

# 太陽電池用低コストシリコン基板製造技術の開発動向

## ①太陽電池用シリコン製造技術の開発動向

Trend of Production Process Development of High Purity Silicon for Solar Cell

荒谷 復 夫\*

Fukuo Aratani

### 1. はじめに

最近、無尽蔵な太陽エネルギーを用い、その利用過程で環境汚染のない太陽電池が次世代の電力発生装置として注目されている。とくに、結晶Si型太陽電池はアモルファスSi太陽電池に比べて変換効率と信頼性が高く、すでに実用段階に入りつつある。

この結晶Si型太陽電池には、通常、比抵抗が $0.5 \sim 1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ のp型半導体特性を持つ高純度Siが必要とされ、現在、その原料として高価な半導体用Siないしその規格外品が使用されている。このような原料事情では、太陽電池の発電コストの低減や、長期エネルギー需給見通し等で期待される巨大な発電量に見合う量の太陽電池の原料確保に限界がある。このため量産向きで安価に太陽電池用Si (SOG-Si) が製造できるプロセスの開発が急がれている。

以上からSOG-Si製造技術開発は1970年代初頭より世界各国で公的支援のもとで進められたが、未だ工業的生産技術に至っていないのが現状である。これらの開発技術は金属Siを塩化-精留-再還元する半導体用Si製造技術の改良技術と、冶金的なアプローチによる高純度Siの製造、精製技術とに大別される。前者では高品質のSiが得られるが、コスト・生産性の改善には限界があるとされており、これを解決できる技術として、最近では後者の冶金的な製造技術に開発の期待が移っている<sup>1)</sup>。冶金的な製造技術での課題は純度の向上である。

本稿では、これまでのSOG-Si製造のための開発状況について概観するとともに、サンシャイン計画の一環としてNEDOの支援のもとに開発を進めてきたNEDO直接還元法とその改良法について述べる。

### 2. SOG-Si製造技術の目標

太陽電池では高い光電変換効率、商用電力と競争出来る安い発電コスト、セルの安定供給が重要となる。この観点から、SOG-Si製造技術には、2円/g程度のコストで1万t/年程度の生産が可能な技術が要請される。また、Si中の不純物は転位などの欠陥導入あるいは半導体特性の悪化など太陽電池の変換効率の低下の原因となるため極力低減する必要がある。これについて、Fallyら<sup>2)</sup>の多結晶Si基板を用いた太陽電池の変換効率に対するSi中の不純物の影響についての測定結果から、C及びO濃度については $2 \times 10^{17} \text{ atm/cm}^3$  (約2 ppmw)、その他の元素濃度については $10^{16} \text{ atm/cm}^3$  (約0.2 ppmw) 以下が必要と考えられる。また、B濃度は基板の比抵抗が通常 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に調整されるので、これに対応する濃度として $0.1 \sim 0.3 \text{ ppmw}$ が必要と考えられる。

### 3. これまでのSOG-Si製造技術の開発状況

SOG-Si製造技術は、太陽電池の開発が本格化した1970年代の初頭から始まり、これまでに多数のSOG-Si製造技術が提案されてきた。しかし、現状では品質、コスト、生産性の全てを満足するに至っておらず、さらに、半導体Siの規格外品で需要が充足されているため、いずれの技術も工業化には至っていない。以下に開発状況について述べる。

#### 3.1 半導体用Si製造技術の改良

図-1に示した半導体用Siの製造法 (Siemens-C法) では、金属Siから $\text{SiHCl}_3$ を製造し、これを精留して不純物を除いたのちベルジャー炉で水素還元して高純度Siを得るが、 $\text{SiHCl}_3$ の製造時に多量の $\text{SiCl}_4$ が副生し、また水素還元工程での所要エネルギーが非常に大きい。この半導体Si製造プロセスを改良して、より安価にSOG-Siを製造しようとの試みは多数なされており、その主なものに(1)NEDO流動床法<sup>3)</sup>(2)Hemlock

