC)高機能半導体結晶の結晶成長速度の工場が必須であり、これには結晶多形の制御が重要である。本提案は、過去45年にわたって解決できなかった結晶多形制御を、表面エネルギーや成長の過飽和度などの結晶成長パラメータの精密制御により実現することである。具体的には、結晶成長炉内の動的圧力制御による過飽和度の制御法の開発や、従来ほとんど定量的に議論されていなかった不純物ドーピングによる表面エネルギーを制御することにより、これを可能にすることが目的である。これにより、高速成長下におけるSiCの結晶多形の精密制御と結晶中の不純物ドーピングの精密制御が可能となり、従来使用されてきたシリコンに代わるパワーデバイス用半導体用結晶となりえるSiC結晶育成を実現できる。さらに、転位密度に注目して3次元解析を行う。

2. 研究経過：本研究で研究対象としているSiCバルク結晶成長法は、現在主に使用されている昇華法である。図1は本研究で得られた各結晶多形に対する2次元核生成エネルギーを圧力と温度の関数で示した。これより、窒素添加したほうが無添加よりも4H SiC結晶が育成しやすいとの結果が得られており、実験により得られた結果と一致していることがわかる。すなわち、結晶育成中に窒素を添加すると、C面における4H SiC結晶が安定して育成することが可能であることが明らかとなった。

3. 研究成果

本研究では、本研究室ですべて開発した多相流解析コードを用いて、温度、流速、化学種の輸送に関する解析を行っている。図3は、SiC結晶中の転位分布の3次元解析結果の例を示す。これらの解析から、高温では転位密度が増加することが明らかになってきている。すなわち、結晶の温度の高低により、結晶中に導入される転位密度が大きく左右されることが分かり、転位密度の観点から、結晶育成時の最適化が可能であると考えられる。さらに、結晶内の転位は、冷却中に導入されるのではなく、結晶育成中に主に導入されることがわかった。

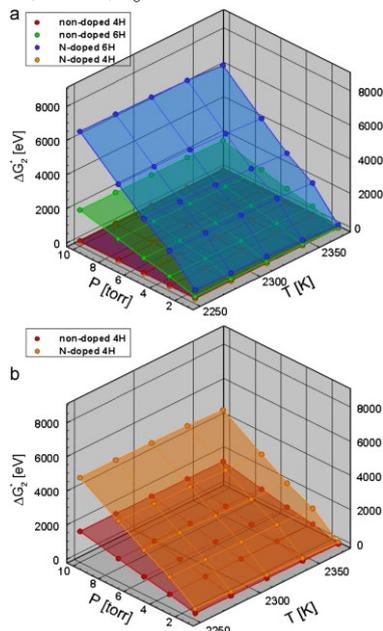


図1 窒素添加の無添加時の2次元核生成エネルギー、(a)C-面 (b)Si-面

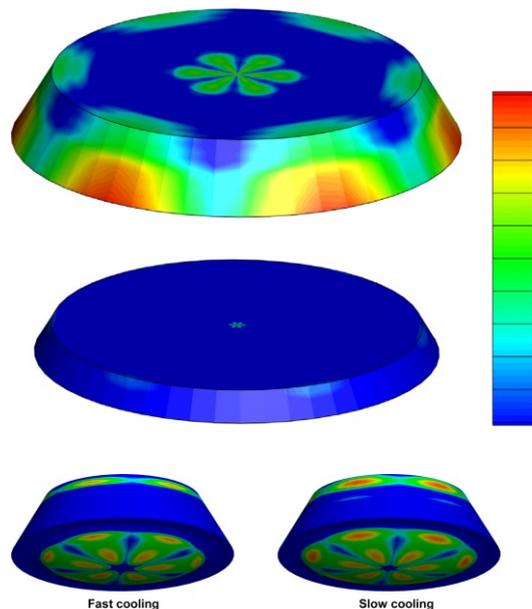


図2 結晶中の3次元転位密度分布

4. ま と め

本発表では、従来の昇華法における結晶成長中および成長後の転位密度の3次元解析を行った。その結果、成長温度が高温では転位密度が増加することが明らかになってきている。

研究課題名 フッ化物結晶を使ったデバイス応用の研究

研究代表者名
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・猿倉信彦

研究分担者名
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・清水俊彦
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター・山ノ井 航平

1. はじめに

微細構造加工など、真空紫外領域におけるレーザーやアプリケーションに対する需要が高まっている。一方、真空紫外領域の材料には現在、確立した物がない。フッ化物結晶は真空中や大気中で安定であり、取り扱いが容易な上に、真空紫外領域の光を発する物が多い。また、フッ化物結晶は計算により、バンドギャップが広く、真空紫外領域での直接遷移発光を持つ可能性が示唆されている。しかし、結晶作成の難しさや適した光源が少ないことから、実験による直接遷移発光を計測した例はない。マイクロPD法によりこれらのフッ化物結晶を製作し、その光学特性調査を行い、真空紫外デバイス（真空紫外発光ダイオードや高速応答シンチレーター）への応用を目指す。

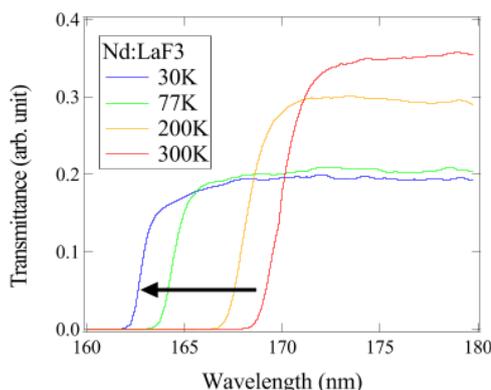
2. 研究経過

これまで吉川研によりマイクロPD法によって作成されたNd:LuLiF結晶、Nd:LaF結晶のTiSレーザーの3次高調波2光子吸収による発光の時間・波長分解計測を実施してきた。また同じ結晶のEUV自由電子レーザー励起による発光も観測した。さらにドーパントからの発光だけでなく、KMgFやBaLiF結晶といった直接遷移発光の可能性を持つ結晶を用いて発光の計測を行った。結果として、BaLiF結晶から直接遷移の可能性のある発光を初めて観測することに成功した。

このように、フッ化物材料の発光特性に関して様々な側面より観測を行ってきた。しかしながら、真空紫外のレーザー材料や窓材としてこれらを使用するにあたり、その透過特性に関し不明な部分が多かった。特に、広いバンドギャップをもつフッ化物材料は、温度変化により大きく透過端が変わることが予測される。そこで広帯域で真空紫外光を用いて、透過特性計測を試みることにした。材料は引き続き吉川研との共同研究で作成されたNd:LuLiF結晶、Nd:LaF結晶を用いた。

3. 研究成果

今回、真空紫外での透過計測にあたり、岡崎分子研UVSORを使用して行った。100nm~200nmまで計測が可能である。更に液体ヘリウムを用い、試料の温度を変化させ、それぞれの条件で透過率計測を行った。右図に計測されたNd:LaFの透過特性を示す。低温になるに従い、透過端が短波長シフトすることが観測された。また、その他のフッ化物試料においても同様の計測を行い、透過の温度依存計測に成功した。



