

太陽電池用シリコン切粉の洗浄法に関する検討

日大生産工(院) ○中村 侑太 日大生産工 清水 耕作

1. はじめに

現在主流の太陽電池は単結晶シリコンを用いたシリコン太陽電池である。この単結晶シリコンは主に CZ 法により得られたシリコンインゴットをワイヤーソーによりスライスしシリコンウェーハとして切り出すことで得られる。この時ワイヤーソーの厚み分のインゴットが削れ大量のシリコンの粉が発生する。この粉は切粉と呼ばれ表面が汚染されているため純度が低く、デバイスとして使用することができない。そのためインゴットの 3～7 割ほどの切粉が廃棄されている。

この切粉表面の不純物を除去し純度を向上することができれば十分デバイスとして使用することが可能である。本研究では切粉から太陽電池を作製することを目指し、それに向けた切粉の効率の良い洗浄方法と高純度化を検討する。

2. 実験方法

2.1 表面洗浄

今回は表 1 に示す純度の切粉を用いて実験を行った。この表からもわかるように今回使用する切粉は酸素が 1.8wt%含まれていることがわかる。そのため切粉表面には厚く酸化膜が形成されていると考えられる。またその他の不純物についてはこの酸化膜中に取り込まれていると考えられる(図 1)。

そこで今回フッ酸(以下 HF と称する)を用いることで表面酸化膜および酸化膜中の不純物を除去することを検討した。今回は図 2 に示すようにテフロンビーカー内に切粉を投入しそこへ HF を添加した。これをホットプレートで加熱しながら攪拌することでシリコン酸化膜(SiO_2)と HF との化学反応を早めることを検討した。今回は原液 HF(46%)に純水を加えることで HF 濃度と量を調整し、またホットプレートで加熱する際の温度を変えることで、HF 洗浄の条件を検討した。

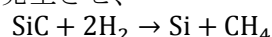
HF 洗浄後は濾過により切粉を取り出す。このとき使用した濾紙の保留粒径は $5\mu\text{m}$ である。

以上の処理により切粉表面の酸化膜を除去する。ただしこの処理のみでは酸化膜中ではなくシリコンそのものに付着した不純物は完全に除去することができない。

そこで次に過酸化水素(H_2O_2)と塩酸(HCl)の混合薬液を添加し加熱処理する。これにより鉄、アルミニウム、カルシウムとい

った金属不純物は過酸化水素により酸化され金属酸化物となる。金属は酸化物となることで内部エネルギーが下がり安定となる。そのため塩酸のような酸で処理することで、これらの金属酸化物を除去することができる。

また金属不純物以外の不純物として含まれている炭素はシリコンと同じ共有結合であり炭化ケイ素(SiC)として安定に存在するため、現在除去が最も困難だと考えている物質である。現段階での除去方法は水素を用いて水素プラズマを発生させ、



といった反応により除去することを検討している。

最後に過酸化水素により金属不純物とともに酸化したシリコン表面を HF 洗浄することでシリコン酸化膜とともに一部の残留金属酸化物を除去する。その後純水でリンスし、濾過により切粉を取り出す。取り出した切粉は真空乾燥により水分を除去し、自然酸化膜防止のため真空雰囲気中で保存する。

表 1 切粉に含まれる不純物

不純物	濃度
O(酸素)	1.8 %
C(炭素)	$\leq 100 \text{ ppm}$
Al(アルミニウム)	28 ppm
Fe(鉄)	10 ppm
Ca(カルシウム)	$\leq 10 \text{ ppm}$

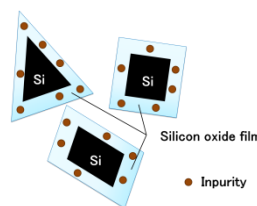


図 1 切粉の状態

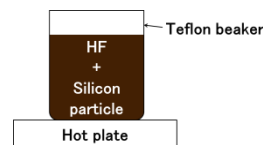


図 2 洗浄方法概略

2.2 粒径分布

先述したように今回使用する切粉は表面に厚く酸化膜が形成されていることが想像できる。そのため HF 洗浄により酸化膜を除去すると切粉の粒径が減少することが考えられる。

そこで洗浄前後での切粉の粒径分布を測定する。粒径分布測定には液体に懸濁している粉体のフルイ分けに用いられる洗いフルイ分け法を応用する。今回は図 3 に示すようにテ

