

Si-45mass%Ni 合金過冷融液表面の シリコンデンドライト成長

建林 洋祐*・池田 実*²・澁田 靖*²・鈴木 俊夫*²

Dendrite Growth of Silicon along the Undercooled Melt Surface of Si-45mass%Ni Alloy

Yosuke TATEBAYASHI, Minoru IKEDA, Yasushi SHIBUTA and Toshio SUZUKI

Synopsis : Dendrite growth of silicon from the undercooled melt of Si-45mass%Ni alloy was investigated. The dendrite growing along the melt surface was *in-situ* observed. By changing the cooling rate of the samples, the undercooling was varied from 6.7 to 18.8 K, and the growth velocity of dendrites was measured for different undercooling conditions. Both rod- and wedge-type dendrites grew in a sample, and the growth velocity of the former was slightly larger than that of the latter. Phase-field simulations were carried out in order to estimate the dendrite growth velocity at small undercooling. As the simulations at the undercooling corresponding to experiments were difficult because of the limitation of computational time, the extrapolated values of simulation results were compared with experiments, and both were in good agreement.

Key words : silicon-nickel alloy; undercooling; dendrite growth; phase-field model.

1. 緒言

近年の太陽電池生産量の増加により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、シリコンスクラップを原料とした一方向凝固精製による太陽電池用シリコン製造法も実用化されている¹⁾。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期待される。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からの低温凝固精製法を提案している²⁻⁴⁾。この低温凝固精製法に用いられる金属溶媒はシリコンと金属間化合物相の共晶系を構成することから、初晶シリコン間隙に共晶が晶出し、その分離工程が必要とされる。しかし、シリコン合金融液からの直接結晶育成技術が確立されれば、低温凝固精製法は低コスト太陽電池用シリコン製造法として魅力的なものとなる。

シリコン合金融液中を成長するシリコン結晶の成長形態や成長速度は過冷度に依存し、低過冷度では成長方位〈211〉の双晶デンドライトが融液表面を成長する⁵⁻⁸⁾。前報で述べたように、シリコン合金融液からのシリコン結晶引上げ法ではこの表面デンドライト成長が結晶育成を困難にする⁹⁾。そこで本研究では、前報と同様にモデル系として Si-Ni 合金を用い、融液表面におけるシリコンデンドライ

ト成長を直接観察し、その成長速度と過冷度の関係を明らかにするとともに、2次元フェーズフィールド解析により、結晶育成制御の基礎的知見となる低過冷度でのデンドライト成長速度を予測することを目的とした。

2. 実験方法

実験には前報と同様の装置を用いた。ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプにより排気される真空容器の到達圧力は約 10^{-6} Torr である。容器内部には、モリブデン製するつぼホルダー、これを取り囲むタンタル線ヒーター、モリブデンリフレクターを配し、炉の最高加熱温度は約 1773K である。なお、リフレクター上部の開口部、容器上部窓からつぼ内の試料表面が観察できる。リフレクター内には炉の加熱温度制御用白金-ロジウム熱電対を、つぼ内には試料温度測定用としてアルミナ保護管に挿入した白金-ロジウム熱電対を設置した。実験試料は Si-45mass%Ni 合金とし、洗浄後の半導体シリコンスクラップと純度 99.99% のニッケルの所定量を内径 16 mm の高純度アルミナるつぼに挿入し、加熱溶解した。Si-Ni 二元系合金状態図から読み取った Si-45mass%Ni 合金の液相線温度は 1473K であるが、実験繰り返しによりわずかに液相線温度は低下する傾向が見られた。このため、各実験に先立ち試料の液相線温度を確認したが、実験中の液相線温度変化は 2°C 以内であった。

溶解後の試料を 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 5K/min の冷却速度

平成 20 年 5 月 30 日受付 平成 20 年 8 月 4 日受理 (Received on May 30, 2008; Accepted on Aug. 4, 2008)

* 東京大学大学院 (Graduate School, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8586)

* 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)

で冷却し、るつぼ壁から核生成させ、融液表面を成長するシリコンデンドライトを上部観察窓よりビデオカメラで撮影した。そのビデオ画像より、デンドライト成長形態を観察、分類するとともに、一定間隔の画像中の複数のデンドライト成長先端位置を読み取り、成長速度を算出した。なお、過冷度は液相線温度とデンドライト成長開始時の融液温度の差とした。なお、放射温度計による表面温度測定は表面の浮遊酸化物により困難であったため、融液試料内部に挿入した熱電対温度を試料表面温度と見なした。

