

【公開版】

平成28年度  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発」

研究開発成果等報告書

平成29年5月

担 当 局	近畿経済産業局
補助事業者	公益財団法人新産業創造研究機構
間接補助事業者	清水電設工業株式会社
間接補助事業者	公立大学法人兵庫県立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

(2) 研究目標

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-3 成果概要

(1) 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

(2) 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

(1) 導入した機器設備

(2) マイクロ波加熱によるシリコン生成の基本プロセス技術の確立

(3) シリコン生成用マイクロ波加熱装置のスケールアップ設計・試作

(4) 量産用スケールアップ炉の設計

(5) マイクロ波によるシリコン生成実験から見てきた課題

2-2 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

(1) 導入した機器設備

(2) シリコン太陽電池の作製と評価

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果

(1) 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

(2) 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

3-2 課題と今後の対応

3-3 事業化展開

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

地球温暖化防止のため、CO<sub>2</sub>排出量の削減は急務となっている。太陽光発電は、その最も有効な方法であり、今後もますます需要が拡大すると予測されている。一方、アフリカ等のインフラ整備が十分ではない地域においては、太陽光発電は、建設や設置が、火力発電や水力発電に比べ容易で安価であることから、家庭用電力の普及の切り札的な手段となっている。しかしながら、シリコンの製造方法として国内外で主流である「シーメンス法」では、表 1 に示すようにシリカを多大なエネルギー(電力)を要する複雑な工程を経て高純度シリコンとするために、低収率(30%)で高コストとなっている。特に日本においては、高電力価格の影響などで、原料の金属シリコンが1982年以降全て輸入になり、金属シリコンから太陽光発電用シリコン製造の過程でも高コストとなるなど、安価な中国製ソーラーパネルとは価格で太刀打ちできない状況にある。太陽光発電シリコン(SOG-Si)の製造法として、他にノルウェーのElkem社が開発した「Elkem法」(電気炉加熱による冶金法プロセス)があるが、ノルウェーのような安価で十分な電力が得られない日本や新興国では、シリコンの製造方法として採用することはふさわしいとは言えない状況にある。

本提案のマイクロ波加熱還元法も併記して表 1 に示した。この方法での実験室レベルでの電力消費量と工程で使用する電力から求められるCO<sub>2</sub>発生量の比較も示す。このようにマイクロ波をシリコン製造に用いる事で従来のシリコン製造プロセスと比較して電力消費量、CO<sub>2</sub>発生量は格段に小さいことが示される。このように実験室レベルでは他の製造法より優れる製法であることが分かるが、実用化するためには以下に示した項目を検討することが必要である。

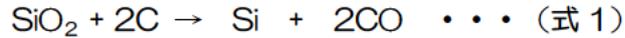
表 1 本提案事業と現行製造法(シーメンス法、Elkem 社法)のシリコン製造プロセスとの比較

シリコンの製造方法	従来技術		新技術
	シーメンス法	Elkem法	本事業:マイクロ波還元法
原料	シリカ+グラファイト	原料: 珪石+グラファイト	原料: 珪藻土+黒鉛
工程	↓←アーク還元炉		
	金属シリコン		
	↓←塩素化反応炉	↓←電気加熱炉	↓←マイクロ波
	シラン(ガス)	(冶金炉)	加熱還元炉
	↓←CVD(水素ガス)		
生成シリコン	高純度シリコン	SOG-Si	SOG-Si
シリコン純度	(半導体グレード)	(↓精製)	(↓精製(一方向凝固等))
製造必要電力量[kWh/kg(SOG-Si)]	11N	>6N	>6N
CO <sub>2</sub> 発生量(ton/5000ton SOG-Si)	180	30	3 (工業生産時の目標値)
	500,000	50,000	9,000 (工業生産時の目標値)

製造電力量、CO<sub>2</sub>発生量の根拠は、Jan Ove Odde et al. "Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon", Silicon for the Chemical and Solar Industry IV(2008)より引用。

## 【公開版】

通常、シリコンをシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) から還元法 (還元剤: カーボン (炭素)) によって製造する場合、総括反応式 1 で示される。



この時の反応温度は酸化物の標準自由エネルギー計算より約  $1580^\circ\text{C}$  以上であれば反応が進むことが分かる。しかし実際にはアーク還元法のように  $2000^\circ\text{C}$  以上の高温でないとシリコンが生成しない。このように外部ヒーターによって原料を加熱することやアーク放電による高温加熱でなく、マイクロ波を用いると、直接原料 (還元剤としてのカーボンのみマイクロ波を吸収して発熱) を急速に高温域 (反応温度である  $1580^\circ\text{C}$  以上) まで加熱できる。その高温域に達した原料温度を断熱材などで保温維持することで反応が完結できる。協力者である東工大 永田教授の実験で  $1800^\circ\text{C}$  以下の温度で、しかも短時間 (1 時間程度) の昇温と 1 時間程度の温度保持でシリコンが生成することが確認できている。ただ、極めて微量が反応物中に生成したことが確認できた程度であり、まだ工業的にシリコンを製造できるレベルではない。東工大での実験結果をベースにして提案者 (清水電設工業株) が行った予備実験において原料となるシリカ粉末を造粒しそれとカーボン粉末を混合することでシリコンが  $1700^\circ\text{C}$  付近、1 hr 加熱で生成することが確認できた。図 1 に東工大方式の実験 (左図)、上記予備実験 (右図) で得られた生成物のラマン分光分析結果を示した。提案者の現在までの実験結果で得られたシリコンの実験プロセスフローをまとめると図 2 に示したとおりである。更に、アルジェリアに大量に存在する安価な珪藻土をアルカリ洗浄することにより、太陽光発電用原料のシリカにとって致命的なリン (P)、ホウ素 (B) を ppm 以下に低減精製できることが、協力者である鯉沼教授 (筑波大学) のグループの技術開発により目途が立ったことから、次工程である安価な高純度シリコンの還元工程の開発 (本事業) に本格的に着手することとしたものである。

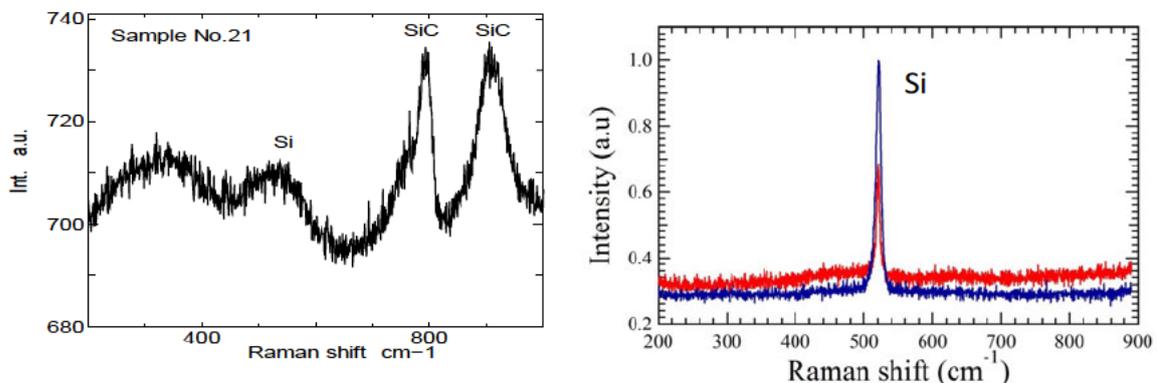
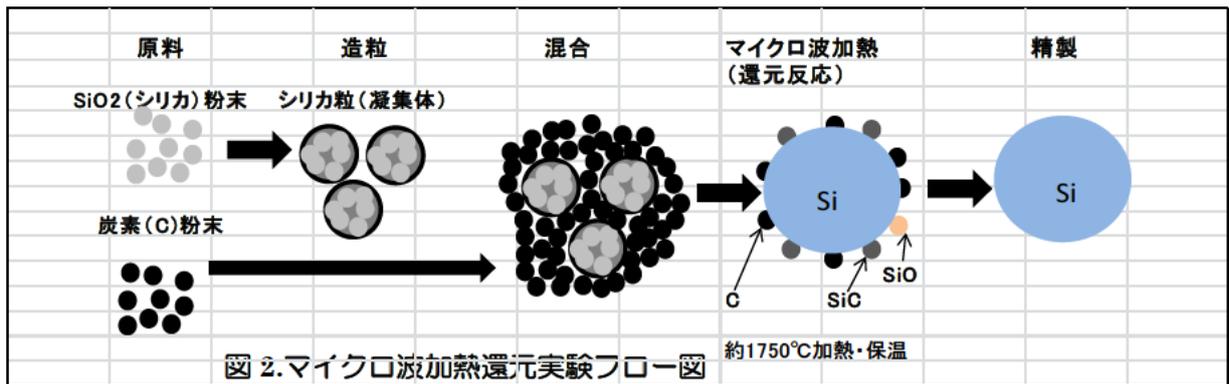


図1 反応生成物のラマン分光分析



(2) 研究目標

太陽光発電シリコン (SOG-Si) のマイクロ波加熱還元法による製造技術の確立に向けて、以下の目標値を設定し研究を実施した。

<目標>

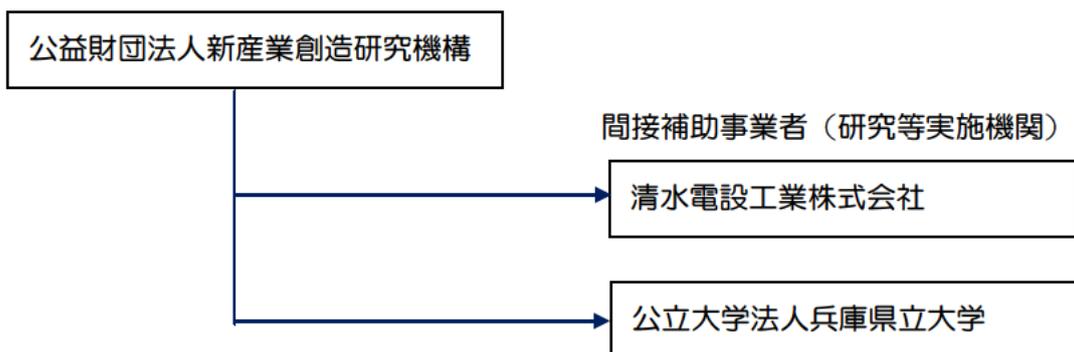
SiO<sub>2</sub>のSiへの変換率(収率): 80%以上

プロセス条件: 到達温度 1700°C、室温から 1700°Cの昇温 1 時間以内、  
1700°C保持 1 時間

また、本プロジェクトで作製される多結晶シリコンを太陽電池として評価するため、多結晶シリコン太陽電池の作製プロセスの構築を目標とした。

1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

補助事業者 (事業管理機関)



総括研究代表者 (PL)  
清水電設工業株式会社  
相談役 清水 政義

副総括研究代表者 (SL)  
清水電設工業株式会社  
シニアアドバイザー 藤井 清利

## 研究実施機関

機関名	氏名	役割	所属・役職
清水電設工業株式会社	清水 政義	プロジェクトリーダー	相談役
	藤井 清利	サブリーダー	新素材開発製造部 シニアアドバイザー
	清水 義文	研究員	新素材開発製造部 課長
	渡辺 裕也	研究員	新素材開発製造部
	天野 友子	研究員	生産技術部生産技術 課 主任
	徳岡 永剛	研究員	生産技術部薄膜装置 課 主任
公立大学法人 兵庫県立 大学	伊藤 省吾	研究員	材料・放射光工学 准教授

## 事業管理機関

機関名	氏名	役割	所属・役職
公益財団法人 新産業創 造研究機構	森本 啓之	業務管理者	研究所 ものづくり 技術部 部長
	飯塚 昌弘	業務管理者	研究所 所長
	川口 雅弘	業務管理者	(前)研究所 所長

## 外部アドバイザー

機関名	氏名	役割	所属・役職
東京工業大学	永田 和宏	アドバイザー	名誉教授
株式会社コメット	鯉沼 秀臣	アドバイザー	取締役会長
東京理科大学	中井 泉	アドバイザー	教授

## 1-3 成果概要

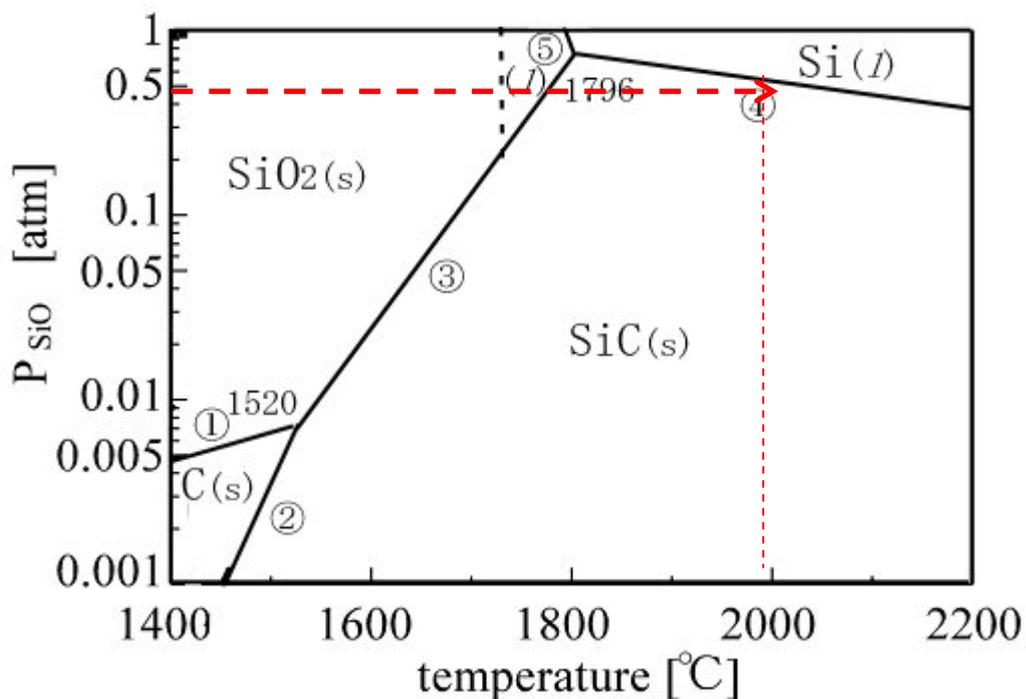
## (1) 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

## 1) 研究開発の取り組み、評価

図 3 のシリカ (SiO<sub>2</sub>) ,カーボン (C) の熱力学線図では、1800℃以上の反応温度でシリコン (Si) の生成が可能であることが示されている。しかし実際の反応では、前述の式 (1) で示した反応によって SiO と共に 2 倍モル量の CO ガスが発生することから、全圧を 1atm とした場合は SiO 分圧は 0.5atm 以下の可能性がある。その場合には 2000℃付近の反応温度が必要である。また参考までに産総

## 【公開版】

研が作成した平衡計算ソフト（CaTCalc）を用いて計算した結果を図 4 に示した。この場合も約 1950℃の温度からシリコンが生成することが分かる。これらの結果より反応温度としては、当初目標としていた 1700℃以上でなく 1900℃以上の加熱が必要であることが分かり、平成 28 年度はグラファイトヒーター加熱によって 1900℃以上の加熱温度を目標に実験を行った。反応系は、平成 27 年度に決定した原料配合比（SiO<sub>2</sub>/C=1/1mol 比）で調整した原料を用いた。



①SiO<sub>2</sub>+C=SiO+CO, ②SiO+2C=SiC+CO, ③2SiO<sub>2</sub>+SiC=3SiO+CO,  
 ④SiC+SiO=2Si+CO, ⑤SiO<sub>2</sub>+Si=2SiO, P<sub>SiO</sub>+P<sub>CO</sub>=1 atm  
 Data from Stoichiometry and Thermodynamics of  
 Metallurgical Process by Y. K. Rao, Table C2-2,  
 Cambridge Univ. Press, 1985.