図：Nd:LaFの透過特性

4. まとめ

今回の計測により、透過端が低温で大きく変化することが分かった。これを発光デバイス応用の視点で見ると、低温では発光の再吸収が大きく抑えることができることを示す。これにより、例えばNd:LaFはレーザー発振すると言われつつも、未だに安定して発振する例が報告されていないが、低温条件では発振が起こる可能性があることを示唆している。その他のフッ化物に対しても、興味深い依存性が観測されたため、今後のデバイス作成において、大きな情報となるであろうことが推測される。

現在、これらのデータをまとめ、成果論文を準備中である。

研究課題名

シリコン結晶中結晶粒界におけるキャリア物性の総合的理解

研究代表者名

宮崎大学・工学教育研究部・福山敦彦

研究分担者名

宮崎大学・工学教育研究部・境健太郎、碓哲雄

東北大学・金属材料研究所・杓掛健太郎

1. はじめに

世界の太陽電池開発競争は結晶シリコン系太陽電池が中心で、特に、導入コストを抑えることが出来る事から約 50%が多結晶シリコンである。メガソーラーを始め今後太陽電池導入量が爆発的に増加すると予測されており、それに伴い結晶粒界を多く含む多結晶シリコン基板の高品質化が強く求められている。一方で、シリコン結晶の長い研究の歴史の中でも、結晶粒界のキャリア物性は、いまだに未解明のまま残されているテーマの一つである。その理由は、結晶粒界という面状の欠陥を、構造を制御しつつ高密度で含む結晶が得られなかったためであり、さらには欠陥が形成する電子状態を介した電子遷移過程を高感度で検出する方法がなかったためである。本共同研究によって結晶粒界におけるキャリア物性が明らかとなれば、これらの問題解決に向けての道が示され、産業界へ大きなインパクトを与える。

本研究では、東北大学金属材料研究所が所有する粒界制御成長法による任意の構造をもつ結晶粒界の作製技術と、宮崎大学が所有する圧電素子光熱変換分光 (PPT) 法によるキャリア非発光再結合過程の高検出感度評価技術をはじめとしたさまざまなキャリア物性評価手法とを融合することで、シリコン結晶中の結晶粒界のキャリア物性を総合的に明らかにすることを目的として共同研究を実施した。

2. 研究経過

シリコン結晶の成長は東北大学金属材料研究所にて行った。粒界制御成長法は任意の結晶粒界を形成可能な方法[1]であり、本研究ではシリコン結晶で最安定の{100}配向の{310}Σ5粒界を優先した。本粒界制御成長法の特徴を生かし、用意したサンプルは図1に示すようにΣ5粒界がサンプルを斜めに横断している。これによりサンプル上部と下部で、非発光再結合および発生した熱の伝播過程に変化が現れるはずである。

粒界を介したキャリア物性評価は宮崎大学にて行った。再結合寿命をマイクロ波光導電減衰 (μ-PCD) 法で、非発光再結合過程を PPT 法で検出した。また、非破壊手法ではあるが半導体材料中の欠陥準位検出手法として一般的に用いられる過渡容量 (DLTS) 測定装置を東北大学金属材料研究所内に設置し、Si 結晶中の Σ5 粒界が形成する準位の検出も試みた。昨年度の研究成果では約 1.2 eV の PPT ピークが観測され、これが Σ5 粒界起因である可能性が示唆されたが、シリコン標準サンプルのバックグラウンド信号削除時に問題があったことから、今年度は検出位置依存等より詳細な測定を実施し、結晶粒界を介するキャリア物性を評価した。

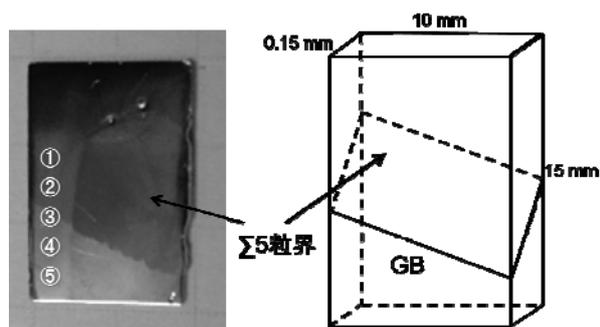


図1：サンプル詳細

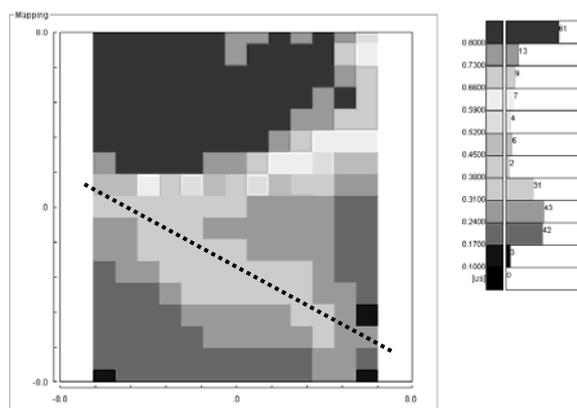


図2：再結合寿命マッピング

3. 研究成果

図2に、 μ -PCD法で測定したキャリア再結合寿命の表面マッピングを示す。測定は904 nmのレーザー光照射で発生した電子によるマイクロ波（周波数10 GHz）反射の信号減衰を各測定点で検出し、1 mm間隔で検出位置を移動させながら測定した。なお、図2には $\Sigma 5$ 粒界と単結晶との界面（Grain Boundary: GB）が点線で示したように明確に現れており、検出位置の場所依存性に有益である。測定の結果、 $\Sigma 5$ 粒界が存在するサンプル上部で約1 μ s、粒界が存在しない下部で約0.2 μ sという結果が得られた。つまり $\Sigma 5$ 粒界領域のキャリア再結合寿命が、Si単結晶領域の寿命よりも長く、当初の予想とは逆の結果となった。

そこで、同一サンプルのPPTスペクトルを、測定位置を変化させながら測定した。測定位置の変化は、クライオスタット下部にあるZ軸ステージを2 mm間隔で変化させながら実験を行った。結果を図3に示す。PPTスペクトルはシリコンのバンドギャップ（ $E_g=1.12$ eV）近傍から信号の立ち上がりを示し、照射検出光の光子エネルギー増加にともない緩やかに増加した。測定位置をサンプル上部から下部へ移動させるに従って（図1中①→⑤）、全体のスペクトル強度が増加した。昨年度の解析でも類似した強度変化が観測され、Z軸ステージ移動にともない検出光強度が変化することによる装置に起因した変化であると結論付けた。本年度の結果は、昨年度の問題点を考慮し検出光強度が変わらないよう細心の注意を払って測定した結果であり、つまりは $\Sigma 5$ 粒界が存在しないシリコン単結晶領域の方がPPT信号（非発光再結合）強度が大きいことを示している。この結果も上記の μ -PCD法によるキャリア再結合寿命の結果と同様、当初の予想とは逆の結果になった。

