

川崎製鉄技報  
KAWASAKI STEEL GIHO  
Vol.21 (1989) No.4

太陽電池用高純度シリコン製造技術の開発動向と当社の現状

Trend of Production Process Development of High Purity for Solar Cells and Current Status in Kawasaki Steel Corp.

阪口 泰彦(Yasuhiko Sakaguchi) 湯下 憲吉(Noriyoshi Yuge) 馬場 裕幸(Hiroyuki Baba) 須原 俊(Shun Suhara) 深井 真(Makoto Fukai) 荒谷 復夫(Fukuo Aratani)

要旨：

太陽光発電は無公害であり、次世代エネルギー源として注目されている。そのため、原料の太陽電池用高純度シリコン(SOG-Si)を高品質、かつ、低成本で製造する技術が進められている。開発されている方法は、(1)塩化精製法、(2)SRI法、(3)金属シリコン純化法、(4)固体精製法とに分けられ、この中で、金属シリコン純化法と固体精製法とを組み合わせた方法が最も有望と考えられる。当社においては、シリカの精製・炭素によるシリカの還元・シリコンの脱炭精製を主体とするプロセスを開発中である。現在、このプロセスでは 6-N 以上の純度の SOG-Si を得、これを用いた太陽電池で 14.2% の交換効率を得た。

Synopsis :

Photovoltaic energy conversion using a silicon solar cell is expected to be a new energy source of the next generation because of its cleanliness and inexhaustible energy supply. So it is very important to produce high-quality and low-cost solar-grade silicon (SOG-Si) for practical use on a large scale. Many processes for producing SOG-Si have been developed, that is (1) refining of hydrochlorination, (2) SRI process, (3) refining of metallurgical silicon (MG-DSi), and (4) reduction of high purity silica. Now the process combining the refining of MG-Si and the reduction of high purity silica is considered to be one of the most attractive processes. The authors have developed a process of the type together with Nippon Sheet Glass Co., Ltd. The process consists of high purity raw material (silica and carbon) production, silica-reduction by carbon and silicon refining. SOG-Si produced by this process has the purity of more than 6-N. The best cell from this SOG-Si has a 14.2% conversion efficiency as almost same as that from electric-grade silicon.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

# 太陽電池用高純度シリコン製造技術の開発動向と 当社の現状\*

川崎製鉄技報  
21 (1989) 4, 329-334

## Trend of Production Process Development of High Purity Silicon for Solar Cells and Current Status in Kawasaki Steel Corp.



阪口 泰彦  
Yasuhiko Sakaguchi  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ 主任研究  
員(掛長)



湯下 憲吉  
Noriyoshi Yuge  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ



馬場 裕幸  
Hiroyuki Baba  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ



須原 俊  
Shun Suhara  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ



深井 真  
Makoto Fukai  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ 主任研究  
員(課長)



荒谷 復夫  
Fukuo Aratani  
ハイテク研究所 新素  
材研究センター太陽電  
池グループ 主任研究  
員(部長補)・工博

### 要旨

太陽光発電は無公害であり、次世代エネルギー源として注目されている。そのため、原料の太陽電池用高純度シリコン(SOG-Si)を高品質、かつ、低コストで製造する技術が進められている。開発されている方法は、(1)塩化精製法、(2)SRI法、(3)金属シリコン純化法、(4)固体精製法とに分けられ、この中で、金属シリコン純化法と固体精製法とを組み合わせた方法が最も有望と考えられる。

当社においては、シリカの精製・炭素によるシリカの還元・シリコンの脱炭精製を主体とするプロセスを開発中である。現在、このプロセスでは6-N以上の純度のSOG-Siを得、これを用いた太陽電池で14.2%の変換効率を得た。

### Synopsis:

Photovoltaic energy conversion using a silicon solar cell is expected to be a new energy source of the next generation because of its cleanliness and inexhaustible energy supply. So it is very important to produce high-quality and low-cost solar-grade silicon (SOG-Si) for practical use on a large scale. Many processes for producing SOG-Si have been developed, that is, (1) refining of hydrochlorination, (2) SRI process, (3) refining of metallurgical silicon (MG-Si), and (4) reduction of high purity silica. Now the process combining the refining of MG-Si and the reduction of high purity silica is considered to be one of the most attractive processes.

The authors have developed a process of this type together with Nippon Sheet Glass Co., Ltd. The process consists of high purity raw material (silica and carbon) production, silica-reduction by carbon and silicon refining. SOG-Si produced by this process has the purity of more than 6-N. The best cell from this SOG-Si has a 14.2% conversion efficiency as almost same as that from electric-grade silicon.

