

## 特集

## 太陽光発電技術

## 低コスト化を目指す結晶性シリコン

— 太陽電池の研究開発動向 —

Low-cost Solar Cells Using Crystalline Silicon Wafers  
(Trend of Research and Development)

辻 高 輝\*

Takateru Tsuji

## 1 はじめに

シリコン太陽電池は、1958年に米国、ソ連で宇宙船に搭載されたのが実用化の始まりで、日本でも1963年に地上用（灯台、無線中継所等）としての太陽電池の工場生産が始められている。従って、信頼性の面では、実使用20年（地上用）という実績に支えられ殆んど問題がなくなっている。

初期の太陽電池の利用分野は、電線も引けず、また保守も困難な離島の灯台や、深い山地の無線中継機器などの無人電源が主なものであった。次の段階として太陽電池のコスト低下に従って、僻地での生活でも有利性が認められるようになり、かん漑ポンプ、蛍光灯、TV、冷蔵庫の電源として開発途上国で使用される例が多くなっている。最終段階の利用分野として期待されているのは、石油代替エネルギー源として、商用電源に組み込んで一般家庭への電力供給を行なうものである。この分野に適用するためには、発生電力価格が商用電源と同程度でなければならず、この目標に向けて各国で国家プロジェクト（日本ではサンシャインプロジェクト）を中心に研究開発が強力に進められている。

このような代替エネルギーを目指した低コスト太陽

電池の研究開発の中で、最も多くの割合を占めている結晶性シリコンの開発動向について、その主要な流れを説明する。

## 2 結晶性シリコン太陽電池の製造プロセス

商用電源並みの電力価格を得るためには、太陽電池の価格として、単位太陽電池最大出力（Wp, ピークワット）当り数百円以下のレベルを達成しなければならない。これは、第I次石油危機直後各国が国家プロジェクトを発足させた当時（1973~1974）の数万円/Wpに比較して約1/100のレベルである。従って、太陽電池の製造プロセスの一部を改良する程度では、このような大幅のコストダウンの実現は不可能であり、太陽電池完成までの全プロセスについて極限に近いような低価格化の実現可能な方法の開発が必要とされる。この意味から、原料を出発点として太陽電池完成までのプロセス全体の概要を図-1に示し、全体像を把握する助けとしたい。

図-1の流れの中で、中央を通る線は基本的には従来もあったプロセスであるが、これに自動化や省電力化などの徹底的な改良を加えるようにしたものである。バイパス的に横に引いた線は、従来とは異なる原理に

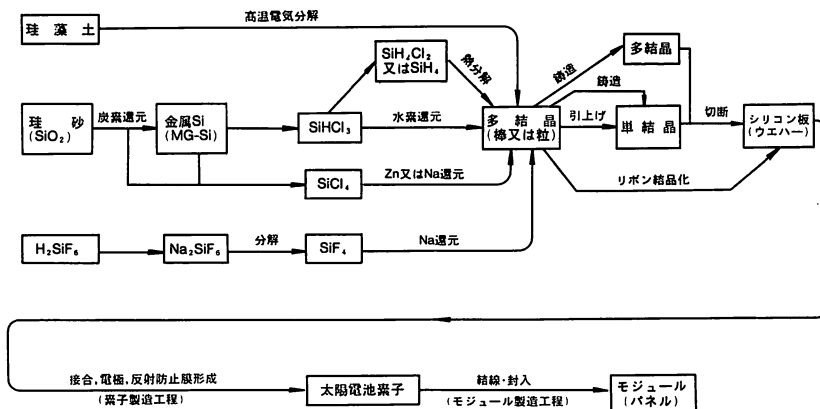


図-1 太陽電池完成までの全工程概要（開発中のものを含む）

\* シャープ(株)ソーラー事業本部エネルギー変換研究所副所長  
〒639-21 奈良県北葛城郡新庄町

よる製造方法を導入しようとするものを示している。

### 3 各製造プロセスでの新しい製造方法

#### 3.1 原料精製

現時点でシリコン太陽電池に用いられているシリコン結晶板のための母材シリコン(多結晶シリコン)は、トランジスターやLSIなどに用いられている半導体級(SEG)のものである。現在では、まだ太陽電池の生産量が少なく、太陽電池専用として低価格の母材シリコンを精製するだけのプラントを作るだけの需要がないので止むを得ず高価なものを使っている訳である。