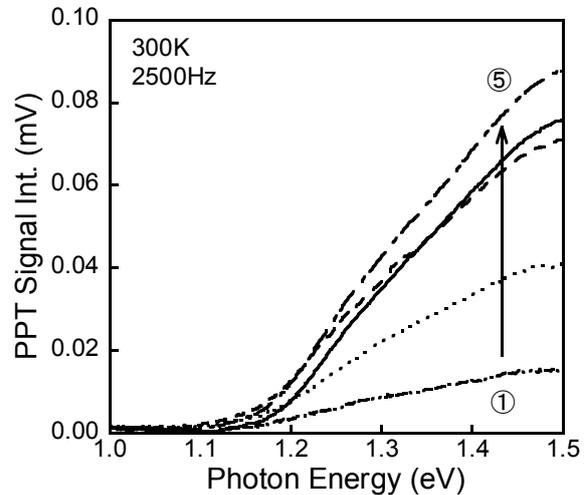


図3：PPTスペクトルの場所依存性

二つの測定手法から、 $\Sigma 5$ 粒界領域の方がキャリア再結合寿命が長く、且つ非発光再結合強度も小さいという結果が得られた。一般的に転位や粒界はキャリアトラップとして働く場合が多く、転位および粒界起因の電子準位を介する電子遷移は非発光遷移が支配的である。今回の結果はこれまでの認識とは異なることから、 $\Sigma 5$ 粒界が関与したキャリア物性をより詳細に解析する必要がある。この点で、 $\Sigma 5$ 粒界がどのような電子準位を形成するかが重要な知見となるが、非破壊手法であるDLTSによる $\Sigma 5$ 粒界起因欠陥準位については現時点で検出できていない。この手法ではショットキー電極を形成する必要があり、電極形成時の熱処理等によって形成された欠陥準位が消失する可能性も否定できず、再度測定を実施する予定である。

4. まとめ

今年度の共同研究の結果から、 $\Sigma 5$ 粒界領域の方がキャリア再結合寿命が長く、且つ非発光再結合強度も小さいという結果が得られた。理論計算から、 $\Sigma 5$ 粒界が形成する電子準位はシリコン伝導帯の上か価電子帯の下に存在する電気的には不活性な粒界である。ただし今回サンプルの $\Sigma 5$ 粒界は完全な $\Sigma 5$ ではなく若干ずれた $\Sigma 5$ 粒界であり、これが浅い準位を形成することが期待されている。この浅い準位が本年度測定結果を説明できるのかどうかは今後の議論が必要である。ただし、シリコン母結晶に別な欠陥準位等が形成されていた可能性もあり、本年度実験結果が妥当なものかどうかも含めて再度サンプルの準備と測定を行うことも計画する。

今後は、本年度の結果が妥当なものかどうかを、追加サンプルの準備や詳細測定（分解能を上げて位置依存性をより詳細に取得、温度変化によってその活性化エネルギーを算出）を実施することで、粒界性格（ Σ 値）および粒界転位密度と、バンドギャップ中に形成される欠陥準位のエネルギーと状態密度の関係性を統計的に明らかにする予定である。

参考文献

[1] I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, *et al.*, J. Cryst. Growth 312 (2010) 897-901.

研究課題名

Sb ドープした SiGe 混晶中転位欠陥の運動に関する研究

研究代表者名

岡山大学・自然科学研究科・山下 善文

研究分担者名

岡山大学・自然科学研究科・牧 慎也、矢吹 雅一

岡山大学・工学部・中田 龍

1. はじめに

金属中のものとは異なり、半導体中の転位は電氣的に活性な欠陥であり、このことが転位のダイナミックスにも影響することがよく知られている。著者らは、シリコン(Si)基板上に成長した、アンチモン(Sb)ドープシリコンゲルマニウム(SiGe)膜中の貫通転位速度が、ドープしない SiGe 膜中より著しく大きいことを見出している。これは、バルク Si で古くから報告されていたドーピングによるフェルミレベル効果であると考えられるが、機構の実験的根拠はなかった。そこで本研究では、透過電子顕微鏡観察による転位のキャラクタや転位芯構造の観察を金研米永研究室で担当して頂き、我々は、種々の Ge 組成・Sb ドープ量の SiGe 膜を作製し転位速度を調べ、これらの結果に、米永研究室におけるバルク結晶中の転位運動に関する知見も合わせ、Sb ドープによる SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果の機構を解明することを目指した。

2. 研究経過

これまで転位運動を調べてきた Ge 組成が 8%程度の SiGe 膜に加え、Ge 組成が 15%程度の膜で Sb 濃度の異なる種々の SiGe 膜を作製し、貫通転位の速度を測定した。その結果、Ge15%の膜でも Sb ドープによる増速効果が確認できたが、8%の膜と直接比較できるものではなかった。これについて、2014 年 7 月 8 日に代表者が金研を訪問し、金研米永教授・大野准教授と議論した。ここで、転位速度の活性化エネルギーの応力依存性を補正すべきことに思い至り、すべての転位速度データに対してその補正を行うことにより、Ge 組成に依らず、転位速度の応力依存性がかなり系統的に変化することが明らかとなった。これらの成果を後述する二つの学会・国際フォーラムで発表した。

2015 年 2 月 23 日には、実験を分担した岡山大学の学生らとともに金研を訪問し、これまで行われた金研で行われた電子顕微鏡観察の結果と、転位速度測定結果を補正して整理した結果について、成果の公表に向けてディスカッションを行った。さらに岡山大学にて、対照試料としての、Sb ドープなしの Ge15%程度の SiGe 膜を作製し転位速度測定を行い、予想通り、補正により 8%ドープなし試料と同じ転位速度が得られ、補正の妥当性が確認された。

3. 研究成果

本研究により、Sb ドープによる Si 基板上 SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果について、Ge 濃度の違いについて種々の補正を行うと、転位運動の活性化エネルギーはフェルミレベル変化に対しておおそ傾きが-2に近い線形な変化をし、この増速機構が、バルク Si 等でこれまで知られている効果と同様にフェルミレベルの変化で説明できることが明らかとなった。なお、今回測定している転位は、幾何学的にはらせん転位の場合と 60° 転位の場合があり得るが、金研にて電子顕微鏡観察を行った結果、Sb ドープ試料中ではらせん転位がほとんどであること確認され、今回測定された転位速度はらせん転位についてのものであることが分かった。また、このことから、60° 転位の方がらせん転位より増速効果が大きいことが示唆されるが、この違いの解明については今後の課題として残った。これらの成果は、日本物理学会 2014 年秋季大会（講演番号 10aAE-4）および The Forum on the Science and Technology of Si Materials 2014（講演番号 PT01-3, Proceedings p.75-80）にて報告し、また、学術雑誌に投稿すべく論文を準備中である。