### 1 緒 言

最近、大気中のCO<sub>2</sub>の上昇、酸性雨、原子炉廃棄物などによる地球環境の汚染が問題になっており、エネルギー源の選択に対する大きな制約条件となっている。このような中で、太陽光発電は、無公害かつ無尽蔵であり、将来のエネルギー源として見直されている。しかしながら、太陽光発電は、商用電力に比較してその発電コストが高く、原料、セル、モジュールなどの太陽電池製造の各工程での今後の技術開発が期待される。

太陽電池には、結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池など、いくつかの種類があるが、光電変換効率、信頼性などの点より、電力用としては当面は結晶シリコン太陽電池が利用され

ると考えられる。このような状況の中で、原料分野の課題は、高純度シリコンの品質向上および製造コストの低減である。

太陽電池の原料としてのシリコン(Solar Grade Silicon—SOG-Si)は6-N以上の純度が必要とされ、従来、半導体用の高純度シリコンが利用してきた。これは、純度10-N以上ゆえ品質的な問題はないが、その製造コストの低減には限界があり、商用電力との競合では太陽電池用原料とはなり得ないし、量的にも将来の莫大な太陽電池の消費をまかねえないなどの問題がある。このため、太陽電池用高純度シリコン製造法の開発が、1970年代初頭より世界各国において、公的支援のもとで進められている。これまでに、シルサー法<sup>1)</sup>、ACR法<sup>2)</sup>、NEDO法<sup>3)</sup>など種々の方法が報告されたが、工業的生産技術に至っていない。

\* 平成元年6月29日原稿受付

当社では、1985年よりサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受け、日本板硝子(株)と共に、高純度シリカの炭素熱還元を主軸とするSOG-Si製造技術の開発を行ってきた。

本稿では、これらSOG-Si製造技術の開発動向と当社が開発しているSOG-Si製造技術の概要を述べる。

## 2 SOG-Siへの要求特性

我国での太陽電池技術の開発は、NEDOを中心に、Fig. 1<sup>4)</sup>に示すように各工程について進められている。ここでは、商用電力との競争および周辺設備コストの低減を勘案し、上記開発を総合した結果として、変換効率18%，製造コスト100円/W<sub>p</sub>の達成が目標とされている。

他方、我国の長期エネルギー需要見通しから試算された太陽電池の所要規模はTable 1<sup>5)</sup>に示すように、2000年頃には年間約100万kW<sub>p</sub>の設備の建設が必要であり、量産技術の確立も重要な課題である。

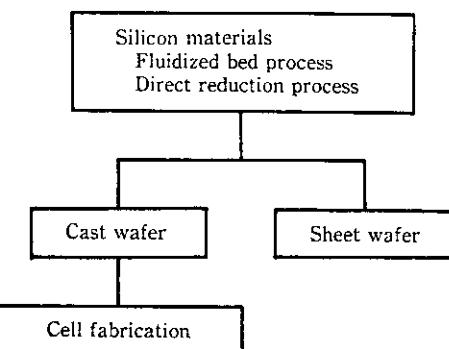


Fig. 1 Polycrystalline silicon solar cell development in NEDO<sup>4)</sup>

Table 1 Forecast of energy consumption<sup>5)</sup>

	1995	2000	2005
Total energy consumption ( $\times 10^6$ kJ-fuel/year)	490	540	580
New energy consumption ( $\times 10^6$ kJ-fuel/year)	12.5	24.5	46.0
Photovoltaic generation ( $\times 10^9$ kWh)	5.7	11.4	22.0
Building photovoltaic power station ( $\times 10^6$ kW <sub>p</sub> /year)	1.13	1.15	2.12

このような観点から、太陽電池原料技術への要求をみると、2~3mg/g以下で、1万t/yearの生産を可能とするSOG-Si製造技術が必要である。

シリコン中の不純物は、基板製造における異相の析出や転位などの欠陥導入あるいは半導体特性の悪化など、種々な形での太陽電池の変換効率の低下の原因となる。Fallyら<sup>6)</sup>はキャスト基板(多結晶シリコン基板)を用いた太陽電池の変換効率に対するシリコン中の不純物の影響について、Fig. 2の結果を報告している。図よりCおよびOについては $2 \times 10^{17}$  atm/cm<sup>3</sup>(約2 ppmw)、その他の元素については $10^{16}$  atm/cm<sup>3</sup>(約0.2 ppmw)以下にする必要がある。また、B濃度については、P型の基板を用いた場合には、基板の比抵抗が $1\Omega\cdot\text{cm}$ 程度に調整されるので、これに対応する濃度として0.1~0.3 ppmw

