

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-151413

(P2012-151413A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 21/208 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/208 Z	5 F 0 5 3
<b>H O 1 L 31/04 (2006.01)</b>	H O 1 L 31/04 X	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-10779 (P2011-10779)	(71) 出願人	502139910 株式会社クリーンベンチャー 2 1 京都府京都市南区上鳥羽大物町 3 5 番地
(22) 出願日	平成23年1月21日 (2011.1.21)	(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972 弁理士 河崎 眞一
		(72) 発明者	室園 幹男 京都府京都市南区上鳥羽大物町 3 5 番地 株式会社クリーンベンチャー 2 1 内
		(72) 発明者	明石 義弘 京都府京都市南区上鳥羽大物町 3 5 番地 株式会社クリーンベンチャー 2 1 内

最終頁に続く

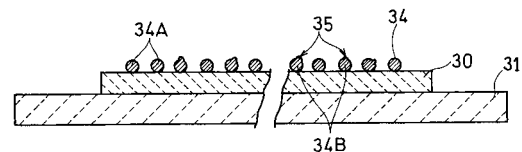
(54) 【発明の名称】 半導体粒子の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】所定量の半導体粉末を含む小塊を溶融して球状溶融体を形成し、これを冷却凝固させて半導体粒子を製造する方法において、所定濃度のドーパントが均一にドーパされた球状のp型またはn型の半導体粒子を安価に製造する方法を提供する。

【解決手段】ドーパントが所定濃度より高い濃度にドーパされた第1の半導体粉末と、ノンドーブあるいは前記ドーパントが所定濃度より低い濃度にドーパされた第2の半導体粉末とを、平均ドーパント濃度が所定濃度と等しくなる比率で含む組成物を調製し、この組成物からなる所定質量の小塊を形成する。この小塊を加熱して球状の溶融体を形成し、これを凝固させる。

【選択図】図4



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

p 型または n 型のドーパントが所定濃度にドーブされた半導体粒子の製造方法であって、

- ( 1 ) 前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より高い第 1 の半導体粉末を準備する工程、
  - ( 2 ) 前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より低い第 2 の半導体粉末を準備する工程、
  - ( 3 ) 平均ドーパント濃度が前記所定濃度と等しくなるような比率で前記第 1 の半導体粉末と前記第 2 の半導体粉末とを含む組成物を調製する工程、
  - ( 4 ) 前記組成物からなる所定質量の小塊を形成する工程、
  - ( 5 ) 前記小塊を加熱して、前記各小塊内の半導体粉末を溶融させ、融合させることにより、球状の溶融体を形成する工程、および、
  - ( 6 ) 前記溶融体を冷却し、凝固させる工程、
- を含むことを特徴とする半導体粒子の製造方法。

10

**【請求項 2】**

前記工程 ( 1 ) が、前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より高い半導体からなるインゴット、ウェハー、粒子、および粉体の少なくとも 1 つを粉砕する工程、を含む請求項 1 に記載の半導体粒子の製造方法。

**【請求項 3】**

前記工程 ( 1 ) が、前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より低い半導体粉末を、気化されたドーピング剤を所定濃度で含む雰囲気中において、前記半導体粉末の融点未満の温度下で熱処理を施す工程、を含む請求項 1 に記載の半導体粒子の製造方法。

20

**【請求項 4】**

前記工程 ( 2 ) が、前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より低い半導体からなるインゴット、ウェハー、粒子、および粉体の少なくとも 1 つを粉砕する工程、を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の半導体粒子の製造方法。

**【請求項 5】**

前記工程 ( 3 ) が、前記第 1 の半導体粉末と前記第 2 の半導体粉末とを所定比率で混合する工程を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の半導体粒子の製造方法。

**【請求項 6】**

前記工程 ( 3 ) が、前記第 1 または第 2 の半導体粉末を所定濃度で含む分散液と、前記第 2 または第 1 の半導体粉末とを所定比率で混合する工程、および、得られた混合物を乾燥する工程、を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の半導体粒子の製造方法。

30

**【請求項 7】**

前記半導体がシリコンであり、前記ドーパントがホウ素である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体粒子の製造方法。

**【請求項 8】**

前記半導体がシリコンであり、前記ドーパントがリンである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の半導体粒子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

40

**【0001】**

本発明は、球状光電変換素子などの球状の半導体素子もしくはその前駆体となる、p 型または n 型の導電性を有する球状の半導体粒子の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、球状の半導体素子を、光電変換素子や、ダイオード、水分解による水素発生用の素子などに使用することが検討されている。特に、球状の p 型半導体粒子の表面に沿って n 型半導体層を形成した光電変換素子は、安価で、高出力を期待できる太陽電池素子として注目されている。太陽電池の代表的な例として、多数の凹部を有する支持体の各凹部内に球状の太陽電池素子を取り付け、凹部内面を反射鏡として働かせる方式の低集光型の光

50

電変換装置が提案されている（たとえば、特許文献１）。これによれば、光電変換部を薄型化して、高価なシリコンの使用量を低減でき、太陽電池のコスト削減が可能となる。さらに、凹面反射鏡の集光作用により、通常の反射鏡の設計では、直接照射光の４～６倍の光が素子に対して照射されるので、照射光を光電変換に有効に利用することができる。

【０００３】

半導体粒子の製造方法の一つに、溶融滴下法が提案されている。これは、坩堝に入れた半導体材料の融液を不活性ガスで加圧して、坩堝底部に設けられたノズル孔から連続的に滴下させ、液滴が冷却塔中を落下する間に凝固させることによって、球状の半導体粒子を製造するという方法である（たとえば、特許文献２）。

