

Si-45mass%Ni 合金融液からのシリコン結晶育成

小山 琢実*・池田 実*²・澁田 靖*²・鈴木 俊夫*²

Silicon Crystal Pulling from the Melt of Si-45mass%Ni Alloy

Takumi KOYAMA, Minoru IKEDA, Yasushi SHIBUTA and Toshio SUZUKI

Synopsis : Silicon crystal pulling from the melt of Si-45mass%Ni alloy is performed as a model experiment of a silicon solidification refining process with silicon alloy melts. A needle-like silicon crystal is successfully grown, using a seed crystal with a (211) crystallographic orientation to the pulling direction, which is poly-crystalline contains a large number of twins inside. A rod-type crystal with Si-Ni eutectics engulfed inside is also obtained. Appropriate ranges of melt superheating and pulling velocity for crystal growth are estimated to be from one to five degree Celsius and from 0.018 to 0.15 mm/min, respectively. It is necessary to decrease the pulling velocity to less than 0.03 mm/min for obtaining the sufficient epitaxial growth on the seed crystal.

Key words : silicon; crystal pulling; silicon-nickel alloy; epitaxial growth; twins.

1. 緒言

近年のシリコン系太陽電池生産量の増加により原材料不足が懸念され、低グレードシリコン原料からの新たな太陽電池用シリコン製造プロセスが模索されている。シリコン中不純物元素の多くは凝固精製が可能であり、金属グレードシリコンを出発原料として太陽電池用高純度シリコンを製造する方法が検討されてきた。例えば、NEDO溶融精製法¹⁾は一方向凝固精製により太陽電池用シリコンを製造するもので、シリコンスクラップを原料とした精製法として既に実用化されている。しかし、これには高温でのシリコンの溶解と凝固精製が必要であり、より省エネルギーなプロセスが望まれている。そこで、森田らは太陽電池用シリコンの低コスト精製プロセスとして、金属溶媒を用いたシリコン合金融液を用いた低温凝固精製法が提案している²⁻¹⁰⁾。しかし、低温凝固精製法に用いられる金属溶媒の多くはシリコンと金属間化合物相の共晶系を構成し、初晶デンドライト状シリコンの間隙に共晶が晶出する。したがって、精製シリコン結晶を分離するための共晶部酸除去などの工程が必要とされる。しかし、これら合金融液からのシリコン結晶育成法が確立されれば、低温凝固精製法は低コストの太陽電池用シリコン製造法として極めて魅力的なものとなる。

シリコン合金融液からのシリコン結晶成長における成長形態や成長速度は駆動力の過冷度に依存し、低過冷度では成長方位が(211)、側面が(111)面から成るロッド状結晶として融液表面を成長する¹¹⁻¹⁴⁾。したがって、このような特性を利用した結晶成長法により、シリコン合金融液から一

定方位を持つシリコン結晶育成が可能と考えられる。そこで本研究では、モデル系としてSi-Ni合金を用い、シリコン合金融液から結晶育成に最適な合金融液温度、結晶引上げ速度の検討を行った。

2. 実験方法

低温凝固精製法の金属溶媒としては、共晶温度が低い、シリコン中の固溶度が小さい、真空加熱処理により金属不純物の除去が可能であるなどの理由から、アルミニウム、銅、などが提案されている。しかし、シリコン合金融液からの結晶成長を直接観察するという本実験の目的からすれば、上記金属を用いた場合には次のような問題が生じる。まず、アルミニウムの場合、通常の高真空雰囲気下では融液表面に酸化物生成し、結晶引上げを阻害する。また、銅の場合には、低蒸気圧のために長時間にわたる実験では観察窓ガラスに銅が蒸着し、直接観察を困難にする。これらの点はニッケルを金属溶媒とすることにより避けられ、ここではSi-Ni合金をモデル系合金とした。Si-Ni₂元系合金状態図は複数の金属間化合物相による多数の包晶反応、共晶反応を持つ複雑なもので、シリコン側では993°C、981°Cの複包晶反応、966°Cの共晶反応を持つ。また、シリコン中の固溶度も小さい。このため、低温凝固精製法のモデル合金系としては適している。また、Si-Ni合金の共晶温度近傍で結晶育成を行うことも可能であるが、その温度域では融液の輝度が低下し、結晶の直接観察が困難となることから、観察容易な液相線温度域のSi-Ni合金を供試材とした。