\* 川崎製鉄(株)技術研究本部ハイテク研究所  
新素材研究センター長  
〒260 千葉市中央区川崎町1

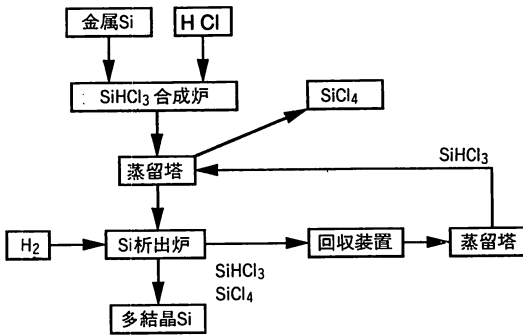


図-1 ジーメンス法の概要

Semiconductor社で開発した方法（Hemlock法）<sup>4)</sup> (3)Union Carbide社で開発した方法（UCC法）<sup>5)</sup>がある。これらの方法では半導体用Siと同等の純度のSiが得られている。各プロセスの概要をまとめて図-2に示す。副産物のSiCl<sub>4</sub>はSiHCl<sub>3</sub>合成に全量循環使用するように改善されている。またシランガスの還元工程では1サイクルの処理での収率の改善、還元温度の低下、還元炉の熱効率の改善（流動床の採用）が検討された。すなわち精溜過程でのSiHCl<sub>3</sub>の不均化を行なうことで還元工程で導入するシランガスに、SiHCl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>を選択出来るが、不均化を進める程（SiHCl<sub>3</sub>⇒SiH<sub>4</sub>）還元炉の反応温度は低下でき、Siの平衡生成収率も向上、これによって還元工程での所要エネルギーが減少できる。しかし、ガスを不均化し、還元工程の合理化を進めるほど、精溜・不均化工程に循環するガ

量は増加し、設備が巨大化する矛盾があり、コスト低減にも限界がある。図-2に示すNEDO流動床法は、SiHCl<sub>3</sub>を流動床を用いて水素還元する方法で、Hemlock法はSiHCl<sub>3</sub>を不均化反応によってSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>にし、これをH<sub>2</sub>還元する、またUCC法はSiHCl<sub>3</sub>を2段階の不均化反応によってSiH<sub>4</sub>にし、これを流動床にて熱分解し、多結晶シリコンを得る。しかしながら、高純度Siの製造コストはこれらのいずれの方法を用いても、SOG-Siとしての2円/gの達成は難しいと考えられており、純度8～9-NのSiが得られることから、むしろ半導体用Si製造法とみなすべきである。

3.2 冶金的な製造技術

冶金的な原理に基づくアプローチに、金属Siを精製、高純度化する方法と金属Siを製造する原料を高純度化する方法の2つがある。これらの方法ではSOG-Si中の不純物の除去が最大の課題である。

(1)金属Siの精製

金属Siから不純物を除去する方法には、溶融Siとスラグの分配平衡を利用するスラグ処理、蒸気圧の高い元素を除去する真空処理、凝固時の偏析を利用し、不純物を結晶粒界にシリサイドとして析出させ、これを溶解除去する酸処理、および一方的凝固処理などがある。Hopkinら<sup>6)</sup>はSi中の不純物の固液間の平衡分配係数と太陽電池原料としてのSi中の許容限界濃度との関係を検討し、許容限界濃度が低いほど平衡分配係数が小さくなると報告している。したがって、Si中の不純物の除去には凝固時の偏析の利用が有力な手段となる。しかし、平衡分配係数の大きなC・Pの除去はあまり期待できず、Bも除去できない。また、他の元素についてもSOG-Si中での許容限界濃度が非常に小さいため、精製する金属Si中の不純物濃度は10ppmw程度まで下げておく必要がある。一方、スラグ処理<sup>7)</sup>ではSi中のAl、Bは低減できるが、Bではスラゲーマタル間の平衡分配比が2程度と小さく<sup>8)</sup>精製効果には限界がある。したがって、上述の方法のいくつかを組み合わせることで精製することになるが、代表的な開発例としてElkem社で開発が進められたシルサー法<sup>9)</sup> Heliotronic社において開発された“Upgrading法”<sup>10)</sup>とがある。シルサー法はB、Pの濃度の低い金属SiにCaを3～4%添加して凝固させ、結晶粒界に析出するカルシウムシリサイド中に不純物元素を濃縮させる。この金属Siを5mm以下に粉碎し酸洗することでシリサイドや酸化物として析出している不純物を溶解除去する。酸洗後のSiを更に再溶解し、一方向凝固することによって残