図 3 シリコン生成 熱力学線図（SiO 分圧と反応温度）  
 （H28 年 永田先生より最新版入手）

図 3 コメント：SiO 全圧が 1atm の場合、1796℃からシリコンの生成が始まるが、同時に発生する CO ガスによって SiO ガス分圧を下げることになり、例えば SiO 分圧 0.5atm の場合、赤線で示したように 2000℃近い温度でシリコンが生成することを示した。

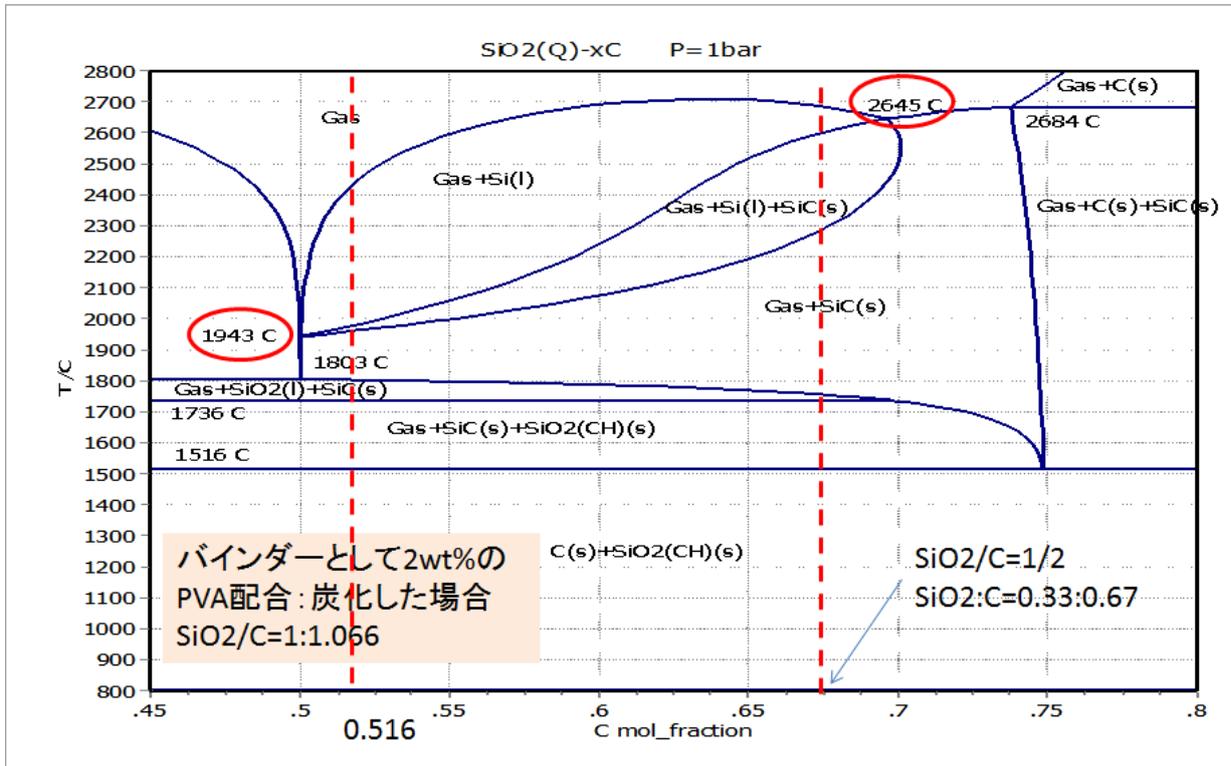


図 4 SiO<sub>2</sub>/C 系の反応 平衡計算結果

図 4 コメント：配合比率 SiO<sub>2</sub>/C=1/1mol 比の場合、約 1950℃以上からシリコンが生成することを示している。

平成 26 年度は、東京工大より移設したマイクロ波集中型加熱装置、また新規製作したマイクロ波加熱装置を用いてシリコン生成条件を検討し、金属シリコンの生成を目視確認した。収率は 9.4～9.8%であった。平成 27 年度は、更にシリコン収率を向上させるために原料であるシリカ(SiO<sub>2</sub>)とカーボン(C)の最適配合比の検討と反応温度について重点的に研究を行い、最適配合比として SiO<sub>2</sub>/C=1/1mol 比を決定し、炉組に関してはほぼ完了した。平成 28 年度は、前年度製作したマイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱炉を用いてシリコン収率向上のため反応温度を向上させるための検討を行うと同時に、連続的に原料を投入できる連続原料投入装置の製作・取付を行い評価検討した。

## 2) 項目別の成果概要

### 【1】マイクロ波加熱によるシリコン生成の基本プロセス技術の確立

#### 【1-1】原料の影響把握と必要十分条件の確立

平成 26 年度購入した原料粒度調整器（内訳：混合器、半乾式造粒器）によって

## 【公開版】

φ8mm ペレットを作製し、シリカ/カーボン原料配合比率を 1/2~1/0.8mol 比で調整して反応に用いた結果、配合 mol 比シリカ/カーボン=1/1mol 比が最適であることが分かった。

### [1-2] るつぼ材質、断熱・保温材の開発および加熱炉内のそれらの組立（炉組）技術の開発

るつぼ材質について検討した結果、マイクロ波加熱で有効に使用できる素材を見つけないことができなかった。結論として、シリコン生成反応には、グラファイト製のるつぼが適していると考えられた。検討の結果、アルミなるつぼはマイクロ波による予熱、溶融用として用い、反応部は抵抗加熱によるグラファイトヒーター加熱としてグラファイトるつぼを使用とすることを決定した。断熱材などの炉組技術に関しては、アルミなるつぼの場合は、アルミナボードとアルミナ繊維製ブランケットの組合せによる断熱・保温方法を確立した。

### [1-3] マイクロ波照射条件の確立

現行のアルミなるつぼの場合は、1kW→2kW→5kW とマイクロ波エネルギーをステップで上げ昇温することと、反応時間はスタートから停止まで 1 時間で完了する条件を確立した。予熱にマイクロ波を使用する場合もステップで上げて昇温することは同じで、最高マイクロ波エネルギーを 2kW 程度にすることで達成することも確認済みである。マイクロ波照射によって加熱する場合断熱材などがエネルギーを吸収して原料に到達するエネルギーが減少することから各種の断熱材の組合せを検討した結果、アルミナブランケットのみでマイクロ波の吸収、保温が最適化する条件を見出した。

## 【2】シリコン生成用マイクロ波加熱装置の設計試作

### [2-1] シリコン生成用マイクロ波加熱装置の設計・試作

マイクロ波加熱におけるるつぼ材質の問題から平成 27 年度はマイクロ波加熱装置に抵抗加熱によるグラファイトヒーター加熱機構を組み込んだ装置へと改造した（マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置）。平成 28 年度は、目標昇温温度を 2000℃付近として実際のシリコン生成原料を用いてシリコン生成実験を行ったが、グラファイトヒーター加熱では最高加熱温度 1800℃程度にとどまった。

### [2-2] スケールアップしたマイクロ波加熱装置によるシリコンの試作と評価

マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置でシリコン生成の最適

## 【公開版】

条件を見出すべく実験を行ったが、1900℃以上に到達できず、また均一加熱とならなかったため局所的なシリコン粒の生成にとどまった。更に継続してグラファイトヒーターの最高温度を上げるべく電氣的な改良を現在も行っている。

### 【3】量産用マイクロ波加熱装置の設計

#### [3-1] マイクロ波加熱炉の検討・装置設計、シミュレーション評価

マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置の加熱実験と並行して当装置に連続原料投入装置を取り付けるべく設計・製作及び取付を行い、原料ペレットを連続してマイクロ波予熱用ルツボ（この場合、連続装置であるので下部へ流下するためにアルミナチューブを用いた）に投入でき、問題なく稼働することを確認した。ただしグラファイトヒーターによる加熱温度が1900℃以上とならず、連続して生成したシリコンが下部に熔融流下するまでには至らなかった。

#### (2) 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

- 1) 大型の電气管状炉と SunsVoc 等の分析装置を用いて多結晶シリコン太陽電池の評価を行うことにより、大きなサイズの高結晶シリコンウエハーの問題点の把握、分析、プロセスの改善が出来るようになった。
- 2) 光閉じ込みのためのテクスチャリング、2層反射防止膜を用いた光の反射防止により短絡電流密度値向上を達成（ $23.34 \text{ mA cm}^{-2} \rightarrow 34.96 \text{ mA cm}^{-2}$ ）した。
- 3) 酸化シリコンパッシベーションと水素パッシベーションにより開放電圧値向上を達成（ $0.550 \text{ V} \rightarrow 0.582 \text{ V}$ ）した。
- 4) パッシベーションと電極焼成方法と裏面エッチングとレーザーエッジアイソレーションの確立によって曲線因子の向上を達成（ $0.570 \rightarrow 0.729$ ）した。
- 5) 多結晶シリコン太陽電池の変換効率として14.84%を達成した。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人新産業創造研究機構 研究所 ものづくり技術部 森本啓之

電話：078-306-6801 FAX：078-306-6812

E-mail：morimoto@niro.or.jp

清水電設工業株式会社 新素材開発製造部 清水義文

電話：06-6488-1501(代表) FAX：06-6488-2476

E-mail：yshimizu@seavac.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

#### (1) 導入した機器設備

##### 1) 平成 26 年度導入

##### ①マイクロ波加熱装置（マイクロ波出力 6kW×3 台 計 18kW）及びマイクロ波制御装置

内訳：マイクロ波発振器一式（6kW マグネトロン、電源、水冷アイソレーターとオートチューナーのセット）、マイクロ波加熱装置本体及びマイクロ波制御装置。

東工大方式のマイクロ波集中型加熱装置を基にして安全装置（水冷アイソレーター、オートチューナー）を取り付け、マイクロ波出力制御できる制御盤を製作し、マイクロ波出力を 0~6kW と可変制御できるマイクロ波加熱装置を製作導入した。

##### ②原料粒度調整器

内訳：攪拌型混合器及び半乾式造粒器（図 5）

粉体原料の均一な混合と安定したペレットの造粒によって安定形状の原料ペレットを作製でき精度の高い反応条件だしができるようになった。

これらの粒度調整機によって作成された原料ペレットを図 6 に示す。



図 5 原料粒度調整器（左：半乾式造粒器、右：混合器）



図6 造粒器によって作成された原料ペレット（ $\phi$ 5mm）

## 2) 平成 27 年度導入

- ①6kW マイクロ波加熱装置にグラファイトヒーター加熱装置を付加した改造加熱装置（マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置）

内訳：加熱装置本体、グラファイトヒーター加熱装置、ヒーター制御系と電源（トランスを含む）、その他部品。

平成 26 年度導入したマイクロ波加熱装置（6kW $\times$ 3 台 計 18kW）では加熱温度は 1,900 $^{\circ}$ C以下であった。またマイクロ波加熱による当反応に適した反応容器（るつぼ）が無いなど問題が出てきた。これらの問題点を改善する方法として、抵抗加熱グラファイトヒーターを付加することとした。グラファイトヒーターであれば 2000 $^{\circ}$ C付近まで加熱でき、更にグラファイト製るつぼが使える。一方、グラファイトヒーターによる抵抗加熱は急速加熱ができない問題があるので、原料をグラファイト反応るつぼに入れる前段階でマイクロ波による急速加熱で原料ペレットを 1000 $^{\circ}$ C以上 1600 $^{\circ}$ C付近まで加熱することとする。その後、グラファイトヒーター加熱部へ送り 2000 $^{\circ}$ C程度に加熱してシリコン生成反応を促進し、反応生成したシリコンを下部に滴下させて溶融用のセラミックスるつぼに受ける。るつぼ内でシリコンを溶融保持するため 1500 $^{\circ}$ C程度に加熱できるグラファイトヒーターも付加する。