平成20年4月16日受付 平成20年6月11日受理 (Received on Apr. 16, 2008; Accepted on June 11, 2008)

* 東京大学大学院生 (現: JFE スチール (株)) (Graduate Student, The University of Tokyo, now JFE Cooperation)

* 2 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo)

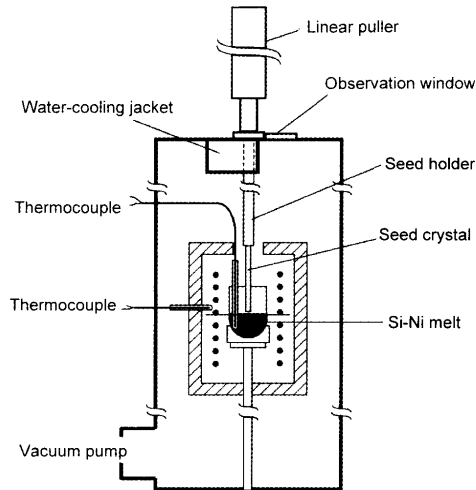


Fig. 1. Schematic drawing of experimental setup.

半導体グレードシリコンと99.97%ニッケルによるSi-45wt%Ni合金を試料とした。洗浄後のシリコンとニッケルを所定の重量比でアルミナるつぼ（組成：95% Al_2O_3 -3% SiO_2 ，密度：3.7，内径：16mm，高さ：30mm）に挿入，結晶育成用真空炉中で溶解し，実験に供した。Fig. 1に実験に用いた装置の概略を示す。炉容器はターボ分子ポンプにより排気され，到達圧力は約 10^{-5} Paである。容器中央にモリブデンリフレクターに囲まれたタンタル線ヒータを配し，その中心部にるつぼを設置している。また，ヒータ近傍の制御用熱電対とともに，るつぼ内に熱電対を挿入して試料温度を測定した。なお，炉内最高到達温度は約1500℃である。容器上部のフランジには試料観察窓と種結晶引上げ用の直線導入機が設けられている。直線導入機先端に銅製種の結晶ホルダーを接続し，ホルダーを水冷ジャケットにより冷却している。この直線導入機をモーター駆動することにより，0.01~5 mm/minの速度で結晶引上げを行った。種結晶は，結晶軸〈111〉，厚み0.38mmのシリコンウェーハを引上げ方向の結晶方位が〈211〉となるように5mm×30mmの板状に切り出し，その先端部分を60°に加工したものを用いた。この種結晶をホルダー先端部スリットに固定し，スリット部の熱電対により結晶育成時の種結晶上部温度を測定した。

実験に先立ち，各試料を一定速度で加熱溶解，冷却凝固させることにより，液相線温度を測定した。ここではまずおおよその液相線温度を見積もった後，試料を液相線温度付近の温度で数分~数十分間保ち，わずかなシリコンが融解も凝固もしない状態の温度を液相線温度とし，この操作を数回繰り返すことにより各試料の液相線温度を求めた。平衡状態図から読み取ったSi-45wt%Ni合金の液相線温度は1200℃であるが，測定された液相線温度は1122~1185℃の範囲であった。なお，数時間におよぶ実験中の液相線温度変化は2℃以内であった。

液相線温度測定を終えた融液表面近傍で種結晶先端を一

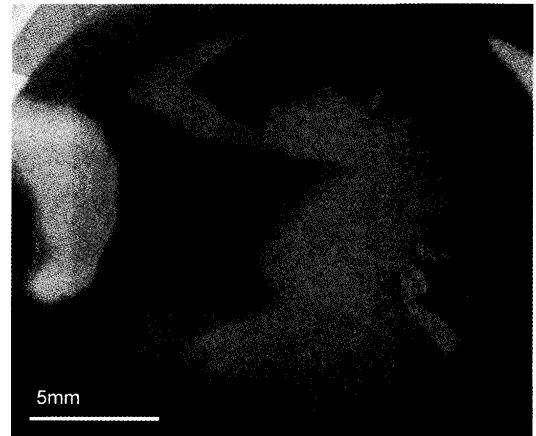


Fig. 2. Silicon dendrites growing along the melt surface. The degree of undercooling is 9.9℃.