4. まとめ

Sb ドープによる Si 基板上 SiGe 膜中の貫通転位速度増大効果について、今回の共同研究により、その機構がバルク Si と同様のフェルミレベル効果であることを解明することができた。また、今回、転位のキャラクタについての情報を中心に金研における電子顕微鏡観察結果を見たが、転位芯の拡張の有無に関する結果について、もう少し考察を進めるべきと考えている。一旦、これまでの成果をまとめた後、今後、転位芯構造および増速の転位キャラクタによる違いに関する共同研究を検討させて頂きたいと考えている。

研究課題名

坩堝を用いない手法による酸化物シンチレータ結晶の育成

研究代表者名

山梨大学・大学院総合研究部・綿打敏司

研究分担者名

山梨大学・大学院医学工学総合教育部・小野智
山梨大学・大学院総合研究部・長尾雅則、田中功

1. はじめに

シリコンをはじめ、市場規模の大きな結晶材料の多くは、熔融-凝固過程で結晶化可能な調和熔融物質で引き上げ法やブリッジマン法といった大型単結晶を育成しやすい手法で量産されている。一方、溶解-析出過程で結晶化する分解熔融物質については均一組成の大型単結晶を量産する手法が十分確立されていないため、工業的利用は限定的である。見方を変えると、大口径の結晶の育成が可能な引き上げ法やブリッジマン法を適用できるかどうかで工業的に利用できるかが決まっている。すなわち、工業的に広く利用されている結晶は、これらの手法で育成可能な調和熔融物質の結晶である。これらの手法で育成が困難な分解熔融物質の結晶の利用は難しいのが現状である。このことは、分解熔融物質の結晶でも大口径化できれば、工業的に利用できる可能性が高まることを意味している。本研究で取り組んでいる Ce 添加 $Gd_2Si_2O_7$ (以下 Ce:GPS) は優れたシンチレータとして特性を備えていることが北大の樋口らのグループなどより報告されている。しかし、分解熔融するため、十分か大きさの結晶を量産することが難しいため工業的には利用されていない。樋口らの報告でも赤外線集中加熱浮遊帯熔融(IR-FZ)法で作製した凝固塊の中から取り出された単結晶状の小片を用いて光学特性を報告しているに過ぎない。

この IR-FZ 法による結晶育成を研究代表者らがこれまで精力的に取り組んできた結晶育成法である。この手法は、古くから均一組成の分解熔融物質の単結晶を育成できる手法として知られ、様々な物質の単結晶がこの手法により育成され、物性研究などに用いられてきた。しかし、大口径化が難しいため、工業的な製法として用いられることはほとんどなかった。近年、申請者はこの IR-FZ 法による育成結晶の大口径化に取り組んだ結果、集中加熱法に工夫を加えることでこの方法で育成可能なシリコン結晶径を既報の 15mm から 40mm 程度まで大口径化することができた。本研究では、この大口径化技術を Ce:GPS 結晶の育成に適用することを目指して IR-FZ 法による Ce:GPS 結晶の育成に取り組んだ。

2. 研究経過

研究代表者がこれまで経験した銅酸化物超伝導体や酸化チタン、アルミン酸カルシウムなどの酸化物結晶の育成で得られた知見に基づいた条件での結晶育成を試みた結果、これまで経験しなかった多くの問題に直面し、一つ一つ解決する必要がある。 $Gd_2O_3-SiO_2$ 状態図に基づく GPS は 1720°C 程度で分解熔融する。GPS 相と共存可能な液相は SiO_2 過剰組成である。そのため、GPS 結晶を育成するには、 SiO_2 過剰組成の溶媒を用いた溶媒移動浮遊帯熔融(TSFZ)法による結晶育成が必要である。また、共晶組成は 74 at% SiO_2 程度の組成で、この組成では、分解熔融温度より 80°C 程度低い 1640°C 程度で熔融する。GPS の結晶育成には、 SiO_2 過剰のこの共晶組成に近い組成の溶媒を用いる必要がある。

こうしたことから、通常の TSFZ 法による結晶育成と同様に原料棒先端に共晶組成に近い 74 at% SiO_2 組成の溶媒を付けて結晶育成を試みた。しかし、結晶育成を開始するための加熱過程で問題が生じ、溶融帯を形成することが困難であった。通常の TSFZ 育成では、原料先端に付けた溶媒は原料が分解熔融する温度よりも低温で熔融するため、溶媒部分だけが先に溶ける。通常、結晶育成に必要な溶融帯の形成は、赤外線の出力を調節しながら、溶融した溶媒を種結晶に接触させることで行う。しかし、GPS 結晶の育成の場合、加熱熔融過程でより低温で熔融すべき溶媒が熔融する前に、より高温で熔融すべき原料が熔融する現象が生じ、溶融帯形成自体が困難で結晶育成を始めることすらできなかつた。溶融帯を形成し、結晶育成を始めるには、加熱過程を工夫する必要があった。

加熱過程を工夫することで、溶融帯の形成に成功し、結晶育成を行ったが、育成結晶は、白濁したものであった。育成結晶断面の顕微鏡観察と組成分析の結果、多数のクラックの発生だけでなく、異相の析出も確認された。育成雰囲気と育成速度を変化させた条件での結晶育成を試みた結果、異相の析出を抑制できる条件を見出すことができた。しかし、育成結晶には多数のクラックが残ったままであった。クラックを配慮して切断することで長さ 2~3 mm 程度の透明な結晶を切り出すことが可能であった。

GPS 結晶の量産を念頭に置いた本研究では、クラックの抑制が克服すべき大きな課題と考えられ、それに注力した。結晶育成時の固液界面形状を調べた結果、結晶育成に望ましいとされる平坦もしくはわずかに凸状の界面形状ではなく、凹状であり、この界面形状を制御する必要が高いことが分かった。

3. 研究成果

溶融帯形成のための工夫

図1にCe:GPS原料棒とSiO₂過剰の74 at%SiO₂組成の溶媒の写真を示した。写真から判るように溶媒がほぼ白色であるのに対し、Ce:GPS原料は、わずかに黄色に着色している。このことは、Ce:GPS原料には、溶媒に比べて大きな吸収が可視光域にあることを示唆している。赤外線集中加熱では、光源の出力が同じであっても物質ごとに光源の波長領域における吸収が異なれば、到達温度が大きく異なる。より低温で溶融すべきSiO₂過剰溶媒よりも先にCe:GPS原料が溶融し、溶融帯の形成が困難にな

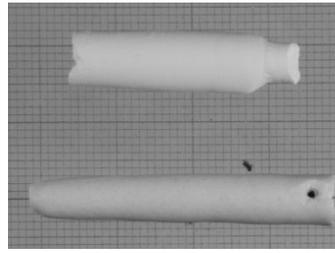


図 1. SiO₂ 過剰溶媒(上)と Ce:GPS 原料棒(下)

