

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (III)

島宗孝之[†]・榊 大介[‡]・荒木 規[§]・石澤伸夫[§]

[†] 島宗技術士事務所 〒194-0022 東京都町田市森野 4-15-14

[‡] (株) キノテック 〒212-0054 川崎市幸区小倉 308-10 かわさき新産業創造センター

[§] 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

四塩化ケイ素の亜鉛還元による高純度シリコン製造プロセスについて2006年度の実験結果を報告する。今年度はシリコンの生成条件をより高度に制御し、工業化の可能性を見出すことを目的として、水平型反応塔装置と改良版小型反応塔装置の二種類の反応装置を試作し、シリコンの製造条件について検討を行った。結果はあまり芳しいものではなく、前年度にくらべて大きな進捗は見られなかった。これは主として亜鉛ガスと四塩化ケイ素ガスの供給のタイミングの制御の難しさに起因しており、今後の課題である。

A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon for Solar Cell Application (III)

T. Shimamune[†], D. Sakaki[‡], T. Araki[§] and N. Ishizawa[§]

[†] Dr. Shimamune Consulting Engineer Office, 4-15-14, Morino, Machida 194-0022

[‡] Kinotech Co., Kawasaki Business Incubation Center, 308-10, Ogura, Kawasaki 212-0054

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

New reactor system for the synthesis of high-purity silicon for solar-cell use was investigated in order to realize continuous and stable operations under well-defined conditions. Two types of reactor systems with the horizontal-type reaction chamber and the improved small reaction chamber were constructed. Both systems were operated by transferring SiCl_4 into high-temperature reaction chamber filled with zinc gas to form Si and ZnCl_2 . The simultaneous transfer of SiCl_4 and zinc gases into the chamber was desirable but often hindered because of the difficulty in detecting the timing of gas generation. Further endeavours regarding the experimental setup and optimization of operation conditions are necessary for future development.

[Received February 12, 2007; Accepted March 9, 2007]

1. はじめに

四塩化ケイ素の亜鉛還元による高純度シリコン製造プロセスについて検討を進めている。2004年度には繊維状シリコン単結晶集積体の製造の可能性を見出し¹⁾、2005年度には合成条件を広く探る実験を行った²⁾。2006年度はシリコンの生成条件をより高度に制御し、工業化の可能性を見出すことを目的として装置の大型化と原料供給方法の検討を行った。まず過去の実験で問題となっていた点を精査し、これらの解決を図るため、水平型反応塔装置と改良版小型反応塔装置の二種類を試作した。

2. 従来装置の問題点

今までに作製した反応塔で問題となっていた点は次のとおりである。

- ① システムを出来るだけ単純化するために、縦型のガラス円筒内に反応ガスである亜鉛と四塩化ケイ素を投入するようにし、ほぼ同じ場所の上方 100 mm 程度の部分に排ガス管を設けて反応済みの廃ガスを排出するようにした。しかし排ガス管部分が比較的細いこと、反応部と近いことなどの理由から、排ガス管を通して生成シリコン微細粒子を含む廃ガスが出てしまい、シリコンの収率が悪くなるがあった。反応塔内でおきる反応は高温不均化反応であると考えられる。この反応では系内に大きな圧力変化が起き、系内が負圧となったときに外気が系内に侵入する可能性がある。このとき生成シリコンの酸化が起きる。これがシリコンの生成効率の低下をもたらしていた。
- ② 反応塔内部のチューブ位置を変化させ、排気方法を工夫したが、顕著な改善はみられなかった。
- ③ 排ガス部分の温度制御が十分でなく、パイプ内で

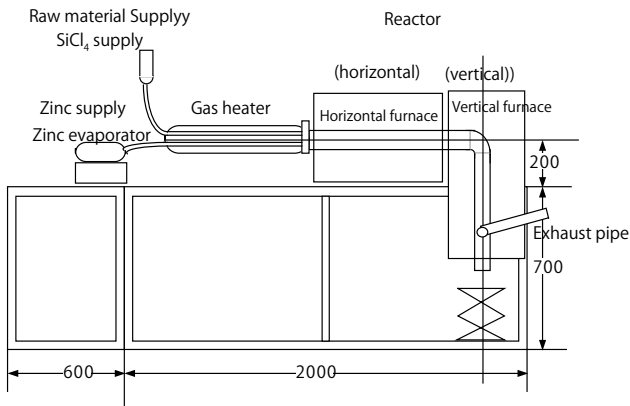


Fig. 1. Schematic side view of the system 1 with a horizontal-type reaction chamber.

