

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (II)

佐藤秀範

第一電通株式会社

〒509-0238 岐阜県可児市大森 690-1

島宗孝之

島宗技術士事務所

〒194-0071 東京都町田市森野 4-15-14

石澤伸夫

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon for Solar Cell Application. II.

Hidenori Satoh

Dai-Ichi Dentsu Ltd, 690-1, Oomori, Kani 509-238, Japan

Takayuki Shimamune

Dr. Shimamune Consulting Engineer Office, 4-15-14, Morino, Machida 194-0022, Japan

Nobuo Ishizawa

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

The technique to synthesize silicon from silicon tetrachloride by reduction reaction with zinc at high temperatures was re-examined for the purpose of providing high-purity silicon materials for silicon solar-cell industries. The new findings which should be added to our previous paper (Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Vol. 4, p37-42, 2005) are as follows: 1) Single-crystal silicon fibers can be best grown at 1200 °C or lower temperatures. 2) The Zn and SiCl₄ vapors would be better reacted in the temperature range 1200-1250 °C. 3) The present intermittent injection method of SiCl₄ tends to cause an abrupt backward-flow of air from the exhaust gas outlet into the reaction furnace due to a large difference in the vapor pressure of species and their volumetric change in the reduction reaction, and should be replaced with a method allowing a continuous injection.

1. はじめに

CO₂ 問題の解決策のひとつとして太陽エネルギーの有効活用があげられている。特に太陽電池による発電は、発電した電力の活用はもちろん、来るべき水素時代に向けた水素源の確保と言う点でも重要な役割を担っている。太陽電池の大きな柱はシリコン

系半導体であるが、製造に多大なエネルギーを必要とすること、製造設備への投資が大きいことなどの問題がある。このため、現在では太陽電池用のシリコンの供給不足と価格の高騰が続き、ソーラーセル技術そのものの存続にも影響を及ぼしかねない状況となっている。

筆者らはこのような状況を乗り越えるためのシリコン製造技術として Du Pont 法に着目した。これは

古くから知られた SiCl_4 の亜鉛還元によるシリコン製造技術であるが、その省エネルギー性に特徴がある。この方法を核とし、高純度のシリコンを連続的かつ閉鎖系のプロセスで製造するためのシステム構築ができれば太陽電池の普及へ向けた将来への展望が拓ける。

机上プランから試作・開発実験への移行は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターにおいて平成 16 年度から始まった。最初の 1 年間の試行実験において、 SiCl_4 の亜鉛による還元を高温気相で行うことによって、繊維状の単結晶からなるシリコンの生成を見いだした^{1,2)}。このような単結晶シリコンを中間過程に利用するシリコンの製造法は、一種の精錬過程を含むがゆえに、高純度シリコンの製造に効果的であると期待される。

平成 17 年度はこの合成プロセスをより詳細に検討し、新しいシリコンの製造方法として確立することを目的とした。具体的には、繊維状単結晶シリコンの生成条件の確認と、その安定的かつ十分な量の合成をめざして、主に以下の項目について検討した。

1. 反応塔内の排ガス取り出し位置の検討。
2. 反応塔内の温度の影響

本稿は平成 17 年度の研究成果をまとめたものであり、平成 16 年度末に刊行された名工大セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol. 4 (2004) 中の論文「太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法」¹⁾の続報(II)に相当する。

2. 実験

試験に用いた反応塔は前年度に使用したものと基本的に同じものである。但し原料の供給法、排ガス管などにいくつかの改良点を加えた。Fig. 1 に今回使用した反応装置の模式図を示す。

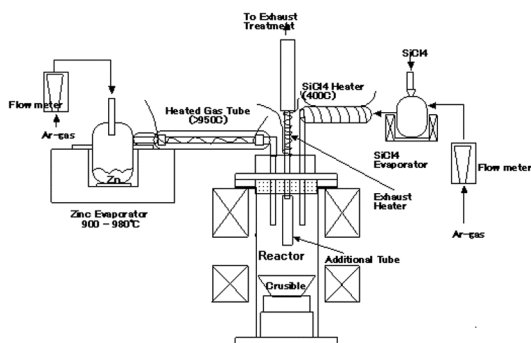


Fig. 1. Illustration of the system.

