

平成 12 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構

委託研究業務成果報告書

即効的・革新的エネルギー環境技術研究開発

即効型高効率太陽電池技術開発

高品質インゴット製造技術開発

平成 13 年 3 月

太陽電池用原料技術研究組合

川崎製鉄株式会社

241

N68

NEDO 図書・資料室



010019384-6

即効的・革新的エネルギー環境技術開発
即効型高効率太陽電池技術開発
高品質インゴット
薄型・大面積多結晶基板スライス製造技術開発

太陽電池用原料技術研究組合
川崎製鉄株式会社

平成13年3月 95頁

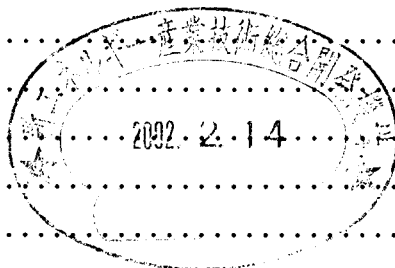
研究目的

再生可能エネルギーとして普及が期待される太陽光システム導入促進するため、既に実用化されている多結晶シリコン太陽電池に比べて、より高効率化、低コスト化を早期に可能とする薄型多結晶シリコン太陽電池の製造を開発する。

本研給開発では、上記を実現し、早期に生産工程に反映するために、キャスト法による高品質インゴット製造技術を開発する

目次

I. まえがき	1
II. 研究実施者	2
III. 成果の概要	3
1. 成果の概要（和文）	3
2. 成果の概要（英文）	6
IV. 本論（高品質インゴット製造技術開発）	8
1. 高品質インゴットに関する調査	8
1. 1 要旨	8
1. 2 はじめに	8
1. 3 文献調査	9
1. 3. 1 不純物が変換効率に及ぼす影響	9
1. 3. 2 転位が変換効率に及ぼす影響	13
1. 3. 3 結晶粒界が変換効率に及ぼす影響	13
1. 3. 4 結晶粒成長	13
1. 4 まとめ	15
2. 実験装置仕様検討	16
2. 1 要旨	16
2. 2 はじめに	16
2. 3 各社の装置比較	16
2. 4 製造装置設置用構造物および付帯設備	19
2. 5 まとめ	20
3. 高純度シリコン溶解・凝固実験	21
3. 1 要旨	21
3. 2 はじめに	21
3. 3 実験方法	21
3. 4 実験条件	32
3. 5 実験結果	33
3. 6 まとめ	59
4. 実験装置	61



4. 1	要旨	6 1
4. 2	はじめに	6 2
4. 3	シリコンインゴット製造装置及び付帯装置	6 2
4. 4	シリコンインゴット製造実験装置動作確認	7 9
4. 5	まとめ	8 7
5.	まとめ	8 8
6.	今後の方針	9 1
V.	結論	9 2
VI.	今後の研究課題	9 4
VII.	あとがき	9 5

I. まえがき

再生エネルギーとして普及が期待される太陽光発電システムの導入するため、既に実用化されている従来の多結晶型太陽電池に比べてより高効率化、低コスト化を早期に可能とする薄型多結晶シリコン太陽電池の製造技術を開発する必要がある。

上記を実現し、早期に生産工程に反映するために、平成 12 年度からは高品質シリコン製造技術についての開発を進めている。

本開発では、変換効率 20%の太陽電池を製造するために必要な多結晶シリコンインゴット特性を明確にし、変換効率 20%が達成可能な高品質の多結晶シリコンインゴットを製造する。

平成 12 年度は、

- ・ 高品質インゴット製造に関する調査
- ・ 高品質インゴットを製造するための実験装置の検討および製作・導入
- ・ 高品質インゴット製造の予備実験

について検討した。以下に平成 12 年度の開発による成果を報告する。

問い合わせ先： 川崎製鉄（株）
サカグチ ヤスヒコ
阪口 泰彦
Tel. 043-262-2439

Ⅱ. 研究実施者

研究者氏名	所 属 ・ 役 職	職務
阪口 泰彦	技術研究所 研究企画業務部 企画開発室 主査	研究総括、高品質 インゴット製造開 発、スライス製造 技術開発
山下 孝子	技術研究所 研究企画業務部 企画開発室 主査	スライス製造技術 開発
奈良 正功	技術研究所 主任研究員	高品質インゴット 製造技術開発
湯下 憲吉	技術研究所 太陽電池プロジェクト 主任研究員（平成 12 年 6 月 30 日まで）	高品質インゴット 製造技術開発
馬場 裕幸	技術研究所 太陽電池プロジェクト 主任研究員（平成 12 年 6 月 30 日まで）	高品質インゴット 製造技術開発
花澤 和浩	技術研究所 太陽電池プロジェクト 主任研究員（平成 12 年 6 月 30 日まで）	高品質インゴット 製造技術開発
山本 公	技術研究所 分析物性研究部門 主任研究員（平成 12 年 6 月 30 日まで）	スライス製造技術 開発
中島 一幸	技術研究所 水島研究業務室 （平成 12 年 11 月 20 日より）	高品質インゴット 製造技術開発

Ⅲ. 成果の概要

1. 成果の概要（和文）

(1) 研究項目

高品質インゴット製造技術開発

(2) 研究目標

再生可能エネルギーとして普及が期待される太陽光発電システムの導入を促進するため、既に実用化されている従来のシリコン多結晶型太陽電池に比べてより高効率化、低コスト化を早期に可能とする薄型多結晶シリコン太陽電池の製造技術として、キャスト法による高品質インゴット製造技術、薄型・大面積多結晶基板スライス技術、およびこれらの技術を生かす高効率セル化技術を確立する。

本開発では、高品質シリコンインゴットの製造技術について行う。

平成 14 年度目標

基板寸法：15cm×15cm

基板厚さ：150 μ m

カーフロス：150 μ m

セル変換効率：20%以上

モジュール製造コスト：147 円/W_p 以下（但し、年産 100MW 以上）

(3) 研究計画の内容

多結晶シリコンインゴット製造実験装置を製作し、製造条件とインゴット中の欠陥発生との関係を明確にする。また、変換効率と基板中の不純物の種類・濃度および結晶欠陥との関係あるいは熱処理との関係を明確にし、高品質化のための指針を得る。上記の結果をベースに、高品質シリコンインゴット製造技術を開発する。

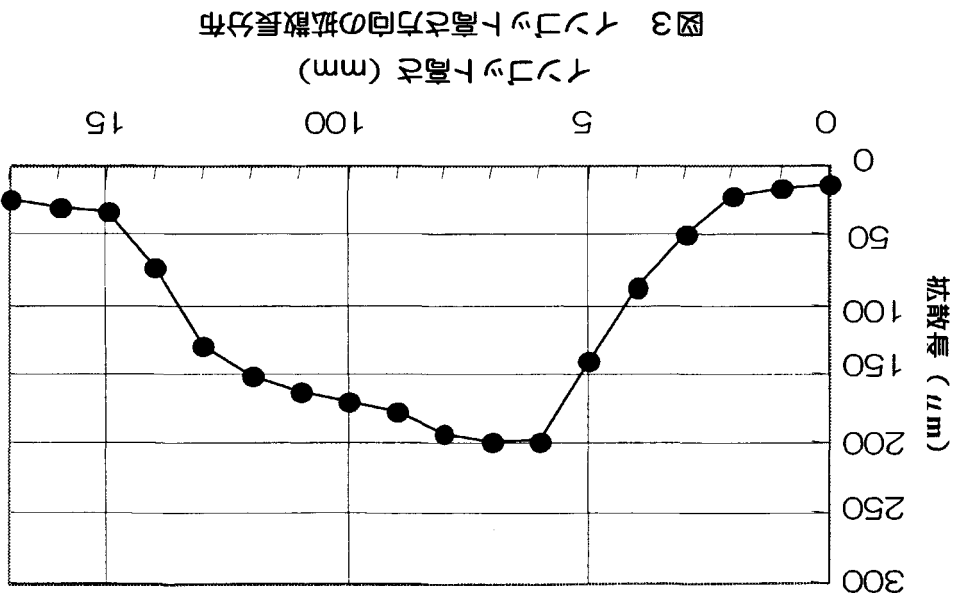
(4) 従来の経過

平成 12 年度より開発を開始した。

- (7) 研究発表・講演・特許等の状況
- ・ 研究発表・講演：なし
 - ・ 特許など：なし
 - ・ その他の公表：なし

(6) 今後の課題

高品質インゴット製造技術開発では、本年度作製した装置を用いて、シリコンインゴット製造条件(凝固速度、冷却速度等)とシリコンインゴット品質(不純物、熱歪、転位、結晶成長等)の関係を調査し、さらに、インゴット品質の太陽電池変換効率への影響を検討し、高純度シリコンインゴット製造するための最適条件を検討する。



また、本インゴットを用いて太陽電池を作製したところ、変換効率 16.9%のものが得られた。

English Abstract

Development of production technology for high quality silicon ingot

Objectives

The objectives of this program are to establish the production technology for the high quality silicon ingot by the end of FY 2002. The performances required for the silicon cells are as follows:

Cell size : 15 x 15 cm

Wafer thickness : 150 μ m

Kerf loss : 150 μ m

Cell efficiency : 20%

Module cost : ¥147/W (100MW/Y)

Work Program

The development of the process to produce the high quality silicon ingot is carried out.

The programs are composed of the follows to produce the high quality silicon.

- (1) Investigation of the relationship between the conditions to produce the silicon ingot and the defects in the silicon ingot
- (2) Investigation of the influence of impurity materials, impurity contents, lattice defects in silicon ingot and heat treatment on solar cell efficiency

Summary

1. For FY 1999

① Experimental apparatus

The Experimental apparatus to produce the high quality silicon ingot was manufactured.

75kg of silicon is melted and the high quality silicon ingot is obtained by the unidirectional solidification process using this apparatus.

② Preliminary experiment

Preliminary experiment to produce the high quality silicon ingot was carried out using the same experimental apparatus as above-mentioned one.

75kg of semiconductor-grade silicon was melted in the mold made of quartz and boron was added in melted silicon as resistivity of silicon ingot was $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$. After melted, silicon was directionally solidified from the bottom mold to the top by 0.13mm/min of solidified speed. The size of silicon ingot was 44cm x 44cm x height 17cm.

$0.4 - 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ of resistivity was distributed in silicon ingot. Diffusion length was maximum of $200 \mu \text{m}$ between 60mm – 80mm height from the bottom.

Future tasks

The following research and development have to be carried out to complete the production technology for the high quality silicon ingot

- (1) Investigation of the relationship between the conditions to produce the silicon ingot and the quality of silicon ingot
- (2) Investigation of the influence of the quality of silicon ingot on solar cell efficiency
- (3) Establishment of optimization to produce the high quality silicon ingot

IV 高品質インゴット製造技術開発

1. 高品質インゴットに関する調査

1.1 要旨

変換効率20%以上を達成するための高効率太陽電池用多結晶シリコンインゴットを作製する本研究開発にあたり、その特性を確認するために、現状の技術および動向について調査及び学識経験者のヒアリング等を実施した。

多結晶シリコン基板における変換効率は年々向上しており、変換効率の低下の原因についても明確になってきつつある。従来より知られている変換効率の低下を誘引する原因として、シリコン中の不純物（溶解している物質および介在物として析出している物質の双方）・結晶粒界・内部応力・内部歪み等がある。また、従来の報告では18%程度の変換効率が存在している。それらの情報について再調査を行い、本研究開発において重要な要因を解析した。結果として、高変換効率を達成するためには、シリコンインゴットの高純度化を図ることが最も重要であり、それも十分実施した後に他の要因を詰めていく必要があることが明らかとなった。また高純度化においては、金属不純物の影響が大きく、特に鉄原子がシリコンに及ぼす影響が大きいいため、極限までその値を低下する必要があることが明らかとなった。本研究開発においては、シリコンインゴット鉄原子濃度が少なくとも、1ppbw以下であることが必要とされる。また、他の不純物として、炭素、酸素も問題となり、それらの濃度は2ppm以下であることが望まれる。これらを達成しない限り、高効率太陽電池用シリコンインゴットには成り得ないと言える。そのため、高純度化による効率の影響を検討することも本研究の目的の一つとする。

高純度化によりシリコン中の不純物の影響がなくなった場合、次に大きな問題となるのが、内部応力および内部歪みによる影響と粒界の影響であり、それらについても検討する必要がある。そのため、それらについても調査をおこなっており、有益な結果が得られた。従来は多結晶シリコン基板においては種々の影響が存在しており、それぞれの影響について明確に切り分けることができなかったが、近々は数値解析等により、実験に加えて理論的な解析が可能となっている。その結果、シリコン基板中に存在する応力や歪みの指標である転位密度の値として、 $10^{-5}/\text{cm}^2$ 以下であれば変換効率に影響がないことが示されている。

また多結晶シリコンインゴット製造がもっとも大きく基板与える影響として、結晶粒界がある。多結晶シリコンと単結晶シリコンとの大きな違いが結晶粒経であるため、変換効率に影響を及ぼす結晶粒の大きさを明確にする必要がある。変換効率に影響がある結晶粒経として、1 mm以下が得られている。そのため、大部分が数ミリ以上の結晶粒経をもつ多結晶シリコンインゴットの製造が必要である。

1.2 はじめに

高効率太陽電池用多結晶シリコンインゴットを作製する本研究開発にあたり、文献調査を実施した。

1.3 文献調査

文献調査はJICSTを用いて、1975年から現在まで実施した。また漏れを防ぐため太陽電池に限らず、半導体にも分野を広げて実施した。また、最近の研究発表及び文献については各学会誌および予稿集等を参照とした。その結果、効率に影響があるものとして105件の文献を引き出すことができ、それらについて抄録を取り寄せ、最終的に参考となる文献として23件を得ることができた。その結果を表1-3-1に示した。

大まかに分類すると以下ようになる。

- 1) 不純物による影響
- 2) 転移による影響（残留内部応力・内部歪み等）
- 3) 粒界による影響（粒界からの位置、結晶粒経の影響等）
- 4) 結晶成長

これらについてまとめを行い、それぞれについて研究開発における指針を得たので事項で説明する。

1.3.1 不純物が変換効率に及ぼす影響

文献調査の表1-3-1で得られた結果をシリコン中の不純物が変換効率に及ぼす影響についてまとめた結果を表1-3-2に示した。シリコン中の不純物が変換効率に及ぼす研究は古くから行われていたが、1990年頃までで現在はあまり見られない。近々では住友シチックスがSOGA 技術報告会で文献をまとめた結果と鉄濃度の影響について再実験した結果が報告されている。これらの結果よりシリコン中の不純物については、金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu等）が大きな影響を与え、その中でも特に3 d殻電子を有する金属が大きな影響を与えることが知られている。

また鉄原子は従来それほど電子準位の低下を招くと考えられていなかったが、Fe-Bペアを作ることによって大きな影響を与えることが明らかとなった。そのため、シリコン中の鉄原子濃度を如何に低く押さえるかということが高変換効率化にとり重要であり。表1-3-2より鉄濃度は1ppbA以下であることが必要である。

さらに炭素、窒素、酸素等の不純物については、濃度が高くなると介在物としてシリコン中に存在するため、その周囲に応力・歪みを発生させ、そこが再結合サイトとなる。そのため、これらについても低減をはかる必要がある。表1-3-2の文献値より炭素、酸素ともにほぼ10ppmA以下とする必要がある。

表 1-3-1 高変換効率太陽電池用シリコン基板に及ぼす要因についての文献調査結果

資料番号		概要	著者名	雑誌名
1	不純物	重金属の不純物拡散について 3d殻を有するTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, CuについてSi中の拡散係数を求めている。Si中の拡散係数は重金属の汚染に重要な役割を示す。FeはSi中で準位を下げ、且つ常温でBと結びついて、Siのキャリアに悪影響を与えるため、その拡散係数は特に重	阿部孝夫, 小切間正彦, 谷口研二	シリコン結晶とドーピング 電子材料シリーズ
2			K.Graff	Aggregation Phenomena of Point Defects in Silicon P.121, The Electrochemical Society(1982)
3			E.R.Weber, N. Wiehl	Defects in Semiconductor, p19, North-Holland(1983)
4		不純物・特に鉄原子の影響 多結晶Siに影響を与える不純物の影響を調査。鉄はBと結びついて効率を低下させるため、特に鉄がシリコン中に存在する場合についてその影響を調査。その結果、鉄原子濃度が0.05ppmwで相対拡散効率100%に達している。0.05ppmw以下の鉄であればよい。	白石博章	平成12年度SOGA技術分科会 住友シチックス中間報告
5			W.T.Read, W.Shockley	Phys. Rev.,78, 275(1950)
6			G.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeuval, M.Biscondi, C.Goux	Surf. Sci., 31, 115(1972)
7			J.W.Christian	The Theory of Transformations in Metals and Alloys, p.353, Pergamon (1981)
8			J.C.Fisher	J.Appl. Phys., 22, 74 (1951)
9			A.D. Le Claire	Phil. Mag., 42, 468 (1951)
10			J. Fally, F.Faber, B. Chabot	Review Phys. Appl. 22 (1987) 529-534

資料番号		概要	著者名	雑誌名
11	結晶欠陥 結晶成長 温度制御	太陽電池シリコン材の使用における結晶成長 太陽電池グレードのシリコンについて検討、CZ法で製造効率の0.9をベースラインとして検討を実施。どの程度まで引き上げを実施できるかを示した。Ti, V<10 ¹² atm/cc, Zr<10 ¹³ atm/cc, Fe<5×10 ¹⁵ atm/cc, Ni<3×10 ¹⁴ atm/cc, Mn<2×10 ¹⁵ atm/cc	R. H. Hopkins, R.G. Seidensticker, J. R. Davis, P. Rai-Choudhury, P. D. Blais, J. R. McCormik	Journal of Crystal Growth 42(1977)493-498
12		結晶成長 融液における結晶成長：結晶の界面で(100)面は無秩序であった面、(111)面は平滑な面となる。ただし、単結晶引き上げに対して(100)では異常成長がない。	岡本平, 鈴木章共役	金属の凝固, p95~96, 昭和46年, 丸善株式会社
13		リボン状結晶成長の場合、(111)面がリボンの面となり成長方向は<112>となる。	阿部孝夫, 小切間正彦, 谷口研二	シリコン結晶とドーピング 電子材料シリーズ, p38~48, 昭和61年, 丸善株式会社
14			阿部孝夫	同上
15	結晶欠陥 結晶成長 温度制御	多結晶シリコンにおける凝固成長 凝固実験→解析：不純物（金属）の濃縮が小さいため、測定が困難 数値計算：拡散解析（多結晶構造における：例えば鉄），冷却速度 結晶構造→大傾角：鉄シリコン化合物の核発生となる 200℃>TでFe-Bが析出 計算モデル 解析コード（汎用）	M. Apel, I. Steinbach	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998
16		高効率化のための多結晶シリコン 多結晶シリコンウェハー：0.5ΩcmP型 測定光学トポグラフィ, エッチピットデンシティ, C, Oの量 (FTIR)比抵抗測定 結晶粒界の30%→電氣的に寄与, 結晶粒界がポテンシャルバリアーとなる, 抵抗値の増加, 但し、全ての粒界は活性であるため再結	C.Hassler, W.Koah, W.Krumbe, S.Thum	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998

資料番号		概要	著者名	雑誌名
17	結晶欠陥成長 結晶温度制御	多結晶シリコンにおける結晶粒分布と結晶粒選択 結晶粒の粒径・成長方向分布 →品質の重要な因子の一つ そのためそれらについて解析を実施(数値計算: PhaseField法を使用) 鋳型底面・壁面に結晶粒をランダムに配置し、それを成長させて実際の結晶粒の状態と比較。	D. Franke, T. Rettelbach, F. Pezzolla, J.Liebermann, M. Apel	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998
18		多結晶シリコンにおける結晶粒分布と結晶粒選択 3次元で結晶成長を計算し、さらに結晶ごとに応力を計算し転位密度を数値計算により転移密度を求めた。製造後の転移密度と比較し、よくあっていることを確認。	D. Franke, M. Apel, C. Hassler, W. Koch	16th European PhotoVoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2000
19		多結晶240kgHEM炉によるシリコン 低品位シリコンを用いた太陽電池用シリコンインゴットの作製 低品位シリコン→シリカの存在 機械的に完全に除去することが不可能 他に酸化物・炭化物の存在 コンタミの防止→一方向凝固 HEM炉温度勾配が小さい。凝固界面を制御しやすい。	C.P.Kattak, F.Schmid	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998
20		多結晶シリコン中の転位モデル 多結晶シリコン→効率:転位欠陥が重要な役割を担う→それを改善 転位増殖モデル 応力が転位を増殖させると考え、熱応力による転位の発生と転位による応力の緩和との両方から計算を実施していく。それらを踏まえて数値計算を実施。温度・応力	D. Franke, C. Hassler, W. Koch, J.Liebermann	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998
21	結晶構造	多結晶シリコン中の転移が効率及ぼす影響 エッチピット密度 $10^{-5}/\text{cm}^2$ 以下で効率に影響がない そのときの拡散長は $65\mu\text{m}$	A. Lowerenz, M. Rinio, S. Riedel, M.Ghosh, M.Werner, H. J. Moller	16th European PhotoVoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2000

資料番号		概要	著者名	雑誌名
22	結晶構造 粒界	多結晶シリコンの結晶粒界が 効率及ぼす影響 LBICの測定結果より粒界の影響 は無視できる。効率に影響 を与える粒界は全体の30%以下。 水素パッシベーションの効果が 粒界にあまり効果がない。	C. Hassler, W. Koch, W. Krumbe, A. Muller, A. Schertlich	Preprint 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion vienna, 1998
23		多結晶シリコンの結晶粒界が 効率及ぼす影響 LBICの測定結果より粒界の影響 は無視できる。効率に影響 を与える粒界は全体の30%以下	E. T. Yu, K. Barmak, P. Ronsheim, M. B. Johnson, P. MacFarland, J. M. Halbout,	J. Appl. Phys. 79(4), 15, February 1996

1.3.2 転移が変換効率に及ぼす影響

A. Lowerenzらは転移が変換効率に及ぼす影響をエッチピットデンシティを測定することで定量的に測定している。これまで、転位密度の影響を概念的に測定したり、計算で出したりした例はあるものの直接に変換効率との影響を見た例はこれだけである。転移密度が $10^5(1/\text{cm}^2)$ 以下であれば、効率に影響がないことがこの報告で示されている。

また、D. Frankらはシミュレーションで凝固時の転移の発生解析および熱応力解析を実施し、凝固方法を最適化することにより、転移を大幅にシミュレーション上ではあるが減少させている。これは高変換効率を得るに際して非常に有益な情報である。

1.3.3 結晶粒界が変換効率に及ぼす影響

C. Hasslerらは多結晶シリコンにおける粒界の影響をLBICにより調査している。LBICで粒界部分を観察すると、比抵抗値が上昇しているが、その割合は全体のシリコン結晶粒界の30%程度である。そのため、水素パッシベーションでの変換効率の改善効果はほとんど得られていないことが報告されている。

また、E. T. Yuらは、結晶粒界の影響について数値計算で解析を行った結果を報告している。結晶粒径と再結合速度、拡散長等を与えて数値計算により、単結晶シリコンと多結晶シリコンとの変換効率等を導きだし、それぞれ比較を行い、多結晶シリコンが単結晶シリコンとほぼ同等となる結晶粒界からの距離を粒界が影響を及ぼす範囲としている。この結果では粒界の影響範囲は1mm程度であり、そのため結晶粒界が1 mm以上で粒界の影響を受けなくなる。

1.3.4 結晶粒成長

D. Frankらは多結晶シリコンにおける結晶粒成長について、フェーズフィールド法を

表 1-3-2 不純物が高率に及ぼす影響のまとめ

	R. H. Hopkinsら J Crys Growth Vol.42 1977		J. R. Davisら IEEE Tras on Elect Dev Vol.27 No.4 April 1980		S. Pizziniら Conf Rec IEEE Photovol Vol.14th 1980		J. Fallyら Review Phys Appl Vol.22 1987		住友シチックス 2000年 6 月 SOGA技術報告	
元素	濃度		濃度		濃度		濃度		濃度	
	Atom/cm ³	ppmA	Atom/cm ³	ppmA	Atom/cm ³	ppmA	Atom/cm ³	ppmA	ppmA	ppmW
Al			6.00E+14	0.01	1.00E+16	0.2	1.00E+15	0.05		
B							9.00E+15	0.18		
Ga							7.00E+14	0.014		
In							7.00E+14	0.014		
P			2.00E+17	4			7.00E+14	0.014		
As							7.00E+14	0.014		
Sb							7.00E+14	0.014		
Cu	6.00E+16		6.00E+16	1			7.00E+15	0.14		
Cr	1.00E+14		5.00E+13	0.01			2.50E+14	5.00E-03		
Fe	4.00E+14		5.00E+13	0.01	6.00E+13	0.0012	6.00E+14	0.012	0.025	0.05
Ni	2.00E+14		6.00E+14	0.01			5.00E+15			
Mo							1.00E+12	2.00E-05		
Zr	1.00E+13						1.00E+13			
C							5.00E+17	10		
O							6.00E+17	12		
備考										

