太陽電池用高純度シリコン製造方法の開発

荒谷 復夫¹⁾ 阪口 泰彦²⁾ 湯下 憲吉³⁾
石崎 正人^{**} 河原 哲郎^{**}

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。しかし、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るので発電コストが高くなる。しかも、普及時には数千トン/年と予測される太陽電池用 Si の国内需要を賄えないと考えられる。このため安価な太陽電池用 Si が製造可能な量産向きプロセスの開発が急がれている。

太陽電池用 Si では、通常、比抵抗 $0.5 \sim 1.5 \Omega \text{cm}$ の p 型半導体特性が要求されるが、純度として半導体 Si の 11-N より低い 6~7-N で十分とされ、安価であることが大きな要件となっている。これまで半導体用 Si 製造技術の改良が多数試みられたが、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、最近では冶金的な製造プロセスの開発に期待が移っている⁽¹⁾。冶金的な製造プロセスでの課題は純度の向上である。これについて、すでに高純度のシリカ原料を炭素熱還元して直接高純度 Si を製造する、あるいは金属 Si 中の不純物を粒界に析出させ、これを酸で溶解除去する方法などの開発が報告されている。これらの方法では高純度原料とくに B 濃度の低い原料の入手が難しい、還元過程での不純物汚染が避けられない、また B ならびに炭素熱還元により不可避免的に Si 中に入る C の除去に有効な方法がない、などの問題があり太陽電池用 Si として十分な純度が得られなかった⁽¹⁾。

著者らは、この太陽電池用高純度原料 Si の製造にたいして、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を開発した。本開発技術で製造した Si を用いた太陽電池で、半導体用 Si と同等の変換効率が確認でき、太陽電池用高純度 Si 製造の次世代技術として見通しを得た。

2. 製造技術の開発

本開発では、以下のように原料から精製までの各工程での不純物挙動とその除去法を検討し、図 1 に示すプロセスを開発した。

(1) 高純度原料の製造技術

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、後工程での精製を考慮すると、原料のシリカと還元剤の純度は 5-N 程度、また Si の比抵抗を支配する B は、後工程で除去出来ないため、0.1 ppmw 以下にしておく必要がある。高純度シリカの製造では、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方法を 60 kg/day の装置で開発した。高純度還元剤の製造では、市販のプロパンを熱分解し、乾式で回収することで高純度カーボンブラックを製造し、これを砂糖を結合剤としてカーボンペレ

図 1 製造プロセス。

* 川崎製鉄株式会社技術研究本部ハイテク研究所新素材研究センター

1) チームリーダー 2) 主任研究員 3) 研究員

** 日本板硝子株式会社事業開発部係員

Production of Solar Grade Silicon by Carbothermic Reduction of High Purity Silica; F. Aratani*, Y. Sakaguchi*, N. Yuge*, M. Ishizaki**, T. Kawahara** (Kawasaki Steel Corporation. ** Nippon Sheet Glass Co., Ltd.)

1991年1月31日受理

表1 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

ットにする方法を開発した。カーボンペレットの気孔率は還元炉内で SiO₂ ガスとの反応を十分に行わせるため、40%以上にした。これらの方法で得られた原料の分析値を表1に示す。シリカ、還元剤とも 5-N 以上の純度で、B 濃度は 0.1 ppmw 以下である。

(2) 高純度シリカの還元技術

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 SiO₂ 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、基礎実験に基づいて、図2に示す加熱したシャフトと炉下部に一对のアーク電極を持つ 2 kg/h の密閉型の還元炉を設計・製作し、操業技術を開発した⁽²⁾。炉のライニング、電極には高純度黒鉛を用いた。この炉では高純度シリカは炉下部のアーク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 SiO₂ はシャフト部で SiO(g) + 2C(s) = SiC(s) + CO(g), SiO(g) + SiC(s) = 2Si(l) + CO(g) 反応により還元され Si となる。Si 収率は85%で、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1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したが、B は 0.1 ppmw 以下に収まっている。