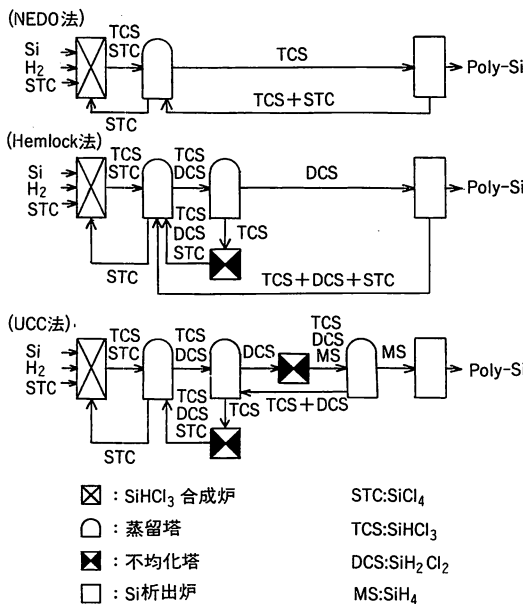


図-2 半導体Si製造法の改良プロセス概要

存するCaやSiCを除去し、SOG-Siを得る。酸洗後のSi中の不純物含有量は、B, P, C<1 ppmw, Ca<10 ppmw, Al<10ppmwであり、開発が進めばCa以外は1 ppmw以下まで精製できると報告されている。“Upgrading法”では溶融した金属SiをCaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと接触させ、B, C, Alを除去したのち凝固させ、粒界に析出した不純物を酸洗により除去する。次にこのSiを再溶解し、ガズブローイングないし減圧処理を行なって、Si中のO, P, Caなどを除去する。報告された結果を整理すると表1のようである。これらの方法は、SOG-Si製造としては、B, Cの除去が十分行えずさらに改善が必要と考えられる。

#### (2)高純度原料による高純度Si製造

高純度シリカを還元し直接SOG-Siを製造しようとする試みは、Huntら<sup>11)</sup>によって行われた。ここでは天然産高品位珪石から製造した高純度Siを、CZ法などの一方向凝固により仕上げ精製する。しかし、原料中の不純物の大部分がSi中に移行することおよび前述したように凝固精製ではBが除去できないことから、還元炉に使用する原料(シリカ・還元剤)をあらかじめ精製することが考えられた。代表的な開発例としてACR法<sup>12)</sup>、HPS法<sup>13)</sup>、Al還元法<sup>14)</sup>があり、後述のNEDO直接還元法もこの1つである。

ACR法は天然珪石を溶融ガラスにした後、ファイバーに引き、酸で洗浄し、不純物を除去する。また、還元剤もカーボンブラックを酸で洗浄し、不純物を除去したものをを用いる。精製したシリカ中のB, Pは0.2 ppmw以下で、これをアーク炉で還元し高純度Siを得る。得られたSi中のB含有量は $10^{16}$ atms/cm<sup>3</sup>(約0.1 ppmw)で、また、Si中の炭素はSiCの沈降と一方凝固での偏析により5 ppmwまで低減される。HPS法では低Bの珪砂とカーボンブラックとからアチソン炉でSiCを製造し、この時、炉中央部から得られる高純度の部分を還元剤として用い、アーク炉で低B石英を還元して高純度Siを得る。この方法はSiCを還元剤として利用することで還元炉の発生ガス量が少なくなり、95%と高いSi歩留りが得られることである。Al還元

法では純度99.9%の珪砂をAlで還元する。Alによるシリカの還元が1,400°Cと低温で行えること、およびSi中にCが入らないという利点がある。還元後のSiはAl-Si融液として取り出され、700°C前後でAlを溶離する。残存するSi中のAlは酸洗により除去する。この方法で得たSi中の不純物含有量(ppmw)は、B<0.4, P<20, C<10, Al~1,000と報告されている。

このような高純度原料を使用する場合には還元工程でのSi歩留りが高いことが重要である。また、還元剤や炉材料から混入する不純物の除去が必要であり、仕上げ精製との組み合わせが不可欠と考えられる。

## 4. NEDO直接還元法とその改良技術の開発

### 4.1 NEDO直接還元法

NEDO直接還元法は1986年からサンシャイン計画の一環として開発されたSOG-Si製造法で、高純度原料の製造、高純度シリカの炭素熱還元および脱炭・一方向凝固によるSiの精製の3段階からなる。プロセスの概要を図-3に示す。