3. 実験結果および考察

3.1 デンドライトの形態と成長速度

試料融液表面を成長するシリコンデンドライトのビデオ画像典型例を Fig. 1 に示す。るつぼ壁の異なる点より複数のデンドライトが同心円状に成長していることが観察できる。核生成はるつぼ壁の複数位置で生じるが、同一試料によって実験を繰り返しても核生成の位置は特に定まっていない。また、同一核生成点から形態の異なるデンドライトが成長し、異なる先端が近づくといずれかの成長は阻害されることが分かる。

Fig. 2 に典型的な表面成長デンドライトの拡大像を示す。図中の(a), (b)はそれぞれロッド状デンドライト、楔状デ

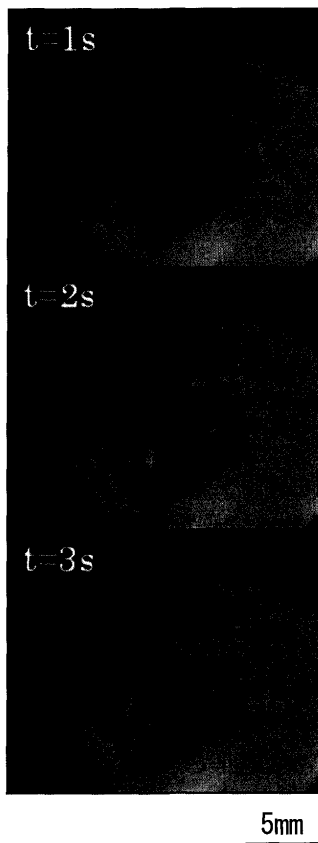


Fig. 1. Video images of dendrites growing along the melt surface (undercooling: 17.7 K, cooling rate: 5 K/min).

ンドライトを示す。このほか複数の結晶が合体成長するものも観察された。Kuniyoshiら⁷⁾はSi-6mass%Ni合金過冷融液中を成長する二次元デンドライト形態について報告している。彼らは、サファイア板に挟まれた薄膜合金融液中の二次元デンドライト成長形態を直接観察し、低過冷度ではロッド状および楔状の〈211〉双晶デンドライトが成長し、同一過冷度で2つの形態が共存することを報告している。本実験でも、同一点から同様の形態を呈するデンドライトが成長していることから、いずれも〈211〉双晶デンドライトと考えられる。〈211〉双晶デンドライトは全体として平板状結晶として成長することから、ロッド状、楔状の形態の差は融液表面と成長結晶面の傾きの差によるものであろう。なお、成長速度測定では、これらのうち、独立に成長している複数のデンドライトの速度を測定した。

るつぼ壁での自発的核生成を制御し、所定の過冷度を得ることは難しい。そこで、本実験では冷却速度を変化させることにより過冷度を制御した。Fig. 3 に異なる冷却速度で得られた過冷度の度数分布を示す。冷却速度によらず過冷度のばらつきは大きく、得られた過冷度の最小値は冷却速度 1K/s で 6.7K、最大値は冷却速度 5K/s で 18.8Kであった。Fig. 4 に平均過冷度の冷却速度依存性を示す。図には、各冷却速度で得られた過冷度の平均値を○記号で示し、

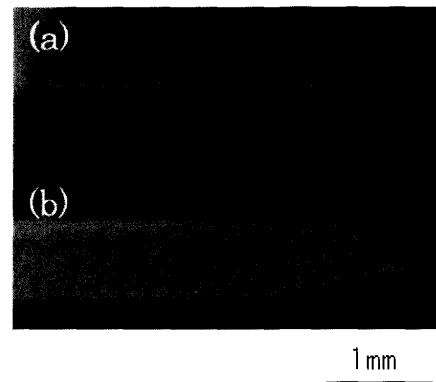


Fig. 2. Enlarged images of dendrites growing along the melt surface. (a) Rod-type dendrite (undercooling: 16.6 K, cooling rate 5 K/min). (b) Wedge-type dendrite (undercooling: 12 K, cooling rate: 0.5 K/min).

