

解説

固液界面の直接観察によるシリコンの融液成長挙動の解明

藤原航三*

東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Investigation of Melt Growth Behaviors of Silicon by Direct Observations of Crystal/Melt Interface

Kozo FUJIWARA*

Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received March 29, 2017; E-mail: kozo@imr.tohoku.ac.jp

Melt growth behaviors of Si will be reported. In situ observation experiments were performed to observe crystal/melt interface during directional growth of Si. First, the instability phenomena of crystal/melt interfaces of Si single crystal and Si crystal containing twin boundary will be described. Second, the effect of grain boundaries on the crystal/melt interface morphology, twin boundary formation, and impurity accumulation will be summarized.

Key Words: *Crystal/Melt Interface, Grain Boundary, Twin Boundary, In situ Observation*

1. 緒言

Si のバルク結晶は、半導体デバイスや太陽電池の基板として広く利用されている。特にチョクラスキー法で育成される Si バルク単結晶 (Cz-Si) は、他の材料と比較して遥かに高品質な結晶が製造されている。現在は、酸素不純物の低減に向けた技術開発が行われている[1]。一方、一方向凝固法(通称キャスト法)で作製される太陽電池用 Si バルク多結晶は、Cz-Si に比べて開発の歴史は浅く、結晶の品質も Cz-Si に比べれば劣っている。高品質化のために、粒サイズや粒方位だけでなく、結晶粒界、転位、亜粒界、双晶界面、不純物などの様々な結晶欠陥を含めた粒構造 (grain structure) の制御技術開発が行われている[2,3]。複雑な多結晶組織を融液成長過程に制御するためには、固液界面で何が起きているのかを基礎的に理解することが必要である。本稿では、Si の融液成長過程において、固液界面で生じるいくつかの現象について、その場観察実験の結果を中心に紹介する。

2. Si の固液界面の直接観察装置

Si の融点は 1414 °C と高温であるため、固液界面を直接観察することは困難である。筆者らは、小型の特殊結晶成長炉とデジタルマイクロスコープを組み合わせることで、固液界面の“その場”観察を可能とした。Fig.1 は、当グループが実験に用いている装置の一例である。結晶成長炉は、2ゾーンのヒータにより炉内の温度勾配を制御できる。また、種結晶からの成長を行う場合は、水冷管を試料近傍まで挿入することで、種結晶を完全に融解させることなく原料と種結晶の一部を融解させることにより一方向成長を行うことができる。炉内の温度勾配や冷却速度を制御することで、結晶成長速度を制御できる。本装置を用いた実験の基本的な手順を以下に記す。

1. 原料 Si の表面酸化膜を除去するために弗酸水溶液に十分浸した後、超純水で洗浄する。

2. 原料 Si を石英ルツボ(あるいは石英板の間)に充填し、炉内にセットする。
 3. ロータリーポンプで炉内を排気した後、アルゴンガスで置換する(圧力制御も可能)。
 4. 原料を融解させ、結晶成長を行う。実験中はアルゴンを常にフローさせる。
 5. 固液界面の観察と同時に PC(またはビデオテープ)に録画する。
- なお、本装置で用いるデジタルマイクロスコープの倍率は、50~500 倍である。

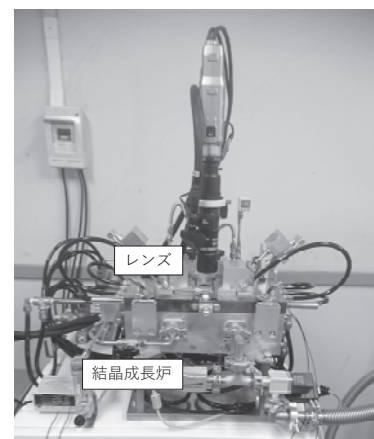


Fig.1 In situ observation system.