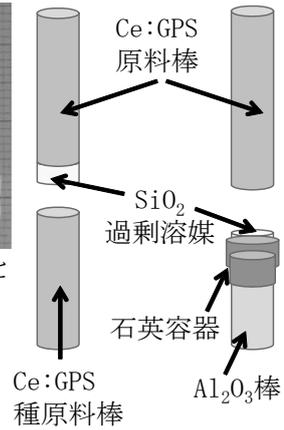


図 2. 加熱時における従来の配置(左)と本研究における工夫(右)

った要因はこの点にあると考えた。図2の左側に示したようにCe:GPS原料の先端にSiO₂過剰組成の溶媒を付けた加熱溶融における通常配置では、赤外線の吸収が異なる原料と溶媒が常に近い位置にあり、赤外線を吸収しにくい溶媒だけを集中加熱により溶融することは困難であった。溶媒だけを溶融するには、原料と溶媒を空間的に離し、溶媒だけを加熱溶融する必要があると考え、図2の右側に示したように溶媒を原料とは別に石英ガラスを組み合わせることで作製した容器に入れ、加熱することとした。その結果、溶媒だけを一旦溶融することができるようになった。溶媒を溶融後、加熱光源のランプ出力を調節しながら、原料棒を溶媒に近づけることで溶融帯を形成し、結晶を育成できるようになった。

育成雰囲気と育成速度の検討

しかし、育成した結晶は白濁していた。そのため、Ar雰囲気と空気雰囲気において0.2~4.3 mm/hの異なる育成速度で結晶を育成した。しかし、いずれの結晶も白濁した結晶であった。育成結晶を切断し、鏡面研磨した断面の組成分析を行った結果、育成雰囲気と育成速度によって異相の析出に違いが見られた。SEM・EPMAによる観察と分析の結果を図3に示した。いずれの雰囲気でも育成速度が速いと異相の析出が確認され、育成速度が遅いと異相の析出は確認されなかった。SiO₂の異相が確認されたのは空気雰囲気での育成では4.3 mm/hの育成速度で育成した結晶で、Ar雰囲気での育成では、1.2mm/h以上の育成速度で育成した結晶であった。逆に異相の析出が確認されなかったのは、空気雰囲気での育成では、2.5 mm/h以下の育成速度で育成した結晶で、Ar雰囲気での育成では、0.2 mm/hの育成速度で育成した結晶であった。この結果は、空気雰囲気の方が、異相の析出を抑制しやすいことを示している。また、いずれの条件でも育成結晶には、2~3 mm程度の長さスケール毎にクラックが観測された。育成結晶中のクラックの大きさには、育成雰囲気や育成速度の違いによる系統的な変化はなかった。こうしたことから育成した結晶の白濁化は育成結晶中に発生したクラックに起因していることがわかった。

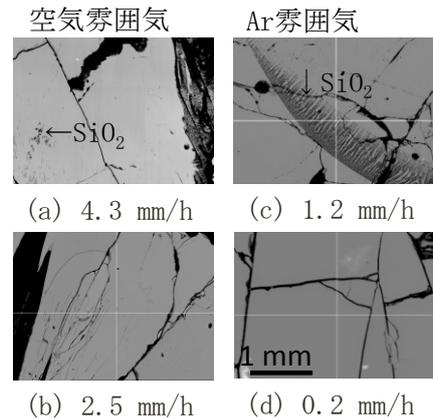


図 3. 異なる育成雰囲気と育成速度で育成した Ce:GPS 結晶断面の SEM 像

育成中の成長界面形状

クラックの発生要因を検討するために育成中の結晶の成長界面形状を調べた。溶融帯を急冷固化し、その断面を鏡面研磨することで調べた。その結果、成長界面は図4に示したように凹状となっていることがわかった。この結果は育成結晶の中心ほど加熱され、高温となりやすいのに対し、育成結晶の外周部は加熱しにくいことを示しており、育成結晶中に結晶の育成過程で生じる熱歪が蓄積されやすいことを示唆している。また、このことは、成長界面形状を平坦化かあるいは凸状に制御することができれば、クラックの発生を抑制できる可能性を示唆しており、成長界面形状を制御するための集中加熱法の検討が必要であることがわかった。



図 4. 急冷固化体断面写真

4. まとめ

以上より、IR-FZ法によるCe:GPS結晶の育成では、凹型の成長界面形状に起因して育成結晶中にクラックが多数発生していた。その抑制には成長界面形状を制御するための集中加熱法を見出す必要があることがわかった。そのため、提案時に掲げた育成結晶の大口径化に取り組むことが困難な状況にある。送球にこの問題を解決し、育成結晶の大口径化に取り組む、本共同研究の成果を発表できるように努力する。

研究課題名

荷電コロイド粒子の電気泳動を用いた溶液成長結晶化モデル系の構築

研究代表者名

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・山中 淳平

研究分担者名

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・豊玉 彰子、奥菌 透、大橋 良章

1. はじめに

剛体球コロイド粒子の分散系において、粒子濃度が約 50 体積%まで増加すると、粒子はランダムに配列した「液体」相から、規則正しく配列した「結晶」相へ相転移する。荷電したコロイド粒子の場合は、粒子間に静電反発力が働くため、より低濃度で結晶化する。このようなコロイド系の結晶化は、原子・分子系の結晶化（融液成長）に類似しており、これまで相転移のモデル系として研究されてきた。しかし、結晶成長理論に基づいた研究は数少ない。本研究は、光学顕微鏡法によりコロイド粒子の運動と秩序化過程をその場・実時間観察するモデル系を構築して、コロイド結晶化の解析を行うことを目的とし、東北大学金属材料研究所 宇田聡教授および野澤純助教と平成 24 年度から 3 年間にわたり共同で検討を実施したものである。本年度は、結晶化手法として、荷電コロイド粒子を直流電場により泳動させて濃縮しする手法に加え、昨年度の検討で有用性が明らかになった、引力系のコロイド系の構築に向けた検討を行った。

2. 研究経過

昨年、宇田教授とのディスカッションを通して、コロイド系をより意義のある結晶化モデル系とするためには、コロイド粒子間に引力が作用する、2 相分離相図を持つ系の開発が重要であるとの結論に至った。このため、粒子間ポテンシャルを設計した新規コロイド系の開発に着手した。表面を高分子修飾したシリカ粒子、および粒子と高分子の混合系における枯渇引力を利用した系を用いることとした。引力系では、結晶と非結晶相の密度が著しく異なるため、結晶の溶液成長のモデル系となり得る。

3. 研究成果

(1) コロイド結晶化過程の顕微鏡観察により、結晶化過程を一粒子レベルで観察することに成功したほか、結晶中に共存させた不純物粒子の排除過程の観察にも成功した。本成果は日本結晶成長学会（平成 26 年 11 月）において発表した（下記の学会発表 1 および 2）。

(2) 上記検討では、粒子間に電気的な反発力が作用するコロイド系を用いているが、上述のように引力系のコロイド系を用いることで、一層有益な検討が可能となることが明らかになった。コロイド分散液に線状高分子を混合し、相分離による引力（枯渇引力）を発現させ、引力系を作成した。なお本系は、共晶構造が自発生成することが明らかになった。以下の特許出願 1 件、および学会発表一件（学会発表 3）を行った。