太陽電池級(SOG)のシリコン精製法についての開発も多くの方法について行なわれており、大別して、金属級シリコン(MG-Si)からトリクロルシラン( $\text{SiHCl}_3$ )を作ってこれを精製還元するプロセス(現行SEGシリコンの製法)を改良するもの、MG-Si又は $\text{SiO}_2$ から直接四塩化シリコン( $\text{SiCl}_4$ )を作ってこれを還元するもの、及び $\text{SiO}_2$ 以外の出発材料によるものの三つがある。これらの開発のコスト目標は3円/g以下(現状12円/g)におかれている。

##### (1) $\text{SiHCl}_3$ の精製—析出工程の改良

現行のSEGシリコンの標準的な製法は、シーメンス法といわれる方法で、 $\text{SiHCl}_3$ と $\text{H}_2$ を反応室に導いて、電流加熱したシリコン棒の表面に生成シリコンを析出させているが、電力使用量が非常に大きくまた収率も悪いという欠点をもっている。

この改良として、反応に必要な電力量を下げるために、 $\text{SiHCl}_3$ をジクロルシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )を経てモノシラン( $\text{SiH}_4$ )に変化させてから熱分解する方法(米国ユニオンカーバイド社<sup>1)</sup>)や、収率向上を図るために反応自体はシーメンス法と同様であるが、 $\text{SiHCl}_3$ をシリコンの粒子表面で反応させシリコンを析出させると同時に、反応副成物である $\text{SiCl}_4$ を回収(MG-Siから $\text{SiHCl}_3$ を生成される工程に $\text{SiCl}_4$ を導いて反応させる)する方法<sup>2)</sup>(サンシャイン計画、大阪チタニウム、信越化学)が代表的なものである。

##### (2) $\text{SiCl}_4$ の金属による還元

MG-Siに塩素を反応させるか、又は $\text{SiO}_2$ の炭素還元時(MG-Siの製造工程)に塩素を導入することで $\text{SiCl}_4$ を生成させ、これをZnで還元する方法がBattelle Columbus研で開発されている<sup>3)</sup>。

##### (3) $\text{SiO}_2$ 以外の出発材料によるもの

イ)  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を原料とする方法<sup>3)</sup>(SRI インターナ

ショナル社)この方法は、肥料産業(磷肥料)の副産物で現在廃棄されている $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を原料として、これを $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ に変形後これを $\text{SiF}_4$ と $\text{NaF}$ に分解して $\text{SiF}_4$ をNaで還元するか、或いは $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ を直接Na還元することによってSOG-Siを得るものである。

##### ロ) 珪藻土を原料とする方法<sup>4)</sup>(スタンフォード大学)

この方法は、珪藻土に高温電解析出法を適用してシリコンを得るものである。シリコンの純度は99.98%となっていて、通常のMG-Siの98~99%より優れており、太陽電池にとって有害な不純物もTiを除いて許容限以下になっている。Tiは許容値の約20倍を含んでいるが、Tiの偏析係数が $10^{-5}$ であることから、このシリコンを引上げ法等によって結晶化する過程で充分取り除くことが出来るので、太陽電池用としての可能性をもっているものと考えられる。

#### 3.2 結晶作製

従来のシリコン基板用の結晶は引き上げ単結晶が、主に用いられていたが、最近では鑄造法を適用した多結晶や、基板を直接シリコン融液から引き出すリボン結晶等も実用化されている。このプロセスでも従来の標準法である引き上げ単結晶の改良と、新規の方法の開発が並行して行なわれている。