3. Siの固液界面形状

3.1 Si単結晶の固液界面不安定化

液相からの結晶成長において、平坦な固液界面が波状に変化する現象は、MullinsとSekerkaによってはじめて解析的に取り扱われ[4,5]、現在では、固液界面不安定化現象としてよく知られている。ここでは、Si単結晶の固液界面不安定化の観察結果を紹介する[6,7]。

Fig.2(a)は、平坦な{100}固液界面が成長速度の増加により不安定化を起こす様子を観察した結果である。Fig.2(b)は、1/3秒間隔で固液界面の形状をトレースした図である。平坦な固液界面に揺らぎが発生し、波状となり、さらに揺らぎが成長することで最終的にはジグザグ状の固液界面が形成されている。このように、Siの固液界面不安定化では、成長速度が最も遅い{111}ファセット面が最終的に結晶表面に現れるため、ジグザグ状のファセット界面が形成される。なお、本実験では、試料の様子を2次元的に観察しているが、3次元的にはSiの成長形はFig.2の参考図に示すように{111}面で囲まれた正八面体の形状となる。したがって、本実験で観察されるファセット界面のジグザグの形状は、結晶の成長方向と観察方向の方位によって異なる。Fig.3は、もともとの平坦な固液界面が{112}面、{110}面、および{111}面の場合の、ファセット界面の形状を示している。上述した理由により、それぞれの場合でファセット界面の形状が異なっている。ま

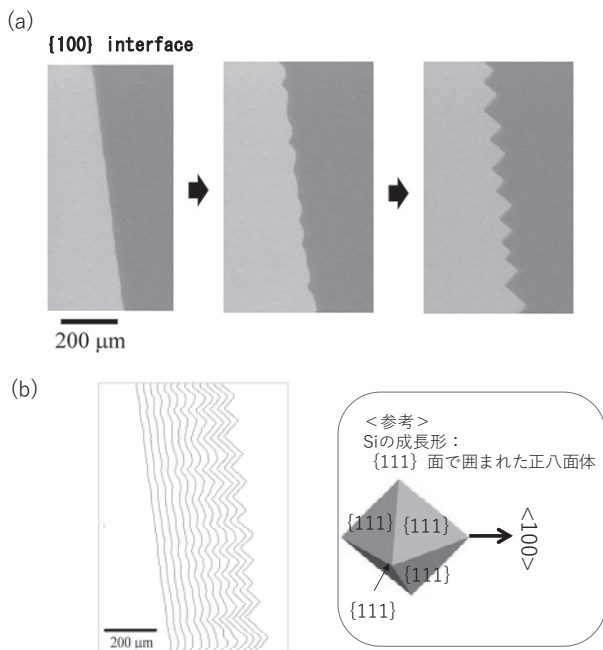


Fig.2 (a) Morphological transformation of crystal/melt interface of {100} Si. (b) Trace of crystal/melt interface at 1/3 s intervals.

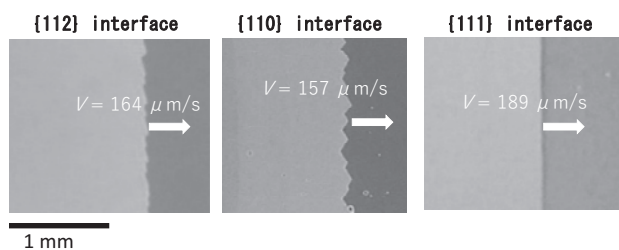


Fig.3 Faceted interfaces of {112}, {110}, and {111} crystal/melt interfaces.

た、平坦な固液界面が不安定化を起こす臨界の成長速度 V_c ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は、いずれの場合も $100 < V_c < 150$ であった。なお、{111}面はもともとの平坦な界面がファセット界面であるため、不安定化による形状変化は起こらなかった。

次に、固液界面不安定化が起こる条件について考える。MullinsとSekerkaの界面不安定性によれば、Fig.4に示すように、固液界面の融液側に負の温度勾配が形成されていれば、平坦な界面で発生した揺らぎの先端の過冷却度が大きくなるので、揺らぎが成長し不安定化が起こる。逆に、融液の温度勾配が正の場合は、平坦な固液界面に揺らぎが発生しても揺らぎの先端の過冷却度は揺らぎのボトムの過冷却度より小さくなるので、揺らぎが成長することはなく、平坦な固液界面が維持される。Fig.2およびFig.3で示した実験では、炉内の温度勾配は結晶の成長方向に対して正の温度勾配(約 $9 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$)であった。試料の温度勾配は実測することができないので、成長方向に対する1次元の熱拡散方程式を解くことで、解析的に試料の温度分布を求めた。計算の詳細は参考文献を参照していただきたい[8]。Fig.5は平坦な固液界面の成長速度(V)をパラメータとして $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ から $250 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ まで変化させて、結晶と融液の温度分布を計算した結果である。横軸の原点は固液界面位置を示しており、正の位置が融液である。Fig.5からわかるように、成長速度が小さい時($V = 50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)は融液側の温度勾配は成長方向に対して正であるが、成長速度が大きい時($V = 150 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $250 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)は、固液界面付近で局所的に負の温度勾配が形成されることがわかる。計算によると、融液側の温度勾配が正から負に変わる臨界の成長速度(V_c)は $V_c = 125 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ であった。前述したように、実験において平坦な固液界面が不安定