【特許】

出願日：平成 26 年 12 月 12 日、出願番号：2014-252527

発明の名称：コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法

発明者：豊玉彰子、山中淳平、奥菌透、宇田聡、野澤純、特許出願人：名古屋市立大学

【学会発表】（第 44 回結晶成長国内会議、2014 年 11 月、学習院大学、）

1) 菅生行紘、豊玉彰子、奥菌透、野澤純、藤原航三、宇田聡、山中淳平

「荷電コロイド結晶中の不純物粒子のホッピング挙動」

2) 大橋良章、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、野澤純、藤原航三、宇田聡

「コロイド結晶の格子間隙における不純物粒子の拡散」

3) 神野隼大、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平、野澤純、藤原航三、宇田聡

「枯渇引力系を用いたコロイド結晶化過程の一粒子観察」

4. まとめ

本年度は、不純物の可視化の研究に加えて、新規な引力系コロイド試料を検討し、結晶成長課程の観察、共晶構造の構築などの成果を得た。これらの成果を元に、27 年度も共同研究を継続して実施予定であり、特に引力系における結晶成長および不純物排除の素過程を、構成単位レベルで可視化できるモデル系を研究する予定である。

研究課題名
機能性酸化物単結晶中の転位、析出物等の欠陥評価・解析

研究代表者名
信州大学・工学部・太子敏則

研究分担者名
信州大学・工学部・荒浜智貴、平賀祐希
東北大学・金属材料研究所・米永一郎

1. はじめに

本研究は、サファイアやニオブ酸リチウムなどの機能性酸化物単結晶、シリコンやゲルマニウムなどの半導体単結晶中の結晶欠陥、不純物などの評価・解析を行うことを目的とする。平成 26 年度は、前年度に引き続き、次世代向け高速電子デバイス材料として、また高効率 III-V 族太陽電池の下地基板もしくはボトムセル[1]として注目されているゲルマニウム (Ge) 単結晶について、ガリウム (Ga) を添加して垂直ブリッジマン (VB) 法と引き上げ (CZ) 法で単結晶を育成し、結晶中のキャリア濃度分布から VB、CZ 法における Ga の偏析現象について評価、検討した。

2. 研究経過

信州大学の VB/CZ 結晶育成装置を用いて、[111] 方位の Ge 単結晶を VB 法および CZ 法で成長速度 5mm/h で育成した。このときろつばに約 150g の Ge 原料とともに原料とともに Ga を添加し、報告されている Ga の平衡偏析係数 $k_0=0.087$ [2] を考慮し、結晶トップ位置 (固化率 $g=0$) での Ga 濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ となるようにした。ろつばおよび結晶の回転条件を、0、2、8rpm とした。得られた結晶を東北大金研の内周刃切断機で厚さ 1.5mm に切断し、結晶のキャリア濃度を東北大金研のホール効果測定装置により評価した。

3. 研究成果

図 1(a) に CZ 法、(b) に VB 法により信州大学で育成した Ge 結晶を示す。ろつばおよび結晶回転速度を変えて同様の結晶を数本育成した。図 2 は、回転条件を変えて結晶育成した Ge 結晶のキャリア濃度と固化率の関係を示す。どの結晶も、固化率 g の増加に伴ってキャリア濃度 ($C_S(g)$) が増加している。その傾向は CZ 法、VB 法結晶ともにほぼ一致している。得られた結果を、ノーマルフリージングの式 $C_S(g) = kC_0(1-g)^{k-1}$ [3] でフィッティングし、実効偏析係数 k を算出した。ここで、 C_0 は融液中の初期 Ga 濃度である。この結果、CZ 結晶、VB 結晶で k はほぼ一定であり、0.093~0.107 となった。固液界面直下に存在する拡散層厚 δ について、BPS 理論[4]から見積もった結果、CZ 結晶、VB 結晶ともに 1mm 程度であった。この結果から、結晶成長法や結晶およびろつば回転によりも支配的な対流が融液中に存在することが示唆された。

4. まとめ

本共同研究にて様々な結晶の評価を行った中で、本報告では Ga 添加 Ge 単結晶育成における偏析現象について示した。得られた結果をもとに、さらに実験、解析を進め、バルク単結晶成長における不純物偏析の理解を深める。特に VB 法における結晶内の不純物濃度の均一性とろつば回転効果に関して解析を進める。

参考文献

- [1] W.Guter et al., Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 223504.
 [2] F. A. Trumbore, Bell. Syst. Tech. J. **41** (1960) 205.
 [3] W.G. Pfann, Trans. AIME **194** (1952) 747.
 [4] J. A. Burton et al., J. Chem. Phys. **21**(1958) 1987.



図 1 評価した Ge 結晶の写真
(a) CZ 法、(b) VB 法により育成

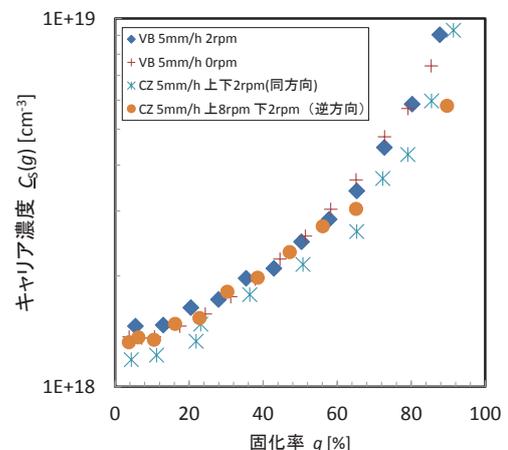


図 2 CZ 法および VB 法で育成した Ga 添加 Ge 単結晶中の Ga 濃度の固化率依存性

太陽電池用多結晶 Si の組織制御を利用した欠陥発生抑制手法の検討

研究代表者名

名古屋大学大学院・工学研究科 高橋 勲

研究分担者名

名古屋大学大学院・工学研究科 平松巧也、市川寛章、岩田大将

1. はじめに

太陽電池の普及拡大のためには、低コスト化、高性能化が必要であり、これには材料である結晶 Si の組織制御や欠陥密度低減といった高品質化が不可欠である。多結晶 Si の高品質化に対し当研究グループでは浮遊キャスト法という独自の成長法を用い多結晶の組織制御を実施した。また、転位発生頻度の小さな結晶組織を明らかにすることで、欠陥発生を抑制できる結晶組織への制御を実施した。本報告書では、①結晶組織と転位発生頻度の関係調査と②炉内温度分布計算により多結晶組織を制御した結果を示す。これらの結果は、キャスト法という安価な手法を用いた場合においても高品質な結晶を作製することが可能であることを研究レベルで示しており、実用化されれば太陽電池の大幅な抵抗コスト化と高性能化の両立が期待される。