加熱部の構成として

上部（原料急速加熱ゾーン）：マイクロ波加熱（1000 $\sim$ 1600 $^{\circ}$ C）

中部（反応ゾーン）：グラファイトヒーターによる抵抗加熱（2000 $^{\circ}$ C付近）

下部（シリコン溶融ゾーン）：グラファイトヒーターによる抵抗加熱（1500 $^{\circ}$ C付近）

の 3 ゾーンで構成された加熱装置を設計し製作した。基本的な加熱性能等は確

認できている。製作した加熱装置の全体写真を図 7 に示す。



図 7 H27 年度改造製作したシリコン生成加熱装置（全景）

#### ②電気炉

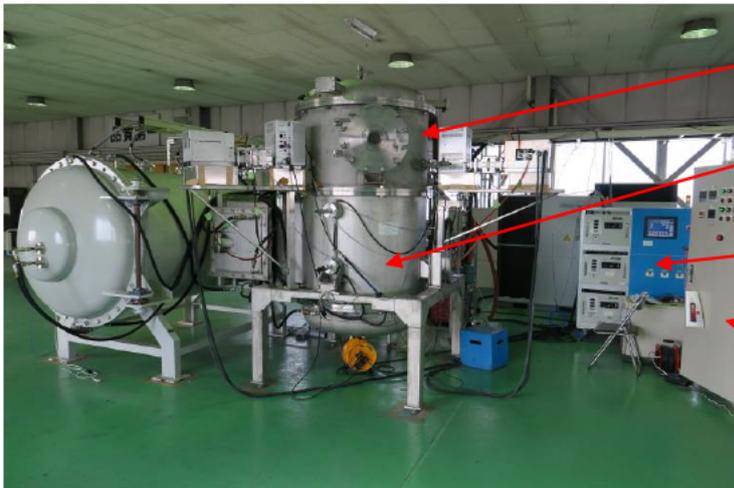
原料粒度調整器（混合器と半乾式造粒器）で作製した原料ペレットを乾燥するために本電気炉を用いた。以前は、ホットプレート等で乾燥していたが水分、油分の残留があり加熱中に煙等が発生していた。電気炉を使用することで乾燥温度を適切に設定できることで水分、油分の残留が無くなり安定した原料評価に繋がった。

#### ③2 色放射温度計

本温度計の測定範囲は、900～2500℃である。平成 26 年度までの実験において使用していた放射温度計の温度測定範囲は 400～2000℃であり、シリコンの生成温度は 2000℃を超える範囲にあることから、2500℃まで測定できる本温度計は高温域の温度測定に役立った。

#### 3) 平成 28 年度導入

図 7 に示したハイブリッド加熱装置の加熱チャンバー上部フタの部分がマイクロ波加熱部であるが、空間が狭いためにマイクロ波の反射が大きくなり照射エネルギーとして 1kW×1 台までが安定する上限であった。マイクロ波照射チャンバー容積を大きくするために平成 26 年度に製作したマイクロ波加熱チャンバーを改造しグラファイトヒーター加熱チャンバー上に乗せた。このことによりマイクロ波照射エネルギーを最大 6kW×3 台で安定して出せるようになった。



- マイクロ波照射チャンバー
- グラファイトヒーター加熱チャンバー
- マイクロ波制御盤
- グラファイトヒーター加熱制御盤

図 8 マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置（全体）

シリコンの収量を増加させるため、バッチシステムの反応を連続的に行う方策として連続原料投入装置を設計・製作しマイクロ波加熱チャンバー部に取付けた。これで連続的に原料を投入できる機構となり、原料の連続投入実験と評価を行って有効に投入できることを確認した。平成 28 年度最終の装置外観写真を図 8 に示した。連続原料投入装置を取付けた状態の写真を図 9 に示した。また、原料の連続投入装置の付加に伴い、マイクロ波加熱をバッチシステム操作から連続操作できるようにマイクロ波制御システムの改造を行い、問題なく制御できることも確認した。マイクロ波制御部操作盤の写真を図 10 に示した。

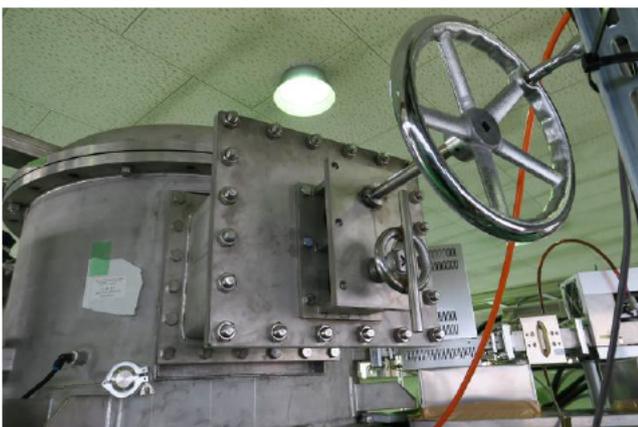


図 9 連続原料投入装置（左図：外観、右図：内部）

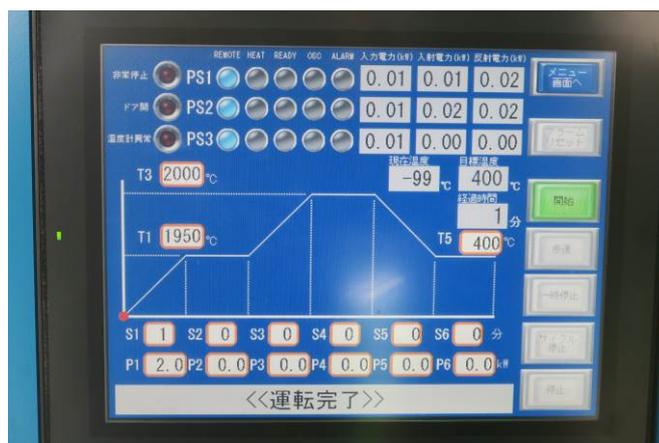


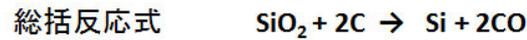
図 10 マイクロ波制御盤：操作盤 連続操業を想定しサイクル稼働用に改造

## (2) マイクロ波加熱によるシリコン生成の基本プロセス技術の確立

### 1) 原料の影響把握と必要十分条件の確立

#### ①原料の配合比率について

平成 26～27 年度は、シリコンの反応総括式 (1) に示される配合モル比  $\text{SiO}_2/\text{C}=1/2\text{mol}$  比から  $1/0.8\text{mol}$  比までの配合比で混合して  $\phi 8\text{mm}$  径のペレットを作製し、シリコン反応実験を行いラマン分光分析や目視観察によって図 11 に示した結果が得られた。このことから  $\text{SiO}_2/\text{C}=1/1$  mol 比で混合した原料をマイクロ波加熱した場合、高収率でシリコンが得られることが分かった。



原料配合比率: シリカ/アモルファスカーボン=1/1 mol ratio

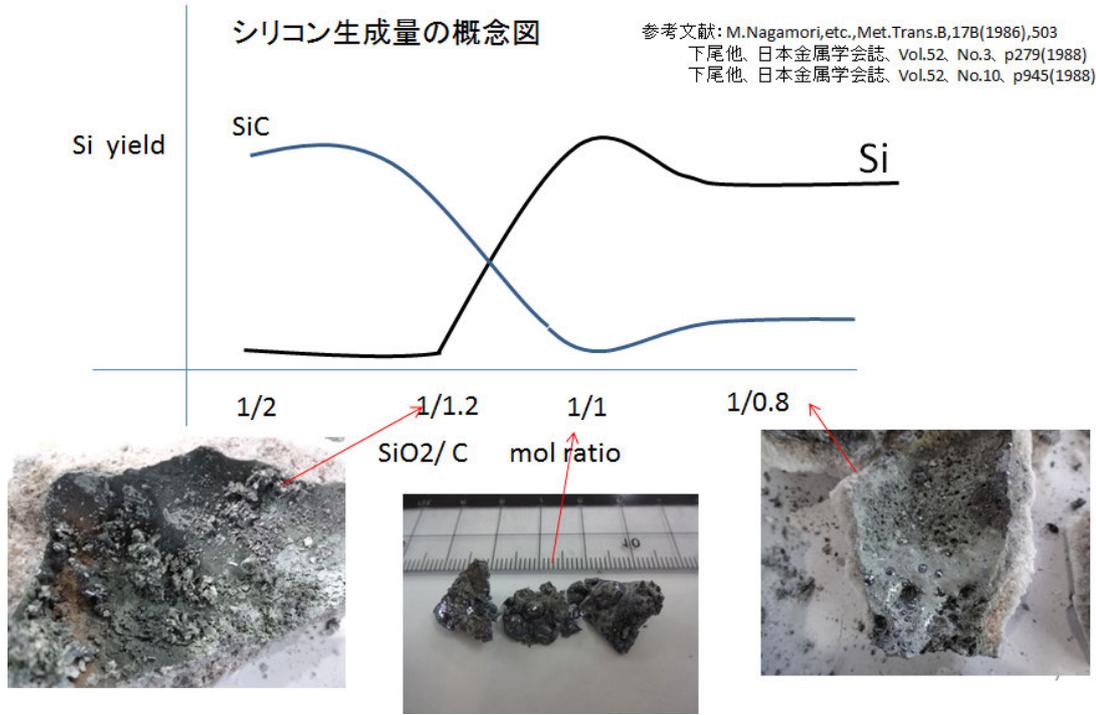


図 11 原料（シリカ/カーボン）配合比率とシリコン収率の関係概念図

## ②反応温度について

原料の配合比率の検討によって得られた最適な配合比率  $\text{SiO}_2/\text{C}=1/1\text{mol}$  比で作製した  $\phi 8\text{mm}$  径ペレットを用いて各種反応温度にて実験を行い、生成したシリコンの状態をラマン分光分析等で分析評価した結果と共に図 12 に示す。

反応温度（反応るつぼ内温度）は、るつぼ表面温度を放射温度計で測定し伝熱計算によつてるつぼ内の反応温度を求めたものである。その結果、 $1800^\circ\text{C}$  以下の場合、小さい粒状のシリコンがるつぼ内壁や熔融原料の塊表面にのみ生成すること、 $1800\sim 1850^\circ\text{C}$  の時は、シリコン粒とシリコン熔融物の 2 形態でシリコンが生成すること、また  $1850^\circ\text{C}$  以上の場合、ほぼ全量がシリコンの熔融物としてるつぼ底部に熔融固化物として生成することが分かった。その結果より反応温度は、 $1850^\circ\text{C}$  以上が必要であると考えられる。

以上の結果と文献調査結果から、シリコン生成反応は図 13 に示したように反応温度によって二通りの反応によって成っていると考えられた。つまり低温（ $1800^\circ\text{C}$  以下）と高温（ $1800^\circ\text{C}$  以上）の反応に分類でき  $1800^\circ\text{C}$  以下の場合

## 【公開版】

は、ガス反応（気相反応）を中心とした反応のためシリコン粒が生成し、1800°C以上の時は、固相反応が中心となるためにシリコンの溶融固化物がるつぼ底部に溜まる事が理解できた。しかし図 12 に示した溶融固化物を観察するとるつぼ壁（アルミナ：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の溶融、消耗が観察できることから、高温でのアルミナるつぼは本反応には適していないことも分かった。

図 14 にシリコン金属粒、るつぼ底部に溜まった溶融固化物の定量分析結果を示す。特に溶融固化物中のアルミナ含有量が大きいことが分かる。

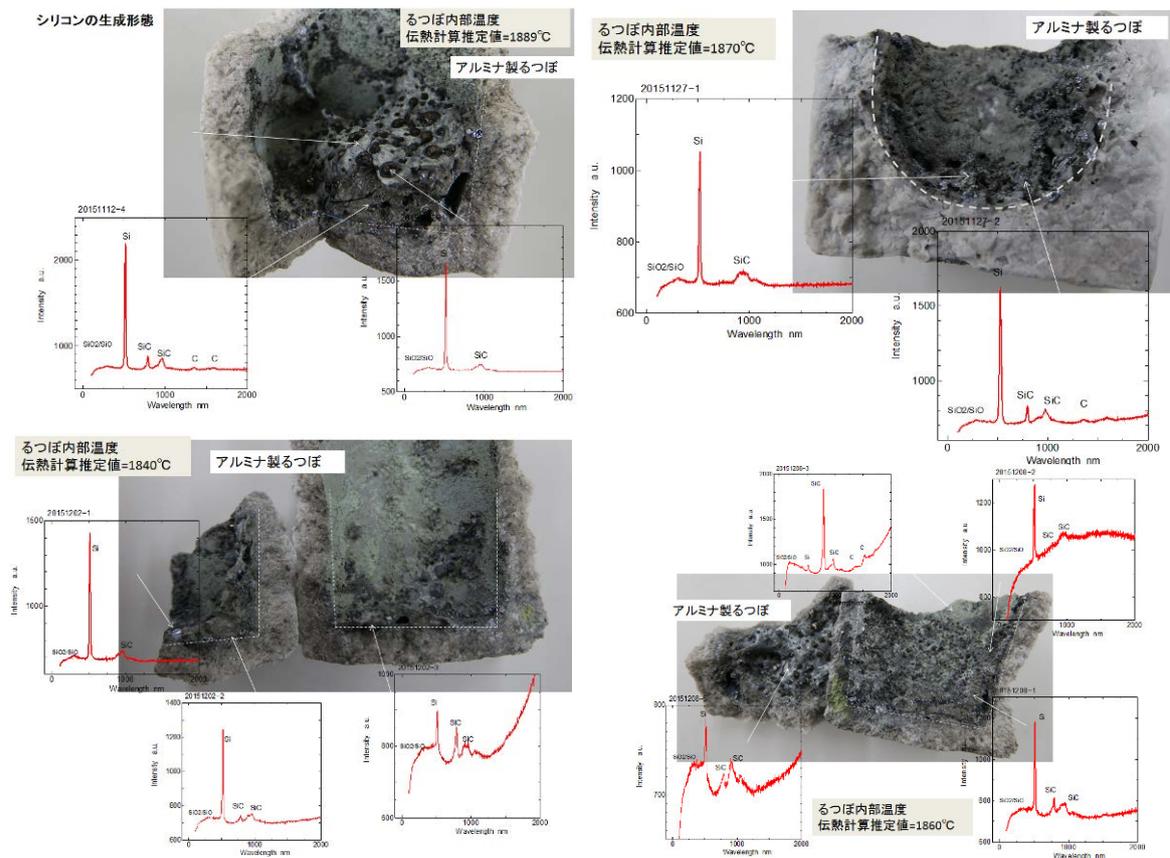


図 12 温度の違いによるシリコンの生成状態

弊社の考える総括基本反応  $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si} + n\text{CO}$

