

特集

太陽電池実用化の取り組み

太陽電池用低コストシリコン基板製造技術の開発動向

②太陽電池のための結晶化法と電磁鑄造法

Silicon Crystallization Methods and Electromagnetic Casting for Photovoltaics

金子 恭二郎*

Kyojiro Kaneko

1. はじめに

どのような結晶製造法が太陽電池の結晶基板製造法に適した方法であろうか。約二十年間にわたって、たくさんのアイデアと労力が、この問題に傾注されてきた。あるいは、将来も追求されるであろう。現状のシリコン結晶基板の工業生産は、溶解した原料からインゴットに結晶化して、このインゴットを板状に切断(スライシング)する方法で行なわれている。しかし、この方法ではスライシングのコスト割合がインゴット製造時と同じ程度になり、またスライシングの切り代(切断厚さ)が結晶基板厚さと同じ程度になる。

このため、つぎの考えが提案された。もし、溶解した原料を結晶化するとき、インゴットではなく、板状に結晶化させれば、スライシングは不要になり、製造法が非常に合理的になる。基板製造のコストを考えたとき、高価な半導体原料の使用量は半分になり、さらにコストの半分を占めるスライシング工程を省略できる。この方法は薄板法(シート法あるいはリボン法)、また、薄膜法として、現在の太陽電池研究の大きな一角を占めている。本文では太陽電池用結晶の製法について、インゴット法といくつかの薄板法の現状技術を比較し、また、新しいインゴット法として研究が進められている電磁鑄造法について紹介したい。

2. これまでの結晶化法の研究

結晶基板の製法を大略、分類すれば図-1のようになる¹⁾。上述したように、生産が行われている製造法はスライシングを経るインゴット法で、単結晶および多結晶がある。単結晶製法にはチョクラルスキー(CZ)法およびフロート・ゾーン(FZ)法があり、太陽電池用にはチョクラルスキー法が利用されている。単結晶

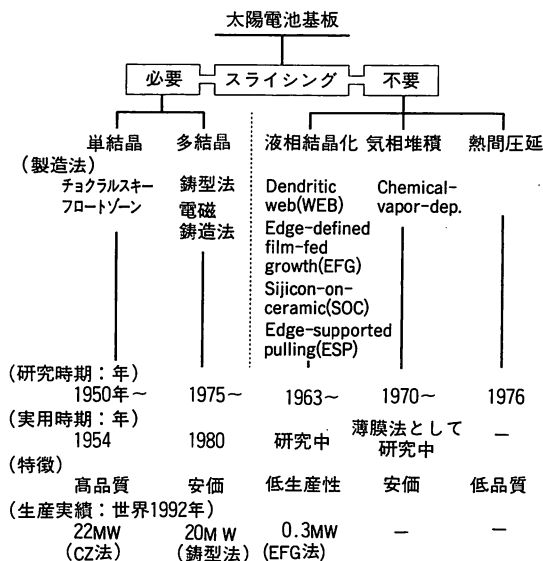


図-1 太陽電池結晶基板製造法の分類と生産実績

は電子工業の発達とともに、製法および品質とも長い歴史の中で鍛練、改良が重ねられている。多結晶は太陽電池の低コスト化という課題のために、新たに開発された材料といえる²⁾。溶解したシリコンを鑄型中で方向性凝固することによって、結晶粒径の大きな鑄塊を作ることができる。多結晶の結晶品質は単結晶ほど良質ではないが、結晶基板の低コスト性という点で大きな可能性がある。多結晶は現在、鑄型法によって生産されているが、研究中の電磁鑄造法は、後述するように、電磁場の磁気圧の浮揚力を利用してシリコンを無接触溶解する鑄型なし多結晶製造法といえる。

溶解したシリコンを薄板状に結晶化させ、これをスライシングなしで太陽電池基板にする方法は、多結晶インゴット法よりも早く研究着手された。図-2に主な液相結晶化法を説明する。WEB (Dendritic web)