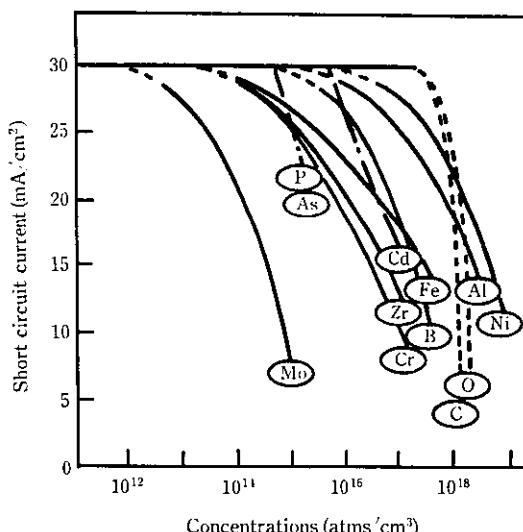


Fig. 2 Influence of impurities in poly silicon wafers on short circuit current (by J. Fally et al.<sup>6)</sup>)

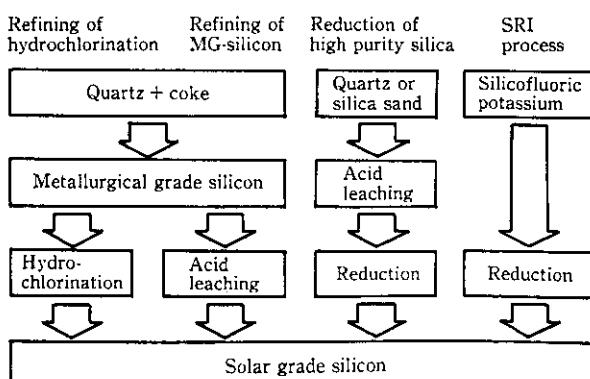
が必要と考えられる。

さらに、不純物量が変換効率に与える影響は、基板およびセルの製造技術によって影響されると考えられる。現在、基板、セル製造技術も高変換効率を目指して、多くの研究開発が進められている。したがって、上記数値も、これらの開発の進展に対応して変化する可能性があり、これらの開発状況を注視していく必要がある。

## 3 SOG-Si製造法の開発動向

従来、太陽電池用の原料シリコンには半導体用の高純度シリコンが利用されてきた。半導体用の高純度シリコンは、一般的にはSiemens-C法で製造されるが、製造コストが高く、量的にも将来的太陽電池生産量をまかねないと考えられる。このため、1970年代初頭より太陽電池への利用を目的とした種々のSOG-Si製造技術が開発してきた。これらの方法は大別するとFig. 3のように4種類に分けられる。すなわち、

(1) 金属シリコンを原料とし、これを塩化等によりガス化精留し、不純物を除去した後、再び還元し高純度シリコンを得る方法(塩化精製法)



- (2) MeSiF<sub>6</sub>を原料とする方法(SRI法<sup>7)</sup>)
- (3) 金属シリコンをそのまま精製し高純度シリコンにする方法  
(金属シリコン純化法)
- (4) 高純度シリカを還元して直接高純度シリコンを得る方法(固体精製法)

である(かっこ内は便宜上の名称であるが、以下の説明にこれを用いた)。これらの方法を次に概説する。

### 3.1 塩化精製法

Fig. 4 に半導体用シリコンの製造法である Siemens-C 法を示す<sup>8)</sup>。塩化精製法は、Siemens-C 法で副生する SiCl<sub>4</sub> の再利用とシランガスの再還元によるシリコン析出工程での所要エネルギーを減ずることで、低コスト化を図ろうとしたものである。この方法には

- (1) NEDO 流動床法<sup>9)</sup>
- (2) Hemlock Semiconductor 社で開発した方法(Hemlock 法)<sup>10)</sup>
- (3) Union Carbide 社で開発した方法(UCC 法)<sup>11)</sup>

