

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14196

研究課題名(和文)ヘミスフェリカル型シリコン太陽電池の製造プロセス制御

研究課題名(英文)Process control of hemispherical silicon solar cell

研究代表者

宮原 広郁(Miyahara, Hirofumi)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90264069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池用部材としてSiを用いる場合、資源の保有から切削工程を経ない製膜プロセスが必要である。そこで本研究では水、低融点合金、及びシリコンと同等のファセット系凝固するビスマス試料を用いてミスト状の熔融金属試料にして製膜させ、組織を解析した。熔融金属をくみ上げる圧力は、ガス流速が比較的高い場合において噴射ガス速度の二乗や密度に影響したが、流速が低い場合はエントレインメント現象やガスの流れ込み等により吸引力が低くなった。製膜された試料の厚さ及び表面粗さはノズルからの距離及び角度に依存して不均一となった。また試料端部ほど組織は微細化及び均質化し、シリコンも同様の現象が生ずるものと考えられた。

研究成果の概要(英文)：A development of film deposition process without a cutting process is necessary due to the possession of silicon resources of solar cells. Therefore, a misty molten metal specimen using water, low melting point alloys and bismuth alloy, which has facet solidification and is similar to silicon, were fabricated and analyzed their microstructures. The pressure to pump molten metal influenced the square of the propellant gas velocity and density when the gas flow velocity was relatively high, but the suction power became low due to entrainment phenomenon and gas inflow, when the flow velocity was low. The thickness and the surface roughness of the formed specimen became unstable depending on the distance and angle from the nozzle. Furthermore, the microstructure became finer and homogenized at specimen edge positions, and it was thought that similar phenomena occurred in silicon specimen.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶成長 ファセット 双晶 金属生産工学 電子・電気材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) シリコン (Si) を原料とした単結晶・多結晶太陽電池は、数十年経過後も 95%以上の性能を維持する高い信頼性を有することから、今後も多くの地域や規模で使用されることが考えられる。しかしながら深刻な課題として Si 原料の枯渇が挙げられる。製造工程においてシリコンインゴットを加工してウエハ状製品にする際には製品と切り代りの幅の比がほぼ等しいことから、結晶インゴットの 50%が切削くずとなって廃棄されていると考えられる。原料の有効利用を目指す場合、この切削くずの再利用あるいは切削加工を伴わず液体状態から直接ウエハが製造できるプロセスが必要とされる。

(2) 熔融状態から薄膜状態へ融体加工する方法としては、融液から垂直にウエハを引き上げ結晶成長させる Vertical Ribbon Growth 法^①、融液から水平に成長させる Horizontal Ribbon Growth 法^②、基板表面に直接製膜するプラズマ溶射法^③等の研究が行われてきたが、確立されているとは言いがたい状況である。

2. 研究の目的

(1) そこで、本研究ではまず、下部に設置した溶湯をパイプと高速に流れる不活性ガスを用いて吸い上げ、霧吹きでミスト状の小さな液滴形状にする方法を用い、数十ミクロン～数ミリサイズの液滴を生成させる条件を調査した。さらに、種々の合金を熔融させミスト状液滴にして基板へ付着させて凝固させることにより Si 製膜の予備実験を行い、液滴形状をそのまま利用して太陽電池に必要な凹凸面を形成させながら、幅広い形状試料を得る製造プロセスの指針を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 本プロセスの最低化のためにまず水モデルを用いて液滴状粒子を得る条件を調査した。装置はアクリル製ノズル、高圧窒素 (N₂) ガス供給装置、高速度撮影装置等から構成されており、ガス圧に対応する液滴形状が撮影できるようになっている。ガス供給用及び吸い上げ用ノズル内径はそれぞれ 3.9 及び 6mm のものを用い、流量 0～84m/s で N₂ ガスをノズルに供給し、負圧により下部から水を吸い上げる方法を用いた。(2) 続いて、比較的融点が高い純スズ (Sn)、純ビスマス (Bi) 及び Sn-Bi 合金^{④-⑥}を

熔融させて液滴状粒子を得る条件を調査した。この時ルツボ内で 673K に熔融した金属を内径 6mm のアルミナ製ノズルで凝固させないようにノズル近傍は抵抗炉で 773K まで加熱した。水モデル同様、ノズル位置、ガス圧力、流速等のプロセス条件を変化させ、液体の吸引力及び得られた薄膜状試料形状との関連性を調査した。さらに得られた基板状試料をエメリー紙及びダイヤモンドペーストで鏡面研磨し顕鏡すると共に、濃度の分布を EPMA (島津製作所, EPMA-1600) により解析した。