【０００４】

溶融滴下法によれば、直径が約０．３～２ｍｍの半導体粒子を量産することができる。しかしながら、得られる粒子には、形状や質量にかなり大きなバラツキがあり、それを球状半導体素子の前駆体として用いるには、篩い分けして所定の粒径の粒子を選別し、さらにそれを研磨などの方法により真球状に仕上げなければならない。半導体粒子の形状とその大きさが不揃いであればあるほど、篩い分けにより廃棄される粒子の量、および研磨の際の削り屑が多くなって、著しい材料損失と歩留まり低下とを生じてしまう。

【０００５】

このため、工業的に実施するためには、設備、製造条件等についてさらに検討し、それらについて最適の条件を見出す必要がある。具体的には、坩堝の材質や構造、ノズル孔の寸法、形状や半導体融液の加圧力などの融液滴下条件、および、冷却塔中の雰囲気や温度などを含めた詳細な検討が必要である。

【０００６】

一方、球状半導体粒子の製造プロセスの自動化が容易で、それに要する費用も安価な方法として、粉末溶融法が提案されている（たとえば、特許文献３および４）。この方法では、たとえば、多数の透孔が形成されたテンプレートを使用して、その厚さと透孔の径とで決まる容積の半導体粉末を同時に多数秤取して、山状またはパイル状をした形状の小塊を形成し、これらを熱処理用の基板上に配列する。それらの小塊を熱処理炉で加熱し溶融させたのち、冷却して凝固させるという方法である。この方法においては、原料には、あらかじめドーパントをドーブした半導体粉末、またはノンドーブ半導体粉末が使用される。

【０００７】

ノンドーブの原料を使用する場合には、球状の半導体粒子を作製した後に、さらにｐ型またはｎ型のドーパントをドーブする工程を設けなければならない。ｐ－ｎ接合を備えた球状半導体素子を製造する場合、このような余分な工数、工程、設備、装置を付加することは、粉体溶融法を経済的に実用に供する上で大きな妨げになる。

【０００８】

粉末溶融法により所定濃度のドーパントがドーブされた半導体粒子を得るためには、予め所望濃度に管理されたドーパントを含ませた原料を使用すればよいが、現実的には所望のドーパント濃度の既成の原料を入手することは困難である。

【０００９】

そこで、半導体粒子を製造する工程中に所定濃度のドーパントをドーブすることが検討されており、例えば、ホウ酸などのホウ素化合物を低濃度で含む溶液の所定量と一定量の半導体粉末材料を混合し、この混合物の一定量を秤取し、これを加熱し、溶融させて、ｐ型の半導体粒子を製造する方法が提案されている（特許文献５）。しかし、この方法では、一定のドーパント濃度に管理された半導体粒子を得ることが困難である。これは、前記の加熱、溶融工程において、前記混合物中のホウ素化合物またはホウ素の一部が分解あるいは気化して雰囲気内に逸散するためと推測される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 6 4 5 5 4 号公報  
【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 2 9 2 2 6 5 号公報  
【特許文献 3】アメリカ特許第 5 4 3 1 1 2 7 号明細書  
【特許文献 4】特許第 3 7 5 4 4 5 1 号公報  
【特許文献 5】アメリカ特許第 5 7 6 3 3 2 0 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 1】

本発明は、上記の粉末溶融法における問題点を解決することにより、所定濃度のドーパントが均一にドーブされ、且つ、ドーパント濃度のばらつきが小さい球状の半導体粒子を合理的に製造し、安価に提供できる方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 2】

本発明は、p 型または n 型のドーパントが所定濃度にドーブされた半導体粒子の製造方法であって、

( 1 ) 前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より高い第 1 の半導体粉末を準備する工程、  
( 2 ) 前記ドーパントの濃度が前記所定濃度より低い半導体粉末またはノンドープ半導体粉末からなる第 2 の半導体粉末を準備する工程、  
( 3 ) 平均ドーパント濃度が前記所定濃度と等しくなるような比率で前記第 1 の半導体粉末と前記第 2 の半導体粉末とを含む組成物を調製する工程、  
( 4 ) 前記組成物からなる所定質量の小塊を形成する工程、  
( 5 ) 前記小塊を加熱して、前記各小塊内の半導体粉末を溶融させ、融合させることにより、球状の溶融体を形成する工程、および、  
( 6 ) 前記溶融体を冷却し、凝固させる工程、  
を含むことを特徴とするものである。

20

【0 0 1 3】

上記工程 ( 1 ) は、前記半導体粒子と同じ導電型を有し、前記所定濃度より高いドーパント濃度にドーブされた半導体からなるインゴット、ウエハー、粒子、および粉体の少なくとも 1 つを粉砕する工程、を含むことが好ましい。

【0 0 1 4】

30

上記工程 ( 1 ) の他の好ましい形態は、前記半導体粒子と同じ導電型を有し、前記所定濃度より低いドーパント濃度にドーブされた半導体粉末を、気化されたドーピング剤を所定濃度で含む雰囲気中において、該半導体粉末の融点未満の温度下で熱処理を施す工程、を含む。

【0 0 1 5】

上記工程 ( 2 ) は、前記半導体粒子と同じ導電型を有し、前記所定濃度より低いドーパント濃度にドーブされた半導体からなるインゴット、ウエハー、粒子、および粉体の少なくとも 1 つを粉砕する工程、を含むことが好ましい。