がある。各プロセスの概要を Fig. 5 に示す。Siemens-C 法では副産

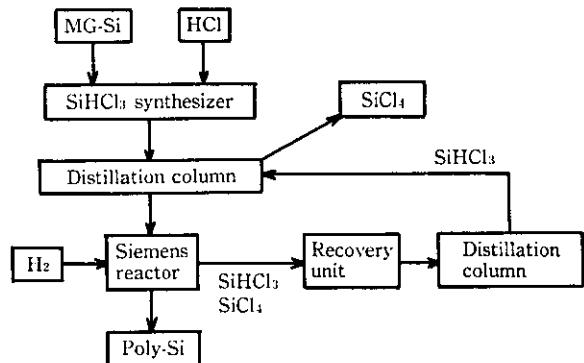


Fig. 4 Siemens-C process<sup>8)</sup>

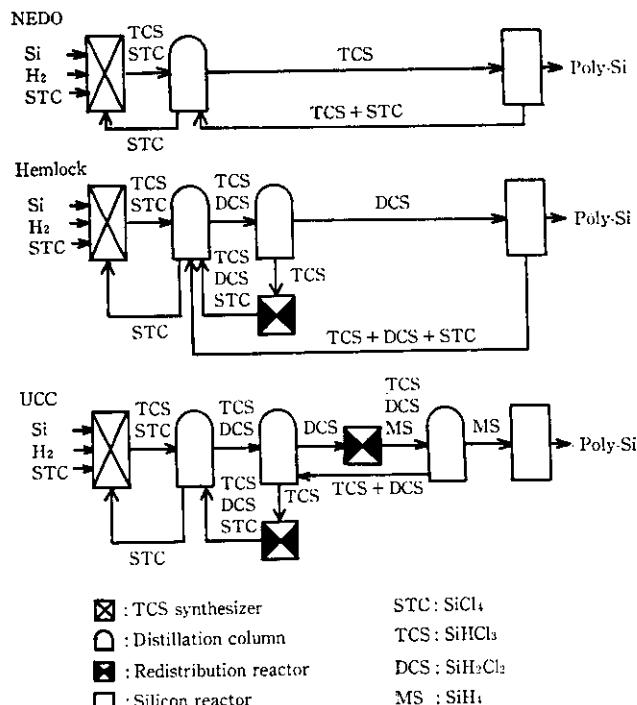


Fig. 5 Hydro-chlorination process<sup>3,9,10)</sup>

物の SiCl<sub>4</sub> が多量に生成するが、これらの方では SiCl<sub>4</sub> をトリクロルシラン (SiHCl<sub>3</sub>) 合成工程に全量循環するように改善されている。シランガスの再還元工程は各方法によって異なる。

NEDO 流動床法は、トリクロルシランを流動床を用いて水素還元してシリコンを析出させる方法で、連続生産ができる。Hemlock 法では、合成したトリクロルシランを不均化反応によってジクロルシラン (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) にし、これを H<sub>2</sub> 還元して多結晶シリコンを得る。また、UCC 法はトリクロルシランを 2段階の不均化反応によってモノシラン (SiH<sub>4</sub>) にし、これを流動床にて熱分解し、多結晶シリコンを生成する。このようにシランガスの再還元工程で使用するガスには、トリクロルシラン、ジクロルシラン、モノシランがあるが、不均化を行うほど再還元時の分解温度は低下できる。また、Noda<sup>9)</sup> はモノシランのほうがシリコン析出炉でのシリコン平衡生成収率が向上すると報告しており、これらから析出炉への循環ガス量が減少できる。これによって再還元工程での所要エネルギーが減少できるが、ガスを不均化し還元工程の合理化を進めるほど、精留・不均化工程の循環ガス量が大きくなる矛盾があり、コスト低減にも限界がある。これらの方法では製造コストは 4~5 円/g と評価され、SOG 用としての 2~3 円/g の達成は難しいと考えられており、純度 8~9-N シリコンが得られることから、むしろ半導体用シリコン製造法とみなすべきである。

### 3.2 SRI 法

SRI (Stanford Research Institute) で開発された後、イタリアの Enichimica 社においてベンチスケールの実験が行われた方法である。りん酸肥料製造の副産物である珪堿化ソーダ (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) を原料とし、これと金属ナトリウムを反応させて Si と NaF との混合物を生成し、これを融解しシリコンを分離する方法である。原料が副産物を利用するため、立地が制約されることとナトリウムの混入の問題があると言われ、工業化には移っていない。

