

(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2004-196577

(P2004-196577A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 B 33/02

H O 1 L 31/04

F I

C O 1 B 33/02

H O 1 L 31/04

E

H

テーマコード (参考)

4 G O 7 2

5 F O 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-366399 (P2002-366399)

(22) 出願日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(71) 出願人 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(74) 代理人 100099531

弁理士 小林 英一

(72) 発明者 奈良 正功

岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)

川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB01 BB12 GG03 GG05

HH01 LL03 NN02 QQ16 UU02

5F051 AA03 CB05 CB29

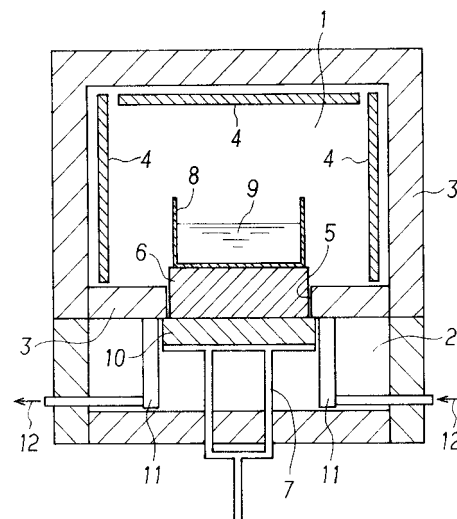
(54) 【発明の名称】 多結晶シリコンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、かつインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造する方法を提供する。

【解決手段】 溶融したシリコンを鋳型内で底部から上方へ凝固させてシリコンインゴットとする多結晶シリコンの製造方法において、シリコンインゴットの高さを h (mm) とし、凝固開始から $h/3$ 未満の範囲の凝固速度を $0.13\sim 1.6$ mm/min とし、 $h/3$ 以上から $4h/5$ 未満の範囲の凝固速度を $0.05\sim 0.5$ mm/min とし、 $4h/5$ 以上から凝固終了までの範囲の凝固速度を $0.05\sim 0.3$ mm/min とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融したシリコンを鋳型内で底部から上方へ凝固させてシリコンインゴットとする多結晶シリコンの製造方法において、前記シリコンインゴットの高さを h (mm) とし、凝固開始から $h/3$ 未満の範囲の凝固速度を $0.13 \sim 1.6$ mm/min とし、 $h/3$ 以上から $4h/5$ 未満の範囲の凝固速度を $0.05 \sim 0.5$ mm/min とし、 $4h/5$ 以上から凝固終了までの範囲の凝固速度を $0.05 \sim 0.3$ mm/min とすることを特徴とする多結晶シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、太陽電池等に用いられる多結晶シリコンの製造方法に関するものである。本発明の方法で製造した多結晶シリコンは、光発電を利用した太陽電池の分野のみならず、多結晶シリコンを用いる他の分野にも適用できる。

【0002】

【従来の技術】

主に太陽電池に用いられる多結晶シリコンは、シリコンを鋳型内で溶解した後、鋳型の底部から徐々に冷却して凝固させてシリコンインゴット（以下、インゴットという）として製造される。一般に、溶融したシリコンを鋳型内で底部から上方へ一方向凝固させていき、凝固終了の時点で上端部を凝固させてインゴットを得る方法が広く採用されている。

【0003】

20

光発電における変換効率を高めるためには、多結晶シリコンの結晶粒径を増大することが有効である。そこで、鋳型の底部からの抜熱量を調整することによって凝固速度を適切に制御して、結晶粒の大きい多結晶シリコンのインゴットを得る技術が種々検討されている。

たとえば特開昭63-166711号公報には、底部が開口した炉の下方に昇降可能な水冷チルプレートを設け、炉内に配置した鋳型内にシリコンを装入して溶解するとともに、水冷チルプレートを鋳型底面まで上昇させて、鋳型と水冷チルプレートの接触を保持したまま下降させて炉外へ移動し、シリコンの一方向凝固を行なうことが記載されている。

【0004】

30

しかしながら特開昭63-166711号公報に開示された技術では、凝固速度が上昇するので、溶融したシリコンを凝固させる際の抜熱量を調整して、凝固速度を制御することは困難である。とりわけ鋳型を下降したときに発熱体のない炉内壁と鋳型側板が向き合うので、鋳型側板からも抜熱が生じて熱バランスが安定せず、凝固速度の制御は極めて難しくなる。その結果、鋳型の底部近傍（すなわちインゴットの下部）に微細な結晶粒が多量に生じるのは避けられないという問題があった。