Si生成反応



図 13 シリコン生成反応で想定される反応式



シリコン定量結果

Si : 94.12wt%



Si : 19.04wt%



Si : 9.56 wt%

るつぼ壁固着の溶融物中に  
るつぼ材質のアルミナが多量含有

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 27.94wt%

図 14 生成シリコンの分析結果

図 3、図 4 に示した状態図、平衡計算結果よりシリコンを生成させるためには 1900℃以上の加熱が必要であるが、グラファイトヒーター加熱では昇温到達温度は 1800℃以下であったことから更に設備改善が必要である。現在ヒーターに流す電流を増加させる電氣的な改造を継続検討している。

2) るつぼ材質、断熱・保温材の開発および加熱炉内のそれらの組立（炉組）技術の開発

マイクロ波加熱の場合、るつぼ内部のカーボンがマイクロ波エネルギーを吸収して高温になりその温度でシリカと反応して、シリコンを生成するが、そのカーボンの発熱エネルギーをるつぼ内に閉じ込めるため断熱が重要になる。平成 26 年度より検討の結果、図 15 に示したようにマイクロ波加熱（予熱の場合も同様）する場合、アルミナルツボを 2 重にすること、更に 2 重るつぼの隙間にカーボンマイクロコイル（CMC）を充填することで均一加熱ができることが分かった。効果としてそれぞれのるつぼ壁内の温度分布（温度差）を小さくでき、熱膨張の差でるつぼが割れることが減少した。

組込図(MW溶融部)

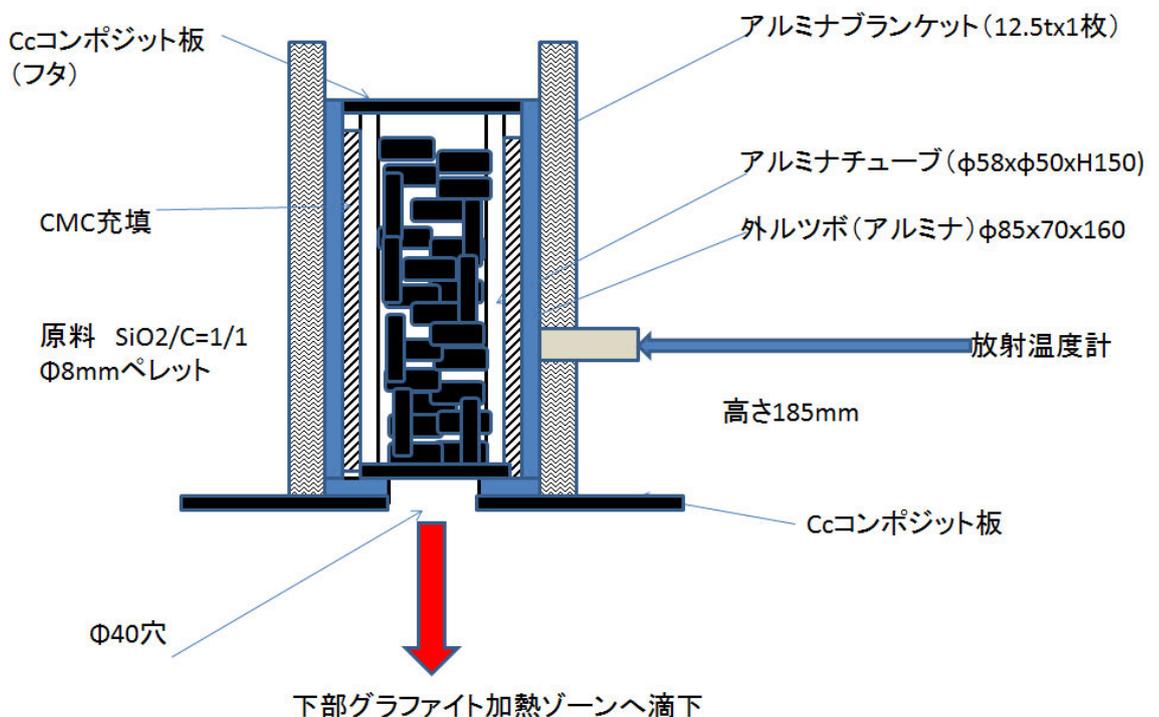


図 15 シリコン生成反応における炉組方法

次に断熱・保温材としてアルミナ繊維製ブランケットをるつぼ周りに均一に巻くことで保温性が維持でき、アルミナボードに多発したマイクロ波による熱暴走起因の溶融も起こさないことも分かった。マイクロ波加熱においてマイクロ波を効率よく原料に与えることが必要であるが、断熱材等を厚く巻く等の保温・断熱を重視してしまうとマイクロ波エネルギーが断熱材に吸収され熱暴走が発生、また原料の加熱が十分にできないことになる。そこで原料に効率的にエネルギーを吸収させるため、るつぼ厚み、断熱材の組合せの比較実験を行い、その結果を図 16 に示した。この結果により、アルミナるつぼは厚みが薄いこと、アルミナ繊維製ブランケット（厚み 12.5mm）を 1 重巻構造にすることでマイクロ波の断熱材への吸収を比較的小さくし、原料への吸収を大きくできることが分かった。以上の結果からマイクロ波加熱（予熱の場合も同じ）の炉組を図 15 にすることとした。

	組合せ	MM吸収率(%)		組合せ	MM吸収率(%)	
1	ブランク(水)	1	13.5	ブランク(水)	1	13.5
2	磁性管	1+2	24	磁性管	1+2	24
3	外ルツボ(ニッカト)	1+2+3	40.5	外ルツボ(日本ルツボ)	1+2+3	31.5
4	ブランケット(12.5t)x1	1+2+3+4	37.5	ブランケット(12.5t)x1	1+2+3+4	27.5
5	ブランケット(12.5t)x2	1+2+3+4+5	36	ブランケット(12.5t)x2	1+2+3+4+5	23.5
6	1+2+3+ボード(25mm)		27.6			

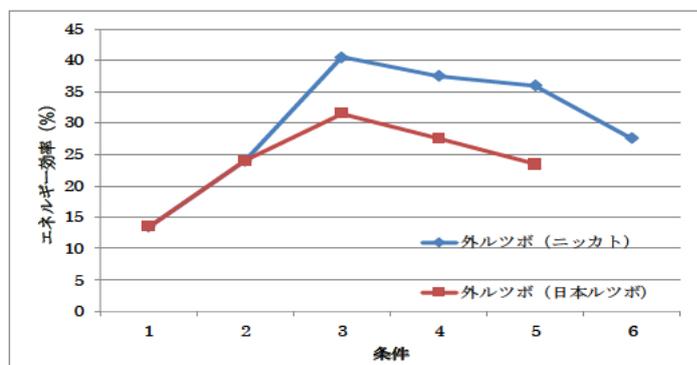


図 16 マイクロ波エネルギーの吸収に与える部材の影響

図 16：説明

- ・外るつぼが、厚いとマイクロ波が吸収されて原料に届くエネルギーが低下。
- ・ブランケットもマイクロ波エネルギーを吸収することから厚くするにつれて原料に届かなくなる。
- ・高温になった場合、輻射熱が優勢となることから、外るつぼの外部に断熱材が必要になる。  
外るつぼに接してブランケットを巻くと上記の結果のようにエネルギー効率が落ちてしまう。
- ・ブランケット 2 枚（25 mm）に相当する厚みのアルミナボードを使用すると更に吸収効率低下。

### 3) マイクロ波照射条件の確立

東京工大移設のマイクロ波集中型加熱装置ではマイクロ波照射エネルギーの調節ができないため一気にフルパワーの照射となり、急速な昇温によりるつぼの割れ、マグネトロン内の破損などの不具合が多発した。平成 26 年度製作したマイクロ波加熱装置は、マイクロ波の照射エネルギーが調節できることから初め弱いエネルギー（1kW）から最高出力の 6kW まで徐々に上げることによるるつぼの割れやマイクロ波発振器の故障が減少した。また最高 5kW の照射で図 11、図 12 に示したようにシリコンの生成を得た。以上の結果からマイクロ波照射エネルギーは、ステップでエネルギーを上げる事（1kW→2kW→5kW）と最高照射エネルギー5kW で目標とする反応時間 1 時間以内でシリコンが生成することが分かった。平成 28 年度の実験においても予備加熱手段としてマイクロ波を用いる場合も同様の条件で最高照射エネルギー 2 kW までとすることと加熱時間の変更で対応できることも分かった。

### (3) シリコン生成用マイクロ波加熱装置のスケールアップ設計・試作

#### 1) シリコン生成用マイクロ波加熱装置の設計・試作

平成 27 年度の実験の結果、マイクロ波照射のみでは 1900℃まで到達せず、またアルミなるるつぼが溶融するなどの課題が出て、その解決のためマイクロ波加熱装置にグラファイトヒーター加熱機構を組み込んだ装置の設計・製作を行った。マイクロ波による急速加熱とグラファイトヒーターによる目標温度 2000℃への加熱によって安定したシリコン生成反応が進むと考え、平成 28 年度は、マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置にて実験を行ったが、グラファイトヒーターによる加熱では反応に必要なと考える 1900℃以上に達することができなかった。現在も継続して対策を検討している。対策案としては、グラファイトヒーター本体に流れる電流を大きくするために電気供給部の変更等を行っている。平成 28 年度までに製作したシリコン生成加熱装置を図 8 に示す。

#### 2) スケールアップしたマイクロ波加熱装置によるシリコンの試作と評価

平成 26 年度製作したマイクロ波加熱装置でシリコン生成の最適条件を見出したが、るつぼ材質やマイクロ波加熱の上限温度等の課題が明らかになり、平成 27 年度でグラファイトヒーター加熱機構を本装置に組み込む改造を行った。グラファイトヒーターによる加熱性能評価まで行い、本改造装置が完成した。しかし、グラファイトヒーター加熱温度が反応に必要な温度 1900℃に到達しなかったため、シリコンインゴットは得られず、局部的なシリコン生成にとどまった。

本改造装置の完成により、原料（シリカ/カーボン）ペレットを連続投入するた

## 【公開版】

めの機構を組み込むことが可能になり、連続原料投入機構の設計・製作を行って完成させた。これによってスケールアップしたシリコン生成実験を行えるようになり、原料の連続投入実験で機構として確実に稼働することを確認した。今後、どこまでの連続使用に耐えるか等の耐久評価を行う。連続原料投入装置は、図 9 に示した。

### (4) 量産用スケールアップ炉の設計

#### 1) 100kg/日レベルのマイクロ波集中型加熱炉の設計・シミュレーション評価

平成 28 年度は、マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置の連続シリコン生成装置への改造として、前年度までに行った改造装置に連続原料投入装置を付加した。これにより連続的に原料を供給できるようになった。一回の原料投入量は 200 g と少ないが徐々に増やすことを検討する。更に装置部材や内部の反応管などの直接高温に曝される部材等も耐久評価の必要があり、継続して検討を行っていくこととする。

### (5) マイクロ波によるシリコン生成実験から見えてきた課題

図 11、図 12 に示したシリコン溶融物の状態及び分析結果より、アルミナるつぼを反応容器として用いるとるつぼ構成元素の高含有や壁面への固着、割れ等が生じ、当るつぼはシリコン生成の高温時の反応に耐え得ないことが分かった。アルミナ素材以外のるつぼとして表 2 に示したるつぼを検討した。その結果、マイクロ波を透過し高温での耐性、溶融、成分元素の溶出（シリコンへの移行）の無いるつぼを見つけることができなかった。窒化ホウ素（BN）るつぼを用いたシリコン生成反応で得られたシリコン中の B（ホウ素）含有量分析結果（コベルコ科研分析結果）を表 3 に示す。表 4 には、アルミナるつぼを使用した場合のシリコン中の金属元素含有量分析結果を示す。

以上の課題対応策として、反応容器にグラファイト製容器を用いる事、そしてグラファイト製反応容器は、マイクロ波を透過させないので外部加熱方式であるグラファイトヒーターによる抵抗加熱とし、27 年度でマイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置を完成させた。

表 2 るつぼ材質の検討結果

るつぼ素材	化学式	評価結果
アルミナ（現行使用）	$\text{Al}_2\text{O}_3$	割れ、Al 成分の溶出、シリコンの固着
サファイア（アルミナ単結晶）	$\text{Al}_2\text{O}_3$	急速昇温、冷却による割れ大
窒化ケイ素	$\text{Si}_3\text{N}_4$	1900℃より昇華による消耗 シリコンの固着弱い
窒化ホウ素	BN	割れなどの物理的問題なし B（ホウ素）がシリコン中に移行大

表3 BN りつぼを用いた場合のシリコン中のB（ホウ素）含有量

試料	B [μg/g]
2015-10-6	3,400

注) 有効数字は二桁とする。

表4 アルミナるつぼを用いた場合のシリコン中の不純物としての金属元素分析結果  
(コベルコ科研による分析結果)