### 3.3 金属シリコン純化法

金属シリコンの状態で不純物を除去する方法である。精製方法には溶融シリコンとスラグの分配平衡を利用するスラグ処理、蒸気圧の高い元素を真空処理により除去する方法、凝固時の偏析を利用して不純物を結晶粒界にシリサイドとして析出させ、これを酸で溶解除去する方法、および一方向凝固法などがある。Hopkins ら<sup>11)</sup> はシリコン中の不純物の固液間の平衡分配係数と太陽電池原料としてのシリコン中の許容限界濃度との関係を許容限界濃度が低いほど平衡分配係数が小さくなると報告している。したがって、凝固時の偏析の利用がシリコン精製の有力な手段となる。しかし、平衡分配係数の大きな C, P の除去はあまり期待できず、B も除去できない。また、他の元素についても許容限界濃度が非常に小さいため、精製する金属シリコン中の不純物濃度は 10 ppmw 程度まで下げておく必要がある。シリコンのスラグ処理<sup>12)</sup> ではシリコン中の金属元素、B と C は低減できるが、後述するように精製効果には限界があり、前処理的な位置づけになる。したがって、金属シリコン純化法では、上述の方法のいくつかを組み合わせている。具体的な開発例としては、シルサー法<sup>1,13)</sup> と Upgrading 法<sup>12,14)</sup> とが報告されている。

シルサー法<sup>13)</sup> はノルウェーの Elkem 社で開発が進められている方法で、B, P の濃度が低い金属シリコンに Ca を 3~4% 添加し、凝固時に結晶粒界にカルシウムシリサイドを析出させ、この部分に不純物元素を濃縮させる。この金属シリコンを 5 mm 以下に粉碎し酸洗することにより、シリサイドや酸化物として析出している不純物を溶解除去する。酸洗後のシリコンをさらに再溶解し、一方向凝

Table 2 Impurity contents of raw material and silicon during Upgrading process<sup>12,14)</sup>

	B	C	Al	P	(ppmw) metal
MG-silicon	8	200	1400	—	—
After slag treatment	0.4	<90	100	40	>3 000
After acid leaching	<0.4	—	<1	40	<10
Upgrading silicon	<0.4	<10	<1	<0.06	<0.1

固することによって残存する Ca や SiC を除去し, SOG-Siを得る。酸洗後のシリコン中の不純物含有量は, B, P, C<1 ppmw, Ca<10 ppmw, Al<10 ppmw であり, 開発が進めば Ca 以外は 1 ppmw 以下まで精製できると報告されている<sup>13)</sup>。

Upgrading 法<sup>12,14)</sup>は西ドイツの Heliotronic 社において開発された方法で, まず, 溶融した金属シリコンを CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと接触させ, B, C, Al を除去する。さらに, このシリコンを再溶融し, ガズブローイングないし減圧処理を行って, シリコン中の O, P, Caなどを除去する。彼らの報告した精製結果を整理すると Table 2 のようになる。

これらの方法では, SOG-Si 製造コストは 2 円/g 以下が開発目標となっている。

### 3.4 固体精製法

高純度シリカを還元し直接 SOG-Si を製造しようとする試みは, Hunt ら<sup>15)</sup>によって米国 DOE の支援のもとで行われた。このプロセスは, 天然の高品位珪石の還元によって製造した高純度シリコンを, CZ 法などの一方向凝固により仕上げ精製する。しかし, 原料中の不純物の大部分が還元後のシリコンに移行することおよび前述したように凝固精製では B が除去できないことから, 還元炉に使用する原料(シリカ, 還元剤)からあらかじめ積極的に B を除去しておく方法が開発されている。これらの方法には, ACR 法<sup>2,16)</sup>, HPS 法<sup>17)</sup>や Al 還元法<sup>18)</sup>があり, 当社の方法もこの 1 つである。使用する還元剤としては, C, SiC, Al, Mg 等があり, 用いる還元剤はシリコン中に不純物として入るため, これの除去が重要である。

ACR 法<sup>2)</sup>は Siemens 社で開発された方法である。天然珪石を溶融ガラスにした後, ファイバーに引き, 酸で洗浄し, 不純物を除去する。また, 還元剤もカーボンブラックを酸で洗浄し, 不純物を除去したものを用いる。精製したシリカ中の B, P は 0.2 ppmw 以下で, これをアーケーク炉で還元し高純度シリコンを得る。得られたシリコン中の B 含有量は最小 10<sup>16</sup> atm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>(約 0.1 ppmw)であった<sup>16)</sup>。シリコン中の炭素の除去には, シリコン溶湯の静置による SiC の沈降除去と一方向凝固による除去が用いられ, 最終的には 5 ppmw まで低減される<sup>19)</sup>。

HPS 法<sup>17)</sup>はイタリアの Heliosil 社の開発した方法である。低 B の珪砂とカーボンブラックとからアチソン炉で SiC を製造し, この時, 炉中央部から得られる純度の高い部分を還元剤として用いる。この SiC を用いて, アーケーク炉で低 B の石英を還元して高純度シリコンを得る。このシリコンを一方向凝固を 2 回行って SOG-Si にする。この方法の特徴は, シリカの還元を SiC で行うため還元炉でのガス発生が少なく, このため, 還元炉でのシリコン歩留まりが 95% と高いことである。

