コールドクルーシブルによる太陽電池用 Si 結晶の製造

金子恭二郎^{*} 三沢輝起^{*} 増田 淳也^{*}

1. 開発の背景

結晶粒径を大きく成長させた铸造多結晶シリコンは、太陽電池用の半導体基板として、これまで10年間近く生産および技術開発が行われてきた。シリコン多結晶の品質は実用で光電変換効率13~14%に達しており、単結晶基板のその16%に十分に比較できる。生産実績においても1988年で、単結晶 13.1 MW、多結晶 7.9 MW (10 cm 角基板で約600万枚) が出荷されている。

一方、従来のシリコン铸造法は冶金技術的には、高純度な半導体シリコンを扱うとはいえ、古くから行われてきた鑄型法の枠から抜け出しはかない⁽¹⁾。鑄型法からくる技術的な制約と限界は、第一に、鑄型と鑄塊の融着防止のために使われる離型剤(フラックス)の混入と不純物汚染、第二に、高純度材料(石英るつぼ、鑄型、炉材、離型剤)の使用による材料費負担、第三に、間欠的な炉運転による生産性低下を招いていた。

これらシリコン铸造の鑄型法の制約に対する対策として、コールドクルーシブル铸造法を開発した。電磁力によって溶解と形状を制御するコールドクルーシブル铸造では、冷却されたるつぼ内壁と溶湯が無接触のため、るつぼ材から溶湯への汚染が回避され、るつぼの消耗が無い。よって原理的に連続運転が可能である。今回、試験的装置ながら、シリコン铸造と鑄塊品質の確認を行い、実用化の見通しを得たので報告する。

2. 装置の開発

コールドクルーシブル溶解法は新しい概念というわけではなく、1926年に独国で特許出願された⁽²⁾。互に電氣的に絶縁されるようにセグメントに切った金属製水冷るつぼを、誘導コイル中に設置して、磁界を金属るつぼ内に透過させ、磁気圧による無接触保持と溶解を行う。

シリコンの铸造において、通常の金属の場合と大きく

異なる問題点は、シリコンが固体において非常に脆く、大きな温度勾配を受ければ、すぐに割れを発生するところにある。また、半導体としての特性に関しても、割れの発生を防止し得たとしても、大きな温度勾配下で発生する内部応力が塑性変形などの悪質な結晶欠陥を残し、結晶物性をとくに低下させることがある。こうした特性をもつシリコンの铸造を考慮した場合、コールドクルーシブル法による凝固は、固化した熱い鑄塊が水冷されたるつぼ壁と接するか、あるいは近接するため、鑄塊が急激な温度変化にさらされる可能性が大きく、必ずしも、望ましい鑄造法になり得ない危険もあった。

こうした問題から免れるコールドクルーシブル铸造法をつぎのような要旨で設計した。装置概要を図1に示す。すなわち、コールドクルーシブルを縦方向に分割するスリットをるつぼ下端まで切り通し、るつぼ下端直下に補助加熱装置を置く。このようにすれば、冷却されたるつぼ下端での磁場強度を極端に弱めることができ、るつぼ下部を通過する鑄塊を急激に冷却することを防ぐように加熱することができる。また、金属溶解帯をコールドクルーシブル下端直下に設定し、冷却るつぼ壁と鑄塊

図1 コールドクルーシブル法シリコン铸造装置の概略。

^{*} 大阪チタニウム製造株式会社研究開発センター
1) 主任研究員 2) グループ長 3) 研究員
Casting of Silicon Polycrystals for Solar Cells by Cold Crucible Technique; K. Kaneko, T. Misawa, J. Masuda (Osaka Titanium Co., LTD.)
1990年1月24日受理

図2 コールドクルーシブル中で溶融しているシリコンの表面状態。粒状原料供給下。

肌の接触時間を少なくし、凝固鑄塊を冷却するつば直下の保温炉に早く移送する。保温炉は下方に向ってゆるやかな温度勾配を保持している。

今回の試験に使用したコールドクルーシブルは、内壁断面が正方形 85 mm×85 mm、高さが 300 mm、るつぽ内壁は下方にゆるい下広がりを持ち、セグメント数が 20 であった。鑄塊の引抜き速度は 1~4 mm/min で、シリコン原料を連続的に供給した。電源周波数は 30 kHz、誘導コイルは 4 ターン、溶解鑄造時の出力は 80~100 kW を使用した。原料供給下にある鑄造時の溶湯表面の状態を図 2 に示した。