用いてシミュレートし、結晶成長について検討を行っている。初期の結晶粒の核をランダムに与えておいて結晶成長をさせても、結晶粒が成長するに従い、単位あたりの結晶粒の数の減少が得られている。また、実際の多結晶インゴットと比較し、ほぼ同じ結晶分布をしている。

D. Frank らはさらに発展させた形態として数値計算にて結晶成長を行うと同時に結晶方位についても計算を実施し、凝固後の残留応力と歪みについて計算をおこなっている。この結果と実験結果より得られた転移密度の値を比較し、少ないところで $10^4(/cm^2)$ 程度で、多いところで $10^5(/cm^2)$ 程度でよい一致を得ている。同時に、結晶粒の方位をある方向にすると非常に応力・歪み等が少ない結晶を得ることができるとのことである。

1.4 まとめ

文献調査の結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) シリコンインゴット中における不純物濃度は、鉄濃度は 1 ppbA 以下、炭素・酸素濃度は 0.5ppmA 以下以下の濃度とする必要がある。
- (2) シリコンインゴットからウェハーにするまで、応力・歪みをの影響がない転移密度としては $10^5(1/cm^2)$ 以下である。
- (3) 結晶粒界の影響を無くするためには、結晶粒径は 1mm 以上とする必要がある。
- (4) 結晶粒は凝固初期の核がランダムな方位でも成長に従い、単位面積あたりの結晶粒の数の減少が行われ、また転移を少なくする結晶粒方位が存在する。

これらより、(4) 結晶方位の制御は現時点で困難であると考えられるが、そのほかの(1)～(3)に関しては少なくとも達成するような製造装置とする必要がある。

2 実験装置仕様検討

2.1 要旨

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製するための装置購入にあたり、その仕様を検討する。前述した文献の調査結果より、高変換効率に必要な条件を満たす装置を製作する。さらに、各社にヒアリングを実施し、装置の特徴を調査しそれぞれに良い箇所がある場合、それを本研究開発で製作する装置にも取り込めるようにする。本年度は装置の仕様検討とさらに装置の購入、立ち上げ、検収を目的とした。

本研究開発での仕様を検討すると同時に現在世界で使用されている装置について比較検討を実施した。またこれまでNEDOで実験を行ってきた各社の装置仕様についても各社のノウハウを除いた可能な限りの情報をヒアリングし、それぞれを比較して本装置の仕様とした。

結果として、大気からの汚染をなくすために本製造装置は高真空まで真空を引くことが可能で、かつアルゴン等の不活性ガスで置換を実施しながらシリコンの溶解・凝固が可能であり、また加熱温度は1570℃まで加熱が可能で、かつ均一な温度が達成できる装置とした。さらに、凝固に際しては一方向凝固が可能で、且つ凝固組織内部に応力および歪みを残さないようにするために、平面に近い凝固界面を得るような装置とした。

2.2 はじめに

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製する装置を製作するにあたり、その仕様を検討する。装置は、インゴット作製に必要な基本的な構成のほかに、それを設置するための構造物、またそれを覆う建物などについても検討を実施した。装置については、現存する各社のシリコンインゴット作製装置の概要についてまとめそれを比較すると同時に、SOGAに加入の各社及び学識経験者・有識者等にもヒアリングを行い、それらの意見も反映させて検討を実施した。

2.3 各社の装置比較

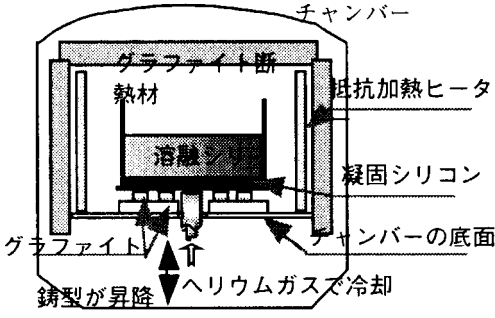
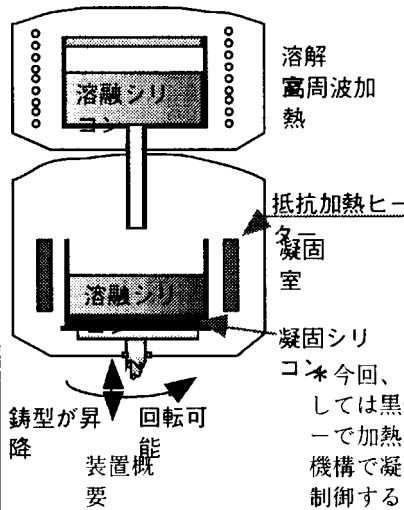
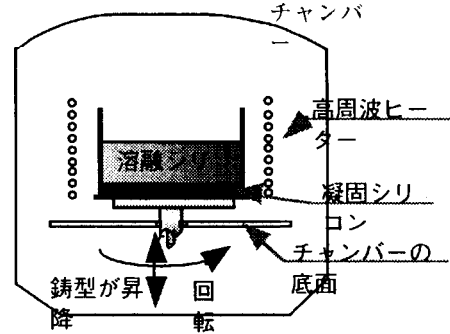
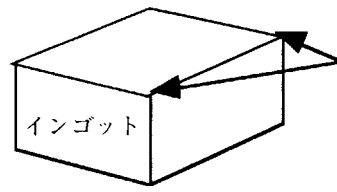
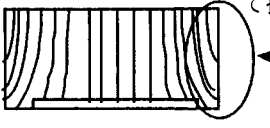
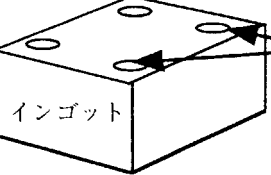
現存する各社のシリコンインゴット作製装置の概要について、表2-3-1にまとめて次項に示した。また、補足として以前にNEDOより受託し、大同ほくさんが開発を行った装置の仕様についても表2-3-2に示した。

A, B, C社等のそれぞれの特徴として、加熱法とシリコン供給方法および雰囲気である。尚、ヒアリングを実施して特徴を記載したため、不明な点が含まれているが、検討に際しては問題ない。

A社における大きな特徴は、カーボンヒータで溶解し、さらにその際の溶解・凝固中の雰囲気を不活性ガスで置換して且つ減圧下で実施するということである。そのため、酸素等が入りにくいのと一部内部に残存する酸素を抜くことができるということである。

B社については、あらかじめ溶解したシリコンを供給する方法を用いており、これによって連続供給ができるため凝固するインゴットの高さを従来の前置きに比較し高くすることができる。また、溶解と凝固との間に隔壁をもうけることにより、それぞれ独立

シリコン溶解・凝固装置各社比較

メーカー	A 社	B 社	C 社
仕様	凝固仕様： 鋳型形状 44×44×16.7 c m3 重量 75 k g (実験用) 電源 3相 50/60 H z 380～500 V 150KVA ガス Ar, He 冷却水 113l/min	凝固仕様： 形状 矩形型 重量 25kg 0.0～1 mm / m i n の凝固 速度	凝固仕様： 生産機仕様 インゴット重量 240kg 電源 7～9kHz 125kW 3相 400kW 冷却水 3.5～5 b a r 180l/min ガス Ar 500l/min, 3bar
方式	加熱方式：抵抗加熱ヒータ 冷却方式：ガス冷却方式 凝固時、鋳型が下降し、凝固を制御  チャンバー グラファイト断熱材 抵抗加熱ヒータ 溶融シリコン 凝固シリコン グラファイト チャンバーの底面 鋳型が昇降 ヘリウムガスで冷却 HEM(Heat Exchanger Method) System	 溶解 溶融シリコン 高周波加熱 抵抗加熱ヒータ 凝固室 凝固シリコン 鋳型が昇降 回転可能装置概要 ※今回、川鉄に対しては黒鉛ヒータで加熱し、上下機構で凝固界面を制御する方法として提示	加熱方式：高周波加熱 冷却方式：ガス・冷却水等？ 凝固時、鋳型が回転しながら下降し、凝固を制御  チャンバー 高周波ヒータ 溶融シリコン 凝固シリコン チャンバーの底面 鋳型が昇降 回転
装置概観及びインゴット概観	チャンバー上部の蓋が開閉し、そこから鋳型およびインゴットの出し入れを行う。 ヒータおよびチャンバー内の構造等は非常にシンプルである。  インゴット 最終凝固位置がコーナー部のため内部に歪・応力が蓄積しにくい	 インゴット断面の結晶粒成長 離型材巻き込み防止のため、鋳型底面に Si O 2 の板を敷いている。	チャンバーの下部が開いて、鋳型等を取り出す。  インゴット インゴットの最終凝固位置がコーナーより内側になっている (パンフレットの写真およびヒアリング)。

シリコン溶解・凝固装置（補）

メーカ	参考（大同ほくさん）
仕様	凝固速度：0.5 mm/min～1.4 m/min （大同ほくさん） 実際の凝固速度0.5～0.7程度で実施 ヒータ：上面および下面から鋳型を加熱 溶解については溶解専用の坩堝で実施 凝固は上に凹型に近い チルについては内部水冷タイプ。ただし、直接接触しているのではなく、空間をあけて冷却を実施。そのため、放射冷却となっている。
凝固速度	制御可能
雰囲気	制御可能
鋳型内 温度分布	断熱材によりある程度可能 （通常凝固界面は凹）
溶融 Si 攪拌	不可能
設置	場所 8 × 5 m² 高さ 4 m ユーティリティ 300 kw （溶解部含む） 冷却水 約610l/min程度（溶解部含む） Ar 常圧（1kg/cm²）
立上	鋳造開発は終了。凝固方式については確立。ただし、効率は15%程度であり、それ以上にはなっておらず、そのためやはり研究開発が必要であり、それに時間を要する。

に雰囲気制御が可能のため、連続で溶解・凝固を実施しながら、最適な雰囲気制御が可能となっている。また、溶解には高周波加熱を用いており、凝固温度制御には抵抗加熱を用いている。

またC社では高周波加熱を実施しながら、シリコン原料を鋳型内において溶解・凝固を実施している。

これらより、各社とも、減圧および不活性ガス置換で大気圧での溶解・凝固が可能となっており、酸素等の汚染がないと考えられる。ただし、あらかじめ材料に存在している内部酸素の除去については減圧が大きくとれるA社が有利ともいえる。

凝固速度は、A社が0.2～0.3mm/minであり、B社の高速の場合でも1 mm/min程度である。それぞれのインゴットの特徴をヒアリング等より確認したところ、以下のようになった。A社では、凝固界面はフラットか上に凸の形状となっており、そのため最終凝固位置が鋳型のそれぞれのコーナーとなっている。また、B社では凝固界面はほぼフラットかもしくは下に凸の形状となっており、その結果断面では、鋳型壁面より凝固した結晶が内部に向かって入っている部分がある。C社では、最終凝固位置がコーナー部より少し内側となっている。これらの結果より、凝固に関してはA社が有利と考えられる。

そのほかに表2-3-2に示してある大同ほくさんの仕様についても参考とした。大同ほくさんでは、不活性ガスで大気圧で凝固を実施しているとのことであった。また凝固界面は下に凸であり、ある程度は断熱材で温度分布を変えることが可能とのことである。結果として内部応力及び歪みが残存すると考えられる。

これらより、今回検討する装置としては、A社をベースとして検討を実施した。

2.4 製造装置設置用構造物および付帯設備

シリコンインゴットを製造する装置を設置するための構造物及び付帯設備について検討を実施した。

(1) インゴット製造設備の設置をおこなうためには、あらかじめ架構を設置する必要がある。特に溶解・凝固を実施するため、種々の振動を拾わないような構造としなければならない。たとえば装置へのシリコンインゴットの搬入出に際してもクレーン等により振動があるため、それらの影響を防止すると同時に、その他のモータやコンプレッサー等の振動を完全に防止する必要がある。

さらにシリコンインゴットの製造に際して、種々の物質の汚染を防止するために、装置を完全に覆う必要がある。そのため、装置を塵埃のない部屋に納め、さらに隙間等から塵埃等が入らないようにすべきである。特に鉄鋼における工場の一部を製造装置の場所に割り当てているため、完全に遮断する部屋を設置する必要がある。尚、鉄鋼における塵埃の粒径としては1 μ m程度であり、ほとんどが鉄粒子もしくは酸化鉄のダストである。そのため最低でも1 μ m程度の粒子を取り除いた部屋を設置する。

(2) 付帯設備として、電気・冷却水・アルゴンガス・エア等のユーティリティの安定供給のための設備があげられる。電気については容量等の問題があるが、A, B, C社ともあまり電気容量が大きくないため、十分に対応が可能である。

また、アルゴンガスについては、場内に99.995%以上の純度のガスが既に設置されているため、それを使用することとした。また、冷却水については、冬でも凍結を防ぐため、温度コントロールされた冷却水設備が存在するため、それを利用することとした。最後にエアも設置してはいるものの、ドレインの問題があるため、コンプレッサーを使用しエア源とした。

2.5 まとめ

前述した2.2および2.3より装置仕様を以下のようにする。

- (1) 溶解・凝固時の雰囲気について、減圧下（可能な限り減圧： 10^{-3} torr以下）もしくは不活性ガス置換での減圧下（アルゴンガス置換で減圧）を検討
- (2) 凝固速度 0.2～0.3 mm/minで、フラットかもしくは上に凸の凝固界面を得る装置を検討
- (3) 架構をシリコンインゴット製造装置とその周囲とを切り離し独立に設置
- (4) 装置を納める部屋として、1 μ mの粒子を取り除いた部屋を用いる
- (5) 電力・アルゴンガス・冷却水は現状の供給設備より、配線・配管を実施し使用し、エアについては新たにコンプレッサーを使用する。

3 高純度シリコン溶解・凝固実験

3.1 要旨

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを製造するための装置製作にあたり、その特性を確認するために、A社の装置を用いて製造実験を実施する。

また本製造実験において、高純度材料を使用し、高変換効率のシリコンインゴットの製造を行うことを目的の一つとする。尚、高純度材料として従来使用している高電気抵抗シリコン材量を使用して製造を行うのではなく、半導体製造用のバージンポリシリコン（LSIグレード用）を使用して製造実験を実施する。これにより高純度材料を使用した際の変換効率の影響を確認することが可能である。

また、本実験により製造したインゴットは、高変換効率のウェハー用供資材として他社に供給し、その特性を調査する。

3.2 はじめに

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製する装置を製作するにあたり、その特性を確認するために、溶解・凝固実験を実施する。製作したインゴットの電気特性を明確にするために、あらかじめ用意した高純度材料を用いて実験を行う。製造に関しては、従来の知見を元に実験を実施する。

3.3 実験方法

（1）実験手順

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製する装置を製作するにあたり、その特性を確認する方法として、弊社より原材料を持ち込み、製造実験を実施し、作製したインゴットについて調査を行うことで評価を実施した。

実験は図3-3-1に示した手順で実施した。尚、鋳型剥離剤として窒化珪素を用い、乾燥および焼成を実施してもらった。鋳型の作製の条件については表3-3-1に示した。鋳型のサイズは、75kg インゴットサイズを用いて実験を実施した。

その後、鋳型を溶解・凝固装置に搬入し、実験を実施した。溶解・凝固装置では、以下のプログラムでシリコンインゴットの作製をおこなった。

- （a）加熱・溶解：炉内の温度を上昇させ、シリコン原料を完全に溶解させる。
- （b）凝固：炉内とチラーの温度を下げ、凝固を行わせる。
- （c）焼鈍：凝固したインゴットの歪み取りを実施する。
- （d）冷却：炉内で冷却を実施する。

このなかで最も重要な項目が凝固過程である。この凝固が速すぎると欠陥となり、あまりにも遅いと凝固速度が不安定となりやすい。そのため適正な凝固速度とすることが望ましい。

炉内冷却を終えた後には凝固装置の内部気圧を大気圧に戻し、鋳型を取り出し、さらにインゴットを鋳型より取り出す。これで一連のインゴット作製のシーケンスが実施さ

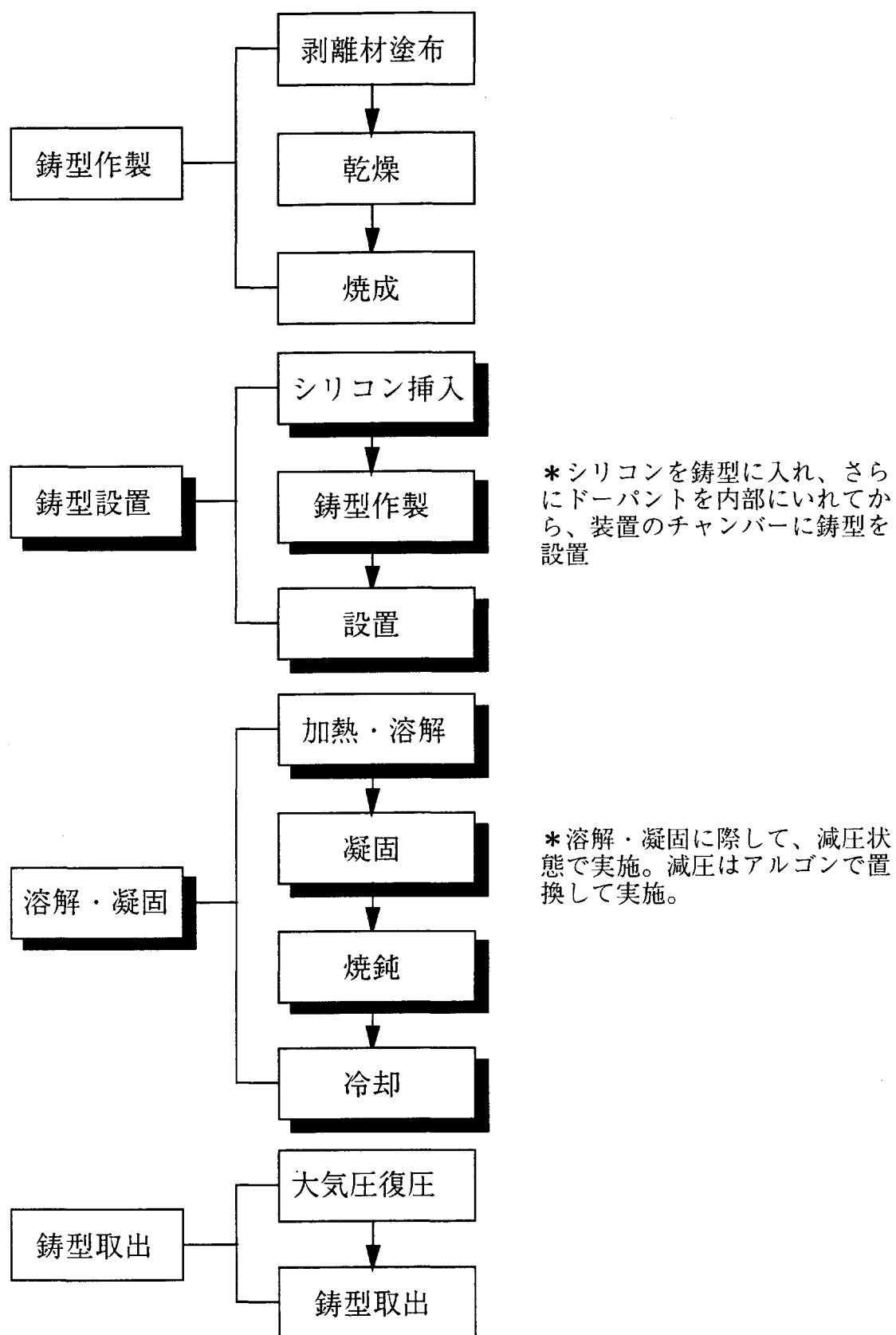


図 3-3-1 実験手順

れる。

（２）原料

表3-3-2に使用したシリコン原料および比抵抗調整用ドーパントの成分等を示した。シリコン原料は従来太陽電池で使用している原料より高純度の材料となっている。また、比

表 3-3-1 鋳型作製

鋳型作製項目	作製条件
剥離材	原料： Si_3N_4 塗布法：吹きつけ塗布
鋳型	原料： SiO_2 形状： $440 \times 440 \times 400 \text{mm}^3$ （内容積）
乾燥	自然乾燥
焼成	1000°C 以上24時間実施

表 3-3-2 原料特性

原料	特性
バージンポリシリコン	ドナー濃度 $\leq 0.03 \text{ppba}$, $\text{B} \leq 0.1 \text{ppba}$, $\text{C} \leq 0.5 \text{ppma}$, $\text{O} \leq 50 \text{ppba}$, 重金属 $\leq 0.1 \text{ppba}$, その他 $\leq 0.001 \text{ppba}$
トップアンドテール	比抵抗 $0.05 \Omega \text{cm}$ 以上 サイズ 50mm 以上
ボロンドープ材	ウェハータ입 6 インチ相当 $150 \text{mm} \phi \pm 0.5 \text{mm}$, $640 \mu \text{m} \pm 25 \mu \text{m}$ 以内 比抵抗 $0.003 \sim 0.007 \Omega \text{cm}$ (ウェハータについて実測する)

抵抗調整用のボロンドープ材についても、ボロンを添加し比抵抗を下げたウェハータを購入してそれをドーパントとして使用した。ウェハータについては酸化膜をつける前に、ウェハータの生産ラインよりウェハータを抜き出しており、酸素の影響がないようにした。一回の実験で使用する原料は75kgであり、インゴットのサイズは $440 \text{mm} \times 440 \text{mm} \times 170 \text{mm}$ である。

尚、最初は高純度のポリシリコンを使用せず、トップアンドテールを原材料として実験を実施するようにした。

(3) 比抵抗調整

要求されているウェハーの比抵抗は $0.5 \Omega \text{ cm}$ であるため、シリコンインゴットの比抵抗調整を行うため、計算を実施した。あらかじめウェハーの比抵抗を測定しておき、ドーパントの原子濃度を求めた。次にシリコン原材料に含まれているドーパントの原子濃度を求めて、目標とする比抵抗にするためのドーパントの量を求めた。ドーパントの実測値は表 3-3-3 に示した。

ドーパの原子濃度と比抵抗に関する計算については、以下の計算式 (ASTM STANDARD F723-88) を用いた。

ρ : 比抵抗 $\Omega \text{ cm}$ N : ドーパント密度 N/cm^3

$$N = 1.330 \times 10^{16} / \rho + 1.082 \times 10^{17} / \{ \rho (1 + (54.56 \rho)^{1.105}) \}$$

$$\rho = 1.305 \times 10^{16} / N + 1.133 \times 10^{17} / \{ N (1 + (2.58 \times 10^{-19} N)^{-0.737}) \}$$

この結果を、表 3-3-4 ~ 3-3-5 に示した。ポリシリコンを原料としてシリコンインゴットを作製する場合、ウェハーを 3 ~ 4 枚投入することで $0.5 \Omega \text{ cm}$ より若干高い比抵抗を得ることが可能となる。また、トップアンドテールを原料とした場合、ウェハーを 3 枚投入することでポリシリコンを原料とした場合と同様の結果を得ることが可能となる。ただし、これでは平均の比抵抗のみしか得られていないので、次に凝固計算とボロンの分配係数よりそれぞれの凝固位置での比抵抗を求めた。

凝固計算については以下の式 (Burton ら BPS 理論) を使用し、種々の係数 (Zulehner, W. and Huber, D : Silicon chemical etching, crystals growth, properties, and applications, edit. Grabmaier, J. Vol. 8:28, Springer-Verlag. 1981 参照) を代入して計算を実施した。なお、凝固界面における拡散境界層については、融液は温度差が小さいことと、下面が低温で融液が高温であり、温度逆転状態ではないことを加味し、拡散のみで移動し、対流の影響は小さいと考えて、過去に湯下らが使用して良好な結果を得た値 4mm を使用した。

$$C_s = k^{\text{eff}} \cdot C_i (1 - f_s)^{k^{\text{eff}}-1}$$

$$k^{\text{eff}} = k^{\text{eq}} / [k^{\text{eq}} + (1 - k^{\text{eq}}) \cdot \exp(-R \delta / D)]$$

このとき、分配係数 $k_0=0.8$ 、凝固厚み $\delta = 0.004$ を用いて、凝固速度は $1.67 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} (\text{m/sec})$ で計算を実施した。比抵抗と凝固位置を計算した結果を図 3-3-4 ~ 3-3-7 に示した。凝固速度については、実績の数値に近い数値とした。

要求されている比抵抗値は $0.5 \Omega \text{ cm}$ であるため、その値に入り且つ $\pm 0.1 \Omega \text{ cm}$ に入るように検討した。図 3-3-4 ~ 3-3-5 はバージンポリシリコンを母材として、副原料としてウェハーを用いて、計算した結果を示している。また図 3-3-4 は、予想した全比抵抗を $0.5439 \Omega \text{ cm}$ としており、また図 3-3-5 は $0.4506 \Omega \text{ cm}$ として計算を実施した。この結果、 $0.5439 \Omega \text{ cm}$ で実施することで、目標値により近い比抵抗となると考えられた。

