

審査の結果の要旨

氏名 游 毓 鑄

近年の太陽電池産業の急速な発展はめざましいが、その基盤材料となる Si の製造には、改良 Siemens 法、Union Carbide 法、Ethyl 法など高い生産コストと低い生産性によるプロセスが用いられている。そこで低コスト大量生産の可能性を求めて冶金法による太陽電池級 Si (SOG-Si) の開発が進められてきたが、本方法により生産される Si には、変換効率に大きな影響を及ぼすホウ素(B)およびリン(P)が比較的高濃度に含まれ、その効率的な除去が課題とされてきた。

第 1 章では、緒言として、研究背景として重要な半導体におけるドナーとアクセプタの補償理論を紹介した。この理論によれば、正味のドーパント濃度が十分に低ければ、高濃度の B および P を含む Si であっても、依然として良好な電気的特性を示すことができる。一方向凝固により得られる Si インゴット内では、B と P の偏析係数が異なることから正味のドーパント濃度は不均一であるのが通常である。B と P の偏析係数の差を解消し、比較的高濃度の B と P を含む Si の特性を向上させるために、Al 共ドーピング法を初めて提案した。

第 2 章では、B と P の偏析係数の差を解消するために、Al を添加物として選択した。Scheil の式から、B を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、P を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 含む Si に添加されるべき Al の量を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と算出した。一方向凝固後に得られたインゴットでは、全長の 90%以上で正味のドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満であり、極性反転が抑制された。P-B-Al 補償 Si の電気的特性に及ぼす Al 比率の影響についても検討した。正味のドーパント密度が等しい場合、 $\text{Al}:(\text{Al}+\text{B}) \leq 80\%$ の領域では P-B-Al 補償された Si の電気的特性は、B ドープされた Si (非補償) と同等かそれ以上であり、従って、許容できる Al 比率は最大で 80%~100%の間にあると考えられた。計算によれば Al 共ドーピング後の Al 比率はこの上限よりも低いので、共ドーピング法は良好で均一な電気的特性を得る上で有効である。

第 3 章では、一方向凝固により、非補償の Si インゴット、P-B 補償 (Al 共ドーピングするものとししないもの) Si インゴットを作製した。一方向凝固後に得られた Al 共ドーピング Si インゴットは抵抗率 $0.9 \sim 2.7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、少数キャリア寿命 $70 \sim 130 \mu\text{s}$ であり、太陽電池に適していた。また、Si インゴット全長に対して 85.7%以上

が p 型であり、キャリア濃度は $1.36 \times 10^{16} \sim 3.99 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と非常に低い値で安定していた。B-P 補償 Si とは対照的に、P-B-Al 補償 Si は、インゴットの全体にわたって良好な電気的特性を示した。また、P-B-Al 補償 Si では、抵抗率の大幅な低下とキャリア移動度の上昇がインゴット上部で観察され、少数キャリア寿命の減少傾向がインゴット上部では上昇傾向に転じた。

第 4 章では、P-B-Al 補償 Si の特性劣化と極めて高いキャリア移動度を説明するため、電気的特性に及ぼす結晶粒界の影響について調査した。SOG-Si および P-B-Al 補償 Si の両方において、インゴットの高さに沿って結晶粒径は増大した。すべての種類の純粋な粒界は、電気的に不活性であり、同じ再結合強度を有する。したがって、粒界の長さが短いほど、再結合中心が少なくなり、移動キャリアの障壁が少なくなる。これにより、SOG-Si では、粒径が増加するにつれて抵抗率が減少し、少数キャリア寿命は増大した。一方、ドーパント偏析の影響を排除するために、熱処理を行ったところ、 $\text{Al}:(\text{Al}+\text{B}) > 80\%$ の試料の抵抗率は約 $0.39 \Omega \cdot \text{cm}$ に上昇し、少数キャリア寿命は $50 \mu\text{s}$ に増加した。

第 5 章では、結晶粒の形態が電気的特性に及ぼす負の影響をさらに排除するため、一方向凝固中の粒子の形態制御を調査した。凝固時のインゴットの引下げ速度を小さくすることによって、電気的性質に有害な側面から中央への結晶成長が効果的に抑制された。また、引き下げ速度を第 1 工程で 0.04 mm/min 、第 2 工程で 0.2 mm/min とした 2 段階一方向凝固により、粒度を均一に制御できた。さらに、これらの方法によってインゴット上部における電気的特性の劣化も緩和された。最終的に、2 段階法において、黒鉛坩堝を断熱セラミックで被覆して使用した。得られたインゴットは以前のものより長く、結晶粒の形態および電気的特性も均一であった。このように改良した坩堝を用いた 2 段階法は、材料収率、形態および特性の制御において優れている。

第 6 章では総括として結論をまとめた。本方法の利点は、精製後に残存する B および P 濃度の許容上限がそれぞれ約 0.78 ppm ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) および 4.42 ppm ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) であり、これが従来の SOG-Si の要求値、B (0.38 ppm) および P (0.79 ppm) に比べてはるかに高いことである。これにより、複数回のスラグ処理や真空精製が不要となり、コストとエネルギー消費の削減がもたらされる。Al 共ドーパおよび 2 段階一方向凝固により、インゴット全体で均一なドーパント密度と結晶粒が達成される。最終的に粒界におけるドーパント偏析の悪影響を除去するために熱処理が施され、これにより良好な電気特性を有する Si ウェハが得られる。

以上のことから、MG-Si から太陽電池用の Si ウェハをより安価に高い生産性で製造する新たなプロセスの可能性が理論的根拠とともに示された。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。