Deliberation of solar cell's silicon particle cleaning

Yuta NAKAMURA, Kousaku SHIMIZU

フロンビーカーにメッシュを置きその上に切粉を適量載せる。その後上から洗浄瓶で純水を勢いよく振り掛ける。これにより切粉がメッシュを通過するかどうかを確認する。今回使用するメッシュは材質が SUS の綾畳織金網で通過粒球子参考値が 3 μ m のものである。

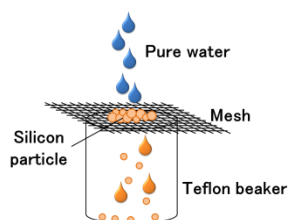


図 3 粒径分布測定方法概略

3. 実験結果

まず切粉に原液 HF(46%)をそのまま添加すると切子表面の厚いシリコン酸化膜(SiO_2)と HF が反応し四フッ化ケイ素(以下 SiF_4 と称する)が大量に発生する。この SiF_4 は気体なので溶液表面には大量の気泡が発生する。このため溶液全体の粘度が高くなるため化学反応が遅い。

そこで HF 濃度と量・加熱温度を変えて洗浄を行った結果洗浄工程を 2 回に分ける方法が効果的だという考えに至った。この方法は、まず低濃度の HF 溶液で表面酸化膜をある程度除去し一度濾過する。その後この切粉を更に少量に分け、高濃度の HF 溶液により完全に酸化膜を除去するというものである。

今回の実験では切粉 5g に対して 0.5%の HF 溶液 160ml を添加し 100 $^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱しながら 10min ごとに攪拌した。この条件で加熱すると 8h30min 後には溶液表面の気泡が十分に減少したため濾過を行い切粉を取り出した。この時の濾液は透明であり切子の確認はできなかったため濾紙の保留粒径から考えて切子の粒径は 5 μ m 以上であると考えられた。

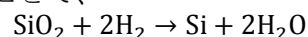
次に濾過した切粉を約 1g 取り 5%の HF 溶液を 160ml 添加した。するとやはり気泡の量は減少するものの少量の気泡が溶液表面を覆う形で発生した。その後 100 $^{\circ}\text{C}$ 程度で 1h40min 加熱したが気泡が減少する傾向は見られず酸化膜を除去しきれなかった。

4. 考察・今後の方針

今回の方法でも酸化膜を除去しきれなかったが、原液 HF を使用した場合よりも明らかに洗浄効率は向上した。しかしこのままでは酸化膜中に存在する不純物や切粉表面に付着している不純物は塩酸や水素プラズマでの処理を施しても除去することが出来ない。またこの方法で酸化膜を完全に除去するとなるとかなりの長期化が見込まれるうえ、真空乾燥

も考慮すると今回のような薬品を使用したウェットプロセスはあまり効果的な方法ではないことがいえる。

そこで今後は水素ガスを用いたプラズマ処理によるドライプロセスを用いた酸化膜の除去を検討する。この方法は先述したような水素プラズマを酸化膜の形成された切粉に対して用いることで、



といった反応により酸化膜を除去する方法である。この方法はドライプロセスなので濾過や真空乾燥などの水分除去の過程を省くことができ、効率の向上が期待できる。

また粒径分布については洗いフルイ分け法だけでなく遠心分離を利用した濾過装置を使用して測定を行う。この方法は純水と切粉を装置に投入し高速で攪拌することで粒径の異なる粒子に働く遠心力の違いから異なる粒径の粒子ごとに分離する方法である。これによりメッシュを使用する場合よりも細かく分離することが出来る。ただし長時間攪拌すると純水中の酸素と反応し酸化してしまうため注意が必要である。

今後はまず水素プラズマを用いて切粉の酸化膜を除去する際の効率よい条件を検討する。その後は先述したように 過酸化水素と塩酸の混合薬液による処理を行う。この時に発生する廃液を ICP 発光分析装置にかけることで切粉の表面に付着している金属不純物と量を解析する。この結果から元の切粉の不純物濃度からどれほど除去されたのかを確認することでシリコンの高純度化を評価する。また洗浄後の切粉についても XRF(蛍光 X 線分析)にかけることで不純物分析と高純度化の確認を行うことを検討している。

「参考文献」

- 1) 粉体光学研究会編,「粒度測定技術」,日刊工業新聞社 (1982),p.110-111
- 2) 原口紘基,「ICP 発光分析の基礎と応用」,株式会社講談社(1986),3 章