

# 工業用金属シリコンを用いる太陽電池基板用高純度シリコン製造プロセスの開発

加藤 嘉英\*・花澤 和浩\*<sup>2</sup>・馬場 裕幸\*<sup>2</sup>・中村 尚道\*・湯下 憲吉\*<sup>2</sup>  
 阪口 泰彦\*・日和佐 章一\*<sup>3</sup>・荒谷 復夫\*<sup>4</sup>

Purification of Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade for Use in Solar Cell Wafers

Yoshiei KATO, Kazuhiro HANAZAWA, Hiroyuki BABA, Naomichi NAKAMURA, Noriyoshi YUGE,  
 Yasuhiko SAKAGUCHI, Shoichi HIWASA and Fukuo ARATANI

**Synopsis :** A pyrometallurgical process for manufacturing solar grade silicon (SOG-Si) from metallurgical grade silicon (MG-Si) was developed. Metallic elements in MG-Si such as iron, titanium and aluminum, which show low partition coefficients, were removed by directional solidification practice. Phosphorus removal was carried out by evaporation for high vapor pressure, and boron was changed to boron oxide effectively by water vapor addition, because partition coefficients of phosphorus and boron are close to unity.

To satisfy the impurity specification of SOG-Si, each purification process was combined as follows: (first process) dephosphorization by electron beam melting – first step directional solidification – (second process) oxidation of boron and carbon during plasma practice – deoxidation – second step directional solidification.

MG-Si (purity level; 99 mass%) was successfully purified to the solar grade impurity level, that is, 6N (99.9999 mass%) except carbon and oxygen elements, by 20 kg scale and 150–300 kg scale equipments. The manufactured ingot was directly sliced to wafers and prepared to solar cells of multicrystalline silicon through the NEDO standard cell production process. The maximum conversion efficiency of solar cells attained to above 14%, which is almost equal to that of solar cells on the market.

**Key words:** physical chemistry; purification; solar grade silicon; metallurgical grade silicon; multicrystalline silicon; electron beam; plasma; boron; phosphorus.

## 1. 緒言

地球環境問題が顕在化する中、太陽光発電はクリーンで再生可能なエネルギーとして注目を集め、我が国でも住宅用を中心に急速な普及が図られている。結晶系シリコンを用いた太陽電池は、信頼性や太陽エネルギーから電気エネルギーへの変換割合（以下、変換効率）等の点で他の種類を凌駕し、全世界の太陽光発電量の約8割を占める<sup>1)</sup>が、半導体の規格外品を原料として再溶解して使用するので供給量および価格が半導体産業の景気動向に左右される。太陽光発電量を飛躍的に増大させるためには、低価格の原料ソースを安定確保することが望まれる。

結晶系太陽電池の原料問題を解決すべく、これまでに種々の太陽電池用シリコン（Solar Grade Silicon, 以下 SOG-Si）原料の製造技術の開発が試みられた。例えば、化学的製法として、工業用金属シリコン（Metallurgical Grade Silicon, 以下 MG-Si）からシラン系ガスを經由した半導体用結晶シリコン（Semiconductor grade silicon, 以下 SEG-Si）の

製造プロセスを、SOG-Si 製造用に改良した種々の方法<sup>2)</sup>がある。冶金的製法として、高純度なシリカをシャフト式アーク炉を用いて炭素熱還元し、その後炭素や酸素などを除去する方法<sup>3)</sup>、MG-Si の精製にスラグを用いる方法<sup>4)</sup>や、カルシウムを添加して溶解・凝固させ、粒界に不純物を濃縮させて除去する方法<sup>5)</sup>などがある。これらのうち前者の半導体製造プロセスの改良法<sup>2)</sup>は良好な品質特性が得られるものの、製造コストが折り合わず、実用化にいたっていない。また、後者の冶金的製法<sup>4,5)</sup>は精製効果の点で必ずしも完全とは言えない。すなわち、現状では太陽電池用高純度シリコンの安定した量産技術は確立していない。

そこで、安定供給が可能な MG-Si を出発原料に、熔融シリコン中での不純物元素の物理化学的特性を考慮して不純物除去の単位プロセスを効率的に組み合わせ、太陽電池基板用高純度シリコンを精製する冶金プロセスを構築し、量産規模実験装置で実証した。

平成 12 年 5 月 31 日受付 平成 12 年 7 月 31 日受理 (Received on May 31, 2000; Accepted on July 31, 2000)

\* 川崎製鉄 (株) 技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

\* 2 川崎製鉄 (株) 技術研究所 (水島) (Technical Research Laboratories (Mizushima), Kawasaki Steel Corp.)

\* 3 川崎製鉄 (株) 太陽電池原料事業推進部 (Photovoltaic Silicon Business Planning Department, Kawasaki Steel Corp.)

\* 4 太陽電池用原料技術研究組合 (SOG-Si Technology Research Association)

## 2. シリコン中の不純物と除去原理

### 2.1 MG-Si および SOG-Si 中の不純物濃度

Hopkins ら<sup>6)</sup>は単結晶シリコンを用いて、また Fally ら<sup>7)</sup>は多結晶シリコンを用いて太陽電池セルとした場合の変換効率、 $\eta$  (%), を測定し、各不純物濃度との単相関を求めた。彼らの文献で、不純物濃度の影響がない最大変換効率を  $\eta_0$  (%) とし、 $\eta/\eta_0=0.95$  となる時の各不純物濃度を許容濃度、 $C_{i,p}$  (mass ppm), と定義する。

MG-Si 中の不純物成分濃度の一例と阪口ら<sup>8)</sup>が提出した SOG-Si の要求特性にもとづく不純物濃度の精製目標値、および上述の  $C_{i,p}$  を Table 1 に示す。MG-Si の不純物濃度はブラジル産の値で、原料のケイ石や還元材の性状によって若干異なる。SOG-Si としての精製目標値は、現在多結晶用太陽電池原料として使われている半導体の規格外品レベルを想定しており、再度の溶解・凝固による精製効果を期待した値である。 $C_{i,p}$  は Hopkins ら<sup>6)</sup>、Fally ら<sup>7)</sup>の文献の中で低い方の値を用いた。MG-Si を精製してこれらの値に近づけばそのまま多結晶シリコン基板にでき、上記溶解・凝固工程が省略できる。