定時間保持した後，ゆっくりと試料融液に接触させた。この時の種結晶と融液の接触部付近を観察窓から観察し，融液表面のデンドライト成長が生じていないことを確認した後，一定速度で結晶を引上げ，結晶育成を行った。また，成長中の結晶および融液表面の状態を上部の観察窓よりビデオカメラで観察した。なお，融液過熱度と引き上げ速度はそれぞれ，-1~6℃，0.019~1 mm/minの範囲とした。なお，本実験では装置の制約から種結晶あるいはるつぼの回転は与えていない。

実験後の育成結晶試料の外観を観察するとともに，種結晶巾方向中央位置の断面組織を光学顕微鏡により観察した。さらに，試料を適切なサイズに切断後，EBSP測定により育成結晶の結晶方位測定を行った。なお，育成結晶中のNi濃度測定を試みたが，EPMA測定ではNiが微量のために定量検出できず，試料重量の不足のためにIPC分析もできなかったため，Ni濃度の定量的解析は行わなかった。

3. 結果及び考察

3・1 育成結晶の形態

実験の開始当初には，過冷合金融液からの結晶育成を試みたが，多くの場合融液表面を初晶シリコンがデンドライト成長し，正常な結晶育成ができなかった。Fig. 2は過冷度9.9℃で見られた典型的な表面デンドライト成長の例を示す。種結晶が融液に接触した直後，融液表面にデンドライトが放射状に成長している。このデンドライト成長速度は約0.8 mm/sであり，別の方法で測定した過冷融液表面の自由デンドライト成長速度に比べ大きい。このようなデンドライトが合金融液表面を覆うように成長すると結晶引上げは困難となる。また，表面のデンドライト成長が種結晶との濡れにより上昇した融液部の表面に沿ったものに限定される場合には結晶引上げは可能であったが，内部に共晶が取り込まれた円錐状結晶が育成される。したがって，過

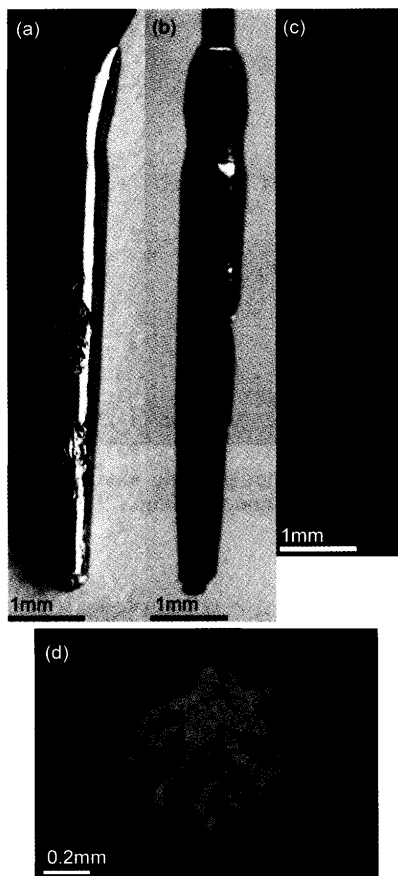


Fig. 3. Macro- and micro photographs of a rod-type crystal grown at degree of superheating of 3°C and pulling velocity of 0.1 mm/min . Silicon crystal covers the outer surface of the crystal and silicon-nickel eutectics are engulfed inside. (a) wide side view, (b) narrow side view, (c) the cross section in the narrow side view and (d) micro-photograph of the cross section at the crystal end.