Al 還元法<sup>18)</sup>は純度 99.9% の珪砂を 99.9% の Al で還元する方法で, Heliotronic 社で開発中である。この方法は, Al によるシリカの還元が 1400°C と C による場合(1800°C 以上)に比較して

低温で行えることおよびシリコン中に C が入らないという利点がある。還元後, シリコンは Al-Si 融液として取り出され, 共晶温度(660°C)直上の 700°C 前後で Al 溶離する。分離したシリコン中には, Al が残っているため, 酸洗・ガズブローイングをして精製する。Al 還元で製造したシリコン中の不純物含有量(ppmw)は, B<0.4, P<20, C<10, Al≈1 000, Me≈2 000 と報告されている。

これらのことでは, 製造コストの目標を 2 円/g 以下としているが, 精製原料を使用するため, 還元工程でのシリコン歩留まりが高いことが重要である。また, 還元剤をいかにシリコンから分離するかが課題となる。上記方法のように原料を精製する以外にも, モミガラを原料とする方法<sup>20)</sup>や Mg を還元剤として使用する方法<sup>21)</sup>などが検討されているが, 基礎研究の段階と考えられる。

以上, 従来開発が進められている SOG-Si 製造技術について概説したが, 高品質のシリコンが得られる塩化精製法ではコストや収率性が十分とは言えない。金属シリコン純化法は, 最もコストの低減が期待できるが, B の除去が困難である。固体精製法は, 高純度のシリコンが得られるが, 還元剤の除去の必要がある。これらから最近では, 金属シリコン純化法と固体精製法とを組み合わせた方法が注目されている。当社では, このような状況から次に述べるような方法を開発した。

### 4 当社における SOG-Si 製造法の開発状況<sup>22)</sup>

当社が日本板硝子(株)と共同で開発した SOG-Si 製造法のフローシートを Fig. 6 に示す。本プロセスは, (1) シリカの精製, (2) 高純度還元剤の製造, (3) 高純度シリカの還元, および(4) シリコンの脱炭と一方向凝固の各工程からなる。各工程で製造したシリカ, 還元剤, シリコン中の不純物含有量を Table 3 に示す。各工程は次のとおりである。

シリカの精製はガラス用の低品位珪砂を原料として, まず, 硅砂中の脈石等を比重選鉱, 浮遊選鉱により除去した後, 水ガラスにする。つづいて水ガラスからシリカを析出させ, これを酸および純水で洗浄して高純度シリカを得る。

高純度還元剤の製造では, プロパンを熱分解し, 乾式で冷却し, 高純度炭素粉を製造する。これを砂糖をバインダーとしてペレットに造粒する。

高純度シリカの還元では, 系外からの不純物混入の防止とシリコ

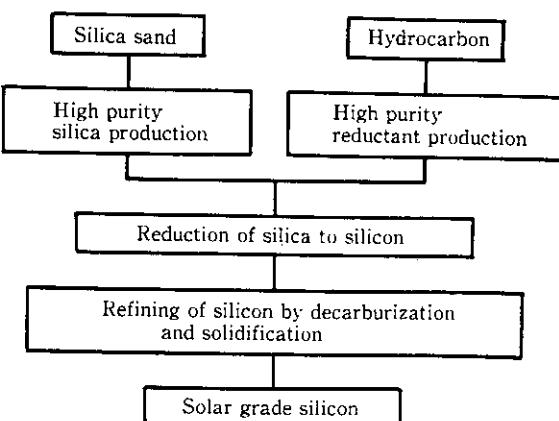


Fig. 6 Process flow for solar grade silicon production

Table 3 Impurity contents of raw materials and silicon during this process

(ppmw)

	B	P	Al	Ti	Fe	C
High purity silica	<0.05	<0.2	0.8	0.5	0.5	—
High purity reductant (Carbon pellets)	0.2	<0.1	0.2	<0.1	0.5	—
Silicon from the furnace	<0.5	<0.5	5	5	100	>1000
Final product (SOG-Si)	0.18	<0.05	0.02	<0.05	<0.02	<2