生成物による閉塞が起こることがあった。

- ④ 原料四塩化ケイ素を加熱しないで供給した場合、その一部が液体のまま反応塔内に入ることがあったが、それでもシリコンの生成は問題なく行われた。
- ⑤ 四塩化ケイ素を加熱し、ガスにしてから供給するようにした場合には圧力変動の問題が起り易かった。
- ⑥ 炉の熱膨張に伴い、反応塔ガラス接続部に隙間が出来、大気の吸い込みを生じることがあった。連続運転における安定性に問題があった。

3. 新装置の特徴

今年度は、前節で述べた問題点を克服し、安定した運転の可能な装置の開発をめざした。あたらしい二種類の反応塔装置の製作意図と特徴を記す。

3.1 水平型反応塔装置 (System 1)

反応塔部分に温度分布をもたせること、またガスと生

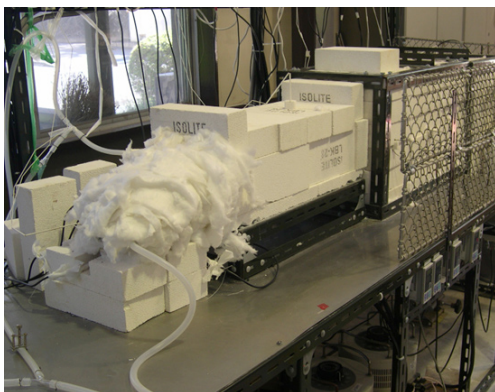


Fig. 2. View of the system 1 with a horizontal-type reaction chamber.



Fig. 3. View of the system 1 with a horizontal-type reaction chamber and exhaust gas processor.

成シリコン固体との分離をより完全に行うためにガス流の方向を途中で変化させて固体とガスを分離すること、排ガス部分の閉塞をなくすと共に、ガス圧変動を最小限とすることなどを目的として装置設計を行った。装置の概念図を Fig. 1 に、運転時の装置の外観を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。本装置には以下の特徴がある。

- ① 垂鉛と四塩化ケイ素をガスとして供給出来る。またその加熱装置がそれぞれ独立に付いているので制御パラメータを比較的自由に変わることができる。
- ② 反応塔水平部分が 700 mm 程度と長いので、この部分でシリコン結晶の成長が期待できる。
- ③ 反応塔は最後に直角に曲がっているので、生成し

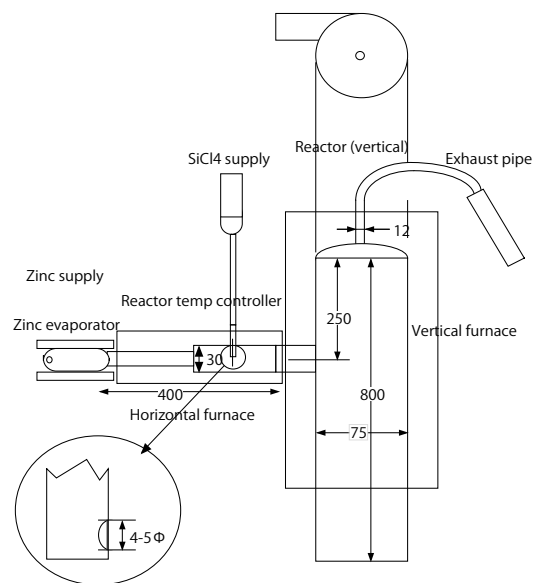


Fig. 4. Schematic side view of the system 2 with a vertical-type reaction chamber.



Fig. 5. View of the system 2 with a vertical-type reaction chamber in operation.

たシリコン結晶が管壁に衝突し、ガスと分離して回収される可能性がある。またこれによって収率の向上が期待できる。

- ④ ガス排気部で再度方向を変えること、およびその箇所の管径を小さくして背圧を大きくすることなどによって、排気ガス管を経由した外気の吸い込みをなくし、装置内部におけるシリコンの酸化がほとんど起こらないようにする。
- ⑤ 廃ガス処理設備を設けることにより、反応生成物である塩化亜鉛ガスの室内への漏洩を防ぐ。

3.2 改良版小型反応塔装置 (System 2)

本装置は小型化と同時に、より高濃度なガスを反応に用いることを目的とした。高濃度ガスを直接反応させ、シリコン集積体の生成と純度の向上をねらいとする。装置の概念図を Fig. 4 に、運転時の装置の外観を Fig. 5 に示す。装置の特徴を以下にまとめる。

- ① 装置は横型筒状の反応部分と垂直型の分離部分からなる。将来的には下に落ちたシリコンがそのまま溶融するように改良する予定である。

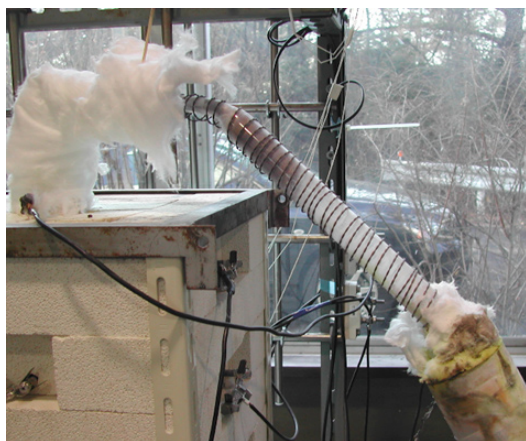


Fig. 6. View of heated exhaust gas pipe out of the vertical-type reaction chamber (left) of the system 2.