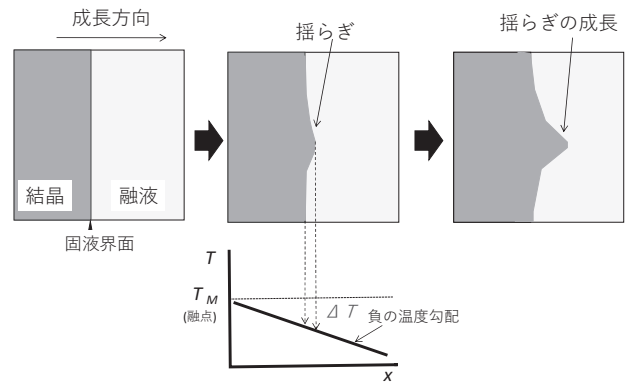


Fig.4 Schematic image of instability of crystal/melt interface.

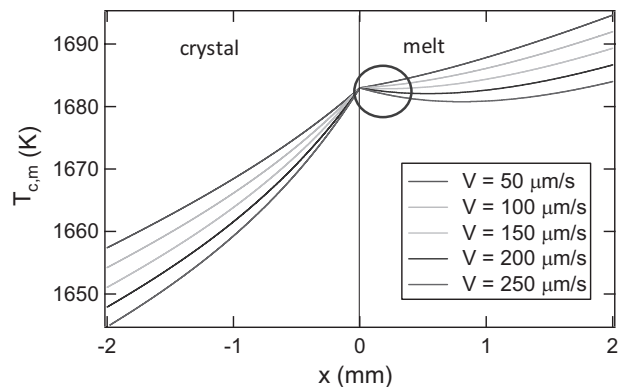


Fig.5 Calculation results of thermal field at crystal/melt interface.

化を起こす臨界の成長速度 V_c ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は、 $100 < V_c < 150$ であり、計算によって得られた値とよく一致している。以上の結果より、成長速度が大きくなると、固液界面近傍に負の温度勾配が形成されるため、平坦な固液界面に発生した揺らぎが成長し、ジグザグ状界面が形成されると言える。つまり、Si の固液界面不安定化も Mullins と Sekerka の不安定性理論によって説明できることがわかる。なお、炉内の温度勾配が変われば、不安定化を起こす臨界の成長速度も変化する。

次に、固液界面不安定化によって形成されるファセット界面のジグザグの周期について考える。Fig.6 は成長速度が $V = 147 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の時と $V = 201 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の時の不安定化直後のファセット界面である。成長速度が大きいほど、形成されるファセット界面のジグザグの周期が短いことがわかる。また、Fig.2(b) で示されるように、ジグザグの周期は平坦な界面に導入される波状の揺らぎの周期と一致している。したがって、成長速度 V とジグザグの周期 λ_0 の関係を得るためには、Fig.7 の模式図のようなモデルを考え、波状の固液界面を正弦関数で表現し、揺らぎの先端の過冷却度と揺らぎの谷の過冷却度の差が正になる条件を考えればよい。詳細は参考文献を参照していただきたい[8]。本モデルによれば、最終的に観察されるジグザグの周期 λ_0 と成長速度 V は(1)式のような関係になる。

$$\lambda_0 = \{4\pi^2\sigma T_c / \Delta H(1-C)(48V-6)\}^{1/2} \quad (1)$$

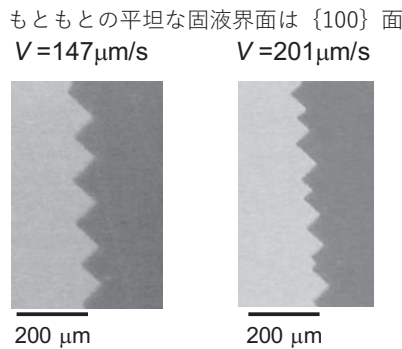


Fig.6 Zigzag faceted interface at different growth velocity.