2. 研究経過

まず始めに、成長したインゴット中の粒界構造とその近傍の転位密度との関係を調べた。粒界構造は図 1 に示すような、浮遊キャスト法特有の結晶組織である樹枝状のデンドライト結晶の主鎖が交わる角度を接触角と定義し分類を行った。その結果、接触角が小さいほど転位密度が低いことが分かり、デンドライトを平行に成長させるほど転位密度が抑えられることが示唆された。そこで、デンドライトを平行に成長させるため、図 2 の温度勾配の実現を目的とし炉内の温度分布計算を行った。そして計算結果により理想的な成長のための具体的な条件を明らかとし実際の成長に適用した。

本研究で必要な局所領域の転位分布評価には米永研究室所有の顕微フオルミネッセンスイメージ装置を利用することで、特定の粒界近傍の欠陥分布を高分解能で測定した。また、得られた実験結果について米永研究室所属の査掛助教とディスカッションすることで効率的な研究遂行が可能であった。

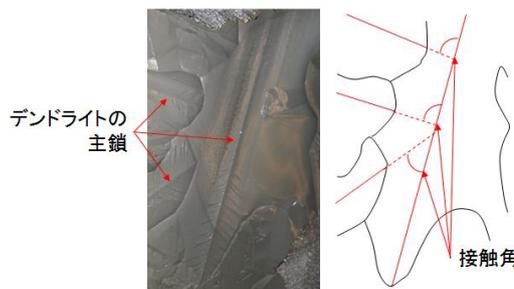


図 1: デンドライトの接触角による粒界の定義

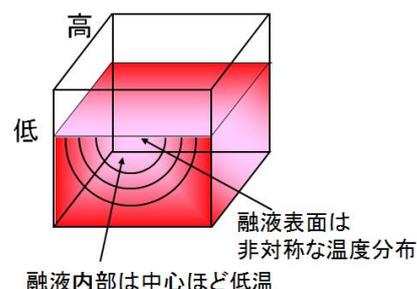
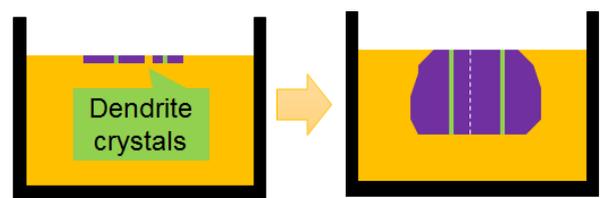


図 2: 目的とする温度分布

3. 研究成果

本研究は図 3 に示す浮遊キャスト成長法という独自の手法を用いて結晶組織の制御を行った。浮遊キャスト法とは、融液上部から結晶成長を開始し底部に向かって一方方向に凝固させる方法であり、特有の結晶方位を持つデンドライト結晶のみで組織が構成されたインゴットを作製可能である。デンドライト結晶は、中心に(111)双晶が存在するため成長方向が<110>または<112>の 2 種類に限定される。したがって結晶方位はデンドライトの種類により制御可能であり、粒界性格は図 1 に示すようにデンドライト同士の接触角により分類が可能である。



融液上面で核形成 上部から下部へ成長

図 3: 浮遊キャスト法の概念図

①結晶組織と転位発生頻度の関係

図4に浮遊キャスト法で作製したインゴットを成長方向に対し垂直に切断したウエハの画像を示す。大きな粒径の結晶粒が見られ、これは図1に示したようなデンドライト結晶が成長した結果である。このウエハを Sopori 溶液にてエッチングすることでエッチピットを形成した。そして図4のように粒界近傍のエッチピットを計測し、デンドライトの接触角で分類した。その結果を図5に示す。この図のエラーバーは一つの粒界に対して複数個所測定した値の最大値と最小値を示す。転位密度は 90° 付近で最大となり、 0° や 180° に近づくと小さくなった。また、成長方向が $\langle 110 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の粒界と $\langle 110 \rangle$ と $\langle 112 \rangle$ の粒界で違いが見られず、デンドライトの種類には転位密度との関係性が小さいことが分かった。この結果より、デンドライトを平行に成長させることで転位密度の低いインゴットを作製できることが示唆される。

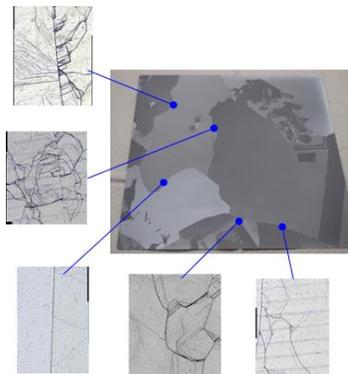


図4: 調査したウエハとエッチピット像

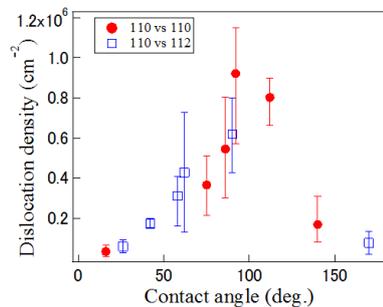


図5: 接触角と転位密度

②炉内温度分布計算を用いた多結晶組織

上記の結果より、デンドライトを平行に成長させた組織が転位発生の抑制に効果があることが示された。そこで、理想的な成長を実施するには図2に示す、融液上面では非対称、中心部では放射状となる複雑な温度分布の実現が不可欠である。そこで熱輸送計算を用いた炉内温度のシミュレーションを実施した。計算には Cham Japan 社の熱流体解析ソフト Phoenics を用いた。また、計算モデルは図6に示すような3ゾーンのヒーターを備えた炉を利用した。その結果を図7に示す。まず始めに通常の成長の条件で計算を行った。その結果、図7(a)に示すように対称な温度分布となった。そこで、融液上面のみを非対称とするため、図(b)の A と B の位置に断熱材を設置し局所的に炉内の温度分布を制御した。この計算で、断熱材 A はルツボ底部から上方へ逃げる熱を遮断し融液の温度を上げ、反対に断熱材 B はヒーターから流入する熱を遮断し温度を下げる効果がある。その結果図の融液上部右側で局所的に低温となる領域の作製に成功し、この位置で核形成が発生すると期待される。最後に計算結果を元に結晶成長を実施した結果を図8に示す。写真右側の低温部より大きなデンドライト結晶が成長しており、目的の組織を持った結晶の成長を実現することが出来た。