【0005】

この問題点を解消するためには、鋳型からの抜熱量を調整するために、

(a) 水冷チルプレートの材質を適宜変更する、

あるいは

(b) 鋳型と水冷チルプレートとの間に断熱材等の介在物を配置して熱伝導を好適範囲に調整する

40

という方法が考えられる。

【0006】

しかし (a)の方法では、多結晶シリコンのインゴットに求められる結晶粒径に応じて水冷チルプレートの材質を変更しなければならないので、水冷チルプレートの在庫管理の負荷が増大して、経済的に不利であるとともに、水冷チルプレートの取替え作業の頻度が増加して、生産性が低下する。また (b)の方法では、繰り返し使用するうちに断熱材の特性が変化し、鋳型と水冷チルプレートとの間の熱伝導が容易に変動するので、凝固速度の制御は困難である。

【0007】

50

また特開平10-130088号公報には、インゴットの周囲数ヶ所に熱電対を設置して、凝固速度を制御する技術が開示されている。しかしながら、この技術では1ヒート毎に熱電対を取付けるといった煩雑な作業が必要である。しかも熱電対は損耗が激しいものであることに加えて、凝固時の抜熱量は微小であるから、熱電対の先端の接触状態や位置によって測定誤差を生じるという問題があった。

【0008】

これらの従来の技術は、いずれも凝固速度を適切に制御することが困難であるから、1個のインゴット内の結晶粒径が変動するのは避けられなかった。

【0009】

【特許文献1】

10

特開昭63-166711号公報

【特許文献2】

特開平10-130088号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような問題を解消し、結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、かつインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

20

本発明は、溶融したシリコンを鋳型内で底部から上方へ凝固させてシリコンインゴットとする多結晶シリコンの製造方法において、シリコンインゴットの高さを h (mm)とし、凝固開始から $h/3$ 未満の範囲の凝固速度を $0.13\sim 1.6$ mm/minとし、 $h/3$ 以上から $4h/5$ 未満の範囲の凝固速度を $0.05\sim 0.5$ mm/minとし、 $4h/5$ 以上から凝固終了までの範囲の凝固速度を $0.05\sim 0.3$ mm/minとする多結晶シリコンの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】

図1、2は、本発明を適用する多結晶シリコン製造装置の例を模式的に示す断面図であり、図1は原料シリコンを溶融する状態を示し、図2は溶融したシリコン（以下、シリコン融液という）を凝固させる状態を示す。この装置は、図1に示すように断熱材を有する隔壁3で密閉したチャンバー1内に設置した加熱ヒーター4で鋳型8内の原料シリコンを溶融し、次いで図2に示すようにシリコン融液9を鋳型8の底部から上方へ一方向凝固させる装置である。

30

【0013】

鋳型8が設置されている鋳型置台6は、鋳型8内のシリコン融液9を底部から上方へ一方向凝固させるために、昇降機7によって昇降可能となっている。本発明において昇降機7の駆動力源（図示せず）は、鋳型置台6を昇降させるものであるから特定の構成に限定せず、電動モーターや油圧シリンダー等の従来から知られている技術が使用できる。

【0014】

さらに鋳型置台6が下降する際に、鋳型8内のシリコン融液9が凝固しやすいように、鋳型置台6の周囲に冷却板11が設置される。本発明において冷却板11は、シリコン融液9の冷却効率を高めるものであるから、内部に冷却水配管（図示せず）を配設して、冷却水12を循環させるのが好ましい。

40

このような装置を用いて、結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、かつインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造する方法を以下に説明する。

【0015】

まず図1に示すように、昇降機7を用いて鋳型置台6を上昇させ、原料シリコンを収容した鋳型8を載置し、加熱ヒーター4を用いて加熱する。原料シリコンを溶融するためには融点（約 1410°C ）以上に加熱する必要があるが、その際、所定の温度範囲（たとえば $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ ）に安定して保持するのが好ましい。このようにして原料シリコンが鋳型8内で

50

溶融され、シリコン融液 9 となる。

【0016】

次いで図 2 に示すように、シリコン融液 9 を所定の温度範囲に保持しながら鋳型置台 6 を下降させ、鋳型置台 6 から抜熱する。このとき鋳型置台 6 の側壁 6a および底面から抜熱が生じて、鋳型 8 内の底部からシリコン融液 9 の凝固が開始され、鋳型置台 6 とともに鋳型 8 が下降するにつれて、一方向凝固が進行する。特に鋳型置台 6 の側壁 6a は冷却板 11 の近傍を通過するので、鋳型置台 6 の下降速度や冷却水 12 の循環水量を調整することによって、抜熱される熱量は容易に制御できる。