SOG-Si の半導体特性を p 型とするので、SOG-Si としてのボロン、リンの精製目標値は、n 型ドーパントのリンを 0.1 mass ppm 以下に抑えつつ、比抵抗値が 0.005~0.015  $\Omega$  m となるように p 型ドーパントのボロンを 0.1~0.3 mass ppm 程度に調整する。少数キャリアの再結合促進元素である鉄、アルミニウム、チタンなどはとりわけ太陽電池の品質特性に影響を与えるので、 $C_{i,p}$  値も  $10^{-2}$  から  $10^{-5}$  mass ppm 以下と低いが、Table 1 中の SOG-Si としての精製目標値は再溶解・凝固での追加の精製を考慮して、いずれも 0.1 mass ppm 以下に設定した。炭素、酸素は  $C_{i,p}$  値よりわずかに高く、それぞれ 5, 6 mass ppm 以下とする。

本研究での精製目標は阪口らの提示値とし、太陽電池セルとしての評価は、後述するように精製インゴットをそのまま基板にスライスして行った。

### 2.2 熔融シリコン中不純物の除去原理

#### 2.2.1 一方向凝固時の偏析を利用した除去

MG-Si 中不純物元素の平衡分配係数を Table 2<sup>9-11)</sup> に示す。表から平衡分配係数の小さい鉄、アルミニウム、チタンなどの金属元素は一方向凝固による精製が有効であること、ボロン、リン、炭素、酸素などは他の手段で除去する必要があること等がわかる。

#### 2.2.2 蒸発除去

SOG-Si 中の各不純物の精製目標濃度の最大値 (Table 1) における蒸気圧と温度の関係を Fig. 1 に示す。ここで、熔融シリコン (融点; 1681K) 中のボロンの蒸気圧は JANAF 熱化学データ表<sup>12)</sup>による純物質の蒸気圧と Noguchi ら<sup>13)</sup>の活量係数の報告値から、リンの蒸気圧は Miki ら<sup>14)</sup>の報告値、鉄、アルミニウム、チタン、シリコンの蒸気圧は、

Table 1. Impurity contents in silicon before and after purification.

	(mass ppm)						
	B	P	Fe	Al	Ti	C	O
MG-Si	5-10	25-30	1000-1500	600-800	150-200	150-250	-
SOG-Si <sup>8)</sup>	0.1-0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<5	<6
$C_{i,p}$ <sup>6) 7)</sup>	0.05	0.012	0.007	0.06	$4 \times 10^{-5}$	3	4

Table 2. Partition coefficient of impurities in silicon.

	B <sup>9)</sup>	P <sup>9)</sup>	Fe <sup>9)</sup>	Al <sup>9)</sup>	Ti <sup>10)</sup>	C <sup>11)</sup>	O <sup>9)</sup>
$k_0$	0.80	0.35	$8 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	0.07	0.5

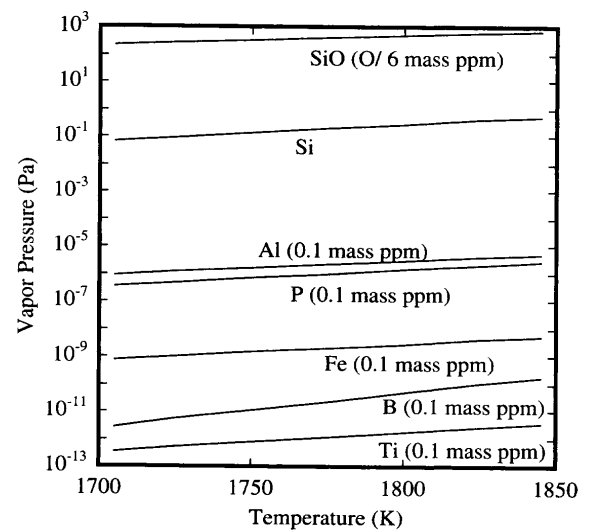
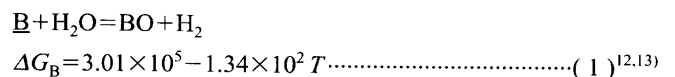


Fig. 1. Relation between vapor pressure of impurities and temperature.

Kubaschewski ら<sup>15)</sup>の純物質の蒸気圧値と Miki ら<sup>16,17)</sup>が求めた活量係数値から計算した。また、SiO の蒸気圧は Narushima ら<sup>18)</sup>、および Kubaschewski ら<sup>15)</sup>の報告値をもとに計算した。図から、精製後の各不純物濃度において、SiO、アルミニウムおよびリンの蒸気圧は他の成分に比べて大きいことがわかる。また、1800 K における P/0.1 mass ppm と純 Si の蒸気圧比が  $1.43 \times 10^{-6} / 2.85 \times 10^{-1} = 5 \times 10^{-6}$  であるのに対して、質量濃度比は  $0.1 \times 10^{-6} / 1 = 1 \times 10^{-7}$  となるので、P/0.1 mass ppm であっても気体側への優先脱リンが進行する。一方向凝固精製がさほど期待できないリン、酸素については蒸発除去が有効である。

#### 2.2.3 酸化除去

ボロンと炭素は、上述のように凝固精製および蒸発による除去が困難であるので、水蒸気を用いた酸化除去<sup>19-22)</sup>の条件を検討する。ボロン、炭素およびシリコンの酸化反応式と標準生成自由エネルギー  $\Delta G_i$  (J/mol) を以下に示す。



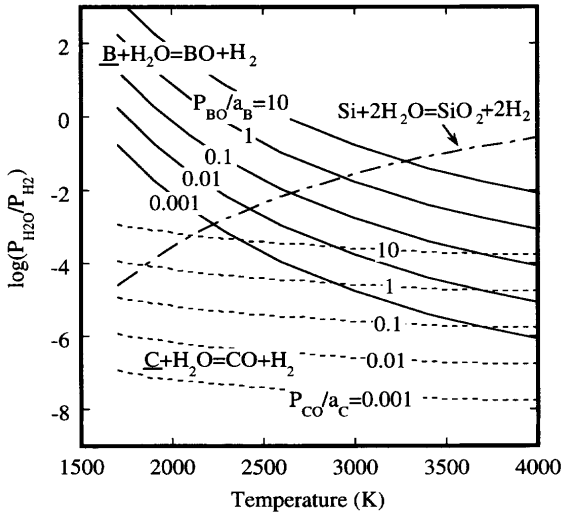
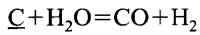
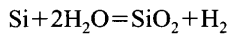


Fig. 2. Equilibria of B(in Si)-H<sub>2</sub>O-BO-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and C(in Si)-H<sub>2</sub>O-CO-H<sub>2</sub> systems.