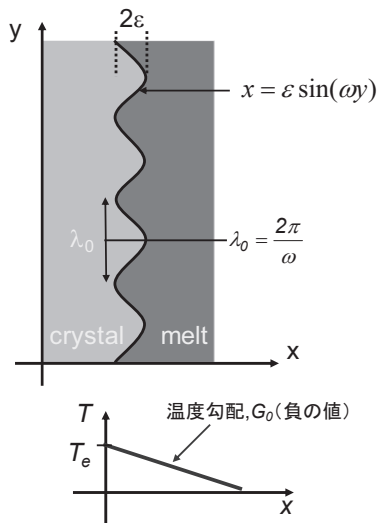


Fig.7 Schematic model of perturbation on crystal/melt interface used to obtain relationship between growth velocity and wavelength at instability.

ここで、 σ は固液界面エネルギー、 T_c は融点、 C は定数 ($0 < C < 1$)、 ΔH は単位体積当たりの凝固潜熱である。Fig.8 に、 V と λ_0 の関係を示す。黒点は実験結果で実線は(1)式により得られた結果である(三角の点については後述する)。 $\sigma = 0.45 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-2}$ 、 $\Delta H = 4.122 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 、 $C = 0.65$ を用いて計算を行った。本結果より、成長速度の増加に伴い、ファセット界面のジグザグの周期は減少することがわかる。

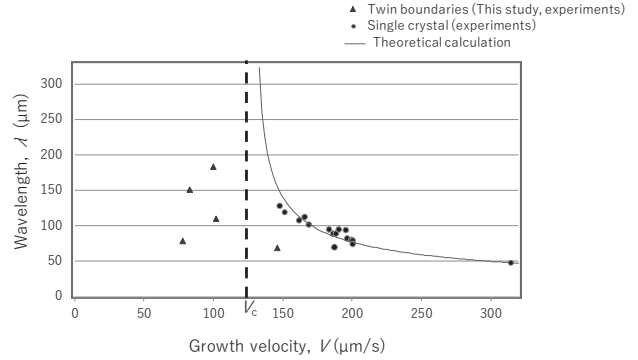


Fig.8 Relationship between V and λ of Si single crystal and Si crystal with twin boundaries obtained by in situ observations and theoretical analysis.

3.2 双晶界面を含んだ結晶の固液界面不安定化

Si の {111} 面を双晶面を持つ双晶界面のエネルギーは非常に小さいため[9]、融液成長の過程でしばしば双晶界面が形成される。特に、太陽電池用の Si バルク多結晶中には高密度の双晶界面が存在している。ここでは、双晶界面を含んだ Si 結晶の固液界面不安定化現象について紹介する[8]。

Fig.9 は双晶界面を含んだ平坦な固液界面が不安定化を起こす瞬間の様子である。結晶中に見える線が双晶界面であるが、双晶界面が存在する場所から揺らぎが発生していることがわかる。なお、双晶界面を挟む 2 つの結晶粒(図中に 1, 2 で示してある結晶粒)の 3 次元的な方位を、立方晶の格子を用いて示している (EBSP 装置を用いて測定)。いくつかの試料において、単結晶の場合と同様に、揺らぎの周期と成長速度を実測した結果を Fig.8 に三角で示す。双晶界面を含んだ結晶では、成長速度と揺らぎの周期の関係に相関は見られない。これは、揺らぎの周期が双晶界面の間隔に大きく影響を受けるためである。また、双晶を含んだ結晶では、単結晶において界面不安定化が起こる臨界の成長速度よりも小さな成長速度で不安定化が観察された。つまり、固液界面の融液側が正の温度勾配でも、双晶界面の位置で発生した界面の揺ら

