

(詳細関連資料 1-④)

【再生可能エネルギー】 リボンシリコン 溶融体 結晶質 ストリングリボン仮訳**メサ型るつぼからのストリングリボン引き上げ法(複数のシリコンリボン結晶の同時成長、平面度の安定化特性の具備、材料と電力の低い消費量)(米国)****(2004年8月 NREL 主催シリコンセル・モジュールのワークショップ資料)**

概要：シリコン太陽電池の回路基板を低コストに生産できる方法として、溶融体から垂直方向に直接シリコンリボンを成長させる方法が素晴らしいということは、現時点で広く知られている。この要因の1つは、スライシング工程とそれにまつわるコストが省けることにある。結晶を成長させる上での全く新しいコンセプトであるメサ型(台形)るつぼが開発・解析されており、メサ型るつぼの簡易性とストリングリボン技術を兼ね備えた、結晶リボンを4本成長させることが可能な装置は、今ではあまり利用されなくなっている。メサ型るつぼは、幅 2cm、長さ 65cm の細い長いグラファイト片であり、この上に溶融シリコンが載っている。溶融体は、るつぼの壁面ではなくエッジ(端部)に、毛細管現象により固着することで保持される。

この溶融体の自由表面は、下方に凹んだ形状をしており、リボン成長時には、溶融体表面の断面図に変曲点が存在する。この溶融体の形状は、中心方向への成長が阻まれたとしても、リボンがメサ(台形)の中心に戻って成長する特性があり、その結果、より平らなリボンになることが、分析により示されている。この効果は、メサ型るつぼから成長した非常に平らなリボンにより裏付けられている。リボンの粒状組織構造は、Evergreen Solar^{注1}社が現在生産に用いているストリングリボンの構造に類似している。このメサ型るつぼのコンセプトは、高レベルのオートメンション化をサポートし、このようなオートメーションは、4本のリボン結晶引き上げ炉になるように設計されている。メサ型るつぼのコンセプトと、るつぼを取り囲む炉は、結果的に資本コストと変動費を大幅に削減し、その一方、平坦度(フラットネス)が向上するものと予想されている。

キーワード： 結晶質の、多結晶質の、リボンシリコン

1. 新コンセプト開発の背景と動機

単一るつぼから複数の結晶質リボンを成長させる方法により、すでに低コストを実現

注1 <http://evergreensolar.com/en/>

しているストリングリボン法を用いて太陽電池向け結晶質シリコンリボンを連続的に形成するプロセスにおいて、大幅なコスト削減が可能になる。従来のストリングリボン法では、溶かしたシリコンから、一本のシリコンリボンがまっすぐ垂直方向に成長する。

このプロセスは信頼性があり、ほぼ連続したプロセスである。前述の論文[1]には、単一つぼから2本のリボンを成長させる方法を記し、単一つぼから4本のリボンを作る方法についても触れている。リボンを2本成長させる(ジェミニと呼ばれる)ため、Evergreen Solar^{注2}社は現在、プラントを年間10-14MW規模へと拡張する工事に着手しており、2004年末までにこれを終える予定である。この論文では、ストリングリボン法を用いて、単一つぼから4本のリボンを形成する方法について述べるが、この技術は、結晶成長における新しいコンセプトを示している。

結晶リボンを垂直方向に成長させるどのような方法であっても、溶かしたシリコンのメニスカス^{注3}位置を制御することは、リボンを、均一な厚みに、平坦度を保ち、低応力で成長させるためには不可欠である。シリコンリボンが垂直方向に成長するのを利用してスライシング工程が不要になることを考慮すると、成長したリボンの平坦度が重要な要素となる。この論文では、結晶成長の新しいコンセプトであるメサ型つぼが、メニスカス位置の制御、平坦度の向上、資本コスト、人件費、消耗品費の削減の実現が見込まれる方法として紹介されている。

最も簡単に想定すると、ストリングリボン法は、水平方向に「無限」に広がる熔融体の自由表面から結晶を成長させる方法で、2本の湿った「ストリング(紐)」の間で平らなリボンが成長する。この場合リボンは平坦に成長する傾向があるが、万が一、リボンが平坦でなくなり一部が窪み凹型になると、毛細管現象^{注4} (capillarity)により、リボン凹面のメニスカス位置は高くなり、凸面のメニスカスが低くなる。