冷融液表面でのデンドライト成長を抑制することは難しく、過冷融液からのシリコン結晶育成は困難であった。

上記のことから、わずかに過熱した合金融液からの結晶育成を行うこととした。Fig. 3に過熱度 3°C 、平均引上げ速度 0.10 mm/min で育成した棒状結晶を示す。Fig. 3(a), (b), (c), (d)はそれぞれ、種結晶板巾方向、種結晶板厚方向の外観写真、板厚方向中央断面および成長方向断面の光学顕微鏡写真を示している。種結晶先端部分からの育成結晶長さは 7.3 mm 、板厚方向最大径は上端部から 1.1 mm 、 1.8 mm の位置で 0.59 mm であり、育成中の引上げ速度変化により生じたくびれが見られるものの、ほぼ一定径の結晶が育成されている。しかし、Fig. 3(c), (d)に示すように、棒状結晶外周部にはシリコンが成長し、成長途中から内部に共晶が取り込まれている。すなわち、融液全体は過熱されているが、種結晶に接した融液外周部はわずかに過冷され、シリコン結晶は融液表面を優先的に成長する。また、成長の遅れる内部では共晶が晶出し、結晶が表面成長して融液表面が凝固する前に共晶凝固界面が融液表面に達すると、その部分の結晶表面に凹凸が生じる。

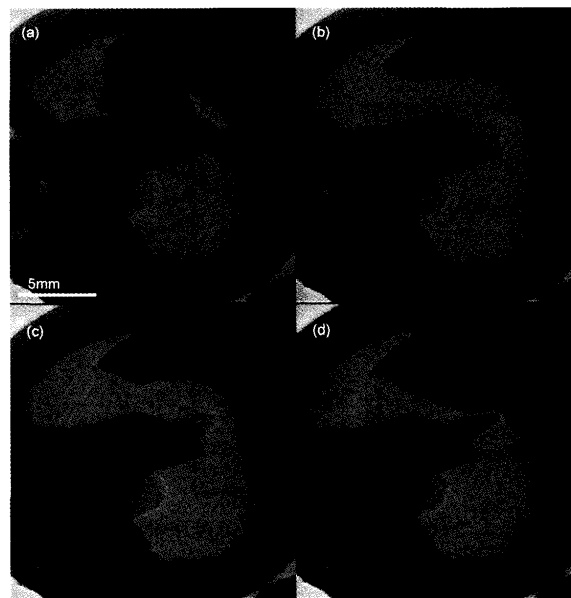


Fig. 4. Video images during crystal pulling at degree of superheating of 1°C and pulling velocity of 0.019 mm/min . The meniscus of the melt rises in the vicinity of the contact line with the seed crystal and the corresponding area is round shaped and distinguished by its brightness. Timings are: (a) 0 min , (b) 160 min , (c) 320 min and (d) 480 min after the start of crystal pulling.

次に、融液過熱度を 1°C 、引上げ速度を 0.019 mm/min に低下させた条件で育成を行った際のビデオ画像をFig. 4に示す。Fig. 4(a)は、種結晶が融液に接触する直前の状態、(b), (c), (d)それぞれ引上げ開始後 160 、 320 、 480 分後の状態を示している。Fig. 4(a)では、上部リフレクター開口部と種結晶が写り込み、融液表面が水平であることが分かる。これに対し、Fig. 4(b)では、種結晶との濡れにより種結晶と接触する融液が上昇し、るつぼ壁の写り込みにより融液メニスカスの上昇した部分（以下、接触メニスカス部）が明るく見える。このような種結晶との接触メニスカス部の形状は一定の時間にゆっくりと変化し、その後はほぼ一定となる。しかし、結晶引上げの進行につれ結晶径は減少し、Fig. 4(d)では接触メニスカス部の領域も小さくなっている。この接触メニスカス部の大きさは成長結晶径とほぼ対応し、結晶育成状況を判断する目安となる。なお、Fig. 3のように内部に共晶を含む場合の結晶径変化は小さい。

Fig. 5に、Fig. 4に示した育成結晶の外観写真と断面顕微鏡写真を示し、Fig. 5(a), (b), (c)は、それぞれ種結晶板巾方向、種結晶板厚方向の外観写真および板厚方向中央断面の光学顕微鏡写真である。育成結晶長さは種結晶先端部から 9.2 mm 、種結晶板巾方向の最大径は結晶上端部から 0.3 mm の位置で 1.7 mm 、板厚方向最大径は結晶上端部から 1 mm の位置で 1.4 mm であり、成長につれ徐々に径の減少した楕円断面形状を持つ針状結晶となっている。また、結晶表面は滑らかで光沢を持ち、Fig. 5(c)に示すように育成結晶内部にも共晶は観察されず、種結晶から連続成長し