【0 0 1 6】

上記工程 ( 3 ) は、前記第 1 の半導体粉末と前記第 2 の半導体粉末とを所定比率で混合する工程を含むことが好ましい。

40

【0 0 1 7】

上記工程 ( 3 ) の他の好ましい形態は、前記第 1 または第 2 の半導体粉末を所定濃度で含む分散液と、前記第 2 または第 1 の半導体粉末とを所定比率で混合する工程、および、得られた混合物を乾燥する工程、を含む。

【0 0 1 8】

本発明は、前記半導体粒子のうち、シリコン粒子を製造する場合に適用するのが好ましく、p 型半導体粒子を製造する場合のドーパントがホウ素であり、n 型半導体粒子を製造する場合のドーパントがリンであることが好ましい。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 9 】

高濃度のドーパントがドーブされた半導体粉末と、ノンドープ半導体粉末もしくは低濃度のドーパントがドーブされた半導体粉末とが所定の割合で配合された組成物の所定量からなる小塊を溶融し、凝固させる本発明の半導体粒子の製造方法により、ドーピング工程を設けることなく、ドーパント濃度のバラツキが小さいp型あるいはn型の球状の半導体粒子を合理的に製造することができる。これにより、高品質の半導体粒子を安価に提供することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 シリコンのドーパント濃度と比抵抗の相関関係を示す図である。

10

【 図 2 】 本発明の工程（ 4 ）の実施形態を示す縦断面図である。

【 図 3 】 本発明の工程（ 5 ）の実施形態を示す縦断面図である。

【 図 4 】 本発明の工程（ 6 ）の実施形態を示す縦断面図である。

【 図 5 】 本発明により製造したシリコン粒子を母体とした光電変換素子を組み込んだ発電ユニットの平面図である。

【 図 6 】 図 5 の発電ユニットの要部の縦断面図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 1 】

本発明の基本的な特徴は、粉末溶融法により所定のドーパント濃度でドーピングされたp型およびn型のいずれか一方の導電型を有する半導体粒子を製造するに際して、高濃度のドーパントがドーブされた半導体粉末と、ノンドープ半導体粉末もしくは低濃度のドーパントがドーブされた半導体粉末とが所定比率で含まれる組成物を原料として用いることにある。

20

## 【 0 0 2 2 】

本発明により、上記の組成物からなる所定質量の小塊を加熱して球状溶融体とし、これを冷却して凝固させることにより、所望濃度でドーピングされた所望質量のほぼ球状の半導体粒子を製造することができる。これにより、ドーピング工程を設けることなく、所望濃度のドーパントが均一にドーブされた高品質のp型あるいはn型の球状半導体粒子を合理的に製造し、安価に提供することができる。

## 【 0 0 2 3 】

30

上記の組成物は、製造しようとする半導体粒子と同じ導電型を有し、その半導体粒子のドーパント濃度より高いドーパント濃度を有する第1の半導体粉末、および、上記の半導体粒子と同じ導電型を有し、そのドーパント濃度より低いドーパント濃度を有する半導体粉末あるいはノンドープ半導体粉末からなる第2の半導体粉末、を準備し、これら第1と第2の半導体粉末との平均ドーパント濃度が、上記の半導体粒子のドーパント濃度と等しくなるような比率で、第1および第2の半導体粉末を配合することにより調製される。

## 【 0 0 2 4 】

本発明における第1の半導体粉末のドーパント濃度（A）、第2の半導体粉末のドーパント濃度（B）、製造しようとする半導体粒子のドーパント濃度（C）、および、第1の半導体粉末と第2の半導体粉末との配合比率（質量比率、X：Y）、の関係は、式（1）で表される。

40

## 【 0 0 2 5 】

$$C(X + Y) = AX + BY、\dots\dots\dots(1)$$

ただし、 $A > C > B \quad 0$

## 【 0 0 2 6 】

また、上記の平均ドーパント濃度は、製造しようとする半導体粒子のドーパント濃度（C）と等しく、その値は式（2）から算出される。

## 【 0 0 2 7 】

$$C = (AX + BY) / (X + Y) \dots\dots\dots(2)$$

## 【 0 0 2 8 】

50

本発明の製造方法は、シリコンまたはゲルマニウムなどの半導体粒子の製造に適用することができ、多くの場合には球状のシリコン粒子の製造に適用される。本発明により p 型シリコン粒子を製造する場合には、ドーパントがホウ素であることが好ましく、そのドーピング剤として、ホウ酸、酸化ホウ素および窒化ホウ素などを用いることができる。また、p 型シリコン粒子を製造する場合には、ドーパントがリンであることが好ましく、そのドーピング剤として、リン酸および酸化リンなどを用いることができる。

【0029】

第1および第2の半導体粉末の平均粒径は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この粒径範囲内の半導体粉末を使用すると、質量バラツキが小さい小塊を容易に作製することができ、かつ、小塊中の半導体粉末を短時間にすべて溶融させることが可能となるとともに、溶融した粉末同士が融合して球形化し易くなる。

10

【0030】

本発明の実施にあたって、第1および第2の半導体粉末並びにそれらの粉末の原料となるインゴットなどの半導体材料のドーパント濃度、さらには製造された半導体粒子のドーパント濃度を確認することが必要となる。半導体のドーパント濃度を正確に測定するための手段には、SIMS、SCM、およびSRAなどがある。

【0031】

上記の分析手法には高度な装置と技術を要するが、C-V法（キャパシタンス-ボルテージ法）や四端子抵抗測定法による比抵抗の測定値からドーパント濃度を推定するという、簡略な手法を用いることもできる。半導体の比抵抗値とそのドーパント濃度との間には一定の関係があることから、比抵抗の測定値からドーパント濃度をほぼ正確に推定することができる。例えば、四端子抵抗測定法による p 型シリコンおよび n 型シリコンの比抵抗とドーパント濃度との間には、図1に示すような関係がある。これらの方法により粉末ないしは粒状の半導体の特性を測定する場合には、必要に応じてこれらを溶融し、凝固させることにより平板状の試料を作製すればよい。試料が粒状である場合には、専用のマイクロ四探針プローブを用いて比抵抗を測定することも可能である。