元素	分析結果 [μg/g]	元素	分析結果 [μg/g]	元素	分析結果 [μg/g]
Li	< 0.01	Zr	400	Dy	0.09
Be	< 0.01	Nb	6	Ho	0.02
Na	0.05	Mo	1	Er	0.06
Mg	0.8	Ru	< 0.01	Tm	< 0.01
Al	1,000	Rh	< 0.01	Yb	0.02
K	0.02	Pd	0.03	Lu	< 0.01
Ca	0.1	Ag*	< 0.2	Hf	8
Sc	0.5	Cd	0.05	Ta	0.6
Ti	900	In	< 0.01	W	2
V	8	Sn	< 0.01	Re	< 0.01
Cr	100	Sb	< 0.01	Ir	0.04
Mn	60	Te*	< 0.02	Pt	0.07
Fe	3,000	Cs	< 0.01	Au	< 0.01
Co	2	Ba	0.01	Tl	< 0.01
Ni	10	La	0.1	Pb	< 0.01
Cu	2	Ce	0.6	Bi	< 0.01
Zn	0.01	Pr	0.07	Th	0.4
Ga	0.1	Nd	0.4	U	3
Ge*	< 1	Sm	0.02		
Rb	< 0.01	Eu	< 0.01		
Sr	< 0.01	Gd	0.06		
Y	0.1	Tb	0.01		

注1) 有効数字は一桁とする。

注2) \*印を付記した元素は、高濃度で共存する元素の影響を考慮して、定量下限値を高く設定した。

## 2-2 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

### (1) 導入した機器設備

#### 1) 疑似太陽光 I-V 測定シミュレーション装置 (SunsVoc)

SunsVoc は、太陽電池のフラッシュ光に対する電圧の過渡応答を得る事により、得られた太陽電池内部の抵抗を計算し、さらにその抵抗を除去した理想的な光電変換特性を算出することが出来る装置である。本装置により、作製したシリコン太陽電池の潜在的なポテンシャルを判断することが出来る。

清水電設工業株式会社で太陽電池グレードのシリコンインゴットを作製し、それをウエハー化した後、兵庫県立大学ではそのシリコンウエハーを使用してシリコン太陽電池の作製を行う。シリコン太陽電池を作製する際、(1) ソーダメージエッチング、(2) 表面テクスチャー化、(3) 洗浄、(4) 不純物拡散による表面の p-n 接合の形成、(5) エッジアイソレーション、(6) 電極形成、(7) 反射防止膜形成のように幾つかのプロセスによって作業が必要である。太陽電池の変換効率向上のためにはそれぞれの最適化が必要であるが、特に SunsVoc では疑似的に太陽電池の内部抵抗をシミュレーションによって除去することで、達成可能な最高変換効率を計算することが出来るため、電極形成の最適化、およびそれまでの工程の最適化の評価のために非常に重要な計測器である。

#### 2) 電気管状炉

電気管状炉は、スケールアップしたマイクロ波加熱装置によるシリコンの試作と評価のために必要な大きさを備えた加熱装置である。本研究では電気管状炉の導入とその運用を行い、多結晶シリコン太陽電池の作製を行った。

### (2) シリコン太陽電池の作製と評価

本研究の最終目標は清水電設工業株式会社で作製した多結晶シリコンを用いて太陽電池を作製し評価することであるが、そのためにまずは単結晶シリコンウエハーを使用して単結晶シリコン太陽電池を作製した。また、清水電設工業株式会社から多結晶シリコンウエハーを導入することを踏まえ、事前に多結晶シリコン太陽電池の作製を試みた。

図 17 にシリコン太陽電池の作製方法を示す。

## 多結晶シリコン太陽電池の作製プロセス

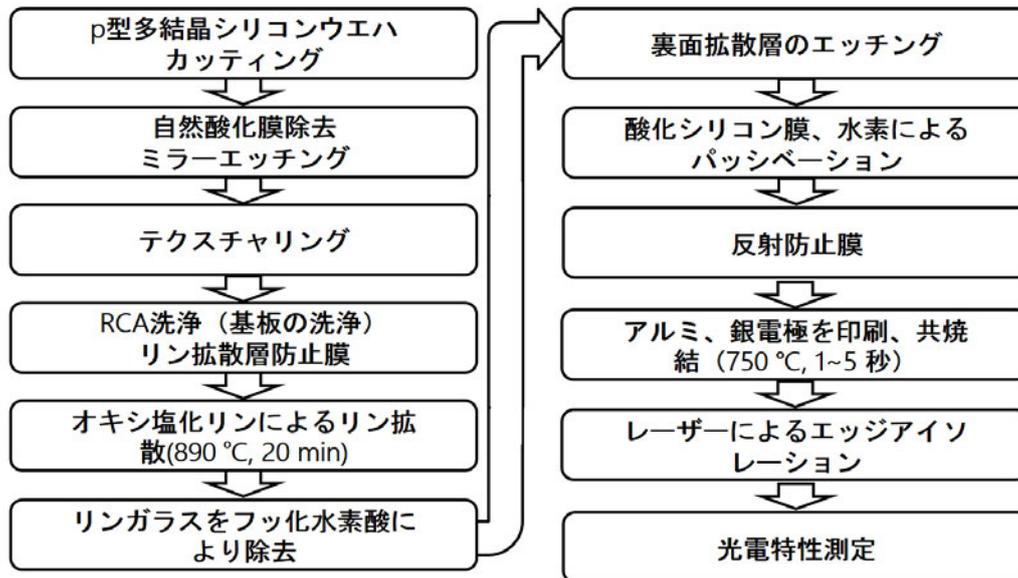


図 17 多結晶シリコン太陽電池の作製プロセス

以下、シリコン太陽電池の作製方法を詳細に記す。

### 1) シリコン基板の選定とレーザーによるウエハーのCutting

単結晶シリコンウエハーと多結晶シリコンウエハーは厚みがそれぞれ  $200\ \mu\text{m}$  と  $550\ \mu\text{m}$  のボロンがドーパされた p 型シリコンウエハーを使用した。複数の異なるシリコンウエハーから  $25\ \text{mm} \times 25\ \text{mm}$  の大きさにカットした。ウエハーのCuttingにはレーザー照射を用いた。太陽電池作製に使用するウエハーの品質を揃えるため、 $\mu\text{-PCD}$  を用いて単結晶と多結晶ウエハーから切り出した直後のキャリアライフタイムはそれぞれ約  $10\ \mu\text{s}$  と約  $2\ \mu\text{s}$  であるように選定した。

### 2) ミラーエッチングによるシリコン基板の平坦化

ミラーエッチングを行うことにより、シリコン基板の表面に存在する欠陥を除去し、基板の表面の平坦化を行った。ミラーエッチングとして、まず HF/HNO<sub>3</sub> をそれぞれ体積比が 1/10 となるようにした溶液にシリコン基板を 7 分間浸漬させることを行った。

### 3) シリコン基板の RCA 洗浄

## 【公開版】

25 mm 角にカットされたシリコン基板に対し、シリコン基板表面の自然酸化膜を除去するためにフッ酸処理(HF:10 %, 1 min, HF/H<sub>2</sub>O)を行った。次に、RCA 洗浄を行う事でシリコン基板に付着した不要な物質を除去した。RCA 洗浄としては、まず NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O をそれぞれの体積比が 1/1/5 になるようにした溶液にシリコン基板を 70-80 °C で 30 分間浸けることによりパーティクルの除去を行った。次にフッ酸処理(HF:10 %, 1 min, HF/H<sub>2</sub>O)を行った。最後に、HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O をそれぞれの体積比が 1/1/5 になるようにした溶液にシリコン基板を 70-80 °C で 10 分間浸けることにより金属および可動イオンの除去を行った後、再びフッ酸処理(HF:10 %, 1 min, HF/H<sub>2</sub>O)を行った。

### 4) 酸エッチングによるランダムピラミッド構造の形成

フッ化水素酸を用いた酸エッチングを行うことで、シリコン基板上にピラミッド構造を形成した。このエッチングによって、平面のシリコン基板では入射光は一度の反射で外部に光が漏れてしまうのに対して、凹凸構造にすることで一度反射した光がさらに反射することにより外部に光が漏れてしまうことを低減することができる。このような構造を形成することをテクスチャリングと呼ぶ。この時、テクスチャリングの条件としては、HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=7:1:1 の溶液に 2 分間浸漬させる。

### 5) 酸化シリコン膜を用いたリン拡散ブロック層形成

シリコン基板裏面へのリン拡散を防ぐための酸化シリコン層(リン拡散ブロック層)を形成するために、ポリシラザンを用いた。ランダムピラミッド形成の完了したシリコン基板をイオン交換水でリンスした後、シリコン基板の裏面にポリシラザンをスピコート(1500 rpm, 30 sec)した後、溶媒を蒸発させるために大気下、室温で 15 分乾燥を行った。ポリシラザンのスピコートと乾燥の工程は 3 回繰り返し行った。その後、シリコン基板を電気炉で 500 °C、1 時間焼成することにより、シリコン基板の裏面に酸化シリコン層を形成した。

### 6) オキシ塩化リンによるシリコン基板へのリン拡散

リン拡散ブロック層を形成したシリコン基板を、オキシ塩化リン(POCl<sub>3</sub>)を用いたアニーリングによってリンの熱拡散を行い、n 形シリコン層を形成した。この時、オキシ塩化リンを用いたアニーリングの条件としては、窒素雰囲気中で 890 °C に加熱した石英管内に、キャリアガスとして用いた窒素によって気化したオキシ塩化リンと窒素を 0.1 L/min の流量で流し、30 分間アニーリングする事でリン拡散層を作製した。加熱にはスケールアップした電气管状炉を用いた。リン拡散後にフッ酸処理(HF:10 %, 10 min, HF/H<sub>2</sub>O)を行うことでシリコン基板表面に形成された

リンガラスと裏面の酸化シリコン膜を除去した。

#### 7) リン拡散層エッチング

pn 接合を分離するためにシリコン基板の裏面に回り込んだリン拡散層を、エッチング液を用いて除去した。このとき、HF/HNO<sub>3</sub>が体積比 1:15 となるようにしたエッチング溶液にシリコン基板の裏面のみを 5 秒間浸漬させた。浸漬後、イオン交換水を用いて基板の洗浄をした後、フッ酸処理(HF:10 %, 10 min, HF/H<sub>2</sub>O)を行うことでシリコン基板表面に形成された自然酸化シリコン膜を除去した。エッチング後の裏面のシート抵抗は数百 kΩ以上でありエッチングは十分に行われる。

#### 8) 酸化シリコン、水素によるパッシベーション

リン拡散が完了したシリコン基板表面に酸化シリコン膜のパッシベーション層を形成した。酸素ガスをバブリングさせ、水蒸気アニールすることにより約 20 nm の酸化シリコン膜を形成した。また、水素によるパッシベーションを行うために、水素ガス (5%) を充満させた焼結管で 450 °C で 30 分間アニールする。

#### 9) 反射防止膜の形成

屈折率の異なる物質の界面では、光の反射が生じる。特に、シリコンは屈折率が高いため、シリコン太陽電池に入射した光の 30~50 %が反射される。そのため、この反射による損失を低減する事は太陽電池の性能を改善させる上で非常に重要である。一般的には太陽電池の表面には入射した太陽光を出来るだけ抑制するために、シリコン表面に凹凸をつけて入射してきた光が外部に逃げないようにするテクスチャや、光の多重反射を利用して反射光を低減させる光反射防止膜(ARC : anti-reflective coating)が形成する。

TiO<sub>2</sub>膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜をスプレー熱分解法でそれぞれ Si 基板上に作製した。この時、TiO<sub>2</sub>膜のプリカーサー溶液としては、TAA 溶液(チタン(VI)イソプロポキシドとアセチルアセトン)をモル比で 1:2 に調整した溶液)を 10 倍に希釈したエタノール溶液を用いた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のプリカーサー溶液としてはアルミニウムアセチルアセトナート(Al(acac)<sub>3</sub>)をエタノールに 0.03 mol/L の濃度で溶かした溶液を用いた。ホットプレート上の Si 基板温度は TiO<sub>2</sub>膜・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜ともに 450 °C に設定し、その Si 基板にプリカーサー溶液を噴霧することで TiO<sub>2</sub>膜と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜をそれぞれ積層させた。

#### 10) レーザーエッジアイソレーション

pn 接合分離を物理的に確実にを行うため、エッジアイソレーションを行った。

## 【公開版】

エッジアイソレーションのために、シリコン基板の裏面からレーザーの照射を行った。レーザー照射によってシリコン表面から深さ約  $50\mu\text{m}$  削れ、照射したレーザーに沿って物理的にカットすることで pn 接合を物理的に分離する。

### 1 1) 電極形成

反射防止膜を形成したシリコン基板の裏面電極としてアルミニウムペースト、表面電極として銀ペーストをスクリーン印刷法で積層させ、 $125\text{ }^\circ\text{C}$ で仮焼きした。 $125\text{ }^\circ\text{C}$ で仮焼きした後に 2 プッシュ法 (2 段階焼結法) を用いて  $850\text{ }^\circ\text{C}$ で焼結を行った。