##### (1) 単結晶引き上げ法(Czochralsky法)の改良

従来のCZ法を改良して、大口径化することと、連続的に多数本のインゴットを得る方向で開発が行なわれている。現在までに直径15cm、連続引上げ量150kg引上速度2.2kg/時の水準がHamco社によって得られている<sup>1)</sup>。Hamco社の引上装置では棒状の多結晶インゴットが装置の上方に装填されていて次々にルツボに供給されるようになっている。

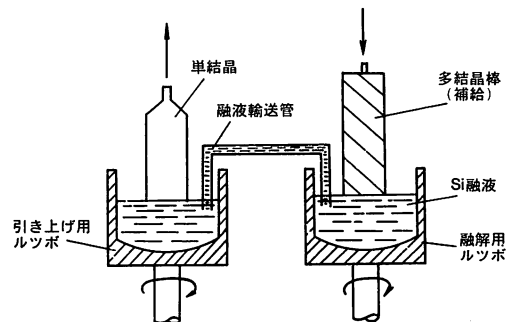


図-2 融液輸送法による単結晶連続引き上げ炉(Siltec社)

一方、Siltec 社<sup>5)</sup>では、図-2に示すような引き上げ用と融解用の二つのルツボを備え、その間を融液輸送管で連結した装置で実験を行なっていて、Hamco 社水準以上の達成が可能としている。

## (2) 鑄造法

この方法は、シリコン融液を鑄型に流し込んで凝固させてインゴットを得るもので、CZ 法に比較して簡単な装置で短時間に処理でき、また角形も容易に作るができるという特徴をもっている。出来る結晶には多結晶と単結晶がある。

### イ) 鑄造多結晶

西独ワッカー社が販売している商品名 Silso という10 cm×10 cm のシリコンウエハー(基板)や、米国のセミックス社が発表している Semicrystalline と称するものは、この鑄造法による多結晶を使ったものである。セミックス製のインゴットは現在 20×20×15 cm の寸法で成長速度は 2.3 kg/時である<sup>1)</sup>。

### ロ) 鑄造単結晶 (HEM, Heat Exchanger 法)

Crystal Systems 社によって開発された方法で鑄造により単結晶を得ることができる。ルツボの底部に種結晶を置きその下に熱を下方に除去する Heat Exchanger (He ガス吹き付けによる)を備え、種結晶から上方に単結晶が成長する様に構成したものである。図-3は装置の断面図である。この方法によるインゴットの寸法は 34×34×17 cm で、成長速度 1.9 kg/時、単結晶化率 95%以上という値が得られている<sup>1)</sup>。

## (3) 板状結晶

上に述べた結晶は何れも塊状のもの(インゴット)であり、これを切断(スライス)してシリコンウエハーを作るが、その際に材料損失を伴うので、直接板状結晶を得ようとする試みも数多くなされ一部は市販品となっている。

### イ) 縦引き法によるリボン結晶

#### i) ダイを使用する方法

縦引き法の中で、板を引き出すためにカーボン製のダイを置いてシリコン融液が毛細管現象でダイの上端に上ってくるようにしたのが、サンシャイン計画(東芝)の方法と、EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法と呼ばれる方法(モービルターイコ社、ジャパンソーラーエナジー社)である。図-4に EFG 法の概念を示す。現時点でダイ使用の縦引きリボン結晶

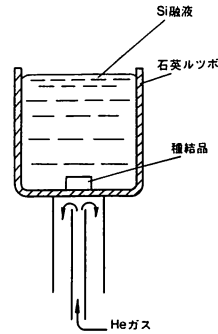


図-3 鑄造法による単結晶成長炉 (Crystal Systems 社)