図 3-3-6 は、原料との結果より、現在の铸造速度であれば、ほぼ要求された比抵抗値に入ることが確認できた。

表 3-3-3 ウェハの実測値（ドーパント）

試料番号	抵抗測定値 ($\mu\Omega\text{cm}$)					厚み (μm)	重量 (g)	B濃度 (個/cm)	B原子 (個)
	測定値 (1)	測定値 (2)	測定値 (3)	測定値 (4)	平均値				
1	4.47	4.78	4.79	4.78	4.71	647	26.19	2.164E+19	2.433E+20
2	4.78	4.80	4.77	4.77	4.78	649	26.22	2.124E+19	2.391E+20
3	4.82	4.80	4.81	4.82	4.81	647	26.21	2.107E+19	2.371E+20
4	4.76	4.78	4.76	4.81	4.78	647	26.22	2.125E+19	2.393E+20
5	4.77	4.78	4.80	4.79	4.79	645	26.23	2.121E+19	2.389E+20
6	4.00	4.01	4.04	4.06	4.03	647	26.23	2.593E+19	2.920E+20
7	4.30	4.32	4.29	4.31	4.31	649	26.34	2.400E+19	2.715E+20
8	4.28	4.33	4.28	4.36	4.31	647	26.32	2.396E+19	2.707E+20
9	4.30	4.30	4.31	4.28	4.30	647	26.29	2.405E+19	2.715E+20
10	4.28	4.33	4.29	4.29	4.30	647	26.28	2.405E+19	2.714E+20
11	4.27	4.32	4.29	4.30	4.30	648	26.28	2.407E+19	2.716E+20
12	4.29	4.27	4.28	4.24	4.27	648	26.28	2.423E+19	2.734E+20
13	4.31	4.32	4.31	4.29	4.31	647	26.31	2.399E+19	2.710E+20
14	4.28	4.27	4.28	4.28	4.28	647	26.28	2.418E+19	2.729E+20
15	4.70	4.71	4.70	4.73	4.71	648	26.29	2.161E+19	2.439E+20
16	4.71	4.69	4.69	4.72	4.70	647	26.30	2.165E+19	2.445E+20
17	4.28	4.28	4.27	4.25	4.27	647	26.32	2.423E+19	2.738E+20
18	4.68	4.71	4.71	4.69	4.70	647	26.16	2.168E+19	2.435E+20
19	4.69	4.71	4.69	4.68	4.69	646	26.27	2.171E+19	2.448E+20
20	4.69	4.72	4.70	4.69	4.70	646	26.26	2.166E+19	2.443E+20
21	4.68	4.66	4.69	4.72	4.69	645	26.22	2.173E+19	2.447E+20
22	4.68	4.69	4.72	4.72	4.70	646	26.23	2.165E+19	2.438E+20
23	4.68	4.67	4.67	4.67	4.67	646	26.27	2.181E+19	2.461E+20
24	4.72	4.67	4.64	4.67	4.68	647	26.21	2.180E+19	2.453E+20
25	4.31	4.30	4.34	4.31	4.32	647	26.29	2.394E+19	2.702E+20
26	4.37	4.32	4.36	4.35	4.35	646	26.24	2.372E+19	2.672E+20
27	4.04	4.05	4.04	4.06	4.05	646	26.22	2.578E+19	2.902E+20
28	4.68	4.70	4.72	4.70	4.70	646	26.20	2.166E+19	2.437E+20
29	4.08	4.06	3.99	4.04	4.04	646	26.25	2.582E+19	2.910E+20
30	4.05	4.04	4.05	4.05	4.05	647	26.23	2.578E+19	2.903E+20

* 比抵抗は、4 端子法で測定を実施した。端子の接触圧は自動調整され、また標準試料を用いて常に較正を実施している。

表 3-3-4 ドーパントをバージンポリシリコン原料に投入した際の平均比抵抗

母材							ドーパ材							ウェハー 枚数
溶解重量 (g)	原子濃度 (N/cm ³)	B原子 (個)	比抵抗 (Ωcm)				重量 (g)	体積 (cm ³)	比抵抗 (Ωcm)	原子濃度 (N/cm ³)	ドーパ材 B原子 (個)	濃度 (個/cm ²)	ドーパ材添加後 ゴット比抵抗 (Ωcm)	
75000	1.3301E+13	4.2832E+17	1000	0.5	3.21E+16	1E+21	26.19	11.245	0.00471	2.16E+19	2.43315E+20	7.56642E+15	1.875542303	1
75000	1.3301E+13	4.2832E+17	1000	0.5	3.21E+16	1E+21	52.41	22.503	0.00473	2.14E+19	4.82421E+20	1.49836E+16	0.996962474	2
75000	1.3301E+13	4.2832E+17	1000	0.5	3.21E+16	1E+21	78.62	33.757	0.00475	2.13E+19	7.19535E+20	2.23338E+16	0.697768025	3
75000	1.3301E+13	4.2832E+17	1000	0.5	3.21E+16	1E+21	104.84	45.015	0.00475	2.13E+19	9.58788E+20	2.97453E+16	0.543941947	4
75000	1.3301E+13	4.2832E+17	1000	0.5	3.21E+16	1E+21	131.07	56.277	0.00476	2.13E+19	1.19769E+21	3.71407E+16	0.450615336	5

27

表 3-3-5 ドーパントをバージンポリシリコン原料に投入した際の平均比抵抗

母材							ドーパ材							ウェハー 枚数
溶解重量 (g)	原子濃度 (N/cm ³)	B原子 (個)	比抵抗 (Ωcm)				重量 (g)	体積 (cm ³)	比抵抗 (Ωcm)	原子濃度 (N/cm ³)	ドーパ材 B原子 (個)	濃度 (個/cm ²)	ドーパ材添加後 ゴット比抵抗 (Ωcm)	
75000	1.4588E+16	4.6976E+20	1	0.5	3.21E+16	1E+21	26.23	11.262	0.00471	2.16E+19	2.43687E+20	2.21472E+16	0.702944316	1
75000	1.4588E+16	4.6976E+20	1	0.5	3.21E+16	1E+21	52.57	22.572	0.00426	2.42E+19	5.63475E+20	3.20629E+16	0.510173418	2
75000	1.4588E+16	4.6976E+20	1	0.5	3.21E+16	1E+21	78.89	33.873	0.00419	2.46E+19	8.34193E+20	4.04495E+16	0.419669759	3

Solidification velocity vs Resistivity

	Constant	Variable		
		0.1mm/min	0.2mm/min	0.3mm/min
R (m/sec)		1.67E-06	3.33333E-06	0.000005
k0	0.8			
δ (m)	0.004			
keff		8.41E-01	8.75E-01	9.02E-01

Resistivity=0.5439 ohm-cm

R > 1kilo ohm-cm --> R = 0.5 ohm-cm

Volume Fraction	Concentration Cs R(m/min)			Resistivity Rho(ohm-cm)		
	1.67E-06	3.33333E-06	0.000005	1.67E-06	3.33E-06	0.000005
0.00	2.50E+16	2.60E+16	2.68E+16	6.32E-01	6.11E-01	5.95E-01
0.05	2.52E+16	2.62E+16	2.70E+16	6.27E-01	6.07E-01	5.92E-01
0.10	2.54E+16	2.64E+16	2.71E+16	6.23E-01	6.04E-01	5.89E-01
0.15	2.57E+16	2.65E+16	2.73E+16	6.18E-01	6.00E-01	5.86E-01
0.20	2.59E+16	2.68E+16	2.74E+16	6.13E-01	5.96E-01	5.83E-01
0.25	2.62E+16	2.70E+16	2.76E+16	6.07E-01	5.92E-01	5.80E-01
0.30	2.65E+16	2.72E+16	2.78E+16	6.01E-01	5.87E-01	5.77E-01
0.35	2.68E+16	2.75E+16	2.80E+16	5.95E-01	5.83E-01	5.73E-01
0.40	2.71E+16	2.77E+16	2.82E+16	5.89E-01	5.78E-01	5.69E-01
0.45	2.75E+16	2.80E+16	2.84E+16	5.82E-01	5.72E-01	5.65E-01
0.50	2.79E+16	2.84E+16	2.87E+16	5.74E-01	5.66E-01	5.61E-01
0.55	2.84E+16	2.88E+16	2.90E+16	5.66E-01	5.60E-01	5.56E-01
0.60	2.89E+16	2.92E+16	2.94E+16	5.57E-01	5.53E-01	5.50E-01
0.65	2.96E+16	2.97E+16	2.97E+16	5.47E-01	5.45E-01	5.44E-01
0.70	3.03E+16	3.03E+16	3.02E+16	5.35E-01	5.36E-01	5.37E-01
0.75	3.12E+16	3.10E+16	3.07E+16	5.22E-01	5.26E-01	5.29E-01
0.80	3.23E+16	3.18E+16	3.14E+16	5.07E-01	5.13E-01	5.19E-01
0.85	3.38E+16	3.30E+16	3.23E+16	4.87E-01	4.98E-01	5.07E-01
0.90	3.61E+16	3.47E+16	3.36E+16	4.62E-01	4.77E-01	4.90E-01
0.95	4.03E+16	3.79E+16	3.60E+16	4.21E-01	4.43E-01	4.63E-01
1.00	-	-	-	-	-	-

Resistivity (ohm-cm) vs Volume fraction

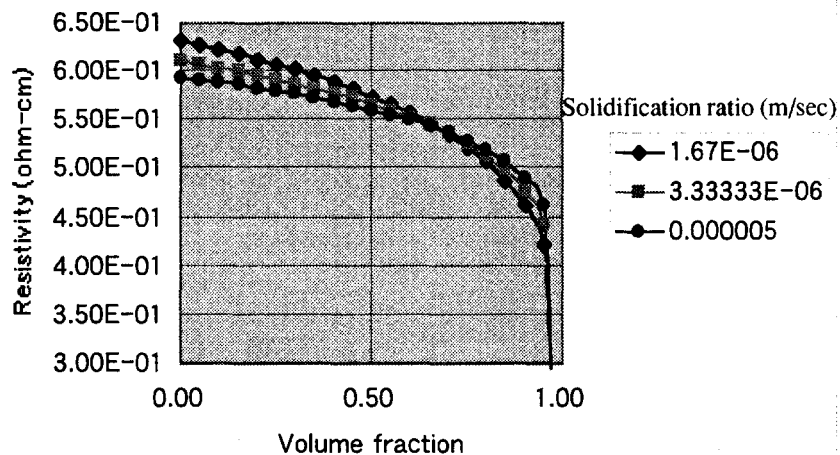


図 3-3-4 ポリシリコンにドーパントを添加して一方向凝固させたときのB濃度分布

Solidification velocity vs Resistivity

	Constant	Variable		
		0.1mm/min	0.2mm/min	0.3mm/min
R (m/sec)		1.67E-06	3.33333E-06	0.000005
k0	0.8			
δ (m)	0.004			
keff		8.41E-01	8.75E-01	9.02E-01

Resistivity=0.4506 ohm-cm

R > 1kilo ohm-cm → R = 0.5 ohm-cm

		Concentration Cs R(m/min)			Resistivity Rho(ohm-cm)		
Volume Fraction		1.67E-06	3.33333E-06	0.000005	1.67E-06	3.33E-06	0.000005
0.00	0.00	3.12E+16	3.25E+16	3.35E+16	5.22E-01	5.05E-01	4.92E-01
	0.05	3.15E+16	3.27E+16	3.37E+16	5.18E-01	5.02E-01	4.89E-01
	0.10	3.18E+16	3.29E+16	3.38E+16	5.14E-01	4.99E-01	4.87E-01
	0.15	3.20E+16	3.32E+16	3.40E+16	5.10E-01	4.96E-01	4.85E-01
	0.20	3.24E+16	3.34E+16	3.42E+16	5.06E-01	4.93E-01	4.83E-01
	0.25	3.27E+16	3.37E+16	3.45E+16	5.02E-01	4.89E-01	4.80E-01
	0.30	3.31E+16	3.40E+16	3.47E+16	4.97E-01	4.86E-01	4.77E-01
	0.35	3.34E+16	3.43E+16	3.49E+16	4.92E-01	4.82E-01	4.74E-01
	0.40	3.39E+16	3.46E+16	3.52E+16	4.87E-01	4.78E-01	4.71E-01
	0.45	3.43E+16	3.50E+16	3.55E+16	4.81E-01	4.74E-01	4.68E-01
	0.50	3.49E+16	3.54E+16	3.59E+16	4.75E-01	4.69E-01	4.64E-01
	0.55	3.55E+16	3.59E+16	3.62E+16	4.68E-01	4.64E-01	4.60E-01
	0.60	3.61E+16	3.64E+16	3.66E+16	4.61E-01	4.58E-01	4.56E-01
	0.65	3.69E+16	3.71E+16	3.71E+16	4.53E-01	4.52E-01	4.51E-01
	0.70	3.78E+16	3.78E+16	3.77E+16	4.44E-01	4.44E-01	4.45E-01
	0.75	3.89E+16	3.87E+16	3.84E+16	4.33E-01	4.36E-01	4.38E-01
	0.80	4.03E+16	3.97E+16	3.92E+16	4.21E-01	4.26E-01	4.31E-01
	0.85	4.22E+16	4.12E+16	4.03E+16	4.05E-01	4.13E-01	4.21E-01
	0.90	4.51E+16	4.34E+16	4.20E+16	3.84E-01	3.96E-01	4.07E-01
	0.95	5.03E+16	4.73E+16	4.49E+16	3.51E-01	3.69E-01	3.85E-01
	1.00	-	-	-	-	-	-

Resistivity (ohm-cm) vs Volume fraction

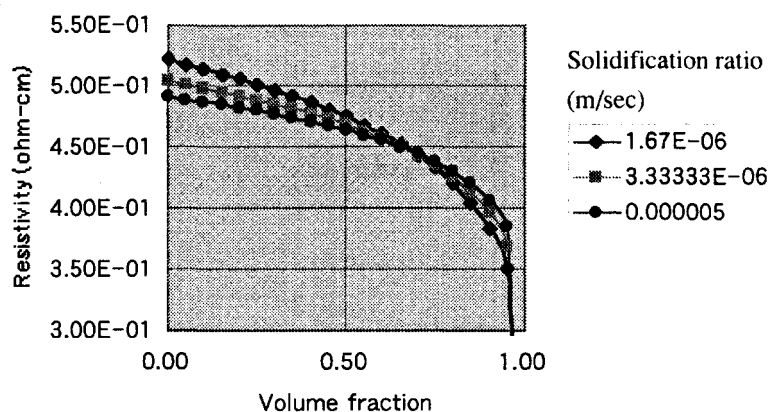


図 3-3-5 ポリシリコンにドーパントを添加して一方向凝固させたときのB濃度分布

Solidification velocity vs Resistivity

	Constant	Variable		
		0.1mm/min	0.2mm/min	0.3mm/min
R (m/sec)		1.67E-06	3.33333E-06	0.000005
k0	0.8			
δ (m)	0.004			
keff		8.41E-01	8.75E-01	9.02E-01

Resistivity=0.5101 ohm-cm

R > 1 ohm-cm --> R = 0.5 ohm-cm

Volume Fraction	Concentration Cs			Resistivity		
	R(m/min)			Rho(ohm-cm)		
	1.67E-06	3.333E-06	0.000005	1.67E-06	3.333E-06	0.000005
0.00	2.70E+16	2.80E+16	2.89E+16	5.92E-01	5.72E-01	5.57E-01
0.05	2.72E+16	2.82E+16	2.91E+16	5.88E-01	5.69E-01	5.55E-01
0.10	2.74E+16	2.84E+16	2.92E+16	5.84E-01	5.66E-01	5.52E-01
0.15	2.77E+16	2.86E+16	2.94E+16	5.79E-01	5.62E-01	5.50E-01
0.20	2.79E+16	2.88E+16	2.96E+16	5.74E-01	5.59E-01	5.47E-01
0.25	2.82E+16	2.91E+16	2.97E+16	5.69E-01	5.55E-01	5.44E-01
0.30	2.85E+16	2.93E+16	2.99E+16	5.64E-01	5.51E-01	5.41E-01
0.35	2.89E+16	2.96E+16	3.02E+16	5.58E-01	5.46E-01	5.37E-01
0.40	2.92E+16	2.99E+16	3.04E+16	5.52E-01	5.42E-01	5.34E-01
0.45	2.97E+16	3.02E+16	3.07E+16	5.45E-01	5.37E-01	5.30E-01
0.50	3.01E+16	3.06E+16	3.10E+16	5.38E-01	5.31E-01	5.26E-01
0.55	3.06E+16	3.10E+16	3.13E+16	5.31E-01	5.25E-01	5.21E-01
0.60	3.12E+16	3.15E+16	3.16E+16	5.22E-01	5.19E-01	5.16E-01
0.65	3.19E+16	3.20E+16	3.21E+16	5.13E-01	5.11E-01	5.10E-01
0.70	3.27E+16	3.26E+16	3.25E+16	5.02E-01	5.03E-01	5.04E-01
0.75	3.36E+16	3.34E+16	3.31E+16	4.90E-01	4.93E-01	4.96E-01
0.80	3.48E+16	3.43E+16	3.39E+16	4.76E-01	4.82E-01	4.87E-01
0.85	3.65E+16	3.56E+16	3.48E+16	4.58E-01	4.67E-01	4.76E-01
0.90	3.89E+16	3.74E+16	3.62E+16	4.34E-01	4.48E-01	4.60E-01
0.95	4.34E+16	4.08E+16	3.88E+16	3.96E-01	4.16E-01	4.35E-01
1.00	-	-	-	-	-	-

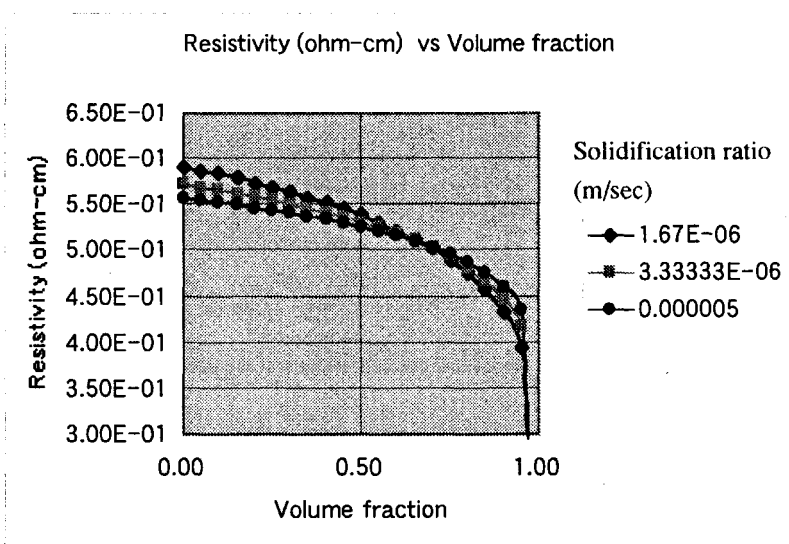


図3-3-6 トップアンドテールにドーパントを添加して一方向凝固させたときのB濃度分布

Solidification velocity vs Resistivity

	Constant	Variable		
		0.1mm/min	0.2mm/min	0.3mm/min
R (m/sec)		1.67E-06	3.33333E-06	0.000005
k0	0.8			
δ (m)	0.004			
keff		8.41E-01	8.75E-01	9.02E-01

Resistivity=0.4506 ohm-cm R > 1kilo ohm-cm --> R = 0.5 ohm-cm

		Concentration Cs R(m/min)			Resistivity Rho(ohm-cm)		
Volume Fraction		1.67E-06	3.33E-06	0.000005	1.67E-06	3.33E-06	0.000005
	0.00	3.40E+16	3.54E+16	3.65E+16	4.85E-01	4.69E-01	4.57E-01
	0.05	3.43E+16	3.56E+16	3.67E+16	4.82E-01	4.67E-01	4.55E-01
	0.10	3.46E+16	3.58E+16	3.69E+16	4.78E-01	4.64E-01	4.53E-01
	0.15	3.49E+16	3.61E+16	3.71E+16	4.75E-01	4.61E-01	4.51E-01
	0.20	3.52E+16	3.64E+16	3.73E+16	4.71E-01	4.59E-01	4.49E-01
	0.25	3.56E+16	3.67E+16	3.75E+16	4.67E-01	4.55E-01	4.47E-01
	0.30	3.60E+16	3.70E+16	3.78E+16	4.63E-01	4.52E-01	4.44E-01
	0.35	3.64E+16	3.73E+16	3.81E+16	4.58E-01	4.49E-01	4.42E-01
	0.40	3.69E+16	3.77E+16	3.84E+16	4.53E-01	4.45E-01	4.39E-01
	0.45	3.74E+16	3.81E+16	3.87E+16	4.48E-01	4.41E-01	4.36E-01
	0.50	3.80E+16	3.86E+16	3.90E+16	4.42E-01	4.36E-01	4.32E-01
	0.55	3.86E+16	3.91E+16	3.95E+16	4.36E-01	4.32E-01	4.28E-01
	0.60	3.94E+16	3.97E+16	3.99E+16	4.29E-01	4.26E-01	4.24E-01
	0.65	4.02E+16	4.04E+16	4.04E+16	4.22E-01	4.20E-01	4.20E-01
	0.70	4.12E+16	4.11E+16	4.11E+16	4.13E-01	4.14E-01	4.15E-01
	0.75	4.24E+16	4.21E+16	4.18E+16	4.04E-01	4.06E-01	4.08E-01
	0.80	4.39E+16	4.33E+16	4.27E+16	3.92E-01	3.97E-01	4.01E-01
	0.85	4.60E+16	4.49E+16	4.39E+16	3.78E-01	3.85E-01	3.92E-01
	0.90	4.91E+16	4.72E+16	4.57E+16	3.58E-01	3.70E-01	3.79E-01
	0.95	5.48E+16	5.15E+16	4.89E+16	3.28E-01	3.44E-01	3.59E-01
	1.00	-	-	-	-	-	-

Resistivity (ohm-cm) vs Volume fraction

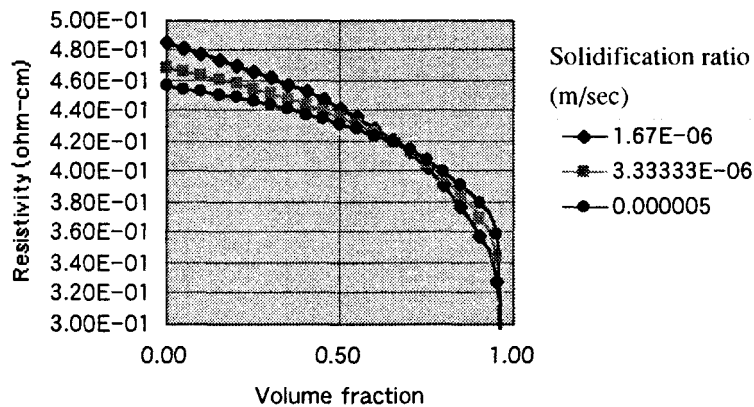


図3-3-7 トップアンドテールにドーパントを添加して一方向凝固させたときのB濃度分布

(4) データ測定

溶解・凝固等に関する制御を実施するために、各種項目について測定を実施しており、それらが自動的にコンピュータにデータとして採取される。

温度測定：炉内部及び鋳型温度に関しては、以下のようにして測定を実施した。

鋳型温度：鋳型底面に耐火物の保護管を介して、熱電対を接触させて温度を測定

炉内温度：放射温度計を用いて炉内の温度を測定

(尚、放射温度計は高温タイプと低温タイプと2種類あり、通常は低温タイプで測定を実施)

炉内圧：2種類の圧力計(0.1MPa～0.001MPa用圧力計と0.001MPa以下用圧力計)により測定を実施。

凝固位置測定：石英棒を使用し、凝固した高さを測定

鋳型・断熱材位置：ロータリエンコーダより位置信号を検出・測定

3.4 実験条件

加熱・溶解においては、シリコンを溶解するため、ヒータ特性および鋳型特性に合わせて、装置および鋳型に問題のないように加熱電力で制御を実施し、放射温度計で温度制御が可能となった時点で温度制御を実施した。その際に温度上昇とともに、鋳型・シリコン等に付着しているガス・湿気等が出てくるため、常に真空引きを実施した。

シリコンが完全に溶解し、鋳型の温度が十分にシリコンの融点温度より高くなったのを確認してから、凝固を開始する。一方向凝固を行わせるため、断熱材を下げ、チラーの温度を低下させて凝固を実施した。目標とする凝固速度は0.2mm/min (3.3×10^{-6} m/sec)である。

焼鈍においては、凝固が完了した後、断熱材および鋳型を元の位置に戻して、凝固温度以下で、且つシリコン内部の温度を均一に近い温度になるように、装置内の温度の保持を行う。シリコンインゴットの内部温度を均一に保持しながら、シリコンインゴットの全体の温度を徐々に冷却し、その後炉内冷却を実施した。

炉内冷却は、自然放射冷却で冷却を実施した。

晶粒がのびるのが停止している。

(b) 凝固速度

図3-5-4に凝固を実施している時間に対する実測した凝固高さを示した。これより凝固速度を求めた結果を図3-5-5に示した。横軸は鋳型底面からの距離であり、縦軸はその時の凝固速度である。石英棒による測定のため、若干振れがあり、測定値にばらつきが発生することもあるが、ほぼ実測できていると考えられる。