*住友シックス(株)研究開発センター第3グループ長
〒600 尼崎市東浜町1

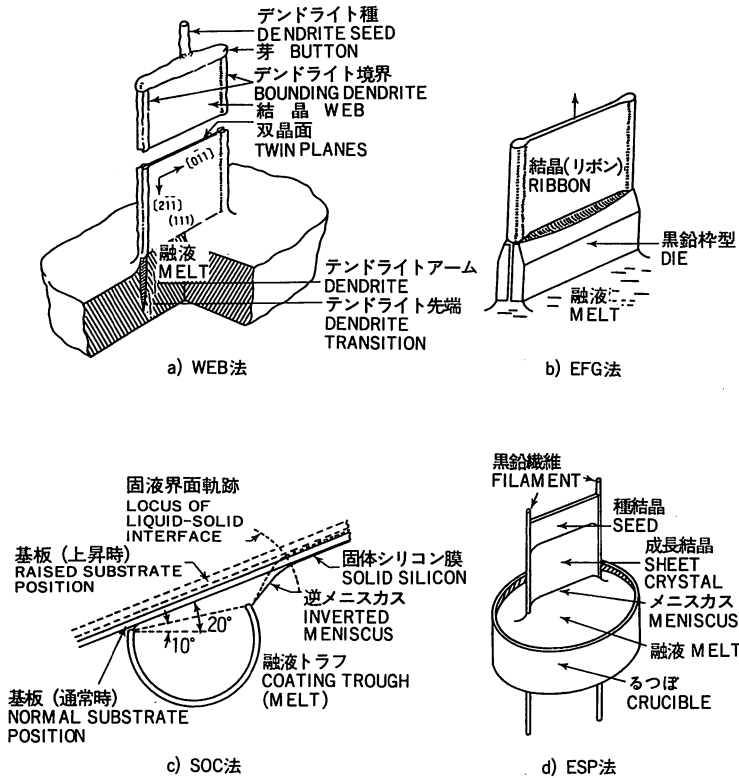


図-2 各種の液相結晶化法の比較

法はシリコンがデンドライト状に結晶成長するとき、 $\langle 112 \rangle$ 成長方向で(111)面を持って大きな結晶板を作るという観察からヒントを得ている。種結晶から引上げ法によって板状に結晶成長させ、無転位単結晶を作ることができる。結晶の幅5~6cm、厚さ100 μm 、長さ2~3mの結晶基板が作られている。EFG (Edge-defined, film-fed growth) 法はスリットをもつ枠型をシリコン融液に浸し、シリコンを毛細管現象によってスリットを上昇させながら薄い板に引上げる。スリット両端付近で成長する結晶の特性が悪いため、スリット端のない八角形のスリットが考案され³⁾、結晶の幅80cm (一辺が10cmの八角形)、厚さ300 μm 、長さ6~10mの大きな多結晶基板が作られている。SOC (Silicon on ceramic) 法はシリコン融液にセラミック基板を接触させ、セラミック基板に濡れるシリコンを薄く結晶化させていく。この方法では厚さ約100 μm の多結晶の薄膜がセラミック基板上にコーティングされ、結晶の面積成長速度を大きくとれる特徴がある。ESP (Edge-supported pulling) 法はWEB法の結晶成長時の結晶両端の不安定性を、黒鉛繊維を

供給して固定する。幅6cm、厚さ300 μm の多結晶が引上げられている。

薄板結晶化法は他にも多くの考案が提案されているが¹⁾、基本的には上述した考え方の応用に含まれる。実験室的な薄板結晶製造の実績は、上で見たように、結晶の大きさや凝固速度の点で工業化可能なレベルまで達しているように見える。しかし、ほとんど実用化されていない。これについては、結晶品質に関する問題を吟味する必要がある。

3. 各結晶化法の結晶特性

太陽電池基板の結晶製造時の条件と結晶特性の基本的な関係を図-3に説明した。結晶の太陽電池特性は少数担体のライフタイムによって決まる。高いライフタイムは結晶中の欠陥と不純物を少なくすることによって得られる。多結晶では粒界も欠陥になるため、結晶粒径を約1mm以上に大きくして粒界の影響を小さくする。結晶製造時には結晶に付与する温度勾配と凝固速度を制御することができる。この与えられた条件下で、凝固進行とともに結晶内に温度勾配と熱応力が生