### 1 2) 平成 27 年度におけるシリコン太陽電池の光電特性評価

図 18 に得られた多結晶シリコン太陽電池の光電流-電圧特性を、表 5 にそれぞれで太陽電池の光電変換特性パラメータを示す。

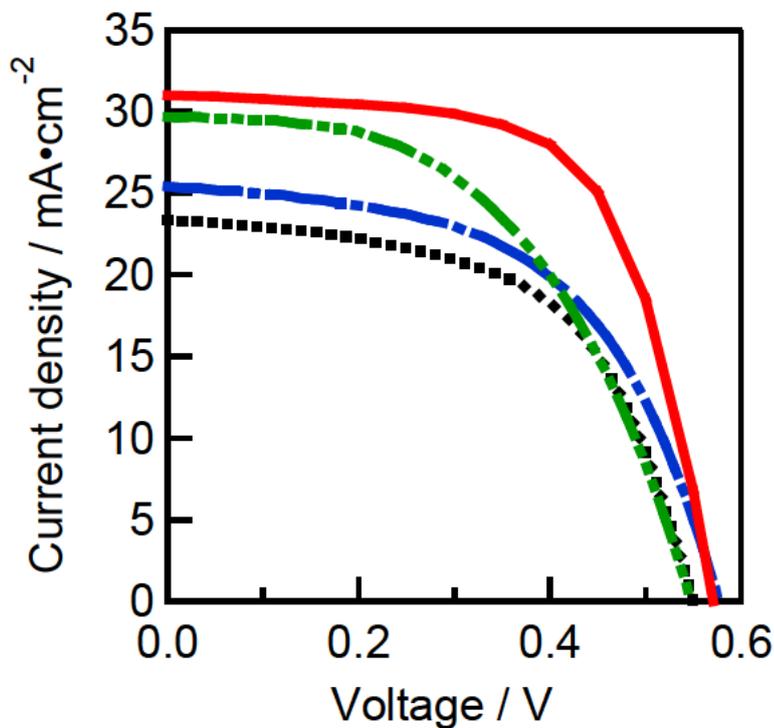


図 18 多結晶シリコン太陽電池の電流電圧特性

表 5 多結晶シリコン太陽電池の光電変換特性

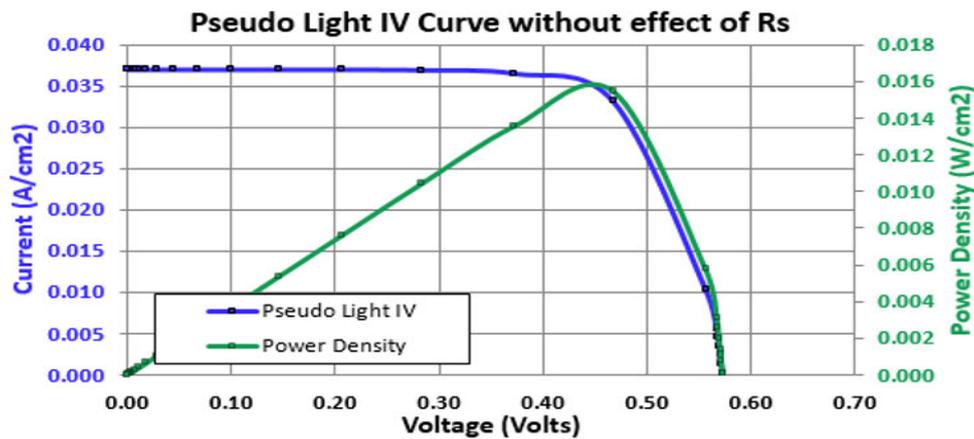
	短絡電流密度	開放電圧	曲線因子	直列抵抗	並列抵抗	変換効率
	[mA・cm <sup>-2</sup> ]	[V]		[Ω]	[Ω]	[%]
テクスチャ+反射防止膜(2層)+ パッシベーション	30.98	0.570	0.650	0.74	1031	11.50
テクスチャ+反射防止膜(1層)	29.67	0.548	0.506	1.51	453	8.23
反射防止膜(1層)	25.41	0.577	0.542	3.37	226	7.95
フラット	23.34	0.550	0.570	0.504	238	7.31

これらの結果からわかるように、反射防止膜とテクスチャリングを施すことにより短絡電流密度が 23.34 mA・cm<sup>2</sup>から 30.98 mA・cm<sup>2</sup>まで向上した。これは、反射防止膜とテクスチャリングが多結晶シリコン太陽電池に入射した光の反射率を減らすことによってより多くの光が基板内に取り込まれることで電流値が増加した。

また酸化シリコンパッシベーションと水素によるパッシベーションを施すことにより開放電圧は 0.550 V から 0.570 V へと向上した。これは酸化シリコンパッシベーションと水素によるパッシベーションがダングリングボンドを終端させることで再結合準位を抑えることで開放電圧が向上した。また、QSSPC や  $\mu$ -PCD を用いたキャリアライフタイム測定ではエフェクティブライフタイムが 2.5  $\mu$ s から 7  $\mu$ s へと向上したことを確認し、再結合が抑えられていることがわかった。

電極焼成の方法を見直し、2 プッシュ法（2 段階焼結法）を用いることにより曲率因子が 0.570 から 0.650 まで向上した。電極の焼成条件が良くなり、直列抵抗が 0.74  $\Omega$  と低く、並列抵抗が 1031  $\Omega$  と高くなった結果、曲線因子が向上した。

以上の製造プロセスの最適化により光電変換効率は 11.50% (年度初頭 7.32%) を達成した。



Flat				
Voc (V)	Vmp (V)	Jmp (A/cm <sup>2</sup> )	PFF	Pseudo Efficiency
0.557	0.466	0.021	0.768	10.0
前回 (反射防止膜)				
Measurement Results				
Voc (V)	Vmp (V)	Jmp (A/cm <sup>2</sup> )	PFF	Pseudo Efficiency
0.588	0.513	0.026	0.776	12.4
今回 (反射防止膜 + パッシベーション)				
Voc (V)	Vmp (V)	Jmp (A/cm <sup>2</sup> )	PFF	Pseudo Efficiency
0.573	0.467	0.028	0.731	13.0

図 19 SunsVoc 測定による兵庫県立大学の太陽電池光電特性 (上) とその推移 (下)

図 19 に、SunsVoc 測定の結果を示す。SunsVoc 測定の結果より、太陽電池の潜在的な変換効率が増加しており、更なる改善の余地があることが判明した。これは反射防止膜による短絡電流密度の向上、パッシベーションによる開放電圧の向上、電極焼成方法の改善によるものである。

図 20 に、太陽電池を短絡条件で動作させたときに電流（すなわち収集されたキャリア）に変換された光子の割合である外部量子効率（EQE）を示す。

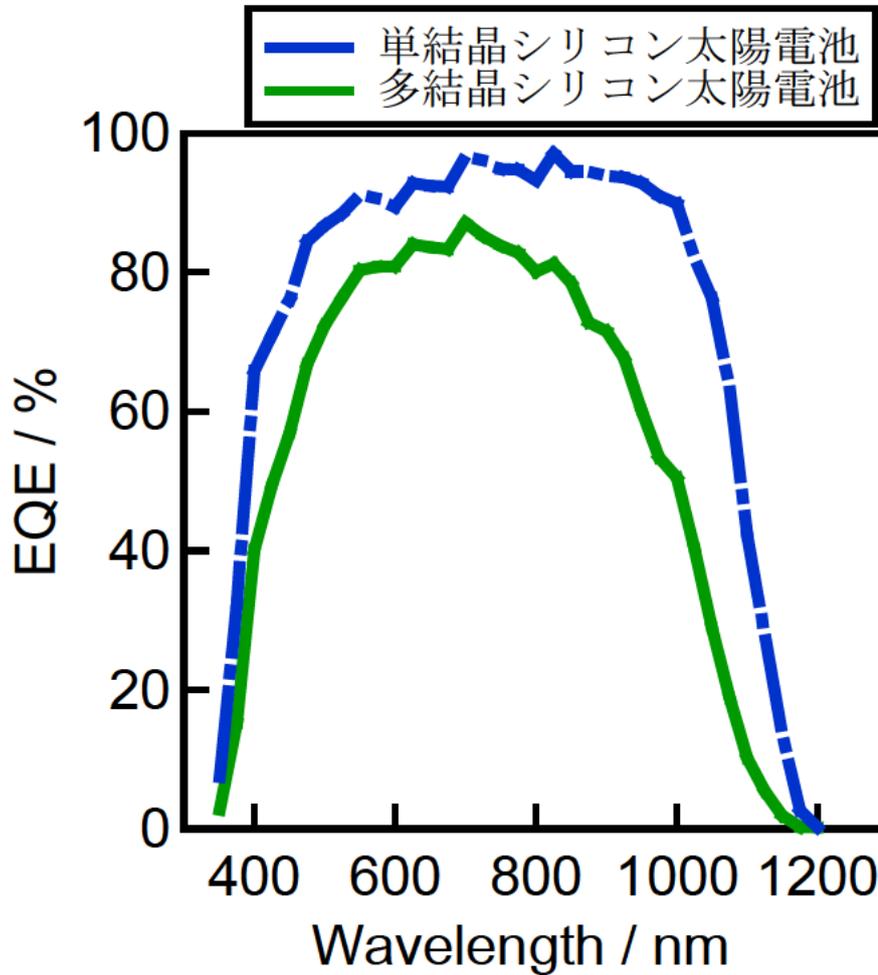


図 20 多結晶シリコン太陽電池と多結晶シリコン太陽電池の外部量子効率

これらより、反射防止膜の最適化によって更なる電流値の改善が必要であることがわかる。長波長の光は短波長の光に比べてシリコン基板の奥深くまで侵入するため、背面電極付近で問題がある場合外部量子効率が低くなることが知られている。波長が 800 nm から 1200 nm の範囲における外部量子効率の値が比較的低いことから背面電極における問題があると推測できる。

なお、単結晶シリコン太陽電池の開発において、上記最適化により、兵庫県立大学の研究室における最高効率 17.8%を達成した（図 21）。

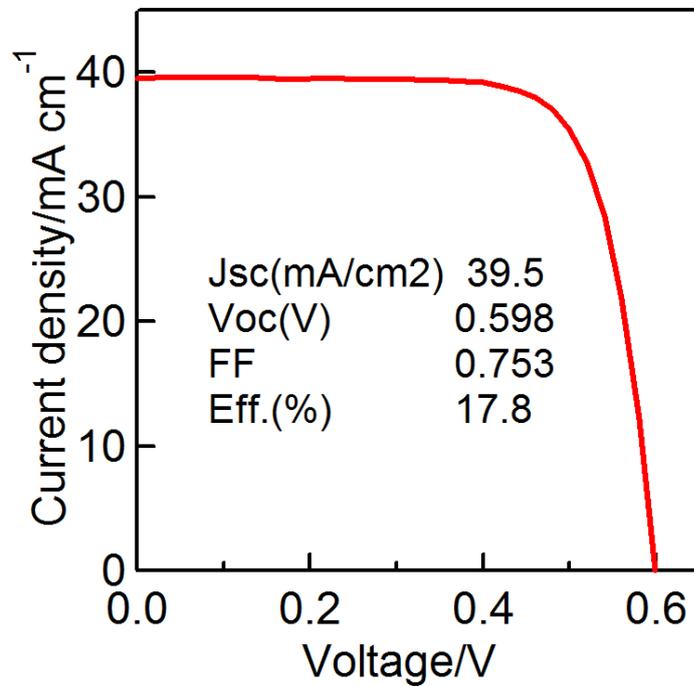


図 21 兵庫県立大学で作製されたシリコン太陽電池のトップ効率の光電流電圧特性

これより、兵庫県立大学において、清水電設工業からのシリコン結晶材料を評価する技術は十分にあるものと考えられる。しかし、太陽電池のサイズはわずかに1インチ角であり、実用ベースとしてはサイズが小さい。よって平成 28 年度は、2インチ角へのスケールアップを行った。

1.3) 平成 28 年度におけるシリコン太陽電池の光電特性評価

図 22 に、シリコン基板をカットングする際にレーザー照射をした後のシリコン基板の表面状態を観察した SEM 画像を示す。

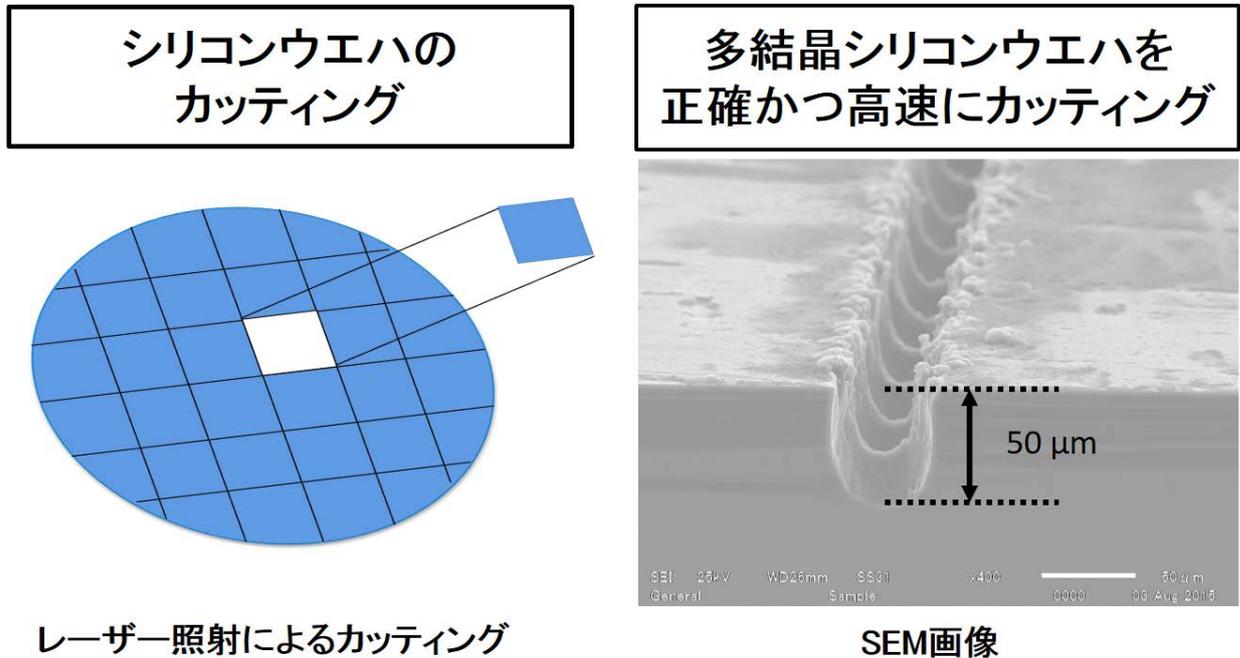
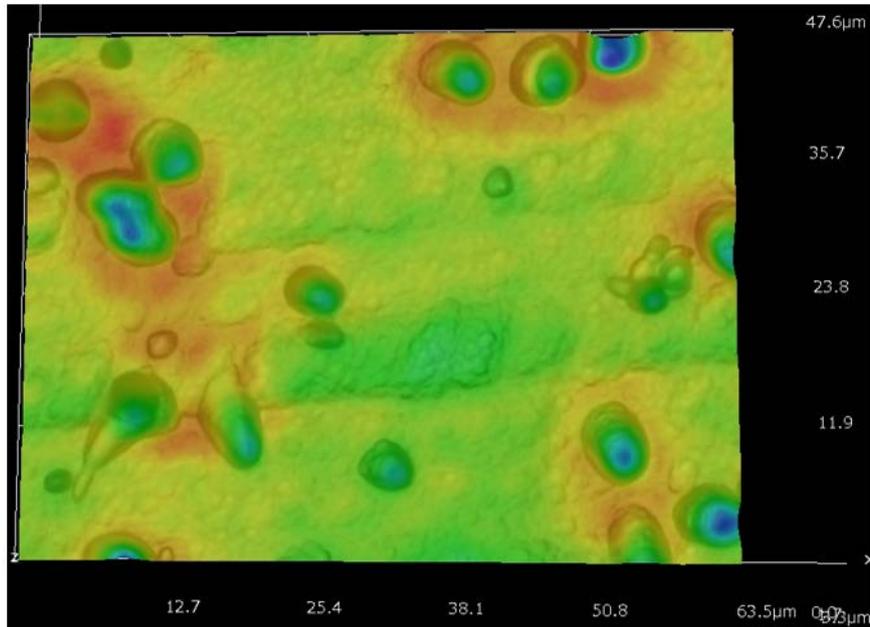