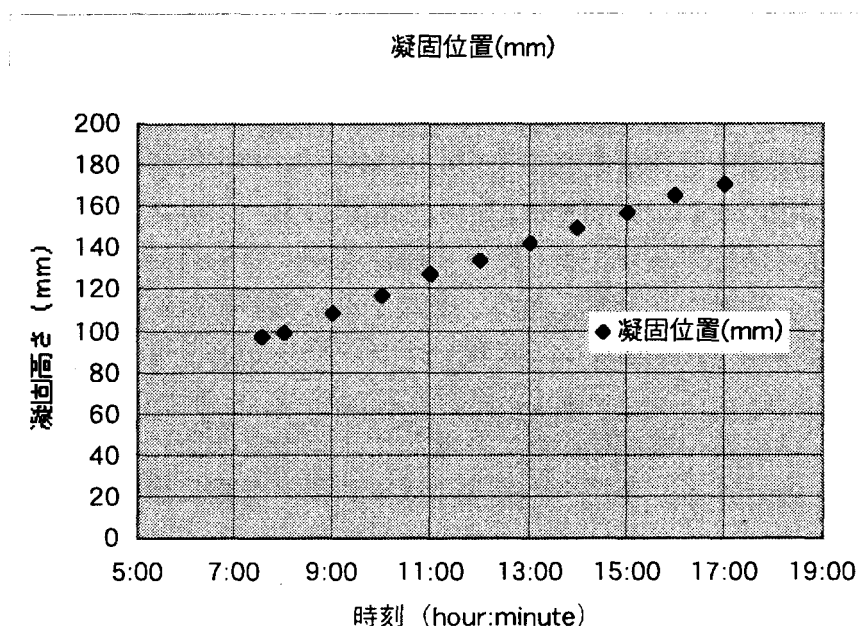


図 3-5-4 鋳型底面からの凝固位置

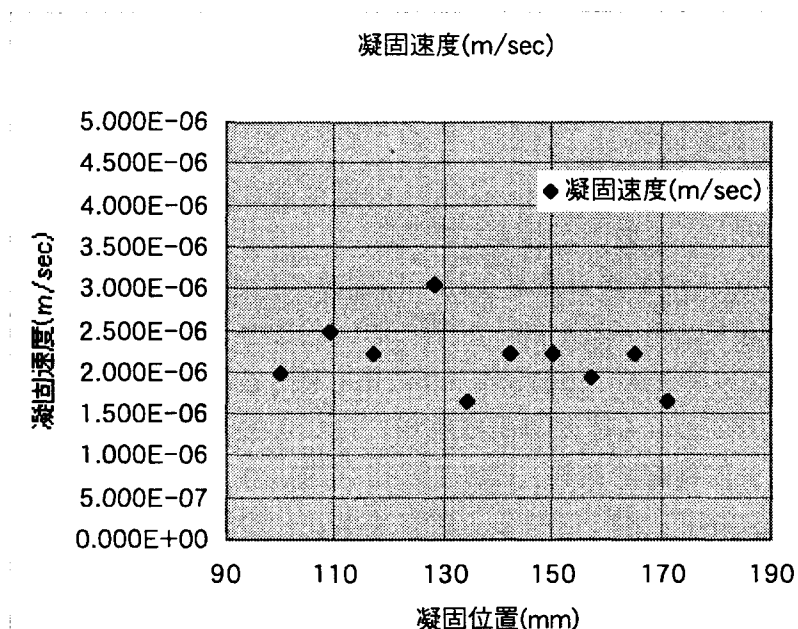


図 3-5-5 鋳型底面からの凝固位置における凝固速度

凝固は一方向凝固で、下方より行われているため、上部に凝固が進むに従い、凝固速度が小さくなっている。凝固速度は最大で約 $3.1 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ 、最小 $1.7 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ 、平均 $2.2 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ となっている。当初の計算では $1.67 \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ を想定して実験を実施していたため、ほぼ妥当な値となっていると考えられる。

尚、この測定値は鋳型中央部における測定値であり、端部における測定は実施していない。

(c) 比抵抗測定結果

シリコンインゴットの電氣的比抵抗を実測した結果を図3-5-5に示した。測定箇所は上面の中央と1／4部とコーナーの3カ所である。それぞれの底部から上部にかけての比抵抗を測定し、図3-5-6に示した。また計算によって得られた比抵抗についても併記した。計算による比抵抗の変化は中央部で $3.3 \times 10^{-6} \text{mm/sec}$ の平均凝固速度で求めている。この計算結果と実験の結果を比較すると、一部実験においてハンチングがあるものの比抵抗の絶対値がほぼ同じであり、また傾きが凝固初期から最終凝固にかけて同じであることがわかる。尚、下面より上面に向かい凝固するに従い抵抗が落ちているのは、凝固する際にボロンが排出され上面にいくに従いボロン濃度が高くなるため、比抵抗が低下するのである。

この図より、中央部の比抵抗が他に比較して下面から上面にかけて全体的に若干ではあるが高いことがわかる。また、中央部では下面より上面にかけての傾きが小さいことがわかる。このため、上面では凝固速度が他に比較して若干大きいといえる。

凝固初期では1／4部ではほぼ中央部と同じ比抵抗を示しているが、やや比抵抗の小さくなる傾きが中央部より大きいことがわかる。これより、中央部より凝固速度が小さいことがわかる。

コーナー部においても、凝固初期には比抵抗は中央部と同じであり、凝固が進むに従い低下していることがわかる。ただし、下面より上面に凝固するに従い比抵抗が低下する割合が、中央部および1／4部より大きいことがわかる。

(d) 凝固に関する考察

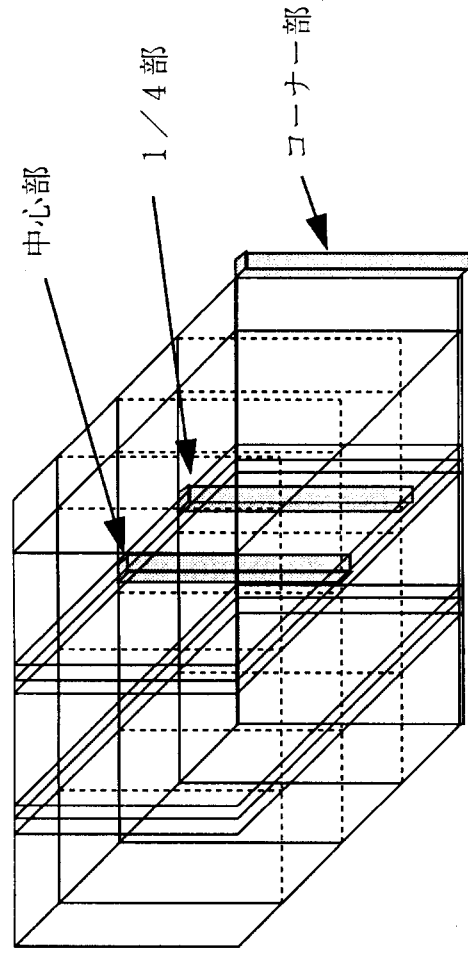
凝固速度の測定結果とシリコンインゴットの電氣的比抵抗を実測した結果より以下のように凝固が進んでいると考えられる。

図3-5-6に示した比抵抗の測定結果より、中央部と1／4部とコーナーの3カ所で、インゴット底面においては同一の比抵抗を示していることより、ほぼ同時に凝固が開始されたと考えらる。よってこのことは図3-5-7に示したa)の状態(ほぼ同時に凝固が開始したため、凝固初期における凝固界面は平坦)になると考えられる。

また、凝固は一方向凝固であり、凝固方向は下方より上方に進んできているため、凝固過程でボロンが融液中に濃化される。鋳型底面からの同一高さにおいて、中央部に比べて1／4部及びコーナー部が比抵抗が低いことからより高濃度のボロンが融液中に存在していることがわかる。このことより、中央部に比較して、1／4部は遅れて凝固していると考えられる。さらにコーナー部においては上面に近くなるに従い、比抵抗が小さくなっており、1／4部よりさらにボロン濃度が高くなっていることがわかる。よっ

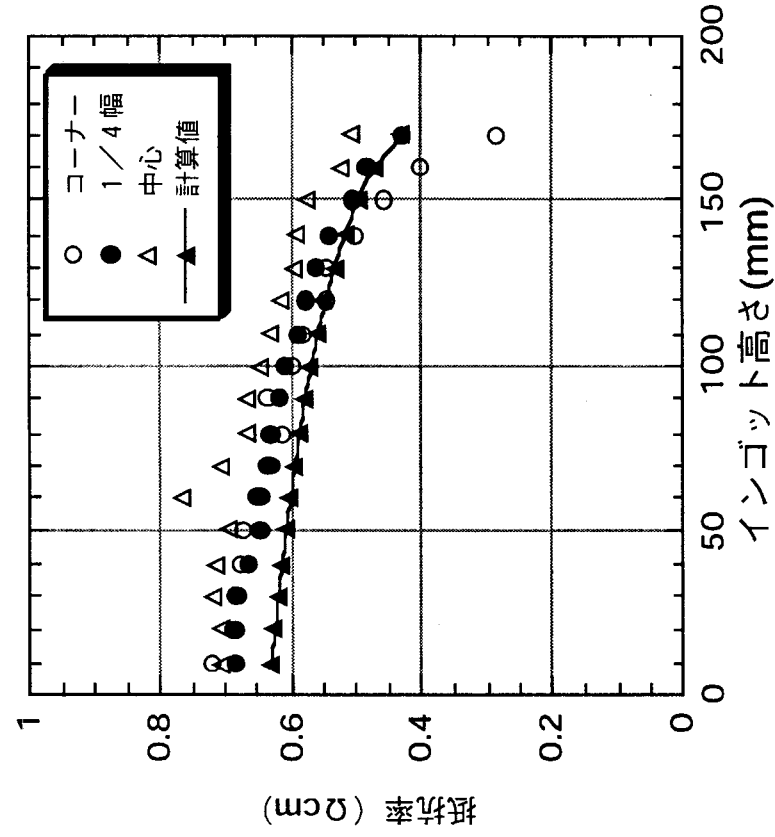
B濃度 → 抵抗率調整実施

目標 $0.5\Omega\text{cm} \pm 0.1\Omega$



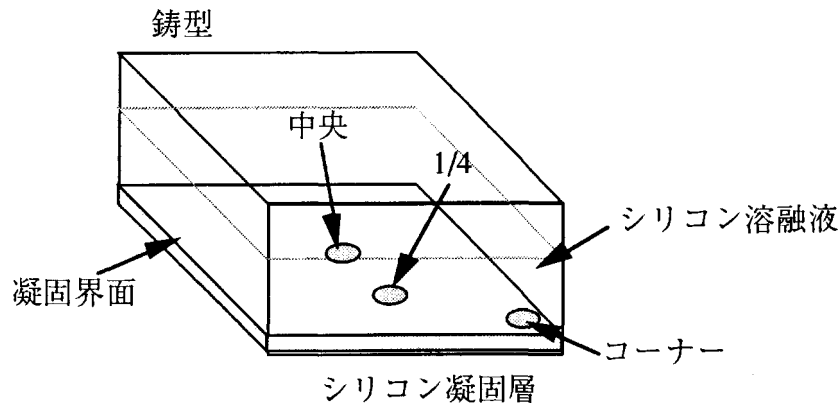
抵抗率サンプルの切り出し位置

サンプルの抵抗率測定面はサンドペーパーで1200番まで研磨し、その後測定を実施

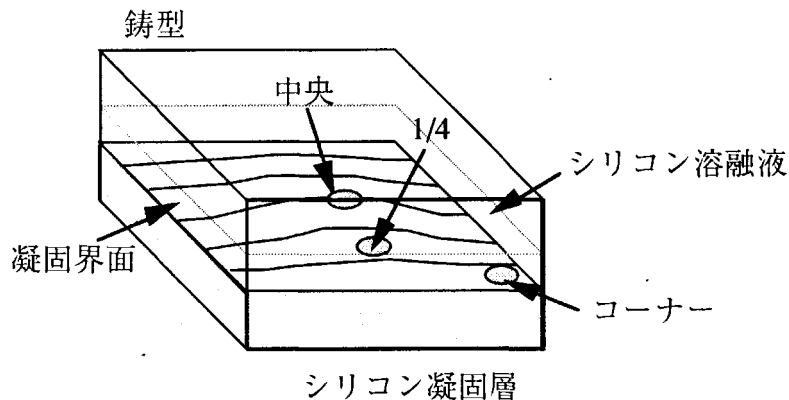


抵抗率測定まとめ

図3-5-6 各の箇所におけるインゴット底面から上面までの比抵抗測定結果



a) 凝固初期における凝固界面形状



b) 凝固中期から周期における凝固界面形状

図 3-5-7 各の箇所におけるインゴット底面から上面までの比抵抗測定結果

て、コーナー部では、中央部と $1/4$ 部よりさらに凝固がおそくなっていると考えられる。また図 3-5-1 ～ 3-5-3 に示したように、シリコンインゴットの上面部の凝固形態を観察したところ、壁面部が中央部より高い凹型を示しており、またコーナーの盛り上がりも観察されていることから、やはり中央部が最も速い凝固を示し、コーナー部が最も遅いと考えられる。これらのことより図 3-5-7 における b) の凝固形態を推定できる。

尚、図 3-5-6 の中央部の比抵抗計測値と計算値がほぼ同じ値で傾きが高さ方向で一致していることから、中央部の凝固速度は、同じ凝固速度であると考えられる。

(2) シリコンインゴットの不純物

(a) シリコンインゴット不純物調査

ウェハーの特性に大きく影響するインゴット内の不純物について、調査を実施した。溶解・凝固装置で製造したシリコンインゴットを図3-5-7に示すように切断した。不純物の調査項目は、ウェハー特性に影響を与える鉄、チタン、酸素・炭素さらに半金属であるアルミを実施した。また比抵抗およびP・Nに影響を与える磷・ボロンについても実施した。表

その結果を表3-5-1～3-5-3に示した。表3-5-1はチタン・アルミおよび磷・ボロンについて測定した結果を示した。また、凝固位置とそれぞれの結果をまとめたグラフを図3-5-9～3-5-12に示した。ただし、磷の測定限界が20ppbW、チタン及びアルミは10ppbWである。そのため、途中検出できない部分が出てきている。また、検出している部分についても濃度が小さいため非常に検出できにくい状態となっている。これらについてはK社に測定依頼をしている。

磷については、表3-5-1と図3-5-9より、高さ方向でほぼ均一になっていると考えられる。上面になるに従い、磷が若干濃化している。

またボロンについて表3-5-1と図3-5-10より磷と同様に凝固高さでほぼ均一に分布していると考えられるが、上面になるに従い濃化が起こっている。なお、インゴット底部においてもボロンが高くなっていることがわかる。

ボロンのインゴット底部における結果はチタンおよびアルミについても同様である。表3-5-1および図3-5-11～3-5-12よりインゴット底部の10mmではアルミとチタンは検出されているが、それより上部では検出されていない。

さらに、表3-5-2と図3-5-12～3-5-13に炭素・酸素の高さ方向の濃度分布を示した。炭素については、インゴット底部より10mmの位置では20ppmWであり、それ以上では測定限界(10ppmW以下)である。また酸素についてはインゴットの底部で18ppmWで凝固高さが高くなるに従い低くなっている。90mm以上ではほぼ10ppmWで落ちついている。炭素および酸素でもインゴット底部で大きな値を示している。

ウェハーの電気特性に最も影響があると考えられる鉄濃度について調査した結果を表3-5-3に示した。尚、この結果は、T社による測定である。インゴット上部については190ppbWである。またインゴット底部であるが47ppbWであり、やはりインゴット底部でも鉄濃度が大きく検出されている。

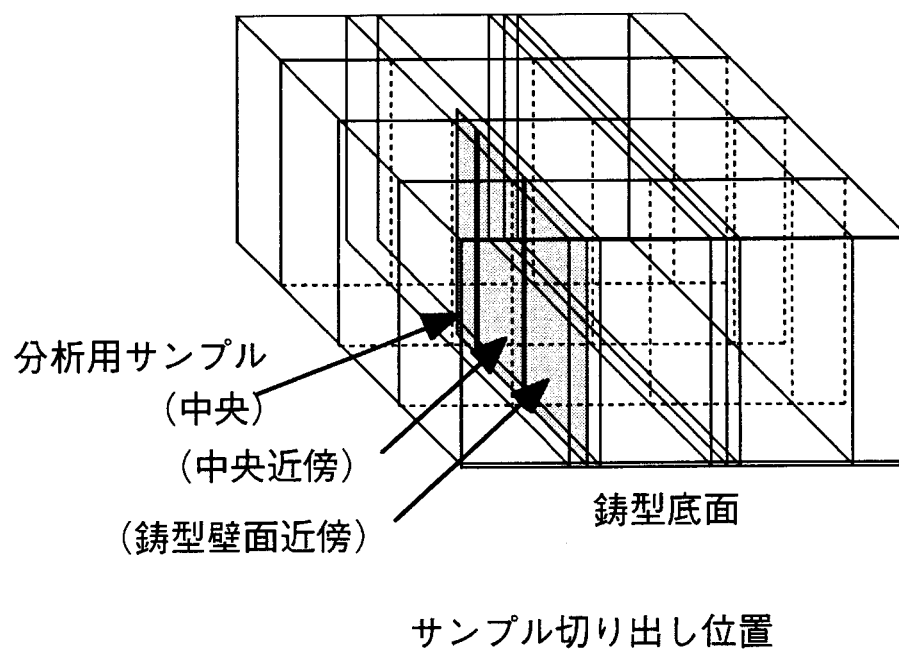


図 3-5-8 シリコンインゴット内部不純物調査のためのサンプル切り出し

表 3-5-1 内部不純物調査結果

位置 (mm)	P (ppbW)	B (ppbW)	Ti (ppbW)	Al (ppbW)
10	20	90	50	20
30	30	80	<10	<10
50	<20	80	<10	<10
70	20	80	<10	<10
90	20	80	<10	<10
110	<20	90	<10	<10
130	<20	90	<10	<10
150	30	110	<10	<10
170	40	110	<10	<10

磷濃度分布

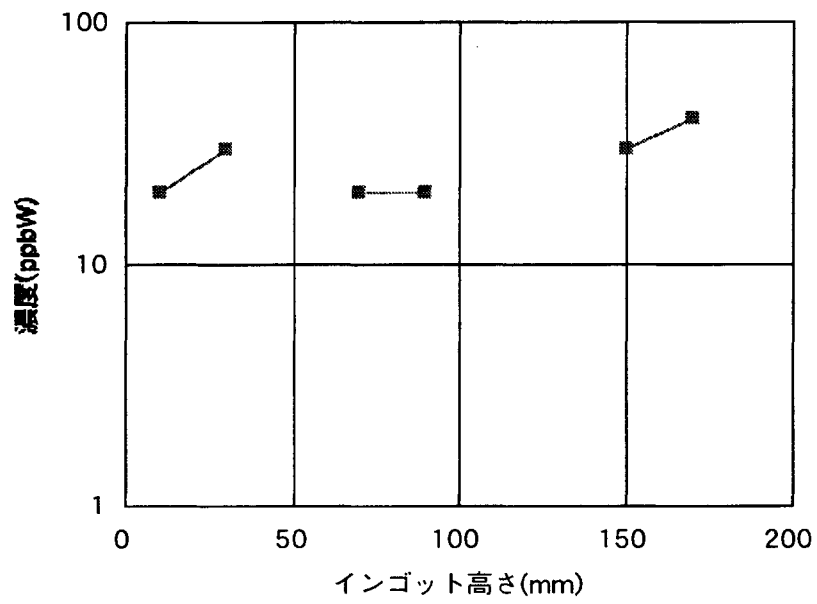


図 3-5-9 インゴット底面からの凝固高さにおける磷濃度

ボロン濃度分布

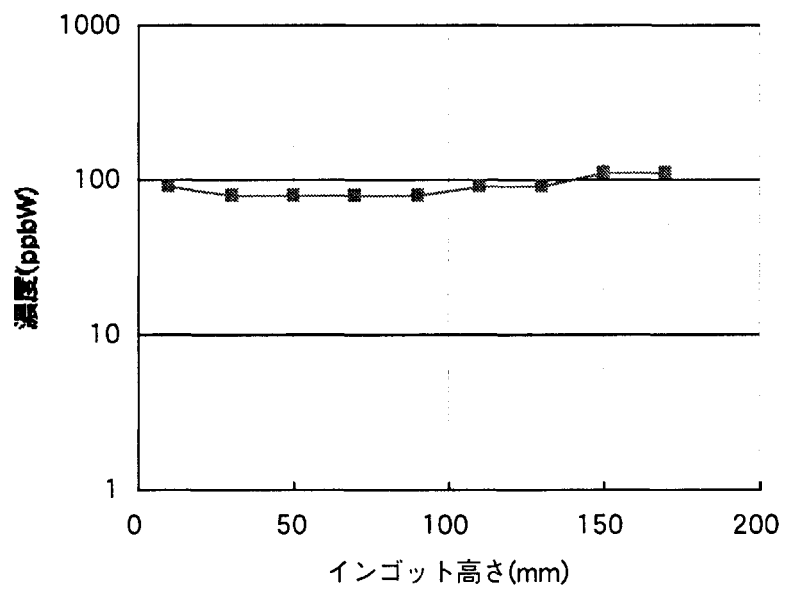


図 3-5-10 インゴット底面からの凝固高さにおけるボロン濃度

チタン濃度分布

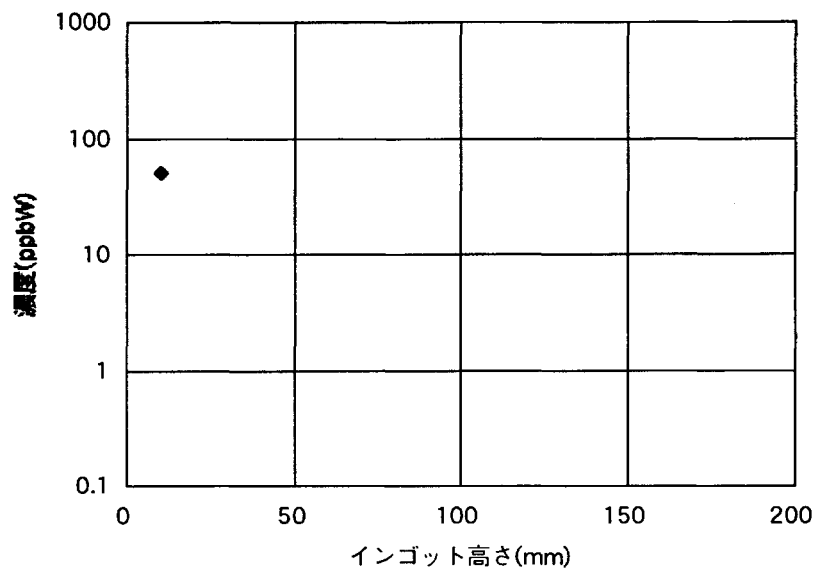


図 3-5-11 インゴット底面からの凝固高さにおけるチタン濃度

アルミ濃度分布

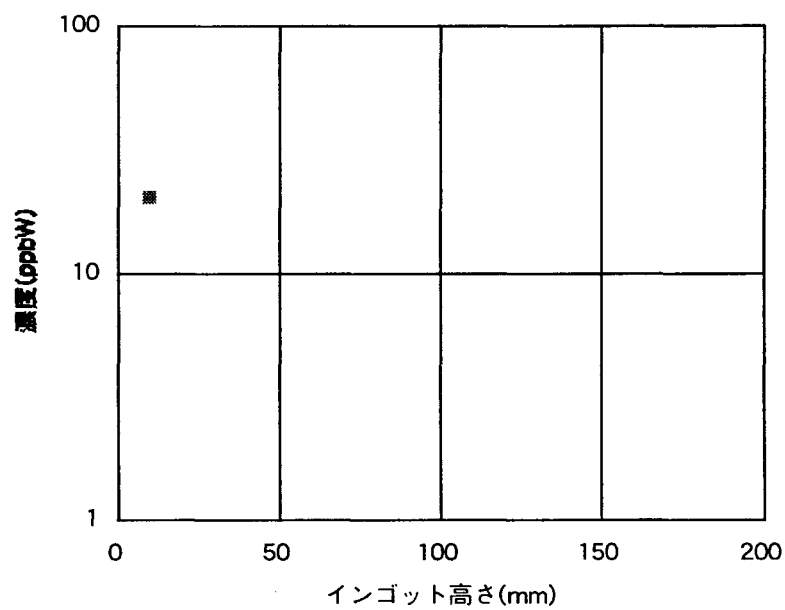


図 3-5-12 インゴット底面からの凝固高さにおけるアルミ濃度

表 3-5-2 内部不純物調査結果

位置	mm	C(鑄型壁) ppm	O (鑄型壁) ppm
10	10	20.0	18.0
30	30	<10	18.0
50	50	<10	16.0
70	70	<10	12.0
90	90	<10	10.0
110	110	<10	10.0
130	130	<10	11.0
150	150	<10	12.0
170	170	<10	10.0