4. 研究成果

(1) まず水モデルにおいて、N₂ ガス流速と得られた水面の高さを解析したところ、液体の吸引力は噴射ガス速度の二乗に関連して変化した。この時、吸い上げ管内の負圧はベルヌーイの定理から得られる予測式に従うと思われたが^⑦、ガス流速が 10m/s 以下の比較的低い場合と高い場合で吸引力に及ぼす速度の影響が大きく変化することを見出した。予測と異なった理由としては、エントレインメント現象がその一つと考えられた。さらに高速度カメラにより吸い上げ管内において、液体に一部が吸い上げられるが、別の場所ではガスが吸い上げ管内に流れ込み、液面を押し下げている現象も観察された。これらの要因のため理論値より吸引が弱くなることが推測された。一方、ガス速度が 10m/s 以上であれば、負圧 [Pa] と速度の二乗 [m²s⁻²] は比例係数 0.32 として直線的に上昇し、吸い上げられることが示された。

(2) さらに、種々の熔融金属を用いて同様の調査を行い、吸い上げる高さや N₂ ガス流速との関連性についてまとめた図を Fig. 1 に示した。水モデルと同様に流速が 10m/s 以下では十分吸引力が得られないが、それを超えて比較的高い流速では十分吸い上げられ、流速の二乗に関連して一様に上昇する事が十分推測できた。ただ、吸引力は扱う熔融金属の密度に依存すると思われ、Si の密度は水の約 2.6 倍、また Sn や Bi は 7.3～9.8 倍と高いので、吸い上げる高さは逆に低くなった。いずれにしても、6mm 程度の内径の管であれば、10kg/m³ 程度の密度の熔融金属は十分、吸い上げることができるものと考えられた。

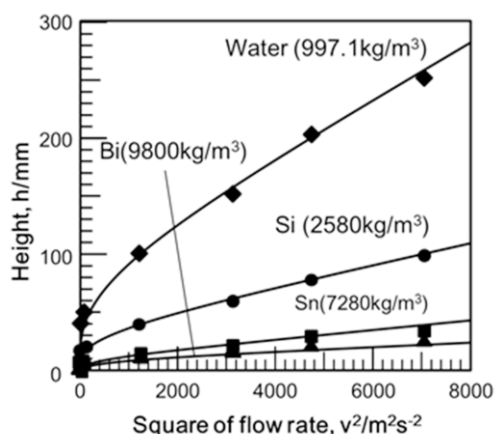


Fig. 1 Relationship between gas flow rate and height pumped up.

(3) 飛翔する金属の冷却速度を調査するために、基板に熱電対を設置して製膜金属の温度を測定したところ、ノズルと基板の距離が離れるにつれ徐々に温度も低下しており、融点を下回る場合もあり、1~20K/sと見積もられた。試料最端部では空隙率が高くなり、表面粗度も極めて粗くなったことから、熔融金属は噴射された後、過冷した状態または固相の状態では飛翔し製膜されていると考えられた。製膜試料の厚さもノズルからの距離に依存して不均一性が残り、均一に製膜するためにはノズルからの距離を正確に制御する必要があると考えられた。

(4) 製膜した Sn-5mass%Bi 合金試料のマイクロ組織を調査したところ、Fig. 2(a)に示したように、試料中心部における結晶粒径は21 μm であり Fig. 2(b)に示す試料端部に向かって結晶は微細化した。一般的な凝固条件で形成された Sn-7%Bi 合金のデンドライト二次アーム間隔は20~40 $\cdot\cdot\text{m}$ 程度と報告されているので⑧、比較的微細な組織が得られていた。また上述したように、表面粗度も粗くなると共に、試料端部においては未熔融部と思われる気孔も観察された。さらに、Bi リッチ合金については結晶粒径は10 μm と小さくなった。さらに Sn リッチ試料がノンファセット特有の丸みを帯びた結晶を呈しているのに対し、Bi リッチ試料では結晶界面がファセット特有の平滑界面を示し、Si 試料も同様の結晶粒径及び結晶形態を示すものと推測できた。

(5) 薄膜試料において、中心部すなわちノズルに近い領域から端部へと冷却条件が変化するので、得られる濃度の分布も変化する

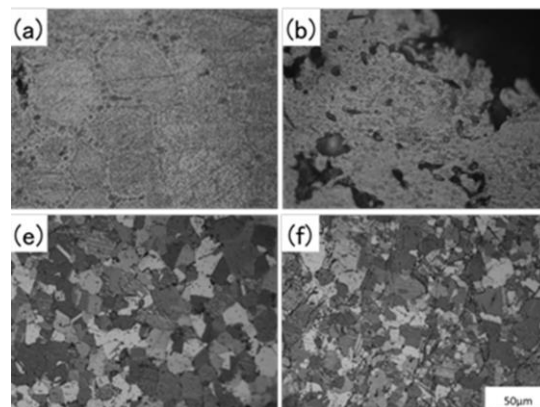


Fig. 2 Microstructure of cross section of Sn-Bi alloy at central part (a) and edge part (b) of Sn-5mass%Bi and central part (c) and edge part (d) of Bi-1mass%Sn, respectively.