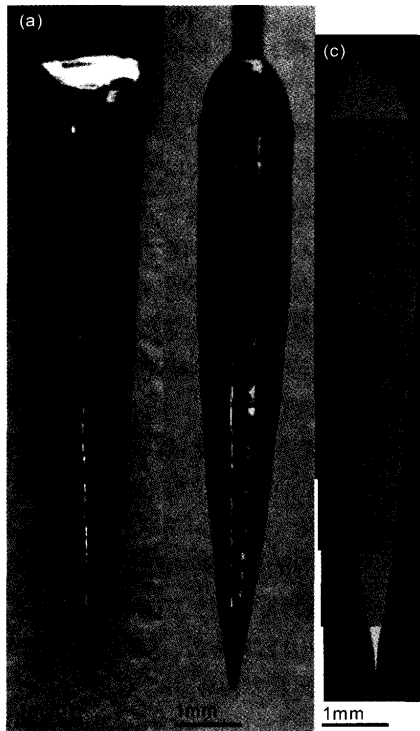


Fig. 5. Macro-photographs of a needle-type crystal whose pulling process is shown in Fig. 4. The silicon crystal has grown until the end of crystal pulling. (a) wide side view, (b) narrow side view and (c) the cross section in the narrow side view.

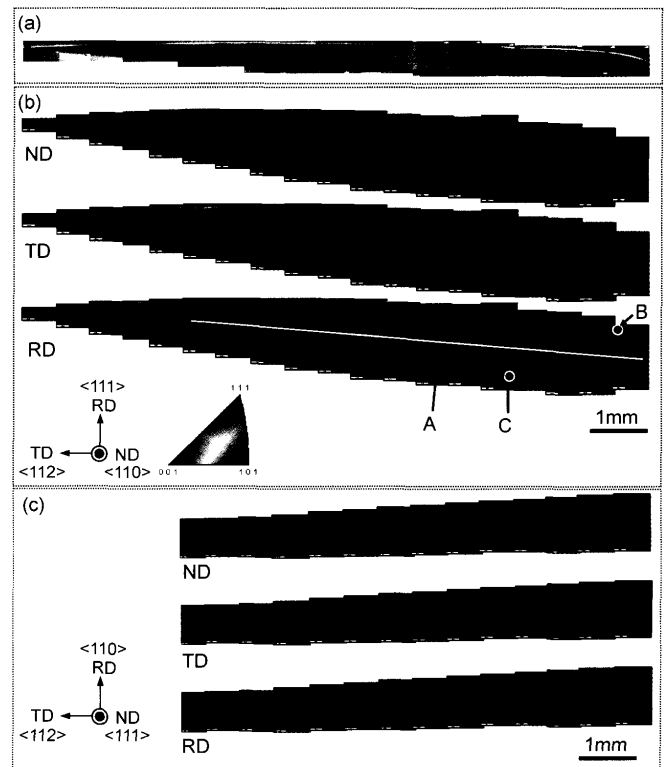


Fig. 6. SEM image and EBSD images of the grown crystal shown in Fig. 5. (a) SEM image, (b) EBSD images and (c) EBSD image at the cross section indicated as a line A in the RD image at (b).