$$\Delta G_C = 6.27 \times 10^4 + 11.4 T \log T - 1.49 \times 10^2 T \dots \dots \dots (2)^{15,23)}$$



$$\Delta G_{\text{Si}} = -4.60 \times 10^5 + 94.1 T \dots \dots \dots (3)^{15)}$$

ボロン、炭素、シリコンと水蒸気の平衡反応について、(1)~(3)式を用いて気相の水蒸気と水素の分圧比、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 、と温度、 $T(\text{K})$ 、の関係を、 $P_{\text{BO}}/a_{\text{B}}$  (気相におけるBOの分圧とボロンの活量の比)、 $P_{\text{CO}}/a_{\text{C}}$  (気相におけるCOの分圧と炭素の活量の比)をパラメータにしてFig. 2に示す。ボロンの酸化は高温ほど $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 、すなわち酸素ポテンシャルが低くても進行するのに対して、炭素の場合はさほど顕著でない。同一酸素ポテンシャルにおいてシリコンの酸化反応は高温ほど抑制される。また、同一温度においては $P_{\text{BO}}/a_{\text{B}}$ 、 $P_{\text{CO}}/a_{\text{C}}$ が小さいほどボロン、炭素の除去がしやすくなる。シリコンの酸化に対して優先脱ボロンを生じさせるには、シリコンの反応の平衡曲線より下で、しかも各 $P_{\text{BO}}/a_{\text{B}}$ でのボロンの反応の平衡曲線より上の領域とする必要がある。優先脱炭についても同様の傾向である。以上から、ガス組成を適正に制御し、浴温を高温とすれば脱ボロンおよび脱炭が進行することがわかる。

### 3. シリコン精製プロセス

#### 3.1 不純物除去プロセスの検討

##### 3.1.1 一方向凝固による金属不純物除去法

金属不純物が1回の凝固精製で平衡凝固の初期精製濃度に低下するとした場合、 $n$ 回の凝固操作後の $i$ 成分の不純物濃度、 $C_{i,n}$  (mass ppm)、は1回目の凝固前の $i$ 成分濃度、 $C_{i,0}$  (mass ppm)、と平衡分配係数、 $k_o$ 、を用いて、

$$C_{i,n} = (k_o)^n C_{i,0} \dots \dots \dots (4)$$

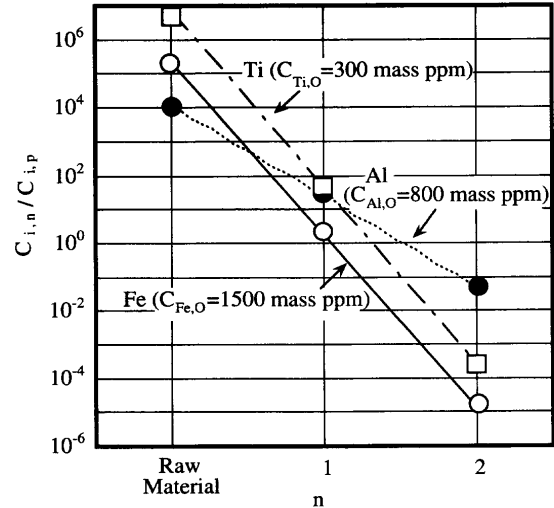


Fig. 3. Relation between impurity contents of the first solid and number of equilibrium solidification practice.

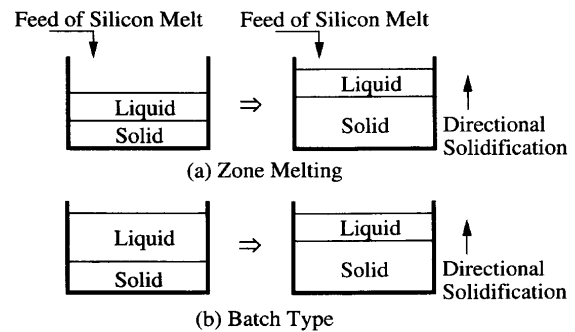


Fig. 4. Schematic view of two types of directional solidification practice.

で表される。ここで、(4)式の $C_{i,n}$ は最大の凝固精製効率で不純物が除去されるとした時の値で、それ以上の精製はできない。(4)式で計算した各不純物濃度と凝固回数との関係をFig. 3に示す。原料濃度はTable 1のMG-Siの最大値とし、各凝固回数での不純物濃度は $C_{i,p}$ で規格化した。図から一回の精製操作によって平衡凝固の初晶濃度まで低下するとした場合でも、 $\eta/\eta_0=0.95$ となる時の不純物の許容濃度、 $C_{i,p}$ 、以下まで精製するには2回の凝固が必要であることがわかる。したがって、実際の凝固精製は少なくとも2回必要である。一方向凝固精製は溶湯の供給方式によって、Fig. 4に示すように2タイプに分類される。(a)は溶湯を連続的に供給しつつ下方から凝固させる方式で、一定量の溶湯中に不純物を濃化させることから、ゾーンメルティングの原理と同様である。(b)は溶湯を全量供給した後回分式で一方向から凝固を進行させて、減少する溶湯中に不純物を移行させる方式である。

今、凝固後の固相内溶質は無拡散、液相内は固-液界面近傍でのみ溶質拡散し、液相本体は均一濃度とすると、凝固形式(a)、(b)での濃度分布はそれぞれ以下の式で求められる。

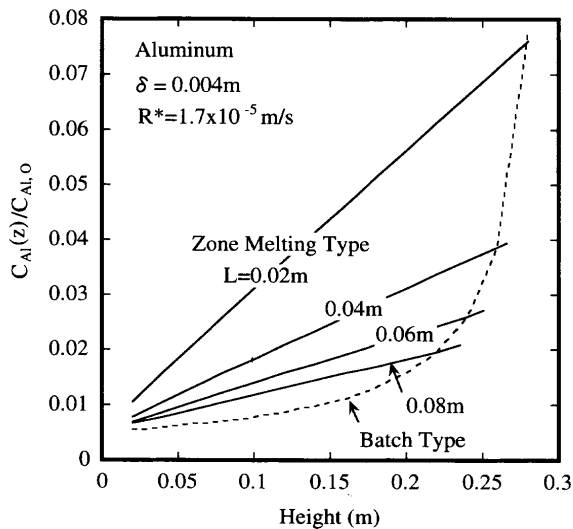


Fig. 5. Calculated aluminum content profile in solidified silicon.