3. 鑄 塊 の 品 質

電磁力によって無接触保持と溶融が行われている溶解シリコンは、表面が 2~3 mm の振幅でゆるやかに振動することが観察された。しかし、鑄塊が誘導コイル下端からはずれて凝固開始する鑄塊外周面では、溶融シリコンがコールドクルーシブル壁と軟接触することによって固化が始まっている可能性が大きい。鑄塊表面の性状および鑄塊内の結晶成長模様を図 3、図 4 に示した。結晶模様は、鑄塊側面から結晶粒径の微細なチル層が側面に対して垂直に入り、その後、下部から成長したやや粒径の大きな柱状晶と合流し、内部では粒径の大きな柱状晶が成長している。後述するように、チル層には結晶欠陥が多く、半導体特性は好ましいものではないが、鑄塊の内部の特性は十分に実用に供し得るものである。

シリコン原料および鑄塊の不純物分析の結果を表 1 に示す。太陽電池級原料を除いて分析値はほとんど分析限度値かあるいはそれ以下であり、偏析効果によって原料より鑄塊中の不純物が低くなっていることが窺える。冷却るつぽ材料として使用している銅の分析値に注目する

図3 コールドクルーシブル法によるシリコン鑄塊の表面性状。

図4 シリコン鑄塊の結晶成長模様。

と、半導体級原料使用時には太陽電池級使用時に比べて鑄塊中の銅濃度は約 1 桁低くなっている。この結果によれば、るつぽ材の汚染は分析限度値以上には無いことが推察できる。

次に、鑄造した結晶の太陽電池作製時の光電変換効率について表 2 に示した。同時に、現在市販されている鑄造多結晶(独国、ワッカー社)を同一電池作製工程で比較

表 1 原子吸光分析(フレイムレス法)によるシリコン原料および铸塊の不純物量.

	分析元素[ppbw]	Al	Cr	Cu	Fe	Ni	
原料	太陽電池級	50~60	22~52	12~150	30~170	54~2600	3 試料
	半導体級	<2	3	2	4	9	1 試料
铸塊	太陽電池級使用時	<8	<5	14~32	<10	<5	5 試料
	半導体級使用時	<2	<1	3	<10	2~4	2 試料

表 2 コールドクルーシブル法と従来法のシリコン铸造多結晶の太陽電池光電変換効率の比較.

铸造多結晶	光電変換効率 (電池大きさ75 mm×75 mm)
コールド クルーシブル法	平均12.64% ($n=20$, 最高12.98%, 最低12.27%)
従 来 法 (独, ヱッカー社)	12.33% ($n=2$)

した値も示した. この場合, 電池面積を铸塊大きさから側面片側 5 mm を研削した 75 mm 角とした. 電池作製の結果はコールドクルーシブル铸造結晶が従来铸造法と同等か, あるいはより優れた特性をもっていることを示している.

一方, 75 mm 角基板の面内について半導体特性の少数担体拡散長を測定した結果を図 5 に示す. 基板内の拡散長分布は, 辺から 10 mm 程度の距離まで内部に入るに従って大きくなり, この距離以上の内部では一定の大きさになっている. この分布を図 4 の結晶成長模様と比較すると, 拡散長を低下させる結晶は铸塊側面から垂直に成長したチル層に対応する. コールドクルーシブル铸造の系について凝固モデル計算を行い, 凝固の進行とともに铸塊中の温度勾配を铸塊水平方向について推定した結果を図 6 に示す. 計算では铸塊側壁からの輻射放熱と磁界による電流のジュール発熱を考慮した. 铸塊長さ方向(垂直方向)の温度勾配が, 測定によれば, 30~

図 5 75 mm 四方多結晶基板の少数担体拡散長の面内分布.

図 6 コールドクルーシブル铸造時の铸塊中水平方向凝固表面層での温度勾配経時変化(モデル計算による).

50°C/cm であるのに比較して, 計算結果を参考にすれば, 水平方向のチル層には铸塊内部に比較して大きな温度勾配が掛かっている. 铸塊側面近傍の半導体特性を向上するためには, 誘導コイル冷却するつば-铸塊-保温炉の系における最適条件の研究がさらに不可欠である.

4. 結 論

コールドクルーシブルを用いた多結晶シリコン铸造法が太陽電池用結晶の連続製造法として, 生産コスト, 品質の両面において十分に有利な方法であることを示した.

本開発は通産省工技院, 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た.

文 献

- (1) 金子恭二郎, 増田淳也, 田端一喜: 日本金属学会会報, 28(1989), 664.
- (2) Siemens und Halske A. G., German Patent 518499 (1926).

関連出願特許

- (1) 特開昭64-53733.
- (2) 特開平 1-264920.
- (3) 特願昭63-167194.