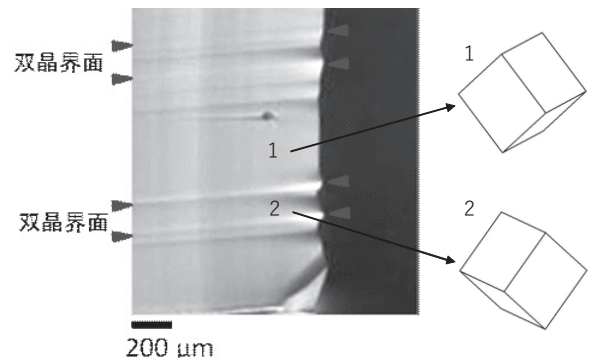


Fig.9 Initiation of instability at twin boundary positions.

ぎが成長することを意味している。この理由について以下のように考える。一般的に、成長速度 V は過冷却度 ΔT とカインティック係数 K に依存する。Fig.10 に模式的に示すように、双晶界面の位置で発生した揺らぎの先端よりも、揺らぎが発生していない部分の方が ΔT は大きい。しかしながら、カインティック係数は双晶界面が存在する部分の方が大きいため、正の温度勾配でも揺らぎが成長することが可能となる。

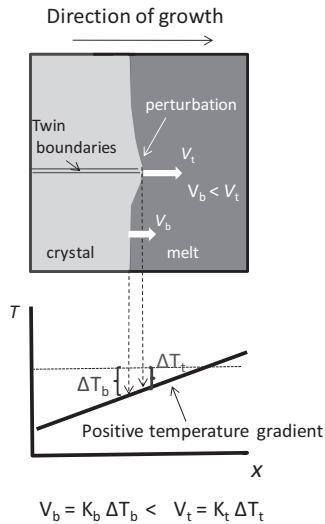


Fig.10 Schematic image of the interface including the twin boundaries when the perturbation is amplified.

3.3 結晶粒界が固液界面現象に及ぼす影響

結晶粒界は多結晶材料に特有の欠陥であり、固液界面において多結晶組織の形成に影響を及ぼす。ここでは、結晶粒界から双晶界面が形成されるメカニズム[10]、および結晶粒界における不純物偏析[11]について紹介する。

Fig.11 は、 $\Sigma 3$ 粒界(双晶界面)、 $\Sigma 27$ 粒界、および、ランダム粒界の固液界面形状を観察した結果である。図中には、それぞれの粒界を挟んでいる2つの結晶粒の3次元的な方位を、立方晶の格子により示している。 $\Sigma 3$ 粒界以外の粒界は、固液界面に{111}ファセット面で囲まれた溝を形成することがわかる。Fig.12 は、粒界部に形成された溝の形状変化を観察した結果である。丸で囲んだ粒界では、結晶成長に伴い溝が深くなっていき、その後、溝内の融液が急速に結晶成長する様子が観察される。また、 $t = 60$ sの写真に示すように、急速な成長が起こった後に、溝を形成していた下側の{111}ファセット面から新たな線(界面)が伸びていることがわかる。結晶成長後にEBSP装置を用いてこの部分の方位解析を行った結果、あらたに形成された界面は{111}面を双晶面を持つ双晶界面であることがわかった(図中に示した立方晶格子の線で囲んだ{111}面が双晶面)。Fig.13 に、粒界部から双晶界面が形成される過程を模式的に示す。粒界以外の固液界面は平坦であるため(固液界面不安定化が起こっていないため)、融液の温度勾配は成長方向に対して正である。粒界部に溝が形成されると、溝内の融液は、平坦な固液界面の融液に比べて局所的に高い過冷却状態にある。溝が深くなると、さらに過冷却度が大きくなるため急速な成長が起こる。この時、溝内の融液は、溝を形成している{111}ファセット面状に結晶成長する。この時、{111}面上にエピタキシャル成長すると新たな界面は形成されないため、エネルギー的には最も安定である。一方、{111}面を双晶面を持つ双晶界面のエネルギー

も非常に小さいため、過冷却度が大きくなれば、{111}面上に双晶の関係を保って結晶が成長する可能性は高くなる。太陽電池用のSiバルク多結晶では、結晶粒界から双晶界面が非常に多く発生しているが、これは、本実験で観察されたように、固液界面において{111}面で囲まれた溝が形成されるため、{111}面を双晶面とする双晶界面が形成されやすくなるのが原因であると考えられる。