高純度原料の製造：シリカの炭素熱還元では原料中の不純物のほとんどが還元されてSi中に溶解する。このため原料のシリカと還元剤の純度は5-N程度、特にB含有量は0.1ppmw以下にしておく必要がある。高純度シリカ製造では、ガラス工業用の精製珪砂を水ガラス化し、この水ガラスを酸処理してシリカを析出させ、酸と純水で洗浄することで高純度シリカ粉を得る。また高純度還元剤の製造では市販のプロパンを熱分解し、乾式回収することで高純度カーボンブラックを製造、これを砂糖を結合剤としてカーボンペレットにする。これらの方法で得られた原料の分析値を表2に示す。シリカ、還元剤とも5-N以上の純度で、B濃度は0.1ppmw以下である。

高純度シリカの還元：金属Si製造用の従来のアーク炉は粉末のシリカを使用するとSiOの飛散のため収率が低い、開放型のため不純物汚染があるなどの欠点がある。このため、図-4に示す加熱したシャフトと炉下部に一對のアーク電極を持つ密閉型の還元炉を開発し

表1 “Upgrading法における原料および精製Siの不純物含有量

	B	C	Al	P	金属元素
金属Si	8	200	1400	—	—
スラグ処理後	0.4	<90	100	40	>3000
酸洗後	<0.4	—	<1	40	<10
Upgrading-Si	<0.4	<10	<1	<0.06	<0.1

表2 NEDO直接還元法で製造した原料およびSi中の不純物濃度 (ICP発光分析法)

	不純物濃度 (ppmw)					
	B	P	Al	Ti	Fe	C
高純度シリカ	<0.05	<0.2	0.8	0.5	0.5	
カーボンペレット	<0.1*	0.6*	<0.1**	<0.1*	1.8**	
還元炉 Si	<0.1	1.0	1.4	3.5	11.7	>1000***
精製後Si (太陽電池用Si)	0.1~0.2*	<0.05*	<0.01**	<0.05*	<0.01**	0.2~1.2***

\*: ICP質量分析法 \*\*: フレームレス原子吸光分析法 \*\*\*: 荷電粒子放射化分析法 \*\*\*\*: 燃焼法

た. この炉では高純度シリカは炉下部のアーキ火点部に吹き込まれ, カーボンペレットは炉頂から装入される. 火点部で生成したSiOはシャフト部で $SiO + 2C = SiC + CO$ ,  $SiO + SiC = 2Si + CO$ 反応により消費される. Si収率は60kg/dの還元炉で85%であり, 同規模の従来炉の60%に比べて高い. 製造したSiの分析値を表2に示した. 還元剤に炭素を使用したためSiには0.1%程度のCが残留し, その大部分はSiCとなってSi中に懸濁している. またFe, Ti, Alは炉材などからの汚染により原料と比べて多少増加するが, Bは0.1ppmw以下に収まる.

Siの精製: 上記の還元炉Si中の不純物をSOG-Si出の許容限界以下に低減するため以下のように脱炭, 精製を行う. 脱炭には, まず溶融Siを1,450~1,500℃のシリカの粒子充填層に通しSiCを口過除去する. つぎに, このSiをシリカ坩堝中で溶解, 攪拌することで溶存

炭素を除去する. 溶存炭素の除去反応は $C + O = CO(g)$ であり, 酸素はシリカ坩堝より供給される. 還元炉から得たSi中の約0.1%の炭素は口過により50~80ppmwまで減少, さらに酸化脱炭により2ppmw以下まで除去される. 脱炭後のSiは精製処理にかけられる. 精製には, Si中のFe, Ti, Alなどの金属元素の固液間の平衡分配係数が $10^{-3} \sim 10^{-6}$ と小さいことを利用して一方向凝固処理が行われる. 精製処理で得られたSOG-Siの不純物含有量を表1の最下段に示す. Fe, Ti, Alなどの金属元素は0.05ppmw以下, Bは耐火物からの汚染により0.1~0.2ppmwに増加するものの比抵抗は0.5~1.5Ωcmである.