しかし、シリコンの熱伝導率が高く、既に熱が薄いリボンに伝導してしまっているため、リボン表面の2つの面のメニスカス高の大きな差を維持することが難しくなる。その結果、凹面のメニスカスの低い方が平衡値よりも高くなり、これにより、凹型に成長し続けられるようになり、メニスカスの高い方は、平衡値よりも低くなる。

これにより今度は、界面すぐ下の液体の角度(垂直方向に対する)が変化する。界面の下の液体の角度と、界面の上の固体の関係は固定しているため、リボンは垂直方向から変化して、ちょうどメニスカスの高い方に傾いて成長する。このメニスカスはその後、リボンの成長が進むにつれて、メニスカスの高い方へと移動する。「無限」熔融体プール

^{注2} <http://evergreensolar.com/en/>

^{注3} meniscus(メニスカス)とは、細管内の液体の表面がつくる曲面のこと。

^{注4} 細い管状物体の内側の液体が管の中を上昇(場合によっては下降)する現象

の界面からリボンが成長する際、メニスカス高が等しくなった時点すなわちリボンが平坦になった時に、このプロセスは止まる。

実際には、溶融体はるつぼの中に入っているため、その広がりには限界がある。従来の方法では、溶融体を収容するるつぼ壁は、リボンから十分離れていたため、温度や毛細現象の観点からも、これらは「無限に」離れている。

この論文に述べられている研究は、資本コスト、人件費、消耗品費をさらに削減し、リボンの平坦度を改善することを目的とした取り組みである。さらなるコスト削減を見込んで従来の技術を直接的に発展させるには、るつぼ巾を狭くする必要があり、その場合、るつぼの壁面にリボンが近づく。しかし、このことによって、リボンが平坦に成長できなくなる可能性があるのである。

図1は、中央からリボンが成長する小さいるつぼを示しており、左から2番目の図は、右寄りにずれたリボンを示している(図は、リボンの中央平面の断面図)。溶融体がるつぼ壁に固着することにより、それぞれのるつぼ壁にリボンがより近い方のメニスカスの位置が引き上げられる。この影響が小さければ、前の段落で述べたように、リボンが凹型に変化する安定効果は、るつぼ壁に近い方の不安定化効果よりも優勢となり、リボンはその後も変わらず平坦に成長する傾向がある。しかし、るつぼ壁がリボンに十分に近い場合、不安定な壁面の影響が優勢となり、リボンは望まぬ凹型に成長してしまう。

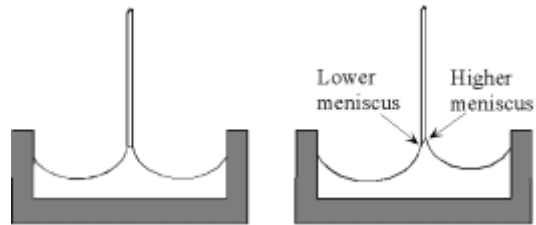


図1：
「壁に囲まれた」従来のるつぼの断面図。
左の図は、中央に位置するリボン。右の図は、
中央右寄りに外れたリボンを示している。

Evergreen Solar 社は、単一るつぼからの複数リボンの成長に関連して、この問題に対する異なるソリューションを2つ見出した。2本のリボンを成長させるジェミニの場合には、2本のリボンは連続して成長するが、それぞれのリボンのメニスカスが相互に作用するのを防ぎ、これにより、この構造における2本のリボンの成長が阻まれないようにする方法が開発された。この論文には、この問題に対する異なるソリューションが記載されており、これにより、4本のリボンが、非常に小さな1個のメサ型るつぼから成長できるようになる。さらに、後で述べるように、実質的にメサ型るつぼのコンセプトが平坦なリボンの成長を促進する。

2.メサ型るつぼのコンセプト

2.1 コンセプトの説明

基本的に、小さなるつぼから成長するリボンの平坦度が不安定な場合、るつぼには壁があるため、熔融体の自由表面(リボンが存在しない熔融シリコンの表面)が上方に凹む性質によるものである可能性がある。メサ型るつぼにはこのような壁が無い場合、この影響をなくすることができる。その代わりに、図2の断面図に示されるように、熔融体は、平坦な表面上部に留まる