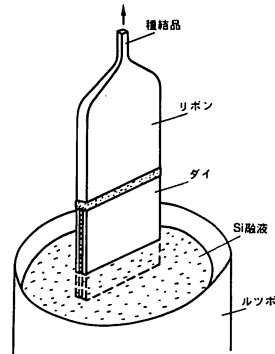


図-4 EFG 法の概念図

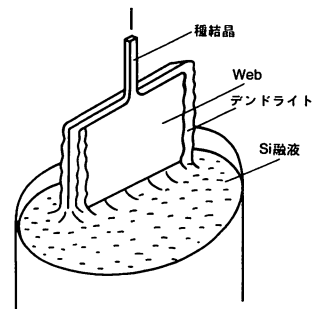


図-5 Dendritic Web リボンの成長状態

は、幅 75 mm、成長速度 20~30 mm/分、厚さ 0.3~0.5 mm 程のものが製造段階で得られている。

縦引き法の改良として、多くのリボンを同時に引き上げて面積成長速度を向上させる試みも続けられているが、その中で、モービルターイコ社による多角形(9角)チューブ状 EFG リボン(周辺長 48.8 cm)の引上げでは 146 cm<sup>2</sup>/分という大きな面積成長速度が得られている<sup>6)</sup>。

#### ii) ダイを使用しない方法

一方、ダイを使わない縦引き法リボンも幾つか開発されているが、その代表的なものに De-

ndritic Web と呼ばれるもの (Westinhouse 社) がある。これは、図-5 に示すように、種結晶から伸びた 2 本のデンドライト (樹枝状結晶) 間に表面張力で支えられた薄い Web を固化してリボン結晶を作製するものである。現在、幅 40mm、厚さ 0.10 ~ 0.20 mm のものが、面積成長速度  $27\text{cm}^2/\text{分}$  で引き上げられている<sup>7)</sup>。

ロ) 横引き法によるリボン結晶

シリコン融液の表面に板状の種結晶を接触させて、固体と液体の境界部に冷却ガスを吹き付けて凝固を進行させ乍ら横方向にリボン結晶を引き出して成長を行なう方法が、横引き法と呼ばれるものである。

横引き法ではダイを使用しない点で結晶中の不純物濃度は低く押えられるが、一方で 0.2mm ~ 0.3mm 程板厚が安定して得られ難いという問題点をもつ。成長速度の点では、冷却が効果的に行なわれるので 200 ~ 400 mm/分 という大きな値を得ることができる。

完全に水平方向にリボンを引き出す方法は、サンシャイン計画 (日本シリコン) によって開発され図-6 に示すような装置で幅 30 ~ 40 mm 成長速度 100 ~ 200 mm/分の値を安定して得ているが厚さはその場合 1 ~ 2.5 mm となっている<sup>8)</sup>。

引き出し方向を  $5^\circ$  以下の小角度をもって上方

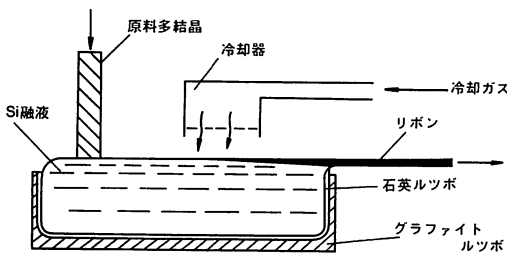


図-6 横引き法によるリボン結晶成長炉 (サンシャイン計画, 日本シリコン)

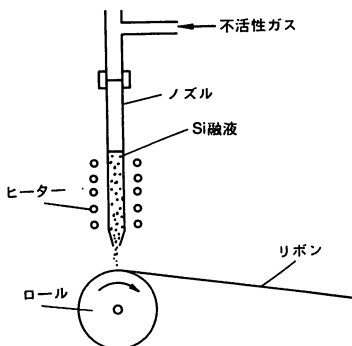


図-7 超急冷法によるリボン成長装置 (東北大学)