反応塔は縦型であり上部から亜鉛(Zn)ガスと SiCl_4 ガスを供給する。ほぼ同じ場所に反応によって生成した塩化亜鉛などの排ガスを上方へ抜き取るためのガス抜き管がある。この設計では必然的に配管が細くなり、排ガス管の目詰まりなどによって十分な排気が出来にくくなる可能性がある。そこで排ガス管部分を最高 1000°C 程度まで加熱し、同所での閉塞が起こらないように改善した。

しかし、今度はガス管の出口で Zn 等の可燃成分の燃焼が起きる可能性がある。排ガス管への空気混入の防止と排ガス効率の向上を図るため、直径 30 mm のアルミナ管を煙突として取り付けた。更にこのアルミナ管に排気ガス用のホースをつなぎ、排ガスを室外に排出するようにした。また排気管の閉塞が起こった場合を考慮して、このアルミナ管を運転中に交換できるようにした。運転中の写真を Fig.2 に示す。左側が Zn ガス供給機構、右側が SiCl_4 ガス供給機構、中央が反応塔であり、反応塔の中心にヒータ付きの排ガス管が垂直に位置している。



Fig. 2. View of the system. Zn gas is supplied from the left and SiCl_4 from the right to the reactor in the centre with an Al_2O_3 exhaust pipe on the top.

SiCl_4 ガスの供給を安定化させるために、ガス化および予熱機構の改良を行った。 SiCl_4 をガス化するための蒸発槽を設け、200 °C 程度の温度で蒸発させるようにした。 SiCl_4 の投入は注射器を用い、間欠式で行った。投入速度はほぼ毎分 1 g- SiCl_4 である。蒸発槽と反応炉を結ぶ輸送パイプの温度は 400 °C 程度に設定した。

反応塔の最初の設計では、塔内の原料ガス供給位置と排気位置とが隣接しているために、反応が十分に進まなかったり、生成シリコンの微粒子がそのまま排気される可能性があった。そこで継ぎ足しの出

来る石英ガラス製の排気用延長管を用意し、シリコン合成に与える排気位置の影響を調べた。Fig. 3 に反応塔内の排気管の模式図を示す。排気ガスの取込み位置を従来の原料ガス供給位置の 50-100 mm 程度上部に設定したもの、100 mm 及び 200 mm 下に設定したものの計 3 種類を用意した。

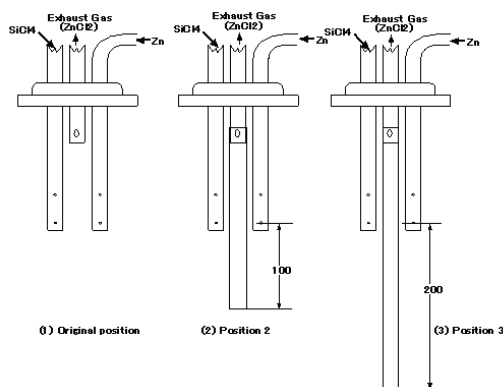


Fig. 3 Three designs of exhaust gas outlets using the extension tubes made by quartz glass.

運転方法は基本的には昨年度と同じであり、反応塔の温度が所定温度に達してから Zn 蒸発槽の温度を所定値まで上昇させた。Zn ガスが生成し、排気管から Zn ガスの活発な排出が見られるようになった時点で SiCl_4 の供給を開始し、反応させた。

キャリアガスとしてはアルゴンを用い、Zn および SiCl_4 ガス搬入路の双方から供給した。供給速度は双方とも 1 l/min とした。シリコン合成に与えるアルゴンガス供給量の影響についての検討も行った。

3. 結果及び考察

合成実験は次の日程で行った：平成 17 年 7 月 27-29 日、同 10 月 12-14 日、同 11 月 7-9 日、同 12 月 7-9 日、平成 18 年 1 月 16-18 日、同 2 月 15-17 日、同 2 月 22-24 日。得られた知見を以下に示す。