不純物濃度分布

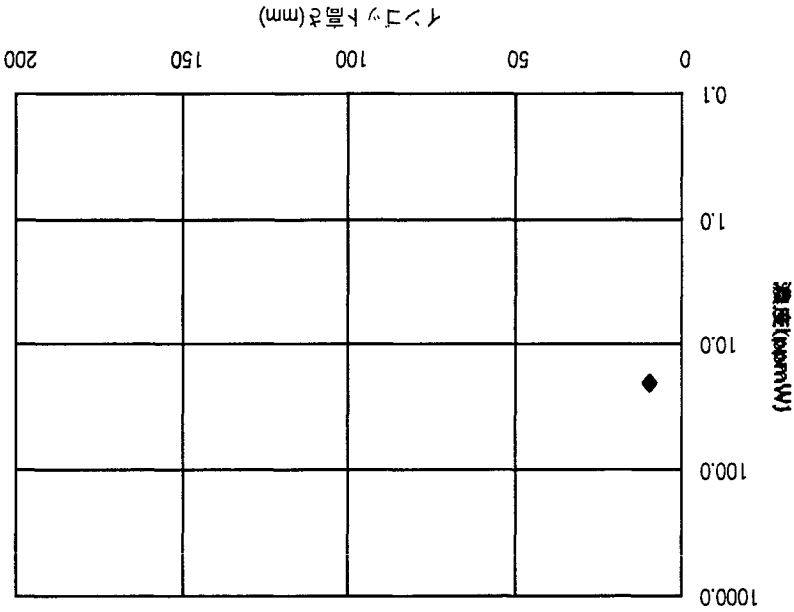


図 3-5-13 インゴット底面からの凝固高さにおける炭素濃度

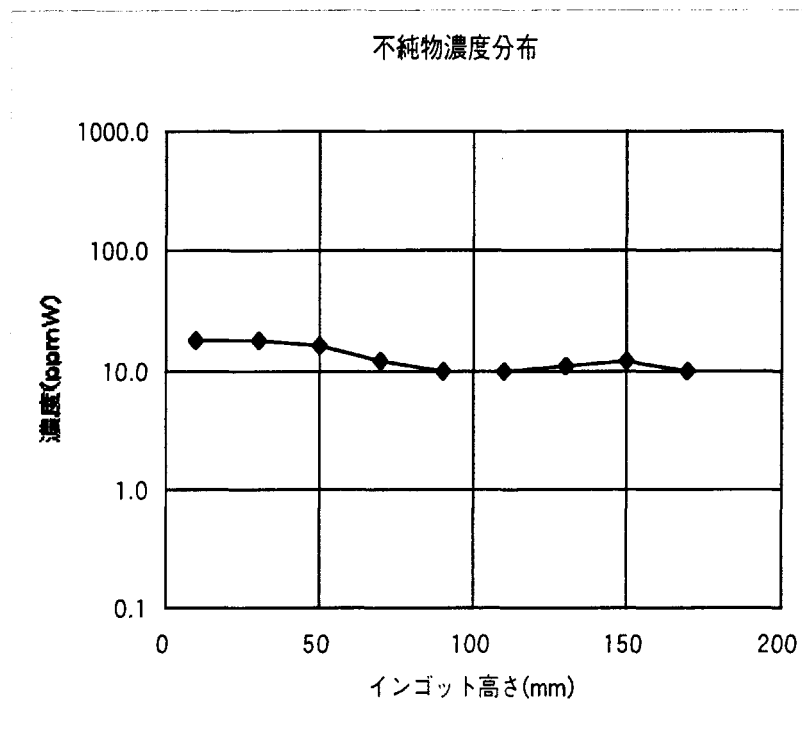


図 3-5-14 インゴット底面からの凝固高さにおける酸素濃度

表 3-5-3 内部不純物調査結果

位置 mm	Fe (中央) ppbW
10	47.000
50	0.320
90	0.430
130	0.340
170	190.000

シリコン中の鉄濃度

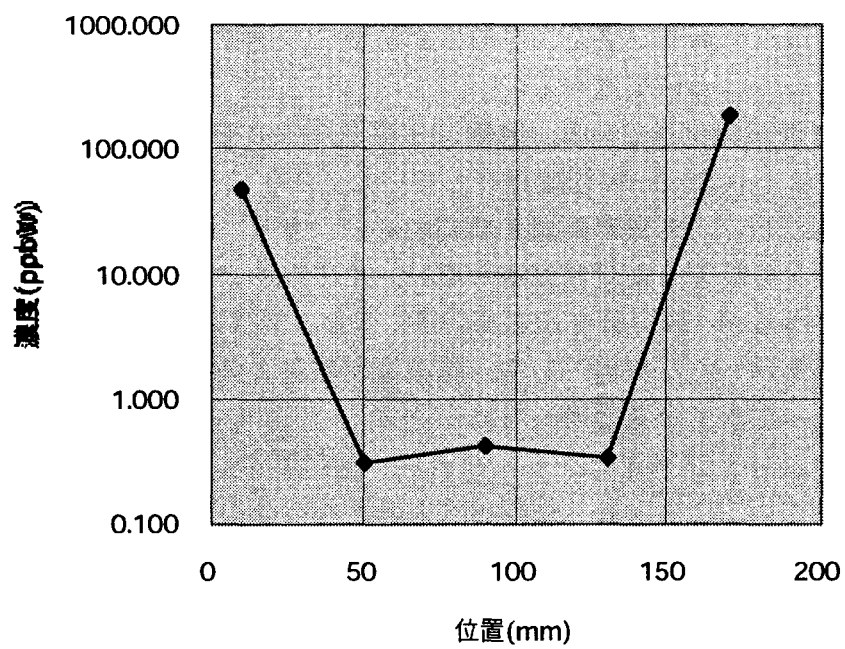


図 3-5-15 インゴット底面からの凝固高さにおける鉄濃度

(b) 剥離材不純物調査

インゴットだけではなく、インゴットに直接接触している剥離材および鋳型についても不純物物質について調査を行った。調査行った箇所を図 3-5-16 に示した。不純物の調査項目は、ウェハー特性に影響を与える鉄、チタン、モリブデンさらに半金属であるアルミを実施した。また比抵抗および P・N に影響を与える燐・ボロンについても実施した。

その結果を表 3-5-4 ～ 3-5-5 に示した。表 3-5-4 は実験前の剥離材の分析値である。表 3-5-5 は実験後の分析値である。尚、鋳型については実験前にサンプルを採取することが不可能であったため、実験後の値のみをしめしている。

表 3-5-4 と 3-5-5 で特に注目すべきなのは、壁面上部での剥離剤における鉄およびアルミ濃度が上昇していることである。鉄は 63ppmW (実験前) より 334ppmW (実験後) まで上昇し、またアルミは 22ppmW (実験前) から 54ppmW (実験後) となっている。ただ、上部と下部で鉄濃度は上昇しているが、アルミについてはほぼ同じ値となっている。さらに実験前の値に比較して、実験後のアルミは 20ppmW ～ 30ppmW 程度増加している。

表 3-5-5 より上部および下部での鋳型における濃度変化は少ない。ただし、非常に鉄とアルミの濃度が高い。鉄が 100ppmW 以上あり、アルミも 500 ～ 600ppmW 存在している。

(c) 不純物調査の考察

シリコンインゴット及び鋳型、鋳型剥離材を分析して、以下のように考えられる。シリコン原料として、高純度のシリコンを使用して実験を実施したが、製造されたインゴットには不純物が含まれている。真空で加熱・溶解を実施し、さらにアルゴン置換を実施し減圧下で凝固を実施しており、それでも不純物による汚染が発生している。その大きな原因の一つが、剥離材である。また、そのほか鋳型についても影響を与えていると考えられる。以下その理由について述べる。

1) シリコン中に鉄が濃化している。剥離材と鋳型について分析した結果、剥離材に数十 ppmW、鋳型には 100 ppmW 程度存在していた。さらに、インゴットにおいては、上面だけでなく底部においても鉄が確認されている。つまり、シリコンが初期凝固する際には不純物を排除して凝固しなければならない。そのため、凝固初期においては鉄濃度が低下するはずであるが、高い値を示している。また、同様にチタン・アルミ・炭素・酸素も初期に高い値を示した。原因として、凝固後剥離材と高温で接触しているため拡散でシリコン中に入ってきていると考えられる。

2) シリコン中の鉄および不純物がインゴット上面で濃化し、さらに鋳型上部で剥離材の鉄濃度が増加していることより、剥離材より不純物の供給がなされていると同時に剥離材にも濃化した不純物が付着していると考えられる。

これらより今後は剥離材についても高純度化を図る必要がある。特に鉄等の金属の汚染には注意する必要がある。このことから、鋳型セッティング、原料装入などの準備作業における汚染は極力防止する必要がある。

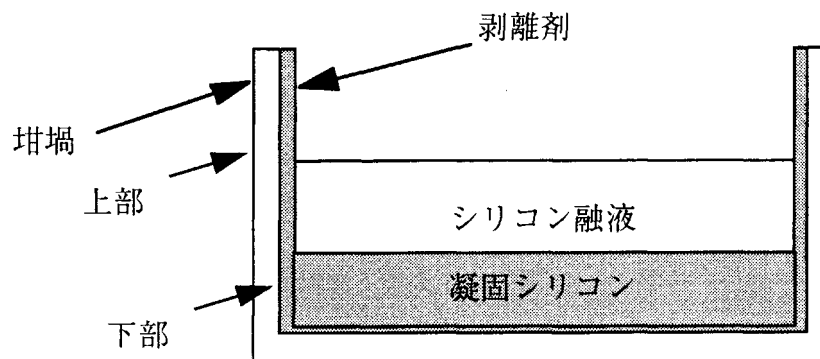


図 3-5-16 剥離剤および鑄型（坩埚）の測定個所

表 3-5-4 実験前の剥離剤および鑄型（坩埚）の分析値

	Chemical Composition(ppmw) before experiment					
	P	B	Fe	Al	Ti	Mo
Silicon nitride before experiment	< 1	6	63	22	1	2

表 3-5-5 実験後の剥離剤および鑄型（坩埚）の分析値

	Chemical Composition(ppmw) after experiment					
	P	B	Fe	Al	Ti	Mo
Silicon nitride(upper side wa after experiment	< 1	1	334	54	7	< 1
Silicon nitride(lower side w after experiment	< 1	2	29	43	2	2
Crucible (upper side) after experiment	2	15	135	636	121	2
Crucible (lower side) after experiment	1	14	139	577	103	2

(3) シリコンインゴットの電気的特性

(a) シリコンインゴット拡散長調査方法

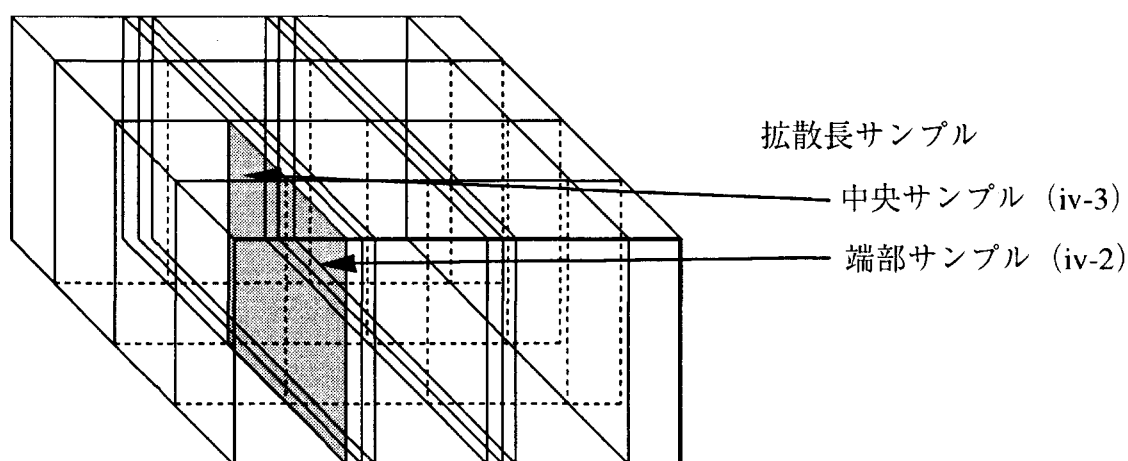
今回製造したシリコンインゴットについて、拡散長を測定した。拡散長は図3-5-17に示した二箇所について測定をおこなった。図3-5-17に示した厚さ5mmの板の幅及び高さの面上に拡散長を測定した。また試料については、表面の加工応力・歪み層を除去するため、切断を実施した後に沸酸・硝酸でエッチングを $50\mu\text{m}$ まで行った。その後、拡散長測定を実施した。

(b) シリコンインゴット拡散長調査結果

高さと幅方向の面上に測定した結果を表3-5-6～3-5-7に示した。表3-5-6は中央部の値を示しており、その幅方向が中央から壁面へ方向である。また、高さは底部からの高さを示している。表3-5-7は壁面近傍までの拡散長分布を示している。幅および高さは10mmおきの分布を示している。それをグラフにしたのが図3-5-18～3-5-19である。それぞれ高さ方向の平均値、最大値、最小値を示している。図3-5-18は表3-5-6の平均値、最大値、最小値を示している。また、図3-5-19は表3-5-7について示している。

表3-5-6及び図3-5-18では拡散長が底面より30mm～140mmの間で高くなっており、特に高さ方向で60～80mm間に最大値のピークがきており、最大では $250\mu\text{m}$ まで達している。また最小値のピークについては100～120mmのあたりにきており、50～120mmの間で拡散長が少なくとも $100\mu\text{m}$ を越えている。

表3-5-7及び図3-5-19に示されているように拡散長は鋳型壁面側では中央部より低くなっている。また平均値、最大値、最小値のピークもそれぞれ中央部と異なっている。ただし、高さ方向で50mm～130mmの間に拡散長が $80\mu\text{m}$ を越える部分が存在しており、



拡散長サンプルの切り出し位置
(サンプルサイズ170mm×100mm×5mm)

サンプルの抵抗率測定面は沸酸・硝酸で $50\mu\text{m}$ までエッチングし、その後測定を実施

図3-5-17 拡散長の測定箇所

表 3-5-6 拡散長実測結果(iv-3)

インゴット高さ		拡散長 (μm)										平均
(mm)	(%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
170	100.0	19.0	19.0	18.4	23.8	27.8	27.8	26.1	29.8	23.9	16.3	23.2
160	94.1	27.7	26.1	27.5	23.8	23.2	29.5	38.7	39.5	24.8	25.2	28.6
150	88.2	27.4	27.4	37.7	28.2	31.1	31.1	38.4	44.2	33.8	21.6	32.1
140	82.4	46.1	76.6	76.6	58.9	57.7	74.1	74.3	77.2	93.5	90.4	72.6
130	76.5	108.4	138.6	109.0	112.3	95.8	134.8	122.0	148.7	147.5	170.4	128.8
120	70.6	138.6	157.0	132.5	140.2	128.7	177.0	147.7	132.5	156.6	191.6	150.2
110	64.7	162.2	164.1	130.2	135.1	152.2	177.5	167.4	165.8	172.6	185.4	161.2
100	58.8	174.9	176.6	180.5	150.6	177.7	122.1	154.1	180.5	165.2	200.7	168.3
90	52.9	191.4	178.6	177.3	171.9	183.8	205.2	124.7	177.3	160.4	189.0	176.0
80	47.1	182.4	205.9	195.2	194.1	226.2	186.8	123.7	173.7	217.0	222.7	192.8
70	41.2	209.0	213.1	192.7	212.8	254.4	198.4	148.7	152.6	203.6	189.9	197.5
60	35.3	220.0	233.0	206.2	211.2	238.1	187.1	124.0	189.6	180.9	189.9	198.0
50	29.4	155.1	187.7	153.0	141.9	158.1	101.8	115.5	144.6	124.7	108.9	139.1
40	23.5	122.1	116.0	101.4	90.0	98.1	62.5	66.1	82.6	69.3	71.3	87.9
30	17.6	68.5	68.3	61.4	56.2	59.1	36.6	41.2	35.0	41.7	33.2	50.1
20	11.8	28.7	27.0	23.9	24.1	21.3	23.7	18.6	15.8	22.7	17.8	22.4
10	5.9	22.9	14.0	16.5	15.0	11.9	16.6	15.1	13.8	15.8	12.5	15.4
0	0.0	18.9	15.8	14.9	15.0	9.9	8.2	16.3	11.7	12.2	12.5	13.5

MIN.	13.5
Max.	198.0
全体平均	103.2

表 3-5-7 拡散長実測結果(iv-2)

インゴット高さ		拡散長 (μm)										平均
(mm)	(%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
170	100.0	22.6	18.2	22.0	28.2	20.1	21.6	24.2	22.5	25.2	25.2	23.0
160	94.1	22.6	16.3	25.3	26.7	25.5	37.0	29.7	29.3	33.1	34.1	28.0
150	88.2	29.7	26.4	25.4	26.7	24.3	29.2	22.3	24.6	26.4	36.5	27.2
140	82.4	44.0	72.2	84.8	80.7	71.2	67.4	68.3	73.4	68.6	60.4	69.1
130	76.5	36.2	81.6	88.5	110.2	110.4	115.0	102.1	116.8	96.8	103.2	96.0
120	70.6	29.6	75.1	110.8	94.2	115.7	126.3	128.2	110.8	129.8	108.6	102.9
110	64.7	24.7	68.0	109.8	78.1	119.7	129.6	152.9	119.1	126.1	121.3	104.9
100	58.8	22.0	58.7	128.5	75.3	149.4	137.7	140.8	128.5	121.1	122.5	108.4
90	52.9	16.9	44.8	123.7	88.5	180.1	162.9	138.2	123.7	135.6	114.8	112.9
80	47.1	21.0	26.0	71.1	88.5	160.1	168.5	139.5	134.7	130.6	113.7	105.4
70	41.2	26.0	23.3	57.5	76.6	130.9	144.4	146.7	121.0	131.1	131.6	98.9
60	35.3	30.6	22.2	45.5	79.9	103.4	139.9	134.0	112.4	98.7	80.7	84.7
50	29.4	33.6	25.4	34.9	70.2	95.3	146.0	118.7	101.9	91.5	74.5	79.2
40	23.5	37.7	25.8	28.6	54.4	77.4	105.2	74.5	64.7	63.1	56.8	58.8
30	17.6	36.6	25.3	22.9	37.4	51.8	63.3	49.6	44.5	41.8	35.9	40.9
20	11.8	16.6	24.9	29.4	24.8	25.8	31.1	28.3	25.8	27.5	71.1	30.5
10	5.9	20.4	16.3	13.7	13.9	17.1	13.8	15.1	24.4	24.2	15.2	17.4
0	0.0	15.2	17.1	12.3	11.3	12.2	13.8	12.6	9.5	9.4	9.9	12.3

MIN.	12.3
Max.	112.9
全体平均	66.7

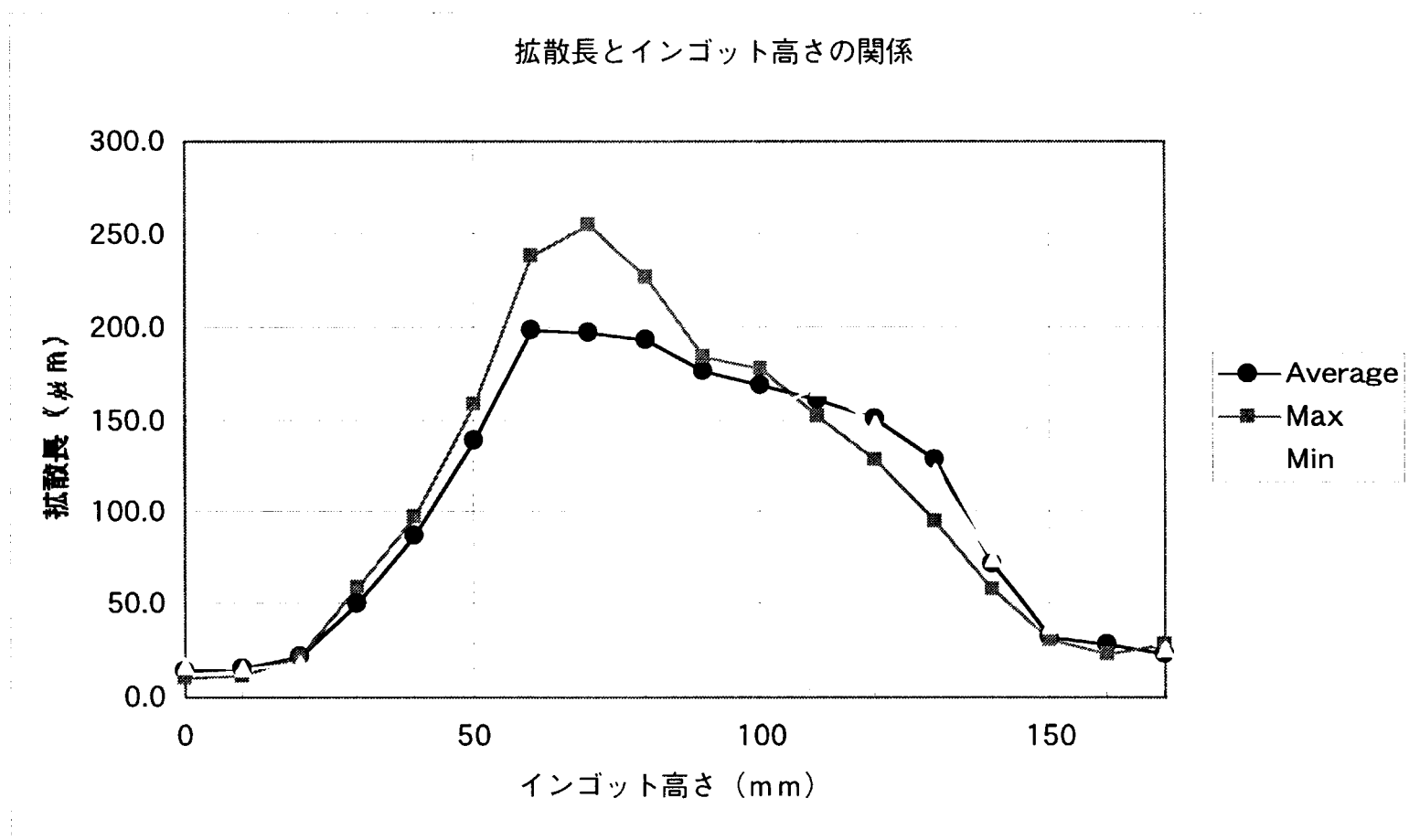


図 3-5-18 インゴット高さにおける拡散長(iv-3)

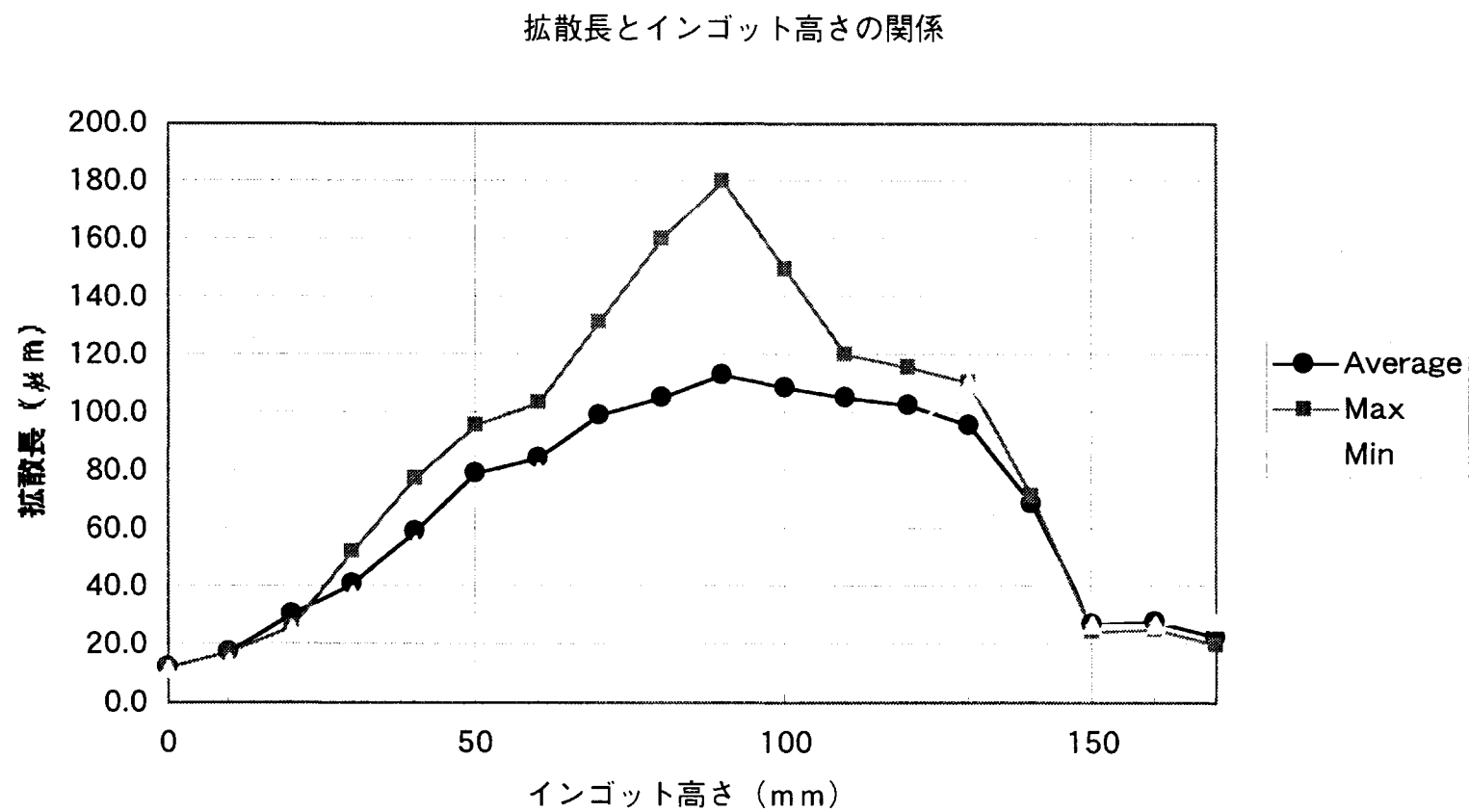


図 3-5-19 インゴット高さにおける拡散長(iv-2)