向に傾け、浅いルツボ中のシリコン融液からリボンを引き出す方法は LARG (Low Angle Ribbon Growth) 法と呼ばれ、米国エネルギー材料社で開発中である。

ハ) 超急冷法 (融液吹き出し法) による多結晶リボン<sup>9)</sup>

この方法は、東北大学で開発され超急冷法 (Rapid Quenching Method) として発表されたものである。図-7 に示すような装置で、シリコンの融液は不活性ガスの圧力でノズルから下方に置かれたロールに向かって吹き出し、ロールに当たって急冷され多結晶のリボンとなって横方向に成長する。成長速度が 30m/秒 という超高速となっている点に特徴がある。

ニ) 回転法による円板多結晶<sup>10)</sup>

ホクサン (株) が開発中の方法で、熔融シリコンを回転台上に置いたグラファイト又は石英の板上に滴下させて多結晶円板を作製するものである。直径 10cm、厚さ 0.3 ~ 0.4 mm の多結晶板が、回転速度 100 ~ 250 rpm 回転板温度  $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  の条件で得られている。

ホ) 異種基板上の多結晶

熔融シリコンを、セラミック又はカーボンの基板と接触させて多結晶シリコン層を基板上に形成する方法も製造の容易さという点から開発が進められている。

イ) SOC (Silicon on Ceramic) 法<sup>11)</sup>

ハニウエル社が進めている方法で、溶解ルツボから石英製の樋上に導かれた熔融シリコンの上に、裏面にカーボン膜を備えたセラミック板を接触させながら移動させることによって 0.1 ~ 0.2 mm 厚さの多結晶層を幅 10cm、長さ 100cm のセラミック基板上に形成している。

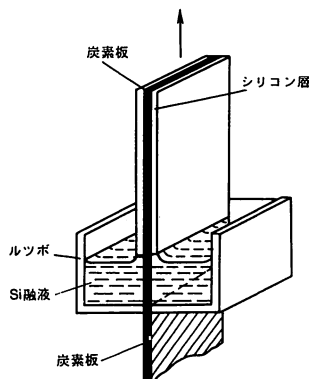


図-8 RAD (Ribbon Against Drop) 法原理図

ii) RAD (Ribbon Against Drop) 法<sup>12)</sup>

フランスの LEP 社で開発中の方法で、図-8 に示すように、ルツボの底部に設けた細い間隙に炭素板を貫通させて、ルツボ内のシリコン融液と接触させてから上方に炭素板を引き上げるようにして、炭素板上にシリコン層を形成する。シリコン層の厚さが 70~200 $\mu$ m 程で、幅 2cm、長さ 2m のリボンを得ている。

## 3.3 塊状結晶 (インゴット) の切断法

引き上げ法或いは鑄造法によって作られたインゴットは、シリコンウェハーに切り出されるが、この加工法に新規なものを導入して、ウェハーの厚さを可能な限り薄くし、また切断損失も減少させて、材料利用効率を向上させる方向の開発も地道に進められている。開発の目標<sup>1)</sup>は、10cm $\times$ 10cm のインゴットで、ウェハー厚 250  $\mu$ m、切り代 150  $\mu$ m で 1cm から 25 枚を切り出せる水準に設定されている。一方 15cm 直径の丸形インゴットでは 1cm から 17 枚を設定している。

具体的な方法としては次に記すような三種類の方法が検討されている。

## (1) 内周刃切断法 (Inner Diameter Saw)

ドーナツ状の刃の内周部で切断を行なうもので、刃先のブレが少なくなる利点をもつ。シルテック社ではインゴット回転法の導入や、刃先の薄型化、刃の位置のブレの自動検出などによって、10cm 直径のインゴットで、ウェハー厚 250  $\mu$ m、切り代 200  $\mu$ m を実現している<sup>5)</sup>。

## (2) Multi-wire Saw

クリスタルシステムズ社が FAST (Fixed Abrasive Slicing Technique) 法<sup>13)</sup> 称している方法もこの Multi-wire Saw の一種である。多数のワイヤーをインゴット上で往復させて切断するが、ワイヤーにはダイヤモンド粒が砥粒として固着されて