た結晶となっている。

3・2 育成結晶の成長方位

Fig. 5に示した育成結晶の種結晶板厚方向中央断面での結晶方位マップをFig. 6に示す。Fig. 6(a), (b)は解析断面のSEM像, EBSD像を示し, 結晶軸 $\langle 111 \rangle$ のウェーハより種結晶を成長方向が $\langle 211 \rangle$ 方向となるように切り出したので, EBSD像のND方向が $\langle 110 \rangle$, TD方向が $\langle 211 \rangle$, RD方向が $\langle 111 \rangle$ となっている。また, Fig. 6(c)はRD方向EBSD像中のA断面のEBSD像を示す。図では種結晶と成長結晶の界面を判別出来ないが, 合金融液に濡れにより種結晶板厚より厚い結晶が種結晶と同一方位で成長している。特に種結晶板巾方向断面では, いくつかの双晶が見られるものの種結晶に連続成長した結晶が見られる。しかし, 全体として育成結晶は複数結晶から構成され, 単結晶ではない。これらEBSD像で特徴的なことは, 成長初期の段階で結晶肩部から複数の双晶が導入され, 結晶末端部分まで続くものも観察されることである。詳細に検討すると, 過冷デンドライト成長と類似した成長方位の結晶が多数みられた。すなわち, 成長方位が $\langle 211 \rangle$ で種結晶との共通回転軸を $\langle 111 \rangle$ として 60° 回転した $\Sigma 3$ や $\Sigma 9$ 双晶界面や成長方向から 60° 回転した双晶面を持つ結晶や成長方向を $\langle 110 \rangle$ とする結晶などである。なお, これらの双晶が交差するところでは $\langle 011 \rangle$ を共通回転軸として 39° 回転した関係も観察された。

Fig. 6(b)のRD方向EBSD像中のBおよびCと記した部分

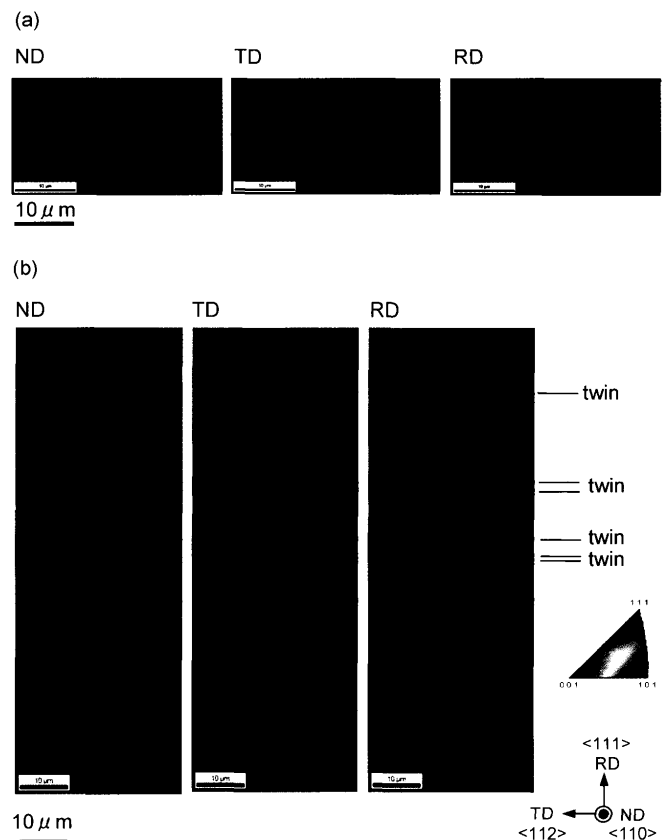


Fig. 7. Detailed EBSD images of the the grown crystal shown in Fig. 5. (a) and (b) are the images at the areas marked as B and C in Fig. 6.

の双晶部の詳細なEBSP像をそれぞれFig. 7(a), (b)に示す。図中の双晶部分は暗く表示されており、 $10\mu\text{m}$ の間に複数の双晶が観察される。また、双晶面間隔は $2\sim 30\mu\text{m}$ であり、この二つの方位の結晶が幾重にも重なり、その双晶面は融液に垂直かつ $\langle 211 \rangle$ 方向となっている。したがって、育成結晶の成長は、双晶により形成される凹角を基点とした成長機構(re-entrant corner growth mechanism¹⁵⁾)に類似した機構が支配的であると考えられる。