(a) ゾーンメルティング<sup>24)</sup>

$$C_i(z) = C_{i,0} \{1 - (1 - k_{eff}) \exp(-k_{eff}z/L)\} \dots\dots\dots (5)$$

(b) Scheilの式<sup>25)</sup>

$$C_i(z) = k_{eff} C_{i,0} (1 - f_s)^{k_{eff}-1} \dots\dots\dots (6)$$

実効分配係数,  $k_{eff}$  (-); Burtonの式<sup>26)</sup>

$$k_{eff} = k_o / \{k_o + (1 - k_o) \exp(-R^* \delta / D_{i,L})\} \dots\dots\dots (7)$$

ここで,  $C_i(z)$ は高さ,  $z$  (m), における  $i$ 成分の固-液界面での固相濃度 (mass ppm),  $L$ は溶融部厚さ(m),  $f_s$ は固相率(-),  $R^*$ は凝固速度(m/s)で, 凝固形式(a)の場合は湯面の上昇速度に等しい。 $\delta$ は液相側の不純物拡散層厚(m),  $D_{i,L}$ は液相中の  $i$ 成分の拡散係数(m<sup>2</sup>/s)である。

凝固形式の違いに応じたシリコン中のアルミニウムの固相内分布を(5)~(7)式で計算し, Fig. 5に示す。 $k_o = 2 \times 10^{-3}$ <sup>9)</sup>,  $D_{i,L} = 7 \times 10^{-8}$  (m<sup>2</sup>/s)<sup>27)</sup>  $\delta = 0.004$  m<sup>28)</sup>,  $R^* = 1.7 \times 10^{-5}$  (m/s),  $H = 0.3$  mの条件とした。図から, (a)の連続供給法は, 溶融部厚さが大きいほど固相内アルミニウム濃度が低くなってより良く精製されるものの, (b)の回分式に比べて凝固初期からの固相濃度は高く, 精製には不利であることがわかる。なお, (a)は凝固が進行して残りの凝固可能部と溶融部厚さが一致した時点で終了し, 実効分配係数が十分大きい場合は(b)の曲線との交点にほぼ等しい。

### 3.1.2 真空精錬によるリン除去法

湯下ら<sup>29)</sup>は, 0.02~5.0 kg規模の回分式真空溶解実験を行い, シリコン中のリン除去速度が  $10^{-1}$  Pa以上の真空雰囲気では減圧となるほど大きくなるのに対して,  $10^{-1}$  Pa以下では溶湯温度のみに依存し, 圧力に無関係なことを見出した。また, 凝固精製と溶湯のリン除去を組み合わせる場合, 連続式と回分式の反応工学的な特性を考慮する必要がある。そこで, 本節ではリン除去速度を  $10^{-1}$  Pa以下の

場合の蒸発律速として取り扱い, 反応温度および溶湯の供給形式の影響を検討する。回分式での溶液中の成分  $i$ の蒸発速度,  $m_i$  (kg/m<sup>2</sup>/s), は次式で与えられる<sup>30,14)</sup>。

$$m_i = 4.37 \times 10^{-3} P_i (M_i/T)^{0.5} = k_i \rho_{Si} C_{i,1} / 10^6 \dots\dots\dots (8)$$

$$k_i = 4.43 \times 10^4 (M_i/T)^{0.5} / \{\exp(-\Delta G_i^\circ / RT) \rho_{Si}\} \dots\dots\dots (9)$$

$$-dC_{i(t)}/dt = k_i (a/v) C_{i(t)} \dots\dots\dots (10)$$

ここで,  $P_i$ は  $i$ 成分の蒸気圧(Pa),  $M_i$ は  $i$ 成分の分子量,  $T$ は溶湯温度(K),  $k_i$ は  $i$ 成分の除去速度定数(m/s),  $\Delta G_i^\circ$ は(11)式に示す反応の  $i$ 成分の標準自由エネルギー(J/mol),  $R$ はガス定数(J/deg-mol),  $\rho_{Si}$ は溶融シリコン密度(kg/m<sup>3</sup>),  $C_{i(t)}$ は溶融シリコン中  $i$ 成分濃度(mass ppm),  $t$ は時間(s),  $a$ は反応界面積(m<sup>2</sup>),  $v$ は溶融シリコン体積(m<sup>3</sup>)である。

$$i(g) = i(\text{mass\%, in Si}) \dots\dots\dots (11)$$

リンの  $\Delta G_i^\circ$ として以下の式を用いる<sup>14)</sup>。

$$\Delta G_p^\circ = -387000 + 103T \dots\dots\dots (12)$$

シリコンの蒸発速度,  $m_{Si}$  (kg/m<sup>2</sup>/s), は(8)式の  $P_{Si}$ に Kubaschewskiら<sup>15)</sup>の表から引いた純シリコンの蒸気圧式(13)を代入して求めた。

$$\log P_{Si} = -20900/T - 0.565 \log T + 12.9 \dots\dots\dots (13)$$

一方, 連続供給式での蒸発速度を  $n$ 槽の完全混合槽列モデルで表すと, 以下のようなになる<sup>31)</sup>。

$$C_{i(t),i} / C_{i(t)} = \{1 + k_i (a/v) (\tau/n)\}^n \dots\dots\dots (14)$$

ここで,  $C_{i(t),i}$ は  $t=0$ での  $i$ 成分濃度(mass ppm),  $\tau$ は反応容器内の滞留時間(s)であり, 溶湯供給速度,  $F$  (m<sup>3</sup>/s), を用いて以下のように定義される。

$$\tau = v/F \dots\dots\dots (15)$$

回分式の場合, リン濃度が所定値に達するまでの時間,  $t_f$  (s), に蒸発するシリコン割合,  $w_{loss}$ , は,

$$w_{loss} = (m_{Si} a t_f) / (\rho_{Si} v) \dots\dots\dots (16)$$

で表され, 連続供給式では(16)式中の  $t_f$ の代わりに  $\tau$ を代入する。なお,  $t_f$ は(10)式を積分して求める。

リン除去速度定数, および回分式と完全混合槽列モデルの槽列数をパラメータとしたシリコンの蒸発割合について, 温度との関係性を求めFig. 6に示す。蒸発割合はリン濃度が  $25 \rightarrow 0.1$  mass ppmとなるまでの時間で計算した。図から, リン除去速度は高温となるほど大きくなる。また, シリコンの蒸発割合の温度依存性はほとんどないこともわかる。したがって, 蒸発の生じる自由表面を局所高温とする方式がシリコンの蒸発割合を増やさずに脱リン速度を大き