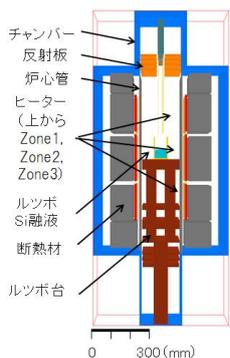


図6: 計算モデル

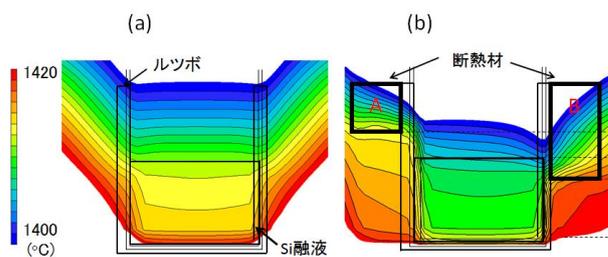


図7: 計算結果(a)断熱材なし、(b)断熱材あり



図8: インゴット上面写真

4. まとめ

本研究は太陽電池用 Si インゴットの高品質化のために、浮遊キャスト法において結晶組織を制御し転位発生を抑制することを目的とした。その結果、デンドライトの接触角で粒界を定義することにより、接触角が小さいほど転位発生が抑制できることが示唆された。この結果は、デンドライトを平行に成長することに対応し、炉内の温度分布を制御することで実現すること試みた。温度分布の制御には熱輸送計算を実施することで、効率的に成長条件を調べた。その結果、断熱材の位置やサイズを最適化することで所望の温度分布を実現できることが示された。そして、この計算結果を元に結晶成長したところ、狙った位置から大粒径のデンドライトがほぼ平行に成長することを確認した。本研究の成果を実用サイズのインゴットに適用することで太陽電池の低コスト化、高性能化が可能となり、普及拡大に資することが期待される。

研究課題名 増感型太陽電池への応用に向けたコロイダル量子ドットの作製と評価

研究代表者名
和歌山大学・システム工学部・尾崎 信彦

研究分担者名
和歌山大学大学院・システム工学研究科・家山 昂

1. はじめに

次世代型太陽電池の候補として色素増感型太陽電池(DSSC)[1]が知られる。DSSCは、色素を担持した酸化チタン(TiO₂)などの多孔質膜電極、電解質溶液、対極で構成され、紫外域に吸収帯を持つ TiO₂ に可視光を吸収する色素を吸着することで光増感作用を得て発電する。従来型のシリコン系太陽電池に比べて低コストで生産可能、プラスチック基板を用いることでフレキシブル化が可能、色彩を持たせることができる、といった特長があるが、変換効率や光耐久性にまだ課題が残されている。これらの課題解決のために、増感剤として有機色素の代わりに半導体ナノ材料である量子ドット(QD)を用いた量子ドット増感型太陽電池(QDSSC)が提案されている[2]。QDは量子効果による高い光吸収効率や、TiO₂とのバンドオフセット制御性、高光耐久性などの色素にはない特長を有するため、新しい増感型太陽電池としての可能性が期待されている。しかしながら、現状ではまだ DSSC を超える発電効率が十分に得られているとは言えず、その原因を究明し効率向上を図る必要がある。本研究は、様々な QD 合成法によって QDSSC を作製し、その構造および光学特性の系統的な評価によって、QDSSC の効率改善につながる知見を得ることを目的とした。

2. 研究経過

本研究では、3 種類の QD 生成法(CBD:Chemical Bath Deposition 法[3]、DA:Direct Adsorption 法、LA:Linker-assisted Adsorption 法[4])を用いて、異なる QD/TiO₂ 界面構造を持つ QDSSC を作製し(Fig. 1)、QD 生成法が及ぼすフォトキャリア取り出し効率への影響を定量評価した。CBD 法は TiO₂ 粒子表面上に QD を直接的に成長させることで QD/TiO₂ 粒子界面の形成が可能な手法である。DA 法と LA 法は、化学合成によってあらかじめ作製されたコロイド QD(c-QD)を TiO₂ 粒子上に吸着させる手法である。c-QD は表面を配位子(ODA)が終端しており、DA 法では、QD 表面を終端する配位子を介して c-QD を TiO₂ 粒子に物理吸着させる。LA 法は、あらかじめ TiO₂ 粒子上に付加したリンカー分子(3-MPA)と c-QD 表面の配位子を結合させる。以上の手法を用いて、透明 FTO 電極基板上に固着した TiO₂ 粒子と QD の界面形成を行った。各手法で作製した QD/TiO₂ 基板に対し TEM による構造評価および吸光度スペクトル測定を行い、QD の吸収波長を含む波長領域(400~650nm)での積分吸光度から QD の体積(個数)を見積もった。その後、QDSSC セルを作製し、疑似太陽光照射下での電流密度-電圧(*J-V*)測定から光電流値を求めた。QD は全て CdSe-QD を用いた。

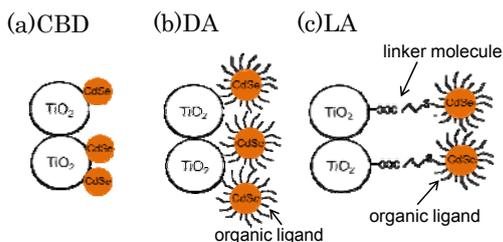


Fig.1 Schematic images of QD synthesis by (a) CBD (b) DA, and (c) LA methods.

3. 研究成果

各手法で作製した QD/TiO₂ 基板を用いたセルの *J-V* 特性の比較を Fig. 2 に示す。発電効率は CBD 法が最も高く、DA、LA 法に比べ 1 桁~2 桁高かった。また、得られた短絡電流密度をそれぞれの QD 体積で規格化し、QD から TiO₂ 電極へのフォトキャリアの取り出し効率を比べたところ、LA 法に対し、DA 法は約 8 倍、CBD 法は約 25 倍の効率となった。以上の結果から、QD と TiO₂ 電極との界面構造が、QD 内で発生したフォトキャリアの取り出し効率に大きく影響することが示され、特に、配位子やリンカー分子を介さずに QD と TiO₂ 粒子表面が直接的に界面を形成することが、フォトキャリアを TiO₂ 電極に効率良く輸送する上で重要になることが示された。

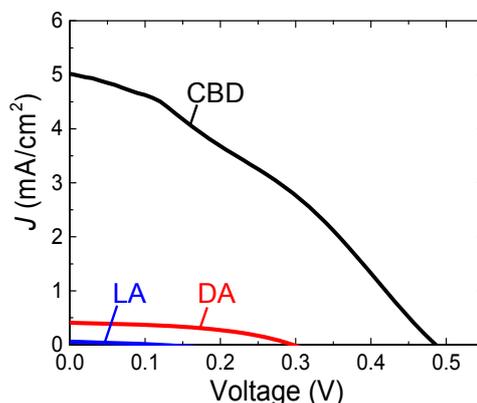


Fig.2 *J-V* curves of QDSSC with different QD synthesis methods.

4. ま と め

QDSSCにおけるQD生成法の違いによる発電効率への影響を調べるため、LA,DA,CBD法の3種類を用いてQDを生成し、構造および光学特性評価を行った。得られたQD体積比から、QDSSCにおけるフォトキャリア取り出し効率を相対的に定量評価した。その結果、QD/TiO₂界面をリンカー分子および配位子を介して形成した場合に比べ、配位子のみを介した界面では約8倍、QD/TiO₂の直接界面を形成した場合は約25倍のフォトキャリア取り出し効率を得られることが分かった。

【参考文献】

- [1] B. O' Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [2] H. K. Jun, *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Rev.* **22** 148 (2013).
- [3] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc. (2003)
- [4] I. Robel and V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2385 (2006).