図 22 レーザー照射によるシリコンウエハーのカットングと表面の SEM 観察

これよりレーザー照射によってシリコン基板の表面には約 50  $\mu\text{m}$  の深さの溝が形成されていることがわかる。従来用いていた物理的なカットングに比べて高速かつ正確な面積にシリコンウエハーをカットングすることが可能となった。

図 23 (a)、(b) に、光閉じ込みのためのテクスチャリングの際にテクスチャ溶液のフッ酸と硝酸の溶液混合比を 5 : 2 とした場合と、5 : 1 とした場合におけるテクスチャのマイクロプローブによる 3D 観察結果を示す。

(a) フッ化水素酸 : 硝酸 = 5:2



(b) フッ化水素酸 : 硝酸 = 5:1

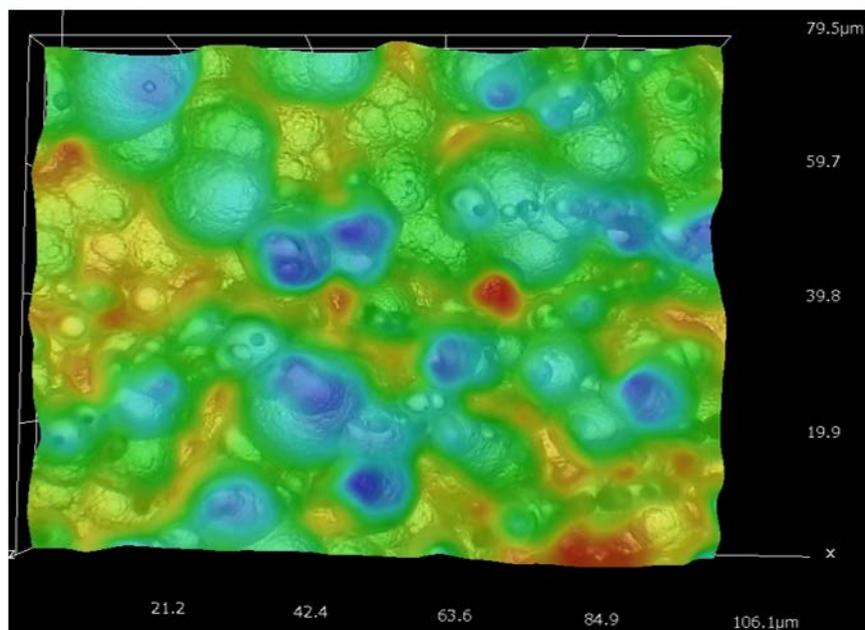


図 23 フッ酸と硝酸の混合比を変えた際のテクスチャの3D 観察

## 【公開版】

これよりフッ化水素酸と硝酸の割合が5：2の場合は、シリコン基板表面の凹凸が少なくテクスチャの形成が不十分であることがわかる。フッ化水素酸と硝酸の割合が5：1の場合は、シリコン基板表面に一様に凹凸が確認でき、十分なテクスチャの形成を達成した。これはフッ化水素酸の割合が増えることにより、テクスチャを形成するための酸エッチングの反応が十分に起こったためと考えられる。以下、フッ化水素酸と硝酸の割合を5：1と固定する。

図 24 に、pn 接合分離のための従来のエッジアイソレーションとレーザーを用いたエッジアイソレーションの方法を示す。

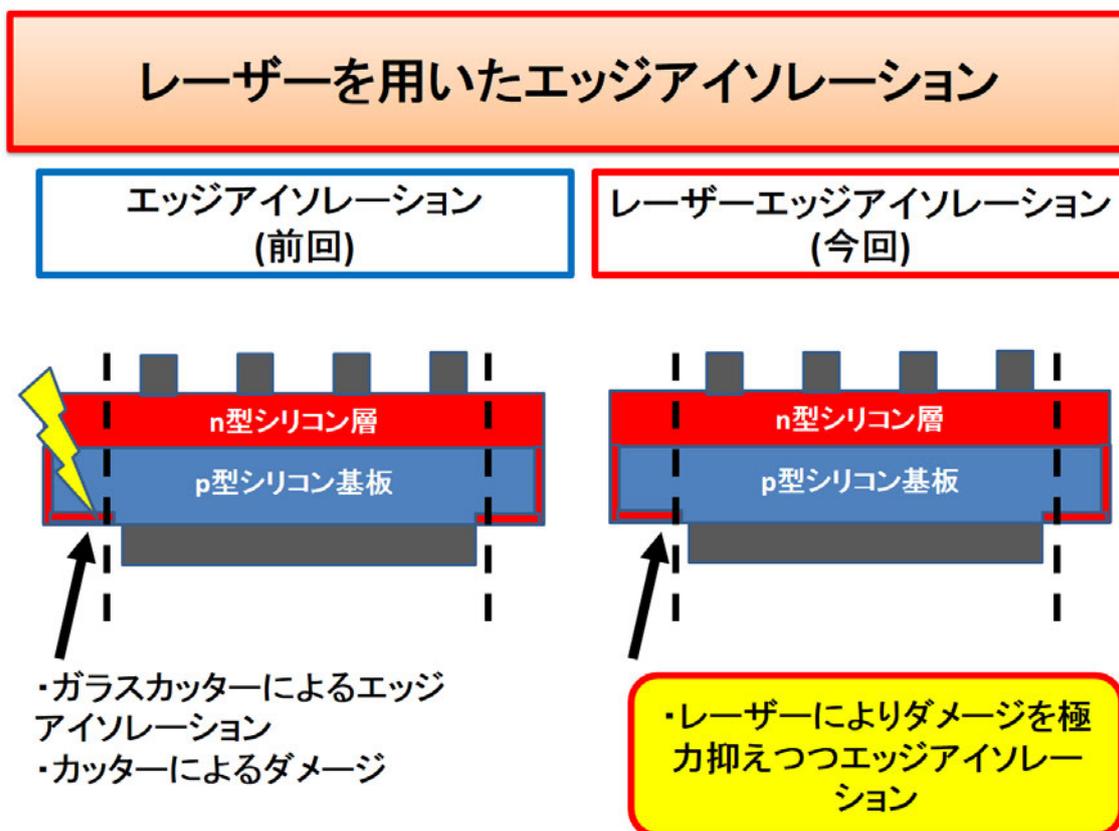


図 24 従来のエッジアイソレーションとレーザーを用いたエッジアイソレーション

pn 接合を分離するために従来はガラスカッターを用いて基板の端のカッティング（エッジアイソレーション）を行っていた。しかし、ガラスカッターによるカットではシリコン基板に物理的なダメージを与えてしまう。そこで、エッジアイソレーション時のカッターによるシリコンウエハーへのダメージを抑えるために、レーザーを用いてエッジアイソレーションを行った。次に、レーザーを表面から照

射した場合と裏面から照射した場合における電流電圧特性の違いを調べた。

図 25 と表 6 に、レーザーを表面から照射した場合と裏面から照射してエッジアイソレーションをした場合と、従来のエッジアイソレーションの方法（ガラスカッター）を用いた太陽電池の電流電圧特性を示す。

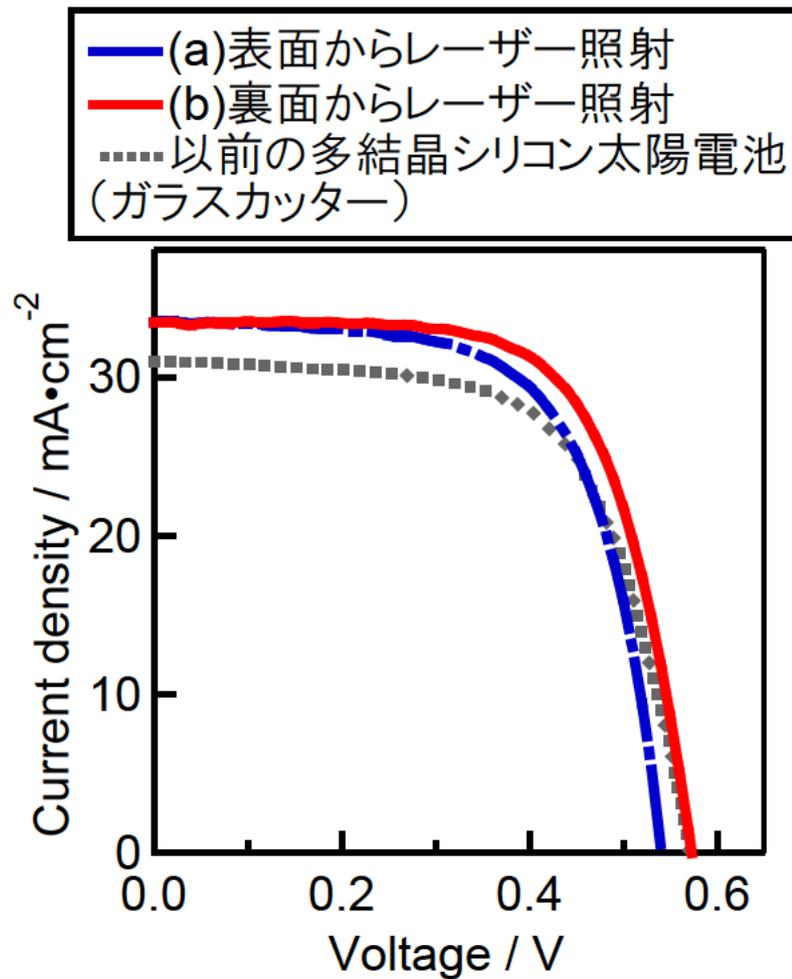


図 25 レーザー照射によるエッジアイソレーションと従来のエッジアイソレーション（ガラスカッター）による電流電圧特性

表 6 レーザー照射によるエッジアイソレーションと従来のエッジアイソレーション（ガラスカッター）による太陽電池の光電特性

	短絡電流密度	開放電圧	曲線因子	直列抵抗	並列抵抗	変換効率
	[mA · cm <sup>-2</sup> ]	[V]		[Ω]	[Ω]	[%]
(a) 表面からレーザー照射	33.44	0.540	0.653	0.37	786	11.80
(b) 裏面からレーザー照射	33.43	0.573	0.670	1.46	4269	12.84
以前の多結晶太陽電池 (ガラスカッター)	30.98	0.570	0.650	0.74	1031	11.50

これより、表面からレーザーを照射した場合の開放電圧と曲線因子と並列抵抗はそれぞれ0.573 V、0.653、786 Ωであった。表面からレーザーを照射してエッジアイソレーションをした場合の開放電圧と曲線因子と並列抵抗はそれぞれ0.573 V、0.670、4269 Ωであり、表面から照射した場合に比べて光電特性が向上を達成した。この理由は、表面からレーザーを照射するとpn 接合界面にレーザーによるダメージを与えてしまうことが原因だと考えられる。また、従来のガラスカッターを用いた太陽電池の光電特性に比べ、曲線因子が0.650から0.670へ、並列抵抗が1031 Ωから4269 Ωへ向上し、その結果として変換効率は（11.50%→）12.84%を達成した。

図 26 と表 7 に、シリコン基板の銀電極とアルミニウム電極の共焼結時間（1 - 4 秒間）を変化させた際の光電特性の結果を示す。焼結温度は850 °Cとした。