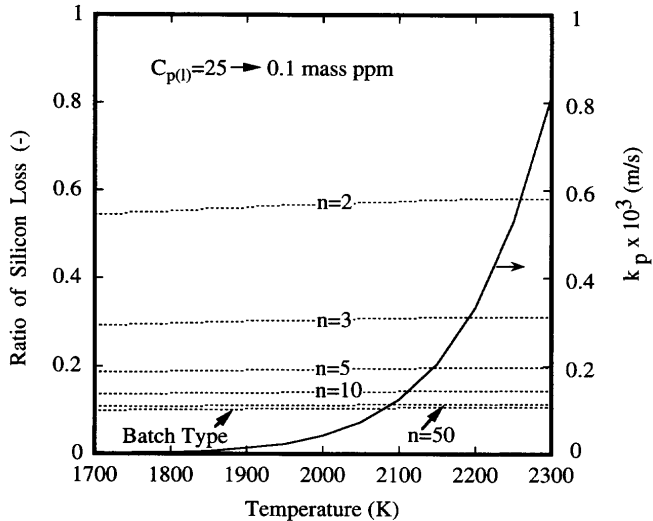


Fig. 6. Relation among calculated ratio of silicon loss, rate constant of phosphorus removal and temperature.

くできる有効な手段である。さらに、シリコンの蒸発割合は回分式で最も少なく、完全混合槽列数を減少させるにつれて多くなる。槽列数が1の場合は、リンを25→0.1 mass ppmに減少させる前にシリコンがすべて蒸発すると計算される。このことから、連続供給式では容器長さに対する溶湯深さの比を小さくするなどして槽列数を増し、プラグフローに近づける工夫が必要となる。

### 3.1.3 酸化精錬によるボロン除去法

中村ら<sup>32)</sup>は、アルゴンを作動ガスとする非移送型のプラズマジェット中に水蒸気および水素を導入して、ボロン除去速度に及ぼすガス組成や反応界面積の影響を調べる回分実験を0.6~7kg規模で行い、次式のようにボロン除去速度がボロン、水蒸気組成ならびにプラズマジェットの火点面積に比例し、水素濃度とも正相関があることを見出した。

$$-dC_{B(0)}/dt = k_B(a/v)(\%H_2O)C_{B(0)} \dots\dots\dots(17)$$

$$k_B = 2.4 \times 10^{-5} + 6.2 \times 10^{-8} (\%H_2) + 2.0 \times 10^{-8} (\%H_2)^2 \dots\dots\dots(18)$$

ここで、 $k_B$ はボロン除去速度定数(m/s)である。

ボロン濃度を10から0.1 mass ppmまで低下させる時の単位反応界面積あたりの処理速度、 $m_B$  (kg/m<sup>2</sup>s)、をパラメータとして、水蒸気と水素濃度の関係を(17)、(18)式で計算し、Fig. 7に示す。水蒸気および水素濃度を増すにつれて脱ボロン処理速度が増加することがわかる。しかし、後述する小規模実験装置において、H<sub>2</sub>O/13%、H<sub>2</sub>/39%、Ar/48%のガス組成でプラズマを溶融シリコン浴面に吹付けた状態でボロン除去の進行を確認した後、プラズマを止めてガスのみを噴射し続けたところ、浴面全体がシリカ膜で覆われて脱ボロンの進行が止まった。プラズマは反応面の温度を上げる効果があるので、Fig. 2で示したように高

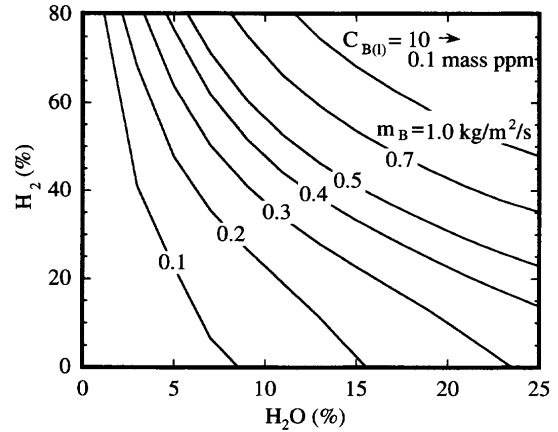


Fig. 7. Contours of boron removal rate per unit interfacial area of gas-liquid reaction for gas composition.

温ほど高酸素ポテンシャル下でも優先脱ボロンが生じるという結果と定性的に一致する。Fig. 7は浴表面が局所高温下で成立すると言える。

### 3.2 不純物除去プロセスの構成

リンは2.2.2および3.1.2で検討したように蒸発で除去されるので、IkedaとMaeda<sup>33)</sup>が指摘しているように、高真空、局所高温となる電子銃溶解装置(EB炉)での処理が有利である。一方、ボロン除去は2.2.3にあるように、局所高温下での酸化精製が効果的だが、ガスを導入することからEB炉は使えない。ガスの導入と局所高温を両立させる手段としてクリーンなエネルギーであるプラズマを使用する。また、同一容器内でのリンとボロンの除去は、EB炉とプラズマ炉では雰囲気圧力が異なるのでむずかしい。

金属不純物濃度をSOG-Siレベルまで低下させるためには3.1.1で示したように凝固精製が2回以上必要なことと、酸素濃度は酸化精製後に上昇すること等を考慮して、リン除去-凝固精製、ボロン(炭素)除去-酸素除去-凝固精製の大きく2つの工程で不純物を除去する。金属不純物濃度が2回の凝固精製でTable 1のSOG-Siレベルに達しない場合は、その後再溶解・凝固工程を加える。

リン除去-凝固精製工程をEB炉で行う場合、リン除去の反応容器を黒鉛とすれば金属を水冷するタイプに比べて熱効率が向上する。一方、凝固精製工程ではインゴットを鋳型からスムーズに取り出すのに水冷金属製鋳型が有利である。その際、溶湯を鋳型へ一気に注げば水冷するつば底部に対する側壁からの凝固が無視できないので、一方向凝固とにならない。以上の観点から、リン除去-凝固精製工程は、MG-Siを連続的に供給して溶解・脱リンを行い、脱リン容器でオーバーフローした溶湯を直接凝固鋳型に注ぐことによって側壁からの凝固割合を少なくし、一方向凝固精製する方式とする。

ボロン(炭素)除去-酸素除去-凝固精製工程は、比抵抗値を一定範囲に制御するためにボロンの成分調整が必要なことから、それぞれを回分式で処理する。不純物汚染防止

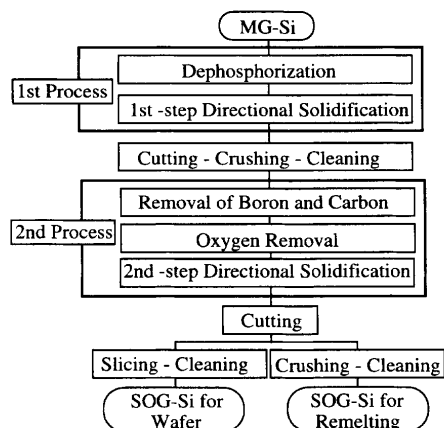


Fig. 8. Process flow for purification of MG-Si to SOG-Si.