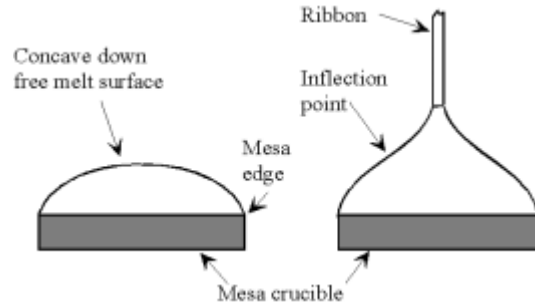


図2：Mesa Crucible 断面の概略図。左の図は、リボンが現れない熔融体、右の図は、リボンの成長を示している。

(このため「メサ(台形)」と言う)。その結果、熔融体の自由表面は下方に凹形となる。熔融体がメサのエッジに合った広範囲な角度範囲をとることができるため、熔融体はメサ上で安定している。実際、シリコン密度に対する表面張力の割合が高いため、熔融体は、メサ平面上に最大約6mmの高さで安定する。メサ型るつぼからリボンが成長する時、図2の断面図の界面が示すように、メニスカスの位置によって形状が決まる。

2.2 平坦度の安定化

熔融体の自由表面が下向きに凹の形状と、成長したリボンとの変曲点には、平坦度の安定効果がある。これは、従来のるつぼ壁の効果と反対の効果であるということがすぐにわかる。毛細管現象によって決まる形状を、液体の自由表面が決めるラプラス方程式を用いることで、数値的に統合することで、より厳密にメニスカスの形状と界面の高さを予測することができる。成長界面では、熔融体表面は、境界条件の1つとなる特定の値を持つ。このメニスカスの表面は、熔融体が固着するメサのエッジで交差する。ただし、その固着角度は変わる可能性がある。

最終的に必要な条件は、指定の高さにおける液体の圧力であり、これは、リボン外側の範囲に対し、ラプラス方程式の数値積分法を適用することで得ることができる。そのような数値積分法は、メサ型るつぼの中心に寄せたリボンと、中心を少し外れたリボンに対して適用できる。このようなソリューションは、中心に向いているリボンの片側の界面が上昇する一方で、他方の界面が下降するということを立証するものである。このことで結果的に、リボンを成長させる原因となる「元の状態に修復する特性」により、リ

ボンはメサ型るつぼの中心へと戻り成長する。このようにしてメサは、平坦度を安定化する役割を持つ。

平坦度を安定化させる傾向を数値化するためには、無次元の「回復指数(Restoring Index)」が定義される、るつぼ中心から外れて成長したリボン両面の異なるメニスカス高の比率で表せると考えられる。先に述べた内容と同様、一般的に実施されるように数値モデル化を行うことで、メサ型るつぼからの成長の回復指数が約 0.40 であるということがわかる。これとは対照的に、「無限」溶解体プールからリボンが成長する際の回復指数は約 +0.10 である (メサシステムの場合、リボンの平坦化を阻む動きを阻止する能力は、従来のるつぼの 4 倍である)。



図 3 : メサ型るつぼにより成長した 17 本のリボンの束(幅 56mm)

リボンが、極めて平坦に成長するという予測は、実験結果により検証された。1 本のリボンを成長させるメサ型システムで半年以上リボンを成長させた結果、図 3 に示すような、幅 56mm の非常に平坦なリボンができた。以下に詳細を示すとおり、同じように平坦な幅 80mm のリボンが、細長いメサ型るつぼから得られた。

3. 複数のリボンの成長

メサ型るつぼの強みの 1 つは、複数のリボンを成長させるのに適しているという点である。図 4 は、メサ型るつぼ(幅 20mm、長さ 650mm)から、幅 81mm のリボンが 4 本成長した完成予想図を簡易的に示している。熔融体の自由表面が下向きに凹となる性質とリボンが成長する熔融体表面の変曲点は明確である。

この図に示される範囲に、原料のシリコン粒子を少量垂らすことで連続的に熔融体が補充される。

図 5 は、4 本のリボンすべてを成長させる引き上げ炉である。

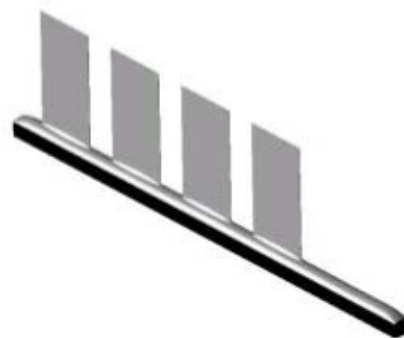


図 4 : 4 本の 81mm 幅のリボンが成長したメサ型るつぼの完成予想図。反射する熔融体が部分的に明るく表示されており、熔融体の自由表面の凹部とリボンが成長する熔融体の形状がわかりやすくなっている。