いる。現在までに、10cm 直径のインゴットで 1cm 当たり 25 枚の切り出し枚数を得ている。

その他に、Solarex 社<sup>14)</sup> では安永製作所の機械を使って FAST 法と同等の結果を得ている。この場合は、1本のワイヤーがローラー間に多数回巻かれて多数本となったものがインゴットを切断する。ワイヤーは常に送りが行なわれ、摩耗した部分が新しいものと入れ替るようになっている。SiC の粒子を含む砥粒を外部から供給する。

## (3) Multi-blade Saw

多数の刃を一定間隔で並べて組み込んだものを、インゴットの上を往復させ、SiC の砥粒を加えて切断を行なう。バリアン社や Norlin Industries で開発がなされているが、テーパーの大きさや、収率の点などで問題を残しているようである。

## 3.4 素子製造—モジュール (パネル) 組立の自動化

これまでに述べた種々の方法によるウェハー (基板) を出発材料として、これに pn 接合を形成し電極を取り付け更に反射防止膜を設けて光発電の基本単位である素子を得る。次に素子を一定数結線してこれを外気と遮断するため何らかの容器又は樹脂中に封入して、実際に電源として使用する場合の単位となるモジュール (大型のものはパネルと呼ばれることが多い) を組立てる。図-9 にウェハーからモジュール完成までの基本工程の流れ図を示す。(幾つかの附加的工程は省略してある)

この素子製造とモジュール組立ての工程に自動生産装置を導入して、製造コストの低減化を実現するための開発が、ここ数年來各国でなされている。

具体的な自動化についての開発例を素子製造工程について記す。自動機の導入に当っては、製造工程が、自動化に適したものであり同時に使用する材料も低価格なもので充分であるようなものを選ぶ必要がある。

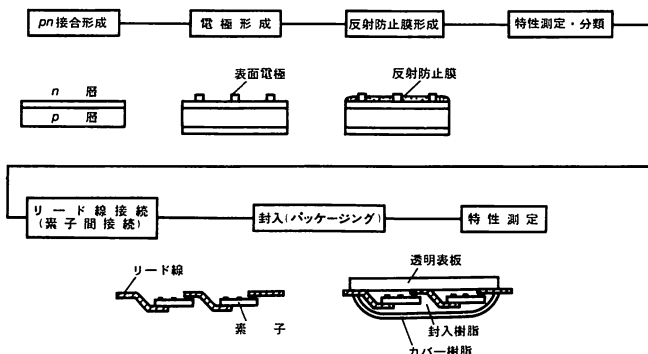


図-9 素子製造工程とモジュール (パネル) 製造工程の流れ図

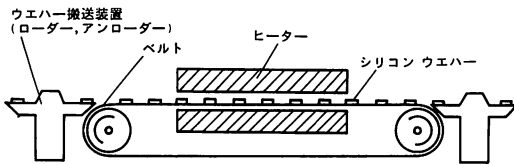


図-10 ベルト式自動拡散装置概念図

この様な観点から現在検討が行なわれている製造工程には次のようなものがある。

#### (1) 接合形成

従来の、気相拡散法に代って、塗布拡散法とイオン注入法が開発されている。サンシャイン計画でもこの二法が採用されている<sup>15)</sup>

塗布拡散法は、シリコンウエハの表面に、不純物源と珪酸（又はチタン酸）とを有機溶媒中に含ませた液を塗布して乾燥後拡散炉に導き、最終的に形成される不純物を含むガラス層から不純物がシリコン中に拡散するようにしたものである。

塗布は、回転法（ウエハを高速回転させその上に塗布液を滴下する）や、スプレイ法（塗布液を噴霧させる）など、自動化し易い方法で行なうことができる。塗布を終わったウエハは、ベルト式の自動拡散炉図-10 に送り込んで拡散が行なわれる。