【0017】

ここでシリコン融液 9 の一方向凝固を鋳型 8 の底部から上方へ安定して進行させ、かつ結晶粒の大きい多結晶シリコンを得るためには、凝固速度を適切に制御することが重要である。つまりシリコン融液 9 を一方向凝固させる際の凝固速度が速すぎる場合あるいは遅すぎる場合には、得られたインゴットの結晶粒が微細になり、その結果、結晶粒内のエッチピットの密度が大きくなる。なおエッチピットとは、結晶粒内の転位（いわゆるディスロケーション）が試料表面に現われている位置を示すものであり、試料表面を腐食することによって観察することができる。

【0018】

多結晶シリコンのエッチピットの密度と太陽電池の特性に多大な影響を及ぼす少数キャリア拡散長との測定結果が、すでに報告（A.Lowerenz, M.Rino, S.Riedel, M.Ghosh, M.Werner, H.J.Moller:16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2000）されている。その報告によれば、エッチピットの密度が 10^5 個/cm² 以下であれば、太陽電池の特性は劣化しないとされている。

【0019】

本発明者らは、この A.Lowerenz らの報告に基づいて研究を行ない、エッチピットの密度を 10^5 個/cm² 以下とするためには、結晶粒径を 5 mm 以上とすれば良いという知見を得た。つまり、5 mm 以上の結晶粒径を有する多結晶シリコンを製造する技術を開発することによって、優れた品質（すなわち拡散長の長い）の多結晶シリコンを得ることが可能となる。なおここで、結晶粒径は平均粒径を意味する。

【0020】

多結晶シリコンの結晶粒径を制御する方法として、種々の方法が知られているが、中でも凝固速度の制御が最も重要である。凝固速度の変化が、結晶粒径に多大な影響を及ぼすことは、凝固に関する研究に携わる多くの研究者や技術者が経験することである。そして、凝固速度を遅くして、結晶成長を遅らせることによって、結晶粒の大きい多結晶シリコンを得ることができるということは従来から知られている。

【0021】

さらに、欠陥を内包しない結晶粒を得るためにも、凝固速度を遅くして、結晶成長を遅らせる必要がある。ところが凝固速度を遅くすると、生産性の低下を招く。生産性を向上させるためには凝固速度を増加せざるを得ず、従来の技術では多結晶シリコンの品質の劣化は避けられなかった。

【0022】

これに対して本発明では、シリコン融液 9 の凝固初期の凝固速度を速くし、その後、凝固速度を遅くすることによって、結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、かつインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造することが可能となる。つまり本発明では、鋳型 8 の底部から $h/3$ 未満の範囲が凝固するまでの凝固速度を 0.13 ~ 1.6 mm/min とする。ここで h (mm) は、シリコン融液 9 の凝固が終了して得られたインゴットの底面から上面までの高さを指す。

【0023】

シリコン融液 9 の凝固初期には、成長速度の速い結晶粒や成長速度の遅い結晶粒が混在する。そのため、凝固速度が 0.13 mm/min 未満では、成長速度の速い結晶粒や成長速度の遅い結晶粒の双方が同時に成長し、成長速度の速い結晶粒でも成長し難いので、結晶粒は小

10

20

30

40

50

さくなる。一方、 $1.6\text{mm}/\text{min}$ を超えると、成長速度の速い結晶粒のみとなるのであるが、それらの結晶粒には欠陥が多量に内包され、且つひどい場合には、内部応力まで残存してしまう。したがって、結晶粒が大きく、かつインゴット全体の結晶粒径が均一で、欠陥のない多結晶シリコンを製造するためには、シリコン融液9の凝固開始から $h/3$ 未満の範囲（すなわち凝固初期）の凝固速度を $0.13\sim 1.6\text{mm}/\text{min}$ とする必要がある。

【0024】

しかし凝固中期および凝固末期まで、 $0.13\sim 1.6\text{mm}/\text{min}$ の凝固速度で凝固させると、結晶粒内及び粒界部より核生成が促進され、その結果、せっかく大きな結晶粒となっても成長するに従い微細な結晶粒の多結晶シリコンとなる。しかも凝固末期には、シリコン融液9上面からの抜熱も加わり、結晶粒内及び粒界からの核生成が一層促進される。したがって凝固中期には、凝固初期に比べて凝固速度を遅くして、核生成を抑制する必要がある。さらに凝固末期には、凝固速度を一層遅くする必要がある。