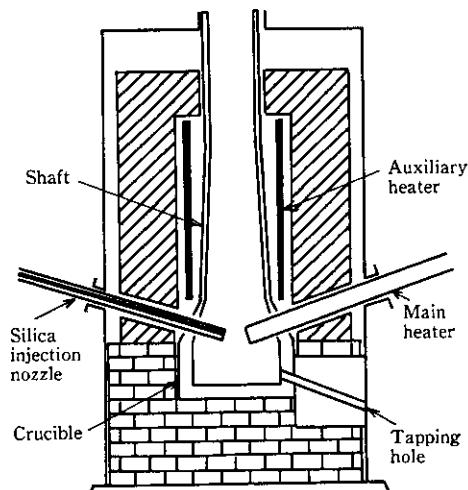
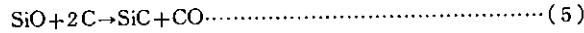
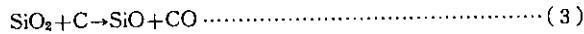


Fig. 7 New type reduction furnace

の生成収率の向上を図るために、Fig. 7 に示す還元炉を開発した<sup>23)</sup>。この炉は外部から2000°C以上に加熱したシャフトを備えたアーチ炉であり、高純度シリカは粉末のまま下部の高温部に吹き込まれる。また、ペレットはシャフト上部から装入する。シャフト部はシリカの還元反応を十分に進行させるため、2000°C以上の高温に加熱している。炉内反応は次式のようになる。



炉下部に吹き込んだシリカは(1)~(3)式の反応でSiOガスを生成する。生成したSiOガスは炉上部より降下したSiCと反応しシリコンを生成する。シリコンは炉下部にたまり、出湯される。一方、未反応のSiOはカーボンペレットと反応し、SiCを生成する。炉頂からはCOガスが排気される。

この還元炉は100kVAのアーチ炉で、能力が1~3kg/hである。Table 3に示したように、得られたシリコン中の不純物含有量は通常の金属シリコンに比べて大幅に低下しており、特に、後工程でシリコンからの除去が困難なBの含有量は0.5ppmw以下である。

還元剤として炭素を用いるため、還元炉で製造したシリコン中に炭素が0.1%以上含まれる。炭素の除去には、まず、溶融シリコン中に懸濁しているSiCをセラミックフィルターを通して濾過除去する<sup>24)</sup>。この処理によって、シリコン中のC含有量は50~70ppmwまで減少する。

次に、濾過されたシリコンを石英坩堝内で溶融し、Arで攪拌し脱炭する<sup>25)</sup>。この時の脱炭反応は次のように

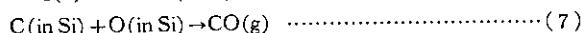


Table 4 Photovoltaic properties of solar grade silicon produced

Wafer size	(cm)	10 × 10
Type		p
Resistivity	(Ω·cm)	0.49~1.14
Life time	(μs)	3.20~5.40
Conversion efficiency	(%)	12.3~14.2

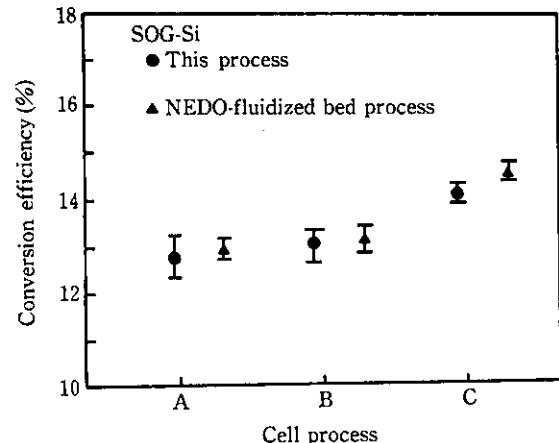


Fig. 8 Conversion efficiency of cells

シリコン中の炭素濃度が5ppmw以下まで脱炭される。脱炭後のシリコンを一方向凝固し、SOG-Siとする。Table 3に示すように、得られたSOG-Siの純度は、6-N以上(C, Oを除く)で、Fig. 2に示す所要純度をほぼ満たしている。また、Table 4に得られた基板の品質を示す。得られたSOG-Siの比抵抗は平均0.8Ω·cmであった。

上記プロセスで得られたSOG-SiをNEDOで開発したキャスト基板製造工程および3種類の太陽電池セル製造工程に、比較材としてNEDO流動床法のSOG-Siとともに通して、太陽電池セルを試作した。Fig. 8に、セル化方法による変換効率を比較材とともに示す。本プロセスのSOG-Siより得られたセルでは、最高14.2%の変換効率が得られた。また、本プロセスで得られたSOG-Siより得られたセルの変換効率はセル化方法によらず、NEDO流動床法のセルとほぼ同等の値が得られた。これより、本プロセスのSOG-Siが太陽電池用原料として十分な品質を有することが確認できた。