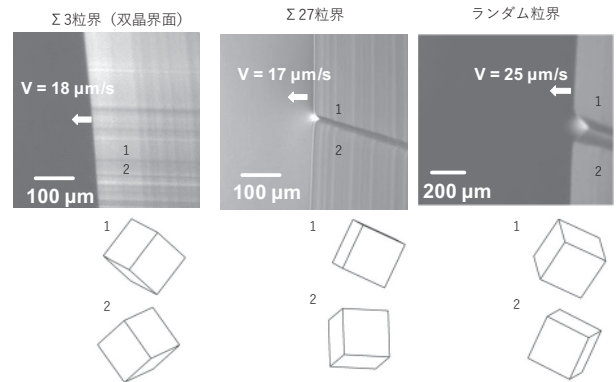


Fig.11 Crystal/melt interfaces including grain boundaries.

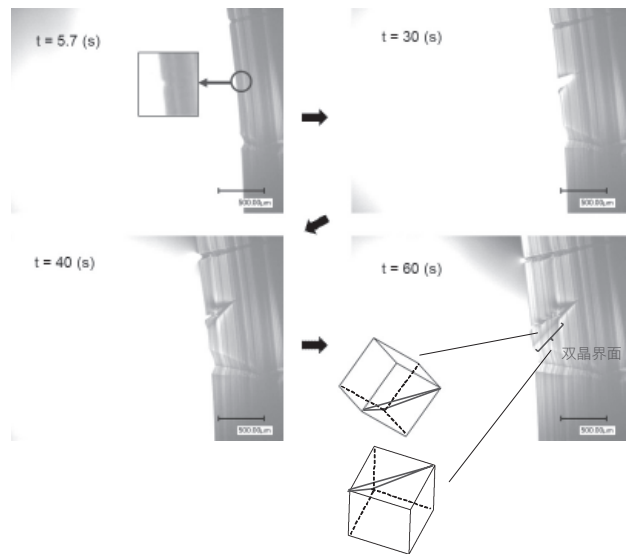


Fig.12 Twin boundary formation at grain boundary groove.

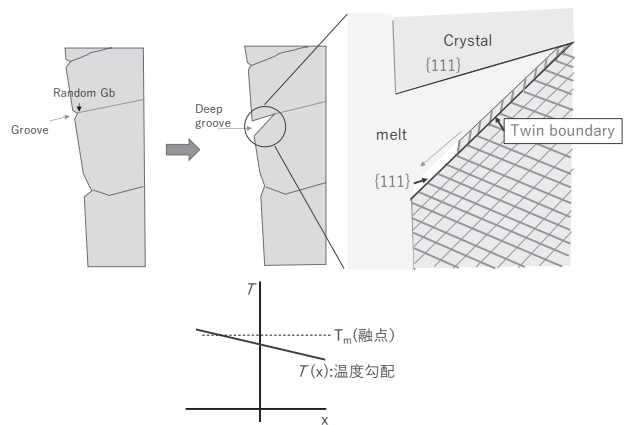


Fig.13 Schematic image of twin boundary formation at grain boundary groove.

粒界部における溝の形成は、不純物の偏析にも影響を及ぼす。Fig.14 は、Ge を不純物として含んだ Si 融液の固液界面の様子と、観察領域の結晶粒界周囲(点 1~5)の組成分析を行った結果である。結晶粒界部には溝が形成されており、Ge の濃度は粒界で最も高い。固液界面においては、融液と結晶に不純物が分配されるが、粒界部に溝が形成されると、Fig.15 に示すように、粒界を挟む両方の結晶粒から融液に不純物が分配されるため、溝部分の不純物濃度が高くなると考えられる。なお、不純物の液相と固相への分配について、Fig.15 中には簡単のために平衡凝固の式で記述しているが (C_L^* , C_S^* , k_0 はそれぞれ固液界面における液相および固相の不純物濃度および平衡分配係数)、実際には拡散係数、拡散層の厚み、成長速度などを考慮した実効的な分配係数に従うと考えられる。