20

【0032】

以下に、導電型が p 型のシリコン粒子を製造する方法を主体として、本発明を具体的に説明する。例えば、光電変換素子などの前駆体として使用できる p 型シリコン粒子のドーパント濃度は、通常、 $1 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ の範囲内にある。その代表的な実施形態として、ドーパント濃度  $10^{16} / \text{cm}^3$  の光電変換素子用 p 型シリコン粒子を製造する場合を例に採って説明する。

30

【0033】

以下の実施形態では、説明を簡略化するために、第2の半導体粉末として、ノンドーブシリコン粉末を用いる。この場合、第1の半導体粉末として、製造しようとするシリコン粒子の5倍のドーパント濃度 ( $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ) を有するシリコン粉末を用いる場合には、式(1)から、 $Y/X = 4$  と算出されるので、工程(3)において、第1の半導体粉末と第2の半導体粉末とを質量比で 1 : 4 の割合で配合して組成物を調製すればよい。

【0034】

また、第1および第2の半導体粉末を質量比で 1 : 9 の割合で配合して、組成物を調製したい場合には、式(1)から、 $A = 10^{17} / \text{cm}^3$  と算出されるので、第1の半導体粉末として、製造しようとするシリコン粒子の10倍のドーパント濃度を有するシリコン粉末を使用すればよい。

40

【0035】

以下に、各工程の実施形態を具体的に説明する。

【0036】

(1) 第1の工程について

本工程では、製造しようとする半導体粒子の所定のドーパント濃度より高いドーパント濃度の第1の半導体粉末を準備する。第1の半導体粉末のドーパント濃度は、前記の式(1)およびその具体的な説明に倣って決定すればよい。

50

## 【 0 0 3 7 】

第 1 の半導体粉末を準備するための好ましい実施形態は、第 1 の半導体粉末と同じドーパントが同じ濃度でドーピングされた半導体材料を粉砕する方法である。この半導体材料は、一般的には粒径 1 ~ 3 mm 程度の粒子状であるが、形状を問わず、ウエハー状あるいはインゴットなどであってもよい。例えば、粒子状のシリコンから第 1 の半導体粉末を作製する場合には、ジェット粉砕機などを用いて粉砕すればよい。

## 【 0 0 3 8 】

他の実施形態は、所定濃度のドーピング材料を含む溶液と、ノンドーピング半導体粉末もしくは製造しようとする半導体粒子の所定のドーパント濃度より低濃度にドーピングされた半導体粉末とを所定の比率で混合し、必要に応じてその組成物を乾燥し、当該半導体粉末の融点未満の温度で熱処理を施す方法である。これにより、製造しようとする半導体粒子の所定のドーパント濃度より高い濃度でドーピングされた第 1 の半導体粉末を得ることができる。

10

## 【 0 0 3 9 】

例えば、質量濃度 0 . 0 4 % のホウ酸水溶液 2 0 g と、ノンドーピングシリコン粉末 1 k g とをバレル振動機中で混合して、ノンドーピングシリコン粉末にホウ酸水溶液をほぼ均一に湿潤させ、必要に応じて乾燥して水分を除去する。これにより、シリコン粉末の表面にはホウ酸が付着する。この粉末に約 1 0 0 0 ~ 1 2 5 0 で約 3 ~ 1 0 0 時間の熱処理を施すことにより、ホウ素が  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  の濃度でドーピングされた p 型シリコン粉末が得られる。

## 【 0 0 4 0 】

20

さらに、他の実施形態として、ドーパント濃度が低い半導体粉末を、気化されたドーピング剤を所定濃度で含む雰囲気中において、該半導体粉末の融点未満の温度で熱処理を施すことにより、ドーパント濃度が所望の第 1 の半導体粉末を得る方法もある。さらに、上記以外の何らかの方法により予め高濃度でドーピングされた半導体粉末を第 1 の半導体粉末として用いてもよい。例えば、高濃度にドーピングされた半導体の削り屑や研磨屑などとして生じた粉末やフレーク状など様々な形態の材料に、必要に応じて、粉砕、篩い分け、あるいは不純物除去などの処理を施して活用することもできる。

## 【 0 0 4 1 】

## ( 2 ) 第 2 の工程について

本工程では、製造しようとする半導体粒子の所定のドーパント濃度より低いドーパント濃度の半導体粉末、あるいはノンドーピング半導体粉末を準備する。本発明では、上記の半導体粉末を第 2 の半導体粉末と称し、そのドーパント濃度は、前記の式 ( 1 ) およびその具体的な説明に倣って決定すればよい。

30

## 【 0 0 4 2 】

第 2 の半導体粉末として、通常は、ノンドーピング半導体粉末を用いるが、低濃度でドーピングされた半導体材料をコスト的に好条件で入手できる場合などには、必要に応じてこれを加工して第 2 の半導体粉末として使いこなすこともできる。

## 【 0 0 4 3 】

低濃度でドーピングされた半導体粉末を準備する方法には種々の実施形態があるが、ノンドーピング半導体材料、または製造しようとする半導体粒子より低いドーパント濃度を有する半導体材料を粉砕する方法が一般的である。この半導体材料は、多くの場合は粒子状であるが、形状を問わず、ウエハー状あるいはインゴットなどであってもよい。