太陽電池としての変換効率: 製造したSiの品質評価には太陽電池の変換効率測定が必要である. 上述の技術で製造した30kgのSOG-SiをNEDOの原料評価用

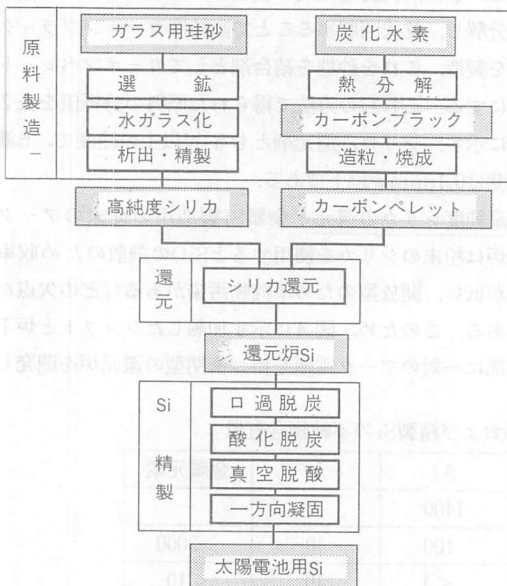


図-3 NEDO直接還元法の概要

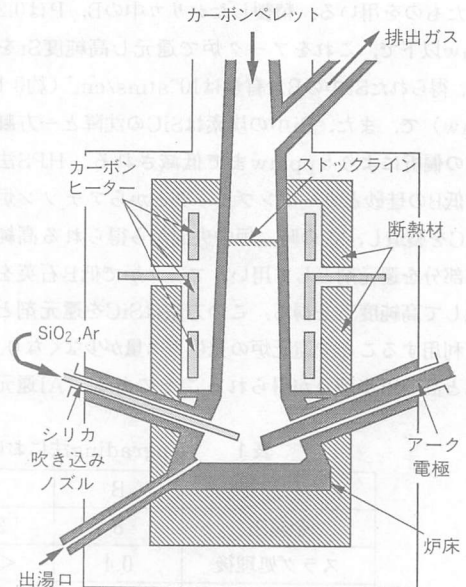


図-4 NEDO直接還元法の還元炉の概要

表3 種々の原料Siを用いた太陽電池の変換効率の比較

基板	原料Si	変換効率 (% , AM1.5, n = 9)		
		(平均)	(最高)	(最低)
キャスト法多結晶基板 (10×10cm <sup>2</sup> )	NEDO直接還元法	12.8	13.2	12.3
	NEDO流動床法	13.0	13.2	12.8
CZ法単結晶基板 (5 cm <sup>2</sup> )	NEDO直接還元法	16.5	16.8	16.2
	NEDO流動床法	16.3	16.5	16.0
	半導体用Si	16.8	17.0	16.5

基板・セル製造工程を通して評価したときの太陽電池の変換効率を表3に示す。ここでは比較材としてNEDO流動床法Siおよび半導体用Siを使用した太陽電池での結果も示したが、上記の開発技術によるSiを使用した太陽電池は比較材を用いた場合とほぼ同等の変換効率を得られている。

4.2 NEDO直接還元法の改良

上述のように、NEDO直接還元法では冶金技術での課題であるSi中の不純物の除去について十分な結果が得られることが示された。この方法ではSi中から最も除去の難しいBとCのうち、Bは原料の精製で解決している。このため専用の原料精製設備と還元炉が必要となり、プロセスとして連続生産を基調とした大量生産用技術といえる。しかし、太陽電池が普及過程にある現状をみると、消費量に見合って生産調整が可能な技術への改良が必要である。このため、新たにSi中のB除去法の開発と精製の強化により市販の高純度金属Siを原料とする方法への改良を検討した。Si中のB除去では、水蒸気添加プラズマ処理を検討し、図-5の結果を得ている。一方、市販の金属Si中の不純物含有量は表4のよう表2の還元炉で得られるSiのより多量のFeなどを含むため、精製工程では2回の一方向凝固処理が必要となる。このような処理により市販の金属Siを精製した結果の一例を表4の下段に示す。またこのSOG-Siを用いた多結晶Si太陽電池の変換効率を表5に示した。上記の技術は現在まだ基礎的研究中であるが、太陽電池の普及過程での技術として有望な方法であり、さらにNEDO直接還元法に適用することで天然産の低B珪石の使用も可能になると考えられる。