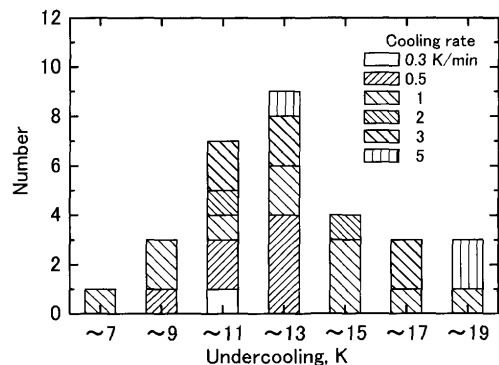


Fig. 3. Histogram of undercooling for different cooling rate.

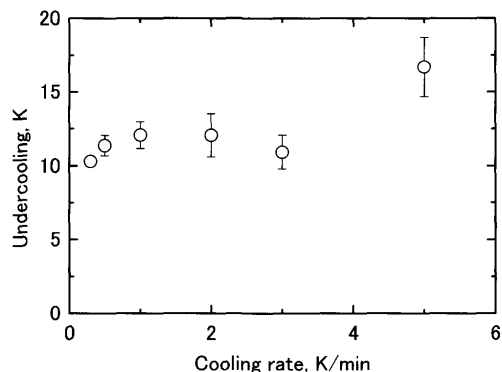


Fig. 4. Cooling rate vs. average undercooling.

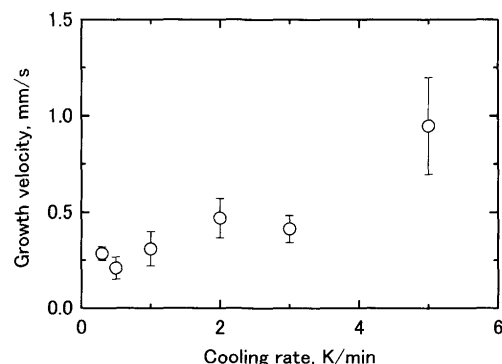


Fig. 5. Cooling rate vs. average dendrite growth velocity.

その標準偏差をバーとして示している。過冷度は冷却速度によってさほど変化しない。平均過冷度は冷却速度 0.3~3K/min で 10~12K, 冷却速度 5K/min で 17K となっている。Fig. 5 に冷却速度と平均デンドライト成長速度の関係を示す。過冷度に比べ、成長速度に対する冷却速度の依存性は大きい。ただ、デンドライト成長速度は過冷度のべき乗に比例すること、冷却速度 5K/min においてもデンドライト成長中の融液温度変化は 1K 以下と見積もられることから、本実験の範囲でのデンドライト成長速度は冷却速度に依らず、過冷度だけに依存すると見てよいだろう。

Fig. 6 に、全ての実験で求めた過冷度とロッド状、楔状デンドライトの成長速度の関係を示す。いずれのデンドライトも成長速度データのばらつきは大きい。このような場合には、各過冷度における最大速度の上包絡線の値が正しい成長速度を与えるとされる¹⁰⁾。この値を基準にロッド状、楔状デンドライトの成長速度を比較すれば、ロッド状デンドライト成長速度は楔状デンドライトに比べわずかに大きいことが分かる。

3・2 2次元フェーズフィールド解析との比較

緒言でも述べたように、シリコン合金融液からのシリコン結晶育成では、表面デンドライト成長速度が結晶引上げ速度を上まわれれば結晶育成は困難となる。また、種結晶と融液の接触部近傍では濡れにより融液メニスカスは曲がる。それに伴い種結晶への抜熱やふく射伝熱量も増加し、種結晶との接触部近傍の融液は試料融液温度よりわずかに

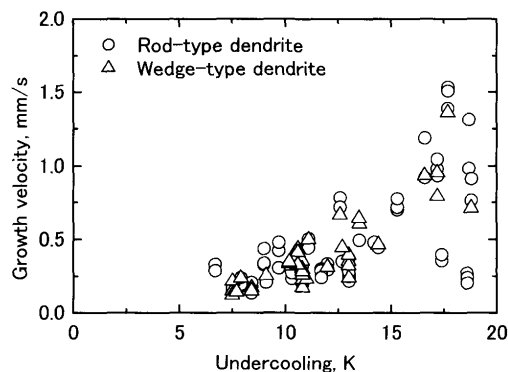
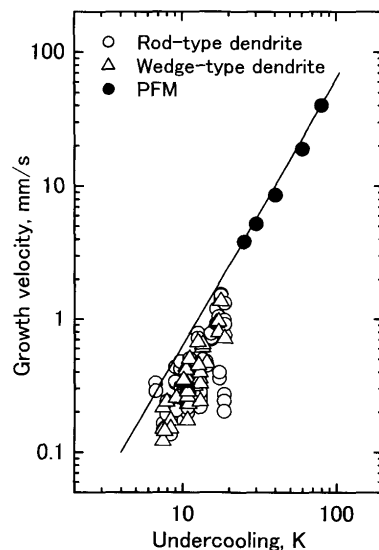


Fig. 6. Undercooling vs. the growth velocity of rod-type and wedge-type dendrites.