3-1 不純物の生成機構

バッチ方式で実験を行っているとき排気管の閉塞が起きることがあった。このような場合には実験中に閉塞の原因となっている物質を除去する作業が必要であった。特に加熱している排気管とその上部に取り付けている加熱していないアルミナ管との境目で空気を巻き込みやすかった。この時、ガス中の

Zn が酸化して酸化亜鉛 (ZnO) となり、排気管に付着して閉塞をもたらす現象が見られた。この時にアルミナ管を取り外すと空気供給が一気に増えて炎を出して燃えることがあった。Fig. 4 に燃焼中の Zn の写真を示す。



Fig. 4. Combustion of Zn gas at the top of exhaust pipe occurring when the Al_2O_3 extension tube is removed.

この状態でさらに四塩化珪素を投入すると炎の色が変わり、亜鉛の燃焼による青白い炎から暖黄色の炎にしばしば変化した。この呈色はシリコンの酸化であろう。残留物として白色の酸化珪素 (シリカ) が検出された。

バッチ方式で四塩化珪素を投入した瞬間に亜鉛ガスが吹き飛ばされ、続いてすぐに空気が引き込まれるような気配が感じられた。Fig. 5 にこの状態で生成した生成物の X 線回折図形を示す。主成分であるシリコンの他に ZnO 、 Zn_2SiO_4 が認められる。これは反応塔内に空気が吸込まれたことを示唆している。

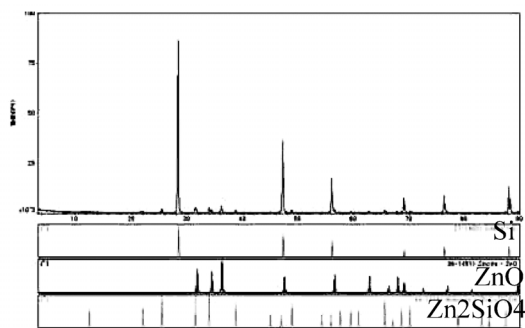


Fig. 5. X-ray Diffractogram of Si fibre. Existence of ZnO and Zn_2SiO_4 was revealed. Operational Conditions: Rigaku-RINT2000P/C, Cu $\text{K}\alpha$, 40kV-150mA.

空気吸い込みの一因は反応に関与する各気体の蒸気圧の差にあると思われる。表 1 に温度 t (°C) と各気体の蒸気圧 p (mmHg) の関係を示す。計算に当たり、 SiCl_4 についてはアントワン(Antoine)の式、

$$\log p = A - B/(C+t) \quad (1)$$

を用いた。Zn 及び ZnCl_2 については沸点までの温度—蒸気圧曲線を外挿して求めた。後者の精度はあまり高くはない。しかし反応管中の SiCl_4 の蒸気圧が Zn や ZnCl_2 に比べて圧倒的に大きいことがわかる。

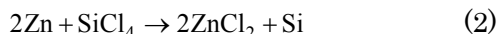
Table 1. Vapor pressure (mmHg) vs. temperature (°C).

	Zn ¹⁾	ZnCl ₂ ¹⁾	SiCl ₄ ²⁾
1000 °C	1,290	3,000	856,200
1100 °C	1,860	3,840	1,005,800
1200 °C	2,430	4,680	1,155,200
1300 °C	2,960	5,510	1,3034,00

1) Estimated from the vapor pressure curves up to the boiling point.

2) Estimated from the Antoine Equation; A=6.86267, B=1144.0 and C=230.0.