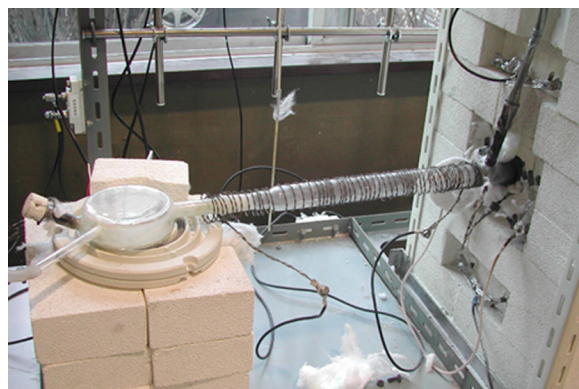


Fig. 7. View of Zn evaporator (left) and the vertical-type reaction chamber (right) of the system 2.

- ② 反応時の圧力変動が小さい。装置内においては、 $2\text{Zn}(\text{気}) + \text{SiCl}_4(\text{液}) \rightarrow 2\text{ZnCl}_2(\text{気}) + \text{Si}(\text{固体})$ という化学反応がおきている。気体では $2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnCl}_2$ であり、体積変化は Zn と ZnCl_2 ガスの蒸気圧差による変動程度になると考えられる。反応生成物である ZnCl_2 は Zn に比較して沸点が低いので蒸気圧も高い。従ってガス排気部経由で大気を吸い込む可能性は非常に小さい。
- ③ 以上の理由から、四塩化ケイ素は反応塔内に液体のまま投入するようにした。今までの実験から、液体四塩化ケイ素と亜鉛ガスとの反応を 1000°C 以上で行うと十分に速い速度でシリコンの生成が起こることを確認しており、その定常的再現を目論んだ。
- ④ 四塩化ケイ素と亜鉛を会合させるのは横型部分であり、会合後、大きなスペースを有する縦型部分で回転させながら、生成したシリコンとその他のガスを分離する。
- ⑤ 縦型部分は、反応を完全に終了させる機能とともに、ある程度のサイクロン機能を有するようにする。この目的を達成させるために上部から廃ガスを排出するようにした。なお、廃ガスはヒータにより 950°C に加温された排気ガス輸送用ガラス管 (Fig. 6) を通してステンレス製廃ガス処理部に導かれ、凝縮処理される。
- ⑥ 雰囲気ガスは亜鉛側からのみ供給する (Fig. 7)。加えて亜鉛ガス供給中は雰囲気ガスの供給を停止して、より高濃度な反応ガス雰囲気を反応炉内に実現する。
- ⑦ 期待する製造能力は亜鉛供給、四塩化ケイ素供給反応部を $30\text{ mm } \phi$ としたときに連続運転時 2 ton/year である。

4. 実験結果

装置の運転に関しては、実用化規模の小型版という観点から、予定定格の50%から100%での運転を試みた。バッチ運転ではあるが、一回の原料投入量として200gの四塩化ケイ素を投入するようにした。投入時間は原則として15分(定格の1/2)の供給である。水平型反応装置における実験では、四塩化ケイ素を投入するために当初は定量ポンプを使用した。しかし主としてパイピングの問題により定量ポンプが目標通りには作動せず、原料投入が不可能になることが何回かあった。このため、その後は四塩化ケイ素の投入を重力降下式に変更した。これにより200g/15分程度の四塩化ケイ素の投入は全く問題なくできることがわかった。但し現状では亜鉛の供給をバッチ式で行っているため、四塩化ケイ素の投入とタイミングを合わせ難く、シリコンの生成が少なくなるという問題が露呈している。各装置について以下に詳述する。

4.1 水平型反応塔装置 (System 1)

2006年4月に各ユニットが納入された。装置自体が大きく、組み立てに相当な時間を要したため、反応実験を開始したのは6月以降となった。最初は四塩化ケイ素供給ポンプに問題が生じた。後半は亜鉛の蒸発と四塩化ケイ素供給とのタイミングがうまく合わなかった。実験日程と概要を以下に示す。