40

## 【 0 0 4 4 】

さらに、上記以外の何らかの方法により予め低濃度でドーピングされた半導体粉末を第 2 の半導体粉末として用いてもよい。さらに、低濃度でドーピングされた半導体材料の削り屑や研磨屑などとして生じた粉末やフレーク状などの半導体材料に、必要に応じて、粉砕、篩い分け、あるいは不純物除去などの処理を施して、第 2 の半導体粉末として活用することもできる。

## 【 0 0 4 5 】

## ( 3 ) 第 3 の工程について

50

本工程では、平均ドーパント濃度が製造しようとする半導体粒子のドーパント濃度と等しくなるように配合された第1の半導体粉末と第2の半導体粉末とを含む組成物を調製する。第1の半導体粉末と第2の半導体粉末との混合比率は、前記の式(1)およびその具体的な説明に倣って決定すればよい。

【0046】

上記の組成物を調製する方法には、種々の方法があるが、一般的には、第1の半導体粉末と第2の半導体粉末とを所定比率で混合する方法が簡便である。例えば、混合機としてバレル振動機などを用いることができる。

【0047】

より、均一な組成の組成物を調製するためには、第1の半導体粉末と第2の半導体粉末のうちの、一方の半導体粉末の所定濃度の分散液と、他方の半導体粉末とを、所定比率で混合する方法が好ましい。さらに、第1の半導体粉末の所定濃度の分散液と第2の半導体粉末の所定濃度の分散液とを所定比率で混合してもよい。これらの分散液には、分散剤のほかに、バインダーが含まれていてもよく、液体状に拘らず、スラリー状など高粘度のものであってもよい。これらの方法で得られた組成物は、乾燥などにより、水やアルコールなどの分散媒を除去し、粉体化することが好ましい。これにより、次工程において、上記組成物からなる所定質量の小塊を容易に形成することができる。

【0048】

また、次工程において、造粒などにより固形化された小塊を形成する場合には、上記の混合工程中あるいは混合された半導体粉末に、粉体状あるいは液状のバインダーを添加した組成物を調整することが好ましい。液状のバインダーには、一般的には高分子ポリマーを水や有機溶媒に溶解もしくは分散させた、溶液もしくは分散液を用いる。粉体状のバインダーとして上記の高分子ポリマーそのものを用いることもできる。

【0049】

上記バインダーにおける高分子ポリマーとして、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロース、パラフィンワックス、カルボキシルメチルセルロース、スターチ、およびグルコースからなる群より選ばれた少なくとも一種の高分子ポリマーを含むものを用いることが好ましい。特に好ましいバインダーは、結着性がよく、高純度のものが入手し易いことなどから、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールおよびパラフィンワックスからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む粉体、溶液もしくは分散液である。

【0050】

(4) 第4の工程について

本工程では、前記の半導体粉末を含む組成物からなる所定質量の小塊を形成する。上記の組成物には、第1および第2の半導体粉末の混合半導体粉末からなるもの、上記半導体粉末と分散媒、分散剤、バインダーなどを含むもの、などがある。

【0051】

本工程で形成する小塊の形態は二つに大別される。第1の形態は、一般的には粉体状の組成物が単に積み重なって形成されたもので、小塊内の粉体相互間の結合力は無いが、所定量の粉体群として小塊の形態を保っているものである。第2の形態は、一般的には造粒操作により固形化されたもので、小塊内の粉体相互間の結合力により所定量の組成物が一体化して、個体としての形態を保っているもの(以下、小固形体と称す)である。

【0052】

第1の形態の小塊を形成する場合は、一般的に、上記の組成物のうち、第1および第2の半導体粉末の混合物からなる組成物、あるいは、これに分散剤などの成分が微量ながら含まれているものが用いられ、一般的には粉体状である。

【0053】

第1の形態の小塊を形成する好ましい実施形態を図2に例示する。まず、相互に間隔を設けて所定形状の多数の半球状の凹部5が形成された型板1を用意し、それらの凹部5のそれぞれに粉体状の組成物23を満たす。次いで、型板1上に加熱用基板30を重ねあわ

10

20

30

40

50



せる（図 2（1））。組成物 2 3 中のシリコン粉末の平均粒径はたとえば約  $40\text{ }\mu\text{m}$  である。組成物中の第 1 の半導体粉末はドーパントとしてのホウ素が  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  の濃度でドーパされたシリコン粉末であり、第 2 の半導体粉末はノンドーパシリコン粉末である。組成物は、上記の第 1 および第 2 の半導体粉末が、たとえば 1 : 4 の質量比で混合されたものであり、ドーパントの平均濃度は  $10^{16} / \text{cm}^3$  である。

【0054】

次いで、型板 1 と加熱用基板 30 を重ねあわせたまま、表裏を反転させた状態で台座 31 に載置する（図 2（2））。さらに、型板 1 を加熱用基板 30 上から静かに引き上げるにより、それぞれの凹部 5 内の組成物 2 3 を、加熱用基板 30 上に転写する（図 2（3））。こうして、型板の凹部 5 と同じ配列パターンで組成物の多数の小塊 32 が加熱用基板上に配列される。加熱用基板上に配列された小塊は、次工程において加熱され、それぞれが球状の溶融体となる。上記凹部 5 の開口部の直径は約  $1.2\text{ mm}$  であり、小塊は凹部 5 を逆さにした形状のほぼ半球状であり、その質量は約  $2.5\text{ mg}$  である。小塊の形状は特に限定されないが、通常は上記の半球状以外にも円錐状のものがある。