空気吸い込み現象をまとめてみる。まず、極めて高い蒸気圧を有する SiCl_4 ガスが高温で膨張しながら反応塔内に供給されるために Zn ガスが一部はじき飛ばされる。次いで、



で表される化学反応が起こり、シリコンが生成する。Zn ガスは SiCl_4 ガスに比較して極めて小さい蒸気圧をもつ ZnCl_2 ガスに変化する。これに伴い、系内に急激な体積収縮が起きて減圧し、系外から空気を吸込むと考えられる。

このように SiCl_4 を間欠的に供給する現在の方法は供給の度に大きな体積変化が起こり、系外から系内への空気の吸込みは避けられない。今後は SiCl_4 の供給法を間欠式から連続式に変更する必要がある。

3-2 反応温度の影響

反応塔内の反応温度を 1200 から 1350 °C の間で変化させ、シリコン生成に対する温度の影響を検討した。生成量の温度依存性は見積もりが難しく、また再現性が乏しかったので、定量的な検討は行っていない。反応終了後における反応塔内部の写真を Figs. 6-8 に示す。



Fig. 6. Inside of reactor after the 1200 °C experiment.



Fig. 7. Inside of reactor with short (top) and long (bottom) exhaust pipes after the 1250 °C experiment.



Fig. 8. Inside of reactor after the 1350 °C experiment.

1200 °C (Fig. 6) で運転した時はガス供給部に黒色、繊維状のシリコンの生成が認められた。1350 °C (Fig. 8) ではガス供給部分はガラスが完全にむき出しになっており、更に上部もほとんど繊維が成長して

いない。これに対して 1250 °C (Fig. 7) では、ガス供給部分にほとんどシリコン繊維の生成は見られないが、その上部で、かつ僅かに温度の低い部分に多くの繊維状シリコンの生成が認められる。

以上から、 SiCl_4 と Zn との反応は温度の高い方が速やかに起きるが、その後の結晶成長まで考えると温度はわずかに低い方が良い。おそらく結晶の顕著な成長は 1200 °C、あるいはそれより低い温度でおきるであろう。繊維状シリコンを多量に合成するには 1200 °C あるいはそれ以下の温度が適していると推定された。

3-3 排ガス取り出し位置の影響

排ガス部に延長管を取り付けて排ガス位置を変化させて反応の様子を調べた (Fig. 3)。

1) 当初から行っていた原料ガス供給部分より高い位置からガス排気する場合は、排ガス管の周辺並びに入り口付近にシリコン結晶の生成が認められた。排ガス管の中でのシリコンの生成はあまり顕著ではなかった。しかし排ガス管の長さが短いため、ある程度の量の微細なシリコンが排ガス管から系外へ抜出てしまった可能性もある。

2) 延長管をもちい、供給部から 100 mm ほど下の位置から排ガスを行った場合は、排ガス管表面への析出物の生成は全く認められなかった。一方、排ガス管内において、ガス供給口より低く、炉にヒータが無く、温度の僅かに低い部分で繊維状のシリコンの成長が認められた。排ガス管入り口でのシリコン繊維の生成は見られなかった。このことからシリコン繊維の成長は炉内の温度分布と密接な関係をもつと考えられた。

排ガス管の内側と熱放射の影響を受けやすい管の外側とではシリコン繊維の生成に差異が認められた。このことは、一旦生成したシリコンの核ないし微粒のシリコンが移動し、成長に適した温度領域で成長した可能性を示唆している。実験ではこのシリコンが排ガス管を閉塞に至らせることがあり、排ガス部分あるいは反応塔全体の改良が必要になった。なお、排ガス管内に成長していた繊維は褐色であった。この化学分析はまだ出来ていないが、その色合いからみて酸化したシリコンを含むと思われる。おそらく、反応ガス中に生成した微細なシリコンが空気の吸込みによって酸化したものと考えられる。なおこの部分は反応塔内の上部と下部の境であり、ヒータが無いために温度の低い部分であった。

3) 延長管をもちい、供給部から 200 mm 下に排ガスを行った場合には、排ガス管の下部 50 mm 程度

がほぼ透明であった。この位置は反応塔下部の増埧加熱部に近く、温度が 1300 °C 程度まで上昇している。したがって、シリコンを主とする排ガス内の固体成分の析出が少なかったようである。なおこの実験のみ、 SiCl_4 の供給を連続ポンプで行った。このため排ガス管からの空気の巻き込みはほとんど無く、その意味では安定した運転が出来た。しかし、他の実験上の問題から、最初の段階で亜鉛ガスの生成が不安定となったためにシリカの生成が優先して起きてしまった。すなわちシリカが混合したシリコンがかなり多量に生成した。なお、この位置まで排ガス管を伸ばすと反応生成物の量は増加し、収率に貢献するようである。一方、排ガス管頂部のアルミナ管をはずすとシリコンの燃焼がみとめられた。このような条件下でもシリコンの一部がミスト状になって揮散しているものと推定される。