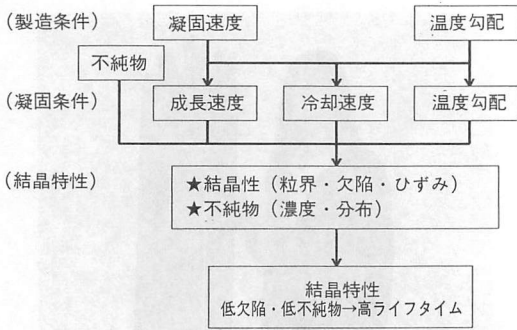


図-3 結晶成長条件と結晶特性の関係

じ、冷却速度と関係する結晶中の不純物の移動が関与しながら、結晶中に種々の欠陥が発生する。一方、単結晶は無転位化されるので、微量の不純物が結晶特性に影響を与える。

現状の結晶について実用化されているもの、および研究段階のもの、両方について結晶成長条件および結晶品質を比較して表1に示した。実用化されているチョクラスキー法単結晶が品質において卓越していることがわかる。もう一つの実用化されている鋳型法多結晶は、太陽電池の変換効率で単結晶の80%以上の値を確保している。電磁鋳造法が多結晶は、後述するように、鋳型法多結晶とほぼ同等の品質が得られている。しかし、液相結晶化法（リボン法）の結晶品質は実用化には十分とはいえない。リボン引上げ法においては、大きな温度勾配によって結晶中に大きな熱応力が生じ、結晶欠陥が発生しやすくなっている。鋳型法によって製造された多結晶中には $10^4 \sim 10^5$ 個/cm²のエッチ・ピット密度が観察されるが、リボン法が多結晶中には 10^6 個/cm²に達する場合がある。

リボン法の実用化の問題は低い生産性にある。鋳型法が多結晶製造においては100kg重量の大きな鋳塊が

表1 各結晶成長法の結晶成長条件と結晶特性

結晶成長条件	リボン引上法★ 多結晶	鋳型法 多結晶	電磁鋳造 多結晶	CZ・FZ法 多結晶
成長速度 [cm/min]	1~2	0.1~0.2	0.2~0.3	0.2~0.4
温度勾配 [°C/cm]	100~200	20~30	30~40	50~150
冷却速度 [°C/min]	100~400	2~6	6~12	10~60
ライフタイム [μs]	10~20	20~30	15~20	100~1000
変換効率 [%]	11~13	13~15	13~14	16~18

★液相結晶化法のWEB, EFG, ESP法などはリボン引上法ともいう。

製造できるのに比べて、リボン法では薄板で生産するために時間当たりの結晶生産量が少ない。リボン法の生産速度を大きくするためには、結晶にさらに大きな温度勾配を付与して、抜熱量を大きくして結晶成長速度を速めなければならない。

4. 電磁鋳造法の概要

従来のシリコン多結晶製造法はつば、あるいは鋳型中でシリコンを溶解し、この熔融シリコンを一方向凝固する鋳造法によって行われてきた²⁾。これらの鋳造法では溶解用容器に高純度な石英や黒鉛を用い、凝固するときのシリコンと容器壁の融着を防ぐために、容器壁に緩衝材として高純度なフラックスをコーティングさせている。電磁鋳造法では、こうした鋳型やフラックスなどの使用を省くことができ、生産速度も大きくできる可能性がある。

電磁鋳造法の原理を図-4に示す。この溶解法は高融点金属の溶解法として考案され、長い間その応用技術が研究されてきた⁴⁾。最初の太陽電池シリコン鋳造法の研究は米国・エネルギー省の研究プロジェクトで行われた⁵⁾。誘導コイル内にある水冷された銅のつばを長さ方向に分割すると、つばの各分割部分には電流がループを作って流れる。分割銅のつばの内面に流れる電流はつば内に磁界を作り、つば内にある金属