【0055】

第 1 の形態の小塊の他の形成方法として、加熱用基板上に、相互に間隔を設けて所定形状の多数の貫通孔が形成されたテンプレートを重ね合わせ、それぞれの貫通孔に上記の組成物を満たした後、テンプレートを静かに引き上げるにより、加熱用基板上に組成物の多数の小塊を形成することもできる。この方法は簡便であるが、小塊の形状や質量の均一化のためには、図 2 の方法が効果的である。

【0056】

第 2 の形態の小塊（小固形体）を形成する場合の組成物は、例えば、第 1 および第 2 の半導体粉末の混合粉末そのものや、これにバインダー粉末を添加した粉体状のものであってもよく、上記の混合粉末に液体状バインダーや分散媒、あるいは水などの液体を湿潤させたものであってもよい。粉体状組成物から小塊を作製する場合には、代表的な造粒方法として圧縮造粒法が用いられ、たとえば、シリンダーの中に所定量の粉末を充填しておき、上下からプレス機のピストンで圧縮する方法や、回転する二つのロール間で粉末を圧縮する方法がある。

【0057】

液体を湿潤させた組成物を造粒する代表的な方法としては、転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒、および噴霧造粒などの方法がある。例えば、転動造粒法は、円筒状の外枠内に配置された皿状の底板上に混合シリコン粉末を投入し、回転する底板の外周部分と外枠の内壁との間で混合シリコン粉末を転動させる。この粉末に向けて、ポリビニルアルコール水溶液からなる液状バインダーを噴霧する。これにより、混合シリコン粉末とバインダー成分が均一に混合され粒状の造粒物が得られ、これらを篩い分けて所定の質量範囲にあるものを選別する。

【0058】

小固形体の質量は、混合シリコン粉末の粒度、バインダーの組成および添加量、ならびに、造粒装置の運転条件などによって適宜調整することができる。この場合、平均粒径が  $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にある粒子からなるシリコン粉末を用いたときに、比較的均一な質量の小塊が得られる。造粒物は、必要に応じて乾燥され、加熱基板上に相互に分離された状態で配列されて、次工程（溶融工程）に移される。次工程において小塊中の半導体粉末群が融合して球状溶融体となるので、その前駆体である小塊は、必ずしも球状である必要はなく、粒状、ペレット状、フレーク状、または角片状など任意の形状でよい。

【0059】

代表的な球状半導体素子である球状光電変換素子、あるいはその前駆体としての球状のシリコン粒子は、直径が通常  $0.5 \sim 2.0\text{ mm}$  の範囲内にあり、それらの質量は約  $0.15 \sim 9.8\text{ mg}$  の範囲内にあり、小塊中の混合半導体粉末の質量は、その質量とほぼ等しくなるように設定される。図 2 の実施形態では、直径約  $1.25\text{ mm}$  の太陽電池用シリコン粒子を製造するために、約  $2.5\text{ mg}$  の混合半導体粉末が含まれる小塊を作製する。

## 【 0 0 6 0 】

## ( 5 ) 第 5 の工程について

本工程では、前工程で形成された小塊を当該半導体の融点以上の温度で加熱して、各小塊内の半導体粉末を溶融させ、融合させることにより、球状の溶融体を形成する。本工程において溶融体が形成されるまでの過程において、それぞれの半導体粉末に含有されているドーパントが溶融体中に拡散し、溶融体は均一なドーパント濃度にドーピングされる。

## 【 0 0 6 1 】

また、半導体粉末以外にバインダーなどの成分が小塊中に含まれている場合には、これらの成分は、本工程における加熱処理により、分解、気化、または燃焼することにより、小塊中から実質的に除去される。

10

## 【 0 0 6 2 】

本発明の実施にあたっては、本工程および次工程 ( 6 ) を、それぞれバッチ処理で実施することもできるが、これら二つの工程を連続して実施できる連続熱処理炉を使用するのが合理的である。シリコン粒子を製造する場合には、連続熱処理炉として、例えば、炉内の壁が耐熱性、耐蝕性に優れているセラミックス焼成用の炉を転用することができる。

## 【 0 0 6 3 】

連続熱処理炉は、例えば、搬入部、予備加熱部、溶融部、凝固部、および搬出部からなり、これらを通ずるよう搬送用のローラーコンベアが配置されている。熱処理炉内の各部は所定の雰囲気中に保持され、所定の温度プロファイルになるよう設定される。小塊が配列された加熱用基板を搬入部から予備加熱部を経て、連続的に溶融部に搬入し、それぞれの小塊に含まれるシリコン粉末を溶融、融合させて、小球状の溶融体を作る ( 本工程 ) 。次いで、凝固部において上記の溶融体を冷却、凝固させて球状のシリコン粒子とする ( 次工程 ( 6 ) ) 。これらシリコン粒子は搬出部から搬出される。

20

## 【 0 0 6 4 】

図 3 は、上記の連続熱処理炉を用いて形成されたシリコンの球状溶融体の状態を示す縦断面図である。本実施形態では、前工程により多数の小塊 3 2 が配列された加熱用基板 3 0 を載せた図 2 ( 3 ) の台座 3 1 を、連続熱処理炉の搬入部から予備加熱部を経て、連続的に溶融部に搬入し、それぞれの小塊 3 2 に含まれるシリコン粉末を溶融、融合させて、小球状の溶融体 3 3 を形成する。予備加熱部および溶融部における小塊の加熱時間は、それぞれ約 3 ~ 7 分間程度である。