4. まとめ

平成 16 年度はシリコンの生成を確かめるための実験を行った。平成 17 年度はシリコンの生成条件をより明確するための実験を進めた。しかし 17 年度の実験では、16 年度に比較的容易に得られたシリコンが一転して得られにくくなってしまった。しかし反応中におきている処々の事柄が下記のごとく明瞭になってきた。

1) 排ガス管を通して外気に対して開放系であるような今回の反応塔では反応ガスの滞留時間を長くとれない。このため、シリコンの合成には速い反応を必要とし、現状の反応炉では 1200 から 1250 °C 程度の反応温度が適当である。

2) 1200–1250 °C で反応を行った場合、反応は非常に速く進むが、生成したシリコンが極めて小さい。成長した結晶はあまりみられず、超微粒のミスト状態になりやすい。

3) ガス中のシリコンミストは 1200 °C 以下まで温度を下げることによって成長し、繊維状シリコン結晶あるいは針状結晶になる。

4) 反応塔内における排ガスの取り出し位置に依存して繊維状のシリコンの成長が起こり、これが排ガス管の閉塞の原因となる可能性がある。シリコン繊維の成長は温度に依存し、実験後に繊維の見出された箇所では反応が必ずしも起こったのではないようである。すなわち、シリコンの核生成の場所と繊維状の結晶が成長する場所とは異なると考えられる。

これらの結果から、四塩化珪素の亜鉛還元による高

純度シリコンの合成法のベタースキームを想定することが出来る。まず、還元反応は 1200 から 1250 °C で行い、その後 1200 °C 以下に温度を下げ、繊維状シリコンを成長させる。このとき、精錬が可能となる。さらに、これを雰囲気ガスと分離し、加熱溶解することにより高純度シリコンを融体化してとり出す。この融体化処理によって、あるいはこの融体中に不活性ガスを通すことによって、更に高純度化が期待される。これらの知見をもとに、次年度の研究計画をたて、新たな反応塔の設計と、これに適した Zn ガス供給部および SiCl₄ 供給部の改良を行う予定である。

謝辞

全ての合成実験は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターにおいて実施された。

装置架台部分の製作と反応炉の組み立ては同大技術専門職員の荒木規氏に手伝っていただいた。生成物の X 線分析の一部と電子顕微鏡観察は同日比野寿氏が行った。

反応槽およびガス輸送管などのシリカガラス製実験装置の製作はマキシマ技研（八王子市明神町 4-2-7-206）の牧島量氏が行った。

本研究を実施するにあたり、島宗技術士事務所と「四塩化ケイ素の還元による高純度シリコン製造条件の研究」（研究期間：平成 17 年 6 月 20 日～平成 18 年 3 月 31 日）、第一電通株式会社と「高純度シリコンの新しい製造方法の開発」（研究期間：平成 17 年 7 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日）の共同研究契約を交わした。

本研究に関連し、岐阜県研究開発財団のプロジェクト創出研究会育成事業（武藤高義コーディネータ）の支援のもとに、「シリコンの新しい製造法に関する研究会」（代表：石澤伸夫）と題した研究会を平成 17 年度中に都合 5 回（そのうち 1 回は講演会）開催した。この講演会を機にいくつかの企業から本研究に対する興味が寄せられた。

ここで述べられなかった方々も含め、御協力を頂いた多くの皆様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 島宗孝之、石澤伸夫：セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol.4. 37-42 (2004)
- 2) 島宗孝之、石澤伸夫：シリコン及びその製造方法；特願 2005-110546 特許庁 (2005)