

新技術・新素材 結晶系シリコン(Si) 太陽電池材料の 現状と将来

ニューマテリアルセンター顧問 村上 陽太郎

1. はじめに

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され、各種の材料が研究されている。下の枠内に太陽電池の原理と単結晶Si太陽電池の構造を示した。現在結晶系Siを用いた太陽電池は、変換効率が12~18%と高く、耐用年数も30年と優れ、全世界の太陽光発電量の約80%を占めている。1960年代に衛星サテライトの電力として開発されて以来、顕著な技術的進歩とコスト低下がはかられ、現在応用範囲は広く、支援・非常時用、住宅屋根系、屋外照明、RV車やポート用、航行支援、灌漑揚水、陰極防食システム、走行電線より隔離した地域の電力等に用いられている。更なる利用拡大のためにはコスト低下が最大の課題で、この方向に開発が進められている。

太陽電池の発電の原理と構造

図1に示すように半導体のp-n接合に、適当な波長を持つ光が入射すると量子効果の一種である光电効果によって、p型物質には正孔+が、n型物質にはドナー電子-が発生し、両電極部に集まり、この両電極を結ぶと電気が流れ、外部に電力として取り出すことができる。

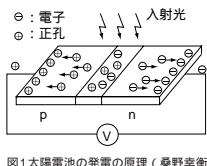


図1 太陽電池の発電の原理(桑野幸衡)

余分の電子を与えるので、ドナー(donor)不純物原子という。キャリヤーは負に荷電しているので、これらの半導体をn型といつ。これに対して、B、Al、Ga、Znのような元素は、アセブター(acceptor)不純物原子と呼ばれる結晶に3個の荷電子しか提供しない。従って結晶の中に電子の欠けた正孔(positive hole)を作り、伝導に寄与する。正孔は正に荷電しているので、これらの半導体はp型と呼ばれる。

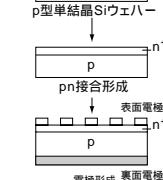


図2 単結晶Si太陽電池の製造工程(桑野幸衡)

ウエハに、p-n接合を作るには+イオンを気相拡散やイオナーチャージによって表面層をn型半導体にして作る。表面電極と裏面電極をつけると図1に示した構造のセルができる。

2. 太陽電池用Siの製造プロセス²⁾

図3は高純度単結晶太陽電池の性能に及ぼす各種不純物の影響の研究結果をまとめて示したもので、デバイスの性能に対して、どの程度の精製が必要かの閾限界値を知るために大きな指針になっている。表1は各種Si中の不純物濃度を示す。図4は、冶金グレードSi(約\$1~2/kg)から、クロロシラン/蒸留/熱分解還元を経て、半導体グレード単結晶Si研磨ウエハー(約\$1300/kg)を製造する一般的なプロセスを示す。

不純物除去に関しては、ゾーン精製又は種々の一方向凝固法が用いられる。B、Pを除き大抵の不純物は凝固中に液相中に分配(偏析係数 $10^{-5} \sim 10^1$)されるので、最初に凝固する部分の不純物濃度が低下する。B及びPはHClガス処

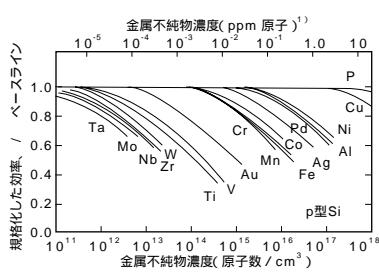
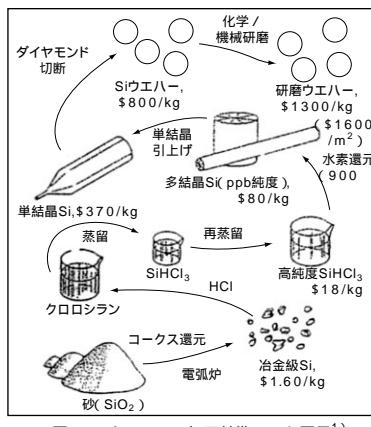


図3 単結晶太陽電池の性能の各種不純物に対する鋭敏性

表1 各種シリコン中の不純物濃度²⁾

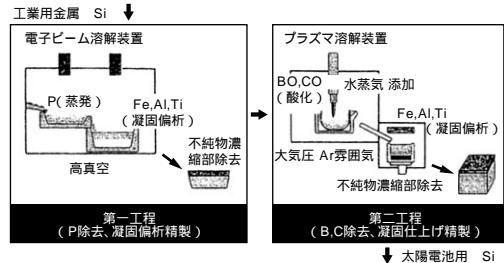
(mass ppm)

	B	P	Fe	Al	Ti	C	O
工業用金属Si	5-10	25-30	1000-1500	600-800	150-200	150-200	-
太陽電池用再溶解用Si	0.1-0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<5	<6
太陽電池基板用Si	0.1-0.3	<0.1	<0.007	<0.06	<4x10 ⁻⁵	<3	<4

図4 Siウエハーの加工基準コスト因子¹⁾

3. 冶金学的手法による量産化製造の試み²⁾

工業用Siから太陽電池用高純度Si(比抵抗:0.005~0.015m、不純物濃度:表1)を量産する冶金工業的プロセスが、川崎製鉄㈱で開発されている。図5にその概要図を示す。凝固精製は2回行う必要がある。第一工程では、高真空中で黒鉛容器を用いて、Pを除去し、Fe、Al、Tiには第1回の凝固精製を行う。得られたインゴットの不純物濃縮部を切断除去後、破碎・洗滌を行い、第二工程では、プラズマ溶解炉で、B、Pを水蒸気添加で酸化除去する。Fe、Al、Tiの第2回目の凝固仕上げ精製では、溶融Si浴表面をプラズマ・ヒーターで加熱し、底部から垂直方向に一方向凝固をさせる。量産規模実験で得られた製品の分析値は、P、Bは0.08質量ppm(以下同じ)、比抵抗0.01mで、Fe、Al、Tiはそれぞれ、0.05、0.01、0.01ppm以下、C、Oはそれぞれ2.6及び0.8ppmが得られた。このインゴットのウエハーで作った太陽電池の変換効率は半導体の規格外品スクラップから製造した市販品とほぼ同等の14%台となったこと等を報告²⁾している。

図5 太陽電池用シリコン製造プロセスの概要²⁾

4. 将来動向¹⁾

一般的なSiウエハーの加工基準コストは図4に示す如く、多結晶Si(ppb純度)の価格はkg当たり\$80であるが、単結晶引上げSiは\$370。薄切りしたウエハーは\$800、更に研磨ウエハーは\$1300で、ウエハーをつくる加工費が高くついている。このため直接融液からウエハーを製造するためのモデリング(Si薄板形成プロセスとミクロ組織との関係及びそれから作られる太陽電池製造)が大きな開発目標になっていて、この方向の研究に進歩がみられるが、1日も早い優れた方法の開発が望まれる。

参考文献: 下記より多くを参考にした。深謝する。

1) Michael G. Mauk : Silicon Solar Cells : Physical Metallurgy Principles, JOM, vol.55 (2003), May, pp.38~42.

2) 加藤嘉英外: 工業用金属シリコンを用いた太陽電池用高純度シリコンの量産化製造技術の開発, まてりあ, 41巻(2002), 1号, 54~56頁.