30

## 【 0 0 6 5 】

加熱基板 3 0 上には、図 2 ( 3 ) における小塊 3 2 とほぼ同じ配列パターンで球状の溶融体 3 3 が配列している。シリコン溶融体には、小塊中の半導体粉末に含まれたドーパントとしてのホウ素が  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  の濃度で均一にドーピングされている。

## 【 0 0 6 6 】

本工程における加熱中には、シリコン粉末あるいはシリコン溶融体の過度の酸化を防止することが必要であるが、シリコン溶融体を球状に保つためには、その表面に適度なシリコン酸化物を形成することが好ましい。そのために、予備加熱部、溶融部の雰囲気中には適度な濃度に管理された酸素が含まれることが好ましい。予備加熱部での加熱温度はシリコンの溶融温度 (  $1413^\circ\text{C}$  ) 未満であればよいが、通常は  $1000 \sim 1350^\circ\text{C}$  である。シリコン粉末を溶融するための溶融部での加熱温度は、 $1413^\circ\text{C}$  以上であればよいが、シリコンの溶融体を球状に保ち、かつ、基板の軟化や消耗あるいは炉材や加熱源の消耗を抑制するために、 $1500^\circ\text{C}$  以下であることが好ましく、 $1460^\circ\text{C}$  以下であることがさらに好ましい。

40

## 【 0 0 6 7 】

## ( 6 ) 第 6 の工程について

本工程では、前工程で形成された球状の溶融体を冷却し、凝固させることにより、溶融体を半導体粒子に変化させる。これにより、所望のドーパント濃度を有する p 型あるいは n 型の半導体粒子が得られる。

## 【 0 0 6 8 】

50

図4は、上記の連続熱処理炉を用いて実施した本工程の実施形態により、球状のシリコン粒子が形成された状態を示す縦断面図である。シリコンの球状の溶融体33が所定パターンで配列された加熱用基板30を載せた図3の台座31を、溶融部から凝固部に搬送し、冷却、凝固させて球状のシリコン粒子を得る。これらシリコン粒子は搬出部から搬出される。得られたシリコン粒子34の質量は約2.4mgであり、粒径は約1.25mmである。シリコン粒子の導電型はp型であり、ドーパントとしてのホウ素が $10^{16}/\text{cm}^3$ の濃度でドーピングされている。

【0069】

溶融部から凝固部に移送されたシリコン溶融体を急冷すると、固化した外殻部内に溶融状態のシリコンが閉じ込められる。冷却が進むにつれて内部のシリコンが凝固すると、内部のシリコンの体積が増大するので、形成されたシリコン粒子にストレスが内蔵される。このストレスにより、粒子の外殻が破れて異常な突起部が形成されたり、クラックが生じたりする場合がある。

【0070】

これらの現象を抑制するために、生産性を損なわない範囲で、冷却速度が適切なものとなるよう、凝固部内の温度プロファイルとローラーコンベアによる搬送速度との関係を設定するのが好ましい。例えば、凝固部の温度を、2～5分間かけて1450 から1370～1300 まで降温させて、シリコン溶融体を凝固させる。その後、凝固部内および回収容器までの経路において自然冷却させてシリコン粒子を回収する。

【0071】

例えば、図3の溶融体を上記の条件で冷却することにより、図4に示すように、ほぼそのままの配列パターンを保った状態で凝固してシリコン粒子34となり、相互に分離された状態で加熱用基板30上に形成される。形成されたシリコン粒子34のなかには、ほぼ球状のもの34A、上記のような理由により発生した突起部35を多少なりとも有するもの34Bが混在している。

【0072】

本発明により得られる半導体粒子は、ダイオード、センサー、および太陽電池などに用いる球状半導体素子の母体となるものである。上記の実施形態により得られた直径約1.25mmのp型シリコン粒子を加工して製造される代表的な球状太陽電池素子、およびこれを用いた光電変換装置（低集光型球状太陽電池）について以下に説明する。

【0073】

まず、上記のp型シリコン粒子を、適度の酸素を含む不活性ガス雰囲気中で、シリコンの融点よりやや高い温度で加熱してシリコン粒子を再溶融した後、徐冷する。これにより、シリコン粒子の単結晶化を進める。

【0074】

次いで、研磨などにより、上記のp型シリコン粒子の突起部を除去するとともに真球度を高めて、約1.1mmの球径に揃える。このp型シリコン粒子の表面に燐の拡散層（n型半導体層）を形成することにより、p-n接合を備えた球状太陽電池素子が得られる。上記の拡散層は、例えば、 $\text{POCl}_3$ の溶液のミストを表面に吹き付けたp型シリコン粒子を900 程度の温度で熱処理することにより形成される。次に、必要に応じて、上記の球状太陽電池素子の表面に、例えば、フッ素あるいはアンチモンをドーブすることにより導電性を付与した厚さ50～100nmの $\text{SnO}_2$ 膜を反射防止膜として形成する。

【0075】

次に、上記の球状太陽電池素子を用いた光電変換装置について説明する。図5は、光電変換装置を構成する発電ユニット101の平面図であり、図6はその発電部102の要部の縦断面図である。直径約1.1mmの球状太陽電池素子（以下、「素子」と略称）103はアルミニウム製の支持板104に設けられた約1800個の凹部105のそれぞれに一個ずつ固定されて発電部102が形成される。凹部105の内面に照射された光を素子103に向けて反射させることにより、素子の光電変換効率が高められる。凹部105の底部に設けられた開口部から素子103の一部が支持板104の裏面側に突出している。