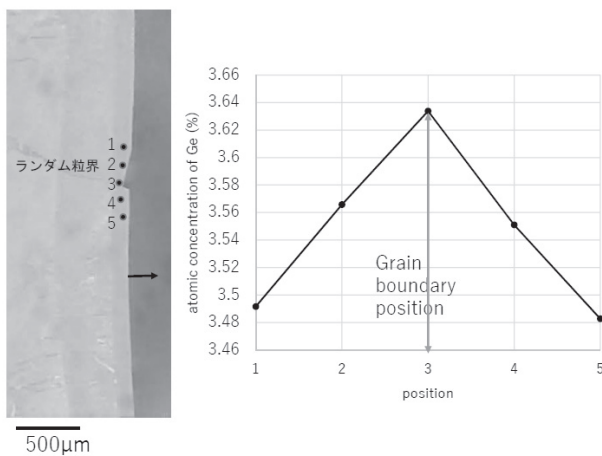


Fig.14 Impurity (Ge) concentration around a grain boundary.

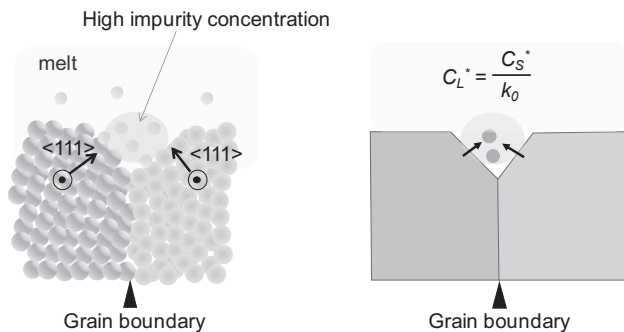


Fig.15 Schematic image of impurity accumulation at a grain boundary groove.

このように、結晶粒界は固液界面の形状や、固液界面における欠陥の形成に影響を及ぼす。太陽電池用 Si バルク多結晶では、粒界近傍で高密度の転位が観察されている。融液成長過程において、どのようなメカニズムで転位が形成されているのか、今後さらに研究を進める必要がある。

4. まとめ

本稿では、Si の融液成長過程における固液界面形状変化に関して、その場観察実験の結果を紹介した。本実験で得られる直接的な情報は、マイクロメートルスケールでの融液成長挙動である。バルク結晶の融液成長において、固液界面でどのような現象が生じているのかを理解する一助になれば幸いである。一方で、融液成長メカニズムの本質的な理解のためには、固液界面における原子の振る舞いを理解する必要がある。固液界面における融液の構造とバルク融液の構造の違いや、固液界面における原子の拡散現象など、融液成長においては不明な点が多く残されている。今後、この分野の研究が発展するよう、一層研究に精進する所存である。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金(課題番号 26246016)の支援を受けて実施された。

References

- 1) 田島道夫, 干川圭吾, 宝来正隆, 鹿島一日兒, 山本秀和, 応用物理, **2015**, *84*, 444.
- 2) K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, *Acta Mater.*, **2006**, *54*, 3191.
- 3) Y. M. Yang, A. Yu, B. Hsu, W. C. Hsu, A. Yang, C. W. Lan, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2015**, *23*, 340.
- 4) W. W. Mullins, R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **1963**, *34*, 323.
- 5) W. W. Mullins, R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **1964**, *35*, 444.
- 6) M. Tokairin, K. Fujiwara, K. Kutsukake, N. Usami, K. Nakajima, *Phys. Rev. B*, **2009**, *80*, 174108.
- 7) K. Fujiwara, R. Gotoh, X. Yang, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, *Acta Mater.*, **2011**, *59*, 4700.
- 8) K. Fujiwara, M. Tokairin, W. Pan, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 182110.
- 9) M. Kohyama, R. Yamamoto, M. Doyama, *Phys. Stat. Sol. B*, **1986**, *138*, 387.
- 10) K. Fujiwara, R. Maeda, K. Maeda, H. Morito, *Scr. Mater.*, **2017**, *133*, 65.
- 11) M. Mokhtari, K. Fujiwara, H. Koizumi, J. Nozawa, S. Uda, *Scr. Mater.*, **2016**, *117*, 73.