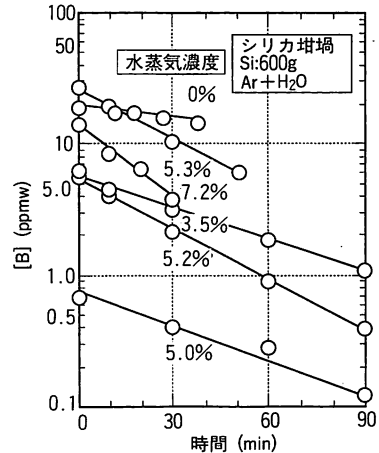


図-5 水蒸気プラズマ処理によるSiの脱B結果

表5 試作した太陽電池の変換効率 (%) (75mm<sup>2</sup>)

A	B	C
9.8	10.9	7.6

A, B, C : セル化方法

5. まとめ

SOG-Si製造技術は太陽電池の利用拡大に対して重要な開発課題であり、1970年代から多数の研究が行われて来たが、何れの技術も工業化に至っていないのが現状である。しかし、我が国では、現在NEDOの支援のもとで、NEDO直接還元法とその改良技術の開発研究が進められており、良好な結果も得られつつある。今後は早期の実用化に向けた開発技術の見極めと、工業的な生産技術とするための開発が重要となろう。

表4 金属Siと精製後のSiの分析値 (ppmw)

	B	P	Al	Ti	Fe	C
市販の金属Si	23	27	860	23	470	800
精製後のSi	0.1	<0.05	0.01	<0.002	<0.01	3

## 参考文献

- 1) 阪口泰彦, 他: 川鉄技報, 21 (1990), 65.
- 2) Fally, J., et al: Revue Phys. Apply., 22 (1987) 529.
- 3) NEDO ニュース: (1989) 3.
- 4) Hemlock Semiconductor Corp.: Prog. Rep., DOE/JPL 955333 (1981).
- 5) UCC Low Cost Solar Alloy Project: Prog. Rep., DOE/JPL 954334 (1980).
- 6) Hopkins, R. H., et al: Prog. Rep., DOE/JPL 954331 (1980).
- 7) Dietle, J.: Proceedings of 8th EC-PVSEC, Florence (1988) 599.
- 8) 鈴木吉哉, ほか: 日本金属学会誌 54 (1990) 168.
- 9) Schei, A.: Proceedings of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas (1985) 275.
- 10) Helioetric-Wacker: 特開昭56—69218.
- 11) Hunt, L. P., et al: 13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1987) 333.
- 12) Aulich, H. A., et al: Proceedings of 1st International PVSEC, Kobe (1984) 777.
- 13) Rustioni, M., et al: Proceedings of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas (1985) 297.
- 14) Dietle, J., et al: Proceedings of 3rd International PVSEC, Tokyo (1983) 533.

協賛行事ごあんない

## 「圧縮空気エネルギー貯蔵発電セミナー」

## 一圧縮空気エネルギー貯蔵発電の現状と関連技術の動向一

1. 主催 財団法人新エネルギー財団
2. 後援 通商産業省, 資源エネルギー庁
3. 期日 平成5年11月11日(木) 9:30~16:30
4. 会場 中央大学駿河台記念館 370号室  
(東京都千代田区神田駿河台3-11-5,  
TEL 03-3292-3111)
5. 参加費 30,000円 (テキスト代, 昼食代含む)
6. 定員 130名
7. 講演題目
  - ・最近のエネルギー情勢とその政策  
……………資源エネルギー庁 平野 正樹
  - ・マッキントッシュCAES-G/Tの現況  
……………前徳島大学教授 竹矢 一雄
  - ・CAES-G/T発電パイロットプラントの調査現況  
……………(財)新エネルギー財団 天野 国功  
三村 隆
  - ・スウェーデンにおける高圧ガス地下貯蔵実験  
……………清水建設(株) 八田 敏行
  - ・都市ガス等地価貯蔵システムのF/Sに関する  
調査・研究  
……………東京大学教授 小島 圭二
8. 申込・問合せ先  
東京都千代田区紀尾井町3-6  
(秀和紀尾井町パークビル6階)  
財団法人 新エネルギー財団  
エネルギー貯蔵技術本部 国西 達也  
TEL 03-5275-9826, FAX 03-5275-9831