同様にこの高さ方向の部位が高い拡散長をしめしている。

(c) ウェハー拡散長測定

ウェハーについても拡散長を測定するためとサンプルを供給するために、インゴットを図3-5-20に網掛けの部分を示した箇所について、ウェハー加工を実施した。壁面近傍と中央部の2カ所について測定を実施した。それぞれの位置におけるウェハーについて、特に拡散長の高いものを図3-5-19～3-5-22に示した。ウェハーは $100 \times 100 \times 0.35 \text{ mm}^3$ サイズである。また、拡散長測定したサンプルのメッシュは $6 \times 6 \text{ mm}^2$ である。

図3-5-21～3-5-22に示したウェハーは、拡散長が低下している部分が壁面側である。鑄型壁面より15mm切断しているため、壁面側については壁面より50mmまで確実に効率が低下していることがわかる。そのときの拡散長は $50 \mu\text{m}$ 以下である。ほぼ $100 \mu\text{m}$ まで回復する位置は60mm程度である。これは図3-5-21～3-5-22とも変わらない値である。

また図3-5-23～3-5-24は中央部におけるウェハーである。この位置ではウェハーの拡散長はほぼ均一で $100 \mu\text{m}$ 以上となっている。ただし、 $150 \mu\text{m}$ を超えることは難しいことがわかる。

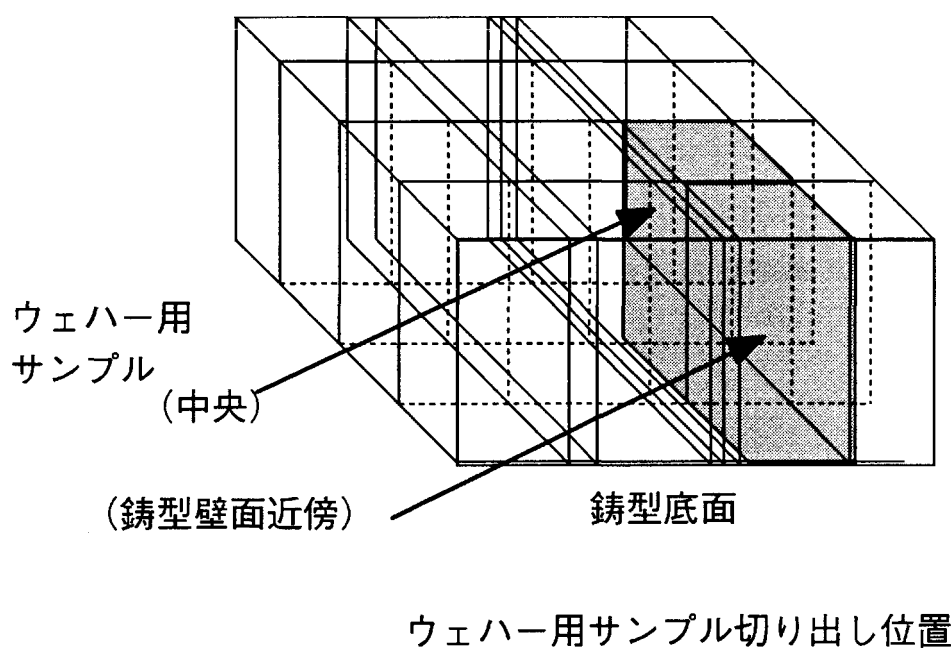


図3-5-20 ウェハーににおける拡散長の測定箇所

(d) ウェハー変換効率測定

当社と同様にNEDOの受託研究を実施している会社にSOGAを通じてウェハーを供給し、変換効率の測定を依頼した。その結果を表3-5-8に示した。比較評価を実施するため市販のウェハーについてもほぼ同様の方法で変換効率の測定を実施した。その結果、変換効率 η として16.9%、解放電圧Vocとして617 mV、短絡電流Jscとして35.6mA/cm²を得ることができた。従来の変換効率が15%を越える程度であり、さらに今回比較として実施したウェハーでも14%程度であるため、大幅な変換効率の上昇を得ることができた。

表 3-5-8 ウェハー変換効率比較

基板	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)	備考
KSC	35.6	617	0.769	16.9	浅接合 $\rho_s=80\Omega/\square$ 微細電極 (占有面積3.4%)
市販	31.3	592	0.764	14.2	深接合 $\rho_s=50\Omega/\square$ 印刷電極 (占有面積7%)

(e) 電気的特性考察

インゴットおよびウェハーの拡散長を測定し、且つ基板の変換効率等を測定して、以下のことが考察できる。シリコンインゴットの中心部においては、上部と底部で特性が悪い。上部(上面より50mmぐらいまで)で特性が悪い原因は、鉄等の不純物が原因と考えられる。底部においては鉄等の不純物が原因の一つであると考えられるが、冷却による歪み等の問題もあると考えられる。そのため底部におけるさらなる調査が必要である。また、インゴットの周囲も鋳型壁面と接触している表面より50mmほど内部まで拡散長が低くなっている。これは鋳型壁面およびコーナー部が最終凝固位置であることより冷却による影響とは考えにくい。そのため、別な原因と考えられる。原因を推定すると、鋳型壁面の剥離剤の鉄等の不純物の濃度調査結果より、鉄が拡散してシリコンインゴットに入り込んだことが原因であると考えられる。よって今後は、さらに純度の高い剥離剤および鋳型等の使用により、不純物の影響を除去する必要があると考えられる。

また、インゴットにおいて中央部と鋳型壁面部で拡散長の最大値が大きく異なる。これは凝固するに従い、不純物等が濃化することを考慮すれば、逆に周囲に向かうに従い特性が低下し、拡散長についても低下すると考えられる。よって他の影響であると考えられる。中央部と周辺部の違いは、凝固速度である。凝固開始は底面の比抵抗が同じあることより同じであると考えられる。よって底面で凝固開始以後の凝固速度の違いが影響していると考えられる。つまり、周囲の凝固は中央部より凝固速度が遅いため、十分結

晶が発達しているのではないかと考えられる。文献等により結晶粒の大きさが1mm以上であれば特性に影響がないとのことであったが、結晶が成長する際に内部に如何に応力・歪み等を残留させないかということが重要である。その意味でゆっくりとした凝固は残留応力・歪み等を十分に解放させることができると考えられる。今後の検討として、凝固に関して計算を実施しながら、応力・歪み等を同時に計算させ、さらに最適な凝固を実施しうる方法を検討していく必要がある。

3.6 まとめ

高変換効率太陽電池用シリコンインゴット製造装置を製作するにあたり、その特性を確認するために、溶解・凝固実験を実施し、製作したインゴットの電気特性を明確にした。

(a) 半導体グレード用高純度シリコンを原料としてインゴット製造実験を実施し、シリコンインゴットを作製した。インゴットは下面からの一方向凝固で且つ中央から周囲に向かって凝固することを確認した。凝固速度は最大で約 3.1×10^{-6} m/sec, 最小 1.7×10^{-6} m/sec, 平均 2.2×10^{-6} m/sec となっている。

(b) シリコンインゴット不純物調査を実施し、ほぼ各種元素の検出限界近くまで、清浄度がたかくなっている。燐は20～40ppbW、チタン及びアルミは凝固初期に50ppbWおよび20ppbW検出されているが、その後10ppbW以下となっている。炭素については、インゴット底部より10mmの位置では20ppmWであり、それ以上では測定限界(10ppmW以下)である。また酸素についてはインゴットの底部で18ppmWで凝固高さが高くなるに従い低くなっている。90mm以上ではほぼ10ppmWで落ちついている。炭素および酸素でもインゴット底部で大きな値を示している。

ウェハーの電気特性に最も影響があると考えられる鉄濃度について調査した結果を表3-5-3に示した。尚、この結果は、T社による測定である。インゴット上部については190ppbWである。またインゴット底部であるが47ppbWであり、やはりインゴット底部でも鉄濃度が大きく検出されている。

(c) 剥離材および鋳型についても不純物物質について調査を行った。鉄は63ppmW(実験前)より334ppmW(実験後)まで上昇し、またアルミは22ppmW(実験前)から54ppmW(実験後)となっている。ただ、上部と下部で鉄濃度は上昇しているが、アルミについてはほぼ同じ値となっている。さらに実験前の値に比較して、実験後のアルミは20ppmW～30ppmW程度増加している。鋳型における濃度変化は少ないが、非常に鉄とアルミの濃度が高い。鉄が100ppmW以上あり、アルミも500～600ppmW存在している。

(d) シリコンインゴット拡散長が底面より30mm～140mmの間で高くなっており、特に高さ方向で60～80mm間に最大値のピークがきており、最大では250 μ mまで達している。また最小値のピークについては100～120mmのあたりにきており、50～120mmの間で拡散長が少なくとも100 μ mを越えている。鋳型壁面側では中央部より低くなっている。また平均値、最大値、最小値のピークもそれぞれ中央部と異なっている。ただし、高さ方向で50mm～130mmの間に拡散長が80 μ mを越える部分が存在しており、同様にこ

の高さ方向の部位が高い拡散長をしめしている。

(e) ウェハー拡散長測定を実施した。拡散長が低下している部分が壁面側である。鋳型壁面より 50mm まで拡散長が低下しており、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ほぼ $100\text{ }\mu\text{m}$ まで回復する位置は 60mm 程度である。中央部におけるウェハーの拡散長はほぼ均一で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上となっている。ただし、 $150\text{ }\mu\text{m}$ を越えることはなかなか難しい。

(d) ウェハー変換効率測定等を実施し、変換効率 η として 16.9%、解放電圧 V_{oc} として 617 mV、短絡電流 J_{sc} として 35.6mA/cm^2 を得ることができた。

4 実験装置

4.1 要旨

高変換効率太陽電池用シリコンインゴット作製の可能性を確認できたので前述した使用に基づき、A社製の装置をベースにして、装置を製作した。凝固装置を受ける架構および塵埃を防止する装置の覆い等についても検討し、製作をおこなった。凝固時における振動等はシリコンインゴットの性状および特性等に大きな影響を与えるため、他の装置の影響を受けないように凝固装置のチャンバーの架構は独立に設置した。

高品位の材料を使用しても、その周囲の装置等で汚染が存在した場合それが大きな問題となる。そのため、製造に際しては周囲の汚染を如何に低減するかも大きな課題となる。よってシリコン製造装置のA社の仕様は先述した通りであるが、この装置を用いてさらに高品質のシリコンインゴットを製造するためには、それに対応する清浄な場所が必要である。前述した文献の調査結果より、高変換効率に必要な不純物濃度条件を満足させるためには、金属の汚染を確実に低減する必要がある。残念ながら本製造装置を設置する場所は、製鉄会社の工場であり、金属ダストとしての汚染源は至る所に存在する。汚染源を遮断し高品質インゴットの製造を実施するために、本製造装置の周囲を清浄度の高い部屋にするようにした。部屋は、主に内部循環式として、正圧に保持する分を外気から取り入れる方式を行っている。清浄度は、 $1\mu\text{m}$ 以上の微粒子について92～93%以上の捕集率を有するフィルターを使用しており、また出入り口はエアシャワーを使用するようにしている。本年度は特にこれらの清浄性を高める装置についても仕様検討をし、装置の購入、製作および立ち上げ、検収を実施することとした。

さらに本製造装置においては、原料の挿入・インゴットの搬出に際して内部を汚すことなく使用可能なように、あらかじめホイストクレーンを設置し、クレーン等による油・ダスト等の汚染を防止するようにした。ただし、組み立て時にはチャンバー内にヒーターの取り付け等があり、そのときだけは外部のクレーンを使用した。加えて、ホイストクレーンからの振動の影響をさけるため、ホイストクレーンの設置方法も別に支柱を入れ振動の発生と伝達を起こさないようにした。

上記の方法を採用して、周囲からの汚染をなくして、本製造装置は真空を引くことが可能で、かつ熔解・凝固中においては他から振動を受けることなく、製造を可能とした。最終的には動作確認を実施し、シリコンインゴット製造を実施して、本製造装置の動作確認を行った。

4.2 はじめに

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製する装置の仕様を検討した結果に基づき、該装置を製作した。シリコンインゴットの製造装置の他に、それを設置するための構造物、また大気からの汚染を防止する部屋などについても検討し、作製した。シリコンインゴット製造装置および架構・部屋・エアシャワー等を作製した後、動作確認を実施し、さらに製造実験を行い、シリコンインゴット作製が可能であることを確認した。

4.3 シリコンインゴット製造装置及び付帯装置

(1) シリコンインゴット製造装置

前述した仕様に基づいた本製造装置の製作図を図4-3-1に示した。本装置は、シリコンを熔解凝固させるチャンバー、それをコントロールするコンソール、さらにヒータに電源を供給する電源装置、チャンバー内の真空を調整する真空装置等によって構成されている。

チャンバーは、鋳型を加熱するカーボンヒータ（三相交流による加熱方式）、鋳型を冷却するチラー、さらにそれらの周囲には断熱材が配置され、チャンバーとの直接の接触が遮断されている。チャンバーは、蓋および胴部が水冷ジャケット構造となっており、チャンバーを高温から保護するようになっている。チャンバーの外側には電極が3端子出ておりそこに電源装置より電源が供給されるようになっている。また内部温度は放射温度計によって測定され、鋳型温度は鋳型底部の接触温度計によって測定されるようになっている。

電源装置は、ヒーターに電流を供給するだけでなく、コンソール・真空装置等の各部の装置に電源を供給している。また、電源装置には冷却水の流量計が設置されており、冷却水流量計測もおこなっている。その時の流量データはコンソールによって常に監視・記録されている。

真空装置は、ピストン型のポンプとロータリーポンプ（メカニカルブースターポンプ）によって構成されており、真空到達度は1.5Pa（0.015mbar）以下になることが確認されている。さらにヘリウムディテクターで真空の漏れ箇所をチェックし、リーク部を改修してからは、0.2Pa（0.002mbar）以下になっている。また、真空ポンプを停止させて、復圧の程度を確認したとき、0.2Pa/6min（0.002mbar/6min）以下の復圧となっている。

(2) 架構およびクリーンルーム

架構およびクリーンルームに関しては図4-3-2～4-3-3にその大まかな構造等を示した。架構はチャンバーおよびコンソールとクレーンの他に、クリーンルームを受けるようになっている。図4-3-2に示してあるように、クレーンとコンソールおよびクリーンルームを受ける架構とチャンバーを受ける架構は独立して基礎をとっており、また上部においても接続がなく、振動が直接に伝達しないようになっている。ただし、それぞれの架構においては地震の際に震度5程度まで耐えられるように設計製作を行っている（250gal（単位：cm/sec²）まで耐える仕様。尚 gal は地表面の振動の加速度を示す。）。

架構の上面部分は、チャンバーを開閉し、シリコン原料の搬入およびインゴットの搬出を行う際に、搬送しやすいように既設通路と段差がないように製作を行っている。図4-3-3にクレーン、チャンバー、コンソール等の位置を示している。既設通路に搬送する際にエアシャワーの二重扉を通して搬送を行うが、エアシャワー部の隙間からは常に内部より清浄度の高い空気が吹き出すような条件となっている。また、クリーンルームの壁はすべてパテで目止めを施しており、外部からダストが進入できないようにしてある。また先述したように内部は外部より常に正圧となっているため、空気の吹き出しによりダストの進入が困難となっている。

ただし、クリーンルームは上部の一部が開閉式となっており、初期にヒーターセットを行う際にここより導入を行った。またチャンバーやヒーター等に問題がある場合に搬入出可能なようにしてある。

クリーンルーム内の空気の清浄度を保持するための空気清浄機及び内部温度調節用のエアコンについて図4-3-4に示した。空気清浄機は内部の空気を循環しつつ、正圧を保つため外気を外気処理ユニットより取り込んで、常にクリーンルーム内部の圧力は大気圧力より常に20～50Pa高い仕様となっている。また、ヒーターによる加熱は最大で150KVAに達し、それにより鋳型内の温度は1570℃にまで達するため、チャンバーの外側にあるジャケットで冷却しても室内の密封性がよいため、夏期においては熱がこもる場合がある。コンソール内のプロセスコンピュータおよびワークステーションが暴走することが考えられるため、室内を一定の温度に保持する必要があるため、エアコンを使用している。尚、発生する熱量として数KW程度であると評価している。

エアシャワーの仕様について表4-3-1に示し、外形図を図4-3-7にその形状については図4-3-8に示した。0.3 μ m以上の粒子の捕集率が99.97%以上あり、さらに気流の清浄度がクラス10である。フィルタについても3年間使用可能となっている。

それぞれの機器について順調に作動していることを確認した。

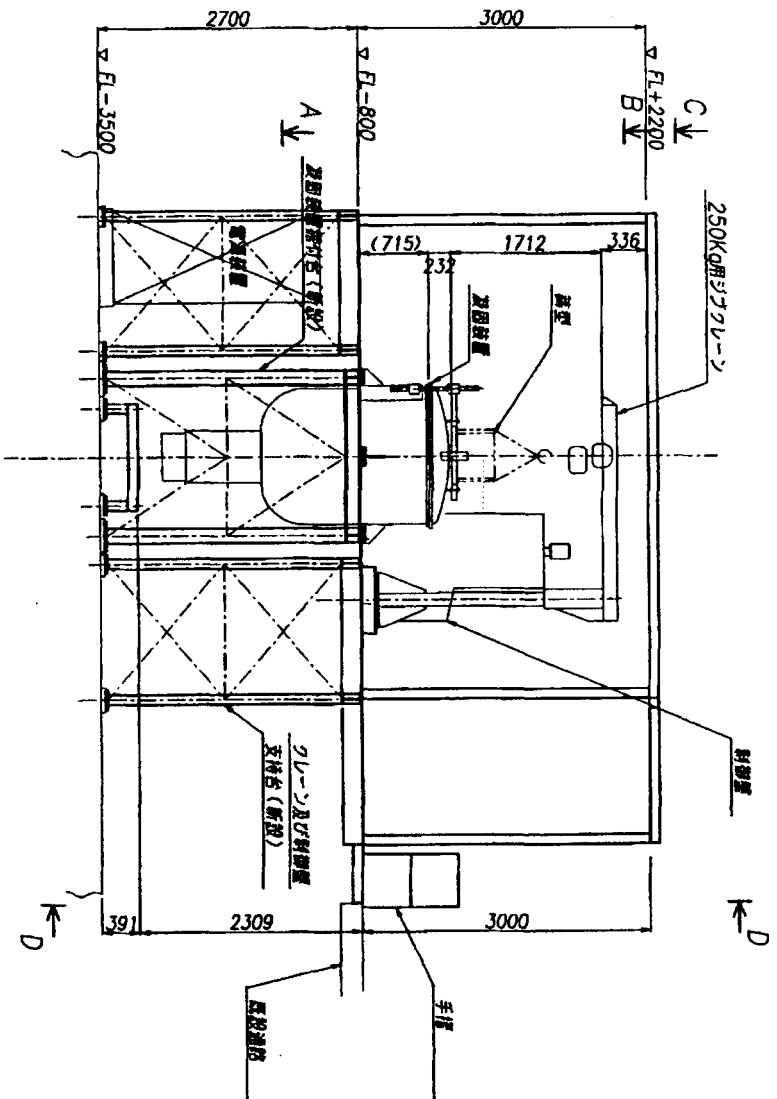
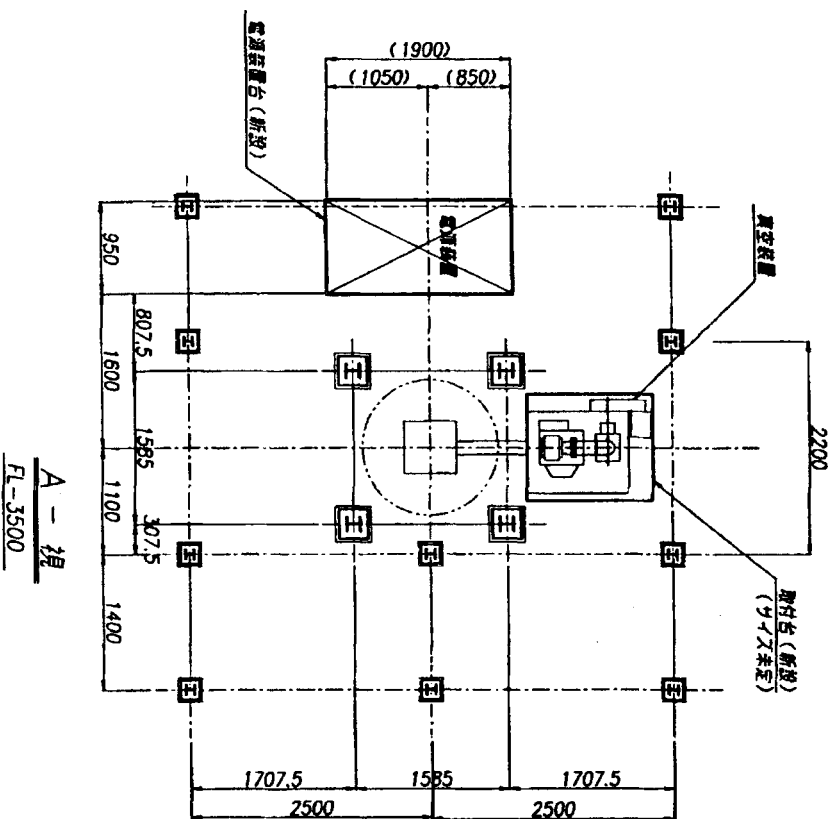


図 4-3-2 チャンバー設置及び部屋設置用架構 (1)

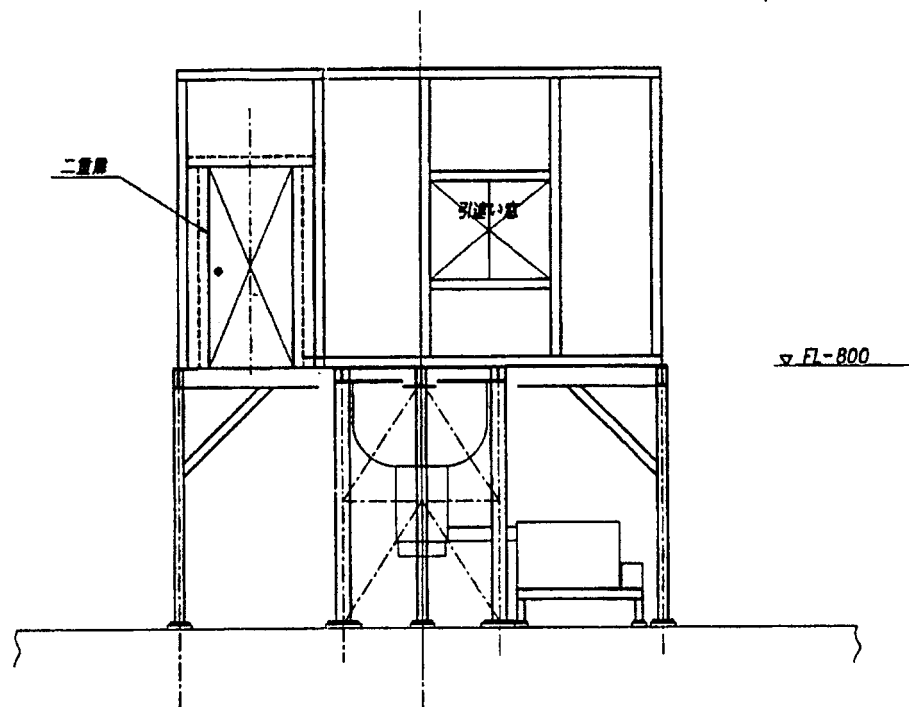
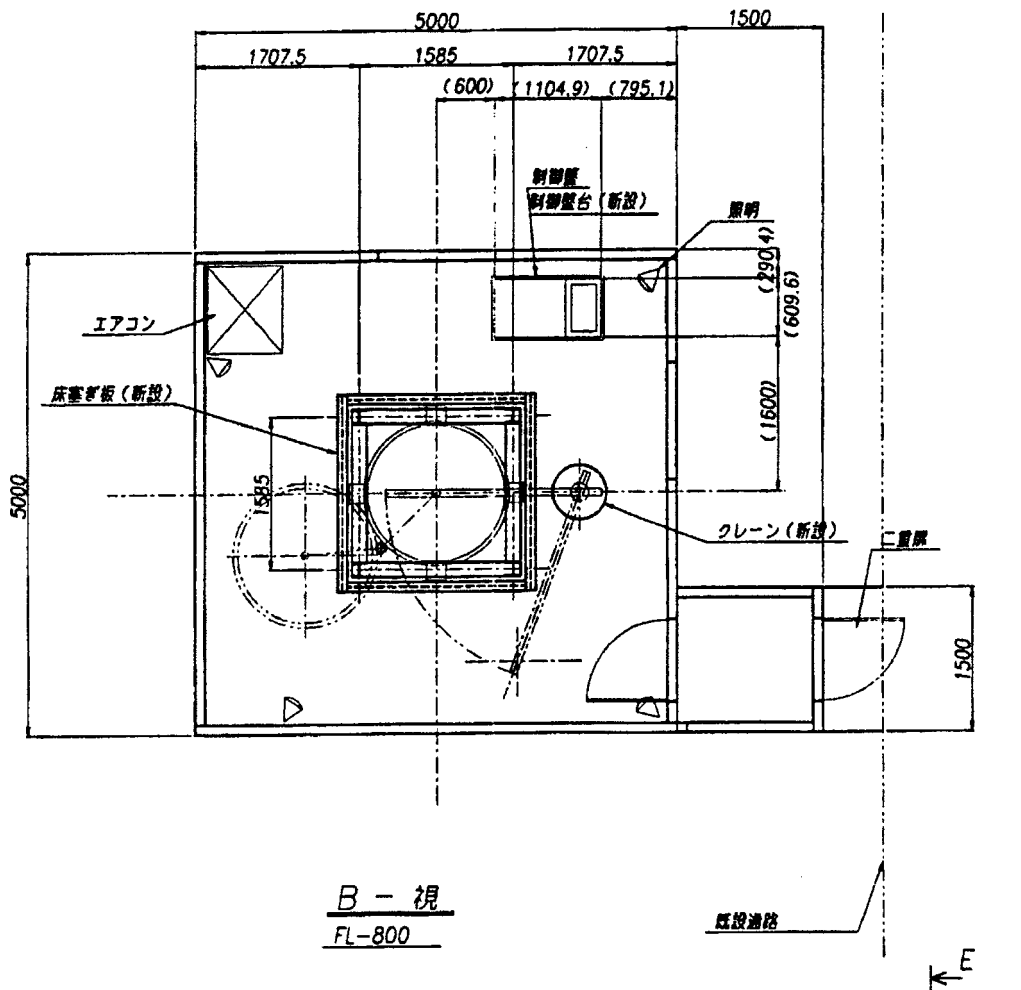