Fig. 7. Undercooling vs. dendrite growth velocity. Symbols of \circ and \triangle show the experimental results for rod-type and wedge-type dendrites, Symbol of \bullet and solid line show the results by phase-field simulations and their extrapolation line.

低下していると考えられる。このため、育成中の結晶界面温度を推定する上で、より小さな過冷度でのデンドライト成長速度の予測が必要となる。しかし、本実験で得られた過冷度は最小でも約 6K であり、結晶育成時の界面過冷度より大きい。そこで、2次元フェーズフィールド解析による成長速度予測を行い、実験値と比較することにより低過冷度でのデンドライト成長速度予測を試みた。しかし、フェーズフィールド解析により低過冷度でのデンドライト成長速度を求めることは難しい。これは、成長速度減少に伴う先端特性サイズおよび拡散長の大幅増加により必要な計算領域が拡大し、計算時間の指数関数的増加することから解析が実質上不可能となるためである。そこで、ここでは解析可能な過冷度範囲でできるだけ正確な成長速度を求め、その値を低過冷度側に外挿した値と実験値を比較した。なお、用いたフェーズフィールド解析方法および物性値は文献¹¹⁾に示されている。

Fig. 7 に、実験およびフェーズフィールド解析で求めた

過冷度とデンドライト成長速度の関係を示す。図中の○, △記号はそれぞれロッド状, 楔状デンドライトの成長速度, ●記号および実線はカイネティック係数を0.01 m/s Kとしたフェーズフィールド解析結果および数値解を低過冷度側へ外挿した直線を示す。フェーズフィールド解析結果の外挿線は実験値の上包絡線とほぼ一致している。したがって, 低過冷度でのデンドライト成長速度をフェーズフィールド解析結果の外挿により予測できることが分かる。なお, 前報で示したSi-45mass%Ni 合金融液からの結晶引上げ可能速度は0.03 mm/min 以下であった。Fig. 7の実線からこの成長速度を与える過冷度を推定し, それを成長界面過冷度と見なすと約0.5Kとなる。

4. 結言

シリコン合金融液からのシリコン結晶育成を想定し, 過冷度6.7~18.8Kの融液表面を成長するデンドライトの成長速度を直接観察法により求めた。表面成長デンドライトの形態はロッド状, 楔状に分類された。これらはいずれも<211>双晶デンドライトであり, 成長速度はほぼ等しく,

過冷度の約1.7乗に比例した。さらに, 低過冷度でのデンドライト成長速度を予測するため, 2次元フェーズフィールド解析を行い, 実験における各過冷度の最大成長速度を解析結果の低過冷度側外挿値と比較した結果, 両者はほぼ一致することが示された。

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, 謝意を表する。

文 献

- 1) Y.Kato, Y.Sakaguchi, N.Yuge, M. Ishizaki and T.Kawahara: *Materia Jpn.*, **30** (1991), 433.
- 2) T.Yoshikawa and K.Morita: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4** (2003), 531.
- 3) T.Yoshikawa and K.Morita: *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005), 261.
- 4) T.Yoshikawa and K.Morita: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1335.
- 5) T.Aoyama and K.Kuribayashi: *Acta Mater.*, **51** (2003), 2297.
- 6) K.Nagashio and K.Kuribayashi: *Acta Mater.*, **53** (2005), 3021.
- 7) K.Kuniyoshi, K.Ozono, M.Ikeda, T.Suzuki, S.G.Kim and W.T.Kim: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7** (2006), 595.
- 8) T.Takazawa, M.Ikeda and T.Suzuki: *Mater. Trans.*, **48** (2007), 2285.
- 9) T.Koyama, M.Ikeda, Y.Shibuta and T.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 496.
- 10) T.Suzuki, S.Toyoda, T.Umeda and Y.Kimura: *J. Cryst. Growth*, **38** (1989), 349.
- 11) T.Suzuki, S.G.Kim and W.T.Kim: *Mater. Sci. Eng. A*, **A449-451** (2007), 99.