3月-6月： 装置製作 (3/13-15, 5/11-13, 5/17-19, 6/7-8)。

6月29-30日： 第一回運転。パイプの破損が起り、外気を吸い込んだために内部でシリコンの酸化が起きた。

7月12-13日： 第二回運転。四塩化ケイ素ポンプ不調で運転断念。

7月27-28日： 第三回運転。四塩化ケイ素供給パイプ破損、供給チューブサイズの不適合などにより四塩化ケイ素の漏れが生じた。

8月2-3日： 第四回運転。四塩化ケイ素供給ポンプ不調、手動供給実施。亜鉛ガス供給不調(部分的に融体が発生し、ガス供給をブロックした)により失敗。

9月7-9日： 反応塔変更。使い捨て型反応塔をもちい、四塩化ケイ素供給法を変更して運転。相当量のシリコンサンプルを得る。しかし主要ユニットに破損を生じる。

11月9-11日： 装置改良。四塩化ケイ素供給部の圧力変動回避を目的とした装置の改良を行った。

11月29-30日： 第五回運転。亜鉛ガス供給部分の温度低下が起り、亜鉛ガス供給が不良になる。

四塩化ケイ素は重力供給式にしたので問題が解決される。しかし原料供給のタイミングがずれて失敗。

本構成では亜鉛蒸発部・四塩化ケイ素温度制御部・反応塔水平部・反応塔垂直部・排気管をそれぞれを独立に温度制御するが、それらの接続部で温度がわずかに下がり易い。これがトラブルの元となる場合があった。全ての部品の温度を亜鉛の沸点以上に保持できれば問題ないが、そうでない場合は液状亜鉛が生成してしまい、閉塞の原因となる。また、ガラス部分が大きいためか、原因不明のガラス破損が起こった。ガラス部分の破損と亜鉛の供給問題により、シリコンを定常的に合成することは難しかった。

4.2 改良版小型反応装置 (System 2)

四塩化ケイ素に起因する圧力変動の影響を最小限とすることを目的とした装置である。供給亜鉛ガス及び供給四塩化ケイ素ガスを高濃度で反応させる。改良点は次のとおりである。

- ① キャリアーガスをほとんどつかわず、亜鉛の供給と、廃ガス処理設備を通しての外気放出によるわずかな圧力変動によりガスの流れを制御するようにした。
- ② 四塩化ケイ素の供給を重力降下式にした。四塩化ケイ素は液滴で供給する(水平型装置で安定性と制御性は既に確認済み)。
- ③ 亜鉛ガス供給は連続式を予定していたが、亜鉛供給設備が間に合わないため、現在はバッチ式で運用(亜鉛量が少なく、安定しない為にトラブルの原因となっている)。

実験日程と概要を以下に示す。

11月11-12日： 旧装置である第一号機の炉を新型へ変更するための解体を行った。

11月14日： 新装置の部品の確認と設計を行い、組立に取りかかる。

12月20-22日： 装置組立。炉部分の完成並びに電気配線の準備。廃ガス設備の改造、整合性確認。

12月26-27日： 運転準備。電気系統の不適合がわかり、電気系統の配線全体のチェック、配線改修、部品交換。

1月10-12日： 第一回運転。亜鉛蒸発不足。亜鉛部分のガラス管破損、交換。亜鉛蒸発管ヒータ不足を確認、ヒータ追加準備。

1月17-18日： 第二回運転。ヒータ追加。温度制御調整。運転は亜鉛蒸発が早くなり、四塩化ケイ素投入のタイミングが遅れた。シリコン生成せず。

1月31日： 第三回運転。亜鉛ガス発生タイミングがはっきりしなかったために今度は亜鉛供給

が遅れて失敗。しかし要領はつかめた。

2月1-2日： 第四回運転。四塩化ケイ素投入が先行したが、後半でタイミングが合致。しかし最初にシリカを作ってしまう、それが排気用ガス管の末端で閉塞を起こした。シリコンの採取は出来なかった。

5. まとめ

2006年度は装置の整備と条件の検討、および設備の改良を行った。当初の目的としたシリコンの大量合成には至らなかった。従来は最低でも2人が付き添って運転する必要があった。また廃ガスの漏洩という問題もあった。しかし今年度の成果により、一人での運転に関しては、ほぼ目処がついた。また廃ガス処理もうまくいくようになり、今後はより安定した運転が出来ると思われる。

また、原料投入のタイミングの問題についても相当な知見が得られたので今後の改善が期待される。

謝辞

本実験は平成18年度文部科学省科学研究費補助金(萌芽的研究) 課題番号18541037に基づいて行われた。

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) 佐藤秀範、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. 5 41-46 (2005).