図 4-3-3 チャンバー設置及び部屋設置用架構 (2)

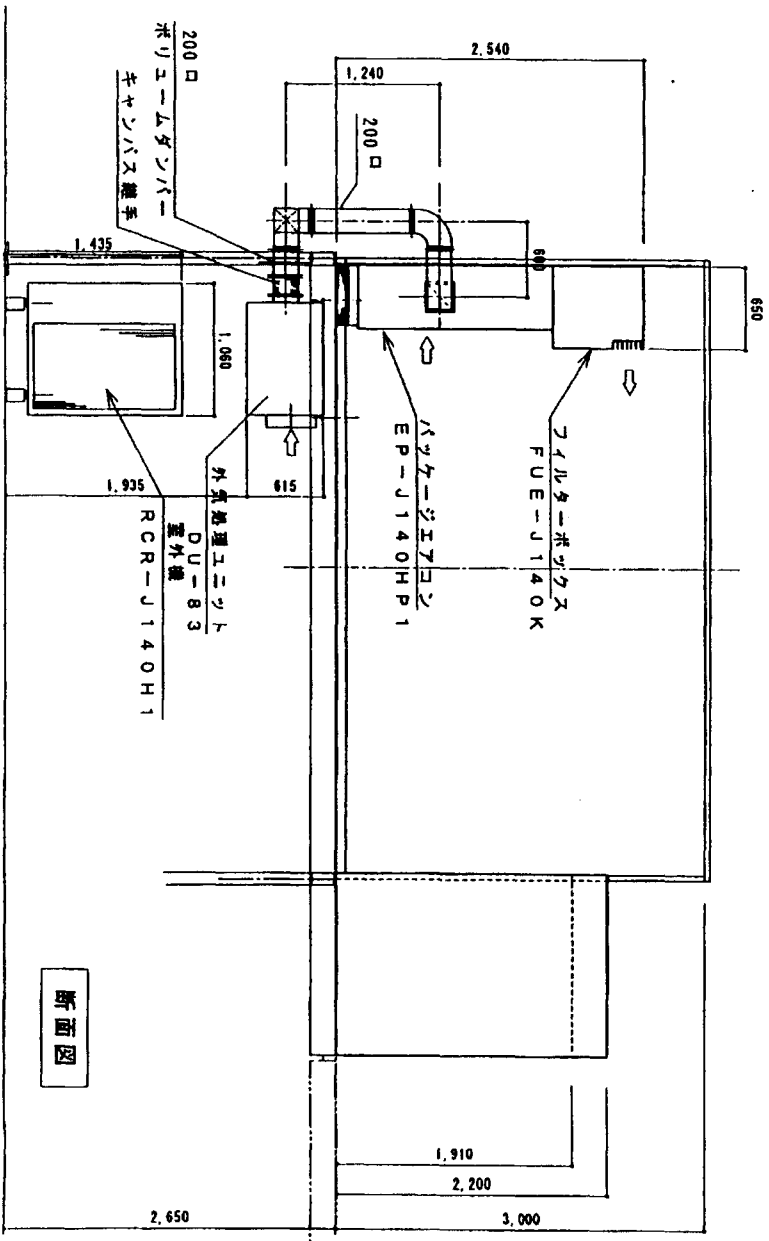
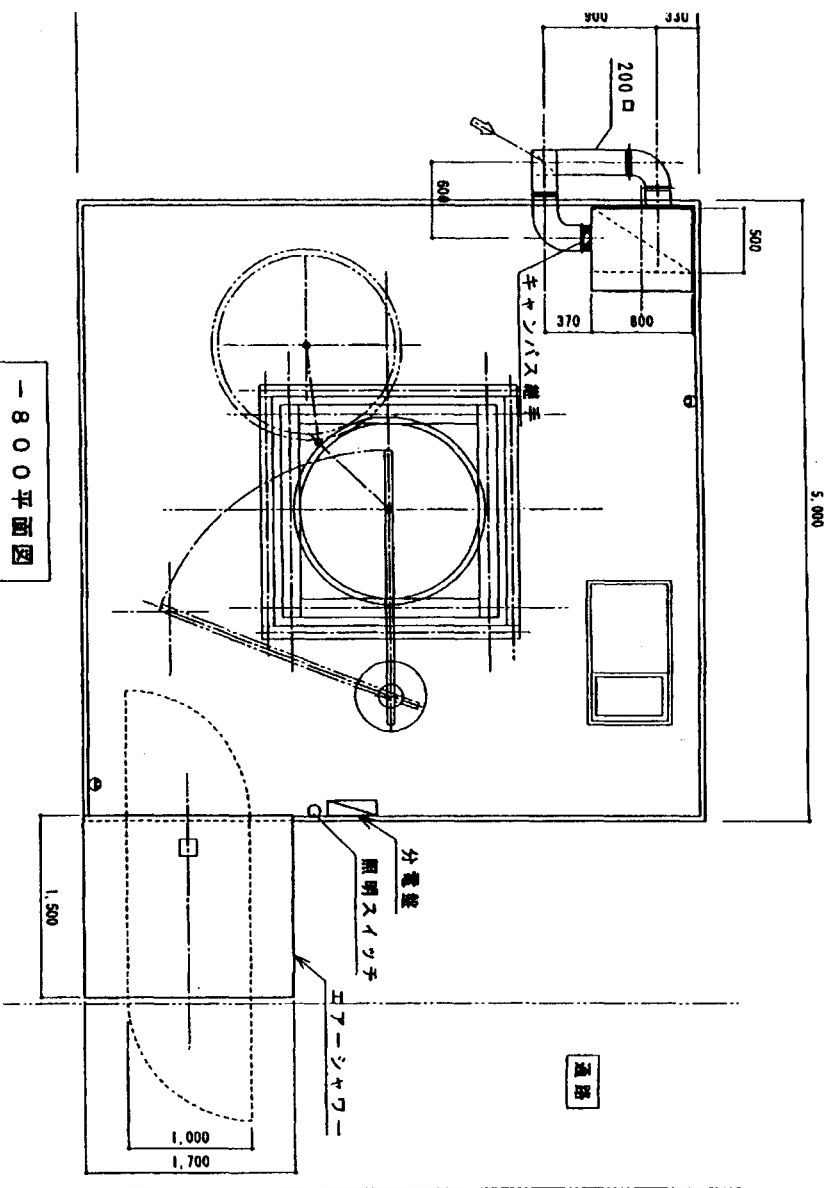


図4-3-4 クリーンルーム用空気清浄機

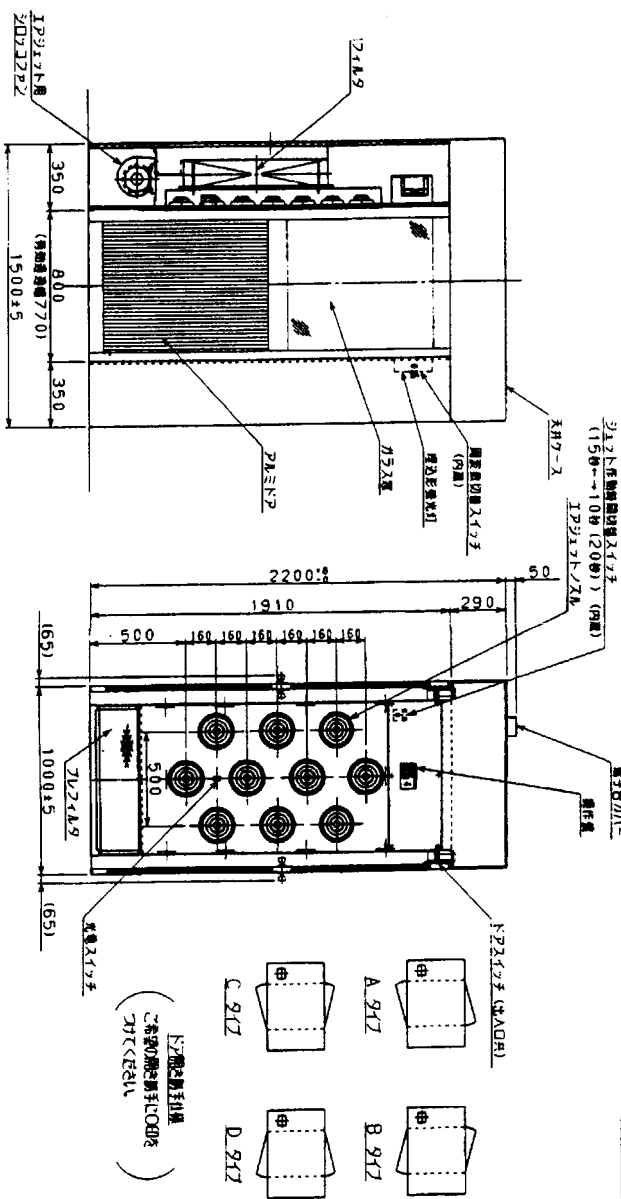
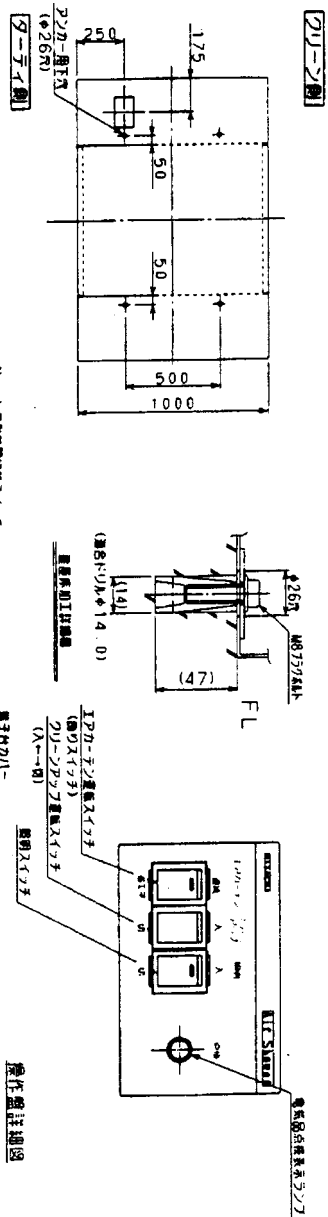


図 4-3-8 エアージャケット外形

(3) クレーンおよびユーティリティ配管

付帯設備として、ホイストクレーンおよびユーティリティ配管について、図4-3-9～4-3-10に示した。ホイストクレーンの最大荷重は250kgであり、十分に原料・インゴットおよびそれを保持するカーボン板を持ち上げることが可能である。ただし、昇降速度が速いため、鋳型をチャンバー内に設置する際およびインゴットをチャンバーから持ち上げる際には、チェーンブロックで昇降を実施する。

アルゴンと冷却水は工場内の配管より取り出した。冷却水は、冬季でも凍結することのないように、32℃で温度管理してある冷却水とした。流量は最大150l/minであり、圧力0.4MPaで使用している。冷却水は装置に入ってから流量で管理されている。アルゴンは99.995%のものを使用しており、流量は最大で20l/min (0.1MPa) の使用量となっている。

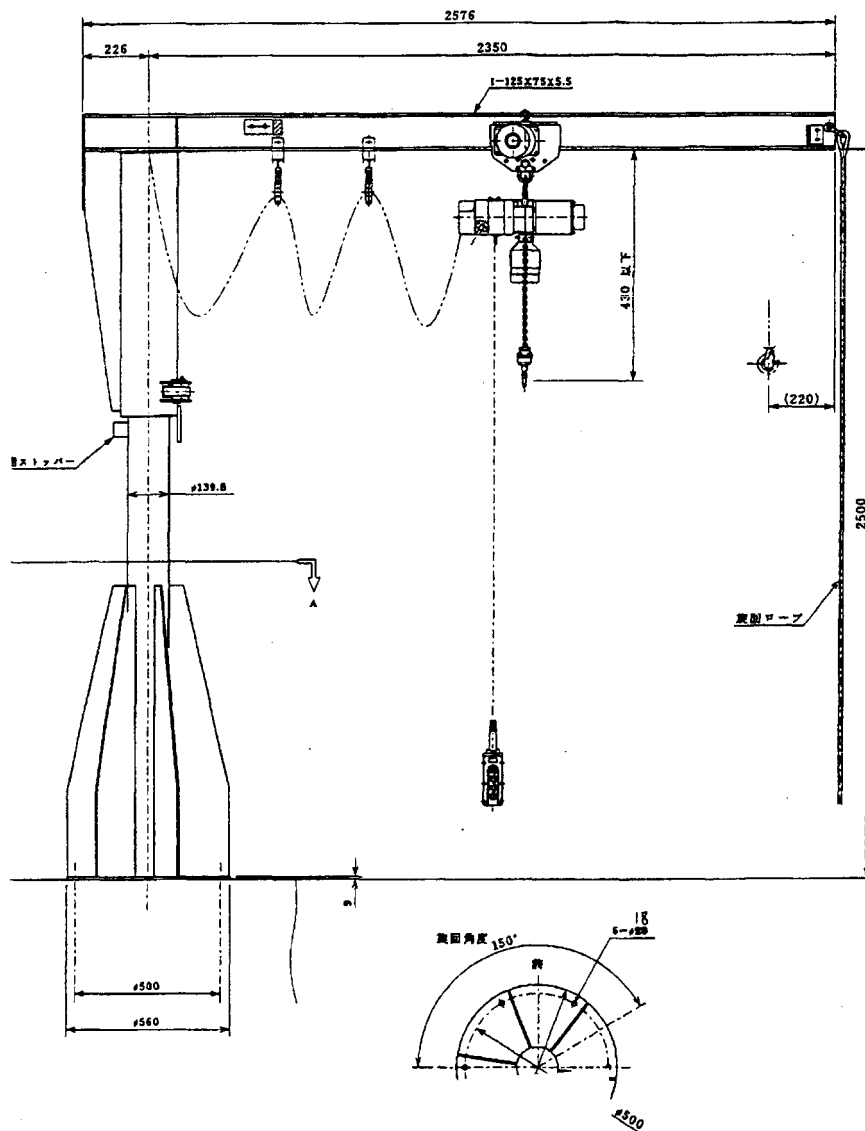


図4-3-9 ホイストクレーン

72

(4) 装置仕様および電源製作

シリコンインゴット作製装置の電源仕様について、表5-3-1にまとめて次項に示した。電源設備としては、440 V、220 V、110 Vが必要である。また、440 V、220 Vは位相が3相で、他は一相である。周波数はすべて60Hzである。各装置による容量は、表5-3-1に示した通りである。これに従い、装置を製作した。尚、440 V、3相、60Hzについては、大型の電源設備で既にもっておりそれを流用した。また、220 V、3相、60Hzについても同様であり、それを流用した。単相110 Vに関しては、220 Vの一相をトランスで110 Vに分けて使用した。

しかしながら、表5-3-1に示したシリコンインゴット製造装置用の電源については、480Vとなっている。これは、設置した当初に電源からの定格で示してあったが、電源および配線した後実測したとき478 Vを示した。そのため、当初シリコンインゴット製造装置のトランスを440 Vで設定したが、480 Vで設定し直して使用した。周波数及び位相については問題なかった。そのため、表5-3-1も440 Vで表記しておいた。

その他の電源については、電圧、周波数および位相等問題なかった。結果としてシリコンインゴット製造装置用電源については問題があったが、仕様を変更することで解決でき、他の電源についてもすべて問題なく使用可能であることを確認した。

電源設置の仕様範囲は、各装置の端子板までの繋ぎ込みまでであり、そのためそこまで搬送する経路等の確保についても作業範囲となる。配線系統に関して図5-3-1に示した。また図5-3-2に電源装置からシリコンインゴット製造設備までの電源ケーブル搬送の写真を示した。電源ケーブルはケーブル搬送用ラダーにより電気室より搬送されており、装置の各々の電源端子ボックスに供給されている。

表 4-3-2 電源装置仕様

装置名称	電圧 (V)	周波数 (Hz)	相	容量 (kVA)
シリコンインゴット製造装置	480	60	3	150
空調および外気取り入れ (クリーンルーム及びエアシャワー)	220	60	3	20
ホイストクレーン	220	60	3	10
照明	110	60	1	4
雑動	110	60	1	4

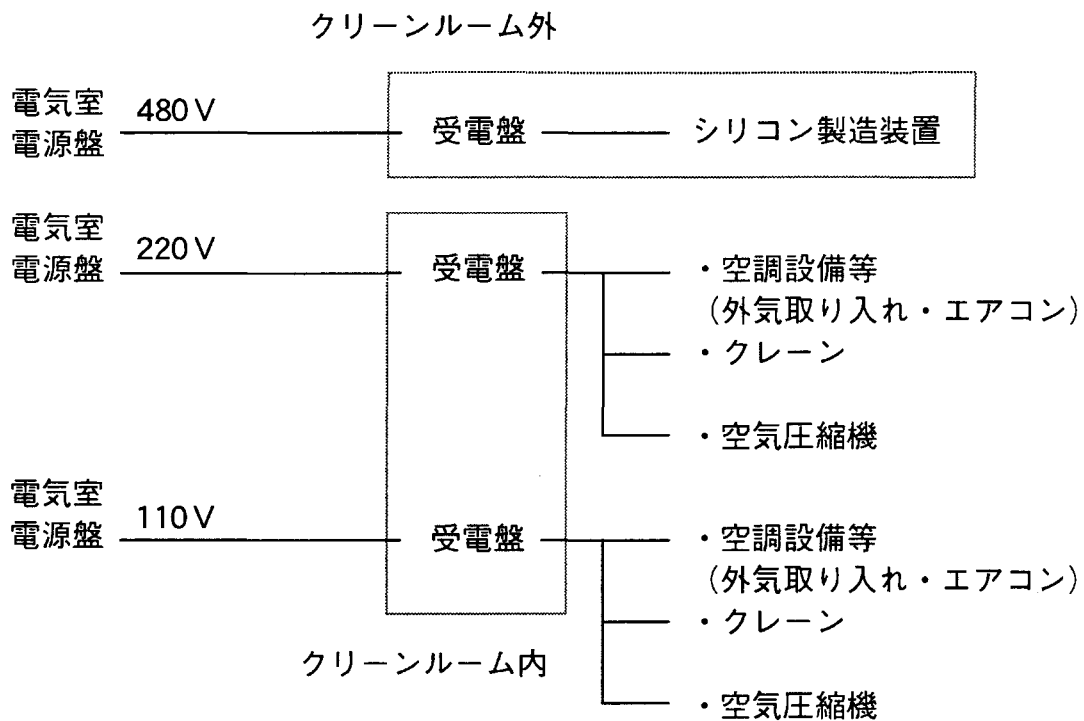


図 4-3-11 配線系統

(5) 熱電対仕様

本実験の仕様について、簡単に述べると以下のようになる。

- (a) 高真空中（数Pa程度）から不活性ガス雰囲気中（または還元性雰囲気中）でも使用可能
- (b) リークを発生させないこと
- (c) 1600℃の高温でも測定可能であること

上記(a)～(c)の条件で、現存するJISの熱電対で検討すると以下のようになる。

高真空およびリーク等については、ハーメチックシール等の方法があるため、どの熱電対でも対応が可能と考えられる。

温度範囲から検討すると、白金系のB、S、Rタイプの熱電対のみである。ただし使用可能な最高温度についてはBで1600℃程度であり、R、Sでは1600℃程度であるが、適正な温度範囲は、Bタイプでも1500℃であり、他は1400℃程度である。このため、問題はないと思われるが、やはり1500℃以上の高温でも使用可能な熱電対が必要である。

また、これらは高温での不活性ガスもしくは酸化性ガス雰囲気のみでの測定に適している。シリコンインゴット作製装置の内部は不活性雰囲気中ではあるが、ヒーターおよび断熱材等にカーボンを使用しているため還元性ガス雰囲気に近い状態であると考えられる。そのため、高温且つ不活性から還元性ガス中で使用可能な熱電対を検討する必要がある。

JISで検討すると、対応が困難であるため、それ以外の方法を検討した。諸外国では、ニッケル系やイリジウム系やタングステン系等の熱電対も使用しており、それらの熱電対について検討した。高温で使用可能な熱電対としては、イリジウム系およびタングステン系がある。その中でタングステン・レニウムが2000℃以上の高温で不活性ガスから還元性ガス中で使用可能と評価を得ている。そのため、タングステン・レニウムを使用することとした。

シリコンインゴット製造装置に設置するための熱電対構造について図6-3-1に示した。リークがなく、高真空もしくは定圧で不活性ガスでパージが達成可能とするために、シール構造とした。さらにチャンバーのセットについては、真空フランジ(NW16)を使用し、センターリングを用いてカップリングで閉め込みを行い、セッティングを行うタイプとした。

また熱電対については、インシュレーターを用いて絶縁を行い、その装置のなかで接触がないようにした。数カ所で曲げることが可能なようにインシュレーターには切り込みを入れた。