のためにボロン（炭素）除去用反応容器は石英るつぼとする。脱酸はボロン（炭素）除去工程で酸素が溶融シリコン中に吸収されるので、凝固精製前に行う。

リン除去に黒鉛容器を用いれば、その後に炭素除去操作が必要となるので、MG-Siを出発原料にSOG-Siを製造するプロセスとして、Fig. 8に示すようにリン除去-第一回凝固精製工程（第一工程）に引き続きボロン（炭素）除去-酸素除去-第二回凝固精製工程（第二工程）とする。第一と第二工程間で、不純物濃縮部の切断除去、インゴットの粉碎および洗浄を行う。前述したように、第二工程を経た後でも金属不純物濃度がSOG-Siレベルに到達しなければ、再溶解原料として使用し、所定値を満足していればインゴットをスライスしてそのまま基板用に用いる。なお、リンまたはボロン濃度が高くて精製する必要のある半導体の規格外スクラップも、それぞれ第一、第二工程を単独で用いることによってSOG-Siとすることができる。

## 4. 実証実験

### 4.1 実験方法

本プロセスの妥当性を検証するために、シリコン量が20kgの場合（以下、小規模実験装置）と150~300kg（以下、量産規模実験装置）の両方でMG-Siから太陽電池用高純度シリコンへの精製実験を行った。用いた装置の主な仕様と実験条件をまとめてTable 3に示す。

第一工程のEBは脱リン用、第一回凝固精製用にそれぞれ一基ずつ設置した。凝固容器は断面が円形の水冷銅るつぼで、凝固形式はFig. 4(a)のゾーンメルティング式である。MG-Siの供給速度は小規模、量産規模装置実験でそれぞれ5, 50kg/hrとし、凝固シリコンインゴット量が20, 150kgに達するまで続けた。凝固容器内への溶融シリコン供給中、溶融部容積がほぼ一定であることを確認したので、凝固速度は供給速度を容器断面積で除した値に等しい。このようにして求めた凝固速度は小規模、量産規模実験装置の容器

Table 3. Experimental conditions.

		items	20 kg scale	150 - 300 kg scale
1st process	EB power (kW)	dephosphorization	100	750
		solidification	300	750
	supplied rate of MG-Si (kg/hr)	5	50	
	amount of solidified silicon (kg)	20	150	
2nd process	solidification rate (m/s)	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	
	plasma power (kW)	150	700	
	amount of charged silicon (kg)	20	300	
	high frequency induction power (kW)	-	800	
	argon flowrate for deoxidation (Nm <sup>3</sup> /min)	0.05	0.1	
	heater for directional solidification (kW)	50	300	
	solidification rate (m/s)	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	

断面積がそれぞれ0.04, 0.4m<sup>2</sup>であるので、ともに垂直方向に $1.4 \times 10^{-5}$ m/sとなる。第二工程の溶解、ボロン（炭素）除去用プラズマは小規模実験装置の場合、50, 100kWの非移送型を一基ずつ用いて計150kWとし、量産規模実験装置の場合、700kWの非移送型を一基とした。量産規模実験装置では、800kWの高周波誘導加熱も溶解後に用いた。溶融シリコン量は小規模、量産規模実験装置でそれぞれ20, 300kgとし、後者の場合は第一工程終了後のインゴット、2から3チャージ分を一度に用いた。脱ボロンおよび脱炭に供するプラズマガス組成は水蒸気を0~20%、水素を0~50%で変えた。浴内温度は1823~1873Kとした。脱ボロンの進行とともに比抵抗が上昇するが、吹止のタイミングは比抵抗値が0.01Ωmを越える時とした。なお、比抵抗値は間欠的にるつぼ内の溶融シリコンをサンプリングし、四探針法で求めた。所定の比抵抗値に達した後、溶融シリコンを全量凝固用鑄型に出湯し、直ちにアルゴンを浴表面に吹付けて脱酸を行った。脱酸用アルゴン流量は、小規模、量産規模実験装置でそれぞれ0.05, 0.1Nm<sup>3</sup>/minとし、60分間吹付けた。その後、溶融シリコン浴表面を鑄型上面のヒーターで加熱しつつ、側面からの抜熱を断熱材の使用によって極力防ぎ、底面から抜熱することで、垂直方向に一方凝固させた。凝固形式はFig. 4(b)の回分式である。鑄型は黒鉛製で、離型材を内側に用いてシリコンと黒鉛の接触を断ち、炭素汚染を防止した。鑄型形状は小規模、量産規模実験装置でそれぞれ0.3, 0.65mの矩形である。凝固速度は上面からの加熱と底面からの抜熱を適正化することで、凝固初期（最終凝固高さの0~5%）および凝固末期（最終凝固高さの90~100%）を除いた部分を平均し、 $5 \times 10^{-6}$ m/sとした。凝固完了後、不純物が濃縮している最上部と最下部を切断して除き、そのまま太陽電池用ウエハーにスライスした。ウエハー寸法は0.1m角で、350μm厚さとした。

なお、シリコン中のボロン、リン、アルミニウム、チタンの分析は、加圧酸蒸気分解後1mass ppm以上を誘導結合プラズマ発光分析法、1mass ppm以下を誘導結合プラズマ

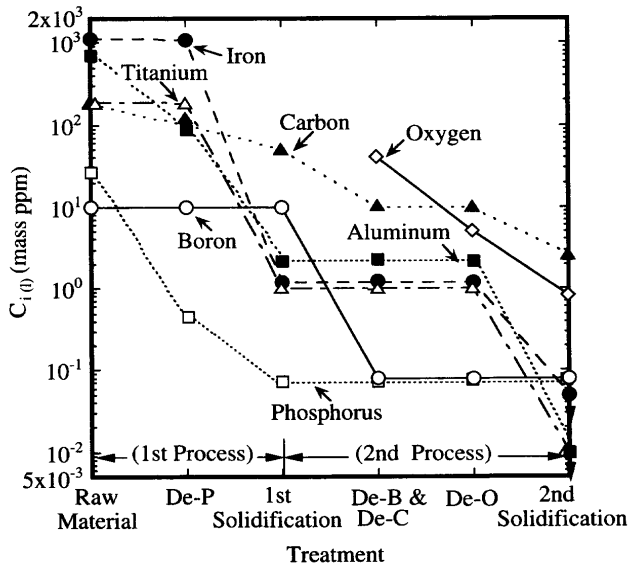


Fig. 9. Change in impurity contents for each purification step.