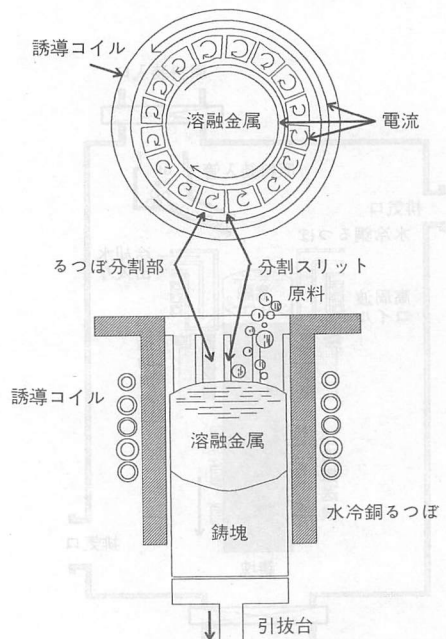


図-4 電磁鋳造法の原理とシリコン鋳造法

の表面に電流を誘導する。金属表面の電流はジュール発熱して金属を加熱すると同時に、るつぼ内面の電流がつくる磁界と作用して、溶融金属を内側に押し、すなわちピンチ力を生じる。溶融金属はピンチ力を受けて、るつぼ壁とは無接触に保持される。

この金属溶解法を利用すれば、つぎのような溶解法を可能にすることができる。

- 1) 一つの冷却のつぼ中で金属の溶解および凝固を同時に連続的に行うことができる（連続溶解・ casting）。
- 2) 浮上無接触溶解されるので溶融金属は溶解用容器から汚染されない（無汚染溶解）。
- 3) 溶解用容器の消耗がない（無消耗のつぼ溶解＝無鑄型溶解）。

この溶解法を半導体シリコン溶解法に用いる場合、不純物汚染がなく、容器の消耗がないことが魅力であるが、結晶品質の制御や装置の大型化が課題である。

シリコン電磁鑄造装置の概要を図-5に示す⁹⁾。温度に対して構造敏感な半導体の性質を制御するため、また、約550℃以下で脆性破壊するシリコンを徐冷するために、水冷銅のつぼの下に鑄塊温度を制御する補助加熱装置を取り付けた。炉内は真空排気後に、アルゴンガスの1気圧下で溶解される。シリコンは常温では電気抵抗値が高いため、室温から直接誘導加熱することができない。このため、黒鉛などのブロックを補助加熱して、その輻射熱によってシリコンを昇温する。

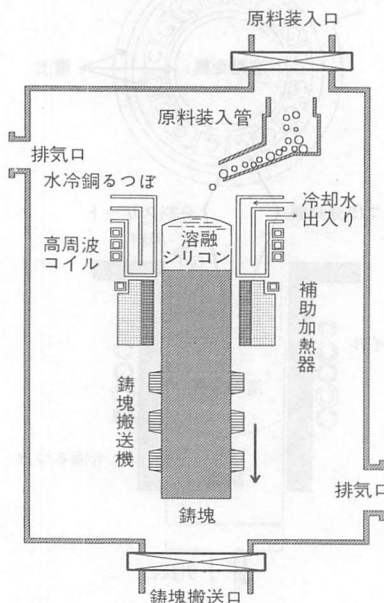


図-5 シリコン電磁鑄造装置の概要



(鑄塊断面の大きさ220×220mm)

図-6 電磁鑄造法によって作られたシリコン鑄塊

シリコンは600℃程度まで加熱されれば、通常の誘導周波数で誘導発熱する。シリコンの溶解が誘導溶解によって定常的になれば、原料シリコンを連続的に装入しながら、鑄塊を連続的に引き抜く。

現在まで断面の大きさ220mm正方形の鑄塊が試作された。鑄造した鑄塊を図-6に示す。定常運転時の溶解・鑄造に必要な消費電力を表2に示す。220mm鑄塊の連続鑄造ではシリコンプールが20kg形成され、電力は230kWが電源出力に、熱量測定によれば164kWが誘導コイル・冷却銅のつぼ—溶解シリコン系に消費された。

5. 電磁鑄造結晶の性質

半導体結晶の特性は結晶欠陥と不純物の挙動によって決定される。しかし、電磁鑄造された結晶中の不純物の影響を調査することは、大変に難しい。半導体シリコン原料を使用して鑄造したときには、原料および

表2 電磁鑄造法の大型化におけるシリコン鑄塊の大きさと電力所要量

鑄塊断面 [mm]	溶解量 [kg]	電源出力 [kW]	コイル出力 [kW]	研究期間 [年]
88 x 88	1.8	62	34	1988~90
118 x 118	3.6	65	58	1989~90
170 x 170	7.0	120	104	1990~92
220 x 220	20	230	164	1991~