## 5 結 言

太陽電池用の原料シリコン(SOG-Si)の製造プロセスの開発動向ならびに当社における開発状況につき報告した。この結果は以下のとおりである。

(1) SOG-Siのこれまでの製造法を比較すると、塩化精製法は高純

度であるが、コストが高く、金属シリコン純化法は低コストであるが、Bの除去が困難、固体精製法は高純度であるが、還元剤の除去が必要と、品質、コストおよび量産性を満足するものはない。最近は、金属シリコン純化法と固体精製法の組み合わせた方法が注目されている。

- (2) 当社が、サンシャイン計画の一環として日本板硝子(株)と共に開発したSOG-Si製造法は、高純度シリカを炭素熱還元し、純化するもので、純度6-Nの太陽電池が得られる。本プロセスのSOG-Siを用いた太陽電池は最高14.2%の変換効率を達成

し、原料として十分な品質であることを確認した。現在、プロセスの最適化を図り、SOG-Siの製造コスト的にも工業化可能な方法としての確立を進めている。

おわりに、本開発を遂行するに当たり、共同で開発を進めてきた日本板硝子株式会社の下郷雅氏をはじめとする各位、適切な助言、指導を頂きました東京大学佐野信雄教授、前田正史助教授ならびにSOG-Siの太陽電池としての評価に協力頂きました大阪チタニウム製造株式会社、シャープ株式会社、京セラ株式会社、株式会社日立製作所の各位に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Elkem: 特公昭 59-146920
- 2) H. A. Aulich, F. Cammerer, F. J. Fengl, and F. W. Schulze: Proceedings of 1st International PVSEC, Kobe, Japan, (1984), 777
- 3) T. Noda: Proceedings of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, (1985), 213
- 4) NEDO NEWS, Jan. (1989), 3
- 5) 財團法人新エネルギー財團:「太陽エネルギー技術の実用化と普及促進に関する提言」,(1989), 19
- 6) J. Falby, E. Fabre, and B. Chabot: *Revue Phys. Appl.*, 22 (1987), 529
- 7) SRI Final Report: DOE/JPL 954471, (1980)
- 8) Siemens AG: 特公昭 55-2982
- 9) Hemlock Semiconductor Corp: DOE/JPL 955333, (1981)
- 10) UCC Low Cost Solar Array Project: DOE/JPL 954334, (1980)
- 11) R. H. Hopkins, J. R. Davis, A. Rohatgi, R. B. Cambell, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, R. E. Stapleton, H. C. Mollenkopf, and J. R. McCormick: *Progr. Rep.*, DOE/JPL 954331, (1980)
- 12) J. Dietle: Proceedings of 8th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence (Italy), (1988), 599
- 13) A. Schei: Proceedings of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, (1985), 279
- 14) Heliotronic-Wacker: 特開昭 56-69218
- 15) L. P. Hunt, V. D. Dosaj, J. R. McCormick, and A. W. Rauchholz: 13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1978), 333
- 16) F. W. Schulze, H. J. Fengl, K. Geim, H. D. Hecht, and H. A. Aulich: 17th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., (1984), 584
- 17) M. Rustioni, D. Margadonna, R. Pirazzi, and S. Pizzini: Proceedings of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, (1985), 297
- 18) J. Dietl and C. Holm: Proceedings of 3rd International PVSEC, Tokyo (Japan), (1983), 533
- 19) H. P. Urbach, and A. Lerchenberger: Proceedings of 8th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence (Italy), (1988), 1265
- 20) Exxon: 特開昭 55-128882
- 21) H. D. Banerjee, S. Sen, and H. N. Acharya: *Materials Science and Engineering*, 52 (1982), 173
- 22) F. Aratani, M. Fukai, Y. Sakaguchi, N. Yuge, H. Baba, S. Suohara, Y. Habu, M. Yoshiyagawa, M. Ishigaki, A. Hattori, T. Kawahara, T. Higuchi, and T. Shimomura: 9th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1989), 発表予定
- 23) 阪口泰彦, 荒谷復夫, 石崎正人, 河原哲郎, 吉谷川 賢: 材料とプロセス, 1 (1988), 372
- 24) 須原俊, 湯下憲吉, 深井 貞, 荒谷復夫: 材料とプロセス, 2(1989), 発表予定
- 25) 湯下憲吉, 須原俊, 深井 貞, 荒谷復夫: 材料とプロセス, 2(1989), 発表予定