3・3 育成結晶形態に及ぼす結晶引上げ速度および 融液過熱度の影響

上述のように、育成結晶はその外観から棒状結晶、針状結晶および表面デンドライトの成長した円錐状結晶に分類できる。また、棒状結晶、針状結晶には、内部に共晶が成長するもの、あるいは成長途中から共晶成長となるものが含まれる。これらの育成結晶を融液過熱度、結晶引上げ速度の関係として整理した結果をFig. 8に示す。図中の○、△は針状結晶、棒状結晶を、それぞれの黒抜き記号は共晶を含む結晶を示し、□記号は表面デンドライトの成長した円錐状結晶を示している。また、各記号に付された数字は育成結晶長さ(mm)を示している。図よりシリコン結晶が種結晶から連続してエピタキシャル成長する条件は過熱度 $1\sim 5^\circ\text{C}$ 、引上げ速度 0.15 mm/min 以下、共晶を含まないシリコン結晶が連続成長する条件は引上げ速度が約 0.04 mm/min 以下であることが分かる。さらに、同じ引上げ速度では過熱度の減少につれ育成結晶は長く、引上げ速度と過熱度の減少につれ種結晶から連続成長するシリコン結晶長さは大きくなる傾向がみられる。

引上げ結晶中の温度分布を推定するために融液温度と種結晶上端温度を測定した。しかし、後者は融液表面高さやるつぼ位置により異なるため、ここでは実験開始時の種結晶上端温度を基準とし、その温度低下と結晶引上げ高さの関係を整りした結果をFig. 9に示す。図中記号はFig. 8の

棒状結晶、針状結晶に対応しているがその差異は小さい。種結晶上端の温度低下は結晶形態や育成条件に依らずほぼ一致し、結晶引上げにつれ増加していることが分かる。これは、種結晶と育成結晶の温度分布は一定であり、熱的定常状態が保たれていることを示している。

育成結晶内の温度分布がほぼ一定であるにも関わらず、異なる引上げ速度での育成が可能であり、また、育成結晶形状が異なることは次のように理解できる。前述の接触メニスカス部の温度は全体の融液温度よりわずかに低下しており、引上げ速度に応じて成長結晶先端位置が上下し、成長界面での過冷度が変化して引上げに追従していく。また、棒状結晶、針状結晶の形態変化は成長界面での溶質濃化が関与する。シリコン結晶が連続して成長する場合には、界面は平滑形状を維持している。このため排出されたニッケルは界面で濃化し、界面での液相線温度の低下をもたらす。この結果、界面位置は徐々に上方に移動するが、これにつれ接触メニスカス部の径は減少していく。結果として育成結晶の径は減少し、針状結晶が得られる。これに対し、引上げ速度が大きい場合には、シリコン結晶は接触メニスカス部表面を優先的に成長し、マクロ的界面形状は凹となる。そして、溶質濃化した融液は接触メニスカス部内部の界面凹部に極在し、その部分の液相線温度を降下させる。結果として、内部の結晶成長は遅れ、表面にシリコン結晶の成長した径の均一な棒状結晶が得られることになる。

したがって、一定形状のシリコン結晶を引上げるには、接触メニスカス部形状とともに界面位置を一定とするように、引上げ速度を徐々に減少させる必要がある。また、内部に共晶を含み、表面にシリコン結晶が成長した長尺の棒状結晶育成も十分可能なことが指摘できる。このような表面のみがシリコン結晶となる棒状結晶も太陽電池シリコン材料としての有用性を持つ。すなわち、シリコン結晶表面を利用するという太陽電池の機能からすれば内部の共晶の存在はシリコン半導体機能を阻害しない。したがって、こ

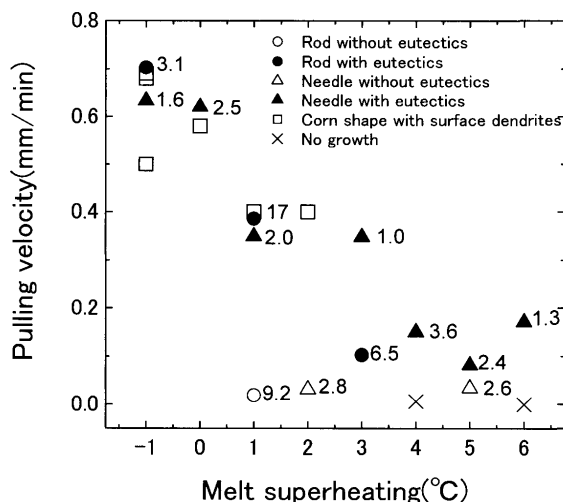


Fig. 8. Classification of grown crystals in the relation with pulling velocity and melt superheating. The numbers show the length of grown crystals in mm.