鋳塊中の不純物濃度は通常、分析限度値以下になっている。シリコン中の不純物は溶液が凝固するときに、偏析効果によって鋳塊中では原料中の濃度よりも低い濃度になるため、不純物分析はさらに困難になる。

偏析効果は、一方、半導体シリコンの高純度化のために、ゾーンメルト法⁷⁾として利用されてきた。電磁鋳造法においても偏析による不純物除去の効果は大きく、ゾーンメルト法と同じ偏析現象が適用される。電磁鋳造による不純物偏析について、不純物の分析が可能な金属シリコン（純度～99%）を原料として用いた実験結果を図-7に示す。原料中不純物濃度（図中初期濃度）に比べて、ボロン、りんなど、偏析係数が1に近い元素は鋳塊中でもあまり原料中濃度と変わらない。しかし偏析係数の小さい鉄、ニッケル、チタン、クロムなどは鋳塊中で1/1000以下の濃度まで純化されている。この結果から類推して、半導体シリコン原料を使用した電磁鋳造においても、偏析効果によって鋳塊の不純物濃度はかなり低減されていると考えられる。

濃度勾配および冷却速度が結晶特性とどのような関係にあるかについて、電磁鋳造時の鋳塊温度測定と鋳塊の結晶評価を行って調査した。凝固中に鋳塊に付与された温度勾配に対して、生成した結晶の太陽電池の変換効率を図-8に示した。同図での温度勾配は、鋳塊温度が1000℃以上の領域にあるときの値がとられている。これらの凝固熱履歴をもった鋳塊について結晶粒内のエッチピット密度を測定し、各鋳塊のエッチピット密度と電池変換効率の関係をプロットしたものを図-9に示した。これらの結果は、結晶が高い温度領域下

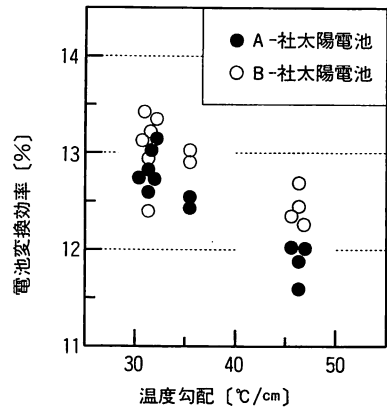


図-8 鋳造温度勾配に対する鋳塊の電池変換効率

で大きな温度勾配を受けることによって欠陥を発生していることを示唆している。

電磁鋳造法で試作された結晶の太陽電池変換効率を図-10に示す。変換率は鋳塊の大型化においても13～14%が保持され、実用化可能な品質が確保されている。電磁鋳造法において実用化のために残された課題は、大型鋳塊の安定した溶解・凝固方法の確立、凝固の高速化および結晶品質の向上などであるが、いずれの課題も基本的に解決可能なものと考えられる。

以上、太陽電池用結晶製造法の概要を述べた。しかし、今後のさらなる太陽電池の普及のためには、未だに優れた結晶製造法が確立されたとはいえない。また、結晶基板製造は太陽電池製作技術のなかの一つの工程であるため、今後の進歩による太陽電池の種類や構造