10

【0025】

そこで、インゴットの $h/3$ 以上から $4h/5$ 未満の範囲（すなわち凝固中期）の凝固速度を $0.05\sim 0.5\text{mm}/\text{min}$ とする。また、インゴットの $4h/5$ 以上から凝固終了までの範囲（すなわち凝固末期）の凝固速度を $0.05\sim 0.3\text{mm}/\text{min}$ とする。凝固中期および凝固末期の凝固速度が $0.05\text{mm}/\text{min}$ 未満では、インゴットの生産性が低下する。一方、凝固中期の凝固速度が $0.5\text{mm}/\text{min}$ を超えた場合、あるいは凝固末期の凝固速度が $0.3\text{mm}/\text{min}$ を超えた場合は、インゴットの結晶粒径が不均一となる。つまり、凝固開始から $h/3$ 未満の範囲には大きい結晶粒が形成されても、 $h/3$ 以上から凝固終了までの範囲には小さい結晶粒が形成される。このようにすることで凝固初期に大きな結晶粒を作製し、更にそれを凝固終了までに維持するようにした。

20

【0026】

このようにして本発明では、結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、しかもインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造することができる。

【0027】

【実施例】

【実施例1】

図1, 2に示す装置を用いて、多結晶シリコンのインゴットの製造実験を行なった。不純物の影響を防止するために、原料シリコンとして半導体用高純度バージンポリシリコン（比抵抗 $1\text{k}\Omega\text{cm}$ 以上）を使用した。さらに鋳型8内のシリコン融液9にBを添加して、多結晶シリコンのインゴットの比抵抗が $0.5\text{k}\Omega\text{cm}$ となるように調整した。この実施例1では、インゴットの凝固開始から $h/3$ 未満の範囲（すなわち凝固初期）に相当する凝固実験を行なった。

30

【0028】

このようにして凝固速度を種々変化させて、凝固速度（ mm/min ）と拡散長（ μm ）との関係を調査した。その結果を図3に示す。なお凝固速度は、石英ガラス棒を浸漬させて凝固界面に接触させて測定した。また多結晶シリコンにおける拡散長は、太陽電池として使用されるウェハー形状の試料で測定した。

図3から明らかなように、凝固速度が $0.13\sim 1.6\text{mm}/\text{min}$ の範囲内で、拡散長が $160\mu\text{m}$ 以上の高品質の多結晶シリコンが得られた。

40

【0029】

なお、その他の実験条件は表1に示す通りである。

【0030】

【表1】

製造方法		キャスト法
雰囲気	ガス	Ar
	露点	-95℃以下
チャンバー内圧力		大気圧～0.2Pa
多結晶シリコンサイズ		75 kg

10

【0031】

〔実施例2〕

図1, 2に示す装置を用いて、実施例1と同様にして凝固初期に相当する部位を凝固させた。このときの凝固速度は、0.13～1.6 mm/min の範囲内となるように調整した。引き続きインゴットの $h/3$ 以上から $4h/5$ 未満の範囲（すなわち凝固中期）に相当する凝固実験を行なった。

【0032】

20

このようにして凝固速度を種々変化させて、凝固速度 (mm/min) と拡散長 (μm) との関係を調査した。その結果を図4に示す。なお凝固速度は、石英ガラスを凝固界面に接触させて測定した。また多結晶シリコンにおける拡散長は、太陽電池として使用されるウェハー形状の試料で測定した。

図4から明らかなように、凝固速度が0.05～0.5 mm/min の範囲内で、拡散長が $160\mu\text{m}$ 以上の高品質の多結晶シリコンが得られた。

【0033】

なお、その他の実験条件は表1に示す通りである。

〔実施例3〕

図1, 2に示す装置を用いて、実施例1と同様にして凝固初期に相当する部位を凝固させた。このときの凝固速度は、0.13～1.6 mm/min の範囲内となるように調整した。さらに実施例2と同様にして凝固中期に相当する部位を凝固させた。このときの凝固速度は、0.05～0.5 mm/min の範囲内となるように調整した。引き続きインゴットの $4h/5$ 以上から凝固終了までの範囲（すなわち凝固末期）に相当する凝固実験を行なった。