ものと考えられる。そこで溶質元素の再分配挙動について EPMA で分析し、その一例を Fig. 3 に示した。製膜試料の中心からの距離に依存して変化し、試料中心近傍では結晶内部と外部でマイクロ偏析が生じており、10 μm 程度の合金元素濃化領域が観察された。付着する粒子は数十 μm 程度であるが、基板付着後の冷却過程において凝固・偏析が生じ、急速冷却のために固相内拡散が十分生じなかったものと考えられた。一方、試料外周部では結晶の微細化に伴い偏析も少なくなった。偏析そのものは除去できないと思われるが、結晶粒径の低下と共に偏析も分散することが明らかとなった。純 Si と同じファセット型結晶成長形態を有する純 Bi の結晶粒径は15 μm であり、結晶粒径及び分布はノズル位置に依存して変化しており、ファセット系物質においても液滴の生成及び凝固過程はノンファセット系物質に似ているものと考えられ、Si を用いる実験に十分寄与するものと考えられた。

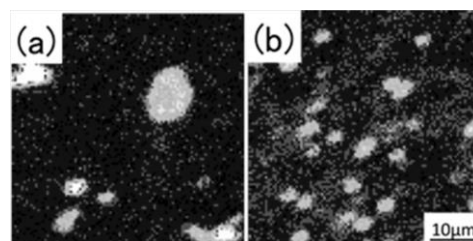


Fig. 3 Microsegregation mapping at central part (a) and edge part (b) of the Bi-1mass%Sn alloy.

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

<引用文献>

- ① T. F. Ciszek, G. H. Schwuttke and K. H. Yang : J. Crystal Growth. 50, 160-174, 1980.
- ② J. A. Zoutendyk : J Crystal Growth. 50, 83-93, 1980.
- ③ Yaran Niu, Xuanyong Liu, Chuanxian Ding : Surf. Coat. Technol. 201, 1660-1665, 2006.
- ④ F. Shimura: *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, (Maruzen, Japan), p56, 1993.
- ⑤ T. Yano : *Thermophysical Properties of Fluids*, (Jpn. Soc. Mech. Eng., Tokyo, pp.10-13, 1983.
- ⑥ M. Watanabe, M. Adachi, T. Aoyagi, A. Mizuno, H. Fukuyama, H. Kobatake, S. Awaji : J. Jpn. Soc. Microgravity. 26, 111-116, 2009.
- ⑦ S. Taneda : J. Phys. Soc. Jpn. 50, 972-973, 1995.
- ⑧ T. Nagira, N. Nakatsuka, H. Yasuda, K. Uesugi, A. Takeuchi : *Tetsu-to-hagane*, 102, 170-178, 2016.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① レーザ表面溶融処理により急速凝固させた球状黒鉛鋳鉄の表面組織と特性, 村上玲太, 成田一人, 宮原広郁, 溶射, 54(1), 12-17, 2017.
- ② Fundamental Analysis of Metal Film Formation by Atomizer, T. Yamaguchi, N. Teshima, H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 72-74, 2016.
- ③ Effect of Vibration on Unidirectional Solidification Microstructure for Polycrystalline Silicon, N. Teshima, Y. Fuchigami, I. Narita and H. Miyahara, Proc. of The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 82-84, 2016.

[学会発表等] (計4件)

- ① 溶融金属の微粒子化および薄膜化に関する基礎的研究, 山口智哉, 手嶋直人, 宮原広郁, 日本金属学会, 2016. 6. 11, 日本.
- ② 多結晶シリコンインゴットの一方向凝固組織に及ぼす振動の影響, 手嶋直人,

淵上遥平, 成田一人, 宮原広郁, 日本
鑄造工学会, 2016. 4. 7, 日本.

- ③ Fundamental Analysis of Metal Film Formation by Atomizer, T. Yamaguchi, N. Teshima, H. Miyahara, The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2016. 8. 26, Korea.
- ④ Effect of Vibration on Unidirectional Solidification Microstructure for Polycrystalline Silicon, N. Teshima, Y. Fuchigami, I. Narita and H. Miyahara, The 6th Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, 2016. 8. 26, Korea.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮原 広郁 (MIYAHARA HIROFUMI)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号：90264069

(2) 研究分担者

成田 一人 (NARITA ICHIHITO)
大阪教育大学・教育学部・准教授
研究者番号：50404017