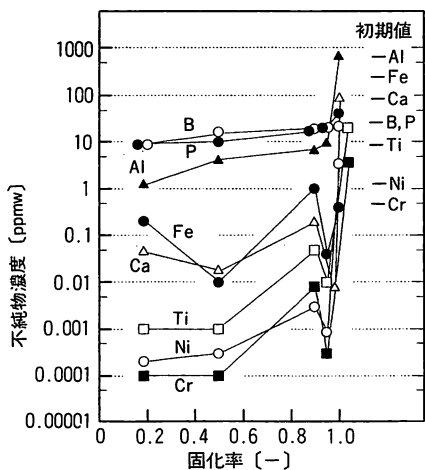


図-7 電磁鋳造シリコン鋳塊中の偏析効果による不純物の除去（溶解原料；金属シリコン，純度～99%）

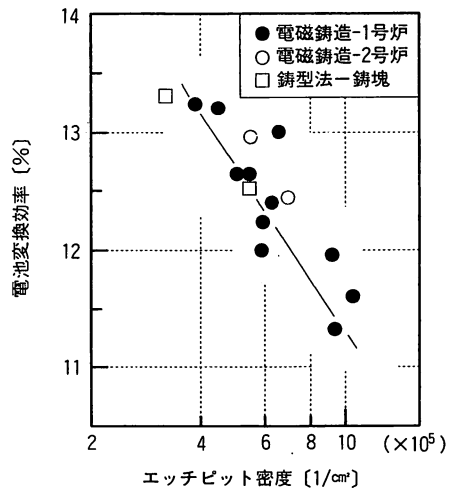


図-9 鋳造結晶のエッチピット密度と電池変換効率の関係

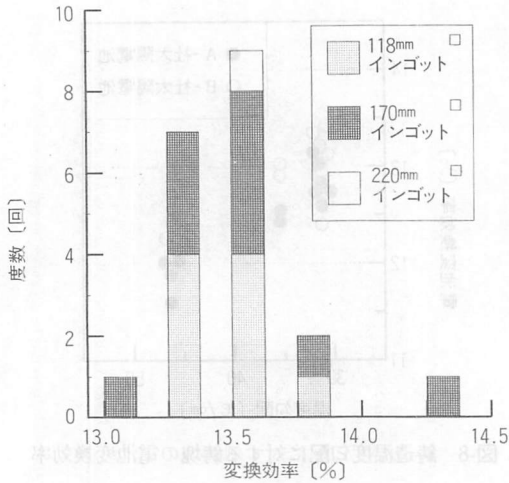


図-10 電磁铸造多結晶の電池変換効率
(118, 170, 220 mm 铸塊)

の変化に関係して、結晶基板の材料および製造法が変わることもありえる。現在の主流を占めるシリコン結晶系の太陽電池技術の進歩が期待されるとともに、他の太陽電池技術の革新的な進展も期待される。

本件研究は通商産業省工業技術院サンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構

の委託によって行われました。ここに関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 太陽電池用結晶および製造法のレビューとして、J. Dietl, D. Helmreich and E. Sirtl; "Solar Silicon" in Crystals Vol. 5, Ed. J. Grabmaier (Springer, Berlin, 1981), pp. 43-108. または、T. F. Cizsek; "Techniques for the Crystal Growth of Silicon Ingot and Ribbons" J. Cryst. Growth 66 (1984), pp. 655-672.
- 2) 金子恭二郎, 増田淳也, 田端一喜; 「铸造法による太陽電池用シリコンの製造」日本金属学会会報, 28巻8号(1989), pp. 664-671.
- 3) F. V. Wald; "EFG Crystal Growth Technology for Low Cost Terrestrial Photovoltaics" Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, 1990, pp. 191-196.
- 4) 金子恭二郎; 「冷却るつば法による半導体シリコンの製造」溶融塩, 35巻2号(1992), pp. 95-109.
- 5) T. F. Cizsek; "Some Applications of Cold Crucible Technology for Silicon Photovoltaic Material Preparation" J. Electrochemical Soc. 132 (1985), pp. 963-968.
- 6) 金子恭二郎, 三沢輝起, 増田淳也; 「コールドクルーブルによる太陽電池用Si結晶の製造」日本金属学会会報, 29巻4号(1990), pp. 247-249.
- 7) W. G. Pfann; "Principles of Zone-Melting" Trans. AIME. 194 (1952), pp. 747-753.

協賛行事ごあんない

新エネルギー技術・超高温材料(VII)合同シンポジウム

「21世紀へ向けた新エネルギー技術」開催案内

<開催日> 平成5年11月16日(火)・17日(水)

<会場> ときわ湖水ホール(宇部市)

<詳細問い合わせ先>

〒755 山口県宇部市常盤台2557

山口大学工学部内

新エネルギー技術・超高温材料VII

合同シンポジウム事務局 安本

TEL 0836-31-5100 (内 2232)

■ 事務連絡先

(株)超高温材料研究センター 山口センター
技術部 宮村 紘

〒755 山口県宇部市大学沖宇部573-3

TEL 0836-51-7160

FAX 0836-51-7165