(3) Si の精製技術

太陽電池で高い変換効率を得るには、Si 中の Fe, Ti, Al の含有量として 0.1 ppmw 以下が、また C の含有量はセル化時の熱処理で SiC の析出のない 2 ppmw 以下が必要とされている。そのため還元炉から得られた Si を以下のように脱炭⁽³⁾⁽⁴⁾、精製した。脱炭には2段階脱炭処理法を開発した。まず、熔融 Si を1450~1500℃のシリカの粒子充填層に通し、降温過程で析出した SiC を濾過除去する。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方法である。溶存炭素の除去反応は $\text{C} + \text{O} = \text{CO}(\text{g})$ であり、酸素はシリカ坩堝より供給される。脱炭反応は SiO₂ の生成反応と競合するが、圧力を調節することで脱炭が可能となる。図3に脱炭工程での炭素濃度変化を示した。還元炉から得た Si 中の約0.1%の炭素は濾過により 50~80 ppmw まで減少、さらに酸化脱炭により、セル化時の熱処理で SiC の析出のない 2 ppmw

図2 開発した還元炉の概略。

図3 濾過および脱炭処理による Si 中の炭素濃度変化。

以下まで除去できた。

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⁽⁵⁾ ことを利用した一方向凝固処理を採用した。精製処理で得られた太陽電池用 Si の不純物含有量を表 1 の最下段に示した。Fe, Ti, Al などの金属元素は 0.05 ppmw 以下まで除去できた。また B は耐火物からの汚染により 0.1~0.2 ppmw に増加するものの比抵抗は 0.5~1.5 Ωcm であり、太陽電池用原料としての要求値を満たしている。

3. 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。本技術で製造した 30 kg の太陽電池用 Si を NEDO の原料評価用基板・セル製造工程を通して評価した。得られた太陽電池の変換効率を表 2 に示した。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⁽⁶⁾。本開発の 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

られており、とくに単結晶 Si 太陽電池では 16.5% の高い変換効率を得られた。

4. む す び

高純度原料の製造、高純度シリカの炭素熱還元、脱炭・一方向凝固による Si の精製の 3 段階からなる高純度 Si 製造プロセスを開発した。このプロセスを用いて製造した Si は半導体用 Si とほぼ同じ太陽電池の変換効率を示した。本法は、将来の太陽電池用高純度原料 Si 製造技術として十分期待できる。

本開発は、通産省、工業技術院のサンシャイン計画による新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託で行われた。ここに、関係各位に感謝の意を表します。

5. 特 許

特開昭61-117110など40件出願。

文 献

- (1) 阪口泰彦, 湯下憲吉, 馬場裕幸, 須原 俊, 深井 真, 荒谷復夫: 川崎製鉄技報, **21**(1989), 329.
- (2) 阪口泰彦, 深井 真, 荒谷復夫, 石崎正人, 河原哲郎, 吉谷川吉貢: 鉄と鋼, 投稿中.
- (3) 須原 俊, 湯下憲吉, 深井 真, 荒谷復夫: 材料とプロセス, **2**(1989), 1341.
- (4) 湯下憲吉, 須原 俊, 深井 真, 荒谷復夫: 材料とプロセス, **2**(1989), 1342.
- (5) R. H. Hopkins, J. R. Davis, A. Rohati, R. B. Cambell, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, R. E. Stapleton, H. C. Mollennkopf and J. R. McCormick: Progr. Rep., DOE/JPL 954331, (1980).
- (6) 平成元年度サンシャイン計画成果報告書概要集(太陽エネルギー), 日本産業技術振興協会, (1990年4月).

表 2 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($10 \times 10 \text{ cm}^2$)	本開発 Si	12.8	13.2	12.3
	NEDO 法 Si	13.0	13.2	12.8
CZ 法単結晶基板(5 cm^2)	本開発 Si	16.5	16.8	16.2
	NEDO 法 Si	16.3	16.5	16.0
	半導体用 Si	16.8	17.0	16.5