30

【0034】

このようにして凝固速度を種々変化させて、凝固速度 (mm/min) とインゴットの平均粒径 (mm) との関係を調査した。その結果を図5に示す。なお凝固速度は、石英ガラス棒を浸漬させて凝固界面に接触させて測定した。またインゴットの平均粒径は、ウェハーをアルカリテクスチャーエッチングし、結晶粒を判別しやすくした後、画像処理をかけて、面積を求め、代表粒径を算出することで測定した。

40

【0035】

図5から明らかなように、凝固速度が0.05～0.5 mm/min の範囲内で、平均粒径5mm以上の多結晶シリコンが得られた。

なお、その他の実験条件は表1に示す通りである。

【0036】

【発明の効果】

本発明では、結晶粒の大きい多結晶シリコンを効率良く製造し、かつインゴット全体の結晶粒径が均一な多結晶シリコンを製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する多結晶シリコン製造装置の例を模式的に示す断面図であり、原

50

料シリコンを溶融する状態を示す。

【図 2】本発明を適用する多結晶シリコン製造装置の例を模式的に示す断面図であり、シリコン融液を凝固させる状態を示す。

【図 3】凝固初期の凝固速度と拡散長との関係を示すグラフである。

【図 4】凝固中期の凝固速度と拡散長との関係を示すグラフである。

【図 5】凝固末期の凝固速度とインゴットの平均粒径との関係を示すグラフである。

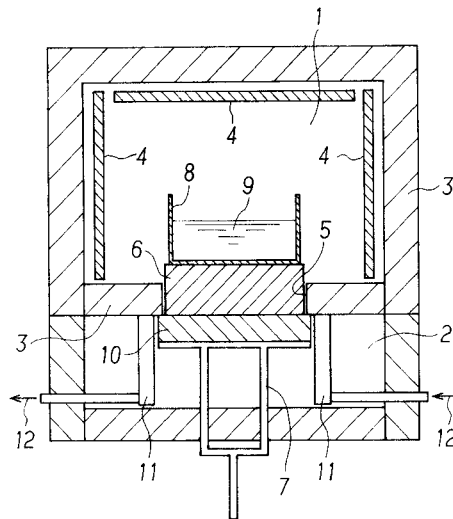
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 下部室
- 3 隔壁
- 4 加熱ヒーター
- 5 連通口
- 6 鋳型置台
- 6a 鋳型置台の側壁
- 7 昇降機
- 8 鋳型
- 9 シリコン融液
- 10 断熱材
- 11 冷却板
- 12 冷却水

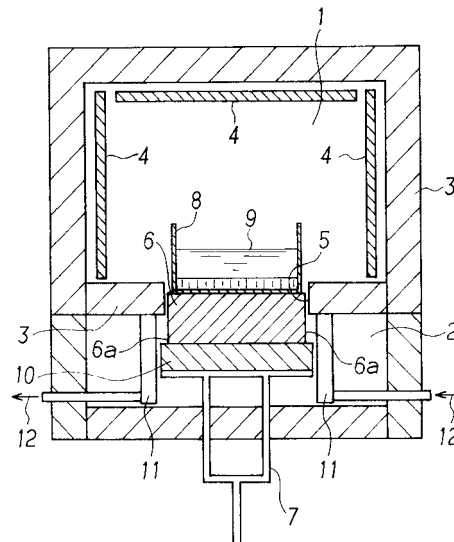
10

20

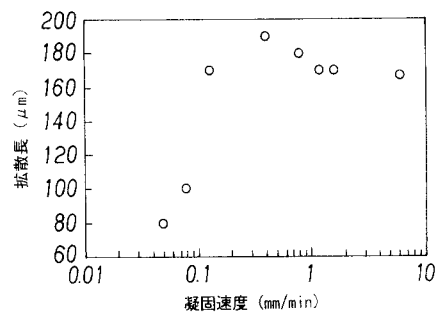
【図 1】



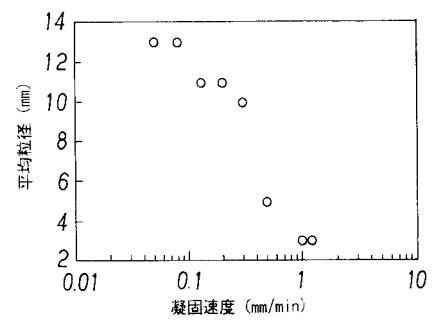
【図 2】



【図 3】



【図 5】



【図 4】