質量分析法<sup>34,35)</sup>を用い、鉄の分析はフレイムレス原子吸光法で行った。また、炭素は高周波燃焼赤外線吸収法で、酸素は不活性ガス融解赤外線吸収法で測定した。

## 4.2 実験結果

### 4.2.1 不純物濃度推移

量産規模実験装置での実験に供したMG-SiおよびFig. 8の各工程終了後の不純物濃度推移をFig. 9に示す。原料として用いたMG-Si中の不純物濃度はP/25, B/10, Fe/1146, Al/626, Ti/187, C/180 mass ppmである。第一、第二工程の凝固精製後の分析値はインゴット底部から20%高さの部分で測定した値とした。

リンは第一工程のEBによる真空処理全体で阪口らの提示した目標値<sup>8)</sup>、0.1 mass ppmより小さく、0.08 mass ppmに減少した。脱リン処理時に加え凝固精製中もEBを用いて一方向凝固させることから、凝固鋳型内の溶融部を通して脱リンが進行する。P/25→0.1 mass ppmを得るための脱リン処理速度は金属シリコンの供給速度と同じく50 kg/hrとなる。詳細は別報<sup>36)</sup>で述べるが、量産規模実験装置での完全混合槽列数は浴深/流路長さを0.07とした実験条件で $n=7$ 、シリコンの蒸発ロスは15%となり、Fig. 6での予想値にほぼ一致した。連続供給式でも、浴深を浅くしてプラグフローに近づけることによって、回分処理とさほど変わらない脱リン性能を示す。

ボロンは、第二工程の酸化精製で比抵抗値が0.012 Ωmとなるまで除去したところ、0.08 mass ppmに低下した。脱ボロン処理速度、すなわちB/10→0.1 mass ppmの単位時間あたりの処理量は45 kg/hrとなった。

鉄、アルミニウム、チタン等の金属不純物は二回の凝固精製でそれぞれ精製目標値<sup>3)</sup>をクリアし、分析下限の0.05, 0.01, 0.01 mass ppm以下に達した。連続処理である第一工程での凝固精製に関して、精製前後の濃度比、 $C_{i,1}/C_{i,0}$ 、は

Table 4. Properties of wafers manufactured for trial and those solar cells.

	resistivity(Ω m)	maximum diffusion length (μ m)	maximum conversion efficiency (%)
20 kg scale	0.008 - 0.011	159	14.6
150 - 300 kg scale	0.009 - 0.012	136	14.1
product	0.007-0.015	100-200	14 - 15

Fig. 9から鉄、アルミニウム、チタンの順に $1.4 \times 10^{-3}$ ,  $2.5 \times 10^{-2}$ ,  $5.5 \times 10^{-3}$ となった。一方、第二工程での凝固精製の場合、分析値が分析下限以下であるので、 $C_{i,2}/C_{i,1}$ を特定できないものの、Fig. 5の結果から少なくとも連続処理よりも精製効率が高い。今、第二工程の凝固精製前後の濃度比を第一工程の凝固精製前後のそれに等しいとせば、第二工程の凝固精製後の鉄、アルミニウム、チタン濃度はそれぞれ、 $2.1 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-2}$ ,  $5.5 \times 10^{-3}$  mass ppmと求まる。実際のアルミニウム濃度は0.01 mass ppm以下なのでそれを勘案してTable 1の $C_{i,p}$ と比較すれば、チタン濃度が高いものの、鉄、アルミニウムは許容濃度をクリアしていることがわかる。前述したように、金属元素は少数キャリアの再結合を促進し、基板の特性を表す拡散長、ひいては太陽電池の変換効率を低下させるが、第二工程の凝固精製後の推定濃度が十分低いことから基板用にスライスしてセルを試作しても、すなわち再溶解・凝固用原料としても良好な品質が得られる期待が持てる。また、Fig. 1からわかるようにアルミニウムは0.1 mass ppmでP/0.1 mass ppmの場合とほぼ同等の蒸気圧を示すので、第一工程の真空処理中にも除去される。

第二工程の凝固精製実験において阪口ら<sup>3)</sup>の提示した目標Al/0.1 mass ppm以下となる高さの、インゴット全高さに対する割合(以下、精製度と呼ぶ)は91.5%であるのに対して、(5)~(7)式を用いてアルミニウム濃度分布を計算して求めた精製度は94.0%と大略一致した。なお、計算条件はFig. 5の場合と凝固速度のみが異なる。

MG-Siはシリカの炭素還元によって製造されるので、炭素がSiCとして飽和濃度以上に存在する。第一工程の脱リン容器が黒鉛製にもかかわらず炭素濃度が減少するのは、MG-Si中に存在するSiC(密度; 3.2 kg/m<sup>3</sup>)が溶融シリコン(融点での密度; 2.5 kg/m<sup>3</sup>)より比重が大きいため沈降分離されることと、EB照射中に蒸着物側に移行することによると推定される。第二工程の酸化精製でボロン除去と同時に脱炭も進行し、比抵抗値が0.012 Ωmとなって水蒸気添加を止めた時点での炭素濃度は分析下限の10 mass ppm以下であった。その後、第二回凝固精製を経た後の炭素濃度はフーリエ変換赤外線分光装置(FTIR)の分析値で2.6 mass ppmとなった。

酸素は第二工程の酸化精製時に飽和濃度まで溶解するが、出湯後の鋳型内でのアルゴン吹付けと第二回凝固精製

で0.8 mass ppmに低下した。

以上を総括すると、MG-Si中の各不純物は精製の全工程終了時点でTable 1に示したSOG-Siとしての精製目標値をクリアし、さらに $C_{i,p}$ 以下まで低下する場合も多数存在する。