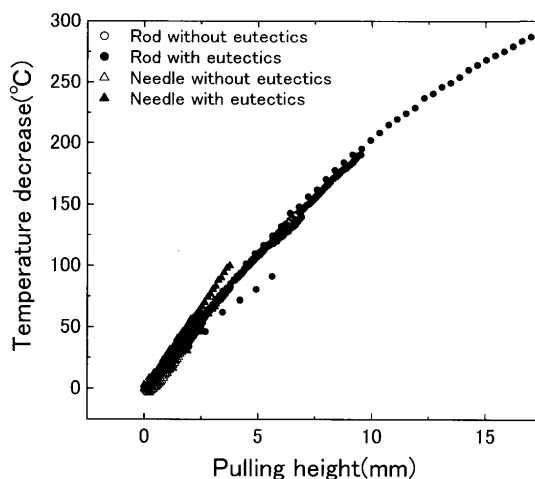


Fig. 9. Temperature decrease at the top end of the seed crystal vs. pulling height.

れまでに提案されている凹面鏡中心部に球状シリコン結晶を配した太陽電池システム¹⁶⁾と同様に、一定長さの放物面鏡焦点部に棒状シリコンを配したシステムは十分な可能を有する。

4. 結言

太陽電池用シリコンの低コスト精製プロセスとして提案されているシリコン合金融液からの低温凝固精製法のモデル実験として、Si-45wt%Ni 合金からのシリコン結晶引上げを検討した。低過冷度融液でのシリコン結晶の優先成長方位が〈211〉であることから、〈211〉方向に切り出した種結晶を用いた結晶引上げたところ、長さが約10 mmのシリコン結晶が育成できた。この育成結晶は多数の双晶を多シリコン結晶であった。また、内部にSi-Ni共晶を含み、表面がシリコン結晶で覆われた棒状結晶も育成できることを示した。これら結晶の育成条件はおおむね過熱度1~5°C、引き上げ速度0.018~0.15 mm/minの範囲であるが、シリコン結晶を種結晶からエピタキシャル成長させるには引き上げ速度を0.03 mm/min以下程度に引き下げるが必要であった。これらの結果から、シリコン合金融液からの大型結晶の育成も十分可能であること、また、一定径の棒状結晶に

よる新たな太陽電池システムも可能であることが指摘できる。

本研究は文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(A)課題番号17206072）によるものであり、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) Y.Kato, K.Hanazawa, H.Baba, N.Nakamura, N.Yuge, Y.Sakaguchi, S.Hisawa and F.Aratani: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 717.
- 2) T.Yoshikawa and K.Morita: *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003), G465.
- 3) T.Yoshikawa and K.Morita: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4** (2003), 531.
- 4) T.Yoshikawa and K.Morita: *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005), 261.
- 5) T.Yoshikawa and K.Morita: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1335.
- 6) T.Yoshikawa and K.Morita: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 967.
- 7) T.Yoshikawa and K.Morita: *Metall. Mater. Trans. B*, **36B** (2005), 731.
- 8) T. Yoshikawa, K.Arimura and K.Morita: *Metall. Mater. Trans. B*, **36B** (2005), 837.
- 9) T.Yoshikawa and K.Morita: *J. Alloys Compounds*, **420** (2006), 136.
- 10) T.Yoshikawa and K.Morita: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 582.
- 11) T.Aoyama and K.Kuribayashi: *Acta Mater.*, **51** (2003), 2297.
- 12) K.Nagashio and K.Kuribayashi: *Acta Mater.*, **53** (2005), 3021.
- 13) K.Kuniyoshi, K.Ozono, M.Ikeda, T.Suzuki, S.G.Kim and W.T.Kim: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7** (2006), 595.
- 14) T.Takazawa, M.Ikeda and T.Suzuki: *Mater. Trans.*, **48** (2007), 2285.
- 15) D.R.Hamilton and R.G.Seidensticker: *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 1165.
- 16) K.Nagashio, Ando, Yamazaki, K.Kuribayashi, I.Jinbo and Tajima: *Maeria Jpn.*, **3** (2008), 147.