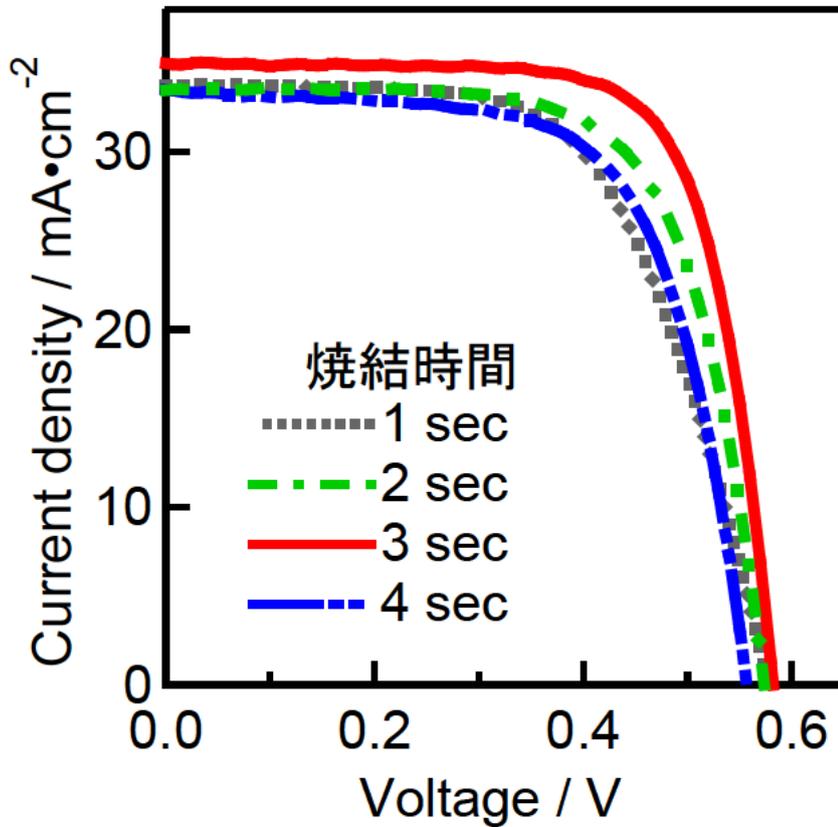


図 26 銀電極とアルミニウム電極の共焼結時間変化による電流電圧特性

表 7 銀電極とアルミニウム電極の共焼結時間変化による光電特性

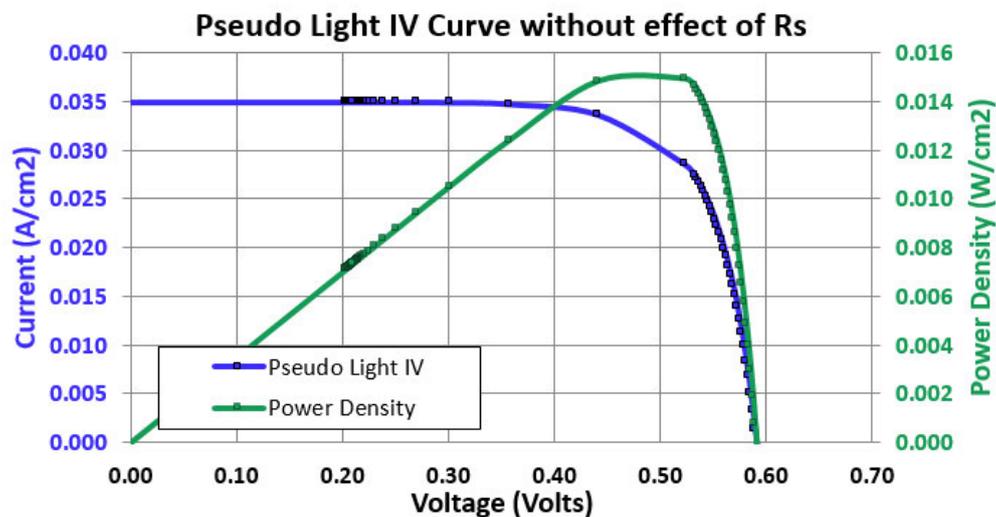
焼結時間	短絡電流密度 [mA · cm <sup>-2</sup> ]	開放電圧 [V]	曲線因子	直列抵抗 [Ω]	並列抵抗 [Ω]	変換効率 [%]
1 秒	33.44	0.540	0.653	0.37	786	11.80
2 秒	33.71	0.578	0.614	3.59	7393	11.98
3 秒	34.96	0.582	0.729	0.842	4270	14.84
4 秒	33.40	0.557	0.659	1.032	616	12.26
前回の多結晶太陽電池	30.98	0.570	0.650	0.74	1031	11.50

これより共焼結の時間を 1 秒から 3 秒へとあげると開放電圧が 0.540V から 0.582 V へと向上した。これはアルミニウム電極とシリコン基板が合金化することにより形成された背面電界効果層が理想的に形成されたことによると考えられる。また、共焼結の時間を 1 秒から 3 秒へとあげると曲線因子が 0.653 から 0.729 へと向上した。これは銀電極がシリコンの n 型シリコン層と理想的

## 【公開版】

な接合を形成したことによるものと考えられる。焼成時間を 4 秒にあげると開放電圧と曲線因子はそれぞれ 0.557 V、0.729 に減少した。これは焼結時間が長すぎることにより、銀電極が n 型シリコン層を突き抜けたことによるものと考えられる。結果として、変換効率 14.84%（前年度 11.50%）を達成した。

図 27 に、SunsVoc 測定によって計測した直列抵抗成分を除いた太陽電池の潜在的な光電特性を示す。



### 前回作製した多結晶太陽電池(前年度)

Voc (V)	Vmp (V)	Jmp (A/cm <sup>2</sup> )	PFF	Pseudo Efficiency
0.573	0.467	0.028	0.731	13.0



### 今回作製した多結晶太陽電池(本年度)

Voc (V)	Vmp (V)	Jmp (A/cm <sup>2</sup> )	PFF	Pseudo Efficiency
0.590	0.522	0.029	0.723	14.9

図 27 SunsVoc 測定による多結晶シリコン太陽電池の潜在的な光電特性

## 【公開版】

図 27 より、平成 28 年度作製した太陽電池の SunsVoc 測定による潜在的な光電特性は開放電圧 (Voc) が 0.590 V、曲線因子 (PPF) が 0.723、変換効率が 14.9% であり、実測値とかなり値が近いことを確認した。これは銀電極とアルミ電極が理想的にシリコン基板とコンタクトをしていることを表している。

これより、兵庫県立大学において、清水電設工業からのシリコン結晶材料を評価する技術は十分にある。またスケールアップした電气管状炉を導入し、それを用いた太陽電池の作製とその評価を実証したことにより、実用ベースに近いサイズのシリコンの評価を行えることを可能とした。

## 第3章 全体総括

## 3-1 研究開発成果

## (1) 太陽光発電グレードシリコンの製造およびプロセス技術開発

## 1) マイクロ波加熱によるシリコン生成の基本プロセス技術の確立

## [1-1]原料の影響把握と必要十分条件の確立

原料の配合比率の最適化（シリカ/カーボン=1/1mol 比）によりシリコン収率が向上した。反応温度は、1900℃以上が必要であることも分かった。平成 28 年度までには目標とする反応温度に達することができなかったが、今後、電気的な機構を改善することでグラファイトヒーター機構を付加した加熱装置の使用により安定したシリコン生成反応が行えると考ええる。

## [1-2]るつぼ材質、断熱・保温材の開発および加熱炉内のそれらの組立（炉組）技術の開発

平成 28 年度までの実験結果で、アルミナ製のるつぼを反応に用いることは問題があることが分かり、アルミナのるつぼは、マイクロ波による予熱・溶融までの加熱とし、反応部はグラファイト製のるつぼを用いることが適切であるとの結論を得た。そのため反応部はグラファイトヒーターを用いた抵抗加熱とするマイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置を完成させた。

## [1-3]マイクロ波照射条件の確立

シリコン生成のためのマイクロ波加熱装置条件は確立し、この条件を原料の予熱・溶融のための手段として使用可能である。

## 2) シリコン生成用マイクロ波加熱装置のスケールアップ設計・試作

## [2-1]シリコン生成用マイクロ波加熱装置の設計・試作

平成 26 年度に設計・製作したマイクロ波加熱装置（6kW×3 台=18kW）を用いて平成 27 年度にマイクロ波照射条件は確立した。平成 28 年度は、マイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置を評価した結果、グラファイトヒーターによる加熱が目標温度に達しなかったことから、今後、更に改造を継続する。最終的にマイクロ波による急速加熱とグラファイトヒーターによる目標温度 1900℃以上加熱によって安定したシリコン生成反応が行えると考ええる。

## [2-2]スケールアップしたマイクロ波加熱装置によるシリコンの試作と評価

平成 28 年度、マイクロ波加熱装置にグラファイトヒーターの抵抗加熱機構を組

## 【公開版】

込んだ改造装置を完成させ、次いで原料（シリカ/カーボン）ペレットを連続的に投入する機構を組み込むことが完了し、連続的に原料を投入できることを確認した。今後、継続して改善していくことでスケールアップしたシリコン生成を行うことが可能であると考える。

### 3) 量産用スケールアップ炉の設計

#### [3-1]100kg/日レベルのマイクロ波集中型加熱炉の設計・シミュレーション評価

平成 28 年度に原料連続投入装置を加熱炉に取付けたことから、連続シリコン生成装置として完成した。ただ原料の投入量が 200g/回と少ないが、継続して改善・改造を行っていくことで目標とする 100kg/日に近づけることは可能であると考える。更に部材等の耐久評価も継続して行うなどの検討を継続することとする。

### (2) 太陽光発電グレード多結晶シリコンの電気特性評価

シリカから還元したシリコンを用いた太陽電池製作を目標とし、太陽電池開発技術の向上、プロセスの改善を行った。光電変換効率の向上のためには短絡電流密度と開放電圧と曲率因子の向上が不可欠であるという理由から、光反射防止のための工程、電圧向上のためのパッシベーション工程、シリコン基板へのダメージを抑えつつ基板のカッティング、pn 接合分離を確実にを行うための工程の最適化を重点的に行った。

3年間の事業の実績と研究開発成果としては、テクスチャリングと反射防止膜の最適化により短絡電流密度は23.34 mA cm<sup>-2</sup>から34.96 mA cm<sup>-2</sup>へ向上、パッシベーションによって開放電圧は0.550 Vから0.582 Vへ向上、パッシベーションと電極焼成方法と裏面エッチングとレーザーエッジアイソレーションの確立によって曲率因子は0.570から0.729まで向上し、その結果光電変換効率14.84%を達成した。

以上のように、清水電設工業から多結晶シリコンが入手できればそれを使って太陽電池を作製し評価して、シリコン製造のプロセス改善にフィードバックできる技術を確立した。

### 3-2 課題と今後の対応

本プロジェクトにおける研究の結果、マイクロ波単独加熱では反応容器として最適な誘電率の低いセラミックスのつぼが存在しないことが分かった。その課題に対して反応容器をグラファイト製にし、かつ加熱をグラファイト抵抗加熱とし、急速加熱というマイクロ波の利点を生かしてマイクロ波を予備加熱に使うこととして、最終的にマイクロ波/グラファイトヒーターハイブリッド加熱装置の完成に至った。更に当装置に原料（ペレット）連続投入装置を付加することで、当初の目標である量産用シリコン生成のための基本プロセス技術の開発達成に至ったと考える。量産用シリコン生成装置の残された課題としては、下記の項目があると考ええる。

- 1) グラファイトヒーター加熱での反応必要温度である 1900℃以上達成。
- 2) 原料連続投入装置の連続使用における耐久性評価。
- 3) 生成したシリコンインゴットの純度（6N 以上）確保、不純物含有量が高い場合の除去・生成法の検討。
- 4) 生成したシリコンの太陽光発電効率評価。

これらをクリアーした上で事業化展開に至ると考える。

当面は、上記項目 1) のグラファイトヒーターによって反応温度 1900℃以上達成に注力し、ヒーターに流す電流値を大きくする検討を行っている。その他の課題は、項目 1) の完了によって順次解決、評価を進めていく。

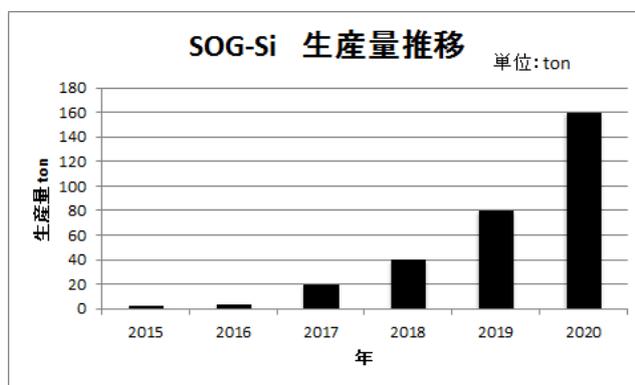
## 3-3 事業化展開

## 【川下企業ニーズの状況と対応方針】

本開発技術の川下企業としては、結晶シリコン製造業者そして太陽光発電パネルメーカーになる。しかし、パネルの価格競争によって低価格での販売をパネルメーカーは余儀なくされ、さらに中国企業との価格競争によって日本のパネルメーカーは結晶シリコンの調達を海外にその多くを求めている。特に結晶シリコンの価格が高い日本ではパネルメーカーは存亡の危機にあると言える。安価な結晶シリコンの供給が急務であり、現在のシーメンス法による結晶シリコン製造で対抗することには限界がある。その解決策として本技術開発による太陽光発電グレード（6N）の安価なシリコン供給、価格は従来のシーメンス法に比べてシリコン価格は 1/4 になると考えられ、そしてその製造装置の提供がシリコンメーカーに期待される。

## 【想定する市場】

想定する市場は、太陽光発電に関連する太陽光発電パネルメーカー、シリコン製造業者が考えられる。現状では、1GW 発電の太陽電池には約 5000 トンのシリコンが必要であり、現在、世界の需要は 30GW で、中国がその 50%の 15GW の太陽光発電用シリコンを製造している。2020 年にはその需要は 30 万トンとなり、将来的には、世界で 50 万トンを超す太陽光発電シリコン産業となることが想定されている。2020 年までの SOG-Si 生産量の推移を右図に示す。



販売先としては、結晶シリコンを使用する太陽光発電パネルメーカーと結晶シリコンを製造・販売するメーカーへのマイクロ波加熱炉の販売を見込んでいる。

最終的にはシリコン原料に砂（珪砂）や珪藻土を用いることを想定していることから砂漠地帯であるアルジェリア等のアフリカへのマイクロ波加熱炉の販売を考えている。現在この研究に興味を示しているアルジェリア以外にトルクメニスタン、チュニジアそしてアメリカがありこれらの国へも、当加熱炉の販売も想定される。

## 【販売促進計画】

アルジェリア、トルクメニスタンで SOG-Si の製造・販売、装置販売を行う。また、順次、日本及び砂漠地域国にて太陽光発電パネルへの実装実験を行い、変換効率、寿命の評価を受け、その結果を基にパネル製造の同業他社の電器メーカーやパネル製造専門メーカーへとサンプル出荷を行う。