#### 4・2・2 太陽電池セルの試作結果

本プロセスを用いて製造したSOG-Siインゴットをそのままスライスして多結晶シリコン基板とし、太陽電池メーカーのA社にてNEDO標準プロセスで太陽電池セルを試作した。基板およびセルの特性を、市販品の平均的な値とともにTable 4に示す。比抵抗値は主にドーパントであるボロンとリンの濃度差で決まるのでインゴットの高さ方向で若干異なるが、目標値以内におさまり、光照射で誘起された少数キャリアが再結合するまでに進む距離で定義される拡散長の最大値も市販品並みとなった。その結果、セル化した時の変換効率も半導体の規格外品スクラップを溶解・凝固させて製造した市販品とほぼ同等の値を得た。すなわち、本プロセスによって良好な品質の多結晶シリコン基板用高純度シリコンが製造可能なことを実証した。

## 5. 結論

安定供給が可能な工業用金属シリコンを、物理化学的な原理に基づいて太陽電池基板用高純度シリコンに精製する冶金プロセスを開発した。

(1) 不純物中のリンは高蒸気圧を利用した蒸発除去、ボロン、炭素は酸化精錬、鉄、アルミニウム、チタン等の金属不純物は凝固時の分配係数が小さいことを利用した一方向凝固による偏析除去が有効な精製手段である。

(2) 構築した冶金プロセスは、工業用金属シリコンをEB真空溶解装置に連続的に供給して脱リンならびに第一回目の金属不純物の凝固精製を行う第一工程と、不純物の濃縮部分を取り除いて粉碎・洗浄したシリコン塊を、プラズマ溶解と水蒸気添加によって回分式で脱ボロン、脱炭、出湯後に脱酸を行い、引き続き第二回目の凝固精製を行う第二工程からなる。

(3) 本プロセスで製造した量産規模までの大きさのインゴットをスライスして太陽電池用基板とし、それを用いて太陽電池セルとして試作した結果、半導体の規格外品を溶解・凝固した市販品とほぼ同等の品質特性を得た。

本研究の遂行にあたり、適切なお助言、ご指導を頂いた太陽電池用原料技術研究組合(SOGA)技術分科会の委員長、佐野信雄東京大学名誉教授をはじめとする委員の方々に謝意を表します。また、前川崎製鉄特別顧問、故小野陽一九州大学名誉教授にはボロンの熱力学について懇切なご指導を頂きました。深謝いたします。本研究はSOGAの一員である川崎製鉄が新エネルギー・産業技術開発機構

(NEDO)との共同研究として行ったもので、本プロセスで作製した基板を太陽電池として評価して頂いたSOGA組合員各社、関係諸氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) P.D. Maycock: *Photovoltaic News*, **19** (2000) 3, 1.
- 2) 太陽電池ハンドブック, 電気学会太陽電池調査専門委員会編, コロナ社, 東京, (1985), 25.
- 3) Y.Sakaguchi, M.Fukai, F.Aratani, M.Ishizaki, T.Kawahara and M.Yoshiyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 118.
- 4) J.Dietl: Proc. of 8th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., ed. by I.Solomon *et al.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1988), 599.
- 5) J.A.Amick, J.P.Dismukes, R.W.Francis, L.P.Hunt, P.S.Ravishanker, M.Schneider, K.Matthei, K.Larsen and A.Schei: *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1958), 339.
- 6) R.H.Hopkins, R.G.Seidensticker, J.R.Davis, P.Rai-Choudhury, P.D.Blais and J.R.McCormick: *J. Cryst. Growth*, **42** (1977), 493.
- 7) J.Fally, E.Fabre and B.Chabot: *Rev. Phys. Appl.*, **22** (1987), 529.
- 8) Y.Sakaguchi, H.Terashima and F.Aratani: *Shinsozai*, **5** (1994), 39.
- 9) F.A.Trumbore: *Bell Syst. Tech. J.*, **39** (1960), 205.
- 10) R.H.Hopkins and A.Rohatgi: *J. Cryst. Growth*, **75** (1986), 67.
- 11) T.Nozaki, Y.Yatsurugi and N.Akiyama: *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), 1566.
- 12) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., ed. by M.W.Chase, Jr. *et al.*, ACS and AIP for NBS, New York, (1985), 118.
- 13) R.Noguchi, K.Suzuki, F.Tsukihashi and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **25B** (1994), 903.
- 14) T.Miki, K.Morita and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **27B** (1996), 937.
- 15) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, New York, (1979), 359.
- 16) T.Miki, K.Morita and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **28B** (1997), 861.
- 17) T.Miki, K.Morita and N.Sano: *Metall. Trans. B*, **29B** (1998), 1043.
- 18) T.Narushima, K.Matsuzawa, Y.Mukai and Y.Iguchi: *Mater. Trans., JIM*, **35** (1994), 522.
- 19) H.C.Theuerer: *J. Met.*, (1956), 1316.
- 20) P.Humbert, R.Combes, J.Erin, D.Morvan and J.Amouroux: Proc. 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991), 261.
- 21) H.Baba, N.Yuge, Y.Sakaguchi, F.Aratani and Y.Habu: Proc. 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991), 286.
- 22) K.Suzuki, T.Kumagai and N.Sano: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 630.
- 23) K.Yanaba, M.Akasaka, M.Taguchi, M.Watanabe, T.Narushima and Y.Iguchi: *Mater. Trans., JIM*, **38** (1997), 990.
- 24) W.G.Pfann: *Trans. AIME*, **194** (1952), 747.
- 25) E.Scheil: *Z. Metallkd.*, **34** (1942), 70.
- 26) J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter: *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1987.
- 27) H.Kodera: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2** (1963), 212.
- 28) N.Yuge, Y.Sakaguchi, H.Terashima and F.Aratani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 1094.
- 29) N.Yuge, K.Hanazawa, K.Nishikawa and H.Terashima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 1086.
- 30) M.Olette: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **57** (1960), 467.
- 31) O.Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1972), 136.
- 32) N.Nakamura, M.Abe, K.Hanazawa, H.Baba, N.Yuge, Y.Kato and F.Aratani: Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, ed. by J.Schmid *et al.*, European Commission, Ispra, (1998), 1193.
- 33) T.Ikeda and M.Maeda: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 635.
- 34) K.Fujimoto and T.Okano: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), T135.
- 35) K.Fujimoto, M.Ito, M.Shimura and K.Yoshioka: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 187.
- 36) K.Hanazawa: *Tetsu-to-Hagané*, to be submitted.