その突出部分上の n 型拡散層 106 および導電性反射防止膜（図示せず）はエッチングなどで除去され、素子 103 の p 型半導体 107（p 型シリコン粒子）の表面が露出している。その露出部には電極層 108 が形成されている。支持板 104 の凹部 105 内には、エチレン酢酸ビニルコポリマーからなる透光性の保護樹脂 116 が埋め込まれ、凹部 105 内に固定された素子 103 がより強固に固定されている。

【0076】

支持板 104 の裏面には電気絶縁層 110 が接着され、電極層 108 に対向する部位の電気絶縁層 110 には透孔が開けられている。電気絶縁層 110 の裏側にはアルミニウム製の導電板 109 が接着され、電気絶縁層 110 の透孔に対向する部位の導電板 109 には透孔が開けられており、これらの透孔によって連通孔が形成されている。支持体 104 における凹部 105 の底部開口部の周縁端部と素子 103 の n 型拡散層 106 は導電性反射防止膜（図示せず）を介して、導電性接着剤からなる接続部 111 によって電氣的に接続されている。素子の p 型半導体 107 の電極層 108 と導電板 109 とは、前記の連通孔を満たすよりやや多量に充填された導電性ペースト 113 により、電氣的に接続されている。

10

【0077】

支持板 104 の一端は発電ユニット 101 の一方の端子 115 を構成し、これに対向する端部の裏側から突出させた導電板 109 の一端が他方の端子 114 を構成している。上記の発電ユニットの出力は約 1 W であるが、上記の端子 114、115 と他の発電ユニットの端子とを電気溶接などで接続することにより、任意の数の発電ユニットが直列または並列に電氣的に接続することができる。これにより、希望する電圧の電力を出力する光電変換装置を構成することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明により製造された半導体粒子は、特に、住宅などの建築物の自家発電用などの光電変換装置に用いる球状太陽電池素子の母体として有用である。

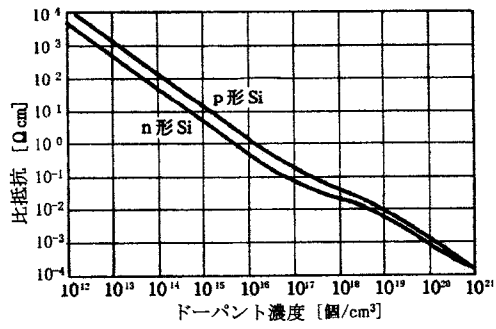
【符号の説明】

【0079】

- 1 型板
- 5 凹部
- 23 組成物
- 30 加熱用基板
- 31 台座
- 32 （シリコン粉末を含む組成物の）小塊
- 33 （シリコンの）球状の熔融体
- 34、34A、34B シリコン粒子（半導体粒子）

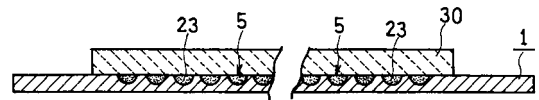
30

【図 1】

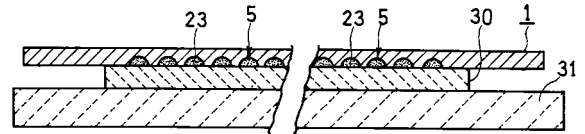


【図 2】

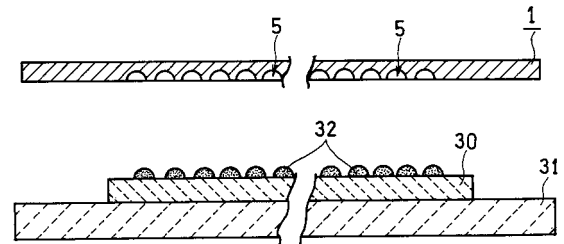
(1)



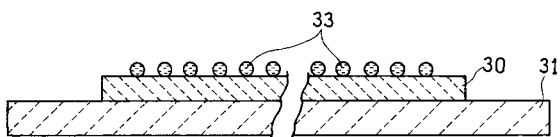
(2)



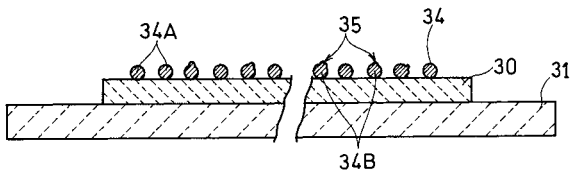
(3)



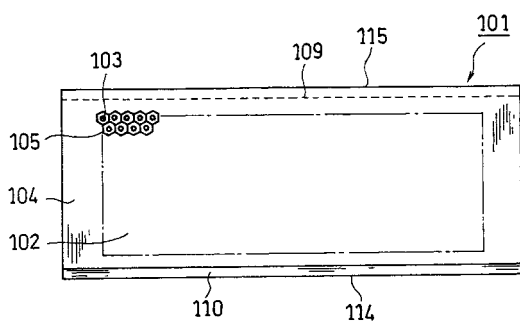
【図 3】



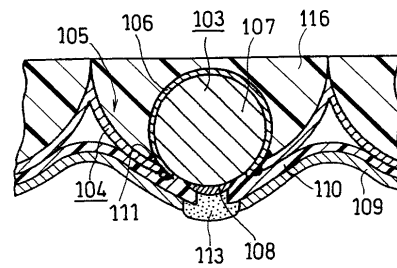
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 洋司

京都府京都市南区上鳥羽大物町 3 5 番地 株式会社クリーンベンチャー 2 1 内

F ターム(参考) 5F053 AA50 DD01 FF10 GG01 HH07 JJ01 JJ03 KK03 LL05 LL06

5F151 AA02 AA16 CB02 CB20 DA01 DA03 EA01 FA17 FA23 GA04

HA03