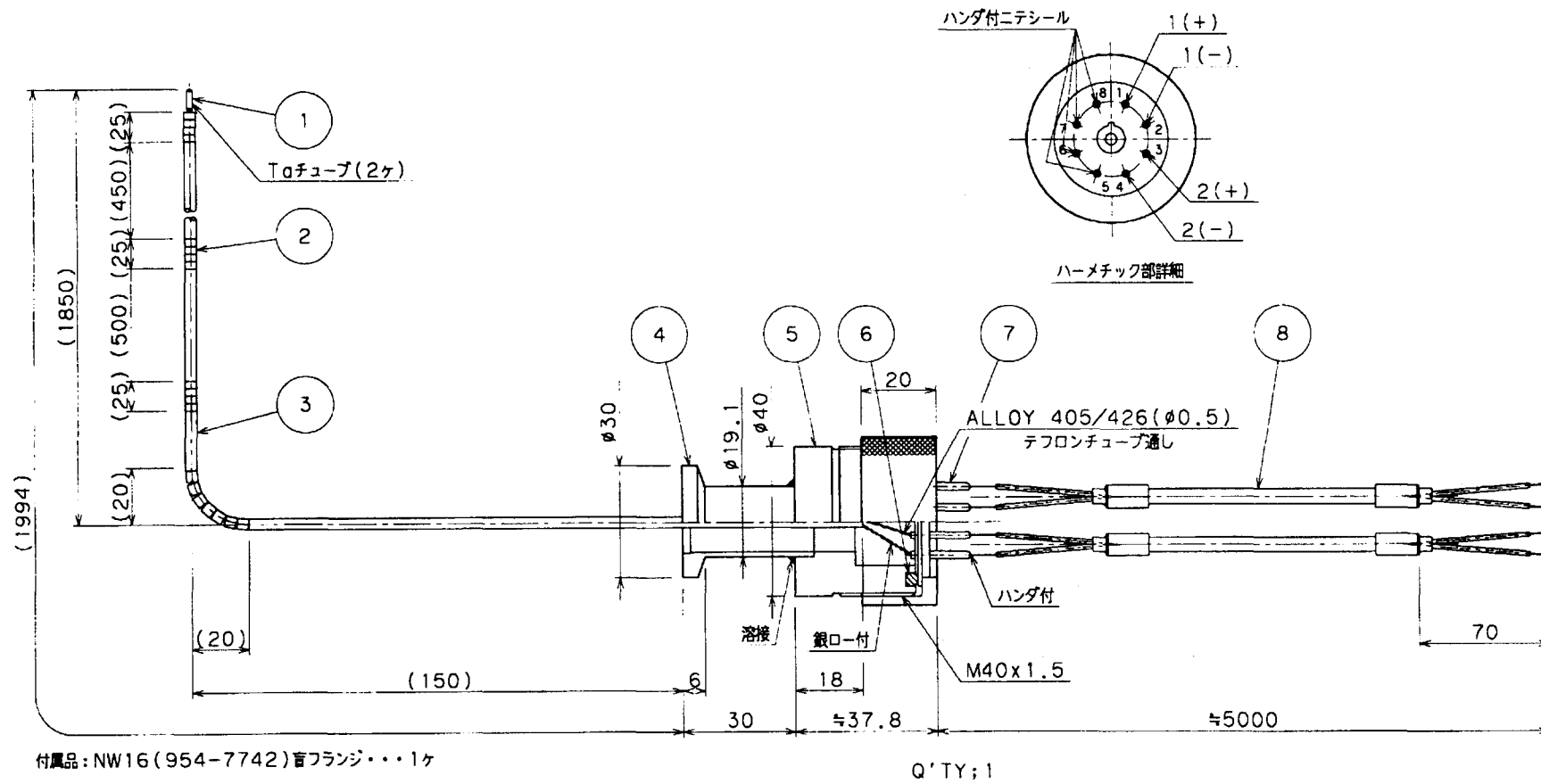


図 4-3-13 熱電対仕様

4.4 シリコンインゴット製造実験装置動作確認

シリコンインゴットを製造実験装置の動作を確認し、鑄造実験を実施した。

(1) 実験装置動作確認

シリコンインゴット製造実験を実施する前に、設備の動作確認を実施した。

特に注意して確認を実施したのは、真空到達度とリークである。真空がシリコンインゴットの材質に影響を与えると考えられるため、真空到達度を高くし、リークをなくす必要がある。

また各々の装置の特性についても注意を払い、調整を実施した。

全頁ノウハウ指定

(3) シリコンインゴット製造実験

(a) シリコンインゴット製造の予備実験

(イ) 目的

シリコンインゴット製造実験を実施する前に、設備として実験可能かどうかを判断するために、原料としてトップアンドテールを用いて製造確認と設備の動作確認を実施した。

(ロ) 実験条件

実験方法および実験条件は、3.3章から3.5章に示した内容と同様にして実験を実施した。実験は図3-3-1に示した手順と同様であり、鋳型及び原料については表3-3-1～3-3-2に示した内容で実施した（原料についてはトップアンドテール）。比抵抗調整については、3.3章の(3)に示したようにして、実施した。その他の実験条件については、3.4章および表3-3-6に示した内容で実施した。

尚、今回は川鉄において最初の実験となるため、機器特性が不明であり、温度のオフセット（実測と機器の設定温度のずれをあらかじめ予測して代入し、それを用いて凝固等を制御する）を少し変更して実験を実施した。また、生産性は関係ないため今回はヘリウムガスで冷却することなく、アルゴンガスで冷却を実施した。

(ハ) 実験結果

シリコンインゴット製造に関して設備としての問題はなかった。昇温中に加熱時間で目標温度に数度不足している場合があったのでマニュアル介入を実施したが、それ以後は問題なかった。

シリコンインゴット製造の予備実験における凝固形態と凝固速度を図4-4-2～4-4-3に示した。図4-4-2の横軸における時刻は凝固プロセスを開始した時刻を示している。また、縦軸における凝固高さは鋳型底面からの凝固界面までを測定した高さを示している。図4-4-3の横軸における凝固高さは図4-4-2の高さと同じである。この結果より凝固速度は、 $9.2 \sim 2.2 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ ($0.55 \sim 0.16 \text{mm/min}$) となっている。平均凝固速度としては、 $4.4 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ (0.26mm/min) である。3章の予備実験より速い値となっている。これは機器特性かオフセットを少し変更したためと考えられる。

さらに製造したシリコンインゴットの写真を図4-4-4に示した。今回製造したシリコンインゴットについて、上面の壁面との交差してる辺でシリコンのはい上がりが見られたものの、その他の部位では問題なかった。さらに、上面及び側面は非常に美しい性状を示している。

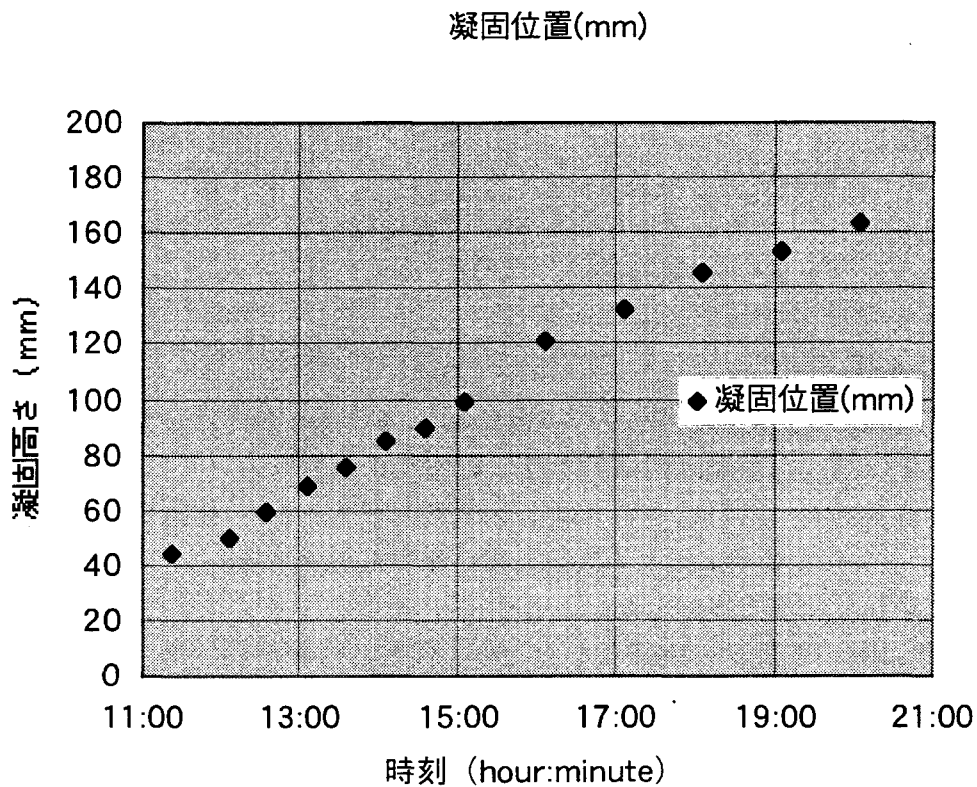


図 4-4-2 シリコンインゴット製造予備実験における凝固

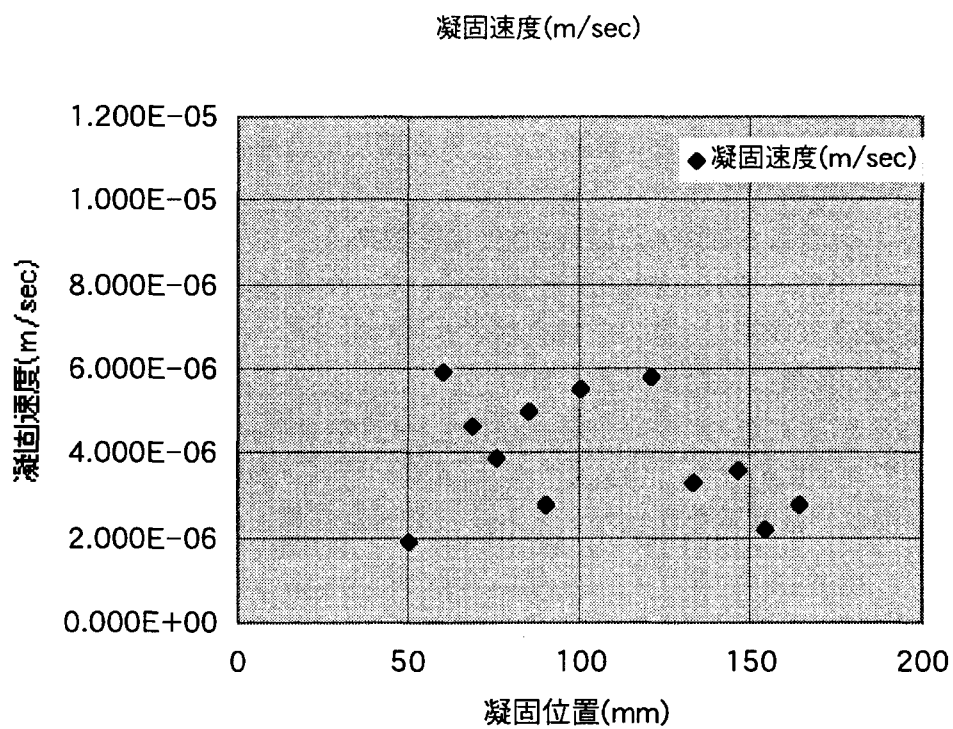


図 4-4-3 シリコンインゴット製造予備実験における凝固速度

(b) シリコンインゴット製造実験

(イ) 目的

バージンポリシリコンを用いてインゴット製造実験を実施し、実験の可能性を確認すると同時にシリコンインゴットの特性を評価する。尚、シリコンインゴットの特性評価については実験次年度に実施する。

(ロ) 実験条件

実験方法および実験条件は、(a)と同様に3.3章から3.5章に示した条件と同様の条件で実験を実施した。実験は図3-3-1に示した手順と同様であり、鑄型及び原料については表3-3-1～3-3-2に示した内容で実施した。ただし、原料はバージンポリシリコン（半導体グレード）を使用した。比抵抗調整については、3.3章の(3)に示したようにして、実施した。その他の実験条件については、3.4章および表3-3-6に示した内容で実施した。

また、温度のオフセットを(a)より少し変更して実験を実施した。(a)と同様に生産性は関係ないため、今回もヘリウムガスで冷却することなく、アルゴンガスで冷却を実施した。

(ハ) 実験結果

シリコンインゴット製造に関し、炉内冷却中に鑄型上昇限でエラーが発生したが、製造上の問題とはならなかった。

シリコンインゴット製造の予備実験における凝固形態と凝固速度を図4-4-5～4-4-6に示した。図4-4-5の横軸における時刻は凝固プロセスを開始した時刻を示している。また、縦軸における凝固高さは鑄型底面からの凝固界面までを測定した高さを示している。この結果より凝固速度は、 $11.3 \sim 1.7 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ ($0.68 \sim 0.10 \text{mm/min}$) となっている。平均凝固速度としては、 $4.3 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ (0.259mm/min) である。尚、今回鑄型内の凝固高さを測定中に一部空気が混入した。そのため多少シリカが表面に発生したような経緯がある。

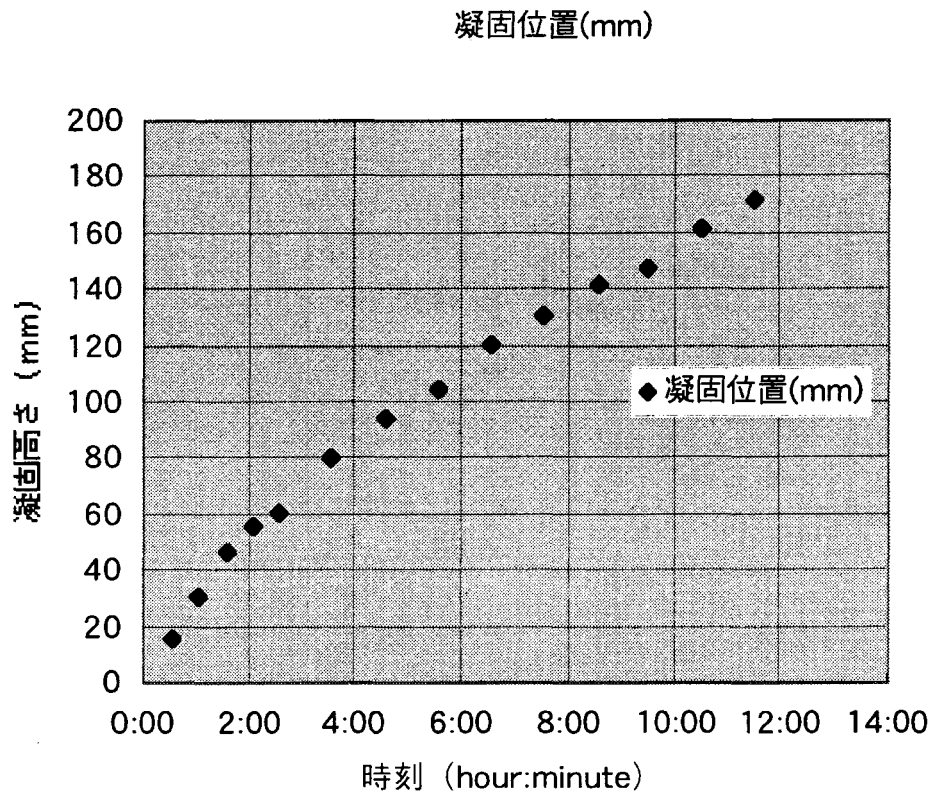


図 4-4-5 ポリシリコンを用いたインゴット製造実験における凝固

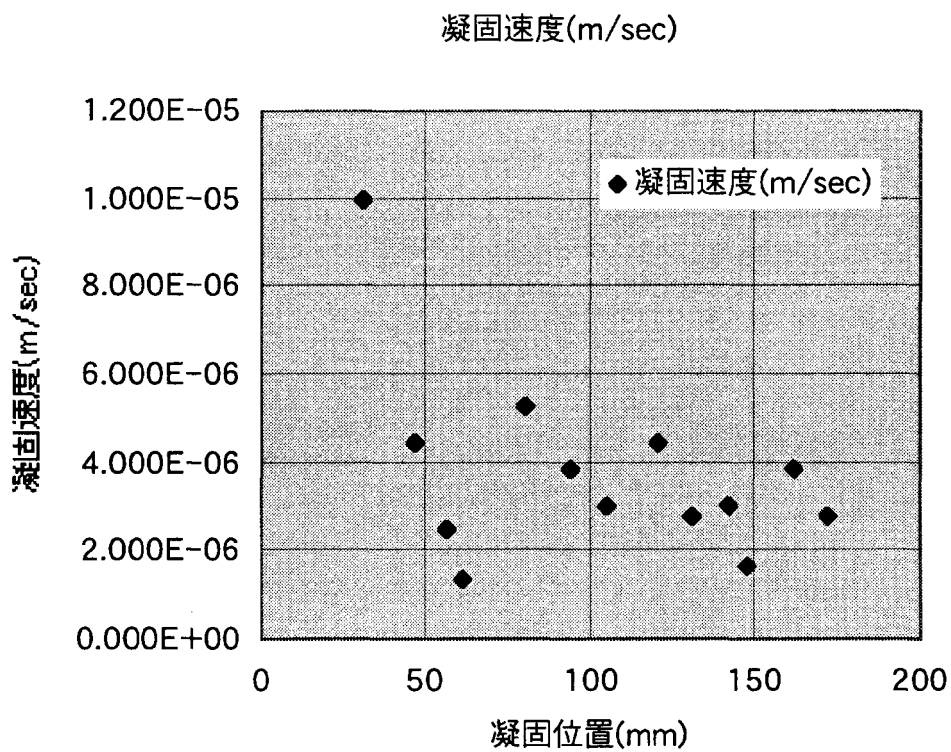


図 4-4-6 ポリシリコンを用いたインゴット製造実験における凝固速度

全頁ノウハウ指定

4.5 まとめ

前述した4.3および4.4をまとめると以下のようになる。

- (1) 製造装置におけるリークの問題について解決を図り、正常に動作することが確認できた。
- (2) クリーンルームについて、空気清浄機が室外気との圧力差が20～50Paで循環制御できており、またエアコンも問題なく稼働することが確認できた。エアシャワーについても順調に作動可能なことを確認した。
- (3) クレーンおよび冷却水およびアルゴン等のユーティリティについても、当初の作動範囲に入っており、問題なく稼働することが確認できた。冷却水については150l/minで循環し、アルゴンについては20l/minで供給されることが確認できた。
- (4) シリコンインゴット熔解凝固装置において予備加熱実験を実施し、プログラムに沿って、チャンバー内加熱および内部アルゴンガス等の圧力制御が実施可能であることが確認できた。
- (5) シリコンインゴット製造実験を材料を換えて2回実験し、シリコンインゴットが問題なく製作できていることが確認できた。そのときの凝固速度は、双方ともに平均で $4.4 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ (0.26mm/min) である。

5 まとめ

5.1 文献調査

文献調査の結果をまとめると以下のようになる。

- (1) シリコンインゴット中における不純物濃度は、鉄濃度は 1 ppbA 以下、炭素・酸素濃度は 0.5ppmA 以下以下の濃度とする必要がある。
- (2) シリコンインゴットからウェハーにするまで、応力・歪みをの影響がない転移密度としては $10^5(1/\text{cm}^2)$ 以下である。
- (3) 結晶粒界の影響を無くすためには、結晶粒径は 1mm 以上とする必要がある。
- (4) 結晶粒は凝固初期の核がランダムな方位でも成長に従い、単位面積あたりの結晶粒の数の減少が行われ、また転移を少なくする結晶粒方位が存在する。

5.2 シリコンインゴット製造実験装置

シリコンインゴット製造実験装置仕様を以下のようにする。

- (1) 溶解・凝固時の雰囲気について、減圧下（可能な限り減圧： 10^{-3}torr 以下）もしくは不活性ガス置換での減圧下（アルゴンガス置換で減圧）を検討
- (2) 凝固速度 0.2 ～ 0.3 mm/min で、フラットかもしくは上に凸の凝固界面を得る装置を検討
- (3) 架構をシリコンインゴット製造装置とその周囲とを切り離し独立に設置
- (4) 装置を納める部屋として、 $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を取り除いた部屋を用いる
- (5) 電力・アルゴンガス・冷却水は現状の供給設備より、配線・配管を実施し使用し、エアについては新たにコンプレッサーを使用する。

上記の (1) ～ (5) の項目より、装置を製作し、実験を実施した。その結果を以下に記す。

- (6) 製造装置におけるリークの問題について解決を図り、正常に動作することが確認できた。
- (7) クリーンルームについて、空気清浄機が室外気との圧力差が 20 ～ 50Pa で循環制御できており、またエアコンも問題なく稼働することが確認できた。エアシャワーについても順調に作動可能なことを確認した。
- (8) クレーンおよび冷却水およびアルゴン等のユーティリティについても、当初の作動範囲に入っており、問題なく稼働することが確認できた。冷却水については 150l/min で循環し、アルゴンについては 20l/min で供給されることが確認できた。
- (9) シリコンインゴット熔解凝固装置において予備加熱実験を実施し、プログラムに沿って、チャンバー内加熱および内部アルゴンガス等の圧力制御が実施可能であることが確認できた。

また電源装置および配線を実施した結果をまとめると以下のようになる。

- (10) シリコンインゴット製造装置の電源は 440 V から 480 V に変更になったが、他の電源について電圧の変更はない。また、周波数・位相等についても、変更なし。
- (11) 高温・不活性ガス雰囲気中で測定可能な熱電対として、タングステン・レニウ

ムを選択し、測定を行えるようにした。高真空・ガスパージに耐えられるように、真空フランジを使用し、センターリングを使用してセッティングを行うようにした。

- (1 2) シリコンインゴット製造実験を材料を換えて2回実験し、シリコンインゴットが問題なく製作できていることが確認できた。そのときの凝固速度は、双方ともに平均で $4.4 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ (0.26mm/min) である。

5.3 実験装置と同型の装置での高純度シリコン製造実験結果

シリコンインゴット製造実験装置と同型の実験装置を用いて、高純度シリコン（半導体グレード）ご原料として、溶解・凝固実験を実施し、製作したインゴットの電気特性を明確にした。

- (1) 凝固について、インゴットは下面からの一方向凝固で且つ中央から周囲に向かって凝固することを確認した。凝固速度は最大で約 $3.1 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ 、最小 $1.7 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ 、平均 $2.2 \times 10^{-6} \text{m/sec}$ となっている。
- (2) シリコンインゴット不純物調査を実施し、以下の結果を得た。磷は20～40ppbW、チタン及びアルミは凝固初期に50ppbWおよび20ppbW検出されているが、その後10ppbW以下となっている。炭素については、インゴット底部より10mmの位置では20ppmWであり、それ以上では測定限界（10ppmW以下）である。また酸素についてはインゴットの底部で18ppmWで凝固高さが高くなるに従い低くなっている。90mm以上ではほぼ10ppmWで落ちついている。炭素および酸素でもインゴット底部で大きな値を示している。鉄濃度については、インゴット上部で190ppbWである。またインゴット底部であるが47ppbWであり、インゴット底部でも鉄濃度が大きく検出されている。
- (3) 剥離材および鋳型についても不純物物質について調査を行った結果、鉄は63ppmW（実験前）より334ppmW（実験後）まで上昇し、またアルミは22ppmW（実験前）から54ppmW（実験後）となっている。ただ、上部と下部で鉄濃度は上昇しているが、アルミについてはほぼ同じ値となっている。さらに実験前の値に比較して、実験後のアルミは20ppmW～30ppmW程度増加している。鋳型における濃度変化は少ないが、非常に鉄とアルミの濃度が高い。鉄が100ppmW以上あり、アルミも500～600ppmW存在している。
- (4) シリコンインゴット拡散長が底面より30mm～140mmの間で高くなっており、特に高さ方向で60～80mm間に最大値のピークがきており、最大では250 μm まで達している。また最小値のピークについては100～120mmのあたりにきており、50～120mmの間で拡散長が少なくとも100 μm を越えている。鋳型壁面側では中央部より低くなっている。また平均値、最大値、最小値のピークもそれぞれ中央部と異なっている。ただし、高さ方向で50mm～130mmの間に拡散長が80 μm を越える部分が存在しており、同様にこの高さ方向の部位が高い拡散長をしめしている。
- (5) ウェハー拡散長測定を実施した。拡散長が低下している部分が壁面側である。鋳

型壁面より 50mm まで拡散長が低下しており、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ほぼ $100\text{ }\mu\text{m}$ まで回復する位置は 60mm 程度である。中央部におけるウェハーの拡散長はほぼ均一で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上となっている。ただし、 $150\text{ }\mu\text{m}$ を越えることはなかなか難しい。

- (6) ウェハー変換効率測定等を実施し、変換効率 η として 16.9%、解放電圧 V_{oc} として 617 mV、短絡電流 J_{sc} として $35.6\text{mA}/\text{cm}^2$ を得ることができた。

6 今後の方針

高変換効率太陽電池用シリコンインゴットを作製するための装置購入にあたり、その仕様を検討した。文献の調査結果および各種装置の比較検討等より、高変換効率に必要な条件を満たす装置を製作した。また、今回製作した装置と同様の特性を有する装置を用いて製造実験を実施し、その特性を調査した。

今後の方針および課題として、以下のことがあげられる。

- ・製造実験によって得られたインゴットについて、調査を実施する。
- ・装置条件の解析を実施する。
- ・ウェハーについて解析を実施し、ウェハー側から良好な結晶条件を見いだす。
- ・製造装置について、最適条件を見いだす。
- ・最適条件にて製造実験を実施し、ウェハー特性と効率を確認する。

拡散長は図 3 に示すようにインゴット底部からの高さ 60～80mm の位置で 200 μm であった。

また、本インゴットを用いて太陽電池を作製したところ、変換効率 16.9% のものが得られた。

VI. 今後の課題

高品質インゴット製造技術開発では、本年度作製した装置を用いて、シリコインゴット製造条件(凝固速度、冷却速度等)とシリコインゴット品質(不純物、熱歪、転位、結晶成長等)の関係を調査し、さらに、インゴット品質の太陽電池変換効率への影響を検討し、高純度シリコインゴット製造するための最適条件を検討する。

VIII. あとがき

本開発を遂行するにあたり適切な助言、指導を頂きました下記の諸氏に感謝いたします。

(敬称略)

新エネルギー・産業技術総合開発機構

太陽技術開発室

室長

小川 健一郎

主任研究員

中山田 光行

主査

栗谷川 悟

主査

酒井 総一

太陽電池用原料技術研究組合

参事

荒谷 復夫

東京農工大学 工学部

教授

齊藤 忠

電子技術総合研究所 デバイス構成研究室

主任研究官

下川 隆一

また、基板のセル化においてご協力頂きましたシャープ株式会社の関係者に感謝いたします。

本報告書の内容を公表する際にはあらかじめ
新エネルギー・産業技術総合開発機構の許可
を受けて下さい。

新エネルギー・産業技術総合開発機構

〒170-6028

東京都豊島区東池袋3丁目1番1号

電話 03-3987-9421（太陽技術開発室）