図 6 から、4 本リボン引き上げ炉から採取しているリボンの長さがわかる。

図 7 は、成長中の 4 本のリボンの端面図で、非常に優れた平坦度が達成されたことを示している。平坦度を安定化しようという検討から端を発し、メサ型るつぼのコンセプトは、その周辺で新しいストリングリボンのプラットフォームが形成されてきたわけであるが、強力で非常に価値あるものであるということが証明された。

このメサ型るつぼの小さな断面図を用いれば、消耗品であるグラファイトを、即時に無駄なく利用できるようになる。加熱量が少ないと、動作電力の需要が低下する。(引き

上げ炉の運転には約 5kW が必要で、これは、典型的な日照量約 25 日分のエネルギー回収時間に相当する。)



図 5：メサ型るつぼから 4 本のリボンが成長する引き上げ炉

メサ型るつぼの形状が細長いと、必然的にホットゾーンとそれを取り巻く炉殻も細長くなる。このような構造により、メンテナンスが容易になり、据え付け面積が最小限に抑えられつつ、不活性ガスを有効利用するためのプラットフォームが提供される。

特有のるつぼ形状は、るつぼと熔融体の効果的な温度管理に適している。実際に、一連の温度測定技術および作動技術が開発されており、この構造を利用して結晶の成長の完全オートメーション化が将来的に見込まれるという、大きなインパクトをもたらした。

4. まとめ

メサ型るつぼは、壁が無い形状でありながら熔融シリコンを包含するため、熔融体の自由表面に凹みが出来やすく、実験でも確認されたように、ストリングリボンの平坦度は、順に安定するようになる。

メサ型るつぼのコンセプトは、ストリングリボン成長方法のための、新しいプラットフォームの中核を組織するのに役立つ。これにより、成長するリボンの品質を改善しつつ、劇的なコスト削減が見込まれる。メサ型コンセプトと多数の支援技術、特に温度測定技術や作動技術を用いて、4 本のリボンを成長



図 7：メサ型るつぼから成長する 4 本のリボンの側面図。リボンが平坦であることがわかる。

させる炉の開発・実証が行われている。アルゴン、グラファイト、電気といった消耗品コストがかなり削減され、すでに低コストを実現しているストリングリボンのコストをも下回るだろう。リボン1本あたりの資本コストが低く抑えられるようになり、システムにある程度オートメーションが組み込まれ、人件費も抑えられるものと見込まれる。さらに、リボンの平坦度が改善されることで、結果的に次工程の歩留まりも上がるだろう。

5.出典

[1] R.L.Wallace, et al, Multiple Ribbon Growth using the String Ribbon Method, 3rd WORLD CONFERENCE ON PHOTOVOLTAIC ENERGY CONVERSION, May 12-16, 2003, Osaka, Japan

[2] Sachs, E.M., Ely, D., and Serdy, J, "Edge Stabilized Ribbon (ESR) Growth of Silicon for Low Cost Photovoltaics," J. Crystal Growth, 82, 117-121, 1987

6.謝辞

米国国立標準技術研究所(NIST)の最新技術プログラムから、契約番号 NANBOH3028にて受けた資金援助について、ここに著者から感謝の意を示す。

E. Sachs*, D. Harvey+, R. Janoch+, A. Anselmo+, D. Miller+, and J.I. Hanoka+
*Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, Cambridge, MA 02139 USA; sachs@mit.edu +Evergreen Solar Inc., 259 Cedar Hill St., Marlboro, MA 01752 USA harvey@evergreensolar.com, janoch@evergreensolar.com, anselmo@evergreensolar.com, miller@evergreensolar.com, hanoka@evergreensolar.com

翻訳：NEDO（担当 総務企画部 原田 玲子）

出典：本資料は、NREL の以下の記事を翻訳したものである。

”String ribbon growth via the mesa crucible; multiple ribbons, inherent flatness stability and low materials and power consumption”

www.nrel.gov/docs/fy04osti/36622.pdf

本資料は、エネルギー省(DOE)管轄の NREL により掲載されたものである。

NREL のウェブサイトに掲載された同資料は、Alliance for Sustainable Energy, LLC により、DOE との契約番号 DE-AC36-08GO28308 の下、執筆されたものである。