イオン打込み法は、低温処理が可能なことや不純物濃度の制御性が優れていることなどで、太陽電池にも適用が望まれている技術で、装置自体についても太陽電池用として処理速度の向上、大電流イオン源の開発が進められている。サンシャイン計画（日立）では、マイクロ波イオン源によって20mAのイオン電流を得ている<sup>16)</sup>。

#### (2) 電極形成

従来は、真空蒸着法を使っていたが、これに代るものとして、印刷焼成法とメッキ法が開発されている。

印刷焼成法は、金属ペースト（金属粉末、ガラス粉末樹脂、有機溶媒より成る）をスクリーン印刷法でシリコンウエハ上に必要な形状に印刷してから、ベルト炉（図-10と同様）を通して焼成を行なって導電層を形成するものである。

メッキ法も、量産性に優れているので、改めて太陽電池用として、無電気メッキ（Ni, Pd-Ni, Cr）と電気メッキ（Cu）との組合せ法が開発されている。

#### (3) 反射防止膜形成

従来法である真空蒸着法に代って、塗布法による

シリケートガラス等の被膜や、CVD（Chemical Vapor Deposition）法による $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜などが検討されている。

また、この工程を省略するものとして表面を化学腐食により凹凸状にして（Texture Etch）反射を防ぐ方法や、塗布拡散法で接合を形成する時に形成される酸化物層を反射防止膜として使うようにする方法<sup>17)</sup>がある。後者はサンシャイン計画（シャープ）の開発<sup>15)</sup>にも適用されている。

以上、素子工程の主なものについて概要を記したが、このような考え方で、各国で幾つかの素子モジュールの自動生産ラインが開発中である。

## 4 む す び

結晶性シリコンを用いた太陽電池の低価格化を目標として、現在開発中の技術の概要を記したが、これらの技術の集大成として、全体的にバランスのとれた製造が行なわれるのには、2年程を要するものと考えられる。その結果として一段と太陽電池の価格が低下して、需要増をもたらせば、更に大規模量産の効果によるコスト低減も加わって、代替エネルギー源としての目標に向かって前進していくことが期待される。

## 参 考 文 献

- 1) Low-cost Solar Array Project; JPL, 15 th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 配付資料, 1981.
- 2) 昭和55年度サンシャイン計画成果概要集（太陽エネルギー）256頁, サンシャイン計画推進本部.
- 3) Status of Low-cost Solar Array Project; 14 th PVSC配付資料, 1980.
- 4) Chemical Marketing Reporter; July 6, 1981.
- 5) G.F.Fiegl and A.C.Bonora; Record 14 th PVSC, P 303, 1980.
- 6) A.S.Taylor et al; Record 15 th PVSC, P 589, 1981.
- 7) C.S.Duncan et al; Record 14 th PVSC, P 25, 1980.
- 8) B.Kudo, J.Crystal Growth, Vol. 50, P 247, 1980.
- 9) N.Tsuya et al; Record 14 th PVSC, P 31, 1980.
- 10) Y.Maeda et al; Digest of Tech Papers 3 rd Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan, P 17, 1982.
- 11) S.B.Schludt et al; Record 14 th PVSC, P 934, 1981.
- 12) C.Beletout et al; Record 14 th PVSC, P 49, 1980.
- 13) C.P.Khattak and F.Schmid; ibid p 484, 1980.
- 14) J.R.Anderson; ibid, P 309, 1980.
- 15) K.Yamagami et al; "Conceptual Design of a 500 kW/Year Mass-Production Process of Low-cost Silicon Solar Cell and Module" ISES Solar World Forum, Brighton, England, August 1981.
- 16) H.Ito et al; Japanese J.A.P., Vol. 20, Suppl. 20-2, P 39, 1981.
- 17) Nunoi et al; Record 14 th PVSC, P 805, 1980.